

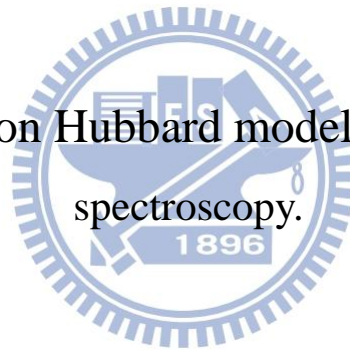
國立交通大學

物理研究所

碩士論文

以 X 光吸收光譜學檢驗 Hubbard 理論模型

Experimental tests on Hubbard model by X-ray absorption
spectroscopy.



研究生：江孟恭

指導教授：林俊源 教授

中華民國一百零一年九月

以 X 光吸收光譜學檢驗 Hubbard 理論模型
Experimental tests on Hubbard model by X-ray absorption
spectroscopy.

研究生：江孟恭

Student : Meng-Gong Jiang

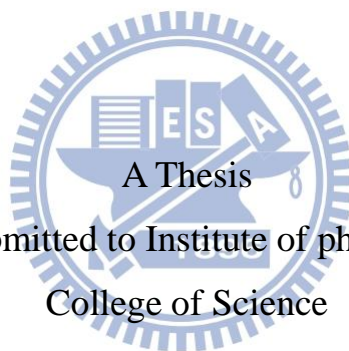
指導教授：林俊源

Advisor : Jiunn-Yuan Lin

國立交通大學

物理研究所

碩士論文



Submitted to Institute of physics
College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

physics

September 2012

Hsinchu, Taiwan

中華民國一百零一年九月

以 X 光吸收光譜學檢驗 Hubbard 理論模型

學生：江孟恭

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所

摘要

本論文中利用同步輻射中心極化光源進行 O K -edge 和 Cu L -edge X 光近緣吸收光譜(X-ray absorption near edge structure, XANES)實驗，樣品為脈衝雷射蒸鍍系統(Pulse Laser Deposition System, PLD)所製備的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0$ 、 0.3 、 0.4 ， $6.0 \leq y \leq 6.95$) 薄膜。本實驗探討 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ 薄膜的銅氧平面費米能階(Fermi level; E_F)附近能帶之光譜權重(spectral weight)做討論。量測載子(電洞)濃度 $0 \leq p \leq 0.23$ 區域間的樣品以分析其電洞之分佈，進而重新檢視 D. C. Peets *et al.* (Phys. Rev. Lett. **103**, 087402 (2009)) 中對 Hubbard model 理論預測的質疑。

我們並無觀察到 D. C. Peets 等人於論文中所宣稱在載子濃度 $p > 0.21$ 處 Zhang-Rice band 光譜權重有飽和的情形，而是持續有增長的趨勢，故本實驗認為 Hubbard model 理論預測在 $0 \leq p \leq 0.23$ 區域間仍可適用。

本論文亦補充李佩茹學姊實驗論文 [26] 中缺少的低載子濃度

YBa₂Cu₃O_y 薄膜的銅氧平面費米能階(Fermi level ; E_F)附近能帶之 O *K*-edge 光譜權重(spectral weight)，於偽能隙(Pseudogap)上下溫區是否有所差異，進而檢證 Philip Phillips *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 046404 (2007)所提出高溫超導體中 Hidden charge $2e$ boson model 之新理論。實驗結果為光譜權重有所變化，與理論定性相符。



Experimental tests on Hubbard model by X-ray absorption spectroscopy.

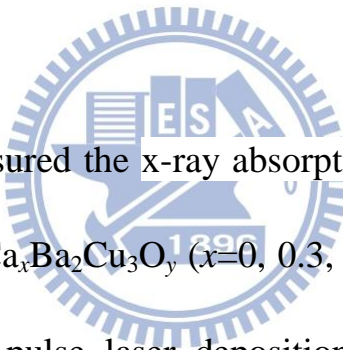
student : Meng-Gong Jiang

Advisor : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of physics

National Chiao Tung University

Abstract

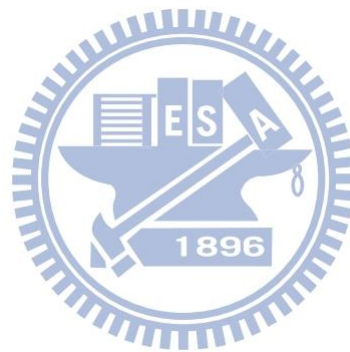


In this thesis, We measured the x-ray absorption spectroscopy (XAS) at O K - and Cu L -edges of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0, 0.3, 0.4, 6.0 \leq y \leq 6.95$) thin films which were fabricated by pulse laser deposition technique. We studied the spectral weight at the doping level $0 \leq p \leq 0.23$ to check the Hubbard model, and compared the results to the theoretical trend proposed by D. C. Peets *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 087402 (2009).

It is concluded that Zhang-Rice band spectrum weight still grows with the p . The experimental results suggest that the Hubbard model be applicable at least up $p=0.23$.

We also measure the temperature dependent XAS on $YBa_2Cu_3O_y$ ($0.5 \leq p \leq$

0.092) above and below the pseudogap temperature T^* . The experimental results qualitatively support the theory of the Hidden charge $2e$ boson.



謝 辭

碩班兩年修業來，雖然遇到了很多困難，但也感謝命運的安排讓我平安的走過這段路程。每個事件、每件學習、每一個人都是烙印在我生命中不可或缺的拼圖，讓我碩班兩年沒有任何留白，這也是未來支持我向前跑的動力。

首先感謝林俊源老師在學術上的指導，並給我到韓國參加會議的機會，以及同步輻射中心陳錦明老師和李振民大哥的幫忙及教導，還有電物所洪天河先生在實驗上的幫忙，因為有您們的教導和幫忙，我才能順利的度過這些在實驗上所遇到的難關。

也非常感謝 Tra 學長、佩茹學姊、嘉偉學長、昱廷學長、柏全學長、怡姍學姐、文彥學長及宗諺學長在碩班時耐心的教導我，能認識學長姐你們真的是很幸運，也希望在未來大家都能平安順利。

也因為有實驗室裡的同儕、學弟妹，誠文、政男、光彥、軍佑、蔡婷、堯薇、沛姍、智匡、昶鴻、凱威以及天約，有你們的實驗室真的非常開心，感謝你們在我碩班期間的不辭辛苦幫忙，雖然我們有吵鬧、有喧囂，但是一切的一切都不及我們感受到的快樂。

最後感謝國小、國中、高中、大學及研究所同學及所有朋友們，我們有幸一起在新竹念書，不管是以前認識，還是上研究所認識，有知心的你們陪我順利度過碩班兩年是很有緣份的，希望我們在未來都能順利的踏上自己所建築的軌道，勇往直前。

目錄

| | |
|----------------------------------|------|
| 中文摘要..... | i |
| 英文摘要..... | iii |
| 謝辭..... | v |
| 目錄..... | vi |
| 表次..... | vii |
| 圖次..... | viii |
| 第一章 緒論..... | 1 |
| 1.1 實驗動機..... | 1 |
| 1.2 Hubbard model 簡介..... | 5 |
| 第二章 材料與理論簡介..... | 7 |
| 2.1 鈮鈹銅氧化物之簡介..... | 7 |
| 2.1.1 鈮鈹銅氧的晶體結構..... | 7 |
| 2.1.2 鈮鈹銅氧支費米能階附近電子結構..... | 9 |
| 2.1.3 鈮鈹銅氧的傳導機制..... | 10 |
| 2.1.4 偽能隙 (Pseudogap)..... | 11 |
| 第三章 實驗方法..... | 12 |
| 3.1 樣品製備-薄膜製備..... | 12 |
| 3.1.1 靶材製備..... | 12 |
| 3.1.2 薄膜磊晶..... | 13 |
| 3.2 特性量測之分析、裝置及原理介紹..... | 17 |
| 3.2.1 X-ray 繞射分析..... | 17 |
| 3.2.2 電阻率量測介紹..... | 17 |
| 3.2.3 熱處理流程(控氧)..... | 20 |
| 3.2.4 Seebeck effect..... | 23 |
| 3.2.5 XANES 之原理簡介..... | 26 |
| 第四章 實驗結果與討論..... | 32 |
| 4.1 實驗設計..... | 32 |
| 4.2 實驗流程..... | 33 |
| 4.3 O K edge XANES 光譜分析..... | 36 |
| 4.4 Cu L edge XANES 光譜分析..... | 46 |
| 4.5 O K edge 變溫之 XANES 光譜分析..... | 49 |
| 第五章 結論..... | 54 |
| 參考文獻..... | 55 |
| 附錄一..... | 57 |
| 附錄二..... | 74 |

表次

| | |
|-------------------|----|
| 表 3-1 燒靶條件..... | 13 |
| 表 3-2 薄膜製備條件..... | 14 |



圖次

| | |
|---|----|
| 圖 1-1 為 Zhang-Rice Band 強度隨著載子濃度變化的趨勢圖。..... | 3 |
| 圖 1-2 為 Wang 等人的 three band Hubbard model 模擬計算圖。..... | 3 |
| 圖 1-3 Liebsch 的模擬數據模擬 Zhang-Rice band 光譜權重增長的趨勢圖。... | 4 |
| 圖 1-4 為 Hidden charge $2e$ boson model 之理論圖..... | 4 |
| 圖 2-1 為 鈣鋇銅氧之晶體結構。..... | 8 |
| 圖 2-2 為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ 之晶體示意圖。..... | 8 |
| 圖 2-3 銅氧化物費米能階附近電子結構圖。..... | 10 |
| 圖 3-1 雷射蒸鍍系統裝置圖。..... | 14 |
| 圖 3-2 電阻-溫度量測系統裝置圖。..... | 18 |
| 圖 3-3(a)電阻四點量測法。..... | 19 |
| 圖 3-4(b) van der Pauw 電阻率量測法。..... | 19 |
| 圖 3-5 $f(\frac{R_1}{R_2})$ 對 Q 的函數圖。..... | 19 |
| 圖 3-6 YBCO 氧相圖。..... | 20 |
| 圖 3-7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜與多晶之臨界溫度 T_c 與氧含量 δ 關係圖。..... | 21 |
| 圖 3-8 熱處理(控氧)系統裝置圖。..... | 22 |
| 圖 3-9 Seebeck 效應示意圖。..... | 24 |
| 圖 3-10 Thermoelectric power 量測系統之樣品座示意圖。..... | 24 |
| 圖 3-11 Thermoelectric power 量測系統示意圖。..... | 25 |
| 圖 3-12 於 290K 下 Seebeck coefficient 與電洞載子濃度 p 相圖。..... | 26 |
| 圖 3-13 為 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖。..... | 28 |
| 圖 3-14 以螢光做為自我吸收校正的概念圖。..... | 30 |
| 圖 3-15 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。..... | 31 |
| 圖 4-1 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.3, 0.4$) 氣相圖。..... | 33 |
| 圖 4-2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6.03, 6.08, 6.1$) 薄膜電阻率與溫度相圖。..... | 34 |
| 圖 4-3 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.3, 0.4, 6.0 \leq y \leq 6.95$) 薄膜電阻率與溫度相圖。..... | 34 |
| 圖 4-4 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.3, 0.4$) 薄膜之 x-ray 繞射分析圖。..... | 35 |
| 圖 4-5 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.3, p=0.035 \sim 0.17$) 薄膜之入射光電場垂直 c 軸, O K edge XANES 吸收光譜。..... | 38 |

| | | |
|--------|---|----|
| 圖 4-6 | $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0、0.3、0.4$, $p=0.092\sim 0.226$) 薄膜之入射光電場垂直 c 軸, O K edge XANES 吸收光譜。 | 39 |
| 圖 4-7 | $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ 薄膜之入射光垂直 c 軸, O K edge XANES 吸收光譜擬合圖。 | 40 |
| 圖 4-8 | 林沛宏論文 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0、0.3$) 薄膜之入射光電場垂直 c 軸, O K edge XANES 吸收光譜。 | 41 |
| 圖 4-9 | 以高斯曲線擬合取得之 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。 | 42 |
| 圖 4-10 | 以 lowest-energy prepeak 為中心取左右 0.25eV 為積分範圍所得 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。 | 43 |
| 圖 4-11 | 以 lowest-energy prepeak 為中心取左右 0.5eV 為積分範圍所得 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。 | 43 |
| 圖 4-12 | 不同擬合法所得之 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。 | 44 |
| 圖 4-13 | $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0、0.3、0.4$, $p=0.035\sim 0.226$) 薄膜之入射光電場平行 c 軸, O K edge XANES 吸收光譜。 | 45 |
| 圖 4-14 | $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0、0.3$, $p=0.035\sim 0.17$) 薄膜之入射光電場垂直 c 軸, Cu L_{III} edge XANES 吸收光譜。 | 47 |
| 圖 4-15 | $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0、0.3、0.4$, $p=0.133\sim 0.226$) 薄膜之入射光電場垂直 c 軸, Cu L_{III} edge XANES 吸收光譜。 | 47 |
| 圖 4-16 | $YBa_2Cu_3O_{6.5}$, $p=0.092$ 薄膜 $T=300\text{K}\sim 18\text{K}$ O K edge XANES 光譜實驗數據圖。 | 50 |
| 圖 4-17 | $YBa_2Cu_3O_{6.35}$, $p=0.08$ 薄膜 $T=300\text{K}\sim 17\text{K}$ O K edge XANES 光譜實驗數據圖。 | 51 |
| 圖 4-18 | $YBa_2Cu_3O_{6.3}$, $p=0.055$ 薄膜 $T=300\text{K}\sim 17\text{K}$ O K edge XANES 光譜實驗數據圖。 | 51 |
| 圖 4-19 | $YBa_2Cu_3O_{6.3}$, $p=0.05$ 薄膜 $T=300\text{K}\sim 17\text{K}$ O K edge XANES 光譜實驗數據圖。 | 52 |
| 圖 4-20 | 以 300K 為原點之 $YBa_2Cu_3O_y$ ($T_c=52\text{K}、35\text{K}、20\text{K}、0\text{K}$) 不同溫度下 ΔS 變化趨勢圖(呂宗諺)。 | 52 |
| 圖 4-21 | 以 300K 為原點之 $YBa_2Cu_3O_y$ ($T_c=56\text{K}、44\text{K}、9\text{K}、0\text{K}$) 不同溫度下 ΔS 變化趨勢圖。 | 53 |

第一章 緒論

1.1 實驗動機

自 1986 年高溫超導體(high T_c superconductor, HTSC)被發現以來，科學界在高溫超導體上發現許多不同於傳統超導體之性質，其中微觀物理機制及其正常態和超導態之性質、費米面之形狀及偽能隙(pseudogap)隨著載子濃度變化之曲線，乃科學界中目前極力探索之研究方向。

D. C. Peets 等人於 2009 年發表的論文中[1]提出在分析高溫超導體的近緣吸收光譜中，載子濃度處於 overdoped 區域的高溫超導樣品於 O K -edge XANES 光譜中如預期 upper Hubbard Band 光譜權重逐漸變小，但 Zhang-Rice Band 的光譜權重增長卻不如理論預測，如圖 1-1 所示，虛線代表為理論預測，但在載子濃度超過 0.21 後，實驗結果顯示 Zhang-Rice Band 光譜權重增長趨勢明顯小於理論值，並有飽合的趨勢，進而提出 single-band Hubbard model 不適用於描述高溫超導銅氧化物在 overdoped regime 中的情形。此實驗結果帶來新的問題，是否有其他理論模型可以符合高溫超導銅氧化物在 overdoped regime 的行為？或是 Hubbard model 真的在 overdoped regime 中不適用嗎？亦或實驗是正確的，那消失的電洞轉移到哪？在 2010 年 Xin Wang 等人發表的研究[2]中認為 three-band Hubbard model 的預測也

依然無法符合於 D. C. Peets 等人的實驗結果。而 Liebsch 的理論計算[3,4] 提出目前並無充分證明 single-band Hubbard model 在 overdoped regime 中之不適用。因此為了更明白 single-band Hubbard model 在 overdoped regime 中是否適用，也為了更清楚與理論計算作比較，本論文探討並分析 underdoped 到 overdoped ($p=0\sim 0.23$)區域載子濃度下電洞之分佈。

本論文以 D. C. Peets 等人所發表的研究為動機，探討在高溫超導銅氧化物系統 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0, 0.3, 0.4, 6.0\leq y\leq 6.95$)薄膜中，觀察費米能階附近能帶之光譜權重的變化，與文獻的實驗結果做比較。

另外本論文也補充李佩茹學姐論文[26]中缺少的低載子濃度 $YBa_2Cu_3O_y$ 薄膜的銅氧平面費米能階(Fermi level; E_F)附近能帶之 O *K*-edge 光譜权重(spectral weight)，於偽能隙(Pseudogap)上下溫區是否有所差異，進而檢證 Philip Phillips et al. (Phys. Rev. Lett. **99**, 046404 (2007))所提出高溫超導體中 Hidden charge $2e$ boson model 之新理論。

