



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 超導薄膜物理與應用-(III)子計畫三：

### 脈衝雷射蒸鍍高溫超導、光電、陶瓷薄膜研究(III)

計畫編號：NSC 89-2112-M-009-027

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：吳光雄 國立交通大學電子物理系

#### 一、中文摘要

這是一個三年的研究計畫，我們延續脈衝雷射蒸鍍高溫超導薄膜的研究成果，繼續深入探討脈衝雷射蒸鍍技術之改進，並研究蒸鍍超導薄膜以外其它材料，如陶瓷、光電、導電等薄膜。我們建立薄膜成長理論模型與雷射分子束磊晶成長之實驗配合；我們已利用脈衝雷射蒸鍍不同摻雜釷之鈮系薄膜和各種陶瓷、光電、導電等薄膜；本計畫亦配合整合型計畫的目標，提供各種高品質的超導薄膜，以便研製超導元件和探討其物理特性。

在本年度之執行計畫中，我們利用雷射分子束磊晶成長技術，在鈦酸鋇(100)拋光基板上成長同質磊晶鈦酸鋇(100)薄膜，並利用反射式高能電子繞射系統(RHEED)研究退火對鈦酸鋇薄膜同質磊晶成長的影響。我們嚐試由量測 RHEED 強度變化和 AFM 觀察結果來解釋其成長模式；我們研究以脈衝雷射蒸鍍法製備鈮銅氧/氧化鈦/基板雙層結構之特性，並和選擇性磊晶成長技術中所得之鈮銅氧/氧化鈦雙層薄膜結構比較，探討鈮銅氧在不同製程之氧化鈦薄膜上成長時其超導性之差異。我們亦研究利用脈衝雷射蒸鍍碳化矽薄膜，得到初步之結果。

**關鍵詞：**薄膜成長理論與控制、雷射分子束磊晶成長、超導薄膜與元件、退火效應、

鈮銅氧/氧化鈦/基板雙層結構、雷射蒸鍍碳化矽薄膜。

#### Abstract

This is a project of three years. We extend the research results of pulsed laser deposition (PLD) of high  $T_c$  superconducting thin films to investigate the improvements of PLD technique continuously, and to deposit other materials such as ceramic, electro-optic, and conductive thin films. We have built the theoretical model of film growth, and compare with the experimental results of laser MBE. We have studied different Pr-doping concentrations of  $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  films and ceramic, optical, conductive thin films by pulse laser ablation. Finally, the most important goal of this project is to provide different kinds of high quality high  $T_c$  super-conducting thin films for fabricating superconducting devices and to investigate their physical properties.

In this year, we have grown  $\text{SrTiO}_3$  thin films on as-polished  $\text{SrTiO}_3$  substrates and study the influence of annealing conditions on the growth of homoepitaxial  $\text{SrTiO}_3$  thin films by using a reflected high energy electron diffraction (RHEED) system.

We try to use the variation of RHEED oscillation intensity and the corresponding AFM images to explain the growth mode. We also study the characteristics of YBCO/TiO<sub>2</sub>/substrate bilayer structure by PLD method. Comparative studies of depositing YBCO films directly on to a dc sputtered TiO<sub>2</sub>/STO(100) template commonly used in selective epitaxial growth (SEG) process have, however, resulted in non-superconducting YBCO top layer. The characteristics of the resultant TiO<sub>2</sub> layers obtained from various processes were analyzed to delineate the apparent discrepancies. We also deposit SiC thin films by PLD and obtain some preliminary results.

**Keywords** : thin film growth-theory and control, laser MBE, superconducting thin film and devices, annealing effect, YBCO/TiO<sub>2</sub> bilayer structure, pulse laser ablation of SiC

## 二、緣由與目的

交大在近八年先後建立脈衝準分子雷射蒸鍍系統，倍頻 Q 開關鈹雷射造型系統和飛秒級超快鈹-藍寶石雷射量測系統等。其中，脈衝雷射蒸鍍系統包含自行設計之傳統真空蒸鍍室、掃描雷射光入射真空蒸鍍室和雷射分子磊晶成長真空蒸鍍室等共四套，每一套真空室均有其特殊用途。利用這些雷射蒸鍍系統，除了製備各種鈹系超導薄膜供超導機制、微波性質和光學性質等研究外，亦提供一個研究薄膜成長機制非常良好的工具。我們也利用此雷射蒸鍍系統研究蒸鍍其它重要和新穎的材料的可行性，如絕緣(SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、SiC 等)、金屬(如 TiN)和陶瓷鐵電

SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)等薄膜。

### (一) 在雷射 MBE 和薄膜成長機制方面

由於鈹酸鋇(SrTiO<sub>3</sub> 或 STO)的晶體結構和 YBCO 的晶格匹配差異很小，是最適合成長高溫超導薄膜的基板之一。另外，在成長約瑟芬界面元件時，只有約 0.3-2nm，使得絕緣層薄膜表面的平整度被要求在原子尺度的範圍內。基於以上的原因，不論是爲了提供作爲蒸鍍高溫超導薄膜所使用的緩衝層，或是應用在超導元件的製作上，研究出原子級的平坦 STO 薄膜的蒸鍍技術，以及瞭解其成長機制，都是一項重要的工作[1-5]。

我們利用雷射 MBE 蒸鍍系統，配合高能電子繞射儀(RHEED)，來研究薄膜的成長機制。近年來主要的工作爲在不同蒸鍍條件(基板處理、基板蒸鍍溫度、退火條件、雷射脈衝重複率等)下，研究鈹酸鋇薄膜同質磊晶成長於鈹酸鋇基板時，即時量測其 RHEED 強度振盪變化情形，並利用 AFM 圖像分析其對應之表面狀態。本年度主要研究工作爲利用 RHEED 研究退火對鈹酸鋇薄膜同質磊晶成長的影響，由於雷射分子束磊晶可以在實驗過程中任意調整雷射重複率來改變薄膜蒸鍍速率，故本實驗充分利用此特點並配合不同溫度的退火，觀察到雷射重複率與 RHEED 強度分別在下降深度、下降所需時間等所受到的影響。透過 AFM 影像讀取，發現當基板溫度愈高(高於 660°C)或雷射重覆率降低，表面結構愈平坦。在不同溫度進行不同時間的退火，可由其中獲得鍍著原子團之擴散與基板之作用力兩者之間制衡動力的訊息。由此，我們能建立氧化物磊晶薄膜成長初期的動態行為。

