

以光辅助化学气相沉积法 (Photo - Assisted MOCVD) 研发高质量高温 超导体厚膜

周 本 初
(Pen - Chu Chou)

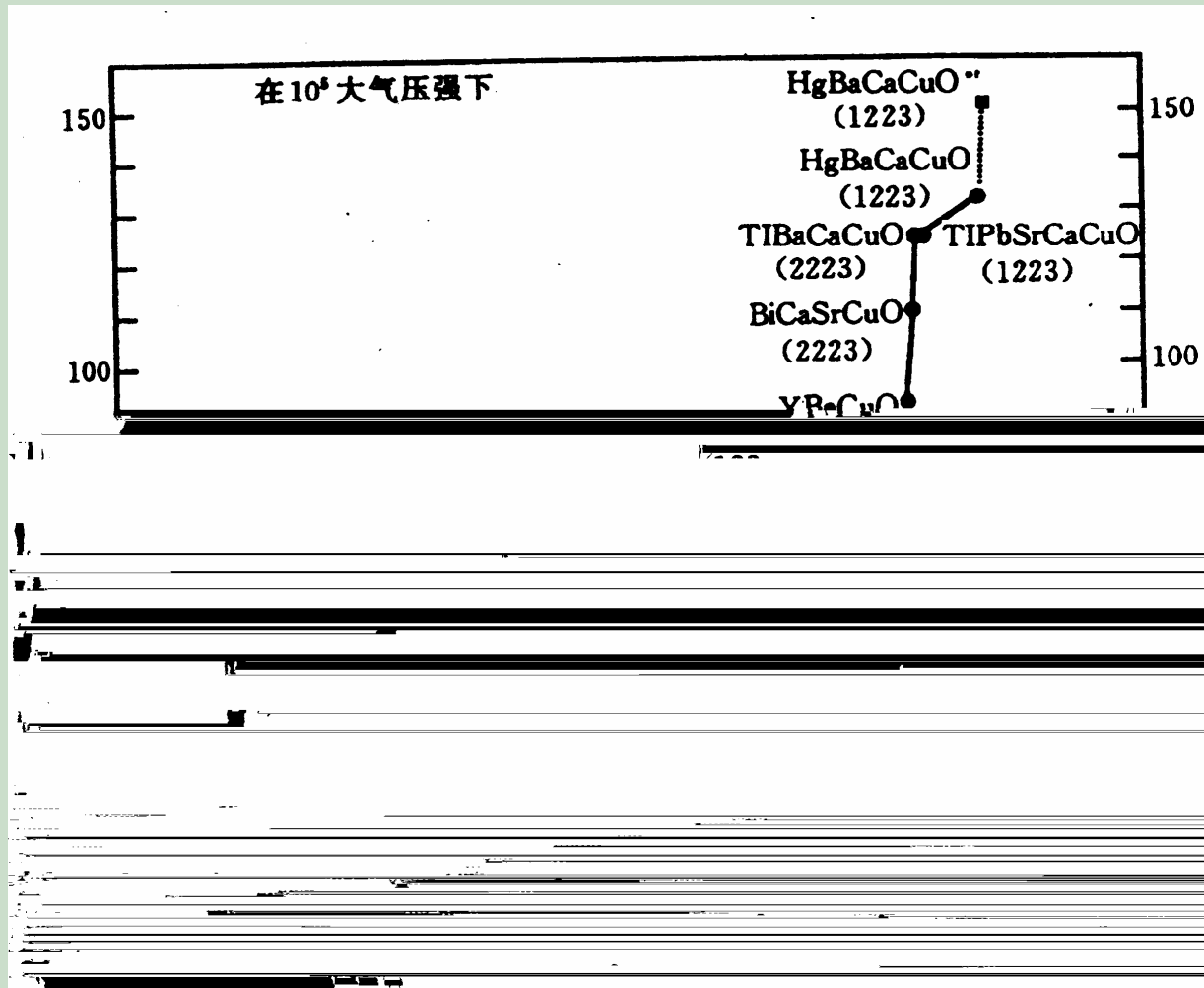
2007年5月15日
于北京大学物理学院

一些“为什么”

- 为何需要“高温超导体”？
- 为何需要高质量的高温超导体厚膜？
- 为何需要MOCVD？
- 为何需要“光”？又什么形式的光？



超导发展史简图



沈致远著：高温超导微波电路（中译本），国防工业出版社（2000）



■ 高温超导体 (High- T_C Superconductors):