在實驗方法上，XANES (x-ray absorption near edge structure)是分析材料空軌域電子組態(電洞)上直接且強而有力的工具，可由 O *K*-edge 光譜中的幾個特定能量上，了解在銅氧練、銅氧面及軸向氧上的載子分布情形，故使用此方法對本論文議題作探討。

本篇論文架構安排如下：第一章為緒論；第二章為將對鈮銀銅氧化物此材料作簡介；第三章為實驗方法；第四章為實驗結果與討論；第五章為

結論。

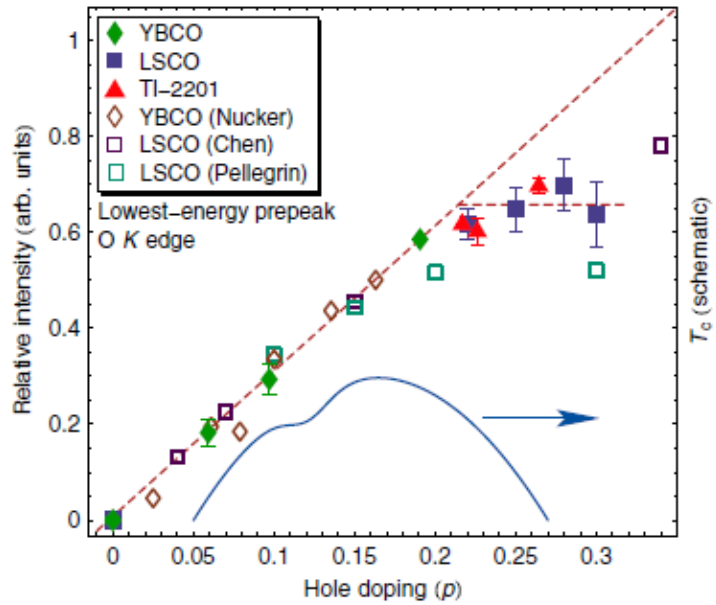


圖 1-1 為 Zhang-Rice Band 強度隨著載子濃度變化的趨勢圖，由圖可知在 $p > 0.21$ 後光譜 權重增長不如理論預期。[1]

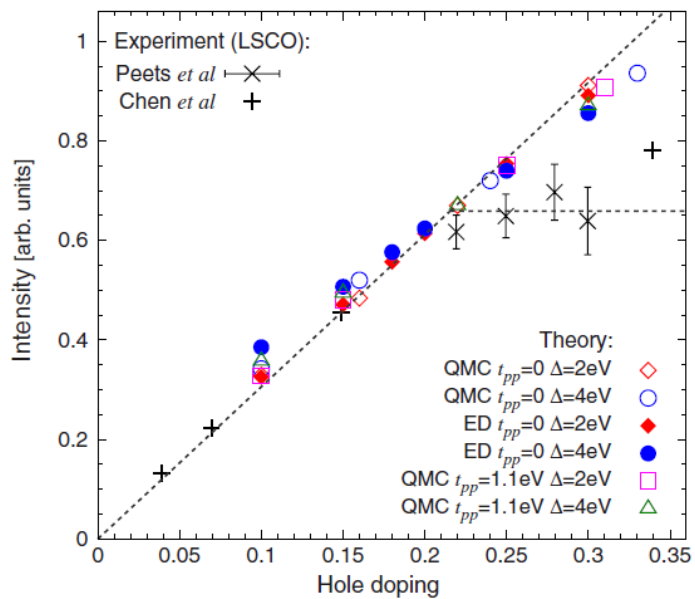


圖 1-2 為 Wang 等人的理論計算[4]，在 $p > 0.21$ 後 three band Hubbard model 模擬計算無 法符合 Peets 等人的實驗數據[2]。

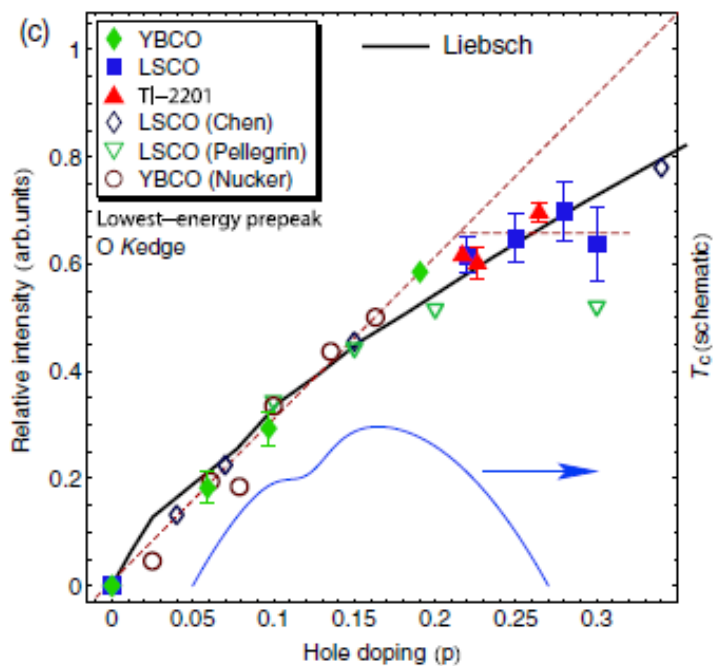


圖 1-3 黑色實線為 Liebsch 的模擬數據[4]，有較符合樣品光譜權重增長的趨勢。虛線為 Peets 等人的理論模型[1]。

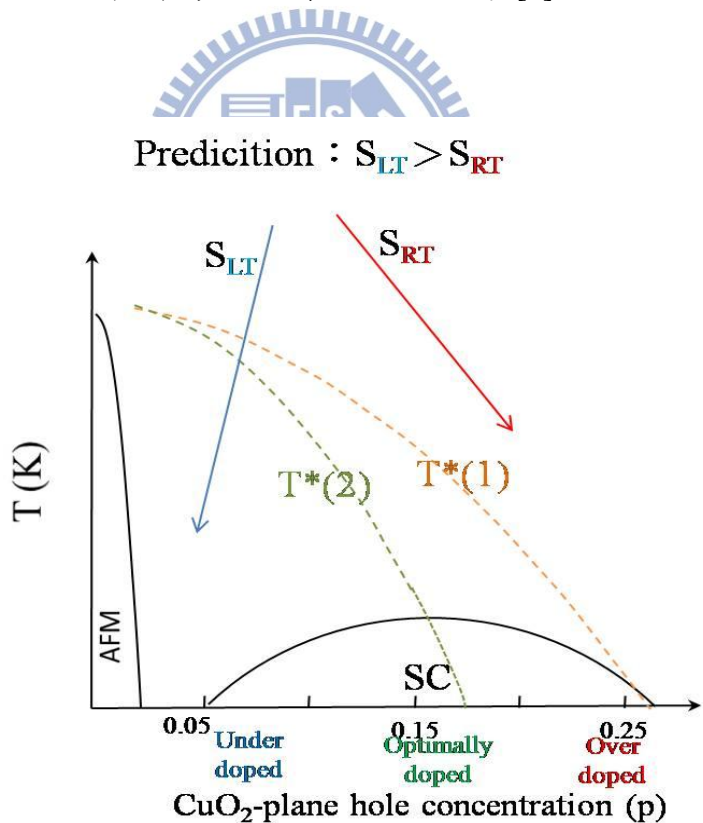


圖 1-4 為 Hidden charge 2e boson model 之理論； $T^*(1)$ 、 $T^*(2)$ 為不同預測之偽能隙， S_{RT} 為室溫 Zhang-Rice band (ZR) 之光譜權重， S_{LT} 為低溫 ZR 之光譜權重。

1.2 Hubbard model 簡介

Hubbard model 為描述強關聯系統的模型，闡述 Mott insulators 中 3d 電子軌域交疊很大，d 軌道中電子相互靠近，故不能再忽略電子和電子間的庫倫作用力，所以在 Hamiltonian 算符中考慮了電子和電子間的庫倫作用力，其式如下：

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_i \hat{n}_i \quad (1-1)$$

其中，H 為 Hamiltonian 量，而 $c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}$ 為具有自旋 σ 處在電子態上 Ψ_i 電子的產生 (creation operator) 與湮滅 (annihilation operation) 算符， $\langle i, j \rangle$ 表示對近鄰座位求和， $t_{ij}=1$ ，當 i, j 為最近鄰；其它情形為零，另外 U 為一對正負自旋電子處於同一座位上的 Coulomb 排斥能 (相關能)。式中前項 $-\sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}$ 為單一方向自旋電子佔據某晶格位置中之躍遷運動；則後項 $U \sum_i \hat{n}_i \hat{n}_i$ 為電子與電子之庫倫交互作用力。

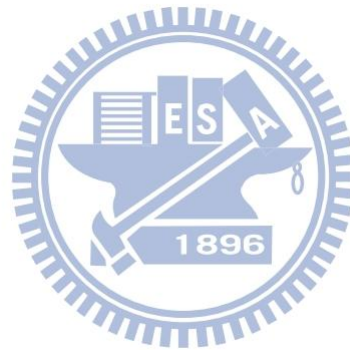
在強耦合情況 $U \gg |t|$ ，Hubbard model 可以近似成 t-J model：

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + J_{ij} \sum_{ij} \left(s_i s_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \quad (1-2)$$

其中， $J_{ij} = 4 \frac{|t_{ij}|}{U}$ 。另外式中前項 $-\sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}$ 為單一方向自旋電子佔據某晶格位置中之躍遷運動；則後項 $\sum_{ij} \left(s_i s_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right)$ 描述 indirect exchange interaction 中，位於 copper sites 自旋 $S=1/2$ 電子的 antiferromagnetic exchange 作用。

高溫超導體為 Mott insulators，與能帶理論預測其為金屬相違背，其銅

氧平面受強關聯作用力而形成一個能隙，此能隙區分造成了 upper Hubbard band 與 lower Hubbard band。當外加電洞進入銅氧平面後，電洞與銅的自旋相互作用進而在 upper Hubbard band 與 lower Hubbard band 之間形成了 Zhang-Rice band [9]。所以我們利用 Oxygen *K* edge x-ray absorption spectra 來分析 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0, 0.3, 0.4, 6.0 \leq y \leq 6.95$) 薄膜的 Zhang-Rice band 光譜權重變化來檢驗 Hubbard model。



第二章 材料與理論的簡介

本章節中將對鈮鉕銅氧化物此材料作簡介。

2.1 鈮鉕銅氧化物之簡介

本章節中將說明鈮鉕銅氧化物之結構與其傳導機制，及對偽能隙 (Pseudogap) 之簡介。

2.1.1 鈮鉕銅氧的晶體結構



鈮鉕銅氧化物($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $6 \leq y \leq 7$)乃是具有高度異向性的晶格結構，如圖 2-1 (a)、(b)，其結構稱之為鈣鈦礦結構(perovskite) [5]，主要是由兩層 $\text{Cu}(1)\text{O}(1)\text{-BaO}(4)$ 上下夾住 $\text{Cu}(2)\text{O}(2)\text{-Y-Cu}(2)\text{O}(3)$ 層，如圖 2-2。而在 $\text{Cu}(2)\text{-O}(2,3)$ 所形成的平面結構稱之為銅氧面(CuO_2 plane)，也是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的導電層。當氧含量高時，會於 b 軸方向形成 $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)\text{-Cu}(1)$ 的鏈狀結構，稱為銅氧鏈(Cu-O chain)，當含氧量降低時，結構會發生由 orthorhombic 到 tetragonal 的相變[6]。若 $y > 6.3$ 時鈮鉕銅氧將會從絕緣性轉變為超導性[7]。而沿著 c 軸方向的 $\text{O}(4)$ ，則稱之為軸向氧(apical)。

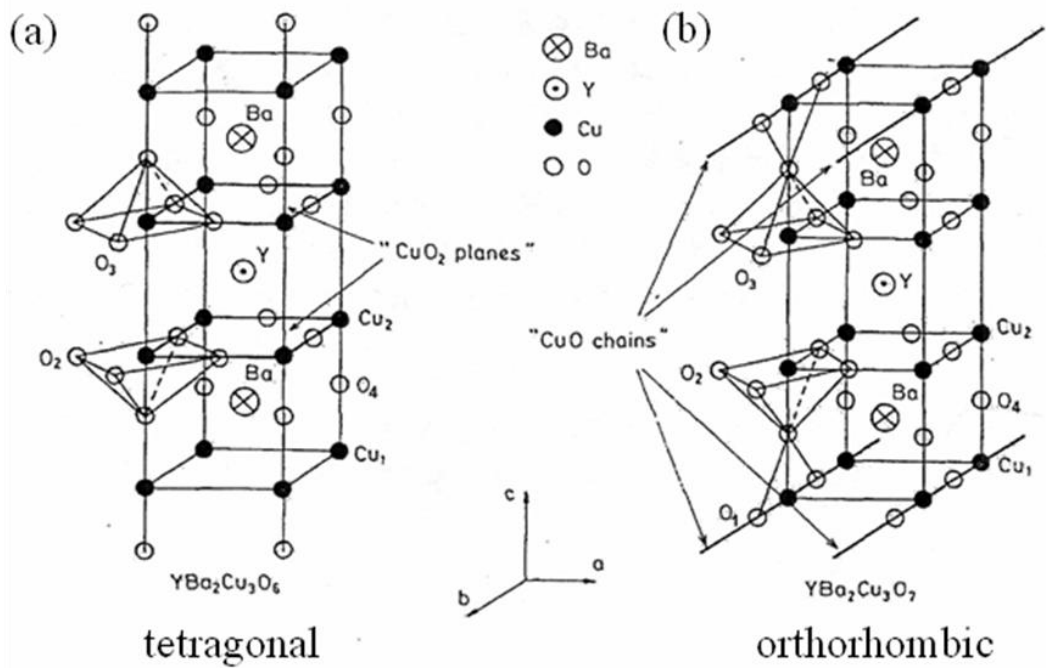


圖 2-4 為鈣鋇銅氧之晶體結構：(a) 為 YBa₂Cu₃O₆ 絕緣體；
 (b) 為 YBa₂Cu₃O_{6.93} 超導體。[5]

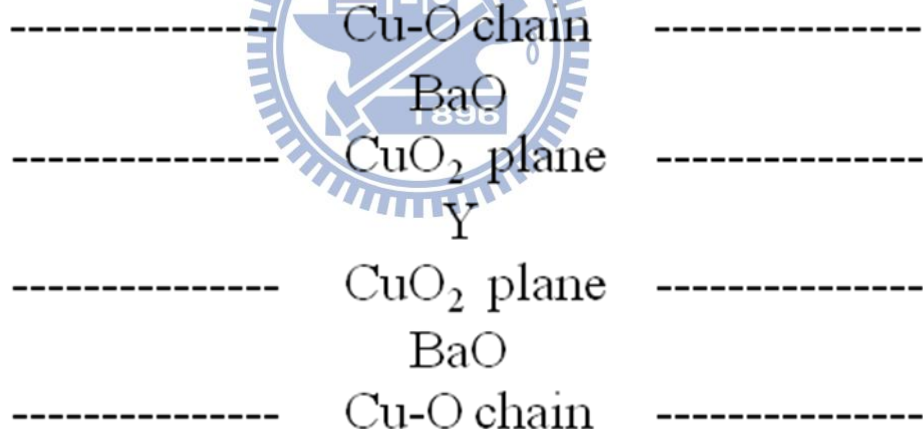


圖 2-5 為 YBa₂Cu₃O_{6.93} 之晶體示意圖。

2.1.2 鈮鉕銅氧之費米能階附近電子結構

銅氧化物中的銅氧面之費米能階(Fermi level; E_F)附近能帶，主要是由 O $2p_\sigma$ 與 Cu $3d_{x^2-y^2}$ 混成所貢獻[8]，如圖 2-3 所示，(a)小圖為 O $2p_\sigma$ 與 Cu $3d_{x^2-y^2}$ 軌域示意圖，當將 one electron tight-binding model 考慮進去後，分裂出三個能帶，如(b)小圖所示，預測有半滿的傳導帶 AB，樣品應有良好的傳導性，但將強庫倫作用力 U 考慮進去後，傳導帶 AB 分裂為 upper Hubbard band 及 lower Hubbard band，而樣品變為 Mott insulator，如(c)小圖所示。考慮到強庫倫作用力 $U \gg \Delta_{ct}$ (gap between the highest filled anion-like and the lowest empty cation-like states)後，因能隙介在 UHB 和 NB 間，為典型的 charge transfer insulator，見圖(d)。最後考慮 Cu-O hybridization，使得 B 分裂成在價帶邊緣的 Zhang-Rice singlet 及處在能量較低處的 Triplet，如圖(e)。當超導體未摻入電洞時，電子填滿 ZRS 與 LHB，此時 UHB 為空，則將會呈現絕緣特性。當摻入電洞進入樣品（如在 YBCO 增加氧含量）時，則會在 ZRS 中出現未填滿之軌域，而形成 p-type 超導體。如圖(f)。

