第36卷第3期 河北科技大学学报 Vol. 36, No. 3
2015年6月 Journal of Hebei University of Science and Technology June 2015

文章编号:1008-1542(2015)03-0251-04 doi:10.7535/hbkd.2015yx03005

单温区管式炉气相输运生长 $NbSe_2$ 超导单晶

任世伟[1],李傲雷[1,2],董 成[2]

(1.河北科技大学理学院,河北石家庄 050018;2.中国科学院物理研究所,北京 100190)

摘 要:化学气相输运(CVT)生长单晶通常采用双温区管式炉。利用普通单温区管式炉中的温度梯度实现了化学气相输运,并成功生长出了 $NbSe_2$ 单晶。运用扫描电子显微镜,X射线衍射仪等方法对制备的 $NbSe_2$ 单晶进行了形貌和结构的表征,并测量了低温下 $NbSe_2$ 单晶的磁化率和电阻性质。结果表明,实验上生长出来的 $NbSe_2$ 单晶具有金属光泽,晶体尺寸约为 2 mm×2 mm,超导转变温度和转变宽度分别为 7.1 K 和 0.3 K,超导体积分数约为 79%。因此,单温区管式炉生长晶体的方法也可用于其他功能材料单晶的制备。

关键词:晶体学;$NbSe_2$;单温区管式炉;化学气相输运;超导电性

中图分类号:O511$^+$.4 **文献标志码**:A

Growth of $NbSe_2$ superconducting crystal in single-temperature tube furnace

REN Shiwei[1], LI Aolei[1,2], DONG Cheng[2]

(1. School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: Dual-temperature tube furnace is generally used to produce single crystal by chemical vapor transport (CVT). The temperature gradient of single-temperature tube furnace is used to grow $NbSe_2$ single crystal by CVT. The obtained single crystals are characterized via X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and the magnetization and resistance of $NbSe_2$ single crystal under low temperature are measured. The $NbSe_2$ crystal has a metallic luster and typical dimension of about 2 mm×2 mm. The single crystal $NbSe_2$ shows superconducting transition temperature of 7.1 K and transition width of 0.3 K. The estimated superconducting volume fraction is around 79%. The method employed in this study can be applied to grow other single crystals by CVT.

Keywords: crystallology; $NbSe_2$; single temperature tube furnace; chemical vapor transport; superconductivity

层状结构过渡金属硫属化合物(TMDs)TX_2(T代表过渡金属,X代表S,Se,Te)具有典型的准二维结构和丰富的物理性质,科研人员对其进行了广泛而深入的研究。TX_2 最受人关注的性质是由电声相互作用而引起的超导电性[1-3]。其中,2H-$NbSe_2$ 是一种典型的层状结构过渡金属二硫化合物超导体,由 Se-Nb-Se 层在 c 方向堆垛而成,在 Se-Nb-Se 层中,顶层的 Se 原子和底层的 Se 原子形成三棱柱,Nb 原子就位于三棱柱的中心,层间通过较弱的范德华力结合[3]。许多其他的过渡金属二硫化物也具有相同的层状结构和超导电性,例如:2H-NbS_2,2H-TaS_2,2H-$TaSe_2$[4-7]。自 2H-$NbSe_2$ 的超导电性被 REVOLINSKY 等[8]人发现后,国内外学者对包括电磁性质、晶体结构以及能带结构等内容进行了广泛的研究[9-14]。

收稿日期:2014-12-10;修回日期:2015-03-28;责任编辑:张 军

基金项目:国家自然科学基金(21271183);国家重点基础研究发展计划973项目(2011CBA00112)

作者简介:任世伟(1963—),男,河北衡水人,教授,博士,主要从事纳米材料方面的研究。

E-mail:renshiwei@sina.com

任世伟,李傲雷,董 成.单温区管式炉气相输运生长 $NbSe_2$ 超导单晶[J].河北科技大学学报,2015,36(3):251-254.

REN Shiwei, LI Aolei, DONG Cheng. Growth of $NbSe_2$ superconducting crystal in single-temperature tube furnace[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(3): 251-254.

