

用自助熔剂法生长 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶的特点^{*}

徐 政 赵小如

(同济大学材料科学与工程系, 上海 200092;
中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

吴文彬 孙学峰 周贵恩 李晓光 张裕恒

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

(1995 年 6 月 5 日收到; 1995 年 8 月 10 日收到修改稿)

用 Bi_2O_3 作自助熔剂, 对 Bi-2212 单晶的生长特点作了较为细致的实验研究. 就助熔剂含量、热循环、坩锅的污染、熔体的非共熔性、各向异性生长速度以及 Bi-2201 相的共生等晶体生长中普遍存在的诸多问题进行了深入的探讨.

PACC: 7470; 8110F; 6110

1 引 言

自从高 T_c 氧化物超导体 BiSrCaCuO 系发现以来, 人们用各种手段生长优质、毫米—厘米级的单晶来进行结构和物性的测试工作. 目前除 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) 外, 已经成功地生长出 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201) 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) 单晶. 由于这类晶体生长过程中自身存在的困难, 研究和探讨这类晶体的生长特点是众多学者关心的问题. 晶体生长过程中普遍存在的问题具体表现在: 1) 材料的非共熔性; 2) 来自坩锅材料的污染; 3) 共生问题; 4) 化学不稳定性; 5) 强烈的各向异性生长速度; 6) 缺乏可靠的相图以及缺乏对非共熔性材料固熔反应的了解. 这些问题的存在使得我们有必要对这类晶体的生长加以研究和完善.

由于 Bi-2212 相具有独特的结构以及高的转变温度, 故对 Bi 系单晶生长的研究以 Bi-2212 相最为完善. 目前 Bi-2212 相单晶的生长方法主要有两种: 浮区法 (floating zone)^[1-4] 以及助熔剂法 (flux). 后者以其简单和实用被广泛用来生长 Bi-2212 相单晶, 运用的助熔剂主要有碱卤金属 (NaCl , KCl)^[5,6], 自助熔剂 (Bi_2O_3 , CuO)^[7-9], 两种助熔剂的运用各有其优缺点, NaCl/KCl 做助熔剂, 单晶一般是从 NaCl/KCl 之间的夹缝中生长, 生长后稍经加热 (热水中), NaCl/KCl 溶化后, 单晶很容易剥离, 这是它的最大优点. 但是 Na 和 K 离子在高温熔融状态可以微量进入单晶中造成污染; 自助熔剂法可以生长出高质量的单晶, 这里的关键问题是助熔剂含量的确定. 由于受实验条件的限制, 用浮区法生长

^{*} 国家杰出青年科学基金资助的课题.

2212 相单晶在我国见到的报道较少; NaCl/KCl 作助熔剂使得 2212 相成相规律的研究变得复杂, 可变的因素太多, 包括名义组分, 助熔剂含量^[5], 名义组分与助熔剂含量的比值, 助熔剂含量对共生的影响等^[6]. 因此自助熔剂法不仅可以生长出高质量大尺寸的单晶, 对其进一步细致研究可以了解 Bi-2212 相的成相规律.

选取 Bi_2O_3 作为自助熔剂, 针对晶体生长过程中普遍存在的问题, 对 2212 相的生长参数作较为细致的分析与研究: 1) 不同的助熔剂含量对单晶生长参数以及尺寸的影响; 2) 热循环的确定以及随助熔剂含量的变化; 3) 非共熔性及坍塌对单晶生长的影响; 4) 对 2201 相共生的讨论; 5) 各向异性生长速度的讨论.

2 实验条件的确定与分析

结晶的驱动力来自结晶过程中体系的吉布斯自由能降低, 其生长过程分为二个阶段: 晶核的形成与晶核的长大. 在助熔剂法生长中, 突出地表现在合适的名义组分, 适当的热循环与温度梯度以减少成核数及结晶潜热的顺利释放.

2.1 起始成分的确定

几乎所有的 Bi-2212 相单晶的生长都是用高纯 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 作为原料, 并以适当的原子比配料, 构成所谓名义组分(起始成分). 众多名义组分都接近于 2212 相的化学组成配比, 除作为助熔剂的 Bi_2O_3 和 CuO 过量外, Sr , Ca 的含量在一些文献中也有所变化^[7], 主要用来研究晶体的 Sr/Ca 率以及讨论 2201 相的共生. Han 等^[7]详细地研究了用 CuO 作自助熔剂时 2212 相的晶体生长, 并指出用 Bi_2O_3 作为自助熔剂不能生长出 2212 相单晶; 而 Mitzi 等^[9]用 Bi_2O_3 作为自助熔剂则能生长出高质量单晶. 为此我们选择 Bi_2O_3 作为自助熔剂, 以对不同助熔剂含量, 名义组分为 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) 相的结构、晶体大小及其质量进行研究.

