

# 應用電子束微影於高溫超導穿隧元件

方彥博、王立民、陳昭翰

E-mail: 9511058@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本論文探討利用電子束微影技術，製作一百奈米尺度以下的弱連結微橋，此為先進之奈米電子元件工程技術製程之一。首先研究超導 / 鐵磁穿隧界面之安得綴夫反射效應，我們製作不同結晶面角度的鈹銀銅氧 / 鑷錳錳氧斜坡式穿隧界面，並量測其低溫下之電壓對電流曲線。我們發現電導 $G(V=0)$ 隨晶面角度變化之相依性，可以證明鈹銀銅氧具超導能隙d-wave 對稱描述之。我們利用光學微影和電子束微影製程，在 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  中W做出奈米線寬的弱連結，製作約瑟夫森界面。然後量測其電壓對電流曲線，我們得到線寬約在250 nm之YBCO微帶線，其在75 K時仍具超導臨界電流約密度340 kA/cm<sup>2</sup>，並顯現薄膜弱連結性質。

關鍵詞：電子束微影術；約瑟夫森界面；安得綴夫反射

## 目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii
中文摘要 . . . . .	iii
iv 英文摘要 . . . . .	iv
v 致謝 . . . . .	v
vi 目錄 . . . . .	vi
vii 圖目錄 . . . . .	vii
xi 表目錄 . . . . .	xi
xiv 第一章 緒論 1.1研究背景 . . . . .	1
1.2研究目的 . . . . .	1
2 1.2.1鈹銀銅氧 / 鐵磁界面安得綴夫反射(Andreev reflection, AR)超導能隙 對稱性研究 . . . . .	2
2 1.2.2利用電子束微影製技術(E-BEAM LITHOGRAPHY)製作高溫超導穿隧界面 . . . . .	3
第二章 基本原理 2.1超導體的基本特性 . . . . .	5
5 2.1.1臨界溫度 . . . . .	5
5 2.1.2零電阻與抗磁性 (Diamagnetism) . . . . .	5
5 2.2半金屬含錳氧化物巨磁阻材料介紹 . . . . .	7
7 2.2.1磁阻簡介 . . . . .	7
7 2.2.2巨磁阻材料 . . . . .	10
2.3 安得綴夫反射(Andreev reflections, AR)超導 / 鐵 磁穿隧 . . . . .	13
13 2.3.1自旋偏極化率P . . . . .	13
13 2.3.2利用超導 / 鐵磁界面之安得綴夫反射(Andreev reflection)研究YBCO超導能隙 之對稱性 . . . . .	16
2.4約瑟夫森(Josephson junctions)原理 . . . . .	17
2.5直流超導量子干涉元件(dc SQUIDS) . . . . .	20
第三章 實驗儀器與實驗方法 3.1薄膜成長方法 . . . . .	27
27 3.1.1基板的選取 . . . . .	27
27 3.1.2使用射頻磁控濺鍍(RF Magnetron Sputtering) 成長鈹銀銅氧薄膜 . . . . .	28
