

电子薄膜材料

曲喜新 杨邦朝 姜节俭 张怀武 编著

科学出版社

前 言

关于材料的分类,按照其原子的化学结合性质来分,可分为金属材料、陶瓷材料、有机聚合物材料等。而按其应用形态来分,则可分为块状(体状)、板状、线状和膜状等类型的材料。在膜状材料中,又可分为薄膜材料和厚膜材料。薄膜材料与当代的许多先进科学技术密切相关,所以它的发展非常迅速、应用十分广泛,如电子薄膜、光学薄膜、机械薄膜、防护薄膜、装璜薄膜等。

电子薄膜是微电子技术和光电子技术的基础,它的内涵十分丰富,现已形成多种高新技术产业。现在,国外关于电子薄膜的研究正在迅速发展,每年有大量的论文、报告和专利发表,并已研究出多种新型薄膜。近年来,我国有许多单位正从事与电子薄膜有关的研究、开发、试制和生产工作,并且与之相关的研究单位和研究人员还在不断增加。

为了适应我国电子薄膜技术的迅速发展,显然需要有关于电子薄膜方面的专著,为此,我们产生了写一本《电子薄膜材料》的想法,并得到了同行专家的支持,使这一想法得以实现。

本书详细介绍现代电子元器件、半导体单片集成电路、混合集成电路和微片电路中所用的各类薄膜材料及有关的新型薄膜材料。对于每类薄膜,着重论述其成分、结构与性能的关系,论述主要制造工艺对薄膜成分和结构的影响,并介绍了薄膜的主要应用。有关敏感薄膜方面的内容在本书的各章中均有相应的介绍,所以未单独设章论述。

鉴于电子薄膜材料发展十分迅速,涉及内容十分广泛,为了保证本书内容丰富,特邀请从事电子薄膜材料研究和教学工作多年的杨邦朝教授、姜节俭教授、张怀武教授和我一起,共同编写这本书。其中曲喜新负责编写一、七章,杨邦朝编写二、五、八章,姜节俭编写三、四章,张怀武编写第六章。全书由曲喜新负责统一、整理。

在编写本书过程中,得到了恽正中和李言荣教授,刘兴钊和胡继全同志的帮助,在此向他们表示衷心感谢。由于本书涉及的面广,且薄膜材料是正在迅速发展着的一大类材料,再加编著者的水平所限,所以难免有错漏之处,望读者不吝赐教。

曲喜新

1995.3.15 于成都电子科技大学

目 录

第一章 高 T_c 超导薄膜

1.1 高 T_c 氧化物超导薄膜的制造技术	2
1.1.1 制造工艺原理	2
1.1.2 YBaCuO 超导薄膜的制造	5
1.1.3 BiSrCaCuO 超导薄膜的制造	12
1.1.4 TlBaCaCuO 超导薄膜的制造	13
1.2 高 T_c 超导薄膜的成分和结构	13
1.2.1 高 T_c 超导薄膜的成分	13
1.2.2 高 T_c 超导薄膜的结构	16
1.3 高 T_c 超导薄膜的性能	23
1.3.1 临界温度	23
1.3.2 临界电流密度	24
1.3.3 临界磁场	25
1.3.4 相干长度	26
1.3.5 穿透深度	26
1.3.6 稳定性	27
1.4 高 T_c 超导薄膜的应用	27
1.4.1 超导无源元件	28
1.4.2 超导有源器件	29
参考文献	33

第二章 导电薄膜

2.1 导电薄膜的制造技术	35
2.1.1 金属薄膜的制造	36
2.1.2 复合导电薄膜的制造	40
2.1.3 高熔点金属薄膜的制造	41
2.1.4 多晶硅薄膜	43
2.1.5 金属硅化物薄膜的制造	45
2.1.6 透明导电薄膜的制造	48
2.2 导电薄膜的组成和性质	51
2.2.1 铝及铝合金薄膜的组成和性质	51
2.2.2 复合导电薄膜的组成和性质	57
2.2.3 高熔点金属薄膜的组成和性质	63
2.2.4 多晶硅薄膜的组成和性质	69
2.2.5 金属硅化物薄膜的组成与性质	75
2.2.6 透明导电薄膜的组成和性质	80

2.3 导电薄膜的应用	87
2.3.1 导电薄膜在 LSI 中的应用	88
2.3.2 导电薄膜在混合集成电路中的应用	90
2.3.3 透明导电薄膜的应用	91
参考文献	94
第三章 电阻薄膜	
3.1 碳膜	97
3.1.1 热分解碳膜的制备	97
3.1.2 热分解碳膜的结构	98
3.1.3 热分解碳膜的性能	98
3.1.4 硼碳膜和硅碳膜	99
3.2 金属氧化膜	102
3.2.1 金属氧化膜的制备	102
3.2.2 金属氧化膜的结构和性能	103
3.3 金属和合金膜	104
3.3.1 金属膜的结构和性能特点	104
3.3.2 铬、钽金属膜	108
3.3.3 镍铬合金膜	112
3.4 金属陶瓷膜	116
3.4.1 金属陶瓷膜的制备	116
3.4.2 金属陶瓷膜的结构和性能特点	118
3.4.3 同时淀积导电相和介质相的金属陶瓷膜	119
3.4.4 合金膜部分氧化得到的金属陶瓷膜	121
参考文献	125
第四章 半导体薄膜	
4.1 硅薄膜	128
4.1.1 单晶硅薄膜	128
4.1.2 多晶硅薄膜	138
4.1.3 非晶硅薄膜	145
4.2 锗薄膜	151
4.2.1 概述	151
4.2.2 单晶锗薄膜	152
4.2.3 多晶锗薄膜	154
4.3 III-V 族化合物半导体薄膜	156
4.3.1 概述	156
4.3.2 砷化镓薄膜	156
4.3.3 磷化镓薄膜	160
4.3.4 多元固溶体薄膜	162
4.4 II-VI 族化合物半导体薄膜	166
4.4.1 概述	166