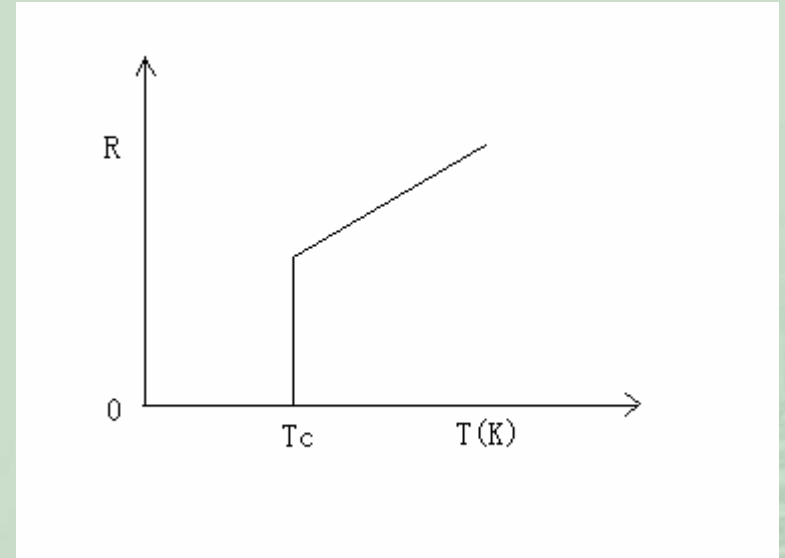
例： $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$

(简称YBCO或Y123)

$T_C = 90\text{K}$

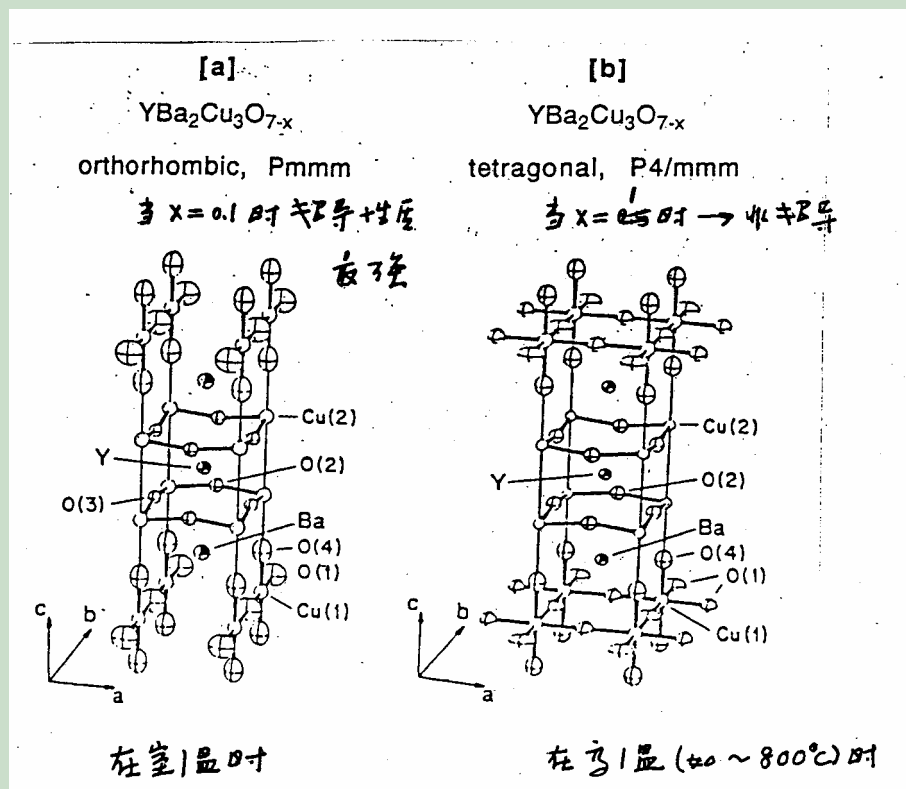
发现于1987年1月

[液氮：77K]



传统的超导体（单纯金属或合金）的 T_C 皆在24K以下，故被称为低温超导体。

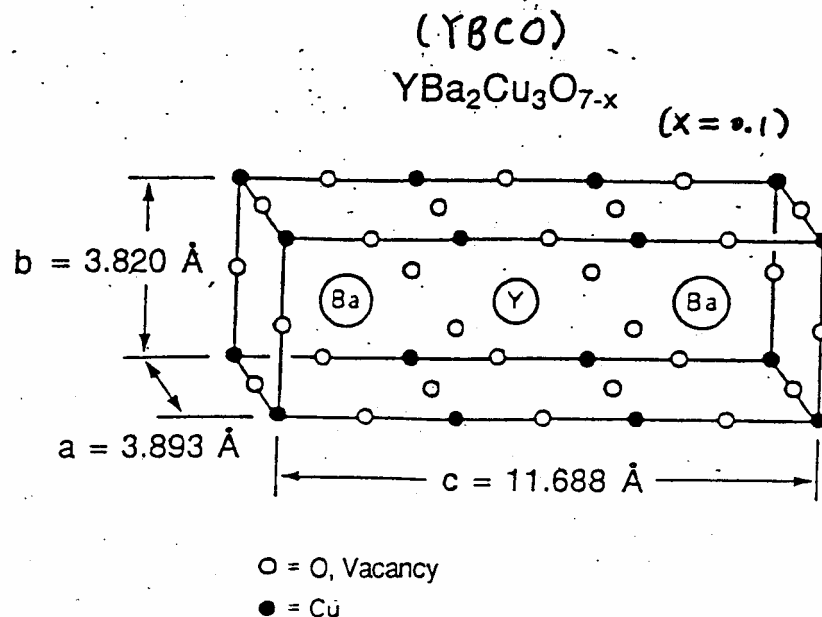
YBCO在不同状态下的晶体结构



- **Perovskite**结构：如同许多铁电性材料
- 超导电流主要只能在**a-b平面**通过 — 因而对此类高温超导体晶体结构质量的要求很高。



当 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中的 $x = 0.1$ 时的晶体结构：
 （此时的 T_c 可达最高）



