

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

摻雜電洞在銅氧化物超導體的電子結構  
之研究

Evolution of the electric structure with  
hole doping in cuprate



研究生：陳裕仁

指導教授：林俊源 教授

中華民國九十五年七月

# 摻雜電洞在銅氧化物超導體的電子結構之研究

Evolution of the electric structure with hole doping in cuprate

研究生：陳裕仁

Student：Yu-Jen Chen

指導教授：林俊源 教授

Advisor：Prof. Jiunn-Yuan Lin

國立交通大學

物理研究所



Submitted to Institute of Physics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in  
Institute of Physics  
July 2006  
Hsinchu, Taiwan

中華民國九十五年七月

# 國立交通大學

## 博碩士論文全文電子檔著作權授權書

(提供授權人裝訂於紙本論文書名頁之次頁用)

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學物理系所 \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_組，94學年度第2學期取得碩士學位之論文。

論文題目：電洞摻雜在銅氧化物超導體的電子結構之研究

指導教授：林俊源 教授

同意  不同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學與台灣聯合大學系統圖書館：基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學及台灣聯合大學系統圖書館得不限地域、時間與次數，以紙本、光碟或數位化等各種方法收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行線上檢索、閱覽、下載或列印。

論文全文上載網路公開之範圍及時間：

本校及台灣聯合大學系統區域網路	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國 <u>95</u> 年 <u>8</u> 月 <u>10</u> 日公開
校外網際網路	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國 <u>95</u> 年 <u>8</u> 月 <u>10</u> 日公開

授權人：陳裕仁

親筆簽名： 陳裕仁

中華民國 95 年 8 月 10 日



# 國家圖書館博碩士論文電子檔案上網授權書

ID:GT009227504

本授權書所授權之論文為授權人在國立交通大學理學院物理系所  
\_\_\_\_\_組94學年度第2學期取得碩士學位之論文。

論文題目：電洞摻雜在銅氧化物超導體的電子結構之研究

指導教授：林俊源 教授

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文（含摘要），非專屬、無償授權國家圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或其他各種數位化方式將上列論文重製，並得將數位化之上列論文及論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

※ 讀者基於非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應依著作權法相關規定辦理。

授權人：陳裕仁

親筆簽名： 陳裕仁

民國 95年 8月 10日

1. 本授權書請以黑筆撰寫，並列印二份，其中一份影印裝訂於附錄三之二(博碩士紙本論文著作權授權書)之次頁；另一份於辦理離校時繳交給系所助理，由圖書館彙總寄交國家圖書館。

國立交通大學  
論文口試委員會審定書

本校物理研究所碩士班 陳裕仁 君

所提論文 電洞摻雜在銅氧化物超導體的  
電子結構之研究

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：高英哲 \_\_\_\_\_

吳天鳴 \_\_\_\_\_

李振益 \_\_\_\_\_

吳光彬 \_\_\_\_\_

林俊源

指導教授：林俊源 \_\_\_\_\_

研究所所長：吳天鳴 教授

中華民國 95 年 7 月 25 日

# 摻雜電洞在銅氧化物超導體的電子結構之研究

學生：陳裕仁

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘 要

銅氧化物超導體的載子，廣泛的被認為是電洞。但是Nagaosa和Lee以 spin-charge separation 為架構下之Kondo effect 作用時，認為當鋅摻入在銅氧化物中，當載子濃度從underdoped到overdoped時，樣品殘餘電阻會從正比於 $n_{\text{imp}}/p$ ，變化到正比於 $n_{\text{imp}}/(1-p)$ 載子會從電洞變成電子，暗示銅氧化物的電子結構將會被改變。而最近的研究中，X. J. Zhou 用角分辨光電子發射能譜(ARPMS)去研究 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO)單晶費密面的變化，發現載子濃度大於 0.22 時，銅氧化物的載子才會變成電洞，這結果與前者有很大的差異。另外，Ando應用電阻率曲率繪圖的方法，繪製出另一類型的銅氧化物相圖，使得更方便去探討一些超導相圖上的傳輸特性，我們也將用同樣的方法去繪製並探討 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的相圖。為了檢驗此重要之論證，我們將研究重點集中於 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 和 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-y}$  ( $x = 0.01, 0.03$ )薄膜之傳輸特性。我們延續先前鍾佩君的實驗，以固定鋅的含

量測殘餘電阻隨著載子濃度從underdoped到overdoped的改變，從原本只到 $p = 0.11$  延伸作到 $p = 0.08$ ，從樣品傳輸特性上的變化，印證銅氧化物的電子結構，傳導載子依然仍是電洞。



# Evolution of the electronic structure with hole doping in cuprate

student : Yu-Jen Chen

Advisors : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

By the conventional point of view, the prominent carriers in cuprates are holes. However, Nagaosa and Lee claimed that the residual resistivity was in the form of  $\rho_0 \propto n_{\text{imp}}/p$  in the underdoped regime and  $\rho_0 \propto n_{\text{imp}}/(1-p)$  in the overdoped regime for Zn-doped cuprates with the Kondo screening effect in the spin-charge separation context. Here  $n_{\text{imp}}$  is the Zn impurity concentration and  $p$  the hole concentration. If this case is true, a novel change of the electronic structure would happen from underdoped to overdoped regime. Recently, X.J. Zhou using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPMS) to observation of a change in Fermi-surface of  $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$  with doping. When  $x = 0.22$ , the Fermi-surface will be changed from hole-like to electron-like. It's different from former result. Otherwise, Ando made resistivity curvature mapping (RCM) to draw other type electric phase diagram of cuprates. It is conveniently to discussion the electronic transport properties of the curpates. We also try to use

the same method to investigate and draw the phase diagram of  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ . We focus our study on the electric transport properties of  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  &  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{1-x}Zn_{0x})_3O_{7-y}$  ( $x = 0.01, 0.03$ ) thin films. The key point is to fix the Zn doping level while the carrier concentration in the sample is changed. To continue P. C. Chung's experiments, we pushed the hole concentration from 0.21 to 0.08, further. The evolution of the electronic structure with hole doping inferred from the changes of the transport properties is explored.



# 誌 謝

完成此碩士生涯，感謝林俊源老師三年的耐心地教導，讓我學到很多東西，也感謝在大實驗室中，莊振益老師、溫增明老師、吳光雄老師給予許多的指導和幫忙。

另外，也感謝父母在生活上的幫忙和精神上的支持，以及大實驗室裡所有的學長學弟妹的陪伴，讓我在碩士生涯中不會覺得無聊，謝謝你們大家!!!



# 目 錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	iii
誌謝	.....	v
目錄	.....	vi
圖目錄	.....	vii
表目錄	.....	viii
一、	緒論	1
二、	材料與理論介紹	5
2.1	釷銀銅氧超導體之介紹	5
2.1.1	釷銀銅氧之結構	5
2.1.2	釷銀銅氧之傳輸機制	6
2.2	Hubbard model 與 t-J model	6
2.2.1	Hubbard model	6
2.2.2	t-J model	7
2.2.3	Spin-charge separation	8
2.3	Matthiessen's Rule 與 殘餘電阻	9
2.4	偽能隙 (Pseudogap)	10
三、	實驗方法	14
3.1	樣品製備	14
3.1.1	靶材製作	14
3.1.2	薄膜製備	15
3.1.3	微橋製備	19
3.1.4	控氧	22
3.2	特性量測分析	25
3.2.1	R-T 量測分析	25
3.2.2	X-ray 繞射	28
四、	實驗結果與討論	29
4.1	實驗之流程	29
4.1.1	實驗之設計	29
4.2	實驗之立基	30
4.2.1	材料特性分析	30
4.2.1(a)	X-ray diffraction	30
4.2.1(b)	控氧之可逆與載子濃度計算	31
4.3	實驗之結果與討論	33
4.3.1	控氧	33
4.3.2	載子濃度與殘餘電阻之關係	35

4.3.3	實驗結果與文獻討論.....	36
五、	結論.....	49
參考文獻	.....	50



# 圖 目 錄

圖 1-1	殘餘電阻隨著載子濃度的變化	3
圖 1-2	利用角分辨光電子發射能譜量測 LSCO 單晶，用能量分布曲線觀察隨著摻雜量不同( $x=0.063$ 、 $0.09$ 、 $0.22$ )之間費米面的變化	4
圖 1-3	(a)&(b) YBCO 單晶隨氧含量變化的 $\rho_a(T)$ 圖 (c) 用 RCM 方法繪製 YBCO 的電子相圖	4
圖 2-1	鈮鉕銅氧之晶格結構圖	12
圖 2-2	$YBa_2Cu_3O_{6.93}$ 之晶體示意圖	12
圖 2-3	兩種鉀樣品在 20K 以下的電阻曲線	13
圖 3-1	雷射鍍膜系統示意圖	19
圖 3-2	蝕刻流程圖	21
圖 3-3	蝕刻後的微橋圖形，單位 $\mu m$	22
圖 3-4	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜與多晶之臨界溫度 $T_c$ 與氧含量 $\delta$ 關係圖	24
圖 3-5	YBCO 氣相圖	24
圖 3-6	控氧系統裝置圖	25
圖 3-7	電阻-溫度量測系統裝置圖	27
圖 4-1	$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 、 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_xZn_{1-x})_3O_{7-y}$ ( $x=0.01$ 、 $0.03$ ) 之 XRD 圖 (鐘形圖) $T_c$ 對最大 $T_c$ 正規化後與載子 (電洞) 濃度作圖	30
圖 4-2	實驗所得到之 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_xZn_{1-x})_3O_{7-y}$ 之相圖	32
圖 4-3	$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$ 一起控氧分別在 over-doped、optimal-doped 和 under-doped 的 $\rho - T$ 圖	42
圖 4-4	$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$ 一起控氧分別在 over-doped、optimal-doped 和 under-doped 的 $\rho - T$ 圖	43
圖 4-5	將其 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$ 以及 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$ 隨控氧控不同氧含量變化的 $\rho - T$ 圖	44
圖 4-6	$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-y}$ ( $x = 0.03$ ) 之殘餘電阻率與載子濃度之關係	45
圖 4-7	$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-y}$ ( $x = 0.01$ ) 之殘餘電阻率與載子濃度之關係	46
圖 4-8	應用 RCM 方法繪製出 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 銅氧化物電子相圖	47
圖 4-9		48

# 表 目 錄

表 3-1	燒靶條件 .....	15
表 3-2	鍍膜程序 .....	17
表 3-3	四種薄膜的製備條件 .....	18
表 4-1	控氧條件 .....	33



# 第一章 緒論

銅氧化物超導體的傳導機制，一直一來都沒有很明確的理論存在，故仍有許許多多的實驗及理論都想要來探討其機制的形成。

實驗上，科學家發現當摻雜雜質或是缺陷至銅氧平面時，會使得銅氧化物超導體不論是在超導態或是正常態，在一些特性上會產生很大的變化，在一些研究中[1-8]，有人將鋅摻雜在鈮鉕銅氧超導體中，除了發現會造成超導臨界溫度的下降，也帶有很大的殘餘電阻產生。

在銅氧化物的傳輸特性研究上，廣泛的認為其在銅氧平面上的載子為電洞，但是仍有些實驗研究認為，如Fukuzumi[6]等人的研究中，將鋅摻入至單晶的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)與 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)中，當載子濃度從underdoped變化到overdoped時，銅氧化物在正常態時，在傳輸特性上，如圖 1-1，發現樣品的殘餘電阻與載子濃度的變化，會從在under doped正比於 $n_{\text{imp}}/p$ ，變到overdoped( $p \sim 0.18$ )時正比於 $n_{\text{imp}}/(1-p)$ ，這之間的變化，代表電子結構上的改變，也就是載子從電洞變成電子。雖然，之後有Nagaosa與Lee[9]用spin-charge separation為架構來解釋他們實驗的結果，認為造成銅氧化物的電子結構產生巨大改變，是基於Kondo screen effect的結果，也就是當摻雜鋅進去後，會使得周圍的銅原子產生局部的自旋，但會被周圍的

傳導電子之自旋給屏蔽住，而屏蔽的效果會隨著電洞數目的增加而增加，進而使得局部的磁矩消失。但是，仍然有一些實驗，並沒有發現銅氧化物從underdoped到overdoped的過程中，傳導的載子依舊是以電洞為主，並沒有發生電子結構上的改變。

最近，X. J. Zhou[10]等人的研究中，如圖 1-2 所示，用角分辨光電子發射能譜(angle resolved photoemission spectroscopy)研究  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO)單晶，發現當載子濃度從underdoped達到 overdoped( $x = 0.22$ )時，觀察載子運動在費米面的變化，得知載子會從電洞變成電子，而在A. Kaminski[11]等人，也一樣用相同研究方法去量測  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ，也發現當載子濃度約過了  $p = 0.23$  以後，載子會由電洞變成電子。

另外，Ando [12]等人用  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{La}_z\text{CuO}_{6+\delta}$ (BSLCO)、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO)和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO)的單晶，將隨著不同載子濃度變化的  $\rho$ -T圖，應用”電阻率曲率繪圖(resistivity curvature mapping (RCM))”方法，如圖1-3所示，將每條  $\rho$ -T圖作二次微分用顏色來表示曲率變化，製作出不同方式的銅氧化物相圖，而此方法的重點，在於研究銅氧化物超導體中，更方便的了解偽能隙(pseudogap)隨著載子濃度的變化，其結果都顯示銅氧化物的pseudogap，皆在optimal doped以前就跟超導態相交。