4.4.2	含汞化合物薄膜	166
4.4.3	无汞化合物薄膜	170
4.5	IV-VI族化合物半导体薄膜	175
4.5.1	铅的硫属化合物薄膜	175
4.5.2	碲锡铅薄膜	178
	参考文献	180

第五章 介质薄膜

5.1	介质薄膜的制造技术、组成与性质	183
5.1.1	一氧化硅薄膜	183
5.1.2	二氧化硅薄膜	186
5.1.3	钽基介质薄膜	197
5.1.4	氮化硅薄膜	210
5.1.5	Al ₂ O ₃ 介质薄膜	219
5.1.6	多元金属氧化物薄膜	221
5.1.7	其他介质薄膜	228
5.2	介质薄膜的应用	230
5.2.1	用作电容器介质	230
5.2.2	用作隔离和掩模层	231
5.2.3	表面钝化膜	233
5.2.4	多层布线绝缘膜	237
	参考文献	238

第六章 磁性薄膜

6.1	稀土-过渡金属(RE-TM)磁光膜	240
6.1.1	磁光克尔效应	241
6.1.2	制备工艺对薄膜性能的影响	242
6.2	氧化物及锰铋系磁光薄膜	248
6.2.1	Bi 和 Al 代石榴石磁光膜的制备和性能	249
6.2.2	Bi, Ga 代 DyIG 薄膜的制备和性能	250
6.2.3	石榴石薄膜晶体结构及离子取代规律	253
6.2.4	石榴石型薄膜磁光盘	254
6.3	多层调制磁光薄膜	255
6.4	磁阻薄膜	256
6.4.1	结构和尺寸对磁阻薄膜性能的影响	257
6.4.2	影响磁阻薄膜性能的工艺因素	258
6.4.3	磁阻薄膜的磁化特性	262
6.5	巨磁阻多层膜	263
6.5.1	多层膜巨磁阻特性	263
6.5.2	影响多层膜磁阻性能的因素	264
6.5.3	磁阻薄膜传感器	267
6.6	磁记录薄膜	268

6.6.1	化学镀膜法	269
6.6.2	反应溅射和真空蒸发法	270
	参考文献	277
第七章 压电薄膜		
7.1	压电薄膜的制造技术	280
7.1.1	ZnO 压电薄膜的制造	281
7.1.2	AlN 压电薄膜的制造	284
7.1.3	Ta ₂ O ₅ 压电薄膜的制造	286
7.1.4	钛酸盐系等压电薄膜的制造	286
7.1.5	ZnO/AlN 复合压电薄膜的制造	287
7.2	压电薄膜的成分和结构	288
7.2.1	压电薄膜的分析方法	288
7.2.2	压电薄膜的成分	288
7.2.3	压电薄膜的结构	292
7.2.4	制造工艺对薄膜结构的影响	297
7.3	压电薄膜的性能	300
7.3.1	物化性能	300
7.3.2	介电性能	301
7.3.3	压电性能	304
7.4	压电薄膜的应用	311
7.4.1	体声波器件	311
7.4.2	表声波器件	312
7.4.3	声光器件	314
	参考文献	315
第八章 热电薄膜		
8.1	热释电薄膜的制备技术	318
8.1.1	PbTiO ₃ 系薄膜的溅射法制备	318
8.1.2	PbTiO ₃ 系薄膜的 CVD 法制备	319
8.1.3	PbTiO ₃ 系薄膜的溶胶-凝胶法制备	320
8.2	热释电薄膜的组成和性质	322
8.3	热释电薄膜的应用	326
	参考文献	328

第一章 高 T_c 超导薄膜

自从 1911 年翁内斯 (Onnes) 发现超导现象以后, 许多科技工作者为了探求超导机理、寻找新超导材料和研究超导体的实际应用, 付出了艰辛的劳动, 取得了可喜的成绩。单是在超导材料方面, 到 1986 年初, 已找到上千种^[1]。这些超导材料中, 主要是金属和金属间化合物, 也有无机氧化物和有机化合物。但是, 这些材料的超导转变温度 (T_c) 都很低, 要在 23.2K 或更低的温度下才有超导电性, 这使超导体的实际应用受到了很大的限制。

1986 年 4 月, 米勒 (Müller) 及其助手发现了超导转变温度远高于 23.2K 的氧化物超导体, 在超导材料的研究方面取得了突破性进展。由此, 在世界范围内, 引起了研究高温超导的热潮。经过短短一年多的时间, 到 1987 年底, 氧化物超导体的超导转变温度已提高到 90K。到 1988 年, 又提高到 125K。有关高温超导体的发现历程如表 1.1 所示^[2]。由于这类超导材料的超导转变温度远高于 23.2K, 所以将这类材料统称为高 T_c 超导材料。

