

110392

А. В. Бондаренко, Б. И. Беркин, М. О. Зубарева,  
М. А. Оболенский

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВТСП НА ОСНОВЕ ИТТРИЯ

Препринт 41-88

PRINT -- 41-88.

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

А. В. Бондаренко, В. И. Веркин, М. О. Зубарева,  
М. А. Оболенский

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВТСП НА ОСНОВЕ ИТТРИЯ

Препринт 41-88

Харьков 1988

## СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВТСП НА ОСНОВЕ ИТТРИЯ

В работе описан рост кристаллов  $YBa_2Cu_3O_{6.5-x}$  из раствора-расплава  $BaCuO_2 - CuO$ . Структура выращенных кристаллов близка к тетрагональной с параметрами  $a = 3,872 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,898 \text{ \AA}$  и  $c = 11,700 \text{ \AA}$ . Кристаллы размером  $2 \times 1 \times 0,03$  мм блочные с углом разориентации между блоками  $1-2^\circ$ . Поверхность многих кристаллов декорирована макро-ступеньками. Отжиг в потоке кислорода повышает отношение  $b/a$  ( $a = 3,833 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,898 \text{ \AA}$  и  $c = 11,700 \text{ \AA}$ ). При этом вдоль направлений  $[200]$  и  $[020]$  наблюдается двойникование. Температура сверхпроводящего перехода зависит от условий отжига и колеблется от 30 до 90 К.

Препринт Физико-технического института низких температур АН УССР, Харьков, 1988, № 41

A.V. Bondarenko, B.I. Verkin;  
M.O. Zubareva, M.A. Obolensky

## SYNTHESIS OF HTSS SINGLE CRYSTALS ON THE BASE YTTRIUM

Single crystal growth of  $YBa_2Cu_3O_{6.5,x}$  using  $BaCuO_2 - CuO$  flux method is presented. The structure of ~~as grown~~ crystals is close to tetragonal with lattice parameters  $a=3,872 \text{ \AA}$ ,  $b=3,898 \text{ \AA}$  and  $c=11,700 \text{ \AA}$ . Crystals up to  $2 \times 1 \times 0,03$  mm exhibit block structure with the angle  $1-2^\circ$  between blocks. The surface of many crystals exhibits extensive step decorations. Thermal annealing in oxygen flow increases the ratio  $b/a$  ( $a=3,833 \text{ \AA}$ ,  $b=3,898 \text{ \AA}$  and  $c=11,700 \text{ \AA}$ ). The microtwinning along  $[200]$  and  $[020]$  directions is observed. The transition temperature depend upon the annealing conditions and varies from 30 to 90 K.

The preprint of the Institute for Low Temperature Physics & Engineering UkrSSR Academy of Sciences, Kharhov, 1988, N 41

Важнейшей задачей физики высокотемпературной сверхпроводимости является получение высококачественных объектов исследования в виде монокристаллов, что возможно только при создании совершенной технологии. В настоящей работе описаны методики получения монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{6.5-x}$ , реализованные на кафедре физики низких температур ХГУ совместно со ФТИИТ АН УССР, и приведены результаты рентгенографических, электронно-микроскопических, а также резистивных исследований. Рассмотрены технологические аспекты получения крупных монокристаллов.

### 1. МЕТОДИКА РОСТА КРИСТАЛЛОВ

На рисунке I приведена часть фазовой диаграммы тройной системы  $Y_2O_3-BaO-CuO$ . Известно, что тетрагональная фаза  $YBa_2Cu_3O_{6.5-x}$

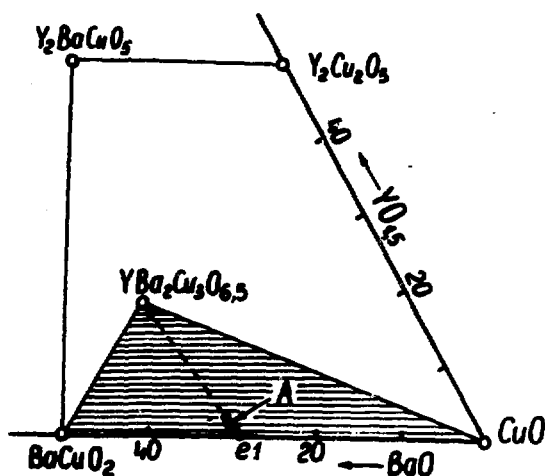


Рис. I. Часть диаграммы состояний тройной системы  $Y_2O_3-BaO-CuO$ . Точками обозначены составы, использовавшиеся при проведении поисковых исследований.

