

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

子計畫三：超快雷射光電技術應用於超導物理與元件之研究

(3/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2112-M-009-045-

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：吳光雄

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 29 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

子計畫三: 超快雷射光電技術應用於超導物理與元件之研究(3/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2112-M-009-045

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：吳光雄

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 10 月 26 日

目 錄	頁 數
中文計畫摘要 -----	3
英文計畫摘要 -----	4
I、本子計畫綜合概述 -----	5
II、利用飛秒級激發-探測技術研究高溫超導薄膜的特性-----	8
一、研究背景與目的 -----	8
二、實驗系統 -----	12
三、結果與討論 -----	14
3.1 極化飛秒光譜 -----	14
3.2 不同軸向的 YBCO 薄膜量測結果 -----	16
3.3 不同氧含量的(100)YBCO 薄膜量測結果 -----	21
四、本章結論 -----	24
五、參考文獻 -----	26
III、鈮系高溫超導薄膜作為泰拉赫茲輻射源的研究-----	27
一、研究背景與目的 -----	27
二、樣品製備與實驗裝置 -----	28
三、鈮系高溫超導薄膜作為泰拉赫茲輻射源的研究 -----	32
四、本章結論 -----	40
五、參考文獻 -----	41
IV、高溫超導薄膜緩衝層之研究 -----	43
一、研究背景與目的 -----	43
二、脈衝雷射蒸鍍氮化鈦和氧化鈦薄膜的研究 -----	43
三、脈衝雷射蒸鍍 a 軸(100)鈮鉬銅氧/鐳鉬銅氧/(100)鐳鉬鎵氧基板 的研究 -----	78
四、本章結論 -----	90
五、參考文獻 -----	91
V、總結與自評 -----	95
本計畫已發表和即將發表之論文列表-----	97

中文計畫摘要

關鍵詞：飛秒級低溫激發-探測量測、高溫超導元件光學反應、超導光阻開關、光致泰拉赫茲輻射、超導光電物理特性研究、脈衝雷射蒸鍍緩衝層、鈮鉬銅氧/緩衝層/基板結構、(100)鈮鉬銅氧薄膜

在這三年的計畫中，我們利用飛秒級超快雷射光源和極化激發-探測量測技術，來量測分析不同軸向、不同鐳摻雜量及不同氧含量的鈮系高溫超導薄膜，在不同極化光激發-探測下的 $\Delta R/R$ 大小、載子弛緩時間常數、超導能隙和偽能隙等。這些結果，除了對高溫超導能帶結構、古柏對的破壞及準粒子回復成古柏對的過程有進一步的了解外，更首次利用此技術對塊材超導能隙及偽能隙的各向異性行為有嶄新的發現。

本計畫亦研究利用半導體或高溫超導體製作光致泰拉赫茲輻射產生源，並嘗試利用這些電磁輻射源研究高溫超導體的電磁性質，如介電函數、光導係數、穿透深度等隨溫度、頻率的變化情形或超導電流、磁性渦旋結構的分布情形等，已有初步的成果。

在九十年度的計畫中，我們有系統地研究一些高溫超導薄膜緩衝層的特性。這些薄膜對本固態研究群的研究計畫提供了最佳的樣品，其中(100)鈮鉬銅氧/鐳鉬銅氧/(100)鐳鋁鎵氧，供本計畫超快激發探測和泰拉赫茲電磁輻射等量測實驗用；而在氧化鈮薄膜的蒸鍍研究中，我們可以採用不同的鍍膜過程，得到單軸向、單相的氧化鈮薄膜，利用這些薄膜作蒸鍍超導或磁性材料的緩衝層，已有不錯的結果與應用。

英文計畫摘要

Keywords : ultrafast measurement technique, optical response of high T_c superconducting devices (HTSC), hTSC photoresistive switch, optically activated THz radiation, pulsed laser deposition, buffer layer, YBCO/buffer layer/substrate structure, (100) YBCO thin films

In the three-year project, we have developed the polarization-dependent femtosecond pump-probe spectroscopy technique. The signal of $\Delta R/R$ for well characterized (100) and (110) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films at different orientations and different oxygen stoichiometries has been measured and analyzed systemically. The anisotropic properties of carrier relaxation, superconducting gap and pseudogap of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films has been revealed in this study. Therefore, this bulk-sensitive spectroscopy, together with the well-textured samples, serves as an effective probe to quasiparticle relaxation dynamics and gap symmetry of this material.

In the generation and applications of THz radiation, we have built a high frequency modulated free-space electro-optic sampling system to measure the characterizations of THz radiation generated from semiconductor (SI GaAs) and high T_c superconductor ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). We also preliminarily study the high frequency response of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films such as the temperature or /and frequency dependence of the dielectric function, penetration depth, photoconductivity, supercurrent distribution, by using the THz radiation generated from SI GaAs.

We also systemically study the characteristics of various buffer layers for high T_c superconducting thin films prepared by pulsed laser deposition (PLD). The optimum deposition conditions for growing the buffer layers and YBCO/buffer layer structure have been investigated. These samples are required for the research projects of our group. For example, (100)YBCO/PBCO/(100)LaSrGaO₄ has been used for ultrafast pump-probe and THz radiation experiments. Single phase with highly oriented TiO₂ thin films—either rutile or anatase—has been used as a buffer layer in depositing superconducting and colossal magneto-resistance films.

I、本子計畫綜合概述

自1987年高溫超導體發現以來，人們致力於研究這些超導體產生超導的微觀物理機制及其正常態和超導態之性質，並將這些性質運用於超導電子元件和高速偵測器上。由於許多基本性質如電子，聲子弛緩和平衡態超導動力行為等之反應時間在ps範圍或更短，因此需用超快光學技術來研究。

交大電物固態研究群和光電所超快雷射研究群近年來亦從事有關於利用飛秒級激發-探測技術來研究高溫超導薄膜和半導體薄膜之特性。在本計畫中，我們利用飛秒級超快雷射光源和極化激發-探測量測技術，來量測分析在不同溫度下(從 300K 到 20K)，不同氧含量鈮系薄膜 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)、不同鐳摻雜量的鈮系薄膜 ($\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)、c 軸、a 軸和(110)鈮系薄膜等，在不同極化光激發-探測下的 $\Delta R/R$ 大小、載子弛緩時間常數、超導能隙 (superconducting gap) 和偽能隙 (pseudogap) 等。由於我們能製備平面軸向 (in-plane orientation) 純度高達 97 % 的 a 軸鈮系薄膜和平面軸向純度高達 95 % 的(110)鈮系薄膜，所以分別改變激發-探測光的偏極方向，我們可以詳細分析這些量測到的 $\Delta R/R$ ，隨不同軸向和溫度的變化曲線及載子弛緩時間常數隨溫度的變化，得到各向異性的超導能隙和虛能隙的資訊，這是非常重要的結果，雖然對於高溫超導能隙的對稱性問題，大家已具有 d-wave 對稱的共識，且許多精密的量測，包含三晶環 Josephson 接面的 flux quantization 量測、角度解析光子放射光譜 (ARPES) 等均證實此結果。但其他 bulk-sensitive 方法，如超快時間解析技術、非彈性中子散射、磁矩實驗等，卻大部分得到各向同性的 s-wave 對稱性質。對超快時間解析激發-探測技術而言，因為其他研究群未實際量測不同偏極態光入射到(110)YBCO 薄膜和(100) a 軸且平面軸向排列整齊的 YBCO 薄膜(一般 c 軸薄膜的平面軸

向，即 a 和 b 軸，是無法區分的)，所以無法量到各向異性的超導能隙和虛能隙的資訊。而本計畫的量測結果，除了對高溫超導能帶結構、古柏對的破壞及準粒子回復成古柏對的過程有進一步的了解外，更對塊材超導能隙及偽能隙的各向異性行為有嶄新的發現。

泰拉赫茲輻射，其頻率介於微波與可見光之間。在自然界物質中，不論是THz輻射產生源或是材料本身在THz波段的頻率響應，所知甚少，至今仍是一個值得研究的領域。近年來，隨著超快雷射光電技術的進步，其時間解析能力(temporal resolution)愈佳，獲得的訊息愈多，從研究當中也就更能瞭解材料的許多基本性質。如利用短脈衝雷射激發超導物質，使其瞬間產生局部之超導態和正常態共存的現象，可研究此狀態下之弛緩動力行為。利用此超快雷射光脈衝激發材料本身或是薄膜元件，藉由光致電流(Current Surge)效應或是非線性光整流(Optical Rectification)效應，皆可有效地產生THz電磁輻射源。利用時間解析量測所獲得的THz瞬間電場輻射波形，可以得到載子在非平衡狀態下的動力行為。

在本計畫中，我們利用飛秒級超快雷射光激發半導體或高溫超導體製作光致泰拉赫茲輻射產生源，且成功首次利用自由空間電光取樣技術量取高溫超導薄膜在以飛秒脈衝雷射激發下，產生之THz輻射的時域暫態波形。不論是利用半導體(SI-GaAs)或是超導體材料(YBCO)，皆可產生0.1至3~4 THz寬頻輻射，其中心頻率在0.7 THz，半高寬(FWHM)約為1.1 THz。我們完成以鈇銀銅氧高溫超導薄膜作THz輻射源的特性量測，包括改變不同雷射光能量、不同外加偏電流及不同量測溫度下之THz時域瞬變波形。從這些時間解析量測所獲得的THz瞬間電場輻射波形，可以得到載子在非平衡狀態下的動力行為。由結果顯示，在接近臨界溫度時，準粒子的回復時間約為2.5 ps；而在較低量測溫度時，則具有較快的反應時間。

另外，我們亦利用半導體材料產生 THz 輻射源，利用此電磁脈衝波入射高溫超導樣品，量測其高頻響應特性。利用量測的數據，理論上可以得到樣品之介電係數、光導係數、穿透深度等隨溫度、頻率的變化情形。但由於受到雷射輸出功率的限制，產生的 THz 輻射經過高溫超導樣品後，衰減甚快，尤其當樣品處於超導態時，穿透的 THz 輻射與雜訊分布幾乎相近，故分析甚為困難，此部分的研究仍在持續中。

在九十年度的計畫中，我們合併了另一個人計畫，有系統地研究一些高溫超導薄膜緩衝層的特性。緩衝層的材料，包含鈦酸鋇(SrRuO_3 , SRO)、氮化鈦(TiN)、氧化鈦(TiO_2)、鐳鈾銅氧($\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, PBCO)、鈦酸鋇(SrTiO_3 , STO)等，我們利用脈衝雷射蒸鍍在不同的基板上，蒸鍍這些緩衝層和鈾鈾銅氧/緩衝層結構的最佳蒸鍍條件。

這些薄膜對本固態研究群的研究計畫提供了最佳的樣品，包含(001)鈾鈾銅氧/鈦酸鋇/氧化鎂基板、(001)鈦酸鋇/鈾鈾銅氧/鋁酸鋁基板的結構供微波量測實驗用；(100)鈾鈾銅氧/鐳鈾銅氧/(100)鋁酸鋁等雙層結構，供超快激發探測和泰拉赫茲電磁輻射等量測實驗用；(001)鈾鈾銅氧/各種製程之氧化鈦/(100)鈦酸鋇基板雙層結構，供選擇性磊晶成長超導薄膜研究；(100)鋁酸鋁/(100)鈦酸鋇基板-(110)鋁酸鋁/(001)氧化鈦/(100)鈦酸鋇基板之雙軸階梯界面供磁電阻性質研究等。

以下三章將針對飛秒級激發-探測技術研究高溫超導薄膜的特性、鈾系高溫超導薄膜作為泰拉赫茲輻射源的研究和高溫超導薄膜緩衝層之研究三部分作詳細的報告。

II、利用飛秒級激發-探測技術研究高溫超導薄膜的特性

一、研究背景與目的

如前所述，自1987年高溫超導體發現以來，人們致力於研究這些超導體產生超導的微觀物理機制及其正常態和超導態之性質，並將這些性質運用於超導電子元件和高速偵測器上。由於許多基本性質如電子，聲子弛緩和平衡態超導動力行為等之反應時間在ps範圍或更短，因此需用超快光學技術來研究。光激發超導體(photoexcitation of superconductor)之研究近二十年來一直持續在進行。而且隨著短脈衝雷射技術之改進，其時間解析能力(temporal resolution)愈佳，獲得的訊息愈多，從研究中也就能更了解超導的物理機制。例如：早在1974年，就有人利用脈衝寬度在ns或ps之雷射脈衝激發金屬超導體，使其瞬間產生局部之超導態和正常態共存的現象，研究此狀態之弛緩動力行為(relaxation dynamics) [1]，但由於其時間解析力不足以分析快速的弛緩行為，故了解的物理機制有限。1985年，成熟的碰撞脈衝鎖模染料雷射(Colliding Pulse M-L Dye Laser)之建立[2,3]，可產生數十飛秒(fs)之雷射脈衝，使得快速量測之時間解析力大為提升。在這期間，將fs雷射脈衝入射至各種金屬或金屬超導體，並量測瞬間反射率和穿透率之改變，以研究其不平衡加熱(nonequilibrium heating，即瞬間之電子溫度和晶格溫度不相等)後之弛緩動力行為是非常熱門的研究問題[3,4,5]，也使我們能準確計算這些金屬之電子和聲子耦合(electron-phonon coupling)強度和費米能階(Fermi level)之位置等問題。

交大電物固態研究群和光電所超快雷射研究群近年來亦從事有關於利用飛秒級激發-探測技術來研究高溫超導薄膜和半導體薄膜之特性。在超導體研究方面，我們是利用光學測量法來量測超導薄膜受飛秒級脈衝光激發後其載子弛緩的行為。在時間解析的激發-探測實驗中，當脈衝雷射入射至超導體時，首先激發一些電子-電洞對 (electron-hole pairs)，接著他們藉由電子-電子、電子-聲子散射產生許多非平衡態的準粒子(quasiparticles)，同時迅速弛緩至費米能階附近。在一開始產生準粒子的倍增過程大約只有100 fs，然而在弛緩過程的最後一個階段，因為在費米能階附近有能隙產生，阻礙了準粒子的弛緩，使準粒子累積在能隙之上，進而造成材料介電係數改變。此時再利用另一道能量較弱的脈衝雷射，即可量測到樣品瞬時穿透率或反射率的改變。

對於室溫的量測結果，我們可以利用電腦做反射率($\Delta R/R$)或穿透率($\Delta T/T$)隨時間變化的曲線適配，算出載子-聲子耦合強度及熱載子的弛緩行為等參數。另外，費米能階的位置則可利用熱調制模型(thermomodulation model)加以解釋[6-8]。然而當溫度靠近 T_c 時，造成這種非平衡動力行為的因素則變得非常複雜[9-13]。其中包括費米能階附近態密度的急劇改變[11]、準粒子(quasiparticles)的產生和遲緩[9]、超導能隙(superconducting gap)[12]或偽能隙(pseudogap)的開展[13]等效應的貢獻。直至目前為止，非平衡態超導動力行為和光學反應間的關係仍未被清楚的解釋。例如：Reitze等人指出，當用2eV的激發及探測光源量測滿氧的YBCO薄膜時，因為光子能量接近費米能階(E_f)和銅UHB (upper Hubbard band, E_d)間的差，所以在溫度低於 T_c 時的反射率($\Delta R/R$)變化大小及正負號無法用簡單的二流體模型(two-fluid model)解釋。而且超導態的光學弛緩過程不僅僅只包括準粒子的產生與再結合。另外，最近有研究[13]顯示，用1.5eV的探測光對滿氧YBCO薄膜所做的量測，不管在室溫或降至20K的反射率

($\Delta R/R$)隨時間變化都為同號。這結果指出，當探測光源接近 $E_f - E_d$ 時，一定還有其他的機制造成負號的反射率($\Delta R/R$)變化。

詳細分析這些量測到的曲線，可以得到 $\Delta R/R$ 大小隨溫度的變化及載子弛緩時間常數隨溫度的變化。從其變化趨勢中我們可以得到兩個不同的超導能隙(energy gap) [14]，一個為隨溫度變化的超導能隙(T-dependent collective gap, $\Delta_c(T)$)，另一個則是不隨溫度變化的超導能隙(T-independent pseudogap, Δ_p)。以對數座標表示的 $\Delta R/R$ 曲線清楚顯示載子在弛緩的過程中有兩個時間尺度存在(註：事實上，另有一更長(~ns)的弛緩時間常數，為熱傳導至基板之弛緩時間，不過在ps範圍內，此弛緩時間可暫不考慮)，也就是這兩個不一樣的弛緩過程是由不同的物理機制所主導。對於反射率隨時間變化的實驗曲線可以簡單的用下式表示[13]:

$$\frac{\Delta R}{R}(t) = A(t)e^{-t/t_A} + B(t)e^{-t/t_B} \quad \text{-----} \quad (1)$$

t_A 表示會隨溫度(T)變化的遲緩時間， t_B 則表示與溫度無關之遲緩時間，而(1)式中的係數

$$A(T) = \frac{e_I / (\Delta_c(T) + k_B T / 2)}{1 + \frac{2n}{N(0)\hbar\Omega_c} \left(\sqrt{\frac{2k_B T}{p \Delta_c(T)}} \right) e^{-\Delta_c(T)/k_B T}} \quad \text{-----} \quad (2)$$

其中 e_I 是入射的激發雷射脈衝在每單位晶胞之能量密度， n 是與準粒子作用的聲子模(phonon modes)數目， $N(0)$ 是態密度(density of states)， Ω_c 則是典型的截止頻率。同樣

$$B(T) = \frac{e_I / \Delta_p}{1 + \frac{2n}{N(0)\hbar\Omega_c} e^{-\Delta_p/k_B T}} \quad \text{-----} \quad (3)$$

由(2)、(3)式可知， $A(T)$ 中含有一個與溫度變化有關的變數，即能隙 $\Delta_c(T)$ (T-dependent collective gap)，而 $B(T)$ 則對應到一與溫度無關的能隙 Δ_p (T-independent pseudogap)。若能在不同溫度、對不同超導薄膜，精確量出這兩個弛緩時間常數，利用(1)式即可求出 $\Delta_c(T)$ 、 Δ_p 這兩個不一樣的超導能隙。對於超導機制將有更進一步的了解，因此是個值得繼續深入研究的問題。

在本計畫中，我們使用更穩定的超快雷射系統，對於從摻雜不足(underdoped)這類超導體到最佳摻雜(optimally doped)的超導體，進行一系列完整而有系統的實驗。如此我們便可經由 $\Delta R/R$ 大小隨溫度的變化曲線及載子弛緩時間常數隨溫度的變化曲線，利用(1)式精確求出各種超導薄膜的超導能隙(superconducting energy gap)和偽能隙(pseudogap)。另外利用交大電物系固態實驗室的雷射鍍膜技術，可成長各種不同晶軸取向的薄膜(如c軸垂直或平行基板平面)或其他缺氧高溫超導薄膜。我們亦可以分析不同軸向、不同極化光下的 $\Delta R/R$ 大小、載子弛緩時間常數及超導能隙等。這些結果，對於高溫超導物理機制、能帶結構和載子弛緩行為的了解有很大的貢獻。

二、實驗系統

圖 1 為飛秒級激發-探測系統圖，光源為奧地利 Femtolaser 公司生產的鎖模鈦-藍寶石雷射。其輸出的脈衝寬度可低至 20 fs，重複率為 75MHz，而波長為 800nm。目前此雷射的激發光源為氫離子雷射。利用分光鏡將脈衝雷射光束分成較強的激發光及較弱的探測光。其中探測光經過一時間延遲器，以控制探測光脈衝與激發光脈衝間的時間延遲。此外，激發光以大約 $< 5^\circ$ 的角度入射樣品；而探測光則以近乎垂直的角度入射樣品。經樣品反射的探測光變化則由光二極體偵測，再利用鎖相放大器將信號取出。低溫的量測則將樣品置於低溫設備中，光經由光窗入射至樣品並經由光窗反射或穿透。

我們建立一套高頻調制(~ 100 kHz)的激發-探測系統，採用聲光晶體調制來取代機械截波器。但採用聲光晶體最大的問題是鎖模雷射脈衝通過長達 6 公分的晶體時，脈衝寬度會嚴重變寬(>1000 fs)，而失去超短脈衝的意義。解決的方法是在光的路徑中加 prism 組合，以便補償加聲光晶體造成的群速色散(GVD)，聲光晶體調制器是加在激發的光徑中，但相同材質的晶體(PCC)亦加在探測的光徑中，以便使激發-探測的雷射脈衝維持相同。鎖相放大器目前仍採用低頻鎖相放大器(~ 100 kHz, SRD 530)，估計經如此改進的激發-探測系統， $\Delta R/R$ 的改變在 10^{-5} 以下時仍可偵測。

本實驗系統最大的特點是激發光及探測光之偏振可藉由光徑上之極化片和二分之一波片獨立調整(Φ_1, Φ_2)，此外亦可轉動樣品改變入射光的角度(θ)，如圖 2 所示。藉由上述的設計，我們可以量測樣品上任意晶軸方向的飛秒光譜[15]。

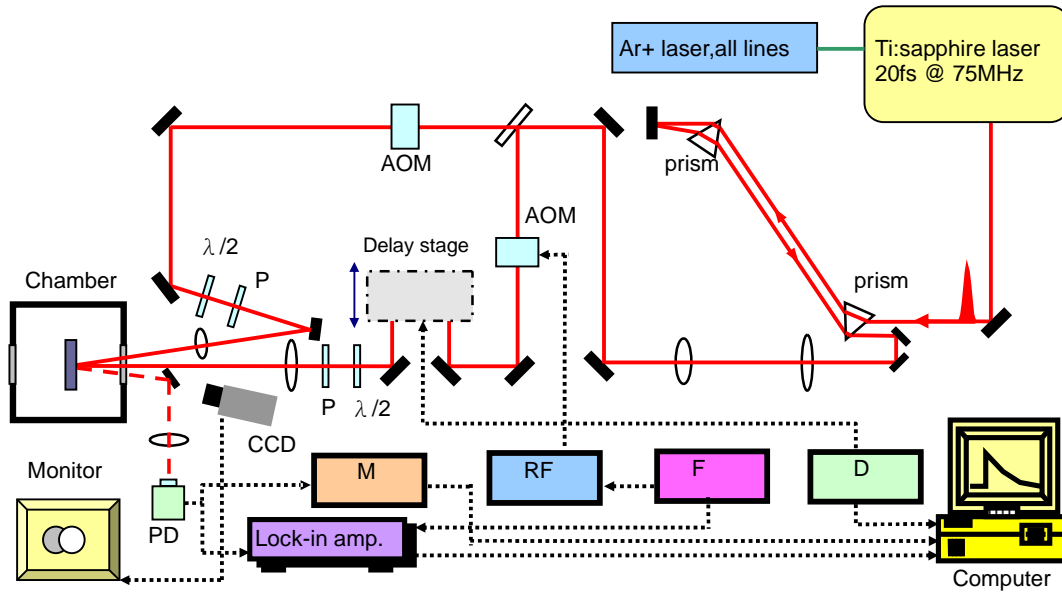


圖 1 近紅外激發探測光譜實驗系統示意圖。 AOM: 聲光調制器, P: 偏振片, CCD: 監視器, PD: 光偵測器, M: 多功能電錶, RF: 射頻驅動器, F: 信號產生器, D: 延遲控制器。

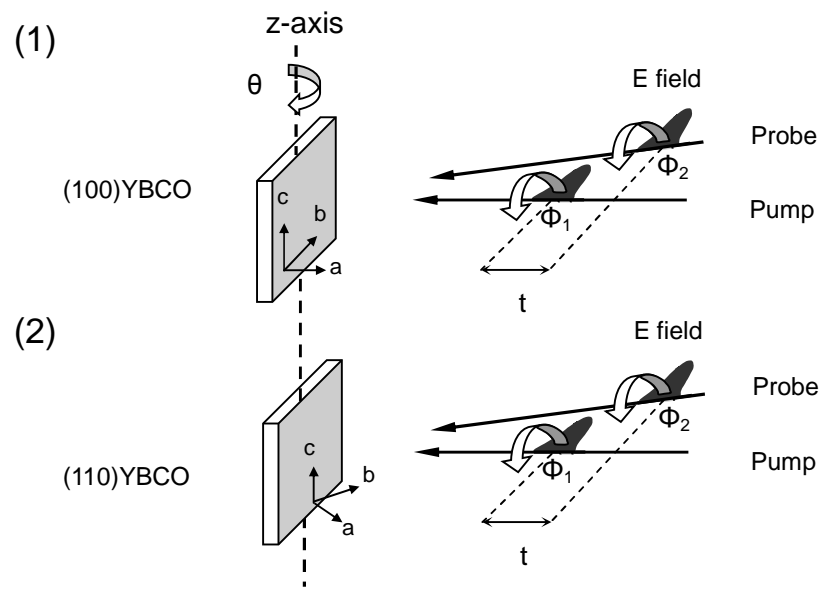


圖 2 極化激發-探測實驗示意圖。 Φ_1 (Φ_2): 激發光(探測光)偏振和 (1) b 軸; (2) a-b 平面的夾角。 θ : 激發光(或探測光)偏振和樣品表面之夾角。 t : 激發光脈衝和探測光脈衝間之時間延遲

三、結果與討論

3.1 極化飛秒光譜

圖 3 顯示激發光及探測光在不同偏振組合下對(100)YBCO 薄膜量測的飛秒光譜。當激發光及探測光偏振皆平行 b 軸時， $\Delta R/R$ 的變化強度最大(實心方框)，此時若固定探測光的偏振，而將激發光的偏振平行 c 軸，信號則迅速衰減(實心圓)。一旦激發光及探測光偏振皆平行 c 軸時，信號將大量衰減近一個數量級(空心方框)，同樣的，若固定探測光的偏振平行 c 軸，而將激發光的偏振平行 b 軸，信號則略為下降(空心圓)。上述結果與 Stevens 等人[16]利用 YBCO 單晶得到的結果一致。為確定上述 $\Delta R/R$ 隨偏振的變化是來自於樣品本身的各向異性，我們另外對樣品表面為各向同性的(001)YBCO 薄膜(單位晶胞的 a、b 軸在平行基板的平面上是隨機排列的，沒有特定的方向性)進行量測，如圖 3 的插圖。不管激發光及探測光的偏振是互相平行或互相垂直，皆得到相似的結果。

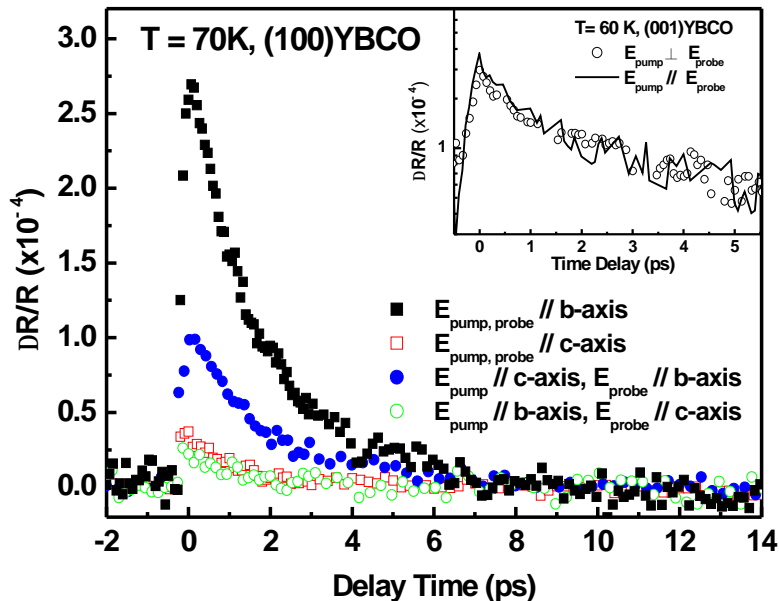


圖 3 (100)YBCO 薄膜($T_c = 89.7$ K)的 $\Delta R/R$ 量測結果。插圖：(001) YBCO 薄膜($T_c = 90.4$ K) 的 $\Delta R/R$ 量測結果。

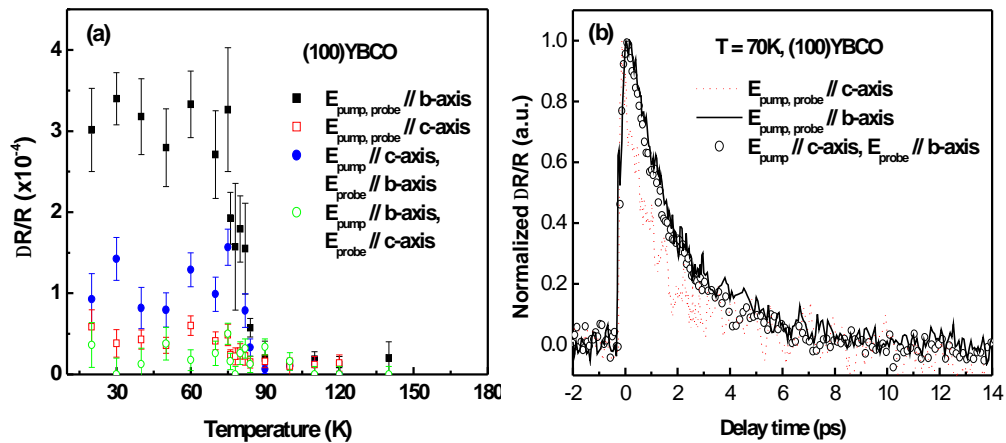


圖 4 (a)激發光與探測光在不同偏振組合下，(100)YBCO 薄膜 $\Delta R/R$ 隨溫度之變化。(b)將圖 3 的結果歸一化後做比較。

另外從 $\Delta R/R$ 隨溫度的變化也可看出極化飛秒光譜有解析各向異性樣品之能力，如圖 4(a)。只要探測光的偏振平行 b 軸，在溫度低於 T_c 時， $\Delta R/R$ 都出現躍升的現象；相反的，若探測光的偏振平行 c 軸，則 $\Delta R/R$ 隨溫度沒有顯著的變化。圖 4(b)則是將圖 3 的結果歸一化後做比較，不論激發光的偏振在什麼方向，只要探測光的偏振固定就是探測到同樣的準粒子遲緩過程(實線與空心圓)。如果探測光的偏振轉至平行 c 軸，則探測到沿 c 軸的準粒子弛緩過程(點線)，其弛緩時間小於沿 b 軸的準粒子弛緩時間。

總結上述結果，我們可以判斷激發光和探測光在激發-探測過程中扮演的角色。沿不同晶軸方向的準粒子弛緩行為，可藉由探測光的偏振方向來選擇探測；而激發光的偏振方向只影響 $\Delta R/R$ 信號的大小，不影響 $\Delta R/R$ 中所包含的訊息，如準粒子弛緩時間。為了取得最好的訊雜比，之後的實驗皆採用激發光及探測光的偏振同時平行待測晶軸方向。

3.2 不同軸向的 YBCO 薄膜量測結果

圖 5 顯示 b、c 軸及 ab 對角線在不同溫度下 $\Delta R/R$ 的變化。在 c 軸上，從室溫到 30K 並沒有量測到顯著的變化；然而當溫度低於 T_c 時，b 軸上的 $\Delta R/R$ 出現劇烈變化；另外 ab 對角線上的 $\Delta R/R$ 也在低溫時出現較明顯的變化，有趣的是 $\Delta R/R$ 的大小在溫度高於樣品的臨界溫度(T_c)時就開始緩慢的增加，並不像 b 軸在低於 T_c 時才急劇增加，如圖 6 [17]。