表 1.1 高 T_c 氧化物超导材料的发现历程

超导体		T_c (K)	发现者(单位)	发现时间
La	$(La, M)_2CuO_4$ M = Ba, Sr, Ca	40	A. Müller, G. Bednorz (IBM Zurich 研究所)	1986 年
	$(Bi, La)SrCuO$	~40	Michel, Raveau(法国 caen 大学)	1987 年 5 月
系	$LaBa_2Cu_3O_{7-y}$	90		
	$La_{2-x}Na_xCuO_{4-y}$	40	(美国 Dupon 公司)	1987 年
Y	$YBa_2Cu_3O_{7-y}$	90	P. Chu, C(美国 Houston 大学)	1987 年
	$LnBa_2Cu_3O_{7-y}$ Ln = 镧系元素(Ce, Pr, Tb 除外)	90		
系	$Y_2Ba_1Cu_3O_{20-y}$ (只是在薄膜时可能)	94	(美国 Stanford 大学)	1987 年 12 月
	$Bi_2Sr_2Cu_1O_7$	7	Raveau, Michel 秋光纯(青山学院大学)	1987 年
Bi	$Bi_2Ca_2Sr_2Cu_2O_x$	80	前田弘(日本金属材料技术研究所)	1987 年 12 月
	$Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_x$	120	前田弘	1987 年 12 月
系	$(Bi_{0.1}La_{1.3})Sr_{0.1}Cu_1O_{4-y}$	42	Raveau, Michel	
	$Ba(Pb, Bi)O_3$	13	Sleight(美国 Dupon 公司)	1975 年
Tl	$Tl_{1.2}Ba_{0.3}Cu_2O_x$	20	佐藤正俊(日本分子科学研究所)	1987 年
	$Tl_2Ca_1Ba_2Cu_2O_x$	105	A. Hermann(美国 Arkansas 大学)	1988 年 1 月
系	$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_x$	125	A. Hermann	1988 年 1 月
	Nd-Sr-Ce-Cu-O	27	秋光纯	1988 年 2 月
其它	$Bi(Sr, M)CuO$ M = Nd, Br, La	20	秋光纯, 佐藤正俊等	1987 年
	$Ba_3La_2LuCu_6O_y$	50	山田智秋等(日本 NTT 基础研究所)	1988 年

据报道,至今发现的高 T_c 超导材料已有 9 个系列 50 多种,但是研究最多的却只有铜系、钇系、铋系和铊系四个系列的材料,今引入表 1.2^[3],以说明这四个系列的高 T_c 超导体的结构特征.铜系材料的结构是 K_2NiF_4 型,钇系材料为层状钙钛矿型,铋系和铊系材料为类钛酸铋型^[2].

从表 1.1 和表 1.2 可以看出,在各个系列的高 T_c 超导体中,由于其成分或者各成分的比例不同,材料的超导性能和结构参数有着显著的差别,如在铊系材料中, $Tl:Ba:Ca:Cu$ 为 $2:2:2:3$ 时,其超导性能最好,零电阻温度 T_{c0} 高达 125K.

超导薄膜是超导电子器件的基础,所以只有制造出优质的高 T_c 超导薄膜,才可实现超导电子器件的高温化,从而使超导电子学发生一个根本的变革.因此,高 T_c 氧化物超导体一出现,在世界范围内几乎在研究块(体)状材料的同时,开始研制高 T_c 超导薄膜.至今,在这方面已取得许多重大成果.

高 T_c 超导薄膜和与之相应的块体状材料有着显著的不同.首先,它们的制造工艺不同,高 T_c 氧化物超导薄膜是用物理或化学气相沉积(PVD 或 CVD)等成膜技术制成,而相应的块体状材料则是用传统的陶瓷工艺制成.其次,它们的结构不同,特别是在组织结构上差别较大.另外,它们的性能也不相同,等等.因此,对高 T_c 超导薄膜,总是给以专门性研究.

鉴于上述情况,本章集中论述高 T_c 超导薄膜.

1.1 高 T_c 氧化物超导薄膜的制造技术

为了得出均匀致密、表面平整光滑、超导性能优异的高 T_c 氧化物超导薄膜,以使用来制造超导电子器件,几乎动用了所有可能的制膜方法.其中主要是物理气相沉积和化学气相沉积的方法.前者包括真空蒸发(电子束蒸发、激光束蒸发、活性反应蒸发等)、溅射镀膜(直流磁控溅射、射频磁控溅射、三极溅射、离子束溅射等),以及在它们基础上发展起来的分子束外延(MBE)等;后者包括等离子体化学气相沉积(PCVD)、有机金属物化学气相沉积(MOCVD)等.除上述方法以外,还有等离子喷涂、电泳、液相浸涂等方法.若按真空室中的蒸发源分,可有单源和多源之分,现在常用的是多源共蒸发和多源顺序蒸发(多层蒸发)方法.在溅射方法中则分单靶和多靶.

要制造优质的高 T_c 氧化物超导薄膜是相当困难的.其原因如下:

- (1) 这种薄膜是多元化合物,因此要求各元素之间要符合特定的化学式量比.
- (2) 在氧化物超导体中存在交生现象,即常常存在几个不同的相,但必需使制出的薄膜成为具有一定晶体结构的单相.
- (3) 超导性能优异的超导相具有不完全对称的晶体结构,是各向异性的.所以为了制成优质超导薄膜,必须使它成为单晶或者高度择优取向的多晶结构.

由于以上原因,在制造高 T_c 氧化物超导薄膜时,需用优良的成膜设备和高超的制膜技术.此外,还需注意不使成膜用的真空设备遭受严重氧化.

