

# 微波滤波器的高温超导薄膜研制\*

赵新杰<sup>①②</sup> 李林<sup>①\*\*</sup> 雷冲<sup>③</sup> 田永君<sup>③</sup>

(①中国科学院物理研究所国家超导重点实验室,北京 100080;②宁夏大学物理与电子信息工程系,银川 750021;

③燕山大学材料与化学工程系,秦皇岛 066004)

**摘要** 介绍适用于制备微波滤波器的高温超导薄膜  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) 的激光沉积工艺和  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Tl-2212) 的先驱膜制备及钝化工艺。讨论了基片选择的要求和薄膜的形貌、微结构与微波表面电阻的关系。

**关键词** YBCO 超导薄膜 Tl-2212 超导薄膜 颗粒 微波表面电阻  $R_s$

自 1986 年高温超导体(HTS)发现以来,高温超导和高温超导电子器件的迅速发展,使电子技术、元器件技术正在发生一场新的革命。由于高温超导材料具有许多良好的微波特性,用它制成的微波器件也有同样的优良性。如:低插入损耗、宽频带、低噪声、高灵敏度、低功耗和高可靠性等。世界各国如美国、德国、英国、日本、俄罗斯等国都投入了大量人力、物力和财力,进行高温超导技术和高温超导电子产品的研制和开发,特别是高温超导薄膜和高温超导毫米波器件。美国率先提出高温超导空间实验计划(High Temperature Superconductor Space Experiment)将高温超导微波器件应用在卫星有效载荷上,并加以实施。中国科学院物理研究所早在 1987 年研制出高质量的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) 薄膜<sup>[1~3]</sup>,于 1994 年制备出直径为 35 mm 的低表面电阻  $R_s$  的 YBCO 薄膜<sup>[4]</sup>,并成功地制备出微波滤波器。

高温超导无源微波器件是最有应用前途的领域之一。由于一、HTS 薄膜在液氮温区的表面电阻  $R_s$  极小,只有铜的几十分之一。用它制成的无源微波器件具有极低的插入损耗和极高的品质因子  $Q$ 。与正常导体相比,HTS 薄膜器件的性能成数量级地提高,而体积和重量成数量级地降低。由于二、HTS 的磁场穿透深度与频率无关,可用来构造无色散的传输结构,设计出利用正常导体难以得到的器件。在通讯卫星中,采用 HTS 薄膜制备的无源微波器件,不仅可以提高器件的性能,而且能够使其体积、重量和功耗减小。HTS 薄膜制备的无源微波器件,同样在雷达、导弹、电子对抗等军事设备的接收系统中得到广泛的应用。美国高温超导空间实验计划 HTSSE-I 和 II 分别起始于 1989 年和 1991 年。HTSSE-I 主要研制简单的 HTS 微波器件,如滤波器、谐振器、延迟线以及天线等。其中美国海军实验室研制的带通滤波器是 HTSSE-I 的代表性无源微波器件,它的  $Q$  值比金属器件大 10 倍,它的体积、重量只有 1/10。利用高温超导薄膜制备的谐振器  $Q$  值可以达到  $10^4 \sim 10^6$ 。1991 年的 HTSSE-II 试验,主要研制复

2001-09-06 收稿, 2001-11-20 收修改稿

\* 国家自然科学基金重点资助项目(批准号: 59832050)

\*\* E-mail: llin@aphy.iphy.ac.cn

杂的微波组件和子系统,此卫星于1999年2月发射成功。5月开始在轨测试数据。由此表明高温超导微波器件能经受火箭发射的考验,满足空间环境要求,耐辐射,在地面储存7年后仍能在空间坏境正常工作。可见,高温超导电子技术已成功的应用在军事和民用移动通讯中。

目前已经发现的高温超导铜氧化合物有:钇钡铜氧(YBCO),铋锶钙铜氧(BSCCO),铊钡钙铜氧(TBCCO),它们的薄膜最高零电阻温度( $T_{c0}$ )分别为92 K, 110 K, 和 125 K<sup>[5~7]</sup>,而汞钡钙铜氧(HBCCO)的块状样品  $T_{c0} = 135$  K<sup>[8]</sup>。为了保证器件的正常工作,HTS微波组件的工作温度应该低于  $0.8 T_{c0}$ ,若高于这个温度, $R_s$ 就会迅速增加<sup>[9]</sup>。

