

改良型高溫超導同質雙磊晶約瑟夫結

李可欣 齊正中

國立清華大學物理所

E-mail: cchi@phys.nthu.edu.tw

一.引言

在高溫超導電性中，缺陷扮演一個重要的角色，一方面缺陷可作為磁場面的釘扎中心，提高臨界電流密度；另一方面，缺陷也會在超導體中形成弱連結，降低臨界電流密度。晶界(grain boundary)或許是高溫超導體中最重要的缺陷，它可被視為弱連結並用來製作約瑟夫元件。

起初，晶界結(grain boundary junction) 是利用多晶材料中自然形成的晶界，這種方法雖然簡單卻無法重複。1988 年時，IBM 發展出雙晶基板晶界結(bi-crystal grain boundary junction)，特點是基板已定義出兩半部晶軸方向的夾角，超導薄膜便成長在此基板上，形成界面，然而此種方式並不易發展製作大型電路。

另一種製作晶界結的方式，採用雙磊晶結構，藉由成長中間層(intermediate layer)來控制晶軸方向。通常中間層不具有超導性，用以決定晶軸方向，而有些中間層的目的，則避免不同層間的化學反應，並提供晶格常數的緩衝。一般地說，薄膜成長時的基板溫度、氧氣分壓和基板表面性質都會影響中間層超導薄膜的晶軸方向。雙磊晶晶界結(bi-

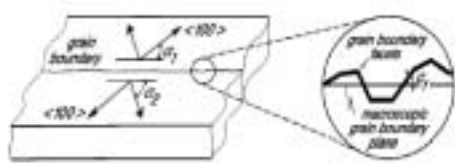
epitaxial grain boundary junction)首先由 Conductus^[1,2] 公司發展成功，其結構為【YBCO/CeO₂/MgO/SrTiO₃ (45°)，YBCO/SrTiO₃ (0°)】。在此，CeO₂可讓 YBCO 層的 a-b 平面旋轉 45°(相較於 SrTiO₃ 基板)。此種雙磊晶結構雖然在製作上較為複雜，但是由於我們可以任意決定晶界出現的位置，故具有發展大型元件的潛力。之後，其它的雙磊晶結構也積極地發展與設計中，如【YBCO/CeO₂/YSZ/MgO (45°)，YBCO/MgO (0°)】^[3]，【YBCO/CeO₂/YSZ/MgO (45°)，YBCO/CeO₂/YSZ/PrBCO/MgO (0°)】^[4]，【YBCO(high-T)/YBCO(low-T)/YSZ (45°)，YBCO(high-T)/YSZ (0°)】^[5]，這些設計的目的在於得到更純淨的旋轉關係或製程上的簡化。

二.理論簡介

高溫超導晶界結的電性決定於界面上兩旁晶粒的晶軸方向，如圖 1 所示當晶軸夾角 ($\alpha = \theta_1 + \theta_2$) 越大時，臨界電流密度 J_c 則大幅的減小^[6]。由實驗結果，可得其近似關係為 $J_c = 2 \times 10^7 e^{(-0.18\alpha)}$ 。對於由雙磊晶方法製作的晶界結，其晶軸夾角為 45°， $J_c = 2 \times 10^7 e^{(-0.18 \times 45)} \approx 6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ，然而由於

屬多層結構且在界面上有一高度差，實際上的 J_c 會略小於估計值。

Sigrist 及 Rice 根據高溫超導體 d-波的對稱性寫下臨界電流密度和晶軸方向的關係式 $J_c \propto (\cos^2 \alpha_1 - \sin^2 \alpha_1)(\cos^2 \alpha_2 - \sin^2 \alpha_2)$ ，分別代表晶界面與兩旁晶粒 a 軸(或 b 軸)的夾角，如圖 1 所示。由此式也可發現， J_c 不但與 α_1 和 α_2 有關也和 α_1 和 α_2 相關。對於同一個 α 值，不同 α_1 、 α_2 的組合也會影響 J_c 的大小。



圖一：高溫超導晶界面上視圖。

另外，值得注意的是，微觀的晶界還存在有刻面(faceting)，而非平滑的界面。因此，將刻面效應考慮後，式子將改寫為 $J_c \propto [\cos^2(\alpha_1 - \alpha_f) - \sin^2(\alpha_1 - \alpha_f)][\cos^2(\alpha_2 + \alpha_f) - \sin^2(\alpha_2 + \alpha_f)]$ 。刻面具有不同的晶軸方向，也可能造成 J_c 具有負值。一般而言， α 值增加時，含有大角度刻面的比例也會增加。簡而言之，d 波對稱和刻面這兩種效應會決定高溫超導晶界結的 J_c 數值與方向，在晶界面上有不均勻的分佈^[7]。

