

# 激光溅射淀积 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜

安承武 范永昌 周凤晴 陆冬生 李再光

(华中理工大学激光技术重点实验室, 430074)

**摘要:** 利用准分子激光束辐照 Y-Ba-Cu-O 超导靶体, 使之元素溅射出来, 喷到平行于靶面的基片之上而淀积成膜, 然后通过适当的退火过程, 所制薄膜在液氮温区具有超导性。制取了零电阻温度 85 K 的高温超导薄膜; 讨论了淀积条件与退火过程对薄膜超导性能的影响。

**关键词:** 激光淀积, 高温超导膜

## Superconducting Y-Ba-Cu-O thin films deposited with excimer laser sputtering

An Chengwu, Fan Yongchang, Zhou Fengqing, Lu Dongsheng, Li Zaiquan

(National Lab. of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan)

**Abstract:** An excimer laser beam was used to irradiate superconducting Y-Ba Cu oxide pellet to make the elements of the target sputter and deposit as films on the substrates placed parallelly to the pellet. With appropriate post-annealing, the deposited films were of superconducting transition above 77 K, and the films with zero resistance temperature of 85 K were prepared. The effects of deposition conditions and post-annealing procedure on the properties of the thin film were discussed.

**Key Words:** laser deposition, high  $T_c$  superconducting film

### 一、引 言

高温超导薄膜极有希望被用于现代微电子技术器件, 要使这一应用迅速广泛展开, 就必须能够制备出优质的超导薄膜。迄今人们已致力运用各种各样的技术手段从事制备超导薄膜的研究, 取得了很大的进展。在所用的各种方法中, 激光方法被认为是制取优质超导薄膜的最有效、最有发展前途的实用技术之一。继美国贝尔通讯研究公司<sup>[1]</sup>(Bell Communications Research)成功地利用激光方法制取超导薄膜后, 许多研究者也利用激光方法成功地制取了高温超导薄膜<sup>[2~7]</sup>研究表明, 应用激光技术制备高温超导薄膜, 具有便于操作, 易于控制等优点。

我们利用激光技术成功地制取了液氮温度以上的高温超导薄膜。在利用激光制备超导薄膜过程中, 由于激光, 特别是高能准分子激光照射靶体时, 靶材表面元素脱离靶体过程是由于高能光子束轰击靶体而导致的粒子喷射过程<sup>[8]</sup>, 喷射出来的粒子流与靶体具有几乎一致的组分,

所以这种过程不同于热蒸发过程。从形式上看,与溅射过程比较相似,因此这里称这种激光作用过程为激光溅射。本文报道利用激光溅射法,在氧化锆、氧化铝等基片上成功地制取了液氮温度以上的高温超导薄膜;研究讨论了所制薄膜的超导性能与制作过程中一些参数的关系。

## 二、实验方法与结果

激光溅射制备高温超导薄膜的技术,就是利用强激光束辐照预置好的超导材料制成的片状靶,使靶面成分受强激光光子束的轰击飞溅出来,喷射到置于适当位置的基片之上淀积形成薄膜。

在本实验研究中,强激光光子束由一台准分子激光器发射,其输出波长为 308 nm,脉冲宽度为 28 ns,单脉冲能量约 200 mJ,重复频率为 10 Hz;溅射靶用额定比例(Y:Ba:Cu=1:2:3)的材料通过标准烧结工艺制成圆片,其直径约 25 mm,厚约 3 mm;基片用氧化锆或氧化铝,经仔细清洗干燥后备用。激光束经石英透镜聚焦后,以 45° 角入射到真空室的溅射靶上。由于受高能激光光子轰击,靶面轰击区的元素间的结合键被迅速击断形成粒子飞溅出来,淀积到平行于靶面放置的基片上形成薄膜。实验结构简图示于图 1。