目前  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)薄膜的制备工艺最成熟,在西方发达国家市场上已可买到面积  $8 \times 0.0254$  m 的双面 YBCO 薄膜,如德国的 THEVA 公司可以买到微波器件需要的大面积、双面 YBCO 薄摸, $R_s$ 约在  $500 \mu\Omega$  (77 K, 10 GHz)。用这种薄膜制备的微带滤波器可以在液氮温区下运行。其次 TBCCO 薄膜的制备工艺也已经得到广泛的研究。根据目前的研究结果,TBCCO 薄膜有两个相适宜于微波器件的应用; $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Tl-2212) 和  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Tl-2223)。前者的  $T_{c0} \approx 110$  K,  $J_c \geq 2 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> 以及  $R_s \leq 130 \mu\Omega$  (77 K, 10 GHz)<sup>[10]</sup>, 后者的  $T_{c0} \approx 125$  K,  $J_c(77 \text{ K}) \approx 10^5$  A/cm<sup>2</sup>,  $R_s \leq 86 \mu\Omega$  (77 K, 10 GHz)<sup>[11]</sup>。制备 Tl-2212 薄膜的工艺比 Tl-2223 的薄膜工艺要容易得多,由于 Tl-2223 与 Tl-2212 是交生的,因而很难得到纯的 Tl-2223 相,总是有少量的 Tl-2212 存在。因而使用 Tl-2212 薄膜要比 Tl-2223 好。利用这种高温超导薄膜制备的微带滤波器可以在 82 K 下运行。我们分别对 YBCO 和 Tl-2212 高温超导薄膜进行了研制。

## 1 YBCO 薄膜的研制

近些年来我们用脉冲激光淀积法(PLD)有系统的研究了在不同沉积温度、工作氧气压下 YBCO 薄膜的  $T_{c0}$ ,  $J_c$  和  $R_s$ 。同时,利用 X 射线衍射(XRD),扫描电镜(SEM),原子力显微镜(AFM),透射电镜(TEM)表征薄膜的结构与微结构。在沉积温度 750 ~ 900℃, 氧压 20 ~ 80 Pa 范围内,AFM 观察结果表明,初生膜(厚度范围从 10 ~ 150 nm)皆为小岛(图 1(a) ~ (d))。当膜增厚后,初生岛增大,同时又有新的岛出现,直到这些岛相互联接成膜。这种膜的表面起伏较大,但一般均方根粗糙度为(rms)10 nm,这种起伏对薄膜的  $T_{c0}$ ,  $J_c$  及  $R_s$  影响不大。 $T_{c0}$ 值为 88 ~ 91 K,  $J_c(77 \text{ K}) \approx 1 - 2 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>。 $R_s$  值则随着薄膜表面颗粒突出高度和分布状况而异。

用 TEM 研究薄膜/基片的截面显微结构,表明薄膜表面有两大类颗粒:

(1) 超导颗粒,主要是  $a$  轴取向 YBCO 或偏离  $c$  轴取向 YBCO 颗粒。

(2)非超导颗粒,主要有 CuO, BaCuO, Ba<sub>2</sub>CuO, CuYO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>3</sub>(211)相等。在一般条件下, $a$  轴取向 YBCO 颗粒的生长速率快于  $c$  轴取向 YBCO 薄膜基体,因此  $a$  轴取向颗粒突出于薄膜表面。偏离  $c$  轴取向 YBCO 颗粒的生长与 CuO 颗粒有晶体结构关系:

CuO[110]//YBCO[010],如果薄膜中有较多的 CuO 存在,产生偏离  $c$  轴取向的 YBCO 颗粒也多,这种颗粒高高突起在薄膜的表面,如图 2 所示。非超导颗粒对  $T_{c0}$ ,  $J_c$  没有显著的影响,但明显的增大了  $R_s$  值,因此作为微波器件应用,必须避免非超导颗粒的产生,这是改进 PLD 工艺的关键问题。正确选择激光参数,以及降低氧压等条件可以减少羽辉中的团簇(cluster),减少非超导颗粒的出现。此外,使用成分准确、致密度高的靶也是减少杂相颗粒的关键因素。我们现在制备的 YBCO 薄膜非超导大颗粒已减少很多。