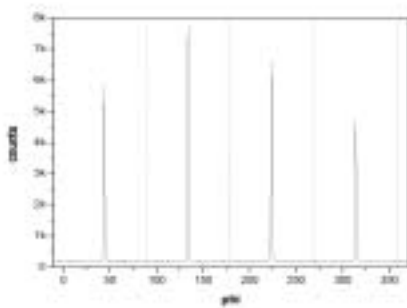
從 I_c 和磁場關係的量測上，我們可以得到 J_c 在空間上的分布。若是分布均勻的 J_c ，會得到典型的 Fraunhofer 繞射圖形。

三.實驗

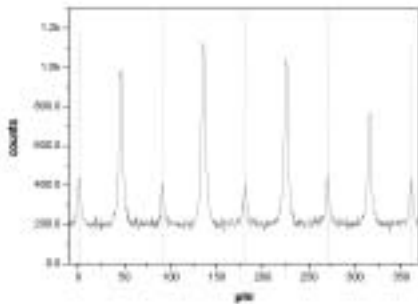
同質雙磊晶(homo-biepitaxial)結構【YBCO(high-T)/YBCO(low-T)/YSZ，YBCO(high-T)/YSZ】幾年前開始於本實驗室研究發展。其優點是直接利用 YBCO 來作為中間層，簡化製程參數，避免不同磊晶層間的化學反應，並且由於 YBCO 為淡棕色，可以此作為蝕刻終點。原理係利用 YBCO 在 YSZ 上不同的成長溫度來控制兩者 a-b 平面間旋轉 0° 或 45° 。在低溫($<660^\circ$)時，YBCO($a \sim b \sim 3.9\text{\AA}$)會直接成長在 YSZ($a=b=5.139\text{\AA}$)，故呈現 45° 。在高溫時($>780^\circ\text{C}$)，YBCO 與 YSZ 之間形成一 BaZrO_3 ($a=b=4.2\text{\AA}$)作為緩衝層，抵消 YBCO 與 YSZ 之間的晶格差異，故呈 0° 。此一結構在 YBCO(high-T)/YBCO(low-T)/YSZ 部分，基板與薄膜間呈現純淨 45° 的旋轉，然而另一部份 YBCO(high-T)/YSZ 卻因為需加入蝕刻的製程，破壞基板表面性質，無法得到純淨的 0° 旋轉。此處高溫是以 820° 成長，低溫是以 660° 成長。如圖 2(b)，先在低溫成長一層 YBCO，接著以離子研磨機蝕刻，最後成長高溫 YBCO，得到的為 45° 與 0° 共存的介面，另外也嘗試採用 EDTA 蝕刻，皆無法獲得純淨的 0°

為了能深入研究刻面在約瑟夫晶界結中與晶界角度的關係，我們改良過去的雙磊晶結構，發展出另一種為【YBCO(830⁰C)/YBCO(660⁰C)/YSZYBCO(830⁰C)/YBCO(660⁰C)/YBCO(830⁰C)/YSZ】^[8]，並量測在磁場下，不同 ϕ (0⁰ 至 45⁰) 樣品的 J_c 值。

(a)



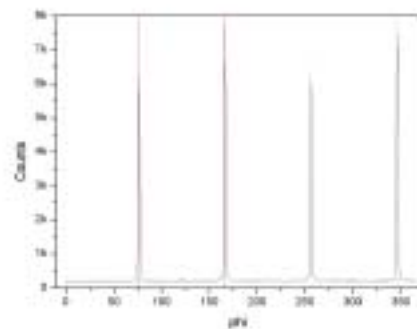
(b)



