

超導薄膜物理與應用(總計畫)
Preparation of NSC Project Reports

計畫編號：NSC 87-2112-M-009-023

執行期限：86 年 8 月 1 日至 87 年 7 月 31 日

主持人：郭義雄 交通大學電子物理系

一、中文摘要

本計劃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 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：

我們主要是研究雷射鍍膜(Laser MBE)的同質薄膜成長機制，藉由探討不同表面結構的 SrTiO_3 基板與薄膜成長的起始態之間有何關聯，來解釋在不同溫度下的薄膜成長情形。吾人發現兩種基板擁有不同的空間尺度(表面平坦的拋光基板代表無限遠的空間尺度，台階結構的基板其空間尺度則為台階的寬度 d)，而表面的擴散單元(surface active entities)在各種溫度下則有不同的平均自由徑 L (mean free path)。這兩類空間尺度的大小比，除了會影響薄膜成長的 initial stage，並決定之後的薄膜的成長方式，同時也反映在 RHEED 的量測上。

我們分別在兩種基板上利用改變基板溫度的方式使 L 產生變化，使其在低溫時 $L < d$ ，而在高溫時 $L > d$ ，發現在這兩種情形其 RHEED oscillation 上分別會有截然不同的特性。同時我們也配合利用分析 AFM 影像所顯現來觀察薄膜成長後的表面結構性質。發現我們可以藉由不同基板所產生的不同的實驗結果，來推斷雷射鍍膜的成長機制。

在研究過程中，首先必須考慮雷射鍍膜的鍍膜方式不同，雷射蒸鍍是將不連續地分次把大量的原子和分子團散佈在基板上，

而傳統 MBE 則是少量而連續的將原子及分子散佈在基板上，這種每隔一秒散灑在基片上隻鍍膜基質，致使在每一個間隔時間內即到熱平衡態，換言之，雷射濺鍍技術只要能在有效之間隔操縱”基質”的散播量，則經極短時間即可達到熱平衡態。再一次來臨時則又使另一熱平衡態。如此再而三的增加基質，最後在適當條件下必能達成層狀結構的成長。本文也將利用在室溫蒸鍍 STO 的實驗結果，用來幫助了解這種熱平衡下雷射鍍膜的特性，以及在不同 L/d 比下之成長機制及說明其原因。

(b) 極化之 X-ray 吸收光譜

本實驗室利用一種控氧的技術可將鈮鈹銅氧高溫超導薄膜中的氧含量精準控制，並且具有可重複性，這可以由鈮鈹銅氧薄膜中的電阻對溫度關係圖與氧含量的比較和臨界溫度與氧含量關係圖得到證實，如圖 7, 8。另一方面我們利用偏振的 X-光吸收光譜量測法，對鈮鈹銅氧超導薄膜中的氧原子 $1s$ 和銅原子 $2p$ 軌道域做吸收光譜之量測，其中譜線的強度與峰值會隨氧含量的改變而有變化，其有關論文已發表在 J.J.A.P. 期刊中^[9]。

關鍵詞：

SrTiO_3 、雷射磊晶鍍膜、RHEED、薄膜成長機制、起始態、擴散、熱平衡態、平均自由徑、電荷傳輸能隙、X-ray 吸收光譜、氧含量。

Abstract

(1) Thin film growth mechanism of Laser

MBE:

The correlation of the initial stage between STO thin film grown on different SrTiO₃ substrates under various deposition process of Laser MBE has been studied. This would lead us to explain the growth mechanism of thin films with various constrains of substrates in Laser MBE system. There are two kinds of substrates (the flat surface of the polished substrates denotes the infinite scale, the spacial scale of the substrate with the stepped terrace structure is the width of the stepped terrace d). As compared with the diffusion length scale of the surface-active entities under different temperatures, the initial stage and the growing processes of the thin film are sensity dependend on ratios of two length scale L/d . The feature of RHEED spectroscopy and the mean free path L of surface active entities, and taking the characteristic of thermodynamic equilibrium into account, the growth mechanism of the STO thin film on the STO substrate has been suggested .

(2) Polarization- dependent X-ray absorption spectroscopy (XAS):

We describe a novel technique capable of controlling the oxygen content of YBCO (YBa₂Cu₃O_x) films in a precise and reversible manner. The temperature dependence of resistivity and the distinct two-plateau behavior in critical temperature T_{c0} versus oxygen content plot of these films are consistent with those observed in the bulk and single crystals of YBCO. The O 1s and Cu 2p absorption spectra of these films were measured by polarization-dependent X-ray absorption spectroscopy (XAS). The intensity variations of the pre-edge peaks as a function of oxygen content are discussed.

Keywords: SrTiO₃、Laser MBE、RHEED、

thin film growth mechanism、length scale、initial stage、surface active entities、mean free path、thermodynamic equilibrium、charge transfer gap、x ray absorption spectroscopy、oxygen content .

二、緣由與目的

(a) Laser MBE 薄膜成長機制：

由於 STO 是蒸鍍高溫超導薄膜最常使用的基板之一，同時成長超導薄膜時基板表面的 roughness，結構等條件都是影響 YBCO 薄膜成長品質的重要條件，因此研究成長出原子級的平坦 STO 薄膜，作為蒸鍍高溫超導所用的 buffer layer 便成為一項重要的工作。

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，因此傳統 MBE 理論在 Laser MBE 成長機制之異同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

X-光吸收光譜法已被廣泛地應用於高溫超導體的量測上以提供證明其共價的理論。而分析其內層能階的線形與衛星結構也可以提供銅氧鍵結的混成和原子間庫倫作用強度等訊息。

三、結果與討論：

(a) Laser MBE 薄膜成長機制

目前已有許多實驗數據，例如使用 RHEED oscillation 來分析薄膜成長的週期與雷射頻率之間的關係 [fig-1]

