

高温超导电子学：新的机会和新的挑战

吴培亨

(南京大学信息物理系, 南京 210008)

自从发现氧化物高温超导体以来, 世界各国竞相研究和开发高温超导电子器件, 并力求付诸应用。这些器件可以工作在液氮温区(或用于小型的闭合循环制冷机), 在成本、维修、使用方便等方面较之液氮温区的器件有很大改进。更重要的是, 高温超导电子器件的工作温度与半导体器件的工作温度已经互相一致, 因而有可能开发出超导体-半导体混合电路, 提供独到的优良性能。由于高温超导体的能隙比低温超导体大致高出一个量级, 电子器件的极限性能(例如截止频率)亦可望大大改进。本文主要讨论高温超导电子学的现况和存在的问题。

一、约瑟夫孙效应和超导电子器件

我们先简要地回顾一下低温超导电子学的一些基本问题^[1,2]。当两块超导体之间形成弱耦合时(图1), 便出现约瑟夫孙效应, 相应的结构称为约瑟夫孙结。描述它的基本方程是

$$I = I_c \sin \varphi,$$
$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{2e}{\hbar} V$$

其中 I 是流过结区的电流, I_c 是临界电流, $\varphi = \theta_1 - \theta_2$ 是两侧超导体波函数的相位差, V 是结两端的电压, e 是电子电荷, \hbar 是普朗克常数除以 2π 。因此, 如果流经结区的电流小于某一值 I_c , 则结两端不出现电压; 如果在结两端加以直流电压 V_0 , 则流经结区的电流将高频振荡, 其线频率为 $\frac{2e}{\hbar} V_0$ 。这些效应分别称为直流约瑟夫孙效应和交流约瑟夫孙效应。由于 $\frac{2e}{\hbar} \approx 484$ MHz/ μ V, 约瑟夫孙结可以看作是一种压控振荡器, 并能工作在很高的频率。

实用上主要有三种结构可以实现两块超导体之间的弱耦合。一是隧道结, 即在基片上沉积一超导薄膜(基电极), 其上以绝缘体(通常是基电极表面形成的氧化层)、半导体或正常金属制备一势垒层, 然后再沉积另一层超导薄膜(对

电极), 使之经过势垒层与基电极产生弱耦合。势垒层是绝缘体或正常金属的隧道结, 还常常分别称为 SIS (超导体-绝缘体-超导体) 结或 SNS (超导体-正常金属-超导体) 结。二是点接触结, 以一根超导丝磨成平台, 另一根超导体形成针尖, 并用适当的机构使两者轻轻接触在一起。三是微桥结, 在一超导薄膜上刻蚀形成颈缩的区域(通常为 $1\mu \times 1\mu$ 或更小的尺寸), 从而产生两边的“岸”经过“桥”耦合在一起。用这三种结可以制成许多电子器件, 在许多情况下, 以 SIS 结构成的器件的性能最好。

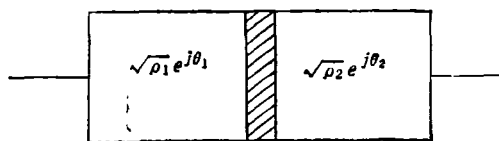


图1 耦合超导体

超导电子器件通常十分灵敏, 频带很宽, 响应也很迅速, 例如用于精密电磁测量的超导量子干涉器(简称为 SQUID)、用于毫米波接收机前端的混频器、参量放大器等。关于这些器件的结构、原理等, 读者可参见[1],[2], 我们在以下讨论高温超导电子器件的具体例子时还将简要地提及这些问题。

现在, 让我们转入高温超导电子学的讨论。在高温超导体刚问世的时候, 人们还不清楚在

这种新材料内是否存在约瑟夫孙效应。我们把一小片钇钡铜氧的块材切割成桥形并浸在液氮里，成功地证明了约瑟夫孙效应的各个方面在这种新材料内都可以观察到，包括直流超流、外加微波信号作用下超流的压缩、微波感应台阶、磁场对于超流的调制等等^[3]。

