

用电子束蒸发制作 Nb 超导薄膜 和 Nb 隧道结

孟小凡 崔广霖 李嘉璋 郭维新 王守证

(北京大学物理系)

吴修文 张太平 魏玉梅

(北京大学微电子研究所)

1983年2月17日收到

提 要

本文报道了在 10^{-1} — 10^{-6} 托的高真空中用电子束蒸发制作高质量的 Nb 超导薄膜的实验结果, Nb 膜的临界温度 T_c 可以达到 9.2K, 接近大块纯 Nb 的 T_c 值 (~9.3K)。研究了薄膜厚度、蒸发速率、衬底温度和真空度等沉积条件对 Nb 膜 T_c 的影响。用 X 射线衍射、电子显微和表面分析等方法分析了 Nb 膜的成分和结构。

用热氧化、直流辉光放电氧化和射频氧化等方法制成了 Nb-NbO₂-Pt 隧道结, 通过表面分析研究了氧化位垒层的成分。对 Nb 隧道结的稳定性作了初步考察, 40 个串联结经过 61 次室温 (4.2K) 之间的热循环和在室温下保存 200 天以上, 结的 I-V 特性没有显著变化。

引 言

Nb 的硬度和强度很高, 抗腐蚀性很强, 而且 Nb 的 T_c 在元素超导体中最高 (~9.3K), 因此用 Nb 超导薄膜制作的隧道器件引起了越来越多的重视, 但是 Nb 的熔点很高 (~2500°C), Nb 膜制作比较困难, 需要用电子束蒸发或溅射技术。而且 Nb 很容易吸收气体, 特别是氧气和含氧气体。吸气使 Nb 膜的 T_c 降低, 例如 Nb 中溶解 1% 的氧原子, T_c 下降 10% 左右^[1,2]。因此用电子束蒸发制作 Nb 超导薄膜, 一般需要超高真空的条件, 在 10^{-8} — 10^{-10} 托的真空中, 制成的 Nb 膜 T_c 最高为 8.6—9.4K^[3-6]。在普通高真空 (10^{-6} — 10^{-7} 托) 下, 只有采取一些特殊的措施, 才能得到较好的 Nb 超导薄膜^[7-10]。

Nb 隧道结特别稳定, 已被用于电压标准、超导磁强计、毫米波及亚毫米波检测、超导计算机元件等方面。结的氧化层位垒可以用在空气或纯氧中热氧化^[11-16]、直流辉光放电氧化^[17]或射频氧化^[18,19]等方法制作。Nb 隧道结的缺点是它的特性不够理想, 在小于能隙电压处的漏电流(单粒子隧道电流)比较大。用表面分析^[20,21]和紫外光辐射^[22]等方法研究了 Nb 薄膜表面的氧化物成分, 确定了 Nb 的氧化物除绝缘介质 Nb₂O₅ 外, 还有低价的 Nb₂O₃、NbO 等。NbO 具有金属性质, 使得结的漏电流增加^[23]。因此制作高质量的 Nb 隧道结, 必须减少氧化层位垒中低价的 Nb 氧化物。

本文报导了一种在普通高真空(10^{-5} — 10^{-6} 托)的条件下用电子束蒸发制作高质量的Nb超导薄膜的方法,研究了各种蒸发条件对Nb膜 T_c 的影响,对Nb膜的成分和结构作了分析,本文还报导了用不同氧化方法制作Nb-NbO₂-Pb.隧道结的实验结果,对Nb隧道结的一些特性以及氧化层垒的成分作了初步的分析.

二、Nb超导薄膜的制作和研究

1. Nb超导薄膜的制备

我们用普通高真空电子束蒸发装置制作Nb超导薄膜,图1是装置的示意图.高真空系统采用机械真空泵加油扩散泵,极限真空度为 5×10^{-6} 托.电子枪功率最大为10kw,采用E形枪(磁偏转枪).与环枪或直枪相比较,它产生的二次电子最少,可以减少薄膜表面由于二次电子引起的不均匀性.

Nb块材料经过一次电子束区域熔提纯,纯度为99.9%,主要杂质为 T_c (~800ppm).衬底用制板玻璃,表面经过仔细清洗.蒸发源与衬底之间的垂直距离为20cm.

蒸发Nb膜之前,系统烘烤至300°C以上,抽真空到 5×10^{-6} 托,关上挡板予蒸发10分钟左右,然后关闭电子枪,真空度迅速升高到 $2-3 \times 10^{-6}$ 托,这时再启动电子枪并打开挡板进行蒸发,蒸发时真空度为 1×10^{-5} 托左右,电子枪功率为6kw,衬底温度约为300°C,蒸发速率为100 Å/秒左右.

2. Nb超导薄膜的 T_c

我们研究了用电子束蒸发Nb膜时,真空度、蒸发速率、衬底温度和薄膜厚度等因素对Nb膜的 T_c 的影响.表1是几种不同蒸发条件下制作的Nb膜的性质,用电阻法测量 T_c ,测量精度为 $\pm 0.1K$.

