

國立交通大學
物理研究所
碩士論文

過渡金屬氧化物之近緣吸收光譜研究

Investigation on the XANES spectroscopy
of
transition metal oxides

研究生：李佩茹

指導教授：林俊源 教授

中華民國九十八年七月

過渡金屬氧化物之近緣吸收光譜研究

Investigation on the XANES spectroscopy of transition metal oxides

研究生：李佩茹

Student : Pei-Ru Lee

指導教授：林俊源

Advisor : Jiunn-Yuan Lin

國立交通大學
物理所
碩士論文

A Thesis
Submitted to Institute of physics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
physics

July 2009

Hsinchu, Taiwan

中華民國九十八年七月

過渡金屬氧化物之近緣吸收光譜研究

學生：李佩茹

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所碩士班

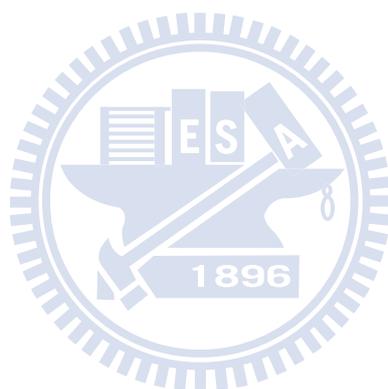
摘要

在本論文中將利用同步輻中心高度極化光源進行變溫的 O *K*-edge 和 Cu *L*-edge X 光吸收光譜(XANES)實驗，探討 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.05, 6.35 \leq y \leq 6.9$) 薄膜的銅氧平面費米能階(Fermi level; E_F)附近能帶之光譜權重(spectral weight)，於偽能隙(Pseudogap)上下之溫區是否有所差異，進而檢證 Philip Phillips et al. (Phys. Rev. Lett. **99**, 046404 (2007))所提出高溫超導體中 Hidden charge $2e$ boson model 之新理論。實驗結果為光譜權重有所變化，與理論定性相符。

本論文亦對 CuCrO_4 和 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (其中 $\text{Re}=\text{Eu}, \text{Nd}$)等樣品進行 XANES 實驗研究。在 CuCrO_4 樣品中進行 Cr *K*-edge 及 Cu *L* 和 *K*-edge 之 XANES 實驗研究，實驗結果此樣品的 Cu 存在著 $\text{Cu}^{1.4+}$ 與 Cu^{3+} 兩種不同價數。

本論文亦在 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (其中 $\text{Re}=\text{Eu}, \text{Nd}$)樣品進行 Co 和 Mn 的 *L*、

K-edge 及 O *K*-edge XANES 光譜實驗，探討不同稀土族化合物其過渡金屬離子之電子組態。實驗結果當 *Re* 不同時其過渡金屬離子價數仍為 $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ 電荷有序狀態，此現象不符合簡單的游離能估計。本論文結果引出在其它不同離子半徑大小的 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 中，此 $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ 電荷有序狀態是否繼續維持的問題。我們也發現當在 *Re*=Eu 與 Nd 的情形下，Mn 的價數稍有不同，此價數的變化與 *Re* 離子大小是否有相關，值得持續探討。



Investigation on the XANES spectroscopy of transition metal oxides

student : Pei-Ru Lee

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of physics

National Chiao Tung University



In this thesis, we measure the x-ray absorption spectroscopy (XAS) at O *K*- and Cu *L*-edge of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ ($x = 0, 0.05, 6.35 \leq y \leq 6.9$) above and below the pseudogap temperature T^* . We compare the spectral weight above and below the pseudogap temperature to testify the theory based on the Hidden charge $2e$ boson model in the high-temperature superconductors proposed by Robert G. Leigh, Philip Phillips, and Ting-Pong Choy (Phys. Rev. Lett. 99, 046404 (2007)). The experimental results support the theory with evidence of the change of spectral weight.

We also measure XAS on CuCrO_4 and $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{Re}=\text{Eu}, \text{Nd}$). By both the Cr K - and Cu L K -edge spectroscopy on CuCrO_4 , we have discovered that the Cu ions have two different valence states, i.e. $\text{Cu}^{1.4+}$ and Cu^{3+} .

We measure XAS at L, K -edge for $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, and use XAS to clarify the valence states of Co and Mn ions in the samples and discuss the electron configurations of transition metal ions in different rare earth compounds. For both $\text{Re}=\text{Eu}$ and Nd , the valence state of the transition-metal ions is $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$. The phenomenon can't be understood by the simple estimation of ionization energy. The results of this thesis raise an issue on the robustness of the $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ state with different Re ionic sizes. Furthermore, the valence state of Mn is slight different between the cases of $\text{Re}=\text{Eu}$ and Nd . Whether the change of the valence state is associated with the ionic size of Re , it is another interesting question to investigate.

謝 辭

感謝我最親愛的家人，每當遭遇逆境時，你們的鼓勵與關懷，是我繼續向前的動力來源。

感謝指導教授林俊源老師這兩年來對我工作態度以及專業素養上的訓練。以及Group中的莊振益老師、溫增明老師、吳光雄老師、羅志偉老師與同步輻射中心的陳錦明老師、李志甫老師、林宏基老師點點滴滴的指導。再者，感謝口試委員吳天鳴老師、陳錦明老師與羅志偉老師於審查過程中給予精闢的建議，使本研究內容更趨詳盡。

感謝同步輻射中心的百科全書小六學姊以及李振民大哥、大磊、興安、天豪、樹智及17c的經理人謝承安，常常在休息時間被我打擾，就像家治學長說的我們應該是最讓你們頭痛的user，感謝你們的協助，使得我的實驗可以順利完成。

感謝Group中的學長姊，昌學長、維仁學長、宗翰學長、雅玲學姊、家治學長謝謝你們不厭其煩在實驗技術與數據分析的細心指導。感謝實驗室一同努力奮鬥、互相鼓勵、打氣的夥伴們崇真、長彧、凱婷、東穎、書楷、悶騷的宗叡、可愛的河豚宣毅、幫我製造一堆令人討厭且麻煩事的家權以及熱心又有氣質的小天使書瑩，那陣子還好有你的出現幫我解決那些討人厭的麻煩事。還要感謝我最辛苦的學弟們昱廷、柏全、嘉偉謝謝你們在我最忙最需要幫助時出現，你們加油!在實驗室這份革命般的情感，是支持我

向前的力量。因為你們大家豐富了我的碩士生活。

特別感謝我專屬的心理諮商師秋秋，你就像小天使般在我須要幫助時即時出現，及我的美女摯友雅筑、嘉容、翊芮、妮妮及韋鈴，三不五時要接我抱怨的電話，我心情不愉快時，陪伴在我身邊、給我力量。感謝關心我的朋友伊如、添財、雁如、智宇、群峰、欣哲、柏源，總是適時打電話來關心我。

最後要感謝的人太多，在此真心感謝所有愛我、關心我的人，謝謝大家一直陪著我。沒有你們，我不可能擁有這小小成果。謹將此論文獻給我摯愛的家人與關心我的人。



目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
謝 辭	v
目 錄	vii
表 次	ix
圖 次	x
第一章 緒論	1
第二章 材料與理論的簡介	3
2.1 鈮鉬銅氧化物之簡介	3
2.1.1 鈮鉬銅氧的晶體結構	3
2.1.2 鈮鉬銅氧之費米能階附近電子結構	5
2.1.3 鈮鉬銅氧的傳導機制	6
2.1.4 偽能隙 (Pseudogap)	6
2.1.5 Hubbard model	7
2.1.6 t-J model	8
2.2 CuCrO_4 之簡介	9
2.3 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之簡介	11
第三章 實驗方法	15
3.1 樣品製備-薄膜製備	15
3.1.1 靶材製備	15
3.1.2 薄膜磊晶	16
3.2 樣品製備-粉末製備	19
3.2.1 $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之製備	19
3.2.2 $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之製備	19
3.3 特性量測之分析、裝置及原理介紹	21
3.3.1 X-ray 繞射分析	21
3.3.2 電阻率量測介紹	21
3.3.3 熱處理流程(控氧)	24
3.3.4 XANES 之原理簡介	28
3.4 校正光譜的曲線擬合	33
第四章 檢驗 Hidden charge $2e$ boson model 之實驗結果與討論	35
4.1 實驗設計	35
4.2 實驗流程	36
4.3 O K-edge XANES 光譜分析	41
4.3.1 光譜曲線擬合結果與文獻理論比較	55

4.4	Cu L_{III} -edge XANES 光譜分析.....	58
第五章	過渡金屬氧化物之光譜實驗結果與討論.....	67
5.1	CuCrO ₄ XANES 光譜分析.....	67
5.2	ReCo _{0.5} Mn _{0.5} O ₃ XANES 光譜分析.....	71
第六章	結論與未來展望.....	79
參考文獻	80

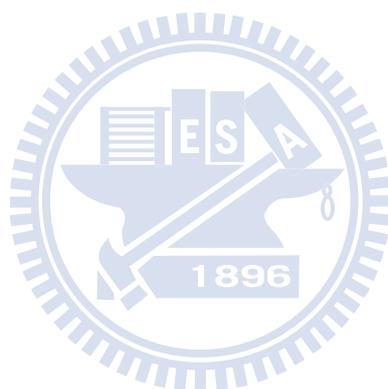


表 次

表 3-1 燒靶條件	16
表 3-2 薄膜製備條件.....	17
表 3-3 薄膜控氧條件.....	27
表 4-1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之銅氧鍊、ZR 與 UHB 面積其單位為 (Mbarn/atom)* eV.....	55
表 4-2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 之銅氧鍊、ZR 與 UHB 面積其單位為 (Mbarn/atom)* eV.....	55
表 4-3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 之銅氧鍊、ZR 與 UHB 面積其單位為 (Mbarn/atom)* eV.....	56
表 4-4 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.7}$ 之銅氧鍊、ZR 與 UHB 面積其單位為 (Mbarn/atom)* eV.....	56
表 4-5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 之 p 值與理論計算預測之 α 和 UHB 之變化.....	57

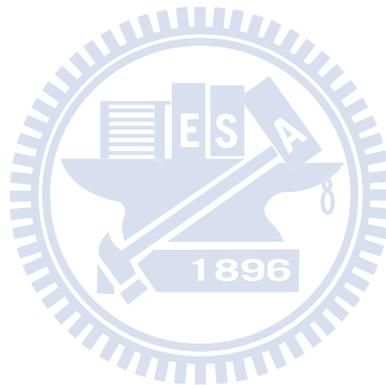


圖 次

圖 1-1 為 Hidden charge 2e boson model 之理論。	2
圖 2-1 為鈮鉬銅氧之晶體結構：	4
圖 2-2 為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ 之晶體示意圖。	4
圖 2-3 銅氧化物費米能階附近電子結構圖：	5
圖 2-4 CuCrO_4 晶格結構圖。	9
圖 2-5 為圖 2-4 中 CrO_4 四面體(tetrahedral)之透視圖。	9
圖 2-6 CuCrO_4 之低溫比熱數據圖。	10
圖 2-7 LaMnO_3 鈣鈦礦結構示意圖。	12
圖 2-8 錳氧化物 ReMnO_3 溫度-稀土離子半徑空間的相圖。	12
圖 2-9 稀土離子半徑大小軌道對稱性之影響。	12
圖 2-10 $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之比熱數據圖。	13
圖 2-11 $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之 FC 模式磁化率數據圖；	13
圖 2-12 $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之比熱數據圖；	14
圖 2-13 $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之磁化率數據圖。	14
圖 3-1 雷射蒸鍍系統裝置圖。	16
圖 3-2 電阻-溫度量測系統裝置圖。	22
圖 3-3(a)電阻四點量測法。	23
圖 3-3(b) van der Pauw 電阻率量測法。	23
圖 3-4 $f(\frac{R_1}{R_2})$ 對 Q 的函數圖。	23
圖 3-5 YBCO 氧相圖。	24
圖 3-6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜與多晶之臨界溫度 T_c 與氧含量 δ 關係圖。	25
圖 3-7 熱處理(控氧)系統裝置圖。	26
圖 3-8 為 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：	29
圖 3-9 以螢光做為自我吸收校正的概念圖：	31
圖 3-10 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。	32
圖 4-1 鈮鉬銅氧相圖。	36
圖 4-2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 薄膜電阻率對溫度相圖。	37
圖 4-3 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.9}$ 薄膜電阻率對溫度相圖。	37
圖 4-4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 與 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.9}$ 薄膜之 x-ray 繞射分析圖。 ..	38
圖 4-5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 薄膜電阻率對溫度相圖。	39
圖 4-6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 薄膜電阻率對溫度相圖。	39
圖 4-7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ 薄膜電阻率對溫度相圖。	40
圖 4-8 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 薄膜電阻率對溫度相圖。	40

圖 4-9 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	42
圖 4-10 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	42
圖 4-11 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	44
圖 4-12 為圖 4-11 採取曲線擬合後之 O K -edge XANES 光譜。.....	44
圖 4-13 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	45
圖 4-14 為圖 4-13 採取曲線擬合後之 O K -edge XANES 光譜。.....	45
圖 4-15 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	46
圖 4-16 為圖 4-15 採取曲線擬合後之 O K -edge XANES 光譜。.....	46
圖 4-17 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	47
圖 4-18 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	48
圖 4-19 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.7}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	49
圖 4-20 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.6}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	49
圖 4-21 入射光電場平行 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	50
圖 4-22 入射光電場平行 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	51
圖 4-23 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	52
圖 4-24 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	52
圖 4-25 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	53
圖 4-26 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	53
圖 4-27 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.7}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	54
圖 4-28 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.6}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。.....	54
圖 4-29 為 Hidden charge 2e boson model 理論計算之預測。.....	56
圖 4-30 α 值與 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6.9$ 、 6.8 、 6.5) 載子濃度 p 值之作圖。.....	57
圖 4-31 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。....	59

圖 4-32 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。	59
圖 4-33 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。 ..	60
圖 4-34 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。 ..	61
圖 4-35 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。 ..	61
圖 4-36 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。 .	62
圖 4-37 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。	63
圖 4-38 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.7}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。	64
圖 4-39 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.6}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。	64
圖 4-40 入射光電場平行 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。	66
圖 4-41 入射光電場平行 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。	66
圖 5-1 室溫下 CuCrO_4 與標準樣品 Cr K -edge 之 XANES 光譜比較。	68
圖 5-2 室溫下 CuCrO_4 與標準樣品 Cu K -edge 之 XANES 光譜比較。	69
圖 5-3 為圖 5-2 能量 $E=8975\sim 8995$ eV 的局部放大。	69
圖 5-4 Cu K -edge 反曲點能量與銅價數關係圖。	70
圖 5-5 室溫下 CuCrO_4 與標準樣品 Cu L_{III} -edge 之 XANES 光譜比較。	70
圖 5-6 變溫下 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與標準樣品之 Mn K -edge XANES 光譜比較。	73
圖 5-7 為圖 5-6 能量 $E=6540\sim 6556$ eV 的局部放大。	73
圖 5-8 變溫下 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與標準樣品之 Mn L -edge XANES 光譜比較。	74
圖 5-9 變溫下 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與標準樣品之 Co L -edge XANES 光譜比較。	74
圖 5-10 變溫下 $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與標準樣品 Co K -edge XANES 光譜。	74
圖 5-11 變溫下 $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與標準樣品 Co K -edge XANES 光譜。	75
圖 5-12 室溫下 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與標準樣品之 Mn K -edge XANES 光譜比較。	75
圖 5-13 為圖 5-12 能量 $E=6540\sim 6556$ eV 的局部放大。	76
圖 5-14 室溫下 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與標準樣品之 Mn L -edge XANES 光譜比較。	76
圖 5-15 為圖 5-14 部分尺度局部放大。	76
圖 5-16 室溫下 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與標準樣品之 Co K -edge XANES 光譜比較。	77

- 圖 5-17 室溫下 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 與標準樣品之 Co *L*-edge
XANES 光譜比較。..... 77
- 圖 5-18 室溫下 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 與 Co^{2+} 樣品之 O *K*-edge
XANES 光譜比較。..... 78
- 圖 5-19 室溫下 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 與 Mn^{4+} 樣品之 O *K*-edge
XANES 光譜比較。..... 78



第一章 緒論

自 1986 年高溫超導體(high T_c superconductor , HTSC)被發現以來，科學界在高溫超導體上發現許多不同於傳統超導體之性質，其中微觀物理機制及其正常態和超導態之性質、費米面之形狀及偽能隙(pseudogap)隨著載子濃度變化之曲線，乃科學界中目前極力探索之研究方向。

Philip Phillips 等人於 2007 年發表的論文提出在高溫超導體中 Hidden charge $2e$ boson model 之新理論[2]，指出位於偽能隙(Pseudogap)溫區上的費米能階(Fermi level ; E_F)附近能帶之光譜權重(spectral weight)，會小於偽能隙(Pseudogap)溫區下，如圖 1-1。角分析光電子能譜(ARPES)[4]已使用 Hidden charge $2e$ boson model 解釋數據，然而目前尚未有任何實驗直接檢驗此理論。

另外 $ReMn_{1-x}Mn_xO_3$ 為傳統的 perovskites ABO_3 結構， Re 為 Eu 、 Nd 和 La 之非磁性元素， M_{1-x} 和 M_x 為過渡金屬離子。Goodenough *et al.*[31] 和 Jonker[3] 對 $LaCo_xMn_{1-x}O_3$ 建立了一些基礎特性，他們假設在樣品中的 Co^{3+} 為低自旋態 (low-spin state , d^6 , $S=0$) 和來自 $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ (d^4 , $S=2$) 鐵磁性超交換作用 (superexchange interaction) 之自發性磁量。Jonker 假設 $LaCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 之過渡金屬離子會有不同價數產生，如 Mn^{3+}/Co^{3+} 或 Mn^{4+}/Co^{2+} 電荷有序排列狀態

[32]。在 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 中具有許多不同的物理現象存在不同價數的過渡金屬離子和自旋態(spin state)，而 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與 $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 同系列，故欲探討不同稀土族化合物其過渡金屬離子之價數發生的物理現象。

在實驗方法上，XANES (x-ray absorption near edge structure) 是分析材料空軌域電子組態(電洞)上直接且強而有力的工具，故使用此方法對以上兩個議題作探討。

本篇論文架構安排如下：第一章為緒論；第二章為將對鈮銀銅氧化物、 CuCrO_4 及 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 等材料作簡介；第三章為實驗方法；第四章為檢驗 Hidden charge 2e boson model 之實驗結果與討論；第五章為過渡金屬氧化物之光譜實驗結果與討論；第六章為結論與未來展望。

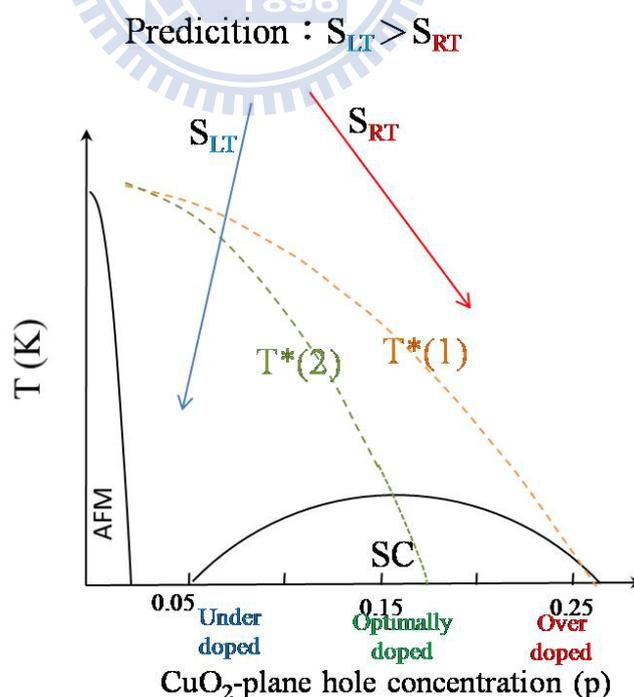


圖 1-1 為 Hidden charge 2e boson model 之理論； $T^*(1)$ 、 $T^*(2)$ 為不同預測之偽能隙， S_{RT} 為室溫 Zhang-Rice band (ZR) 之光譜權重， S_{LT} 為低溫 ZR 之光譜權重。

第二章 材料與理論的簡介

本章節中將對鈮鉕銅氧化物、 CuCrO_4 及 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (其中 $\text{Re}=\text{Eu}$ 、 Nd) 等材料作簡介。

2.1 鈮鉕銅氧化物之簡介

本章節中將說明鈮鉕銅氧化物之結構與其傳導機制，及對偽能隙 (Pseudogap)、Hubbard model 和 t -J model 之簡介。

2.1.1 鈮鉕銅氧的晶體結構

鈮鉕銅氧化物 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $6 \leq y \leq 7$) 乃是具有高度異向性的晶格結構，如圖 2-1 (a)、(b)，其結構稱之為鈣鈦礦結構 (perovskite) [1]，主要是由兩層 $\text{Cu}(1)\text{O}(1)$ - $\text{BaO}(4)$ 上下夾住 $\text{Cu}(2)\text{O}(2)$ - Y - $\text{Cu}(2)\text{O}(3)$ 層，如圖 2-2。而在 $\text{Cu}(2)$ - $\text{O}(2,3)$ 所形成的平面結構稱之為銅氧面 (CuO_2 plane)，也是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的導電層。當氧含量高時，會於 b 軸方向形成 $\text{Cu}(1)$ - $\text{O}(1)$ - $\text{Cu}(1)$ 的鏈狀結構，稱為銅氧鏈 (Cu-O chain)，當含氧量降低時，結構會發生由 orthorhombic 到 tetragonal 的相變 [6]。若 $y > 6.3$ 時鈮鉕銅氧將會從絕緣性轉變為超導性 [7]。而沿著 c 軸方向的 $\text{O}(4)$ ，則稱之為軸向氧 (apical)。

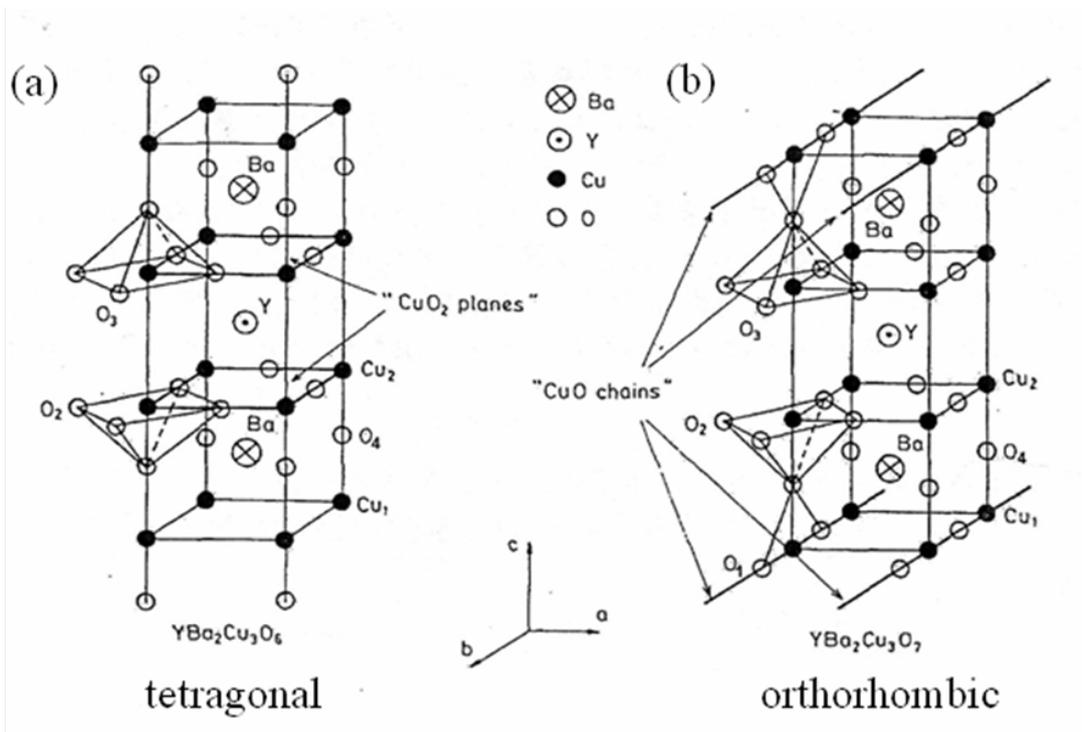


圖 2-1 為鈣鋇銅氧之晶體結構：(a) 為 YBa₂Cu₃O₆ 絕緣體；
 (b) 為 YBa₂Cu₃O_{6.93} 超導體。 [1]

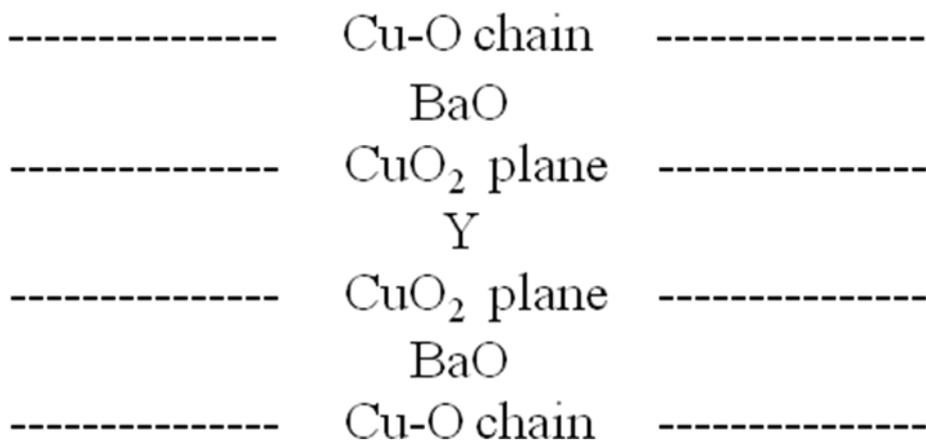


圖 2-2 為 YBa₂Cu₃O_{6.93} 之晶體示意圖。

2.1.2 鈮鉕銅氧之費米能階附近電子結構

銅氧化物中的銅氧面之費米能階(Fermi level; E_F)附近能帶，主要是由 O $2p_\sigma$ 與 Cu $3d_{x^2-y^2}$ 混成所貢獻[9]，其中組成三個能帶的能量由高至低分別為 upper Hubbard band(UHB)、Zhang-Rice band(ZR)[10]和 lower Hubbard band(LHB)。UHB、ZR band 和 LHB 皆由 O $2p$ 與 Cu $3d_{x^2-y^2}$ 的電子混成所貢獻。其中 ZR band 是導電帶，LHB 為價帶。

如圖 2-3，當超導體未摻入電洞時，電子填滿 ZR band 與 LHB，此時 UHB 為空，則將會呈現絕緣特性。當摻入電洞（如在 YBCO 增加氧含量）時，則會在導帶（ZR band）出現未填滿之軌域，而形成 p-type 超導體。

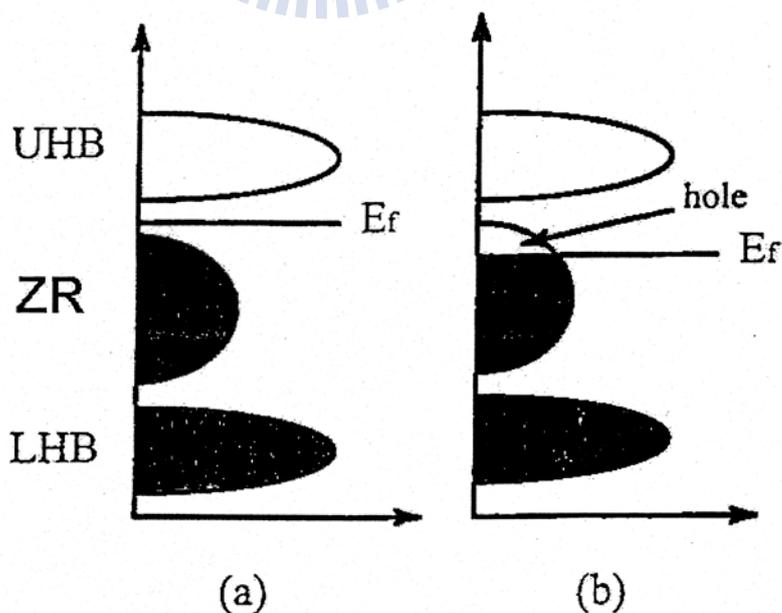


圖 2-3 銅氧化物費米能階附近電子結構圖：(a)價帶上無電洞（絕緣體）；
(b)價帶上有電洞（超導體）。

2.1.3 釔鋇銅氧的傳導機制

在缺氧的樣品中，銅氧面上的銅離子(Cu^{2+})具有(d^9)電子軌域，並對鄰近的銅離子具有強的反磁性，此時銅氧面為絕緣，當增加銅氧面載子（電洞）的數目，如以二價的原子取代原本三價的原子或增加 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 中的氧，如同在銅氧面當中加入 O^{2-} 成分形成 Cu-O 鍵，銅氧面為了維持電荷平衡，電子將從銅氧面離開，留下具移動性的電洞（失去電子），於是開始具導電之特性。當電洞在臨界溫度 T_c 以下產生了 Cooper pairs，因此才開始具有超導性[8]。

我們可將銅氧化物超導體視為用銅氧面分隔載子庫的架構，而 Cu-O 鍵可以被視為載子庫，其具有傳遞載子進入銅氧面的功能，故我們可以直覺的想像由載子庫傳遞載子到銅氧面上，銅氧面才開始具有導電之特性。

2.1.4 偽能隙 (Pseudogap)

偽能隙的發現最早是由低摻雜(underdoped)中的銅氧化物，經由 NMR 的實驗發現銅氧化物在正常態(normal state)中，於某特定溫度(T^*)下之 Fermi level 附近時，可由電荷和自旋在激發光譜上其狀態密度(Density of state)明顯地變少之現象推測似乎有一個能隙產生，但是仍可保持金屬之特性，故

稱之為「偽能隙」，而從其它實驗中，如中子繞射、傳輸特性、比熱、自旋磁化率、光導率、穿隧光譜、拉曼光譜及角分析光電子能譜(ARPES)等，也可量測到偽能隙。由電阻率與溫度之相圖可判別出偽能隙溫度(T^*)，其定義為當溫度由高溫區往低溫區移動，電阻率與溫度之變化趨勢開始呈現非線性之溫度即為偽能隙溫度(T^*)。

一般認為超導態的發生，一定要符合兩項要素，一為電子與電子之間必須要形成庫柏對(Cooper pair)，另一要素則是庫柏對中的相位要一致，當兩者皆符合時才能形成超導態。偽能隙的存在，直到光電子能譜實驗，才直接被證明出來，因為光電子能譜可量測出對應於電子對中束縛能的正常態之能隙，如同在低摻雜銅氧化物於 $T > T_c$ 時將具有超導載子。然而這些超導載子的相位於此時並無長程相干性(long-range coherence)，使之無法形成超導，唯有當 $T < T_c$ 時，超導載子的相位能克服熱擾動之影響，且具有長程相干性，此時超導特性才能發生。

