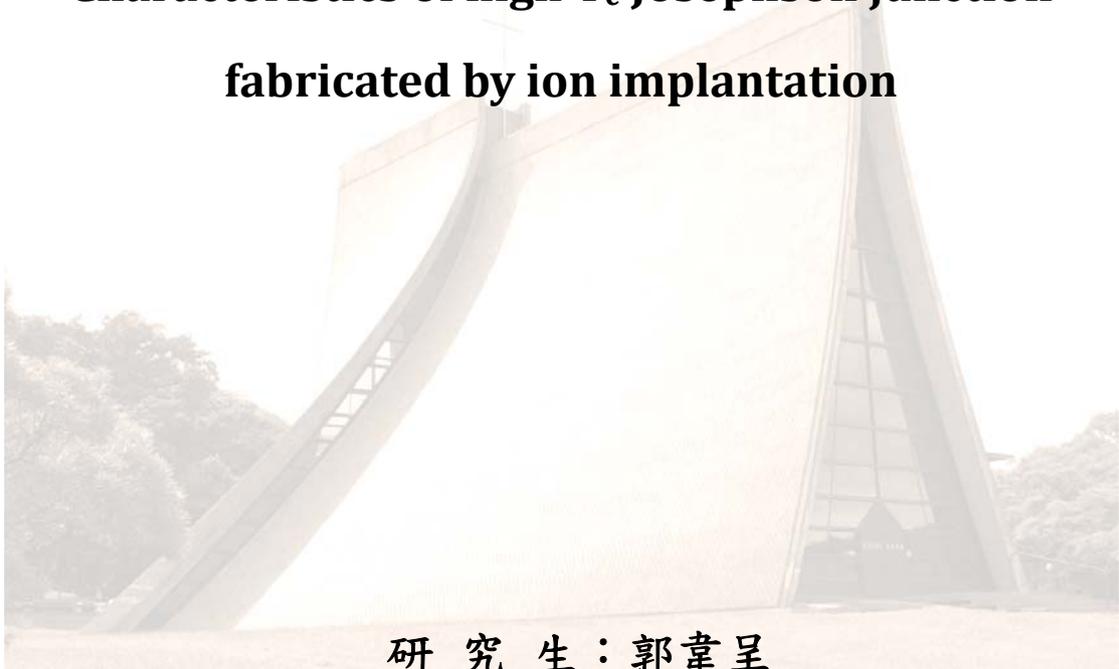


東海大學物理學系碩士論文

離子佈植引致的高溫超導約瑟芬接面之特性研究

**Characteristics of high- T_c Josephson junction
fabricated by ion implantation**



研究生：郭韋呈

指導教授：婁祥麟 博士

共同指導教授：吳秋賢 博士

中華民國九十七年七月

致謝

在碩士班兩年的研究中，有幸能夠遇到吳秋賢老師帶領我進入到超導的世界裡一探究竟，從一開始實驗室的建立到樣品製做出來，在這過程中經由吳老師孜孜不倦的教導讓我獲益良多。

能夠順利畢業也要感謝婁祥麟老師對我理論方面的解惑及未來目標的建議，使我能夠掌握自己的目標。另外，感謝台大楊鴻昌老師濺鍍系統的提供還有精密儀器的量測，還要感謝大葉大學電機系的王立民老師及陳昭翰老師黃光製程的協助以及王老師的學生鐘建宇同學和邱世民學長幫忙我操作離子蝕刻機，由於你們的幫忙讓我能夠順利的製做樣品。在離子佈植方面也要特別感謝成大吳芄妘學姊的幫忙及實驗上的建議。

最後，我要感謝我的父母在我背後給予精神上的支持，當我在遭遇挫折時給我莫大的鼓勵，讓我有信心繼續研究下去。

這本論文得以完成除了研究的內容外還包含著大家對我的教導、幫忙及鼓勵，因此沒有你們這本論文是沒有辦法完成的。

摘要

本論文的主要研究內容在於：

利用聚焦離子束(focus ion beam, FIB)與離子佈植(ion implantation)的方式製作約瑟芬接面(Josephson junction)單個與多個串聯之特性；比較金屬遮罩不同狹縫寬度經離子佈植後之特性。

我們以鈦酸鋇(SrTiO_3 , STO)為基板鍍上鈮鉕銅氧(YBaCu_2O_y , YBCO)再以光微影製程、乾式蝕刻技術、FIB 蝕刻與離子佈植等過程成功製作約瑟芬接面。經過佈植後的樣品從電阻-溫度(R-T)圖與佈植之前做比較可以發現到臨界溫度有減小的結果，可判斷出離子佈植確實會對薄膜的特性造成破壞。佈植後的約瑟芬接面經由電壓-電流(V-I)曲線的量測出現類似於電阻分路模型(Resistively Shunted Junction, RSJ-model)的行為，在外加微波的調制後呈現出定電壓台階(Shapiro step)的圖形。

Abstract

In this work, an approach to fabricating a single Josephson junction and Superconducting quantum interference device (SQUID) with nanoscale barriers formed by oxygen ion implantation through a nanometer width slit defined by direct milling with a focused ion beam in a gold mask will be discussed. We have successfully fabricated high- T_c Josephson junction by ion beam irradiation. We have used a single Au mask with a small aperture of 20~75 nm defined by direct milling with a Focused ion beam (FIB). A 150 keV oxygen ion beam with a nominal dose of up to 5×10^{13} ions/cm² was implanted into the YBCO film of slit. Single junction has been investigated. We measured the I-V curve of high- T_c YBa₂Cu₃O_y Josephson junction. The junction shows the resistive shunted junction (RSJ) behavior. The Shapiro steps were observed under microwaves. The characteristics of irradiation damaged Josephson junctions will be studied, including resistance vs. temperature behavior, current-voltage characteristics, and Shapiro step.

目錄

第一章 序論	1
第二章 理論背景	
2-1 約瑟芬效應	6
2-2 約瑟芬接面之電壓-電流特性曲線	11
2-3 外加微波於約瑟芬接面後之電壓-電流特性	14
2-4 熱擾動效應	16
2-5 離子佈植	18
第三章 樣品製作	
3-1 薄膜成長	24
3-2 鍍金	24
3-3 微影製程	28
3-3-1 光罩製作	28
3-3-2 光阻塗佈	28
3-3-3 軟烤	28
3-3-4 曝光	30
3-3-5 顯影	30
3-3-6 蝕刻	30
3-3-7 去光阻	31

3-4 聚焦離子束製程、離子佈植	33
3-5 打線(bounding)	33
第四章 實驗結果分析	
4-1 SRIM 模擬	35
4-1-1 不同金屬厚度之模擬	35
4-1-2 不同能量之模擬	41
4-2 單一約瑟芬界面與串連	44
4-3 狹縫寬度之特性探討	53
4-3-1 相近寬度於相同能量與劑量下佈植之討論	57
4-3-2 不同狹縫寬度下之探討	62
4-3-3 較大狹縫寬度下之討	66
4-4 退火(anneal)	68
第五章 結論	75
第六章 未來發展	76
參考文獻	77

表目

表一、常見的高溫超導約瑟芬接面的製作方法.....	5
表二、鈇銀銅氧薄膜之 RF 磁控濺鍍成長參數.....	26
表三、樣品製作流程簡表.....	34



圖目

- 圖 1.1、離子破壞式的約瑟芬界面.....4
- 圖 1.2、在電子顯微鏡下觀察之一條微橋上 19 條約瑟芬界面串連之情形.....4
- 圖 2-1.1、超導電子對穿隧效應示意圖.....10
- 圖 2-2.1、約瑟芬界面的等效電路圖.....12
- 圖2-5.1、M. Sirena 等人以養離子與氦離子所模擬之缺陷-橫向分佈圖，方塊為橫向缺陷分佈之積分[20].....21
- 圖2-5.2、M. Sirena 等人之約瑟芬界面製作樣品[20].....21
- 圖3-1.1、(a)濺鍍系統示意圖 (b)腔內構造.....25
- 圖 3-1.2、濺鍍時控溫器在不同階段流程圖及參數，其中 P_r 為該階段內每分鐘所上升或下降多少的溫度($^{\circ}\text{C}$)， P_L 為該階段所要停留的溫度， P_d 為該階段設定停留溫度的時間.....27
- 圖 3-3.1、(a)為 $10\times 10\text{ mm}^2$ 磁量計的光罩圖形，左邊是 SQUID 局部放大，右邊為全圖超導磁場捕捉線圈與 SQUID 耦合，SQUID 除感受磁通外，耦合線圈的磁通亦會注入 SQUID 大大提升磁場的敏感度。(b)是 $5\times 5\text{ mm}^2$ 微橋的光罩圖形，用於製作約瑟芬界面的串連.....29
- 圖 3-3.2、(a)離子蝕刻系統示意圖 (b)離子蝕刻與鍍金系統外觀 (c)鍍

金腔體內部構造	32
圖 4-1.1、相同能量 200 keV，不同金層厚度 250 nm 及 300 nm 所模擬之佈植氧離子路徑分佈圖	37
圖 4-1.2、200 keV 分別對 250 nm 及 300 nm 的金層所模擬之晶格脫序-深度圖	38
圖 4-1.3、200 keV 對金層厚 150 nm 佈植之路徑分佈圖	39
圖 4-1.4、200 keV 對 150 nm 的金層佈植之晶格脫序-深度之模擬	39
圖 4-1.5、金層厚度為 150 nm 以能量 200 keV 佈植之前後電阻-溫度比較曲線	40
圖 4-1.6、以不同能量 150 keV 及 200 keV 佈植相同厚度 YBCO 之路徑模擬分佈圖	42
圖 4-1.7、不同能量 150 keV、200 keV 佈植所模擬之晶格脫序-深度分佈圖	43
圖 4-2.1、FIB 蝕刻後微橋的 SEM 俯視圖	45
圖 4-2.2、在 77 K 下三個微橋於氧離子佈植前後之電壓-電流特性曲線圖	46
圖 4-2.3、JJ1 於 74 K 分別在外加微波頻率為 14.03 GHz、16.19 GHz 的電壓-電流曲線	48

圖 4-2.4、分別在 74 K、頻率 14.03 GHz 和 75 K、頻率為 16.10 GHz 下給予 不同入射功率之電壓-電流曲線常電壓台階變化圖形·····	50
圖 4-2.5、15 條串聯約瑟芬界面佈植前後的電阻-溫度曲線·····	52
圖 4-3.1、SEM 所拍攝之經由 FIB 蝕刻後微橋上狹縫的圖形，其中寬約 40 nm·····	54
圖 4-3.2、狹縫寬 40 nm 在不同實驗階段下之電阻-溫度比較曲線···	55
圖 4-3.3、狹縫寬 40 nm 在各實驗階段之電壓-電流曲線·····	56
圖 4-3.4、兩寬度為 42.61 nm 和 46.20 nm 之 SEM 照片及電阻-溫度曲 線·····	58
圖 4-3.5、狹縫寬分別為 42.61 nm 及 46.20 nm 之電壓-電流曲線·····	59
圖 4-3.6、兩寬度約 50 nm 之 SEM 照片及電阻-溫度曲線·····	60
圖 4-3.7、兩狹縫寬為 50 nm 之電壓-電流曲線·····	61
圖 4-3.8、SEM 所拍攝不同寬之狹縫圖形·····	63
圖 4-3.9、狹縫寬 40 nm 及 60 nm 之微橋分別在 FIB 蝕刻完及離子佈 植後之電阻-溫度比較曲線·····	64
圖 4-3.10、兩狹縫 60 nm 及 40 nm 的電壓-電流曲線比較圖·····	65
圖 4-3.11、較大寬度狹縫之 SEM 圖形，寬為 134.4 nm·····	67
圖 4-3.12、較大狹縫寬之電阻-溫度曲線·····	67
圖 4-4.1、退火時控溫器之參數·····	69

圖 4-4.2、蝕刻後與蝕刻完進行退火之電阻-溫度比較曲線……………71

圖 4-4.3、FIB 蝕刻過後及之後退火的狹縫比較 SEM 圖形……………72

圖 4-4.4、FIB 蝕刻完及之後進行退火之電阻-溫度曲線和電壓-電流曲
線……………73

圖 4-4.5、離子佈植完經退火與其它階段之電阻-溫度曲線……………74



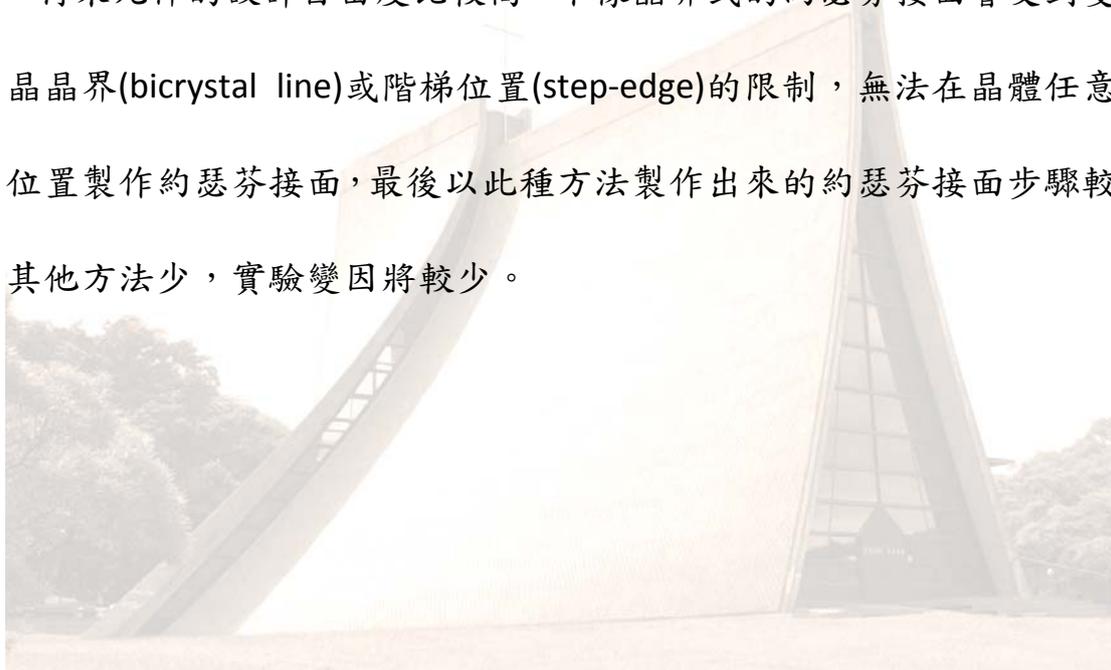
第一章 序論

超導體的發展至今不到一百年的時間，從超導基本特性的研究到超導電子學的應用，可以說是發展的非常快速，而利用約瑟芬效應[1]所發展出來的超導量子干涉元件 (Superconducting QUantum interference Devices, SQUID) 對於磁場的敏感度非常高，敏感度可達 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ Tesla，可應用於生物磁場上的腦磁、心磁[2, 3]；非破壞性檢測(如：建築物的鋼骨結構[4])；軍事上的反潛偵測；地質、礦床、地熱的探勘[5, 6]；免疫及 DNA 檢測[7, 8]；...等，而用外加微波對其磁通調製電壓的特性，使我們能夠非常精確的利用基本物理常數 e/h 來發展標準電壓計，其精確值可到 10^{-8} [9]。

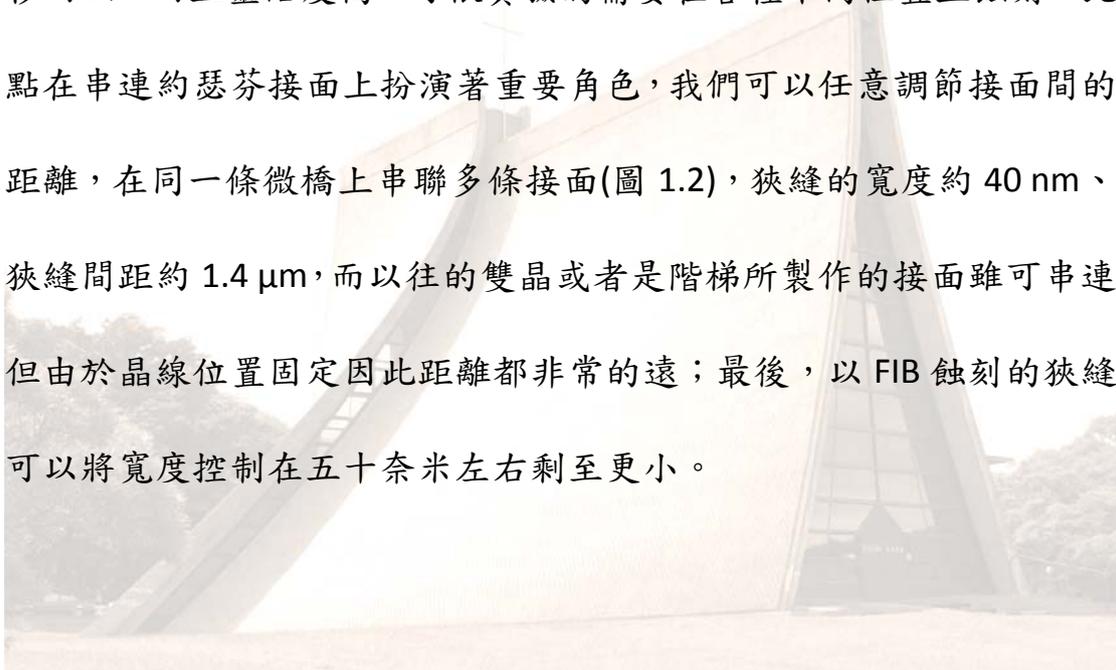
目前製作高溫超導體約瑟芬界面主要以晶界(grain boundary)來形成超導-超導穿隧為主流，其製作的方式主要有雙晶(bi-crystal)[10]、階梯 (step-edge) [11]、斜坡 (ramp-edge)[12]以及本質性(intrinsic)[13]等(表一)。而雙晶與階梯為目前最廣泛使用的兩種方式，這兩種方式做出的約瑟芬界面品質好壞主要取決於基板晶線(crystal line)的製作，以雙晶基板來說，通常在晶線晶體界面處會發現一些缺陷，這些小的缺陷可能會造成臨界電流、電壓-電流曲線特性變差，而這些缺陷在微影製程中是難以避免的。又以階梯來說我們希望階梯線能夠非常直且階梯面非常均勻，不均勻的階梯面或不直的階梯線會使臨界電流分

佈不均匀導致接面能障提高影響超導電流穿隧[14]。

有鑑於上述種種難以克服的因素，本論文將探討以離子佈植的方法(圖 1.1)來製作約瑟芬接面，此法的好處在於可以控制能量及劑量來影響缺陷的深度及範圍並影響接面的特性而且操作時間很短，以操作時 200 keV、劑量 6.5×10^{13} ions/cm² 來說只需幾分鐘，此外製作的樣品只需單層超導體薄膜，不像斜坡式約瑟芬接面是多層薄膜的結構，再來元件的設計自由度比較高，不像晶界式的約瑟芬接面會受到雙晶晶界(bicrystal line)或階梯位置(step-edge)的限制，無法在晶體任意位置製作約瑟芬接面，最後以此種方法製作出來的約瑟芬接面步驟較其他方法少，實驗變因將較少。



一般以電子束微影系統(electron beam lithography)而言，欲使狹縫寬小於五十奈米以下是有困難的，這對我們需要五十奈米附近甚至更小的尺寸而言是難以達成的，因此我們利用聚焦離子束系統(focus ion beam, FIB)在金的遮罩上蝕刻一個狹縫($<100\text{ nm}$)來定義缺陷的寬度，此外 FIB 的優點包含：速度快，以本實驗操作時的電壓 30 keV 、 10 pA 而言，蝕刻一條寬 50 nm 、長 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 、深 130 nm 的狹縫只需幾秒而以；而且靈活度高，可依實驗的需要在各種不同位置上蝕刻，此點在串連約瑟芬接面上扮演著重要角色，我們可以任意調節接面間的距離，在同一條微橋上串聯多條接面(圖 1.2)，狹縫的寬度約 40 nm 、狹縫間距約 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ ，而以往的雙晶或者是階梯所製作的接面雖可串連但由於晶線位置固定因此距離都非常的遠；最後，以 FIB 蝕刻的狹縫可以將寬度控制在五十奈米左右剩至更小。



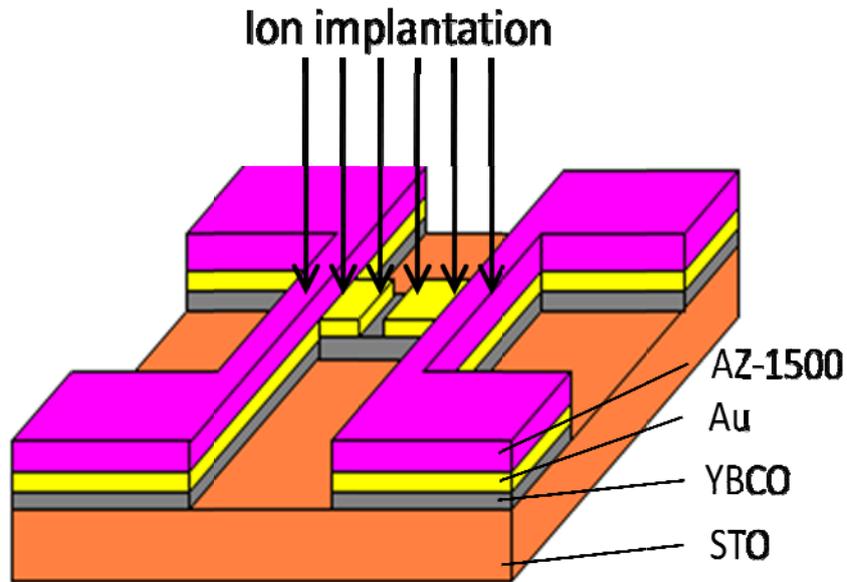


圖 1.1、離子破壞式的約瑟芬界面

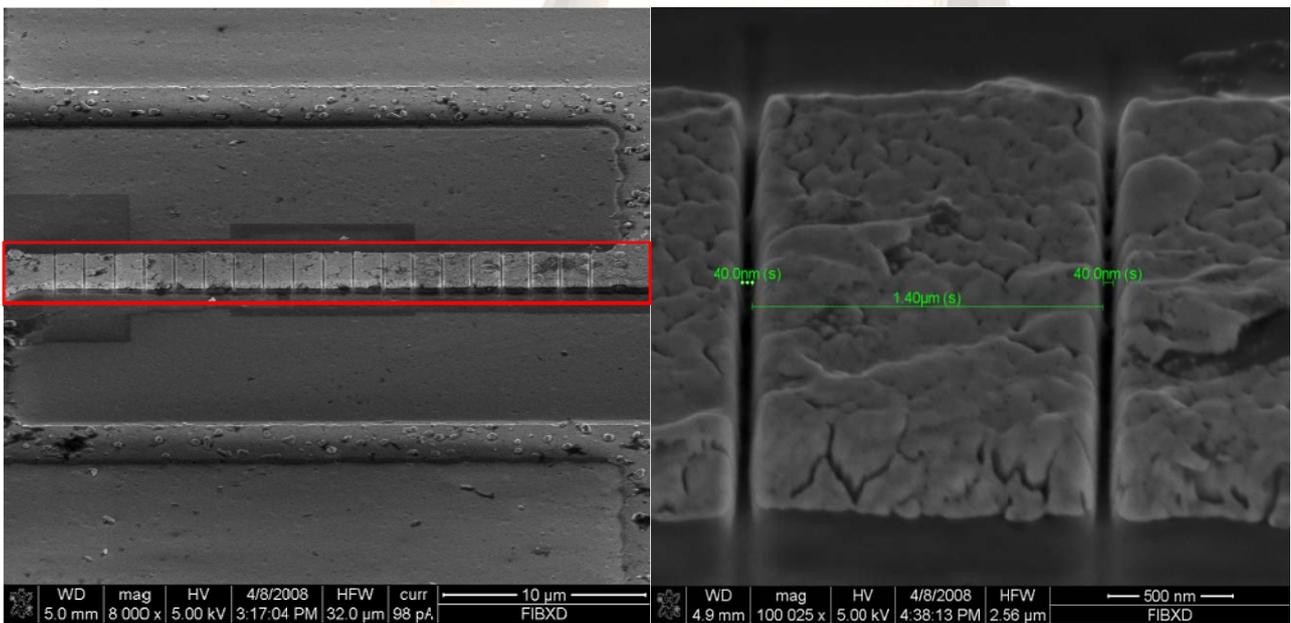
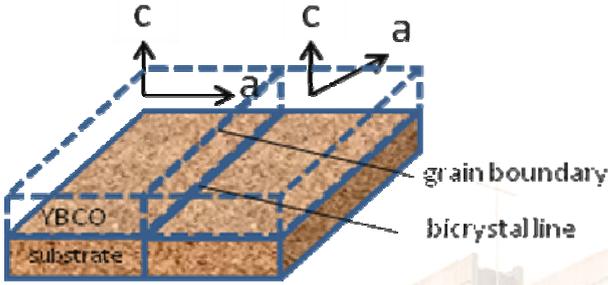
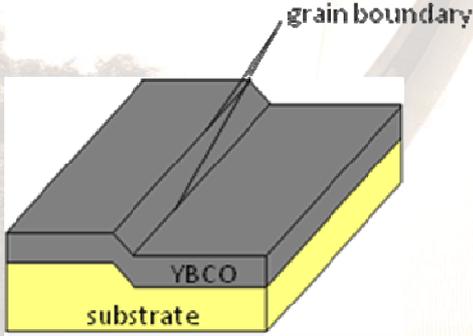
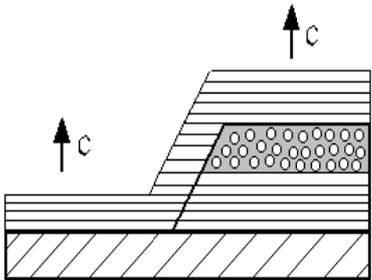


圖 1.2、在電子顯微鏡下觀察之一條微橋上 19 條約瑟芬界面串連之情形

表一、常見的高溫超導約瑟芬接面的製作方法

圖形結構	說明
<p data-bbox="320 555 794 595">雙晶式約瑟芬接面 (bi-crystal)</p> 	<p data-bbox="901 656 1353 835">利用基板上晶線兩邊不同晶格方向的特性，使成長其上的 YBCO 也會沿著晶線的兩邊形成不同磊晶方向的薄膜。</p>
<p data-bbox="312 990 799 1030">階梯式約瑟芬接面 (step-edge)</p> 	<p data-bbox="901 1086 1353 1265">將基板蝕刻成一個階梯並控制階梯的斜率，而 YBCO 薄膜會依斜面與平面交界處做不同晶格方向的成長。</p>
<p data-bbox="304 1467 807 1507">斜坡式約瑟芬接面 (ramp-edge)</p> 	<p data-bbox="901 1545 1353 1769">先在基板上鍍一層超導薄膜及一層絕緣層，再以蝕刻方式將超導及絕緣層蝕刻掉一半，最後在鍍上一層超導層，在中間便會形成約瑟芬接面。</p>

第二章 理論背景

2-1 約瑟芬效應

當超導體 S_1 與超導體 S_2 中間夾一層絕緣體，而其厚度非常薄的時候(約 10 \AA)，他們之間的相位為保持一定的聯繫，造成這種聯繫的原因是由於超導電子對可以在超導體 S_1 與超導體 S_2 之間互相穿隧，由於這種對的穿隧機率很小，因此兩個超導體之間便呈現一種弱耦合。

假設於平衡態的時候能量為 ε ，波函數 Ψ 與時間的關係式如下[15]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \varepsilon \Psi \quad (2.1.1)$$

當兩塊超導體存在著弱耦合即意味著超導電子對在其間有很小的轉移機率，依據量子學 Ψ_1 與時間之變化不但與 Ψ_1 相關還與 Ψ_2 相關，因此薛丁格方程即可寫成

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \varepsilon_1 \Psi_1 + K \Psi_2 \quad (2.1.2a)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = K \Psi_1 + \varepsilon_2 \Psi_2 \quad (2.1.2b)$$

K 為兩塊超導體弱耦合程度的量，決定於轉移機率的大小，因為是弱耦合所以 K 是一個很小的值。

波函數的形式可表示為：

$$\Psi_1 = \sqrt{\rho_1} e^{i\nu_1}$$

$$\Psi_2 = \sqrt{\rho_2} e^{i\nu_2}$$

$\sqrt{\rho}$ 為波函數的振幅， ρ 為電子機率密度， e 為超導體的能量， ν 為相位。

帶入到(2.1.2)式，得到

$$\left[\frac{i\hbar}{2\sqrt{\rho_1}} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} - \hbar\sqrt{\rho_1} \frac{\partial \nu_1}{\partial t} \right] e^{i\nu_1} = \varepsilon_1 \sqrt{\rho_1} e^{i\nu_1} + K\sqrt{\rho_2} e^{i\nu_2} \quad (2.1.3a)$$

$$\left[\frac{i\hbar}{2\sqrt{\rho_2}} \frac{\partial \rho_2}{\partial t} - \hbar\sqrt{\rho_2} \frac{\partial \nu_2}{\partial t} \right] e^{i\nu_2} = K\sqrt{\rho_1} e^{i\nu_1} + \varepsilon_2 \sqrt{\rho_2} e^{i\nu_2} \quad (2.1.3b)$$

