



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

实用化氮化物与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 超导薄膜的制备与物性研究

作者姓名: _____ 陈赋聪

指导教师: _____ 金魁 研究员

_____ 中国科学院物理研究所

学位类别: _____ 理学博士

学科专业: _____ 凝聚态物理

培养单位: _____ 中国科学院物理研究所

2023年6月

Syntheses and Properties of Practical Nitride and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$
Superconducting Thin Films

A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Condensed Matter Physics

By

CHEN Fucong

Supervisor: Professor JIN Kui

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

June, 2023

中国科学院大学 研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。承诺除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体享有著作权的研究成果，未在以往任何学位申请中全部或部分提交。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人或集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

日 期：

中国科学院大学 学位论文使用授权声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院大学有关收集、保存和使用学位论文的规定，即中国科学院大学有权按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则，保留并向国家指定或中国科学院指定机构送交学位论文的电子版和印刷版文件，且电子版与印刷版内容应完全相同，允许该论文被检索、查阅和借阅，公布本学位论文的全部或部分内 容，可以采用扫描、影印、缩印等复制手段以及其他法律许可的方式保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

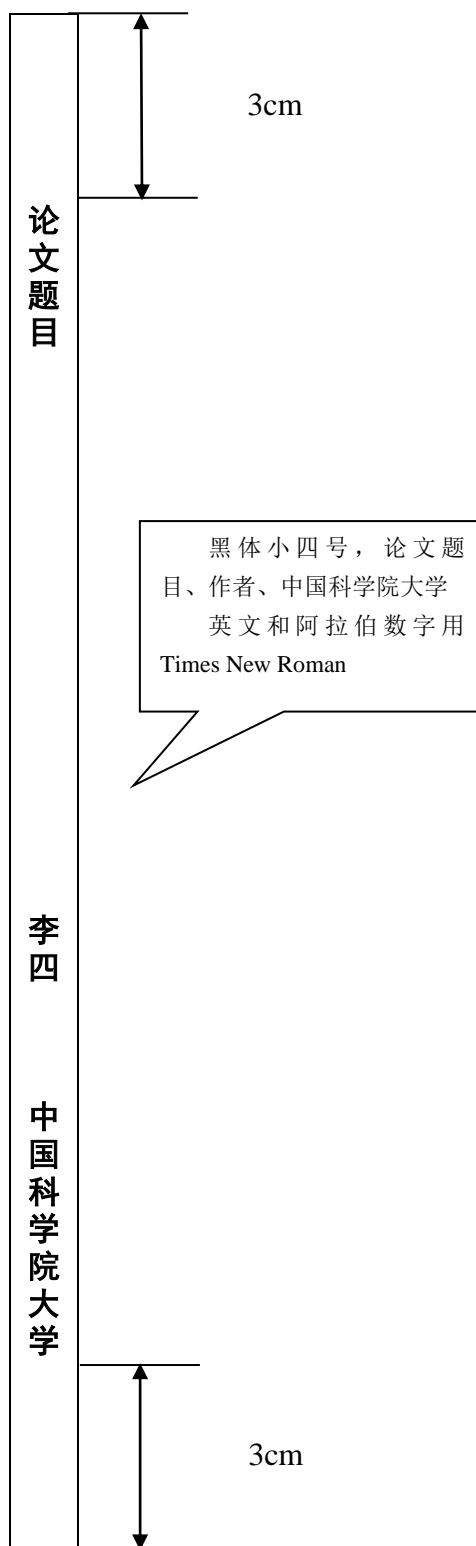
作者签名：

导师签名：

日 期：

日 期：

书脊（此页仅用于制作书脊，不用单独打印放入论文）



摘要

超导薄膜是超导研究和应用的重要载体。它在超导物性研究、材料探索以及应用方面，都有着至关重要的作用。本文的主要研究对象是氮化物超导薄膜和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) 超导薄膜。我们的研究方法是利用激光脉冲沉积和磁控溅射手段生长氮化物和 YBCO 超导薄膜。对于氮化物超导薄膜，本文通过生长一系列不同氮含量的 ZrN_x 薄膜，通过电输运、Hall 效应、磁性、拉曼光谱、THz 光谱、扫描隧穿电子显微镜、第一性原理计算等手段，构建了比较完整的 ZrN_x 相图，并解释了相图中超导以及正常态输运行为的演化。对于 YBCO 超导薄膜，我们持续优化生长工艺，制备了 T_c 为 92K、高结晶性（摇摆曲线半峰宽为 0.11° ）、外延性良好的 YBCO 超导薄膜。在此基础上还优化了极薄 YBCO 薄膜的平整度，使其能够满足超导量子干涉器以及超导单光子探测器的需要。以下是本文取得主要成果简介：

- (1) 利用脉冲激光沉积技术，生长了一系列不同氮含量的 ZrN_x 薄膜。研究了不同生长条件对 ZrN_x 薄膜的影响，从而优化了生长工艺。使得不同 N 含量的 ZrN_x 薄膜都具有良好的外延取向。在此基础上，利用磁控溅射制备半导体 ZrN_xO_y 薄膜，可用于制作极低温强磁场温度计。
- (2) 通过对 ZrN_x 薄膜的输运表征，我们发现 ZrN_x 的超导电性会随着 N 含量的变化发生改变，最终在 ZrN_x 的超导相图中形成超导 Dome，这与高温超导体具有很高的相似性。通过一系列表征手段，我们发现 ZrN_x 的超导电性变化是 N 含量引起了 ZrN_x 中缺陷和电声耦合强度的变化共同决定的。
- (3) 系统性研究了脉冲激光沉积生长 YBCO 薄膜中的靶材、沉积温度、衬底、激光能量、沉积氛围、退火条件等因素对超导电性、结晶性、外延性、和表面平整度的影响。通过这一研究工作，我们不仅能生长满足超导滤波器要求的厚 YBCO 薄膜 ($\geq 500\text{nm}$)，也能生长满足 YBCO 约瑟夫森结应用 YBCO 超薄膜 (14-60nm)。其中，面向滤波器应用的较厚 YBCO 薄膜，具有 92K 的 T_{c0} 以及高度的结晶性，其微波表面电阻优于 $1\text{m}\Omega@10\text{GHz}$, 77K。在面向 Josephson 结应用的 YBCO 薄膜具有良好的表面平整度（粗糙度 1nm 左右）的同时，也具有较为良好的超导电性。

关键词：高温超导薄膜，氮化物超导，相图，脉冲激光沉积，磁控溅射

Abstract

Thin film superconductors provide an important material platform for investigating technological applications. They play crucial roles in elucidating the underlying physics mechanism of superconductors in general. This dissertation focuses on the transition metal nitride superconductors and high-transition temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) films, using laser pulse deposition and magnetron sputtering material synthesis techniques. A complete phase diagram of zirconium nitride is constructed by growing series of ZrN_x thin films with different nitrogen concentrations. Employing a variety of experimental measurements, including electrical transport, Hall effect, magnetism, Raman spectroscopy, THz spectroscopy, and scanning tunneling electron microscopy, and combining first-principles calculations, we explained the evolution of the superconducting and normal states in ZrN_x thin films. For YBCO superconducting thin films, we obtained YBCO with high T_c , high crystallinity, and high external ductility by optimizing the growth process. The surface condition of the extremely thin YBCO film was optimized to meet the needs of superconducting quantum interference devices and superconducting single-photon detectors.

The followings are a brief introduction to the achievements of this dissertation:

(1) Series of ZrN_x thin films with different nitrogen concentration were grown using pulsed laser deposition technique. The effects of different growth conditions on ZrN_x thin films were studied, and the growth process was optimized. ZrN_x thin films with different N content have a well-defined structure. Furthermore, semiconducting ZrN_xO_y thin films were grown by magnetron sputtering, which can be used for applications such as thermometers at low temperatures and in strong magnetic fields.

(2) Through the transport characterization of ZrN_x thin films, we found that superconducting dome forms as a function of N concentration, which resembles those for high transition temperature superconductors. Employing a variety of experimental measurements and theoretical analysis, we found that the change in the superconductivity of ZrN_x is controlled by the charge localization and electro-phonon coupling strength.

(3) The material synthesis conditions that affect the superconductivity, crystallinity, epitaxy and surface roughness of YBCO thin films grown by pulsed laser deposition were systematically studied. We achieve high-quality thick and thin YBCO films. The thicker YBCO films aiming for microwave device applications have relatively high T_c and superconducting percentage volume, with a microwave surface

resistance of less than $1\text{m}\Omega@10\text{GHz}$, 77K. YBCO thin films aiming for Josephson junction applications are optimized for surface conditions.

Key Words:

High transition temperature superconducting thin films, Transition metal nitride superconductors, Phase diagram, Pulsed laser deposition, Magnetron sputtering

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 超导研究概况	1
1.1.1 超导基本概念和性质	1
1.1.2 超导材料探索	3
1.1.3 超导基本理论简述	4
1.1.4 高温超导研究简述	7
1.2 超导的应用	10
1.2.1 金属超导材料	11
1.2.2 化合物材料	12
1.2.3 高温超导材料	13
1.3 本论文主要工作	16
第 2 章 薄膜制备表征以及器件制作	17
2.1 薄膜制备手段简介	17
2.1.1 脉冲激光沉积	17
2.1.2 磁控溅射	19
2.1.3 电子束蒸发	19
2.2 薄膜表征技术	20
2.2.1 晶体结构表征	20
2.2.2 形貌厚度表征	21
2.2.3 成分分析	21
2.2.4 电输运表征	22
2.2.5 磁性表征	22
2.2.6 微波性能表征	22
2.2.7 光谱表征	23
2.2.8 原子尺度表征	23
2.3 薄膜微加工技术	24
2.3.1 光刻技术	24
2.3.2 聚焦 He 离子刻蚀	24
第 3 章 ZrN_x 薄膜制备	27
3.1 ZrN_x 薄膜的研究背景	27
3.1.1 ZrN_x 薄膜应用	27
3.1.2 ZrN_x 物性研究背景	28

3.2 ZrN_x 薄膜的制备	30
3.2.1 羽辉-基片相对位置对薄膜取向的影响	30
3.2.2 沉积温度的影响	31
3.2.3 沉积气压的影响	32
3.3 应用验证: 极低温强场温度计	38
3.3.1 氧含量对 ZrN_xO_y 薄膜的影响	39
3.3.2 ZrN_xO_y 温度计在磁场下的表现	39
3.4 本章小节	41
第 4 章 ZrN_x 薄膜相图研究	43
4.1 ZrN_x 薄膜的输运特性	43
4.1.1 ZrN_x 薄膜的电阻行为	43
4.1.2 ZrN_x 薄膜的超导电性	44
4.1.3 ZrN_x 的磁阻	45
4.2 ZrN_x 电阻行为分析	47
4.2.1 ZrN_x 电阻率线性-平方模型	47
4.2.2 ZrN_x 电阻率电声子模型	49
4.3 ZrN_x 的 Hall 特性	49
4.4 ZrN_x 的磁性	51
4.4.1 ZrN_x 的抗磁性	51
4.4.2 ZrN_x 的下临界场	52
4.5 ZrN_x 光谱	53
4.5.1 ZrN_x Raman 光谱	53
4.5.2 ZrN_x 的 THz 光谱	55
4.6 ZrN_x 原子尺度表征	57
4.6.1 $x = 1.00$ 的 ZrN_x 电镜结果	57
4.6.2 $x = 1.25$ 的 ZrN_x 电镜结果	58
4.6.3 $x = 1.35$ 的 ZrN_x 电镜结果	60
4.7 ZrN_x 第一性原理计算	62
4.8 分析与讨论	64
4.8.1 与高温超导体的相似性与区别	64
4.8.2 富 N 区域分析	65
4.8.3 缺 N 区域分析	65
4.9 本章小结	66
第 5 章 YBCO 超导薄膜制备工艺	69
5.1 YBCO 超导薄膜研究现状	69
5.1.1 YBCO 的基本性质	69

5.1.2 YBCO 应用简述.....	70
5.1.3 YBCO 应用面临的挑战.....	75
5.2 YBCO 靶材的制备.....	75
5.3 厚 YBCO 薄膜制备.....	77
5.3.1 沉积温度的影响.....	77
5.3.2 衬底的影响.....	79
5.3.3 激光能量密度的影响.....	81
5.3.4 沉积气压的影响.....	82
5.4 薄 YBCO 薄膜制备.....	85
5.4.1 高致密度靶材.....	85
5.4.2 改善超导电性.....	86
5.4.3 不同厚度 YBCO 薄膜.....	88
5.5 本章小结.....	89
第 6 章 总结与展望.....	91
参考文献.....	93
致谢.....	107
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果	109

图目录

图 1-1 超导零电阻效应和 Meissner 效应。	1
图 1-2 理想导体（左）和超导体（右）的区别	2
图 1-3 1900 年至 2020 年间发现的重要超导材料	4
图 1-4 两类超导体	6
图 1-5 铜氧化物晶体结构	8
图 1-6 铜氧化物超导体相图	8
图 1-7 高温超导定量化关系	10
图 1-8 青铜法、粉末装管法、内锡法制备 Nb_3Sn 超导线	11
图 1-9 第二代超导带材结构	14
图 2-1 PLD 沉积薄膜原理	17
图 2-2 激光烧蚀过程中靶材的状态	18
图 2-3 羽辉的演化过程	18
图 2-4 磁控溅射基本原理	19
图 2-5 电子束蒸发示意图	20
图 2-6 X 射线产生原理和 X 射线衍射示意图	21
图 2-7 微波谐振腔结构图	23
图 2-8 Hall 桥路光刻板	24
图 2-9 聚焦氦离子显微镜结构图。	25
图 3-1 ZrN_x 的应用	28
图 3-2 非常规超导体相图	29
图 3-3 ZrN 的晶格结构	29
图 3-4 羽辉-基片相对位置对薄膜取向的影响	31
图 3-5 ZrN_x 晶体结构与沉积温度的关系	31
图 3-6 ZrN_x 输运性质与沉积温度的关系	32
图 3-7 N/Zr 比例与沉积氮压的关系	33
图 3-8 不同 N 含量的 ZrN_x 薄膜的颜色	34

图 3-9 ZrN_x 的表面形貌.....	34
图 3-10 ZrN_x 晶体结构表征.....	36
图 3-11 不同 N 含量的 ZrN_x 薄膜的晶体结构.....	37
图 3-12 $x = 0.54$ 和 $x = 1.40$ 的 ZrN_x 薄膜的 (1 1 3) 晶面在倒空间的分布.....	37
图 3-13 氧气和氮气对 ZrN_xO_y 薄膜的影响.....	39
图 3-14 ZrN_xO_y 温度计在磁场下的误差.....	40
图 3-15 与 Cernox 温度计对比.....	41
图 4-1 ZrN_x 电阻行为.....	44
图 4-2 ZrN_x 超导态.....	45
图 4-3 ZrN_x 磁阻.....	46
图 4-4 ZrN_x 金属态分析.....	48
图 4-5 A_1, A_2 与 N 含量的关系.....	49
图 4-6 样品 $x=0.61, 1.00, 1.25$ 的 ρ_{xx} 与 T^5 的关系.....	49
图 4-7 ZrN_x 薄膜 Hall 效应.....	50
图 4-8 ZrN_x 的迁移率.....	51
图 4-9 $\text{ZrN}_{1.00}$ 和 $\text{ZrN}_{1.18}$ 的 M-T 曲线.....	52
图 4-10 不同 T_c 的 ZrN_x 的下临界磁场.....	53
图 4-11 ZrN_x 的 Raman 光谱.....	54
图 4-12 ZrN_x 声学支和光学支的峰位、强度分析.....	55
图 4-13 ZrN_x 的 THz 光谱.....	56
图 4-14 THz 光谱测量出的 ZrN_x 的能隙与温度的关系.....	57
图 4-15 低倍 $\text{ZrN}_{1.00}$ STEM 图像和 EELS 图像.....	58
图 4-16 $\text{ZrN}_{1.00}$ 原子排布.....	58
图 4-17 低倍 $\text{ZrN}_{1.25}$ STEM 图像和 EELS 图像.....	59
图 4-18 $\text{ZrN}_{1.25}$ 原子排布.....	59
图 4-19 多余的 N 原子在 ZrN_x 中的排布.....	60
图 4-20 低倍 $\text{ZrN}_{1.35}$ STEM 图像和 EELS 图像.....	61
图 4-21 $\text{ZrN}_{1.35}$ 原子排布.....	61

图 4-22 ZrN _x 的 DFT 能带计算	63
图 4-23 VCA 计算的 ZrN _x 中每一个 Zr 原子占有的自由电子数量与 N 含量的关系	63
图 4-24 富 N 区 ZrN _x 载流子浓度分析	65
图 4-25 实验测得的 ZrN _x 的 T _c 和 McMillan 公式计算的 T _c [*] 对比	66
图 4-26 ZrN _x 相图和相图背后的机制	67
图 5-1 YBCO 相图	69
图 5-2 YBCO 第二代超导带材的技术路线	71
图 5-3 YBCO 双晶结示意图	72
图 5-4 YBCO 台阶结示意图	73
图 5-5 聚焦 He 离子束制作 YBCO-Josephson 结	74
图 5-6 YBCO 超导滤波器	75
图 5-7 YBCO 靶材	76
图 5-8 不同温度下沉积的 YBCO 薄膜的面外 XRD	78
图 5-9 不同沉积温度下 YBCO 薄膜的输运性质	79
图 5-10 STO、MgO、LAO 三种衬底上生长的 YBCO 的 XRD 和输运行为	80
图 5-11 三种衬底生长的 YBCO 的 ϕ 扫描	81
图 5-12 不同激光能量下生长的 YBCO 对比	81
图 5-13 不同激光能量生长的 YBCO 表面形貌	82
图 5-14 不同氧压下生长的 YBCO 薄膜面外 XRD	83
图 5-15 不同氧压的生长的 YBCO 的超导电性	84
图 5-16 不同氧压下生长的 YBCO 的微波性能	85
图 5-17 具有不同致密度的 YBCO 靶以及使用该靶沉积的具有不同厚度的 YBCO 膜的表面	86
图 5-18 相同生长条件下两种靶材生长的 YBCO 薄膜超导电性对比	87
图 5-19 2 号靶材制备的 YBCO 超导电性的改善	88
图 5-20 不同厚度的 YBCO 薄膜	89
图 5-21 YBCO 薄膜工艺优化成果	90

表目录

表 3-1 Zr-N 化合物晶格结构汇总	38
表 4-1 ZrN_x 正常态的参数	64
表 5-1 $T_c=92.5\text{K}$ 的 YBCO 的各项参数	70
表 5-2 YBCO 带材引入钉扎的类型和效果	71

第1章 绪论

1.1 超导研究概况

1.1.1 超导基本概念和性质

在一定的温度下，超导材料的电阻率突然降为零，并具有完全抗磁性，而电阻降为零的特征温度被称为超导体的临界温度 T_c 。1911 年，荷兰物理学家 H.Kamerlingh Onnes 首先在金属 Hg 中发现当温度降低至 4.2K 时，金属 Hg 的电阻突然降为零^[1]，如图 1-1(a)所示。完全抗磁性由德国科学家 W. Meissner 和 R. Ochsefeld 于 1933 年在金属 Sn 超导体中发现。因此完全抗磁性又称为 Meissner 效应^[2]，其表现为在外磁场下，超导体内部的磁通始终为零，并且这与施加外磁场的顺序无关，如图 1-1(b)所示。

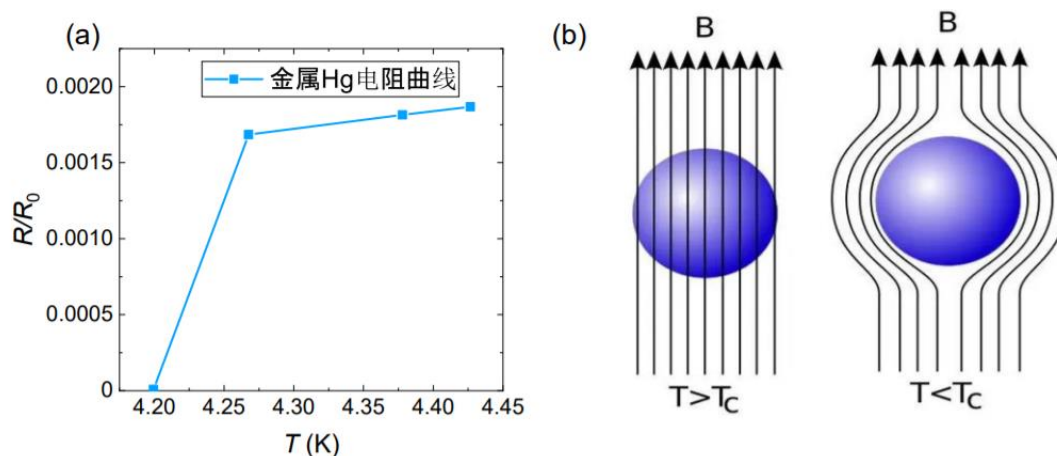


图 1-1 超导零电阻效应和 Meissner 效应。

Figure 1-1 Zero resistance and Meissner effect of superconductors.

绝对零电阻效应与完全抗磁性是超导体两种独立的性质。对于理想导体（具有绝对零电阻），其电阻率为零，即电导率无穷大，则由电流密度 j 与电场强度 E 的关系， $j = \sigma E$ ，可知理想导体内部电场强度为零，根据麦克斯韦方程：

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.1)$$

可知理想导体内部存在恒定的磁场，如果这个磁场与进入理想导体状态前的磁场相反，那么理想导体的磁场为零。但是随着外加场的改变，这个磁场不会发生变化，也就是说理想导体的磁场与外加磁场的历史有关，如图 1-2 所示。而超导体的完全抗磁性并不受外加磁场的历史的影响，所以与理想导体的情况并不相同，超导体的绝对零电阻效应与完全抗磁性是两种独立的性质。

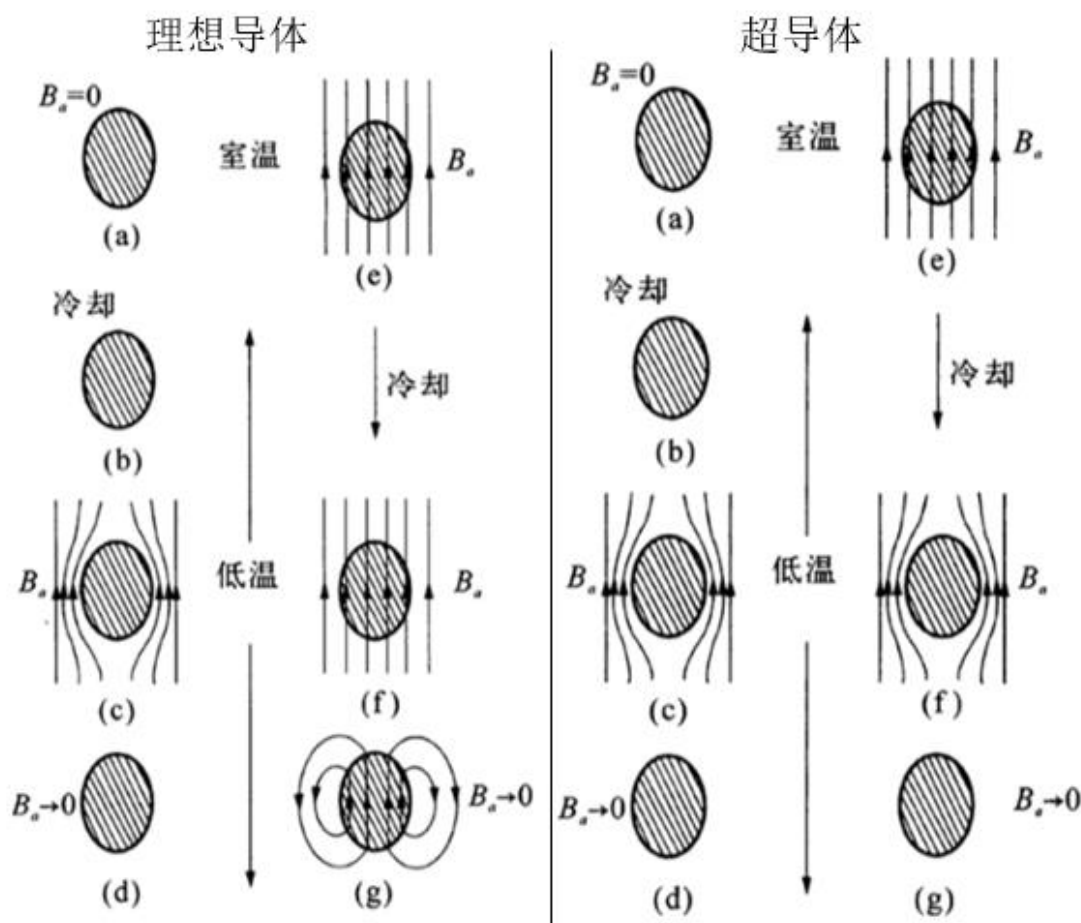


图 1-2 理想导体（左）和超导体（右）的区别^[3]。理想导体内部磁场恒定不变，在进入理想导体状态前，如果外加磁场使得其内部有磁通进入，进入理想导体状态后磁通会留在理想导体内，撤去磁场后，理想导体内部磁场仍然存在。超导体进入超导态前无论是否存在外加磁场，进入超导态后，其内部都不会有磁通。

Figure 1-2 The difference between an ideal conductor (left) and a superconductor (right)^[3].

The internal magnetic field of an ideal conductor is constant. Before entering the ideal conductor state, if an external magnetic field causes magnetic flux to enter it, the magnetic flux will remain in the ideal conductor after entering the ideal conductor state. After removing the magnetic field, the internal magnetic field of the ideal conductor still exists. Before entering the superconducting state, whether there is an external magnetic field or not, after entering the superconducting state, there will be no magnetic flux inside.

超导体的绝对零电阻效应和完全抗磁性都可以被足够大的电流密度和外磁场强度破坏从而进入正常态。当超导体进入正常态的电流称为临界电流 J_c ，而一部分超导体，当磁场达到一定值后，磁通进入超导体并且转为正常态，这类超导体称为第I类超导体。还有一部分超导体在达到一定磁场强度后，磁通进入超导体，但是仍然具有零电阻效应，随着磁场强度继续增大，达到更高的值后才使得零电阻效应消失，这一类超导体称为第II类超导体。对于第II类超导体，使得磁通进入超导体的磁场强度称为下临界场 H_{c1} ，使得零电阻效应消失的磁场强

度称为上临界场 H_{c2} 。

1.1.2 超导材料探索

早期对超导材料的研究集中于单质、合金以及二元化合物。1941年发现的氮化物超导体 NbN ^[4]是第一个超导转变温度超过10K的超导材料。随后30年间,人们发现的超导材料转变温度均未超过20K。1973年,人们发现 Nb_3Ge 的转变温度达到22K^[5]。后来人们将目光投向更多元化合物,人们起初在一些三元合金中发现超导现象,例如A15化合物V-Ga-Al、V-Si-Al、V-Ge-Al和V-Sb-Al体系^[6]。1972年,T. Matthias小组发现三元硫钼化合物 $PbMo_6S_8$ 具有14.7K的超导电性^[7],随后越来越多的硫钼超导材料被发现。在氧化物中, $SrTiO_3$ 中被发现具有0.4K的超导电性^[8]。起初人们认为氧元素的存在不利于超导,但是后来人们在钛氧化物家族中发现了多种超导材料,其中 $LiTi_2O_4$ 的转变温度达到14K左右^[9]。1979年,F. Steglich等人发现了第一个重费米子超导体 $CeCu_2Si_2$ ^[10],随后越来越多的重费米子超导体被发现,它们的电子有效质量是自由电子的上千倍。此外还有第一种有机超导体 $(TMTSF)_2PF_6$ 与1982年被发现,随后也有更多有机超导体被发现。在80年代之前,尽管人们发现了越来越多的超导材料,但是它们的转变温度都没有超过40K的McMillan极限。

1986年IBM苏黎世实验室的J. G. Bednorz和K. A. Mueller发现La-Ba-Cu-O材料的超导转变温度高达35K^[11],这一发现打开了以铜氧化物超导体为核心的高温超导体体系的大门。随后,更多铜氧化物超导体体系被发现^[12],其中1987年,中国科学院物理研究所的赵忠贤院士带领的研究团队^[13]和美国Houston大学的朱经武研究团队^[14]分别独立用元素Y取代La,得到了 T_c 可达93K的Y-Ba-Cu-O(YBCO)超导体,将超导转变温度带入了液氮温区。目前常压下转变温度最高的铜氧化物高温超导体是 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$,其常压下的转变温度为135K^[15],在高压下达到164K^[16]。

继铜基超导材料后,H. Hosono组在2008年合成了第一种铁基超导材料 $LaO_{1-x}F_xFeAs$,它的 T_c 达到了26K^[17]。随后中国科技大学陈仙辉组、中科院物理所陈根富、王楠林等人先后合成了 T_c 达到40K的铁基超导体 $Sm[O_{1-x}F_x]FeAs$ 和 $CeO_{1-x}F_xFeAs$ ^[18, 19]。同一年,中科院物理所赵忠贤院士团队将铁基超导体的 T_c 提高到55K^[20],大大超过McMillan极限。另外,同年M. Wu小组发现 β 相的FeSe薄膜具有大约8K的超导电性^[21],这是结构和成分最简单的铁基超导体。虽然FeSe的结构和成分非常简单,它具有非常高的可调节性,例如可以通过离子液体调控^[22]的方式将它的 T_c 提高到40K左右,并且单层FeSe通过观察能隙可以发现它的 T_c 可以超过65K^[23]。

铜基和铁基超导体被发现后,它们新奇的物理现象吸引了越来越多的研究者的目光。除了对它们的研究,人们还尝试寻找类似的材料,例如由于 Ni^+ 与

Cu²⁺离子具有相似电子结构，人们一直在尝试发现镍基超导体并于 2019 年合成了镍基超导体 Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂^[24]。另一方面，人们也一直在尝试利用高压的方式获得高温超导体。

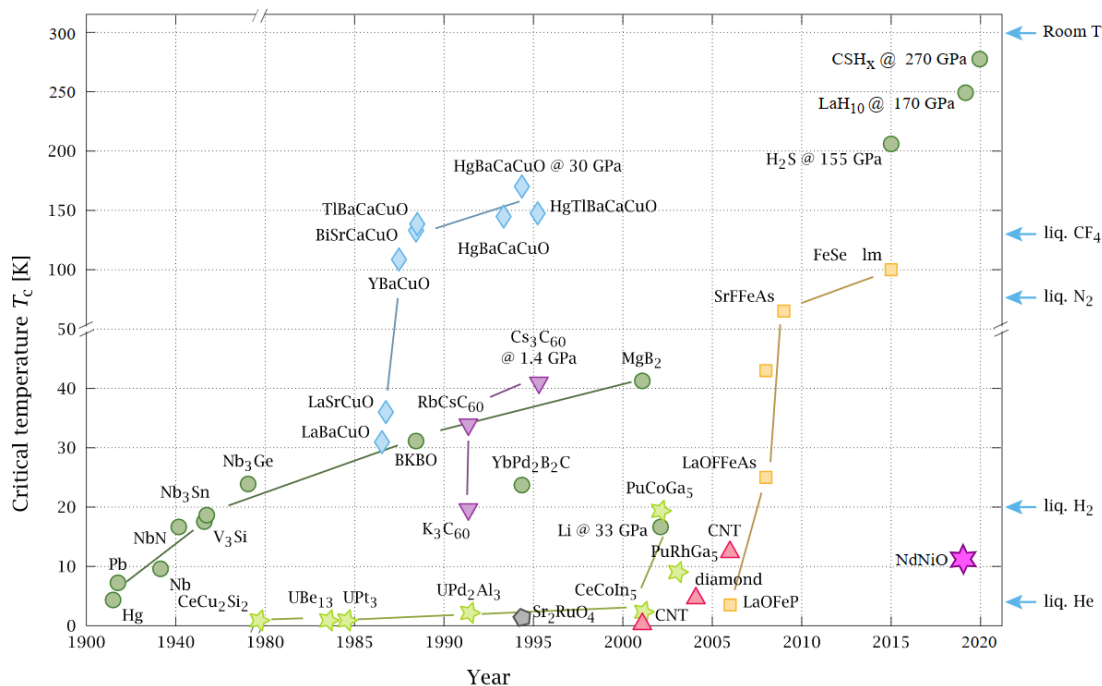


图 1-3 1900 年至 2020 年间发现的重要超导材料。

[<https://en.wikipedia.org/wiki/Superconductivity>]

Figure 1-3 Important superconducting materials discovered between 1900 and 2020.

1.1.3 超导基本理论简述

1.1.3.1 London 方程

1934 年 Gorter 和 Casimir 提出了二流体模型^[25]，在理想导体中，导体存在两种电子，一种是遵从 Ohm 定律的正常电子，一种是超流电子，由于超流电子的运动不受阻碍，所以它的运动方程为：

$$m \frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial t} = e \mathbf{E} \quad (1.2)$$

而超导电流密度 $\mathbf{j}_s = en_s \mathbf{v}_s$ ，我们可知在电场作用下，理想导体内存在一个持续增加的电流：

$$\frac{\partial \mathbf{j}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E} \quad (1.3)$$

在磁场不随时间剧烈变化从而可忽略位移电流的贡献时，理想导体内部的麦克斯韦方程组为：

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.4a)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} \quad (1.4b)$$

将 1.3 式带入方程组并消去 \mathbf{j}_s 可得：

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \nabla \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.5)$$

又有 $\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla (\nabla \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}) - \nabla^2 \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$, 因为 $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, 所以

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \alpha \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.6)$$

$\alpha = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2}$, 考虑一个半无限的平面界面理想导体, 平行于该平面施加恒定磁场 \mathbf{B}_0 , 令垂直于界面方向的轴为 x , 则有

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.7)$$

其解为

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{B}_0}{\partial t} \exp\left[-\frac{x}{\sqrt{\alpha}}\right] \quad (1.8)$$

也就是说, 在理想导体内部 $\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ 呈现指数衰减, 但是这个结果显然不符合超导体的情况。而 1935 年, F.London 和 H.London 提出了一个唯象模型, 他们从超导体完全抗磁性出发, 认为不仅磁场随时间的变化满足式 1.5, 磁场本身也满足这一关系, 即

$$\mathbf{B} = \alpha \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 \mathbf{B} \quad (1.9)$$

式 1.9 表示超导体内部磁场也随着空间指数衰减, 将 1.4(a) 中的 $\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ 换成 \mathbf{B} , 就可以得到 1.9 式的结果

$$\mathbf{B} = -\frac{m}{n_s e^2} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{j}_s \quad (1.10)$$

它和式 1.3 被称为 London 方程, 显然 London 方程揭示了磁场在超导体内部呈指数衰减, 在 $\sqrt{\alpha}$ 的距离上, 超导体内部磁场衰减为表面处的 $1/e$, 这个值被称为 London 穿透深度 λ_L , 即

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}\right)^{1/2} \quad (1.11)$$

虽然 London 理论描述了 Meissner 效应, 但是它忽略了电子波在空间中的分布。1950 年, A.B.Pippard 对其做了非局域修正, 并引入的相干长度的概念^[26]。

1.1.3.2 Ginzburg-Landau 理论

V. L. Ginzburg 基于 L. D. Landau 的二级相变理论, 提出了超导的唯象理论^[27], 设超导体的序参量为 φ , 无外磁场时, 超导体的自由能密度为:

$$g_s = g_n + \alpha |\varphi|^2 + \frac{\beta}{2} |\varphi|^4 + \dots \quad (1.12)$$

将自由能对 $|\varphi|^2$ 求极小值, 可得零场下的平衡值

$$|\varphi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta_c} \quad (1.13)$$

而在外矢势 \mathbf{A} 的作用下，超导体的自由能密度为：

$$g_s = g_n + \alpha|\varphi|^2 + \frac{\beta}{2}|\varphi|^4 + \frac{1}{2m}|-i\hbar\nabla\varphi - e\mathbf{A}\varphi|^2 + \frac{1}{2\mu_0}B^2 - \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \quad (1.14)$$

分别对 φ 和 \mathbf{A} 求变分，得到 Ginzburg-Landau 方程

$$\frac{1}{2m}|-i\hbar\nabla\varphi - e\mathbf{A}\varphi|^2 + \alpha\varphi + \beta|\varphi|^2\varphi = 0 \quad (1.15)$$

$$j_s = \frac{\hbar}{2im}|\varphi^*\nabla\varphi - e\mathbf{A}\varphi|^2\varphi + \alpha\varphi + \beta|\varphi|^2\varphi \quad (1.16)$$

在零磁场下，并假设序参量在一个常数值附近存在一个微扰，即 $\varphi = \varphi_0 + f$ ，带入 G-L 方程可得：

$$\frac{d^2f}{dx^2} - \frac{4m|\alpha|}{\hbar^2}f = 0 \quad (1.17)$$

这里给出 G-L 相干长度

$$\xi_{GL} = \frac{4m|\alpha|}{\hbar^2} \quad (1.18)$$

G-L 方程可以给出超导序参量在空间中的分布情况，而在强磁场极限下，可以给出超导体的上临界场：

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\xi_{GL}^2} \quad (1.19)$$

其中 ϕ_0 为量子磁通 $\frac{2e}{h}$ ，在此过程中，还给出了一个重要参数 $\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}}$ ，当 $\kappa < \sqrt{2}/2$ ，则称为第一类超导体，反之为第二类超导体。它们之间的区别在于，第一类超导体在磁场超过临界磁场后，磁通进入超导体后，超导态消失。而第二类超导体存在两个临界磁场，当磁场超过临界磁场 H_{c1} 后，磁通进入超导体但是超导态仍然存在，这种状态称为混合态，当磁场超过更大的 H_{c2} 时，超导态消失，如图 1-4 所示。

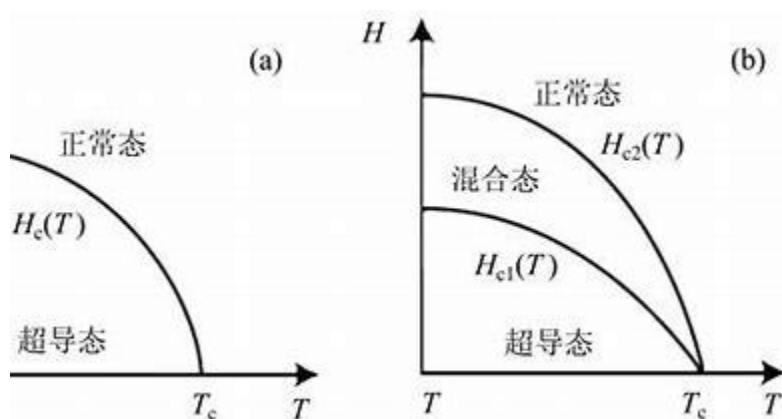


图 1-4 两类超导体^[3] (a) 第一类超导体。(b) 第二类超导体。

Figure 1-4 Two types of superconductors^[3]. (a) The first type of superconductors. (b) The second type of superconductor.

1.1.3.3 BCS 理论

Bardeen, Cooper 和 Schrieffer 于 1957 年提出了第一个超导微观理论^[28], 它的物理图像是: 两个动量、自旋相反的电子通过交换虚声子形成库伯对。形成库伯对后, 一对电子可以被看成玻色子, 从而避免电子的排斥作用, 形成了更低的能量。基于这一物理图像, 三人创立了 BCS 理论。它得到了超导体的一些普遍规律, 比如超导体的 T_c 一般不能超过 40K。超导体的能隙 Δ 与 T_c 存在固定的比值 $\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} \approx 3.53$ 。BCS 理论可以解释大多数超导体的物性, 对超导的研究具有划时代的意义。但是随着高温超导体的发现, 人们发现其中有许多无法用 BCS 理论解释的现象, 目前关于高温超导体的理论仍然在探索中。

1.1.4 高温超导研究简述

目前超导的热点研究问题有新超导材料探索、高温超导机理研究、超导应用研究等。自高温超导体被发现以来, 高温超导的机理一直是一个谜团, 这个问题被“Science”列为挑战人类认识自然能力的 125 个基本科学问题之一。本小节将简要介绍高温超导体, 尤其是铜氧化物超导体的研究历史。

1.1.4.1 晶格结构

铜氧化物超导体具有共同的晶体结构, 即由导电的铜氧层和载流子库层交替堆叠组成层状的钙钛矿结构。载流子库层一般由稀土元素构成, 通过改变稀土层的化学配比, 可以向铜氧层提供载流子。根据提供的载流子类型, 铜氧化物超导体可以被分为电子型和空穴型。电子型铜氧化物相较于空穴型种类较少, 有 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO)、 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO) 等, 空穴型铜氧化物有 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCO) 等。电子型铜氧化物超导体与空穴型铜氧化物超导体在晶格结构上的差别如图 1-5 所示, 电子型铜氧化物超导体元胞中没有顶点氧, 空穴型铜氧化物超导体具有铜氧八面体, 属于岩石型, 通常称为 T 相。电子型铜氧化物超导体只有铜氧平面, 属于萤石型, 通常称为 T'相。除了 T 相和 T'相, 铜氧化物还有无限层结构。

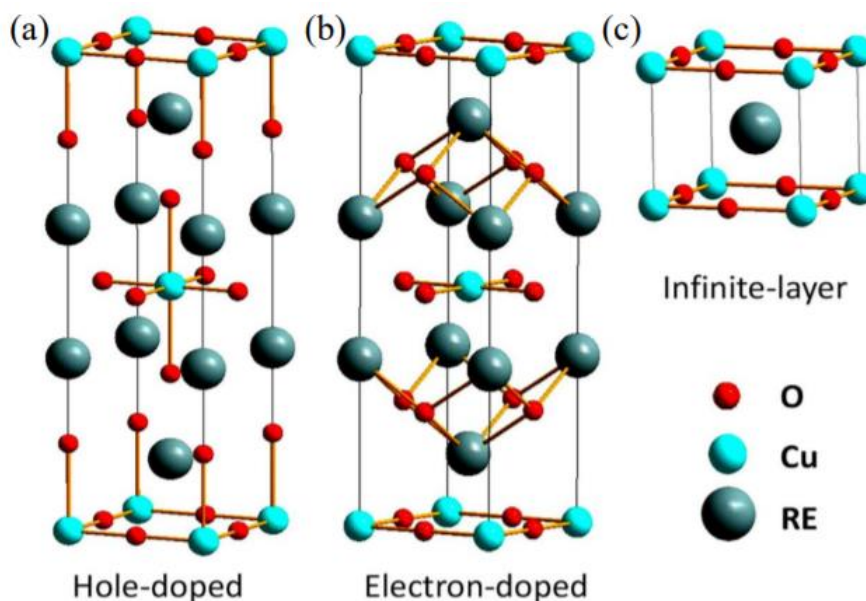


图 1-5 铜氧化物晶体结构。(a) 空穴型铜氧化物晶体结构。(b) 电子型铜氧化物晶体结构。(c) 无限层铜氧化物晶体结构。其中 RE 代表稀土离子^[29]。

Figure 1-5 The crystal structure of cuprates. (a) Hole-doped cuprates. (b) Electron-doped cuprates and (c) Infinite-layer cuprates. RE represents the rare-earth ions^[29].

1.1.4.2 相图和配对机制

铜氧化物超导体的母体为 Mott 绝缘体，通过空穴或者电子掺杂，会增强它的导电性，并调控出超导电性。经过多年的研究，物理学家绘制了铜氧化物超导体的相图，图 1-6(a)和 1-6(b)分别是空穴型和电子型铜氧化物的相图^[30,31]，相图中存在许多复杂的物理现象，比如非费米液体行为、反铁磁自旋涨落、赝能隙等。这些现象与超导之间的关系，虽然被广泛研究，但是至今仍然没有定论。

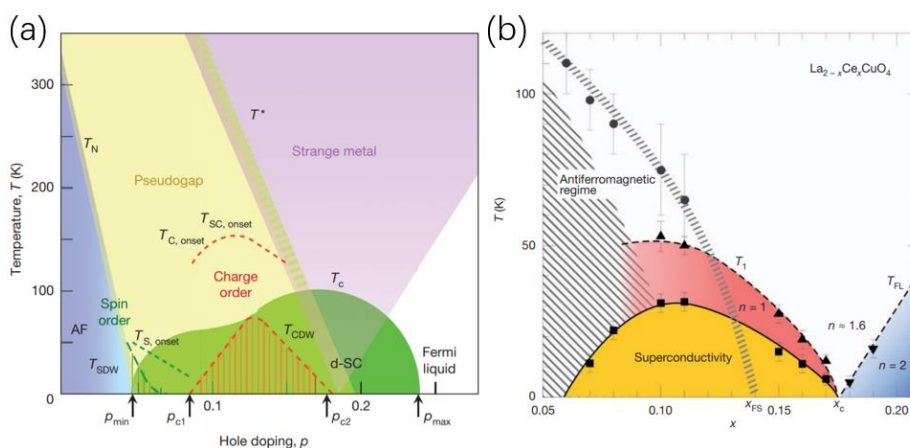


图 1-6 铜氧化物超导体相图。(a) 空穴型铜氧化物超导体相图^[30]。(b) 电子型铜氧化物超导体相图^[31]。

Figure 1-6 The phase diagram of cuprates. (a) The phase diagram of hole-doped cuprates. (b) The phase diagram of electron-doped cuprates.