由於偽能隙仍有一些特性未完全被解釋，如偽能隙於過摻雜(overdoped)的銅氧化物中到底會不會進入超導態？若進入超導態是否被抹滅掉？現今尚無定論，是故此乃為超導領域中即重要研究之題材。

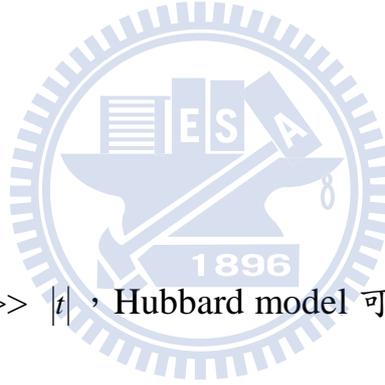
2.1.5 Hubbard model

Hubbard model 為描述強關聯系統中較簡易之模型，其式如下：

$$H = - \sum_{\langle i, j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_i \hat{n}_i \quad (2-1)$$

其中，H 為 Hamiltonian 量，而 $c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}$ 為具有自旋 σ 處在電子態上 Ψ_i 電子的產生 (creation operator) 與湮滅 (annihilation operation) 算符， $\langle i, j \rangle$ 表示對近鄰座位求和， $t_{ij}=1$ ，當 i, j 為最近鄰；其它情形為零，另外 U 為一對正負自旋電子處於同一座位上的 Coulomb 排斥能（相關能）。式中前項 $-\sum_{\langle i, j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}$ 為單一方向自旋電子佔據某晶格位置中之躍遷運動；則後項 $U \sum_i \hat{n}_i \hat{n}_i$ 為電子與電子之庫倫交互作用力。

2.1.6 t-J model



在強耦合情況 $U \gg |t|$ ，Hubbard model 可以近似成 t-J model：

$$H = - \sum_{\langle i, j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + J_{ij} \sum_{ij} \left(s_i s_i - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \quad (2-2)$$

其中， $J_{ij} = 4 \frac{|t_{ij}|}{U}$ 。另外式中前項 $-\sum_{\langle i, j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}$ 為單一方向自旋電子佔據某晶格位置中之躍遷運動；則後項 $\sum_{ij} \left(s_i s_i - \frac{1}{4} n_i n_j \right)$ 描述 indirect exchange interaction 中，位於 copper sites 自旋 $S=1/2$ 電子的 antiferromagnetic exchange 作用。

2.2 CuCrO₄之簡介

圖 2-4 為 CuCrO₄ 之晶格結構圖，其結構為 CrO₄ 四面體(tetrahedral)夾雙平行之銅氧鏈重覆疊加而成，其中藍綠色為氧、桃紅色為銅，而圖 2-5 為圖 2-4 中 CrO₄ 四面體之透視圖，其中藍綠色為氧、黑色為鉻。由於此樣品於低溫時呈現比熱相變如圖 2-6，且結構上有較特殊的雙平行之銅氧鏈，故欲探討其過渡金屬之電子結構是否與此相變有關。CuCrO₄ 在電化學中常被運用為催化劑。

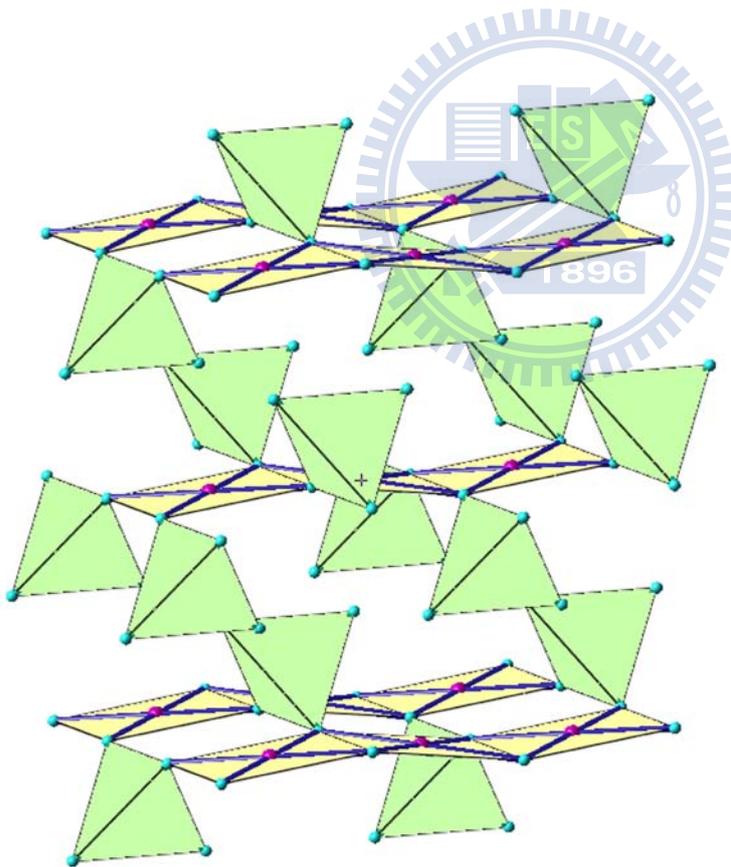


圖 2-4 CuCrO₄ 晶格結構圖。[29]

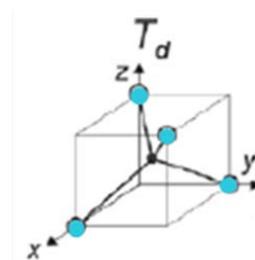


圖 2-5 為圖 2-4 中 CrO₄ 四面體(tetrahedral)之透視圖。

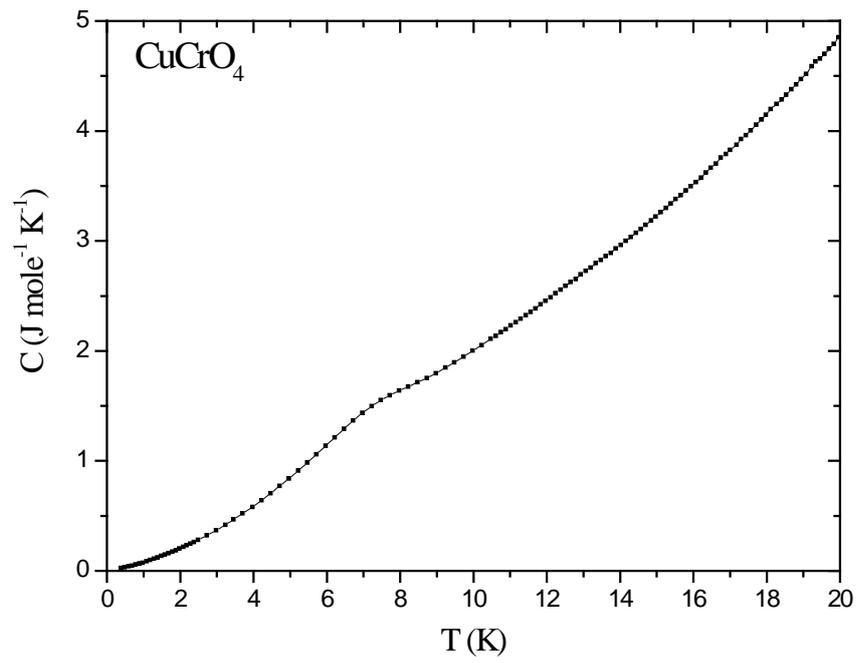


圖 2-6 CuCrO_4 之低溫比熱數據圖。[29]



2.3 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 之簡介

$ReM_{1-x}M_x'O_3$ 為傳統的 perovskites ABO_3 結構如圖 2-7， Re 為 Eu 、 Nd 和 La 之非磁性元素， M_{1-x} 和 M_x' 為過渡金屬離子。Goodenough *et al.* [31] 和 Jonker [3] 對 $LaCo_xMn_{1-x}O_3$ 建立了一些基礎特性，他們假設在樣品中的 Co^{3+} 為低自旋態 (low-spin state) 和來自 $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ (d^4) 鐵磁性超交換作用 (superexchange interaction) 之自發性磁量。Jonker 假設 $LaCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 之過渡金屬離子會有不同價數產生，如 Mn^{3+}/Co^{3+} 或 Mn^{4+}/Co^{2+} 電荷有序排列狀態 [32]。最後 Dass 和 J. B. Goodenough 在 $LaCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 其得其過渡金屬離子之價數為 Mn^{4+}/Co^{2+} 電荷有序狀態 [33]。在 $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ 中具有許多不同的物理現象存在不同價數的過渡金屬離子和自旋態 (spin state)，且 Re 之離子半徑大小會影響磁相變溫度如圖 2-8 及結構上之扭曲 (distortion) 如圖 2-9，而在 $EuCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 此樣品中之比熱與磁化率數據在 $T_c \sim 120$ K 出現相變如圖 2-10、2-11，此變化指出有鐵磁和 spin-glass 的特徵 [11]，及 $NdCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 此樣品中之比熱與磁化率數據亦在 $T_c \sim 120$ K 形成鐵磁態如圖 2-12、2-13，但其比熱數據於 $T \sim 10$ K 時出現另一相變如圖 2-12 其小張插圖 [29]，故欲探討不同稀土族化合物其週圍過渡金屬離子之電子組態。

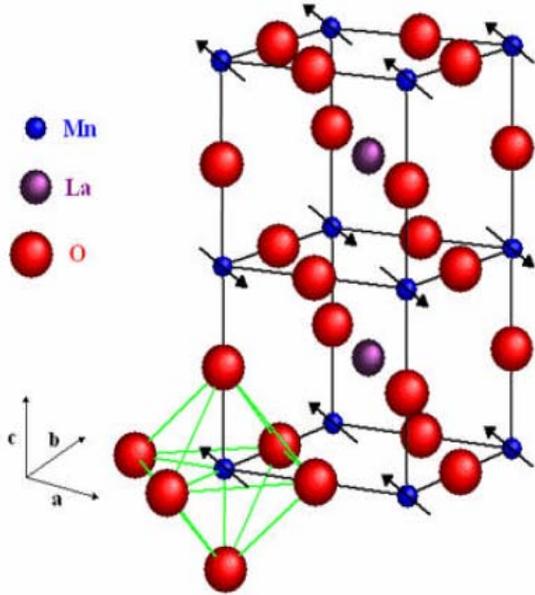


圖 2-7 LaMnO_3 鈣鈦礦結構示意圖。[30]

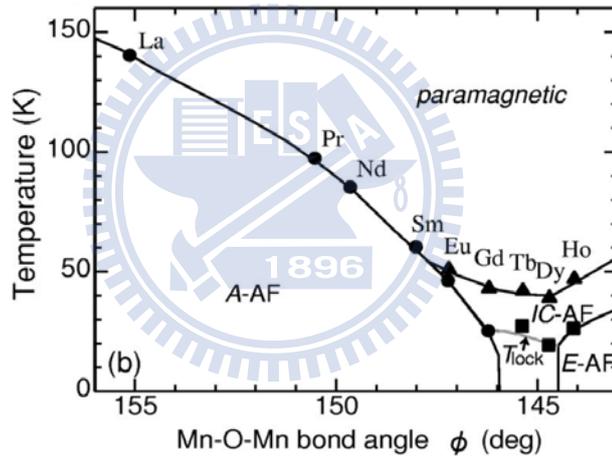


圖 2-8 錳氧化物 $R\text{MnO}_3$ 溫度-稀土離子半徑(相應的 Mn-O-Mn 鍵角)空間的相圖。[34]

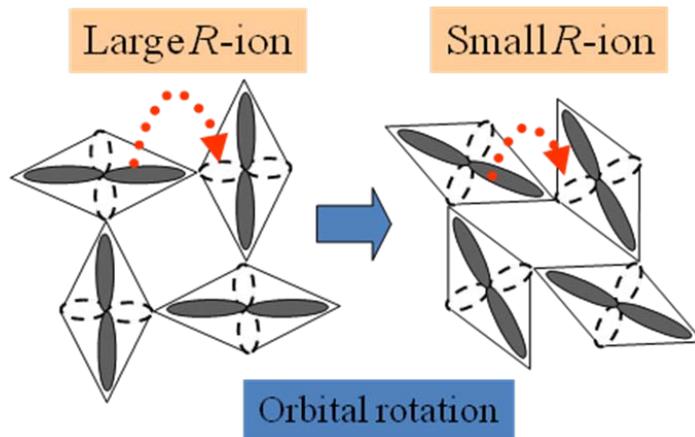


圖 2-9 稀土離子半徑大小軌道對稱性之影響。[34]

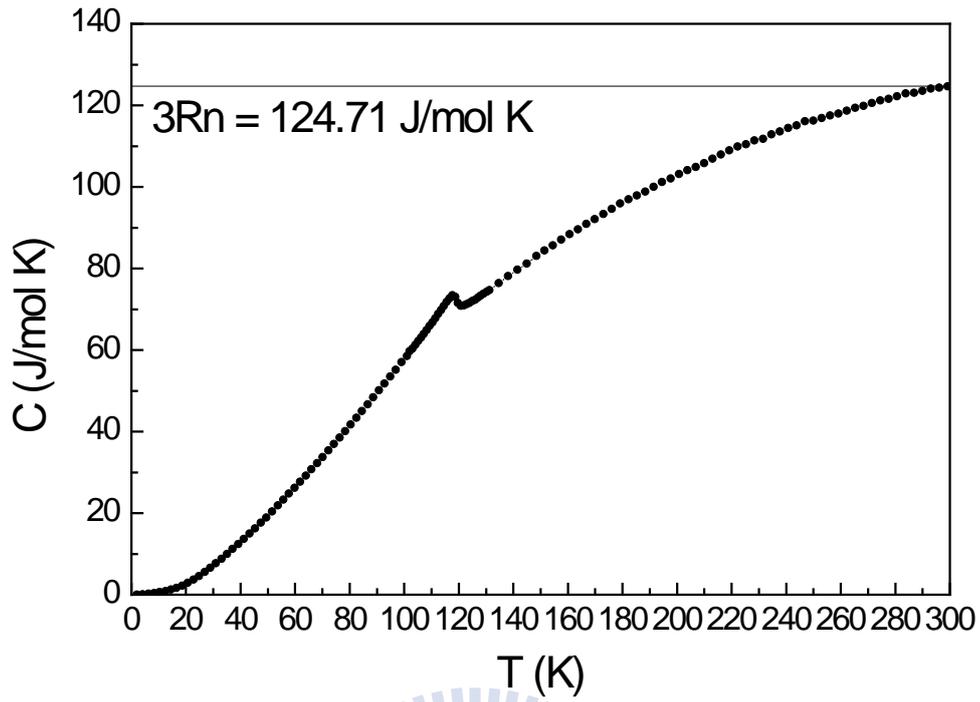


圖 2-10 $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之比熱數據圖。[11]

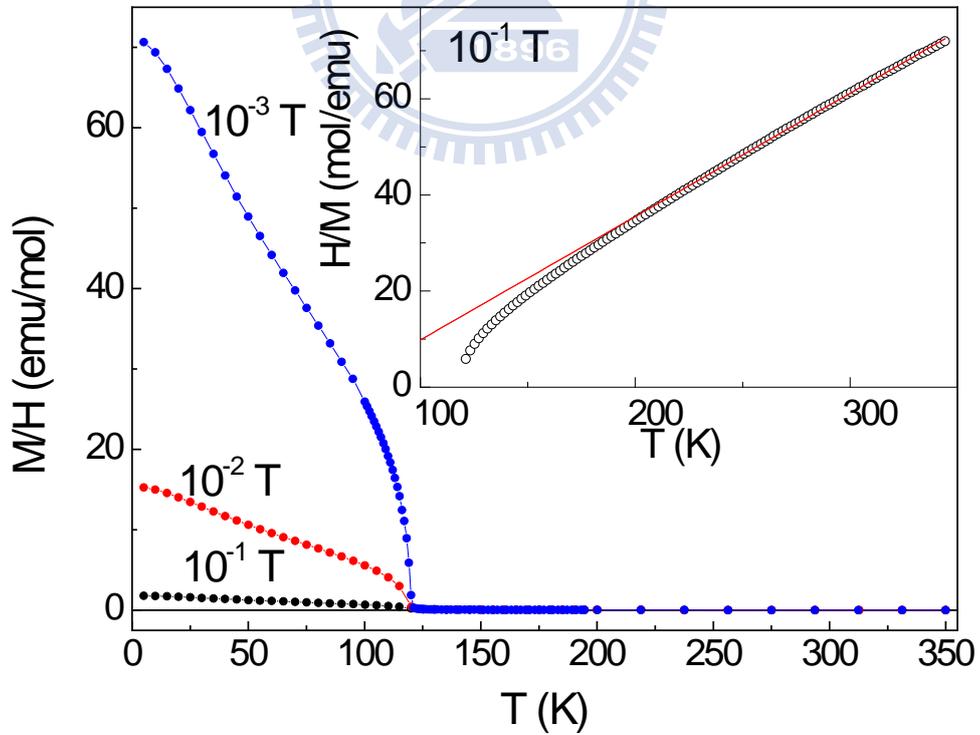


圖 2-11 $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之 FC 模式磁化率數據圖；小張插圖為 $H=10^{-1} \text{ T}$ 、 $T=100 \text{ K} \sim 350 \text{ K}$ 之 FC 模式磁化率數據圖。[11]

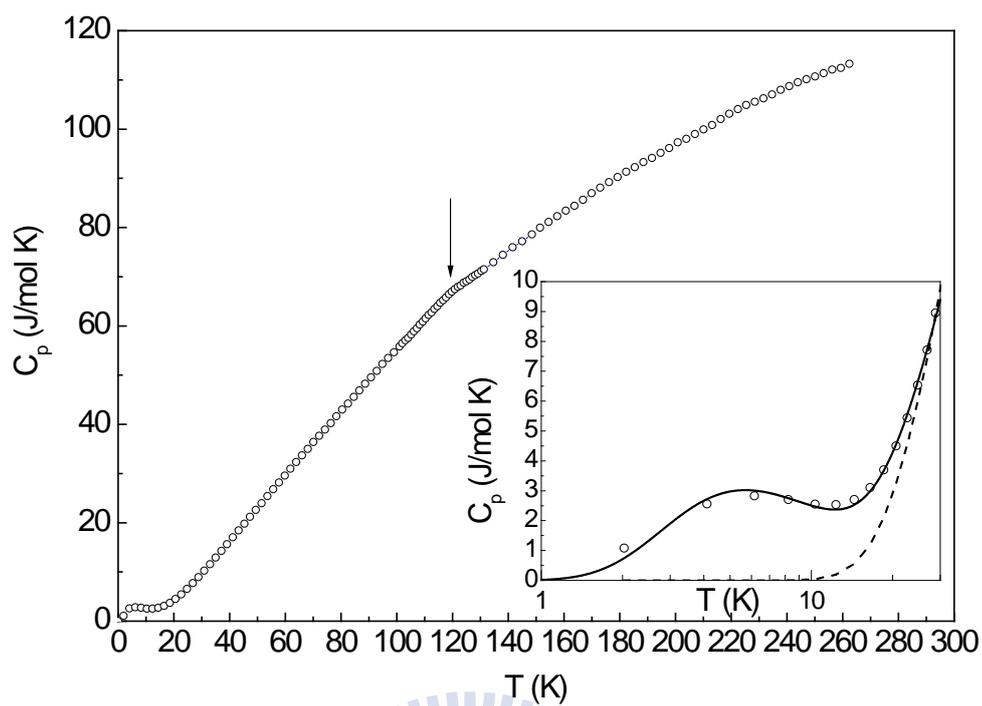


圖 2-12 $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之比熱數據圖;小張插圖為 $T \sim 10$ K 的局部放大。[29]

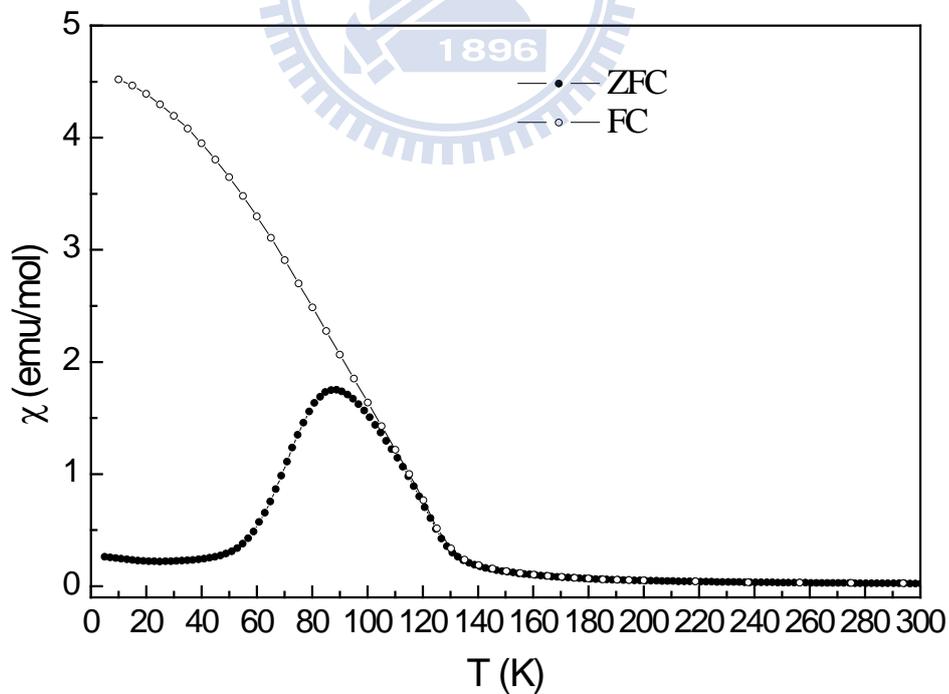


圖 2-13 $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 之磁化率數據圖。[29]

第三章 實驗方法

3.1 樣品製備-薄膜製備

在本節將說明 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ ($x=0$ 、 0.05) 薄膜之製備過程。

3.1.1 靶材製備

靶材製備前須先寫出各化合物(Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO 、 ZnO)之反應式並計算各化合物其分子量之莫耳數 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 並配製每項化合物粉末(其純度高達 99.9% 以上)之克數，且倒入瑪瑙研鉢中研磨均勻後將其倒至氧化鋁坩鍋置入管狀爐當中，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫，在空氣中以高溫($>860^\circ\text{C}$)進行 8 小時粉燒連續粉燒三次，且於每次燒完後再次研磨至均勻粉末，且再提高 10°C 進行粉燒，在粉燒過程中粉末的顏色將逐漸呈現深黑色，其重量與體積也略為減少，此乃碳酸物質揮發失去之結果。粉燒三次後其粉末再以高壓模具壓製成塊，放置於氧化鋁板上，送入管狀爐當中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫，在空氣中以高溫(3^{rd} 粉燒溫度再提高 10°C)進行 24 小時燒結，燒完後量測靶材密度，再持續將塊材搗碎成粉末再壓成塊材繼續置入管狀爐高溫燒結，待達到所需靶材理論密度的 80% 以上。表 3-1 為靶材之粉末與塊

材燒結溫度。

表 3-1 燒靶條件

	粉燒 1 st 溫度	粉燒 2 nd 溫度	粉燒 3 rd 溫度	塊材燒結溫度
YBa ₂ (Cu _{0.95} Zn _{0.05}) ₃ O _y	870 °C	880 °C	890 °C	900 °C

3.1.2 薄膜磊晶

本實驗使用脈衝雷射蒸鍍系統(PLD, Pulse Laser Deposition System)如圖 3-1。此脈衝雷射蒸鍍系統所使用之 KrF 準分子雷射(HyperEx400, Lumonics Excimer Laser)，光源波長為 248 nm，脈衝能量是 400 mJ/pulse，經聚焦後估計雷射脈衝能量密度約為 4 J/cm²，脈衝頻率(Repetition rate) 5Hz，脈衝持續時間(duration) 約 12 ns。

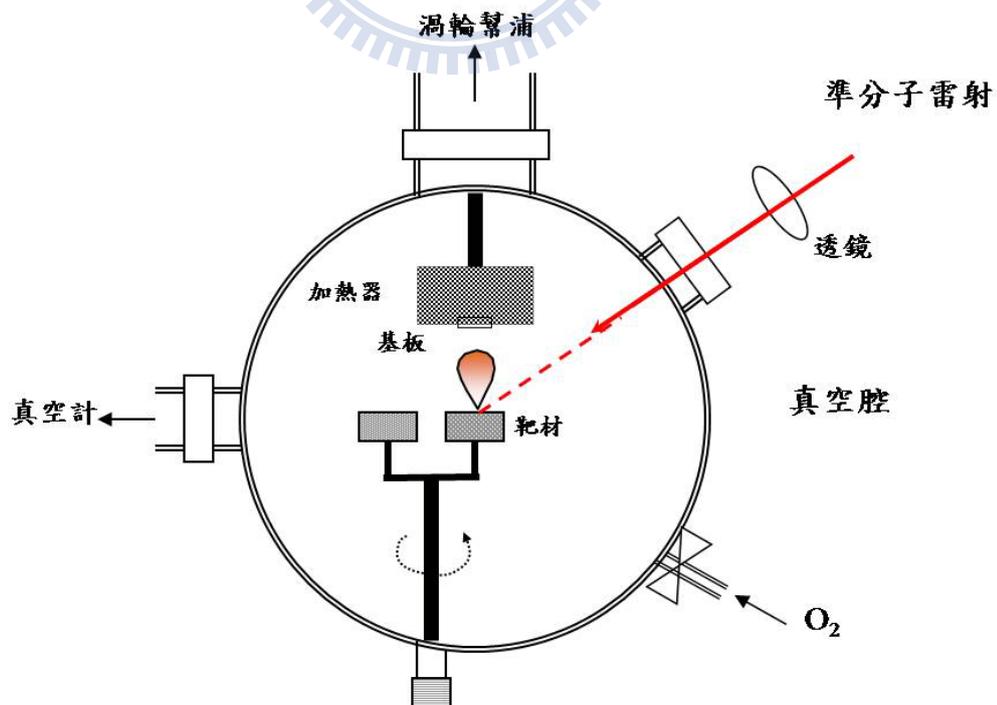


圖 3-1 雷射蒸鍍系統裝置圖。

鍍膜前基板的清潔與鍍膜時基板的溫度、氧壓及雷射能量、基板與靶材的距離及旋轉靶材之轉速等因素均會影響薄膜的品質。因此進行蒸鍍薄膜前，必須先找出成長的最佳條件。表 3-2 為可穩定製備出結構好、均勻度佳的 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.05$) 薄膜之條件。

表 3-2 薄膜製備條件

	蒸鍍溫度(°C)	氧壓(torr)	雷射能量(mJ)	雷射頻率(Hz)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	750	0.3	400	5
$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$	710	0.3	400	5

薄膜磊晶實驗步驟如下：

(a) 基板清潔

1. 將 SrTiO_3 基板放入裝有丙酮(acetone)溶液之燒杯中，再以超音波震盪器去除油質及表面的殘留物，時間約 10 分鐘。
2. 將 SrTiO_3 基板放入甲醇(methanol)溶液中，利用超音波震盪除去表面殘留的丙酮，清洗時間約為 10 分鐘。
3. 將 SrTiO_3 基板放入去離子水溶液中，超音波震盪除去表面殘留的甲醇，時間約為 10 分鐘，最後用氮氣槍吹乾基板正反面。
4. 將乾淨的基板使用高溫銀膠黏貼在加熱器基座上，並在大氣壓力下加熱烤乾銀膠。

(b) 鍍膜步驟其細說如下

1. 對光：利用 Nd:YAG 雷射檢視準分子雷射出光的路徑和位置，使雷射光能打至靶材上，並留意基板須在火焰所能完全涵蓋到的範圍之內。
2. 抽真空：將已烘烤乾並黏有基板之基座放入高真空鍍膜室，開機械幫浦 (Rotary pump) 進行初抽，抽至壓力小於 2×10^{-2} torr 時關機械幫浦閥門，開渦輪幫浦 (turbo pump) 將真空腔抽至 5×10^{-6} torr 以下。
3. 薄膜成長：在加熱至蒸鍍溫度時填充氧氣至高真空鍍膜室，使其壓力為 0.3 torr、雷射功率為 400 mJ/pulse、頻率為 5 Hz，當一切就緒時，即開始旋轉靶材、啟動雷射開始鍍膜，其脈衝次數約為 3000p。真空腔內有一不銹鋼金屬管 (距基板約 4 公分)，能使氧氣經由管口向基板附近噴出，令薄膜能得到足夠的氧含量。靶材與基板的距離約 4 公分左右，故能確保濺鍍到基板上的原子或分子團的數目極少，可在緩慢且均勻的過程進行成長。
4. 冷卻：鍍膜完成時，關掉加熱器，關閉抽真空閘，且於真空腔內通入大量的氧氣，進行淬冷 (quench)，當溫度降至 50 °C 即可拿出樣品。

3.2 樣品製備-粉末製備

在本節將說明 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (其中 $Re=Eu、Nd$) 粉末之製備過程。(樣品由莫斯科大學低溫物理系的 A. N. Vasiliev 教授提供)

3.2.1 $EuCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 之製備

粉末製備前須先寫出各化合物($Eu_2O_3、Co_3O_4、Mn_2O_3$)之反應式並計算各化合物分子量之莫耳數 $EuCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ，並配製每個化合物粉末(其純度高達 99.9% 以上)之克數，倒入瑪瑙研鉢中研磨均勻後，置入高溫爐，於空氣中以高溫($T=1000\text{ }^\circ\text{C}$)進行粉燒，粉燒後其粉末以高壓模具壓製成塊放置於氧化鋁板上，送入高溫爐，於空氣中以高溫($T=1250-1420^\circ\text{C}$)進行 24 小時燒結，以 $100\text{ }^\circ\text{C/h}$ 降溫至室溫[11]。

3.2.2 $NdCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 之製備

粉末製備前須先寫出各化合物($Nd_2O_3、Co_3O_4、Mn_2O_3$)之反應式並計算各化合物分子量之莫耳數 $NdCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ，並配製每個化合物粉末(其純度高達 99.9% 以上)之克數，倒入瑪瑙研鉢中研磨均勻後，置入高溫爐，於空氣中以高溫($T=1000\text{ }^\circ\text{C}$)進行粉燒，粉燒後其粉末以高壓模具壓製成塊放置

於氧化鋁板上，送入高溫爐，於空氣中以高溫($T=1320^{\circ}\text{C}$)進行 24 小時燒結，
以 $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 降溫至室溫[29]。



3.3 特性量測之分析、裝置及原理介紹

3.3.1 X-ray 繞射分析

本實驗利用 X-ray 繞射檢視薄膜之軸向及其晶格常數。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格(Bragg)繞射條件：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (3-1)$$

