

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

$(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_y$ 薄膜中載子濃度對 T_c 之研究

Evaluation of p vs. T_c in $(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_y$ thin films

研 究 生: 沈和昀

指導教授: 林俊源 教授

中華民國九十六年七月

$(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_y$ 薄膜中載子濃度對 T_c 之研究

Evaluation of p vs. T_c in $(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_y$ thin films

研究生：沈和昀

Student : Ho-Yun Shen

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



National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Physics

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

$(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_y$ 薄膜中載子濃度對 T_c 之研究

研究生：沈和昀

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所

中文摘要

在 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 中， p 值於 0.125 附近有一個著名的 T_c 降低現象，這個現象是由於 Stripes phase 所造成。而在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中是否有一個同樣的現象則依然是個爭議。我們測量並探討了摻鈣的 $(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_y$ 之樣品，其中 x 介於 0 到 0.3 之間，我們調查了包括 T_c 、電阻率對溫度以及熱電勢，並將我們的結果與理論計算之結果相互比較，得到支持 Stripes phase 存在於 YBCO 中之結論。

Evaluation of p vs. T_c in $(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_y$ thin films

Student : Ho-Yun Shen

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of Physics , National Chiao Tung University

Abstract

It is well known that there is a suppression of T_c in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ when the hole concentration p is close to 0.125 . This suppression is due to the stripe formation. Whether this T_c suppression exists in $YBa_2Cu_3O_y$ is still a debated issue. We have investigated calcium - doped $(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_y$ for x between 0 to 0.3 by T_c , resistivity vs. T and thermoelectric power. We have also compared our result with theoretical calculations. The result support the existence of stripes phase in YBCO.

誌謝

對這兩年豐富的研究生生涯，我充滿感激之情。

我感謝上天的慷慨，讓我得以在人生中遇見你們。

此致

林俊源 教授，張維仁 博士，陳裕仁學長，陳雅鈴，徐家治，
所有固態物理實驗室及物理所的老師，學長及同學。

電子物理所的黃詩雯學姊以及李振民學長。

同步輻射的陳錦明 教授以及東華大學郭永綱 教授和其實驗室的成員們。



目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
目錄	iv
圖目錄與表目錄	vi
第一章 序論	1
第二章 Stripe phase 以及 YBCO 之簡介	3
2.1 Stripe phase and “one-eighth problem”	3
2.2 關於 YBCO	5
2.3 p 值與鍾型圖	7
2.4 Stripes phase in YBCO?	10
第三章 實驗方法	12
3.1 樣品製備	12
3.2 靶材製作	12
3.3 薄膜磊晶	13
3.3.1 基版清洗	14
3.3.2 鍍膜步驟	15
3.4 成長條件	16
3.5 薄膜結構分析	16
3.6 熱處理(控氧)	18
3.6.1 熱處理流程	18
3.7 電性測量分析	19
3.7.1 R-T 量測	19
3.8 熱電勢量測	21
3.8.1 Seebeck effect	21
第四章 結果與 討論	24
4.1 電阻率對溫度	24
4.2 T_c 對摻雜量 x	27
4.3 thermoelectric power	33
第五章 結論	40





圖目錄

圖 2.1	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 之 T_c (open circles)與比熱中電子貢獻之參數 γ	3
圖 2.2	$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 之 T_c 對Sr含量之關係	4
圖 2.3.A	倒空間中的中子散射圖形	4
圖 2.3.B	real space 中,Stripes phase 之示意圖	4
圖 2.4	鈮銅氧之晶格結構圖	6
圖 2.5	鐘型圖	8
圖 2.6	不同氧含量之YBCO其 T_c 對 p 之關係	9
圖 2.7	在不同實驗中YBCO之 T_c 對氧含量($7-\delta$)之關係	9
圖 3.1	雷射鍍膜系統配置	13
圖 3.2	樣品之X-ray繞射數據	17
圖 3.3	熱處理(控氧)系統配置	19
圖 3.4	R-T量測系統配置圖	20
圖 3.5	Seebeck效應的示意圖	22
圖 3.6	Thermoelectric power 量測系統之樣品座示意圖	22
圖 3.7	Thermoelectric power 量測系統的示意圖	23
圖 4.1	樣品II的電阻率對溫度之關係	26
圖 4.2	樣品I的電阻率對溫度之關係	27
圖 4.3	樣品II T_c 對 x 值之關係	29
圖 4.4	樣品II ΔT_c 對 x 值之關係	30
圖 4.5	樣品I T_c 對 x 值之關係	31
圖 4.6	兩組樣品之室溫電阻率對摻雜量 x 之關係	33
圖 4.7	樣品 II 室溫thermoelectric power $S(290)$ 對摻雜量 x 之關係	34
圖 4.8	樣品 II thermoelectric power S 對摻雜量 x 之關係	34
圖 4.9	$-dS/dT$ 對溫度之關係	35
圖 4.10	樣品II 之 A. T_c 對摻雜量 x 之關係,B.室溫thermoelectric power 對摻雜量 x 之關係,C. 室溫電阻率對摻雜量之關係	37
圖 4.11	T. Tohyama and S. Maekawa 等人計算 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 之熱電勢 (A)與化學勢(B) 在Stripes potential V 之影響下隨溫度變化之情形	38

表目錄

表 3.1	鍍膜程序	15
表 3.2	鍍膜條件	16

第一章. 序論

隨著高溫超導的研究結果累積，人們意識到在 La 系超導之中的一些新奇現象，相關的實驗，如拉曼和遠紅外線光譜、霍爾效應、熱電勢、磁化率、中子繞射等，指出銅氧面上一維與二維間電荷轉移發生在 $p=1/8$ 時。並且伴隨著 T_c 的降低，此 T_c 降低的現象由於不清楚其成因而被稱為”one-eighth problem” [1]。

後來則認為在 $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{CuO}_4$ ($\text{R}=\text{Sr}, \text{Ba}$) (La-214) 中此 T_c 降低的現象與銅氧面中產生 Stripes phase 有關[2]，因此在其他同樣具有銅氧面的超導體中，Stripes phase 也成為密集研究的對象。而在 YBCO 上，有一個所謂”60K plateau” 的類似 T_c 降低現象存在著且早就為人所知，但和在 La-214 系統中的情形一樣，早先並不清楚這現象的原因，而歸因於銅氧鏈上氧原子的有序空缺所造成[3]。但是 Tallon[4] 等人從 thermoelectric power、NMR、還有 specific heat 的實驗結果認為此一現象與 La-214 中的 1/8 問題相關，Megumi Akoshima 等人則指出了此一現象與 p 值而並非和氧含量有關[5]，Tallon 等人也提出了類似的看法[6]。之後有人[7.8.9] 提出 YBCO 和 La-214 系統一樣具有 Stripes phase 的實驗依據，Stripe phase 逐漸被認為可能是具備銅氧平面的高溫超導體中所具有的共同性質。

然而YBCO系統中，爭議仍然持續著[10]，其中主要的原因在於並沒有直接的證據顯示Stripes phase的存在，另外，由於YBCO系統本身的特性使得載子濃度的計算十分的困難。

2006年Ruixing Liang, D. A. Bonn及W. N. Hardy[11]利用改變YBCO樣品中之氧含量來改變載子濃度，調查其C軸長度，並給出C軸長度以及氧含量對 p 之關係，同時確認YBCO樣品在 $p=1/8$ 處 T_c 有一明顯之降低而將此一現象歸因於Stripe phase之影響。

基於以上結論，本論文企圖探討在YBCO樣品中，是否有Stripes phase出現以及其強度，我們將從 T_c 對溫度之關係以及室溫和全溫區之熱電勢來對Stripes phase現象在此一系列樣品中的行為作一簡單的探討。本論文將在第二章介紹Stripes phase，YBCO以及存在於其中之爭議，第三章中介紹實驗的流程，第四章發表數據並針對文獻之資料作出探討，於第五章作出結論。

第二章 Stripe phase 以及 YBCO 之簡介

2.1 Stripe phase and “one-eighth problem”

大多銅氧系高溫超導中，在 $p=1/8$ 時，被發現 T_c 有偏低之現象，由於早先並不知道其成因，故將其稱之為”one-eighth problem”。在 1995 年 J. M. Tranquada 提出了在 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系統中，Stripes phase 可能存在的中子繞射證據之後 Stripes phase 一般就被認為與此現象有關。在 La-214 系統中 Nd 原子的參雜使的 CuO_6 八面體扭曲，進而使電荷自旋凝結成 spin density wave 進而造成 Stripes phase 的形成。

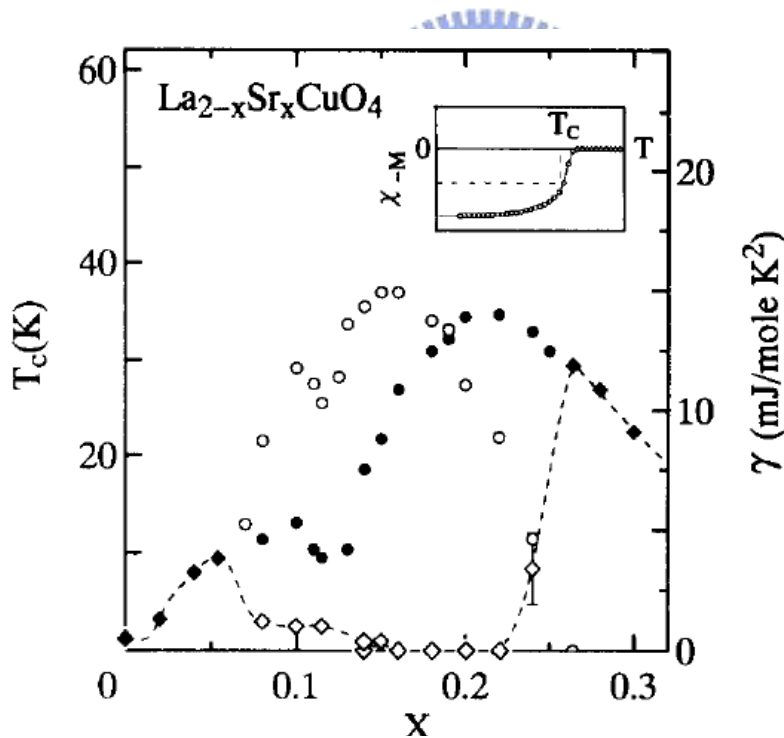


圖 2.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 之 T_c (open circles)與比熱中電子貢獻之參數 γ (open rhombuses : superconducting state close rhombuses : non-superconducting sample, close circle: normal state) 對 x 之關係 · [12]

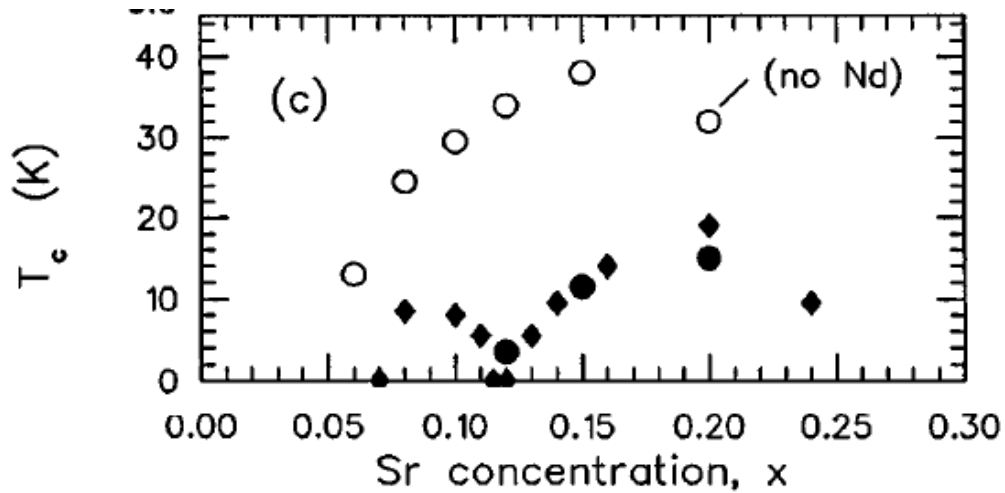


圖 2.2 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 之 T_c 對 Sr 含量之關係, $p=x$ (open symbol: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, Fill symbol: $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, circle: single crystal and diamonds: ceramic samples)[13]