Orthorhombic 结构 ($x = 0.1$ 时)

对 YBCO 而言:

$$a \cong b \cong \frac{1}{3} c$$

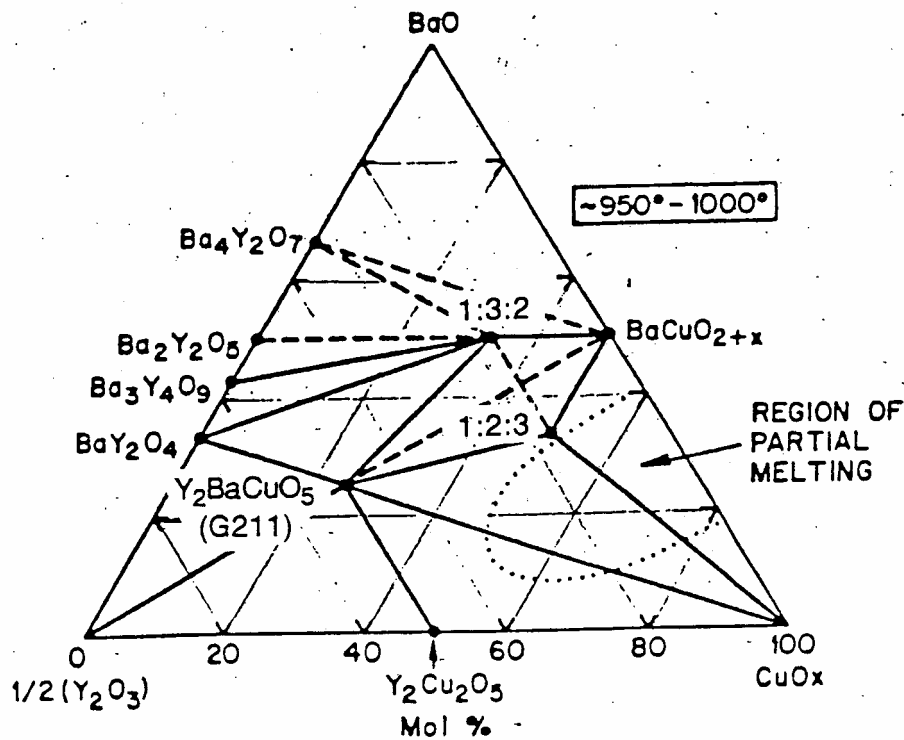


- “**高质量**”高温超导体膜在这里的定义——超导膜的**化学纯度高，晶体趋向纯度高，晶体微结构的完整性高， T_c 高， J_c 高**，（ J_c 为超导临界电流强度，高质量YBCO膜在77K时的 J_c 应在 $1\text{MA}/\text{cm}^2$ 以上）。

可见此类膜的质量对其在适当衬底上生长的外延条件要求很高。



与YBCO有关相图



- 图中的“1:2:3”——即YBa₂Cu₃O_{6.9}的位置



YBCO/LAO(100)

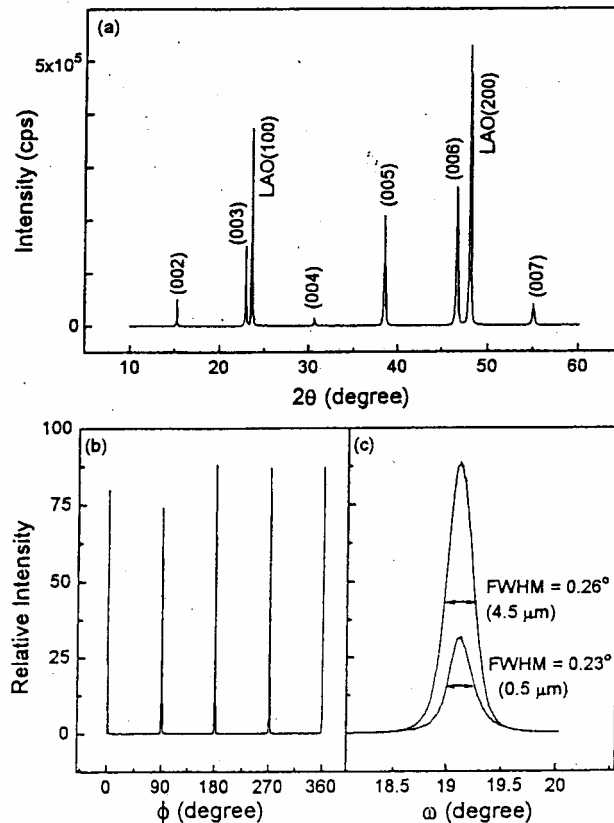


FIG. 3. XRD data for the 4.5 μm thick YBCO film deposited on LAO(100): (a) a 2θ scan; (b) a ϕ scan of the YBCO (103) reflection; and (c) rocking curves of the YBCO (005) reflection for the 4.5 μm thick film (FWHM = 0.26°) and a 0.5 μm thick film (FWHM = 0.23°) for comparison. *

