

# 一种制备大面积超导薄膜的 激光扫描淀积方法\*

宋文栋 安承武 陆冬生 范永昌 李再光

(华中理工大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

**提要** 本文报道了一种制备大面积超导薄膜的激光扫描淀积方法。这种方法是通过一光学变换传输系统使激光束能绕一定的半径旋转, 旋转的激光束去扫描消融超导靶材来淀积大面积超导薄膜。实验表明用这种激光扫描淀积方法可使超导薄膜的均匀区域扩大 10 倍左右。

**关键词** 激光扫描, 大面积超导薄膜

## A laser scanning deposition method for large area superconducting films

SONG Wendong, AN Chengwu, LU Dongsheng, FAN Yongchang, LI Zaiquang

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

**Abstract** In this paper, a laser scanning deposition method for large area superconducting films is presented. Using a optical transmission system to make the laser beam to scan on the superconducting target with different radii rotation and to ablate it for depositing large area superconducting films. The results show that film thickness uniform areas enlarge about 10 times using this method.

**Key words** laser scanning, large area superconducting films

## 1 引 言

自从高温超导材料被发现以来,人们采用了各种镀膜技术来制备高  $T_c$  超导薄膜。相比之下,激光消融技术有几个特点,其一是保成份性,即在合适的实验条件下,膜的化学成份与靶的化学成份一致,换言之,只要使靶的化学成份符合要求,就可保证膜的化学成份也符合要求,调节靶的化学成份即可改变膜的化学成份。这一特点使得激光消融技术非常适合于制备多组分薄膜,高  $T_c$   $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  超导薄膜就是其中一种。其二是实验条件的稍许变化对膜的质量影响不大,即对实验条件没有非常苛刻的要求<sup>[1]</sup>。因而激光消融技术被认为是制备高  $T_c$  超导薄膜最有

收稿日期: 1993 年 1 月 11 日; 收到修改稿日期: 1993 年 4 月 13 日。

\* 国家自然科学基金资助项目。

前途的技术之一。

到目前为止,人们采用这种激光消融技术已获得零电阻温度  $T_c \geq 90 \text{ K}$ , 临界电流密度  $J_c$  ( $0 \text{ 场}, 77 \text{ K}$ )  $\geq 1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ , 微波表面电阻  $R_s$  ( $10 \text{ GHz}$ )  $< 1 \text{ m}\Omega$  的高质量  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  超导薄膜<sup>[2]</sup>。但由于激光消融的粒子束的空间分布是一个具有高度集中的前向分布形式。即在激光消融的靶表面法线方向上,粒子束密度最大,偏离法线方向,粒子束的密度迅速减小。这就必然导致与激光在靶上的消融点正对的基片位置上淀积的薄膜最厚,偏离这一基片位置,膜厚快速下降。因而必须采取适当的措施来改善膜厚的均匀性<sup>[3,4]</sup>,否则,这种激光消融技术就只能在很小的范围内得到膜厚较均匀的超导薄膜。我们采用一光学变换传输系统,通过这一系统使得激光束能绕一定的半径旋转,旋转的激光束在超导靶材上扫描消融来淀积膜厚均匀的大面积超导薄膜。

## 2 激光扫描淀积方法

激光扫描淀积系统示于图 1。它是由准分子激光器、光学变换传输系统、真空制膜系统和测试控制系统构成。采用 EMG201MSC 型准分子激光器,工作气体为  $\text{XeCl}$ , 输出激光波长为  $308 \text{ nm}$ , 脉冲宽度为  $28 \text{ ns}$ , 单脉冲能量  $\leq 400 \text{ mJ}$ , 平均脉冲功率为  $1.4 \times 10^7 \text{ W/s}$ , 脉冲重复频率在  $80 \text{ Hz}$  内连续可调。光学变换传输系统的功能是激光束通过它之后可绕一定的半径旋转,这一半径我们定义为激光扫描半径,它可在  $0 \sim 40 \text{ mm}$  范围内连续可调,激光扫描速率可在  $0 \sim 3.14 \text{ cm/s}$  范围内连续可调。真空制膜系统的真空部分是由配套的金属油扩散泵和机械泵构成,真空度可达  $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 真空室内安装有基片台及其加热系统(采用多支碘钨灯辐射加热基片台,基片温度可达  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ )、靶台、氧气喷嘴、热电偶和真空管。测试控制系统是由基片温度监测、氧气流量监测、真空度监测和激光能量监测装置等构成。测量温度的探头为  $\text{Eu-2}$  分度的镍铬-镍硅热电偶,温度控制器为  $\text{JWT-u}$  型可控硅控温器,其精度为  $\pm 2\%$ 。采用真空微调针阀控制氧气流量,氧气为普通的工业用氧,纯度为  $99.4\%$ ,用  $\text{WZK-1A}$  型真空计监测制膜室内的真空度。准分子激光能量采用  $\text{Rj-7100}$  型能量计测试。