然而，在许多情况下，当 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (以下简称为 YBCO) 制成的桥的尺寸大如 $100\mu \times 100\mu \times 100\mu$ 时(甚至更大)，仍能观察到约瑟夫孙效应；显然，这与低温超导体微桥(例如 Nb 桥)中存在的机制有所不同。再者，在这种桥结的 $I-V$ 特性曲线上，有时我们只能看到偶数阶(或奇数阶)的微波感应台阶，甚至有许多个台阶都不出现；在直流 $I-V$ 特性曲线上有时可以看见不光滑的弯折。为了解释这些实验事实，人们作了多方面的研究，发现高温超导体本质上是颗粒型的，约瑟夫孙效应是由于颗粒之间的弱耦合而引起的。在一块超导体的某一特定区域内，颗粒边界的多少是无规的。因而，取决于桥的构成方式，有时我们可以看到很典型的约瑟夫孙效应，有时则在 $I-V$ 特性曲线上看到上述现象。我们曾简单地假定，在某一微桥中有两个互相串联的、由颗粒边界之间的弱耦合而构成的约瑟夫孙结(以下简称为颗粒边界结或 GBJJ)，并在电子模拟器上观察这种结的阵列的行为，结果，可以产生出一系列各种形状的 $I-V$ 特性曲线，有的恰好与实际的 YBCO 弱连接上的实验曲线相符，有的则预言了实际的 YBCO 弱连接上可能观察到的现象^[4]。

在证实了氧化物超导体内存在约瑟夫孙效应之后，人们普遍感到高温超导电子学有了基础，积极地研究与开发各种电子器件。图 2 表示高温超导电子学的现况。首先，超导电子学本质上是一种多层薄膜技术，因而必须发展有效的制备各种结构的高温超导薄膜的技术，在这方面已经获得了很大的成功，后面将专门进行讨论。其次，利用块材或薄膜，可以制成颗粒边界结，并由此证明了 SQUID、混频器和其它电子器件的可行性，制成了一些原型，在若干方面还开始在实践中试用。以颗粒边界结制成的

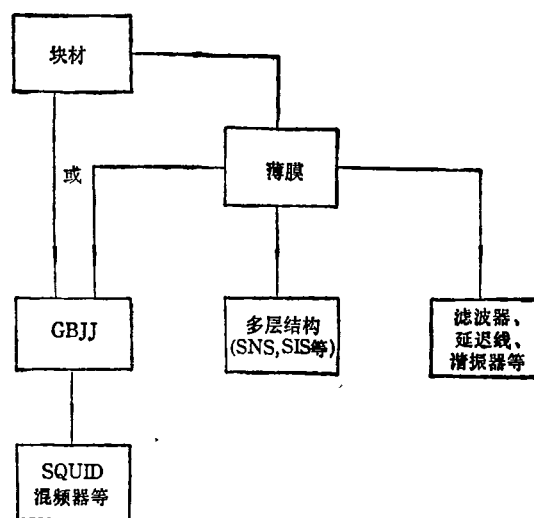


图 2 高温超导电子学现状

器件的主要问题是制造的重复性较差，并难以把它们组成更复杂的结构。第三，从低温超导电子学的经验可知，SIS 结常常能提供优良的器件，因此人们作了许多尝试，希望制成高温超导的多层结构，包括 SIS 结、SNS 结等等，但至今还未见令人满意的结果。这确实很困难，特别是因为氧化物超导体的相干长度很短，要求势垒层极薄的缘故。但是，要使高温超导电子学有更大的突破，这个问题又非解决不可，除非我们可以找到别的出路，取代低温超导电子学中广泛应用的 SIS 结。我们已能制出性能优良的高温超导薄膜，可以利用它们制成多种无源微波器件，如延迟线、滤波器、谐振器等。这是当前十分热门的研究方向，有关器件已经可以在实用中取代一些原有的其它材料制成的器件。