其中， d 為晶格平面間之距離， θ 為入射光與樣品之間的夾角， λ 為入射光的波長， n 為正整數。



3.3.2 電阻率量測介紹

本實驗室的電阻-溫度量測系統如圖 3-2 所示。在低溫系統方面包括閉路液氦冷凍機(closed cycle liquid helium refrigerator)，一個真空室(chamber)和抽真空的機械幫浦。真空室內有一個銅製試片座(sample holder)，試片座內部下方則有一顆二極體溫度計(Silicon diode thermometer)連接溫控器(Lake Shore DRC-91CA controller)。

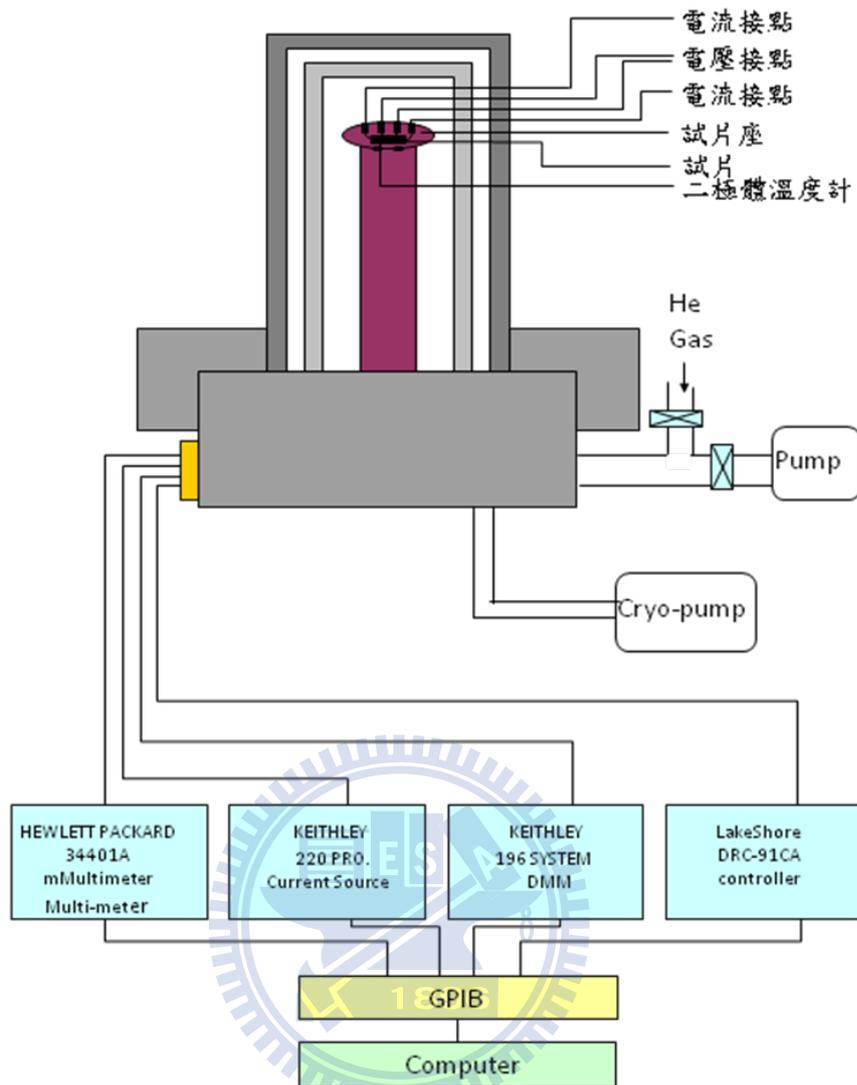


圖 3-2 電阻-溫度量測系統裝置圖。

量測樣品時，先以雙面膠將樣品固定在試片座上，在將樣品上四個條量測線連接於試片座上四個接點，其外側兩點輸入電流，內側兩點則用來量電壓。此法為標準的四點量測法，如圖 3-3(a)所示。此外可利用 van der Pauw 量測法，如圖 3-3(b)所示，此方法利用 α -step 儀器測量膜厚，即可得電阻率。計算如公式 3-2 式：

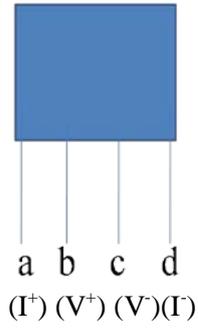


圖 3-3(a)電阻四點量測法

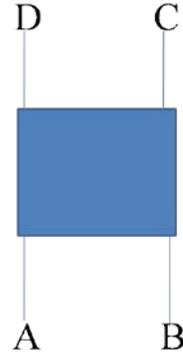


圖 3-4(b) van der Pauw 電阻率量測法。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) \times f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (3-2)$$

其中， R_1 為 AB 之間的電阻或 CD 之間的電阻， R_2 為 BC 之間的電阻或 AD 之間的電阻， d 為膜厚， $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ 為如圖 3-4 所示。

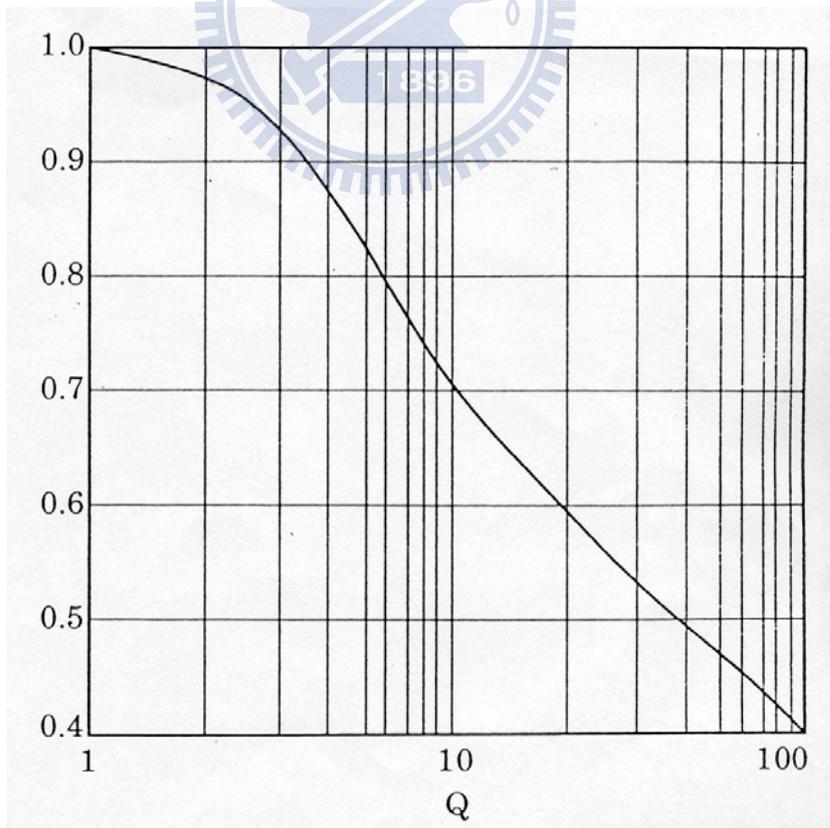


圖 3-5 $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ 對 Q 的函數圖。 ($Q = \frac{R_1}{R_2}$)

3.3.3 熱處理流程(控氧)

(a) 基本概念:

由於薄膜的質量太小無法用化學滴訂法確定其氧含量，因此需將薄膜與塊材一起置於相同控氧條件，當薄膜與塊材相接觸達到平衡後，即擁有相同的氧含量，最後利用化學滴訂法確定塊材的氧含量，即可得薄膜之氧含量。其控氧條件如圖 3-5 所示[15]。氧相圖中標出多個不同氧含量 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($6 \leq y \leq 7$) 塊材溫度與壓力的特定點。將相圖中相同氧含量的點連上，可得到特定點的斜率和截距。根據方程式 3-3 式計算帶入可得連續溫度變化對氧壓之關係，此即為控氧的主要概念。

$$\log P = a \frac{1000}{T} + b \quad (3-3)$$

其中, P 為氧壓， T 為溫度， a 為斜率， b 為截距。

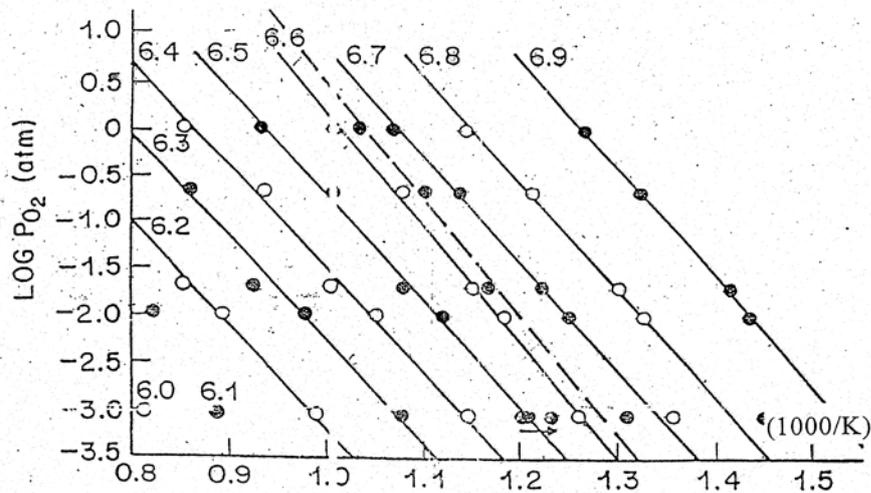


圖 3-6 YBCO 氧相圖。[15]

圖 3-6 說明了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜與塊材中氧含量對臨界溫度的關[16]，因此若知道 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜的 T_c ，再對照此圖，即可得 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的氧含量即確定 y 。

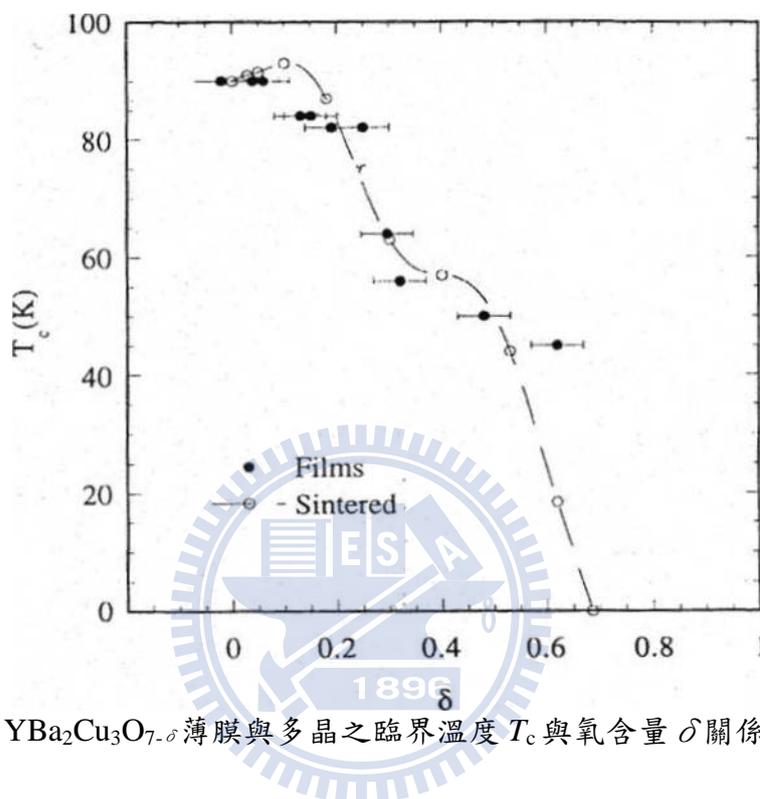
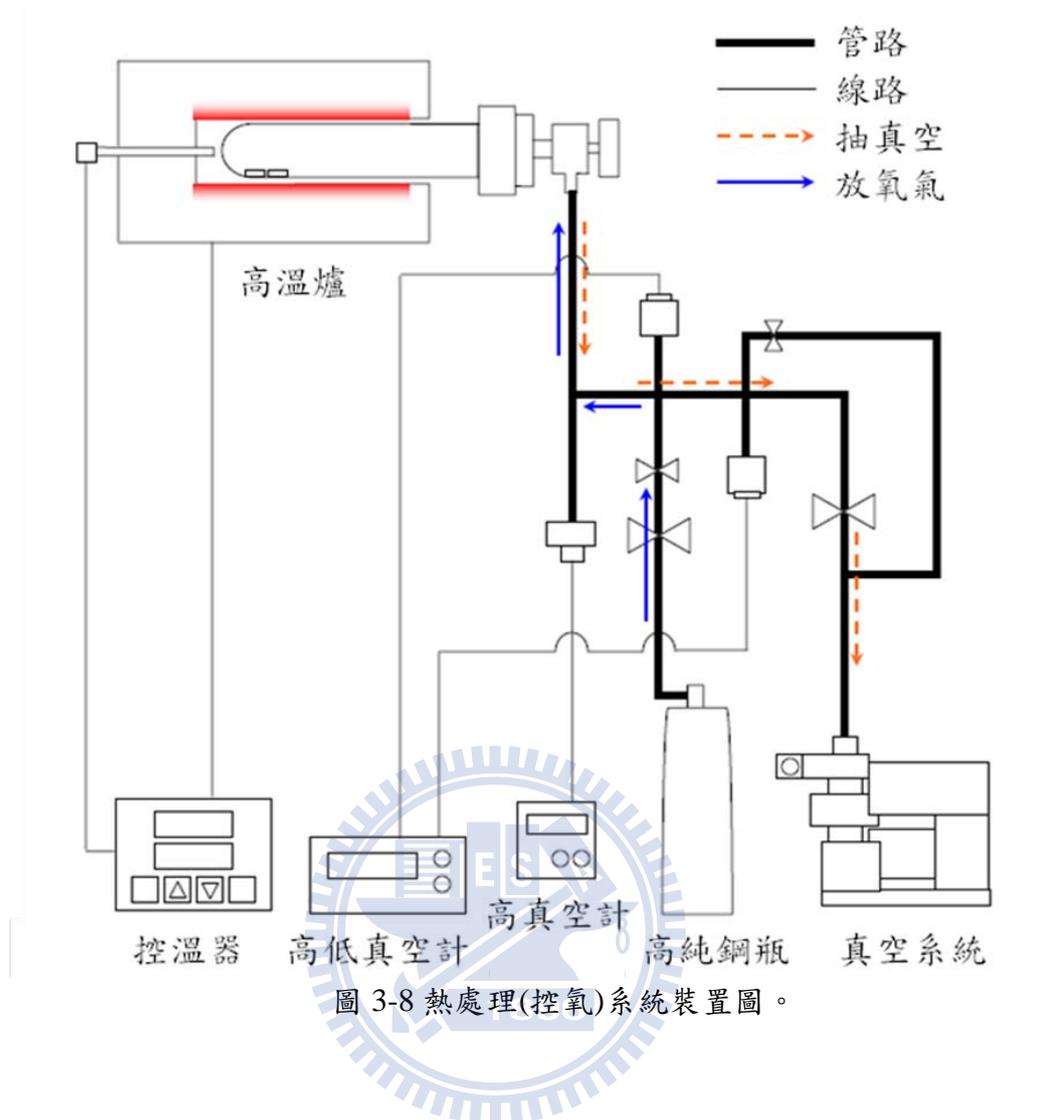


圖 3-7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜與多晶之臨界溫度 T_c 與氧含量 δ 關係圖。[16]

(b) 熱處理(控氧)實驗步驟，系統裝置如圖 3-7 所示：

1. 將薄膜放在石英管內，再將石英管置入高溫爐中。
2. 開始抽真空，當石英管內壓力降至 5×10^{-6} torr 以下，再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速升溫至 450°C ，此時要關掉抽氣幫浦的閥門放氧至目標壓力，進行 60 分鐘的熱處理。
3. 將石英管放入以冰水中進行淬冷(quench)，即完成控氧動作。



(c) 載子濃度計算

過去文獻多以載子濃度 p 值來描述高溫超導之行為，而 p 值被定義為銅氧面上每一個銅原子所分配到對電洞數。高溫超導體中載子濃度 p 與臨界溫度 T_c 之關係如下式。[26]

$$1 - \frac{T_c}{T_{c\max}} = 82.6(p - 0.16)^2 \quad (3-4)$$

其中， $T_{c\max}$ 為該樣品最高之臨界溫度。

表 3-3 薄膜控氧條件

	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.8}	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5}	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.35}
Pressure (torr)	16	2.36	1.33
Temperature (°C)	450	450	450
Time (minute)	60	60	60
<i>T_c</i> (K)	80	55	< 2 K
<i>y</i>	6.8	6.5	6.35

	YBa ₂ (Cu _{0.95} Zn _{0.05}) ₃ O _{<i>y</i>}	YBa ₂ (Cu _{0.95} Zn _{0.05}) ₃ O _{<i>y</i>}	YBa ₂ (Cu _{0.95} Zn _{0.05}) ₃ O _{<i>y</i>}
Pressure (torr)	6.5	7.5	7.02
Temperature (°C)	450	450	450
Time (minute)	60	60	60
<i>T_c</i> (K)	< 15 K	< 15 K	< 15 K
<i>y</i>	6.6	6.8	6.7

3.3.4 XANES 之原理簡介

本實驗將製備完成樣品於國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 中之 6m high energy spherical grating monochromator (6m HSGM) 光束線 BL20A [17], 進行 X 光吸收光譜量測。

3.3.4 (a) XANES 原理簡介

XANES (x-ray absorption near edge structure) 主要為分析材料空軌域電子組態 (電洞) 之工具, 特別是 O 的 *K* edge (O 的 *1s* 到 *2p* 空軌域的吸收), 由光譜中的幾個特定能量上, 可了解能帶載子分佈之情形。從 XANES 光譜分析中可量測兩種數據: 全電子產率 (Total electron yield) 與 X 光螢光產率 (x-ray fluorescence yield), 如圖 3-8。

由全電子產率可得知樣品表面的特性, 因為當 x-ray 照射樣品時會激發內部光電子往樣品的表面移動, 但由於電子與電子間的庫倫作用力之牽制, 會使較深層電子不容易被激發, 只有靠近表層的電子被激發, 藉由電流計檢測其光電流, 可知樣品表面的特性。相對於全電子產率, X 光螢光產率是用來了解材料整體結構的特性分析, 因為 x-ray 將光電子激發後會留下空軌域, 外層的電子將會佔據此空軌域將放出光子而產生螢光。螢光是由光子所組成, 故不會受到庫倫作用力之牽制, 因此可探測較深層之電子結構, 實驗上常利用 X 光螢光產率是來作樣品整體結構的特性分析。

X-ray Fluorescence: An x-ray with energy = the difference of the core-levels is emitted.

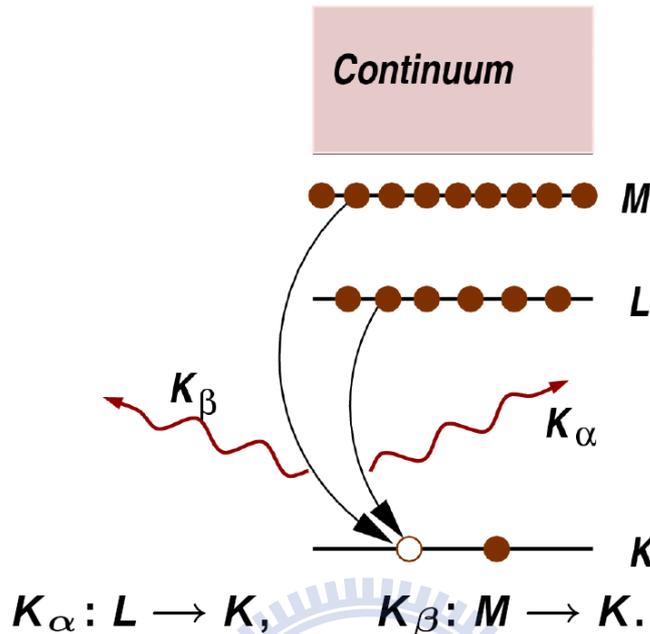


圖 3-9 為 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：X 光打入樣品激發內層電子躍遷至空軌域，外層電子掉至內層電洞因而產生螢光。

3.3.4 (b) 自我吸收光譜 (self-absorption) 校正

當螢光自生成到完全離開樣品過程中仍會被樣品所吸收，此稱之為自我吸收。故須作自我吸收光譜校正。圖 3-9 為兩種極端自我吸收情形，由此可知自我吸收之效應會受到入射角度之影響。經過自我吸收校正後，可得 O 原子之 1s 軌域吸收截面 μ_{oxy} ，計算如公式 3-5 式[19]。

$$\mu_{\text{oxy}}(E) = \frac{I'(E) \cdot P}{f - I'(E)} \quad (3-5)$$

其中，E 為 photon energy， μ_{oxy} 為 absorption cross section of oxygen atoms，

μ_{total} 為 absorption cross section of all elements , E_R 為 fluorescence energy ~
520 eV , F 為 factor 。

另外 ,

$$I'(E) = I(E) - I(520) + f \cdot \mu(520)$$

$$I(E) \equiv \frac{I_R(E)}{I_0(E)}$$

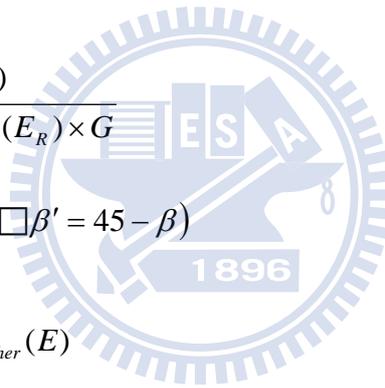
$$P = \mu_{other}(E) + \mu_{total}(E_R) \times G$$

$$f = \frac{I_{600} - I_{520}}{\mu_{600} - \mu_{520}}$$

$$\mu(E) \equiv \frac{\mu_{oxy}(E)}{\mu_{total}(E) + \mu_{total}(E_R) \times G}$$

$$G = \frac{\cos \alpha'}{\cos \beta'} (\alpha' = 45 - \alpha \quad \beta' = 45 - \beta)$$

$$\mu_{total}(E) = \mu_{oxy}(E) + \mu_{other}(E)$$



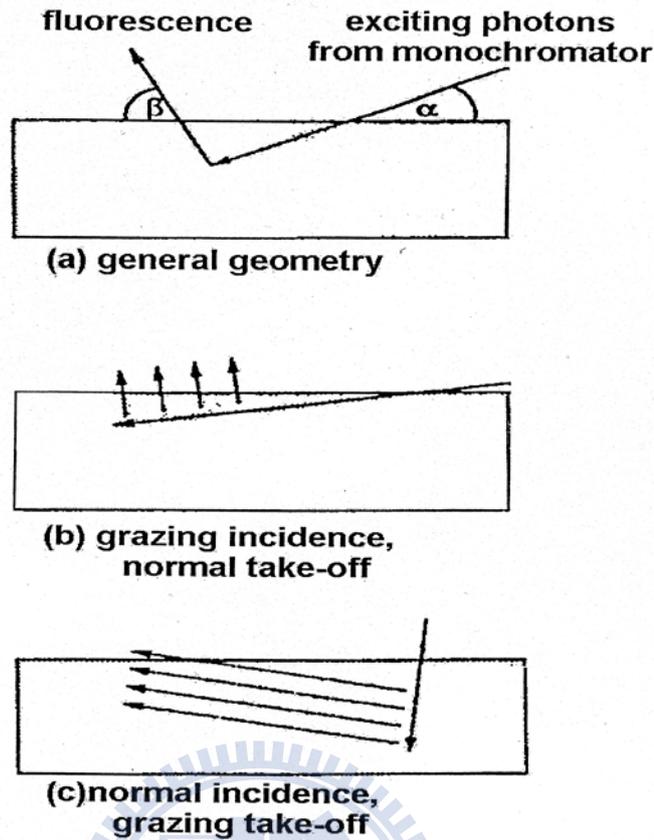


圖 3-10 以螢光做為自我吸收校正的概念圖：

- (a) 為入射光與螢光之路徑；
- (b) 為入射光以掠角入射，螢光為垂直放出；
- (c) 為入射以垂直入射，螢光為掠角放出。[22]

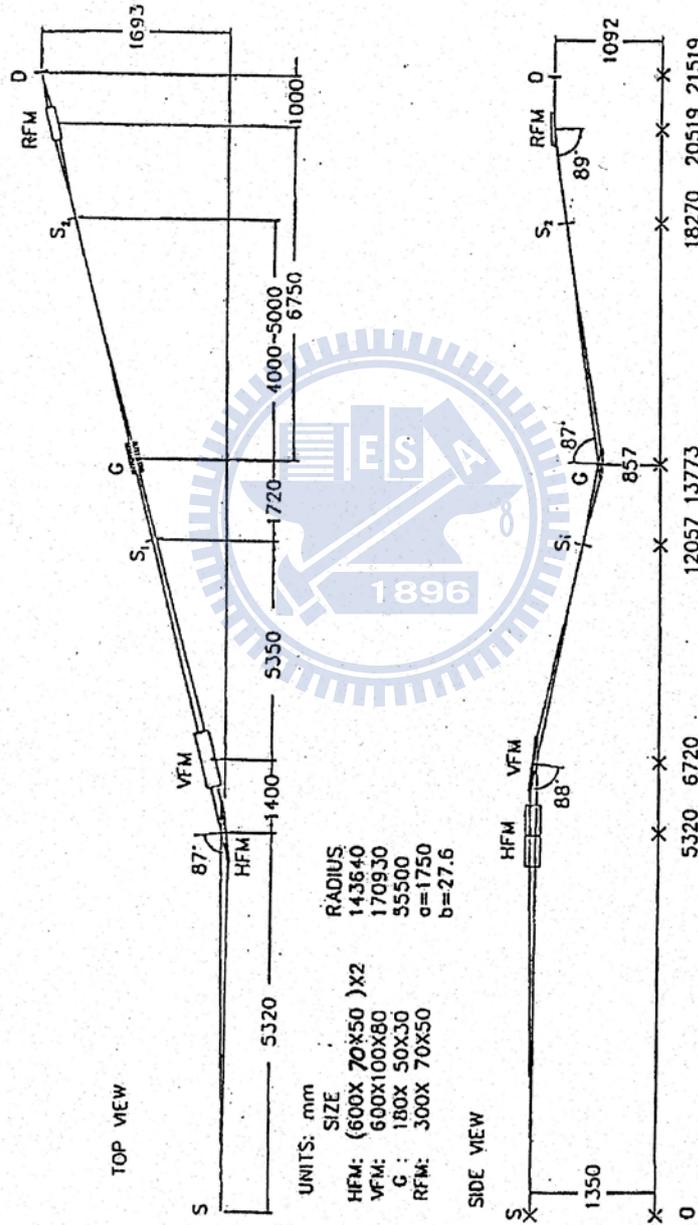
當得到 O 原子之 1s 軌域吸收截面 μ_{oxy} ，可由公式 3-6 式得不同角度之 X 光螢光產率。

$$I_{\alpha}(E) = I_0(E) \cos^2 \alpha + I_{90}(E) \sin^2 \alpha \quad (3-6)$$

其中， $I_{\alpha}(E)$ 為入射角 α 之 X 光螢光產率強度， $I_0(E)$ 為入射角 0 度之 X 光螢光產率強度， $I_{90}(E)$ 為入射角 90 度之 X 光螢光產率強度。

3.3.4(c) HSGM 裝置簡介

如圖 3-10 為國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 中之 6m high energy spherical grating monochromator (6m HSGM) 光束線 BL20A 光學系統設計圖。



The sketch for the 6m HSGM (High energy Spherical Grating Monochromator). S is the source. HFM, VFM are spherical mirrors. S₁, S₂ are respectively the entrance slit and the exit slit. G is a spherical grating. RFM is an ellipsoidal mirror. D is a sample.

