

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

高溫超導體中 Zhang-Rice Band 隨電洞摻雜變化之探討

Evolution of the Zhang-Rice band with holes doping in
cuprates.



研究生：吳嘉偉

指導教授：林俊源 教授

中華民國一百年七月

高溫超導體中 Zhang-Rice Band 隨電洞摻雜變化之探討
Evolution of the Zhang-Rice band with holes doping in cuprates.

研究生：吳嘉偉

Student : Chia-Wei Wu

指導教授：林俊源

Advisor : Jiunn-Yuan Lin

國立交通大學

物理研究所

碩士論文



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 2011

Hsinchu, Taiwan

中華民國一百年七月

高溫超導體中 Zhang-Rice Band 隨電洞摻雜變化之探討

學生：吳嘉偉

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所

摘要

在本論文中將利用同步輻射中心極化光源進行 O *K*-edge 和 Cu *L*-edge X 光吸收光譜(XANES)實驗，樣品為脈衝雷射蒸鍍系統(PLD, Pulse Laser Deposition System)所製備的 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 薄膜。本實驗探討 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 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)，量測在高載子(電洞)濃度區域下的樣品以分析其電洞之分佈，進而檢證 D. C. Peets et al. (Phys. Rev. Lett. 103, 087402 (2009)) 中的實驗結果。

Evolution of the Zhang-Rice band with holes doping in cuprates.

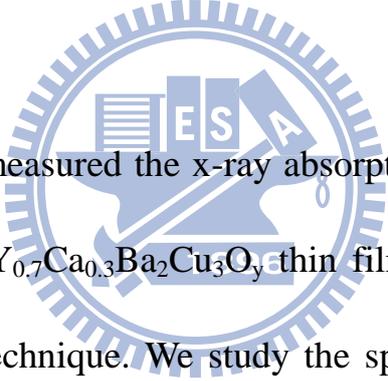
student : Chia-Wei Wu

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of physics

National Chiao Tung University

Abstract



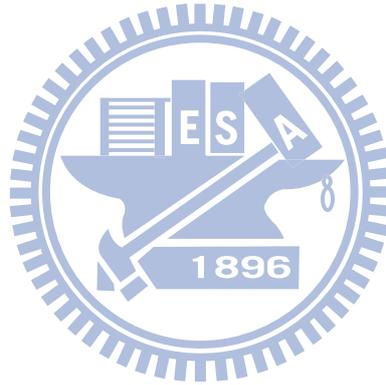
In this thesis, We measured the x-ray absorption spectroscopy (XAS) at O K - and Cu L -edges of $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ thin films which were fabricated by pulse laser deposition technique. We study the spectral weights to discuss the distribution of holes in the heavily overdoped regime, where the upper Hubbard could disappear and the existence of the Zhang-Rice singlets is questioned. We compare the results to testify the trend proposed by D. C. Peets *et al.* (Phys. Rev. Lett. 103, 087402 (2009)).

謝 辭

首先感謝林俊源老師帶領我進入高溫超導物理的研究領域，並給予我一個很好的研究環境，並在就讀研究所的這段時間對我工作態度及專業素養上的訓練，以及感謝 Group 所有老師們的指導，使我能順利的完成這份論文研究。

感謝這個大實驗室的所有學長姐、同學及學弟妹們，這段一同努力且互相勉勵的時光，是我很珍貴的回憶。

最後感謝我的家人及朋友們，因為你們的支持與鼓勵，讓我有堅持下去的動力，謝謝大家!



目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
謝 辭	iii
目 錄	iv
表 次	v
圖 次	vi
第一章 緒論	1
第二章 材料與理論的簡介	5
2.1 鈮銀銅氧化物之簡介	5
2.1.1 鈮銀銅氧的晶體結構	5
2.1.2 鈮銀銅氧之費米能階附近電子結構	7
2.1.3 鈮銀銅氧的傳導機制	8
2.1.4 Hubbard model	8
2.1.5 t-J model	9
第三章 實驗方法	10
3.1 樣品製備-薄膜製備	10
3.1.1 靶材製備	10
3.1.2 薄膜磊晶	11
3.2 特性量測之分析、裝置及原理介紹	14
3.2.1 X-ray 繞射分析	14
3.2.2 電阻率量測介紹	14
3.2.3 熱處理流程(控氧)	17
3.2.4 XANES 之原理簡介	20
第四章 實驗結果與討論	25
4.1 實驗設計	25
4.2 實驗流程	26
4.3 XANES 光譜分析	30
第五章 結論與未來展望	40
參考文獻	41
附錄	43

表 次

表 3-1 燒靶條件.....	11
表 3-2 薄膜製備條件.....	12
表 4-1 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 之銅氧鍊、ZR 與 UHB 面積其單位為 (Mbarn/atom)* eV	34

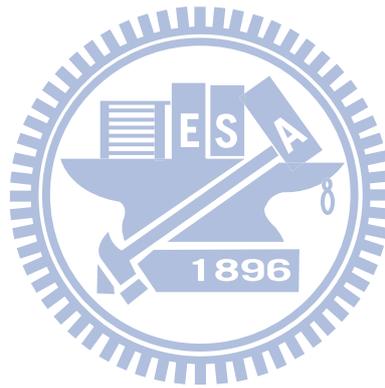
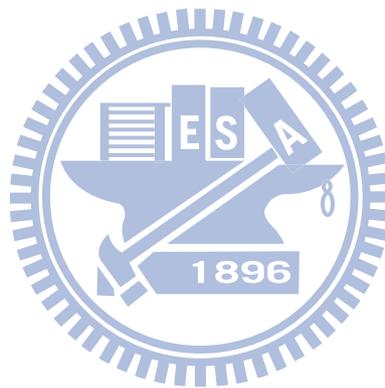


圖 次

圖 1-1 為 Zhang-Rice Band 強度隨著載子濃度變化的趨勢圖。.....	3
圖 1-2 為 Wang 等人以 three band Hubbard model 理論計算圖。.....	4
圖 1-3 為 Liebsch 的模擬數據模擬 Zhang-Rice Band 強度趨勢圖。.....	4
圖 2-1 為 鈮鈹銅氧之晶體結構：.....	6
圖 2-2 為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ 之晶體示意圖。.....	6
圖 2-3 銅氧化物費米能階附近電子結構圖：.....	7
圖 3-1 雷射蒸鍍系統裝置圖。.....	11
圖 3-2 電阻-溫度量測系統裝置圖。.....	15
圖 3-3(a) 電阻四點量測法。.....	16
圖 3-3(b) van der Pauw 電阻率量測法。.....	16
圖 3-4 $f(\frac{R_1}{R_2})$ 對 Q 的函數圖。.....	16
圖 3-5 YBCO 氧相圖。.....	17
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。.....	18
圖 3-7 熱處理(控氧)系統裝置圖。.....	19
圖 3-8 為 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：.....	21
圖 3-9 以螢光做為自我吸收校正的概念圖：.....	23
圖 3-10 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。.....	24
圖 4-1 摻鈣鈮鈹銅氧相圖。.....	26
圖 4-2 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 薄膜電阻率對溫度相圖。.....	27
圖 4-3 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜之 x-ray 繞射分析圖。.....	28
圖 4-4 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 薄膜電阻率對溫度圖。.....	28
圖 4-5 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ 薄膜電阻率對溫度圖。.....	29
圖 4-6 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}^{6.7}$ 薄膜電阻率對溫度圖。.....	29
圖 4-7 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 入射光電場垂直之 c 軸 O K-edge XANES 光譜。	31
圖 4-8 室溫下入射光電場垂直 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 之 c 軸 O K-edge XANES 光譜擬合圖.....	32
圖 4-9 室溫下入射光電場垂直 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ 之 c 軸 O K-edge XANES 光譜擬合圖.....	32
圖 4-10 室溫下入射光電場垂直 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ 之 c 軸 O K-edge XANES 光譜擬合圖.....	33
圖 4-11 個別能帶光譜權重對載子濃度 p 之作圖。.....	35
圖 4-12 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。.....	35
圖 4-13 以 lowest-energy prepeak 為中心取左右 0.25eV 為積分範圍所得	

Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。.....	36
圖 4-14 以 lowest-energy prepeak 為中心取左右 0.5eV 為積分範圍所得 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。.....	36
圖 4-15 不同擬合法所得光譜權重對載子濃度 p 之作圖。.....	37
圖 4-16 入射光電場垂直 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 之 c 軸 Cu L-edge XANES 光譜。	39



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。

高溫超導體為 Mott insulators，與能帶理論預測其為金屬相違背，其銅氧平面受強關聯作用力而形成一個能隙，因此能隙區分造成了 upper Hubbard band 與 lower Hubbard band。當外加電洞進入高溫超導體的氧軌域中，其電洞與銅的自旋相互作用進而在 upper Hubbard band 與 lower Hubbard band 之間形成了 Zhang Rice band[1]。在 1991 年 C. T. Chen 等人利用 Oxygen K edge x-ray absorption spectra 來分析 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 此樣品(絕緣及含些微 doping 樣品)，而由光譜權重變化可知 Zhang Rice band 隨著載子量增加而光譜權重增加，upper Hubbard band 則相反，有著隨著載子量增加而光譜權重漸小的的趨勢。

目前已有許多研究指出高溫超導體之性質在 overdoped 及 underdoped 的情形下有許多的不同[2,3]。在 D. C. Peets 等人於 2009 年發表的論文中[7] 提出在分析高溫超導體的近緣吸收光譜中，載子濃度處於 overdoped 區域的

高溫超導樣品如 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ，於 O *K*-edge XANES 光譜中如預期 upper Hubbard Band 光譜權重逐漸變小，但 Zhang-Rice Band 的光譜權重增長卻不如理論預測，如圖 1-1 所示，虛線代表為理論預測，但在載子濃度超過 0.21 後，實驗結果顯示 Zhang-Rice Band 光譜權重增長趨勢明顯小於理論值，進而提出 single-band Hubbard model 不適用於描述高溫超導銅氧化物在 overdoped regime 中的情形。此實驗結果帶來新的問題，是否有其他理論模型可以符合高溫超導銅氧化物在 overdoped regime 的行為？亦或是 Hubbard model 真的在 overdoped regime 中不適用嗎？在 2010 年 Xin Wang 等人發表的研究[4]中認為 three-band Hubbard model 的預測也依然無法符合於 D. C. Peets 等人的實驗結果。而 Liebsch 的理論計算 [5, 6] 提出目前並無充分證明 single-band Hubbard model 在 overdoped regime 中之不適用。這個議題值得深入討論。

本論文以 D. C. Peets 等人所發表的研究為動機，探討在高溫超導銅氧化物系統 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 與 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜中，觀察 Zhang-Rice band 隨著載子濃度增加其光譜權重的變化，與文獻的實驗結果做比較，並了解其電洞在 overdoped regime 中的分布，以佐證是否跟 single-band Hubbard model 的理論預測是否一致。

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，可由 O *K*-edge 光譜中的幾個特定能量上，了解在銅氧鏈、銅氧面及軸向氧上的載子分布情形，故使用此方法對本論文議題作探討。

本篇論文架構安排如下：第一章為緒論；第二章為將對鈮鈹銅氧化物此材料作簡介；第三章為實驗方法；第四章為實驗結果與討論；第五章為結論與未來展望。

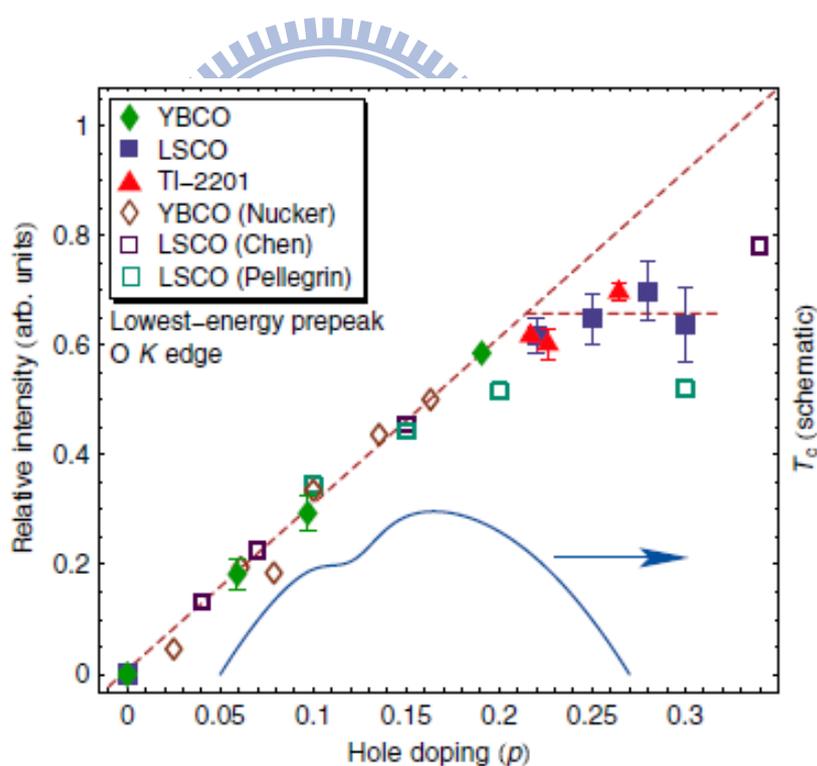


圖 1-1 為 Zhang-Rice Band 強度隨著載子濃度變化的趨勢圖，由圖可知在 $p > 0.21$ 後光譜權重增長不如理論預期。[7]