發現 RHEED oscillation 的週期反比於雷射的頻率，所以此週期產生的原因可解釋為薄膜表面覆蓋率的變化所產生。另外也利用表面台階狀結構的 STO (100) 基板成功的成長出 layer by layer 原子級平坦的 STO 薄膜 [fig-2]，而在一般表面拋光的 STO 基板上蒸鍍則會傾向島嶼的成長模式 [fig-3]。

首先為了瞭解雷射脈衝本身所產生的原子與分子流 (beam flux) 的特性為何，我們在室溫時利用台階結構的基板蒸鍍 STO，將溫度設定在室溫的原因是因為我們希望能去除高溫時熱能的急遽影響，讓薄膜表面的 adatom 僅受室溫影響進行擴散，基板沒有加熱，laser flux 對基板能引起哪些特殊效應，而改變薄膜成長之規則性呢？它是了解成長的起始態所應考慮的問題。

我們發現 RHEED 強度和在加熱的拋光的基板上蒸鍍一樣，在起始態時便落到谷底，不同的是強度不再回升並一直保持穩定的水平，這是因為在室溫時沒有足夠的能量提供原子擴散。但是很有趣的是當我們量取其 AFM 影像 [fig-4] 時卻發現除了原有的台階結構還存在外，STO 在基板表面結核成許多大小約 20 nm 寬，高度只有一個 unit cell 的小 cluster，所有的 cluster 島嶼緊密的集合在一起，並均勻的分布在基板上（利用 AFM 選取基板不同的區域觀察）。除了證明我們的 flux 十分均勻外，我們認為這些 cluster 的形成是雷射鍍模的特性，

在我們的實驗中，主要是利用 RHEED 與 AFM 作為測量工具，探討溫度在不同基板的表面結構下是如何影響表面 adatom 的擴散，其擴散又如何受到基板表面的空間尺度所影響，並分別取得兩種基板的 RHEED 量測結果 [fig-5]，[fig-6]，由此推論其對於薄膜成長的方式會有何貢獻。

吾人發現在較低的基板溫度下，RHEED oscillation 在不同的基板上都會有同樣的性質，都會先掉到很低的位置，再由於熱能的影響慢慢以指數方式回升並平衡，在回升過程中，並附帶由表面覆蓋率的變化所產生較小振幅的 RHEED oscillation。當基板溫度調高時，表面拋光基板的 RHEED oscillation 變化特性和低溫時相較並無改變，而台階基板的 RHEED oscillation 則有很大的變化，產生類似 Sin function 的震盪方式，經由 AFM 的影像證實是 layer-by-layer 的成長模式。 [fig-2]

由室溫的實驗結果，我們推論這種現象是由於在低溫時，表面的擴散單元的平均自由徑 L 比台寬度 d 小，使得碰撞與能量耗散會在台階內發生，讓台階內形成 cluster，那麼其成長與擴散情形便會類似表面拋光的基板，其台階結構並未對成長產生影響，至於拋光基板則可以類比成台階結構是無窮遠的台階基板，碰撞與能量耗散也會發生。因此 RHEED oscillation 和在表面拋光的基板上的 RHEED oscillation 有著同樣的行為。而在高溫時 $L > d$ ，使得碰撞在台階內不會發生，表面的 adatom 由於 free energy 在台階邊緣最低的緣故，會直接吸附在台階邊緣並結核成 cluster 並成長，使得 layer-by-layer 發生在每個台階，總合所有的台階便相當於整塊基板就都是 layer-by-layer 的成長。

由此可以證明，基板表面的空間尺度與基板表面的擴散空間尺度都必須同時被考慮考，了解兩者之間的相互關係才能完整的解釋薄膜成長的機制。

(b)極化之 X-ray 吸收光譜

本實驗以一個控氧的技術可以將 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) 薄膜中的氧含量精準的控制到一定值並且可重複性其結果如圖

2.同時將不同氧含量的 YBCO 薄膜以同步輻射的 X-光做吸收光譜的分析。

由圖 9 得知偏振的 X 光對不同銅氧含量之 YBCO 薄膜中氧原子 1s 軌域的光吸收譜線與偏振光入射角度的關係，當入射角 $\phi=0$ 時表示線性偏振的同步輻射光源平行於薄膜的 ab 平面；而譜線強度隨氧含量與入射角度不同產生變化的結果與 Nucker^[10-12]等人對 YBCO 單晶做 X 光吸收光譜的實驗結果相似。

在圖 9 中的光譜線可以分為兩部分，即以光子能量在 532 eV 為區分，光子能量高於 532eV 的譜線，表示鈮(Y)原子的 4d 和 4f 與鋇(Ba)原子的 4f 軌域其空的能態與氧原子的 2p 軌域形成混成，而這部分的連續吸收光譜僅與氧含量為微弱的關聯而已。在光子能量低於 532eV 的譜線，其主要貢獻乃肇因於氧原子的 1s 內層能量與 2p 能態產生電子躍遷，而在氧 1s 能態形成電洞；這些氧原子則位在銅氧鏈，銅氧平面上，鋇氧平面上的 4 種原子。一般而言 x 光吸收光譜包含了接近費米能階的內層能態，由填滿狀態變成未填滿狀態的躍遷過程。