1.1.1 制造工艺原理

高 T_c 氧化物超导薄膜的基本制造过程有三种流程:一种是在基片温度较低情况下淀

表 1.2 氟化物高 T_c 超导体结构特征对比

结构类型	K ₂ NiF ₄		ABO ₃		Bi体系			TI体系						
	La ₂ CuO ₄		YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}		Bi : Sr : Ca : Cu			Ti : Ba : Ca : Cu						
	O 缺位	Ba, Sr, Ca 掺杂	0-0.2	0.2-0.5	1.0	2:2:0:2	2:2:1:2	2:2:2:3	2:2:0:1	2:2:1:2	2:2:2:3	1:2:0:1	1:2:1:2	1:2:2:3
T_c (K)	20-40	20-50	93±2	-60	半导体	10-20	-85	110	-80	90-110	125	20	80	105
超导零电阻温度														
结构空间群	$I_{4/mmm}$	$I_{4/mmm}$	P_{mmm}		$P_{4/mmm}$		$F_{mmm}(B)$ $P_{mmm}(A)$			$I_{4/mmm}$	$I_{4/mmm}$	$P_{4/mmm}$	$P_{4/mmm}$	$P_{4/mmm}$
(300K) 晶胞参数(Å)	$a=3.88$ $c=13.1$	$a=3.85$ $c=13.2$	$a=3.82$ $b=3.89$ $c=11.67$	$3.82-3.85$ $11.67-11.71$	$a=3.86$ $c=11.75$	$a=5.41$ $b=5.42$ $c=24.4$	$a=5.41$ $b=5.42$ $c=30.8$	$a=5.41$ $b=5.44$ $c=37.1$	$a=3.866$ $c=23.9$	$a=3.86$ $c=29.4$	$a=3.85$ $c=35.9$	$a=3.87$ $c=9.69$	$a=3.85$ $c=12.73$	$a=3.84$ $c=15.87$
Cu-O 面类型 (A, B, C)*	C	C	B	B	B	C	B	A+B	C	B	A+B	C	B	A+B
是否存在 Cu-O 链	×	×	√	×	×	×	×	×	×	×	×			
Cu-O 面内的 Cu-O 键长(Å)	-1.90	-1.90	1.929 1.960	-1.96	-1.958		-1.90		1.933	1.928	1.926			
Cu-O 面之间的平均最近距离(Å)	6.55	6.6	4.4	4.4	4.4	12.2	3.3+δ	3.2+δ	11.95	3.3	3.2	9.9	-3.3	3.2
Cu-O 平面是否弯曲	×	×	√	√	√	√	√		×	√	×			
是否存在结构调制	×	×	×	×	×	√	√	√	√	√	√	√	√	√
是否存在孪晶(T) 或交生现象(IG)	×	×	T	T		IG	IG	IG	IG	IG	IG			

* A, B, C 分别为四、五、六配位的 Cu-O 面。

积薄膜，然后对薄膜进行热处理。另一种是在基片温度为薄膜晶化温度时淀积，接着进行热处理。第三种是在晶化温度时淀积薄膜，不用热处理。因而有时也称为原位法。热处理方法有两种，一种是在真空室（成膜室）外进行热处理，另一种是在真空室内原位进行热处理。

对于钇（Y）-钡（Ba）-铜（Cu）氧化物超导薄膜，其晶化温度 T_{cr} ^[4] 为 500—600℃、外延温度 (T_e) 为 600—700℃、超导正交晶相和非超导四方晶相的相互转化温度 (T_c) 为 600—700℃。这种薄膜的具体制造流程如图 1.1 所示^[5]。从图可见，用流程（3），即原位法可以显著降低氧化物超导薄膜的成膜温度，从而减轻了薄膜与基片间的相互扩散，提高了薄膜表面的光滑程度，非常有利于制造超导器件。但是其临界电流密度往往较低。其原因之一是在薄膜中同时存在非超导四方晶相及超导性较差 (T_c 为 50—60K) 的正交晶相。