(2.1.3a)兩邊同乘 $\frac{2\sqrt{\rho_1} e^{-i\nu_1}}{\hbar}$ 得到

$$\left[i \frac{\partial \rho_1}{\partial t} - 2\rho_1 \frac{\partial \nu_1}{\partial t} \right] = \frac{2\varepsilon_1 \rho_1}{\hbar} + \frac{2K\sqrt{\rho_1 \rho_2}}{\hbar} e^{i(\nu_2 - \nu_1)} \quad (2.1.4a)$$

(2.1.3b)兩邊同乘 $\frac{2\sqrt{\rho_2} e^{-i\nu_2}}{\hbar}$ 得到

$$\left[i \frac{\partial \rho_2}{\partial t} - 2\rho_2 \frac{\partial \nu_2}{\partial t} \right] = \frac{2\varepsilon_2 \rho_2}{\hbar} + \frac{2K\sqrt{\rho_1 \rho_2}}{\hbar} e^{-i(\nu_2 - \nu_1)} \quad (2.1.4b)$$

利用

$$e^{i(\nu_2 - \nu_1)} = \cos(\nu_2 - \nu_1) + i \sin(\nu_2 - \nu_1)$$

$$e^{-i(\nu_2 - \nu_1)} = \cos(\nu_2 - \nu_1) - i \sin(\nu_2 - \nu_1)$$

再使兩邊的實部與虛部分別相等，對(2.1.4a)(2.1.4b)做類似的處理即可得到

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \frac{2K}{\hbar} \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin(\nu_2 - \nu_1) \quad (2.1.5a)$$

$$\frac{\partial \nu_1}{\partial t} = -\frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \cos(\nu_2 - \nu_1) - \frac{\varepsilon_1}{\hbar} \quad (2.1.5b)$$

$$\frac{\partial \nu_2}{\partial t} = -\frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \cos(\nu_2 - \nu_1) - \frac{\varepsilon_2}{\hbar} \quad (2.1.5c)$$

當兩塊超導體式相同的材料時，則

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_0$$

而 $\frac{\partial \rho_1}{\partial t}$ 為超導體 S_1 中 超導電子對密度的增加率，也可視為從超導體

S_2 穿隧到超導體 S_1 的超導電子對密度，因此電流密度為

$$j_s = 2e \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \frac{2K}{\hbar} 2e\rho_0 \sin \varphi = j_c \sin \varphi \quad (2.1.6)$$

j_s 為超導電流密度， j_c 為臨界電流密度， $2e$ 代表超導電子對有兩個電子， $\varphi = (\nu_2 - \nu_1)$ 代表兩超導體間 S_1 和 S_2 的相位差。

我們將(2.1.5c)減去(2.1.5b)得到

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\nu_2 - \nu_1) = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\hbar} \quad (2.1.7)$$

當超導體 S_1 、 S_2 間存在一個電位差 $V = V_1 - V_2$ 時，那麼 S_1 的超導電子對與 S_2 的超導電子對之能量差即為

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 2eV \quad (2.1.8)$$

帶入(2.1.7)得到

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar}$$

最後即可導出約瑟芬效應的三個方程式如下

$$\varphi = \nu_1 - \nu_2 \tag{2.1.9}$$

$$j_s = j_c \sin \varphi \tag{2.1.10}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \tag{2.1.11}$$



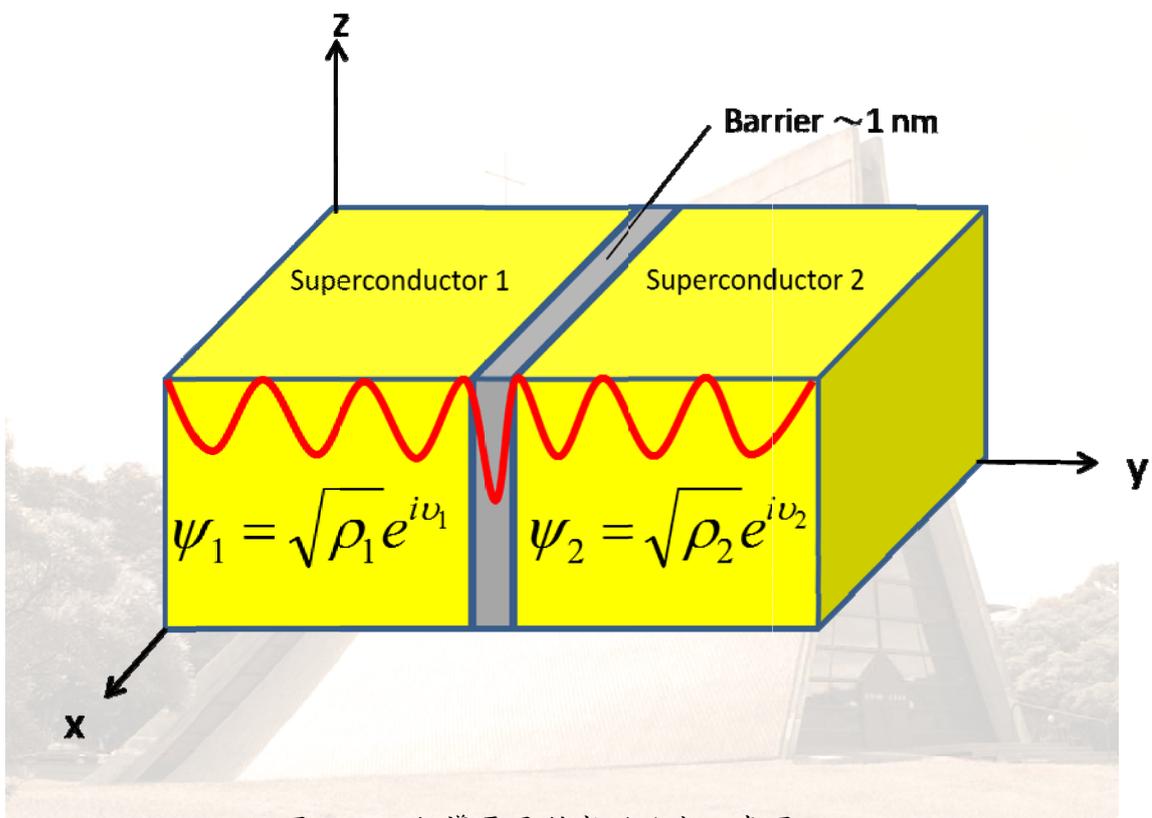
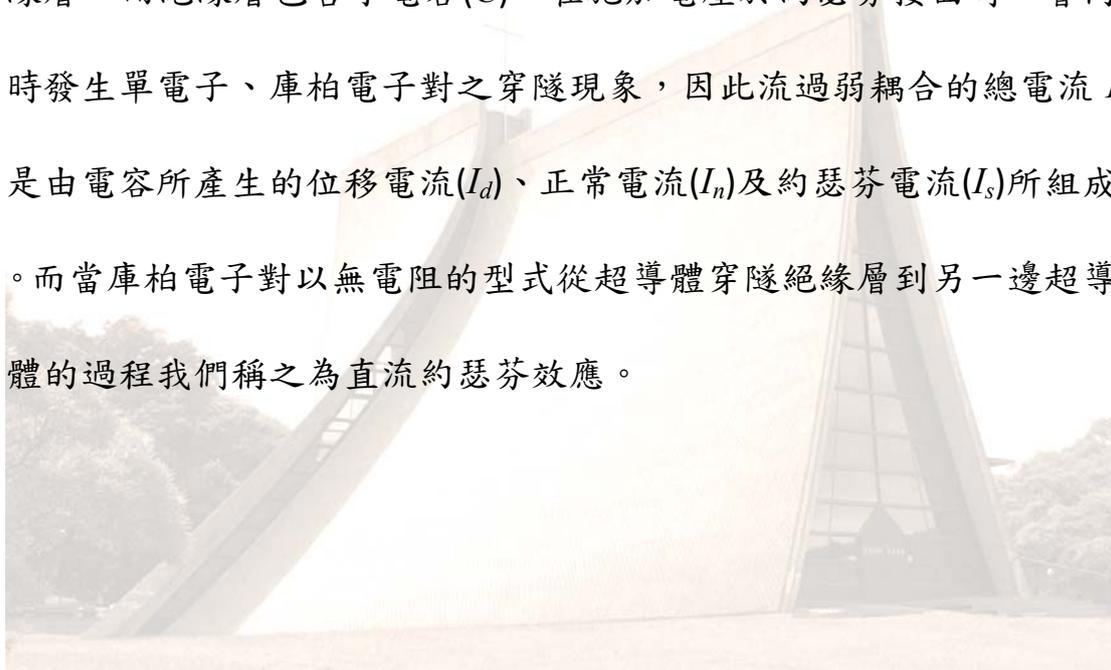


圖2-1.1、超導電子對穿隧效應示意圖

2-2 約瑟芬界面之電壓－電流特性曲線

我們可以測量約瑟芬界面的電壓-電流特性曲線來了解超導體弱耦合的行為。由於測量的方式不同，一般可分為電流源和電壓源兩種不同的模型。

這邊我們藉由等效電路圖(圖 2-2.1)來表示約瑟芬弱耦合之電壓-電流曲線的關係及其中之物理涵意。我們知道約瑟芬界面夾有一薄絕緣層，而絕緣層包含了電容(C)，在施加電壓於約瑟芬界面時，會同時發生單電子、庫柏電子對之穿隧現象，因此流過弱耦合的總電流 I 是由電容所產生的位移電流(I_d)、正常電流(I_n)及約瑟芬電流(I_s)所組成。而當庫柏電子對以無電阻的形式從超導體穿隧絕緣層到另一邊超導體的過程我們稱之為直流約瑟芬效應。



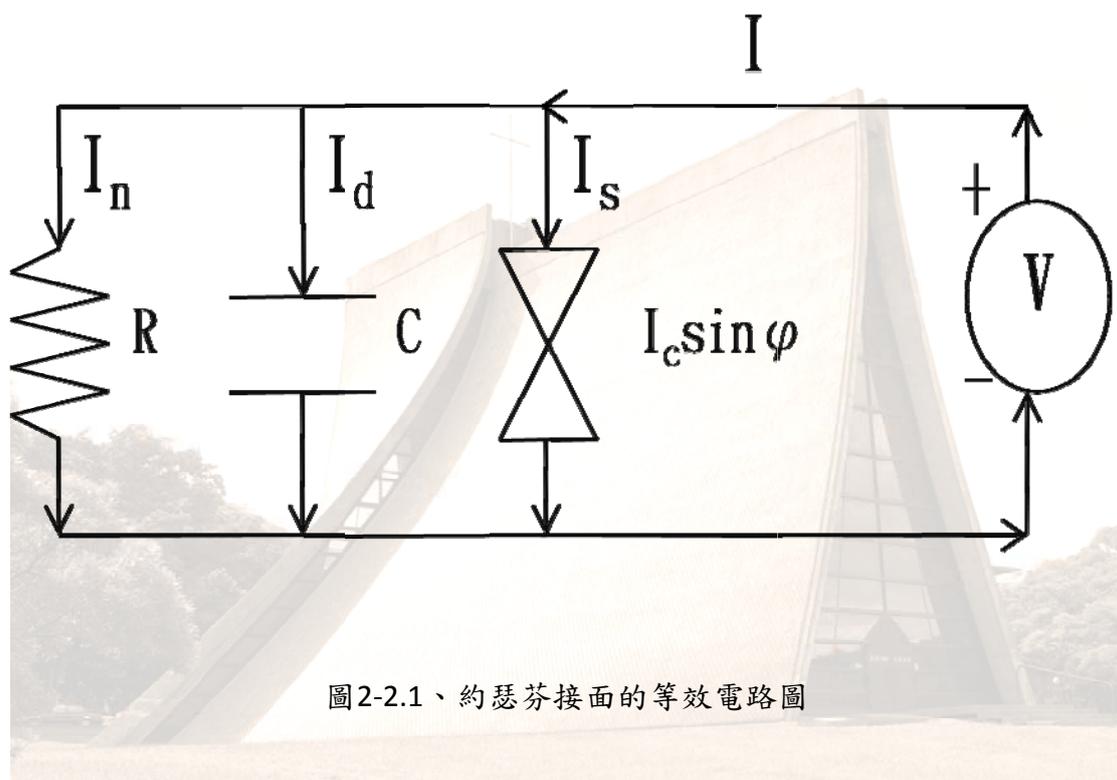


圖2-2.1、約瑟芬接面的等效電路圖

總電流可表示為

$$I = I_d + I_n + I_s \quad (2.2.1)$$

$$\text{其中 } I_d = C \frac{dV}{dt}, I_n = \frac{V}{R}, I_s = I_c \sin \varphi \quad (2.2.2)$$

代入上式得

$$I = C \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} + I_c \sin \varphi \quad (2.2.3)$$

將(2.1.11)帶入(2.2.3)得到

$$I = I_c \sin \varphi + \left(\frac{\hbar}{2e} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) + \left(\frac{\hbar}{2e} \right) C \frac{d^2\varphi}{dt^2} \quad (2.2.4)$$

以高溫超導約瑟芬界面來說，其電容非常的小，乃至於忽略不計，這時這時總電流只剩下約瑟芬電流和正常電流而已。因此(2.2.4)式可改寫成

$$I = I_c \sin \varphi + \left(\frac{\hbar}{2e} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) \quad (2.2.5)$$

我們稱上式為電阻分路模型 RSJ Model (resistively shunted junction Model)。經由電阻分路模型所分析出來的直流電壓在無伴隨著熱擾動

(thermal noise)的干擾下可得到下式：

$$\begin{aligned} V &= R_n \sqrt{I^2 - I_c^2} & \text{for } I > I_c \\ V &= 0 & \text{for } I < I_c \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

R_n 為其常態電阻(normal-state resistor)。

2-3 外加微波於約瑟芬接面後之電壓-電流特性

當我們施加一個外來的微波到約瑟芬接面上時，會改變約瑟芬接面的偏壓電流，而偏壓電流會改變超導電流的頻率使之振盪，當超導電流振盪的頻率等於外加微波頻率或為其整數倍時，約瑟芬接面將會鎖位於外加微波的頻率產生常電壓台階(Shapiro step)。基本上常電壓台階的理論模型可分為電流源及電壓源兩種來論述。這邊以交流電壓源來解釋：

當微波照射於約瑟芬接面時，除了直流電壓 V 外還會有一交流電壓耦合到接面上，因此總電壓可表示為

$$V(t) = V_0 + v \cos \omega_r t \quad (2.3.1)$$

其中， V_0 為直流電壓， v 為交流電壓之電壓值， ω_r 為外加微波之角頻率，將(2.3.1)式代入約瑟芬效應之關係式再經過積分化簡後便得到電壓台階關係式 [16]：

$$V_n = \frac{nh}{2e} f \quad (2.3.2)$$

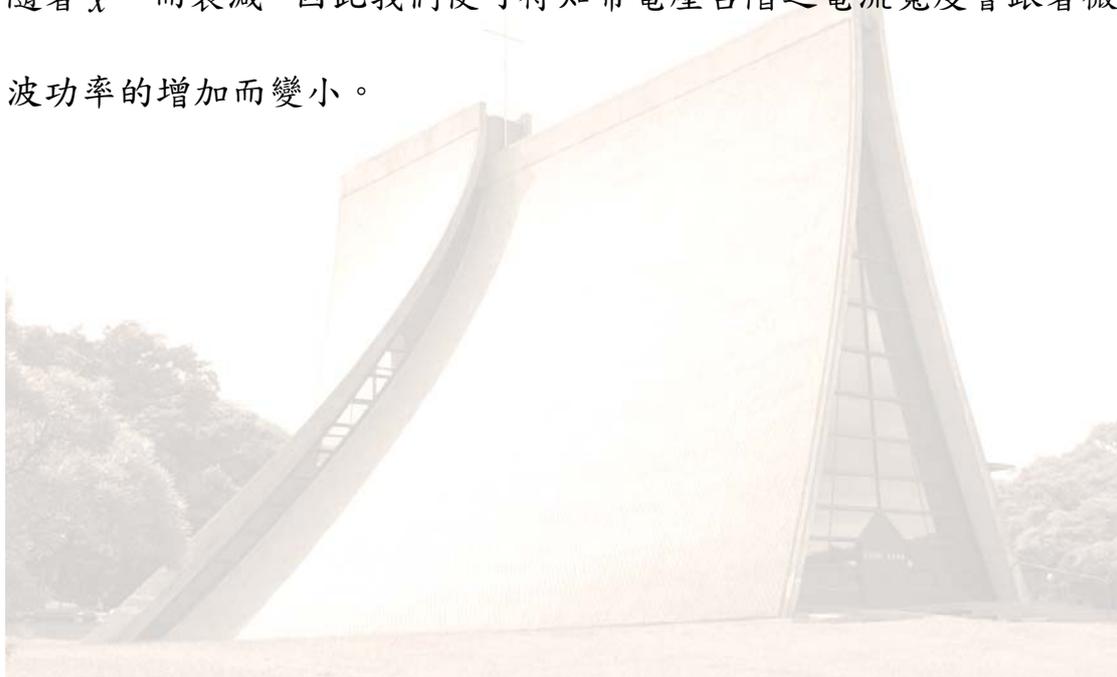
其中， V_n 為第 n 階感應台階的電壓， h 為普朗克常數， f 為外加微波之頻率。由(2.3.2)式發現台階之電壓高度會隨入射微波頻率的增加而增高。此時若加上常態電流 $\frac{V_n}{R}$ ，則可以發現第 n 階常電壓台階之電流值範圍為：

$$\frac{V_n}{R} + I_c J_n \left(\frac{2eV}{\hbar \omega_r} \right) \geq I \geq \frac{V_n}{R} - I_c J_n \left(\frac{2eV}{\hbar \omega_r} \right)$$

從上式可知第 n 階常電壓台階之電流寬度為

$$I_n = I_c J_n \left(\frac{4eV}{\hbar \omega_r} \right)$$

式中 $J_n(x)$ 為 Bessel 方程式，當 x 很小時 $J_n(x)$ 會跟著 x^n 變化，當微波緩緩增加後最小台階便會開始出現，再繼續增加 x ， $J_n(x)$ 最後會隨著 $x^{-1/2}$ 而衰減，因此我們便得知常電壓台階之電流寬度會跟著微波功率的增加而變小。



2-4 熱擾動效應

上述所模擬之電阻分路模型是在沒有熱擾動[15]干擾下的理想值。然而約瑟芬接面在電壓-電流曲線的量測上都會伴隨著熱擾動效應的存在，而熱擾動會造成磁通的擾動，當溫度達到臨界溫度的時候，超導體內磁通渦流會因熱雜訊產生擾動造成一個電阻值與約瑟芬電流並聯。因此約瑟芬接面的方程式便需把熱擾動的效應加上去，可得到下式：

$$I = I_c \sin \varphi + \frac{V}{R} + C \left(\frac{dV}{dt} \right) - L(t) \quad (2.4.1)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (2.4.2)$$

式中 $L(t)$ 為熱擾動所造成之熱雜訊電流，將(2.4.2)帶入(2.4.1)可得到

$$I = \left(\frac{\hbar}{2e} \right) C \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \left(\frac{\hbar}{2e} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) + I_c \sin(\varphi) + L(t) \quad (2.4.3)$$

由於布朗運動(Brownian motion)的方程式子和上式為等價。因此便得到：

$$U = -E_J \cos \varphi - \left(\frac{\hbar I}{2e} \right) \varphi \quad (2.4.4)$$

這裡 $E_J = \frac{\hbar I_c}{2e}$ 為約瑟芬耦合能(Josephson coupling energy)，從(2.4.4)式

第一項觀察發現具有週期性 2π ，且熱能在電流 $I \approx 0$ 時比 $2E_J$ 還要小，

這時後相位差的頻率便以 $\left(\frac{2eI_c}{\hbar C} \right)^{\frac{1}{2}}$ 做來回振盪，而時間平均值為

$\left\langle \frac{d\phi}{dt} \right\rangle = 0$ ，這結果造成當電流低於臨界電流的時候電壓的平均值 $\langle V \rangle$

等於 $\frac{\hbar}{2e} \left\langle \frac{d\phi}{dt} \right\rangle$ 。當加入一個較小的電流並且熱能增加時，相位差會因

為熱擾動的關係由最小的能階穿過位障到另一個最小的能階，造成相位差移相了 2π ，此時相位便不再具有週期性而且開始產生一個電壓值，電阻也會隨之產生。因此當量測電壓-電流曲線時，會伴隨著熱擾動的效應，進而造成加入偏壓電流後的電壓隨著偏壓電流的緩慢增加而從零電壓開始進入到有常態電阻的電壓值這段期間，曲線會呈現圓弧化(rounding of the V-I curve)的結果。

最後，我們發現熱能 $E_{th}(=k_B T)$ 會隨著溫度上升而增加，而臨界電流會隨著溫度的升高而減小並且約瑟芬耦合能 $E_J = \frac{\hbar I_c}{2e}$ 也會隨著臨界電流的減小而減小。由此 E_{th} 和 E_J 的比值將隨著溫度的上升而增加。由此結果得知當高溫時熱擾動效應會提高，電壓-電流曲線的圓弧化情形也會隨之變大。

2-5 離子佈植

離子佈植是以高壓電場將帶電離子以高速撞擊引入 YBCO 中，使薄膜內的晶格結構產生缺陷，形成一個位障來製造約瑟芬界面，而離子佈植最重要的植入深度及濃度分佈可以藉由佈植離子源的能量與劑量來控制。

當 YBCO 進入超導態的時候，超導電子會以庫柏對的形式在銅氧層中做移動，而離子佈植是利用帶電的離子將銅氧層中的氧原子以碰撞和能量守恆的原理將其撞擊錯位，由於氧原子的原子量比 YBCO 內其他原子都來的小，因此只要用適當的能量就能將其撞開而不會影響到其他結構，從理論中得知欲將氧撞擊錯位所需最小能量約為 8.5 eV[17]。藉由破壞範圍的控制，當超導電子對流經受到破壞的位障區便有可能形成 S-N-S 或者是 S-I-S [18]的約瑟芬界面。此種方式造成的缺陷而形成的約瑟芬界面可藉由離子佈植的劑量與能量[19]來控制其缺陷範圍及深度，實際上佈植的劑量越多破壞的範圍也會越廣，缺陷寬度也會隨之增大，能量除了會影響佈植的深度外也會牽涉佈植的橫向擴散範圍，能量越大佈植深度越深，破壞寬度也會越窄。因此以 FIB 完全定義一個位障的寬度是有限的，而用離子佈植劑量與能量的搭配來定義缺陷的寬度是比較實際的。

從文獻[20]中的探討得知，離子佈植會搗亂超導薄膜的晶格結構，使其臨界溫度局部性的降低到 T'_c ，如果將受到佈植的區域寬度縮小到奈米尺度下時，我們發現約瑟芬耦合效應會出現在 T'_c 之前， T'_c 的值決定於佈植的劑量，我們定義從 T'_c 之上到超導轉變溫度的溫度值為 T_J ，其值會隨著佈植劑量的增加而減小，臨界電流亦如此。

在串聯約瑟芬接面的應用上，每條約瑟芬接面在給定操作溫度下的 I_c 和 $I_c R_n$ 的特性必須要一樣是非常重要的，而每個接面的 R_n 變化都很小即便給予高劑量亦是如此，與溫度關係的變化量很小， I_c 卻與臨界溫度範圍內的溫度呈明顯的變化[21]，並且可藉由 T_J 的值與變化量來控制，因此只要些許改變 T_J 便可對 I_c 造成相當大的改變。從以上所之，只要控制 T_J 到趨近相同便可顯現每個約瑟芬接面的重複性，因此，精準的控制 T_J 來減小每個約瑟芬接面之間特性的分散變成為最主要的討論議題。其中， T_J 與 T'_c 又成比例關係[22]，由 M. Sirena 等團隊所做之實驗結果推得超導轉變溫度與佈植後形成的缺陷範圍

(displacement per atom, dpa)的關係式為[23]：

$$\ln\left(\frac{T'_c}{T_c}\right) = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{0.14}{0.0375} \frac{dpa T_c}{T'_c}\right) \quad (2.5.1)$$

ψ 為 di-gamma function， T_c 為薄膜原始臨界溫度。

藉由此關係式，可求出各約瑟芬接面間 T'_c 的變化量($\Delta T'_c$)達成定量上的分析並與實驗數據比較。

法國物理學家M. Sirena等人利用Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) 軟體而模擬模擬出離子佈植在YBCO於光阻形成之光罩下之幾何圖形內缺陷的橫向散佈(lateral distribution of defect, LDD)(圖2-5.1)[20]。以此模擬大部分實驗的設定條件都會用到離子質量及能量，而佈植到樣品內的橫向缺陷分佈並非絕大多數都是以z軸方向擴散，我們令膜厚為“e”，而後將擴散沿著三個不同的方向(圖2-5.2)[20]做積分，分別為z軸、x軸(W)、y軸(C(y))，在y軸方向的缺陷密度 Δy 可視為約瑟芬接面的延伸。

因此由光阻定義的約瑟芬接面的寬度可加上離子佈植後的缺陷密度在y軸方向的貢獻以d來表示，而y軸方向的原子位移量(dpa(y))可表示為：

$$dpa(y) = \int_{-d/2}^{d/2} C(y - y_0) dy_0 \left(\frac{\phi}{\rho^e} \right) = I^d(y) \frac{\phi}{\rho^e} = I^d(y) \frac{dpa(0)}{I^d(0)} \quad (2.5.2)$$

Φ 為離子劑量， ρ 為原子密度， $I^d(y)$ 為橫向擴散密度之積分。

我們可以公式表示 T_c' 如下式：

$$\Delta T_c' = \frac{\partial T_c'}{\partial dpa} \left(\frac{\partial dpa}{\partial d} \Delta d + \frac{\partial dpa}{\partial e} \Delta e + \frac{\partial dpa}{\partial W} \Delta W + \frac{\partial dpa}{\partial \phi} \Delta \phi \right) + \frac{\partial T_c'}{\partial T_c} \Delta T_c \quad (2.5.3)$$

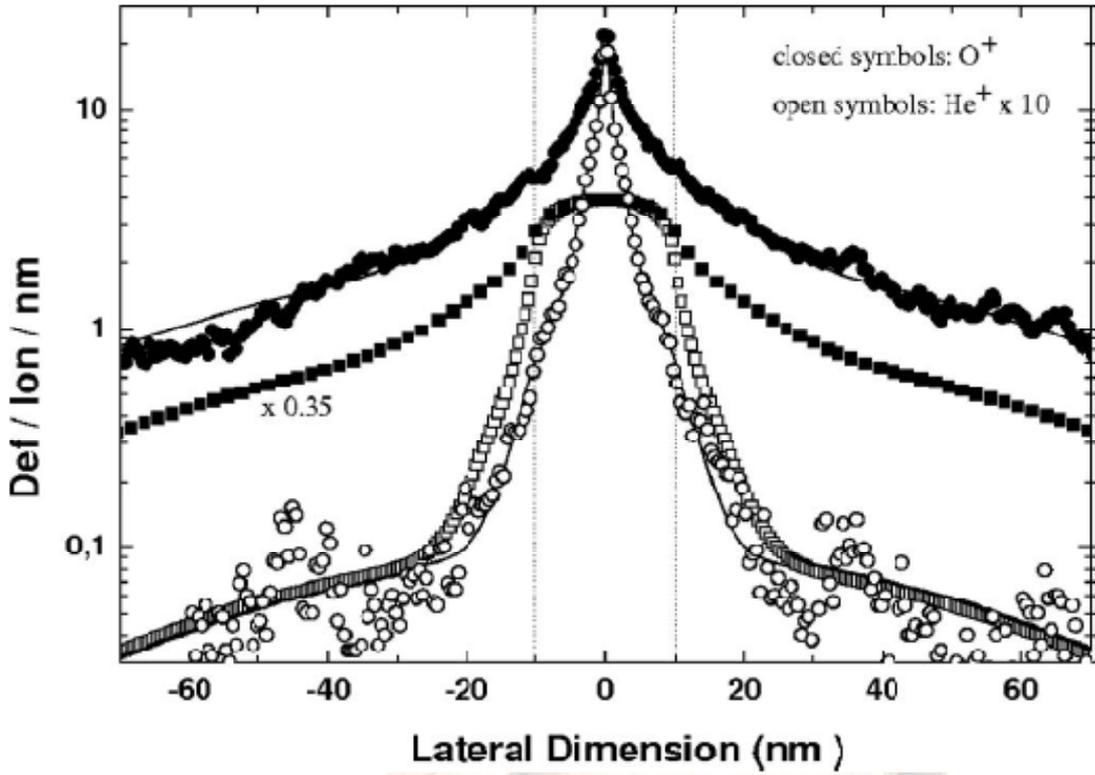


圖2-5.1、M. Sirena等人以氧離子與氦離子所模擬之缺陷-橫向分佈圖，方塊為橫向缺陷分佈之積分[20]