2.2 热循环与温度梯度

Hasebe 等^[3]通过差热分析 (DTA), 指出 2212 相的生长温区在 $880\text{—}870\text{ }^\circ\text{C}$, 2201 相的生长温区在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 并指出 2201 相的出现与否和降温速率有很大关系, 当降温速率在小于 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时没有 2201 相放热峰的出现, 并通过原位 (in situ) 观察证实了他们的结论. Shigematsu 等^[10]指出 2212 相的结晶温区在 $870\text{—}820\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 范围可能小于 20 K , 在这个狭窄的温度范围内产生大量的成核中心, 使晶体

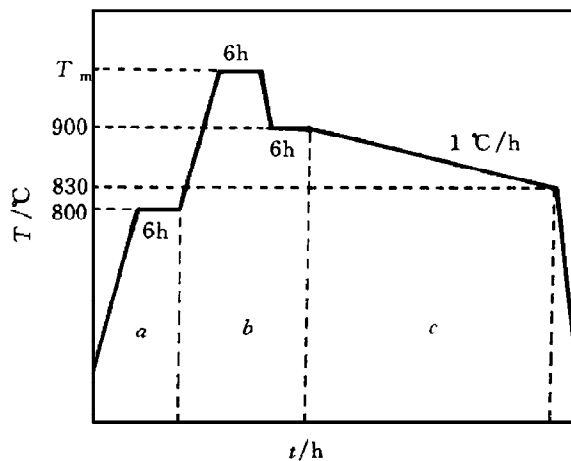


图 1 生长 Bi-2212 单晶的温度控制

难以长大.生长温区的明显差异主要由于在不同名义组分下共熔点温度的不同所致.降温速率除影响 2201 相的共生外,还影响单晶的大小和厚度,Boekholt 等^[11]在 0.5 ℃/h 的降温速率下获得厚度达 800 μm 的单晶块.

实验中先按 Sr:Ca:Cu=2:1:2 的原子比将 SrCO₃, CaCO₃, CuO(99%)称取一定的量充分研磨混合均匀后,放入 Al₂O₃ 坩埚中在 1100 ℃左右烧结 24 h,使碳酸盐充分分解以避免在生长过程中气泡的产生,并避免在长时间的预烧过程中 Bi₂O₃ 的挥发.加入一定量的 Bi₂O₃(99%)后重新研磨均匀放入 60 cm³ 的 Al₂O₃ 坩埚中在温度梯度约为 5–10 ℃/cm 的立式单晶炉中生长.其热循环如图 1 所示.图 1 中 *a* 为原料均匀扩散、反应区域,这一区域温度较低,主要是预烧料和 Bi₂O₃ 的混合物在这一区域扩散、反应,达到和预烧相同的目的,以免在达到温度 *T_m* 时,Bi₂O₃ 的过量挥发.图 1 中 *b* 为热炼(soaking)区域,在这一区域熔体充分熔融.图 1 中 *c* 为晶体的生长区域,温区选择为 900—830 ℃,这一区域包括晶核形成、晶核生长以及 2201 相的生长.

3 实验结果与讨论

图 1 中所给出的 *T_m* 是晶体生长过程中的关键参数之一,表 1 中列出了不同助熔剂含量对单晶尺寸以及 *T_m* 的影响.随着助熔剂含量的增加, *T_m* 的值降低.助熔剂的最佳范围在 0.3≤*x*≤0.6,最大单晶的平面尺寸达 15 mm×5mm,且具有 20—100 μm 的厚度.

