東海大學物理學系碩士論文

### 奈米尺度約瑟芬元件製作與特性研究

# Fabrication and characteristics of Nano-scale Josephson Junction devices

- 研究生 : 周育德
- 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

重拾書本的我,踏入高科技的學術殿堂時,誠惶誠恐;幸賴甫出 校園的吳秋賢老師教導我超導知識以及量子干涉元件的知識,又蒙婁 祥麟老師不厭其煩的諄諄教誨提攜,讓我倍感欣慰與珍惜。

在超導奈米製程實驗室草創之初,敝履藍杉清黃不濟之時,由衷 深切感謝台灣大學物理系楊鴻昌老師及其實驗室即時伸出援手,在器 材與精密儀器的大力支援,讓我的研究才得賴以繼續。亦謝謝大業大 學電機系主任王立民老師及陳昭翰老師及其實驗室在製程上的設備 支援,因此在樣品製作上方能不至於斷層。

我必須要感謝我的家人的包容與諒解,因是他們的在默默支持鼓勵我的精神支柱。而最後,我必須感謝我的姊姊與姊夫,是他們的關愛與期許讓我再次走入校園踏上科技學術研究的里程。

千言萬語難衷表,筆短紙長書難盡;在我內心深處獻上對幫助我的眾 多人們無止盡的感謝。

I

## 摘 要

本論文主要研究的方向包括:(一) 奈米尺寸的聚焦離子束 (FIB)蝕刻加工、(二) 高溫超導約瑟芬界面的奈米約瑟芬元件研 製探索、(三)奈米約瑟芬元件延伸作為奈米量子干涉元件與微米 以上直流量子干涉元件製作。

我們成功的研製了在高溫超導釔銀銅氧的奈米量子干涉元 件,它是藉由奈米尺度約瑟芬元件所構成的。

在奈米約瑟芬元件的製程上我們研究了因似量子相滑現象 而製作的奈米約瑟芬元件 與破壞材料方式營造弱連結的奈米約 瑟芬元件,他們都能在超導臨界溫度(T<sub>c</sub>)後產生我們期望的弱連 結,有適當的弱連結則可能形成量子穿隧的約瑟芬界面,進而行 成奈米約瑟芬元件。

所以只要我們利用奈米蝕刻技術將超導橋的弱連結區域縮 減到 50 nm 左右窄的寬度,在臨界溫度時將可能產生相當的弱連 結。只要在超導橋上把做保護作用的金層做適當的材料破壞後讓 離子束直接曝射於高溫超導材料上也可能會形成較差的超導結 構進而形成 SS S 結構。而且這奈米約瑟芬元件我們可以組合成奈 米量子干涉元件,更可串聯多個奈米約瑟芬元件及串聯多個奈米

#### Abstract.

High-T<sub>c</sub> YBCO nanoSQUID was prepared successfully using Focused Ion Beam (FIB) method, assembling with multi-nano-junction Reducing the link components. weak superconducting bridge to the width of < 50 nm and an expected resistance formed a Josephine interference barrier of quantum tunnelling at temperature  $T < T_C$ . When a critical current is passed through it (the lower the temperature, the larger the current) its resistance starts to oscillator with applied magnetic field while the more multi-nano-junction as more nanoSQUID, it was interest to investigate the improvement of sensitivity of critical current This was the aim of the reported study.

	目 錄
第一章	緒論1
第二章	直流式超導量子干涉元件4
	2-1 基礎理論模型5
	2-2 直流式超導量子干涉元件的基本操作原理7
第三章	樣品的製作11
	3-1 製作高溫超導釔鋇銅氧薄膜11
	3-2 鍍金及微影蝕刻程序12
	3-3 聚焦離子束-掃描式電子顯微鏡16
	3-4 如何用聚焦離子束蝕刻極細奈米尺寸25
第四章	奈米橋研究製造27
	4-1 奈米窄橋面的弱連結現象
	4-2 高溫超導薄膜極窄橋寬研究試驗
	4-3 以破壞金層方式奈米橋研究實驗
第五章	量子干涉元件的製作42
	5-1 製作奈米超導量子干涉元件42
	5-2 製作直流式超導量子干涉元件圖形52
第六章	結論
參考文獻	

作者簡	歷
-----	---



表目

表 4-1 不同尺寸的奈米橋在臨界溫度後的電阻表現對照表......36



圖目

圖 2-1 約瑟芬效應示意圖5
圖 2-2 直流-超導量子干涉元件結構圖8
圖 2-3 不同偏壓電流下的電壓磁場特性曲線10
圖 3-1 成長超導薄膜用的離軸式 RF 磁控濺鍍系統11
圖 3-2 微影蝕刻之程序,圖中微橋的寬度為 3 μm13
圖 3-3 雙束雙柱 FIB-SEM 系統示意圖17
圖 3-4 帶電離子與固體表面作用的主要物理化學現象示意圖18
圖 3-5 聚焦離子束系統中的一般蝕刻與清除橫截面(Cleaning Cross
section)切削蝕刻之比較示意圖
圖 3-6 導電銅箔間隙 w 越小聚焦離子束的聚焦效果越好25
圖 3-7 以清除橫截面(Cleaning Cross section) 蝕刻法蝕刻出的 25 nm 的
奈米橋
圖 4-1 分別是參考文獻[2],[3],[4] 的擷圖,明顯可以看出微橋都有收縮
至非常窄的奈米寬度
圖 4-2 超導材料奈米窄橋面引發之位障現象示意圖28
圖 4-3a 1.5 μm 長 25 nm 寬的 等寬高溫超導奈米橋在掃描式電子顯微
鏡下的圖相

