

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

無序Co/SiO<sub>2</sub>系統研究與

其SIF穿隧接面製作

Studies of disordered granular Co/SiO<sub>2</sub> system and  
the fabrication of its SIF tunneling junction

研究生：王聿宸

指導教授：許世英 副教授

中華民國九十六年七月

無序Co/SiO<sub>2</sub>系統研究與其SIF穿隧接面製作

**Studies of disordered granular Co/SiO<sub>2</sub> system and  
the fabrication of its SIF tunneling junction**

研究生：王聿宸

Student : Yu-Cheng Wang

指導教授：許世英

Advisor : Shih-Ying Hsu

國立交通大學



A Thesis

Submitted to Institute of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electrophysics

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

# 無序 Co/SiO<sub>2</sub> 系統研究與其 SIF 穿隧接面製作

研究生：王聿宸

指導教授：許世英 副教授

國立交通大學電子物理研究所

## 中文摘要

本論文旨為研究三維顆粒結構 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品之電性傳輸性質與探討其 SIF 穿隧接面製作技術與其穿隧傳輸結果。

無序 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品是以共同濺鍍的方式製作；樣品涵蓋從弱無序到強無序區域；無序性落於過渡地帶的樣品，其低溫時電阻率與溫度關係具有  $\rho \propto \ln T$  形式，符合 Beloborodov 等人考量電子電子交互作用力修正結果在較大能量時的電導與溫度關係形式。該理論預測顆粒與顆粒之間的耦合強度(穿隧電導)與電子電子庫侖作用力強度的競爭結果決定了樣品的電子傳輸性質  $g_T$ ；使得當顆粒與顆粒之間的穿隧電導接近關鍵穿隧電導  $g_T^C$  時，樣品落於過渡地帶，而當  $g_T > g_T^C$  時樣品為金屬態至弱無序地帶； $g_T < g_T^C$  時，樣品偏向強無序地帶至絕緣態。理論預期過渡地帶之  $\rho \propto \ln T$  形式，乃是顆粒結構樣品在金屬絕緣相變地帶的特殊行為，我們的研究結果顯示顆粒結構 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品的確具有一較寬的過渡地帶  $\rho \propto \ln T$  區域，此特性並沒有發生在較均勻融合如 Cu<sub>x</sub>Ge<sub>100-x</sub> 的無序系統。

穿隧接面樣品製作採用熱蒸鍍製作 Pb 或 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 底電極，接續熱蒸鍍 Al 以進行氧氣的輝光放電生成 AlO<sub>x</sub> 氧化層，最後共同濺鍍 Co/SiO<sub>2</sub> 頂電極。接面製作原目的為使用 Tedrow 等人提出的平行電容板形式電子穿隧技術來分析磁性無序鈷樣品的自旋極化率。我們成功製作 Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面並量測穿隧電導電壓關係隨外加磁場之變化趨勢，發現第一類超導體 Pb 的臨界磁場 H<sub>C</sub> 太小，以至於低磁場下因 Zeeman splitting 造成的峰值分裂能差太小，能量解析度不足。因此我們嘗試結合第二類超導體 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 高臨界磁場 H<sub>C2</sub> 的特性，預期在費米能面附近達到更大的解析空間。結果由所製作 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 樣品穿隧電導電壓關係，我們認為目前所製成這一系列接面，可能更傾向形成其他形式如 N-I-disordered N 與 S-N-I-disordered N 結構接面。

# **Studies of disordered granular Co/SiO<sub>2</sub> system and the fabrication of its SIF tunneling junction**

Student : Yu-Cheng Wang

Advisor : Dr. Shih-Ying Hsu

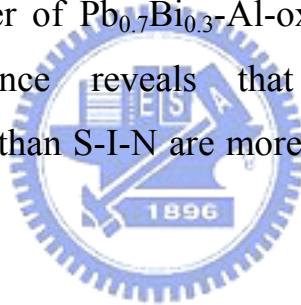
Department of Electrophysics, National Chiao Tung University

## **ABSTRACT**

The goal of this research is to study the transport properties of the 3D disordered granular Co/SiO<sub>2</sub> system and to investigate the fabrication and tunneling transport property of its SIF tunneling junction.

The Co/SiO<sub>2</sub> samples were prepared using a magnetic co-sputtering system. They span from weakly to strongly disordered regimes. Samples in the crossover regime show  $\rho \propto \ln T$  behavior at low temperatures in coincidence with the theoretical correction taken account of the e-e interaction by Beloborodov et al. in the large energy scales. The competition between coupling strength (tunneling probability) and e-e Coulomb interaction among granules determines the transport property of the system,  $g_T$ . When  $g_T \approx g_T^C$  (critical tunneling conductance) the system is in the crossover regime from weak to strong disorder. While  $g_T > g_T^C$  the system is weakly disordered and on the other hand,  $g_T < g_T^C$  the system is in strongly disordered regime. The  $\rho \propto \ln T$  behavior is the characteristic of the granular system in the metal-insulator transition. For granular Co/SiO<sub>2</sub> system, it has been found that there is indeed a  $\ln T$  regime corresponding to a broader crossover regime from weak to strong disorder. For more homogeneously disordered Cu/Ge system, the crossover regime is rather small.

The tunneling junction was fabricated as follows. Firstly, Pb or  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  was evaporated onto glasses as bottom layer, Al was then evaporated onto the bottom layer and proceeded with  $O_2$  glow discharge to grow oxide layer, and finally the Co/SiO<sub>2</sub> film were co-sputtered to form the top layer. The technique of spin-polarized tunneling in a planar junction geometry provided pioneerly by Tedrow et al. was adopted to obtain the spin polarization of disordered Co/SiO<sub>2</sub> samples. This is our original motivation. We have successfully produced the Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> tunneling junction and have measured its voltage dependent tunneling conductance in various of magnetic fields. Due to the low critical field of Pb, the Zeeman splitting energy shift between conductance peaks in low magnetic field is not big enough and hence, our IV measurement can not resolve. Therefore the  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  alloy with high critical field  $H_{C2}$  were chosen to replace Pb as bottom layer of  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> junction. However, the tunneling conductance reveals that the N-I-disordered N and S-N-I-disordered N rather than S-I-N are more likely to be the realistic junction structure.



# 誌謝

完成這本論文，我要向下列人士表達我個人的誠摯謝意：許世英教授——若沒有你的專業，這本論文無法完成。謝謝你的指導，讓我成為一個更卓越的人。鍾廷翊、劉凱銘、王蕙琦、張嘉顯、林佩真、葉勝玄與低溫量子物理實驗室成員——謝謝你對所研究之事物付出的時間、理性及熱情，以及不論感覺好壞你時常給予我的支援，這些幫助對我很重要，謝謝你的付出。謝太炯、朱仲夏、林烜輝、溫增明、陳振芳、陳永富、白啟光、陳衛國、林登松、林俊源、楊賜麟、鄭舜仁、黃凱風、金周新以及鄭良偉、梁瓊惠、曾華璧、陳大明、余明忠等在我就讀大學與研究所時分別給予我專業課程與通識教育的許多教授，以及洪天河、徐純妹、范揚盛、曹聖立、吳榮林——謝謝你長時間以來有形無形的陪伴；不論感覺好壞，你都曾分享給我你的時間，協助修復儀器設備、教導羅馬拼音與論文格式、與同學們一起撿垃圾、傾聽同學對生命的想法、為同學寫推薦函等；為了相處過程中你對同學的恩惠，謝謝你。黎嚴隆、陸亭樺、張力、翁小晴、陳先灝以及我在大學、研究所認識的學長姐、同學——你所分享給我的友誼單純、真誠並且自然，與你相處使我更加喜歡自己，謝謝你。徐琅教授、張博睿、施博真，與奈米生物光電實驗室成員——你們是目前我所認識最具企業家精神的研究團隊。謝謝你投注時間了解人性並給予接納，也感謝你的創意、對生命的熱情、與對他人的正面感染力，因著你們我親身經驗把負債轉為資產的眼光與充滿執行能力的紀律。我對你們所給我無條件的愛、鼓舞、肯定、接納，充滿不能言盡的感恩。我同樣謝謝你們的家人，因為你在幕後支持這個團隊。黃頌謙、沈靖容、蕭培廷、羅錦禎、許雅琴、楊淑珠以及王秋歲——能認識你是我生命中最可愛的奇蹟之一，謝謝你的耐心、活力、友情、直率與不損人的絕佳幽默。李雪惠女士——謝謝你所付出犧牲與無條件的愛。你對其他失去父母者深刻而實際的愛，在日後常讓我感覺自己是被愛的。我特別想念那些美味、夾著培根、蛋、小黃瓜或蕃茄切片與起司的烤土司，更感謝你讓我體會身為一個人所能做的最有勇氣的事就是，真誠地接納並作自己。邱月娥女士——謝謝你睿智的建言與鼓勵。你對人生的單純信念如同一線曙光，幫助我重新調整再出發。黃益祥先生與陳金鳳女士——謝謝你們全家人，你正面與積極的人生觀是我的好榜樣，你們提供的友伴關係更是我人生過渡時期裡，上帝恩典的最佳註解。姚民生先生與張千惠女士——謝謝你們及你們的家人，你是最棒的仲介，讓我漸漸展開這一生最有意義的友誼經營，而這僅是個開端；也感謝你將我視如己出。王昱婷小姐——一如你專業精湛的佛朗明哥舞蹈，你充滿熱情與真實的生活態度是我生命中的調味劑，感謝你和你的一切支持與陪伴。二重埔小天使們以及樂團歷任團長與團員——謝謝你對信仰與音樂所投入的熱忱，也感謝你接受我參與其中，我珍惜與你一起努力的時光。最重要的是：我的母親梅桂蘭女士——我要感謝你，你是上帝賜給我們家孩子最溫柔的強力女超人。我們的個性如此不同，但你所做的，就是為了接納與欣賞我原本的樣子所付出的一切努力我都感受得到！謝謝你如此用心。更感謝你在我身後默默為我禱告的每一句話、每一個字。你是最棒的優質媽媽！以及我的父親王恭(1953-1994)——謝謝你在小時候，帶我們去溪裡玩水、抓魚，陪我們拼圖、PK 任天堂，謝謝你在我小學時前往參加我的班級活動和畢業典禮，你的積極參與增添許多永難磨滅的美好回憶。更感謝你孝順與關懷弱勢族群的好榜樣，以及多年前你在病痛中讓我明白你深愛我的母親，並以我為榮。我非常懷念並感謝你。最後我要感謝此人：王聿宸，謝謝你學習接受自己特殊的步調與思考方式，並感謝你的努力與持守到底。身為你的朋友，我為你每一次的進步喝采，並以你為榮。

# 目 錄

頁 次

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 中文摘要 .....                                                                             | i   |
| 英文摘要 .....                                                                             | ii  |
| 誌謝 .....                                                                               | iv  |
| 目錄 .....                                                                               | v   |
| 表目錄 .....                                                                              | vi  |
| 圖目錄 .....                                                                              | vii |
| 符號說明 .....                                                                             | ix  |
| 第一章 緒論 .....                                                                           | 1   |
| 第二章 理論 .....                                                                           | 3   |
| 2.1 無序材料電子傳輸理論 .....                                                                   | 4   |
| 2.2 電子穿隧電流理論 .....                                                                     | 9   |
| 2.2.1 N-I-N接面的穿隧傳輸 .....                                                               | 9   |
| 2.2.2 S-I-N接面的穿隧傳輸 .....                                                               | 13  |
| 2.3 磁性材料自旋極化率 .....                                                                    | 16  |
| 2.3.1 自旋極化率理論 .....                                                                    | 16  |
| 2.3.2 S-I-N接面在外加微弱磁場的穿隧傳輸 .....                                                        | 20  |
| 2.3.3 S-I-F接面在外加微弱磁場的穿隧傳輸與自旋極化率分析 .....                                                | 21  |
| 2.3.4 BCS理論修正考慮自旋耦合與庫柏對拆散效應 .....                                                      | 24  |
| 第三章 實驗方法 .....                                                                         | 26  |
| 3.1 樣品製作 .....                                                                         | 27  |
| 3.2 樣品量測 .....                                                                         | 31  |
| 第四章 數據分析與討論 .....                                                                      | 32  |
| 4.1 無序對於 Co/SiO <sub>2</sub> 樣品電阻率的影響 .....                                            | 33  |
| 4.2 無序樣品的穿隧接面傳輸性質 .....                                                                | 39  |
| 4.2.1 Al-oxide-Pb穿隧接面傳輸性質 .....                                                        | 39  |
| 4.2.2 Pb-Al-oxide-Co/SiO <sub>2</sub> 穿隧接面傳輸性質 .....                                   | 40  |
| 4.2.3 Al-oxide-Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> 穿隧接面傳輸性質 .....                      | 42  |
| 4.2.4 Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> -Al-oxide-Co/SiO <sub>2</sub> 穿隧接面傳輸性質 ..... | 45  |
| 4.2.5 接面之其他製程結果比較 .....                                                                | 56  |
| 第五章 結論 .....                                                                           | 60  |
| 參考文獻 .....                                                                             | 61  |
| 附錄一 .....                                                                              | 63  |

## 表 目 錄

頁次

|         |                                                                       |    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 表 2-3-1 | 以平面電容形式穿隧接面方法及 PCAR 方法所得自旋極化率表 .....                                  | 19 |
| 表 3-1-1 | 樣品製作流程表 .....                                                         | 27 |
| 表 4-1-1 | 樣品資料表 .....                                                           | 34 |
| 表 4-1-2 | $Cu_xGe_{100-x}$ 樣品電阻率與溫度關係整理 .....                                   | 38 |
| 表 4-1-3 | $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ 樣品電阻率與溫度關係整理 .....                                | 38 |
| 表 4-2-1 | $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ 合金歸一化溫度 $T/T_C(T_C = 8.54K)$ 與歸一化 $\Delta$ 表 ..... | 43 |
| 表 4-2-2 | 接面氧化條件對應室溫接面電阻值表 .....                                                | 45 |
| 表 4-2-3 | 頂電極分別為 Au 與 Co/SiO <sub>2</sub> 的接面電阻與氧化條件比較 .....                    | 58 |



## 圖 目 錄

頁次

|          |                                                      |    |
|----------|------------------------------------------------------|----|
| 圖 2-1-1  | 過渡地帶偏金屬態之 $Cu_xGe_{100-x}$ 樣品電阻率與溫度關係圖 .....         | 5  |
| 圖 2-1-2  | 強無序地帶 $Cu_xGe_{100-x}$ 樣品電阻率與溫度關係圖 .....             | 5  |
| 圖 2-1-3  | 金奈米顆粒多層膜無序系統電導與溫度關係 .....                            | 6  |
| 圖 2-1-4  | NbN/Nb 顆粒狀無序樣品電阻與溫度關係 .....                          | 7  |
| 圖 2-2-1  | N-I-N 穿隧接面能態密度與對應電導電壓示意圖 .....                       | 10 |
| 圖 2-2-2  | N-I-disorder N 穿隧接面能態密度與對應電導電壓示意圖 .....              | 10 |
| 圖 2-2-3  | $Cu_xGe_{100-x}$ 樣品在溫度 1.5K 時之歸一化穿隧電導對偏壓圖 .....      | 11 |
| 圖 2-2-4  | $Cu_xGe_{100-x}$ 樣品在溫度 1.5K 之接面歸一化零偏壓電導對電阻率對數圖 ..... | 12 |
| 圖 2-2-5  | S-I-N 穿隧接面能態密度與對應電導電壓示意圖 .....                       | 13 |
| 圖 2-2-6  | S-I-disordered N 穿隧接面能態密度與對應電導電壓示意圖 .....            | 13 |
| 圖 2-2-7  | 無序錫鍍合金 disorder S-I-N 穿隧接面電導電壓關係圖 .....              | 15 |
| 圖 2-3-1  | 一般金屬與鐵磁性金屬之自旋向上與向下電子態密度分佈示意圖 .....                   | 16 |
| 圖 2-3-2  | S-N 接面與 S-F 接面之 Andreev reflection 示意圖 .....         | 17 |
| 圖 2-3-3  | PCAR 技術測量各種材料自旋極化率之歸一化電導電壓圖 .....                    | 18 |
| 圖 2-3-4  | PCAR 實驗裝置示意圖 .....                                   | 18 |
| 圖 2-3-5  | 表 2-3-1 中幾種磁性材料自旋極化率的比較圖 .....                       | 19 |
| 圖 2-3-6  | 外加磁場時 S-I-N 穿隧接面能態密度與對應電導電壓示意圖 .....                 | 20 |
| 圖 2-3-7  | Al-AlO <sub>x</sub> -Ag 接面在不同磁場下的電導電壓關係 .....        | 21 |
| 圖 2-3-8  | 外加磁場時 S-I-F 穿隧接面能態密度與對應電導電壓示意圖 .....                 | 22 |
| 圖 2-3-9  | 外加磁場時 S-I-F 穿隧接面費米能面附近電導電壓示意圖 .....                  | 23 |
| 圖 2-3-10 | Al-AlO <sub>x</sub> -Co 接面歸一化電導與電壓關係圖 .....          | 24 |
| 圖 2-3-11 | S-I-F 接面電子穿隧技術其自旋極化率判讀隨 $V_0$ 點變化圖 .....             | 25 |
| 圖 3-0-1  | 實驗流程圖 .....                                          | 26 |
| 圖 3-1-1  | 熱蒸鍍與輝光放電系統示意圖 .....                                  | 28 |
| 圖 3-1-2  | 濺鍍系統示意圖 .....                                        | 29 |
| 圖 3-2-1  | 量測穿隧接面電流電壓關係之電子電路圖 .....                             | 31 |
| 圖 4-0-1  | 樣品歸一化電阻率與溫度關係圖 .....                                 | 32 |
| 圖 4-1-1  | 2 至 10 號樣品歸一化電阻對溫度關係圖 .....                          | 33 |
| 圖 4-1-2  | 10 號樣品電導對 $T^{1/2}$ 與 $\ln T$ 作圖 .....               | 35 |
| 圖 4-1-3  | 樣品 5, 6, 7, 9 歸一化電阻對溫度對數關係 .....                     | 36 |
| 圖 4-1-4  | 轉折溫度 $T_{Turning}$ 對樣品電阻率關係圖 .....                   | 36 |
| 圖 4-1-5  | 樣品 1 至 4 歸一化電阻對溫度對數關係圖 .....                         | 37 |
| 圖 4-1-6  | 1 號樣品電阻率與溫度關係圖 .....                                 | 38 |
| 圖 4-1-7  | 無序顆粒狀結構 $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ 樣品掃描式電子顯微影像 .....        | 38 |
| 圖 4-2-1  | Al-AlO <sub>x</sub> -Pb 穿隧接面電導電壓關係圖 .....            | 39 |

|          |                                                                                                                   |    |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 4-2-2  | Pb-Al-oxide-Co/SiO <sub>2</sub> (4)穿隧接面歸一化電導電壓關係圖 .....                                                           | 40 |
| 圖 4-2-3  | Pb-Al-oxide-Co/SiO <sub>2</sub> 穿隧接面歸一化電導對 V <sup>1/2</sup> 與 lnV 作圖 .....                                        | 41 |
| 圖 4-2-4  | Pb-Al-oxide-Co/SiO <sub>2</sub> (7)穿隧接面在 1.5K 時不同磁場下歸一化電導電壓<br>關係圖 .....                                          | 42 |
| 圖 4-2-5  | Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> 臨界溫度附近電阻與溫度關係 .....                                                           | 43 |
| 圖 4-2-6  | Al-oxide-Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> 接面在三個不同溫度之下電導電壓關係.....                                               | 43 |
| 圖 4-2-7  | $\Delta(0)=1.788\text{meV}$ 之理論計算結果與實驗結果對照 .....                                                                  | 44 |
| 圖 4-2-8  | $\Delta(0)=1.8\text{meV}$ 之理論計算結果與實驗結果對照 .....                                                                    | 44 |
| 圖 4-2-9  | 6 號樣品正常態與超導態接面穿隧電導電壓分布與歸一化電導電壓圖 .....                                                                             | 46 |
| 圖 4-2-10 | 6 號樣品為頂電極之接面歸一化電導對 V <sup>1/2</sup> 、lnV 作圖 .....                                                                 | 47 |
| 圖 4-2-11 | 低溫下(T<100K)6 號 Co/SiO <sub>2</sub> 樣品電導對 lnT 作圖 .....                                                             | 47 |
| 圖 4-2-12 | 6 號樣品第二區之歸一化穿隧電導電壓圖 .....                                                                                         | 49 |
| 圖 4-2-13 | 6 號樣品第二區之歸一化電導對 V <sup>1/2</sup> 、lnV 作圖 .....                                                                    | 49 |
| 圖 4-2-14 | 9 號樣品未歸一化與歸一化穿隧電導電壓圖 .....                                                                                        | 50 |
| 圖 4-2-15 | 4 號樣品第二區接面歸一化電導電壓與溫度變化關係 .....                                                                                    | 52 |
| 圖 4-2-16 | MgB <sub>2</sub> 零磁場電導電壓關係 .....                                                                                  | 53 |
| 圖 4-2-17 | Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> -Al-oxide-Co/SiO <sub>2</sub> 接面可能為 N-I-disordered N 接面的假想模<br>型(誇示圖) .....   | 53 |
| 圖 4-2-18 | Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> -Al-oxide-Co/SiO <sub>2</sub> 接面可能為 S-N-I-disordered N 接面的假想模型<br>(誇示圖) ..... | 54 |
| 圖 4-2-19 | 底電極邊界覆蓋示意圖 .....                                                                                                  | 57 |
| 圖 4-2-20 | 以 Ge 覆蓋底電極邊緣造成 Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> -Al-oxide-Co/SiO <sub>2</sub> 樣品接面氧化層鏤空<br>圖 .....             | 59 |
| 圖 A-1    | 理論計算溫度為 2.1K 時 N-I-disordered N 電導電壓圖 .....                                                                       | 63 |
| 圖 A-2    | 理論計算溫度為 2.1K 與 5.5K S-I-disordered N 歸一化電導電壓圖 .....                                                               | 64 |

## 符 號 說 明

- N : normal metal  
S : superconductor  
F : ferromagnetic metal  
I : insulator  
ZBC : zero bias conductance  
 $\Delta$  : energy gap of superconductor  
 $E_F$  : Fermi energy  
 $P$  : spin polarization



## 第一章 緒論

在過去，人們可能很難想像，當世界上第一顆體型龐大的電晶體設計成功後，能夠迅速地在幾十年內發展成為小尺寸的積體電路。現在可能也有許多人想知道，是不是能夠研發穩定的磁性記憶體(MRAM)以低耗能的優勢進入接下來這個講求環保與節能的世代。磁性記憶體的基本元件為以磁性材料組成的自旋閥(spin valve)，而磁性材料的自旋極化率影響其磁阻解析度。這些應用端的實際影響為本論文研究無序對自旋極化率影響的動機之一。

另外在金屬與絕緣相變研究方面，也發現顆粒狀無序樣品有別於均質融合無序樣品的快速相轉變，在金屬態與絕緣態之間展現一段過渡地帶區域，使其電阻率與溫度關係形式與霍爾效應等物理特性具有其過渡地帶特有的表現行為。而我們期待定量研究此過渡地帶區域的磁性顆粒結構樣品，其無序效應對磁性材料自旋極化率的影響。

自旋極化率定量地描述費米能面附近自旋向上與向下電子能態密度不平衡的程度，有三種以上的方法因理論發展成熟、實驗技術成型而被提出。我們採納其中由 Tedrow 等人提出的平行電容板形式電子穿隧技術，嘗試結合第二類超導體  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  高臨界磁場  $H_{c2}$  的特性，預期在費米能面附近達到更大的解析空間，分析無序磁性樣品的自旋極化率。

實驗上我們採用熱蒸鍍的方式製作  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  底電極，並熱蒸鍍 Al，再進行氧氣的輝光放電形成  $AlO_x$  氧化層，最後以共同濺鍍的形式製作  $Co/SiO_2$  頂電極；我們製作一系列  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面，其中 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品無序性落於過渡地帶偏弱無序的地帶。我們製作與量測一系列  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面，分析其接面電性傳輸行為，探討其實踐自旋極化率量測的可能性。

# 本論文架構

## 第一章 緒論

簡介本實驗研究動機，以及實驗方法與目的。

## 第二章 理論

首先介紹無序顆粒結構樣品的電子傳輸理論，以顆粒間穿隧傳輸與電子電子交互作用力競爭機制解釋顆粒結構樣品於過渡地帶之電子傳輸行為。接著循序介紹各式穿隧接面的特性及如何由 S-I-F 穿隧接面的電子傳輸結果推導磁性材料的自旋極化率。

## 第三章 實驗方法

介紹樣品的製作與實驗設備，以及低溫系統下穿隧電導的量測方法。

## 第四章 數據分析與討論

先探討無序顆粒結構的  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  樣品的電性傳輸，再依序呈現及討論實驗所得以  $\text{Pb}$  與  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$  為底電極加之於  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  所構成的穿隧接面電子傳輸性質，探討穿隧接面的實際結構。



## 第五章 結論

總結本實驗的研究結果。

## 第二章 理論

自然界中充滿許多不規則、隨機分布的物質，例如人們泡咖啡時，細小的咖啡顆粒在熱水中溶解，形成一種流動式的、液狀的無序物質，而咖啡中的揮發性脂肪飄散在空氣中形成了成分更豐富、在空間的分布上更沒有規律的另一種形式的無序物質。攪勻的咖啡，它的無序是均勻的(homogeneous)，在空氣中散播開來的揮發性脂肪在短時間內便屬於不均勻分布的無序(inhomogeneous disorder)。而相同的水量，加入了不同湯匙數的咖啡，會造成咖啡濃度不同，使得顏色、味道起了細微變化。這些濃度不同的咖啡，我們可以說它們的無序程度不同。

我們所研究的樣品，屬於固狀的、均勻分布的無序材料，由兩不同種類的物質——金屬、絕緣體——互相摻雜，並且「鑲嵌」在一起。這些樣品的無序程度不同，導致它們在電子傳輸特性等物理性質上的變化。就無序樣品的電子傳輸性質而言，其無序程序依電導率劃分為：弱無序地帶、過渡地帶、強無序地帶。良好的金屬摻雜些微的絕緣物質時，產生些微無序，形成弱無序的樣品；絕緣體中摻雜少數金屬顆粒，形成具有導電性更優於絕緣體的強無序樣品；而過渡地帶，是指金屬與絕緣物質互相摻雜的程度介於弱無序與強無序樣品兩者之間。

研究無序系統中導致金屬-絕緣體相變的物理機制，無論是理論或實驗方面，近幾十年來一直吸引科學家的投入。目前已經確實了無序的增強將導致電子電子作用力抑制系統在費米能面附近的電子能態密度。在第二章裡，我們依序對無序材料傳輸性質(2.1節)、電子穿隧電流(2.2 節)與磁性材料自旋極化率(2.3 節)進行理論的整理並對照實驗，作一回顧。

理想的三層式平行電容板形式超導—絕緣—鐵磁性材料接面，在絕緣層夠薄的情況下，根據量子力學理論，當外加偏壓時部分的自由電子可以由超導金屬穿透薄絕緣層，到達鐵磁性金屬，而穿隧電導會反應兩電極的能態密度，利用此特性，將可探討無序鐵磁性金屬的自旋極化率。

在 2.2 節，我們討論 N-I-N 與 S-I-N 穿隧接面(或穿隧連接元)的電性傳輸性質，並個別考慮無序在金屬 N 或超導體 S 對穿隧接面整體電性傳輸性質造成的影響。

在 2.3 節，我們以 2.2 節的討論為基礎，進一步討論 S-I-N 與 S-I-F 接面外加微弱磁場時，所分別產生的 Zeeman splitting 效應，並引進鐵磁性金屬在費米能面附近自旋向上與向下電子能態密度比值的分析理論，推導自旋極化率(spin polarization, P)。

## 2.1 無序材料電子傳輸理論

正如早期科學家研究各種材料的基本性質時，對於最基礎的物理現象之一——電子傳輸性質——感到興趣一般，無序材料的電子傳輸性質同樣被許多科學家熱切地研究著。

具有大小完全相同的金屬顆粒如矩陣般規律地鑲嵌在絕緣體，是均勻無序系統(homogeneously disordered systems)的理想空間架構；Beloborodov 等人假想顆粒與顆粒之間組成一個 N-I-N 穿隧接面，並假設是在外加微小偏壓的情形，電子的流通是一個接著一個的。根據量子效應，這些金屬顆粒中的電子可能有機會從一顆粒穿隧到另一顆粒，這會增加電子的流通性。但從另一個角度來看，這些顆粒與顆粒之間組成了一個電容，這個電容  $C$  的存在導致當一個電子穿過絕緣層進入另一個金屬顆粒中時，空間中產生了一個位勢

$$V = \frac{e}{C} = \frac{e d}{\epsilon A},$$

其中  $e$  是單電子電荷， $\epsilon$  是絕緣材料的介電係數， $d$  是金屬顆粒與顆粒之間的距離，而  $A$  為金屬顆粒的有效面積；當電容值  $C$  很小時，這個位勢  $V$  會變得很大，導致對下一個原本想要穿隧過來的電子產生了排斥，降低電子的流通性。這就是 Coulomb blockade 效應，也就是電子與電子間的庫侖交互作用力。當金屬顆粒尺寸固定而其顆粒與顆粒之間的距離  $d$  越大，這個排斥的位勢  $V$  越大，相對的 N-I-N 穿隧接面的穿隧機率變小，因此當絕緣體中的金屬陣列排列越寬鬆，或金屬顆粒本身越小，會導致整個樣品的電子傳輸性質變差，無序程度變大。

現在我們可假想無序樣品是由許許多多穿隧接面/電容的串並聯組成，並且由剛才的討論我們可以知道：顆粒與顆粒之間的耦合強度與電子電子庫侖作用力強度的競爭結果決定了樣品的電子傳輸性質。

週期性排列顆粒結構無序樣品中，決定其大部分物理特性的重要參數是顆粒與顆粒間的穿隧電導  $g_T$ ： $g_T$  以量子電導 ( $e^2/\eta$ ，單位  $\Omega^{-1}$ ，考慮單一自旋下) 為單位，即  $g_T$  為  $\frac{e^2}{\eta}$  的整數倍，為無單位的量值。對三維樣品而言，當  $g_T$  在關鍵穿隧電導  $g_T^C$  附近會發生金屬絕緣相變(metal-insulator transition)，當  $g_T > g_T^C$  時樣品為金屬態至弱無序地帶的樣品，溫度  $T$  接近絕對零度時，樣品仍有一不為零的電導值；而  $g_T < g_T^C$  時，樣品偏向強無序地帶至絕緣態，當  $g_T \ll 1$ ，無序樣品在絕緣態，溫度  $T$  接近絕對零度時，樣品電導率為零。

無序系統在弱無序地帶與過渡地帶中偏弱無序地帶的區域，仍具有類似金屬的行

為，所以電導率仍具有  $\sigma \propto T^{1/2}$  的形式。弱無序與過渡地帶之間的邊界界定，主要是根據電導率  $\sigma$  對溫度開根號  $T^{1/2}$  作圖，當數據資料外插至橫座標軸  $T^{1/2}=0$  (即  $T=0K$ ) 處，電導率  $\sigma > 0$ ，則系統落於弱無序地帶，而一旦電導率  $< 0$ ，則歸納系統無序程度屬於過渡地帶範圍，如圖 2-1-1 所示。圖 2-1-1 為銅鍺合金  $Cu_xGe_{100-x}$  摻雜不同莫耳百分比例  $x$  之銅其電阻率對溫度關係圖[Wang, 2000]，銅摻雜莫耳百分比例為 28.5~22.1 對應於室溫電阻率 4~10mΩ·cm，樣品電導率與  $T^{1/2}$  成正比，無序程度屬於金屬態以及過渡地帶偏金屬態的區域。圖中可見  $x$  降至 23.7 與 22.1 之間，數據資料外插至  $T=0K$  處所對應的  $\sigma$  開始由正號轉為負號，而對應樣品的實際電阻率為 8~10mΩ·cm。這些數據表示：這一系列無序銅鍺合金  $Cu_xGe_{100-x}$  藉由降低銅的莫耳百分比例  $x$ ，使樣品無序程度增加。當  $x$  由 100 降至約 23.7，樣品的電阻率由幾個  $\mu\Omega\cdot cm$  增加到約 8mΩ·cm，但仍具有  $\sigma \propto T^{1/2}$  的電導率與溫度關係，表示樣品仍有金屬的特性。當  $x$  繼續緩慢減少，樣品傳輸性質仍然保持  $\sigma \propto T^{1/2}$  的電導率與溫度關係形式，但樣品已開始進入過渡地帶，此時電阻率大約在 8~10mΩ·cm 之間。

