

准分子激光扫描消融淀积大尺寸超导薄膜*

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

· 黄景清 钟红海

中国广州分析测试中心, 广州 510070

赵兴荣 麦志洪 周方桥

华中理工大学光电子工程系, 武汉 430074

郭青蔚 李月南 华志强

北京有色金属研究总院超导材料研究中心, 北京 100088

1993 年 1 月 8 日收到

利用我们设计的一套光学变换传输系统实现了激光束在超导靶上一定范围内扫描消融来淀积高 T_c 超导薄膜. 实验表明用这种激光扫描消融方法可使大尺寸超导薄膜的厚度均匀性得到较大的改善. 我们采用激光扫描半径为 9mm 在 $12\text{mm} \times 33\text{mm}$ 的 Y-ZrO_2 基片上淀积出零电阻温度 $T_c \geq 90\text{K}$, 临界电流密度 J_c (零磁场, 77K) $\geq 1 \times 10^6 \text{A/cm}^2$, 薄膜 c 轴择优取向, 厚度均匀性较好的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导薄膜.

PACC: 7475; 7470

一、引 言

激光消融淀积薄膜技术被认为是制备高 T_c 超导薄膜最有前途的技术之一, 这是因为它有两个最显著的特点. 其一是保成分性, 即在合适的实验条件下, 膜的化学成分与靶的化学成分一致. 这一特点使得激光消融技术非常适合于制备多成分薄膜, Y-Ba-Cu-O 超导薄膜就是其中一种. 其二是实验条件的稍许变化不影响膜的质量, 即对实验条件没有非常苛刻的要求.

自从 1987 年美国 Bellcore 实验室首次报道了实现激光消融淀积 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜之后^[1], 人们广泛地开展了对这一技术的开发与研究. 现已实现了原位、低温淀积优质的高 T_c 超导薄膜^[2-5], 并且在超导量子干涉仪中得到了应用^[6,7]. 但由于激光消融的等离子体羽的空间分布是一个具有高度集中的前向分布形式^[8,9], 即在激光消融的靶表面法线方向上, 等离子体羽密度最大, 偏离法线方向, 等离子体羽密度迅速减小. 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厚度最大, 偏离这一位置, 膜厚迅速减小. 由此可见, 如果不采取适当的措施, 激光消融淀积技术只能在小范围内得到较均匀的超导薄膜. 然而许多应用, 如超导微波器件, 都要求超导薄膜的面积大于几个平方厘米, 因

* 国家自然科学基金资助的课题.

而人们迫切希望采取适当的措施使得激光消融技术也能在几个平方厘米甚至更大的面积上淀积出膜厚均匀的超导薄膜. 迄今为止, 已采用了几种措施, 一是基片扫描方法^[10], 二是基片旋转方法^[11], 三是靶体倾斜旋转方法^[12]. 这三种方法都使激光消融淀积的大尺寸超导薄膜的厚度均匀性得到了一定的改善. 不过这三种方法都必须在真空系统中实现, 使得真空系统庞大而复杂. 本文报道在真空系统外用一光学变换传输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上扫描消融、消融的等离子体羽在基片上淀积大尺寸超导薄膜. 实验表明用这种激光扫描消融方法可使大尺寸超导薄膜的厚度均匀性得到较大的改善.

二、激光扫描消融方法

激光扫描消融淀积系统的原理图如图 1 所示. 光学变换传输系统的作用是使一束准分子激光通过它之后可在垂直于激光束的平面上绕一定的半径旋转. 这一半径我们定义为激光扫描半径. 由于激光束与靶面的夹角为 45° , 因而照射到超导靶上的光斑中心的轨迹为一椭圆, 又由于准分子激光光斑是一长方形光斑, 光斑的长和宽可用一长方形光阑来调节, 光斑的长边平行于椭圆的短轴, 光斑的短边平行于椭圆的长轴,

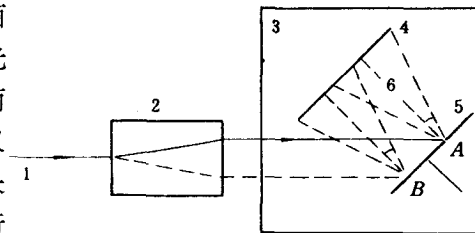


图 1 激光扫描消融淀积系统原理图 1 为激光; 2 为光学变换传输系统; 3 为真空系统; 4 为基片; 5 为超导靶材; 6 为等离子体羽.