圖 4-3b 1.5 μm 長 25 nm 寬的等寬高溫超導奈米橋, 奈米加工前後

	之比較
圖 4-4a	1.5 µm 長 15~25 nm 不等寬度的高溫超導奈米橋在掃描式電
-	子顯微鏡下的圖相32
圖 4-4b	1.5 μm 長 15~25 nm 不等寬的高溫超導奈米橋,於奈米加工
了 万	前後電阻-溫度曲線之比較32
圖 4-5a 串	B連6個縮減橋面為66nm寬的奈米橋連結,在掃描式電子
E St	潁微鏡下的圖相
圖 4-5b 串	B連6個縮減橋面為66nm寬的奈米橋連結,在奈米加工前
彳	<b>发電阻-溫度曲線之比較</b>
圖 4-6a	70 nm × 15 nm 之奈米橋在掃描式電子顯微鏡下的圖相 34
圖 4-6b	70 nm×15 nm 之奈米橋臨界溫度後之電阻-溫度曲線34
圖 4-7a	100 nm 寬 250 nm 長金層結構完整的奈米高溫超導橋35
圖 4-7b	100 nm 寬 250 nm 長的奈米高溫超導橋,在臨界溫度後是呈
Đ	現10 <sup>-5</sup> Ω的電阻
圖 4-8 奈	米弱連結微橋剖面圖, 蝕刻熱量與離子束注入之示意圖38
圖 4-9 破	:壞金層的方式製造破壞弱連結奈米橋製作方法示意圖40
圖 4-10	250 nm 長 100 nm 寬的奈米橋有無破壞橋面的製作在掃描式
	電子顯微鏡下的圖相41

圖 4-11 100 nm 寬 250 nm 長之奈米橋,當金層有無破壞時呈現不同

的電阻-溫度曲線	
----------	--

- 圖 5-2 中間凹洞為 250 nm × 250 nm 而奈米微橋中最窄為 42 nm 寬 的奈米超導量子干涉元件在掃描式電子顯微鏡下的圖相...43
- 圖 5-3 中間凹洞為 250 nm × 250 nm 而奈米橋是採 42 nm 窄橋面方
  - 式製作在不同溫度下的電壓-電流特徵曲線 ......44
- 圖 5-5 250 nm × 250 nm 的凹洞及 100 nm 寬的奈米橋構成之奈米超 導量子干涉元件在不同溫度下的電壓-電流特徵曲線 ...48

圖 5-9 這是引用微米界面直流超導量子干涉元件圖樣,原圖形	過去
是採用雙晶方式製作	52
圖 5-10 聚焦離子束蝕刻 3 個由奈米約瑟芬元件所構成的直流超	導量
子干涉元件圖樣在掃描式電子顯微鏡下的圖相	53
圖 5-11 用破壞金層方式奈米弱連結界面構成的直流超導量子干涉	步元
件圖形在掃描式電子顯微鏡下局部之放大的圖相	54
圖 5-12 用破壞金層方式奈米弱連結界面構成的直流超導量子干沒	步元
件在不同温度下的電壓-電流特徵曲線	55
圖 5-13 以縮減窄橋面方法製作的直流超導量子干涉元件在掃描詞	式電
子顯微鏡下的圖相	57
圖 5-14 5-13 圖的局部放大,可以看到欲形成弱連結區域的金	層雖
窄小可是結構依然完整	.58
圖 5-15 由縮減窄橋面方式製作的 30~40 nm 寬奈米橋構成的超	導量
子干涉元件,與由 50~60 nm 寬奈米橋構成的超導量子干	涉元
件的電壓-電流曲線比較	.59

#### 第一章 緒 論

超導量子干涉元件是一個敏感的磁通偵測元件,近年來已經有 人探討由奈米橋構成之奈米超導量子干涉元件,以作為奈米微粒的 磁性研究,而微粒磁性的微量磁通卻被因為電子自旋的磁偶極所影 響,因此奈米超導量子干涉元件便可能是一個很好用來偵測的元 件。而在傳統運用廣泛的雙晶形式或是階梯形式的約瑟芬元件很難 形成奈米尺度的界面,因此我們採用弱連結的方式製造奈米穿隧界 面。

直流超導量子干涉元件的品質來自磁通靈敏度,一般可表示如 下

這裡 S<sub>v</sub>(f)是電壓噪音密度,∂V/∂Φ 是轉換函數, R 是弱連結的 正常電阻,L 是迴路電感。

L<sub>s</sub>=1.25μ<sub>0</sub>A<sub>h</sub><sup>1/2</sup> .....(1-2) 這裡 A<sub>h</sub> 是超導量子干涉元件的洞的面積, 奈米超導量子干涉元件因 為非常小因此 ∂V/∂Φ 變大, 磁通靈敏度因而降低, 不過奈米超導量 子干涉元件的洞口對磁偶極靈敏度卻因而變高。

因此此種類型的約瑟芬元件終將被廣泛的運用,如:磁掃瞄顯微鏡(SSM)、奈米粒子的磁性研究等等。

為製作奈米級的約瑟芬元件以形成奈米超導量子干涉元件,我 們捨去傳統的雙晶及階梯等的施作方法,改採弱連結的方式希望達 成電子對的穿隧的界面,在超導臨界溫度 (T<sub>c</sub>)時形成電子對的穿隧 效果,進而達成約瑟芬元件。因為雙晶的接面有時會有瑕疵且在施 作奈米尺度時是有較高的難度,而階梯的方式的接面要非常陡直並 不易製作,如欲以此製成奈米尺度的元件也不是很容易的事。

狹窄的奈米橋究竟會有何物理現象發生,諸多可能的原因中, 我們根據 Lau et al. [1] 的論文得到啟示,當超導線寬越來越細的時 候,超導的性質會越來越差。當超導態的波函數自發變成另一個超 導態的波函數的時候,這時會出現一個電壓也就是會產生不為零的 電阻。這種行為所產生的電阻即使是將溫度降至絕對零度也不會消 失。

在奈米尺度下的弱連結方式諸多可能因素中目前仍以量子相滑 現象(Quantum Phase Slip) [1] [11]為主軸的方式在進行探索,因此似 乎如何形成好的弱連結關係到要約瑟芬元件形成時的要件,或者說 是否能形成約瑟芬元件就決定在是否能形成此弱連結。

當奈米橋的某段區域,上層作為保護層的金層被我們破壞之後,相形的在底下的高溫超導材料將被暴露于 Ga<sup>+</sup> 的蝕刻環境, 熱能與離子植入效果將直將進入高溫超導薄膜之中 [10] 而沒有防