基於上述結論，我們將實驗重點放在 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-y}$ 薄膜 ( $x = 0, 0.01, 0.03, p = 0.21 \sim 0.08$ )。我們固定摻雜鋅的數量，藉由氧含量的改變，探討載子濃度由overdoped變化到underdoped時，載子與殘餘電阻的變化關係，以及試著應用RCM的方法，去製作 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-y}$ 薄膜的銅氧化物相圖。

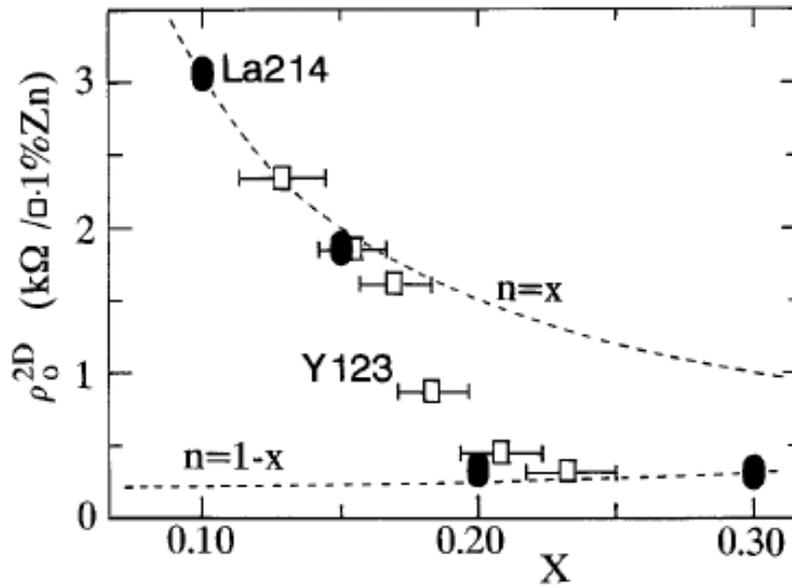


圖 1-1 殘餘電阻隨著載子濃度的變化。[6]

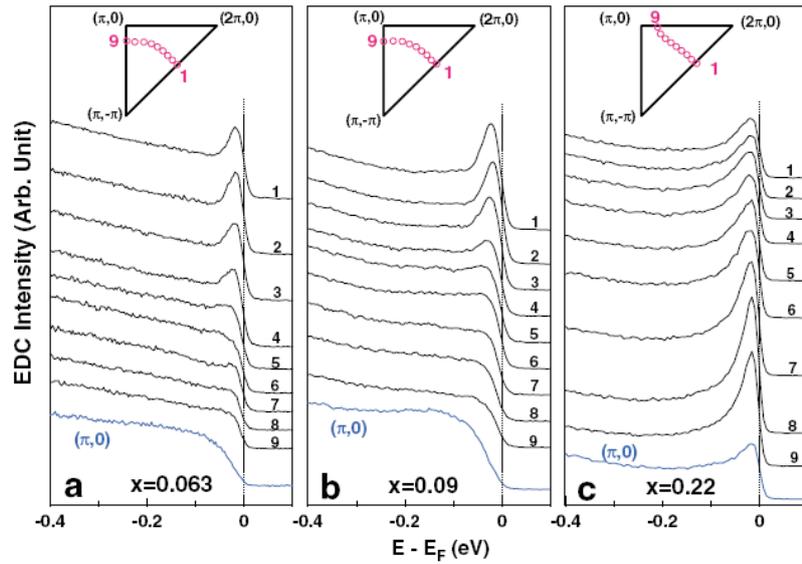


圖 1-2 利用角分辨光電子發射能譜量測 LSCO 單晶，用能量分布曲線觀察隨著摻雜量不同( $x=0.063$ 、 $0.09$ 、 $0.22$ )之間費米面的變化。[10]

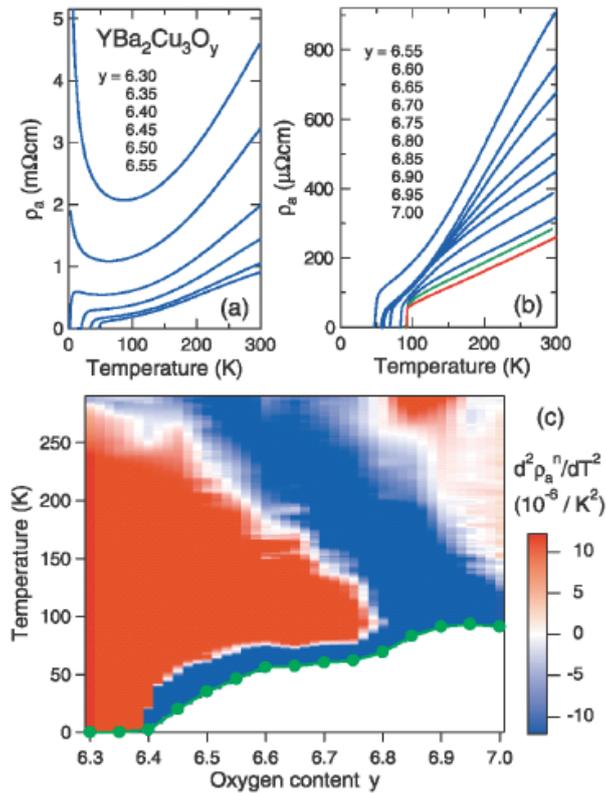


圖 1-3 (a)&(b) YBCO 單晶隨氧含量變化的  $\rho_a(T)$  圖。  
(c) 用 RCM 方法繪製 YBCO 的電子相圖。[12]

## 第二章 材料與理論介紹

本章將先介紹鈮鈹銅氧薄膜的結構與傳輸特性，接著再大致簡介 Hubbard model 和 t-J model 以及 Matthiessen's Rule。

### 2.1 鈮鈹銅氧超導體之介紹

研究鈮鈹銅氧超導體的傳輸性質前，必先介紹結構與超導主要的傳輸機制。

#### 2.1.1 鈮鈹銅氧之結構



鈮鈹銅氧具有高度的各向相異性及層狀晶格結構，圖 2-1 為鈮鈹銅氧之晶格結構圖，(a)為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 絕緣體；(b)為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ 超導體。由圖 2-1 可知，其各向相異性非常明顯，其結構稱為鈣鈦礦結構(perovskite)。當氧含量高時，於***b***軸方向形成銅氧鏈(Cu-O chain)，當氧含量降低時，結構會發生由orthorhombic到tetragonal的相變。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ 單晶orthorhombic之三軸長分別為： $a=3.88$  埃、 $b=3.84$  埃、 $c=11.63$  埃。鈮鈹銅氧化合物除了具有 $\text{CuO}_2$ 平面外，還具有Cu-O鏈。

## 2.1.2 鈮銀銅氧之傳輸機制

超導性主要近似二維的 $\text{CuO}_2$ 平面上。在缺氧之樣品中， $\text{CuO}_2$ 平面上的銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )具有 $d^9$ 電子軌域，並對鄰近的銅離子具強反磁性，此時 $\text{CuO}_2$ 平面是絕緣的，而 $\text{Cu-O}$ 鏈是可以被視為載子庫，具有傳遞載子進入 $\text{CuO}_2$ 平面的功能(圖 2-2)。我們可以將銅氧化物超導體視為 $\text{CuO}_2$ 平面分隔載子庫的架構，載子(電洞)的數目可由dopping來改變：以二價的原子取代三價的原子或增加 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 中的氧，相當於加入 $\text{O}^{2-}$ 成分形成 $\text{Cu-O}$ 鏈。當加入 $\text{Cu-O}$ 鏈上的氧後，為了維持電荷平衡，電子從 $\text{CuO}_2$ 平面離開而留下具移動性的電洞(失去電子)，而開始具導電性。當電洞在臨界溫度以下產生Cooper pairs，就有了超導性。故我們可以直覺的想像由載子庫增加到 $\text{CuO}_2$ 平面，逐漸賦予 $ab$ 平面的導電性。

## 2.2 Hubbard model 與 t-J model

### 2.2.1 Hubbard model

Hubbard model 為描述強關聯系統最簡單又頗為成功的模型之一，式子如下：

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_i \hat{n}_i \quad (2.1)$$

其中 H : Hamiltonian 量

$c_{i\sigma}^+, c_{i\sigma}$  : 分別為具有自旋  $\sigma$  處在電子態上  $\Psi_i$  的電子的產生

(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。

U : 一對正負自旋電子處於同一座位上的 Coulomb 排斥能

(相關能)

(2-1) 式第一項描述單一方向自旋的電子佔據某晶格位置之躍遷運動，第二項描述電子與電子之庫倫交互作用力。



## 2.2.2 t-J model :

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

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

$$J_{ij} = 4 \frac{|t_{ij}|}{U} \quad (2-3)$$

(2-3) 式第一項描述單一方向自旋的電子佔據某晶格位置之躍遷運動，第二項描述 indirect exchange interaction 中，位於 copper sites 自旋  $S=1/2$  電子的 antiferromagnetic exchange 作用。

### 2.2.3 spin-charge separation :

在 t-J model 的架構中，可以直觀的推論電自之自旋與電荷分離的結論。我們可以將這自旋與電荷量子化，稱之為 spinon 與 holon。Spinon 為自旋子，本身不帶電荷，只帶有自旋  $s=1/2$ 。Holon 為電荷子，本身只帶正電荷，而不帶有自旋。在一般的金屬中並無這兩種粒子分離的現象，唯有在高溫超導體中，某特定溫度之上，這兩種粒子是存在的。

此現象在一維是被證明的，我們可以用簡單的圖像來了解。假設在一個一維的反鐵磁序列，當一光子去激發一個電子，使留下一個空格(電洞)出來，此時除了鄰近的電子會躍遷至空格中，而躍遷電子本來的位置，也順勢被周圍的電子所佔據，形成電洞的傳遞，此時躍遷的電子本身所帶有的自旋又會跟鄰近的電子自旋同向，進而使得鄰近的電子自旋並需轉向，順勢也帶動後續鄰近電子自旋的翻轉，形成自旋的傳遞，但是電洞與自旋傳遞的方向並不相同，故可簡單說明自旋-電荷分離的存在。

Nagaosa and Lee [9]考慮了二維系統的單能帶t-J model和其對應之spin-charge separated state，在摻有鋅原子的環境下，引入Kondo effect之後，計算了相關的量子散射應該導致何種殘餘電阻，S-wave

( $l=0$ ) 散射應該佔有主要的貢獻。從散射過程前後應滿足的Friedel sum rule，可以得到散射後相位差  $\delta_\sigma$  與主體及雜質間價數差  $Z$  的關係式：

$$Z = \frac{1}{\pi}(\delta_\uparrow + \delta_\downarrow) \quad (2-4)$$

也可以得到  $\delta_\sigma$  與雜質自旋  $S$  之間關係式：

$$2S = \frac{1}{\pi}(\delta_\uparrow - \delta_\downarrow) \quad (2-5)$$

透過  $s$ -wave 量子散射的結果，他們得到在 optimal 和 overdoped 的情況下，殘餘電阻可表示如下：

$$\rho_{res}(T) = \frac{4h}{e^2} \frac{n_{imp}}{1-p} + \frac{\alpha T S}{p} \quad (2-6)$$

其中， $n_{imp}$  為雜質濃度， $x$  為電洞濃度， $\alpha$  是常數。在 underdoped 的情況下，則為：

$$\rho_{res}(T) = \frac{4h}{e^2} \frac{n_{imp}}{p} \quad (2-7)$$

## 2.3 Matthiessen's Rule 與殘餘電阻

圖 2-3[14] 為符合 Matthiessen's Rule 之明確範例(圖中一為鈉，另一摻微量雜質的鈉)。橫座標為溫度( $K$ )，縱座標為電阻率。

Matthiessen's Rule 說明，電阻率可以下式表示：

$$\rho = \rho_L + \rho_i \quad (2-8)$$

$\rho$ ：淨電阻率。

$\rho_L$ ：晶格熱運動所引起之電阻率。

$\rho_i$ ：電子波被雜質原子所導致之電阻係數。

當雜質原子濃度很少時， $\rho_i$ 與溫度無關。而 $\rho_L$ 只與溫度有關，與雜質濃度無關。由此可知，當兩個金屬樣品若摻雜雜質之濃度不同，則電阻-溫度變化的關係只會平移，並不會有其他改變。我們發現 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 在 $y=0\sim 0.6$ 時具有金屬性，故摻雜鋅對YBCO中 $\rho_i$ 影響也符合Matthiessen's Rule。

殘餘電阻率定義為 0 K時的電阻率。但超導體 0 K時的電阻率為零，且因為當兩個金屬樣品若摻雜雜質之濃度不同，其電阻-溫度變化的關係圖只會平移。我們將以  $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  與  $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})_3\text{O}_{7-y}$  ( $x=0.01、0.03$ ) 在室溫(290 K)時的電阻率之差值，來計算摻鋅所造成的殘餘電阻率。

## 2.4 偽能隙 (Pseudogap)

偽能隙的發現，最早是從低摻雜(underdoped)的銅氧化物，經由NMR的實驗中，發現銅氧化物在正常態(normal state)時，當在某特定溫度( $T^*$ )下的Fermi level附近時，從電荷和自旋的激發光譜上，

