

一、中文摘要

本計畫為研究高溫超導的物理性質與應用，將針對雷射鍍膜磊晶成長機制與超導薄膜的 x-ray 吸收光譜等實驗加以探討，分為以下兩部分：

(a) Laser MBE 薄膜成長機制：

本實驗目的是研究利用脈衝式雷射分子束磊晶(Laser MBE)的鍍膜方式下，在鈦酸鋇(SrTiO₃，全名 Strontium titanate) (100) 拋光基板上成長同質磊晶(SrTiO₃/SrTiO₃)，並使用反射式高能量電子繞射系統(RHEED) 研究鈦酸鋇薄膜成長機制。和傳統的 MBE 比較下，由於雷射分子束磊晶(Laser MBE)可以在實驗過程中任意調整雷射重複率來改變薄膜蒸鍍速率，故本實驗充分利用此優點研究薄膜成長過程在這些條件下所產生的不同反應，藉由歸納這些反應來研究成長的機制。另外也利用配合不同的蒸鍍溫度以及不同的退火方式，觀察到雷射重複率與 RHEED 強度分別在振盪週期、下降深度、下降所需時間以及退火曲線等所受到的影響，這些特性是一般的 MBE 薄膜成長研究中所被忽略的環節。我們也配合 AFM 的影像以及同步輻射 X-ray 掠角繞射的技術，測量在不同條件下薄膜成長的磊晶程度，藉由這些研究進而更深入了解薄膜成長機制。

(b) 極化之 X-ray 吸收光譜

為了解釋 PrBa₂Cu₃O_{7-y} 沒有超導性，Fehrenbacher 和 Rice (FR) 提出一個侷域的 Pr 4f_{x(x-2-y²)}-O 2p 混成態，這個混成態將摻雜的電洞侷限在 Pr 的位置上，而

PrBa₂Cu₃O_{7-y} 沒有超導性就是因為這個混成(hybridization)所造成。Liechtenstein 和 Mazin(LM)根據這個 Pr 4f_{x(x-2-y²)}與 O 2p 混成態的概念，提出另外一個模型，進一步考慮了載子在相鄰氧離子軌域間的直接跳躍(direct hopping)。我們使用同步輻射研究中心的偏極化 X 光量取一系列 Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-y} 薄膜的 O-1s 近邊 X 光吸收光譜，利用光譜我們可以樣品的未填滿電子結構分佈與研究此電子結構分佈與 Pr 摻雜量的關係，利用這關係，我們比較了 LM 模型和 FR 模型，結果發現實驗結果比較符合 FR 模型。

關鍵詞：

SrTiO₃、雷射磊晶鍍膜、RHEED、薄膜成長機制、雷射重複率、退火、擴散、X-ray、高溫超導薄膜，X 光近邊吸收光譜，混成態，摻雜錯之鈮系薄膜。

Abstract

(1) Thin film growth mechanism of Laser MBE:

We have investigated the homoepitaxial growth of STO(100) films on stepped STO substrates. The *in-situ* RHEED oscillations, including the emergence as well as the periodicity and amplitude, were found to be strongly dependent on the growth temperature and deposition rates. The complementary AFM and graze angle x-ray diffraction investigations indicated that the origin

of the RHEED oscillations is not directly related to the layer-by-layer growth. Rather, it may intimately relate to the variations of step density distributions caused by the detailed nucleation and coalescence processes of the growing islands.

(2) To explain the absence of superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, Fehrenbacher and Rice (FR) proposed a local $\text{Pr } 4fz(x^2-y^2)$ with $\text{O } 2p$ hybridized state which binds doped holes to Pr sites. The absence of superconductivity was explained by the existence of the hybridization. Based on the hybridization of $\text{Pr } 4fz(x^2-y^2)$ with $\text{O } 2p$ orbitals, Liechtenstein and Mazin (LM) proposed another model in which the direct hopping between oxygen orbitals is taken into account. Using polarization-dependent $\text{O } 1s$ near-edge x-ray absorption spectroscopy of $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thin films, we can identify the unoccupied electronic structure of the samples and studied its dependence with Pr concentration. With the determination of hole distribution of the Pr-doped thin film, we make a comparison between the FR model and the LM model and find that our experimental results are more consistent with the FR model.

Keywords: SrTiO_3 、Laser MBE、RHEED、thin film growth mechanism、time scale、deposition rate、annealing、AFM、step density、High-Tc superconducting thin film、XANES, hybridized state, Pr-doped YBCO.

二、緣由與目的

(a) Laser MBE 薄膜成長機制

本論文以鈦酸鋇為研究目標，乃因在所有

複雜的氧化層(SrTiO_3 、 MgO 、 LaAlO_3 和 NdGaO_3)中，鈦酸鋇與高溫超導(HTS)鈮銅氧(YBCO)有相同的晶體結構(perovskite structure)，具有 cubic 對稱(晶格常數 $a=b=c=0.3905\text{nm}$)，與鈮銅氧在 a、b 軸上晶格常數相近(鈮銅氧 $a=0.35\text{nm}$ 、 $b=0.3612\text{nm}$ 、 $c=1.168\text{nm}$)，化學組成穩定，最常用作長高溫超導和其他氧化膜(oxide films)異質磊晶(heteroepitaxial)的基板，加上絕緣體的特色使得在量測表面上，使用撞擊電子束所產生的帶電並不會對量測表面造成重大的問題。在應用上，由於鈦酸鋇容易失去氧的特性，發現其電導值會隨氧壓而變，故極適合作為氧壓感測器；約瑟芬穿隧接面(Josephson tunnel junction)元件中需要厚度僅約 0.3nm 的絕緣層，極需要能控制原子級的薄膜成長；同時鈦酸鋇也可應用在光學元件上的抗反射薄膜 (AR coating)。

另外由於雷射鍍膜是處於熱力學動力平衡態，與傳統 MBE 容易處於遠離平衡態的本質有很大的不同，因此藉由 Laser MBE 在蒸鍍速度上高度的可調性，研究鍍膜過程中的動力學成長機便成為一個有趣的物理問題。我們藉著 STO 的同質薄膜成長了解雷射鍍膜這種方法本身所獨具的特質，除了開闢這方面的研究並且必可達成高溫超導磊晶的薄膜成長。