## (二) 在氮化鈦薄膜成長方面

氮化鈦 (TiN) 薄膜因為具有耐腐蝕、高硬度、高熔點、低電阻率等特性，在工業冶金方面有極廣泛的用途。此外，在半導體技術方面可用來作為擴散阻障 (diffusion barrier)，鍍在 VLSI 微電子上可作為導電、導熱用[6-8]，更可作為超導薄膜和多種基板間之緩衝層(buffer layer)[8-10]。在本計畫中，我們擬使用脈衝雷射蒸鍍技術，成長 YBCO/TiN 雙層薄膜，期望利用 TiN 的良好電性，在超導薄膜與基板間形成一緩衝層以當作電極，進一步量測釷系超導薄膜的 c 軸電性。但我們發現 TiN(100) 在 YBCO 成長的過程中會氧化成絕緣之  $\text{TiO}_2(110)$ ，而使上述目的受阻。但此  $\text{TiO}_2$  薄膜仍可被利用作為一緩衝層，在矽基板上成長 YBCO 超導薄膜。最後，我們比較以連續性脈衝雷射蒸鍍及選擇性磊晶成長所得到之 YBCO/ $\text{TiO}_2$  多層薄膜結構，探討釷銅氧在不同製程之氧化鈦薄膜上成長時其超導性之差異和原因。

## (三) 脈衝雷射蒸鍍碳化矽薄膜的成長

碳化矽是一種寬能帶的半導體材料，且具有高熱導係數、高崩潰電場、耐強酸和高硬度等特點[11-12]，故具有製作高功率、高頻和高溫操作下元件的潛力。除此之外，它本身亦可做為藍光發光二極體和製作太陽電池的材料。碳化矽的晶格常數與氮化鎵很接近，因此可作為成長氮化鎵薄膜的緩衝層。在本計畫中，我們嘗試以脈衝雷射蒸鍍法研究在藍寶石基板鍍碳化矽緩衝層的可行性，我們發現提高基板溫度至  $1000^\circ\text{C}$  以上是本實驗首要克服的問題。

## 三、結果與討論

### (一) 利用 Laser MBE 同質蒸鍍鈦酸鋇薄膜

#### 1. 簡介

在上年度計畫中，我們利用 Laser MBE 同質蒸鍍 STO 薄膜在不同溫度的步階 STO 基板上，利用 AFM 觀察表面狀況。本年度主要的工作為在不同蒸鍍條件下(基板蒸鍍溫度、退火條件、雷射脈衝重複率等)下，研究鈦酸鋇薄膜同質磊晶成長於拋光鈦酸鋇基板時，即時量測其 RHEED 強度振盪變化情形，並利用 AFM 圖像分析其對應之表面狀態。

#### 2. 實驗

詳細實驗裝置請見前二年之精簡報告，簡言之，雷射鍍膜條件是雷射脈衝頻率為 1Hz，氧氣壓力為  $5 \times 10^{-4}$  torr，蒸鍍溫度範圍為室溫至  $800^\circ\text{C}$ 。RHEED 的電子束能量為 19.5KeV，以 0.7 度左右的 grazing angle 沿 STO[110]的方向入射，角度設定在 off-Bragg 的條件，在這樣的條件下，打在不同層薄膜的電子束會產生破壞性干涉效應，使得 RHEED 強度對於薄膜表面的覆蓋率會比較敏感。

#### 3. 結果與討論

##### a. RHEED 強度振盪與台階邊緣模型

根據台階邊緣模型推論 RHEED 振盪現象，跟表面鍍著物大小有關。當雷射重複率增加時，RHEED 強度下降愈大(請見圖 1)，代表了樣品每單位面積所擁有的台階數(density of step)愈多，由於基板面積與鍍著物的量(即蒸鍍速率)一定，故可推測此時表面鍍著物的顆粒應愈小，事實上，這可以由 AFM 之圖像予以直接證實(請見圖 2)。

我們在固定其他蒸鍍條件下(基板溫度為  $740^\circ\text{C}$ )，改變雷射重複率 (1、2、4Hz)，當 RHEED 強度降至最低點時，停止鍍膜，並急速降溫，在大氣壓力、室溫環境，以

AFM 觀察樣品表面狀態。結果如圖 2 所示 下：

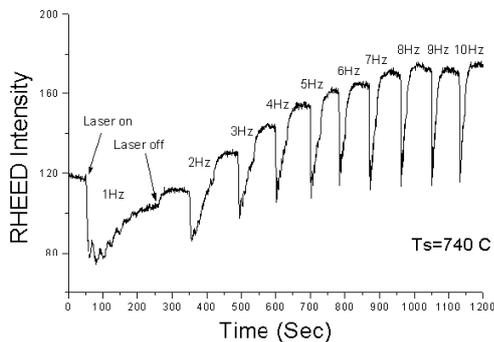


圖 1 改變雷射重複率的 RHEED 強度曲線變化

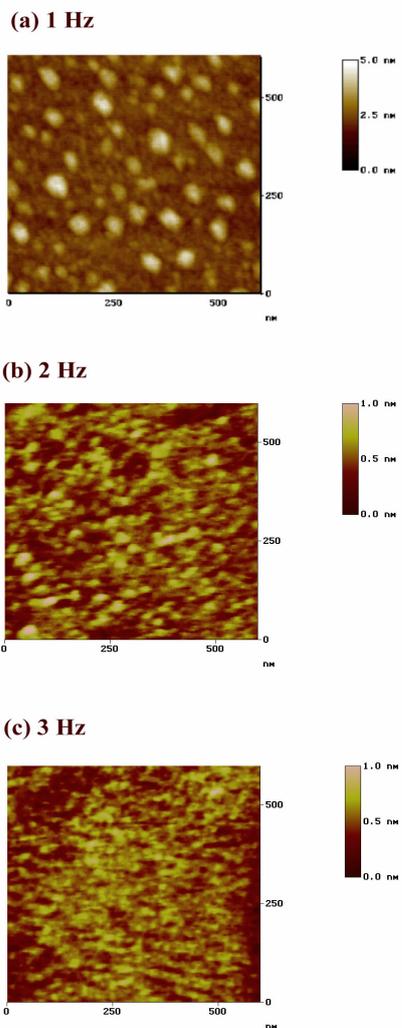


圖 2 不同雷射重複率的 AFM 影像  
，由圖分別得到顆粒的平均直徑和掃描面積  $3.6 \times 10^5 \text{nm}^2$  內的分子團之個數，表列於

