

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

子計畫四：利用掃描式穿隧電子顯微鏡量取超導能隙與溫度
之關係

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2112-M-009-041-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學電子物理學系

計畫主持人：溫增明

計畫參與人員：陳世烽、劉旭禎、張維仁

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 11 月 4 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
期中進度報告

利用掃描式穿隧電子顯微鏡量取超導能隙與溫度之關係

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC - 91 - 2112 - M - 009 - 041

執行期間： 91年 8月 1日至 92年 7月 31日

計畫主持人：溫增明

共同主持人：郭義雄、莊振益、林俊源、吳光雄、儒森斯坦

計畫參與人員：陳世烽、劉旭禎、張維仁

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學 電子物理系

中 華 民 國 91 年 10 月 31 日

中文摘要

關鍵詞：

YBCO、能隙、STM、Tunneling spectroscopy、CMR、晶界磁電阻、相分離

為研究高溫超導體材料的能隙參數隨溫度變化的關係。首先將以雷射濺鍍方式成長 YBCO (001)、(103)及(110)薄膜，以低溫 Scanning Tunneling Microscope (STM) 量取不同溫度的超導態下的 Tunneling spectroscopy，以了解高溫超導體在不同方向與溫度時的能隙參數。並以薄膜控氧技術來改變 YBCO 薄膜的氧含量，量測能隙參數隨氧含量變化的關係，來探討高溫超導的機制。

在與 YBCO 具有類似鈣鈦礦結構的 Colossal Magnetoresistance (CMR) 材料中，其晶界磁電阻與奈米尺度下的相分離現象也引起我們進一步研究探討的興趣。藉由 STM 的量測技術我們可以在各個溫度下觀察微觀尺度下的晶界與相分離現象，並與巨觀下所量測得到的相圖做比較、探討。

Abstract

Keywords :

YBCO, Energy gap, STM, Tunneling spectroscopy, CMR, Grain boundary magnetoresistance, phase separation

To study the temperature-dependent superconducting energy gap, we will measure the tunneling spectra of YBCO films with different orientations. The YBCO (001),(103) and (110) films are fabricated by pulsed laser deposition by using substrates with different orientations and by controlling the deposition parameters. The orientation-dependent superconducting gap will be measured by the low temperature scanning tunneling microscope. It is aimed to investigate the pairing symmetry as well as other physical properties of the system. The oxygen-dependent energy gap at fixed temperature will also be obtained by varying oxygen content in the same YBCO thin film to seek for the existence and the magnitude of pseudogap at different doping levels.

In colossal magnetoresistance (CMR) materials, which in perovskite structure, the dramatic grain boundary MR and phase separation in nanometer scale had also attracted our attention. By low temperature STM, the phenomena of magnetic phase transition and grain boundary transport were clearly observed in nanometer scale, and comparing with the phase diagram, obtained in macro scale measurement.

前言：

在過去的研究成果中，我們已經發現藉由雷射蒸鍍的高溫超導薄膜，會以顆粒的方式形成薄膜，這些顆粒之間的連結並不好，會形成許多的界面。利用掃描式電子穿隧顯微鏡來量取其穿隧電流，這電流會經過這些顆粒而產生 Coulomb blockade 及 Coulomb staircase 的效應，因而可以推算出高溫超導體在不同量測溫度下的能隙參數。另一部分，和高溫超導體同樣具有鈣鈦礦晶體結構 (perovskite structure) 的 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{rare-earth elements}, \text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) 氧化物薄膜，隨摻雜量的增加，樣品的結構由低對稱性往高對稱性轉變，當 $x=0.2\sim 0.5$ 時，在低溫下這類錳氧化物具有鐵磁性與金屬性電導，並且有能隙出現。目前理論解釋還在發展中。近幾年還發現這類錳氧化物中有巨大的磁阻效應 (colossal magnetoresistance, CMR)，這類材料的物理特性與未來可能的應用潛力引起物理學者和資訊工業界很大的興趣。我們將以電子穿隧顯微鏡透過對 $\text{Ln}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 系列樣品的研究，進一步了解能隙的變化以及穿隧磁電阻等在這樣的錳氧化物中之間的影响和發生機制。