A.YBCO 薄膜晶軸方向與成長溫度的關係

首先，我們以脈衝雷射蒸鍍法 (PLD) 將 YBCO 薄膜成長於 YSZ 基板，成長溫度由 830⁰C 至 660⁰C，並以四環繞射儀量測 YBCO 與 YSZ 間 a-b 平面的關係，結果如圖 3。830⁰C 時，YBCO 與 YSZ 的繞射峰重疊，顯示 a-b 平面間為 0⁰ 關係。而在 660⁰C，YBCO 與 YSZ 的繞射峰相距 45⁰，代表 a-b 平面旋轉 45⁰。隨著溫度降低，明顯觀察到 0⁰ 的比例減小，45⁰ 的比例增加。由此實驗，我們可以看到薄膜成長時，基板溫度對於 a-b 平面晶軸方向的影響。此外，在 780⁰C 時，也觀察到 9⁰ 的旋轉。

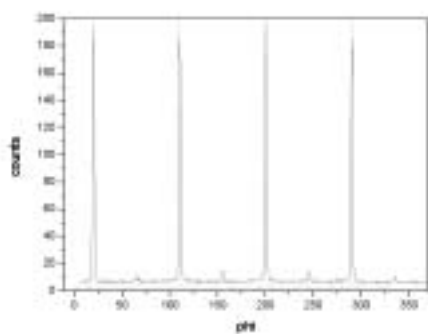
(a)



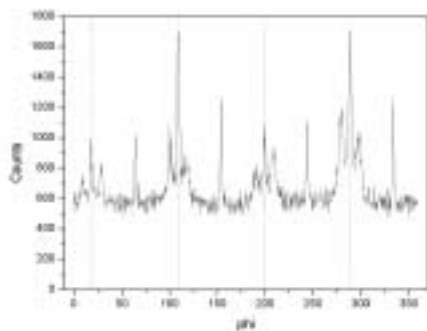
圖二：

(a)YBCO(820⁰C)/YBCO(660⁰C)/YSZ,(b)YBCO(820⁰C)/YSZ 的 ϕ -scan 圖形。實線為 YBCO 繞射峰，虛線為 YSZ 繞射峰。

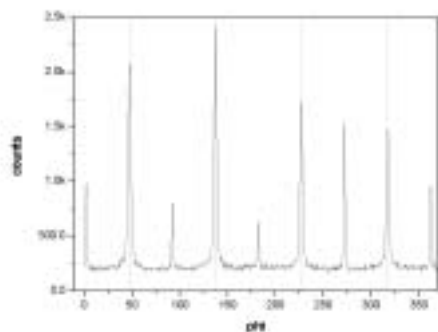
(b)



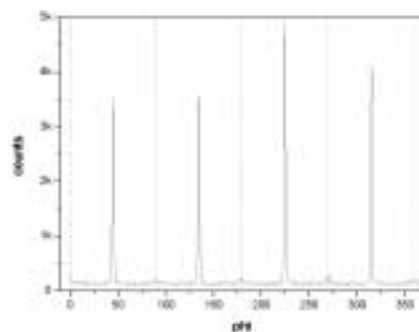
(c)



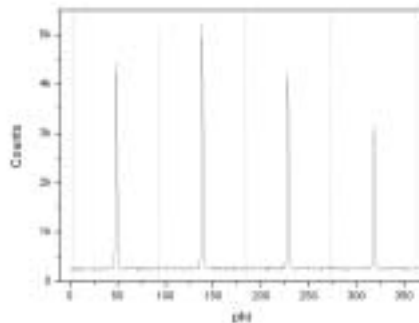
(d)



(e)



(f)



B.YBCO 薄膜晶軸方向與基板表面缺陷的關係

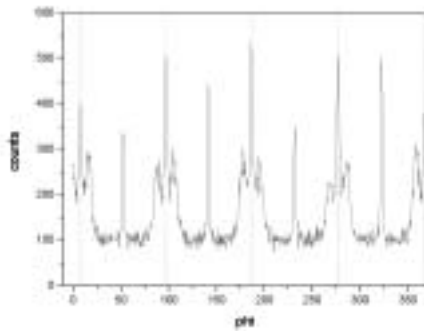
另一方面，我們也製作其它樣品，觀察基板表面性質對 a-b 平面晶軸方向的影響。利用離子研磨機

圖三： YBCO / YSZ 的 ϕ -scan 圖形 (a) 830⁰C, (b) 800⁰C,(c) 780⁰C, (d) 750⁰C, (e) 700⁰C, (f) 660⁰C.。實線為 YBCO 繞射峰，虛線為 YSZ 繞射峰。