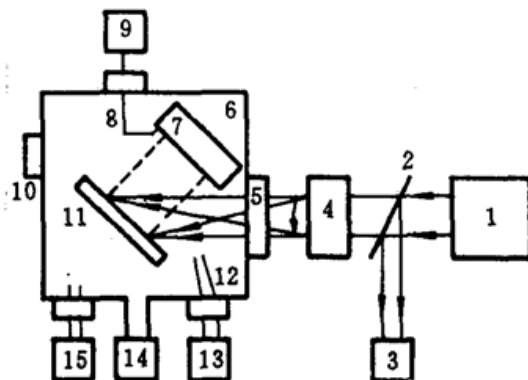


Fig. 1 Schematic diagram of the laser scanning deposition system

1—laser; 2—beam splitter; 3—energy meter;  
4—optical transmission system; 5—quartz window; 6—vacuum chamber; 7—substrate and heater; 8—thermocouple; 9—temperature controller system; 10—observation window;  
11—superconducting target; 12—oxygen gas jet;  
13—oxygen flux controller system; 14—vacuum pump; 15—vacuum measurement system

激光扫描改善膜厚均匀性的原理如下:在某一时刻准分子激光照射到超导靶  $A$  处,则在  $A$  处法线方向上粒子束的密度最大,偏离法线方向,粒子束密度迅速减小,因而  $A$  处正对的基片位置  $M$  上淀积的超导薄膜最厚,偏离位置  $M$ ,膜厚快速下降。在另一时刻,由于激光束的旋转,激光照射到超导靶  $B$  处,这时  $B$  处正对的基片位置  $N$  上淀积的超导薄膜最厚,偏离位置  $N$ ,膜厚快速下降。即淀积的薄膜最厚的地方在随着激光扫描而不断变化。这就改善了以前的激光消融淀积技术,使淀积的薄膜最厚的地方不总是在同一基片位置上,而是在不断变化,那么长

时间叠加的结果就使得淀积在整个基片上的薄膜的厚度均匀性得到一定的改善。

这种方法可省去超导靶材转动装置,因为扫描激光束相对于靶材是运动的,所以消融的总是新鲜靶材,不致于使靶材上某一处长时间被消融而出现较深的凹坑。基片及加热装置也固定不动,因而使得真空系统非常简单。且置光学变换传输系统于真空室外,以利操作和控制。

### 3 实验结果与讨论

我们在靶台上安装好  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  超导靶材(由北京有色金属研究总院采用干法合成),并在基片台上平行放置一组  $3 \times 12 \text{ mm}^2$  的(100)Y-ZrO<sub>2</sub> 单晶衬底构成一个  $33 \times 12 \text{ mm}^2$  的大面积基片。其它实验参数分别是:基片温度  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,氧压  $34.58 \text{ Pa}$ ,基片与靶面间距  $4.3 \text{ cm}$ ,激光能量密度  $3.0 \text{ J/cm}^2$ ,激光扫描半径  $7 \text{ mm}$ ,激光扫描速率  $5.5 \text{ mm/s}$ ,激光脉冲频率  $9 \text{ Hz}$ 。淀积  $20 \text{ min}$  后,充入  $71.82 \text{ kPa}$  的氧气,然后自然冷却到室温。

根据以上实验条件,采用激光扫描淀积方法原位低温制备了大面积  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  超导薄膜。结果表明薄膜表面光滑且黑亮,X 射线衍射分析表明只有薄膜的(OOL)峰出现,说明薄膜的  $c$  轴垂直于膜面,薄膜是  $c$  轴择优外延生长的。扫描电镜显微图表明薄膜表面平整。采用标准的四端引线方法测试了大面积超导薄膜各个局部的直流电阻温度转变曲线。图 2 是大面积超导薄膜各个局部的零电阻温度和在温度为  $300 \text{ K}$  和  $100 \text{ K}$  的电阻比  $R(300)/R(100)$  随位置的变化曲线。从图中可以看出零电阻温度  $T_c$  和  $R(300)/R(100)$  随位置的变化不大,  $89 \text{ K} \leq T_c \leq 92 \text{ K}$ ,  $2.7 \leq R(300)/R(100) < 3$ ,说明大面积超导薄膜各个局部的超导性基本相同。