接著我們比較圖 2-1-2 的數據，它包含較圖 2-1-1 中銅鍺合金之銅莫耳百分比例更低的樣品。銅莫耳百分比例  $x$  由 22.1 降至 11.6，對應樣品電阻率約為 10~100mΩ·cm。

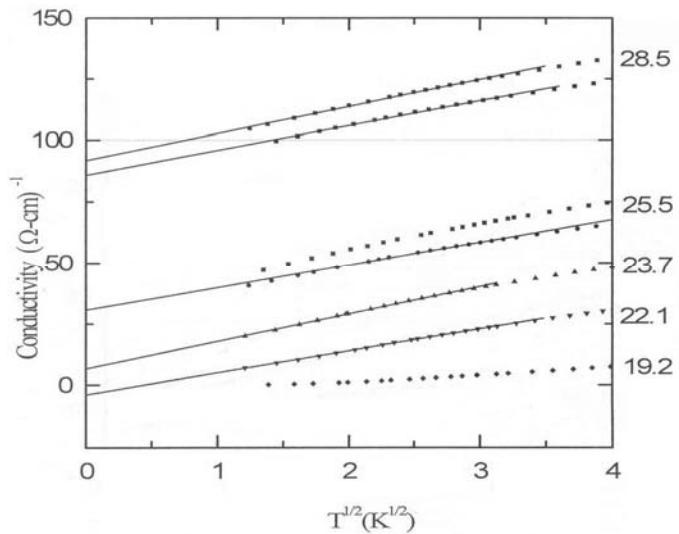


圖 2-1-1  
過渡地帶偏金屬態之  $Cu_xGe_{100-x}$   
樣品，其電阻率與溫度的關係  
具有  $\sigma \propto T^{1/2}$  的形式[Wang,  
2000]

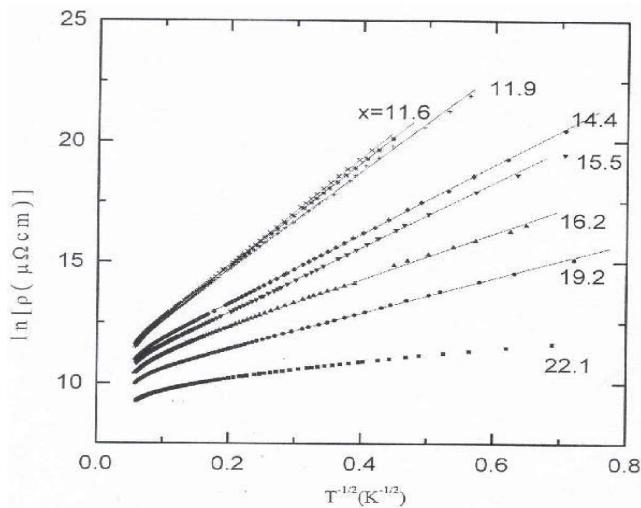


圖 2-1-2  
強無序地帶  $Cu_xGe_{100-x}$  樣品電阻  
率與溫度的關係具有  
 $\ln \rho \propto T^{-1/2}$  的形式，符合 ES  
對強無序樣品電阻率與溫度關  
係之理論預期[Wang, 2000]

若我們先從電阻率最大，也就是銅莫耳百分比例  $x$  為 11.6，對應電阻率約為  $100\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$  的樣品開始看起，可以發現樣品電阻率的自然對數  $\ln \rho$  在低溫部分與  $T^{-1/2}$  有很好的正比關係。這完全符合無序系統在強無序地帶，考慮電子電子作用力所預期的電阻率與溫度變化關係形式[Efros et. al., 1975]：

$$\rho = \rho_0 \exp[(T_0'/T)^{1/2}],$$

其中  $T_0'$  值為圖2-1-2的直線斜率，反應電子電子交互作用力影響系統的程度，也就是反應樣品的無序程度，其值越大，系統越無序，上式稱為Efros-Shklovskii(ES)形式的躍遷式傳輸。在圖2-1-2中， $x$ 範圍在 11.6~22.1 的樣品，大致上具有  $\ln \rho \propto T^{-1/2}$  的關係形式，而隨著  $x$  的增加， $T_0'$  變小，無序程度也變小，具有  $\ln \rho \propto T^{-1/2}$  關係形式的範圍也逐漸變小。圖2-1-3所示為金奈米顆粒多層膜無序系統電導與溫度關係，這些樣品在低溫部份電導與溫度的關係呈現ES形式的電導與溫度關係形式，即  $\ln \rho$  與  $T^{-1/2}$  有正比的關係[Tran et al., 2005]。

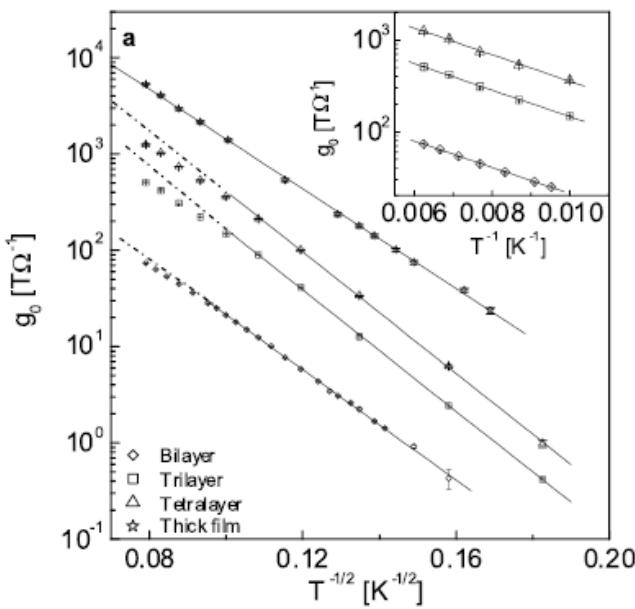


圖 2-1-3

金奈米顆粒多層膜無序系統電導與溫度關係。樣品具有強無序地帶樣品電阻率與溫度  $\ln \rho \propto T^{-1/2}$  的關係形式 [Tran et al., 2005]

而過渡地帶至強無序地帶之間的區域，電阻率與溫度變化關係在實驗上則具有  $\rho = \rho_0 \exp[(T_0'/T)^{1/n}]$  的形式， $\ln \rho$  正比於  $T^{-1/n}$ ，其中  $n$  隨著無序程度增加而變小[Wang, 2000; Cheng, 2003]。實驗上，無序系統是以不同百分比例的金屬與絕緣體均勻摻雜鍍膜而產生，當絕緣體百分比例升高，實驗所得到  $T_0'$  也隨著升高。

在弱無序的  $\sigma \propto T^{1/2}$  與強無序的  $\ln \rho \propto T^{-1/2}$  關係中間，有一段過渡區域，也就是過

渡地帶，有許多實驗研究顯示這些無序性落於過渡地帶的樣品，它們的電阻率與溫度關係具有  $\rho \propto \ln T$  的形式[Simon et al., 1987; Gerber et al., 1990; Cheng, 2003; Chang, 2004; Rotkina et al. 2005]。在過渡地帶的理論分析，主要從 2003 年由 Beloborodov 等人開始；理論預測三維顆粒結構樣品發生金屬與絕緣相變的過渡地帶時，考慮顆粒間的耦合與電子電子庫侖作用力，金屬絕緣相變的發生點決定於顆粒與顆粒之間的關鍵穿隧電導  $g_T^C$ ，其具有以下形式[Beloborodov et al., 2003]：

$$g_T^C = \frac{1}{6\pi} \ln \frac{E_C}{\delta}$$

其中  $E_C$  是單一顆粒的 charging energy， $\delta$  為單一顆粒內平均能階間距(mean energy-level spacing)。Beloborodov 等人預期在三維系統顆粒狀樣品，顆粒與顆粒之間的穿隧電導  $g_T \ll 1$  時，樣品處於絕緣態，並且預期在穿隧電導接近臨界穿隧電導  $g_T \approx g_T^C$  時，樣品展現金屬絕緣相變的行為；當  $g_T > g_T^C$  時，樣品在溫度逼近絕對零度時仍有一電導值存在，偏於金屬態；而  $g_T < g_T^C$  時，樣品在溫度逼近絕對零度時導電性消失，電導值趨近零，因此樣品偏於絕緣態。而關於過渡地帶顆粒狀樣品電阻率與溫度關係具有  $\rho \propto \ln T$  形式的理論，Beloborodov 等人考量不同溫度範圍的電導效應，並加入電子電子交互作用力的修正，預期顆粒狀樣品於低溫處電導率形式如下：

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2,$$

其中  $\sigma_0$  為古典 Drude 電導率，具有  $\sigma_0 = 2e^2 g_T a^{2-d}$  的形式(考慮電子自旋)，其中  $a$  為單一顆粒的尺寸， $d$  為樣品中顆粒陣列的維度(dimension)。而  $\Delta\sigma_1$  與  $\Delta\sigma_2$  分別為對溫度  $T > g_T \delta$  與  $T < g_T \delta$  時的電導率修正，也就是分別考慮電子具有較大能量(large energy scales)與較低能量(low energy scales)時的修正。 $\Delta\sigma_1$  與  $\Delta\sigma_2$  修正項形式如下：

$$\frac{\Delta\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{1}{2\pi d g_T} \ln \left[ \frac{g_T E_C}{\max[T, g_T \delta]} \right],$$

$$\frac{\Delta\sigma_2}{\sigma_0} = \begin{cases} \frac{\alpha}{12\pi^2 g_T} \sqrt{\frac{T}{g_T \delta}}, & d=3, \\ -\frac{1}{4\pi^2 g_T} \ln \frac{g_T \delta}{T}, & d=2, \\ -\frac{\beta}{4\pi} \sqrt{\frac{\delta}{T g_T}}, & d=1. \end{cases}$$

其中  $\alpha \approx 1.83$ ,  $\beta \approx 3.13$ , 為理論計算常數項。從理論修正  $\Delta\sigma_1$  形式上觀察，此考慮較大能量  $T > g_T \delta$  的修正，其顆粒狀結構造成了最主要的電性傳輸機制，而樣品維度影響非常其次(僅影響係數)。對於顆粒狀樣品，電子停留在單一顆粒的時間  $\tau_0$  對樣品電性傳輸性質有決定性的影響。相對於此時間的特徵能量  $\Gamma = \tau_0^{-1}$ ，與顆粒與顆粒間的穿隧電導  $g_T$  及單一顆粒內部的平均能階間距  $\delta$  有  $\Gamma = g_T \delta$  的關係式。 $\Gamma$  可理解為顆粒內部的能階在溫度

大於絕對零度時被模糊化(smearing)的寬度。在  $g_T \gg 1$  的極端情形下，這個模糊化寬度遠大於能階間距  $\delta$ ，也因此顆粒內部能階的離散性，不再至關重要。再注意觀察  $\Delta\sigma_1$  修正項，可發現當  $T > \Gamma$  時， $\Delta\sigma_1$  修正項簡化如下：

$$\frac{\Delta\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{1}{2\pi d g_T} \ln \left[ \frac{g_T E_C}{T} \right],$$

此即為過渡地帶顆粒結構樣品在低溫環境下溫度  $T > \Gamma$  時電阻率與溫度關係具  $\rho \propto \ln T$  的形式預測來源。而溫度下降至更低溫範圍  $T < \Gamma$  時， $\Delta\sigma_1$  趨近於常數  $\frac{\sigma_0}{2\pi d g_T} \ln \left[ \frac{g_T E_C}{\Gamma} \right]$ ， $\Delta\sigma_2$  成為主要修正項；與  $\Delta\sigma_1$  不同的是，樣品的維度決定不同形式的  $\Delta\sigma_2$  修正。我們的溫度測量範圍( $T > 1.5\text{K}$ )主要考量的是  $\Delta\sigma_1$  的電導率修正。

另外在理論與實驗文獻的整理上，我們發現過渡地帶之  $\rho \propto \ln T$  形式，乃是發生在顆粒狀樣品金屬絕緣相變地帶重要的特殊行為，這樣的特性並沒有發生在較均勻融合的無序樣品，例如在  $\text{Cu}_x\text{Ge}_{100-x}$  樣品中弱無序與強無序之間的電阻率與溫度的變化，隨著樣品無序度緩慢增加，從  $\sigma \propto T^{1/2}$  形式翻轉至  $\ln \rho \propto T^{-1/2}$  形式，相變點附近幾乎觀察不到  $\rho \propto \ln T$  的過渡地帶電阻率溫度關係形式[Wang, 2000]。文獻上也發現某些物理性質只出現在顆粒狀樣品的過渡地帶，例如磁性顆粒結構造成所異常霍爾效應[Chang, 2004]。

圖 2-1-4 為  $\text{NbN}/\text{Nb}$  粒狀無序樣品所展現的歸一化電阻  $R(T)/R(300\text{K})$  與溫度自然對數  $\ln T$  的關係圖[Simon et al., 1987]，展現顆粒狀無序樣品  $\rho \propto \ln T$  的形式。而在關鍵穿隧電導  $g_T^C = \frac{1}{6\pi} \ln \frac{E_C}{\delta}$  這部份的理論預測，解釋了長久以來在三維系統中金屬絕緣相變約發生在  $g_T \approx 0.1$  的原因，亦有實驗文獻計算具有過渡地帶  $\rho \propto \ln T$  形式的三維  $\text{Pt}/\text{C}$  奈米顆粒樣品的臨界穿隧電導約為 0.2[Rotkina et al., 2005]。

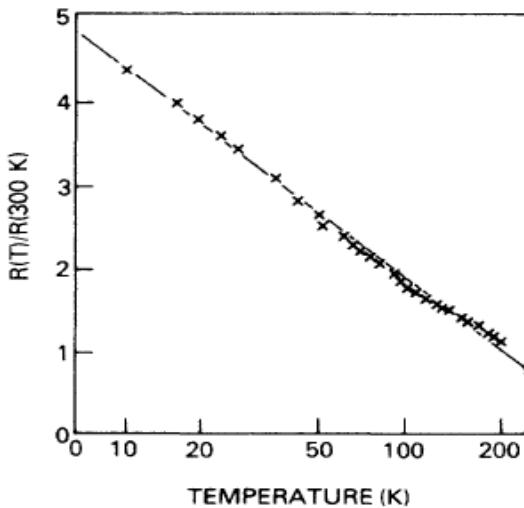


圖 2-1-4  
 $\text{NbN}/\text{Nb}$  顆粒狀無序樣品電阻與溫度關係。展現歸一化電阻  $R(T)/R(300\text{K})$  與溫度自然對數具有線性關係[Simon, 1987]

## 2.2 電子穿隧電流理論

在本節，我們討論 N-I-N 與 S-I-N 穿隧接面的電性傳輸性質，並個別考慮無序在金屬 N 或超導體 S 對穿隧接面整體電性傳輸性質所造成的影响。

### 2.2.1 N-I-N 接面的穿隧傳輸

由 Fermi's golden rule 可知對於一般的 N-I-N 接面，其穿隧電流正比於一邊電極的能態密度與佔據機率乘積，乘上穿隧機率，再乘上另一邊電極的能態密度與未佔據機率的乘積。考慮在圖 2-2-1 上圖中，一個 N-I-N 接面的能帶圖：

依照剛才的描述分別計算經由 N1 至 N2 的電流  $I_{\rightarrow}(V)$ ，及 N2 至 N1 的電流  $I_{\leftarrow}(V)$ ，整理得外加偏壓 V 時的穿隧電流為：

$$I(V) = I_{\rightarrow}(V) - I_{\leftarrow}(V) \approx N_{N1} N_{N2} T \int_{-\infty}^{\infty} [f(E - eV) - f(E)] dE , \quad (2-1)$$

其中 T 為穿隧機率， $I_{\rightarrow}(V)$ 、 $I_{\leftarrow}(V)$  分別為：

$$I_{\rightarrow}(V) = \int_{-\infty}^{\infty} N_1(E - eV) \cdot f(E - eV) \cdot T \cdot N_2(E) \cdot [1 - f(E)] dE$$

$$\approx N_{N1} N_{N2} T \int_{-\infty}^{\infty} f(E - eV) [1 - f(E)] dE ,$$

$$I_{\leftarrow}(V) = \int_{-\infty}^{\infty} N_1(E - eV) \cdot [1 - f(E - eV)] \cdot T \cdot N_2(E) \cdot f(E) dE$$

$$\approx N_{N1} N_{N2} T \int_{-\infty}^{\infty} [1 - f(E - eV)] f(E) dE .$$

我們討論外加偏壓不大的情形，能量介於 E 與  $E - eV$  的三維金屬能態密度幾乎為一個常數，所以  $N_1(E - eV) \approx N_1(E)$ 。為求符號的簡化，在此分別將  $N_1(E)$  與  $N_2(E)$  記為  $N_{N1}$  與  $N_{N2}$ 。

由(2-1)式可知典型 N-I-N 接面的電流電壓關係為線性關係，所以電導為定值。如圖 2-2-1 下圖。

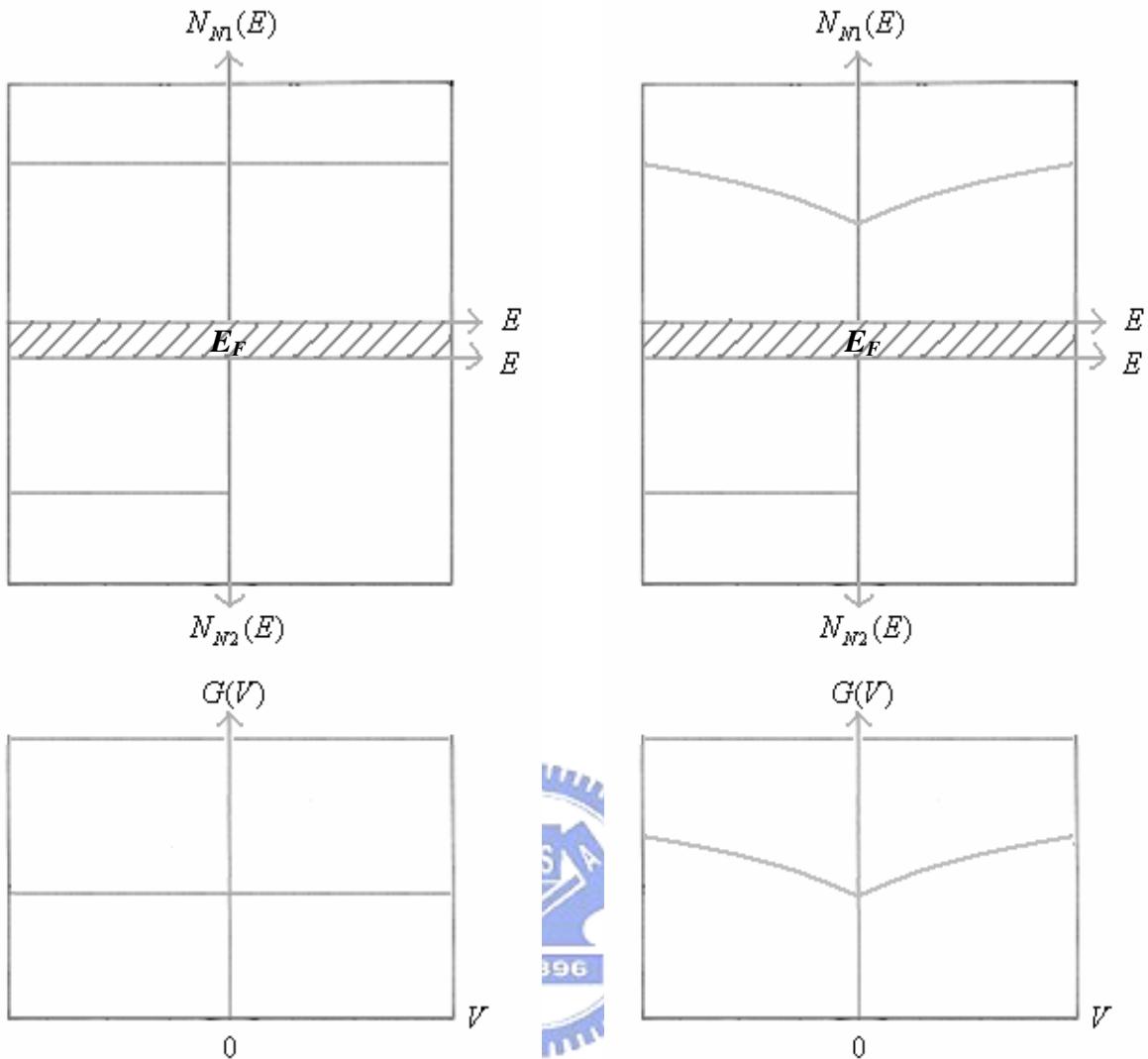


圖 2-2-1

N-I-N 穿隧接面在費米能面附近微弱偏壓時的能態密度示意圖。 $N(E)$ 為具有能量  $E$  之電子的單位體積密度。下圖為上圖所對應的電導電壓示意圖。 $N1$ (normal metal 1);  $N2$ (normal metal 2)

圖 2-2-2

N-I-disorder N 穿隧接面在費米能面附近微弱偏壓時的能態密度示意圖。下圖為上圖所對應的電導電壓示意圖，其中零偏壓點附近的庫侖異常現象反應電子電子交互作用力所導致費米能面附近能態密度抑制的結果。

當無序效應發生在 N-I-N 接面其中一區的金屬 N，舉例來說  $N1$ ，無序導致電子電子交互作用力，因此抑制了費米能面附近的能態密度，使得在微弱偏壓的範圍能態密度並非常數，因此需考慮為  $N_1(E)$  取代常數項的  $N_{N1}$ ，併入被積分項；因此(2-1)式的電壓電流關係必須修正為

$$I(V) \approx N_{N2} T \int_{-\infty}^{\infty} N_1(E) [f(E - eV) - f(E)] dE, \quad (2-2)$$

圖 2-2-2 上圖即為考慮其中一金屬電極具有無序效應的能態密度修正情形，下圖對應電導電壓關係，反應此無序對接面之電子傳輸性質的影響。

以下我們探討不同無序程度產生的  $N(E)$  形式，也就是無序金屬費米能面附近的能態密度隨不同無序程度的變化。由無序導致的電子電子交互作用力抑制在費米能面附近能態密度的現象，在理論[Efros et al., 1975; Altshuler et al., 1980; Bergmann, 1987]和實驗[Hsu et al., 1994; Hsu et al., 2000; Lin, 2003]上都已獲得證實。電子能態密度在費米能面附近被抑制，出現庫侖異常現象，且隨著無序程度增加，庫侖異常的寬度與深度亦增加。圖 2-2-3 為 2.1 節所討論之銅鍺合金  $\text{Cu}_x\text{Ge}_{100-x}$  樣品，以不同無序程度樣品製作穿隧接面，進行穿隧接面電性傳輸性質實驗的結果[Wang, 2000]。電導電壓關係歸一化於 -50mV 處，無序樣品之銅莫耳百分比  $x$  分布範圍於 28.5~14.4，對應樣品電阻率在 4.8~58.4mΩ·cm。電阻率與溫度變化關係顯示為弱無序樣品所對應的電導電壓關係 ( $x:28.5\sim23.7$ )，具有  $N(E) \propto E^{1/2}$  的形式，在零偏壓點附近呈現一個向下微凹陷的尖端，稱為 Coulomb cusp。當樣品的無序程度再繼續增加，由圖可見其凹陷不再局限於零偏壓附近，轉變為看起來較為寬廣的、具有拋物線狀的明顯凹口，零偏壓時的電導值更小，稱為 soft Coulomb gap。樣品無序程度漸增至強無序系統時，零偏壓點電導率越來越趨近零，說明電子在費米能面因電子電子作用力被侷限的程度越來越強烈。另一方面，庫侖異常的寬度也明顯隨著無序程度增加而變寬。對於弱無序及過渡地帶偏弱無序的樣品，其零偏壓點的歸一化穿隧電導  $G_N(0)$ ，具有  $G_N(0) \propto \ln \rho$  的形式，圖 2-2-4 顯示銅莫耳百分比在 28.5~22.1 的範圍內其零偏壓的歸一化電導與無序樣品的電阻率自然對數有很好的正比關係。

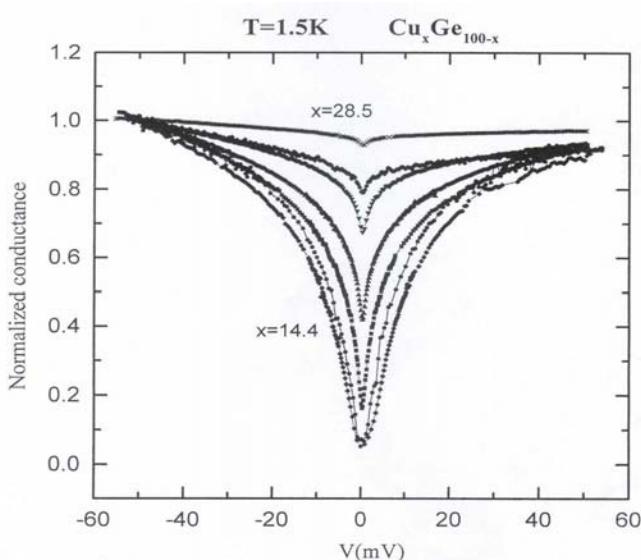


圖 2-2-3  
 $\text{Cu}_x\text{Ge}_{100-x}$  樣品在溫度 1.5K 時  
 之歸一化穿隧電導對偏壓圖  
 [Wang, 2000]

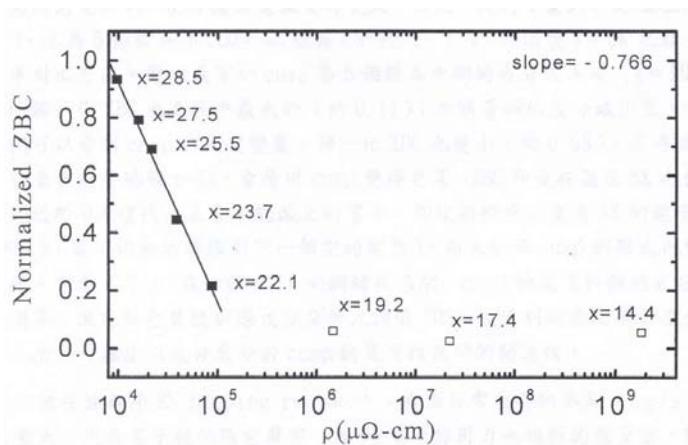


圖 2-2-4

八組  $\text{Cu}_x\text{Ge}_{100-x}$  樣品在溫度 1.5K 之接面歸一化零偏壓電導(ZBC)對銅鈮電阻率自然對數圖[Wang, 2000]

在能態密度  $N(E)$  與能量  $E$  關係的研究上，針對不同無序程度的差異，整理如下：

(1) 在過渡地帶偏弱無序範圍：

$$N(E) \propto E^{1/2},$$

符合 Altshuler 及 Arnone 在弱局域地帶所提出的電子電子作用力對能態密度的修正，傳輸電子波函數仍保有如在延展性金屬態的形式。

(2) 在過渡地帶：

$$N(E) \propto \ln E,$$

Beloborodov 等人雖提出顆粒間耦合傳輸與電子電子庫侖作用力來解釋了此區域無序樣品的電性傳輸與溫度關係，但並未提出能態密度修正，如何從原預期  $E^{1/2}$  加上顆粒耦合考慮來形成  $\ln E$  的關係。

(3) 在強無序地帶偏絕緣態處：

$$N(E) \propto E^m,$$

在低能量處， $m$  約為 1.45，在高能量處， $m$  約為 0.5。在低能量處，可能由於金屬平板電極造成電子電子作用力增強，使得與 Efros 與 Shklovskii 所預期的  $N(E) \propto E^2$  有些差異，但與 ES 所提出的可變距離跳躍式傳輸合併電子電子作用力之修正，結果則不會相差太多。

目前雖仍未有完整理論描述金屬與絕緣相變間的過渡地帶電子傳輸性質與能態密度與能量之關係形式，但可以確定的是：電子電子交互作用力的確在相變中扮演重要的角色，尤其在強無序偏絕緣態處，電子電子作用力對傳輸機制為主要的影響。

## 2.2.2 S-I-N 接面的穿隧傳輸

現在考慮由超導體取代 N-I-N 接面其中之一的一般金屬電極，形成 S-I-N 接面。當溫度高於超導溫度時，超導金屬具有一般金屬的性質，所以電流電壓關係仍同一般 N-I-N 接面的形式；當溫度低於超導溫度以下，S-I-N 接面的電子傳輸特性因超導能態的變化開始展現不同於 N-I-N 的行為。

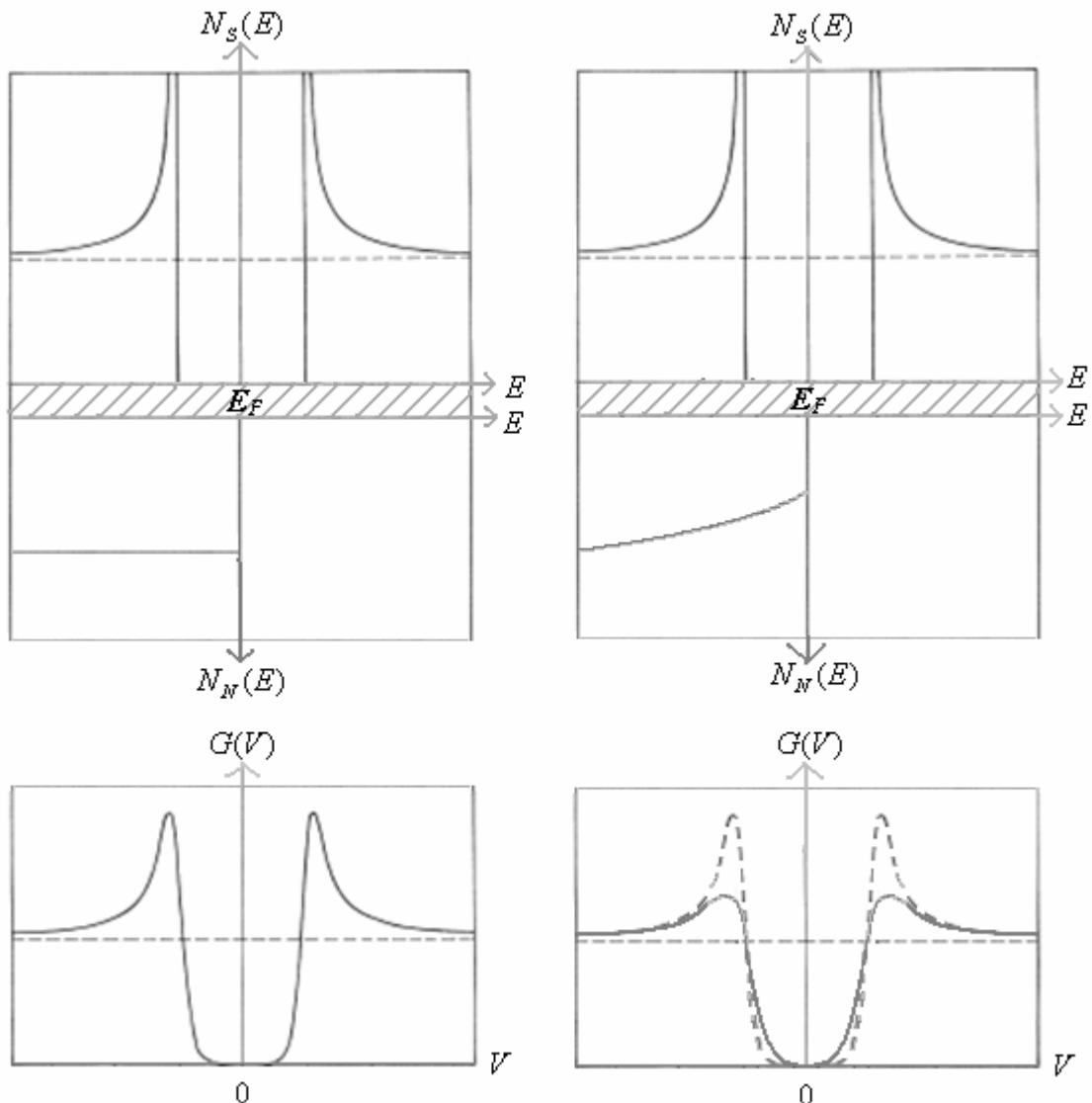


圖 2-2-5

上圖：S-I-N 穿隧接面在費米能面附近微弱偏壓時的能態密度示意圖；下圖：對應電導電壓示意圖。

圖 2-2-6

上圖：S-I-disordered N 穿隧接面在費米能面附近微弱偏壓時的能態密度示意圖；下圖：實線與虛線分別代表 S-I-disordered N 與 S-I-N 穿隧接面電導電壓示意圖。