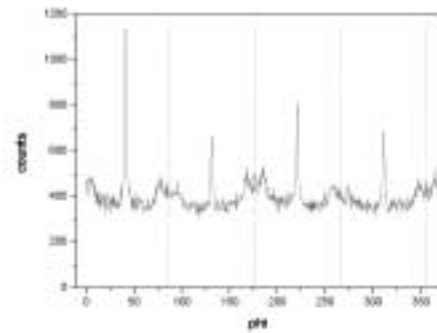
(ion-milling)對 YSZ 基板表面以 Ar⁺離子撞擊，造成缺陷，接著同樣在 830⁰C 成長 YBCO 薄膜，如圖

4，一旦當基板表面被破壞時，便無法得到 100% 的 0° 旋轉，甚至隨著撞擊時間增長， 0° 的比例逐漸減小。

(a)



(b)



圖四：YBCO(830°C)/YSZ 的 ϕ -scan 圖形。基板 Ar^+ 離子撞擊(a)4 分鐘,(b) 30 分鐘。實線為 YBCO 繞射峰，虛線為 YSZ 繞射峰。

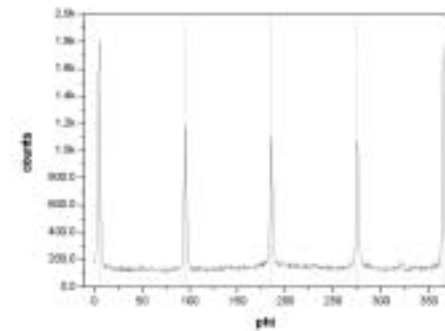
比較上述兩組實驗結果，歸納出要獲得 YBCO 與 YSZ 間 a-b 平面完全 0° 的旋轉，必須同時滿足高溫和平滑基板這兩個條件。

C.改良型同質雙磊晶之製程

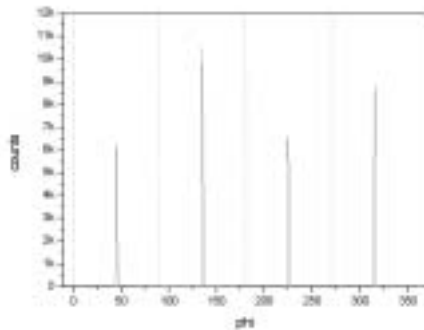
藉由以上實驗的基礎，我們修改過去的同質雙磊晶結構，解決以往無法得到完全 0° 的問題，此改良型的同質雙磊晶結構如圖五所示。

首先，在平滑乾淨 YSZ 基板上以雷射蒸鍍法在 830°C 下，成長 300 \AA 的 YBCO，此刻薄膜與基板 a-b 平面呈 0° 。接下來，由光微影技術(photo-lithography)定義出晶界與基板 a 軸(或 b 軸)的夾角，以離子研磨機蝕刻去除一部份的 YBCO。之後繼續在 660°C 成長 YBCO 約 300 \AA ，在 830°C 成長 2000 \AA 。我們並分別對兩邊磊晶結構作 phi-scan，如圖六。

(a)



(b)

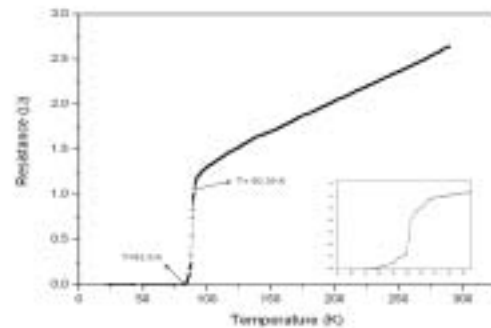


圖六：

(a)YBCO(830⁰C)/YBCO(660⁰C)/YBCO(830⁰C)/YSZ,(b)YBCO(830⁰C)/YBCO(660⁰C)/YSZ 的 ϕ -scan 圖形。實線為 YBCO 繞射峰，虛線為 YSZ 繞射峰。