態密度(Density of state)明顯地變少，似乎有一個能隙的產生，但是又仍保持金屬性，故稱之為”偽能隙”，而從其他的實驗中，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，也可以量測到偽能隙。一般認為，超導態的發生，一定要符合兩的要素存在，一個是電子與電子之間要形成庫柏對(Cooper pair)，另一個則是庫柏對的相位要一致，當兩者都符合時，超導態才會形成。而偽能隙的存在，一直到光電子能譜的實驗，才直接地被證明出來，因光電子能譜可以量測出對應於電子對束縛能的正常態能隙，也就是說，低摻雜銅氧化物在 $T > T_c$ 時，便有超導載子。不過，這些超導載子的相位於此時並無長程相干性(long-range coherence)，使得無法形成超導，唯有當 $T < T_c$ 時，超導載子的相位克服了熱擾動的影響，而有了長程相干性，此時超導才發生。因為偽能隙的一些特性尚未完全地被了解，如：偽能隙在過摻雜(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，現今無定論，故一直是超導領域中研究的題材。一般定義偽能隙產生的溫度( $T^*$ )，從傳輸特性上，即是高溫區時，當溫度往低溫區移動時，電阻與溫度的變化趨勢不在是呈現線性的時候。

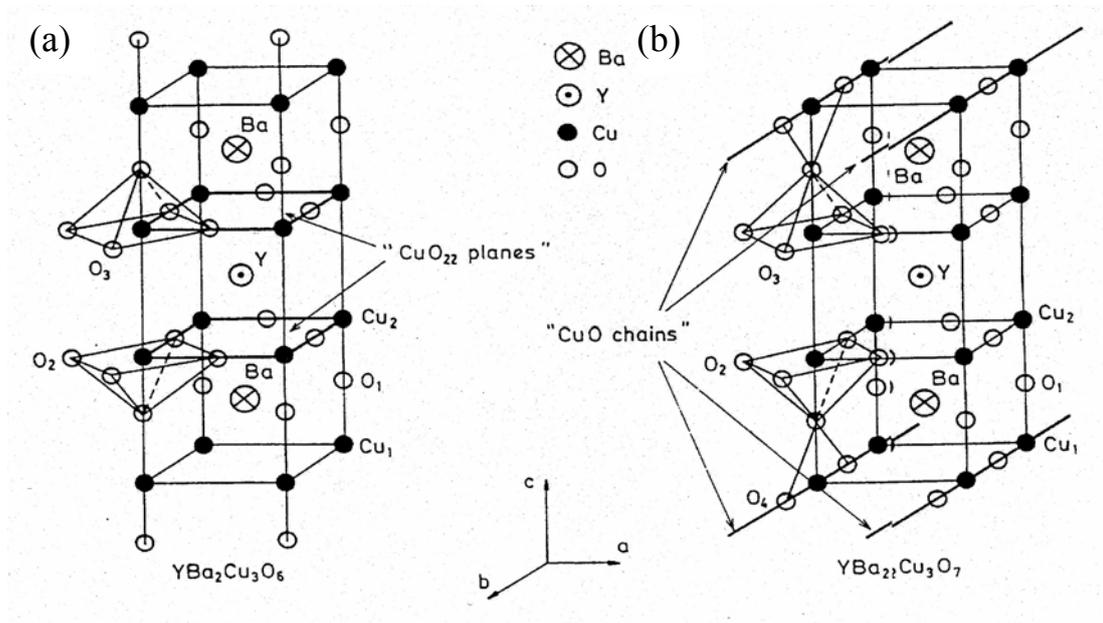


圖 2-1 鈣鋇銅氧之晶格結構圖，  
 (a) 為YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>絕緣體 (b) 為YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.93</sub>超導體。 [13]

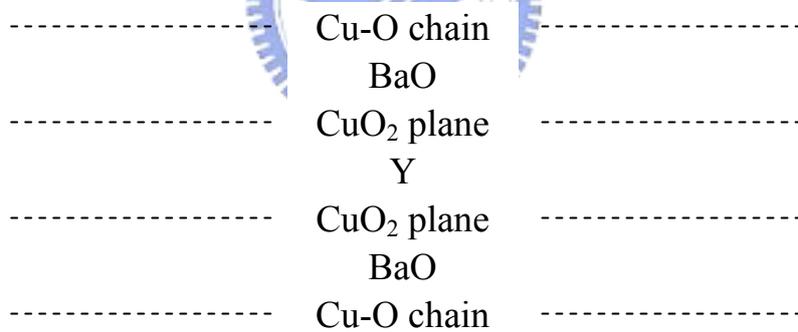


圖 2-2 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.93</sub>之晶體示意圖。 [13]

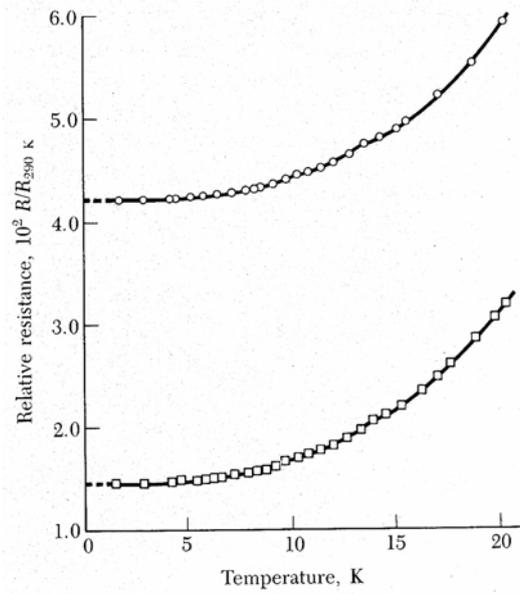


圖 2-3 兩種鉀樣品在 20K 以下的電阻曲線，曲線外差至 0 K 時所顯現不同的截距，這是因為兩個樣品有不同濃度的雜質與靜態的缺陷。[14]



## 第三章 實驗方法

### 3.1 樣品製備

實驗的方法分別為靶材製作、薄膜磊晶、微橋製備、控氧及電阻與溫度的量測。薄膜結構分析方面則使用 X-ray 繞射分析。以下就各項實驗設備與技術做簡單的介紹。

#### 3.1.1 靶材製作

首先，我們先算出各化合物( $Y_2O_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CuO$ 、 $ZnO$ )之分子量，再依照製作一莫耳  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 、 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  與  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_xZn_{1-x})_3O_{7-y}$  ( $x=0.01、0.03$ ) 算出所需要每個化合物粉末(其純度高達 99.9% 以上)之克數，用微量天平秤重並使其混合均勻後倒至氧化鋁坩鍋，之後置入管狀爐當中，以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫，在空氣中以高溫( $>860\text{ }^\circ\text{C}$ )進行粉燒 8 小時，連續粉燒三次，每次燒完之後要再次均勻磨成粉末，並且提高  $10\text{ }^\circ\text{C}$  進行粉燒，在粉燒過程中，粉末的顏色會漸漸變為深黑色，重量及體積也略為減少，這是碳酸物質揮發失去的結果。粉燒燒完之後，再將粉末磨成粉壓成塊材，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( $>890\text{ }^\circ\text{C}$ )進行燒結 24 小時，燒完後量靶材密度，再持續把塊材搗碎成粉末

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，並且燒至密度最大(即下次燒結時，密度有略為下降)和溫度最高(即快熔又不熔的溫度)時，才停止燒結。此四種靶材的粉燒及燒結溫度如下表所示：

	粉燒 1st 溫度 (°C)	粉燒 2nd 溫度 (°C)	粉燒 3rd 溫度 (°C)	塊材燒 結溫度 (°C)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	880	890	900	910
$\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	870	880	890	900
$\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01})_3\text{O}_{7-y}$	860	870	880	890
$\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.03})_3\text{O}_{7-y}$	860	870	880	890

表 3-1 燒靶條件

### 3.1.2 薄膜製備

本實驗所用的薄膜是用脈衝雷射蒸鍍系統(PLD, Pulse Laser Deposition System)製成，雷射光源是使用KrF準分子雷射，波長 248 nm，脈衝寬度約為 20~30 ns，雷射頻率與能量密度的設定分別為 5 Hz 及 3~5 J/cm<sup>2</sup>。真空鍍膜系統如圖 3-1 所示。將雷射光源導至靶材上，當靶材旋轉時，雷射會從靶材表面均勻的打出蒸發物，進而蒸鍍到加

熱的基板表面。基板溫度可藉由加熱器加以控制，使得薄膜成長在我們所需要的條件。

而鍍膜所用的基板為鈦酸鋇( $\text{SrTiO}_3$ , STO)(100)，分別成長三種高溫超導薄膜，分別是  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 、 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  與  $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})_3\text{O}_{7-y}$  ( $x=0.01、0.03$ )。鍍膜前基板的清潔與鍍膜時雷射的能量及頻率和真空腔中的氧壓，以及跟靶材之間的距離和轉速，都將對成長薄膜品質有顯著的影響。實驗步驟如下：

(a) 基板的清潔

1. 將 STO 基板放入裝有丙酮溶液的燒杯中，再以超音波震盪器去除基板表面的油質及殘餘物，時間約 10 分鐘。
2. 再將 STO 基板放入甲醇溶液中，一樣利用超音波震盪器去除基板表面殘餘的丙酮，清洗時間約為 10 分鐘。
3. 然後將 STO 基板放入去離子水溶液中，同樣利用超音波震盪器去除基板表面殘餘的甲醇，時間約為 10 分鐘。
4. 最後以氮氣槍吹乾基板正反面。

(b) 鍍膜步驟：

1. 將清洗好的 STO(100)基板以銀膠黏在基座(Holder)上，烤乾(約

10 min)後將加熱器固定在真空腔內的固定架上，先以倍頻 Nd:YAG 雷射光檢視準分子雷射出光的路徑及其位置是否是最恰當之處。

2. 開機械幫浦(Rotary Pump)，抽至壓力小於  $5 \times 10^{-2}$  torr 之後，關機械幫浦閥門，開渦輪幫浦(Turbo Pump)，使其壓力抽至  $5 \times 10^{-6}$  torr 左右。
3. 加熱基板使其逐漸升溫至鍍膜溫度。

其步驟如下表所示：

溫度(°C)	25-120	120	120-鍍膜溫度
升溫速度 (°C/分鐘)	15	停留 1 分鐘	30

表 3-2 鍍膜程序

4. 待達到預定鍍膜溫度後，關閉高真空計，改用低真空計，將渦輪幫浦閥門關小，再放入高純氧到預定鍍膜之氧壓，等預定溫度與氧壓穩定後，啟動雷射開始鍍膜，脈衝次數為 2500~4000P。而經過多次鍍膜的結果，分別找到此五種高溫超導體成長的最佳條件，如表 3-1 所示：

	溫度 (°C)	氧壓 (torr)	雷射能 量(mJ)	雷射頻 率(Hz)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	780	0.3	350	5
$\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	760	0.3	350	5
$\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01})_3\text{O}_{7-y}$	750	0.3	350	5
$\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.03})_3\text{O}_{7-y}$	740	0.3	350	5

表 3-3 四種薄膜的製備條件

5. 待鍍膜完成時，關掉渦輪幫浦閥門、加熱器和電源、高純氧管線，並於真空腔通入液氧，進行淬冷( quench)，當溫度降到室溫時即可拿出樣品。



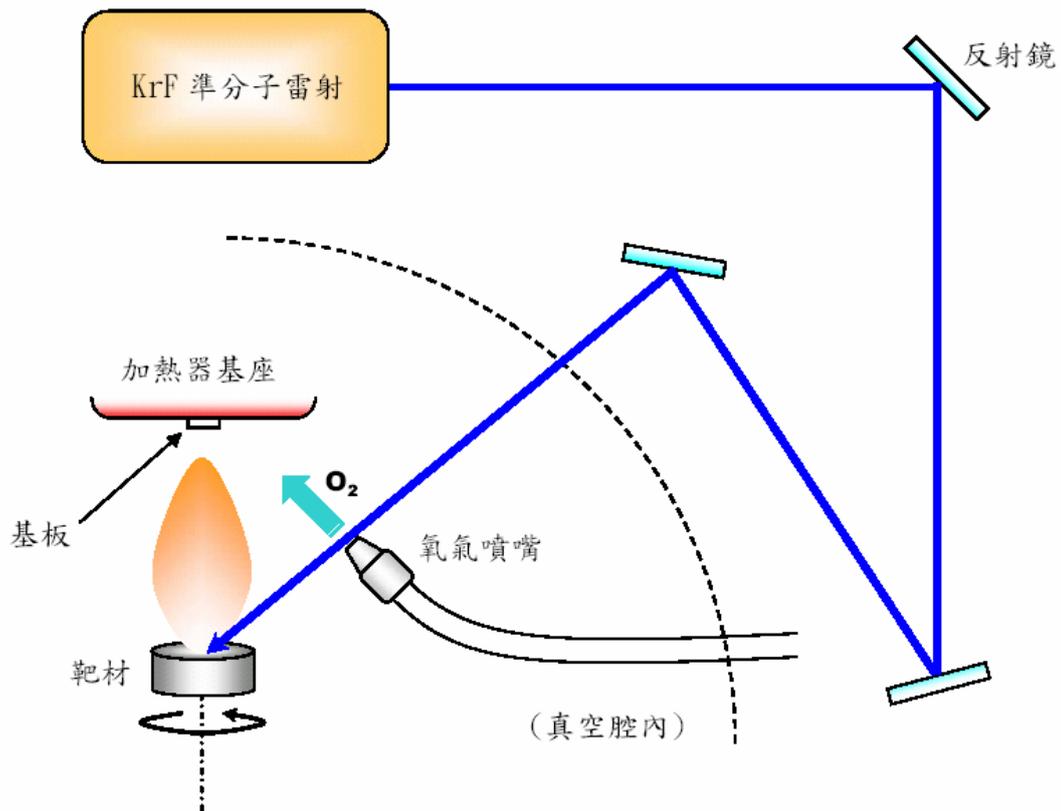


圖 3-1 雷射鍍膜系統示意圖



### 3.1.3 微橋製備

我們使用濕式蝕刻法來製作微橋，其過程如下：

#### 1. 清潔薄膜：

將薄膜放入裝有丙酮溶液之燒杯中，再以超音波震盪器除去油質表面的殘留物，時間約 5 分鐘。

#### 2. 上光阻液(PR)：

將樣品放置於旋轉機(spinner)的試片座上，並讓基板至於旋轉軸正中央並以真空吸附，然後滴數滴的正光阻液(AZ5214E)於樣品

上，以 1000 r.p.m 的轉速旋轉 10 秒後，再以 5000 r.p.m 的轉速旋轉 40 秒，如圖 3-2(b)所示。

### 3. 軟烤(soft bake)：

將上好光阻的樣品送入烤箱中，用 80 °C 軟烤 15 分鐘，以趕走光阻薄膜內的溶劑，並改善光阻與薄膜之附著性。

### 4. 曝光(exposure)：

將軟烤過後的樣品取出並置於光罩對準機(Karl Suss Mask Aligner MJB3)中，用光學顯微鏡觀察並調整樣品與光罩的相對位置，對準後進行曝光。曝光的時間為 95 秒，汞燈能量為 350 mW，如圖 3-2(c)所示。