由圖 9 之結果也提供了一個有力的證據用來描述含銅超導體的能帶結構，即含銅超導體的混成軌域之電荷傳輸模型。根據此模型，若銅氧平面上的氧原子 2p 能帶完全失去氧，即 YBCO 薄膜的 $x=6.0$ ，則會在銅 3d 能帶上緣與氧的 p 能帶間形成一個 1.5 ~ 1.7 eV 的電荷傳輸能隙(charge transfer gap)，如圖 10(a)。而當氧含量逐漸增加的同時，會使銅氧平面上的電洞也隨之增加，進而使銅的能帶上緣(upper Hubbard band)和氧的 2p 能帶形成很強的混成而產生新的能帶填滿了先前的電荷傳輸能隙，如圖 10(b) 則表示當 $x=6.4$ 時，氧 2p 帶會與銅 3p 帶形成很強的混成軌域，而在氧含量增加的過程中會產生新的被填滿能態，進而形成金屬能態。而圖 10(c) 則表示隨著

氧含量的增減其費米能階也會有所改變。在圖 11(a)-(c)中顯示 YBCO 薄膜其中 p 的峰值代表從 Cu 2p_{3/2} 內層能階到未填滿的 Cu 3d 能態的躍遷。P 的強度會隨入射角的增加而減少，而 R 的峰值會隨入射角的增加而增加，其結果乃是 Cu 3d_{x²-y²} 和 Cu 3d_{z²-x²-y²} 兩能態間的變化。

四、計劃成果自評：

我們利用 Laser MBE 成功的蒸鍍出 layer-by-layer 的 epitaxial STO 同質薄膜，並利用不同表面結構的基板與改變基板溫度的方式，成功的解釋基板表面不同的空間尺度是如何影響薄膜的成長。使吾人能利用這些相關知識，直接提出 Laser MBE 的薄膜成長機制。另一方面，由 X-光吸收光譜的實驗結果即 YBCO 薄膜中銅氧鏈與銅氧平面上的電荷傳輸行為可以得到充分了解。

五、參考文獻：

- [1] Edited. By J.M.Blakely, "Surface physics of Materials", pp330,(1975), cornell uni.,Ithaca,New York.
- [2] M.Yoshimoto, H.Ohkubo, N.Kanda, H.Koinuma, K.Horiguchi, M.Kumagai and K.Hirai, Appl. Phys. Lett., 61, pp2659, (1992)
- [3] M.Kawasaki, K.Takahashi, T.Maeda, R.Tsuchiya, M.Shinohara, O.Ishiyama, and H.Koinuma, Science, 266, pp1540, (1994)
- [4] C.C.Chin, T.Morishita, Physica C, 245, pp77, (1995)
- [5] J.Sudijono, M.D. Johnson, C.W.Snyder, M.B.Elowitz, and B.G.Orr, Phys. Rev. Lett., Vol.69, Num. 19, pp2811, (1992)
- [6] T.Maeda, G.H.Lee, Ohnishi, M.Kawasaki,

M. Yoshimoto, H. Koinuma, *Material Sci. and Eng.*, B41, pp134, (1996)
 [7] Gianfranco Vidali*, Hong Zeng, *App. Sur. Sci.*, 92, pp11, (1996)
 [8] David B., Geohegan, *Appl. Phys. Lett.*, 60, (22), pp2732, (1992)
 [9]. Kaung-Hsiung WU, Ming-Chih HSIEH, Shih-Pu CHEN, et al: *J.J.A.P.* Vol. 37, (1998) pp.4346-4355.
 [10]. M. Merz, N. Nucker, E. Pellegrin, P. Schweiss, S. Schuppler, M. Kielwein, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, C. T. Chen, V. Chakarian, Y. U. Idzerda and A. Erb: *Phys.*

Rev. B 55(1997) 9160.
 [11]. J. Fink, N. Nucher, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander and M. Knupfer: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 66 (1994) 395.
 [12]. N. Nucker, E. Pellegrin, P. Schweiss, J. Fink, S. L. Molodsov, C. T. Simmons, G. Kaindl, W. Frentrup, A. Erb and G. Muller-Vogt: *Phys. Rev. B* 51 (1995) 8529.
 [13] 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”,1998年7月