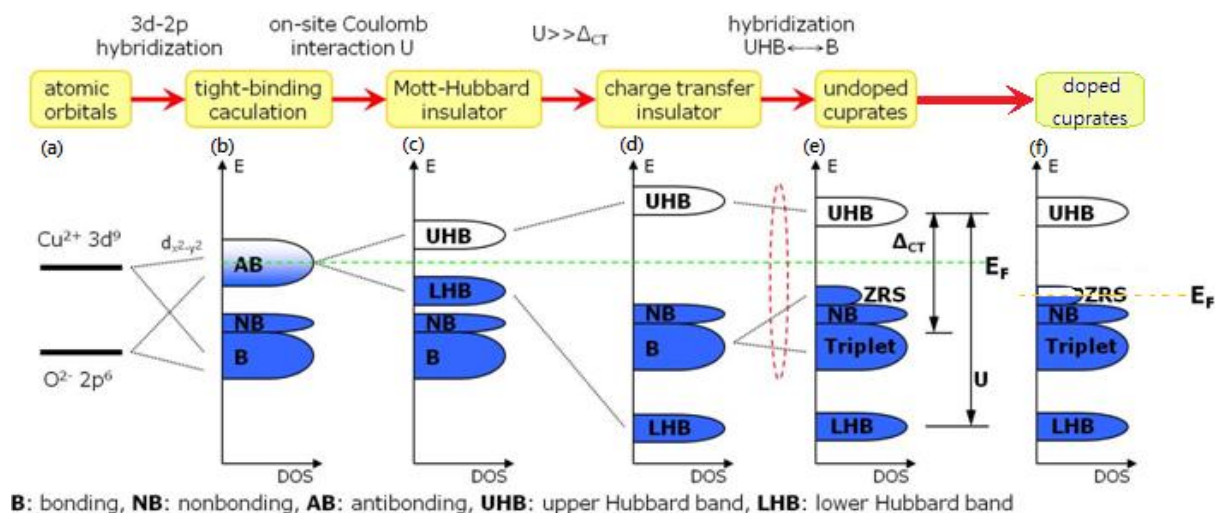


圖 2-6 銅氧化物費米能階附近電子結構圖。[24]

2.1.3 鈮銀銅氧的傳導機制

在缺氧的樣品中，銅氧面上的銅離子(Cu^{2+})具有(d^9)電子軌域，並對鄰近的銅離子具有強的反磁性，此時銅氧面為絕緣，當增加銅氧面載子（電洞）的數目，如以二價的原子取代原本三價的原子或增加 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 中的氧，如同在銅氧面當中加入 O^{2-} 成分形成 Cu-O 鏈，銅氧面為了維持電荷平衡，電子將從銅氧面離開，留下具移動性的電洞（失去電子），於是開始具導電之特性。當電洞在臨界溫度 T_c 以下產生了 Cooper pairs，因此才開始具有超導性[10]。

我們可將銅氧化物超導體視為用銅氧面分隔載子庫的架構，而 Cu-O 鏈可以被視為載子庫，其具有傳遞載子進入銅氧面的功能，故我們可以直覺的想像由載子庫傳遞載子到銅氧面上，銅氧面才開始具有導電之特性。

2.1.4 偽能隙(Pseudogap)

偽能隙的發現最早是由低摻雜(underdoped)中的銅氧化物，經由 NMR 的實驗發現銅氧化物在正常態(normal state)中，於某特定溫度(T^*)下之 Fermi level 附近時，可由電荷和自旋在激發光譜上其狀態密度(Density of state)明顯地變少之現象推測似乎有一個能隙產生，但是仍可保持金屬之特性，故稱之為「偽能隙」，而從其它實驗中，如中子繞射、傳輸特性、比熱、自旋磁化率、光導率、穿隧光譜、拉曼光譜及角分析光電子能譜(ARPES)等，也可量測到偽能隙。由電阻率與溫度之相圖可判別出偽能隙溫度(T^*)，其定義為當溫度由高溫區往低溫區移動，電阻率與溫度之變化趨勢開始呈現非線性之溫度即為偽能隙溫度(T^*)。

一般認為超導態的發生，一定要符合兩項要素，一為電子與電子之間必須要形成庫柏對(Cooper pair)，另一要素則是庫柏對中的相位要一致，當兩者皆符合時才能形成超導態。偽能隙的存在，直到光電子能譜實驗，才直接被證明出來，因為光電子能譜可量測出對應於電子對中束縛能的正常態之能隙，如同在低摻雜銅氧化物於 $T > T_c$ 時將具有超導載子。然而這些超導載子的相位於此時並無長程相干性(long-range coherence)，使之無法形成超導，唯有當 $T < T_c$ 時，超導載子的相位能克服熱擾動之影響，且具有長程相干性，此時超導特性才能發生。

第三章 實驗方法

3.1 樣品製備-薄膜製備

在本節將說明 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0, 0.3, 0.4; 6.0 \leq y \leq 6.9$) 薄膜之製備過程。

3.1.1 靶材製備

靶材製備前須先寫出各化合物(Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 CuO)之反應式並計算各化合物其分子量之莫耳數 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ 並配製每項化合物粉末(其純度高達 99.9% 以上)之克數，且倒入瑪瑙研鉢中研磨均勻後將其倒至氧化鋁坩鍋置入管狀爐當中，以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫，在空氣中以高溫($>860^\circ\text{C}$)進行 8 小時粉燒連續粉燒三次，且於每次燒完後再次研磨至均勻粉末，且再提高 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 進行粉燒，在粉燒過程中粉末的顏色將逐漸呈現深黑色，其重量與體積也略為減少，此乃碳酸物質揮發失去之結果。粉燒三次後其粉末再以高壓模具壓製成塊，放置於氧化鋁板上，送入管狀爐當中以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫，在空氣中以高溫(3^{rd} 粉燒溫度再提高 10°C)進行 24 小時燒結，燒完後量測靶材密度，再持續將塊材搗碎成粉末再壓成塊材繼續置入管狀爐高溫

燒結，待達到所需靶材理論密度的 80% 以上。表 3-1 為靶材之粉末與塊材燒結溫度。

表 3-1 燒靶條件

| | 粉燒 1 st 溫度 | 粉燒 2 nd 溫度 | 粉燒 3 rd 溫度 | 塊材燒結溫度 |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------|
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ | 880 °C | 890 °C | 900 °C | 910 °C |
| $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ | 870 °C | 880 °C | 890 °C | 900 °C |
| $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ | 870 °C | 880 °C | 890 °C | 900 °C |

3.1.2 薄膜磊晶

本實驗使用脈衝雷射蒸鍍系統(PLD, Pulse Laser Deposition System)如圖 3-1。此脈衝雷射蒸鍍系統所使用之 KrF 準分子雷射(HyperEx400, Lumonics Excimer Laser)，光源波長為 248 nm，脈衝能量是 400 mJ/pulse，經聚焦後估計雷射脈衝能量密度約為 4 J/cm^2 ，脈衝頻率(Repetition rate) 5Hz，脈衝持續時間(duration) 約 12 ns。

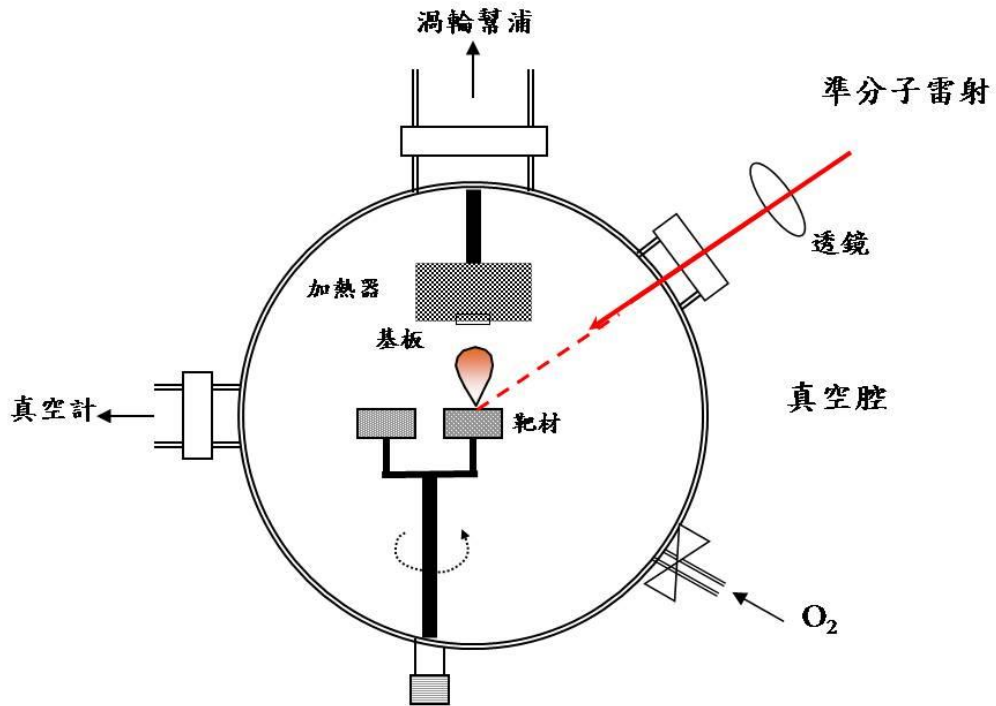


圖 3-9 雷射蒸鍍系統裝置圖。

鍍膜前基板的清潔與鍍膜時基板的溫度、氧壓及雷射能量、基板與靶材的距離及旋轉靶材之轉速等因素均會影響薄膜的品質。因此進行蒸鍍薄膜前，必須先找出成長的最佳條件。表 3-2 為可穩定製備出結構好、均勻度佳的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0, 0.3, 0.4$) 薄膜之條件。

表 3-2 薄膜製備條件

| | 蒸鍍溫度(°C) | 氧壓(torr) | 雷射能量(mJ) | 雷射頻率(Hz) |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| $YBa_2Cu_3O_y$ | 770 | 0.3 | 350 | 5 |
| $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ | 760 | 0.26 | 350 | 5 |
| $Y_{0.6}Ca_{0.4}Ba_2Cu_3O_y$ | 740 | 0.26 | 350 | 5 |

薄膜磊晶實驗步驟如下：

(a) 基板清潔

1. 將 SrTiO₃ 基板放入裝有丙酮(acetone)溶液之燒杯中，再以超音波震盪器去除油質及表面的殘留物，時間約 10 分鐘。
2. 將 SrTiO₃ 基板放入甲醇(methanol)溶液中，利用超音波震盪除去表面殘留的丙酮，清洗時間約為 10 分鐘。
3. 將 SrTiO₃ 基板放入去離子水溶液中，超音波震盪除去表面殘留的甲醇，時間約為 10 分鐘，最後用氮氣槍吹乾基板正反面。
4. 將乾淨的基板使用高溫銀膠黏貼在加熱器基座上，並在大氣壓力下加熱烤乾銀膠。

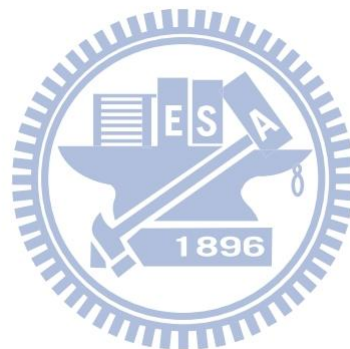


(b) 鍍膜步驟其細說如下

1. 對光：利用 Nd:YAG 雷射檢視準分子雷射出光的路徑和位置，使雷射光能打至靶材上，並留意基板須在火焰所能完全涵蓋到的範圍之內。
2. 抽真空：將已烘烤乾並黏有基板之基座放入高真空鍍膜室，開機械幫浦 (Rotary pump) 進行初抽，抽至壓力小於 2×10^{-2} torr 時關機械幫浦閥門，開渦輪幫浦(turbo pump)將真空腔抽至 5×10^{-6} torr 以下。
薄膜成長：在加熱至蒸鍍溫度時填充氧氣至高真空鍍膜室，使其壓力、
3. 雷射功率、頻率如表 3-2，當一切就緒時，即開始旋轉靶材、啟動雷

射開始鍍膜，其脈衝次數約為 3000 pulse。真空腔內有一不銹鋼金屬管（距基板約 4 公分），能使氧氣經由管口向基板附近噴出，令薄膜能得到足夠的氧含量。靶材與基板的距離約 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，可在緩慢且均勻的過程進行成長。

4. 冷卻：鍍膜完成時，關掉加熱器，關閉抽真空閘，且於真空腔內通入大量的氧氣，進行淬冷 (quench)，當溫度降至 50 °C 即可拿出樣品。



3.2 特性量測之分析、裝置及原理介紹

3.2.1 X-ray 繞射分析

本實驗利用 X-ray 繞射檢視薄膜之軸向及其晶格常數。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格(Bragg)繞射條件：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (3-1)$$

其中， d 為晶格平面間之距離， θ 為入射光與樣品之間的夾角， λ 為入射光的波長， n 為正整數。



3.2.2 電阻率量測介紹

本實驗室的電阻-溫度量測系統如圖 3-2 所示。在低溫系統方面包括閉路液氦冷凍機(closed cycle liquid helium refrigerator)，一個真空室(chamber)和抽真空的機械幫浦。真空室內有一個銅製試片座(sample holder)，試片座內部下方則有一顆二極體溫度計(Silicon diode thermometer)連接溫控器(Lake Shore DRC-91CA controller)。

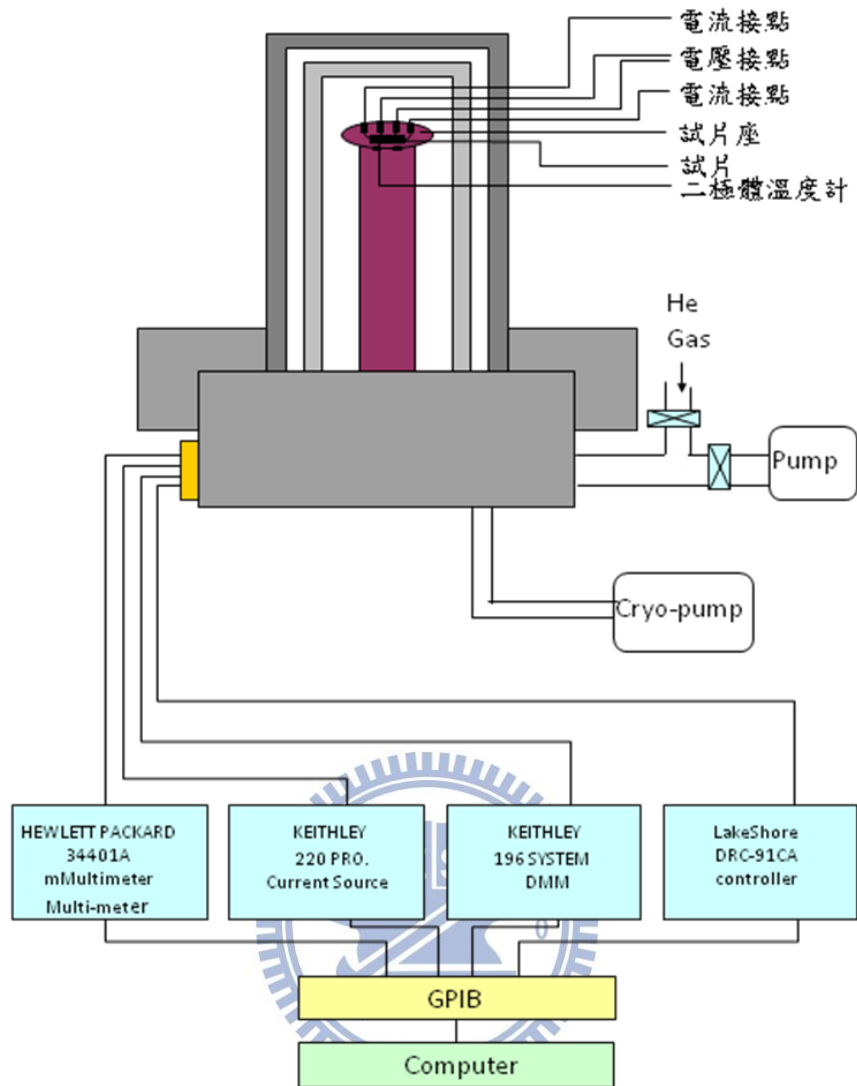


圖 3-10 電阻-溫度量測系統裝置圖。

量測樣品時，先以雙面膠將樣品固定在試片座上，在將樣品上四個條量測線連接於試片座上四個接點，其外側兩點輸入電流，內側兩點則用來量電壓。此法為標準的四點量測法，如圖 3-3(a)所示。此外可利用 van der Pauw 量測法，如圖 3-3(b)所示，此方法利用 α -step 儀器測量膜厚，即可得電阻率。計算如公式 3-2 式：

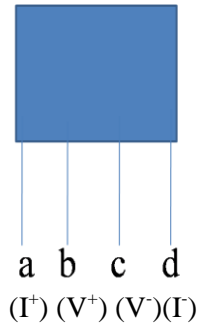


圖 3-11(a) 電阻四點量測法。



圖 3-12(b) van der Pauw 電阻率量測法。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) \times f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (3-2)$$

其中， R_1 為 AB 之間的電阻或 CD 之間的電阻， R_2 為 BC 之間的電阻或 AD 之間的電阻， d 為膜厚， $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ 為如圖 3-4 所示。