由 BCS 理論我們已知超導能態密度，數學表示式為

$$N_s(E) = \begin{cases} N(E_F) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}, & |E| \geq \Delta \\ N_s(E) = 0, & |E| < \Delta \end{cases}$$

根據 Fermi's golden rule，(2-1)式可直接修改為  $I_{S-I-N}(V)$ ：

$$I_{S-I-N}(V) \approx N_N T_{SN} \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E) [f(E - eV) - f(E)] dE. \quad (2-3)$$

我們取電流對電壓的一階微分以求得動態電導(dynamic conductance)，由於此電導項不為常數，故名「動態」：

$$G_{S-I-N}(V) = \frac{dI_{S-I-N}(V)}{dV} \approx e N_N T_{SN} \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E) \frac{\beta e^{\beta(E-eV)}}{[1 + e^{\beta(E-eV)}]^2} dE, \quad \beta = 1/kT$$

由數學形式可看出，動態電導與電壓關係具有隨溫度升高而模糊化的超導體能態密度形式。如圖 2-2-5 下圖所示。



更進一步考慮無序效應對 S-I-N 接面的電子傳輸特性所產生的影響。我們先考慮 S-I-disordered N 接面，同樣我們可直接根據 Fermi's golden rule 修改(2-3)式得到

$$I_{S-I-disordered N}(V) \approx T_{SN} \int_{-\infty}^{\infty} N_N(E) N_s(E) [f(E - eV) - f(E)] dE, \quad (2-4)$$

並得動態電導為

$$G_{S-I-disordered N}(V) = \frac{dI_{S-I-DN}(V)}{dV} \approx e T_{SN} \int_{-\infty}^{\infty} N_N(E) N_s(E) \frac{\beta e^{\beta(E-eV)}}{[1 + e^{\beta(E-eV)}]^2} dE,$$

對應的接面能態密度圖與電導電壓圖如圖 2-2-6 圖所示。無序的效應削弱原有 S-I-N 接面電導電壓關係圖所出現在能隙兩邊的峰值，同時也使 energy gap 變得較淺。

針對 disordered S-I-N 接面，理論上我們也可預期得到與 S-I-disordered N 接面完全一致的電子傳輸性質。這是因為無序效應無論出現在絕緣層的哪一邊，根據 Fermi's golden rule 都會同時出現在被積分項中。在這一方面，也有實驗應證。圖 2-2-7 為以無序錫鍺合金製作 disordered S-I-N 穿隧接面，四組不同無序程度所對應的電導電壓關係。實際樣品結構為 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>，室溫附近的錫鍺合金電阻率範圍分布於 0.3~59.2 mΩ·cm，無序性由最偏金屬態的 20 號樣品，至弱無序的 13 號樣品，過渡地帶的 7 號樣

品，與強無序的 2 號樣品，其 S-I-N 結構仍然大致相同。純錫的超導臨界溫度為 3.72K，四組樣品測量的溫度固定為 1.5K，對應  $T/T_C=0.4$ ，因此根據 S-I-N 理論擬合應為圖中實線所代表的行為，與樣品 20 的數據完全一致，但隨著無序度增加，能隙兩邊的峰值降低，gap 變淺，因此需考慮因無序造成的能態密度改變，這些改變也反應在無序錫鋯樣品超導臨界溫度的改變，20、13 與 7 號樣品的臨界溫度依序為 3.72K、3.58K、2.10K [Lin, 2003]。

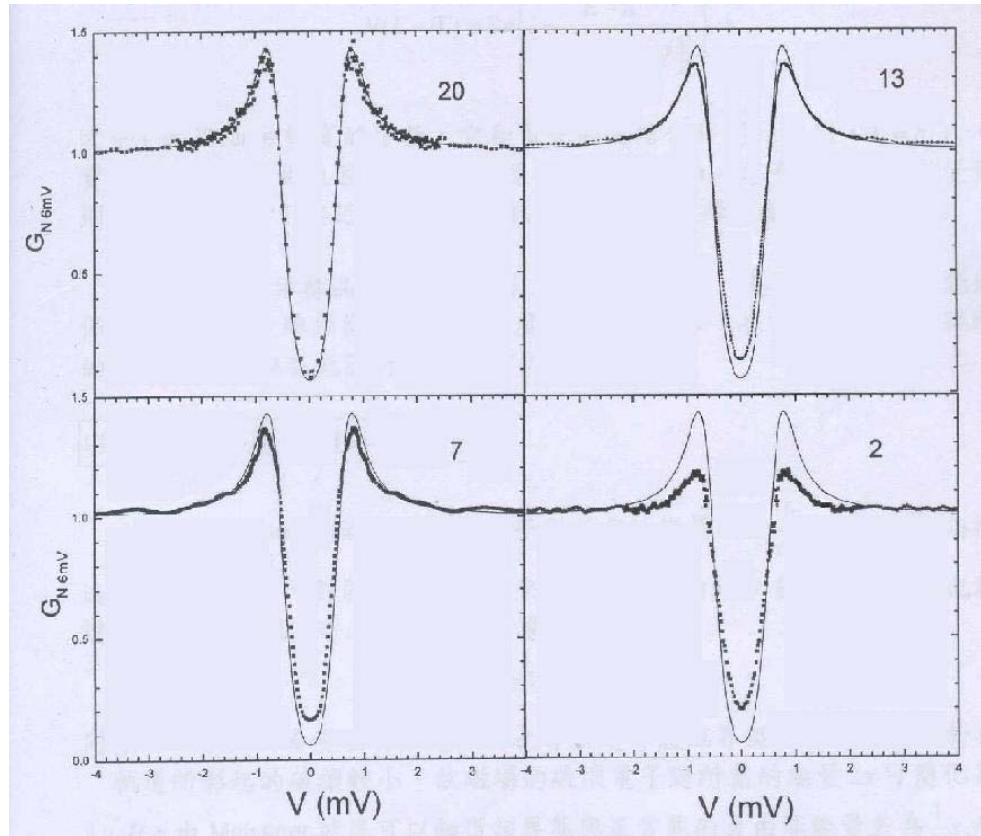


圖 2-2-7

4 種不同無序程度錫鋯合金製作 disorder S-I-N 穿隧接面所對應的電導電壓關係圖，實線為理論 BCS 超導能態密度 ( $T/T_C=0.4$ )。各組樣品編號對應溫度 290K 時的電阻率由大至小排列為：(2)  $59.2\text{m}\Omega\text{-cm}$ ，(7)  $15.9\text{ m}\Omega\text{-cm}$ ，(13)  $2.06\text{ m}\Omega\text{-cm}$ ，與(20) [Lin, 2003]

## 2.3 磁性材料自旋極化率理論

我們已在 2.2 節討論 N-I-N 與 S-I-N 穿隧接面的電性傳輸性質，以及無序對穿隧接面整體電性傳輸性質造成的影响。2.3.1 節將解釋自旋極化率的來源及定義，並對理論與實驗進行回顧。2.3.2 節以 2.2 節為基礎，進一步討論 S-I-N 與 S-I-F 接面在外加微弱磁場時的 Zeeman splitting 效應；接著引進鐵磁性金屬在費米能面附近自旋向上與向下電子的能態密度比值的分析理論，推導自旋極化率。

### 2.3.1 自旋極化率理論

由 1928 年 Heisenberg 提出的交換場模型，我們知道：在鐵磁性物質中存有交換場 (exchange field)，使得兩鄰近分別具有自旋  $\vec{S}_i$  與  $\vec{S}_j$  的粒子之間，具有位能

$-2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ ，其中  $J$  為交換積分常數(exchange integral)；當  $J > 0$ ，穩

定態為  $\vec{S}_i$  與  $\vec{S}_j$  平行排列。一般磁性金屬便是屬於  $J > 0$  的物質，特別是外層電子為求穩定，便翻轉為平行排列，這使得費米能面 ( $E_F$ ) 附

近的自旋向上電子態密度  $N^{\uparrow}(E_F)$  與自旋向下電子態密度  $N^{\downarrow}(E_F)$  不相等。這便是造成一般金屬具有自發性磁矩的原因。為了能具體地描述費米能面附近自旋向上與向下電子態密度不相等的程度，一般定義自旋極化率為

$$P = \frac{N^{\uparrow}(E_F) - N^{\downarrow}(E_F)}{N^{\uparrow}(E_F) + N^{\downarrow}(E_F)}$$

由  $P$  值我們可具體了解一鐵磁性材料費米能面的自旋向上與向下電子態密度的差異程度。圖 2-3-1 是一般金屬與鐵磁性金屬能態密度分佈示意圖，可看到鐵磁性金屬自旋向上電子與向下電子態密度在費米能面附近不相等。

量測鐵磁性材料的自旋極化率是自 1988 年興起之自旋電子學(Spintronics)領域上一個重要的課題。目前普遍為學者所接受的量測方法為：

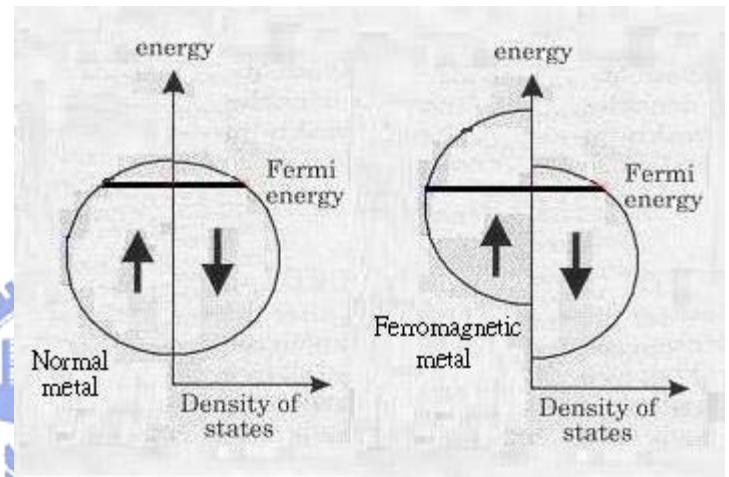


圖 2-3-1

一般金屬與鐵磁性金屬之自旋向上與向下電子態密度分佈示意圖。左圖：一般金屬；右圖：鐵磁性金屬

- (1) Spin-polarized photoemission spectroscopy
- (2) Spin-polarized tunneling in a planar junction geometry
- (3) Point contact Andreev reflection (PCAR) spectroscopy

Spin-polarized photoemission spectroscopy 以最直接的方式量測能態密度，但由於能量解析度不足(例如要達到1meV這樣的解析度有技術上的困難)[Feder, 1985]，並且測量結果對表面的品質非常敏感。所以研究者較常採用其他兩種方法。

以下簡單介紹點接觸式 Andreev reflection(Point contact Andreev reflection, PCAR)的實驗原理。考慮一個 S-N 接面，在微小偏壓時，單一電子無法從一般金屬進入超導體，這是由於對單電子而言存在著一個 energy gap。然而電子卻有可能經由與另一自旋方向相反的電子形成庫柏對(Cooper pair)，以庫柏對的形式進入超導體，如圖 2-3-2 所示。這個過程即稱為 Andreev reflection。磁性金屬因自旋極化率不為零，電子找到另一個自旋方向相反電子的機率降低，因此產生 Andreev reflection 的電子數目也減少，反應出來的是 S-N 接面電導的降低。然而 Andreev reflection 的減少程度並不反應自旋極化率的正負號，也就是它並不管究竟少數載子是自旋向上還是向下的電子。因此，相較於平面電容板形式的穿隧接面技術，PCAR 技術無法得知自旋極化率的正負號。圖 2-3-3 呈現採用 PCAR 技術測量的各種磁性與非磁性材料自旋極化率，超導探針使用 Nb，實驗裝置示意如圖 2-3-4；其中銅為非磁性材料( $P=0$ )，在零偏壓時之歸一化電導值為最高值 2，而對其他磁性材料， $G(0)/G_N$  均小於 2，軟鐵磁材料 NiFe 的值為 1.3，而較強磁性 Co 的值更低，為 1.1 左右；一般磁性越強( $P$  值越大)，對應的歸一化電導越小，但此關係仍取決於有好的接面。

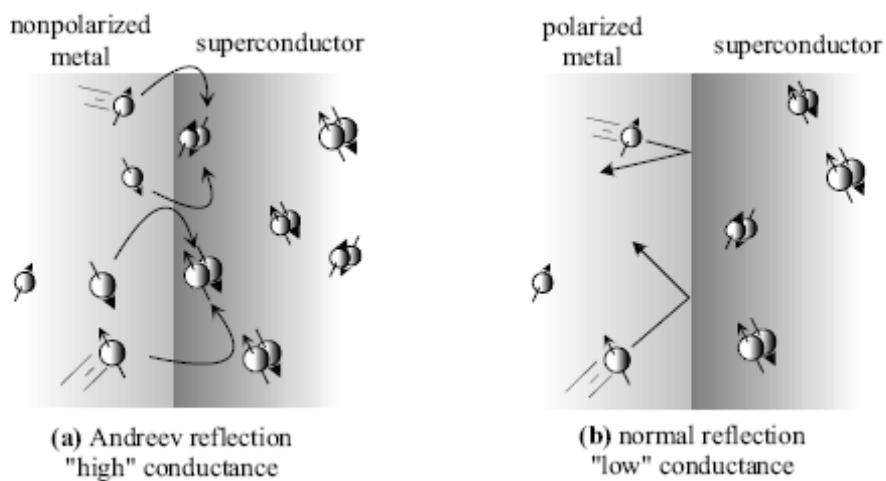


圖 2-3-2

(a) S-N 接面與(b)S-F 接面之 Andreev reflection 示意圖[Kant, 2005]。電子經由與另一自旋方向相反的電子形成庫柏對進入超導體；磁性金屬因自旋極化率不為零，電子找到另一個自旋方向相反電子的機率降低，因此產生 Andreev reflection 的電子數目也減少。

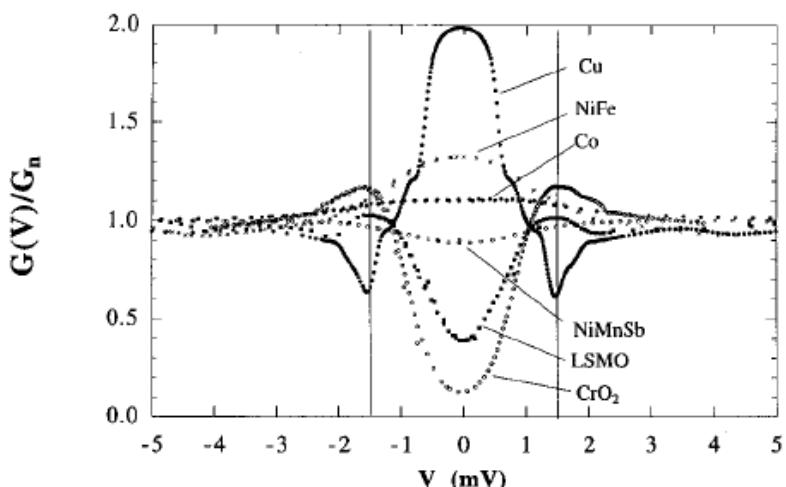


圖 2-3-3  
採用 PCAR 技術測量各種磁性與非磁性材料的自旋極化率，超導探針使用 Nb，其 energy gap 為 1.4mV。[Nowack et al., 1999]

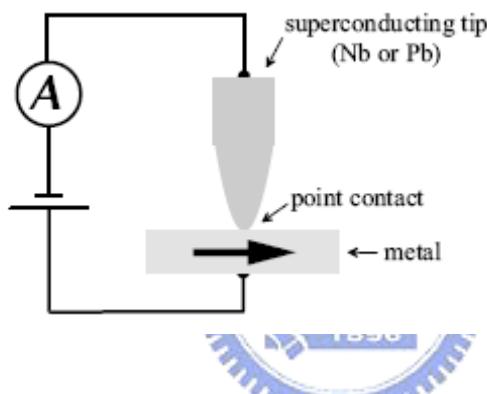


圖 2-3-4  
PCAR 實驗裝置示意圖。  
[Kant, 2005]

而 PCAR 相較另外兩種技術，除了它有好的能量解析度，對表面品質敏感的問題較易解決，大致上可以使用參數 Z 擬合；此參數模擬 N-S 接面由雜質、晶格缺陷與表面粗糙等不完美因素所導致的散射，由 Blonder、Tinkham 與 Klapwijk (BTK) 建立數學模型 [Blonder et al., 1982]，再考慮自旋極化率、經過修正 [Strijkers et al., 2001] 後為 modified BTK model，為目前以 PCAR 技術量測自旋極化率主要的數學模型。

平行電容板穿隧接面技術有好的能量解析度，它的量測機制將在 2.3.3 節作解說，此技術的關鍵在於良好品質氧化層的製作。表 2-3-1 是以平面電容板式穿隧接面和點接觸式 Andreev reflection 測量幾種磁性物質自旋極化率的整理。這些資料主要參考 Kant 在 2005 發表的著作。圖 2-3-5 為表 2-3-1 中幾種磁性材料自旋極化率的比較整理。圖中可見兩種量測技術對 Fe、Co、CrO<sub>2</sub> 等材料結果較相近，然而對 Gd、NiMnSb、SrRuO<sub>3</sub> 等材料所得 P 值差異略大；而就 Fe 與 Co 來看，平行電容板式穿隧接面以 MgO 作為氧化層又與 AlO<sub>x</sub> 所得結果差異更大，推測原因可能是氧化層的種類 [Kant et al., 2004] 與厚度 [Münzenberg et al., 2004] 等等因素會影響傳輸電子特性，例如會影響傳輸電子主要來源是 sp 軌域電子或是 d 軌域電子，這些都對量測結果有影響。

### Spin-polarized tunneling in a planar junction geometry

| junction                                                                         | <i>P</i> [%] |                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------------------|
| Al/AlO <sub>x</sub> /Fe                                                          | 42 ± 2       | [Moodera et al., 1999; Monsma et al., 2000; Kant et al., 2004] |
| Al/AlO <sub>x</sub> /Co                                                          | 40 ± 2       | [Moodera et al., 1999; Monsma et al., 2000; Kant et al., 2004] |
| Al/AlO <sub>x</sub> /Ni                                                          | 32-46        | [Moodera et al., 1999; Monsma et al., 2000; Kim et al., 2004]  |
| Al/AlO <sub>x</sub> /Gd                                                          | 13 ± 4       | [Meservey, et al., 1980]                                       |
| CrO <sub>2</sub> */Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al                            | 100          | [Parker, et al., 2002]                                         |
| La <sub>0.67</sub> Sr <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub> * /SrTiO <sub>3</sub> /Al | 78 ± 1       | [Worledge, et al., 2000a]                                      |
| NiMnSb*/AlO <sub>x</sub> /Al                                                     | 28 ± 2       | [Nowak, et al., 1999]                                          |
| SrRuO <sub>3</sub> * /SrTiO <sub>3</sub> /Al                                     | -10 ± 1      | [Worledge, et al., 2000b]                                      |
| Al/MgO/Co                                                                        | 30 ± 2       | [Kant et al., 2004]                                            |
| Al/MgO/Fe                                                                        | 30 ± 2       | [Kant et al., 2004]                                            |

### Point contact Andreev reflection spectroscopy

| Material                                            | <i>P</i> [%] |                                                     |
|-----------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------|
| Fe                                                  | 45 ± 3       | [Strijkers et al., 2001; Kant et al., 2002]         |
| Co                                                  | 46 ± 3       | [Strijkers et al., 2001; Kant et al., 2002]         |
| Ni                                                  | 37 ± 2       | [Strijkers et al., 2001]                            |
| Gd                                                  | 45 ± 4       | [Kant et al., 2002]                                 |
| CrO <sub>2</sub>                                    | 96 ± 2       | [Ji et al., 2001]                                   |
| La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MO <sub>3</sub> | 75 ± 15      | [Nadgorny et al., 2001a]                            |
| La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MO <sub>3</sub> | 78 ± 2       | [Ji et al., 2002]                                   |
| La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> MO <sub>3</sub> | 83 ± 2       | [Ji et al., 2002]                                   |
| NiMnSb                                              | 58 ± 3       | [Soulen et al., 1998]                               |
| SrRuO <sub>3</sub>                                  | 50 ± 8       | [Nadgorny et al., 2001b; Raychaudhuri et al., 2003] |

表 2-3-1 以平面電容形式穿隧接面方法及 PCAR 方法所得自旋極化率表[數據整理資料來源 Kant, 2005]

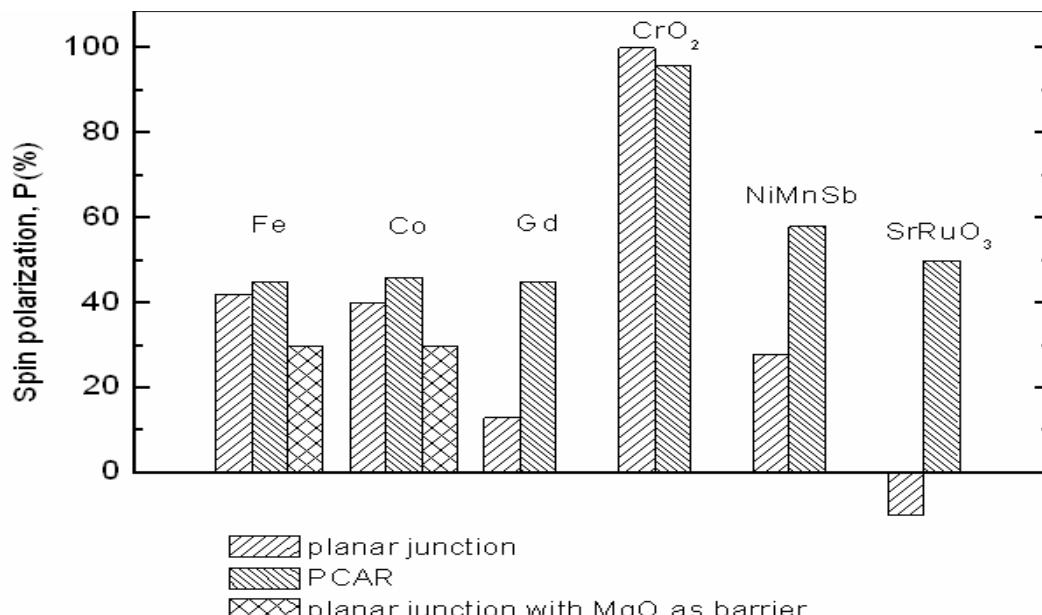


圖 2-3-5 表 2-3-1 中幾種磁性材料自旋極化率的比較[圖表整理之資料來源 Kant, 2005]

### 2.3.2 S-I-N 接面在外加微弱磁場的穿隧傳輸

典型 S-I-N 接面在溫度低於超導溫度以下，外加一磁場(不超過超導體的臨界磁場)，則對於自旋軌道散射 (spin-orbital scattering) 效應非常微弱的超導體(如 Al)，其自旋向上與向下電子獲得不同能量，個別的能態密度分別有  $\pm \mu H$  的位移，產生  $2\mu H$  的能量差，即 Zeeman splitting，其中  $\mu$  為 Bohr magneton，如圖 2-3-6 上圖所示，數學形式表示為

$$N_s(E) = N^\uparrow(E) + N^\downarrow(E) = \frac{1}{2}[N_s(E + \mu H) + N_s(E - \mu H)],$$

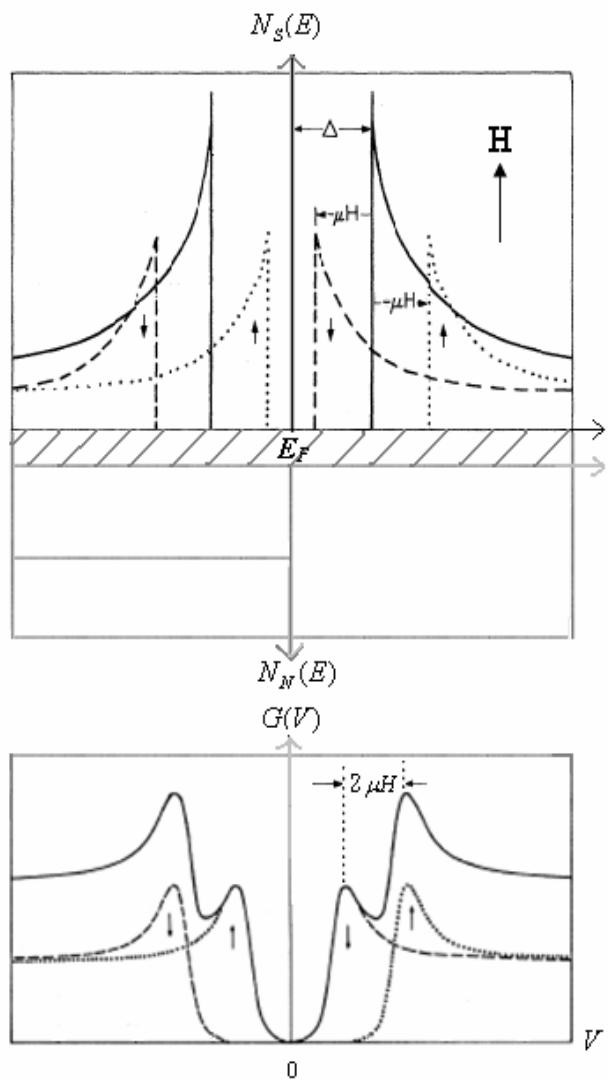


圖 2-3-6

上圖：外加磁場( $H_c$ )時，忽略自旋軌道散射之 S-I-N 穿隧接面費米能面附近能態密度分佈示意圖；下圖：對應的電導電壓關係示意圖 [修改自 Tedrow et al., 1973]

因此 S-I-N 接面在微弱磁場下，忽略自旋軌道散射，穿隧接面電導電壓關係如圖 2-3-6 下圖，由於自旋向上準電子 (quasi-particle) 和自旋向下準電子數相同，因此具有對稱性，且兩峰值對應的電壓差  $e\Delta V = 2\mu H$ 。圖 2-3-7 為實驗製作 Al-AlO<sub>x</sub>-Ag 接面在不同磁場下的電導電壓關係[Meservey et al., 1970]，Al 具有微弱、幾乎可忽略的自旋軌道散射，

實驗結果與理論預期非常接近；以 curve 8 為例，磁場為 37.2kOe， $2 \mu H$  為  
 $2(9.27 \times 10^{-24} \frac{joule}{tesla})(37.2kOe \times \frac{1tesla}{10kOe}) / (\frac{1eV}{1.6 \times 10^{-19} joule}) = 4.2 \times 10^{-3} eV$ ，理論計算與實驗  
 數據 curve 8 兩峰值出現的位置相減所得能量差符合。

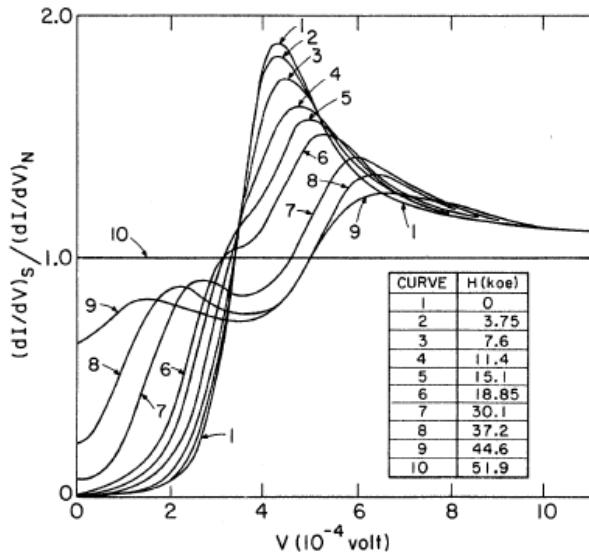


圖 2-3-7

Al-AlO<sub>x</sub>-Ag 接面在不同磁場下的電導電壓關係[Meservey et al., 1970]

### 2.3.3 S-I-F 接面在外加微弱磁場的穿隧傳輸與自旋極化率分析

鐵磁性電極 F，在費米能階附近自旋向上與向下電子態密度不相等。S-I-F 無外加磁場下，電流電壓關係如同一般 S-I-N 接面的表現；當外加微弱磁場時，如同上節所討論，超導體自旋向上與向下準電子獲得不同能量，能態密度有  $\pm \mu H$  的位移，同時鐵磁性金屬自旋向上與向下電子在費米能面上的數量不同( $P \neq 0$ )，根據 Fermi's golden rule 這些自旋向上與向下電子數量不同的特性直接分別影響在填補超導體分裂的自旋向上與向下準電子能態密度的結果(超導體分裂的自旋向上與向下準電子能態密度本身貢獻電導電壓關係圖中左右對稱的四個峰值，如圖 2-3-6 下圖所示)，導致電導與電壓關係圖左右不對稱。如圖 2-3-8 所示。以下以理論模型來模擬實驗所得的電導電壓圖，探討如何由圖 2-3-8 獲得自旋極化率。

$$\text{自旋極化率的定義為： } P \equiv \frac{N^{\uparrow}(E_F) - N^{\downarrow}(E_F)}{N^{\uparrow}(E_F) + N^{\downarrow}(E_F)} = 2a - 1 \quad , \quad (2-5)$$

$$\text{其中 } a \equiv \frac{N^{\uparrow}(E_F)}{N^{\uparrow}(E_F) + N^{\downarrow}(E_F)} \quad . \quad (2-6)$$

我們可以由  $a$  的定義清楚地知道它代表自旋向上電子在費米能面的能態密度佔總能態密度的比例，以圖 2-3-8 做說明，這是假設自旋向上電子的態密度高於自旋向下的情形：最下圖虛線部分就如同圖 2-3-6 最下圖虛線部分，點虛線與短虛線分別展示自旋向上與

向下電子的電導電壓關係圖，只不過現在磁性材料費米能面附近具有不相等的自旋向上與向下電子數量，所以填補超導體自旋向上與向下準電子空能階的能力也就不同。這裡的  $a$  可以想像成度量這種填補能力大小的方式，最小是 0，最大是 1。舉例說明，典型的半金屬如  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  在費米能面附近完全是自旋向上的電子，所以其  $a$  值為 1。 $1-a$  則是代表自旋向下電子的填補能力，對  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  而言就是 0。