(b) 極化之 X-ray 吸收光譜

$\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 為一超導溫度高達 90K 的超導體，若以稀土族元素(如釹、鈔、鎔、釷)完全取代鈮並不影響其超導性，但是有一例外， $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 為完全不超導，而且如果用鐳部份取代鈮也會使電阻增大超導溫度降低，這一特別現象引起許多超導研究者的注意，不論實驗或理論兩方面都有許多學者進行這個課題的研究，也有許多研究結果被報導，到目前為止還沒有可以完全解釋實驗結果的理論，但是其中最被

大家所注意的理論有兩個，一個是由 Fehrenbacher 和 Rice 所提出來的 FR 模型，其內容是考慮 Pr 離子特別的電子結構，這個結構會造成一個侷域的 Pr $4f_{x(x_2-y_2)}$ 與 O 2p 混成態，而這個混成態會將載子侷限在 Pr 的位置附近，因為載子被侷限住所以破壞了超導性，另一個理論是 Liechtenstein 和 Mazin 所提出的 LM 模型，這個模型是根據 FR 模型的混成態概念，但是進一步考慮了相鄰氧離子軌域間的電子直接跳躍，這兩個理論對於許多物理量的計算都非常接近，但是對於 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 系列樣品中 O 2p 軌道與 CuO_2 平面的夾角計算卻有很大的不同，FR 模型預測 O 2p 軌道與 CuO_2 平面的夾角會隨 Pr 含量增加而減小，而 LM 模型的預測則相反，夾角會隨 Pr 含量的增加而變大。

我們製作一系列 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 薄膜樣品，並利用同步輻射研究中心的 X 光，量測各樣品的 XANES，並計算 Pr 含量與夾角的關係，進一步比較 FR 模型與 LM 模型。

三、結果與討論：

(a) Laser MBE 薄膜成長機制

在分析成長模式前，我們希望能先確認 RHEED oscillation 和薄膜表面結構所相對應的關係，發現從室溫到 790C 的高溫，在不同的蒸鍍溫度下，其相對的 RHEED oscillation 震盪週期會隨溫度略有改變 (Fig-1)，可推論 RHEED 的震盪是與薄膜表面的台階邊緣密度的週期變化有關 (step edge density)，而不是由於覆蓋率的改變，因為 RHEED 震盪的週期大小若是對應薄膜表面每一層的覆蓋率，其週期大小應該和溫度無關。另外，在同一片基板上改變不同頻率 (Fig-2)，則會發現 RHEED 初始的下降振幅隨雷射頻率增加

而增加，也就是蒸鍍速度越快，RHEED 在初始態時強度掉得越深 (Fig-3)，以空間尺度上來計算，RHEED 強度下降結束並開始上升產生振盪時，約需 0.4-0.6 單層的覆蓋率。換句話說，薄膜在每一次退火後重新成長時，會開始結核成小的島嶼，到了 RHEED 強度掉到最低時，其島嶼的總面積都是同樣的覆蓋率(約 0.5 層)。而越快的蒸鍍速率會因為過飽和的機率增加，而產生數目越多的小島嶼，導致總台階長度增加讓 RHEED 初始的強度掉落越深 (覆蓋率相同)。這也是證明台階密度大小是對應於 RHEED 強度高低的證據之一。

因此由我們的實驗可發現 layer-by-layer 的成長必須符合幾個條件:薄膜表面可劃分為規則分布的表面單元，而蒸鍍物質必須完全覆蓋在每個單元上，分子的擴散與基板之間的張力在適當的溫度下互相配合並結核成長，其薄膜表面的化學能才能降低並在每個單元進行 layer-by-layer 的成長，只有在每個單元都發生 layer-by-layer 的成長的情況下，所有單元加起來整片薄膜才是 layer-by-layer 成長，這樣的條件只侷限在一個很小的範圍內。在 (Fig-1)中，只有 790C 高溫蒸鍍在台階 STO 基板時才發現 layer-by-layer 的成長便可證實這個觀點，不同表面結構的基板基本上就是把表面單元做不同形式的劃分，所以也造成不同的成長模式。與一般認為只要發現 RHEED oscillation 便歸類為 layer-by-layer 成長有不同的看法。

另外，藉由研究退火在鈦酸鋇薄膜成長機制上的影響，期能建立氧化物磊晶薄膜成長初期的動態行為。在退火處理的研究上，我們發現可以用二項退火的特性時間尺度(characteristic temporal scale)來描述所觀察到之 RHEED 強度變化行為。其中一項時間尺度，大約是 10~20 秒，退火結束後 RHEED 強度接續之前的位置繼續振盪，應

為鍍著物鬆弛時間。第二項大約是 50 秒，之後 RHEED 強度無法保持強度並接續熄火前之振盪 (Fig.4)。這兩個時間尺度是與不同空間尺度的擴散有關，我們稱為記憶效應，了解其與空間上更詳細的對應將會對薄膜製程有很大的幫助，目前此點還需要做更進一步的研究。

目前在技術上已可產生磊晶薄膜的成長品質，我們藉由 SRRC 的 X-ray 掠角繞射，證明在室溫蒸鍍的 STO 薄膜已有磊晶態的小島嶼存在，而這種薄膜經過事後高溫退火處理後，其磊晶程度會更為提昇 (Fig-5)，同時個別的小島嶼也結合成更大的島嶼。與先前在不同蒸鍍溫度下，在台階基板上所得的 AFM 影像相吻合 (Fig-6)，更進一步證明利用 Laser MBE 已經成功的成長出磊晶薄膜。