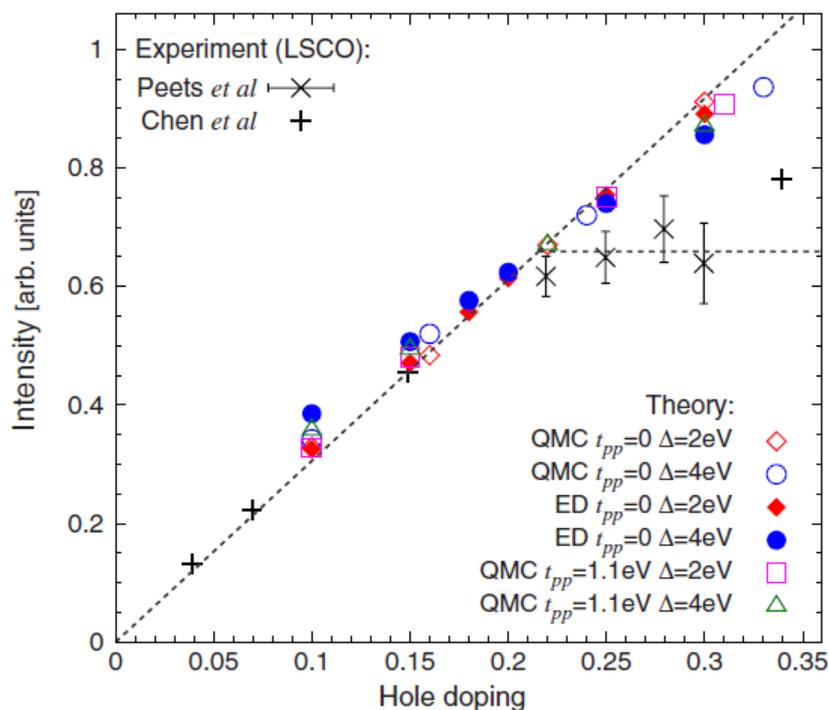


圖 1-2 為 Wang 等人的理論計算[4]，在 $p > 0.21$ 後 three band Hubbard model 模擬計算無法符合 Peets 等人的實驗數據[7]。

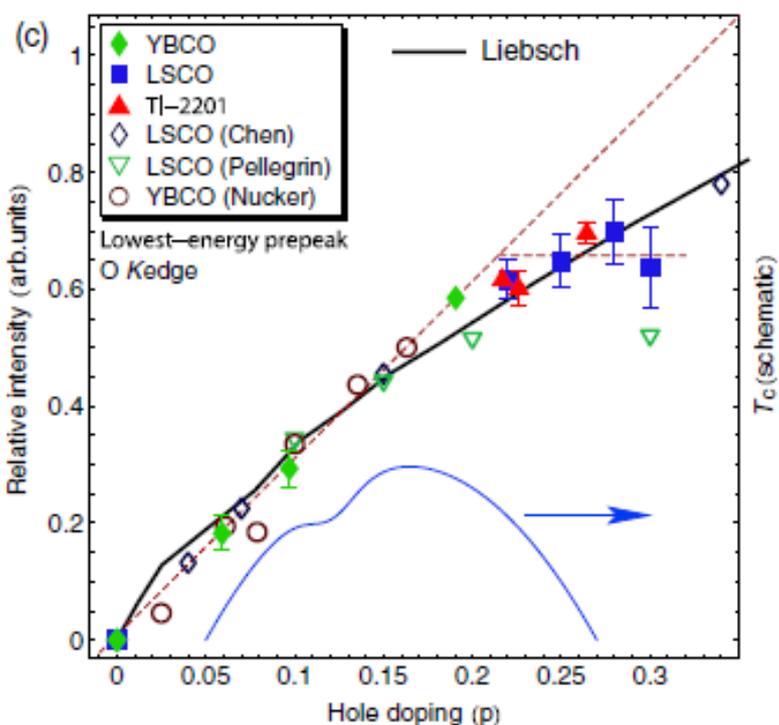


圖 1-3 黑色實線為 Liebisch 的模擬數據[6]，有較符合樣品光譜權重增長的趨勢。虛線為 Peets 等人的理論模型[7]。

第二章 材料與理論的簡介

本章節中將對鈮鉕銅氧化物此材料作簡介。

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 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) [22]，主要是由兩層 $\text{Cu}(1)\text{O}(1)\text{-BaO}(4)$ 上下夾住 $\text{Cu}(2)\text{O}(2)\text{-Y-Cu}(2)\text{O}(3)$ 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[23]。若 $y > 6.3$ 時鈮鉕銅氧將會從絕緣性轉變為超導性[24]。而沿著 c 軸方向的 $\text{O}(4)$ ，則稱之為軸向氧(apical)。

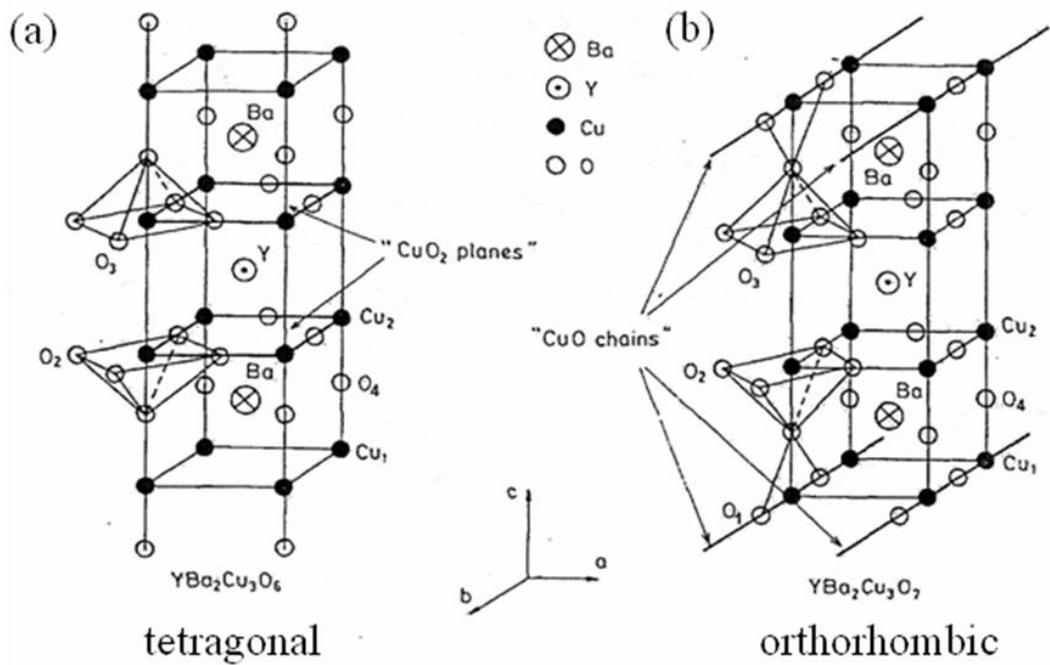


圖 2-1 為鈣鋇銅氧之晶體結構：(a) 為 YBa₂Cu₃O₆ 絕緣體；
 (b) 為 YBa₂Cu₃O_{6.93} 超導體。[22]

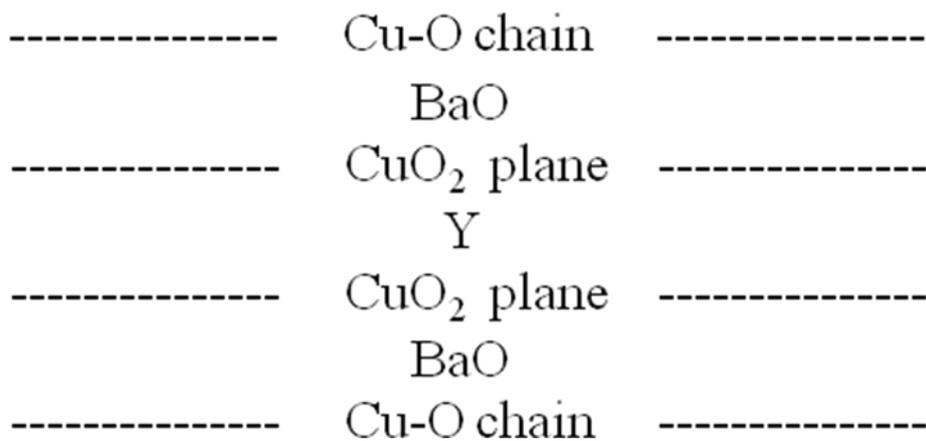


圖 2-2 為 YBa₂Cu₃O_{6.93} 之晶體示意圖。

2.1.2 鈮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]，如圖 2-3 所示，(a)小圖為 $O 2p_\sigma$ 與 $Cu 3d_{x^2-y^2}$ 軌域示意圖，當將 one electron tight-binding model 考慮進去後，分裂出三個能帶，如(b)小圖所示，預測有半滿的傳導帶 **AB**，樣品應有良好的傳導性，但將強庫倫作用力 U 考慮進去後，傳導帶 **AB** 分裂為 upper Hubbard band 及 lower Hubbard band，而樣品變為 Mott insulator，如(c)小圖所示。考慮到強庫倫作用力 $U \gg \Delta_{ct}$ (gap between the highest filled anion-like and the lowest empty cation-like states)後，因能隙介在 UHB 和 NB 間，為典型的 charge transfer insulator，見圖(d)。最後考慮 Cu-O hybridization，使得 **B** 分裂成在價帶邊緣的 Zhang-Rice singlet 及處在能量較低處的 Triplet，如圖(e)。

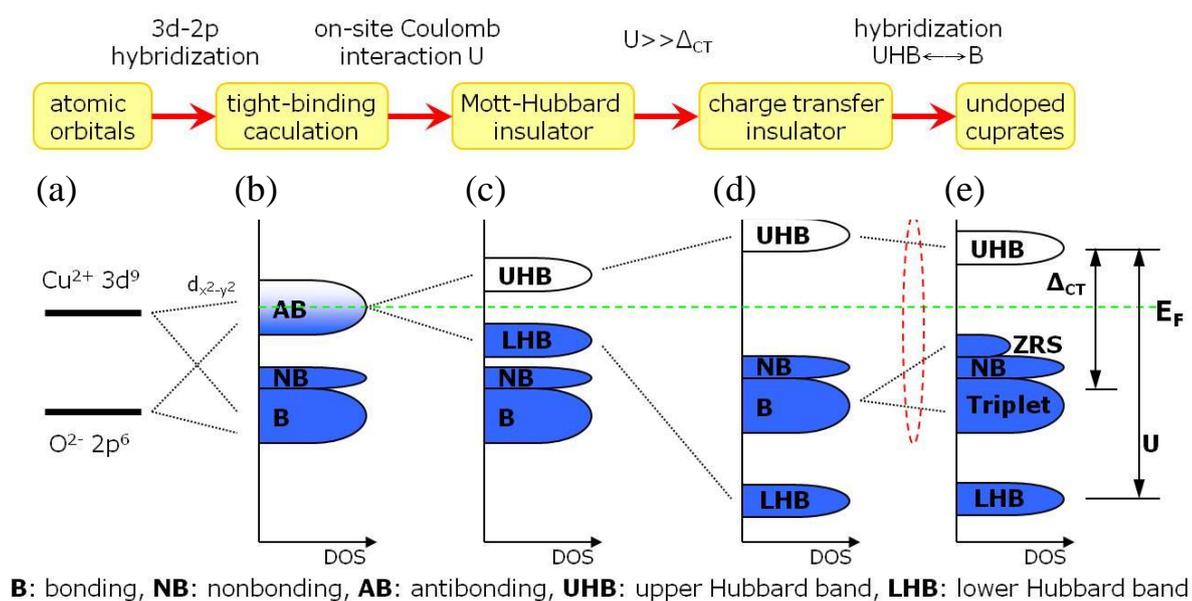


圖 2-3 銅氧化物費米能階附近電子結構圖。[21]

當超導體未摻入電洞時，電子填滿 ZRS 與 LHB，此時 UHB 為空，則將會呈現絕緣特性。當摻入電洞進入樣品（如在 YBCO 增加氧含量）時，則會在 ZRS 中出現未填滿之軌域，而形成 p-type 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 鏈，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[25]。

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 鏈可以被視為載子庫，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 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。

2.1.5 t-J model

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

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

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 $\sum_{ij} \left(s_i s_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right)$ 描述 indirect exchange interaction 中，位於 copper sites 自旋 $S=1/2$ 電子的 antiferromagnetic exchange 作用。