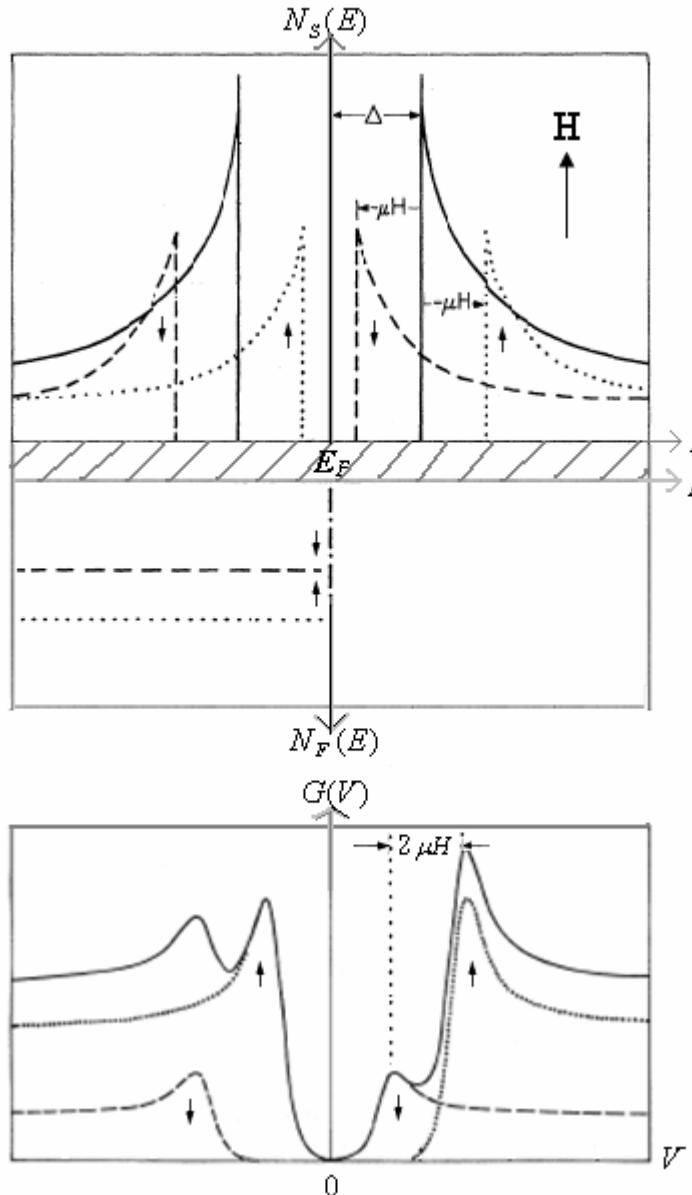


圖 2-3-8

上圖：外加磁場( $H < H_c$ )時，忽略自旋軌道散射之 S-I-F 穿隧接面費米能面附近能態密度分佈示意圖；下圖：對應的電導電壓關係示意圖[修改自 Tedrow et al., 1973]

具備了自旋向上與向下電子填補能力不同的觀念後，再考慮超導體在微弱磁場下的能階分裂，電導對電壓與磁場關係式可表示形式如下：

$$G(V, H) = \int_{-\infty}^{\infty} a N_s(E + \mu H) \frac{\beta e^{\beta(E+eV)}}{[1 + e^{\beta(E+eV)}]^2} dE + \int_{-\infty}^{\infty} (1-a) N_s(E - \mu H) \frac{\beta e^{\beta(E+eV)}}{[1 + e^{\beta(E+eV)}]^2} dE$$

當外加一微弱的固定磁場，式子等號右邊第一項即為圖 2-3-8 最下圖的點虛線所示自旋

向上電子所貢獻  $G(V)$  對  $V$  關係，等號右邊第二項則對應短虛線所示自旋向下電子所貢獻的。兩項相加便得到此定磁場下的完整  $G(V)$  對  $V$  關係，如圖 2-3-8 下圖實線所示。以下說明在不考慮自旋軌道散射效應的前提下，如何由定微弱磁場下的  $G(V)-V$  圖，擷取鐵磁性金屬的自旋極化率。

不考慮自旋軌道散射的效應，假設  $f(x)$  是未分裂的電導函數(如圖 2-2-5 下圖)，且具有左右對稱的性質，即

$$f(x) = f(-x), \quad (2-7)$$

而  $af(x-h)$  與  $(1-a)f(x+h)$  代表兩種自旋狀態的電導函數(如圖 2-3-8)點虛線與短虛線)。 $a$  定義如公式(2-6)， $x$  是相對費米能面的能量，單位通常使用電子伏特  $eV$ ， $h$  代表  $-\mu H$ ，負號的存在是因為電壓的增加代表電子能量的降低。 $F(x)$  代表兩個自旋狀態的電導函數總和(圖 2-3-8 實線)，即

$$F(x) = af(x-h) + (1-a)f(x+h), \quad (2-8)$$

針對任意的  $x$  值，可分別寫下四個方程式來代表能量位在  $x$ ,  $x-2h$ ,  $-x+2h$  和  $-x$  四點的電導值，以下以  $g_1$  至  $g_4$  依序代表這四點的電導值(如圖 2-3-9)：

$$\begin{aligned} g_1 &= F(x) = af(x-h) + (1-a)f(x+h), \\ g_2 &= F(x-2h) = af(x-3h) + (1-a)f(x-h), \\ g_3 &= F(-x+2h) = af(-x+h) + (1-a)f(-x+3h), \\ g_4 &= F(-x) = af(-x-h) + (1-a)f(-x+h). \end{aligned}$$

由式(2-7)再整理得：

$$\begin{aligned} g_1 &= F(x) = af(x-h) + (1-a)f(x+h), \\ g_2 &= F(x-2h) = (1-a)f(x-h) + af(x-3h), \\ g_3 &= F(-x+2h) = (1-a)f(x-3h) + af(x-h), \\ g_4 &= F(-x) = af(x+h) + (1-a)f(x-h). \end{aligned}$$

上四式經由消去法可得

$a = (g_4 - g_2)/(g_4 - g_2 + g_1 - g_3)$ ，由公式(2-5)定義得到自旋極化率：

$$P = \frac{(g_4 - g_2) - (g_1 - g_3)}{(g_4 - g_2) + (g_1 - g_3)}. \quad (2-9)$$

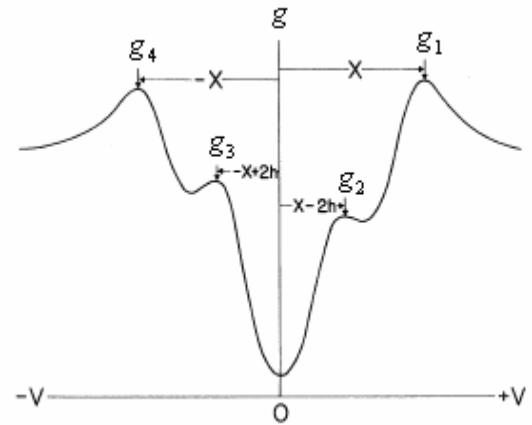


圖 2-3-9

外加磁場時，S-I-F 穿隧接面費米能面附近電導電壓示意圖[修改自 Tedrow et al., 1973]

圖 2-3-10 顯示兩組 Al-AlO<sub>x</sub>-Co 接面量測自旋極化率的結果。左圖為 Kant 以上述方法分析穿隧電導在外加磁場 2.25Tesla 下的行為，推斷其鐵磁材料 Co 的 P 值為 38%；右圖為 Tedrow 等人以相同方法分析 Co 的自旋極化率，推斷其 P 值為 34%，圖中所示為不同磁場(單位 kOe)下的電導電壓關係圖，磁場越大，電導電壓關係顯示的分裂越明顯，圖中顯示磁場在 30kOe 附近時已出現四個清楚的電導峰。

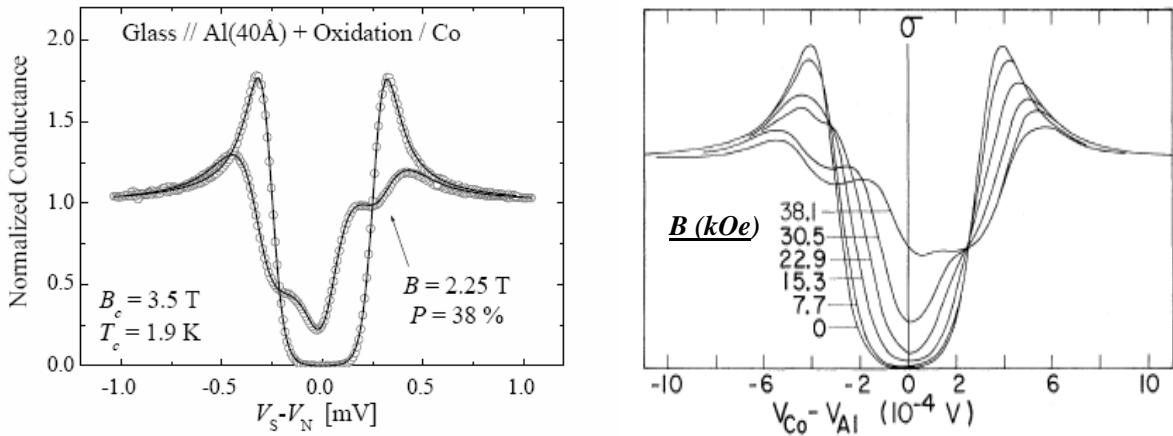


圖 2-3-10

Al-AlOx-Co 接面歸一化電導與電壓關係圖。(左圖[Kant, 2005]；右圖[Tedrow et al., 1973])



### 2.3.4 BCS 理論修正考慮自旋耦合與庫柏對拆散效應 (Maki-Fulde 方程式)

從技術層面來看，以自旋極化穿隧實驗的方式得到自旋極化率具挑戰性的地方，在於製造高品質(薄而緻密)的絕緣層，並結合具備高臨界磁場、低自旋軌道耦合效應兩種特色的超導薄膜。

理論分析告訴我們當自旋軌道散射無法忽略時，也就是對於原子序較大的超導材料，在外加微弱磁場時將導致能態密度模糊化而非形成 Zeeman splitting [Meservey et al., 1975]，當外加磁場增大，扮演著破壞庫柏對電子角色(pair breakers)的磁性雜質使得四個能態密度峰漸漸轉變為兩個。忽略了此效應，導致得到一個較高的自旋極化率[Worledge et al., 2000; Monsma et al., 2000; Tedrow, 1994]。由於忽略了自旋軌道散射效應，導致自旋極化率的判讀隨著  $V_0$  的選擇而不同，而選擇峰值出現的位置來訂定  $V_0$  可能導致誤判而得到一個較高的自旋極化率，如圖 2-3-11 所示。

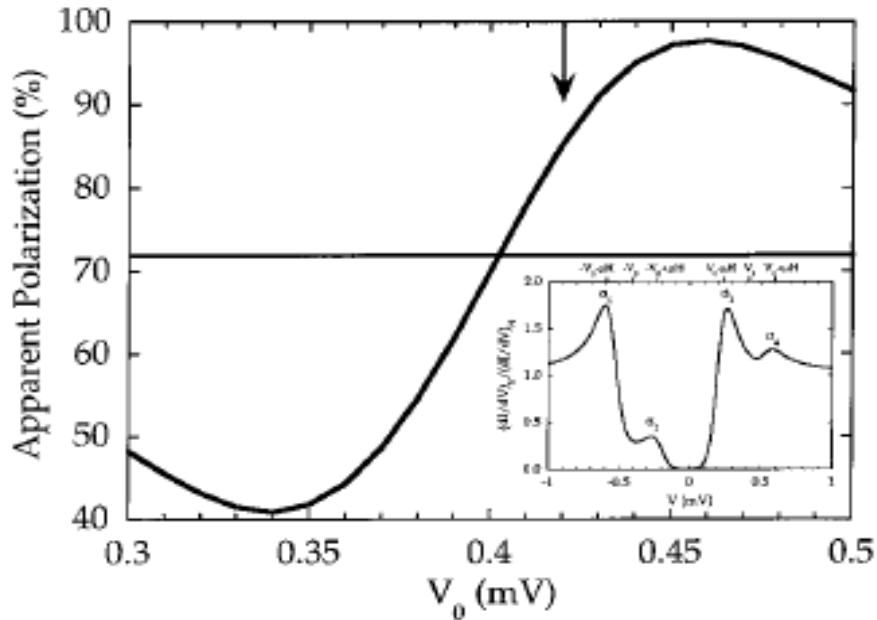


圖 2-3-11

平行電容板形式 S-I-F 接面電子穿隧技術中，自旋  
極化率判讀隨  $V_0$  點變化[Worledge et al., 2000]

當自旋軌道散射無法忽略時，複雜結構的穿隧電導光譜可經由解 Maki-Fulde 方程式—考慮了超導能態密度自旋向上與向下準電子耦合的情形—解出可靠度更高的自旋極化率值。為了得到受到自旋軌道耦合(參數  $b$ )與磁性雜質導致庫柏對拆散(參數  $\zeta$ )兩種影響的超導樣品能態密度，需要先由 Maki-Fulde 方程式求解  $\mu_{\pm}$ [Meservey et al., 1975; Maki, 1964]，

$$\mu_{\pm} = \frac{E \mu \mu_B H}{\Delta} + \frac{\zeta \mu_{\pm}}{\sqrt{1 - \mu_{\pm}^2}} + b \left( \frac{\mu_{\mu} - \mu_{\pm}}{\sqrt{1 - \mu_{\mu}^2}} \right),$$

其中  $\Delta$  為超導 energy gap，再代入下面  $N^{\uparrow(\downarrow)}$  求解超導自旋向上(下)的能態密度，

$$N^{\uparrow(\downarrow)} = \frac{N(0)}{2} \text{Im} \left( \frac{\mu_{\pm}}{\sqrt{1 - \mu_{\pm}^2}} \right),$$

其中  $N(0)$  為費米能階附近的正常態能態密度。經由最佳化擬合，可得到  $\Delta$ 、 $\zeta$ 、 $b$  及  $P$ 。

### 第三章 實驗方法

在第一、二章討論了理想的平行電容板形式 S-I-F 穿隧接面，以及藉由電子穿隧實驗，透過超導體自旋向上、向下準電子態密度的 Zeeman splitting，使得磁性材料費米能面上不相等的自旋向上、向下電子得以展露各自填補超導體中自旋相同的空能階的能力，並經由理論分析的方式獲得自旋極化率。第三章的重點則著重於實際上製作樣品的過程與使用的設備的介紹。在 3.1 節將討論樣品的製作方式與流程。3.2 節則討論樣品的量測。圖 3-0-1 為實驗流程圖。

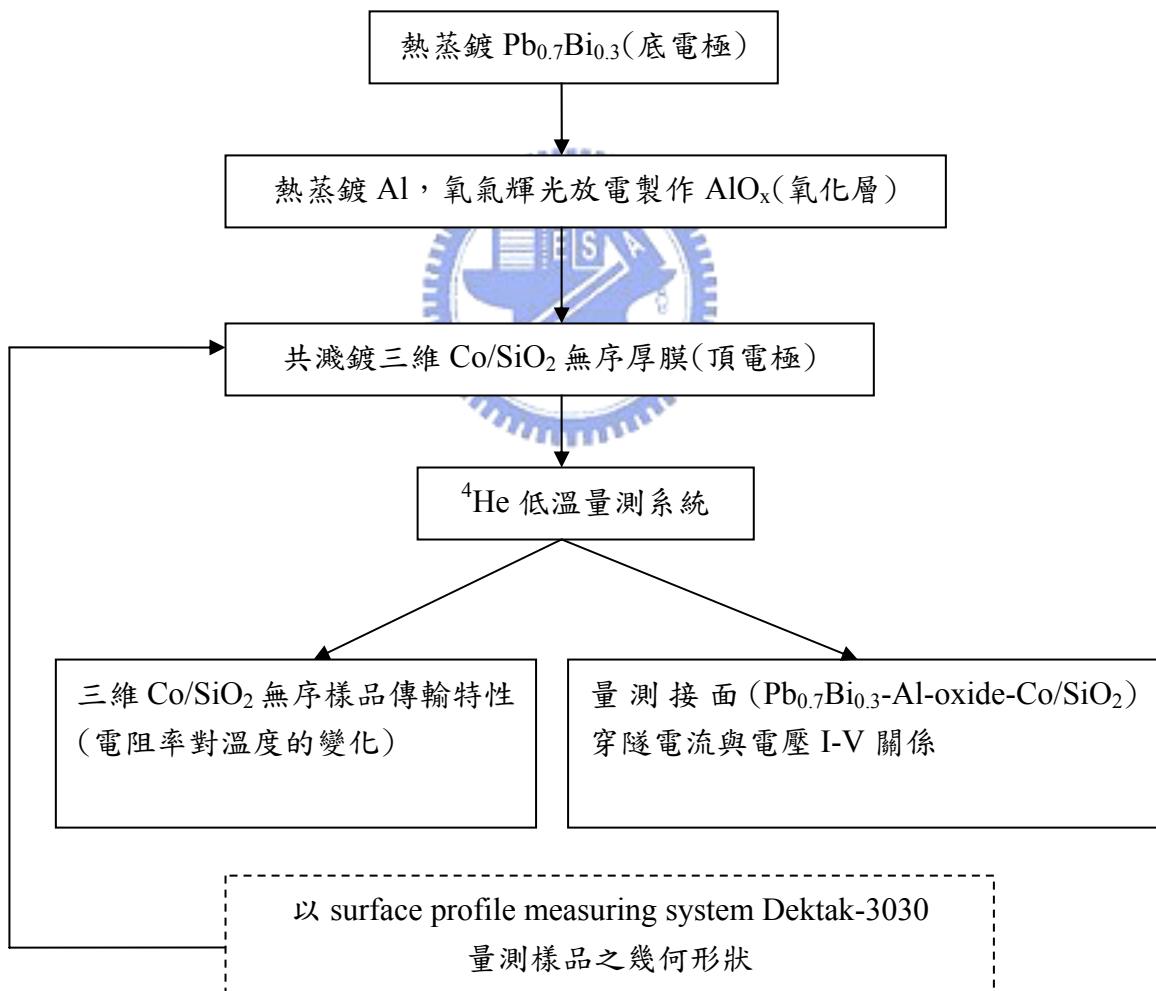


圖 3-0-1 實驗流程圖

### 3.1 樣品製作

表 3-1-1 簡介穿隧接面樣品的三大部分製作條件與圖示樣品厚度與立體圖、剖面圖，然後依序詳述樣品製作的各步驟，並介紹所使用的熱蒸鍍與濺鍍的操作原理。

| 表 3-1-1 樣品製作流程表  |  |                                                                                                                     |
|------------------|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 接面成長示意圖(立體圖、剖面圖) |  | 成長方式                                                                                                                |
| 立體圖              |  | --Ge(熱蒸鍍)--<br><br>膜厚：150~200Å(180Å)<br>鍍率：1~1.5 Å/s                                                                |
| 剖面圖              |  | --Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> (熱蒸鍍)--<br><br>膜厚：1500~2000 Å(1800Å)<br>鍍率：1~3 Å/s<br>平整度：200~1000Å(200~300Å) |
| 立體圖              |  | --Al(熱蒸鍍)--<br><br>膜厚：100~300Å<br>鍍率：0.8~1.3 Å/s                                                                    |
| 剖面圖              |  | --AlO <sub>X</sub> (氧氣輝光放電)--<br><br>氧壓：12~13mtorr<br>電壓：0.8kV<br>輝光放電時間：130s                                       |
| 立體圖              |  | --Co <sub>X</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>1-X</sub> (濺鍍)--<br><br>工作氣體：氬氣<br>工作壓力：約 7mtorr<br>膜厚：1000~1500 Å       |
| 剖面圖              |  |                                                                                                                     |

製作樣品前，先以去離子水、丙酮、酒精依序進行超音波震盪玻璃基板(Corning glass，尺寸為 $6 \times 12 \times 1\text{mm}^3$ )十分鐘，再以氮氣吹乾。樣品以碳膠帶黏附在基座上。用螺絲固定遮罩(mask)覆蓋樣品。

第一道底電極製作：首先蒸鍍鉛鈮合金  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$ 。為了使合金均勻地成長避免大顆粒狀不連續結構，我們先鍍上一層薄的鎋層，約  $180\text{\AA}$ ，作為緩衝層(buffer layer)，再鍍上厚約  $1500\sim 2000\text{\AA}$  的鉛鈮厚膜。鉛鈮膜表面平整度約為  $500\sim 1000\text{\AA}$  不等，狀況佳時可重複得到平整度約  $200\sim 300\text{\AA}$  的鉛鈮膜。

第二道絕緣層製作：Al 由於易於氧化成薄薄的非導體  $\text{AlO}_x$ ，適合作穿隧接面元件的絕緣層。將已完成第一道手續的樣品取出，更換遮罩。Al 厚度部份依據底電極的平整度決定，必需能夠覆蓋住鉛鈮膜，約  $300\text{\AA}$ 。若 Al 的厚度小於底電極的平整度，有部份底電極未覆蓋 Al 而沒有氧化鋁絕緣層的覆蓋，會使得穿隧接面的上下電極導通。

鍍完 Al 後，將氧氣填充入腔體內(約  $15\sim 16\text{mtorr}$ )，以  $0.8\text{kV}$  的電壓游離氧氣分子，待穩定後開啟檔板，壓力約為  $12\sim 13\text{mtorr}$ ；所加電壓強迫經過游離後的氧離子與鋁原子反應，產生  $\text{AlO}_x$ ，形成絕緣層。輝光放電時間達  $130$  秒後關閉檔板。結束後樣品置於腔體內待冷卻。

圖 3-1-1 是熱蒸鍍與輝光放電系統的示意圖，玻璃基板置於蒸鍍源正上方  $24$  公分處，熱蒸鍍機內可擺 4 個不同的熱蒸鍍材料，在不破壞真空下可依次進行蒸鍍，而藉由機械幫浦與渦輪分子幫浦使真空度可達  $3 \times 10^{-6}\text{ torr}$  以下。

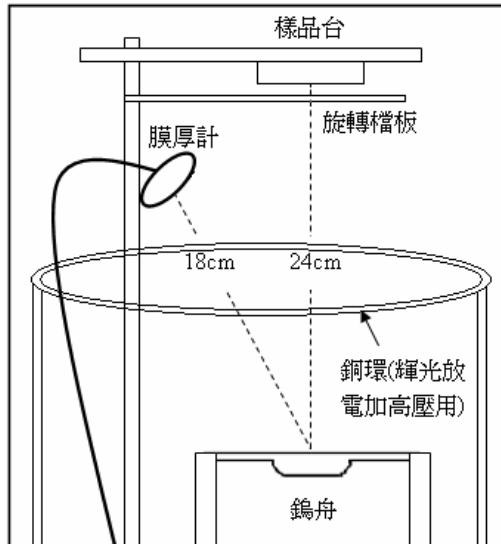


圖 3-1-1 熱蒸鍍與輝光放電系統示意圖

第三道頂電極製作：將樣品置入濺鍍腔體中，共同濺鍍 Co 與  $\text{SiO}_2$  來形成頂電極。圖 3-1-2 為濺鍍系統示意圖，使用的是 2" 的靶材，靶材與基板約距離 23 公分，使用鍍膜功率為鈷 20W 與二氧化矽 70~104W。鍍膜時間約 4~6 小時。待冷卻後取出。Co、 $\text{SiO}_2$  共鍍膜與  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$  呈十字交叉，所形成的接面面積約為  $0.3 \times 0.6\text{mm}^2$ ；濺鍍腔內包含二支直流與一支射頻磁控濺鍍槍，而真空度藉由機械幫浦與渦輪分子幫浦可達  $3 \times 10^{-6}\text{ torr}$  以下。

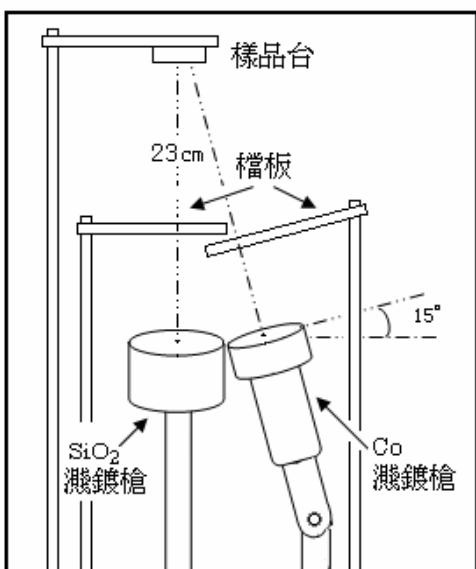


圖 3-1-2 濺鍍系統示意圖

以下是熱蒸鍍及濺鍍原理的簡單說明：

a. 热蒸鍍

熱蒸鍍機的操作原理，是利用將電能轉換為焦耳熱能的方式，加熱被蒸鍍物，使其附著於基板上。將高熔點的鎢舟(或線圈)通電流，加熱鎢舟(或線圈)，使所承載的被蒸鍍物汽化，向四面八方擴散，附著於基板；蒸鍍法僅用於汽化溫度低於鎢絲熔點的材料。蒸鍍過程中可利用石英震盪器估計蒸鍍速率和蒸鍍膜的厚度，它主要是利用一個原震盪頻率 5MHz 的石英片，在被蒸鍍物開始附著其上時，震盪頻率便隨著石英片與被附物的總質量變化而改變。根據震盪頻率的變化、及所輸入的參數 Density、Z-ratio，便可估計膜厚。最後以 Dektak-3030 surface profile measurement system 測量膜厚度和橫截面的形狀。

## b. 滅鍍

我們使用直流磁控滅鍍槍(DC sputtering gun)與射頻磁控滅鍍槍(radio frequency magnetron sputtering gun)共同滅鍍來形成接面的頂電極。

滅鍍原理為：利用滅鍍槍外圍(作為正極)與靶材(作為負極)的電位差，使周圍的惰性氣體—氬氣被游離成為帶正電的離子，並被加速撞擊靶材，靶材表面的原子因獲得氬氣離子的動能而滅射出來。滅射而出的靶材粒子，大部分向圓形靶面的法線方向噴射，附著於基板上。

而滅鍍介電質類的薄膜時，若使用直流滅鍍槍的結果，將導致氬離子所攜帶的正電荷累積在靶材上，無法持續轟擊靶材，所以滅鍍介電質類的薄膜時改採用射頻滅鍍的方式。滅鍍原理如同直流滅鍍槍，惟滅鍍槍外圍與靶材的直流電位差，改為 13.56MHz 的交流電位差，反向的電位差加速電子移向靶材，中和滯留在靶材表面的正電荷。

為形成 Co 與 SiO<sub>2</sub> 的共鍍膜，我們採用直流滅鍍槍與射頻滅鍍槍同時滅鍍的方式，藉由調控腔內氬氣壓力與提供兩滅鍍槍不同的滅鍍功率，來達成滅鍍出不同無序程度樣品的需求。



### 3.2 樣品量測

樣品量測部份：採用四點量測。利用<sup>4</sup>He低溫量測系統降溫，LR700橋式電表量測Co/SiO<sub>2</sub>共鍍厚膜之電阻對溫度變化關係，由此傳輸特性判斷樣品的無序程度；在定低溫下，以圖3-2-1電子電路量測接面穿隧電流對電壓圖，此電路提供一穩定週期性變化的電壓，並由於線路上串聯一高精密度電阻R<sub>series</sub>，藉由量取跨過此電阻的電壓即可得知通過樣品的電流。以可同步讀取10 channel的K2000數位電錶，同步讀取跨過精密電阻與樣品的電壓，即可得樣品的電流對電壓數據，再作數值微分即可得電導對電壓數據。

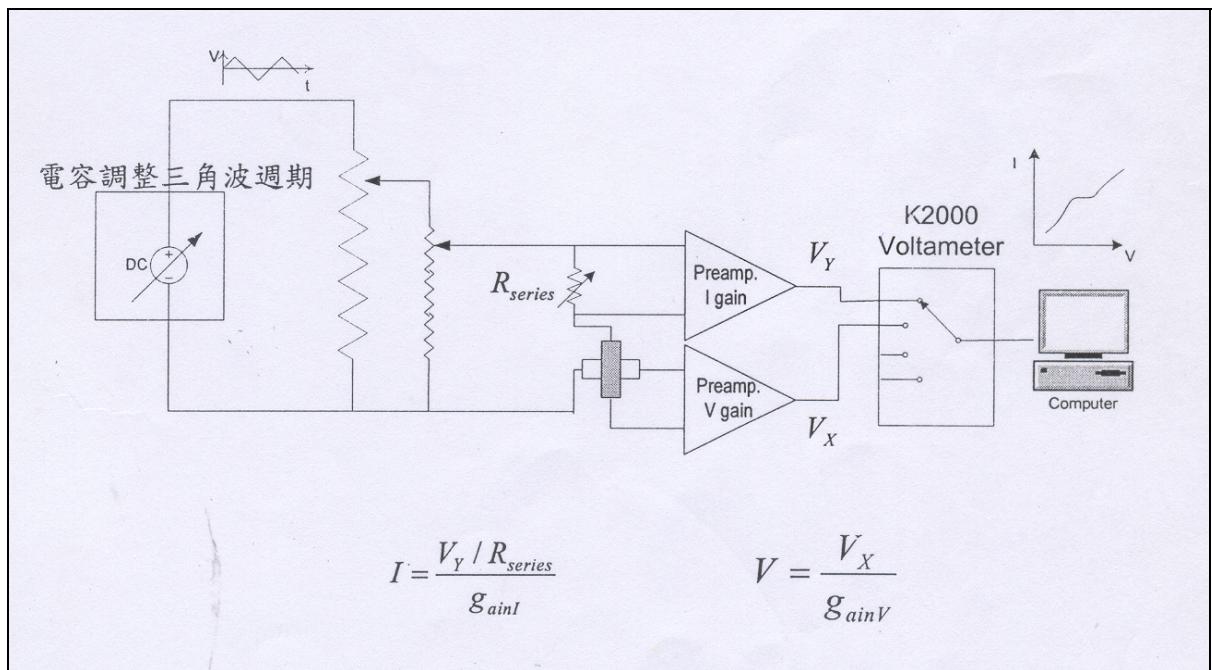


圖 3-2-1 量測穿隧接面電流電壓關係之電子電路圖[Lin, 2003]

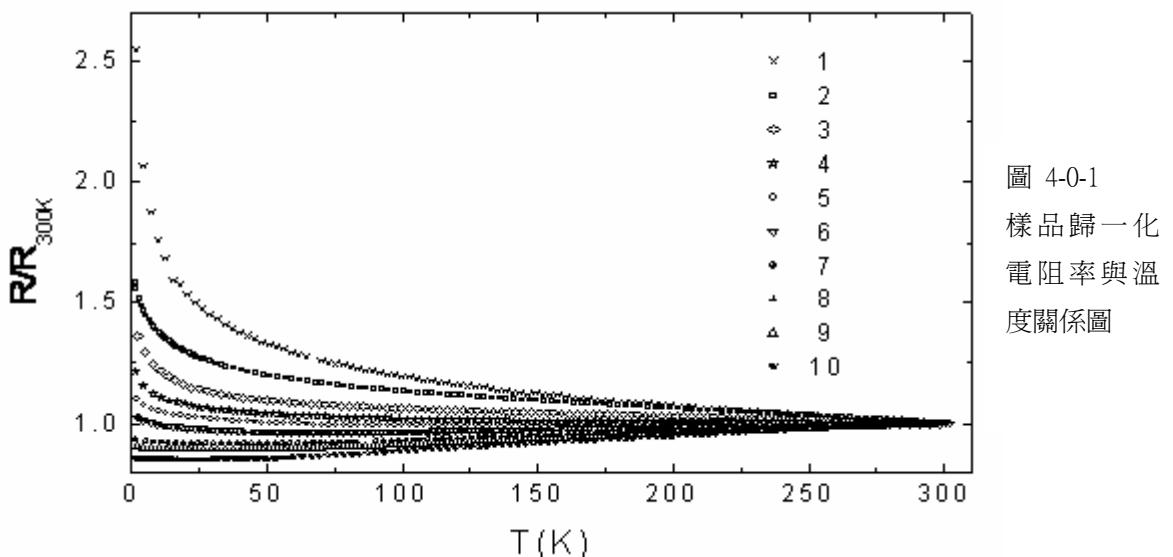
<sup>4</sup>He低溫系統為開放式系統，量測溫度範圍為300K~1.5K。降溫原理如下：室溫到77K附近，是藉由樣品空間與液氮產生熱幅射達到，77K~4.2K附近是藉由樣品與液氮的熱交換達成。4.2K~1.5K則是利用減壓降溫的原理達成，亦即藉由強迫揮發部份液氮帶走汽化熱，使得剩餘的液氮降溫。溫控器(LTC11)控制兩個溫度計和一個加熱器。GaAlAs溫度計位於樣品台上，樣品台由導熱性佳的無氧銅製成，與樣品座間以適量的導熱膠(N-grease)填充縫隙，經過校正後，GaAlAs溫度計與樣品溫度的精準度在數個mK之內，作為樣品溫度的指標。Silicon diode溫度計位於外真空夾層的底部，靠近加熱器，反應加熱器附近的溫度。加熱器與樣品保持一段距離能夠使樣品較均勻的被加熱，藉由進液閥、抽氣閥與加熱功率的控制，可以設定樣品固定在指定的溫度。

