

薄膜物理及其应用讲座

第二讲 高温超导约瑟夫森结技术及其应用

杨乾声

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

摘要 高温超导约瑟夫森结技术近年来发展很快,特别是台阶结、双晶结、双外延结、边缘结和邻近效应结等性能已达到实用水平,并应用于超导量子干涉器件、数字信号处理和高频有源器件中。文章介绍了这些结的技术和有关的应用。

关键词 超导,电子器件,约瑟夫森结

Abstract As a result of major technical improvements, high temperature superconducting Josephson junctions such as step edge junctions, bicrystal grain boundary junctions, biepitaxial junctions and proximity effect junctions may now be used in practical applications. A review is given of the technology and various applications in superconducting quantum interference devices, digital signal processing and high frequency sources and detectors.

Key words superconductivity, electron devices, Josephson junctions

1 引言

1986年,高温氧化物超导体的发现,引起全世界科学界极大的兴趣和关注。其原因首先是它具有重要的科学意义,特别是高温超导机制可能对固体中电子强关联理论的发展有重要的影响。同时,超导体作为材料的特殊形态,有许多独特的性质,如无电阻、完全抗磁性和超流隧道效应(约瑟夫森效应)等,科学家利用这些性质发展了许多在科学上和生产上有重要价值的应用领域,如强磁体和超导量子干涉器件(SQUID)。高温超导体发现使超导体的工作温度从液氦温区(4K)提高到液氮温区(77K),使超导体实用前景更加广阔。人们预料超导技术将对电子技术和电工技术产生巨大的影响。1993—1994年,世界上著名超导科学家和工业界的权威人士对超导市场进行预测,到2020年超导技术将有2000亿美元的产值,其中超导电

子技术应用约占50%。

超导电子学元件有许多重要特性:超导体工作在低温下,热噪声低;超导体在直流电流下工作无电阻,即使在高频电磁场中,损耗也远低于正常金属。由于低损耗和工作在低温环境中,元件可以实现高密度设计;超导体与其正常态之间存在能隙,能隙值在mV量级,而根据测不准原理,正常态与超导态的转换时间在ps量级,所以超导元件原则上可达到很快的运转速度;超导体组成的隧道结,在电压偏置小于能隙电压时,由于能隙区无电子态,电子隧道是禁止的,这时没有电流流过隧道结,而当电压值达到能隙电压,大量电子隧道通过位垒,形成陡增的隧道电流,在超导隧道 $I-V$ 曲线中出现很强的非线性;超导体是宏观量子态,超导体中的超导电子可用统一的波函数描述,超导电子在一定条件下可越过位垒,产生约瑟夫森效应。约瑟夫森超流 J_c 与位垒两边超导体的相位差 $\Delta\phi$ 有关,即

$$J_s = J_c \sin(\Delta\varphi).$$

当电流超过临界电流 J_c , 约瑟夫森结两端出现电压, 同时存在正常电子隧道和超导电子隧道。这时隧道结两边的能级不再相等, 差 $2eV$, 电子对从一边跃迁到另一边将辐射或吸收光子, 结两边出现高频振荡, 振荡频率 ν 满足关系

$$h\nu = 2eV, \quad \frac{\nu}{V} = \frac{2e}{h} = 483.6\text{MHz}/\mu\text{V}.$$

约瑟夫森超流对磁场特别灵敏。在一定结构下可出现类似光学的干涉现象, 干涉现象受磁通调制, 对磁通有极高的灵敏度, 以此原理构成的超导量子干涉器是目前世界上最灵敏的磁敏感元件。

