

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 89-2112-M-009-030

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：郭義雄 交通大學電子物理系

共同主持人：溫增明、吳光雄、莊振益、陳登銘

計畫參與人員：王德俊、陳世烽、劉旭禎

一、中文摘要

我們利用同步輻射光量取(110)取向之鈮鋇銅氧(YBa₂Cu₃O₇, YBCO)高溫超導體薄膜的 x 光吸收近邊光譜(x-ray absorption near-edge spectrum, XANES)。在光譜定量分析技術上有一個非常重要的關鍵，即所謂的自我吸收效應校正(self-absorption effect correction)，利用(110)YBCO 的吸收光譜資料，可以檢驗現有的自我吸收效應校正技術是否可以用在 YBCO 之類的銅氧化物光譜分析。另外，x 光電場方向平行 YBCO 薄膜 c 軸(E//c)吸收光譜是首次直接量得，同時也確定了 E//c 光譜的形狀

關鍵詞：吸收光譜、鈮鋇銅氧、高溫超導、自我吸收效應

Abstract

Polarized x-ray absorption near-edge structure (XANES) has been considered a powerful tool to study the unoccupied electronic states in anisotropic compounds. In YBa₂Cu₃O₇ (YBCO), E//c and E//ab spectra are both important to probe the hole carriers at different sites. However, the E//c spectra of the (001)-oriented thin films and single crystals can not be directly measured. In general, the E//c spectra are obtained by an indirect method. Moreover, the absorption spectra analysis involves a crucial technique of correction for saturation or so-called "self-absorption" effect, especially for compounds with strong background absorption. Using (110) YBCO thin films, we have measured the E//ab and E//c polarized O 1s XANES directly and employed the correction technique to eliminate the distortion caused

by the self-absorption effect. The results suggest that the present correction technique for the self-absorption effect may also be applied to the complex compounds of cuprates.

Keywords: YBCO, high-Tc superconductor, XANES, self-absorption effect

二、緣由與目的

對於 concentrated 的樣品或是有基板的薄膜，無法用直接穿透的方法來量取其 x 光吸收光譜，一般多利用電子產率(electron yield, EY) 取代直接穿透方法量取吸收光譜。但是由於電子脫逸而出的深度的限制，EY 只能量到樣品表面的特性，對於表面特性與整體特性不相同的樣品，EY 並不能得到樣品整體的特性。YBCO 高溫超導體的 XANES 就無法利用 EY 量得，而替代方法即為螢光產率(fluorescence yield, FY)。但是利用 FY 得到的 XANES 會有所謂的自我吸收效應的問題，會造成光譜變形，因此在光譜分析上必須針對 self-absorption effect 做校正，目前已發展的校正技術對於特定的金屬(如 Cr)與簡單的氧化物(如 NiO)都已證明是有效的，但是對於 YBCO 這樣複雜的銅氧化物，還未有文獻報導研究現有自我吸收效應校正技術的適用性。

由於 YBCO 的各向異性，E//ab 與 E//c 光譜可用以量測不同位置，如銅氧鏈(CuO chain)與銅氧平面(CuO₂ plane)上氧原子的電子結構。而從吸收光譜可以得到載子密度分布，這些資訊可用以不同元素如 Pr 與 Ca 摻入 YBCO 後對超導性所造成的影響 [3, 4]。但是，(001)c 軸取向 YBCO 薄膜的

E//c 光譜無法直接量測，傳統的方法是旋轉樣品薄膜改變薄膜表面與入射 x 光的夾角，再以計算的方法來算得 E//c 光譜。在這樣的過程中，self-absorption 效應的校正是非常必要且關鍵的。