第三章 實驗方法

3.1 樣品製備-薄膜製備

在本節將說明 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 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 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 CuO)之反應式並計算各化合物其分子量之莫耳數 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 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 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫，在空氣中以高溫($>860\text{ }^\circ\text{C}$)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 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫，在空氣中以高溫(3^{rd} 粉燒溫度再提高 $10\text{ }^\circ\text{C}$)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
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$	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/cm^2 ，脈衝頻率(Repetition rate) 5Hz，脈衝持續時間(duration) 約 12 ns。

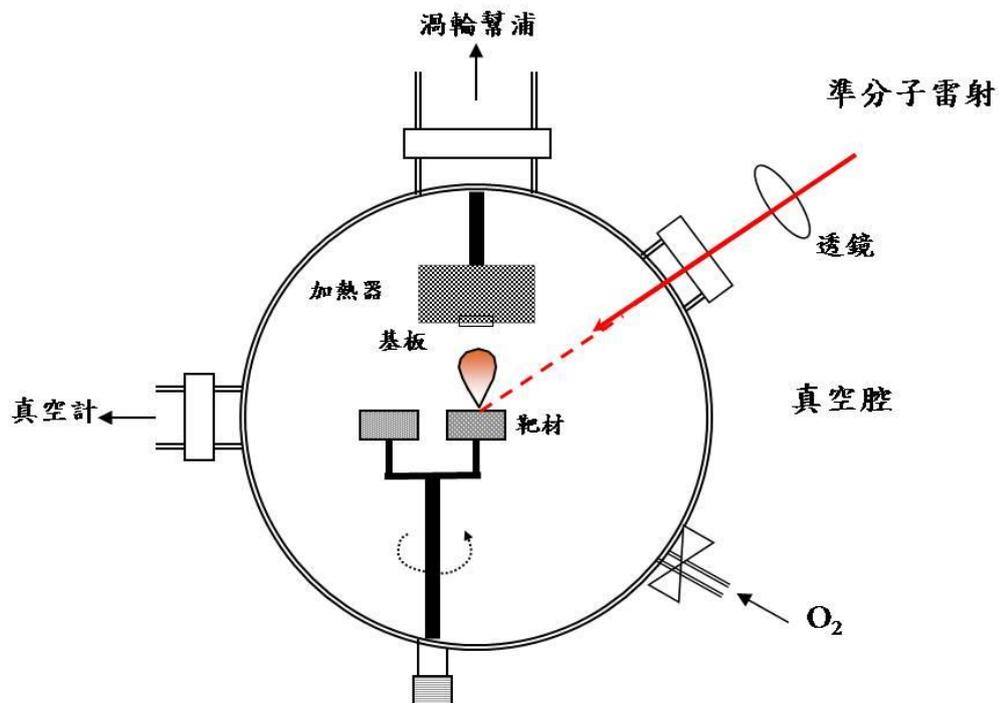


圖 3-1 雷射蒸鍍系統裝置圖。

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 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 薄膜之條件。

表 3-2 薄膜製備條件

	蒸鍍溫度($^{\circ}C$)	氧壓(torr)	雷射能量(mJ)	雷射頻率(Hz)
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$	760	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 3000 pulse。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，關閉抽真空閥，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 特性量測之分析、裝置及原理介紹

3.2.1 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。



3.2.2 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)。

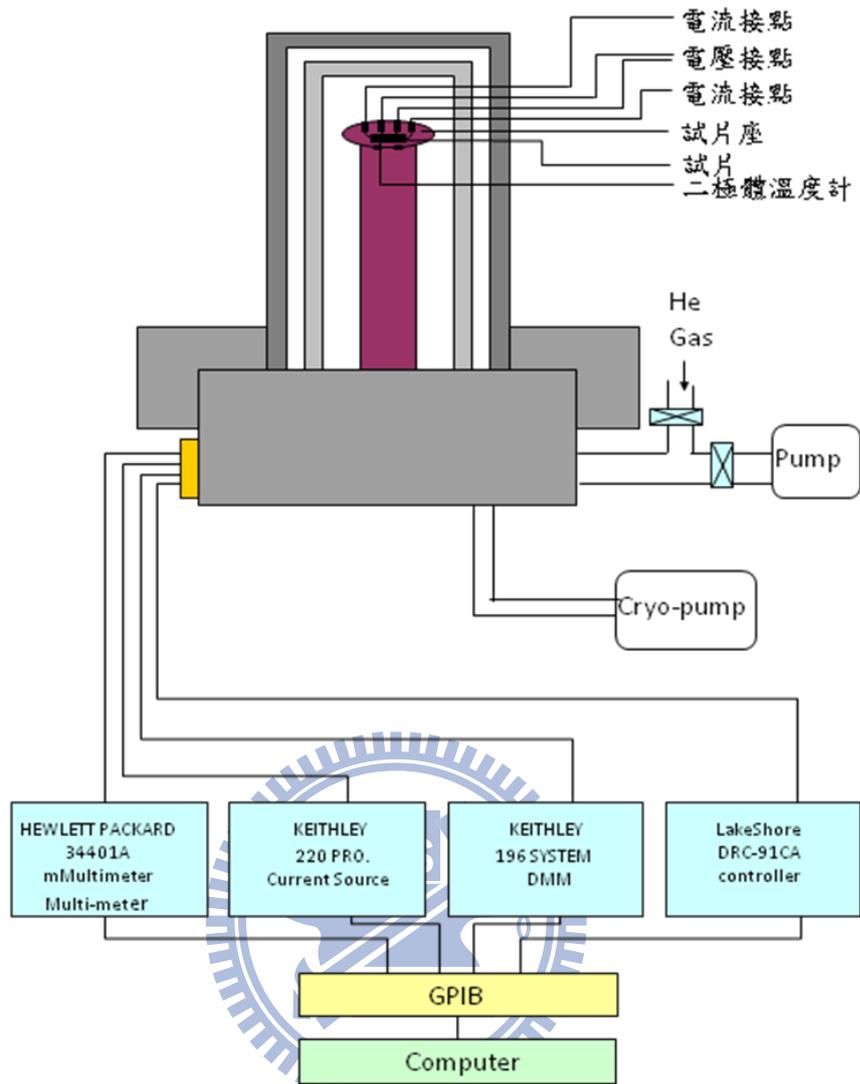


圖 3-2 電阻-溫度量測系統裝置圖。

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：

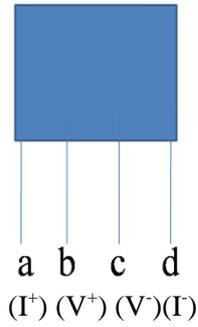


圖 3-3(a)電阻四點量測法

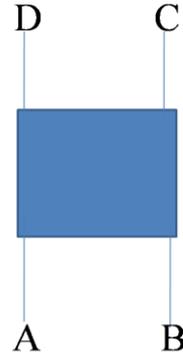


圖 3-4(b) van der Pauw 電阻率量測法。

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

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。

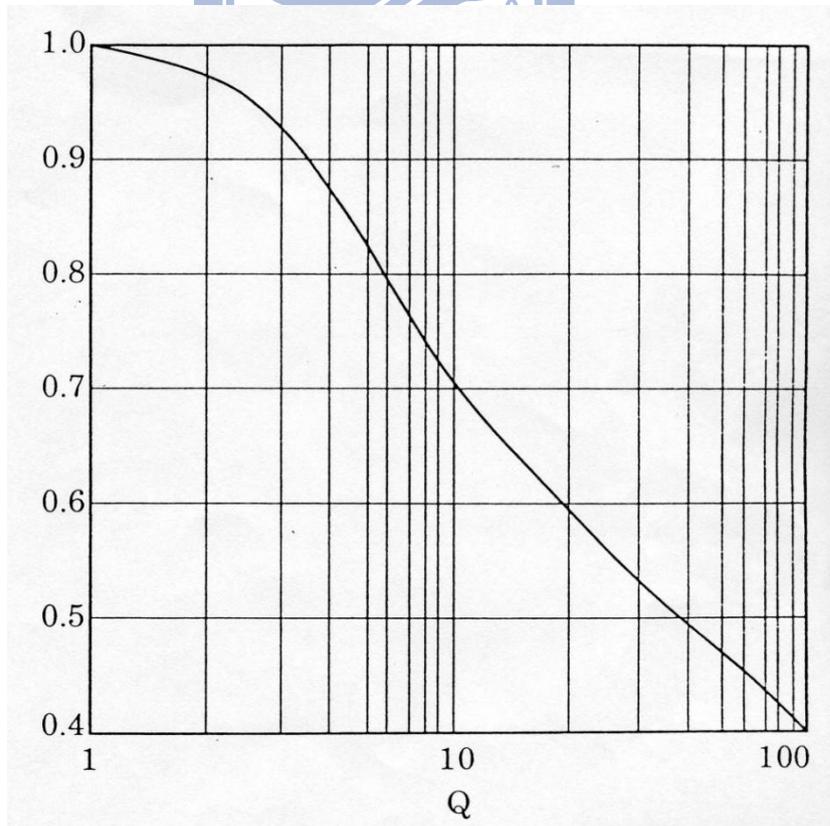


圖 3-5 $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ 對 Q 的函數圖。 ($Q = \frac{R_1}{R_2}$)

3.2.3 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。

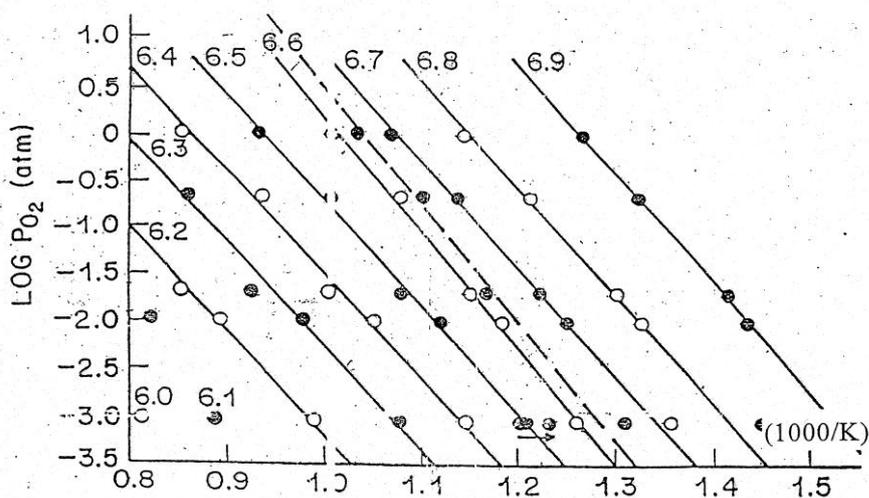


圖 3-6 YBCO 氧相圖。[15]

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 。

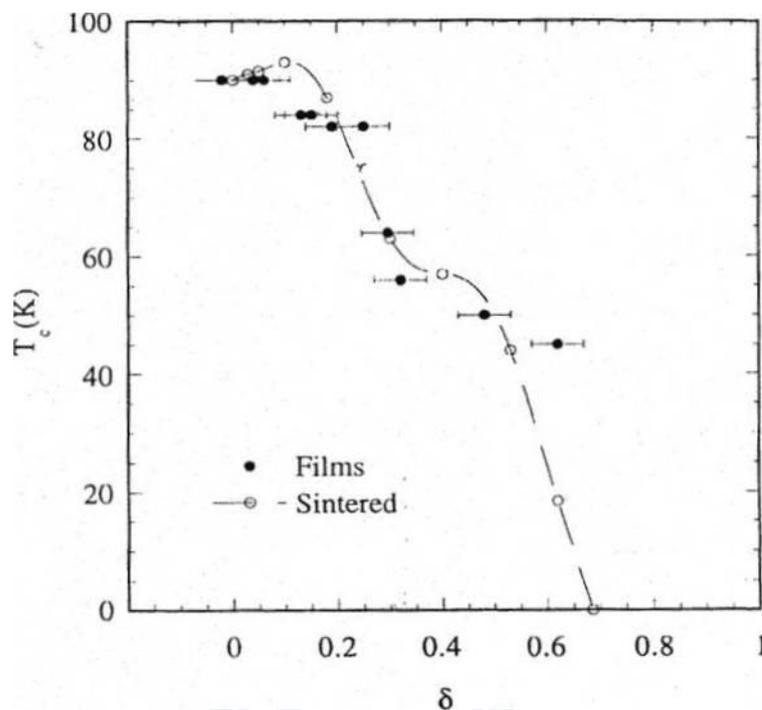


圖 3-7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜與多晶之臨界溫度 T_c 與氧含量 δ 關係圖。[16]