表1 几种蒸发条件下制作的Nb超导薄膜的性质

组	样品号	电子枪功率 (kw)	蒸发时间 (分)	蒸发时真空度 (托)	蒸发速率 (Å/秒)	膜厚 (Å)	衬底温度 (°C)	T_c (K)	ΔT_c (K)	$\frac{R_{0K}}{R_{10K}}$
I	1	6	~10	1×10^{-5}	100	3000	300	9.1	0.1	6.8
	2	6	~10	1×10^{-5}	50	3000	300	8.1	0.2	
	3	6	~10	1×10^{-5}	50	3000	350	8.8	0.1	
II	1	6	~10	1×10^{-5}	100	6000	300	9.0	0.1	
	2	6	~10	4×10^{-5}	100	6000	300	8.4	0.1	
	3	6	~10	7×10^{-5}	100	7000	350	5.2	0.05	

蒸发时的真空度和残余气体成分对Nb膜的 T_c 有很大影响.假如系统总压力为 1×10^{-5} 托,氧分压力约为 2×10^{-6} 托,可以计算出,Nb膜表面每个Nb原子平均每2秒钟受到一个氧分子的碰撞.假设氧分子对Nb膜表面的粘着系数为0.5,在蒸发速率为100 Å/秒时,Nb膜中间隙氧原子的百分比约为1.4%,按照文献[2]的结果,Nb膜的 T_c 应降低1.3K左右.因此,要制作高质量的Nb超导薄膜,必须提高蒸发时的真空度和降低氧分压力.我们通过较长时间的预蒸发,在水冷铜罩壁上形成大面积的新铸Nb膜

表面,利用 Nb 膜吸气一方面可以提高系统的真空度,另一方面可以降低残余气体中有害气体比例,为了确定予蒸发吸气的的作用,我们作了对比试验,表1中第2组的1、2号样品的蒸发条件基本上相同,但是2号样品取消了予蒸发的步骤,蒸发时真空度为 4×10^{-5} 托, T_c 下降了 0.6K.

蒸发速率对 Nb 膜的 T_c 也有较大影响,增加蒸发速率不仅可以增加衬底上 Nb 原子和氧分子的到达率之比,而且可以进一步降低衬底附近的残余气体分压力。由于从蒸发源出来的 Nb 原子形成一个很宽的圆锥体,其中的 Nb 原子蒸气压力为 10^{-1} 托数量级^[9],比残余气体的压力高得多,因此残余气体分子很难通过它到达圆锥中心的衬底上。表1中第1组的1、2号样品的蒸发速率分别为 100 Å/秒和 50 Å/秒, T_c 分别为 9.1K 和 8.1K.

衬底上吸附的气体可以和 Nb 膜发生反应而降低 Nb 膜的 T_c , 因此适当地提高衬底温度能够减少吸附气体的影响,提高 T_c 。表1中第1组的2、3号样品的衬底温度分别为 300°C 和 350°C, T_c 分别为 8.1K 和 8.8K. 另外,提高衬底温度还可以改善 Nb 膜和衬底的结合。

Nb 膜的厚度对 T_c 也有影响,因为开始蒸发时真空度较低,随着蒸发和吸气真空度逐渐提高,所以越到后来膜的纯度越高。同时膜较厚时受衬底上吸附的气体的影响也相对减少,因此较厚的膜 T_c 较高。我们测量了不同厚度的 Nb 膜的 T_c , 结果如图2所示,在膜厚为 1500—12000 Å 的范围内, $T_c = 9.1 \pm 0.1$ K, 当膜厚减为 800 Å 和 500 Å 时, T_c 分别为 8.6K 和 7.6K.

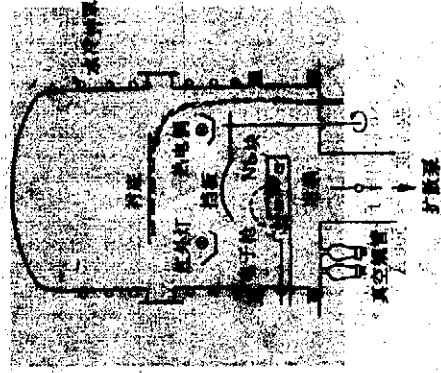
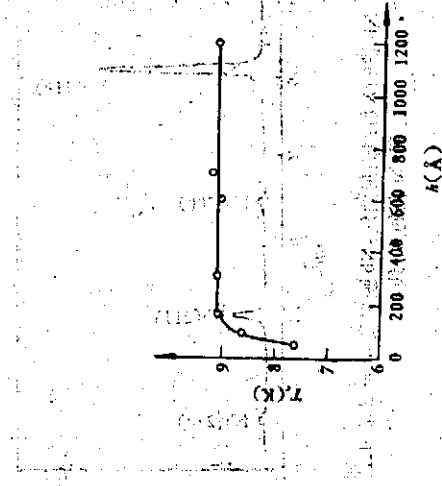


