

# 大尺寸 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶的生长及其 超导电性\*

孙敦明 陈祖耀 钱逸泰 张 酣

(中国科学技术大学应用化学系)

牛立文 程庭柱 周贵恩

(中国科学技术大学结构成分分析中心)

夏健生 方明虎 张其瑞<sup>1)</sup>

(中国科学技术大学物理系)

1988 年 3 月 8 日收到

本文报道大尺寸  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) 单晶生长及其超导电性,并讨论了(001)自然晶面的 X 射线多级衍射、劳厄相、螺旋相等单晶鉴定法。

## 一、引 言

Wang 及其同事生长的  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  单晶尺寸达 8mm 以上,但  $T_c(\rho = 0)$  仅为 8K<sup>[1]</sup>,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (1-2-3 相)单晶的超导电性较高,但至今报道的尺寸仍为 1mm 左右<sup>[2,3]</sup>,且有些是双晶,其本质需进一步研究。目前,除了  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  和  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶以外,其余的  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶尚未见有详细报道。因此,为了深入地研究  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶的超导电性和该类单晶本身的结构和完美程度及其它重要的物理性质,生长多种大尺寸的  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶是一项十分紧迫的工作。

## 二、实验部分

### 1. 晶体生长

按 1-2-3 相化学计量比分别称取纯度为 99.99% 的相应稀土氧化物、分析纯的  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{CuO}$ , 经充分研磨混合后,于空气中在 950°C 下加热 12h, 冷却后作为生长单晶的出发原料 (A)。然后,在其中加入一定量的  $\text{CuO}$  基复合助熔剂,再次研磨混合均匀后,装入  $\text{ZrO}_2$  或刚玉坩埚中。整个晶体生长过程在氧气气氛中进行。温度控制用自行设计改装的 TPC-III 型程序控温仪。先快速升温至 1100°C 左右,经保温一段时间后,以 10—15°C/h 的速率降至室温。

\* 国家自然科学基金资助的课题。

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室),理论物理分中心。

## 2. 单晶鉴定

从熔体中分离出所需的单晶后,在 XTT 体视显微镜下观察晶体的外形,剥离杂质后能观察到(001)自然晶面.在 D/MAX- $\gamma$ A 型转靶 X 射线衍射仪上,对单晶的(001)自然晶面进行 OOL 多级衍射实验;在国产 JF-1 型 X 射线晶体分析仪上进行劳厄照相,铜靶,管压 35kV,管流 20mA;有些单晶还做了旋进衍射照相.样品经测量了超导电性以后,还进行 X 射线粉末衍射分析,并在 Apple II Plus 微机上用自编程序进行指标化和计算晶胞参数.

## 3. 成分分析

用微量化学分析法、Plasma-100 等离子光谱仪、XF-320 型 X 射线荧光光谱仪分析单晶样品的化学组成.

## 4. 物理测量

分别采用互感法和四引线法测量单晶样品的交流磁化率和直流电阻与温度的关系,测量电阻时所用数字电压表的灵敏度为  $1 \times 10^{-8}$ V,使用经标定的 Ge 电阻温度计测量样品温度;测量交流磁化率时,互感电桥的灵敏度优于  $0.01 \mu$ H,由铂电阻温度计和铜-康铜热电偶同时检测样品所处的温度.

# 三、结果与讨论

## 1. 助熔剂的选择

热分析实验表明  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  超导氧化物在熔化以前就分解,因此,由熔体中直接生长单晶就会有很大困难.使用助熔剂降低体系的熔点是克服这种困难的一条途径,作者对 Y-Ba-Cu-O 体系试验了多种助熔剂.

当用  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  作助熔剂时,虽然能使 Y-Ba-Cu-O 体系熔点下降,但很难得到 1-2-3 相的单晶.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  会诱发非超导相  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  的产生.在用  $\text{K}_2\text{CO}_3$  作助熔剂时,钾会进入  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  中,导致生成不超导的四方相<sup>[4]</sup>,特别是在同时使用铂坩埚时,还会伴生一种含 Pt 的新六方相,其化学组成为  $\text{Ba}_4\text{Pt}_{2-x}\text{Cu}_{1+x}\text{O}_{9-\delta}$ .如果仅用 CuO 作助熔剂,则生长的 1-2-3 相晶体很小,且被  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  相所包裹,未测出超导电性,有时还会生成一种新的  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型结构的非超导相  $\text{Ba}_x\text{Y}_{2-x}(\text{Cu}, \text{Pt})\text{O}_4$ .表 1 列出了上述助熔剂选择的主要结果.