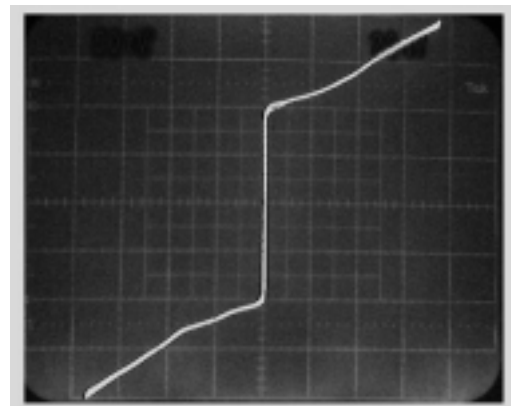
薄膜與基板間的旋轉關係在鍍膜開始的數個層時便已被決定，接下來的薄膜便一直維持與前一層為 0⁰ 的旋轉關係。舉例而言，一開始 830⁰C 的 YBCO 層與 YSZ 間形成 0⁰，接著 660⁰C 的 YBCO 與 830⁰C 的 YBCO 層便繼續與基板維持這樣的角

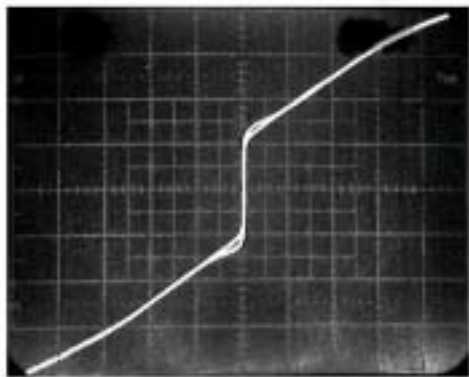
度。接下來，我們由上述的改良型同質雙磊晶結構來製作結，其電阻與溫度如圖七，轉變溫度 ($R = 0$) 約為 83.5K。電流與電壓特性如圖 8，臨界電流密度 10^4A/cm^2 ， $I_c R_n$ 值 0.32mV，並呈現 RSJ 模型特性。此外，我們並量測不同 ϕ_1/ϕ_2 角度樣品的電流與磁場關係，得到圖九。



圖七：改良型高溫超導同質雙磊晶約瑟夫結電阻與溫度關係。

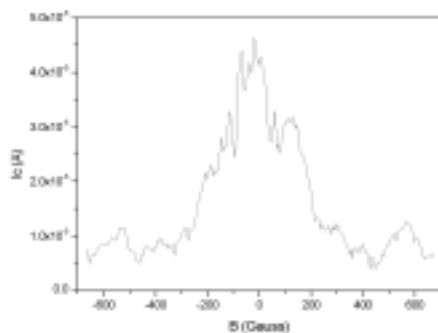
大部分的圖形可看到在外加磁場 $B = 0$ 處有一主要峰 (main peak)，另外有一組邊峰(sidepeak)在 $B = 0$ 處。此邊峰表示在晶界結中存在有 π -結，而主峰與邊峰共存表示說 π -結以一比率存在於晶界結中^[9]。





圖八：改良型高溫超導同質雙磊晶約瑟夫結電流與電壓關係。(a)X:0.1mV/div,Y:0.05mA/div，(b)X:0.5mV/div,Y:0.02mA/div。

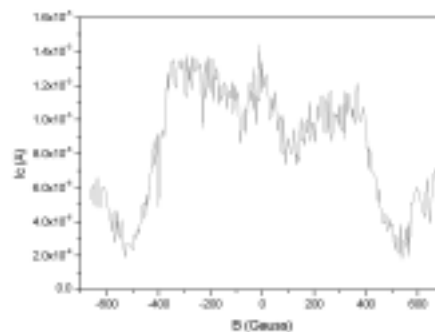
(a)



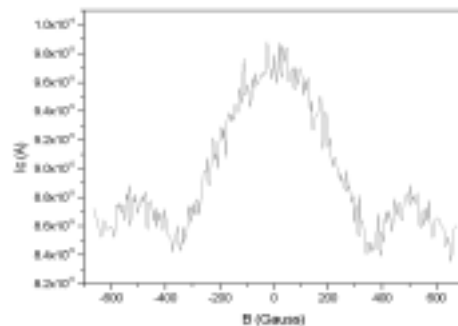
我們亦觀察到樣品中以含有較多的 0-結。0-結與 π -結的差別為臨界電流密度值前者為正，後者為負。

從典型的 Fraunhofer 繞射關係，繞射圖形在結的有效面積較小時會變得較寬廣。由於

(b)

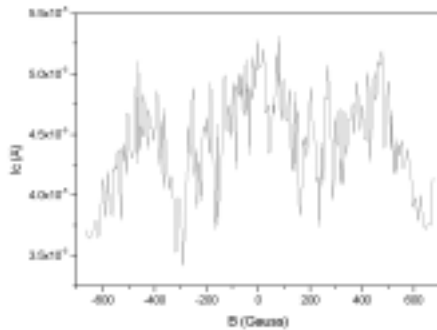


(c)