铜氧化物超导体的配对机制，多年以来一直被广泛研究。目前主要有两种模型，一种是强耦合模型，以 RVB 理论^[32]为代表，它的基本图像是自旋在 T_c 以上形成配对，这对应了空穴型铜氧化物的赝能隙。而空穴的相位相干性要在 T_c 以下形成。弱耦合理论以自旋涨落模型为代表^[33,34]。其基本的图像是，随着载流子掺杂，铜氧化物母体的长程反铁磁序被破坏，但是 Cu 格点的电子存在短程反铁磁序和较强的自旋涨落，这种自旋涨落有利于超导的形成。

由于在电子型铜氧化物超导体中，并不存在赝能隙，和空穴型铜氧化物的共同点是存在反铁磁序。此外和核磁共振和中子散射实验中，也发现反铁磁自旋涨落与超导态共存，并且 T. Dahm 等人根据 YBCO 角分辨电子能谱 (angle-resolve photoemission, ARPES) 和非弹性中子散射实验结果指出反铁磁自旋涨落配对下的 T_c 能够达到 150 K，说明反铁磁涨落导致的配对足以使得铜氧化物超导体具有很高的 T_c ^[35]。另外 S. Wakimoto 等人通过中子散射测量过掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ，发现其在低能、低温时的自旋激发强度与 T_c 存在正相关关系^[36]。K. Jin 等人通过测量过掺杂 LCCO 的电阻曲线，发现在磁场压制超导后，电阻率与温度在被压制前的超导区域以及超导区域以上一段区间是线性关系^[31]，这种关系关系可能与反铁磁涨落有关。以上结果为自旋涨落模型提供了有力的支持。

1.1.4.3 定量化关系

同位素效应，即 $T_c \propto 1/M^{1/2}$ ， M 是同位素原子的质量，这个定量化关系推动了 BCS 理论的的出现。所以自高温超导被发现以来，人们也在努力寻找 T_c 的定量化关系。

1989 年 Y. J. Uemura 等人用 μ 子自旋共振技术 (μSR) 在欠掺杂铜氧化物中发现 $T_c \propto n_s(0)/m^*$ ， $n_s(0)$ 是零温下的超流密度， m^* 是载流子的有效质量。这个规律被称为 Uemura law^[37]，根据 London 方程的结果， n_s 正比于 $1/\lambda^2$ ，Uemura law 也可以写成 $T_c \propto 1/\lambda(0)^2$ 。Uemura 发现这个规律并不仅仅适用于铜氧化物超导体，且在有机超导体、重费米子超导体等体系中也同样适用，如图 1-7 (a) 所示。2004 年，C. C. Homes 等人发现了 $T_c \propto \frac{n_s(0)}{m^*\sigma}$ 的标度律^[38]，这被称为 Homes Law。Homes Law 对最佳掺杂，欠掺杂，过掺杂的样品都适用，Uemura law 可以被看做是 Homes Law 的一个特例，如图 1-7 (b) 所示。2016 年，I. Bozovic 等人通过 2000 多个 LSCO 薄膜样品的测量，发现在过掺杂区域标度律在过掺杂区域标度率从 $T_c \propto \rho_s(0)$ 向 $T_c \propto \sqrt{\rho_s(0)}$ 过渡^[39]，如图 1-7 (c) 所示。

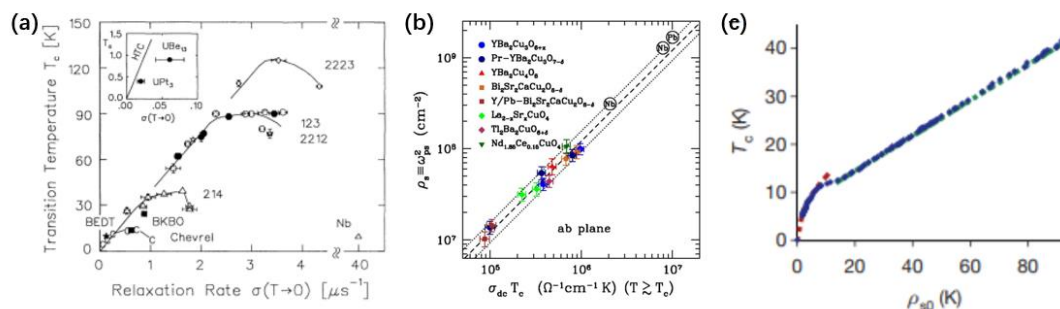


图 1-7 高温超导定量化关系。(a) Uemura law^[37]。(b) Homes Law^[38]。(c) 2 过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中 T_c 和 $\rho_s(0)$ 的关系^[39]。

Figure 1-7 Quantitative Relationship of High Temperature Superconductivity. (a) Uemura law^[37]. (b) Homes Law^[38]. (c) The relation between T_c and $\rho_s(0)$ in over-doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ^[39].

1.2 超导的应用

超导体具有零电阻特性和完全抗磁性，所以具有巨大的应用价值，目前按照应用领域区分，一般可分为强电应用和弱电应用还有抗磁性应用。

强电应用是利用超导体的超导电性，将超导体制作成线带材用于电力传输领域或者强磁场领域。超导电力传输可以避免传输过程中的电力损耗。而超导线圈作为超导磁体，与常规磁体相比，具有热效应小、磁场强度大等优势。目前医用的核磁共振、科研使用的综合物性测量系统 (PPMS)、粒子加速器、可控核聚变的磁约束系统等领域都离不开超导磁体的应用。

在弱电应用方面，利用 Josephson 效应^[40]，可以制作超导量子干涉仪 (SQUID)，它的灵敏度可以分辨出相当于地球磁场的几十分亿之一的变化，这在医学、探矿等领域具有巨大的应用价值。超导 Josephson 结还可以实现量子比特的存储和读取以及纠错。此外，超导薄膜还可以制作超导微波探测器，与传统探测器相比损耗更小精度更高。超导材料还可以制作单光子探测器，具有极高的灵敏度。

在抗磁性应用方面，超导磁悬浮列车已经得到实际应用，但是目前受制于维护成本，还没有大规模应用。随着对更高 T_c 的超导材料的探索，超导的应用前景会更加广阔。

在这上千种超导材料中，仅有少部分超导材料具有实际应用价值。在实际应用中，不仅需要综合考虑超导材料的临界温度、临界磁场、临界电流，还需要考虑材料本身的力学、化学性质以及生产成本。下面介绍以下三类有着重要应用前景的超导材料。

1.2.1 金属超导材料

金属超导材料是最早被发现也是目前应用最成熟的超导材料。NbTi 合金是目前最成熟的实用化超导材料^[41]。它在上世纪 60 年代被发现，它的 T_c 约 9.5K，上临界场大约 12T。起初由于工艺不成熟，NbTi 线带材在磁场下的表现不佳，但是在经历了 60 到 80 年代的数次改进^[42,43]，使得 NbTi 材料的性能大大提升，终于在 80 年代，第一台超导加速器、核磁共振等等大规模商业应用开始实现。NbTi 线带材的改进之路上，首先是内外两个方面的改进。外在的改进是指改进 NbTi 合金和 Cu 基带之间可能会产生的其他金属化合物^[44]以及 NbTi 和 Cu 之间由于力学性质不同导致的形变。前者是通过生长一层 Nb 扩散层来改善^[45]，后者可以通过将 NbTi 细丝放在 Cu 基体内部而不是层状分布来改善^[46]。内部的改进主要是提升 NbTi 合金的均匀性，这是通过优化热处理工艺达到的^[47]。再后来，人们开始在 NbTi 合金中人为引入磁通钉扎中心，进一步提升了 NbTi 合金的性能^[48]。经过几十年的应用和改良，NbTi 合金的量已经达到每年 200 吨，并具备了成熟的千米级线带材的制备工艺，被广泛应用于电力传输、核磁共振、加速腔等各个领域。

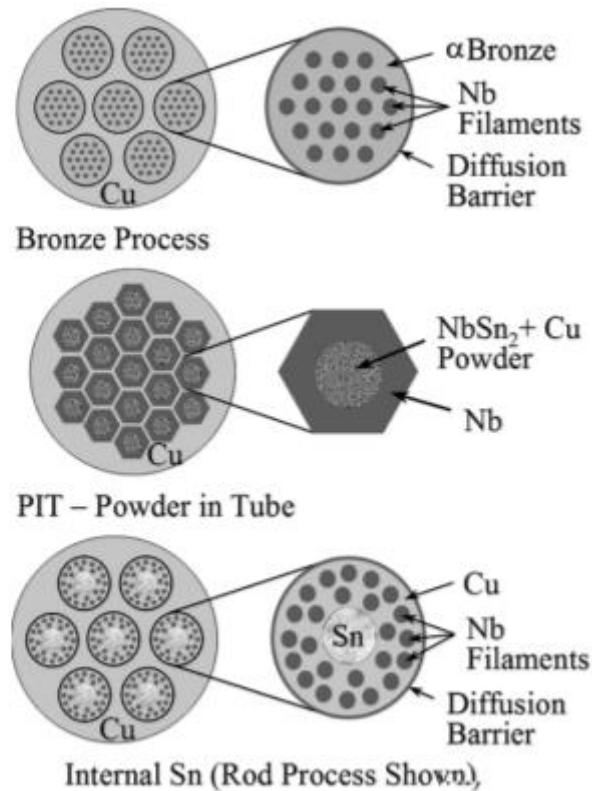


图 1-8 青铜法、粉末装管法、内锡法制备 Nb_3Sn 超导线^[41]。

Figure 1-8 Bronze, PIT, and internal Sn conductor processes for fabricating Nb_3Sn ^[41].

于上世纪 70 年代发现的 Nb_3Sn 拥有 17K 的 T_c 和 30T(2K 下)的上临界场，这远远超过了 NbTi 合金。但是 Nb_3Sn 是一种脆性金属间化合物，所以不能绕制

超导磁体，而是需要采用先绕制后反应的方式。目前 Nb_3Sn 线带材的制备方法主要有青铜法、内锡法，粉末装管法^[49,50]，如图 1-8 所示。三种方式各有优劣，青铜法制备的线材 J_c 较低但是交流损耗小，力学性能较好，而后两种方法制备的线材 J_c 较高但是交流损耗大。目前 Nb_3Sn 线材在 4.2 K，16T 磁场环境下， J_c 可以达到 $1400\text{A}/\text{mm}^2$ 。由于其上临界场远超过 NbTi ，它通常应用于强磁体制造，包括核聚变、核磁共振、加速器等方面。

1.2.2 化合物材料

化合物超导材料的种类繁多，按非金属元素区分有硼化物超导体，氧化物超导材料，氮化物超导材料，砷化物超导材料等。其中氧化物超导材料中含有多数高温超导材料，将在下一节详细讲述。这一节主要介绍应用较为广泛的硼化物超导材料和氮化物超导材料。

于 2002 年由日本科学家 Akimitsu 发现的 MgB_2 在常压下具有常规超导体中最高的 T_c (39K)^[51]。 MgB_2 是一种两能带超导体，这使得它具有非常高的各向异性^[52-54]。在干净的 MgB_2 中，垂直于 c 轴方向上的上临界场 H_{c2}^\perp 仅有 3~4T，平行于 c 轴的上临界场 H_{c2}^{\parallel} 可以达到 15~17T。而通过掺杂可以提升上临界场，在‘脏极限下’，垂直于 c 轴方向上的上临界场 H_{c2}^\perp 可以超过 40T，平行于 c 轴方向上的上临界场可以达到 70T^[55]。 MgB_2 线带材的制备方式主要是粉末装管法。目前千米量级 MgB_2 线带材的临界电流在 4.2K,4T 环境下，其临界电流密度 J_c 可以到 $2000\text{A}/\text{mm}^2$ 。相比于 NbTi 和 Nb_3Sb ， MgB_2 发现时间较晚，在应用方面还不成熟，但是其具有更高的 T_c 和 H_{c2} ，并且它还具有原材料成本的优势，所以在未来它具有更大的应用前景。

1941 年发现的氮化物超导体 NbN 是第一个超导转变温度超过 10K 的超导材料。此后，又有多种氮化物超导材料被发现，例如 ZrN ^[56]、 HfN ^[57]、 TaN ^[58]、 TiN ^[59] 等等。可以说，超导电性在过渡金属氮化物中是普遍存在的现象。而且过渡金属氮化物具有高硬度、耐腐蚀、耐辐射等优点^[60-63]，它们在工业的各个领域例如超硬涂层^[64]、反应堆夹层^[65]、扩散屏障^[66]等领域有广泛的应用。此外，它们优异的力学性质和化学稳定性，相对较高的超导转变温度，使得它们成为了优秀的实用化超导体。

2001 年，莫斯科大学 Goltsman 小组利用一块 5nm 厚度的 NbN 薄膜，制备了世界上第一块超导纳米线单光子探测器^[67] (Superconducting nanowire single photon detector, SNSPD)。在近红外波段 SNSPD 的性能远远超过其它类型的单光子探测器。由于 SNSPD 一般要求薄膜厚度小于 10nm，对于许多超导材料例如 Nb 等金属超导体、 YBCO 等高温超导体都容易发生退化，这就限制了其应用场景。而氮化物薄具有很高的化学稳定性，厚度小于 10nm 时仍然可以在大部分应用场景下长时间工作而不改变性质，所以是 SNSPD 的理想材料。随着

对 SNSPD 的研究, 它的性能不断提升, 应用范围不断扩大, 已经对量子通讯、激光测距与成相、激光通讯等前沿科技起到了明显的推动作用^[68-70]。而氮化物薄膜包括 NbN、TaN、NbTiN 等在 SNSPD 中发挥了广泛的应用^[71-76]。NbN 还具有较高的过热场, 是下一代加速腔涂层的备选材料^[77]。此外 ZrN、TaN、HfN 等材料在 SQUID、量子计算领域也有广泛的应用前景^[78-80]。其中 ZrN 由于具有氮化物超导中最优秀的机械强度和化学稳定性, 也具有很大的应用潜力。

氮化物超导体难以制备高质量块材或者线材, 一般只能通过镀膜工艺获得高质量薄膜、带材或者涂层。而氮化物薄膜的性质例如超导电性、电阻、磁性等会受到衬底^[81]、沉积温度^[82]、沉积氛围^[83-86]、应力^[87]等多方面的影响。氮化物还可以通过离子插层的方式, 制备出新的二维超导材料, 且具有更高的 T_c , 例如 HfN-cl^[88]和 ZrN-cl^[89,90]等。这给氮化物薄膜带来了很大的物性调控的空间。氮化物薄膜调控一直以来被广泛研究, 尤其是氮含量的变化对其物性的影响, 其背后的机制还没有完全解释清楚。而这不仅对于氮化物薄膜的应用至关重要, 而且意味着可能从氮化物超导体中发现更高 T_c 的材料。例如中国科学院物理研究所胡江平研究组曾预言在 Co-N-O 体系和 Ba(CoN)₂ 体系中可能存在新的高温超导体^[91,92]。所以对氮化物超导体的研究可能发现既具有优异的力学性能和化学稳定性, 又具有高 T_c 的实用性超导材料。

1.2.3 高温超导材料

高温超导材料自从被发现以来就备受瞩目, 人们在研究其物性的同时, 在高温超导材料实用化工作也在持续进展。目前对高温超导材料的强电应用和弱电应用都取得了瞩目的成果, 但是要真正实现大规模应用还有诸多问题需要解决。目前实现应用的高温超导材料主要有 YBCO、(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ (BSCCO-2223)、Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}(BSCCO-2212)。此外, 铁基超导体也具有非常大的应用前景。

BSCCO-2223, 它有 110K 的 T_c , 是第一代高温超导线材。BSCCO-2223 线带材采用粉末装管法制备^[93,94]。BSCCO-2223 由于其不可逆磁场较低 (磁场达到一定强度后, 磁通会在超导体内进行可逆运动, 从而产生损耗), 一般只用在输电领域。目前世界上许多家公司都可以生产 BSCCO-2223 导线的的能力, 长度从几十米到上千米不等。此外 BSCCO-2223 超导线材在德国城市 Essen 展开了实际应用, 与原来的 110kV 电网相比, 它能够多传输 5 倍的电量, 而且取消了多座变电站。BSCCO-2212 的 T_c 是 90K, 虽然低于 BSCCO-2223, 但是它在低温下有更高的 J_c 和 H_{c2} , 在磁场下的表现更好。并且 BSCCO-2212 是目前唯一可以利用粉末装管法制备出各向同性超导线的铜氧化物高温超导体。BSCCO-2212 主要应用于强磁场领域。利用 BSCCO-2212, 可以绕制磁场超过 30T 的超导线圈, 它可以在加速器中代替传统的低温超导体^[95,96]。国内也在研发用于可控

核聚变的 BSCCO-2212 超导磁体。目前 BSCCO-2212 超导线还有两个需要解决的问题，第一是它的生产成本远超过低温超导体。第二是用粉末装管法制备的线材力学性能有待改善。

YBCO 超导体是目前超导应用领域研发的重中之重，因为它具有高 T_c 、高上临界场、高不可逆场等优势。无论是在强电还是弱电领域，它都具有巨大的应用前景。在强电领域，YBCO 在 77K 下的不可逆场接近 10T，与之相比，BSCCO-2223 仅有 0.2T。毫无疑问，YBCO 在电力应用前景与其他高温超导材料相比具有巨大优势。但是 YBCO 线带材制备存在一个巨大挑战，由于 YBCO 具有很强的弱连接效应^[97-99]，当 YBCO 晶界之间存在夹角，它的临界电流随着夹角的增大出现指数衰减：

$$J_c(\theta) = J_c \exp\left(-\frac{\theta}{\theta_c}\right) \quad (1.20)$$

YBCO 的临界夹角 θ_c 仅有大约 3° ，所以采用传统的粉末装管法制备的 YBCO 线材临界电流很低，仅有 $1000\text{A}/\text{cm}^2$ 。所以要制备 YBCO 导线只能采用镀膜的方法制备超导带材。要制备具有高临界电流密度的超导带材，首先要避免晶粒之间过大的夹角，其次是 YBCO 具有高度的各向异性，所以需要 YBCO 涂层具有双轴织构，即晶粒之间的晶轴平行排列。为了达到这一要求，一般是先在金属基带上生长缓冲层后生长 YBCO，如图 1-9 所示。其中金属基底一般采用 Ag、Cu、Ni 等^[100-102]，而为了提高缓冲层的质量，金属基带需要有一定的平整度。由于 CeO_2 和 YBCO 晶格匹配程度较高，所以是常用的缓冲层材料。金属基底和 CeO_2 缓冲层之间一般还有一层 YSZ，因为其具有和 CeO_2 相同的结构并且不容易出现裂纹。YBCO 带材镀膜的方式有金属有机沉积(MOD)^[103]，化学气相沉积(MOCVD)^[104]，脉冲激光沉积(PLD)^[105]，电子束蒸发(RCE)^[106]等。目前 YBCO 第二代超导带材已经形成千米级带材生产能力，正在逐步开展实际应用。如今 YBCO 带材要面向更加广泛地应用，需要克服生产成本过高的问题。

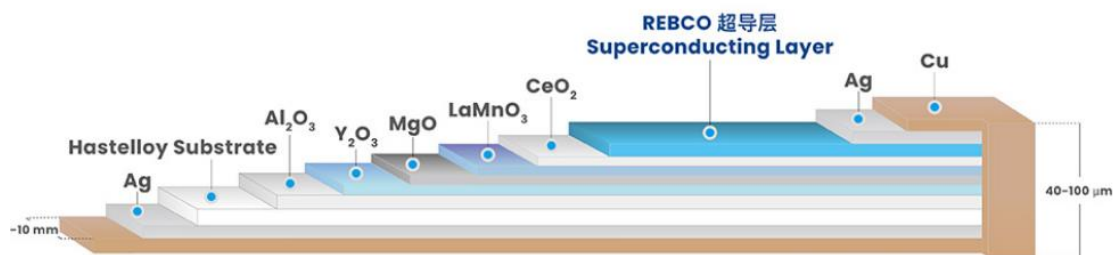


图 1-9 第二代超导带材结构。

[<http://shsctec.com>]

Figure 1-9 Structure of the second generation high temperature superconducting tape

在弱电应用方面，在液氮环境下使用的 YBCO-Josephson 结可更加广泛地应用于如医学、地质学的磁探测，还有量子计算机、低温测量等领域，并且能

够显著降低成本。YBCO 超导滤波器与传统滤波器相比, 具有损耗极小、边带极陡峭、带外抑制极好的特点。YBCO 由于具有相干长度短、本征准粒子复合时间短、高 T_c 的特点, 是高温超导单光子探测器的理想材料^[107]。由于 YBCO 的相干长度仅有 2nm 左右, 而传统的离子束刻蚀或者掩膜版离子注入方法仅能制备结宽 10nm 量级以上的结, 所以用这些方式制备的 YBCO-Josephson 结性能不佳^[108-110]。YBCO 薄膜 Josephson 结制备方式目前主要有双晶结^[111], 台阶结^[112], 聚焦氦离子显微镜刻蚀^[113](He-FIB)这几种, 这三种方式都是利用 YBCO 对缺陷或者畸变十分敏感。双晶结是通过将两块衬底以不同的晶向融合在一起, 由于 YBCO 对缺陷非常敏感, 在连接处的 YBCO 薄膜会失去超导电性, 从而形成 SIS 或者 SNS 结。台阶结是通过在引入“台阶”的衬底上生长 YBCO 从而形成结。He-FIB 是通过氦离子注入的方式使得结区 YBCO 失超从而形成结, 它的优势在于氦离子的聚焦宽度仅有 1nm 左右, 这大大优于离子束刻蚀或者掩膜离子注入的刻蚀方式。在以上三种方法中, He-FIB 最适合制备多个 Josephson 结组成的阵列, 所以最有希望实现 YBCO 的大范围应用。利用 He-FIB 制备 YBCO-Josephson 结是当前超导实用化研究的热点问题之一, YBCO-Josephson 结发展需要解决的问题的是高质量 YBCO 薄膜的制备和加工工艺的摸索。由于 FIB 加工的范围仅有 1nm 左右, 所以 YBCO 表面 nm 级的起伏和表面析出的颗粒都会影响结的质量, 并且在样品薄膜质量不过关的情况下, 微加工工艺的优化也难以开展, 所以这对 YBCO 薄膜的质量提出了非常高的要求。此外在 He-FIB 加工 YBCO 结中的物理过程, He 离子对 YBCO 产生了何种影响, 目前还没有研究清楚。YBCO 微波谐振腔要求 YBCO 薄膜的厚度超过穿透深度的数倍, 而 YBCO 平行于 c 轴的穿透深度, 在液氮温度下大约为 200nm^[114], 所以要求薄膜的厚度在 1 μ m 左右。此外, 衡量 YBCO 微波谐振腔的性能的参数主要是其微波表面阻抗, 目前影响微波表面阻抗的机制还没有被完全研究清楚。在单光子探测器方面, YBCO 还需要解决超薄膜(厚度在 10nm 以下)的质量问题。

铁基超导体具有更高的上临界场^[115](超过 200T), 较小的各项异性, 生产成本低的优势, 在高场领域, 例如核磁共振、核聚变, 粒子加速器等领域有重要的应用价值。与铜氧化物超导体相比, 它的临界晶界角较大, 所以可以用粉末装管法进行制备。经过十多年的发展, 铁基超导体进入了实用化研究快速发展阶段。目前铁基超导带材在 18T 磁场下^[116], 临界电流密度达到 10⁵A/cm²。2017 年, 中科院电工所研制出世界首根百米级铁基超导带材^[117]。此外在铁基超导体中存在马约拉纳零能模^[118-123], 这在量子计算领域可能有巨大的应用前景。此外, 铁基超导在超导射频腔领域也有潜在的应用价值^[124]。

高温超导材料自被发现以来已有将近 40 年, 在这 40 年中, 人们不仅在持续探索它背后的机理, 也在不断进行应用研究。这两者都还有很长的路要走。并且这两条道路并非彼此独立, 而是相互影响。例如 YBCO-Josephson 结既可

以用于各种应用，也可用于研究高温超导配对机制。

1.3 本论文主要工作

超导薄膜在超导材料的应用中正在发挥越来越重要的作用，从 YBCO 第二代超导带材，到 YBCO 的各项弱电应用，再到氮化物的各种应用，都离不开超导薄膜的制备。不仅如此，超导薄膜由于具有更大的可调性，在超导材料的探索以及物性研究中也起了关键性的作用。例如镍基超导体的发现，铜基、铁基超导体的各种物性调控和研究，超导薄膜都是不可缺少的载体。所以，研究超导薄膜的制备和表征技术，无论是对超导薄膜应用研究还是超导薄膜探索和物性研究都意义重大。

本文的主要内容是两类具有实用价值的超导薄膜， ZrN_x 和 YBCO 超导薄膜的制备和物性研究。本文的研究方法是利用脉冲激光沉积和磁控溅射技术，生长了高质量 ZrN_x 薄膜和 YBCO 薄膜。随后我们对薄膜进行了晶格结构、电输运、霍尔效应、磁性、光谱、原子结构表征。并通过表征结构继续优化了生长工艺，提高了薄膜质量。此外，我们通过各种表征结果揭示 ZrN_x 相图背后的机制。本文结构如下：

第一章为绪论，已经介绍超导的基本概念与性质，超导的探索历史，高温超导研究现状，目前具有重大应用前景的超导材料，以及超导材料应用需要解决的问题。

第二章介绍实验中用到的超导薄膜的制备与表征技术，以及超导薄膜的微加工技术。

第三章主要介绍 ZrN_x 薄膜的制备工艺优化，本文用脉冲激光沉积和生长了不同 N 含量的 ZrN_x 薄膜，发现 N 含量对 ZrN_x 薄膜的超导电性有显著的调控作用。此外本文还用磁控溅射通过对 ZrN_x 薄膜掺入氧气，使得薄膜出现半导体的性质，该类型的薄膜在极低温温度计中具有重要的应用价值。

第四章主要介绍 ZrN_x 薄膜的物性研究。发现了通过 N 含量调控，可以使得 ZrN_x 薄膜的相图中出现与许多非常规超导体非常相似的超导 Dome。本文通过多种手段对 ZrN_x 薄膜进行物性表征，从而解释了其相图背后的机理。

第五章主要介绍对 YBCO 薄膜的工艺优化。通过生长工艺的探索，大大提高的 YBCO 薄膜的结晶性、微波表面阻抗和平整度。

第六章是对全文工作的总结与展望。

第2章 薄膜制备表征以及器件制作

本章主要介绍实验中使用到的薄膜的制备表征以及器件制作技术，包括脉冲激光沉积、磁控溅射，薄膜的晶格、电输运、磁性、光谱、形貌、原子结构表征以及微加工技术的基本原理。

2.1 薄膜制备手段简介

2.1.1 脉冲激光沉积

激光脉冲沉积 (PLD) 是伴随着激光手段的发展产生的制备薄膜的新型技术。近年来, PLD 技术广受关注, 主要原因是它有以下几个优点: (1) 具有良好的保成分性, 容易获得期望化学计量比的多组分薄膜。(2) 沉积速率高, 并且由于溅射粒子具有较高的速度, 对衬底的温度的要求比其它技术低, 制备的薄膜厚度均匀。(3) 对靶材的种类没有限制, 工艺参数可调性大。(4) 由于激光器置于生长腔体外部, 所以对腔体限制小, 兼容性好 (5) 激光器等主要设备在腔体之外, 便于清洁维护。

用 PLD 生长薄膜的物理过程如图 2-1 所示, 激光打在靶材上使得靶材表面迅速升温气化, 形成等离子体羽辉。等离子羽辉经过一个极短时间的等温扩散和一个相对较长的绝热扩散后扩散至衬底表面, 并在衬底表面沉积, 最终形成薄膜^[125]。

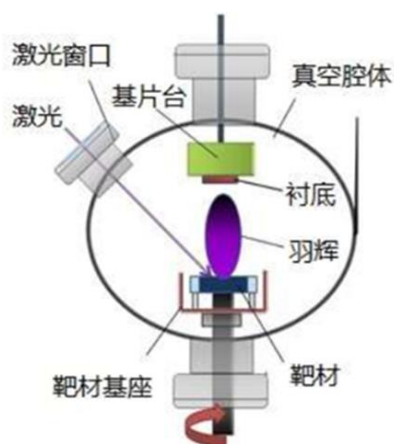


图 2-1 PLD 沉积薄膜原理^[125]。

Figure 2-1 Principle of PLD deposition^[125]。

脉冲激光沉积过程主要可分为三个部分: (1) 激光烧蚀靶材; (2) 羽辉膨胀演化; (3) 薄膜沉积, 下面分别对其进行简单介绍。

(1) 激光烧蚀靶材

激光与靶材相互作用的过程, 可以简单的用图 2-2 表示, 当脉冲激光轰击

靶材时，靶材表面会形成一层熔融液相区和等离子膨胀区，在表面附近，有一层厚度仅为几个平均自由程的高密度等离子区，称为 Knudsen 层，这一层吸收了脉冲激光的大部分能量，并对保持薄膜的化学计量比十分重要。在 Knudsen 层中，由于该层的密度非常高，所以各种离子在该层激烈碰撞，使得离开 Knudsen 层的粒子具有相同的速度，使各种粒子能够同时到达衬底表面，从而使得薄膜的化学计量比与靶材相同。

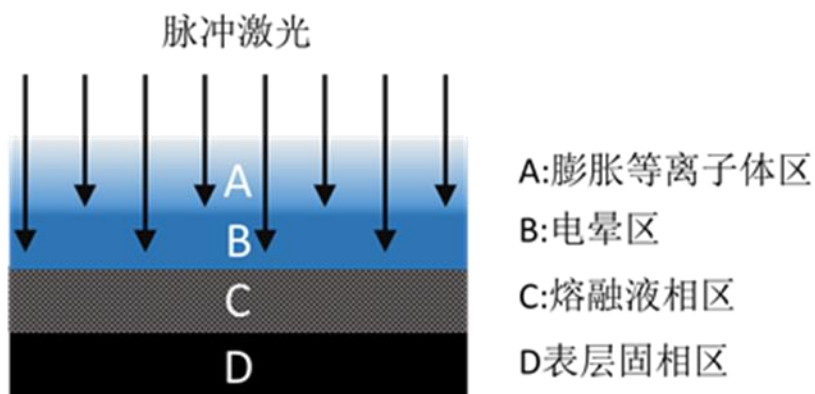


图 2-2 激光烧蚀过程中靶材的状态^[125]。

Figure 2-2 Target state during laser ablation^[125].

(2) 羽辉膨胀

羽辉（等离子体）膨胀是指高能激光轰击靶材，将烧蚀物气化为高温高密度的等离子后，大致经历绝热和等温膨胀两个过程，最终从靶材扩散至衬底的过程。实验的结果显示，羽辉随着时间的推移，由近圆盘逐渐变成拉长的椭球型。如图 2-3 所示。

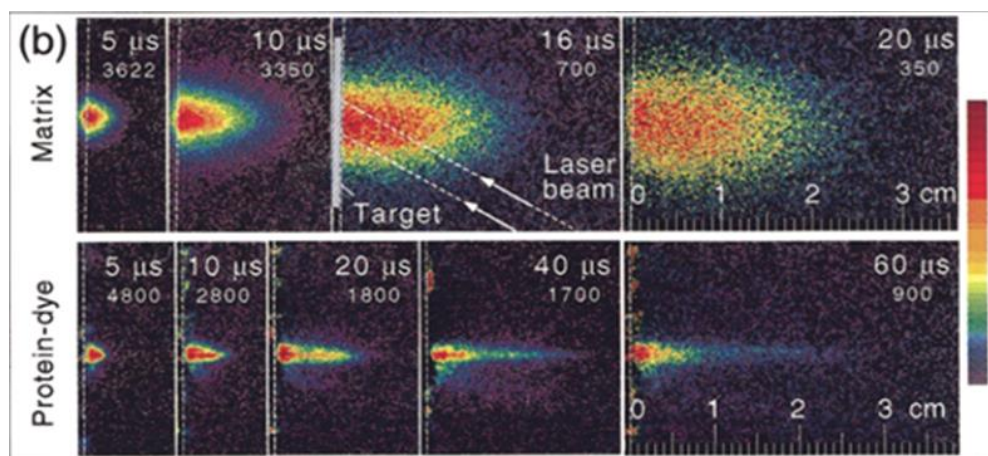


图 2-3 羽辉的演化过程^[125]

Figure 2-3 Evolution process of plume^[125].

(3) 薄膜沉积

当气相粒子到达衬底，会被衬底表面吸附。当粒子在表面沉积时，它们会相

互吸附、结合和聚集，会不断形成所谓的生长核，核对表面的粒子具有较大的吸附力，所以会不断吸附周围的粒子并扩大，被称之为岛。随着岛的数量增多和岛的尺寸的扩大，岛与岛之间相互连接，直到形成整体的薄膜。

在利用 PLD 生长薄膜时，薄膜的质量会受到许多因素的影响，如衬底的温度、衬底与靶材的相对位置、激光脉冲强度与频率等。

2.1.2 磁控溅射

磁控溅射通常用于生长金属性较好的材料，它的基本原理如图 2-4 所示，电子在电场的作用下，与氩气发生碰撞，从而产生氩离子和新的电子，氩离子在电场加速下飞向阴极靶并轰击靶材表面，使得靶材表面溅射出中性的粒子团。粒子团在衬底表面沉积形成薄膜。而产生的二次电子，会在磁场的束缚下，集中在靶材表面，从而大量电离出氩离子，从而达到高的溅射速率。随着碰撞次数的增加，二次电子的能量消耗殆尽，逐渐远离靶表面，并在电场 E 的作用下最终沉积在基片上。由于该电子的能量很低，传递给基片的能量很小，致使基片温升较低。

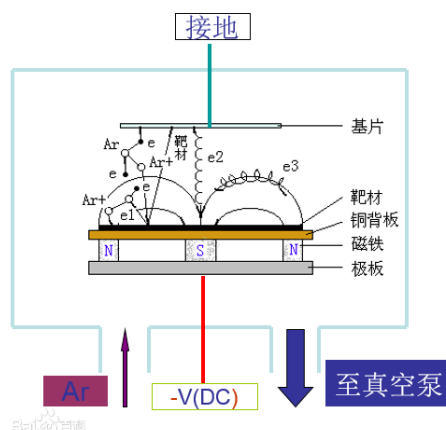


图 2-4 磁控溅射基本原理。

[baike.baidu.com/item/磁控溅射]

Figure 2-4 Basic principle of magnetron sputtering.

磁控溅射沉积的金属薄膜，其致密度、颗粒度、表面粗糙度以及衬底结合力都好于真空蒸发沉积的薄膜。但是它的方向性不如热蒸发沉积和 PLD。

2.1.3 电子束蒸发

电子束蒸发是一种物理气相沉积 (PVD) 技术，它在真空下利用电子束直接加热蒸发材料 (通常是颗粒)，并将蒸发的材料输送到基片上形成一个薄膜。它通过将钨丝加热并给钨丝施加 5-10kV 的电压。使得电子逸出 (位于沉积区域外以避免污染)。使用永磁体或电磁体将电子聚焦并导向蒸发材料 (放置在坩埚中)。随后电子撞击坩埚中的蒸发材料，在这个过程中动能转化为热能，使得蒸

发材料升温蒸发至衬底表面沉积。在本文中，电子束蒸发主要用来给 YBCO 原位镀金。

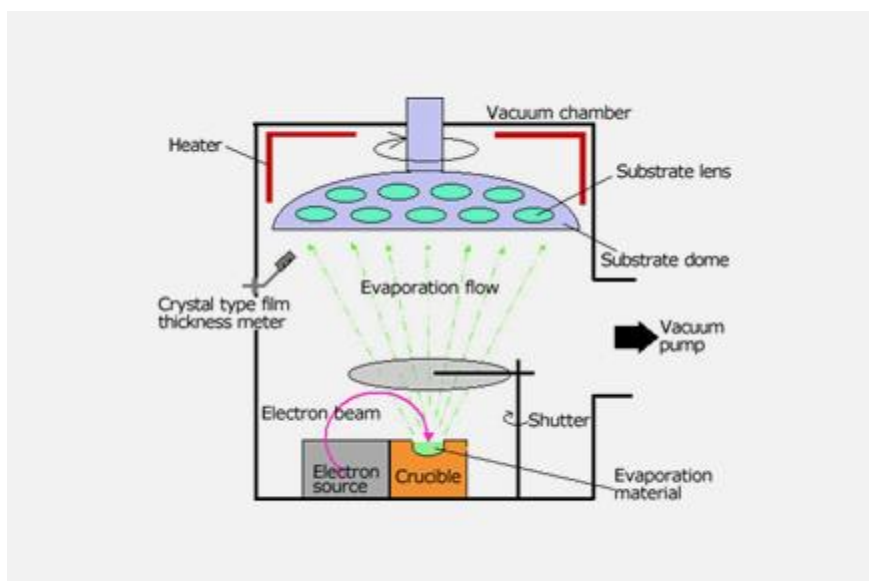


图 2-5 电子束蒸发示意图。

[www.arrayedmaterials.com]

Figure 2-5 Schematic diagram of electron beam evaporation.

2.2 薄膜表征技术

2.2.1 晶体结构表征

薄膜晶体结构表征主要依靠 X 射线衍射 (XRD)，所使用的 X 射线衍射仪型号是日本 Rigaku 生产的 SmartLab。XRD 工作的基本原理是通过高能电子轰击 Cu 靶材，使得 Cu 原子内层电子发生跃迁，继而产生 $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 、 K_{β} 射线，如图 2-6(a) 所示，三种 X 射线经过 Ge(220) 单晶，可以过滤 $K_{\alpha 2}$ 、 K_{β} 射线。当 X 射线照射在晶体上时，如图 2-6(b) 所示，根据布拉格公式当衍射条件满足 $2d \sin \theta = n \lambda$ 时，反射光会产生衍射增强效果，从而在衍射图谱上形成相应的衍射峰。公式中 λ 为入射 X 射线的波长， n 为衍射级数。XRD 可以实现的主要功能有：

- (1) $2\theta - \omega$ 扫描，即对称扫描，它可以反映薄膜的面外取向，提取面外晶格常数，检测薄膜是否存在杂相。
- (2) 摇摆曲线 (Rocking Curve)，它是在薄膜的一个衍射峰附近做小范围扫描，从而根据半峰宽来判断薄膜的结晶性，薄膜的结晶性越好，半峰宽越小。
- (3) φ 扫描 (φ -scan)，针对薄膜的一个包含面内信息的衍射峰，测量的同时旋转样品台，从而得到该面内峰的对称性，可以用来反映样品的外延性。
- (4) 倒空间扫描 (reciprocal space mapping, RSM)，通过一系列扫描，可以得到材料某个晶面附近的倒空间信息，从而根据衍射峰在倒空间的分布，判断样品质量以及得出面内、面外晶格常数的信息。
- (5) X 射线反射 (XRR)，X 射线低角度入射会在不同的材料之间发生反射和折射，进而产生干涉效应，通过

反射谱的振荡曲线，可以获得薄膜的厚度和粗糙度的信息，XRR 对厚度的测量范围一般在 100nm 以内，如果薄膜粗糙度较大，可能会无法测量出振荡曲线。

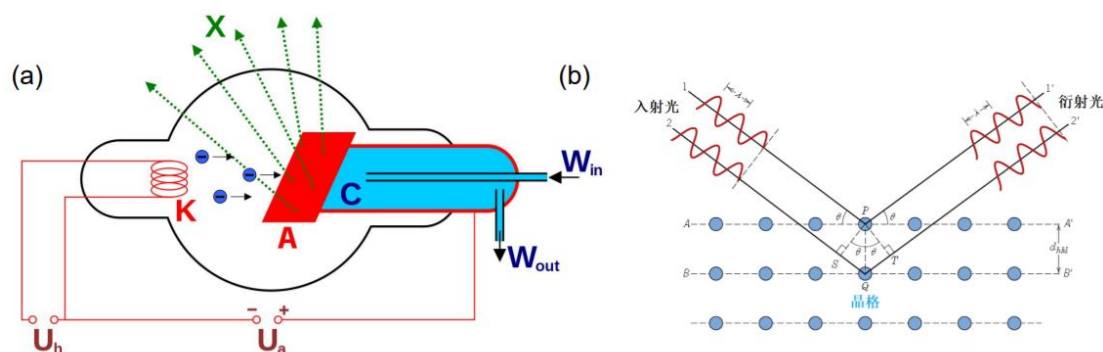


图 2-6 X 射线产生原理和 X 射线衍射示意图。

[<https://n.sinaimg.cn/sinakd10116/171/w600h371/20210830/75d7-4a3967fa8768d8eed5b1dc7936b2dd5d.jpg>]

[https://image.xmcdn.com/group67/M04/01/74/wKgMbV2nmP7AQF6EAAFPwDW5INM889.png?op_type=4&device_type=ios&upload_type=attachment&name=mobile_large]

Figure 2-6 Principle of X-ray generation and schematic diagram of X-ray diffraction.

2.2.2 形貌厚度表征

上一小节提到，XRR 可以用于薄膜的形貌厚度表征，但是它的缺点在于对薄膜的厚度有限制，一般不能用来测量 100nm 以上的薄膜，并且它无法直观地给出薄膜的形貌，只能给出平均的粗糙度。本文使用的其他厚度形貌表征手段主要是扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)。它是用细聚焦的电子束轰击样品表面，通过电子与样品相互作用产生的二次电子、背散射电子等对样品进行观察。可以通过 SEM 直接观察薄膜表面从而直观得到薄膜表面的形貌，也可以通过测量薄膜截面来得到薄膜的厚度。

2.2.3 成分分析

本文使用的成分分析技术主要是 X 射线能量色散谱 (EDX)，它一般是扫描电子显微镜的附属系统。它通过高能电子束撞击样品部分区域，并将部分能量转移到样品的原子上。样品中原子的电子吸收该能量后脱离原子，跃迁到比费米能高的能级上。此时电子轨道内留下的空位会被高能量轨道的电子填充，这个过程中会产生 X 射线，释放出多余的能量。对任一原子而言，各个能级之间的能量差都是确定的，各种原子受激发而产生的 X 射线的能量都是确定的，因此可以用来识别样品中存在的元素的类型。它的优点是测量速度快，对样品损伤小。缺点是测量轻元素时难以给出精确的结果，一般只能给出元素相对的变化趋势。

2.2.4 电输运表征

本文的电输运表征主要通过综合物性测量系统 (Physical Property Measurement System, PPMS), 它是由美国 Quantum Design 公司开发的一款材料综合物理性质探测系统。它由基本系统加拓展选件构成, 可用于测量的物质的热、光、电、磁等物性测量。

本工作使用的 PPMS 腔体使用液氮进行降温, 最低温度可达 2K, 控温精度为 10mK, 最高磁场可达 14T。

2.2.5 磁性表征

本文的磁性表征在美国 Quantum Design 公司 MPMS-XL3 上进行, 它通过 SQUID 测量超导薄膜在弱磁场中的磁信号。磁化率-温度曲线 (M-T 曲线) 的测量模式有场 (field-cooling, FC) 和零场冷 (zero-field-cooling, ZFC) 两种, 由于超导薄膜的缺陷和边缘会导致磁通钉扎, 这两种模式的曲线一般有很大差别。M-T 曲线可以反映超导薄膜的超导百分含量, 检验薄膜的均匀性。

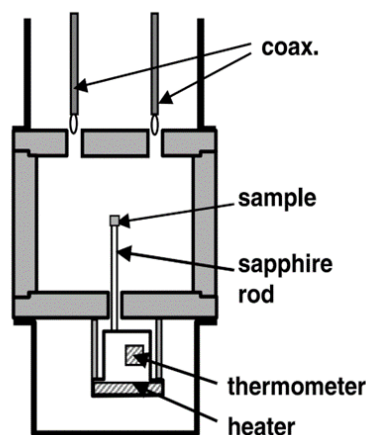
2.2.6 微波性能表征

本文采用的表征微波性能的方法主要是微波谐振腔法, 该方法的主要结构如图 2-7 所示, 将待测样品放置在一根细长的介质柱上, 将介质柱插入圆柱形谐振器中心。谐振器一般工作于 TE_{011} 模式, 可认为其中心区域的微波磁场最大且近似均匀。将谐振腔内部抽真空, 通过介质柱导热来在保持谐振器温度几乎不变, 在此情况下改变样品温度, 因此该方法可以测量表面电阻和电抗随温度的依赖关系。由于蓝宝石导热性好且几乎不吸收微波, 所以一般选用蓝宝石作为介质柱材料, 一般可携带样品尺寸约为 1mm^2 。由于此方法测量的样品体积小, 超导状态下损耗很低, 因此谐振腔需要具有很高的品质因子。为了提高系统灵敏度, 也就是提高谐振器品质因子 Q , 通常选用 Cu 或 Nb 作为谐振器主体, 对腔体的设计和加工要求较高。谐振腔微扰法可通过测量样品存在时与空腔之间的品质因子变化和谐振频率偏移同时得到样品的微波表面电阻及表面电抗。

$$R(T) = \Gamma_s [Q^{-1}(T) - Q_0^{-1}(T)]$$

$$X(T) = -\frac{2\Gamma_s}{f_0} [\Delta f(T) - \Delta f_0(T)] + X_0$$

其中 $Q_0(T)$ 、 $\Delta f_0(T)$ 和 $Q(T)$ 、 $\Delta f(T)$ 分别为空腔和带样品的谐振腔的品质因子与谐振频率。 X_0 可以由正常态下实部与虚部相等, 即 $R(T) = X(T)$ 得到。而几何因子 Γ_s 一般可通过仿真或标准样品来计算得到。

图 2-7 微波谐振腔结构图^[126]。Figure 2-7 Structure diagram of microwave resonator^[126].