I-11

圖 3-11 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。

3.4 校正光譜的曲線擬合

曲線擬合(Curve Fitting)為數個峰線性疊加合成之曲線，目的欲了解光譜中能帶之變化情形。數學上峰之個數、形狀、能量位置、大小，半高寬等參數之處理，皆必須仔細考慮。

本研究將探討 O *K*-edge 光譜之能量範圍包含銅氧鍊、銅氧面、UHB、及 Cu(1)與 O(1,4)作用之峰值，選取 526 eV ~ 538.5 eV 能量範圍，將主吸收峰納入擬合對象。

(a) 吸收峰形狀

過去文獻對峰之形狀無較完善的研究報告，亦無法得知吸收峰正確數學結構。本文將採用學界較常使用之高斯曲線擬合吸收峰形狀。

(b) 吸收峰位置

本文將參考文獻[23,25] 選取已定義之吸收峰能量位置，其餘未定義者取決於本研究結果之實驗譜圖。

(c) 吸收峰面積的正規化

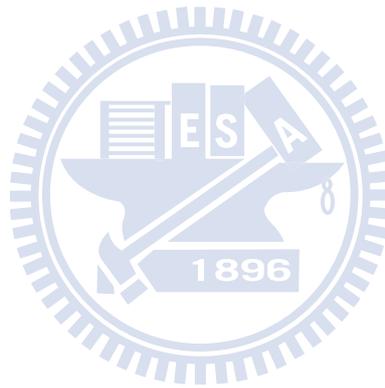
本文將以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 中銅氧鍊、銅氧平面及軸向氧(apical O(4))吸收峰面積，作為正規化基準[18]，計算方式如下：

$$n_{ZR} + n_{Chain} + n_{apex} = N$$

$$n_{E\perp C} = n_{apex}$$

$$2n_{E\perp C} = n_{ZR} + n_{Chain}$$

其中， $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 特定吸收峰面積 N 為 0.9，其餘樣品以此面積進行正規化。



第四章 檢驗 Hidden charge $2e$ boson model

之實驗結果與討論

本實驗是以摻鋅及不同氧含量的鈮鋇銅氧薄膜來進行 O K -edge (O 的 $1s$ 到 $2p$ 空軌域的吸收)和 Cu L_{III} -edge (Cu 的 $2p_{3/2}$ 到 Cu $3d$ 空軌域的吸收) 之 X 光吸收光譜(XANES)實驗。

本實驗將探討薄膜中銅氧平面費米能階(Fermi level ; E_F)附近能帶之光譜權重(spectral weight)，於偽能隙 (Pseudogap)上下之溫區是否有所差異，進而驗證 Philip Phillips et al.所提出在高溫超導體中的新理論 Hidden charge $2e$ boson model[2]。



4.1 實驗設計

為了檢驗高溫超導體中的新理論 Hidden charge $2e$ boson model[2]，本實驗使用鈮鋇銅氧之薄膜樣品，以控制載子數(電洞)來改變薄膜 T_c ，由於偽能隙與超導體能隙(superconductivity gap)的相關性尚未被完全瞭解，因此為了更精確探討此理論，故另製備摻鋅的鈮鋇銅氧之薄膜樣品且使其仍保有電洞與偽能隙溫度(T^*)，但此樣品已不具有超導體之特性。準備二種薄膜樣品 $YBa_2Cu_3O_y$ 與 $YBa_2(Cu_{0.95}Zn_{0.05})_3O_y$ ，利用熱處理方式控氧，以得到各種不

同氧含量之薄膜。圖 4-1 為鈮鉕銅氧相圖，其中星號與實心圓為本實驗所製備薄膜樣品，箭頭為 XANES 實驗所量測之溫度， $T^*(1)$ 、 $T^*(2)$ 為不同預測之偽能隙。

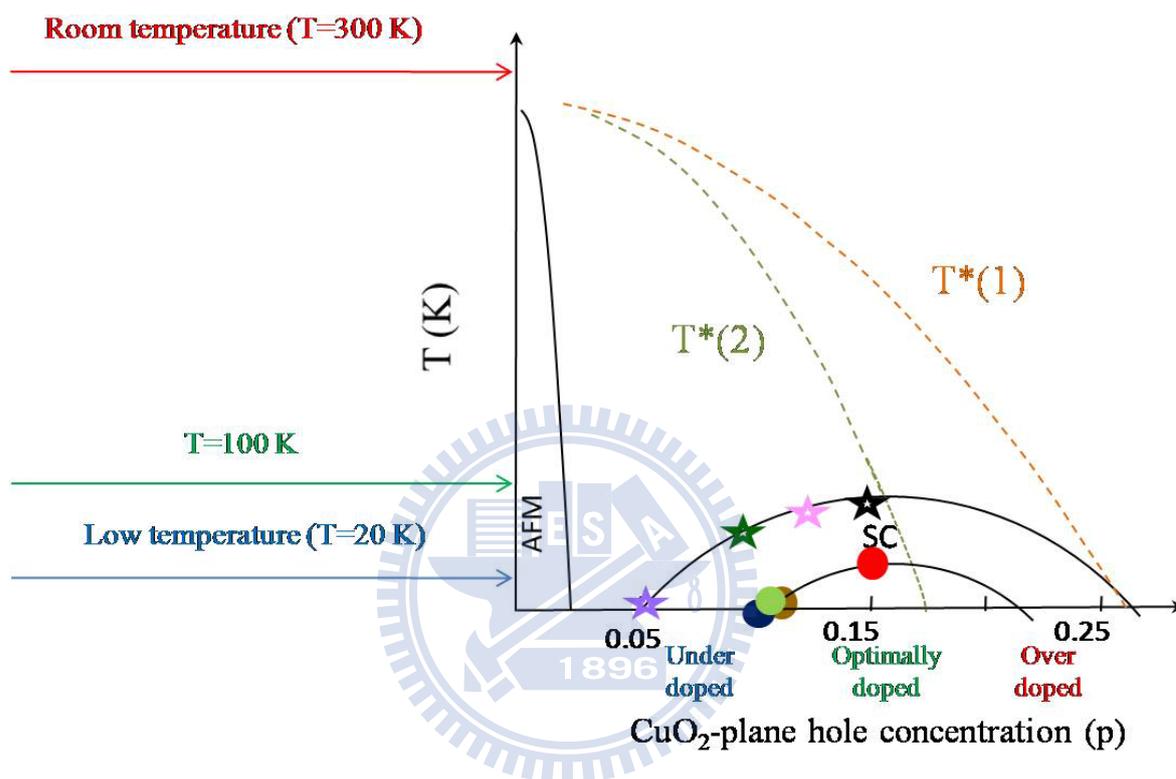


圖 4-1 鈮鉕銅氧相圖。

4.2 實驗流程

本實驗利用脈衝雷射蒸鍍 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 與 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.9}$ 於 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上，並利用電阻-溫度量測系統與 van der Pauw 電阻率量測法檢測二種薄膜的電性傳輸，藉由 T_c 及電阻率對溫度相圖及殘餘電阻判斷製備薄膜品質的好壞，如圖 4-2、4-3。

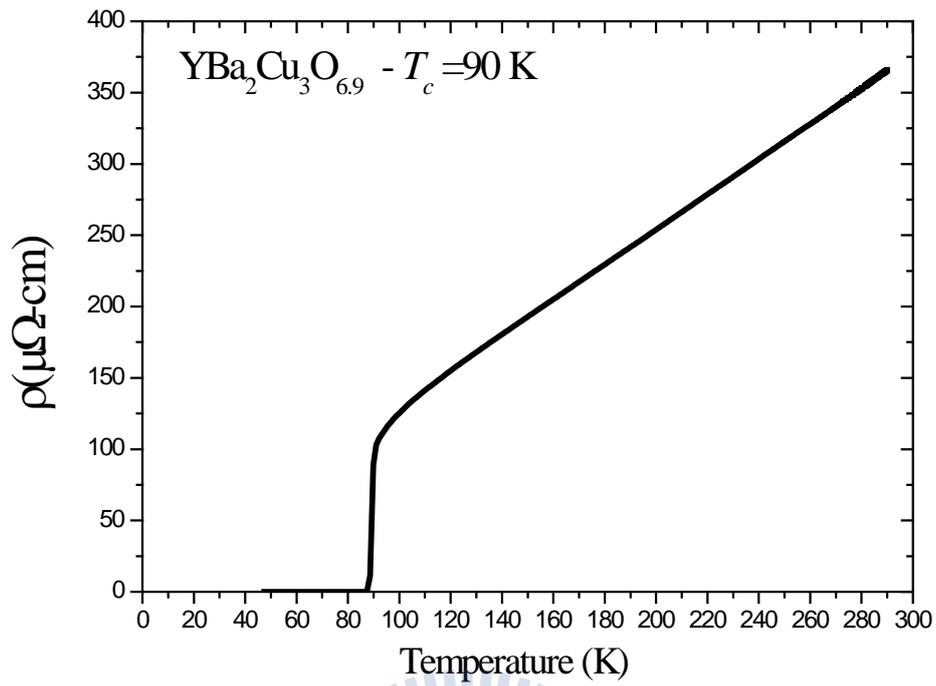


圖 4-2 YBa₂Cu₃O_{6.9} 薄膜電阻率對溫度相圖。

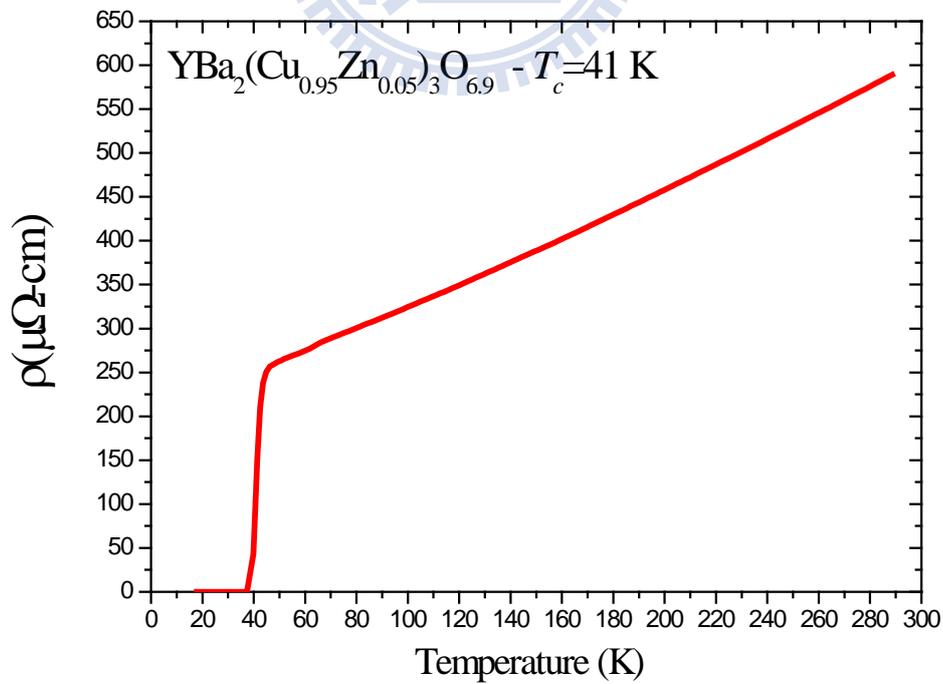


圖 4-3 YBa₂(Cu_{0.95}Zn_{0.05})₃O_{6.9} 薄膜電阻率對溫度相圖。

圖 4-4 是以 2θ x-ray 繞射儀檢驗薄膜樣品 x-ray 之繞射圖，由此可驗證樣品 c 軸垂直膜面。再將結構良好的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 與 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.9}$ 薄膜進行控氧，控氧條件如表 3-3 所示，再由 van der Pauw 方法算出各個樣品電阻率與溫度之相圖其結果如圖 4-5、4-6、4-7、4-8。由電阻率與溫度之相圖可判別出偽能隙溫度(T^*)，其定義為當溫度由高溫區往低溫區移動，電阻率與溫度之變化趨勢開始呈現非線性之溫度即為偽能隙溫度(T^*)。偽能隙溫度(T^*)判定後，便可決定實驗量測之溫度。樣品製備完成後於同步輻射中心進行 XANES 實驗量測。

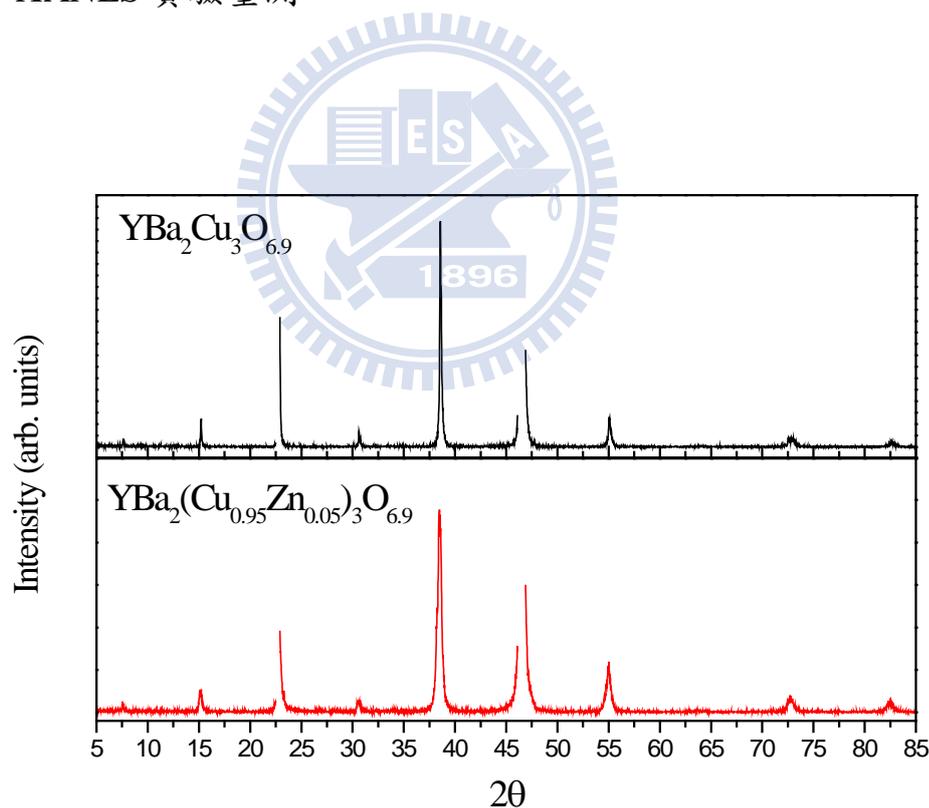


圖 4-4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 與 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.9}$ 薄膜之 x-ray 繞射分析圖。

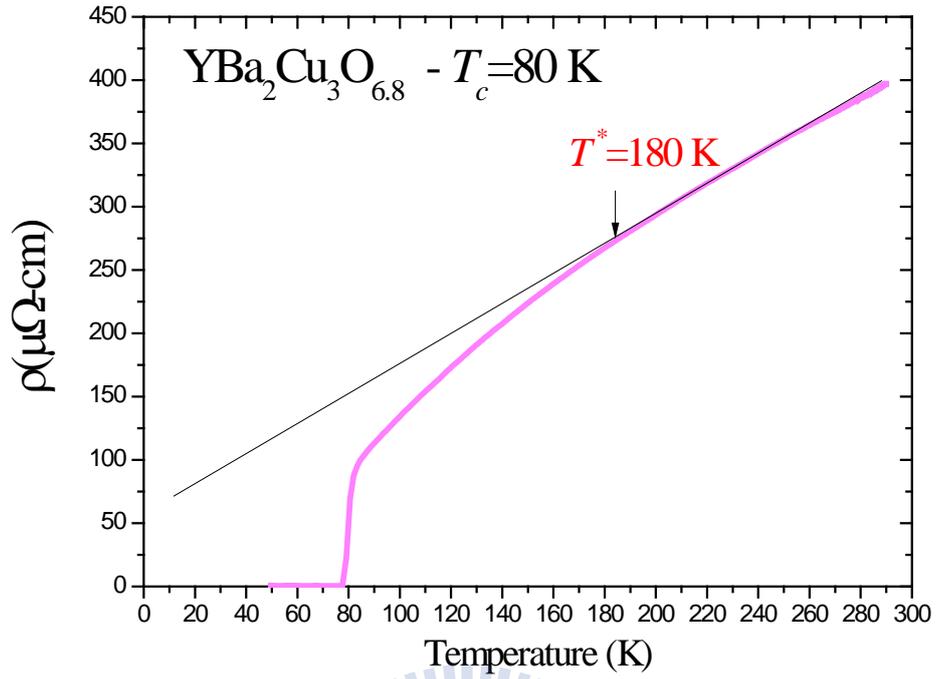


圖 4-5 YBa₂Cu₃O_{6.8} 薄膜電阻率對溫度相圖；
箭頭代表其樣品之偽能隙溫度(T^*)。

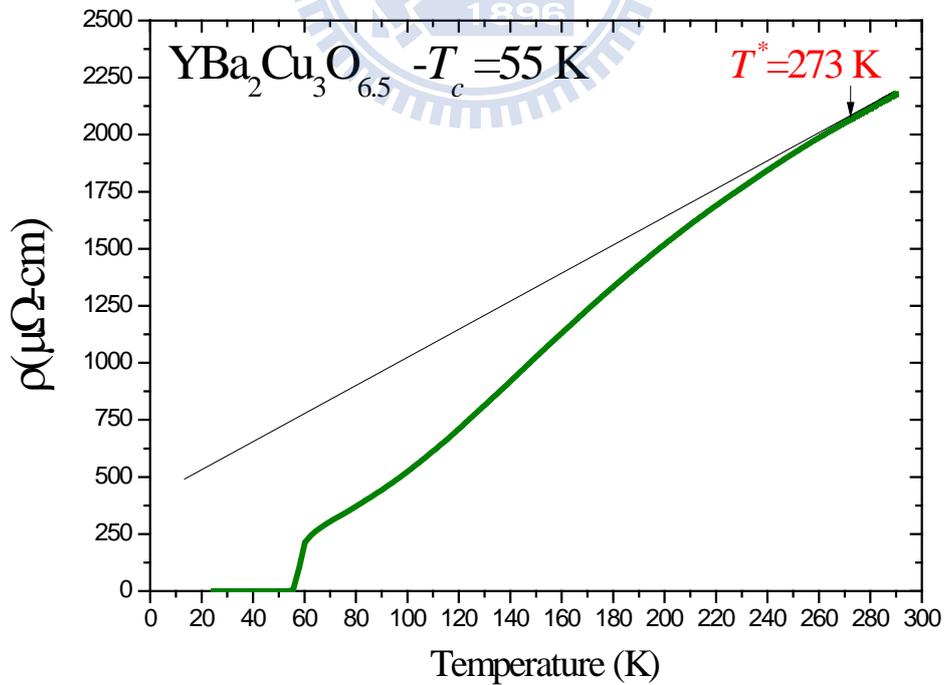


圖 4-6 YBa₂Cu₃O_{6.5} 薄膜電阻率對溫度相圖；
箭頭代表其樣品之偽能隙溫度(T^*)。

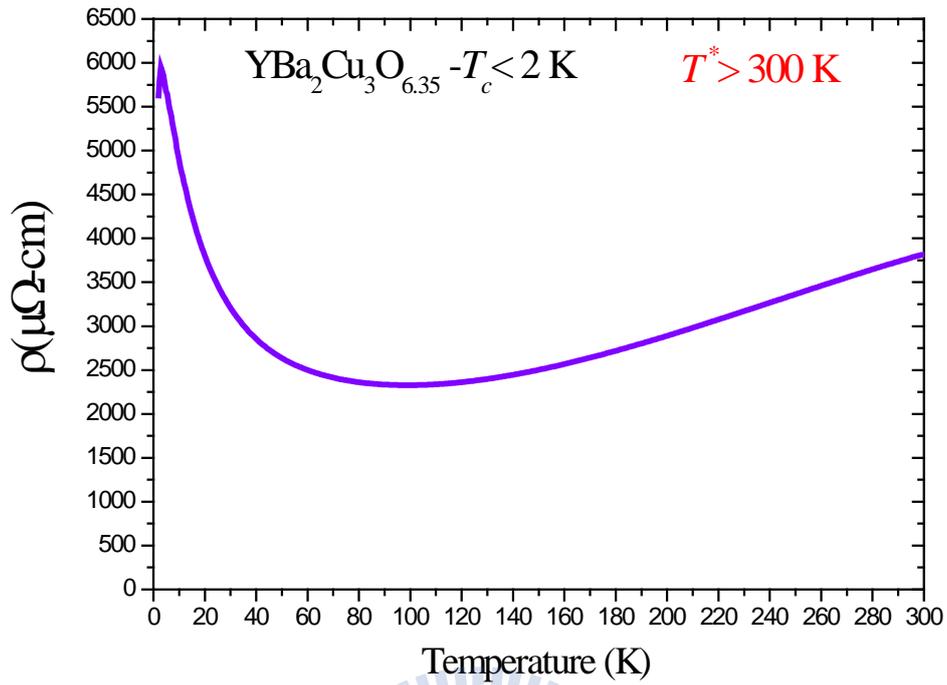


圖 4-7 YBa₂Cu₃O_{6.35} 薄膜電阻率對溫度相圖；
 T^* 為其樣品之偽能隙溫度。

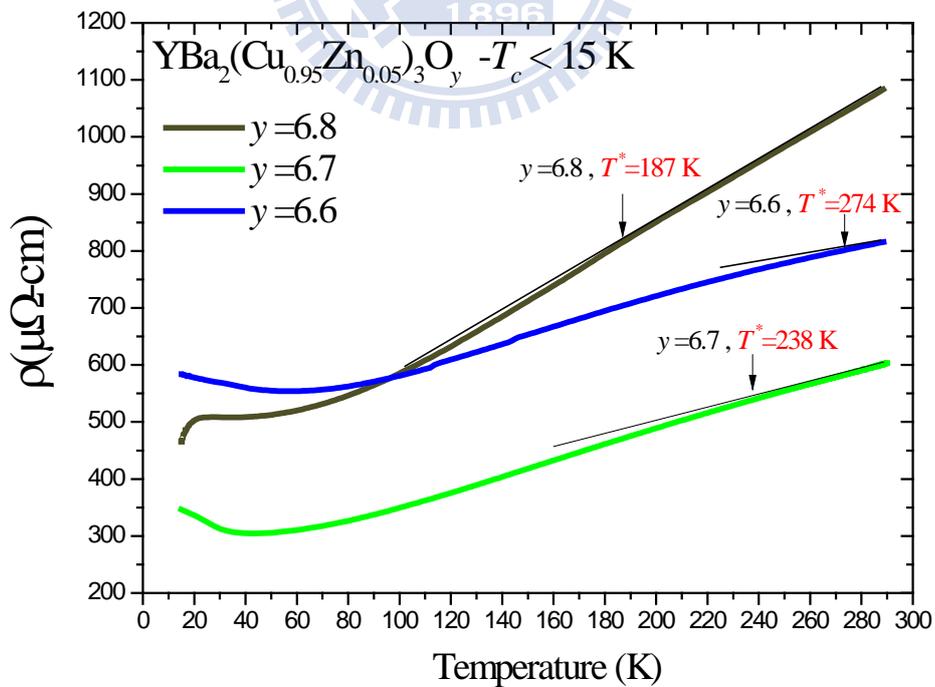


圖 4-8 YBa₂(Cu_{0.95}Zn_{0.05})₃O_y 薄膜電阻率對溫度相圖；
 箭頭代表其樣品之偽能隙溫度(T^*)。

4.3 O *K*-edge XANES 光譜分析

圖 4-9、4-10 分別為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 與 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 於室溫下 ($T=300\text{ K}$) 同步輻射入射光電場垂直樣品 c 軸之 O *K*-edge XANES 光譜。光譜能量位於 527 eV 到 531 eV 之間為目前科學界較能確認之區段，在此區段中有四個能帶；能量位置於 527.9 eV 之峰，為銅氧鍊上的氧 O(1) 所貢獻，位於約 528.4 eV 之峰，為銅氧面上的氧 O(2)、O(3) 所貢獻，稱為 ZR band。位於約 529.5 eV 之峰為 O 1s 躍遷到 UHB 的吸收，位於約 530.4 eV 之峰，為 Cu(1) 與 O(1,4) 之間電荷轉移的吸收[21]。

由過去文獻可知氧含量之多寡與 UHB 光譜權重和 ZR band 光譜權重皆有關聯性[5,27,28]，如圖 4-9、4-10，當氧含量減少時，ZR band 光譜權重隨之變小，則 UHB 變大，且 ZR band 之峰位置隨著氧含量減少往能量高方向位移。故由圖 4-9、4-10 得知樣品製備完成後至進行 XANES 實驗量測顯示結構依舊良好。

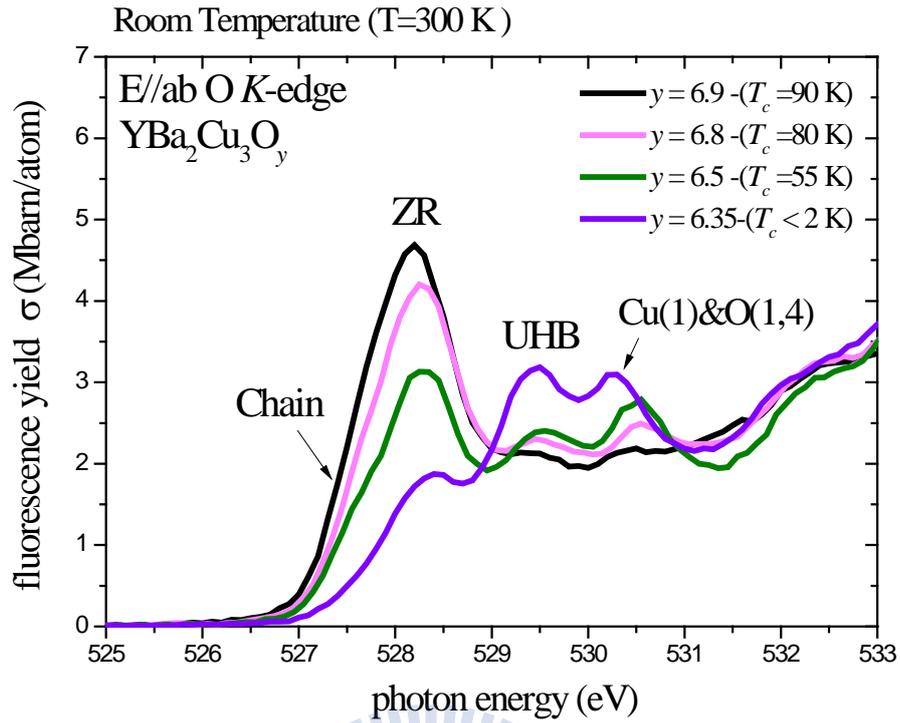


圖 4-9 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 之 c 軸 O K-edge XANES 光譜。

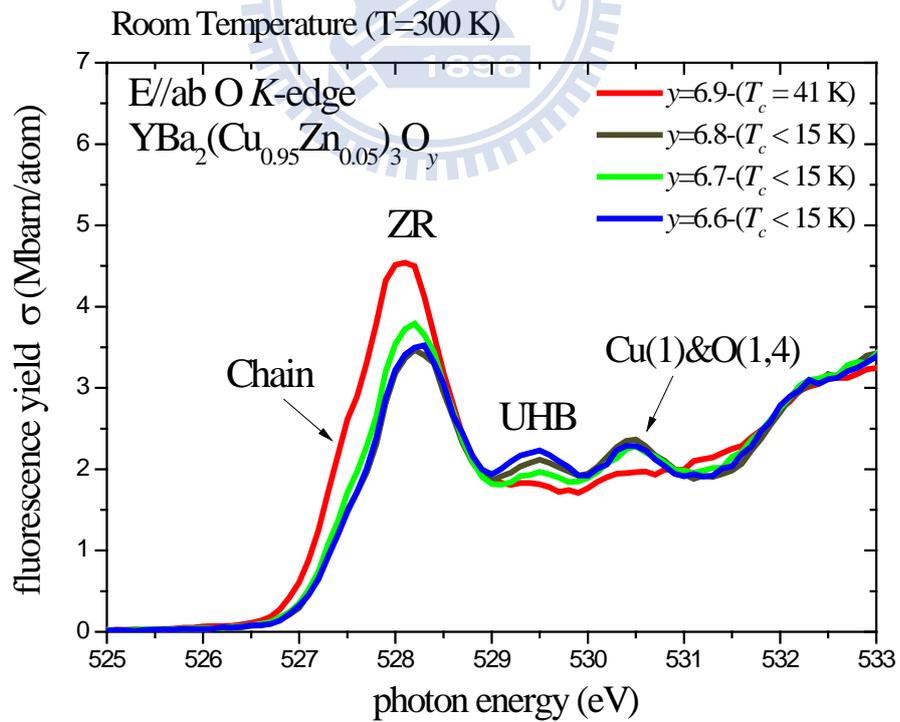


圖 4-10 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 之 c 軸 O K-edge XANES 光譜。

圖 4-11 為變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜，紅線表示在溫度 $T=300\text{ K}$ 、綠線表示在溫度 $T=100\text{ K}$ 、藍線表示在溫度 $T=20\text{ K}$ 進行量測。在此樣品紅線即為偽能隙上之溫區，而綠線和藍線為偽能隙下之溫區，但藍線已進入超導態。

Hidden charge $2e$ boson model 理論預測為偽能隙上溫區之費米能階附近能帶(ZR band)之光譜權重，會小於偽能隙下溫區，即為本實驗譜圖中綠線和藍線能量位置約 528.4 eV 之峰會大於紅線，在圖 4-11 中變化不明確。再者一般認為銅氧鍊上的氧 O(1)載子數不會有變化及低溫光譜權重較室溫狹窄，為更明確的探討此問題，將採取高斯曲線擬合吸收峰形狀，作較定量之分析。

由於銅氧鍊的載子與強關聯電子系統無關，故假設銅氧鍊之載子於變溫下均相同，則經由曲線擬合過程取得銅氧鍊之面積，由低溫銅氧鍊之面積乘上一常數使其與室溫銅氧鍊之面積相等。圖 4-12 即為圖 4-11 採取高斯曲線擬合後之作圖，圖中紅線表示在室溫 $T=300\text{ K}$ 、藍線表示在低溫 $T=20\text{ K}$ 之數據，另外淺藍色線為低溫減室溫之數據。由圖 4-12 可看出藍線在 ZR band 之光譜權重略大於紅線，而藍線在 UHB 低能量區域之光譜權重略小於紅線，則淺藍色線更可驗證光譜權重之變化並非低溫光譜權重變狹窄，而是 Hidden charge $2e$ boson model 理論預測之變化。此外，在其它缺氧樣品 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6.8, 6.5$) 實驗結果亦和上述研究結果相同，如圖 4-14、4-16。