最后,作者确定以 CuO 为基的复合助熔剂,在氧气气氛下生长出多种稀土的  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶,剥离后尺寸达  $2 \times 2 \times 0.5 \text{mm}^3$  以上,其中  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶的尺寸较大,分别为  $2.5 \times 2.5 \times 1 \text{mm}^3$ ,  $4 \times 4 \times 1 \text{mm}^3$  和  $5 \times 1.5 \times 1.5 \text{mm}^3$ .

## 2. 单晶的鉴定

对选出的样品,除用劳厄法确定其为单晶以外,还对  $\text{Ln} = \text{Y}$  的样品进行了旋进衍射照相,由后者得到的结果不但易于指标化,而且可以发现晶体的不完整性,从尺寸为  $2 \times 1 \times 0.5 \text{mm}^3$  的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶  $HOL$  层旋进照相证实,该单晶属于正交晶系,劳厄群和空间群分别为  $mmm$  和  $Pmmm$ .

应当指出,由于大光阑下的 X 射线准直性不好,通常单晶衍射实验用的是细束 X 射线,因此检测样品的体积有限,对于较大的单晶,不能全面地反映单晶的完整情况.为此,作者在 X 射线衍射仪上,用光斑约  $5 \times 10 \text{mm}^2$  的 X 射线束对晶体的自然晶面用多级衍射实验进行检验.所用晶面为 (001),操作时,使该晶面平行于样品架,样品架和测角头做  $\theta$  和  $2\theta$  角联动扫描,即得到晶体的  $00L (L=1,2,3,\dots)$  多级衍射图,图 1(b) 和 (c) 分别为  $\text{Ln} = \text{Y}$  和  $\text{Gd}$  晶体的多级衍射图,由此图可见,出现的衍射峰仅为  $001, 002, 003$  等衍射,而  $110$  最强衍射峰在此并未出现,表明了整个样品为单晶体.用同样方法,在少数  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶体的 (001) 表面发现有一层  $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$  非超导相,在有些  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶体的表面有一寄生晶体,它是具有层形结构的一个新晶体,目前已分离出该物质进行结构和物性的研究.

为确定整个样品的单相性,还将样品磨碎

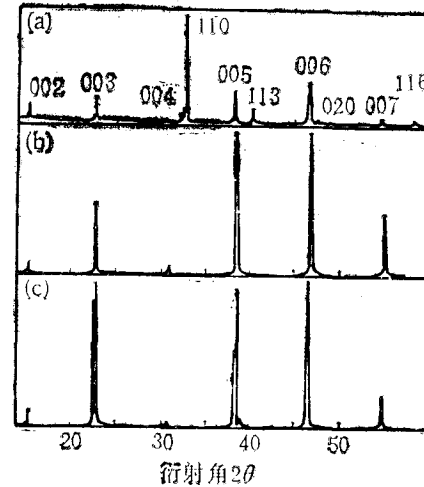


图 1 单晶的 X 射线粉末衍射和多级衍射

- (a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶粉末衍射;  
 (b)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶 (001) 晶面的  $00L$  多级衍射;  
 (c)  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶 (001) 晶面的  $00L$  多级衍射

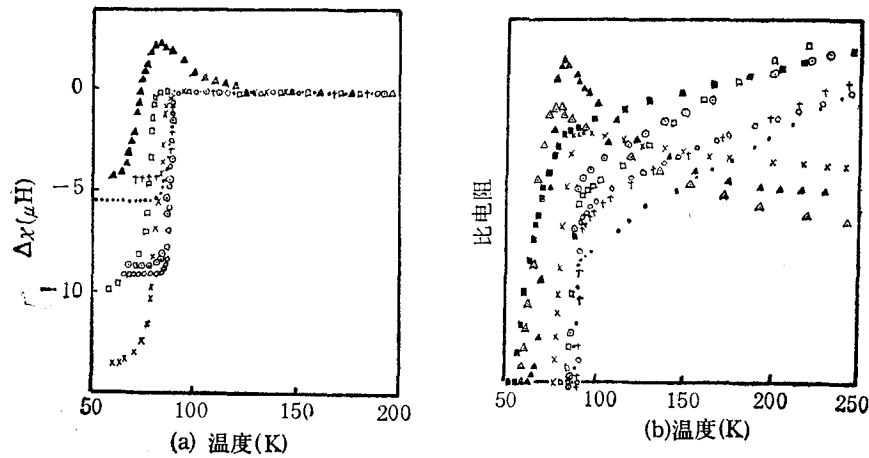
表 1  $\text{Ba}-\text{Y}-\text{Cu}-\text{O}$  体系单晶生长中的助熔剂选择