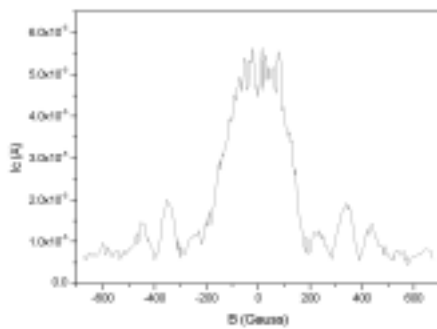


不同樣品在磁場中的有效面積不同，造成主峰與邊峰位置隨樣品而異，在晶界上的缺陷可能造成電路開路，減小了有效傳輸面積。譬如：樣品 $10^0/35^0$ 與 $15^0/30^0$ 無法觀測到臨界電流的極小值。另外，在量測中有一些磁通量產生，並侷限在樣品中或在結附近移動，造成量測結果有時會有劇烈的擾動。

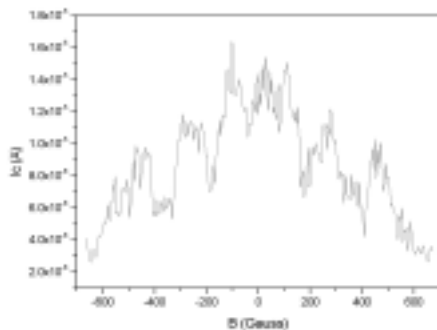
(d)



(e)



(f)



圖九：改良型高溫超導同質雙磊晶約瑟夫結臨界電流與磁場關係。

(a)0°/45°, (b)5°/40°, (c)10°/35°, (d)15°/30°, (e)20°/25°, (f) 22.5°/22.5°。

四.結論

由開始尋找參數的實驗，我們更進一步確認 YBCO 和 YSZ 之間 a-b 平面的旋轉與基板溫度表面性質的關連，並觀察到出現 9° 的溫度範圍。依此基礎，『YBCO(830°C)/YBCO(660°C)/YSZ』，『YBCO(830°C)/YBCO(660°C)/YBCO(830°C)/YSZ』的結構設計確保得到 45° 的雙磊晶晶界結。從 I_c -B 的結果，我們證實在改良型 45° 高溫超導晶界結中存在有 π -結。一般預期， π -結的比例在非對稱介面中（即 $\theta_1 = 45^\circ$, $\theta_2 = 0^\circ$ ）比對稱介面（即 $\theta_1 = \theta_2 = 22.5^\circ$ ）為多，然而從結果無法推論得到如上的假設，換句話說，在介面上刻面的分佈和晶界定義的角度並無系統化的關係。控制晶界上刻面的分佈，對於製作超導元件的重現率非常重要，將是未來研究的目標。

五.參考文獻

- 1.K.Char, M.S.Colough, S.M.Garrison, N.Newman, and G.Zaharchuk, Appl. Phys. Lett. 59, 733 (1991).
- 2.K.Char, M.S.Colough, L.P.Lee, G.Zaharchuk, Appl. Phys. Lett. 59, 2177 (1991).

- 3.M.Y.Li, et. al, Physica C 235,589 (1994).
4. S.H.Tsai, C.C.Chi, M.K.Wu, Chinese J.Phys. 36,355 (1998).
- 5.S.H.Tsai, C.C.Chi, M.K.Wu, Physica C 339,155 (2000).
- 6.D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart, and F.K.LeGoues, Phys. Rev. Lett. 61, 219 (1998).
- 7.H.Hilgenkamp, J.Mannhart, and B.Mayer, Phys. Rev. B 53, 14586 (1996).
- 8.李可欣,清華大學物理研究所,碩士論文 (2002).
- 9.蔡淑惠,清華大學物理研究所,博士論文 (1999).

歡迎刊登廣告

「物理雙月刊」是一份報導物理界動態發展之刊物，其內容深入淺出，涵蓋物理新知、物理專文、人物專訪、物理消息、研討會消息等專欄，為台灣物理界人士所熟知。若有需要，歡迎學校各系所或廠商利用本刊物刊登廣告，有意者請向物理學會李衷潔小姐聯絡。 TEL: 02-23634923