

- [1] J. R. Lakowicz and K. W. Berndt *Rev. Sci. Instrum.*, 62(1991), 1727.
[2] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectro-*

copy, Plenum Press, New York, (1983), 51.

- [3] K. W. Berndt and J. R. Lakowicz *Rev. Sci. Instrum.*, 61(1990), 2557.

准分子激光蒸发

——一种新型的镀膜技术

李贻杰

(北京大学物理系, 北京 100871)

准分子激光蒸发是一种新型的镀膜技术。它是近几年来在高温超导薄膜的研制过程中发展起来的。本文简要介绍了准分子激光蒸发镀膜技术的基本原理、工艺特点及其生长动力学过程。

自从1960年世界上第一台红宝石晶体激光器问世以来^[1], 激光物理已经发展成为一门系统、完整的学科, 激光技术的应用几乎渗透到了科学研究和生产实践的每一个领域。激光技术发展的早期, 在工业生产和医学上获得应用的激光器件以YAG, CO₂激光器和各种小型气体激光器为主。准分子激光器作为一种新型的可调谐激光器件, 具有辐射波长短(波长在170—560nm之间)、高增益、高效率和高功率等优点, 并且还能在长脉冲和高重复率下工作, 所以越来越受到人们的青睐。目前世界各国正在大力开发和研究准分子激光在科学技术中的应用, 特别是在材料科学中的应用。由于准分子激光器的辐射频率处于紫外波段, 不仅容易被金属、氧化物、陶瓷、玻璃、高分子材料和塑料等许多材料所吸收, 而且还可将其束斑尺寸控制到微米甚至亚微米量级, 这对各种材料的精细加工及光子束制版自然是十分有利的。

近几年来, 国内外广泛开展了准分子激光在材料表面改性^[2,3]、辅助沉积^[4]和镀膜^[5-7]等方面的研究工作。尤其在高温超导薄膜的制备方面, 脉冲准分子激光蒸发(pulsed excimer laser evaporation)已成为一种最有效的制膜手段。本文将结合作者在准分子激光蒸发外延生长YBa₂Cu₃O_{7-x}超导薄膜方面的研究工作, 对准分子激光蒸发镀膜技术的基本原理、工艺特点、

生长动力学过程、成膜机理以及国内外的研究进展作一简要介绍。

一、准分子激光蒸发镀膜技术的工艺特点

1986年4月, 贝德诺尔茨(J.G. Bednorz)和缪勒(K. A. Müller)在Ba-La-Cu-O系化合物中观察到了超导现象^[8], 这一发现拉开了高温超导研究的序幕。因为高温超导薄膜在微电子领域具有很大的应用潜力, 所以从一开始世界上许多第一流的实验室都投入了大量的人力、物力开展这方面的研究工作。研究面也很广, 包括制膜工艺、外延生长机理、结构、输运特性和高温超导电子器件等内容。就薄膜制备而言, 几乎所有的镀膜方法都被用来制备高温超导薄膜。对于Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O和Tl-Ba-Ca-Cu-O这样的多元氧化物体系, 利用电子束蒸发、分子束外延、离子束溅射和金属有机化合物化学汽相沉积(MOCVD)等方法生长薄膜时, 很难对其组分进行严格的控制。而高温氧化物超导体的超导性能对组分又非常敏感, 不同化学配比的相具有不同的超导转变温度。要想生长出高质量的外延超导薄膜, 首先必须保证薄膜具有正确的化学配比。

尽管20年前就已经有人使用脉冲激光来淀

积薄膜^[10,11]，但这一方法真正作为一种制膜手段为大家所采用则是近三四年的事。这是由于一方面大功率准分子激光器的问世为激光蒸发镀膜技术奠定了物质基础；另一方面，高温超导薄膜的研制为这种技术的应用在客观上提供了机会，并使其得到了迅速的发展。考虑到新型的高温超导体属于氧化物陶瓷系列，具有高熔点和不易挥发等特性，并且对紫外激光具有很强的吸收能力。美国贝尔实验室于1987年最早尝试用准分子激光(Lambda Physik EMG 200E)蒸发技术淀积高温超导薄膜^[12]。自从他们成功地用该技术制备出Y系超导薄膜以来，准分子激光蒸发镀膜技术已经成为高温超导薄膜和高温超导电子器件制备的一项重要工艺。用这种方法生长的薄膜与靶具有相同的化学配比，解决了薄膜组分不易控制的难点。经过近几年的探索，已生长出了高质量的Y系、Bi系和Tl系高温超导薄膜，临界电流密度 J_c (在 $H=0, T=77K$ 条件下)超过 $10^6 A/cm^2$ ，且表面光亮，具有优良的微波特性。