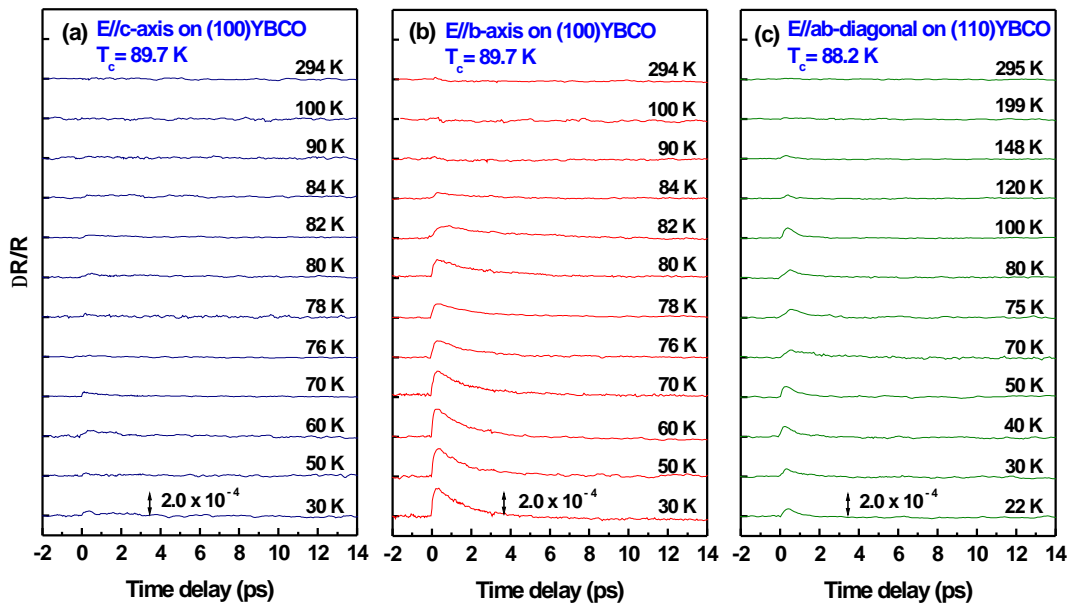


圖 5 $\Delta R/R$ 在不同溫度下的變化；(a) 沿 c 軸，(b) 沿 b 軸，兩者在同一塊(100) YBCO 薄膜上作量測，(c) ab 對角線則利用(110) YBCO 薄膜作量測。

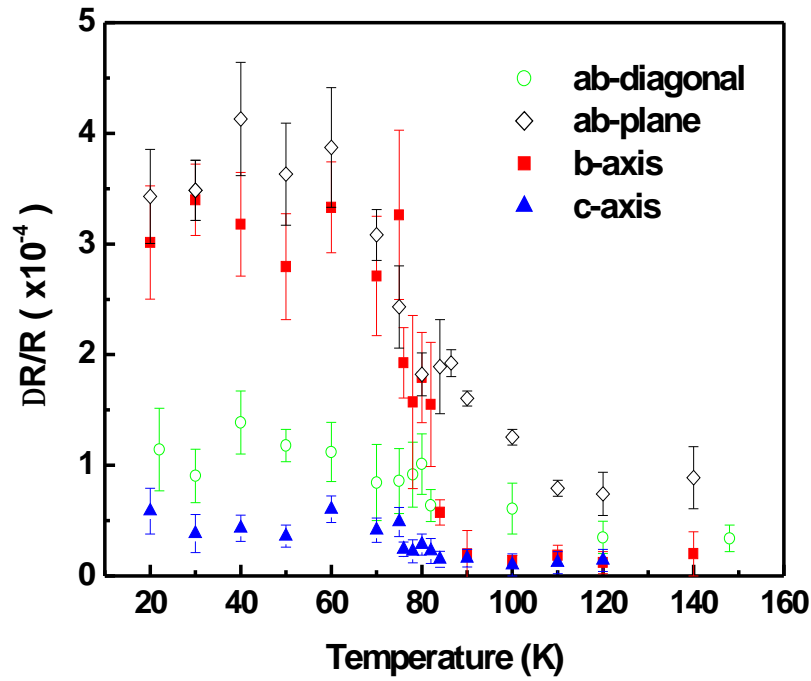


圖 6 $\Delta R/R$ 大小在不同軸向上隨溫度的變化。

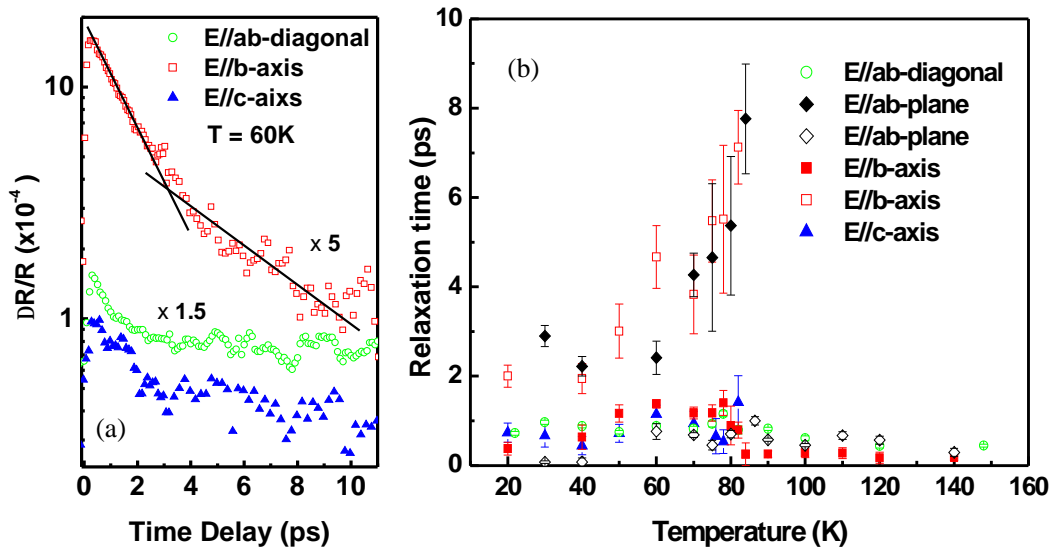


圖 7 (a) 在 60K 時不同軸向的 $\Delta R/R$ 。(b) 準粒子在不同軸向之弛緩時間隨溫度的變化，這些弛緩時間是利用式 1 適配圖 5 中的實驗數據而得。

為了清楚比較準粒子在三個軸向上弛緩的行為，我們將 60K 的 $\Delta R/R$ 曲線一起畫在圖 7(a) 的對數座標上，圖中沿 b 軸的 $\Delta R/R$ 清楚展現兩個遲緩時間(也就是兩個斜率)[13、18]，而沿 b 軸或 ab 對角線只有一個弛緩時間。這結果強烈顯示準粒子在 YBCO 中的弛緩過程是有方向性的。圖 7(b) 清楚的揭示這個現象：當溫度低於 T_c 時，沿 b 軸弛緩的準粒子會比正常態時多出一個較慢的弛緩過程(τ_2 大約數個皮秒，ps)，而且越接近 T_c 時越大。這是由於超導能隙在接近 T_c 時變得比較小，導致準粒子回覆成古柏對的效率變差[13、14]，因此使這個與超導能隙有關的長弛緩時間在接近 T_c 時呈現發散的情形。但不管是沿 c 軸或 ab 對角線皆只有一個較快的弛緩時間(τ_1 大約次皮秒，sub-ps)。

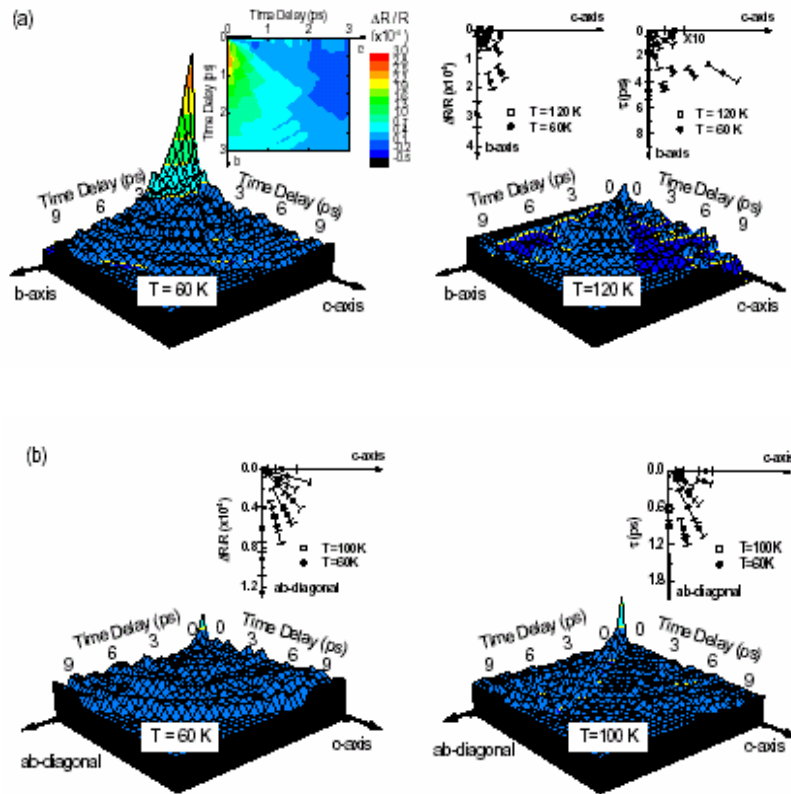


圖 8 (a) bc 平面上 $\Delta R/R$ 的三維分布。插圖為 60K 的 $\Delta R/R$ 二維平面分布圖及 $\Delta R/R$ 大小和準粒子弛緩時間的量化數值 (b) ab-對角線-c 平面上 $\Delta R/R$ 的三維分布。插圖 $\Delta R/R$ 大小和準粒子弛緩時間的量化數值

另外我們亦分析對(001)YBCO 薄膜的量測結果，在 ab(銅氧)平面上也觀察到類似 b 軸的兩個弛緩時間，同樣的因為(001)薄膜的 a、b 軸在平行基板的平面上是隨機排列的，沒有特定的方向性，因此無法解析出各個軸向上的準粒子弛緩行為，而只能獲得銅氧平面上各個軸向的平均結果。

在了解幾個特殊軸向的行為後，我們想進一步從”線”擴展到”面”。因此利用調整光偏振(圖 2 中的 Φ_1, Φ_2 ，同時固定 $\theta = 0^\circ$)及樣品角度(圖 2 中的 θ ，同時固定 Φ_1 或 $\Phi_2 = 0^\circ$)的設計，我們可以觀察幾個特殊平面上的準粒子弛緩行為，如圖 8 的 bc 平面和 ab-對角線-c 平面。當樣品溫度(60K)小於 T_c 時，在 b 軸附近可量測到較大的 $\Delta R/R$ 變化(如圖 8(a)及其插圖)。一旦偏離 b 軸， $\Delta R/R$ 大小則迅速遞減，同時準粒子的弛緩時間 τ_2 也不斷增加，從 ~ 4.7 ps 到 ~ 6.5 ps。直到接近 c 軸時， $\Delta R/R$ 降至最小，且 τ_2 消失只剩一個弛緩過程 τ_1 。然而在正常態時，除了沒有特別的變化外，也只觀察到一個準粒子的弛緩過程(如圖 8(a)及其插圖)。另外在 ab-對角線-c 平面上，不管超導態或正常態皆無特別的變化。這顯示超導能隙的分布是有強烈的各向異性且集中在 b 軸附近，而在 ab-對角線-c 平面上則沒有探測到超導能隙的存在。

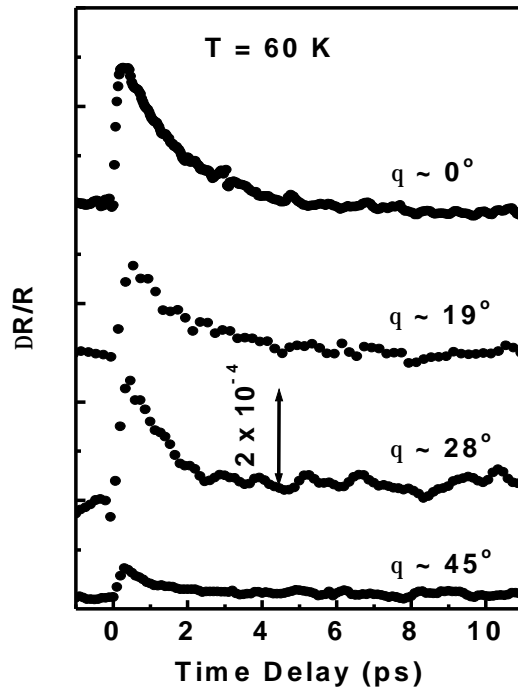


圖 9 在 ab 平面上不同晶軸方向的 $\Delta R/R$ 。除 $\theta \sim 45^\circ$ 是利用 (110) YBCO 薄膜量測外，其餘皆是利用 (100) YBCO 薄膜量測的。

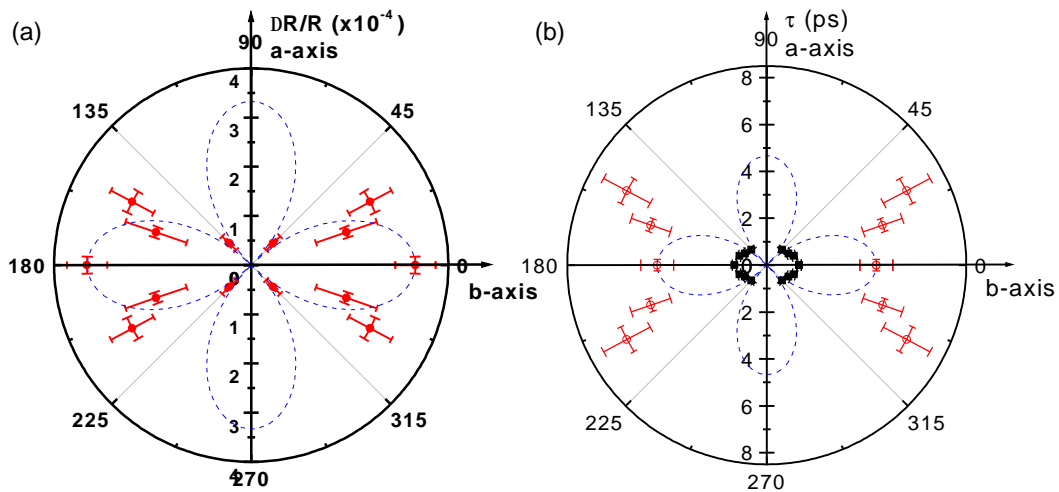


圖 10 在 ab 平面上 60K 時 (a) $\Delta R/R$ 大小及 (b) 準粒子弛緩時間隨角度的分布， τ_1 (實心方框) 較快的弛緩時間， τ_2 (空心圓) 較慢的弛緩時間。虛線為 $d_{x^2-y^2}$ 的對稱性，同時對 (a) $\Delta R/R$ 大小和 (b) τ_2 歸一化。

如果固定 Φ_1 (或 Φ_2) = 0° ，改變圖 2 中的 θ 角，我們可以探測超導能隙在 ab 平面上的分布。圖 9 顯示不同 θ 角的量測結果。定量的分析如圖 10， $\Delta R/R$ 大小是沿著 $d_{x^2-y^2}$ 的對稱性(圖 10 中的虛線)分布，在 b 軸時最大而 ab 對角線時最小。另外除了 ab 對角線外，皆有觀察到較長的準粒子弛緩時間，而且隨著離 b 軸越遠弛緩時間越長。這原因為超導能隙的縮小使得準粒子回覆成古柏對的效率變差，因此這結果強烈顯示 YBCO 的超導能隙對稱性為 $d_{x^2-y^2}$ 。又因為 800 nm 的光在 YBCO 的穿透深度大約 100nm，所以我們得到的 $d_{x^2-y^2}$ 對稱性為塊材本身的特性非樣品的表面特性[15]。

3.3 不同氧含量的(100)YBCO 薄膜量測結果

為避免不同樣品間的差異，我們利用參考資料[19]中的方法在同一塊樣品上進行氧含量的控制。如此得到之結果必然完全來自於樣品中氧含量的差異，而沒有其他因素的干擾。圖 11 和圖 12 為不同氧含量下沿 b 軸和 c 軸的量測結果。在最佳摻雜時，沿 b 軸的 $\Delta R/R$ 都為正號。一旦進入摻雜不足的區域， $\Delta R/R$ 在溫度低於 T_c 時額外出現負的變化。而完全缺氧時，所有溫度的 $\Delta R/R$ 都為負號。這些結果與我們之前在(001)YBCO 薄膜的量測結果類似[20]。另外沿 c 軸的 $\Delta R/R$ 變化在不同氧含量時都較小。

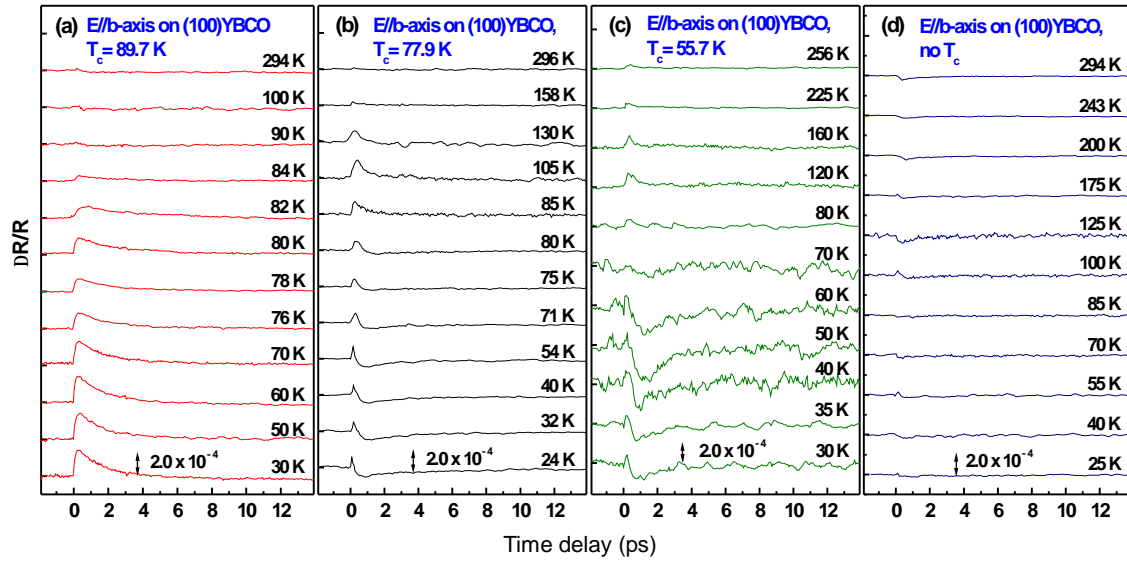


圖 11 不同氧含量及不同溫度下沿 b 軸的 $\Delta R/R$ 。

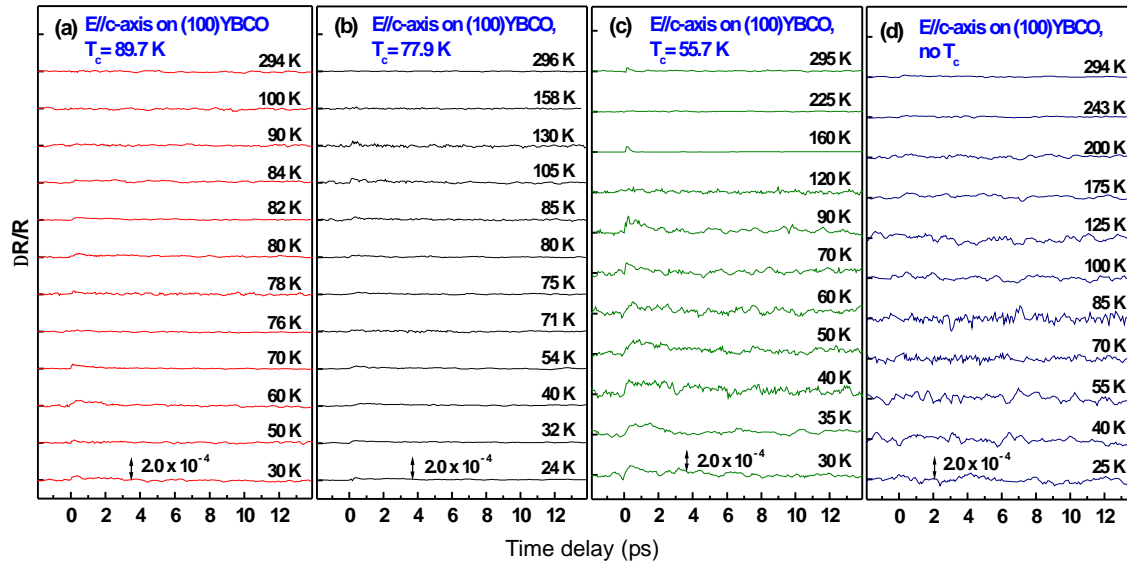


圖 12 不同氧含量及不同溫度下沿 c 軸的 $\Delta R/R$ 。

利用式 2 及式 3 適配 $\Delta R/R$ 大小隨溫度的變化，我們可以求出超導能隙及偽能隙的大小，如圖 13。由(001)YBCO 薄膜得到的結果必須結合式 2 及式 3 才能完整適配，而沿 b 軸的變化只需要式 2 即可適

配的很好，同樣的沿 ab 對角線的變化只需要式 3 即可適配的很好。上述結果清楚顯示(001)YBCO 薄膜的結果，因為 a、b 軸在平行基板的平面上是隨機排列的，沒有特定的方向性，因此是 b、a 軸及 ab 對角線的合成結果。這是第一次利用特殊晶軸取向薄膜區分出 ab 平面上的超導能隙及偽能隙。

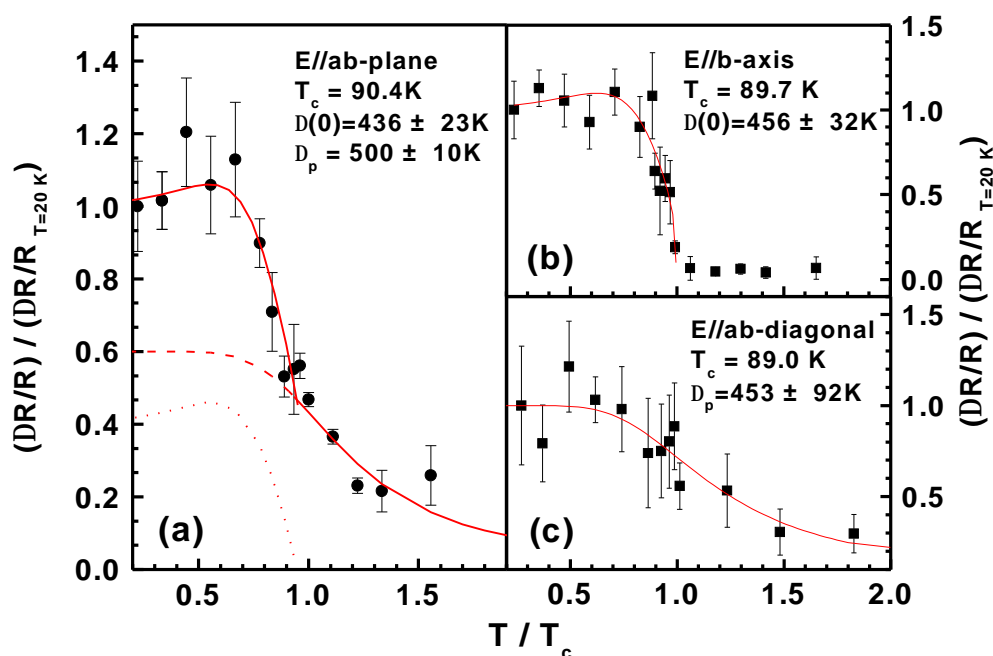


圖 13 歸一化的 $\Delta R/R$ 隨溫度的變化。(a) (001) YBCO 薄膜 (b) 沿(100) YBCO 薄膜的 b 軸 (c) 沿(110) YBCO 薄膜的 ab 對角線。圖中實線、虛線及點線分別為式 2 或式 3 的適配結果。

藉由同樣的方法，我們可以求出不同氧含量時的超導能隙及偽能隙，標示於圖 14。在最佳摻雜區域，超導能隙的對稱性為 $d_{x^2-y^2}$ ，而偽能隙的對稱性為 d_{xy} 。然而一旦進入摻雜不足的區域，偽能隙的對稱性就不再是 d_{xy} ，而超導能隙的對稱性仍為 $d_{x^2-y^2}$ 。以上結果顯示偽能隙的對稱性會隨 YBCO 的氧含量而改變。

四、本章結論

我們已成功建立一套具有樣品軸向及時間解析的激發-探測系統。藉由對極化飛秒光譜的研究分析，我們充分了解激發光及探測光在光譜中所扮演的角色與其背後的物理意義。瞬時反射率變化的量測結果亦與我們所預測的飛秒吸收過程及載子弛緩機制相吻合。利用這種具塊材靈敏度的光譜及配合晶軸取向良好的薄膜，我們可以有效探測到不同軸向的準粒子遲緩動力行為。從瞬時反射率變化大小及其特徵弛緩時間的顯著各向異性，表示在不同晶軸方向和空間平面上之弛緩過程有本質上的不同。進一步透過軸向相依的分析，銅氧化物超導體中的塊材超導能隙自然呈現 d -波對稱性。我們在同一片(100)鉕銀銅氧樣品上，量測 b 軸上不同氧含量時瞬時反射率隨溫度的變化。從瞬時反射率隨溫度變化的分析，我們發現塊材超導能隙是不隨氧含量變化而改變的 $d_{x^2-y^2}$ -波對稱性；而塊材偽能隙會隨氧含量變化而改變其對稱性，也就是說，從最佳摻雜區的 d_{xy} -波對稱性變成摻雜不足區的 $d_{x^2-y^2}$ -波對稱性。

在最佳摻雜區，我們觀察到超導能隙最大處就是偽能隙的節點，反之偽能隙最大處就是超導能隙的節點。假設偽能隙是由某種擾動(fluctuations)造成；超導能隙仍遵守 BCS 理論。則擾動最大處使得準粒子無法感受到費米面附近微弱的凝結力而形成穩定的古柏對。因此只要擾動減小，使得更多準粒子可以形成穩定的古柏對，即能隙變大。然而在摻雜不足的區域，偽能隙由 d_{xy} 對稱旋轉 45 度逐漸變成與超導能隙互相重合，此時偽能隙在 a 軸或 b 軸上造成的擾動增加，使得形成古柏對的準粒子變少，超導能隙自然變小，因此造成臨界溫度的下降。關於這些重要的結果，我們尚須進一步確認，也是未來計畫的重點之一。

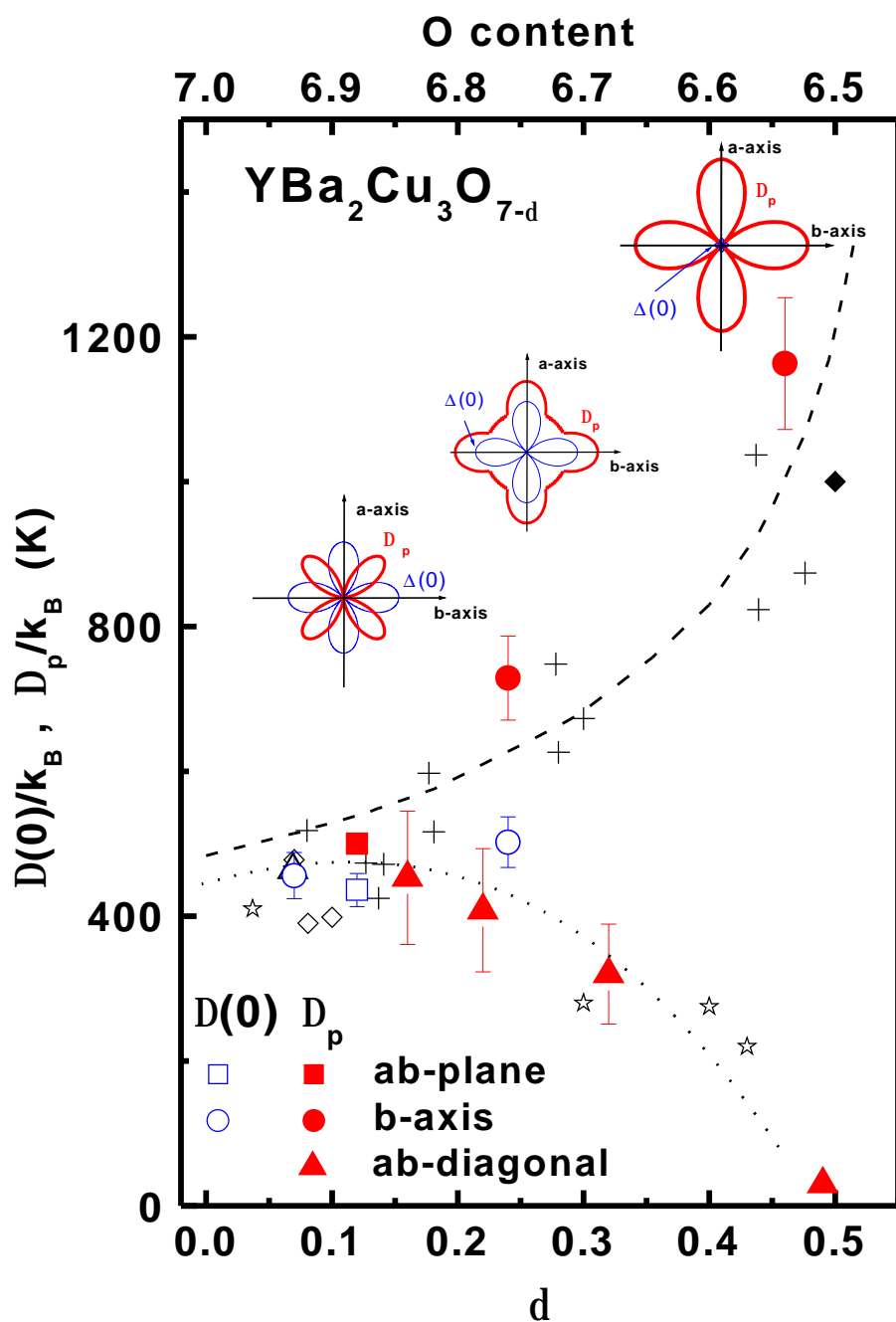


圖 14 超導能隙(空心符號)及偽能隙(實心符號)隨 YBCO 氧含量的變化。十字及空心菱形符號為 Demsar 等人的飛秒光譜實驗結果[13]。空心倒三角及實心菱形為穿隧實驗的結果 [21, 22, 23]。空心星號則為微波穿透深度的實驗結果[24, 25]。插圖標示超導能隙(細線)及偽能隙(粗線)的對稱性。

五、參考文獻

1. R. Sobolewski, *et al.*, Phys. Rev. **B 33**, 4604 (1986).
2. "Picosecond Phenomena" and "Ultrashort Phenomena" series 1-7, Springer-Verlag, 1978-1990.
3. R. W. Schoenlein, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **58**, 1680 (1987).
4. S. D. Brorson, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2172 (1990).
5. K. M. Yoo, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **56**, 1908 (1990).
6. R. W. Schoenlein, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **58**, (1987) 1680.
7. D. W. Face, *et al.*, IEEE Trans. on Magn. **27** (1991) 1556.
8. S. D. Brorson, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2172.
9. S. G. Han, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 2708.
10. T. Gong, *et al.*, Phys. Rev. **B 47** (1993) 14495.
11. D. H. Reitze, *et al.*, Phys. Rev. **B 46** (1992) 14309.
12. A. Frenkel, *et al.*, Phys. Rev. **B 54** (1996) 1355.
13. J. Demsar, *et al.*, Rev. Lett. **82** (1999) 4918.
14. V. V. Kabanov, *et al.*, Phys. Rev. **B 59**, 1497 (1999).
15. C. W. Luo, *et al.*, submitted to Phys. Rev. Lett. (2003).
16. C. J. Stevens, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2212 (1997).
17. C. W. Luo, *et al.*, J. Low Temp. Phys., **131**, 767 (2003).
18. T. Örd, *et al.*, Physica C **331**, 13 (2000).
19. K. H. Wu, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 4346 (1998).
20. K. H. Wu, *et al.*, Chinese Journal of Physics **38**, 279 (2000).
21. I. Maggio-Aprile, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2754 (1995).
22. D. Racah, *et al.*, Physica C **263**, 13 (1996).
23. 國立交通大學電子物理研究所 博士論文，高榮泰，1997.
24. C. Panagopoulos, *et al.*, Phys. Rev. **B 57**, 13422 (1998).
25. Y. S. Gou, *et al.*, Physica C **364**, 408 (2001).