照射到超导靶 A 处, 则在 A 处法线方向上等离子体羽的密度最大, 偏离此法线方向, 等离子体羽密度迅速减小. 因而 A 处正对的基片位置上淀积的超导薄膜最厚, 偏离此位置, 膜厚迅速减小. 而在另一时刻, 由于激光束的旋转, 激光照射到超导靶 B 处, 这时 B 处正对的基片位置上淀积的超导薄膜最厚, 偏离这一位置, 膜厚迅速减小. 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技术, 使淀积的薄膜最厚的地方不总是在同一位置, 而是在不断变化. 那么长时间叠加的结果就使得淀积在基片上的薄膜厚度均匀性得到一定的改善.

三、实验结果与讨论

实验用的 $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ 超导靶材是采用 99.99% 的 Y_2O_3 , 99.6% 的 $BaCO_3$, CuO 为原料, 按 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ 原子比配方, 干法合成制备. 具体工艺为: 按比例混合后的生粉经 $600^\circ C$, 10h 预烧, 炉冷后研磨, 再经 $940-960^\circ C$ 24h 以上烧结、缓冷, 得 Y 系 123 超导体材料, 制粉后按要求压力成型, 再行烧结并进行氧气气氛处理, 冷却后便制得我们实验中所用的超导靶材.

激光参数及真空系统已在文献[13]中介绍, 淀积超导薄膜时通过正对基片的氧气喷嘴充入 290mTorr 的流动氧气, 基片温度为 $650^\circ C$, 基片与超导靶的间距为 4.3cm, 激光能

量密度约为 $3\text{J}/\text{cm}^2$, 激光脉冲重复频率为 9Hz , 扫描面积 20min 后充入 500Torr 的氧气, 然后自然冷却到室温.

我们在基片台上平行放置 11 片 $3\text{mm}\times 12\text{mm}$ 的 $(100)\text{Y-ZrO}_2$ 单晶衬底构成一个 $12\text{mm}\times 33\text{mm}$ 的大尺寸基片, 利用上述条件并调节激光扫描半径为 9mm , 采用激光扫描消融方法制备了 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导薄膜. 制备的超导薄膜表面光滑且黑亮. 图 2 示出大尺寸超导薄膜的中心和边缘部分的 X 射线衍射图. 从图 2 中可以看出只有 $(00L)$ 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. 图 3 为相应部分薄膜的扫描电子显微镜显微图. 从图 3 中可以看出薄膜表面平整. 虽有少许熔粒但最大颗粒半径小于 $0.4\mu\text{m}$.

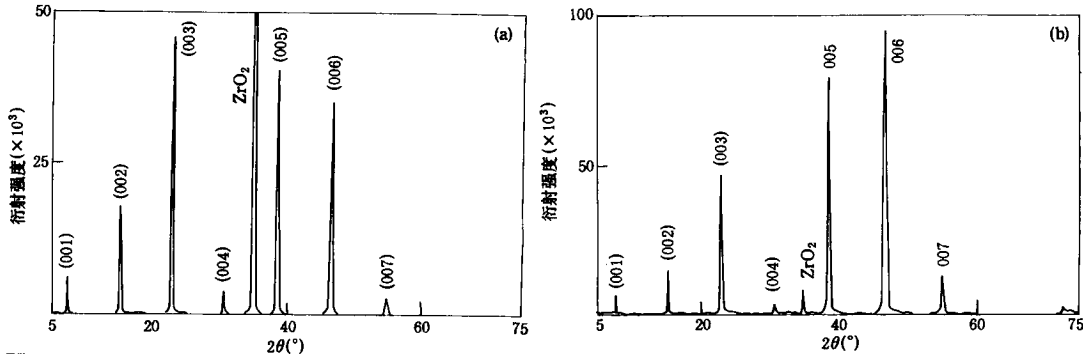


图 2 大尺寸超导薄膜的中心部分(a)和边缘(b)的 X 射线衍射图

采用标准的四端引线方法测试了大尺寸超导薄膜各个局部的直流电阻温度转变曲线. 图 4(a)为大尺寸超导薄膜的边缘和中心部分的 $R-T$ 曲线, 其零电阻温度 T_c 分别为 91K 和 92K , 其中 92K 样品的 $R-T$ 曲线线性部分可外推经过原点, 如图中虚线所示. 图 4(b)为大尺寸超导薄膜各个局部的零电阻温度和温度在 300K 和 100K 的电阻比 $R(300)/R(100)$ 随基片位置的变化曲线. 从图 4(b)可以看出各个局部的 T_c 和 $R(300)/R(100)$ 值变化不大, 说明各个局部的超导性基本相同. 并且发现 T_c 和 $R(300)/R(100)$ 的变化趋势相同, 即 $R(300)/R(100)$ 越大, T_c 一般也越高, 通常 $R(300)/R(100) \geq 3$ 时, T_c 都较高. 当 $R(300)/R(100) \sim 3.2$ 时电阻温度曲线线性部分可外推经过原点.