## 第四章 數據分析與討論

我們利用熱蒸鍍、氧氣輝光放電、濺鍍系統製作一系列  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面，並藉由改變 Co 與 SiO<sub>2</sub> 兩者間的相對濺鍍速率，製作一系列顆粒狀的 Co/SiO<sub>2</sub> 無序樣品。這些 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品的室溫電阻率分布從幾百個  $\mu\Omega\cdot cm$  到數十個  $m\Omega\cdot cm$ ，無序程度含跨於金屬-絕緣相變過渡地帶。圖 4-0-1 為 10 組樣品的歸一化電阻率與溫度的關係圖，樣品依照電阻溫度變化趨勢編號，由室溫附近的電阻率溫度係數(Temperature coefficient of resistivity, TCR)，由負號、絕對值最大者開始排列，即由最偏絕緣態者排序至最偏金屬態者。樣品厚度分布在 1100~2000Å，屬於三維系統。

這些樣品的電阻與溫度關係，從 10 號至 1 號樣品，樣品室溫電阻率漸漸增加，對應無序程度增強，導致樣品的表現從 10 號樣品曲線類似一般金屬的電阻與溫度變化趨勢(也就是隨著溫度降低，電阻率也隨著線性地降低，直到降低至只剩源自電子與晶格缺陷或雜質碰撞所導致的殘餘電阻)慢慢地轉變為如同 1 號曲線的較強無序樣品的電阻與溫度變化趨勢(隨著溫度降低，電阻率先慢慢升高，並且溫度在低於某一個低溫以下，電阻率開始隨著溫度降低而急遽地升高)。

在 4.1 節我們會討論無序對於樣品電阻率的影響；在第 4.2 節，我們將依序呈現 Al-oxide-Pb 接面、Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面、Al-oxide-Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 接面，以及幾組 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面樣品，在低溫下的電導電壓關係量測結果，最後提到以其他製程製作接面的結果。所有樣品都在室溫中以熱蒸鍍( $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ 、Al)、輝光放電( $AlO_x$ )，以及濺鍍方式(Co/SiO<sub>2</sub>)製作。我們謹慎地提出以下論點：以上述提到的製程製作良好接面以期能進行低溫穿隧接面電導電壓量測，並非完全不可能，但我們承認它有侷限性，而樣品的相對製作成功率會因此大幅降低。雖然我們預期  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面的結構是一個很好的結構，但我們同樣非常需要能製作更穩定性質的實驗設備。



#### 4.1 無序對於 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品電阻率的影響

圖 4-1-1 為將 9 組 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品做歸一化電阻( $R/R_{300K}$ )對溫度( $T$ )的關係圖，這些樣品的電阻率分布從 0.24 至 29.3 mΩ·cm，各個樣品的室溫電阻率、室溫附近的電阻率溫度係數 TCR、轉折溫度  $T_{Turning}$ 、電阻率與溫度關係，整理於表 4-1-1。其中 TCR 定義如下：

$$TCR \equiv \frac{R(T)/R(300K) - 1}{T - 300}, \text{(單位 : K}^{-1}\text{)}$$

當溫度從室溫開始降低，電阻率隨著溫度降低而降低的樣品(無序程度較低的樣品)，在某個低溫以下繼續降溫，電阻率開始升高，TCR 由正號轉為負號， $T_{Turning}$  便是指 TCR 變號的溫度轉折點。

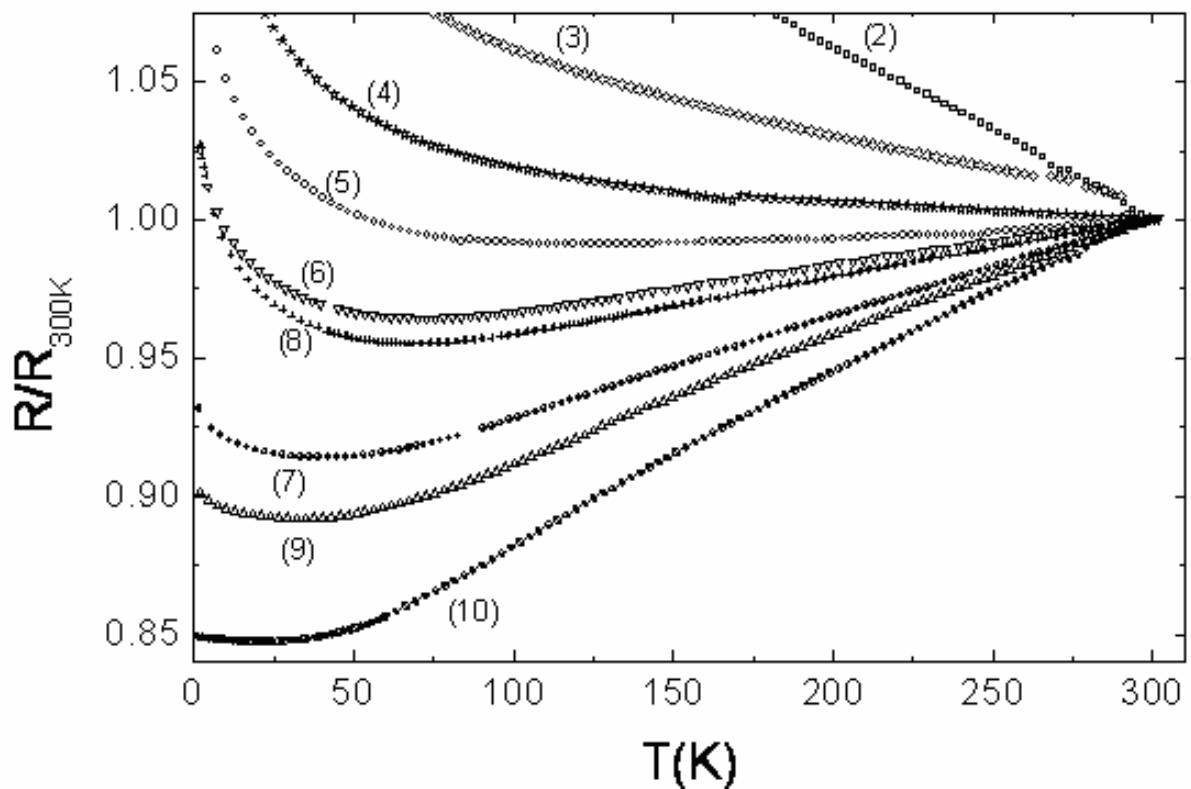


圖 4-1-1 2 至 10 號樣品歸一化電阻對溫度關係圖

從圖 4-1-1 我們可以看出隨著樣品室溫電阻率的升高，歸一化電阻與溫度變化關係曲線由金屬行為漸漸轉變為非導體行為。10 號樣品的室溫電阻率為 0.24 mΩ·cm，相較純濺鍍 Co 金屬十幾個 μΩ·cm 的電阻率約大了幾十倍，顯示樣品確實含有絕緣 SiO<sub>2</sub> 的成份。而從 10 號樣品的電阻與溫度變化關係，看得出來樣品仍具有明顯的金屬性：隨

| 樣品編號                                            | 標號 | 室溫<br>電阻率<br>( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 高溫<br>TCR<br>( $10^{-4}\text{K}^{-1}$ ) | 低溫<br>$T_{\text{Turning}}$<br>(K) | 轉折溫度<br>$T_{\text{CR<0}}$ | 電阻率與溫度關係                                                                                                             |                                                            |
|-------------------------------------------------|----|----------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
|                                                 |    |                                              |                                         |                                   |                           | 低溫部分                                                                                                                 | 高溫部分                                                       |
| 1 0715                                          | X  | 29. 3                                        | -7. 34                                  |                                   | TCR<0                     | $\ln \rho \propto T^{-\nu_{\text{IS}}}$ ( $T < 138\text{K}$ )                                                        |                                                            |
| 2 0801b<br>Co <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> 104 | □  | 20. 9                                        | -6. 28                                  | -0. 120                           | TCR<0                     | $\ln \rho \propto T^{-\nu_{\text{IS}}}$ ( $T < 5\text{K}$ )<br>$\rho \propto \ln T$ ( $43\text{K} > T > 2\text{K}$ ) | $\rho \propto \sqrt{T}$ ( $285\text{K} > T > 70\text{K}$ ) |
| 3 0502<br>Co <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> 100  | ◇  | 28                                           | -2. 33                                  |                                   | TCR<0                     | $\rho \propto \ln T$ ( $T < 30\text{K}$ )                                                                            | $\rho \propto \sqrt{T}$ ( $T > 69\text{K}$ )               |
| 4 0418                                          | ☆  | 11. 07                                       | -0. 65                                  |                                   | TCR<0                     | $\ln \rho \propto T^{-\nu_{\text{IS}}}$ ( $T < 66\text{K}$ )                                                         |                                                            |
| 5 0801a<br>Co <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> 100 | ○  | 7. 42                                        | +0. 48                                  | -25. 9                            | 124. 5                    | $\rho \propto \ln T$ ( $T < 54\text{K}$ )                                                                            |                                                            |
| 6 0503<br>Co <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> 76   | ▽  | 4. 2                                         | +1. 68                                  | -28. 7                            | 71. 7                     | $\rho \propto \ln T$ ( $T < 45\text{K}$ )                                                                            | $\rho \propto \sqrt{T}$ ( $T > 184\text{K}$ )              |
| 7 0518                                          | ⊕  | 2. 02                                        | +3. 55                                  | -7. 61                            | 40                        | $\rho \propto \ln T$ ( $T < 30\text{K}$ )                                                                            |                                                            |
| 8 0510R<br>Co <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> 71  | +  | 1. 86                                        | +2. 08                                  |                                   | 68. 7                     | $\rho \propto \ln T$ ( $T < 36\text{K}$ )                                                                            | $\rho \propto \sqrt{T}$ ( $T > 150\text{K}$ )              |
| 9 0923L<br>Co <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> 90  | △  | 0. 93                                        | +4. 24                                  | -8. 75                            | 33. 0                     | $\rho \propto \ln T$ ( $T < 32\text{K}$ )                                                                            | $\rho \propto \sqrt{T}$ ( $T > 182\text{K}$ )              |
| 10 0719                                         | ◎  | 0. 24                                        | +5. 62                                  |                                   | 22. 3                     | $\rho \propto \sqrt{T}$ ( $2\text{K} < T < 10\text{K}$ )                                                             |                                                            |

Table 4-1-1 樣品資料表

底重極為 Pb 樣品：4號，7號

著溫度降低，電阻率也隨著線性地降低，直到溫度約 22.3K，電阻降低至一最小殘餘電阻(電子與晶格缺陷或雜質碰撞所導致)，但由於仍有弱無序性，所以隨著溫度的繼續降低，電子受庫侖作用力與弱局域的量子干涉，因此電阻緩慢升高。這樣的行為非常類似一般金屬的電性表現。圖 4-1-2 為 10 號樣品電導對  $T^{1/2}$  與  $\ln T$  作圖結果，從圖中可判斷其電導率與  $T^{1/2}$  在低溫處( $2K < T < 10K$ )有較好的線性關係，如 2.1 節所提到關於弱無序地帶樣品預期的電導率與溫度的關係，即呈現  $\sigma \propto T^{1/2}$  的形式。

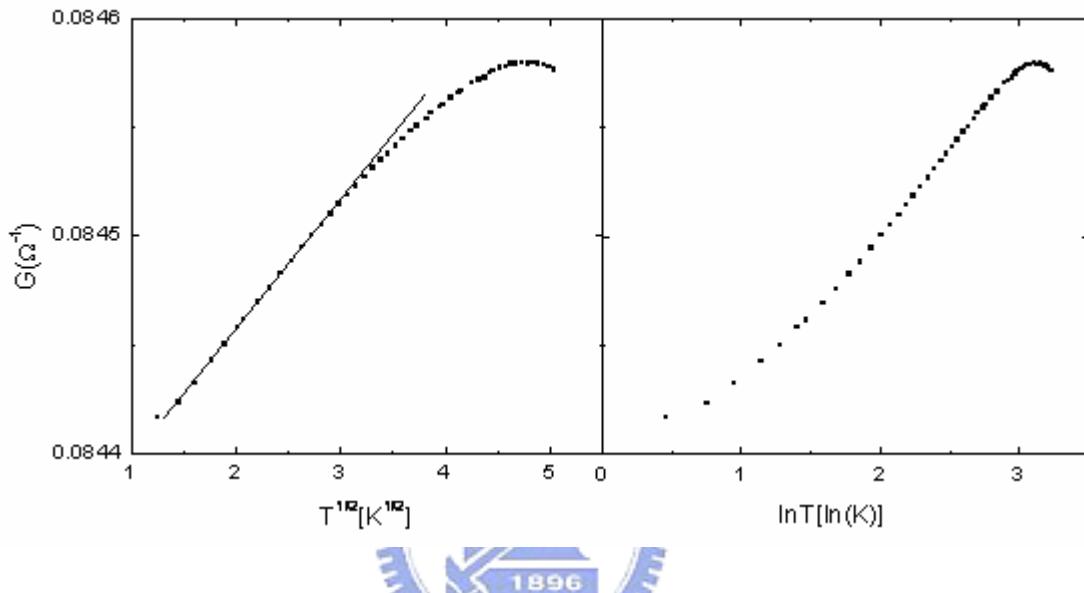


圖 4-1-2 10 號樣品電導對  $T^{1/2}$  與  $\ln T$  作圖

當樣品的室溫電阻率漸漸提升，電阻率與溫度在低溫處開始轉變至過渡地帶樣品的形式，也就是  $\rho \propto \ln T$  的電阻率與溫度關係。圖 4-1-3 為 9,7,6,5 號樣品歸一化電導對溫度對數關係，這些樣品對應的室溫電阻率分別為 0.93, 2.02, 4.2, 與 7.42 mΩ-cm，樣品在室溫附近的 TCR 皆為正號，從  $4.24 \times 10^{-4} K^{-1}$  慢慢減少為  $0.48 \times 10^{-4} K^{-1}$ ；而轉折溫度也隨著室溫電阻率提高而升高，如圖 4-1-4 所示，從 1 號樣品的 22.3K 到 5 號樣品的 124.5K，並且大致上隨著樣品室溫電阻率的提升，轉折溫度升高的速度也變快。並且從圖 4-1-3 的趨勢，可知隨著樣品室溫電阻率的增加， $d\rho/d\ln T$  的斜率絕對值變大，顯示在低溫四五十度以下，樣品的電阻率隨著溫度下降，有快速上升的趨勢，並且隨著樣品室溫電阻率的提高，上升的速度也變快。

而 4 號樣品不像前述 5 號以上樣品，室溫附近的 TCR 由正號轉為負號，到低溫都一直持續為負，對照表 4-1-1 的資料與圖 4-1-1 對歸一化電阻與溫度關係曲線，可清楚的看見 TCR 正負號轉變對應的樣品電阻率變化範圍在 7.5~11 mΩ-cm 之間，同時樣品在

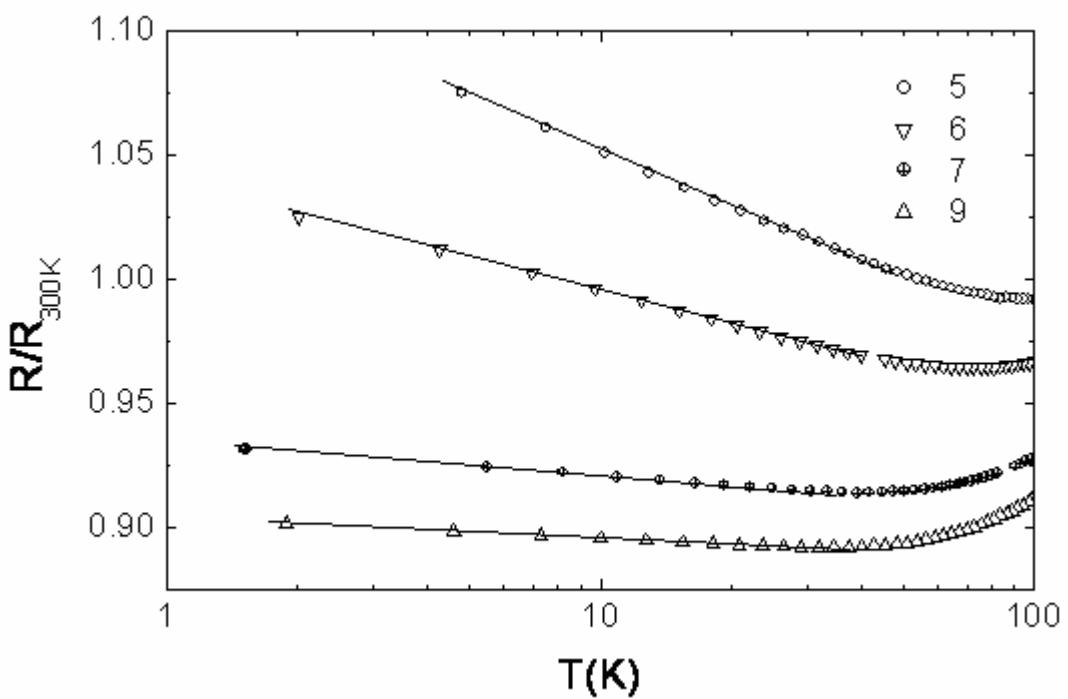


圖 4-1-3 樣品 5, 6, 7, 9 歸一化電阻對溫度對數關係

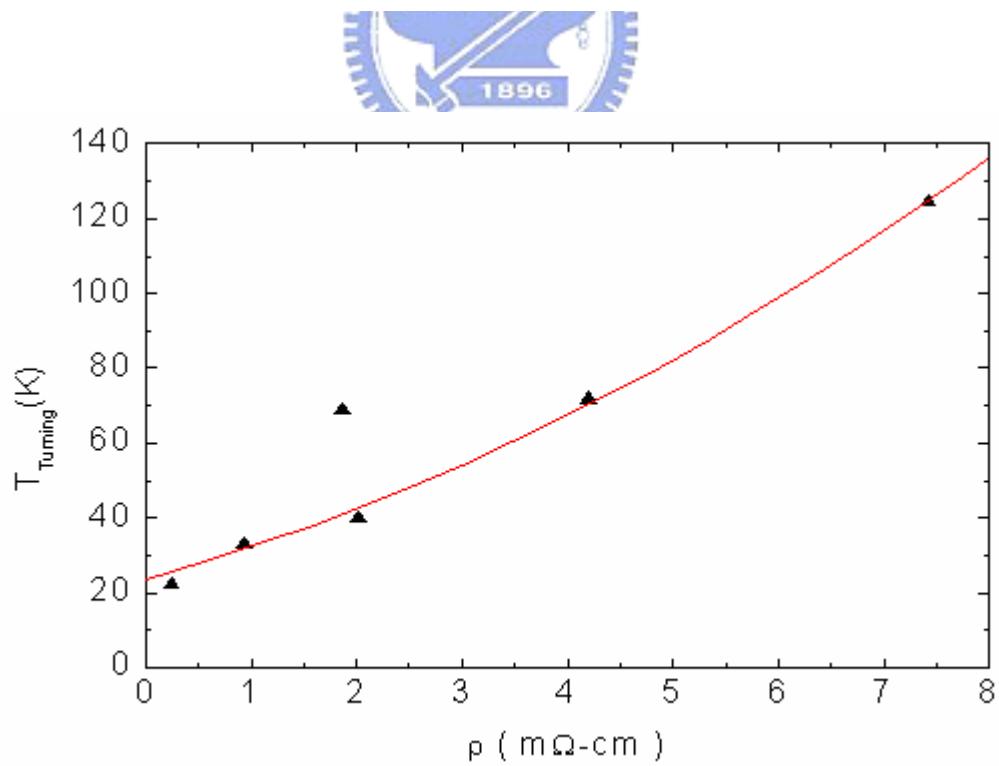


圖 4-1-4 轉折溫度  $T_{Turning}$  對樣品電阻率關係

低溫處的電阻率與溫度對應關係開始出現  $\rho \propto \ln T$  與  $\ln \rho \propto T^{-1/n}$  的形式交錯；在較強無序的樣品，也就是 1 號至 5 號樣品，我們並未發現一個清楚的分界來區分  $\rho \propto \ln T$  與  $\ln \rho \propto T^{-1/n}$  兩種變化形式的邊界，而是：在 7.4~29.3 mΩ·cm 之間，隨著樣品室溫電阻率增加， $\rho \propto \ln T$  與  $\ln \rho \propto T^{-1/n}$  兩種變化形式互相交錯。例如 4 號樣品， $\ln \rho \propto T^{-1/8}$  在溫度低於 66K 的範圍有很好的擬合。然而在圖 4-1-5 的整理中，2,3,4 號樣品歸一化電阻在低溫處對  $\ln T$  具有正比關係，一直到 1 號樣品，低溫處開始真正出現偏離與  $\ln T$  呈現正比關係的形式。1 號樣品的電阻率為 29.3 mΩ·cm，並且與溫度開始出現了類似 hopping 傳輸機制的貢獻，在溫度小於 138K 時，具有  $\ln \rho \propto T^{-1/8}$  的形式，如圖 4-1-6 所示。相較於 4 號樣品也具有  $\ln \rho \propto T^{-1/8}$  的形式，1 號樣品擬合的溫度範圍更廣，大約是兩倍左右。

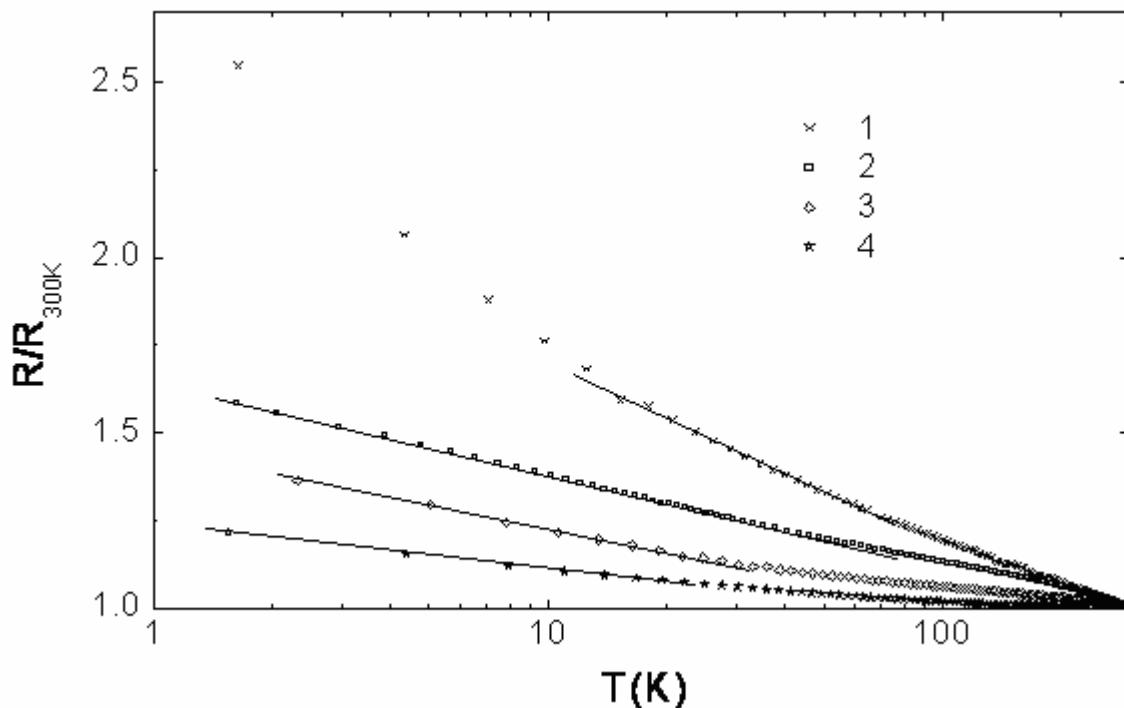


圖 4-1-5 樣品 1 至 4 歸一化電阻對溫度對數關係

這部份的數據似乎類似於 Wang 等人在 2000 年觀察到的  $Cu_xGe_{1-x}$  無序銅鎗合金結果，在表 4-1-2 與表 4-1-3 中呈現這二不同系統的特徵值，相較之下顯示  $Co_x(SiO_2)_{1-x}$  樣品的過渡情形較不明確，也就是電阻率與溫度的關係較不如  $Cu_xGe_{100-x}$  樣品有一個比較清楚的過渡情形，反而有一些關係形式交疊的狀況發生。另外  $Co_x(SiO_2)_{1-x}$  樣品在較寬領域下(1~10 mΩ·cm)，於低溫下展現  $\rho \propto \ln T$  的行為；相較於理論預期，在三維顆粒結構具有此行為，再與其他 SEM 影像及  $Co_x(SiO_2)_{1-x}$  樣品的異常霍爾效應測量所顯現的顆粒結構作一對照，似乎非常吻合。而由於  $Cu_xGe_{100-x}$  樣品中 Cu 與 Ge 兩種金屬融合的程度相當均勻，並沒有顯著的顆粒狀結構，所以在絕緣態與金屬態之間幾乎沒有  $\rho \propto \ln T$  的電性傳輸性質與溫度的反應，而是經歷了快速的相轉變。這個結果顯示  $\rho \propto \ln T$  的電性

傳輸性質為無序顆粒狀樣品在過渡地帶的特殊性質。圖 4-1-7 為一無序  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  樣品的掃描式電子顯微影像，該樣品室溫電阻率為  $3.7 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ ，依電阻率範圍區分應屬於過渡地帶樣品，圖片中的顆粒狀結構清晰可見，顆粒直徑約為  $1\mu\text{m}$ 。這證實無序  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  樣品具顆粒狀結構。

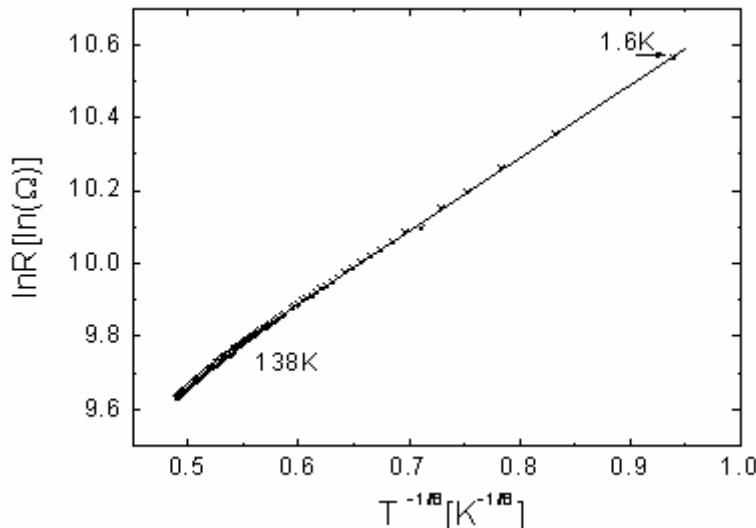


圖 4-1-6

1 號樣品電阻率與溫度關係  
具有  $\ln \rho \propto T^{-1/8}$  的形式

| 表 4-1-2 $\text{Cu}_x\text{Ge}_{100-x}$ 樣品電阻率與溫度關係整理[Wang, 2000] |                      |                              |                             |                             |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\text{Cu}_x\text{Ge}_{100-x}$                                  | $X=28.5$             | $X=25.5$                     | $X=23.7$                    | $X=22.1$                    |
| 室溫電阻率<br>( $\text{m}\Omega\text{-cm}$ )                         | 4.76                 | 7.57                         | 7.97                        | 10.1                        |
| 溫度範圍                                                            | 300~100K             | 61~1.5K                      | 160~1.5K                    | 300~50K                     |
| 正比關係                                                            | $\rho \propto \ln T$ | $\ln \rho \propto T^{-1/16}$ | $\ln \rho \propto T^{-1/8}$ | $\ln \rho \propto T^{-1/4}$ |

| 表 4-1-3 $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 樣品電阻率與溫度關係整理 |                      |                      |                             |                      |
|--------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
| sample                                                 | (6) 0503             | (5) 0801a            | (4) 0418                    | (2) 0801b            |
| 室溫電阻率<br>( $\text{m}\Omega\text{-cm}$ )                | 4.2                  | 7.42                 | 11.07                       | 20.9                 |
| 溫度範圍                                                   | 45~1.5K              | 54~1.5K              | 66~1.5K                     | 43~2K                |
| 正比關係                                                   | $\rho \propto \ln T$ | $\rho \propto \ln T$ | $\ln \rho \propto T^{-1/8}$ | $\rho \propto \ln T$ |

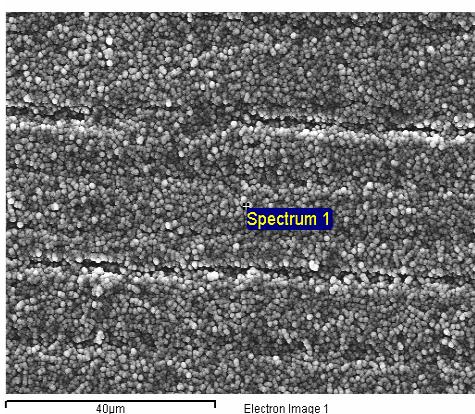


圖 4-1-7

無序顆粒狀結構  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  樣品掃描式電子顯微影像，該樣品室溫電阻率為  $3.7 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 。

## 4.2 無序樣品的穿隧接面傳輸性質

在這一節中我們將依序呈現 Al-oxide-Pb 接面 (4.2.1)、Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面 (4.2.2)、Al-oxide-Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 接面(4.2.3)，以及幾組 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面樣品，在低溫下的電導電壓關係量測結果(4.2.4)，最後提到以其他製程製作接面的結果 (4.2.5)。所有樣品都在室溫中以熱蒸鍍(Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>、Al)、輝光放電(AlO<sub>x</sub>)，以及濺鍍方式 (Co/SiO<sub>2</sub>)製作。我們謹慎地提出以下論點：以上述提到的製程製作良好接面以期能進行低溫穿隧接面電導電壓量測，並非完全不可能，但我們承認它有侷限性，而樣品的相對製作成功率會因此大幅降低。雖然我們預期 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面的結構是一個很好的結構，但我們同樣非常需要能製作更穩定性質的實驗設備。

### 4.2.1 Al-oxide-Pb 穿隧接面傳輸性質

本實驗室在 Al-AlO<sub>x</sub>-Pb 的接面製作已相當完善，圖 4-2-1 為典型的實驗數據，其歸一化電導電壓關係具有標準的 S-I-N 行為，樣品的製作為熱蒸鍍 100Å 的 Al，在空氣中自然氧化形成絕緣層 AlO<sub>x</sub>，最後蒸鍍 2000Å 的 Pb，量測溫度為 1.5K。超導 Pb 臨界溫度 T<sub>c</sub> 約為 7.25K， $2\Delta/k_B T_C$  為 4.67，對應 energy gap 約為 1.46meV，T/T<sub>c</sub> 約為 0.2。