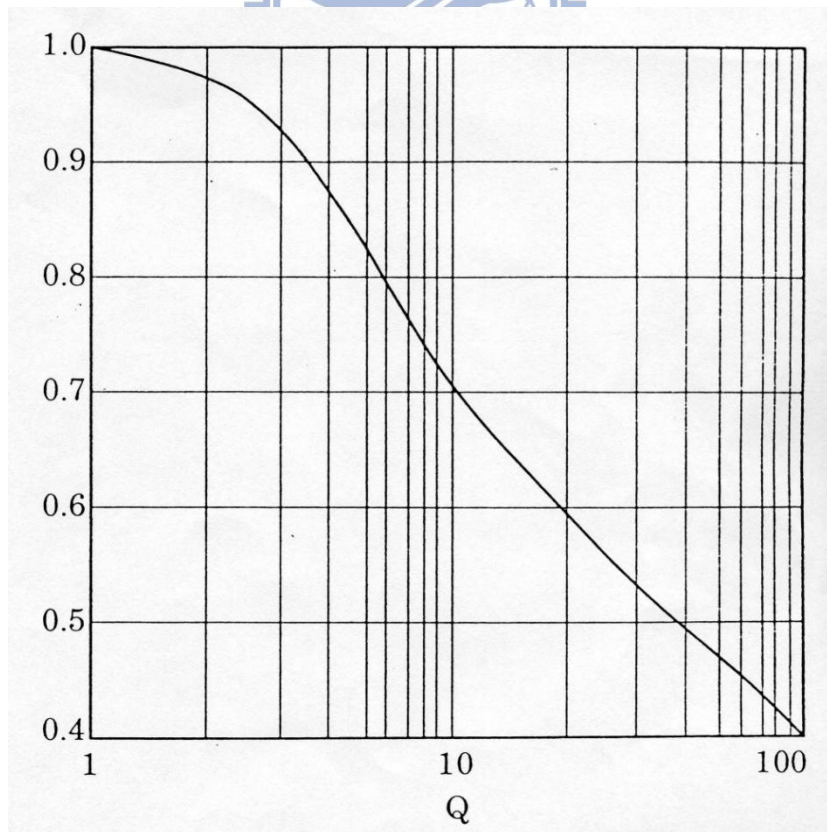


圖 3-13 $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ 對 Q 的函數圖。($Q = \frac{R_1}{R_2}$)

3.2.3 熱處理流程(控氧)

(a) 基本概念:

由於薄膜的質量太小無法用化學滴訂法確定其氧含量，因此需將薄膜與塊材一起置於相同控氧條件，當薄膜與塊材相接觸達到平衡後，即擁有相同的氧含量，最後利用化學滴訂法確定塊材的氧含量，即可得薄膜之氧含量。其控氧條件如圖 3-5 所示[11]。氧相圖中標出多個不同氧含量 $YBa_2Cu_3O_y$ ($6 \leq y \leq 7$) 塊材溫度與壓力的特定點。將相圖中相同氧含量的點連上，可得到特定點的斜率和截距。根據方程式 3-3 式計算帶入可得連續溫度變化對氧壓之關係，此即為控氧的主要概念。

$$\log P = a \frac{1000}{T} + b \quad (3-3)$$

其中, P 為氧壓， T 為溫度， a 為斜率， b 為截距。

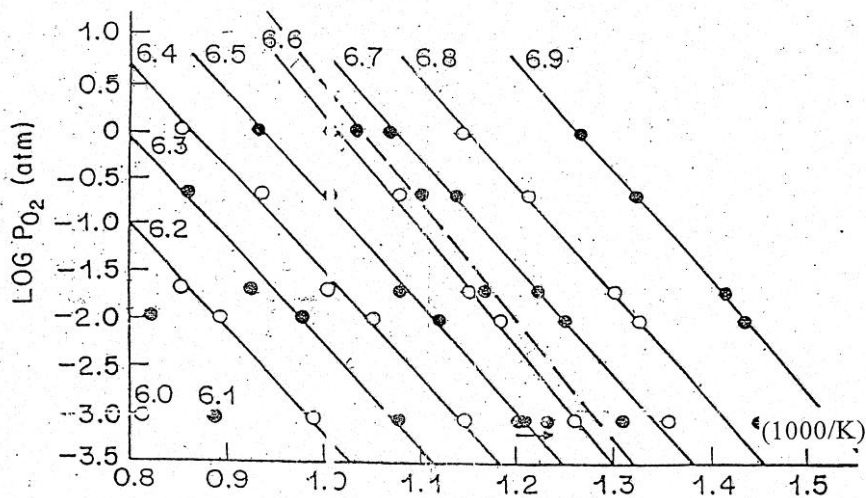


圖 3-14 YBCO 氧相圖。[11]

圖 3-6 說明了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜與塊材中氧含量對臨界溫度的關[12]，因此若知道 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜的 T_c ，再對照此圖，即可得 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的氧含量即確定 y 。

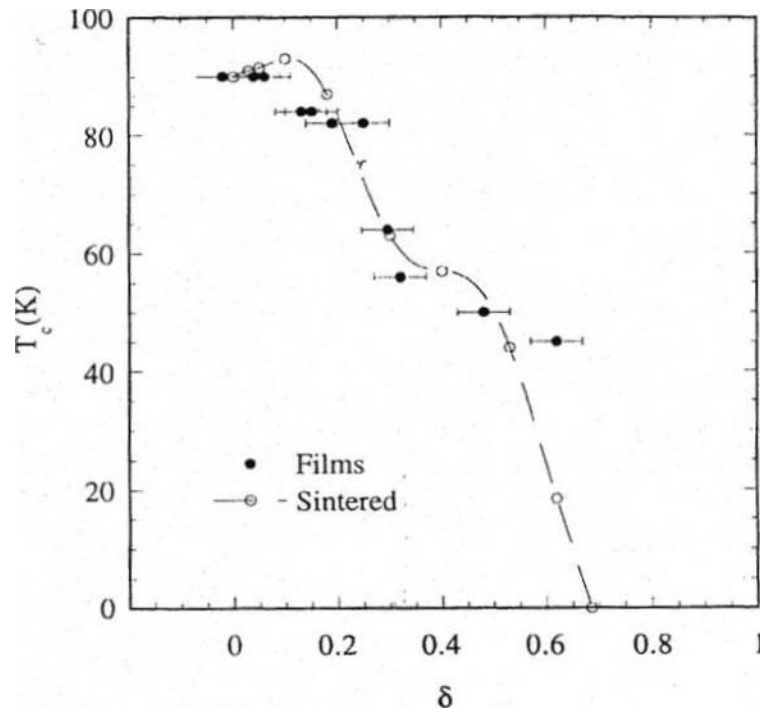
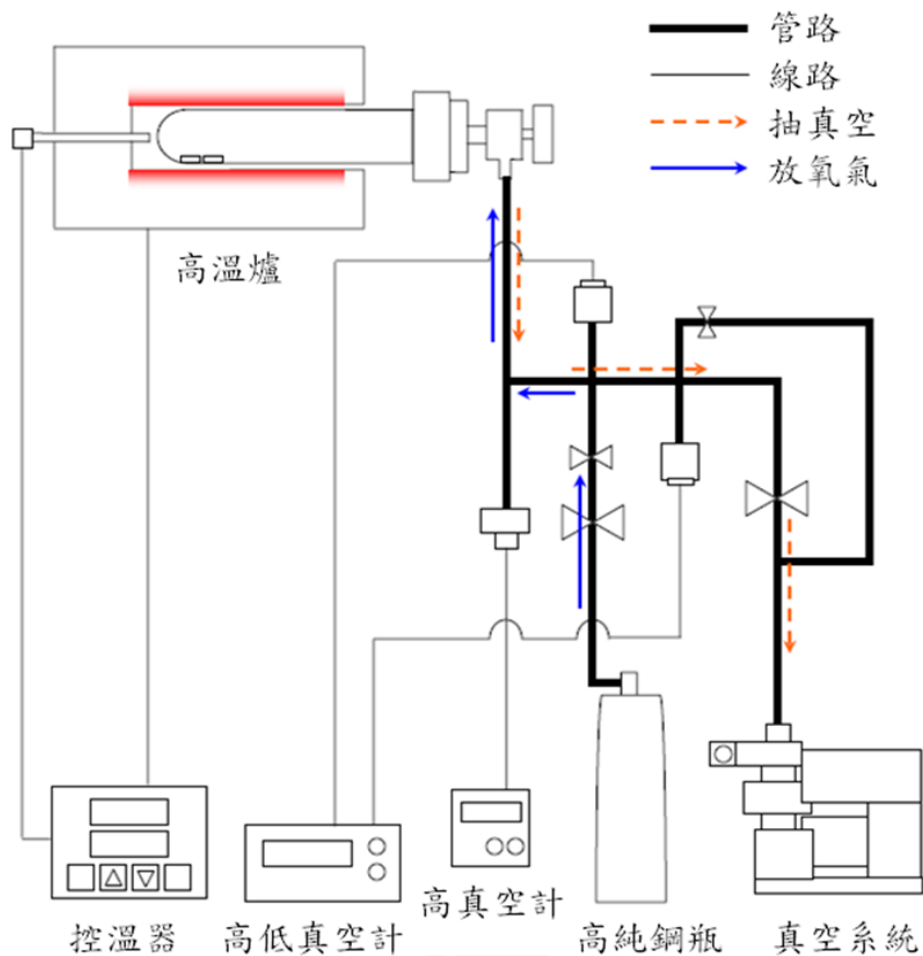


圖 3-15 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜與多晶之臨界溫度 T_c 與氧含量 δ 關係圖。[12]

(b) 熱處理(控氧)實驗步驟，系統裝置如圖 3-7 所示：

1. 將薄膜放在石英管內，再將石英管置入高溫爐中。
2. 開始抽真空，當石英管內壓力降至 5×10^{-6} torr 以下，再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速升溫至 450°C ，此時要關掉抽氣幫浦的閥門放氧至目標壓力，進行 60 分鐘的熱處理。
3. 將石英管放入以冰水中進行淬冷(quench)，即完成控氧動作。



(c) 載子濃度計算

過去文獻多以載子濃度 p 值來描述高溫超導之行為，而 p 值被定義為銅氧面上每一個銅原子所分配到對電洞數。高溫超導體中載子濃度 p 與臨界溫度 T_c 之關係如下式。[13]

$$1 - \frac{T_c}{T_{c\max}} = 82.6(p - 0.16)^2 \quad (3-4)$$


其中， $T_{c\max}$ 為該樣品最高之臨界溫度。

3.2.4 Seebeck effect

Seebeck effect 相關實驗由國立東華大學物理學系郭永綱教授實驗團隊協助完成。

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

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3-5)$$



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

Seebeck 係數只和絕對溫度有關，一般在材料中 S 可寫成 $S=S_d+S_g$ ， S_d 代表載子熱擴散對 Seebeck 係數的影響， S_g 代表聲子和載子之間交互作用之影響。

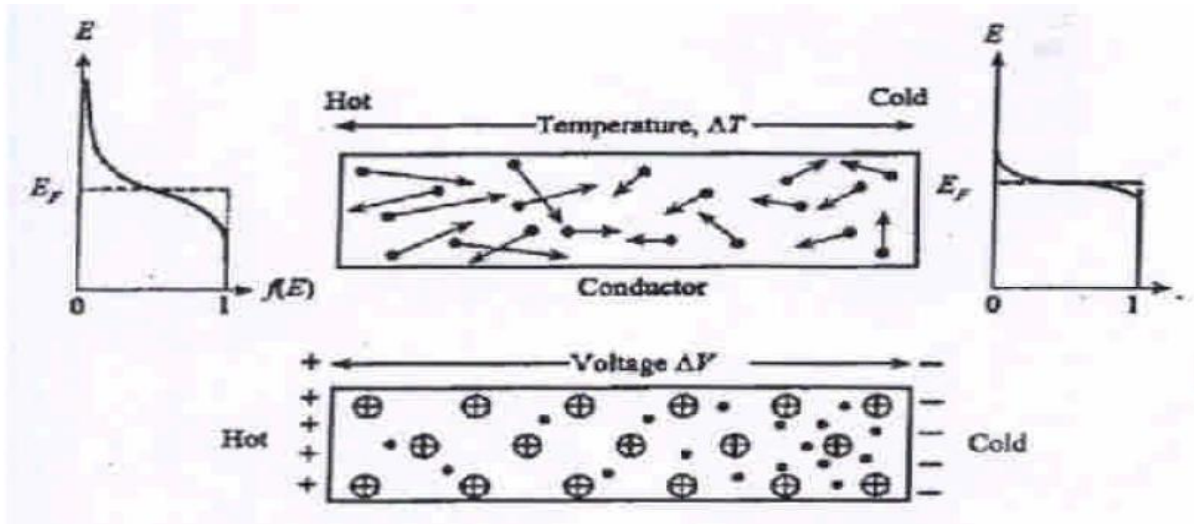


圖 3-9 Seebeck 效應示意圖[22]。

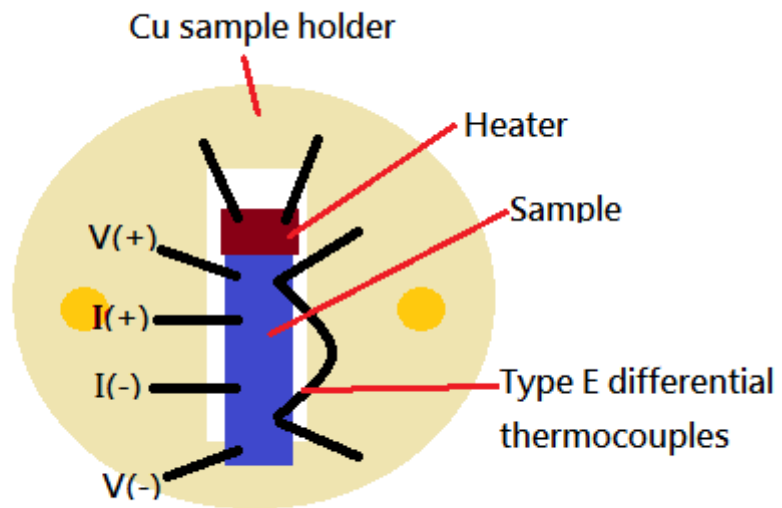


圖 3-10 Thermoelectric power 量測系統之樣品座示意圖。

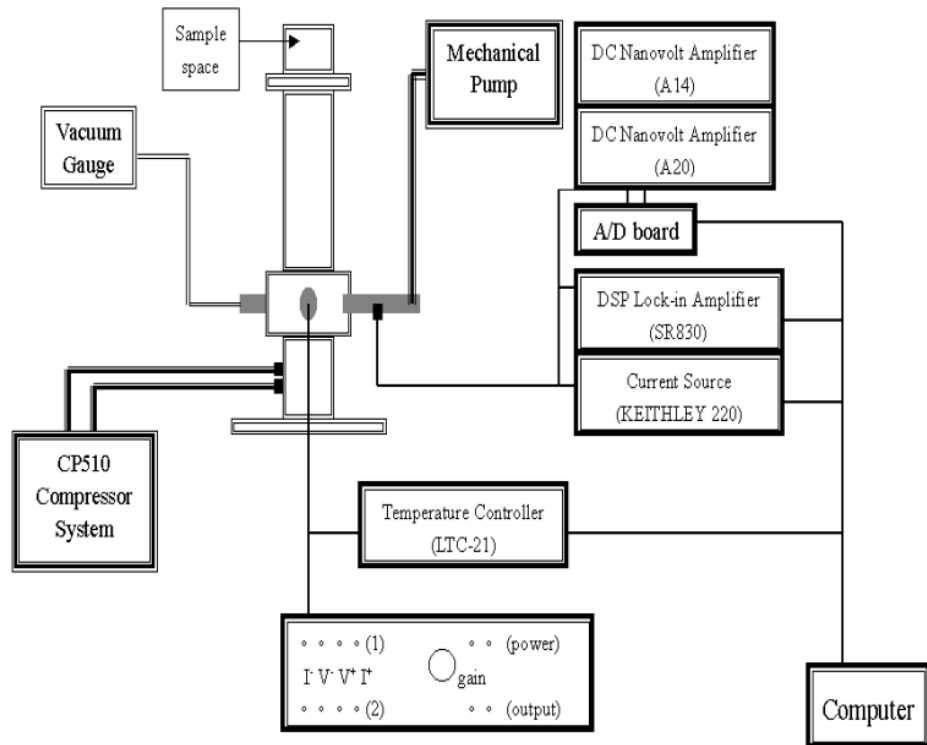


圖 3-11 Thermoelectric power 量測系統示意圖。

當取得樣品於 290K 的 Seebeck coefficient (S_{290})後，我們可以參考 J. L. Tallon 等人於 1995 年所發表論文[23]中的數據及公式，來推估在 $p < 0.05$ 下樣品的載子濃度，公式及圖如下：

$$S_{290} = 372 \exp(-32.4p) \text{ for } 0.00 < p < 0.05,$$

$$S_{290} = 992 \exp(-38.1p) \text{ for } 0.05 < p < 0.155,$$

$$S_{290} = -139p + 24.2 \text{ for } 0.155 < p. \quad (3-6)$$

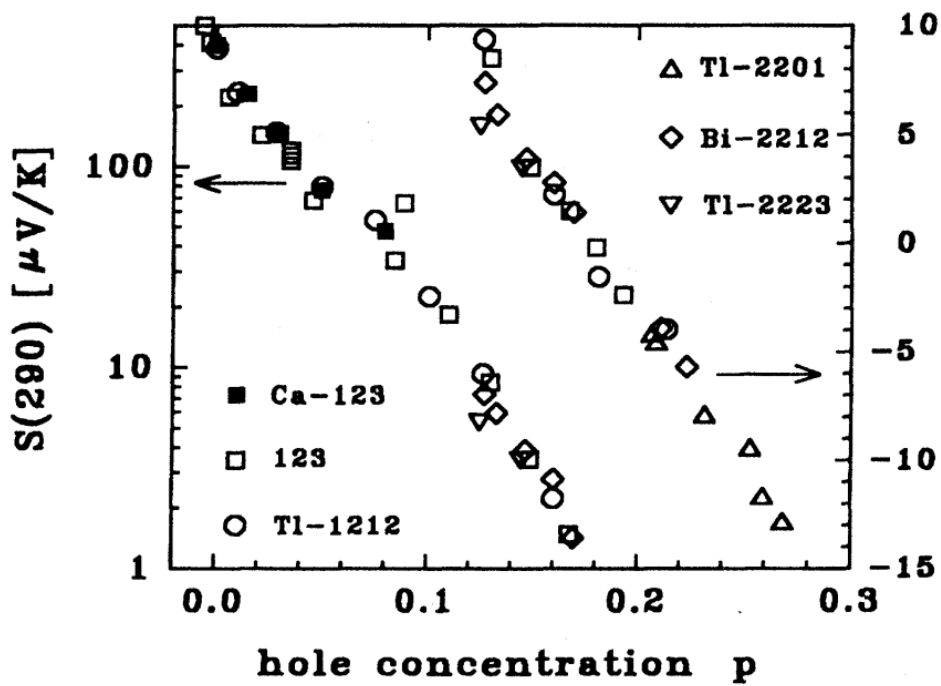


圖 3-12 於 290K 下 Seebeck coefficient 與電洞載子濃度 p 相圖[23]。

3.2.5 XANES 之原理簡介

本實驗將製備完成樣品於國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 中之 6m high energy spherical grating monochromator (6m HSGM) 光束線 BL20A [14], 進行 X 光吸收光譜量測。