由表 1，我們得到兩個結論：

表 1

雷射重複率	平均直徑	分子團個數	覆蓋面積	覆蓋率(%)
f	(nm)		( $\text{nm}^2$ )	
1	60	59	166818.5	46
2	42	131	181492.9	50
4	27	294	168331.2	46

- (1)當 RHEED 強度降至最低點時，此時表面的覆蓋率幾近於 1/2。
- (2)我們發現當雷射的重複率增加，蒸鍍物顆粒變小且島狀物的數目亦隨之增加，即：

$$f \propto N_f, f=1,2,\dots \quad (\text{式 1});$$

f: 雷射重複率,  $N_f$ : 分子團個數

若蒸鍍顆粒形成圓狀直徑為 r，則由實驗結果我們可得到下列關係式：

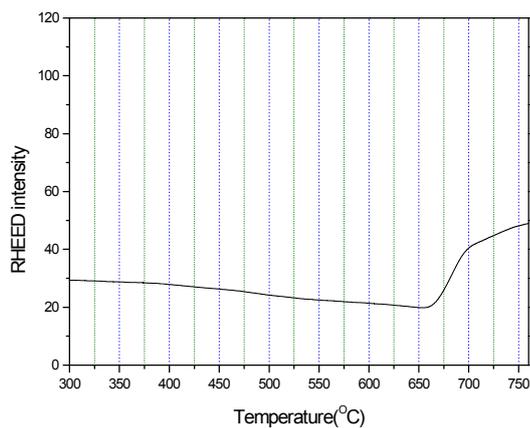
$$\frac{r_f}{r_{f+1}} = \sqrt{\frac{N_{f+1}}{N_f}}$$

此與台階邊緣理論推測之結果吻合。此結論可解釋如下：鍍膜時，設每次雷射脈衝濺射出的蒸鍍物的量為固定，則當雷射重複率愈快時，顆粒愈小。因為當蒸鍍速度變快，鍍著物來不及移動到階緣處附著，另一批鍍著物又覆蓋下來，故顆粒較小；當雷射重複率為 1Hz 時，鍍著物鍍著物有較多的時間移動到階緣處附著，故顆粒較大。這些結果亦與 S. Stoyano 理論預測的結果相符[13]。

#### b. 不同升溫速率之退火曲線

我們調整雷射蒸鍍條件如下：能量為 500mJ/pulse，雷射重複率 1Hz，基板暫不加熱(300K)，氧壓維持在  $5 \times 10^{-4}$  torr，在步

階式 STO 基板上蒸鍍 STO 薄膜；並同時觀察 RHEED 強度的變化，在強度下至最低時停止蒸鍍，並以每分鐘 15°C 的速度升溫，觀察得到圖 3 的結果。我們可以看到，約在 660°C 左右，RHEED 強度開始攀升；到了 710°C 左右變化漸緩(跟 660°C ~ 710°C 變化比較)，也就是說，710°C 左右 RHEED 強度有增加，但每分鐘變率趨慢。圖 3 升溫速度為每分鐘 15°C 時 RHEED 強度對溫度的曲線



RHEED 強度之變化可解釋如下:在低溫鍍膜未加热的樣品，其鍍著物之擴散能力小，同時又受基板作用或鍍著物周遭界面的影響，極易以小顆粒釘紮在基板上而不易流動，以致其表面結構形成許多空穴，整體結構雜亂而鬆散(鍍著物顆粒小並且隨機分佈)，此時鍍著物無法順利覆蓋成長完一層，如金字塔似的堆疊下一層(2D 和 3D 島狀成長)。此時台階數為最大，相對應之 RHEED 強度為最小。加熱時，若熱能產生之擴散能力不足以克服基板之牽制作用，則台階數和相對應之 RHEED 強度均維持不變。當基板溫度到達 660°C 以上，此時，表面的鍍著物有足夠的能量，使擴散作用大於基板及周遭介面之牽制

力，則可以產生移動，使 3D 島狀結構漸成 2D 島狀結構，而且與臨近的鍍著物進行聚合作用(coalensence)，形成較大的島狀物，此時台階密度會變小，所以 RHEED 強度開始上升。當 2D 島狀結構大小到達某一臨界值時，台階數變化較少，故 RHEED 強度變化漸緩。由此實驗，我們認為經過適當高溫處理或是在高溫所蒸鍍的 STO 薄膜，乃是得到同質磊晶的主要條件。

### c. 退火條件對記憶效應的影響

所謂的記憶效應是指：於蒸鍍過程中將雷射關閉，並將基板維持在某個定溫 (700°C~790°C)，觀察 RHEED 強度變化，當退火時間維持在 30 秒內時，若將雷射重新打開，RHEED 之振盪行為能接續退火前之模式。此情形稱為記憶效應。

我們設定雷射能量為 500mJ/pulse，雷射重複率為 1Hz，分別在 RHEED 強度最高點、最低點和上升中途停止鍍膜，退火 60 秒，觀察不同溫度其 RHEED 強度變化(見圖 4)。