表 1 不同的起始成分、最高温度以及晶体尺寸

起始成分				<i>T_m</i> /℃	单晶的最大平面尺寸/(mm×mm)
Bi	Sr	Ca	Cu		
2.0	2	1	2	1150	3×1
2.1	2	1	2	1120	3×1
2.2	2	1	2	1080	4×2
2.3	2	1	2	1040	8×3
2.4	2	1	2	1020	15×4
2.5	2	1	2	1000	11×4
2.6	2	1	2	980	13×5
2.7	2	1	2	920	5×2

3.1 结构表征

选取一块 *x*=2.4, *T_m* 为 1020 ℃生长条件下长出的晶体对其结构进行了表征.图 2 给出了沿三个轴向的摇摆曲线. *a* 和 *b* 对应(200)和(020)多级衍射峰而 *c*, *d* 对应于(0010)衍射峰, *c*, *d* 的区别在于 X 射线散射平面的不同.图 3 是上述晶体的 *a*, *b*, *c* 三个轴向的多级衍射.图 4 是这块单晶的背散射劳厄照片.不同的生长条件下获得的晶体都具有相同的特征,这不仅说明用 Bi₂O₃ 作自助熔剂能够生长出大尺寸(毫米—厘米级)高质量的纯 2212 相单晶,而且对 BiO 聚集带调制结构没有任何影响.