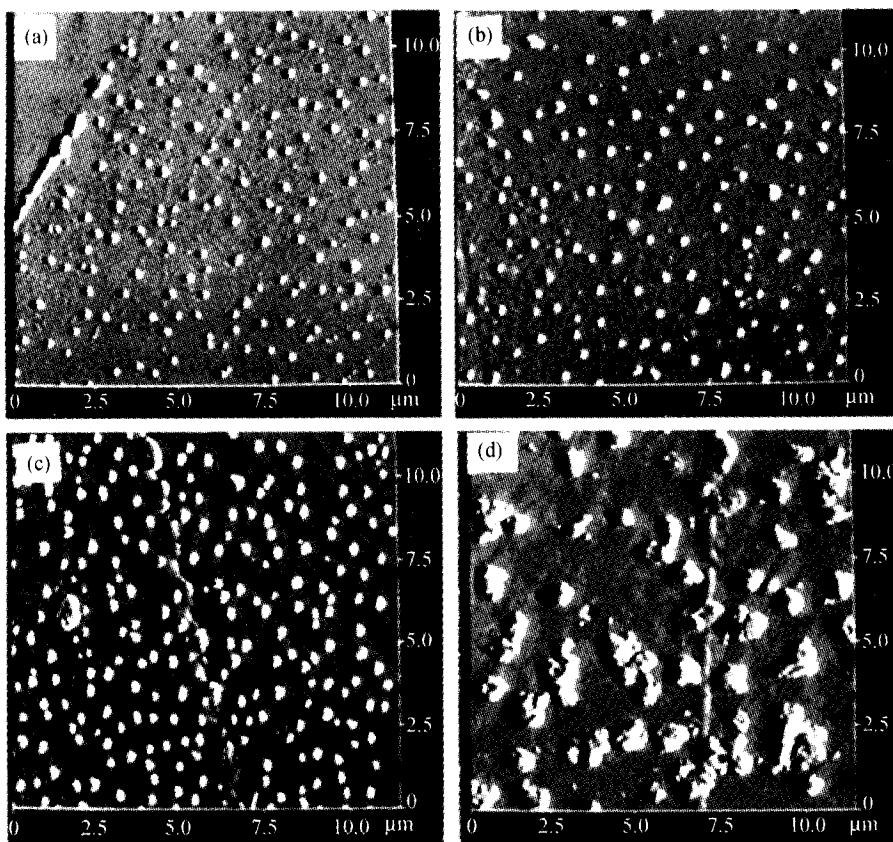


图 1 用 PLD 在 800℃ 制备的 YBCO 薄膜 AFM 形貌图

薄膜厚度分别为(a) 10 nm, (b) 25 nm, (c) 50 nm, (d) 150 nm

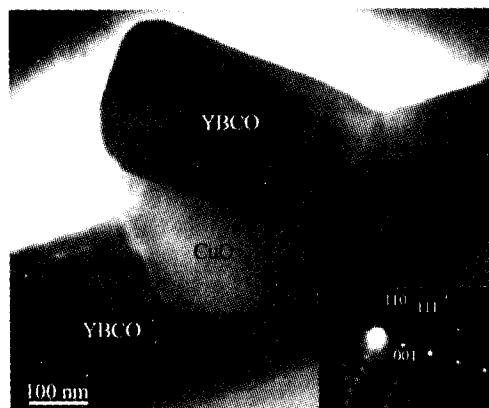


图 2 偏离  $c$  轴取向的 YBCO 颗粒 TEM 截面

像及其电子衍射图

显示生长在 CuO 颗粒上的偏离  $c$  轴取向 YBCO 颗粒  
高高突起在 YBCO 薄膜表面

薄膜的微波损耗有本征的和外来的。过去人们研究认为薄膜中大角度晶界是外来微波损耗的主要场所, 我们根据实验结果提出另一个模型: 突出薄膜表面的颗粒是微波损耗的场所。根据计算若  $c$  轴取向 YBCO 薄膜没有突出表面的颗粒, 则在 77 和 4.2 K, 10 GHz 频率下  $R_S$  可以低于  $70 \mu\Omega$  和  $4 \mu\Omega$ <sup>[12]</sup>。因此突出薄膜表面的颗粒, 不论是超导的或非超导的都会增大  $R_S$  值。

