高温超导薄膜的研究和应用

雷 雯

(兰州物理研究所)

内容提要:介绍了近5年来国外高温超导薄膜的研制和应用的情况。分析了高温超导薄膜在基础研究和器件生产中的作用。介绍了高温超导器件的研制和加工技术。提出了存在的问题和今后发展的趋势。

主题词:高温超导薄膜、高温超导器件、微细加工技术。

许多金属薄膜在接近 -269°C 的极低温度下,电阻值会突然消失。物理学将这一状态称为超导态,这种薄膜则称为超导薄膜。在温度、电流、磁场等一定外界条件作用下,超导薄膜会从超导态转变为正常态,即有一定电阻值。在一定条件下,两种状态之间是可逆的。

由于低温超导材料的超导临界温度比较低,给低温技术造成很大不便,因而研究高温超导材料是近年来的主要课题。高温超导体的迅速发展离不开薄膜材料的发展,低温超导薄膜器件生产技术又为高温超导技术的迅速发展奠定了坚实的基础。近年来,国外不仅竞相提高超导材料的工作温度,而且已经展开高温超导电子器件技术的研制工作,已研制出新型高温超导SQUID传感器、从动微波器件、红外过渡边缘辐射热测量器等。本文主要论述近几年来高温超导薄膜和器件的研究和生产现状以及今后研究内容。

一、高温超导薄膜的生长和特性研究

1. 薄膜生长

近几年来,高温超导薄膜的生产和应用发展十分迅速。研制出各种新型薄膜沉积技术,其中包括从单靶到多靶脉冲激光刻蚀技术、单靶或多靶溅射技术、复合蒸发技术、分子束外延技术、金属-有机物化学气相沉积技术等。已采用各种新型沉积技术制备出极有技术价值和实用价值的高温超导膜。采用过渡层材料沉积技术在化学性不相容基片上生长出了优质膜。这种膜呈三层轴向结构、膜的表面形态和晶粒边界定向是可控的。采用后期退火技术生长出从晶胞尺寸到几微米厚的薄膜。这种膜与原位沉积的膜在特性上不差上下。后期退火技术可以在直径达500mm的面积内以几百个纳米的高沉积速率生长薄膜。在75~100mm直径的基片上沉积的膜质量也不错,受到用户的喜爱。但这种膜机械强度不高,而且表征膜质量的基本参数诸如临界电流密度、表面阻抗和临界温度也有待改进。正在研制在不平的平面上以高沉积速率沉积较厚的膜。这种膜可镀在三维结构如空腔或波导的内表面。近年来还研制出高温超导体和其它近晶格配对材料构成的外延多层晶格的沉积技术,该技术可控制高温超导薄膜的结构。这种膜在基础研究和器件生产中得到了广泛的应用。

2. 特性研究

到目前为止,各种基片上的成核机理、形成过程以及薄膜特性还不完全清楚。有待进一

步研究的课题如下:

- 1) 研究各种结晶、聚合物结晶、非结晶基片上的成核机理;
- 2) 研究晶粒和晶胞形成的开始阶段和晶体形成的各个过程, 包括润湿过程的控制;
- 3) 研究薄膜生长期间, 特别是超薄层和多层薄膜生长期间的界面反应和与基本材料的互扩散过程。这些反应对薄膜的超导特性有很大的影响;
- 4) 研究半导体外延生长技术, 包括研究第八族半导体类的应力层超晶格和硅类晶体表面的复现作用;
- 5) 研究多层主动器件结构诸如S-N-S约瑟夫逊结中的正常层;
- 6) 研究薄膜和界面特性与薄膜组分及结构的关系;
- 7) 研究界面特性与原子及晶胞维度的关系。

要掌握晶粒边界的约瑟夫逊弱环特性, 首先应解决下列问题:

- 1) 为什么晶粒边界约瑟夫逊弱环清洁而不连续?
- 2) 是否可以控制弱环的特性?
- 3) 是否能进一步改进弱环特性使其符合约瑟夫逊结的高性能要求?
- 4) 能否通过某种技术降低或消灭弱环效应?