研究目的：

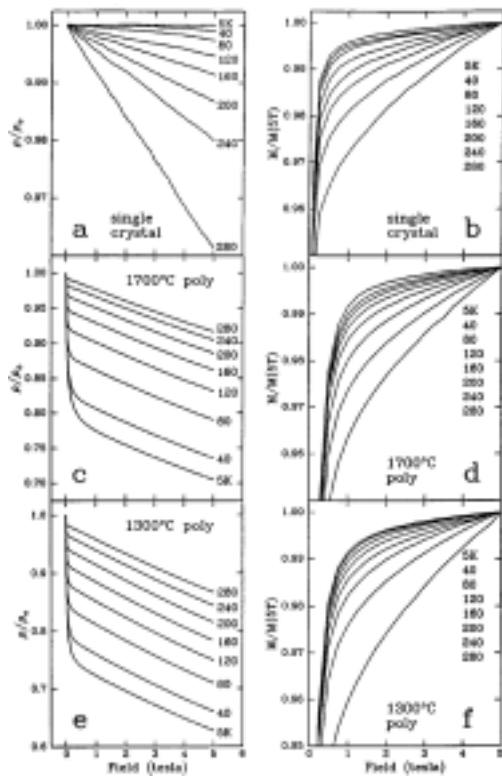
以鈣摻雜錳氧化物薄膜製作的雙軸晶界元件中因自旋相關散射所產生的磁電阻性質以及利用電子穿隧顯微鏡來研究存在於這類材料中的相分離特性，這些性質的瞭解將有助於自旋相關電子元件的開發與應用。除此之外，我們也發現這些共存的類金屬及類絕緣體叢集的結構和樣品的顆粒結構形狀有著密切的關係。

由實驗觀察所得，鈣鈦礦結構之錳氧化物具有多樣化且相依的電特性和磁特性，對於目前無法解釋的晶界磁電阻行為，我們認為晶界樣品的微觀結構性質對於自旋極化電子傳輸時產生的磁電阻特性有著基本重要的影響。

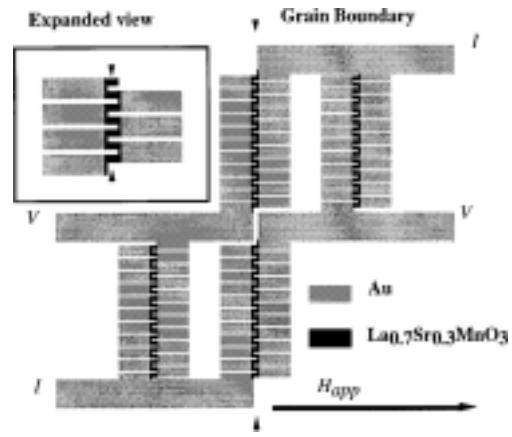
文獻探討：

Hwang *et al.* [1] 發現 $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 單晶與多晶樣品在磁電阻上有很大的不同，如圖一 (a), (c), (e)。而在磁性上，單晶與多晶的樣品卻無明顯的差異。由此可見晶界在磁電阻的特性上扮演很重要的角色。N. D. Mathur *et al.* [2]，如圖二，利用雙軸向的 SrTiO_3 基板製作一人工晶界界面 (Bi-crystal junction)，並利用惠斯通 (Wheatstone bridge) 電橋量測晶界造成的電阻。