разлагается по перитектической реакции при температуре 1020 °С с выделением кислорода [1, 2] и образованием  $Y_2BaCuO_5$  фазы. Поэтому кристаллизация расплава стехиометрического состава на воздухе<sup>I</sup> неприемлема для получения кристаллов  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$ . Попытка получения кристаллов из расплавов на основе легкоплавких растворителей ( $PbO$ ,  $PbF_2$ ,  $B_2O_3$  и  $V_2O_5$ ) не дала положительных результатов. Поэтому нами был проведен поиск области сосуществования расплава и фазы  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$  в псевдотройной системе  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x} - BaCuO_2 - CuO$  (заштрихованная область на рис. 1).

Исследование псевдобинарного разреза  $BaCuO_2 - CuO$  методом дифференциального термического анализа показало наличие эвтектической диаграммы с точкой эвтектики  $e1$ , соответствующей составу  $BaCuO_2 : CuO = 37:63$  (молярные доли), и температурой эвтектики  $T = 900$  °С (рис. 1). Поэтому были приготовлены образцы эвтектического состава  $e1$  весом 60 г с добавками  $Y_2O_3$  в количестве, соответствующем 1; 1,5 и 2 мол. %. Проведена их кристаллизация при понижении температуры от 1010 °С со скоростью 10 °С/ч. В закристаллизовавшихся расплавах с содержанием  $Y_2O_3$  1,5 и 2 мол. % на стенках пор внутри расплава обнаружены пластинчатые кристаллы  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$ . При этом лучшие результаты получены при содержании  $Y_2O_3$  1,5 мол. %. Дифференциальный термический анализ показал, что температура линии солидуса для образцов состава  $Y_2O_3 : BaO : CuO = 1,5:27,5:71$  (в дальнейшем именуется как состав А) составляет 890 °С.

Были проведены эксперименты по закалке расплава состава А от температуры 1030 °С после предварительной выдержки при этой температуре в течение 10 ч. Закристаллизовавшаяся масса представляла собой мелкозернистую эвтектическую структуру, в которой обнаружены призматические кристаллы зеленого цвета  $Y_2BaCuO_5$ , размером менее 0,2 мм, и черного цвета, изометричные, с размерами от 0,2 до 0,5 мм. Рентгенографирование черных кристаллов проведено в камере РГНС-2 в неотфильтрованном медном излучении методами качания и Вайссенберга. Замечено, что правильные кристаллы встречаются редко, основная масса кристаллов – двойники и сростки. Удалось установить принадлежность этих кристаллов к моноклинной сингонии и определить значения параметров ячейки:  $b$  – решетка;  $a = 12,64$ ;  $b = 7,42$ ;  $c = 5,79$  Å и  $\gamma = 107,1^\circ$ . Кристаллы фазы  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$  обнаружены не были.

<sup>I</sup> Ситуация, когда возможна кристаллизация из стехиометрического состава, рассматривается в заключении.

Таким образом, температурный интервал кристаллизации  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$  при использовании состава А ограничен сверху температурой разложения  $1020^\circ\text{C}$ , а снизу – температурой солидуса  $890^\circ\text{C}$ .

