



國立臺灣大學理學院物理學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Physics

College of Science

National Taiwan University

Master thesis

成長高溫超導體釤鋇銅氧薄膜與其微波特性之研究

Growth High Temperature Superconductor $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Films

and Research the Microwave Properties

朱政偉

Cheng-Wei Chu

指導教授：王立民 博士

Advisor : Li-Min Wang, Ph.D.

中華民國 102 年 7 月

July, 2013

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書



成長高溫超導體鈇鋨銅氧化薄膜與其微波特性之研究
Growth High Temperature Superconductor $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Films and Research the Microwave Properties

本論文係朱政偉君（R00222061）在國立臺灣大學物理學系、所
完成之碩士學位論文，於民國 102 年 7 月 25 日承下列考試委員審查通
過及口試及格，特此證明

口試委員：

張凡

（簽名）

（指導教授）

李秋望

陳昭翰



摘要

本篇論文為研究鈇鋨銅氧($NdBa_2Cu_3O_7$)高溫超導材料，其原因在於此材料的抗水特性極好。我們從粉末開始配製燒結，嘗試在不同通氣環境以及燒結溫度做燒結，發現在燒結的過程中氧氣必須要流通且燒結溫度為 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，塊材能得到最好的特性。此外我們用雙軸式 RF 磁控濺鍍的方法成長鈇鋨銅氧薄膜，分別濺鍍在鋁酸鑭(LaAlO_3)、鈦酸鋯(SrTiO_3)以及氧化鎂(MgO)基板上。在 LaAlO_3 基板上我們成功長出將近 90 K 的薄膜。

本篇論文另一個重點在於使用冷卻循環系統(Cryo-Cycle)以探針式耦合共振器的方法，量測樣品的表面電阻。我們先量測出金在 77 K 的表面電阻為 $27.7\text{ m}\Omega$ ，接著我們量測鈇鋨銅氧/氧化鎂以及鈇鋨銅氧/鈦酸鋯/氧化鎂結構，以之作比較。

Abstract



In this thesis, we have studied the high temperature superconductor, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, which has high stability against water corrosion. We mix and grind powder, then heat in quartz tube at different temperature and different method to let gas into the tube. There are best quality of bulk in these different way is 950 °C under flow oxygen. We deposition the NBCO($\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) films by dual – gun RF magnetic sputtering. We have grown the film on LaAlO_3 、 SrTiO_3 and MgO substrate and there are $T_c=90$ K films deposited on LaAlO_3 substrate. The effect of several deposition parameters on the NBCO e.g., gas temperature, rf power were studies.

The probe coupling method is the way to measure the surface resistance(R_s). We have get the gold's R_s , 27.7 mΩ at 77 K. Then we want to compare the R_s between NBCO/Mgo and NBCO/STO/MgO.

誌謝



說長不長說短不短，碩士班兩年就這樣過去了，這兩年下來非常感謝王立民老師的細心的指導，即使是晚上只要實驗出了問題，老師都會親自前來幫助處理，真的是一位讓我佩服且令人尊敬的一位好老師。我也要特別感謝王智億學長，每次儀器有問題，智億哥總是能用他的專業知識以及經驗提供我建議，不只是實驗方面在我人生規畫方面，智億哥給了我許許多寶貴的意見，不僅如此智億哥更是我真人籃球以及虛擬籃球的好夥伴，也經常莫名的被他請吃飯喝飲料，謝謝智億哥。我大學時期的好兄弟曾俊啟，如果不是他我想我應該也沒有機會考上台大，更不用說打這篇誌謝，王立民老師當初也是跟著他來，才有機會加入一起奮鬥兩年，感謝曾俊啟。同梯的李曙竹以及王喬萱，讓我見識到台大血統的非凡，修課方面真的要好好感謝他們給了我相當多的觀念，而不只是學術方面的知識，也感謝他們說了許多台大的潛則、故事、美食…讓我要能夠更了解這間學校。感謝淵哥為了我們的薪水努力奔波，也是游泳的好夥伴；學翰幫我們處理實驗室大大小小的事情；宗揚堪稱是 715 史上最強大學弟，不管大事小事都願意幫我處理；上銘對於二號的維修總是不留餘力；還有來自師大的好朋友們彥宏、富鈞、天瑋、育綸…雖然碩二才慢慢開始有密切交流，但有很多事都是要感謝他們的幫忙，才能完成；助理冠名，最晚才進來實驗室，但那不符合邏輯的搞笑言語以及肢體動作，讓實驗室的氣氛又更加的熱絡，感謝你；之後進來的學弟妹，鉅儒、衍儒、雅筠、榮億，之後實驗室就要交給你們守護；感謝欣庭，願意在我實驗不順利的時候聽我抱怨，假日一起去踏青放鬆；最後要感謝我父母從小到大的栽培，養我養了 20 幾年了，畢業後就換我要來好好的奉養你們了。

目錄



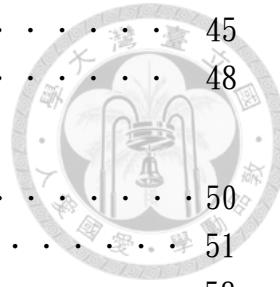
封面內頁

簽名頁

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vii
表目錄	xii
第一章 緒論	1
1.1 超導現象與超導材料	1
1.2 研究背景	2
1.3 研究動機	3
第二章 原理	7
2.1 超導現象	7
2.1.1 零電阻	7



2.1.2 Meissner effect	7
2.1.3 倫敦穿隧深度	9
2.2 二流體模型	11
2.3 Anderson-Kim 磁通蠕動模型	15
2.4 正切損耗	16
2.5 表面阻抗	18
2.6 S-Parameter	25
第三章 實驗方法與儀器	27
3.1 樣品備製	
3.1.1 靶材製作	27
3.1.2 薄膜濺鍍	27
3.1.3 黃光製程	29
3.2 性質量測	32
3.2.1 四點量測	32
3.2.2 XRD	33
3.2.3 SEM	34
3.2.4 EDX	35
3.2.5 AFM	37
3.2.6 冷卻式網路分析儀量測系統	38
第四章 結果與討論	39
4.1 靶材特性	39
4.2 薄膜濺鍍	45



4.2.1 鋁酸鈽基板	45
4.2.2 鈦酸鈼基板	48
4.3 表面阻抗量測	50
4.3.1 金-表面阻抗	51
4.3.2 镍鋨銅氧濺鍍於氧化鎂基板	58
4.3.3 濺鍍 NBCO/STO/MgO 結構	59
第五章 結論	63
參考文獻	64

圖 目 錄



圖 1-1	3
(a) 鈦鋨銅氧化物，(b) 鉻鋨銅氧化物。把兩個不同材料浸放在去水中 1.5 小時，我們可以發現在鈦鋨銅氧化物的部分長了很多鬚狀物，此鬚狀物為 BaCO_3 。	
圖 1-2	4
(a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, (b) $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, (c) $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, (d) $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 。在 75°C ，濕度 75%，把各種粉末的 XRD 強度比值和時間的關係圖。	
圖 1-3	5
(a) 為 NBCO 單晶塊材 (b) 為 NBCO 熔融塊材 (c) 為 YBCO 熔融塊材。將三個樣品放置 4 T 的磁場下臨界電流的量測之結果。	
圖 2-1	8
第一類超導加磁場示意圖。	
圖 2-2	9
第二類超導加磁場示意圖。	
圖 2-3	11
外加磁場在超導體中磁場變化示意圖。	
圖 2-4	20
(a) 間隙耦合法，(b) 放在金屬盒中，Feed line 必須和 SMA 接頭接觸。	
圖 2-5	21
(a) 探針耦合式微帶共振器，(b) 放在金屬量測盒中，天線不需和共振器接觸便可做的量測。	



圖 2-6	26
當微波從 Port1 進入，又從 Port1 出來，我們稱為 S_{11} ；從 Port1 進入從 Port2 出來，我們稱為 S_{21} ；從 Port2 進入從 Port1 出來，我們稱為 S_{12} ；從 Port2 進入從 Port2 出來，我們稱為 S_{22} 。	
圖 3-1	27
塊材實驗步驟流程度。	
圖 3-2	28
雙軸式磁控濺鍍系統。	
圖 3-3	28
氧化鎂基板上成長雙層膜結構膜示意圖。	
圖 3-4	29
黃光製程步驟流程度。	
圖 3-5	31
離子蝕刻示意圖。	
圖 3-6	33
四點量測示意圖。	
圖 3-7	34
入射波波長為 λ 以 θ 角入射至原子間距離為 d 的晶格平面之平面，滿足布拉格繞射公式。	
圖 3-8	35
SEM 工作原理示意圖。	
圖 3-9	36
型號為 JEOL JSM6510 的 SEM 加掛 EDX 之儀器。	
圖 3-10	37
原子力顯微鏡使用分子間的凡德瓦力，其產生的斥力造成探針上下移動。	



圖 3-11	38
本次實驗中使用型號為 NPX200 之 AFM。	
圖 3-12	38
真空致冷系統示意圖。	
圖 4-1	39
塊材 E 空氣中燒結示意圖。	
圖 4-2	40
塊材 F 充氧燒結示意圖。	
圖 4-3	40
塊材 A、B、C 通流動氧氣燒結示意圖。	
圖 4-4	41
樣品 A、B、C 不同燒結溫度，溫度-歸依化電阻關係圖。在燒結溫度為 950°C 的塊材 T_C 為 80 K，是三種條件下最高的。	
圖 4-5	42
燒結 12 小時以及 24 小時，溫度-歸依化電阻關係圖。	
圖 4-6	43
塊材 (a) 920 °C (b) 950 °C，EDX 成分分析。	
圖 4-7	44
塊材 (a) 920 °C (b) 950 °C，SEM 表面分析。	
圖 4-8	45
NBCO 不同鍍膜成長溫度在鋁酸鈣基板之溫度-歸依化電阻關係圖。	
圖 4-9	47
運用 $\rho = \rho_0 e^{-U/T}$ 之關係，求得釘札能 U。	
圖 4-10	48
AFM 表面分析圖(a)680 °C (b)725 °C。	

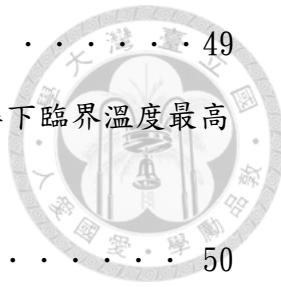


圖 4-11	49
不同 RF 功率成長板鈦銅鎳薄膜在鈦酸鋨基板，圖為不同功率下臨界溫度最高之薄膜的溫度-歸依化電阻關係圖。	
圖 4-12	50
元件完成之示意圖。在氧化鎂基板上先鍍上 STO 緩衝層，上下分別為 NBCO 微帶線以及接地面。	
圖 4-13	52
本實驗中使用之長度不同的 SMA 接頭。	
圖 4-14	53
製作好的樣品，放置至量測盒內。	
圖 4-15	54
不同厚度的金以及不同長度的 SMA 接頭，網路分析儀量測之結果。	
圖 4-16	55
將 1000 nm 的金樣品，做退火處理，發現其中心頻率做偏移。	
圖 4-17	56
降低溫度，網路分析儀量測 S_{12} 參數。	
圖 4-18	57
表面阻抗與頻率之對應關係。	
圖 4-19	58
鍍膜成長在氧化鎂基板上之溫度-電阻關係圖；插圖為將溫度-電阻關係圖顯示在 75-100 K，其臨界溫度為 80 K。	
圖 4-20	59
NBCO 成長在 MgO 基板上之 AFM 三維圖。	
圖 4-21	60
STO 成長在 MgO 基板上之 AFM 三維圖。	



STO 成長在氧化鎂基板上之 XRD 分析圖。

欽銨銅氧成長在鈦酸鋯基板上之 XRD 分析圖。

NBCO/STO/MgO 成長在氧化鎂基板上之 XRD 分析圖。

表 目 錄



表格 2-1	阻抗在金屬與超導體的關係。	14
表格 2-2	各種不同基板的晶格常數、介電係數、以及正切損耗。	17
表格 2-3	各個不同類型的共振器。	22
表格 4-1	不同環境下燒結 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 。	40
表格 4-2	A、B、C、D 四種樣品燒結條件與結果。	43
表格 4-3	EDX 成分分析，各個樣品的原子數量百分比。Ratio，表示把 Nd 的比例當作 1，相對 Ba、Cu 的比例。	44
表格 4-4	NBCO 成長在單晶鋁酸鈽基板的鍍膜條件。	46
表格 4-5	NBCO 薄膜以不同溫度成長之釘扎能。	47
表格 4-6	不同 RF 功率下濺鍍出最佳化的薄膜，與之對應的 T_C 。	49
表格 4-7	薄膜和塊材之 EDX 比例成分分析。	50
表格 4-8	以 IE3D 模擬出來之微帶線長、寬、厚度以其所對應的中心頻率。	52



表格 4-9	不同厚度的金薄膜樣品。	52
表格 4-10	不同厚度的金，其量測之中心頻率與 I.L. 值之比較。	54
表格 4-11	金在不同溫度下，網路分析儀量測到的 Q 值以及 I.L. 值	56
表格 4-12	各個不同條件下表面阻抗與其 I.L.、Q、 f_0 之關係。	57



第一章 緒論

1.1 超導現象與超導材料

自 1911 年 Onnes 將汞(Hg)降溫到 4.2 K 發現，汞的零電阻超導現象[1]，物理學家們便開始投入大量的心血在研究超導體(Superconductor)上面。研究超導體，不只有學術價值，更是能使當今的科技躍昇到下一個階段的重要材料。從 Onnes 發現汞的超導現象後，科學家們便開始使用需多不同的金屬、以及合成金屬進行降溫，觀察其超導現象，其中又以鈮的化合物為大宗，主要原因在於 1930 年代發現，鈮的超導臨界溫度是所有金屬裡面最高的(9.2 K)，因此後來科學家們選擇用鈮，製作化合物，也發現了化合物的超導性，例如氮化鈮(NbN, $T_c=11.1\text{ K}$)，碳化鈮(NbC, $T_c=17\text{ K}$)。1933 年， W. Meissner 和 R. Ochsenfeld 發現，將鉛放在磁場中冷卻，只要金屬從正常態(normal state)變到超導態(superconductor state)後，磁力線就會完全被排除到超導體之外，不能通過超導體，超導具有完全抗磁性的特性[2]。此現象我們稱為邁斯納效應(Meissner effect)。1957 年， Alexei Abrikosov 研究超導體在外加磁場下的行為發現兩種不同性質，將其分類為第一類和第二類超導體(Type-I and Type-II Superconductor)。預測第二類超導體於磁場下其磁通線以三角晶格排列的點陣排列。在 2003 年獲得了諾貝爾物理學獎的肯定。接下來 1987 年 IBM 的研究員 K. Alex Mueller 和 J. Georg Bednorz 首次發現用陶瓷材料(LaBaCuO; LBCO)也有超導現象的發生[3]，而且其電阻降至零的臨界溫度(Critical Temperature)為 35 K，此溫度很明顯的，已經和傳統的金屬、化合物類型的超導已有所不同，我們也給這種臨界溫度遠高於傳統超導體的材料，稱之為「高溫超導體」(High Temperature Superconductors；HTS)。這樣的發現也讓 K. Alex



Mueller 和 J. Georg Bednorz 一舉獲得諾貝爾獎的肯定。同年，吳茂昆和朱經武，一同發現了鈦鋇銅氧($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)高溫超導材料[4]，這個材料的價值在於它的 T_c 高於 77 K，讓許多研究團隊可以不再受限於使用液氮這樣高成本的液體，只需用液氮，便可對超導體進行研究。研究成本大幅降低後，研究的團隊自然也越來越多，讓我們更容易揭開超導體的神秘面紗。1993 年 A. Schilling 團隊更使用汞的化合物(HgBaCuCaO)一舉將超導溫度提升到 130 K[5]。2001 年日本科學家發現二硼化鎂 (MgO_2) 在 39 K 表現出超導的抗磁特性，這是跳脫以銅氧為主體的超導體中臨界溫度(T_c)最高的材料，此一發現也激起了許多研究團隊興趣[6]。K. Alex Mueller 和 J. Georg Bednorz 發現的超導材料我們可以把它們稱之為銅基超導(Cuprate)，意即材料中含有銅的成分，而當高溫超導體發現了將近 20 年之際，在 2006 年日本東京工業大學的 Hideo Hosono 團隊，首次發現第一個以鐵為超導體主要成分的超導材料 LaFeOP [7]，過去大家會認為 BCS 理論中，鐵磁材料不應該能夠參雜至超導材料之中，因為它會破壞聲子-聲子之間的耦合。這個材料的臨界溫度大約是 5 K 雖然不高，但因為他是以鐵為傳輸機制，也慢慢的開始引起一些科學家們的興趣，到了 2008 年 Hideo Hosono 的團隊，將鐵基超導體的材料改成 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{As}$ [8]，一舉將鐵基超導體的臨界溫度提升至 26 K。這時候科學家們才真正意識到，有一種新型態的超導體已經被發現，接下來過去許多做高溫超導材料的團隊，也開始投入到研究鐵基超導，希望能藉由鐵基超導的發現，能更進一步了解高溫超導的傳輸機制。