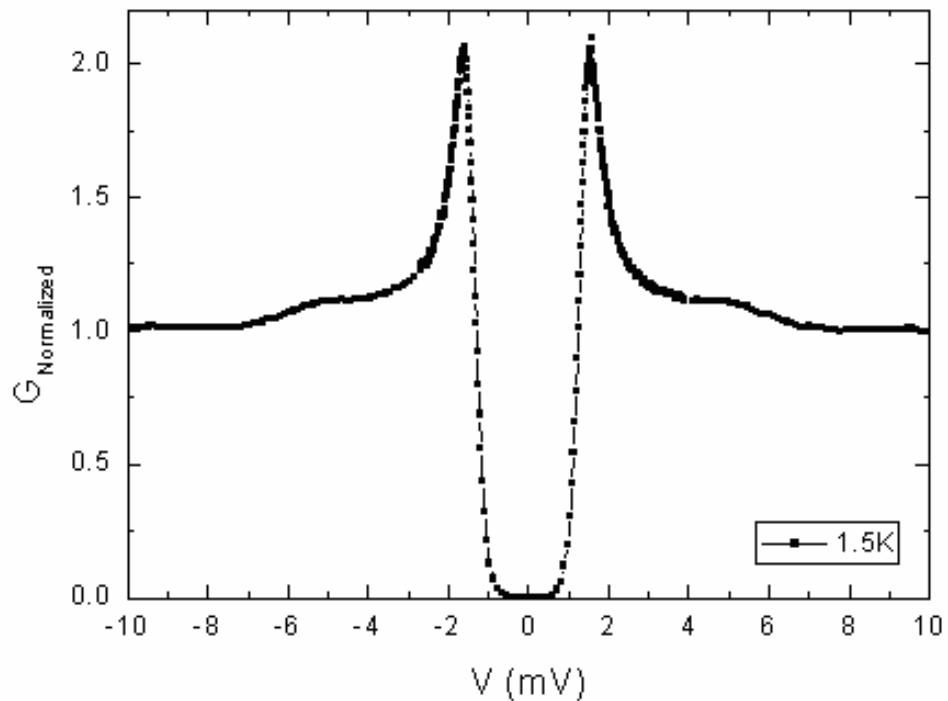


圖 4-2-1

Al-AlO<sub>x</sub>-Pb 穿隧接面電導電壓關係圖。如圖顯示，此結構具有標準的 SIN 行為。  
量測溫度為 1.5K。

#### 4.2.2 Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面傳輸性質

在前一節中我們從Al-oxide-Pb的接面製作與低溫電導電壓測量確定Pb的性質，我們進一步製作Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>穿隧接面。製程上類似3.1節所提Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>穿隧接面製作，先熱蒸鍍100Å的Ge作為緩衝層，接著熱蒸鍍約1600Å的Pb，樣品從真空腔取出，更換遮罩；接著熱蒸鍍80~100Å的Al，在氧氣約10mtorr，高壓0.8kV的環境下，進行輝光放電130秒，形成AlO<sub>x</sub>絕緣層。接著再更換遮罩，共同濺鍍Co與SiO<sub>2</sub>形成無序厚膜。

圖4-2-2顯示Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>穿隧接面在不同溫度下歸一化電導電壓關係圖。其電導電壓結構仍具有明顯的S-I-N行為。只是因為此接面頂電極為4號樣品，對應Co/SiO<sub>2</sub>室溫電阻率為11.07 mΩ·cm，無序程度在過渡地帶，所以能隙兩邊的峰值削弱，相較於Al-oxide-Pb接面穿隧電導在能隙附近約為2的歸一化電導峰值，Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>穿隧接面的歸一化電導峰值約為1.2，大致為沒有無序效應樣品之0.6倍。圖4-2-2左下角的縮圖，可觀察到原始電導電壓關係在正常態N-I-disorder N接面有一個類似Coulomb cusp的凹陷。圖4-2-3為穿隧接面歸一化電導對V<sup>1/2</sup>與lnV作圖，結果較偏向G<sub>N</sub> ∝ V<sup>1/2</sup>的形式，符合2.2節所討論：具有N(E) ∝ E<sup>1/2</sup>形式樣品的穿隧電導，在零偏壓點附近呈現一個向下凹陷的Coulomb cusp。

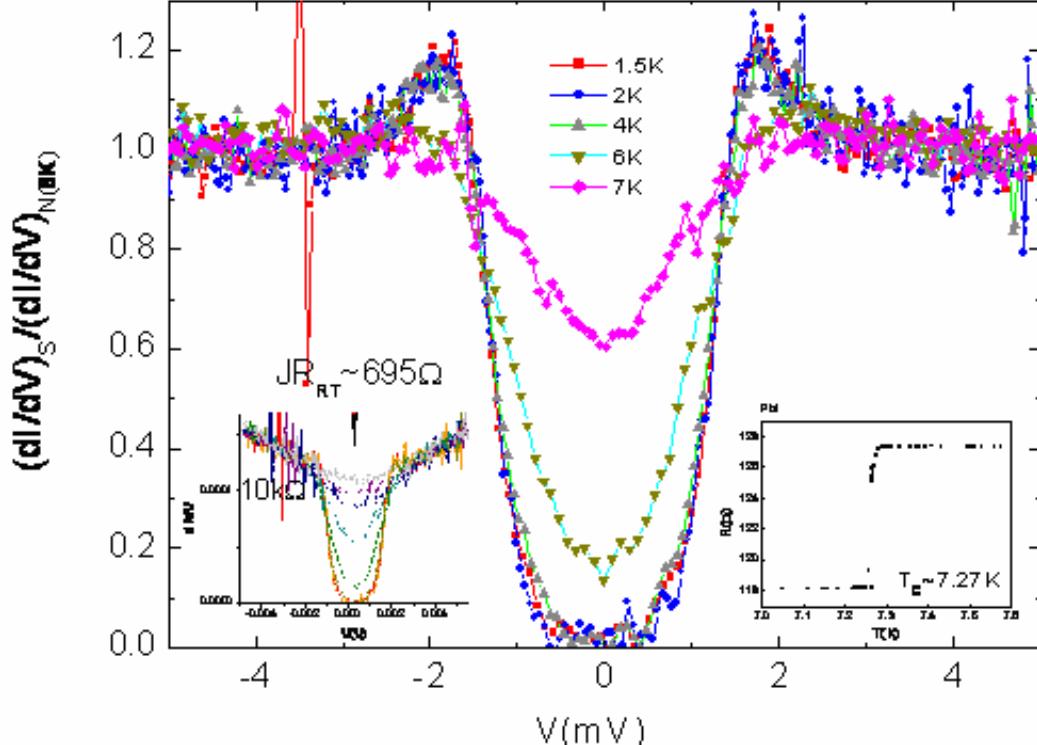


圖 4-2-2

Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>(4)穿隧接面在不同溫度下歸一化電導電壓關係圖。其電導電壓結構仍具有明顯的SIN行為。

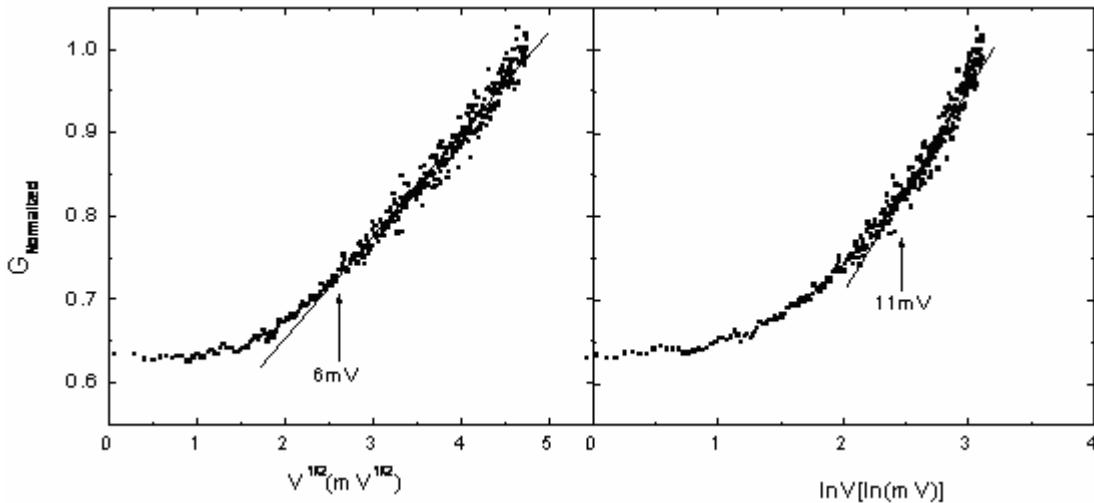


圖 4-2-3

Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面歸一化電導對 V<sup>1/2</sup> 與 lnV 作圖。

結果較偏向  $G_N \propto V^{1/2}$  的形式。

進一步考慮 Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面在外加磁場的情形下所發生的變化。對應 7 號樣品(室溫電阻率 2.02 mΩ-cm)，一組 Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面在 1.5K 的低溫下進行不同磁場下電導電壓測量。如圖 4-2-4，此接面歸一化電導電壓在零磁場時有一個良好的 S-I-N 行為，能隙兩邊的峰值歸一化比值介於 2 與 1.2 之間，大約在 1.5~1.6 附近，參照室溫電阻率的比較 ( $\rho_7 = 2.02 \text{ m}\Omega\text{-cm} < \rho_4 = 11.07 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ )，更加證實零偏壓電導的增加與峰值的降低是因無序導致 Co/SiO<sub>2</sub> 費米能附近能態密度的減少。當開始外加磁場，且磁場漸漸增加，理論上我們會在圖中看到 Zeeman splitting，並且隨著磁場增加，理論上會有更加明顯的分裂，並且產生四個峰值。然而在圖中我們看見的卻是，這些 Zeeman splitting 的效應迅速地隨著磁場變大而模糊化，大約在外加磁場大於 0.4T 之後，S-I-disordered F 的結構幾乎完全消失，轉變為正常態 N-I-disordered N 結構。從這個實驗結果可知，超導 Pb 膜的臨界磁場 H<sub>C2</sub> 大約在 0.4Tesla；從能量解析度來看，這樣的磁場範圍對應的 2 μH 能量為 0.046meV，

$$2 \left( 9.27 \times 10^{-24} \frac{\text{joule}}{\text{tesla}} \right) (0.4 \text{ tesla}) / \left( \frac{1000 \text{ meV}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ joule}} \right) = 0.046 \text{ meV},$$

解析自旋極化率所需的能量解析度大幅超過解析一般 S-I-disordered N 接面所需。為了解決能量解析度的問題，我們嘗試採用臨界磁場 H<sub>C2</sub>、臨界溫度 T<sub>C</sub> 皆更大的 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>，在下一節中呈現我們所製作 Al-oxide-Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 穿隧接面傳輸性質，並對 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 超導體基本性質進行探討。

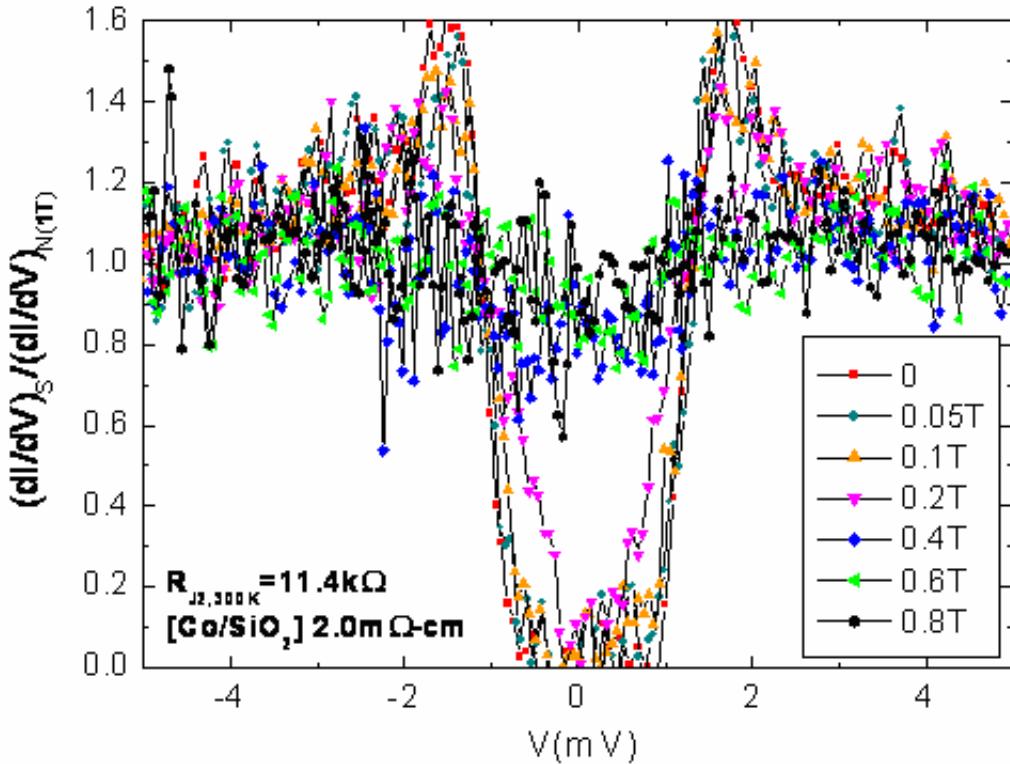


圖 4-2-4

Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>(7) 穿隧接面在 1.5K 時不同磁場下歸一化電導電壓關係圖。

#### 4.2.3 Al-oxide-Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>穿隧接面傳輸性質

由於 Pb 的  $H_{C2}$  值小，在需要不致破壞超導下的弱磁場下展現的 Zeeman splitting 能態顯然小於目前量測的解析度，所以我們嘗試使用第二臨界磁場更高的 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>。在這一節中，我們對照過去的文獻，整理關於實驗所得 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 的參數，並對照、應用於目前的實驗上。Dynes 等人在 1975 年所得參數如下： $T_C=8.45\text{K}$ ,  $2\Delta/k_B T_C=4.86$ [Dynes et al., 1975]。樣品製程部份，首先熱蒸鍍約 100~160Å 的 Al，完成後直接填入氧氣，在氧壓 12mtorr，高壓 0.8kV 的環境，進行輝光放電 130 秒，等待樣品冷卻後從真空腔取出樣品更換遮罩；接著熱蒸鍍約 3000Å 的 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>，形成 Al-oxide-Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 接面。

實驗所得 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 臨界溫度  $T_C$  為 8.54K，如圖 4-2-5，轉折溫度附近電阻率約為  $30\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，為可容許、不致造成額外無序效應的電阻率範圍；而此臨界溫度較 Dynes 等人在 1975 所得實驗結果 8.45K 稍高，由於  $T_C$  與 Pb<sub>X</sub>Bi<sub>1-X</sub> 的相對莫耳比例有關所以兩者的 Pb<sub>X</sub>Bi<sub>1-X</sub> 組合可能稍有不同。另外成長機制也會影響其超導溫度。

接著我們進行 Al-oxide-Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 接面的傳輸性質量測。圖 4-2-6 所示為歸一化電導

電壓關係。配合  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  超導溫度  $8.54K$ ，經由擬合計算，得到 energy gap  $\Delta(T=0K)$  約為  $1.788\sim1.8meV$ ，如圖 4-2-7 與圖 4-2-8。實驗結果較 BCS density of states 有一個稍為較淺而窄的 gap，可能是內部電流產生 depairing 的效應[Meservey et al., 1975]，以及自旋軌道散射未被考慮的結果。儘管有這些因素，我們仍然可以從歸一化電導電壓關係觀察到一個非常清楚的 S-I-N 行為。確定  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  製作可行，超導性存在，同時我們利用 SQUID 測量其  $M(H)$  數據，發現  $H_{C2}$  確實提高至  $3.4$  Tesla(SQUID 量測溫度  $2K$ ，對應  $T/T_C=2K/8.54K=0.24$ ， $H_{C2}(2K)\doteq H_{C2}(0K)$ )，就可以進一步製作  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面。

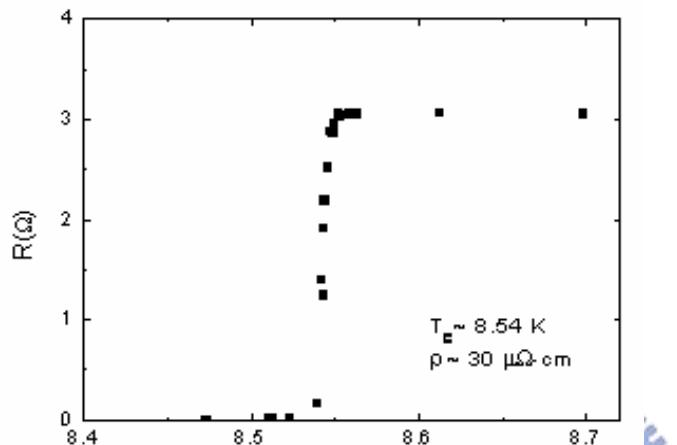


圖 4-2-5

$Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  臨界溫度附近電阻與溫度關係。

| $T(K)$ | $T/T_C$ | $\Delta(T)/\Delta(0)$ |
|--------|---------|-----------------------|
| 2.1    | 0.246   | 1                     |
| 3.55   | 0.416   | 0.98                  |
| 5.5    | 0.644   | 0.95                  |

表 4-2-1

$Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  合金歸一化溫度  $T/T_C(T_C = 8.54K)$  與歸一化 energy gap  $\Delta$  [Adler, 1971] 表

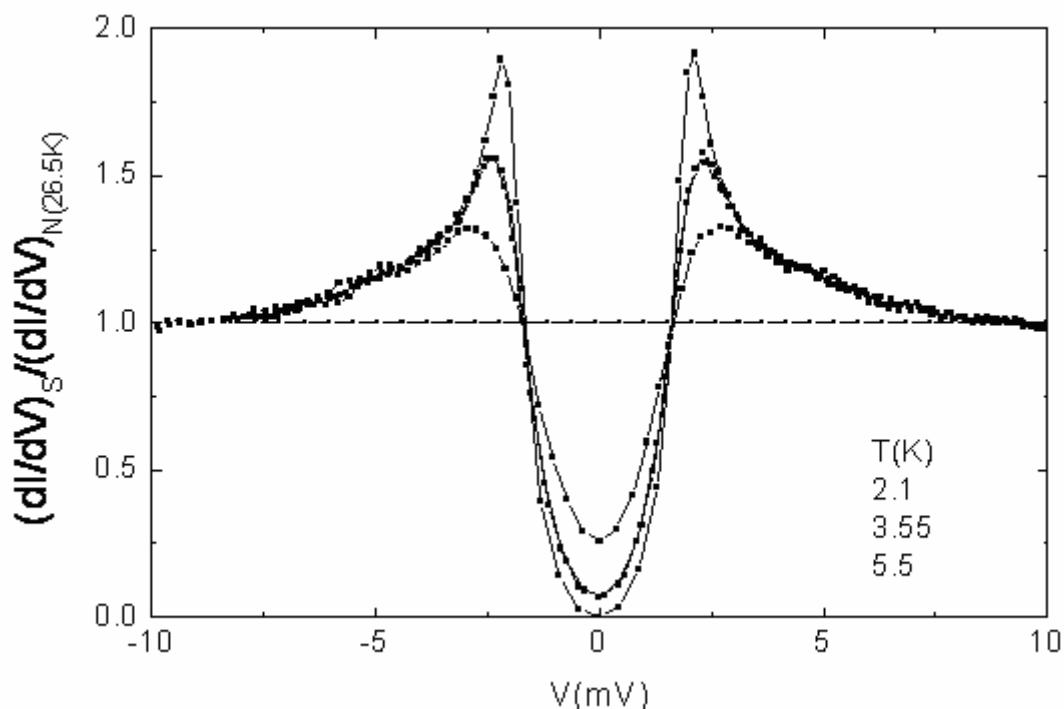


圖 4-2-6 Al-oxide- $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  接面在三個不同溫度之下電導電壓關係

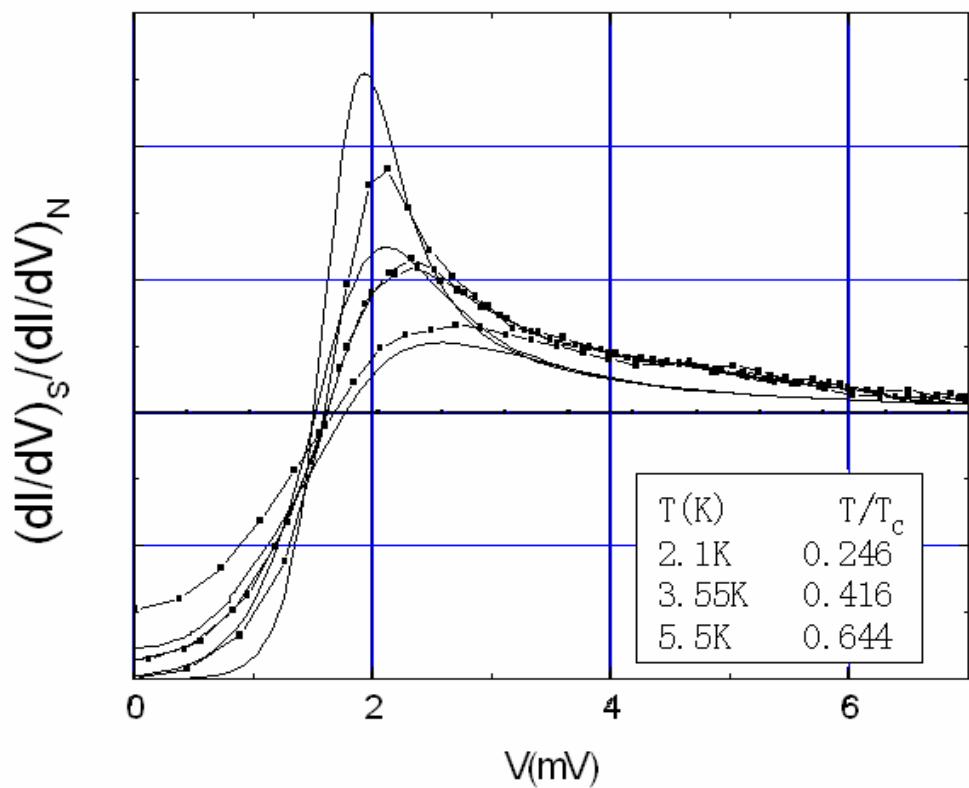


圖 4-2-7  $\Delta(0)=1.788\text{meV}$  之理論計算結果(實線)與實驗結果(點實線)對照

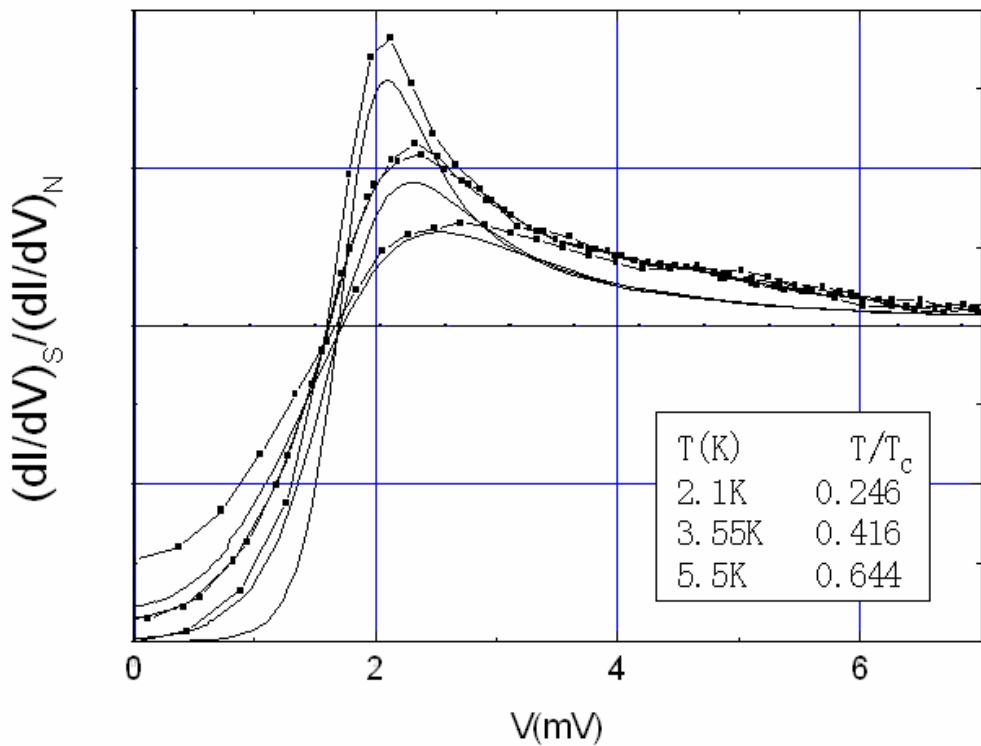


圖 4-2-8  $\Delta(0)=1.8\text{meV}$  之理論計算結果(實線)與實驗結果(點實線)對照

#### 4.2.4 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>穿隧接面傳輸性質

在這一節中，我們呈現幾組 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>接面傳輸性質，並探討其結果。表 4-2-2 為幾組樣品氧化條件對應接面電阻值列表，依 Co/SiO<sub>2</sub> 的無序程度排列。其中第二欄頂電極 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品編號同 4.1 節。

| sample | Co/SiO <sub>2</sub> | Al(Å) | P <sub>oxygen</sub><br>(mTorr) | V <sub>plasma</sub><br>(kV) | t <sub>plasma</sub><br>(sec) | R <sub>junction</sub><br>(Ω) <sup>*</sup> | ZBC <sub>Normalized</sub><br>(about 2K) |
|--------|---------------------|-------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0503   | (6)                 | 200   | 12                             | 0.8                         | 130                          | $3.8 \times 10^3$                         | 0.91                                    |
| 0510R  | (8)                 | 160   | 12-13                          | 0.8                         | 130                          | 360                                       | 0.94                                    |
| 0923   | (9)                 | 300   | 12-14                          | 0.9                         | 180 <sup>**</sup>            | 50                                        | 0.71                                    |

說明

\* 於 -5mV 處低溫正常態接面電阻

\*\* 0923 樣品的氧化分為兩次，各九十秒，分別填充新鮮的氧氣。

表 4-2-2 接面氧化條件對應室溫接面電阻值表

圖 4-2-9 上圖為 6 號 Co/SiO<sub>2</sub> 頂電極所組成 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面在溫度 2.1K 與 12.5K 的穿隧電導與電壓關係圖。其中底電極 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 的低溫電阻率為  $80\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，超導臨界溫度為 8.5K(如下圖之插圖所示)，所以 2.1K 與 12.5K 分別對應的是 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 的超導態與正常態。但仔細觀察圖 4-2-9 上圖，都有一個 cusp 的存在，只是 2.1K 較 12.5K 來得明顯，而且 cusp 之外的曲線似乎重合在一起，另外 cusp 的最低點電壓明顯偏離零點。我們將數據作歸一化處理，看其是否展現 S-I-N 的典型行為。溫度為 2.1K 的歸一化穿隧電導電壓圖置於圖 4-2-9 下圖，可以很明顯看到一 cusp，但這與 S-I-N 預期的超導能隙(energy gap)有很大的區別，零偏壓電導太淺了。以 reduced temperature  $T/T_C = 2.1K/8.5K = 0.25$  來看，零偏壓電導應小於 0.1，而實驗數據為 0.9，同時靠近 energy gap 邊界電壓的峰值不見了，再者 cusp 太寬淺，Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 的 energy gap 約為 1.79meV，而此 cusp 緩慢由低值升至為 1 的範圍約 5meV。所以這並不是一 S-I-N 接面的結果。

圖 4-2-9 下圖似乎像 N-I-disordered N 接面的行為。對照 2.2.1 節討論無序在 N-I-N 穿隧接面的影響，可發現此歸一化電導電壓趨勢與圖 2-2-3 中  $x=27.5\sim28.5$  的曲線非常相近，進一步確認該 Cu<sub>x</sub>Ge<sub>100-x</sub> 樣品的室溫電阻率為  $4.36\sim4.76m\Omega\cdot\text{cm}$ ，也與 6 號 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品的室溫電阻率  $4.2 m\Omega\cdot\text{cm}$  差異不大，因此更確定此樣品實際形式可能為 N-I-disordered N 接面的推斷。

此樣品電導與歸零後電壓呈現介於  $G \propto \ln V$  與  $G \propto \sqrt{T}$  之間過渡地帶的關係，如圖

4-2-10，推測 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品介於弱無序與過渡地帶，而在 4.1 節的討論中，6 號樣品的電阻對溫度變化所表現的行為屬於過渡地帶樣品，如圖 4-2-11，具有  $\rho \propto \ln T$  的溫度關係形式。這可能是因為有未氧化的 Al 在氧化層的下層，稍微降低了無序的影響。此樣品常溫接面電阻為 3.8kΩ，低溫時正常態接面電阻約為 800Ω。

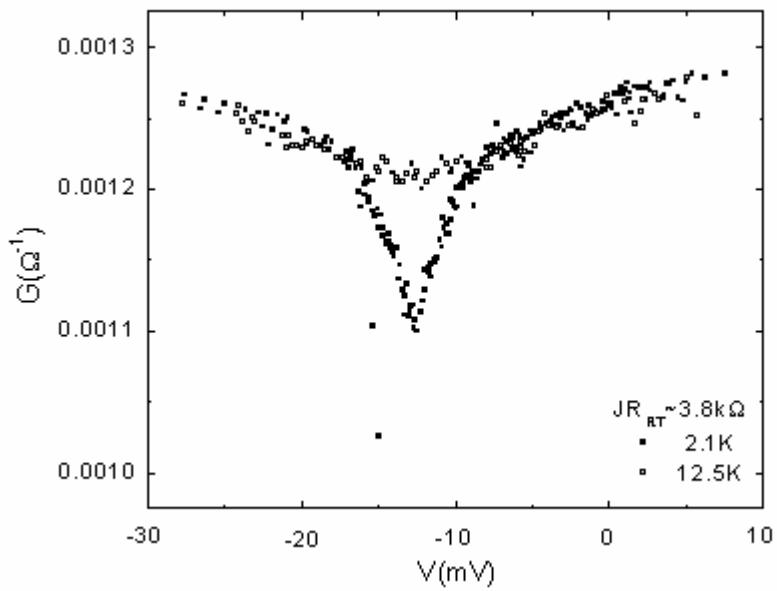
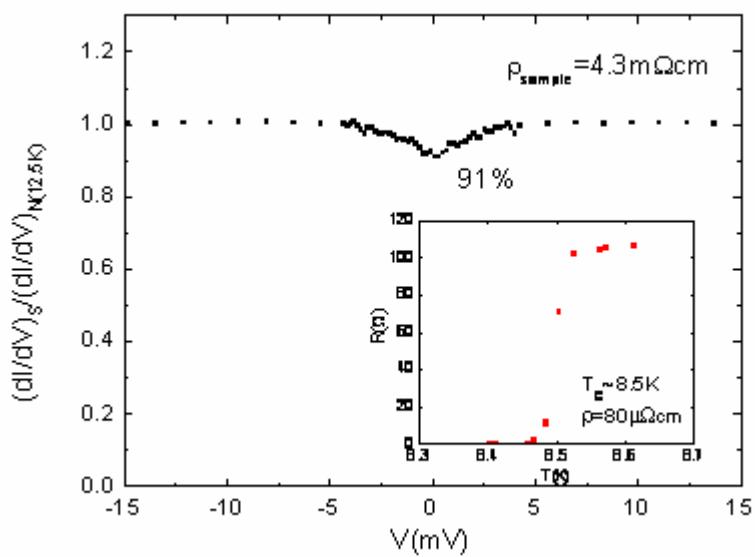


圖 4-2-9

上圖：6 號樣品正常態與超導態  
接面穿隧電導電壓分布



下圖：6 號樣品歸一化穿隧電導  
電壓圖(2.1K)