2

護,如此的一段被破壞的弱超導亦有可能形成 SS'S 架構的約瑟芬元件。



#### 第二章 直流式超導量子干涉元件

在超導環的環路上插入兩個約瑟芬元件;換言之,將兩個約瑟芬 元件以超導環材料並聯在一起,這就形成直流式超導量子干涉元件 (dc-SQUID)的基本結構 。直流式超導量子干涉元件具有超導環的磁 通量子化效應,亦具有量子干涉效應,其量子干涉現象基本原因:是 由並聯的兩個約瑟芬界面的相位差,彼此相互緊密關連,而造成超導 臨界電流隨外加磁場作週期性的變化[7,8]。

由於磁通量子效應,使得超導量子元件在磁場的量測發展上擁有 極靈敏的特質。甚至可以利用此極靈敏的磁場量測元件,推廣應用在 其他物理量的量測上,這使得超導量子干涉元件的技術發展亦顯重 要。

#### 2-1 基礎理論模型

當超導電子對穿隧大約奈米厚絕緣層的現象時就產生所謂約瑟芬效應(如圖 2-1)。

$$\psi = |\psi|e^{i\phi_1} \qquad \psi = |\psi|e^{i\phi_2}$$

$$\begin{cases} I = I_C \sin\phi, \ \phi = \phi_1 - \phi_2 \\ \frac{d\phi}{dt} = \frac{-2eV}{\hbar} \end{cases}$$

圖 2-1、 約瑟芬效應示意圖。

而超導體的磁通量子化現象,可以利用一個共同波函數來描訴超 導體,此共同函數則可寫成

 $\Psi(r) = \sqrt{\rho(r)} \cdot e^{i\theta}$ ,  $\rho(r) = \Psi^*(r)\Psi(r)$  .... (2-1) 式中  $\theta$  是波函數的相位,  $\rho(r)$  是超導電子對的密度。由波函數機率 流密度可整理出超導電流密度

式中 e 為電子電荷, J 為波函數機率流密度, h 為普朗克常數, A 為 磁向量位, m 為電子質量。在超導環上對波函數的相位θ做環路積分, 則

$$2n\pi = \oint \nabla \theta \cdot dI = \frac{2\pi}{\Phi_0} \left\{ \oint A \cdot dI + \oint \frac{m}{2e^2 \rho} J_s \cdot dI \right\} \qquad \dots \dots (2-3)$$

式中n為整數,  $\Phi_0 = 2h/2\pi$ 。

整理方程式(2-3)可得

當在超導環上串聯超導界面時,界面中的波函數相位差將隨磁場 而做變化。



# 2-2 直流-超導量子干涉元件的基本操作原理

直流-超導量子干涉元件(如圖 2-2) 在虛線環路上做相位積分,方 程式(2-3)變為

$$\begin{split} \varphi_{2}-\varphi_{1} &= \frac{2\pi}{\Phi_{0}} \left\{ \oint A \cdot dI + \oint \frac{m}{2e^{2}\rho} J_{s} \cdot dI \right\} + 2n\pi \quad \dots \dots \quad (2-6) \\ \varphi_{1}=\theta_{2}-\theta_{1} \quad , \varphi_{2}=\theta_{4}-\theta_{3} \quad , n \ \&fter \ here \ h$$

外加磁通的關係就是量子干涉現象。



倘若當注入的電流大於臨界電流 I<sub>max</sub>,界面上即出現電壓降,方 程式(2-8)則變為

$$I = \frac{V}{R} + I_{C1} \sin \varphi_1 + I_{C2} \sin \left[ \varphi_1 + \frac{2\pi}{\Phi_0} (\Phi_a + LI_{cir}) \right] \quad \dots \dots (2-10)$$

R為界面電阻,V為電壓降。我們考慮一個簡單的狀況[7]:

Ic1=Ic2 , L=0 ,利用和差化積,方程式(2-10)可重寫為:

$$I = \frac{V}{R} + 2I_C \cdot \frac{\sin(\pi \Phi_J / \Phi_0)}{\pi \Phi_J / \Phi_0} \cdot \cos(\pi \Phi_a / \Phi_0) \quad ; \quad \varphi_d = \varphi_1 + \frac{\pi \Phi_a}{\Phi_0} = \varphi_2 - \frac{\pi \Phi_a}{\Phi_0}$$

重新整理方程式(2-10)則變為:

在方程式(2-11)中

$$\tau = \omega_{cd} \cdot t \quad ; \quad \omega_{cd} = \frac{2eRI_{cd}(\Phi_a)}{\hbar} \quad ; \quad i_{cd} = \frac{I}{I_{cd}(\Phi_a)} \quad ; \quad V_d = \frac{V}{RI_{cd}(\Phi_a)}$$

方程式(2-11)即是電阻分路模型(RSJ model)。對不同外加偏壓電流的 磁通電壓曲線如(圖 2-3)



## 第三章 樣品製作

#### 3-1 製作高溫超導釔鋇銅氧薄膜

我們利用離軸式 RF磁控濺鍍系統(如圖 3-1)成長出臨界溫度(T<sub>c</sub>) 87K以上的高溫超導釔鋇銅氧薄膜,在濺鍍過程中基板需給予溫度, 使薄膜以磊晶的方式成長。為生產高品質薄膜我們以最佳操控條件外 加緩慢的退火程序(約每分鐘 5℃降溫)生產出 T<sub>c</sub> 87K以上的厚度為 120~150 nm 釔鋇銅氧高溫超導薄膜。



圖 3-1、 超導薄膜成長用的離軸式 RF 磁控濺鍍系統。

3-2 鍍金及微影蝕刻程序

為了防止聚焦離子束(FIB)蝕刻及掃描式電子顯微鏡(SEM)掃描 時的電荷累積聚集,以及保護高溫超導薄膜不在離子蝕刻時被 Ga<sup>+</sup> 所損傷,我們在高溫超導薄膜的表面鍍上90~150 nm 的金層[5],此 金層不可太薄,未來在聚焦離子束蝕刻時導電不佳則聚焦不易,且厚 度太薄散熱以及阻擋 Ga<sup>+</sup> 離子的效果都會不理想。最後我們在施以 微影蝕刻技術,利用離子蝕刻方法蝕刻出 3 μm 寬的施作微橋(如圖 3-2),以利未來聚焦離子束時在此微橋上加工製作奈米元件。





圖 3-2、 微影蝕刻之程序,圖中微橋的寬度為 3 μm。

在此我們介紹實驗室之微影蝕刻技術,其操作流程如下:

 (一)上光阻:採用AZ-1500 光阻劑,上光阻時為了避免因光阻表 面不平整而使得曝光時產生繞射現象,因此使用高速 離心機,第一階段設 3000 轉 10 秒鐘時間內滴上光 阻,第二階段使轉速達到 5000 轉 30 秒,使光阻劑能 均匀於樣品上。一般所上之光阻劑的厚度約為一微米 (1 μm)。

- (二)軟 烤:將上了光阻的基座放至於 80℃的高溫爐中,燒烤 12 分鐘,當烤乾後之光阻劑會發生化學變化而形成一層 較硬的膠膜。
- (三)曝 光:採用 OAI-500 曝光機,其解析度為1 µm。利用紫 外光由上而下透過光罩做曝光程序 40 秒,紫外線的 照射作用會使光阻膠膜變成感光劑。以達到曝光效 果。
- (四)顯 影:上述感光劑置於顯影劑中 5~6 秒,而達到曝光顯影的效果,並置於去離子水中洗去殘餘的顯影劑,顯影 完後基座上的光阻膠膜便與光罩是相同的圖案。在此 曝光時間長短決定顯影時間的長短。

(五)蝕 刻:我們採用離子束蝕刻(Ion milling)法,在此時的樣品上

因為有光阻劑的保護阻擋,控制 Ar<sup>+</sup> 離子束強度與

蝕刻時間。便能在樣品上蝕刻出與光罩相同的圖形。

(六)去光阻:利用丙酮溶劑將蝕刻後樣品上光阻劑溶解去除,讓蝕

刻後的圖形呈現出來。

![](_page_25_Picture_4.jpeg)

3-3 聚焦離子束-掃描式電子顯微鏡

我們採用交通大學貴重儀器中心的聚焦離子束與電子束顯微鏡 (FIB/SEM) FEI Nova 200 型的聚焦離子束蝕刻系統(圖 3-3),此系統 離子源採鎵(Ga<sup>+</sup>)液態金屬離子,電子束加速電壓為—0.5~30 keV、 離子束加速電壓為—5~30 keV,影像解析度為掃描式電子顯微鏡— 1.5 nm、聚焦離子束—7 nm,聚焦離子束—7 nm。

![](_page_26_Picture_2.jpeg)

![](_page_27_Figure_0.jpeg)

圖 3-3、參考 [10] 所繪製雙束雙柱聚焦離子束-掃描式電子顯微鏡系 統示意圖。

聚焦離子束系統產生的正電荷聚焦離子束具有 5~150 keV 的能量 [10],其光束點直徑通常為幾奈米,束流通常為幾 pA~nA。這樣的一 束聚焦離子束入射到固體材料表面時,離子與固體材料的原子核與電 子相互作用,可產生各種物理化學現象,這些物理化學現象可以被利 用於奈米尺度加工、材料分析和材料改性等很多方面。帶電離子與固 體材料作用產生的主要物理化學現象(如圖 3-4)所示。

![](_page_28_Figure_1.jpeg)

圖 3-4、 帶電離子與固體表面作用的主要物理化學現象示意圖[10]。

- (一)入射離子注入:入射離子在與材料中的電子和原子不斷碰撞 中,逐漸喪失能量並被固體中的電子所中和,最後鑲崁在固體 材料中。鑲崁到固體材料中的原子改變了固體材料的性質,這 種現象叫注入。
- (二)入射離子引起的反彈注入:入射離子把能量和動量傳遞給固體 表面或表面原子,使後者進入表層或表層更深處。例如,通過 惰性氣體離子對表層或表層轟擊,使表面待摻染原子進入深層 材料內,實現原子混合摻染。
- (三)入射離子背散射:入射離子透過與固體材料中的原子發生彈性碰撞,被反射出來,稱作背散射離子。某些離子在發生彈性碰撞背散射後,也可能經歷一定的能量損失。
- (四) 二次離子發射:在入射離子轟擊下,固體表面的原子、分子、 分子碎片、分子團以正離子或負離子的形式發射出來,這些二 次離子可直接引入質譜儀,對被重擊表面成分進行分析。
- (五) 二次電子、光子發射:入射離子轟擊固體材料表面,與表面層 的原子發生非彈性碰撞,入射離子的一部分能量轉移到被撞原 子上,產生二次電子、X射線等,同時材料中的原子被激發、 電離產生可見光、紫外光、紅外光。

- (六)材料濺射:入射離子在與固體材料中的原子發生碰撞時,將能 量傳遞給固體材料中的原子,如果傳遞能量足以使原子從材料 表面分離出去,該原子就被彈射出材料表面,形成中性原子濺 射,濺射過程可以認為是大規模離子"瀑布"碰撞產生的。被濺 射出來的不僅是單個電子,還有分子、分子碎片或分子團。
- (七) 輻射損傷:輻射損傷是指入射離子轟擊表層材料造成的材料晶格損傷或晶態轉化。
- (八) 化學變化:由於入射離子與固態材料中的原子核和電子的作用,造成材料成分變化或化學鍵變化。例如,光阻在離子轟擊後發生斷鍵或交聯,使光阻易於或難於溶解在顯影液中,離子束曝光就是利用了這種化學變化。
- (九) 材料加熱:具有高能量的離子轟擊固體表面使材料加熱,熱量 自離子入射點向周圍擴散。

FEI Nova 200 型配備有電腦圖形控制系統,因此可以在電腦螢幕上利用掃描式電子顯微鏡顯微鏡拍攝的畫面直接同步繪製圖形而後于以蝕刻,或是將欲蝕刻的圖形繪製作成黑白二色的圖形檔呼叫進入聚焦離子束系統當做光罩的目的于以批次蝕刻。

聚焦離子束的操作上可以更改其電腦操控上的預設模擬參數,以 符合我們的蝕刻需求,其重要應用參數如下:

(一) XYZ 繪圖座標:此為3維的座標標示欲蝕刻的3度空間立體 圖形位置與尺寸大小,聚焦離子束是依據此參數將此 區域蝕刻乾淨。

(二)停滯時間(DwellTime):既光束移動時的停滯時間,停滯越 久則蝕刻越乾淨,可減少蝕刻的次數。不過局部蝕刻

温度相對提高。

(三)蝕刻次數(Pass):聚焦離子束是將蝕刻的立體空間于以計算每一光束行程蝕刻的量算出應該幾次才能將此空間 蝕刻乾淨,蝕刻次數越多則蝕刻的區域越擴散,蝕刻 次數越少蝕刻垂直面相對越直挺,它與停滯時間為相 對關係,蝕刻次數越少時會自動提昇停滯時間方能 滿足蝕刻的能量。 (四)清除橫截面(Cleaning Cross section)(圖 3-5):此為極小結構 蝕刻的特殊蝕刻方式,將原本 XY 平面慢慢往下挖 的蝕刻方式改為 XZ 或 YZ 平面向指定方性慢慢一 層一層剝離蝕刻,因此可以慢慢的將較粗的橋面切削 成極為細的奈米橋,比如 10 nm 寬度的奈米橋。

(五)遮罩圖形輸入:將黑白二色的遮罩圖形檔呼叫進入聚焦離子束電 腦圖形控制界面。此功能類似微影蝕刻的光罩功用相 同,下達 Z 軸蝕刻深度則黑色部分將聚焦離子束自 動蝕刻完全,白色部分則保留下來。

![](_page_33_Figure_0.jpeg)

圖 3-5、 聚焦離子束系統中的一般蝕刻與清除橫截面(Cleaning Cross section)方法蝕刻之比較示意圖。

聚焦離子束蝕刻時蝕刻次數的次數越多則圖形擴散越厲害,比如 預設15 nm 的奈米壕溝經17 次蝕刻後可能變成60~70 nm 的奈米壕溝 寬度,這是因為第二次蝕刻行程時不可能百分之一百的與前一次相同 位置所致,這是與聚焦時的電荷累積聚集有關。然而蝕刻次數小到極 限時停滯時間則變得非常大,此時蝕刻接觸壁面的熱量也相對增加, 會讓蝕刻壁面變得不夠直挺,如果達到系統飽和點時系統是不允許機 器蝕刻的,此時唯有提昇蝕刻次數與提昇機器的離子束電壓一途。在 一般我們以30 keV 的電壓來蝕刻對材料傷害較輕,因為離子束電壓 過大時金層可能在聚焦階段就已經被破壞變的非常薄弱。因此在線蝕 刻或是切削小區域壁面時可以把蝕刻次數降低以利平整,大面積是不 允許過小蝕刻次數的操作,因為蝕刻力道會明顯不足。因此調配合適 的停滯時間與蝕刻次數是非常重要的要件。 3-4 如何用聚焦離子束蝕刻極細奈米尺寸

聚焦離子束的聚焦原理與掃描式電子顯微鏡相同需要防止累積 電荷,否則因為累積過多的電荷,會造成聚焦不易之現象,因此需以 導電銅箔覆蓋樣品之上讓電子經由金層再經由銅箔導向機台載台上 而快速導出,因此要有好的蝕刻環境則銅箔務必要盡量靠近工作環境 區域(圖 3-6),既 覆蓋銅箔間隙 w 越小則聚焦離子束機器的聚焦會越 穩定,蝕刻也會越準確。

幾十奈米的微細蝕刻加工,是利用清除橫截面(Cleaning Cross section)蝕刻法來製作的,它是改變蝕刻面成立面的方式向指定方向 移動蝕刻,如圖 3-7 即是在較寬橋面上由兩側慢慢蝕刻出 25 nm 寬度 的奈米結構。

![](_page_35_Figure_3.jpeg)

圖 3-6、 導電銅箔間隙 W 越小聚焦離子束的聚焦效果越好。


圖 3-7、 以清除橫截面(Cleaning Cross section) 蝕刻法蝕刻出的 25 nm

的奈米橋。

# 第四章 奈米橋研究製造

我們了解約瑟芬元件的形成乃是在超導電子對穿越了一個位障 所引起的相角度變化 [7],此理論在奈米尺寸的超導材料上如果可以 形成造成穿隧的位障,即可用來製造奈米尺寸的約瑟芬元件。

再參考眾多文獻圖形(圖 4-1)之後,發現形成約瑟芬元件的奈米 橋的橋面都有相當程度的縮減橋面寬度而成為極細尺寸的狀況,此形 狀的圖形在諸多可能性中大多數乃以量子相滑(Quantum Phase Slips) [1]現象而討論之。



圖 4-1、 分別是參考文獻 [2],[3],[4] 的擷圖,明顯可以看出微橋都有 收縮至非常窄的奈米寬度。 4-1 奈米窄橋面的弱連結現象

當超導線寬越來越細的時候,超導的性質會越來越差。當超導態 的波函數自發變成另一個超導態的波函數的時候,這時會出現一個電 壓也就是會產生不為零的電阻。這種行為所產生的電阻即使是將溫度 降至絕對零度也不會消失 [1][11] (圖 4-2) [12]。



圖 4-2、 超導材料奈米窄橋面引發之位障現象示意圖[12]。

引述參考文章 [1] 的研究,各種超導奈米線當在線寬 50 nm 以 下的尺寸時就有量子相滑現象的發生,而在低溫時的電阻呈現出不規 則的曲線。如欲以此論點製作高溫超導材料的奈米約瑟芬元件應該以 接近 50 nm 的奈米橋寬度為尺度來研究,則有對照與研究的依據。



4-2 高溫超導薄膜極窄橋寬研究試驗

我們測試當高溫超導奈米橋變得非常窄小時超導電流是否會產 生阻抗,我們後續將以實驗驗證它,而奈米窄橋寬的超導電流阻抗實 驗讓我們了解到,是否可能以此製造出期望的弱連結。

首先我們製造了 1.5 μm 長度,不同寬度的高溫超導橋,發現在 臨界溫度後都具有可觀的電阻,例如 1.5 μm 長而 25 nm 均勻寬度的 高溫超導橋(如圖 4-3 a,b)於臨界溫度後具有約 94 Ω 的電阻; 1.5 μm 長而 15~25 nm 不均勻寬度的高溫超導橋(如圖 4-4 a,b)於臨界溫度後 具有約 70 Ω 的電阻。