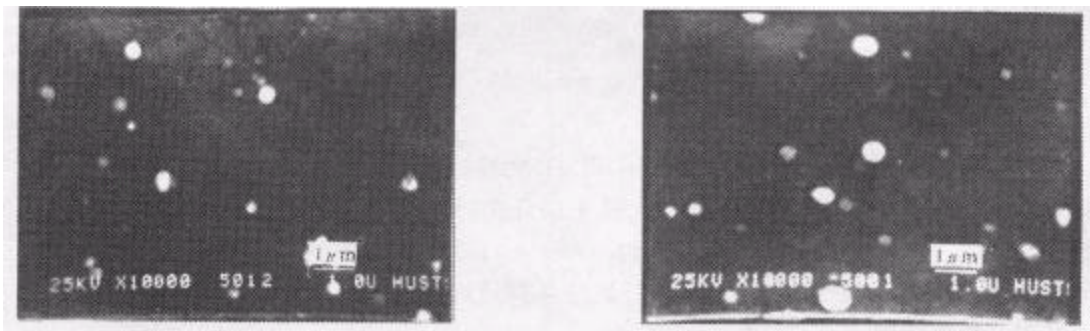


图 3 大尺寸超导薄膜的中心部分(a)和边缘(b)的扫描电子显微镜显微图

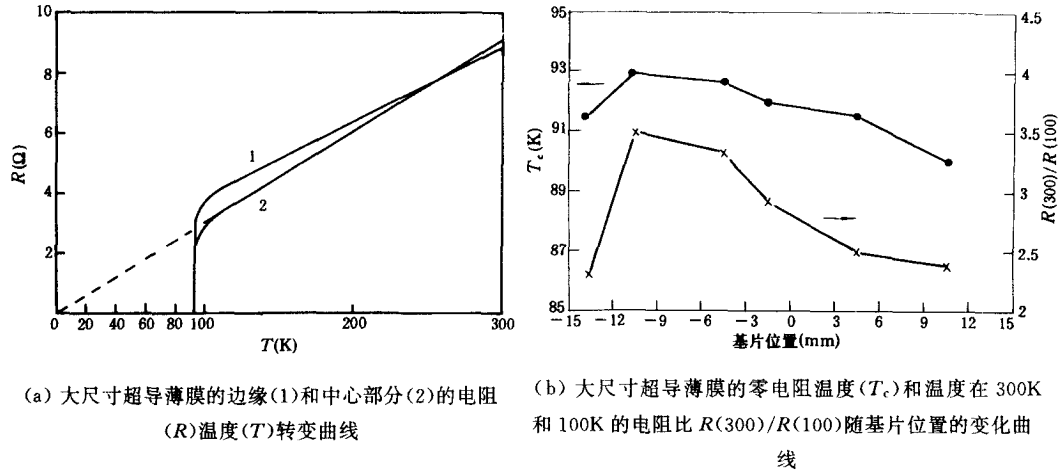


图 4

为了测量超导薄膜的临界电流密度,我们将其中一片厚度为 440nm 的超导薄膜用标准的光刻方法刻蚀成一个 $40\mu\text{m}$ 宽的微桥.测 J_c 线路与 T_c 相同,样品直接浸在液氮中,增加电流测量样品的 $I-V$ 曲线,利用 $1\mu\text{V}$ 判据得到了零磁场,77K 条件下的临界电流密度 J_c 为 $1.7 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$.

采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 6JA 干涉显微镜(测量范围为 30—1000nm)测量了超导薄膜的厚度随位置的变化曲线,如图 5 所示.为了比较,图 5 中用虚线画出了扫描半径为零,即不扫描的情况下激光消融沉积的超导薄膜的厚度分布.从图 5 可以看出,不扫描时激光消融沉积的超导薄膜在中心位置薄膜厚度最大,偏离中心,膜厚迅速减小,这与 Venkatesan 等人^[8]的实验结果一致.当扫描半径为 9mm 时,激光扫描沉积的超导薄膜的厚度分布曲线在中心位置附近一个较大的范围内出现了平坦区域,即在这一范围内薄膜厚度分布是非常均匀的.如果我们取膜厚分布中心位置厚度的 90% 为均匀区域界限,那么不扫描时激光消融沉积的薄膜厚度均匀区域半径为 3.0mm,扫描半径为 9mm 时激光扫描消融沉积的薄膜厚度均匀区域半径为 11.5mm,约为不扫描情况下的 3.8 倍.也就是说均匀区域面积扩大了将近 15 倍.由此可见,采用了激光扫描消融方法,薄膜厚度的均匀性得到了较大的改善,能在较大的范围内得到膜厚较均匀的高 T_c 超导薄膜.