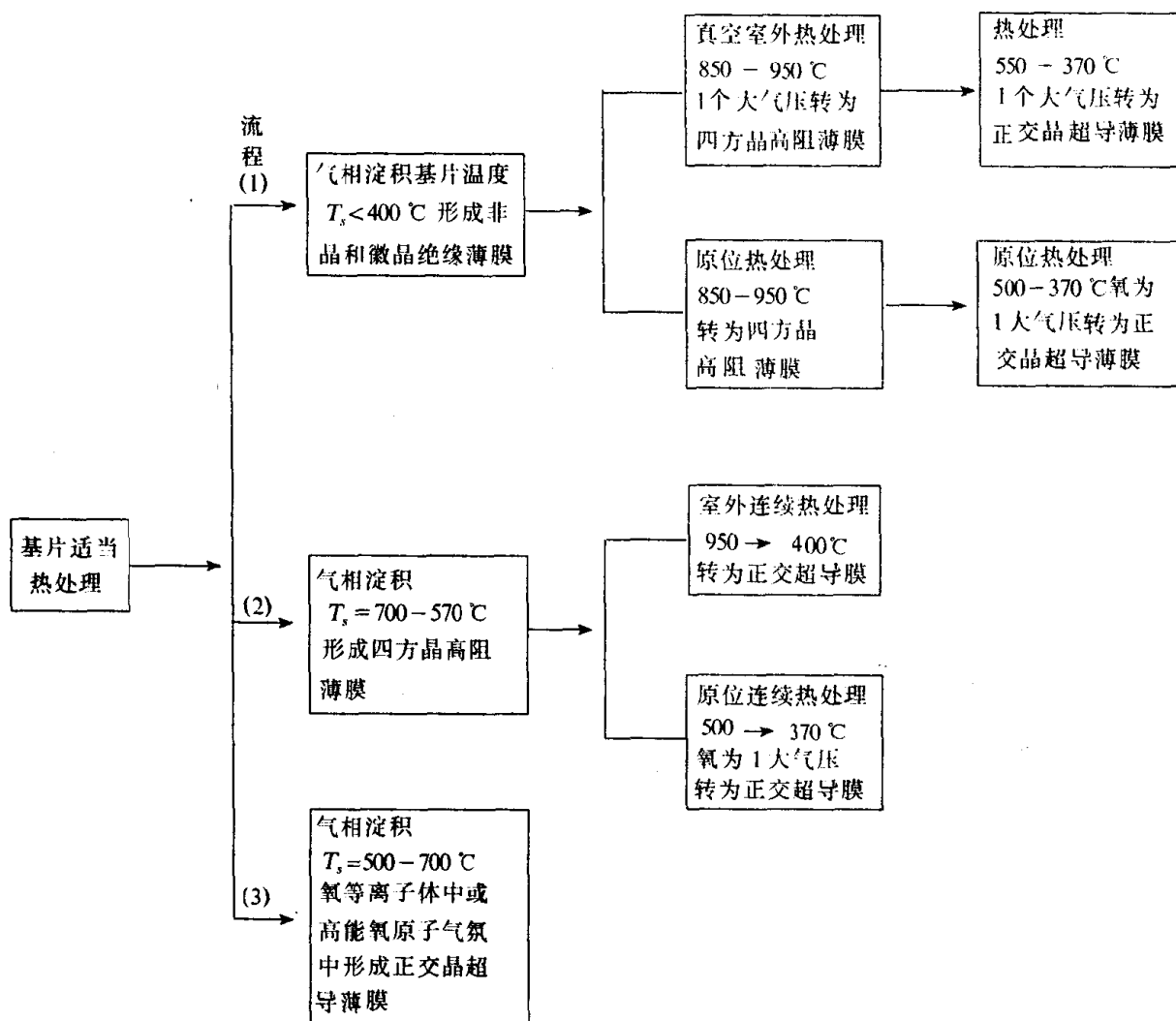


图 1.1 钇-钡-铜氧化物超导薄膜的制造流程

图 1.1 中流程（3）清楚地表明，稀土氧化物超导薄膜的最低合成温度取决于晶化温度。

用流程（2）和（3）可以得出气相外延单晶薄膜，但是需要满足条件： $T_s < T_e < T_c$ 。

对于非稀土氧化物超导薄膜,虽然其制造流程也有三种,类似于图 1.1 所示的情况,但是因为在这类超导体中常同时生成几种超导晶相,所以淀积单相高 T_c 超导薄膜的难度较大.另外,由于各种高 T_c 超导体的具体情况不同,各流程的工艺条件与钇-钡-铜氧化物超导薄膜也有不少差别.对于铋(Bi)-锶(Sr)-钙(Ca)-铜(Cu)氧化物超导薄膜,只有在基片温度约为 800°C 时,才能淀积出单一晶相的高 T_c 超导薄膜,因而只能用流程(2)和流程(3).但是,对于铊(Tl)-钡(Ba)-钙(Ca)-铜(Cu)氧化物超导薄膜,由于铊的蒸气压很高,所以只能在基片温度低,如 200°C 时淀积这种薄膜,然后在铊蒸气中于 890—900°C 进行热处理,即按流程(1)进行.

从上述看出, YBaCuO 系高 T_c 超导薄膜在热处理或淀积过程中形成,而 BiSrCaCuO 系的相应薄膜是由控制基片温度得到的, TlBaCaCuO 系的高 T_c 薄膜则是经控制热处理条件合成的.

由于这些高 T_c 氧化物超导体是由不同的氧化物层叠合而成的,所以若是能在原子量级上一层一层地淀积,将合成超导性能非常优异的超导薄膜.

因为单纯高温相的 Bi 系高 T_c 超导薄膜难以合成, Tl 系超导薄膜又难以准确控制成分,且在制造过程中有剧毒物质存在,所以相对说来, Y 系超导薄膜较易制造,研究得较多.

1.1.2 YBaCuO 超导薄膜的制造

YBaCuO 高 T_c 超导薄膜的主要制造方法如表 1.3 和表 1.4 所示^[6,7].显然,表 1.3 是总结 1987 年底以前所用的主要方法,而表 1.4 是指 1988 年底以前一些主要实验室所用的制造方法.这些方法都属于物理气相淀积(PVD)法.此外,还有化学气相淀积(CVD)法,如 PCVD、MOCVD 等.从表 1.3 看出,除了日本 NTT 用的制造流程属于图 1.1 所示流程(2)以外,其他单位在当时都是用的流程(1).因而淀积出的薄膜都是不超导的非晶态或者高度无序的微晶态,只有经过适当的热处理以后,才转为正交晶高 T_c 超导薄膜.

从表 1.4 看出,为了制造优质的高 T_c YBaCuO 超导薄膜,所有比较先进的制膜方法都已使用过.但是,实践证明,多源共蒸发和顺序蒸发以及多靶共溅射和顺序溅射较好.属于前者的可列入多源电子束蒸发、多源激光束蒸发、多源分子束外延、金属有机物化学气相淀积,属于后者的包括多靶离子束溅射、多靶阴极磁控溅射等.由于要实现同时控制多个蒸发源或溅射靶,因而使成膜设备变得复杂,价格昂贵,所以至今有的仍用单源蒸发或单靶溅射,如单源激光蒸发、单靶磁控溅射、单源金属有机物化学气相淀积等.表 1.5^[8-13]给出了以上这些制膜方法的实例.为了可作制膜时的参考,在该表中也列入相应的主要工艺条件.显然,在该表中已经示出,在各种成膜方法中所用的制造流程,如在电子束蒸发方法中,有的用图 1.1 所示流程(1),有的则用流程(3).