图1 电子束蒸发装置示意图

图2 Nb膜 T_c 与膜厚 d 的关系曲线

根据我们的实验结果,提高蒸发时的真空度,增加蒸发速率,适当地提高衬底温度以及增加薄膜厚度等,都可以提高 Nb 膜的 T_c 。表1中第2组的3号样品选择了较好的蒸发条件,蒸发时的真空度 $\sim 7 \times 10^{-6}$ 托,蒸发速率为 100 Å/秒,衬底温度为 330°C,膜厚为 7000 Å, Nb 膜的 T_c 为 9.2K.

Nb 膜的室温电阻与低温电阻比 $\frac{R_{300K}}{R_{10K}}$ 的大小通常反映 Nb 膜的纯度,因为它与低温下的电子平均自由程近似成正比,由于 Nb 膜的晶粒大小一般小于膜厚,因此电子的平均自由程不是由表面散射限制,而是由晶粒边界或杂质散射所限制。在大块 Nb 中测

量得到 $\frac{R_{10K}}{R_{300K}} - R_{10K}$ 与氧原子的浓度成正比^[11]。表明限制电子平均自由程的主要因素是间隙杂质散射, 所以电阻比 $\frac{R_{300K}}{R_{10K}}$ 越大表明杂质含量越低, T_c 越高。在超高真空中用电子束蒸发制作的 Nb 膜 $T_c = 9.2 - 9.3\text{K}$, 相应的电阻比 $\frac{R_{300K}}{R_{10K}} = 5 - 7$ ^[7]。我们制作的 Nb 膜 $T_c = 9.1\text{K}$, 电阻比 $\frac{R_{300K}}{R_{10K}} = 6.8$, 接近超高真空下得到的结果。

3. Nb 超导薄膜的成分与结构

我们用 X 射线衍射、X 射线能谱、电子衍射和表面分析等方法确定 Nb 膜的成分和结构。图 3 是 Nb 膜的 X 射线衍射曲线, Nb 膜厚度为 20000 \AA , $T_c = 9.2\text{K}$ 。由图 3 可见, Nb 膜是体心立方 (b.c.c.) 结构, 只有纯 Nb 的衍射峰。根据 Nb 的 (110) 衍射峰的 $2\theta = 38.60^\circ$ 可以推算出 Nb 膜的晶格常数 $a_0 = 3.299 \pm 0.001 \text{ \AA}$, 纯 Nb 的晶格常数 $a_0 = 3.300 \text{ \AA}$ ^[12,10]。在 Nb 中每溶解 1% 氧原子可以使晶格常数增加 0.12% 左右^[13], 我们制作的 Nb 膜晶格常数很接近纯 Nb 的数值, 表明 Nb 膜中溶解的氧原子等杂质数量很少。

图 4 是 Nb 膜的电子衍射照片, Nb 膜厚度为 500 \AA , 由电子衍射计算出晶格常数 $a_0 = 3.308 \pm 0.005 \text{ \AA}$, 与 X 射线衍射的结果相近。由于 Nb 膜较薄, 蒸发时真空度较低 ($\sim 1.8 \times 10^{-5}$ 托), 所以 Nb 膜中含的气体杂质稍多, 使得晶格常数略有增加。另外, 由图可见, Nb 膜中存在明显的织构现象。

图 5 是 Nb 膜的 X 射线能谱图, Nb 膜厚度为 4500 \AA , 除玻璃衬底中包含的 Si、Ca 的

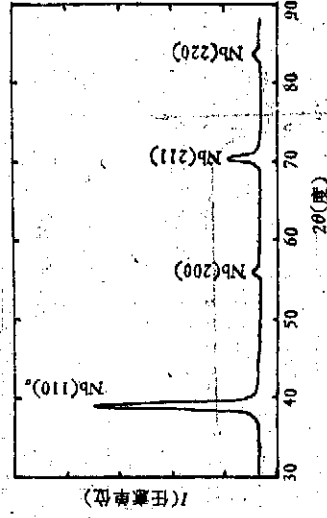


图 3 Nb 膜的 X 射线衍射曲线, Nb 膜厚度 $h = 20000 \text{ \AA}$, $\lambda = 0.01$ 用 Cu 靶的 K_α 线