化学气相输运法是一种具有广泛使用价值的制备方法，被用于单晶生长和化合物提纯，其过程是在反应管两端设置不同的温度，使管内产生一个温度梯度，原料和输运剂在高温端互相反应生成气态物质，在低温端分解沉积出晶体。目前，该方法主要采用双温区管式炉，通过控温器对炉子两端的温度进行精确的控制，以获取实验所需要的温度差。$NbSe_2$ 单晶通常也是利用这种方法在双温区管式炉中生长[15-18]，与双温区管式炉相比，普通单温区管式炉具有价格低廉、易于普及应用的特点。单温区管式炉内不同位置的实际温度也不相同，一般中心区域温度高，炉口端温度低。可以利用其中的温度梯度实现化学气相输运。通过测量炉管各点的温度来确定其内部的温度分布曲线，再加上生长单晶所需要的热端和冷端温度，就能确定生长单晶时所需要的石英管长度和放置位置。本文通过这种方法成功生长出了尺寸较大的 $NbSe_2$ 单晶，并对其进行了物理性质的测试和讨论。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

铌粉(99.95%)和硒粉(99.99%)：Alfa 试剂公司提供；碘(99.99%)：国药集团北京试剂有限公司提供。

管式电阻炉：北京电炉厂提供；WCT-2C 微机差热天平：北京光学仪器厂提供；FJ-110 分子泵机组：北京中科科仪股份有限公司提供；Rigaku SmartLab X 射线衍射仪：日本理学公司提供；XTZ-CT 体视显微镜和 55XA 三目正置金相显微镜：上海光学仪器六厂提供；MPMS-7 超导量子干涉磁强计和 PPMS：美国 Quantum Design公司提供；S4800 扫描电镜：日本株式会社日立制作所提供。

1.2 晶体的制备与表征

首先，将单温管式炉的温度设为 785 ℃，然后利用热电偶测量炉管内各点的温度并记录下来，绘制成温度分布曲线，如图 1 所示。之后根据所需要的温度差和分布曲线来确定石英管的长度和放置位置。

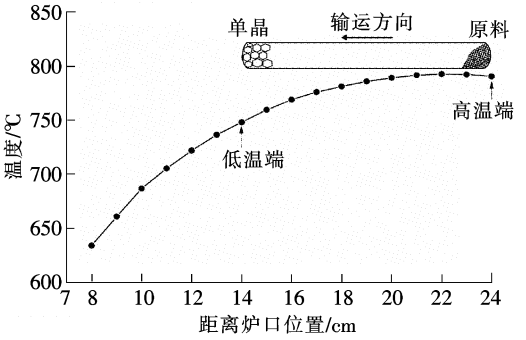


图 1 管式炉内的温度分布曲线

Fig. 1 Temperature distribution curve in the tube furnace

将铌粉和硒粉按照 1∶2 的物质的量比称取 2 g 样品，在研钵中研磨 10 min，然后将混合均匀的粉末倒入模具中，用 6 MPa 压力压制成片。将脱模后的样品片和输运剂 I_2(2.5 mg/cm^3)装入石英管(φ11 mm×100 mm)中，抽真空并密封。按照图 1 中的简略示意图放置石英管，分别将高温原料端和低温晶体端置于距离炉口 24 cm 和 14 cm 处，之后管式炉以 100 ℃/h 的升温速率升至 785 ℃，保持高温端在 790 ℃，低温端在 750 ℃，温差为 40 ℃，烧结 7 d。关闭管式炉，冷却至室温后取出石英管，在低温端得到具有金属光泽的 $NbSe_2$ 晶体。样品的晶体结构是用室温 X 射线衍射表征的，测量是在 Rigaku SmartLab X 射线衍射仪上进行的，物相分析和指标化采用的是 Jade6.0 程序；利用光学显微镜和扫描电镜对样品的形貌和尺寸进行观察。

1.3 电磁性测试

利用超导量子干涉磁强计(MPMS-7)测量了 $NbSe_2$ 晶体的直流磁化率，测量温度范围为 5～10 K，外加磁场为 20 Oe，磁场的方向与晶体的 c 轴方向平行。选取尺寸约为 2 mm×2 mm，厚度为 80 μm 的单晶样品在 PPMS 上进行电阻测量，采用的是标准的四电极法，激发电流为 4 mA，测量的温度范围是 2～300 K。