No.	生长体系(摩尔比)	主要生长条件	实验结果
1	$\text{CuO}:\text{A} = 6:1$	空气气氛中,升温到 $1160^\circ\text{C}$ ,保温 4h 后,以 $2-4^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率降至 $900^\circ\text{C}$ ,然后自然冷却到室温.	生长出 $2 \times 1 \times 0.5 \text{mm}$ 大小的 $\text{Ba}-\text{Y}-\text{Cu}(\text{Pt})$ 黑色氧化物小单晶,属 $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型超格子. $a = 5.71 \text{Å}$ , $b = 10.28 \text{Å}$ , $c = 13.19 \text{Å}$
2	$\text{B}_2\text{O}_3:\text{BaCO}_3:\text{A} = 2:1.3:1$		透明六方晶体,估计为硼酸盐晶体.
3	$\text{K}_2\text{SO}_4:\text{MoO}_3:\text{A} = 1:3:0.8$		黑色 $\text{CuO}$ 片状晶状
4	$\text{PbF}_2:\text{B}_2\text{O}_3:\text{A} = 1:3:0.8$		黑色 $\text{CuO}$ 片状晶体
5	原始物料 A		无单晶生成
6	$\text{K}_2\text{CO}_3:\text{A} = 1:1$ (重量比)	空气气氛中,升温到 $950^\circ\text{C}$ ,保温 10h,以后每隔 $50^\circ\text{C}$ ,保温 4h,再降温.	生长出透明的 $\text{Ba}_4\text{Pt}_{2-x}\text{Cu}_{1+x}\text{O}_{9-\delta}$ 针状晶体,六方结构. $a = 5.81 \text{Å}$ , $c = 8.46 \text{Å}$

后进行X射线粉末衍射分析(图1(a)). 由粉末衍射求得所制备各种单晶的晶格常数列于表2.

表2 氧化物超导单晶及其超导电性

No.	单 晶	尺寸 (mm <sup>3</sup> )	超导温度(K)		晶 格 常 数 (Å)		
			$T_c$	$T_{ce}$	$a$	$b$	$c$
1	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	3×2×1 2.5×2.5×1	91	89.5	3.88	3.82	11.68
2	GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	6×2×1 4×4×1	91	78	3.87	3.85	11.66
3	YbBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	2×1×0.5	90.5	90.1	3.87	3.81	11.64
4	ErBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	2×2×0.5	91	90.5	3.87	3.81	11.63
5	DyBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	3×3×0.5	65	52	3.88	3.87	11.69
6	EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	5×1.5×1.5	80	63	3.92	3.87	11.71
7	HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	2×2×1	80	69	3.89	3.83	11.69
8	LuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	3×2×1	78		3.90	3.75	11.67
9	TmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	2.5×1.5×0.5	89		3.88	3.82	11.67

图2 LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 单晶的交流磁化率、直流电阻与温度的关系

### 3. 单晶的超导电性

图2显示单晶电阻测量和磁测量结果,其超导电性列于表2,其中 $T_c$ 超过或接近90K的有Ln=Y, Gd, Yb, Er, Tm, 而Ln=Dy的 $T_c$ 较低,其余均在液氮温度以上.值得提出的是,在同样条件下生长出来的晶体,有的外形比较完整,如NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>,但尚未测出其超导电性,其原因正在进一步分析之中.

本校84级无机化学专业的李峥嵘同学参加了部分工作,作者致以衷心的感谢.

- [ 1 ] H. H. Wang, U. Geiser, R. J. Thorn *et al.*, *Inorg Chem.* **26**(1987), 1190.  
[ 2 ] H. Takei, H. Takeya, Y. Iye *et al.*, *Technical Report of ISSP Ser. A*, (1987), No. 1827.  
[ 3 ] T. R. Ding, T. K. Worthington, W. J. Gallagher *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2687.  
[ 4 ] 钱逸泰、王欣、陈祖耀, 硅酸盐通报, 待发表.

## THE GROWTH OF LARGE SINGLE CRYSTAL OF $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ AND THEIR SUPERCONDUCTIVITY

SUN DUN-MING    CHEN ZU-YAO    QIAN YI-TAI    ZHANG HAN

(*Department of Applied Chemistry, The University of Science and Technology of China, Hefei*)

NIU LI-WEN    CHENG TING-ZHU    ZHOU GUI-EN

(*Center of Structure & Elements Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei*)

XIA JIAN-SHENG    FANG MING-HU    ZHANG QI-RUI

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei*)

### ABSTRACT

The growth of large single crystal  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and their superconductivity is reported in this paper. Identification methods for single crystals e.g., Laue pattern, precession pattern and the OOL multiple-order diffraction with X-ray, are discussed.