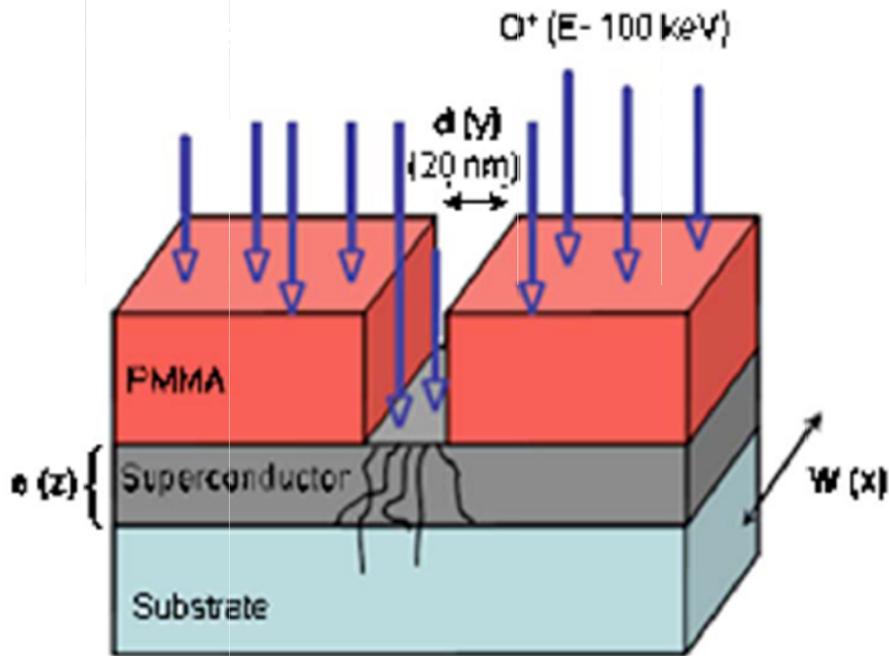


圖2-5.2、M. Sirena等人之約瑟芬接面製作樣品[20]

從(2.5.3)式可以看出 $\Delta T'_c$ 基本上由串聯中每一個不同的約瑟芬界面缺陷的分佈(第一項)和 T_c 的變化量來決定,第二項直接以 T_c 的梯度表示。而從實驗的結果來看每個約瑟芬界面的 T_c 幾乎是一樣的,因此 ΔT_c 便可以忽略。接著考慮所有的約瑟芬界面都是在同樣的時間內接受同樣的佈植劑量,因此 $\Delta\phi$ 也可忽略。由於在同一條微橋上的每個約瑟芬界面都是非常緊密的因此每個約瑟芬界面的厚度的差別 Δe 也可小到忽略。我們可以很清楚的觀察到橫向缺陷的分佈其寬度非常小,只有幾十奈米的等級而已,而微橋寬度 W 卻是微米等級,因此 $\partial dpa / \partial W$ 通常視為0。經由上述一連串的討論,可將(2.5.3)式改寫為:

$$\Delta T'_c = \frac{\partial T'_c}{\partial dpa} \frac{C(d/2)}{I^d(0)} \Delta d dpa(0) \quad (2.5.4)$$

從上式的第一項因式可視為本質性的因式,理由在於臨界溫度對於佈植的反應成di-gamma function的變化而非常敏感,只要劑量些微變動及可造成 T'_c 非常大的變化。第二項非本質性的因式為狹縫寬度 d ,而藉由 d 會透過橫向缺陷分佈 $C(y)$ 間接影響到 $\Delta T'_c$ 。我們將狹縫寬度 d 劃分為二 $[I^d(0)]$ 為中心缺陷橫向分佈積分式,接著把邊界植 $d/2$ 帶入 $C(y)$ 求其值,即可得出第二項的比例式。我們可以利用一個簡單的方式來檢驗這個比例式的模型符合高斯橫向分佈之方均根值 σ ,藉由兩項極植帶入分析,當 $\sigma \ll d$ 時 $C(y)$ 趨近於0,而 $d \ll \sigma$ 時且範圍在 $-d/2$ 和 $d/2$ 之間時 $C(y)$ 為一常數,並且 $dpa(0)$ 也和 d 成比例關係。

假如我們將 d 改寫成 $d \pm \Delta d$ 時， $dpa(0)$ 、 T'_c 和 T_J 也會相應改變。根據

以上分析，可將(3.5.4)式改寫成：

$$\Delta T'_c = \frac{\partial T'_c}{\partial dpa} \left[dpa(0) \frac{\Delta d}{d} \right] \quad (2.5.5)$$

此式將 $C(y)$ 在橫向分佈的情況裡視為常數，導出 $\Delta T'_c$ 與 Δd 之關係式。

因此我們歸納出一個結論，就是橫向缺陷的分佈 Δd 可視為離子佈值之後影響約瑟芬接面物理特性的主要原因，而橫向缺陷分佈的研究也顯得格外的重要了。



第三章 樣品的製作

3-1 薄膜成長

我們以磁控式射頻濺鍍系統(圖 3-1.1)，在 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 及 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 的鈦酸鋇(SrTiO_3)基板上鍍出以 c 軸方向為上的鈮鉕銅氧薄膜，膜厚約 80~120 nm，鍍膜參數見表二。而控溫器的控制流程見(圖 3-1.2)，首先以每分鐘 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 升溫至 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 後，開始通入氬氧混合氣接著開始鍍膜，時間依不同膜厚來做調整，一般鍍兩小時膜厚約 100 nm，鍍完後接著進行退火階段，退火完薄膜樣品即完成，最後測量 R-T 特性篩選出臨界溫度(T_c)87~90 K 的樣品，目前可將鍍好的薄膜特性控制在 88~89 K。

3-2 鍍金

我們在鍍金的時候會用很細的標籤紙將薄膜兩邊擋住，而鍍好的金兩邊即會斷開，目的在於確保電流在流經微橋的時候是在 YBCO 層流動。

鍍金優點在於：降低接觸電阻減少接觸面在測量時所出現的雜訊；金良好的導電率在聚焦離子束與電子顯微系統(focus ion beam, FIB)下，能減少樣品表面電荷的累積增加解析度以利實驗操作；在離子佈植的時候擔任遮罩的角色，使得在金層下方受保護的 YBCO 不會受到破壞。

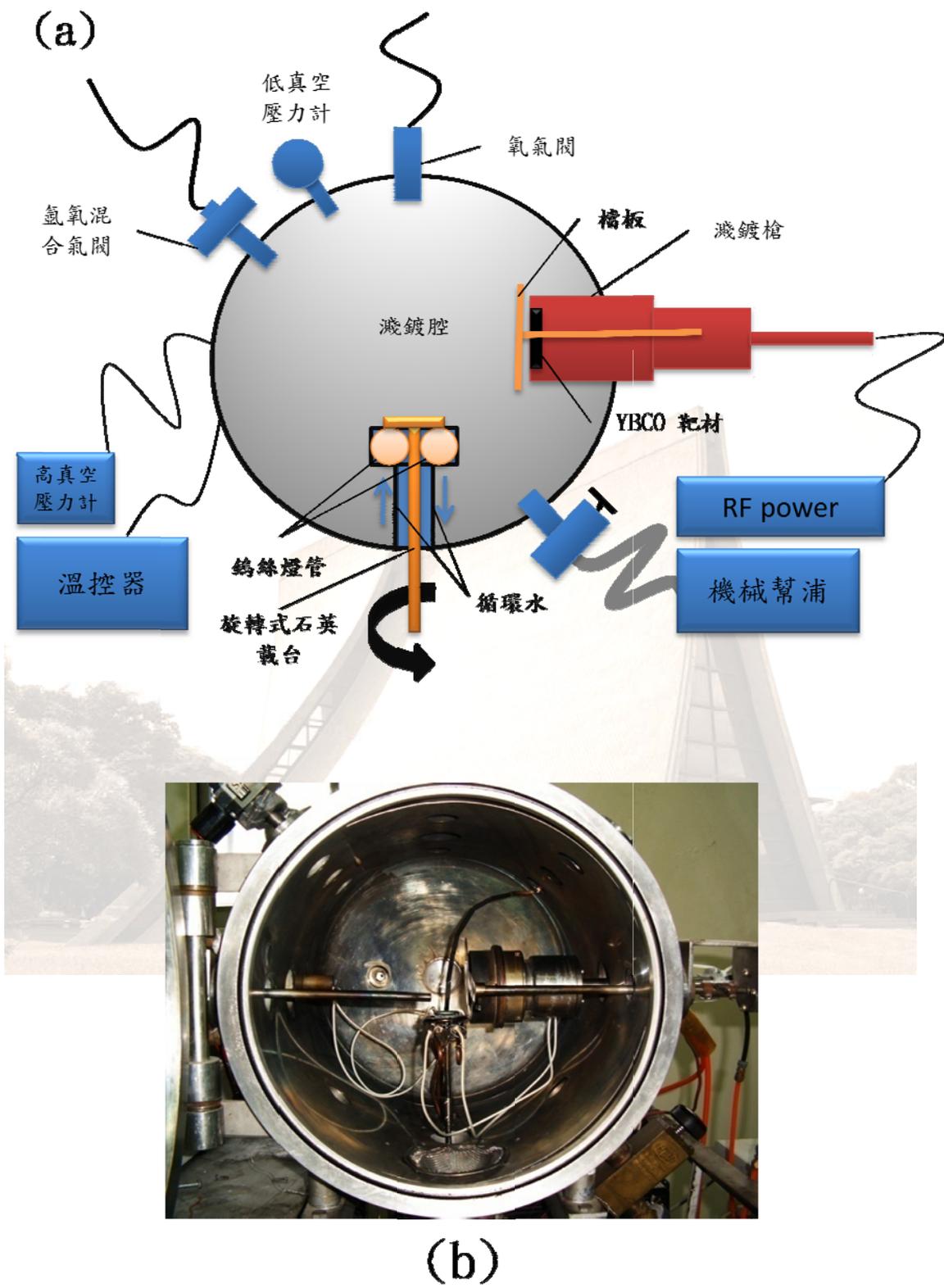
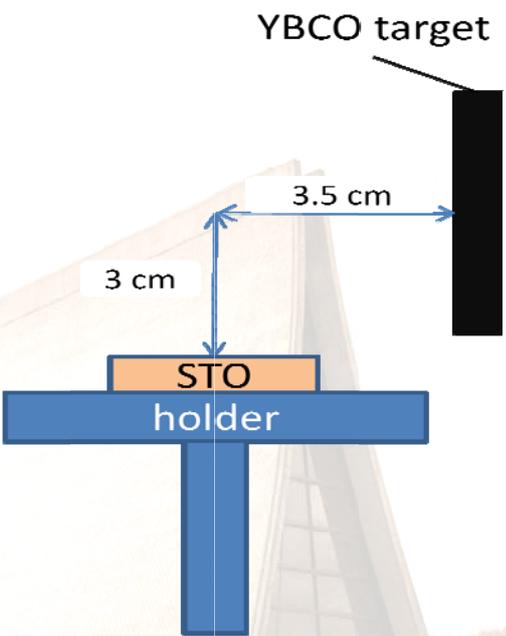


圖 3-1.1、(a)濺鍍系統示意圖 (b)腔內構造

表二、鈮鉕銅氧薄膜之 RF 磁控濺鍍成長參數

<p>靶材與基板相對位置</p>	 <p>YBCO target</p> <p>3.5 cm</p> <p>3 cm</p> <p>STO holder</p>
<p>鍍膜溫度</p>	<p>750 °C</p>
<p>鍍膜壓力</p>	<p>250 mtorr</p>
<p>鍍膜氣體</p>	<p>Ar : O₂ = 3 : 7</p>
<p>RF 輸出功率</p>	<p>72 W</p>

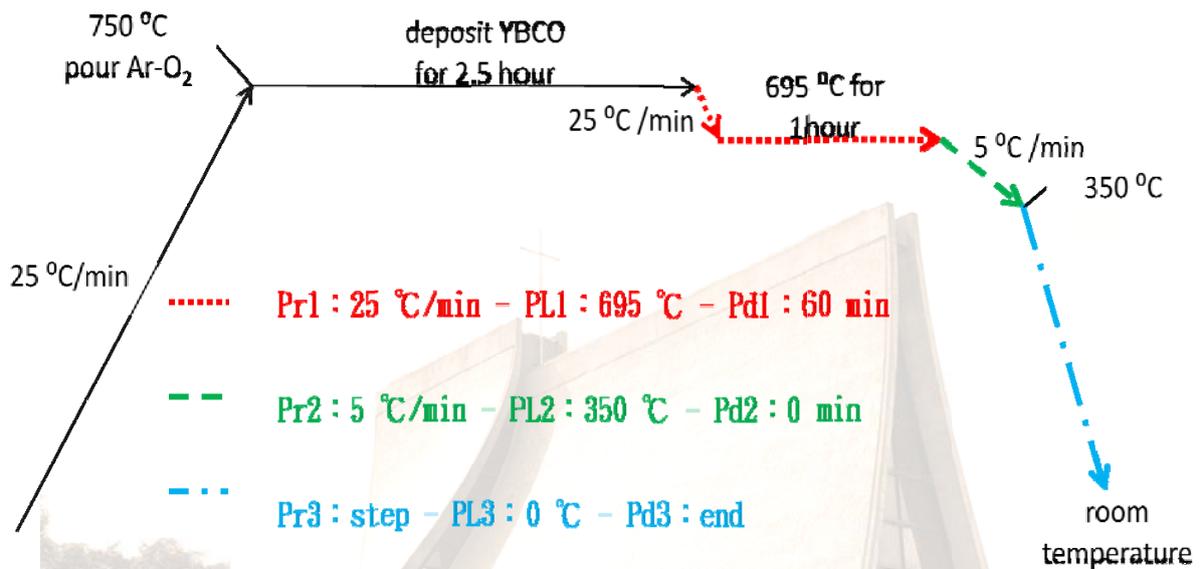


圖 3-1.2、濺鍍時控溫器在不同階段流程圖及參數，其中 Pr 為該階段內每分鐘所上升或下降多少的溫度(°C)，PL 為該階段所要停留的溫度，Pd 為該階段設定停留溫度的時間

3-3 微影製程

目前微影的技術包含光學微影製程(optical lithography)及電子束微影製程(electron beam lithography)。電子束微影原理是利用電子束聚焦直寫的方式，可克服一般光學微影的繞射極限問題，在相容的光阻上產生次微米至奈米等級的精細圖案。

由於本實驗是藉由 FIB 所刻劃的狹縫寬度小於 100 nm 以下，故以光學微影製作樣品電路圖形。光微影製程一般包含光罩的製作、光阻塗佈、軟硬考、曝光、顯影以及蝕刻。

3-3-1 光罩製作

光罩圖形(圖 3-3.1)經由交通大學半導體中心委託製造，其微橋線寬 3~4 μm 。

3-3-2 光阻塗佈

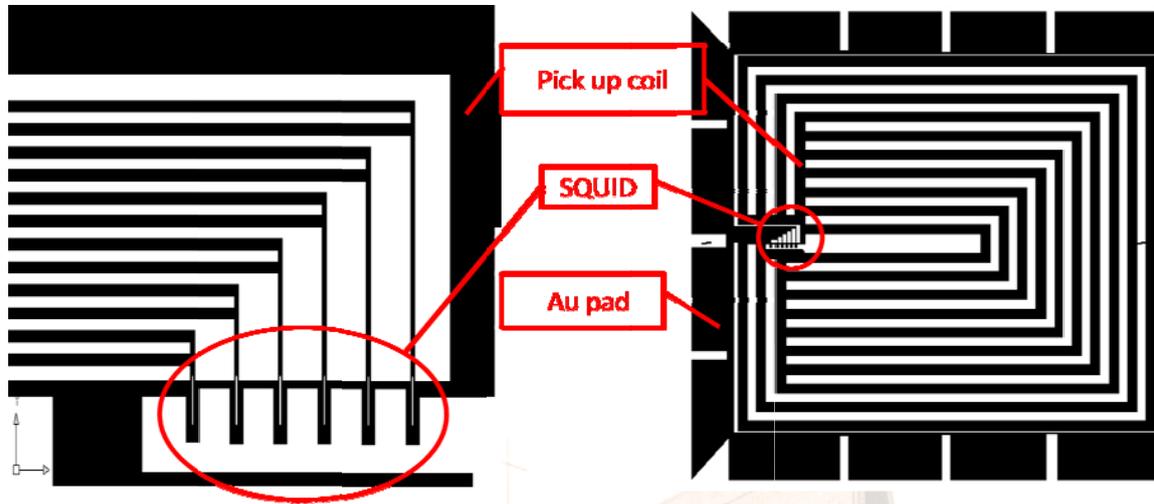
選用正光阻(型號：AZ-1500)以旋敷法(spin coating)利用光阻塗佈機覆蓋於樣品上，光阻塗佈機的使用分為兩階段：第一階段轉速以每分鐘 3000~4000 轉維持 10 秒鐘；第二階段轉速每分鐘 6000~7000 轉持續 30 秒。

3-3-3 軟烤

塗佈完成後放入烤箱以 80 °C 軟考(soft bake)5 分鐘，目的在於：

- 1.驅除光阻層溶劑含量；
- 2.增加光阻層對樣品的附著力。

(a)



(b)

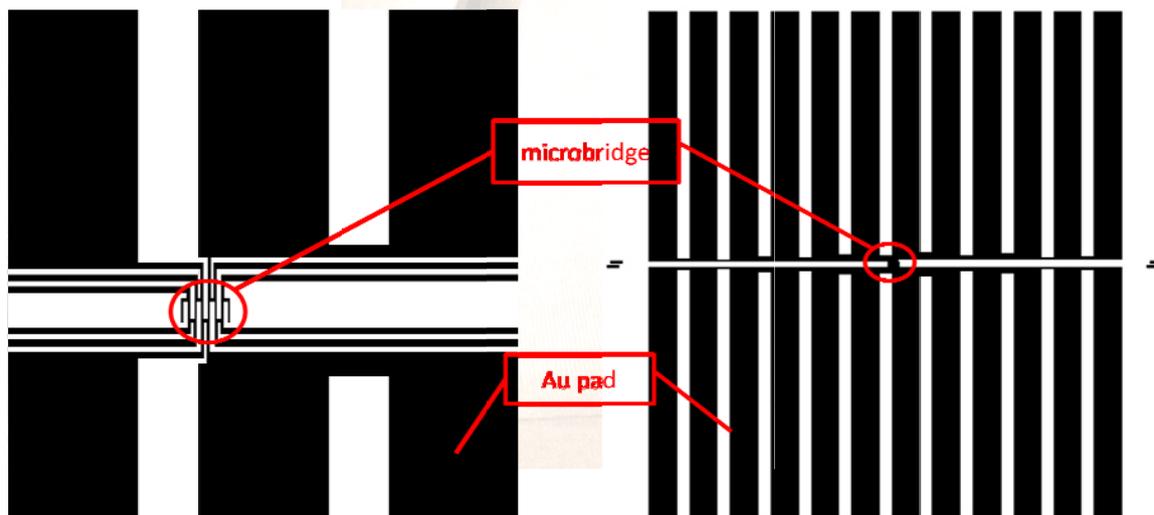


圖 3-3.1、(a)為 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 磁量計的光罩圖形，左邊是 SQUID 局部放大，右邊為全圖超導磁場捕捉線圈與 SQUID 耦合，SQUID 除感受磁通外，耦合線圈的磁通亦會注入 SQUID 大大提升磁場的敏感度。(b)是 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 微橋的光罩圖形，用於製作約瑟芬接面的串連

3-3-4 曝光

利用接觸式光罩對準儀(contact aligner)以紫外光照射 35 秒，將未受圖形保護以外的部分將其鍵結打斷，以便浸入顯影液時溶解。

3-3-5 顯影

曝光後的樣品立刻進入顯影階段以防進一步感光導致解析度變差，顯影可分為兩個步驟：

1. 浸入型號 AZ-300MIF 的顯影液中 8 秒，使未受光罩圖案保護的部分溶解。
2. 浸入去離子水(DI water)2 秒，將樣品上殘留之顯影液和光阻殘渣洗淨，而後立刻以氮氣吹乾避免超導特性受到破壞。

3-3-6 蝕刻

蝕刻製程可分為兩種，第一種是濕式蝕刻(wet etching)是利用化學溶液與未被光阻覆蓋的薄膜進行化學反應，將其材質分解而後轉化成可溶於此溶液的化合物後，達成蝕刻目的。此法特色在於蝕刻速率快，溶液濃度、溫度均會影響反應速率；缺點在於均為等向性且易污染晶片。第二種為乾式蝕刻(dry etching)，利用電漿來進行薄膜侵蝕的製程，優點在於非等向性的蝕刻和低選擇性即不但對被蝕刻的薄膜上造成侵蝕還可對光阻造成侵蝕，蝕刻速率依材料不同，光阻蝕刻速率比 YBCO 薄膜慢。乾式蝕刻可分為以下三種：

1.離子研磨(ion milling)

利用電漿裡的離子將材料施以濺擊達蝕刻的目的。

2.電漿蝕刻(plasma etching)

將氣體在電漿中被電子和二次電子游離出來的離子對曝露於電漿下的薄膜進行化學反應，在將反應後的產物以真空系統抽離而達成蝕刻目的。

3.反應性離子蝕刻(reactive ion etching)

結合離子研磨和電漿蝕刻兩種方式，主要以反應蝕刻為主，在以離子濺擊作為輔助。

本實驗採用離子研磨機(圖 3-3.2)通氬氣進行顯影之後樣品的蝕刻製程。

3-3-7 去光阻

將蝕刻好的樣品浸入丙銅中將金層上的光阻洗去，此步驟勿以超音波震盪器振盪避免 YBCO 上之金層脫落。

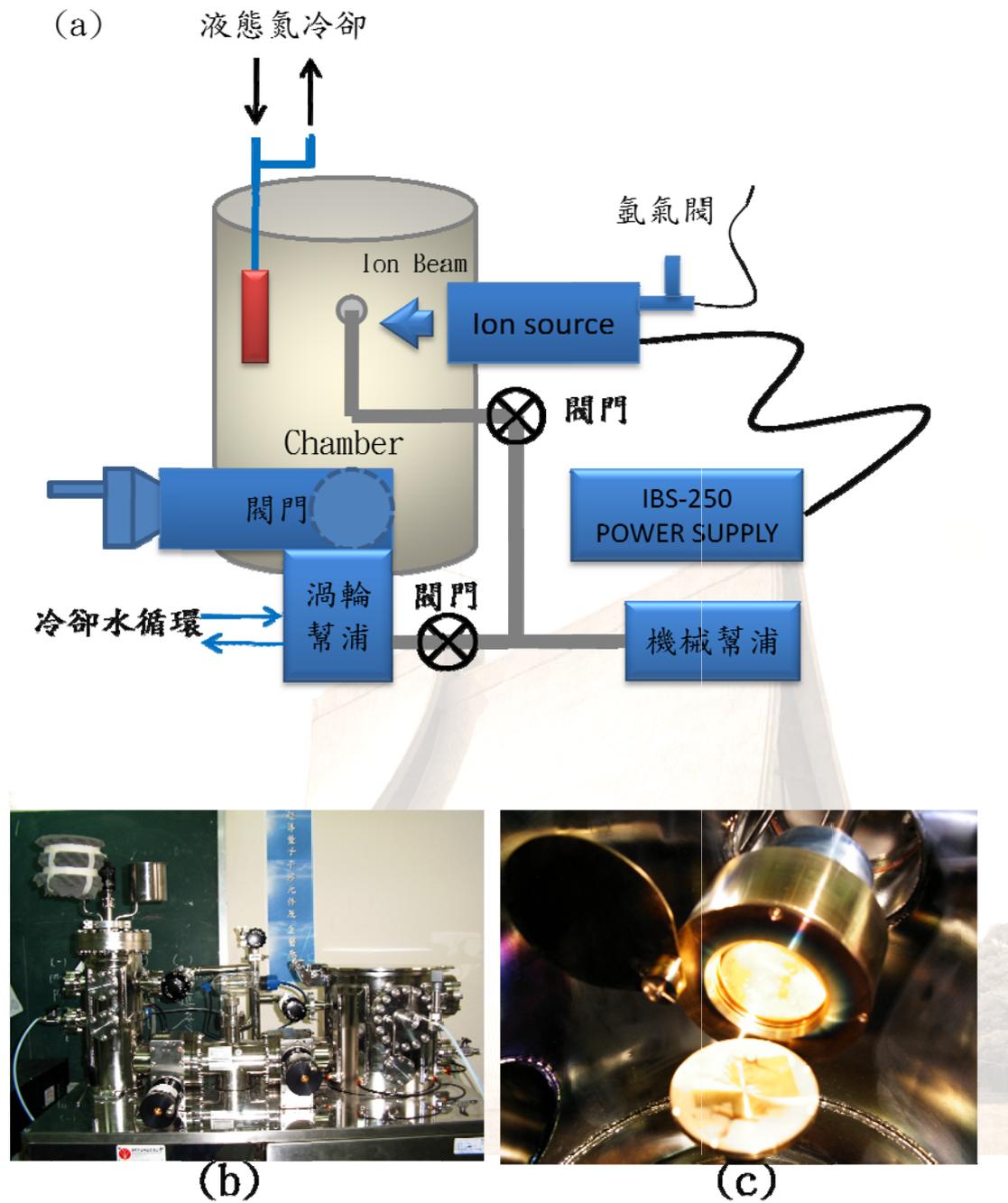


圖 3-3.2、(a)離子蝕刻系統示意圖 (b)離子蝕刻與鍍金系統外觀 (c)鍍金腔體內部構造

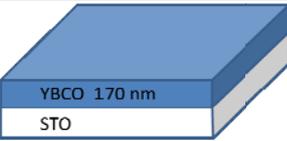
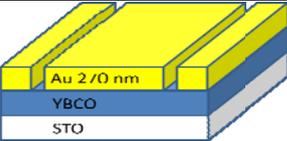
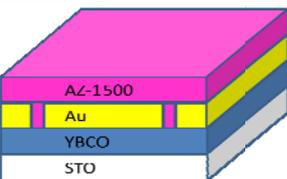
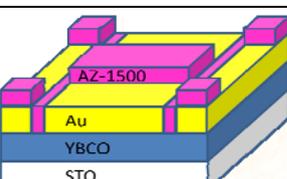
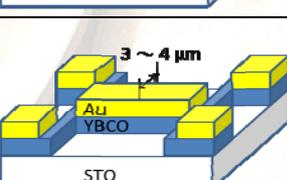
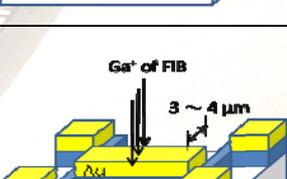
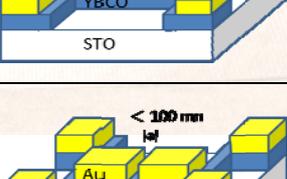
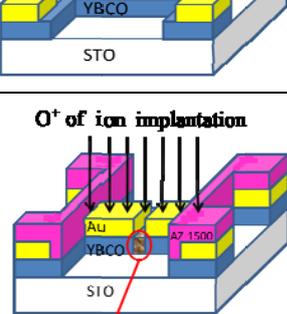
3-4 聚焦離子束製程、離子佈植

微影製程完經過量測後的樣品送至交通大學奈米中心的聚焦離子束與電子束顯微系統(focused ion beam & electron beam, FIB/SEM)委託操作，利用FIB系統中以鎵離子破壞(Ga ion damage)的離子束在金層製作出狹縫約100 nm以下的遮罩於YBCO上，其聚焦範圍可小至7 nm，完成遮罩製作後(保護其餘部分的超導特性不至於被破壞)，將樣品量測其電阻-溫度及電壓-電流特性曲線，此步驟不會對樣品造成太大傷害(FIB操作電流為10 pA、電壓30 KeV)。之後將樣品微橋以外的部分用光阻遮住作為一個保護層再送往國立成功大學貴重儀器使用中心或國立中央大學貴重儀器中心使用離子佈植機，以氧離子進行佈植，製作損傷引致的約瑟芬界面。

3-5 打線 (bonding)

本實驗室是以四點(I^+ 、 I^- 、 V^+ 、 V^-)量測利用超音波鋁線打線機用鋁線將樣品與電路板做連接進行測量。

表三、樣品製作流程簡表

步驟	圖示	備註
步驟一 鍍膜		RF 磁控濺鍍
步驟二 鍍金		金兩邊斷開
步驟三 上光阻+軟烤		80°C-5 分鐘
步驟四 曝光+顯影		曝光 35 秒顯影 8 秒
步驟五 蝕刻+去光阻		離子源電壓： 500 eV
步驟六 FIB		操作電流及電壓： 10 pA， 30 keV
		量測 R-T 及 V-I 曲線
步驟七 離子佈植		離子源-氧離子