这些问题一旦解决, 高温超导薄膜技术将会出现一次飞跃。

另一类高温超导约瑟夫逊器件是三层结构的薄膜, 例如YBCO-BrBCO-YBCO器件。BrBCO阻挡层无明显特征, 既象绝缘材料, 又象普通金属。这类膜的传导机理也是将要研究的内容之一。阐明该机理不但为研究迭层结构提供了线索, 而且等于提出了新的物理概念。

二、高温超导膜在基础研究中的作用

近年来, 优质高温超导膜复现制作技术在基本物理现象的研究中得到了广泛应用。外延薄膜的研制成功为研究大型材料各向异性对平衡和非平衡电迁移的影响提供了依据。在高电流密度的研究中, 定量分析了各向异性对磁通粘附和涡流运动的影响。在YBCO膜中, 首次观察到了氧化铜层状结构中的大磁通粘附现象。在粒子辐射对薄膜、晶体和块材的综合研究中, 确定了磁通粘附和无损传导的范围。在高温和极限临界电流条件下, 研究了热活性磁通运动和涡流晶格融化对薄膜的影响。

外延高温超导体—绝缘体超晶格的形成促进了内层间隔、耦合以及缩小的维度对高温超导状态的影响的系统研究。低温超导膜、多层结构为研究缩小的维度和维度交迭效应、超导—绝缘体过渡、准晶体和分离几何体特性、软量子状态以及宏观量子隧道效应提供了依据。

多源叠层沉积技术的应用加速了高温超导材料亚稳相结构的形成和发展, 同时还促进了对复杂晶体结构生长过程的研究。沉积环境(例如氧分压)对高温超导体有着巨大影响。超晶格异质结的微分析研究促进了晶体结构稳定性和互扩散过程的研究。

三、高温超导膜在电路与器件中的应用

1. 基片材料

高温超导电路与器件发展的快慢不但取决于直接影响器件应用及材料测试的高磁场噪音和迁移特性, 也取决于介电基片材料特性的改进。介电基片材料的理想结构应是无双晶、原子单晶表面, 而且应具备良好的晶格和热膨胀系数。低介电常数基片是数字基片间连接和毫米

波集成电路必不可少的材料,因为高介电常数基片要求超导薄膜按粒度比排列,这很难做到。

2. 低温超导膜的应用

在较低温度下(小于 500°C)优质膜的沉积技术为高温超导膜在电路中的应用提供了方便。利用该技术可在非晶基片上沉积出优质膜。该技术与极低温度(小于 400°C)下的沉积技术结合使用,则可在聚酰亚胺上沉积高温超导膜。这种优质超导膜不但是制作高温超导数字内联元件和辐射热测量器的低介电材料,而且是制作SQUID电路、磁块和导线的元器件材料。

3. 中温超导膜的应用

中温超导体BRBO和BKBO在器件应用中起着重要作用。隧道实验表明,虽然BRBO和BKBO不完全呈中温超导膜结构,但具有BCS那样的各向同性能隙,预计可达到与低温超导体的质量相同的隧道结质量。假设温湿范围为 30K ,如果在 $\leq 18\text{K}$ 左右的 T_c 下操作,可生长出性能优良的中温膜。该温度范围大大高于制备NbN膜的温度。若将中温膜浸入Nb器件所要求的液氮中,则解决了致冷的难题。这种制冷方法具有隧道结的优良特性,为中温超导材料在数字、RF和IR传感器器件中的应用打下了基础。

4. 高温超导膜的应用

新型超导电路和超导—半导体混合电路已研制成功。迄今研究的所有高温超导约瑟夫逊结器件都具有非滞后电流—电压特性,可在单磁通量子(SFQ)逻辑电路中作为主动开关元件来使用。

高温超导开关器件在SFQ中应用可提高SFQ的工作性能。首先应当研制出以数千兆赫频率工作的电路测试技术,并深入分析电路对系统性能的影响,解决裕度、基片电源总要求、脉冲、存储器的测试和选择等问题,这样,电路和器件组装的系统才能高效率地工作。电路设计是超导在数字系统中应用的关键。铌基结制作技术的应用将促进新器件的设计,而新器件的设计又将为天文学和地理学中应用的检测器和传感器的设计提供蓝本。铌基结的排列方式对电磁辐射的检测和发生有着重要影响,因为电磁辐射的检测和发生在某种程度上取决于排列结构的特性。在不规则表面沉积的优质高温超导膜主要用于高能粒子加速器、波导和磁障等高能电路。

