

氧气放电辅助激光淀积原位制备 高 T_c 超导薄膜*

范永昌 安承武 满家海 陆冬生 李再光

(华中理工大学激光技术国家实验室, 武汉 430074)

提要: 采用低压氧气放电辅助的激光淀积方法, 原位外延生长出零电阻温度 91 K, 临界电流密度 10^5 A/cm² 的 Y-Ba-Cu-O 高温超导薄膜。扫描电镜和 X 光衍射分析结果表明, 薄膜中超导相晶粒的生长具有 c 轴垂直于表面的择优取向。

关键词: 放电辅助, 激光淀积, 原位生长, 超导薄膜

In situ preparation of high T_c superconductive films using plasma-assisted laser ablation

Fan Yongchang, An Chengwu, Man Jihai, Lu Dongsheng, Li Zaiguang

(National Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science
and Technology, Wuhan 430074)

Abstract: High T_c superconducting Y-Ba-Cu-O film with zero-resistance temperature of 91 K and critical current density of about 10^5 A/cm² at 77 K have been reproducibly fabricated in situ by plasma-assisted laser ablation method. The SEM micrographs and X-ray diffraction patterns show that these films are of excellent epitaxial quality and are oriented mostly with its c -axis perpendicular to the substrate surface.

Key words: Superconducting film, discharge assistance, laser ablation, in situ growth

一、引 言

自从高 T_c 氧化物超导材料发现以来, 人们一直在进行着不懈的努力, 致力于制备出性能优良的高温超导薄膜^[1], 以实现新型超导材料在微电子学领域中的应用。新近的实验研究表明, 采用激光淀积制膜方法适当地改善和控制制膜条件后, 能够在较低的基片温度下, 直接在沉积过程中原位生长出高 T_c 和 J_c 的超导薄膜^[2~4]。这种新型制膜技术的实现, 由于消除了镀后高温退火带来的原子热扩散等各种不利因素的影响, 大大提高了制膜的成品率。同时也使得直接在 Si 片上淀积超导薄膜和制备超导-绝缘-超导的多层膜体系成为可能。

本文报道采用低压氧气放电辅助的激光淀积法^[5], 无需镀后高温退火, 原位外延生长 Y-Ba-Cu-O 高温超导薄膜的实验结果。

收稿日期: 1990年10月21日。

* 本课题得到高等学校博士学科点专项科研基金资助。

二、原理和装置

采用氧气放电辅助激光淀积法制备高温超导薄膜的典型实验装置如图 1 所示。激光器发出的脉冲激光经过聚焦后,通过真空室的窗照射到 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 超导靶面上,在高能量密度脉冲激光的轰击作用下,构成靶的物质沿着靶面的法线方向喷溅出来,沉积在与靶面平行放置、相隔约 4 cm 的基片上形成薄膜。本实验对常规激光制膜方法的重要改进是在超导靶和基片之间安放了两个环形电极,并分别加上直流电压,使激光淀积在氧气放电辅助的条件下进行。

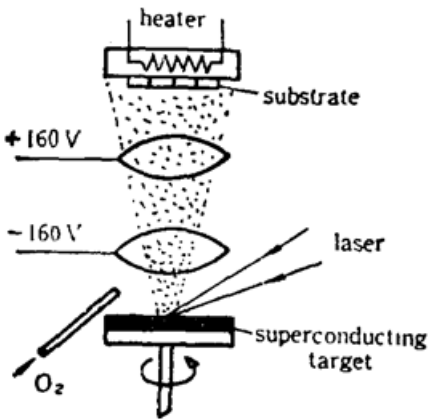


Fig. 1 Experimental schematic and arrangement

实验的具体步骤是,当淀积室内达到 5×10^{-5} Torr 的极限真空后,加热基片到 500°C 。然后向室内充入氧气并使氧压维持在 200 m Torr 的动态平衡状态,待室内氧气压稳定后,在上下两个环形电极上分别加以 +160 V 和 -160 V 电压,基片和靶面间的氧气受到电激励触发维持稳定的低压氧气放电,整个放电区发出淡黄色的辉光,此时激光淀积开始进行。实验中所用的准分子激光波长 308 nm、脉宽 28 ns、单脉冲能量 300 mJ,照射靶面的激光能量密度为 4.5 J/cm^2 ,激光脉冲频率 5 Hz。淀积大约 15 min 后,关闭真空阀门和基片加热电源,并向室内充入 30 至 50 Torr 氧气使薄膜在富氧的环境中自然冷却到室温。