二、高温超导薄膜及其制备和性能

1. 薄膜的性能指标

通常我们要求薄膜的零电阻转变温度越高越好，例如，在 YBCO 薄膜的情况下，可以做到 85K、90K 甚至更高的值。与此相联系的，一般还要求转变宽度很窄，例如小于 1K 或十分之几度是比较理想的。

薄膜的临界电流密度对于所制成的器件的性能有很大影响,一般要求尽量提高其数值.对于 YBCO 薄膜现在已经可以做到 10^6 至 10^7 A/cm^2 (77K, 外磁场为零). 当我们谈论临界电流密度时, 应该说明是在什么温度和外磁场多大时进行测量的.

为了得到良好的电性质, 薄膜应该是择优取向的, 例如其 C 轴垂直于表面或者是外延生长膜等.

薄膜的表面应该尽量光滑平整, 否则在研制多层结构时很可能会造成微短路. 因此, 表面粗糙度通常也应该给出. 此外, 高频下膜的表面电阻越小越好.

2. 制备薄膜的方法

迄今为止, 人们已经发展了形形色色的方法制备高温超导薄膜, 例如电子束蒸发, 直流或射频溅射, 激光蒸镀, 化学气相沉积, 分子束外延等, 由于篇幅限制, 此处不再一一介绍.

3. 基片

基片的选择对于薄膜的性能至关重要. 例如, 为了获得择优取向的薄膜, 要求基片的晶格常数与薄膜匹配良好, 在这种意义上, SrTiO_3 恐怕是生长 YBCO 薄膜的最好的基片. 其次, 还应当注意基片与薄膜之间是否有互扩散, 并导致超导性能的恶化. 例如, 赤裸的硅基片上制备 YBCO 薄膜时, Si 常常会扩散至薄膜中, 从而大大降低其性能, 为此常常采用 MgO 等作为硅基片上的缓冲层. 从电子器件应用的角度来看, 还应该选择介电常数较低, 损耗尽量小的材料作基片. 在这方面, LaAlO_3 , LaGaO_3 比 SrTiO_3 更好, 虽然它们与 YBCO 的晶格常数相匹配的情况不及后者^[5,6].

在实际工作中, 人们必须权衡上述各种因素并相应地作出选择. 目前, 常用的基片有 MgO , ZrO_2 , YSZ (用钇稳定的 ZrO_2), SrTiO_3 , Si , $\text{Si} + \text{MgO}$, Al_2O_3 , LaAlO_3 和 LaGaO_3 等.

4. 薄膜的形成

薄膜一旦制备好之后, 主要可采取两种方法使之形成合适的结构, 一是后处理膜, 另一是原位膜. 在后处理膜中, 先在较低的温度(例如

室温) 和有足够的氧存在的情况下沉积各金属组份(金属及其氧化物的无序的混合物), 然后将这种膜放在氧气流中在高温(800—900℃)下热处理, 使各组份间产生反应以形成所需的晶体结构, 最后再缓冷至室温. 由于后处理的温度较高, 基片与薄膜之间的互扩散比较严重, 且薄膜的表面形貌也会大大变坏, 因此人们不断探索, 发展了不需要后处理的原位成膜技术. 制备原位膜的关键问题是需要有激活的氧存在, 或者是有意形成的激活氧, 或者是某些过程的副产品. 原位膜形成过程中的最高温度一般在 600—700℃ 之间, 因而互扩散和表面形貌的恶化等问题可以大大减轻.