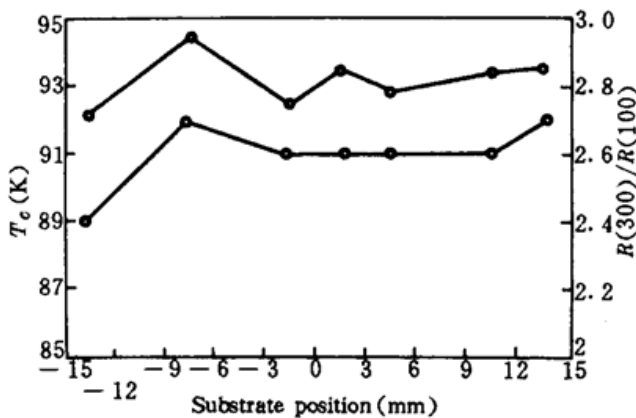


Fig. 2 Dependences on zero resistance temperature  $T_c$  and resistance ratio  $R(300)/R(100)$  at temperature  $300 \text{ K}$  and  $100 \text{ K}$  vs substrate position

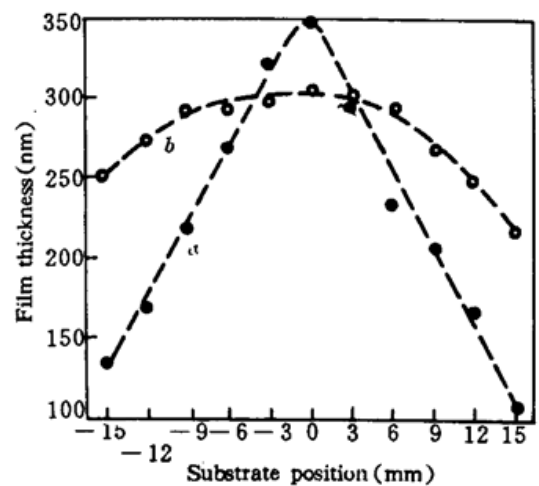


Fig. 3 Thickness distributions of large area superconducting films. (a) laser scanning radius is zero, (b) laser scanning radius is  $7 \text{ mm}$

应用掩膜方法,将样品直接浸入稀盐酸中,刻蚀掉一部分超导薄膜,从而使薄膜与基片间形成清晰的台阶。然后用  $6 \text{ JA}$  干涉显微镜(测量范围为  $30 \sim 1000 \text{ nm}$ )测量了大面积超导薄膜的厚度随位置的变化曲线。图 3 示出了激光扫描半径为  $7 \text{ mm}$  时制备的大面积超导薄膜的厚度分布。为了比较,我们也在图 3 中画出了扫描半径为  $0$ (不扫描)的激光淀积的大面积超导薄膜的厚度分布(除扫描半径、扫描速率外、其它条件同上所述)。从图 3 可以看出,不扫描时激光淀积的超导薄膜在基片中心位置薄膜最厚,偏离中心,膜厚快速下降,这与 Venkatesan 等

人<sup>[5]</sup>的实验结果一致。也从实验上再一次证实了我们在引言中提到的结论。当扫描半径为 7 mm 时膜厚分布曲线在中心位置仍最大,但偏离中心,膜厚不是快速下降,而是缓慢变小,在中心位置附近一个较大区域内,膜厚分布较均匀。我们取膜厚分布中心位置的厚度的 90% 为均匀区域界限,那么不扫描时激光淀积的超导薄膜厚度均匀区域半径为 3.0 mm,扫描半径为 7 mm 时激光扫描淀积的超导薄膜厚度均匀区域半径为 10.5 mm。相比之下,均匀区域面积扩大了 12.25 倍。由此可见,采用了激光扫描淀积方法后,超导薄膜的厚度均匀性得到了较大的改善。

研究结果说明激光扫描淀积方法是制取膜厚均匀的大面积超导薄膜的一个行之有效的方法。这种方法在实验中容易实现且操作简单,因而具有较好的实用性。它同样适合于制备其它材料的大面积薄膜。

感谢广东省测试分析研究所的黄景清,华中理工大学光电子工程系的赵兴荣、麦志洪,北京有色金属研究总院超导材料研究中心的郭青蔚、李月南、华志强等同志在实验过程中提供的帮助。

### 参 考 文 献

- 1 A. Sajjadi, K. K. Lau *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **46**, 84(1990)
- 2 熊光成, 连贵君 *et al.*, *低温物理学报*, **14**, 167(1992)
- 3 S. R. Foltyn, R. E. Muenchausen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1374(1991)
- 4 M. F. Davis, J. Wosik *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **69**, 7182(1991)
- 5 T. Venkatesan, X. D. Wu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1193(1988)