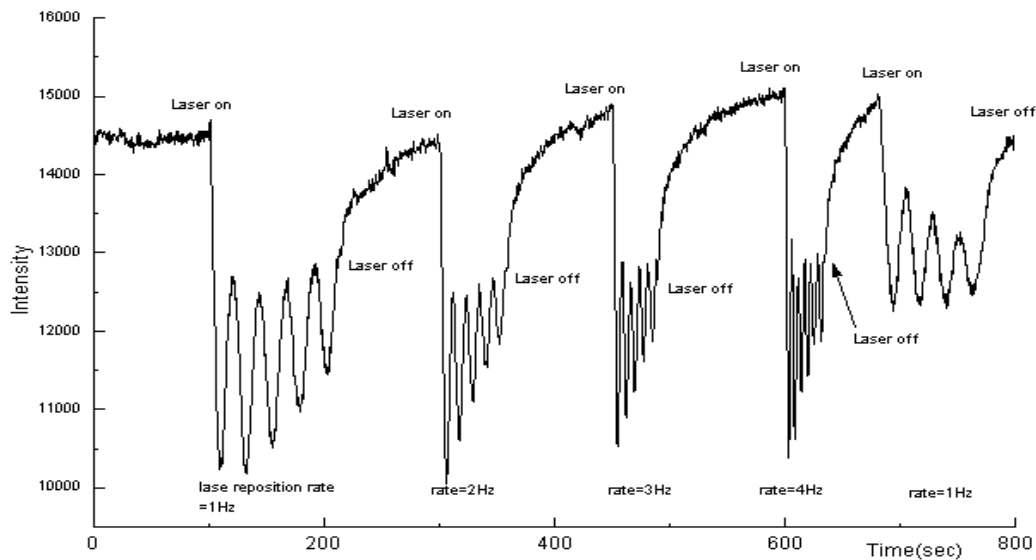
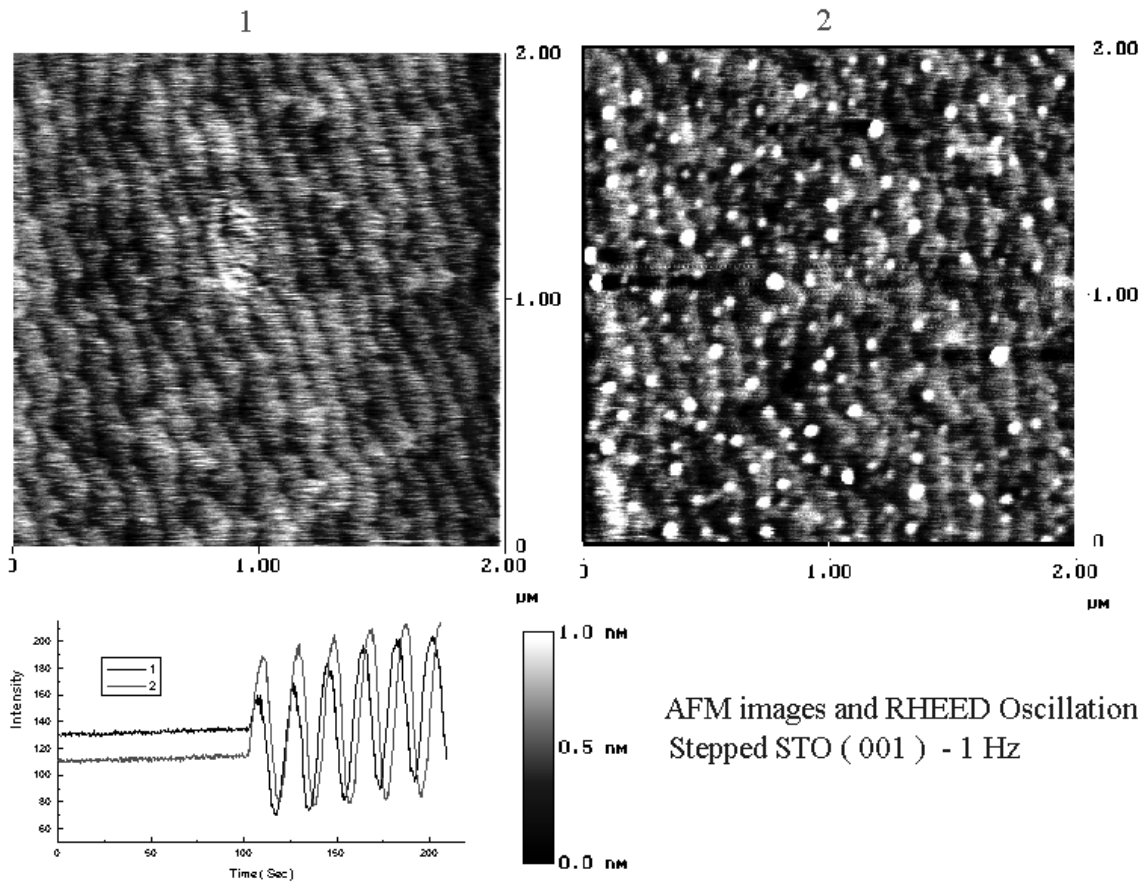
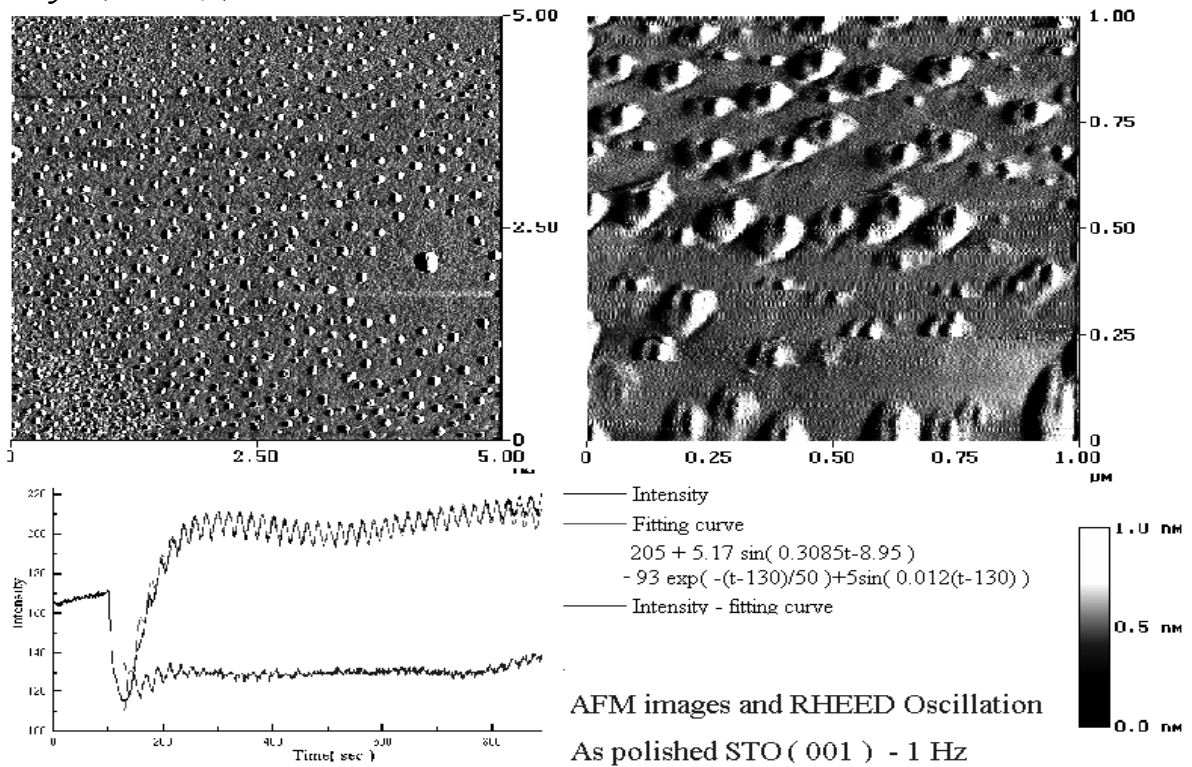


