

激光加热基座晶体生长

——提高氧化物超导体材料临界电流密度的工艺途径

葛云龙 胡壮麒 乔桂文 李依依

(中国科学院金属研究所)

摘 要

本文简要介绍激光加热基座晶体生长技术的基本原理, 主要工艺特点及其在多种高熔点氧化物晶体生长中的应用, 尤其是在高 T_c 氧化物超导体材料提高临界电流密度 (J_c) 方面所取得的重要成果。

激光加热基座晶体生长 (Laser-heated pedestal growth, LHPG) 是在提拉法晶体生长基础上发展起来的一种以激光为热源的无坩埚单晶纤维生长工艺, 由于其局部熔化特性, 它亦可称为浮区熔化晶体生长。

1970年, Gasson^[1] 首先用这种方法生长出 Al_2O_3 , Y_2O_3 等晶体纤维, 继之 Haggerty^[2] 用四束激光浮区晶体纤维生长装置生长出 TiC, TiBr 单晶纤维。近几年, 美国贝尔实验室, 斯坦福大学, 麻省理工学院曾用这一技术生长高熔点和多元氧化物单晶纤维, 如激光晶体 Nd:YAG, 铁电晶体 $BaTiO_3$, 非线性光学晶体 $LiNbO_3$ 等。他们不仅能成功地生长出不同直径的单晶纤维, 而且还制造出包括对单晶纤维直径进行监控的自动化系统, 并已商品化。

从1987年开始的世界范围的高 T_c 氧化物超导研究热潮直至今日, 用烧结法制造的钕钡铜氧化物材料的电流密度与实用要求仍有较大差距, (一般为 $10^2-10^3 A/cm^2$, 膜材料的 J_c 值为 $10^4-10^6 A/cm^2$, 接近使用水平)。因此, 如何提高体材料的电流密度已成为各国科技工作者努力解决的重要问题之一。在各种工艺的竞争中, 激光基座晶体生长技术大显身手, 迄今为止已成为能获得高临界电流密度体材料的唯一途径, 从而使这种加工技术以其独特优越性而倍受重视, 在新材料发展中呈现光明前景。

一、原理和特点

单晶或定向凝固结晶体的生长, 最重要的条件是要有很高的温度梯度, 即满足

$$G_1/R \geq \Delta T/D_1,$$

其中 G_1 为固液界面温度梯度, R 为晶体生长速度, ΔT 为熔化温度范围, D_1 为液态扩散系数。由于加热和冷却方式的差异, 不同生长工艺可得到不同温度梯度和相应的生长速度。

在多组元材料中, 成分差别使初熔与全熔温度区间很宽, 只有借助工艺措施, 即尽量增大固液界面温度梯度, 使得晶体生长既有一定生长速度, 又能满足上述条件。在一般的晶体生长工艺中, 坩埚内的材料靠各种加热方式达到熔化(如常用的感应熔化), 在熔池底部通水冷却以获得所需要的温度梯度, 而高熔点材料和不允许污染的材料(如氧化物超导材料)不能使用坩埚法。

容易获得高温度梯度和不需坩埚是 LHPG 法的两大特点。图 1 为 LHPG 生长过程示意图, 两个独立的激光源或一个光源经分光后变为两束激光, 作为加热源照射到母材棒料顶端形成熔滴, 将籽晶插入熔滴 [图 1(a)], 缓慢上拉, 同时, 母料棒以相应速度 (取决于母材与生长晶体直径比) 送进 [见图 1(b)], 调整激光功