LAO(100)即
 $\text{LaAlO}_3(100)$

* A. Ignatiev, et al.,
Appl. Phys. Lett. 70,
1474(1997).

温度与压力对YBCO膜生长取向的影响

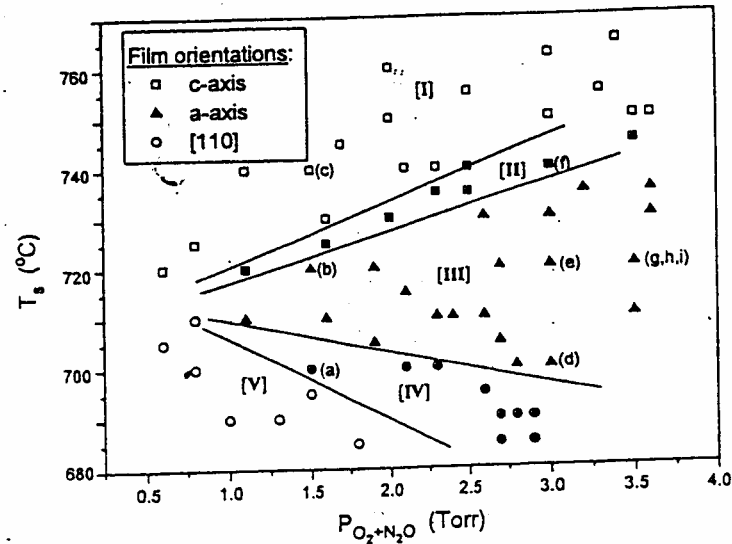


Fig. 2. Substrate temperature (T_s) vs. total partial pressure of oxidizers $P(O_2 + N_2O)$ for various growth orientations of YBCO films ($0.3 - 1 \mu\text{m}$ thick) prepared by photo-assisted MOCVD.*

* Q. Zhong, et al., Physica C 246, 288(1995)



YBCO的用途：

一.大电流应用

- 第一代高温超导体导线
- 第二代高温超导体导线
- 超导发电机、限流器、变压器等
- 军事用途



YBCO的用途：

二.小电流应用

- **超导微波滤波器**

传统的铜制微波滤波器已难以应付因大量无线通讯而引起的波段干扰及灵敏度降低的问题。

- **探测器 --- 军事用途**

- **MRI**

- **其他**



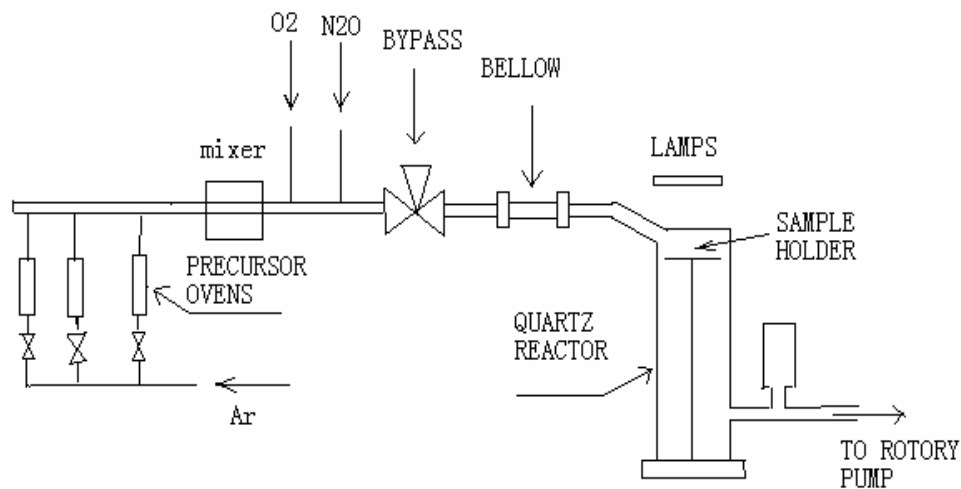
MOCVD的优点：

(Metalorganic Chemical Vapor Deposition)与各类气相沉积法相比，其主要优点为——

- 沉积面积大/产量高
- 可不受直线沉积的限制
- 速度较快
- 层层生长(layer by layer growth)的可能性高
- 可调控的参数多（也是难处）
- 非热力学平衡状态的沉积可能性高
- 经济上较有利



我们用的以石英反应室为主体的光辅助MOCVD设备示意图



A schematic diagram of the photo-assisted MOCVD system of vertical reactor type.