第四章 實驗結果分析

4-1 SRIM 模擬

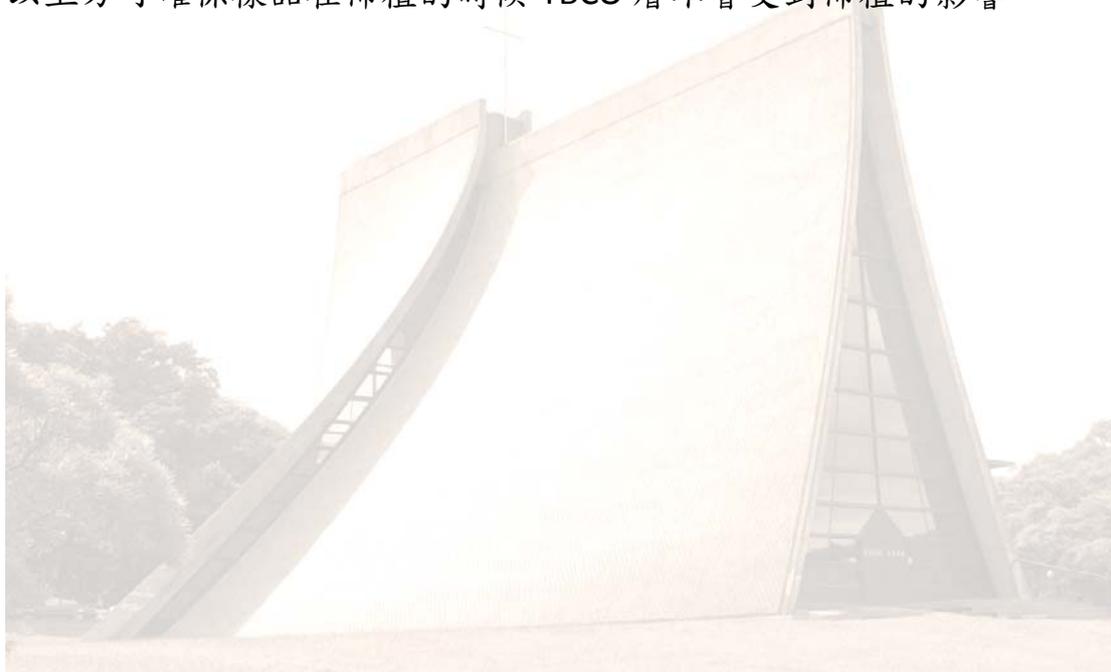
Stopping and Range of Ions in Matter, SRIM 這套軟體是以蒙地卡羅數值計算的方式專門用來模擬離子佈植後離子對目標材料的路徑分佈、晶格脫序(lattice disorder)...等，是由 J. F. Ziegler 和 J. P. Biersack[24] 等人所製作，在此小結我們將利用相同能量對不同厚度之金層來模擬氧離子在其中之分佈情形和晶格脫序的數量以及不同能量在 YBCO 層的探討。

4-1-1 不同金層厚度之模擬

我們以 200 keV 之能量模擬不同厚度之金層，從(圖 4-1.1)可發現當金的厚度為 250 nm 的時候所佈植的氧離子之路徑範圍已擴展到下層之 YBCO，而 300 nm 厚的金層其氧離子路徑止於金層而以，只有少數穿透，並不會對 YBCO 層造成太大的影響，而後我們模擬分別在這兩個厚度的金層下之晶格脫序(lattice disorder)的圖形(圖 4-1.2)，圖中縱座標為每單位埃(\AA)的原子晶格脫序數，橫坐標為薄膜深度，以 YBCO 薄膜厚度為 250 nm 為例，在深度 250 nm 附近的時候氧原子離開原本晶格點的數量約有 0.05 number/ \AA - ion，再來我們可以觀測到 300 nm 的金層在經過佈植以後，金層受到傷害而 YBCO 層卻幾乎沒受到什麼傷害；250 nm 的金層在佈植過後可明顯發現 YBCO 層有受到影響，

但是沒這麼嚴重，有機會藉由室溫退火達到特性恢復的可能。

接下來我們模擬 150 nm 的金層來觀察結果，從圖(4-1.3)可以看出氧離子佈植的路徑範圍以大量超過金層而到達 YBCO 層，緊接著在模擬晶格脫序圖形(圖 4-2.4)，可以非常清楚的看到 YBCO 層已受到嚴重的缺陷，而從電阻-溫度曲線(圖 4-2.5)發現在低溫時還有殘餘電阻 38 Ω ，由此可知若以 200 keV 能量之佈植，金的厚度必須在 300 nm 以上方可確保樣品在佈植的時候 YBCO 層不會受到佈植的影響。



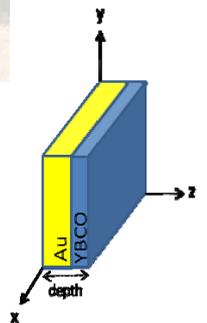
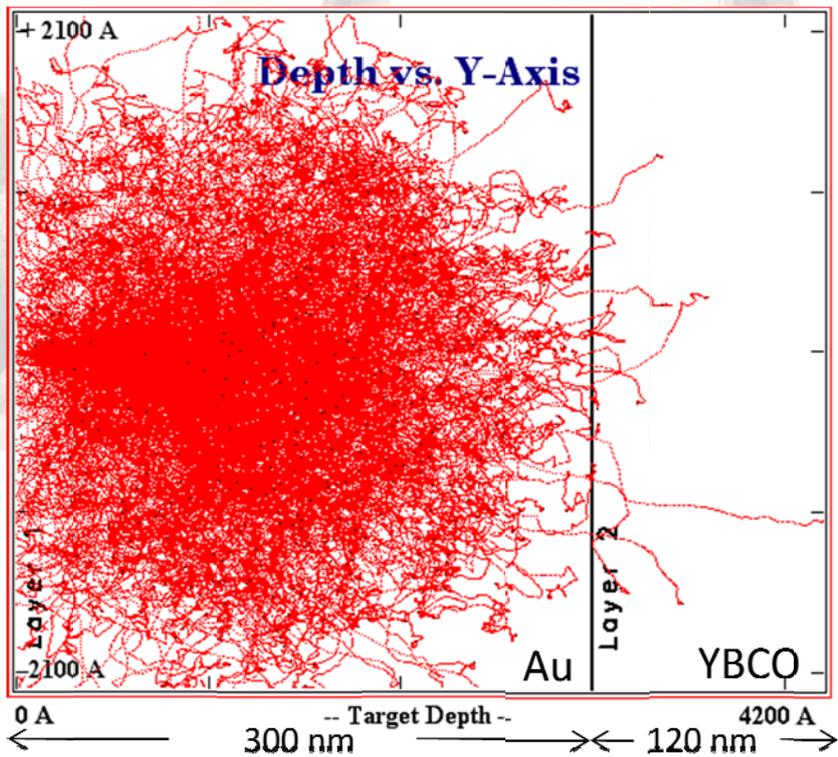
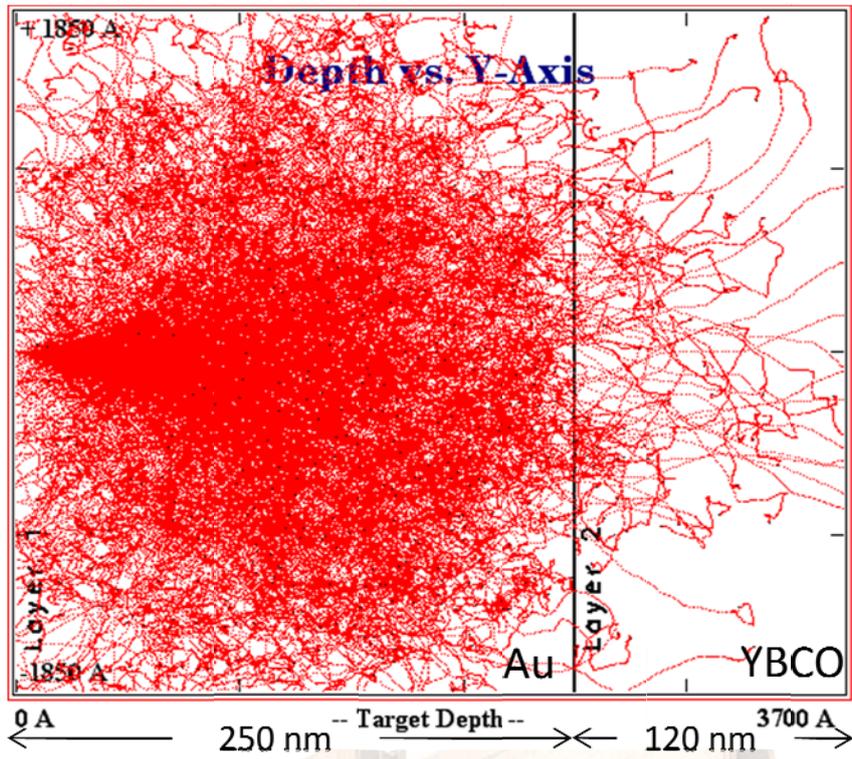


圖 4-1.1、相同能量 200 keV，不同金層厚度 250 nm 及 300 nm 所模擬之佈植氧離子路徑分佈圖

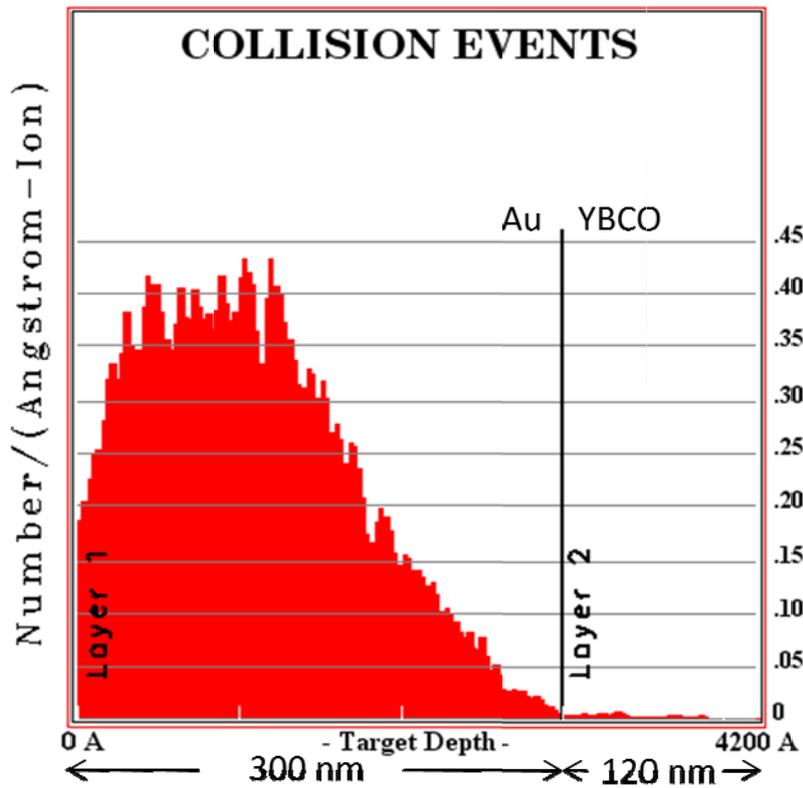
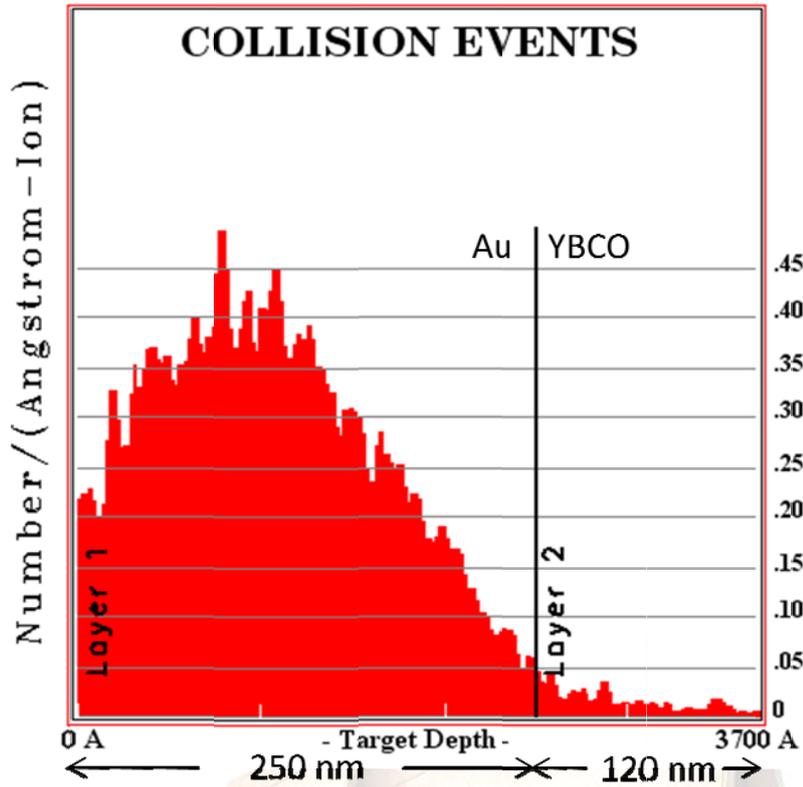


圖 4-1.2、200 keV 分別對 250 nm 及 300 nm 的金層所模擬之晶格脫序-深度圖

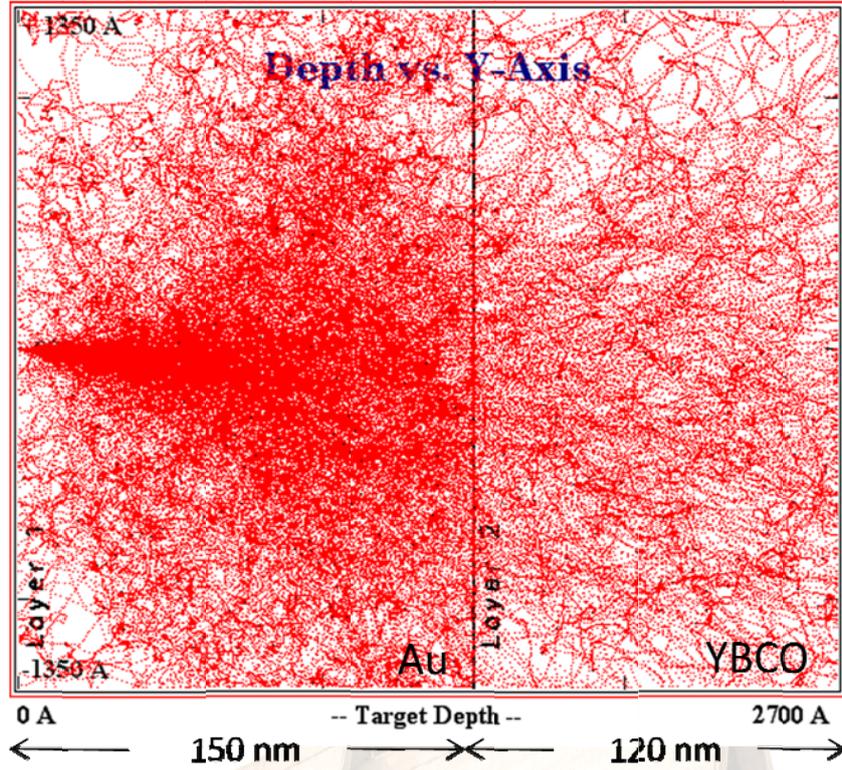


圖 4-1.3、200 keV 對金層厚 150 nm 佈植之路徑分佈圖

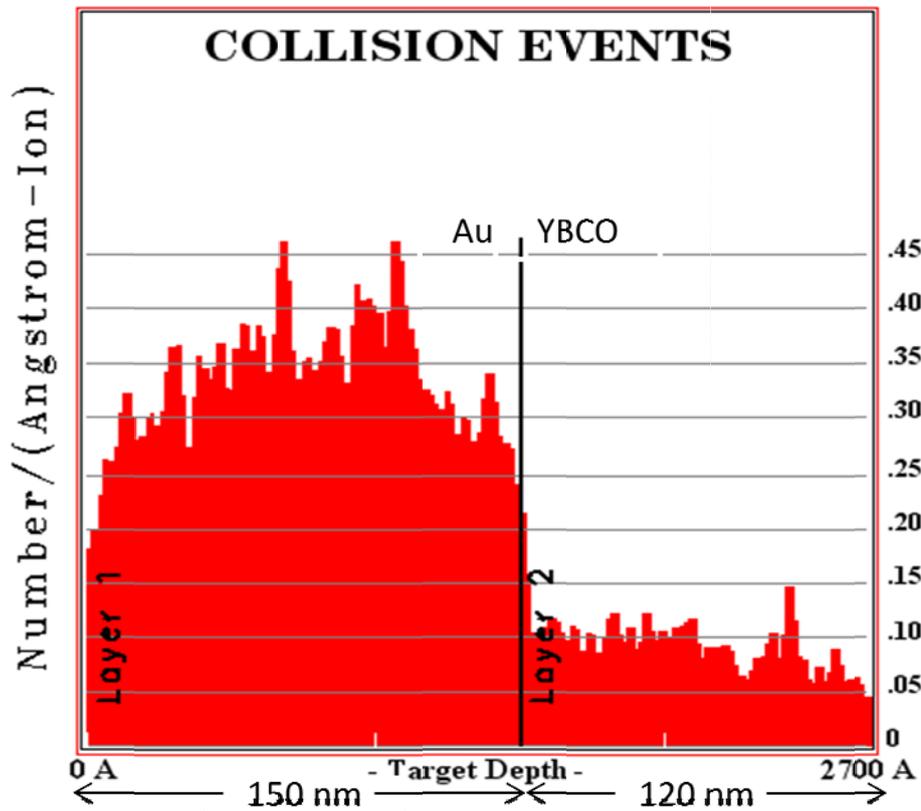


圖 4-1.4、200 keV 對 150 nm 的金層佈植之晶格脫序-深度之模擬

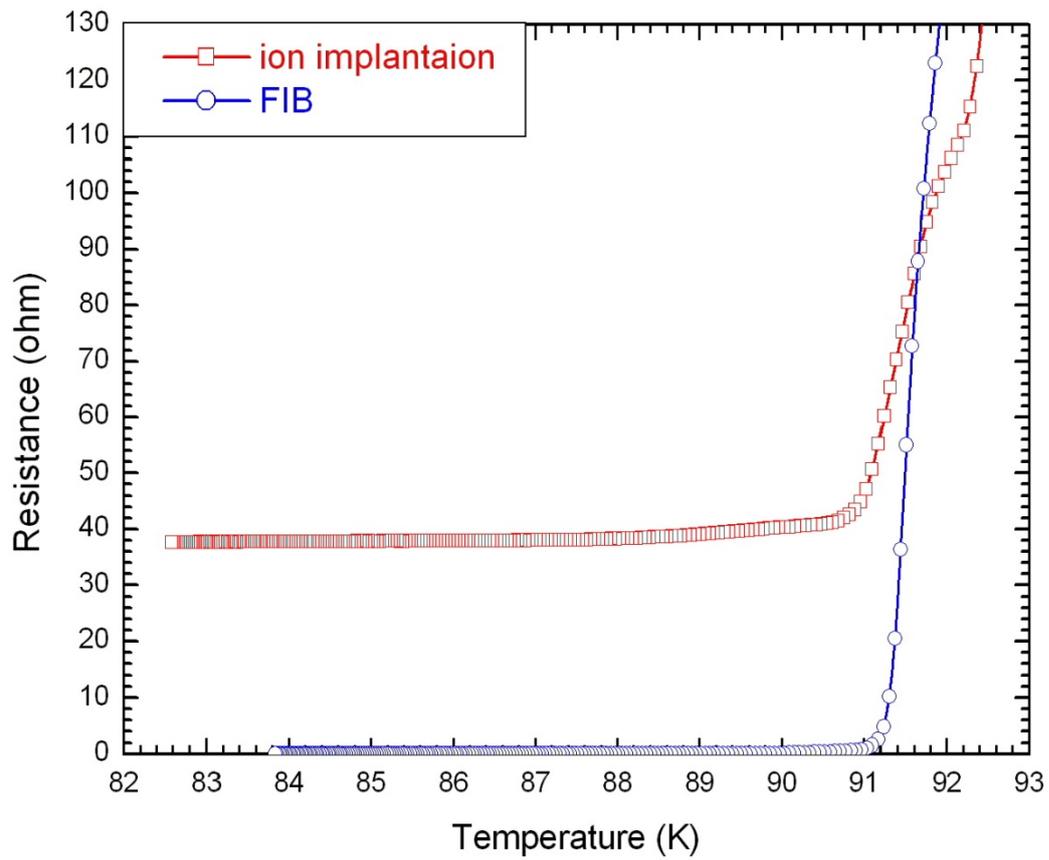


圖 4-1.5、金層厚度為 150 nm 以能量 200 keV 佈植之前後電阻-溫度比較曲線

4-1-2 不同能量之模擬

我們分別以不同的能量 150 keV 及 200 keV 來對相同厚的 YBCO 來進行模擬並探討，從佈植的路徑分佈圖(4-1.6)來比較，可以發現能量較低的路徑其分佈較散亂且擴散的較嚴重，而能量高的分佈相對比較集中，不像能量低的分佈有較多的離子偏離開且擴散較小，200 keV 離子所分佈的寬度確實比 150 keV 的還要窄，此處也印證了之前所提到利用能量來控制實際缺陷分佈的寬度。

最後，由晶格脫序-深度比較圖(4-1.7)，我們觀察出低能量的氧原子離開其原本晶格點位置形成晶格脫序的量比能量較高的還大，這是因為能量小的離子他的分佈範圍較廣(從路徑分佈圖比較可明顯看出)路徑較不穩定因此會造成比較多的氧原子被撞擊錯位，而能量較大的離子其路徑範圍較集中和比較少偏離的離子，因此將氧原子撞擊錯位的數量相對比較小，並且從圖中可發現除了氧原子會被撞擊錯位以外其他原子也會被撞離原本的晶格點達到缺陷的目的。

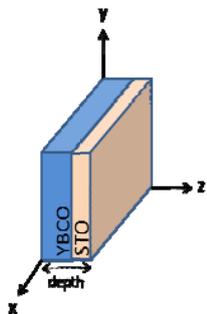
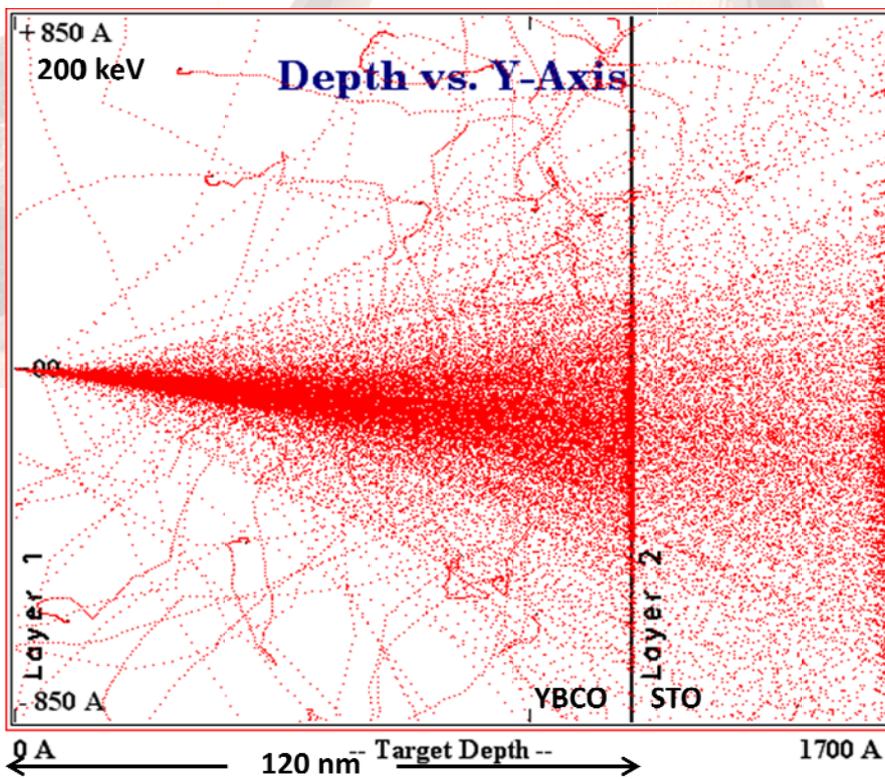
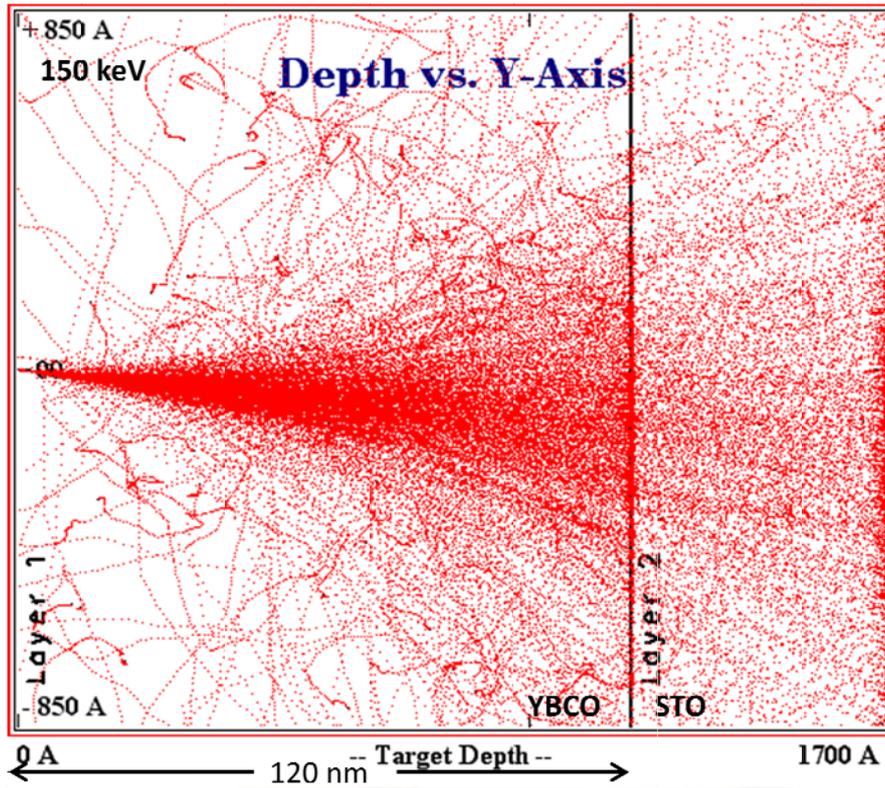


圖 4-1.6、以不同能量 150 keV 及 200 keV 佈植相同厚度 YBCO 之路徑模擬分佈圖

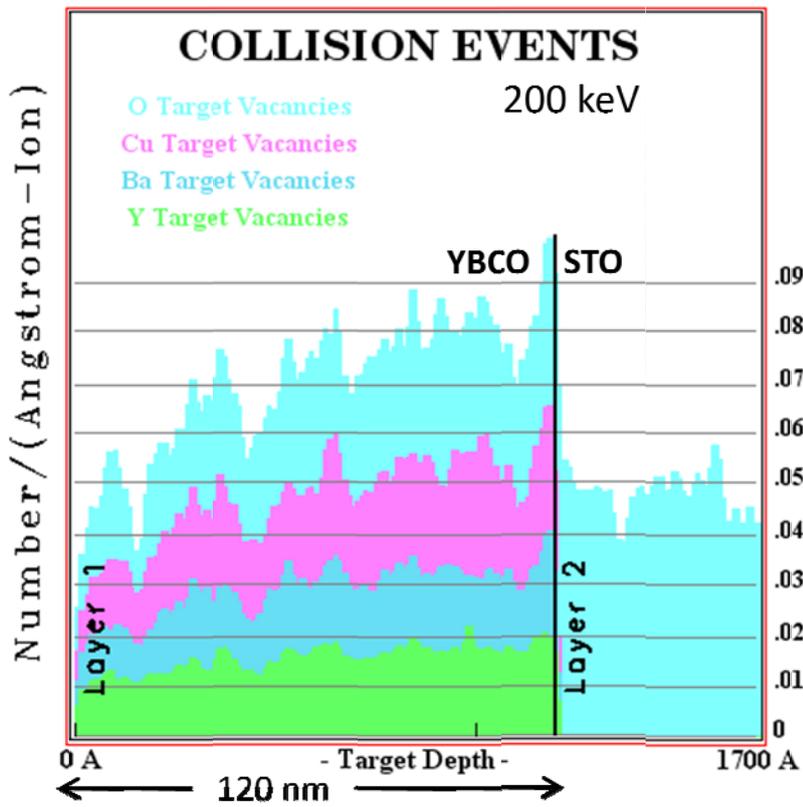
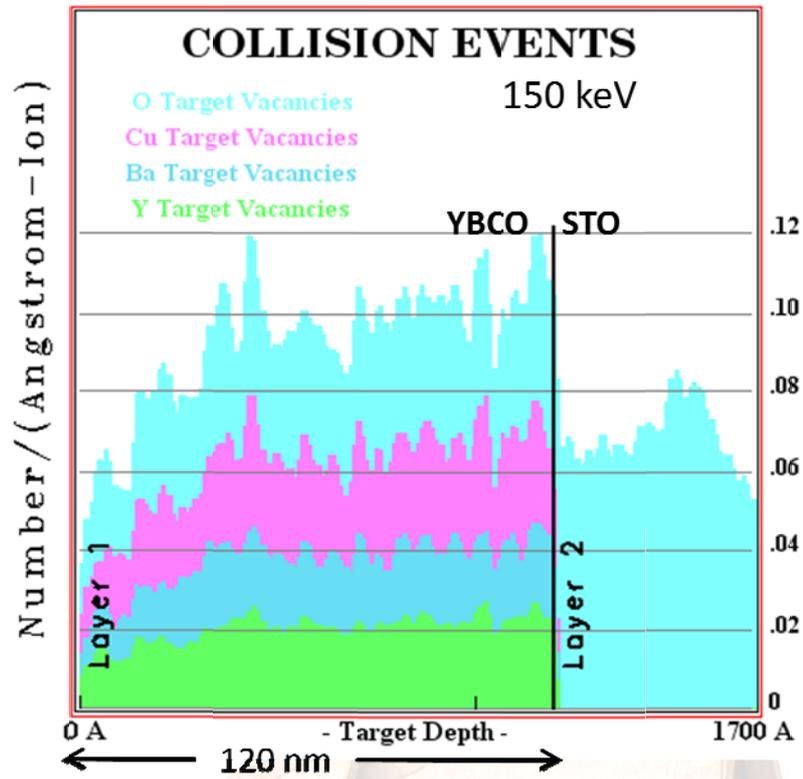