3.2.5 (a) XANES 原理簡介

XANES (x-ray absorption near edge structure) 主要為分析材料空軌域電子組態(電洞)之工具,特別是 O 的 *K* edge (O 的 *1s* 到 *2p* 空軌域的吸收) , 由光譜中的幾個特定能量上,可了解能帶載子分佈之情形。從 XANES 光譜分析中可量測兩種數據:全電子產率 (Total electron yield) 與 X 光螢光產率 (x-ray fluorescence yield), 如圖 3-13。

由全電子產率可得知樣品表面的特性,因為當 x-ray 照射樣品時會激發內部光電子往樣品的表面移動,但由於電子與電子間的庫倫作用力之牽制,會使較深層電子因阻礙多不容易跑出樣品表面,而淺層電子因阻礙少容易跑出樣品表面,藉由電流計檢測其光電流,可知樣品表面的特性。相對於全電子產率,X 光螢光產率是用來了解材料整體結構的特性分析,因為 x-ray 將光電子激發後會留下空軌域,外層的電子將會佔據此空軌域將放出光子而產生螢光。螢光是由光子所組成,故不會受到庫倫作用力之牽制,因此可探測較深層之電子結構,

實驗上常利用 X 光螢光產率是來作樣品整體結構的特性分析。

X-ray Fluorescence: An x-ray with energy = the difference of the core-levels is emitted.

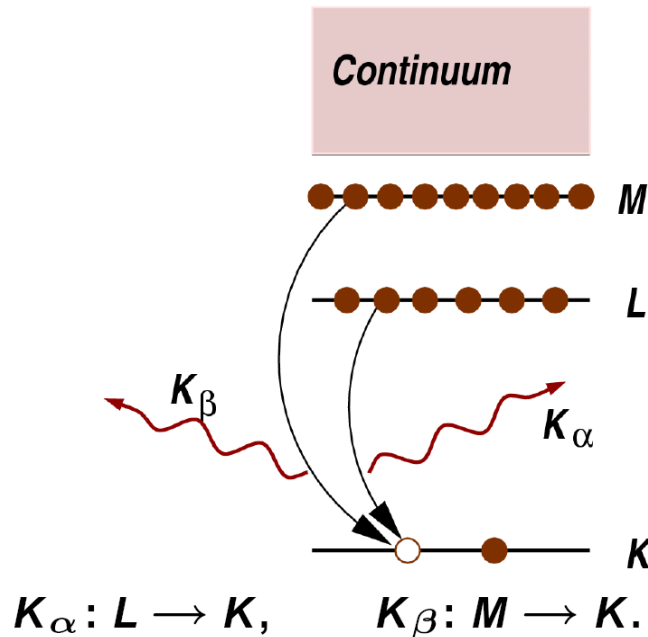


圖 3-13 為 X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：X 光打入樣品激發內層電子躍遷至空軌域，外層電子掉至內層電洞因而產生螢光。

3.2.5 (b) 自我吸收光譜 (self-absorption) 校正

當螢光自生成到完全離開樣品過程中仍會被樣品所吸收，此稱之為自我吸收。故須作自我吸收光譜校正。圖 3-14 為兩種極端自我吸收情形，由此可知自我吸收之效應會受到入射角度之影響。經過自我吸收校正後，可得 O 原子之 1s 軌域吸收截面 μ_{oxy} ，計算如公式 3-7 式[15]。

$$\mu_{oxy}(E) = \frac{I'(E) \cdot P}{f - I'(E)} \quad (3-7)$$

其中， E 為 photon energy， μ_{oxy} 為 absorption cross section of oxygen atoms， μ_{total} 為 absorption cross section of all elements， E_R 為 fluorescence energy ~ 520 eV， F 為 factor。

另外，

$$I'(E) = I(E) - I(520) + f \cdot \mu(520)$$

$$I(E) \equiv \frac{I_R(E)}{I_0(E)}$$

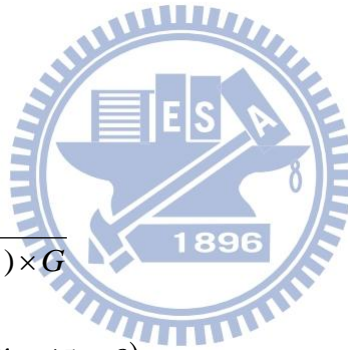
$$P = \mu_{\text{other}}(E) + \mu_{\text{total}}(E_R) \times G$$

$$f = \frac{I_{600} - I_{520}}{\mu_{600} - \mu_{520}}$$

$$\mu(E) \equiv \frac{\mu_{\text{oxy}}(E)}{\mu_{\text{total}}(E) + \mu_{\text{total}}(E_R) \times G}$$

$$G = \frac{\cos \alpha'}{\cos \beta'} (\alpha' = 45 - \alpha, \beta' = 45 - \beta)$$

$$\mu_{\text{total}}(E) = \mu_{\text{oxy}}(E) + \mu_{\text{other}}(E)$$



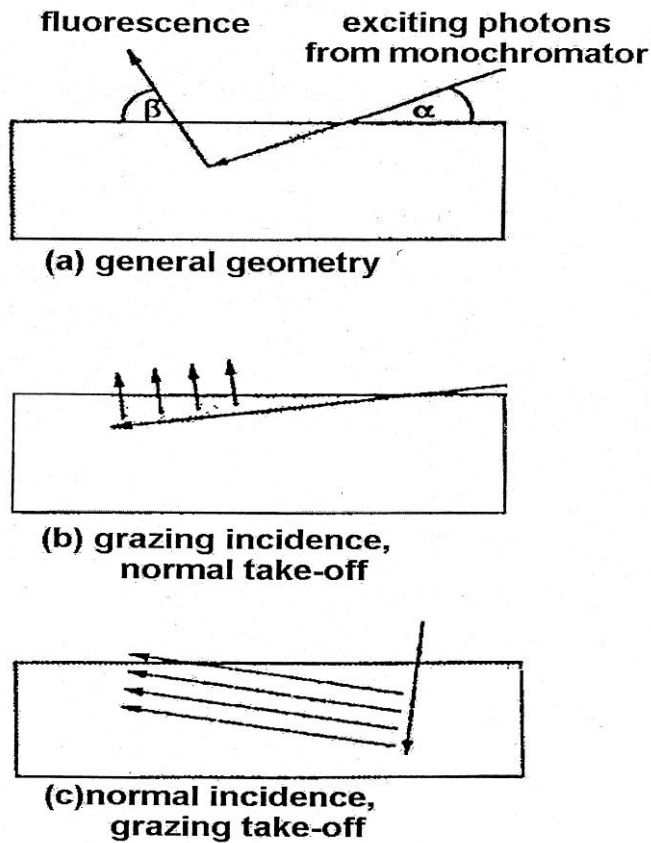


圖 3-14 以螢光做為自我吸收校正的概念圖：

- (a) 為入射光與螢光之路徑；
- (b) 為入射光以掠角入射，螢光為垂直放出；
- (c) 為入射以垂直入射，螢光為掠角放出。[15]

當得到 O 原子之 1s 軌域吸收截面 μ_{oxy} ，可由公式 3-8 式得不同角度之 X 光螢光產率。

$$I_{\alpha}(E) = I_0(E) \cos^2 \alpha + I_{90}(E) \sin^2 \alpha \quad (3-8)$$

其中， $I_{\alpha}(E)$ 為入射角 α 之 X 光螢光產率強度， $I_0(E)$ 為入射角 0 度之 X 光螢光產率強度， $I_{90}(E)$ 為入射角 90 度之 X 光螢光產率強度。

3.2.5(c) HSGM 裝置簡介

如圖 3-15 為國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 中之 6m high energy spherical grating monochromator (6m HSGM) 光束線 BL20A 光學系統設計圖。

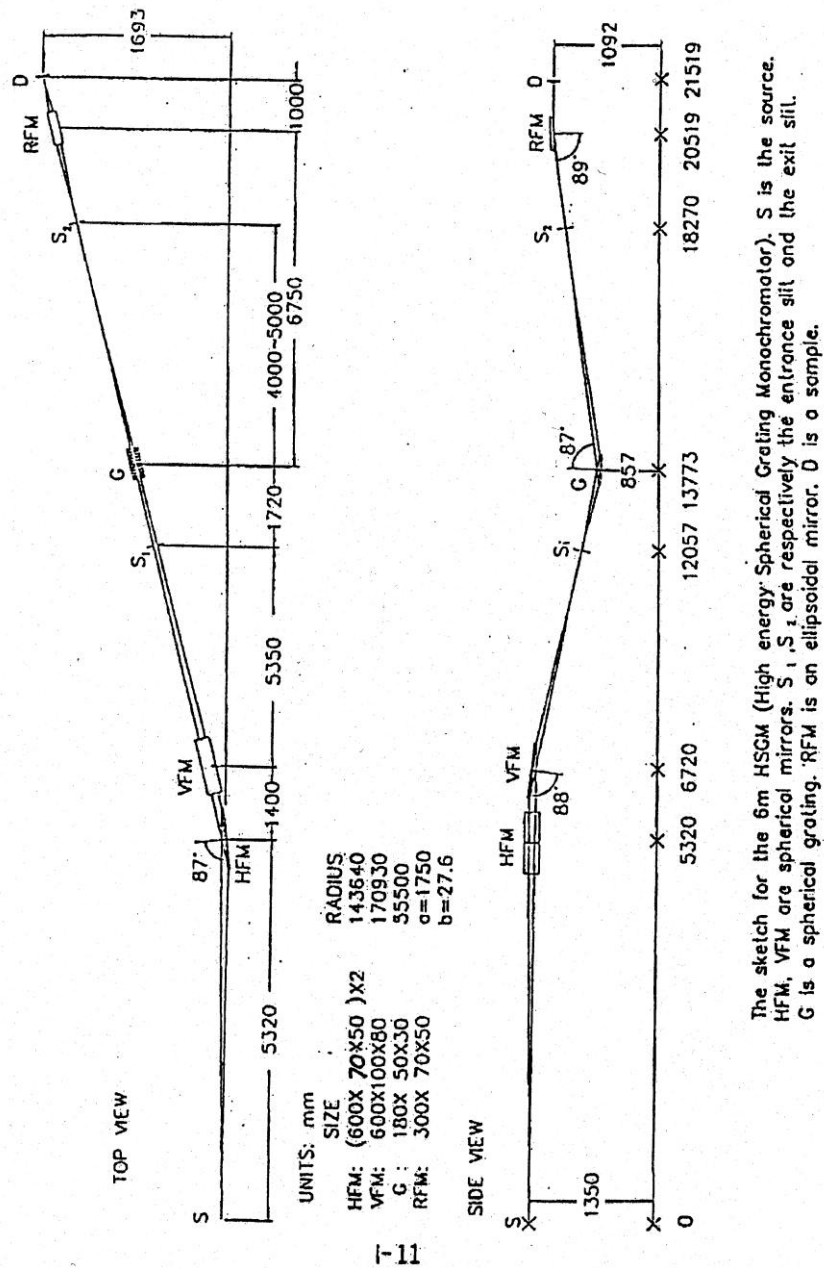


圖 3-15 6m HSGM 光束線光學系統配置圖。

第四章 實驗結果與討論

本實驗室以不同氧濃度的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0、0.3、0.4, 6.0 \leq y \leq 6.95$) 薄膜來做 O K -edge (O 的 $1s$ 到 $2p$ 空軌域的吸收)和 Cu L_{III} -edge (Cu 的 $2p_{3/2}$ 到 Cu $3d$ 空軌域的吸收) 之 X 光吸收光譜(XANES)實驗。

本實驗探討 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ 薄膜的銅氧平面費米能階(Fermi level ; E_F) 附近能帶之光譜權重(spectral weight)。量測在高載子(電洞)濃度區域下的樣品以分析其電洞之分佈，進而檢證 D. C. Peets *et al.* (Phys. Rev. Lett. **103**, 087402 (2009)) 中的實驗結果，以及補充李佩茹學姐論文[26]中低載子濃度在不同溫區下之光譜權重變化。

4.1 實驗設計

本實驗利用 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0、0.3、0.4$)薄膜，進行熱處理方式控制載子數(電洞)來改變薄膜 T_c ，以得到不同含氧量之薄膜。圖 4-1 為鈮鉬銅氧相圖。樣品氧含量是由參考文獻[16,17]決定。

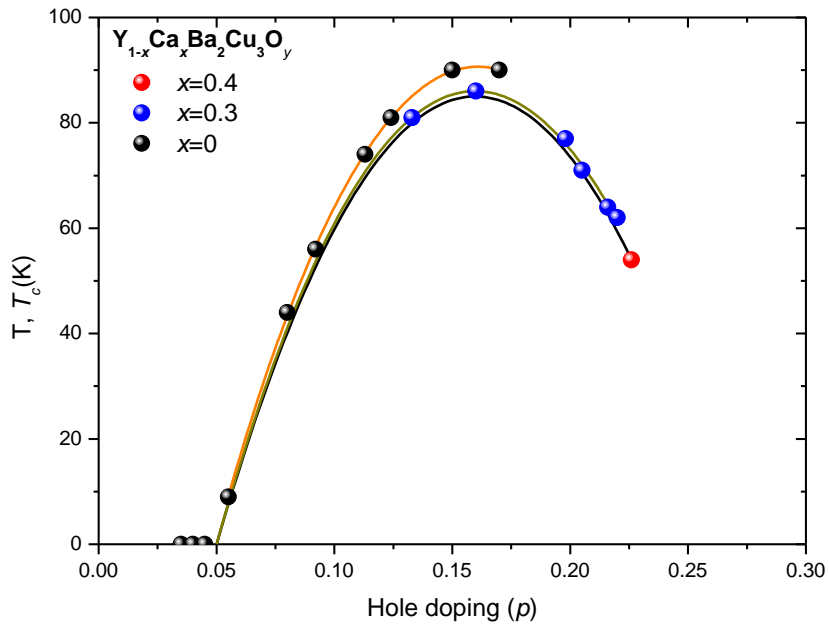
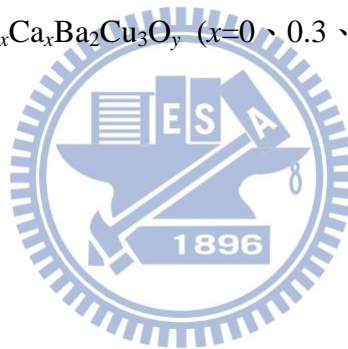


圖 4-1 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0$ 、 0.3 、 0.4) 氣相圖。



4.2 實驗流程

本實驗利用脈衝雷射蒸鍍 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0$ 、 0.3 、 0.4) 於 $SrTiO_3(001)$ 基板上，並利用電阻-溫度量測系統與 van der Pauw 電阻率量測法檢測二種薄膜的電性傳輸，藉由 T_c 及電阻率對溫度相圖及殘餘電阻判斷製備薄膜品質的好壞，如圖 4-2、4-3。