表 1.5 所列的制造方法中,现在发展较快、应用较多的是激光蒸发(也称脉冲激光淀积,简称 PLD)和磁控溅射.其单源激光蒸发和单靶磁控溅射更受人们欢迎,因为所用设备简单、工艺方便.激光蒸发的优点是淀积速率高,便于大面积成膜.此外,在用多靶时,易于制造多层薄膜;在用化合物单靶时,可使薄膜成分与靶的成分相同.而且可以调变光束尺寸、实现光束扫描.磁控溅射的优点是起辉气压低,易于控制等离子体,

表 1.3 用各种方法得到的 YBaCuO 膜的有关参数汇总表(部分)

实验室	美国 IBM	美国斯坦福大学	北京大学物理系	中国科学院物理所	美国贝尔实验室(AT&T)	日本 NTT	美国贝尔实验室(Commn.)	荷兰非利浦	日本筑波大学	美国 MIT
方法	三源共蒸	三源共蒸	蒸发多层	R. F. 溅射	MBE	D. C. 溅射	脉冲激光蒸发	三极溅射	R. F. 溅射	蒸发多层
原料	Y, Ba, Cu	Y, Ba, Cu	Y ₂ O ₃ , BaO, Cu	YBaCuO	Y, Ba, Cu	Y ₁ Ba ₂ Cu ₄ O ₇	Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O ₇	Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O ₇	Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O ₇	Y, Ba, Cu
衬底	SrTiO ₃	SrTiO ₃	ZrO ₂ (单, 多)	SrTiO ₃	SrTiO ₃	SrTiO ₃	SrTiO ₃	SrTiO ₃	MgO(单)	ZrO ₂ (单)
T _s /(°C)	100-700	20-825	~200	200-400	400±50	700	450	20-400		
	400	<400						400	500	
真空室气压 (×133.3Pa)	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	~10 ⁻⁵	0.8-0.2 ×10 ⁻¹	<10 ⁻⁷	8×10 ⁻²	1-2×10 ⁻⁶	7×10 ⁻³	~10 ⁻²	5×10 ⁻⁷
Ar:O ₂	吹 O ₂	吹 O ₂	-	4-5:1	吹 O ₂	1:1	-	-	9:1	
厚度(μm)	0.1-1	1	~1	~1	0.9	0.7	0.35	0.25	1.2-3	0.35-0.71
沉积速率 (nm·s ⁻¹)		0.1-1.0	0.1-0.2		0.1		极大		0.02-0.05	0.3-0.5
热处理	~900	650-750-850	800-930	800-900	870-900	920	850-900	200-850	850-940	800-850
		3-(6-1)	~2		1	2	1			0.5-4
冷却方法		慢冷			慢冷	慢冷	100°C/h	100°C/h		2°C/min

淀积速率高。此外，有多种磁控靶，如平面靶、半球靶、空心靶、同轴靶，可供选用。

表 1.4 各主要实验室研制 YBaCuO 薄膜所用方法

制 备 方 法	靶材或蒸发源	主 要 实 验 室
分子束外延	金属元素、氧化物、氟化物	AT&T 贝尔实验室, Stanford 大学, IBM 公司
电子束(或电阻加热蒸发)	金属元素、氧化物、氟化物	AT&T 贝尔和 Bellcore 实验室, IBM 公司, Stanford 大学, 京都大学
溅射 rf 和 dc 两极磁控溅射, 离子束沉积(Ar 气或 Ar/O ₂ 混合)	金属元素、合金氧化物(单靶或多靶)	AT&T 贝尔和 Bellcore 实验室, IBM 公司, Stanford 大学, Mitsushita 公司, Sumjtomo 公司, Linclon 实验室, Cornell 大学, Karlsruhe 实验室, 中国科学院物理研究所
脉冲激光蒸发沉积	氧化物	Bellcore 和 AT&T 贝尔实验室, Stanford 大学
原位成膜(使用分子束外延、电子束蒸发和溅射)	单靶或多靶	上述实验室中的大部分

1. 蒸发源和溅射靶

为了便于合成优质的高 T_c YBaCuO 超导薄膜，首先要选用合适的源材料或靶材料。作为蒸发源或溅射靶，不宜选用金属 Ba。因为这种金属化学性质很活泼，很易发生氧化。若作为蒸发源，Ba 的表面层氧化后，难以蒸发出来，等氧化层下 Ba 的蒸气压相当高时，就会发生爆发式的蒸发。若作为溅射靶，Ba 靶会很快被氧化，从而不但难以溅射，而且溅射出来的已经不是纯 Ba。作为 Ba 的代用材料，早期曾用 BaO。但是用这种材料制得的 YBaCuO 薄膜在大气中不稳定，表面也不够平滑，而且超导性能不佳，所以现在多采用 BaF₂ 或 BaCO₃。

在化学气相淀积法中，需要选用蒸发温度适宜的材料作为源材料。但是一般的 Y-Ba-Cu 的化合物都要在相当高的温度下才有足够的蒸气压，不宜作为源材料，故只有选用它们的一些有机化合物。现在常采用 β -二酮螯合物，如 Y(C₁₁H₁₉O₂)₃ 等。

在单靶离子束溅射和单靶磁控溅射方法中，由于淀积成的薄膜成分偏离靶的成分，所以为了制造高 T_c YBaCuO 超导薄膜，就不宜使用超导体靶，例如在离子束溅射法中，应用富 Ba 和富 Cu 的氧化物烧结靶；在磁控溅射法中，则常用 YBa_xCu_yO_z 烧结靶。究竟用什么成分的靶才合适，需要依具体制膜设备而定。

薄膜成分偏离靶成分的原因可能有三^[14]：(1) 各种溅射粒子的不同空间角分布；(2) 薄膜生长层中有的成分优先再溅射；(3) 靶和薄膜的分馏蒸发（特别是 Ba）。在磁控溅射中，为了抑制薄膜成分的偏离和分布不均匀，需要特别注意负离子（如 O⁻，O₂⁻，BaO⁻）引起的再溅射（有的称为反溅射）。