## 2 较大面积 YBCO 薄膜的制备

我们用 PLD 技术在直径为 35 mm 的(100) $\text{LaAlO}_3$  基片上外延生长了膜厚为 400.0 nm 的 YBCO。经过多次试验, 找到最佳工艺条件: 激光能量密度  $4 \text{ J/cm}^2$ , 脉冲频率 7 Hz, 沉积温度  $\sim 800^\circ\text{C}$ , 靶与基片的距离 50 mm, 氧气压 80 Pa, 溅射时间 15 min。停止溅射后冷

却到480℃在10<sup>5</sup> Pa氧压下保温20 min,然后冷却到室温。XRD显示薄膜为c轴取向,无杂相,YBCO(005)的摇摆曲线半高宽(FWHM)为0.20°,表明薄膜的结晶度是较好的。膜的平均超导性能: $T_{\text{co}} \geq 90$  K,  $J_{\text{c}}(77 \text{ K}) \geq 2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 。薄膜的 $R_s$ 是用HP8756A网络分析仪测试的,其结果为 $\leq 250 \mu\Omega$ (77 K, 10 GHz),这是目前在YBCO薄膜报道中的与国际相同最小 $R_s$ 值。图3是薄膜厚度的均匀性曲线,由此可见在基片的30 mm直径范围内厚度的偏差约 $\pm 3.7\%$ 。将Φ35 mm的薄膜光刻出9个微桥,其位置如图4所示,在这些位置测量了 $T_{\text{co}}$ 和 $J_{\text{c}}$ ,测量的结果见图5。

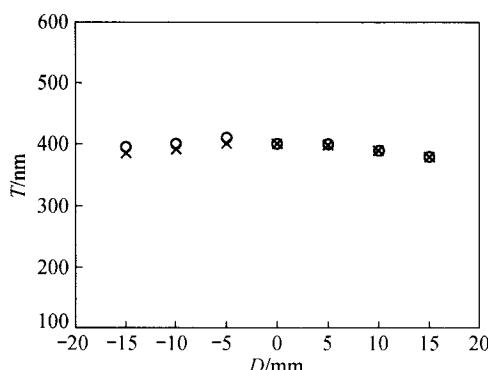
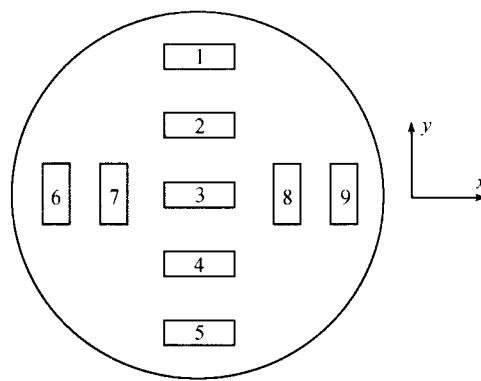


图3 薄膜厚度的均匀曲线

×及○对应于Φ35 mm面积的x, y方向

图4 在薄膜上光刻出9个微桥(在这些微桥上测量了 $T_{\text{co}}$ 及 $J_{\text{c}}$ )

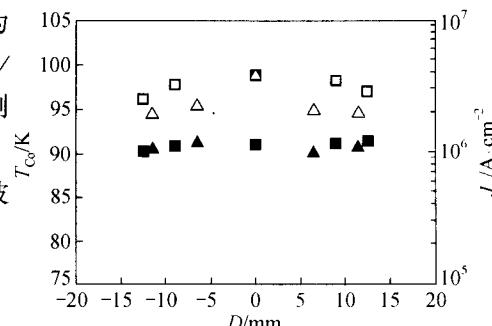
用这种薄膜研制的滤波器(南京55研究所),其性能如下:中心频率为11.1 GHz,3 dB带宽( $\Delta f$ )为132 MHz,相对带宽约为1.2%,矩形系数为 $\Delta f_{60 \text{ dB}}/\Delta f_{3 \text{ dB}} = 446/132 \approx 3.3$ ,带内插损为<3 dB,带外抑制为>60 dB。

测试结果说明这种YBCO薄膜适用于微波滤波器。

### 3 TI-2212薄膜的研制

在引言中我们已经指出,TI系薄膜应用于无源微波器件是最有前途的,这是因为它的 $T_{\text{co}}$ 比YBCO高, $R_s$ 比YBCO低,并且暴露在大气中几个月超导性能也不易退化,使用寿命长。但是在制备TI系薄膜