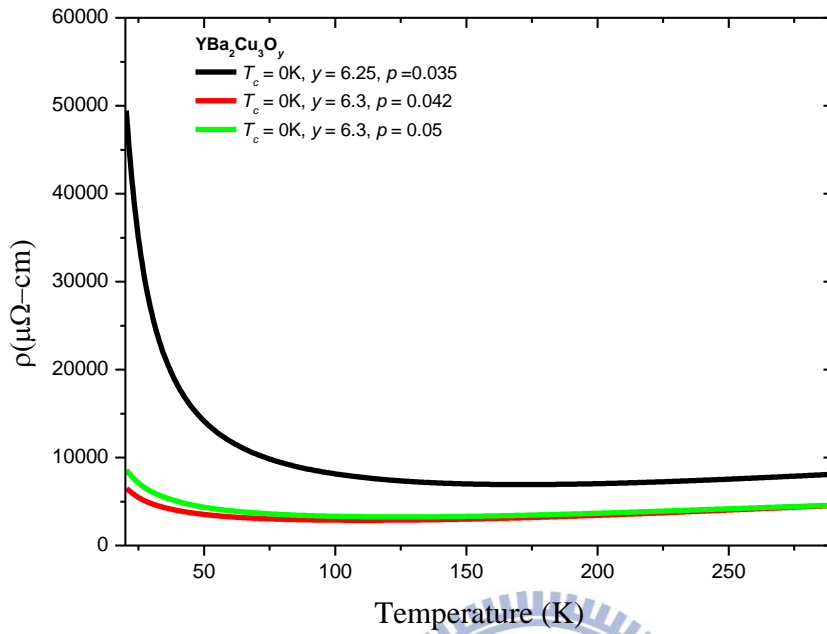


圖 4-2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6.3$ 、 6.3 、 6.25) 薄膜電阻率與溫度相圖。

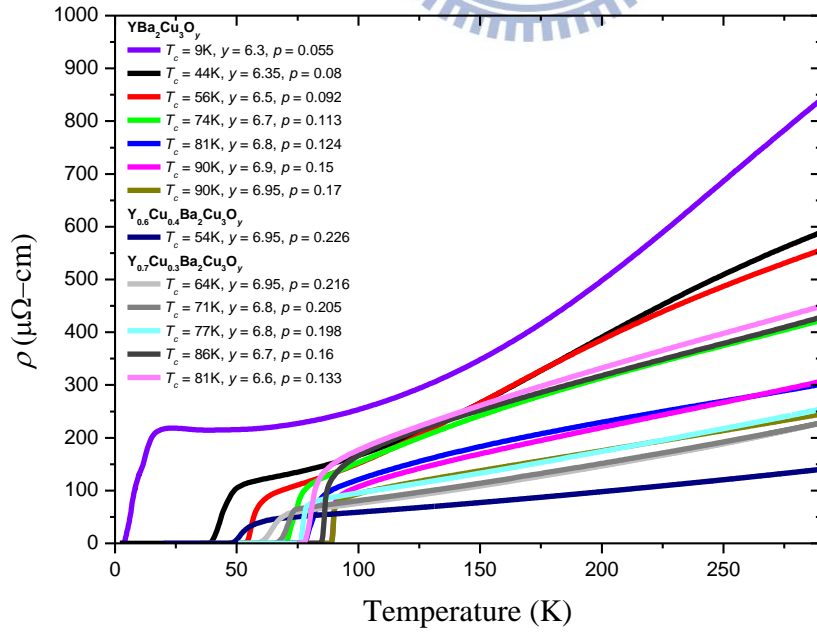


圖 4-3 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0$ 、 0.3 、 0.4 ， $6.3 \leq y \leq 6.95$) 薄膜電阻率與溫度相圖。

圖 4-4 是以 2θ x-ray 繞射儀檢驗薄膜樣品 x-ray 之繞射圖，由此可驗證樣品 c 軸垂直膜面。

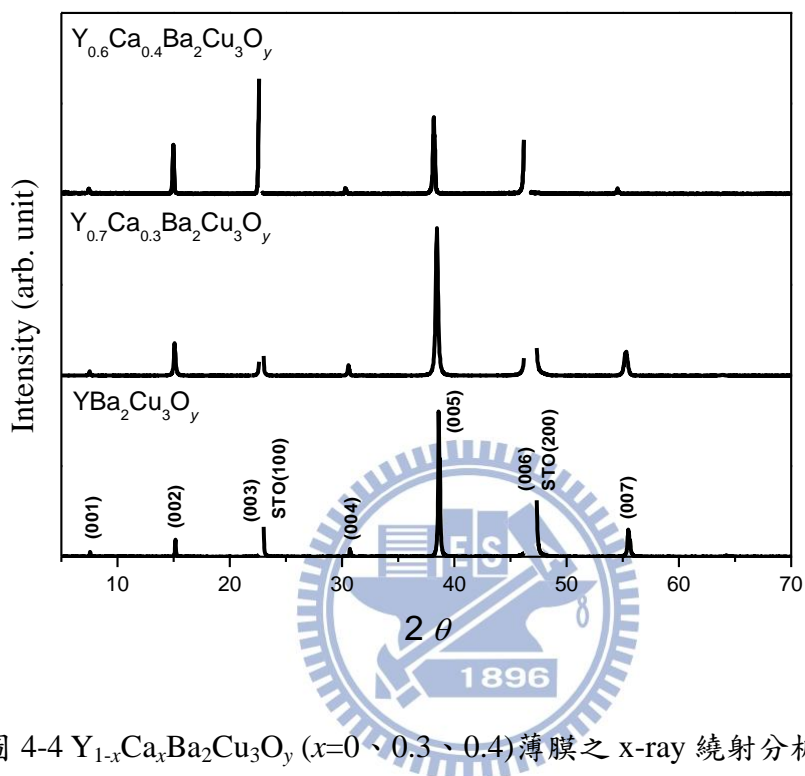


圖 4-4 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0, 0.3, 0.4$) 薄膜之 x-ray 繞射分析圖。

經過電阻-溫度量測系統與 van der Pauw 電阻率量測法，以及 2θ x-ray 繞射儀檢驗確認樣品品質及結構是良好的，製備完成之樣品再於同步輻射中心(National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC)進行 XANES (X-ray absorption near edge structure)光譜量測。

4.3 O K edge XANES 光譜分析

圖 4-5、4-6 為同步輻射入射光電場垂直樣品 c 軸，O K edge XANES 吸收光譜，其光譜顯示 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ab 平面的電子結構，光譜能量區間在 526eV 到 531eV 間是目前科學界比較能確認的幾個區段，其間有四個能帶；位於 527eV 的峰，是由銅氧鍊上的氧 O(1) 所貢獻，位於 528eV 的峰，是由銅氧面上 O(2)、O(3) 所貢獻，稱為 ZR band (Zhang-Rice band)。位於 529.5eV 的峰，是 O 1s 躍遷到 UHB (upper Hubbard band) 的吸收，位於 530.3eV 的峰，是 Cu(1) 與 O(1,4) 之間電荷轉移的吸收 [18]。

T_c 的高低與銅氧平面的載子數有直接關係。一般認為銅氧鍊上的氧 O(1) 載子數不會影響 T_c 的高低，因為在 $LaSr_2Cu_3O_{6+y}$ 超導化合物中，其結構沒有銅氧鍊。觀察 529.5eV 的峰光譜變化趨勢，比較 $YBa_2Cu_3O_y$ ($y=6.25\sim 6.95$)，明顯的隨著氧含量的減少，529.5eV 的峰光譜面積增加，相似於 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ ，表示 529.5eV 的峰與樣品的氧含量有關。比較相同 $T_c = 81K$ 的 $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ 和 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.6}$ 這組，529.5eV 的峰大小似乎與 T_c 無直接關聯；而對照其載子濃度 p 值， $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.6}$ 載子濃度比 $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ 大，直接反映在光譜上的就是位於 528eV 的峰 ZR band 光譜面

積的增長。

由過去文獻可知氧含量之多寡與 UHB 光譜權重和 ZR band 光譜權重皆有關聯性[8,19,20]，如圖 4-5、4-6，相同摻鈣量(相同 x) 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ，當氧含量減少時，ZR band 光譜權重變小，而 UHB 光譜權重變大，且 ZR band 之峰位置隨著氧含量減少往能量高方向移動。

ZR band 的光譜權重代表著銅氧面的電洞數，觀察 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 光譜在相同 y 值下，摻鈣越多(x 越大)，其 ZR band 光譜權重有成長的趨勢，UHB 光譜權重有減少的趨勢，摻入鈣後一些 UHB 光譜權重轉移到 ZR band 光譜權重上。如圖 4-5 中 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ ZR band 光譜權重比 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ 光譜權重大，顯示是摻入鈣的載子進入銅氧平面所引起；且觀察到 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ UHB 光譜權重比 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ 光譜權重略小，其變化趨勢跟 ZR band 光譜權重變化趨勢相反。相同由圖 4-6 中 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ 、 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ($T_c = 71\text{K}$ 、 77K)和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 我們也可以觀察到相同結果。

由上述討論得知，ZR band 和 UHB 有很強的關聯性，這現象與文獻 [8,19,20]所提相同。顯示摻入鈣與增加氧含量效果相同，都可以增加銅氧平面上的載子，且不改變鈮銀銅氧費米能階附近電子結構，其中摻鈣是為了

取代鈦增加銅氧平面的載子濃度[25]。

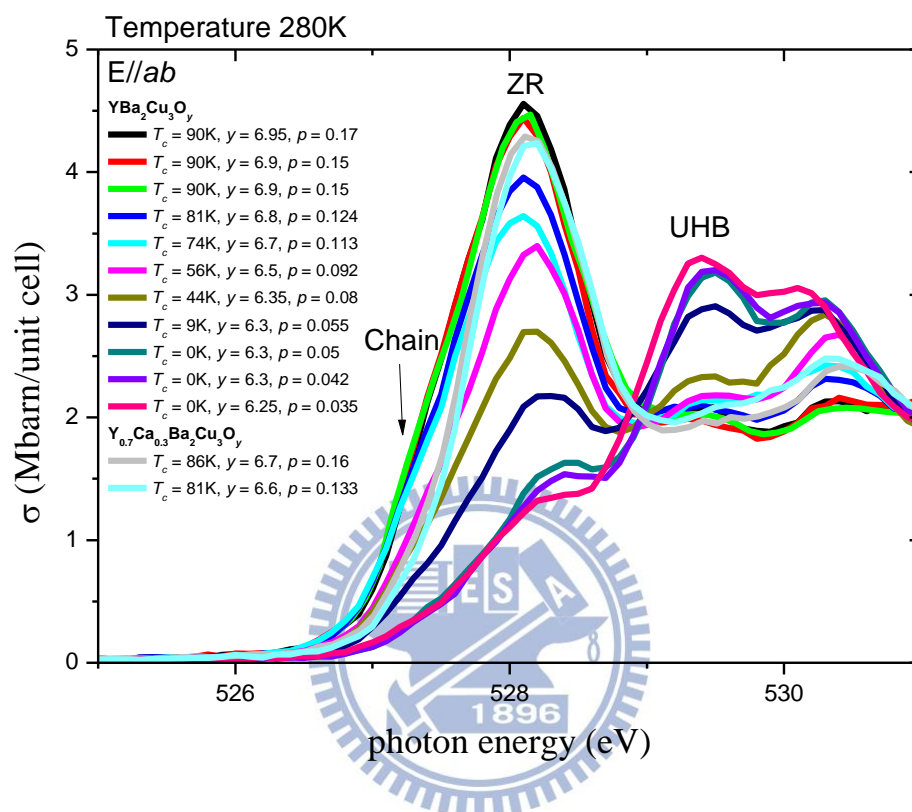


圖 4-5 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0, 0.3, p=0.035\sim 0.17$) 薄膜之入射光電場垂直 c 軸，O K edge XANES 吸收光譜。

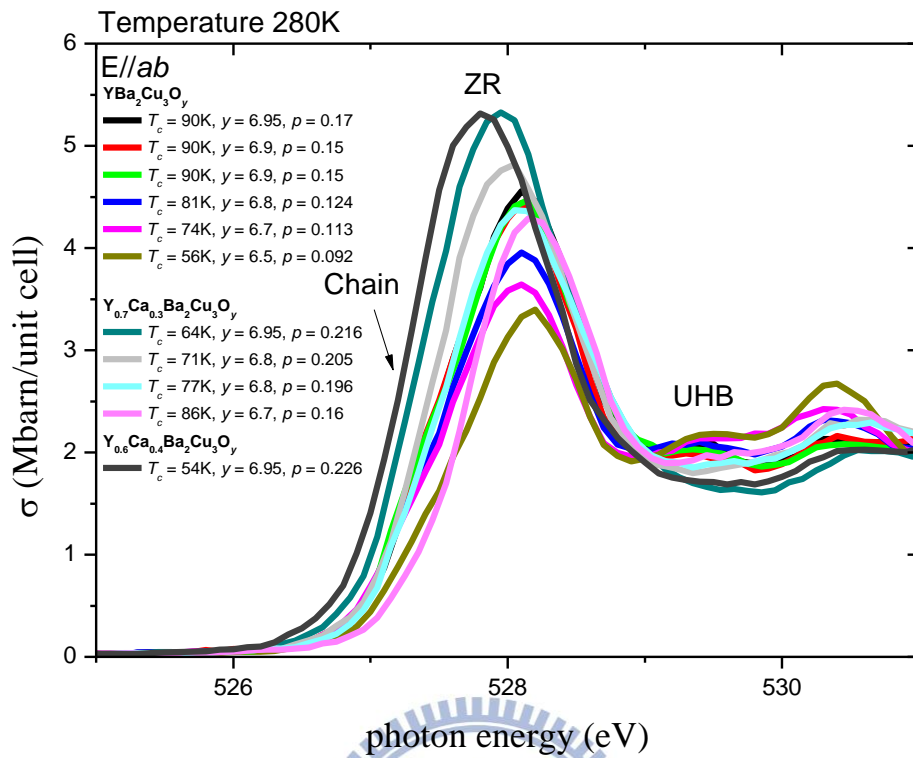


圖 4-6 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0, 0.3, 0.4, p=0.092\sim 0.226$) 薄膜之入射光電場垂直 c 軸，O K edge XANES 吸收光譜。

本實驗想要驗證 D. C. Peets 等人所發表的論文[1]中，Zhang-Rice band 在 overdoped regime 中有著不符合 Hubbard model 理論所預測的行為，需要知道 Zhang-Rice band 光譜權重在不同氧含量之間的變化，必須將 O 的 K edge 吸收光譜，作高斯曲線擬合，以求 chain、Zhang-Rice band 及 upper Hubbard band 的光譜權重，做較定量的分析。其圖如下，圖 4-7 為 $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ 做高斯曲線的擬合圖，其他樣品如圖 4-7 做相同處理放置於附錄一。

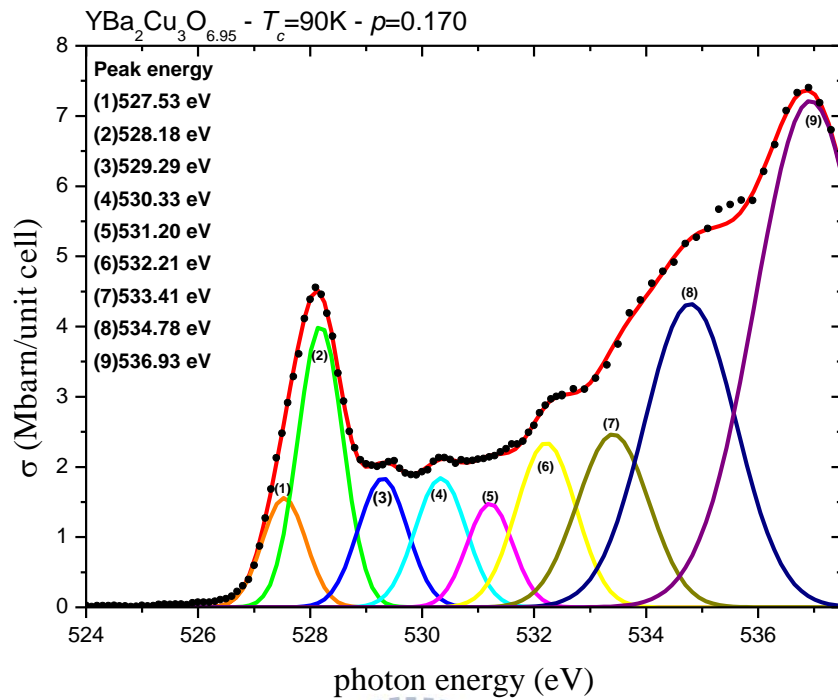


圖 4-7 YBa₂Cu₃O_{6.95} 薄膜之入射光垂直 c 軸，O K edge XANES 吸收光譜擬合圖。

圖 4-7 為 YBa₂Cu₃O_{6.95} 做高斯曲線的擬合圖，黑色實點表是光譜原始數據，紅色的線為九個高斯曲線依原始數據擬合成的近似曲線。九個高斯曲線分別以(1)~(9)標示，並依序把 peak 能量峰值標示於圖左上方，能量由低到高標示之(1)、(2)、(3)分別代表 chain、Zhang-Rice band、upper Hubbard band，其餘為目前科學上尚不確定意義的光譜區段，在此也做高斯曲線擬合來輔助低能區段的擬合準確性。