正如同半导体工业的基础是晶体管一样, 超导电子学的基础是超导隧道结技术。超导隧道结通常是由两块超导体中间夹一薄绝缘层构成。为保证超导电子(电子对)隧道有足够的几率, 绝缘层一般仅 1nm 量级。高温超导体发现以前, 约瑟夫森结的构成除了超导-绝缘层-超导(SIS)结以外, 还有微桥型、点接触型和邻近效应型等结构。微桥型与点接触型约瑟夫森结是由一窄超导区连接两边大块超导体, 形成约瑟夫森效应。邻近效应结是正常金属层连接两块超导体。高温超导体发现以后, 人们对于高温超导隧道结的工艺和物理性质进行了广泛的研究。由于高温超导体的相干长度很短, 约 1nm 量级, 而高温超导薄膜的成膜温度一般高于 700°C , 高温成膜使隧道结制造过程中很难避免扩散, 从而破坏隧道结的形成, 使高温超导隧道结的制造有很大困难。到目前为止, 世界上还没有制成真正的 SIS 高温超导隧道结。尽管如此, 利用高温氧化物超导体的颗粒结构, 容易形成自然的约瑟夫森弱连结。在高温氧化物超导体发现后不久制成的约瑟夫森结就是利用这种特性。将高温超导块或薄膜刻成 μm 尺度的桥, 桥内的颗粒结构形成约瑟夫森结, 并将这种结制成 SQUID。这类器件制造工艺简单, 但工艺重复性、可靠性都比较差, 器件性能很难控制。由于形成器件的材料是颗粒结构, 很容易捕获或逸出磁通线; 器件的噪声很大, 难于制

成高质量的器件。经过几年的努力, 已经发展出许多人工可控制的高温超导约瑟夫森结技术, 其中比较成功的有双晶晶界结、台阶衬底结、台阶边缘结、双外延结和邻近效应结。本文简要介绍这几种结的工艺及其结的特性, 同时介绍几种高温约瑟夫森结的应用。

2 高温超导约瑟夫森结技术及其性质

为制成适合于器件用的高质量约瑟夫森结, 对薄膜的质量和器件的性能有一定的要求。这就是薄膜必须外延生长。为达到外延生长的目的, 要求衬底基片的晶格结构与氧化物超导体匹配, 晶格常数要接近; 温度要在 700°C 以上, 衬底与氧化物超导材料之间不互相扩散, 或扩散不严重; 考虑到器件的稳定性, 还要注意基片与氧化物超导薄膜的热膨胀系数比较接近等等。目前 YBaCuO 氧化物薄膜工艺最成熟, 常用的基片有 SrTiO_3 , LaAlO_3 和 MgO 等。TlBaCaCuO 薄膜也已能够外延生长。外延生长的薄膜结晶完整, 薄膜的临界电流密度高, 膜内不易产生磁通冻结, 因而噪声低, 制成器件的质量高。高温超导薄膜噪声测量表明, 为了达到低于 $100\text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ 的噪声, YBCO 薄膜的临界电流密度 J_c 必须在 $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ 以上, 图 1 是用低温 SQUID 测量高温超导薄膜环的 J_c 与磁场噪声的实验值之间的关系^[2]。

理想的约瑟夫森结满足正弦电流相位关系, 对弱连型结要求桥区超导连接的尺度小于相干长度, 这种情况下的弱连约瑟夫森结的特性(若不考虑结电容)一般可用电阻分路结 RSJ 模型描述。对恒流源电路,

$$I = I_c \sin(\Delta\varphi) + V/R_N.$$

如果约瑟夫森结桥区超导连接的尺寸大于相干长度, 或者弱连由多个约瑟夫森结并联、串联组成, 那么结不能用单一的 RSJ 方程描述, 结的性能也不好。

另外, 根据不同的应用目的, 对约瑟夫森结的特性有不同要求。如对高频应用, 希望结电容小; 对数字电路应用, 要求 RI_c 大; 对于

SQUID 应用, 要求 $\beta_L = 2LI_c/\phi_0 \approx 1$; 对混频器应用, 要求非线性。

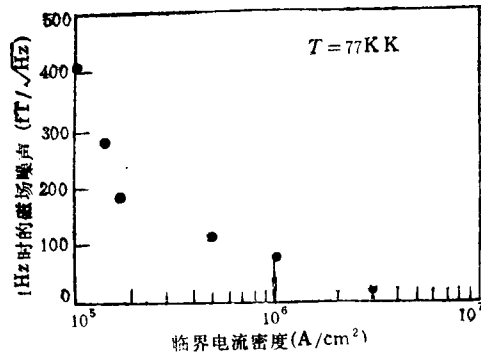


图 1 高温超导薄膜临界电流密度与噪声的关系^[2]

2.1 台阶结和邻近效应台阶结

以 SrTiO₃ 单晶基片为例^[1]。在(100)取向的 SrTiO₃ 单晶基片上, 用 Ar⁺ 离子剥离方法, 刻蚀高度为 200 nm 左右的台阶。刻蚀时光刻胶或金属 Nb 膜作为掩膜, 基片放在水冷基片架上, Ar⁺ 离子能量一般用 500eV, 刻蚀速率小于 0.1nm/s, 刻蚀后基片在氧气流中热处理, 制成有一定台阶角 θ 的台阶基片。用激光蒸镀或溅射方法在台阶基片上外延生长 YBCO