1. 原理

激光蒸发在原理上类似于电子束蒸发，主要区别在于前者用激光束加热靶子，而后者则是用电子束来加热靶子的。图1是激光蒸发淀积系统的示意图，主要由准分子激光器、高真空腔($\sim 10^{-6}$ Torr)和涡轮分子泵组成。激光束通过石英窗口入射到靶子表面，由于吸收能量，

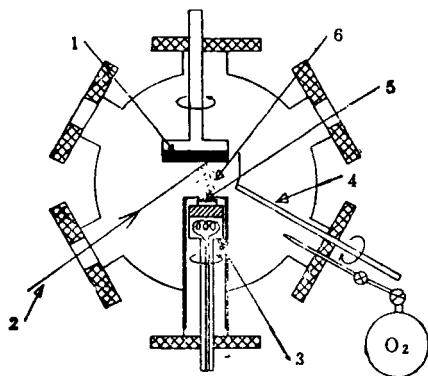


图1 准分子激光蒸发镀膜装置示意图
(1.靶; 2.入射激光束; 3.衬底加热器; 4.挡板;
5.衬底; 6.等离子云)

靶表面的温度在极短时间内升高到沸点以上，随之就有大量的原子从靶面蒸发出来，并以很高的速度直接喷射到衬底上凝结成薄膜。靶体旋转并用水冷却以避免发热。靶面与入射激光束一般成 45° 角，衬底正对着靶面，靶与衬底之间的距离在3—5cm之间。入射激光大多采用KrF的248nm辐射、XeCl的308nm辐射或ArF的193nm辐射。激光脉冲宽度为20—50ns，单个脉冲能量约200mJ，脉冲频率为5—20Hz，入射到靶上的能量密度为 $1-3J/cm^2$ 。靶子为严格按化学配比烧结的超导体材料。一般Y系为 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 相，Bi系为 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ 相，Tl系为 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ 相。最初采用的是二次成膜工艺，即先在较低的衬底温度($<400^\circ C$)和低氧分压、高真空条件下淀积薄膜，得到非晶相，然后将薄膜在高温($800-900^\circ C$)氧气氛中进行后退火处理，使各组分间发生反应形成四方相，最后再缓慢降温至 $450^\circ C$ 左右并在氧气氛中保温一小时左右，使薄膜从非超导的四方相转变为超导的正交相。由于在后退火过程中，衬底与薄膜之间会发生严重的界面互扩散，影响薄膜的超导性能，并且在Si, Al_2O_3 等衬底材料上甚至会完全破坏其超导电性，所以又发展了一次性原位成膜工艺。在一次性原位成相生长工艺中，衬底温度在 $600-800^\circ C$ 之间，氧分压在100—200mTorr范围内，可实现薄膜的外延生长。这不仅简化了制膜工艺，节省了时间，而且还能为基础研究提供高质量的单晶外延薄膜。用激光蒸发法生长的超导薄膜其厚度在200nm左右。Y系薄膜的 T_c 在90K左右，Bi系的 T_c 超过100K，Tl系的 T_c 在110K左右。临界电流密度 J_c (在 $H=0, T=77K$ 条件下)都已超过 $10^6 A/cm^2$ 。从而为高温超导薄膜在微电子学领域的应用奠定了基础。