我們準備了(001)與(110)兩種取向之 YBCO 薄膜用以為實驗樣品，直接量取 E//c 與 E//ab 0 1s 光譜，也利用間接的方法得到 E//ab 光譜。據我們所知這是第一次直接量到 YBCO 的 E//c 光譜。比較直接量得的 E//ab 光譜與利用間接計算的方法得到的 E//ab 光可以檢驗現有的 self-absorption 效應的校正技術是否可以用於高溫超導銅氧化物。同時也比較了(001) 與 (110) YBCO 的光譜差異。

三、結果與討論

實驗的配置圖請見 FIG. 1，除了直接量測得到 E//c 光譜外，利用 E//ab 的實驗配置再依據

$$I(\hat{a}) = I_{E//c} \cos^2(\hat{a}) + I_{E//ab} \sin^2(\hat{a}), \quad (1)$$

可以計算得到另一 E//ab 光譜。

關於 self-absorption 效應的校正則是根據

$$\frac{I_F(E)}{I_o(E)} \propto \frac{\mu_X(E)}{\frac{\mu_{total}(E)}{\cos \alpha} + \frac{\mu_{total}(E_F)}{\cos \beta}}, \quad (2)$$

其中 E 與 E_F 是分別是入射 x-ray 與激發螢光的能量； $I_F(E)$ 是偵測得到螢光產率的強度； $I_o(E)$ 代表入射 x-ray 的強度； $i_X(E)$ 是所要量測元素 X 的吸收係數 (absorption coefficient)； \hat{a} 樣品表面法線與偵測到螢光的夾角； $i_{total}(E)$ 是樣品中所

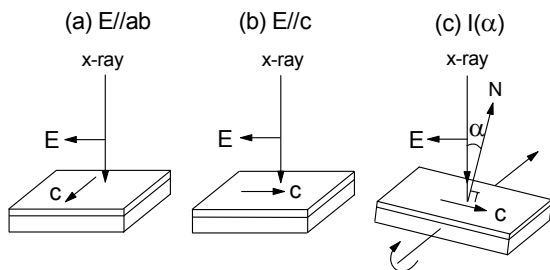


FIG. 1. The geometry arrangement of the incoming polarized x-ray and YBCO(110) thin films.

有元素的吸收係數。

FIG. 2 顯示，原始與經過校正的 E//c 與 E//ab 光譜。如同 FIG. 2(b) 所顯示，(110) YBCO 薄膜 E//c 光譜的 pre-edge 部分形狀可以明確地確定，這對於 YBCO 的 apical oxygen 的電子結構研究有很大的幫助。這兩個光譜的比較也顯示，如果我們在這裡所使用的 self-absorption 效應的校正技術是有效的，那麼未經校正的光譜的變形是不能忽略的。尤其是在 pre-edge 能量範圍部分，對於載子濃度的分布計算，self-absorption 效應的校正是非常必要的。

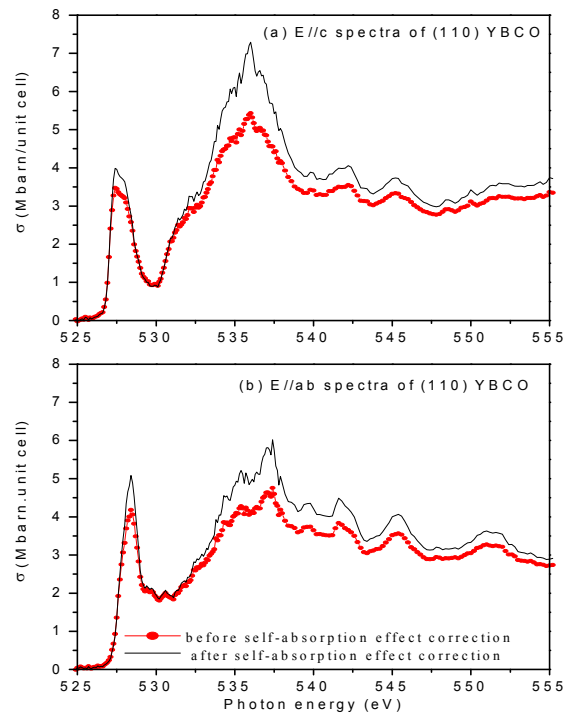


FIG. 2. The (a) E//c and (b) E//ab XANES of the (110)-oriented YBCO thin film. Both spectra before and after self-absorption effect correction are depicted.