1.2 研究背景

高溫超導體自發現以來到今日，大部分的研究都專注於鈦鋇銅氧($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$)，不論是薄膜或是塊材，對於鈦鋇銅氧的特性，已經有相當程度上的了解。但由於鈦鋇銅氧非常害怕水氣，導致我們在製程甚至是做成元件後的保存，都相當不易，



換個材料去增進我們元件良率或許是我們應該考慮的方向。

此外因為現在智慧型通訊設備的蓬勃發展，無線通訊的效能也越來越被重視，而高溫超導體的零電阻特性，將大幅降低電流熱效應所產生的熱噪音，讓我們可以製造出高 Q 值、低損耗的微波元件，也因此高溫超導體在微波通訊科技方面，有著相當大的應用潛力，故高溫超導體的微波特性，也是個相當值得研究的方向。

1.3 研究動機

為了克服鈇鋨銅氧抗水性差這項缺點，我們選擇了鈦鋨銅氧($NdBa_2Cu_3O_{7-y}$)作為研究的主題，從圖 1-1 為將鈇鋨銅氧以及鈦鋨銅氧分別浸放在去離子水中 1.5 小時，接著去掃 SEM，我們可以發現在鈇鋨銅氧的部分長了很多絲狀物，此絲狀物為 $BaCO_3$ 。在圖 1-2 上將不同材料放在 $75^{\circ}C$ ，濕度 75% 的環境下，其 XRD 強度-時間關係圖，從圖上我們可以發現鈇鋨銅氧在放了 10 個小時後，其強度大幅降低，但是鈦鋨銅氧即使放了將近三天，其 XRD 的強度並沒有大幅改變，這說明了鈦鋨銅氧的抗水性是遠遠優於鈇鋨銅氧 [9][10]；其臨界溫度 (T_c) 鈦鋨銅氧是 R-123($REBa_2Cu_3O_{7-x}$) 系列中，臨界溫度最高的 [11]；而臨界電流密度大約為 10^6 - 10^7 A/cm²，不比 YBCO 差 [12][13]，如圖 1-3；再從結構上來看鈦鋨銅氧和鈇鋨銅氧也是相當的相似，讓我們不需要再重新尋找晶格匹配的基板材料；而對於多層膜的研究，由於其晶格結構相同，大小相近，故我們可以參考鈇鋨銅氧多層膜的結構，不必重新研究各個材料晶格匹配的問題。綜合以上優點，我們認為鈦鋨銅氧是個相當值得研究的材料。

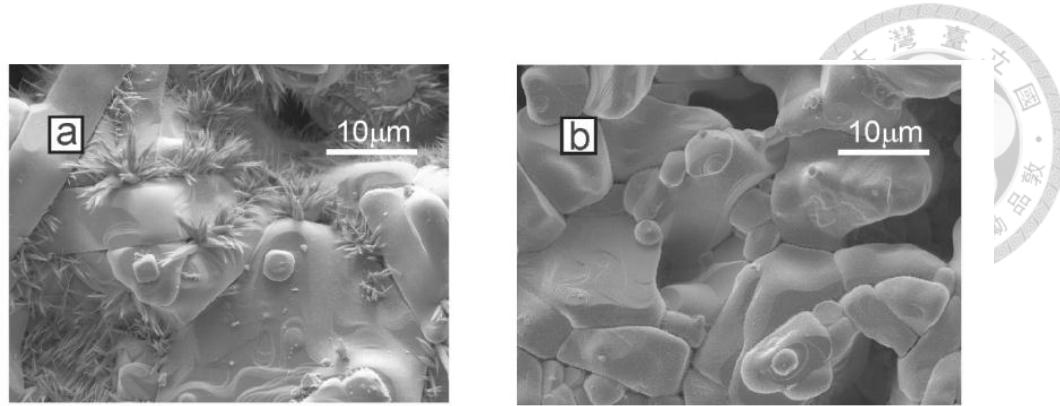


圖 1-1 Steen B et al., Appl. Phys. Lett., **84**, 7(2004). (a) 鈇銀銅氧，(b) 長銀銅氧。

把兩個不同材料浸放在去水中 1.5 小時，接著去掃 SEM，我們可以發現在鈇銀銅氧的部分長了很多鬚狀物，此狀物為 BaCO_3 。

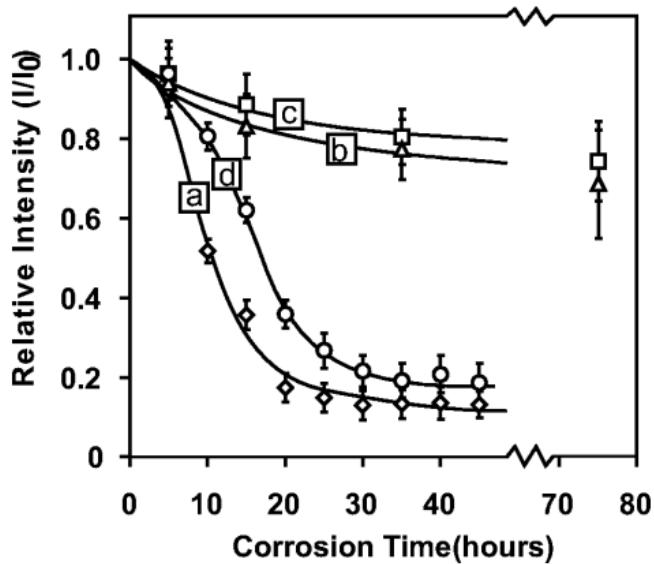


圖 1-2 Steen B et al., Appl. Phys. Lett., **84**, 7(2004).(a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ，(b) $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ，
(c) $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ，(d) $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 。在 75°C ，濕度 75%，把各種粉末的 XRD 強度比值和時間的關係圖。

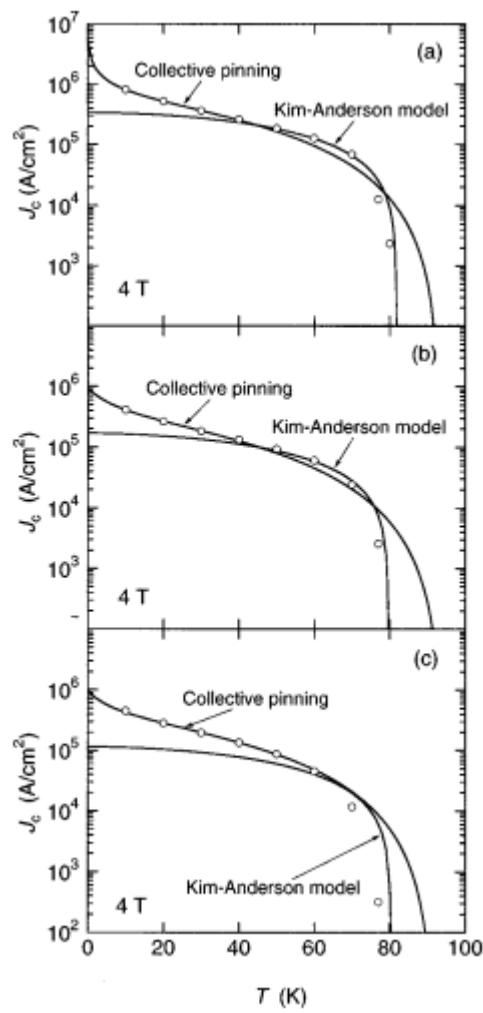


圖 1-3 T. Higuchi and S. I. Yoo, *PRB*. 59, 2 (1999). (a)NBCO 單晶塊材 (b)NBCO 熔融塊材 (c)為 YBCO 熔融塊材。將三個樣品放置 4 T 的磁場下臨界電流的量測之結果。

過去我們做過鈇鋨銅氧的高溫超導濾波器的相關研究，而這次實驗中我們將成長的材料換成鈸鋨銅氧，由於鈸鋨銅氧對本實驗室來說是新成長的材料，當然也要先了解其基本的微波特性。微波傳遞過程中的訊號的損耗大小，取決於其材料的表面阻抗(R_s)，而表面阻抗也和薄膜的特性有關，故我們這次量測表面阻抗也算是為了將來做鈸鋨銅氧微波元件而鋪路。表面阻抗不只代表損耗大



小，我們也可以從得出的表面阻抗，經由公式的推算，得知其倫敦穿隧深度(λ_L)，超導能隙(E_g)之相關訊息，故量測出表面阻抗的值是研究超導材料過程中，相當重要且必要的參數。



第二章 原理

2.1 超導現象：

當材料降溫降至臨界溫度(T_c)以下時，會產生(1)零電阻；(2)Meissner effect 即排斥磁場的現象，當這兩個現象發生時，我們便稱作此材料為超導體。

2.1.1 零電阻

最早是在 1911 年，Onnes 將汞(Hg)降溫到 4.2 K，發現了零電阻的現象，自此科學家們始開始投入大量的心血在超導體的研究，這個發現也讓 Onnes 獲得諾貝爾獎的殊榮。1957 年，John Bardeen, Leon Neil Cooper, and John Robert Schrieffer，三位科學家，共同提出了 BCS 理論，提出了一套模型，解釋了超導現象發生原因。電阻的發生，是因為當電子在導體中流動時，部分能量會傳至晶格上造成晶格的振動而損失能量。BCS 理論的模型是描述物質內本身的晶格振動會產生聲子(phonon)，聲子會讓兩個自旋相反的電子之間產生結合能(Binding Energy)，當降到一定溫度，此結合能會大於晶格振動的能量，電子對將不和晶格發生能量交換，此時便是零電阻態。

2.1.2 Meissner effect

從 1911 年 Onnes 發現零電阻現象後，直到 1933 年 Meissner 發現了當物體在超導態時會有排斥磁場的現象發生，這就是後來大家耳熟能詳的 Meissner Effect。



1935 年 Fritz London 和 Heinz London，提出了理論解釋 Meissner Effect。進入超導態後，其排斥磁場的狀態又可以再將超導體分為兩類，(1)第一類超導體及(2)第二類超導體。

(1) 第一類超導體(Type I Superconductor)

超導體外加磁場，當外加場未達臨界磁場(H_c)時，其負磁化強度會隨著外加場增強而呈線性增加關係，一旦外加場超過臨界磁場，超導即回復成正常態。如圖 2-1：

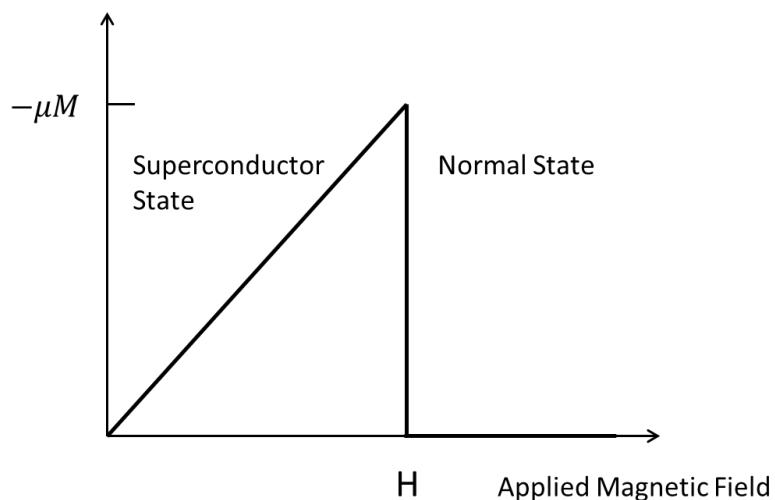


圖 2-1 第一類超導加磁場示意圖。

(2) 第二類超導體(Type II Superconductor)

當外加磁場大於下臨界磁場(H_{c1})，磁力線會有部分開始穿透過超導體，但此時材料依舊維持著零電阻狀態，隨著磁場增加其負磁化強度會慢慢減弱，此時稱作混合態(Mixed State)，隨著磁場增加至上臨界磁場(H_{c2})，所有磁力線將會穿透過材



料，此時超導態便消失，有這種特性的超導體，我們稱作第二類超導體，如圖 2-2：

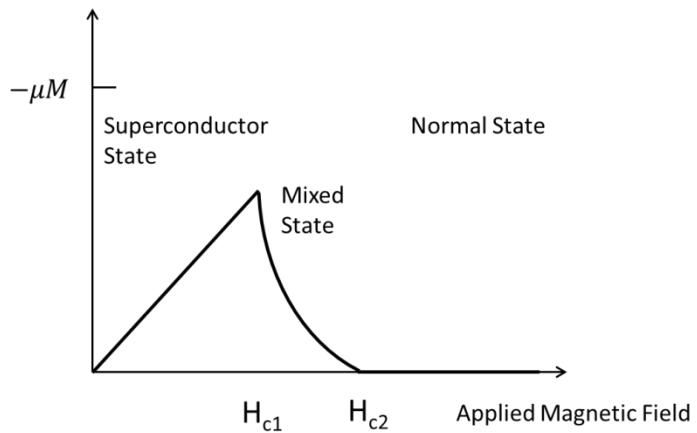


圖 2-2 第二類超導加磁場示意圖。

2.1.3 倫敦穿隧深度

Fritz London 和 Heinz London，提出了兩個式子，稱為倫敦方程式[13]：

$$\frac{\partial}{\partial t} j_s = -\frac{n_s e^2}{mc} E \quad ; \quad \nabla \times j_s + \frac{n_s e^2}{mc} B$$

London 兄弟用這兩個式子解釋為什麼會有排磁效應。

他們認為，一但發生了超導現象，電流流過材料是沒有電阻的，所以很明顯，我們不能使用歐姆定律(Ohm's law)，於是他們把超導電流中的電子想像成是受到一均勻電場中的真空電子：



$$\mathbf{F} = e\mathbf{E} + \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (2.1)$$

將(2.1)式，取旋度，再用法拉第定律(Faraday's law)：

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.2)$$

代入(2.1)式：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\nabla \times \mathbf{j}_s + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B} \right) = 0 \quad (2.3)$$

\mathbf{j}_s 是超導電流密度， \mathbf{E} 、 \mathbf{B} 分別是超導體中的電場以及磁場， e 是單位電荷， n_s 是一個現象常數(Phenomenological constant)和超導載子的密度有關。從(3)式我們知道 \mathbf{j}_s 允許常數解和指數衰變解，而 London 兄弟發現，常數解如果不為零，是沒有物理意義的，故括號內式子必須為零，這也被稱為倫敦第二方程式。接下來使用安培第二定律：

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi J}{c} \quad (2.4)$$

(2.4)式代入倫敦第二方程式：

$$\nabla \times \mathbf{j}_s + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B} = 0 \quad (2.5)$$

可得到：



$$\nabla^2 B = \frac{1}{\lambda^2} B \quad (2.6)$$

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}} \quad (2.7)$$

λ 代表在這個長度之中，磁場 B 會快速地被排斥，我們又稱此長度為「倫敦穿隧深度」(London penetration)。

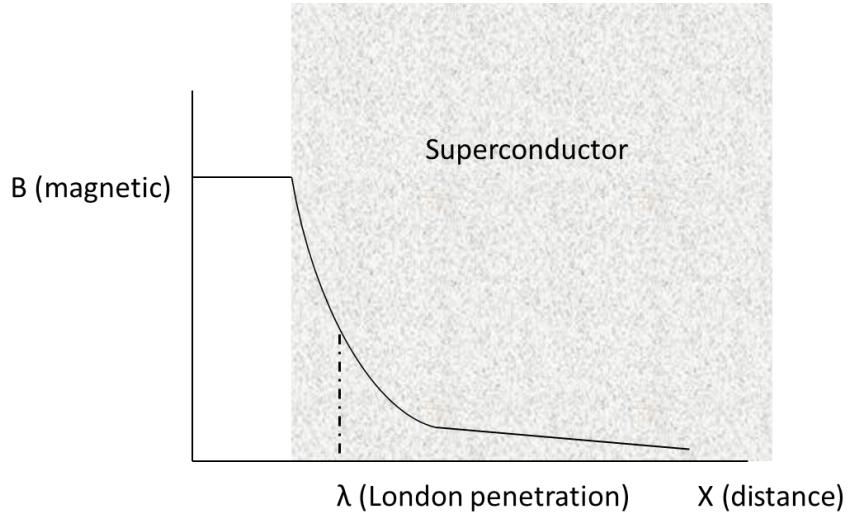


圖 2-3 外加磁場在超導體中磁場變化示意圖。

2.2 二流體模型

假設有兩種電流存在超導內部，即由超導載子所造成的超導電流，以及常態載子所造成的常態電流。設 n_s 為超導電流載子密度， n_n 為常態電流載子密度， n 為總電流載子密度， $n = n_n + n_s$ 。超導電流載子密度為常態電流載子密度在超導體內部所佔的比例與溫度關係為：



$$\frac{n_s}{n} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \quad T \leq T_c \quad (2.8)$$

$$\frac{n_s}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \quad T \leq T_c \quad (2.9)$$