圖 4-3 a、 1.5 μm 長 25 nm 寬的等寬高溫超導奈米橋在掃描式電子



圖 4-3 b、 1.5 μm 長 25 nm 寬的等寬高溫超導奈米橋, 奈米加工前後

之比較。



圖 4-4 a、 1.5 μm 長 15~25 nm 不等寬度的高溫超導奈米橋在掃描式



圖 4-4 b、 1.5 μm 長 15~25 nm 不等寬的高溫超導奈米橋,於奈米加

工前後電阻-溫度曲線之比較。

而較短的窄奈米橋,我們串連了6個66 nm的奈米橋(如圖4-5 a,b) 時發現臨界溫度後電阻也急遽發生且有非常平直且緩降的斜線,於臨 界溫度後具有約2.3 Ω 的電阻。



圖 4-5 a、串連 6 個縮減橋面為 66 nm 寬的奈米橋連結,在掃描式電

子顯微鏡下的圖像。



圖 4-5 b、串連 6 個縮減橋面為 66 nm 寬的奈米橋連結,在奈米加工

前後電阻-溫度曲線之比較。

我們嘗試更為細小的奈米橋,以便觀察上述的現象是否依然存 在,因此特別製作了60nm長15nm寬的極細短窄橋(如圖 4-6 a,b), 臨界溫度後呈現980Ω且上升狀態的電阻。



圖 4-6 a、 70 nm×15 nm 之奈米橋,在掃描式電子顯微鏡下的圖像。



圖 4-6 b、 70 nm×15 nm 之奈米橋臨界溫度後之電阻-溫度曲線。

最後我們為了驗證 66 nm 以上的橋寬是否也會有上述的現象發生,因此製作了 250 nm 長度與約 100 nm 寬度的較寬奈米橋(如圖 4-7),它在臨界溫度後電阻是呈現 10<sup>-5</sup>Ω,也證明了太寬的奈米橋是 不會有超導電流阻抗的發生。



圖 4-7a、 100 nm 寬 250 nm 長金層結構完整的奈米高溫超導橋。



圖 4-7b、 100 nm 寬 250 nm 長的奈米高溫超導橋,在臨界溫度後是 呈現 10<sup>-5</sup> Ω 的電阻。

我們的實驗顯示當高溫超導橋收縮至 66 nm 以下的奈米寬度,超 導態的波函數自發變成另一個超導態的波函數的時候在臨界溫度後 是有可能產生我們期望的電流阻抗,這些實驗與 Lau et al. 的實驗 [1] 有極相似的結果。我們繪製成表 (表 4-1)供參考比較,就是超導線 或超導橋變得非常窄時是會產生電阻的,而且越窄電阻相對的越大, 且有時候電阻曲線是呈現不規則的起伏。而我們的實驗值是高溫超導 材料紀鋇銅氧,在 66 nm 寬 70 nm 長的窄奈米橋在臨界溫度後就會有 相當的電阻產生,而寬度越細越窄則電阻也相對的增加,且有時也會 出現不規則的電阻曲線。

	長度 (nm)	寬度(nm)	串聯 個數	電阻(Ω)
	1500	25	1	94
	1500	15~25	1	70
	70	66	6	2.3
	70	15	1	980
	250	100	1	0.00001

表 4-1、 不同尺寸的奈米橋在臨界溫度後的電阻表現對照表。

4-3 以破壞金層方式奈米橋研究實驗

奈米約瑟芬元件的結構就是非常小尺寸的約瑟芬元件,當然弱連結的界面是更小的尺寸。然而越是細小的尺寸在蝕刻製作時越是困難 越是不容易,因此我們研發改良了較方便容易的製作方式。

引述前面章節的討論,金層是一層保護層及良好的導熱層,可以 避開 Ga<sup>+</sup>離子束的撞擊 [6],這是因為離子束在與物體蝕刻表面接觸 後的諸多物理化學反應裡,熱擴散與離子注入等效應 [10] 對於超導 薄膜具有破壞性,而適當厚度的金層可以隔絕防護離子注入到高溫超 導薄膜內,且適當的金層厚度亦有助於將多餘熱量迅速導走,因此在 欲形成弱連結的地方,假設該區域少了金層防護的話,想必然直接裸 露的高溫超導薄膜將會是被離子束破壞的對象。

我們假設(圖 4-8)在奈米橋的結構中非常的小的某段區域如果 少了金層的保護,那麼這段非常小的裸露區域的高溫超導材料結構應 該會招遇到離子注入與熱擴散的傷害。

我們假設奈米橋在這區域如被加以破壞,則有可能形成 SNS, 或是奈米橋這區域變成超導性能弱的弱超導體亦可能形成 SS'S,這 都有可能形成是我們需要的弱連結點。也有可能破壞的只是表層而 已,而中心部分的超導體(圖 4-8)卻是完好的,越靠外面的結構超導 性能越差,如此的推論我們將用實驗去驗證它。

37



(圖 4-8) 奈米弱連結微橋剖面圖, 蝕刻熱量與離子束注入之示意圖。

我們設計了新的製作方法(圖 4-9),就是事先在 3 μm 的準備施作 離子蝕刻的微橋上先以離子束在金層上挖出一道奈米溝槽,將此區域 的金全部蝕刻乾淨直達高溫超導材料直接裸露出來,再將此施作微橋 不要的部分蝕刻掉留下預定寬度的奈米橋。此時這奈米橋的裸露高溫 超導材料因為直接暴露於 Ga<sup>+</sup>離子束中而沒有被防護到,因此高溫超 導材料的部分結構應該如我們之前的假設,以經遭到破壞。

我們以一條光束線劃過 3 μm 的施工微橋後,造成 92 nm 的金層 溝槽而裸露出下層的高溫超導材料。而後再蝕刻欲做奈米橋的以外的 區域,只留下 250 nm 長 100 nm 寬的奈米橋,此時的離子束將直接撞 擊裸露的高溫超導材料,產生了離子植入現象 [6],如此就完成破壞 性弱連結的奈米橋(如圖 4-10)。我們與完整金層無破壞的等尺寸奈米 橋做比較時,可以發現奈米橋金層被我們破壞之後電阻-溫度的曲線 已經發生明顯變化(如圖 4-11)。