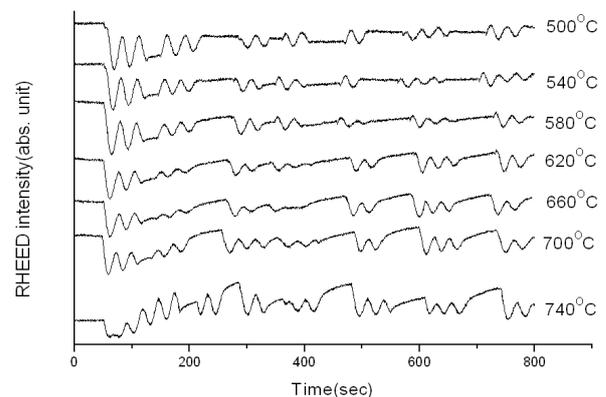


圖 4 不同溫度的記憶效應曲線圖

由圖 4 時間在 700~800 秒間的曲線變化，發現兩種現象(RHEED 強度上升中途停止鍍膜)：

- (1)當溫度在 660°C、700°C、740°C 時，經 60 秒的退火時間後，已喪失記憶效應；

在 620°C 好像開始有接續的現象；到了 580°C、540°C、500°C，很明顯看到在過了 60 秒的退火時間，仍有記憶效應。故我們得到**溫度愈低，記憶效應的時間尺度愈大**的結論。

(2)溫度愈低，退火的曲線斜率愈小。

由(1)的結果，推論當溫度小於 660°C，時間尺度會擴大到 60 秒以上。因為基板的溫度較低(小於 660°C)，鍍著物所獲得的移動能量(擴散能力)並不能使它在 60 秒內移動與較大的鍍著物結合，也就是台階密度並沒有改變。所以即使經過 60 秒的退火後繼續鍍膜，RHEED 強度依然會接續原有的振盪模式振盪。反之，當基板的溫度大於 660°C，此時鍍著物所獲得的能量使之可於 60 秒內與較大的鍍著物結合，台階邊緣密度減少(表面變平坦)，所以 RHEED 強度在退火時會有些許的上升。在退火 60 秒後繼續鍍膜，RHEED 強度便無法接續原來的振盪行為而下降。

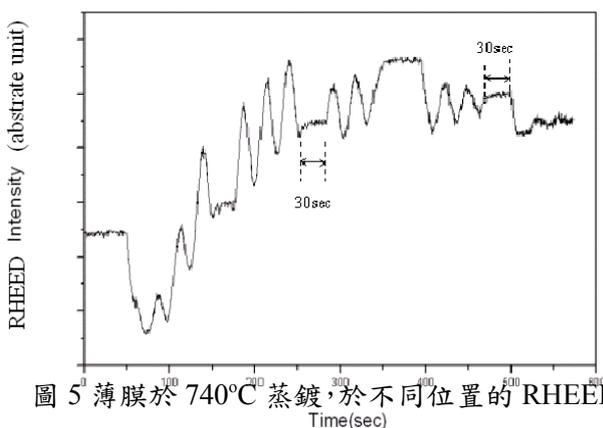


圖 5 薄膜於 740°C 蒸鍍，於不同位置的 RHEED 振盪強度進行退火曲線圖

我們也嘗試在不同的 RHEED 振盪位置進行退火。分別在 RHEED 強度振盪至最高、最低和上升過程中停止蒸鍍。發現到記憶

效應時間的長度會因為所停的位置改變。如圖 5 所示，高溫時，在最低點的記憶效應時間約 30 秒；但是若在上升過程(由最低點上升，時間不超過 1/10 振盪週期，約 2-3 秒)中退火，記憶效應的時間便不會超過 30 秒。

在不同振盪位置或不同溫度進行記憶效應的實驗，記憶效應的尺度應有不同的變化。當溫度愈高，時間尺度愈小；振盪位置愈高時退火，時間尺度亦愈小。這兩種情形其實是很接近的，在溫度方面，若基板的溫度愈高，則鍍著物可以有較多的能量移動、擴散(二維)，甚至會移動至島狀物邊緣而向下填補下一層之空隙(三維)，其移動速度會隨溫度升高而增加，所以表層鍍著物面積增大的速度亦會隨著溫度升高而變大，當變大到某一程度時，接下來蒸鍍的鍍著物便直接附著於大面積的鍍著物上成長，所以成長情形與退火前不同，RHEED 強度振盪無法接續退火前的樣子。在振盪位置方面，當振盪位置愈低，代表表層台階邊緣密度愈大，即顆粒數愈多。當振盪強度上升，台階邊緣密度減少，所以顆粒面積較大。在這兩種不同情況下退火，顆粒面積愈小者，需要較多的時間形成大面積的鍍著物；所以在不同振盪強度退火，其記憶效應的時間會有所不同。

綜合本小節所述，我們發現於適當的停止位置、基板溫度與退火時間裡，RHEED 振盪曲線會呈現出可接續的記憶效應。經由分析這些結果，可推算鍍著物在固定溫度下之擴散係數。

## (二) 成長鈮鉬銅氧/氮化鈦雙層薄膜

### 1. 簡介

TiN 薄膜可由各種不同的方式得到，如化學蒸鍍、物理蒸鍍、高週波濺鍍等。我們使用雷射蒸鍍技術，其優點在於：雷射蒸鍍可得到品質較佳之 TiN 磊晶薄膜、鍍膜溫度範圍較廣、且易於製備多層膜。在本實驗中，我們在鈦酸鋇基板及矽(100)基板上以脈衝雷射蒸鍍氮化鈦(TiN)薄膜。以此法鍍得之 TiN 薄膜具有 (100) 晶向，且擁有平整的表面以及極佳之金屬性。我們嘗試在 TiN 薄膜上蒸鍍 YBCO 超導薄膜，以其作為量測平行 c 軸方向的超導傳輸性質的電極，雖可獲得超導性質良好的 YBCO 薄膜，卻發現 TiN(100) 薄膜在 YBCO 成長的過程中會氧化成絕緣之 TiO<sub>2</sub>(110) 薄膜，使得以 TiN 薄膜當電極的構想受阻。但此 TiO<sub>2</sub> 薄膜仍可作為在矽(100)基板上成長 YBCO 超導薄膜的緩衝層，如此得到之 YBCO 超導薄膜，其臨界溫度可達 80K 以上。有趣的是，本研究群另一研究工作是利用 dc 濺鍍法直接鍍出 TiO<sub>2</sub> 薄膜，經造型後再鍍 YBCO 薄膜，結果在無 TiO<sub>2</sub> 薄膜處，可形成良好之超導薄膜；而有 TiO<sub>2</sub> 薄膜處，卻形成不超導的薄膜，此技術稱為選擇性磊晶成長(selective epitaxial growth, SEG)，已被使用於製作超導電子元件的製程中。兩種不同製程之 TiO<sub>2</sub> 薄膜和 YBCO/ TiO<sub>2</sub> 介面之差異正進一步以 EDS, XAS, AFM, XRD 等技術分析研究中。