Шихта состава А готовилась следующим образом. Мелкодисперсные порошки  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{CuO}$  в требуемой пропорции общим весом 100 г перемешивались до получения однородной смеси и прессовались в таблетки при давлении 500 МПа. Таблетки отжигались в атмосфере кислорода при температуре  $880^\circ\text{C}$  в течение суток. Охлаждение до комнатной температуры производилось со скоростью  $50^\circ\text{C}/\text{ч}$ . После этого таблетки перетирали, порошок засыпали в тигель и уплотняли. Тигель с шихтой помещали в печь и поднимали температуру до  $1010^\circ\text{C}$ . Режим повышения температуры до  $920^\circ\text{C}$  произвольный (обычно 2–3 ч), а от  $920$  до  $1010^\circ\text{C}$  – со скоростью  $30^\circ\text{C}/\text{ч}$ . При более высоких скоростях нагрева из-за обильного газовыделения происходит частичное разбрызгивание расплава. Расплав выдерживался при температуре  $1010^\circ\text{C}$  в течение 1–2 ч, после чего проводилась кристаллизация расплава до температуры  $880^\circ\text{C}$ . Во избежание возникновения термических напряжений и растрескивания кристаллов понижение температуры после завершения кристаллизации до комнатной осуществлялось со скоростью, не превышающей  $50^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Плавка проводилась на воздухе в алундовых или платиновых тиглях. При проведении предварительного отжига шихты и при росте кристаллов использовались печи электрического нагрева. Регулирование температуры печи осуществлялось регуляторами типа ВРТ-3. Изменение температуры печи во времени осуществлялось путем включения многооборотного прецизионного резистора в цепь задатчика температуры, ползунок которого вращался с требуемой скоростью малооборотным двигателем типа ДСМ 1/300. Градиент температуры в зоне роста обычно не превышал  $2\text{--}4^\circ\text{C}/\text{см}$ . Температура в зоне роста контролировалась платино-родиевой термопарой.

Нами опробованы скорости кристаллизации от 3 до  $15^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Во всех случаях получены пластинчатые кристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$  размером до  $2 \times 1 \times 0,02$  мм. При относительно небольших скоростях кристаллизации (до  $6^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) помимо тонких кристаллов были получены призматические кристаллы размером до  $0,5 \times 0,5 \times 0,2$  мм. Кристаллы в основном росли на стенках внутренних пор в расплаве и в порах на поверхности расплава и легко механически отделялись от застывшей массы. Необходимо отметить, что толщина пластинчатых кристаллов зависит

от скорости кристаллизации: при высокой скорости (15 °С/ч) она редко превышает 10 мкм, при скорости 4 °С/ч может достигать 30 мкм. На поверхности кристаллов часто наблюдались макроступеньки роста (рис. 2, а и б), что свидетельствует о тангенциальном механизме роста кристаллов  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$ . Плоские кристаллы неправильной формы росли и внутри расплава, однако отделить их механически от расплава не представлялось возможным.

Как уже сообщалось в литературе [3], можно применять и другой способ приготовления шихты. В качестве исходных компонентов могут быть использованы порошки предварительно синтезированных соединений  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$  и  $BaCuO_2$  и порошок окиси меди. В этом случае реакционная способность компонентов выше, и отпадает необходимость выдержки расплава при температуре 1010 °С в течение сколь-нибудь длительного периода времени. По достижении температуры 1010 °С можно сразу же начинать кристаллизацию. Сокращение времени выдержки расплава при высоких температурах уменьшает степень загрязнения расплава, а, следовательно и кристаллов, материалом тигля. Авторы работы [4] считают, что загрязнение кристаллов  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$  окисью алюминия значительно уменьшает подвижность кислорода и затрудняет процесс насыщения керамики кислородом. Поэтому при использовании алундовых тиглей необходимо считаться с этим обстоятельством.