下圖為中子散射實驗中所發現 Stripes phase 存在之實驗結果及在 real space 中 Stripes phase 之電荷和自旋分佈之示意圖：

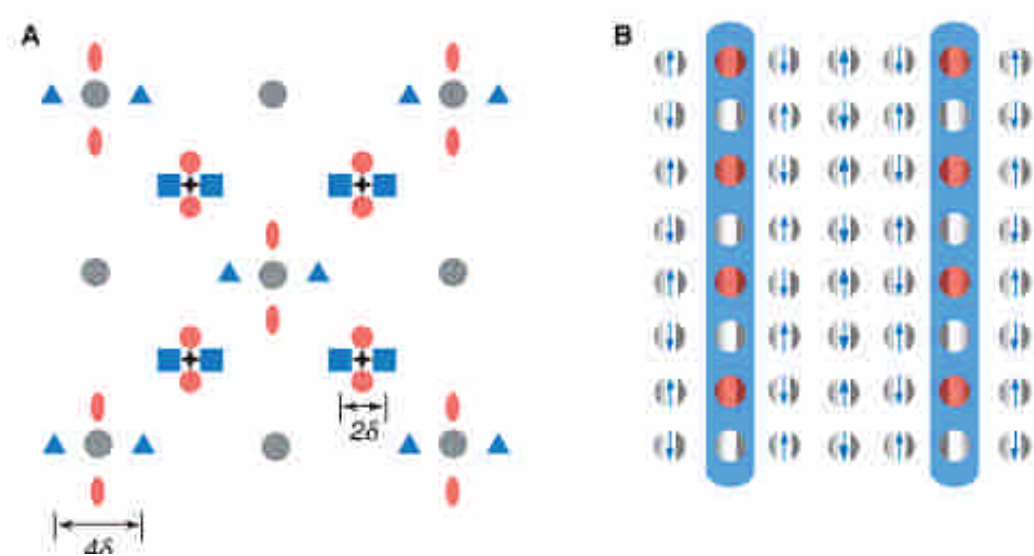


圖2.3.A 倒空間中的中子散射圖形 · [14]

a. Gray dots:晶格的 Bragg peaks b. star: 反鐵磁 Bragg peaks caused by antiferromagnetic ordering 在提高摻雜量之後此峰值會消失而由c. Blue square and red circles 被認為是由一維Stripes phase 所造成的峰值 d. red ovals and blue triangles 由charge ordering所形成之峰值 ·

B real space 中,Stripes phase 之示意圖 ·

電荷被集中於藍色陰影之部分，兩側為反鐵磁排列之邊界。電荷以+e per two sites 排列成條紋相。

Stripes phase 的形成普遍被認為是因為電洞傾向於自旋的區域中分離 [15]，1989 年時，J. Zannan 及 O. Gunnarsson 以平均場論(mean field theory) 預測了在 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中,在 $x=1/8$ 時會形成銅氧面上電洞的一維有序排列現象[16]，其一維半填滿有序結構被自旋反鐵磁有序之區域分隔。而 Stripes phase 形成與強度也被認為與系統中之結構或摻雜有關[5]，例如，在 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中 low-temperature tetragonal(LTT)結構就被認為具有較強的能力 pin 住 stripes。而 stripes 在許多例子中被認為會影響系統的傳輸性質，例如在 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中 Hall 係數在 $x=0.12$ 的樣品中隨溫度的變化顯示在 LTT 結構中 stripes 的存在影響了 Hall 係數的變化[17]。

Stripes phase 是一個區域性且非線性的現象，它的存在難以被直接證明，而其存在對超導性所扮演的角色也並無定論。

2.2 關於 YBCO

鈮鉬銅氧具有高度的各向相異性及層狀之鈣鈦礦結構(perovskite)晶格結構，圖 2.2 - 1 為鈮鉬銅氧之晶格結構圖。

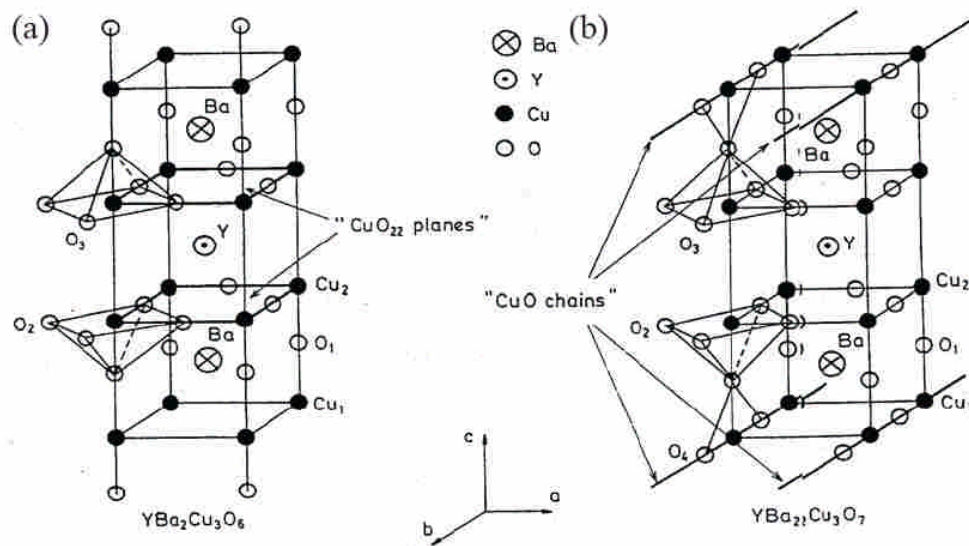


圖 2.4 鈣鋇銅氧之晶格結構圖[18]

(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。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。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ 單晶之三軸長分別為： $a=3.88$ 埃、 $b=3.84$ 埃、 $c=11.63$ 埃。此外鈣鋇銅氧化合物也具有 CuO_2 平面此一出現在Cu-O系超導之共同結構。

超導性主要被認為發生在近似二維的 CuO_2 平面上。在缺氧之樣品中， CuO_2 平面上的銅離子(Cu^{2+})具有 d^9 電子軌域，並對鄰近的銅離子具強反磁性，此時 CuO_2 平面是絕緣的，而Cu-O鏈是可以被視為載子庫，具有傳遞載子進入 CuO_2 平面的功能。我們可視 CuO_2 平面為分隔載子庫的結構，當電洞被dopping進入銅氧面後，原先的反鐵磁性被削弱而最終產生了高溫

超導性。

載子(電洞)的數目可藉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 O^{2-} 成分形成Cu-O鏈。當加入Cu-O鏈上的氧後，爲了維持電荷平衡，電子從 CuO_2 平面離開而留下具移動性的電洞，而改變了載子數目。故我們可以說載子是由載子庫遷移到 CuO_2 平面，逐漸賦予ab平面的導電性。

2.3 p 值與鍾型圖

一般我們多以參數 p 值來描述高溫超導的傳輸行爲，而 p 值一般被定義成銅氧面上每一個銅原子所分配到的電洞數。在高溫超導中， p 值與 T_c 一般有如式2-1之關係：

$$1 - T_c/T_{cmax} = 82.6(p - 0.16)^2 \quad (\text{式 2-1})$$

對銅氧系高溫超導而言，式 2.3-1 爲一普遍之關係式，式中 T_c 爲臨界溫度， T_{cmax} 爲該樣品最高之臨界溫度，一般臨界溫度對 p 值之關係如下圖(鍾型圖)：

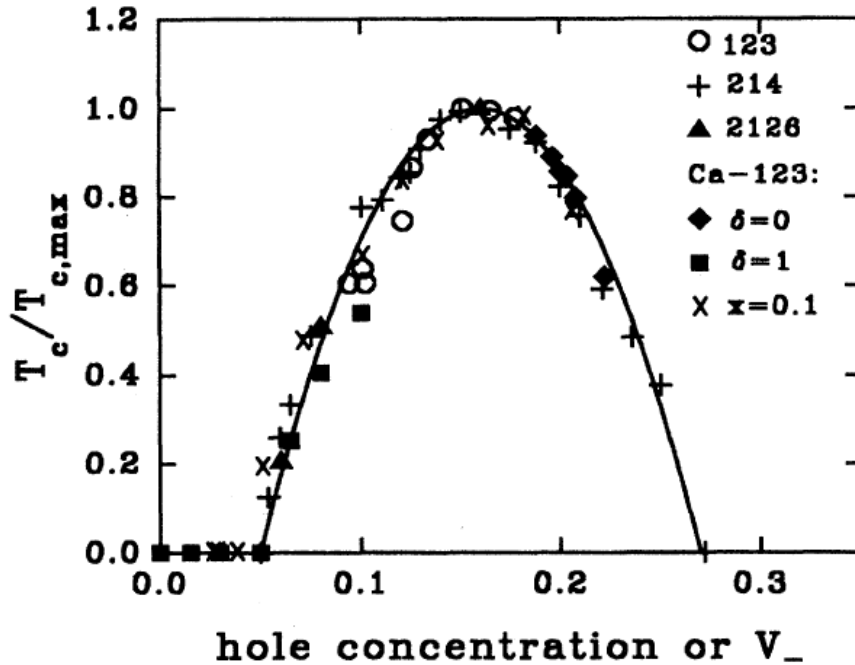


圖2.5 鐘型圖： T_c 對 $T_{c,max}$ 正規化後與載子濃度 p 作圖，A. $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ (solid squares) 的 $p=x/2$ B. 不同氧含量 y 之 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 的 $p=V_-$ (open circle) C. 不同鈣含量 x 之 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ (solid diamond, y 約為0.04) 的 $p=x/2$ D. 摻鈣 $x=0.1$ 以及不同氧含量 y 之 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ (cross)等所計算之結果。

123: YBCO ; 214: $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, 2126: $La_{2-x}Sr_xCaCuO_6$. [4]

在一些高溫超導，如 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 中， p 值可以被簡單而有效的決定，但在 YBCO 中， p 值則和氧含量及氧原子在銅氧鏈上的有序度有關，而使得的 p 值的決定在實驗上顯的困難。故一般時候式2-1就成了一個簡便有效的工具而被用於決定YBCO系統的 p 值。

然而在一些高溫超導，如La-214系統中被發現在 p 值接近1/8左右， T_c 和 p 值的關係並不符合上述之關係式，而近來研究者多將此一現象歸因於 Stripes phase 之影響。

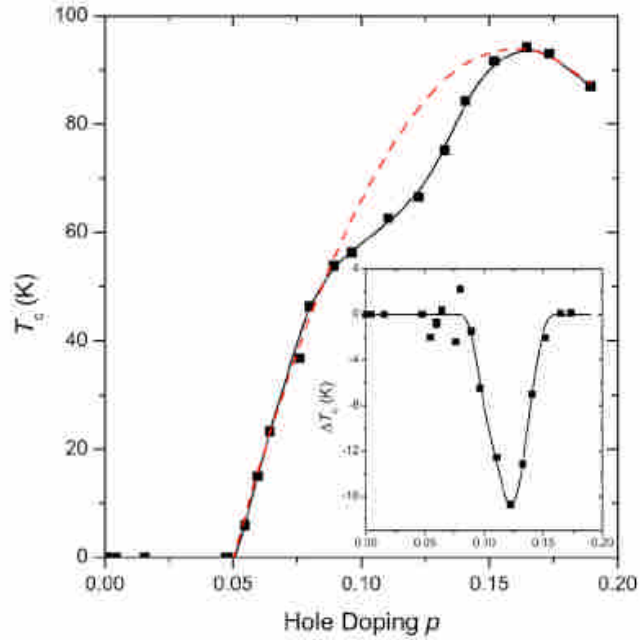


圖2.6 不同氧含量之YBCO其 T_c 對 p 之關係，紅色虛線為鐘型圖，小圖為實驗數據與鐘型圖預測值之差別。[11]