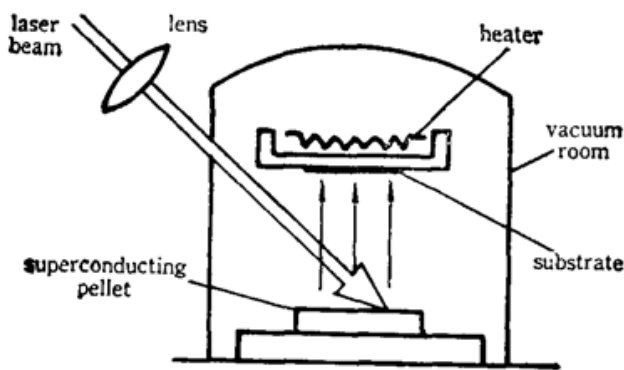


Fig. 1 Sketch of the experiment

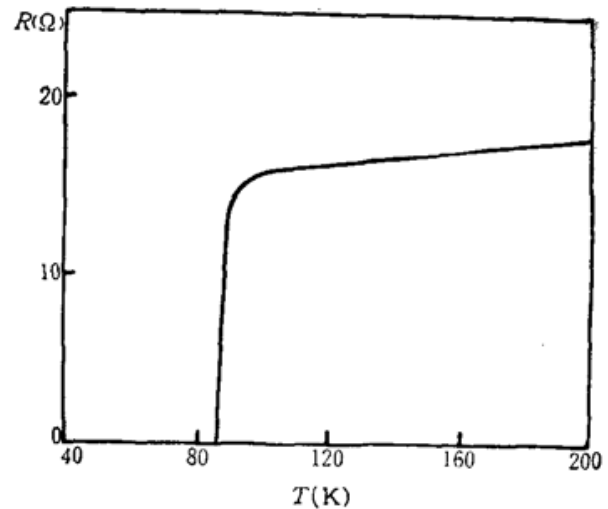


Fig. 2 Resistance vs temperature with  $T_{\infty}=85$  K

利用以上激光溅射法淀积的薄膜,在未经后退火热处理时,室温下是电绝缘的,利用 X 射线散射能谱(EDX)分析可知,所淀之膜与溅射靶具有几乎一致的金属组分。然后,把所淀之薄膜置于通氧的加热炉中,加热到 870°C 后保持高温约 1 小时,再慢慢冷却到室温。经过退火的薄膜,室温下电阻一般降到几十欧姆或几欧姆。利用四点探测法测其电阻与温度的关系曲线表明,所制成的薄膜在液氮温度以上,即在温度大于 77 K 以上,出现超导转变。所得到的典型结果为,超导转变起始温度为 95 K,零电阻温度为 85 K,如图 2 所示。而且,薄膜的超导性能与制备过程及相应条件有关。

## 三、薄膜特性与制备条件

### 3.1 激光能量密度阈值

激光溅射淀积超导薄膜的工艺过程,其优点之一就是所淀积的薄膜保持原靶具有的金属

元素组分, 这为制取优质超导薄膜提供了可靠的保证, 因为靶的组分可以容易地按正确的额定比例制成。然而, 当前的实验表明, 当照射于靶面的激光能量密度降到大约  $0.6 \text{ J/cm}^2$  时, 所淀积的薄膜与靶的组分具有很大的差异, 也就是说, 保成份的优点消失。意味着参与作用的激光能量密度存在一个阈值, 在此阈值上下, 可能是激光与靶的作用过程发生了质的变化。因为当密集的高能激光粒子束轰击靶材时, 由于能量集中, 使靶面受轰击区的一薄层内的粒子极迅速地从靶面揭起喷出, 在这作用的瞬间, 粒子的形成和喷射几乎同时发生, 并伴有大量的粒子电离和激发, 能量密度越大, 能量越集中, 喷射、电离、激发越强烈, 这种带电粒子和高能粒子对于薄膜的成核和生长是极有帮助的, 随着激光能量密度下降, 有利的上述过程减弱。据文献[8], 由激光束辐照靶产生的粒子流含有二种成分, 一种是保组分的成分来自于喷射过程, 一种是非保组分的成分来自于蒸发过程。在激光能量密度足够大时, 淀积的薄膜具有保组分性, 这主要是喷射过程作用; 当激光能量密度小于某值时, 淀积的薄膜丧失了保组分性, 这主要是蒸发过程作用。所以, 在激光能量密度阈值上下, 激光与靶的作用过程是从形成粒子喷射到形成元素蒸发的转变。因此, 要使所淀积的薄膜具有保组分性, 就必须保证激光能量密度足够大于阈值。

### 3.2 通氧改善薄膜特性

在淀积薄膜过程中, 使微量氧气流过真空室, 所淀积的薄膜可具有较好的均匀性, 退火之后有更好的超导性能。薄膜均匀性的改善可能是基于在氧化环境下, 粒子在基片上的吸附力增强, 从而使粒子在基片上淀积生长的成核率增加, 促进了薄膜的均匀连续生长; 另一方面, 由于均匀连续的薄膜具有较好的致密性, 利于薄膜中超导相的沟通, 从而改善了薄膜的超导性能。超导性能的改善也可能是由于薄膜中氧含量的改善。因为强激光束轰击靶材形成喷射粒子流时必伴有氧的解吸而部分丧失, 造成淀积薄膜中氧含量不足, 影响超导相的生成。不过, 从后面的讨论可以看到, 这种影响是可以通过调整退火过程来加以消除的。

### 3.3 基片是否加热的影响

一般情况下, 在淀积过程中, 基片总是被加热到几百摄氏度, 以保证薄膜与基片较好的粘结。文献[1]中提出, 如果沉积过程中不加热基片, 所淀积的薄膜除粘结力弱外, 且不能通过退火来降低其电阻, 即这样制备的薄膜不具有超导性。与其不同, 我们的实验结果表明, 在沉积过程中不加热基片, 所淀积的薄膜在退火后室温下电阻降到只有几十欧姆, 通过测其电阻与温度的关系表明, 在液氮温区仍然出现超导转变, 只不过其超导特性稍劣于基片被加热所淀积的薄膜, 如图 3 所示。实际上, 只要激光使靶溅射出来的粒子流具有足够的能量便可在基片上淀积成核生长, 就能制备出超导薄膜, 即使是基片未加热的情况。