Относительно крупные кристаллы были получены следующим образом. В качестве исходных компонентов использовались порошки предварительно синтезированных соединений  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$  и  $BaCuO_2$  и окиси меди. Навеску общим весом 150 г хорошо перемешанных порошков состава  $Y_2O_3 : BaO : CuO = 1,65 : 29,45 : 69$  засыпали в тигель, уплотняли и помещали в печь. Температуру печи повышали до 920 °С в течение 3-х ч с последующим нагревом до 1010 °С со скоростью 30 °С/ч. В течение 15 мин температура печи выдерживалась постоянной и затем понижалась до 965 °С в течение 2-х ч. При температуре 965 °С расплав выдерживался в течение суток с последующим охлаждением до 880 °С со скоростью 4 °С/ч. Охлаждение до комнатной температуры велось со скоростью 50 °С/ч. При этом внутри закристаллизовавшегося расплава обнаружены кристаллы размером до  $4 \times 3 \times 0,3$  мм. Их поверхность, в отличие от гладкой поверхности кристаллов, растущих на стенках пор, была шероховатой и сильно загрязненной включениями присутствующих в расплаве других фаз, что значительно понижает качество

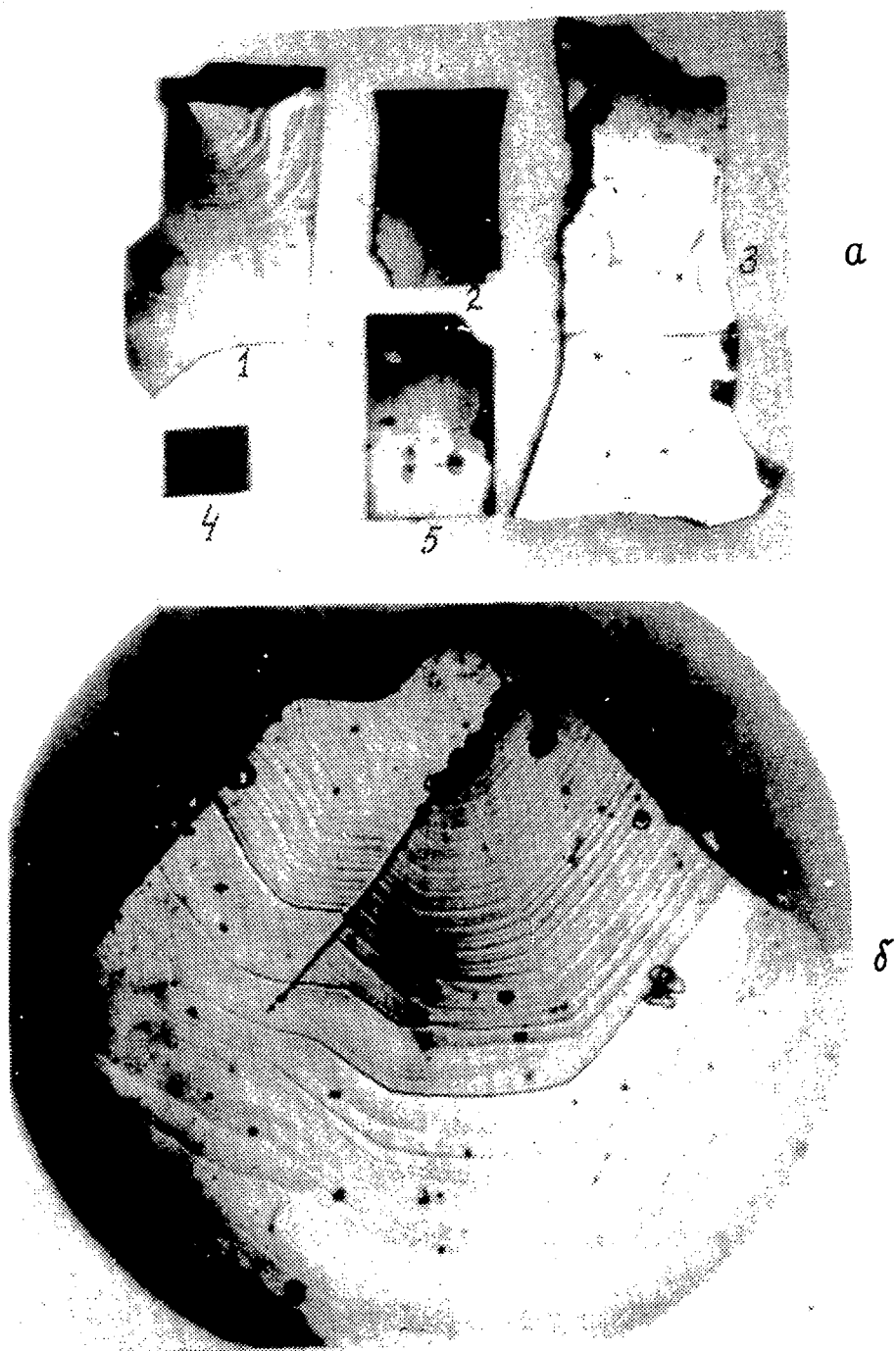


Рис. 2. Внешний вид выращенных кристаллов:  
а - увеличение  $\times 25$ ; б - кристалл I,  $\times 90$



кристаллов. Из-за хорошего сцепления таких кристаллов с закристаллизовавшейся массой отделить их механически без растрескивания невозможно, и максимальные размеры обломков кристаллов составляли  $2 \times 1,5 \times 0,3$  мм.

Опыт показывает, что после погружения закристаллизовавшегося расплава с кристаллами в воду на I сут поверхность кристаллов мутнеет, и кристаллы под небольшим нажимом расслаиваются. Такие кристаллы не обладают металлическим типом проводимости и при обработке в токе кислорода разлагаются. С другой стороны, в расплаве присутствуют фазы, склонные к гидролизу, и, следовательно, при длительном хранении закристаллизовавшейся массы с кристаллами на воздухе неизбежен контакт кристаллов с влагой. Поэтому после проведения кристаллизации необходимо как можно быстрее отделить кристаллы от расплава и прилипшие частицы расплава от поверхности кристаллов.