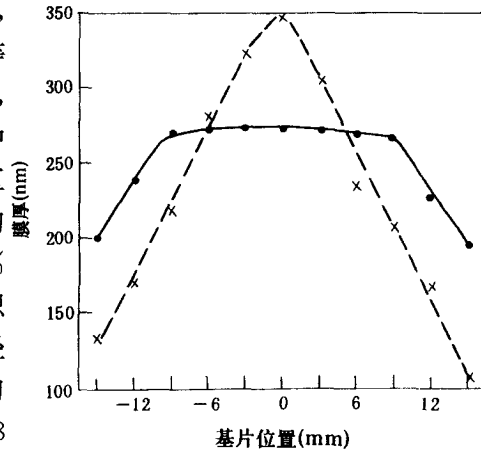


图 5 激光扫描沉积的超导薄膜厚度分布曲线
实线为扫描半径为 9mm;虚线为扫描半径为零

四、结 论

本文采用激光扫描消融方法原位制备了大尺寸高 T_c 超导薄膜. 其 $T_c \geq 90\text{K}$, 零磁场, 77K 条件下临界电流密度 $J_c \geq 1 \times 10^6 \text{A/cm}^2$, 薄膜具有 c 轴择优生长, 薄膜厚度均匀性得到了较大的改善. 均匀区域面积扩大了将近 15 倍.

研究结果表明, 激光扫描消融方法是制取均匀的大尺寸超导薄膜的一个行之有效的办法. 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, 且对制备其它材料的大尺寸薄膜同样适用.

- [1] D. Dijkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. Mclean, M. Croft, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 619.
- [2] 熊光成、连贵君、李洁、甘子钊, 低温物理学报, **14**(1992), 167.
- [3] An Cheng-wu, Fan Yong-chang, Lu Dong-sheng, Li Zai-guang, *Chinese Science Bulletin*, **37**(1992), 1483.
- [4] A. Inam, M. S. Hegde, X. D. Wu, T. Venkatesan, P. England, P. F. Miceli, E. W. Chase, C. C. Chang, J. M. Terascon, J. B. Wachtman, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 908.
- [5] Q. Y. Ying, H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(199), 1478.
- [6] X. D. Wu, L. Luo, R. E. Muenchausen, K. N. Springer, S. Foltyn, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 1381.
- [7] K. P. Daly, W. D. Dozier, J. F. Burch, S. B. Coons, R. Hu, C. E. Platt, R. W. Simon, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 543.
- [8] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, J. B. Wachtman, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 1193.
- [9] R. E. Muenchausen, K. M. Hubbard, S. Foltyn, R. C. Estler, N. S. Nogar, C. Jenkins, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 578.
- [10] M. F. Davis, J. Wosik, K. Forster, S. C. Deshmukh, H. R. Rampersad, S. Shah, P. Siemsen, J. C. Wolfe, D. J. Economou, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 7182.
- [11] S. R. Foltyn, R. E. Muenchausen, R. C. Dye, X. D. Wu, L. Luo, D. W. Cooke, R. C. Taber, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 1374.
- [12] A. Sajjadi, K. Kuen-Lau, F. Saba, F. Beech, I. W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.*, **46**(1990), 84.
- [13] An Cheng-wu, Zhou Feng-qing, Fan Yong-chang, Lu Dong-sheng, Li Zai-guang, *Chinese Science Bulletin*, **35**(1990), 371.

DEPOSITION OF LARGE AREA SUPERCONDUCTING FILMS BY EXCIMER LASER SCANNING ABLATION

SONG WEN-DONG AN CHENG-WU LU DONG-SHENG FAN YONG-CHANG LI ZAI-GUANG

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

HUANG JING-QING ZHONG HONG-HAI

National Analysis Center of China at Guangzhou, Guangzhou 510070

ZHAO XING-RONG MAI ZHI-HONG ZHOU FANG-QIAO

Department of Optoelectrical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074

GUO QING-WEI LI YUE-NAN HUA ZHI-QIANG

Research center of Superconducting material, General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088

(Received 8 January 1993)

ABSTRACT

Using a special optical transmission system, excimer laser beam can scan on the superconducting target, scanning laser beam ablates the target resulting in deposition of superconducting films. The thickness uniformity of large area superconducting films can be improved by this method. The superconducting films on $12\text{mm} \times 33\text{mm}$ Y-ZrO₂ substrates show good thickness uniformity, zero resistance temperature $T_c \geq 90\text{K}$, critical current density at 77K and zero field $J_c \geq 1 \times 10^6 \text{A/cm}^2$.

PACC: 7475; 7470