### 5. 顯影(development)：

將曝光過後的樣品置於稀釋過的顯影液(AZ400K : D. I. Water = 1 : 2)中，並輕微的晃動，使得顯影能夠均勻。顯影時間約為 40 秒，光阻經曝光後易被顯影液去除，故留下與光罩相同的光阻圖形。如圖 3-2(d)所示。

### 6. 蝕刻：

將顯影過的樣品置於鹽酸：水 = 1 : 150 的溶液中進行蝕刻，約 20 秒後，未被光阻保護的薄膜部份即被溶解，如圖 3-2(e)所示。

### 7. 去光阻：

最後再用丙酮來將殘餘的光阻洗去，即得到我們所要的蝕刻圖

形，如圖 3-2(f)。

8. 完成圖：

如圖 3-3。

9. 量膜厚：

利用  $\alpha$ -step 儀器量測膜厚。

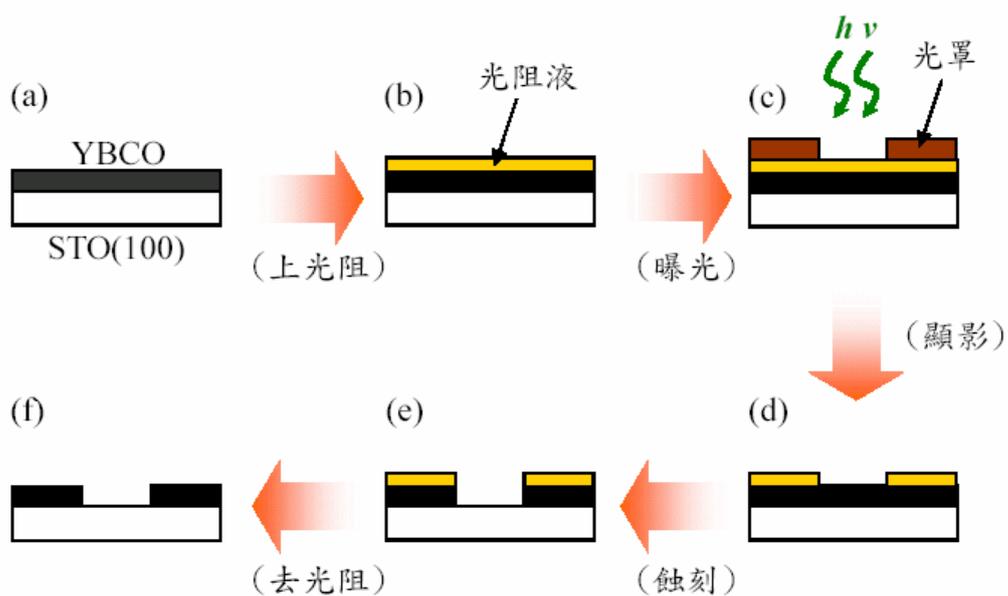


圖 3-2 蝕刻流程圖

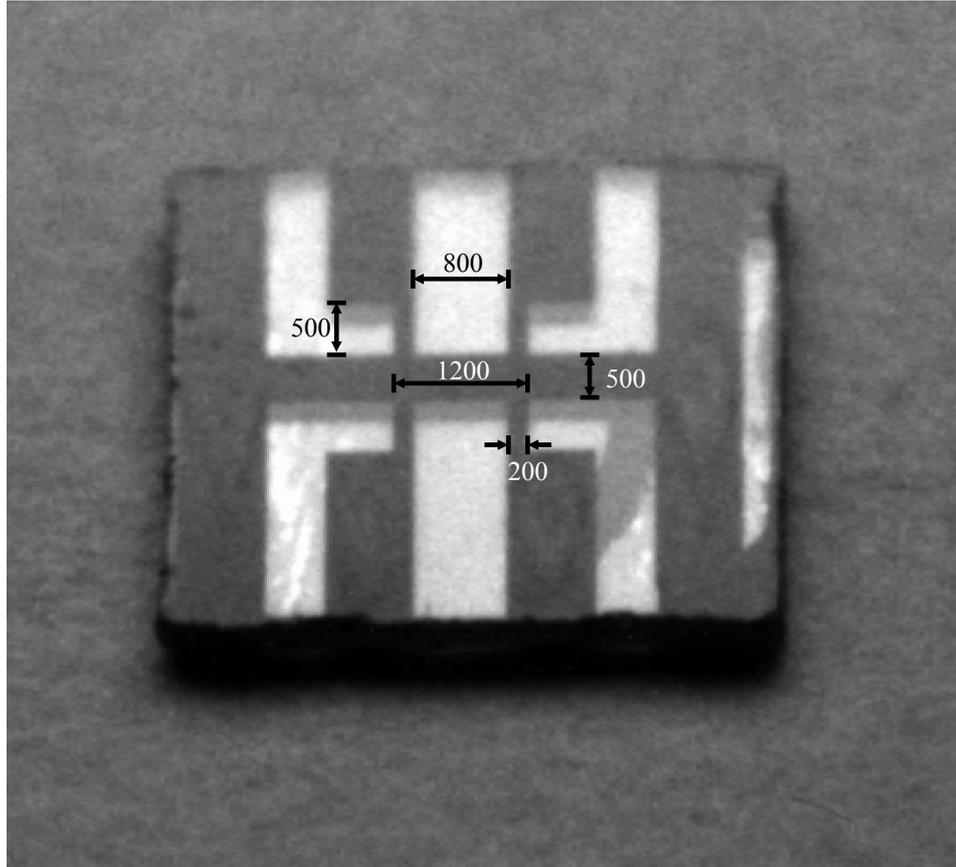


圖 3-3 蝕刻後的微橋圖形，單位  $\mu\text{m}$ 。

### 3.1.4 控氧

#### (a) 基本概念

傳統方法是利用化學滴訂法確定氧含量，也就是將薄膜與塊材一同置於控氧系統中，利用薄膜與塊材相接觸達到平衡後，會擁有相同的氧含量。最後利用化學化學滴訂法確定塊材的氧含量，就可得薄膜之氧含量。圖 3-4 氧相圖則是源自參考文獻[15]

的研究報告。氧相圖中標出多個不同氧含量 YBCO 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與截距。根據方程式(3-2)則可得到連續溫度變化對氧壓的關係，此即為控氧的主要概念；由此得知改變溫度與壓力可得到特定的氧含量。故執行實驗時採取較簡易的定點控氧法，即固定一個特定溫度，變換不同的氧壓。圖 3-5 則源自參考文獻[16]，分別為 YBCO 薄膜與塊材的氧含量對臨界溫度的關係。所以只需對薄膜而不用對塊材做熱處理，然後再對照此圖，即可得 YBCO 之氧含量。

$$\log P = a \frac{1000}{T} + b \quad (3-1)$$

$P$ : 壓力 ;  $T$ : 溫度 ;  $a$ : 斜率 ;  $b$ : 截距

#### (b) 控氧系統與流程

如圖 3-6 所示，在控氧系統方面則使用高溫爐與溫控器來控制溫度。在真空系統方面，由渦輪分子幫浦、油旋轉幫浦負責抽真空，控氧的過程如下：

1. 將薄膜先用丙酮跟甲醇清乾淨放入石英管內，然後再將石英管置入高溫爐中。
2. 開始抽真空，當石英管內的壓力降至  $5 \times 10^{-6}$  torr 以下，然後執行升溫程式(10 °C/min)，在溫度到達控氧溫度時，此時要關掉抽氣幫浦的閥門，放高純氧氣(99.999%)至目標壓力，進行

30 分鐘的熱處理。

3. 熱處理完成之後，將石英管放入以冰塊中進行淬冷( quench)

約 5 分鐘，如此即完成控氧動作。

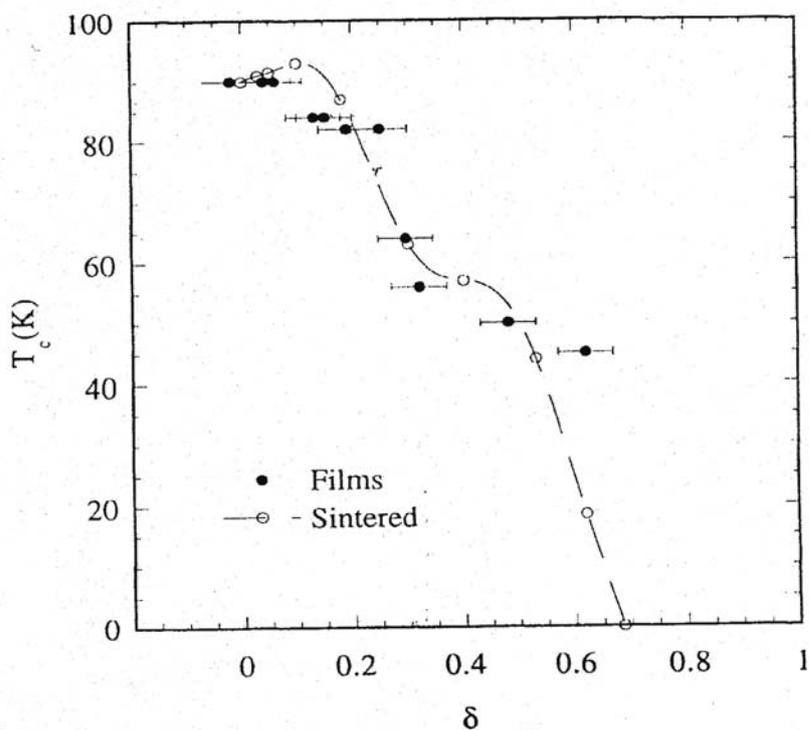


圖 3-4 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 薄膜與多晶之臨界溫度  $T_c$  與氧含量  $\delta$  關係圖。[15]

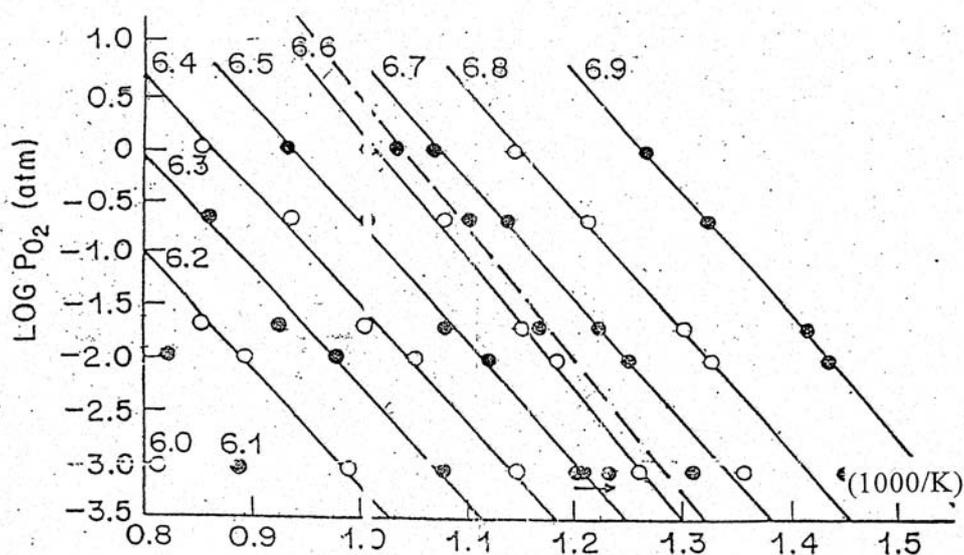


圖 3-5 YBCO 氣相圖。[16]