我们也建成了以不锈钢反应室为主体的光辅助MOCVD设备。



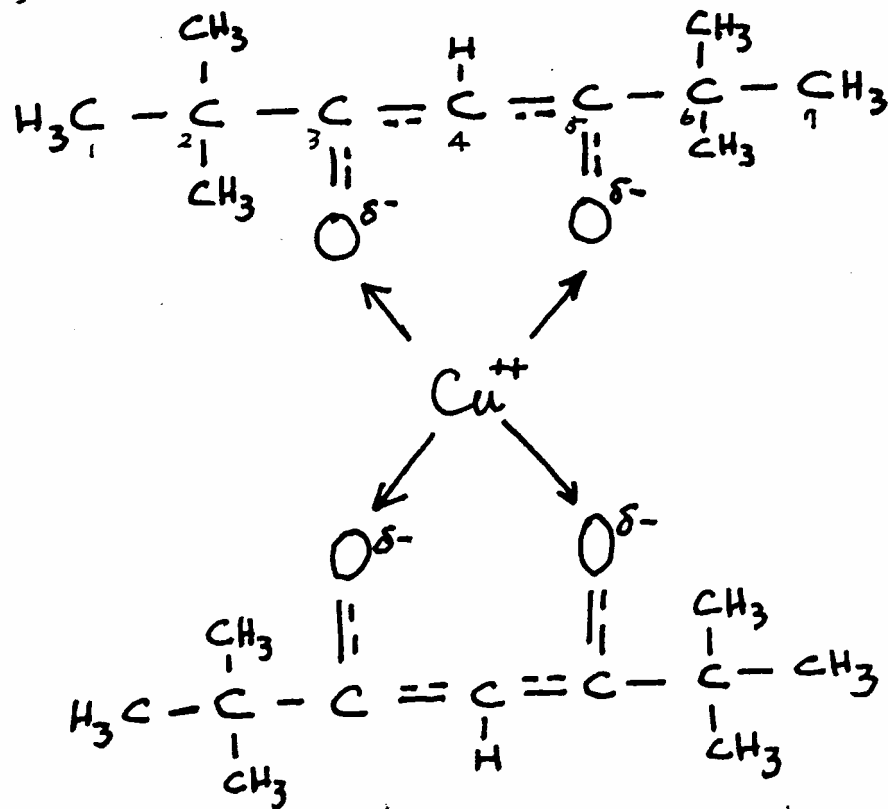
以MOCVD法生长YBCO膜所需要的金属有机 固态原材料 (precursors)

| | 挥发温度 |
|------------------------------|-----------|
| $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ | 160-170°C |
| $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ | 160-170°C |
| * $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ | 260-280°C |

- tmhd: 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione
 $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- 问题主要出在钡原上



此类金属有机原的结构示意图



Summary of MOCVD deposition parameters

| | | |
|---|--|---|
| Organometallic | Y(tmhd)₃ Ba(tmhd)₃ Cu(tmhd)₂ | |
| Oven temperatures | Y Ba Cu | 160°C 260°C 160°C |
| Carrier gas (argon) flow rates in each source oven | Y Ba Cu | 75 cm³/min 600 cm³/min 80 cm³/min |
| Oxygen flow rate | 400 | cm³/min |
| Deposition rate | 0.6* | μ m/min |
| Operating pressure | 5 Torr | |
| Substrate temperature | 800°C | |

* 膜生长速度远较其他气相制膜法为快。但如若更快，膜的晶体质量会下降。

- 如加入 N_2O ，所制成的YBCO膜的超导临界电流 (J_c) 会更高。由优选法测得^{*}，就 J_c 而言， $\text{N}_2\text{O} : (\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O})$ 约为 0.4 : 1 时的效果最好。

^{*} P.C. Chou, et al., Physica C 254, 93 (1995)