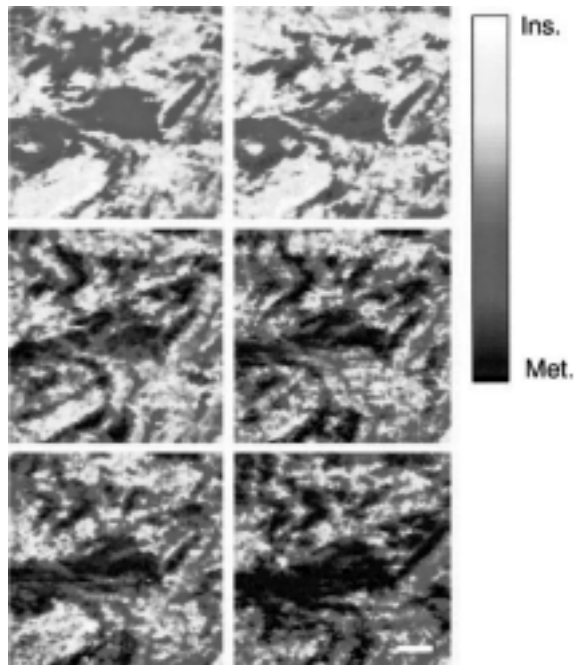
圖三 五 分別為 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.24}\text{Ca}_{0.76}\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 利用 scanning tunneling microscopy and transmission electron microscopy 量測到的相分離 (phase separation) 現象。這對理論解釋各種自旋、電荷與軌域等有序現象，在不同溫度下產生的相轉變提供一直接有力的觀測與證實。



