

高温超导薄膜的激光制备技术及其展望

范永昌 安承武 周凤晴 陆冬生

(华中理工大学激光技术研究所)

摘要: 本文评述了激光溅射方法制备高温超导薄膜的特点和优势, 探讨了溅射和成膜过程的基本机理, 展望了激光技术在高温超导薄膜的低温制备、显微制版等超导微电子工艺中的广阔应用前景。

Laser making technique and perspective of high temperature superconducting film

Fan Yongchang, An Chenwu, Zhou Fengqing, Lu Dongshen

(Huazhong University of Science and Technology)

Abstract: The characteristics and advantages of laser sputtering method for making high temperature superconducting film are reviewed. The basic mechanism of sputtering and film growing process is discussed. The wide application prospect of laser technology in low temperature making and micropatterning of high temperature superconducting film is pointed out.

一、引言

Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O 等一系列新型高温超导材料的相继发现, 极大地推动

(8) H.Masuhara et al., Optics Commun., 1983, Vol.44, No.6, P.426.

*

*

*

作者简介: 源永安, 男, 1939年12月出生。工程师。现从事激光与光谱技术研究。
余振新, 男, 1938年11月出生。教授。现从事激光与光谱学研究。

收稿日期: 1988年10月17日。

收到修改稿日期: 1989年5月17日。

了高温超导薄膜制备技术的进展。超导薄膜性能的不断改善,为高温超导材料在微电子领域中的应用带来了振奋人心的希望和光明。在竞相发展的各种超导薄膜制备方法中,激光尤其是准分子激光溅射法具有独特的优点,因而受到人们的格外关注^[1~5]。经过反复的实验、探索和研究,使得这一技术不断地发展和完善,成为目前制备性能优良超导薄膜的最为有效手段之一。

本文综合评述激光溅射方法制备高温超导薄膜的特点和优势,探讨溅射及成膜的基本机理,同时展望激光技术在超导薄膜的低温制备、显微制版等微电子工艺中的广阔应用前景。

二、激光溅射方法的基本特点和优势

采用激光溅射方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透镜聚焦后,通过真空室的窗口照射到靶面上。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溅射出来,喷射到与靶面平行放置、相隔一定距离的基片上而形成薄膜。制膜时,真空室内通入一定量的氧气有助于膜中涉取足够的氧,会显著地改善薄膜的性能并提高成品率^[6]。基片的温度维持在 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之间能够提高膜的附着强度和膜的致密性^[3]。让靶旋转以不断地改变激光的照射位置可以避免靶面的热积累效应,保证蒸镀期间一致的沉积速度和提高靶的利用率^[1]。

在一般情况下,与采用其它方法如电阻蒸发^[7]、电子束蒸镀^[8]、磁控溅射^[9]、离子束或分子束轰击^[10,11]等制出的薄膜一样,激光溅射法制出的薄膜也是非晶化的无定形膜。欲获得正交晶相为主体的高温超导薄膜,需对制出的膜进行高温回火热处理^[3,4]。

无论何种方法制出的膜,其镀后回火的工艺差别不大,通常是在通氧气的炉内,将膜加热到 900°C 左右,烘烤 $1\sim 2\text{h}$ 后,再以 $1\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的慢速降至室温^[12]。因此,成膜过程的不同反应了不同方法的根本差异。回火前薄膜的厚度、附着强度、致密性、特别是薄膜的成分如何至关重要地决定了回火后膜是否具有超导性、以及超导性能如零电阻温度、临界电流密度和抗磁特性等指标的优劣^[5]。

X.D.Wu、S.Miura和L.Lyds等人进行的实验研究表明,激光溅射法制出的膜与选用激光束的波长和脉宽密切相关^[13~16]。由于不同波长和脉宽的激光照射靶时作用机理不同,因而制膜时,对靶的要求和选择也有所不同,且成膜的再现性亦有较大的差异。红外激光制膜主要是热积累效应引起的蒸发和气化所致,故选用靶材时要考虑到靶中各种成分熔点不同这一因素。根据S.Miura等人的报导^[14],采用 $10.6\mu\text{m}$ 的脉冲激光(功率密度 $1.5\times 10^8\text{W}/\text{cm}^2$ 、脉宽 150ns)轰击 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导靶时,制出的薄膜其成分与所要求的原子数比例($\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$)相比,明显地缺少元素Y。他们认为,这是由于靶中Y、 Y_2O_3 较