3.2 熔体的非共熔性及坩埚对单晶生长的影响

无论 *x* 如何变化,坩埚中不同区域的截面分布大约如图 5 所示,除 1 区为 2212 相生

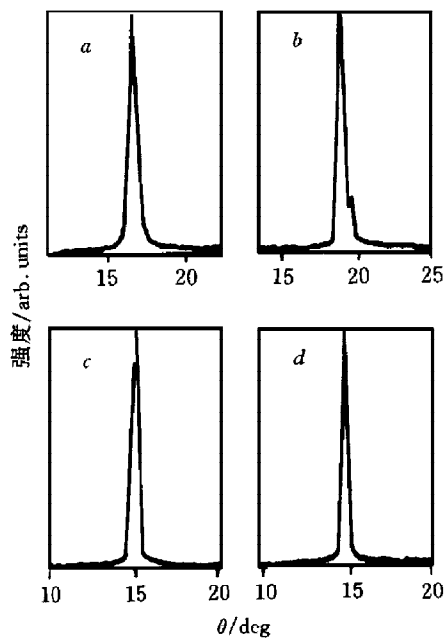


图 2 对应 200(a)及 020(b)的摇摆曲线 在散射面 $a^*, c^*(c), b^*, c^*(d)$ 内对应 0010 反射的摇摆曲线

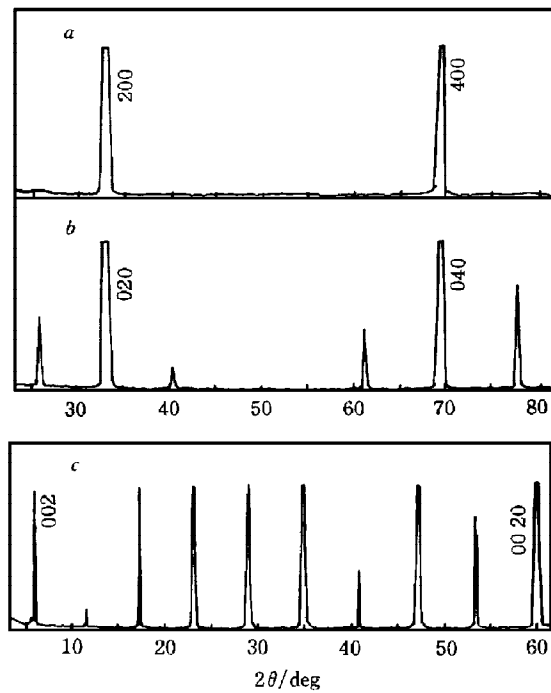


图 3 $h00, 0k0, 00l$ 多级衍射

长区域外,其余均为多相成核区域.远离生长区域 1 的 3 区为黄绿色的陶瓷物质, Mitzi 等^[9]用 Bi_2O_3 作为自助熔剂在 Al_2O_3 坩埚中生长 2212 时同样观察到这种物质,并通过成分分析,鉴定这种黄绿色物质的成分大约是 $\text{Bi}_3(\text{Sr}, \text{Ca})_6\text{Al}_7\text{O}_{21}$ 及少量的 CuO ,由此可见,它是挥发的 CuO 以及挥发的 Bi_2O_3 和 Al_2O_3 坩埚反应的生成物,它的体积随 Bi_2O_3 含量的增加而增大.我们感兴趣的是 2212 相的生长区域 1,在 $0.3 \leq x \leq 0.6$ 时,2 区明显减小,1 区内生长出大尺寸的单晶,在 $x < 0.3$ 或 $x > 0.7$ 时,1 区中已很难得到一定尺寸的单晶,且存在严重的多相成核.在 $x \geq 0.8$ 时,通过改变 T_m 以及改变热循环过程,均不能获得理想的单晶,即熔体的非共熔性已难以通过生长参数的改变加以克服.因此,这种不共熔性是助熔剂生长 2212 相单晶过程中普遍存在的问题,它可以在一定的组分范围内并通过调整生长参数 T_m ,使得它的区域分布有利于 2212 相的生长. Han 等^[7]曾报道 Bi_2O_3 作为助熔剂不能得到 2212 相单晶,我们的实验说明他们使用了太

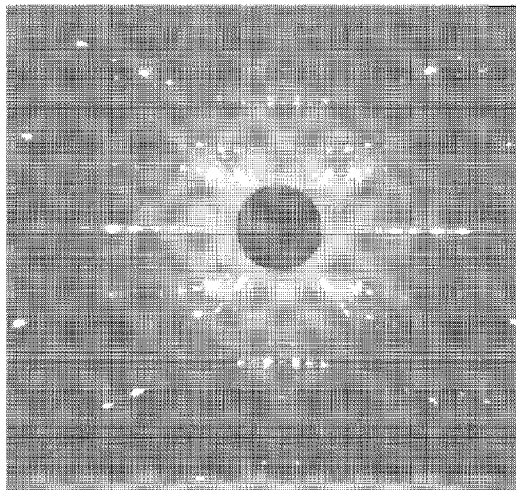


图 4 劳厄背散射像

过量的 Bi_2O_3 .

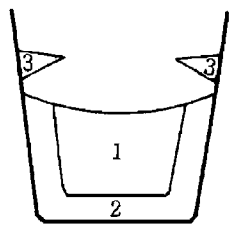


图5 坩埚内不同区域的截面分布

目前的晶体生长所用的坩埚有铂坩埚, MgO 和 Al_2O_3 坩埚, 后两种坩埚由于价格便宜被广泛采用. Lombardo 等^[12]曾用 MgO 坩埚生长 2212 相单晶并指出 MgO 坩埚在晶体生长过程中由于自钝化(self-passivating)作用而不被氧化, 这样有利于研究熔体的起始成分与晶体的化学组成之间的关系. Boekholt 等^[11]运用 Al_2O_3 坩埚, 指出 Al 不会渗透到单晶里面, 只会形成 $(\text{SrCa})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 相, Lombardo 用 Al_2O_3 坩埚和 MgO 坩埚作比较实验时, 在多相区域也同样观察到 $(\text{SrCa})_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Bi}_3(\text{Sr, Ca})_6\text{Al}_7\text{O}_{21}$ 这些含 Al 的相. 从图 5 可

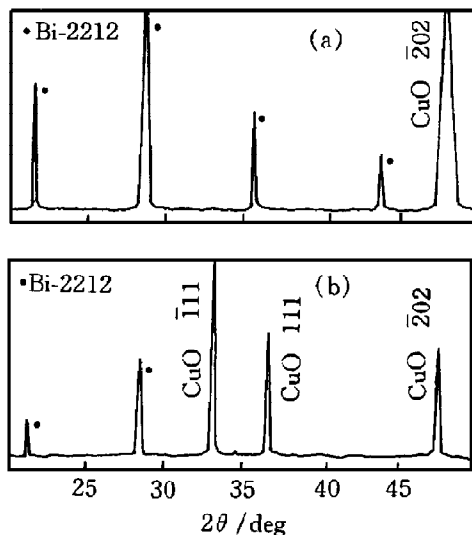


图6 从 2 区获得的单晶 001 衍射(a)以及它的粉末衍射(b)

见, 3 区和 1, 2 区明显分离, 说明这些黄绿色的陶瓷物质成相在前, 晶体在生长过程中, 随着温度降低, 液面下降, 导致 3 区脱离液面. 它的结晶温度大约在 1000°C 左右, 比 2212 相的结晶温度要高, 这也说明熔体与 Al_2O_3 的反应在 2212 成相之前, 先于 2212 相结晶, 不会对 2212 单晶造成污染. 只是含 Al 的相连同未参与反应的 SrCO_3 , CuO 这些多相成核导致 Bi-2212 晶体在 2 区难以生长. 为此, 我们在 2 区剥离一小块单晶, X 射线(001)衍射如图 6(a)所示, 图 6(b)是它的粉末衍射图, 可以看出它是 2201 相和 CuO 的共生物.