圖 4-1.7、不同能量 150 keV、200 keV 佈植所模擬之晶格脫序-深度分佈圖

4-2 單一約瑟芬界面與串連

目前的實驗結果於利用 FIB 和離子佈植(離子源: O^+ 、能量 150 keV、劑量 10^{13} ions/cm²)方式製做知單一約瑟芬界面的初步結果與分析，(圖 4-2.1)為 5×5 mm² 微橋圖形在鈦酸鋁基板上所做出之界面，分別為界面 1(JJ1)、界面 2(JJ2)、對照微橋(JJ3)，(圖 4-2.2)為三個微橋於氧離子佈植前後之電壓-電流曲線，臨界電流密度在佈植前 77 K 的值大於 2 mA/cm²。對照微橋的金層未受 FIB 蝕刻，經過佈植以後臨界電流不變，故金層可保護 YBCO 不受到離子佈植的影響，而 JJ1 的臨界電流在佈植後約減少為 10 μ A。

(圖 4-2.2)內的截圖為佈植後 JJ1 的電壓-電流曲線與電阻分路模型所模擬出來的結果比較圖，其常態電阻 R_n 為 3.8 Ω 、臨界電流 I_c 為 10 μ A、特徵電壓值 $I_c R_n = 38$ μ V，從曲線中發現在轉折處跟標準電阻分路模型的圖形有不一樣的變化，實際測量的曲線在轉折處出現了原弧化的情形，推測為伴隨著熱擾動效應下的結果。

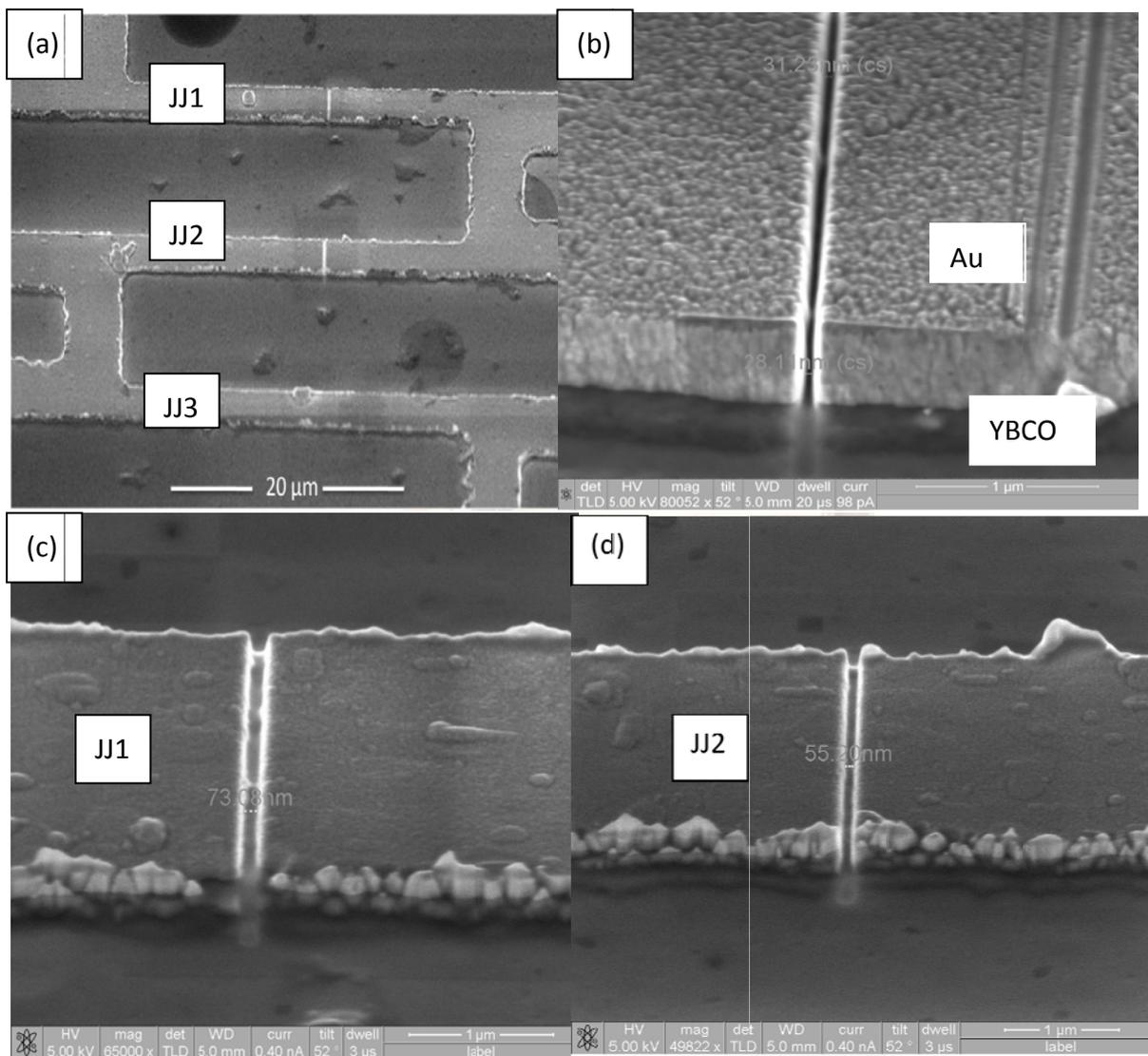


圖 4-2.1、FIB 蝕刻後微橋的 SEM 俯視圖

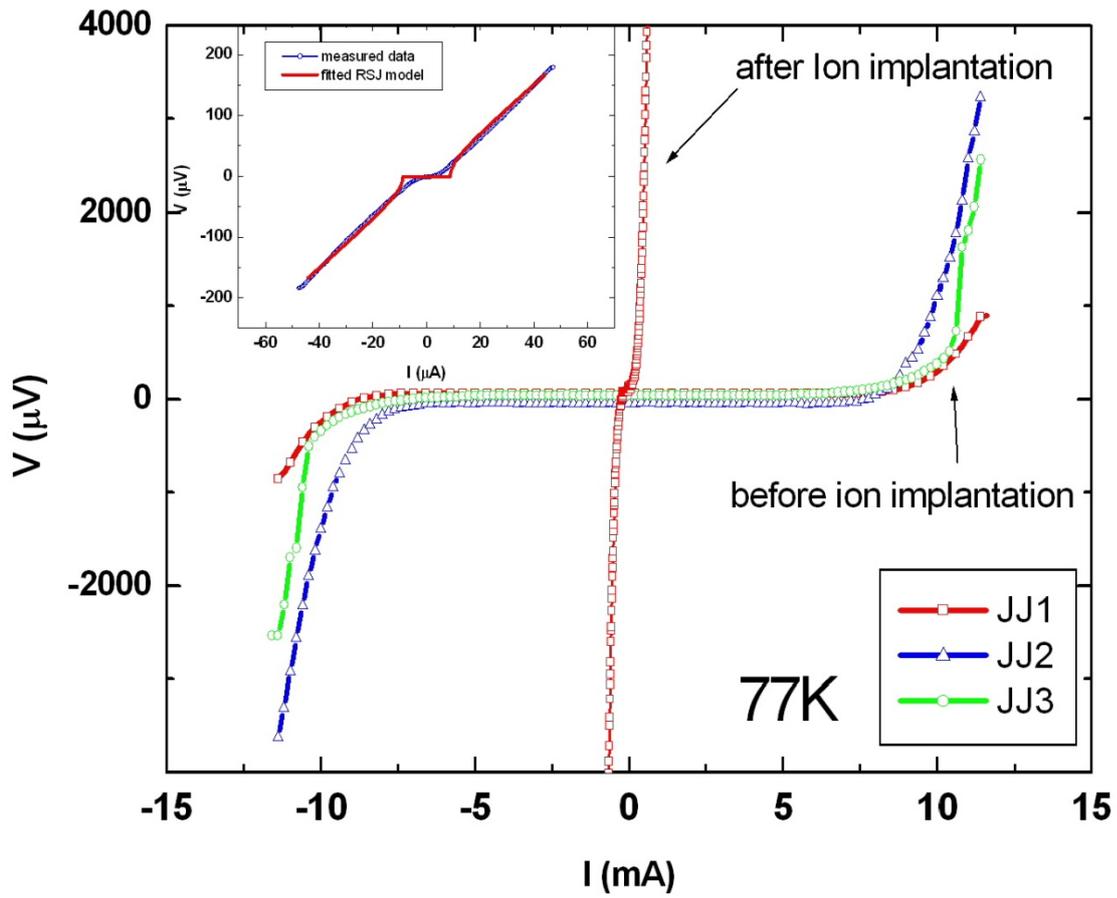
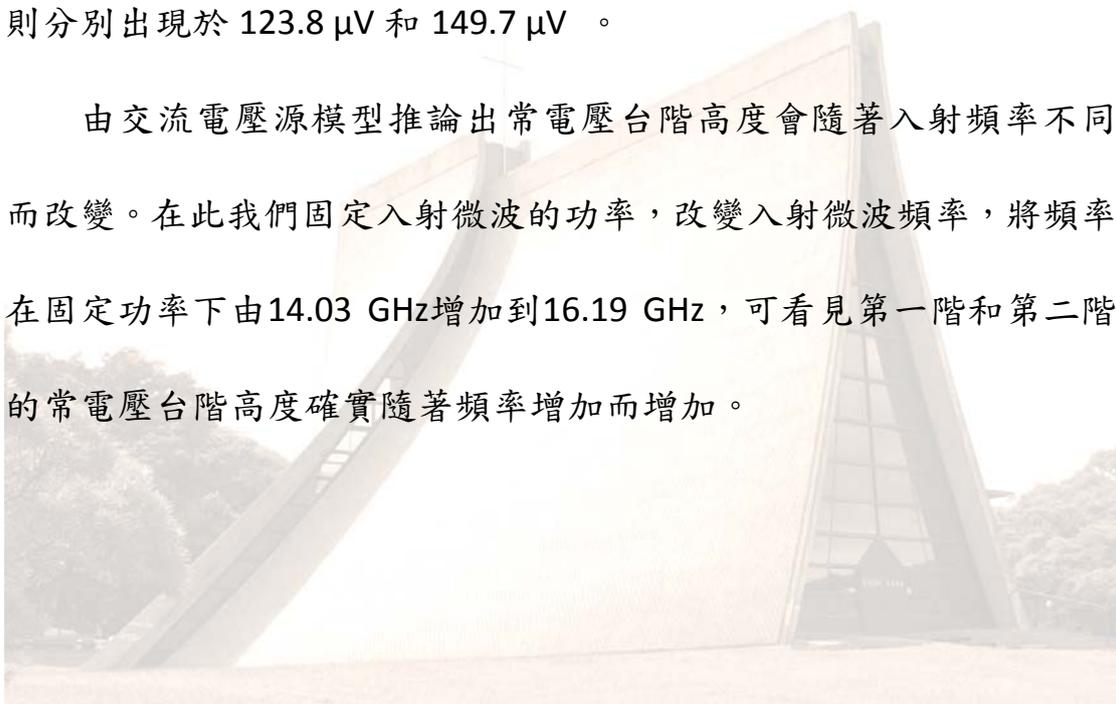


圖 4-2.2、在 77 K 下三個微橋於氧離子佈植前後之電壓-電流特性曲線圖

(圖 4-2.3)是 JJ1 在 74 K 下分別接受頻率 14.03 GHz 和 16.19 GHz 的微波調制曲線，此時 JJ1 受到微波明顯的調制而出現量子化的常電壓階梯(Shapiro steps)，常電壓值 $V = nhf/2e$ ，其中 h 為普朗克常數， f 為微波頻率， $n = 1、2、3...$ 整數代表第幾台階。當入射微波功率為 14.03 GHz 時，所觀察到第一階的 Shapiro 台階，出現於 26 μV ，第二個台階出現於 62 μV 處，第三台階出現在 84 μV ，而第四與第五台階則分別出現於 123.8 μV 和 149.7 μV 。

由交流電壓源模型推論出常電壓台階高度會隨著入射頻率不同而改變。在此我們固定入射微波的功率，改變入射微波頻率，將頻率在固定功率下由 14.03 GHz 增加到 16.19 GHz，可看見第一階和第二階的常電壓台階高度確實隨著頻率增加而增加。



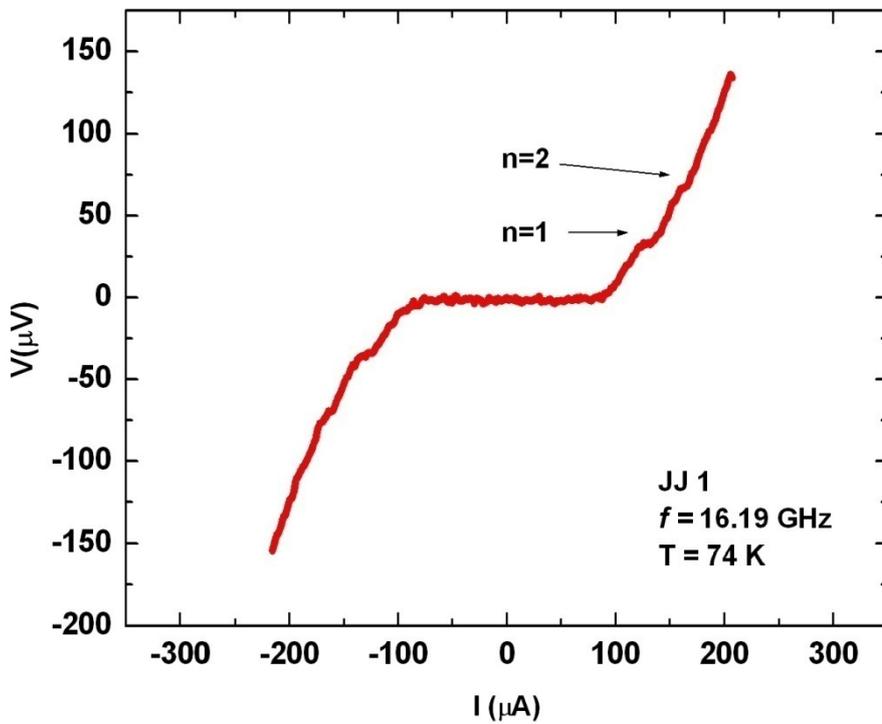
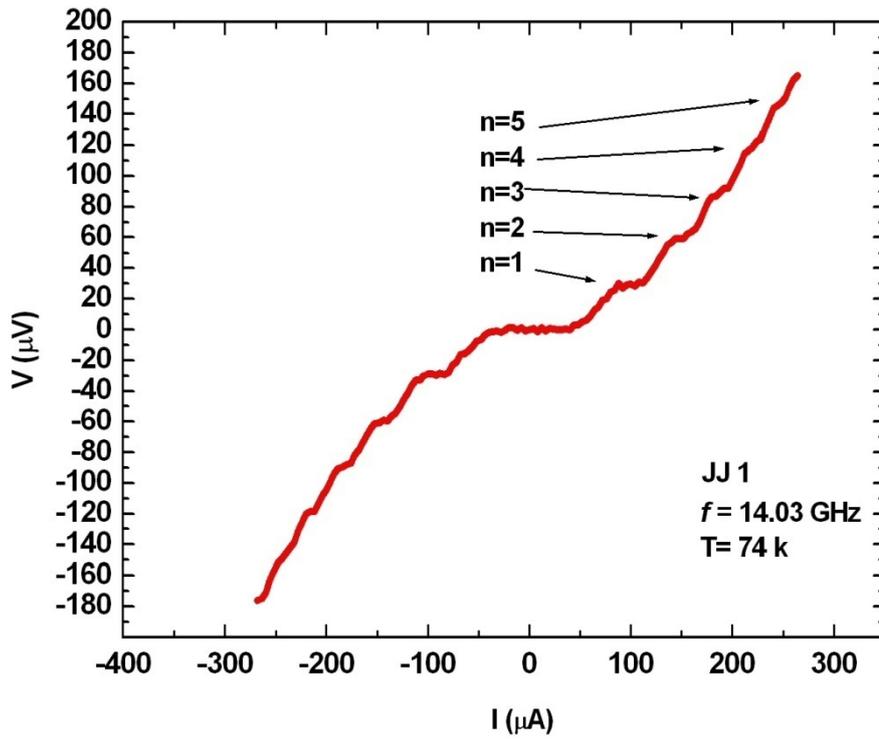
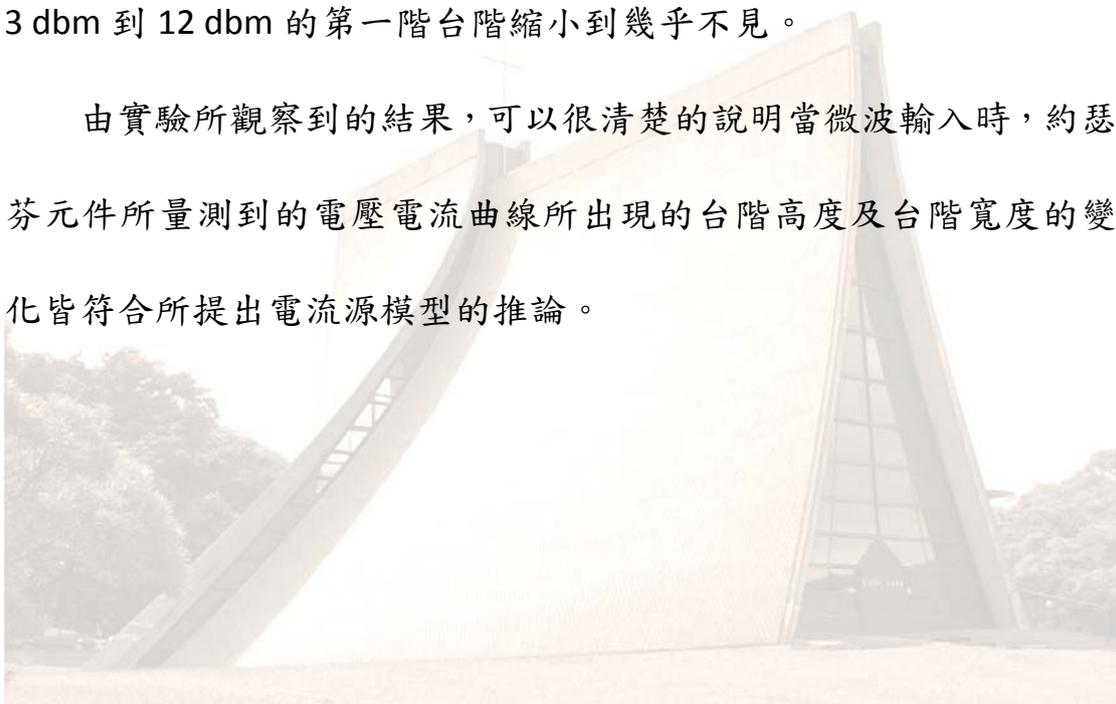


圖4-2.3、JJ1於74 K分別在外加微波頻率為14.03 GHz、16.19 GHz的電壓-電流曲線

接著控制輸入的頻率，而改變輸入的功率。(圖 4-2.4)為分別在 74 K、頻率 14.03 GHz 和 75 K、頻率為 16.10 GHz 下給予不同入射功率之電壓-電流曲線常電壓台階的變化圖形。我們清楚觀察到了在固定 14.03 GHz 的頻率下，給予不同的入射功率，由 3 dbm 加到 5 dbm 使得電流電壓曲線上的第零階及第一階的常電壓台階寬度隨著功率的增加而減少。在固定頻率為 16.01 GHz 時更可以明顯的發現功率由 3 dbm 到 12 dbm 的第一階台階縮小到幾乎不見。

由實驗所觀察到的結果，可以很清楚的說明當微波輸入時，約瑟芬元件所量測到的電壓電流曲線所出現的台階高度及台階寬度的變化皆符合所提出電流源模型的推論。



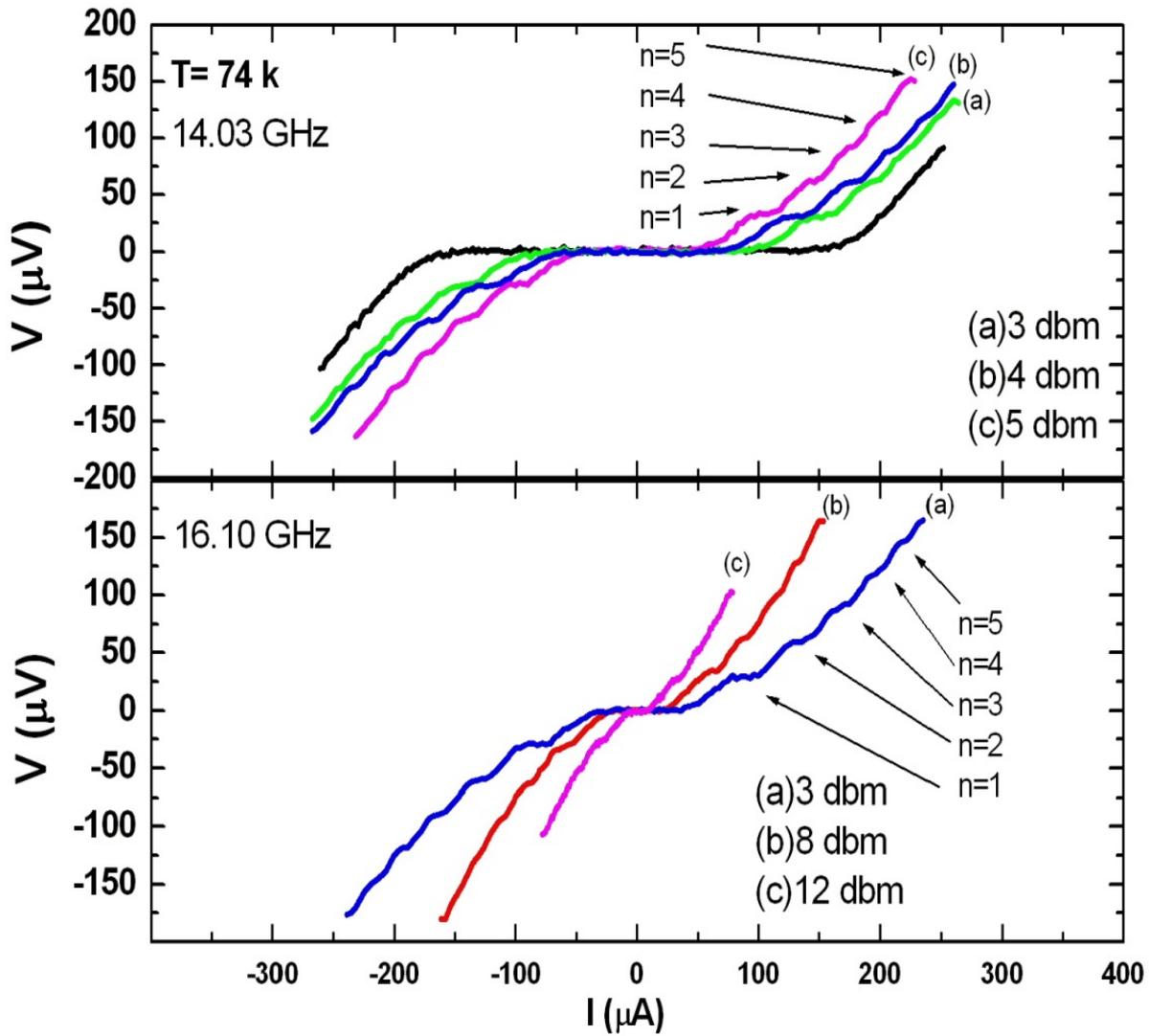


圖4-2.4、分別在74 K、頻率14.03 GHz和75 K、頻率為16.10 GHz下給予不同入射功率之電壓-電流曲線常電壓台階變化圖形

最後我們以 15 條串連之約瑟芬界面並未出現如預期的結果，從佈植前後的電阻-溫度曲線(圖 4-2.5)相做比較之下，發現電阻雖有變差一些但是在快要降至 0 的時候並未出現超導電子對穿隧所造成之拖曳的現象，換句話說並未量測到 T_J ，根據文獻上的探討[24]，法國科學家 N. Bergeal 等人所帶領的實驗團隊以 150 nm 厚的 YBCO 薄膜，用 100 KeV 的能量，劑量 $1.5 \sim 6 \times 10^{13}$ ions/cm² 的氧離子成功的做出 14 條約瑟芬界面的串連。

因此我們由薄膜厚度與佈植的能量來做探討，第一種可能的原因為佈植能量不夠大導致位於薄膜底層未受到氧佈植的作用使其結構完整，造成電流在底層流動，而依舊是薄膜的特性；第二種可能的原因為佈植的能量到達底層但能量不足致使底層的氧原子雖然被撞擊錯位，但是由於能量不足位移量短小而在室溫下進行退火，使得氧原子重新回到原本的晶格點上而恢復其薄膜的特性。

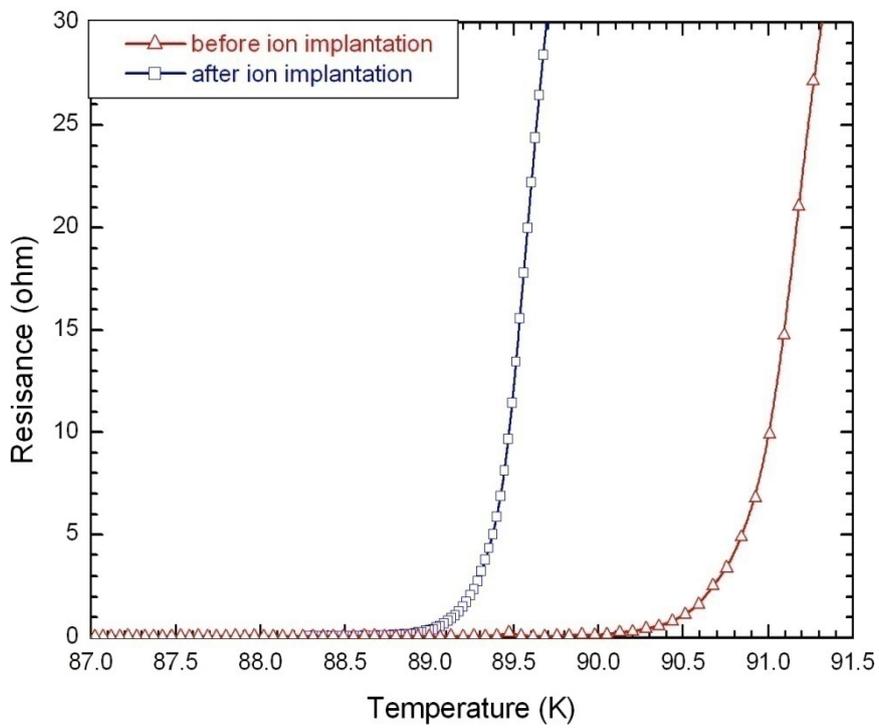
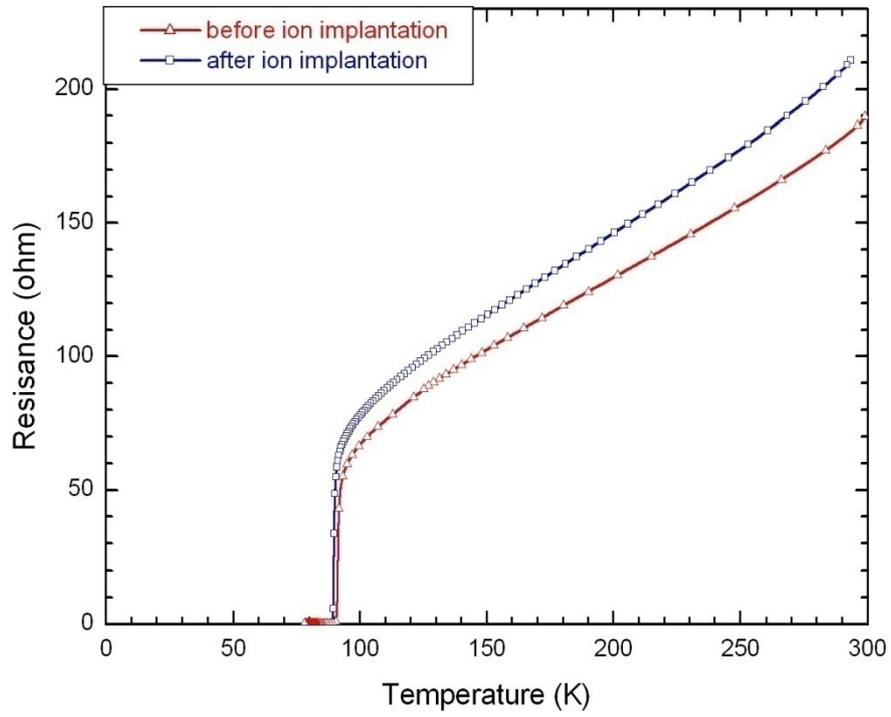