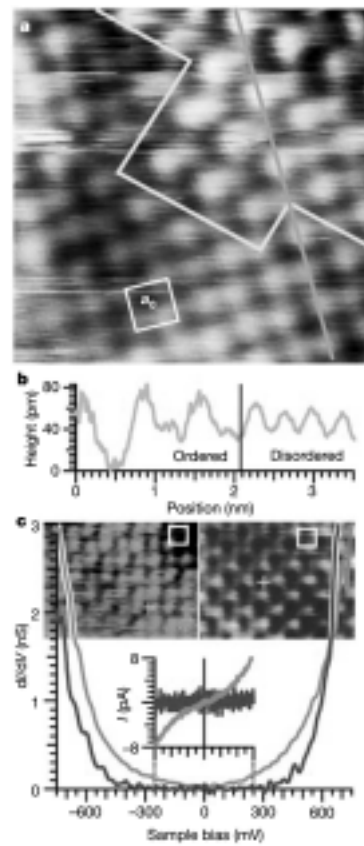
圖一



圖二



圖三



圖四

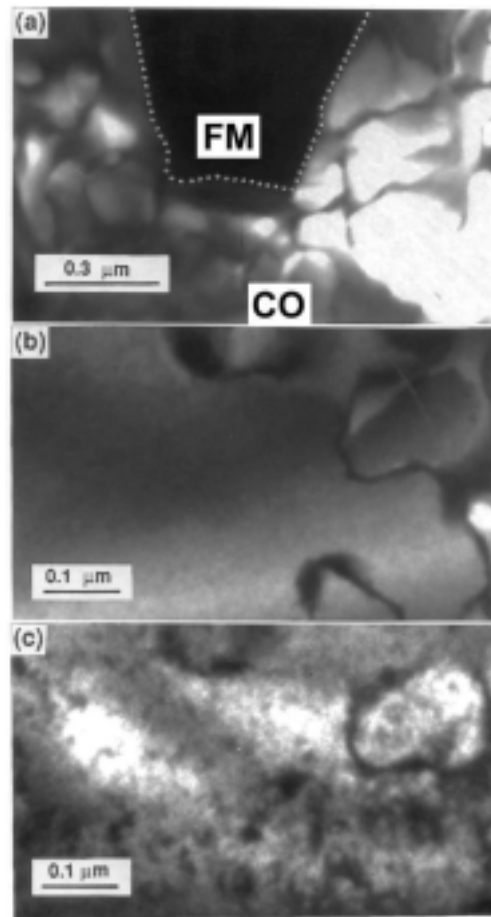


圖 五

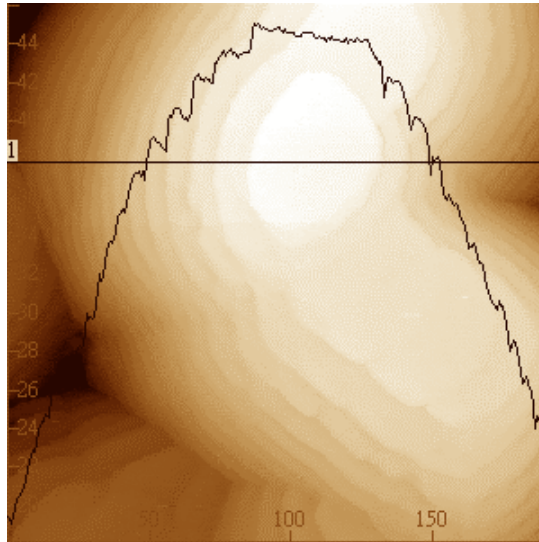
研究方法：

首先將描述以二氧化鈦為緩衝層蒸鍍雙軸 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的方法及製作雙軸晶界界面樣品的過程，並量測晶界界面的磁電阻特性。我們發現其溫度和磁場相依的磁電阻特性相似於其他種類的晶界樣品並且展現可比擬的磁電阻率，除此之外，這雙軸晶界界面卻展現著線性的電流電壓曲線，不同於其他種類的晶界樣品。依據這些實驗發現，雙軸晶界界面的磁電阻特性是自旋極化電子傳輸經過一個具有弱磁性及類金屬特性的界面層所造成的結果。

另一方面以電子穿隧顯微鏡來探討顆粒狀之晶界樣品的微觀電子結構變化，發現在鈣摻雜錳氧化物薄膜樣品中，於絕緣金屬相變溫度之下同時具有類金屬及類絕緣體的相共存狀態，並觀察到在相變溫度附近樣品在約數十奈米的尺度下類金屬叢集會因為外加磁場而變化，這空間分布的變化具有不可逆的現象，而在較低溫度時，則不可逆消失，顯示出該體系處於較穩定狀態。

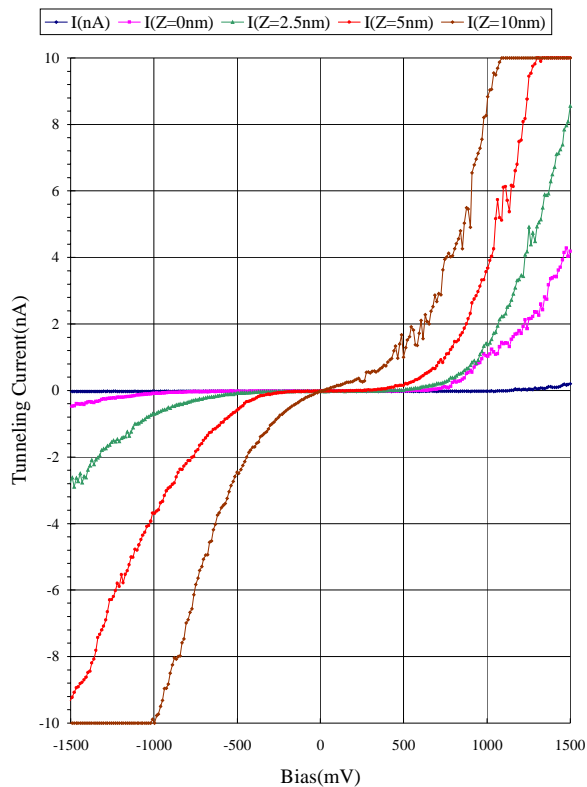
結果與討論：

我們已經可以用雷射蒸鍍的方法得到 $T_c \sim 90\text{K}$ 的鈹銀銅氧(YBCO)高溫超導薄膜，已經成功的利用我們所購置的可變溫度的電子穿隧顯微鏡清楚的觀察到 YBCO 高溫超導薄膜表面的層狀結構，也觀察到層和層之間的高度就是高溫超導單位晶格的高度，確認我們的薄膜已有相當的品質。下圖是我們蒸鍍的高溫超導薄膜樣品，



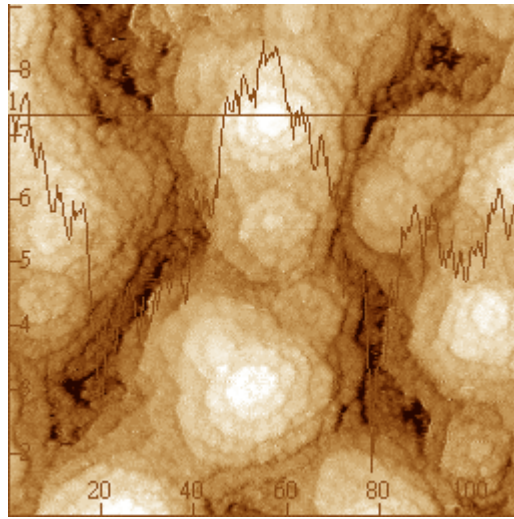
經過仔細的清潔後，以電子穿隧顯微鏡觀察樣品表面的影像(單位：nm)，圖中可清楚看到層和層之間的相疊。利用這些雷射蒸鍍的高溫超導薄膜，我們將進一步量取電流電壓曲線(下圖為室溫下的高溫超導薄膜的電流電壓曲線)，以及 T_c 以下的不同溫度下的電流電壓曲線，來了解高溫超導能隙對溫度的變化關係。