薄膜, 薄膜厚度 d 一般不超过台阶高度 h , d/h 控制在 2/3 到 1 之间, 然而用湿刻或离子刻蚀将过台阶的 YBCO 膜刻成几 μm 宽的桥。湿刻通常用 5% 以下浓度的磷酸水溶液。为了保证器件在实际使用中的稳定性, 做好的器件表面应涂上一层 SrTiO₃ 之类的氧化物或某类树脂, 以保护薄膜在冷热循环和长期保存的情况下不变质。

图 2 给出了台阶结的微结构和超导临界电流的研究结果^[3]。若台阶角 $\theta < 30^\circ$, 在台阶处的膜不形成晶界, 超导桥不形成约瑟夫森结, 其临界电流密度 J_{c0} 仅比大片膜 J_{c0} 稍有减少。当 $\theta \sim 50^\circ - 60^\circ$ 时, 在台阶上、下边界出现 (103)(103) 相邻的 45° 晶界, 这时 J_{c0} 开始明显减小。对更陡的台阶, $\theta \geq 60^\circ$, J_{c0} 与原膜 J_{c0} 的比值下降两个量级以上, 这时在上面台阶处形成 (103)(103) 晶界, 而下面晶界是 (103)(103) 和 (010)(001) 混合晶界。由于台阶上、下有两种晶界, 一般说来, 形成的两个串联约瑟夫森结的 J_c 是不同的。

台阶结本质上是晶界结, 晶界的质量决定结的质量。在制备台阶结的工艺过程中, 必须

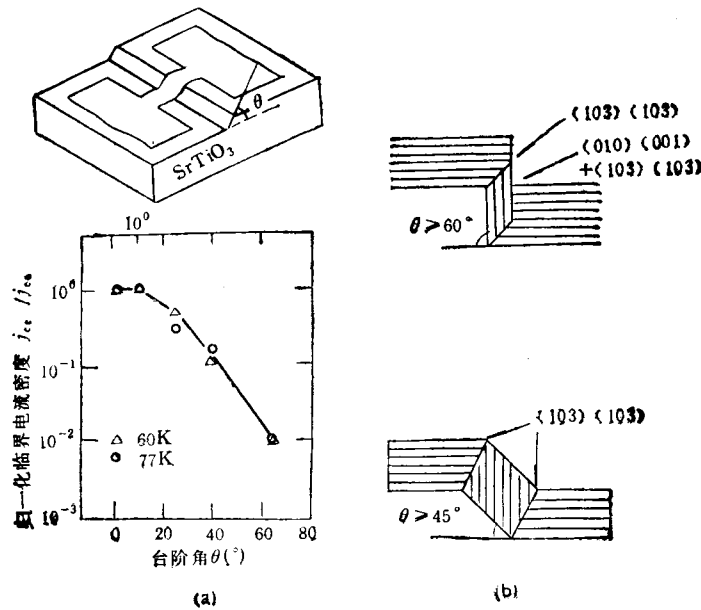


图 2 (a) 台阶结和台阶角与 J_c 关系^[3]; (b) 台阶边缘微结构^[3]

保证台阶上、下边缘能形成清晰的晶界。为此要求：台阶角大于 45° ；台阶边缘陡直，不要形成圆棱，为此，用金属 Nb 等作掩膜比光刻胶的效果好；此外，膜厚与台阶高之比 $d/h \sim 1$ 。

制备台阶结的成品率比较高，工艺简单，台阶结在基片上的位置可以根据要求设计制作，目前单个台阶结的性能已达到实用要求。由于这种结的性质依赖于台阶边缘的晶界的性质，它的尺度和分布情况以及极细微的结构差别都可能对其超导性产生影响，所以台阶结的成品率虽然比较高，但结性能的一致性和重复性还需进一步研究改进，这对于需要组成结阵的大规模应用是很重要的。

改进台阶结工艺一致性的一种可能方案是用邻近效应台阶结^[4]。在台阶基片上以一定角度外延 YBCO 膜，膜在台阶处不连续，再在台阶处蒸上正常金属，形成超导-正常金属-超导弱连接(如图 3 所示)。这类结在工艺上与台阶结类似，但在结的性质上却有很大区别，台阶结是晶界造成的弱连，而邻近效应结却是正常金属的邻近效应导致的弱连。