На рис. 2 приведен фотоснимок нескольких выращенных кристаллов. Все кристаллы, за исключением кристалла 3 выросли на стенках пор. На кристалле I видны приблизительно концентрические расходящиеся полосы, которые предположительно являются макроступеньками роста. Этот кристалл касался расплава верхним левым углом. Необходимо отметить, что такие ступеньки наблюдались на подавляющем большинстве кристаллов. Число ступенек на кристаллах в среднем возрастает с увеличением скорости кристаллизации и может колебаться от 1-2-х до 20-и и более. Как правило, ступеньки располагаются на одной из граней кристалла. На кристаллах, растущих внутри расплава, также наблюдаются ступеньки, однако они сосредоточены на краях кристалла.

## 2. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Монокристаллы  $YBa_2Cu_3O_{6.5+x}$  структурно исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Рентгенодифрактометрические исследования образцов проводились на аппарате ДРОН-3М в монохроматизированном  $Cu-K\alpha$  излучении. Параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  определялись путем регистрации отражений от плоскостей (200), (020) и (006), соответственно (рис. 3, а), причем рефлекс (006) регистрировался в геометрии Брэгга на отражение, а (200) и (020) - в геометрии Лауэ на просвет. Съёмки на просвет были возможны вследствие малой толщины ( $\sim 20$  мкм) пластинчатых кристаллов.

Образцы для электронной микроскопии препарировались после рентгеновских исследований из тех же кристаллов. Утонение пластинок производилось в вакууме при помощи ионной пушки ионами аргона.

Результаты структурных исследований показали, что ось с перпендикулярна к поверхности пластинки. Кристаллы размером примерно  $2 \times 1 \times 0,02$  мм - мозаичные и, как правило, состоят из основного блока, дающего наибольший вклад в отражение, и нескольких более мелких блоков. Как следует из приведенной для отражения (006) кривой качания (рис. 4), максимальный угол разориентировки между имеющимися