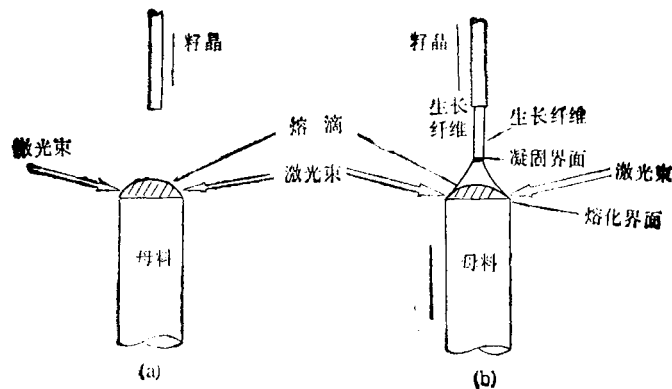


图1 LHPG 法晶体生长过程示意图

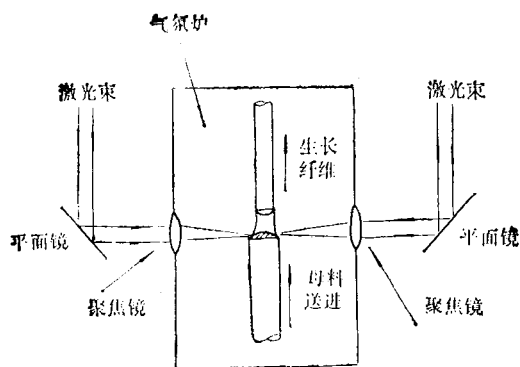


图2 LHPG 法晶体生长装置示意图

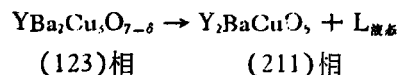
率、母料送进和提拉速度,便得到各种直径的单晶或定向结晶纤维。

图2为装置简图,热的稳定性和对称性以及机械装置的稳定性,是控制直径,获得单晶和定向结晶组织的关键。送进棒自转,有利于获得良好的热对称性,和对流效果。根据需要,生长过程可在不同气氛,不同压力炉中进行。单晶生长时的籽晶选择是很重要的,为制备长而均匀的纤维,激光功率监控和提拉装置的稳定性设计是至关重要的。为防止因温度梯度过大导致晶体表面开裂,气氛炉内可适当加温。

高能量密度的激光聚焦在很小的焦点上,在母料顶端,熔滴与生长界面上产生很高的温度梯度,这种既不需坩埚,又不必特殊冷却,在激光照射的瞬间就开始晶体生长等特点,是LHPG工艺的独到之处。

LHPG法的固有特点,在YBCO超导单晶

或定向结晶纤维生长中充分显示出优越性。由三种氧化物(Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO)合成的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (简称123超导相),当它加热熔化时,熔化温度范围很宽($\Delta T \approx 300^\circ C$),且发生非同成分熔化,即



全熔液体的凝固则为相反过程,首先析出(211)相,通过包晶反应,形成(123)相,从熔体中直接生成具有择优取向的(123)相,必须在极高温度梯度和缓慢生长速度的平面凝固条件下才能实现。为了防止组分的挥发,控制离子缺陷结构和价态,在不同混合气体分压下生长晶体是有意义的。

此外,氧化物在熔融态时活性很大,几乎溶解或还原所有的坩埚材料,对 $10.6\mu m$ 波长的 CO_2 激光有很强的吸收性,这就使LHPG法用于氧化物超导晶体生长正是恰到好处。

单晶或定向结晶组织能提高氧化物超导体电流密度,减少随外场增大而引起的电流的急剧下降,这是由YBCO材料结构与超导特性决定的。正交结构的YBCO超导体具有明显的超导各向异性,当外场平行 c 轴时,其上、下临界场强都比垂直 c 轴时高,而电流则不同,垂直 c 轴时比平行 c 轴时高两个数量级,其原因是沿 c 轴的G-L相干长度小于相邻Cu-O导电层间距,使Cu-O导电层耦合强度降低,沿 c 轴的Josephson结呈串联特征,限制这个方向

电流密度的提高,因此,提高 J_c 值的关键在于制造择优取向的 YBCO 材料,使电流沿 a - b 平面传输。

定向排列的结晶组织,不仅从微观上消除颗粒超导体 Josephson 结的弱连接,而且通过平面凝固结晶过程,净化晶界,减少晶界杂质和非超导第二相的偏聚,改善晶界结构,避免晶界成分和结构偏离,减少晶界的体积比,防止孔洞,致密组织,提高密度,也从宏观组织上消除晶界弱连接,从而大幅度提高体材料的电流密度,并改善机械性能。