(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。

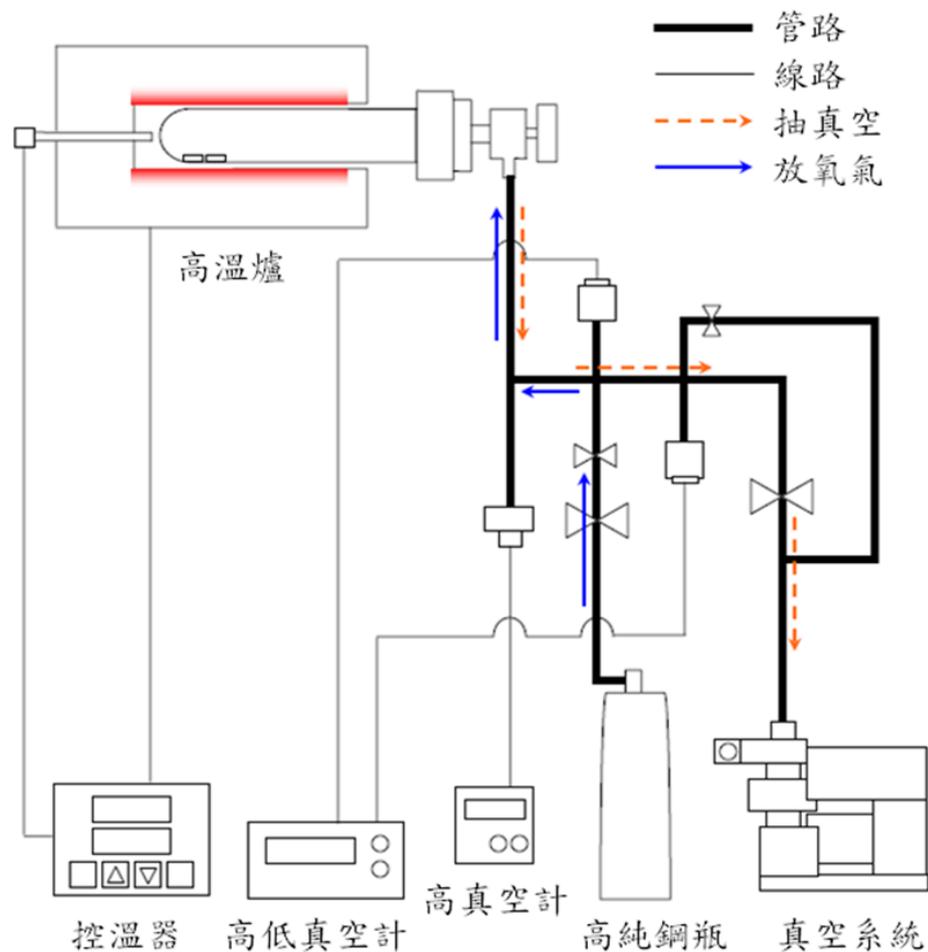


圖 3-8 熱處理(控氧)系統裝置圖。

(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。[17]

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

其中， $T_{c\max}$ 為該樣品最高之臨界溫度。

3.2.4 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 [18], 進行 X 光吸收光譜量測。

3.2.4 (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.

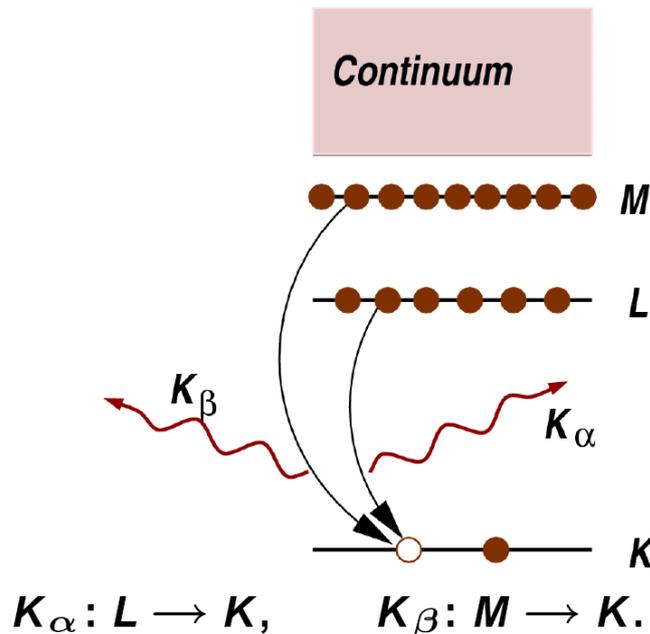


圖 3-9 為 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：X 光打入樣品激發內層電子躍遷至空軌域，外層電子掉至內層電洞因而產生螢光。

3.2.4 (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]。

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

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，

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

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

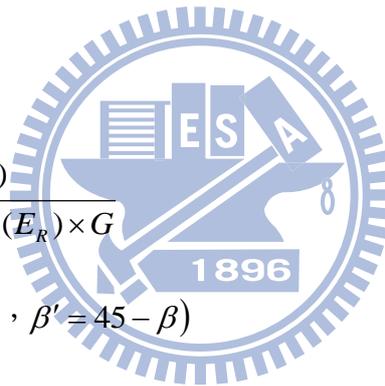
$$P = \mu_{\text{other}}(E) + \mu_{\text{total}}(E_R) \times G$$

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

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

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

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



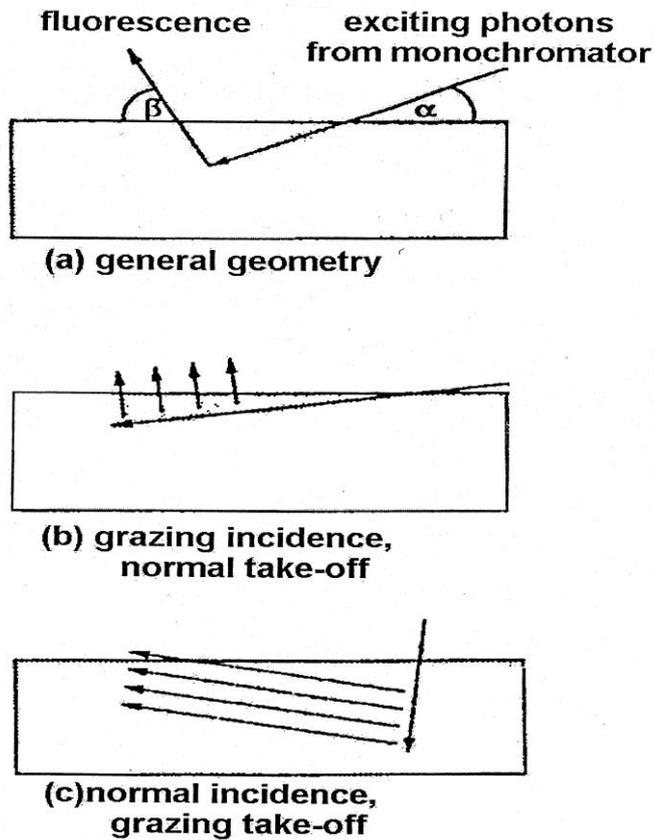


圖 3-10 以螢光做為自我吸收校正的概念圖：

- (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。[19]

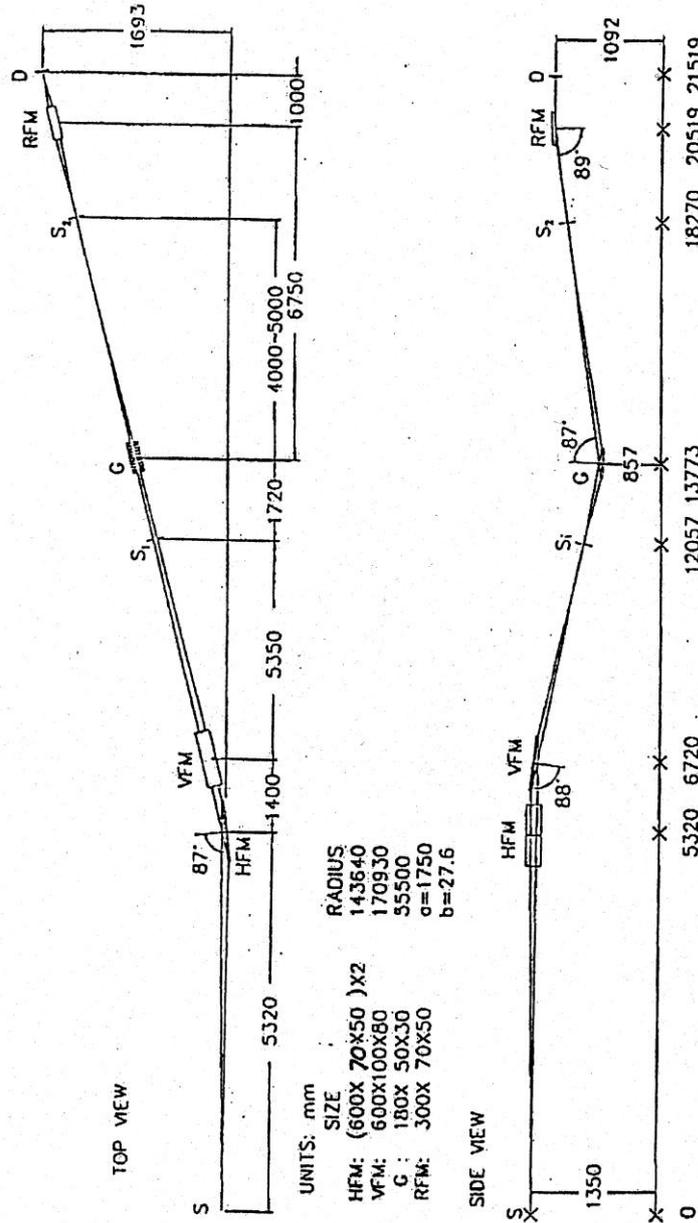
當得到 O 原子之 1s 軌域吸收截面 μ_{oxy} ，可由公式 3-6 式得不同角度之 X 光螢光產率。

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

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。

3.2.4(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。

第四章 實驗結果與討論

本實驗是以摻鈣的鈮鉬銅氧薄膜改變氧濃度來進行 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)，在 overdoped regime 中隨著載子濃度變化的趨勢，進而驗證 D.C. Peets et al.所提出在高溫超導體 overdoped regime 中所聲稱的 Zhang-Rice singlet 的崩壞[7]。

4.1 實驗設計



為了檢驗高溫超導體 overdoped regime 中所聲稱的 Zhang-Rice singlet 的崩壞 [7]，本實驗使用摻鈣的鈮鉬銅氧之薄膜樣品，以控制載子數(電洞)來改變薄膜 T_c ，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 為鈮鉬銅氧相圖，其中實心圓標示為本實驗所製備薄膜樣品。樣品氧含量是由參考文獻[16,20]決定。

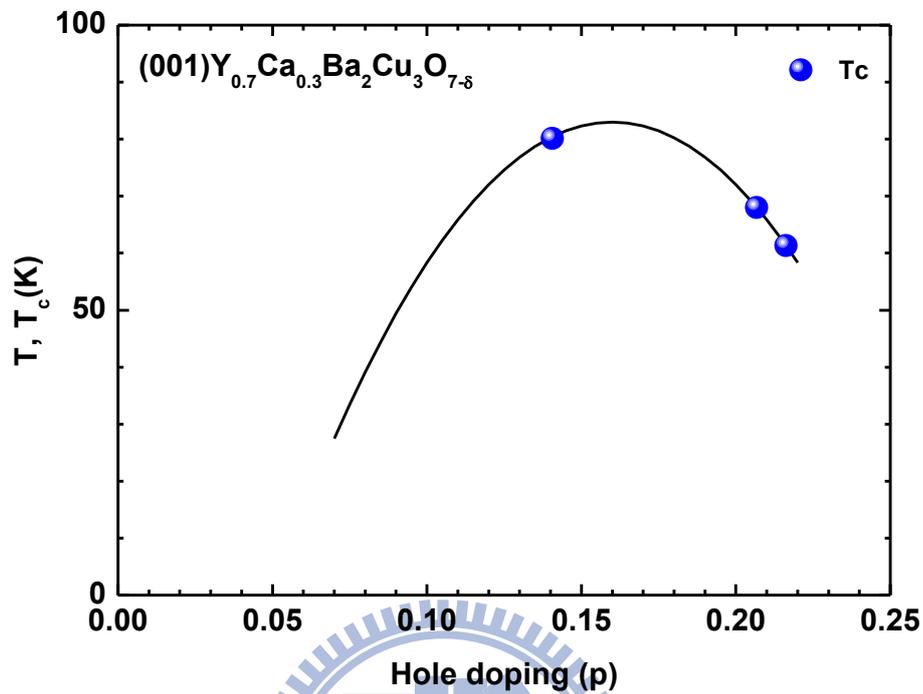


圖 4-1 摻鈣鈮鉕銅氧相圖。

4.2 實驗流程

本實驗利用脈衝雷射蒸鍍 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 於 $SrTiO_3$ (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。當薄膜電阻率對溫度作圖的曲線呈現向上彎曲(及曲率為正)時，表示薄膜為 overdoped 樣品。