3. 工艺特点

准分子激光蒸发与传统的热蒸发和电子束蒸发相比有许多优点。第一，激光辐照靶面时，只要入射激光的能量密度超过一定的阈值，靶面上的各种元素都具有相同的脱出率，也就是

说,薄膜的组分与靶一致,从而克服了多元化合物镀膜时成分不易控制的难点;第二,蒸发粒子中含有大量处于激发态和离化态的原子、分子,基本上以等离子体的形式射向衬底。从靶面飞出的粒子具有很高的前向速度 ($\sim 3 \times 10^5 \text{cm/s}$),大大增强了薄膜生长过程中原子之间的结合力,特别是氧原子的结合力(因为在氧化物薄膜的制备过程中,很容易出现缺氧问题),即使在比较低的衬底温度下 ($\sim 650^\circ\text{C}$)也能生长出高质量的外延薄膜。更重要的是可以在 Si, Al_2O_3 等界面反应比较严重的衬底材料上直接生长高温超导薄膜;第三,在激光蒸发过程中,粒子的空间分布与传统的热蒸发不同。在热蒸发过程中,蒸发粒子在空间的分布与 $\cos\theta$ 成正比, θ 为粒子出射方向与靶面法线之间的夹角。而在激光蒸发过程中,绝大多数粒子都具有前向速度,即沿靶面的法线方向运动,并且与激光的入射角无关。所以只要衬底位于靶子的正前方就能得到组分正确且均匀性良好的薄膜。均匀区的大小与入射激光的束斑有关,一般在 $20 \times 20 \text{mm}^2$ 的范围内都能保证薄膜的均匀性。实验中还发现,各种元素在空间具有相同的分布规律,制作大面积薄膜时,即使薄膜厚度不均匀,仍能保证薄膜各处都具有正确的化学配比;第四,淀积速率快,可达到每秒几十埃的量级;第五,由于在激光蒸发过程中,各种元素主要是以活性离子的形式射向衬底,所以用该技术生长的薄膜表面光洁度高,适合于制作高温超导电子元件。否则在形成多层膜结构时,很可能会造成微短路。此外,高频下薄膜的表面阻抗小,具有很好的微波特性,这也是在微波领域应用的重要保证。

二、准分子激光蒸发的动力学过程

虽然准分子激光蒸发镀膜技术已被广泛用于制备高温超导薄膜,但对其成膜机理还没有完全了解,这方面的研究工作有待深入。起初,人们把激光蒸发过程简单地等同于一般的热蒸发过程,所不同的只不过是激光器代替了加

热源而已。其实激光蒸发的成膜机理远比人们想像的要复杂得多。激光蒸发的动力学过程可以概括为以下三个方面。

1. 激光束与靶的相互作用

激光辐照靶面时产生的热效应,主要是由光子与靶中载流子的相互碰撞所引起的。高温超导靶在正常态为金属型,具有很高的载流子(空穴)浓度 ($\sim 10^{21}/\text{cm}^3$),在对入射激光的各种吸收机理中,载流子吸收占主导地位。靶子表面在准分子激光的辐照下,由于准分子激光的快速加热作用,其局部温度可以在比脉冲持续时间短得多的时间内迅速升高到沸点以上,大约 $2000\text{—}3200\text{K}$ ^[12,13]。故可认为在激光脉冲持续期间,对靶子晶格的加热效应是无时间滞后的。从靶面喷出的原子、分子由于进一步吸收激光能量会立即转变为等离子体。靶面附近产生的高压使处于激发态和电离态的原子、分子以极快的速度沿靶面法线方向向前运动,形成了火焰状的等离子云。等离子云有一个炽热、致密的核心,它在整个激光脉冲持续时间内都在吸收能量。

显然以上描述的这种过程仅在足够高的人射激光能量密度下才能出现。否则,若靶子表面升温速率较慢,就会由于向靶子内层的热传导而无法开始蒸发。维持靶面蒸发的最小激光能量密度称为蒸发阈能。高温超导体对紫外激光有很强的吸收本领,文献报道的蒸发阈值在 $0.11\text{—}0.40\text{J}/\text{cm}^2$ 之间^[14-15]。如果靶子是半导体、绝缘体或陶瓷等材料,则与金属相比,在室温下自由载流子浓度很低,所以激光的吸收基本上取决于束缚载流子。对于这类材料,只有当光子能量 $h\nu$ 大于靶材的禁带宽度 E_g 时,才对入射激光有强烈的吸收作用。所以不仅对入射激光的能量密度有一定的要求,而且还要求入射激光的光子能量大于禁带宽度。在激光辐射的作用下,价带电子跃迁到导带,自由光电子浓度逐渐增大,只有当光电子浓度达到一定值时,才会发生显著的自由载流子吸收,并将其能量迅速传递给晶格。准分子激光是目前波长最短的激光,其波长位于紫外波段,可以用于金属、