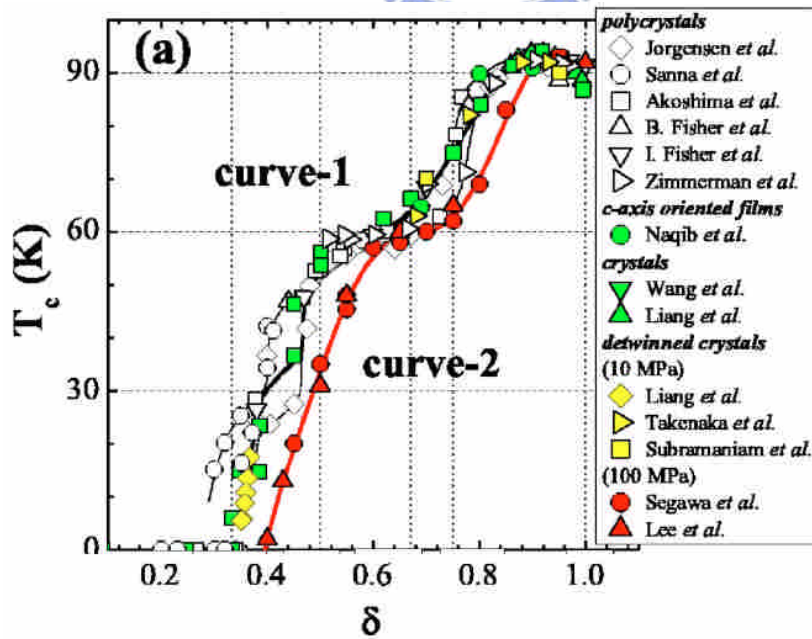


圖 2.7 在不同實驗中YBCO之 T_c 對氧含量($7-\delta$)之關係。[10]

2.4: Stripes phase in YBCO?

雖然Stripes phase在La系高溫超導體中的存在成已為一個普遍被接受的說法，但在YBCO系統中並沒有達成共識。主要原因有兩點，在La系超導體中， p 值基本上由摻雜(Sr,Ba)所決定，但在YBCO中卻十分複雜。銅氧鏈上之氧含量，氧原子的排列，以及摻雜都會有所影響，而樣品之氧含量更會隨時間有些許變化，以上種種原因使的在YBCO中 p 值的可信度在實驗中不斷遭到質疑。也使的與 p 值相關的現象，如Stripes phase的實驗數據缺乏基本上的堅實基礎。另外所有關於Stripes phase存在的證據都是間接性的，例如Hall coefficient、thermoelectricity power和中子散射[19]等，而沒有直接觀察到 T_c 下降的現象。

基於以上兩個理由，讓60K plateau的爭議在YBCO中不斷延續下去而不能有一被公認的解釋。

2.5: 實驗設計.

本實驗目的為以參雜鈣的樣品達到一定範圍的載子濃度分布，以調查 $p=1/8$ 時在YBCO之中stripe phase的有無。而本實驗依據以下兩點而設計。

1. YBCO摻鈣後能保持原先結構，並因為將鈣摻入YBCO時，當二價的鈣離子取代了三價的鈷離子會使得載子數增加,而使的我們能得到一組能涵蓋 $p=0.125$ 附近之樣品。

2. YBCO及YCBCO薄膜中的氧含量是可以加以控制的，而不會因為改變氧含量的動作而損及原先的薄膜之結構。
3. 經過相同條件熱處理後的薄膜具備近似的氧含量。

關於第二點可根據X-ray繞射的數據確認，確認摻雜Ca的動作不至於造成薄膜結構上的改變而根據。第二點可根據文獻[18]中的實驗加以證實。而載子濃度 p 值與臨界溫度 T_c 之關係則是以式2.1估算。



第三章 實驗方法

3.1 樣品製備

實驗的流程分包含了靶材製作、薄膜磊晶、熱處理(控氧)，電阻 vs. 溫度及室溫熱電勢的量測。

薄膜結構分析使用X-ray繞射分析。以下為實驗設備與技術之簡介。

3.2 靶材製作

我們使用固態反應法(solid-state reaction)製作所需之YBCO及YCBCO之靶材，其步驟如下。

根據希望獲得之生成物(YBCO, YCBCO)計算出反應物各成份(在本實驗中為 Y_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 CuO)所需之莫耳數。



1. 將高純度(99.99%)之反應物粉末以微量天秤取得所需之量之後倒入瑪瑙研鉢中，研磨40~60分鐘,使其混合均勻。
2. 將已混合均勻之粉末倒入氧化鋁坩鍋中，置入高溫爐中以所需之溫度(約 $900^{\circ}C$)進行反應。
3. 在高溫中反應一段時間(約6~8小時)後取出，重複將混合物置入瑪瑙研鉢中研磨30分鐘，以確保均勻反應，此步驟約重複3~4次至反應完全為止。
4. 將合成物置於模具中形成塊材，置於氧化鋁板上，送入高溫爐中，

以約930°C進行燒結24小時。

5. 將燒結後之塊材取出，測量其密度之後在將其磨碎成粉末後重複步驟5。

6. 重複步驟5.至靶材之密度達其理論之80%以上為止。

實際的反應及燒結條件會隨著設備及成份而略有不同。

3.3 薄膜磊晶

實驗所需之薄膜是由脈衝雷射蒸鍍(PLD, Pulse Laser Deposition)技術製成，一些系統參數如下。

1. 雷射光源: KrF 準分子雷射。

2. 波長: 248 nm.

3. 脈衝寬度: 20~30 ns.

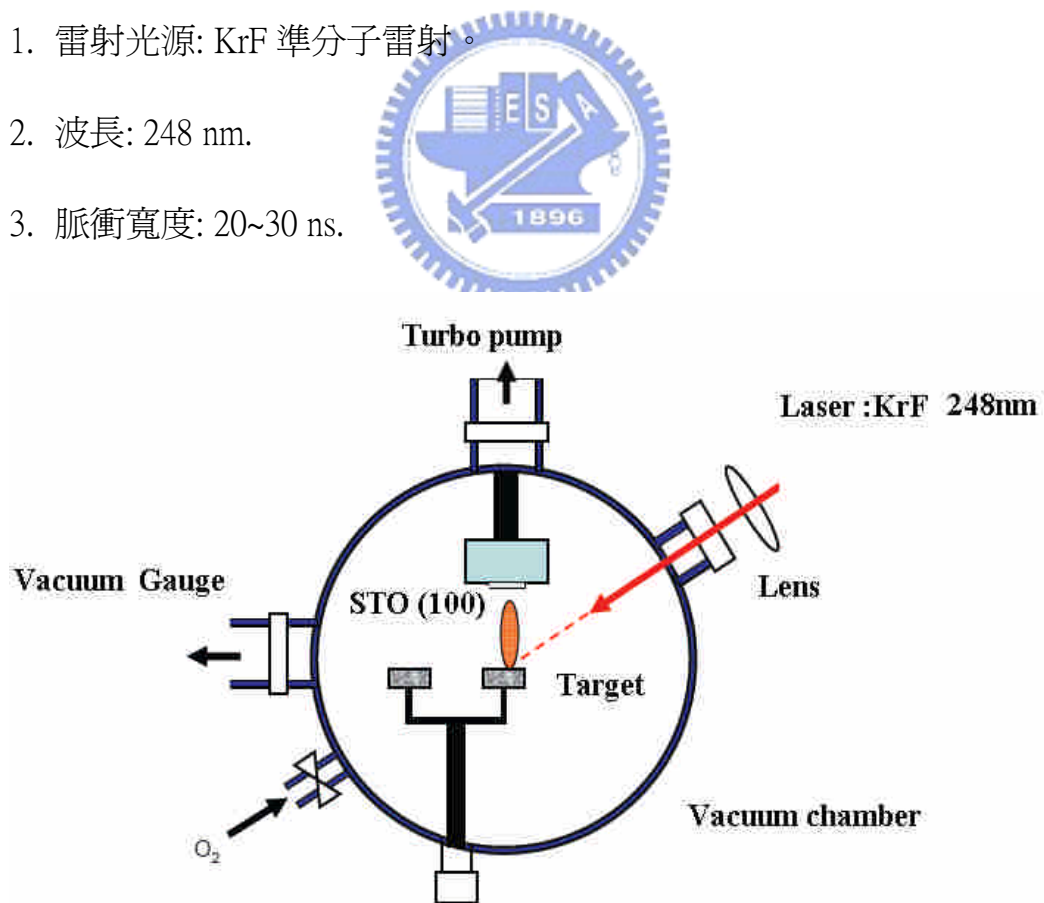


圖3.1:雷射鍍膜系統配置

圖中的透鏡將雷射光導引並聚焦於靶材之上，雷射脈衝將瞬間蒸發出部份靶材物質，並將之噴發至基板之上。我們使用加熱器以及溫控裝置，準確控制薄膜成長時基板的溫度、氧氣壓力，使薄膜成長在我們所需要之條件，所用的基板為鈦酸鋇(SrTiO_3 , STO)(100)。

鍍膜前基板的清潔與、雷射的能量及頻率和真空室中的氧壓，以及跟靶材之間的距離和轉速，都將對成長薄膜品質有影響。實驗步驟如下：

3.3.1 : 基板清洗.

基板的清潔程度與表面的狀況，與成長的薄膜品質有絕對的關係，清洗的步驟如下：



1. 基板置於丙酮(Acetone)中，以超音波震盪器震盪五分鐘，去除基板表面油質、灰塵及殘留物。
2. 基板置於甲醇(Methyl alcohol)中，以超音波震盪器震盪五分鐘，去除上一步驟中，丙酮於基板表面的殘留。
3. 基板置於去離子水(D.I. water)中，以超音波震盪器震盪五分鐘，去除表面甲醇的殘留，最後用氮氣槍將基板吹乾。

3.3.2 : 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)後將其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聚焦於把材上之位置。
2. 開Rotary Pump，至壓力小於 5×10^{-2} torr之後，關Rotary Pump閥門，開Turbo Pump，使壓力抽至 5×10^{-6} torr以下。
3. 加熱基板使其升溫至鍍膜溫度。

溫度 (°C)	25~120	120	120~目標溫度
升溫速率 (°C/min)	15	1min stop	25

表3.1 鍍膜程序

4. 待達到鍍膜溫度後，關閉高真空計，切換至低真空計，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。
5. 待鍍膜完成，關掉渦輪幫浦閥門、加熱器和電源、高純氧管線，並於真空室通入液氧，進行淬冷(quench)，當溫度降到室溫時即可拿出樣品。

3.4 :成長條件.