2. 常用的基片

从表 1.5 看出，为制造优质的高 T_c YBaCuO 超导薄膜，现在常用的基片是 SrTiO₃，LaAlO₃，Zr(Y)O₂，MgO 和 Al₂O₃ 单晶基片。其原因是这些基片的晶格常数和热胀系数与 YBaCuO 超导薄膜的比较匹配，并且在基片和薄膜间的相互扩散和化学反应也较

表 1.5 YBaCuO 超导薄膜的制造技术(主要部分)

制 造 方 法	源或靶		基 片			源 靶	真空室气氛		淀 积 速率	热 处 理 条 件			
	材料	纯度 结构	材料	表面	温度		成分	气压		温度	气氛	时间	
电 子 束 蒸 发	多源共蒸发 (三电子束)	Y, BaF ₂ , 或 Ba, Cu	坩锅内	LaAlO ₃ (100) SrTiO ₃ (100) MgO (100)		< 400 C		O ₂	10 ⁻¹ —10 ⁻² Pa	0.1 nm·s ⁻¹	(1) 800—950 C (2) 450—550 C	湿氧或 O ₂ + N ₂ 干氧	30min 30min
	多源顺序蒸发 (单电子束)			650 C	活性氧 O ₂	2×10 ⁻² Pa							
激 光 蒸 发	单源蒸发	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	靶	SrTiO ₃ (100) LaAlO ₃ Al ₂ O ₃		450 C	30mm			-10 nm·s ⁻¹	850—900 C	O ₂	60min
						700—800 C		O ₂	26Pa				
分 子 束 外 延	多源顺序外延	Y, Ba, Cu	坩锅内	MgO (100)		650 C		活性氧					
离 子 束 蒸 射	多靶共蒸射 (三离子束)	Y 或 Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ 或 BaF ₂ , Cu 或 Cu ₂ O	靶	SrTiO ₃ (100)		650 C		O ₂	0.1Pa				
	单靶蒸射 (单离子束)	富 Ba 和 Cu 的氧化物烧体	靶	SrTiO ₃		465 C	45mm	Ar 离子束或 O 离子束	5×10 ⁻² Pa 或 10 ⁻¹ Pa	0.1 nm·s ⁻¹ 或 0.06 nm·s ⁻¹	(1) 800—900 C (2) 400 C	O ₂	30—60min >1h
磁 控 蒸 射	多靶共蒸射	Y 或 Y ₂ O ₃ , BaF ₂ 或 BaCO ₃ 或 Ba, Cu 或 Cu ₂ O	靶	SrTiO ₃ (100) LaAlO ₃ (100) MgO (100) Zr(Y)O ₂ (100) 蓝宝石		不加热	76—10mm	Ar O ₂	10 ⁻¹ —10 ⁻² Pa 适量		(1) 785—875 C (2)	湿 O ₂ 干 O ₂	30min
	单靶蒸射	YBa ₂ -Cu ₃ O ₇ 或合金				700—800 C 600—700 C		Ar/O ₂ =2 Ar/O ₂ =4 或 O ₂	79Pa 7Pa				
金 属 有 机 化 学 气 相 淀 积	多源共蒸发	Y(C ₁₁ -H ₁₉ O ₂) ₃ , B(C ₁₁ -H ₁₉ O ₂) ₂ , Cu(C ₁₁ -H ₁₉ O ₂) ₂	反应器内	LaAlO ₃ (100)		730—800 C		运载气 Ar 反 应气 N ₂ O 或 O ₂			400 C	O ₂ O ₂	反应室 内缓冷 30min
	单源蒸发	以上三种有机物粉末混合	玻璃管中			800 C		运载气 He 反 应气 O ₂	533Pa			O ₂	反应室 内冷至 室温 (20—60min)

少. 晶格常数比较匹配, 才便于在基片上生长出单晶薄膜或高度择优取向的多晶薄膜, 并且其界面应力很小. 只有当热胀系数相互匹配, 薄膜中的热应力才小^[15]. 这样, 就可保证薄膜中的内应力很小, 可以长期稳定地工作. 为了具体说明基片与薄膜间的匹配情况, 引入表 1.6 和表 1.7^[16,19]. 从这两个表中的数据可以看出, SrTiO₃ 晶体与 YBaCuO 超导体的晶格匹配相当好, 在 a 轴方向上, 两者相差仅为 2.2%, b 轴方向上只差 0.38%. 此外, 两者的热胀系数也比较接近. 虽然 Y 稳定的 ZrO₂ 单晶在晶格常数上与 YBaCuO 超导体的差别很大, 难以在其上形成晶格正常对应的单晶薄膜, 但是可以形成晶格偏转 45° 角的薄膜. 这是因为偏转以后, 其晶格与 ZrO₂ 晶体的晶格对角线长度的一半 $a/\sqrt{2} = 0.3649\text{nm}$ 比较相近, 在 a, b 轴上只分别相差约 4.5% 和 6.2%. 用 MgO 基片时, 也有类似情况, 超导体晶格偏转 45° 角形成 (100) YBCO_{45°} (100) MgO 时, 在 a, b 轴上的失配度仅分别为 4.1% 和 2.4%. 这时一个 MgO 元胞对角线与 1.5 个 YBCO 元胞相对应 (MgO 的 $a \times \sqrt{2} \times 2/3 = 0.3979\text{nm}$). 用 LaAlO₃ 基片时, 在 a, b 轴上与 YBCO 晶格的失配度小至 0.84% 和 2.7%. 从上述看出, 按晶格匹配程度来说, 在 SrTiO₃ 基片上外延的 YBCO 超导薄膜应该质量最好, 其次是在 LaAlO₃ 基片上, 再其次就是在 MgO 和 ZrO₂ 基片上的外延膜. 但是, 从这两个表中看出, 按热胀系数, 在以上几种基片中, SrTiO₃ 基片与 YBaCuO 超导体的匹配程度最差.