根據(2.8)、(2.9)是可以看出，當 $T=T_c$ 時，電流皆是由常態電流載子構成；則當 $T=0\text{ K}$ 時，電流皆是由超導電流載子構成，而在 $0 < T < T_c$ 時，超導體中同時存在兩種電流載子，即為超導體之二流體模型。藉由(2.7)、(2.9)是又可以和 London 穿透深度做連結。

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{\Lambda}{\mu}} = \sqrt{\frac{m_s}{\mu n_s e^2}} \quad (2.10)$$

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \right]^{-1/2} \quad (2.11)$$

其中， $\lambda_L(0)$ 為 $T=0\text{ K}$ 時之穿透深度。

$$\lambda_L(0) = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi e^2}} \quad (2.12)$$

當一平面波入射至一個由一般良導體，例如：金、銀、銅等，低電阻率的金屬導體時，特性阻抗表示如下：

$$Z_s = R_s + jX_s = \sqrt{\frac{j\mu\omega}{\sigma}} = (1+j)\sqrt{\frac{\mu\omega}{2\sigma}} \quad (2.13)$$

其中角頻率 $\omega = 2\pi f$ 。在一般良導體時，導電率(σ) 為一實數。



$$R_s = X_s = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\sigma}}$$

(2.14)

從(2.13)式我們可以發現表面阻抗 $R_s \propto f^{1/2}$ 。當平面波入射一超導體時，利用超導體的二流體模型，考慮超導載子所造成的超導電流密度，由第一倫敦方程式，可得：

$$J_s = \sigma_s E$$

(2.15)

$$\sigma_s = \frac{1}{j\omega\Lambda} = \frac{1}{j\mu\omega\lambda_L^2}$$

(2.16)

考慮常態載子所造成的超導電流密度，可得：

$$J_n = \sigma_n E$$

(2.17)

$$\sigma_n = \left(\frac{n_n q_n^2}{m_n}\right) \frac{\tau}{1+j\omega\tau}$$

(2.18)

其中 τ 為鬆弛時間。考慮常態與超導之總導電率為：

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_s = \sigma_1 - \sigma_2 = \frac{n_n q_n^2 \tau}{m_n} - j \frac{1}{\omega \mu \lambda_L} \quad (2.19)$$

特性阻抗表示如下：

$$Z_s = R_s + jX_s = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma_1 + \sigma_2}} = j\sqrt{\frac{\omega\mu}{\sigma_2}} \left(1 + j\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^{-1/2} \quad (2.20)$$

因為 $\sigma_1 \ll \sigma_2$ ，可得導電率(σ)為一虛數，我們可以簡化(2.19)式為：



$$Z_s = R_s + jX_s = \frac{\omega^2 \mu^2 \lambda_L^2 n_n q_n^2 \tau}{2m_n} + j\omega \mu \lambda_L \quad (2.21)$$

$$R_s = \frac{n_n \sigma_N \omega^2 \mu_0^2 \lambda_L^2}{2n} \quad (2.22)$$

其中 σ_N 為超導體在正常態下之導電率。

$$\sigma_N = \frac{nq_n^2 \tau}{m_n} \quad (2.23)$$

我們可以計算出超導體的表面電阻，較一般金屬導體為低；又由(2.23)式計算超導體在 77 K 時的磁場穿透深度，約為 0.2 μm 這表示我們在製作超導薄膜時期膜厚可以遠比金屬導體薄，我們將超導體與常態導體的各項相關的表示式整理成以下表格：

$Z_s = R_s + jX_s = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma}}$		
	Normal Metal	Superconductor
σ	Real	Complex
Penetration (skin) depth	$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu \sigma}}$	$\lambda_L(T) = \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}}$
Z_s	$R_s = X_s = \frac{1}{\sigma} \propto \sqrt{f}$	$R_s \propto f^2$ $X_s \cong 2\pi f \mu \lambda_L$
	Copper at 77 K	YBCO at 77 K
	$R_s = 3.4\sqrt{f} \text{ m}\Omega$	$\lambda_L(T) \cong 0.2\mu\text{m}$ $R_s = 5f^2 \mu\Omega$

表格 2-1 阻抗在金屬與超導體的關係。



2.3 Anderson-Kim 磁通蠕動模型

1964 年 Anderson and Kim 提出了磁通蠕動(flux creep)模型 (A-K model) 成功了解釋釘扎能(Pinning energy U)的現象[13]。這個模型簡單的說，就是成束的磁通線會因為熱激發，而從原來的釘札中心跳躍至下一個釘札中心。假設磁通線跳出釘札中心的頻率為

$$\omega = \omega_0 e^{-U/k_B T} \quad (2.24)$$

ω_0 為磁通束震動的頻率，約為 105~1010 Hz，U 稱為釘扎能(Pinning energy)， k_B 為波茲曼常數(Boltzmann constant)，T 為溫度。當沒有外加電流時，我們可以知道，當沒有施加任何電流時，磁通束跳往各個方向的機率相同，所以磁通運動的淨速率為零。若我們對樣品加一電流，根據勞倫茲力 $\vec{F} = \vec{J} \times \frac{\vec{B}}{c}$ ，則磁通線將有較大的機率會朝著勞倫茲力(Lorentz Force)的方向做移動，如此便會產生一淨跳出率：

$$\omega_{eff} = 2\omega_0 e^{-U/k_B T} \sinh\left(\frac{U_L}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

U_L 是因 \vec{F} 產生的。如果磁通束的體積為 V_c ，其移動和其他磁通束無關，而釘札中心大小為 r_p ，則：

$$U_L = (J \cdot \frac{B}{c}) r_p V_c \quad (2.26)$$

平均的磁通線移動速度為 $v_\phi = \omega_{eff} L$ ，L 是釘札中心的平均距離。當電流 J 和磁場



B 垂直，且夠小使得 $U_L \leq k_B T$ ，是因為 $\sinh(x) \sim x$ ，便可推得磁通線跳動造成的感應電動勢：

$$E = \frac{Bv_\phi}{c} = \frac{2\omega_0 JB^2 V_c L r_p}{c^2 k_B T} e^{-U/k_B T} \propto J \quad (2.27)$$

因為 $E = Pj$ ，所以由磁通線造成的電阻率就可以表成阿瑞尼士形式(Arrhenius form)：

$$\rho = \rho_0 e^{-U/k_B T} \quad (2.28)$$

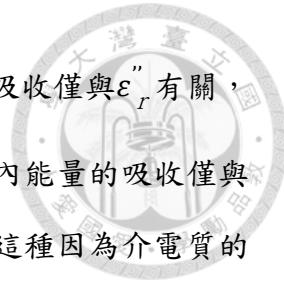
$$\rho_0 = \frac{2\omega_0 JB^2 V_c L r_p}{c^2 k_B T} \quad (2.29)$$

2.4 正切損耗(loss tangent)

當一電介質兩端所加的電場為交流電時，則在介電質內產生的極化，可能有部分與外加電場相同(in-phase)，也有可能與外加電場相反(out-phase)[13]。因此電介係數也可以寫成兩個部分，即與電場同相與反向兩部分，而以複數方式表示為：

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - \epsilon''_r$$

其中 ϵ'_r 為與外加電場同相部分； ϵ''_r 為與外加電場反相部分。當外加電場的頻率與電荷本身的自然振動頻率 ω_0 相接近時，值將變為甚大。表示在此時將有大量的能



量吸收；在 $\omega = \omega_0$ 時，其能量損耗為大，稱為諧振吸收。能量的吸收僅與 ϵ_r'' 有關，而與 ϵ_r' 無關。由於 ϵ_r'' 是電介係數中的虛數部分；因此在介電質內能量的吸收僅與離子性極化，電子性極化與偶極子極化中異相的分量有關。像這種因為介電質的諧振吸收，一極由於偶極子的阻尼作用，而造成其能量的損耗，稱之為介電損耗。通常，若極化未能與外加電場同相，則期間所通過的電牛極無法恰好落後電壓 90 度。實際的相角與 90 度之間之差額稱為損耗角度 (loss angle)，以 δ 表之。其正切值我們便稱做正切損耗 (loss tangent)：

$$\tan\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

由上式可知， $\tan\delta$ 也就代表在每一週其中，消耗的電能與電容器所能儲存的最大量間的比值。正切損耗將隨頻率之改變而有所不同。正切損耗也將因水氣，溫升以及老化 (Aging) 而改變，因此在這些情況下，介電破壞的現象也將較容易發生。

Substrate	a_0 (Å)	ϵ_r (300 K)	$\tan\delta$
MgO	4.213	10	5×10^{-4}
SrTiO ₃	3.920	300	6×10^{-2}
LaAlO ₃	3.793	24	3×10^{-5}

表格 2-2 各種不同基板的晶格常數、介電係數、以及正切損耗。



2.5 表面阻抗

表面阻抗被定義為，當一個平面波垂直入射到一平直的導體表面時之特性阻抗。

當一平面波入射進一個由一般良導體，如金、銀、銅等，低電阻率的金屬導體時，可由 Maxwell 方程式得知其特性阻抗， $R_s \propto f^{1/2}$ 。

根據超導二流體模型，我們回頭看(2.19)式，並改寫為：

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_s = \left(\frac{n_n q_n^2 \tau}{m_n}\right) \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} - j \left(\frac{n_n q_n^2 \tau}{m_n}\right) \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} - j \frac{1}{\omega\mu\lambda_L^2} \quad (2.30)$$

在微波頻段時，因為 $\omega\tau \ll 1$ ，所以：

$$\sigma = \sigma_1 - j\sigma_2 = \frac{n_n q_n^2 \tau}{m_n} - j \frac{1}{\omega\mu\lambda_L^2} \quad (2.31)$$

其中實部 σ_1 為常規載劉電子引起的損耗，虛部 σ_2 代表超導載劉子之動能。

將 σ 代回(2.13)式，其特性阻抗表示如下：

$$Z_s = R_s + jX_s = \sqrt{\frac{j\mu\omega}{\sigma}} = (1+j) \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\sigma}} \quad (2.32)$$

因為 $\sigma_1 \ll \sigma_2$ ，可得導電率(σ)為一虛數，我們可以簡化(2.19)式為：

$$Z_s = R_s + jX_s = \frac{\omega^2 \mu^2 \lambda_L^2 n_n q_n^2 \tau}{2m_n} + j\omega\mu\lambda_L \quad (2.33)$$



$$R_s = \frac{n_n \sigma_N \omega^2 \mu_0^2 \lambda_L^2}{2n} \quad (2.34)$$

$$X_s = \omega \mu \lambda_L \quad (2.35)$$

由(2.34)式可知表面電阻 $R_s \propto f^2$ ，而 X_s 為表面電抗，即 Z_s 的虛部是電感性。由(2.35)式中，設 $L_k = \mu \lambda_L$ 時， L_k 等校電感，即通常所說的動態電感。

由(2.34)式可以簡單探討 R_s 隨溫度之變化情形。而 σ_N 為超導體在正常態下之導電率，在正常態 $n_n = n$ ，又在微波頻段時， $\omega\tau \ll 1$ 可得：

$$\sigma_N = \frac{n_n q_n^2 \tau}{m_n} \quad (2.36)$$

$$\sigma_n = \frac{n_n q_n^2 \tau}{m_n} = \sigma_N \left(\frac{n_n}{n} \right) = \sigma_N \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \quad (2.37)$$

其 λ_L 隨 T 下降而下降。

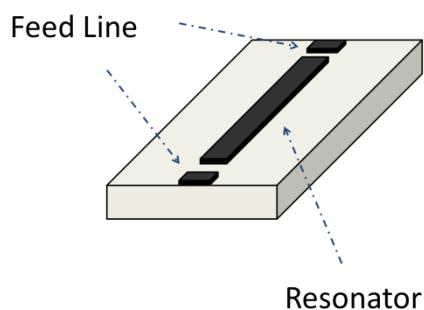
2.5 表面電阻量測法：探針耦合式微帶共振器(Probe-Coupling Type-Microstrip Line Resonator)

過去量測表面電阻的方法為間隙耦合法(Gap-Coupling Type)，如圖 2-4，在途中我們可以看間隙耦合法的缺點在於此種量測方法饋入線(Feed Line)必須和 SMA 接頭做接觸，讓 RF 訊號在間隙間做耦合，在經過公式的換算，便可求得 R_s 。但我們知道一旦有接觸便會產生接觸電阻，以至於造成訊號的損耗，網路分析儀



量測出來的結果，便會產生誤差。

(a)



(b)

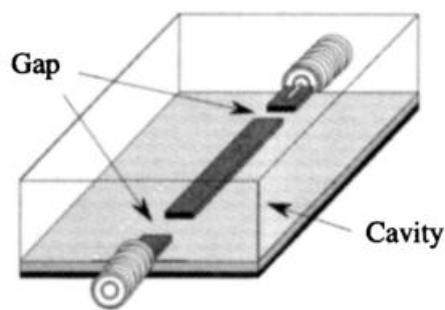
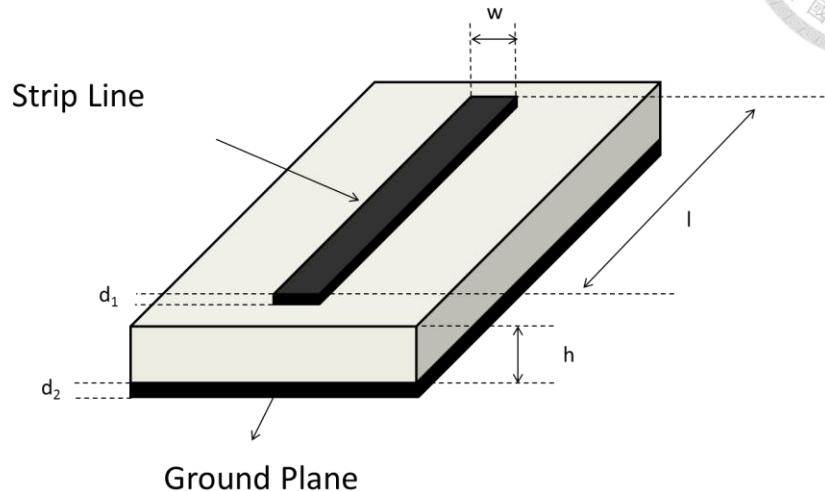


圖 2-4 (a)間隙耦合法，(b)放在金屬盒中，Feed line 必須和 SMA 接頭接觸。[15]

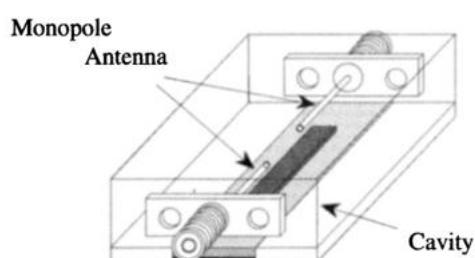
對於一般導體材料，此誤差非常微小，但如果使用的共振器為超導體薄膜，因為超導體的電阻很小，所以即便是微小的誤差，也會大大的影響量測的準確性。Daisuke Okai 團隊在 2003 的一個會議中提出了新型的量測方法，為探針耦合式微帶共振器[15]，如圖 2-5，此種量測方法的優勢在於，它們使用天線和共振器的耦合，讓共振器和天線不須接觸便可量測，即解決了接觸電阻的問題。



(a)



(b)



(b) Cavity

圖 2-5 (a) 探針耦合式微帶共振器，(b)放在金屬量測盒中，天線不需和共振器接觸便可做的量測。[15]

此探針耦合式微帶共振器的量測方法，又有分為幾種不同的類型，表格 2-3。有分成微帶線超導體接地面金屬、微帶線金屬接地面超導體、雙面金屬，以及雙面超



導體，各種不同類型，有不同的表面阻抗的理論算法。

Type	Strip Line	Ground Plane
S-S Type	Superconductor	Superconductor
S-M Type	Superconductor	Metal
M-S Type	Metal	Superconductor
M-M Type	Metal	Metal

表格 2-3 各個不同類型的共振器。

網路分析儀可以量測出 I. L.，以及 Q 值。接著使用以下推導，便可求出 R_s 值。

$$\frac{1}{Q_u} = \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_r} \quad (2.38)$$