根據試驗,本實驗中薄膜最佳的成長條件如下。

樣品名稱	鍍膜	氧氣	雷射脈	雷射脈衝頻率	膜厚(埃)
	溫度 (°C)	壓力 (torr)	衝能量 (mJ)	(Hz)/脈衝總次 數	樣品I/樣品II
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	780	0.3	350	5/3300	2200/2200
Y _{0.95} Ca _{0.05} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	780	0.3	350	5/3300	2000/2000
Y _{0.9} Ca _{0.1} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	780	0.3	350	5/3300	2200/2300
Y _{0.85} Ca _{0.15} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	780	0.3	350	5/3300	2000/2000
Y _{0.8} Ca _{0.2} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	770	0.3	350	5/3300	2500/2500
Y _{0.75} Ca _{0.25} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	765	0.3	350	5/3300	2500/2200
Y _{0.7} Ca _{0.3} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	760	0.3	350	5/3300	2500/2200

表3.2 鍍膜條件

3.5：薄膜結構分析

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 繞射分析儀為 REGAKU 二環式薄膜繞射儀，其樣品固定座之法線與X光入射夾角 θ 可以改變，且偵測器也可以隨著角的轉動而作 2θ 角的變動。當X-ray 入射樣品時，會產生繞射，由Bragg繞射條件：

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

d 為晶格平面間的距離；

θ 為入射光與樣品間之夾角；

λ 為入射光波長； n 為正整數。

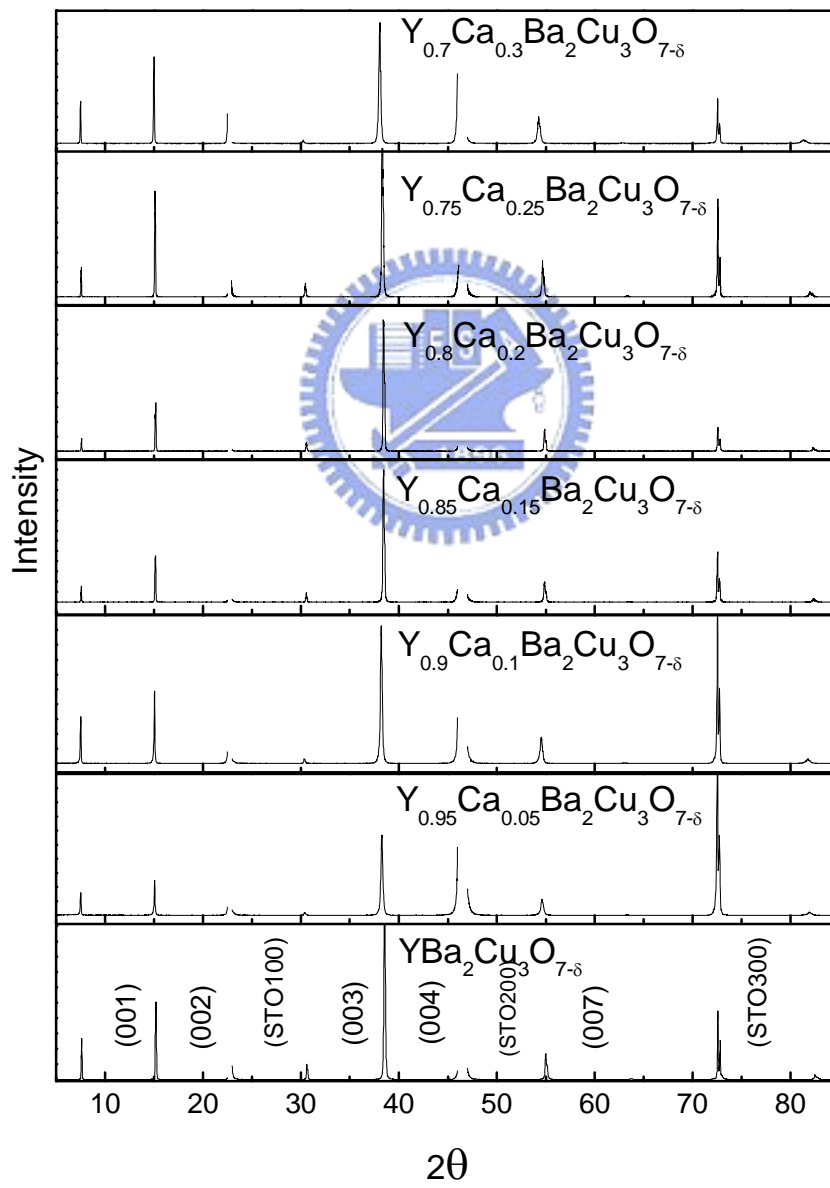


圖3.2 樣品之X-ray繞射數據

跟據Bragg繞射原理，當入射光與樣品之間角度移動 θ 時，則偵測器需在相對移動 2θ 之處，才可以量到此建設性干涉的峰值。系統入射光的角度(θ)可由 0° 掃到 45° ，而偵測器角度(2θ)亦可由 0° 轉到 90° ，再依據強度(I)對角度(2θ)的關係圖，便可由資料庫得知此薄膜的軸向為何。

3.6 熱處理(控氧).

其概念為在一定溫度時將樣品置於一定之氧壓之下，藉以控制其銅氧鏈上之氧含量,實驗時採取的定點控氧法，即固定一個特定溫度，變換不同的氧壓。



3.6.1 熱處理流程.

1. 將薄膜用丙酮跟甲醇清乾洗後放入石英管內，然後再將石英管置入高溫爐中。
2. 抽真空，當石英管內的壓力降至 5×10^{-6} torr以下後執行升溫(速率:10 $^\circ$ C/min)，至溫度到達目標溫度時，此時關掉抽氣幫浦的閥門，放高純度氧氣(99.999%)至目標壓力，進行一小時的熱處理。

3. 完成之後，將石英管放入以冰塊中進行淬冷(quench)約5分鐘，如此即成熱處理動作。

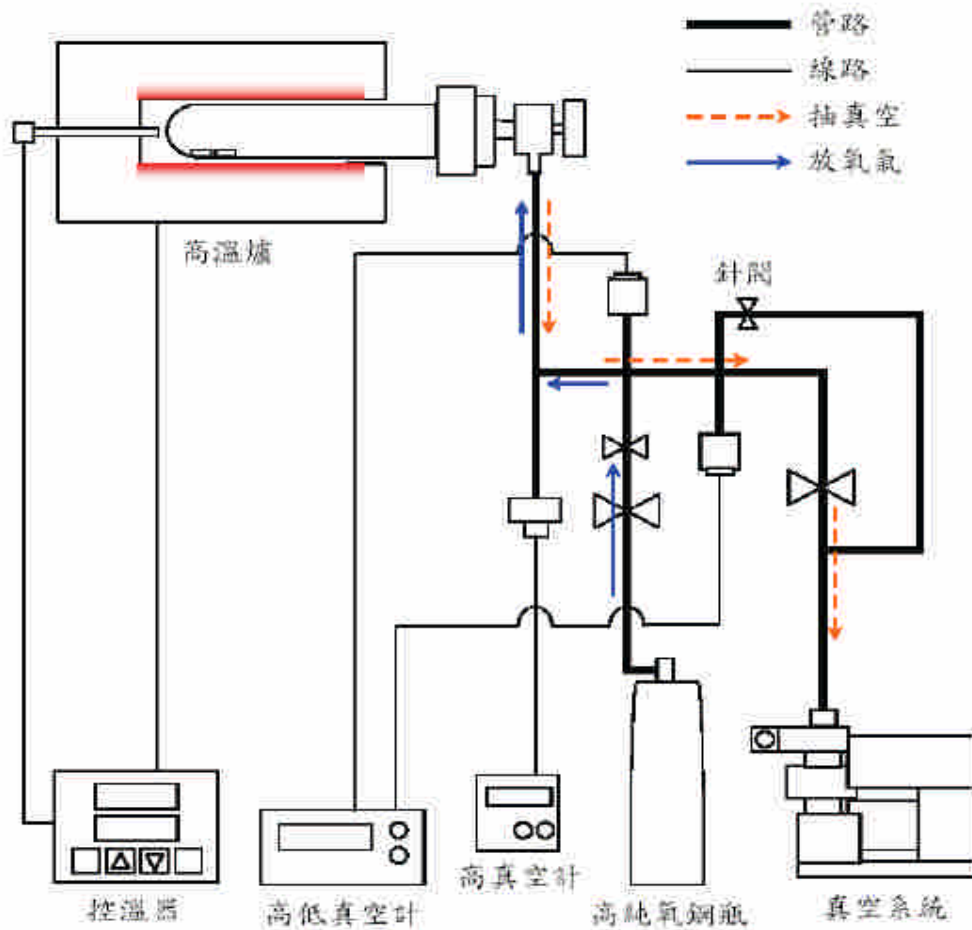


圖3.3 熱處理(控氧)系統配置

3.7：電性測量分析

3.7.1 R-T 量測.

本實驗的電阻-溫度(R-T)量測系統由以下部分構成。

1. 低溫系統：包括閉路液氦冷凍機 (closed cycle liquid helium refrigerator)，及一個真空室(chamber)和抽真空用之機械幫浦。
2. 銅製試片座(sample holder): 位於真空室內,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)。

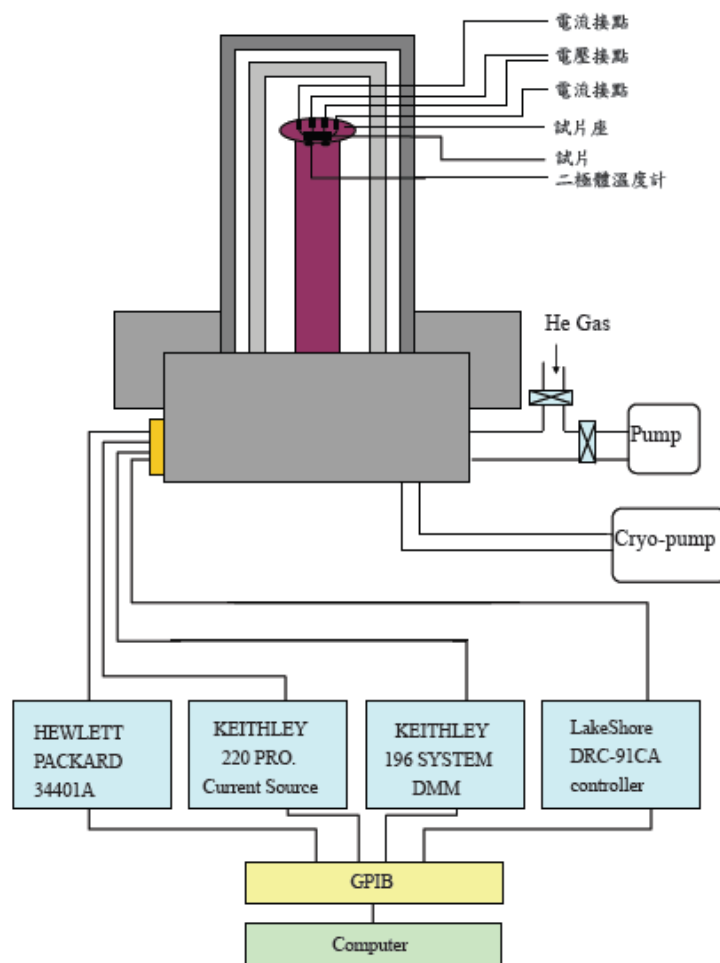


圖3.4 R-T量測系統配置圖

量測時樣品以雙面膠黏在試片座上。利用四點量測法量測，其目的為

因輸入電流不會流入電壓接點，故量得的電壓值將不受接點電阻的影響。量測時，是使用KEITHLEY 220 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE輸入電流，再以HEWLETT PACKARD 34401A MULTIMETER量取樣品電壓，整個量測過程是透過GPIB卡由電腦控制。以電腦設定溫度、電流大小(0.1 mA~1 mA)及最大電壓限制(1 V~100 V)。

3.8 熱電勢量測

本部分實驗要感謝東華大學郭永綱教授的協助。

3.8.1 Seebeck effect

此效應由1823年德國物理學家Thomas Seebeck所發現，指當兩種不同導體連接成一封閉迴路時，在其中一接點A上給予溫度梯度，而造成其相對於另一接點B有溫差 ΔT 時，此溫度差會在迴路中產生一電壓差 ΔV ，物理上定義Seebeck係數 S 為：

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

此效應是由於在熱端相對於冷端有較多的電子能躍遷至導帶，於是就產生一電子濃度梯度，此一梯度造成冷熱兩端電子擴散速率不同，於是其中一端就累積了較多電子而形成一電壓差，此電壓差阻止了電子的流動而達成系統平衡，此壓差稱為Seebeck voltage。