III、釵系高溫超導薄膜作為泰拉赫茲輻射源的研究

一、研究背景與目的

泰拉赫茲(Terahertz, $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$)輻射其頻率介於微波與可見光之間。在自然界物質中，不論是 THz 輻射產生源或是材料本身在 THz 波段的頻率響應，所知甚少，至今仍是一個值得研究的領域。近年來，隨著超快雷射光電技術的進步，目前超快雷射光脈衝寬度已可達飛秒級，而利用此超快雷射光脈衝激發材料本身或是薄膜元件，藉由光致電流(Current Surge)效應或是非線性光整流(Optical Rectification)效應，皆可有效地產生 THz 電磁輻射源。

目前，有關於高溫超導材料的快速光反應動力行為研究，即以飛秒脈衝光激發高溫超導體以研究其非平衡態下其準粒子的動力行為，已經成為眾人關注的研究題材。如利用飛秒脈衝雷射激發超導物質，使其瞬間產生局部之超導態和正常態共存的現象，由量測瞬間反射率和穿透率之改變，可研究此狀態下之弛緩動力行為[1-4]。另外，利用電光取樣量測方式，引入一飛秒脈衝光於外加直流電流的超導微橋樣品中，可觀測到反應時間為皮秒範圍的電場脈衝訊號[5,6]。因此，結合次皮秒電磁脈衝波相關自由空間之產生和偵測的量測技術，將可使用高溫超導薄膜來製作成為泰拉赫茲輻射產生源[7-9]。

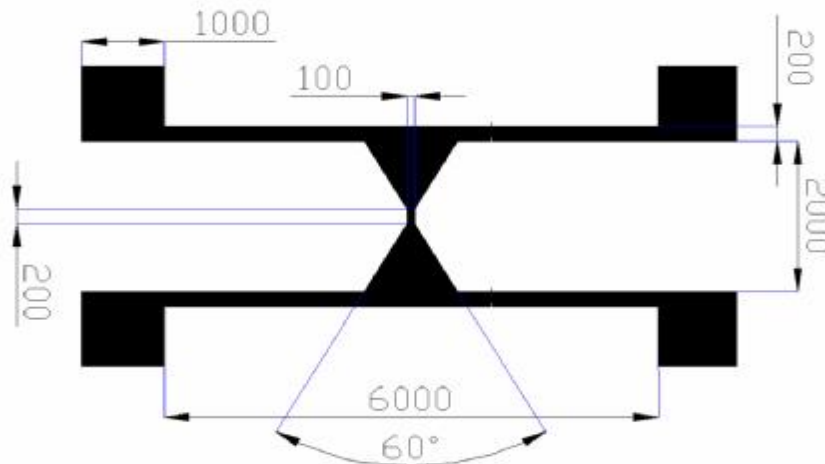
在本計畫中，我們研究利用飛秒級超快雷射光激發半導體材料與超導體材料，且首次成功利用自由空間電光取樣(Free-Space Electro-Optic Sampling)技術量取這些材料產生 THz 輻射的時域暫態波形。典型的電磁脈衝輻射波脈衝寬度約為 450 fs，其頻譜分佈為 0.1 至 4 THz 寬頻輻射，中心頻率在 0.8 THz，半高寬(FWHM)為 1.2 THz [10]。藉由不同的操作條件，從時間解析量測所獲得的 THz 瞬間電場

輻射波形，可以得到載子在非平衡狀態下的動力行為。由結果顯示，在接近臨界溫度時，準粒子的回復時間約為 2.5 ps；而在較低量測溫度時，則具有較快的反應時間。

另外，我們亦利用半導體材料產生 THz 輻射源，利用此電磁脈衝波入射高溫超導樣品，量測其高頻響應特性。利用量測的數據，理論上可以得到樣品之介電係數、光導係數、穿透深度等隨溫度、頻率的變化情形。但由於受到雷射輸出功率的限制，產生的 THz 輻射經過高溫超導樣品後，衰減甚快，尤其當樣品處於超導態時，穿透的 THz 輻射與雜訊分布幾乎相近，故分析甚為困難，此部分的研究仍在持續中，故本報告重點放在利用高溫超導樣品產生 THz 輻射的特性研究方面。

二、樣品製備與實驗裝置

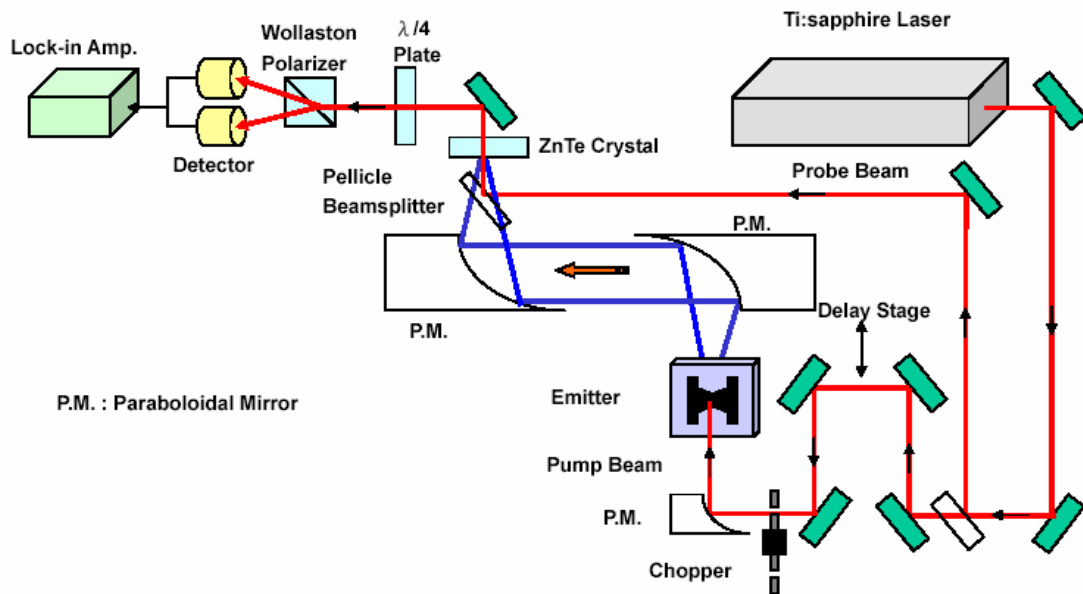
我們利用雷射鍍膜技術在 MgO 基板上成長 YBCO 高溫超導薄膜，膜厚約為 100 nm，且其結晶方向為 c 軸優選朝上。利用標準化光微影與濕式蝕刻方式以製作微型天線(圖一)。製作完成後之微型天線其臨界溫度(T_c)為 88 K，臨界電流密度(J_c)於 77 K 為 1.7×10^6 A/cm².



圖一、YBCO 超導薄膜之 THz 微型輻射元件。

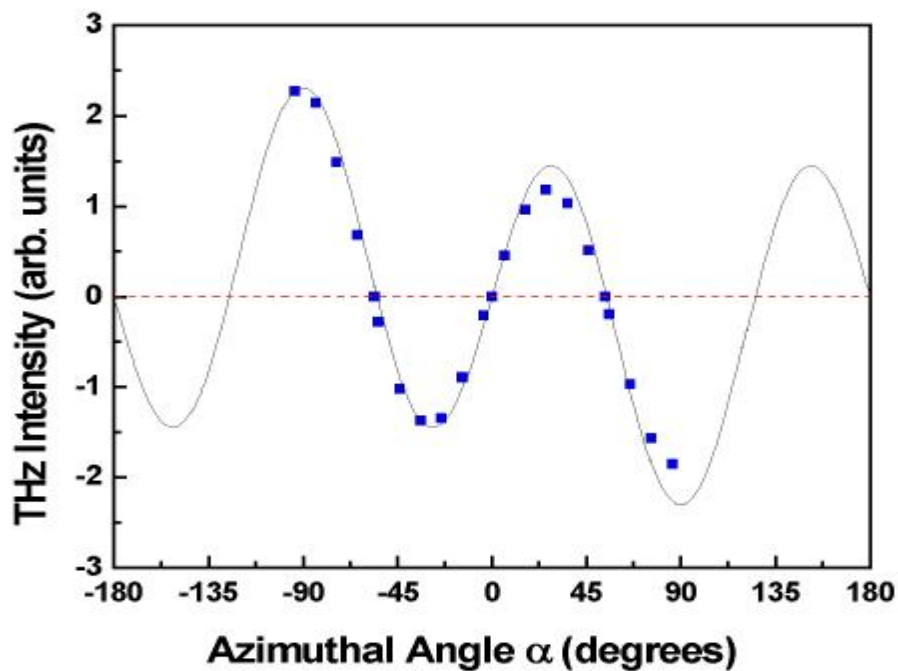
自由空間電光取樣量測系統(FSEOS)可以同時產生和偵測空間上傳遞之高頻電磁輻射波(圖二)。以連續波氬離子雷射激發鈦藍寶石雷射可提供脈衝寬度為 20 fs，中心波長為 800 nm，脈衝輸出重複率為 75 MHz 的短脈衝雷射光。我們利用激發-探測掃描方式以量取空間中之 THz 電場時域暫態波形。在實驗裝置中，我們在 MgO 基板背面貼上一個 MgO 半球形透鏡，以提高輻射的收光效率。並利用一對離軸拋物面鏡以準直光路並將 THz 輻射聚焦於 ZnTe 晶體上。

電光取樣的量測原理是利用晶體的電光效應，將 THz 輻射電場強度視為瞬時加在晶體的偏壓，造成晶體折射率的改變，使得入射的探測光的正交極化場之間產生相位相對延遲，再經由適當偏極板將相位相對延遲所造成的探測光極化改變，轉為光強度的變化，因而取得 THz 輻射的時域暫態波形。



圖二、自由空間電光取樣量測系統。

我們以厚度 1 mm 的 ZnTe(110) 晶體為偵測器來感應 THz 輻射訊號。作用在 ZnTe 晶體上之 THz 輻射電場強度與差分後之光電二極體 (Detector) 所讀取到的信號有關。在我們的系統中，THz 輻射與探測光沿 ZnTe(110) 面的法線分向傳播。隨著改變 THz 輻射電場與探測光的偏振方向相對於晶體的 z 軸之夾角 α 時，輻射場強度大小和時域暫態波形的極性(Polarity)方向將會改變。當 THz 輻射電場與探測光的偏振方向皆垂直於晶體的 z 軸時，可偵測到最大的強度值(圖三) [11,12]。



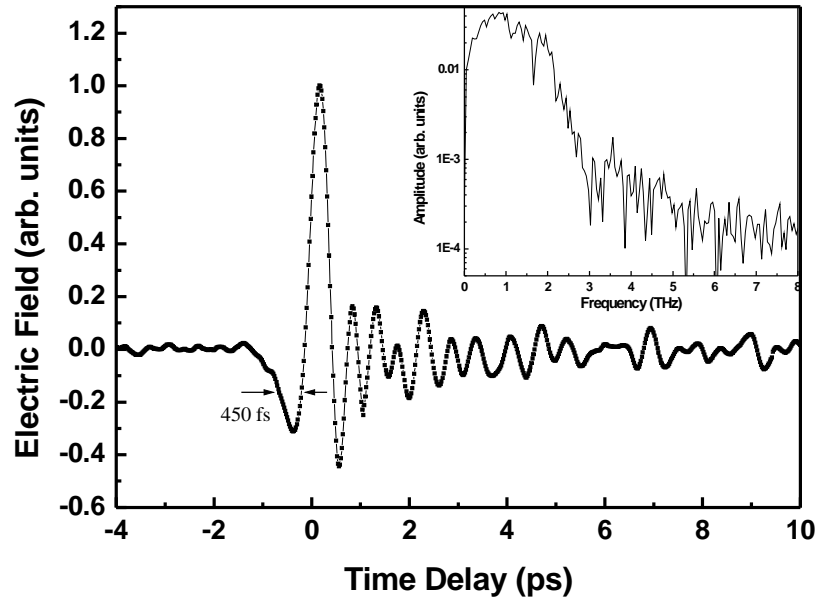
圖三、改變 THz 輻射及探測光的偏振方向與 ZnTe 晶體的夾角時，THz 輻射電場的振幅大小分佈圖。方點為量測結果，實線為模擬結果(THz emitter : SI-GaAs Photoconductive Switches)。

三、鈇系高溫超導薄膜作為泰拉赫茲輻射源的研究

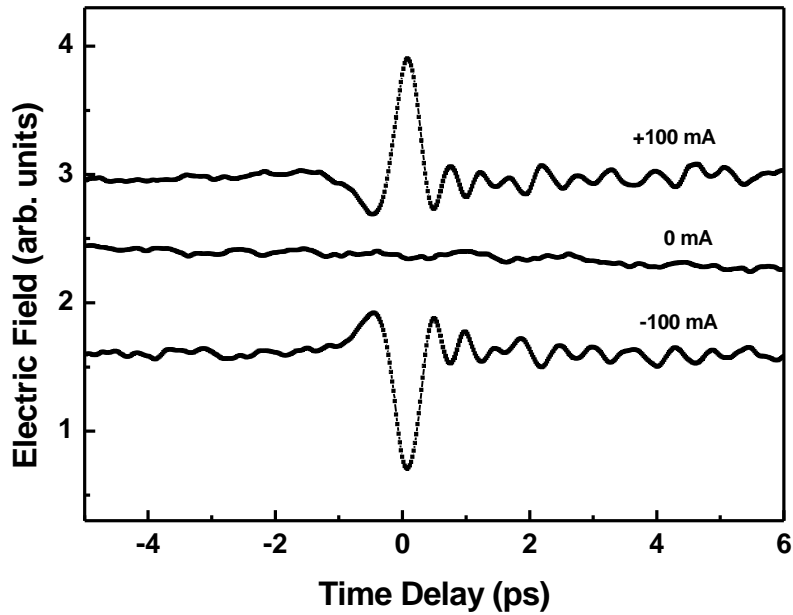
我們以鈇銀銅氧高溫超導薄膜製作成 THz 微型輻射元件。當溫度低於臨界溫度(T_c)時，外加直流電流於輻射元件上將形成超導電流。這時將一短脈衝雷射光入射於此輻射元件，將使元件上的超導載子密度瞬間大量改變，此載子密度隨時間的變化將會產生高頻的電磁輻射波，其光反應時間在次皮秒(subpicosecond)與皮秒(picosecond)範圍之間。利用上述之自由空間電光取樣量測方式，可將空間中傳遞之輻射電場的時域暫態波形取出；藉由傅立葉轉換後可求得頻譜分佈，得一寬頻輻射。

圖四為觀測得到之自由空間傳遞的 THz 電磁輻射時域波形，其量測溫度為 60 K，激發功率為 100 mW，外加電流為 180 mA。時域波形包含一個主要的波谷及波峰(主訊號)，波谷的半高寬約為 450 fs，在主要訊號後面有偵測到數皮秒的震盪，可能來自於空氣中水分子對 THz 輻射的吸收。當量測溫度高於臨界溫度時，沒有訊號產生。將圖四之時域波形做傅立葉轉換可得一頻譜(圖四之插圖)，頻率範圍分佈在 0.1 THz 至 4 THz，峰值出現在 0.8 THz 位置。

圖五為外加直流電流分別為+100 mA、0 mA 及-100 mA 時的 THz 時域波形(量測溫度為 50 K，激發功率為 190 mW)。由圖可知，THz 輻射其時域波形的極性(Polarity)與外加直流電流的方向有關。當改變外加電流的方向時，THz 輻射的時域波形的正負號會改變，即超導電流調變的方向會影響輻射波形的極性，且在沒有外加電流時，沒有 THz 輻射的產生。此一結果凸顯出超導電流存在的必要性。接著，我們將改變外加電流大小、激發光的功率值及量測溫度，來研究不同操作條件下，分析利用此元件產生 THz 輻射的特性。



圖四、脈衝雷射激發 YBCO 薄膜所產生的 THz 輻射時域暫態波形。
 插圖為經由傅立葉轉換對應之頻譜分佈。



圖五、THz 時域波形的極性方向。

如上所述，將短脈衝雷射光入射於一外加直流電流於 THz 輻射天線，會激發一些電子與電洞，接著他們藉由電子-電子、電子-聲子散射產生許多非平衡態的準粒子(Quasiparticle)，同時迅速弛緩至費米能階附近。由於超導能隙的存在，阻礙了準粒子的弛緩，使準粒子累積在能隙上。然後這些累積的準粒子會回復形成原來的庫柏對(Cooper Pair)。由量測瞬間反射率和穿透率之改變，已知從超導能隙上累積的準粒子回復形成庫柏對的回復時間在皮秒及次皮秒範圍。由於這些載子瞬變的行為，造成瞬間電流密度的改變，會產生高頻電磁波而經由天線輻射出去。

根據電磁輻射理論可知，偶極輻射的輻射電場與電流的瞬變為正比的關係：

$$E_{THz} \propto \frac{\partial J}{\partial t}$$

因此，可以假設超導體產生 THz 電磁輻射是由於光致超導電流密度的瞬變(輻射電場強度對時間的一次積分可視為電流密度的變化)。從二流體模型(Two-Fluid Model)可知，超導電流密度可表示為

$$J_s = en_s v_s$$

其中， e 是電荷， n_s 為超導載子密度， v_s 為載子的漂移速度。因此，輻射場強度，即光致超導電流密度的變化可表示為

$$\frac{dJ_s}{dt} = n_s e \frac{\partial v_s}{\partial t} + e v_s \frac{\partial n_s}{\partial t}$$

右式第一項為超導載子受到加速的效應。第二項為超導載子密度隨時間的變化。由於脈衝雷射光的脈衝寬度為飛秒級，在這麼短的時間內，照射區域內的雷射光能量不足以造成超導載子之漂移速度的改變，所以第一項的貢獻可以忽略不計。另外，第二項的貢獻主要來自

於庫柏對的分離(Breaking)與結合(Recombination)所致。於是，輻射電場可更進一步的表示為

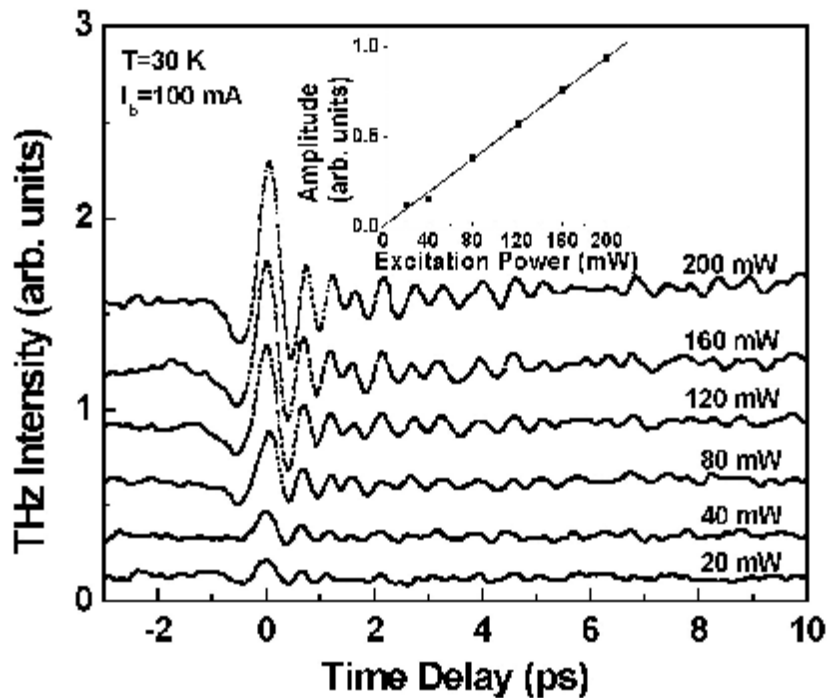
$$E_{THz} \propto \frac{dJ_s}{dt} \propto e v_s \frac{dn_s}{dt} = \frac{J_s}{n_s} \frac{dn_s}{dt}$$

因此，輻射電場振幅大小與超導電流密度的變化成正比，亦即輻射電場振幅大小與超導載子密度的瞬變成正比。我們可以下式來表示輻射電場振幅大小隨 J_s 及 n_s 的變化關係。

$$E_{THz}(peak) \propto \Delta J_s \cong e v_s \Delta n_s = \frac{J_s}{n_s} \Delta n_s \propto J_s \cdot I_{power}$$

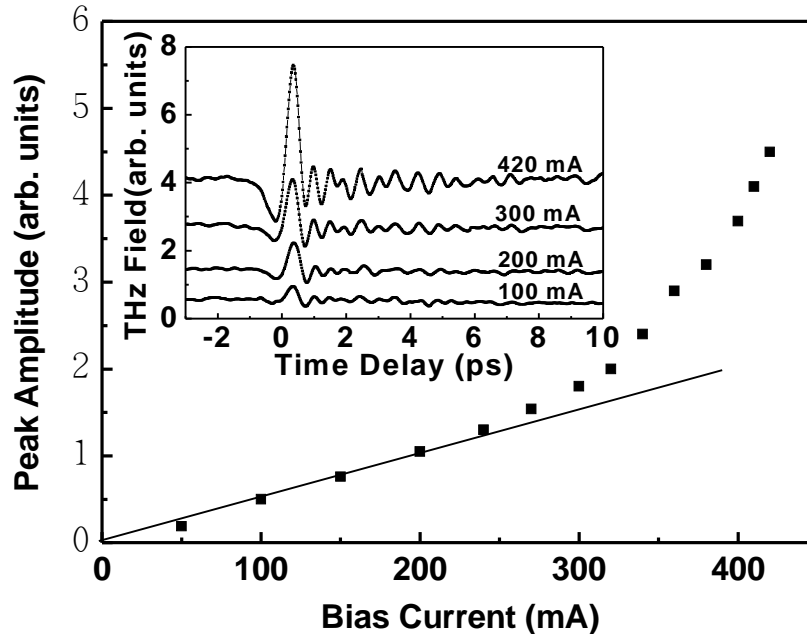
即輻射電場振幅大小與激發光功率及外加直流電流值成正比關係。

首先，我們先觀察激發光功率大小與 THz 輻射波的特性。由圖六可知，隨著雷射功率的增加，輻射之時域波形隨時間的變化愈顯明顯(輻射波形本身並未因激發能量的變化而起改變)。除了主訊號其振幅變大之外，也可明顯觀察到主訊號後面之震盪行為。由圖六之插圖顯示出，輻射電場振幅大小隨激發光功率呈線性的關係，即雷射光功率激發引致超導載子密度的變化量與入射光能量是成正比的。



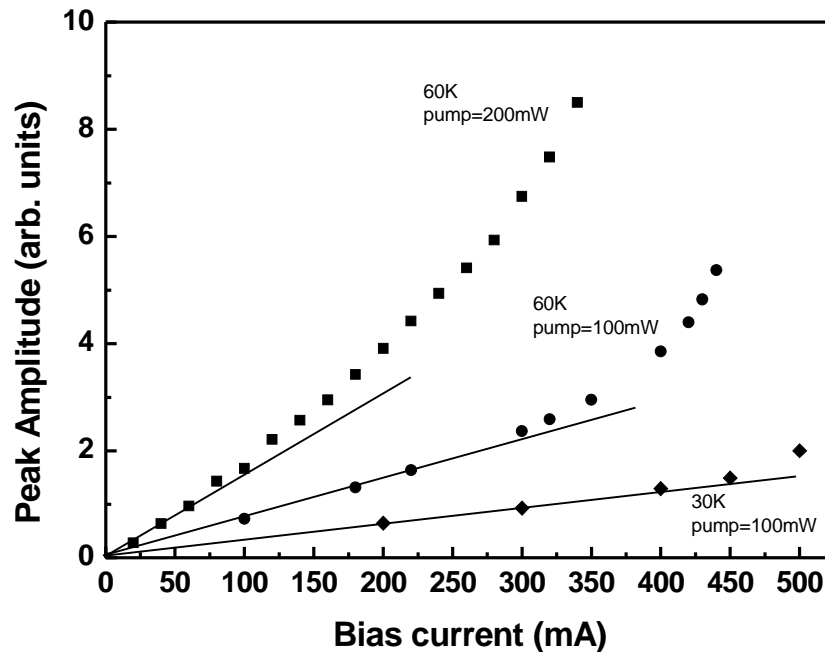
圖六、在不同激發光功率所量測到的 THz 電磁輻射。插圖表示雷射激發光功率與輻射電場振幅大小的線性關係。樣品量測溫度為 30 K，外加電流為 100 mA。

接著，改變外加之直流電流值(圖七)。當電流增加至 200 mA 時，輻射電場振幅大小與外加電流是成正比的關係；而當電流超過 200 mA 以上時(此樣品在量測溫度為 60 K 時，其臨界電流值(I_c)為 650 mA)，此時外加電流值仍遠小於樣品的臨界電流值，但是量測到的輻射電場振幅大小將不再是線性增加的關係，而是呈遽增的趨勢。此現象可以磁通蠕動(Flux Flow)的效應來解釋[13]。因為在較大電流的供應下，無論是因雷射能量造成的加熱效果或者是因為磁通蠕動效應所致，將會使得超導薄膜呈現混合態(Mixed State，由 I-V 量測可以觀察到電壓值隨電流增加而開始上升)。由於薄膜有正常態的存在，將造成薄膜本身的屏蔽效應減弱，因此可以提高 THz 輻射的輻射效率。



圖七、輻射電場峰值強度與外加電流的關係圖。插圖為其相關之時域暫態波形。實線指為線性區之趨勢表示。

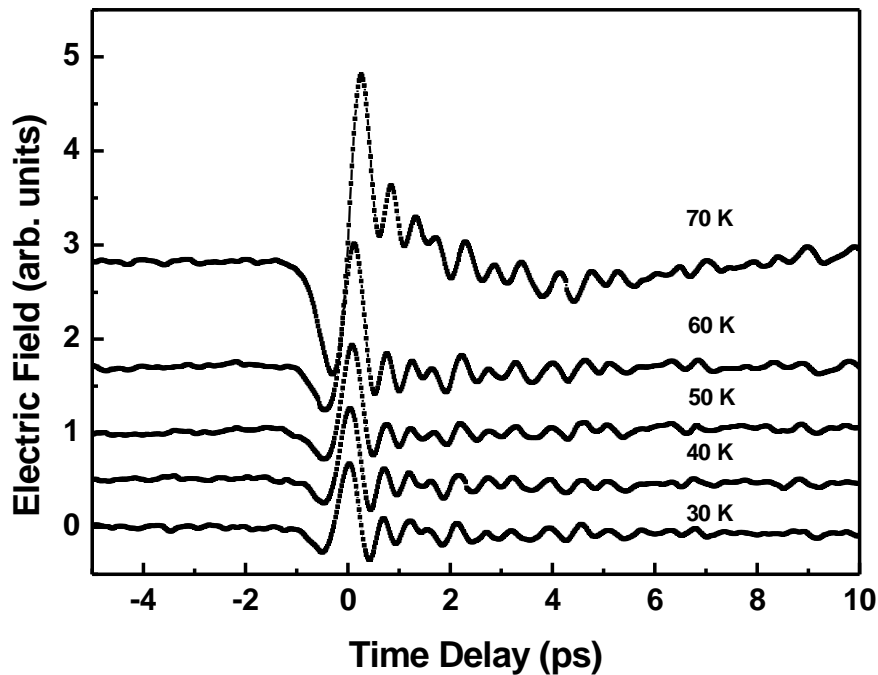
由上可知，THz 輻射電場振幅大小與激發光功率及外加電流值（線性區）皆呈線性的關係。將不同量測溫度及激發光功率對輻射電場峰值強度與外加電流值變化作圖可得圖八。當處於較低量測溫度與激發光功率，例如量測溫度為 30 K，激發光功率為 100 mW，其電流調增至 400 mA 時，輻射電場振幅大小與外加電流是成正比的關係。而當量測溫度增加至 60 K，激發光功率同樣為 100 mW，電流增加至 200 mA 時，輻射電場振幅大小與外加電流是成正比的關係；電流超過 200 mA 以上時，量測到的輻射電場振幅大小將不再是正比的關係，而是呈遽增的趨勢。另外，在相同量測溫度為 60 K，將激發光功率調高至 200 mW 時，在線性區下最大的外加電流將為 60 mA。可見雷射光功率及量測溫度明顯地會影響輸出振幅的大小。



圖八、 在不同量測溫度及激發光功率下其輻射電場峰值強度與外加電流值的關係圖。

為了更進一步瞭解量測溫度對 THz 輻射的影響，我們改變不同量測的溫度，以觀察輻射的峰值強度與時域暫態波形的行為變化。圖九為 THz 輻射時域暫態波形對不同量測溫度的變化關係。除了量測溫度為 70 K 時的輻射波形其主訊號中之波峰部分隨時間變化存有一 2.5 ps 長的輻射電場強度衰減，其餘量測溫度所得到之輻射時域暫態波形皆有相同的變化(主訊號中之波峰部分隨時間衰減變化較短)。由先前討論之電磁輻射機制行為時，可以假設超導體產生 THz 電磁輻射是由於光致超導電流密度的瞬變，亦即輻射電場強度對時間的一次積分可視為超導電流密度隨時間的變化。因此可預期超導電流密度的減少主要來自於準粒子的激發產生與散射，使得庫柏對的數目減少，造成超導電流變小；而超導電流回復時間的部分則可視為累積在費米