(b) 極化之 X-ray 吸收光譜

1. 實驗

利用脈衝雷射在 SrTiO₃ 機板上蒸鍍不同 Pr 含量的鈮系高溫超導薄膜，量取電阻與溫度關係，並利用 X 光繞射儀檢查其 C 軸取向，證明樣品的可靠性。在同步輻射研究中心使用線性偏極化的 HSGM 光束，量取量取各樣品的 O-1s 吸收光譜(XANES)，其中令 X 光垂直膜面量得 E//ab 光譜，再逐步改變 X 光與 C 軸方向夾角利用逼近法求得 E//c 光譜，得到 E//ab 與 E//c 兩光譜後，利用下列公式可解得不同 Pr 含量的樣品其 O 2p 軌道與 CuO₂ 平面的夾角，

$$n_{Pr} = n_F(2 - n_f)$$

$$n_{FR} = n_F(n_f + 1)$$

$$2n_{E//ab} = n_{FR}\cos^2 \alpha + n_{ZR} + n_{c\text{chain}}$$

$$n_{E//c} = n_{FR}\sin^2 \alpha + n_{apex}$$

$$n_{Pr} + n_{FR} + n_{ZR} + n_{apex} + n_{c\text{chain}} = 0.9$$

其中， n_{Pr} 是侷限在 Pr 位置上的電洞數目， n_{FR} 是 CuO₂ 平面上 FR state 電洞數目， n_F 是 Pr⁴⁺ 離子的密度， n_{ZR} 是 CuO₂ 平面上

O 2p 軌域的電洞數目， n_f 是 Pr⁴⁺ 4f 電子數目， α 是 O 2p 軌道與 CuO₂ 平面的夾角。

2. 結果

Fig.7 是 Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{6.9} 樣品的 E//ab 光譜，從光譜可以發現 upper Hubbard band(UHB)隨 Pr 含量增加而增加。對 YBa₂Cu₃O_{6.9} 薄膜(x=0)，在 528.5eV 附近的吸收峰是由於 Zhang-Rice band 及 CuO 鏈上的 O 所貢獻($n_{ZR} + n_{c\text{chain}}$)，但摻入 Pr 後(x>0)，這個吸收峰就含有 FR state 的貢獻($n_{ZR} + n_{c\text{chain}} + n_{FR}\cos^2 \alpha$)。Fig.8 是 Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{6.9} 樣品的 E//c 光譜，對 YBa₂Cu₃O_{6.9} 樣品(x=0)，在 527.5eV 附近的吸收峰完全由 apical 氧離子所貢獻(n_{apex})，摻入 Pr 後(x>0)，這個吸收峰也含有 FR state 的貢獻($n_{apex} + n_{FR}\sin^2 \alpha$)。Fig.9 和 Fig.10 顯示在入射 X 光與薄膜 c 軸夾不同角度($\alpha=0^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$)情況下，YBa₂Cu₃O_{6.9} 和 PrBa₂Cu₃O_{6.9} 的吸收光譜，當 $\alpha=0$ 時吸收峰的主要來源是 CuO₂ 平面和 CuO 鏈上的 O 離子，而隨著夾角 α 的增加，apical O 離子的貢獻愈來愈大。Fig.11 是 YBa₂Cu₃O_{6.9} 和 PrBa₂Cu₃O_{6.9} 樣品的 E//ab 與 E//c 的光譜比較，可以看出因為 Pr 的取代而引入了 FR state，而且使得 E//ab 光譜上所觀察到的電洞數目減少，但是因為 FR state 的貢獻，PrBa₂Cu₃O_{6.9} 的 E//c 光譜上的吸收峰比 YBa₂Cu₃O_{6.9} 的 E//c 光譜吸收峰大。Fig.12 是 Pr 含量與每單位晶胞內的電洞密度關係，因為 Pr 的取代使得總電洞密度降低。Fig.13 為 FR 模型、LM 模型與本實驗結果的比較，很明顯地，實驗結果比較符合 FR 模型。

四、計劃成果自評:

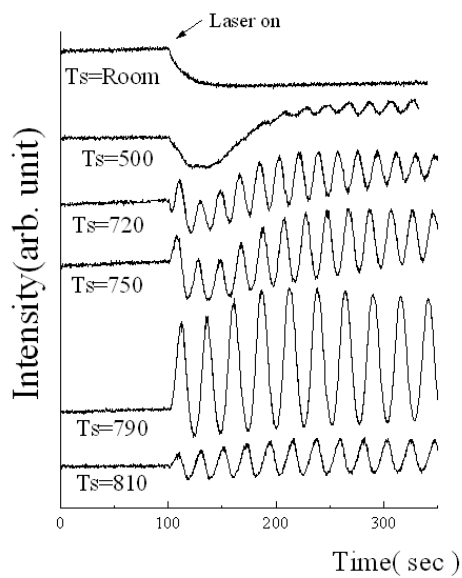
我們利用 Laser MBE 成功的蒸鍍出 layer-by-layer 的磊晶 STO 同質薄膜，並在不同表面結構的基板上，利用改變蒸鍍

溫度與雷射重複頻率的方式，更進一步解釋 layer-by-layer 的成長與 RHEED oscillations 之間的對應關係，充分利用 Laser MBE 的可調頻特性研究傳統 MBE 所無法涉及的領域，並了解到基板表面不同的空間尺度與時間尺度是如何影響薄膜的成長。使吾人將能利用這些相關知識提出 Laser MBE 的薄膜成長機制。其相關論文已發表在 Physical C^[12]，並已投到 Surface Science. Letter 期刊、Temperature dependence of RHEED oscillation in homoepitaxial growth of SrTiO₃(100) films on stepped substrates。與同步輻射中心的合作部分，其實驗群則將投到 Appl. Phys. Lett. 'X-ray scattering study of homoepitaxial SrTiO₃ (001) films'