三、结果和讨论

采用上述方法在基片温度为 500°C 的条件下,原位生长的薄膜呈黑色且光滑如镜,其室温电阻一般只有十几欧姆,这显示出薄膜在沉积过程中摄取了充足的氧^[6]。超导特性的四点探针测量结果表明,这样制取的薄膜无需高温退火就具有良好的超导性能,在 SrTiO_3 、 ZrO_2 基片上多次制得的薄膜其零电阻温度均超过了 83 K。其中性能最佳的 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 超导薄膜是以 ZrO_2 为基体取得的,相应的 $R-T$ 特性曲线如图 2 所示,零电阻温度 91 K,超导温度转变只有 1 K,临界电流密度达 10^5 A/cm^2 (在 77 K)。

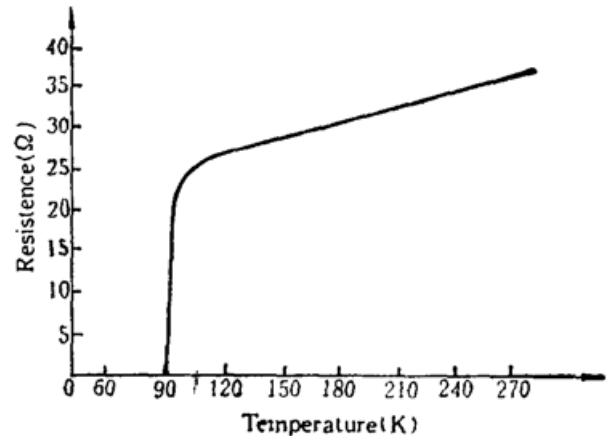


Fig. 2 Resistance vs temperature for an insitu grown film

图 3(a)为原位生长超导薄膜的典型 X 光结构衍射图。图中呈现出强锐的(00L)($L=1, 2, 3, 4, 5, 6$)衍射峰表明,薄膜中超导相的生长具有突出的 c 轴垂直于表面的择优取向。根据目前人们普遍接受的超导电流沿着 Cu-O 面传输的观点,晶相 c 轴垂直于表面的择优生长意味着制得的薄膜将会具有更大的临界电流密度。为便于比较,图 3(b)同时给出了经过高温退火制得薄膜的 X 光衍射谱图,从图中可见不仅相应的(00L)峰不如(a)图强锐,而且还有一些其它杂相的谱峰, c 轴垂直于表面的择优生长远不如原位生长的薄膜表现的那么突出。

从两种方法制得薄膜的扫描电镜像上看,其结构特征的差异更为明显,高温回火制得的薄膜其超导相柱状晶粒的取向杂乱无章,晶粒间隙很大,结构疏松(见图 4(a))。而氧气放电辅