过程中,由于TI的蒸气有毒,所以世界各国研制这类膜的组并不多。我国南开大学电子系已开展这方面的研究有10多年,薄膜的质量可与国际水平相比。我们在2000年筹建了防毒实验室,开展了为微波滤波器应用的TI-2212薄膜的研制。采用的方法是先在LaAlO<sub>3</sub>基片上用PLD法制备不含TI的先驱膜BaCaCuO(Precursor),厚度约1.5 μm,这些膜是非晶结构。然后将先驱膜与TI-2212烧结样品放在一起进行退火处理,让先驱膜在TI<sub>2</sub>O气氛中渗TI同时晶化成超导薄膜。选择适当的TI化退火温度不容易,虽然在文献中已经有不少记载,但并不完

图5 在桥的位置测出的 $T_{\text{co}}$ 及 $J_{\text{c}}$ 值  
□和△是沿着x, y方向测出的 $T_{\text{co}}$ , ■和▲是沿着x, y方向测出的 $J_{\text{c}}$

全适用。我们经过一段时间摸索，采取长时间的低温(约 750℃)退火后再进行短时间的高温(约 850℃)退火得到  $T_{\text{co}} \geq 101$  K 的薄膜。图 6(a)是薄膜的 XRD，表明是外延生长在(001) LaAlO<sub>3</sub> 基片上的 c 轴取向膜。图 6(b)是薄膜的 SEM，显微结构呈片状结构，无孔洞和杂质颗粒，图 7 是片状结构的 TEM 截面图，显示清晰的 c 取向条纹，说明这种薄膜结晶质量较好。