Q_c 、 Q_d 、 Q_r 分別為導體(Conductor)、介質(Dielectric)、及輻射(Radiation)的 Q 值， Q_u 值稱做無負載(unload)Q 值則從網路分析儀量測出的頻寬(Bandwidth; BW)、中心頻率(f_0)、介入損耗(Insertion Loss；I. L.)，經過以下計算便可求得 Q_u 值：

$$Q_L = \frac{f_0}{BW} \quad (\text{網路分析儀量測出的 Q 值}) \quad (2.39)$$

$$Q_u = \frac{Q_L}{1 - 10^{-\left(\frac{IL}{20}\right)}} \quad (2.40)$$

我們用以下式子代回(2.38)式便可求得表面電阻(R_s)。 ϵ_r 是基板的介電係數



(dielectric constant)； ε_r^{eff} 是有效介電係數(effective dielectric constant)； λ_0 在真空中的波長(wavelength)； Z_0 是特性阻抗(characteristic impedance)；L是單位線長的阻抗(impedance per unit wire length)：

$$Q_c = \frac{8.68\pi\sqrt{\varepsilon_{r(f)}^{eff}}}{\lambda_0\alpha_c} \quad (2.41)$$

$$Q_d = \frac{8.68\pi\sqrt{\varepsilon_{r(f)}^{eff}}}{\lambda_0\alpha_d} \quad (2.42)$$

$$Q_r = \frac{Z_{0(f)}}{480\pi\left(\frac{h}{\lambda_0}\right)^2 R} \quad (2.43)$$

$$Z_0 = \frac{L}{\sqrt{\varepsilon_r^{eff}\varepsilon_0\mu_0}} \quad (2.44)$$

$$\varepsilon_r^{eff} = \frac{\varepsilon_r+1}{2} + \frac{\varepsilon_r-1}{2} F\left(\frac{w}{h}\right) - \frac{\varepsilon_r-1}{4.6} \frac{d_1/h}{\sqrt{w/h}} \quad (2.45)$$

$$\varepsilon_{r(f)}^{eff} = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_r} - \sqrt{\varepsilon_r^{eff}}}{1 + 4F^{-\frac{3}{2}}} + \sqrt{\varepsilon_r^{eff}} \right)^2 \quad (2.46)$$

$$F = \frac{4h\sqrt{\varepsilon_r-1}}{\lambda_0} \left\{ 0.5 + \left[1 + 2\log\left(1 + \frac{w}{h}\right) \right]^2 \right\} \quad (2.40)$$

$$Z_{0(f)} = Z_0 \frac{\varepsilon_{r(f)}^{eff}-1}{\varepsilon_r^{eff}-1} \sqrt{\frac{\varepsilon_r^{eff}}{\varepsilon_{r(f)}^{eff}}} \quad (2.47)$$



$$R = \frac{\varepsilon_{r(f)}^{eff} + 1}{\varepsilon_{r(f)}^{eff}} - \frac{[\varepsilon_{r(f)}^{eff} - 1]^2}{2[\varepsilon_{r(f)}^{eff}]^{3/2}} \ln \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_{r(f)}^{eff}} + 1}{\sqrt{\varepsilon_{r(f)}^{eff}} - 1} \right] \quad (2.48)$$

$$F = \begin{cases} \left(1 + 12 \frac{h}{w}\right)^{-1/2} + 0.04 \left(1 - \frac{w}{h}\right)^2 & \frac{w}{h} \leq 1 \\ \left(1 + 12 \frac{h}{w}\right)^{-1/2} & \frac{w}{h} \geq 1 \end{cases} \quad (2.49)$$

α_c 是微帶線的導體衰減常數(Attenuation Constant of Conductor)[15]表示式為：

$$\alpha_c = \frac{4.34}{\mu_0 Z_0} \left[R_{s1} \left(\frac{\partial L}{\partial h} - 2 \frac{\partial L}{\partial w} - 2 \frac{\partial L}{\partial h} + R_{s2} \frac{\partial L}{\partial h} \right) \right] [dB/m] \quad (2.50)$$

R_{s1} 是微帶線的表面電阻， R_{s2} 是接地面的表面電阻。

α_d 是介電衰減常數(Attenuation Constant of dielectric) 表示式為：

$$\alpha_d = 27.3 \frac{\varepsilon_r}{\sqrt{\varepsilon_r^{eff}}} \left(\frac{\varepsilon_r^{eff} - 1}{\varepsilon_r - 1} \right) \frac{\tan \delta}{\lambda_0} [dB/m] \quad (2.51)$$

根據文獻上的分析[17]，L 可以視為超導電子在微帶線上移動的能量。L 可以從 Maxwell 和 London 方程式換算得來。

$$L = \frac{\mu_0}{wK(w,h,d_1)} \left\{ h + \lambda_1 \coth \frac{d_1}{\lambda_1} + \lambda_2 \coth \frac{d_2}{\lambda_2} \right\} \quad S-S Type \quad (2.52)$$

$$L = \frac{\mu_0}{wK(w,h,d_1)} \left\{ h + \lambda_1 \coth \frac{d_1}{\lambda_1} \right\} \quad S-M Type \quad (2.53)$$



$$K(w, h, d_1) = \begin{cases} \frac{2\pi h}{w} \left\{ \ln \left(\frac{8h}{w'} + 0.25 \frac{w'}{h} \right) \right\}^{-1} & \frac{w}{h} \leq 1 \\ \frac{h}{w} \left\{ \frac{w'}{h} + 1.393 + 0.667 \ln \left(\frac{w'}{h} + 1.444 \right) \right\} & \frac{w}{h} \geq 1 \end{cases} \quad (2.54)$$

$$w' = \begin{cases} w + \frac{1.25d_1}{\pi} \left(1 + \ln \frac{4\pi w}{d_1} \right) & \frac{w}{h} \leq \frac{1}{2\pi} \\ w + \frac{1.25d_1}{\pi} \left(1 + \ln \frac{2h}{d_1} \right) & \frac{w}{h} \geq \frac{1}{2\pi} \end{cases} \quad (2.55)$$

(2.52)式中，第一項是由外加磁場貢獻；第二項是超導電流子經微帶線所貢獻；第三項是超導電子流經接地面貢獻。而 $K(w, h, d_1)$ 稱為附加係數(fringe coefficient)。因為我們的共振器放在鍍上金的銅 Cavity 中，輻射造成的 Q_r 值可以被忽略。

把(2.39)-(2.55)式的關係式，全部代回(2.38)式即可求得表面電阻。

2.6 S-Parameter

一個良好的傳輸線，即傳遞訊息的過程中失真的大小，必須為一個可接受的值。此時我們會使用 S-Parameter 來衡量傳輸線對訊號的影響。由此可知 S-Parameter 是我們量測微波訊號重要的參數，此參數可以分為兩種穿透係數以及反射係數，定義如(2.50)以及圖 2-5，當微波從 Port1 進入，又從 Port1 出來，我們稱為 S_{11} ；從 Port1 進入從 Port2 出來，我們稱為 S_{21} ；從 Port2 進入從 Port1 出來，我們稱為 S_{12} ；從 Port2 進入從 Port2 出來，我們稱為 S_{22} 。

$$S = \frac{v_i^-}{v_j^+} = \begin{cases} S_{ii} & \text{reflect parameter} \\ S_{ij} & \text{transmit parameter} \end{cases} \quad (2.56)$$

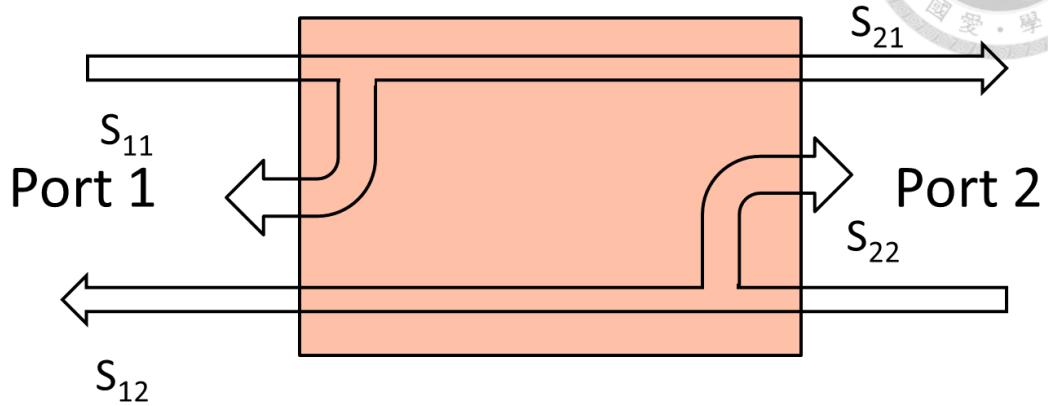


圖 2-6 當微波從 Port1 進入，又從 Port1 出來，我們稱為 S_{11} ；從 Port1 進入從 Port2 出來，我們稱為 S_{21} ；從 Port2 進入從 Port1 出來，我們稱為 S_{12} ；從 Port2 進入從 Port2 出來，我們稱為 S_{22} 。



第三章 實驗方法與儀器

3.1 樣品備製

3.1.1 靶材製作

我們使用 CuO、Nd₂O₃、BaCO₃ 粉末，換算出燒結時各個粉末之重量。接著我們依照圖 3-1 的流程，首先將粉末均勻磨勻後，拿進高溫爐做預燒，燒結完畢，將粉末再次混和磨勻，油壓機以 100 kg/cm² 的壓力壓製成塊材。接著再次放進高溫爐做第二次燒結，燒結完畢再次重新磨勻，在壓製成塊材，用不同通氣環境以及不同燒結溫度，探討對塊材品質的影響。

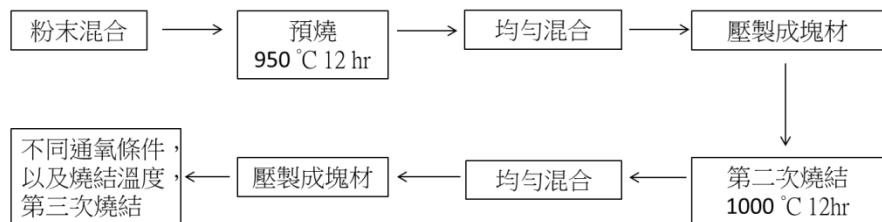


圖 3-1 塊材實驗步驟流程度。

3.1.2 薄膜濺鍍

由於我們最後的目標，必須使用基板大小為 10 mm × 10 mm，故薄膜表面平整度的好壞，對我們的實驗來說是很重要的因素，圖 3-2 為本次實驗使用之濺鍍系



統，我們不只在預鍍膜的真空腔體內裝有旋轉座，還多加了一支 RF 磁控濺鍍槍，以增加表面的平整度。

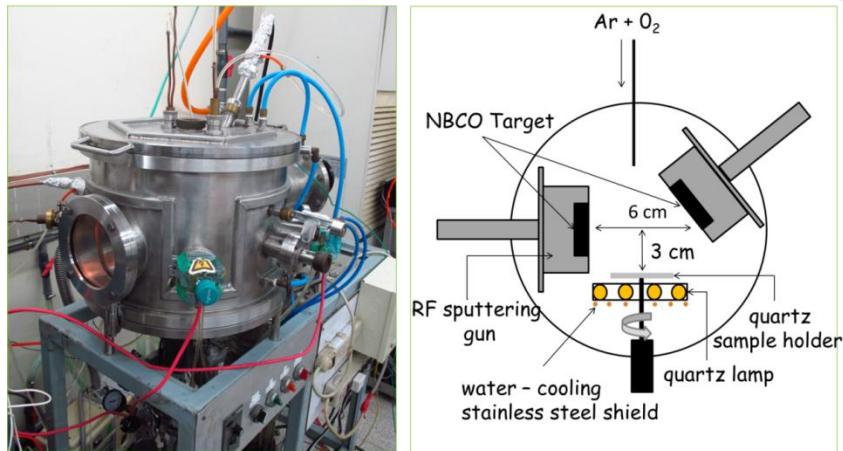


圖 3-2 雙軸式磁控濺鍍系統。

我們選用三種不同材料做為濺鍍時的基板，先嘗試找出 NBCO 濺鍍在各個不同基板最佳化的鍍膜參數。三種基板分別為鋁酸鑭(LaAlO_3 ；LAO)、鈦酸鈼(SrTiO_3 ；STO)以及氧化鎂(MgO)。找到最佳化參數後，我們選擇在氧化鎂基板上，先濺鍍一層 STO，當作緩衝層，最後再濺鍍 NBCO，預期用 STO 較匹配的晶格，以改善 NBCO 濺鍍在 MgO 基板上產生的晶格不匹配的問題，圖 3-3 為樣件濺鍍完成後示意圖。

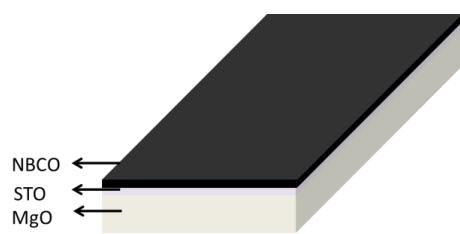


圖 3-3 氧化鎂基板上成長雙層膜結構膜示意圖。



3.1.3 黃光製程(photolithography)與蝕刻(Etching)

黃光製程與蝕刻是製作元件中最重要的兩道製程，黃光製程大致上分成八個部分，表面處理、預烤、旋轉塗布、去邊、軟烤、曝光、顯影、硬烤，其流程如圖 3-4：

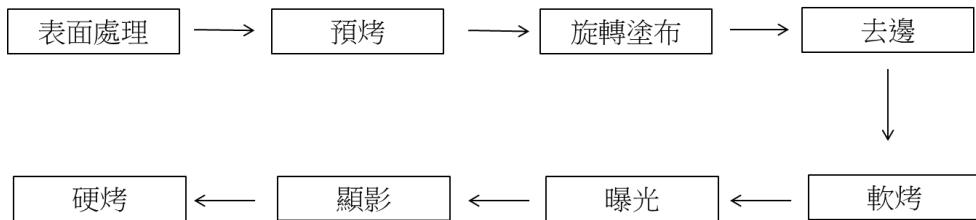


圖 3-4 黃光製程步驟流程度。

黃光製程為什麼會被稱為黃光，原因在於我們使用的光阻，只要受到一定的能量，便會發生反應，那我們知道紅色光的能量是光線中最小的，但根據研究發現，人不能長時間待在紅色的光底下工作，容易造成精神上的焦慮以及煩躁，故我們才會選擇能量第二低的黃光。我們要做曝光的步驟時，由於我們製作的元件尺寸都是非常的小，所以只要有一顆灰塵或者是顆粒，黏到你預製程的圖形上，便會大大的影響我們製作元件的成功率，故黃光製程都會選擇架設一間無塵室，以確保環境的潔淨度，而無塵室又以 1 立方英呎空間內的空氣中含有大於等於 $0.5 \mu\text{m}$ 的灰塵顆粒數目做為分級(例如：class 100 意即 1 立方英呎空間內的空氣中含有大於等於 $0.5 \mu\text{m}$ 的灰塵顆粒小於 100 顆。)。

根據圖 3-4 來說明各個步驟的功用：

表面處理(clean)：先把預製程的樣品表面一些不乾淨的顆粒或灰塵清除，一般我們會做的就是將樣品放置丙酮溶液中，再使用超音波震盪



器做清理，接著重覆上述動作，將丙酮依序換成意丙醇以及甲醇。

預烤(pre-bake)：清除表面水氣，確保下一步旋轉塗布光阻的品質。

旋轉塗布(spin coating)：樣品放在塗布機上，接著將光阻滴上，開啟塗布機，使之快速旋轉，以達到光阻均勻分布在樣品上。

去邊：做完塗布後，由於樣品受到快速的旋轉，故光阻會在薄膜的邊緣產生沉積。故我們需要做去邊這步驟，以利後面的製程。

軟烤(soft bake)：光阻均勻塗布後，將樣品放置烤箱(oven)或是熱電板(hot plane)，目的在於把光阻的溶劑驅除，使光阻從液態變成固態的薄膜，增加對樣品的吸附性。

曝光(exposure)：將烤完的樣品放置曝光機下，放上光罩，接著以紫外光曝曬，由於紫外光的高能量，會讓光阻產生連鎖反應，因為光罩的因素，我們可以分成有照射到紫外光的部分，以及沒有照射到紫外光的部分，依據所用的是正光阻或負光阻，進行顯影後，出來的圖形會不相同。例如使用正光阻，被光照射到的光阻，在顯影的步驟時便會被帶掉，負光阻則反之。

顯影(development)：曝過光的正光阻將變成一種酸，置於鹼性的顯影液中將被中和，光罩上的圖形便這樣被轉移至樣品上。



硬烤(hard bake)：將光阻層中的殘存溶劑含量降到最低，再增加光阻的附著力，強化光阻的鍵結。

經過這幾道程序後，黃光製程便完成了，將上面已顯影完畢的樣品可以選擇兩種蝕刻方式：濕蝕刻或乾蝕刻。

濕蝕刻：將顯影完畢的樣品放置會和薄膜產生反應的溶液中，那麼被光阻保護的地方，將不會反應，而達到蝕刻目的。濕蝕刻蝕刻速度快，且選擇性高，但會有側蝕的現象發生，要注意。

乾蝕刻：圖 3-5 為離子蝕刻示意圖，我們將顯影原的樣品，放置離子蝕刻機內，使用氬原子轟擊，沒有被刮組覆蓋的地方，將被氬原子轟擊，達成蝕刻效果：

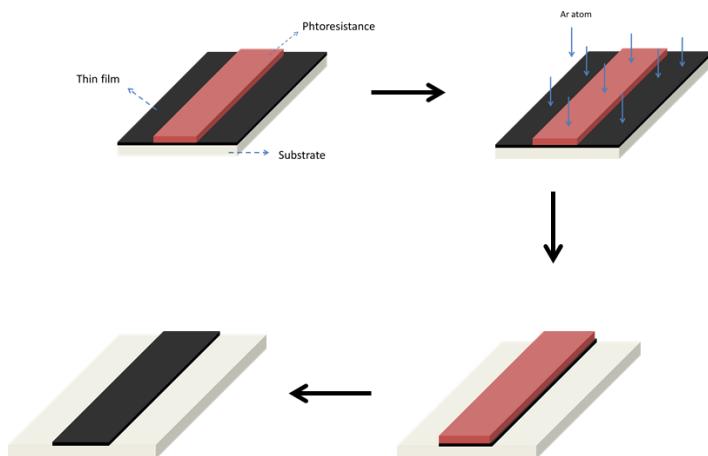


圖 3-5 離子蝕刻示意圖。



3.2 性質量測

3.2.1 四點量測法

在本次實驗中，我們將鍍好的薄膜，用 KEITHLEY 220 做為電流源，KEITHLEY 182 做電壓的量測，Lake Shore 330 量測溫度，用四點量測法，以求得薄膜之電阻-溫度關係圖。