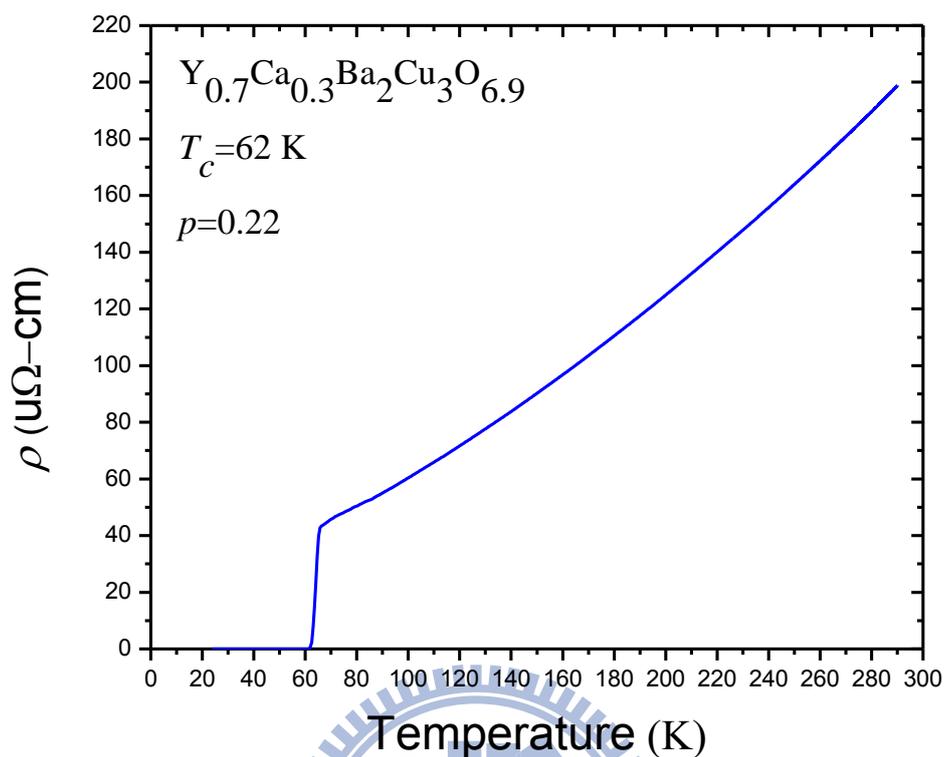


圖 4-2 Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{6.9} 薄膜電阻率對溫度相圖。

圖 4-3 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 Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_y 薄膜進行控氧，控氧條件參考文獻[14]，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 4-4、4-5、4-6。樣品製備完成後於同步輻射中心進行 XANES 實驗量測。

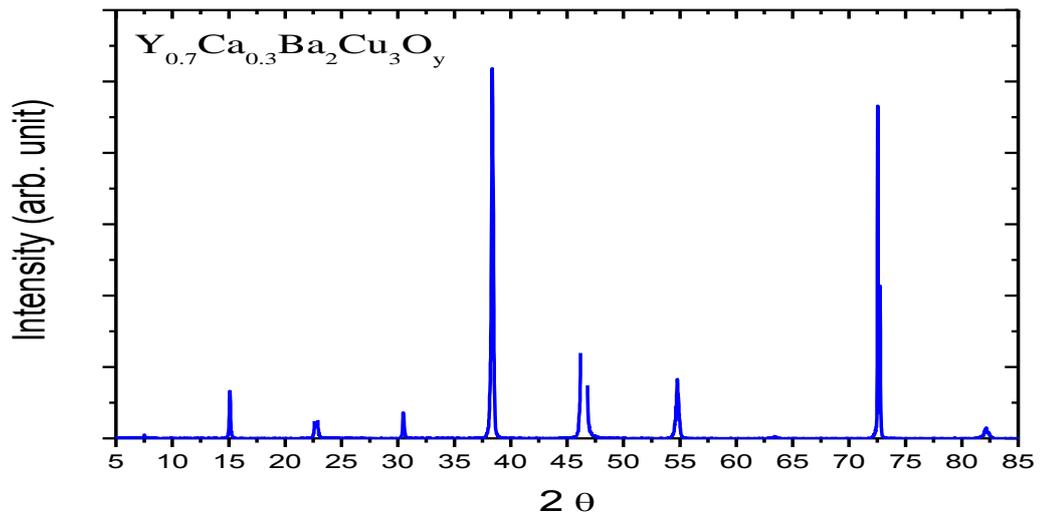


圖 4-3 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 薄膜之 x-ray 繞射分析圖。

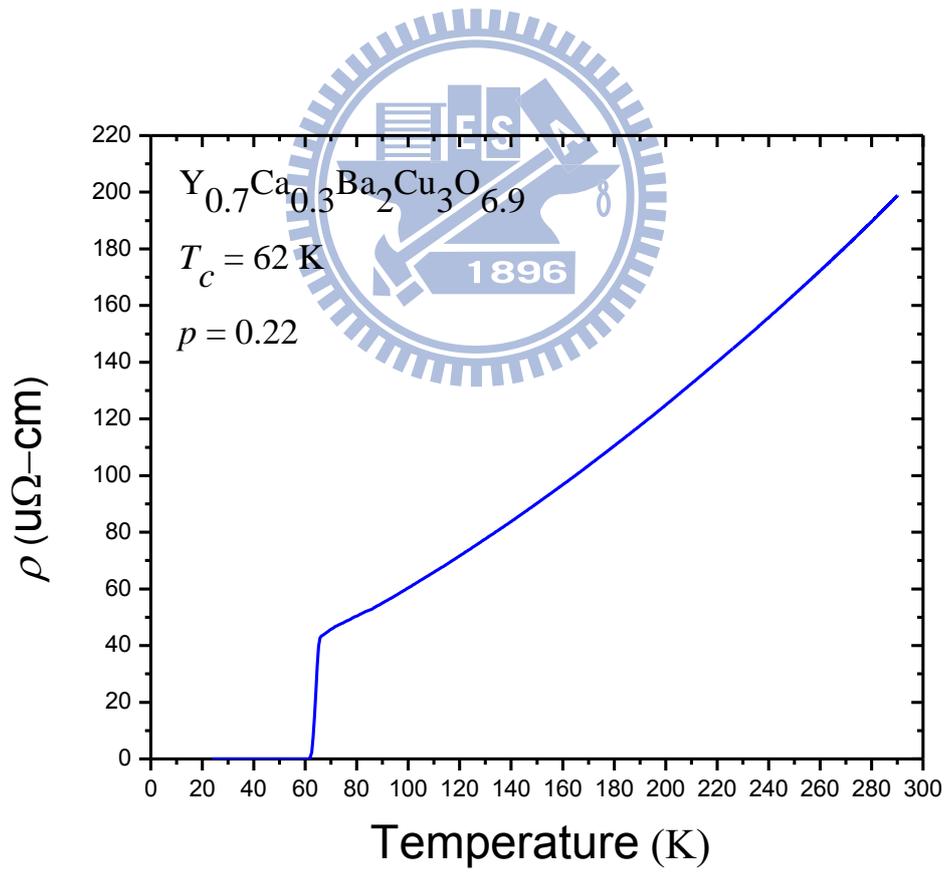


圖 4-4 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.9}$ 薄膜電阻率對溫度圖。

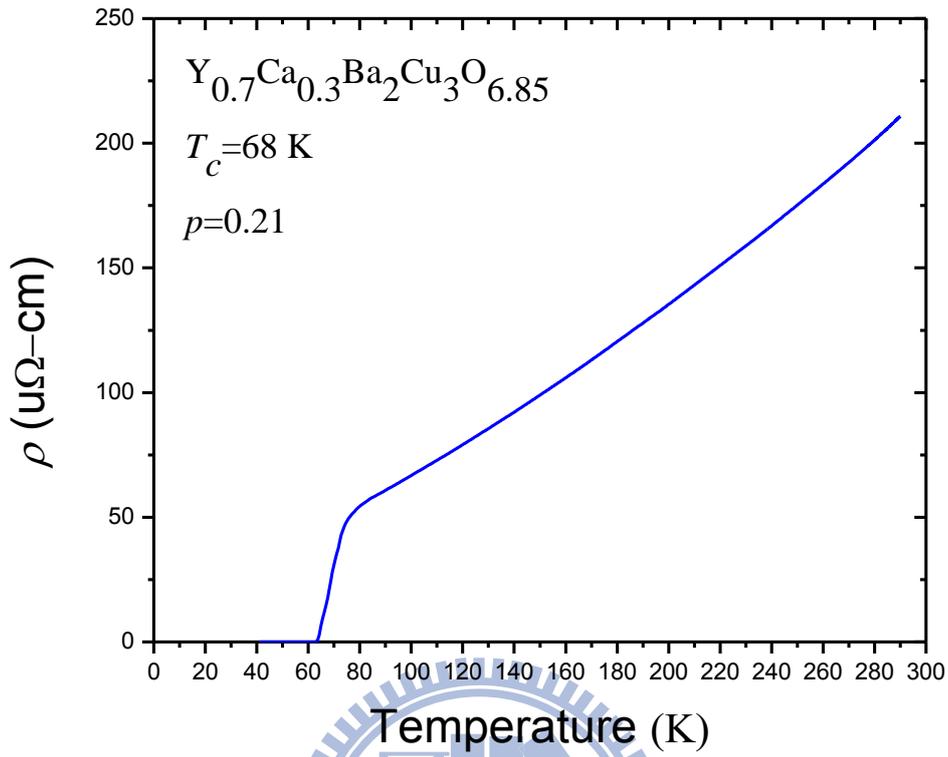


圖 4-5 Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{6.85} 薄膜電阻率對溫度圖。

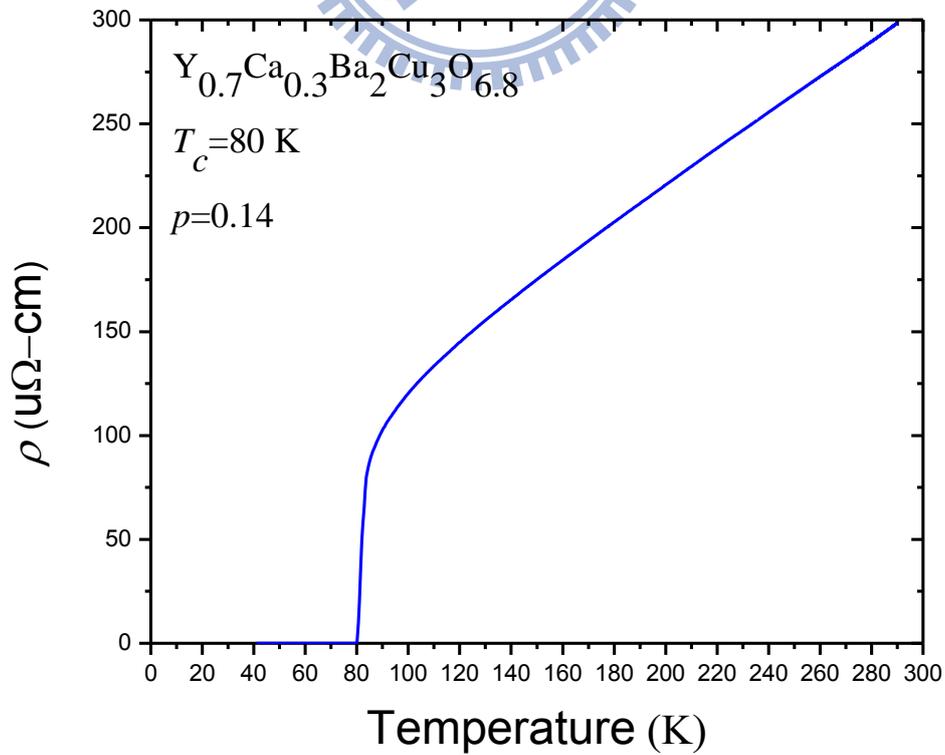


圖 4-6 Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{6.7} 薄膜電阻率對溫度圖。

4.3 XANES 光譜分析

圖 4-7 為 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 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，為銅氧鏈上的氧 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 Zhang-Rice band。位於約 529.5 eV 之峰為 O $1s$ 躍遷到 upper Hubbard band 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[8]。

由過去文獻可知氧含量之多寡與 upper Hubbard band 光譜權重和 Zhang-Rice band 光譜權重皆有關聯性[9,10,11]，如圖 4-7，當氧含量減少時，ZR band 光譜權重隨之變小，而 upper Hubbard band 變大，且 Zhang-Rice band 之峰位置隨著氧含量減少往能量高方向位移。故由圖 4-7 得知樣品製備完成後至進行 XANES 實驗量測顯示與文獻所說趨勢一致。