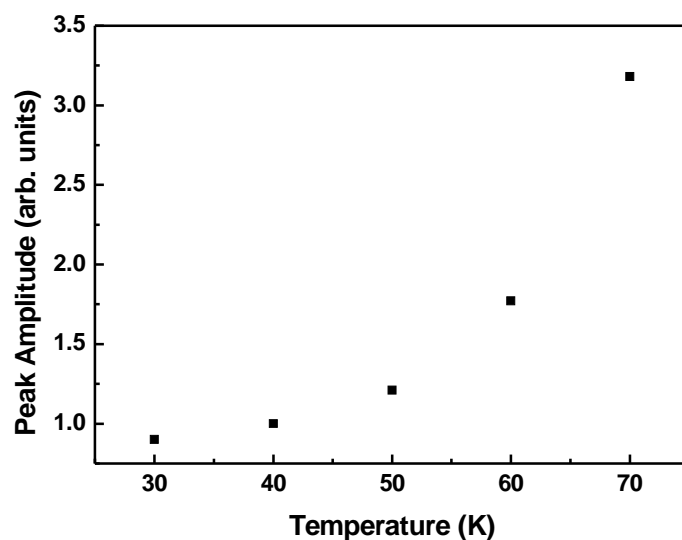
能階上的準粒子回復(Quasiparticle Recombination)形成原來的庫柏對所需花費的時間。因此，由圖九可知，輻射波形行為其超導電流密度的減少部分(主訊號中之波谷部分)與量測溫度並沒有明顯的關係；而主訊號中之波峰部分在低溫時行為是一樣的，當量測溫度接近臨界溫度時，則具有很明顯的差異。這一明顯的變化與準粒子的回復時間有關。



圖九、溫度相關之 THz 輻射波形。光激發功率為 100 mW。

我們通常可由光激發-探測(Optical Pump-Probe)方式來量取材料其光反射率的變化。當超導體進入超導態時，由於超導能隙的展開，可以得到瞬間反射率快速的增加。一般而言，反射率的變化隨時間的改變可反應出載子的快速行為。起初反射率變化對時間的瞬間增大，是由於光激發超導體造成庫柏對大量分離所致；接著藉由電子-電子、電子-聲子散射產生許多非平衡態的準粒子，同時迅速弛緩至費米能階附近。由於超導能隙的存在，阻礙了準粒子的弛緩，使準粒

子累積在能隙上。然後這些累積的準粒子會回復形成原來的庫柏對，其所花費的時間稱為回復時間(Recombination Time)。從文獻[1,2]指出，回復時間通常為 1~2.5 ps，而在接近臨界溫度時則會呈現遽增的現象。這是由於超導能隙的存在使得準粒子其回復時間在高溫量測時會有發散的情形。相較於我們的實驗結果，是以時間解析量測獲得的 THz 瞬間電場輻射波形，可指出當溫度接近臨界溫度時，準粒子的回復時間約為 2.5 ps；而在較低溫時則具有較快的反應時間。另外，在不同量測的溫度時，輻射電場的峰值強度值的變化如圖十所示。當量測溫度增加時，THz 輻射強度也會跟著上升，這是由於 THz 電磁輻射對於超導薄膜的穿透率增加所致[14]。在更高溫度時，由於樣品接近混合態，薄膜有正常態的存在，將會造成薄膜本身的屏蔽效應減弱，因此可以提高 THz 輻射的輻射效率。



圖十、輻射電場的峰值強度與量測溫度的關係圖。

四、本章結論

我們已完成鈣鋇銅氧(YBCO)高溫超導薄膜元件的 THz 輻射量測，包括改變不同雷射光功率、不同外加電流及不同量測溫度下之 THz 時域暫態波形。由實驗結果可知，當量測溫度低於臨界溫度時，會有泰拉赫茲輻射產生，且從時域暫態波形來分析，不論是改變激發雷射光的功率或是外加電流量，其輻射振幅大小會和這兩個調變的參數值成正比關係，這說明了輻射的泰拉赫茲電場強度值與入射的雷射光能量密度或是外加電流成線性的關係。另外，改變不同的量測溫度結果中，我們發現時域暫態波形的振幅大小與相位關係有非常明顯的不同：當量測溫度處於較低溫狀態時($<T_c$)，波形與相位沒有明顯的差異；當量測溫度接近於臨界溫度時($\sim T_c$)，波形有不同的變化，這結果很明顯地與非平衡超導態有很大的關係。因此我們可以推論，準粒子很明顯地會在不同的溫度有不同的行為，當溫度接近臨界溫度時，準粒子的回復時間約為 2.5 ps；而在較低溫時則具有較快的反應時間。我們的研究結果顯示可以用此飛秒時間解析光譜量測方式來觀測非平衡超導態下其準粒子的動力行為。

另外，我們亦利用半導體材料產生 THz 輻射源，利用此電磁脈衝波入射高溫超導樣品，量測其高頻響應特性。利用量測的數據，理論上可以得到樣品之介電係數、光導係數、穿透深度等隨溫度、頻率的變化情形。但由於受到雷射輸出功率的限制，產生的 THz 輻射，即使經過很薄的(~ 30 nm)高溫超導樣品，衰減仍然甚快，在正常態下尚可得到清晰的穿透信號，但當樣品處於超導態時，穿透的 THz 輻射與雜訊分布幾乎相近，故分析甚為困難，此部分的研究在未來三年的研究計畫中仍將持續進行。

五、參考文獻

1. S. G. Han, Z. V. Vardeny, O. G. Symko, and G. Koren: Phys. Rev. Lett. **67**, 1053 (1991).
2. G. L. Eesley, J. Heremans, M. S. Meyer, G. L. Doll, and S.H. Liou: Phys. Rev. Lett. **65**, 3445 (1990).
3. V. V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, and D. Mihailovic: Phys. Rev. B. **59**, 1497 (1999).
4. C.W. Luo, M.H. Chen, S.P. Chen, K.H. Wu, J.Y. Juang, J.-Y. Lin, T.M. Uen, and Y.S. Gou: submitted to Phys. Rev. Lett. (2003).
5. F. A. Hegmann, D. J. Perkins, C.-C. Wang, S. H. Moffat, R. A. Hughes, J. S. Preston, M. Currie, P. M. Fauchet, T. Y. Hsiang, and R. Sobolewski: Appl. Phys. Lett. **67**, 285 (1995).
6. C. Williams, Y. Xu, R. Adam, M. Darula, O. Harnack, J. Scherbel, M. Siegel, F. A. Hegmann, and R. Sobolewski: IEEE Tran. Appl. Superconduct. **11**, 578 (2001).
7. Q. Wu and X.-C. Zhang: Appl. Phys. Lett. **67**, 3523 (1995).
8. Y. S. Lai, E. E. Funk, W. L. Cao, C. H. Lee, Z. Shen, P. Pang, D. J. Kountz, and W. L. Holstein: Appl. Phys. Lett. **65**, 1048 (1994).
9. M. Hangyo, S. Tomozawa, Y. Murakami, M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, and S. Nakashima Appl. Phys. Lett. **69**, 2122 (1996).
10. Po-Iem Lin, K. H. Wu, J. Y. Juang, J.-Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou: IEEE Tran. Appl. Superconduct. **13**, 20 (2003).
11. P. I. Lin, S. F. Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang, T. M. Uen, and Y. S. Gou: Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L1158 (2002).
12. P. C. M. Planken, H. K. Nienhuys, H. J. Bakker, and T. Wenckebach: J.

Opt. Soc. Am. B. **18**, 313 (2001).

13. M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, S. Tomozawa, M. Hangyo, Y. Murakami, and S. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 2624 (1996).
14. M. Tani, M. Tonouchi, M. Hangyo, Z. Wang, N. Onodera, and K. Sakai: Jpn. J. Appl. Phys. 36, 1984 (1997).

IV、高溫超導薄膜緩衝層之研究

一、研究背景與目的

在九十年度的計畫中，我們合併另一個人計畫，有系統地研究一些高溫超導薄膜緩衝層的特性。當欲在一般重要常用的基板(如半導體基板或藍寶石基板等)，製作高溫超導電子元件或欲成長不同軸向的超導薄膜，以深入瞭解高溫超導物理機制時，選擇合適的緩衝層，以便鍍出高品質的超導薄膜是很重要的。

本計畫中研究的緩衝層材料，包含鈣酸鋇(SrRuO_3 , SRO)、氮化鈦(TiN)、氧化鈦(TiO_2)、鐳鋇銅氧($\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, PBCO)、鈦酸鋇(SrTiO_3 , STO)等，我們利用脈衝雷射蒸鍍在不同的基板上，蒸鍍這些緩衝層和鈣鋇銅氧/緩衝層結構的最佳蒸鍍條件。

這些薄膜對本固態研究群的研究計畫提供了最佳的樣品，包含(001)鈣鋇銅氧/鈦酸鋇/氧化鎂基板、(001)鈦酸鋇/鈣鋇銅氧/鋁酸釧基板的結構供微波量測實驗用；(100)鈣鋇銅氧/鐳鋇銅氧/(100)釧鋇鎳氧等雙層結構，供超快激發探測和泰拉赫茲電磁輻射等量測實驗用；(001)鈣鋇銅氧/各種製程之氧化鈦/(100)鈦酸鋇基板雙層結構，供選擇性磊晶成長超導薄膜研究；(100)釧鋇鎳氧/(100)鈦酸鋇基板-(110)釧鋇鎳氧/(001)氧化鈦/(100)鈦酸鋇基板之雙軸階梯界面供磁電阻性質研究等[1-7]。本報告將針對氧化鈦薄膜和 a 軸向鈣鋇銅氧/鐳鋇銅氧/(100)釧鋇鎳氧基板的蒸鍍研究作較詳細的介紹。

二、脈衝雷射蒸鍍氮化鈦和氧化鈦薄膜的研究

2.1 研究概述

在前二年的研究計畫中，利用氮化鈦(TiN)為緩衝層成長高溫超導鈣鋇銅氧($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO))薄膜，我們可以發現在氮化鈦薄膜上

成長 YBCO 時，由於在高溫(780°C)有氧(0.3torr)的狀態下，氮化鈦會氧化成氧化鈦(TiO₂)，這個現象使得我們原本欲得到 YBCO/TiN/STO 結構變成了 YBCO/TiO₂/STO。但氧化鈦薄膜對於成長 YBCO 而言，仍是一種不錯的緩衝層。

而氧化鈦(TiO₂)本身有著多種特殊的物理或化學特性，應用於許多方面，如光觸媒反應與電化學、光電極、電容介質、光學薄膜[8-12]等方面。舉例來說氧化鈦由於具有很大的介電常數($\epsilon_r=48\sim110$)[12-13]，可作為電子元件中的電容，應用於動態記憶體(DRAM)。此外，由於 TiO₂ 具有高折射率和安定性，在光學薄膜製備時也有諸多應用[14]。

在我們的實驗室中，近年來對於氧化鈦也有越來越多的應用與發展。首先我們在製作高溫超導微波元件時，必須考慮微波在傳遞時能量損耗的問題，為了解決這一個問題就必須去找高介電係數的材質，同時鈮鈾銅氧必須能在其上成長且維持原有之超導性質，氧化鈦便符合我們在製作微波元件時的需求，所以我們擬嘗試以氧化鈦(TiO₂)為緩衝層成長高溫超導微波元件。甚至於直接採用氧化鈦當基板鍍鈮鈾銅氧薄膜。

在選擇性磊晶成長製備高溫超導元件[15-17]，利用氧化鈦薄膜將鈮鈾銅氧元件先行於基板上圖案化；在不欲有超導存在區域先行鍍上其他材料，改變該區域的基板表面條件，使得其上之鈮鈾銅氧因材料本身與氧化鈦之間的晶格匹配或相互擴散而遭到破壞或形成化合物。YBCO 的成分改變無法保持原有特性，而達成選擇性磊晶之目的：直接在基板上製備圖案化之薄膜，可即時製備 YBCO 元件，免除後續蝕刻處理之步驟。

此外，本實驗室亦利用氧化鈦緩衝層使錳氧磁性薄膜在同一基板上生長不同晶位之磁性薄膜，形成雙軸階梯界面(biepitaxial step

junction)，並研究其晶界之磁電阻特性[6]。國外亦有研究群利用我們的建議，在兩層錳氧磁性薄膜(LaSrMnO₃)中間以氧化鈦緩衝層隔絕，做成穿隧磁阻(TMR)元件，並發表於 Appl. Phys. Lett.[7]中。

氧化鈦(TiO₂)在過去數十年來已經被廣泛的研究，它的結構可分為三種同素異構物分別是 anatase(銳鈦礦)、rutile(金紅石)、與 brookite(板鈦礦)，其中 anatase(單位晶格常數 a=b=3.784Å, c=9.515Å)與 rutile (a=b=4.5936Å, c=2.9587Å)屬於 tetragonal(正方晶系)的結構，brookite (a=9.184Å, b=4.447Å, c= 5.145Å) 屬於 orthorhombic(斜方晶系)的結構[18-21]，關於這三種同素異構體的原子排列結構如圖 1 所示，其中 Ti 對 O 的配位數皆為 3，而 O 對 Ti 的配位數則皆為 6。在這三種氧化鈦中，在高溫時 anatase 結構容易轉換為 rutile 的結構，rutile 氧化鈦相對地較其他兩種同構異構體安定，所以 rutile TiO₂ 的各種結構、晶面也被大家廣泛的討論與研究。

在(100)軸向 SrTiO₃ (STO) 基板上利用脈衝雷射蒸鍍(PLD)系統成長氮化鈦薄膜可得到 TiN(100)軸向的薄膜，而此薄膜在成長 YBCO 的同時會氧化得到氧化鈦。我們更進一步作一系列改變氮化鈦氧化時溫度對氧化鈦薄膜特性的影響，我們發現當溫度高於 700°C 時可以由氮化鈦薄膜轉換成 rutile 結構的氧化鈦；另一方面我們亦直接利用脈衝雷射蒸鍍氧化鈦在鈦酸鋇(100)基板上，在大部分的溫度(200~980°C)與壓力(真空背景值 5x10⁻⁶~氧壓 0.5torr)範圍下，卻都得到 anatase 結構的氧化鈦，與利用氮化鈦薄膜氧化所得到的氧化鈦有著迥然不同的結果，這中間的差異令我們想要去一探究竟，到底是什麼因素造成了這樣的現象。而利用上述在 PLD 系統中的兩種氧化鈦製程所成長出來的氧化鈦薄膜分別為 anatase 與 rutile 兩種結構，以這兩種氧化鈦為緩衝層在其上繼續成長 YBCO，我們發現 YBCO 同時都具有良好的超導性質，零電阻溫度(T_c)皆在 89.4°K。

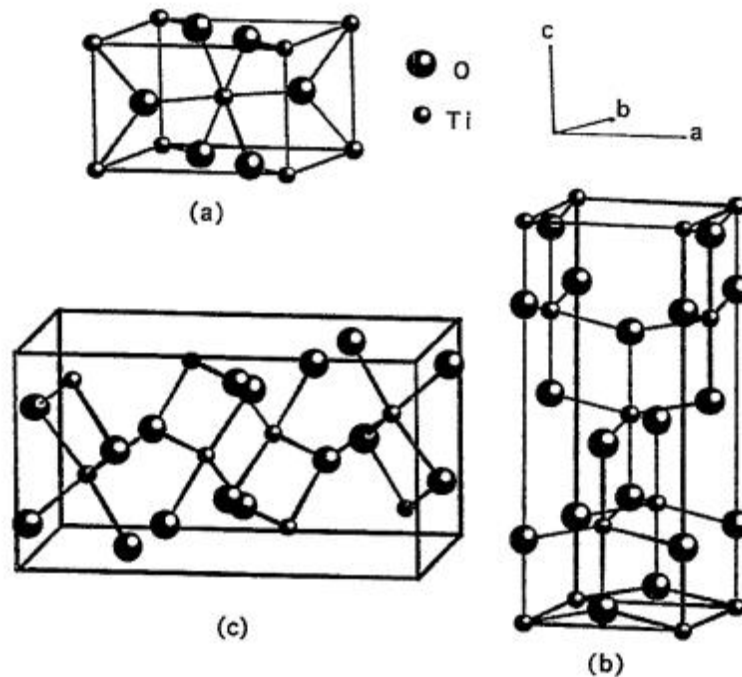


圖 1 三種不同結構的氧化鈦(TiO₂): (a) rutile (b) anatase (c) brookite

2.2 實驗結果與討論

2.2.1 利用脈衝雷射在鈦酸鋇(100)基板上蒸鍍氧化鈦薄膜

氮化鈦薄膜利用之前介紹的 PLD 鍍膜系統成長在 STO(100)的基板上，鍍膜不加入其它氣體，真空背景壓力為 5×10^{-6} torr。使用的脈衝雷射能量密度約為 5 J/cm^2 ，脈衝重複率為 5Hz，使用的氮化鈦靶材純度為 99.9%，聚焦的雷射光打在氮化鈦靶材會產生藍色的火焰。鍍膜時，薄膜的平均成長速率約為 0.02nm/Pulse。經過降溫後取出的氮化鈦薄膜呈現金黃色。

我們改變鍍膜時的基板溫度，以便得到具有較佳電性與結晶態的薄膜。圖 2 為不同溫度下鍍氮化鈦薄膜的 XRD θ - 2θ 繞射圖形。我們發現氮化鈦薄膜在 STO(100)基板上形成(100)的軸向分布。不同溫

度下成長的氮化鈦薄膜，其(200)峰值的半高寬如表 1 所示。由表可知鍍膜溫度在 700°C 時為成長氮化鈦薄膜的最佳條件。

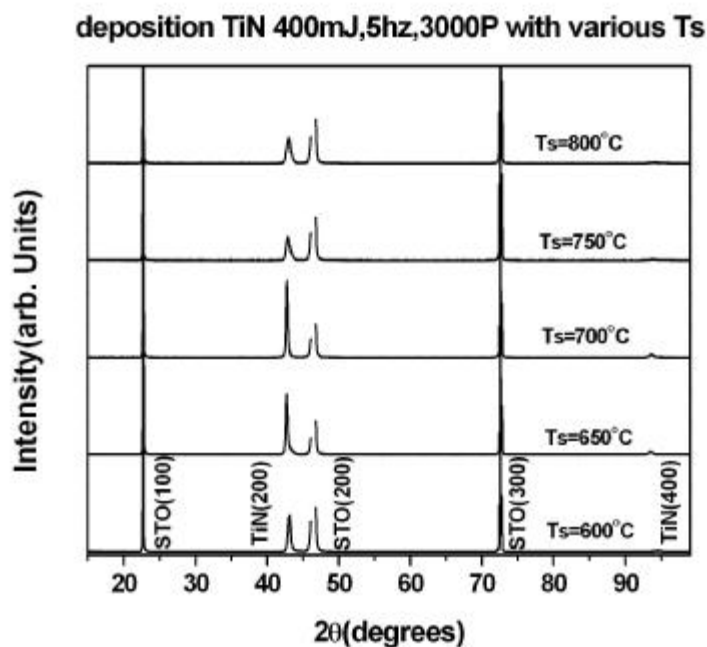


圖 2 氮化鈦薄膜對鍍膜溫度變化的 X-ray 繞射圖

基板溫度 $T_s(^{\circ}\text{C})$	600°C	650 °C	700°C	750 °C	800 °C
FWHM of TiN (200)	0.4180°	0.3149°	0.2773°	0.6065°	0.6180°

Table 1 不同溫度下成長的氮化鈦薄膜，XRD TiN(200)峰的半高寬值

由圖 3 的 AFM 影像中可以看到氮化鈦在 30-80nm 厚度時的表面極為平整，其 R_q (即為 RMS)值約只有 0.2nm，顆粒的大小約為 50nm。由於其表面平整度很好，所以才適合在其上繼續成長 YBCO。我們也量測了氮化鈦厚度為 80nm 的電阻率對溫度的關係如圖 4 所示，可以看到氮化鈦薄膜的電阻率在低溫(20°K)時可降至 $0.13 \mu \Omega\text{-cm}$ 以下。由此可知利用準分子雷射製備的氮化鈦含雜質極少。

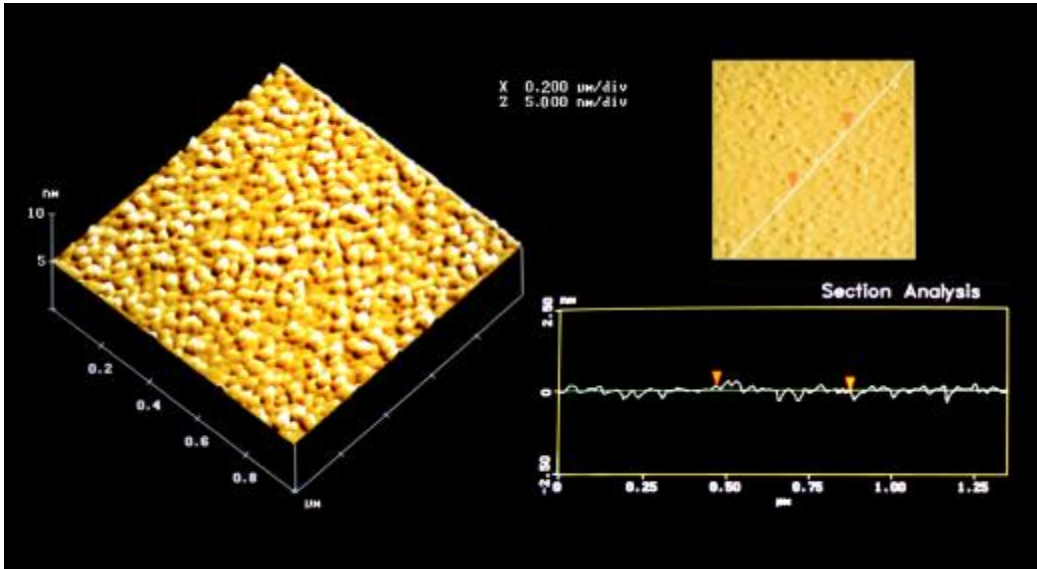


圖 3 氮化鈦薄膜表面 AFM 影像

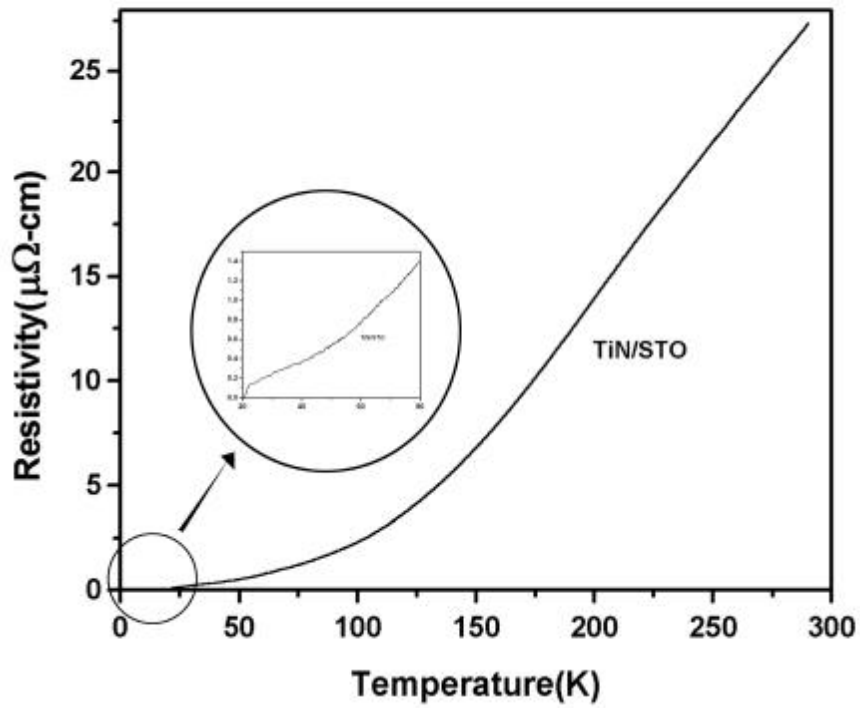


圖 4 氮化鈦薄膜電阻率對溫度的關係圖

2.2.2 鈮鉬銅氧/氮化鈦/鈦酸鋇(100)雙層膜的結構

由 2.2.1 節中我們已經知道了由 PLD 系統所成長出來的氮化鈦薄膜擁有良好的電性與平整的表面，對於成長 YBCO 而言，應該是一個不錯的導電性緩衝層，即可以利用氮化鈦的導電性作為 YBCO c 軸傳輸特性量測的電極。所以我們接著利用 PLD 依序在 STO(100)基板上成長氮化鈦與鈮鉬銅氧薄膜，其厚度分別為 60nm 與 200nm。

此雙層膜的 XRD 圖如圖 5 所示，我們發現 YBCO 成長於鍍氮化鈦緩衝層的鈦酸鋇(100)基板上得到了 YBCO(00*l*)的繞射圖樣，這表示 YBCO 在其上形成了 c-axis 垂直基板的結晶態。但我們也注意到了原本氮化鈦該有的(200)峰值經過 YBCO 成長的過程後卻不見了，取而代之的是在 $2\theta = 27.4^\circ$ 與 56.5° 的地方發現了新的繞射峰。由於成長氮化鈦薄膜後，需在高溫(780°C)氧氣為 0.3torr 下再蒸鍍 YBCO 薄膜，我們懷疑氮化鈦薄膜就是在這成長的過程中消失，所以我們利用酸去蝕掉表面的 YBCO，發現原本氮化鈦該有的金黃色已經看不到了，去除鈮鉬銅氧薄膜之後我們所發現的是一層透明且具有絕緣特性的薄膜。

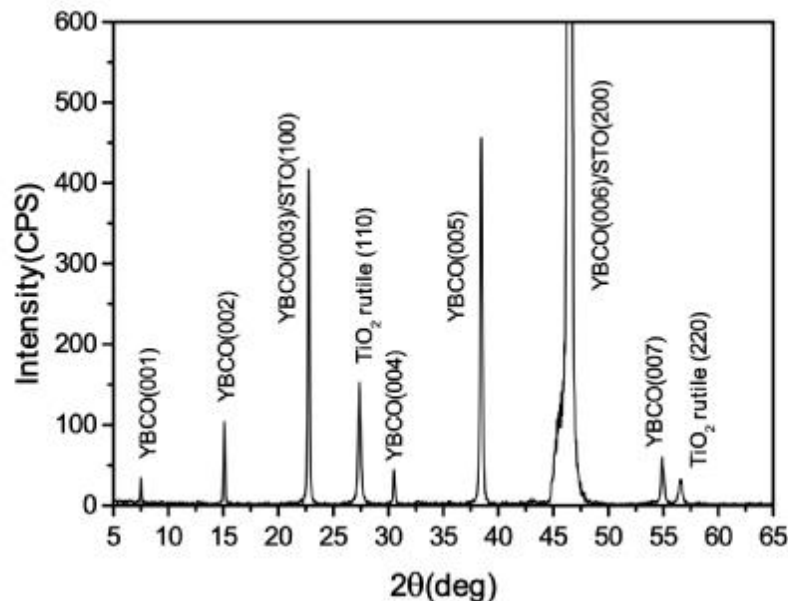


圖 5 氮化鈦薄膜上成長 YBCO 的 X-ray 繞射圖

為了確認這層薄膜的特性，我們先利用 PLD 在鈦酸鋇基板上成長厚度約 60nm 的氮化鈦薄膜，再模擬蒸鍍 YBCO 薄膜的條件，將基板溫度升至 780°C，並通入 0.3torr 的氧壓，經過六分鐘的熱處理後，得到一透明的薄膜。量測此樣品的 XRD θ - 2θ 圖，我們得到其繞射峰的位置與圖 5 一樣。此繞射峰經驗證後確定為 rutile $\text{TiO}_2(110)$ 結構的峰值位置[22-23]。

因此我們可以知道氮化鈦緩衝層在蒸鍍 YBCO 薄膜的同時，在高溫(780°C)有氧(0.3torr)的情況下氧化生成 rutile $\text{TiO}_2(110)$ 。所以我們原擬製備 YBCO/TiN/STO(100)雙層膜結構，現在卻形成 YBCO/rutile TiO_2 /STO(100)結構。雖然無法達成以氮化鈦為電極量測 YBCO c 軸傳輸特性的目的，但我們可以知道氧化鈦薄膜對於成長 YBCO 而言，是不錯的緩衝層。

2.2.3 氮化鈦薄膜的氧化機制

TiN 具有良好的導電性、導熱性、高熔點、高硬度，故已廣泛應用於機械和電子工業[24-25]。在微電子元件製程中，氮化鈦曾經用來取代矽作為導體整合電路。現在氮化鈦主要將其作為位能障隔絕鋁與矽。氮化鈦在鋁與矽之間形成良好的位能障時，當鋁尚未鍍在氮化鈦之上時，氮化鈦有一段時間是暴露在空氣之中，無可避免的會產生部分的氧化。在文獻[26]中，Mandl 指出氮化鈦顆粒的邊界都被氧化的部分所填滿。在製備微電子元件時，這個氧化的問題會影響到氮化鈦原有的電子特性。

關於氮化鈦的氧化動力學已經被許多的實驗群研究過[27~29]，Wittmer 等曾經利用 Rutherford backscattering spectrometry (RBS)，在

500~650°C 的溫度範圍研究氮化鈦氧化厚度、氧化時間、氧化溫度三者之間的關係。在利用 RBS 的觀測中他們發現到氮化鈦的氧化過程可以一個簡單的式子所表示：

$$d = 2\sqrt{Dt} \quad (1)$$

在式(1)這個式子中，d 所代表的是氧化鈦生成的厚度、t 表示的是氧化時間、而 D 則是氧化鈦中氧化過程的擴散係數，關於這一個擴散係數本身是一個溫度相關的函式，我們可以用式(2)表示：

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

在式(3)這個式子中，k 所代表的是波茲曼常數、T 表示的是氧化時間、而 E_a 則表示了氧化過程的動能，在這篇論文中一些常數值如下所示：

$$\begin{aligned} E_a &= 2.05 \pm 0.05 eV \\ D_0 &= 4.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{sec} \end{aligned} \quad (3)$$

有了這些工具，我們可以進一步利用它來討論：以氮化鈦為緩衝層蒸鍍 YBCO 時，氮化鈦在高溫(780°C)含氧(0.3torr)環境下氧化的問題。

針對氮化鈦氧化的問題我們進行了一系列氧化溫度對氮化鈦薄膜的影響，利用 2.2.1 節的敘述成長基板溫度為 650°C 的氮化鈦薄膜厚度為 60nm，在真空室中以 0.3torr 的氧壓在 500°C~800°C 的溫度範圍進行兩小時的熱處理，在圖 6 的 XRD 我們可以看出當溫度在 700°C 以上，薄膜就會從氮化鈦氧化成氧化鈦，隨著溫度的提高 rutile TiO_2 (110) 的結構也有變好的趨勢，對於其每個條件下 XRD 掃描的 rutile TiO_2 (110) 半高寬如表 2 所示，在圖 7 中我們也可以看到 rutile TiO_2 (110) 其表面 AFM 影像，表面的 RMS 值與顆粒大小分別為 0.9nm、