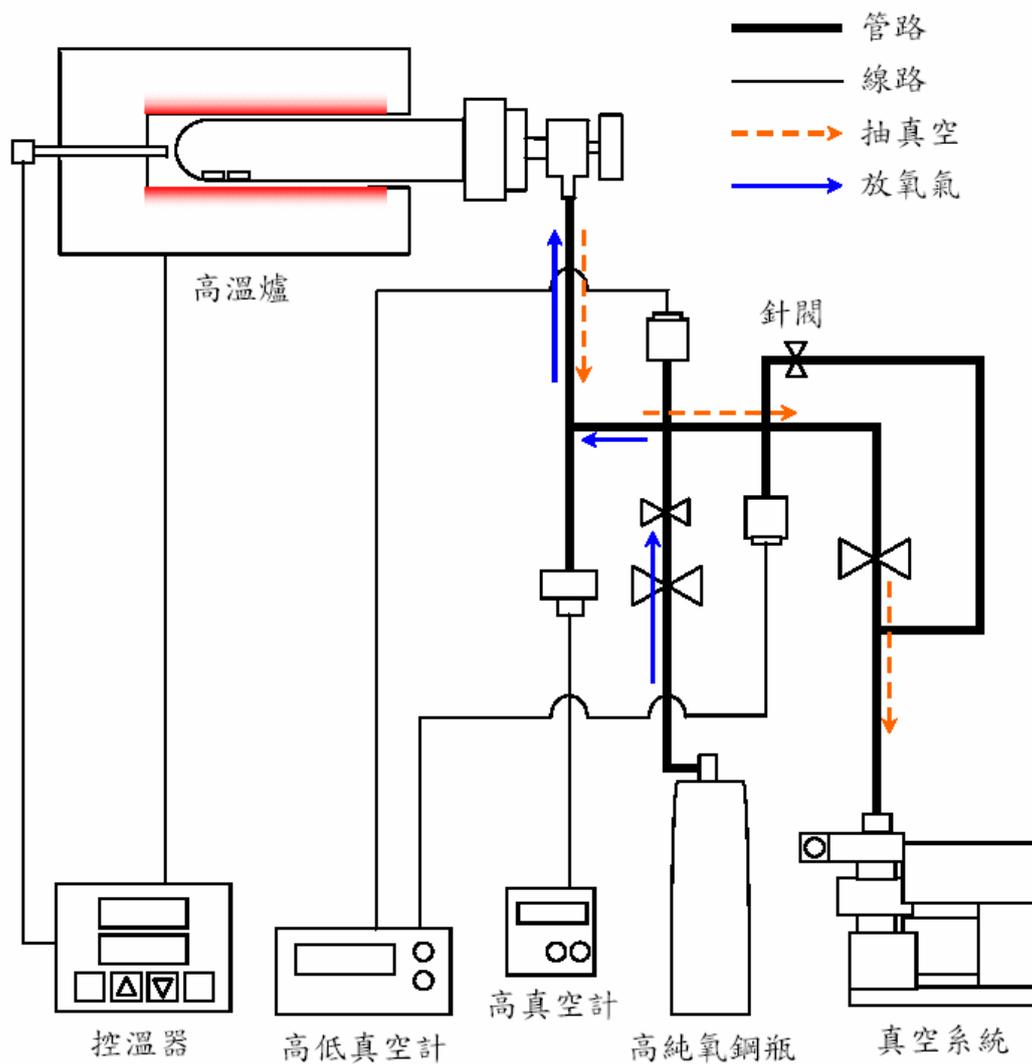


圖 3-6 控氧系統裝置圖。

## 3.2 特性量測分析

### 3.2.1 電阻-溫度量測

#### R-T 量測系統

本實驗室的電阻-溫度 ( $R-T$ ) 量測系統如圖 3-7 所示。在低溫系統方面，包括閉路液氦冷凍機 (closed cycle liquid helium

refrigerator)，及一個真空室(chamber)和負責抽真空的機械幫浦。真空室內有一個銅製試片座(sample holder)，因為銅有很好的導熱性，所以較易散熱冷卻。試片座內部下方則有一顆二極體溫度計(silicon diode thermometer)，並連接溫控器(Lake Shore DRC-91CA controller)，在量測樣品時則是以雙面膠黏在試片座上。試片座上有四個接點，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，其好處在於輸入電流不會流入電壓接點，因此所量得的電壓值將不受接點電阻的影響。在量測  $R-T$  關係時，是使用 KEITHLEY 220 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE 輸入電流，再以 HEWLETT PACKARD 34401A MULTIMETER 量取樣品電壓，電壓除以電流即為我們所要的電阻值，整個量測過程都是透過 GPIB 卡由電腦控制。以電腦設定溫度、電流大小( $0.1\text{ mA}\sim 1\text{ mA}$ )及最大電壓限制( $1\text{ V}\sim 100\text{ V}$ )，並使用四點量測方式，及可開始進行量測。

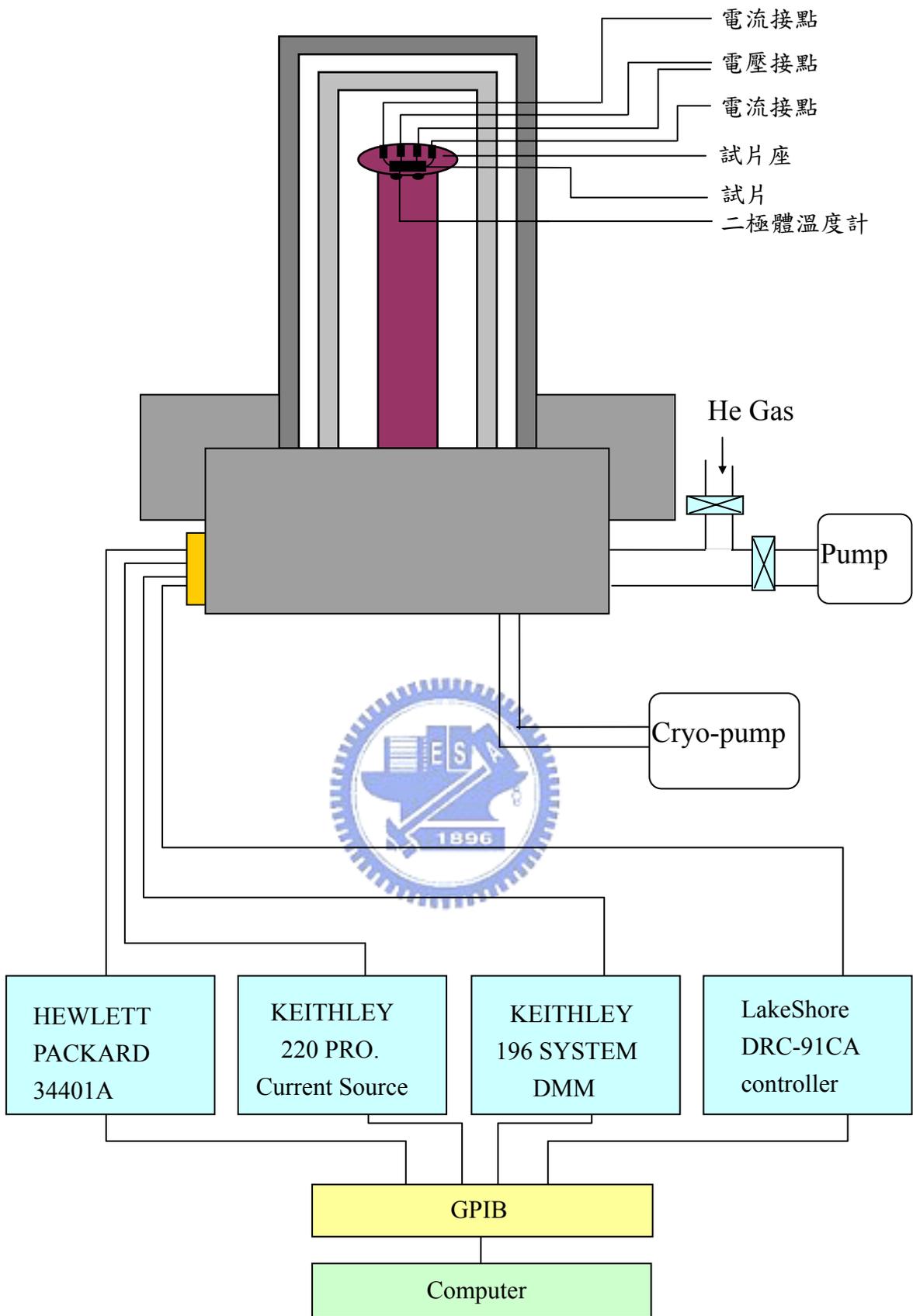


圖 3-7 電阻-溫度量測系統裝置圖。

### 3.2.2 X-ray 繞射 ( X-ray diffraction )

利用 X-ray 繞射可檢視薄膜之結構及其軸向。本實驗室的 X-ray 繞射分析儀是 REGAKU 二環式薄膜繞射儀，其放置樣品固定座之垂直軸與 X 光入射夾角  $\theta$  是可以改變，且偵測器也可以隨著角的轉動而作  $2\theta$  角的變動。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，由布拉格(Bragg)繞射條件：

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

其中  $d$  為晶格平面間的距離；

$\theta$  為入射光與樣品之間的夾角；

$\lambda$  為入射光的波長； $n$  為正整數。



跟據槓桿原理，當入射光與樣品之間角度移動  $\theta$  時，則偵測器需在相對移動  $2\theta$  之處，才可以量到此建設性干涉的峰值。系統入射光的角度( $\theta$ )可由  $0^\circ$  掃到  $45^\circ$ ，而偵測器角度( $2\theta$ )亦可由  $0^\circ$  轉到  $90^\circ$ ，再依據所偵測到的強度( $I$ )對角度( $2\theta$ )的關係圖，便可由查表得知此薄膜的軸向為何。

## 第四章 實驗結果與討論

本章詳述研究之實驗流程，實驗設計之立足點與背景知識知識的介紹。分為以下三節，首先講解實驗流程，驗證實驗設計之無誤，與確保薄膜之特性，然後進行控氧之程序，最後是實驗結果之呈現與討論。

### 4.1 實驗之流程

#### 4.1.1 實驗之設計



本實驗主要研究摻鋅於銅氧化物中所造成之殘餘電阻率與載子濃度變化的關係。故我們製備YBCO摻鋅的樣品。又為了使樣品之載子能達到overdoped，我們將鈣摻入YBCO(當二價的鈣離子取代了三價的鈮離子會使得載子數增加)。基於以上理由，我們製備了 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 及 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_xZn_{1-x})_3O_{7-y}$  ( $x=0.01$ 、 $0.03$ )三片薄膜。將 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_xZn_{1-x})_3O_{7-y}$  ( $x=0.01$  或  $0.03$ )中的兩片一起放入石英管中，以期達到兩片薄膜氧含量相同的狀態。控氧程序最先是從氧含量最多的狀態，經過每一次的控氧，慢慢把氧含量減少，觀察每一次 $R-T$ 圖的變化趨勢。我們將三片薄膜載子濃度從overdoped慢慢的減少到optimaldoped進而達到

underdoped，從最初到最終都是同樣的三片樣品，可以使實驗數據更具說服力。

## 4.2 實驗之立基

### 4.2.1 材料特性分析

#### 4.2.1(a) X-ray diffraction

由下圖可知，其 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 及 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_xZn_{1-x})_3O_{7-y}$  ( $x=0.01$ 、 $0.03$ )之樣品比較 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 的XRD圖，除了其繞射峰強度有所不同，但對應繞射之角度都吻合，故可知其薄膜長在其 $c$ 軸方向結構，並不會因為摻雜鈣或鋅而改變。

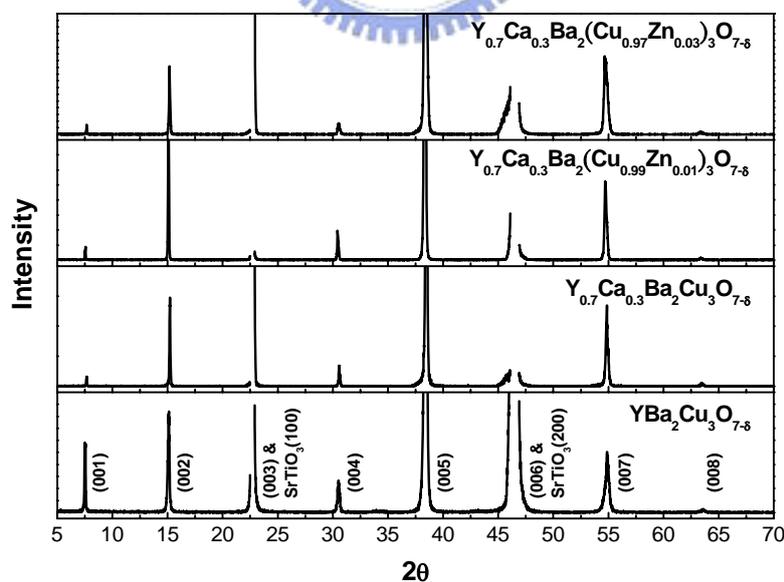


圖 4-1  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 、 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_xZn_{1-x})_3O_{7-y}$  ( $x=0.01$ 、 $0.03$ )之 XRD 圖。

## 4.2.1(b) 控氧之可逆與載子濃度之計算

### 1. 控氧之可逆

從文獻[18]上知，將一片的YBCO薄膜隨著不同氧壓與溫度下控氧多次之後，再將薄膜控氧控回到滿氧，發現電阻值並沒有太大的改變，與原來開始時的電阻值差不多，而其他性質也與原本的一樣(如：XRD、 $T_c$ )，故可知：