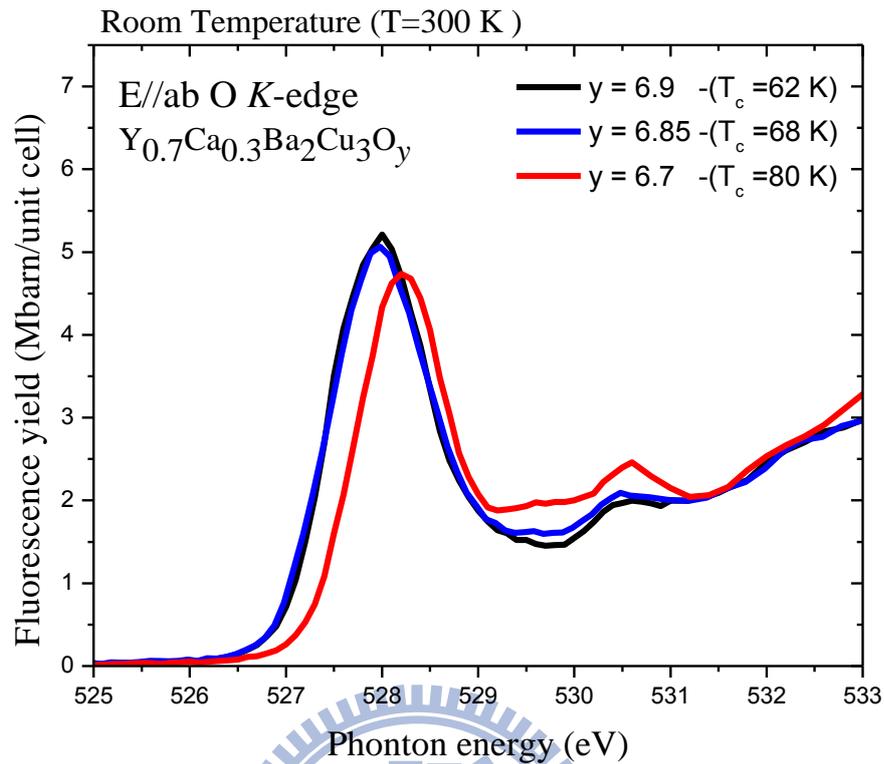


圖 4-7 入射光電場垂直 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 之 c 軸 O K-edge XANES 光譜。

由於本實驗想要驗證 D. C. Peets 等人所發表的論文中，Zhang-Rice band 在 overdoped regime 中有著不符合 Hubbard model 理論所預測的行為，需要知道 Zhang-Rice band 光譜權重在不同氧含量之間的變化，必須將 O 的 K edge 吸收光譜，作高斯曲線擬合，以求 chain、Zhang-Rice band 及 upper Hubbard band 的光譜權重，做較定量的分析。其圖如下。圖 4-8、4-9、4-10 為三個不同氧含量的樣品個別做高斯曲線擬合的圖。

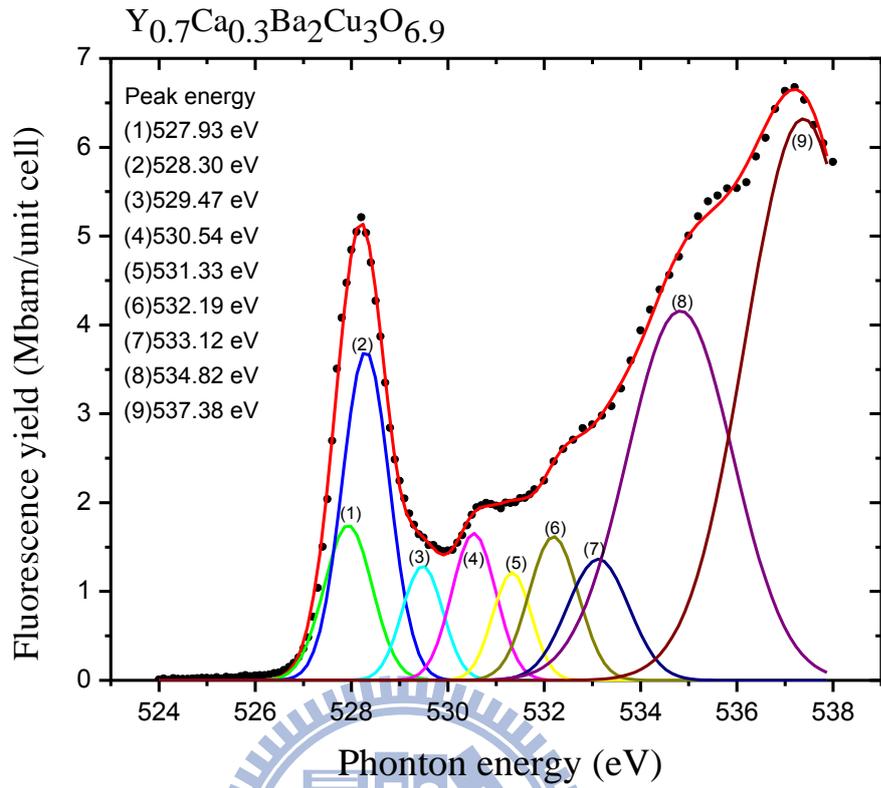


圖 4-8 室溫下入射光電場垂直 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.9}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜擬合圖。

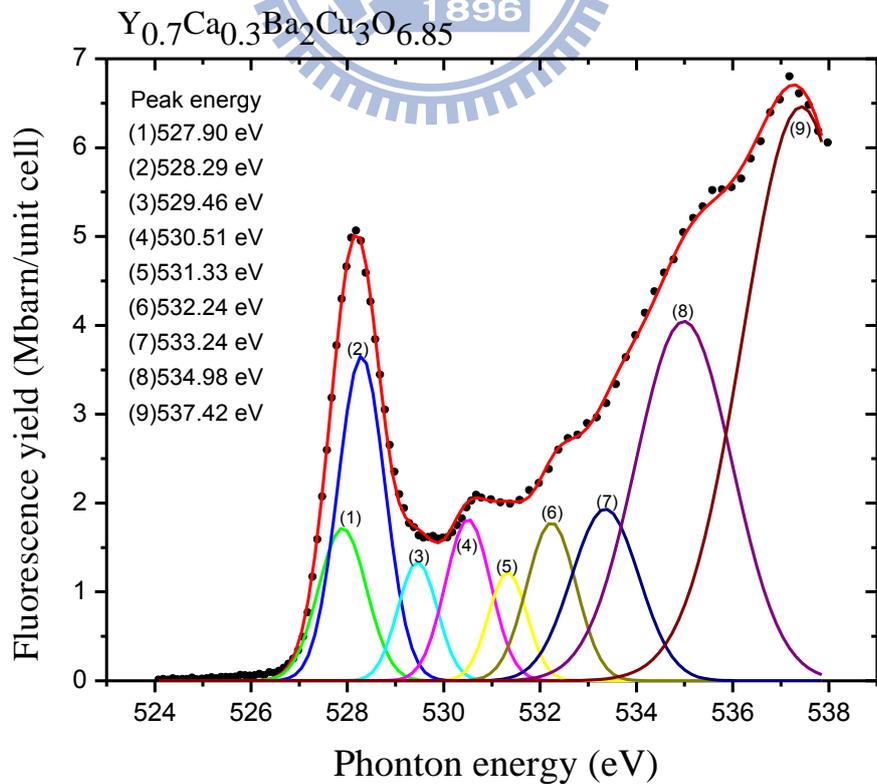


圖 4-9 室溫下入射光電場垂直 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.85}$ 之 c 軸 O K -edge XANES 光譜擬合圖。

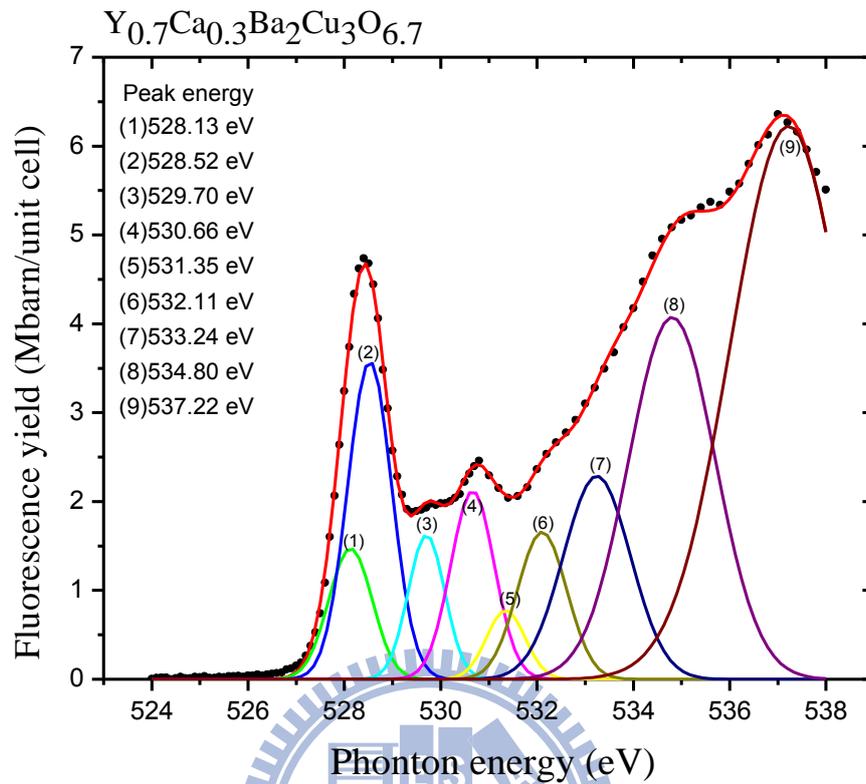


圖 4-10 室溫下入射光電場垂直 Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{6.7} 之 *c* 軸 O *K*-edge XANES 光譜擬合圖。

圖 4-8、4-9、4-10 為三個不同氧含量的樣品個別做高斯曲線擬合圖。黑色實點表示為樣品原始數據，紅色的線為九個高斯曲線依原始數據擬合成的近似曲線。(1)~(9)分別標示此次擬合所用的九個高斯曲線，並依序把其 peak 能量位置標示至圖的左上方，而由低能量開始所標記為(1)、(2)和(3)的高斯曲線面積分別代表為 chain、Zhang-Rice band 及 upper Hubbard band，由此可定量得知其分別的光譜權重，其結果如下：

表 4-1 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 之銅氧鍊、ZR 與 UHB 面積其單位為(Mbarn/unit cell)* eV

$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$	chain	ZR	UHB
y=6.9	2.189	4.548	1.358
y=6.85	2.151	4.491	1.374
y=6.7	1.661	4.127	1.548

由上述表格可知，Zhang-Rice Band 的光譜權重隨著氧含量下降而下降，而 Upper Hubbard band 光譜權重恰恰相反，是隨著氧含量下降而上升，依然與文獻所述趨勢一致。

圖 4-11 為將載子濃度對銅氧鍊、ZR 與 UHB 的光譜權重作圖，由於本次實驗準備的樣品載子濃度分別為 0.14、0.21 及 0.22，由圖中顯示在小於載子濃度 0.22 的區域並無發現明顯 Zhang-Rice band 的光譜權重出現明顯脫離理論所預測線性的變化。

而將本次實驗結果與林沛宏論文[9]及本實驗室其它數據(見附錄)放置一起作為整理，如圖 4-12 所示，看似 Zhang-Rice band 光譜權重增長趨勢為近似曲線狀逐漸趨緩，且將 Liebsch 的理論預測與本實驗數據做擬合，也頗為符合，如圖黑色虛線所示。推測 Zhang-Rice band 光譜權重隨著載子濃度增加而增加，但非為線性成長，而是隨著載子濃度增加漸漸趨緩。但也有一可能如綠色虛線所示，在載子濃度約在 0.17 處時出現 saturation，此預測還需要更多數據點以加以確認。