圖 4-2.5、15 條串聯約瑟芬接面佈植前後的電阻-溫度曲線

4-3 狹縫寬度之特性探討

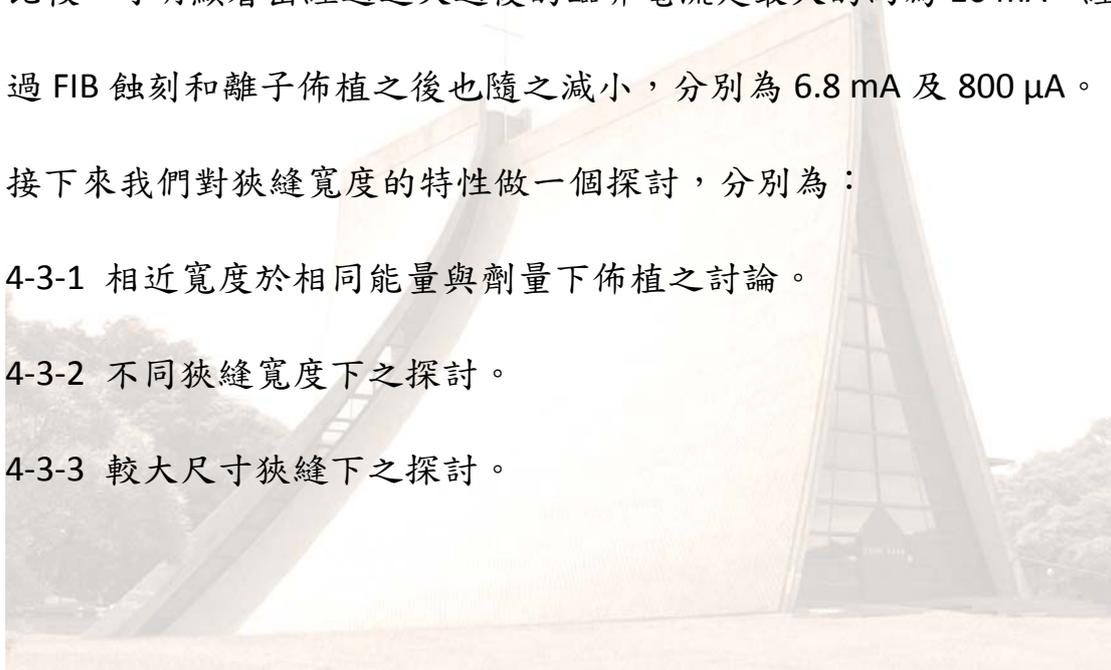
以同樣的方式製約瑟芬界面，我們以能量 150 keV、劑量 6×10^{13} ions/cm² 的氧離子對其狹縫寬約 40 nm(圖 4-3.1)內的薄膜進行破壞，從量測後的(圖 4-3.2)看出經蝕刻過後的微橋呈現缺氧狀態，經過退火後使其特性恢復，而在離子佈植之後雖然起始電阻(圖 4-3.2)變小了，但從低溫局部放大來看 T'_c 是最小的，再從電壓-電流曲線(圖 4-3.3)做比較，可明顯看出經過退火過後的臨界電流是最大的約為 16 mA，經過 FIB 蝕刻和離子佈植之後也隨之減小，分別為 6.8 mA 及 800 μ A。

接下來我們對狹縫寬度的特性做一個探討，分別為：

4-3-1 相近寬度於相同能量與劑量下佈植之討論。

4-3-2 不同狹縫寬度下之探討。

4-3-3 較大尺寸狹縫下之探討。



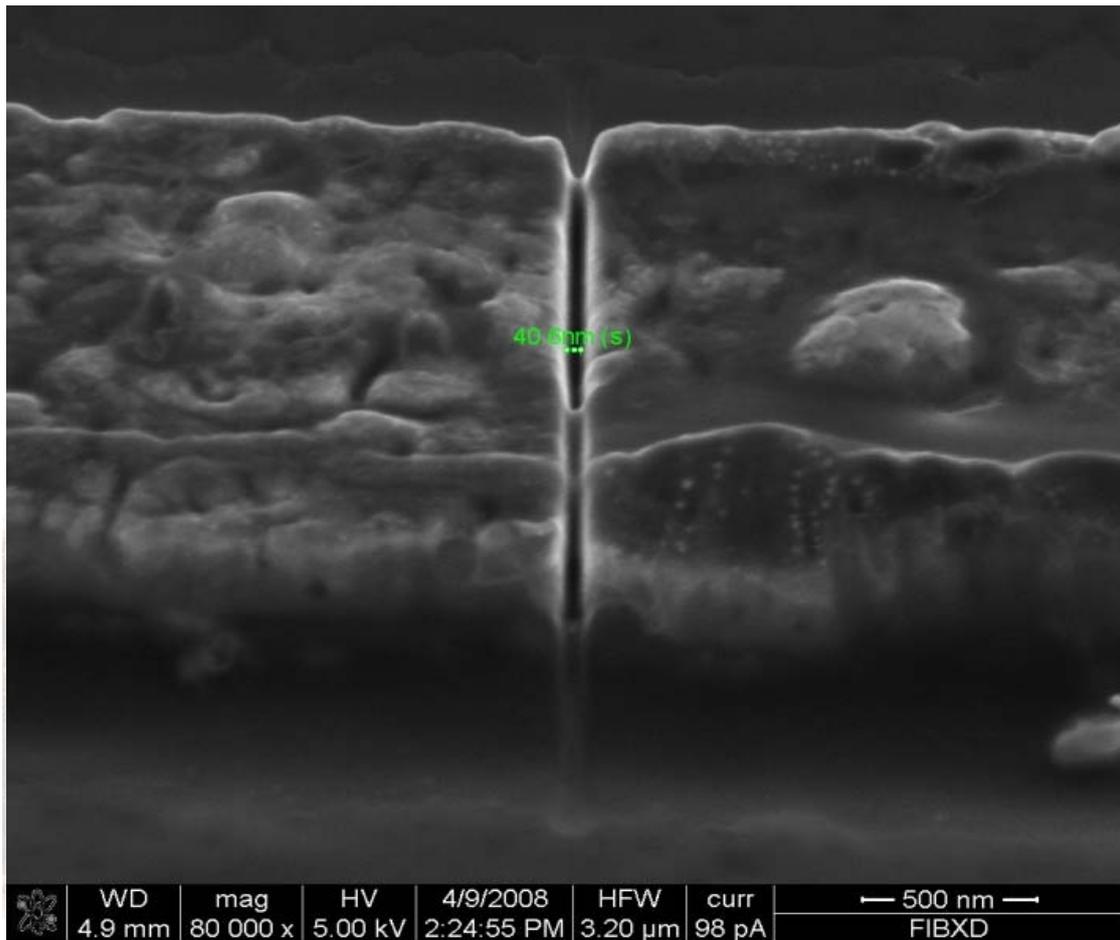


圖 4-3.1、SEM 所拍攝之經由 FIB 蝕刻後微橋上狹縫的圖形，其中寬約 40 nm

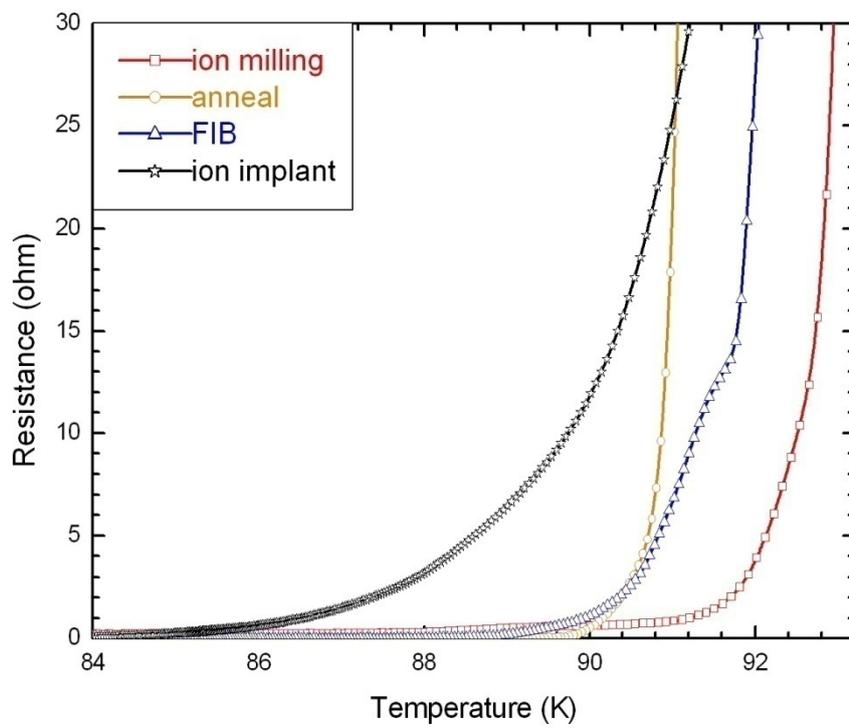
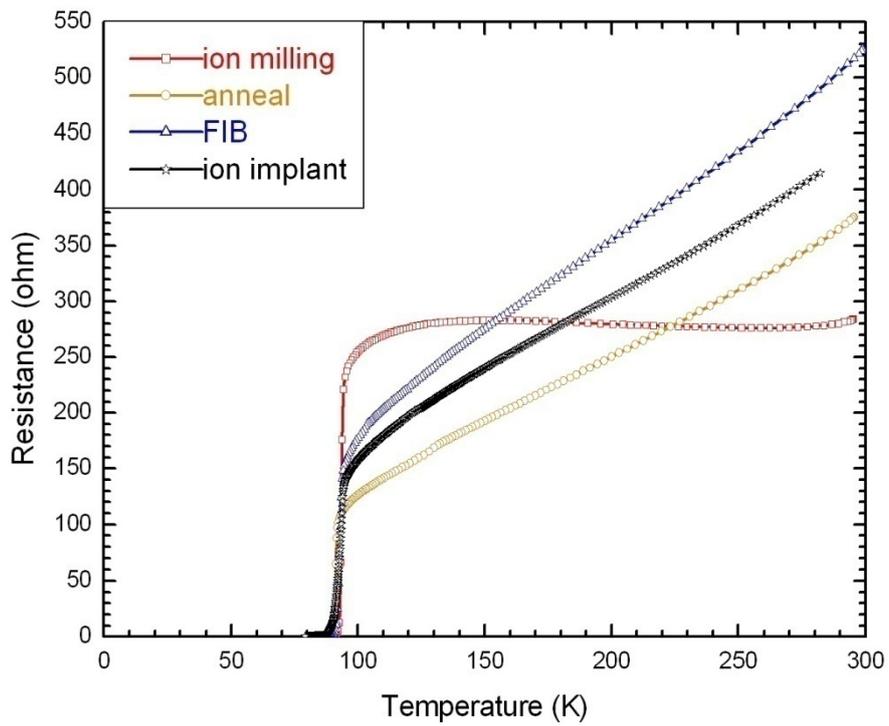


圖 4-3.2、狹縫寬 40 nm 在不同實驗階段下之電阻-溫度比較曲線

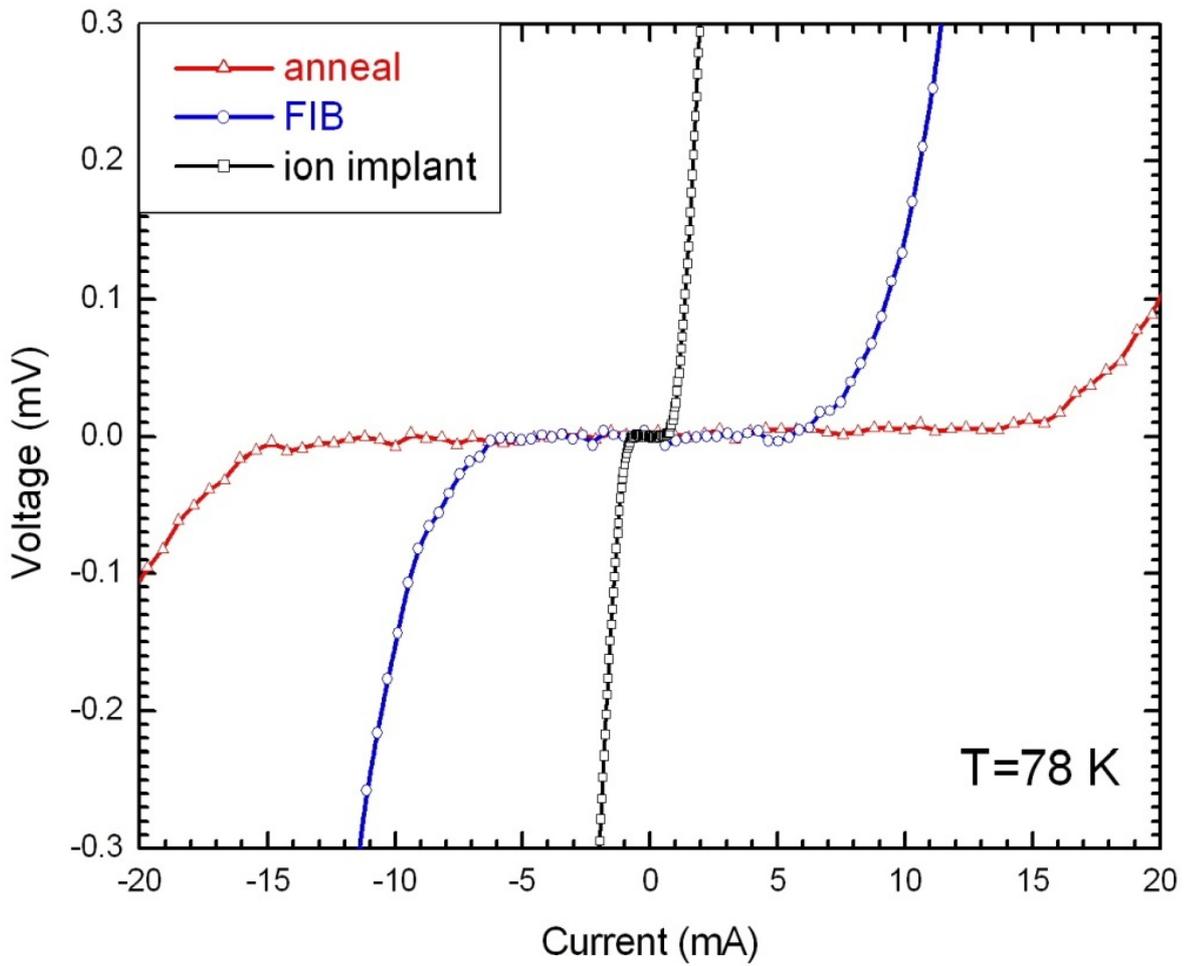


圖 4-3.3、狹縫寬 40 nm 在各實驗階段之電壓-電流曲線

4-3-1 相近寬度於相同能量與劑量下佈植之討論

我們觀察狹縫寬度在相同時候的特性，分別以寬度 42.61 nm、46.20 nm 及 50 nm、50 nm 兩組寬度做為探討，經由電阻-溫度曲線發現兩個寬 42.61 nm 和 46.20 nm(圖 4-3.4)的約瑟芬接面在低溫時所拖曳的曲線幾乎是重疊再一起的，而寬 50 nm(4-3.6)的兩條曲線也是一樣的情形，再來觀察電壓-電流曲線也可以發現到 42.61 nm、46.20 nm(圖 4-3.5)及兩個 50 nm(4-3.7)的曲線幾乎各自重疊再一起，臨界電流分別是 525 μA 及 250 μA ，可看出寬度越大臨界電流也就越小，而常態電阻 R_n 在 50 nm 寬度的值也比 42.61 nm、46.20 nm 來的大。從微觀的角度來看，我們可以解釋當狹縫越寬的時候所佈植到範圍越大，相對缺陷分佈的擴散也就越廣，而越寬的缺陷超導電子對穿隧也就越不容易，因此臨界溫度就會比缺陷寬度較窄的還小，相對於超導特性就會比較差，臨界電流也會比較小。

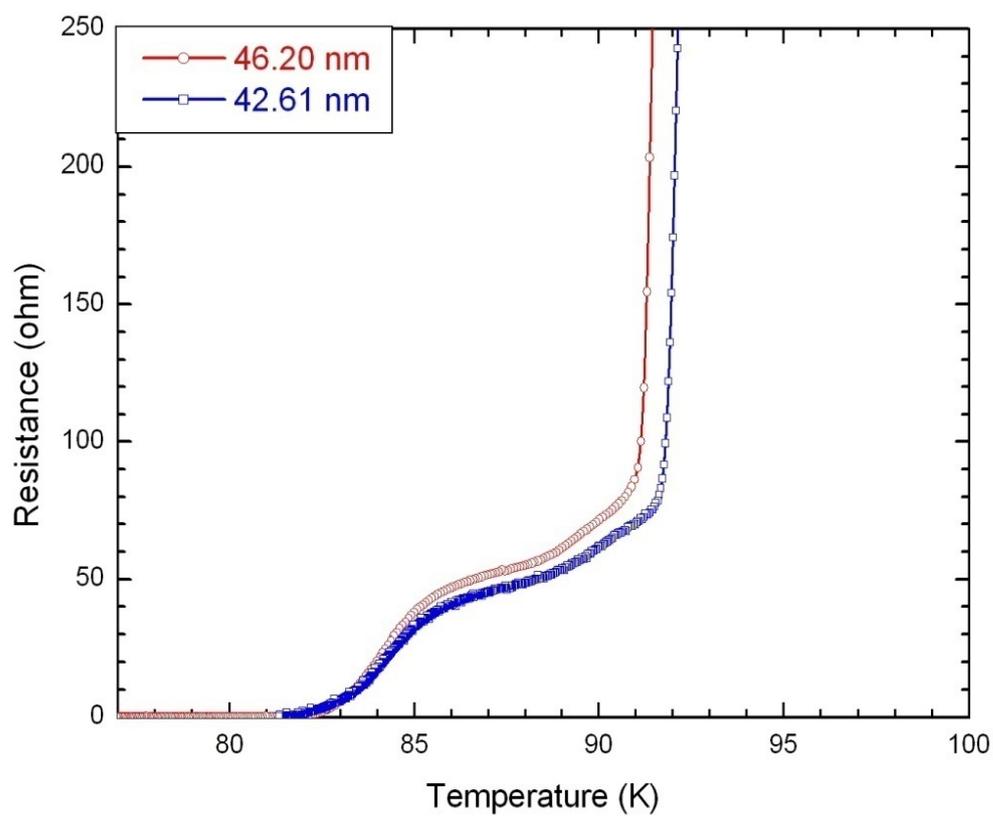
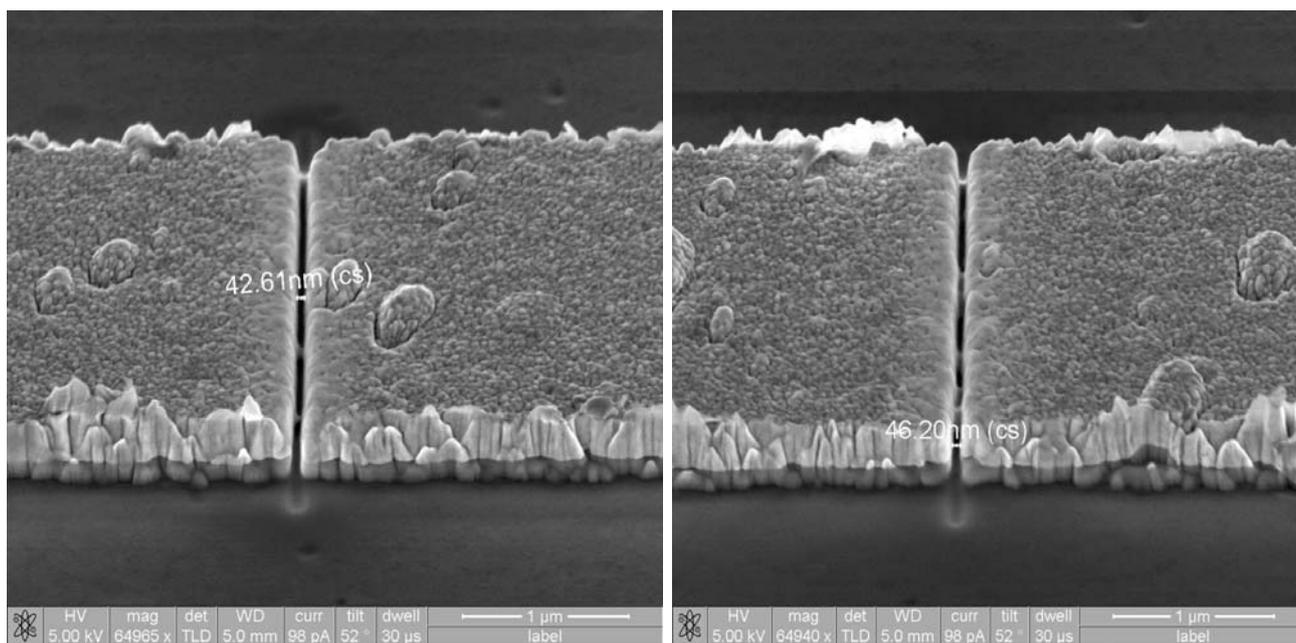


圖 4-3.4、兩寬度為 42.61 nm 和 46.20 nm 之 SEM 照片及電阻-溫度曲線

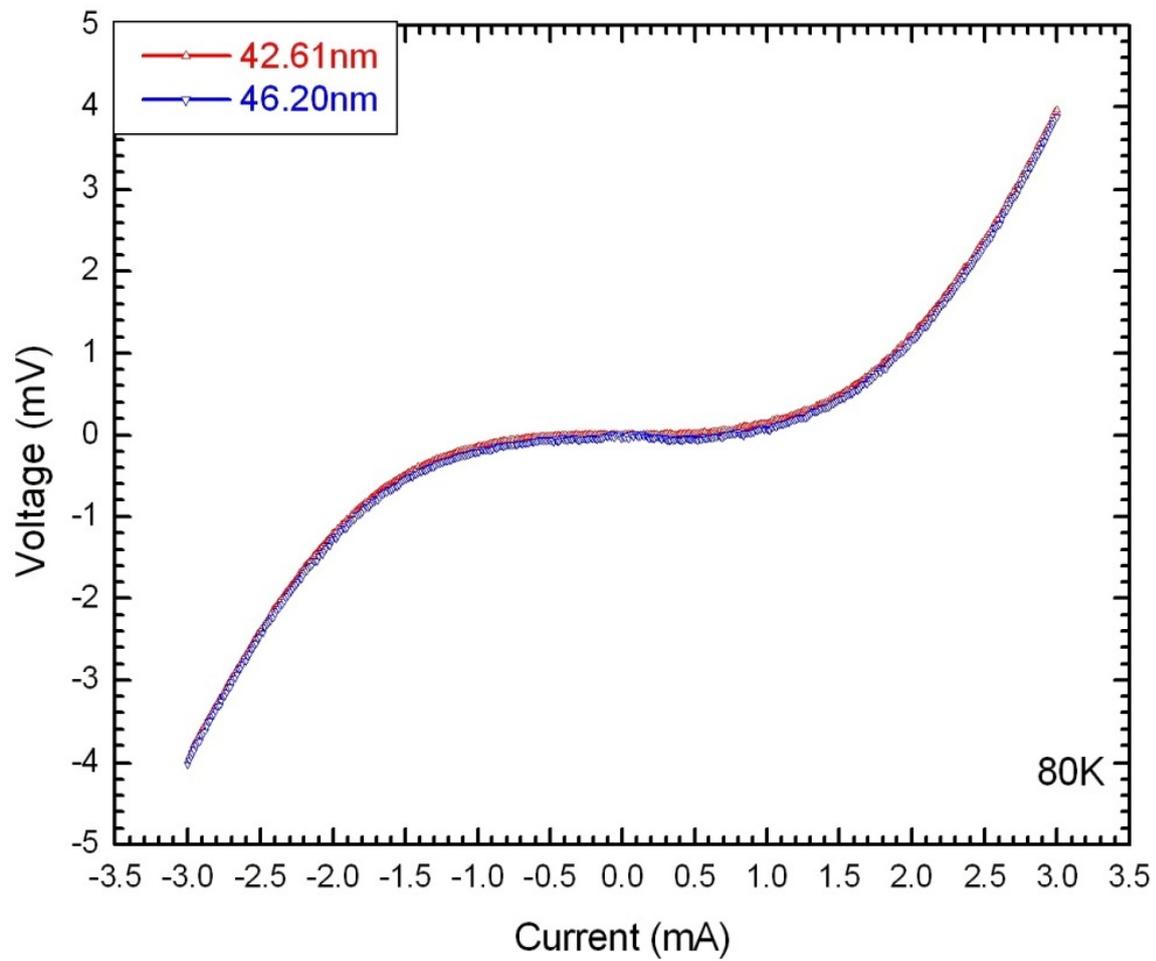


圖 4-3.5、狹縫寬分別為 42.61 nm 及 46.20 nm 之電壓-電流曲線

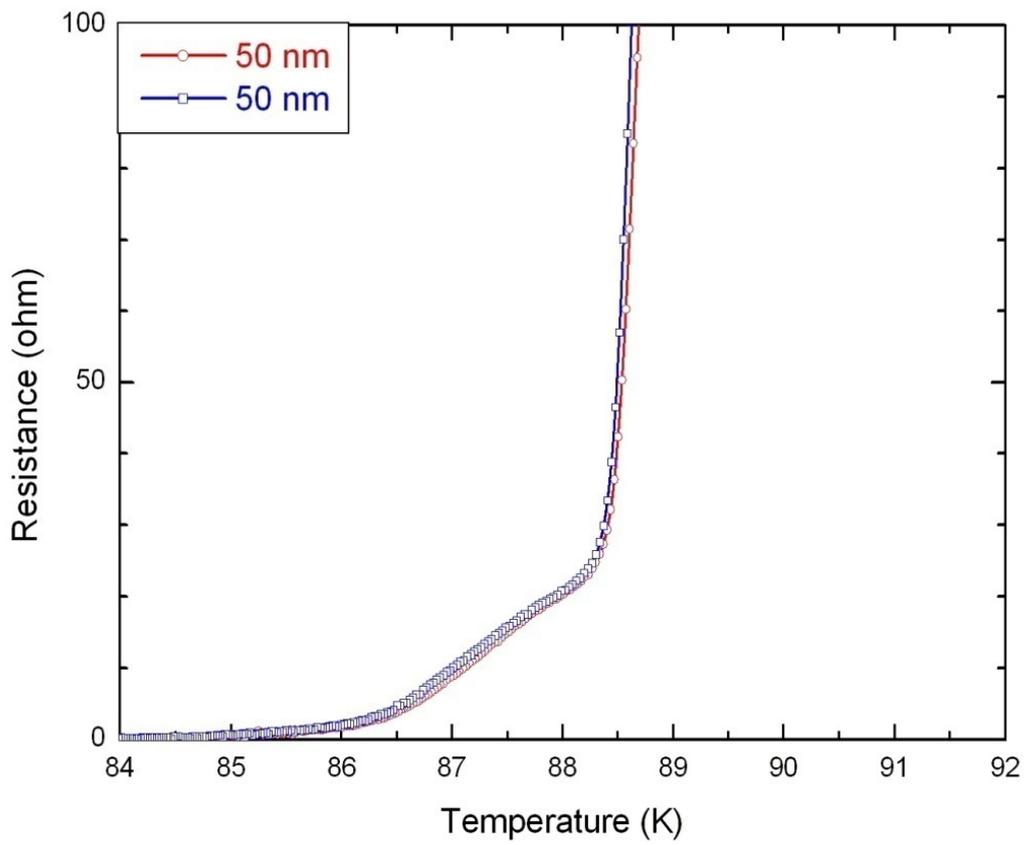
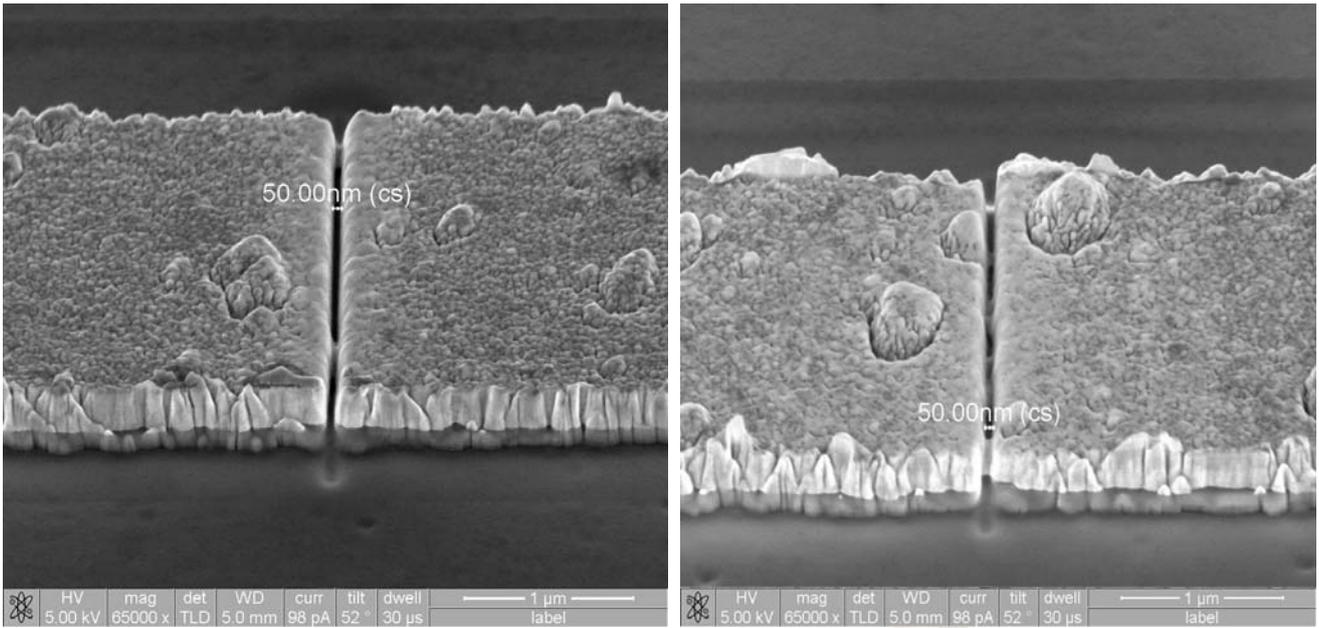