## 2. 實驗

利用真空室內可旋轉之靶材基座，我們可以快速地轉換靶材連續蒸鍍 TiN 和 YBCO 薄膜。鍍膜條件如下：

### (1) TiN 薄膜

蒸鍍背景壓力： $5 \times 10^{-5}$  Torr，  
蒸鍍溫度：650°C，雷射脈衝重複率：5Hz，  
雷射能量：400mJ/cm<sup>2</sup>。

### (2) YBCO 薄膜

蒸鍍時氧壓為 0.3 torr，蒸鍍溫度為 780°C，雷射脈衝重複率：5Hz，雷射能量：350mJ/cm<sup>2</sup>。

## 3. 結果與討論

### (a) TiN 薄膜方面

圖 6(a)為 TiN 薄膜之 X-ray 繞射圖形。可看出 TiN 薄膜成長偏好在(100)方向。圖 6(b)為薄膜之 AFM 圖像，其表面高度變化在  $\pm 1$  nm 內，相當平整。接著我們用四點量測法量得 TiN 薄膜之電阻-溫度關係圖。從圖 6(c) 發現 TiN 之電阻值隨著溫度而急劇下降，可看出 TiN 薄膜之結晶良好，因而呈現出極佳的金屬性。若將曲線延伸，可發現殘餘電阻為零，因此我們推論此薄膜中不含雜質(impurity-free)，是品質極佳的薄膜。

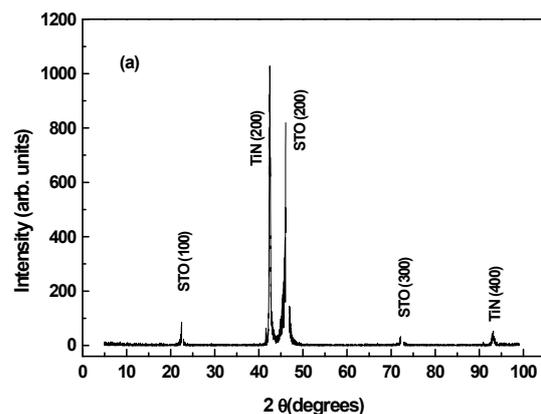


圖 6(a) TiN 薄膜之 X-ray 繞射圖

### (b) YBCO/TiN/STO(100) 蒸鍍結果

我們以 R-T 關係圖和 X-ray 繞射圖形來檢驗鍍在 TiN 緩衝層上之 YBCO 薄膜之品質。圖 7(a)為 YBCO 之 R-T 圖，其臨界溫度為 88.4K。圖 7(b)為此雙層薄膜之 X-ray 繞射圖形。可看出 YBCO 在 (001)

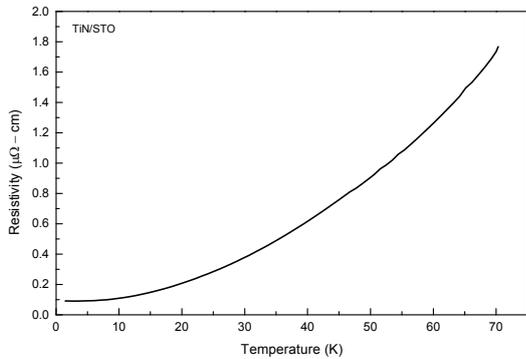
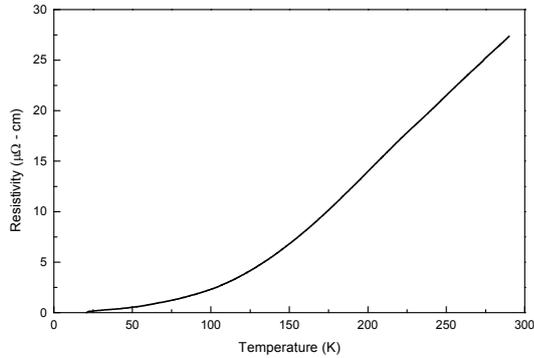
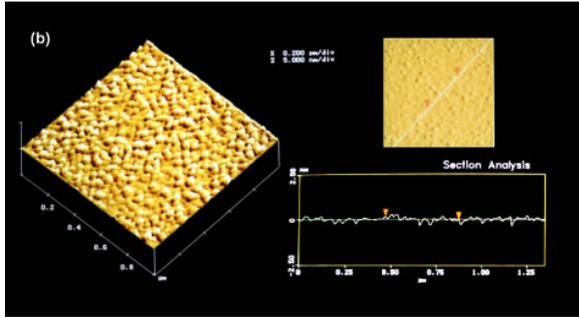


圖 6(b) TiN 薄膜之 AFM 圖; 6(c)(d)TiN 薄膜之 R-T 圖

方向的繞射強度較大。然而，我們並沒有得到預期的 TiN (200) 和 (400) 之繞射峰。於是我們將最上層之 YBCO 薄膜以硝酸蝕去，發現原本的 TiN 薄膜已變為透明