400nm，氮化鈦薄膜在經過氧化過程之後表面仍然可以有不錯的平整度，以這種平整度依然可以將其作為成長 YBCO 薄膜時的緩衝層。

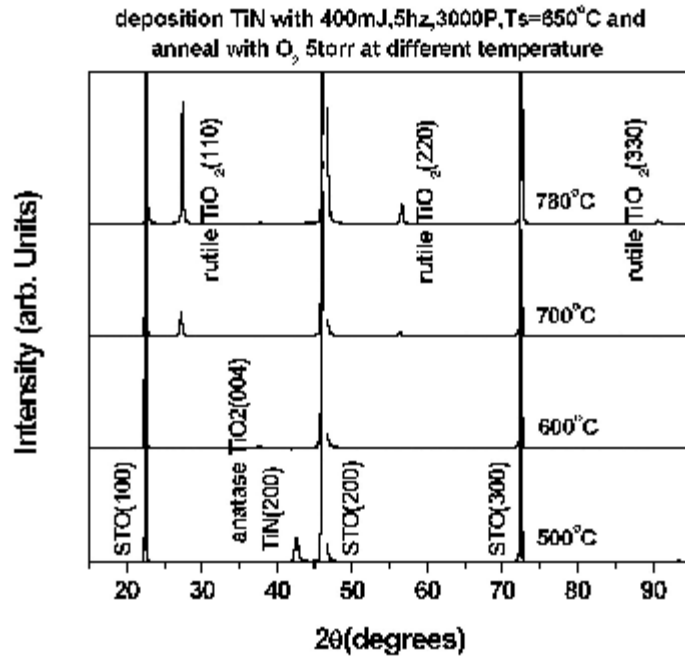


圖 6 在不同的溫度下氧化氮化鈦薄膜後 X-ray 繞射圖

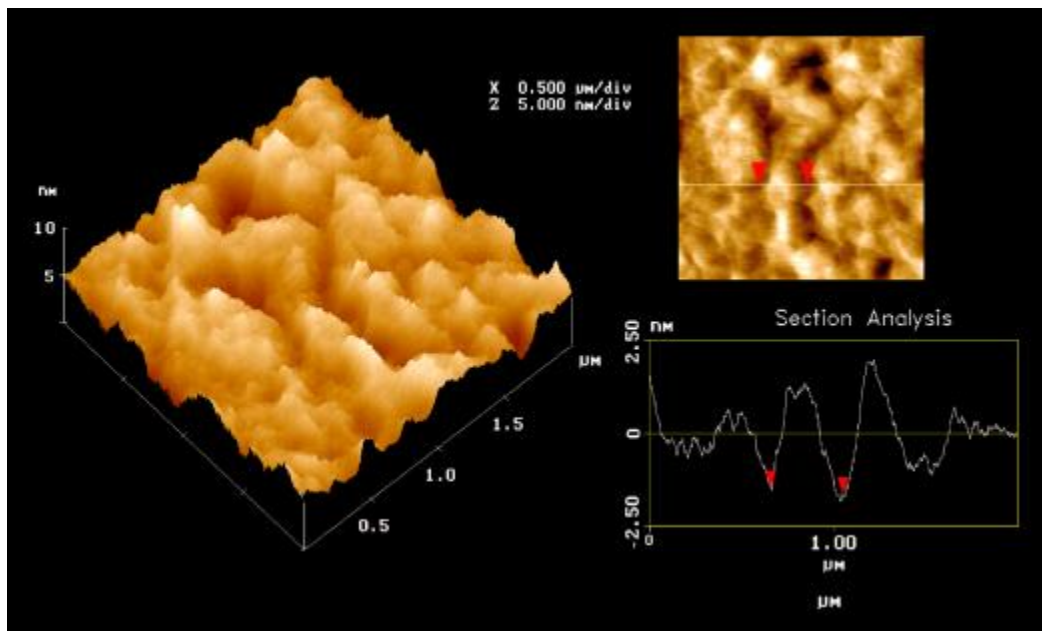


圖 7 氮化鈦薄膜氧化後的 AFM 影像

氧化溫度 T(°C)	500°C	600°C	700°C	780 °C
FWHM of rutile TiO ₂ (110)	X	X	0.3049°	0.2294°

Table 2 氮化鈦在不同溫度下氧化得到的氧化鈦薄膜，XRD rutile TiO₂(110)峰的半高寬值

利用先前所得到的氮化鈦氧化厚度計算的公式：式(1)、(2)，計算氮化鈦氧化的厚度。在不同的氧化溫度和氧化時間下，計算氧化厚度結果如表 3 所列：

氧化溫度	500°C	600°C	700°C	780°C	780°C
氧化時間	2hr	2hr	2hr	2hr	6min
氧化厚度	37.1nm	216nm	874nm	2210nm	494nm

Table 3 不同氧化溫度與時間的情況下，氮化鈦的氧化厚度

氮化鈦薄膜溫度在 500°C 時，雖然在氧氣中置放了兩個小時，氮化鈦依然未完全氧化，原本的氮化鈦薄膜厚度 60nm 而氧化的厚度只達 37nm，在圖 8 中我們看到氮化鈦(100)的結構，也顯示了氮化鈦薄膜仍未完全氧化的事實。氮化鈦氧化的厚度與時間為平方根成長的函數，所以在一開始的時候氮化鈦氧化成氧化鈦的厚度會迅速增加，我們成長 YBCO 前先行在 780°C 的高溫維持 0.3torr 的氧氣六分鐘，氮化鈦薄膜在 780°C 時一分鐘已可氧化 200nm 的厚度，遠超過我們的氮化鈦厚度 60nm，所以我們可以確認在成長 YBCO 前氮化鈦薄膜早已不存在，原本具有導電性的氮化鈦都已成為具有絕緣特性 rutile (110) 結構的氧化鈦薄膜了。

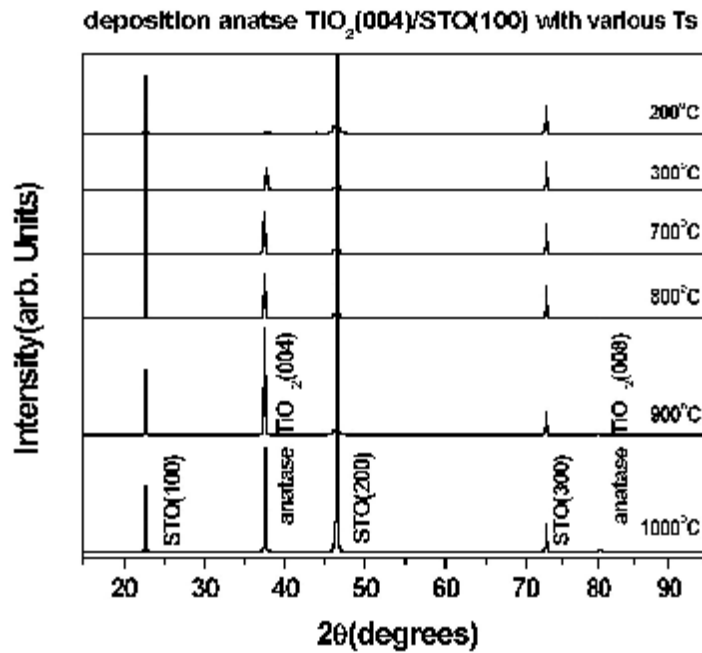


圖 8 在不同鍍膜溫度 0.01torr 氧壓下在鈦酸鋇基板上鍍氧化鈦的 X-ray 繞射圖

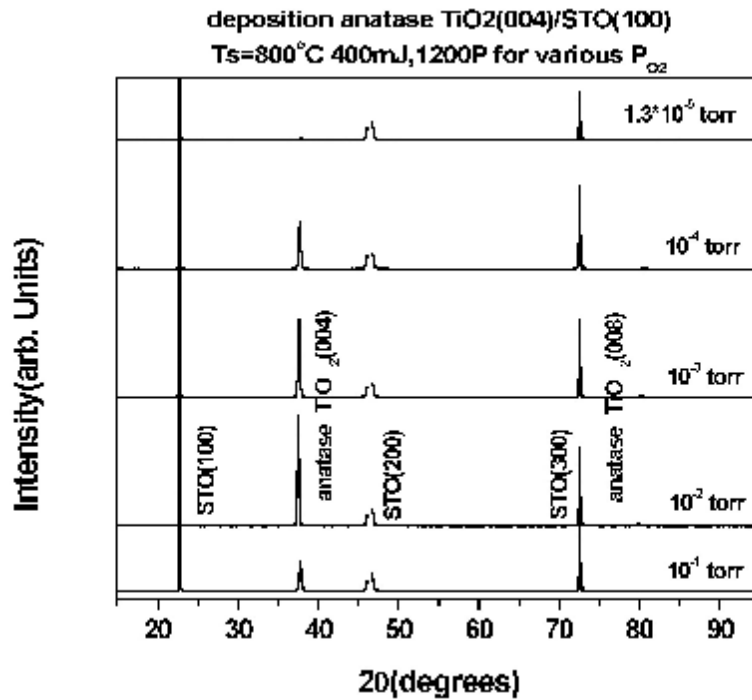


圖 9 在鍍膜溫度 800°C 不同氧壓下在鈦酸鋇基板上鍍氧化鈦的 X-ray 繞射圖

2.2.4 以氧化鈦為靶材脈衝雷射蒸鍍氧化鈦薄膜

在 2.2.3 節中我們已經知道氮化鈦的氧化在 YBCO 的成長過程中已經是無法避免的問題，我們原本擬製作 YBCO/TiN/STO 的雙層膜結構，現在卻形成 YBCO/rutile TiO₂/STO 的雙層膜結構。既然是以氧化鈦薄膜為緩衝層成長 YBCO，何不直接利用脈衝雷射照射氧化鈦靶材以得到氧化鈦薄膜？於是我們利用一片直徑約 1cm 的 rutile TiO₂ (110)基板為靶材，在 STO(100)基板上直接成長氧化鈦薄膜，並與 3-2 節中利用 TiN 氧化的薄膜作比較。脈衝雷射的條件與 3.1 節中成長氮化鈦薄膜相同(5J/cm²、5Hz)，膜的平均成長速率約為 0.05nm/pulse，薄膜的厚度約 60nm。

我們在不同的氧壓與溫度下成長氧化鈦薄膜於鈦酸鋇(100)基板上，在氧壓範圍 1.3x10⁻⁵torr ~ 0.1torr 與溫度範圍 200°C~980°C(受限於加熱器之極限)之間，我們都可以得到單一 anatase 相且為單一軸向(00l)的氧化鈦薄膜。在圖 8、9 分別為改變基板溫度與氧壓時，氧化鈦 XRD θ -2 θ 繞射峰值變化情形；表 4、5 分別為不同基板溫度與氧壓下，TiO₂(004)峰的半高寬值。由圖與表的結果我們可以得到一個結論，在氧壓為 0.01torr、溫度高於 900°C 的情況下，氧化鈦的品質較佳。當鍍膜溫度為 800°C、薄膜厚度為 80nm 時的表面狀態如圖 10 AFM 影像所示，其 RMS 值與顆粒大小分別為 0.23nm、50nm。與利用氮化鈦薄膜氧化所得到的 rutile TiO₂ 薄膜比較，其表面更為平整光滑。

基板溫度 Ts(°C)	200°C	300°C	700°C	800°C	900°C	1000 °C
FWHM of anatase TiO ₂ (004)	0.8216°	0.2624°	0.2168°	0.2022°	0.1788°	0.1687°

Table 4 不同鍍膜溫度在 0.01torr 氧壓下，anatase TiO₂(004)峰的半高寬值

氧壓(torr)	1.3×10^{-5} torr	10^{-4} torr	10^{-3} torr	10^{-2} torr	10^{-1} torr
FWHM of anatase TiO ₂ (004)	0.2688°	0.2525°	0.2382°	0.2022°	0.3008°

Table 5 鍍膜溫度 800°C 在不同氧壓下， anatase TiO₂(004)峰的半高寬值

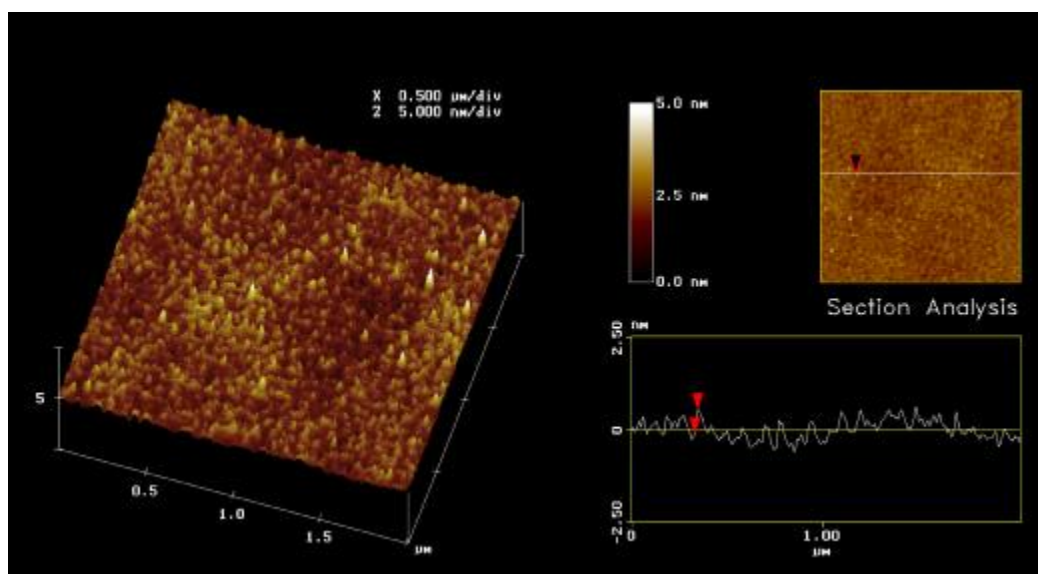


圖 10 anatase (004)氧化鈦薄膜表面 AFM 影像

我們進一步利用同步輻射中心所提供的 6m-HSGM 光束線進行這些樣品的 X-ray 吸收光譜研究[30-31]。在 X-ray 吸收光譜實驗中我們可以分別量測兩種訊號，一種是 total-electron-yield (TEY)光譜、另外一種光譜為 X-ray-fluorescence-yield (XFY)光譜，這兩種訊號分別具有不同的意義，在 TEY 光譜中，我們可以看到薄膜整體的表現；而在 XFY 光譜中，我們可以得到薄膜樣品表面深度只有數十埃的訊號[32]。

對 O-1s 能譜分布而言，實驗時所利用的光子能量範圍為 525~560eV，我們可以將光譜線分成前後兩區[33-35]。第一區所涵蓋的範圍約在 530~537eV 之間，這一區的光譜線訊號是受到了 O-2p 能階與 Ti-3d 能階彼此交互作用的影響所得到的結果，Ti-3d 的能階由於

受到了晶體場效應的影響分裂成兩個相鄰的峰值；而第二部分則在能量高於 537eV 的區域，此區的光譜訊號因為 O-2p 與 Ti-4s、Ti-4p 能階的混軌造成些許的變化。典型的 rutile 和 anatase TiO₂，其 O-1s X-ray 吸收光譜分布中，在第一個區域的峰值位置並無差異，但在第二個區域中，明顯地，anatase 結構的光譜分布含兩個峰值(分別在 538eV、545eV)，而 rutile 結構的光譜分布含三個峰值(分別在 539eV、543eV、546eV)[36-37]。

在圖 11 中，我們得到了樣品(a)~(e)的 O-1s X-ray 吸收光譜，樣品分別為(a)標準 rutile 氧化鈦粉末、(b) 標準 anatase 氧化鈦粉末、(c) rutile TiO₂(110)基板、(d)鈦酸鋇基板上鍍氮化鈦再經過氧化後的氧化鈦薄膜、(e) 鈦酸鋇基板上直接成長的氧化鈦薄膜。圖中各樣品在第一區域的光譜峰值位置並無差異，但明顯地，在第二區域中，rutile TiO₂ 的光譜峰值有 C1、C2、C3 三個；而 anatase TiO₂ 的光譜峰值只有 D1、D2 兩個；這些峰值位置均與文獻[36-37]中所標示的相近。另外在 Ti-2p 的 X-ray 吸收光譜中，我們也得到了與文獻[37-38]相似的結果，即在光子能量 458.5~461.5eV 的區間，可以看到光譜線分別有兩個峰值，如圖 12 所示，在這個光子能量的區間中，anatase 結構的訊號強度為 N1 > N2，而 rutile 結構的吸收光譜訊號強度為 M2 > M1；這些結果均與文獻[37-38]之結果相同。所以不論是 O-1s 或者是 Ti-2p 的 X-ray 吸收光譜都可以分辨出 anatase 與 rutile TiO₂ 的結構。

由以上的實驗，我們得到一個有趣的結果，即在 STO(100)基板上鍍 TiN 再氧化，得到 rutile TiO₂ 的薄膜，而直接鍍 TiO₂，即得到 anatase TiO₂ 的薄膜，所以我們可以利用不同製程在 STO(100)基板上分別得到不同結構的單一晶相，單一軸向氧化鈦薄膜；但為什麼會如此？在下一個小節中將會有完整的論述。

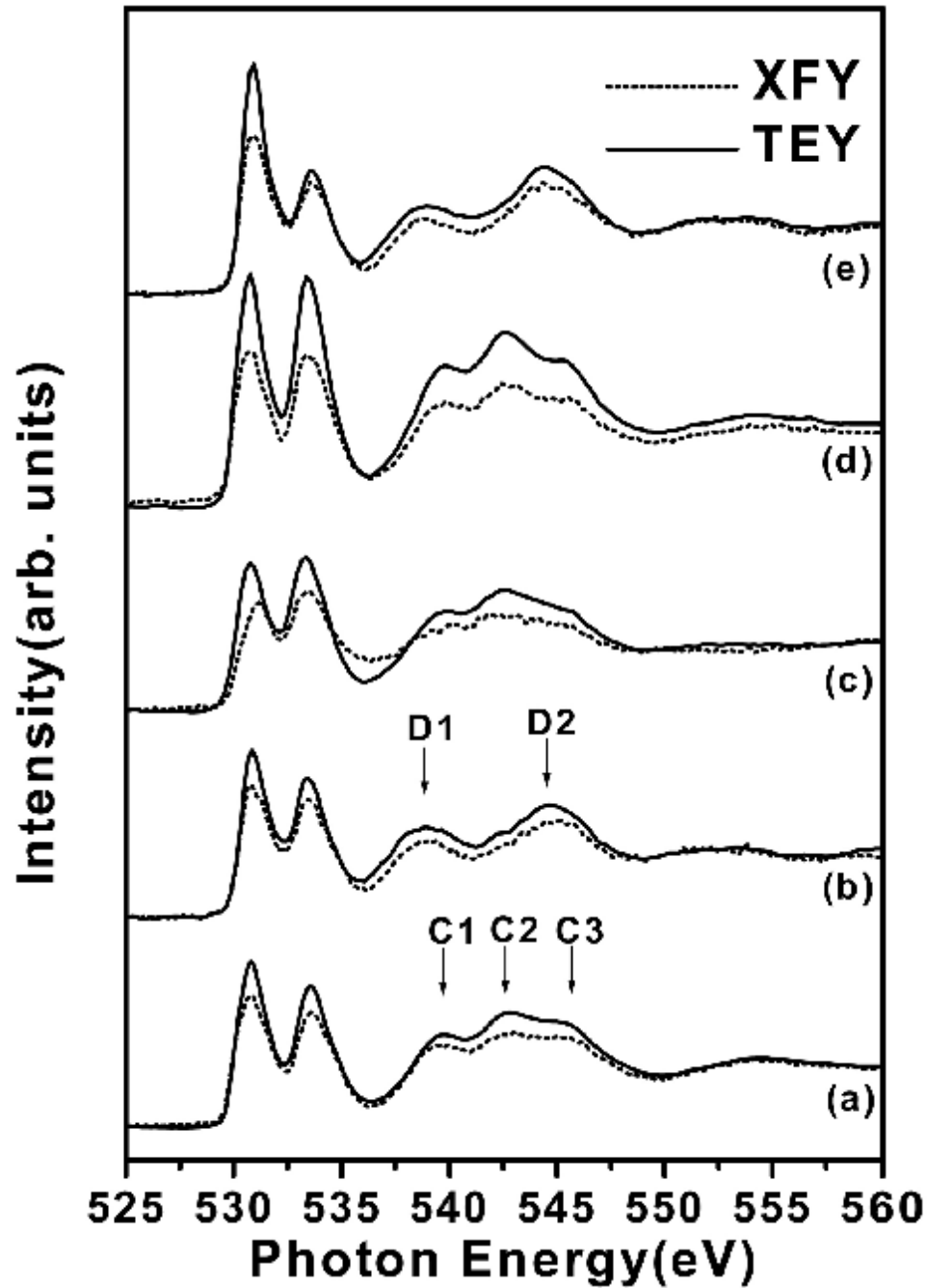


圖 11 氧化鈦的 O-1s X-ray 吸收光譜

- (a) 標準 rutile 氧化鈦粉末
- (b) 標準 anatase 氧化鈦粉末
- (c) rutile TiO₂(110)基板
- (d) 鈦酸鋁基板上鍍氮化鈦再經過氧化後的氧化鈦薄膜
- (e) 鈦酸鋁基板上直接成長的氧化鈦薄膜

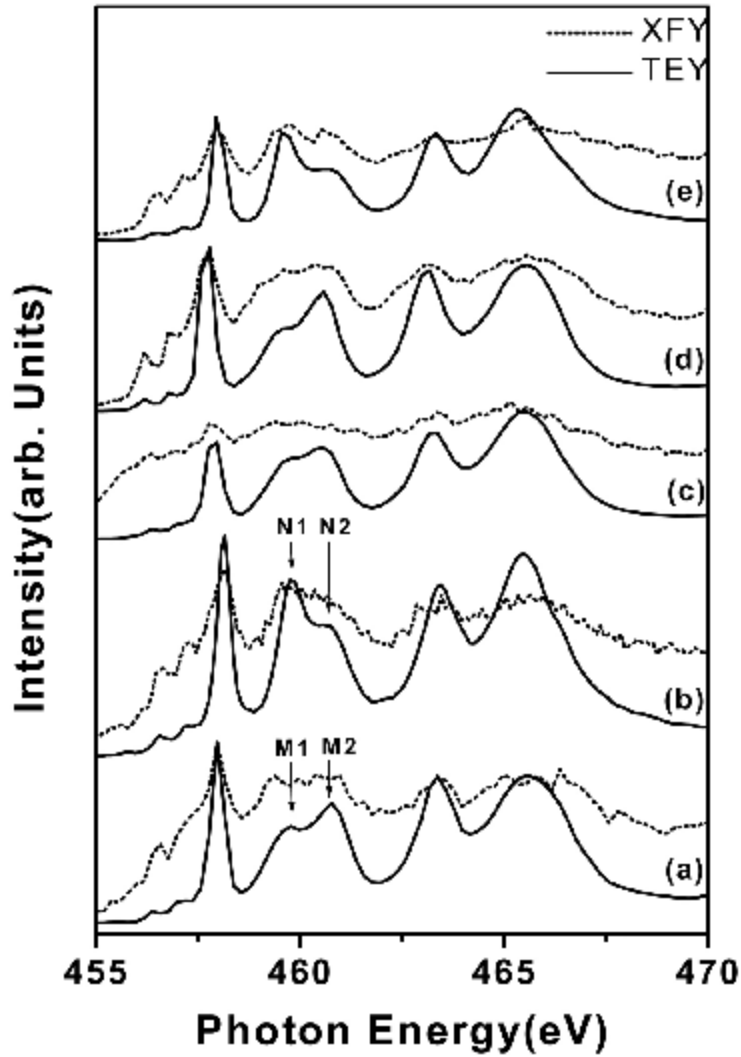


圖 12 氧化鈦的 Ti-2p X-ray 吸收光譜

- (a) 標準 rutile 氧化鈦粉末
- (b) 標準 anatase 氧化鈦粉末
- (c) rutile $\text{TiO}_2(110)$ 基板
- (d) 鈦酸鋁基板上鍍氮化鈦再經過氧化後的氧化鈦薄膜
- (e) 鈦酸鋁基板上直接成長的氧化鈦薄膜

2.2.5 不同結構的氧化鈦成因

由前面的討論，實驗中分別利用兩種方法成長氧化鈦薄膜。第一種方法是利用準分子雷射在 STO(100)基板上先鍍 TiN，再經過高溫氧化後，得到單一 rutile 相且為單一軸向(110)的氧化鈦薄膜；第二種方法為利用準分子雷射在 STO(100)基板上，直接成長氧化鈦，所得到的薄膜為單一 anatase 相且為單一軸向(001)的氧化鈦薄膜。在文獻[39]中利用 MOCVD，直接成長氧化鈦薄膜在 STO(100)基板上，同樣只能得到 anatase (001)的 TiO₂ 薄膜，所以我們對 rutile TiO₂ (110)的成因也就特別感興趣。

2.2.5.1 三種不同結構的氧化鈦

如前所述，氧化鈦 (TiO₂)這種同素異構體一共有三種不同的結構。這三種不同的結構同屬於正交系(orthogonal)，其中銳鈦礦 (anatase) 與金紅石 (rutile)這兩種結構同為正方晶系(tetragonal, $a=b\neq c$, a 、 b 、 c 為單位晶胞之晶格常數)結構；而 brookite 這種結構與其他兩種不同，屬於斜方晶系(orthorhombic, $a\neq b\neq c$)的晶格結構。

由圖 1 中，我們發現在單位晶胞內，rutile 是三種結構中，鈦原子與氧原子晶格排列最具有對稱性的一種，anatase 次之。在圖 13 中可以得到 Ti—O 鍵結在空間中的分布，其 Ti—O 鍵結長度共可分有兩種我們分別稱為 d_{ap} 、 d_{eq} ，Ti 原子的正上方與正下方兩個頂點(apical)各有一顆氧，這兩個連接 Ti 原子與 O 原子之間的鍵結長度我們就稱為 d_{ap} ；另外有四顆氧原子(相對於頂點的那兩顆)座落於類似赤道環(equatorial circumference)上，這四顆氧原子與鈦原子之間的鍵結長度我們稱為 d_{eq} 。在圖 14 中我們可以看到 Ti—O 鍵結的鍵角分別表示

為 α 、 2θ ，利用這些參數我們可以進一步算出 anatase、rutile TiO_2 的晶格常數，以及實驗中 Ti、O 原子在晶格中排列的相對位置。

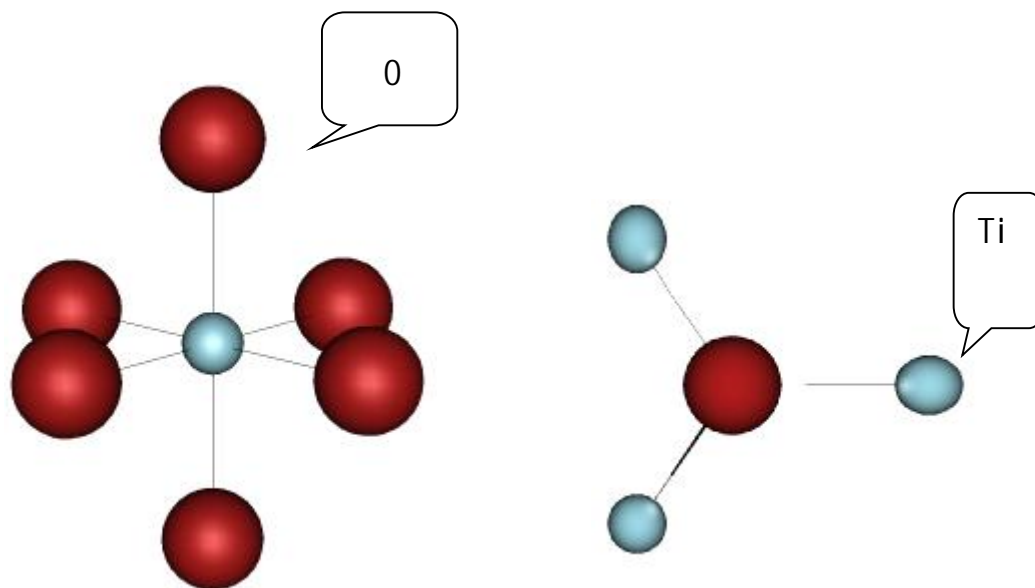


圖 13 鈦原子與氧原子的空間排列

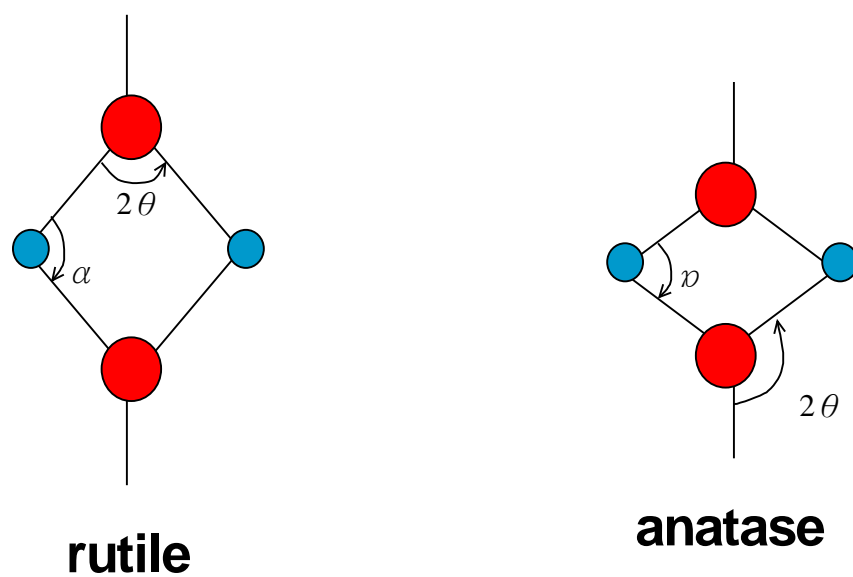


圖 14 不同結構的氧化鈦鍵角關係

另外 TiO₂ 還有一種結構是 brookite，屬於 orthorhombic 結構，三個晶格常數彼此不相等，如圖 14 所示，Ti-O 八面體結構的座標中相對於其他兩種結構 rutile 與 anatase 有更大的歪斜程度。在圖 1 中，我們也可以很清楚的瞭解 brookite 結構中，鈦原子與氧原子排列的對稱性較 rutile 和 anatase 差，所以其鍵結長度與鍵結角度並不如其他兩種可以區分成特定的數值(d_{ap}、d_{eq}、α、2θ)，brookite 的晶格結構中 Ti-O 之間的鍵結與鍵角都只是一個範圍。在我們討論的主題中 brookite 這個結構並不是一個重要的課題，因為這一個結構並不容易生成，且在我們的實驗中並沒有得到這個結構存在的證據。