2.2.7 光谱表征

光谱是研究材料超导电性、声子等特性的有力手段。本文使用的光谱表征手段是拉曼光谱 (Raman spectrum) 和太赫兹光谱 (Terahertz spectrum)。Raman 光谱是通过分析不同频率的入射光与材料之间的散射，可以获得材料分子振动、转动等信息，在本文中，主要利用 Raman 光谱分析超导薄膜电-声耦合强度的信息。我们使用的测试系统是平行偏振配置的共焦显微镜拉曼光谱仪系统 (LabRAM HR Evolution, Horiba Jobi Yvon)。激发配置为 532nm, 1.5mW, 积分时间为 150s。使用 100×物镜 (0.9NA) 聚焦激光束并收集背散射拉曼信号。激光光斑直径小于 1 μm, 光栅为 600 行/mm。

THz 光谱频率包含 0.1~100THz, 能量尺度的范围大约是 0.4~400meV, 这包含了声子、超导能隙等能量尺度。本文利用 THz 光谱分析超导薄膜超导能隙的信息。本文中的时域太赫兹 (THz) 透射光谱是通过使用配备有氦低温恒温器和 Oxford 光谱磁体的自制光谱系统来测量的。

2.2.8 原子尺度表征

本文采用的原子尺度表征手段是扫描隧穿电子显微镜 (Scanning Tunneling Electron Microscope), 它利用量子力学中的电子隧穿效应, 通过测量隧穿电流对材料的原子结构进行表征。本文使用的 STEM 设备是 Nion HERMES-100 像差校正扫描透射电子显微镜和 Titan Cubed Themis G2 300 双像差校正透射电子显微镜。

2.3 薄膜微加工技术

2.3.1 光刻技术

光刻技术可以在薄膜刻蚀出各种图案，可以用于器件的制备。在本文中，光刻技术主要用于刻蚀 Hall 桥路。其基本操作流程如下。

(1) 甩胶：设置匀胶机的转速为 4500 转/分钟，将 AZ6130 光刻胶涂在薄膜表面。匀胶机会将光刻胶均匀覆盖在薄膜上，

(2) 烘烤：在加热台上以 115°C 烘烤样品 1 分钟，使光刻胶固化。

(3) 曝光：把光刻版和薄膜紧密贴合，用紫外曝光机（MIDAS 公司，型号 MDA-400M）曝光 5.2 秒。使得被曝光区域光刻胶改性。

(4) 显影：把样品放入正胶显影液中显影 30 秒，去除被曝光的光刻胶，显示出曝光的图形。

(5) 定影：显影后快速把样品转移到去离子水中定影 12 秒，终止显影过程。

(6) 刻蚀：刻蚀方式有干发刻蚀和湿法刻蚀。干法刻蚀是通过 Ar 离子束刻蚀掉被曝光区域，湿法刻蚀是用稀磷酸溶液。在本文中我们采用干法刻蚀。实用 Ar 离子束刻蚀时需要注意，在刻蚀一定时间后（一般不超过 1 分钟）需要停止刻蚀等待 30 秒，这一步是为了让样品台冷却，防止样品台升温使得薄膜受热性质发生改变。

(7) 除胶：刻蚀结束后，用丙酮洗去薄膜表面的光刻胶。

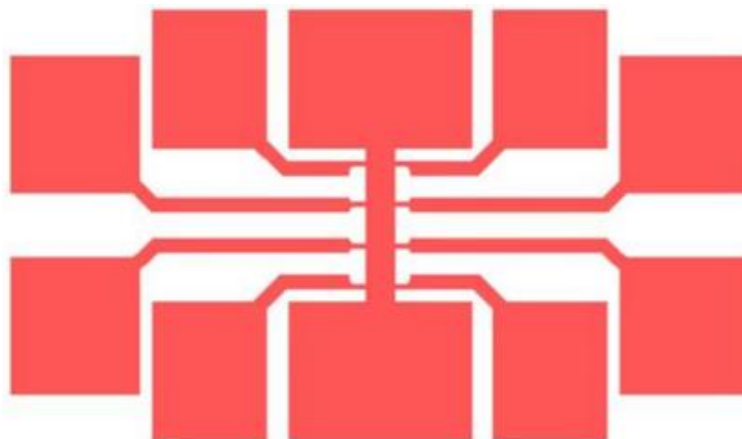


图 2-8 Hall 桥路光刻板

Figure 2-8 Hall Bridge Road Photoetching Board

2.3.2 聚焦 He 离子刻蚀

近年来发展起来的聚焦离子束（Focused ion beam, FIB）技术利用高强度聚焦离子束对材料进行纳米加工，配合扫描电镜（SEM）等高倍数电子显微镜实时观察，是加工高精密度薄膜器件的强力手段。它通过电透镜将离子聚焦到

非常小的范围，再与样品相互作用，如图 2-9 所示。当聚焦离子能量较低时，通过收集离子束与样品相互作用产生的二次电子、中性原子、二次离子和光子等信号，可以实现成相功能。而当聚焦离子束具有较高能量时，其动能会传递给样品中的原子分子，可能会使得材料改性，又或者产生溅射效应，从而达到不断蚀刻的效果。

目前 FIB 的离子源有镓、氦、氩这三种离子源，其中以氦为离子源具有最小的光斑尺寸，所以具有最高的加工精度。它的精度可以达到 1nm 左右，远远高于其他的刻蚀手段。对于相干长度非常短的高温超导体来说，He 离子聚焦显微镜是对其进行 Josephson 结加工的最佳手段。

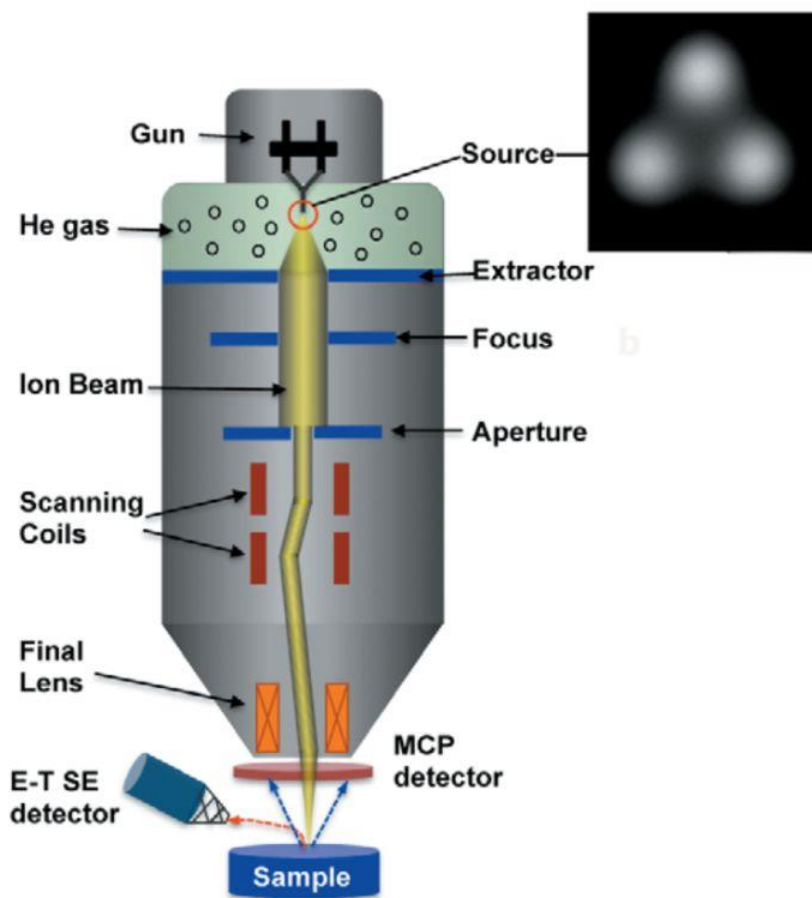


图 2-9 聚焦氦离子显微镜结构图。

[www.sohu.com/a/371401307_120122524]

Figure 2-9 Structural diagram of focused helium ion microscope.

第3章 ZrN_x 薄膜制备

3.1 ZrN_x 薄膜的研究背景

氮化物薄膜具有高硬度、高熔点、抗腐蚀等优点，在多个领域有重要的应用价值。如 1.2.2 节所言，氮化物在超导领域有广泛的应用的同时，还具有丰富的物性。在诸多过渡金属氮化物中，ZrN_x 具有非常优秀的力学性能和化学稳定性，并且它还有低电阻率、高热导率、高热稳定性等优点，所以它的应用前景尤为广泛。ZrN_x 还能够通过各种调控方式产生十分丰富的物性。所以，本文选择 ZrN_x 为研究对象，在实际应用和物性研究中都有重要意义。本节将对 ZrN_x 薄膜应用和基础研究背景做详细介绍。

3.1.1 ZrN_x 薄膜应用

ZrN_x 薄膜的应用场景如图 3-1 所示。ZrN_x 具有非常高的硬度，它的硬度可达 23.5GPa^[127,128]，富 N 的 Zr₃N₄ 硬度可以达到 40GPa 左右^[129,130]。它在超硬涂层领域有巨大的应用潜力。ZrN_x 的熔点高达 2980℃，并且具有极高的热稳定性^[131,132]和热导率^[133]。这使得它在核工业、电子产业中有非常重要的应用。在核工业中，目前采用的第四代反应堆有超高温堆、超临界水堆、气冷快堆、铅冷快堆、钠冷快堆和熔盐堆这六种，它们都需要合适的涂层使得燃料与冷却剂隔开^[134]，目前采用的铁素体、不锈钢等涂层仅能满足堆芯在 600℃ 以下的工作环境。为了提高反应堆的功率，需要寻找在高热离子、高能辐射下具有高稳定性，同时具有良好热导率的材料。而 ZrN_x 涂层能很好地满足以上要求，以 ZrN_x 为材料的涂层，许多研究表明^[135-138]，其在高能辐射下能够很好保持其晶体结构。所以 ZrN_x 涂层被认为是下一代反应堆燃料涂层的理想材料之一。在集成电路的加工工艺中，金属互连是其中至关重要的一环，最早采用的互联材料是 Al 及其合金材料，后来随着集成电路的发展，Al 及其合金被导电率更高的 Cu 取代，但是铜会在 Cu 会在 Si 基底内扩散形成高电阻的 Cu₃Si，所以需要在镀铜之前生长一层扩散势垒层，势垒层需要具有高热稳定性、高电导率、高热导率良好的附着力等。ZrN 在氮化物中有最小的电阻，结合之前提到的其他良好的热稳定性和化学稳定性以及热导率，使得它成为势垒层的理想材料^[139-141]，能够大幅度提升集成电路的性能。

块材 ZrN 具有 10K 左右的 T_c ，薄膜的能达到的 T_c 也接近 10K。前面提到 ZrN_x 具有优异的机械强度和化学稳定性，使得 ZrN_x 为材料制备的 Josephson 结具有很高的实用性。此外 ZrN_x 通过掺杂氧元素^[142]和改变氮含量，可以实现从金属到绝缘体的改变。ZrN_x 的磁阻非常小，非常适合用来制作极低温强磁场温度计。例如 Lakeshore 公司生产的 ZrN_xO_y 温度计，具有极高的灵敏度，在 9T 强磁场的下，温度误差小于 10mK，被广泛应用于各种低温系统中。而这样一块

温度计售价高达 8000 元（一片 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的衬底可以切出 100 块温度计）。研究 ZrN_x 薄膜的生长工艺，不仅对国内如粒子加速器、核磁共振、低温强磁场系统、核聚变等低温强场应用具有重要意义，并且能带来巨大的经济效益。

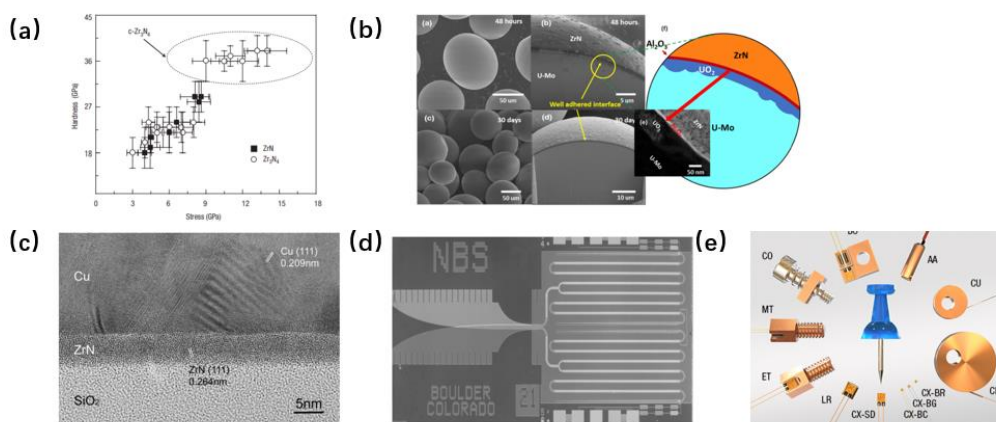


图 3-1 ZrN_x 的应用。(a) 高硬度耐磨涂层^[129]。(b) 反应堆燃料涂层^[134]。(c) 扩散势垒^[139]。(d) SQUID[<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/sp958-lide/315-318.pdf>]。(e) 极低温强场温度计 [www.lakeshore.com]。

Figure 3-1 Application of ZrN_x . (a) High hardness wear-resistant coating^[129]. (b) Coatings over fuel^[134]. (c) Diffusion barriers^[139]. (d) SQUID. (e) Thermometer for Extremely low temperature and strong magnetic field.

3.1.2 ZrN_x 物性研究背景

过渡金属氮化物具有广泛的应用前景和丰富的物性。在过渡金属氮化物中，氮化物薄膜的物性对生长条件非常敏感。例如 ZrN_x 薄膜通过改变沉积温度，可以大范围改变 T_c ^[70]。 CrN 通过调控薄膜厚度来调控应力，在 30 个原胞附近，发生了绝缘-金属转变，并且伴随着反铁磁相变^[143]。生长时的氮气氛围对过渡金属氮化物的显著影响更是普遍存在的现象，例如 NbN_x 、 TiN_x 、 TiN_x 和 HfN_x 等材料中，通过调控生长时的氮气，都能实现 T_c 的大范围改变^[72-75]。这些现象目前还没有被系统性研究。一般认为，过渡金属氮化物属于常规的 BCS 超导体，而常规超导体的 T_c 一般难以被大幅度调节。而在高温超导体中， T_c 的大范围变化则是一种常见的现象。例如铜基超导体，它们的母体通常是 Mott 绝缘体，通过化学掺杂等手段，在绝缘区域附近，会出现超导“穹顶” (Superconducting Dome)，并且在超导 Dome 上方，正常态中存在非费米液体行为，例如线性电阻、部分费米面缺失等^[30,144,145]。而近年来，许多新的非常规超导体被发现，对它们的研究表明超导 Dome 与金属-绝缘转变等现象在这些体系中普遍存在，比如铁基^[146,147]、镍基^[148]、转角石墨烯^[149-151]、二维超导材料等^[152]，如图 3-2 所示。所以，研究超导 Dome 对于理解超导机制具有重要意义。而过渡金属氮化物体系中，通过 N 元素掺杂，使得其电输运性质发生一系列改变，这与前面提到的非常规超导体具有相似性。所以，研究 N 含量对于氮化物超导体的影响，或许

能给超导的研究提供新的材料体系和思路。

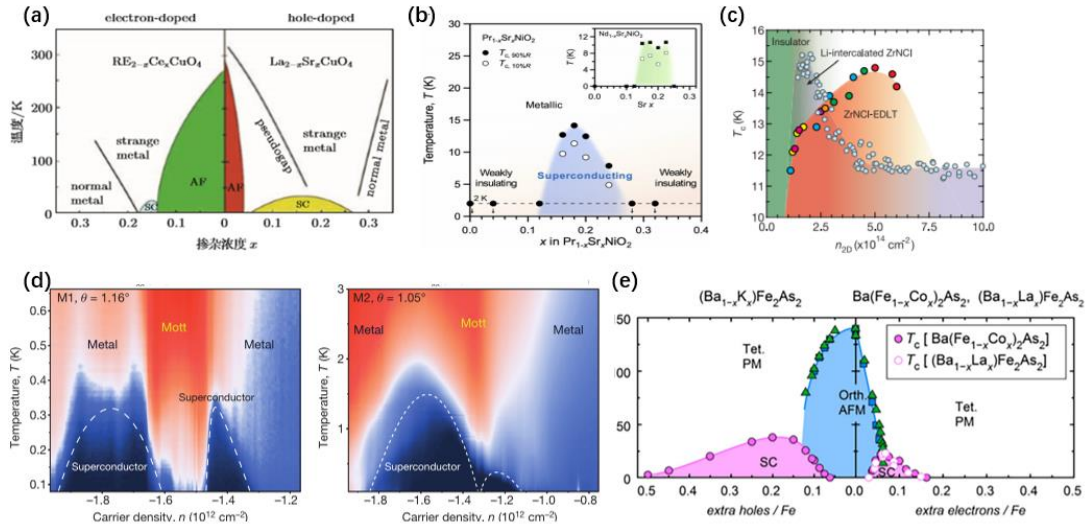


图 3-2 非常规超导体相图。(a) 铜基超导体^[146]。(b) 镍基超导体^[148]。(c) 二维超导体 ZrNCl^[152]。(d) 石墨烯^[149]。(e) 铁基超导体^[147]。

Figure 3-2 The phase diagram of unconventional superconductors. (a) Cuprates^[146]. (b) Nickel based superconductor^[148]. (c) Two dimensional superconductor ZrNCl^[152]. (d) Graphene^[149]. (e) Iron-based superconductor^[147].

块材 ZrN 的结构属于 NaCl 结构，如图 3-3 所示，晶格常数为 4.60 Å，空间群属于 Fm $\bar{3}$ m 空间群。但是 ZrN_x 薄膜的晶格常数，由于 N 含量、应力等因素的影响在 4.57 到 4.68 Å 之间变化^[153,154]。随生长条件变化的还有 T_c、电阻率、硬度等^[155-157]。ZrN_x 的大部分物性可以用 BCS 理论来解释，但是也有部分研究表明 ZrN 费米面的态密度和电声耦合强度，所计算的理论 T_c 相较于它的实际 T_c 较低^[158,159]。本文选取 ZrN_x 为研究对象，首先因为它在过渡金属氮化物中具有代表性，得到的研究结果能够给其他过渡金属氮化物提供良好的参考。其次是它具有重要的应用价值。

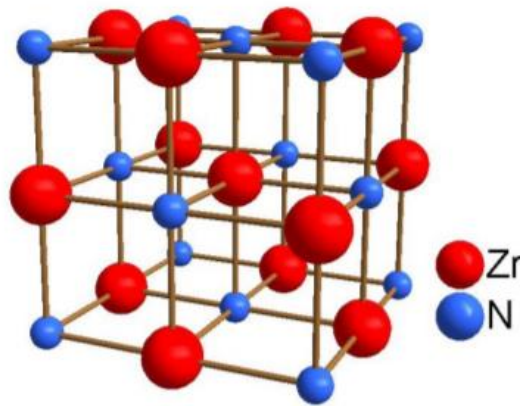


图 3-3 ZrN 的晶格结构。
Figure 3-3 Lattice structure of ZrN.

3.2 ZrN_x 薄膜的制备

在本工作中，分别使用了 PLD 和磁控溅射系统生长 ZrN_x 薄膜和 ZrN_xO_y 薄膜，其中用于物性研究的 ZrN_x 薄膜在 PLD 系统上生长。用于温度计应用的 ZrN_xO_y 薄膜在磁控溅射系统上生长。用于样品生长的 PLD 系统的激光器使用的是固态激光器，其波长为 355nm，单脉冲能量最大约 280mJ，最高溅射频率为 10Hz。PLD 真空系统的最大真空可以达到 10^{-8} Torr 量级。加热方式采用红外激光加热，最大加热温度超过 900°C 。PLD 的温度监控是通过外置红外测温设备进行的，它最低监控温度为 249°C 。生长氛围通过针阀调节，调节精度在 0.001Torr 左右。PLD 生长 ZrN_x 薄膜基本过程如下：

- (1) 置样：将依次经过丙酮，酒精超声清洗的 (0 0 1) MgO 衬底用银胶贴在基片台上，然后抽真空至 10^{-7} Torr 量级。
- (2) 烘烤：用红外激光加热基片台至 350°C 左右，烘烤 30min，使得银胶中的有机成分挥发。
- (3) 充气：通过针阀向腔体内通入氮气，将气压调至实验气压（这个过程中关闭分子泵主路，仅开启部分旁路抽气）。
- (4) 升温：调节红外激光器电压和电流，将基片台升至实验温度。
- (5) 预溅射：关闭基片台与靶材之间的挡板，打开固态激光器，溅射金属 Zr（纯度 99.95%）靶材，一般溅射 3000 个脉冲，消除靶材表面的氧化物等不纯物质。
- (6) 正式溅射：打开挡板，打开固态激光器，开始溅射沉积，期间需要控制气压和温度稳定在实验气压和实验温度。
- (7) 取样：溅射完毕后，关闭加热系统，等待温度降低至室温后取出样品。

3.2.1 羽辉-基片相对位置对薄膜取向的影响

在生长 ZrN_x 薄膜过程中，主要形成两种(0 0 2)和 (1 1 1) 两种取向，这与许多文献的结果一致，由于结合能和界面能的竞争， ZrN_x 薄膜在生长时容易产生多晶相^[160,161]。薄膜中存在两种取向，对后续的研究会造成干扰。经过研究，我们发现，在沉积温度不变时，影响薄膜取向的主要因素是羽辉与基片的相对位置，如图 3-4 所示。在基片处于羽辉较为边缘的位置时，薄膜以 (1 1 1) 取向为主，在 (1 1 1) 峰附近还有一个杂相，通过比对 JADE 数据库，确认是 ZrO_2 ，其来源可能是多余的金属 Zr 沉积在薄膜上，并在薄膜被取出后在空气中发生氧化。随着基片向羽辉中心移动，(1 1 1) 相逐渐减弱，(0 0 2) 相逐渐增强，在接近羽辉中心的位置时，形成纯 (0 0 2) 取向的 ZrN_x 薄膜。针对(0 0 2) 相分析晶格结构，计算晶格常数时不需要考虑面内应力对面内晶格常数的影响，所以在后续研究中，以成相为 (0 0 2) 单晶相的薄膜作为研究对象。

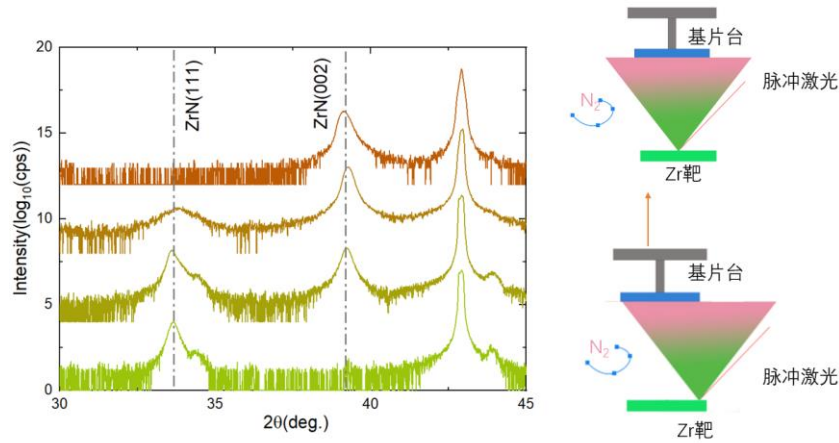


图 3-4 羽辉-基片相对位置对薄膜取向的影响。

Figure 3-4 Influence of relative position of plume and substrate on film orientation.

3.2.2 沉积温度的影响

3.2.2.1 沉积温度对成相的影响

本文中 ZrN_x 薄膜的沉积温度在 350°C 到 800°C 之间，在同一生长温度，改变沉积时的氮气氛围，生长了一系列样品。在每一个温度区间，选取成相最佳的样品。如图 4-4 所示。沉积温度小于 450°C 时，用单晶衍射仪测试结果显示，ZrN_x 薄膜几乎不能成相，但是用光强更强的粉末衍射仪（粉末衍射仪使用的是聚焦光源，薄膜衍射仪使用的是平行光源，前者光强更高，后者单色性更好）观察发现 ZrN_x 薄膜呈现微弱的多晶相，通过对比 PDF 卡片，发现样品中含有微弱的 ZrN (1 1 1) 和 (0 0 2) 相。随着沉积温度的升高，薄膜衍射峰逐渐增强，沉积温度在 550°C 以上时，样品呈现 (0 0 2) 单晶相。

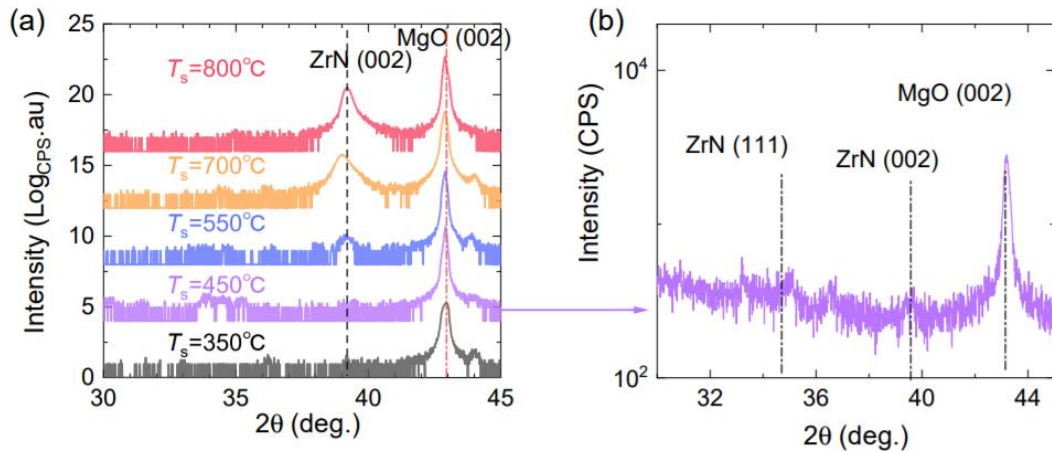


图 3-5 ZrN_x 晶体结构与沉积温度的关系。(a) 不同温度下沉积的 ZrN_x 薄膜的面外 XRD。

(b) 450°C 下沉积的 ZrN_x 薄膜粉末衍射仪测量的面外 XRD。

Figure 3-5 Relationship between crystal structure and deposition temperature of ZrN_x. (a) Out-of-plane XRD patterns of ZrN_x films grown at different temperature. (b) Out-of-plane XRD patterns of ZrN_x films grown at 450°C measured by powder diffractometer.

3.2.2.2 沉积温度对电阻行为的影响

对不同温度下生长的一系列 ZrN_x 薄膜进行电阻-温度测量，如图 3-6(a)、(b) 所示。在每个沉积温度下，N 含量都对 ZrN_x 薄膜的电阻行为产生了很大的影响。在 350°C 沉积时， ZrN_x 薄膜电阻出现半导体行为的氮气分压是 0.1Torr ，而在 800°C 时， ZrN_x 薄膜电阻出现半导体行为的氮气分压是 0.3Torr 左右。此外，沉积温度越高， ZrN_x 薄膜能够达到的最高 T_{c0} 也越高，在 800°C 时达到接近块材的 T_{c0} ，如图 3-6(c) 所示。在更高的沉积温度下，不仅使得薄膜具有更加良好的成相，对 N 含量的调控范围更大，更加精准。

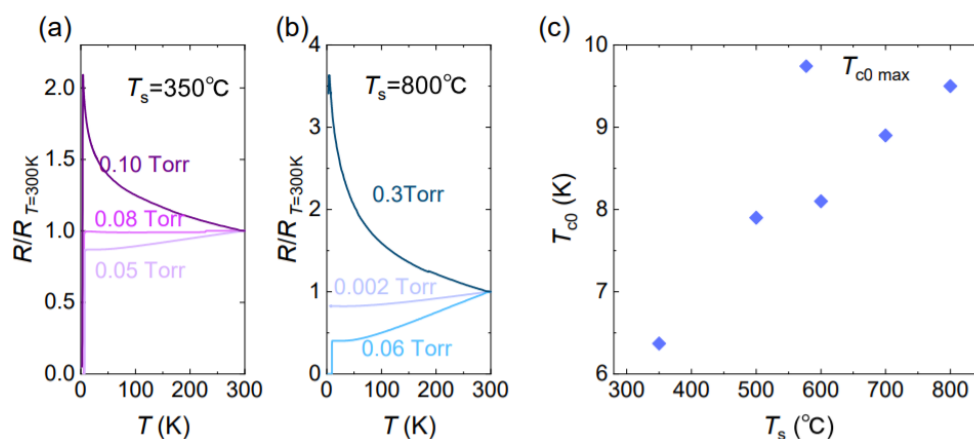


图 3-6 ZrN_x 输运性质与沉积温度的关系。(a) 350°C 沉积的 ZrN_x 薄膜的电阻-温度曲线。(b) 800°C 沉积的 ZrN_x 薄膜的电阻-温度曲线。(c) 不同沉积温度下 ZrN_x 薄膜能达到的最佳 T_{c0} 。

Figure 3-6 Relationship between transport properties and deposition temperature of ZrN_x .

(a) Resistance-temperature curves of ZrN_x film deposited at 350°C . (b) Resistance-temperature curves of ZrN_x film deposited at 450°C . (c) The maximum T_{c0} of ZrN_x films grown at different temperature.

3.2.3 沉积气压的影响

3.2.3.1 沉积气压对 N 含量的影响

根据上文的结果， ZrN_x 薄膜在 800°C 下沉积成相最好。所以本文在 800°C 下，多个氮气氛围下沉积了一系列 ZrN_x 薄膜。首先，本文研究了氮气氛围对 ZrN_x 薄膜的 N 含量的影响。用 EDX 测量了在 800°C 下沉积的一系列样品的 N/Zr 比例，即 x 的值。测量时，为了结果的可靠性，对每一个成分的样品选取 ZrN_x 薄膜不同区域进行测量，对其结果取平均值和误差棒，如图 3-7 所示，测量结果的误差棒相对于测量值很小，说明样品均匀性较好。 ZrN_x 薄膜中的 N 含量与生长时的氮压正相关。在氮压较小的区间，N 含量随着氮压的增长速度较快，而在氮压较大的区间，N 含量的增速减小，最终曲线趋于平缓，这说明在 ZrN_x 中的 N 含量较少时，N 原子较容易进入 ZrN_x 中，而在 N 含量较大时，多余的 N

原子较难再进入 ZrN_x 中。由于 EDX 在测量 N 元素时只能反映元素比例的相对变化，为了得到较为实际的 x 值，我们做了以下处理：在实验中，生长氮压为 0.06Torr 的样品有最高的 T_{c0} 和电导率，这组样品的 T_{c0} 和电导率以及晶格常数都最接近块材，所以我们设这组样品的 $x = 1$ ，而它在 EDX 测量的曲线当中的 x 值大约是 1.26，所以我们将 EDX 测量的 x 都除以 1.26，作为本文工作的名义 x 值，这种做法的可靠性，在后面的工作中会得到验证。从图 3-7 可以看到，通过调控氮压，本文生长的 ZrN_x 薄膜的 x 值在 0.54 到 1.4 之间。

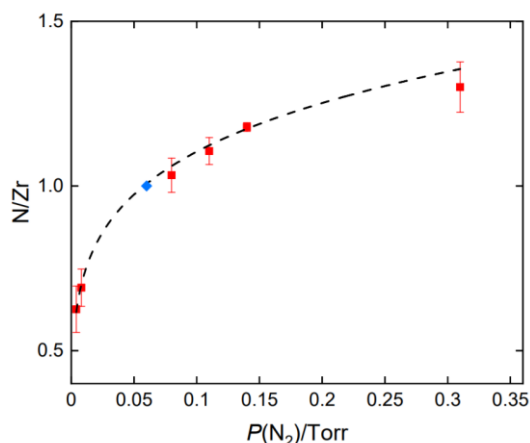
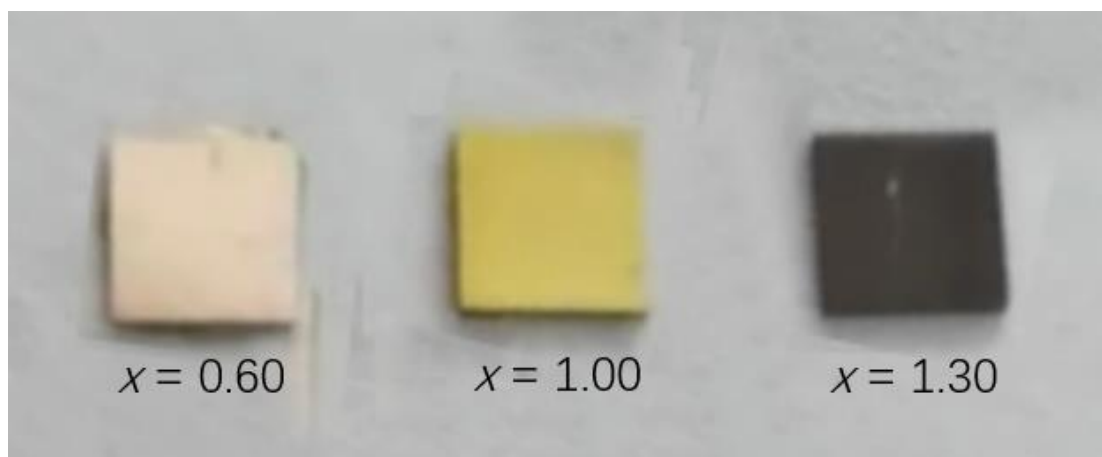


图 3-7 N/Zr 比例与沉积氮压的关系。氮压 0.06Torr 生长的样品最接近块材 ZrN，所以把它的 N/Zr 比归一化，所有实验值都除以 1.26。误差棒来源于对样品不同区域的测量。

Figure 3-7 Chemical composition of ZrN_x as a function of N₂ pressure. We normalized N/Zr to 1 for $P(N_2) = 0.06$ Torr film, whose physical properties are most close to those of bulk ZrN crystals. The error bar comes from measuring different areas of the sample.

3.2.3.2 沉积气压对外观形貌的影响

在不同氮气氛围下沉积的 ZrN_x 薄膜，最直观的变化就是随着氮含量的变化，其颜色发生了明显的改变，如图 3-8 所示。在低氮压下生长的样品，薄膜呈淡红色，金属光泽不明显。在最佳氮压下生长的薄膜，颜色是金黄色，有明显的金属光泽。随后随着生长氮压的增大，薄膜变暗，最终变成黑色。造成薄膜颜色变化的原因是 N 含量的变化使得薄膜对不同波长的反射率发生了变化^[162]。

图 3-8 不同 N 含量的 ZrN_x 薄膜的颜色。Figure 3-8 The color of ZrN_x films with different N content.

用 SEM 和 Raman 系统的光学物镜观察薄膜表面，结果如 3-9 所示，缺 N 区，不超导的样品表面较为粗糙，随着 N 含量的增大，超导样品表面逐渐变得干净平整，在富 N 区，电阻行为为半导体的样品存在较多的析出物。在 SEM 图像中， ZrN_x 表面的析出物数量也有相同的趋势。这可能是由于在缺 N 和富 N 的边缘， ZrN_x 出现相不稳定，有一部分其他物质析出。在缺 N 区，析出物可能是多余的金属 Zr，而金属 Zr 在空气中容易氧化。从而加大了表面的粗糙程度。

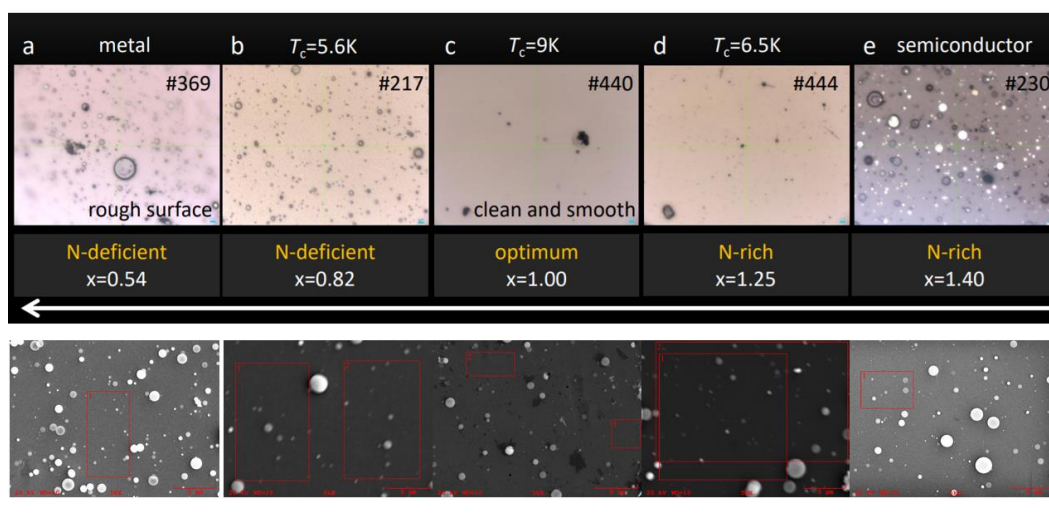


图 3-9 ZrN_x 的表面形貌。Raman 系统物镜观察到的不同 N 含量的 ZrN_x 表面形貌。(上)
SEM 观察到的不同 N 含量的 ZrN_x 表面形貌 (下)。

Figure 3-9 Surface morphology of ZrN_x . Surface morphology of ZrN_x with different N content observed by the Raman system objective lens (Figure above). Surface morphology of ZrN_x with different N content observed by SEM (Figure below).

3.2.3.3 沉积气压对 ZrN_x 薄膜晶格结构的影响

对不同一系列 N 含量的 ZrN_x 薄膜进行了 XRD 测量。首先为了检测样品的质量，我们对 $x = 1$ 的薄膜进行了面外 $2\theta/\omega$ 扫描、摇摆曲线、 ϕ 扫描和倒空间

Mapping 测试，测试结果如图 3-10 所示。面外 $2\theta/\omega$ 扫描显示，在 20° 到 100° 范围内，样品峰仅有 $(0\ 0\ 2)$ 系列峰存在，这说明样品呈现良好的 $(0\ 0\ 1)$ 单晶相，如图 3-10 (a) 所示。摇摆曲线显示样品 $(0\ 0\ 2)$ 晶面的半峰宽大约 0.77° ，说明样品有较好的结晶性，如图 3-10 (b) 所示。ZrN_x 的 $(2\ 0\ 4)$ 晶面与 MgO 衬底的 $(2\ 0\ 4)$ 晶面在 φ 扫描中重合，如图 3-10 (c) 所示，并且 ZrN_x 的 $(2\ 0\ 4)$ 晶面具有四重对称性，由于面外 $(0\ 0\ 2)$ 方向在 φ 的方向上是各向同性的，所以 $(2\ 0\ 4)$ 晶面的四重对称性来自于面内，这说明 ZrN_x 的 $(2\ 0\ 0)$ 晶面沿着 MgO $(2\ 0\ 0)$ 方向外延，并且具有良好的四重对称性。ZrN $(1\ 1\ 3)$ 晶面和 MgO $(1\ 1\ 3)$ 晶面在倒空间中的分布如图 3-10(d) 所示。从倒空间 Mapping 的结果，首先可以发现 ZrN_x $(1\ 1\ 3)$ 面在倒易空间的散布较小，说明样品质量较好。并且根据 ZrN_x 和 MgO 的 $(1\ 1\ 3)$ 面的相对位置，也可以说明 ZrN_x 和 MgO 之间的外延性良好。根据 $(1\ 1\ 3)$ 晶面在倒空间中的位置计算 ZrN 的面内和面外晶格常数 c 和面内晶格常数 a ， $c = 3/q_{\perp} = 4.597\text{\AA}$ ， $a = \sqrt{2}/q_{\parallel} = 4.561\text{\AA}$ 。ZrN 样品的弛豫晶格常数可以根据公式计算^[163]：

$$a_0 = c \left(1 - \frac{2\nu(c - a)}{a(1 + \nu)} \right) \quad (3.1)$$

其中 $\nu = 0.19$ 是 ZrN 的泊松比例^[164]，计算得到的 $a_0 = 4.585\text{\AA}$ ，根据上面结果可以计算出面外和面内的应变 ε_{\perp} 和 ε_{\parallel} ：

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{c - a_0}{a_0} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (3.3)$$

可以得到面外应变 $\varepsilon_{\perp} = 0.00267$ ，面内应力 $\varepsilon_{\parallel} = -0.00523$ ，这说明样品受到的应变几乎被完全释放，可以忽略衬底造成的应变对 ZrN_x 带来的影响，这与前人的工作也是一致的^[165]。

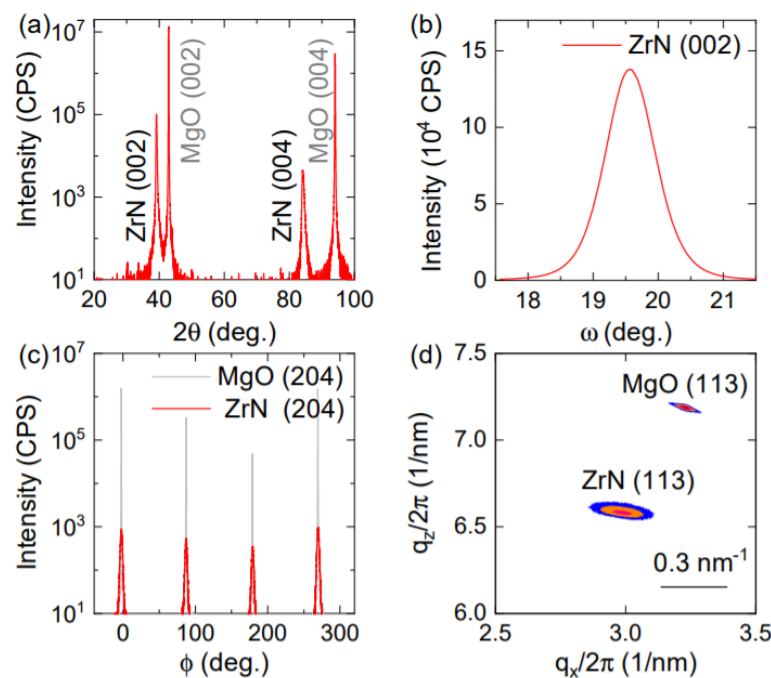


图 3-10 ZrN_x 晶体结构表征 (a) ZrN_x 薄膜的面外 XRD。 (b) ZrN_x 薄膜摇摆曲线, 半峰宽大约 0.77° 。 (c) ZrN_x 薄膜 ϕ 扫描结果。 (d) ZrN_x 薄膜 (1 1 3) 面倒空间 mapping。

Figure 3-10 The crystalline structure of ZrN_x films. (a) XRD patterns. (b) The rocking curve of ZrN_x (002) peak. The full-width half-maximum is 0.77° . (c) XRD ϕ -scan. (d) Reciprocal space mapping of the (1 1 3) peaks.

随后, 对不同 N 含量的 ZrN_x 进行晶体结构表征, 如图 3-11 所示。在 $x = 0.54$ 到 $x = 1.4$ 的范围内, ZrN_x 都保持了 (0 0 2) 单晶相, 只是衍射峰的强度有所变化, 随着 N 含量增大, ZrN_x 的衍射峰逐渐右偏, 说明其晶格常数逐渐减小。根据 XRD 结果计算出不同 N 含量的 ZrN_x 晶格常数, 计算方式为 $c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{002}}$, 其中 λ 为 Cu 的 $K_{\alpha 1}$ 波长, 其值为 1.5418\AA , 图 3-11 (b) 中, 不同 N 含量的 ZrN_x 的 c 轴晶格常数的误差棒来自对多个相同 N 含量的样品求均方根的结果, 误差棒相对于实验值非常小。本文中 ZrN_x 晶格常数的值在 4.56\AA 到 4.68\AA 之间, 覆盖了目前文献报道的晶格常数的范围^[132,133]。根据图 3-11 (b) 的结果, c 轴晶格常数随 N 含量的增大单调减小, 但是在富 N 区域, 晶格常数与 N 含量的曲线趋于平缓。可以根据 ZrN_x 的晶格常数来确定其 N 含量, 相较于生长时的氮压, c 轴晶格常数无疑是更加本征的物理量。在实验中, 沉积温度, 激光能量等因素都会对氮气和 Zr 粒子团的反应效率产生影响, 所以生长氮压对 N 含量的影响很大程度受其他因素的干扰。而通过提取 c 轴晶格常数, 对比标定的 c 轴-N 含量曲线, 来确定样品的 N 含量, 无疑是更可靠的方法。

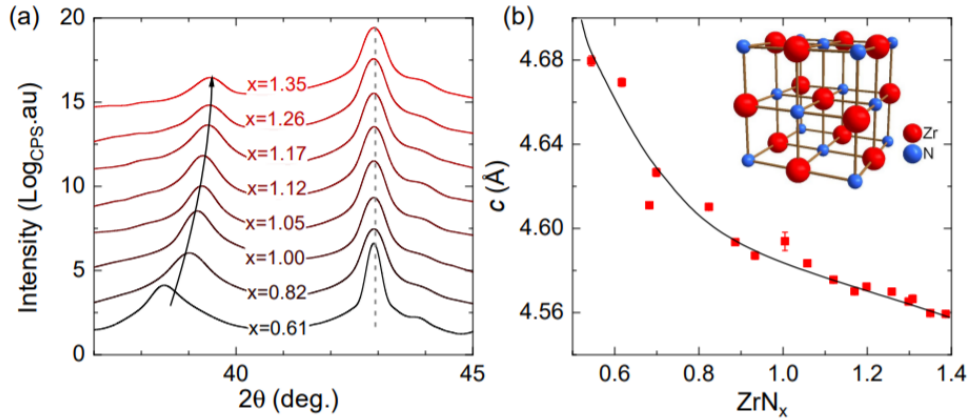


图 3-11 不同 N 含量的 ZrN_x 薄膜的晶体结构 (a) 不同 N 含量 ZrN_x 薄膜面外 XRD 汇总。
(b) c 轴晶格常数随着 N 含量的变化。

Figure 3-11 Crystal Structure of ZrN_x Thin Films with Different N Content. (a) Summary of the XRD scan for ZrN_x with different N concentrations. (b) c-axis lattice parameters.

面外 XRD 结果显示 ZrN_x 在 N 含量调控过程中, c 轴晶格常数没有发生突变, 为了验证 ZrN_x 薄膜在 $x = 0.54$ 到 $x=1.4$ 的范围内面内晶格结构是否改变, 本文对 $x = 0.54$ 和 $x = 1.4$ 的样品进行倒空间 Mapping 测试, 如图 3-12 所示。 $x = 0.54$ 和 $x = 1.4$ 的样品的(1 1 3) 晶面在倒易空间的分布没有大的改变, 说明 ZrN_x 薄膜从 $x = 0.54$ 到 $x=1.4$ 没有发生面内晶格结构的改变。在表 3-1 中, 汇总了所有 Zr-N 化合物的晶格结构和晶格常数的信息, 与本文的样品进行对比, 可以确认不同 N 含量的 ZrN_x 薄膜和块材 ZrN 具有相同的结构。

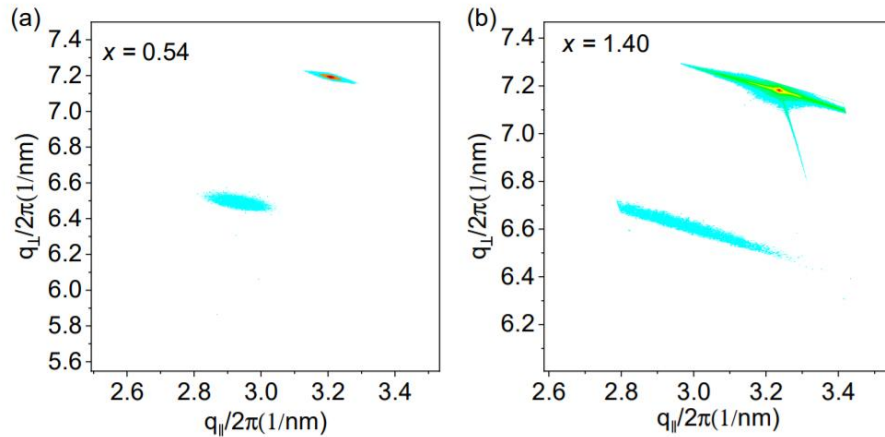


图 3-12 $x = 0.54$ 和 $x = 1.40$ 的 ZrN_x 薄膜的 (1 1 3) 晶面在倒空间的分布 (a) $x = 0.54$ 。(b) $x = 1.4$ 。

Figure 3-12 Distribution of (113) crystal planes of ZrN_x films with $x=0.54$ and $x=1.4$ in reciprocal space. (a) $x = 0.54$. (b) $x = 1.4$.