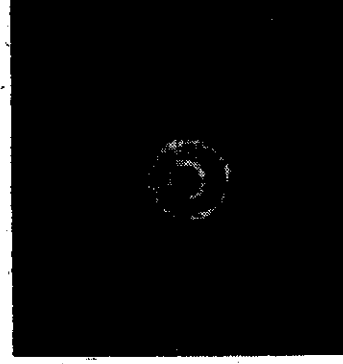


图 4 Nb 膜的电子衍射照片, Nb 膜厚度 $h = 500 \text{ \AA}$

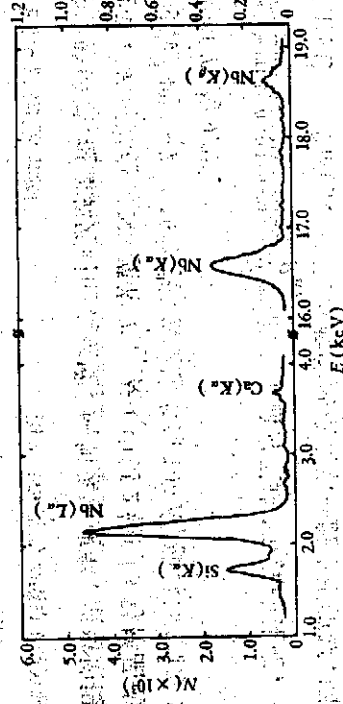


图 5 Nb 膜的 X 射线能谱图, Nb 膜厚度 $h = 4500 \text{ \AA}$

K_{α} 衍射峰之外, 只有 Nb 的 L_{α} , K_{α} 和 K_{β} 峰, 探测不到其他杂质。

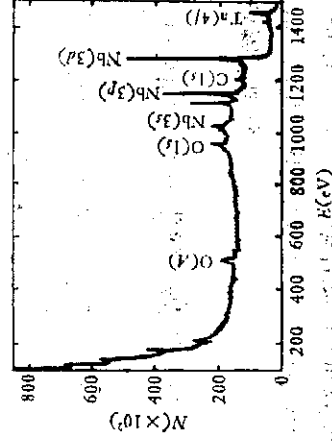


图 6 Nb 膜表面的 XPS 曲线, Nb 膜厚度 $\lambda = 3000 \text{ \AA}$, 表面刻蚀 7.3 分钟

图 6 是 Nb 膜表面的 X 射线光子谱 (XPS) 曲线, Nb 膜厚度为 3000 \AA , 表面用氩离子刻蚀 7.3 分钟去掉氧化层。图中主要是纯 Nb 的峰, 还有少量 Nb_2O_5 , 另外还有微量的 Ta 和 C 等杂质。Ta 是蒸发材料中包含的杂质, 由于 Ta 的熔点比 Nb 高, 所以蒸发时由于分馏作用使 Nb 膜中 Ta 的含量大大降低。C 是由于真空系统的油分子污染引起的^[23]。通过以上几种方法的分析, 表明电子束蒸发的 Nb 膜中氧和其他杂质的含量较低。

4. Nb 膜的表面形貌和晶粒大小

Nb 膜表面的平整度对隧道结的质量有一定影响, 我们用扫描电镜观察了 Nb 膜的表面与断面, 没有发现在沟起伏或其他结构, 表明蒸发电子枪蒸发的 Nb 膜表面比较平整, 没有直枪蒸发时由于二次电子引起的表面粗糙现象^[24]。

Nb 膜的晶粒大小对 T_c 也有影响, 用电子束蒸发的 Nb 膜晶粒大小一般为 100 \AA 到几千 \AA , 晶粒大的膜 T_c 比较高^[25]。当膜厚为 600 \AA 时, 晶粒大小为 600 \AA 以上就可以形成很好的超导薄膜^[26]。我们用透射电子显微镜研究了较薄的 Nb 膜的晶粒大小, 图 7 是 500 \AA 厚的 Nb 膜的透射电镜照片, Nb 膜的平均晶粒大小约为 500 \AA 。较厚的 Nb 膜可以用 X 射线衍射来确定晶粒大小, 例如对 12000 \AA 厚的 Nb 膜估算出晶粒大小约为 1000 \AA 。也可以在 50 cc 乳酸 + 30 cc HNO_3 + 2 cc HF 的腐蚀液中腐蚀之后, 用扫描电子显微镜估计晶粒大小, 图 8 是 4500 \AA 厚的 Nb 膜的扫描电镜照片, 晶粒大小为 $1000 \text{--}2000 \text{ \AA}$ 。



图 7 Nb 膜的透射电镜照片, Nb 膜厚度为 500 \AA , $50000 \times$

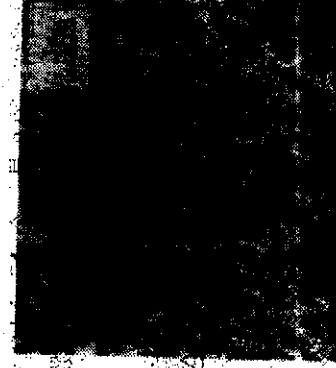


图 8 Nb 膜的扫描电镜照片, Nb 膜厚度为 4500 \AA , $8568 \times$

用电子束蒸发的 Nb 膜在冷却到室温时, 由于膜和衬底的热膨胀系数不一致而产生很大的热应力。我们观察到蒸发在玻璃衬底上的 12000 Å 厚的 Nb 膜, 由于应力的作用自动剥离, 使表层玻璃也剥离下来, 表明热应力超过了玻璃的断裂强度, 估计应力大小为 10^8 牛/厘米² ($\sim 10^3$ 大气压)。对应力与 T_c 的关系有不同的看法^{10,10'}, 尚待进一步的探讨。