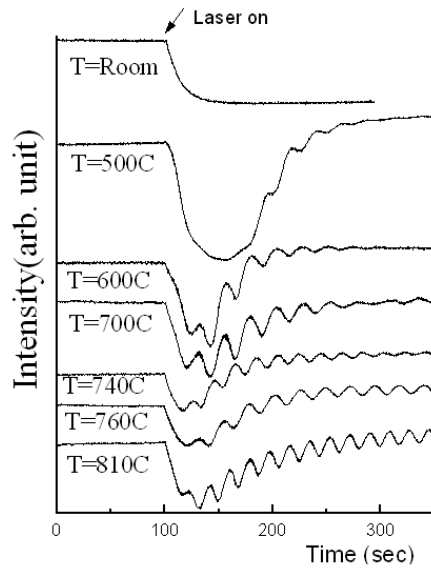
第二部分的實驗則有助於釐清 FR 模型與 LM 模型，對於 Pr 破壞超導性的研究具有重要貢獻，間接地有助於高溫超導機制的探貢獻，間接地有助於高溫超導機制的探討。同時在處理數據的過程中，建立了對薄膜樣品吸收光譜的分析方法，也將國內對於高溫超導體吸收光譜的研究從定性分析提升至定量分析的層次。此部份的研究將投到 Physical C 'A Comparison of the Fehrenbacher-Rice Model and the Liechtenstein-Mazin Model'

五、參考文獻：

1. M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Science **266**, 1540 (1994).
2. G. Koster, B.L. Kropman, G.J.H.M. Rijnders, D.H.A. Blank, and H. Rogalla, Appl. Phys. Lett. **73**, 2920 (1998).
3. M. Naito, H. Yamamoto, and H. Sato, Physica C **305**, 233 (1998).
4. D.W. Kim, D.H. Kim, B.S. Kang, T.W. Noh, S. Shin, Z.G. Khim, Physica C **313**, 246 (1999).
5. T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki, and H. Terauchi, Phys. Rev. Lett. **65**, 2684 (1990); T. Terashima, K. Shimura, Y. Bando, Y. Matsuda, A. Fujiyama, and S. Komiyama, *ibid* **67**, 1362 (1991).
6. N. Chandrasekhar, V.S. Achutharaman, V. Agrawal, and A.M. Goldman, Phys. Rev. **B46**, 8565 (1992).
7. T. Frey, C.C. Chi, C.C. Tsuei, T. Shaw, and F. Bozso, Phys. Rev. **B49**, 3483 (1994).
8. J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson, and N. Norton, Appl. Phys. A **31**, 1 (1983); B.A. Joyce, P.J. Dobson, J.H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P.K. Larsen, and B. Bolger, Surf. Sci. **168**, 423 (1986).
9. C.S. Lent and P.I. Cohen, Surf. Sci. **139**, 121 (1985).
10. F. Briones et al., Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L478 (1985).
11. P.J. Dobson et al., J. Cryst. Growth **81**, 1 (1987).
12. J.Y. Lee, J.Y. Juang, K.H. Wu, T.M. Uen, and Y.S. Gou, accepted by Physical C (1999).
13. J.Y. Lee, J.Y. Juang, K.H. Wu, T.M. Uen, and Y.S. Gou, submitted to Surf. Sci. Lett (1999).
14. W.D. Chang, H.Y. Lee, C. H. Hsu, K.S. Liang, J.Y. Lee, J. Y. Juang, K.H., Wu, T.M. Uen, and Y.S. Gou, 'X-ray scattering study of homoepitaxial SrTiO₃ (001) films', submitted to Appl. Phys. Lett.(1999).
15. S. J. Liu(a), J. -Y. Lin(b), J. M. Chen(c), P. Nachimuthu(c), C. W. Luo(a), K. H. Wu(a), J. Y. Juang(a), T. M. Uen(a), and Y. S. Gou(a), submitted to Physical C (1999).
16. 歐俊宏 碩士論文 `反射式高能電子繞射儀應用於雷射分子磊晶成長之研究