表 3-1 Zr-N 化合物晶格结构汇总。

Table 3-1 Summary of Nitrogen Zirconium Compound structures.

Nitrogen Zirconium Compound structures					
Formula	Space group	Crystal system	$a(\text{Å})/\alpha(^{\circ})$	$b(\text{Å})/\beta(^{\circ})$	$c(\text{Å})/\gamma(^{\circ})$
Zr ₃ N	Pm $\bar{3}m$	cubic	4.12/90	4.12/90	4.12/90
Zr ₃ N	I4mmm	tetragonal	3.89/90	3.89/90	9.69/90
Zr ₂ N	P4 ₂ /mm	tetragonal	5.44/90	5.44/90	3.32/90
Zr ₃ N ₂	R $\bar{3}c$	trigonal	6.2/54.519	6.2/54.519	6.2/54.519
ZrN	Fm $\bar{3}m$	cubic	4.61/90	4.61/90	4.61/90
ZrN	P6 ₃ mmc	hexagonal	3.21/90	3.21/90	5.52/120
ZrN	P $\bar{3}m1$	trigonal	3.21/90	3.21/90	5.52/120
ZrN	F $\bar{4}3m$	cubic	4.99/90	4.99/90	4.99/90
ZrN	P6 ₃ mmc	hexagonal	3.21/90	3.21/90	5.71/90
ZrN	Pm $\bar{3}m$	cubic	2.85/90	2.85/90	2.85/90
Zr ₃ N ₄	Pnma	orthorhombic	3.3/90	9.9/90	10.9/90
Zr ₃ N ₄	Fd $\bar{3}m$	cubic	9.21/90	9.21/90	9.21/90
Zr ₃ N ₄	R $\bar{3}m$	trigonal	3.46/90	3.46/90	25.47/120
ZrN ₂	Pmmn	orthorhombic	3.79/90	4.17/90	4.37/90
ZrN ₂	I4mmm	tetragonal	3.51/90	3.51/90	5.82/90
ZrN ₂	P $\bar{3}m1$	trigonal	3.40/90	3.40/90	4.37/120
ZrN _{0.54}			4.57/90	4.57/90	4.66/90
ZrN _{1.00}			4.56/90	4.56/90	4.60/90
ZrN _{1.4}			4.53/90	4.53/90	4.55/90

注：蓝色一行是块材 ZrN 的晶格结构和晶格常数信息。灰色代表我们实验中测得不同 N 含量 ZrN_x 薄膜的晶格参数。通过对比我们发现我们实验中的 ZrN_x 与块材 ZrN 具有相图的 Fm $\bar{3}m$ 结构。

Notation: The blue shaded row indicates the structure of the bulk ZrN crystal. Grey shaded rows show lattice parameters for representative ZrN_x films. All ZrN_x thin films studied in this work have the same ZrN Fm $\bar{3}m$ structure that labeled by blue.

3.3 应用验证：极低温强场温度计

可用于极低温强磁场环境的 ZrN_xO_y 薄膜通过磁控溅射系统生长。具体生长步骤是：

(1) 升温：将衬底升温至实验温度（200℃~400℃），采取较低的沉积温度是为了样品的绝缘性更强。

(2) 通气：通过氮气流量计，向腔体内通入氮气，并用流量计控制氮分（0.15Pa-0.5Pa）。氮分压稳定后，控制流量计，向腔体内通入氧气，氧气的流量一般不超过氮气流量的二十分之一。

(3) 起辉：向腔体内通入用于起辉的氩气，用流量计控制到合适的压强，总压强大约 2Pa。

- (4) 生长：起辉后预溅射五分钟，开打靶材与基片之间的挡板，开始生长。
- (5) 刻蚀：完毕后，用微加工技术在薄膜上刻蚀出叉指电极的图案。

3.3.1 氧含量对 ZrN_xO_y 薄膜的影响

前面的工作表明，N 含量对 ZrN_x 的性质存在显著影响，接下来本小节将研究 O 含量对 ZrN_xO_y 薄膜性质的影响。由于实验时通入的氧气不到氮气的二十分之一，为了提高氧分压的相对控制精度，可以增大分子泵抽速，从而需要更多的气体流量才能达到实验压强。在本实验中，达到 0.15Pa 氮分压时，氮气流量达到 80sccm，这样使得氧气流量计在固定的精度上，增大了氧气分压的调控精度。0.15Pa 氮气分压下，通入 0-2sccm 的氧气，也就是说，引入的氧气不超过氮气的 2.5%。引入氧气对薄膜输运行影响的结果如图 3-13 (a) 所示，引入 2.5% 的氧气使得 ZrN_xO_y 薄膜从金属行为变成半导体行为，对比引入更多氮气的结果（见图 3-13 (b)）不难看出，氧气对 ZrN_xO_y 薄膜的调控要显著得多，这可能是由于氧气比氮气要活跃许多，所以能够更高效地参与羽辉中的 Zr 粒子团反应。所以引入氧气可以大大增强薄膜的半导体性质。在温度计应用中，其灵敏度是由电阻对温度的一阶导决定的，也就是说，电阻随温度变化越快，温度计灵敏度越高，所以引入氧气中可以大大提升温度计的灵敏性。

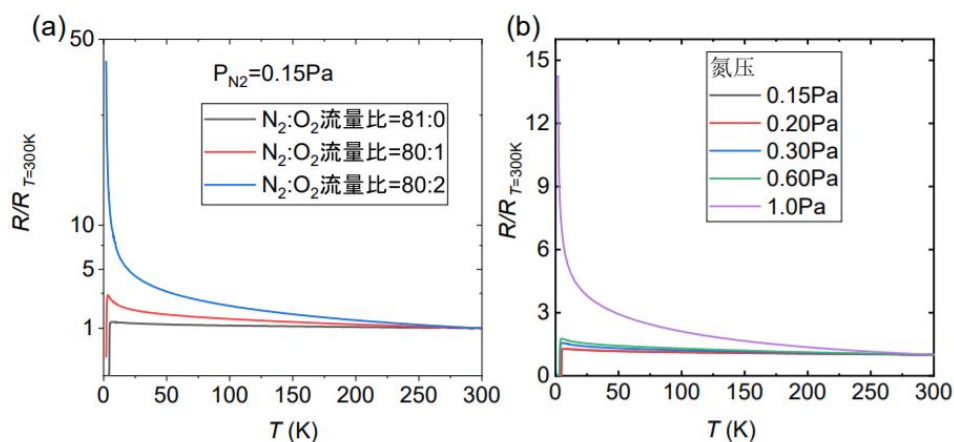


图 3-13 氧气和氮气对 ZrN_xO_y 薄膜的影响 (a) 不同氧流量生长的 ZrN_xO_y 薄膜电阻-温度曲线。(b) 不同氮压生长的 ZrN_xO_y 薄膜电阻-温度曲线。

Figure 3-13 Effect of Oxygen and Nitrogen on ZrN_xO_y Thin Films. (a) Resistance-temperature curves of ZrN_xO_y thin films grown at different oxygen flow rates. (b) Resistance-temperature curves of ZrN_xO_y thin films grown at different nitrogen pressure.

3.3.2 ZrN_xO_y 温度计在磁场下的表现

ZrN_xO_y 温度计是通过电阻值曲线来标定温度的，一块温度计样品，通过事先标定电阻曲线，每一个电阻值对应一个温度。而在磁场下，由于磁阻的存在，改变温度计的电阻值，从而使得测量出的温度与实际值存在偏移。如图 3-14 所示，我们分别在零场和 9T 磁场下，测试了一块 ZrN_xO_y 薄膜的电阻-温度曲线，

0T 下的电阻曲线是标定曲线，用这块样品制作的温度计测量的温度都由这条曲线来确定，如图 3-14 (a) 所示。在 4K 左右，零场和 9T 下磁场的电阻如图 3-14 (b) 所示，在 4K 时，9T 磁场下，样品的电阻值与 4.2K 下零场电阻值相等，那么根据零场下的标定曲线，它给出的温度是 4.2K，也就是说，在 9T 下，这块温度计样品测量的温度误差为 0.2K，相对误差为-5%左右。

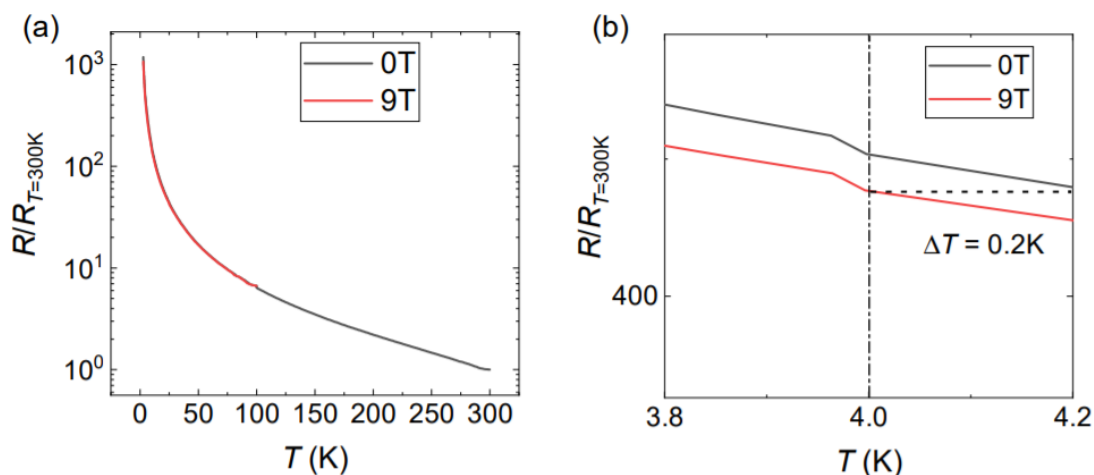


图 3-14 ZrN_xO_y 温度计在磁场下的误差。(a) ZrN_xO_y 温度计在零磁场和 9T 磁场下的电阻-温度曲线。(b) 9T 磁场，4K 时 ZrN_xO_y 温度计测量的误差。

Figure 3-14 Error of ZrN_xO_y thermometer under magnetic field. (a) Resistance temperature curve of ZrN_xO_y thermometer under zero magnetic field and 9T magnetic field. (b) Error of ZrN_xO_y thermometer under 9T magnetic field at 4K.

我们对制备的温度计样品进行磁电阻测量，结果如图 3-15 所示，在测量的温度下都表现出了负磁阻行为，且随着温度降低，样品的相对负磁阻增大。前面提到过，负磁阻会使得测量的温度偏高，并且负磁阻与磁场的关系大于一次方，说明随着磁场的增大，温度计的误差会加速增大，这很不利于实际应用。对比 Lakeshore 公式生产的 Cernox 温度计，如图 3-15 (b) 所示。Cernox 温度计在不同温度、磁场下有时表现为正温度误差，有时表现为负温度误差，这说明 Cernox 温度计磁阻正负会随着磁场和温度改变。目前我们制备的 ZrN_xO_y 温度计在 4K，9T 下误差大约 5%，Cernox 温度计在 4K 下误差仅为 0.15%。我们下一步工作就是要降低 ZrN_xO_y 薄膜的磁阻。此外，未来完成 ZrN_xO_y 薄膜的磁阻优化后，我们还需要探索薄膜的微加工、标定和封装工艺。

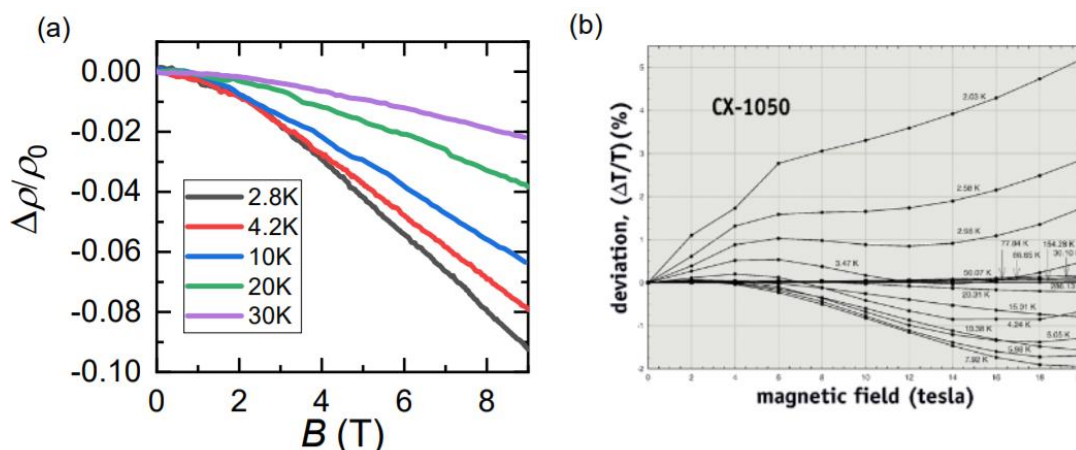


图 3-15 与 Cernox 温度计对比。(a) ZrN_xO_y 薄膜在不同温度下的磁阻曲线。(b) Cernox 温度计在不同磁场、温度下的误差[www.lakeshore.com]。

Figure 3-15 Comparison of ZrN_xO_y thin films prepared by us with Cernox thermometers. (a) Magnetoresistance curves of ZrN_xO_y thinfilms at different temperatures. (b) Errors of Cernox thermometers under different magnetic fields and temperatures.

3.4 本章小节

本章首先介绍了研究制备 ZrN_x 和 ZrN_xO_y 薄膜的意义。ZrN_x 薄膜具有非常广泛的应用价值和丰富的物性，研究制备 ZrN_x 薄膜既能解决许多应用问题，又能揭示过渡金属氮化物物性随着 N 含量发生巨大改变背后的机理，也能和许多非常规超导体形成对照。

接下来介绍了 PLD 制备 ZrN_x 薄膜的工作。影响 ZrN_x 薄膜物性的主要参数有，羽辉与基片的相对位置、沉积温度、沉积气压。羽辉与基片的相对位置会影响 ZrN_x 薄膜的取向，在 MgO (0 0 1) 衬底上，基片位于羽辉边缘时，薄膜容易出现 (1 1 1) 相，基片接近羽辉中心时，薄膜容易出现 (0 0 2) 相。沉积温度会影响薄膜的成相质量和 T_c，在 800℃ 下沉积的 ZrN_x 具有良好的成相，其最高 T_c 接近块材。沉积时的氮压会影响薄膜方方面面的物性，比如颜色、表面形貌、N 含量、晶格常数、输运行为。通过 XRD、EDX 测量，标定了 ZrN_x 薄膜中 N 的含量，确定了 N/Zr 比例在 0.54 到 1.4 之间，ZrN_x 基本保持了其晶格结构不变。

最后介绍了用磁控溅射生长 ZrN_xO_y 薄膜温度计的成果，氧气能够加强薄膜的绝缘性，增强温度计的灵敏度。目前能够生长不同灵敏度的 ZrN_xO_y 薄膜温度计，但是其在磁场下测量的温度误差与目前国际上主流产品还存在较大差距。

第 4 章 ZrN_x 薄膜相图研究

4.1 ZrN_x 薄膜的输运特性

在保证了 ZrN_x 薄膜成相质量和晶格结构的一致性后，并对薄膜 N 含量进行标定后，通过对这一系列样品进行输运特性的表征，我们发现，N 含量对 ZrN_x 薄膜的输运行为有明显的非单调调控作用。N 含量能调控的输运性质有超导电性、正常态电阻、载流子和磁电阻。本节将对 N 含量对以上物性的影响分别做详细介绍。

4.1.1 ZrN_x 薄膜的电阻行为

ZrN_x 薄膜的电阻-温度曲线是在 PPMS 系统上测量的，测量温度范围在 2K-300K，如图 4-1 (a) 所示，其中，电阻率是根据四引线法的电阻率计算公式 $\rho_{xx} = \frac{\pi R}{d \ln 2}$ 计算， R 是测量到的电阻值， d 是样品厚度。样品厚度是用 SEM 测量薄膜截面厚度得到的，实验中薄膜厚度在 100nm 到 180nm 之间。从欠掺杂端开始，随着 N 含量的增大，ZrN_x 在正常态的电阻率从接近 $100\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0.54$) 减小到 $10\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 左右 ($x = 1.00$)，这十分接近块材 ZrN 的电阻率。之后随着 N 含量增大，ZrN_x 电阻率迅速增大，在 $x = 1.4$ 时，ZrN_x 电阻率在 2K 时达到 $10^6\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 量级。在欠掺杂区域，样品在高温下呈现金属性，而在低温下，则存在微弱的金属-绝缘转变，并且这个转变温度 T_{uptum} 随着 N 含量的增大逐渐减小，在 $x = 0.69$ 附近金属-绝缘转变消失。而在富 N 区域，随着 N 含量的增大，样品逐渐出现金属-绝缘转变（在 1.20 左右出现），并且 T_{uptum} 随着 N 含量的增大逐渐增大，最终样品在 0-300K 的范围都表现出半导体行为，如图 4-1 (b) 所示。将正常态的电阻率曲线外延至零温，可以得到材料的剩余电阻率。如图 4-1 (c) 所示。材料的剩余电阻率与 N 含量的关系也符合上文描述的规律。

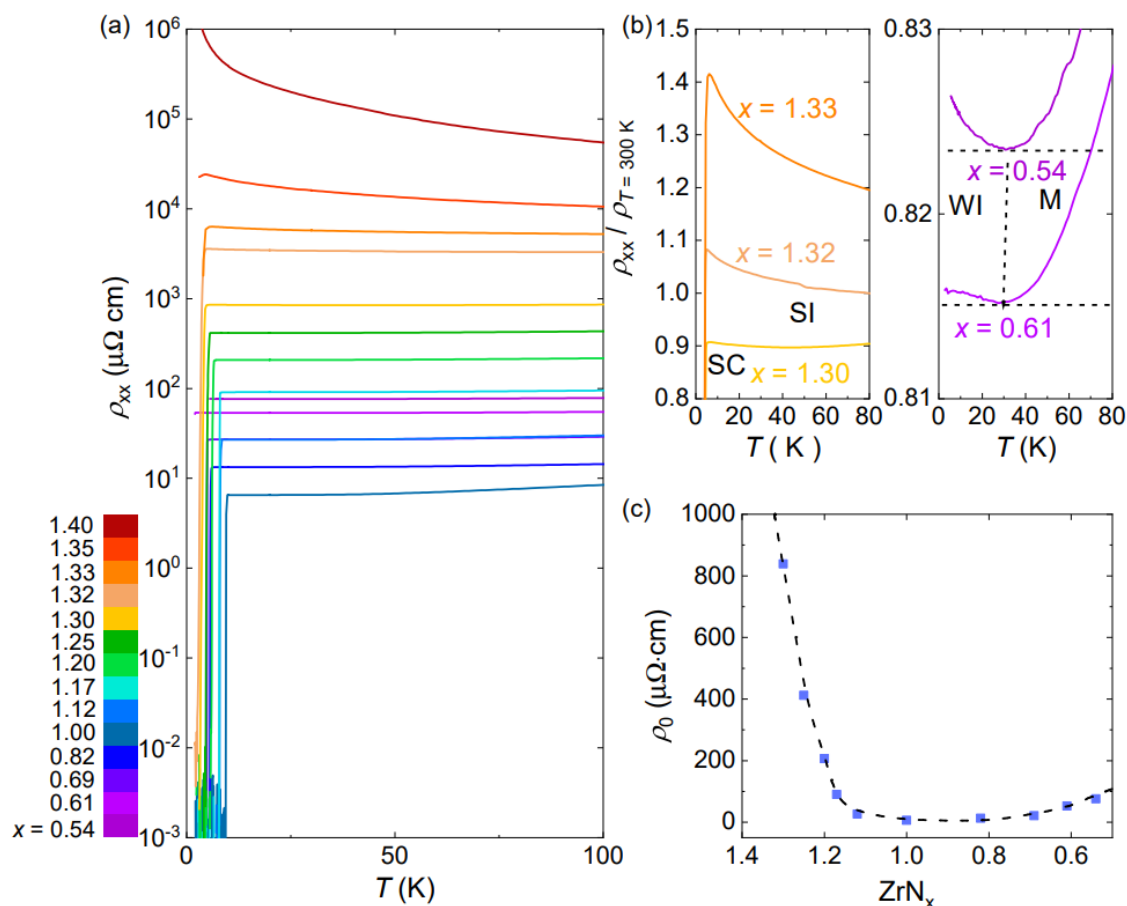


图 4-1 ZrN_x 电阻行为^[166]。(a) 不同 N 含量的 ZrN_x 电阻率随着温度的变化关系。(b) 富 N 区域电阻率 upturns 行为 (左图), 缺 N 区电阻率 upturns 行为 (右图)。(c) 剩余电阻率与 N 含量的关系。

Figure 4-1 Resistance behavior of ZrN_x ^[166]. (a) Temperature-dependent resistivity of ZrN_x with various x . (b) Resistivity upturns in the N-rich (left panel) and N-deficient (right panel) regions. (c) The x dependence of ρ_0 .

在欠掺杂区域, ZrN_x 的电阻率的变化可能是由于缺陷改变了 ZrN_x 的费米面能级, 从而改变了费米面附近的态密度, 以及电子的迁移率, 这在 TiN_x 中也有类似的现象^[141]。而在富 N 区, 金属-绝缘转变比欠 N 区域要明显许多, 首先富 N 区 T_{upturn} 比缺 N 区要高很多, 并且最终样品在这个测量的温度范围内, 电阻与温度的关系都表现出半导体行为。第二, 富 N 区域的电阻率要大于欠 N 区 3 到 4 个量级。第三, 富 N 区电阻率随着 N 含量迅速上升, 如图 4-1 (c) 所示。所以富 N 金属-绝缘转变可能存在于欠 N 区不同的机制。

4.1.2 ZrN_x 薄膜的超导电性

ZrN_x 薄膜超导电性的演化如图 4-2 (a) 所示, 随着 N 含量的增大, ZrN_x 从不超导 ($x < 0.54$) 到超导 ($x = 0.61 - 0.69$), 随后 T_c 随着 N 含量增大而增大, 在 $x = 1.00$ 处达到最大值, 此时 $T_{c0} = 9.5 \text{ K}$, 接近 ZrN 块材。在 $x > 1.00$ 时, 随着 N 含

量的增大, T_c 逐渐减弱最后超导消失 ($x = 1.33 - 1.35$)。提取出 T_c 、电阻率和 N 含量和温度的关系, 我们得到了 ZrN_x 关于 N 含量的相图, 如图 4-2 (b) 所示, 图中的误差棒来自于对多个样品求均方根的结果。在 ZrN_x 相图左侧 $x > 1.35$ 的区域是一个很强的绝缘区, 它的电阻率绝对值远高于其他区域, 并且它低温下的电阻率可以上升至常温的上千倍, 随着绝缘性质减弱 (体现在正常态电阻率随着 N 含量快速降低, 和电阻随着温度下降上升速度减慢), 超导 Dome 随之出现, 超导 Dome 的范围大约在 $x = 0.61$ 到 $x = 1.33$ 之间, 并且在富 N 区超导被快速压制。在相图右侧 $x < 0.70$ (缺 N 区) 存在一个较弱的绝缘区, 超导 Dome 之上存在金属区域。这幅相图和许多非常规超导体, 例如铜氧化物、铁基、二维超导体都十分相似。在铜氧化物超导体中, 自旋涨落被认为与它的配对机制有很大的关联^[31,36], 铜氧化物超导体的超导 Dome 出现在反铁磁序消失的边缘^[30,31]。此外, 石墨烯等二维材料也有类似的行为^[141-143]。而氮化物超导体一般认为是常规 BCS 超导体, 在这个体系上发现与非常规超导体类似的相图, 是非常值得研究的。接下来工作的目标第一是探究 ZrN_x 是否存在其他与非常规超导体类似的行为, 例如非费米液体行为、标度率关系等。第二是弄清 ZrN_x 的物性随着 N 含量变化背后的机制。

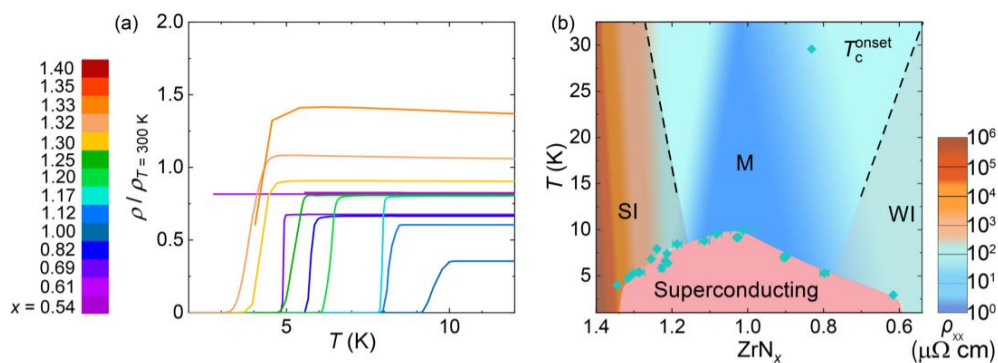


图 4-2 ZrN_x 超导态^[166]。(a) 不同 N 含量的 ZrN_x 电阻率随着温度的变化关系 (0-15K)。(b) ZrN_x 相图, SI 代表强绝缘区域, WI 代表弱绝缘区域, M 代表金属区域。颜色代表电阻率。两条虚线代表绝缘相和金属相的边界, 由电阻率对温度一阶导为 0 得出。

Figure 4-2 Superconductivity of ZrN_x films^[166]. (a) Temperature-dependent resistivity of ZrN_x with various x . (0-15K). (b) Phase diagram of ZrN_x. The color shades outside of the superconducting dome indicate the magnitude of electrical resistivity. SI, M, and WI indicate strongly insulating, metallic, and weakly insulating phases, respectively. The two dashed lines labeling the phase boundaries are determined by the temperature derivative of the resistivity that equals zero.

4.1.3 ZrN_x 的磁阻

测量的不同 ZrN_x 薄膜的磁阻曲线, 测量时, 磁场垂直于样品表面, 磁场范围为-9-9T。由于 ZrN_x 的磁阻很小, 测试时很可能受到纵向的 Hall 电阻的干扰, 所以需要通过公式 $\rho_{xx} = \frac{R(B)+R(-B)}{2}d$, 来扣除 Hall 信号的干扰。测试结果如图

4-3 所示。在低温下，缺 N 区域和富 N 区域， ZrN_x 磁阻在磁场强度较低时，表现为正磁阻，在磁场强度较高时，表现为负磁阻，如图 4-3 (a) (c) 所示。而 $x = 1.00$ 的样品，在测量温度范围内，都表现为正磁阻（10K 时磁阻曲线存在跳变是由于 10K 时， $x = 1.00$ 的样品小部分进入超导态），如图 4-3 (b) (e) 所示。而在较高的温度，缺 N 区和富 N 区域都表现为负磁阻。对于 $x = 1.00$ 的样品，其磁阻与磁场呈现平方关系，符合正常金属的行为。而在缺 N 区，磁阻和磁场的关系 $\Delta\rho \sim B^n$ ， $n < 1$ ，如图 4-3 (d) 所示。富 N 区，磁阻和磁场的关系 $\Delta\rho \sim B^n$ ， $n > 1$ ，如图 4-3 (f) 所示。综合前面的结果，我们绘制了 ZrN_x 低温磁阻的相图（假设负磁阻区域在低温下与磁场的关系和高温下一致），如图 4-3 (j) 所示。金属中的负磁阻现象一般与缺陷有关， $x = 1.00$ 的样品缺陷水平很低，所以表现为正磁阻。而在缺 N 区和富 N 区磁阻与磁场的关系可能暗示了两个区域缺陷浓度或者缺陷存在的形式不同。对比铜氧化物超导体，不考虑缺陷的影响，其磁阻为正磁阻，并且在欠掺杂区域，磁阻与磁场呈线性关系，在过掺杂区域，磁阻与磁场呈平方关系。所以 ZrN_x 的电输运相图虽然和高温超导体很像，但是在磁场下的输运有着明显的不同。

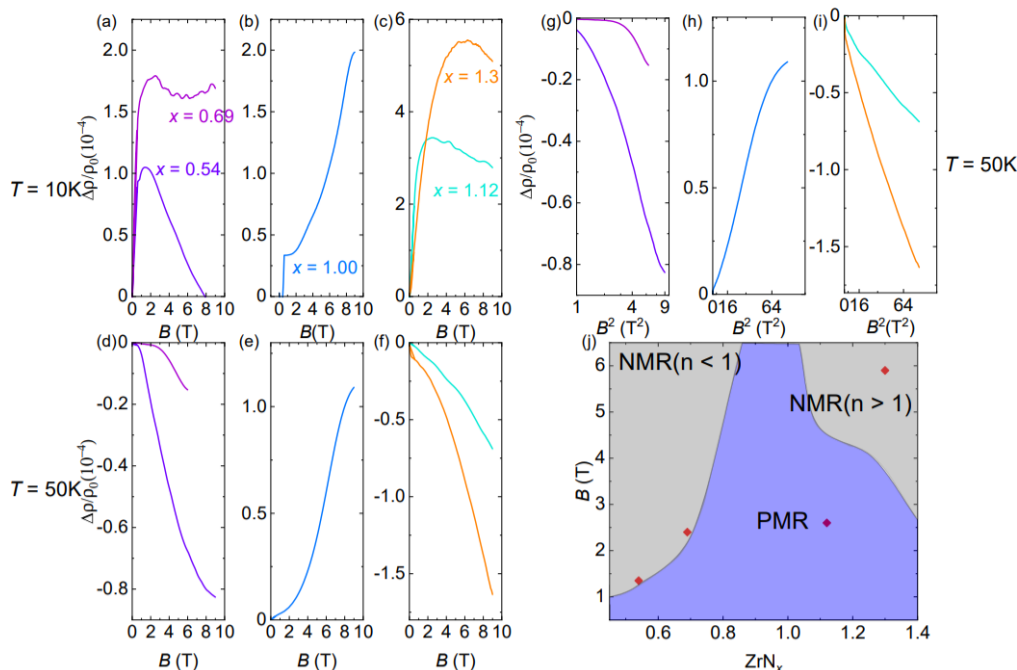


图 4-3 ZrN_x 磁阻。(a) - (c) 10K 下 $x < 1.00$ (a), $x = 1.00$ (b), $x > 1.00$ (c) 样品的磁阻曲线。(d) - (f) 50K 下 $x < 1.00$ (d), $x = 1$ (e), $x > 1$ (f) 样品的磁阻曲线。(g) - (i) 50K 下 $x < 1.00$ (g), $x = 1.00$ (h), $x > 1.00$ (i) 样品的磁阻与 B^2 的关系。(j) ZrN_x 低温下磁阻相图。

Figure 4-3 Magnetoresistance of ZrN_x . (a) - (c) Magnetoresistance curves of samples with $x < 1.00$ (a), $x = 1.00$ (b), and $x > 1.00$ (c) at 10K. (d) (e) and (f) Magnetoresistance curves of samples with $x < 1.00$ (d), $x = 1.00$ (e), and $x > 1.00$ (f) at 50K. (g) - (i) The relationship between the magnetoresistance and B^2 of samples with $x < 1.00$ (g), $x = 1.00$ (h), and $x > 1.00$ (i) at 50K. (j) Magnetoresistance phase diagram of ZrN_x at low temperature.

4.2 ZrN_x 电阻行为分析

对于电子型铜氧化物超导体，其金属态在低温下，电阻与温度呈线性关系，而在高温下电阻与温度呈平方关系^[31,167]，而空穴型铜氧化物的线性电阻可以延伸到很高的温度^[29]。对于一般金属而言，根据德拜理论，在大于德拜温度 θ_D 时，电阻与温度呈线性关系，而远小于 θ_D 时，电阻正比于温度的五次方。本小结将基于这两个模型来分析 ZrN_x 的电阻率行为。

4.2.1 ZrN_x 电阻率线性-平方模型

不同 N 含量的 ZrN_x 的金属态电阻率与 T 和 T^2 的关系如图 4-4 所示，在富 N 区域，金属态 ZrN_x 在高温区可以用 $\rho_{xx} \propto A_1 T$ 来拟合，也就是存在线性电阻区域。随着 N 含量减少，线性电阻区域的起始温度增大。相反，在缺 N 区，其低温区可以用 $\rho_{xx} \propto A_2 T^2$ 拟合，而随着 N 含量的增大，平方电阻区的结束温度减小。为了更加直观精确地描述 ZrN_x 的金属态行为，我们对不同 N 含量的 ZrN_x 电阻率曲线进行了一次微分，如图 4-4 (c) 所示，在高温区，电阻随温度一阶微分曲线存在平台，我们将平台起始温度定为 T_1 ，代表线性电阻区域的下边界。在低温区，曲线存在一段直线区域，说明在低温下，电阻与温度二次方成正比。我们将曲线偏离直线的温度定为 T_2 ，代表平方电阻区域的下边界。提取出每一个 N 含量样品的 A_1 和 A_2 ，结合前面的结果，我们绘制了 ZrN_x 正常态的相图，如图 4-4 (d) 所示。在相图中，金属态 ZrN_x 在温度较高时，电阻与温度为一次方关系，在温度较低时，出现二次方关系，中间存在过渡区域。而靠近强绝缘区域，线性电阻区域变宽，平方电阻区域变窄最后消失。靠近缺 N 一侧的弱绝缘区域，线性电阻区域变窄而平方电阻区域变宽。这个相图与铜氧化物的相图具有很高的相似性。在铜氧化物相图中，在欠掺杂的一段，其金属态电阻率与温度的一次方成正比，随着掺杂的增加，逐步过渡到过掺杂的费米液体行为。ZrN_x 的富 N 区对应铜氧化物的欠掺杂，缺 N 区域对应过掺杂。

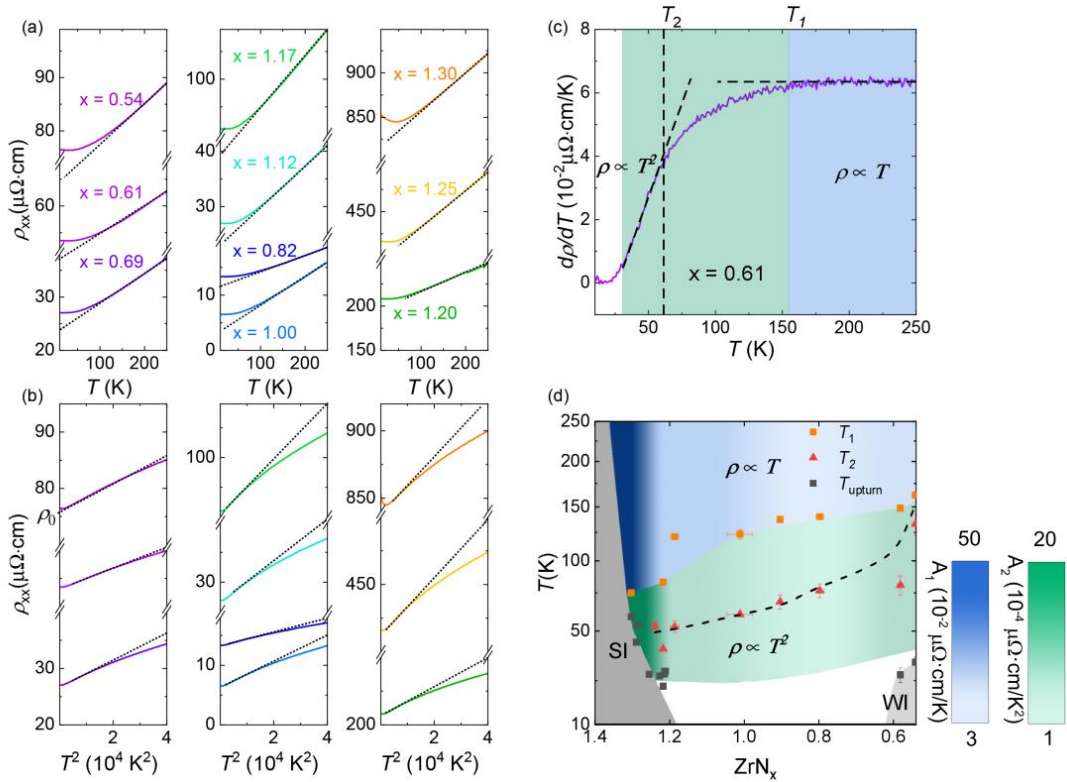


图 4-4 ZrN_x 金属态分析^[166]。(a) 电阻率与温度一次方的关系。虚线代表对高温区线性电阻的拟合 (b) 电阻率与温度二次方的关系。虚线代表低温区二次方电阻的拟合。(c) ZrN_x 电阻率一阶微分。 T_1 和 T_2 分别代表 $\rho_{xx} \propto T$ 和 $\rho_{xx} \propto T^2$ 的特征温度。(d) ZrN_x 正常态电阻相图。图中的蓝色和绿色的深浅分别代表系数 A_1 和 A_2 的大小。

Figure 4-4 Electrical resistivity in the metallic state^[166]. (a) Temperature-linear-dependent resistivity. Dashed line are the fits to $\rho_{xx} \propto A_1 T$ at high temperatures. (b) Temperature-quadratic-dependent resistivity. Dashed line are the fits to $\rho_{xx} \propto A_2 T^2$ at low temperatures. (c) First order derivative of resistivity respect to temperature. T_1 and T_2 are characteristic temperatures for $\rho_{xx} \propto T$ and $\rho_{xx} \propto T^2$, respectively. (d) Normal state phase diagram of ZrN_x based on electrical resistivity. Color shades indicate the coefficients A_1 and A_2 obtained in (a) and (b).

在铜氧化物中，其线性电阻出现可能和费米面重构有关^[168]，其系数 A_1 被认为与超导存在正相关关系^[31,169]。2022 年，中科院物理所金魁团队，通过高通量技术，生长了 LCCO 组合薄膜，实现了在一块薄膜上生长 Ce 掺杂在 0.1（最佳掺杂）到 0.19（过掺杂）的梯度变化的组分。通过对一块薄膜的表征，精确得到了 $T_c \sim A_1^{0.5}$ 的关系，此外 A_1 和掺杂浓度 x 也存在线性关系^[170]。但是 ZrN_x 相图中可以看出 ZrN_x 的 A_1 和 T_c 并不存在正相关关系。为了让结果更清楚， A_1 ， A_2 和 N 含量的关系如图 4-5 所示，和剩余电阻率的变化一样， A_1 ， A_2 都在富 N 区快速增加。而剩余电阻率和材料的杂质和缺陷密切相关。

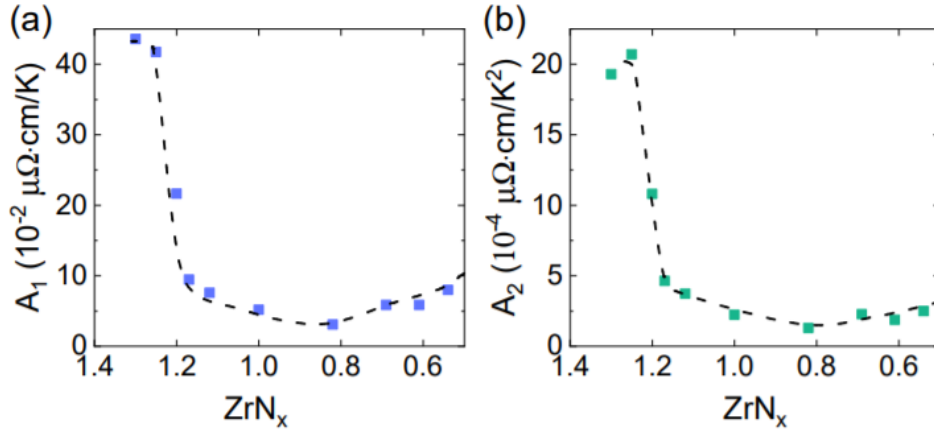


图 4-5 A_1 , A_2 与 N 含量的关系。(a) A_1 vs x 。(b) A_2 vs x 。
 Figure 4-5 The x dependence of A_1 and A_2 . (a) A_1 vs x . (b) A_2 vs x .

4.2.2 ZrN_x 电阻率电声子模型

根据 Matthiessen 定律，材料的电阻率可以写成 $\rho_{xx} = \rho_0 + \rho_{ph}$ ，其中 ρ_0 为材料的剩余电阻率， ρ_{ph} 是声子贡献的电阻率，它可以写成以下形式：

$$\rho_{ph}(T) = (n - 1)\rho'\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^n \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^n dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (4.1)$$

在温度远低于德拜温度时， $\rho_{ph}(T)$ 与温度的 5 次方成正比，在高温下， $\rho_{ph}(T)$ 与温度的一次方成正比。用这一模型去拟合 $x = 0.61$ 、 1.00 、 1.25 的 ZrN_x 电阻率曲线，在 50K 以下也较好地满足了温度的 5 次方关系，如图 4-6 所示，图 4-5 (a) 和 (c) 在低温段的上翘来自于 upturn 的影响。所以 ZrN_x 电阻率可以较好地用线性-平方关系和电声子模型去描述。为了更加清楚的探究 ZrN_x 体系中是否存在和高温超导体类似的机制，还需要更多物性的测试和理论分析。

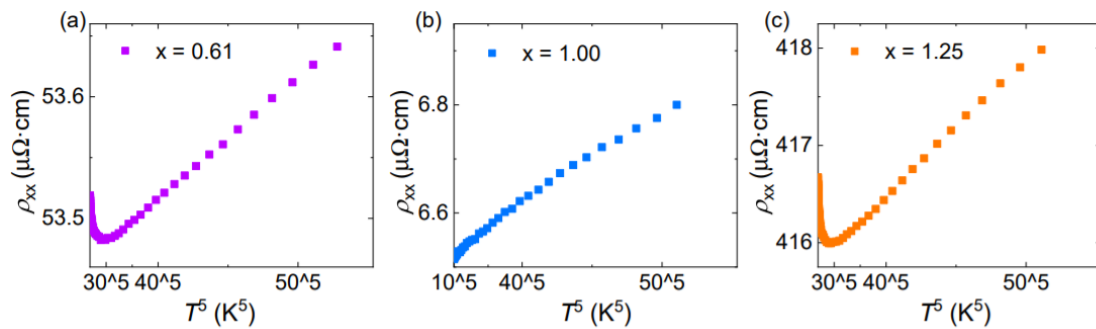


图 4-6 样品 $x=0.61$, 1.00 , 1.25 的 ρ_{xx} 与 T^5 的关系。(a) $x=0.61$ 。(b) $x=1.00$ 。(c) $x=1.25$ 。
 Figure 4-6 ρ_{xx} for $x = 0.61, 1.00, 1.25$ ZrN_x films plotted as a function of T^5 .

4.3 ZrN_x 的 Hall 特性

为了进一步研究 ZrN_x 相图背后的机制，我们对 ZrN_x 进行了 Hall 效应测试。测试时磁场垂直于薄膜表面，磁场扫描范围-9T-9T。ZrN_x 的 Hall 电阻率，通过

$\rho_{xy} = \frac{R(B) - R(-B)}{2}d$ 得到, 其中 $R(B)$ 为正磁场下测到的电阻, $R(-B)$ 为负磁场下测到的电阻, d 为样品的厚度。不同 N 含量的样品的 Hall 电阻率如图 4-7(a) 所示, Hall 电阻率都与磁场呈现非常良好的线性关系, 斜率为负, 说明 ZrN_x 载流子为电子, 并且是载流子来自单一能带。在不同温度下, 同一个样品 Hall 电阻率与磁场的关系直线基本不变。这说明 ZrN_x 具有简单而稳定的费米面, 这与高温超导体不同。不同 N 含量样品的 Hall 系数如图 4-7 (c) 所示, 其中虚线方框中的 Hall 系数是在磁场压制超导电性后得到的。Hall 系数几乎不随温度变化, 在 $x = 1.00$ 处, Hall 系数最小。由于 $R_H = \frac{1}{ne}$, n 为载流子浓度, 提取出了不同 N 含量的 ZrN_x 的载流子浓度, 发现 T_c 和载流子浓度呈正相关关系, 如图 4-7 (d) 所示。联系前面提到的 Homes law, ZrN_x 的 T_c 可能与超流密度 n_s 也存在正相关关系。

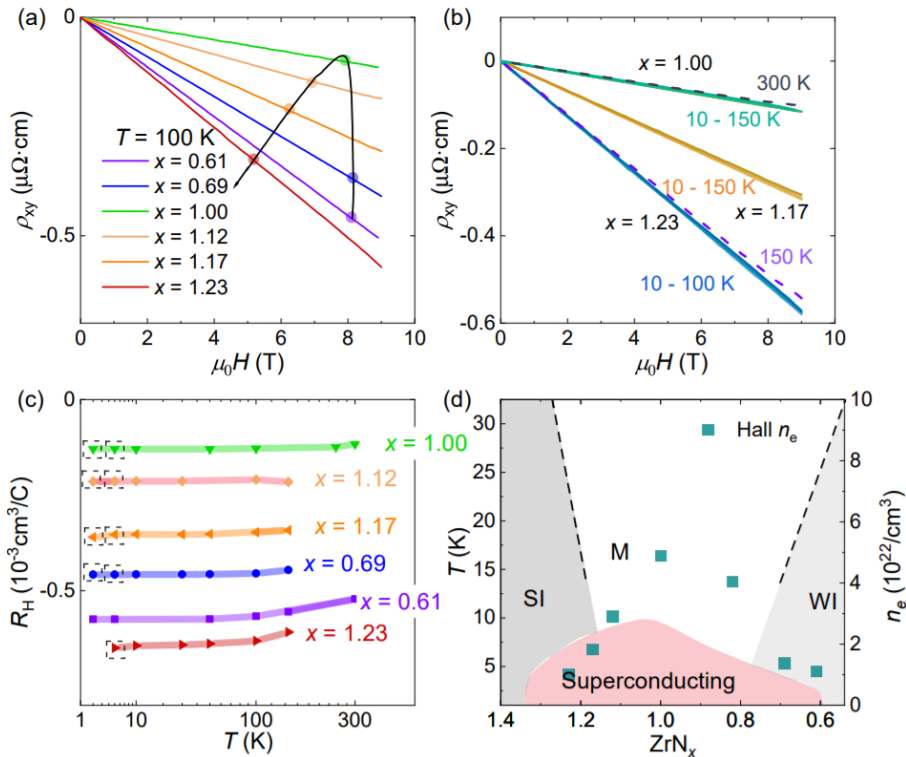


图 4-7 ZrN_x 薄膜 Hall 效应^[166]。(a) 100K 下不同 N 含量薄膜 Hall 电阻率与磁场的关系。(b) $x = 1, 1.17$ 以及 1.23 的样品在不同测量温度下的 Hall 电阻率与磁场的关系, (c) 不同 N 含量样品的 Hall 系数随温度的关系。虚线方框表示该 Hall 系数是在磁场压制超导后得到的。所有曲线的误差棒都小于数据点。(d) 载流子浓度与 N 含量的关系。

Figure 4-7 Hall effect of ZrN_x films^[166]. (a) Representative Hall resistivity, $\rho_{xy}(H)$, for different x at 100 K. (b) $\rho_{xy}(H)$ for $x = 1, 1.17$ and 1.23 from 10 K to the highest measured temperatures. The parabolic line with an arrow denotes x from small to large. (c) The Hall coefficient, R_H , as a function of N concentration and temperature. Dotted boxes indicate Hall coefficients obtained at low temperatures when superconductivity is suppressed. Error bars of R_H are smaller than the symbol size. (d) Relationship between carrier concentration and N content.