2 实验结果与讨论

2.1 结构分析

图 2 为 $NbSe_2$ 单晶样品的 X 射线衍射图谱，具有 4 条等间距的尖锐衍射峰，而且中间也没有其他杂峰，这表明制备得到的单晶样品质量较好。这 4 条衍射峰可以用六角晶系的(00L)晶面来指标化，并据此计算出 c 轴方向的晶格常数为 12.54 Å，结果与 PDF 标准卡片值相吻合(PDF♯65-3484，c=12.54 Å)。

图 3 a)为样品在体视显微镜下放大 5 倍后的图像，可以看出单晶样品的尺寸大约有 2 mm×2 mm，并

且具有正六方形的结构，图 3 b)是样品在金相显微镜下放大 25 倍后的图像，可以清晰地看到样品的层状纹理及其正六方形的轮廓。图 4 是 2 千倍下样品的 SEM 图，可以看到呈阶梯状的层状结构，并且具有正六方形的层状边缘，分析结果表明制备出来的 $NbSe_2$ 单晶具有层状结构并且属于六方晶系。

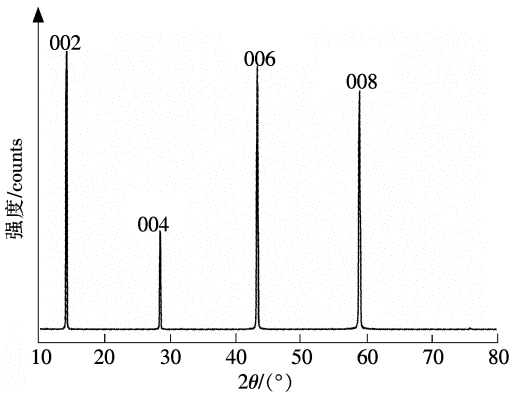
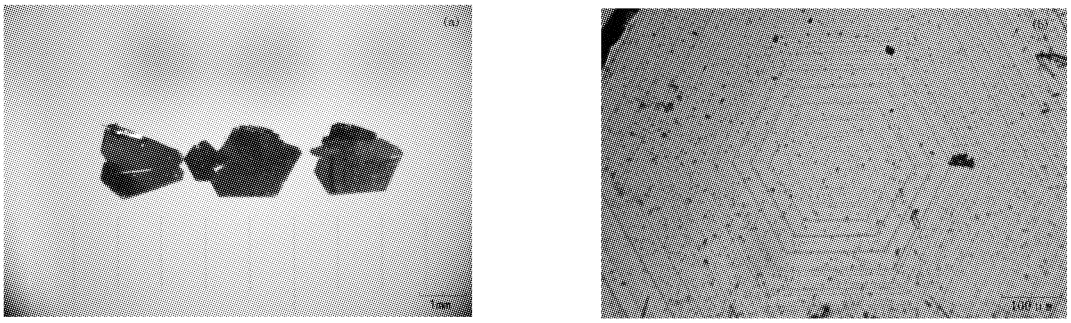


图 2　$NbSe_2$ 单晶的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD pattern of the $NbSe_2$ single crystal

2.2　电磁性质

零场条件下，$NbSe_2$ 单晶样品的电阻率随温度变化的曲线如图 5 所示，观察发现样品在高温部分显示出良好的金属性行为，计算得到剩余电阻比率（ρ_{300}/ρ_8）为 14。从图中也可以发现曲线的斜率在温度为 140 K 左右时发生了轻微的改变，这可能来源于散射模式的改变[19]。图 6 为低温部分电阻率随温度变化曲线，由图中可以看出其超导转变中点温度



a) 样品放大 5 倍后的图像　　b) 样品放大 25 倍后的图像

图 3　$NbSe_2$ 单晶在不同放大倍数下的显微镜图像

Fig. 3　Microscope images of the $NbSe_2$ single crystals at different magnifications

$T_c^{mid}=7.1$ K，零电阻温度 $T_c^0=7.05$ K，超导转变宽度 $\Delta T_c=0.3$ K，狭窄的转变宽度表明晶体结构完整而且也没有其他杂质相生成。