890527F,G,H,I,J I-V Curves Comparison

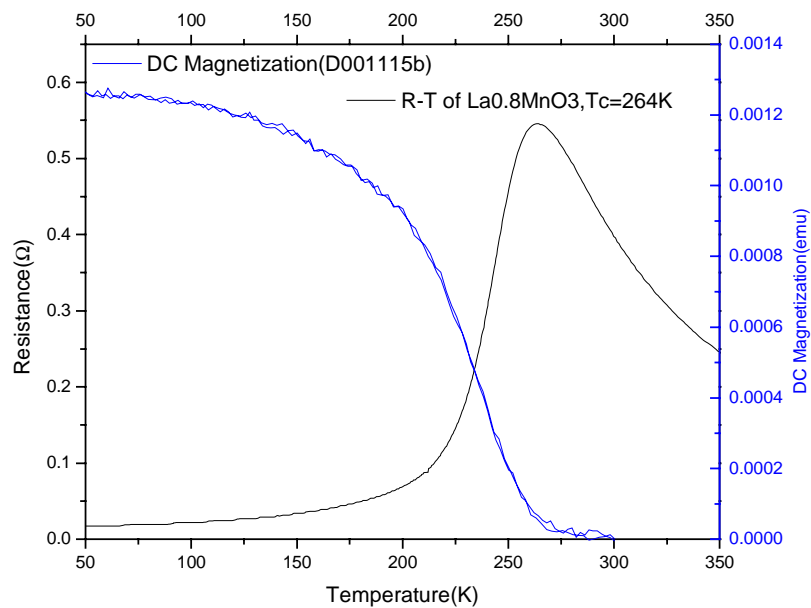


高溫超導薄膜在室溫下以 STM 量測的電流電壓曲線

我們也利用雷射蒸鍍的系統蒸鍍出 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 以及 $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ 的鈣鈦礦結構具有大磁阻變化的薄膜，並以電子穿隧顯微鏡在室溫下觀察薄膜表面的影像，如下圖(單位：nm)