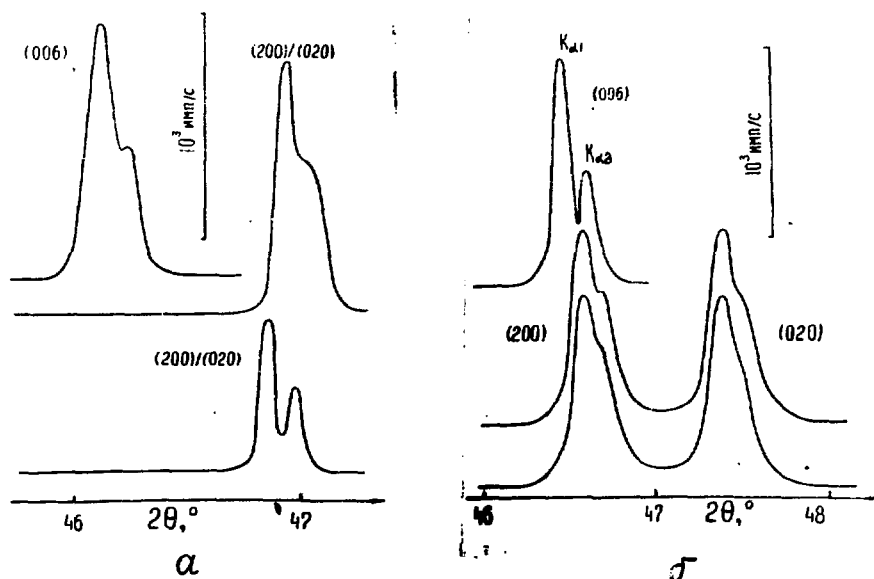


Рис. 3. Рентгендифрактограммы кристаллов:  
а - тетрагональная фаза; б - орторомбическая фаза.

в кристалле блоками не превосходит  $(1-2)^\circ$ . В пределах отдельного блока дислокационные дефекты на электронно-микроскопических изображениях не выявляются.

Измеренные параметры элементарной ячейки выращенных кристаллов составляют:  $a = 3,872 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,879 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,809 \text{ \AA}$ , т. е. решетка монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$  очень близка к тетрагональной. Ввиду малого различия  $a$  и  $b$  отсутствует также расщепление рефлексов на электронограмме.

Структурное исследование этих же образцов после отжига в токе кислорода показало, что осуществляется преобразование тетрагональной структуры в орторомбическую (рис. 3, б). Измеренные параметры элементарной ячейки кристаллов составляют:  $a = 3,833 \text{ \AA}$ ;

$b=3,898 \text{ \AA}$ ;  $c=11,700 \text{ \AA}$ . На кристаллах с орторомбической решеткой наблюдается двойникование плоскостей вдоль направлений  $[200]$  и  $[020]$ .

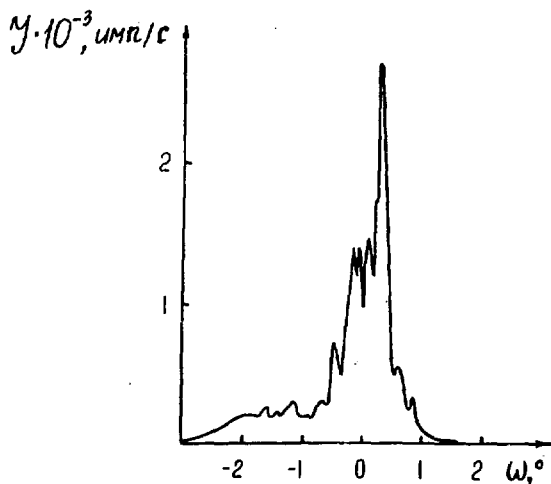


Рис. 4. Кривая качания монокристалла тетрагональной фазы.

### 3. РЕЗИСТИВНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллы, выросшие на стенках пор внутри расплава, всегда имели структуру, близкую к тетрагональной, и для них зависимость удельного электросопротивления от температуры  $\rho(T)$  имела полупроводниковый характер. Нами исследованы зависимости  $\rho(T)$  вдоль плоскости, перпендикулярной оси  $C$ . В связи с этим выбирались кристаллы без ступенек, либо потенциальные контакты наносились таким образом, чтобы между ними не было ступенек. Для получения орторомбических сверхпроводящих кристаллов производился отжиг в потоке кислорода. На рис. 5 показаны зависимости приведенного электросопротивления  $\rho(T)/\rho(290 \text{ K})$  в зависимости от температуры отжига. Как видно, отжиг при относительно низких температурах приводит к металлическому характеру зависимости  $\rho(T)$ , однако критическая температура  $T_c$  таких кристаллов невелика. Так, отжиг при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 ч дает  $\rho=0$  при 32 K, а отжиг в течение 80 ч при той же температуре дает  $\rho=0$  при 55 K (кривые 1 и 2 рис. 5, соответственно). В работе [5] сообщалось, что отжиг кристаллов в потоке кислорода при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10