在日常生活中，量測電阻第一個想到的就是使用三用電表，快速又方便的工具。但對於實驗上的量測，我們為了追求精準度，我們不使用三用電表的兩點量測，而改使用四點量測。

三用電表的兩點量測，使用的方法是，探針同時給電壓、電流做量測。故量待測物得到的值會有其他電阻的貢獻：

$$R_T = 2R_P + 2R_C + 2R_{SP} + R_S \quad (3.1)$$

R_T 為三用電表量測到的電阻；其中包含了 R_P 探針本身的電阻， R_C 探針與表面的接觸電阻， R_{SP} 探針量測時的擴散電阻， R_S 待測物的電阻。如果使用四點量測，因為是量測兩個點的壓降，所以 R_P 、 R_C 、 R_{SP} ，都可被忽略不計，故量測出來的值會相當的精準。

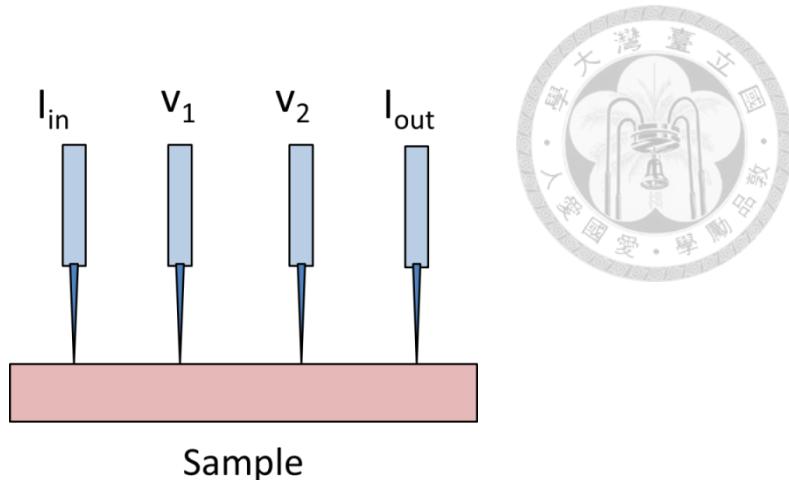


圖 3-6 四點量測示意圖。

3.2.2 XRD (X-Ray Diffraction)

本實驗使用 X 光繞射儀的型號為 PANalytical ; X' Pert PRO 的，X-Ray 放出的入射波的波長為 1.5406 \AA 。使用 XRD 可以檢測薄膜是否有成長上去，以及薄膜成長的晶格方向是否如實驗預期，還可以從得到的 XRD 圖分析顆粒大小以及晶格常數，是個相當好用的儀器。

XRD 已經是發展非常成熟的技術，可以得到晶格的種類、晶格方向、晶格常數、顆粒大小……。X 光繞射儀是使用電子槍產生電子，電子經由外加電壓，加速撞擊銅靶， X-Ray 是由銅靶所產生的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ ，波長分別為 1.5406 \AA 、 1.5444 \AA ，與晶體中原子間的距離是相同數量級，故相當適合做產生 X-RAY 的標靶。我們在使用布拉格繞射定律(Bragg's law)如圖 3-7，當入射波波長為 λ 以 θ 角入射至原子間距離為 d 的晶格平面，此時由於繞射的效應，反射波會和入射波因為光程差的關係，會有干涉的效應，其關係式會滿足拉格定律：



(3.2)

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

利用此公式，我們便可算出晶格平面的距離 d 。

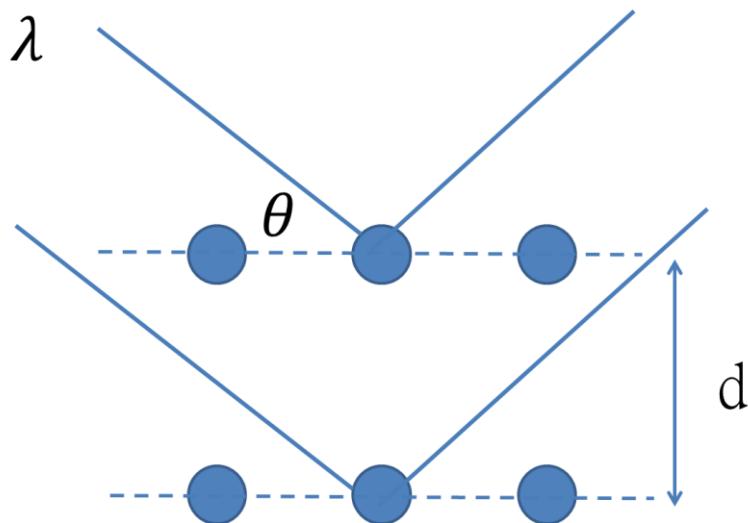


圖 3-7 入射波波長為 λ 以 θ 角入射至原子間距離為 d 的晶格平面之平面，滿足
布拉格繞射公式。

3.2.3 SEM(Scanning Electron Microscope)

我們使用型號為 JEOL JSM6510 的掃描式電子顯微鏡，做塊材以及薄膜的表面分析。

SEM 的工作原理簡單的說，如圖 3-8 所示：利用電子槍產生電子束，電子束將會和試片相互作用（因為要電子間要有交互作用，故試片必須是導體，如是絕緣體，



則可在試片表面鍍上一層金屬使之成相。)產生二次電子(Secondary Electrons)、背向散射電子(Backscattered Electron)、歐傑電子(Auger Electron)、X 射線等，成像主要是靠二次電子的收集以及放大。

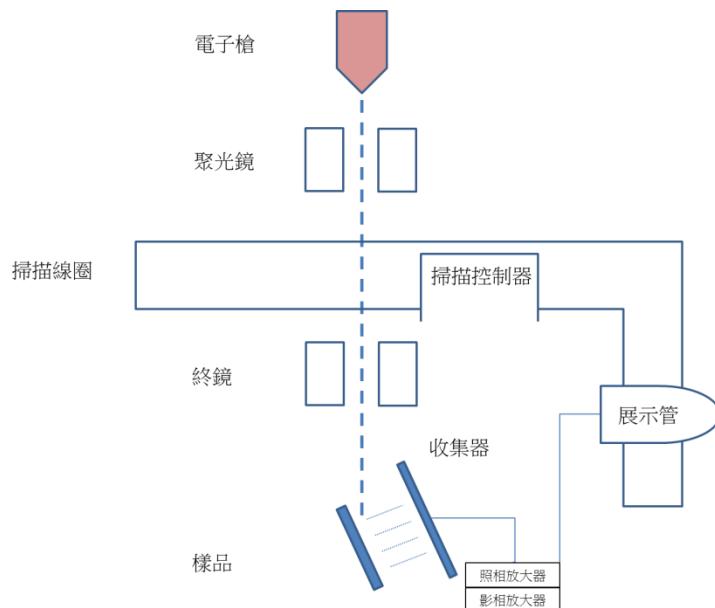


圖 3-8 SEM 工作原理示意圖。

3.2.4 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)

我們使用型號為掃描式電子顯微鏡上掛載的 INCAx-act，對製作出來的塊材，以及薄膜做成分分析。

X 射線能量散佈分析儀在矽偵測器位於兩塊加了偏壓的金屬極之間，在面積約 300 mm^2 的矽晶加上鋰(Li)為擴散層之表層。在液態氮之環境下，此矽晶成半導體

之偵測器，由於離子化而產生電子-電洞對以及相對應的電動勢及電流。所產生的電流再經由一場效電晶體(FET)來計數與放大，最後再由一多頻道分析器 MCA 一場效脈波的振幅大小加以分離和儲存，產生 X 射線光譜強度-能量圖。上述 X 射線能量散佈分析儀得到 X 射線光譜後，分析的方式分為兩種：定性分析及半定量分析，其中定性分析的工作包含系統的校正及化學元素的鑑定；半定量分析則包含特性 X 射線強度的測量其間強度比值的計算，我們使用的儀器可分析重量百分比 (Mass%)，或者是原子數量百分比(Atomic %)，比例誤差大約 3~5%，圖 3-9 為本實驗使用型號為 JEOL JSM6510 的 SEM 之實體圖。。



圖 3-9 型號為 JEOL JSM6510 的 SEM 加掛 EDX 之儀器。



3.2.5 AFM (Atomic Force Microscope)

我們會將鍍好的薄膜，運用 AFM，量測其薄膜平整度，經過黃光製程後的薄膜，我們也可以量測其鍍膜速率。是個精準度高且方便的儀器。

原子力顯微鏡(AFM)，是一種奈米級高分辨的掃描探針顯微鏡，優於光學繞射極限。他主要靠著分子間的凡德瓦力(van der Wall's force)去做量測，如圖 3-10。從圖上我們就可以知道距離和凡德瓦力之間的關係，我們因此可以利用此一關係，讓探針非常接近表面但又不至於碰到，接著再利用雷射光線去偵測探針的高低起伏，此高低起伏就代表著樣品的表面情形。從而就可以之樣品的表面形貌，圖 3-11 為本次實驗中使用型號為 NPX200 之 AFM。

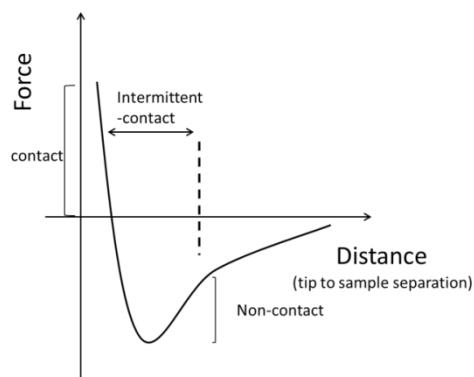


圖 3-10 原子力顯微鏡使用分子間的凡德瓦力，其產生的斥力造成探針上下移動。



圖 3-11 本次實驗中使用型號為 NPX200 之 AFM。

3.2.6 冷卻式網路分析儀量測系統

我們將做好的樣品放置於金屬量測盒中，再放進我們自己架設的真空致冷系統(Cryo System)，如圖 4-16，我們建立了一個真空腔體，並連接一台冷卻循環系統(Cryo-Cycle)以及再接上一台溫度控制器(LakeShore 331)，讓我們可以做變溫的實驗。最後將網路分析儀(Agilent E50718 Network Analyzer)連接至真空腔體便可進行量測。

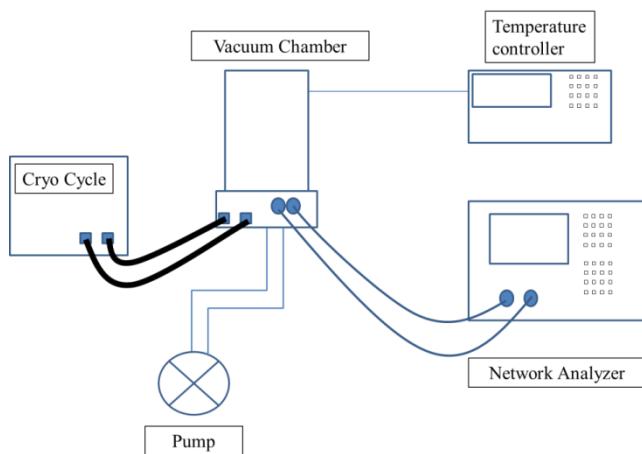


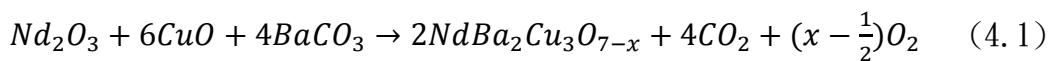
圖 3-12 真空致冷系統示意圖。



第四章 結果與討論

4.1 靶材特性

我們使用 99.7% CuO、99.9% Nd₂O₃、98% BaCO₃ 粉末混和，由 4.1 式的比例，換算出燒結後為 2 克的 NdBa₂Cu₃O_{7-x} 所需要各個粉末的重量，再將粉末均勻混和後，進行第一步預燒，將塊材放置石英管中，以 950 °C 燒結 12 小時，接著降至室溫。



把粉末拿出，再研磨，使用油壓機壓制成塊材，以 1000 °C 通氧燒結 12 小時降溫至 500 °C 燒結 10 小時，接著降至室溫，完成第二部分燒結。再將燒結好的塊材拿出來，再次均勻的研磨，接著我們試了以下不同的通氧條件。圖 4-1，將塊材以不同溫度燒結 12 或 24 小時，接著降溫至 550 °C 維持 10 小時候接著降至室溫。樣品 E 為，在空氣中以 920 °C 做燒結；接著用四點量測，量電阻-溫度關係圖，結果為半導體態，意即隨著溫度降低電阻越來越高。圖 4-2，樣品 F，在一封閉且通滿氧氣的腔體中以 920 °C 做燒結，做四點量測後，結果電阻-溫度關係圖一樣是半導體態。圖 4-3，樣品 A、B、C、D 再通有流動氧氣的環境下做不同溫度的燒結。

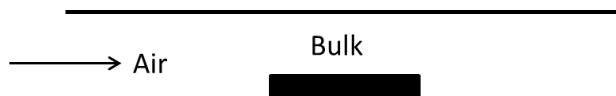


圖 4-1 塊材 E 空氣中燒結示意圖。

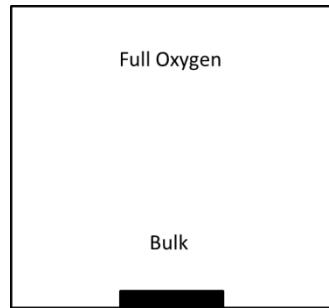


圖 4-2 塊材 F 充氧燒結示意圖。

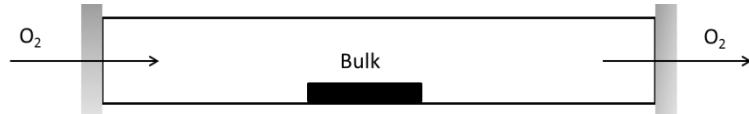


圖 4-3 塊材 A、B、C 通流動氧氣燒結示意圖。

Bulk	Condition	Result
E	In the air	Semiconductor
F	Full oxygen	Semiconductor
A、B、C、D	Flow oxygen	Superconductor

表格 4-1 不同環境下燒結 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 。

在以上三種不同環境下燒結出的塊材，我們對塊材做四點量測，結果如表格 4-1 以及圖 4-4，首先在 4-1 表格上我們可以發現只有使用流動中的氧氣燒結出來的塊材，電阻-溫度的關係才具有超導體的特性，其中又以燒結溫度在 950°C 的臨界溫度最高。我們曾經將鈦鋇銅氧($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)塊材，在空氣中加熱燒結後做四點量，結果得到臨界溫度(T_c)約 88 K 左右的塊材，而用釤鋇銅氧卻燒傑出半導體的特性，



這或許是由於 Nd^{2+} 的原子半徑比 Y^{2+} 大，所以整個結構會導致氧不容易進入，對於這種銅氧化物材料，一旦氧不夠，其電阻很容易就會出現半導體的特性。

圖 4-4 顯示，我們首先對燒結溫度在 $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的塊材運用四點量測量得的臨界溫度(T_c)非常低，其相轉變溫度大約在 88 K ，但臨界溫度(T_c)卻出現在 60 K 左右，表示其燒結出來的塊材，可能是塊材的相較為不純，接著我們參考文獻[18]後，開始調高溫度，我們把溫度提升至 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，結果臨界溫度大幅提升了 20 K ，證明提升溫度，的確能夠讓我們的塊材反應更完全，不過再將溫度提升至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，臨界溫度不但沒有提升反而還往下降。

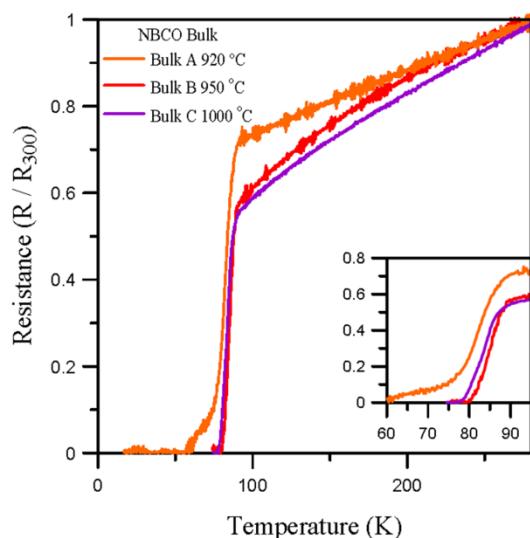


圖 4-4 樣品 A、B、C 不同燒結溫度，溫度-電阻關係圖；在燒結溫度為 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的塊材 T_c 為 80 K ，是三種條件下最高的。插圖為將溫度-電阻關係圖顯示在 $75\text{--}95\text{ K}$ ，我們可以看到 $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時其相轉變的溫度很長從 88 K 開始轉，到 60 K 才降到零電阻態。