Seebeck 係數只和絕對溫度有關，一般在材料中 S 可寫成 $S=S_d+S_g$ ， S_d 代表

載子熱擴散對Seebeck係數的影響， S_s 代表聲子和載子之間交互作用之影響。

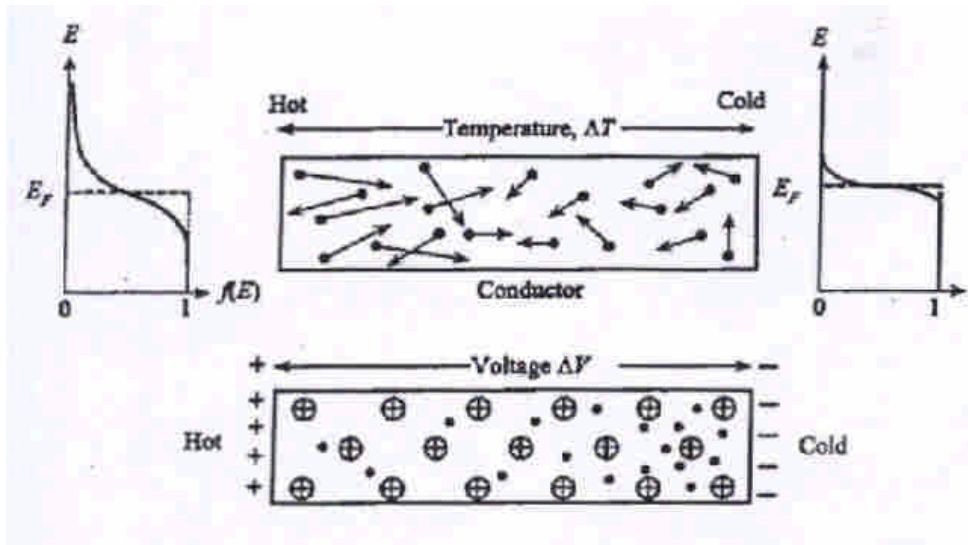


圖3.5 Seebeck效應的示意圖[21]

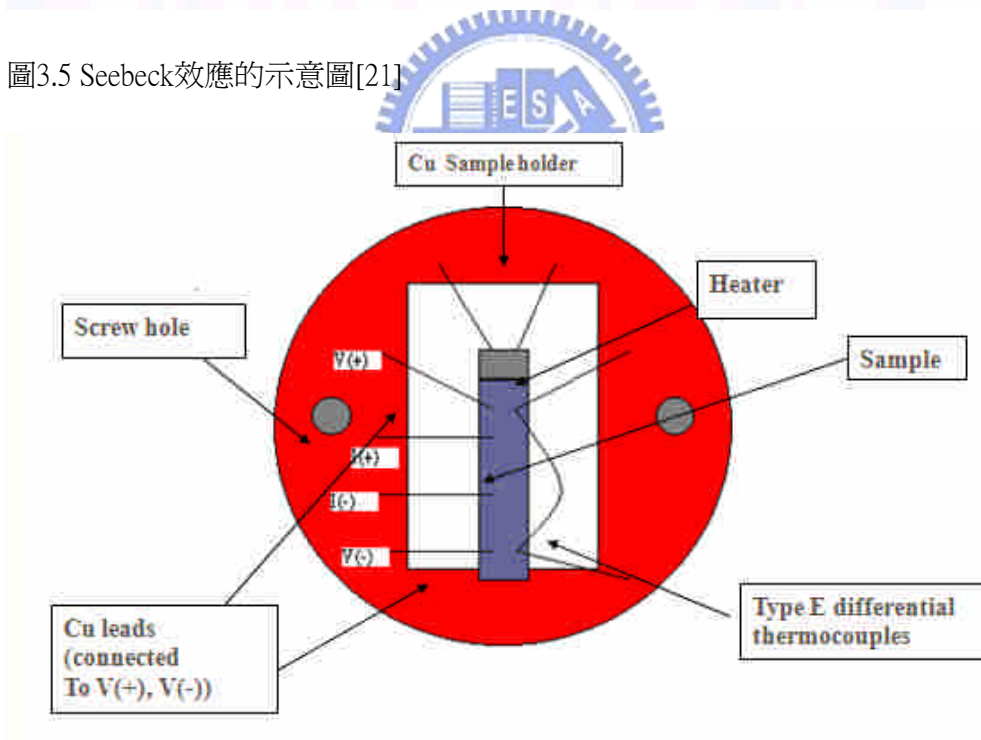


圖 3.6 Thermoelectric power 量測系統之樣品座示意圖

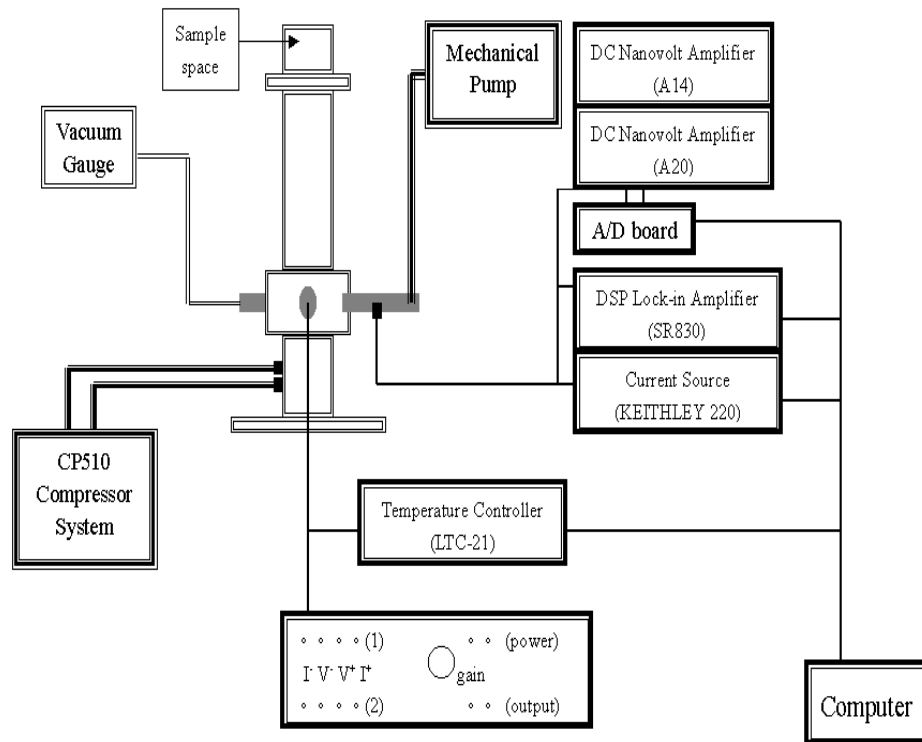


圖 3.7 Thermoelectric power 量測系統的示意圖

第四章 結果與討論

本實驗之目的在於觀察在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中stripes phase之有無，而在La系超導中，stripes phase最直接影響的超導參數就是 T_c 。由於一般認為所有的銅氧化物超導體之超導都和其共有之 CuO_2 平面有關，所以這些超導體應該具有極類似或甚至同樣之超導之機制。反過來說，Stripes phase對這些超導體的影響應該是類似的，而只有其效應強弱之差別。

由於Stripes phase會在其反鐵磁之邊界中釘紮住能參與傳導之電荷，故它對電性之影響應該是廣泛的，除了 T_c 之變化以外，在其他有載子參與的物理特性中，我們也應該能發現蹤跡，而在本實驗中我們以thermoelectric power作為與其映證的選擇。



4.1 電阻率對溫度

電阻率對溫度的變化是超導體一個最基本之特性，通常可以藉此了了解到其傳輸之特性，基本的如 T_c 。載子濃度或用來加以分析其電子或空間結構上及化學上特定之相變化。在這裡我們要觀察的是其臨界溫度在不同Ca摻雜量之間之關係，還有藉此推估其載子濃度。

圖4.1與4.2為在兩組樣品中電阻率與溫度之關係，我們可以從個別樣品的 T_c 中藉由式2.1推知其 p 值， T_c 是由超導轉變之中點溫度決定，並將 T_c 對Ca摻雜量之關係呈現於圖4.3與圖4.4。

另一方面由於考慮Stripes phase會對 T_c 造成影響，此外基於實驗之設計其實我們無須知道所有樣品之p值資訊，所以我們僅針對無摻雜及摻雜30%Ca之樣品估計其 p值。