氧化物、玻璃、陶瓷和塑料等许多材料的蒸发。

2. 高温等离子体的形成

当入射激光被不透明的靶面吸收时，其温度可达 2000K 以上，此时从靶子表面蒸发出的粒子中，除了中性原子外，还有大量的电子和带电离子^[16]，在靶面附近可观察到沿法线方向喷射的火焰。考虑到从激光脉冲入射的初始时刻到开始蒸发的时间间隔远远小于激光脉冲的持续时间，所以可以把准分子激光的蒸发过程在脉冲持续时间内看成是一个准静态的动力学过程。另外，由于靶子表面的加热层相当薄，所含热量也只占整个人射激光脉冲能量很小的一部分，故实际上可以认为入射激光供给的能量全部用于靶子物质的蒸发、电离与加速过程。

靶面形成的蒸发气体是否进一步吸收入射激光能量，主要取决于蒸发气体中电子-离子的浓度和温度以及入射激光的频率。如果入射激光能量密度超过蒸发的阈值，但超过的不大，那么被蒸发的靶子表面的温度与原子开始发生显著的离化和激发所需要的温度相比较是低的，在这种情况下，蒸发气体对于入射激光来说实际上是近乎透明的，也就是说，此时蒸发气体的等离子体频率低于入射激光的频率，蒸发气体基本上不吸收入射激光的能量。这时蒸发气体的行为相当于一个绝热膨胀过程，在某种程度上类似于惯性机械运动。

如果入射激光的能量密度远大于蒸发阈值，蒸发温度可达很高，足以使更多的原子被激发和电离。因为等离子体的固有频率 ω_p 满足关系

$$\omega_p \propto \sqrt{n_p},$$

其中 n_p 为等离子体密度，所以这时等离子体的固有频率较高，并将进一步吸收入射激光能量，这又导致等离子体进一步升温。但这种效应并不能无限制地进行下去，因为等离子体吸收的能量越多，入射到靶子上的激光能量就减少，从而使蒸发率降低。这两种效应的动态平衡从根本上确立了整个过程的动力学特征。

等离子体的吸收系数 α_p 与其密度 n_p 的平方成正比，即

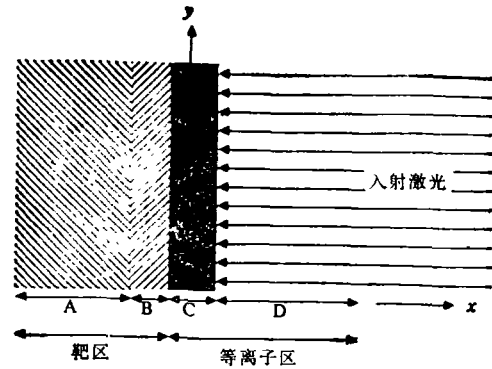


图 2 激光脉冲辐照期间，靶子蒸发过程示意图
(A. 固态靶区； B. 表面熔融区； C. 高温、高密度等离子区； D. 扩展等离子区)

$$\alpha_p \propto n_p^2.$$

这说明等离子体对入射激光的吸收仅仅发生在非常靠近靶面的区域，因为只有靶面附近等离子体才具有很高的密度。吸收能量后，高温等离子体以很高的速度向前膨胀，其密度随离开靶面距离的增加而急剧下降，等离子体的外围部分对入射激光来说实际上是透明的。入射激光与靶和等离子体之间的相互作用过程可以形象地用图 2 来表示。区域 A 为未受影响的固态靶，区域 B 为处于熔融状态的靶，它实际上是一个非常薄的表面层，厚度大约为 10^{-6} — 10^{-5} cm。由于靶表面的温度很高，不断发射电子、离子及中性原子^[17]，所以靠近靶子表面的等离子体 (C 区) 会进一步吸收入射激光能量，使更多的蒸发原子处于激发态和离化态，并产生类似于爆炸式的冲击波向真空传播，速度高达 10^5 — 10^6 cm/s^[18]。随着高温等离子体的膨胀，离子速度进一步增加，但其密度很快下降，对入射激光的吸收也越来越少，相当于透明气体 (D 区)。最终将达到自匹配的准静态分布。这种过程可以用热扩散方程和气体动力学中的欧拉方程来描述。在脉冲准分子激光辐照下，材料蒸发期间的温度 T 、密度 ρ 、速度 v 和压强 p 的分布如图 3 所示。