(1) 氧進出鈮鉕銅氧超導薄膜之過程為可逆。

(2) 鈮鉕銅氧超導薄膜結構並不會因為氧含量的變化而破壞。

在我們的實驗過程中，也發現其控氧過程中，隨著控氧條件的改變，能讓薄膜樣品中的氧含量增加或減少，若補氧至跟原先差不多的R-T圖，也發現電阻值的大小並不會相差太大，故可依據上述的結果，來控氧控至所需要樣品氧含量的地方，而不會影響到實驗量測的過程。

### 2. 載子濃度計算

圖 4-2 為載子濃度與臨界溫度的關係[19]，橫座標為載子濃度，縱座標為最大臨界溫度( $T_{c \max}$ )做正規化後的標示，故最大值為 1。

描述之方程式為：

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

在YBCO與LaSCO中摻雜概與提高氧含量都增加了載子濃度(電洞)。圖 4-2 說明了樣品從無臨界溫度的絕緣態慢慢增加電洞數目而開始變成超導態，隨著電洞數目之增加，可達到 optimal doped，此時 $T_c$ 達最大值；當電洞從 optimal doped而繼續增加時， $T_c$ 才又會慢慢降低，進而達到無臨界溫度的狀態。我們就是藉由 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 之 $T_c$ 與最大臨界溫度來計算載子濃度，其中 $T_{c,max}$ 此處我們設定為 84 K。

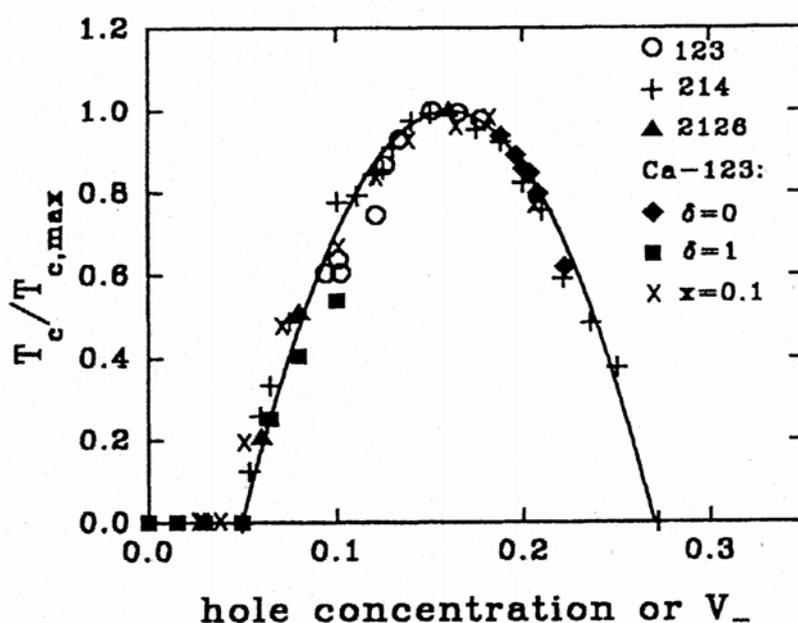


圖 4-2 (鐘形圖)  $T_c$ 對最大 $T_c$ 正規化後與載子(電洞)濃度作圖。(1)  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ (圖標: solid squares)的 $p=x/2$ ; (2)不同氧含量 $y$ 之 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 的 $p=V_-$ (圖標: open circle); (3)不同鈣含量 $x$ 之 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ (圖標: solid diamond,  $y$ 約為 0.04)的 $p=x/2$ ; (4)摻鈣 $x=0.1$ 以及不同氧含量 $y$ 之 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ (圖標: cross)等所計算得到的結果。123 指 YBCO; 214 指  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , 2126 為  $La_{2-x}Sr_xCaCuO_6$ 。[19]

### 4.3 實驗之結果與討論

#### 4.3.1 控氧

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
溫度 (°C)	450	450	450	450	450
氧壓 (torr)	770	10	7	2	0.25
時間 (min)	30	30	30	30	30
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 的 $T_c$	67.0	83.6	82.6	79.9	77.9
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$ 的 $T_c$	25.7	41.0	34.3	23.1	17.2
載子濃度 $p$	0.21	0.15	0.15	0.14	0.13

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
溫度 (°C)	450	450	450	450	450
氧壓 (torr)	800	50	10	2	0.02
時間 (min)	30	30	30	30	30
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 的 $T_c$	66.3	76.8	83.8	79.9	46.9
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$ 的 $T_c$	50.2	63.9	67.7	60.6	24.4
載子濃度 $p$	0.21	0.19	0.17	0.14	0.09

表 4-1 控氧條件

經由上面兩個控氧條件的表格，從樣品隨著控氧氧壓的改變造成樣品中氧含量之變化，從相圖和  $\rho$ - $T$  圖(圖 4-3 ~ 4-6)中我們整理出幾項結果：

- (1) 當薄膜是 over doped(紅色線)時，曲線呈現向上彎曲(即曲率為正)；當薄膜是 optimal doped(綠色線)時，則呈現直線狀；當薄膜非常 under doped(藍色線)時，曲線是呈向下彎曲(即曲率為負)。
- (2) 當薄膜之氧含量由最多而逐漸減少，臨界溫度 ( $T_c$ ) 會先升高(從 over doped 升至 optimal doped, 到達  $T_{c, \max}$ ) 再隨著氧含量的降低(至 under doped) 而降低，符合鐘型圖之描述。(殘餘) 電阻率則有逐漸變大的趨勢。
- (3) 我們從圖 4-3 觀察得到  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 、 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$  與  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$  三片樣品個別之 optimal doped 的相圖似乎並不是在同一個氧含量下。
- (4) 在滿氧狀態下，YBCO 摻 30% 的鈣取代鉕會使得  $T_c$  從 90 K 降低至 70 K 左右，而相同摻鈣 30% 含量的 YBCO，其中一片多摻 10% 的鋅取代銅會使  $T_c$  從 70 K 降低至 40 K [20]。 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  之室溫電阻率約  $180 \mu \Omega\text{-cm}$ ， $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$  約  $190 \mu \Omega\text{-cm}$ ， $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$  約  $230 \mu \Omega\text{-cm}$ 。因為 YBCO 摻鈣會使電洞增加，所以電阻率較低；而 YBCO 摻鋅會造

成載子散射機率增大，故電阻率較高。

### 4.3.2 載子濃度與殘餘電阻之關係

藉由  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  得到載子濃度， $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 、 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$  和  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$  得到殘餘電阻率因摻鋅而增加的量，我們可以繪出殘餘電阻率的變化與載子濃度的關係圖。就多次的實驗結果，最後將分析結果討論其關係：

(1) 殘餘電阻的變化與載子濃度( $p$ )之關係：

首先，我們先將得到的數據去分析殘餘電阻與載子濃度變化的關係，橫座標是  $p$ ，縱座標是殘餘電阻率的變化，也就是將  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  與  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$  以及另外再用一組  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  與  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$  在 290K 之電阻率相減得到。見圖 4-7 & 4-8，我們先用  $1/p$  去做 fitting，發現似乎用  $1/p$  去 fitting 還是不夠吻合其實驗結果，為了再確定是不是  $1/p$  不符合實驗上的結果，故我們將橫座標改為  $1/p$  作圖，發現的確無法用  $1/p$  去吻合實驗上所得到的結果。

(2) 考慮侷限性之檢驗：

將侷限性考慮進去，也就是將其  $1/p$  改為  $1/(p-b)$  去算，由圖

4-7 & 4-8, 我們可以得到其較好的fitting結果, 其 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$ 以及另外一組 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$ 分別都得到的 $b$ 約為 $0.06 \pm 0.01$ 左右, 從鐘型圖[19]得知, 在其 $p \sim 0.05$ 會發生超導絕緣相變, 也就是說當其載子濃度大於 $0.05$ 才會具有超導性, 而與我們的實驗結果做比較, 我們的解釋為: 在 $p$ 小於 $0.05$ 時, 銅氧化物的載子本身仍被束縛住, 因而無法形成超導, 而在當 $p$ 大於 $0.06$ 時, 此時載子才會脫離局限性的束縛而形成超導, 因我們實驗本身多多少少會有一些誤差值的存在, 所以, 其實我們所得到的結果大致上是和鐘型圖上結果是相同的。

### 4.3.3 實驗結果與文獻討論

綜合我們以上的實驗, 並和其文獻上得到的訊息, 我們得到以下的討論:

- (1) 由我們的實驗中, 殘餘電阻與載子濃度變化的關係, 不論是 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$ 或 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$ 的實驗結果, 我們發現都是用 $1/(p-b)$  fitting會比其用 $1/p$  fitting來的更吻合, 再本身實驗fitting的數據結果, 而此趨勢不論隨著摻雜鋅含量多少, fitting出來的

結果也大致相同，也就是說，殘餘電阻隨著載子濃度從 overdoped ( $p = 0.08$ )到 overdoped( $p = 0.21$ )的變化，隨著  $1/(p-0.06)$ 趨勢在遞增。

(2) 從其相圖中，我們可以發現，在  $p = 0.11 \sim 0.13$  左右沒有其實驗數據點，因放置數據點的過程中，我們索取的依據是要  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$ 或  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$ 的兩個樣品之間的電阻率與溫度變化的圖在同時控氧下，要能符合其 Matthiessen's Rule 才行，但是，在實驗過程中，一直無法找到合適的數據，也許這跟 stripe phase(即電洞區與自旋區的相分離)有關。

(3) 由圖(4-3)中，我們可以分別看到  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 與  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$ 或  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-y}$ 的銅氧化物超導相圖，符合了一般我們常見到的超導鐘型圖，我們也是乎發現當  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 隨著摻雜鋅含量的增加，除了  $T_c$ 在同一載子濃度下會被壓制而下降，使得超導態的面積越來越小，印證了摻雜鋅進去的确會影響到其超導態的形成外，其樣品的 optimaldoped ( $T_{c,max}$ )位置，有往更高的載子濃度的趨勢，若將個樣品的  $T_{c,max}$ 連起來，我們是乎可以預期當其

摻鋅的含量大到某特定值時，其銅氧化物的超導態將會完全地被剷除。

(4) 由我們的殘餘電阻對載子濃度變化的數據結果，對照

Fukuzumi 的實驗，所得到的結果有很大的不同，檢查她們的計算方式，我們覺得他在運算殘餘電阻跟載子濃度變化的關係式中，如文獻[6]中使用的公式：

$$\rho_0 = 4\left(\frac{\hbar}{e^2}\right)\left(\frac{n_i}{n}\right)\sin^2 \delta_0, \quad \delta_0 = \frac{\pi}{2} \quad (4-2)$$

假設鋅雜質對電洞的散射是用 unitary limit(即取最大值)，但是這樣定出來的載子濃度可能會過大，而且又將摻鋅的兩個樣品(YBCO & LSCO)放在同一張圖中去做 fitting 似乎不太好，應該將個別分開來做 fitting，也許才會得到較正確的結果。

(5) 關於用角分辨光電子發射能譜(ARPMS)的研究，X. J. Zhou 認為當LSCO的載子濃度變為 0.22 時，在實驗中，從電子態能階與動量的變化，可以看到布里淵區中的費米面的發生了改變，從原本在磁場中表現電子運動行為是類電洞(hole like)變成了類電子(electron like)的行為，再從A. Kaminski的實驗中，也同樣在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 的樣品中發現，當載子從underdoped到overdoped( $p = 0.22$ )以前仍然

是電洞，但是當過量摻雜電洞到 0.23 時，從光譜圖中也可以看到費米面的改變，變成了電洞，而因為角分辨光電子發射能譜(ARPMS)的研究，比其其他光譜圖的研究，有更精確的數據，對照我們的數據圖結果，因我們樣品本身的載子濃度大概只到 0.21 左右，無法再提高到 0.22 左右，但是在整體的趨勢與他的實驗結果看來，從 underdoped 到 overdoped ( $p = 0.21$ ) 都得到相同的結果，也就是在銅氧化物超導體中傳導的載子在這範圍內仍然為電洞。

(6) 將我們應用 RCM 方法所繪製的  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  之電子相圖，與 Ando 所做的  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  單晶之電子相圖做比較，我們發現大致上相同，圖中，紅色區域是代表電阻率對溫度的曲率變化是正的，藍色區域是負的，而白色區域便是曲率是零的區域，也就是電阻率跟溫度呈現線性關係的地方，一般來說，普遍定義偽能隙(pseudogap)開始產生的地方，是從  $\rho_{ab}(T)$  形狀中開始有 S 外形時，即高溫區電阻隨溫度的變化不在是呈現線性的時候的溫度( $T^*$ )，但是，在一般的電性傳輸量測中，溫度的範圍並不夠大(約 300 K)，使得高溫區  $\rho_{ab}(T)$  何時開始才是線性的，從外觀上無法判斷，另外，也無法判斷何時開始才是  $\rho_{ab}(T)$  轉折點發生的位置，而使得判