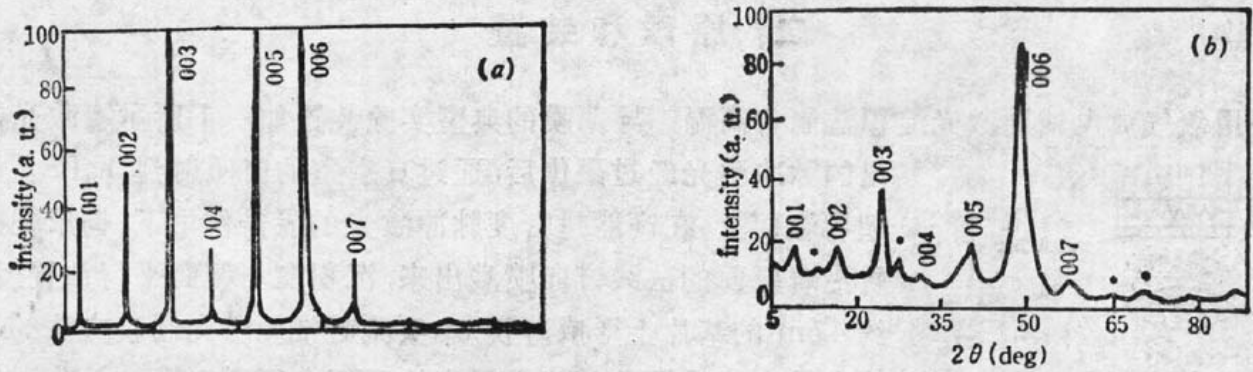


Fig. 3 X-ray diffraction patterns for (a) In situ grown film (b) High temperature annealed film
 助激光原位生长的薄膜其柱状晶粒明显可见倾向于垂直于薄膜表面,而且结构十分致密(见图4(b)),对一些 T_c 和 J_c 都很高的薄膜,甚至在近万倍的放大像上也观察不到明显的晶隙。由于原位生长的薄膜具有良好的外延结构特征,因此测得的临界电流密度比高温退火后的薄膜高两到三个数量级。

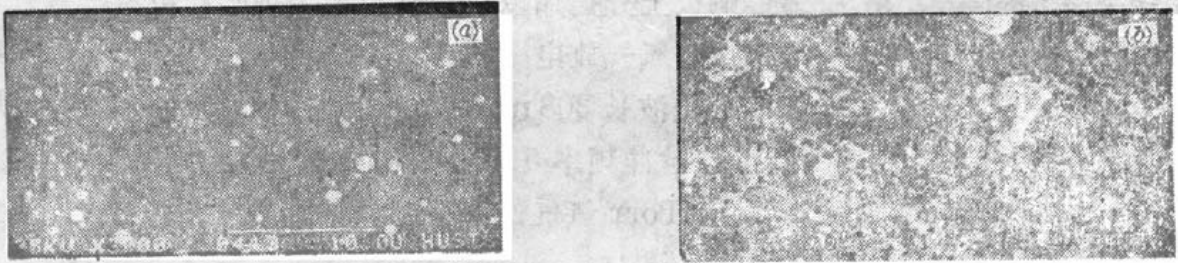


Fig. 4 SEM micrographs of superconducting films
 (a) In situ grown film; (b) High temperature annealed film

采用氧气放电辅助的激光淀积法能够在较低的基片温度下,原位生长出性能如此优良的高 T_c 和 J_c 超导薄膜可归因于以下三点:(1)低压氧气放电能够产生大量活性较大长寿命亚稳态的 O_2^+ 离子^[7]。一方面 O_2^+ 离子由于具有较大的吸附系数而能够直接沉积在薄膜表面上,另一方面 O_2^+ 离子更易于同靶面出射的金属原子结合升成金属氧化物,这两个因素将有效地提高薄膜中氧元素的含量,从而克服了一般制膜方法中,薄膜由于普遍缺氧而不能形成正交超导相的困难;(2)沉积粒子在放电区内将受到强烈的电激发作用,同时正环形电极和基片区间内产生的正离子还将受到电场的加速作用,因此从整体效果来看,沉积粒子的内能和动能将显著增加。这使得即使在较低的基片温度下,沉积到基片上的原子和分子仍能获得足够大的能量在成膜表面上迁移和排列^[8];(3)外加的垂直于表面的纵向电场也为促成薄膜的原位外延生长创造了有利的条件。

参 考 文 献

- 1 Bauerie. D., *Appl. Phys.* **A48**, 527(1989)
- 2 Wu X. D. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 754(1988)
- 3 Inam A. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 908(1988)
- 4 Roas B. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1577(1988)
- 5 Witanachchi S. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 234(1988)
- 6 Flory A. T. et al., *Phys. Rev.*, **B36**, 7262(1987)
- 7 Bustamente S. W. et al., *J. Chem. Phys.*, **86**, 508(1987)
- 8 Martin P. J. et al., *J. Appl. Phys.*, **55**, 235(1984)