三、Nb-NbO₂-Pb 隧道结的制作和研究

1. Nb-NbO₂-Pb 隧道结的制作

我们用电子束蒸发的 Nb 超薄膜作基电极制作 Nb-NbO₂-Pb 隧道结, Nb 膜厚度为 1500—6000 Å, T_c 为 9.0—9.2K。蒸发时衬底温度约 300°C, 蒸发后在 $2-3 \times 10^{-6}$ 托的真空中冷却到室温, 然后在另一台镀膜机中氧化和蒸发上电极。结的图形用掩膜板得到。

我们用三种方法制作氧化位垒层:

(1) 热氧化。在真空空气中热氧化 10—100 分钟。或者先在 5×10^{-7} 托高纯氩气中直流辉光放电清洁 Nb 膜表面, 放电电压约为 1000V, 电流为 100mA, 时间约 5 分钟, 然后在 1×10^{-7} 托的高纯氧气中热氧化 10 分钟, 氧化时温度约为 50°C。也可以先在 5×10^{-7} 托高纯氩气中热氧化 20 秒钟, 放电电压约为 1000V, 电流约为 100mA, 然后在 1×10^{-7} 托的高纯氧气中热氧化 10 分钟。

(2) 直流辉光放电氧化

在氩气中直流辉光放电清洁 Nb 膜表面 (条件与前面相同), 然后在 5×10^{-7} 托的高纯氧气中直流辉光放电氧化 20 秒钟, 放电电压约为 1000V, 电流约为 100mA。

(3) 射频氧化

在一台用真空镀膜机改装成的射频氧化装置中, 先在氩离子中射频溅射剥掉 Nb 膜表面的污染层, 然后在 5×10^{-7} 托 Ar 或 5% O₂ 的混合气体中射频氧化 1—3 分钟, 射频功率约为 120W。溅射 Ar 时, 系统抽真空到 1×10^{-7} 托左右, 蒸发 3000 Å 厚的 Pb 膜作上电极。氧化完后, 系统抽真空到 1×10^{-7} 托左右, 蒸发 3000 Å 厚的 Pb 膜作上电极。表面用光刻胶保护, 测引线用 In 焊接。

2. Nb-NbO₂-Pb 隧道结的特性

我们在 4.2K 和 1.6K 测试 Nb 隧道结的直流 I-V 曲线及其他特性。先在氩气中辉光放电清洁表面, 然后在高纯氧气中热氧化 10 分钟, 中一般都能得到典型的 Nb 隧道结。图 9 是一个 Nb-NbO₂-Pb 隧道结的直流 I-V 曲线, 结面积为 0.3×0.9 mm²。由图可以计算出结的主要特性参数, 如临界电流 I_c , 临界电流密度 J_c , 正常态电阻 R_{ns} , 能隙电压 $V(\Delta_{Nb} + \Delta_{Pb})$ 等:

$$I_c = 1.2 \text{ mA}$$

$$J_c = \frac{\Delta I}{A} = 4 \text{ A/cm}^2$$

$$R_{ns} = \frac{dV}{dI} \Big|_{V=mv} = 0.2 \Omega$$

$$V(\Delta_{Nb} + \Delta_{Pb}) = 2.4 \text{ mV}$$

其中 A 为结面积, ΔI 为能隙电压处单位粒子隧道电流增加的幅值, $\Delta I \approx I_{ms}$ 。

临界电流 I_c 偏小，是由于地磁场没有屏蔽，抑制了超导电流。另外，在能隙附近单粒子隧

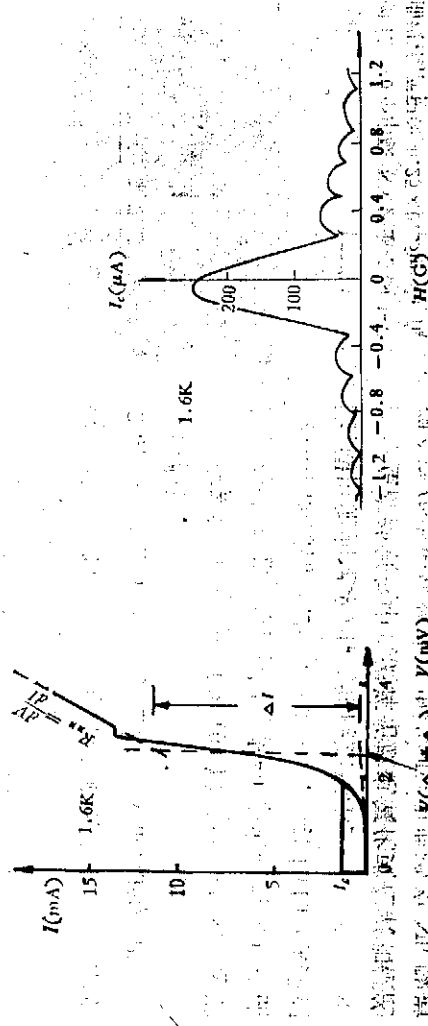


图9 一个 Nb 隧道结的直流 I-V 曲线，结面积为 $0.3 \times 0.9 \text{mm}^2$

道曲线和正常电阻曲线交界处有一个“膝”形的突起，有时可观察到负阻效应，这是由于辉光放电清洗 Nb 膜表面时氩离子注入引起的⁽⁸⁾

图 10 是一个 Nb 隧道结的临界电流与外加磁场关系曲线，结面积为 $0.3 \times 0.9 \text{mm}^2$ ，磁场与结平面平行。由图可见，结的 I_c - H 关系类似于未琼和费衍射曲线，在 $H > 1G$ 处 I_c 随 H 周期性地降为零，表明结的氧化层位垒比较均匀，没有明显的漏洞⁽²⁰⁾。

我们用多重串联结来研究 Nb 隧道结的稳定性。图 11 是 40 个串联结的 I-V 曲线，结面积为 $0.25 \times 0.25 \text{mm}^2$ ，由曲线可以计算出结的平均临界电流和平均结电阻等参数。图 11(a) 是第一次低温实验时在 4.2K 测试的，临界电流平均值为 $I_c = 0.8 \text{mA}$ 。(b) 是在

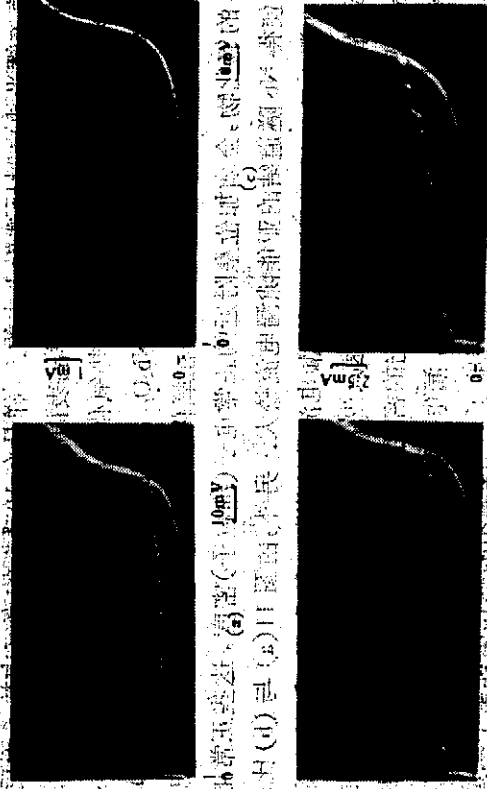


图 11 40 个串联 Nb 隧道结的 I-V 曲线，结面积为 $0.25 \times 0.25 \text{mm}^2$ 。(a)、(b)、(c) 第一次低温实验，(d) 经过 61 次热循环和在室温存放 205 天之后低温实验的 I-V 曲线。图中 I_c 为临界电流， R 为结电阻。(a) 4.2K; (b) 1.6K; (c) 1.6K; (d) 1.6K

1.6K 测试的, $\bar{I}_c = 1\text{mA}$. (c) 是加一个平行于结平面的 5G 的磁场后测试的, 超导隧道电流被磁场抑制变为零, 表明结的氧化层比较均匀. (d) 是经过 61 次室温-4.2K 之间的热循环, 并且在室温下保存 205 天后, 在 1.6K 测试的, 除了 \bar{I}_c 增加 2 倍 (结电阻减小 2 倍) 之外, I-V 曲线的形状没有明显变化.

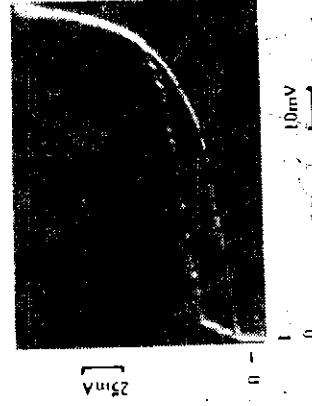


图 12 40 个串联 Nb 隧道结的 I-V 曲线, 结面积为 $0.25 \times 0.25\text{mm}^2$, 在 4.2K 测试

在室温空气中热氧化 10 分钟制作的 Nb 隧道结, 特性往往不好, 图 12 是 40 个串联结的 I-V 曲线, 结面积也是 $0.25 \times 0.25\text{mm}^2$. 与图 11 的曲线相比, 漏电流明显增加, 同时能隙变小.