RHEED oscillation for STO on stepped substrates



RHEED oscillation for STO on as-polished substrates

Fig-1 從室溫到 790C 高溫，在台階結構與在 As-polished 的 STO 基板上蒸鍍 STO 所得的 RHEED oscillations。

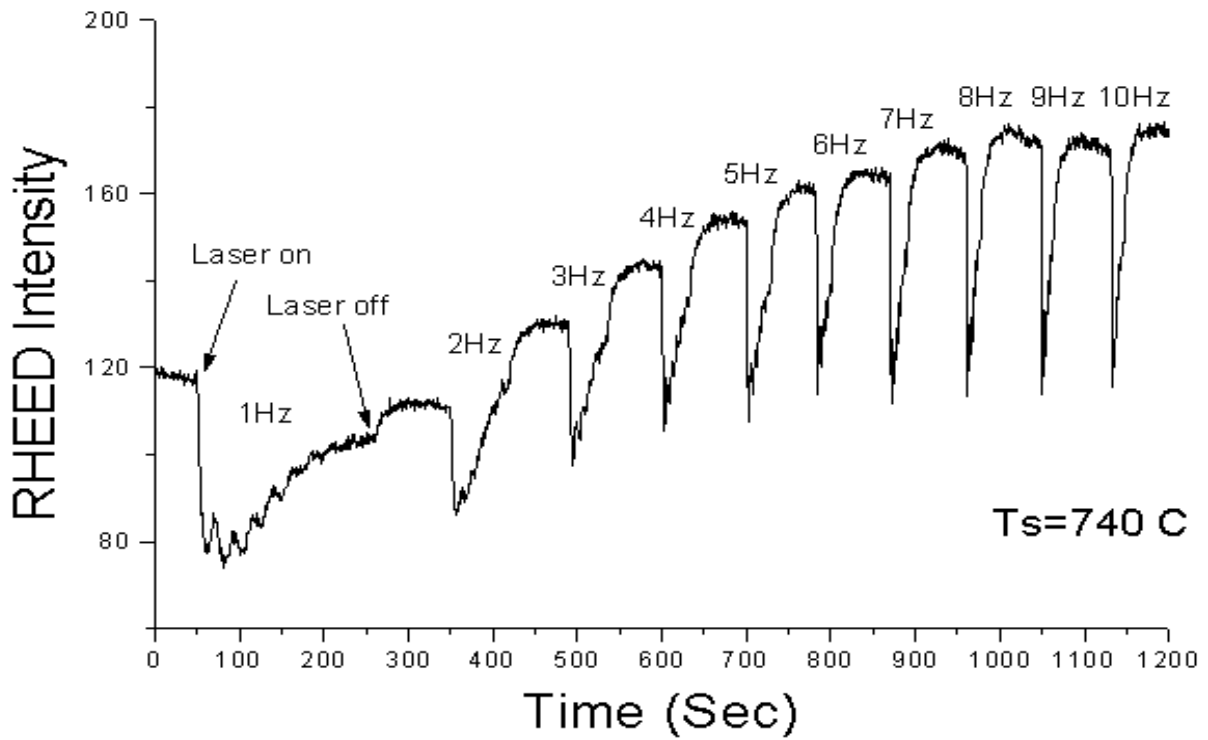


Fig-2 在同一片 STO 基板上，每次的蒸鍍後便進行一次退火，之後再改變蒸鍍速率重複同樣的步驟。鍍膜過程中溫度保持不變。

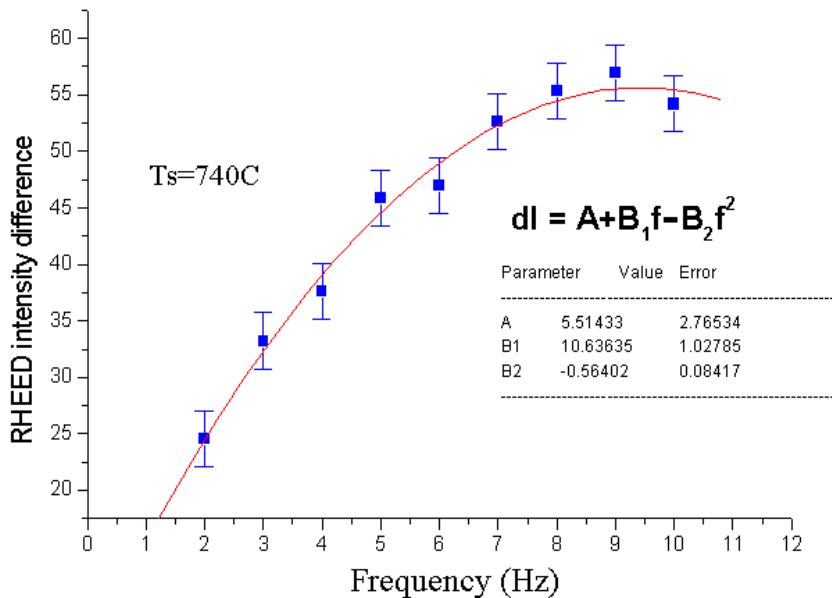


Fig-3 The initial drop of RHEED intensity are measured under different laser repetition rates on the same substrate.

Fig-3 分析 Fig-2 中，每次開始重新蒸鍍時 RHEED intensity 所掉落的高度與頻率之間的關係，

可發現兩者成二次方的關係取線。

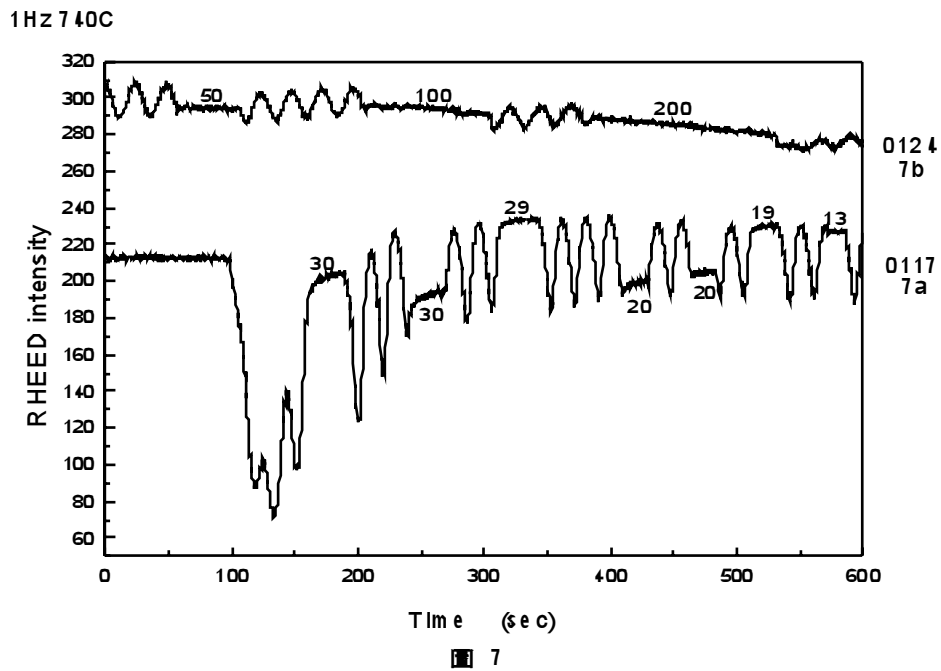


Fig-4 退火時間在 20 秒內時，RHEED oscillation 還可以接續退火前的位置繼續振盪，不受退火過程的影響，但是當退火時間超過 50 秒時，RHEED intensity 便無法接上原先的 oscillation，同時一開始蒸鍍時往下掉落，這個時間尺度稱為記憶效應。