YBCO 薄膜的生长条件

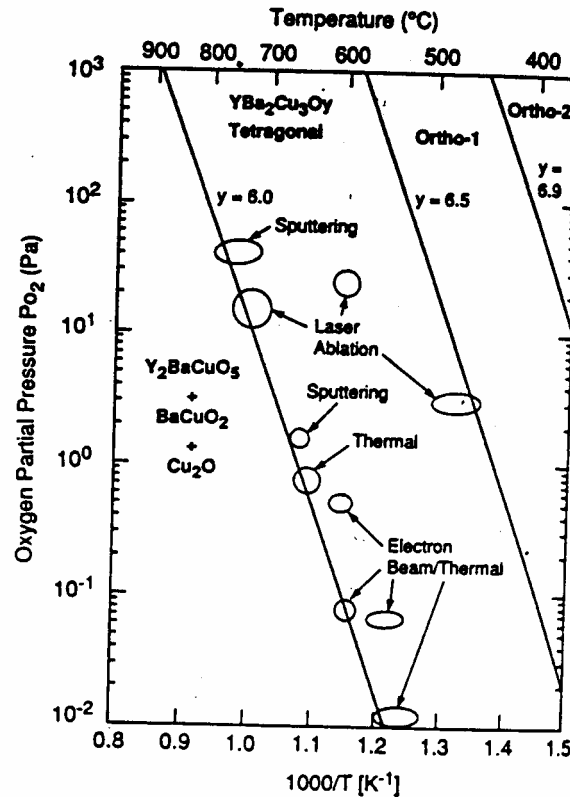
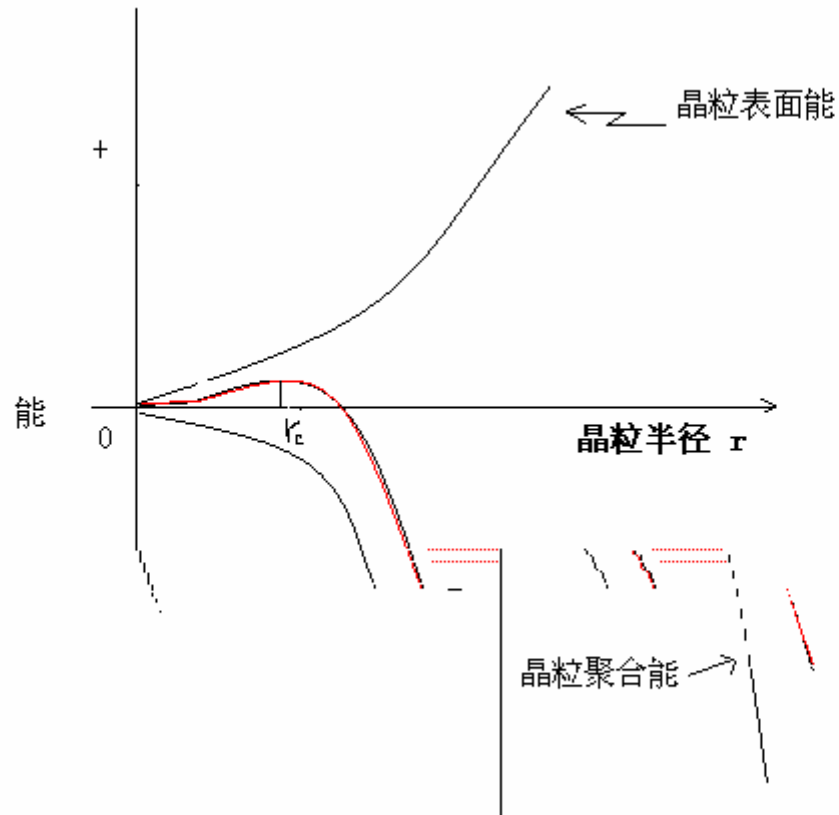


Fig. 1. Oxygen partial pressure vs. temperature plot showing the critical stability line for YBCO at $y = 6.01$ together with parameters from the literature for successful in situ growth. In addition, the tetragonal-orthorhombic transition line at $y = 6.5$ and the stability line for $y = 6.9$ are given. *

* R.H. Hammond and R. Bormann, Physica C 162-164, 730(1989).



Nucleation(晶粒成核)



为何需要“光”？

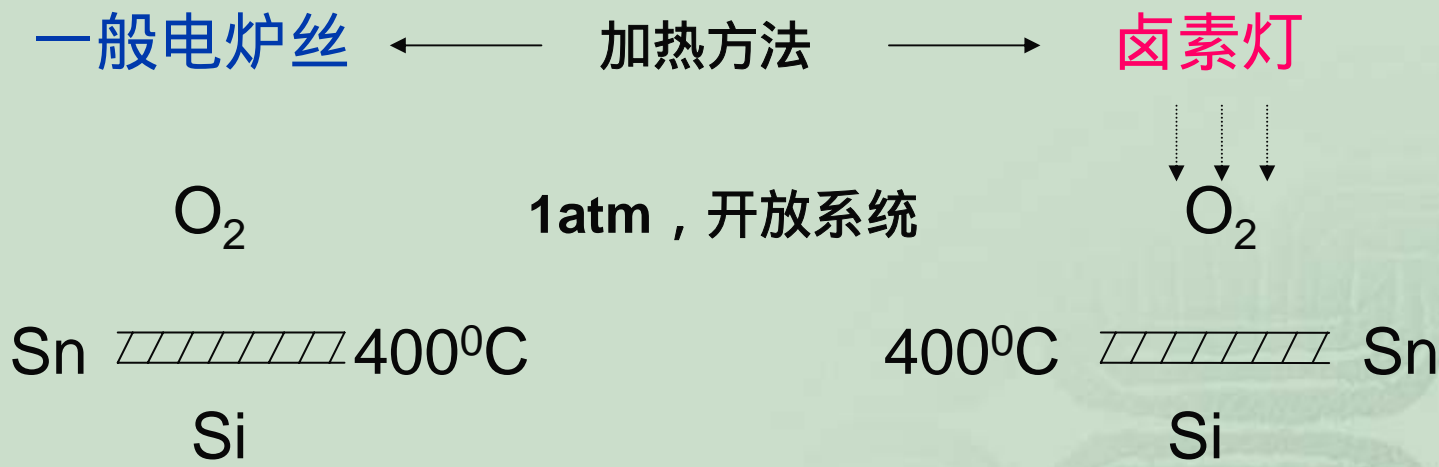
■ 一个较早的试验（1980）

Silicon Wafer Ion Implantation → 制成 pn 极 → 加热处理
1 - 2小时 → (1) 恢复完整的晶体结构; (2) Activation : 使
implanted 的离子 (如 Al^{3+}) 能到达 Si 原子原来的位置。