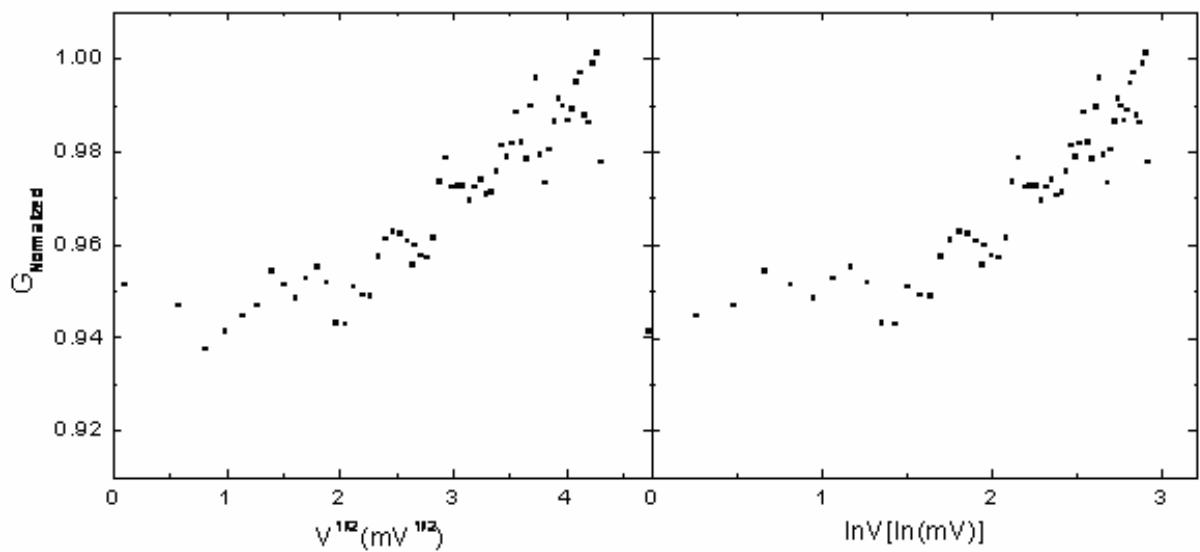


圖 4-2-10 6 號樣品為頂電極之接面歸一化電導對  $V^{1/2}$ 、 $\ln V$  作圖

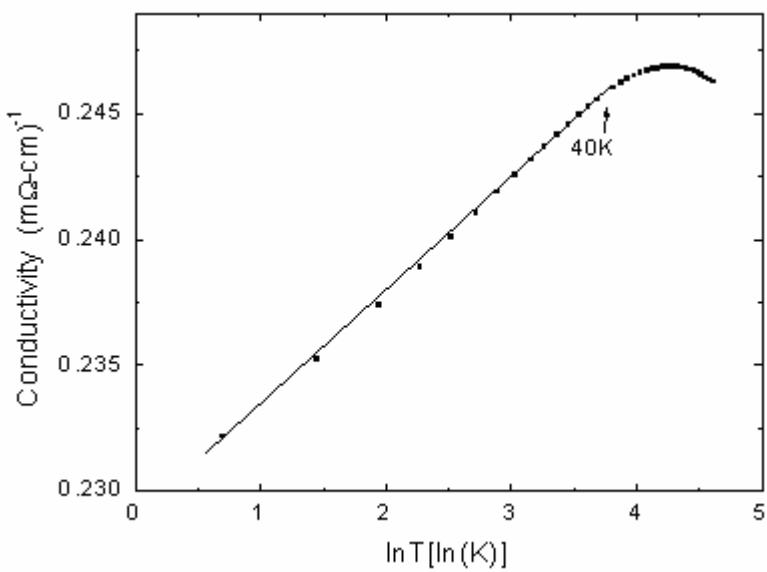


圖 4-2-11 低溫下( $T < 100K$ )6 號  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  樣品電導對  $\ln T$  作圖

再觀察同一片樣品上的另一區，此區與前述 6 號  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  頂電極所組成  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面具相同製程。圖 4-2-12 所示為此區接面穿隧接面在溫度 2.1K 與 12K 附近的穿隧電導與電壓關係圖，其中底電極  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$  的低溫電阻率為  $160\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，超導臨界溫度為 8.5K，所以 2.1K 與 12K 附近同樣分別對應於  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$  的超導態與正常態。再仔細觀察圖 4-2-12 中的插圖，都有一個 cusp 的存在，只是 2.1K 較 12.5K 來得明顯，而且 cusp 之外的曲線似乎重合在一起，另外 cusp 的最低點電壓明顯偏離零點。我們將數據作歸一化處理，同樣檢視其是否展現 S-I-N 的典型行為。溫度為 2.1K 的歸一化穿隧電導電壓圖為圖 4-2-12 主要圖示，可以很明顯看到一 cusp，但這不僅與 S-I-N 預期的超導 energy gap 有很大的區別，與前述一區的接面行為也不同。雖然零偏壓電導降低至 0.33，然而此 cusp 緩慢由低值升至為 1 的範圍約 10meV，變得非常寬，嚴格地說，此 cusp 更類似於一個 soft coulomb gap。而不管以 reduced temperature 的角度來看零偏壓電導值 0.33（應小於 0.1），或檢視能隙附近的電導峰（不見了），以及 gap 非常寬（ $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$  的 energy gap 僅為 1.79meV 左右）。所以同樣判定這並不是一個 S-I-N 接面的結果。

圖 4-2-12 似乎也像 N-I-disordered N 接面的行為。同樣對照 2.2.1 節討論無序在 N-I-N 穿隧接面的影響，可發現此歸一化電導電壓趨勢與圖 2-2-3 中  $x=19.2\sim22.1$  的曲線非常相近，該  $\text{Cu}_x\text{Ge}_{100-x}$  樣品的室溫電阻率為  $10.1\sim21.7\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ，較此區  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  樣品的室溫電阻率  $4.2\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  大，我們推測其他導致此類似 N-I-disordered N 的接面更加無序的原因為夾在氧化層與底電極  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$  之間未氧化的 Al 較薄的緣故，而可能不是導因於  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$  的無序（其電阻率較前一區的  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$  大兩倍）。這個推測的理由在於第一區的接面電阻在低溫時電阻值只有原來的 21%，第二區電阻反而變大為原來的 3.7 倍，因此我們懷疑這一區的絕緣層成長地較厚，使得未氧化的 Al 層較薄，致使其導電率變差。

圖 4-2-13 所示電導電壓圖顯示接面整體的無序落在過渡地帶與弱無序地帶之間 ( $G \propto \ln V$  與  $G \propto \sqrt{T}$  的程度接近)，但更遠離弱無序。相較於前述區域的接面，此類似 N-I-disordered N 接面的整體行為表現地更為無序，原因可能就在於無序程度提高的 Al 增加了樣品整體的無序程度。根據 2.2 節的 Fermi's golden rule，Al 的無序效應會直接加成於整個穿隧接面的電導電壓關係；更精確地說，此區接面可能更類似於一個 disordered N-I-disordered N 這種雙邊電極皆貢獻無序項的穿隧接面。

8 號  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  頂電極所組成  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面與 6 號所組成的穿隧接面製程類似，只在 Al 厚度有一些差異，8 號與 6 號穿隧接面的 Al 分別為  $160\text{\AA}$  與  $200\text{\AA}$ 。兩組穿隧接面低溫的歸一化穿隧電導電壓關係非常相似，其歸一化零偏壓電導值都在  $0.9\sim0.95$  的範圍，能隙兩邊的峰值也都消失。所以可能也類似 N-I-disordered N 接面的表現行為。

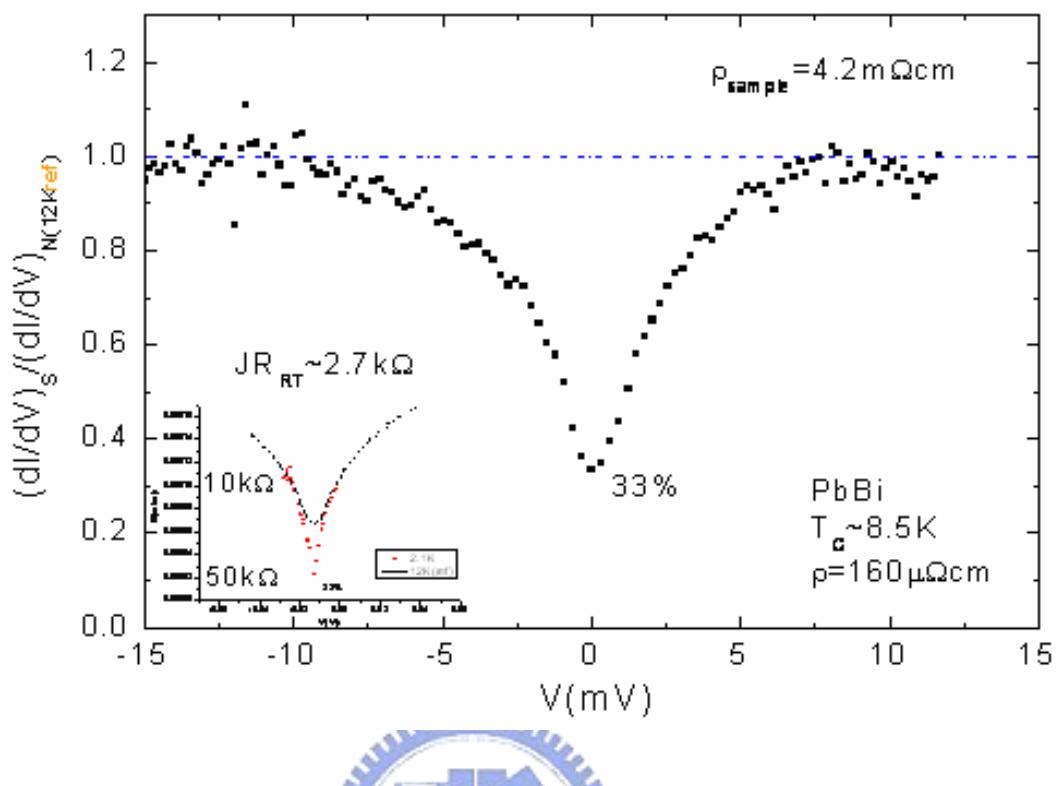


圖 4-2-12 6 號樣品第二區之歸一化穿隧電導電壓圖(2.1K)

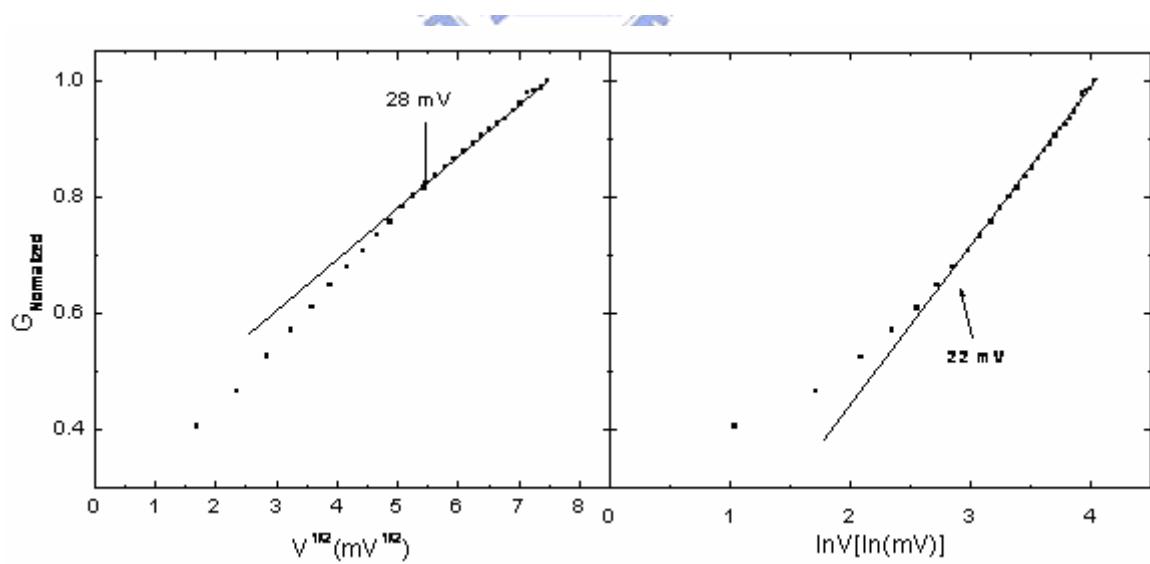


圖 4-2-13 6 號樣品第二區之歸一化電導對  $V^{1/2}$ 、 $\ln V$  作圖

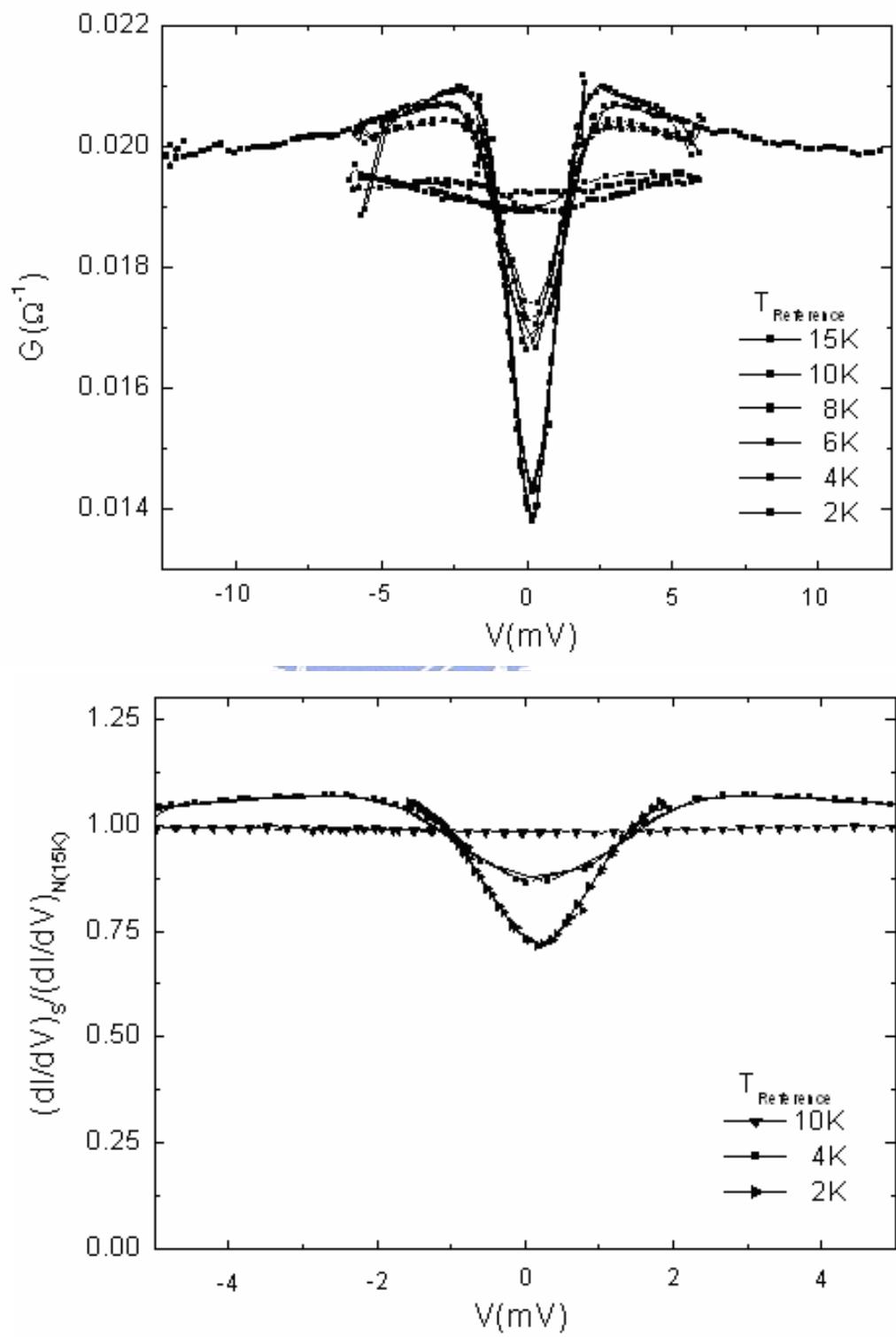


圖 4-2-14 9 號樣品未歸一化(上圖)與歸一化(下圖)穿隧電導電壓圖

圖 4-2-14 上圖為 9 號 Co/SiO<sub>2</sub> 頂電極所組成 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面在參考溫度 2K 至 15K 幾個不同溫度下的穿隧電導與電壓關係圖。其中底電極 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 的低溫電阻率為  $40\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，超導臨界溫度為 8.5K 附近，所以 2K 至 8K 與 10K 至 15K 分別對應的是 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 的超導態與正常態。再仔細觀察圖 4-2-14 上圖，對應 15K 的正常態電導電壓曲線有一個微凹的 cusp 存在，而低溫處 2K 的電導電壓曲線相較於 15K 的曲線在能隙兩邊有最高的峰值，在能隙以內有一個明顯較 15K 曲線更低的最小值，其表現行為有點類似 S-I-N 的行為，因為出現了十分類似能隙的結構。我們將數據作歸一化處理，看其是否展現 S-I-N 的典型行為。參考溫度為 2K 與 4K 的歸一化穿隧電導電壓圖置於圖 4-2-14 下圖，可以很明顯看到一個有些類似 S-I-N 預期的超導能隙結構，但這與 S-I-N 預期的超導 energy gap 又有所區別，零偏壓電導雖較 6 號樣品的穿隧接面結果低，但仍過淺。以 reduced temperature  $T/T_C \approx 2K/8.5K = 0.235$  來看，零偏壓電導應小於 0.1，而實驗數據為 0.71，同時能隙邊界電導峰值應為 1.75 以上，而實驗數據為 1.07；但能隙的結構似乎是存在的，Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 的 energy gap 約為 1.79meV，而此 cusp 緩慢由低值升至為最高值的範圍也約為 1.79meV。但這同樣不是 S-I-N 接面的結果。

圖 4-2-14 下圖似乎像 S-N-I-disordered N 接面的行為。此歸一化電導電壓趨勢顯示 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 能隙的存在，但是又顯然仍偏離理論預期在峰值與最低點的比值。在後面我們即將提到一組可能由於氧化層成長較薄，導致未氧化的 Al 變厚的樣品（4 號 Co/SiO<sub>2</sub> 頂電極所組成 Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面第二區域），並對照高溫超導體 MgB<sub>2</sub> 製作穿隧接面的文獻紀錄 [Karapetrov et al., 2001]，因此更確定此樣品實際形式可能為 S-N-I-disordered N 接面的推斷。

以上這些樣品在歸一化穿隧電導電壓的行為中，出現了一個一致性，也就是低溫時穿隧接面傳輸性質在能隙附近的峰值幾乎同時消失，並且在零偏壓點的歸一化穿隧電導最小只達到 0.5 左右的比值，比理論預期的值要大出許多，請參考這本論文最後面的附錄一。在附錄一中我們模擬幾個具有不同無序程度能態密度之無序樣品的 Coulomb cusp，並計算兩個不同低溫（分別為 2.1K 與 5.5K）的 S-I-disordered N 歸一化電導電壓關係；理論預期在 2.1K 的溫度以下，S-I-disordered N 歸一化電導電壓關係，對應這些屬於弱無序至過渡地帶偏弱無序的樣品，在零偏壓點處具有一個幾乎為零的歸一化電導，而在溫度略高至 5.5K 時，對應以上所述的無序程度，在零偏壓點處具有大略等於 0.2 ( $\pm 15\%$ ) 的歸一化電導。而這些樣品，在最低溫處的接面歸一化零偏壓電導，從對應 9 號樣品的 0.72（約 2K），8 號樣品的 0.94（約 2K），6 號樣品的 0.91(2.1K)，5 號樣品的 0.5 (1.5K)，都大出理論預期許多。

我們認為比較有可能的情形是，實際樣品的垂直結構可能為 S-I-N 與 S-N-I-N 並聯的較複雜結構，而非理想 S-I-N 結構，故產生了這些非標準 S-I-N 行為的電導電壓分布。這部份我們將就氧化層製作過程中理想與實際可能產生的情形來作討論。

理論上，樣品的接面有理想的 S-I-N 電導電壓分布，在低溫時( $T/T_C < 0.25$ )有趨近零的零偏壓接面穿隧電阻，歸一化後比值仍趨近零，並且在 energy gap 的兩邊有明顯的峰值產生，如附錄一中圖 A-2 所示。剛才所討論的以 6 號樣品為頂電極的穿隧接面所示樣品歸一化電導最低點比值為 0.91，有清楚 cusp 的存在，從其結構判斷實際結構較趨近於 N-I-disordered N 接面。而以 9 號樣品為頂電極的穿隧接面非常類似以 4 號 Co/SiO<sub>2</sub> 頂電極所組成 Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面，如圖 4-2-15。

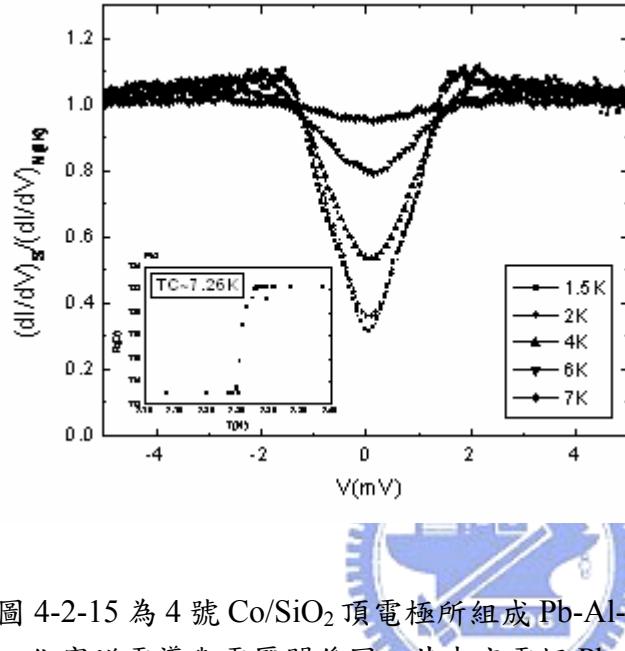


圖 4-2-15

4 號樣品第二區接面零磁場電導電壓與溫度變化關係。樣品的接面電阻室溫  $300\Omega$ ，低溫處正常態電阻約  $1.5k\Omega$ 。樣品歸一化於 -5mV 處。左下圖為 Pb 底電極臨界溫度 7.26K 附近電阻與溫度變化關係。

圖 4-2-15 為 4 號 Co/SiO<sub>2</sub> 頂電極所組成 Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面在不同溫度下的歸一化穿隧電導與電壓關係圖。其中底電極 Pb 的低溫電阻率為  $7.2\mu\Omega\text{-cm}$ ，超導臨界溫度為 7.26K(如圖 4-2-15 插圖所示)，所以 1.5K 至 7K 皆對應是 Pb 的超導態。我們將數據作歸一化處理，看其是否展現 S-I-N 的典型行為。可以很明顯看到一個有些類似 S-I-N 預期的超導能隙結構，但與 S-I-N 預期的超導能隙有所區別，零偏壓電導雖較 6 號樣品的穿隧接面結果低，但仍過淺。以 reduced temperature  $T/T_C = 1.5K/7.26K = 0.21$  來看，零偏壓電導應小於 0.1，而實驗數據為 0.3 附近，同時能隙邊界電壓的峰值應為 1.75 以上，而實驗數據為 1.1 附近，但能隙的結構似乎是存在的，Pb 的 energy gap 約為 1.46meV，而此 gap 緩慢由低值升至為最高值的範圍也大約如 Pb 的 energy gap。但這同樣不是 S-I-N 接面的結果。我們推測這可能是 S-N-I-disordered N 接面的電導電壓關係。

S-N-I-N 接面可能會導致一個可觀的零電壓電導，在 gap 以內也貢獻一個幾乎是線性的電導電壓關係[Jeong et al., 1995; Karapetrov et al., 2001]。如圖 4-2-16 從文獻中所顯示的實驗結果，所使用的超導體為臨界溫度 39K 的高溫超導體 MgB<sub>2</sub>，樣品無論具有任何一種接面電阻( $0.125\sim 3G\Omega$ )，歸一化之後對零電壓電導的貢獻幾乎一致，約為 0.5；能隙附近的峰值高度約為 1.05。對應 4 號 Co/SiO<sub>2</sub> 頂電極所組成 Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面第二區接面的行為，除了由圖 4-2-15 中可觀察到一個可觀的零偏壓電導，以及能隙兩邊的高度也較理論超導能態密度預期的為低，而且樣品溫度在 4K 時的電導電壓特

性，零偏壓電導約為 0.54，能隙兩邊的最高點約達 1.08，皆很接近文獻紀錄的數值。

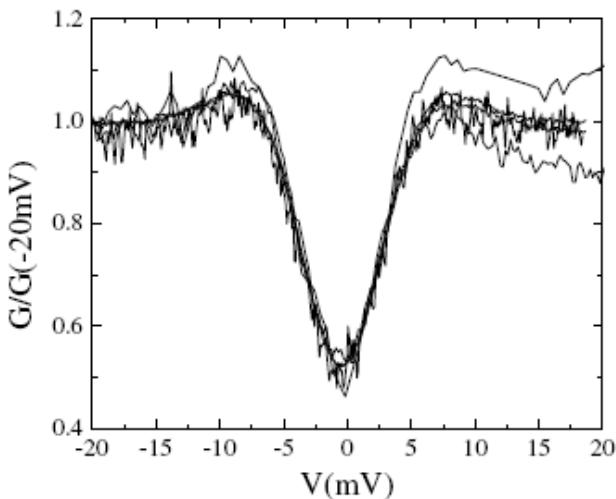


圖 4-2-16  
零磁場電導電壓關係。溫度  
4.2K。樣品的接面電阻分別為  
0.125, 0.25, 0.5, 1, 2 與  $3G\Omega$ ，所  
有樣品歸一化於 -20mV 處。  
[Karapetrov et al., 2001]

綜合以上的討論，我們歸納出所製作  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面實際上可能出現的兩種形式。

#### a. N-I-disordered N

在 3.1 節樣品製作關於絕緣層的製作條件部份我們曾經提到，Al 的厚度必須能完整遮蓋底電極，以確保穿隧接面的上下電極絕緣，另外也提到  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  膜較佳可得到 200~300Å 的平整度，所以需要蒸鍍的 Al 厚度約為 300Å。這樣的想法是基於如圖 4-2-17 左圖的接面模型。較理想的情形，是 Al 平貼著  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  膜的表面起伏生成薄膜，如圖

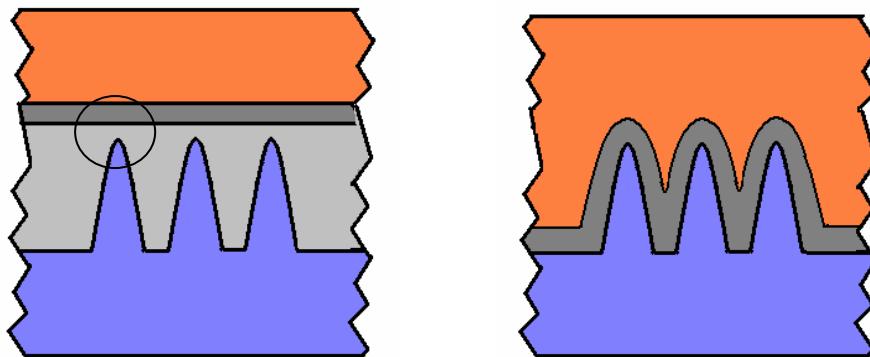


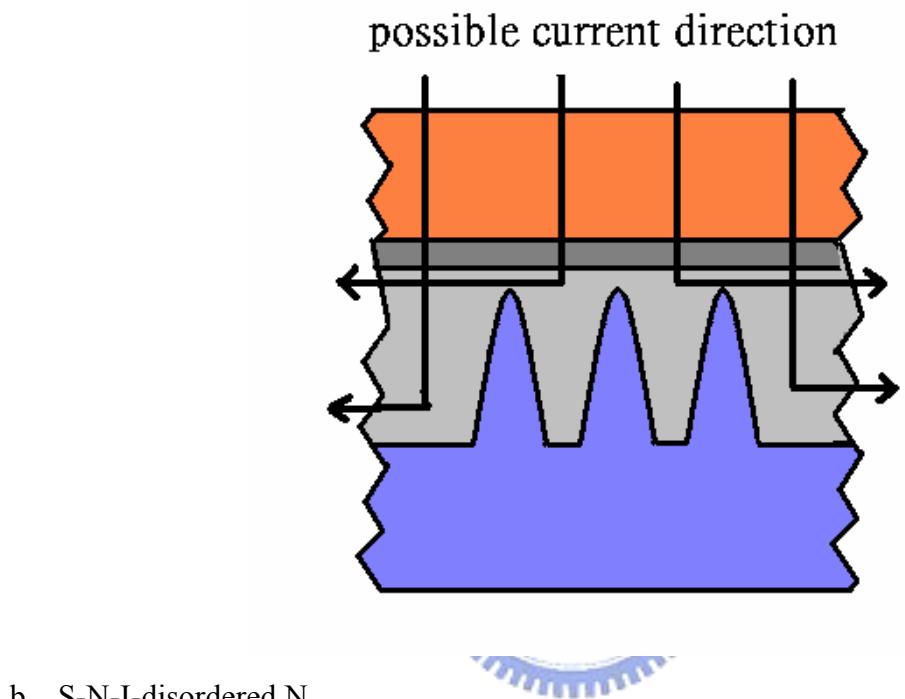
圖 4-2-17

左圖： $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面可能為 N-I-disordered N 接面的假想模型(示意圖)

右圖： $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面理想化鍍膜情形

(由下至上依序代表： $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ , Al, AlO<sub>x</sub>, Co/SiO<sub>2</sub>)

4-2-17 右圖這樣便能夠蒸鍍較薄的 Al，減少未氧化的 Al 厚度。然而實際製作接面時，發現以較少厚度的 Al 製作的接面，其四點量測方法所得的接面電阻值很小，甚至常有負號阻值的情形發生，這個負號的產生可能是在接面電阻很小的情形下，電流在接面處分佈不均的結果所致。因此就我們目前製作樣品的狀況，圖 4-2-17 左圖的接面模型似乎更合乎實際的情形，而一旦 Al 的厚度太厚，便可能導致在圖中圓圈所圈示的、一個數量可觀的 Al 厚度，因此電流很有可能以下圖所示的方向流經接面，完全沒有進入超導態的  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$ 。所以有可能導致 S-N-I-disorder N 的接面結構。



以圖 4-2-17 左圖接面模型的觀點來看，當 Al 的厚度在剛好可以覆蓋底電極時，可能產生如圖 4-2-18 的接面結構。這個接面結構的特色可以用下面的觀點陳述：假設將

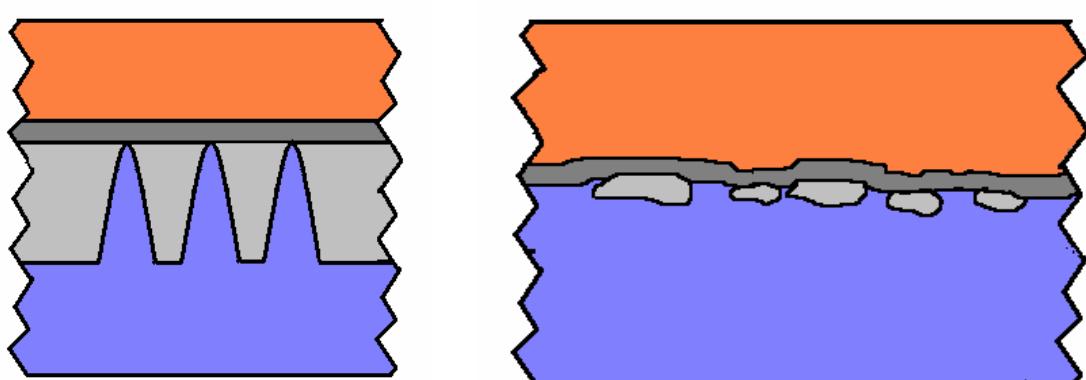
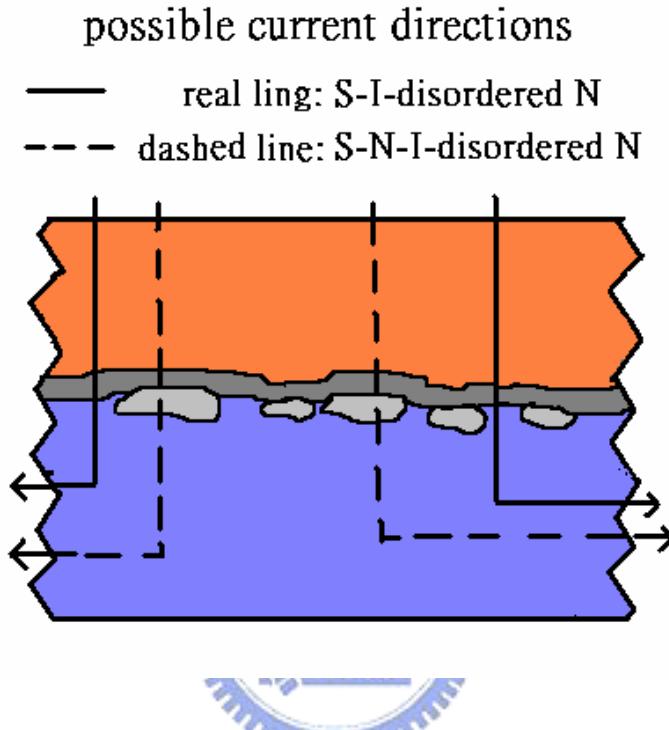