28 3.2光學微影與蝕刻 . . . . .	30
30 3.2.1光學微影步驟 . . . . .	30
30 3.2.2光阻 . . . . .	33
33 3.2.3高真空離子蝕刻系統 . . . . .	35
3.3電子束微影的原理與操作概要 . . . . .	37
37 3.3.1歷史背景 . . . . .	37
37 3.3.2基本原理 . . . . .	38
38 3.3.3儀器架構 . . . . .	39
39 3.3.4電子束散射效應與充電效應 . . . . .	41
3.4電子束微影的操作過程與概要 NPGS(Nanometer Pattern Generation Generation System) . . . . .	44
44 3.4.1聚甲基丙烯酸甲酯正電子阻劑及顯影液配製 . . . . .	44
44 3.4.2法拉第杯製作 . . . . .	46
46 3.4.3 NPGS基本操作步驟與機台校正 . . . . .	47
47 3.5 安得綴夫反射(Andreev reflections, AR)超導 / 鐵磁 穿隧界面製作步驟與量測方法 . . . . .	50
50 3.5.1安得綴夫反射 超導 / 鐵磁穿隧界面製作步驟 . . . . .	50
50 3.5.2安得綴夫反射 超導 / 鐵磁穿隧界面量測方法 . . . . .	53
3.6約瑟夫森界面(Josephson junctions) 元件製作步驟與量 測方法 . . . . .	55
55 3.6.1約瑟夫森界面元件製作步驟 . . . . .	55
55 3.6.2約瑟夫森穿隧界面量測方法 . . . . .	56
第四章 結果與討論 4.1安得綴夫反射(Andreev reflections, AR)超導 / 鐵 磁穿隧界面 . . . . .	59
59 4.1.1製程結果與討論 . . . . .	59
59 4.1.2薄膜特性量測結果與討論 . . . . .	61
61 4.1.3電流對電阻(I-V)結果與討論 . . . . .	63
63 4.2 約瑟夫森界面(Josephson junctions)元件 . . . . .	69
69 4.2.1製程結果與討論 . . . . .	69
69 4.2.2電壓對電流(V-I)結果與討論 . . . . .	76
第五章 結論 . . . . .	86
86 參考文獻 . . . . .	87
87 圖目錄 圖1.1 欲製作的弱連結結構圖 . . . . .	4
4 圖2.1 理想導體與超導體在外加磁場下冷卻的差異 . . . . .	6
6 圖2.2 五種磁阻的示意圖 . . . . .	9
9 圖2.3 CaTiO <sub>3</sub> 鈣鈦礦結構圖 . . . . .	11
11 圖2.4 LaMnO <sub>3</sub> 之磁矩排列構造圖 . . . . .	12
12 圖2.5 Strijfers等人[26]對T=1.5 K所計算G(V)的一些結果 . . . . .	15
15 圖2.6 (a)(b)(c) 利用超導 / 鐵磁界面之Andreev reflection研究YBCO超導能隙 對稱性之製程示意圖 . . . . .	17
17 圖2.7 超導體(S) / 絕緣體(I) / 超導體(S), 組	