在高纯氧气中直流辉光放电氧化或在氧和氩的混合气体中射频氧化, 也能制作出典型的 Nb 隧道结.

3. 氧化位垒层的成分

我们用 XPS 分析了在不同氧化条件下 Nb 膜表面氧化层的成分. 在室温空气中热氧化 10 分钟的 Nb 膜表面的 XPS 曲线中, Nb_{5s} 峰最强, 还有 Nb_{2p}O₅, Nb_{5d} 和 Nb_{4d} 等几种 Nb 的氧化物峰. 通过改变光电子的检测角可以估算出氧化层的厚度 $d \sim 18-20 \text{Å}$, 表明这种氧化层比较薄, 而且成分比较复杂, 除 Nb₂O₅ 外, 还有低价的 Nb 氧化物. 由于 NbO 是超导体, 它的临界温度 $T_c \sim 1.4\text{K}$, 它与 Nb₂O₅ 混合后 $T_c \sim 1\text{K}$, 与 Nb 混合后 $T_c \sim 6\text{K}^{(20)}$. 因此用这种方法制成的隧道结漏电流较大, 特性不好.

在高纯氩气中清洗表面后, 再在高纯氧气中热氧化 10 分钟的 Nb 膜, 表面以 Nb₂O₅ 为主, 也有少量低价的 Nb 氧化物, 氧化层厚度 $d \geq 30 \text{Å}$. 另外还有几 Å 厚的 PbO, 可能是氩气中直流辉光放电时反射射上去的. 样品在 10^{-3} 托的真空中共存 6 天后再作 XPS 分析, 表面的氧化层全部变成 Nb₂O₅. 样品表面在氩离子中射频刻蚀 4 分钟后, Nb₂O₅ 变少, NbO 变为主要成分. 在纯氧气中热氧化形成的氧化层以 Nb₂O₅ 为主, 所以制成的超导隧道结特性较好. 但是这种膜在 Nb₂O₅ 与 Nb 的界面上仍然存在 NbO, 由于 Nb 的相干长度 ξ 较短 (只有 20 Å 数量级), 在氧化层附近 ξ 的距离内存在具有正常导体性质的低价 Nb 的氧化物, 会增加位垒附近的正常电子 (准粒子) 密度, 这些正常电子可以参与隧道过程, 使得 Nb 隧道结的亚能隙漏电流较大. 另外, 由图 11(a) 与 (b) 比较可以看到, Nb 隧道结在温度从 4.2K 降到 1.6K 后, 漏电流稍有增加, 这和纯或 Pb 合金隧道结的情况恰好相反. 后者随温度下降漏电流迅速减少, 这是由于 Pb 或 Pb 合金隧道结中漏电流的机构主要是超导体中热激发的准粒子, 它的密度随温度下降而有效衰减, 因此温度降低时漏电流迅速减小. 但是在 Nb 隧道结中, 漏电流随温度的降低而类似于正常导体的行为, 后者的电导随温度降低而增加. 这也说明了 Nb 隧道结的氧化层位垒中或位垒附近存在具有正常导体性质的成分. Nb 隧道结在经过反复热循环和长期室温保存后, 临界电流增加, 可能是由于氧化层中的 Nb₂O₅ 与上下电极中的 Pb 和 Nb 发生反应, 使得部分的 Nb₂O₅ 转变成低价的 Nb 氧化物的结果.

Nb 的氧化过程相当复杂, 氧化位垒层的成分不仅与氧化条件有关, 而且与 Nb 膜的

制作过程, 表面初始状态以及上电极的性质等许多因素有关, 另外, 在结制作完之后, 氧化层表面吸附的氧气可以使上电极继续氧化, 氧化层本身与上下电极之间也可以发生界面反应, 这些问题有待于进一步深入的研究。

四、结 论

我们的实验结果表明:

(1) 在一般的高真空条件下(真空度为 10^{-5} — 10^{-6} 托), 采取予蒸发吸气、提高蒸发速率和衬底加热等措施, 可以制作出高质量的 Nb 超导薄膜, 膜厚在 1500—12000 Å 范围内, T_c 在 9K 以上, 最高为 9.2K, 接近大块纯 Nb 的 T_c 值。用电子束蒸发制作 Nb 超导薄膜比较方便, 重复性较好, 可以满足制作 Nb 隧道结和 Nb 超导桥梁等需要。

(2) 影响 Nb 超导薄膜 T_c 的主要因素是 Nb 膜中溶解的氧原子等杂质含量, 因此予蒸发吸气、提高蒸发速率、衬底加热去气以及适当增加膜厚等均可以提高 Nb 膜的纯度, 降低杂质含量; 有利于提高 Nb 膜的 T_c 。