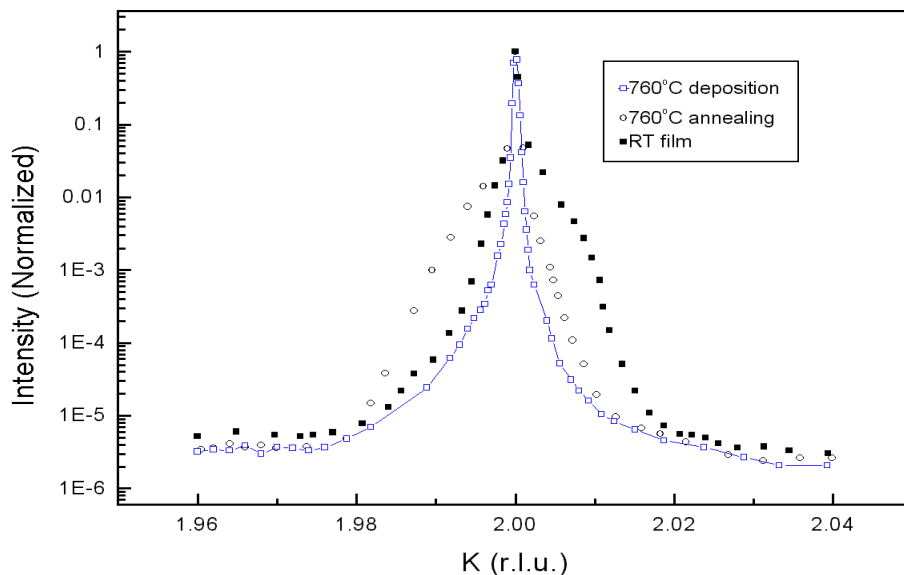


Fig-5 利用 x-ray (SRRC) 掠角繞射的 K scan 方式，可以看到表面的薄膜和基板的訊號可以分開來，在室溫蒸鍍的基板有最大的差別，在室溫蒸鍍後才加熱退火處理的基板次之，而一開始便在高溫蒸鍍的基板其表面的訊號幾乎無法和基板的訊號分辨出來，顯示在室溫時便有一定程度的磊晶成長。

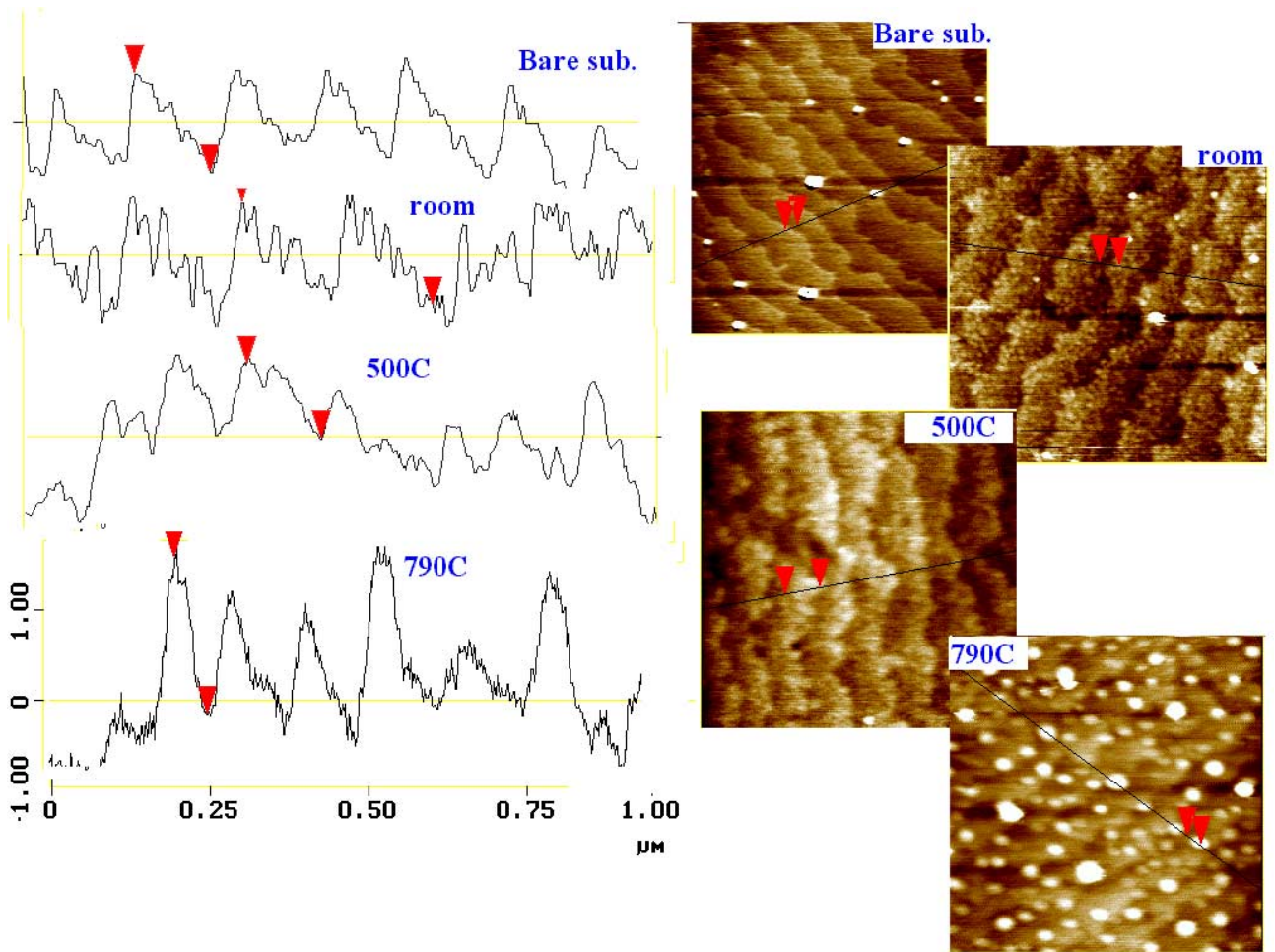


Fig-6 在不同的溫度下，在表面台階結構的 STO 基板蒸鍍 STO 所得的 AFM 影像，左半部是橫切面圖，由 AFM 可發現溫度越高，島嶼的寬度也越寬。島嶼寬度與台階寬度這兩個空間尺度可以互相比較，得到不同的成長模式(如 Fig-1)