但若以光 (如卤素灯) 处理---- 2 - 3秒内即可达目的。



■ 另一个试验 (1988)



根据以上的两个实验结果

提出了在处理电子或其他有关材料时的
“光优势理论”^{*}。

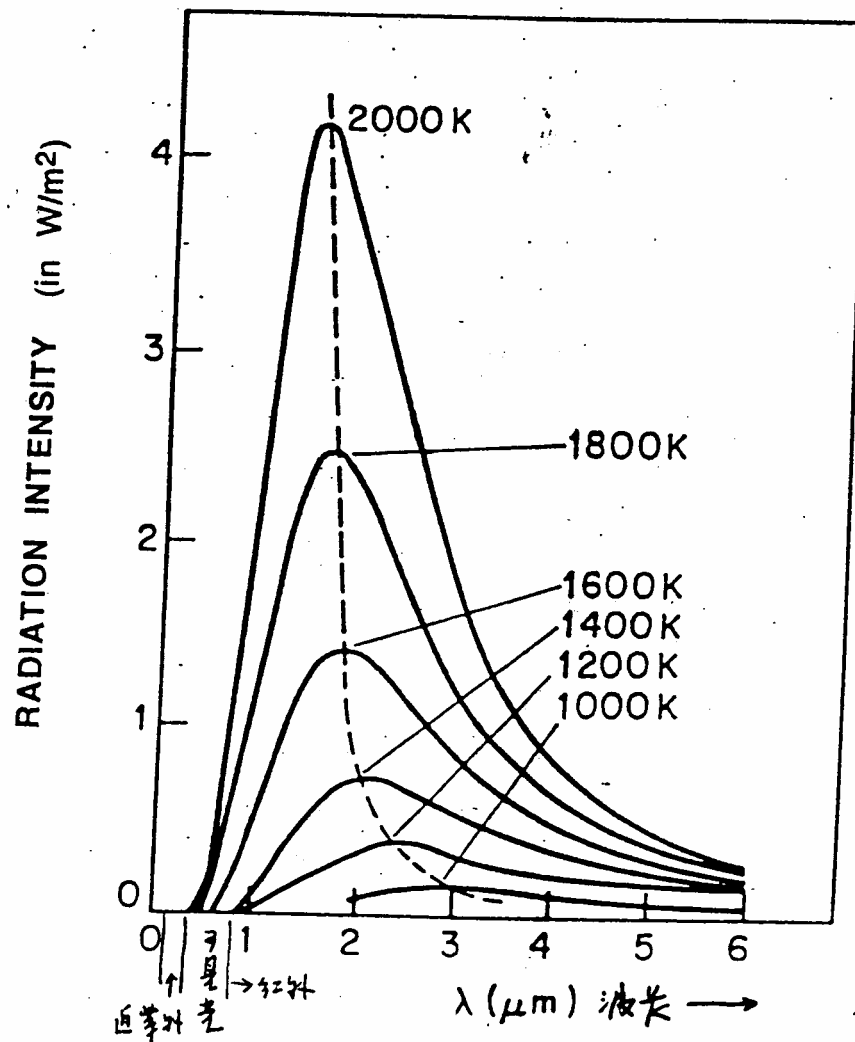
- ^{*} R. Singh, et al., J. Appl. Phys. 66, 2381(1989)
R. Singh, et al., J. Vac. Sci. Technol. A7, 1456(1989)

Prof. R. Singh是我在U. of Oklahoma电机系时的论文指导教授。



黑体辐射 (Black Body Radiation)