在得到了 ZrN_x 电阻率和载流子信息后, 根据载流子迁移率 $\mu = R_H/\rho$, 可以得到不同 N 含量的 ZrN_x 载流子迁移率随着温度的变化关系, 如图 4-8 (a) 所示。而提取不同温度下, ZrN_x 载流子迁移率与 N 含量的关系, ZrN_x 的低温下的迁移率与 N 含量的关系也和 T_c 、剩余电阻率、载流子浓度等参数类似。

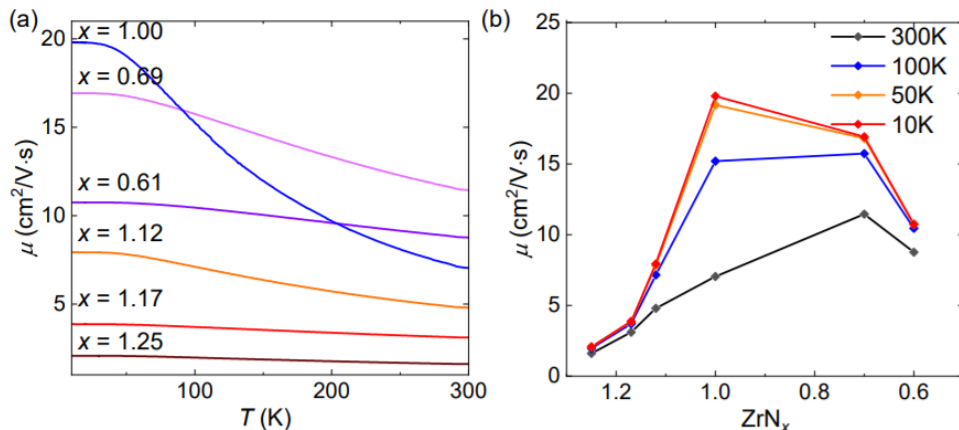


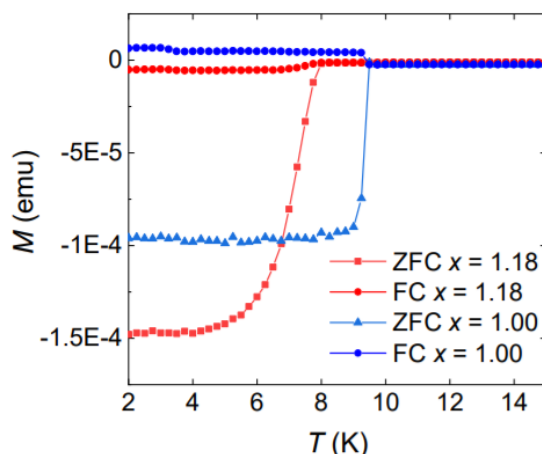
图 4-8 ZrN_x 的迁移率。(a) 不同 N 含量 ZrN_x 迁移率与温度的关系。(b) 不同温度下 ZrN_x 迁移率与 N 含量的关系。

Figure 4-8 Mobility of ZrN_x. (a) Temperature dependence of mobility of ZrN_x for different x . (b) x dependence of mobility of ZrN_x at different temperature.

4.4 ZrN_x 的磁性

4.4.1 ZrN_x 的抗磁性

抗磁性曲线可以计算样品中超导的含量。对 $x = 1.00$ 和 1.18 的样品进行了抗磁性测试。测试时, 为了避免薄膜退磁因子带来的影响, 施加的磁场平行于样品表面, 磁场强度为 10Oe。测量时, 先进行零场冷 (ZFC) 测量, 再进行场冷 (FC) 测量。测试结果如图 4-9 所示。从测试结果中, 测试的两个样品在 M-T 曲线中的超导展宽都非常小, 说明样品的均匀性良好。从磁化强度的量级和曲线最终形成平台上看, 样品的超导体积分数较高, 说明不同 N 含量的 ZrN_x 薄膜的超导电性都是体超导。通过抗磁性测量, 排除了 ZrN_x 的超导是表面超导的可能。

图 4-9 ZrN_{1.00} 和 ZrN_{1.18} 的 M-T 曲线。Figure 4-9 MT curves of ZrN_{1.00} and ZrN_{1.18}.

4.4.2 ZrN_x 的下临界场

对两块样品进行磁化强度-磁场测量 (MH 曲线), MH 曲线可以提取出 ZrN_x 薄膜的下临界场信息。在铜氧化物超导体中, T_c 与超流密度正相关, 而根据 London 方程, 超流密度与穿透深度的平方呈反比。而根据 G-L 理论, 穿透深度和下临界场具有以下关系:

$$\frac{4\pi\mu_0 H_{c1}}{\phi_0 \ln\kappa} = \frac{1}{\lambda^2} \quad (4.2)$$

所以通过测量 ZrN_x 的下临界场, 可以验证 ZrN_x 的 T_c 是否满足类似的规律。在 MH 曲线测试中, 磁场平行于薄膜表面。测试时采用定温扫场模式, 测试时, 加场模式 uniform 模式 (均匀加场, 磁场步长一致), 这种测试模式测量的 MH 曲线更加平滑, 有利于提取下临界场。 $x = 1.00$ 和 $x = 1.17$ 的样品的 MH 曲线如图 4-10 (a) (b) 所示, 可以看到曲线非常平滑。对于第二类超导体, 在磁场小于下临界场时, 磁通会被完全排出, 而大于下临界场时, 超导体进入磁通混合态。所以在磁场小于下临界磁场时, 磁化率正比于磁场强度, 可以用这种方式来提取下临界场, 如图 4-10 (c) 所示。可以看到 $x = 1$ 的样品的下临界磁场远大于 $x = 1.17$ 的样品。根据式 4.1, 先忽略 κ , 可以得出 ZrN_x 的穿透深度。通过对 4-10 (c) 曲线的外延, 可以得到在零温下穿透深度。我们发现, ZrN_x 的 T_c 和 $\frac{1}{\lambda^2}$ 存在正相关关系, 和其他超导材料对于如图 4-10 (d) 所示。虽然 ZrN_x 在图中的位置更加接近于常规超导体, 但是它也可能满足 T_c 与超流密度的关系。由于仅测试了两个样品, 所以不能给出定量关系, 并且在计算中没有考虑到 κ 的变化, 此外在 Homes Law 中还有有效质量的因素需要考虑。

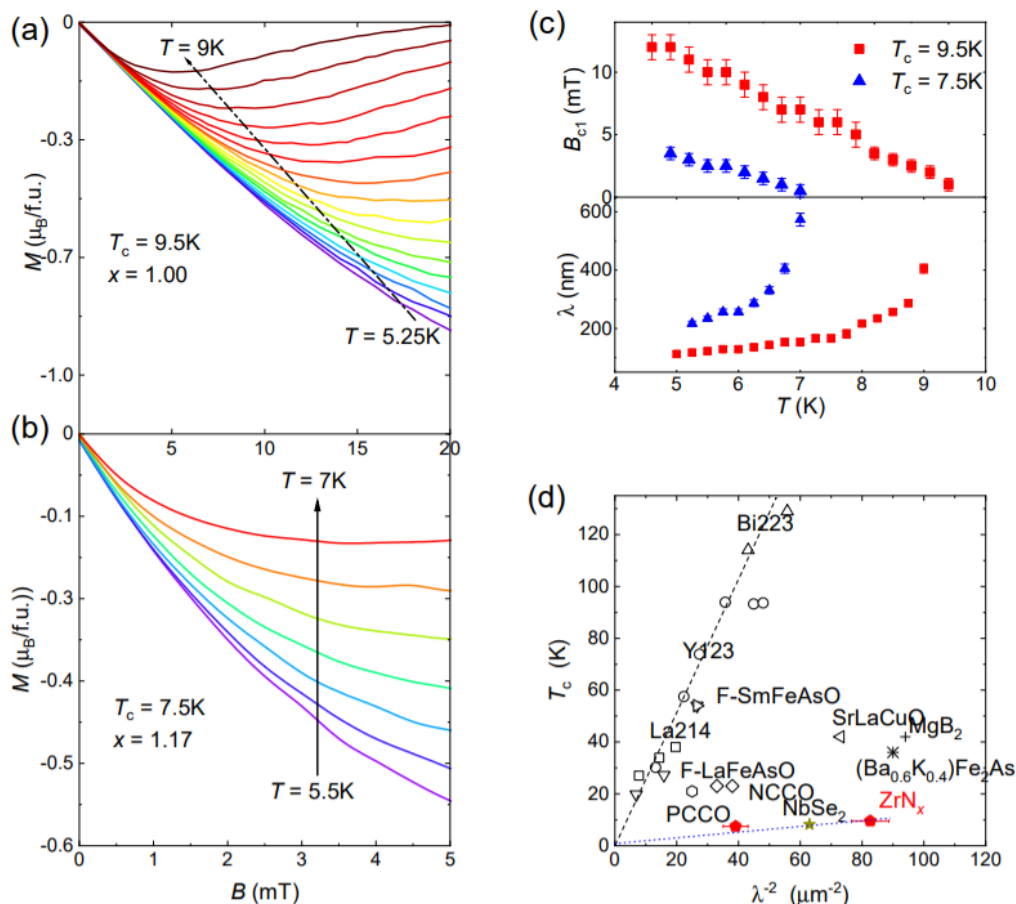


图 4-10 不同 T_c 的 ZrN_x 的下临界磁场。(a) 和 (b) $x = 1.00$ (a) 和 1.17 的 ZrN_x 的 MH 曲线。(c) ZrN_x 的下临界场和穿透深度与温度的关系。(d) ZrN_x 和其他超导体的标度律。
Figure 4-10 Lower critical field for ZrN_x with different T_c . (a) and (b) MH curve for ZrN_x sample with $x = 1$ (a) and 1.17 (b) . (c) Lower critical field and superconducting penetration depth of ZrN_x . (d) Scaling law for ZrN_x and other superconductors.

4.5 ZrN_x 光谱

对 ZrN_x 进行 Raman 光谱和 THz 光谱测量，Raman 光谱可以反应 ZrN_x 薄膜声子和缺陷浓度的变化。而 THz 光谱可以给出 ZrN_x 薄膜超导能隙的信息，从而判断 ZrN_x 的配对机制。

4.5.1 ZrN_x Raman 光谱

在 ZrN_x 所属的 O_h 点群中，由于对称性的限制，在理想状态下，不会出现一级 Raman 散射，但是当材料中存在的缺陷破坏了对称性时，一级 Raman 峰会出现^[171]，并且一级 Raman 散射的强度与缺陷浓度正相关。不同 N 含量的 ZrN_x 的 Raman 光谱如图 4-11 所示。根据与其他文献的对照^[172]，在 200cm^{-1} 附近的两个峰 LF1 和 LF2 来自 Zr 原子的一级散射，在 500cm^{-1} 附近的峰 HF 来自于 N 原子的一级散射。来源于 Zr 原子的散射属于 ZrN_x 的声子声学支 (LF1 和 LF2)，

N 原子的散射属于声子的光学支 (HF)。一般来说, Raman 光谱不能测量材料的声学特性, 但是在 ZrN_x 中, 它的声学支在布里渊区边缘仍然有很强的贡献, 所以可以被测量到^[172]。由于电声耦合系数的强度正比于 Raman 散射峰频率平方分之一的和, 即

$$\lambda \sim \frac{1}{\omega_{LF1}^2} + \frac{1}{\omega_{LF2}^2} + \frac{1}{\omega_{HF}^2} \quad (4.3)$$

所以 Raman 峰中, 低频部分对于电声耦合系数的贡献远大于高频部分, 影响超导电性的主要是低频部分。我们将对 200cm^{-1} 附近的两个峰详细分析。

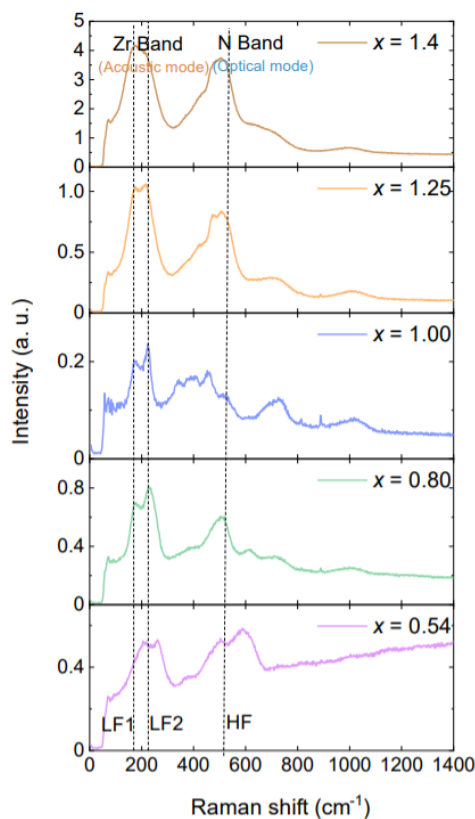


图 4-11 ZrN_x 的 Raman 光谱。LF1 和 LF2 代表来自 Zr 原子的低频声学支。HF 代表来自 N 原子的高频光学支。

Figure 4-11 Raman spectra for ZrN_x . LF1 and LF2 correspond to the two low-frequency acoustic phonon modes from the Zr band, and HF corresponds to the high-frequency optical phonon modes from the N band.

在缺 N 区, 声学支峰的位置出现了明显的右移, ZrN_x 在缺 N 区 T_c 变化可能和这个现象有很大联系。提取光谱中 ZrN_x 光谱中声学支和光学支的位置, 计算 $\frac{1}{\omega_{Acoustic}^2}$ 和 $\frac{1}{\omega_{Optical}^2}$, 如图 4-12 (a) 所示。在缺 N 区, $\frac{1}{\omega_{LF}^2}$ 显著降低, 相比 $\frac{1}{\omega_{Optical}^2}$ 变化并不明显。而这可能导致了缺 N 区 T_c 的减弱, 但是在 $x > 1$ 的区域, $\frac{1}{\omega_{LF}^2}$ 几乎不变, 所以在富 N 区, 超导电性的消失存在其他的机制。此外, 一级

散射峰的强度在 $x = 1$ 的样品中最小，在缺 N 区，随着 N 含量增大，一级散射峰强度减小，在富 N 区，随着 N 含量的增大，一级散射峰的强度迅速增大，在富 N 区的散射峰强度比缺 N 区大了一个量级。由于一级散射峰的强度与缺陷的强度正相关，所以可以认为在富 N 区，缺陷的强度远大于缺 N 区，并且随着 N 含量快速提升。我们提取了 ZrN_x 光谱中声学支和光学支散射峰强度的变化，如图 4-12 (b) 所示。和同样可以反映缺陷强度的剩余电阻率相比，Raman 峰强度也有着同样的规律，电输运表征和 Raman 光谱都印证了 ZrN_x 在富 N 区，缺陷强度起了很重要的作用。

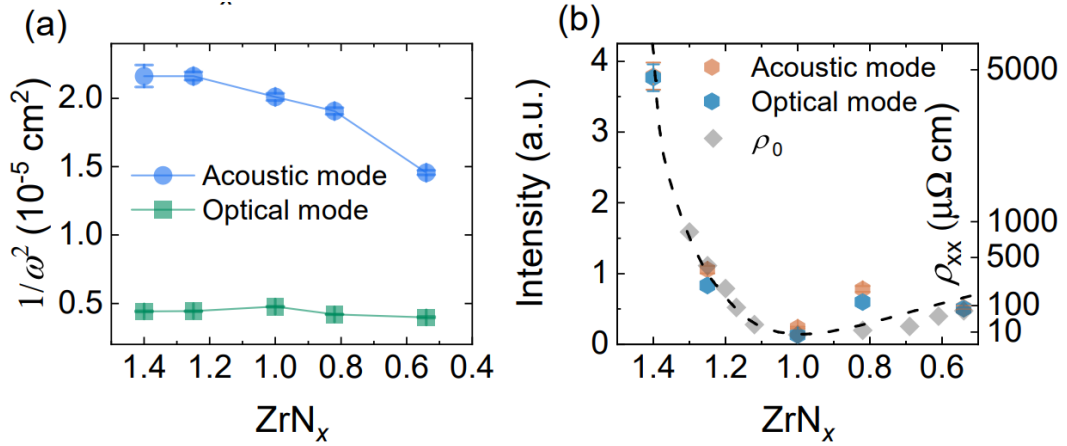


图 4-12 ZrN_x 声学支和光学支的峰位、强度分析^[166]。(a) 声学支和光学支频率平方反比与 N 含量的关系。(b) 声学支和光学支，剩余电阻率 ρ_0 与 N 含量的关系。

Figure 4-12 Peak Position and Intensity Analysis of ZrN_x Acoustic and Optical Branches^[166]. (a) Inverse square of the acoustic mode Raman shift, $1/\omega_{ac}^2$, for acoustic and optical modes, which is proportional to the electron-phonon coupling. (b) Comparison between Raman scattering intensities and the residual resistivity, ρ_0 .

4.5.2 ZrN_x 的 THz 光谱

通过采集样品和空 MgO 衬底（作为扣出薄膜衬底信号的参考）的透射光电导时域信号，并进行傅里叶变换，可以得到 ZrN_x 薄膜 $x = 0.90$ 和 $x = 1.18$ 光电导的实部 σ_1 与虚部 σ_2 与 THz 信号频率的关系，如图 4-13 (a) (b) (c) (d) 所示。通过 Mattis-Bardeen 公式，可以拟合出能隙 Δ 的值：

$$\frac{\sigma_1(\omega)}{\sigma_n} = \frac{2}{\hbar\omega} \int_{\Delta}^{\infty} \frac{(f(\epsilon) - f(\epsilon'))(\epsilon^2 + \Delta^2 + \hbar\omega\epsilon)d\epsilon}{(\epsilon^2 - \Delta^2)^{\frac{1}{2}}(\epsilon'^2 - \Delta^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{12}{\hbar\omega} \int_{\Delta-\hbar\omega}^{-\Delta} \frac{(1 - 2f(\epsilon'))(\epsilon^2 + \Delta^2 + \hbar\omega\epsilon)d\epsilon}{(\epsilon^2 - \Delta^2)^{\frac{1}{2}}(\epsilon'^2 - \Delta^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.4)$$

$$\frac{\sigma_2(\omega)}{\sigma_n} = \frac{1}{\hbar\omega} \int_{\Delta-\hbar\omega, -\Delta}^{\Delta} \frac{(1-2f(\epsilon'))(\epsilon^2 + \Delta^2 + \hbar\omega\epsilon)d\epsilon}{(\epsilon^2 - \Delta^2)^{\frac{1}{2}}(\epsilon'^2 - \Delta^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.5)$$

其中 σ_n 是正常态的光电导率, $f(\epsilon)$ 是费米-狄拉克分布, $\epsilon' = \epsilon + \hbar\omega$ 。

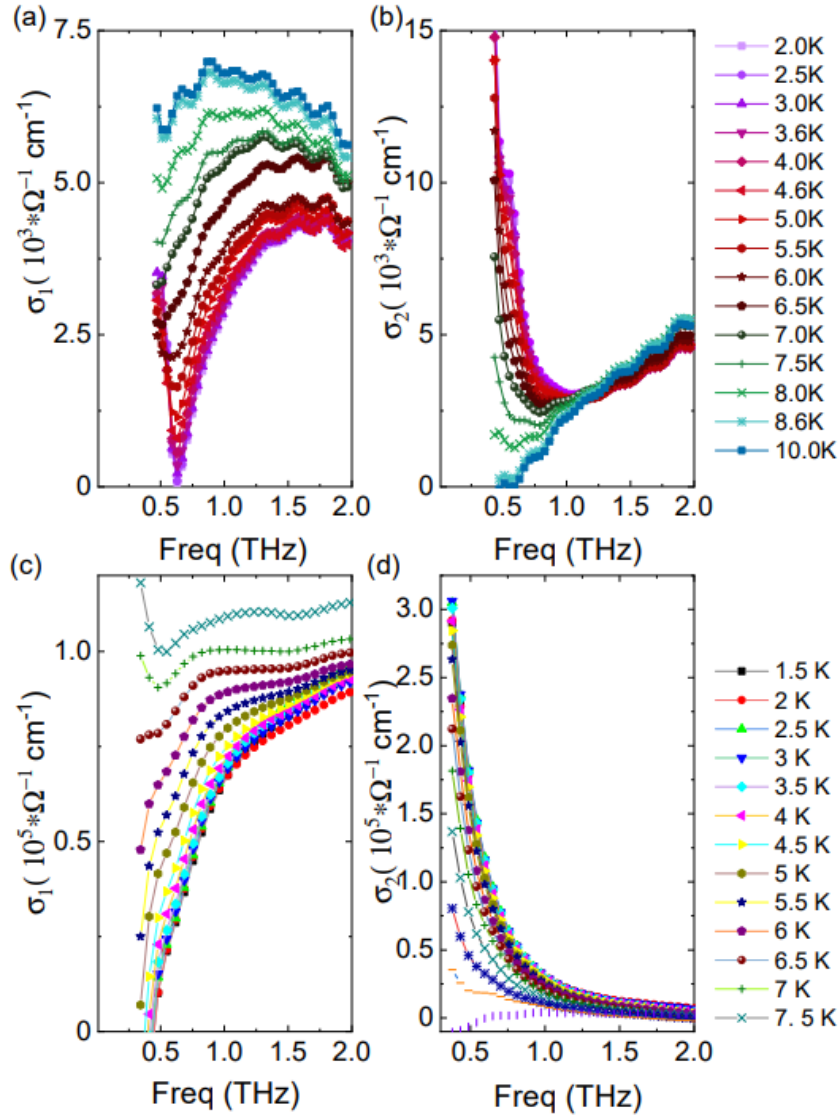


图 4-13 ZrN_x 的 THz 光谱。(a) (b) x = 0.90 样品的光电导率的实部和虚部。(c) (d) x = 1.18 样品的光电导率的实部和虚部。

Figure 4-13 Terahertz spectroscopy data for ZrN_x films. (a), (b) The real and imaginary parts of photoconductivity for $x = 0.90$, respectively. (c), (d) The real and imaginary parts of photoconductivity for $x = 1.18$, respectively.

通过对 THz 光谱数据的拟合, 得出了两个样品的能隙信息, 如图 4-14 所示。根据 BCS 理论, 超导能隙与温度存在这样的关系: $2\Delta/k_B T_c \sim (1 - T/T_c)^{1/2}$ 。不同 N 含量的 ZrN_x 的能隙与温度的关系都可以非常好地用 BCS 理论拟合。这说明 ZrN_x 的配对机制为 BCS 配对。

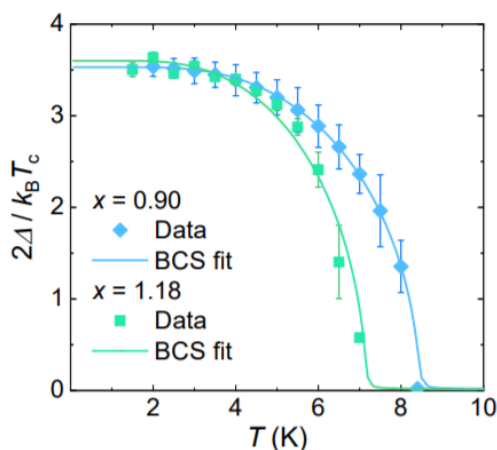


图 4-14 THz 光谱测量出的 ZrN_x 的能隙与温度的关系^[166]。

Figure 4-14 Temperature dependence of superconducting gap^[166], 2Δ , measured by terahertz spectroscopy.

4.6 ZrN_x 原子尺度表征

对 ZrN_x 的输运、Hall、光谱研究都证明了缺陷在富 N 的 ZrN_x 薄膜中扮演了重要的角色。为了探究在富 N 区，缺陷扮演的具体角色，本小节我们对 ZrN_x 进行了扫描透射电镜的测试。

4.6.1 $x = 1.00$ 的 ZrN_x 电镜结果

首先对 $x = 1.00$ 的样品进行 STEM 的测试，测试使用的设备是 Nion HERMES-100 像差校正扫描透射电子显微镜。测试参数如下，加速电压：60kV；会聚角：32mrad；针尖电流：10pA；高角度暗场模式（High-Angle Angular Dark-Field, HAADF）收集半角：75mrad~210mrad；亮场（Angular Bright-Field, ABF）模式收集半角：14.5~29mrad。

在低倍模式下，样品的形貌如图 4-15 所示，对该区域进行了 EELS 测试，来观察 ZrN_x 样品中的 Zr 和 N 原子的分布，通过 EELS 可以发现测试的 $x = 1.00$ 的样品，存在少量 N 原子缺失的通道，也就是说，该样品实际 N 含量可能略小于 1。

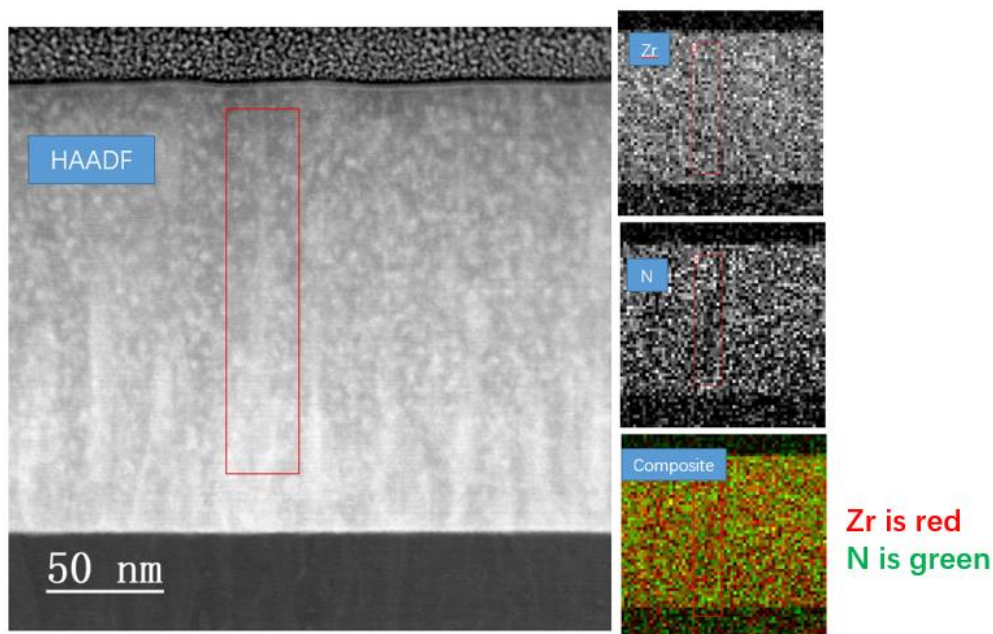


图 4-15 低倍 $\text{ZrN}_{1.00}$ STEM 图像和 EELS 图像。

Figure 4-15 Low magnification $\text{ZrN}_{1.00}$ STEM images and EELS Mapping.

ZrN_x 原子排布图像如图 4-16 所示，在 HAADF 模式和 ABF 模式下都可以清晰地看到 Zr 原子整齐的排布。但是 N 原子的衬度并不清晰，有部分位置可以看到 N 原子的衬度（红圈位置）。所以对该样品难以直接确定晶格点位以外是否存在 N 原子或者点位上是否存在 N 空位。

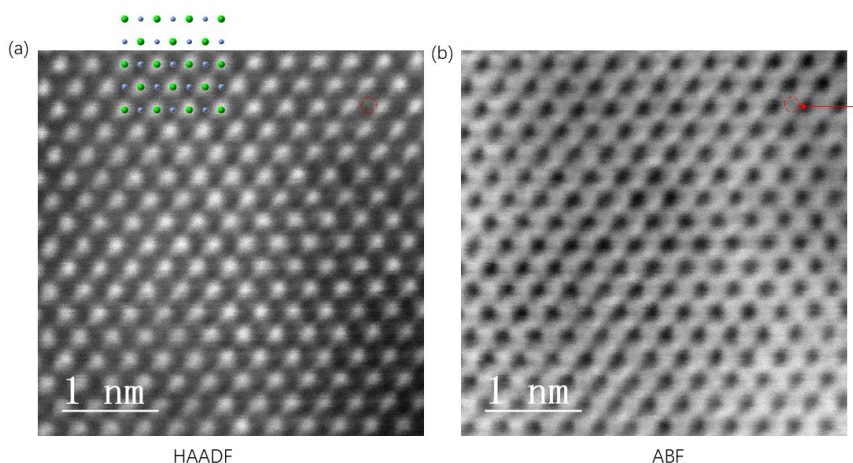


图 4-16 $\text{ZrN}_{1.00}$ 原子排布。(a) HAADF 模式。(b) ABF 模式

Figure 4-16 Atomic arrangement of $\text{ZrN}_{1.00}$. (a) HAADF. (b) ABF.

4.6.2 $x = 1.25$ 的 ZrN_x 电镜结果

对 $x = 1.25$ 的样品进行 STEM 的测试，该样品仍然存在超导电性，测试使用的设备是 Titan Cubed Themis G2 300 双像差校正透射电子显微镜。测试参数如下，加速电压：300kV；针尖电流：50pA；HAADF 模式收集半角：

48mrad~200mrad; ABF 模式收集半角: 9~36mrad。

在低倍模式下, 样品的形貌如图 4-17 所示, 用 EELS 测量该区域内 N 和 Zr 元素的分布, 通过对比 Zr 和 N 的 EELS 图可以发现, N 元素分布更加密集, 也就是说这个样品 N 原子多于 Zr 原子。并且和 $x = 1.00$ 时的样品不同, $x = 1.25$ 的样品不存在 N 空位的通道。在 EELS 测量的范围内, N 元素的分布十分均匀。

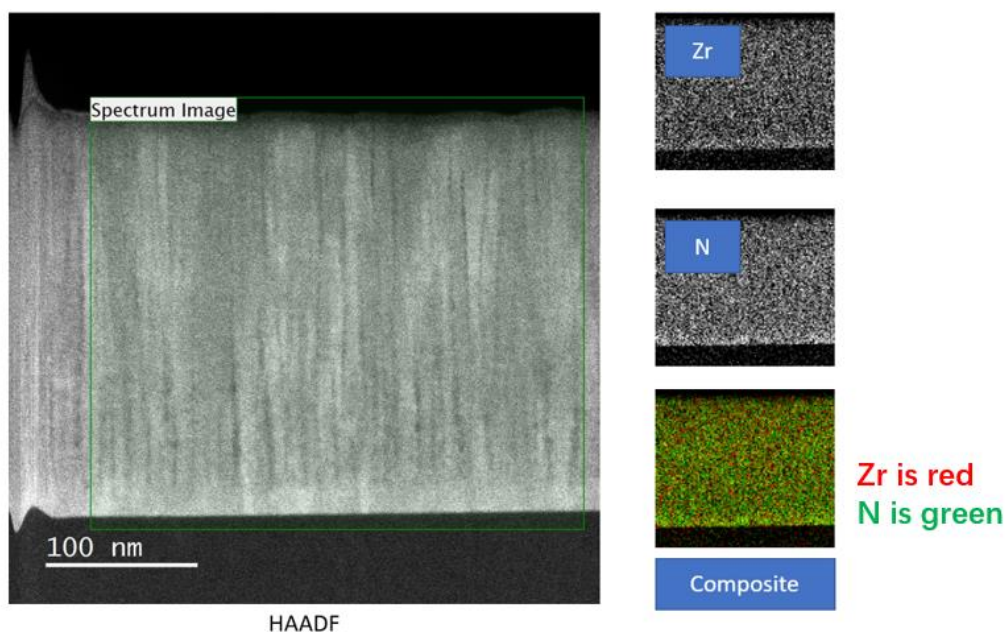


图 4-17 低倍 ZrN_{1.25} STEM 图像和 EELS 图像。

Figure 4-17 Low magnification ZrN_{1.25} STEM images and EELS Mapping

在高倍模式下, ZrN_{1.25} 薄膜的原子排布如图 4-18 所示。ABF 模式和 HAADF 模式都可以清楚地看到 Zr 原子的排布, 在 $x = 1.25$ 样品中, Zr 排布仍然非常整齐, 没有发生结构的畸变。在 ABF 模式下, 可以在某些区域看到 N 原子的衬度。不仅如此, 一部分非晶格点位上也出现了 N 原子的衬度, 这可能是多余的 N 原子所处的位置。

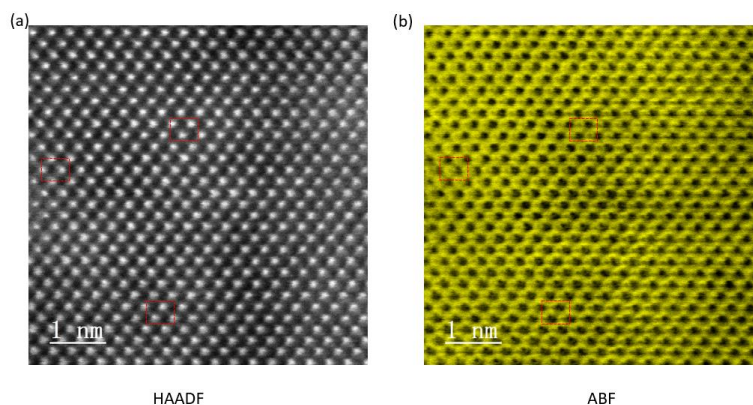


图 4-18 ZrN_{1.25} 原子排布。(a) HAADF 模式。(b) ABF 模式。

Figure 4-18 Atomic arrangement of ZrN_{1.25}. (a) HAADF. (b) ABF.

通过对 ABF 模式下图像进行双高斯滤波和衬度反转（对图像衬度取倒数），在许多 ZrN 原子附近，都可以观察到非晶格点位的 N 原子，如图 4-19 所示。这些 N 原子主要位于两个最邻近的 Zr 原子之间，一部分非晶格点位的 N 原子与晶格点位的 N 原子相比，和 Zr 原子的距离更近。也就是说，它们可能很容易将 Zr 原子的自由电子吸引过来造成电子的局域化。

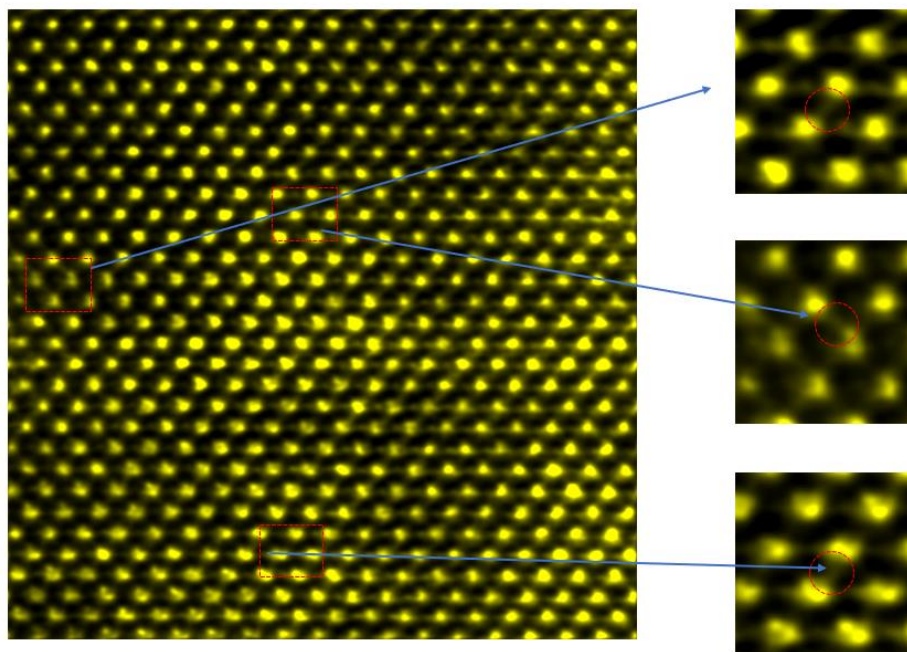


图 4-19 多余的 N 原子在 ZrN_x 中的排布。

Figure 4-19 The arrangement of excess N atoms in ZrN_x .

4.6.3 $x = 1.35$ 的 ZrN_x 电镜结果

最后对 $x = 1.35$ 的 ZrN_x 薄膜进行 STEM 测试，该样品已经失去了超导电性，电阻-温度曲线表现为绝缘性。测试使用的设备是 Nion HERMES-100 像差校正扫描透射电子显微镜。测试参数如下：加速电压 100kV；会聚角：30mrad；针尖电流：20pA；HAADF 模式收集半角：90mrad~210mrad；ABF 模式收集半角：0~15mrad。

在低倍模式下，样品的形貌如图 4-20 所示，用 EELS 测量该区域内 N 和 Zr 元素的分布，通过对比 Zr 和 N 的 EELS 图可以发现，N 元素分布远比 Zr 元素密集。EELS 图中，N 元素分布非常均匀，没有出现缺失或者富集的区域。

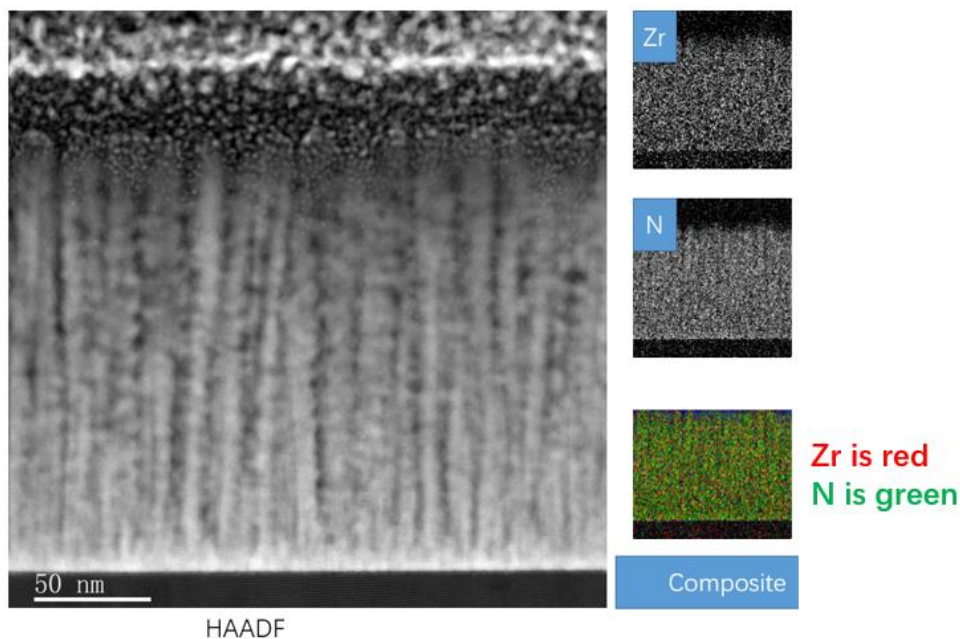


图 4-20 低倍 ZrN_{1.35} STEM 图像和 EELS 图像。

Figure 4-20 Low magnification ZrN_{1.35} STEM images and EELS Mapping

在高倍模式下，观察 ZrN_{1.35} 样品的原子排布，如图 4-21 所示，在富 N 区边缘的样品，与之前的两个样品不同，其 Zr 原子的排布不再那么整齐，存在许多晶格畸变和非晶区域。这可能由于是在这个 N 含量下，ZrN_x 出于相不稳定的状态。过多 N 元素使得缺陷的形式由多余的 N 原子分布在 Zr 原子之间变成了晶格结构的畸变，这可能会对绝缘性和超导的消失有很大的影响。

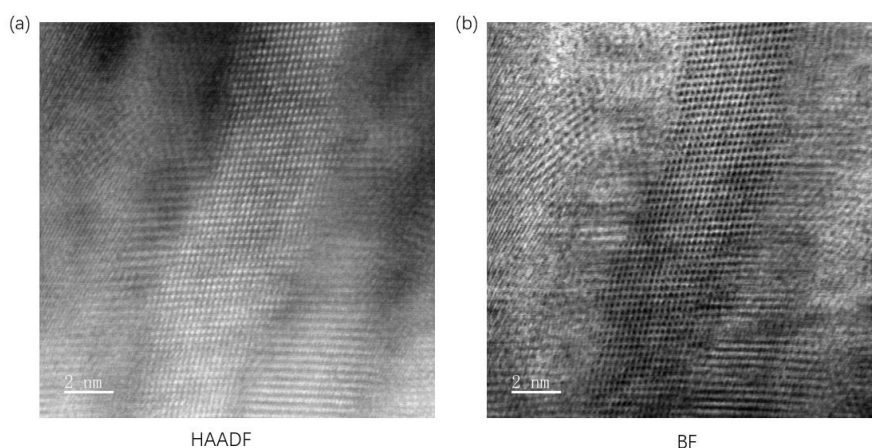


图 4-21 ZrN_{1.35} 原子排布。(a) HAADF 模式。(b) ABF 模式。

Figure 4-21 Atomic arrangement of ZrN_{1.35}. (a) HAADF. (b) ABF.

在本小节中，我们对最接近块材的 ZrN_x 样品 ($x = 1.00$)，富 N 但是仍然超导的样品 ($x = 1.25$) 和富 N 的绝缘样品 ($x = 1.35$) 进行了 STEM 测试。我们发现 $x = 1$ 的样品存在一些 N 空位的通道，导致它实际 N 含量可能略小于 1。 x

$= 1$ 和 $x = 1.25$ 的样品原子排布都很整齐, $x = 1.25$ 的样品多余的 N 原子位于最近邻的两个 Zr 原子之间。 $x = 1.35$ 出现了排布的畸变和部分区域的非晶化。STEM 实验让我们对多余的 N 原子扮演的角色有了直观的认识, 在多余的 N 原子数量不多的情况下, 它会插入两个 Zr 原子之间, 可能会引起电子局域化, 减少载流子浓度。而多余的 N 原子数量很多的情况下, 它会使得 ZrN_x 原子排布出现许多畸变, 这可能使得 ZrN_x 中的缺陷快速增加, 造成了超导的消失和强绝缘性的出现。

4.7 ZrN_x 第一性原理计算

我们对 $x < 1.00$ 部分的 ZrN_x 进行了第一性原理的计算, DFT 计算采用了 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [173] 中编码的 projector augmented wave (PAW) 方法, 并对交换相关函数使用了广义梯度近似 (GGA) [174]。在 VASP 计算中将波函数扩展为平面波基时, 动能截止值设置为 500eV 。在自洽计算中, 我们使用了 $19 \times 19 \times 19$ 伽玛中心的 k 点。在态密度 (DOS) 计算中, 我们使用 $31 \times 31 \times 31$ 伽玛中心的 k 点来获得更密集的 k 网格。在所有计算中, 能量收敛精度为 10^{-8}eV 。 ZrN_x 的能带结构是通过虚拟晶体近似 (VCA) 获得的, 它将 N 空位平均到每一个 N 原子的格点上, 假设每个网格点都有 x 个 N 原子。对于 $x > 1.00$ 的情况, 由于多余的 N 原子并不在格点上, 所以 VCA 近似不适用于富 N 区的情况。

首先计算 N 含量于 c 轴晶格常数的关系, 如图 4-22 (a) 所示, 用 VCA 计算出的 c 轴晶格常数与 N 含量呈负相关, 趋势与之前的实验结果相符合。但是在具体的 N 含量和 c 轴的对应关系上存在出入, 将 VAC 计算得出的 c 轴, 对比实验中得出的 c 轴-N 含量曲线, 得到对应的 x 值, 并用这个值来代替理论计算中的 N 含量。通过这一方式, 理论计算中的 x 值分别为 $x = 0.80$, $x = 0.90$, $x = 0.94$, $x = 0.97$, $x = 1.00$, 对应的实验值分别为 $x = 0.48$, $x = 0.66$, $x = 0.78$, $x = 0.97$, $x = 1.00$ 。它们的 ZrN_x 的能带结构如图 4-22 (b) - (f) 所示。在所有 N 含量的 ZrN_x 能带中都可以看到明显的电子口袋。其中 $x = 0.48$ 的 ZrN_x 能带结构与其他 N 含量的 ZrN_x 有较大差别, 差别主要在 d_{xy} 轨道上。

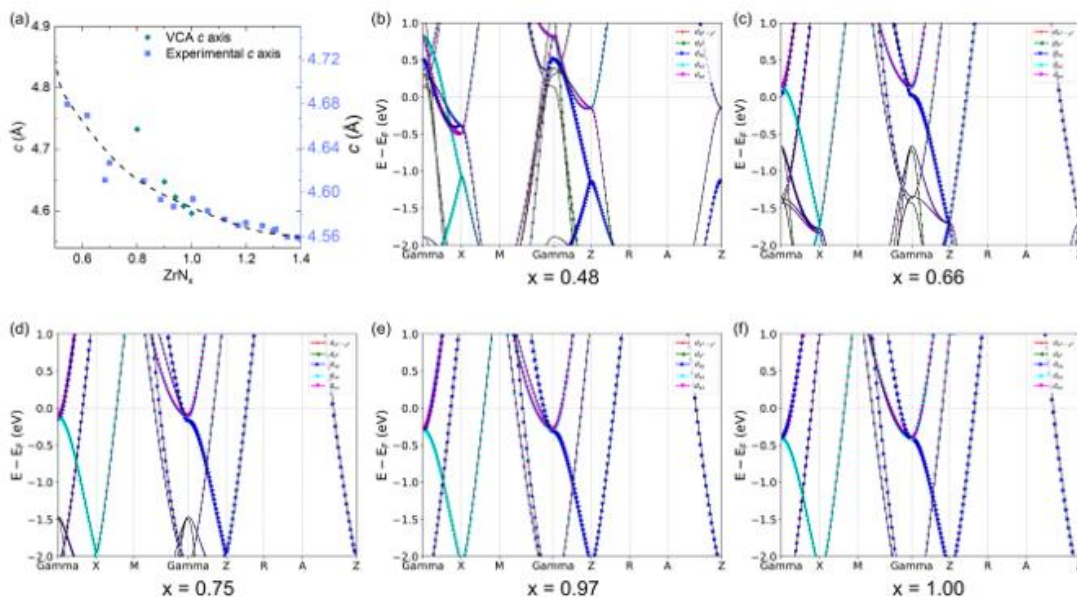


图 4-22 ZrN_x 的 DFT 能带计算。(a) 实验测得的 N 含量和晶格常数与 VCA 计算得到的 N 含量和晶格常数关系比较。纵轴左轴是 XRD 测量值，右轴是 VCA 计算值。(b) - (f) 分别是 $x = 0.48, 0.66, 0.75, 0.97, 1.00$ 的 ZrN_x 的能带计算结果。

Figure 4-22 DFT Band structures for ZrN_x. (a) Comparison between c-axis lattice parameters obtained from DFT with VCA calculation. (left) and XRD (right). (b)-(f) DFT band structures for ZrN_x with $x = 0.48, 0.66, 0.75, 0.97, 1.00$, respectively.