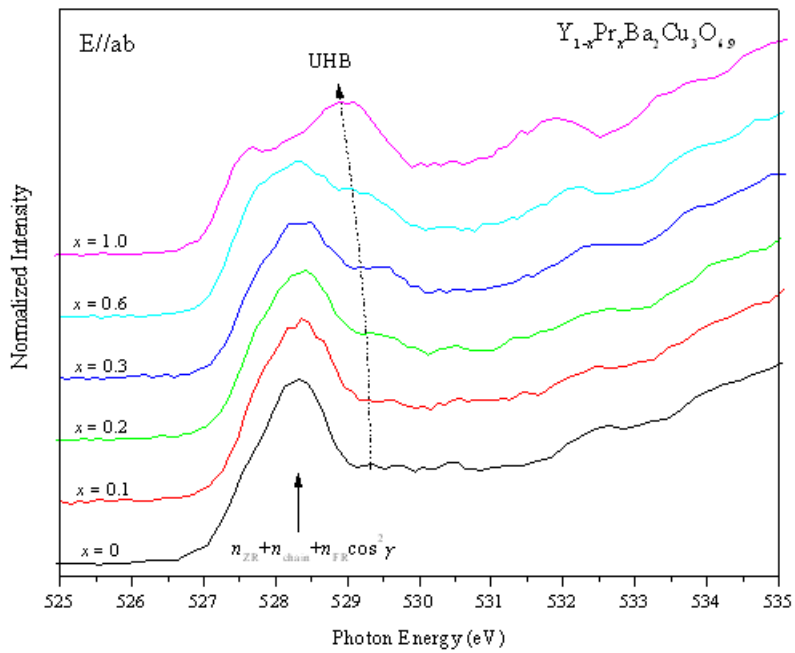


Fig. 7. The O 1s absorption spectra of $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ for polarization $E//ab$.

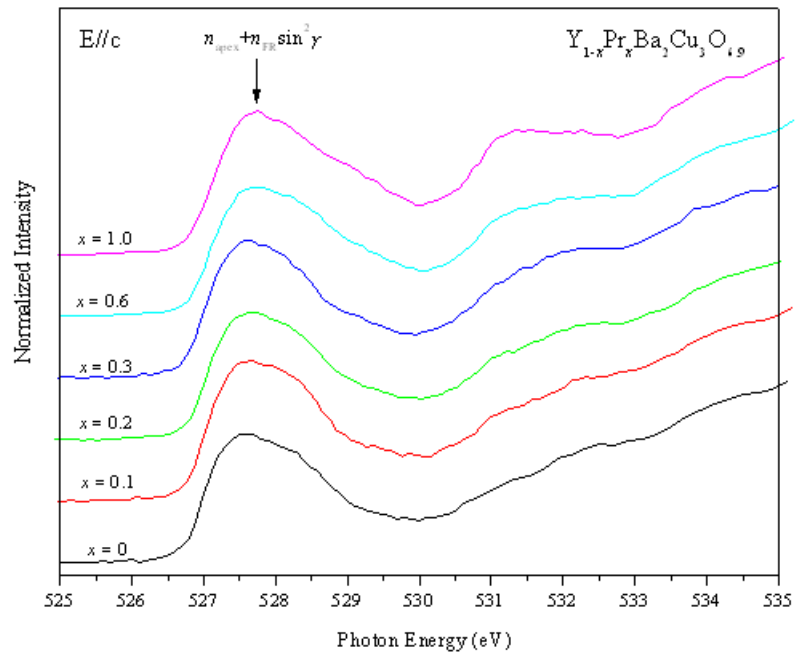


Fig. 8. The O 1s absorption spectra of $Y_{1-x}Pr_xBa_3Cu_3O_{7.9}$ for polarization $E//c$.

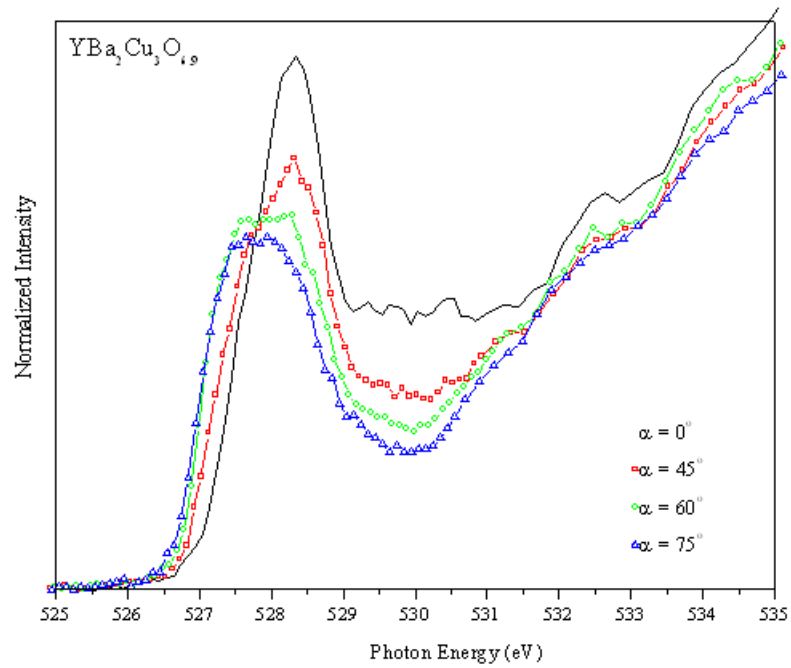


Fig. 9. The O 1s absorption spectra of $YBa_3Cu_3O_{7.9}$.

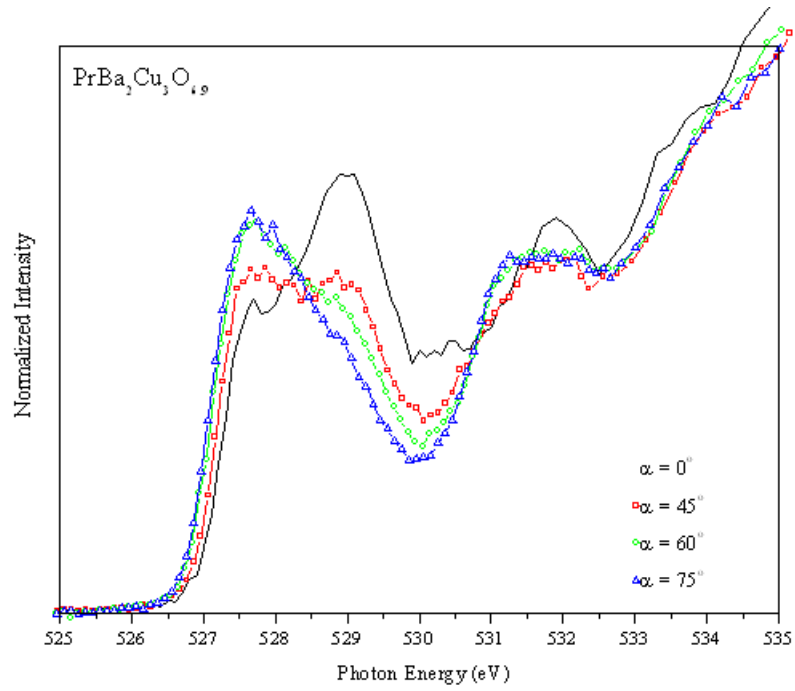


Fig. 10. The O 1s absorption spectra of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$