Fig- Here we can see that the period of RHEED Oscillation is inverse proportional to the Laser Deposition rate.
 (As-polished STO substrate)

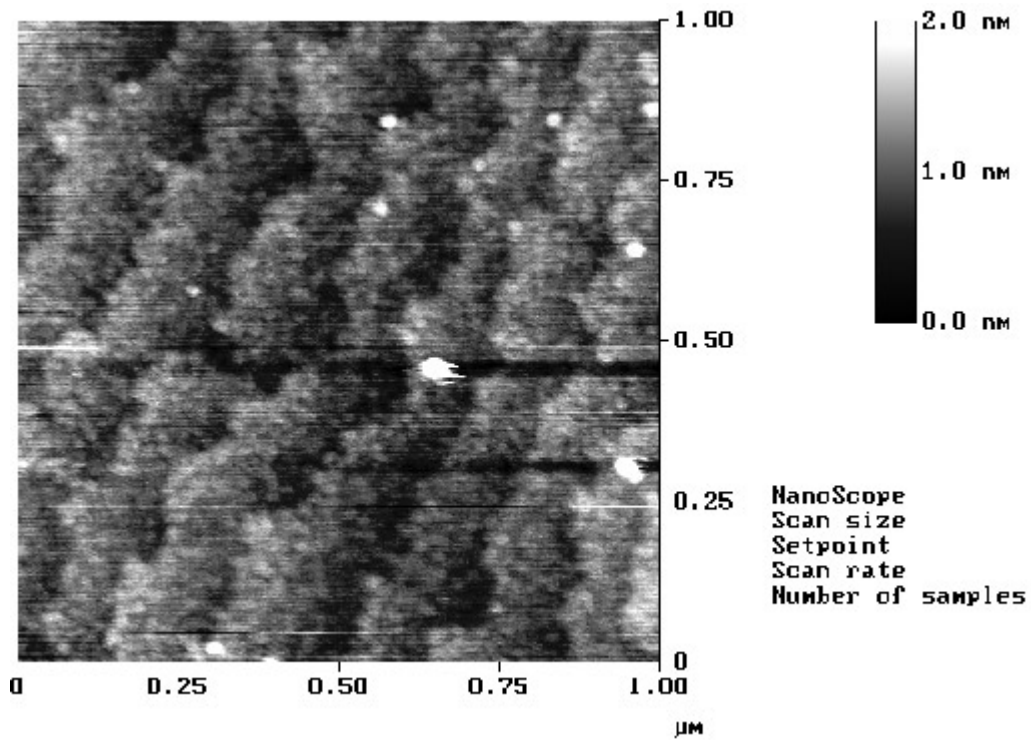
(Fig-1) 在同一片 STO 基板上使用不同的雷射蒸鍍率，發現 RHEED oscillation 的週期與雷射頻率成反比。



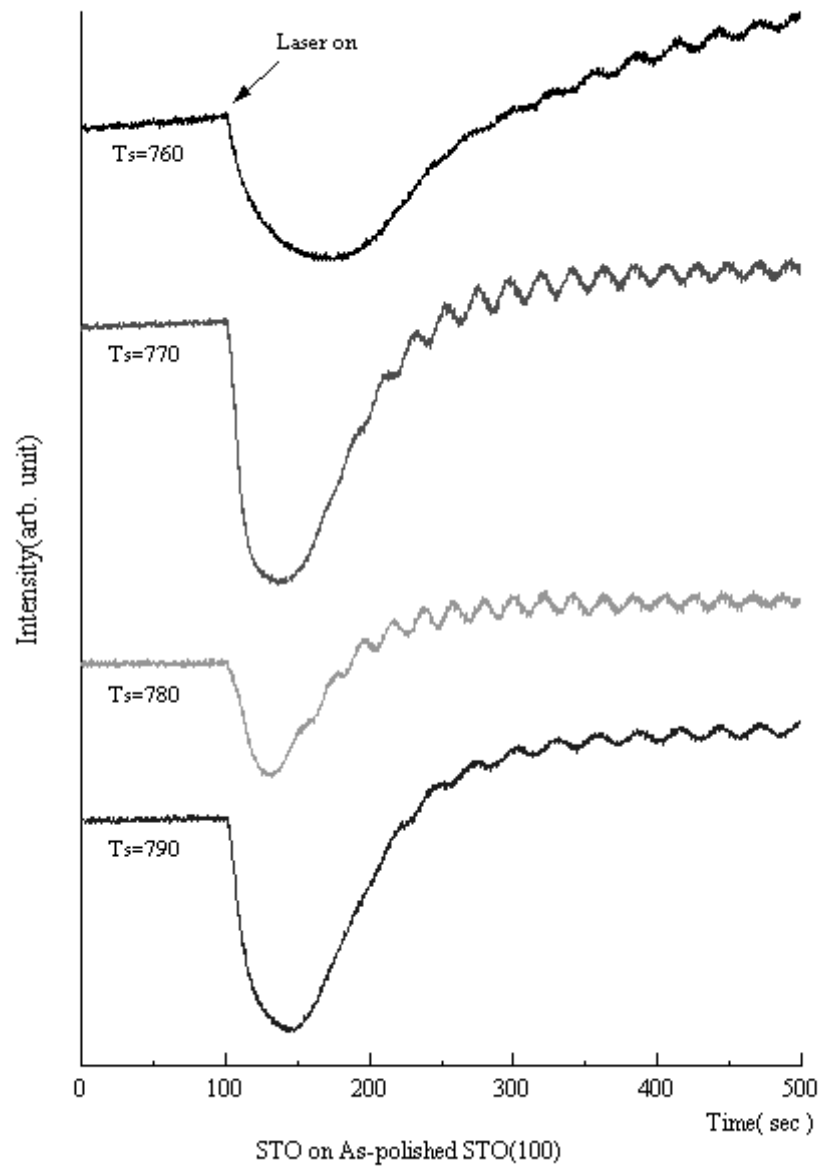
(Fig-2) 在相同的實驗條件下，分別用同樣的 Step STO (100) 基板成長 STO 薄膜，分別在第 6 個週期的最高點及最低點停下並 quench。左邊的 AFM 影像圖對應的是停在最高點的位置，右邊的圖則是 RHEED intensity 停在最低點的位置。可以發現當 cluster 的密度最大時，RHEED intensity 對應的是最低點。