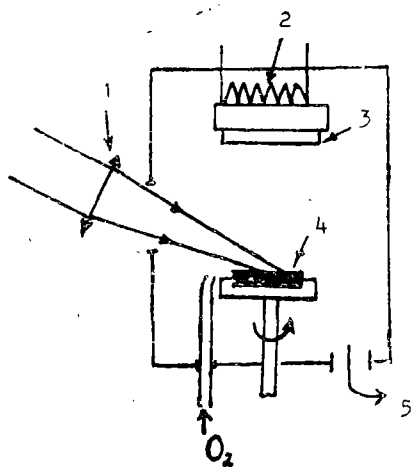


图1 激光溅射法制膜实验装置示意图

- 1—透镜 2—加热器 3—基片
4—靶 5—真空系统

Ba、BaO、Cu和CuO有较高的熔点，更难于蒸发和气化的缘故。因此，他们在制膜时增加了靶中Y元素的含量，并由多次实验确定出当采用 $Y_2Ba_2Cu_3O_x$ 非超导靶时，能够制备出符合成分比例要求的薄膜。对Sm-Ba-Cu和Er-Ba-Cu氧化物的制膜结果表现出类似的特征。据此，他们确认膜中镧系元素的缺少主要应归因于镧系元素氧化物的熔点太高。L. Lyds等人采用Nd:YAG激光器（波长 $1.06\mu\text{m}$ 、脉宽 $0.12\sim 0.5\text{ms}$ 、峰值功率 $10^7\sim 10^8\text{W}/\text{cm}^2$ ）的制膜结果同样表明，红外激光照射不能镀出与靶具有相同成分的薄膜。在他们的实验中，Y、Ba、Cu三种元素的沉积速率比为 $1:0.83:0.625$ 。因此，为制得Y:Ba:Cu = 1:2:3的薄膜，他们将靶的成分调为Y:Ba:Cu = 1:2.4:4.8^[15]。H.S.Kwok等人曾较为详细地研究和比较了采用不同波长（ $1.064\mu\text{m}$ 、 532nm 、 193nm ）和脉宽的激光其制膜结果。他们发现，当脉宽足够窄时，Nd:YAG激光也能镀出与靶的成分相近的薄膜。并认为，短波长、窄脉宽的激光有利于制出与靶的成分一致的薄膜^[16]。总之，红外激光制膜要求的靶中各元素的比例与激光参量如波长，脉宽、能量密度及镀制环境如真空度、通氧量、基片温度等众多因素有关。因而制膜过程控制要求严格，成品率难以提高。

准分子激光波长短，单光子能量大，脉冲宽度窄。高能量密度的短波长紫外光轰击靶面时，除了产生热效应外，还伴随着强烈的光激发、光电离、光致分子键断等一些特有的反应。正是由于这些原因，采用准分子激光溅射法能够直接镀出与靶的成分完全相同的薄膜^[17, 18]。因而，制膜中所用的靶或直接采用制成片状的超导体或是成分与超导体相同的非超导片材。保成分蒸镀是准分子激光制膜的独特优点，这一优势使得准分子激光制膜较之其它方法简单方便、易于控制，成膜的再现性好。

迄今为止，已有大量文章报导了采用KrF、ArF、XeCl准分子激光成功地在 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $SrTiO_3$ 、MgO等不同基片上制备Y-Ba-Cu-O、Bi-Sr-Ca-Cu-O、Ti-Sr-Ca-Cu-O高温超导薄膜的研究结果。其中在 $SrTiO_3$ 基片上制得Y-Ba-Cu-O高温超导薄膜的最佳结果为，超导转变温度92K，零电阻温度90.5K，临界电流密度大于 $10^5\text{A}/\text{cm}^2$ ，薄膜厚度不到 $1\mu\text{m}$ ^[6]。