从计算出的能带中，通过将电子态密度积分至费米面，可以计算出每一个 Zr 原子拥有的自由电子的数量，如图 4-23 所示。在缺 N 区，ZrN_x 中每一个 Zr 原子拥有的自由电子数，随着 N 含量的增大而增大。这与 Hall 效应测试的结果相符合。通过能带计算，我们得到了缺 N 区 ZrN_x 中自由电子数量变化的规律，结合之前得到的缺陷、电声耦合强度的变化规律，它们可能共同构成了缺 N 区 ZrN_x 超导电性变化和金属-绝缘转变现象背后的机制。

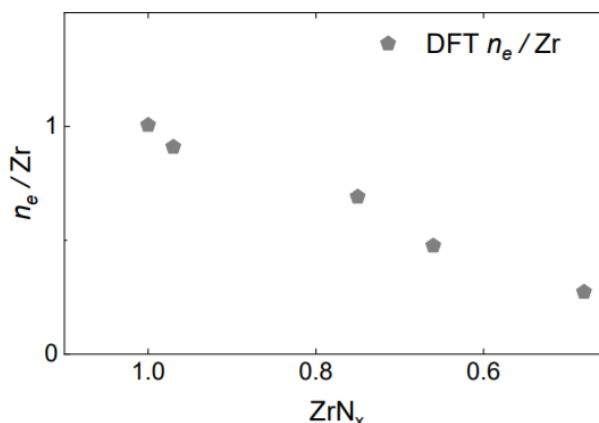


图 4-23 VCA 计算的 ZrN_x 中每一个 Zr 原子占有的自由电子数量与 N 含量的关系。

Figure 4-23 The relationship between the number of estimated mobile electrons per Zr in ZrN_x and the N content calculated with VCA method.

4.8 分析与讨论

通过对不同 N 含量的 ZrN_x 薄膜进行电输运表征, 我们得到了一张和高温超导体十分类似的相图。随后我们通过磁性、Hall 效应、光谱、原子尺度表征, 结合理论计算分析了 ZrN_x 相图背后的物理。本小节我们综合分析前面的结果, 以便对 ZrN_x 的相图有一个全面的认识。

4.8.1 与高温超导体的相似性与区别

ZrN_x 电输运相图确实和高温超导体非常相似 (见图 4-2 (b)), 但是其背后的机制并不相同。虽然 ZrN_x 的金属态可以比较好的用铜氧化物中的线性-平方规律区拟合 (见图 4-3), 但是也可以用电声相互作用模型去拟合 (见图 4-6)。此外 ZrN_x 的磁阻表面它不存在与铜氧化物类似的线性磁电阻的行为 (见图 4-4 (j))。再其次 ZrN_x 中用线性-平方规律拟合出的线性电阻系数 A_1 并不具备铜氧化物的标度律关系, 反而和缺陷有紧密关系 (见图 4-5)。这说明 ZrN_x 内应该不存在反铁磁涨落。THz 光谱也证实了 ZrN_x 的能隙可以很好地用 BCS 模型去拟合 (见图 4-14)。此外, 根据前面的结果, 对 ZrN_x 的多项参数进行了计算, 见表 4-2。其中费米波矢的计算是通过 $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ 计算。 ρ_{MIR} 代表 Mott-Ioffe-Regel 极限电阻率, 在材料中电子的平均自由程小于一个原胞后, 金属态就不能维持, 这个极限电阻率就是 ρ_{MIR} 。而许多非常规超导材料, 它的金属态电阻率都可以延伸到 MIR 极限之上^[175], 这是目前还没有被研究清楚的问题。通过估算 $\rho_{MIR} = \frac{\hbar}{k_F e^2}$, 金属态 ZrN_x 电阻率远低于 ρ_{MIR} 。我们还计算了 ZrN_x 的普朗克散射率, 在铜氧化物中, 线性电阻的最高温度和普朗克散射率在同一个量级^[176,177]。而在 ZrN_x 中, 线性电阻的温度远低于这个值。此外, THz 光谱测量的超导能隙, 可以很好地用 BCS 理论拟合。所以 ZrN_x 金属态更有可能是由电声相互作用主导的。但是, 通过对载流子浓度和穿透深度的计算, ZrN_x 的 T_c 与超流密度也存在正相关关系, 这一点还有待更加精细的研究, 以验证 BCS 超导体, 是否也会满足标度律。

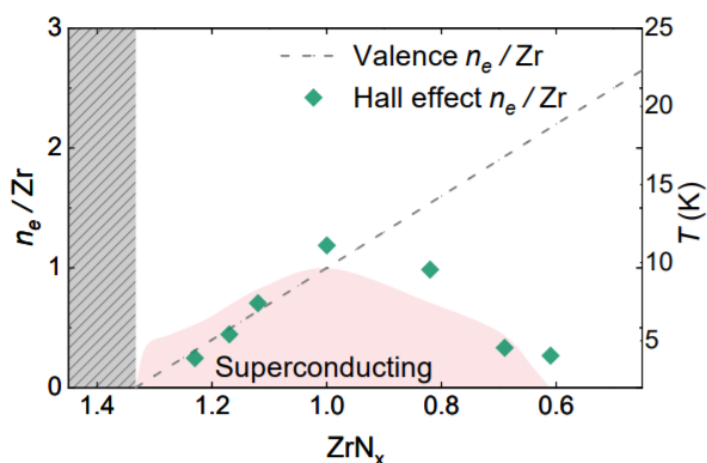
表 4-1 ZrN_x 正常态的参数。

Table 4-1 Normal state charge transport characteristics for ZrN_x.

ZrN _x	n ($10^{22}/\text{cm}^3$)	k_F (\AA)	ρ_{MIR} ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	$\rho_{T=300K}$ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	$\rho_{T=15K}$ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	$\hbar/(k_B\tau)$ (K)
$x = 0.61$	1.10	0.688	374.6	65.6	53.5	956
$x = 0.70$	1.37	0.741	348.1	40.0	27.1	603
$x = 1.00$	4.88	1.13	228.1	12.8	5.1	404
$x = 1.12$	2.90	0.95	271.3	44.5	26.9	1267
$x = 1.17$	1.83	0.815	316.5	113.3	91.0	2705
$x = 1.23$	1.02	0.672	383.8	392.9	304.3	5043

4.8.2 富 N 区域分析

通过一系列的物性表征，我们对 N 含量对 ZrN_x 的影响有了系统性的认识。综合分析这些实验结果，我们可以解释 ZrN_x 相图形成的物理机制。电输运、磁阻、Raman 光谱、STEM 的结果表明，缺陷和电声耦合强度的变化在 ZrN_x 相图演化过程中扮演了至关重要的角色。电输运表征中，ZrN_x 的剩余电阻率随 N 含量的演化关系，与线性电阻和平方电阻系数 A_1 和 A_2 随 N 含量的演化关系一致，并且富 N 区剩余电阻率远高于缺 N 区，如图 4-1 (c) 所示。剩余电阻率与缺陷的浓度正相关，也就是说，富 N 区缺陷强度远大于缺 N 区，这一点在 Raman 光谱中的一级散射峰的强度上也得到的印证，如图 4-12 (b) 所示。通过 STEM，证实了在富 N 样品中，多余的 N 原子会插入两个最邻近的 Zr 原子之间，假设这些多余 N 原子会使得 Zr 原子的自由电阻局域化。可以估计富 N 区 ZrN_x 的 Zr 原子占有的自由电子数 $n_e/Zr = 4 - 3x$ (Zr 原子有 4 个自由电子，N 离子是 -3 价)，当 $x \sim 1.33$ 时，ZrN_x 不再有自由电子，变为绝缘体，超导也随之消失，这个值和实验中的结果相差不大。通过 Hall 效应测量的不同 N 含量的 ZrN_x 的载流子浓度，将其平均到一个 Zr 原子上，计算出每个 Zr 原子的自由电子数，和从化合价角度估算的值对比，结果如图 4-24 所示。通过 Hall 效应测出来的自由电子数和从化合价来估计的自由电子数在富 N 区符合得很好。首先这说明对 N 含量的标定比较准确，其次说明在这个区间，多余的 N 原子确实扮演了占有自由电子的角色。而 N 含量继续增大，ZrN_x 原子排布开始出现畸变，结晶性变差，使得缺陷进一步增多。综上所述，缺陷强度的演化主导了 ZrN_x 在富 N 区物性的变化。

图 4-24 富 N 区 ZrN_x 载流子浓度分析。Figure 4-24 Analysis of ZrN_x carrier concentration in N-rich region.

4.8.3 缺 N 区域分析

在缺 N 区域，根据电输运测量和 Raman 光谱的结果，ZrN_x 的缺陷相比富 N 区要弱很多。主导超导电性和输运行行为的主要还是电声耦合强度和 N 空位造成

的费米面变化。Raman 光谱测得的 ZrN_x 声学支散射峰在缺 N 区出现明显的右移，而电声耦合强度正比于声子振动频率的平方分之一，在缺 N 区域电声耦合强度减弱（见图 4-12 (a)）。根据 McMillan 公式：

$$T_c^* = (\theta_D/1.45) \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (4.6)$$

其中 λ 为电声耦合强度， θ_D 是德拜温度， μ^* 为库伦排斥强度，根据文献^[172]，ZrN_x 的德拜温度大约 475K， μ^* 取 0.1，固定 $x = 1$ 的 $T_c^* = 10K$ 。可以通过 $\frac{1}{\omega_{Acoustic}^2}$ 计算出其他 N 含量的 ZrN_x 的 T_c^* ，结果如图 4-25 所示。 T_c^* 的变化趋势在缺 N 区与实验结果基本一致，但是在富 N 区并没有发生变化。电声耦合强度除了和声子频率有关，还和费米面态密度正相关，而 DFT 计算已经证明，ZrN_x 费米面态密度在缺 N 区随着 N 含量增大而增大，所以如果考虑到费米面态密度的变化对 λ 的影响，缺 N 区域 T_c^* 还会降低。

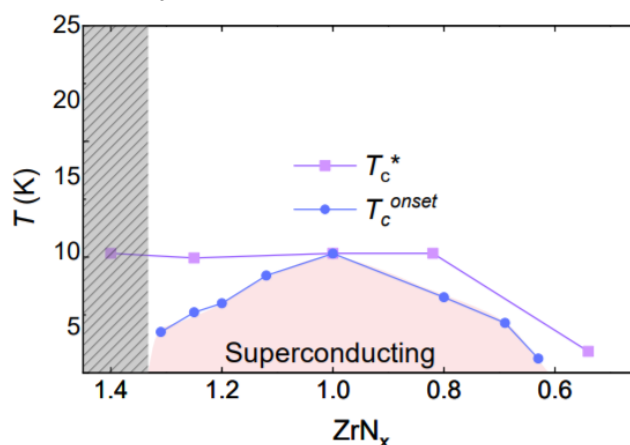


图 4-25 实验测得的 ZrN_x 的 T_c 和 McMillan 公式计算的 T_c^* 对比。

Figure 4-25 Comparison of experimental T_c and T_c^* calculated by McMillan formula.

4.9 本章小结

本章介绍了对 ZrN_x 相图的研究工作。通过生长一系列不同 N 含量的 ZrN_x 薄膜，并对其进行一系列物性表征，构建并分析了 ZrN_x 超导态相图。ZrN_x 超导相图和高温超导体具有很高的相似性，超导 Dome 都出现在绝缘相的边缘，其金属态也可以比较好的用铜氧化物金属态的线性-平方模型去拟合。但是经过更加深入的研究发现 ZrN_x 相图背后的机制和铜氧化物差别很大。主要体现在，ZrN_x 不存在线性磁阻，线性电阻的系数也不满足铜氧化物的定量关系，金属态电阻值没有超过 MIR 极限等，这说明 ZrN_x 超导和金属态的物性不像铜氧化物一样，是由强关联机制驱动的。THz 光谱测量出的能隙信息也证实了 ZrN_x 是 BCS 超导体。而 ZrN_x 的剩余电阻率、一级 Raman 散射峰的强度，暗示了缺陷在 ZrN_x 物性中扮演了至关重要的角色。

STEM 可以观察到富 N 样品位于非晶格点位的多余 N 原子，在富 N 区，随着 N 含量的增大，多余的 N 原子首先存在于两个邻近的 Zr 原子之间，这会使得多余的 N 原子“俘获”了 Zr 原子的自由电子。从而可能造成了 T_c 的降低和金属性的减弱。当 N 含量增大到某个值后，ZrN_x 的原子排布不再整齐排列，其晶格发生了畸变，从而使得缺陷的强度快速上升。这可能是在 $x > 1.33$ 左右的样品，其电阻率和低温下电阻率随温度下降上升的速度快速增加的原因。

而在缺 N 区，缺陷的影响不像富 N 区域那么强烈。通过 Raman 光谱和 DFT 计算，ZrN_x 在缺 N 区存在电声耦合强度减弱和自由电子数目减少的现象。而电声耦合强度减弱是影响缺 N 区 T_c 的主要机制。

通过一系列表征和分析，我们对 ZrN_x 相图背后的机制有了系统性的理解，我们可以把结果绘制到一张相图上，如图 4-26 所示。

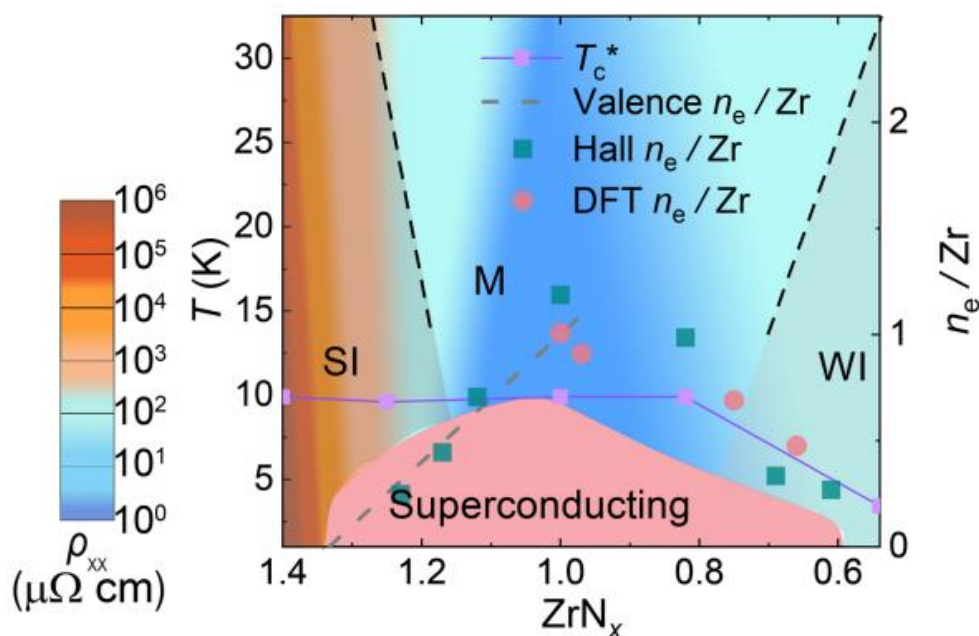


图 4-26 ZrN_x 相图和相图背后的机制。 T_c^* 根据 Raman 光谱用 McMillan 公式计算。Valence n_e/Zr 和 DFT n_e/Zr 分别是富 N 区根据 Zr 和 N 的化合价的估算值和 DFT 计算的估计值。Hall n_e/Zr 是实验结果。在 $x > 1.35$ 的区域，存在大量原子结构的畸变。
Figure 4-26 ZrN_x phase diagram and the mechanism behind it. T_c^* is calculated from $1/\omega_{ac}^2$ based on the McMillan's formula. Valence n_e/Zr and DFT n_e/Zr are number of estimated mobile electrons per Zr for N-rich and N-deficient regions, respectively. Hall effect n_e/Zr are the experimental data. In the region where $x > 1.35$, there are a large number of atomic structural distortions.

本项工作的意义，首先是系统性研究了 ZrN_x 的相图，对氮化物的物性研究和应用提供了重要的参考。也为后续在氮化物中探索新的超导体打下了基础。此外，ZrN_x 为非常规超导材料研究提供了一个良好的对比，常规的 BCS 超导体，可以通过缺陷，声子的调控，出现和非常规超导体极为相似的相图。

第5章 YBCO 超导薄膜制备工艺

5.1 YBCO 超导薄膜研究现状

5.1.1 YBCO 的基本性质

1987年，中国科学院物理研究所的赵忠贤院士带领的研究团队^[13]和美国 Houston 大学的朱经武研究团队^[14]分别独立发现了 YBCO 超导体。YBCO 具有大约 90K 的 T_c ，远远高于 77K 的液氮温度。它一经发现就引起了人们的研究兴趣。

YBCO 的化学式是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ，氧含量 x 是影响 YBCO 超导电性的主要因素。当 $x = 0$ 时，YBCO 是四方晶系的反铁磁绝缘体，如图 5-1 所示。此时 YBCO 的铜氧面不完整， b 轴方向的铜氧链（O1 位置）缺失了氧原子。随着 x 的增大，YBCO 反铁磁性逐步减弱。在 $x \approx 0.4$ 时，长程反铁磁序消失，超导出现。此时 YBCO 从四方晶系转变为正交晶系，其晶格常数为： $a = 3.818\text{\AA}$ ， $b = 3.885\text{\AA}$ ， $c = 11.68\text{\AA}$ ， a 轴和 b 由于晶格常数非常接近，在物性研究中不容易区分，一般只区分 ab 面和 c 轴。随着 x 的增大，YBCO 的 T_c 增大，在 $x = 1$ 附近， T_c 达到最大值。

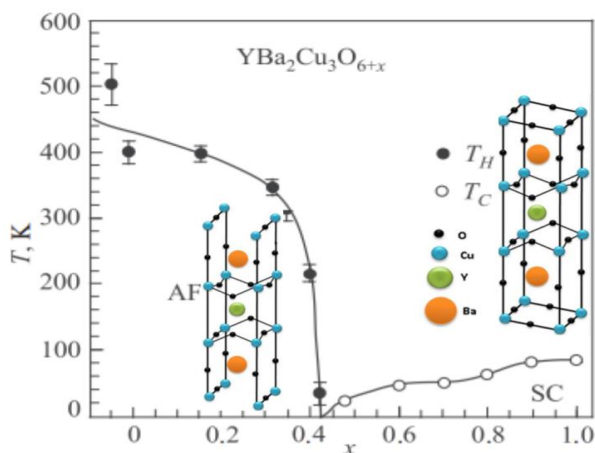


图 5-1 YBCO 相图^[178]。相图的左侧，YBCO 是反铁磁绝缘体。晶格结构为四方晶系， b 轴 Cu-O 链上的氧原子缺失。相图右侧 YBCO 是超导体。晶格结构为正交晶系。

Figure 5-1 YBCO phase diagram^[178]. On the left side of the phase diagram, YBCO is an antiferromagnetic insulator. The lattice structure is a tetragonal system, with oxygen atoms missing from the b -axis Cu-O chain. On the right side of the phase diagram, YBCO is a superconductor. The lattice structure is an orthogonal crystal system.

YBCO 具有很强的各项异性，如表 5-1 所示^[179]，总体来说 YBCO 沿着 c 轴方向的导电性、临界参数相比于 ab 面的参数较差，尤其是上临界场和临界电流，远低于 ab 面的参数。所以在实际应用中，需要避免各向异性带来的干扰。

表 5-1 $T_c=92.5\text{K}$ 的 YBCO 的各项参数^[179]。
Table 5-1 Parameters of YBCO with $T_c=92.5\text{K}$ ^[179].

Property	Unit	Direction	T, K	Value
Resistivity, ρ	$\mu\Omega\cdot\text{cm}$	a	300	160
		b		70
		c		5200
Coherence length, ξ	nm	ab	0	1.64
		c		0.3
Landau penetration depth, λ_L	nm	ab		149
		c		600
Lower critical magnetic field, H_{c1}	T	ab	—	0.1–0.2
		c		0.02
Upper critical magnetic field, H_{c2}	T	ab		140
		c		29
Critical current, j_c	A/cm^2	ab	4.2	3.3×10^6
		c		1.6×10^5

5.1.2 YBCO 应用简述

5.1.2.1 超导带材

YBCO 超导电缆不仅在电力传输方面价值巨大，它还能用于发电，绕制强磁体，所以在生物医学、核聚变、加速器等领域也有广泛的应用价值。在 1.2.3 节中提到，YBCO 由于具有较小的临界晶界角，所以直接用粉末状管法制备的 YBCO 线材性能不佳，为此，人们通过镀膜的方法开发了第二代 YBCO 超导带材。它的基本结构分为金属基带、缓冲层、YBCO 层。要制备具有高临界电流密度的超导带材，首先要避免晶粒之间过大的夹角，其次是 YBCO 具有高度的各向异性，所以需要 YBCO 涂层具有双轴织构，即晶粒之间的晶轴平行排列。为了达到这一目的，需要使得金属基带或者缓冲层具有双轴织构结构。为此，人们发展了许多技术来达到这一目的。目前主流的技术路线有离子束辅助沉积技术（Iron Beam Assisted Deposition, IBAD）和轧制辅助双轴织构基带计算（Rolling Assisted Biaxial Textured Substrate, RABiTS）以及倾斜衬底沉积（Inclined substrate deposition, ISD）三条。IBAD 是通过离子束沉积 MgO ， YSZ ， CeO_2 等缓冲层，同时使用几百电子伏的离子束从晶格的面对角线或者体对角线方向轰击缓冲层，使缓冲层薄膜形成双轴织构结构，如图 5-2（a）所示。1991 年，Lijima 等人首先使用 IBAD 技术制备 YBCO 超导带材^[180]。目前 IBAD 技术已经较为成熟，国内外都具备了 IBAD 技术加 PLD/MOD 等技术制备千米级 YBCO 带材的能力。在我国，上海超导采用 IBAD+PLD 技术，成功实现了超

导临界电流 500A (77K 下), 长度 500m 的 YBCO 长带材的批量化生产能力, 并应用于我国首条公里级高温超导示范项目。RABiTS 是通过金属基带进行轧制和热处理, 从而获得双轴织构结构, 这项技术首先由 Goyal 首先应用于 YBCO 带材^[181]。RABiTS 需要选择与 YBCO 晶格匹配度高的金属, 例如 Ni。目前 RABiTS 结合镀膜技术也具备了制备千米级带材的能力。ISD 工艺是通过沉积时衬底不再垂直于羽辉而是大角度倾斜, 从而实现缓冲层的双轴织构^[182], 如图 5-2 (c) 所示。

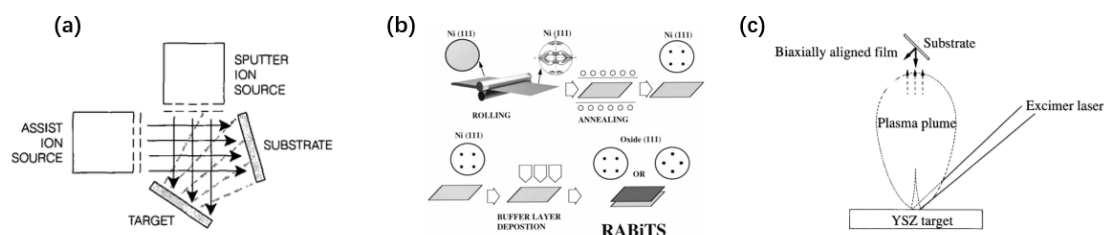


图 5-2 YBCO 第二代超导带材的技术路线。(a) IBAD 技术^[183]。(b) RABiTS 技术^[181]。(c) ISD 技术^[182]

Figure 5-2 Technical Route of YBCO Second Generation Superconducting Tape. (a) IBAD^[183]. (b) RABiTS^[181]. (c) ISD^[182].

为了提高 YBCO 带材的临界电流, 人们人为引入了钉扎中心。尽管模型计算已经有了长远的进步, 钉扎中心对带材的影响的研究仍然具有很大的挑战性。研究不同钉扎类型和取向、材料本身的缺陷等因素对 YBCO 带材的影响是一个复杂的课题。目前引入的钉扎中心的类型有 Ag、Au 等金属, 还有一些陶瓷化合物, 如表 5-2 所示^[184], 引入钉扎后 YBCO 带材的 J_c 有了很大的提升。

表 5-2 YBCO 带材引入钉扎的类型和效果^[184]。

Table 5-2 Types and effects of introduction and pinning of YBCO tapes^[184].

Pinning Material	Type of Superconducting Material	Improvement in J_c (if Applicable) or Maximal J_c at the Respective Conditions
BaZrO ₃	YBCO film	5 J_c -self field
Ba ₂ RETaO ₆	YBCO film	6 J_c -self field
Ba ₂ Y(Nb,Ta)O ₆	YBCO film	10 MA cm ⁻² , 30 K, 5 T
BaTiO ₃	YBCO film	8.42 MA cm ⁻² -self field
BaZrO ₃ and Y ₂ O ₃	YBCO delta film	2.3 MA cm ⁻² (6.4 μm thickness)
BaZrO ₃	YBCO delta microtapes	J_c at 1 T of 3 MA cm ⁻²
BaHfO ₃	GdBCO thin film	6 J_c -self field, 10 K, 6T
BaHfO ₃	YBCO delta film	3.5 J_c 77 K, 1T
Y ₂ O ₃	YBCO film	2.25 J_c , 77 K, 5T
Ag	YBCO delta film	2.5- J_c self field
Au	YBCO delta film	1.7 J_c self field

5.1.2.2 Josephson 结

利用 Josephson 效应，可以制作超导量子干涉器件 (SQUID)，它在通讯、医学、探矿等领域有着广泛的应用价值。而能在液氮温度下工作的高温超导 SQUID，可以大大降低使用成本和能耗。当前 YBCO 薄膜制备 Josephson 结的技术主要有双晶结、台阶结、聚焦离子束刻蚀这三种，它们都利用了 YBCO 对缺陷和畸变敏感的特性。

双晶结是通过两块晶向具有一定夹角的衬底拼合在一起，然后在上面生长 YBCO 薄膜^[185]，如图 5-3 (a) (b) 所示。在拼合处，YBCO 会由于结构的畸变或者缺陷失去超导电性，从而形成 SNS 结或者 SIS 结。结的质量和 YBCO 薄膜的质量以及双晶结的夹角有关^[186,187]。用来衡量 Josephson 结性能的主要参数是结的特征电压 $V_c = I_c R_n$ ， I_c 是结的临界电流， R_n 是结的正常态电阻值。双晶结的 4K 下的 V_c 可以达到 6mV 左右^[185]，可以满足应用的需求。但是双晶结成本高，工艺控制难度高，尤其是难以满足 Josephson 结阵列的需要，所以不适合大规模应用。

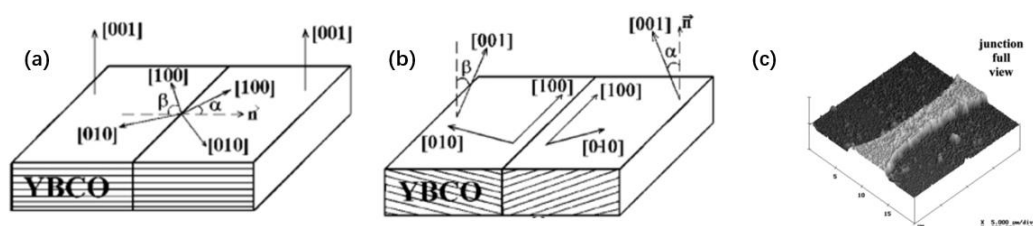


图 5-3 YBCO 双晶结示意图^[185]。(a) 面内结。(b) 面外结。(c) 结的形貌。

Figure 5-3 Schematic diagram of YBCO bicrystal junction^[185]. (a) In plane junction. (b) Out-of-plane junction. (c) The morphology of the junction.

台阶结是通过刻蚀技术，在衬底上刻蚀出一定角度的台阶，然后在衬底上生长 YBCO 薄膜，由于台阶的存在，界面处的 YBCO 会失去超导电性，从而形成结，如图 5-4 所示^[188]。结的 V_c 和台阶的高度 h 和台阶的角度 β 都有关系^[188,189]。台阶结的 V_c 在 4K 下可以达到 5mV 左右，和双晶结差别不大，但是也仍然存在难以规模化生产的问题。

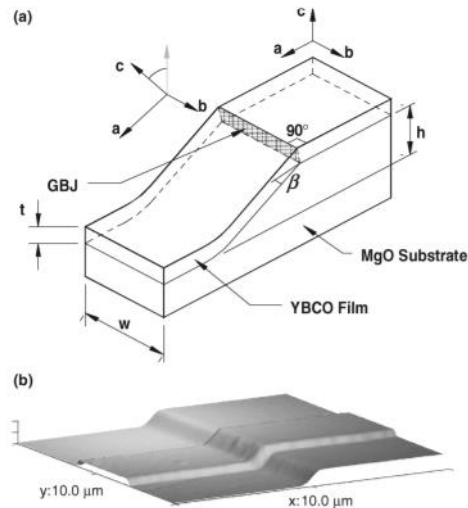


图 5-4 YBCO 台阶结示意图^[188]。(a) 台阶结的各项参数。(b) 台阶结的原子力显微镜图像。

Figure 5-4 Schematic diagram of YBCO step edge junction^[186]. (a) Parameters of step edge junction. (b) Atomic force microscope images of step edge junctions.

双晶结和台阶结存在成本高，难以制备阵列的问题。离子束刻蚀制备是大规模 Josephson 结阵列的最佳方式，它也被广泛应用于低温超导体 SQUID 的制备。过去制备 YBCO-Josephson 采用的是纳米金属掩膜+离子辐照技术^[190]。氦离子 FIB 是近年来发展出的新技术，由于 He 离子原子尺寸非常小，所以经过聚焦后，它的精度可以达到 1nm 左右^[113]，解决了 YBCO 相干长度过短引起的加工精度问题。2015 年 Cybart 首次利用 He-FIB 在 YBCO 上制备了 20 个 Josephson 结的阵列^[113]，如图 5-5 所示，随后 He-FIB 技术引起了广泛的关注。通过调控注入离子的剂量，可以调控结的性质，在低剂量下，形成 SNS 结，在高剂量下，则形成 SIS 结^[113]。He-FIB 制结的 V_c 与临界电流 J_c 的 0.5 次方成正比，与正常态电阻率成反比^[191]。

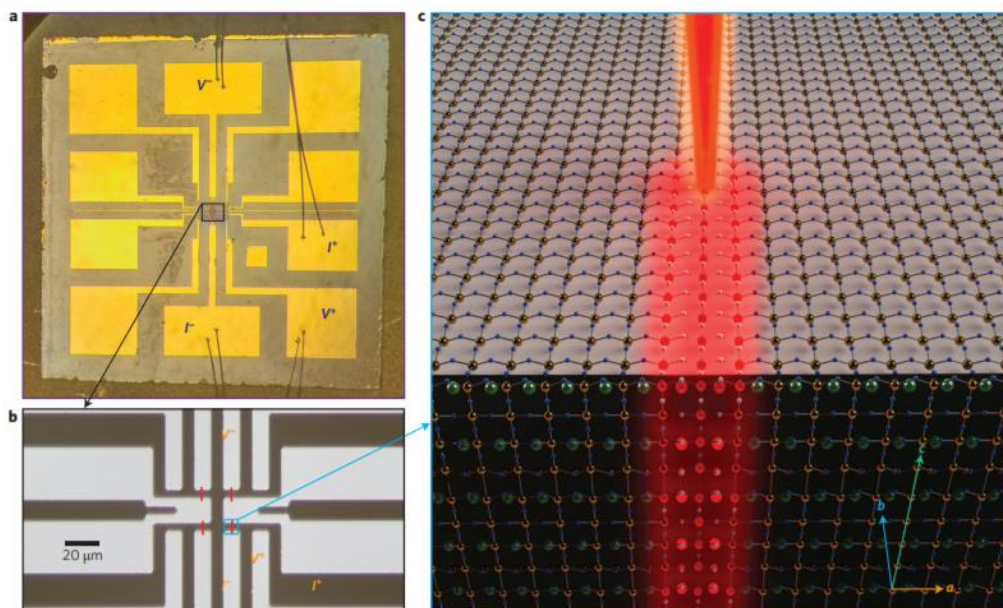


图 5-5 聚焦 He 离子束制作 YBCO-Josephson 结^[113]。(a) Au/YBCO 薄膜光刻后的图案,衬底为 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的氧化铝衬底。(b) 中央区域的放大图案,红线位置的 He-FIB 刻蚀的位置。(c) He-FIB 刻蚀 YBCO 示意图。

Figure 5-5 Focused helium ion beam Josephson junction fabrication. (a) Photograph of a photolithographically patterned Au/YBCO film on a $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ sapphire substrate. (b) Zoomed view of the central substrate region. The red lines indicate where the helium ion beam was scanned to create the junctions. (c) Artistic representation of the focused helium ion beam creating a Josephson junction in the YBCO film.

5.1.2.3 超导滤波器

由于超导体相较于传统滤波器材料,它的微波阻抗要小得多,所以能够大大减小信号的损耗。但是低温超导材料制作的滤波器成本高昂,所以基于高温超导材料制作的滤波器,能够大大降低使用成本,扩展超导器件的应用。YBCO 滤波器如图 5-6 所示。为了降低微波损耗,YBCO 滤波器采用的衬底的介电常数不能过大,一般采用 MgO 或者 LaAlO_3 。首块单面 YBCO 滤波器于 1991 年被制作出来^[192]。随后很快就有人制作出了双面 YBCO 滤波器^[193]。相比于单面 YBCO 滤波器,双面 YBCO 滤波器由于具有超导的接地面,所以损耗更小。次年,人们制备出了大尺寸 YBCO 滤波器^[194]。

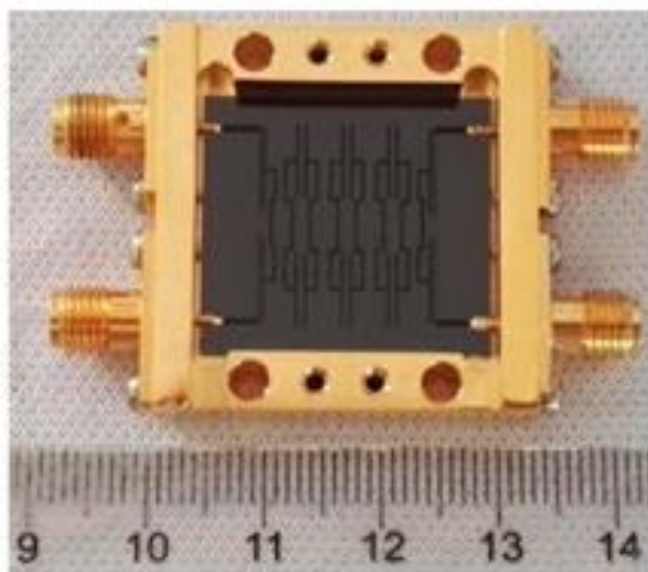


图 5-6 YBCO 超导滤波器。

Figure 5-6 YBCO superconducting filter.

5.1.3 YBCO 应用面临的挑战

YBCO 超导薄膜已经进入了实用化研究阶段，目前已有部分产品投入了商业应用，但是仍然有许多挑战需要克服。

在 YBCO 带材方面，目前已经制备了制备长带材的能力，但是目前 YBCO 超导带材的制造成本过高，目前 YBCO 带材的使用成本大约 200 美元/ $\text{kA} \cdot \text{m}$ 。是铜线的十倍。要降低成本，一是增加 YBCO 层的厚度，提高承载电流的能力。而是进一步提升 YBCO 的临界电流，这需要我们加大对引入钉扎中心的研究。

在 YBCO-Josephson 结方面。面临的主要问题是提升 YBCO 薄膜的平整度和深入研究 He-FIB 工艺对 YBCO 薄膜性质的影响。目前用 He-FIB 制备的 Josephson 结的阵列的一致性还有待提升（阵列中同时存在 SIS 结和 SNS 结），这需要提升 YBCO 样品的均匀性和 He-FIB 的加工工艺。

在 YBCO 滤波器方面。我国面临的问题是大面积、高质量 YBCO 薄膜的制备，以及深入研究 YBCO 表面阻抗背后的因素。

5.2 YBCO 靶材的制备

我们采用固相反应法和放射等离子烧结法（Spark Plasma Sintering, SPS）制备不同 Cu 比例的 YBCO 靶材，其中固相反应法原料为 Alfa Aesar 公司的 99.999% 纯度的 Y_2O_3 粉末、99.999% 纯度的 BaCO_3 粉末和 99.995% 纯度的 CuO 粉末。固相反应法主要烧制 Cu 过量 12% 的靶材（ $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3.36}\text{O}_7$ ）。具体的靶材制备流程如下：

- (1) 配料：按照化学计量比，称量相应质量的 Y_2O_3 粉末、 BaCO_3 粉末和

CuO 粉末。在玛瑙研钵中混合均匀。

- (2) 预烧制：将混合后的粉末在研钵中研磨 2 小时至均匀，然后将粉末放入马弗炉中以 900°C 烧结 12 小时。烧结后取出粉末研磨 2 小时，而后以 950°C 烧结 36 小时。研磨和烧结的步骤重复 5 次。直到研磨出的粉末呈现黑色并伴有部分结晶，如图 5-7 (a) 所示。
- (3) 压靶和烧结：将多次研磨烧结的块材再次研磨成细小颗粒，将颗粒装入模具中，用油压机在 30MPa 下压制成型，最后放入马弗炉中，以 950°C 烧结 36 小时，最终成靶如图 5-7 (b) 所示。

放射等离子烧结法制备 YBCO 靶材的步骤如下：

- (1) 配料：按照化学计量比，称量相应质量的 Y_2O_3 粉末、 BaCO_3 粉末和 CuO 粉末。在玛瑙研钵中混合均匀。
- (2) 预烧制：将混合后的粉末在研钵中研磨 2 小时至均匀，然后将粉末放入马弗炉中以 900°C 烧结 12 小时。烧结后取出粉末研磨 2 小时，而后以 950°C 烧结 36 小时。研磨和烧结的步骤重复 5 次。直到研磨出的粉末呈现黑色并伴有部分结晶。
- (3) 称取 25g YBCO 粉末装入 SPS 模具中，将模具放入 PAS 仪器，再将热电偶放入模具的测温孔内，按下操控按钮降下等离子活化烧结 (Plasma Activated Sintering, PAS) 压头至按键长亮即可关闭腔门，抽取真空至 25Pa 左右，输入 40mA 的初始活化电流，以 0.1KN/s 的速度将压力调节至 37KN ，归零初始纵向位移，即可开始 SPS 烧结。烧结开始后保持升温速率为 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 850°C 左右，然后稳定 10mins ，再以 0.1KN/s 、 $50\text{mA}/\text{min}$ 的速度分别卸去压力、降低电流，待腔内冷却至 100°C 以下即可关闭机械泵恢复气压，取出样品，完成烧结，最终成靶如图 5-7 (c) 所示。

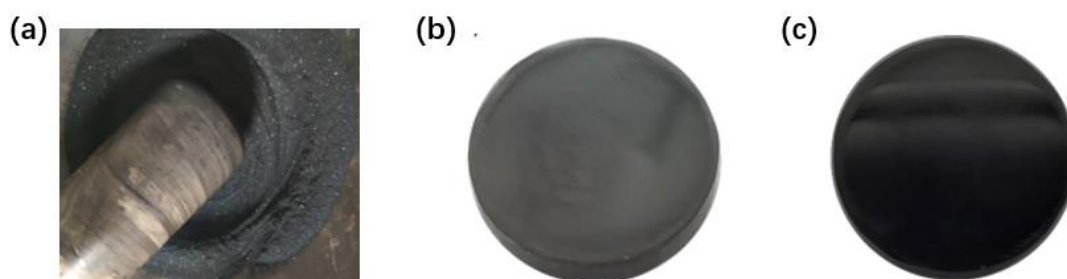


图 5-7 YBCO 靶材。(a) 压制成型前的 YBCO 粉末。(b) 固相反应法烧制的靶材 (致密度 87% 左右)。(c) 热压法烧制的靶材 (致密度 97% 左右)。

Figure 5-7 YBCO target. (a) YBCO powder before pressing molding. (b) Target material fired by solid state reaction method (density around 85%). (c) Target material fired by hot pressing method (density about 97%).

5.3 厚 YBCO 薄膜制备

本章主要介绍厚度在 500nm 以上的 YBCO 薄膜制备。在 YBCO 带材和微波器件的应用中，需要 YBCO 具有较大的厚度。YBCO 薄膜制备是在 PLD 系统上进行的，关于设备的参数已经在第三章做了介绍。下面简单介绍一下薄膜生长流程。

- (1) 置样：将依次经过丙酮、酒精超声清洗的衬底（ MgO 、 LaAlO_3 、 SrTiO_3 ）用银胶贴在基片台上，然后抽真空至 10^{-7} Torr 量级。
- (2) 烘烤：用红外激光加热基片台至 350°C 左右，烘烤 30min，使得银胶中的有机成分挥发。
- (3) 充气：通过针阀将气压调至实验气压（这个过程中关闭分子泵主路，仅开启部分旁路抽气）。
- (4) 升温：调节红外激光器电压和电流，加热基片台至实验温度。
- (5) 预溅射：关闭基片台与靶材之间的挡板，打开固态激光器，溅射金属 YBCO 靶材，一般溅射 3000 个脉冲，消除靶材表面的不纯的物质。
- (6) 正式溅射：打开挡板，打开固态激光器，开始溅射沉积，期间需要控制气压稳定在实验气压。
- (7) 退火：溅射完毕后，向腔体内充入约一个大气压左右的氧气，调节红外激光加热器到实验温度，退火 10 到 70 分钟。
- (8) 镀金：退火完毕后，关闭加热系统，等待温度降低至室温后将腔体抽真空至 10^{-7} Torr 量级，用传样杆将 YBCO 转移至电子束蒸发镀金的腔体中，蒸镀 30nm 到 100nm 的金作为保护层。

5.3.1 沉积温度的影响

固定沉积时的氧压为 0.25Torr，生长了不同沉积温度的 YBCO 薄膜，并对其进行 XRD 测量。沉积温度对 YBCO 成相的影响如图 5-8 所示，在沉积温度低于 720°C 时，YBCO 存在 (1 0 0) 系列的相，也就是 YBCO 的 c 轴和衬底的 ab 面平行生长。随着沉积温度的升高，(1 0 0) 系列的相逐渐消失，薄膜呈 (0 0 1) 单晶相。由于 (1 0 0) 晶相的表面能较低，在沉积温度较低时，衬底上的粒子没有足够的动能进行迁移，所以倾向于形成 (1 0 0) 晶相。在沉积温度较高时，衬底上的粒子有足够的动能迁移到能量较低的位置，所以倾向于形成的更加稳定 (0 0 1) 相。此外随着沉积温度的提升，YBCO 的衍射峰的峰强也有所提升。

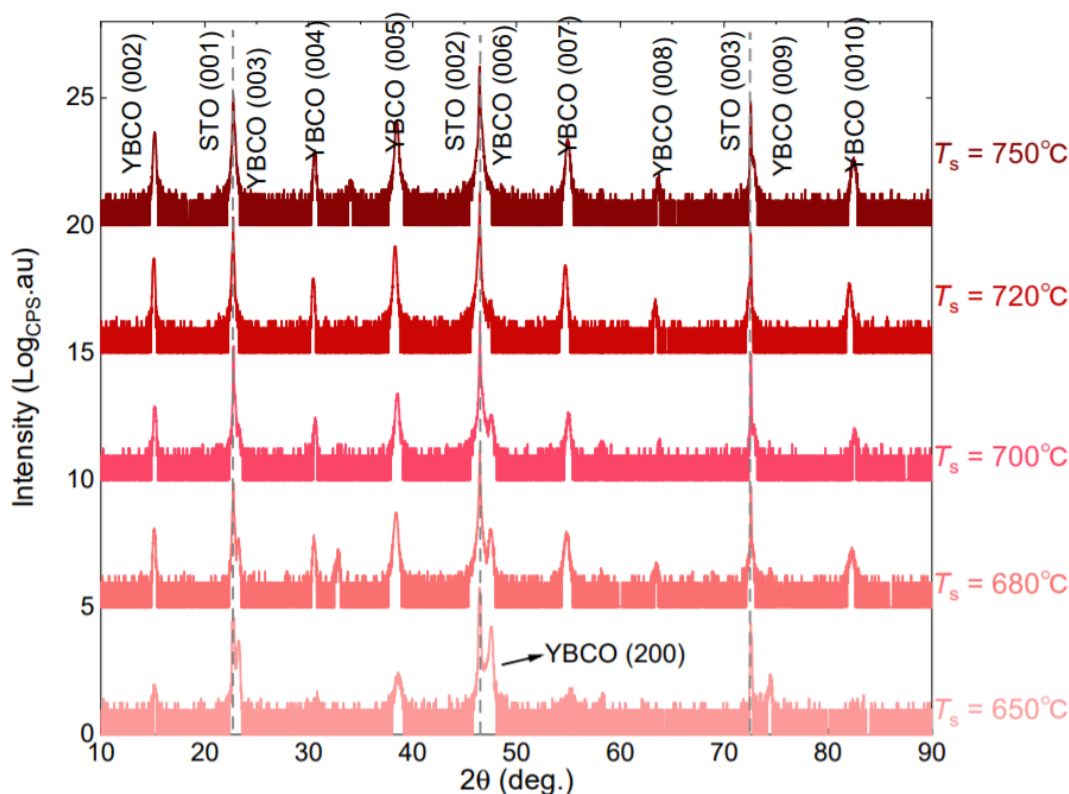


图 5-8 不同温度下沉积的 YBCO 薄膜的面外 XRD。

Figure 5-8 Out-of-plane XRD patterns of ZrN_x films grown at different temperature.