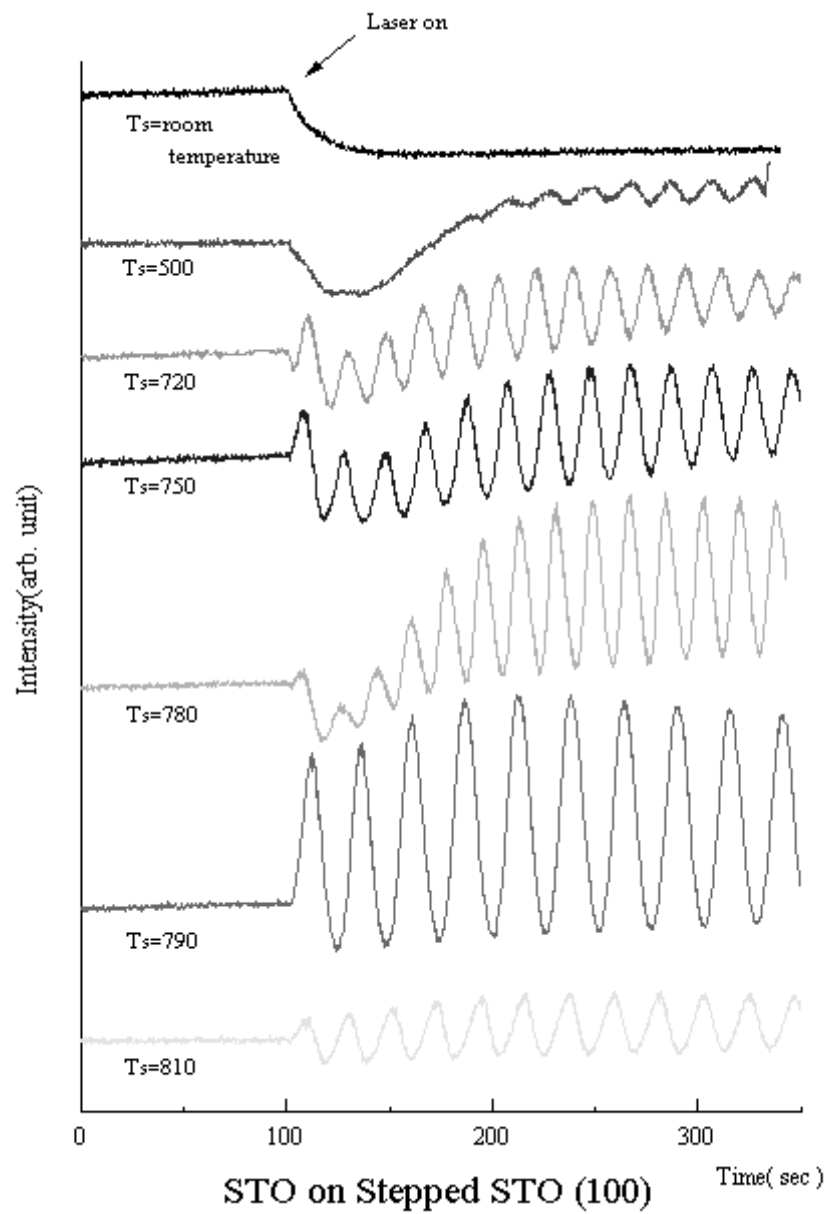
(Fig-3) STO 在 790°C 時成長在 As-polished STO 基板上，右邊的 AFM 影像是左邊的放大圖。可以發現在拋光的 STO 基板上成長 STO 會有 Island 的出現。下面則是相對應的 RHEED oscillation 圖，與 Fig-2 相比可發現其震盪模式有很大的差異。