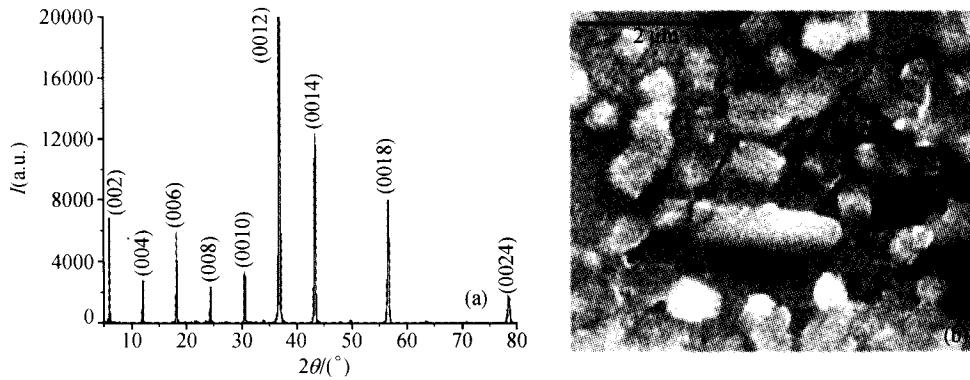


图 6 Tl-2212 的 XRD 衍射图

(a) 示 c 轴取向膜, (b) 示 101 K 的 Tl-2212 薄膜 SEM 形貌像

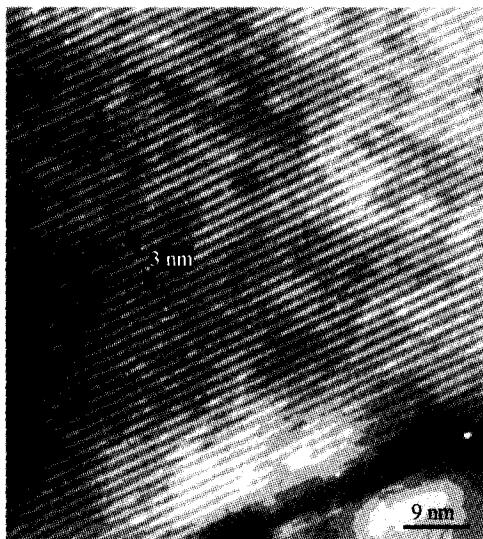


图 7 101 K 的 Tl-2212 薄膜 TEM 截面图

我们曾用 TEM 观察过南开大学做的  $T_{\text{co}}$  为 98 K, 105 K 和 110 K 3 片 Tl-2212 薄膜：结果表明 98 K 的薄膜有很多的缺陷，大的缺陷是杂质颗粒、孔洞、微裂纹和剩余非晶，小的缺陷是晶界和堆垛层错。杂质颗粒主要为 BaCO<sub>3</sub>。105 K 膜中除了有大量的堆垛层错及少量剩余非晶条纹外几乎没有大的缺陷存在。110 K 的膜在 TEM 大范围内观察，显微结构非常干净，没有颗粒、孔洞和剩余的非晶。Tl-2212 相的条纹像间隔为 3.0 nm，说明是 c 轴取向外延生长在(001) LaAlO<sub>3</sub> 基片上的薄膜。这种薄膜虽然未测  $R_s$ ，但从它的显微结构判断应该适用于微波滤波器。从初步的工作，我们认为 Tl-2212 薄膜的显微结构和  $T_{\text{co}}$  有密切的关系； $T_{\text{co}} \geq 105$  K 的 Tl-2212 膜除层错外没有杂质颗粒和孔洞。我们自己生长的  $T_{\text{co}} \geq 101$  K 薄膜 TEM 的分析结果也说明薄膜质量较好。

#### 4 基片的选择

基片是生长薄膜的模板，因此它们的选择极其重要，要求基片与薄膜的晶格常数匹配好，具有足够的机械强度和化学稳定性，表面没有明显的缺陷，有良好的微波性能(高的介电常数  $\epsilon$ 、低的介电损耗  $\tan\delta$ )。表 1 列举几种微波器件常用的基片。

表1 3种微波滤波器用HTS薄膜生长的基片

基片材料	晶格常数/nm	介电常数	$\tan\delta \times 10^{-5}$	$f/\text{GHz}$	$T/\text{K}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$a = 0.4758$	$\epsilon_{ab} = 11.5$	30	9	300
	$c = 1.299$	$\epsilon_c = 9.4$	0.15	10	77
$\text{LaAlO}_3$	$a = 0.3788$	24 ~ 25	30	10	300
			0.76	10	77
			0.30	10	10
$\text{MgO}$	$a = 0.42$	9.5 ~ 10	0.6 ~ 910	10	4.2 ~ 300

由表1可见蓝宝石( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )基片的微波性能最好,而且大面积单晶材料已经工业化生产,但做为HTS薄膜的基片需要先在表面生长一薄层 $\text{CeO}_2$ 隔离层,避免Al扩散到薄膜中去,损害薄膜的超导性能,并且 $\text{CeO}_2$ 与YBCO的晶格匹配较好。第2种微波性能良好的基片为 $\text{MgO}$ ,它的单晶价格也较便宜,但是放在空气里很快就会潮解,必须放在干燥皿中保护好。它与HTS的晶格常数相差比较大,有约6%的失配度,因此在HTS薄膜与 $\text{MgO}$ 基片界面处有一应变层,外延生长工艺比较难,而且会影响HTS的超导性能。目前国内常用的基片为 $\text{LaAlO}_3$ ,它的微波性能居中,但是在500℃发生结构相变<sup>[14]</sup>,由于薄膜制备过程中必须反复经过500℃,因此必然产生大量孪晶结构,促使电容率变得不均匀,导致滤波器重复性不好。此外,由于 $\text{LaAlO}_3$ 的电容率较高,会影响滤波器的模拟和谐调。若使用 $\text{MgO}$ 做基片,则会大大改善滤波器的性能。除上述对基片的选择要求外,在制备薄膜之前必须要有系统的测试基片的介电常数。由于基片的厚度 $\geq 0.5\text{ mm}$ ,而薄膜的厚度只有 $0.5\text{ }\sim\text{ }1\text{ }\mu\text{m}$ ,基片的介电常数的不一致性会对微波滤波器的设计带来很大困难。美国军事通讯卫星的高温超导空间实验(HTSSE)I在80年代末启动工作时就吃了这方面的亏<sup>[14]</sup>。