這三種 TiO₂ 的同素異構體的各種晶格方面的相關參數與結構詳列於表 6，之後關於氧化鈦晶格結構 Ti、O 在空間中排列的計算問題，皆由此表所列數值做出發。

氧化鈦(TiO ₂)種類	Anatase	Rutile	Brookite
晶格結構	tetragonal	Tetragonal	orthorhombic
晶格常數	A = b = 3.784 Å c = 9.515 Å	a = b = 4.5936 Å c = 2.9587 Å	a = 9.184 Å b = 5.447 Å c = 5.145 Å
單位晶胞之分子數	4	2	8
空間群	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pabc
Ti-O 鍵結長度	d _{ap} = 1.980 Å d _{eq} = 1.934 Å	d _{ap} = 1.982 Å d _{eq} = 1.947 Å	1.87 Å ~2.04 Å
O-Ti-O = α	78.10°	81.12°	77.0° ~ 105°
Ti-O-Ti = 2θ	156.20°	98.88°	

Table 6 三種氧化鈦同素異構體的晶格結構各種相關參數[23-24]

2.2.5.2 氧化鈦與鈦酸鋇基板晶格常數的比較

在薄膜成長的實驗中，薄膜是否能在基板上成長出一個較佳的結構，基板與薄膜的晶格常數匹配與否扮演著關鍵的角色。兩者之間晶格常數能越相近，成長的薄膜也會有較佳的結構。當然鍍膜時的條件改變或薄膜後置處理等因素，對於薄膜的結構也會有影響。但若是原本薄膜與基板晶格常數的差異性就已經很大，此時薄膜便不容易磊晶成長於基板之上。

前面已經提過我們所要解決的問題是：為何在相同的 STO(100) 基板上經過不同製程後會形成不同的氧化鈦結構？在這裡我們首先列出 STO、anatase TiO₂、rutile TiO₂ 這三種結構的晶格常數如表 7，在我們的實驗中所發現的 rutile TiO₂ 薄膜，其(110)方向垂直於 STO(100)基板，所以若要與 STO(100)比較晶格常數的匹配問題必須去了解 rutile TiO₂ 在 (110)面的平面晶格常數大小。在表中我們可以看到 rutile TiO₂ (110)用粗線方框特別框起，在這裡所列的常數所代表的是 rutile TiO₂ (110)與 STO(100)接觸的晶格面平面晶格大小，並非 rutile TiO₂ 原始的晶格常數。

Lattice Constant	SrTiO ₃	Anatase TiO ₂	Rutile TiO ₂
a	3.905 Å	3.784 Å	4.593 Å
b	3.905 Å	3.784 Å	4.593 Å
c	3.905 Å	9.515	2.959 Å
mismatch (Compare With STO)		3.08%	15.0%

	Rutile TiO ₂ 的(110)面
a'	6.495 Å
b'	2.959 Å
	X
	39.9%
	32.1%

Table 7 氧化鈦與鈦酸鋇基板晶格常數的比較

由表中我們可以很清楚地看出來，anatase TiO_2 (001)的晶格常數與 STO 相比極為接近，失配度(mismatch)只有 3.08%，匹配程度較 rutile TiO_2 (001)及(110)晶面來的好。圖 15 分別表示了 STO(001)、anatase TiO_2 (001)、rutile TiO_2 (001)及 rutile TiO_2 (110)晶面上原子的排列，在圖中可以很明顯的比較出來 STO(001)、anatase TiO_2 (001)兩者的排列極為接近，所以在 STO(100)基板上直接成長氧化鈦薄膜的條件下會形成 anatase TiO_2 (001)是可以理解的，也由於兩者在接面的結構相近所以在 STO(100)上的 anatase TiO_2 (001)薄膜品質可以有不錯的表現。

2.2.5.3 如何由氮化鈦(100)結構形成 rutile 氧化鈦(110)結構

如前所述，氮化鈦薄膜在高溫(大於 700°C)下氧化會形成 rutile TiO_2 (110)，即使它和 STO(100)基板的失配度，高達 30~40%，針對此現象我們提出解釋如下：首先我們知道在實驗中所討論 rutile TiO_2 (110)薄膜的製備是利用在 STO(100)基板上成長 TiN(200)薄膜，所以在圖 16-1 中畫出了 TiN 的晶格結構與(200)晶面的 Ti、N 原子的分布，其中氮化鈦是屬於 NaCl 的 cubic 結構；除此之外我們亦繪出 anatase 與 rutile TiO_2 的結構圖，圖 16-2 是 anatase TiO_2 (001) 的晶格面與單位晶胞、圖 16-3 是 rutile TiO_2 (001) 的晶格面與單位晶胞、圖 16-4 則是 rutile TiO_2 (110)晶格結構。

比較圖 16-1 到 16-4 各圖的晶體結構，由於空間中原子個數過多似乎看不出有什麼相似性，但因為 TiN 與 TiO_2 都有 Ti 原子這個金屬，不同的是一個與氧鍵結、一個與氮鍵結。既然共有的原子是 Ti，我們先將 O 原子與 N 原子暫時移除作圖如圖 17-1 至 17-4 (即為圖 16-1 至 16-4 中去掉 O 或 N 原子)。在這四圖中我們可以看出一個端倪，注意 17-1(TiN(200))與 17-4(rutile TiO_2 (110))這兩張圖，很明顯地發現了 Ti 原子在空間中彼此的相對分佈是一樣的；所不同的只是 Ti 與 Ti 之間

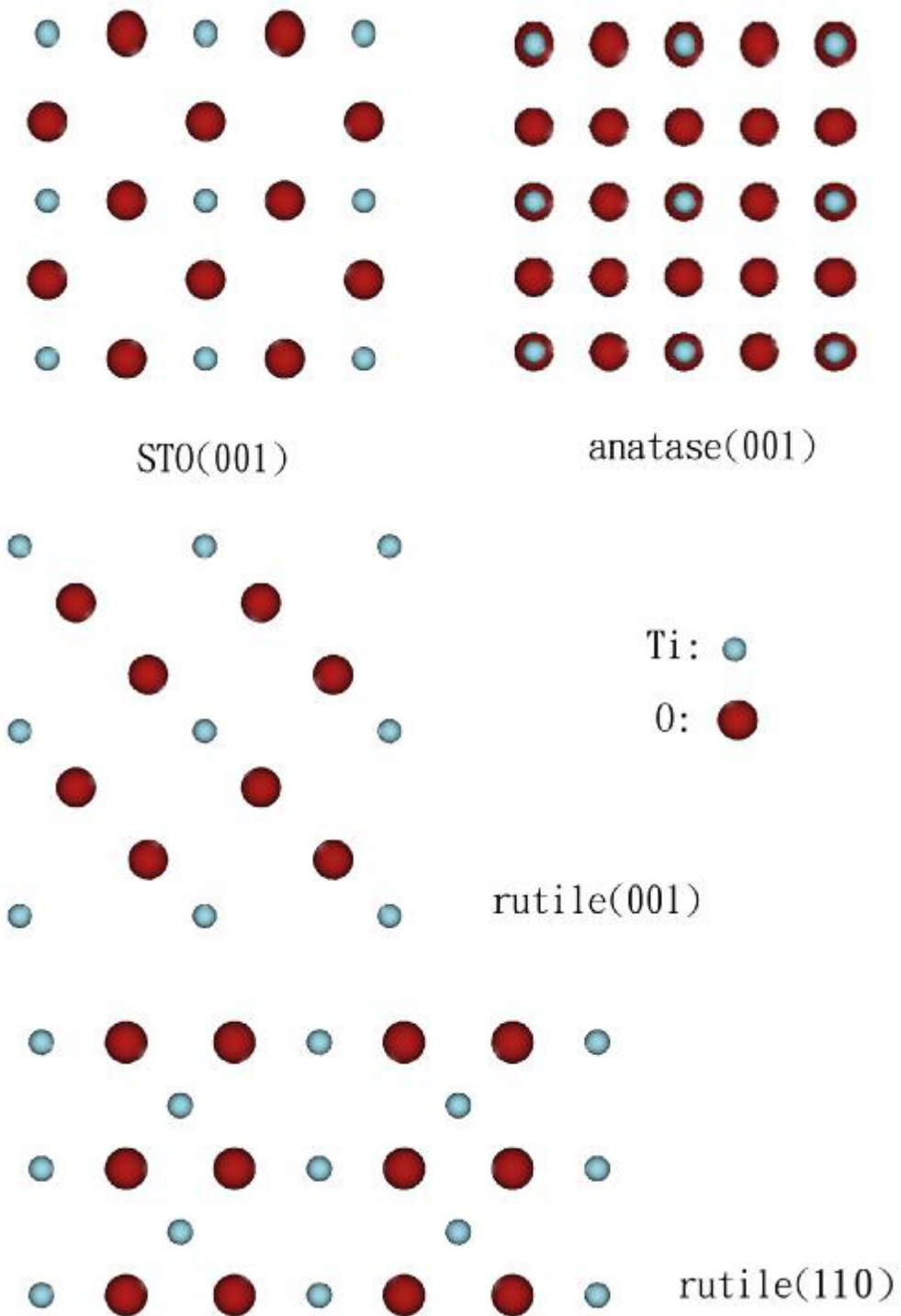


圖 15 STO(001)、anatase TiO₂(001)、rutile TiO₂(001)與 rutile TiO₂(001)晶格面鈦原子與氧原子排列

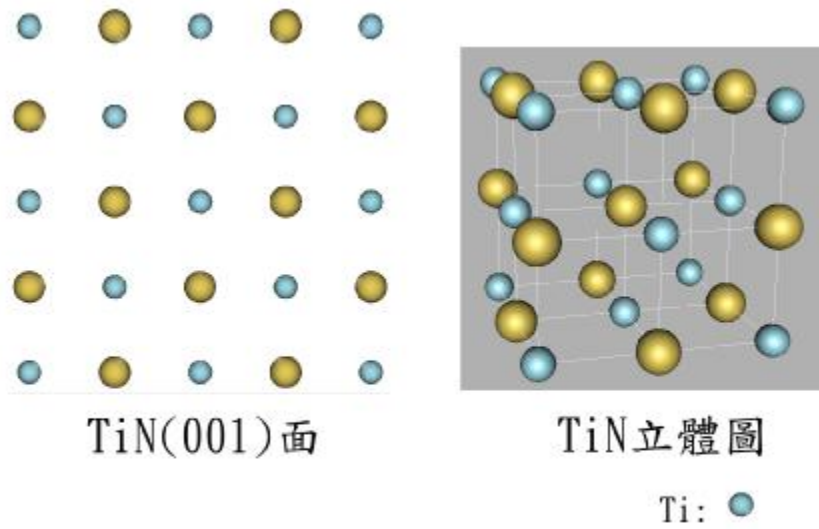


圖 16-1 TiN(200)的晶格面與單位晶胞

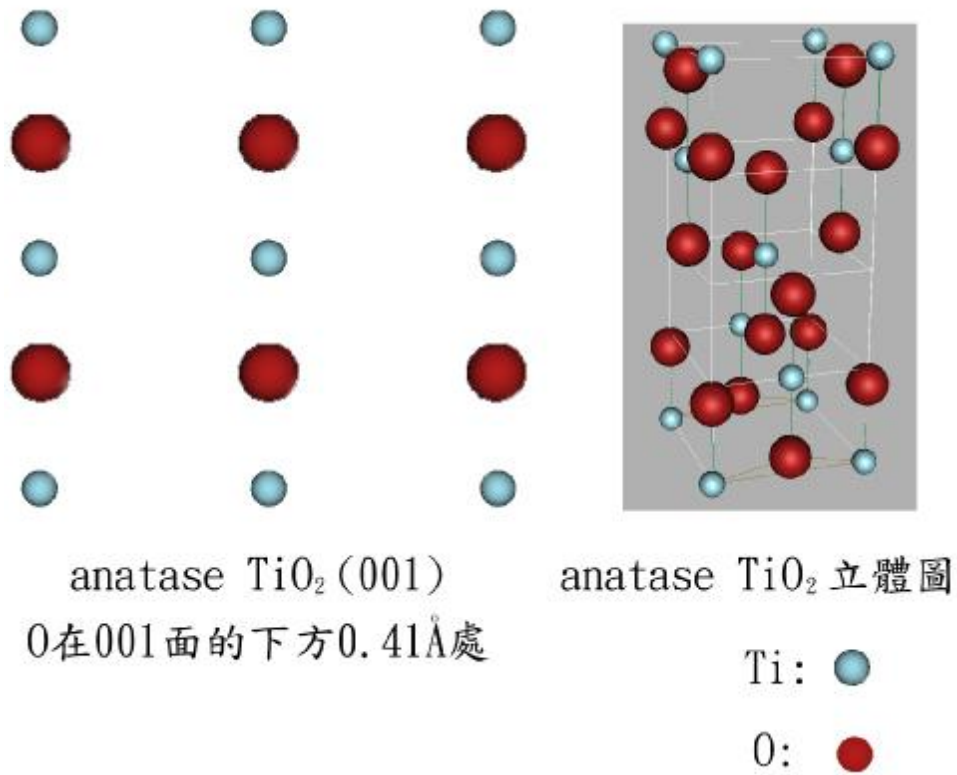


圖 16-2 anatase $\text{TiO}_2(001)$ 的晶格面與單位晶胞

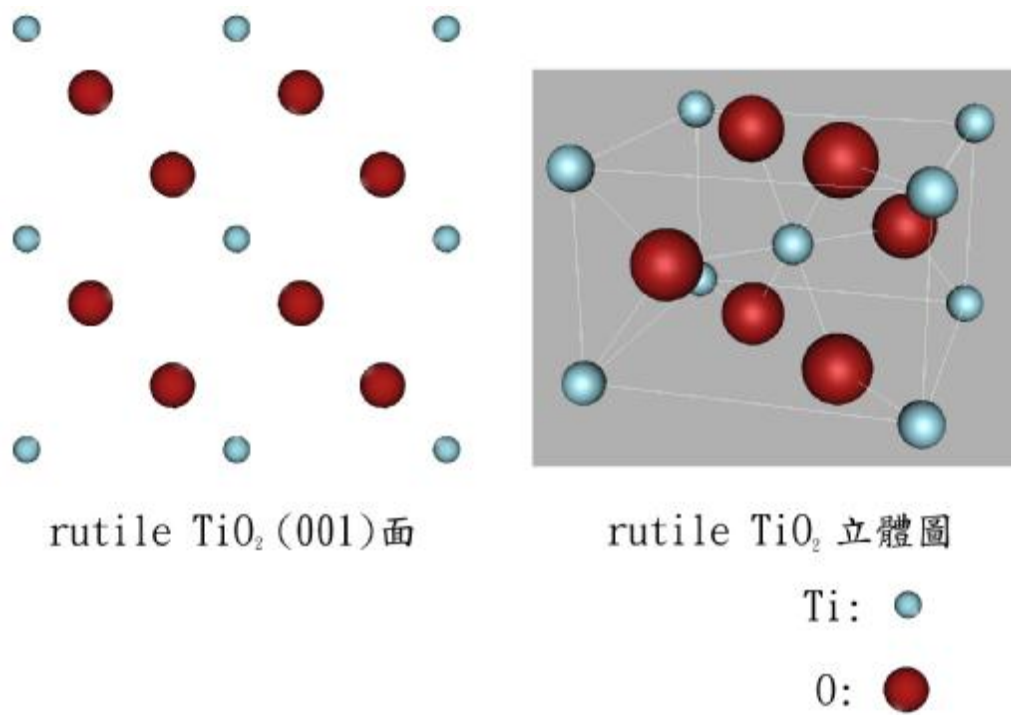
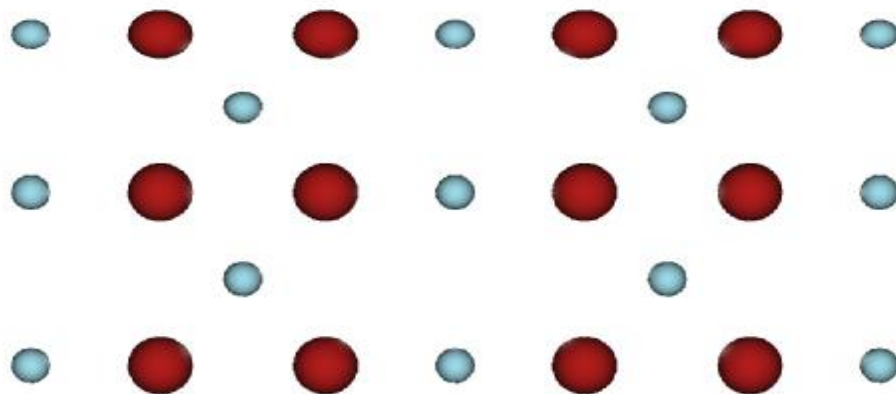
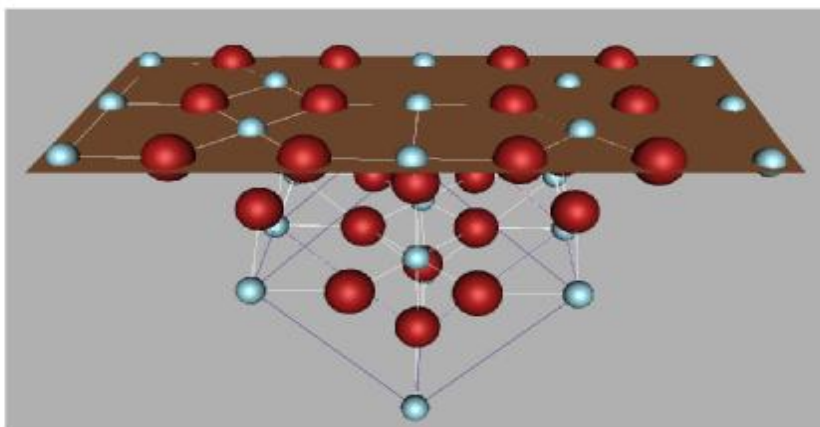


圖 16-3 rutile TiO_2 (001) 的晶格面與單位晶胞

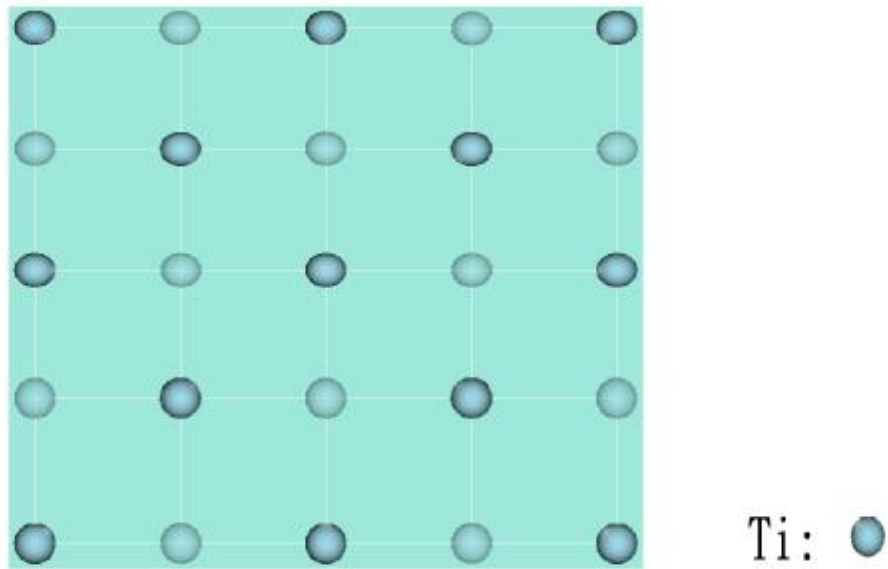


rutile TiO_2 (110)面

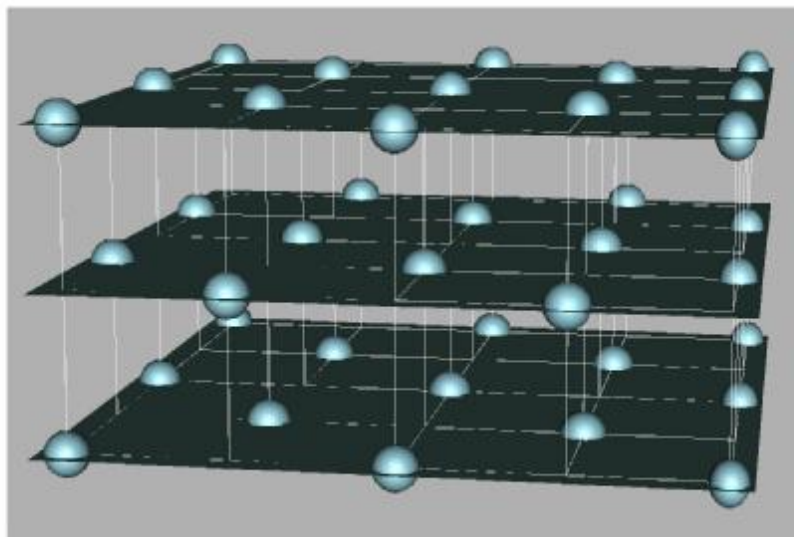


rutile TiO_2 立體圖
 圖中藍線框起來的地方為
 rutile TiO_2 原本的單位晶格

圖 16-4 rutile TiO_2 (110) 的晶格面與單位晶胞

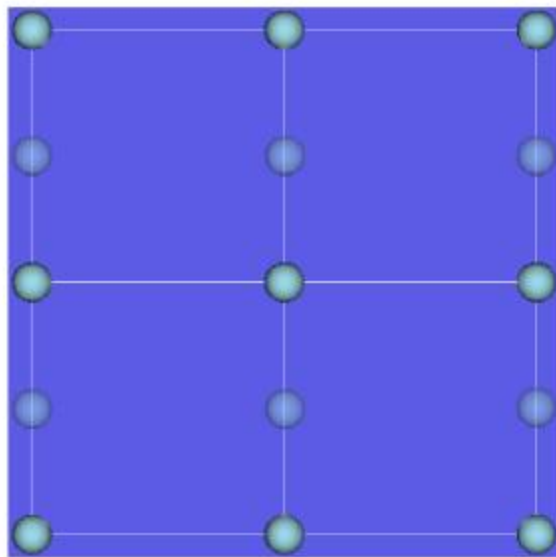


TiN(001)上視圖
顏色較淺的Ti原子位於
空間族群中較低的一層

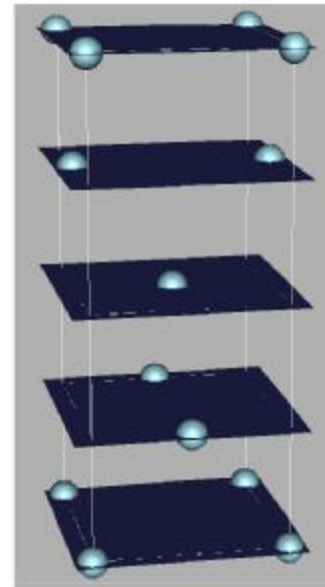


TiN去掉N原子之後的立體圖

圖 17-1 TiN(200)的晶格面與單位晶胞(只有鈦原子)



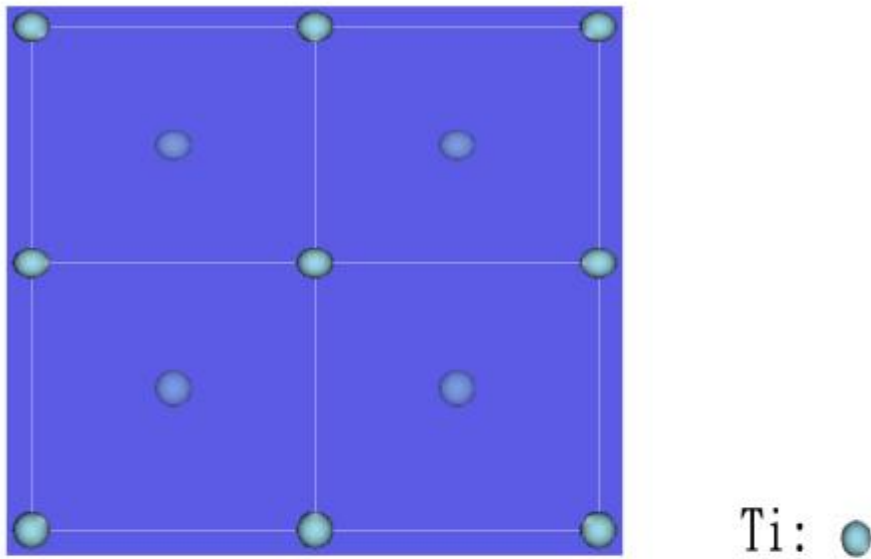
anatase TiO₂ (001)上視圖
顏色較淺的Ti原子位於
空間族群中較低的一層



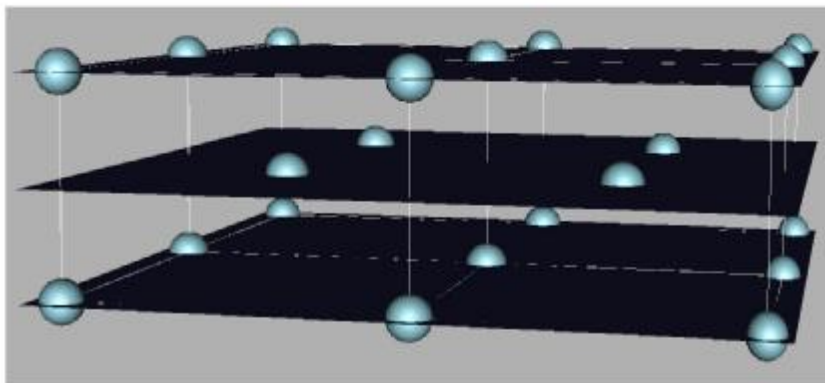
anatase TiO₂
去掉O原子後的
立體圖

Ti: ●

圖 17-2 anatase TiO₂(001)的晶格面與單位晶胞(只有鈦原子)

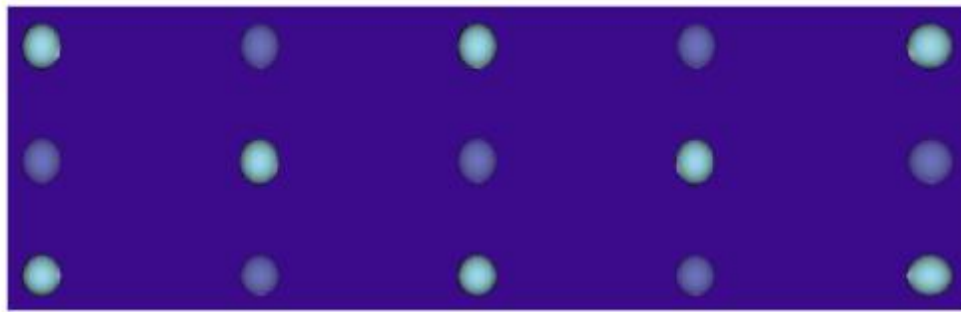


rutile TiO_2 (001)的上視圖
 顏色較淺的Ti原子位於
 空間族群中較低的一層

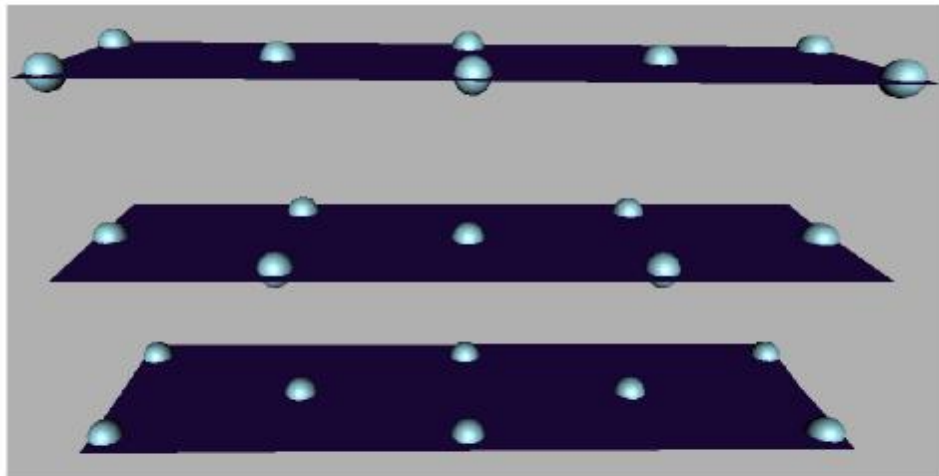


rutile TiO_2 去掉O原子之後的立體圖

圖 17-3 rutile $\text{TiO}_2(001)$ 的晶格面與單位晶胞(只有鈦原子)



rutile TiO_2 (110)的上視圖
 顏色較淺的Ti原子位於
 空間族群中較低的一層



rutile TiO_2 去掉O原子後的立體圖
 圖中用藍線框起來的地方為原本
 rutile TiO_2 的單位晶格

Ti: ●

圖 17-4 rutile TiO_2 (110)的晶格面與單位晶胞(只有鈦原子)

的相對距離，每一層的 Ti 原子與下一層的 Ti 原子彼此都有錯位二分之一個晶格的情形，這種現象我們在圖 17-2 (anatase $\text{TiO}_2(00l)$)與圖 17-3(rutile $\text{TiO}_2(00l)$)中都沒有發現。

所以我們解釋氧化鈦氧化過程如下：在高溫下，TiN(100)氧化過程中，氮原子脫離的同時，氧原子進入原本氮化鈦的空間中與鈦原子鍵結。在這一個過程中鈦原子原本欲停留在原來的位置不動，而與氧鍵結填補氮原子跑掉的空缺。先前在氮化鈦中的鈦原子與氮原子的比例是 1:1，現在鈦原子與氧原子的比例改為 1:2，且氧原子與氮原子的大小相近。在鈦原子總數並沒有改變而在氮化鈦中原本已經是緊密堆積的情況下，要擠進總數量與體積高達兩倍於氮原子的氧原子，勢必會對鈦原子造成一些位移的影響，因此鈦原子與鈦原子彼此的相對位置並不會改變，有改變的只是他們之間的距離。如此的改變，所需的能量變化可能最小，所以在高溫氧化 TiN(100)的情況下，我們可以很容易得到(110)軸向的 rutile TiO_2 的薄膜，即使薄膜與 STO(100)基板的晶格常數極不匹配。

2.2.6 鈮鉬銅氧/anatase 氧化鈦/鈦酸鋇(100)雙層膜結構

在 2.2.2 節中以提過鈮鉬銅氧薄膜成長在 rutile $\text{TiO}_2/\text{STO}(100)$ 的結果，如圖 5 XRD 圖所示，鈮鉬銅氧具有(00l)的結晶態。在圖 18 的 R-T 圖中顯示，YBCO 的零電阻溫度 T_c 為 89°K 。而圖 19 為 YBCO/TiN 的表面 AFM 影像，其 RMS 值與顆粒大小分別約為 19nm 和 280nm。

而若將鈮鉬銅氧鍍在直接製備的 anatase 氧化鈦薄膜上，可得到最佳的超導薄膜。圖 20 為典型的 YBCO/anatase $\text{TiO}_2/\text{STO}(100)$ 結構的 XRD $\theta-2\theta$ 繞射圖，其中 YBCO 和 TiO_2 的厚度分別為 200nm 和