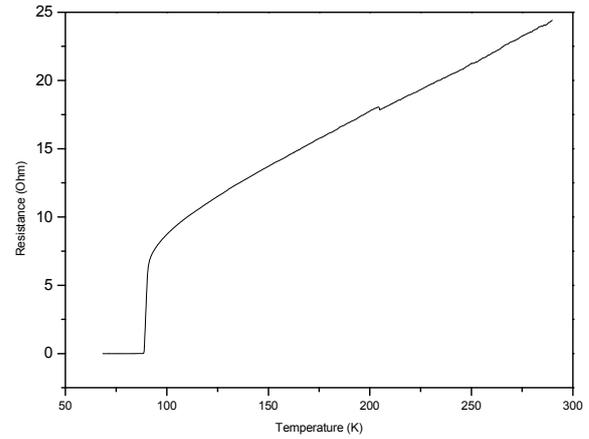
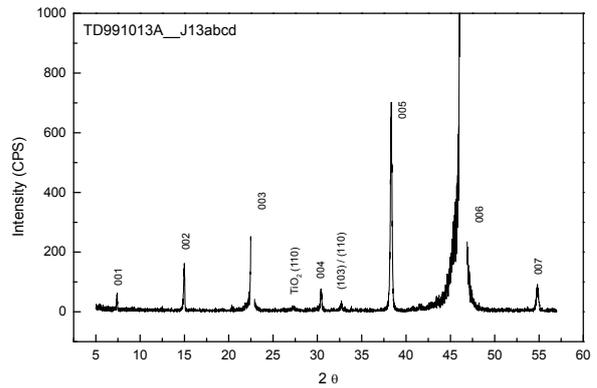


圖 7(a) YBCO/TiN/STO R-T 關係圖

氧化物。

### (c) TiN 薄膜的氧化

為瞭解 TiN 薄膜在蒸鍍 YBCO 條件下的氧化情形，我們將鍍好之 TiN 薄膜升溫至蒸鍍 YBCO 的 780°C，並通入 0.3 torr 的氧壓，約 6 分鐘後，取出以 X-ray 繞射圖和 AFM 圖像分析觀察之，結果如圖 8(a)和 8(b)所



示，TiN 薄膜在此氧化條件下，已轉換成圖 7(b) YBCO/TiN/STO X-ray 繞射圖

rutile TiO<sub>2</sub>(110) 薄膜了。因此我們期望利用 TiN 薄膜當作電極以量測鈮系薄膜 c 軸電性的方法，並不如預期，但是我們是首次明確指出 TiN 薄膜氧化成絕緣體的結果。rutile TiO<sub>2</sub>(110) 薄膜仍可作為在矽(100)

基板上成長 YBCO 超導薄膜的緩衝層,我們以相同的步驟鍍 YBCO/ TiO<sub>2</sub>/Si 雙層膜結構,結果其臨界溫度可達 80K 以上,如圖 9 所示。

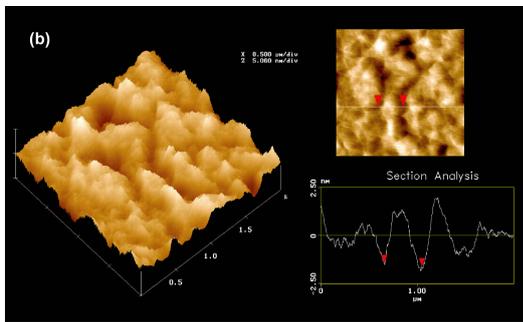
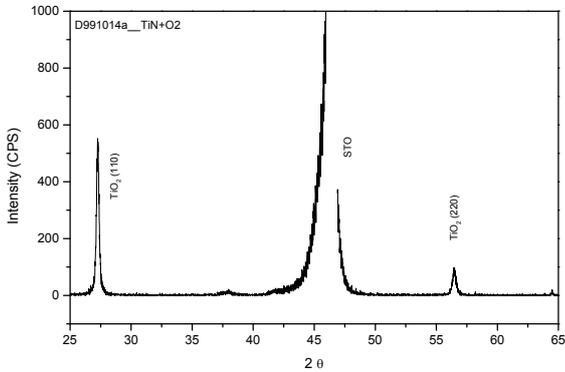


圖 8(a) rutile TiO<sub>2</sub>(110)薄膜之 X-ray 繞射圖 ;8(b) TiO<sub>2</sub>(110)薄膜之 AFM 圖

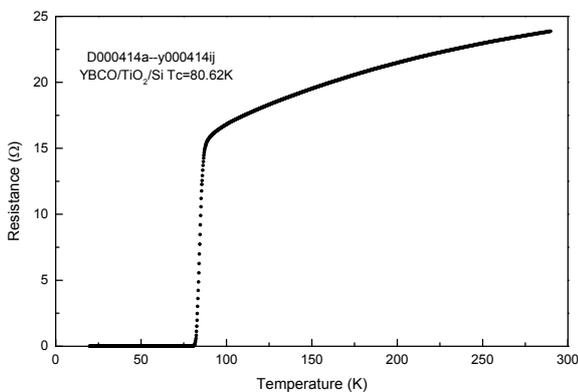


圖 9 YBCO/ TiO<sub>2</sub>/Si R-T 關係圖

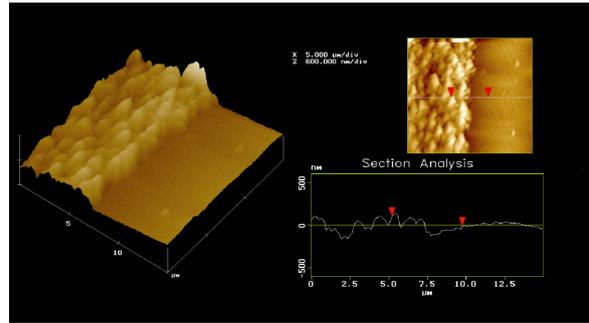
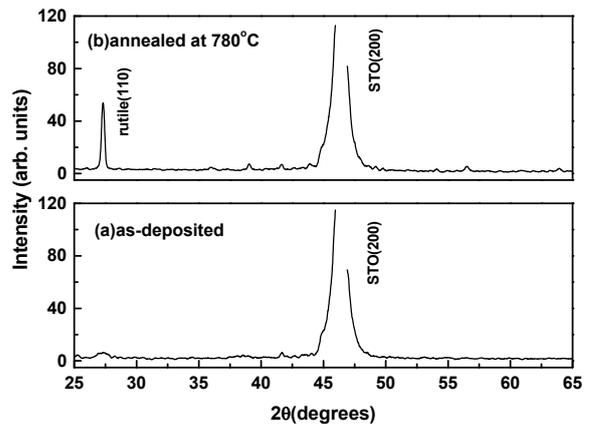


圖 10 dc 濺鍍法製作之 YBCO/ TiO<sub>2</sub>/STO 雙層膜; 左邊有 TiO<sub>2</sub>層, 右邊無 TiO<sub>2</sub>層。