圖 4-3.6、兩寬度約 50 nm 之 SEM 照片及電阻-溫度曲線

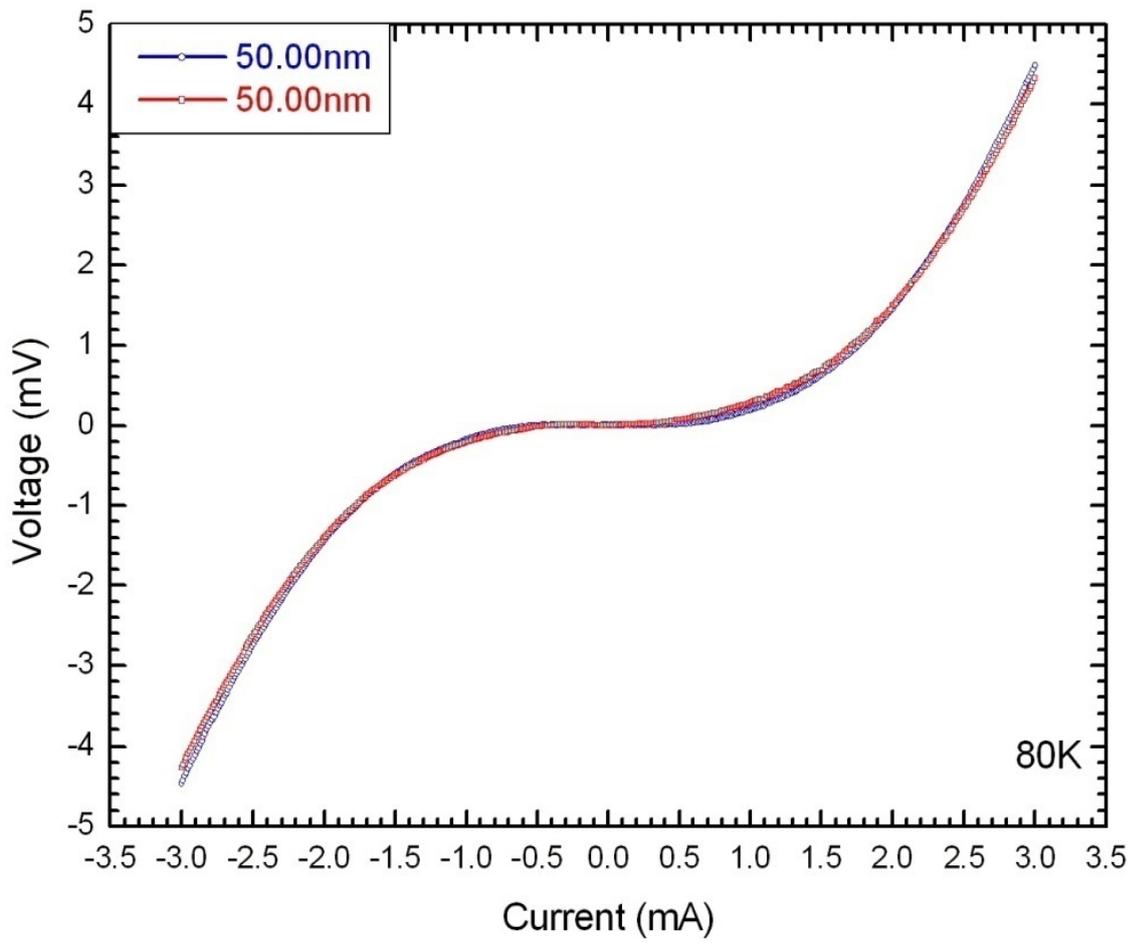
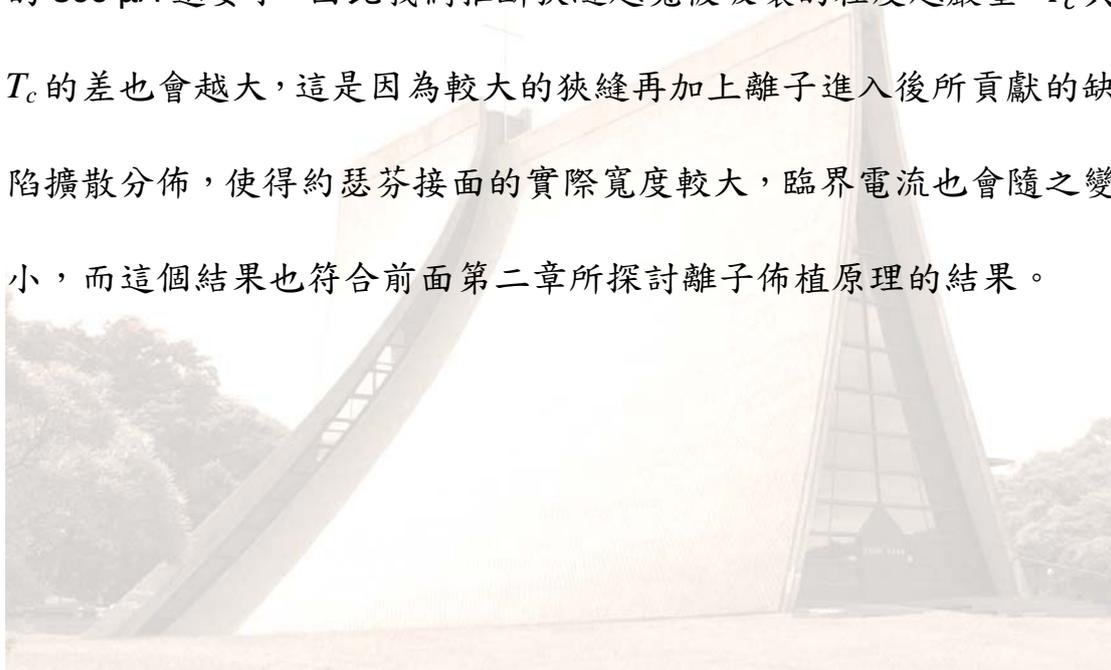


圖 4-3.7、兩狹縫寬為 50 nm 之電壓-電流曲線

4-3-2 不同狹縫寬度下之探討

比較不同狹縫寬度 40 nm 及 60 nm(圖 4-3.8)下 FIB 蝕刻完及佈植之後的特性，從電阻-溫度曲線(圖 4-3.9)我們發現 60 nm 的狹縫在 FIB 蝕刻完以後的 T_c 比 40 nm 的還小，所以經過 FIB 蝕刻後寬度也會影響其特性，而在離子佈植後 T'_c 減小的量比 40 nm 的狹縫還要大，電壓-電流曲線(圖 4-3.10)也可清楚看到 60 nm 的臨界電流 200 μA 比 40 nm 的 800 μA 還要小，因此我們推斷狹縫越寬被破壞的程度越嚴重， T'_c 與 T_c 的差也會越大，這是因為較大的狹縫再加上離子進入後所貢獻的缺陷擴散分佈，使得約瑟芬接面的實際寬度較大，臨界電流也會隨之變小，而這個結果也符合前面第二章所探討離子佈植原理的結果。



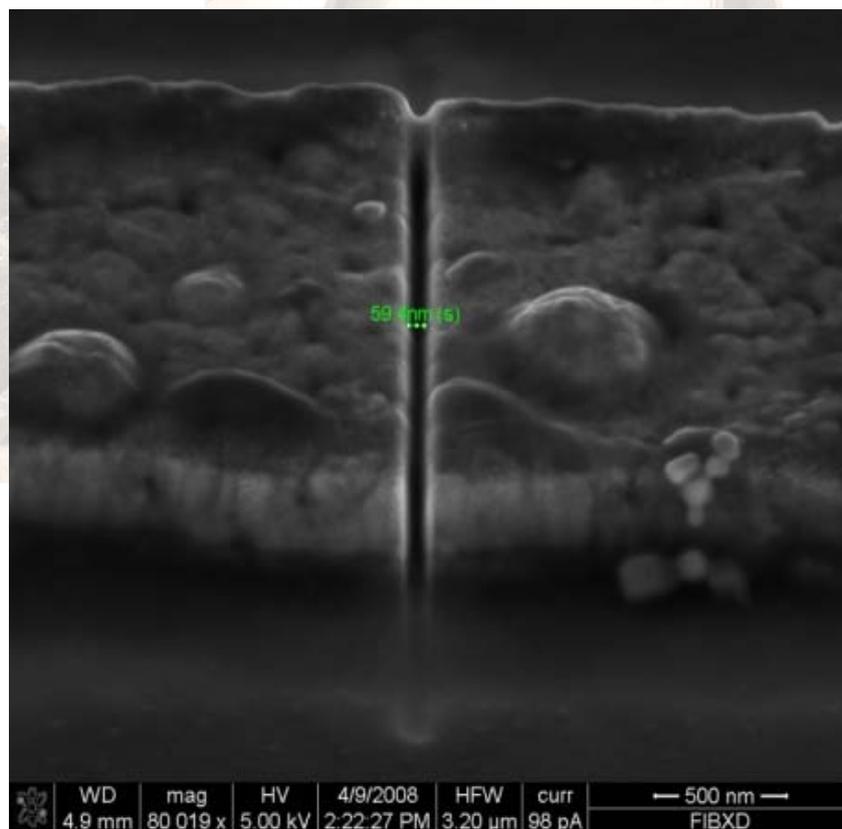
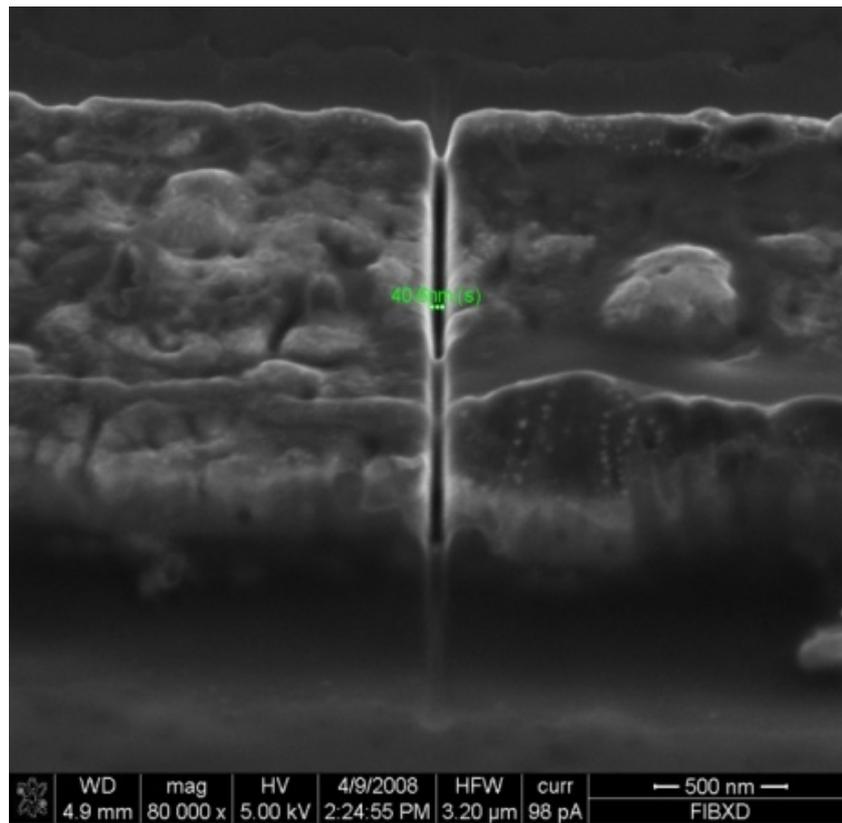


圖 4-3.8、SEM 所拍攝不同寬之狹縫圖形

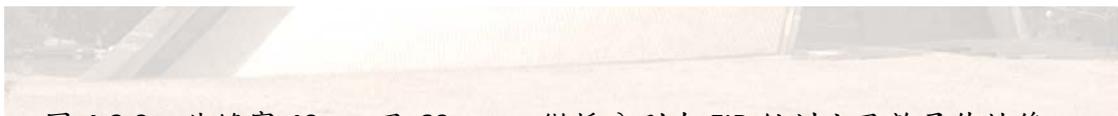
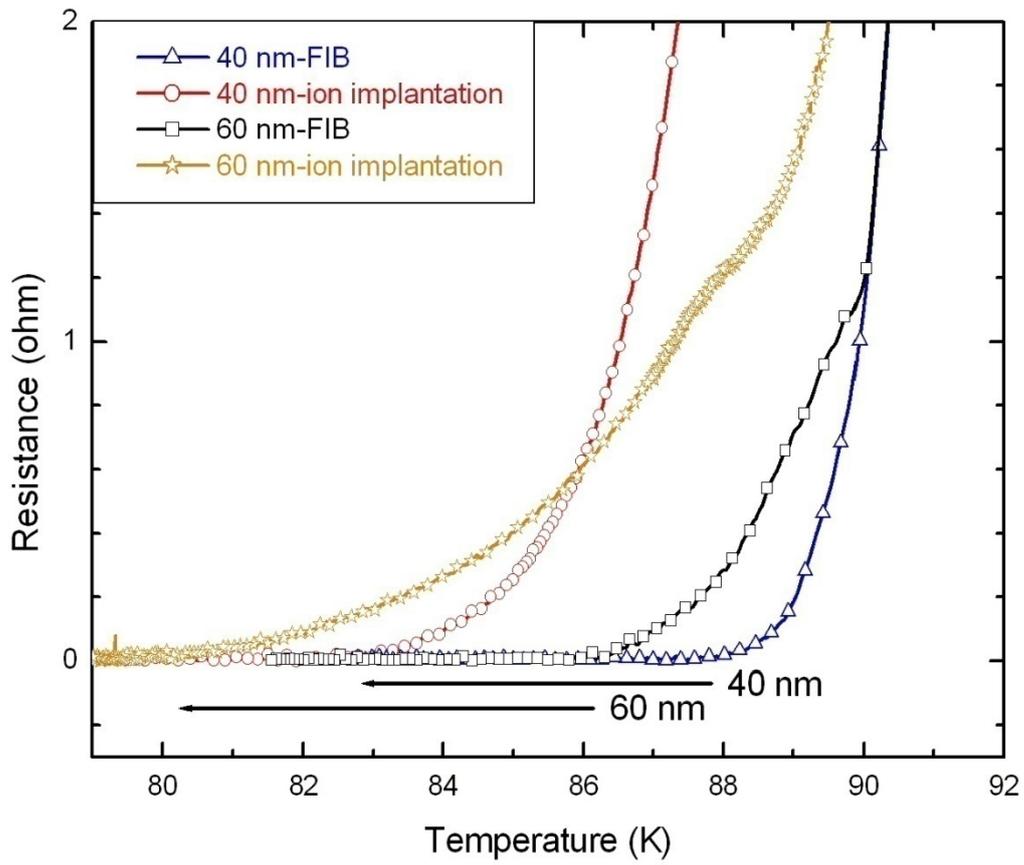


圖 4-3.9、狹縫寬 40 nm 及 60 nm 之微橋分別在 FIB 蝕刻完及離子佈植後之電阻-溫度比較曲線

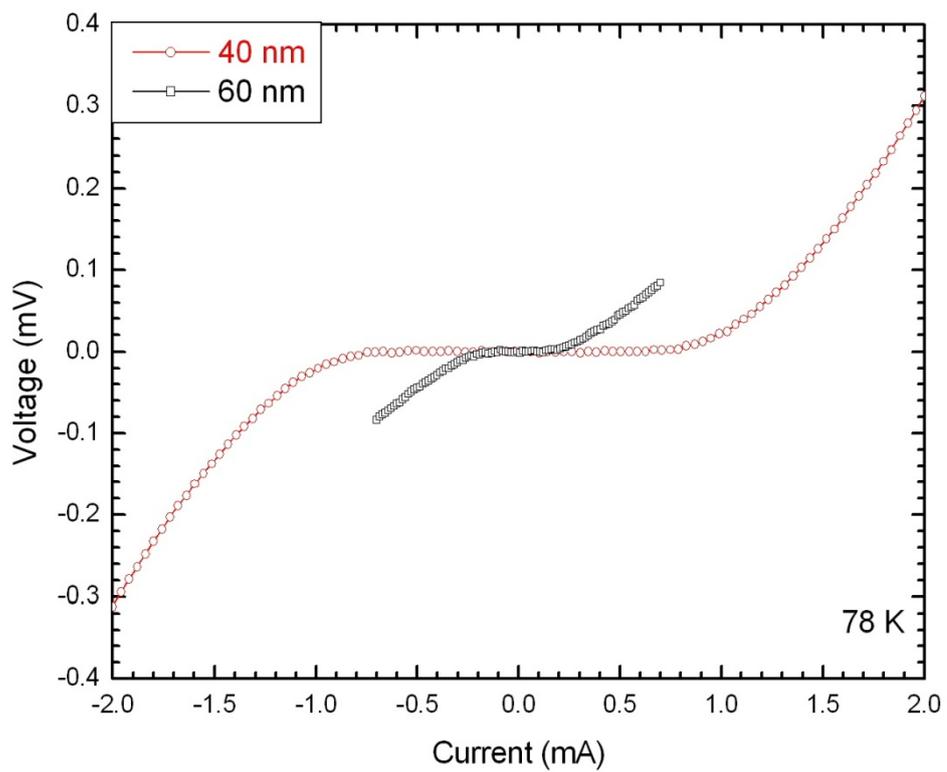
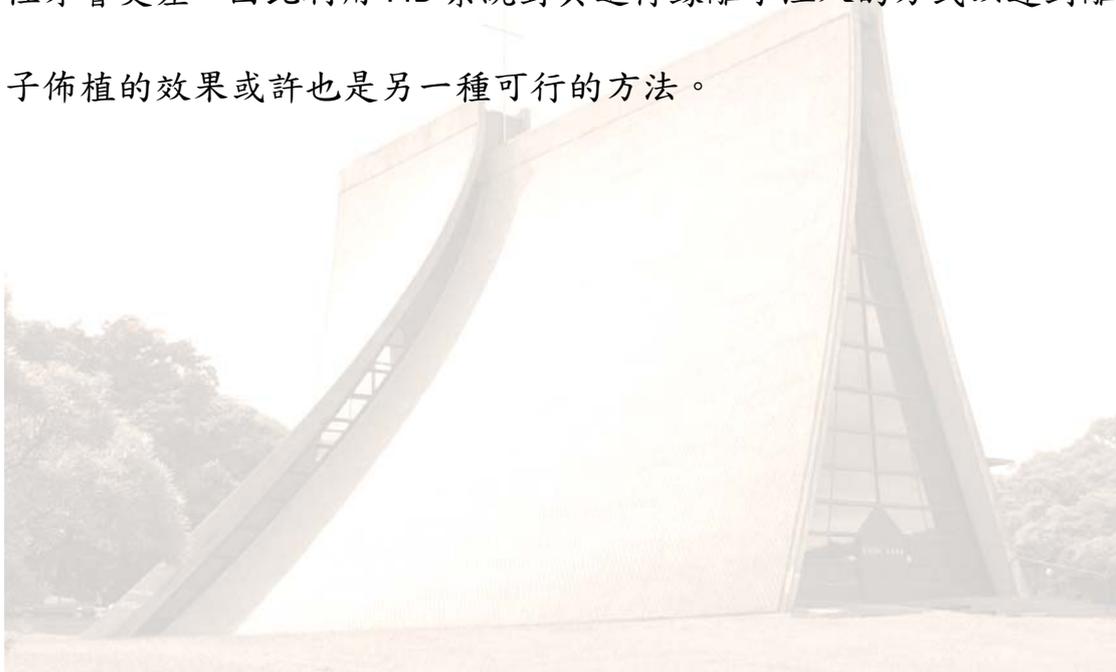


圖 4-3.10、兩狹縫 60 nm 及 40 nm 的電壓-電流曲線比較圖

4-3-3 較大狹縫寬度下之探討

我們也蝕刻一個較大的狹縫約 134.4 nm(圖 4-3.11)，從電阻-溫度曲線(圖 4-3.12)明顯看出經 FIB 蝕刻過後，在 88.5 K 以後尚餘電阻 3 Ω 的水平直線延伸，會造成這樣的結果可能是在 FIB 做蝕刻的時候 z 軸挖太深，導致於鎩離子對剩下來薄薄的 YBCO 進行佈植的作用，造成其特性的破壞，而狹縫寬度較大造成實際缺陷的寬度又更寬，特性才會更差，因此利用 FIB 系統對其進行鎩離子注入的方式以達到離子佈植的效果或許也是另一種可行的方法。



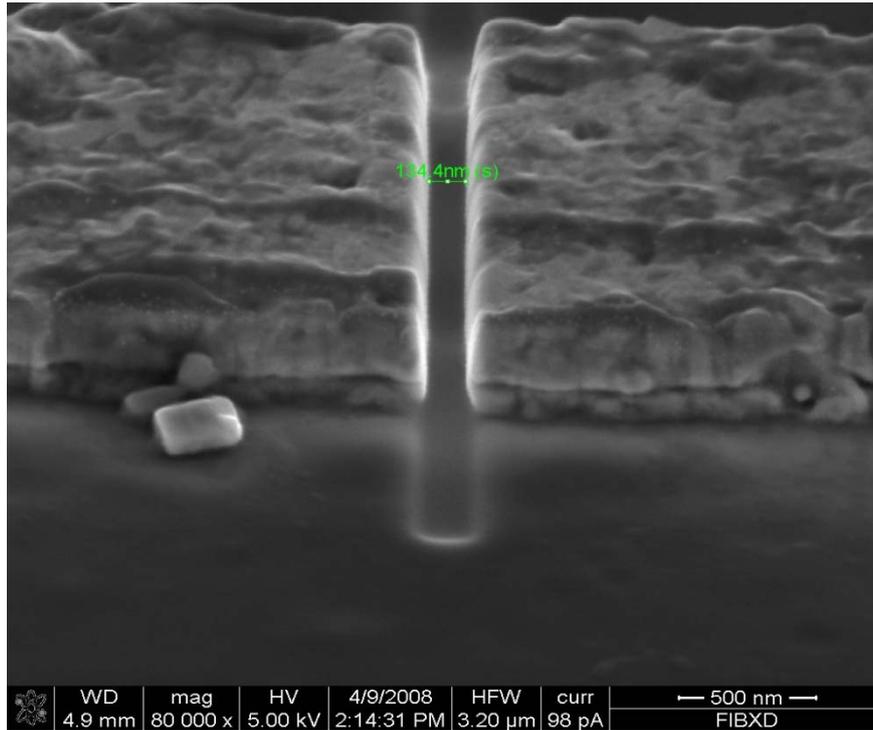


圖 4-3.11、較大寬度狹縫之 SEM 圖形，寬為 134.4 nm

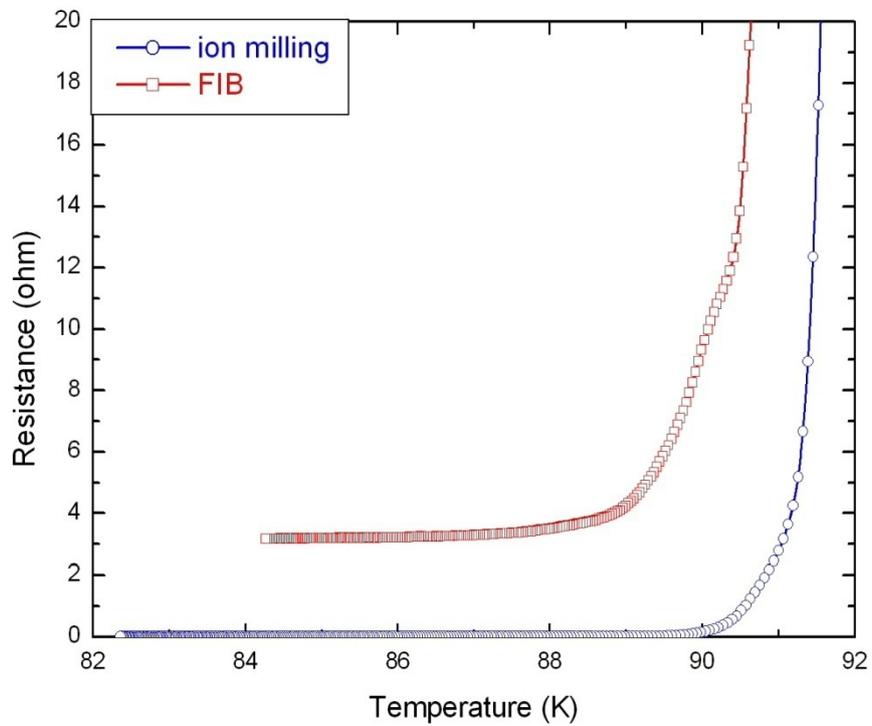
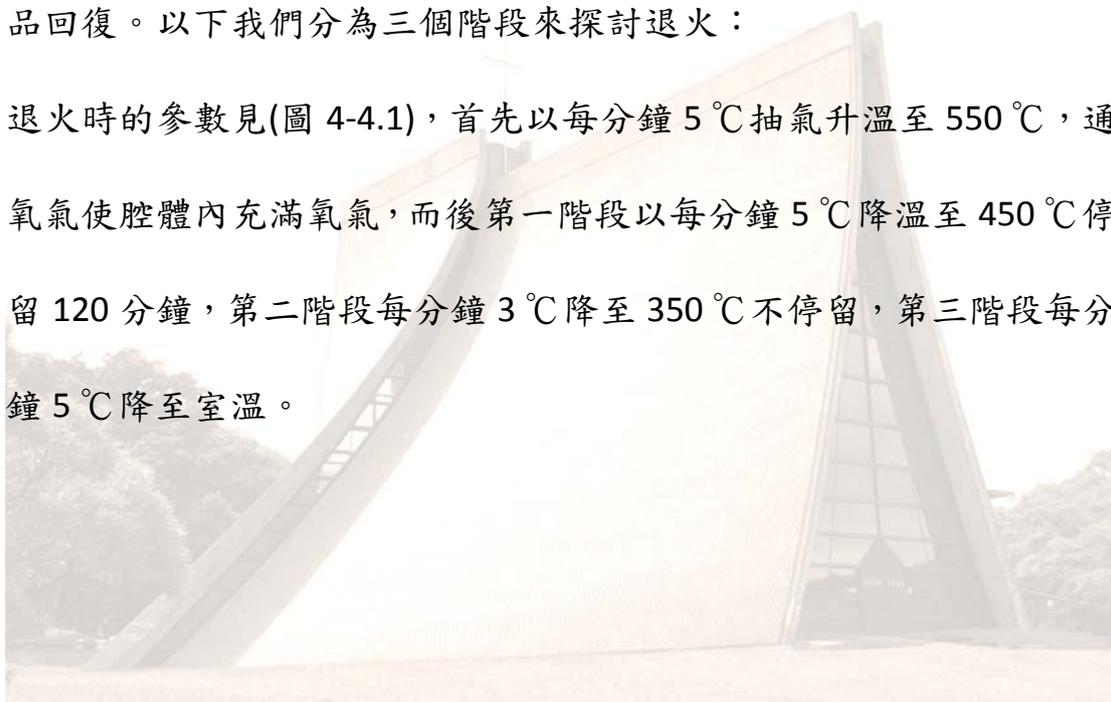