成SIS幾何形狀的約瑟夫森界面 . . . . .	18	圖2.8 約瑟夫森界面的等效電路圖 . . . . .	18
. . . . .	20	圖2.9 直流超導量子干涉元件的示意圖 . . . . .	21
線V- 曲線之關係 . . . . .	26	圖2.10 dc-SQUIDs之V-I曲 . . . . .	21
線V- 曲線之關係 . . . . .	26	圖3.1 雙離軸式(off-axis)磁控濺鍍示意圖 . . . . .	29
程流程圖 . . . . .	30	圖3.2 光學微影製 . . . . .	32
程流程圖 . . . . .	30	圖3.3 (a)接觸式 (b)近接式 (c)投影式之示意圖 . . . . .	32
程流程圖 . . . . .	34	圖3.4 正 . . . . .	32
. . . . .	34	圖3.5 氫離子束產生器 . . . . .	34
. . . . .	35	圖3.6 真空鍍膜系統與離子蝕刻系統實體圖 . . . . .	36
. . . . .	36	圖3.7 為本套系統 - 離子蝕刻、薄膜蒸鍍、濺鍍系 . . . . .	36
. . . . .	37	圖3.8 電子打斷化學鍵示意圖 . . . . .	38
. . . . .	40	圖3.9 NPGS儀器裝置圖 . . . . .	38
. . . . .	40	圖3.10 散射效應 . . . . .	41
. . . . .	43	圖3.11 引用導電性材料前後的 . . . . .	41
. . . . .	43	圖3.12 (a)3 %PMMA正電子阻劑 . . . . .	45
. . . . .	45	圖3.12 (b)10 %PMMA . . . . .	45
. . . . .	45	圖3.13 法拉第杯構造圖 . . . . .	46
. . . . .	47	圖3.14 SEM . . . . .	47
. . . . .	47	圖3.15 NPGS基本操作步驟流程圖 . . . . .	47
. . . . .	49	圖3.16 NPGS專用載台圖 . . . . .	49
. . . . .	49	圖3.17 奈米金30萬倍放大圖 . . . . .	49
. . . . .	49	圖3.18 (a)~(i) 安得綴夫 超導/鐵磁穿隧界面製作步驟 . . . . .	52
. . . . .	54	圖3.19 低溫量測系統 . . . . .	54
. . . . .	54	圖3.20 製作方法 . . . . .	55
. . . . .	56	圖3.21 電子束微影的圖型 . . . . .	56
. . . . .	56	圖3.22 低溫量測系統 . . . . .	58
. . . . .	59	圖4.1 光學微影製程流程圖 . . . . .	59
. . . . .	59	圖4.2 鍍金接腳後的成品圖 . . . . .	59
. . . . .	60	圖4.3 樣品表面形 . . . . .	60
. . . . .	60	圖4.4 LSMO與NSMO log[R/R(T=300 K)]對溫度關係圖 . . . . .	61
. . . . .	62	圖4.5 各 . . . . .	61
. . . . .	62	圖4.6 為在T=20 K各不同角度 之 dl/dV-V關係圖 . . . . .	64
. . . . .	65	圖4.7 G(V=0)對不同角度接角圖 . . . . .	64
. . . . .	65	圖4.8(a) = -45° (110)時在不同溫度下之G-V曲線圖 . . . . .	65
. . . . .	66	圖4.8(b) = 90° (100)時在不同溫度下之G-V曲線圖 . . . . .	67
. . . . .	67	圖4.9 = -45° 與90° 之G(V=0)-T . . . . .	67
. . . . .	67	圖4.10 在同一塊樣品上(100)與(110)界面的G-V曲線圖 . . . . .	68
. . . . .	69	圖4.11 乾式與濕式蝕刻的流程 . . . . .	69
. . . . .	69	圖4.12 酸蝕刻後左右蝕刻不均 . . . . .	70
. . . . .	71	圖4.13 酸蝕刻後 . . . . .	70
. . . . .	71	圖4.14 乾蝕刻前處理 . . . . .	72
. . . . .	72	圖4.15 乾蝕刻前 . . . . .	72
. . . . .	72	圖4.16 第一道黃光微影蝕刻後圖 . . . . .	73
. . . . .	74	圖4.17 . . . . .	73
. . . . .	74	圖4.18 離子蝕刻後 . . . . .	74
. . . . .	74	圖4.19 離子蝕刻後 . . . . .	75
. . . . .	76	圖4.20 方法一製程前後YBCO薄膜電阻對溫度量測 . . . . .	76
. . . . .	76	圖4.21 酸蝕刻後結果與V-I量測圖 . . . . .	77
. . . . .	78	圖4.22 酸蝕刻後結果與V-I量測圖 . . . . .	77
. . . . .	78	圖4.23 離子蝕刻一分鐘後 . . . . .	79
. . . . .	80	圖4.24(a)(b)(c) 不同時間氫離子束蝕 . . . . .	79
. . . . .	80	圖4.25 製程前R-T圖 . . . . .	81
. . . . .	82	圖4.26 製程後R-T圖 . . . . .	81
. . . . .	82	圖4.27 (a)(b)(c) 不同溫度的V-I圖 . . . . .	83
. . . . .	83	表目錄 表2.1 Au、Bu . . . . .	83
. . . . .	49	表3.1 鈮 . . . . .	44
. . . . .	49	表4.1 鈮 . . . . .	44
. . . . .	49	表4.1 蝕刻結果 . . . . .	49
. . . . .	81		