## 5 结束语

综上所述,我们用YBCO薄膜制备微带滤波器的条件已经比较成熟。几年以前已可获得外延生长在 $\varnothing 35\text{ mm}$ 的 $\text{LaAlO}_3(001)$ 基片上的近乎单晶结构的YBCO薄膜, $T_{\text{co}} \geq 90\text{ K}$ , $J_{\text{c}}(77\text{ K}) \geq 2 \times 10^6\text{ A/cm}^2$ , $R_s \leq 250\text{ }\mu\Omega$ (77 K, 10 GHz)。但是要制备滤波器,需要2"~3"的双面YBCO薄膜。面积的增大会对薄膜工艺带来许多新的问题,原来的制膜设备已不适用。北京有色金属研究院用筒形磁控靶制备了大面积YBCO薄膜,已有若干年的经验,目前他们正在克服如何制备好双面膜的问题。目前德国公司THEVA用电子束共蒸发法生产大面积、双面YBCO薄膜的效果很好,他们的薄膜已销售到世界各地。

Tl-2212薄膜是用两步法制备的;先用PLD制备无Tl的先驱膜 $\text{BaCaCuO}$ ,厚度约 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ,为了使膜与基片的附着力好,沉积温度为150℃,第二步是Tl化处理,这是关键的工序。我们采取长时间的低温(约750℃)退火后再进行短时间的高温(约850℃)退火得到 $T_{\text{co}} \geq 101\text{ K}$ 的Tl-2212薄膜,今后准备用含Tl的烧结Tl-2212做靶,用双靶磁控溅射仪,在基片两面同时溅射TlBaCaCuO先驱膜,再高温退火处理,估计这种薄膜均匀性会更好。

**致谢** 成都电子科技大学测试YBCO薄膜的表面电阻 $R_s$ ,南京55研究所使用本文中的 $\varnothing 35\text{ mm}$ YBCO薄膜研制了微波器件,我们使用了他们的数据在此一并感谢。

## 参 考 文 献

- 1 Li L, Zhao B R, Shi Y H, et al. Superconductivity of Sr-La-Cu-O Thin Films. *Chin Phys Lett*, 1987, 4: 31 ~ 34
- 2 Zhao B R, Wang H S, Lu Y, et al. Superconductivity at 89 K of Ba-Y-Cu-O Thin Films. *Chin Phys Lett*, 1987, 4: 529 ~ 532
- 3 Zhao B R, Wang H S, Lu Y, et al. Study of Ba-Y-Cu-O thin films with zero resistance at LN<sub>2</sub> region prepared by magnetron sputtering. *Chin Phys Lett*, 1987, 4(12): 42 ~ 45
- 4 Tian Y J, Lu H B, Xu S F, et al. Large area, low microwave surface resistance thin films of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> prepare by pulsed laser ablation. *Physica C*, 1994, 220: 114 ~ 118
- 5 Wu M K, Ahburn J R, Toring C T, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase YBCO compound system at ambient pressure. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 908 ~ 910
- 6 Maeda H, Takano Y, Fukutomi M, et al. A new high- $T_c$  oxide superconductor without a rear earth element. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: L209 ~ L210
- 7 Sheng Z Z, Herman A M. Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca-Ba-Cu-O system. *Nature*, 1988, 332: 138 ~ 139
- 8 Schilling A, Cautoni M, Guo J C, et al. Superconductivity above 130 K in the HgBaCaCuO system. *Nature*, 1993, 363: 56 ~ 58
- 9 Piel H, Muller G. The microwave surface impedance of high- $T_c$  superconductors. *IEEE Trans Magn*, 1991, 27: 854 ~ 862
- 10 Holstein W L, Parisi L A, Wilker C, et al. Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> films with low microwave surface resistance up to 95 K. *Appl Phys Lett*, 1992, 60: 2014 ~ 2016
- 11 Hollmann E K, Venkik O G, Zaitsev A G, et al. Substrates for high- $T_c$  superconductor microwave integrated circuits superconductor. *Sci Technol*, 1994, 7: 609 ~ 622
- 12 Tian Y J, Li L, Guo L P, et al. Correlation between distribution of outgrowths and microwave surface resistance for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin films. *Appl Phys Lett*, 1994, 55: 2356 ~ 2358
- 13 Yang Y, Li L, Wu Y. Transmission electron microscopy study of low-temperature post-annealed Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> thin films. *Superconductor Sci Technol*, 1997, 10: 156 ~ 160
- 14 Lichtenberg C L, Price G E, Nisenoff M. High temperature superconductivity space experiment communications and satellite payload applications. *AIAA-96-1058-CP* 1996, 576 ~ 585