激光溅射制备超导薄膜的另一个明显特点是，制出的薄膜其成分、微观结构、成膜物质的粒度强烈地依赖于激光的能量或功率密度^[13, 17]。对红外激光蒸镀，照射能量密度不同时，靶中各组分的气化率及其在基片上的沉积率将随之改变。因此，调整靶中各元素的比例仅对特定的照射功率密度有意义。O. Eryv等人详细地研究了使用YAG激光制膜时，膜的特性与入射光能量密度的依赖关系^[17]。他们发现，在能量密度低于 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ 和高于 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 时制得的膜其成分与要求的相差太远，回火后的薄膜均未呈现出超导特性。在 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ 至 $0.8\text{J}/\text{cm}^2$ 极窄的能量密度范围内镀出的膜其成分与所要求的基本一致，回火后薄膜的超导起始温度81K，零电阻温度79K。尽管在 $0.8\text{J}/\text{cm}^2$ 至 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 范围内制得的膜也符合成分要求，但由于成膜物质中有较多的液态凝聚物，并已在制膜过程中形成了稳定的非超导相，镀后回火难以使其产生相变，因而最后制备的薄膜超导性能较差。

准分子激光制膜对能量密度的依赖关系更为明显，大量的制膜实验都表明，对每一种波长和相应的制膜材料都有一个确定的阈值，只有照射于靶面的能量密度大于此阈值时，才能制得与靶的成分一致的薄膜^[13, 18]。根据众多的文献报导，采用KrF(248nm)、XeCl(308nm)准分子激光制备Y-Ba-Cu-O超导薄膜时，能量密度阈值分别在 $0.9\sim 1.1\text{J}/\text{cm}^2$ 和 $1.2\sim 1.4\text{J}/\text{cm}^2$ 之间，并且在阈值以上很宽的能量密度范围内制出的薄膜其成分保持不变，这给实

际的制膜过程带来了极大的方便性和灵活性,例如提高能量密度,既加快了制膜速度,又可保证一致的薄膜成分。

最后,采用激光尤其是准分子激光制膜设备简单,便于控制,且制膜速度较快,在准分子激光能量密度为 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 时,单个脉冲的成膜厚度约为 1Å ,其整个薄膜厚度可以大致由预置脉冲总数加以控制。

三、准分子激光溅射和成膜机理的探讨

准分子激光在高温超导薄膜制备中获得的成功,激励着人们去探索和研究激光溅射的动力学机制,揭示成膜的基本规律。尽管目前许多问题还未彻底明了,但由所获取的大量实验结果和数据,足以使我们窥见到准分子激光溅射的独特行为和与其它成膜方法的明显差异。

T.Venkatesan等人在研究中首先发现,在准分子激光(248nm 、 30ns)溅射制膜的过程中,有两个不同的沉积方式共存,其一是热蒸发所致的沉积,沉积的厚度分布呈现出对偏离靶面法线的角度的余弦函数关系,成分与靶相差较大,并且沉积量在入射光能量密度变化较大时,几乎保持不变。另一部分是沿着靶面法线方向溅射所形成的沉积,这部分沉积物质的成分与靶的完全一致,沉积量随着激光能量密度的增加而显著增大,当能量密度小于 $0.9\text{J}/\text{cm}^2$ 时,这种保成分的沉积完全不复存在。根据这些实验结果,他们推测并确认,靶面法线方向的溅射沉积是由于在几个纳秒的极短时间内,表面材料的超快速热蒸发所导致的二次过程引起的^[13]。