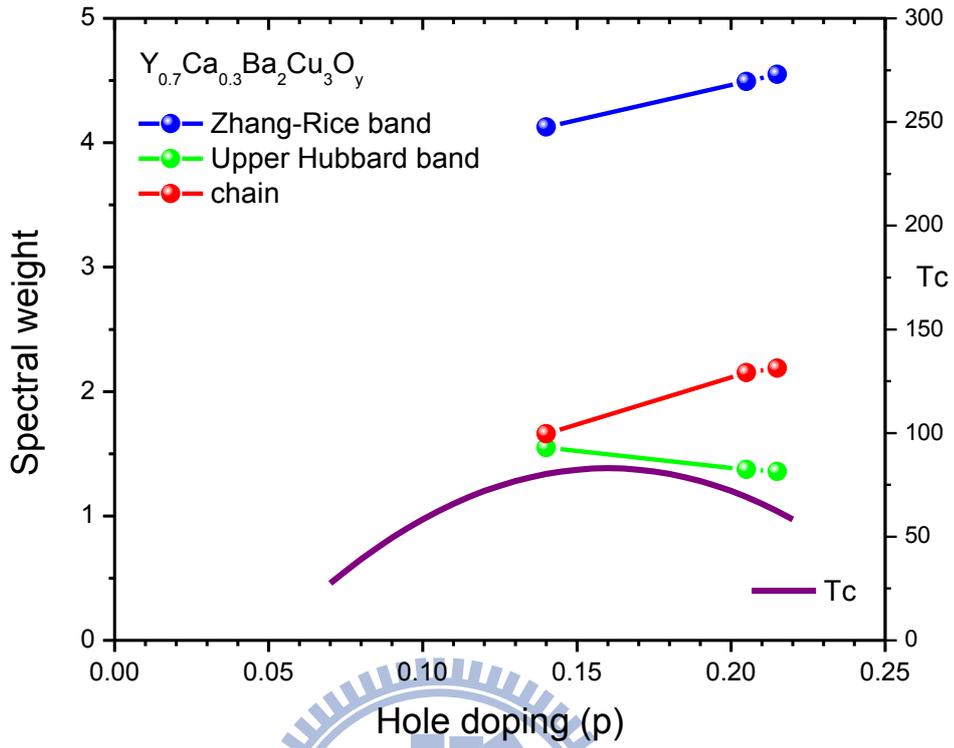


圖 4-11 個別能帶光譜權重對載子濃度 p 之作圖。

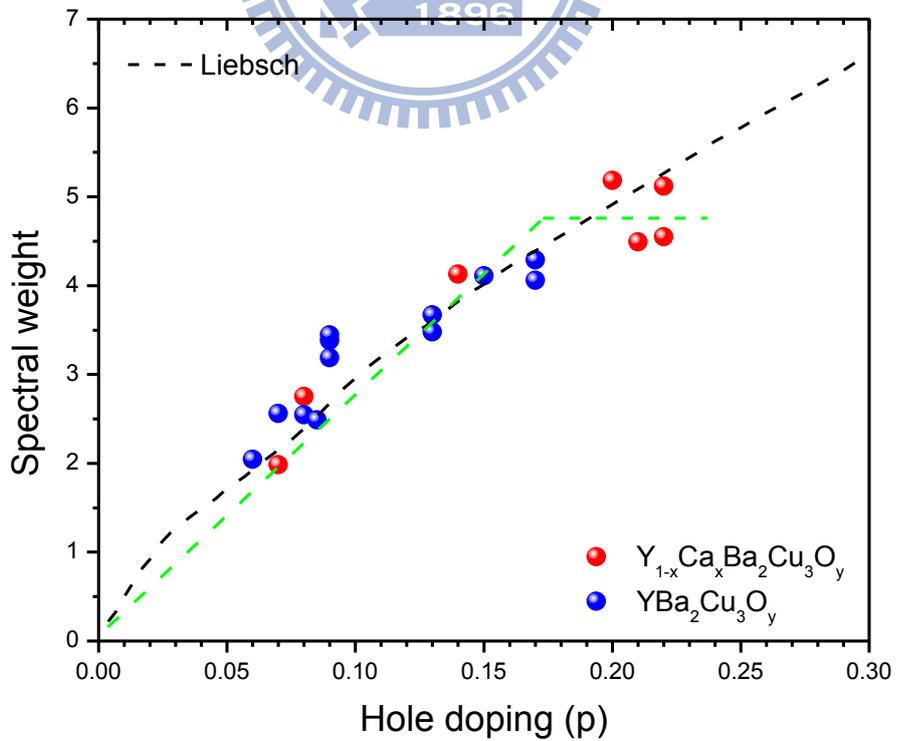


圖 4-12 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。

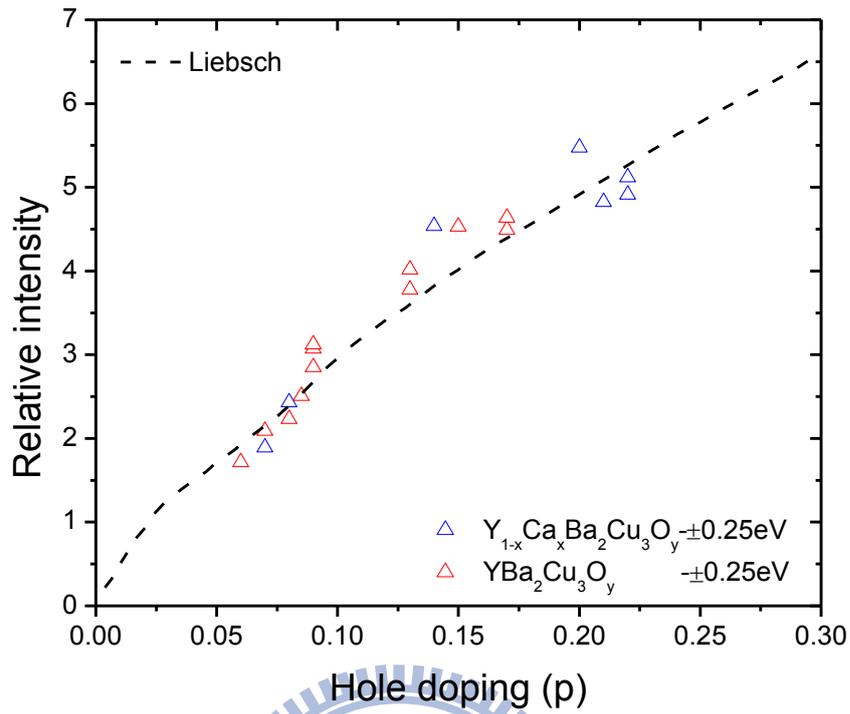


圖 4-13 以 lowest-energy prepeak 為中心取左右 0.25eV 為積分範圍所得 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。

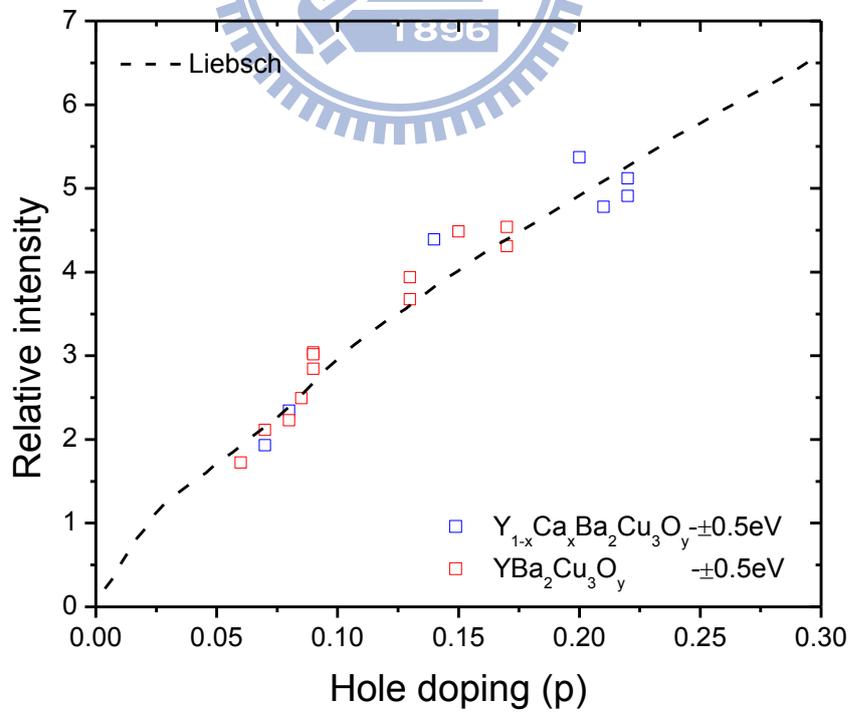


圖 4-14 以 lowest-energy prepeak 為中心取左右 0.5eV 為積分範圍所得 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖

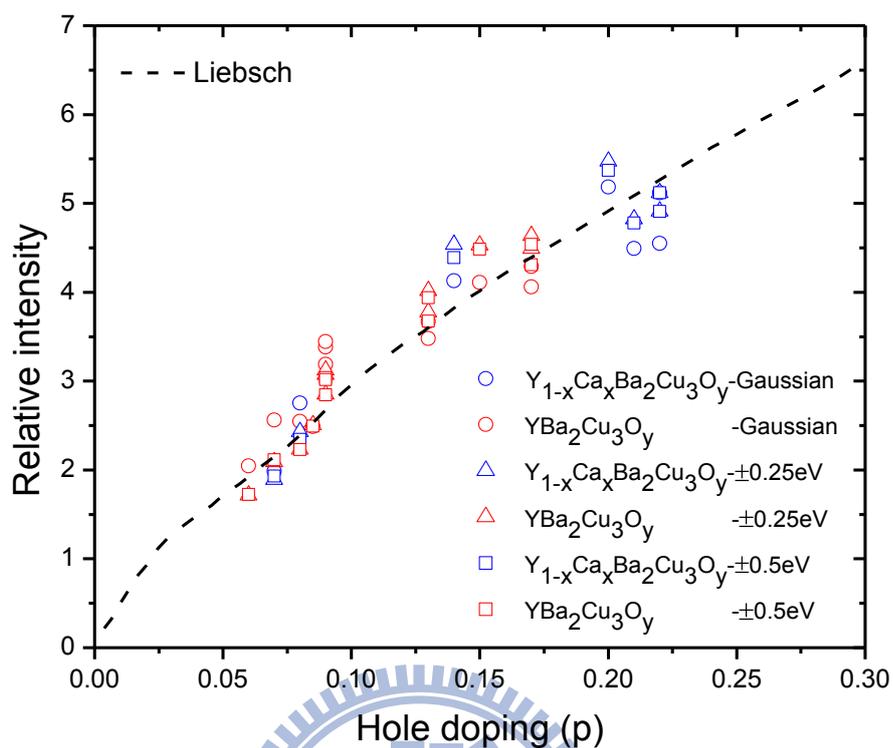


圖 4-15 不同擬合法所得光譜權重對載子濃度 p 之作圖。

由於 D.C. Peets 等人並非以高斯曲線去擬合光譜而求得 Zhang-Rice band 光譜權重，而是在 lowest-energy prepeak 前後取一能量區間直接做積分得其光譜權重，所以我們也仿照此法在 lowest-energy prepeak 處取前後 0.25 eV 及 0.5 eV 做為積分的能量區間以求其光譜權重，將其結果與先前使用高斯曲線擬合所得數據取 $p=0.22$ 處之值歸一化做為比較，如圖 4-13 和 4-14 所示。將此兩種不同的方法所得實驗數據放置一起做為比較，如圖 4-15 所示。顯示此兩種方法仍有一致的走勢，並無太明顯的趨勢差異存在。

圖 4-16 為 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 於室溫下 ($T=300\text{ K}$) 同步輻射入射光電場垂直樣品 c 軸之 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 價的 Cu(2, 3) 之吸收，其 $Cu3d^9$ 躍遷到 $Cu2p3d^{10}$ 之吸收[12]，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[13]，約位於 933.8 eV 的光譜權重被認為是+1 價的 Cu(1) [12]。

由過去文獻得知氧含量之多寡與 ligand holes 數目和 Zhang-Rice band 光譜權重皆有關聯性[9,10,11]，如圖 4-16，當氧含量減少時，ligand holes 數目隨之減少，其變化行為與 Zhang-Rice band 光譜權重的變化一致。故由圖 4-16 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。

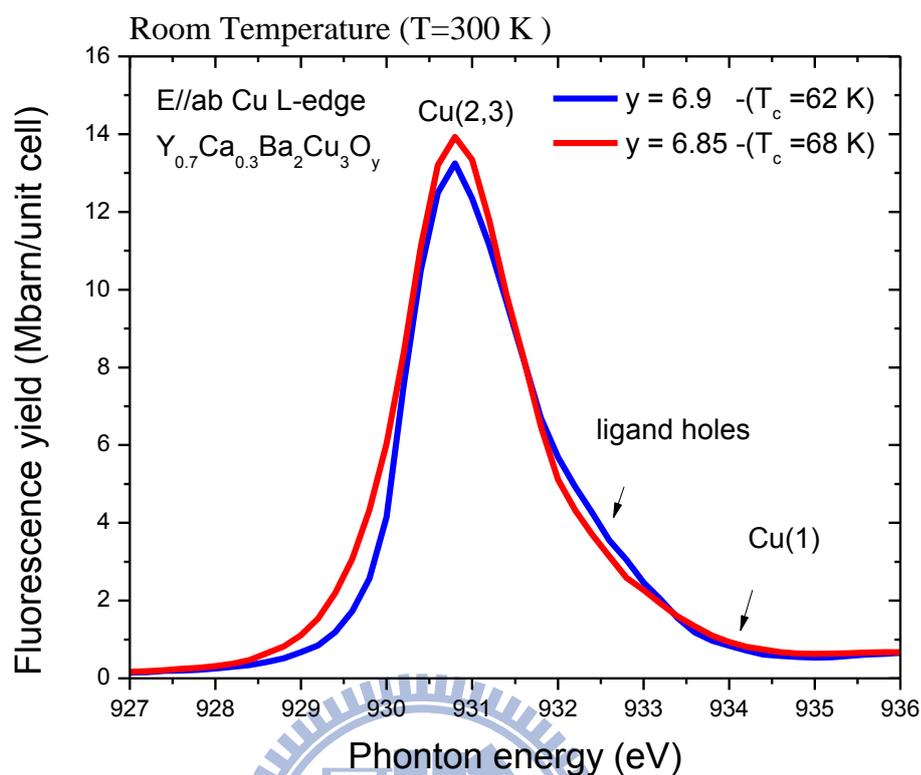


圖 4-16 入射光電場垂直 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 之 c 軸 Cu L_{III} -edge XANES 光譜。

由於位於 933.8 eV 的光譜權重被認為是+1 價的 Cu(1)，且隨著樣品氧含量增加而下降，如依 D. C. Peets 等人發表的論文中所發現到 Zhang-Rice band 在大於某一特定載子濃度以上光譜權重增長不如預期，而 Zhang-Rice band 的光譜權重亦代表銅氧面的電洞數，即表示多增加的載子(即電洞)不再如理論預測所預期的增加在銅氧平面上，推論有一可能為這些未被發現在銅氧平面上的電洞，是轉移到 Cu 上去氧化一部分+1 價的 Cu(1)，變為+2 價的 Cu(1)，此推論還需更多相關實驗證據來探討此問題。