5. 原位等离子体氧化法制备 YBCO 薄膜

国内已有不少单位可以制出性能优良的超导薄膜, 如中国科学院物理研究所、北京大学、南京大学、中国科学院上海冶金研究所、南开大学、中国科学院合肥固体物理研究所、中国科学院等离子体研究所等, 薄膜的性能指标属国际先进水平. 在这里举出南京大学用溅射(直流或射频)法和原位等离子体氧化法制膜的例子¹⁾. SrTiO_3 (100)基片加热至 640℃ (射频溅射)或 670℃ (直流溅射), 样品室内混合气体的压力是 0.3 Torr ($\text{Ar}:\text{O}_2 = 2:1$), 溅射时间为 1.5 至 2h. 然后, 不打开样品室紧接以原位等离子体氧化, 基片温度减至 480—520℃, Ar 气关闭, O_2 压则升至 1 Torr, 氧化时间为 80—150min. 制得的 YBCO 膜的零电阻温度大于 90K, 临界电流密度(77K, 外磁场为零)为 $3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$. 在 X 射线衍射图型(图 3)上只有 (0, 0, l) 峰, 表明膜的 C 轴垂直于表面, SEM 图显示良好的表面形貌, 颗粒尺寸为亚微米量级, 表面粗糙度小于 100 Å, 最好的情形是 20 Å (图 4). 采用同样的技术, 该小组还在 LaAlO_3 基片上制备了 YBCO 薄膜, 性能指标同上.

关于薄膜制备的其它例子和相应的性能指标, 可参见文献[7].

1) S. Z. Yang et al., Accepted for publication in *J. Appl. Phys.*

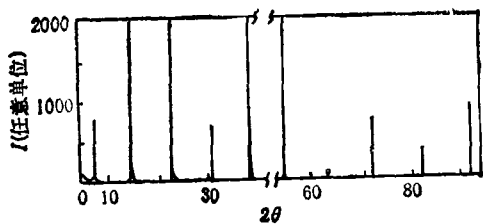


图3 SrTiO₃(100)基片上 YBCO 薄膜的X射线衍射图
I 代表强度(任意单位)

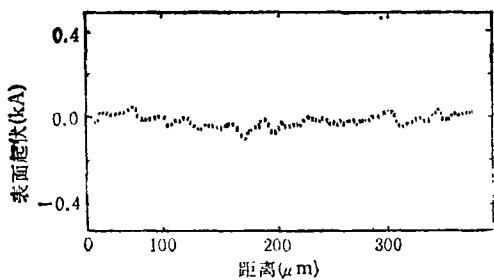


图4 SrTiO₃(100)基片上 YBCO 薄膜的表面起伏

三、高温超导电子器件的若干实例

目前, 绝大部分高温超导电子器件均采用颗粒边界结。我们给出关于 SQUID 和混频器的若干例子, 并讨论一下制备高温超导多层结构的一些尝试。

1. SQUID

较早的一种 dc-SQUID 是用 YBCO 薄膜上形成一定图型后制出的^[9]。薄膜上先用金膜盖住需要保持为超导的部分, 而未加保护的区域则用离子注入法使之在低温下成为绝缘体。在这一 SQUID 中有两个颗粒边界结, 环路电感是 80pH (见图 5)。在 1 至 10³Hz 范围内, 噪声能量以 1/f 的形式随频率 f 变化, 最低的噪声能量(1Hz 处)是 4 × 10⁻²⁷J/Hz (工作于 41K) 或 2 × 10⁻²⁶J/Hz (工作于 77K)。稍后, 用铌系超导膜制成的直流 SQUID 在 77K 时也呈现 1/f 噪声谱密度, 在 10Hz 时最佳的噪声能量是 5 × 10⁻²⁹J/Hz (L = 80pH) 和 2 × 10⁻²⁹J/Hz (L = 5pH)^[9]。

较早的 rf-SQUID 是用 YBCO 块材的断裂结制造的^[10]。在 77K 时, 最好的磁通分辨率

物理

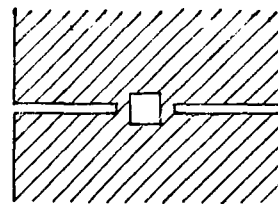


图5 用 YBCO 薄膜制备的 dc-SQUID

是 $4.5 \times 10^{-4} \Phi_0 / \sqrt{\text{Hz}}$ (50Hz 时), 其中 Φ_0 是磁通量子, 对于 $L = 0.25\text{nH}$, 这相当于噪声能量是 $1.6 \times 10^{-27}\text{J/Hz}$ 。