(3) 用热氧化、真流辉光放电氧化和射频氧化等方法均可以制作出 Nb-NbO₂-Pb 隧道结。在高纯氧气中热氧化形成的氧化层以 Nb₂O₅ 为主, 制作的隧道结特性较好。在室空气中热氧化形成的氧化层成分比较复杂, 含有多种 Nb 的低价氧化物, 结的特性不好。因此高质量的氧化层位垒, 应当由单一的 Nb₂O₅ 构成, 而且应当尽量减少位垒层与电极界面上 Nb 的低价氧化物形成的过渡区域。

(4) Nb-NbO₂-Pb 隧道结的稳定性较高, 我们的初步结果表明, 40 个串联结在经过 61 次热循环和室温下保存 295 天之后, 除临界电流平均值增加 2 倍之外, I-V 特性没有明显变化。

(5) 表面分析, X 射线衍射和电子显微等方法分析 Nb 膜及氧化层位垒的成分与结构的有效手段, 有助于提高 Nb 超导薄膜和 Nb 隧道结的质量。

王偕文同志协助了 XPS 分析, 陈淑华、汪裕萍同志协助进行扫描和透射电镜的工作, 戴远东同志与作者进行了有益的讨论, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] W. DeSorbo, *Phys. Rev.*, **152**(1963), 107.
- [2] C. C. Koch, J. O. Scarborough and D. M. Kroeger, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 888.
- [3] D. Gerstenberg and P. M. Hall, *J. Electrochem. Soc.*, **111**(1964), 986.
- [4] H. London and G. B. Clarke, *Rev. Mod. Phys.*, **36**(1964), 920.
- [5] E. I. Alessandrini, R. B. Leibowitz and J. M. Viggiano, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(1981), 318.
- [6] L. O. Mullen and D. B. Sullivan, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 2115.
- [7] S. I. Raider and R. E. Drake, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-17**(1981), 299.
- [8] R. F. Broom, S. I. Raider, A. Oosenbrug, R. E. Drake and W. Walter, *IEEE Trans.*, **ED-27**(1980), 1998.
- [9] P. Fowler, *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 3558.
- [10] C. A. Neugebauer and R. A. Ekvall, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 547.
- [11] J. R. Bairden and C. A. Neugebauer, *Proc. IEEE*, **52**(1964), 1234.
- [12] V. A. Labunov, I. M. Iynkov and V. V. Leoneko, *Proc. 7th Intern. Vac. Cong. and 3rd In-*

- tern. Conf. Solid Surfaces (Vienna, 1977), p. 1903.
- [13] O. Hamano and M. Iida, *Thin Solid Surfaces*, **61**(1979), L27.
- [14] J. E. Nordman, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 2111.
- [15] V. Lacquaniti, G. Marullo and R. Vaglio, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**(1979), 593.
- [16] P. K. Hansma, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 1472.
- [17] K. Selwidat and R. D. Finnegan, Proc. 1972 Applied Superconductivity Conf. (Annapolis, Maryland), p. 562.
- [18] R. F. Broom, R. B. Laibowitz, Th. O. Mohr and W. Walter, *IBM J. Res. Develop.*, **24**(1980), 212.
- [19] A. Matsuda, T. Inamura and H. Yoshikiyo, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 4310.
- [20] P. C. Karulkar et al, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(1980), 462.
- [21] P. C. Karulkar, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(1981), 169.
- [22] I. Lindau and W. E. Spicer, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 3720.
- [23] 王偕文、李映雪、吴思诚, "Nb 隧道结的 XPS 表面分析", 待发表.
- [24] 李慕璋、孟小凡, 低温物理, **4**(1982), 34.
- [25] 孟小凡、郭维新、王丽英, 低温物理, **1**(1979), 267.

FABRICATION OF Nb SUPERCONDUCTING FILMS AND Nb JOSEPHSON TUNNEL JUNCTIONS BY ELECTRON-BEAM EVAPORATION

Meng Xiaofan, Cui Guangqi, Li Jiazhong Guo Weizhong Wang Shouzhenq

(Physics Department, Beijing University)

Wu Xiuwen, Zhang Taping, Wei Yumei

(Microelectron Research Laboratory, Beijing University)

Abstract

This paper reports the experimental results of the high quality Nb superconducting films fabricated by electron-beam evaporation at the pressure of 10^{-5} to 10^{-6} Torr. The highest critical temperature of the films is 9.2 K, which is close to that of pure bulk materials (~ 9.3 K). The influence of deposited conditions such as film thickness, deposition rate, substrate temperature and background pressure etc, on critical temperature of the films has been investigated. The composition and structure of the films were analysed using X-ray diffraction, electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The Nb-NbOx-Pb tunnel junctions can be fabricated by either thermal oxidation, or DC and RF glow discharge oxidation. The composition of the oxide barrier has been analysed using XPS. The stability of the Nb tunnel junctions was investigated. There are no obvious changes in the IV characteristics of the 40 series junctions going through 61 thermal cyclings between room temperature and 4.2k, and being kept at room temperature for more than 200 days.