当光源温度 (Color temperature) 在 3000K 以上时, 在可见光及近紫外 (Near UV) 区域的光强度即明显增加。



“光”为何较“热”有优势？

- “热反应”深受Boltzmann分布率的影响

Boltzmann Factor: $e^{-Q/KT}$

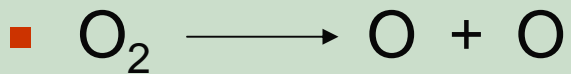
其中“Q”为激化能。

但“光反应”不受此分布率的影响。

- 为何要使用具有适当连续光谱的光源。
如 halogen tungsten 灯？

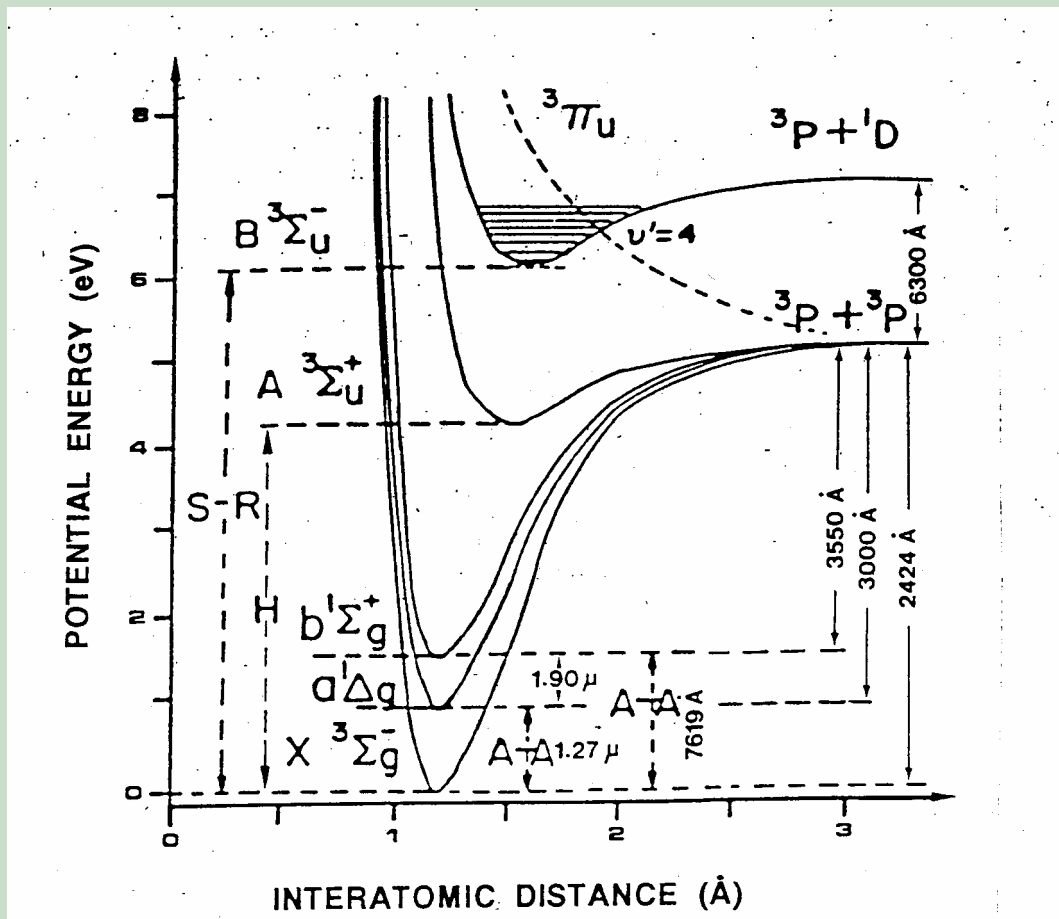


氧分子分解能之例



**所需能量 (5.12eV)
在近紫外范围内。**

若使用热则深受 $e^{-Q/KT}$ 的限制



■ 除膜生长速度快以外，以Photo - Assisted MOCVD生长YBCO膜有二特点：

1. 膜厚度远超过其他方法所生长者。
2. 膜截面形如单晶——看不到晶粒界面。



关于Photo - Assisted MOCVD的一些参考资料

1. P. C. Chou, et. al., "Optimization of J_c of YBCO thin films prepared by photo-assisted MOCVD through statistical robust design", *Physica C* 254, 93(1995).
2. Q. Zhong, et. al., "High-rate growth of purely a-axis oriented YBCO high- T_c thin film by photo-assisted MOCVD", *Physica C* 246, 288(1995).
3. A. Ignatiev, et. al, "Large J_c enhancement by ion irradiation for thick $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films prepared by photoassisted metalorganic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* 70, 1474(1997).





The
University of Oklahoma

SCHOOL OF ELECTRICAL ENGINEERING
AND COMPUTER SCIENCE
202 West Boyd, Room 219
Norman, Oklahoma 73019-0631
(405) 325-4721

August 28, 1990

Dr. Eddie Smith
Dean, Graduate College
University of Oklahoma
Norman, OK 73019

P.20

结论

- 1.这项工作已显示使用Photo - Assisted 法生长高质量高温超导体（YBCO）厚膜是有一定的**优越性**。
- 2.这一工作也提示了从事现代高科技材料研发的工作人员应力求具有更广更深的**多学科背景**（如对此一工作而言，应具有物理、化学与工程相密切结合的多学科背景）。
- 3.由这一工作也可见**创造性思维**在现代高科技研发中的重要性。



请各位从事科技工作的朋友提出进一步看法

例1：以光处理材料时，光是否会“万能”？

例2：以光处理材料时，在设备上有何困难？



我们的照片



方秀军 周本初 李国兴



李善文

欢迎来长春！



2006年于长春南湖公园

谢谢大家！