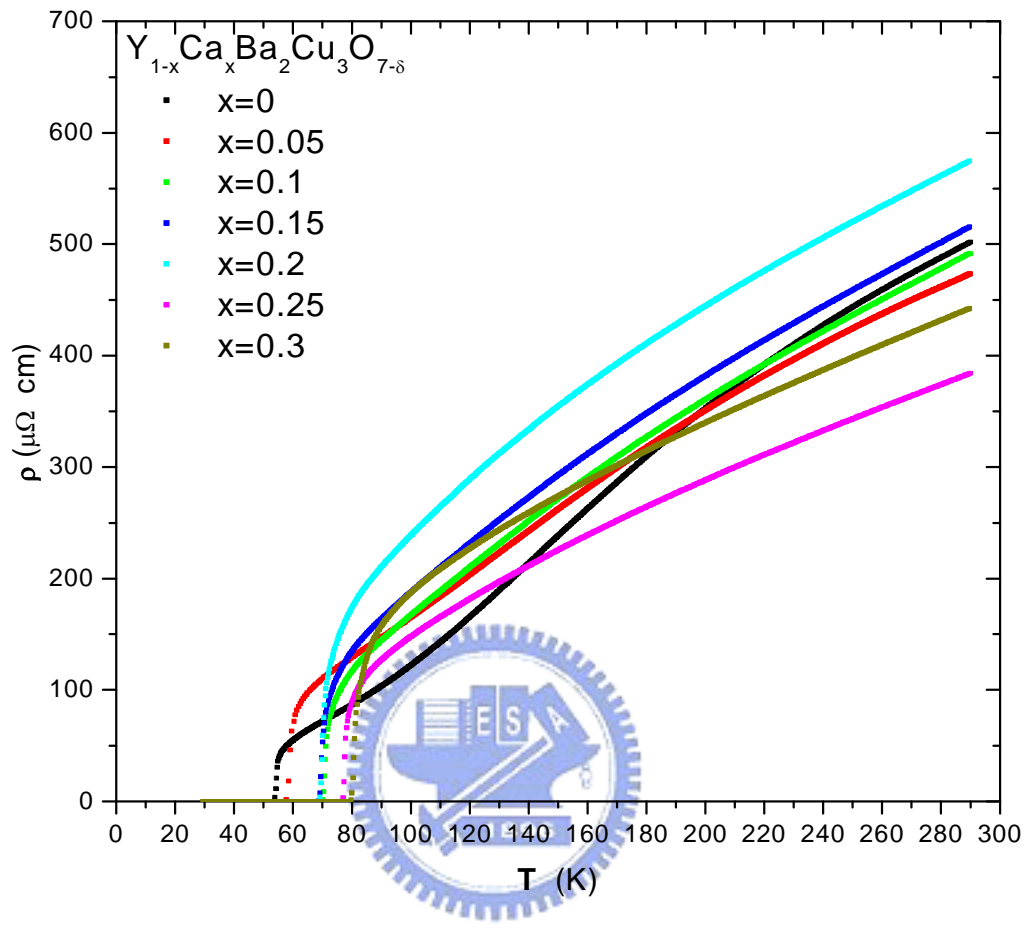


圖4.1 樣品II的電阻率對溫度之關係

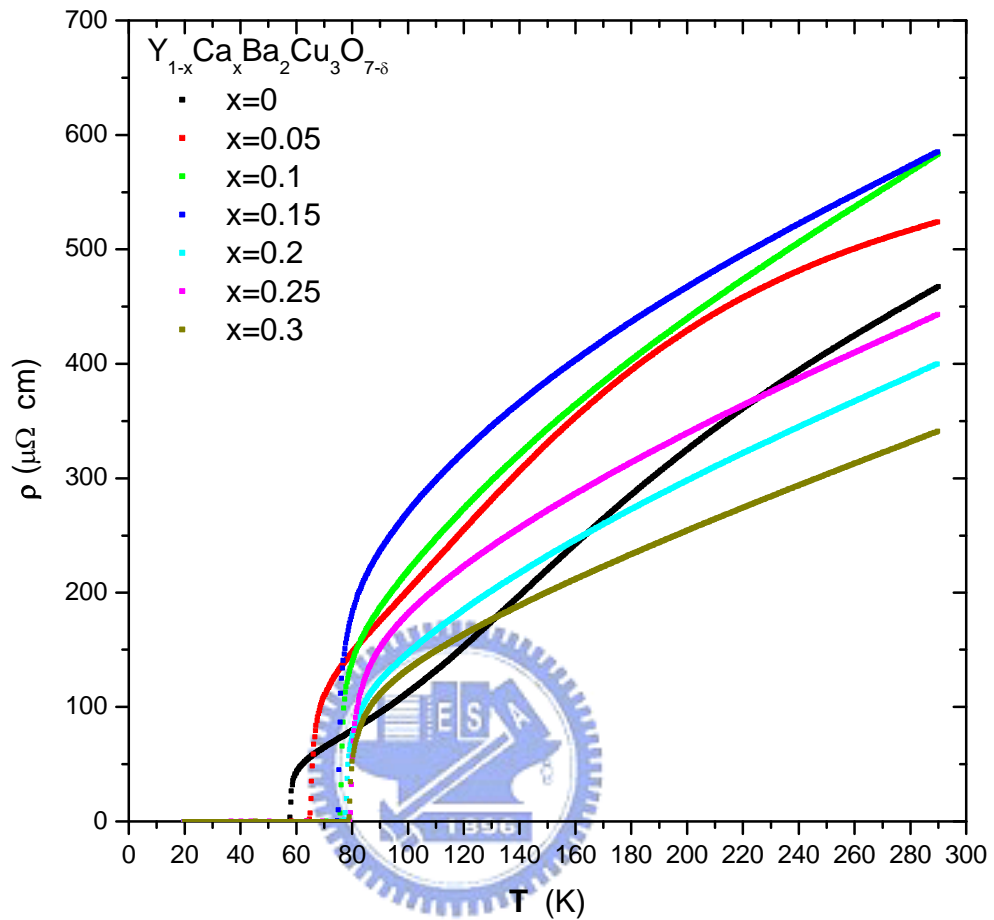


圖4.2 樣品I的電阻率對溫度之關係 (其中樣品I 中 5%之樣品數據被乘上 0.408)

4.2 T_c 對摻雜量x.

由於以鈣取代鉕的動作會增加樣品中的電洞濃度[22]，據此我們可以推論這一組樣品之載子濃度能夠緩慢而連續的變化，在適當的熱處理條件

下，我們可以得到一組涵蓋 $p=0.125$ 前後之樣品。在利用鐘型圖(式2.1)對照無摻雜與摻鈣30%之樣品後，可發現其 p 值約為0.09與0.136。另外我們根據電阻率對溫度曲線之形狀[23]了解到載子濃度之資訊，我們可以從兩組樣品的 ρ -T關係中得知它們皆處於under doped($p<0.16$)的情形下而隨著Ca含量之增加有往optimal doped($p=0.16$)移動之趨勢。據此可以推測此兩組樣品確實達到了將 $p=0.125$ 涵蓋之目的。



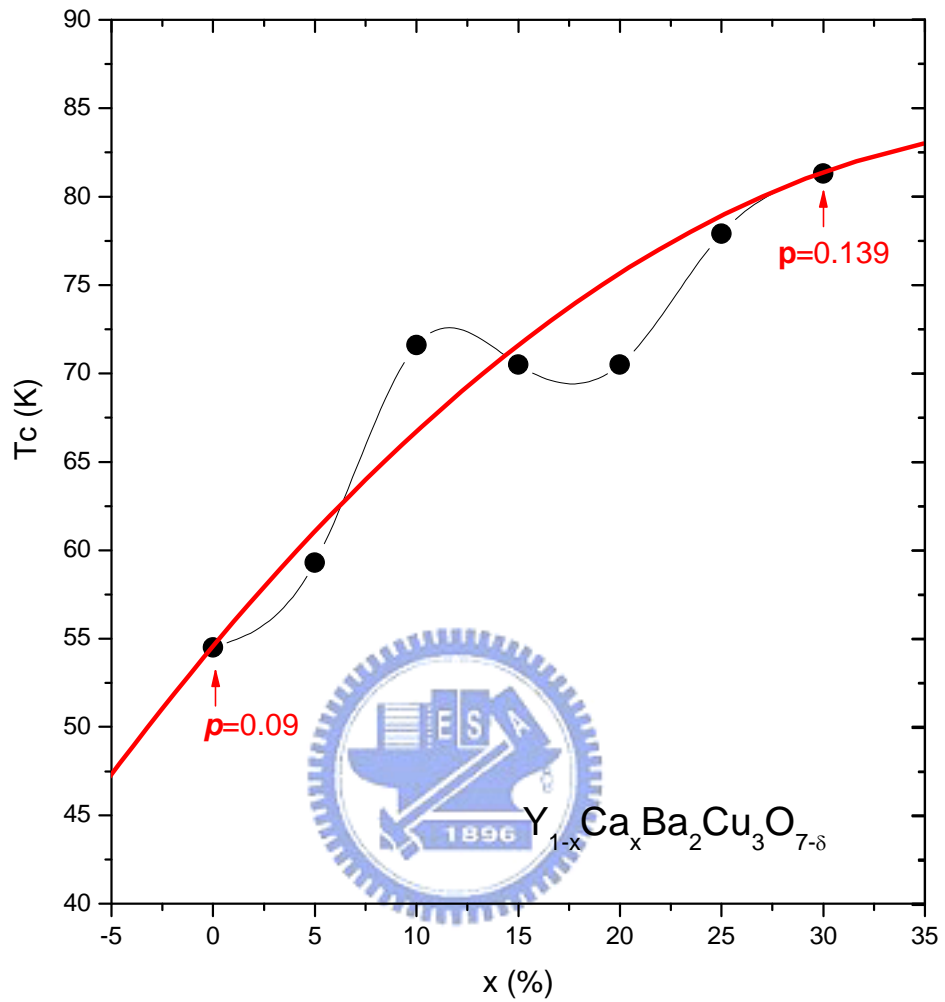


圖4.3 樣品II T_c 對 x 值之關係，紅線為一類似鍾型圖之曲線，用以顯示 T_c

備壓制的情形，紅線的方程式為：

$$1 - T_c/T_{cmax} = \alpha(p - 0.16)^2 \text{ 其中 } T_{cmax} \text{ 為 } 84K, \alpha = 6.9$$

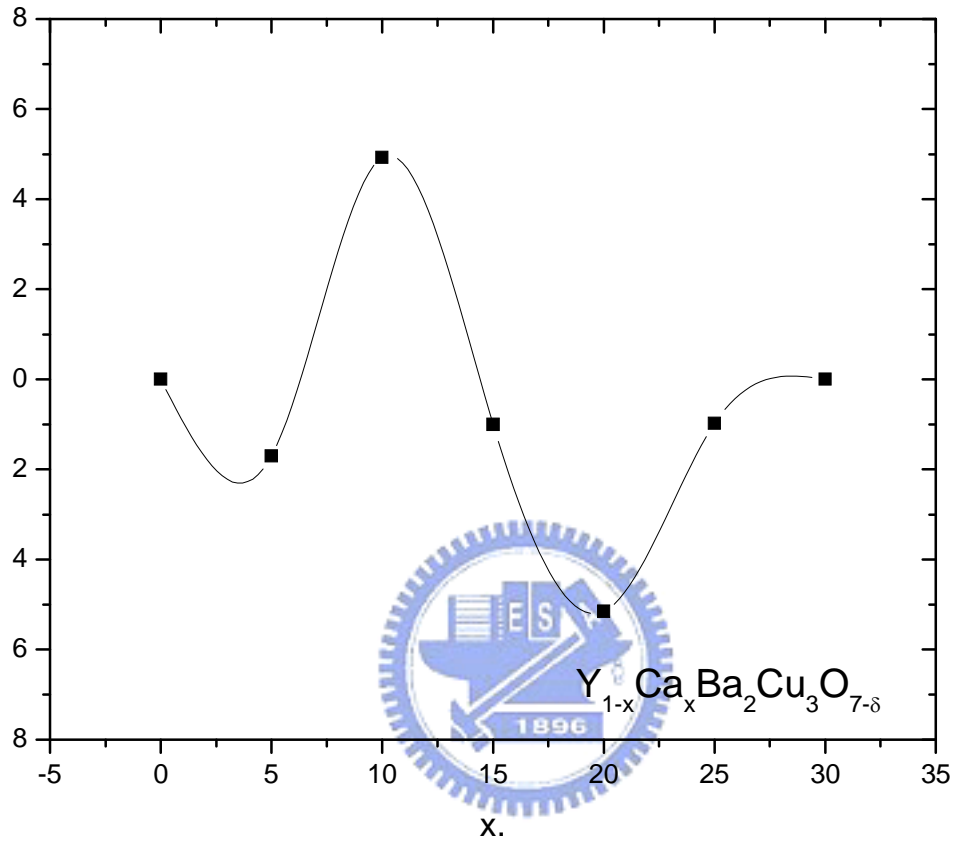


圖4.4 樣品II ΔT_c 對x值之關係， ΔT_c 定義為實驗數據減去圖4.3中之紅線於同一x處預測之 T_c 。

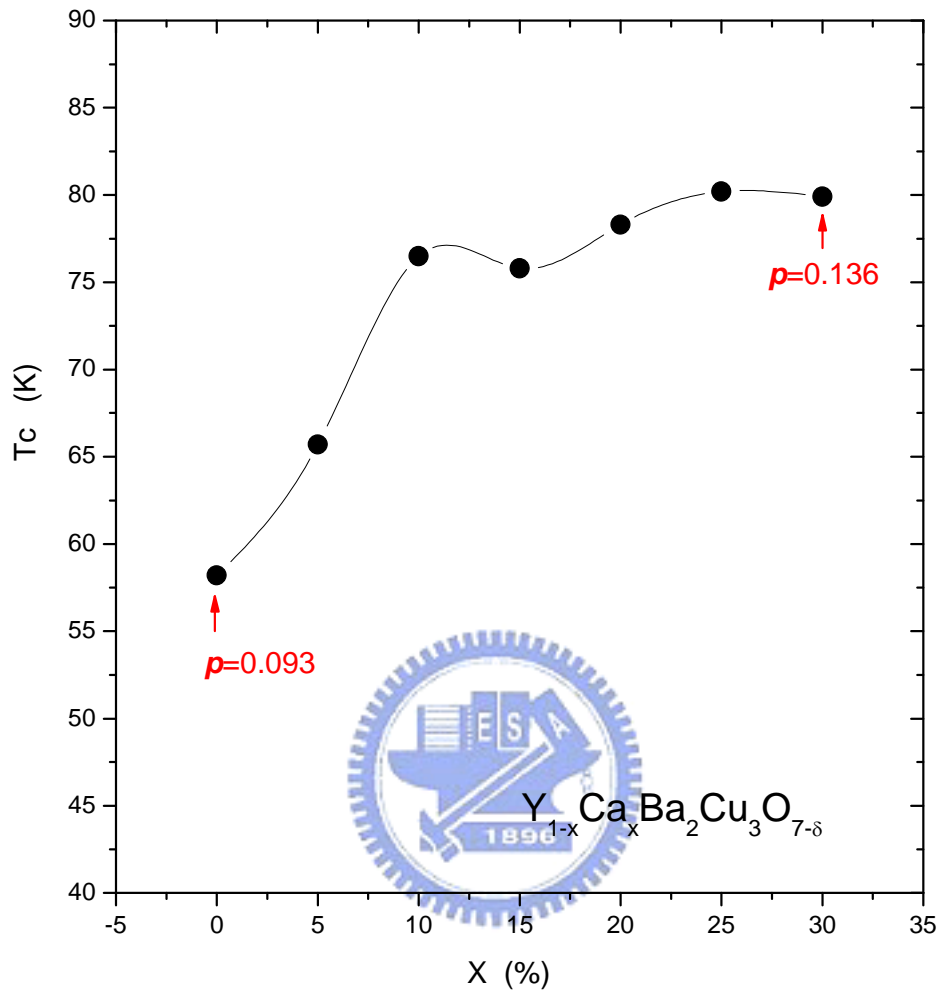


圖4.5 樣品I T_c 對 x 值之關係

從摻雜量 x 對 T_c 之關係可以看到兩組樣品中超導臨界溫度在鈣含量為15%及20%處有一明顯下降的趨勢，而這可以歸因於Stripes phase對 T_c 造成