关于高温超导 SQUID 的研究结果已经有许许多多, 难以一一列举。理论上预言, 用氧化物超导体制成的 dc-SQUID 在 77K 时的噪声能量约 $4 \times 10^{-31}\text{J/Hz}$ ($L = 0.2\text{nH}$), 这一数值比起 4.2 K 的 Nb 薄膜 dc-SQUID 的噪声能量约高出仅一个数量级, 比商品的 SQUID 还略好, 氧化物超导体制成的 rf-SQUID 在 77K 时内禀噪声能量的理论值是 $6 \times 10^{-29}\text{J/Hz}$ ($LI_0 = 2\Phi_0$, $I_0 = 20\mu\text{A}$, $\omega_{rf}/2\pi = 20\text{MHz}$), 与 4.2K 时实验测量的总额相当。

2. 混频器

用工作于液氮中的 YBCO 微桥, 证明了两个 K_a 波段信号间的基波混频的可行性^[11], 也证明了谐波混频和自本振混频的可行性^[12]。

最近, 对于信号频率为 76GHz、本振频率为几千兆赫的情况, 实现了高达 51 次的谐波混频^[13]。折算至混频器输出端的中频信号功率在 -103dbm 至 -112dbm 之间, 而中频信号噪声功率比在 16db 至 4db 之间。混频器的性能取决于本振功率、直流偏置和信号功率。图 6 表示典型的差拍信号, 图中所示的谐波数是 45, 中频输出功率是 -110dbm (中频放大器的增益为 35db), 而中频信噪比是 6dB。

在谐波混频的场合, 信号频率和本振频率下均有足够的功率可供取用, 因而, 由液氮过渡至液氮所导致的混频器噪声性能的恶化不致成为一个很大的问题。由于氧化物超导体的能隙比低温超导体的能隙约高一个数量级, 故可望把谐波混频器的截止频率大大提高, 从而减少

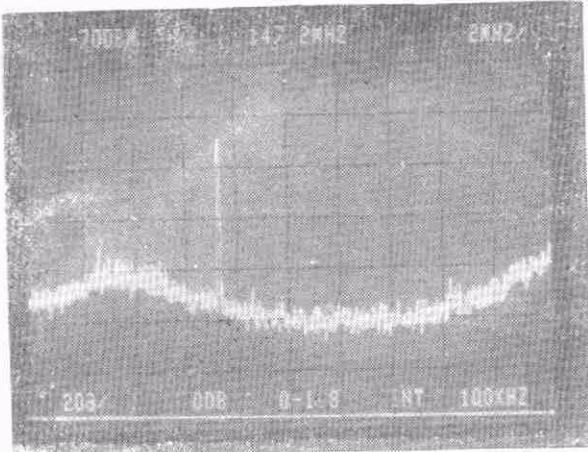


图6 谐波混频中得到的差拍信号
信号频率约 76GHz; 本振频率约 1.698889 GHz;
谐波次数 45

例如光频链中所需的环节。

3. 多层结构

为了用高温超导薄膜作基电极和对电极制作多层结构,人们作了许多努力和尝试。例如,利用原位激光蒸镀而成的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的结构,制出了约瑟夫孙弱连接^[14]。这些器件表现出类似于 SNS 结的 $I-V$ 特性曲线,临界电流 I_c 和电阻 R_j 都随着结的面积按比例地增减, $I_c R_j \approx 3.5\text{mV}$ 。当 84 GHz 的信号辐照于其上时呈现微波感应台阶(最多可观察到两个台阶),在磁场中直流超流呈现周期性的调制,这些都表明器件中出现了约瑟夫孙效应。