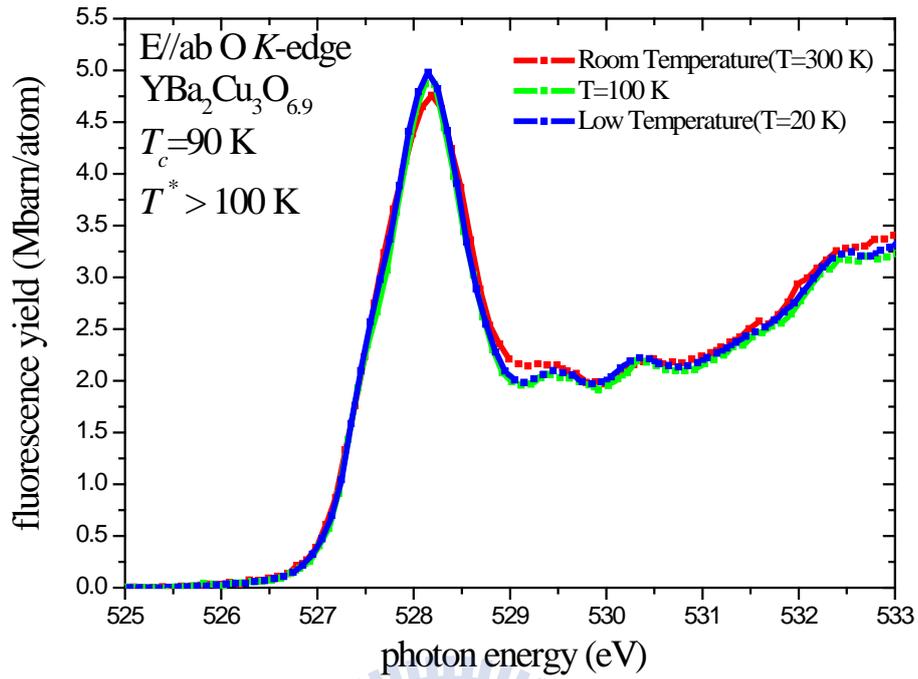


圖 4-11 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

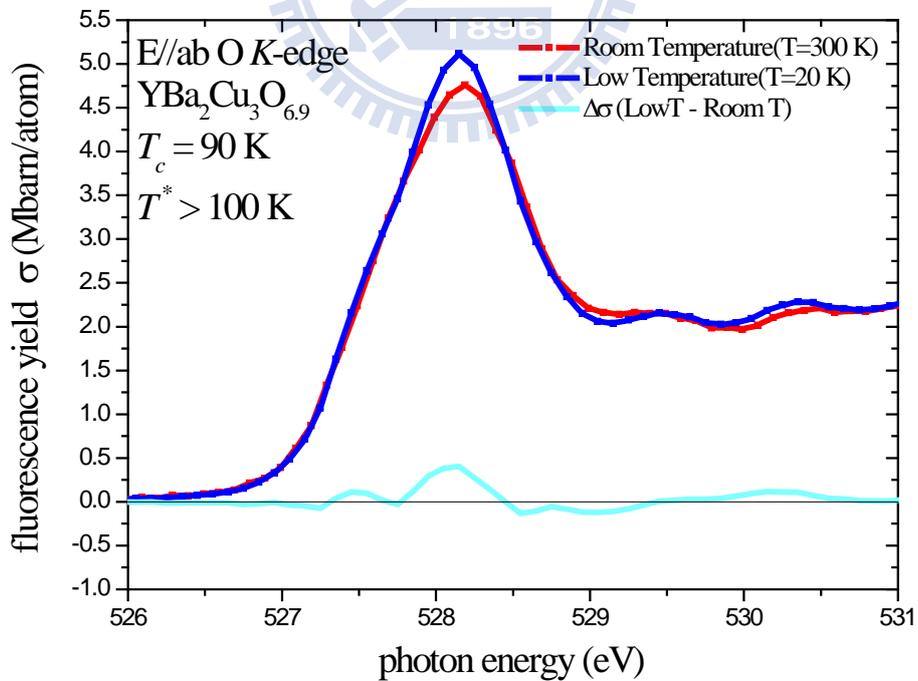


圖 4-12 為圖 4-11 採取曲線擬合後之 O K -edge XANES 光譜。

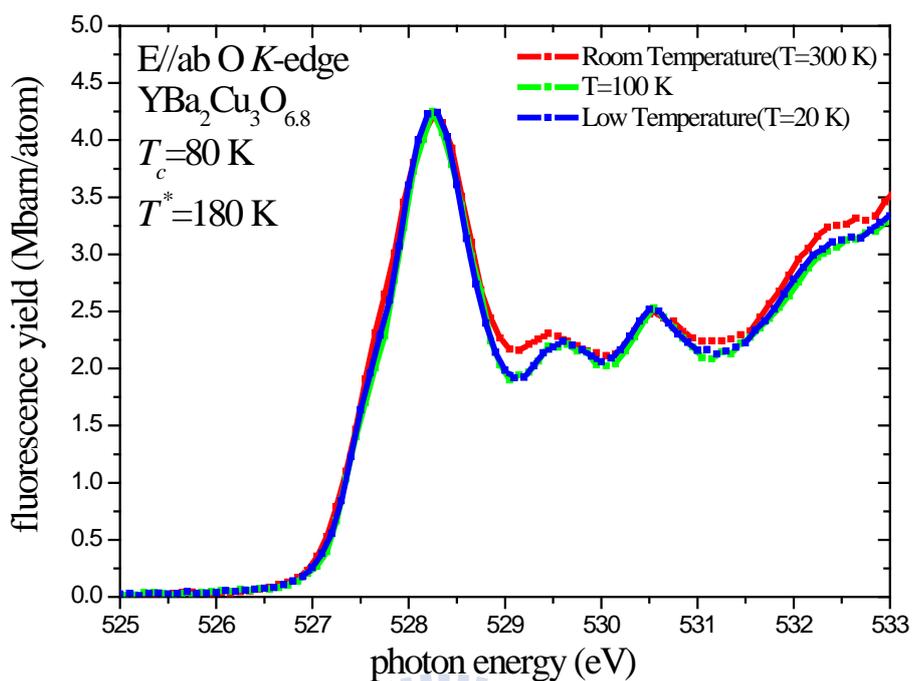


圖 4-13 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

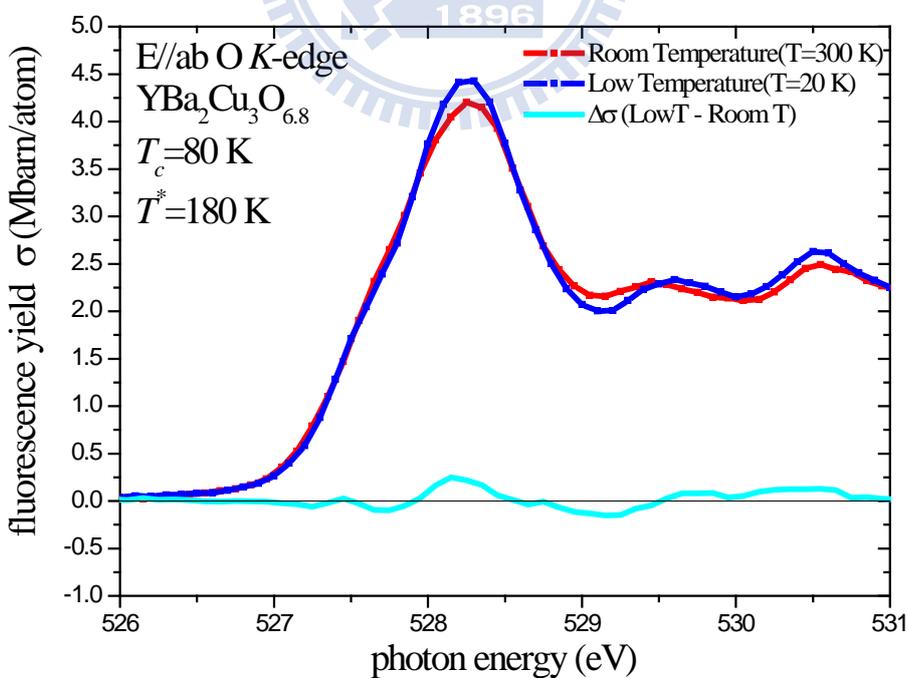


圖 4-14 為圖 4-13 採取曲線擬合後之 O K -edge XANES 光譜。

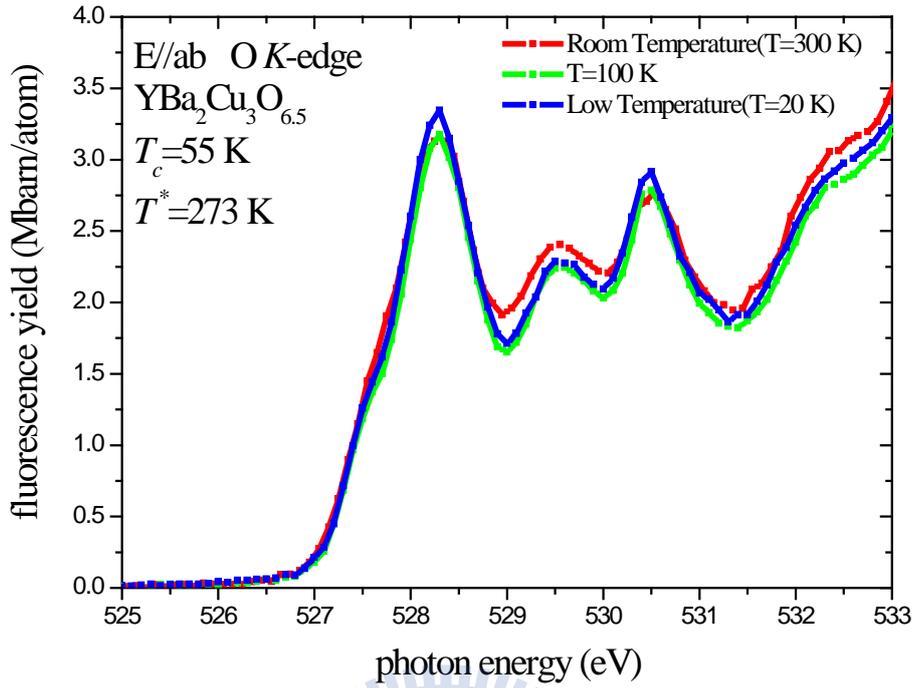


圖 4-15 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

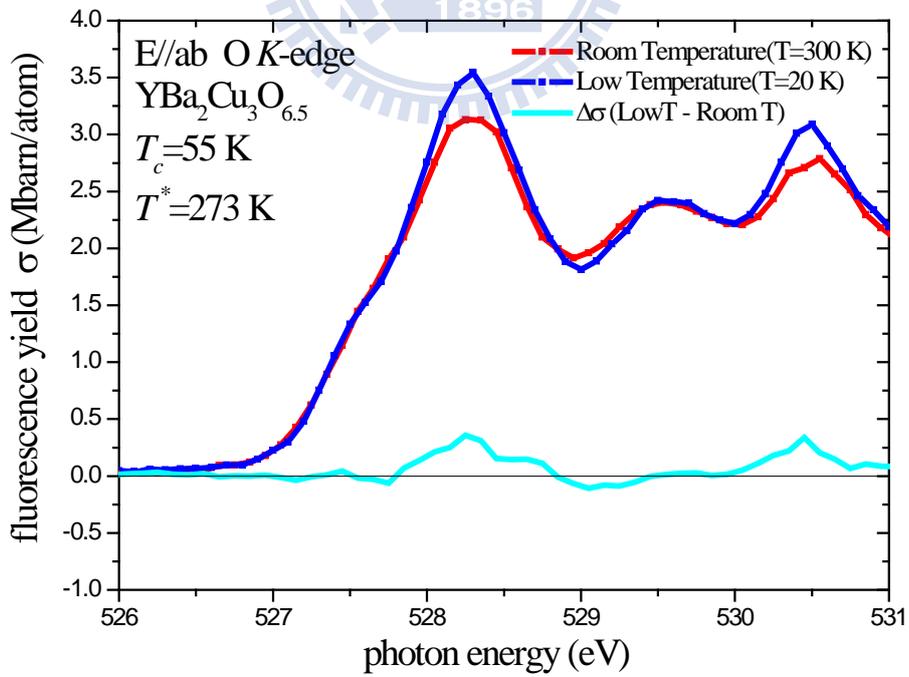


圖 4-16 為圖 4-15 採取曲線擬合後之 O K -edge XANES 光譜。

圖 4-17 為變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜，其 $T^* > 300 \text{ K}$ ，故無法量測偽能隙上溫區，即不在 Hidden charge $2e$ boson model 理論預測討論範圍內。

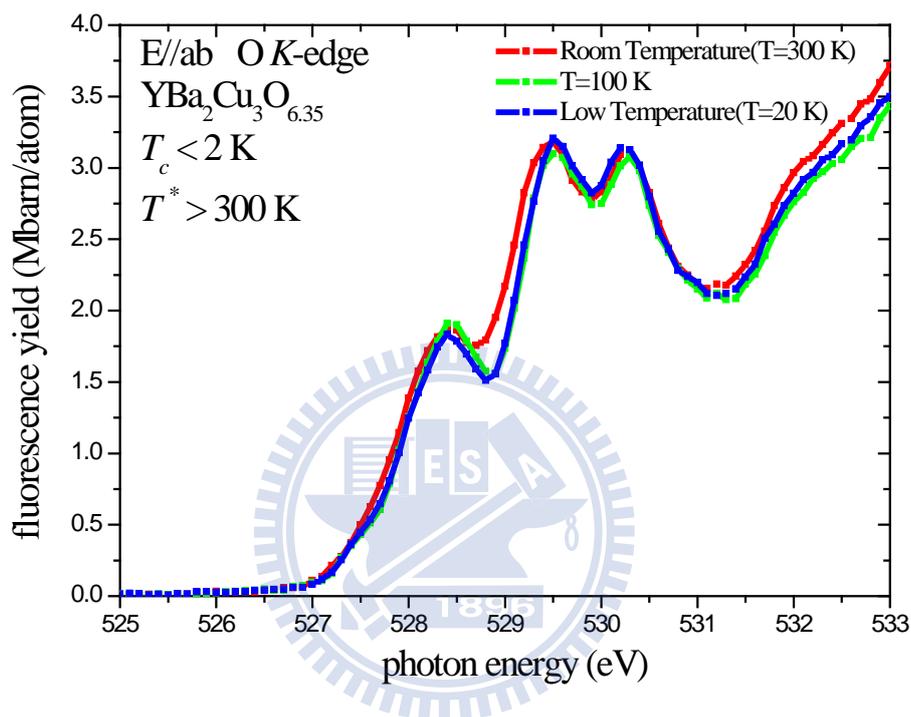


圖 4-17 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

由於偽能隙與超導體能隙尚未完全被解釋清楚，因此為了更精確探討此理論，故另製備摻鋅的鈣鋇銅氧之薄膜樣品且使其仍保有電洞與偽能隙溫度(T^*)，但此樣品已不具有超導體之特性。

圖 4-18、4-19、4-20 分別為變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ ($y=6.8$ 、 6.7 、 6.6) 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜，紅線表示在室溫 $T=300 \text{ K}$ 、藍線表示在低溫 $T=15 \text{ K}$ 進行量測。在此樣品紅線即為偽能隙上之溫區、藍

線為偽能隙下之溫區，且未進入超導態，而淺藍色線為低溫減室溫之數據。

在摻鋅樣品之銅氧鍊載子數並無明顯變化，故此系列樣品尚未採取高斯曲線擬合。圖中可看出藍線在 ZR band 之光譜權重略大於紅線，而藍線在 UHB 低能量區域之光譜權重略小於紅線，實驗結果藍線為偽能隙下之溫區且未進入超導態，但其光譜權重之變化亦同於 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系列，由此可知此為偽能隙上下溫區之變化，而非進入超導態才產生之變化。

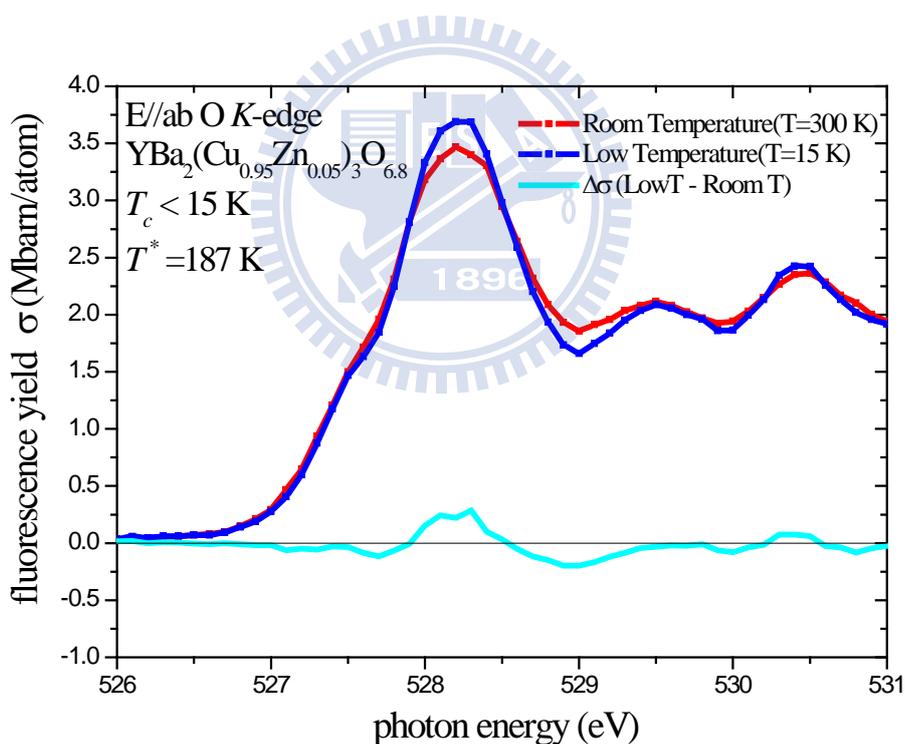


圖 4-18 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

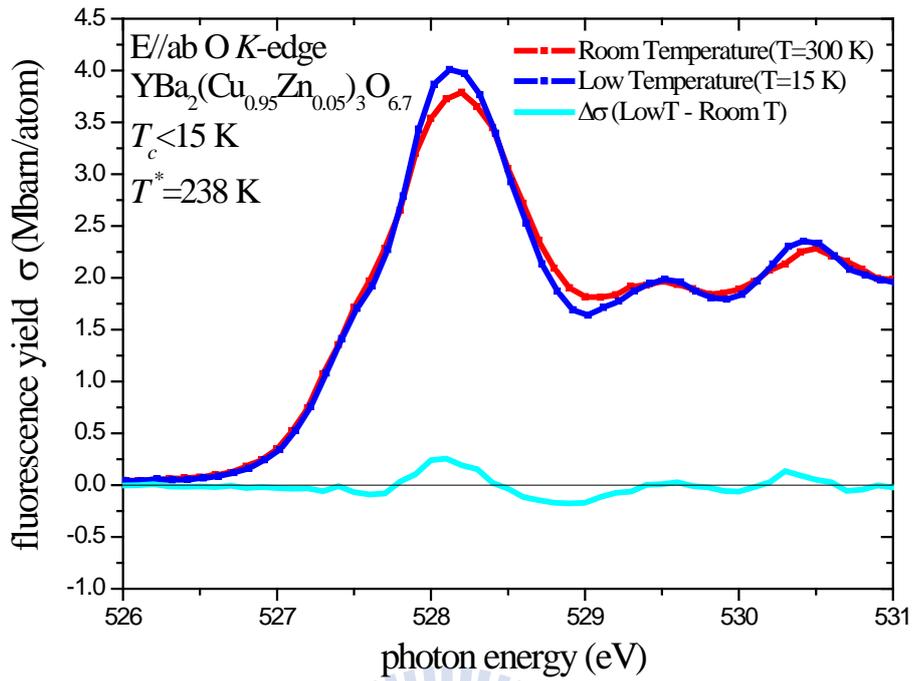


圖 4-19 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.7}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

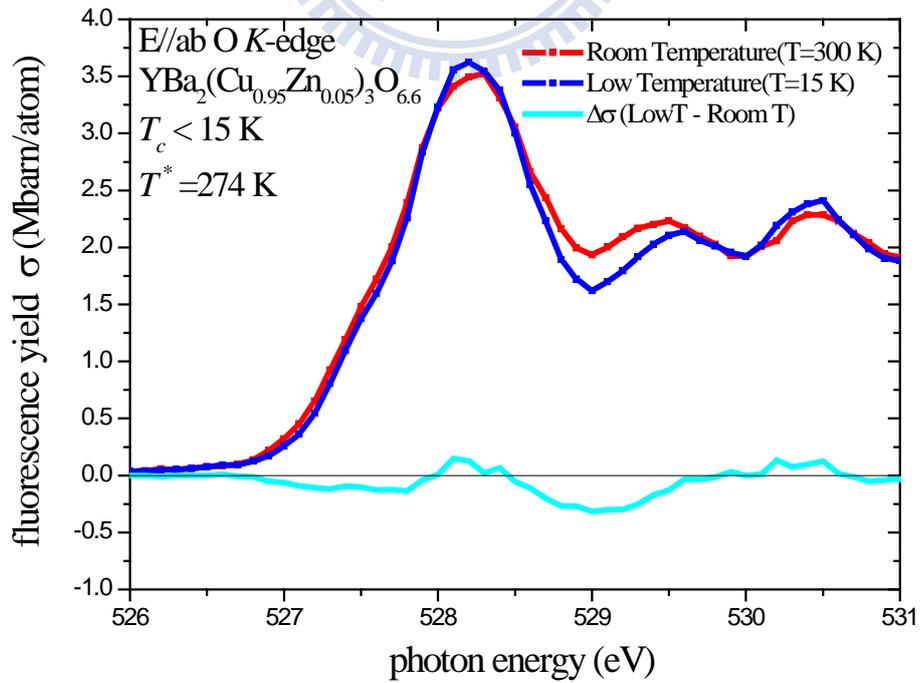


圖 4-20 變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.6}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

圖 4-21、4-22 分別為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 與 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 於室溫下 ($T=300$ K) 同步輻射入射光電場平行樣品 c 軸之 O K -edge XANES 光譜。光譜能量位於 527 eV 到 531 eV 之間有兩個峰，約位於 527.5 eV 之峰 (寬約 526 eV ~ 530 eV) 是由軸向氧 (apical O(4)) 的吸收貢獻 [24]，約位於 530.6 eV 之峰，為空缺的 O(1) 所貢獻。

由過去文獻可知氧含量之多寡與能量位置約位於 530.6 eV 和 532.4 eV 峰之光譜權重皆有關聯性 [5]，如圖 4-21、4-22，位於 530.6 eV 與 532.4 eV 峰之光譜權重明顯的隨著氧含量減少而增加。而能量位置位於 530.6 eV 峰之光譜權重為 O(1) 的空缺所貢獻，但位於 532.4 eV 峰之光譜權重形成原因尚未研究證實，推測或許與軸向氧上的氧之空缺缺陷有關。

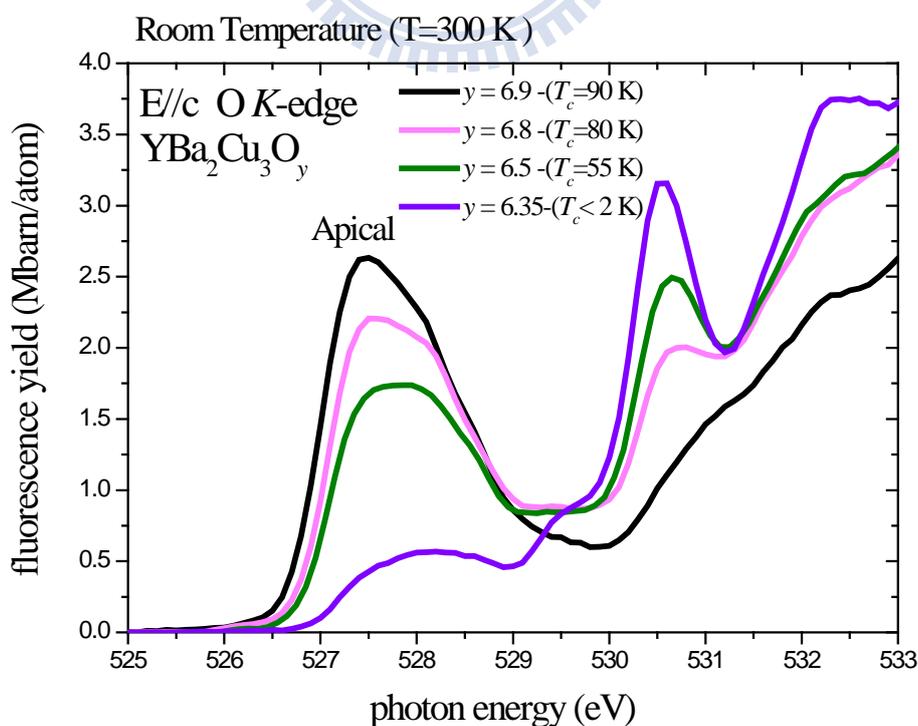


圖 4-21 入射光電場平行 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

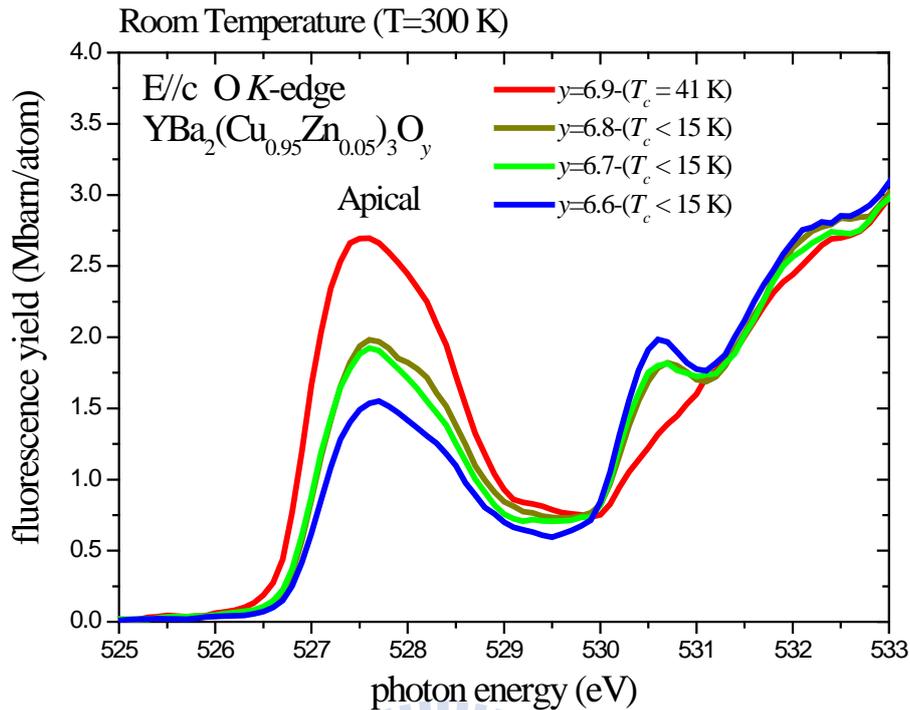


圖 4-22 入射光電場平行 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

圖 4-23 為變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜，紅線表示在溫度 $T=300\text{ K}$ 、藍線表示在溫度 $T=20\text{ K}$ 進行量測。在此樣品紅線即為偽能隙上之溫區，而藍線則為偽能隙下之溫區，且已進入超導態。實驗結果顯示藍線能量位置約位於 527.5 eV 的軸向氧之光譜權重略小於紅線，此結果是過去未曾發現，而軸向氧在變溫下的改變其成因為何尚待研究討論中。

此外在其它缺氧樣品可 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6.8$ 、 6.5) 與 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ ($y=6.8$ 、 6.7 、 6.6) 實驗結果亦和上述研究結果相同，如圖 4-24、4-25、4-26、4-27 與 4-28。

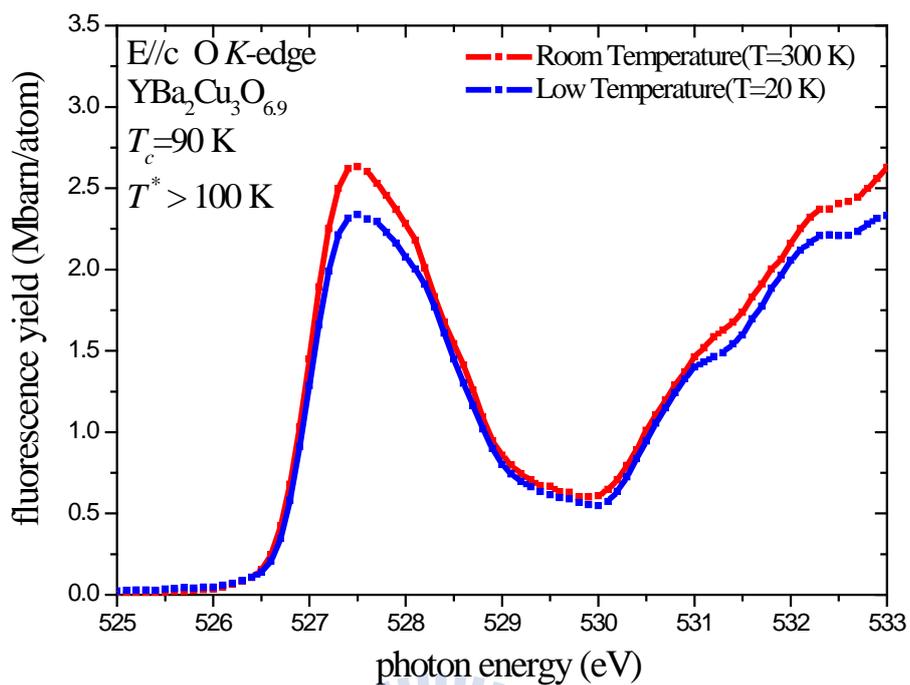


圖 4-23 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之 c 軸 O K-edge XANES 光譜。