3. 等离子体的绝热膨胀过程

在激光脉冲停止后，蒸发粒子的数目将不再增加，也不可能继续吸收能量。所以激光脉冲停止后，蒸发粒子的运动可以看成是高温等

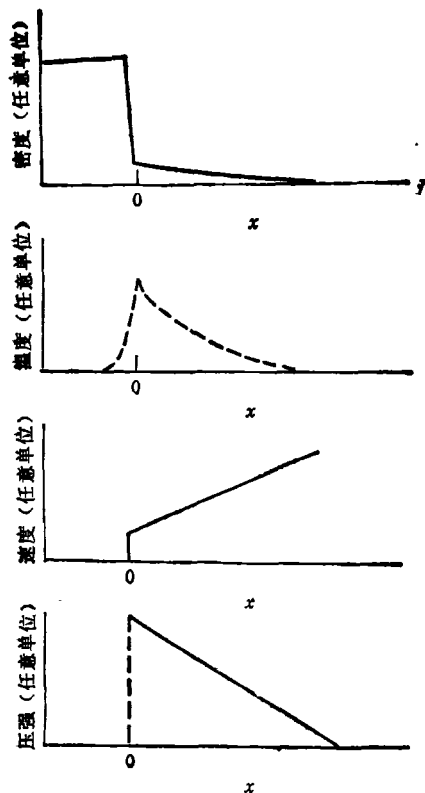


图3 在准分子激光辐照下,靶子蒸发期间,密度 ρ 、温度 T 、速度 v 和压强 p 的分布示意图

离子体的绝热膨胀过程。根据热力学,气体在绝热膨胀过程中,温度要下降。实验发现,激光蒸发形成的高温等离子体在激光脉冲停止后的膨胀过程中,其温度有所下降,但远没有预想的那样剧烈。原因有二:一方面各种离子的复合会释放能量;另一方面等离子体只沿靶面的法线方向运动,基本上是准一维的,这与自由空间的三维膨胀过程相比,降温自然要慢一些。当各种原子、分子和离子以很高的速度直接喷射到加热衬底表面时,具有较大的动能,这有助于原子在衬底表面的迁移并进入合适的晶格位置。

准分子激光蒸发镀膜技术最大的优点在于能够生长出与靶组分相同的高质量外延薄膜。这是由它独特的成膜机理所决定的。第一,入射激光能量密度大于蒸发阈值时,靶面上各种元素具有相同的蒸发率;第二,高温等离子体的形成,使各种原子、分子、离子以很高的速度沿

靶面法线方向运动,从而避免了蒸发元素在输运过程中造成的成分偏离;第三,高速运动的原子、分子和离子直接喷射到衬底表面上,增强了原子的结合力,消除了由于不同种类的原子与衬底之间粘附系数不同所引起的成分偏离。

三、准分子激光蒸发镀膜技术的应用前景

准分子激光蒸发是一种很有潜力的新型镀膜技术。虽然目前主要用于制备高温超导薄膜,但可以预见,今后该技术将广泛用于制备各种薄膜材料。已有的研究表明,用准分子激光蒸发镀膜技术不仅能提高薄膜的质量,而且还能制备用传统镀膜方法所不能制备的许多新型薄膜。

美国、德国、日本等国家已经用该技术制备出高质量的 Y 系、Bi 系和 Tl 系超导薄膜,还在 Si, Al_2O_3 衬底上外延生长出了 MgO , $SrTiO_3$, $LaAlO_3$ 等氧化物隔离层及 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超导薄膜。此外,在高温超导电子器件研究方面,利用准分子激光镀膜技术也已经能够制备出超导-绝缘-超导多层膜结构及 SQUID 器件和约瑟夫森器件。

国内,北京大学,清华大学和华中理工大学等单位正在开展这方面的研究工作,并且取得了很好的结果。例如,北京大学采用准分子激光蒸发镀膜技术在 $SrTiO_3$, YSZ, $LaAlO_3$ 等衬底上生长的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超导薄膜,其性能指标均属国际先进水平。薄膜的零电阻温度大于 90K,临界电流密度(在 $H=0, T=77K$ 条件下)超过 $10^6 A/cm^2$ 。扫描电镜照片表明,薄膜表面具有很高的光洁度。在 X 射线衍射谱图上,只出现 (00 l) 峰,说明薄膜具有 c 轴垂直于衬底表面的外延取向。此外,利用这种薄膜还研制出了高温超导边缘器件。