另一个例子是利用聚亚酰胺 LB(Langmuir-Blodgett)膜作为势垒制备隧道结的尝试。LB 膜的优点是绝缘性能良好,厚度可以精确控制(每层的典型厚度是 5—10 Å),而且膜可以一

层层地生长,其缺点则是不能承受很高的温度。原位制备高温超导薄膜的典型温度是 650°C,此时, LB 膜内的排列即已趋于紊乱,势垒性能变差。为此,至少在制备对电极时基片加热的温度要降低一些,但膜的超导性能会稍差。我们曾制备了 $\text{PbIn}/\text{LB}/\text{PbIn}$ 边缘结,在 $I-V$ 特性曲线上可以看到直流超流,在接近于 Pb 的能隙电压处有鼓起的结构;而在所制备的 $\text{YBCO}/\text{LB}/\text{YBCO}$ 边缘结中, $I-V$ 特性曲线有明显的非线性,转折点相当于 30mV。

在过去的三、四年中,我们在高温超导电子学方面取得了明显的进展。采用颗粒边界结制出了不少电子器件,而用高温超导薄膜制成的无源微波器件正开始不同程度地付诸实用。为了在高温超导电子学上取得进一步的突破,还需加紧努力研究各种结,特别是 SIS 结。

- [1] T. Van Duzer and G. W. Turner, Principles of Superconductive Devices and Circuits, Elsevier, New York, (1981).
- [2] A. Barone and G. Paterno, Physics and Applications of the Josephson Effect, Wiley, New York, (1982).
- [3] P. H. Wu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(1987), L1579.
- [4] M. H. Fan and P. H. Wu, *J. Appl. Phys.*, 66(1989), 3698.
- [5] R. L. Sandstrom et al., *Appl. Phys. Lett.*, 53(1988), 1874.
- [6] R. W. Simon et al., *Appl. Phys. Lett.*, 53(1988), 2677.
- [7] M. R. Beasley, *Proc. IEEE*, 77(1989), 1155.
- [8] R. H. Koch et al., *Appl. Phys. Lett.*, 51(1987), 200.
- [9] R. H. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, 54(1989), 951.
- [10] J. E. Zimmerman, *Appl. Phys. Lett.*, 51(1987), 617.
- [11] P. H. Wu et al., *International J. Mod. Phys.*, B1 (1987), 547.
- [12] Jiming Song et al., *IEEE Trans. Mag.*, 25(1989), 911.
- [13] P. H. Wu et al., *Appl. Phys. Lett.*, 57(1990), 1326.
- [14] C. T. Rogers, *Appl. Phys. Lett.*, 55(1989), 2032.

第四届亚太地区物理学会议简讯

第四届亚太地区物理学会议于 1990 年 8 月 13 日至 17 日在南朝鲜汉城的延世大学召开。来自 21 个国家和地区的 406 位物理学工作者(其中有 39 位来自中国大陆)参加了会议。会议安排上午大会报告;下午分组报告,共分十个小组,涉及的内容广泛:粒子物理,核物理,凝聚态物理,热力学与统计物理,等离子体物理,光学和量子电子学,原子和分子物理,应用物理,加速器物理以及普通物理。

在开幕式上,杨振宁教授作了发言。在大会报告中,丁肇中教授介绍了基本粒子的实验研究情况;我国

物理学家赵忠贤教授作了题为《高温超导研究的进展与展望》的报告;等等。

会议还安排了一个名为《物理学与高技术》的特别报告会。日本东京大学校长 A. Arima 教授报告了《日本计算机与物理学的发展》;南朝鲜高等科学技术研究院院长 S.S. Lee 教授介绍了《南朝鲜的物理学与高技术》等等。报告之后进行了热烈的发言及讨论。

组织委员会决定第五届亚太地区物理学会议将在马来西亚举行。

(中国科学院理论物理研究所 张元仲)