斷偽能隙產生的溫度有些許的影響。而從偽能隙的特徵溫度  $T_{pg}$  去判斷偽能隙，則是從underdoped範圍中， $\rho_{ab}(T)$  曲率從負變到正之間白色區域的範圍，雖然，從  $T_{pg}$  可能無法判斷偽能隙何時開始產生，但  $T_{pg}$  跟偽能隙有關，故可以從  $T_{pg}$  隨著載子濃度的變化，大概知道偽能隙開始的區域。圖 4-9 中，黃色區域為沒有數據點的地方，我們將不同的載子濃度  $\rho_{ab}(T)$  取  $T_c + 10$  K 以上的數據來做分析，再去 fitting 每一條曲線並正規化，然後取二次微分的數據作分析，而圖中綠色的點為每條  $\rho_{ab}(T)$  的  $T_c$ ，載子濃度的變化我們取 0.05 為一間格，之間沒有的點取線性穿插平均得來，從中我們可以發現在 overdoped 的範圍內，在高溫區段均為紅色 ( $\rho_{ab}(T)$  曲率為正)，而在 optimal 附近，則有一大片趨近白色的區域，即符合在 optimal 時， $\rho_{ab}(T)$  是呈現線性的變化，另外，我們可以發現  $T_{pg}$  在 underdoped ( $p = 0.11$ ) 左右產生，而對照 Ando 的 YBCO，將含氧量對照鐘型圖載子濃度，也可以發現大致上跟我們相同，若以  $T_{pg}$  隨著載子濃度變化的行為，可以推估偽能隙的變化，我們也得到偽能隙在 overdoped 以前便結束了，而沒有延伸至 overdoped 的區域，此結果也跟 Ando 所量測  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{La}_z\text{CuO}_{6+\delta}$  (BSLCO)、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) 和

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YBCO)的結果相似。我們用Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>試圖將載子濃度提高到 0.21，在overdoped( $p > 0.19$ )的範圍，呈現一片紅色，即代表曲率一直為正，從 $\rho_{ab}(T)$ 途中也可清楚地顯現出來。在 $p = 0.17$ 時，我們發現在 200 – 240 K左右， $\rho_{ab}(T)$ 曲率有微小的變化，這微小的變化，也使得在 $p = 0.17 - 0.19$ 用線性穿插所產生的數值，呈現一小塊曲率為負的值，而此處所產生的結果，我們無法立即重複得知是否是真的，或只是因為實驗儀器上的誤差所造成的結果，有待之後製作新的樣品，在此載子濃度範圍做更精確的傳輸特性量測方可得知。



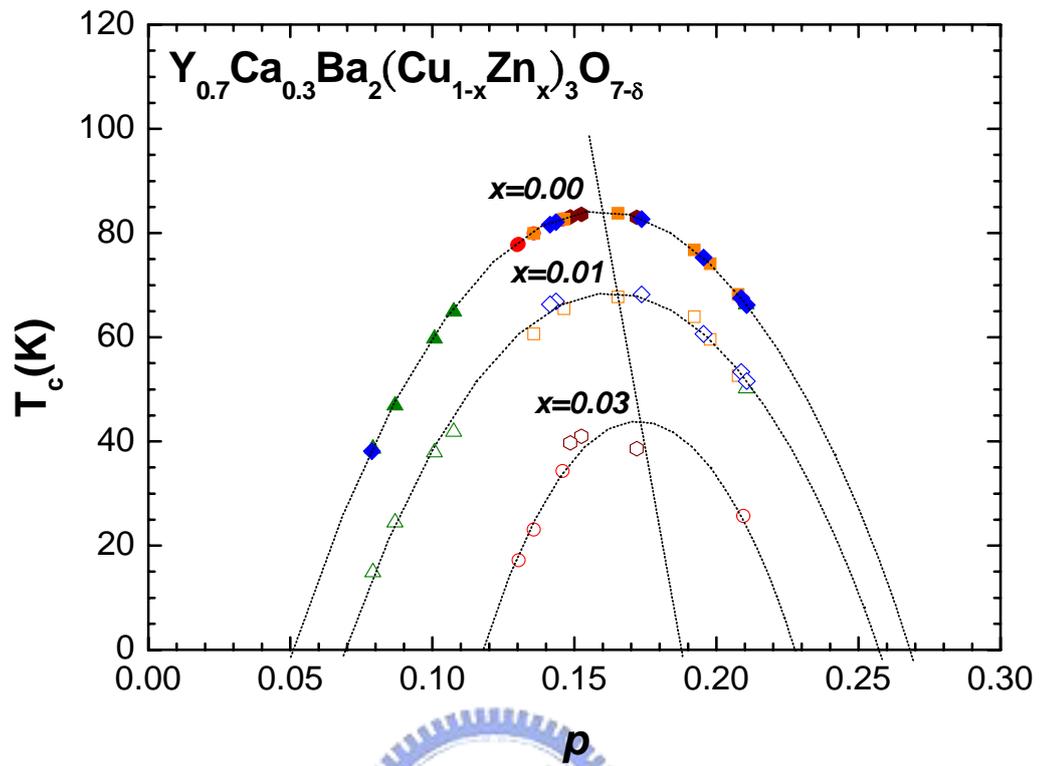


圖 4-3 實驗所得到之  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_xZn_{1-x})_3O_{7-y}$  之相圖。

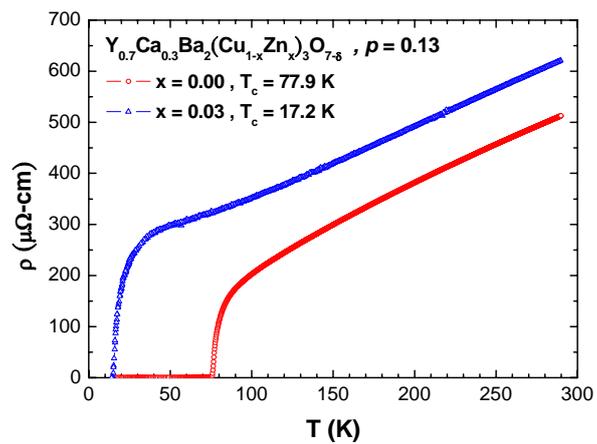
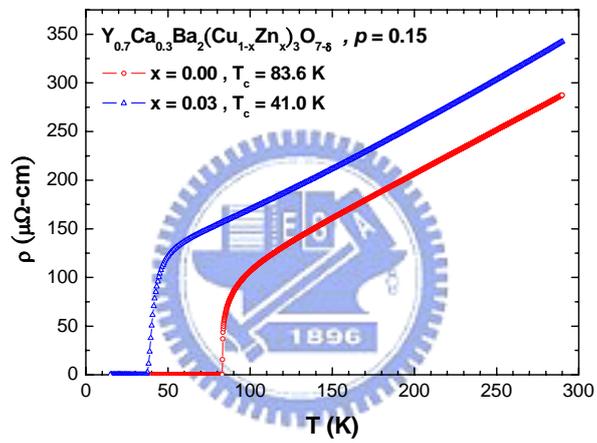
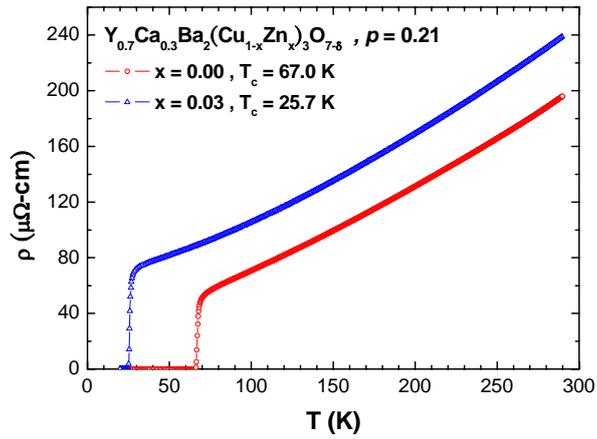


圖 4-4 Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>與Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Ba<sub>2</sub>(Cu<sub>0.97</sub>Zn<sub>0.03</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>一起控氧分別在over-doped、optimal-doped和under-doped的  $\rho$ - $T$ 圖。

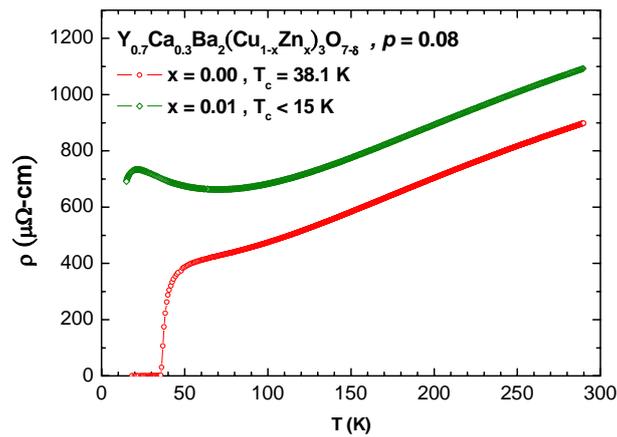
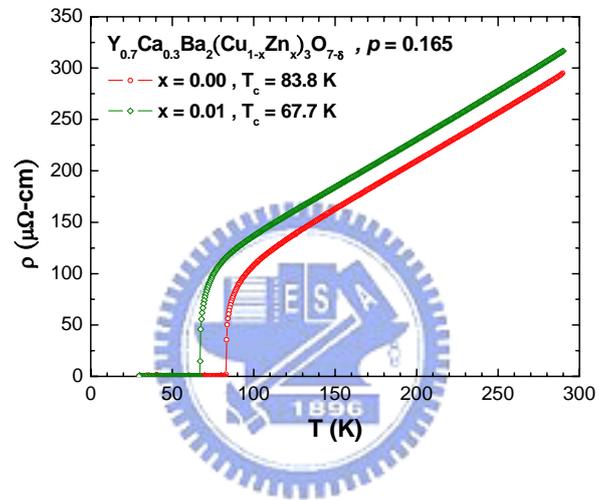
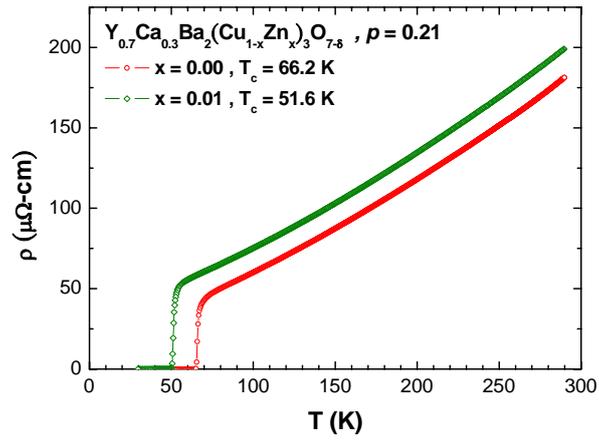


圖 4-5  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  與  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{7-y}$  一起控氧分別在 over-doped、optimal-doped 和 under-doped 的  $\rho-T$  圖。

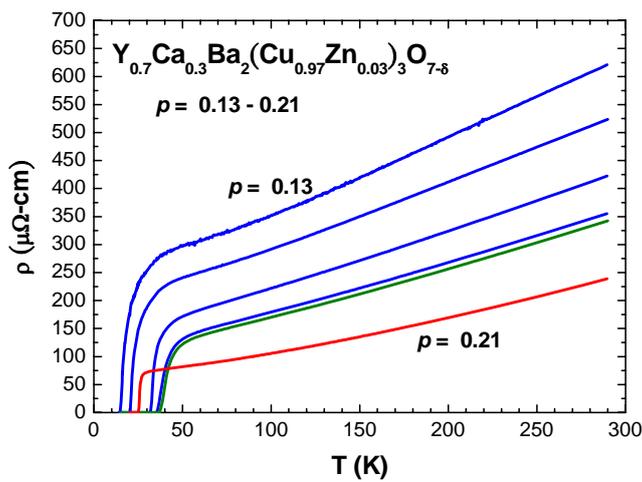
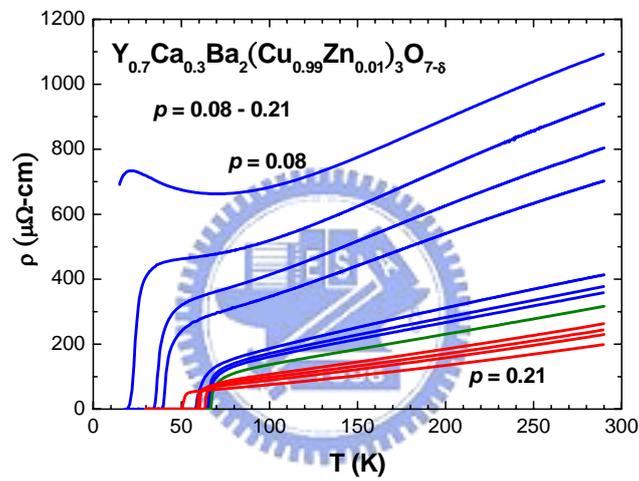
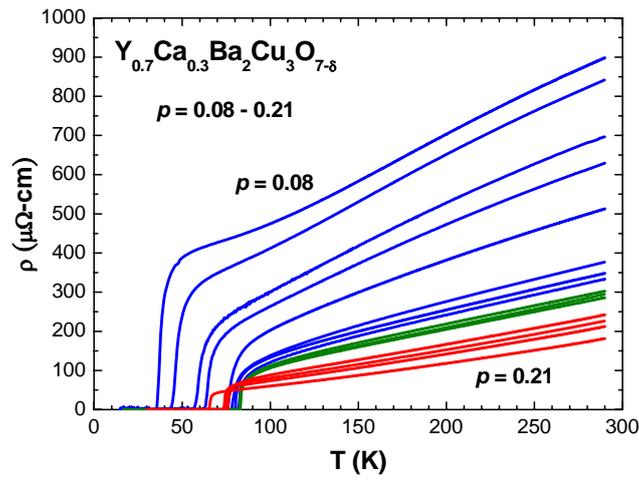


圖 4-6 將  $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  與  $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.01})_3\text{O}_{7-y}$  以及  $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.03})_3\text{O}_{7-y}$  隨控氧控不同氧含量變化的  $\rho$ - $T$  圖。