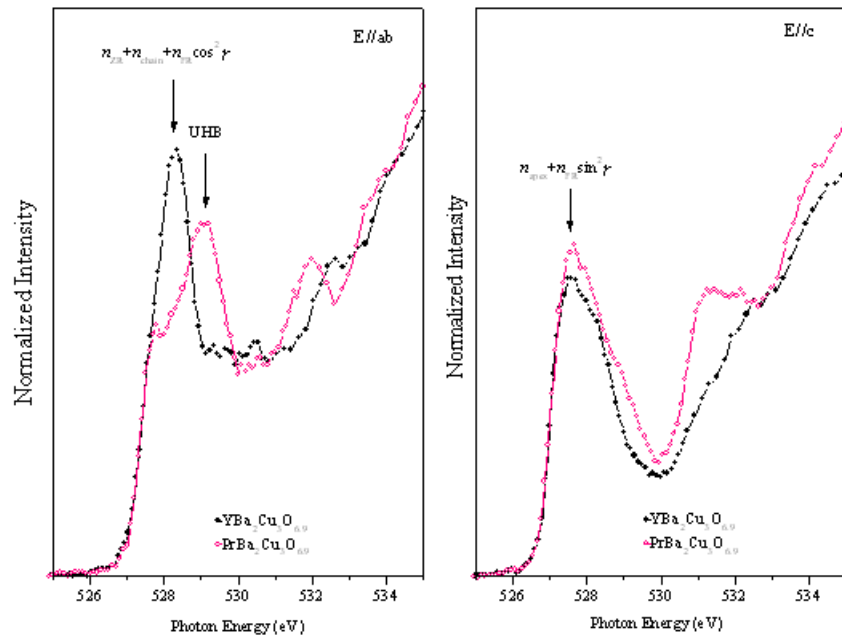


Fig. 11. Comparison of O 1s absorption spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$

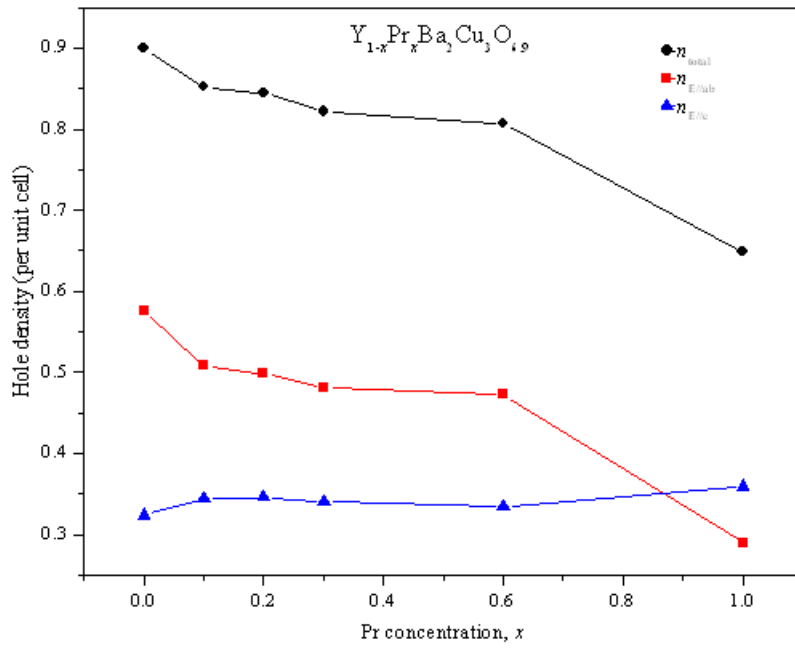


Fig. 12. Hole distribution as a function of x for Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{6.9}

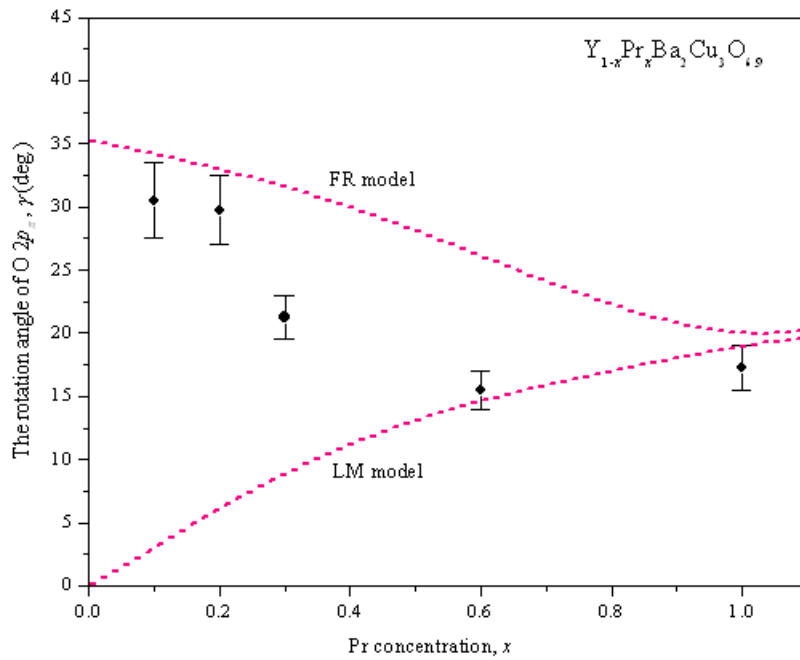


Fig. 13. The relation of the rotation angle, γ , and the Pr concentration, x.