60nm。除了 YBCO(00l)的繞射峰外，亦可看到 anatase $\text{TiO}_2(004)$ 的繞射峰(37.4°)。此 YBCO 薄膜的 R-T 曲線如圖 18 所示，在圖中已經先行對樣品的室溫電阻作歸一化，虛線所代表的是 YBCO/anatase TiO_2 的 R-T 曲線、實線所代表的是 YBCO/rutile TiO_2 的 R-T 曲線，這兩個樣品在電性方面有相似的特性，即 T_c 值均為 89.4°K 。圖 21 為 YBCO/ anatase TiO_2 的表面 AFM 影像，其 RMS 值與顆粒大小分別約為 18nm 和 290nm。在這裡我們可以做一個結論：成長 YBCO 的氧化鈦緩衝層不論結構是 anatase 或者是 rutile，對於 YBCO 的 T_c 皆不會有影響。

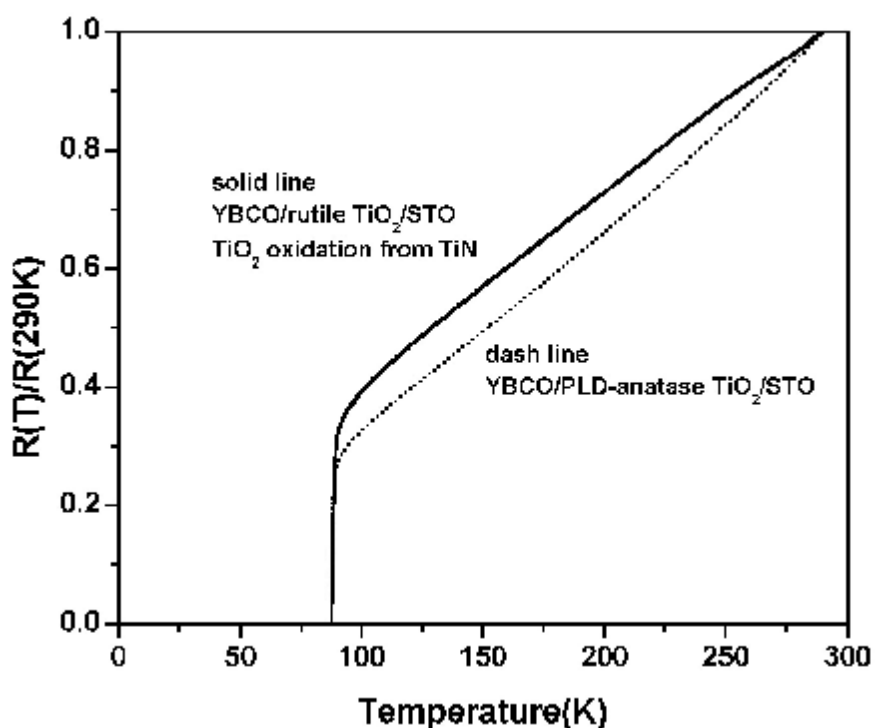


圖 18 鈮銀銅氧成長在不同結構氧化鈦上的 R-T 曲線

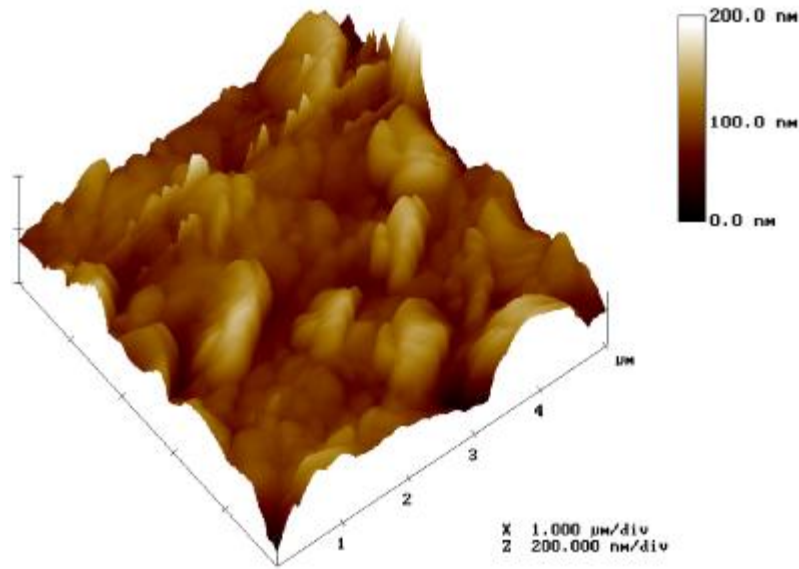


圖 19 鈮銀銅氧成長在 rutile TiO₂ 的 AFM 影像

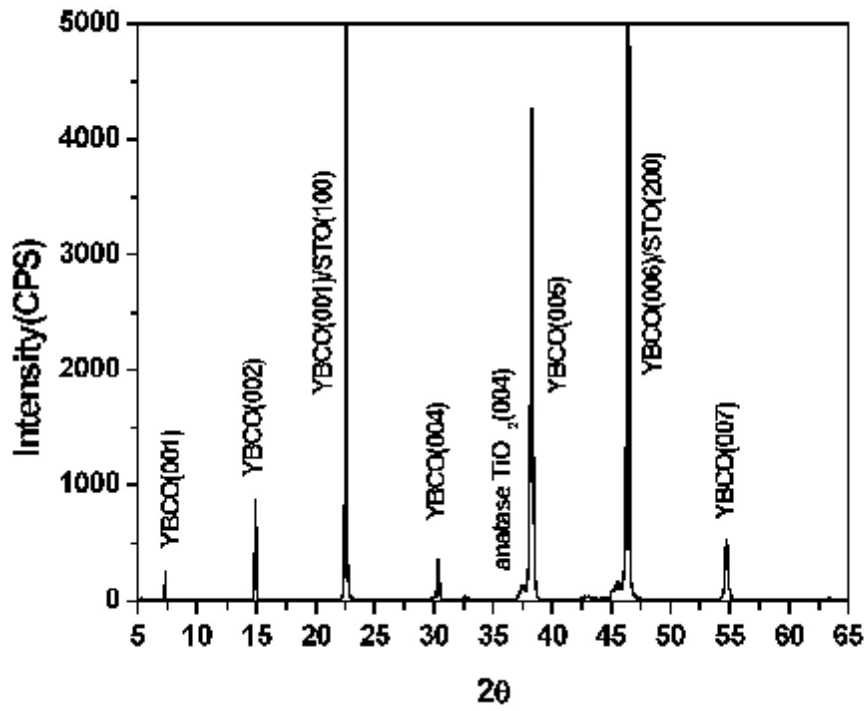


圖 20 鈮銀銅氧成長於 anatase TiO₂ 的 X-ray 繞射圖

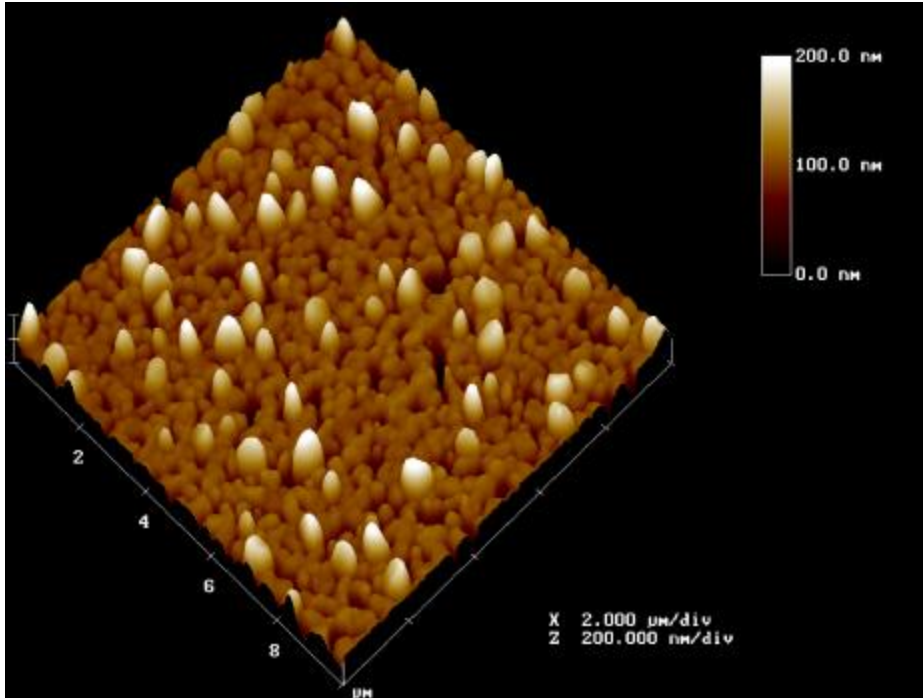


圖 21 鈺銀銅氧成長於 anatase TiO_2 的 AFM 影像

2-3 小結

在本實驗中，我們分別利用準分子雷射成長氮化鈦(TiN)與氧化鈦(TiO_2)薄膜於 $\text{STO}(100)$ 基板上，如實驗結果所顯示的，YBCO 皆可以繼續在此兩種薄膜上成長得到(00 l)的結晶態。無法避免的，氮化鈦薄膜在 YBCO 成長過程中，歷經高溫 (780°C)有氧(0.3torr)的環境，氧化而得到 rutile $\text{TiO}_2(110)$ 。但以氧化鈦薄膜為緩衝層成長 YBCO 仍是一個不錯的選擇。

在製備 anatase 結構的氧化鈦時發現了一個有趣的現象：以準分子雷射在 $\text{STO}(100)$ 基板上鍍氧化鈦，在大部分的條件範圍內都生成

anatase 結構(001)軸向的氧化鈦；氧化 STO(100)基板上以準分子雷射製備的 TiN(200)薄膜，可以得到 rutile 結構(110)軸相的氧化鈦。在 X-ray 吸收光譜實驗中，這兩種氧化鈦薄膜皆屬於單一結構單一軸向，並沒有互相混雜的情形。比較氧化鈦製備的過程，由於 anatase 氧化鈦與鈦酸鋁基板兩者之間晶格的失配度(mismatch)很小，所以直接成長氧化鈦於鈦酸鋁基板上，得到 anatase 結構的氧化鈦這是非常合理的。反觀氮化鈦氧化生成的 rutile $\text{TiO}_2(110)$ ，雖然與鈦酸鋁基板的晶格常數有很大的差異(30~40%)，但由於 TiN(200)與 rutile $\text{TiO}_2(110)$ ，Ti 原子空間中排列的對稱性相近，所以在 700°C 以上氧化氮化鈦薄膜可以得到 rutile $\text{TiO}_2(110)$ 的薄膜結構。最後在這兩種氧化鈦薄膜成長 YBCO，在溫度低於 89.4°K 時具有超導態，所以成長 YBCO 的氧化鈦緩衝層不論結構是 anatase 或者是 rutile，對於 YBCO 的 T_c 皆不會有影響。

三、脈衝雷射蒸鍍 a 軸(100)鈮鉕銅氧/鐳鉕銅氧/(100)鏷鉕鎵氧基板的研究

3.1 研究概述

自從發現高溫超導體以來，不斷有科學家投入研究其超導機制，不過至今仍有許多未解之謎，科學家們在高溫超導上發現許多不同於傳統超導體之性質，尤其是銅氧化物之高溫超導體，如鈮鉕銅氧 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, YBCO)，鈹鉕鈣銅氧 ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)，鉍鉕鈣銅氧 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$).....等等都是層狀結構且具有明顯的各向異性的結構，這種特殊結構如何產生高於液態氮氣化溫度之臨界溫度(77K)，是大家所感興趣的，目前有許多研究報導是利用單晶來探討其各向異性，譬如利用 X 光近邊緣吸收能譜(XANES: x-ray absorption near-edge spectra)，量測 YBCO 單晶各軸向之近邊緣吸收能譜[41,42]。另外也有利用 STM 研究各軸向之能隙，但是利用光學研究 YBCO 單晶的各向異性性質，是不容易的，因為單晶尺寸較小，且表面不容易拋光，所以目前大部分光學方面的研究都集中在薄膜上，其中又以 YBCO(001)薄膜的量測較為普遍[43-48]，因為 YBCO(001)薄膜較容易成長。但因薄膜成長的軸向固定，使得有些軸向並無法直接探測，如前所述 YBCO(001)薄膜，即無法探測電場平行 c 軸($E//c$)的 X 光近邊緣吸收光譜及飛秒光譜，在此情況之下，YBCO(100)薄膜即可提供絕佳的互補，我們希望可以藉由成長不同軸向的 YBCO 來探討其各向異性性質。最近幾年，(100)YBCO 薄膜成長的技術也日漸成熟[49,50]，不但能提供電性的各向異性研究，而且可以進行激發-探測的研究，因此我們希望蒸鍍出品質優良的(100)YBCO 薄膜，再針對其 c 軸及 b 軸做各種特性之量測分析。

3.2 實驗

要製備高品質的(100)YBCO 薄膜，必須先找出蒸鍍薄膜的最佳化條件(溫度、氧壓、雷射能量及脈衝頻率...等)，蒸鍍條件會影響薄膜的軸向、表面平整度、顆粒大小..等等，所以我們必須詳加掌控。

鍍膜步驟：

1. 對光：用 Nd:YAG 雷射檢視準分子雷射出光的路徑和位置，使雷射光能打到靶材上面，並留意基板必須在火焰所能完全涵蓋到的範圍之內，靶材為 YBCO 高純度靶材，純度高達 99.99%。
2. 抽真空：將已烘烤乾並粘有基板的基座，放入高真空鍍膜室，開機械幫浦進行粗抽，抽至壓力小於 10^{-2} Torr 時，關機械幫浦閥門，開渦輪幫浦，開始將真空腔抽到 2×10^{-6} Torr 的真空度以下。
3. 加熱：開始加熱基板。
4. PBCO 緩衝層成長：升溫到 660°C ，通入氧氣，使鍍膜室壓力為 0.1 Torr，雷射功率為 400 mJ/pulse、重複率為 5Hz，當一切準備就緒，可以開始旋轉靶材(避免雷射打在同一區域)，啟動雷射開始鍍膜，脈衝次數為 1000p。於真空腔內設計了一不銹鋼金屬管(距基板約 4.5 公分)，使氧氣經由管口向基板附近噴出，避免薄膜之氧含量缺少。在我們的系統，靶材與基板的距離約 4.5 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，可以在緩慢的過程進行成長，以期能達到與 MBE 系統相似的成長結果。
5. YBCO 薄膜成長: PBCO 鍍膜結束後，以每分鐘 20°C 的速率升溫到 780°C ，一邊升溫一邊鍍 YBCO 薄膜，此時鍍膜室氧氣壓力為 0.28 Torr，脈衝次數為 4000p。
6. 冷卻：待鍍膜完成時，關掉控溫器 (加熱器)，關閘門，並在真空腔通入大量的氧氣，進行淬冷。約半小時後，到達室溫即可拿出樣品。

3.3 結果與討論

3.3.1 薄膜結晶結構分析

我們先嘗試在 LSGO 基板上直接蒸鍍(100)YBCO 薄膜，其中 θ - 2θ 掃描的數據如圖 22 所示，結果發現在較高溫度(約 720°C)蒸鍍下，會出現 YBCO (001)的相，也就是說，在低溫下蒸鍍(100) YBCO 薄膜的成功機會較大。且 Mukaida 等人[49]也指出在低溫蒸鍍(100)YBCO 薄膜，其臨界溫度很低，約 70K 左右。可是我們需要滿氧且臨界溫度較高的(100)YBCO 薄膜，所以直接在 LSGO 基板上蒸鍍(100)YBCO 薄膜，對我們來說是較不理想的。

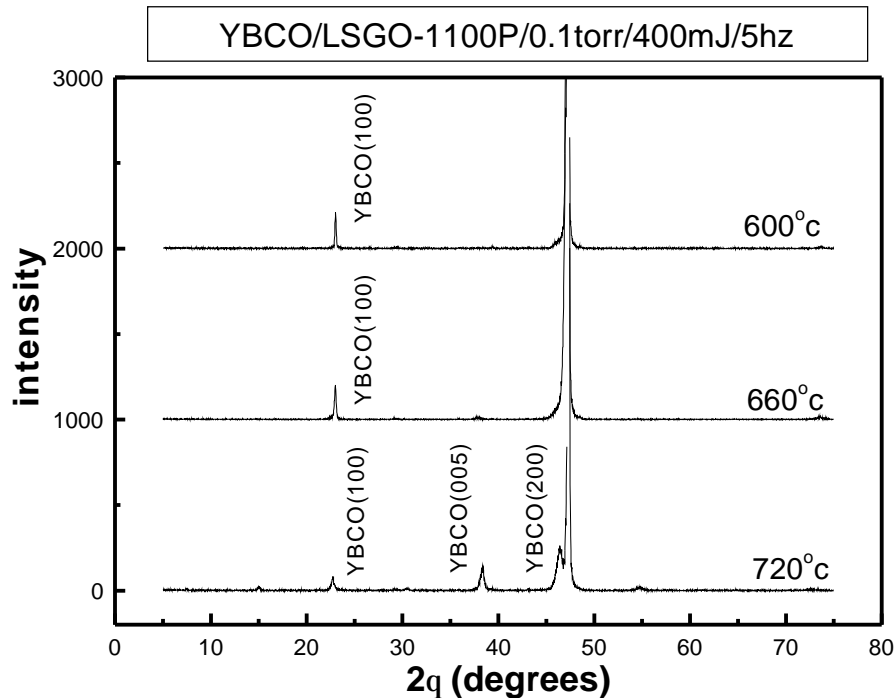


圖 22 直接於 LSGO 基板上蒸鍍(100) YBCO 薄膜之 X 光繞射 (θ - 2θ)圖

依 Trajanovic 等人的實驗經驗顯示[49-54]，在 LSGO 基板上成長 PBCO 薄膜時，在較高溫度下(小於 750°C)仍可得到(010)PBCO 薄膜，若以此(010)PBCO 薄膜當作緩衝層，再繼續成長 YBCO 薄膜，則可得到(100)YBCO 薄膜的機會較大。所以我們嘗試不同的溫度及壓力來蒸鍍(010)PBCO 薄膜，試著找到蒸鍍(010)PBCO 薄膜的最佳化條件，最後發現當溫度 660°C，氧氣壓力為 0.1 Torr 時，所蒸鍍的(010)PBCO 薄膜品質較好，其 X 光繞射 θ -2 θ 掃瞄的數據如圖 23 與 24 所示。接著在(010)PBCO 薄膜上蒸鍍(100)YBCO 薄膜，以每分鐘 20°C 的速率升溫到 780°C，一邊升溫一邊鍍蒸鍍 YBCO，此時鍍膜室氧氣壓力為 0.28 Torr，雷射功率 400mJ、雷射重複率 5Hz、脈衝次數 4000p，即可成長出理想的(100)YBCO 薄膜，對(100)YBCO 薄膜做 X 光繞射 θ -2 θ 的掃瞄，其數據如圖 25 所示。所以我們要在 LSGO 基板上蒸鍍高品質的(100)YBCO 薄膜，首先要蒸鍍一層高品質的(010)PBCO 薄膜當作緩衝層，如此才能得到臨界溫度高且純相的(100)YBCO 薄膜。

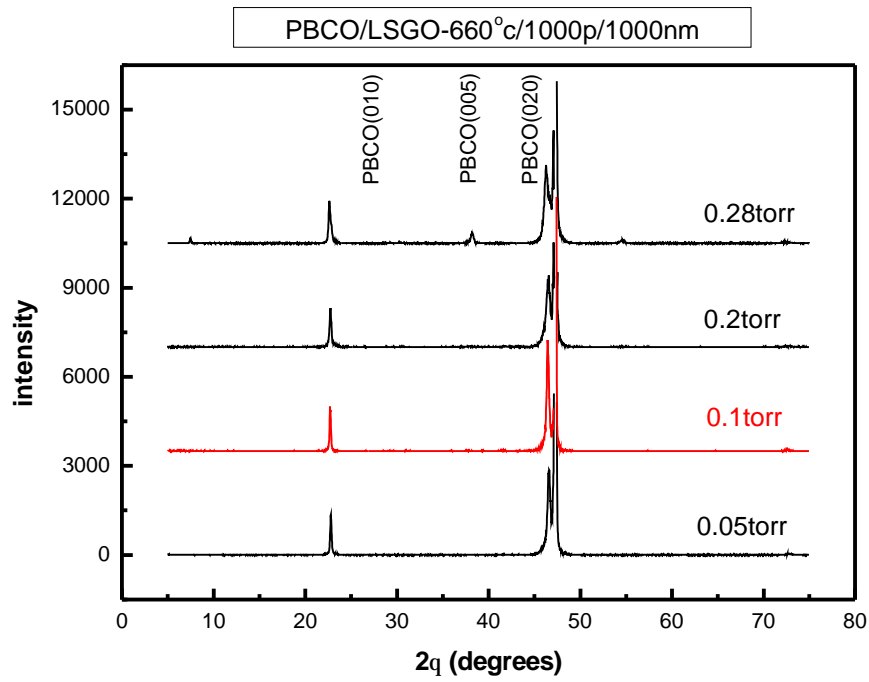


圖 23 不同的氧壓蒸鍍(010) PBCO 薄膜之 X 光繞射圖

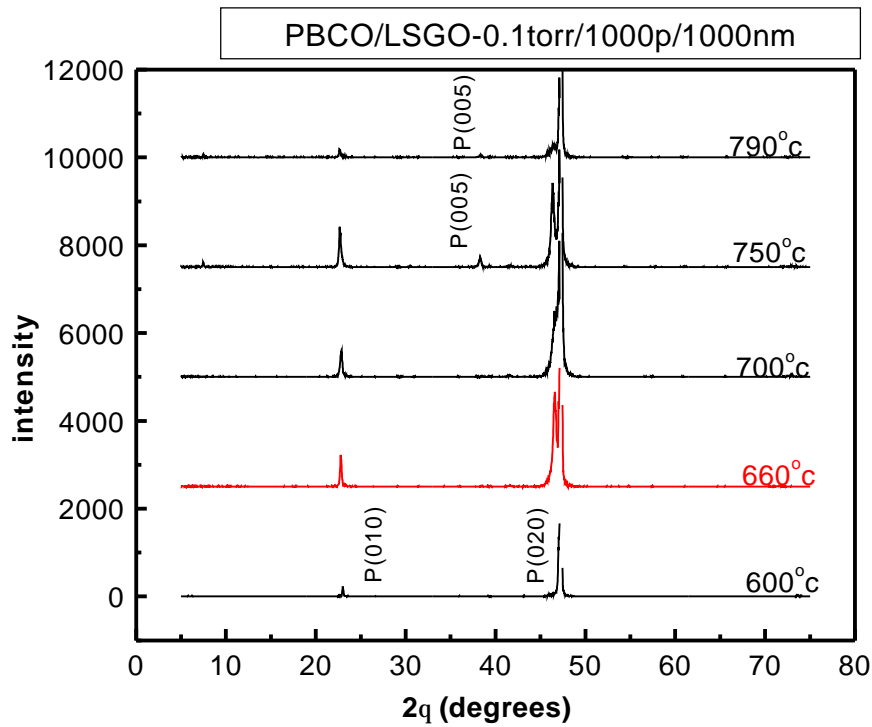


圖 24 不同的溫度蒸鍍(010) PBCO 薄膜之 X-光繞射圖

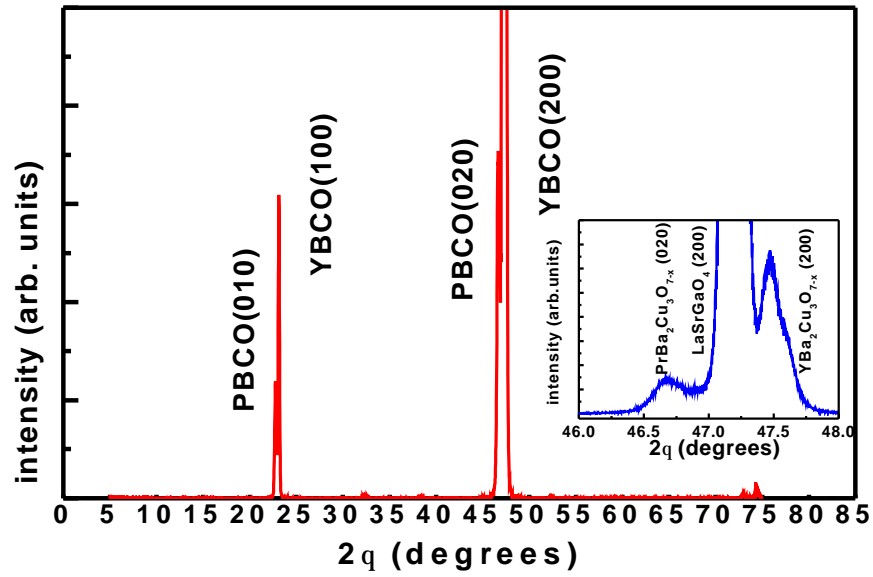


圖 25 (100)YBCO 薄膜之 X-光繞射圖

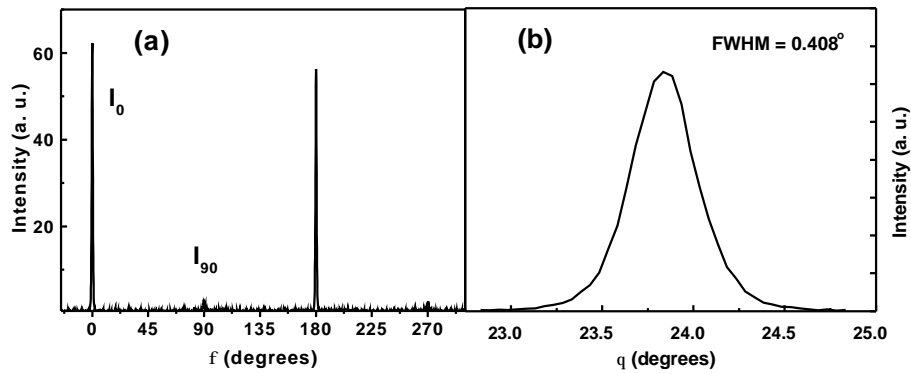


圖 26 (a) YBCO 薄膜(102)晶格平面之 ϕ scan 繞射圖。(b) (100)YBCO 薄膜之(100)繞射峰平面之晶體轉動曲線。

我們利用 ϕ 方位掃瞄分析(100)YBCO 薄膜，在(102)平面上 b 與 c 軸分別朝一個方向成長的百分比，也就是晶粒排列方向的有序性，選擇 YBCO (102)平面的原因，主要是因為 YBCO (102)的布拉格繞射角 (θ)與 PBCO 及 LSGO(102)之 θ 角度相距較遠，因為如果三者 θ 角相距較近，我們在做 ϕ 方位掃瞄時，X 光會分不清楚三者之 X 光繞射角度，有可能掃瞄到 PBCO 及 LSGO 的晶軸對稱性，那麼實驗結果就不是(100)YBCO 薄膜在平面上晶粒排列方向的有序性探討。如圖 26(a)所示，在(102)平面作 360° 旋轉，X 光探測到 YBCO 薄膜 b 軸或 c 軸的機會，是經過 180° 才出現，所以我們稱(100)YBCO 薄膜是兩軸對稱。我們將兩個繞射峰的強度帶入公式，計算其晶粒排列方向的有序度為 95% ，其計算公式為：

$$I_0^\circ / (I_0^\circ + I_{90}^\circ) \quad (4)$$

I_0° : 布拉格繞射角度為 0° 的強度

I_{90}° : 布拉格繞射角度為 90° 的強度

晶體轉動曲線(Rocking curve)通常用於磊晶材料，測試磊晶與襯底晶體之晶格失配情形，針對我們所製備(100) YBCO 薄膜之(100)繞射峰做晶體轉動曲線，如圖 26(b)所示，由圖中可以知道曲線的半高寬約是 0.408° 。

3.3.2 薄膜電性量測

為了要量測(100) YBCO 薄膜沿 b 軸[010]和 c 軸[001]的電傳輸特性，我們在一塊樣品上利用濕式蝕刻製作兩個互相垂直的微橋，分別沿著 b 軸和 c 軸，如圖 27。做完微橋後，為了確保薄膜氧含量能在

最佳狀態，所以我們先利用參考資料[55]的方法進行補氧，補完氧後再進行 R-T 量測。

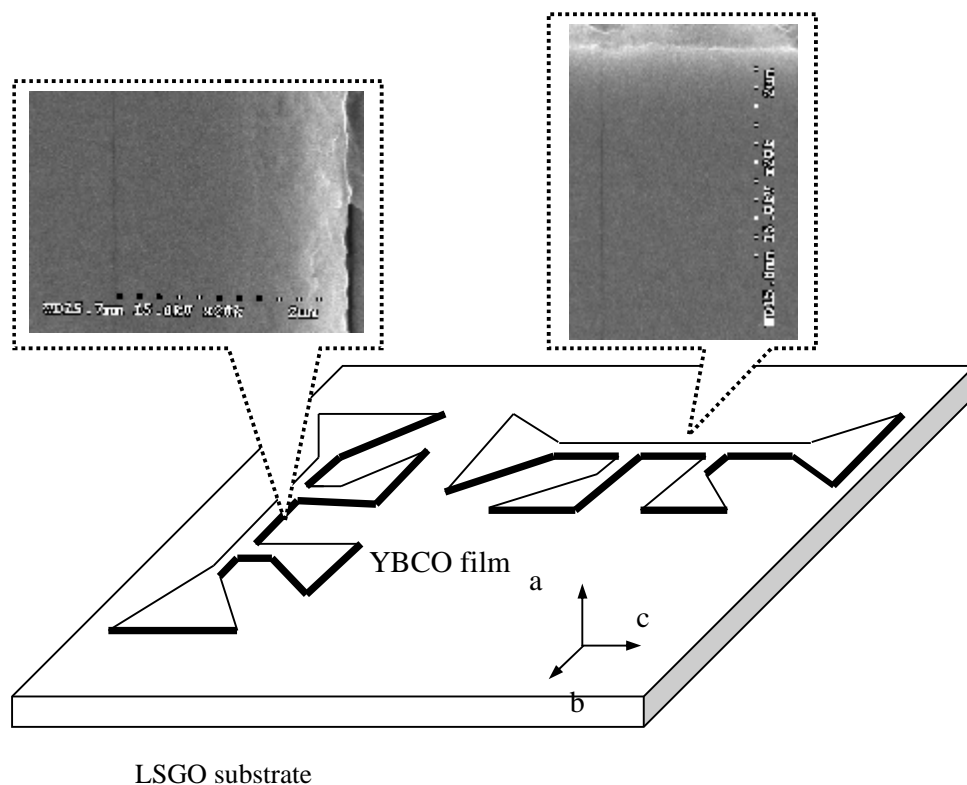


圖 27 在(100)YBCO 薄膜上利用濕式蝕刻製作沿 *b* 軸及沿 *c* 軸之微橋。

圖 28 顯示在(100)YBCO 薄膜上沿 *b* 軸及 *c* 軸之電阻率隨溫度的變化。在正常態時，兩者皆呈現金屬性的行為，但沿 *c* 軸之電阻率(ρ_c)較沿 *b* 軸(ρ_b)高出許多，在溫度 100 K 時 $\rho_c / \rho_b \sim 11.4$ 。仔細觀察臨界溫度附近的變化，如圖 28 中的插圖。我們發現沿 *b* 軸的電阻率在 ~ 92.2 K 降為零，但是沿 *c* 軸之電阻率卻在 ~ 80.6 K 才降為零。也就是其電阻率從正常態進入超導態有拖尾巴的現象，然而這現象無法用晶粒界面的弱連結來解釋[56]。