圖 4-2-18

左圖： $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面可能為 S-N-I-disorder N 接面的假想模型(示意圖)

右圖： $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 接面實際情形假想圖

接面切割為許多小接面，則接面整體為許多 S-I-disordered N 小接面與 S-N-I-disordered N 小接面依不同比例並聯組成的接面。根據這種較複雜的接面模型，我們推測電流可能會流經兩種路徑，其一路徑為 S-I-disordered N，另一路徑為 S-N-I-disordered N，後者便是我們認為導致貢獻 S-N-I-disordered N 電導電壓關係的結構。然而目前我們尚無法說明電流路徑的選擇偏好。



以上的討論總結如下：我們歸納出幾種接面的組合，分別為 S-N-I-N, N-I-N, S-I-N；而 S-N-I-N 與 N-I-N 都使得接面整體的電導電壓偏離理想穿隧接面 S-I-N 的行為。

另外在薄膜製程部分，從文獻上可以發現  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  合金在降溫過程可能會有一些如 hillock formation 或 grain rotation 的現象 [Murakami et al., 1982; Gates, 1983]。我們也推測  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$  與  $AlO_x$  的表面特別容易因為不同的熱膨脹係數，在降溫過程中介面產生 hillocks 或 voids，以及顆粒的旋轉，這些釋放應力的過程可能導致介面的邊界易位、不整。翹曲的邊界增加氧化層製作的技術難度，並貢獻非 S-I-N 電流的可能性。我們因此考慮以不同製程製作接面。接下來的一節便是接面其他製程結果呈現與比較。

#### 4.2.5 接面之其他製程結果比較

對於 S-I-N 接面，成功地在中間製作一層薄而均勻緻密的氧化絕緣層，是最為關鍵的因素。在過去的文獻資料中顯示以底電極為 Al 所製作的 N<sub>S</sub>-oxide- N<sub>N</sub> (N<sub>S</sub>: superconducting metal; N<sub>N</sub>: normal metal)接面，有很大的成功率[Tedrow et al., 1973; Dynes et al., 1978; Räsing et al., 1981]。而以 N<sub>S</sub>-Al-oxide-N<sub>N</sub> [Kim et al., 2004]組合的接面也有成功的案例，成功的關鍵同樣在於一個好品質的氧化層。我們觀察這些製程，發現在底電極部分，常採用能大幅提升膜面平整度的製程，這些樣品的底電極平整度幾乎完全有一共通性，也就是小於 50Å 的粗糙程度；特別是平面電容板形式的技術在 Al-AlO<sub>x</sub>-N 接面發展地非常完整之後，許多研究者開始嘗試在平行電容板接面各層進行不同材料的選擇與配搭，他們常採用如 MBE 或 E-beam 這類能大幅提升平整度的製程。這段研究過程中，AlO<sub>x</sub> 依然為許多的研究者使用，他們通常在平整度高的底電極上，降溫於液氮的溫度蒸鍍 Al，再升溫至室溫進行氧氣輝光放電製作 AlO<sub>x</sub>。而頂電極的部分，則有許多使用熱蒸鍍鍍膜的例子，無論是在室溫或液氮溫度的例子皆有。圖 4-2-20 為文獻上使用 Al-AlO<sub>x</sub>-N 接面外加微弱磁場量測自旋極化率的典型研究結果[Tedrow et al., 1973]。

我們採用 N<sub>S</sub>-Al-oxide-N<sub>N</sub> 接面組合，以熱蒸鍍製作 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 膜，再以熱蒸鍍製作 Al 薄膜，並以輝光放電製作氧化層 AlO<sub>x</sub>，最後以濺鍍方式製作 Co/SiO<sub>2</sub> 膜，所有過程都是在室溫中完成。而文獻中以濺鍍製作頂電極的紀錄非常缺乏。我們的實驗結果顯示這樣的組成接面在製程上會面臨到的一些問題，分別敘述如下：

在我們的製程中，Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>，將 Co 與 SiO<sub>2</sub> 共同濺鍍於準備好的 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide。由於我們的實驗結果顯示，太強(太近或瓦數太高)的共鍍可能完全破壞氧化層而導致負接面電阻，所以必需選擇適合的高度與瓦數，經過測試，我們將兩支 Co 與 SiO<sub>2</sub> 靶擺設於約與樣品距離 23cm 的高度處(請參考 3.1 節)，採用直流電源供應 20W 濺鍍 Co，同時使用交流電源供應 70~104W 濟鍍 SiO<sub>2</sub>。

而關於氧化層的另一個問題，則是 Al 的覆蓋。我們需要一個非常薄的 Al，一般的厚度需求約在 20 到 50Å，因為一般 Al 從表面開始氧化形成氧化鋁，當氧化鋁厚約 20~40Å 時，氧不再容易進入鋁膜而使得氧化停止，所以太厚的鋁膜將仍只有 20~40Å 的薄氧化鋁，剩餘的鋁仍覆蓋於底電極上，影響底電極；但是太薄的 Al 可能在覆蓋底電極的兩方面出現問題：其一是底電極平整度，其二是底電極邊緣覆蓋。我們製作的底電極-Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>，先以 Ge 作緩衝層，總厚度約在 1500~2000Å，而表面平整度大略落在 500Å 的範圍。而理想上我們希望 Al 在底電極表面及邊緣都有平整而均勻的覆蓋。在底電極表面平整度的部份所出現的問題，請看圖 4-2-17 與圖 4-2-18 及相關的討論；而圖 4-2-19 為底電極邊緣覆蓋的可能狀況假想圖，理想上，我們希望底電極的側邊有一個坡度一致的斜面，如圖 4-2-19 左圖。

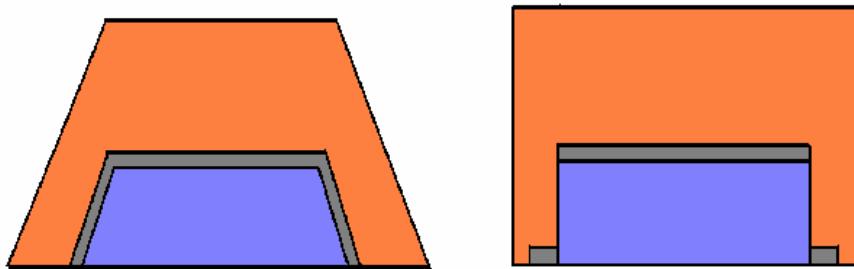


圖 4-2-19 底電極邊界覆蓋示意圖

我們推論 Al 膜需要滿足以下兩個條件：夠薄，薄到不至於留下太厚(足以使 Al 導電)的 Al；夠厚，厚到在底電極表面和邊緣有平整均勻的覆蓋。

由樣品的初始成功率(樣品製作完成後，在室溫下初步量測接面電阻，定義接面電阻擁有至少略大於上下電極阻值者為成功)以及取得樣品在低溫時的 S-I-N 電導電壓關係圖的結果，我們推測中間氧化層(由 Dektak 3030 接觸式探針膜厚計估計，我們的 Al-AlO<sub>x</sub> 大致具有周圍高於中間的厚度分布，厚度比約 2:1)厚度大約在 80 到 100Å 時，足以達成樣品的初始成功，卻可能因為未氧化的 Al 貢獻了部分電子能態，使得最後的 S-I-N 電導電壓，呈現了 N-I-N(更精確地說是 N-I-disordered N)的趨勢摻雜 S-I-N(更精確地說是 S-I-disordered N)的趨勢，而且影響非常明顯。有許多在 energy gap 的兩邊並未出現隆起，零偏壓處的電導與正常態部分的電導比值僅達到 0.9；但也有一些樣品，例如樣品編號 0923L，在 energy gap 的兩邊出現了比值 1.1 的隆起，零偏壓電導比值達到 0.7，在我們的全部的實驗結果中，這是最好的。

面對這樣的實驗數據，我們曾經嘗試其他不同的製程，希望能更提升結果。以下分別敘述我們嘗試的其他製程，以及接面初始成功率的比較分析。

a. Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>

此製程與 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 製程最大的差異，在氧化層材料的選擇不同：由 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 的氧化物取代 AlO<sub>X</sub>。這樣的選擇主要基於以下考量：我們希望能解決前面所提到的 Al 對底電極的覆蓋問題，選擇直接以輝光放電的方式直接氧化 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>，並期待因為減少了底電極與氧化層的界面接觸問題，而得到所要的 S-I-N 電導電壓關係。

在這方面的實驗結果是：我們發現 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-oxide-Au(採用熱蒸鍍 Au)有一個好的初始成功率，也就是有高接面電阻(30~60kΩ，並隨著時間而變大—大約一天增加一倍)，但以相同條件製作 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 樣品時，結果卻大幅降低了接面電阻(-6~300Ω，負號的出現是因為電流在接面分布不均勻所致，部分導因於濺鍍破壞氧化層)。表 4-2-3 是幾組上電極分別為 Au 與 Co/SiO<sub>2</sub> 的樣品氧化條件與對應接面電阻的比較。

| 樣品編號  | 上電極                       | 氧化條件          |            |             | 接面電阻       |
|-------|---------------------------|---------------|------------|-------------|------------|
|       |                           | 氧壓<br>(mtorr) | 電壓<br>(kV) | 時間<br>(min) |            |
| 1226  | Au                        | 60            | 1.3        | 10          | 7 Ω        |
| 0124a |                           | 60            | 1.3        | 12          | 0.6~1.47 Ω |
| 1227  |                           | 60            | 1.3        | 20          | 35.9 kΩ    |
| 0130  |                           | 67~72         | 1.3        | 15          | 33~59 kΩ   |
| 0209  | Co40/SiO <sub>2</sub> 135 | 65~70         | 1.3        | 13.5        | -6Ω        |
| 0214  | Co40/SiO <sub>2</sub> 100 | 65~71         | 1.3        | 20          | 172Ω       |
| 0228  |                           |               |            | 25          | 81Ω        |
| 0302  | Co20/SiO <sub>2</sub> 100 | 65~71         | 1.3        | 20          | 160Ω       |
| 0306a | Co20/SiO <sub>2</sub> 70  | 60~73         | 1.3        | 20          | 36.6Ω      |
| 0306b | Co20/SiO <sub>2</sub> 71  |               |            |             | 67Ω        |

表 4-2-3 頂電極分別為 Au 與 Co/SiO<sub>2</sub>的接面電阻與氧化條件比較

在以上列表中，我們可以大致總結對於 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-oxide-Au 樣品，當固定電壓時，隨著氧氣輝光放電時間增加，或者內部氧氣壓力的提高，接面電阻有明顯的提升。然而當相似的條件應用在樣品頂電極為 Co/SiO<sub>2</sub> 時，卻發現接面電阻明顯降低，而氧化時間的增加似乎與接面電阻沒有直接的關係。這一現象可說是間接地在說明，類似濺鍍這類以高壓加速帶電粒子同時使帶電粒子攜帶高動量的方式轟擊基板的鍍膜機制，的確在某一定程度上會破壞氧化層。(這可能就像許多槍支同時連續開槍射擊薄薄的水泥牆。)

b.  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>：以 Ge 覆蓋底電極邊緣

為了解決氧化層覆蓋底電極的問題，我們曾嘗試以在底電極邊緣覆蓋一層厚約 1000~1500Å 的 Ge(圖中陰影部份)，作為避免上下電極短路的絕緣層，這樣的考量是基於懷疑底電極的可能具有陡峭的邊界(edge)。這個方法帶出的結果並不理想，原因在於沒有覆蓋 Ge 的部分形成了一個深井，使得 Al 的蒸鍍無法有效覆蓋所有鏤空的  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$  表面，造成了一個空缺，如圖 4-2-20 標示圓圈的地方。

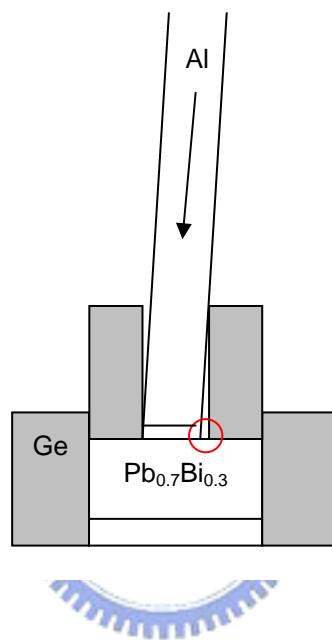


圖 4-2-20  
以 Ge 覆蓋底電極邊緣可能造成  $\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$ -Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub>  
樣品接面氧化層鏤空

## 第五章 結論

Tedrow 等人首先以三層式平行電容板形式 S-I-F 穿隧電子技術分析磁性材料自旋極化率。該技術利用外加磁場時超導體自旋向上與向下準電子能態密度的 Zeeman 分裂與磁性金屬費米面附近自旋向上與向下電子能態密度不相等的性質，分析其電導能譜得到自旋極化率。當進一步使用自旋軌道散射效應與庫柏對拆散效應不容忽略的超導體作為底電極，在不破壞庫柏對情形下，外加甚微弱磁場時將導致單一準電子能態密度峰分裂，使得四個能態密度峰隨磁場增加漸漸看似為兩個。忽略此二效應將導致判讀出一個較高的自旋極化率，可使用經由 Maki 對理論 BCS 能態密度所做修正後的 Maki-Fulde 方程式進行最佳化擬合，得到更準確的自旋極化率值。

另外在金屬與絕緣相變研究方面，也發現顆粒結構無序 Co/SiO<sub>2</sub> 樣品有別於均質融合無序樣品（如 Cu<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 合金）的快速相轉變，在金屬態與絕緣態之間展現一段寬廣的過渡地帶區域，使其電阻率與溫度具有  $\rho \propto \ln T$  的形式，在其他有關顆粒狀樣品的文獻也顯示顆粒狀無序樣品的過渡地帶具有許多特殊的物理性質，如磁性顆粒具有異常霍爾效應等。理論上 Beloborodov 等人考量電子電子交互作用力修正結果在較大能量時的電導與溫度得到  $\rho \propto \ln T$  關係形式，並預測顆粒與顆粒之間的耦合強度(穿隧電導)與電子電子庫侖作用力強度的競爭結果決定了樣品的電子傳輸性質，當顆粒與顆粒之間的穿隧電導接近關鍵穿隧電導  $g_T^C$  時，樣品落於過渡地帶，而當  $g_T > g_T^C$  時樣品為金屬態至弱無序地帶的樣品； $g_T < g_T^C$  時，樣品偏向強無序地帶至絕緣態。

穿隧接面樣品製作方面，實驗上我們採用熱蒸鍍製作 Pb 或 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 底電極，並熱蒸鍍 Al 以進行氧氣的輝光放電形成 AlO<sub>x</sub> 氧化層，最後共同濺鍍 Co/SiO<sub>2</sub> 頂電極。我們成功製作 Pb-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 穿隧接面並量測穿隧電導電壓關係隨外加磁場之變化趨勢，發現第一類超導體 Pb 的能量解析度不足。接著我們嘗試結合第二類超導體 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub> 高臨界磁場 H<sub>C2</sub> 的特性，預期在費米能面附近達到更大的解析空間。結果由所製作 Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>-Al-oxide-Co/SiO<sub>2</sub> 樣品穿隧電導電壓關係，目前所製成這一系列接面，可能更傾向形成其他形式如 N-I-disordered N 與 S-N-I-disordered N 結構接面。我們嘗試數種接面製作方法，從測量的接面電性傳輸推測接面的結構，將可作為未來接面製作的參考。

## 參 考 文 獻

- Adler, J. G. and Chen, T. T., Solid St. Commun. 9, 1961 (1971)
- Altshuler , B.L., Aronov , A. G., and Lee, P. A., Phys. Rev. Lett. 44, 1288 (1980)
- Beloborodov, I. S., Efetov, K. B., Lopatin, A. V., and V. M. Vinokur, Phys. Rev. Lett. 91, 246801 (2003)
- Beloborodov, I. S., Lopatin, A. V., V. M. Vinokur, and Efetov, K. B., Rev. Mod. Phys. 79, No. 2 (2007)
- Bergmann, G, Phys. Rev. B 35, 4205 (1987)
- Blonder, G. E., Tinkham, M., and Klapwijk, T. M., Phys. Rev. B 25, 4515 (1982)
- Chang, C. H., Master thesis, National Chiao Tung University (2004)
- Cheng, Y. T., Master thesis, National Chiao Tung University (2003)
- Dynes, R. C and Rowell, J. M., Phys. Rev. B 11, 1884 (1975)
- Dynes, R. C., Narayanamurti, V., and Gorno, J. P., Phys. Rev. Lett. 41, 1509 (1978)
- Efros, A. L. and Shklovskii, B. I., J. Phys. C8, L 49 (1975)
- Feder, R., *Polarized electrons in surface physics*, World Scientific, Singapore (1985)
- Gates, J. V. and Pei, S. S., IEEE Tran. Magn. 19, 816 (1983)
- Gerber, A., J. Phys. Condens. Matter 2, 8161 (1990)
- Hsu, S. Y. and Valles, J. M., Phys. Rev. B 49, 16600 (1994)
- Hsu, S. Y., Wang, I. C., and Liao, J. T., Physica B 279, 196 (2000)
- Jeong, G. T., Khim, Z. G., Kye, J. I., Chun, S. H., Lee, W. C., Canfield, P. C., Cho, B. K. and Johnston, D. C., Physica C 253, 48 (1995)
- Ji, Y., Chien, C. L., Tomioka, Y., and Tokura, Y., Phys. Rev. B 66, 012410 (2002)
- Ji, Y., Strijkers, G. J., Yang, F. Y., Chien, C. L., Byers, J. M., Anguelouch, A., Xiao, G., and Gupta, A., Phys. Rev. Lett. 86, 5585 (2001)
- Julliere, M. Phys. Lett. 54A, 225 (1975)
- Kant, C. H., *Probing spin polarization: point contacts and tunnel junctions*, Technische Universiteit Eindhoven (2005)
- Kant, C. H., Kohlhepp, J. T., Swagten, H. J. M., Koopmans, B., and de Jonge, W. J. M., Phys. Rev. B 69, 172408 (2004)
- Kant, C. H., Kurnosikov, O., Filip, A. T., LeClair, P., Swagten, H. J. M., and de Jonge, W. J. M., Phys. Rev. B 66, 212403 (2002)
- Karapetrov, G., Iavarone, M., Kwok, W. K., Crabtree, G. W., and Hinks, D. G., Phys. Rev. Lett. 86, 4374 (2001)
- Kim, T. H., and Moodera, J. S., Phys. Rev. B 69, 020403 (2004)
- Lin, P. J., Master thesis, National Chiao Tung University (2003)
- Maki, K., Prog. Phys. 32, 29 (1964)
- Meservey, R., Paraskevopoulos, D., and Tedrow, P. M., Phys. Rev. B 22, 1331 (1980).

- Meservey, R., Tedrow, P. M., and Bruno, R. C., Phys. Rev. B 11, 4224 (1975)
- Meservey, R., Tedrow, P. M., and Fulde, P., Phys. Rev. Lett. 25, 1270 (1970)
- Moodera, J. S., Nassar, J., and Mathon, G., Annu. Rev. Mater. Sci. 29, 381 (1999).
- Monsma, D. J. and Parkin, S. S. P., Appl. Phys. Lett. 77, 720 (2000)
- Murakami, M. and Basson, J. H., J. Appl. Phys. 53, 346 (1982)
- Münzenberg, M. and Moodera, J. S., Phys. Rev. B 70, 060402 (2004)
- Nadgorny, B., Mazin, I. I., Osofsky, M., Soulen, R. J., Broussard, P., Stroud, R. M., Singh, D. J., Harris, V. G., Arsenov, A., and Mukovskii, Y., Phys. Rev. B 63, 184433 (2001a)
- Nadgorny, B., Osofsky, M., Singh, D. J., Woods, G. T., Soulen, R. J., Lee, M. K., Bu, S. D., and Eom, C. B., Phys. Rev. B 63, 184433 (2001b)
- Nowack, J., Moodera, J. S., Laprade, G., Barry, A., Soulen, Jr. R. J., Osofsky, M. S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Broussard, P., and Cheng, S. F., Byers J., Tanaka, C. T., and Coey, M. D., J. Appl. Phys. 85, 4589 (1999)
- Oreg, Y., Brouwer, P. W., Simons, B. D., and Alexander Altland, Phys. Rev. Lett. 82, 1269 (1999)
- Parker, J. S., Watts, S. M., Ivanov, P. G., and Xiong, P., Phys. Rev. Lett. 88, 196601 (2002)
- Räsing, Th. H. M., Salmink, H. W. M., Wyder, P., and Strässler, S., Phys. Rev. B 23, 4470 (1981)
- Raychaudhuri, P., Mackenzie, A. P., Reiner, J. W., and Beasley, M. R., Phys. Rev. B 67, 020411 (2003)
- Rotkina, L., Oh, S., Eckstein, J. N., and Rotkin, S. V., Phys. Rev. B 72, 233407 (2005)
- Simon, R. W., Dalrymple, B. J., Van Vechten, D. V., Fuller, W. W., and Wolf, S. A., Phys. Rev. B 36, 1962 (1987)
- Soulen, R. J., Byers, J., Osofsky, M. S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S. F., Broussard P., Tanaka, C. T., Nowak, J., Moodera, J. S., Sience 282, 85 (1998).
- Strijkers, G. J., Ji, Y., Yang, F. Y., Chien, C. L., and Byers, J. M., Phys. Rev. B 63, 104510 (2001)
- Tedrow, P. M. and Meservey, R., Phys. Rev. B 7, 318 (1973)
- Tedrow, P. M. and Meservey, R., Phys. Rep. 238, 173 (1994)
- Tran, T. B., Beloborodov, I., Lin, X. M., Bigioni, T. P., Vinokur, V. M., and Jaeger, H. M., Phys. Rev. Lett. 95, 076806 (2005)
- Wang, I. C., Master thesis, National Chiao Tung University (2000)
- Wolf, E. L., *Principles of electron tunneling spectroscopy*, Oxford Science Publications (1985)
- Worledge, D. C. and Geballe, T. H., Phys. Rev. B 62, 447 (2000)
- Worledge, D. C. and Geballe, T. H., Appl. Phys. Lett. 76, 900 (2000a)
- Worledge, D. C. and Geballe, T. H., Phys. Rev. Lett. 85, 5182 (2000b)

## 附 錄 一

圖 A-1 模擬溫度為 2.1K 時 N-I-disordered N 電導電壓圖，並歸一化於(-)10mV 處，其中的無序金屬為具有  $D(E) \propto \sqrt{E}$  的 Coulomb cusp 能態密度，無序程度為落於過渡地帶偏弱無序地帶之系統。圖 A-2 上圖為模擬底電極為  $Pb_{0.7}Bi_{0.3}$ ，溫度為 2.1K 時對應圖 A-1 之無序金屬能態密度的歸一化 S-I-disordered N 電導電壓圖，下圖則為模擬溫度 5.5K 時的情形。理論上預期較低溫時，歸一化電導電壓關係幾乎不受無序程度變化影響；而理論預期較高溫時，歸一化電導電壓趨勢整體上出現些微的變化，並且在零偏壓處電導具有最明顯的提升，約增加 10%。從理論預期來看，當無序金屬為具有  $D(E) \propto \sqrt{E}$  形式能態密度的樣品，我們預期相對應的良好 S-I-disordered N 接面，其歸一化能態密度在溫度 5.5K 時應當具有落於 0.17~0.23 這個範圍的零偏壓電導。

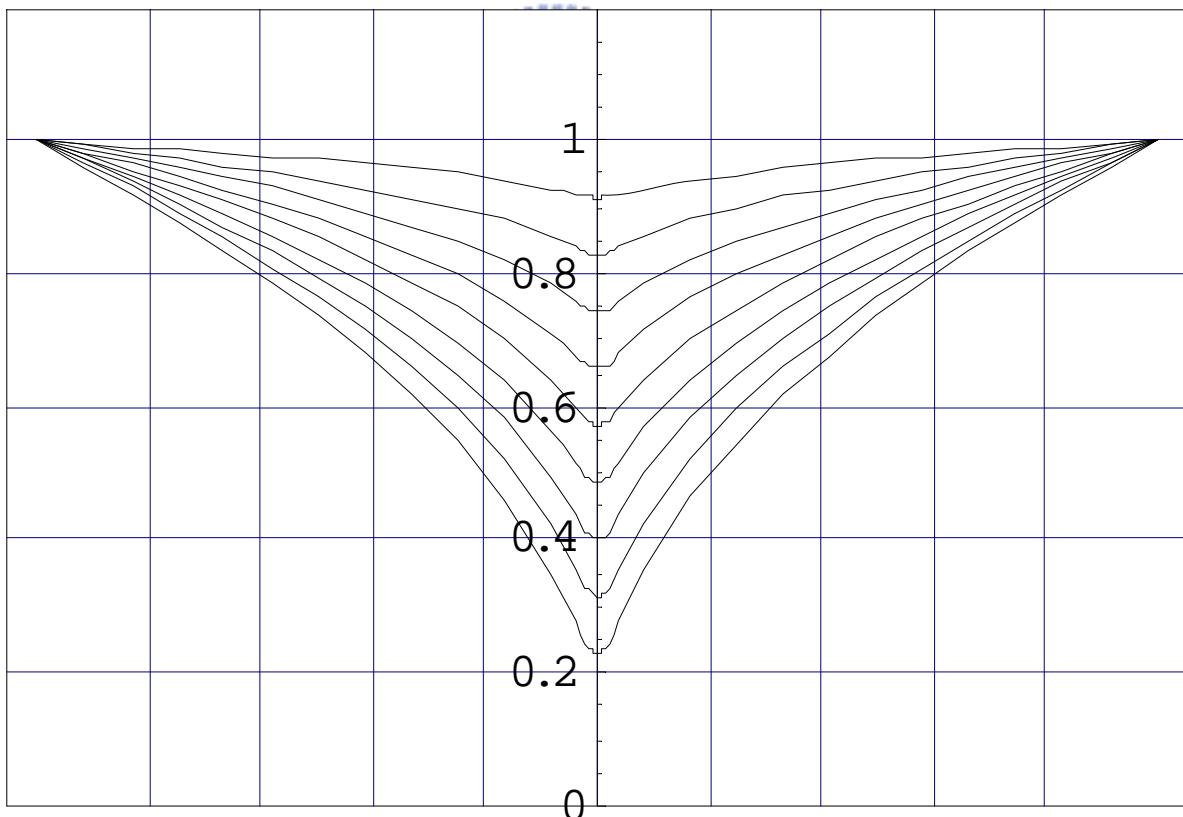


圖 A-1 理論計算溫度為 2.1K 時 N-I-disordered N 電導電壓圖

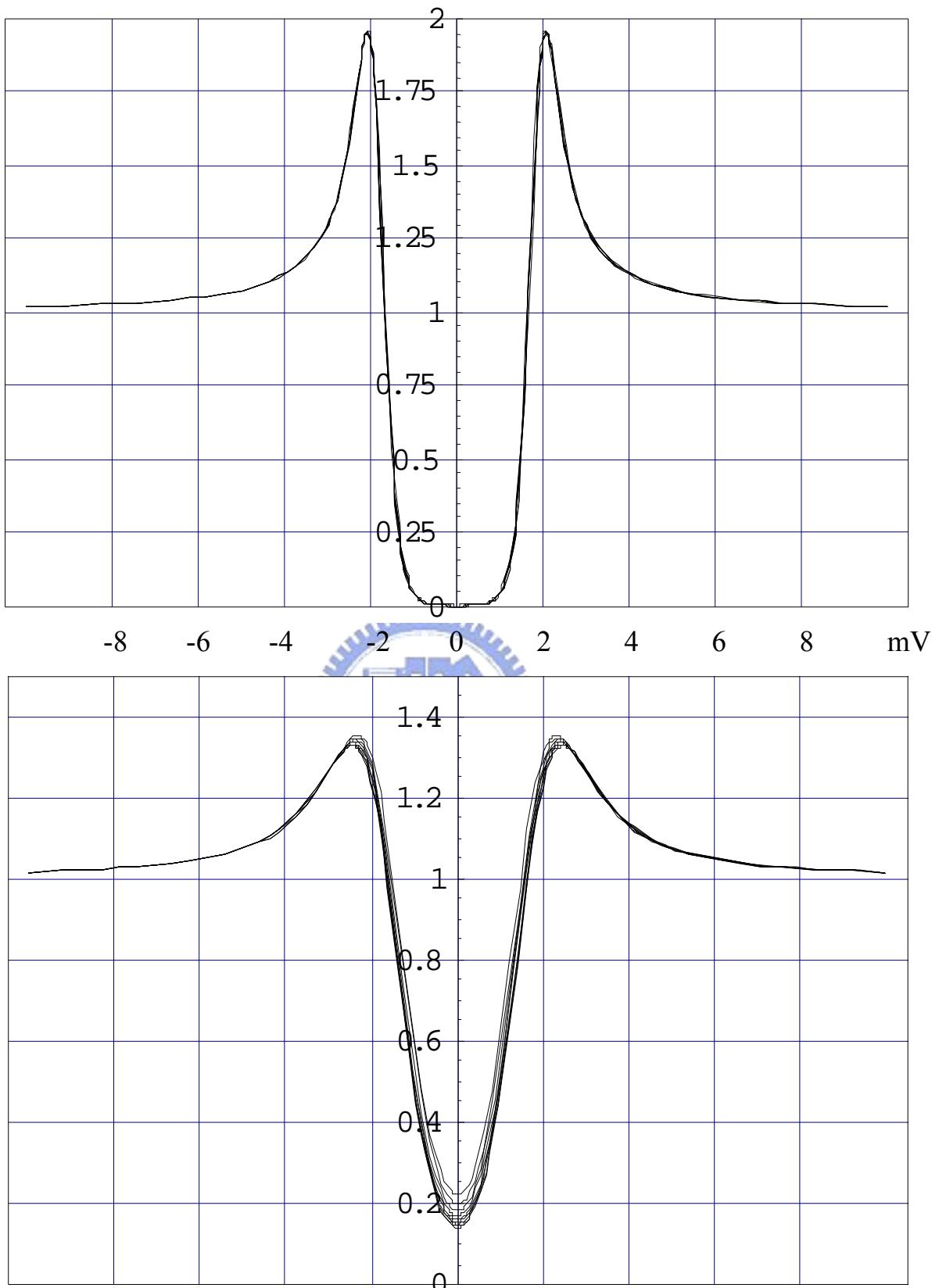


圖 A-2 理論計算 S-I-disordered N 歸一化電導電壓圖 ( $G_{S\text{-}I\text{-disordered } N}/G_{N\text{-}I\text{-disordered } N} - V$ )  
上圖：溫度為 2.1K；下圖：溫度為 5.5K ( $\Delta_{\text{Pb0.7Bi0.3}}(0) = 1.8 \text{ meV}$ )