(d) 與 dc 濺鍍法製作之 YBCO/ TiO<sub>2</sub>/STO 雙層膜之比較

本研究群另一研究工作是利用 dc 濺鍍法直接鍍出 TiO<sub>2</sub>薄膜,經造型後再鍍 YBCO 薄膜,結果在無 TiO<sub>2</sub>薄膜處,可形成良好之超導薄膜 ;而有 TiO<sub>2</sub>薄膜處,卻形成不超導的薄膜,如圖 10 所示。此技術稱為選擇性磊晶成長(selective epitaxial growth, SEG),已被使用於製作超導電子元件的製程中。由直流濺鍍鍍出之 TiO<sub>2</sub>薄膜,原為無結晶狀態,在鍍 YBCO 薄膜時,由於須加至 780°C 之高溫,結果仍會形成 rutile TiO<sub>2</sub>(110)的結晶態,如圖 11 所示。

圖 11 dc 濺鍍法鍍出之 TiO<sub>2</sub>薄膜(a)原為無結晶狀態;(b)加熱後有 rutile TiO<sub>2</sub>(110)



的結晶態。

從同步輻射吸收光譜分析，亦得相同之譜線分布，此與前二節相矛盾的結果，有待進一步的分析。兩種不同製程之  $\text{TiO}_2$  薄膜和 YBCO/ $\text{TiO}_2$  介面之差異正進一步以 EDS, XAS, AFM, XRD 等技術分析研究中。

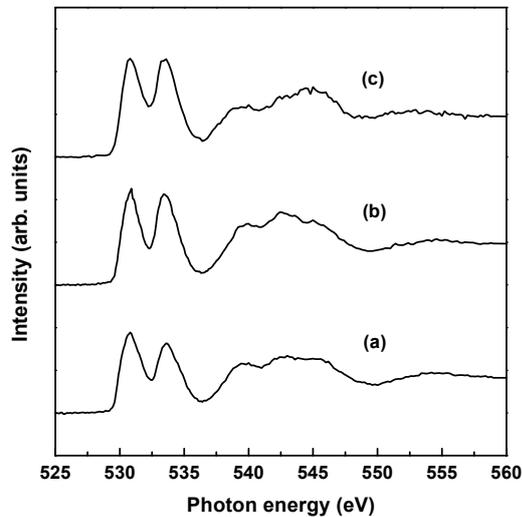


圖 13 rutile dc 濺鍍法鍍出之  $\text{TiO}_2(110)$  薄膜同步輻射吸收光譜(a) rutile  $\text{TiO}_2$  粉末;(b) TiN 轉換成  $\text{TiO}_2$  薄膜;(c) dc 濺鍍法鍍出之  $\text{TiO}_2$  薄膜。

## (二) 雷射蒸鍍碳化矽薄膜

近年來由於藍光二極體的發展，使得藍光二極體的材料大受重視，其中氮化鎵 (GaN) 的成長即是重要的一環，但在目前已知的技術上氮化鎵只能在碳化矽 (SiC) 基板上長出品質較佳的膜，但碳化矽基板價格頗高，於是我們嘗試將碳化矽預先鍍於藍寶石基板上，使碳化矽形成一層緩衝層以期能有助於氮化鎵在他種基板上之成長。

我們利用 KrF 準分子雷射，能量密度為  $2 \sim 4 \text{ J/cm}^2$  和脈衝重複率為  $5 \text{ Hz}$  的條件，真空度  $4 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ torr}$  的條件下鍍膜，改變雷射能量、雷射重複次數、鍍膜

溫度，嘗試在  $\text{Si}(100)$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板上鍍上一層碳化矽薄膜，並利用 Xray 繞射圖形分析薄膜結晶特性。

首先我們調整雷射的能量，發現必須在  $500 \text{ mJ}$  以上，才能產生雷射鍍膜時應有的火焰。另外，提高基板溫度至  $1000^\circ\text{C}$  以上是本實驗須克服的問題。因為目前蒸鍍系統使用之加熱器有兩種：一種是國外進口之電阻加熱法，價格昂貴，加熱最高溫度為  $900^\circ\text{C}$ ；另一種為自製之鹵素燈加熱，極限為石英玻璃的熔點，一般加熱限制在  $1100^\circ\text{C}$  以下，故離蒸鍍結晶態的碳化矽須要  $1000^\circ\text{C}$  以上的要求尚有一段差距。不過在此限制下，我們仍用鹵素燈加熱法試鍍碳化矽薄膜。

接著改變溫度由圖 14(a) 我們可以發現溫度在攝氏  $950$  度時，經可以在 XRD 的分析中發現 SiC Moissanite-15R(104) 的繞射點，隨著溫度的提昇此繞射點的強度也隨之增加(如圖 14(b))，但是薄膜本身厚度的增長並不會使繞射點的強度增加或減少(如圖 14(c))。在圖 14(a)-(c) 中薄膜的結晶性由 XRD 看來並沒有很好，為此我們在鍍膜的同時加以十分鐘的熱處理，此繞射點之強度果然就有增強的趨勢(如圖 14(d))。

縱觀實驗的結果，蒸鍍溫度越高，SiC 薄膜的結晶性也會越好，但受到鹵素燈泡本身溫度的限制，在實驗中加熱到攝氏  $1000$  度以上就會造成燈泡的損壞，若要持續進行這項實驗首先需先改變加熱器，使其溫度的上限可以再提昇，同時注意退火的處理應可得到更佳的薄膜品質。