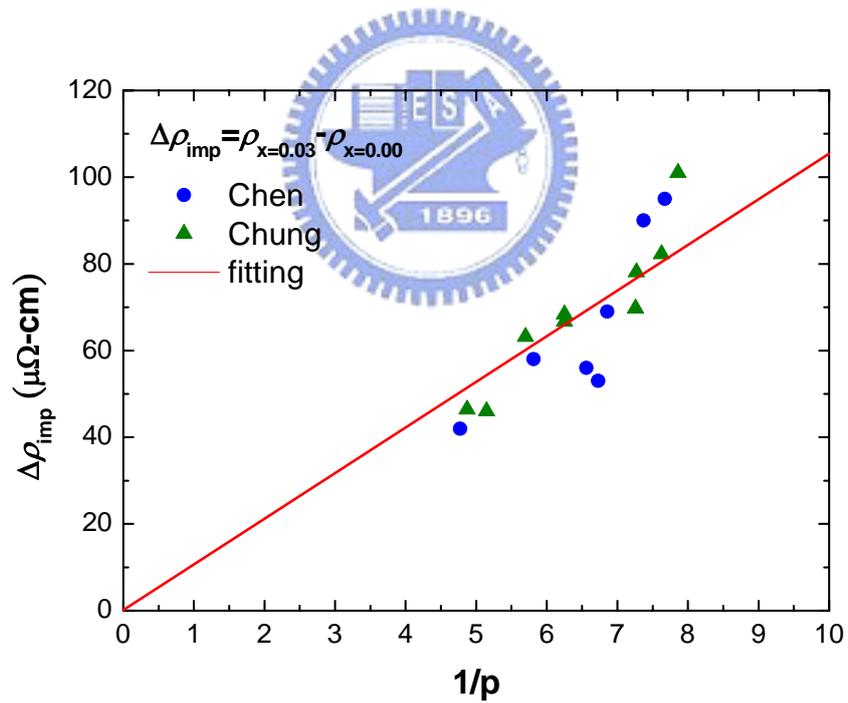
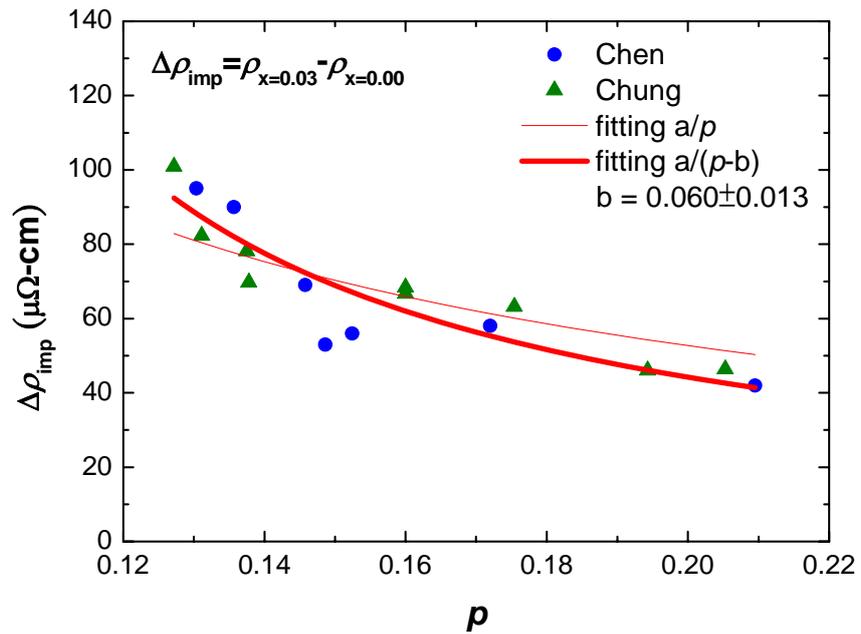


圖 4-7  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  與  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-y}$  ( $x = 0.03$ ) 之殘餘電阻率與載子濃度之關係。

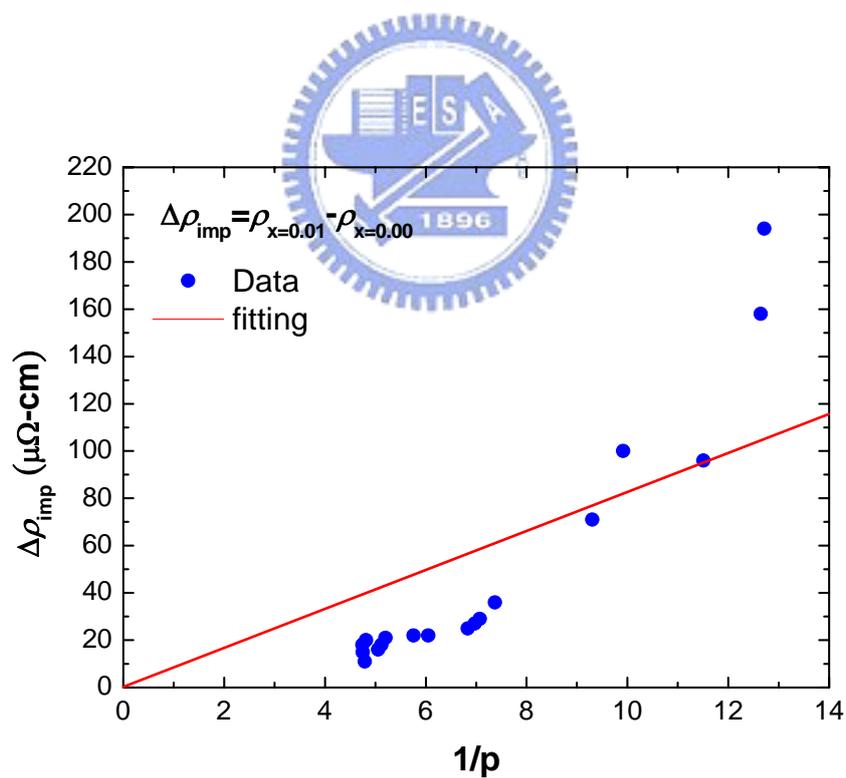
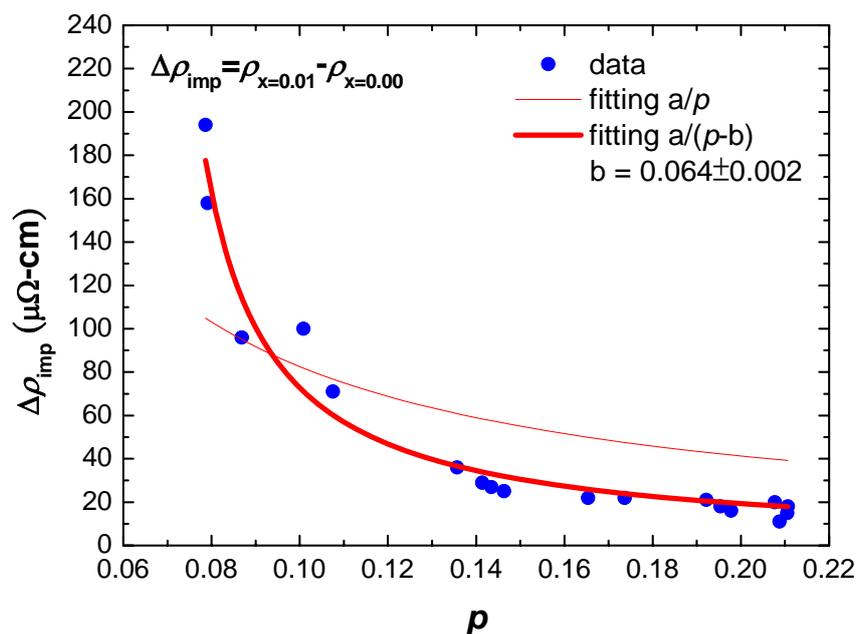


圖 4-8  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  與  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-y}$  ( $x = 0.01$ ) 之殘餘電阻率與載子濃度之關係。

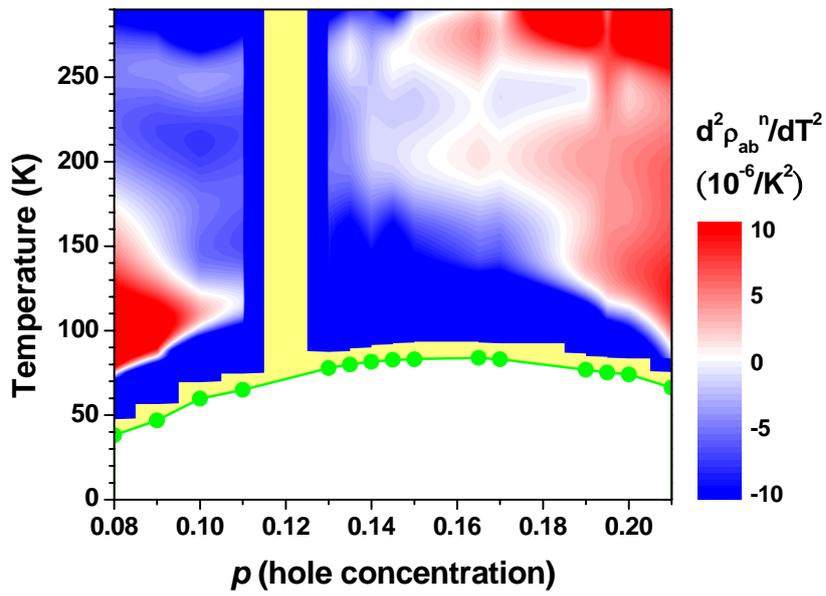


圖 4-9 應用RCM方法繪製出 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 銅氧化物電子相圖。



## 第五章 結論

銅氧化物的傳導載子，廣泛地都是認為是電洞，但是，以Fukuzumi等人的實驗，從殘餘電阻率( $\rho_{imp}$ )的變化隨著載子濃度的改變，在underdoped時，是跟 $1/p$ 有關，但當到overdoped時，變成是跟 $1/(1-p)$ 有關，也就是說傳導的載子發生了改變，從電洞變成了電子。我們為了探討這問題，在製作樣品的過程中，以 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 為主要結構，只改變了摻雜鋅含量的多寡，經由氧的組成的調變，以改變載子濃度，對 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-y}$ 的傳輸特性進行研究，探討載子濃度改變對殘餘電阻率的影響。我們發現，不論是從underdoped到overdoped，在加入合理的載子侷限性因素下，所得到的結果跟 $1/(p-b)$ 有關，即無論載子濃度在正常態時如何變化，銅氧化物超導體傳輸之載子仍是電洞。此結果與最近A. Kaminski等人用ARPMS所得到的結論是一樣的，至於，是否真的當載子濃度大到0.23左右時，載子就會變成電洞，進而改變了銅氧化物超導的電子結構，從我們的實驗結果上無從得知。而與Ando的實驗做比較，我們發現所得到的圖形，大致與YBCO的圖形相似，在overdoped的地方，也只顯示 $\rho_{ab}(T)$ 曲率變化更加的正值，而 $T_{pg}$ 在 $p = 0.11$ 左右時產生，間接得到偽能隙在optimal以前就結束了。

## 參考文獻

- [1] T. R. Chien, Z. Z. Wang, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 2088.
- [2] H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J. F. Marucco, and J. Arabski, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 3140.
- [3] A. V. Mahajan, H. Alloul, G. Collin, and J. F. Marucco, *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 3100.
- [4] K. Mizuhashi, K. Takenaka, Y. Fukuzumi, and S. Uchida, *Phys. Rev. B*, **52** (1995) R3884.
- [5] T. Kluge, Y. Koike, A. Fujiwara, M. Kato, T. Noji, and Y. Saito, *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 727.
- [6] Y. Fukuzumi, K. Mizuhashi, K. Takenaka, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 684.
- [7] J. L. Tallon, C. Bernhard, G. V. M. Williams, and J. W. Loram, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 5294.
- [8] Mendels P. et al., *Europhys. Lett.*, **46** (1999) 5.
- [9] Nagaosa and Lee P., *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 3755.
- [10] X. J. Zhou, T. Yoshida, D.-H. Lee et al., *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004)

3755.

[11] A.Kaminski, S. Rosenkranz, H. M. Fretwell et al., *Phys. Rev. B.*, **73**  
(2006)

[12] Yoichi Ando, Seiki Komiya, Kouji Segawa et al., *Phys. Rev. Lett.*, **93**  
(2004)

[13] Michel Cyrot and Davor Pauna, “*Introduction to Superconductivity  
and High- $T_c$  Materials*”, World Scientific, Singapore, 1992.

[14] Charles Kittel, “*Introduction to solid state physics*”, seventh edition,  
Wiley.

[15] A. Carrington, D. J. C. Walker, A. P. Mackenzie, and J. R. Cooper,  
*Phys. Rev. B*, **48** (1993) 13051.

[16] P. K. Gallagher, *Adv. cram. Mater.*, **2** (1987) 632.

[17] 郝永恬，碩士論文，”銅氧化物金屬與絕緣態的相變”，交通大學。

[18] J. L Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D.  
Jorgensen, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 12911.

[19] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, and A. I. Nazzal, *Phys. Rev. B*,  
**38** (1988) 7156.

[20] C. F. Chang, J. -Y. Lin, and H. D. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000)  
5612.

[21] J. -Y. Lin, C. F. Chang, and H. D. Yang, *Physica C*, **341-348** (2000)

673.