我們將本次實驗結果與林沛宏論文[8]放置做為整理，圖 4-8 為林沛宏論文中室溫下入射光電場垂直 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$ 、 $YBa_2Cu_3O_y$ 之 c 軸 $O K$ edge XANES 光譜。如圖 4-9 所示，看似 ZR band 光譜權重增長趨勢為近似曲線狀逐漸緩和，且將 Liebsch 的理論預測與本實驗數據做擬合，也頗為符合。ZR band 光譜權重隨著載子濃度增加而做非線性的成長，表示 Liebsch 的理論計算模型[3]在我們的數據範圍內 ($p=0\sim 0.23$) 為適用，但在載子濃度 $p \geq 0.23$ 處，本論文因樣品限制無法做更一步的討論。

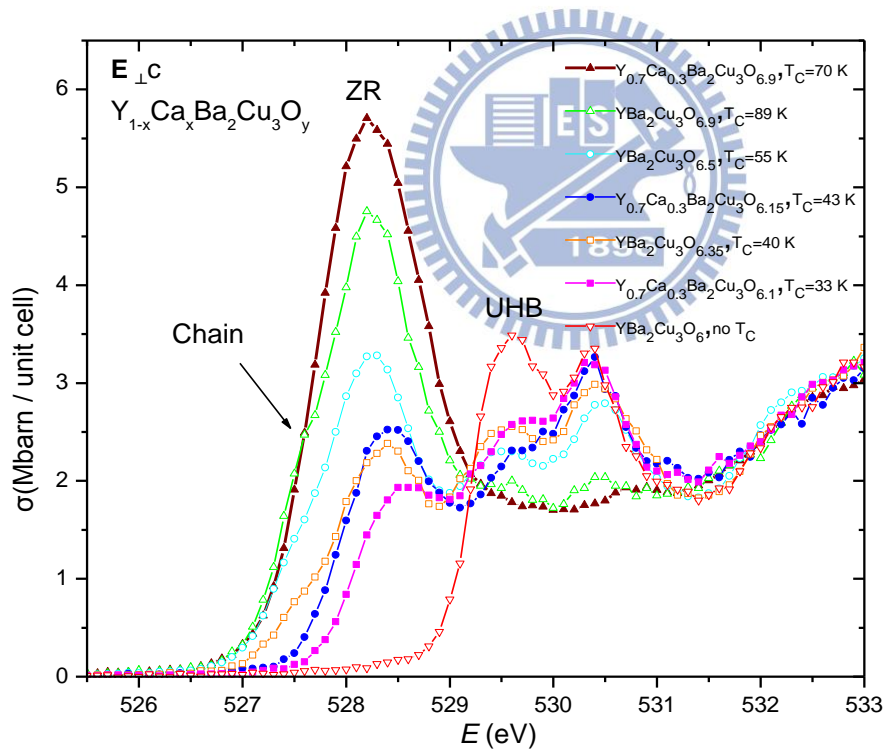


圖 4-8 林沛宏論文 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0、0.3$) 薄膜之入射光電場垂直 c 軸， $O K$ edge XANES 吸收光譜[8]。

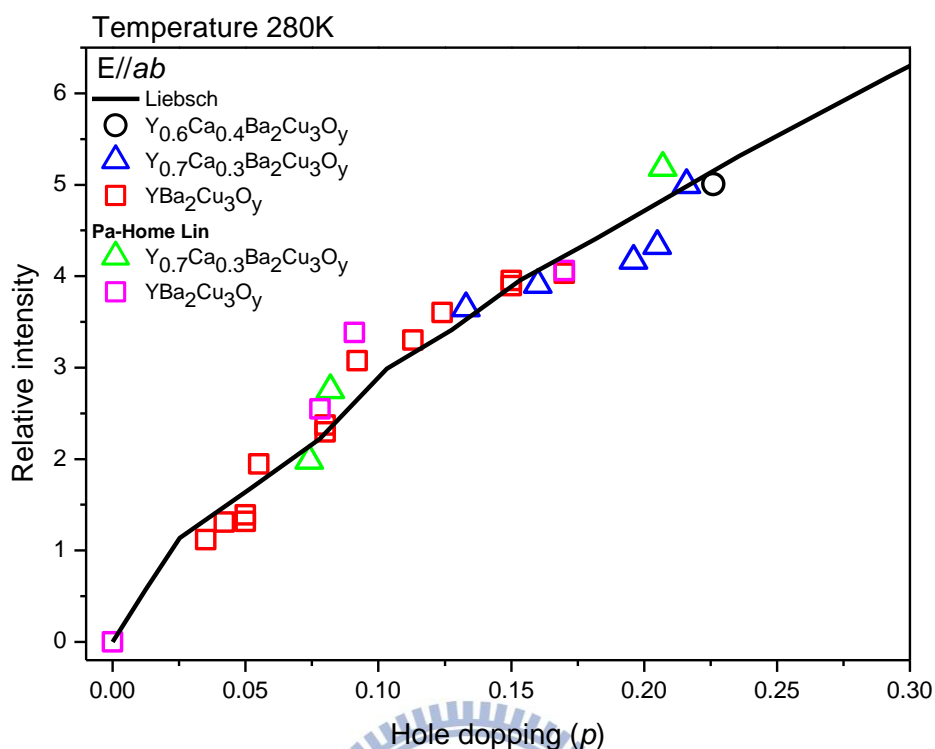


圖 4-9 以高斯曲線擬合取得之 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。

由於 D.C. Peets 等人並非以高斯曲線去擬合光譜而求得 Zhang-Rice band 光譜權重，而是在 lowest-energy prepeak 前後取一能量區間直接做積分得其光譜權重，所以我們也仿照此法在 lowest-energy prepeak 處取正負 0.25 eV 及 0.5 eV 做為積分的能量區間以求其光譜權重，如圖 4-10 和 4-11 所示，將其結果與圖 4-9 高斯曲線擬合所得之數據取 $p=0.15$ 處值歸一化做比較，如圖 4-12 所示。將此兩種不同的方法所得實驗數據放置一起與圖 4-9 以高斯曲線擬合取得之數據仍有一致的走勢，並無太明顯的趨勢差異存在。

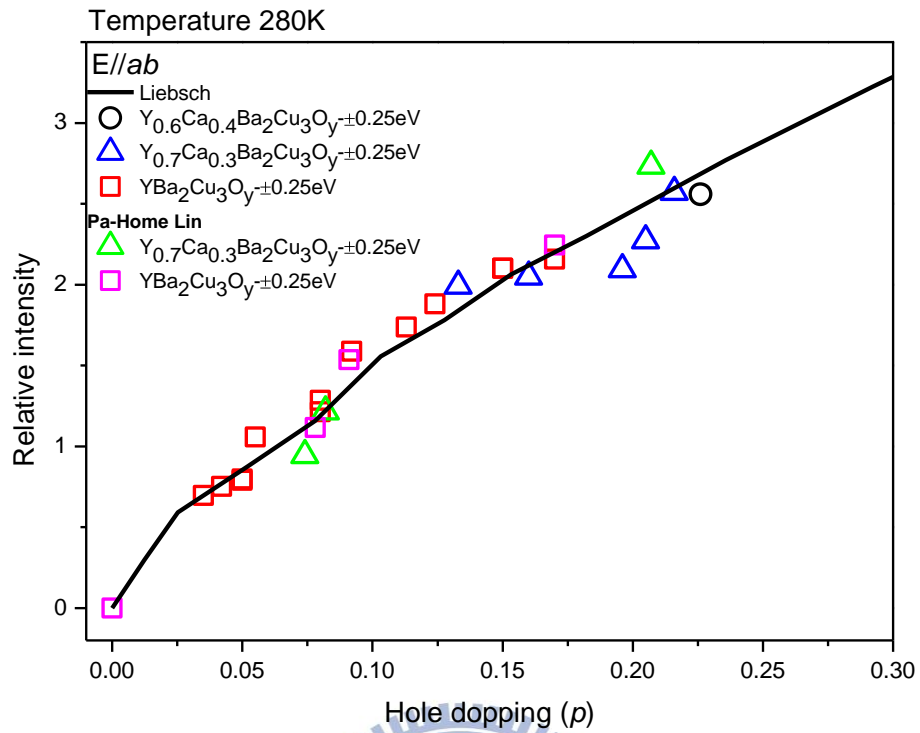


圖 4-10 以 lowest-energy prepeak 為中心取正負 0.25eV 為積分範圍所得 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。

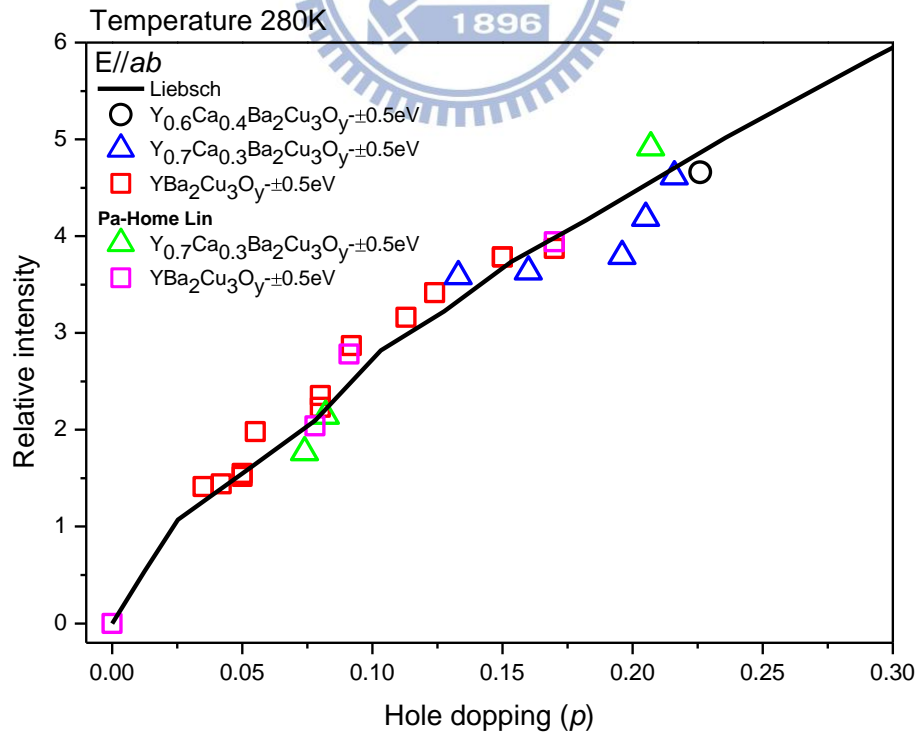


圖 4-11 以 lowest-energy prepeak 為中心取正負 0.5eV 為積分範圍所得 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。

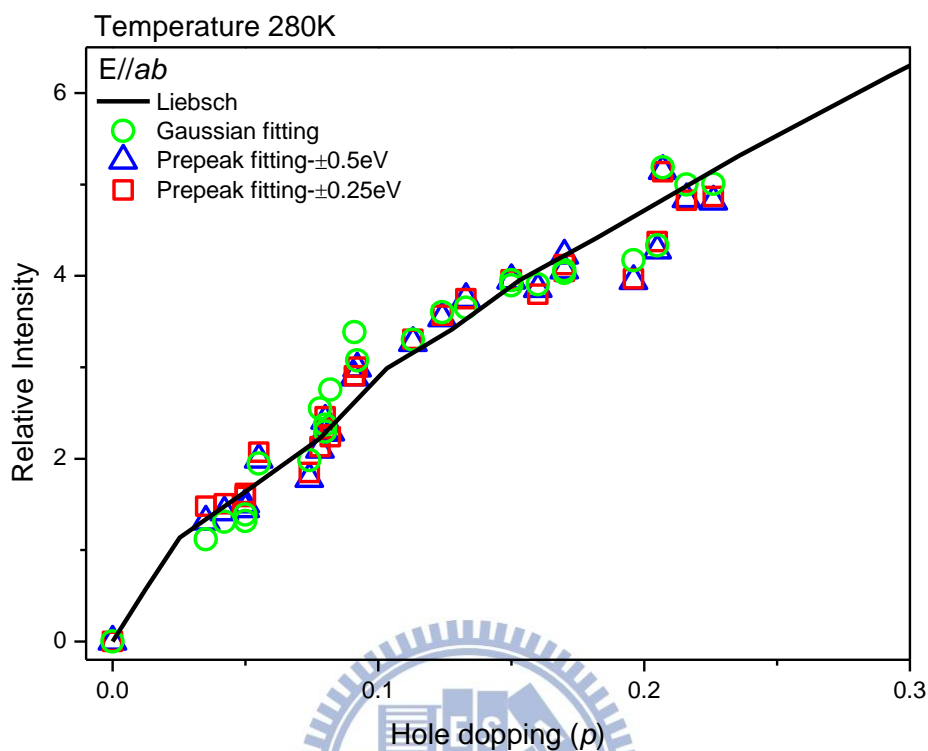


圖 4-12 不同擬合法所得之 Zhang-Rice band 光譜權重對載子濃度 p 之作圖。

圖 4-13 為同步輻射入射光電場平行樣品 c 軸, O K edge XANES 吸收光譜, 其光譜能量在 526eV 到 531eV 之間有兩個峰, 位於 527.5eV 的峰(寬約 526eV 到 529.5eV)是由軸向氧(apical O(4))的吸收貢獻[12], 位於 530.5eV 的峰, 為空缺的 O(1)所貢獻。

由過去文獻可知摻入鈣的載子並沒有出現在軸向氧上, 且氧含量之多寡與能量位置約為 530.5eV 和 532eV 的峰光譜權重皆有關聯性[8], 如圖 4-13 中觀察 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ 、 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ 和 $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, 位於 530.5eV 的峰光譜權重大致相同, 相同於 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ($T_c = 71\text{K}$ 、 77K)

和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 。而位於 530.5eV 和 532eV 的峰光譜權重明顯隨著氧含量減少而增加。而能量位於 530.5eV 的峰光譜權重為 $\text{O}(1)$ 的空缺所貢獻，但位於 532eV 的峰光譜權重形成原因尚未研究證實，推測或許與軸向氧之空缺缺陷有關。

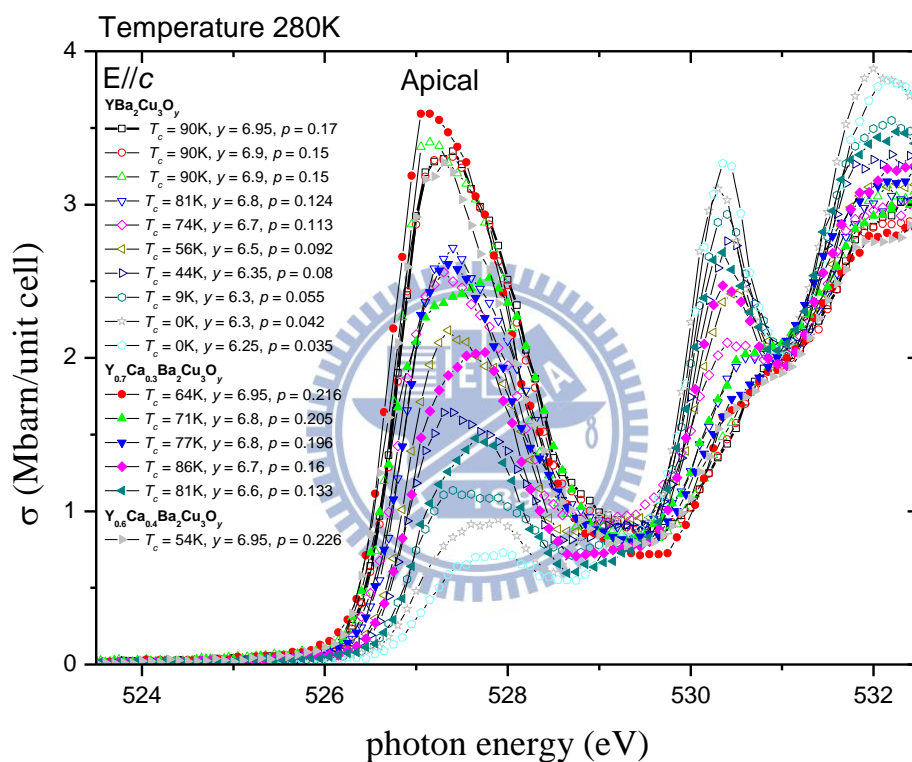


圖 4-13 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0、0.3、0.4, p=0.035\sim 0.226$) 薄膜之入射光電場平行 c 軸， O K edge XANES 吸收光譜。