第五章 結論與未來展望

本實驗檢驗文獻[7]的實驗，改以 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 和 $YBa_2Cu_3O_y$ 薄膜做為樣品探討在 overdoped regime 其 Zhang-Rice band 隨著載子濃度(電洞)所產生的變化，綜合本實驗研究之結果，於 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 和 $YBa_2Cu_3O_y$ O *K*-edge XANES 光譜實驗中，並無發現有 D.C. Peets 等人實驗結果所宣稱在載子濃度 $p>0.21$ 處有一明顯的 saturation。且本實驗結果與 Liebsch 以 single band Hubbard model 理論模型結果[5,6]及 three band Hubbard model 模擬[4]所預測比較也頗為符合，故本實驗認為 Hubbard model 在 overdoped regime 中仍可適用。本實驗還需要準備載子濃度 $p>0.17$ 的樣品以在 overdoped regime 得到更多的數據點加以驗證以及補齊 $p<0.6$ 處的數據以完備整個相圖。

參考文獻

- [1] F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
- [2] Tallon, J. L. & Loram, J. W. Physica C **349**, 53-68 (2001).
- [3] Panagopoulos, C. *et al.* Phys. Rev. B **66**, 064501 (2002).
- [4] Wang, X., de' Medici, L. & Millis, A. J. Phys. Rev. B **81**, 094522 (2010).
- [5] Liebsch, Phys. Rev. B **81**, 235133 (2010).
- [6] Phillips, P. & Jarrell, M. Phys. Rev. Lett. **105**, 199701 (2010).
- [7] Peets, D. C. *et al.* Phys. Rev. Lett. **103**, 087402 (2009).
- [8] H. Krakauer, W. E. Pickett and S. F. Hu, Physica C **272**, 180 (1996).
- [9] 林沛宏，碩士論文，“銅氧化物超導體 Tc 與銅氧面電洞之研究”，交通大學，(2003)
- [10] J. Zaanen, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [11] H. Eskes and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **61**, 1415 (1988).
- [12] J. Fink *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **66**, 395 (1994).
- [13] N. Nücker, H. Romberg, X. X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer, and Z. X. Zhao, Phys. Rev. B **39**, 6619 (1989).
- [14] 李佩茹，碩士論文，“過渡金屬氧化物之近緣吸收光譜研究”，交通大學，(2009)

- [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] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, and A. I. Nazzari, *Phys. Rev. B* **38**, 7156(1988).
- [18] User`s Manual of the 6m-HSGM Beamline at SRRC. May 1996.
- [19] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson, and W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **47**,14013 (1993).
- [20] L. S. Lai et al., *Physica C* **415** ,133 (2004).
- [21] A. Damascelli, et al, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003)
- [22] Michel Cyrot and Davor Pauna, World Scientific, Singapore, 1992.
- [23] D. C. Johnston et al., *Physica (Amsterdam)* **572** ,153 (1988).
- [24] H. Verweij, *Solid state Commun.* **67**, 109 (1988).
- [25] 馮端，金國均，凝聚態物理新論，凡異出版社（2000）。

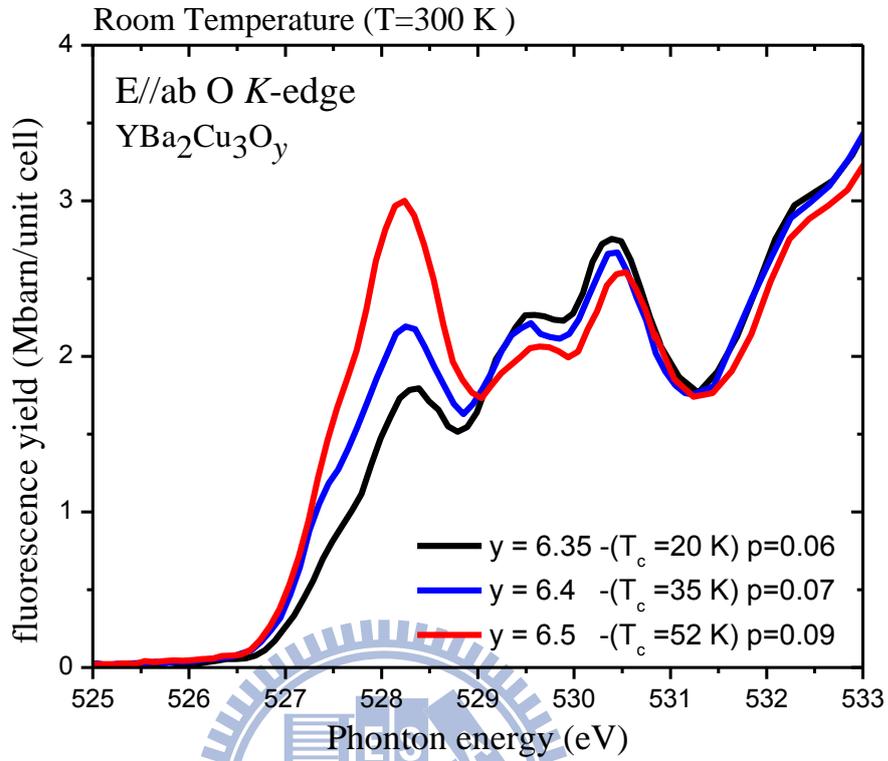
附 錄

光譜擬合圖是利用 peakFit v4 數學軟體是以九個高斯曲線擬合光譜，其各能量位置參考光譜擬合圖，高斯曲線的半高寬為固定參數，依光譜能量由低而高依序排列參考如下。

$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.9}$	能量	面積	半高寬
1	527.93	2.188505	0.499973
2	528.30	4.548314	0.490014
3	529.47	1.357864	0.419994
4	530.54	1.889463	0.455673
5	531.33	1.218378	0.399994
6	532.19	2.075749	0.511364
7	533.12	2.186884	0.640002
8	534.82	11.468146	1.100001
9	537.39	19.012954	1.199999

$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.85}$	能量	面積	半高寬
1	527.90	2.15108	0.49997
2	528.29	4.49141	0.490006
3	529.46	1.373612	0.409987
4	530.51	2.142248	0.46999
5	531.33	1.225865	0.399996
6	532.24	2.281446	0.511372
7	533.35	3.391383	0.69999
8	534.98	10.144977	0.999999
9	537.42	19.431973	1.199999

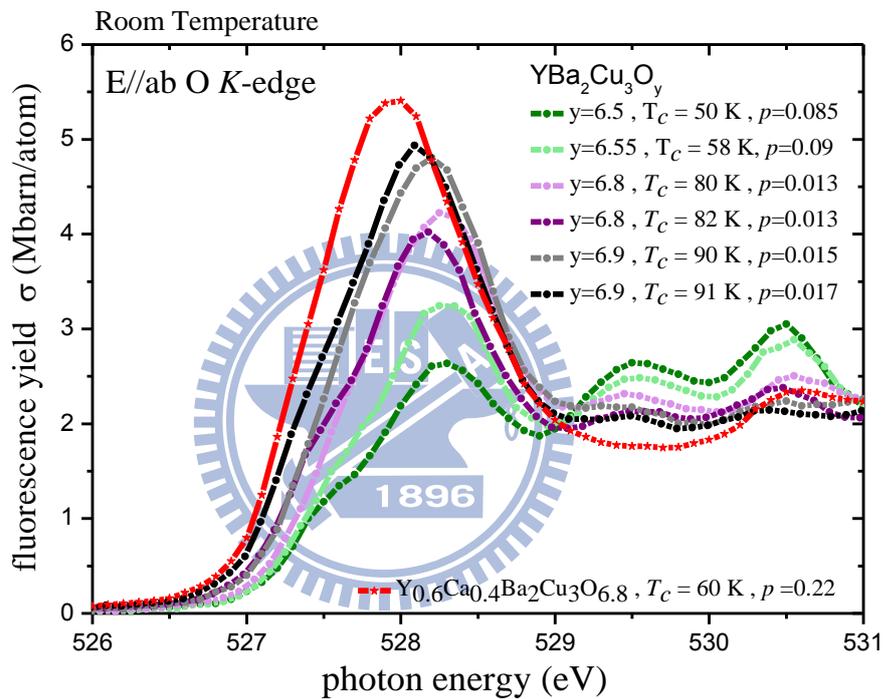
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.7}$	能量	面積	半高寬
1	528.13	1.661109	0.450000
2	528.52	4.127476	0.460002
3	529.70	1.548425	0.379997
4	530.66	2.420787	0.455673
5	531.35	0.776921	0.399996
6	532.11	2.123588	0.511366
7	533.24	4.013283	0.699978
8	534.80	9.192307	0.900009
9	537.22	18.721138	1.199999



呂宗諺, 交通大學物理研究所

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5}	能量	面積	半高寬
1	527.56	0.897887	0.479995
2	528.29	3.443984	0.510998
3	529.48	1.453449	0.359995
4	530.47	2.794734	0.465667
5	531.38	0.890397	0.399992
6	532.26	2.759687	0.511363
7	533.44	4.20217	0.640002
8	534.73	7.721914	0.800000
9	536.96	18.148737	1.100000
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.4}	能量	面積	半高寬
1	527.47	0.796121	0.479992
2	528.33	2.560355	0.505997
3	529.43	1.518919	0.349995
4	530.41	2.913697	0.455664
5	531.36	0.940279	0.399992
6	532.21	2.845771	0.511361
7	533.40	4.429638	0.640002
8	534.71	7.861588	0.800000
9	536.89	17.507427	1.100000

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.35}	能量	面積	半高寬
1	527.57	0.583623	0.479992
2	528.40	2.044013	0.489997
3	529.43	1.526402	0.339995
4	530.38	3.025898	0.45566
5	531.33	0.972701	0.399992
6	532.21	2.869685	0.511361
7	533.38	4.309918	0.640002
8	534.71	8.170844	0.799998
9	536.95	17.644605	1.100000



李佩茹, 交通大學物理研究所

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.9} , Tc=91K	能量	面積	半高寬
1	527.66	2.104137	0.469987
2	528.23	4.294100	0.440992
3	529.37	1.682764	0.38999
4	530.34	2.270584	0.465658
5	531.29	1.692357	0.409987
6	532.30	3.290532	0.511355
7	533.58	5.124036	0.640005
8	534.86	6.180604	0.700009
9	537.00	22.77665	1.200000

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.9} , Tc=90K	能量	面積	半高寬
1	527.80	1.96052	0.469982
2	528.28	4.105688	0.450992
3	529.39	1.731396	0.389989
4	530.37	2.351878	0.465657
5	531.32	1.864914	0.409987
6	532.31	3.457929	0.511355
7	533.57	5.118050	0.640005
8	534.84	6.652015	0.700010
9	537.00	23.569792	1.200000

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.8} , Tc=82K	能量	面積	半高寬
1	527.72	1.761231	0.469979
2	528.30	3.478446	0.440992
3	529.43	1.725125	0.379984
4	530.42	2.55656	0.465653
5	531.35	1.365129	0.409986
6	532.30	3.067330	0.511354
7	533.53	5.195871	0.640005
8	534.82	6.084593	0.700011
9	536.99	23.779301	1.200000

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.8} , Tc=80K	能量	面積	半高寬
1	527.82	1.699691	0.469979
2	528.36	3.670929	0.440992
3	529.46	1.871794	0.379986
4	530.49	2.672701	0.465653
5	531.38	1.368962	0.409985
6	532.26	3.290521	0.511353
7	533.47	4.908543	0.640005
8	534.75	6.756787	0.700012
9	536.98	23.251787	1.200000

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.55} , Tc=58K	能量	面積	半高寬
1	527.67	0.967048	0.46997
2	528.34	3.192645	0.430993
3	529.46	1.939361	0.359982
4	530.48	3.165541	0.465648
5	531.37	1.01234	0.409984
6	532.24	3.113555	0.511353
7	533.46	5.251742	0.640005
8	534.70	6.477444	0.700013
9	536.92	23.016089	1.200000

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5} , Tc=50K	能量	面積	半高寬
1	527.70	0.890862	0.469973
2	528.36	2.493905	0.430991
3	529.44	2.085254	0.359981
4	530.45	3.333209	0.465647
5	531.37	0.930532	0.409983
6	532.24	2.895137	0.511351
7	533.43	5.052209	0.640006
8	534.67	6.678236	0.700014
9	536.93	21.788963	1.200000

Y _{0.6} Ca _{0.4} Ba ₂ Cu ₃ O _{6.9}	能量	面積	半高寬
1	527.72	2.306342	0.449975
2	528.14	5.120543	0.540979
3	529.43	1.461941	0.419988
4	530.50	2.586065	0.485644
5	531.38	1.318461	0.409981
6	532.18	2.772364	0.511348
7	533.35	3.950862	0.640019
8	534.82	10.068027	0.900032
9	537.19	20.606732	1.200000

以下為上述系列樣品個別 O K-edge XANES 擬合圖