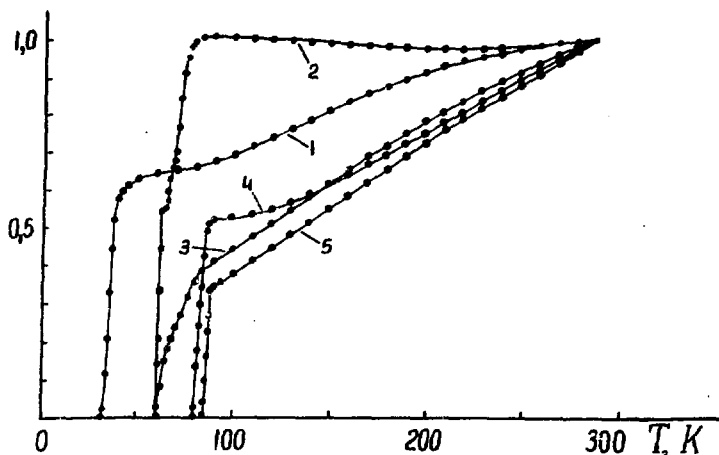
$\rho(T)/\rho(290\text{K})$ 

Рис. 5. Зависимость приведенного электросопротивления кристаллов вдоль направления, перпендикулярного оси  $C$ , от температуры при различных режимах отжига в потоке кислорода.

ние 50 ч повышает  $T_c$  до 93 К. Вероятно, это связано с тем, что кристаллы росли в порах на поверхности расплава, и в процессе охлаждения печи кристаллы насыщались кислородом, так что исходные кристаллы были орторомбическими. Проведенные измерения  $\rho(T)$  кристаллов, растущих в порах на поверхности расплава без дополнительного отжига в потоке кислорода показали, что такие кристаллы сверхпроводящие, однако ширина сверхпроводящего перехода  $\Delta T_c \approx 25$  К и  $\rho = 0$  только при 58 К (кривая 3 рис. 5). Поэтому мы проводили отжиг кристаллов в потоке кислорода от 900 до 400 °С с различными скоростями. Зависимости  $\rho_{отн}(T) = \rho(T)/\rho(290\text{K})$  для кристаллов, отожженных со скоростями 30 и 10 °С/ч, представлены кривыми 4 и 5 рис. 5, соответственно). Видно, что отжиг со скоростью 10 °С/ч повышает  $T_c$  до 85 °С, а  $\Delta T_c < 2$  К. На кривой  $\rho(T)$  при 210 К наблюдается излом: в интервале 210–300 К  $d\rho_{отн}(T)/dT = 3,08 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , а ниже 210 К до сверхпроводящего перехода  $d\rho_{отн}(T)/dT = 3,51 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Отжиг в потоке кислорода позволяет повысить не только  $T_c$ , но и величину критического тока. Как уже сообщалось [6], для кристаллов с  $T_c = 60$  К вблизи сверхпроводящего перехода  $dj_c/dT = -7,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ , а для кристаллов с  $T_c = 85$  К  $dj_c/dT = -60 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Известно, что керамика  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$  очень неустойчива по отношению к влаге и особенно к горячим парам воды. Поэтому при проведении отжига в потоке кислорода необходимо проводить очистку кислорода от паров воды. Мы производили очистку цеолитами и использовали азотную ловушку.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе [2] исследованы фазовые равновесия в соединениях  $Ba_2M Cu_3 O_{6,5+x}$  ( $M = Y, Gd$ ). Используя термогравитометрический анализ, измерение деформации образцов и дифференциальный термический анализ при отжиге образцов в атмосфере с различными парциальными давлениями кислорода  $P(O_2)$ , авторы работы [2] построили диаграмму состояний для псевдобинарных окислов  $MeO_x$  ( $Me = YBa_2Cu_3O_{6,5}, GdBa_2Cu_3O_{6,5}$ ). На рис. 6 показана диаграмма состояний для иттриевой керамики. Из работы, однако, не ясно, проводились ли исследования при давлениях  $P(O_2) > 10^5$  Па или кривые относящиеся к этой области давлений, являются предположительными. Если эта диаграмма состояний действительно верна, то имеется возможность получения крупных монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$  и  $GdBa_2Cu_3O_{6,5+x}$  (диаграмма состояний для гадолиниевой керамики аналогична иттриевой) при  $P(O_2) > 10^5$  Па, поскольку в этой области давлений имеем диаграмму с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях (сигару). Варьируя  $P(O_2)$ , в камере роста можно получать кристаллы с различным содержанием кислорода, а следовательно, получать кристаллы с заданными свойствами в процессе роста.