3.3 各向异性生长速率的探讨

在晶体生长过程中, 为了使熔体流动从而引起热量和物质的传输, 晶体生长中需要足够的温度梯度. Bi-2212 相单晶在这个温度梯度场中存在着各向异性的生长速度, 沿温度梯度方向的 a 向生长较快, 而 c 向(厚度)生长最为缓慢, 这给结构和物性测试带来相当大的麻烦. 虽然众多的文献中生长出的晶体厚度在几十微米到几百微米不等, 但都没有这方面专门的报道, Boekholt 曾指出单晶的厚度依赖于降温速率, 并在 $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率下生长出厚度达 $800\ \mu\text{m}$ 的单晶. 我们通过改变降温速率($0.5^\circ\text{C}/\text{h}$)生长出的晶体厚度均在 $20-100\ \mu\text{m}$. 我们通过减小温度梯度来进行尝试, 并采取三种不同的预烧方法(x 均为 0.4): 1) Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 一起预烧; 2) SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 先预烧, 后加 Bi_2O_3 ; 3) SrCO_3 , CaCO_3 先预烧, 后加 Bi_2O_3 , CuO . 三种情况下其余的生长条件均不变, 实验情况见表 2.

表 2 不同预烧方法对晶体质量及厚度的影响

温度梯度/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$	预烧方法	生长情况(相对尺寸)
5-10	1	平面尺寸小 质量差 厚度薄
	2	平面尺寸大 质量好 厚度为 20-100 μm
	3	平面尺寸大 质量好 厚度为 20-50 μm
5	1	不能生长
	2	不能生长
	3	平面尺寸小 质量好 厚度为 50-100 μm

从表 2 可看出,本实验所采用的第 2 种预烧方法和温度梯度(5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)是合理的,不仅能生长大尺寸高质量的单晶,且具有一定厚度,用第 3 种预烧方法在 5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度下同样能够生长出 2212 相单晶,只是厚度明显减小,单晶难以剥离.在 5 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度下,用第 3 种预烧方法生长出较厚的单晶及一定的尺寸(这方面的工作还有待深入).但从这里可明显看出,单晶的厚度不仅仅是由降温速率决定的,它与温度梯度、预烧方法也有一定的关系.

3.4 对 2201 相共生的讨论

2212 相单晶生长过程中一个突出的特点就是 2201 相的共生.关于它的共生机理目前尚不清楚.一般认为是两相在生长过程中的温度共域性所引起,这样在 2212 相生长过程中温度进入这一区域时 2201 相同时伴随生长.Shigematsu 等^[10]和 Boekholt 等^[11]均指出在 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上两相的生长特点是类似的,即 2201 相的共生是 2212 相生长过程中的本征特点,Boekholt 等在相同的热循环下通过改变起始成分分别获得 2212 相和 2201 相单晶,Han 等通过增加 Ca 含量来抑制 2201 相的共生,这也说明了起始成分对共生的影响;Hasebe 等^[3]通过 in situ 观察表明,低的降温速率对 2201 相的共生有很大的抑制作用,并指出在 700 $^{\circ}\text{C}$ 左右 2201 相在大的降温速率下能快速形成.可见,除温度共域性外,起始成分、降温速率对 2201 相的共生都有相当的影响.