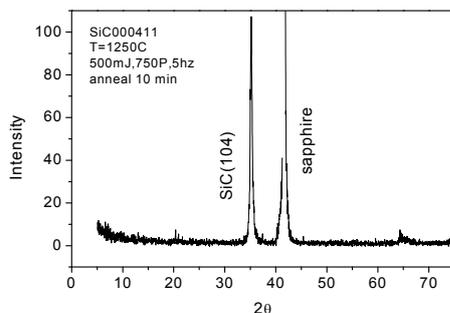
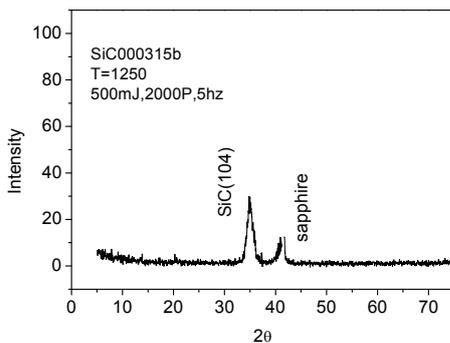
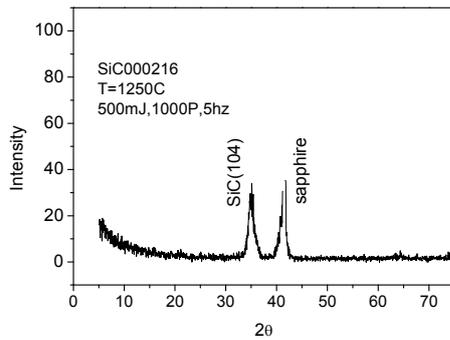
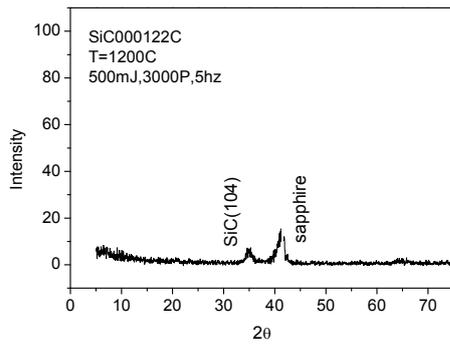


圖 14(a)-(d) PLD SiC 薄膜之 XRD 圖，如文中之說明。

#### 四、自我評量

這是一個三年的計畫，今年為執行此計畫之最後一年，這三年中我們利用脈衝雷射蒸鍍各種高溫超導薄膜、絕緣、金屬和光電陶瓷等薄膜之可行性，並研究這些薄膜元件的物理性質。大部份的研究工作均順利執行，包含利用雷射 MBE 蒸鍍系統，配合高能電子繞射儀(RHEED)，在不同蒸鍍條件(基板處理、基板蒸鍍溫度、退火條件、雷射脈衝重複率等)下，研究鈦酸鋇薄膜同質磊晶成長於鈦酸鋇基板時，即時量測其 RHEED 強度振盪變化情形，並利用 AFM 圖像分析其對應之表面狀態。這些成果已陸續發表於國內外著名期刊[1-5]。

我們也不斷改進雷射鍍膜技術和蒸鍍新材料薄膜，包含蒸鍍  $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{BCO}$  薄膜、雙面 YBCO 薄膜、STO(110)基板上鍍(110)或(103)YBCO 薄膜、絕緣( $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、SiC 等)、金屬(如 TiN)和陶瓷鐵電  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)等薄膜。

鈮系薄膜控氧處理之改進亦已順利完成，經不斷地改進此系統之操作程序，已可得到與單晶 YBCO 之  $T_{\infty}$  對氧含量變化結果類似(含兩個平台)，且重複控氧結果比以前更佳。利用此控氧技術得到的薄膜，先後研究鈮系薄膜之超導機制和微波、超快等物理性質與氧含量之關係。

未來之研究工作，將繼續利用雷射 MBE 鍍膜技術研究異質磊晶成長薄膜和蒸鍍新材料薄膜(如各種鈣鈦礦結構金屬氧化物薄膜等)，以充分發揮脈衝雷射蒸鍍的優點。

#### 五、參考文獻

1. J. Y. Lee, J. Y. Juang, K. H. Wu, T. M. Uen, and Y. S. Gou, "Annealing

- characteristics of pulsed laser deposited homoepitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films”, submitted to Surface Science, Sept. 2000.
2. H. Y. Lee, W. D. Chang, C. H. Hsu, K. S. Liang, J. Y. Lee, J. Y. Juang, K. H. Wu, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “X-ray scattering study of homoepitaxial SrTiO<sub>3</sub>(001) films”, submitted to Appl. Phys. Lett., Sept. 2000.
  3. J. Y. Lee, J. Y. Juang, J. H. Ou, Y. F. Chen, K. H. Wu, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “RHEED intensity oscillations in homoepitaxial growth of SrTiO<sub>3</sub> films”, Physica B 284-288, 2099 (2000).
  4. J. Y. Lee, J. Y. Juang, K. H. Wu, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “Temperature dependence of RHEED oscillation in homoepitaxial growth of SrTiO<sub>3</sub>(100) films on stepped substrates”, Surface Science 449, L235 (2000).
  5. J.Y. Lee, G.H. Ou, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou, “Correlation between temperature effect of thin film growth mechanism and oscillation of RHEED intensity by laser MBE deposition”, 1999 TICS and the 6<sup>th</sup> WLTP, Kenting, Aug. 17-20, 1999.
  6. M. Wittmer, J. Vac., Sci. Technol. A3 (1985) 1797.
  7. S.Logothetidis, G. Stergioudis, P. Patslas, Surf. and Coat. Technol. 100 (1998) 295.
  8. Li-Jian Meng, M.P. dos Santos, Surf. and Coat. Technol.90 (1997) 64.
  9. H.D. Gu, K.M.Leung, C.Y. Chung Surface and Coatings Technol. 110 (1998) 153.
  10. P. Tiwari, T. Zheleva, J. Narayan, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 285 (1993) 311. Ashok Kumart, J. Narayan, Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 662.
  11. M. Balooch, R. J. Tench, M. J. Allen and A. L. Connor, Appl. Phys. Lett. 57(1990) 1540.
  12. L. Rimai, R. Ager, E. M. Logothetis, and J. Hangan, Appl. Phys. Lett. 59(1991) 226.
  13. S. Stoyanov, Surface Science 199, 226, 1988.
  14. C. W. Liu, P. I. Lin, C. C. Hsien, K. H. Wu, J. Y. Juang, T. M. Uen, J. Y. Lin and Y. S. Gou, Characteristics of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Thin Films Deposited on Substrates Buffered by Various TiO<sub>2</sub> Layers, submitted to Jap. J. Appl. Phys., Sept. 2000.