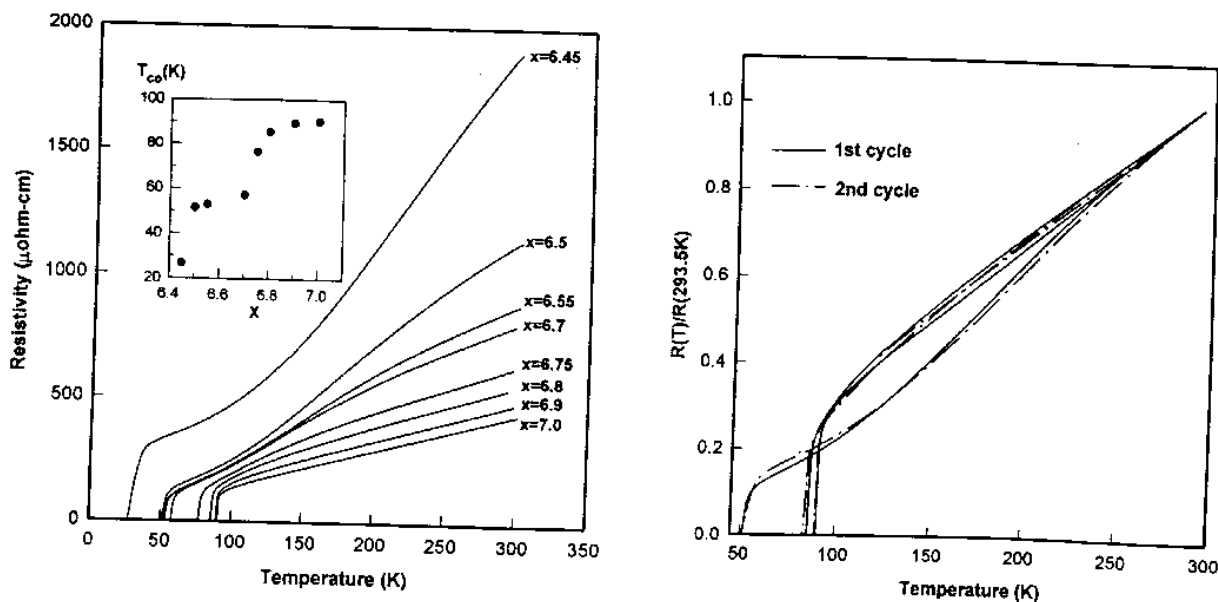
(Fig-4) 室溫蒸鍍 STO 在 Stepped STO(100) 上，由 AFM 可發現有許多具有一個 unit cell 高，寬約 20nm 的 cluster 均勻分布在基板上，此種 cluster 分布是雷射鍍膜的特性。