接著從文獻中發現大部分製作 NBCO 塊材的團隊其燒結時間都很長，於是我們嘗試增加燒結的時間，從 12 小時增加至 24 小時，結果如圖 4-5：

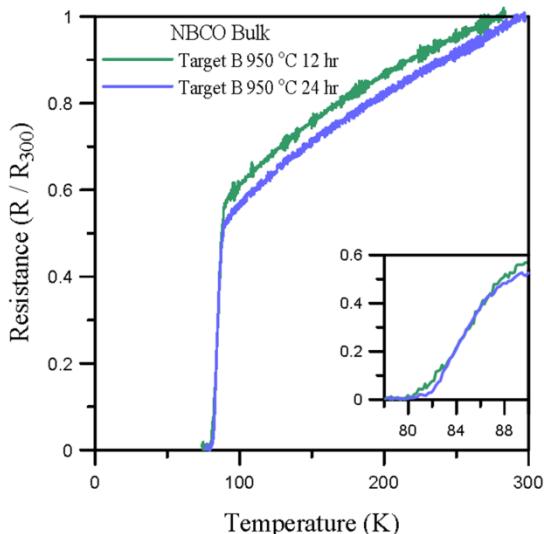
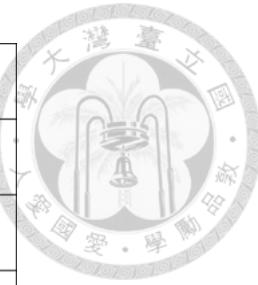


圖 4-5 燒結 12 小時以及 24 小時，溫度-電阻關係圖；燒結時間從 12 小時增加至 24 小時其臨界溫度都同為 80 K。插圖為顯示範圍在 78-90 K，兩個溫度臨界溫度幾乎重疊。

從 4-5 圖可以看到，燒結 12 小時塊材的臨界溫度 80 K 我們再將燒結時間增加至 24 小時，臨界溫度依然是 80 K，表示塊材在燒結 12 小時就已反應完畢，再增加燒結時間，對材料本身的特性，似乎沒有太大的影響，從這關係我們可以了解，燒結塊材有一個完全的反應時間，一但找到這個時間，我們可以縮短燒結時間降低燒結時氧氣的消耗。我們將塊材 A 和塊材 B，做了 EDX 成分分析以及 SEM 表面分析。

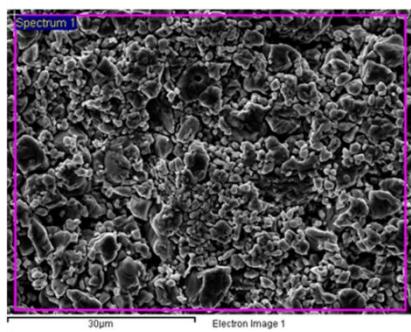


塊材	燒結溫度	燒結時間	T_{c0}
A	920 °C	12 hr	60 K
B	950 °C	12 hr	80 K
C	1000 °C	12 hr	78 K
D	950 °C	24 hr	80 K

表格 4-2 A、B、C、D 四種樣品燒結條件與結果。

從圖 4-6、4-7，分別為 SEM 與 EDX 之結果。從圖 4-6 的 SEM 的分析上我們可以很明顯的發現，在 920 °C 烧結的塊材，顆粒比較小，而 950 °C 烧結的塊材顆粒大上許多，這或許代表著 950 °C 因為燒結溫度較高所以較多分子產生建結反應，燒結較完全，故燒結完畢後得到的塊材品質較好。我們將圖 4-7 的原始數據編製成表格 4-3，我們可以發現，塊材 B(950 °C)的 Nd : Ba : Cu 是比較接近 1 : 2 : 3，而塊材 A(920 °C)的比例則相去甚遠，故量測出來的 T_c 的高低，也呼應了我們 EDX 量測出的結果。

(a)



(b)

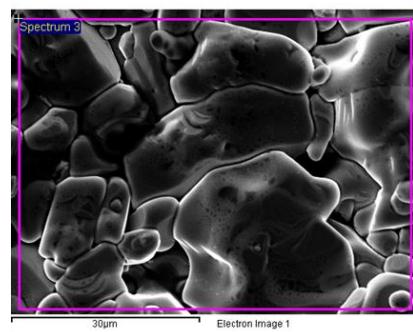
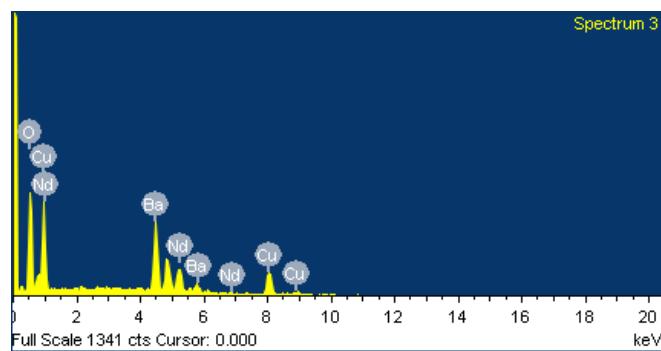


圖 4-6 塊材 (a) 920 °C (b) 950 °C，SEM 表面分析。



(a)



(b)

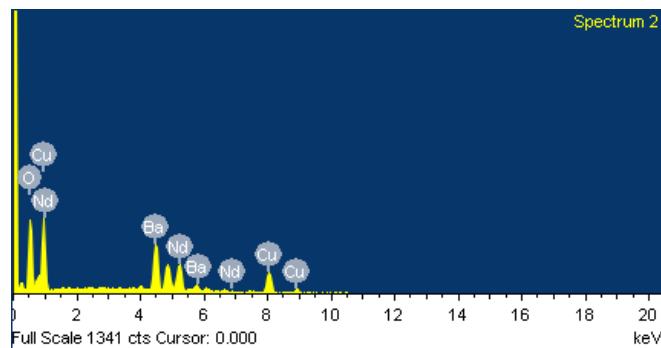


圖 4-7 塊材 (a) 920 °C (b) 950 °C，EDX 成分分析之原始數據圖。

Bulk	T _{c0}	Nd	Ba	Cu
A (920 °C)	60 K	4.80 %	18.25 %	22.95 %
A Ratio		1	3.8	4.783
B (950 °C)	80 K	7.87 %	18.04 %	22.99 %
B Ratio		1	2.29	2.79

表格 4-3 EDX 成分分析，各個樣品的原子數量百分比。Ratio，表示把 Nd 的比例當作 1，相對 Ba、Cu 的比例。



4.2 薄膜濺鍍

我們選用 Sample B 的條件製做成兩吋靶材，再用雙軸式磁控濺鍍系統，濺鍍在不同的基板上。

4.2.1 鋁酸鑭基板

首先我們選用的基板為單晶的鋁酸鑭(LaAlO_3)基板，改變不同鍍膜溫度找出 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 濺鍍在鋁酸鑭基板上的最佳化條件，我們固定壓力為 400 mtorr，以及 RF 功率為 60 瓦只改變鍍膜時的溫度做濺鍍。接著將濺鍍完成的薄膜做四點量測，得到如圖 4-8 以及表格 4-4 之結果，我們可以發現隨著鍍膜溫度的增加，其薄膜之臨界溫度也跟著增加，在 740 °C 臨界溫度甚至將近 90 K，成長溫度改變大約只有 60 °C，而臨界溫度卻從 76 K 一直增加至將近 90 K，足以見得溫度對薄膜品質的影響。

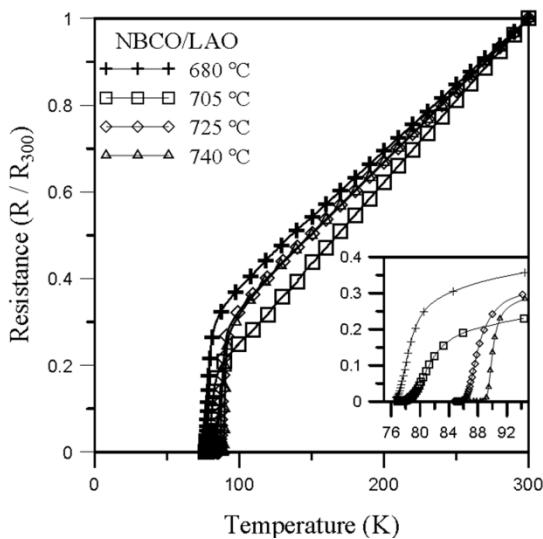


圖 4-8 NBCO 不同鍍膜成長溫度在鋁酸鑭基板之溫度-電阻關係圖；插圖為將溫度-



電阻關係圖顯示在 75–95 K 之間，臨界溫度明顯的隨著溫度增加而跟著增加，在 740°C 臨界溫度將近 90 K

Nb ₂ Ba ₂ Cu ₃ O ₇ Deposition Parameter			
Temperature	Pressure	RF Power	T _c
680 °C	400 mtorr	60 W	77.0 K
705 °C	400 mtorr	60 W	79.2 K
725 °C	400 mtorr	60 W	86.5 K
740 °C	400 mtorr	60 W	89.6 K

表格 4-4 NBCO 成長在單晶鋁酸鑭基板的鍍膜條件。

接著我們用 Arrhenius type equation $\rho = \rho_0 e^{-U/T}$ ，把圖 4-8 的溫度-電阻圖做轉換，結果如圖 4-9；再對得到的圖形做 Fitting，Fitting 後的斜率便是釘扎能(pinning energy; U)，我們也發現釘扎能大小隨著臨界溫度增加而跟著增加。根據文獻[19]，品質良好的 YBCO 薄膜在低磁場的釘扎能大約為 80000 K，而我們做出來的 NBCO 的釘扎能雖然沒有高於 YBCO 的釘扎能，但數量級上是相同的，其他團隊有濺鍍出 T_c 為 95 K 上下的薄膜，依照我們實驗上的趨勢：臨界溫度增加其釘扎能也會增加，那麼我們預期只要能濺鍍出臨界溫度更高的薄膜，那麼 NBCO 薄膜在應用上或許有機會優於 YBCO 薄膜。

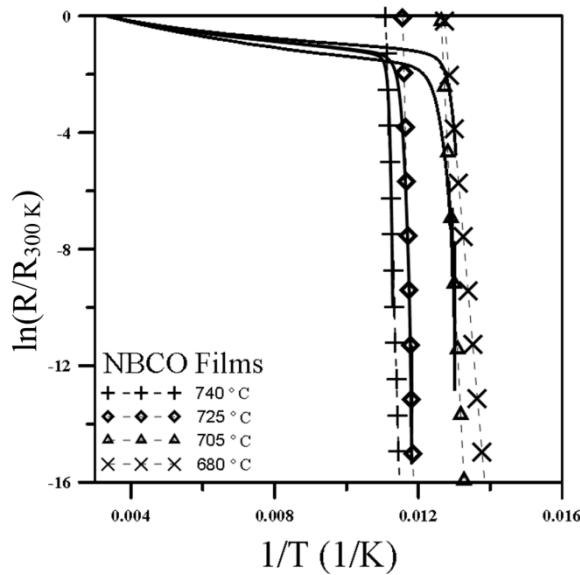


圖 4-9 運用 $\rho = \rho_0 e^{-U/T}$ 之關係，求得釘札能 U ；虛線為 fitting 之結果，其斜率便為釘札能。

Deposition Temperature	680 °C	705 °C	725 °C	740 °C
T_c	77.0 K	79.2 K	86.5 K	89.6 K
Pinning Energy	9072	18984	23778	67830

表格 4-5 NBCO 薄膜以不同溫度成長之釘札能。

最後我們拿鍍膜條件為 680 °C 和 725 °C 的薄膜，拿去做 AFM，觀察表面粗糙度 (roughness)。圖 4-10 是我們掃 AFM 的結果，其表面粗糙度分別為 4.8 nm 以及 1 nm，而釘札能通常是由缺陷造成，在表格 4-5 可以發現，雖然成長溫度在 725°C 的薄膜其表面平整度較好，但其釘札能還是大於 680°C 的薄膜，我們從此可以看出，或許表面的平整度對於釘札能的影響，並沒有太直接的關係。

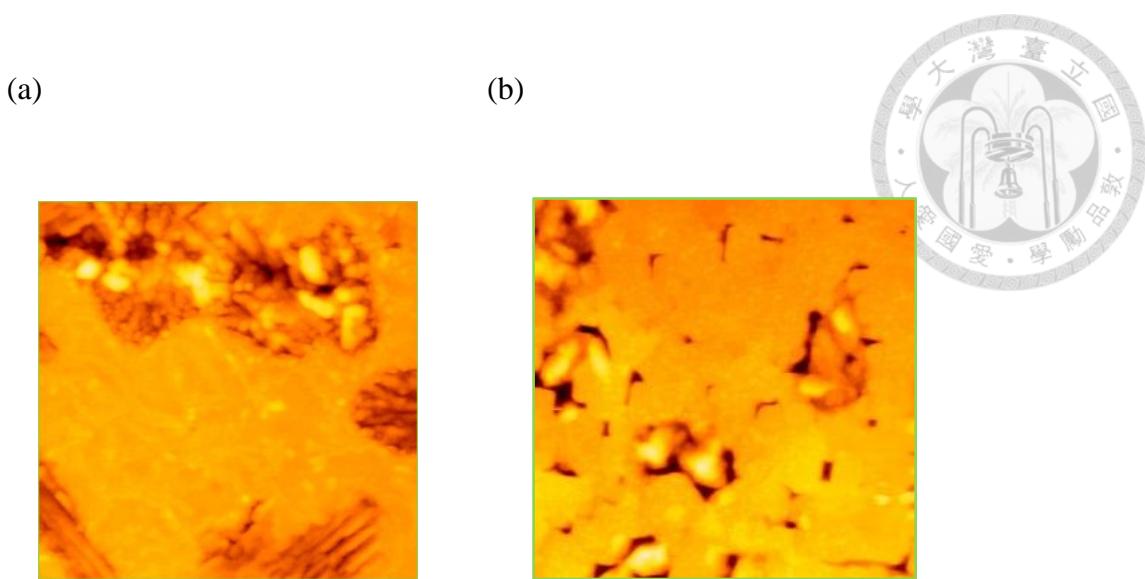


圖 4-10 AFM 表面分析圖(a)680 °C (b)725 °C。

4.2.2 鈦酸鋯基板

接著我們將鋁酸鈸基板改成鈦酸鋯(SrTiO_3 ；STO)，一樣只改變溫度，其他條件皆相同的情況下再繼續濺鍍薄膜，發現改變了許多鍍膜的溫度，但薄膜量測結果 T_c 最高就是 81 K。於是我們開始嘗試改變 RF 功率，結果如圖 4-11，從 60 W 開始往上增加，並在各個不同功率下改變鍍膜溫度，以尋求不同功率下最佳化的鍍膜條件。在 RF 功率為 80 W 的情況下量測結果發現 T_c 獲得了大幅的提升，在 90 W 時濺鍍出最好的薄膜 T_c 已提升到 87.5 K，代表在功率小的時候，比較重的原子可能比較難被氰離子轟擊出，故造成薄膜的品質不夠好。

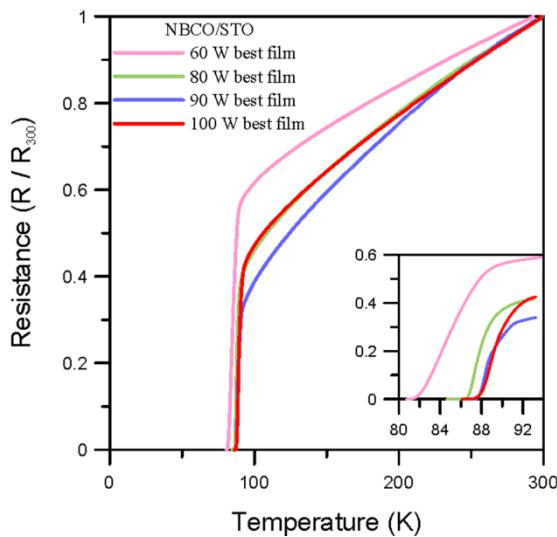
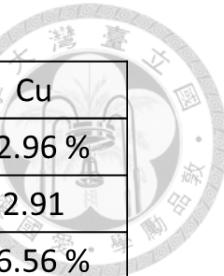


圖 4-11 不同 RF 功率成長板鈇鋨銅氧薄膜在鈦酸鋯基板，圖為不同功率下臨界溫度最高之薄膜的溫度-電阻關係圖。插圖為將溫度-電阻關係圖顯示在 80-94 K，可以看到隨著功率加大至 80 W，臨界溫度將大幅提升至 86 K。