圖 4-9、 破壞金層的方式製造破壞弱連結奈米橋製作方法示意圖。



圖 4-10 、 250 nm 長 100 nm 寬的奈米橋有無破壞橋面的製作在掃描





圖 4-11、 100 nm 寬 250 nm 長之奈米橋,當金層有無破壞時呈現不 同的電阻-溫度曲線。

## 第五章 量子干涉元件的製作

5-1 製作奈米超導量子干涉元件

(圖 4-1)它是在 3 μm 的護蓋金層的高溫超導施作橋面上挖出 700 nm × 700 nm 的凹洞與兩根 95 nm 的奈米橋,希望這 95 nm 寬的奈米 橋會發生特殊的物理現象形成約瑟芬界面,不過事實上這樣的圖形是 沒有預期的特殊現象發生的,這點在上個章節的奈米橋探索觀測與奈 米橋金層破壞實驗時已經得到實驗證明了,在 66 nm 以下才將有明顯 的電阻產生。且這個圖形是等寬的超導橋,因此既使有弱連結現象發 生,我們都很難指出是在超導橋的哪個地方發生的。



圖 5-1、 在 3 μm 的施作橋面挖出 700 nm × 700 nm 的凹洞與 95 nm

的奈米微橋。

而後我們以縮減橋面方式蝕刻出如(圖 5-2)的圖形,這種圖形需 要引用到聚焦離子束系統中的清除橫截面(Cleaning Cross section)刀 法,很小心的雕刻到 42 nm 窄的的橋面寬度,而 42 nm 的窄橋寬足以 形成電流阻抗,我們期望它形成奈米超導量子干涉元件,在臨界溫度 後呈現電壓-電流特徵曲線(如圖 5-3)。



圖 5-2、中間凹洞為 250 nm × 250 nm 而奈米微橋中最窄為 42 nm 寬 的奈米超導量子干涉元件在掃描式電子顯微鏡下的圖像。



圖 5-3、 中間凹洞為 250 nm × 250 nm 而奈米橋是採 42 nm 窄橋面方

式製作,在不同溫度下的電壓-電流特徵曲線。

我們希望能快速且容易的製作奈米超導量子干涉元件,因為奈米 橋寬度的特性並不容易掌握,因此我們研創了破壞金層的製作方法, 它是將金層事先挖出裸露高溫超導薄膜的溝槽,而後蝕刻奈米橋以外 的區域,此時 Ga<sup>+</sup>離子注入與熱擴散效果,讓裸露的高溫超導薄膜 受到破壞。(如圖 5-4) 這是一個 250 nm × 250 nm 凹洞的奈米超導量 子干涉元件圖形, 奈米橋少了金層保護, 寬度約為 100 nm 寬及弱連 結約為 70 nm 的尺度。我們得到電壓-電流的特性曲線(如圖 5-5),在 78 K 的曲線顯示具有 15 μA 的臨界電流和 320 mΩ 電阻與 0.5 mV 的 特徵電壓(I.Rn),因為熱噪音的因素所以它並非呈現電阻旁路連結 (RSJ)模型型態,而是較像磁通流(flux flow)狀態。(圖 5-6)是不同 温度下常態電阻的對應曲線,明顯的它像是呈現像金屬般的特性,這 是因為被破壞的弱連結區域是呈現弱超導的現象,因而呈現出像超導 -弱超導-超導(SSS)連結狀態,這與我們當初的假設是吻合的(如圖 4-8),因為離子注入與熱擴散的結果只有中央最底層的超導體破壞最 少,而後越是往外的被破壞的越嚴重。(圖 5-7)為在 78 K 時不同偏電 流下的磁通捕捉電壓響應特徵圖形,曲線的波峰到波峰的距離為 2.5 μV, 有效捕捉面積換算約為 0.045μm<sup>2</sup>, (圖 5-8)為 300 nm × 300 nm 的 洞與 95 nm 的奈米橋所構成的奈米量子干涉元件的電壓磁通特徵曲 線(V-Imod),其波峰到波峰的間距約為 3.7 uV 有效捕捉面積換算約為

45

 $0.056 \ \mu m^2 \ \circ$ 

這是由於我們成功的製造出可供超導臨界溫度下穿遂的約瑟芬 界面,而這奈米約瑟芬元件表現的並不太像是超導-絕緣-超導(SIS) 或是超導-非超導-超導(SNS)的連結型態(Rn均等),而是較為像似 SS'S 的連結型態(Rn與溫度成斜線關係),這是由於我們將防護的金層 做了破壞,讓下層的高溫超導薄膜裸露出來,而後的奈米加工過程中 Ga<sup>+</sup> 離子與熱擴散效應,如我們所預期的將裸露的高溫超導橋結構給 局部破壞了,進而達成藉由類似 SS'S 的結構來達成約瑟芬穿隧效 應。





圖 5-4、 250 nm × 250 nm 的凹洞及 100 nm 寬的奈米橋所構成的奈 米超導量子干涉元件。

47



圖 5-5、 250 nm × 250 nm 的凹洞及 100 nm 寬的奈米橋構成之奈米 超導量子干涉元件在不同溫度下的電壓-電流的特徵曲線。



圖 5-6、 250 nm × 250 nm 的凹洞及 100 nm 寬的奈米橋所構成之 奈米超導量子干涉元件,動態電阻與溫度的特徵曲線,插 圖內為特徵電壓(I<sub>c</sub>R<sub>n</sub>)與溫度的特徵關係。



圖 5-7、 250 nm × 250 nm 的凹洞及 100 nm 寬的奈米橋所構成之奈 米超導量子干涉元件,在 78 K 不同偏電流下對磁通的電壓 -電流特徵曲線。



圖 5-8、 300 nm × 300 nm 的凹洞及 95 nm 寬奈米橋的奈米超導量 子干涉元件 的 V<sub>pp</sub> 大約 3.7 μA。

5-2 製作直流式超導量子干涉元件圖形

我們將奈米約瑟芬元件 概念引用到以前常用的直流超導量子干 涉元件圖形(圖 5-9) 上,讓以前的直流超導量子干涉元件圖形有新的 製作方法。我們以破壞金層方式製作奈米約瑟芬元件得到如(圖 5-10,11)的聚焦離子束蝕刻圖形,且量得電壓-電流特徵曲線(圖 5-12)。