## 參考文獻

- 參考文獻 [1] P.Monthoux, A. Balatsky, and D. Pines, Phys. Rev. B 46, 14803 (1992) .  
[2] G. A. Prinz, Phys. Today 48, 58 (1995) ; Science 282, 1660 (1998) .  
[3] Parkin S. S. P. et al., Science 281, 797(1998) [4] D. Koelle, R. Kleiner, F. Ludwig, E. Dantsker, J. Clarke, Rev. Mod. Phys. 71, 631 (1999) [5] H. C. Yang et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids 62, 1837(2001).  
[6] P.Monthoux, A. Balatsky, and D. Pines, Phys. Rev. B 46, 14803 (1992) .  
[7] D. S. Rokhsar, Phys. Rev. Lett. 70, 493 (1993) [8] I. Iguchi1, W. Wang1, M. Yamazaki1, Y. Tanaka2, and S. Kashiwaya3, Phys. Rev. B 62, R6131 – R6134(2000) [9] B. D. Josephson, “ Possible New Effects in Superconductive Tunnelling ”, Phys. Lett., 1, 251 (1962) .  
[10] M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen van Dau, F.Petroff, P.Etienne, G.Creuzet, A.Friederich and J.Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988) [11] R.Von.Helmut, J.Wecker, B.Holzapfel, L.Schultz and K.Samwer, Phys. Rev.Lett. 71, 2331 (1993) [12] S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack, R.A.Fastnacht, R.Ramesh and L.H.Chen, Science, 264, 413 (1994) [13] S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack, H.M.O’ Bryan, L.H.Chen and R.Ramesh, Appl. Phys. Lett. 67, 557 (1995) [14] M.Julliers, Phys. Lett. 54A, 225 (1975).  
[15] 張慶瑞. “ 常磁電阻與異向磁電阻 ”, 中華民國磁性技術協會會訊第十九期, p.5 (1999) [16] S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack, R.A.Fastnacht, R.Ramesh and L.H.Chen, Science, 264, 413 (1994) [17] M.Julliers, Phys. Lett. 54A, 225 (1975) [18] G.H.Jonker and J.H.Van Santen, Physica. 16, 337 (1950) [19] C.Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951) ) .  
[20]. N.F.Mott, Adv. Phys. 21, 785 (1972) [21]. R.M.Kusters, J.Singleton, D.A.Keen, R.McGreevy and W.Hayes, Physica. B.45, 9819 (1992) [22]. M.R.Oliver, J.O.Dimmock, A.L.Mc Whorter and T.B.Reed, Phys. Rev. B. 5, 1078 (1972) [23] R.M.Kuster, J.Singleton

- , D.A.Keen , R.McGreevy and W.Hayes , Phys.B , 155 , 362 (1989) [24]. R.Von.Helmut , J.Wecker , B.Holzapfel , L.Schultz and K.Samwer , Phys. Rev.Lett. 71 , 2331 (1993) [25]. K.Chanara , T.Ohno , M.Kasai and Y.Kozono , Appl. Phys. Lett. 63 , 1990 (1993) [26] G.. T. Strijkers , Y. Ji , F. Yang , C. L. Chien , and J. M. Byers , Phys. Rev. B 63, 104510 ( 2001 ) .
- [27] A. f. Andreev , Sov. Phys. JETP 19, 1228(1964).
- [28] L. M. Wang, et al., Physical C 341-348, 2729(2002).
- [29] B. D. Josephson, “ Coupled Superconductors ” , Rev. Mod. Phys. 36, 216 ( 1964 ) .
- [30]B. D. Josephson, “ Supercurrents Through Barriers ” , Adv. Phys. 14, 419 ( 1965 ) .
- [31] 張勁燕, “ 半導體製程設備 ” .五南文化事業.
- [32] Z. Y. Chen\*, Amlan Biswas, Igor ?uti?, T. Wu, S. B. Ogale, R. L. Greene, and T. Venkatesan , Phys. Rev. B 63, 212508 (2001) [33] H. C. Yang et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids 62, 1837(2001) [34] 邱燦賓、施敏, 科學發展月刊28, 6,430 [35] Satoshi Kashiwaya , Yukio Tanaka , Masao Koyanagi and Koji Kajimura , Phys. Rev. B 53, 2667 – 2676 (1996) [36] J. Schneider, H. Kohlstedt, and R. wordenweber , Appl. Phys. Lett. 63 , 17 (1993)