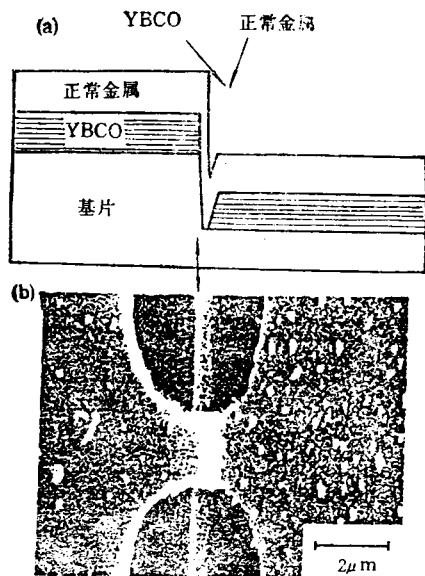
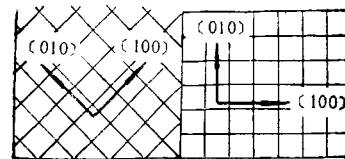
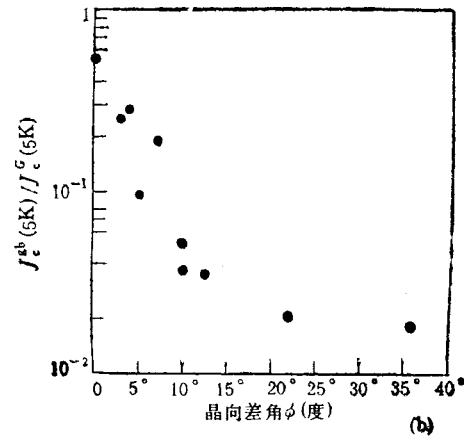
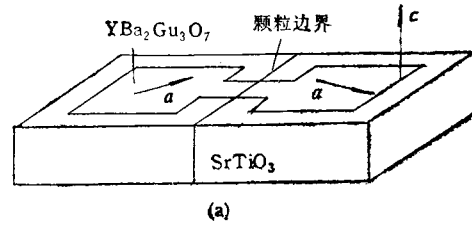


图 3 (a) 邻近效应台阶结剖面；(b) SEM 形貌^[4]

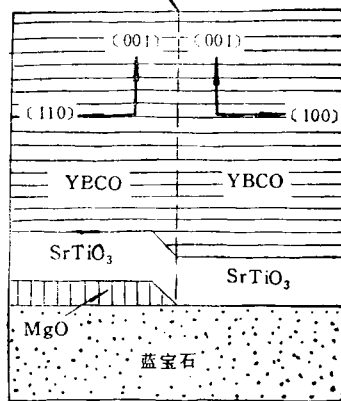
2.2 双晶结和双外延结

在双晶基片上外延生长 YBCO 薄膜，在晶

界处形成约瑟夫森弱连接。具体工艺过程如下：首先制备双晶基片。将两块有一定结晶学



边界 45° 颗粒边界



(c)

图 4

(a) 双晶结示意图；(b) 双晶基片晶向差角 ϕ 与 J_c^a 的关系^[5]；(c) 双外延结示意图^[6]

取向的单晶体表面抛光,将抛光面合在一起,然后进行高温高压热处理(温度低于晶体的熔点,压力小于弹性极限值,经几十小时长时间的热处理),两块晶体固相交生形成双晶体,双晶体两边晶体取向存在差角 ϕ 。将双晶体沿一定方向切片,制成双晶基片。在双晶基片上外延生长超导膜,并沿晶界刻蚀几 μm 尺度的微桥,形成约瑟夫森结,如图4(a)所示。

微结构分析表明,在双晶晶界处外延生长的 YBCO 薄膜有大量位错和氧缺陷等,导致界面处超导性减弱。这些缺陷与晶体取向差角 ϕ 有关。图4(b)给出了 $\text{SrTiO}_3(001)$ 面生长的双晶基片上生长的 YBCO 膜的颗粒边界临界电流密度 J_c^{sb} 与晶向差角 ϕ 的关系^[5]。图中 J_c^{sb} 对原膜上的临界电流密度 J_c^o 归一化。 J_c^{sb} 随 ϕ 的增加而迅速减少。 $\phi > 40^\circ$ 以后, J_c^{sb} 变化不大,这时的 J_c^{sb} 值比单晶基片上生长的外延 YBCO 膜的 J_c^o 约低两个量级。选择合适的晶向差角 ϕ 及微桥尺寸,可以得到 J_c^{sb} 符合需要的约瑟夫森结。