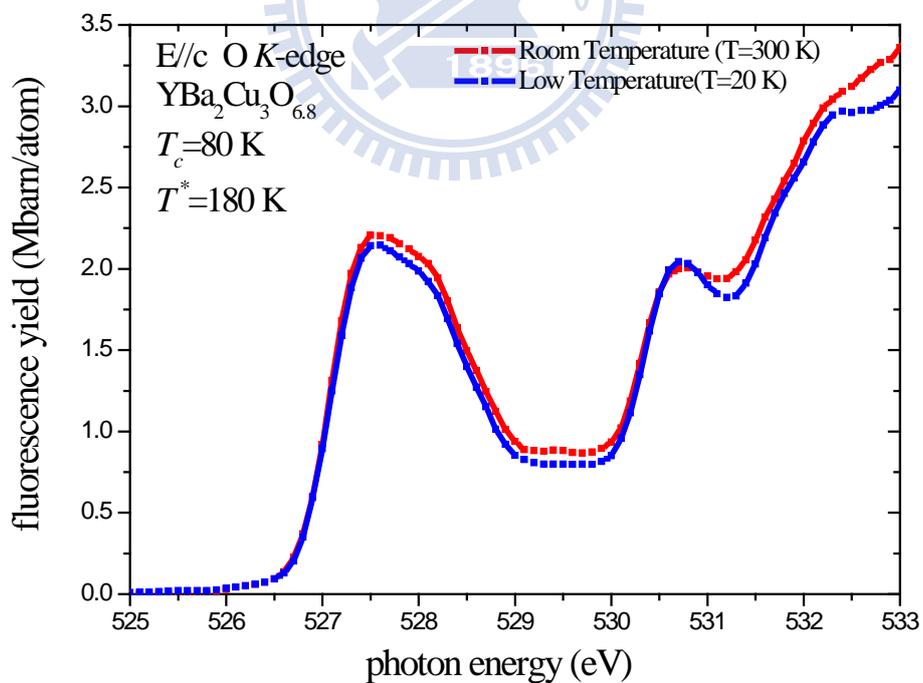


圖 4-24 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 O K-edge XANES 光譜。

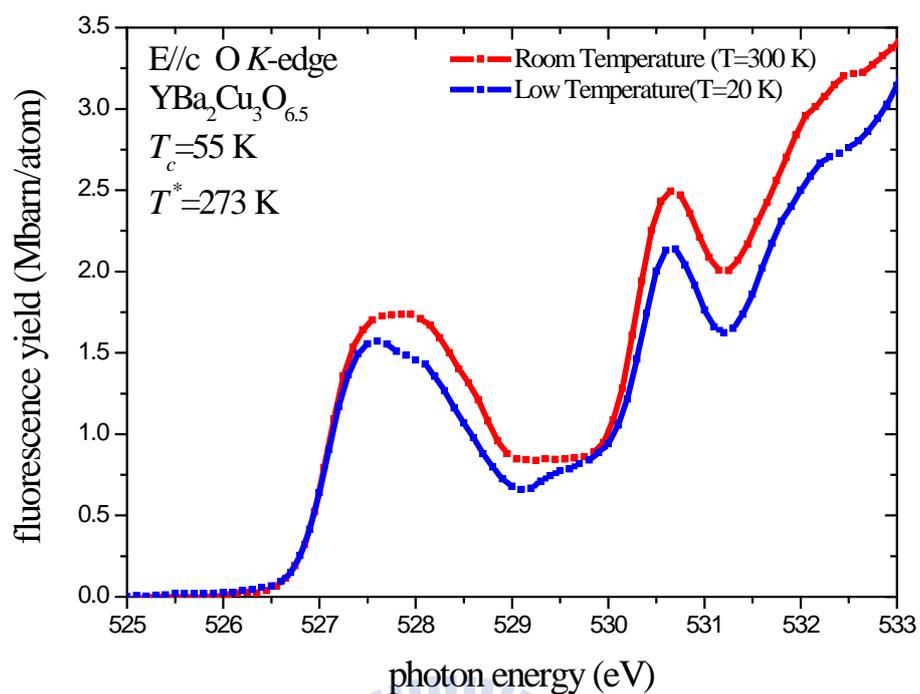


圖 4-25 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

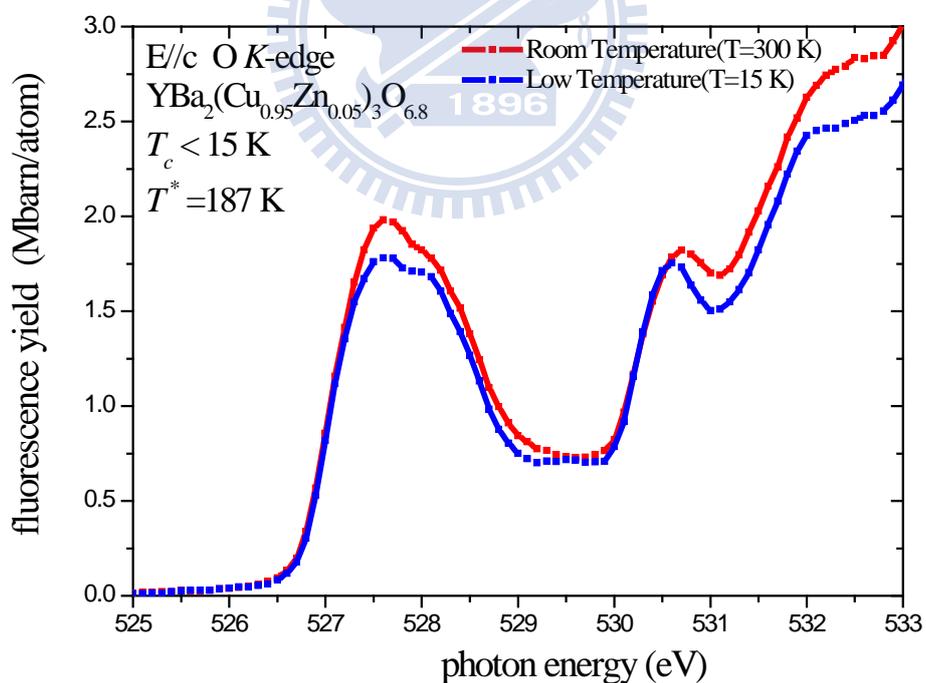


圖 4-26 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜。

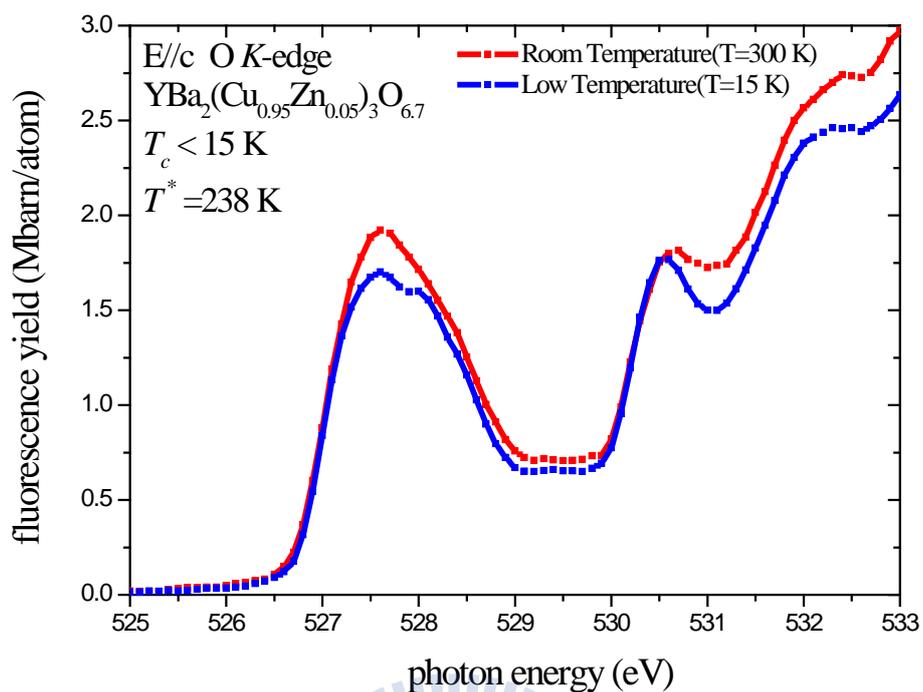


圖 4-27 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.7}$ 之 c 軸 O K-edge XANES 光譜。

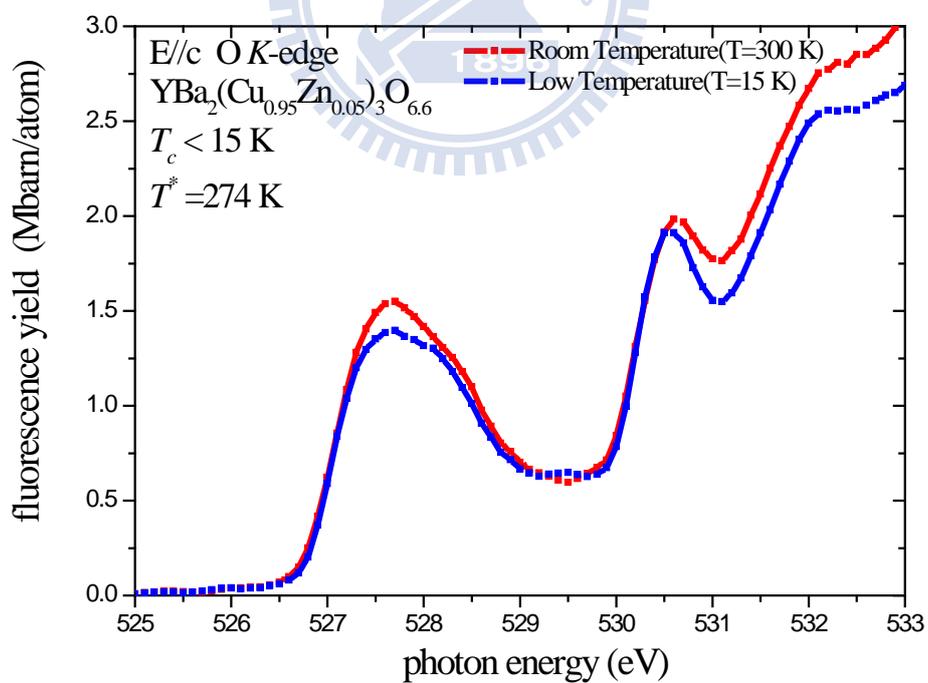


圖 4-28 變溫下入射光電場平行 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.6}$ 之 c 軸 O K-edge XANES 光譜。

4.3.1 光譜曲線擬合結果與文獻理論比較

表 4-1、4-2、4-3 分別為變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6.9$ 、 6.8 、 6.5) 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜經由 peakFit v4.11 數學軟體採高斯曲線擬合取得銅氧鍊(chain)、ZR 與 UHB 之面積。由於銅氧鍊的載子與強關聯電子系統無關，故假設銅氧鍊之載子於變溫下均相同，則經由曲線擬合過程取得銅氧鍊之面積，由低溫銅氧鍊之面積乘上一常數使其與室溫銅氧鍊之面積相等，即可得 ZR 與 UHB 面積之變化。表 4-4 為變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.7}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜經由高斯曲線擬合取得銅氧鍊(chain)、ZR 與 UHB 之面積。摻鋅樣品光譜經由高斯曲線擬合取得之 UHB 面積變化遠小於圖 4-19 UHB 之光譜權重之變化，此差異推測是摻鋅樣品吸收峰形狀已偏離高斯曲線導致無法得到較正確的參數，故在此尚未對摻鋅系列樣品加以作討論。

表 4- 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之銅氧鍊、ZR 與 UHB 面積其單位為(Mbarn/atom)* eV

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$	chain	ZR	UHB(實驗)
RT (T=300 K)	2.094	3.988	1.8554
LT (T=20 K)	2.094	4.0829	1.8531
LT - RT	0	+0.095	-0.0023

表 4- 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 之銅氧鍊、ZR 與 UHB 面積其單位為(Mbarn/atom)* eV

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$	chain	ZR	UHB(實驗)
RT (T=300 K)	1.8694	3.4477	1.9834
LT (T=20 K)	1.869	3.47	1.979
LT - RT	0	+0.022	-0.0044

表 4-3 YBa₂Cu₃O_{6.5} 之銅氧鍊、ZR 與 UHB 面積其單位為(Mbarn/atom)* eV

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5}	chain	ZR	UHB(實驗)
RT (T=300 K)	0.9826	3.1291	2.1234
LT (T=20 K)	0.983	3.217	2.092
LT - RT	0	+0.088	-0.0314

表 4-4 YBa₂(Cu_{0.95}Zn_{0.05})₃O_{6.7} 之銅氧鍊、ZR 與 UHB 面積其單位為(Mbarn/atom)* eV

YBa ₂ (Cu _{0.95} Zn _{0.05}) ₃ O _{6.7}	chain	ZR	UHB(實驗)
RT (T=300 K)	1.7226	3.0634	1.6689
LT (T=20 K)	1.7225	3.0662	1.6687
LT - RT	0	+0.0022	-0.0002

圖 4-29 為 Hidden charge 2e boson model 理論計算之預測，公式 4-1 與 4-2 分別為理論計算預測 ZR 與 UHB 光譜權重之變化。

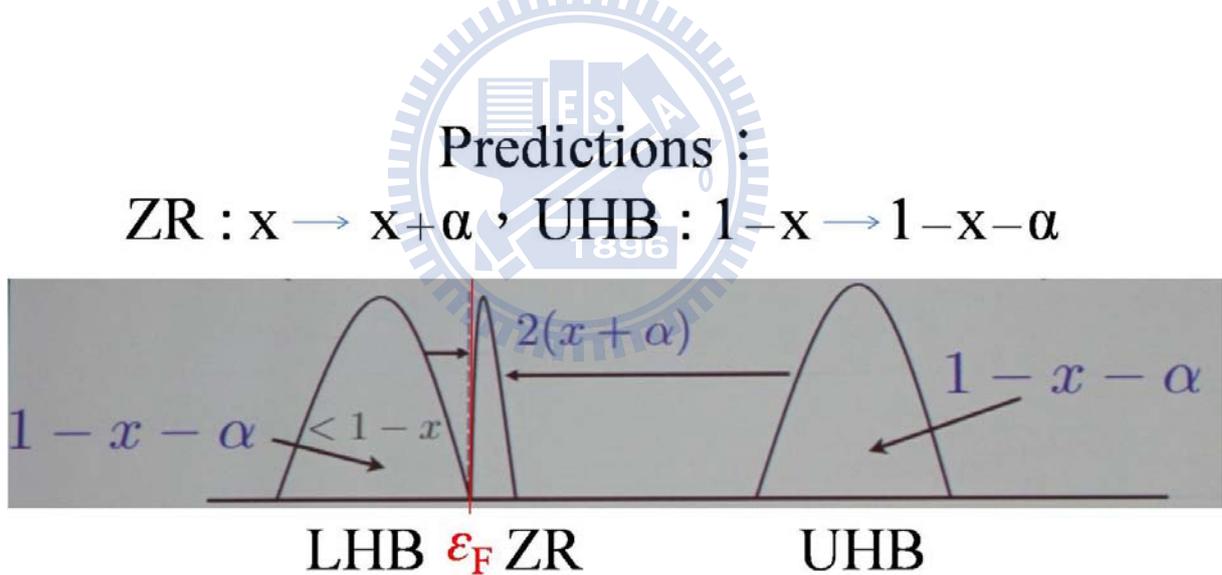


圖 4-29 為 Hidden charge 2e boson model 理論計算之預測。[36]

$$x : x + \alpha = \text{Area of RT} : \text{Area of LT} \quad (4-1)$$

$$1-x : 1-x-\alpha = \text{Area of RT} : \text{Area of LT} \quad (4-2)$$

其中， x 為載子濃度 p 值，經由曲線擬合取得變溫 ZR 之面積代 4-1 式，即

可得 α 值，再由 4-2 式可知理論計算預測於 UHB 光譜權重之變化，計算結果如表 4-4。由表 4-4 可比較 UHB 光譜權重之變化，實驗結果與理論計算預測其變化皆在同一數量級內，由此亦可知位於 ZR 和 UHB 光譜權重之變化與 Hidden charge $2e$ boson model 理論預測相符。圖 4-30 為 α 值與載子濃度 p 值之作圖。

表 4-5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 之 p 值與理論計算預測之 α 和 UHB 之變化

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	p	α	ZR (Mbarn/atom)* eV	UHB(實驗) (Mbarn/atom)* eV	UHB(計算) (Mbarn/atom)* eV
$y = 6.9$	0.15	0.00357	+0.095	-0.00236	-0.0078
$y = 6.8$	0.13	0.0008	+0.022	-0.0044	-0.0018
$y = 6.5$	0.09	0.00253	+0.088	-0.0314	-0.0058

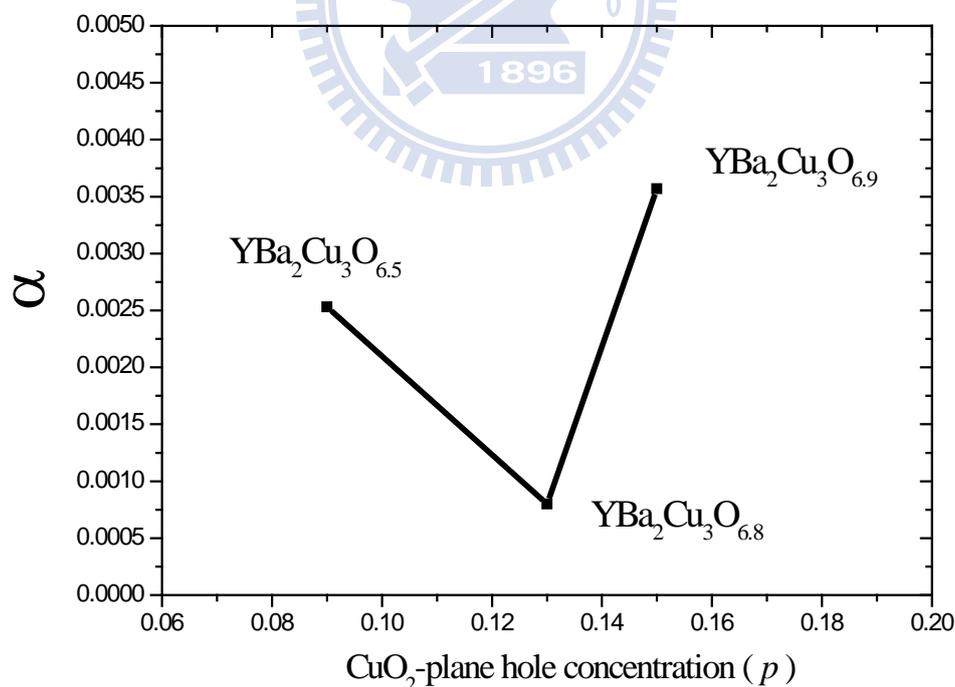


圖 4-30 α 值與 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6.9$ 、 6.8 、 6.5) 載子濃度 p 值之作圖。

4.4 Cu L_{III} -edge XANES 光譜分析

圖 4-31、4-32 分別為 $YBa_2Cu_3O_y$ 與 $YBa_2(Cu_{0.95}Zn_{0.05})_3O_y$ 於室溫下 ($T=300$ K) 同步輻射入射光電場垂直樣品 c 軸之 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。光譜能量位置位約於 931.2 eV 之光譜權重，被公認是銅氧面上帶+2 價 Cu(2, 3) 之吸收，其 $Cu3d^9$ 躍遷到 $Cu2p3d^{10}$ 之吸收[24]，約位於 932.6 eV 的光譜權重被認為是帶+3 價的 Cu，由 Cu(2,3) $3d_{x^2-y^2}$ 軌域發生由 $Cu3d^9L$ 轉移到 $Cu2p3d^{10}L$ 的吸收，其中 L 代表 ligand 上之電洞[9]，約位於 933.8 eV 的光譜權重被認為是+1 價的 Cu(1) [24]。

由過去文獻得知氧含量之多寡與 ligand holes 數目和 ZR band 光譜權重皆有關聯性[5,27,28]，如圖 4-31、4-32，當氧含量減少時，ligand holes 數目隨之減少，其變化行為與 ZR band 光譜權重的變化一致。故由圖 4-31、4-32 得知樣品製備完成後至進行 XANES 實驗量測顯示結構依舊良好之另一證據。

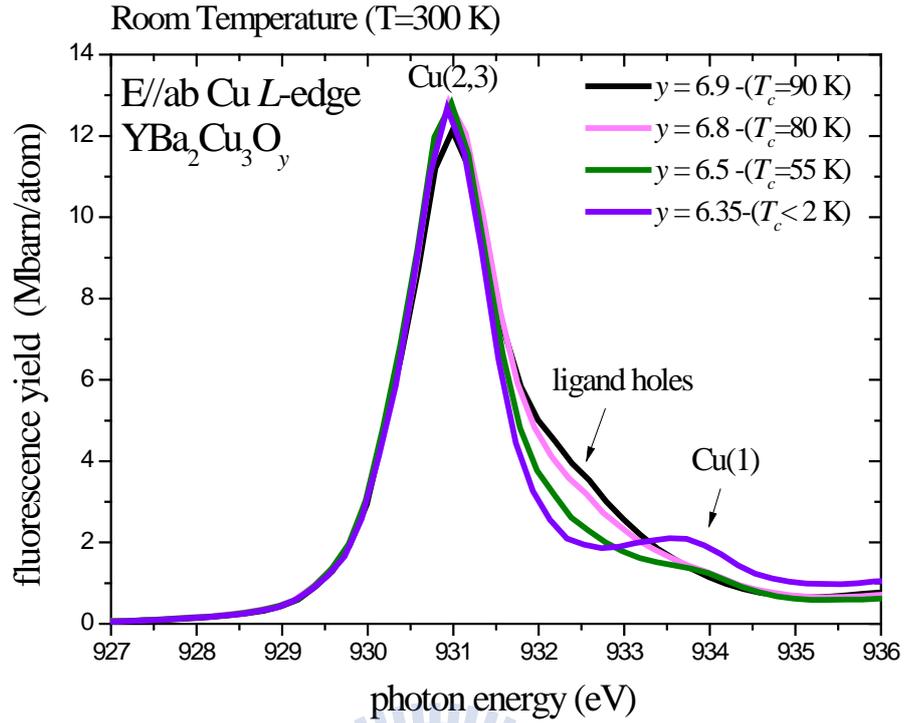


圖 4-31 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。

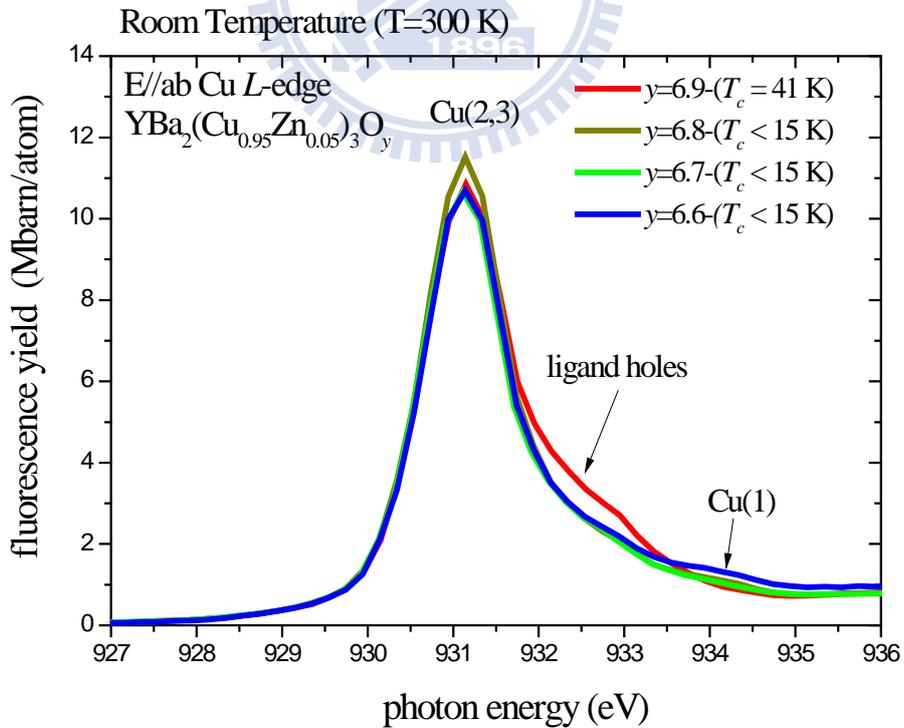


圖 4-32 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。

圖 4-33 為變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之 c 軸 $\text{Cu } L_{\text{III}}\text{-edge}$ XANES 光譜，紅線表示在室溫 $T=300 \text{ K}$ 、綠線表示在溫度 $T=100 \text{ K}$ 、藍線表示在低溫 $T=20 \text{ K}$ 進行量測。在此樣品中紅線即為偽能隙上之溫區，而綠線和藍線為偽能隙下之溫區，且藍線已進入超導態。

由圖中可知藍線之 ligand holes 光譜權重比紅線略大，其能量位置皆約於 932.6 eV ，亦顯示當 $T < T_c$ 時光譜權重有明顯之變化，且此變化與偽能隙的溫度 T^* 無關。此變化是過去研究未曾發現，且無法解釋原因為何，僅知與超導特性有關。且在其它缺氧樣品 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y (y=6.8, 6.5)$ 實驗結果亦和上述研究結果相同，如圖 4-34、4-35。

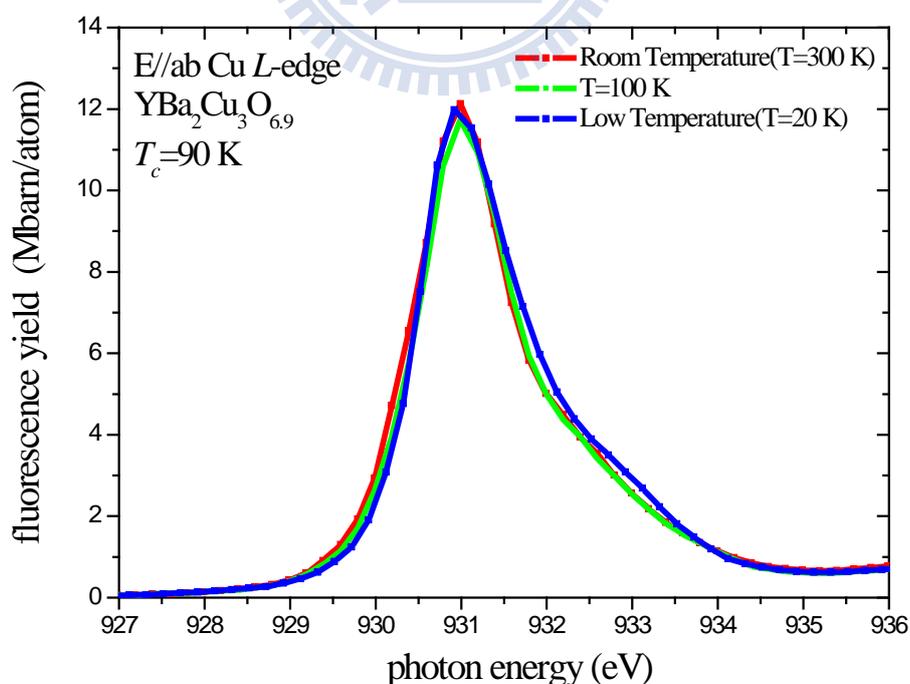


圖 4-33 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之 c 軸 $\text{Cu } L_{\text{III}}\text{-edge}$ XANES 光譜。

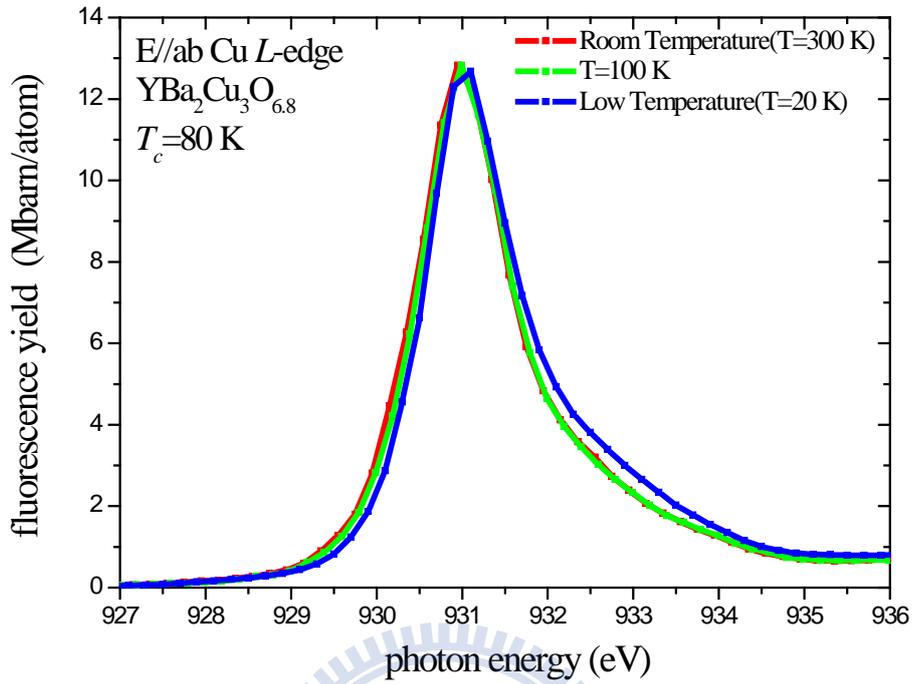


圖 4-34 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。

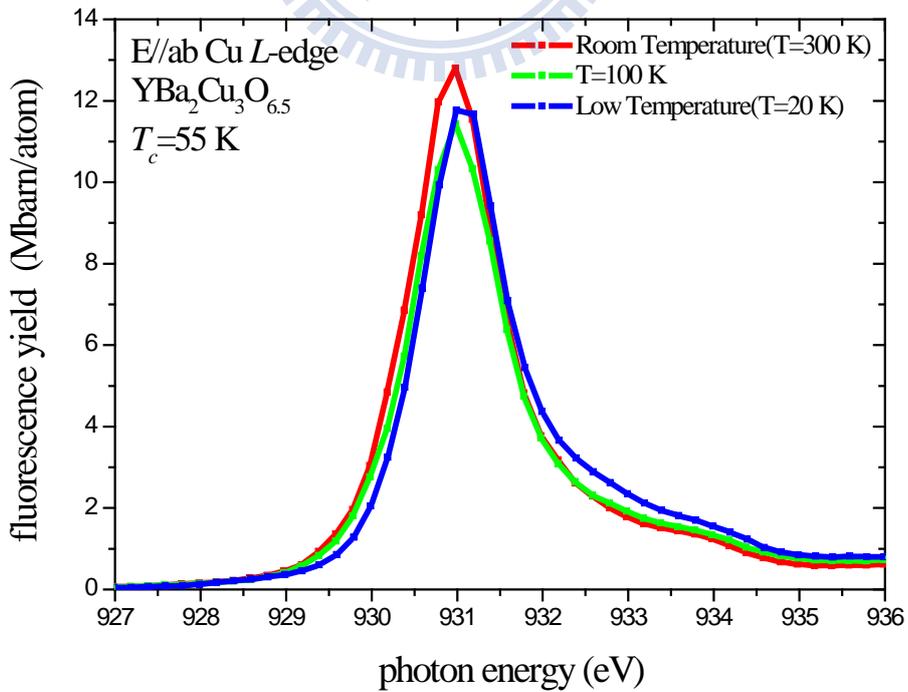


圖 4-35 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。

圖 4-36 為變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ 之 c 軸 $\text{Cu } L_{\text{III}}\text{-edge}$ XANES 光譜，紅線表示在室溫 $T=300 \text{ K}$ 、綠線表示在溫度 $T=100 \text{ K}$ 、藍線表示在低溫 $T=20 \text{ K}$ 進行量測，且無法量測到超導態之光譜。圖中藍線與紅線之 ligand holes 光譜權重其能量位置皆約於 932.6 eV 並無變化，其結果不同於 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6.9、6.8、6.5$)，由此可知 $\text{Cu } L_{\text{III}}\text{-edge}$ XANES 光譜之變化與超導特性有關。

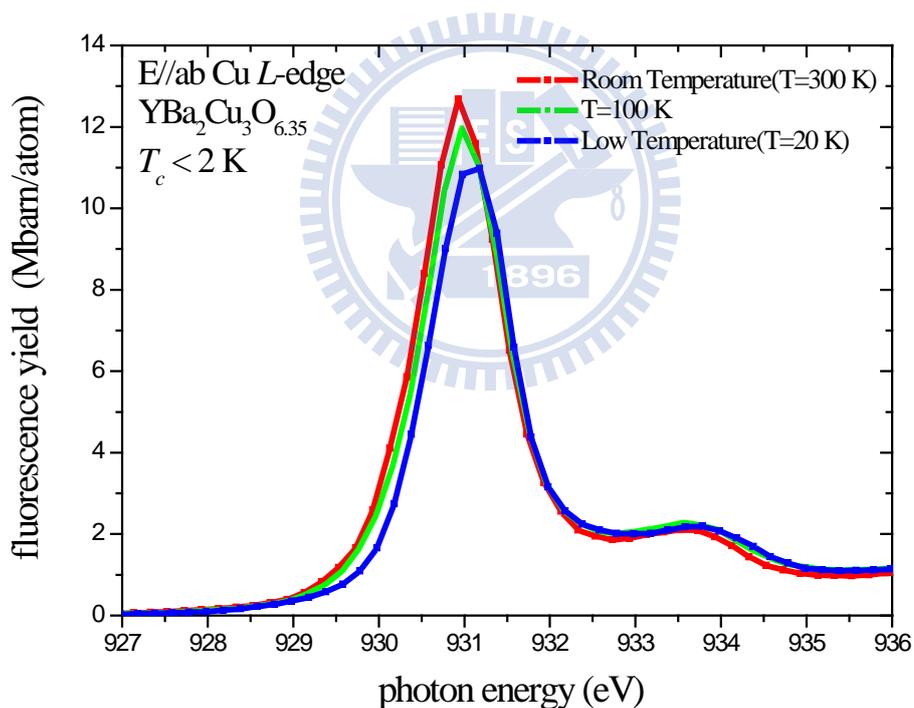


圖 4-36 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ 之 c 軸 $\text{Cu } L_{\text{III}}\text{-edge}$ XANES 光譜。

為了檢驗 $\text{O } K\text{-edge}$ XANES 光譜之變化是否與 $\text{Cu } L_{\text{III}}\text{-edge}$ 光譜皆為進入超導態所產生之變化?故另製備摻鋅的鈣鋁銅氧之薄膜樣品且使其仍保