我们的实验表明:1)由温度共域性所引起的 2201 相的生长是与 2212 相相伴随的,但这种 2201 相并不一定以共生的形式存在于 2212 相的表面,而是在非共熔性的熔体中,和 2212 相存在于不同的生长区域,在多相区域 2 形成.这种 2201 相的成相特点是与熔体的非共熔性有关,在 2212 相的生长区域 1,无论是否有 2201 相共生,2201 相的生长特点是类似的,即两相生长过程的温度共域性在非共熔性熔体中形成了它们各自的成相区域.2)通过改变自助熔剂的含量,只改变生长区域 1 和多相区域 2 的分界面,而不影响上述的 2212 和 2201 相的生长特点.3)在相同的起始成分和相同的生长条件下,在生长区域 1 得到的单晶有的有 2201 相的共生,有的却没有 2201 相的共生,共生量的多少也是不同的.以上三点说明共生的根源似乎不在于两相生长过程中的温度共域性,也不在于起始成分,而可能与其它的因素有关.将有 2201 相共生的样品与纯 2212 相单晶作比较发现:有 2201 相共生的样品往往 T_c 值较高,抗磁转变较陡.我们将纯 2212 相单晶在空气中放入 650 $^{\circ}\text{C}$ 以上处理 20 h 后,经 XRD 和 SEM 证实,单晶中析出了 Bi-2201 相^[13,14],并且这种退火后有 2201 相偏析的单晶其 T_c 值有较大的提高.这说明了共生相形成的原因可能与

单晶在生长后期的热力学不稳定性有关. Hasebe 等的 DTA 分析也表明 2201 相在远低于 2212 相的生长温区 700 ℃ 左右快速形成, 这也从另一角度说明了 2212 相的热力学不稳定性对 2201 相共生的影响.

4 结 论

1. 用 Bi_2O_3 作自助熔剂, 通过独特的预烧方法完全可以获得优质大尺寸(毫米级)的 2212 相单晶, 并给出了不同的 Bi_2O_3 含量对最佳生长参数的影响. 指出生长 2212 相单晶的最佳起始组分为 $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$.

2. 不同助熔剂含量的体系其共熔点明显不同, 通过 T_m 的变化来调节相应的热循环, 可有利于晶体的生长.

3. Al_2O_3 坩埚不会对单晶造成污染, 只会多相成核区域抑制 2212 相的生长. 2212 相的生长区域和多相成核区域的明显分界和这种熔体的非共熔性有关.

4. 在一定的降温速率下, 温度梯度场和预烧方法在一定程度上影响 Bi-2212 单晶的各向异性生长速度.

5. 在非共熔性熔体中, 由于 2201 相和 2212 相的温度共域性, 在相同的生长条件下, 熔体的非共熔性使得它们在各自的生长区域内独立地生长. 而 2201 相的共生来源于 2212 相的热力学不稳定性, 这种热力学不稳定性导致了 2212 相在生长后期 2201 相的偏析.

- [1] G. Balakrishnan *et al.*, *Physica*, **C206**(1993), 148.
- [2] S. Takekawa *et al.*, *J. Crystal Growth*, **92**(1988), 687.
- [3] T. Hasebe *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992), L21.
- [4] T. W. Li *et al.*, *J. Crystal Growth*, **135**(1994), 481.
- [5] A. Katsui *et al.*, *J. Crystal Growth*, **91**(1988), 261.
- [6] S. C. Gadkari *et al.*, *J. Crystal Growth*, **102**(1990), 685.
- [7] P. D. Han *et al.*, *J. Crystal Growth*, **104**(1990), 201.
- [8] Wu Wenbin *et al.*, *Physica*, **C213**(1993), 133.
- [9] D. B. Mitzi *et al.*, *Phys. Rev.*, **B 41**(1990), 6564.
- [10] K. Shigematsu *et al.*, *J. Crystal Growth*, **100**(1990), 661.
- [11] M. Boekholt *et al.*, *Physica*, **C 203**(1992), 180.
- [12] L. W. Lombardo *et al.*, *J. Crystal Growth*, **118**(1992), 483.
- [13] Wenbin Wu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 4262.
- [14] Wenbin Wu *et al.*, *Phys. Rev.*, **B 49**(1994), 1315.

GROWTH CHARACTERISTICS OF $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ SINGLE CRYSTALS USING SELF-FLUX

XU ZHENG ZHAO XIAO-RU

(*Department of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092;*
Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

WU WEN-BIN SUN XUE-FENG ZHOU GUI-EN LI XIAO-GUANG ZHANG YU-HENG

(*Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)
(Received 5 June 1995; revised manuscript received 10 August 1995)

ABSTRACT

Growth characteristics of Bi-2212 single crystals using self-flux Bi_2O_3 have been experimentally studied systematically. Some of the problems encountered in the growth of crystals in the Bi system, such as the amounts of flux, thermal cycle, contamination of the crucible materials, melting incongruency, remarkable anisotropic growth rate and intergrowth of Bi-2201 phase, are discussed in detail.

PACC: 7470; 8110F; 6110