圖 5-9、 這是引用微米界面直流超導量子干涉元件圖樣, 原圖形過去

是採用雙晶方式製作。



圖 5-10、 聚焦離子束蝕刻 3 個由奈米約瑟芬元件所構成的直流超導 量子干涉元件圖樣在掃描式電子顯微鏡下的圖像。



圖 5-11、 用破壞金層方式奈米弱連結界面構成的直流超導量子干涉 元件圖形在掃描式電子顯微鏡下局部之放大的圖像。



圖 5-12、 用破壞金層方式奈米弱連結界面構成的直流超導量子干涉

元件在不同温度下的電壓-電流特徵曲線。

以縮減窄橋面的方法製作上述圖形的直流超導量子干涉元件時 (如圖 5-13,14),同樣的在 78 K 時得到電壓-電流特徵曲線(如圖 5-15),它們是由約 30~40 nm 寬 奈米約瑟芬元件構成的一個直流超 導量子干涉元件,以及由約 50~60 nm 寬奈米約瑟芬元件構成的直流 超導量子干涉元件。





圖 5-13、 以縮減窄橋面方法製作的直流超導量子干涉元件在掃描

式電子顯微鏡下的圖像。



圖 5-14、 (5-13)圖的局部放大,可以看到欲形成弱連結區域的金層

### 雖窄小可是結構依然完整。



圖 5-15、由縮減窄橋面方式製作的 30~40 nm 寬奈米橋構成的超導 量子干涉元件,與由 50~60 nm 寬奈米橋構成的超導量子 干涉元件的電壓-電流曲線比較。

## 第六章 結論

我們成功的利用聚焦離子束製造了奈米橋的約瑟芬元件,它 是極為細小的幾十奈米的穿隧界面,我們利用奈米約瑟芬元件構 成高溫超導的奈米超導量子干涉元件,它是 250 nm × 250 nm 的 凹洞與兩條 100 nm 寬的奈米橋所構成的,而弱連結區域約是 60 nm 的長度,在 66~78 K 時呈現出電壓-電流的特徵曲線,以在 78 K 時之電壓-電流的特徵曲線時具有 15 µA 的臨界電流,電壓磁場 特性曲線的波峰到波峰間距約為 2.5 µV,而後有效捕捉面積是 0.045 nm<sup>2</sup>, 有關研究成果並且發表於 Nanotechnology 19 (2008)315304。這是由於我們成功的製造出奈米橋弱連結的約瑟 芬元件,它經由破壞金層方法製造弱連結區域的材料特性被破壞 而達成 SS'S 連結方式的約瑟芬元件效果, 而此製造方法是為了方 便掌控 Tc 時的穿隧狀況,這是有利於調整高溫超導在液態氮溫 度下的弱連結奈米約瑟芬元件穿隧情況。且此製作方法適合串聯 多個元件製作時的遮罩圖形載入聚焦離子束系統的製做方式。

在研製細小縮減橋寬的窄奈米橋研究,亦有利於未來研究低 溫超導時的製作程序。這些研究與技術在要進入超導奈米元件的 研究領域時,我們相信可以提供更快速與有效的製作方式以支援 未來的無盡研究。

### [參考文獻]

- C. N. Lau, N. Markovic, "Quantum Phase Slips in Superconducting Nanowires", Phys. Rev. Lett. 87, 217003 (2001).
- [2] J. Schneider, M. Muck, and R. Wo<sup>°</sup>rdenweber, <sup>°</sup> dc SQUIDs based upon YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanobridges<sup>°</sup>, Appl. Phys. Lett., Vol. 65, No. 19, (1994).
- [3] L. Hao, J. C. Macfarlane, J. C. Gallop, E. Romans, D. Cox, D. Hutson, and J. Chen, "Spatial Resolution Assessment of Nano-SQUIDs Made by Focused ion beam", IEEE Trans. Applied Supercond. Vol. 17, NO. 2, JUNE (2007).
- [4] S. K. H. Lam, D. L. Tilbrook, "Development of a niobium nanosuperconducting quantum interference device for the detection of small spin populations", Appl. Phys. Lett. 82, 1078 (2003).
- [5] L. Hao, J. C. Macfarlane, J. C. Gallop, D. Cox, J. Beyer, D. Drung, and T. Schurig, "Measurement and noise performance of nano-superconducting-quantum-interference devices fabricated by focused ion beam", Applied Physics Letters, Volume 92, 192507 (2008).
- [6] Aico G. P. Troeman, Hendrie Derking, Bert Borger, Johannes Pleikies, Dick Veldhuis and Hans Hilgenkamp, "NanoSQUIDs Based on Niobium Constrictions", Nano Lett., Vol.7, No.7, 2152, (2007).
- [7] 張裕恆著,"超導物理第十章",儒林圖書公司印刷 (1995).
- [8] A. Barone and G. Patern,"Physic and Application of Josephson Effect", (Wiley,New York 1982)
- [9] R. P. Groff and R. D. Park, "Fluxoid Quantization and Field-Induced Depairing in a Hollow Superconducting Microcylinder", Phys. Rev. 176, 567 (1968).
- [10] 馬向國, 顧文琪著 "聚焦離子束微納米加工技術", 北京工業大學出版社 出版(2006).
- [11] P. Mikheenko, X. Dend. S. Gildert, "Phase slips in submicrometer bridges", Phys. Rev. B 72, 174506 (2005).
- [12] John H. Davies, "The Physics of Low-dimensional Semiconductors" 新月圖書 公司出版(2007).
[作者簡歷]

周育德,台灣省台中縣人士,民國 74 年畢業勤益工專化學工程 科畢,專業修習程序控制等單元操作及計算機程序控制模擬。

民國 86 年任金順意實業業務工程經理,經營為大樓塗裝工程。

民國 89 年任邁立肯網路科技公司網路部經理,主軸為網路 P2P 發展。

民國 91 年任天勝科技執行副總,管理網路事業部、衛星事業部、多 媒體事業部、網路大樓工程部、行銷企劃部及奈米研究發展中心等 6 個部門,主軸在網路通訊平台發展及轉投資科技投資發展。

民國 93 年任香港商泰富國際網路股份有限公司中區專案經理,主軸

為兩岸三地與世界之 VPN 國際線路服務。

民國 95 年就讀東海大學物理研究所碩士班。