### 3.4 退火过程的影响

图 4 给出了在相同条件下所淀积的薄膜经不同的退火过程后所呈现的电阻与温度的关系曲线。在初始退火过程中, 升温的速率约平均为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 降温速率约平均为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 在改进的退火过程中, 升温速率约平均为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 降温速率约平均为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。可见, 退火过程的升、降温速率对薄膜的性能也有影响。这可能是由于升、降温过程中伴随差析氧和吸氧的发生、结晶和晶体转变的发生, 合适的退火过程使薄膜中的氧结构以及超导晶相的生长得到了改善。由此推知, 不同条件下淀积的薄膜应给予相应的退火过程, 以使所制备的薄膜具有较好的性能。特别是由于淀积中造成的氧缺乏, 是可以通过退火过程给予弥补和改善的。

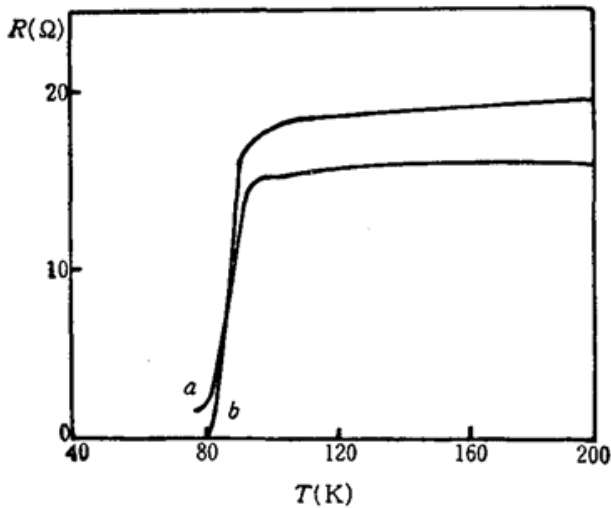


Fig. 3  $R-T$  characteristics of the films deposited with substrates (a) unheated; (b) heated

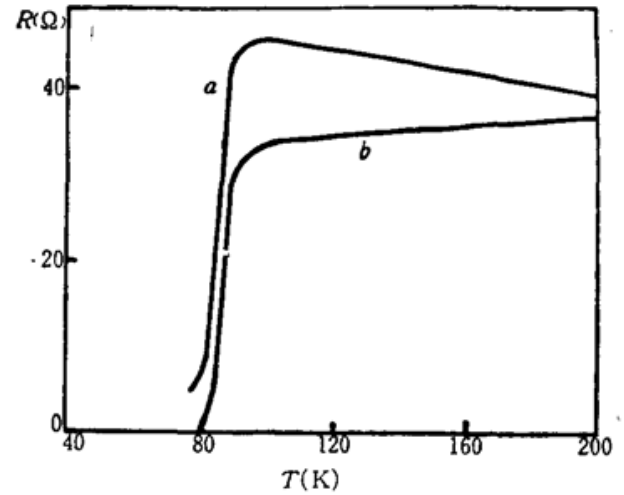


Fig. 4  $R-T$  characteristics of the films annealed with (a) fast cooling process, (b) slower cooling process after deposition

激光溅射方法是制备优质高温超导薄膜的最有效的技术方法之一。利用这一技术手段，我们制取了零电阻温度为 85 K 的 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜。在制备薄膜过程中，淀积条件对薄膜的性能有一定的影响，但其中的某些影响可通过调整退火过程来予以改善。

本实验研究过程中，易新建教授、梁俊文副教授、赵兴荣与白铁城高级工程师给予了有益的帮助和大力支持，在此表示感谢。本项目的研究受国家高等学校博士学科点专项科研基金资助。

### 参 考 文 献

- 1 D. Dijkkamp *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (8), 619 (1987)
- 2 S. H. Kwok *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52** (21), 1825 (1988)
- 3 L. Lynds *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52** (4), 320 (1988)
- 4 C. C. Chang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **53** (6), 517 (1988)
- 5 J. Narayan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (22), 1845 (1987)
- 6 M. Toshiharu *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (4), L619 (1988)
- 7 A. M. Desantolo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52** (23), 1995 (1988)
- 8 T. Venkatesan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52** (14), 1193 (1988)

## 激光发明30周年座谈会在深圳召开

中国光学学会激光专业委员会、广东省光学学会、广州市光学学会、深圳市光学行业协会、深圳市真空协会等单位，1990年11月26日至29日联合在深圳市召开纪念激光器发明30周年座谈会。著名光学科学家王大珩、邓锡铭等80余位科学家，以及香港各高等学府的同行专家教授应邀出席。座谈会期间还举行了纪念“国外激光”发行300期的活动。“国外激光”杂志是我国最早创刊的激光科学期刊。

八位科学家在座谈会上作了专题报告，介绍了激光技术的发明、发展以及在国民经济建设和科学技术发展中的作用、取得的成就。科学家们说，激光器是本世纪继电子计算机、半导体之后的重大发明，高技术发展的又一里程碑，它在推动科学技术的发展以及生产技术的发展方面起着巨大的作用。

激光技术是正在走向实用化的高技术。出席座谈会的科学家也对进一步发展我国激光技术以及推广它的应用进行了热烈讨论，提出了许多很好的建议。

(纪 钟)