RF Power	60 W	80 W	90 W	100 W
T_c	81 K	86.5 K	87.5 K	87 K

表格 4-6 不同 RF 功率下濺鍍出最佳化的薄膜，與之對應的 T_c 。

為了要驗證我們的想法，我們拿 90 W, T_c 最高的薄膜做了成分分析，再拿鍍膜時使用的靶材做比較，結果如表格 4-7。我們發現 Nd、Ba 原子佔的百分比大幅的下降，從元素表之道 Nd、Ba 的原子量分別是 144.24 以及 137.33 原子本身的重量就比 Cu(原子量:63.546)大的許多，以相同力道撞擊，重量較輕的會比較容易噴濺出來，這或許就可以解釋，為什麼 Cu 的佔的比重變多，而 Nd、Ba 佔的比重卻下降的原因。



Sample	T _c (K)	Nd	Ba	Cu
Target	80	7.87 %	18.04 %	22.96 %
Target Ratio		1	2.29	2.91
Thin films	87	3.90 %	14.50%	26.56 %
Films Ratio		1	3.71	6.8

表格 4-7 薄膜和塊材之 EDX 比例成分分析。

4.3 表面阻抗量測

對於一個微波元件來說，基板的正切損耗($\tan\delta$)大小我們會希望數量級在 10^{-4} ，這樣製作出來的元件，其微波訊號在基板上的損耗才能達到一可接受範圍。 SrTiO_3 的晶格大小為 3.902 \AA ，而 LaAlO_3 的晶格大小為 3.821 \AA ，其大小都和 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的晶格接近，但 SrTiO_3 的基板正切損耗為 6×10^{-2} ，明顯不適合用來製作微波元件，而 LaAlO_3 的基板，基板本身就會有天然的花紋，此花紋產生的邊界，對於微波訊號的傳輸都會造成影響。 MgO 的晶格大小為 4.213 \AA 正切損耗為 5×10^{-4} ，雖然在晶格上不是這麼匹配，但我們可以用增加緩衝層的方法去使之晶格匹配，有很多不一樣的緩衝層可以選擇，這些在文獻上都可以參考，而其損耗足足比 SrTiO_3 小了兩個數量級，在這三個基板當中，是 MgO 為最理想的微波元件。

那麼在緩衝層(Buffer layer)上面，我們選擇用 SrTiO_3 ，首先增加一層 SrTiO_3 在晶格匹配上能夠改善 MgO 的晶格不匹配問題，而將 SrTiO_3 當作緩衝層由於其厚度很薄，故正切損耗可以忽略不計，再者， SrTiO_3 其介電常數很大，這在微波上是一個很好的性質，意即只要改變電場，便可以讓一個微波元件的中心頻率做改



變，成為一可調式元件(Tunable device)，可調式元件也是很多團隊在研究的方向。

綜合以上在 MgO 基板上先夾一層 SrTiO₃ 緩衝層再鍍上超導薄膜，最後量測其表面電阻的大小，我們便可以知道 SrTiO₃ 的緩衝層對整個微波性質的影響，這也是我們想要探討的目標。

我們先經由 IE3D 電磁分析軟體做模擬，決定我們的中心頻率，再利用模擬軟體，模擬出符合此中心頻率的微帶線(microstrip)之長及寬，便設計光罩並送交製作。接著薄膜鍍出來後，便可開始進入黃光製程，最後用濕蝕刻便完成我們的微帶線轉印。我們使用的是 MgO 雙拋基板，微帶線製作完畢後，我們翻至背面，再鍍上一層 NBCO 最為接地層(Ground plane)，到此為止，便完成元件的所有的製作。

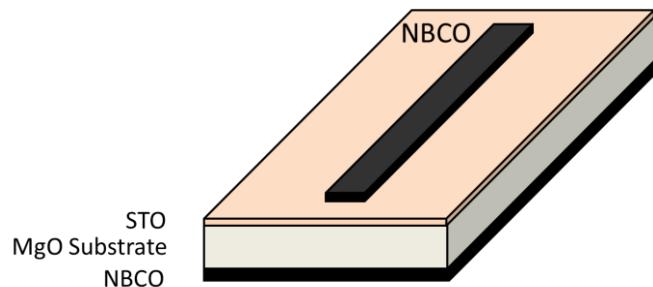


圖 4-12 元件完成之示意圖。在氧化鎂基板上先鍍上 STO 緩衝層，上下分別為 NBCO 微帶線以及接地面。

4.3.1 金-表面電阻

我們用前面提到的 Probe Coupling 的方法，做薄膜的表面電阻量測。我們用 IE3D 微帶線模擬出來的結果如表格 4-8：

Length (mm)	Width (mm)	Center Frequency (GHz)
8.974	0.48	8.00



表格 4-8 以 IE3D 模擬出來之微帶線長、寬、厚度以其所對應的中心頻率。

我們先嘗試用不同厚度的金樣品(表格 4-9)以及不同長度的 SMA 接頭(圖 4-13)做量測。圖 4-14 為將做好的元件放置鍍金的量測盒中，準備放置冷卻式網路分析儀量測系統。

Sample	A	B	C
Thickness	100 nm	500 nm	1000 nm

表格 4-9 不同厚度的金薄膜樣品。



圖 4-13 本實驗中使用之長度不同的 SMA 接頭。



圖 4-14 製作好的樣品，放置至量測盒內。

我們模擬出的微帶線長度以及寬度，對應的中心頻率在 8 GHz，根據計算集膚深度的公式：

$$\delta_s = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu \sigma}}$$

σ 為材料的電導率； ω 為交流電的頻率； μ 為導體的絕對磁導率。換算下來金的集膚深度 δ_s 大約為 1000 nm。圖 4-15 可以看到，隨著薄膜厚度增加越接近集膚深度，中心頻率也越靠近我們模擬出的結果。在此量測中，我們發現 SMA 的長度也會影響我們的中心頻率以及插入損耗(I.L.)，而且隨著薄膜越來越厚，其損耗也越小。然而不同長度的 SMA 會造成對量測的影響，用前端較長的接頭其中心頻率會增加，以及其 I.L. 值會改變，而 I.L. 值的改變是符合文獻[2]上的結果。

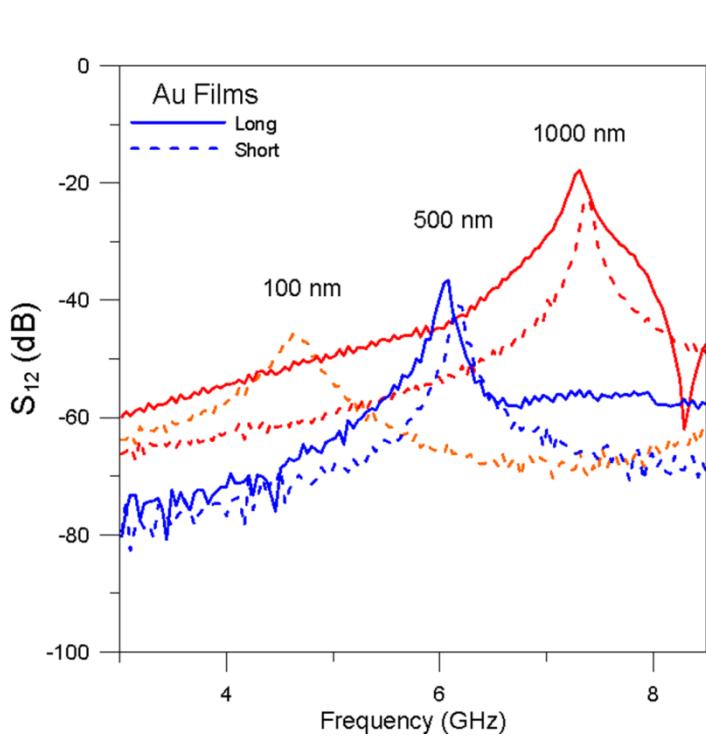


圖 4-15 不同厚度的金以及不同長度的 SMA 接頭，網路分析儀量測之結果。

	100 nm		500 nm		1000 nm	
	f_0	I.L.	f_0	I.L.	f_0	I.L.
Long			6.03 GHz	-36	7.30 GHz	-18
Short	4.6 GHz	-45	6.18 GHz	-39	7.39 GHz	-24

表格 4-10 不同厚度的金，其量測之中心頻率與 I.L. 值之比較。

我們把 1000 nm 的金樣品，升至 300°C 做退火處理，使之金屬能和基板的附著性增加，從圖 4-16 我們看到，金的 I.L. 值雖然降低，但中心頻率卻做偏移，這可能是因為做加熱後因為樣品受熱脹冷縮的影響，導致薄膜的長度和我們當初設計的會有所偏差，從 IE3D 的模擬上我們也可以發現，一旦長度增加，中心頻率的確會往下偏移，符合實驗結果。

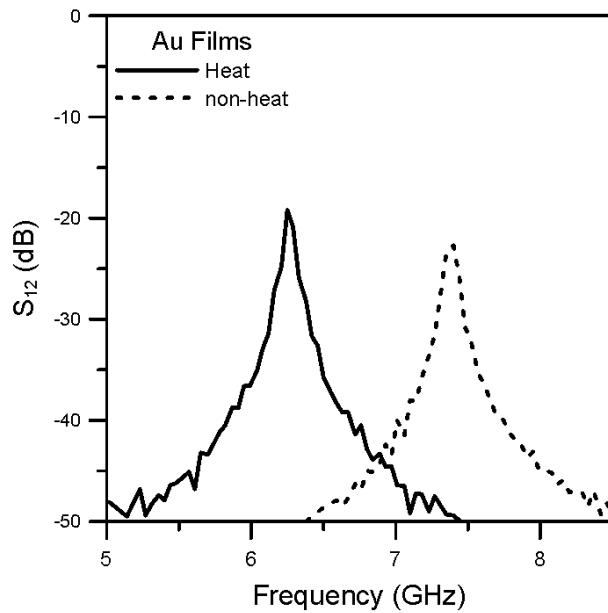


圖 4-16 將 1000 nm 的金樣品，做退火處理，發現其中心頻率做偏移。

我們接著對樣品做降溫，從圖 4-17 可以明顯發現，隨著溫度降低， Q 值會增加，這是由於金的電阻會隨溫度下降而降低，然而電阻下降表示微波傳遞過程中的損耗降低，其失真程度也降低，故 Q 值會當然會因此而增加。所以我們預期超導體進入零電阻態時， Q 值應該能夠大幅的增加。我們將得到的 I.L. 及 Q 值代入公式，得到其表面電阻在室溫(300 K)為 $74.5 \text{ m}\Omega$ ，當降到 77 K 時大小為 $27.7 \text{ m}\Omega$ 。

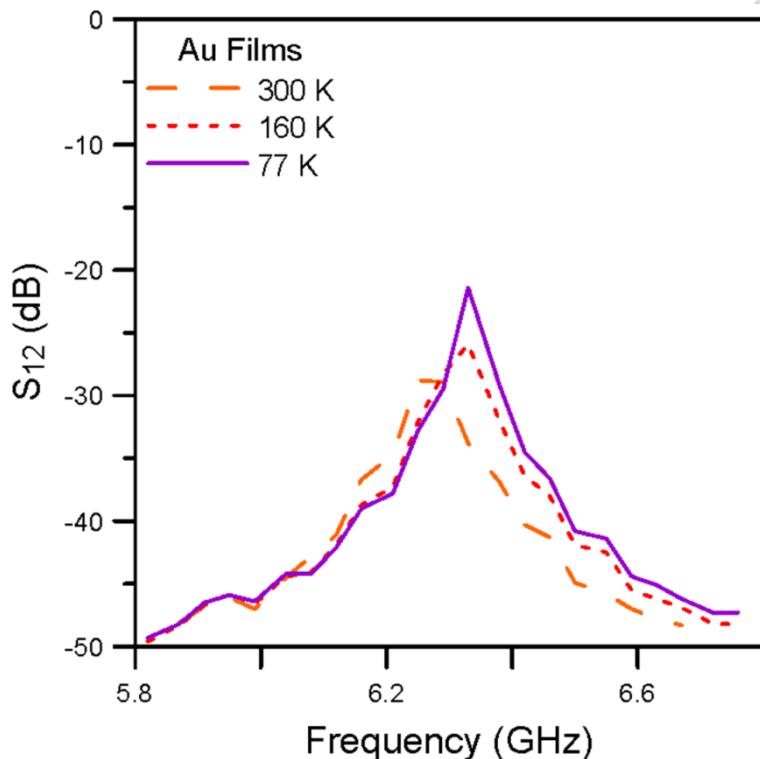
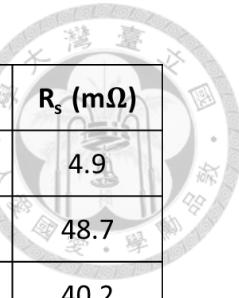


圖 4-17 降低溫度，網路分析儀量測 S_{12} 參數。

Temperature	300 K	160 K	77 K
I.L.	-29	-25	-21
Q	72	90	195

表格 4-11 金在不同溫度下，網路分析儀量測到的 Q 值以及 I.L. 值。

最後我們將所有數據整理成表格 4-12，我們可以發現，隨著中心頻率的增加，表面阻抗也會跟著增加和文獻[20]上的數據是相符合的。我們再將表格做成圖 4-18，可以發現其表面阻抗和頻率呈現一接近線性的關係，此一關係也是符合文獻[21]上的結果。這表示此探針耦合量測法(Probe Coupling Method)，對量測表面電阻而言確實是相當實用。



thickness	SMA	anneal	I.L (dB)	Q	f _o (GHz)	R _s (mΩ)
100 nm	Short	X	-45	16	4.6	4.9
500 nm	Short	X	-39	52	6.18	48.7
	Long		-36	60	6.03	40.2
1000 nm	Short	X	-24	103	7.39	67.5
	Long		-18	93	7.30	68.6
1000 nm	Short	O	-18	93	6.26	55.3
	Long		-16.2	94	6.24	52.6

表格 4-12 各個不同條件下表面阻抗與其 I.L.、Q、f₀ 之關係。

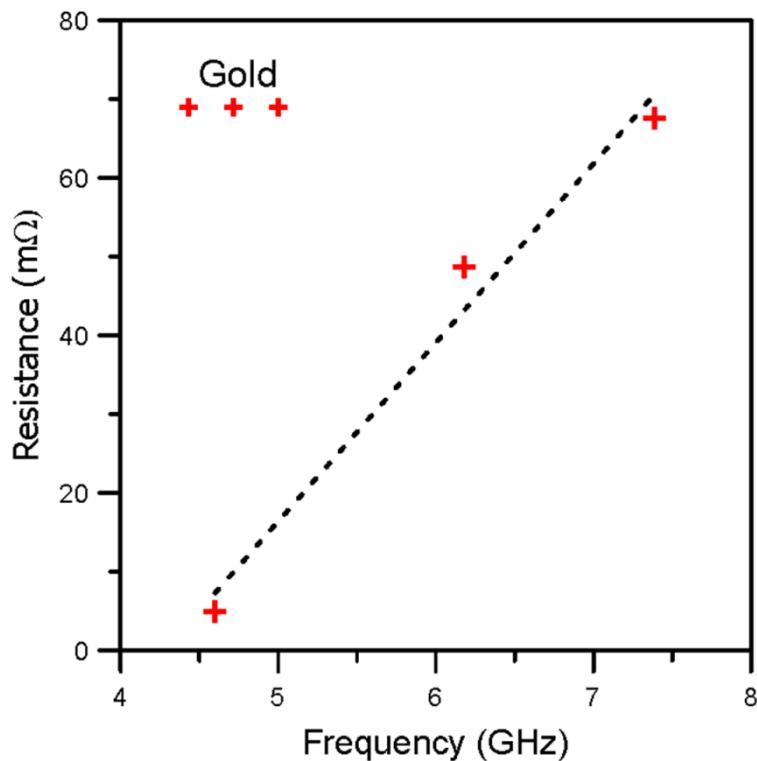


圖 4-18 表面阻抗與頻率之對應關係。



4.3.2 長鈇銅銅氧化鎂基板

接下來我們嘗試在氧化鎂基板上成長 NBCO 薄膜。RF 功率、鍍膜溫度、氣體壓力等條件，已嘗試各種不同參數，圖 4-19 是我們濺鍍在 MgO 基板上臨界溫度(T_c)最高的薄膜，但其臨界溫度和鈦酸鋨、鋁酸鑭比起來是低非常多，原因在於氧化鎂的晶格常數為 4.2 \AA ，而從 Data Base 計算鈇銅銅的晶格常數大約是 3.89 \AA ，在晶格上是非常不匹配，再者根據文獻，由於 Nd^{2+} 和 Ba^{2+} 大小相近，很容易有互相取代的現象發生，導致薄膜成分會和靶材有所偏差，而文獻[22]上也表示由於 Nd^{2+} 的原子半徑和 Y^{3+} 的原子半徑相比是大得多，故和 YBCO 相比，在 NBCO 結構中氧氣是較不容易進入的。故成長 NBCO 的條件是比成長 YBCO 的條件較嚴苛許多。