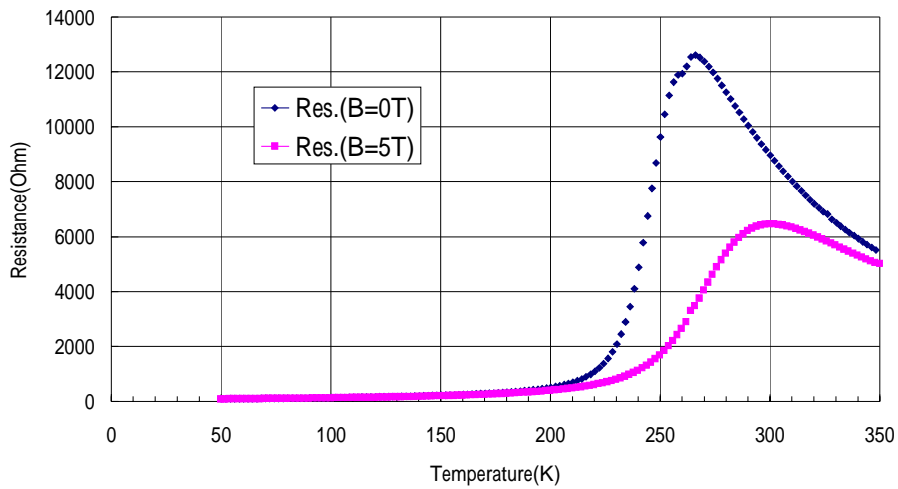


從圖中可觀察到此類的薄膜表面的起伏比高溫超導薄膜小，薄膜表面比較均勻平整，對電子穿隧電子顯微鏡比較容易觀察。這類的樣品在降低溫時具有絕緣體金屬轉變以及鐵磁轉變(如圖六)，且在室溫下有巨大的磁阻效應，在磁場下電阻會有巨大的變化(如圖七)。在轉變溫度附近可能存在一個能隙參數，這個能隙參數能夠從電子穿隧顯微鏡的電流電壓曲線來求得。在室溫下我們初步量取了這類樣品的電流電壓曲線，並求出 DOS (Density of states) 對偏壓的圖(如圖八)，這類的樣品在室溫下屬於絕緣體，因此圖中的曲線可能顯示了這類樣品絕緣體的能隙參數、巨大磁阻的機制和成因。目前我們的目標將著重在進行改變溫度的實驗，以觀察電流電壓曲線隨溫度的變化。

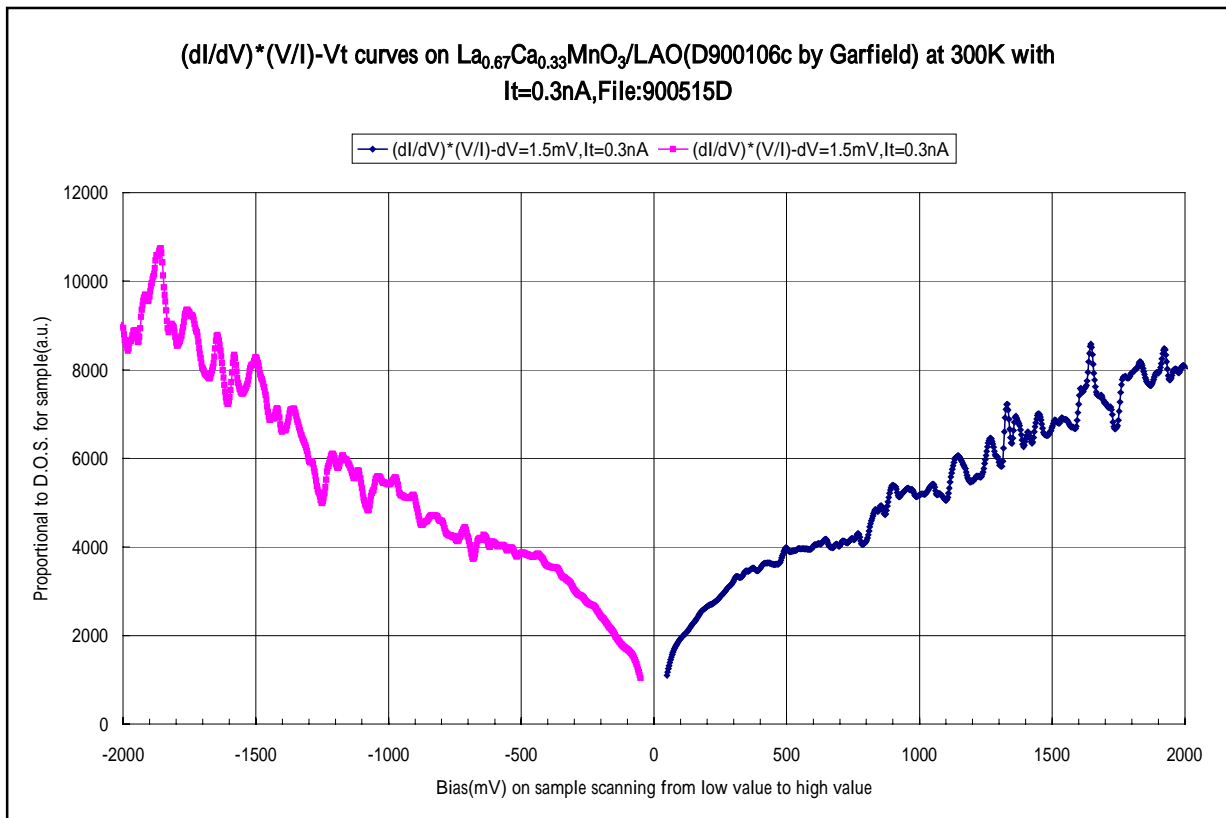


圖六: $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ 樣品的 Magnetization 與電阻對溫度的關係圖