有電洞與偽能隙溫度(T^*)，但此樣品已不具有超導體之特性，利用此特性檢驗光譜之變化。

圖 4-37、4-38、4-39 分別為變溫下入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ ($y=6.8$ 、 6.7 、 6.6) 之 c 軸 $\text{Cu } L_{\text{III}}\text{-edge}$ XANES 光譜，紅線表示在室溫 $T=300$ K、藍線表示在低溫 $T=15$ K 進行量測，且無法量測到超導態之光譜。圖中藍線與紅線之 ligand holes 光譜權重其能量位置皆約於 932.6 eV 並無變化，其結果亦同於 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ 。由此亦可得知 O K -edge XANES 光譜之變化為偽能隙(Pseudogap)上下溫區之變化，而非進入超導態才產生之變化。

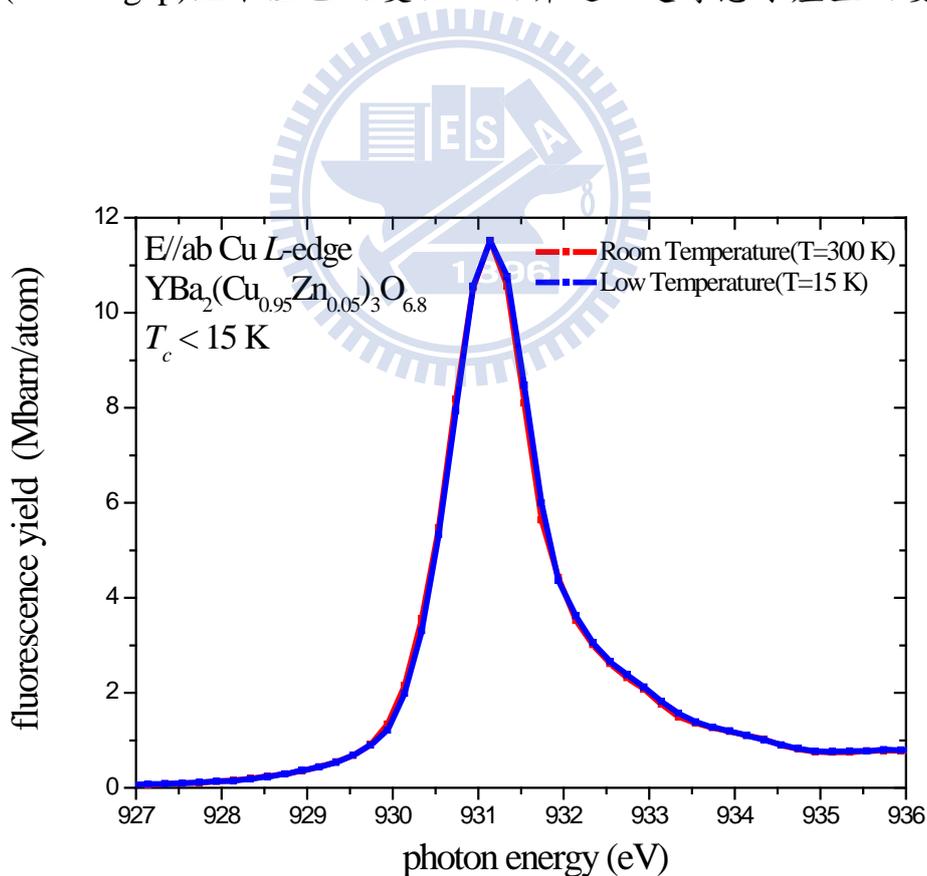


圖 4-37 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.8}$ 之 c 軸 $\text{Cu } L_{\text{III}}\text{-edge}$ XANES 光譜。

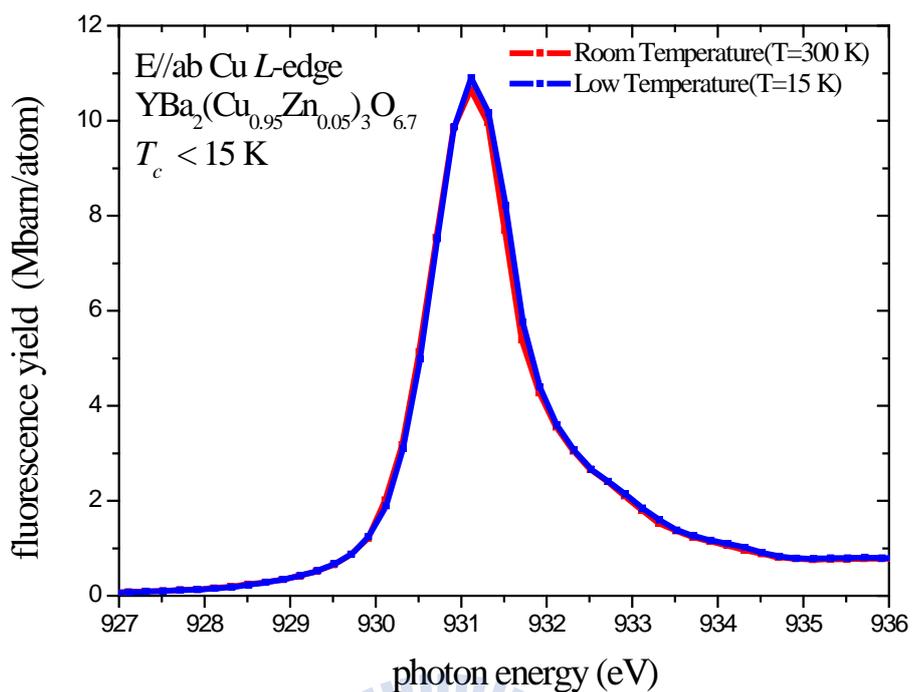


圖 4-38 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.7}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。

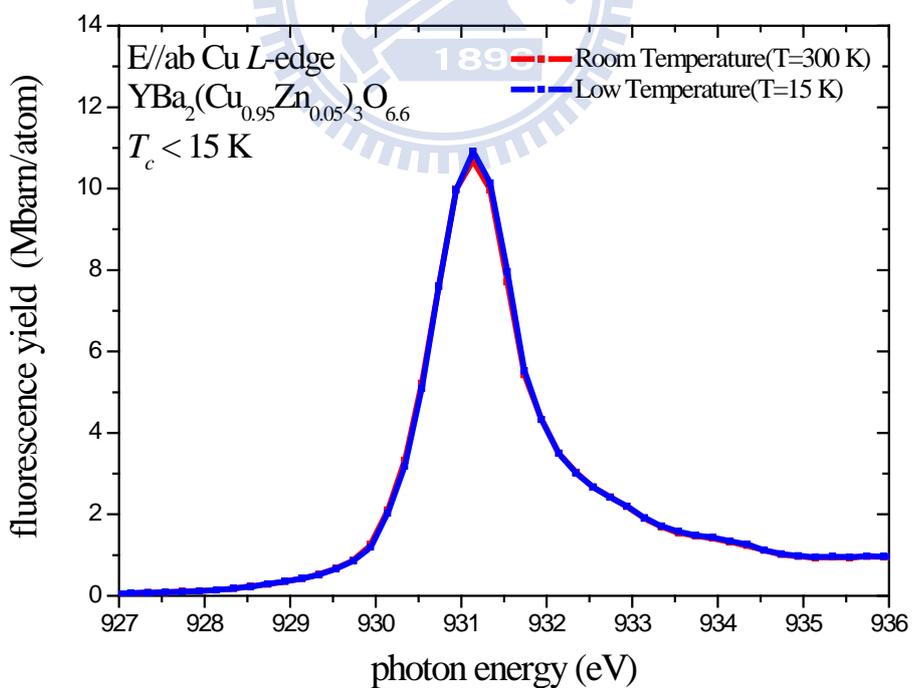


圖 4-39 入射光電場垂直 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_{6.6}$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。

圖 4-40、4-41 分別為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 與 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 於室溫下 ($T=300\text{K}$) 同步輻射入射光電場平行樣品 c 軸之 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。光譜能量位置約位於 931.2 eV 為 $\text{Cu}(1)3d_{z^2-y^2}$ 的吸收貢獻，約位於 932.4 eV 為 $\text{Cu}(2)3d_{3z^2-r^2}$ 的吸收貢獻，約位於 933.8 eV 為 +1 價之 $\text{Cu}(1)3d_{3z^2-r^2}$ 與 $\text{O}(4)2p_z$ 混成軌域的吸收貢獻[25]。

由過去文獻得知氧含量之多寡與能量位置約位於 931.2 eV 、 932.4 eV 和 933.8 eV 峰之光譜權重皆有關聯性，如圖 4-38、4-39，當氧含量的增加時，位於 933.8 eV 峰之光譜權重將轉移至 931.2 eV 與 932.4 eV ，由此得知電場平行樣品 c 軸其銅之電子結構與氧含量的關聯性[5]。

入射光電場平行樣品 c 軸之光譜為 $I_{90}(E)$ 是 $I_{60}(E)$ 與 $I_0(E)$ 經由公式 3-6 式轉換而得，其過程有較多無法控制之實驗誤差，故暫且不討論變溫時的改變。

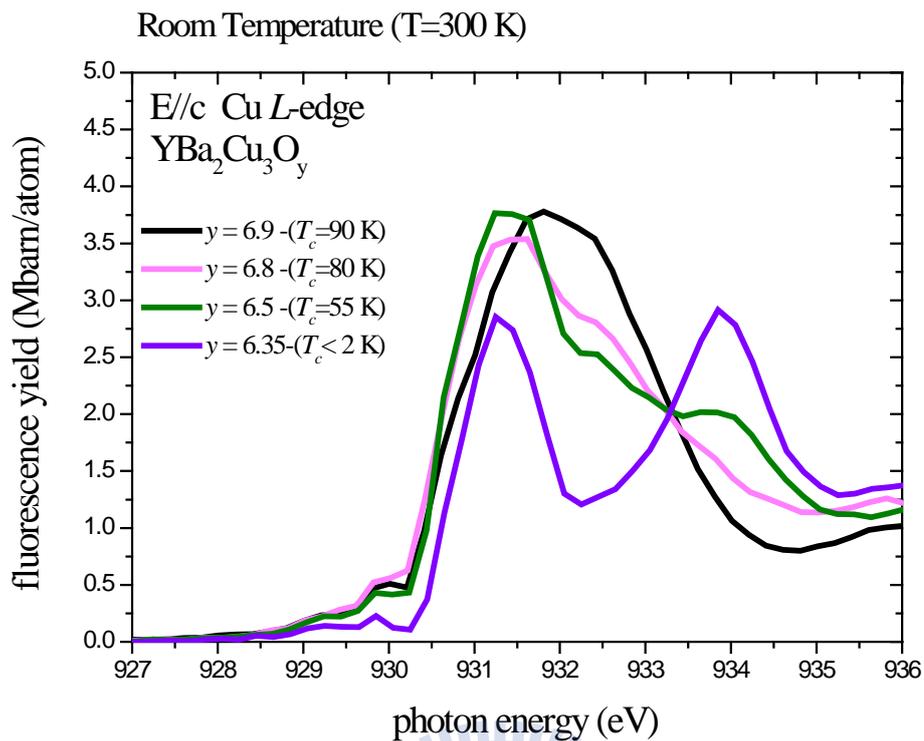


圖 4-40 入射光電場平行 YBa₂Cu₃O_y 之 *c* 軸 Cu L_{III}-edge XANES 光譜。

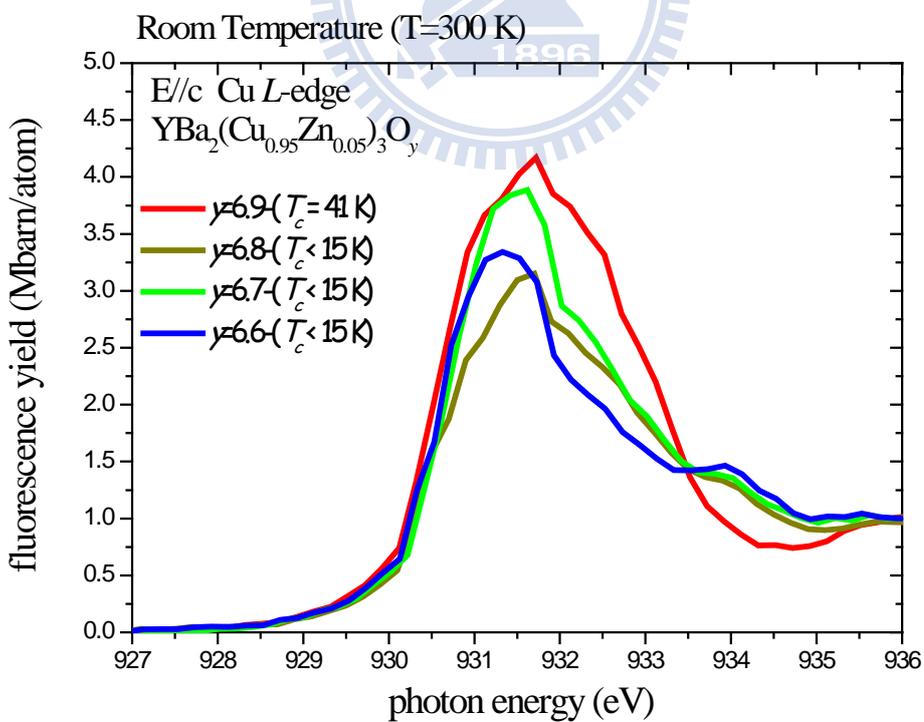


圖 4-41 入射光電場平行 YBa₂(Cu_{0.95}Zn_{0.05})₃O_y 之 *c* 軸 Cu L_{III}-edge XANES 光譜。

第五章 過渡金屬氧化物之光譜實驗結果與討論

在 CuCrO_4 於低溫時呈現比熱相變如圖 2-6，且結構上有較特殊的雙平行之銅氧鏈如圖 2-4，故欲探討其過渡金屬之電子結構是否與此相變有關。

在 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{Re}=\text{Eu}$ 、 Nd) 中，由於 Re 之原子半徑大小會影響磁相變溫度如圖 2-8 及結構上之扭曲(distortion)如圖 2-9，故欲探討不同稀土族化合物其週圍過渡金屬離子之電子組態。

5.1 CuCrO_4 XANES 光譜分析

本實驗在 CuCrO_4 此樣品中進行了 Cr K -edge 及 Cu L 和 K -edge 之 X 光吸收光譜(XANES)實驗。圖 5-1 為 Cr K -edge 之 XANES 光譜，由圖得知此樣品 Cr 價數為+6，吻合一般的預期。圖 5-2 為 Cu K -edge 之 XANES 光譜，而圖 5-3 為圖 5-2 部份能量尺度放大，一般會認為在此樣品中 Cu 價數為+2，但由圖 5-3 可清楚看到在 onset 能量位置 8981 eV 位於 $\text{CuO}(\text{Cu}^{2+})$ 的範圍，符合以上的預測；圖 5-4 為反曲點能量與銅價數關係圖是將圖 5-2 之吸收邊緣微分，利用其第一曲點作為判別銅價數與光子能量偏移的依據。然而此樣品能量位置位於 8981 eV 有一反曲點其約為 $\text{Cu}^{1.4+}$ 之特徵，而位於 8987.4 eV 亦有另一反曲點其為 Cu^{3+} 之特徵，由此可知此樣品出現 2 種 Cu 之特徵。

為了更明確的探討這個問題又進行了 Cu *L*-edge 之 XANES 光譜如圖 5-5，圖中 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 存在 Cu^{2+} 與 Cu^{3+} 之特徵，而 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 存在 Cu^{2+} 與 Cu^{1+} 之特徵[5]，在 Cu *L*_{III}-edge 中此樣品之能量位置位於 930.8 eV，比 $\text{CuO}(\text{Cu}^{2+})$ 位於 931.2 eV 來的低，但位於 933 eV 又出現另一個光譜權重被認為是+3 價銅的貢獻。此現象與 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 中的 Cu *L*_{III}-edge 特徵相似 [12,14]，所以 Cu *K*-edge 與 Cu *L*-edge 之 XANES 光譜的結果是一致，即表示此樣品的 Cu 存在著 $\text{Cu}^{1.4+}$ 與 Cu^{3+} 兩種不同價數。

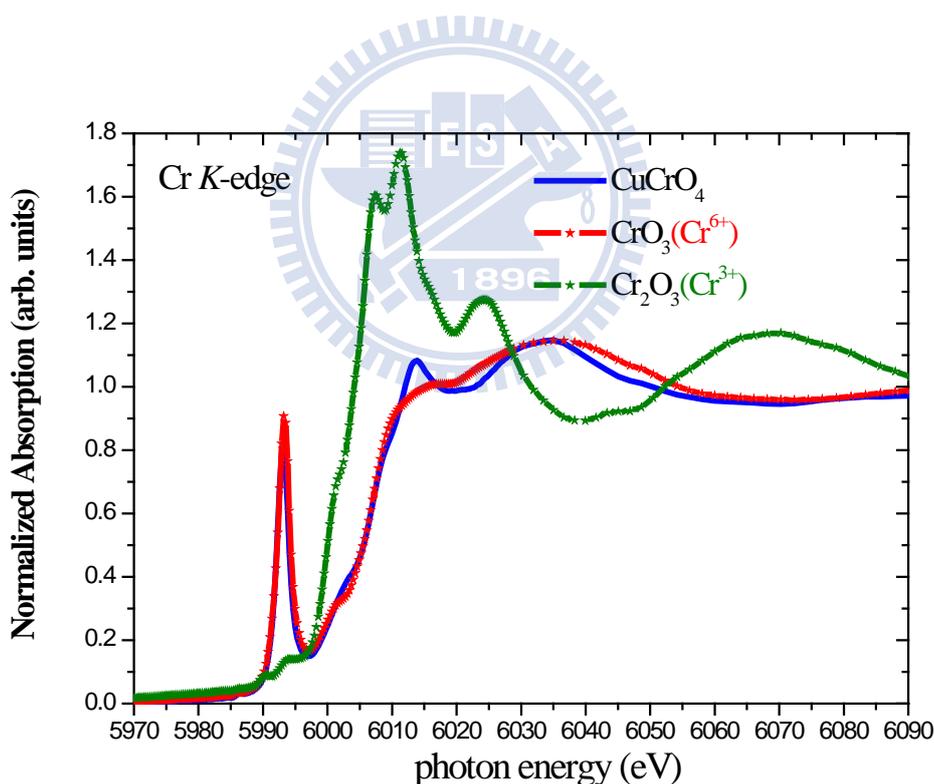


圖 5-1 室溫下 CuCrO_4 與標準樣品 Cr *K*-edge 之 XANES 光譜比較。

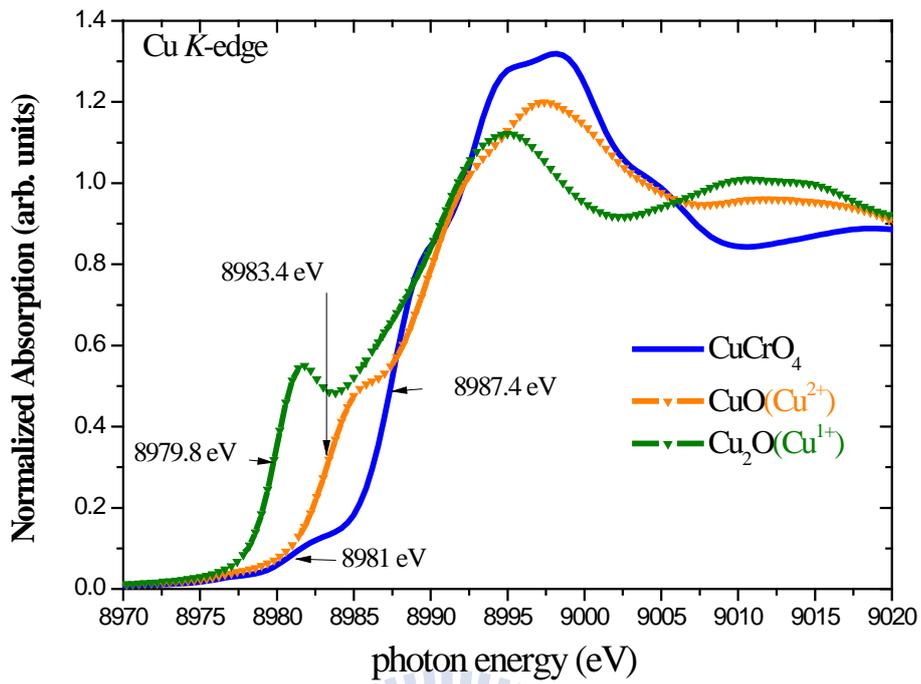


圖 5-2 室溫下 CuCrO₄ 與標準樣品 Cu K-edge 之 XANES 光譜比較；
箭頭代表其吸收邊緣微分之反曲點能量位置。

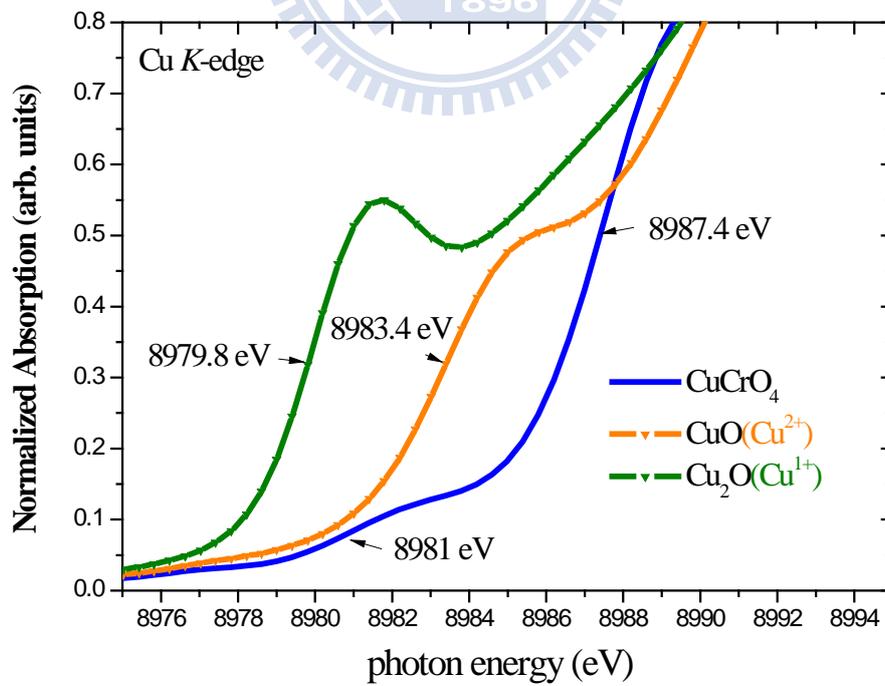


圖 5-3 為圖 5-2 能量 E=8975~8995 eV 的局部放大。

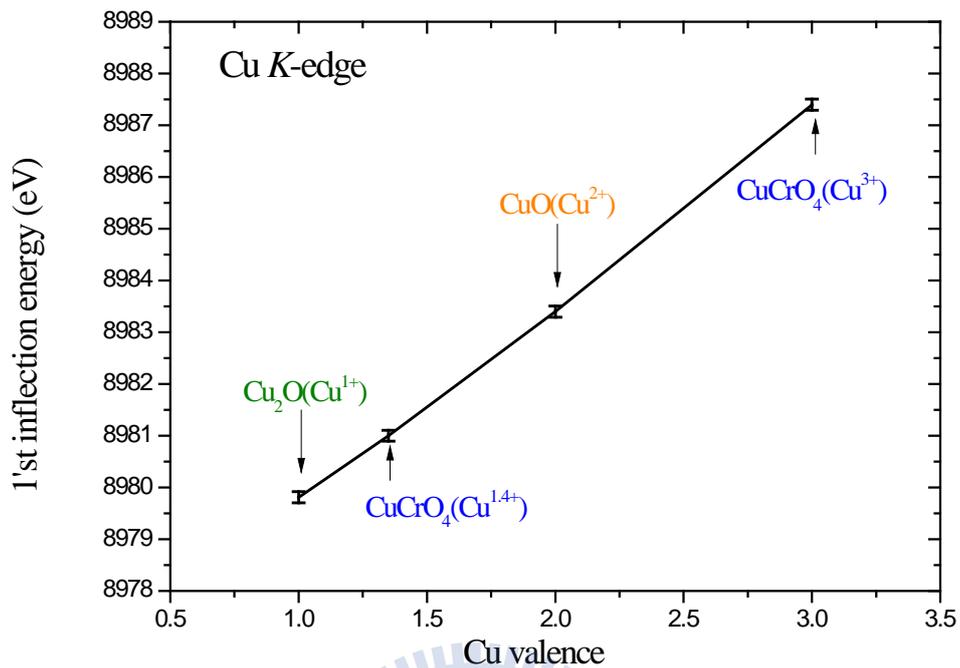


圖 5-4 Cu K-edge 反曲點能量與銅價數關係圖。

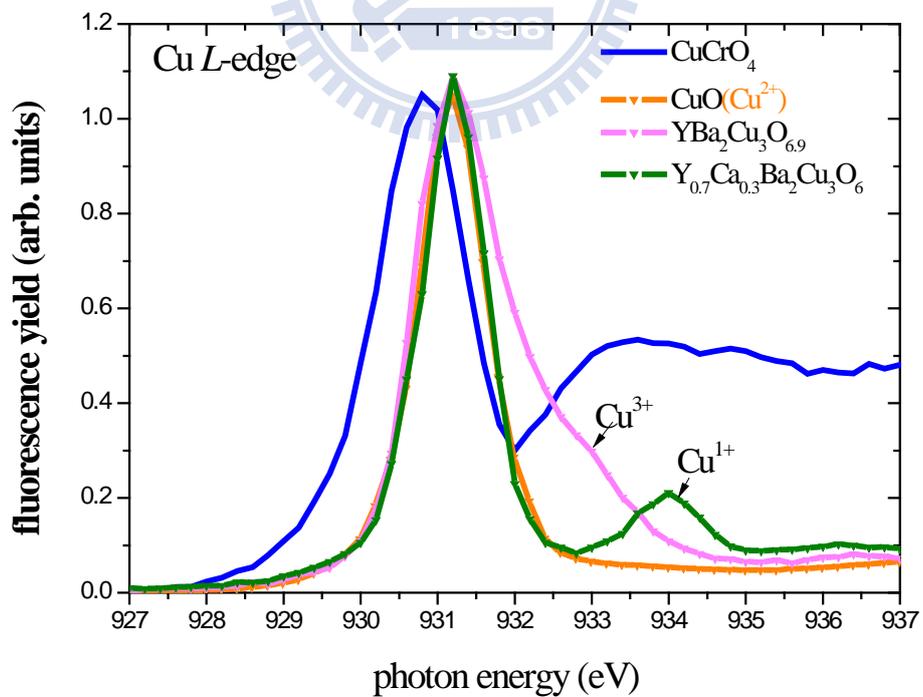


圖 5-5 室溫下 CuCrO_4 與標準樣品 Cu L_{III}-edge 之 XANES 光譜比較。

5.2 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ XANES 光譜分析

本實驗在 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ($Re=Eu、Nd$) 樣品中進行了 Co 和 Mn 之 L、K-edge 及 O K-edge XANES 光譜實驗。實驗結果於變溫下 Co 及 Mn 之價數皆無變化，如圖 5-6、5-7、5-8、5-9、5-10、5-11。但當 Re 不同時，XANES 光譜即有差異，在 Mn L-edge 與 Mn K-edge 之價數雖皆為+4 價，但其能量位置 $EuCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 皆略高於 $NdCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ，如圖 5-12、5-13、5-14。另外在 Mn L-edge 能量位置於 641 eV 到 643 eV 光譜權重形狀略為不同，如圖 5-15。此外於 Co K-edge 之 XANES 光譜實驗無法比較 Eu、Nd 其差異，如圖 5-16。因 $EuCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 會受到 Eu L_{III}-edge 之影響，故在 Co 之價數判定是依據 Co L-edge，而在 Co L-edge 價數雖都接近+2 價，但 XANES 光譜之能量位置 $NdCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 略高於 $EuCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ，如圖 5-17。此結果與 Mn 的 L 和 K-edge 之 XANES 光譜實驗吻合一致。由以上之結果得知在 O K-edge 中應該可以找到 Mn^{4+}/Co^{2+} 與 O 混成的貢獻，故借由 $CoO(Co^{2+})$ 與 $CaMnO_3$ (Mn^{4+}) 樣品之 O K-edge 與本實驗數據比較，發現能量位置位於 529.5 eV 到 534 eV 是來自 Co^{2+} 與 O 混成的貢獻，如圖 5-18，而能量位置位於 527 eV 到 533 eV 是來自 Mn^{4+} 與 O 混成所貢獻[35]，如圖 5-19。故由此得知能量位置位於 530.5 eV 到 533 eV 是來自 Mn^{4+} 及 Co^{2+} 與 O 混成的貢獻。另外 Co L-edge 中 Co 之價數在 $NdCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 中略高於 $EuCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 中，與 O

K -edge 能量位置位於 530.5 eV 到 532 eV 之光譜權重 $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 略高於 $\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 亦為吻合。此外，能量位置位於 528 eV 到 531 eV 的光譜權重比 Mn^{4+} 的樣品中 Mn^{4+} 與 O 混成的光譜權重狹窄造成此現象成因仍在研究討論中。

綜合上述實驗結果，當 Re 不同時，XANES 光譜實驗結果皆有些微差異，此差異也許來到於 Re 的離子半徑大小不同而導致上之扭曲，但此變化是否與 Re 的離子半徑大小順序一致需更多不同 Re 的取代加以證明之；另一值得探究的現象是過渡金屬離子在不同 Re 下其價數仍為 $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ 電荷有序狀態，而非游離能較小而易形成的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ 電荷有序狀態，當 Mn^{3+} 形成 Mn^{4+} 時所須的能量為 1690 kJ/mol， Co^{2+} 形成 Co^{3+} 時所須的能量為 1584 kJ/mol，由上述游離能能量變化之比較可知形成 $\text{Mn}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ 應該比 $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ 電荷有序狀態易形成，造成此現象成因仍在研究討論中。此外若改變 Re 之離子半徑大小其過渡金屬離子之價數是否仍為 $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ 電荷有序狀態亦是個有趣之議題。