关于二次过程产生的机制有几种可能的模式,按照较为早期的观点可以解释为,表面物质的快速热蒸发在靶面产生冲击波,冲击波引发了其后物质的溅射^[10]。但近来的研究者们认为,冲击波引发溅射的可能性不大,因为在他们的实验中,激光的功率密度($1.5\sim 3.5\times 10^7\text{W}/\text{cm}^2$)还远不足以产生冲击波^[13]。另一种观点认为,二次过程是由靶次表面物质形成的爆炸所致^[20]。表面物质的快速热蒸发使表面瞬间冷却,次表面物质变得比表面热,当下部的温度达到能形成适当的蒸气压时发生爆炸,使固态和其上的液态物质喷溅出来,人们在制得的薄膜上的确观察到了液态凝聚物和固态颗粒的存在^[21]。这种爆炸模式的困难在于如何说明和解释由表面流向其上气层的热流会在次表面产生热峰。还有人设想,脉冲激光初始部分引起物质热蒸发形成的反压能够抑制其后的蒸发,而由脉冲后部分在表面产生的超热效应导致了最终的二次高压蒸发^[22]。然而,由此模式无法说明溅射的前向性和保成分性。笔者认为,表层物质的爆炸解释更为可能,这种爆炸的诱因除了由于靶的热导性差使表面局部区域瞬时达到极高的温度外,更重要的是由于单光子激发、断键造成大量的原子、分子单元体积膨胀所致。

另一有意义的研究工作是溅射物质的辨识。溅射物质的质谱和发射光谱告诉人们,采用准分子激光溅射法制膜时,在靶的上部有一个延伸 $3\sim 4\text{cm}$ 的柱状等离子分布^[22,23]。对Y-Ba-Cu-O超导靶,柱状分布区中的溅射物质有Y、Y⁺、Ba、Ba⁺、Cu、Cu⁺^[23],在记录到的红外光谱中识别到BaO、CuO、YO、Y₂O₃的强峰^[22]。显然这和热蒸发成膜过程中,蒸发物基本是气相的金属原子有着本质的不同。例如对 193nm 的ArF准分子激光,单光子能量为 6.42eV ,大于Y(6.378eV)和Ba(5.211eV)的离化能,极利于Y⁺和Ba⁺离子的形成,大量金属离子的存在加速了等离子体中金属氧化物BaO、YO、Y₂O₃的形成。由靶最终迁移到基片上的物质主要是作为气相氧化物沉积,是消除成膜过程氧元素缺少的关键因素。

正是由于这些原因,准分子激光溅射法制备高温超导薄膜成品率高、性能好。

准分子激光溅射和成膜机理的解释还很粗浅,急待于人们做深入的研究和探讨。

四、激光技术在高温超导微电子工艺中的广阔应用前景

高温超导薄膜的成功制备为超导材料在微电子学领域中的应用创造了先决条件。然而,真正制造出实用化的高温超导微电子元件还有许多困难和问题需要克服和解决,如高温回火过程中不利因素的消除;薄膜的精密显微制版以及在高温用的半导体材料上直接制备高温超导薄膜。激光制膜技术的发展为克服和解决这些困难和问题开辟了崭新的途径,展示出极大的潜力和优势。

在高温超导薄膜研究中享有盛名的贝尔通信公司的研究小组首先报导了采用准分子激光溅射法低温制备高温超导薄膜的研究结果^[24]。他们采用能量密度为 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的准分子激光(30ns、248nm)以1Hz的低频轰击 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导靶,直接在温度为 650°C 的 ZrO_2 基片上蒸镀出零电阻温度为30K的超导膜,经过 450°C 的短时低温回火,薄膜的零电阻温度提高到80K。据分析,低温制膜的关键在于正确地选择激光的能量密度,使溅射物以原子、分子、离子的形式沉积在基片上。同时要求频率尽可能的低,以便于溅射物在基片上的排列和薄膜的外延生长。另外,使用的靶体应避免碳的污染^[24]。其后不久,Switanchi等人采用所谓的低压氧气放电辅助激光溅射法,不需镀后回火,直接在温度为 400°C 的 SrTiO_3 基片上蒸镀出零电阻温度85K,临界电流密度 $10^5\text{A}/\text{cm}^2$ 的Y-Ba-Cu-O高温超导薄膜^[6]。由于这种低温制膜技术消除了高温回火造成的膜与基片间严重的原子相互扩散、交界面处的热化学反应及其膜与基片的裂纹等不利因素,使得人们已能够直接在Si片上制备超导薄膜^[26]。据消息透露,目前采用激光溅射法在Si片上制得的Y-Ba-Cu-O超导薄膜其零电阻温度已达到液氮温区。这是高温超导微电子实用化的重大进展。

低温制备超导薄膜的另一途径是新近发展的激光回火技术。采用 Ar^+ 离子、 CO_2 、YAG激光快速扫描非晶化的无序膜使之转变为超导薄膜的研究已有许多成功的报导^[27~30]。在这种激光回火或称之为激光诱导相变的过程中,激光束扫描加热表层的薄膜使之晶化,而基片的热效应小到可以忽略,避免了高温处理产生的各种不利因素。目前,采用这种方法制出的超导薄膜其性能与高温回火过程制得的膜还有一定的差距,有待于进一步的发展和完善。

超导薄膜制备工艺中另一个必须解决的问题是薄膜的显微制版。由于目前制备高温超导薄膜的材料力学性能较差、机械强度不高,特别是对常用的有机溶剂比较敏感,难以用常规的湿法光刻、化学刻蚀等方法加工处理。新近发展的准分子激光刻蚀和激光诱导相变技术由于制版清晰、分辨率高,且对薄膜的性能影响极小,最有可能代替常规的制版术,而用于高温超导薄膜的显微制版^[32~33]。

参 考 文 献

- [1] A.P.L., 1987, Vol.51, No.8, P.619.
- [2] A.P.L., 1987, Vol.51, No.11, P.861.
- [3] A.P.L., 1987, Vol.51, No.22, P.1845.
- [4] A.P.L., 1988, Vol.52, No.23, P.1995.
- [5] A.P.L., 1988, Vol.53, No.6, P.532.

- [6]、[26] A.P.L., 1988, Vol.53, No.3, P.234, P.243.
[7] A.P.L., 1987, Vol.51, No.12, P.946.
[8] P.R.L., 1987, Vol.58, P.2684.
[9] A.P.L., 1987, Vol.51, No.24, P.2146.
[10] Phys.Rev., 1987, B36, P.4089.
[11] Advanced Ceramic Material, 1987, Vol.2, P.430.
[12] A.P.L., 1988, Vol.53, No.7, P.612.
[13] A.P.L., 1988, Vol.52, No.14, P.1193.
[14] A.P.L., 1988, Vol.52, No.12, P.1008.
[15] A.P.L., 1988, Vol.52, No.4, P.320.
[16] A.P.L., 1988, Vol.52, No.21, P.1825.
[17] Japan.J.A.P., 1988, Vol.27, P.34.
[18] Soviet.Phys.Tech.Phys., 1968, Vol.12, P.1407.
[19] Appl.Opt., 1974, Vol.13, P.274.
[20] J.A.P., 1988, Vol.63, P.15.
[21] J.A.P., 1965, Vol.36, P.462.
[22] A.P.L., 1988, Vol.52., No.25, P.2171.
[23]、[25] A.P.L., 1988, Vol.53., No.6., P.534, P.517.
[24] A.P.L., 1988, Vol.52., No.9, P.754.
[27]、[28]、[29] Japan.J.A.P., 1988, Vol.27, P.625, P.619, P.231.
[30] A.P.L., 1988, Vol.52, No.5, P.404.
[31] A.P.L., 1988, Vol.52, No.15, P.1271.
[32] A.P.L., 1987, Vol.51, No.14, P.1112.
[33] A.P.L., 1988, Vol.52, No.8, P.665.

*

*

*

作者简介：范永昌，请参阅本刊1988, Vol.12, No.5, P.51。

安承武，男，1956年出生。讲师，在读博士生。从事激光制膜方面的研究。

周风晴，请参阅本刊1988, Vol.12, No.5, P.51。

陆冬生，男，1942年出生。副教授，激光技术国家实验室副主任。从事光电子技术方面研究。

收稿日期：1989年2月27日。

请向邮局订阅1990年度《激光技术》

国内统一刊号：CN51-1125，代号：62-74