$NbSe_2$ 单晶样品的磁化率在零场冷却和加场冷却下随温度变化的曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出样品的超导体积分数约为 79%，超导转变起点温度 $T_c^{onset}=7.1$ K，与电阻测量中的转变中点温度结果相一致。说明制备出来的 $NbSe_2$ 单晶的超导转变温度为 7.1 K，与先前文献中所报道的 T_c 最高值 7.4 K 接近[20]。

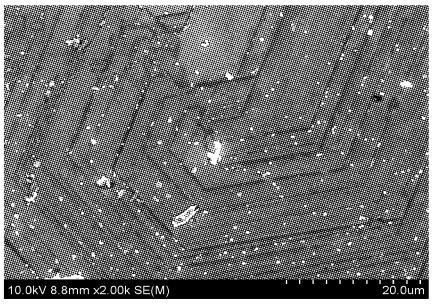


图 4　$NbSe_2$ 单晶的 SEM 图

Fig. 4　SEM image of the $NbSe_2$ single crystal

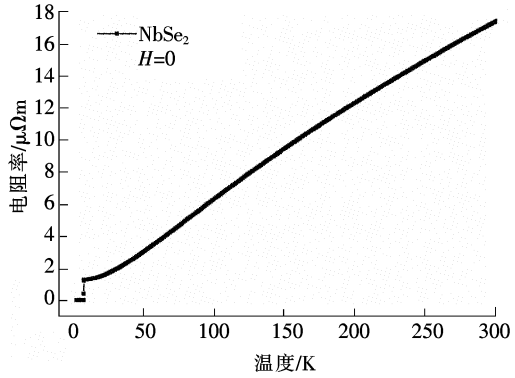


图 5　$NbSe_2$ 单晶的电阻率随温度变化曲线

Fig. 5　Temperature dependence of resistivity for the $NbSe_2$ single crystal

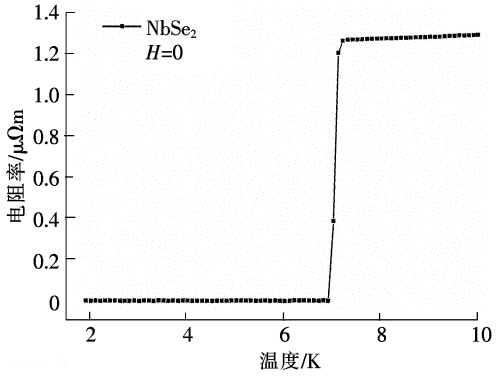


图 6　低温部分电阻率随温度变化曲线

Fig. 6　Temperature dependence of resistivity at low temperature

3 结 论

采用化学气相输运法在普通单温区管式炉制备出 $NbSe_2$ 单晶，并对其结构和形貌进行了表征分析，结果表明，制备出来的晶体属于空间群为 P63/mmc 的六方层状结构。通过电阻率和磁化率的测量，发现样品的超导转变温度为 7.1 K，晶体的剩余电阻比率为 14，超导体积分数约为 79%。通常 CVT 方法生长单晶，关键就是在反应管冷热两端温度。本文提出的利用单温区管式炉生长晶体的方法，主要是将管式炉控温器设定温度（管式炉中心恒温区的温度）作为化学气相输运晶体生长需要的热端温度，再通过测量炉管内的温度分布曲线，确定冷端温度所对应的位置和反应管长度。这样就可以用普通的单温区管式炉生长晶体，与使用双温区炉相比，能降低成本。这种方法也容易推广到其他功能材料单晶的化学气相输运生长过程中。

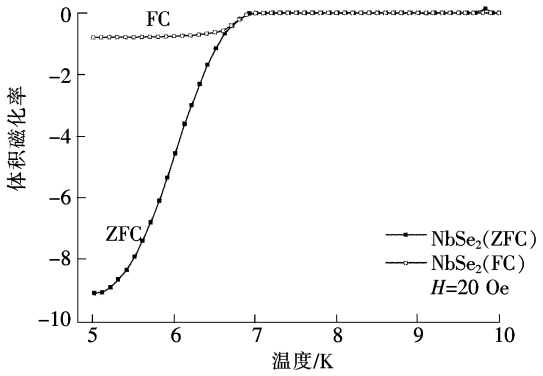


图 7 $NbSe_2$ 单晶的磁化率随温度变化曲线

Fig. 7 Temperature dependence of susceptibility for the $NbSe_2$ single crystal

参考文献/References：

[1] WILSON J A, YOFFE A D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties[J]. Advances in Physics, 1969, 18(73): 193-335.