FIG. 3(a) 所示 $I(\hat{a})$ of $\hat{a} = 60^\circ, 75^\circ$ 的光譜。光譜隨著角度的改變而變化是由於 YBCO 的各向異性與 self-absorption 效應所造成的變形。而利用間接方法與 Eq. 1 計算所得的 E//ab 光譜則顯示於 FIG. 3(b)，直接量得的 E//ab 光譜與間接得到的 E//ab 光譜的比較可以用來檢驗現有的校正 self-absorption 效應的技術是否可用。

FIG. 4(a)和(b) 則顯示經過 self-absorption 效應校正前與校正後的 E//ab 光譜。很明顯地經過校正後的兩個光譜比較

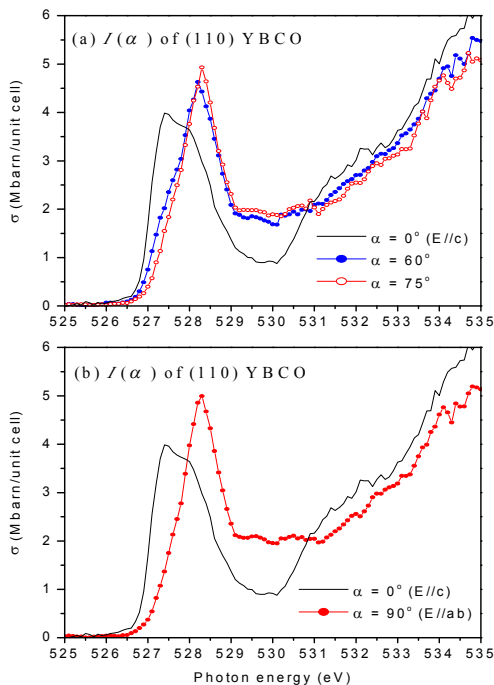


FIG. 3. The approaching process to obtain the E//ab spectrum of (110) YBCO thin film is shown. (a) The spectra $I(\alpha)$ ($\alpha = 60^\circ$ and 75°) are measured by rotating the thin film. (b) The E//ab ($\alpha = 90^\circ$) spectrum is calculated according to Eq.(1). All spectra shown are corrected for the self-absorption effect.

正前要接近許多，這個結果顯示現有的校正技術是可用的。

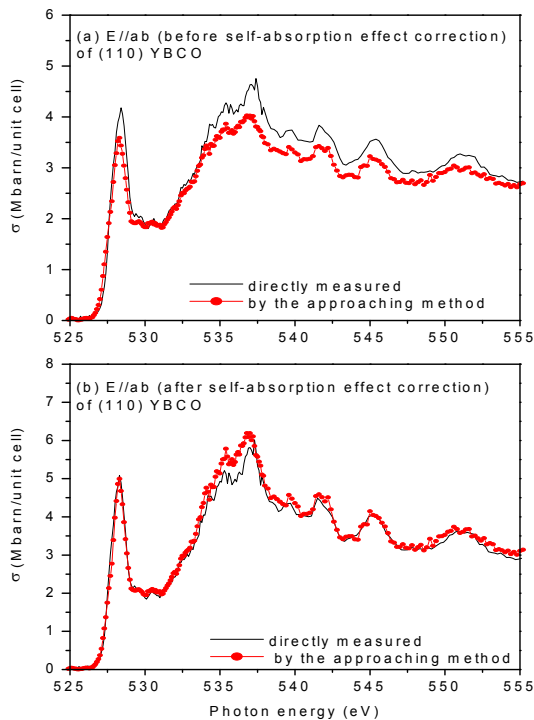


FIG. 4. The comparison of the directly measured E//ab spectrum and the E//ab obtained by the the approaching method is shown in (a) and (b). (a) shows the spectra before the self-absorption effect correction and (b) shows spectra after the self-absorption effect correction.