二、应 用

自动化,微电子的敏感元件,电讯网络中的光纤器件都需要纤维状材料,因为这些器件是基于同场相关的性能(电光效应,磁光效应),而这些效应在单晶中比在多晶中更强,因而单晶纤维的生长是非常重要的。它既保留了材料本身的性质,又具有波导几何形状,特别适用于非线性光学效应元件,能大大提高非线性转换效率。纤维晶体生长是一个有代表性的发展方向。

美国麻省理工学院用激光基座晶体生长法生长出 ZrO_2 , MgO 等 15 种单晶,斯坦福大学生长出 $Nd:YAG$, $LiNbO_3$ 等 50 余种晶体^[3],贝尔实验室成功地生长了 $BaTiO_3$ 等激光和非线性光学晶体材料^[4-6]。

1987 年 12 月至 1988 年 4 月,贝尔实验室的 Jin^[7] 先后报道了用高能束加热的熔体织构生长法,在钇钡铜氧超导体材料中,先后达到 $J_c = 7.400A/cm^2$ ($H = 0$), $1.000A/cm^2$ ($H = 1T$) 和 $J_c = 17.000A/cm^2$ ($H = 0$), $4.000A/cm^2$ ($H = 1T$) (均为 77K 时)的最高电流密度结果^[8]。1988 年 5 月,斯坦福大学在铋锶钙铜系中得到 $J_c = 30.000A/cm^2$ ($4K, H = 0$) 的更高的电流密度,就是使用激光加热基座晶体生长工艺。麻省理工学院也靠这一工艺得到巨额资助。由此可见,在氧化物超导的世界竞争中,激光晶体生长法已成为提高临界电流密度,把氧化物超导体材料推向实用化的最有效的工艺途径。

正确认识和深入研究氧化物超导特性,需要制备大晶粒或单晶体;实际应用需要制备高电流密度线材。现有的研究表明,只有特定取向的织构组织,才能为实用化提供高电流负载能力的体材料。激光加热基座晶体生长技术正是制备这种材料有效的工艺途径。

中国科学院金属研究所从 1987 年 9 月开始着手进行激光晶体生长法的探索性试验工作,并同时进行实验室建设,工作已取得初步进展^[9-11],实验室基本建成,现正在为实现提高电流密度的攻关目标努力工作。

中国科学院金属研究所从 1987 年 9 月开始着手进行激光晶体生长法的探索性试验工作,并同时进行实验室建设,工作已取得初步进展^[9-11],实验室基本建成,现正在为实现提高电流密度的攻关目标努力工作。

- [1] D. Gasson et al., *J. Mater. Sci.*, 5(1970), 100.
- [2] J. Haggerty Final Report NASA-CR-120948, (1972).
- [3] Stanford News, Stanford University News. May 10, (1988).
- [4] M. Saifi et al., *J. Mater. Res.*, 1(1986), 425.
- [5] M. Fejer et al., *Laser Focus/Electric-Optics*, Oct. (1985), 60.
- [6] M. Fejer et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 55(1984), 1791.
- [7] S. Jin et al., High-Temperature Superconductors, MRS Spring Meeting, 4(1988). 5—9, 153.
- [8] *Hign Tc. Update*, 2-7 (1988), 1.
- [9] X. P. Jiang et al., High-Temperature Superconductors, MRS Spring Meeting, 4(1988), 5—9, 125.
- [10] J. S. Zhang et al., *Supercond. Sci. Technol.*, 1(198), 107—109.
- [11] X. P. Jiang et al., *Supercond. Sci. Technol.*, 1(1988), 102—106.

敬 告 作 者

由于编辑部办公经费紧张和来稿数量较大,《物理》编委会研究决定,为节约邮资,凡 1988 年 10 月以后的来稿,经审查后不适合我刊发表的一律不退稿,请

作者自留底稿。对不适合我刊发表的稿件,编辑部一般在收到稿件后三个月内将处理结果函告作者。

《物理》编辑部 1988 年 7 月