[2] CASTRO NETO A H. Charge density wave, superconductivity, and anomalous metallic behavior in 2D transition metal dichalcogenides [J]. Physical Review Letters, 2001, 86(19): 4382-4385.

[3] WILSON J A, DI SALVO F J, MAHAJAN S. Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides[J]. Advances in Physics, 1975, 24(2): 117-201.

[4] GAMBLE F R, DISALVO F J, KLEMM R A, et al. Superconductivity in layered structure organometallic crystals[J]. Science, 1970, 168(3931): 568-570.

[5] ONABE K, NAITO M, TANAKA S. Anisotropy of upper critical field in superconducting 2H-NbS_2[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1978, 45(1): 50-58.

[6] PROBER D E, SCHWALL R E, BEASLEY M R. Upper critical fields and reduced dimensionality of the superconducting layered compounds[J]. Physical Review B, 1980, 21(7): 2717.

[7] KUMAKURA T, TAN H, HANDA T, et al. Charge density waves and superconductivity in 2H-$TaSe_2$[J]. Czechoslovak Journal of Physics, 1996, 46(5): 2611-2612.

[8] REVOLINSKY E, LAUTENSCHLAGER E P, ARMITAGE C H. Layer structure superconductor[J]. Solid State Communications, 1963, 1(3): 59-61.

[9] BANERJEE S S, PATIL N G, GHOSH K, et al. Magnetic phase diagram of anisotropic superconductor 2H-$NbSe_2$[J]. Physica B, 1997, 237: 315-317.

[10] LAZARD G, MATHIEU P, MOSQUEIRA J, et al. Critical currents in the anisotropic superconductor 2H-$NbSe_2$: Evidence for an upper bound of the surface critical-current density[J]. Physical Review B, 2002, 65(6): 064518.

[11] THAKUR A D, RAO T V C, UJI S, et al. Evolution in split-peak structure across the peak effect region in single crystals of 2H-$NbSe_2$ [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2006, 75(7): 074718.

[12] MAREZIO M, DERNIER P D, MENTH A, et al. The crystal structure of $NbSe_2$ at 15 K[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1972, 4(3): 425-429.

[13] LEBEGUE S, ERIKSSON O. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory[J]. Physical Review B, 2009, 79 (11): 115409.

[14] MASSON M A, GALLAIS Y, CAZAYOUS M, et al. Amplitude higgs mode in the 2H-$NbSe_2$ superconductor[J]. Physical Review B, 2014, 89(6): 060503.

[15] KERSHAW R, VLASSE M, WOLD A. The preparation of and electrical properties of niobium selenide and tungsten selenide[J]. Inorganic Chemistry, 1967, 6(8): 1599-1602.

[16] TOYOTA N, NAKATSUJI H, NOTO K, et al. Temperature and angular dependences of upper critical fields for the layer structure superconductor 2H-$NbSe_2$[J]. Journal of Low Temperature Physics, 1976, 25(3/4): 485-499.

[17] TERAO M, TOKUNAGA Y, TOKUNAGA M, et al. Observation of single vortices by magneto-optical imaging[J]. Physica C: Superconductivity, 2005, 426: 94-98.

[18] LEWIS N E, LEINHARDT T E, DILLARD J G. Some low temperature transport properties and superconductivity of $NbSe_2$ grown by direct vapor transport[J]. Materials Research Bulletin, 1975, 10(9): 967-974.

[19] LEBLANC A, NADER A. Resistivity anisotropy and charge density wave in 2H-$NbSe_2$ and 2H-$TaSe_2$[J]. Solid State Communications, 2010, 150(29/30): 1346-1349.

[20] NAIK I, RASTOGI A K. Charge density wave and superconductivity in 2H- and 4H-$NbSe_2$: A revisit[J]. Pramana Journal of Physics, 2011, 76(6): 957-963.