的壓制現象。類似於LSCO(圖2.1)以及Nd-LSCO(圖2.2)系統中的同一現象，但可以明顯察覺其 T_c 變化的幅度不若前兩者顯著，這可能是由於在YBCO中dynamic stripes phase 的強度不如在LSCO及Nd-LSCO系統中。而對照Liang的結果(圖2.6)和其他在YBCO中之數據(圖2.7)可發現我們的數據顯示出更明顯的 T_c 降低現象，而更強烈的指出Stripes phase存在於YBCO中的可能。另一方面這現象單就 ρ -T圖而言可以有一個簡單的解釋，也就是將 T_c 之下降歸因於樣品中載子的缺乏，由於室溫電阻率和載子濃度成反比($\rho \propto 1/n$)，故圖4.5中樣品摻雜量對室溫電阻率的關係似乎就指出了這一點。然而我們注意到在兩組樣品在不同摻雜量之間電阻率的變化都是連續性的，換句話說這並不是單一樣品在製備上的問題而是一個具一致性的現象。一個解釋是Ca的摻雜影響了其結構或熱處理後樣品中之氧含量，然而在高Ca摻雜量樣品中如25%及30%電阻率卻下降，也就是說,在高Ca摻雜量的樣品中，似乎並沒有受到這樣的影響。從而，我們可以得到一個暗示指出室溫電阻率較高的樣品其現象是來自內在的物理機制。

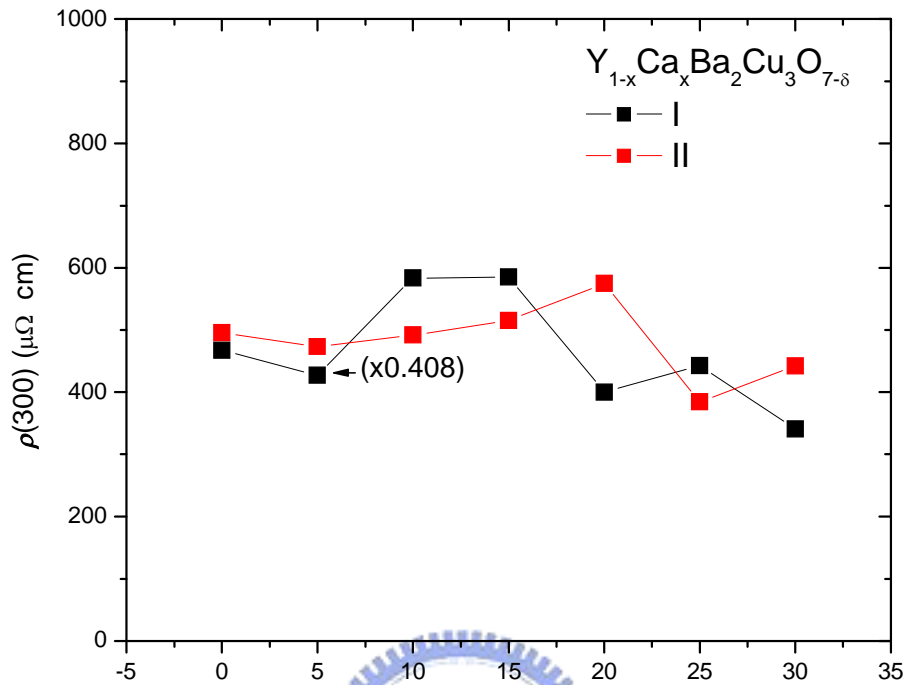


圖4.6 兩組樣品之室溫電阻率對摻雜量 x 之關係 (其中樣品I 中 5%之樣品數據被乘上0.408)

4.3 thermoelectric power

本部份的實驗要感謝東華大學郭永綱教授的協助。

前述 T_c 對摻雜量在 15% 和 20% 處突然下降及電阻率的變化對照在室溫 thermoelectric power $S(290)$ 之數據也可以看到一類似之現象，於是乎我們能夠指出說在這些樣品中必然有一機制造成了這些影響。然而問題是什麼原因造成了這些現象？這些現象是否有單一的解釋？

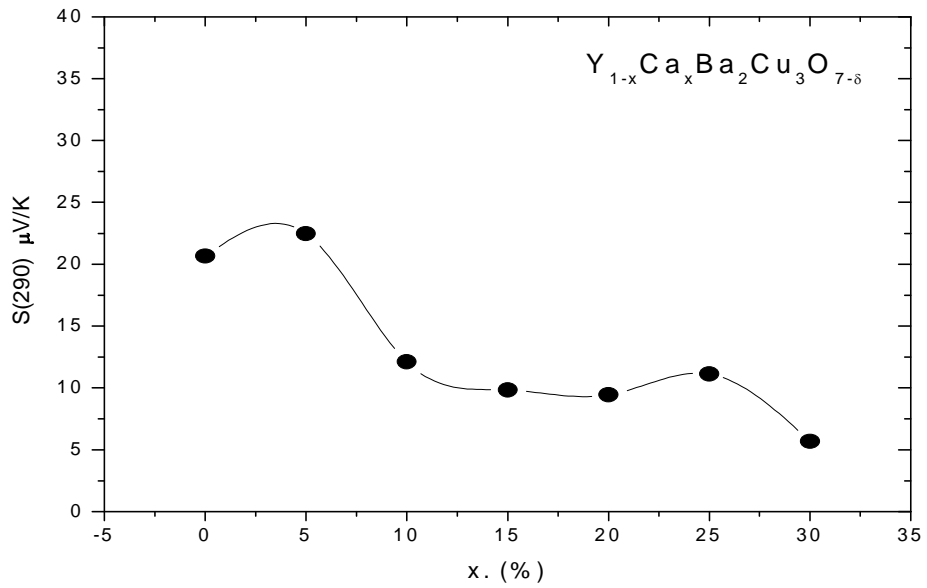


圖4.7 樣品 II 室溫thermoelectric power $S(290)$ 對摻雜量 x 之關係

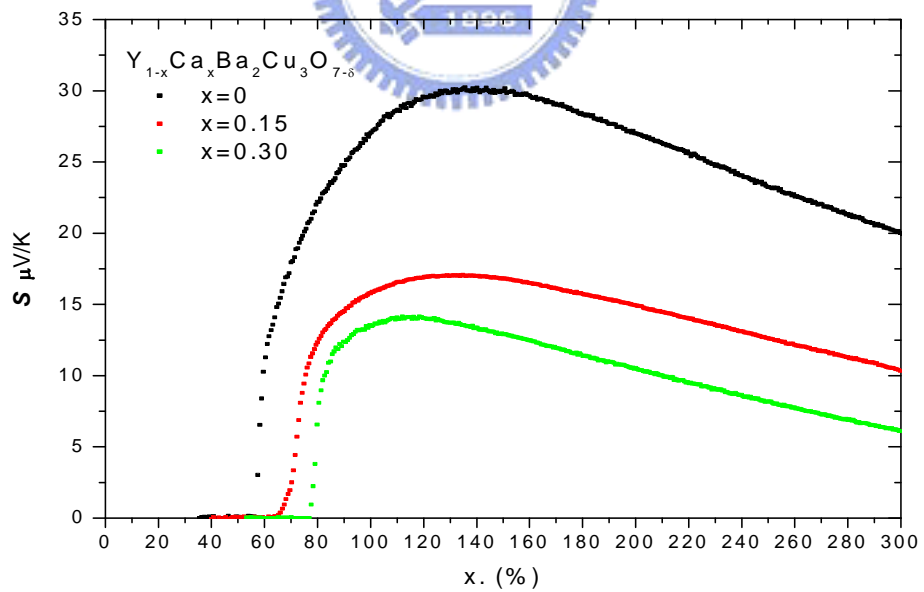


圖4.8 樣品 II thermoelectric power S 對摻雜量 x 之關係

在更進一步觀察全溫區的thermoelectric power (圖4.7)之後可發現15%之樣品在S-T的關係上表現的與其他兩個樣品不同，與其他樣品相較，15%之樣品在較高的溫度就偏離高溫時的線性趨勢。將全溫區的數據加以微分，以 $-dS/dT$ 的形式呈現則可更明確指出這點，而這現象可能是由於Stripes phase 在高溫區對thermoelectric power所殘餘的影響。

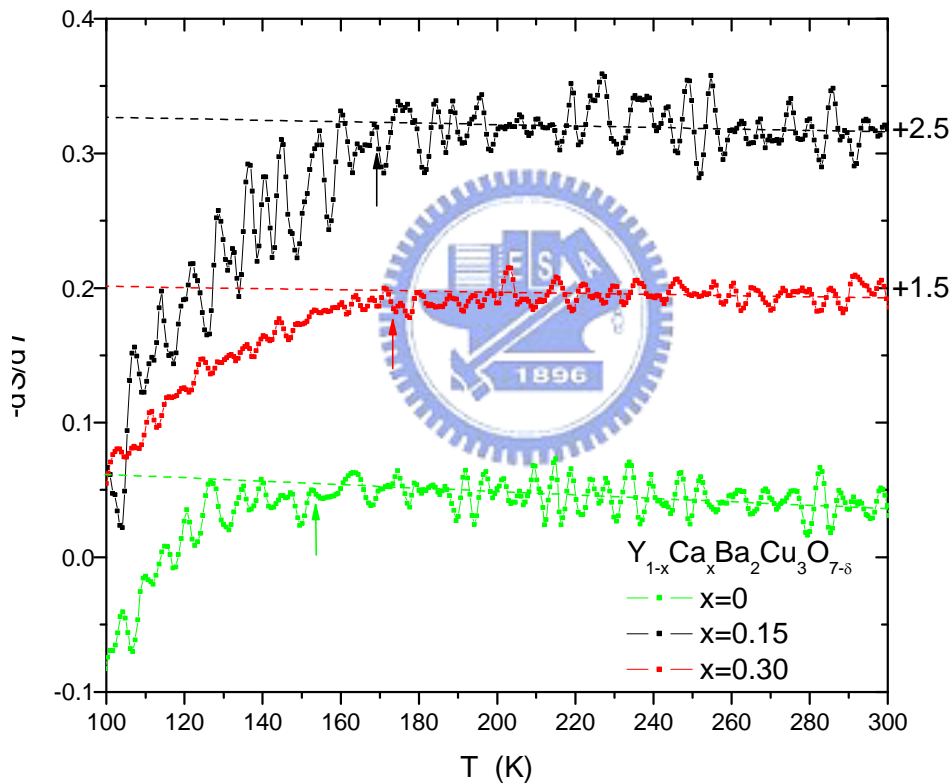


圖4.9 $-dS/dT$ 對溫度之關係

針對 T_c 在15%及20%處之下降，有可能源自於樣品在備製過程中之失誤，然而在檢視室溫電阻率，室溫thermoelectric power及 ρ - T 關係及其之間