MagnetoResistance Curves for La_{0.7}MnO₃

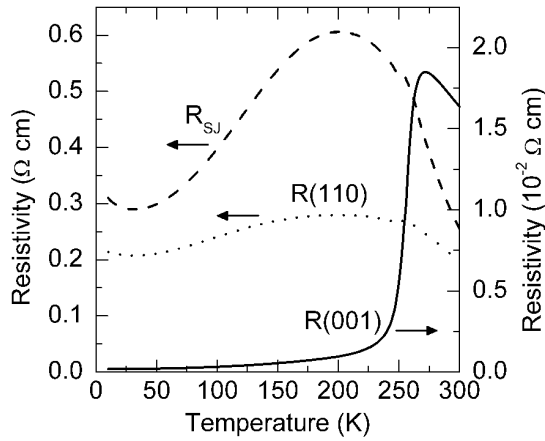
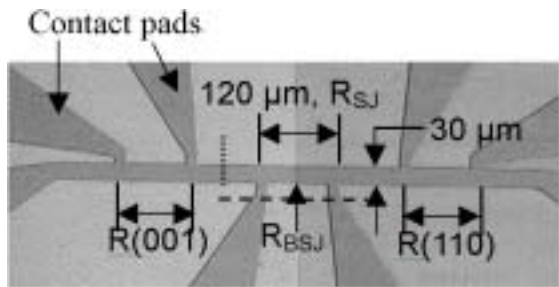


圖七: La_{0.7}MnO₃ 樣品在不同磁場下電阻的變化圖

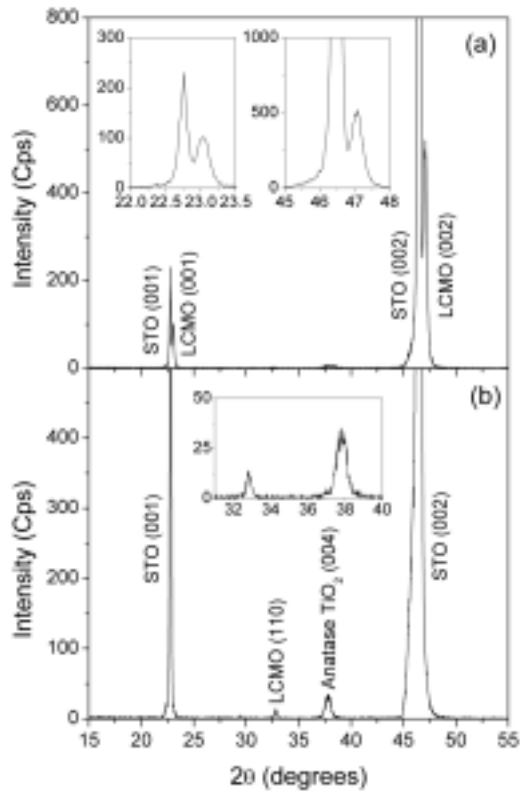


圖八: La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ 樣品在室溫下 DOS 對偏壓變化圖

以二氧化鈦為緩衝層蒸鍍雙軸 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (LCMO) 薄膜界面樣品，量測晶界界面的磁電阻特性，如圖九，並量測 LCMO(001)、LCMO(110)與界面電阻對溫度曲線（圖十）。且由 XRD 的結果（圖十一）可以清楚看出兩邊軸像的不同。