双晶结的制备工艺简单,成品率高,重复性也比较好,但双晶基片上生长约瑟夫森结的位置不能随意安排,有些器件的应用有限制。

衬底晶体取向不同,外延膜在晶界处可形成弱连接,根据这一思想,人们发展了双外延技术^[6]。如图4(c)所示,在蓝宝石基片的一半先外延一层 MgO ,然后外延一层 SrTiO_3 膜,在它的两边存在取向差, YBCO 膜在 SrTiO_3 层上外延生长,在晶界处形成弱连。双外延结要求多层外延技术,技术要求高,难度大,但只要工艺成熟,可控性优于前面的几种工艺。

2.3 边缘结

边缘结的工艺过程如图5所示^[7]。首先在单晶基片上外延约200nm厚的 YBCO 膜,再在上面外延与 YBCO 同晶型且晶格常数相近的 PrBaCuO 膜。为增加绝缘性能,在 PBCO 上再生长一层 ZrO_2 膜。用倾斜的 Ar^+ 离子束刻蚀三层,形成约 45° 的斜面,斜面经低压 Ar^+ 离子清洗后淀积 PrBaCuO 薄位垒层和 YBCO 顶层。最后沿斜面刻蚀窄桥,形成边缘型约瑟

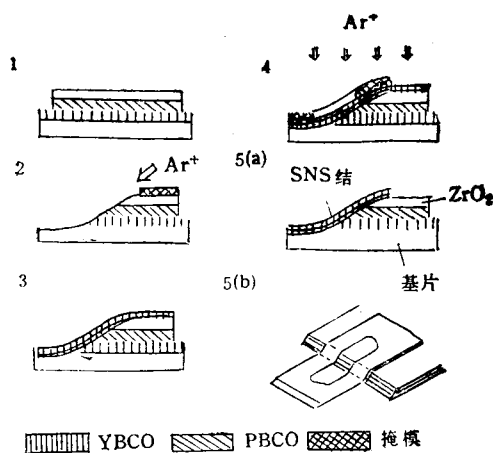


图5 边缘结工艺过程^[7]

夫森结。这类结的临界电流与温度的关系满足 $I_c \propto (1 - T/T_c)^2$,具有 SNS 结的特征。

边缘型结是通过斜面位垒层实现基平面 YBCO 膜和顶层膜之间的弱连接。类似的位垒层有 MgO 和正常态 YBCO 膜等。边缘结属多层结构,超导层、绝缘层和位垒层都可相互外延生长,才能保证超导薄膜的质量。约瑟夫森结形成在斜面处,因此,斜面的清洗和位垒层的控制是保证结质量的关键。

3 高温超导约瑟夫森结的应用

随着高温超导约瑟夫森结技术的发展,高温超导电子学应用取得明显的进展。高温量子干涉器件的灵敏度已超过商用低温 SQUID 的水平,发展了许多实用的仪器。高温约瑟夫森结制成的数字信号处理系统和高频有源器件的性能优于常规器件。半导体和超导体的混合电路,场效应器件等的研究也有很大进展。

3.1 高温超导量子干涉器

超导量子干涉器 SQUID 是由超导环和约瑟夫森结组成,包含一个结的是射频 SQUID,包含两个结的是直流 SQUID。在正常工作条件下, SQUID 产生的电压信号是穿过磁通环磁通的周期函数,周期为磁通量子 $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{Wb}$ 。SQUID 实际上是极灵敏的磁通-电压转换器。SQUID 最重要的用途是做弱磁敏

感元件及通过信号变换产生弱磁信号的其他测量系统,如弱电压、弱电流的测量等等。在高温超导发现以前,低温 SQUID 的灵敏度已接近量子极限,能量分辨率已做到优于 10^{-31}J/Hz 。高温超导体工作在液氮温度,从 SQUID 理论分析,高温 SQUID 的热噪声比工作在 4.2K 的低温 SQUID 约高 20 倍。目前制成性能最好的工作在 77K 的高温 SQUID 的能量分辨率已达到 10^{-30}J/Hz 。在采用合适的磁通变换器以后,最好的 SQUID 磁强计的磁场噪声,在白噪声区已降到约 $10\text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$, 1 Hz 时噪声低达 $24\text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ 。这样高的性能已足可应用于生物磁、地磁及不破坏检测等许多应用和研究领域。