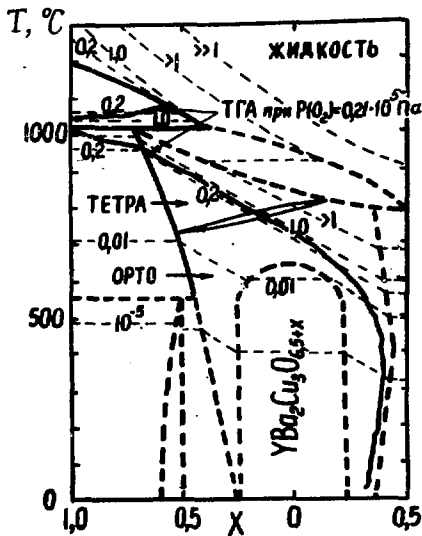


Рис. 6. Диаграмма состояния псевдобинарного окисла  $MeO_x$  ( $Me = YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$ ) по данным работы [2].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ono A., Tanaka T. Preparation of single crystals of the superconductor  $YBa_2Cu_3O_x$  // Jap. J. Appl. Phys. - 1987. - 26, N 5. - P. 1825-1827.
2. Hauck J., Bickmann K., Zucht F. Phase relations in pseudobinary  $Ba_2MCu_3O_{6,5+x}$  ( $M = Y, Gd$ ) // J. Mater. Res. - 1987. - 2, N 6. - P. 762-764.
3. Holdberg P., Kaiser D. L., Scott B. A. Single-crystal growth of the high-temperature superconductor  $YBa_2Cu_3O_x$  // Chemistry of high-temperature superconductors. - 1987. - Ch. 8. - P. 79-84.
4. Ono A., Nosaki H., Ishizawa Y. Preparation and properties of  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  single crystals grown using an indium oxide flux // Jap. J. Appl. Phys. - 1988. - 27, N 3. - P. 1340-1343.
5. Hidaka Y., Enomoto Y., Suzuki M. Single crystal growth of  $(La_{1-x}A_x)_2CuO_4$  ( $A = Ba$  or  $Sr$ ) and  $YBa_2Cu_3O_{7-}$  // J. Cryst. Growth. - 1988 (in press).
6. Беркин Б. И., Бандурян Б. Б., Бондаренко А. В. и др. Боллометрические свойства монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_x$  // Физика низк. температур. - 1988. - 14, № 7. - С. 705-709.

БОНДАРЕНКО Александр Владимирович  
 ВЕРКИН Борис Иеремиевич  
 ЗУБАРЕВА Марина Олеговна  
 ОБОЛЕНСКИЙ Михаил Александрович

Ответственный за выпуск Рузаева Е. С.

---

БЦ № 23253    Подписано к печати 01.12.88.    Физ: п. л. 0,8.  
 Уч. - изд. л. 0,8.    Заказ 94.    Тираж 200 экз.    Цена 8 коп.

---

Ротапонт ФТИНТ АН УССР, Харьков-164, пр. Ленина, 47