(Fig-5) 改變溫度在 as-polished STO 基板上蒸鍍 STO 薄膜所得的 RHEED oscillation。

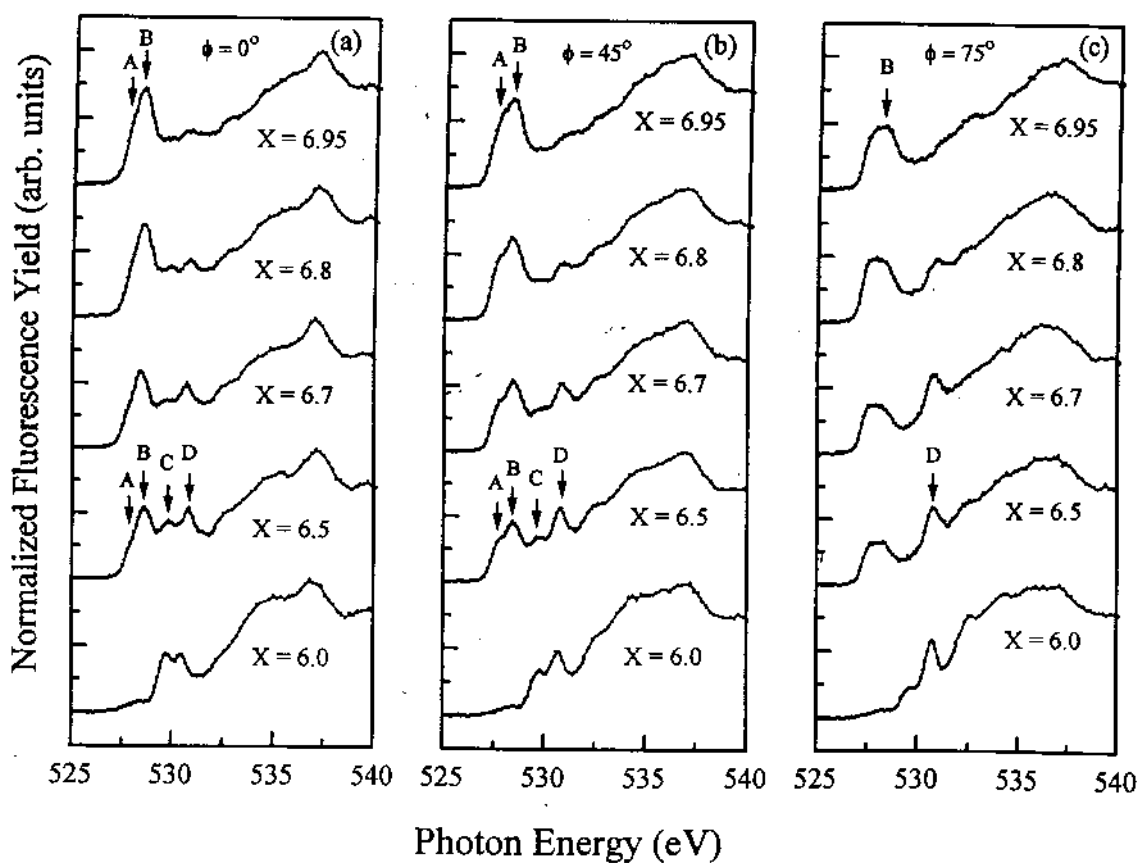


(Fig-6) 改變溫度並在 stepped STO 基板上蒸鍍 STO 薄膜所得的 RHEED oscillation。

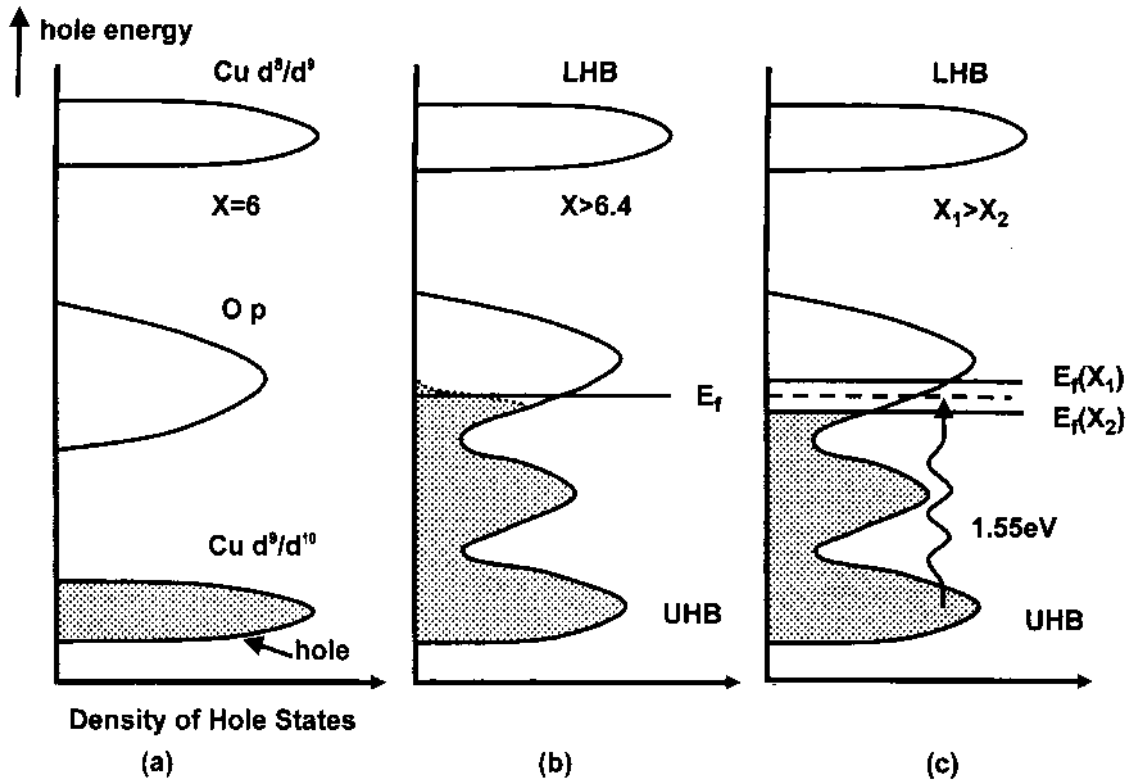


(Fig-7) YBCO 薄膜不同氧含量的 R-T 關係圖。

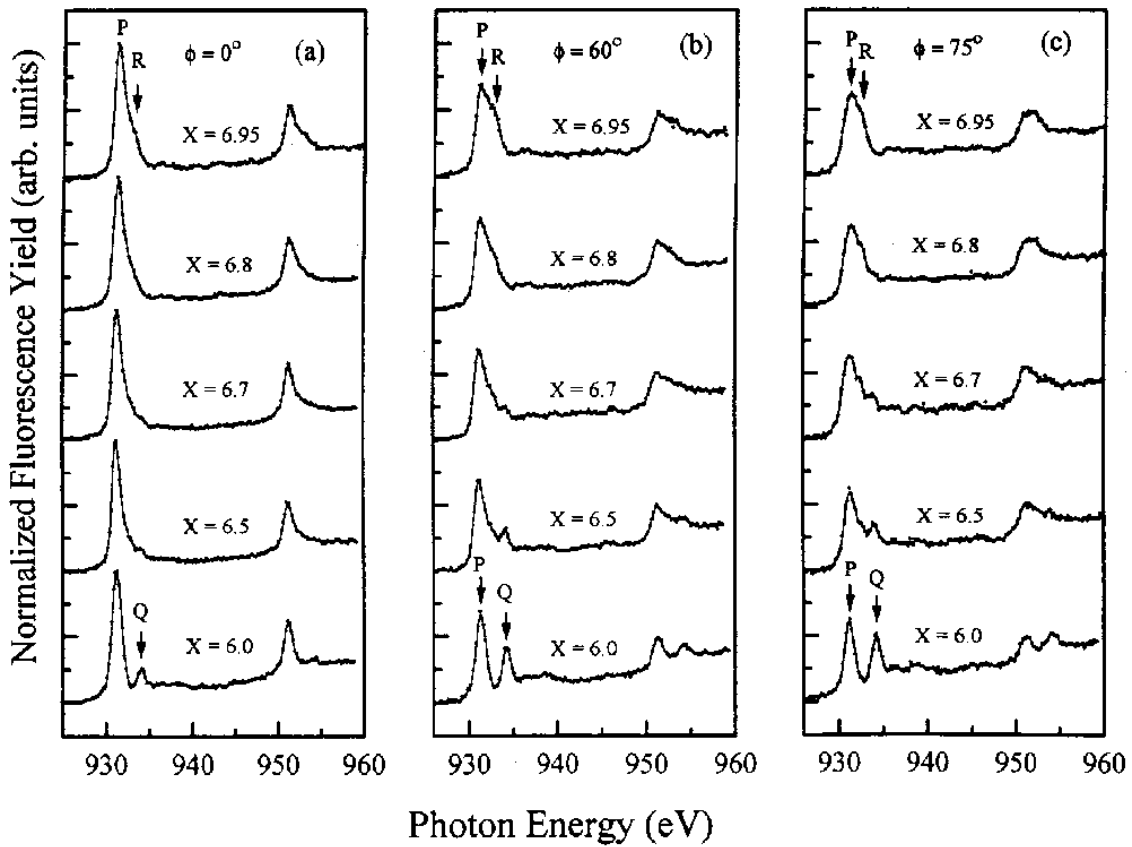
(Fig-8) YBCO 不同氧含量的 R-T 圖之重複性。



(Fig-9) 氧原子 1s 軌域的 x 光吸收光譜與入射角度和氧含量的關係圖。



(Fig10).YBCO 薄膜的 CuO_2 平面上的電子結構圖



(Fig11).銅原子 2p 軌域的 x 光吸收光譜與入射角度和氧含量的關係圖。