不同沉积温度下的 YBCO 薄膜电阻-温度曲线如图 5-9 所示, 温度低于 650°C 时, (1 0 0) 为主相的 YBCO 电阻率在 $2000\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 左右, T_{c0} 在 75K 左右, 并且具有较大的超导展宽。 T_{c0} 和 $T_{c \text{ onset}}$ 之间的曲线存在两段转折, 说明其中可能存在两种超导相。这可能是 (1 0 0) 相和 (0 0 1) 相的 T_c 不同导致的。当沉积温度在 680°C 时, YBCO 电阻率降低到 100 到 $200\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 之间, T_{c0} 上升到 80K 左右, 随着沉积温度继续升高, YBCO 电阻率继续降低, T_{c0} 和 $T_{c \text{ onset}}$ 继续升高, 并且展宽减小。在 750°C 沉积时, YBCO 的 T_{c0} 达到 92K 左右, 接近 YBCO 的最大值。另外随着沉积温度的上升, YBCO 的线性电阻在 $T = 0$ 时的截距 ρ_0 不断下降。 ρ_0 和 YBCO 和缺陷正相关, 也就是说随着沉积温度的提高, YBCO 内部的缺陷也在减少。低温下生长的 (1 0 0) 相的 T_c 降低, 但是也有文献表明, 通过降低沉积速率, 也可以在相对较高的温度下 (大约 700°C) 生长 (1 0 0) 相的 YBCO^[195,196], 其 T_c 可以在 80K 以上。综合以上结果, 提高沉积温度有利于提升 YBCO 的成相质量和超导电性, 减少杂质和缺陷, 但是过高的沉积温度会使得 YBCO 表面出现发白等现象。

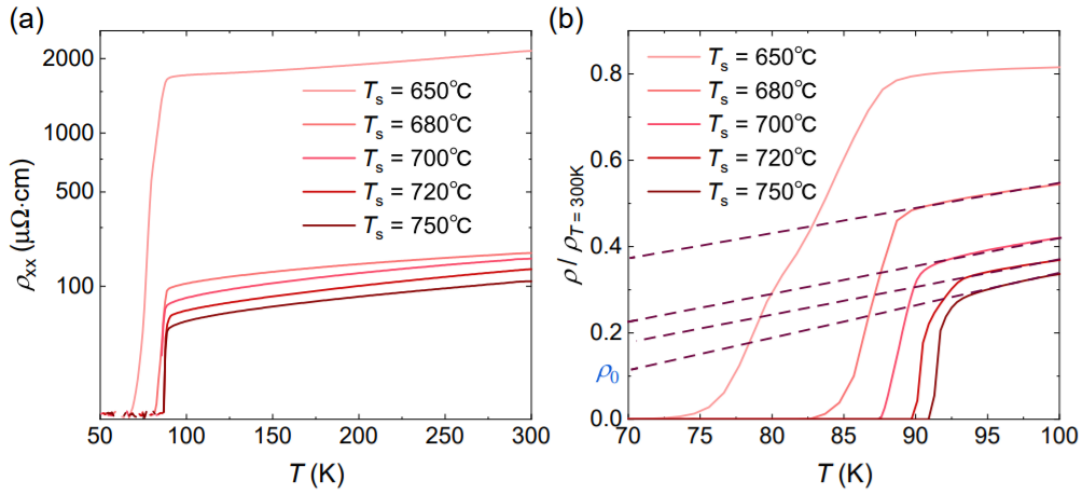


图 5-9 不同沉积温度下 YBCO 薄膜的输运性质。(a) 不同沉积温度下 YBCO 的电阻率-温度曲线。(b) 不同沉积温度下 YBCO 在 T_c 附近的电阻温度曲线。

Figure 5-9 Transport properties of YBCO thin films at different deposition temperatures. (a) Resistivity temperature curves of YBCO at different deposition temperatures. (b) Resistivity temperature curves of YBCO at different deposition temperatures near T_c .

5.3.2 衬底的影响

在相同的条件下生长了 STO、MgO、LAO 三种衬底上生长了 YBCO 薄膜（沉积温度 720°C ，沉积气压 0.3Torr ，退火时间 10min ，退火温度 600°C 左右）。它们的面外 XRD 如图 5-10 (a) 所示。三种衬底上生长的 YBCO 薄膜都是 (0 0 1) 单晶相。样品的输运行为如图 5-10 (b) (c) 所示。STO 和 LAO 衬底上生长的 YBCO 的输运行为几乎一致，MgO 上生长的 YBCO 相对金属性稍差，可能是由于 MgO 衬底与 YBCO 晶格适配度相对较低，增加了 YBCO 内的缺陷导致的。三种衬底上的 YBCO 薄膜 T_{c0} 都接近 91K 。综合来看，三种衬底上生长的 YBCO 在超导电性上差别不大。

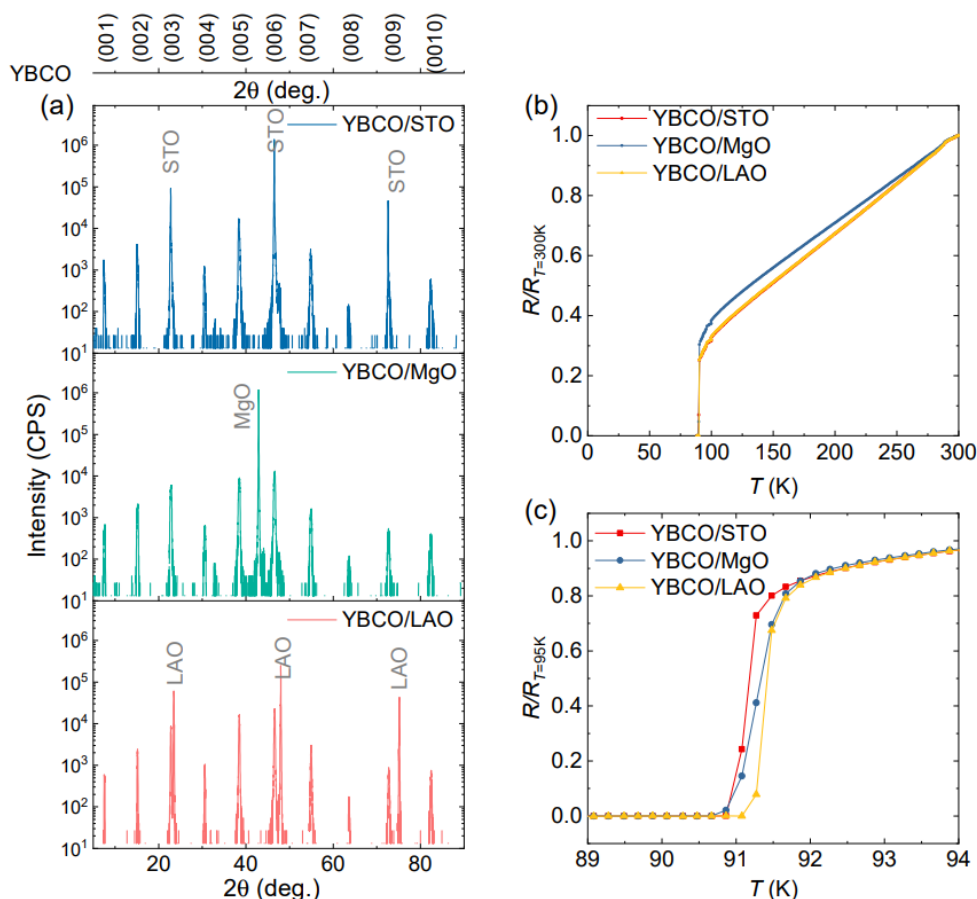


图 5-10 STO、MgO、LAO 三种衬底上生长的 YBCO 的 XRD 和输运行为。(a) STO、MgO、LAO 三种衬底上生长的 YBCO 的面外 XRD。(b) (c) STO、MgO、LAO 三种衬底上生长的 YBCO 的电阻-温度曲线。

Figure 5-10 XRD patterns and transport behavior of YBCO grown on STO, MgO and LAO substrates. (a) Out-of-plane XRD patterns of YBCO grown on STO, MgO and LAO substrates. (b) and (c) Transport behavior of YBCO grown on STO, MgO and LAO substrates.

对三种衬底上的 YBCO 做了 φ 扫描, 结果如图 5-11 所示。在 MgO 衬底生长的 YBCO 样品的 (0 1 3) 面在衬底面内呈现 8 重对称性。而 YBCO 的 ab 面可近似看做四重对称性, 所以 YBCO 在 MgO 衬底的面内存在两种外延方式。在 8 个峰中, 有 4 个峰与 MgO 的 (0 2 2) 面重合, 说明其中一种外延方式是 ab 面外延。另外四个峰与 MgO 的 (0 2 2) 面相差 45° , 说明另外一种外延方式是 YBCO 面内晶轴沿着 MgO 衬底的对角线外延。在 STO 衬底上生长的 YBCO, 其 (0 1 3) 面呈现良好的四重对称性, 并且与 STO 的 (0 2 2) 面重合, 所以 YBCO 在 STO 衬底的面内是 ab 面外延。LAO 上生长的 YBCO, 其 (0 1 3) 面在 φ 轴上有 4 个与 LAO 的 (0 2 2) 面重合的峰, 和 4 个与之相差 45° 的峰, 其强度远远弱于重合的峰。说明 YBCO 与 LAO 衬底面内以 ab 面外延为主, 但是有极少部分沿着对角线外延。造成这种现象的主要原因是衬底与 YBCO 之间

晶格适配度的差别，YBCO 和 STO 衬底的适配度最高，与 LAO 衬底的适配度次之，与 MgO 衬底的适配度最差。

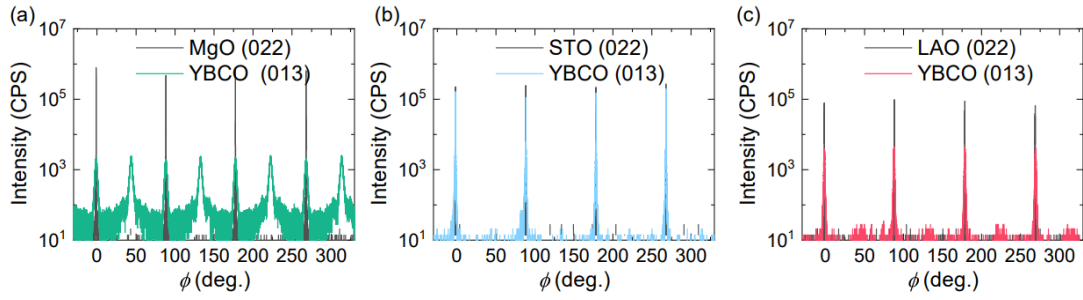


图 5-11 三种衬底生长的 YBCO 的 ϕ 扫描。(a) YBCO/MgO。(b) YBCO/STO。(c) YBCO/LAO。

Figure 5-11 ϕ -scan of YBCO grown on three kinds of substrates. (a) YBCO/MgO. (b) YBCO/STO. (c) YBCO/LAO.

5.3.3 激光能量密度的影响

通过调节固态激光器的输出模式，可以改变单脉冲激光的能量，调节范围在 90mJ 到 280mJ 左右。在实验中，保持沉积温度在 740℃ 左右，沉积气压 0.25Torr，退火温度 650 度左右，退火时间为十分钟，输出的激光能量分别为 100mJ, 150mJ, 250mJ 左右，薄膜的厚度不同激光能量密度下生长的 YBCO 薄膜的成相和电阻率曲线如图 5-12 (a) 所示。在实验范围内，激光能量对 YBCO 的 T_c 影响不大，但是抗磁性测试表明提高激光能量密度，可以显著提升 YBCO 的超导体积分数，如图 5-12 (b) 所示。经过一系列的优化，我们生长的 YBCO 薄膜具有非常高的超导体积分数，并且均匀性良好。

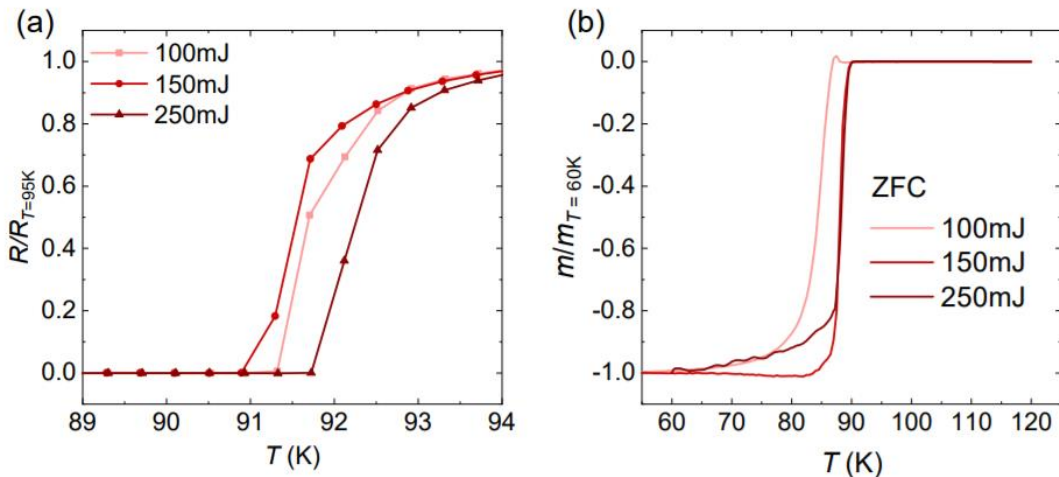


图 5-12 不同激光能量下生长的 YBCO 对比。(a) 不同激光能量生长的 YBCO 的电阻-温度曲线。(b) 不同激光能量生长的 YBCO 的磁化率-温度曲线。

Figure 5-12 Comparison of YBCO grown with different laser energy. (a) Resistance temperature curves of YBCP grown with different laser energy. (b) Susceptibility temperature curves of YBCO grown with different laser energy.

用 SEM 观察不同激光能量下生长的 YBCO 样品表面, 发现 T_c 相近的两个样品, 用较低激光能量生长的 YBCO 表面存在许多析出的晶粒, 而较高能量下生长的 YBCO 表面尽管也存在较多的析出物, 但是析出物的形状不规则, 所以不是 YBCO 小晶粒, 可能是激光能量较高形成的大液滴沉积在衬底上形成的析出物。

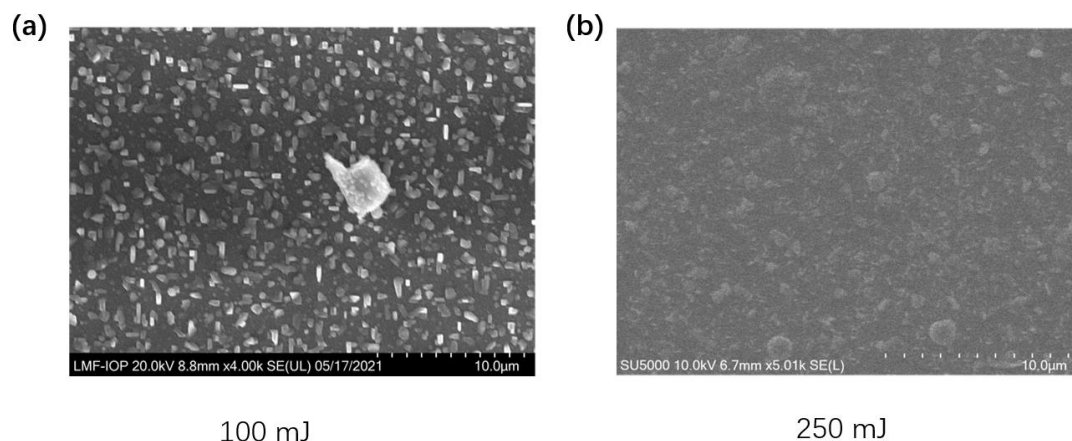


图 5-13 不同激光能量生长的 YBCO 表面形貌。(a) 100mJ 激光能量生长的 YBCO。(b) 250mJ 激光能量生长的 YBCO。

Figure 5-13 Surface morphology of YBCO grown with different laser energy. (a) YBCO grown with 100mJ laser energy. (b) YBCO grown with 250mJ laser energy.

5.3.4 沉积气压的影响

在 0.15Torr-0.6Torr 氧压下在 MgO 衬底上沉积了 YBCO 薄膜。实验中, 单脉冲激光能量保持在 250mJ, 沉积温度为 740℃左右, 在一个大气压左右的氧气氛围中, 退火温度为 650℃左右, 退火时间为 20min 左右。这一批次 YBCO 薄膜的厚度在 800nm 左右。对 YBCO 样品其进行了 XRD、电阻率、以及磁化率测试。在完成一系列测量后, 我们利用微波谐振腔法测试了 YBCO 的微波表面阻抗。

不同氧压下生长的 YBCO 如图 5-13 所示, 在 0.15Torr 氧压下生长的 YBCO 中存在杂相, 通过对比 JADE 数据库, 可以确认杂相是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 或者更低氧含量的 YBCO 的 (1 0 3) 相, 随着氧压的增大, (1 0 3) 峰逐渐消失。

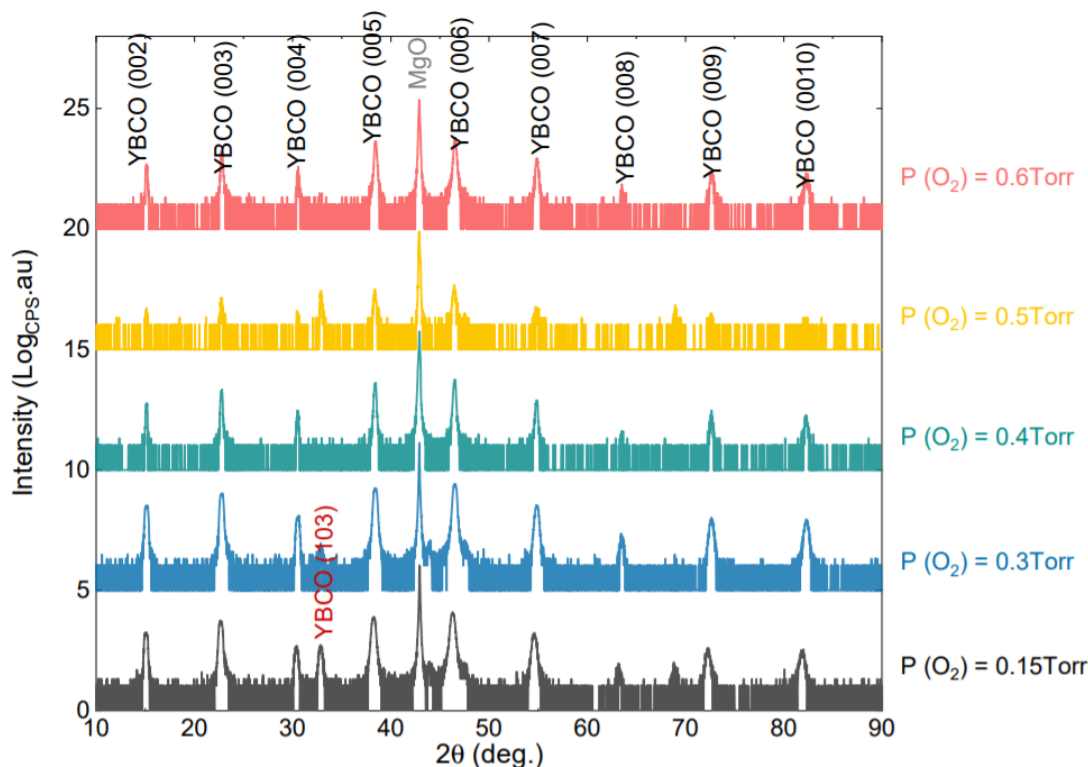


图 5-14 不同氧压下生长的 YBCO 薄膜面外 XRD。

Figure 5-14 Out of plane XRD patterns of YBCO grown at different O_2 pressure.

不同氧压下生长的 YBCO 薄膜的电阻-温度曲线如图 5-15 (a) 所示。在 0.15Torr 氧压下生长的 YBCO 的 T_{c0} 仅有 72K 左右，并且超导展宽接近 20K。此外，在 $T_{c\text{onset}}$ 和 T_{c0} 之间的曲线明显存在两段转折，也就是存在两种 T_c 不同的相。结合 XRD 的结果，在 0.15Torr 氧压下生长的 YBCO 存在氧含量更少的 (1 0 3) 杂相。而在 0.3Torr 到 0.6Torr 氧压下生长的 YBCO，输运行为基本一致。提取出它们的 T_{c0} 和 $T_{c\text{onset}}$ (由于 0.15Torr 生长的 YBCO 存在两个超导相，选取其中较低的一个，较低的 $T_{c\text{onset}}$ 选取的点是开始出现超导转变到出现零电阻之间的曲线中间的转折点)，结果如图 5-15 (b) 所示。随着氧压增大，YBCO 的 T_c 出现了饱和，也就是说并没有出现过掺杂 (O 含量大于 7) 的现象。这个结果和部分前人用 PLD 生长 YBCO 的工作相符合^[197]，也存在许多前人的工作表明 YBCO 在不同的氧压下，仅存在很小的最佳 T_c 区间^[198-199]。可能的原因 YBCO 的退火时间相对较长，所以当 YBCO 达到最佳掺杂后，间隙 O 原子由于较长的退火时间从而被排出。

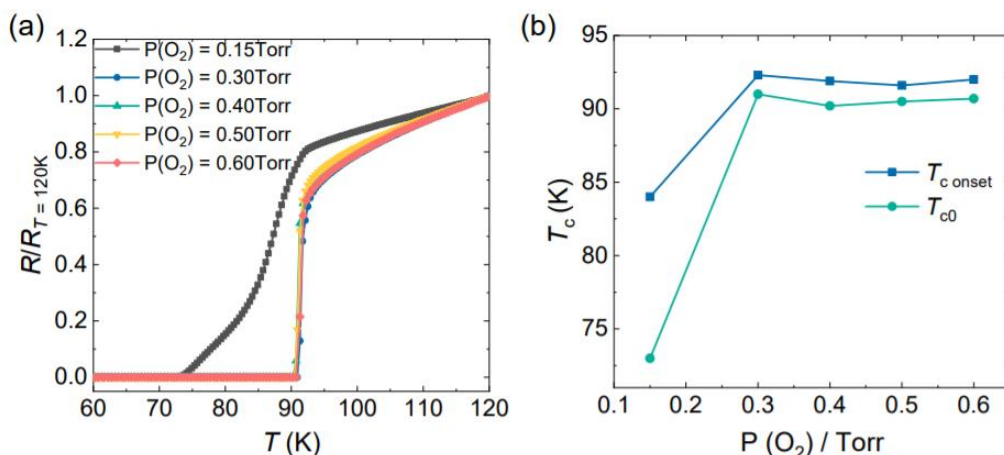


图 5-15 不同氧压的生长的 YBCO 的超导电性。(a) 不同氧压下生长的 YBCO 的电阻-温度曲线。(b) 不同氧压下生长的 YBCO 的 T_c 。

Figure 5-15 Superconductivity of YBCO grown at different O_2 pressure. (a) Resistance temperature curves of YBCO grown at different O_2 pressure. (b) T_c of YBCO grown at different O_2 pressure.

对 0.3Torr 到 0.6Torr 氧压下生长的 YBCO 进行了抗磁性测试，这些样品的磁化率曲线（零场冷曲线）差别不大，所有样品都具有很高的超导百分含量，如图 5-16 (a) 所示。但是通过微波谐振腔法测量它们的微波表面阻抗，其结果表明它们的微波表面阻抗差别非常大，如图 5-16 (b) 和 (c) 所示，随着氧压的增大，YBCO 在 10GHz，液氮温度（77K）的微波表面电阻从 $10\text{m}\Omega$ 开始逐渐下降，在 0.4Torr 和 0.5Torr 之间，生长的 YBCO 的微波表面电阻下降了接近一个量级，而从 0.5Torr 到 0.6Torr，生长的 YBCO 的微波表面电阻变化不大，说明 YBCO 的微波表面电阻，在生长氧压达到某个阈值后，会快速下降，但是随后变化不大。由于这些样品的超导体积分数和厚度都很接近，所示超导含量并不是微波表面电阻的决定性因素。有文献认为 YBCO 微波表面电阻的变化是由于低氧压下，YBCO 中存在较多缺陷与无序导致的^[200]。也有研究表明，YBCO 的微波表面阻抗与临界电流密度呈反比^[201]，而在前人的工作中^[197]，在低氧压下 YBCO 的临界电流密度较低。此外，YBCO 的表面阻抗还与孪晶、晶畴之间的错位等因素有关^[202-203]。所以生长氧压影响了哪些因素从而影响了微波表面阻抗，还有待后续研究。

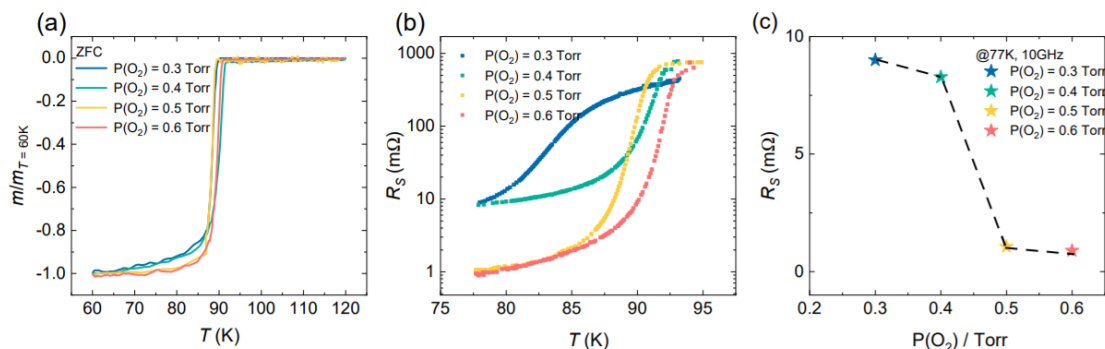


图 5-16 不同氧压下生长的 YBCO 的微波性能^[204]。(a) 不同氧压下生长的 YBCO 的磁化率-温度曲线。(b) 不同氧压下生长的 YBCO 在 10GHz 的微波表面电阻-温度曲线。(c) 不同氧压下生长的 YBCO 的在 10GHz, 77K 下的微波表面电阻。

Figure 5-16 Microwave properties of YBCO grown at different O₂ pressure^[204]. (a) Susceptibility temperature curves of YBCO grown at different O₂ pressure. (b) 10GHz microwave surface resistance temperature curve of YBCO grown at different O₂ pressure. (c) Microwave surface resistance of YBCO grown at different O₂ pressures at 10 GHz, 77 K.

5.4 薄 YBCO 薄膜制备

较大厚度的 YBCO 薄膜不适用于 He-FIB 制备 YBCO-Josephson 结和单光子探测器的应用, 其中 He-FIB 制备 YBCO-Josephson 结需要的 YBCO 薄膜的厚度在 30nm-50nm 之间。而 YBCO 单光子探测器要求的厚度更是在 10nm 左右。此外由于微加工工艺精度的需要, 这两类应用还要求 YBCO 具有良好的表面平整度和洁净度。影响 YBCO 薄膜的平整度和洁净程度的主要因素是 PLD 溅射时产生的大液滴等因素。而采用高致密度靶材能够显著减少大液滴的产生, 但是高致密度靶材由于制备工艺的关系, 生长的薄膜会降低超导电性。本节的主要内容是利用更高致密度的 YBCO 靶材制备具有高平整度的, 厚度在 14-60nm 左右的 YBCO 薄膜。我们通过一系列工艺优化, 使得 YBCO 薄膜具有良好的平整度的同时, 还具有较高的 T_c 。

5.4.1 高致密度靶材

我们使用了由 SPS 制备的致密度 97% 左右的 YBCO 靶 (2 号靶材), 它的 Cu 的比例是 108%。我们首先使用该靶材生长了 50nm, 300nm 和 1 μ m 厚度的 YBCO, 并用 SEM 观察了它们的表面形貌, 并与用较低致密度的 YBCO 靶材 (1 号靶材) 生长的相同厚度的薄膜进行对比, 如图 5-17 所示。用更高致密度制备的 YBCO 薄膜, 在各个厚度上, 表面平整度都远远好于用低致密度靶材生长的薄膜。所以提升靶材的致密度可以显著提升薄膜的平整度。

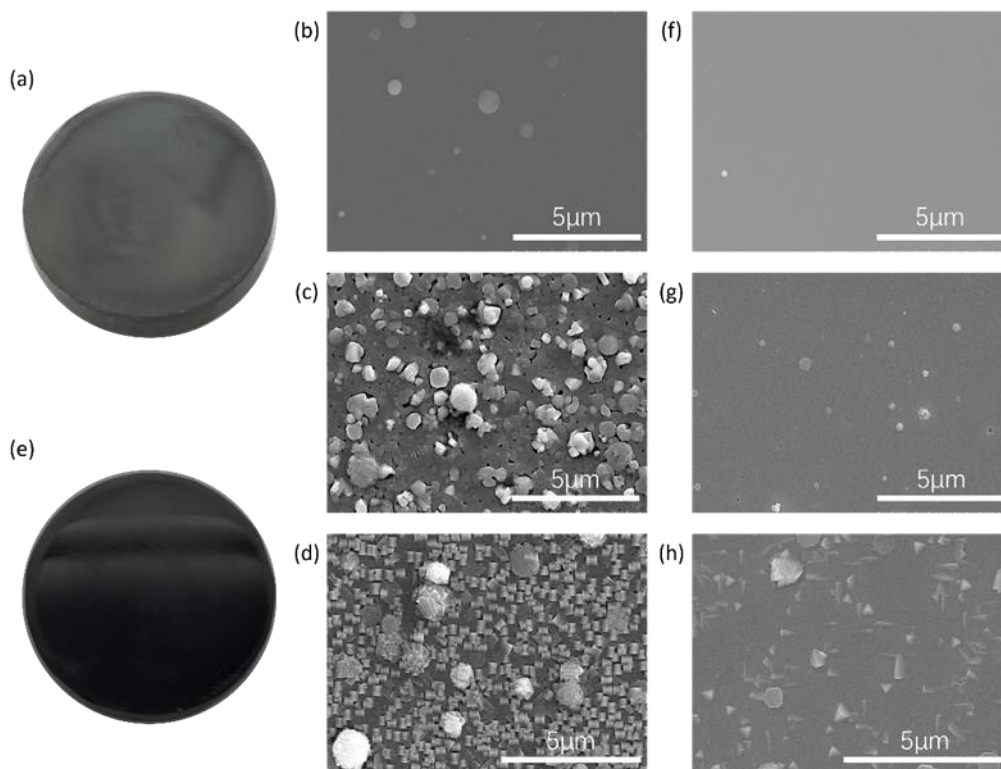


图 5-17 具有不同致密度的 YBCO 靶以及使用该靶沉积的具有不同厚度的 YBCO 膜的表面。

(a) 1 号 YBCO 靶材，致密度 87% 左右。(b) (c) (d) 用 1 号靶材生长的厚度分别为 50nm、300nm、1 μm 的 YBCO 薄膜表面。(e) 2 号 YBCO 靶材，致密度 98% 左右。(f) (g) (h) 用 2 号靶材生长的厚度分别为 50nm、300nm、1 μm 的 YBCO 薄膜表面。

Figure 5-17 YBCO targets with different density and the surfaces of YBCO films with different thicknesses deposited using the targets. (a), YBCO target 1 with the densification of 87%. (b), (c), (d), The surfaces of YBCO films deposited using target 1 with thicknesses of 50nm, 300nm and 1 μm , respectively. (e), YBCO target 2 with the densification of 98%. (f), (g), (h), The surfaces of YBCO films deposited using target 2 with thicknesses of 50nm, 300nm and 1 μm , respectively.

5.4.2 改善超导电性

使用高致密度的 YBCO 靶材与低致密度的靶材生长的 YBCO 薄膜，它的表面平整度虽然大大提升，但是相同条件下生长的 YBCO 薄膜存在 T_c 偏低的问题，如图 5-18 所示。在相同实验条件下（沉积温度 740 $^{\circ}\text{C}$ ，生长氧压 0.4Torr，溅射频率 4Hz，溅射时间 10min，退火温度 650 $^{\circ}\text{C}$ ，退火时间 20min），用 2 号靶材（SPS 烧制，高致密度）生长的 YBCO 薄膜的超导电性远远低于 1 号靶材（固相反应法烧制，低致密度），如图 5-18 所示，在相同条件下 1 号靶材生长的 YBCO 薄膜 T_c 接近 91K，但是 2 号靶材生长的 YBCO 薄膜电阻率在 50K 时仍然没有到零。2 号靶材生长的 YBCO 薄膜存在两个超导转变，并且 T_c 较高的转变的 $T_{c\text{ onset}}$ 接近 90K，说明样品均匀性较差。通过对膜厚的测量，我们发现相同生长条件下，2 号靶材生长的 YBCO 薄膜的厚度远大于 1 号靶材生长的 YBCO

薄膜，如图 5-18 中箭头所指的 SEM 图所示。使用 2 号靶材沉积 YBCO，其沉积速率大约是 1 号靶材的两倍。过快的沉积速率会导致 YBCO 薄膜沉积过程中，羽辉中的粒子在基片上的扩散弛豫时间不足，从而使得薄膜结晶性变差和畸变和缺陷增多，并且减少了每一层 YBCO 与氧气的反应时间，从而减少了 YBCO 的氧含量，使得薄膜超导电性变差和出现不均匀的现象。随后我们采取了一系列工艺优化来提升 SPS 靶材生长的 YBCO 薄膜的超导电性。

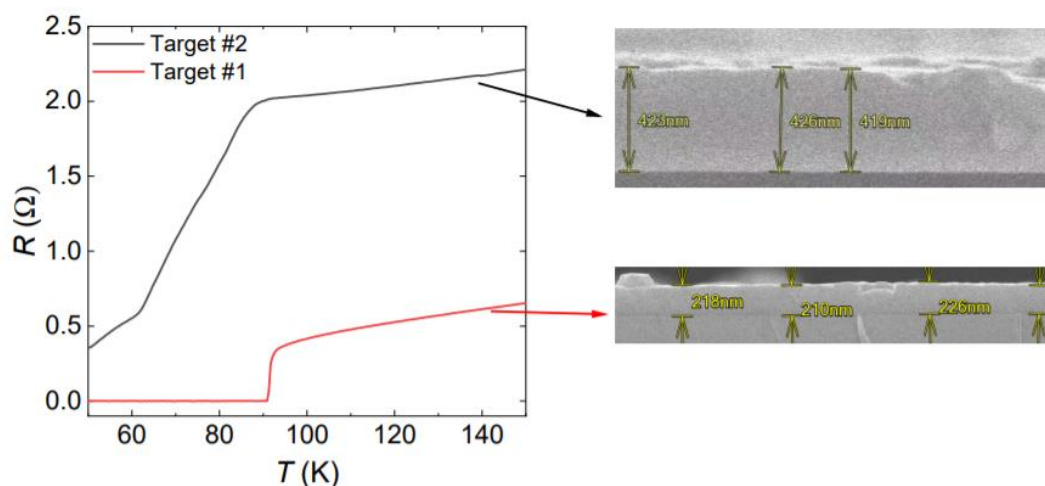


图 5-18 相同生长条件下两种靶材生长的 YBCO 薄膜超导电性对比。箭头所指的分别是两种靶材生长的 YBCO 薄膜的厚度。

Figure 5-18 Comparison of superconductivity of YBCO thin films grown from two target materials under the same growth conditions.

2 号靶材生长薄膜超导电性较差，原因首先是靶材致密度高，羽辉中的粒子浓度高，导致生长速度较快，从而使得薄膜结晶性变差和缺陷增多以及氧元素的补充不足。还有一个原因是靶材在烧制过程中，烧制的腔体是真空环境，导致了靶材本身氧元素缺失。针对以上两个因素，我们采取了改变退火温度，生长速率，生长温度，退火时间等措施。

将退火温度提升至 700℃，结果如图 5-19 (a) 所示。将退火温度升至 700℃ 显著提高了 YBCO 的超导电性。这可能是退火温度的提高使得退火时氧气的活性提升，提高了对薄膜的补氧效率。但是由于在一个大气压氧气环境下，设备目前的加热功率难以升温至更高的温度，所以目前没有尝试更高的退火温度。

保持沉积温度在 700℃ 左右，将溅射时的激光频率从 4Hz 降低到 2Hz 和 1Hz，结果如图 5-19 (b) 所示。降低沉积速率，能够显著改善薄膜的超导电性。在 1Hz 生长的 YBCO 薄膜 T_c 达到 80K 以上。这可能是由于降低沉积速率，使得刚沉积在衬底上的物质有了更充分的弛豫时间，减少了缺陷和畸变，并且氧气与 YBCO 的反应时间变长，从而使得 YBCO 的氧含量提升。

保持其他生长条件不变在 720℃-780℃ 沉积了一系列 YBCO 薄膜，并对其

进行电输运测量，如图 5-19 (c) 所示。2 号靶材的 YBCO 薄膜的最佳沉积温度在 740°C 到 760°C 之间。沉积温度过高或者过低都会降低薄膜的超导电性。最后改变 YBCO 薄膜的退火时间，抗磁性测试结果如图 5-19 (d) 所示。适当延长退火时间 (20min-50min) 可以提高 T_c 和超导百分含量。但是退火时间过长会使得 T_c 和超导百分含量下降。

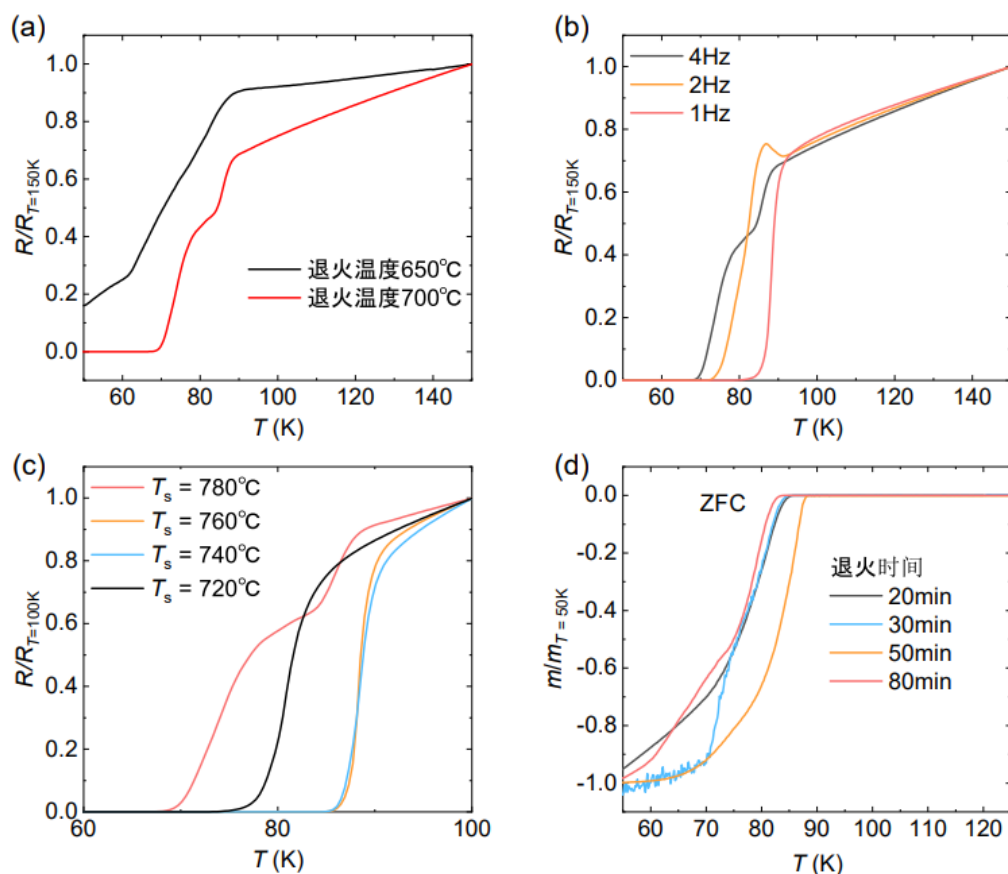


图 5-19 2 号靶材制备的 YBCO 超导电性的改善。(a) 650°C 和 700°C 退火的 YBCO 薄膜超导电性对比。(b) 不同生长速率的 YBCO 薄膜超导电性对比。(c) 不同沉积温度下 2 号靶材生长的 YBCO 薄膜的超导电性对比。(d) 不同退火时间的 YBCO 薄膜的磁化率-温度曲线。

Figure 5-19 Improvement of superconductivity of YBCO grown by target 2. (a) Comparison of superconductivity of YBCO thin films annealed at 650°C and 700°C . (b) Comparison of superconductivity of YBCO thin films with different deposition rate. (c) Comparison of superconductivity of YBCO thin films grown by target 2 at different deposition temperatures. (d) The magnetic susceptibility temperature curves of YBCO films with different annealing times.

5.4.3 不同厚度 YBCO 薄膜

在改善了高致密度靶材生长的 YBCO 薄膜的超导电性后，为了满足 Josephson 结和单光子探测器的需要。我们通过降低生长频率，减少溅射时间来减少 YBCO 薄膜的厚度。我们用 XRR 测量薄膜的厚度，如图 5-20 (a) 所示。

通过 X 射线衍射仪的拟合软件可以拟合出 YBCO 的厚度以及粗糙度。经过拟合，我们的 YBCO 薄膜厚度最小为 14nm，薄膜的粗糙度小于 3nm，其中，厚度为 20nm 和 30nm 的薄膜，粗糙度小于 2nm。图 5-20 (b) 为不同厚度薄膜的电阻率温度曲线，结果表面 14nm 的 YBCO 薄膜 T_{c0} 在 70K 左右。当薄膜厚度达到 60nm 时，YBCO 薄膜的 T_{c0} 接近 90K。抗磁性测试结果也给出了相同的结果，如图 5-20 (c) 所示。

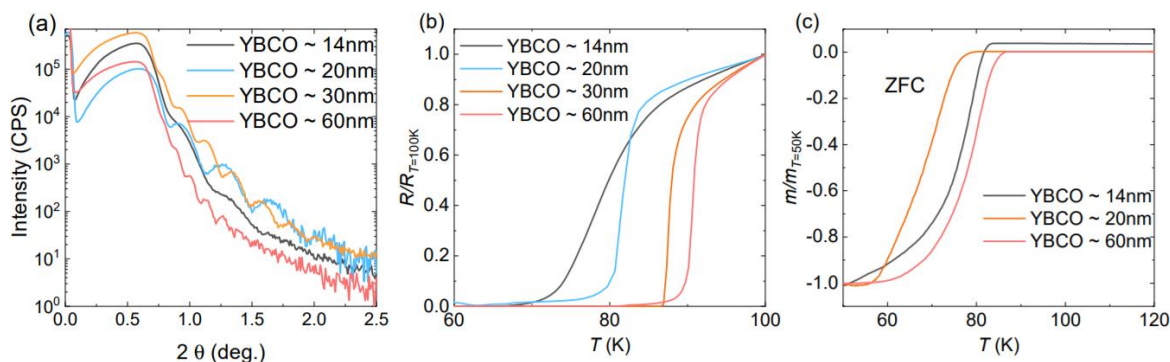


图 5-20 不同厚度的 YBCO 薄膜。(a) 不同厚度 YBCO 薄膜的 XRR 曲线。(b) 不同厚度 YBCO 薄膜的电阻-温度曲线。(c) 不同厚度的 YBCO 薄膜的磁化率曲线 (零场冷)。

Figure 5-20 YBCO films with different thicknesses. (a) XRR curves of YBCO films with different thicknesses. (b) Resistance temperature curves of YBCO thin films with different thicknesses. (c) Magnetic susceptibility curves (ZFC) of YBCO films with different thicknesses.

5.5 本章小结

本章介绍了我们在高质量 YBCO 薄膜生长制备的工作。我们系统性研究了不同因素对 YBCO 薄膜成相、超导电性、微波性能等参数的影响，并针对高致密度的 SSP 靶材进行了工艺优化。我们取得了以下成果：

(1) 我们生长的百纳米以上的厚 YBCO 薄膜的 T_{c0} 接近 92K，并且超导展宽仅有 1K 左右，磁化率曲线表明我们的薄膜具有非常高的超导百分含量和均一性，如图 5-21 (a) 所示。

(2) 我们生长了具有非常高结晶性的 YBCO 薄膜，摇摆曲线表面薄膜的半峰宽仅有 0.11° ，如图 5-21 (b) 所示。

(3) 我们通过使用高致密度靶材，改善了 YBCO 薄膜的表面平整度，30nm 的 YBCO 薄膜粗糙度小于 2nm。随后通过改变退火温度和退火时间，沉积速率等参数，使得 YBCO 仍然具有较高的 T_c 和超导百分含量，如图 5-21 (c) (d) 所示。

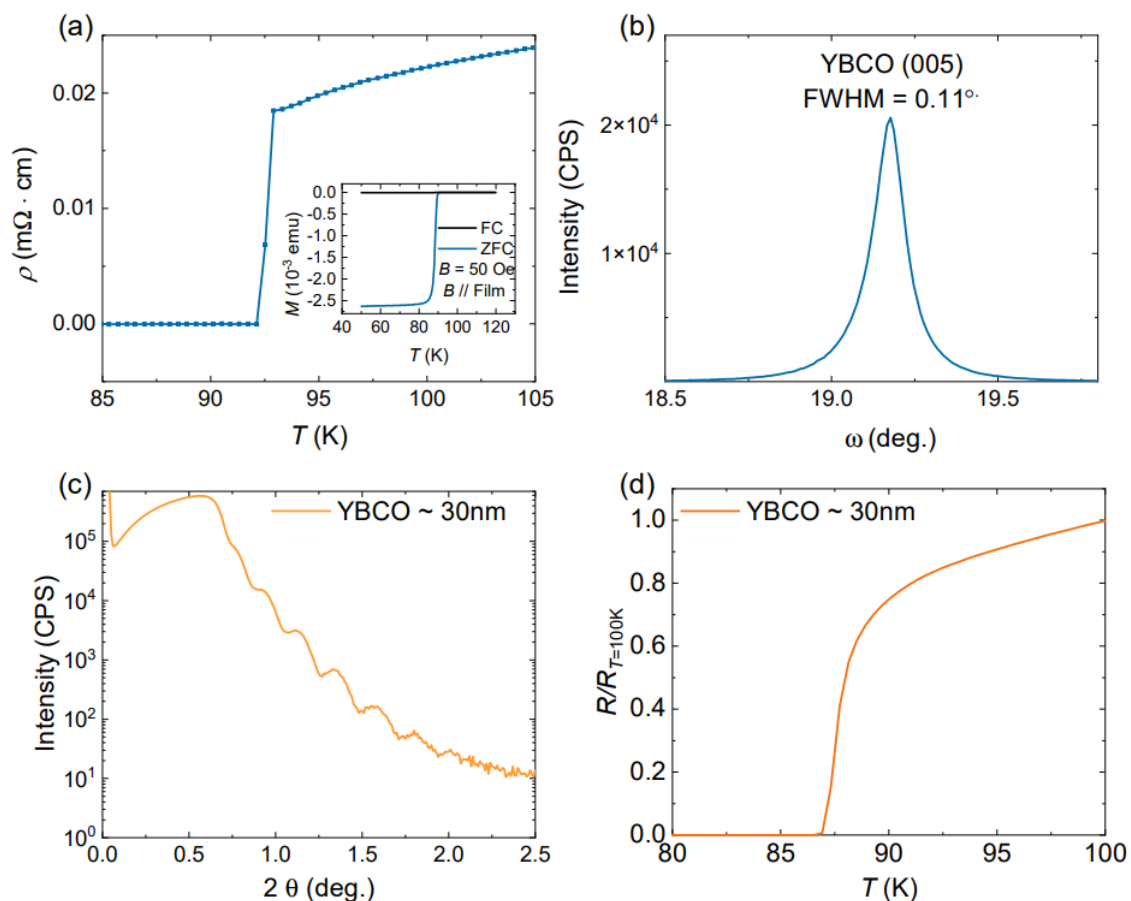


图 5-21 YBCO 薄膜工艺优化成果。(a) 高 T_c ，高超导百分含量。(b) 高结晶性。(c) 30nm 薄膜具有良好的平整度。(d) 30nm 的 YBCO 薄膜仍具有较高的 T_c 。

Figure 5-21 Optimization Results of YBCO Thin Film Process. (a) High T_c , high superconducting percent content. (b) High crystallinity. (c) The 30 nm film has good flatness. (d) The 30 nm YBCO thin film still has a high T_c .