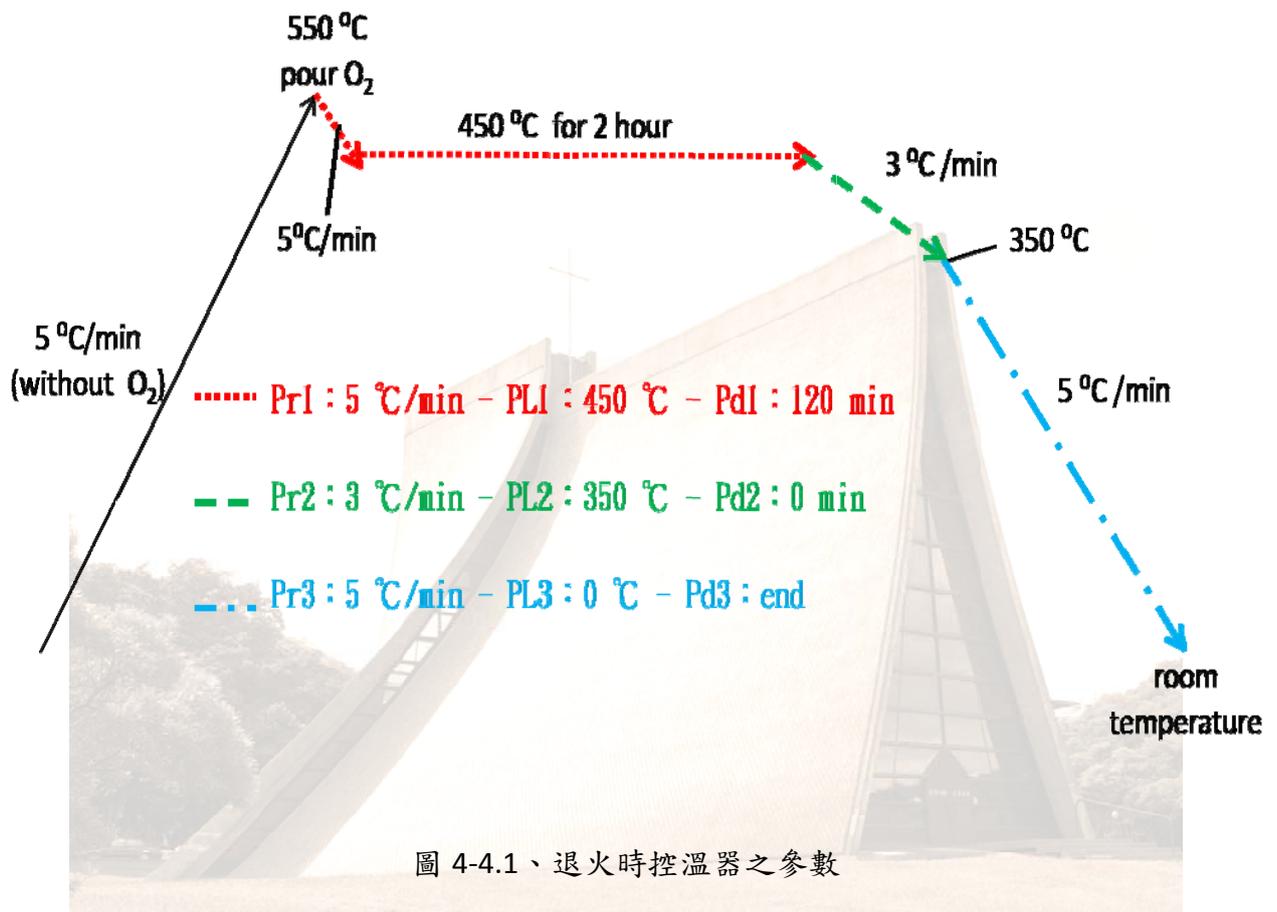
圖 4-3.12、較大狹縫寬之電阻-溫度曲線

4-4 退火(anneal)

退火在整個製程中扮演著非常重要的角色，樣品在複雜的製造過程中有可能會因為一些外在的因素或者是至成的條件出錯，例如顯影的時間過長、蝕刻的時候冷卻未做到卻實使樣品過熱、蝕刻完畢尚未等待回溫完全即取出樣品導致薄膜上凝結水氣亦或者是接觸空氣時間過長或當天濕度很高...等等，而退火過程能夠將這些特性變差的樣品回復。以下我們分為三個階段來探討退火：

退火時的參數見(圖 4-4.1)，首先以每分鐘 5°C 抽氣升溫至 550°C ，通氧氣使腔體內充滿氧氣，而後第一階段以每分鐘 5°C 降溫至 450°C 停留 120 分鐘，第二階段每分鐘 3°C 降至 350°C 不停留，第三階段每分鐘 5°C 降至室溫。





以下我們分為三個階段來探討退火：

分別為蝕刻過程之後、FIB 蝕刻之後、離子佈植之後。

在蝕刻過後進行退火並比較電阻-溫度特性(圖 4-4.2)，在曝光、顯影、蝕刻完出現缺氧的情形，而經過退火後，可發現特性比之前更好一些且起始電阻也降低為 96Ω ，再從低溫局部放大圖做觀察，蝕刻後之曲線於 80 K 時尚存在 4.6Ω 的電阻，退火後臨界溫度 T_c 為 88.8 K 。

在 FIB 蝕刻過程之後再進行退火，此階段除了可以恢復特性外，還可以使狹縫的寬度再縮小些，從(圖 4-4.3)發現狹縫的寬度減小約 10 nm 左右，從電阻-溫度曲線(圖 4-4.4)顯示出原先 FIB 後造成失去臨界溫度的情形也在退火之後出現了 $T_c = 89 \text{ K}$ ，而電壓-電流曲線也從正常態恢復到有臨界電流，其值為 $1.34 \mu\text{A}$ 。

最後離子佈植過後的樣品也可經過退火恢復特性以達成回收再利用的功效，從圖(4-4.5)觀察得知在離子佈植之後再進行退火，起始電阻降低非常多，約降低了 7200Ω 左右，接著觀察低溫時後的局部圖形，原先沒有 T_c 值的情況下也恢復到有 T_c 了，其值為 87 K 。

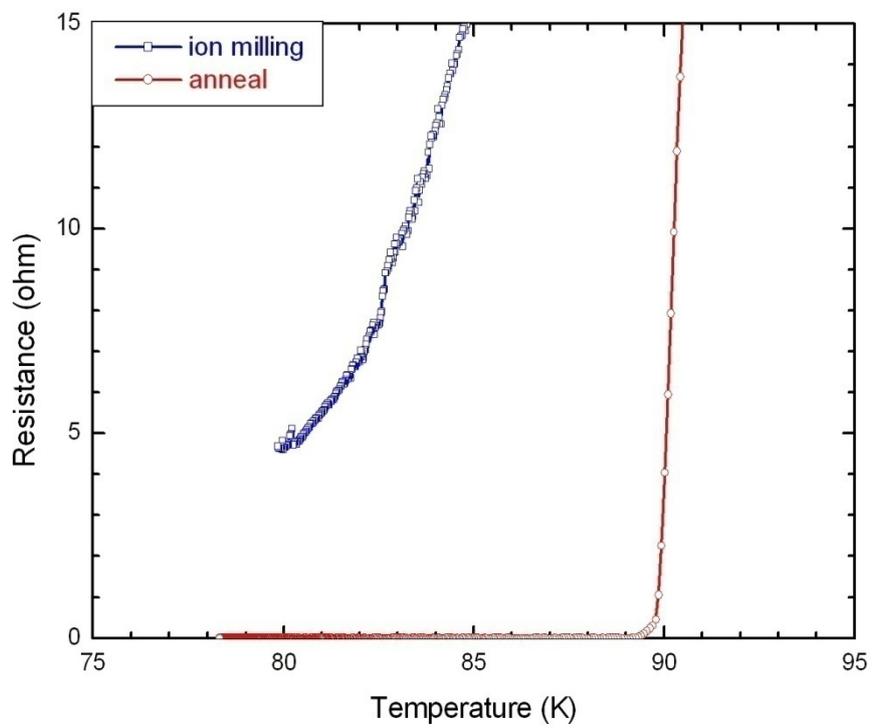
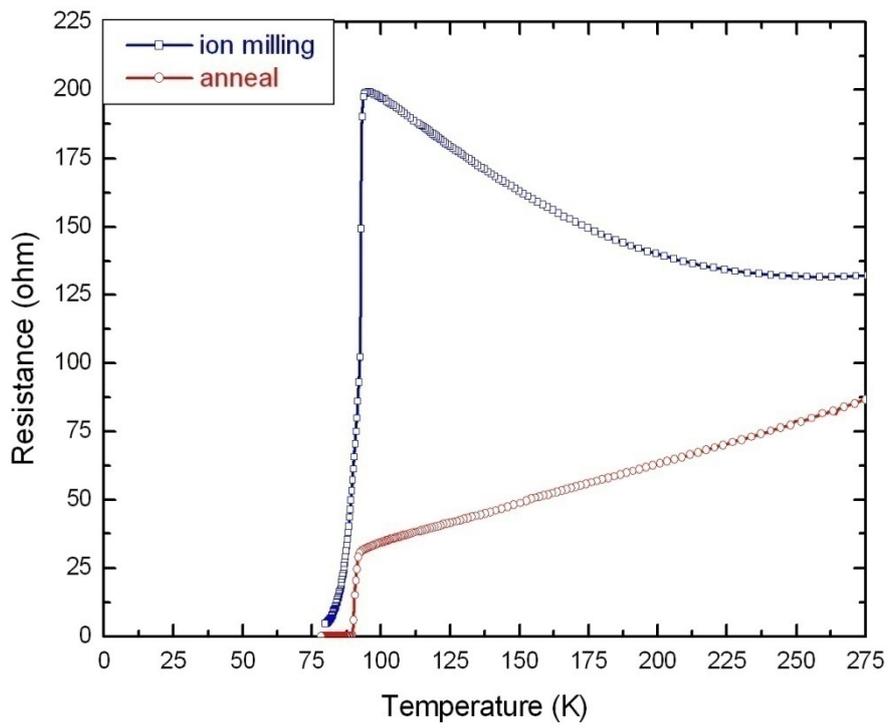


圖 4-4.2、蝕刻後與蝕刻完進行退火之電阻-溫度比較曲線

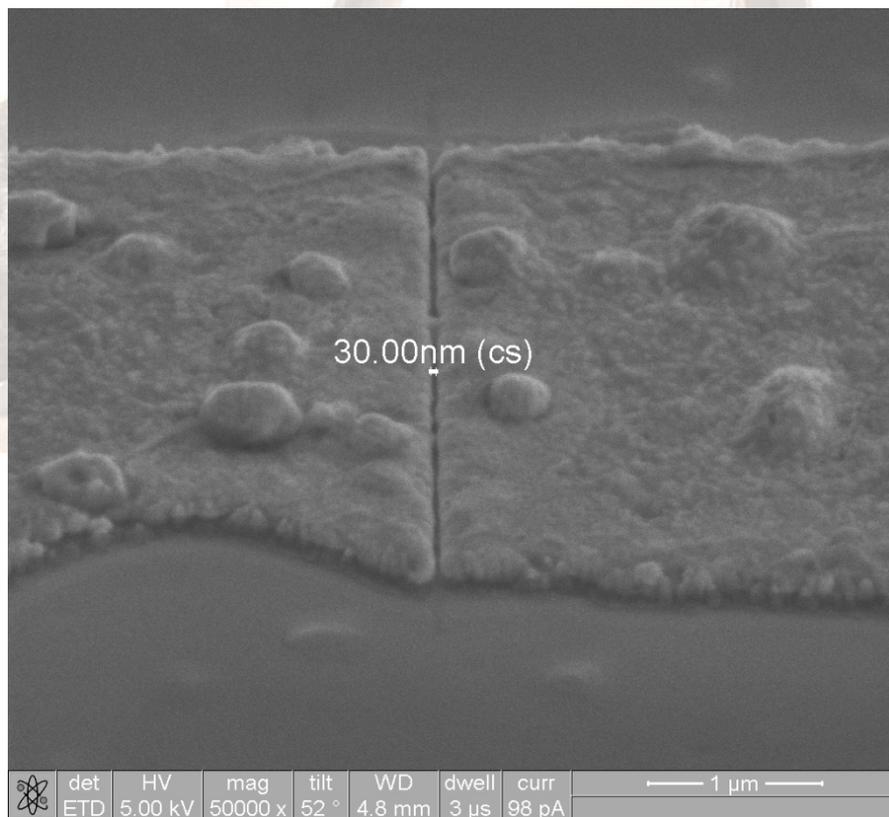


圖 4-4.3、FIB 蝕刻過後及之後退火的狹縫比較 SEM 圖形

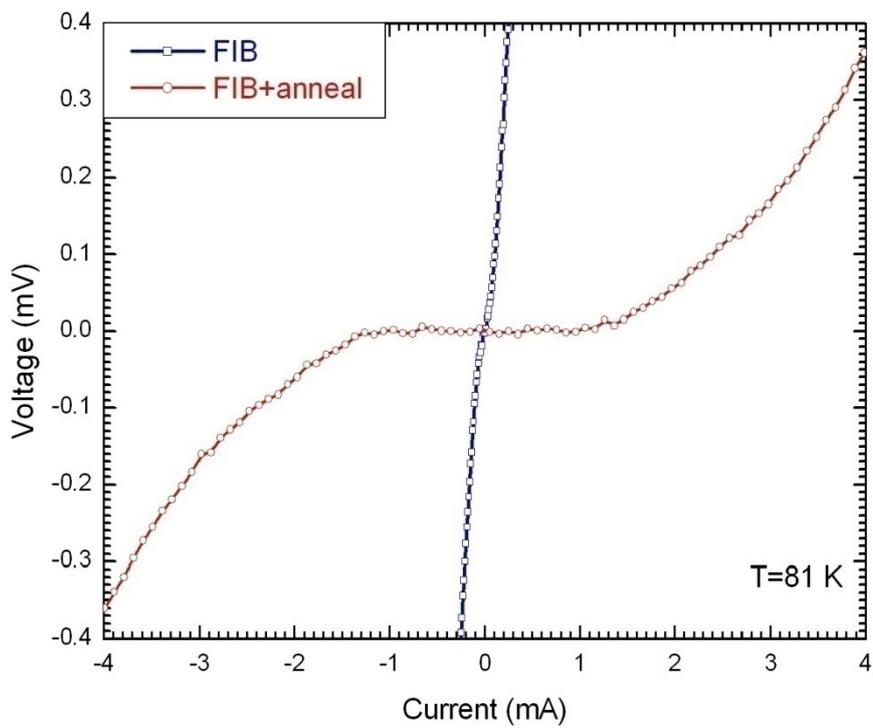
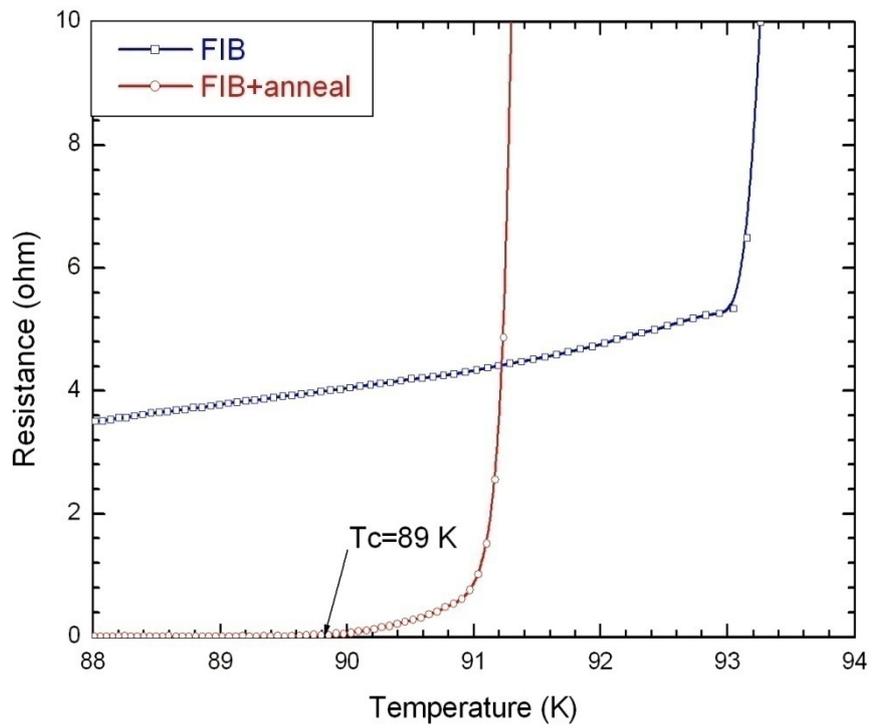


圖 4-4.4、FIB 蝕刻完及之後進行退火之電阻-溫度曲線和電壓-電流曲線

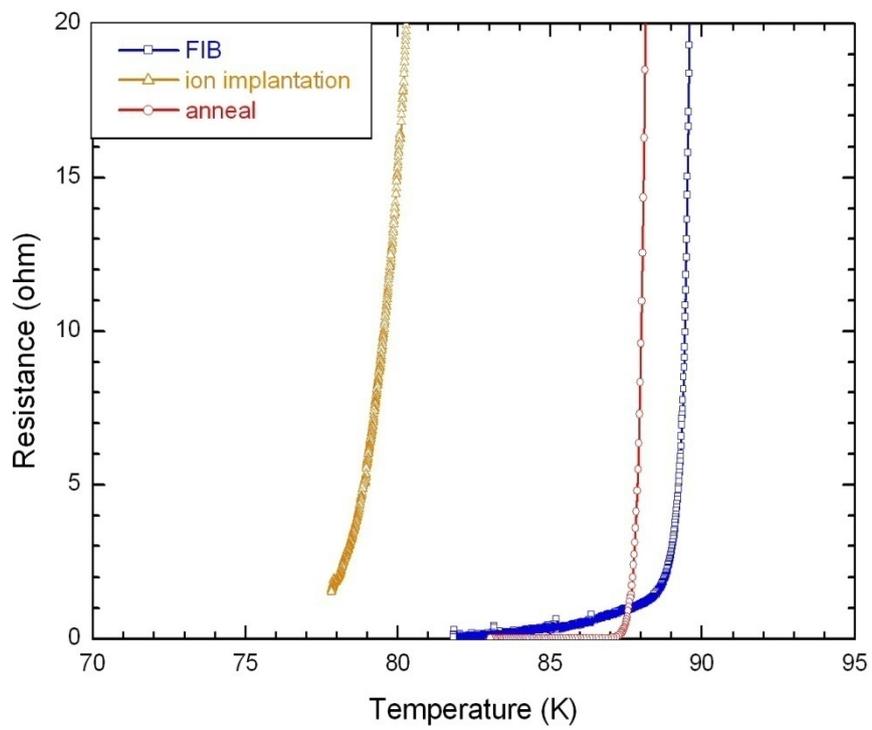
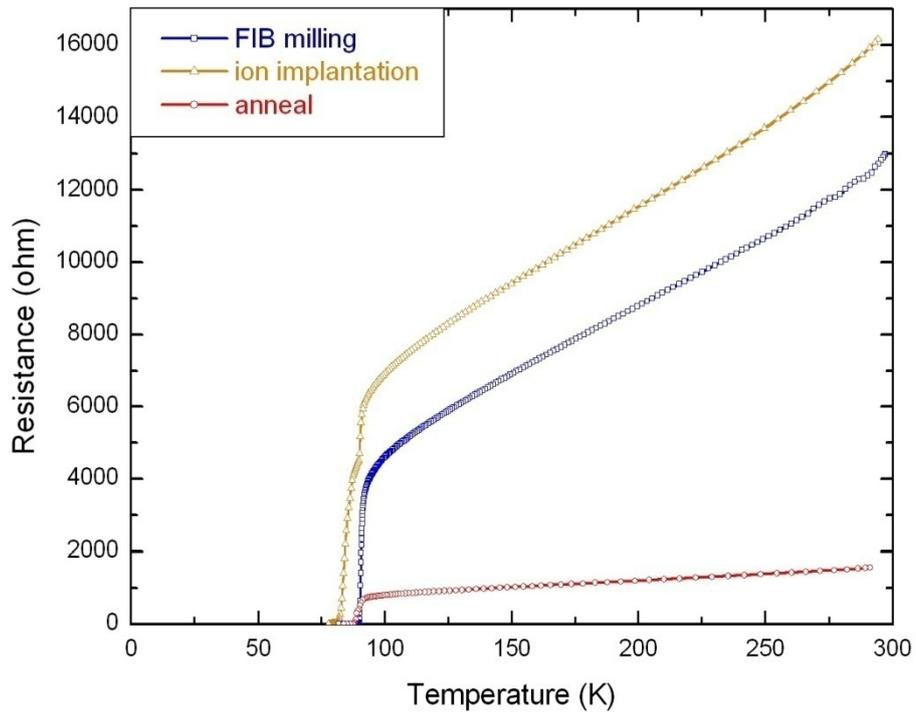


圖 4-4.5、離子佈植完經退火與其它階段之電阻-溫度曲線

第五章 結論

經由實驗的探討，我們可以得到以下結論：

我們以 SRIM 軟體模擬不同金層下，經過佈植以後所受到破壞的深度，得知以 200 keV 的能量佈植 150 nm 厚的金層，其破壞的範圍會超越金層並且傷害到受金層所保護之 YBCO 造成薄膜特性的破壞，其模擬結果與實驗結果符合。及不同能量下佈植所破壞的範圍，發現能量越大其缺陷的範圍會越小，進而影響約瑟芬接面的特性。

我們成功利用 FIB 蝕刻和氧離子佈植的方式製作單一約瑟芬接面，由實驗所觀察到的結果，從電壓-電流曲線的圖形在伴隨著熱擾動效應下呈現出類似於電阻分路模型的結果，當外加微波輸入時也可明顯觀察到電壓-電流曲線所出現的量子化常電壓台階 (Shapiro step)。

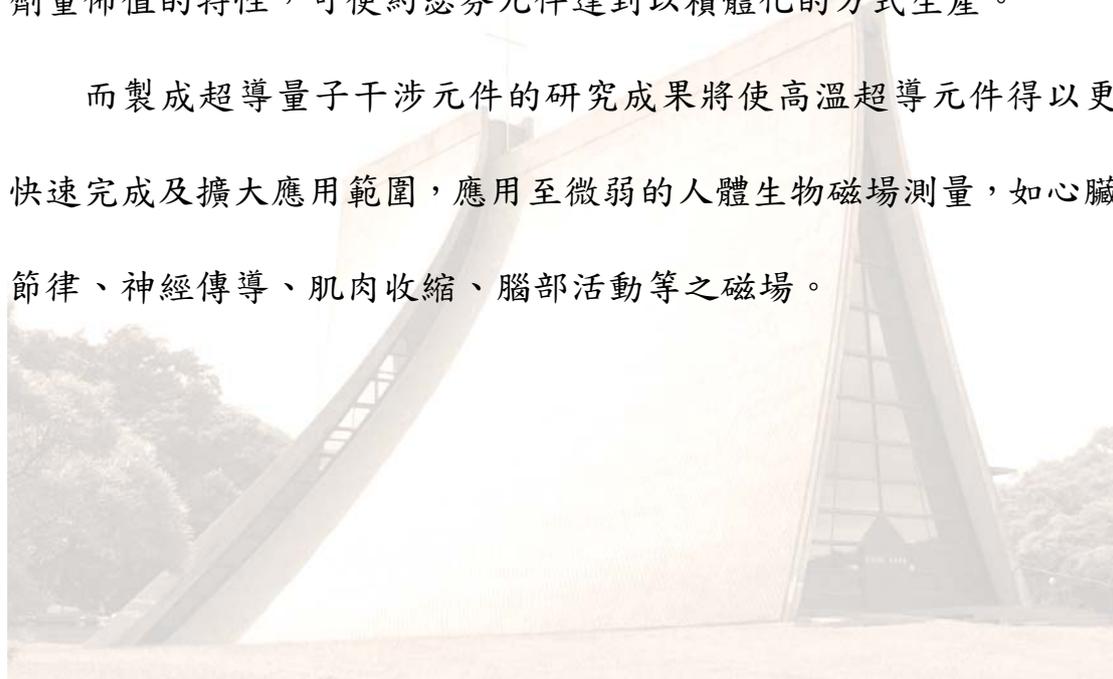
藉由不同金層遮罩的狹縫寬度探討其佈植後的特性，發現臨界溫度和臨界電流會隨著狹縫寬度的增加而變小。

經由退火的機制能夠將超導特性變差的樣品恢復，不論是蝕刻後、FIB 蝕刻完或著是在離子佈植結束後，都可以藉由退火恢復特性，已達重複使用之功效。

第六章 未來發展

根據結論，以離子佈植的方式製作高溫超導約瑟芬接面在高溫超導元件的應用上扮演了相當重要的角色，藉由控制佈植的能量與劑量來調制約瑟芬接面電壓-電流曲線和外加微波後對電壓-電流曲線調制的特性以及加磁場後，電壓-磁場曲線的特性…等，進而發展標準電壓計和超導量子干涉元件，另外利用離子佈植機可在固定範圍內作等劑量佈植的特性，可使約瑟芬元件達到以積體化的方式生產。

而製成超導量子干涉元件的研究成果將使高溫超導元件得以更快速完成及擴大應用範圍，應用至微弱的人體生物磁場測量，如心臟節律、神經傳導、肌肉收縮、腦部活動等之磁場。



參考文獻

- [1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Hung, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett* 58, (1987) 908.
- [2] S. H. Liao, S. C. Hsu, C. C. Lin, H. E. Horng, J. C. Chen, M. J. Chen, C. H. Wu, and H. C. Yang, *Supercon. Sci. Technol.* 16, 1426 (2004).
- [3] S. Kuriki, A. Hayashi, T. Washio, M. Fujita, *Rev. Sci. Instrum.* 73, 440 (2002).
- [4] S. Tanaka, H. Ota, Y. Kondo, Y. Tamaki, Noguchi, M. Hasegawa, *Physica C* 368, 32 (2002); S. Tanaka, A. Hirata, Y. Saito, T. Mizoguchi, Y. Tamaki, I. Sakita, M. Monden, *IEEE Tran. Appl. Supercon.*, 11, 665 (2001).
- [5] J. T. Jeng and H. E. Horng, and H. C. Yang, *Physica C* 368, 105 (2002).
- [6] S. Tanaka, O. Yamazaki, R. Shimizu, Y. Saito, *Supercon. Sci. Technol.* 12, 809 (1999).
- [7] N. Kasai, Y. Fujinawa, H. Iitaka, K. Nomura, Y. Hatsukade, S. Sato, H. Nakano, T. Doi, T. Nemoto, A. Ishiyama, *Supercond. Sci. Technol.* 11, 661 (2001).
- [8] R. McDermott, A. H. Trapesinger, M. Mück, E. L. Haln, A. Pines, and J. Clarke, *Science* 295, 2247 (2002).
- [9] W. F. Avrin and M. B. Simmonds, *IEEE. Tran. Mag.* 27, 3359 (1991).
- [10] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F. K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.* 51, 200 (1987).
- [11] B. D. Josephson. *Phys. Lett.* 1, 251 (1962).
- [12] R. W. Simon, J. B. Bulman, J. F. Burch, S. B. Coons, K. P. Daly, W. D. Dozier, R. Hu, A. E. Lee, J. A. Luine, C. E. Platt, S. M. Schwarzbek, M. S. Wire, M. J. Zani, *IEEE Trans. Magnetism*, 27, 3209 (1991).
- [13] J. Gao, W. A. M. Aarnink, G. J. Gerritsma, H. Rogalla, *Physica C* 171, 126 (1990).
- [14] Chiu-Hsien Wu, M. J. Chen, J. H. Chen K. L. Chen, , J. C. Chen, H. E. Horng and H. C. Yang, *Review Scientific Instrument.* 77, 033901 (2006).
- [15] "Physics and Applications of the Josephson Effect" Antoni Barone, John. Wiley & Sons. Inc., (1982).
- [16] "Introduction to Superconductivity" Michael Tinkham, McGraw-Hill, (1996).
- [17] S. K. Tolpygo B. Nadgomy, S. Shokhor, J. Y. Lin, M. Gurvitch, A. Bourdillon, S. Y. Hou and J. M. Phillips, *Physica C* 209, 211 (1993).
- [18] K. K. Likharev, *Sov. Tech. Phys. Lett.*, vol. 2, pp. 12-14, January (1976).
- [19] M. Sirena, X. Fabrèges, N. Bergeal, J. Lesueur, G. Faini, R. Bernard and J. Briatico, *Appl. Phys. Lett.* 91, 262508 (2007).
- [20] M. Sirena, N. Bergeal, J. Lesueur, R. Bernard, J. Briatico, and D. Crete, *J. Appl. Phys.* 101, 123925 (2007).
- [21] N. Bergeal, X. Grison, J. Lesueur, G. Faini, M. Aprili, and J. P. Contour, *Appl. Phys.*

Lett. 87, 102502 (2005).

[22] N. Bergeal, Ph. D. thesis, Pierre et Marie Curie University, (2005).

[23] J. Lesueur, P. Nedellec, H. Bernas, J. P. Burger, and L. Dumoulin, Physica C 167, 1 (1990).

[24] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, SRIM, IBM, New York, (2004).