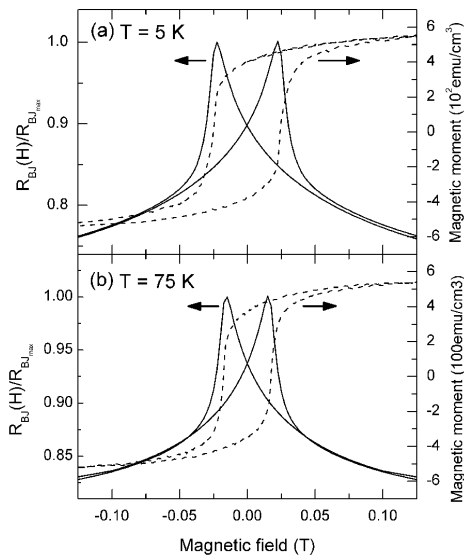
圖十



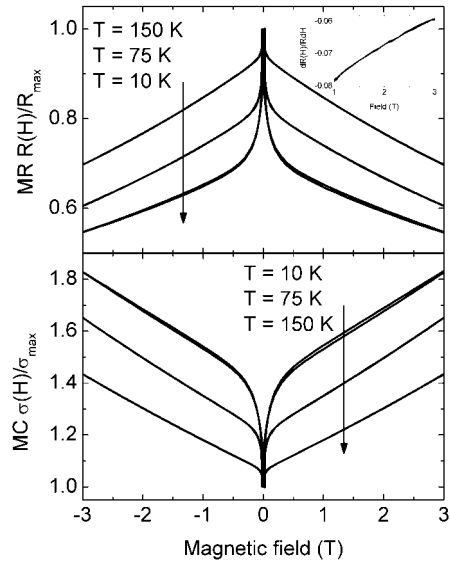
圖九

圖十一

接面的低磁場磁電阻（圖十二）與高磁場磁電阻（十三）明顯有不同的來源。目前理論解釋為低磁場磁電阻由磁區受到磁場改變方向造成電阻降低。而高磁場磁電阻則由於晶界的磁矩在高磁場時才會慢慢翻轉，造成高磁場時電阻隨磁場加大呈接近線性下降。



圖十二



圖十三

圖十四為 LCMO 表面高低影像，圖十五則是同一區域金屬相（暗區）與絕緣相（亮區）在空間上的分佈。

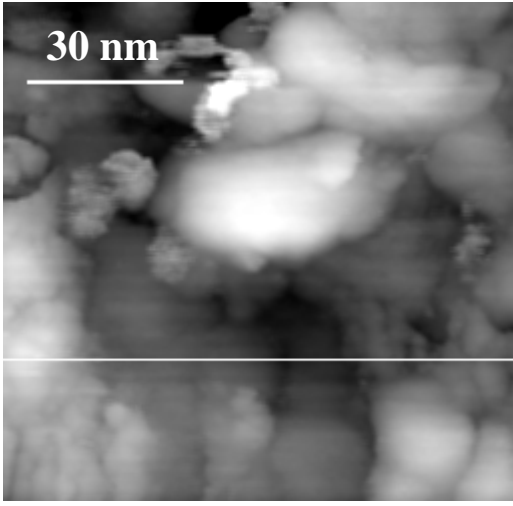
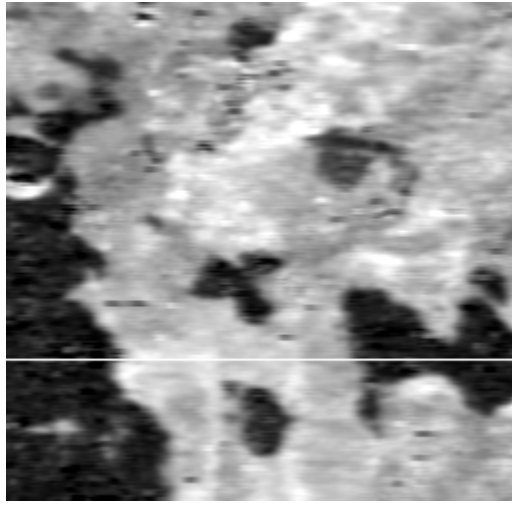


圖 十四



圖十五

參考文獻：

- [1] H. Y. Hwang, S-W. Choeng, N. P. Ong, and B. Batlogg. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996)
- [2] N. D. Mathur, P. B. Littlewood, N. K. Todd, S. P. Isaac *et al.* *Nature* **387**, 266 (1997)
- [3] M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka *et al.* *Science* **285**, 1540 (1999)
- [4] Ch. Renner, G. Aeppli, B. -G. Kim, Yoeng-Ah Soh *et al.* *Nature* **416**, 518 (2002)