超导器件的应用与器件的排列为统计力学、不规则运动、宏观量子隧道及挤压量子状态的研究打下了基础。微型SQUID的应用又为生物和微观现象的研究打下了基础。

低温超导结、导线排列和多层膜具有良好的可控材料特性和精确的参数,是研究最早在高温超导材料中观察到的各种现象的模式系统。超薄超导膜为研究 COU_2 单晶面在高温超导中的作用提供了依据。多层膜和双层膜为研究超导激子和机理提供了依据。

利用Nb或Al结制作技术研究超导与库仑效应的相互关系,如微观范围内的单电子隧道等。这项研究将展示约瑟夫逊效应的电子对偶现象。

氮化铌制作技术已达到一定的水平。今后要制作在 10K 温度以上工作的器件,必然要进一步发展氮化铌制作技术。

四、高温超导器件的研制

高温超导器件发展十分迅速。美国某些研究中心在电子器件、SQUID传感器、监测器的研制中以及在小型结构的量子效应研究中广泛采用日臻成熟的铌结制作技术。利用该技术研制出低温超导体—半导体场效应晶体混合结构。这种结构为研究有关近似效应提供了重要

数据。利用集成电路生产技术研制出非滞后约瑟夫逊结。结的复现特性和临界电流的控制都达到了与功能电路相适应的水平。在晶粒边界结、S-N-S三层结构、微桥结构以及其它各种弱环结构中，观察到约瑟夫逊效应。

近年来研制出的新型高温超导器件有：

多用途薄膜SQUID器件：该器件的磁通噪音度很小，可探测到多种磁场号。利用多层外延YBCO技术制成的集成SQUID磁强计已通过测试。

第一代从动射频（微波和毫米波）器件：该器件的特性远远优于用同样技术制造的普通导体。已生产出各种调谐器、过滤器、延迟线路和其它从动元器件都具有良好的工作性能。这类器件的问世大大促进了复杂微波系统和分系统的发展。

红外过渡边缘辐射热测量器：该器件在设计和制作上克服了以往类似器件速度和灵敏度不高的缺陷。

超导磁通晶体管及场效应器件：该类器件采到YBCO和TBCCO高温超导材料研制而成，在低压约瑟夫逊技术和高压半导体技术综合应用中具有广阔前景。

五、高温超导器件的加工技术和辅助技术

1. 加工技术

高温超导器件的加工技术与低温超导和半导体加工技术一样。由于受氧化铜的高化学活性及其自由表面非金属特性的影响，以往的加工技术已不完全适合高温超导材料。近年来采用新型加工技术研制出分辨率达到亚微米而超导特性不变的可控结构薄膜；生产出电阻和超导电阻接触器以及连接电阻接触器的导线；沉积了外延绝缘层，包括在定位亚层上生长优质膜；并且改进了YBCO化学刻蚀技术。

2. 辅助技术

超导是一种低温现象，要成功地应用超导技术就要有一个低温环境。在研究室进行可靠且不需维修的操作大多采用液体制冷剂—液氦或液氮。这是冷却超导器件和电路的最佳方法。

在研究室以外的环境，特别是在40~80K以及4~12K范围下操作，主要采用封闭循环制冷系统。该制冷系统可与现有的低温超导器件及电路技术结合使用。在大多数情况下，在所需工作温度下，制冷能力应达到零点几瓦到几瓦。在研制低温制冷系统的过程中，应设法改进制冷器的可靠性、降低质量、体积和能耗，减少故障，延长工作寿命。低温制冷器的可靠性必须达到1年以上。

基础研究和应用研究有效地综合了超导器件、电路和系统与低温制冷器。这些器件的热处理问题与小型单基片（一个SQUID）、大型基片（微处理机或模拟信号处理机）、或大量基片（通用计算机）冷却与否直接相关。除超导元件冷却之外，振动、电磁干扰、温度变化也是很关键的问题。

今后还将研制在不规则表面加工优质高温超导膜的技术和厚膜制备技术。

六、高温超导器件中的物理学问题

高温超导器件在物理学方面存在着下列问题：1）高温超导体的低载流子密度问题；2）在YBCO中观察到的介电效应问题；3）简单膜结构问题；4）可见光和红外光的平衡和非平衡电磁特性问题；5）非辐射热测量对光学激光有无反应的问题；6）薄膜能否用于毫微米响应的问题；7）迁移特性、磁特性、噪音特性的问题。