本章工作的意义在于研究了不同应用方向的 YBCO 薄膜的生长工艺，经过工艺优化，我们能够制备能够满足微波器件、Josephson 结、单光子探测器等应用的高质量 YBCO 薄膜。这为 YBCO 超导体的大规模应用打下了基础。

第 6 章 总结与展望

本文主要介绍了过渡金属氮化物超导体和 YBCO 超导薄膜的制备与物性研究工作。氮化物超导体由于具有高硬度、耐腐蚀、高熔点、耐腐蚀等优点，具有广泛的应用价值。大量的研究表明，N 含量对氮化物的超导电性有很大的影响，这与许多非常规超导体具有相似性。并且氮化物中还有存在高温超导体的可能。我们首先通过对 ZrN_x 薄膜生长工艺的研究，制备了一系列不同 N 含量但是具有相同结构的 ZrN_x 薄膜。在此基础上，通过磁控溅射，制备了能用于制作极低温强场温度计的 ZrN_xO_y 薄膜，但是其在强磁场下的精确度还有待改善。通过对 ZrN_x 薄膜进行一系列物性表征。我们发现 ZrN_x 超导相图和高温超导体具有很高的相似性，超导 Dome 都出现在绝缘相的边缘，其金属态也可以比较好地用铜氧化物金属态的线性-平方模型去拟合。但是 ZrN_x 相图背后的机制与高温超导体并不相同。通过更深入的物性研究结合理论计算，揭示了 ZrN_x 超导相图背后的机制，即缺陷和电声耦合强度的变化是 ZrN_x 超导相图背后的驱动力。在缺 N 区，电声耦合强度的减弱和态密度的降低导致了 ZrN_x 超导电性减弱。在富 N 区，多余的 N 原子存在于 Zr 原子之间，使得 Zr 原子的自由电子局域化，导致的超导电性的减弱和消失。通过系统性研究 ZrN_x 的相图，为氮化物的物性研究和应用提供了重要的参考。也为后续在氮化物中探索新的超导体打下了基础。此外， ZrN_x 为非常规超导材料研究提供了一个良好的对比，一个常规的 BCS 超导体，可以通过缺陷，声子的调控，使之出现和非常规超导体极为相似的相图。

在 YBCO 薄膜的工作中，我们系统性地研究了靶材、沉积温度、衬底、激光能量、沉积氛围、退火条件等因素对 YBCO 薄膜的超导电性、结晶性、外延性、和表面平整度的影响。通过这一研究工作，我们不仅能生长高质量的厚 YBCO 薄膜 ($\geq 500\text{nm}$)，也能生长高质量的较薄的 YBCO 薄膜 (14-60nm)。其中，面向滤波器应用的较厚 YBCO 薄膜，具有 92K 的 T_{c0} 以及高度的结晶性，其微波表面电阻优于 $1\text{m}\Omega@10\text{GHz}$, 77K。在面向 Josephson 结应用的 YBCO 薄膜制备过程中，通过优化实现具有良好的超导电性的同时具有良好的表面平整度 (粗糙度 1nm 左右)。

在未来的工作中，在氮化物工作方面，我们生长的 ZrN_xO_y 薄膜在磁场下的精度还需要提升，所以后续工作中将尝试调控生长温度，生长氛围等因素降低磁阻来改善器件在磁场下的表现。提升样品质量后，我们将探索 ZrN_xO_y 温度计的标定、封装等工艺。我们将基于氮化物超导薄膜系统性制备和物性研究的基础，将研究对象转向可能存在高温超导的氮化物体系，例如 Co-N-O 体系和 $\text{Ba}(\text{CoN})_2$ 体系。

在 YBCO 工作方面，由于我们制备了高质量的 YBCO 薄膜，为后续的应用

和物性研究打下了良好的基础。我们之后的工作，将目标从生长高质量 YBCO 薄膜，转向 YBCO 器件的加工，并研究在这一过程中遇到的问题。后续工作中，我们将探索 YBCO 器件的设计和加工工艺，包括用 He-FIB 进行 Josephson 结阵列和超导微波器件的设计和制备。针对 YBCO 器件，系统研究不同尺度上参量对其性能的影响。例如影响 YBCO 微波阻抗受与孪晶、晶畴之间的错位等因素的影响。而 He-FIB 制备 Josephson 结，结的性质受到刻蚀过程中对刻蚀区域 YBCO 晶胞的畸变和氧原子空位的影响。所以，在 YBCO 器件制备的工作中，我们也将开展 YBCO 跨尺度构效关系的研究。这一课题将加深对 YBCO 体系的认识，为 YBCO 的物性和应用研究提供更清晰的参考。在后续工作中，我们将基于高质量 YBCO 薄膜，结合 He-FIB、隧穿电子显微镜、同步辐射等手段，研究这一问题。

参考文献

- [1] H. K. Onnes. Further. Experiments with Liquid Helium. D. On the Change of the Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury[J]. 1911.
- [2] Meissner W, Ochsenfeld R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit[J]. Die Naturwissenschaften, 1933, 21: 787-788.
- [3] 张裕恒. 超导物理[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.
- [4] G. Aschermann, E. Friederich, E. Justi, and J. Kramer, Supraleitfähige Verbindungen mit extrem hohen Sprungtemperaturen (NbH und NbN)[J], Physik Z, 1941, 42: 349.
- [5] J. R. Gavaler, Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K[J], Appl. Phys. Lett, 1973, 23: 480.
- [6] A. Müller. Superconduction of A15-phases in systems V-GA-AL, V-SI-AL, V-GE-AL and V-SB-AL[J]. Z. Naturforsch, 1969, 24: 1134-1145.
- [7] M. Marezio, P. Dernier, J. Remeika, E. Corenzwit, and B. Matthias, Superconductivity of ternary sulfides and the structure of PbMo₆S₈[J], Mater. Res. Bull, 1973, 8, 657.
- [8] Schooley J F, Hosler W R, Cohen M L. Superconductivity in Semiconducting SrTiO₃[J]. Phys. Rev. Lett, 1964, 12: 474-475.
- [9] Johnston D C, Prakash H, Zachariasen W H, Viswanathan R. High temperature superconductivity in the Li-Ti-O ternary system[J]. Materials Research Bulletin, 1973, 8: 777-784.
- [10] L. Forró and F. Beuneu. ESR study of weakly irradiated organic conductors: TMTSF-DMTCNQ and (TMTSF)₂PF₆[J]. Solid State Commun, 1982, 44: 623.
- [11] J. G. Bednorz, K. A. Z. Mueller. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system[J]. Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter, 1986, 64(2): 189-193.
- [12] C. W. Chu, et al. Superconductivity at 52.5 K in the lanthanum-barium-copper-oxide system[J]. Science, 1987, 235(4788): 567.
- [13] 赵忠贤, et al. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性[J]. 科学通报, 1987, 32(6): 412-414.
- [14] M. K. Wu, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure[J]. Phys. Rev. Lett, 1987, 58(9): 908-910.
- [15] A. Schilling, et al. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system [J]. Nature, 1993, 363(6424): 56-58.
- [16] L. Gao, et al. Superconductivity up to 164 K in HgBa₂Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+δ} (m=1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures [J]. Phys. Rev. B, 1994, 50(6): 4260-

- 4263.
- [17] Kamihara Y, et al. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c = 26$ K[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296-3297.
- [18] Chen X, et al. Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [J]. *Nature*, 2008, 453: 761-762.
- [19] Chen G, et al. Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [J]. *Phys. Rev. Lett*, 2008, 100: 247002.
- [20] Ren Z, et al. Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ [J]. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25: 2215-2216
- [21] S. Margadonna, et al. Crystal structure of the new $\text{FeSe}_{(1-x)}$ superconductor[J]. *Chem. Commun.* 2008, 5607–5609.
- [22] B. Lei, et al. Evolution of High-Temperature Superconductivity from a Low- T_c Phase Tuned by Carrier Concentration in FeSe Thin Flakes. *Phys. Rev. Lett*, 2016, 116: 077002.
- [23] Wang, Q. Y. et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO_3 [J]. *Chin. Phys. Lett*, 2012, 29: 037402.
- [24] Li, D, et al. Superconductivity in an infinite-layer nickelate[J]. *Nature*, 2019; 572: 624–627.
- [25] Gorter C J, Casimir H. On supraconductivity I[J]. *Physica*, 1934, 1: 306-320.
- [26] London F, London H. The electromagnetic equations of the supraconductor[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 1935, 149: 0071-0088.
- [27] Pippard A B. An Experimental and Theoretical Study of the Relation between Magnetic Field and Current in a Superconductor[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 1953, 216: 547-568.
- [28] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Theory of Superconductivity[J]. *Phys Rev*, 1957, 108: 1175-1204.
- [29] Zhang X, Yu H, He G, Hu W, Yuan J, Zhu B, Jin K. Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors[J]. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 2016, 525-526: 18-43.
- [30] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J. From quantum matter to hightemperature superconductivity in copper oxides[J]. *Nature*, 2015, 518: 179-186.
- [31] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, Paglione J, Greene R L. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors[J]. *Nature*, 2011, 476: 73-75
- [32] Anderson P W, Lee P A, Randeria M, Rice T M, Trivedi N, Zhang F C. The physics behind high-temperature superconducting cuprates: the plain vanilla

- version of RVB[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16: R755-R769.
- [33] Li J. Spin fluctuations and unconventional superconducting pairing[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70: 017408.
- [34] 韩汝珊, 闻海虎, 向涛. 铜氧化物高温超导电性实验与理论研究[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [35] Dahm T, et al. Strength of the spin-fluctuation-mediated pairing interaction in a high-temperature superconductor[J]. *Nature Physics*, 2009, 5: 217-221.
- [36] Wakimoto S, Zhang H, Yamada K, Swainson I, Kim H, Birgeneau R J. Direct relation between the low-energy spin excitations and superconductivity of overdoped high-T_c superconductors[J]. *Phys. Rev. Lett*, 2004, 92: 217004.
- [37] Uemura Y J, et al. Basic similarities among cuprate, bismuthate, organic, Chevrel-phase, and heavy-fermion superconductors shown by penetration-depth measurements[J]. *Phys. Rev. Lett*, 1991, 66: 2665-2668.
- [38] Homes C C, et al. A universal scaling relation in high temperature superconductors[J]. *Nature*, 2004, 430: 536-539.
- [39] Bžvič I, e X, Wu J, Bllinger A T. Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density[J]. *Nature*, 2016, 536: 309-311.
- [40] Josephson B D. Possible new effects in superconductive tunnelling[J]. *Physics Letters*, 1962, 1: 251-253.
- [41] Scanlan R M, Malozemoff A P, Larbalestier D C. Superconducting materials for large scale applications[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2004, 92(10): 1639-1654.
- [42] Wilson M N. Superconducting magnets[M]. Clarendon Press, 1983
- [43] M. N. Wilson, C. R. Walters, J. D. Lewin, and P. F. Smith. Experimental and theoretical studies of filamentary superconducting composites[J]. *J. Physics D, Appl. Phys.*, 1970, 3: 1517–1583.
- [44] D. C. Larbalestier, L. Chengren, W. Starch, and P. J. Lee. Limitation of critical current density by intermetallic formation in fine filament Nb–Ti superconductors[J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1985, 32: 3743–3745.
- [45] M. T. Taylor et al. Co-processed Nb–25% Zr/Cu composite[J]. *Cryogenics*, 1971, 11: 224–226.
- [46] E. Gregory, T. S. Kreillick, A. K. Ghosh, and W. B. Sampson. Importance of spacing in the development of high current densities in multifilamentary superconductors[J]. *Cryogenics*, 1987, 27:178–182.
- [47] P. J. Lee and D. C. Larbalestier, Development of nanometer scale structures in composites of Nb–Ti and their effect on the superconducting critical current density[J]. *Acta Metallurgica*, 1987, 35: 2523–2536.
- [48] G. L. Dorofejev, E. Yu. Klimenko, and S. V. Frolov, Artificial pinning centers[J]. in *Proc. 9th Conf. Magnet Technology*, C. Marinucci and P. Weymuth, Eds., 1985, 564–566.

- [49] N. Mitchell et al. Strand production and benchmark testing for the ITER model coils[J], IEEE Trans. Appl. Superconduct. 1995, 5: 905–908.
- [50] R. M. Scanlan. Conductor development for high energy physics—Plans and status of the U.S. program[J]. IEEE Trans. Appl. Superconduct. 2001, 11: 2150–2155.
- [51] J. Nagamatsu, et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride[J]. Nature, 2001, 410: 63–64.
- [52] H. J. Choi et al., The origin of anomalous superconducting properties of MgB [J]. Nature, 2002, 418: 758–760.
- [53] A. Gurevich, Enhancement of H by nonmagnetic impurities in dirty two-gap superconductors[J]. Phys. Rev. B, 2003, 67:185 415–13.
- [54] A. Gurevich, et al., Very high upper critical fields in MgB produced by selective tuning of impurity scattering[J]. Supercond. Sci. Technol. 2004, 17: 278–286.
- [55] Braccini V, et al. High-field superconductivity in alloyed MgB₂ thin films[J]. Phys.Rev.B, 2005, 71(1):012504(1-4).
- [56] Matthias BT, Hulm JK. A search for new superconducting compounds[J]. Phys. Rev, 1952, 87:799–806.
- [57] Seo H S, et al. Growth and physical properties of epitaxial HfN layers on MgO(001)[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(1):878-884.
- [58] Katsuhiko Wakasugi, et al. Superconductivity of reactivity sputtered TaN film for ULSI process[J]. Physica B: Condensed Matter, 1997, 239: 29-31.
- [59] Pracht, et al. Direct observation of the superconducting gap in a thin film of titanium nitride using terahertz spectroscopy.[J]. Phys. Rev. B: Condensed Matter & Materials Physics, 2012, 86: 184503.
- [60] Chhowalla M, Unalan HE. Thin films of hard cubic Zr₃N₄ stabilized by stress[J]. Nat. Mater, 2005, 4:317.
- [61] W. D. Sproul. New Routes in the Preparation of Mechanically Hard Films[J]. Science, 1996, 273:889.
- [62] L. A. Donohue, et al. Synthesis, Structure, and Applications of Nanoscale Multilayer/Superlattice Structured PVD Coatings. Surf. Coat. Technol, 1997, 226:94–95.
- [63] Sb A, et al. Improving stability of ALD ZrN thin film coatings over U-Mo dispersion fuel[J]. Applied Surface Science, 2020,533.
- [64] Ke Y E, Chen Y I. Effects of Nitrogen Flow Ratio on Structures, Bonding Characteristics, and Mechanical Properties of ZrN_x Films[J]. Coatings, 2020, 10(5):476.
- [65] Khatkhatay F, et al. Diffusion barrier properties of nitride-based coatings on fuel cladding[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 580:442-448.
- [66] Chen C, et al. Influence of the preferred orientation and thickness of zirconium nitride films on the diffusion property in copper[J]. Journal of vacuum science &

- technology. B, *Microelectronics and nanometer structures: processing, measurement, and phenomena: an official journal of the American Vacuum Society*, 2004, 22(3):1075 - 1083.
- [67] Gol'tsman, G. N, et al. Picosecond superconducting single-photon optical detector[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(6):705-707.
- [68] Hadfield R H. Single-photon detectors for optical quantum information applications[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(12):696-705.
- [69] Natarajan C M, et al. Superconducting nanowire single-photon detectors: physics and applications[J]. *Superconductor Science & Technology*, 2012, 25 (6).
- [70] 尤立星. 超导纳米线单光子探测技术进展[J]. *中国科学: 信息科学*, 2014(3):19.
- [71] Zhang, L. B, et al. Detection of infrared photons with a superconductor[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54: 2150-2153.
- [72] Wang Y, et al. Wavelength dependence of intrinsic detection efficiency of NbN superconducting nanowire single-photon detector[J]. *中国物理 B: 英文版*, 2019, 28(7):4.
- [73] Cheng R, et al. Epitaxial niobium nitride superconducting nanowire single-photon detectors[J]. *Appl. Phys. Lett*, 2020, 117: 132601.
- [74] Engel A, et al. Temperature-dependence of detection efficiency in NbN and TaN SNSPD[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2013, 23(3):2300505-2300505.
- [75] Dorenbos S N, et al. Low gap superconducting single photon detectors for infrared sensitivity[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(25):705.
- [76] Miki S, et al. Superconducting NbTiN Nanowire Single Photon Detectors with Low Kinetic Inductance[J]. *Applied Physics Express*, 2013, 2(7):075002-075002-3.
- [77] Roach W M, et al. NbN thin films for superconducting radio frequency cavities[J]. *Superconductor Science & Technology*, 2012, 25(12):125016.
- [78] Pan V, et al. The properties of ZrN films and ZrN-based tunnel junctions[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2003, 23(2):1436-1439.
- [79] Oates D E, et al. Surface-impedance measurements of superconducting NbN films[J]. *Phys. Rev. B, Condensed matter*, 1991, 43(10):7655-7663.
- [80] Seo H S, et al. Growth and physical properties of epitaxial HfN layers on MgO(001)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(1):878-884.
- [81] H Ye, et al. Spin valve effect in VN/GaN/VN van der Waals heterostructures[J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 103: 035423.
- [82] Zhu Y B, et al. Low-Temperature Growth of Highly Crystalline Superconducting ZrN Thin Film on c-GaN Layer by Pulsed Laser Deposition[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, 46(41-44):L1000-L1002 .

- [83] Shin, C.-S. Growth, surface morphology, and electrical resistivity of fully strained substoichiometric epitaxial TiN ($0.67 \leq x \leq 1.0$) layers on MgO (001)[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95: 356-362.
- [84] Seo, H. S. et al. Growth and physical properties of epitaxial HfN layers on MgO(001). Journal of Applied Physics, 2004, 96, 878-884.
- [85] Breznay, N. P, et al. Superconductor to weak-insulator transitions in disordered tantalum nitride films[J]. Phys. Rev. B, 2017, 96: 134522.
- [86] Kalal, S., Gupta, M. & Rawat, R. N concentration effects on structure and superconductivity of NbN thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 851, 155925.
- [87] Grewe J, Schilling J S, Luo H L. Superconductivity of VN under Pressure[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1987, 26(S3-2):955-.
- [88] Yamanaka S, Hotehama KI, Kawaji H. Superconductivity at 25.5K in electron-doped layered hafnium nitride[J]. Nature, 1998, 392:580–582.
- [89] Nakagawa Y, et al. Gate-controlled BCS–BEC crossover in a two-dimensional superconductor[J]. Science, 2021, 372:190–195.
- [90] Kasahara Y, Kuroki K, Yamanaka S, Taguchi Y. Unconventional superconductivity in electron-doped layered metal nitride halides MNX ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $X = \text{Cl, Br, I}$). Physica C, 2015, 514:354–367.
- [91] Q. Zhang, K. Jiang, Y. H. Gu, and J. P. Hu, Unconventional high temperature superconductivity in cubic zinc-blende transition metal compounds[J]. Sci.China-Phys. Mech. Astron, 2020, 63: 277411.
- [92] 顾雨豪, 蒋坤, 吴贤新, et al. Cobalt-Dimer Nitrides: A Potential Novel Family of High-Temperature Superconductors[J]. 中国物理快报:英文版, 2022, 39(9):5.
- [93] L. Masur. Industrial high temperature superconductors: Perspectives and milestones[J]. IEEE Trans. Appl. Superconduct. 2022, 12: 1145–1150.
- [94] A. P. Malozemoff, et al. HTS wire: Status and prospects[J]. Physica C, 2003, 386: 424–430.
- [95] Newson M S, et al. Progress in the Design and Operation of High-T \sim c Coils Using Dip-Coat BSCCO-2212/Ag Tape[J]. Applied Superconductivity IEEE Transactions on, 2002, 12(1):725-728.
- [96] H. W. Weijers, et al. Development and testing of a 3 T Bi-2212 insert magnet for high field NMR[J]. IEEE Trans. Appl. Superconduct. 1999, 9: 563–566.
- [97] S. R. Foltyn, et al. Strongly coupled critical current density values achieved in YBa Cu O coated conductors with near-single-crystal texture[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82, 4519–4521.
- [98] A. Goyal, et al. Recent progress in the fabrication of high-J tapes by epitaxial deposition of YBCO on RABiTS[J]. Physica C, 2001, 357–360: 903–913.
- [99] K. Ohmatsu, et al. Development of in-plane aligned YBCO tapes fabricated by inclined substrate deposition[J]. Physica C, 2001, 357–360: 946–951.

- [100] Aslanoglu Z, et al. Silver doped YBCO coated conductor development by sol-gel process[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2003, 13(2):2755-2757.
- [101] Zhao X, et al. Preparation of YBCO Coated Conductors on RABiTS Substrate with Advanced TFA-MOD Method[J]. 稀有金属材料与工程, 2011(S3):4.
- [102] Mutlu I H, et al. Non-vacuum YBCO films on buffer layered Ni tapes: Processing, growth and properties[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2000, 10(1):1154-1157.
- [103] Shin G M, et al. Fabrication of high-jc YBCO films by the TFA-MOD Process using YBCO powder as precursor[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2005, 15(2):2649-2651.
- [104] Amemiya N, et al. Lateral J c distribution of YBCO coated conductors fabricated by IBAD/MOCVD process[J]. Physica C Superconductivity & Its Applications, 2006, 445-448(none):712-716.
- [105] Yamada Y, et al. Rapid production of buffered substrates and long length coated conductor development using IBAD, PLD methods and "Self-Epitaxial" ceria buffer[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2005, 15(2):2600-2603.
- [106] Matias V, Hammond R H. YBCO Superconductor Wire based on IBAD-Textured Templates and RCE of YBCO: Process Economics[J]. Physics Procedia, 2012, 36(1):1440-1444.
- [107] Xing X, et al. Photoresponse above 85 K of selective epitaxy grown high- T_c superconducting microwires[J]. Applied Physics Letters, 2020, 117(3):032602.
- [108] Pauza, A, et al. High- T_c Josephson junctions by electron beam irradiation[J]. IEEE Trans. Appl. Supercond, 1993, 3: 2405–2408.
- [109] Tolpygo, S. K. et al. High quality $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Josephson junctions made by direct electron beam writing. Appl. Phys. Lett, 1993, 63:1696–1698.
- [110] Tinchev, S. S. Investigation of RF SQUIDS made from epitaxial YBCO films. Supercond. Sci. Tech, 1990, 3: 500–503.
- [111] Myoren, et al. High- T_c ramp-type Josephson junctions on MgO substrates for terahertz applications[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 1998, 8(3):132-136.
- [112] Foley C P, et al. Fabrication and characterization of YBCO single grain boundary step edge junctions[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2002, 9(2):4281-4284.
- [113] Ma, Meng, K, et al. Nano Josephson superconducting tunnel junctions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ directly patterned with a focused helium ion beam[J]. Nature nanotechnology, 2015, 10:598-602.

- [114] Kamal S, Bonn D A, Goldenfeld N, et al. Penetration depth measurements of 3D XY critical behavior in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ crystals[J]. *Phys. Rev. Lett*, 1994, 73(13):1845.
- [115] A. Gurevich. Iron-based superconductors at high magnetic fields. *Rep. Prog. Phys*, 2011, 74: 124501.
- [116] Hosono H, et al. Recent advances in iron-based superconductors toward applications[J]. *Materials Today*, 2018,21:278.
- [117] Zhang X, et al. Superconducting Properties of 100-m Class $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Tape and Pancake Coils[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2017, 27(4): 7300705.
- [118] Wang D, Kong L, Fan P, et al. Evidence for Majorana bound states in an iron-based superconductor[J]. *Science*, 2018, 362(6412):1797.
- [119] Zhang P, et al. Observation of topological superconductivity on the surface of an iron-based superconductor[J]. *Science*, 2018, 360(6385):182-186.
- [120] Liu Q, et al. Robust and clean Majorana zero mode in the vortex core of high-temperature superconductor $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFeSe}$ [J]. *Phys. Rev. X*, 2018, 8(4):041056.
- [121] Machida T, et al. Zero-energy vortex bound state in the superconducting topological surface state of $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ [J]. *Nature Materials*, 2019, 18(8):811-815
- [122] Zhang P, et al. Multiple topological states in iron-based superconductors[J]. *Nature Physics*, 2019, 15:41-47.
- [123] Liu W, Cao L, Zhu S, et al. A new Majorana platform in an Fe-As bilayer superconductor[J]. *Nature Communications*, 2019, 11:5688.
- [124] Lin Z, et al. Enhancement of the lower critical field in FeSe-coated Nb structures for superconducting radio-frequency applications[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2021, 34: 015001.
- [125] 张端明. 脉冲激光沉积动力学原理[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [126] Maeda A, Kitano H, Inoue R. Microwave conductivities of high-*t*-oxide superconductors and related materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, 17: R143-R185.
- [127] H Jiménez, Restrepo E, Devia A. Effect of the substrate temperature in ZrN coatings grown by the pulsed arc technique studied by XRD[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(3-4):1594-1601.
- [128] Benia H M, Guemmaz M, Schmerber G, et al. Investigations on non-stoichiometric zirconium nitrides[J]. *Applied Surface Science*, 2002, 200(1-4):231-238.
- [129] Zerr A, Miede G, Riedel R. Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th3P4 structure[J]. *Nature Mater*, 2003, 2:185-189.
- [130] Chhowalla M, Unalan HE. Thin films of hard cubic Zr_3N_4 stabilized by stress. *Nat. Mater*, 2005, 4:317.

- [131] S, Schleussner, and, et al. Reactively sputtered ZrN for application as reflecting back contact in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2009.517 :5548-5552.
- [132] Pierson H O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides; Properties, Characteristics, Processing and Applications*[M]. noyes publication new york ny, 1996.
- [133] Rawat V, et al. Thermal conductivity of (Zr,W)N/ScN metal/semiconductor multilayers and superlattices[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(1):4016.
- [134] A. Travelli. *The US RERTR Program status and progress International Meeting on Reduced En-richment for Research and Test Reactors* (1997).
- [135] Jiao L, et al. Radiation tolerant nanocrystalline ZrN films under high dose heavy-ion irradiations[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(14):306-316.
- [136] Leenaers A, et al. Fuel swelling and interaction layer formation in the SELENIUM Si and ZrN coated U(Mo) dispersion fuel plates irradiated at high power in BR2[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 458:380-393.
- [137] A R J, et al. Heavy ion irradiation of UMo/Al samples PVD coated with Si and ZrN layers - ScienceDirect[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 434(1 - 3):296-302.
- [138] Khatkhatay F, et al. Diffusion barrier properties of nitride-based coatings on fuel cladding[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 580:442-448.
- [139] Kuo Y, et al. Evaluation of the thermal stability of reactively sputtered (Ti, Zr)N_x nano-thin films as diffusion barriers between Cu and Silicon[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 484(1-2):265-271.
- [140] Chen C, Influence of the preferred orientation and thickness of zirconium nitride films on the diffusion property in copper[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2004, 22, 1075.
- [141] Ruan J L, et al. Investigation of substrate bias effects on the reactively sputtered ZrN diffusion barrier films[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(5):1999-2005.
- [142] Zhan G, et al. Study of temperature sensitivity and impedance spectroscopy of zirconium oxynitride thin film thermistors[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 28(13):9653-9657.
- [143] Jin, Q. et al. Strain-mediated high conductivity in ultrathin antiferromagnetic metallic nitrides[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33, 2005920.
- [144] Fradkin E, Kivelson SA, Tranquada JM. Colloquium: theory of intertwined orders in high temperature superconductors[J]. *Rev. Mod. Phys* 2015; 87:457.
- [145] Armitage NP, Fournier P, Greene RL. Progress and perspectives on electron-doped cuprates[J]. *Rev. Mod. Phys* 2010; 82:2421–2487.
- [146] Mizuguchi Y, Takano Y. Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based superconductor[J]. *J. Phys. Soc. Jpn*, 2010, 79:102001.

- [147] Hosono H, et al. Recent advances in iron-based superconductors toward applications[J]. *Materials Today*, 2017:S1369702117306545.
- [148] Motoki Osada, et al. Phase diagram of infinite layer praseodymium nickelate $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ thin films[J]. *Phys. Rev. Mater*, 2020, 4: 121801(R).
- [149] Cao Y, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556:43.
- [150] Chen G, et al. Signatures of tunable superconductivity in a trilayer graphene moiré superlattice[J]. *Nature*, 2019, 572:215–219.
- [151] Törmä P, Peotta S, Bernevig BA. Superfluidity and Quantum Geometry in Twisted Multilayer Systems[J]. *Nat. Rev. Phys*, 2022, 4: 528.
- [152] Saito, et al. Metallic ground state in an ion-gated two-dimensional superconductor. [J]. *Science*, 2015, 350: 409-413.
- [153] Fillit R Y, Perry A J, Strandberg C. X-ray elastic constants, stress profiling and composition of physically vapor deposited ZrN films[J]. *Thin Solid Films*, 1991, 197(1-2):47-55.
- [154] Larijani M M, et al. Characterization of ion beam sputtered ZrN coatings prepared at different substrate temperatures[J]. *Crystal Research & Technology*, 2011, 46(4):351-356.
- [155] Larijani M M, et al. Effects of post annealing on micro and nanostructural properties of ZrN films prepared by ion beam sputtering technique on SS304[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(17-18):2486-2489.
- [156] Barnett S A, et al. Epitaxial growth of ZrN on Si(100)[J]. *Applied Physics Letters*, 1988, 53(5):400-402.
- [157] Roman D, et al. Nanomechanical and electrochemical properties of ZrN coated NiTi shape memory alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(22):4645–4650.
- [158] Tou H, Maniwa Y, Koiwasaki T, Yamanaka S. Unconventional Superconductivity in Electron-Doped Layered $\text{Li}_{0.48}(\text{THF})_y\text{HfNCl}$ [J]. *Phys. Rev. Lett*, 2001, 86:5775.
- [159] Kasahara Y, Kuroki K, Yamanaka S, Taguchi Y. Unconventional superconductivity in electron-doped layered metal nitride halides MNX ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $X = \text{Cl, Br, I}$)[J]. *Physica C*, 2015, 514:354–367.
- [160] Ningthoujam RS, Gajbhiye NS. Synthesis, electron transport properties of transition metal nitrides and applications[J]. *Prog. Mater. Sci*, 2015; 70:50.
- [161] MyungBok, et al. Epitaxial Growth of Highly Crystalline and Conductive Nitride Films by Pulsed Laser Deposition[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1994, 33(11):6308-6308.
- [162] Yoshitake M, et al. Synthesis of Zr–N Thin Film by Reactive Ion Beam Sputtering[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1990, 29(12):2800-2808.
- [163] Bowen D K, Tanner B K. High resolution X-ray diffractometry and topography[J]. *Measurement Science & Technology*, 1998, 11(2).

- [164] Perry A J. A contribution to the study of poisson's ratios and elastic constants of TiN, ZrN and HfN[J]. *Thin Solid Films*, 1990, 193:463-471.
- [165] Mei A B, et al. Physical properties of epitaxial ZrN/MgO(001) layers grown by reactive magnetron sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, 2013, 31(6):061516.
- [166] Chen F C, et al. Emergence of superconducting dome in ZrN_x films via variation of nitrogen concentration[J]. *Science Bulletin*, 2023, 68: 674-678.
- [167] Cooper R A, et al. Anomalous criticality in the electrical resistivity of La_{2-x}Sr_xCuO₄[J]. *Science*, 2009, 323: 603-607.
- [168] Greene, R. L, Mandal, P. R., Poniatowski, N. R. & Sarkar, T. The strange metal state of the electron-doped cuprates[J]. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys*, 2020, 11: 213–229.
- [169] Taillefer, L. Scattering and pairing in cuprate superconductors[J]. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys*, 2010, 1: 51–70.
- [170] Yuan J, et al. Scaling of the strange-metal scattering in unconventional superconductors[J]. *Nature*, 2022; 602:431.
- [171] Spengler W, Kaiser R. Raman studies of phonon anomalies in transition-metal compounds[J]. *Solid State Commun*, 1976; 18:881.
- [172] Chen X J, et al. Pressure-induced phonon frequency shifts in transition-metal nitrides[J]. *Phys. Rev. B*, 2004, 70(1):14501-14501.
- [173] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. *Phys. Rev. B*, 1993; 47:558.
- [174] Perdew J, Burke PK, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. *Phys. Rev. Lett*, 1997, 78:1396.
- [175] Gurvitch M, Fiory A T. Resistivity of La_{1.825}Sr_{0.175}CuO₄ and YBa₂Cu₃O₇ to 1100 K: Absence of saturation and its implications[J]. *Phys. Rev. Lett*, 1987, 59: 1337-1340.
- [176] Grissonnanche G, et al. Linear-in temperature resistivity from an isotropic Planckian scattering rate[J]. *Nature*, 2021; 595:667.
- [177] Ayres J, et al. Incoherent transport across the strange-metal regime of overdoped cuprates[J]. *Nature*, 2021, 595:661.
- [178] *Physical Properties of High-Temperature Superconductors*[M], edited by D. M. Ginsberg (Mir, Moscow, 1990).
- [179] Pawowski L. *Synthesis, Properties and Applications of YBa₂Cu₃O_{7-x}*[M]. 2018.
- [180] Yasuhiro, et al. Biaxially aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} thin film tapes[J]. *Physica C Superconductivity*, 1991, 185-189:1959.
- [181] Goyal A, et al. Epitaxial superconductors on rolling-assisted biaxially-textured substrates (RABiTS): a route towards high critical current density wire[J]. *Applied Superconductivity*, 1996, 4(10-11):403-427.

- [182] K Hasegawa, et al. Biaxially aligned YBCO film tapes fabricated by all pulsed laser deposition[J]. *Applied Superconductivity*, 1996, 10-11: 487-493.
- [183] James, K, Hirvonen. Ion beam assisted thin film deposition[J]. *Materials Science Reports*, 1991,6:215-276.
- [184] F Antoník, et al. Nanosized Pinning Centers in the Rare Earth-Barium-Copper-Oxide Thin-Film Superconductors[J]. *Nanomaterials*, 2020,10:1429.
- [185] Borisenko I V, et al. Characterization and dynamics of [100]-tilted Y-B-C-O bicrystal junctions on Nd-Ga-O3[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2005, 15(2):165-168.
- [186] E. Sarnelli, et al. Properties of [100] Tilt Y-Ba-Cu-O Bicrystal Grain Boundary Junctions[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2005,15: 2.
- [187] R. GROSS and B. MAYER. Transport Processes and Noise In YBCO Grain Boundary Junctions. *Physica C*,1991, 180: 235-242.
- [188] Mitchell E E, Foley C P. YBCO Step-Edge Junctions: Influence of Morphology on Junction Transport[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2011, 21(3):371-374.
- [189] Foley C P, et al. Fabrication and characterisation of YBCO single grain boundary step edge junctions[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2002, 9(2):4281-4284.
- [190] 阳运国, 等. 纳米金属掩膜和离子辐照技术制备高温超导约瑟夫森结[J]. *低温物理学报*, 2008, 30(1):4.
- [191] Cho E Y, et al. Micrometer Scale Y-Ba-Cu-O SQUID Arrays Fabricated With a Focused Helium Ion Beam[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity: A Publication of the IEEE Superconductivity Committee*, 2020(30-7).
- [192] B Müller, et al. Josephson Junctions and SQUIDs Created by Focused Helium-Ion-Beam Irradiation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [J]. *Phys. Rev. Appl*, 2019, 11(4):044082.
- [193] Hedges, et al. Development of planar microwave filters from double sided YBCO thin films on MgO substrates[J]. *Electronics Letters*, 1991, 27(25):2312-2313.
- [194] Greer J A. High quality YBCO films grown over large areas by pulsed laser deposition[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1992, 10(4):1821-1826.
- [195] Eom C B, et al. Epitaxial and Smooth Films of a-Axis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [J]. *Science*, 1990, 249(4976):1549-1552.
- [196] Hase T, et al. Epitaxial growth of a-axis oriented laser deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1991, 115(1):788-792.
- [197] Haugan T J, et al. Effect of O_2 partial pressure on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film growth by pulsed laser deposition[J]. *Physica C Superconductivity & Its Applications*, 2003, 397(1):47-57.
- [198] H Huhtinen, et al. Laser deposition of thin superconducting films from a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nanocrystalline target[J]. *Supercond. Sci. Technol.* 1999, 12:81.

-
- [199] Duhalde S, et al. Influence of the deposition parameters on the structural and transport properties of YBaCuO thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. Applied Surface Science, 1998, s 127-129(none):520-524.
- [200] Rudman D A, et al. Role of oxygen pressure during deposition on the microwave properties of YBCO films[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 1999, 9(2): 2460-2464.
- [201] S. Ohshima, et al. The correlation of the critical current density and surface resistance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films[J]. Physica C, 2002, 372–376: 671–674.
- [202] M. Kusunoki, et al. The influence of in-plane $0-45^\circ$ grain boundary on microwave surface resistance of c-axis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films on MgO substrate[J]. Physica C, 1999, 321:81–85.
- [203] S. Ohshima, et al. Fabrication of low R_s YBCO films and its application to patch antennas[J]. Physica C, 2000, 341-348:2565-2568.
- [204] Xiong P Y, et al. Optimization of large-area $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films by pulsed laser deposition for planar microwave devices[J]. Chinese Physics B, 2023, Accepted.

致 谢

在我五年的求学生活中，我的家人、老师、爱人、朋友和同学都给了我很大的支持与帮助。在此，我向你们表达真诚的感谢！

感谢我的导师金魁老师。金老师思路清晰，格局远大，不仅是一位优秀的科研工作者，也是一位优秀的老师和团队领导者。金老师在工作中不仅时常为我指明研究方向，还对我严格要求，全面培养我实验习惯、数据处理、成果展示、团队合作等方方面面的能力。在生活中，金老师关心学生的生活，不仅帮忙解决生活上的问题，还从过来人的角度帮助我们面对各种情绪问题。

感谢李洋沐老师对我的指导和帮助。李洋沐老师思维开阔，为人风趣友善。他对我的研究工作提供了重要的指导。在李老师的指导和帮助下，我的写作、绘图、数据分析能力有了很大的提高。此外，李老师还具有新奇的思维，给我的科研工作带来了许多启发。

感谢袁洁老师对我的帮助和指导。袁老师乐于帮助指导学生，精通实验技术与编程。当我们在实验中遇到问题，不管是设备故障还是实验技术上的问题，袁老师总是热心地给我们提供指导和帮助。

感谢朱北沂老师。朱老师一直非常热心地给我们提供指导与帮助，尤其是在论文写作方面，朱老师的指导让我受益良多。不仅在写作方面，朱老师在生活中也给了我许多鼓励与指导。也感谢金彪老师一直以来对我物理理论方面的教导和栽培，金彪老师理论功底深厚，他的教导给我打下了良好的理论基础。还有，感谢陈其宏、许波老师、王旭老师对我研究工作的指导与帮助。感谢单青老师对超导 2 组日常工作的奉献与付出。

感谢董晓莉老师一直以来对我的关心和支持，入所学习以来，虽然没有直接收到董老师的指导，但是董老师一直热心给我和我的同学提供实验支持。感谢张华老师为我们组实验提供的帮助。也感谢公共实验室杨丽红老师、黄伟文老师对我实验的帮助和指导。

特别感谢赵忠贤院士，与赵院士虽然仅仅有过十多分钟的交谈，但是赵院士远大的格局和对超导研究的深刻理解，让我在短短十多分钟内明晰了我未来的发展方向。

在组内，师兄师姐同学师弟师妹都给我提供了诸多帮助。首先要感谢冯中沛师兄，他悉心教导我实验技术让我注重培养良好的科研习惯，是我科研工作的引路人。还要感谢林泽丰师兄和胡卫师兄，他们都教导了我许多实验技术，为我提供了许多帮助。感谢张衍敏师姐在 Raman 光谱测试上提供的帮助。感谢李潜师兄一直以来的帮助和指导。感谢魏中旭师兄和秦明阳师兄，他们热心地

对我的工作提供了帮助和指导。感谢倪壮、许立、熊沛雨、徐娟几位同学，一直以来我们都互相帮助，积极讨论，共同进步。感谢柏欣博、孙晓敏两位师弟师妹在我的研究中提供的帮助，尤其是柏欣博师弟为我的工作提供了很大的支持。感谢涂思佳、陈欣甜、赵展艺、张若舟、张劲松、刘天想、王雪玮、程文欣、李世恩、张翔宇、袁长红、史秋艳、孙伟轩、王丹、张济全师弟师妹们，在日常的工作和生活中，我们互相帮助，共同进步。总之，我们组是一个友爱互助富有活力的大家庭，感谢这个家庭的每个成员。

感谢各位合作的老师同学，通过与他们的合作交流讨论，也加深了我对超导领域的理解，他们的反馈也是我改进工作的动力。感谢物理所胡江平老师、蒋坤老师和王郁欣同学在 ZrN_x 薄膜理论计算上的帮助。感谢北京大学王楠林老师、董涛老师、物理所汪信波老师在 THz 光谱上提供的帮助。感谢国科大周武老师、时金安老师、物理所杨槐馨老师在 STEM 电镜上提供的帮助。感谢程志刚老师的指导和帮助。感谢北京大学王健老师、彭莹莹老师和齐世超同学和中国人民大学刘易老师在钛氧化物工作上通力合作。感谢武汉理工大学柳伟老师，程嘉鸿同学提供了优质的 YBCO 高致密度靶材。感谢电子科技大学李言荣院士团队在 YBCO 单光子探测器工作上的合作。感谢清华大学陈曦老师在 YBCO 异质结工作上的合作。感谢清华大学江万军老师在 YBCO 研究上的合作。感谢中科大罗震林老师在 YBCO 柔性器件研究上的合作。感谢松山湖张静老师、杨景婷老师在 YBCO 超导二极管工作上的合作。

2023 年 6 月

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果

作者简历:

2014年9月——2018年6月,在北京师范大学物理系获得学士学位。

2018年9月——2023年6月,在中国科学院物理研究所攻读博士/硕士学位。

已发表(或正式接受)的学术论文:

1. Peiyu Xiong, Fucong Chen, Zhongpei Feng, Jingting Yang, Yudong Xia, Yuefeng Yuan, Xiwang, Jie Yuan, Yun Wu, Jing Shi and Kui Jin. Optimization of large-area YBaCu3O7- δ thin films by pulsed laser deposition for planar microwave devices[J]. Chinese Physics B, 2023, Accepted.
2. Fucong Chen, Xinbo Bai, Yuxin Wang, Tao Dong, Jinan Shi, Yanmin Zhang, Xiaomin Sun, Zhongxu Wei, Mingyang Qin, Jie Yuan, Qihong Chen, Xinbo Wang, Xu Wang, Beiyi Zhu, Rongjin Huang; Kun Jiang, Wu Zhou, Nanlin Wan, Jiangping Hu, Yangmu Li, Kui Jin, Zhongxian Zhao. Emergence of superconducting dome in ZrNx films via variation of nitrogen concentration[J]. Science Bulletin, 2023,68: 674-678.
3. Qizhi Li, Abhishek Nag, Xiquan Zheng, Fucong Chen, Jie Yuan, Kui Jin, Yi Lu, Ke-Jin Zhou, and Yingying Peng. Phys. Evolution of orbital excitations from insulating to superconducting MgTi₂O₄ films. Phys.Rev. B 107, L121108.
4. Xingyu Jiang, Mingyang Qin, Xinjian Wei, Li Xu, Jiezun Ke, Haipeng Zhu, Ruozhou Zhang, Zhanyi Zhao, Qimei Liang, Zhongxu Wei, Zefeng Lin, Zhongpei Feng, Fucong Chen, Peiyu Xiong, Jie Yuan, Beiyi Zhu, Yangmu Li, Chuanying Xi, Zhaosheng Wang et al. Interplay between superconductivity and the strange-metal state in FeSe[J]. Nat. Phys, 2023, 19: 365-371.
5. Mingyang Qin, Xingyu Jiang, Liping Zhang, Ruozhou Zhang, Fucong Chen, Juan Xu, Zhongxu Wei, Peiyu Xiong, Xu Zhang, Li Xu, Jie Yuan, Beiyi Zhu, Qihong Chen, Brigitte Leridon, Kui Jin and Zhongxian Zhao. Granular metallicity as a minimal normal state for superconductivity[J]. Phys. Rev. B,2021, 104: 174511.

参加的研究项目及获奖情况:

2021年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖;

2022年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖

