

溅射法制备 $Y(Gd)Ba_2Cu_3O_7$ 高温超导薄膜 工艺,膜的结构及超导性能研究

李林 李宏成 赵柏儒 王瑞兰 张鹰子

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

[关键词] 高温超导薄膜, 磁控溅射, 结构与性能

高温超导体的临界温度突破 77K 即进入液氮温区,它使人们看到了在液氮温度下利用超导体优越性能的巨大潜力,从而在科学技术及生产应用上有了突破性的变革,并产生巨大的经济效益。因此,从高温超导体刚刚被发现时起就受到世界科技界极大的关注与重视,投入巨大的人力物力研究它的性质,摸索其应用途径。国内外学术界普遍认为,薄膜形式的超导体将是首先得到实际应用的超导体。因此在高温超导体发现的开始,科学家们就对制备薄膜的各种方法十分重视。中国科学院物理所在 1986 年底即用直流磁控溅射及后热处理法制出超导起始临界温度 $T_{onset}=27K$ 的 Sr-La-Cu-O 薄膜。1987 年初,又用射频磁控溅射及后热处理法制出零电阻温度 $T_0>80K$ 的 Y-Ba-Cu-O 薄膜,进入液氮温区。当时是在毫无资料情况下进行这项工作的,隔了几个月后我们才看到国外的文献,说明我们自己摸索的工艺途径是正确的。

Y-系高温超导体分子式为 $(ReBa_2Cu_3O_{7-x})$ ($Re=Y, Gd$),它含有三种金属元素及一个气体元素氧,并有一定的化学配比,即 $Y:Ba:Cu=1:2:3$ 。而且,氧在 $6+X$ 到 7 之间还有两种不同的相结构,即四方相与正交相。只有成分为 $ReBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的正交相才是高温超导体。因此,如何控制薄膜中四种元素的比例及形成正确的正交相,是制备高质量的高温超导薄膜工艺所要解决的问题。如上所述,我们开始所用的制备工艺是先磁控溅射成膜,但此时的膜是非晶状态的,只有经过在氧气氛中 $800-900^\circ C$ 热处理后,薄膜才转变为有正交结构的超导薄膜。这种薄膜在单晶 $SrTiO_3$ 基片上的外延性不太好,且是多晶性质的,所以我们改为采用直流磁控溅射原位外延法制备 $Y(Gd)Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜。

具体的工艺如下:采用成份为 $ReBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的单个烧结化合物靶,在 $Ar+O_2$ 气氛中溅射,使薄膜中含有所需的四种元素的原子;采用与这种化合物晶格匹配的 (100) 单晶 $SrTiO_3$, $LaAlO_3$ 及 Y 稳定的 ZrO_2 基片,在溅射过程中将基片加热,从而使薄膜沿固定的结晶方向外延生长。此时所得到的薄膜成分为 $ReBa_2Cu_3O_6$,结构为四方相,具有半导体性质,还不是超导体。然后,在真空室内充以一个大气压的纯氧,进行低温氧化热处理,此时薄膜含氧量增加,并转变成正交结构的高温超导相,选用结晶方相不同的基片和不同的原位基片加热温度,

本文于 1995 年 5 月 9 日收到。

可以得到取向不同的外延超导薄膜。

用 X-光衍射、电子衍射、扫描电镜、透射电镜研究薄膜的结构及微结构并确定其取向；用电阻-温度，磁化率-温度，电阻-磁场，临界电流与温度和磁场的关系来研究其超导性能。我们改进了溅射室的真空系统，采用分子泵替代扩散泵，并用金属密封圈，尽量减少真空室内的油污，保证了工艺的高度重复性。在这基础上，我们又设计制造了三台溅射系统，其中两台是单靶的，一台是双靶的。我们试验了各种工艺参数，如基片加热温度，Ar 与 O₂ 比，靶-基距离及相互的几何位置，停溅射后的氧化温度等。一旦摸索到最佳的工艺，就不轻易改变，这样就保证了能重复制备优质薄膜的可能性。

我们采用最佳工艺所制备的 Y (Gd) Ba₂Cu₃O_{7-x} (YBCO, GBCO) 高温超导薄膜的 T_{c0} 可达到 90K 以上 (最高为 93.2K)，临界电流密度 J_c 在 77K 下达到 10⁶/cm² (最高为 5×10⁶/cm²)。以 T_{c0}>90K 为标准时，小批量连续生产制备薄膜的优质品率接近 100%，所制备的薄膜为方向性很好的外延薄膜。

在世界范围内的高温超导研究热潮中，我们研究组一直紧跟着这个热潮前进；1988年9月，本组用离子束溅射法制备的 YBCO 膜的 T_{c0} 达到 90K，J_c (77K) 达到 4—5×10⁴/cm²，这在当时是用这种方法在国际上达到的最好结果；同年 12 月用磁控溅射后热处理法在 SrTiO₃ 上制出 J_c (77K) = 1.3×10⁶/cm² 的 YBCO 薄膜，提前完成了超导专家委员会向全国提出的攻关目标；1989年9月我们在 SrTiO₃ 上制备出 T_{c0} = 92.5K，J_c (77K) = 3×10⁶/cm² 的薄膜，这是国内首次达到的优良指标并进入国际先进水平；1989年10月，在 LaAlO₃ 上 YBCO 膜的 J_c (77K) 达到 3.8×10⁶/cm²，GBCO 膜达到 3.6×10⁶/cm²，均为国内首创，国际先进水平；1990年5月 YBCO 膜的 T_{c0} 达到 92.5K，J_c (77K) 达到 3.8×10⁶A/cm²。GBCO 膜在 SrTiO₃，LaAlO₃，Zr (Y) O₂ 基片上 T_{c0} 分别达到 92.7K，92.6K，92.4K，J_c (77K) 分别为 3.0×10⁶，3.6×10⁶，1.4×10⁶ (A/cm²)，优质品率 (以 T_{c0}>90K 为标准) 分别为 100%，93%，100%。

这些标志着我们所制备的 YBCO 和 GBCO 高温超导薄膜的质量与工艺重复性均达到了国际先进水平。自 1991 年以来，我们在双靶磁控溅射仪上制备了 YBCO/PrBa₂Cu₃O_{7-x}/YBCO 多层膜及超晶格样品，这些样品由 X-光衍射，透射电子显微镜鉴定，分层很好，没有互扩散现象。我们使用了这些超晶格样品作了 Kosterlitz-Thouless 相变，热激活磁通耗散等物理问题的研究，在国际知名刊物上 (如《Phys. Rev. B》) 发表四篇文章，获得国内外同行的好评。

本项目所研制的 YBCO 与 GBCO 高温超导薄膜已向国内外有关单位提供了近 500 个样品，用以开展基础研究与应用研究。例如与中科院电子所合作，用 GBCO 研制微波低通滤波器，通频带 0—6Hz，77K 下插入损耗在 2GHz 时为 0.33db，4GHz 时为 0.5db。这是国内首创的高温超导薄膜微波器件，“七五”攻关验收评价为：是一项具有国际水平的工作。又如与中科院电子所，华东技术物理所合作利用 YBCO 薄膜研制成了红外探测器，在调制频率为 3Hz 时等效噪声功率为 1.9×10⁻¹⁰W/√Hz，“七五”攻关验收组评价为：接近国际先进水平。本项目在 1991 年获得中科院科技进步奖一等奖，1992 年获得国家科技进步奖二等奖，并于 1991 年被评为中国科学院重大科研任务先进工作集体。

参加本项工作的还有中科院物理所易怀仁，赵玉英等研究人员。

FABRICATION BY SPUTTERING PROCESS OF HIGH T_c THIN FILMS AND THEIR STRUCTURAL AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES

Li Lin Li Hongcheng Zhao Bairu Wang Ruilan Zhang Yingzi

(Institute of physics, CAS, Beijing 100080)

Key words high temperature superconducting thin films, magnetron sputtering, structure and properties

· 资 料 ·

1995 年获国家自然科学基金面上项目 资助的前 20 所科研院所名单 (按资助金额排序)

单位: 万元

单 位 名 称	项 数	资 助 金 额
中国科学院物理研究所	24	234.00
中国科学院化学研究所	17	227.50
中国科学院地质研究所	18	217.00
中国科学院植物研究所	21	185.00
中国科学院生态环境研究中心	17	162.00
中国科学院金属研究所	17	160.50
中国科学院微生物研究所	17	147.50
中国科学院动物研究所	16	145.50
中国科学院感光化学研究所	17	143.00
中国科学院广州地球化学研究所	14	143.00
中国科学院大连化学物理研究所	16	140.00
中国科学院长春应用化学研究所	15	135.60
中国医学科学院基础医学研究所	15	135.50
中国科学院海洋研究所	15	135.00
中国科学院上海光学精密机械研究所	13	132.50
中国科学院地理研究所	12	130.50
中国科学院半导体研究所	14	129.70
中国科学院上海有机化学研究所	11	127.50
中国人民解放军军事医学科学院	15	121.50
中国科学院高能物理研究所	10	119.50

(综合计划局信息处供稿)