尽管准分子激光器的成本较高,但由于这种镀膜技术具有生长速率快、成分容易控制等优点,所以,在高温超导体、半导体、金刚石、陶瓷、氧化物和新型多元化合物等许多材料的薄

膜制备中,将会得到广泛应用。

- [1] T. F. Maiman, *Phys. Rev. Lett.*, 4(1960), 564; *Phys. Rev.*, 123(1961), 1145.
- [2] M. K. Hatalis et al., *IEEE EDL*, 8(1987), 361.
- [3] R. K. Singh et al., *J. Mater. Res.*, 3(1988), 1119.
- [4] T. R. Jervis, *J. Mater. Res.*, 3(1988), 1104.
- [5] D. Dijjkamp et al., *Appl. Phys. Lett.*, 5(1987), 619.
- [6] J. Narayan et al., *Appl. Phys. Lett.*, 51(1987), 1845.
- [7] A. M. Desantolo et al., *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 1995.
- [8] K. Moorjani et al., *Phys. Rev. B*, 36(1988), 4036.
- [9] J. G. Bednorz et al., *Z. Phys. B*, 64(1986), 189.
- [10] P. D. Zavitsanos et al., *J. Electrochem. Soc.*, 115(1986), 109.
- [11] H. Schwarz, *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena*, Plenum, New York, (1971), 71.
- [12] R. F. Wood et al., *Phys. Rev. B*, 23(1981), 2923.
- [13] R. K. Singh et al., *Mater. Sci. Eng. B*, 3(1989), 217.
- [14] T. Venkatesan et al., *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 234.
- [15] U. Sundarshan et al., *J. Mater. Res.*, 3(1988), 825.
- [16] J. F. Ready et al., *Effects of High Power Laser Radiation*, Academic, New York, (1971).
- [17] T. P. Hughes, *Plasma and Laser Light*, Wiley, New York, (1975).
- [18] C. A. Anderson et al., *Anal. Chem.*, 45(1973), 1421.

著名核物理学家戴传曾

唐廷友

(中国科学院数学学部,北京 100864)



著名核物理学家、中国科学院学部委员戴传曾先生,1991年11月18日已离去我们一年了。一年来,我们一直想念着他。在戴传曾先生逝世周年之际,我们仅以这篇短文向他表示深切的怀念和崇高的敬意。

戴传曾先生于1921年12月21日出生于浙江省宁波市的一个知识分子家庭。中学时期曾就读于宁波市效实中学。1938年考入西南联合大学数学系,二年级时转入物理系,受教于周培源、王竹溪、吴有训等著名物理学家。1942年以优异成绩毕业,并先后在西南联合大学、清华大学任教。

1946年,戴传曾先生赴英国利物浦大学卡文迪许实验室学习并进行科学研究。1951年他完成了题为《利用核乳胶进行的一些核反应的研究》的博士论文,获哲学博士学位。

1951年戴传曾先生回国后,应聘进入中国

科学院近代物理研究所(其后先后易名为中国科学院物理研究所和原子能研究所)进行科学研究。1956年晋升为研究员,并任研究室主任,后又任中国科学院物理研究所和中国科学院原子能研究所的研究室主任。1978年后,他在中国科学院原子能研究所工作期间,先后担任副所长、所长、第二机械工业部科技委委员等职。1982年被聘担任核工业部中国原子能科学研究院院长,1985年后任名誉院长。1978年以来,戴传曾先生先后担任中国物理学会理事、中国核学会常务委员、中国计量学会荣誉理事、中国核能动力学会副理事长,《核科学与工程》杂志常务副主编、《核动力工程》杂志副主编,国务院学位委员会委员、原子能科学技术评议组组长,国家核安全专家委员会副主任、核环境专家委员会副主任,国际原子能机构国际核安全咨询顾问组中国代表等学术职务。同时,戴传曾先生还先后当选为全国政协第六、七届委员。

戴传曾先生于1980年11月当选为中国科学院数学物理学部委员。

数十年来,戴传曾先生在实验核物理、反应堆物理、反应堆工程和核安全等研究工作与组织领导方面做了大量工作,取得了突出的成就。