噪声低的高温 SQUID 在技术上要求外延超导膜的 J_c 在 $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 以上,形成的约瑟夫森结的临界电流在 25—100 μA 之间,结电阻为几欧姆, SQUID 电感 L 在 10 到 100pH 之间(使参数 $\beta_L = 2LI_0/\phi_0 \approx 1$)。为达到高的磁场灵敏度,要求增加 SQUID 的有效面积,增加有效面积最通常方法是用磁通变换器,磁通变换器用多层膜技术最容易实现。高温超导多层膜技术还不十分成熟,可以用直接耦合方法、flip-chip 和磁聚焦等方法来增加有效面积。图 6 是在双晶基片上生长的 YBCO 直流 SQUID^[8]。SQUID 环孔约 $4 \times 30\mu\text{m}^2$ 。SQUID

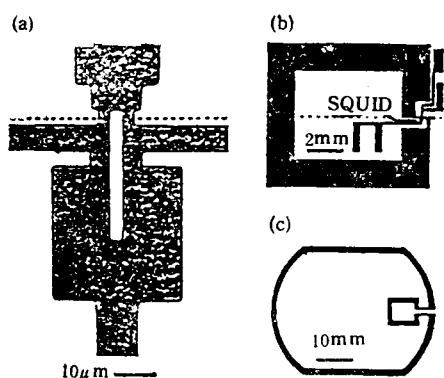


图 6 直流 SQUID 及其磁通变换器^[8]

- (a) 双晶基片上外延生长的直流 SQUID (虚线表示双晶晶界处);
- (b) 直接耦合线圈与直流 SQUID 的结构;
- (c) flip-chip 布局的磁通变换器

电感 20pH, SQUID 与 $\sim 6\text{mm}$ 的超导环直接耦合。过晶界的桥宽 2—3 μm , 形成约瑟夫森结, 结的临界电流在 77K 时约 40—70 μA 。耦合环再与一个大的单层磁通变换器以 flip-chip 方式电感耦合,从而达到增加有效面积的目的。为抑制来源于临界电流涨落的器件 $1/f$ 噪声,采用了偏置电流反向技术。最后得到 SQUID 磁强计的磁场白噪声为 $31\text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$, 在 1Hz 时,噪声为 $39\text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ 。

高温 SQUID 磁强计目前已有商品,它已被应用于心磁测量和不破坏检测。在大地电磁测量中, SQUID 探头的灵敏度,在低频端($\leq 1\text{Hz}$)明显优于常规的感应式探头,因而将在探矿、测深及其他地磁研究中发挥作用。

3.2 数字信号处理

用无回滞的约瑟夫森结没有稳定的电压态。结在输入信号作用下,从零电压态经瞬时电压态又回到零电压态,前后位相仅改变 2π , 实现单磁通量子 SFQ 跳变,使开关速度达到 ps。这是一种脉冲型逻辑电路,脉冲信号的能量仅 10^{-9}J 左右,它的时钟频率可以超过几十 GHz,而功耗每个门仅 μW 量级。SFQ 逻辑电路可进行各种特殊的信号处理功能,在远红外焦平面成像处理以及通讯和雷达等方面将得到应用。

用台阶结制成的试验性的二级高温超导 SFQ 位移寄存器,根据信号命令已实现磁通量子储存和运动。高温超导数字电路一般要包含大量的约瑟夫森结,因此要求结的重复性好, J_c 的分散性小及要求多层技术。从原则上讲,高温超导数字信号处理有很大优越性,为实现这项技术工艺上还要克服许多困难。

另一种是用约瑟夫森结制成的快速数字电路元件,叫量子磁通参量元件 QFP。它的基本电路由两个射频 SQUID 共用一个负载电感组成。QFP 的运转速度达 1—10ps,而功耗仅 nW。

用工作在 77K 的高温超导磁通流器件作为半导体 CMOS 记忆元件的读出元件,将大大减小通过时间,使记忆元件的速度和功耗比单纯用 CMOS 元件有重大改进。这类半导体