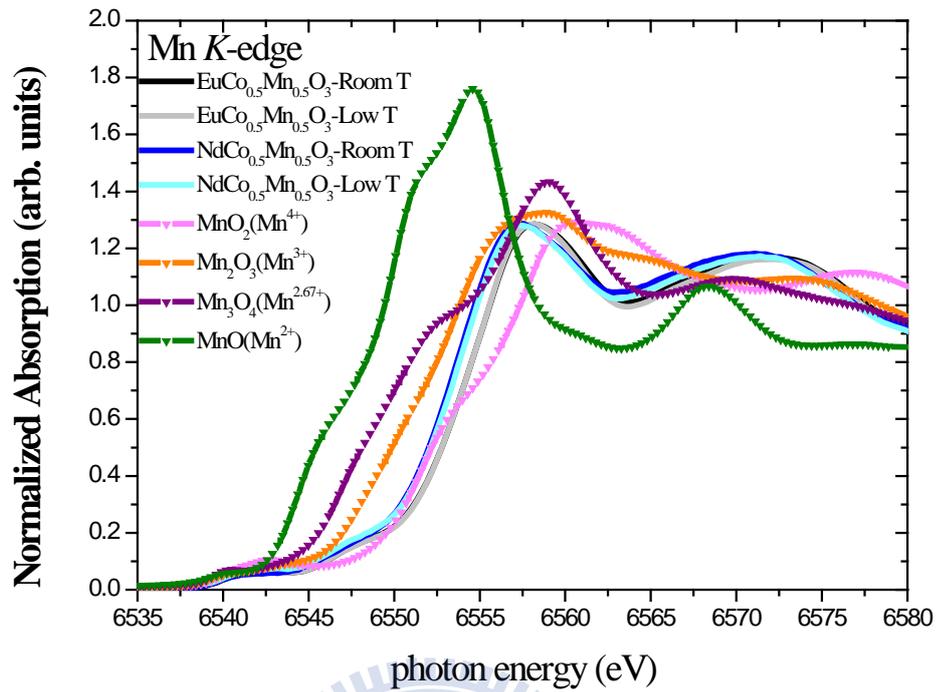


圖 5-6 變溫下 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 與標準樣品之 Mn K-edge XANES 光譜比較。

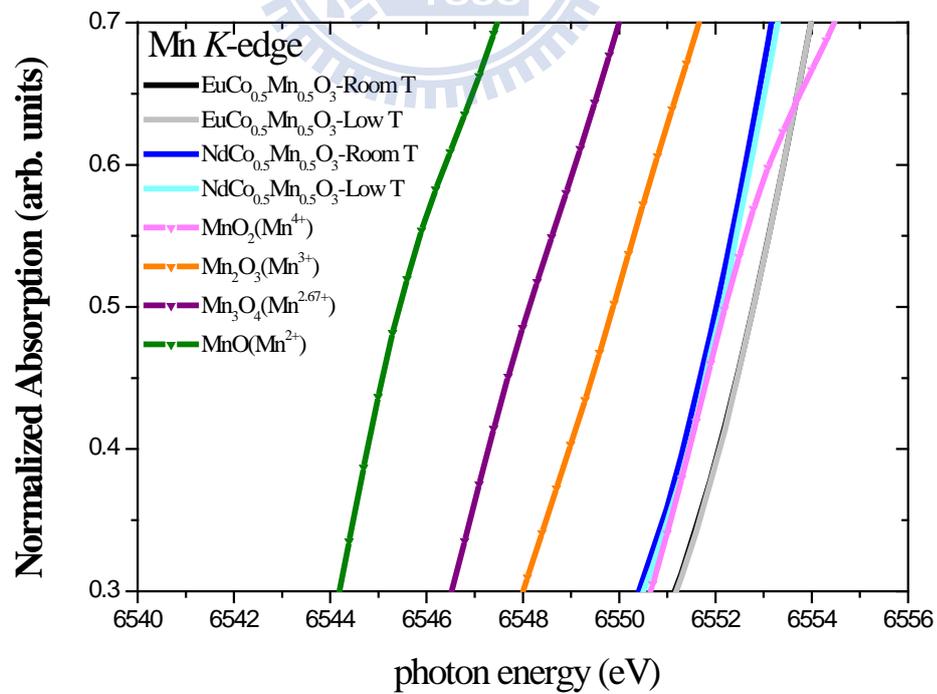


圖 5-7 為圖 5-6 能量 $E=6540\sim 6556$ eV 的局部放大。

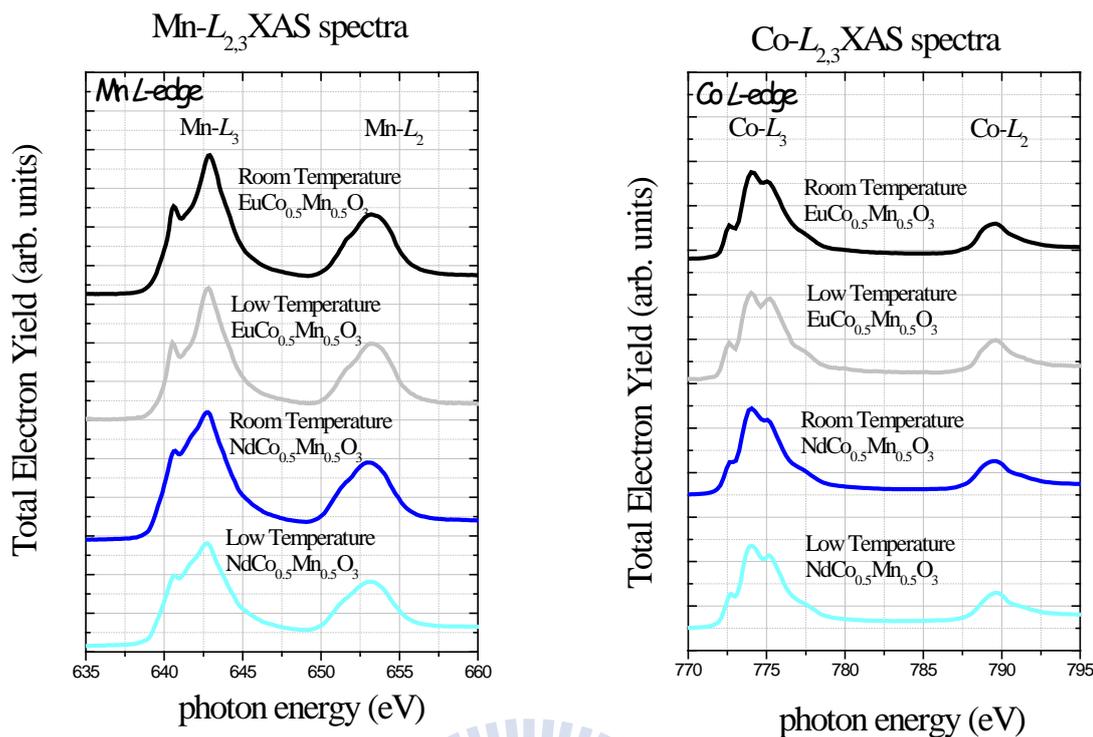


圖 5-8 變溫下 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 與標準樣品 圖 5-9 變溫下 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 與標準樣品
之 Mn L-edge XANES 光譜比較。 之 Co L-edge XANES 光譜比較。

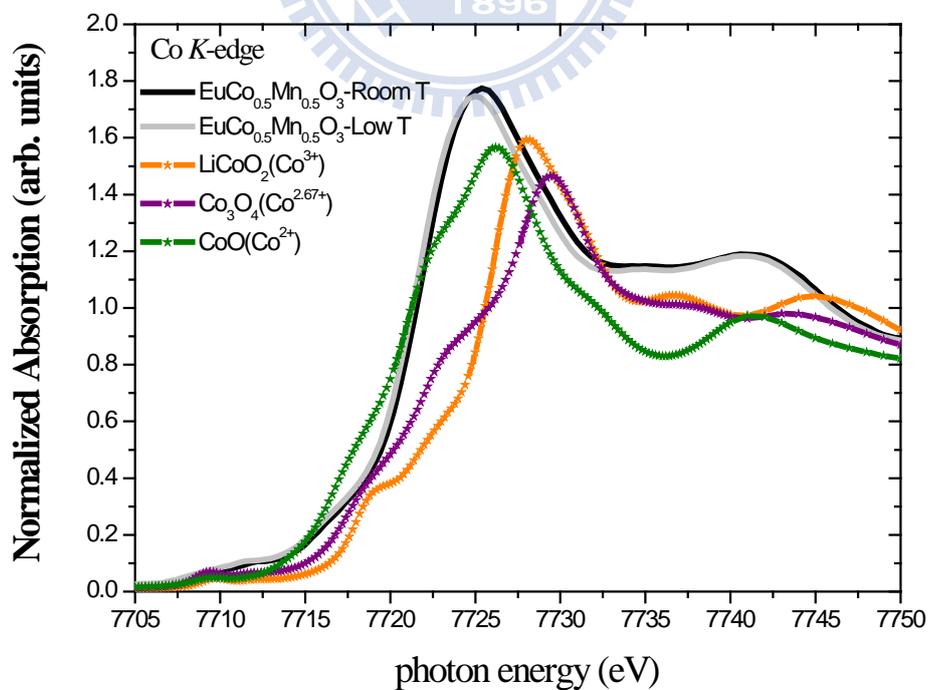


圖 5-10 變溫下 $EuCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 與標準樣品 Co K-edge XANES 光譜。

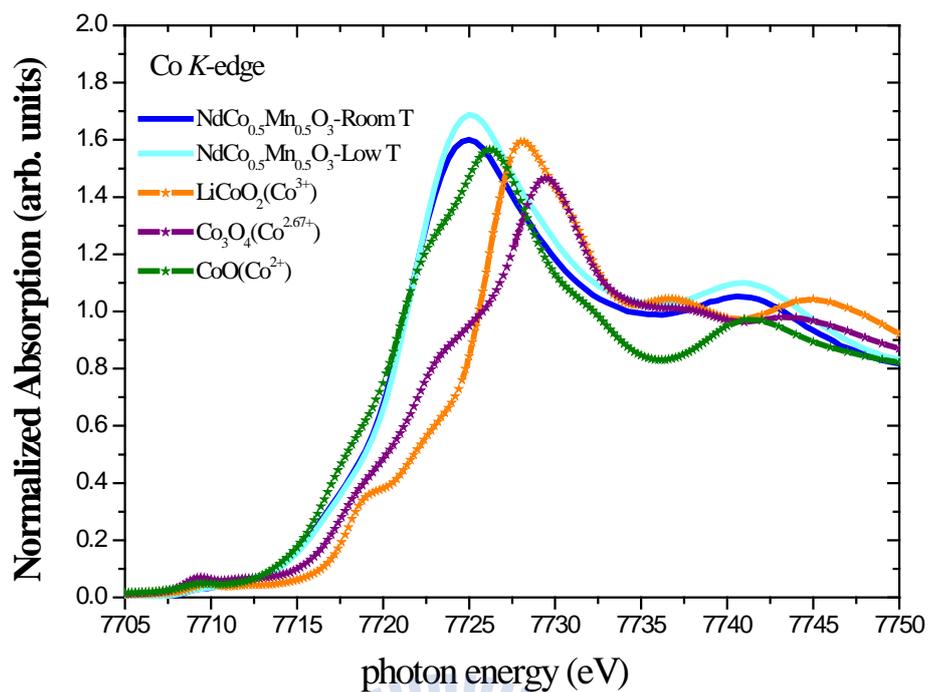


圖 5-11 變溫下 $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與標準樣品 Co K-edge XANES 光譜。

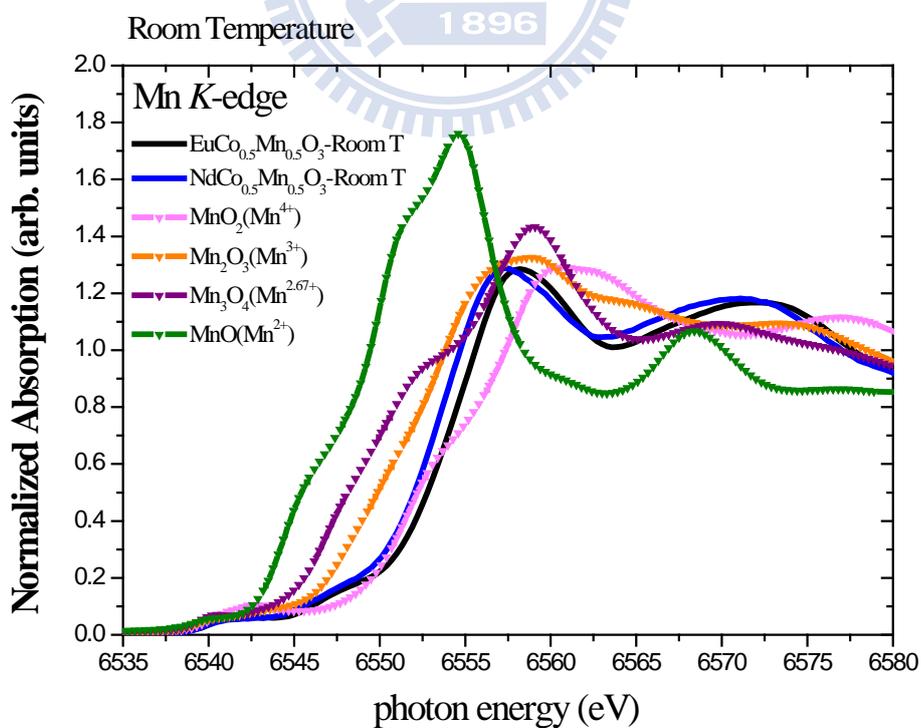


圖 5-12 室溫下 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與標準樣品之 Mn K-edge XANES 光譜比較。

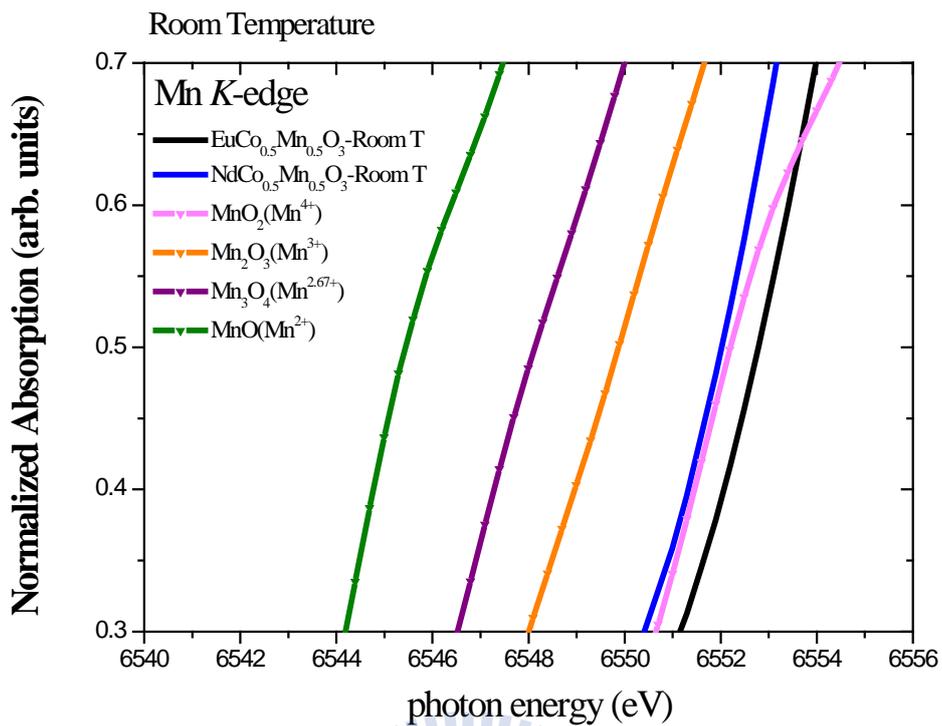


圖 5-13 為圖 5-12 能量 $E=6540\sim 6556$ eV 的局部放大。

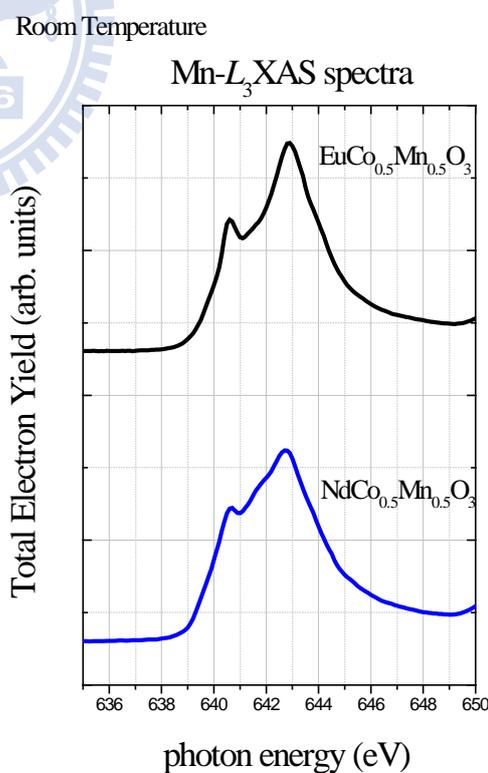
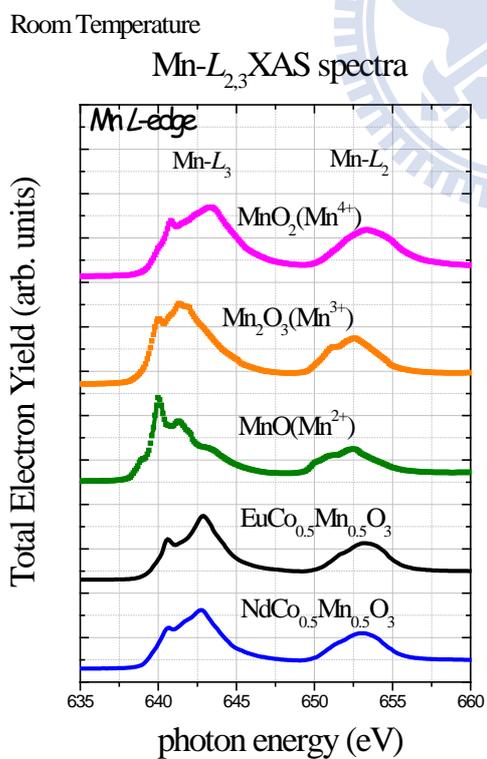


圖 5-14 室溫下 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 與標準樣品 圖 5-15 為圖 5-14 部分尺度局部放大之 Mn L -edge XANES 光譜比較。

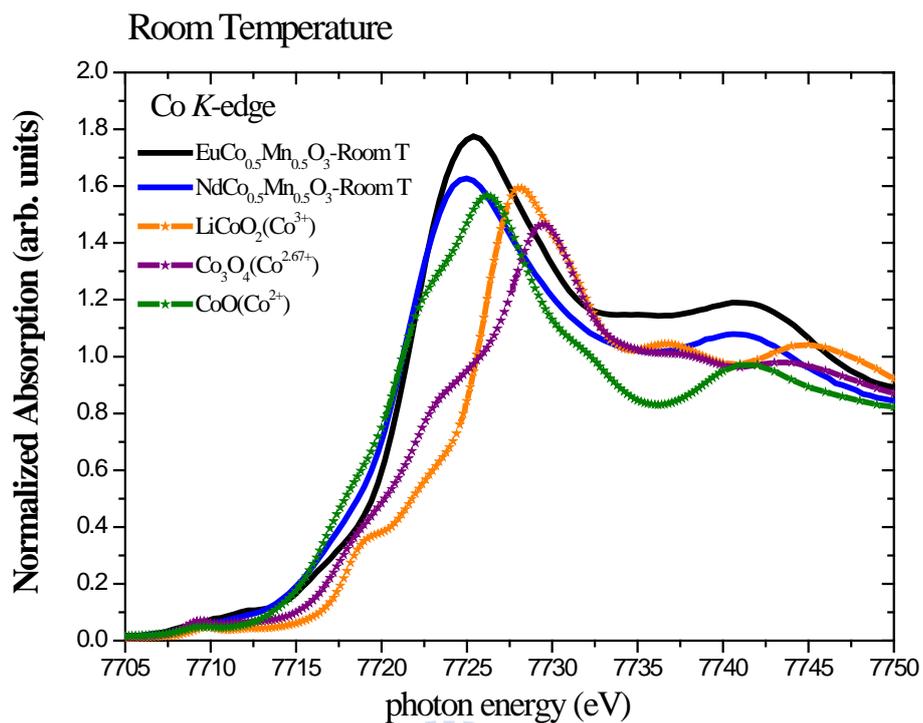


圖 5-16 室溫下 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 與標準樣品之 Co K-edge XANES 光譜比較。

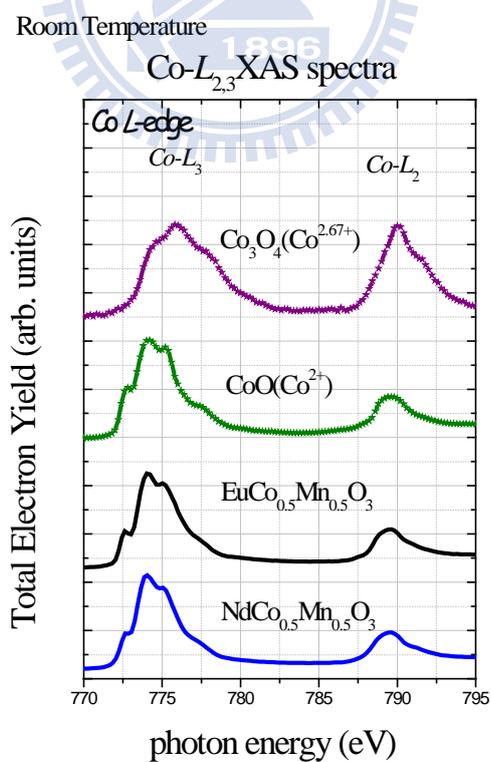


圖 5-17 室溫下 $ReCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 與標準樣品之 Co L-edge XANES 光譜比較。

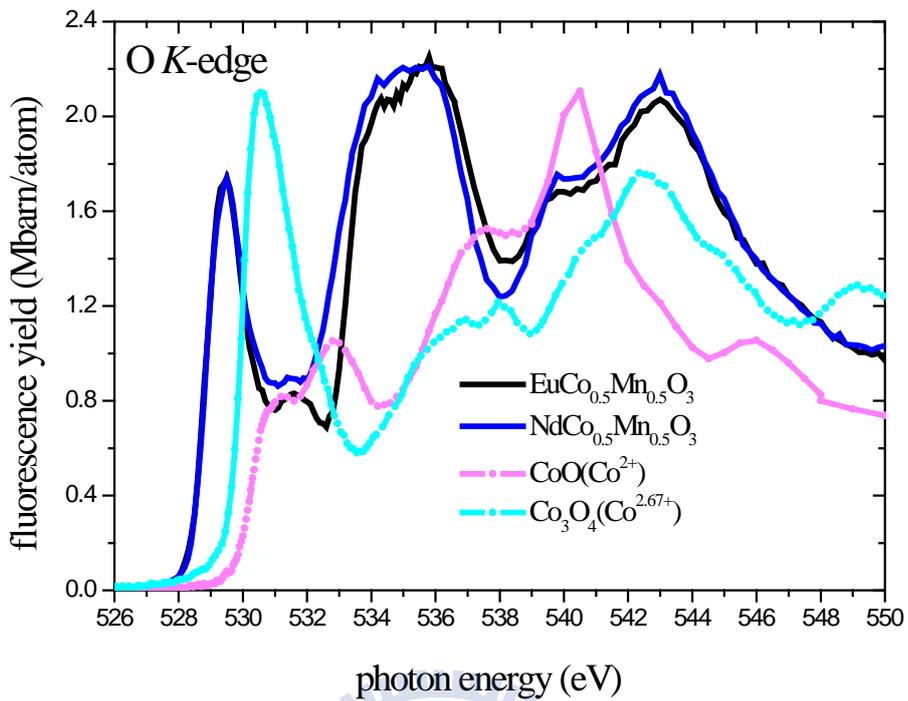


圖 5-18 室溫下 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與 Co^{2+} 樣品之 O K-edge XANES 光譜比較。

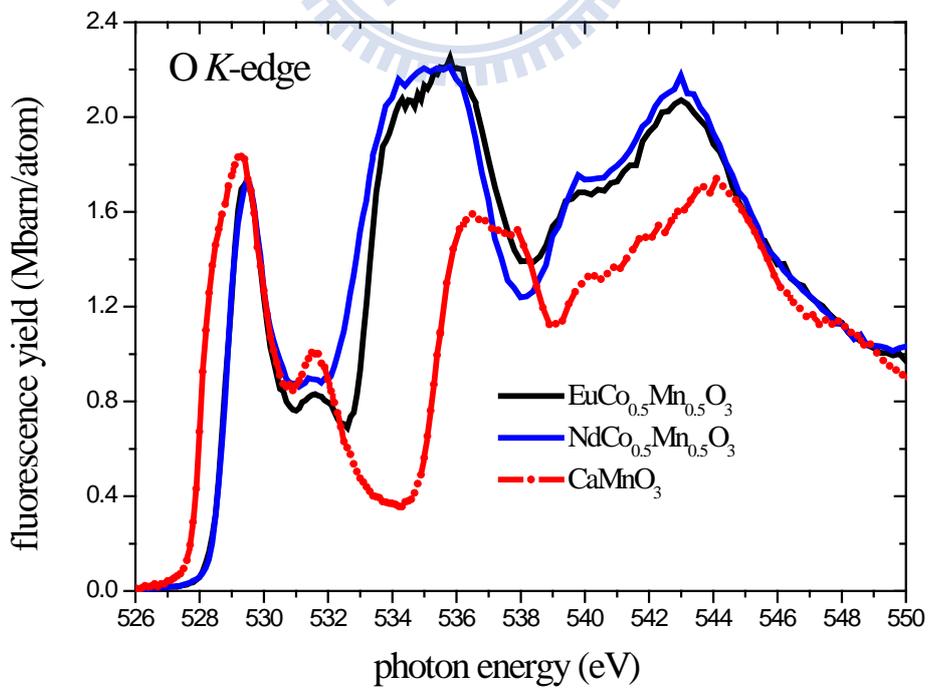


圖 5-19 室溫下 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 與 Mn^{4+} 樣品之 O K-edge XANES 光譜比較。

第六章 結論與未來展望

綜合本實驗研究之結果， $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 與 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 於 O *K*-edge XANES 光譜實驗中， $T > T^*$ 之光譜權重會小於 $T < T^*$ ，其變化與 Philip Phillips et al. 所提出高溫超導體中 Hidden charge $2e$ boson model 之新理論定性相符。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 與 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{O}_y$ 於 Cu *L*_{III}-edge XANES 光譜實驗，當 $T < T_c$ 時光譜權重有明顯之變化，此變化是過去研究未曾發現，且無法解釋成因為何，僅知與超導特性有關。

在 CuCrO_4 樣品中進行了 Cr *K*-edge 及 Cu *L* 和 *K*-edge 之 XANES 實驗研究，實驗結果此樣品的 Cu 存在著 $\text{Cu}^{1.4+}$ 與 Cu^{3+} 兩種不同價數。

在 $\text{ReCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{Re}=\text{Eu}, \text{Nd}$) 樣品進行 Co 和 Mn 的 *L*、*K*-edge 及 O *K*-edge XANES 光譜實驗。實驗結果當 *Re* 不同時，XANES 光譜皆有些微差異，此差異也許來到於 *Re* 的離子半徑大小不同而導致構上之扭曲，但此變化是否與 *Re* 的離子半徑大小順序一致需更多不同 *Re* 的取代來加以證明之；另一值得探究的現象是過渡金屬離子在不同 *Re* 下其價數仍為 $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ 電荷有序狀態，而非游離能較小而易形成的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ 電荷有序狀態。造成此現象成因仍在研究討論中。此外若改變 *Re* 之離子半徑大小，則其過渡金屬離子之價數是否仍為 $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ 電荷有序狀態亦是個有趣之議題。

參考文獻

- [1] Michel Cyrot and Davor Pauna, “Introduction to Superconductivity and High- T_c Materials”, World Scientific, Singapore, 1992.
- [2] Philip Phillips et al. ,Phys. Rev. Lett. **99**, 046404 (2007).
- [3] G. H. Jonker, J. Appl. Phys. **37**, 1424 (1966).
- [4] Wentao Zhang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 017002 (2008)
- [5] 林沛宏，碩士論文，”銅氧化物超導體 T_c 與銅氧面電洞之研究”，交通大學，(2003)。
- [6] D. C. Johnston et al., Physica (Amsterdam) **572** ,153 (1988).
- [7] H. Verweij, Solid state Commun. **67**, 109 (1988).
- [8] 馮端，金國均，凝聚態物理新論，凡異出版社（2000）
- [9] N. Nücker, H. Romberg, X. X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer, and Z. X. Zhao, Phys. Rev. B **39**, 6619 (1989).
- [10] F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
- [11] N. Vasiliev , O. S. Volkova, L. S. Lobanovskii, I. O. Troyanchuk, Z. Hu, L. H. Tjeng, D. I. Khomskii, H.-J. Lin, C. T. Chen, N. Tristan, F. Kretzschmar, R.Klingeler,6and B. Büchner, Phys.Rev. B **77**,104442 (2008)

- [12] M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 3473 (1994)
- [13] G. H. Jonker, *J. Appl. Phys.* **37**, 1424 (1966).
- [14] 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).
- [15] P. K. Gallagher, *Adv. Cryst. Mater.*, **2** 632 (1987).
- [16] A. Carrington, D. J. C. Walker, A. P. Mackenzie, and J. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **48**, 13051 (1993).
- [17] User`s Manual of the 6m-HSGM Beamline at SRRC. May 1996.
- [18] William J. Veigele, Kaman Sciences Corp. *Handbook of Spectroscopy*, chap. 3 “mass attenuation and absorption cross section for 94 elements”.
- [19] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson, and W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **47**, 14013 (1993).
- [20] J. L Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).
- [21] H. Krakauer, W. E. Pickett and S. F. Hu, *Physica C* **272**, 180 (1996).
- [22] S. Eisebitt et al., *Phys. Rev. B* **47**, 14013 (1993).
- [23] G. Uimin and J. Rossat-Mignod, *Physica C* **199**, 251 (1992)
- [24] J. Fink et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **66**, 395 (1994).

- [25] N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiss, J. Fink, R. L. Molodtsov, C. T. Simmons, G. Kaindl, W. Frentrop, A. Erb and G. Mullervogt, Phys. Rev. B **51**, 8529 (1995).
- [26] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, and A. I. Nazzal, Phys. Rev. B **38**, 7156(1988).
- [27] J. Zaanen, et al., Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [28] H. Eskes and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **61**, 1415 (1988).
- [29] N. Vasiliev 教授提供。
- [30] 蔡政益，碩士論文，”龐磁阻錳氧化物傳輸性質的研究”，交通大學，(2005)。
- [31] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, Phys.Rev. **124**, 373 (1961)
- [32] G. H. Jonker, J. Appl. Phys. **37**, 1424 (1966).
- [33] Dass and J. B. Goodenough , Phys. Rev. B **67**, 014401 (2003).
- [34] Kimura *et al.* ,Phys. Rev. B **68**, 060403 (2003)
- [35] G. Zampieri, M. Abbate, F. Prado, A. Caneiro, E. Morikawa, Phys. Rev. B **320**, 51(2002)
- [36] Philip Phillips et al 之投影片。