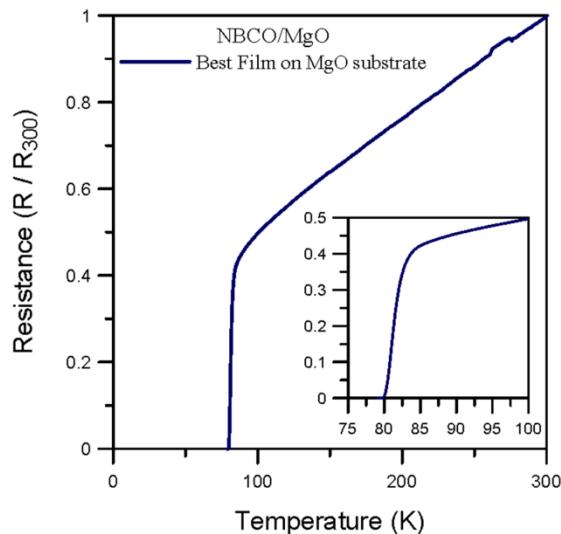
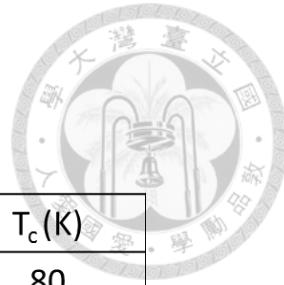


圖 4-19 NBCO 鍍膜成長在氧化鎂基板上之溫度-電阻關係圖；插圖為將溫度-電阻關係圖顯示在 75–100 K，其臨界溫度為 80 K。

我們將薄膜掃 AFM，得到圖 4-20 之結果我們可以看到，成長在氧化鎂基板上的薄膜，其薄膜的表面平整度和鋁酸鑭上濺鍍 NBCO 相比是相對較差的，這應該也



和晶格係數上的不匹配有一定程度上的關係。

Substrate	Ra (nm)	Thickness (nm)	T _c (K)
MgO	7.944	280	80

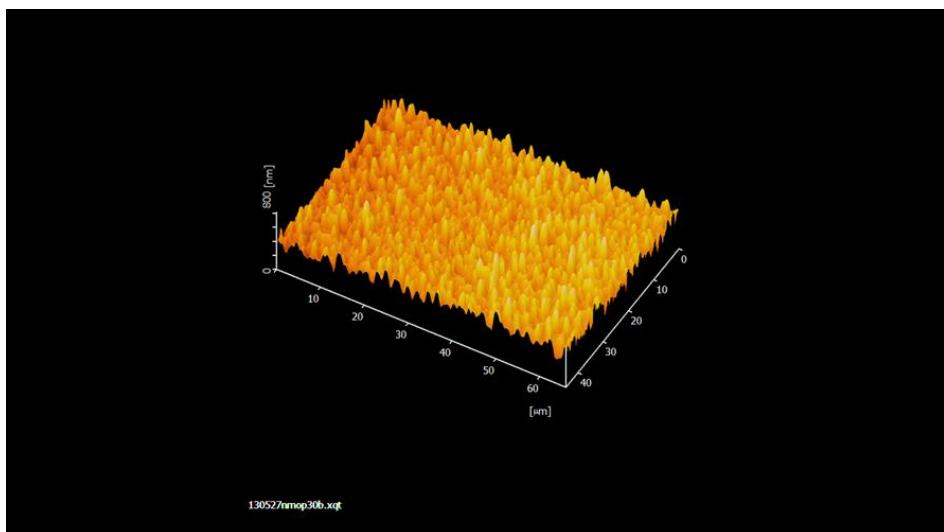


圖 4-20 NBCO 成長在 MgO 基板上之 AFM 三維圖。

4.3.3 滅鍍 NBCO/STO/MgO 結構

有鑑於，MgO 上的表面平整度不佳，以及晶格上的不匹配，我們決定使用 SrTiO₃(STO)，當作緩衝層。我們先在氧化鎂基板上，成長 STO 薄膜，再使用 XRD 分析以確定 STO 有成長在 MgO 基板上。圖 4-21 上來看，其表面平整度為 0.8 nm，平整度非常良好，在，從圖 4-22，出現了 STO(002)的峰值，證明我們的 STO 的確有沿著 MgO 基板的晶格方向成長，我們將 STO/MgO 結構在滅鍍上 NBCO，接著做四點量測以及 XRD 分析，從圖 4-22 以及 4-24 可以看到，我們的 STO 的確有成長上去，但我們用此薄膜做四點量測，結果在 77 K 仍然沒有出現超導性。圖 4-22 經過計



算,STO 成長再 MgO 基板上,其 c 軸的方向的長度為 3.882 \AA ,和理論上的 3.902 \AA ,長度略為縮短,因為氧化鎂基板本身晶格常較大,成長在其基板上,為了要符合其晶格常數,故 a、b 軸方向會增加,c 軸方向會略微縮短,符合實驗結果;圖 4-23,成長在 STO 基板上的鈦銀銅氧薄膜,其 c 軸方向晶格常數為 11.704 \AA 和圖 4-24 做比較,成長在 STO 緩衝層上的 NBCO 其 c 軸方向長度約為 11.689 \AA ,我們可以發現成長在 STO 緩衝層上的 NBCO,其晶格的確有因為不匹配的問題而被壓縮。有鑑於 XRD 的分析,我們應該增加 STO 的厚度,以增加其 a-b 軸的匹配程度,這樣或許就有機會鍍出品質良好的鈦銀銅氧薄膜。

Substrate	Films	Ra (nm)	Thickness (nm)
MgO	STO	0.8394	30.2

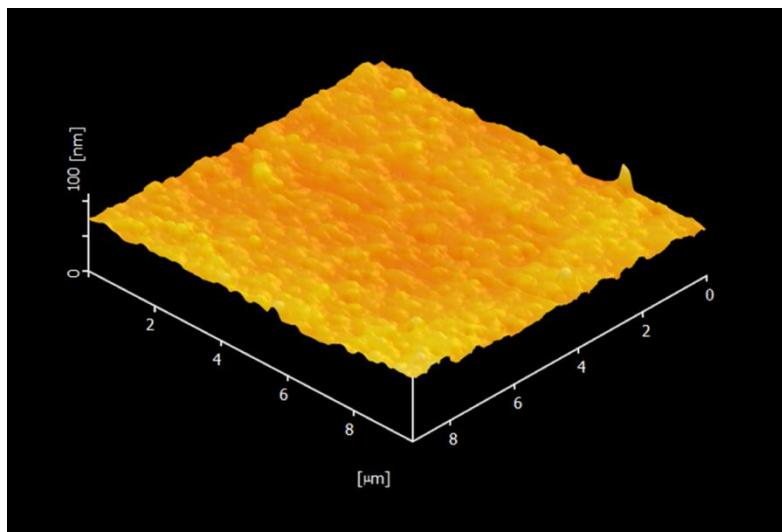


圖 4-21 STO 成長在 MgO 基板上之 AFM 三維圖。

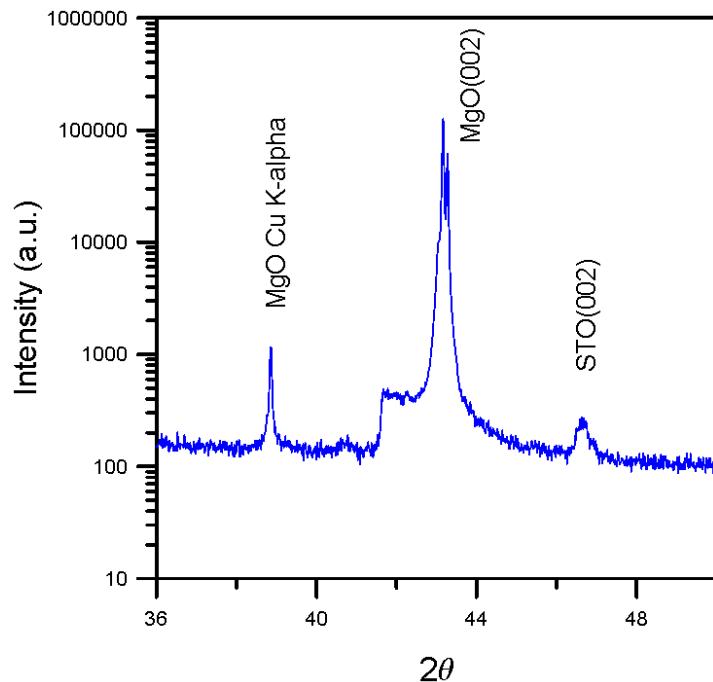


圖 4-22 STO 成長在氧化鎂基板上之 XRD 分析圖。

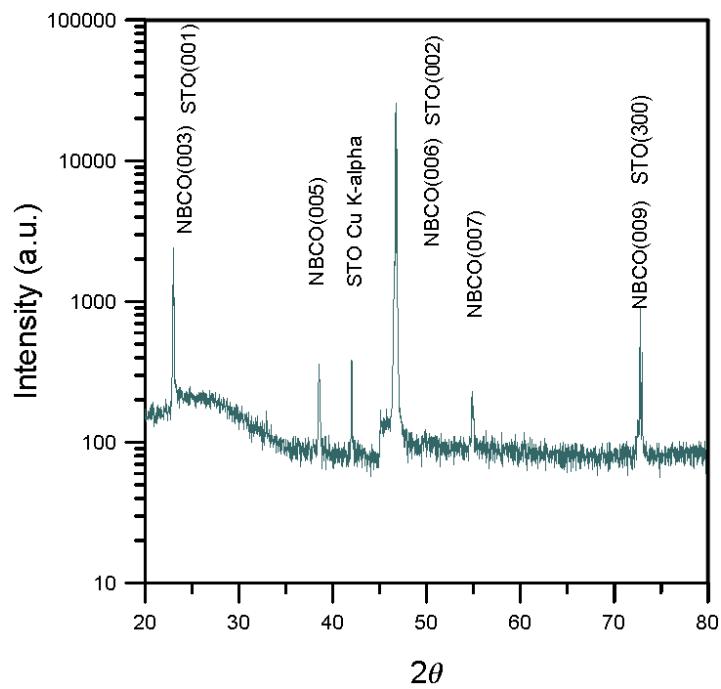


圖 4-23 鈸鋇銅氧成長在鈦酸鈼基板上之 XRD 分析圖。

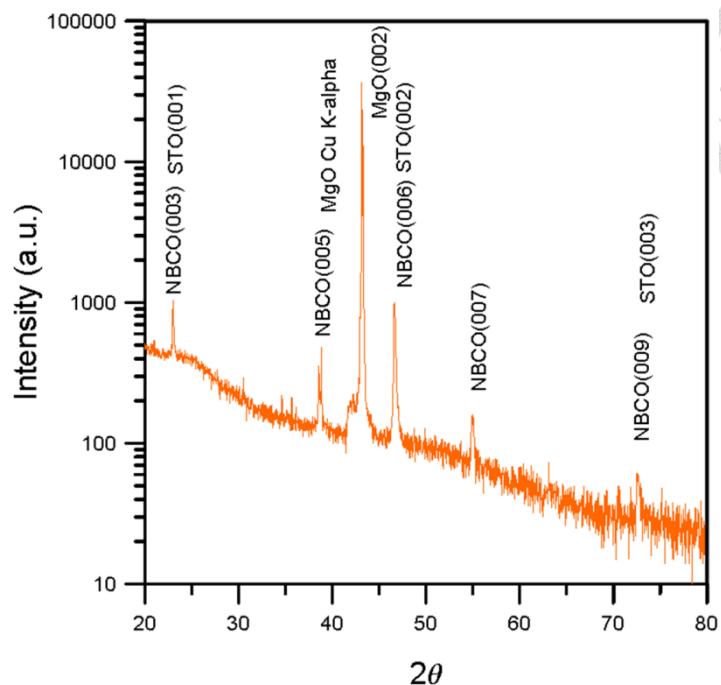


圖 4-24 NBCO/STO/MgO 成長在氧化鎂基板上之 XRD 分析圖。



第五章 結論

1、本次實驗使用鈇鋨銅氧($NdBa_2Cu_3O_7$)我們發現燒結塊材時必須通以流動的氧氣才可以得到有超導特性的塊材，這或許是由於 Nd^{2+} 的原子半徑 Y^{2+} 大，所以整個結構會導致氧不容易進入以至於出現半導體的特性。成長在 LAO 的基板上之薄膜其 T_c 將近 90 K，我們計算出此薄膜之釘扎能大小約為 67000 K，發現其大小和文獻中的低場的鈇鋨銅氧薄膜差不多，故鈇鋨銅氧也是製作元件不錯的材料選擇。成長在鈦酸鋨上的鈇鋨銅氧，因為各個原子的原子量不同，故以動量相同的氰離子去轟擊靶材，相較之下，鈇會比較不容易被轟擊出來，導致 Nd : Ba : Cu 在比例上和濺鍍的靶材有所差異，故濺鍍時必須增加 RF 的功率，才能得到品質較佳的薄膜。而從 EDX 結果來看，或許接下來應該在靶材中多參雜些鈇使之含量增加或許有機會使薄膜得到更好的品質。

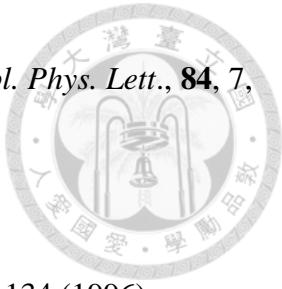
2、而對於探針耦合式微帶共振器，金樣品隨著厚度越接近集膚深度，其中心頻率越接近我們以 IE3D 模擬出的頻率。而金樣品經過退火其中心頻率會降低，可能因為熱膨脹，導致金的長度改變，以至於中心頻率跟著改變。從各個不同條件下的樣品，我們求得其表面電阻之結果，發現其表面電阻會隨著頻率增加而增加呈現一線性關係。

3、我們在 MgO 基板上成功長出單晶的 STO 薄膜。濺鍍在 MgO 基板上的 NBCO，其品質都不好，在 77 K 並沒有出現超導的零電阻現象。即便我們增加 STO 緩衝層，其成效也不彰。從 XRD 圖計算出其 c 軸方向，我們發現成長在 STO 緩衝層上的鈇鋨銅氧，其 c 軸方向的晶格常數的確縮短了，表示 a-b 軸還是有一定程度的晶格上的不匹配，或許再增加 STO 的厚度，使其晶格更接近 STO 原來的大小(3.89 Å)，是我們接下來能做改良的地方。

參考文獻



- [1] Kamerlingh Onnes, H., *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*; 120b (1911).
- [2] Meissner, W.; R. Ochsenfeld. *Naturwissenschaften* **21** (44), 787–788.(1933)
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Z. Physik, B* **64** (1), 189–193 (1986).
- [4] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. *Phys. Rev. Lett.* **58** (9), 908–910 (1987).
- [5] A. Schilling, M. Catoni, J. D. Duo, and H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- [6] S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, and P. C. Canfield. *Phys. Rev. Lett.* **86** (9), 1877 (2001).
- [7] Yoichi Kamihara, Hidenori Hiramatsu, Masahiro Hirano, Ryuto Kawamura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, *J. AM. CHEM. SOC.* **9(128)**., 31, 10013 (2006)
- [8] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe,Masahiro Hirano, and Hideo Hosono, *J. AM. CHEM. SOC.* **9 (130)**, 11, 3297 (2008)



- [9] Steen B. Schougaard, Mehnaaz F. Ali, and John T. McDevitt, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 7, 16 (2004).
- [10] M. Ban, Y. Mizuno, K. Suzuki, Y. Enomoto, *Physica C* **270**, 129-134 (1996).
- [11] J. G. Lin, C. Y. Huang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, X. W. Cao, and J. C. Ho, *Phys. Rev. B* **51**, 12900 (1995).
- [12] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi, and M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 633 (1994).
- [13] P. W. Anderson, and Y. B. Kim, *Rev. of Mod. Phys.*, **39**(1964).
- [13] J. Lee, M. S. Uhm, and I. B. Yom, *IEEE Microwave Wireless Compon. Lett.*, **14**, 6, 271-273 (2004).
- [14] 傅勝利，”電子材料”，全華，民國 89 年。
- [15] Daisuke Okai, Masanobu Kusunoki, Masashi Mukaida, and Shigetoshi Ohshima, *Electronics and Communications in Japan*, Part 2(86), 4 (2003).
- [16] Pucel RA, Massé DJ, Hartwig CP. Losses in micro-strip. *IEEE Trans Microwave Theory Tech*, **16**, 342–350 (1968).
- [17] Chang WH. *J Appl Phy*, **50**, 8129-8134 (1979).



- [18] Seung-Hyun Moon and Byungdu Oh, *Physica C* 282-287 677—678 (1997).
- [19] H. C. Yang, L. M. Wang, and H. E. Horng, *PRB*, **59**, 8956 (1999).
- [20] H.Piel, G. Muller, *IEEE Trans. on magnetic*, **27**, 2 (1991).
- [21] D. E. Oates, A.C. Anderson, SPIE vol. 1187 Processing of Films for High T_c Superconductor Electronic (1989)
- [22] Daisuke Okai, Masanobu Kusunoki, Masashi Mukaida, and Shigetoshi Ohshima, *Electronics and Communications in Japan*, **86**(2), 4 (2003)