和超导体的混合电路有很大的发展潜力。

3.3 高频有源器件

在长的约瑟夫森结旁的控制线中加电流,则在约瑟夫森结中形成涡线,涡线在洛仑兹力的作用下沿结运动,结两端产生的电压正比于涡线数和它们的运动速度。以这种原理制成的磁通流三极管已用在 3mm 波段的放大器中,得到近 8db 的增益,噪声为 4db。用 YBCO 双晶结制成的 $30\mu\text{m}$ 长磁通流三极管,在 70K 以下电流增益大于 1。电流增益和噪声性能决定磁通流器件的实用价值,而改进结的质量,提高结的 J_c ,将使磁通流器件性能达到实用阶段。

相位锁定的可调谐窄带振荡器也是高温超导器件的研究目标。目前,在小的一维串联约瑟夫森结阵中,由于结性能分散性太大,只有 40% 结被锁定。对于大的结阵,希望结的 I_c 和 R_N 分散性尽量减小 ($< 7-8\%$),以实现可调谐窄带振荡器。

约瑟夫森结是很好的非线性元件,高温超导结属于微桥型结,其电容小,高温超导能隙高,所以高温超导约瑟夫森结可以在很高频率 (THz) 下实现混频。频率上限实际由 $I_c R$ 限

制。目前高 T_c 结的工艺达到的 $I_c R$ 值远低于高 T_c 材料的能隙值 (10meV 以上)。最近用台阶结制成的微桥约瑟夫森结,在 15K 时的 $I_c R$ 达 1.8meV。在 110GHz 的混频器实验中,证实该器件可工作到频率 2.29THz。通过结性能的进一步改进可实现更高频率的混频。

参 考 文 献

- [1] A. I. Braginski, Extended Abstracts of International Workshop on High-Temperature Superconducting Electron Devices, Whistler, (1994), 39.
- [2] M. S. DiIorio et al., *IEEE Trans. Mag.*, 27 (1991), 2573.
- [3] G. Friedl et al., *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991), 2751.
- [4] R. H. Ono et al., *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991), 1126.
- [5] D. Dimos et al., *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988), 219.
- [6] K. Char et al., *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991), 733.
- [7] J. Gao et al., *IEEE Trans. Mag.*, 27 (1991), 3062.
- [8] D. Koelle et al., *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993), 3630.

中国物理学会拟举办“21 世纪物理学”报告会

中国物理学会第六届全国代表大会定于 1995 年 5 月 12 日在北京召开。届时拟举办“21 世纪物理学”报告会,报告人与报告题目已基本落实。会上除第四届胡刚复、饶毓泰、叶企孙、吴有训物理奖获奖人分别作获奖报告外,还特请周光召、冯端、甘子钊、杨楨、谢家麟、赵凯华、赵忠贤、郝柏林等近 30 位物理学家作有关领域的展望报告。已确定的报告题目有:

(1) 凝聚态物理进展(暂定)(冯端);(2) 介观物理(暂定)(甘子钊);(3) 1994 年诺贝尔物理奖与中子散射的应用(杨楨);(4) 自由电子激光及其应用(谢家麟);(5) 大学物理教学问题(暂定)(赵凯华);(6) 复杂性与符号动力学(郝柏林);(7) 高温超导研究的进展(赵忠贤);(8) 磁约束核聚变(霍裕平);(9) 惯性约束核聚变(王乃彦);(10) 宇宙学的最新进展(武向平)

(11) 分子设计与 DNA 序列分析中的数理问题(陈润生);(12) 高能物理进展(郑志鹏);(13) 宇宙线研究的进展与展望(待定);(14) 高能重离子物理进展与展望(赵维勤);(15) 核结构与高自旋态(陈永寿);(16) 核军备控制与物理学(杜祥琬);(17) 我国同步辐射发展现状与展望(冼鼎昌);(18) C_{60} 的研究进展(解思深);(19) 光物理进展与展望(杨国桢);(20) 磁学及磁性材料新进展(赵见高);(21) 原子分子物理进展(李家明);(22) 液态物理(陶瑞宝);(23) 低维物理(郑厚植);(24) 多孔硅的发光特性和机理研究(王迅);(25) 经典混沌与量子混沌(顾雁);(26) 浸润相变及有关问题(丁鄂江);(27) 分形物理进展(杨展如)。(报告时具体题目可能会有少量变动)。

(中国物理学会学术委员会 李寿枏)