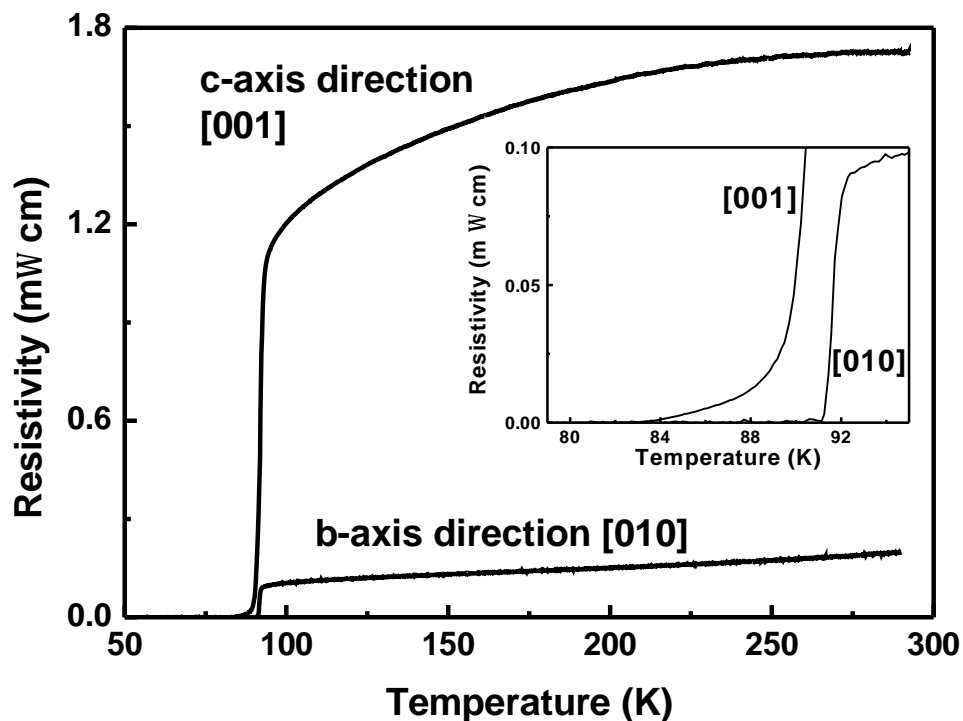


圖 28 在(100)YBCO 薄膜上沿 b 軸及沿 c 軸之電阻率隨溫度之變化。插圖是臨界溫度附近之放大。

3.3.3 薄膜的表面狀態

我們使用 AFM 來分析薄膜表面狀態，透過表面狀態的量測，可以確認我們蒸鍍的(100)YBCO 薄膜其平面上排列方向的有序度(即沿著 b 軸與 c 軸排列方向的比例)很高，確定沿著 b 軸與 c 軸排列的方向後，以方便我們接下來的實驗，即各向異性的探討。

所觀察到(100) YBCO 薄膜的 AFM 影像如圖 29 所示，發現其晶粒近似橢圓形狀，晶粒長度約 100-400nm，晶粒寬度約 2-30nm，RMS(roughness mean square)約 6 nm。因為薄膜表面的粗糙度會影響到之後要進行的光學實驗，如果表面太粗糙，當光入射到表面時，就會產生很多不必要的散射光，如此就會影響訊雜比，所以我們希望表

面的粗糙度要愈平整愈好。另外透過 AFM 影像，可以確認我們蒸鍍的(100)YBCO 薄膜其平面上，沿著 c 軸與沿著 b 軸方向分別朝一方向生長，也就是說其平面上排列方向的有序度很好。

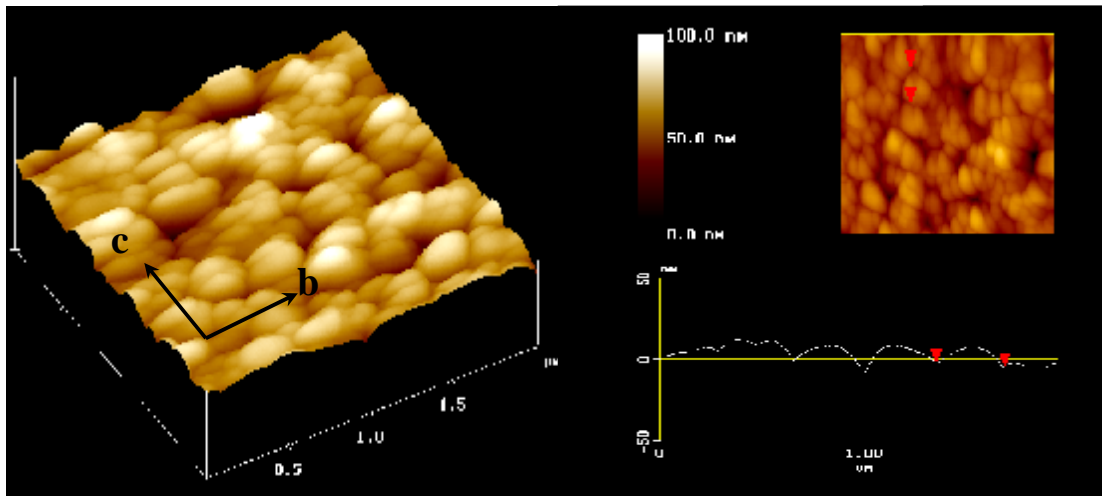


圖 29 (100)YBCO 薄膜的 AFM 影像。

3.3.4 氧 1s 的 X 光近邊緣吸收光譜 (x-ray absorption near-edge spectra, XANES)

我們希望藉由同步輻射 X 光量測 YBCO 薄膜不同晶軸方向近邊緣吸收光譜，來研究 YBCO 的各向異性性質。然而以薄膜做樣品時，有一些缺點存在，即因為薄膜成長方向固定，所以無法直接探測垂直基板表面的軸向，本實驗室過去曾對(001)YBCO 薄膜做過詳細的 X 光近邊緣吸收光譜(XANES)實驗，探討 O 1s 和 Cu 2p XANES 的變化，但是因為(001)YBCO 薄膜在成長時， a 軸與 b 軸成長從優取向是隨機的，所以在 ab 平面上， a 軸與 b 軸方向是無法區分的，故只能量測到平行 ab 平面的平均 XANES，又因薄膜 c 軸垂直基板表

面，所以無法直接探測電場平行 c 軸($E//c$)的 XANES，只能由間接改變入射 X 光角度，我們選擇入射光角度 75 度，再做一次 XANES 實驗，如此我們即擁有 0 度與 75 度的 XANES，在經由下列公式推導出 $E//c$ 的 XANES 數據，

$$I_{\alpha}(E) = I_0(E) \cos^2\alpha + I_{90}(E) \sin^2\alpha \quad (5)$$

I_{α} : X 光入射角 α 的螢光強度

I_0 : X 光入射角 0° 的螢光強度

I_{90} : X 光入射角 90° 的螢光強度

在此情況之下，薄膜平面軸向明確之(100)YBCO 薄膜，即可提供絕佳的互補，又因為同步輻射 X 光的偏振方向是固定的，所以我們提供兩塊條件相同的樣品，但互為旋轉 90 度，如此即可探測到不同晶軸方向(即 $E//c$ 及 $E//b$)的 XANES，如圖 30，再藉由改變入射 X 光角度，並經由公式(5)計算得到 $E//a$ 的 XANES。

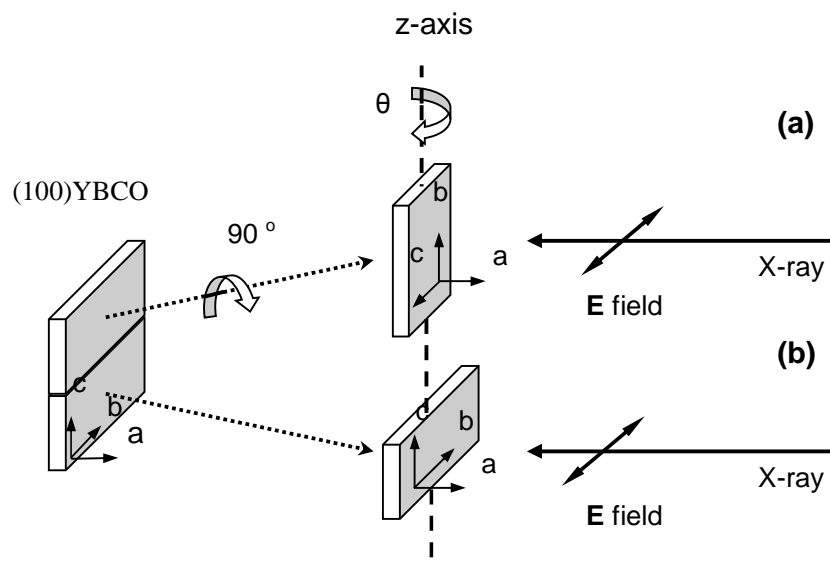


圖 30 氧 1s 的 X 光近邊緣吸收光譜的實驗系統示意圖。

YBCO 單位晶胞中 O(1)位於 Cu(1)O 鏈上，O(2)與 O(3)位於銅氧 (Cu(2)O₂)平面上，而 O(4)則位在鋇氧(BaO)平面上。O 1s 軌域的 XANES，如圖 31，主要可以分成兩個部分，以 532eV 為界，其較高能量的部分是 Y 4d 和 4f 軌域與 Ba 4f 軌域內空的能態(empty states)與 O 2p 軌域的能態相互混成(hybridized)而產生的連續光譜線，這些光譜線與薄膜中氧含量的相關性較小。而低於 532eV 的近邊緣吸收峰則對不同的軸向有不同的特性，如 527.5eV 的吸收峰 (peak A)為 O(1) 和 O(3) 的 1s 軌域電子躍遷至 2P_z 軌域之電子及 O(4) 1s 躍遷至 O(4) 2Pz 軌域之電子；528.3eV 的吸收峰(peak C)是由 O(2)1s 軌域的電子躍遷至 O(2) 2p 軌域的共價能帶，和 O(3)1s 軌域的電子躍遷至 O(3) 2p 軌域所造成；而 527.8 eV 的吸收峰(peak B)一般相信為銅氧鏈上 O(1)的空能態所造成；另外 529.5 eV 的吸收峰(peak D)為電子躍遷至上哈伯能帶(upper Hubbard Band,UHB)所造成。

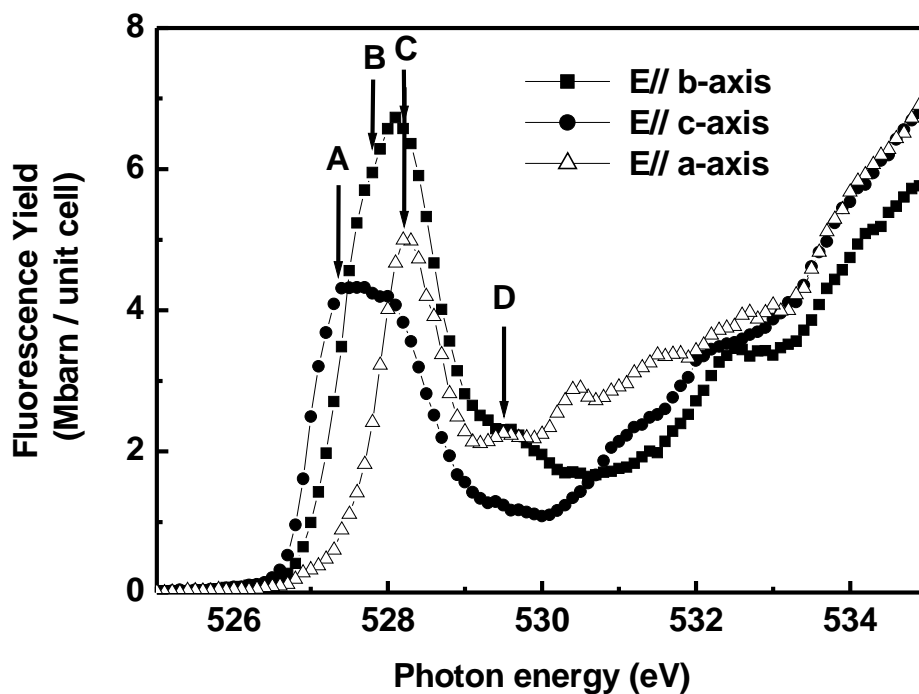


圖 31 在(100)YBCO 薄膜上各個軸向氧 1s 的 X 光近邊緣吸收光譜。

由圖 31 中的結果發現 YBCO 的各向異性非常明顯，顯示我們所製作的(100)YBCO 薄膜，其不同軸向的 XANES，不論是 E//*a* 軸及 E//*b* 軸和 E//*c* 軸，與 Merz 等人利用單晶 YBCO 的 XANES 結果類似 [41]，此一結果表示我們所製作的(100)YBCO 薄膜，其平面上晶粒排列方向的有序度很高，也就是說在平面上晶粒分別沿著 *b* 軸及 *c* 軸排列，與 ϕ 方位掃描的結果一致。

3.4 小結

利用特殊的鍍膜程序，我們已成功製作高品質的(100)YBCO 薄膜，尤其在平面上晶粒排列方向的有序度已高達 95% 以上。並利用一系列 X 光、電性量測、及表面檢測等方法分析此種薄膜之特性。我們亦利用 X 光近邊緣吸收光譜首次在(100)YBCO 薄膜上得到單純的 *a* 軸、*b* 軸和 *c* 軸光譜 [57]，同時藉由這三種光譜的量測我們可以進一步分辨(100)YBCO 薄膜上三個晶軸的方向。

四、本章結論

本計畫中研究的緩衝層材料，包含鈣酸鋇、氮化鈦、氧化鈦、鍺銀銅氧、鈦酸鋇等，我們利用脈衝雷射蒸鍍在不同的基板上，蒸鍍這些緩衝層和鈣銀銅氧/緩衝層結構的最佳蒸鍍條件。

這些薄膜對本固態研究群的研究計畫提供了最佳的樣品，包含 (001)鈣銀銅氧/鈦酸鋇/氧化鎂基板、(001) 鈦酸鋇/鈣酸鋇/鈣銀銅氧/鋁酸鏷基板的結構供微波量測實驗用；(100)鈣銀銅氧/鍺銀銅氧/(100)鏷銀鎵氧等雙層結構，供超快激發探測和泰拉赫茲電磁輻射等量測實驗用；(001)鈣銀銅氧/各種製程之氧化鈦/(100)鈦酸鋇基板雙層結構，

供選擇性磊晶成長超導薄膜研究；(100)鏷錳錳氧/(100)鈦酸錳基板-(110)鏷錳錳氧/(001)氧化鈦/(100)鈦酸錳基板之雙軸階梯界面供磁電阻性質研究等。其中在氧化鈦薄膜的蒸鍍研究中獲得相當不錯的成果，我們可以採用不同的鍍膜過程，得到單軸向、單相(rutile 或 anatase)的氧化鈦薄膜，利用這些薄膜作蒸鍍超導或磁性材料的緩衝層，已有不錯的結果[4-6]，國外亦利用本研究所提的構想，做成 TMR 結構，發表於 Appl. Phys. Lett. [7]。

五、參考文獻

1. S. J. Liu, J.M. Chen, J.Y. Juang, K.H. Wu, T.M. Uen, Y.S. Gou, and J.Y. Lin, “Soft x-ray absorption spectroscopy studies of (110) YBCO films”, accepted by J. Appl. Phys., Dec. 2002.
2. S. F. Chen, W.J. Chang, P.I. Lin, J.Y. Juang, K.H. Wu, T.M. Uen, Y.S. Gou, and J.Y. Lin, “Percolation in colossal magnetoresistance LCMO thin films”, Accepted by Appl. Phys. Lett., Dec. 2002.
3. P.I. Lin, C.W. Liu, C.C. Hsieh, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.Y. Lin, Y.S. Gou, “Characteristics of YBCO thin films deposited on substrates buffered by various TiO₂ layers”, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L377 (2001).
4. C.C. Hsieh, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.-Y. Lin, and Y.S. Gou, “Monophasic TiO₂ films deposited on SrTiO₃(100) by pulsed laser ablation”, J. Appl. Phys. 92, 2518 (2002).
5. K.H. Wu, P.I. Lin, C.C. Hsieh, S.J. Liu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.Y. Lin, and Y.S. Gou, “Superconducting YBCO films grown on TiO₂ buffer layers derived from various processes”, Physica C 363, 119 (2001).
6. S.J. Liu, J.Y. Juang, K.H. Wu, T.M. Uen, Y.S. Gou, and J.Y. Lin, “Transport properties of CrO₂(110) films grown on TiO₂ buffered Si substrates by chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett. 80, 4202 (2002).
7. M. Bibes, a) M. Bowen, A. Barthe' le'my, A. Anane, K. Bouzehouane, C. Carre'

- te' ro, E. Jacquet, and J.-P. Contour, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3269.
8. A. Stashans, S. Lunell, R. Bergstrom, A. Hagfeldt, S. Lindquist, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 159.
 9. T.W. Kim, M. Jung, H.J. Kim, T.H. Park, Y.S. Yoon, W.N. Kang, S.S. Yom, H.K. Na, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1407.
 10. R.K. Karn, O.N. Srivastava, *International of Hydrogen Energy*, 24 (1999) 965.
 11. H.K. Ha, M. Yoshimoto, H. Koinuma, B.K. Moon, H. Ishiwara, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2965.
 12. R.J.H. Clark, M.Sc. (N.Z.) Ph.D. (Lond.), *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier Publishing Company, (1968).
 13. P. Lobl, M. Huppertz, D. Mergel, *Thin Solid Films*, 251 (1994) 72.
 14. C. A. J. Damen, H-J H. Smilde, D. H. A. Blank and H. Rogalla: *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 437.
 15. Y. K. Cheng, J. T. Lin, Y. C. Chuang, W. C. Huang, S. P. Chen, J. Y. Juang, K. H. Wu. T. M. Uen and Y. S. Gou: *Proc. 1999 Int. Workshop Superconductivity, Kauai, Hawaii, 1999, ISTE and MRS*, (1999) p.84.
 16. Y. C. Chuang, *Fabrication of YBCO Superconducting Quantum Interference Device by Selective Epitaxial Growth*, National Chung Tung University, master thesis, 2000.
 17. A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Science Publications, (1984).
 18. A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causa, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 11717.
 19. S.D. Mo, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 13023.
 20. M. Ramaoorthy, D. Vanderbilt, R.D. King-Smith, 49 (1994) 16721.
 21. Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575.
 22. Meagher, E., Lager, Can, *Mineral.*, 17 (1979) 77.
 23. O. Auciello, T. Barnes, S. Chevachoenkul, A. F. Schreiner, G. E. McGuire, *Thin Solid Films*, 181 (1989) 65.
 24. M. Alvisi, A. Rizzo, L. Tapfer, L. Vasanelli, *Thin Solid Films*, 298 (1997) 130.
 25. M. Mandl, H. Hoffmann, P. Kaucher, *J. Appl. Phys. Lett.* 68 (1990) 2127
 26. Harland G. Tompkins, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 3876.

27. M. Wittmer, J. Noser, H. Melchior, J. Appl. Phys. Lett. 52 (1981) 6659.
28. Harland G. Tompkins, J. Appl. Phys. 71 (1992) 980.
29. C.P. Lee, Chemistry (The Chinese Chem., Taiwan China) 53 (1995) 280.
30. S. C. Chung, C. I. Chen, P. C. Tseng, H. F. Lin, T. E. Dann, Y. F. Song, L. R. Huang, C. C. Chen, J. M. Chuang, K. L. Tsang and C. N. Chang: Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 1655.
31. J. Stohr: NEXASFS Spectroscopy, Springer Series in Surface Sciences 25, Springer-Verlag Berlin Heidelberg(1992).
32. J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K. P. Bohnen and H. Winter: Solid State Commun. **44**(1982)489.
33. L. Soriano, M. Abbate, J. C. Fuggle, P. Prieto, C. Jiménez, J. M. Sanz, L. Galán and S. Hofmann: J. Vac. Sci. Technol. **A11**(1)(1993)47.
34. F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky and H. Petersen: Phys Rev. **B40**(1989) 5715.
35. F.M.F. de Groot, M. Grioni, J.C. Fuggle, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, H. Petersen. Phys. Rev. B, 40 (1989) 5715.
36. F.M.F. de Groot, J. Faber, J.J.M. Michiels, M. T. Czyzyk, M. Abbate, J.C. Fuggle, Phys. Rev. B, 48 (1993) 2074.
37. F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B, 41 (1990) 928.
38. S. Chen, M.G. Mason, H.J. Gysling, G.R. Paz-Pujalt, T.N. Bianton, T. Castro, K.M. Chen, C.P. Fictorie, W.L. Gladfelter, A. Franciosi, P.I. Cohen, J. Vac. Sci. Technol. A, 11 (1993) 2419.
41. Merz, *et al.*, Phys. Rev. **B** 55, 9160 (1997).
42. M. Merz, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 80, 5192 (1998).
43. V. V. Kabanov, *et al.*, Phys. Rev. **B** 59, 1497 (1999).
44. S. G. Han, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 60, 2708 (1990).
45. C. J. Stevens *et al.*, Phys. Rev. Lett. 78, 2212 (1997).
46. R. A. Kaindl *et al.*, Phys. Rev. Lett. 78, 2212 (1997).
47. V. V. Kabanov *et al.*, Phys. Rev. **B** 61, 1477 (2000).
48. J. Demsar *et al.*, Europhys Letters, 45, 381 (1999).

- 49.M. Mukaida *et al.*, Appl. Phys. Lett. 63, 999 (1993).
- 50.S. Misat *et al.*, Physica C 331, 241 (2000).
- 51.Z. Trajanovic *et al.*, Physica C 265, 79 (1996).
- 52.G. Y. Sung *et al.*, Appl. Phys. Lett. 67, 1145 (1996).
- 53.T. Kawai *et al.*, Appl. Phys. Lett. 59, 2886 (1991).
- 54.Z. Trajanovic *et al.*, Appl. Phys. Lett. 63, 1536 (1995).
- 55.K. H. Wu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 4346 (1998).
- 56.C. W. Luo *et al.*, J. Low Temp. Phys., **131**, 545 (2003).
- 57.C. W. Luo *et al.*, J. Appl. Phys., in press (2003).

V、總結與自評

在這三年的計畫中，我們利用飛秒級超快雷射光源和極化激發-探測量測技術，來量測分析不同軸向、不同鐳摻雜量及不同氧含量的鈮系高溫超導薄膜，在不同極化光激發-探測下的 $\Delta R/R$ 大小、載子弛緩時間常數及超導能隙等。

由於我們能製備平面軸向純度高達 97 % 的 a 軸鈮系薄膜和純度高達 95 % (110) 軸向的鈮系薄膜，所以可以詳細分析這些量測到的 $\Delta R/R$ ，隨不同軸向和溫度的變化曲線及載子弛緩時間常數隨溫度的變化，得到各向異性的超導能隙和虛能隙的資訊，這是國內外首次利用此技術量測到高溫超導的超導能隙和虛能隙均具 d-wave 對稱性質。故本計畫的量測結果，除了對高溫超導能帶結構、古柏對的破壞及準粒子回復成古柏對的過程有進一步的了解外，更對塊材超導能隙及偽能隙的各向異性行為有嶄新的發現。已發表和審查中的論文列於[1-7]中。

我們利用飛秒級超快雷射光激發半導體或高溫超導體製作光致泰拉赫茲輻射產生源，且在國內外首次利用自由空間電光取樣技術量取高溫超導薄膜在以飛秒脈衝雷射激發下，產生之 THz 輻射的時域暫態波形。不論是利用半導體(SI-GaAs)或是超導體材料(YBCO)，皆可產生 0.1 至 3~4 THz 寬頻輻射，其中心頻率在 0.7 THz，半高寬(FWHM) 約為 1.1 THz。我們完成以鈮銀銅氧高溫超導薄膜作 THz 輻射源的特性量測，包括改變不同雷射光能量、不同外加偏電流及不同量測溫度下之 THz 時域瞬變波形。從這些時間解析量測所獲得的 THz 瞬間電場輻射波形，可以得到載子在非平衡狀態下的動力行為。由結果顯示，在接近臨界溫度時，準粒子的回復時間約為 2.5 ps；而在較低量測溫度時，則具有較快的反應時間。已發表論文列於[8-10]中。

另外，我們亦利用半導體材料產生的 THz 輻射入射高溫超導樣品，量測其高頻響應特性。利用量測的數據，理論上可以得到樣品之介電係數、光導係數、穿透深度等隨溫度、頻率的變化情形。對高溫超導的高頻參數和物理機制有很重要的資訊。但由於受到雷射輸出功率的限制，產生的 THz 輻射經過高溫超導樣品後，衰減甚快，尤其當樣品處於超導態時，穿透的 THz 輻射與雜訊分布幾乎相近，故分析甚為困難，此部分的研究在未來三年的研究計畫中仍將持續進行。

我們亦有系統地研究一些高溫超導薄膜緩衝層的特性。緩衝層的材料，我們利用脈衝雷射蒸鍍在不同的基板上，蒸鍍這些緩衝層和鈮鉬銅氧/緩衝層結構的最佳蒸鍍條件。這些薄膜對本固態研究群的研究計畫提供了最佳的樣品，包含(001)鈮鉬銅氧/鈦酸鋇/氧化鎂基板、(001)鈦酸鋇/鈮鉬銅氧/鈮鉬銅氧/鋁酸釩基板的結構供微波量測實驗用；(100)鈮鉬銅氧/鐳鉬銅氧/(100)釩酸鋁等雙層結構，供超快激發探測和泰拉赫茲電磁輻射等量測實驗用；(001)鈮鉬銅氧/各種製程之氧化鈦/(100)鈦酸鋇基板雙層結構，供選擇性磊晶成長超導薄膜研究；(100)釩酸鋁/(100)鈦酸鋇基板-(110)釩酸鋁/(001)氧化鈦/(100)鈦酸鋇基板之雙軸階梯界面供磁電阻性質研究等。已發表的論文列於[11-19]中。

本計畫已發表和即將發表之論文列表和全文：

1. C.W. Luo, M.H. Chen, S.P. Chen, K.H. Wu, J.Y. Juang, J.-Y. Lin, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Spatial symmetry of superconducting gap in YBa₂Cu₃O₇ delineated by femtosecond spectroscopy", accepted by Phys. Rev. B. (2003).
2. C.W. Luo, M.H. Chen, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.-Y. Lin, and Y.S. Gou, "Photoexcited carrier relaxation in a-axis oriented YBa₂Cu₃O₇ thin films measured by femtosecond time-resolved spectroscopy", Physica C 388-389, 477 (2003).
3. C.W. Luo, M.H. Chen, C.C. Chiu, S.P. Chen, K.H. Wu, J.-Y. Lin, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Anisotropic photoexcited carrier dynamics in (100)-, (001)-, and (110)-oriented YBCO films by polarized ultrafast optical spectroscopy", J. Low Temp. Phys. 131, 767 (2003).
4. K.H. Wu, C.W. Luo, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Femtosecond Spectroscopy Studies of Ultrafast Dynamics in Pr_xY_{1-x}Ba₂Cu₃O₇ and YBa₂Cu₃O_{7- δ} Thin Films at Different Temperatures", Chin. J. Phys. 38, 279 (2000).
5. K.H. Wu, C.W. Luo, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Ultrafast dynamics in Pr-doped and oxygen-deficient YBCO films by femtosecond spectroscopy", Physica B 284-288, 2099 (2000).
6. K. H. Wu, M. C. Hsieh, S. P. Chen, S. C. Chao, J. Y. Juang, T. M. Uen, Y. S. Gou, T. Y. Tseng, C. M. Fu, J. M. Chen, and R. G. Liu, "Preparation and electronic properties of YBa₂Cu₃O_x films with controlled oxygen stoichiometries", Jpn. J. Appl. Phys. 37, 4346 (1998).
7. G. R. Lin, W. C. Chen, S. C. Chou, C. S. Chang, K. H. Wu, and C. L. Pan, "Characterization and ultrafast Optical Properties of Arsenic-ion-implanted Semi-insulating GaAs", IEEE Jour. Quantum Electronics 34, pp.1740-1748 (1998).
8. P.I. Lin, K.H. Wu, J.Y. Juang, J.-Y. Lin, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Free-space electro-optic sampling of terahertz radiation from optically excited superconducting YBa₂Cu₃O₇ thin films", IEEE Trans. Appl. Supercond. 13, 20(2003).

9. P.I. Lin, C.W. Luo, H.S. Liu, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Bipolar photogenerated terahertz radiation in biased photoconductive switches", *Physica B* 329-333, 1651 (2003).
10. P.I. Lin, S.F. Chen, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, and Y.S. Gou, "Characteristics of photogenerated bipolar terahertz radiation in biased photoconductive switches", *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L1158 (2002).
11. S. J. Liu, J.M. Chen, J.Y. Juang, K.H. Wu, T.M. Uen, Y.S. Gou, and J.Y. Lin, "Soft x-ray absorption spectroscopy studies of (110) YBCO films", *J. Appl. Phys.* 93, 2834 (2003).
12. S. F. Chen, P.I. Lin, J.Y. Juang, T.M. Uen, K.H. Wu, Y.S. Gou, and J.Y. Lin, "Metallic percolation in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.* 82, 1242 (2003).
13. S.J. Liu, J.Y. Juang, K.H. Wu, T.M. Uen, Y.S. Gou, and J.Y. Lin, "Transport properties of $\text{CrO}_2(110)$ films grown on TiO_2 buffered Si substrates by chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* 80, 4202 (2002).
14. P.I. Lin, C.W. Liu, C.C. Hsieh, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.Y. Lin, Y.S. Gou, "Characteristics of YBCO thin films deposited on substrates buffered by various TiO_2 layers", *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L377 (2001).
15. C.C. Hsieh, K.H. Wu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.-Y. Lin, and Y.S. Gou, "Monophasic TiO_2 films deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$ by pulsed laser ablation", *J. Appl. Phys.* 92, 2518 (2002).
16. K.H. Wu, P.I. Lin, C.C. Hsieh, S.J. Liu, J.Y. Juang, T.M. Uen, J.Y. Lin, and Y.S. Gou, "Superconducting YBCO films grown on TiO_2 buffer layers derived from various processes", *Physica C* 363, 119 (2001).
17. C. W. Luo, M. H. Chen, S. J. Liu, K. H. Wu, J. Y. Juang, T. M. Uen, J.-Y. Lin, J.-M. Chen, and Y. S. Gou, "Anisotropic electronic structure of in-plane aligned a-axis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films", *J. Appl. Phys.* 94, 3648 (2003).
18. C. W. Luo, M. H. Chen, C. C. Chiu, K. H. Wu, J. Y. Juang, T. M. Uen, J.-Y. Lin, and Y. S. Gou, "Anisotropic characteristics of in-plane aligned a-axis

YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films”, J. Low Temp. Phys., 131, 545 (2003).

19. C. W. Luo, S. J. Liu, M. H. Chen, K. H. Wu, J.-Y. Lin, J.-M. Chen, J. Y. Juang, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “Polarization-dependent x-ray absorption spectroscopy of in-plane aligned (100) YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films”, Physica C 388-389, 435 (2003).