的關聯後，我們可以排除這樣的假設.這是由於室溫電阻率及室溫同
thermoelectric power樣正比於載子濃度之倒數。

$$\left(\rho \propto 1/n \right)$$

$$\left(S \propto 1/n \right)$$

故如果 T_c 之下降的原因是由於載子的缺乏則我們應看到在這兩者中有
統一上升之趨勢，這顯然與數據不符。



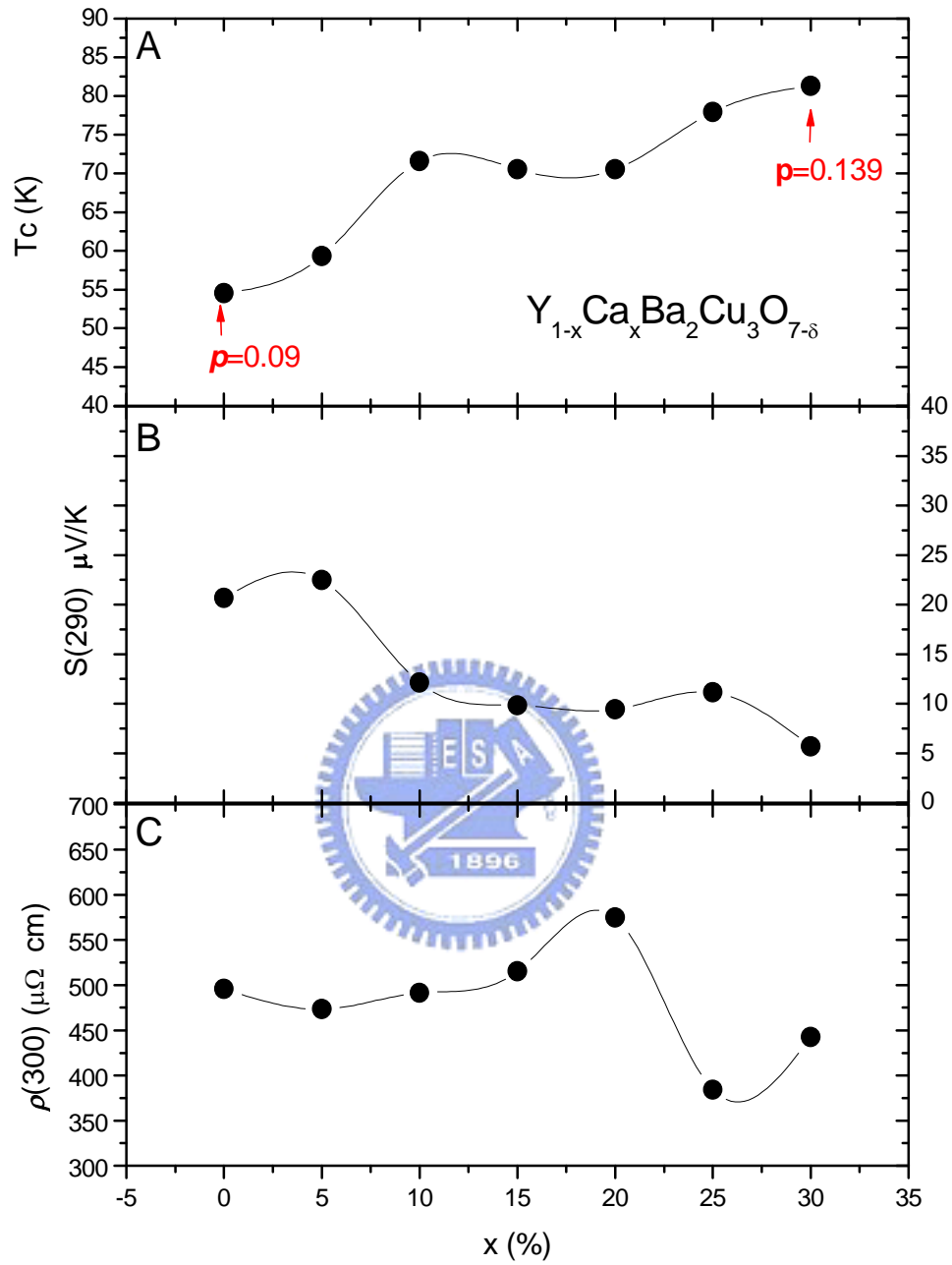


圖 4.10 樣品II 之 A. T_c 對摻雜量 x 之關係，B.室溫thermoelectric power對摻雜量 x 之關係，C. 室溫電阻率對摻雜量之關係。

反過來說，如果這不是源於樣品製備的問題，也就表示我們所觀察到的現象源自於樣品內在的物理機制。一個理想的候選者就是Stripes phase。

在2003年T. Tohyama and S. Maekawa等人[24]提出理論計算的依據解釋Stripes phase在 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 超導中於thermoelectric power及霍爾係數實驗數據中和於 p 接近 $1/8$ 時的不尋常下降[25.26.27.28]之關聯。他們利用finite-temperature Lanczos technique for the t - J model沿Stripes方向附加一吸引電洞之位勢(Stripes potential)，此一位勢加強了 t - J model趨向Stripes結構的自發傾向。

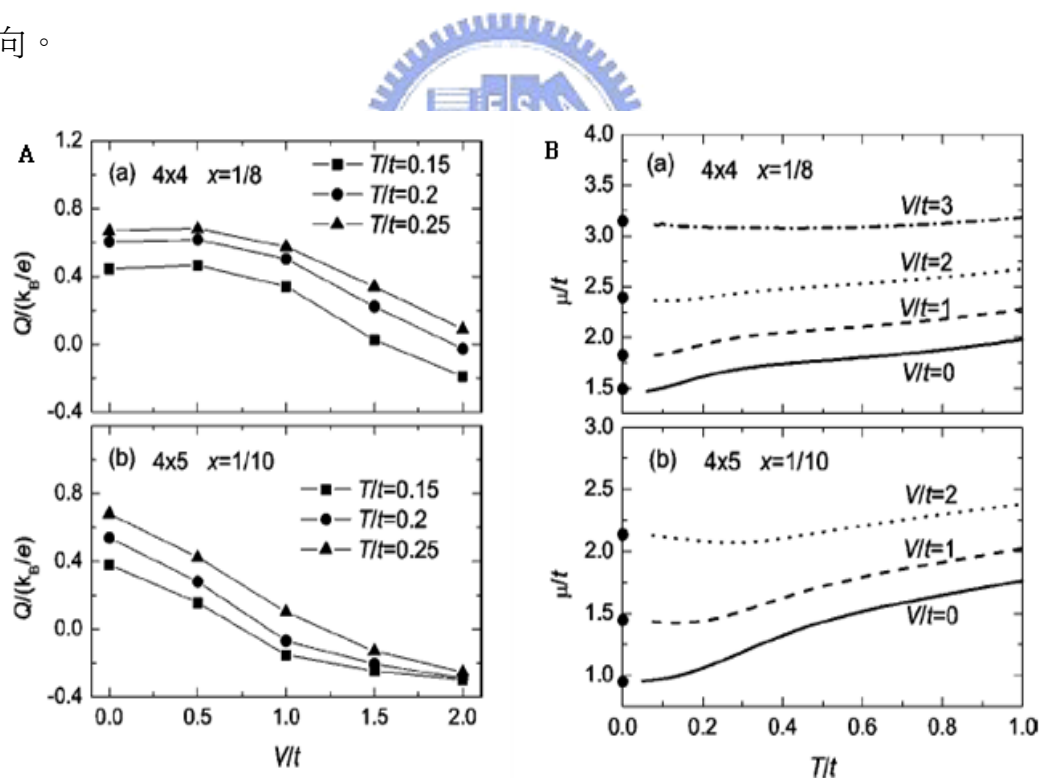


圖4.11 T. Tohyama and S. Maekawa 等人計算 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 之熱電勢(A)與化學勢(B) 在Stripes potential V 之影響下隨溫度變化之情形。 [21]

在Tohyama等人的計算中，指出thermoelectric power在計算中隨著Stripes potential的介入而減小，而這替本實驗中樣品所表現的行爲給出了一個單一的解釋。

而Stripes phase 造成thermoelectric power S減小的原因上可以理解如下：

當電荷進入Stripes 中時不會影響反鐵磁的邊界，也就不會造成entropy的劇烈改變。而這造成當 $x=1/8$ 時，化學式對溫度的變化趨緩。

然而在強偶合情況下，熱電勢可近似為

$$Q \sim \frac{1}{eT} [\mu(T) - \mu(T=0)] \quad \text{式4.1 [24]}$$

對照圖4.6-1B可發現在 $x=1/8$ 時，隨著Stripes potential的增強，化學勢對溫度之變化變小，最終造成 thermoelectric power變小之結果。

這樣的理論計算能夠符合本論文中提出之thermoelectric power變化，也支持了Stripes phase存在於本實驗之樣品中的可能性。而Stripes phase 的確能解釋 T_c 之下降與電阻率之升高[29]，從而替本論文中的數據給出了一個單一的解釋。

第五章 結論

綜合本實驗之結果與T. Tohyama 等人之研究,本論文提出以下之結論。

我們在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 系統裡觀察到 T_c 在 p 值為 $1/8$ 附近有一下降之現象並伴隨著室溫電阻率的上升，同時觀察室溫thermoelectric power也發現類似的結果。此現象可由T. Tohyama等人之研究加以解釋。而在電性上, T_c 的下降與電阻率的上升則可以歸因於Stripes phase的存在造成電荷被pin住而干擾了超導的產生與造成電阻上升之結果。

在本實驗中YBCO系統中Stripes phase的存在假設得到了實驗和理論定性上一致之結果，強化了Stripes phase存在於YBCO中的可能性並指出stripes phase 依然是YBCO系統中60K plateau 現象合理解釋的選擇。

故本實驗中的數據指出Stripes phase 的存在會在YBCO中造成以下三個影響，分別是1. T_c 之降低、2.電阻率之上升、3. 室溫thermoelectric power 的下降。

進一步的工作是針對更多類似樣品測量其他物理係數，如霍爾係數及比較所有樣品其thermoelectric power對 T 之變化，以進一步驗證本實驗中所得到的結論。

參考文獻

1. Moodenbaugh, A. R., Xu, Y., Suenaga, M. Folkes, T. J. & Shelton, R. N.
Phys Rev. B **38**, 4596 (1988).
2. J. Tranquada *et al.*, *Nature* **375**, 561 (1995).
3. B.W. Veal and A. P. Paulikas, *Physica (Amsterdam)* **184C**,
321 (1991)
4. J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D.
Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 12 911 (1995).
5. Megumi Akoshima, Yoji Koike, Isao Watanabe, Kanetada Nagamine,
Phys. Rev. B **62** 6761 (2000).
6. J. L. Tallon, G. V. M. Williams, N. E. Flower, and C. Bernhard,
Physica C **282-287**, 236 (1997).
7. Tranquada, J. M., Gehring, P. M., Shirane, G., Shamoto, S. & Sato, M.
Phys. Rev. B **46**, 5561 (1992)
8. P. Dai, H. A. Mook, and F. Dog˘an, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1738
(1998)
9. A. V. Balatsky and P. Bourges, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5337 (1999)
10. T. Honma and P. H. Hor, *Phys. Rev. B* **75** 012508 (2007)
11. Ruixing Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **73**

- 180505 (2006)
12. N. Momono, M. Ido/Physica C **264**, 311 (1996)
13. J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **78**, 338 (1997)
14. J. Orenstein, *et al.* Science **288**, 468 (2000)
15. I. P. Hong, J.-Y. Lin, J. M. Chen, S. Chatterjee, S. J. Lin, Y. S. Gou, and H. D. Yang, Europhys. Lett. **58**, 126 (2002)
16. J. Zannen and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **40**, 7391 (1989)
17. Y. Nakamura and S. Uchida, Phys. Rev. B **46**, 5841 (1992)
18. Michel Cyrot and Davor Pauna, “*Introduction to Superconductivity and High-T_c Materials*”, World Scientific, Singapore, 1992.
19. J M Tranquada, H Woo, T G Perring, H Goka, et al, Nature, **429**, 6991 (2004)
20. Yung-Tien. Hao, Master’ s thesis, Institute of Physics, NCTU (1999)
21. 許晉源, 碲硒化鉍 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 之熱電特性與溫度相依性之探討。
22. Chien-chou. Hsiang, Master’ s thesis, Institute of Physics, NCTU (1998)
23. Yu-Jen Chen. Master’ s thesis. Institute of Physics, NCTU (2006)

24. T. Tohyama and S. Maekawa, and P. Prelovsek, Phys. Rev. B **67**, 180502 (2003)
25. Y. Nakamura and S. Uchida, Phys. Rev. B **46**, 5841 (1992)
26. T. Adachi, T. Noji, and Y. Koike, Phys. Rev. B **64**, 144524 (2001).
27. M. Sera, Y. Ando, S. Kondo, K. Fukuda, M. Sato, I. Watanabe, S. Nakashima, and K. Kumagai, Solid State Commun. **69**, 111 (1989).
28. J. Takeda, T. Inukai, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2917 (2000)
29. 黃家堯，碩士論文，中山大學物理所。 2003