FIG. 5(a)和(b) 顯示了經過校正的(001)與(110) YBCO 薄膜的 XANES 光譜，兩種樣品 E//ab 與 E//c 光譜的 peak 位置幾乎完全相同，兩種樣品的 E//c 光譜之間的差異可能是由於(110)薄膜樣品中的(103)相所引起的，一般而言，(110)取向的純度無法達到 100 % [5]。無論如何，從這些光譜的比較可以知道我們所準備的(110)薄膜純度非常高。目前我們還不知道造成兩個樣品的 E//ab 光譜的明顯偏離的原因，一個可能的原因是(110) YBCO 薄膜的物理特性基本上就與(001)薄膜並不相同，要解決這個問題需要進一步的研究。

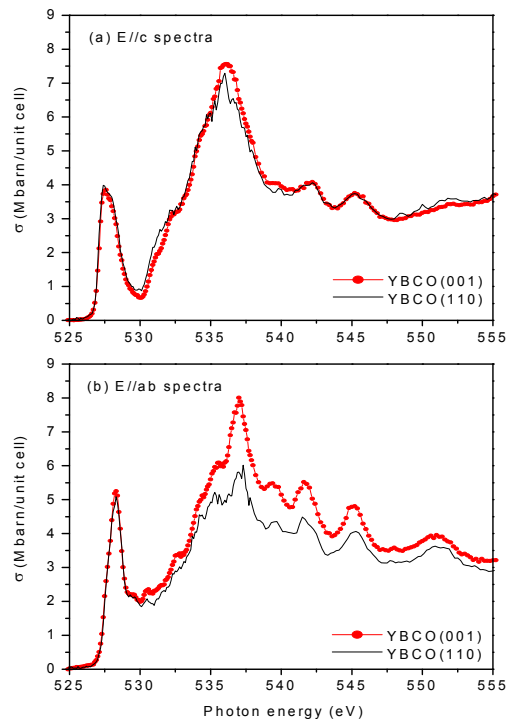


FIG. 5. The (a) E//ab and (b) E//c spectra of (001)- and (110)-oriented YBCO thin films.

四、計畫成果自評

本實驗確定了現有的 x-ray 吸收光譜有關 self-absorption 效應的校正技術可用於 YBCO 等高溫超導銅氧化物，不但對於高溫超導體吸收光譜定量分析技術有非常重要的影響，而且第一次以直接的方法量到 YBCO 薄膜的 E//c 光譜，對於 apical oxygen 的載子分布的研究亦有相當大的幫助。

五、參考文獻

- [1]S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson, and W. Eberhardt, Phys. Rev. B 47, 14103 (1993)
- [2]L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm, and E. Zschech, Phys. Rev. B 46, 3283 (1992)
- [3]M. Merz, N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiss, S. Schuppler, M. Lielwein, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, C.T. Chen, V. Chakarian, Y.U. Idzerda, and A. Erb, Phys. Rev. B 55, 9160 (1997)
- [4]M. Merz, N. Nücker, P. Schweiss, S. Schuppler, C.T. Chen, V. Chakarian, J. Freeland, Y.U. Idzerda, M. Kläser, G. Müller-Vogt, and Th. Wolf, Phys. Rev. Lett. 80, 5192 (1998)
- [5]S. Misat, P.J. King, D. Fuchs, J.C. Villegier, R.P. Champion, P.S. Czerwinka, Physica C 331,241(2000)
- [6] S.P. Chen, J.Y. Juang, K.H. Wu, T.M. Uen, Y.S. Gou (unpublished)
- [7]J.J. Yeh and I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables 32, 1 (1995)