表 1.6 几种常用基片的性质

名称	晶格常数(nm)	热膨胀系数	介电常数	tgδ	f(GHz)	T(K)
SrTiO ₃	$a=0.3905$	8.6×10^{-6}	310	3×10^{-2}	10-1000	300
			1900	6×10^{-2}	10-1000	80
Zr(Y)O ₂ (YSZ)	$a=0.516$	10×10^{-6}	25	1.6×10^{-2}	10-1000	300
			25	7.5×10^{-3}	10-100	80
			25	$2-6 \times 10^{-4}$	2-20	4.2
MgO	$a=0.4203$	13.8×10^{-6}	9.87	9×10^{-4}	10-1000	300
			9.6	4×10^{-5}	10-100	80
			—	1×10^{-6}	0.5	4.2
Al ₂ O ₃	六角	$8.6 \times 10^{-6} (\parallel c)$ $7.8 \times 10^{-6} (\perp c)$	9.5-11.5	2×10^{-4}	9	300
	$a'=0.4763$ $c'=1.3003$			1.5×10^{-6}		77
LaGaO ₃	$a=0.5519$	10.6×10^{-6}	25	1.8×10^{-3}	1MHz	300
	$b=0.5494$		25	1.5×10^{-6}	0.5-1.5	4.2
	$c=0.777$					
LaAlO ₃	$a=0.3788$ (α)=90°4'	10×10^{-6}	16	5.8×10^{-4}	10	300
			16	8.3×10^{-5}	10	77
			16	5.0×10^{-6}	10	4.2
			25	$<5 \times 10^{-4}$	500	4.2-90

按价格, 当前 LaAlO_3 基片较贵, ZrO_2 基片比较便宜, SrTiO_3 和 MgO 基片居中。

对于高 T_c 超导器件, 特别是高频和微波器件, 还要求基片介电性优异、化学性质稳定, 并有足够的机械强度。此外, 为了制造大面积的超导薄膜, 还需要大面积的单晶基片。表 1.6 示出, 在以上几种基片中, MgO 基片的微波介电性能最好, 因为其介电常数和 $\text{tg}\delta$ 都较小。其次是 LaAlO_3 , 再就是 $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$, 以 SrTiO_3 的微波介电性能为最差。但是, MgO 的稳定性能不佳, 易于发生潮解。故目前多采用 LaAlO_3 作为微波超导器件的基片。

现在微波器件常用的基片是蓝宝石或者高铝瓷, 半导体器件的常用基片是硅片。因此, 在研制高 T_c 氧化物超导薄膜之初, 就曾企图采用这两种基片。但是, 实践表明, 在这两种基片上淀积的薄膜不但超导性能不佳, 而且在基片和膜之间还发生严重扩散^[17], 因此至今未能实际应用。

表 1.7 HTSC 的晶常数与热膨胀系数

超导体	晶系	晶格常数 (nm)	热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)
$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$	四方	$a=0.378$ $c=1.223$	10-15
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	正交	$a=0.382$ $b=0.389$ $c=1.168$	10-15
Bi-Sr-Ca-Cu-O	四方	$a=0.54$ $c=3.0, 3.6$	12
Tl-Ba-Ca-Cu-O	四方	$a=0.54$ $c=3.6$	—

对高 T_c 氧化物超导薄膜来说, 由于当前还未找到比较理想的基片, 所以探索基片材料的研究仍在进行。现在其研究方向大致有三: (1) 探索新型基片材料, 如 LaGaO_3 , NdGaO_3 , CaNdAlO_3 , YbFeO_3 , LiNbO_3 等; (2) 探索利用常用基片的可能性, 如 Al_2O_3 , SiO_2 , Si 类单晶和多晶基片、陶瓷和玻璃类基片, 以及金属类基片^[14]; (3) 在常用基片上淀积缓冲层(隔离层), 如在蓝宝石基片上先外延一层 $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ 或 SrTiO_3 , MgO , CeO_2 , $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ 等; 在硅片上外延一层 $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ 或 MgAlO_3 , BaTiO_3 等; 在 SiO_2 上先淀积一层 In_2O_3 和 SnO_2 等。对隔离层的要求除了抑制扩散以外, 还要便于在其上生长出优质的高 T_c 超导薄膜。

3. 工艺条件

在制造高 T_c 超导薄膜时, 基片温度、源(靶)与基片间距离、真空室气氛和热处理条件等属于制膜工艺条件。具体的工艺条件依工艺原理、工艺流程和具体设备而定。在前面工艺原理一节中已经论及, 早期制造 YBaCuO 高 T_c 超导薄膜在工艺流程上分为三步^[18]: (1) 淀积金属成分(以氧化物或次氧化物形式)符合化学式量比的非晶或微晶薄膜; (2) 在氧气氛中于 $800-950^\circ\text{C}$ 下晶化薄膜, 以形成四方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.5 < \delta < 1$); (3) 在 $300-500^\circ\text{C}$ 下氧化薄膜, 通过吸氧和氧空位有序化将四方晶转为正交晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$)。后两步既可以在真空室内原位进行, 也可以在真空室外进行。近来将前两步合并为一步, 在真空室内进行, 即所谓原位法。其法是将基片温度提高到 $700-800^\circ\text{C}$, 以形成高阻四方晶薄膜, 然后在冷却过程中氧化。以后, 又发展出一步法, 即是在真空室内于基片温度为 470°C 下, 在活性氧中一次合成正交晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.2$) 薄膜。目前在制膜设备中产生活性氧的方法已有多种, 其中多为产生等离子体氧。