4.4 Cu L_{III} edge XANES 光譜分析

圖 4-14、4-15 為 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0、0.3、0.4$ ， $6.25 \leq y \leq 6.95$)於溫度 $T=280K$ 下同步輻射入射光電場垂直樣品 c 軸之 Cu L_{III} edge XANES 光譜。光譜能量位置位約於 931eV 之光譜權重，被公認是銅氧面上帶+2 價的 Cu(2, 3)之吸收，其 $Cu3d^9$ 躍遷到 $Cu2p3d^{10}$ 之吸收[12]，約位於 932.3 eV 的光譜權重被認為是帶+3 價的 Cu，由 $Cu(2,3) 3d_{x^2-y^2}$ 軌域發生由 $Cu3d^9 \underline{L}$ 轉移到 $Cu2p3d^{10} \underline{L}$ 的吸收，其中 \underline{L} 代表 ligand 上之電洞[21]，約位於 933.8 eV 的光譜權重被認為是+1 價的 Cu(1) [12]，且隨著樣品氧含量增加而下降。

由過去文獻得知氧含量之多寡與 ligand holes 數目和 Zhang-Rice band 光譜權重皆有關聯性[8,19,20]，如圖 4-14、4-15，當氧含量減少時，ligand holes 數目隨之減少，其變化行為與 Zhang-Rice band 光譜權重的變化一致。Ligand 為銅和氧混成的軌域，與氧相關，這也說明摻入鈣後載子大多進入氧上，而非銅上，由銅的吸收光譜可看出銅的價數改變與電荷轉換的情形，且位於 932.3 eV 的光譜權重與 O K edge 吸收光譜相互驗證。故由圖 4-14、4-15 得知樣品製備完成後至進行 XANES 實驗量測顯示結構依舊良好之另一證據。

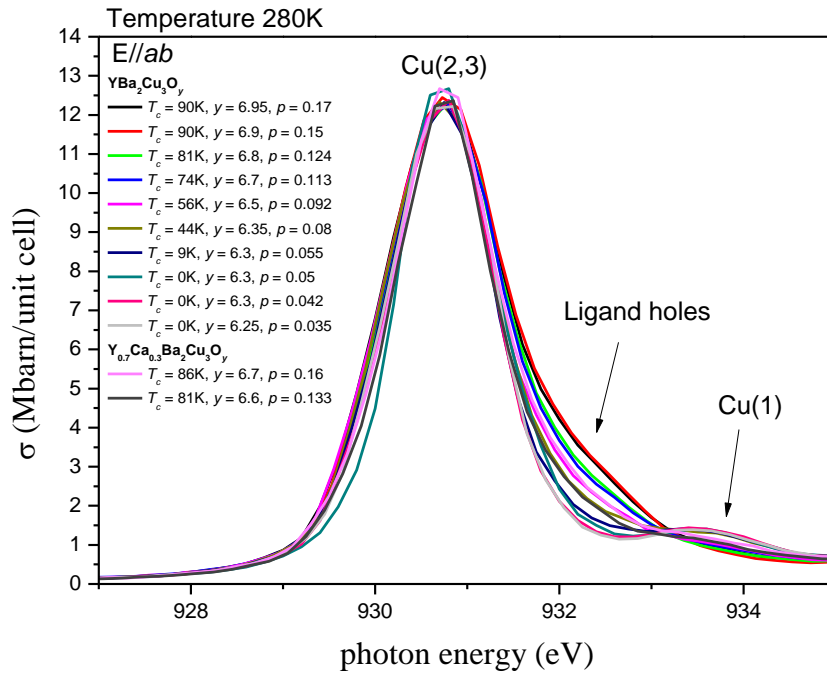


圖 4-14 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0, 0.3, p=0.035\sim 0.17$) 薄膜之入射光電場垂直 c 軸, Cu L_{III} edge

XANES 吸收光譜。

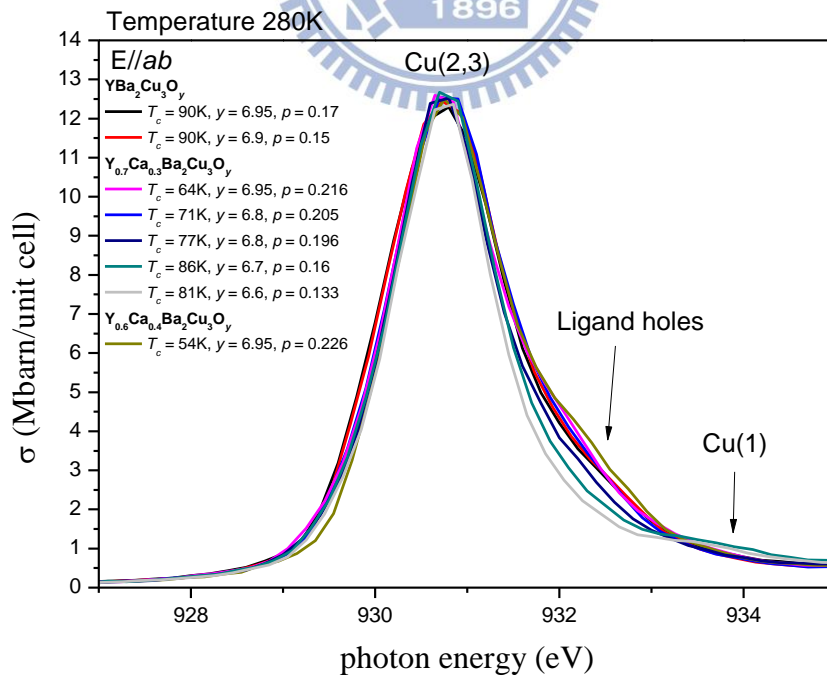


圖 4-15 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0, 0.3, 0.4, p=0.133\sim 0.226$) 薄膜之入射光電場垂直 c 軸,

Cu L_{III} edge XANES 吸收光譜。

觀察圖 4-14、4-15 中，隨著氧含量增加，位於 933.8 eV +1 價的 Cu(1) 的光譜權重逐漸減少，一部份的+1 價的 Cu(1)慢慢被氧化成+3 價的 Cu，最後，過量的載子完全氧化+1 價的 Cu(1)。由過去文獻我們知道 ligand holes 的多寡與 T_c 有直接的關係[8]，且位於 932.3 eV 光譜權重變化行為與 ZR band 光譜權重的變化一致，說明 ligand holes 數目也暗示著 ZR band 上載子的多寡，因此 932.3 eV 光譜權重變化行為能作為 Liebsch 的理論計算模型[3]在我們的數據範圍內($p=0\sim 0.23$)是否適用的另一證據。

由圖 4-15 中，隨著載子濃度 p 的增加，位於 932.3 eV +3 價的 Cu 光譜權重也逐漸增加，與 ZR band 光譜權重的變化一致。說明 ligand holes 數目隨著載子濃度 p 增加，但並未出現 D. C. Peets 等人論文[1]中提到的當載子濃度 p 大於 0.21 後 ZR band 光譜權重呈現飽和的狀態，也再次說明 Liebsch 的理論計算模型[3]在我們的數據範圍內($p=0\sim 0.23$)為適用。

4.5 O K edge 變溫之 XANES 光譜分析

由李佩茹學姐論文[26]中我們知道 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 於 O K edge XANES 光譜實驗中，當樣品溫度 T 大於偽能隙溫度 T^* 時，其 ZR band 光譜權重會小於當樣品溫度 T 小於偽能隙溫度 T^* 時的光譜權重，其變化與 Philip Phillips *et al.* 所提出高溫超導體中 Hidden charge $2e$ boson model 之新理論[27]定性符合。

在本論文中我們用 $T_c=56\text{K}$ 、 44K 、 9K 、 0K (p 分別為 0.092、0.08、0.055、0.05) 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜樣品做溫度 T 於 300K 到約 17K 的 O K edge XANES 光譜實驗，計算其 Zhang-Rice band 和 upper Hubbard band 隨溫度的光譜權重變化，並和呂宗諺學長所量測的光譜實驗數據及李佩茹學姐論文[26]做比較。其 ZR band 和 UHB 光譜權重面積積分範圍，及呂宗諺學長光譜數據放置於附錄二。

圖 4-16~19 為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜溫度 T 於 300K 到最低溫 O K edge XANES 光譜實驗數據圖。我們由圖 4-16~19 中以 300K 光譜權重為原點，計算其它溫區下之光譜權重面積差 (ΔS) 變化趨勢， $\Delta S = S_T - S_{300\text{K}}$ ，其中 S_T 為溫度 T 之光譜權重面積， $S_{300\text{K}}$ 為溫度 300K 時之光譜權重面積， ΔS 為溫度 T 之光譜權重減去溫度 300K 之光譜權重面積之差，其中 ΔS_{ZR} 、 ΔS_{UHB} 分別代表 ZR band 和 UHB 不同溫度下之光譜權重面積差，如圖 4-20、4-21。圖 4-20 為呂宗諺學長量測不同溫度下之 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 光譜權重面積差變化圖，圖(a)、(b)、(c) ΔS_{ZR} 符合 Hidden charge $2e$ boson model 理論預測，(d) 因其

$T^* > 300\text{K}$ 無法量測偽能隙上溫區，不在理論預測討論範圍內，但由圖知道隨著 p 值越小 ΔS_{ZR} 隨著溫度越低變化會越小的趨勢；而 UHB 隨著 p 值越小其 ΔS_{UHB} 隨著溫度越低變化會越大(負成長)，但卻在 $p \leq 0.05$ 時變化趨近零，這不規律的變化是我們所好奇的。因此於圖 4-21 為我們製備之 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜，其 $T_c = 56\text{K}$ 、 44K 、 9K 、 0K ，載子濃度 p 分別為 0.092 、 0.08 、 0.055 、 0.05 ，且比較與圖 4-20 有相同之變化趨勢情形。由圖 4-21 出現當 $0.05 < p < 0.055$ ΔS_{UHB} 由隨著溫度越低變化越大(負成長)轉成隨著溫度越低 ΔS_{UHB} 趨近零的轉折，其中的物理原理有待解釋。

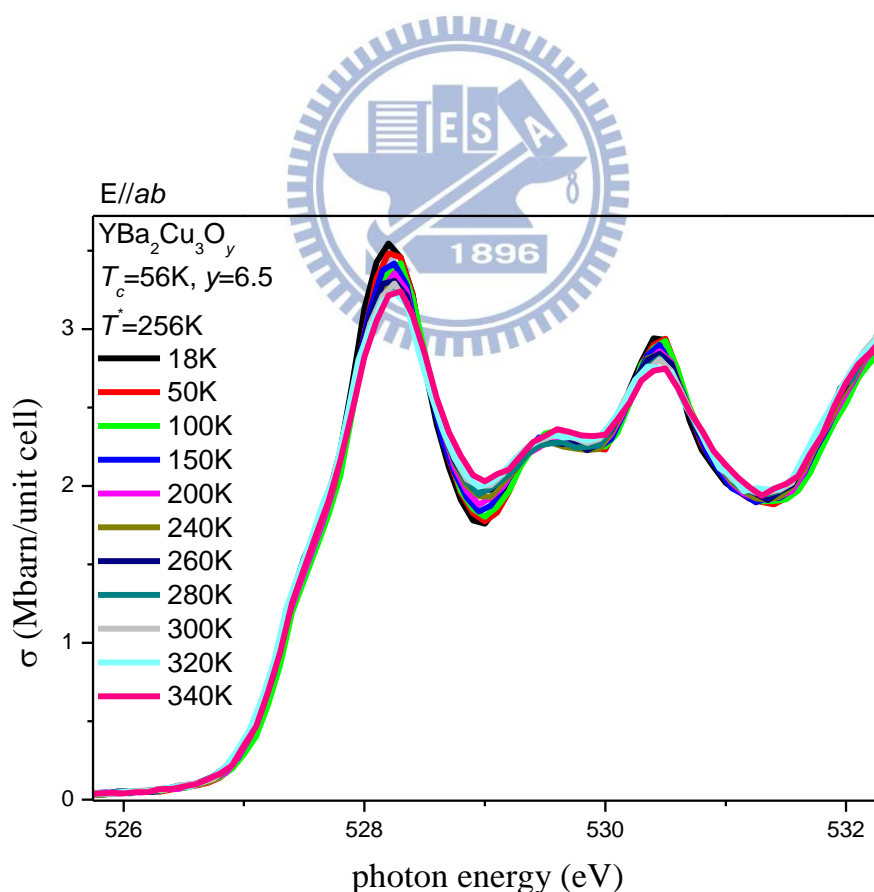


圖 4-16 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ ， $p=0.092$ 薄膜 $T=300\text{K}\sim 18\text{K}$ O K edge XANES 光譜實驗數據圖。

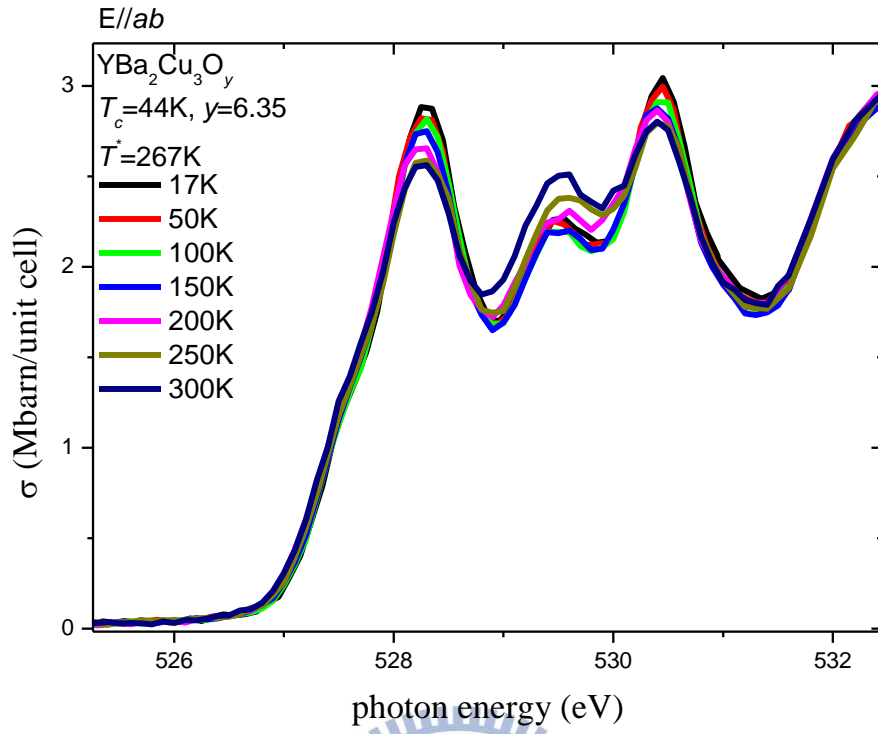


圖 4-17 $YBa_2Cu_3O_{6.35}$, $p=0.08$ 薄膜 $T=300K\sim 17K$ O K edge XANES 光譜實驗數據圖。

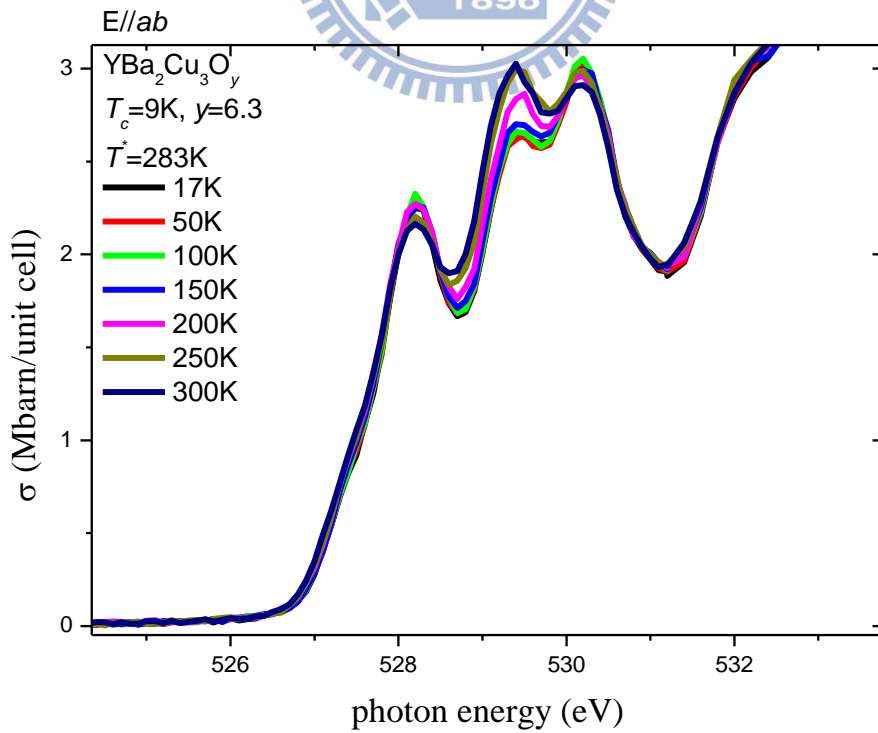


圖 4-18 $YBa_2Cu_3O_{6.3}$, $p=0.055$ 薄膜 $T=300K\sim 17K$ O K edge XANES 光譜實驗數據圖。

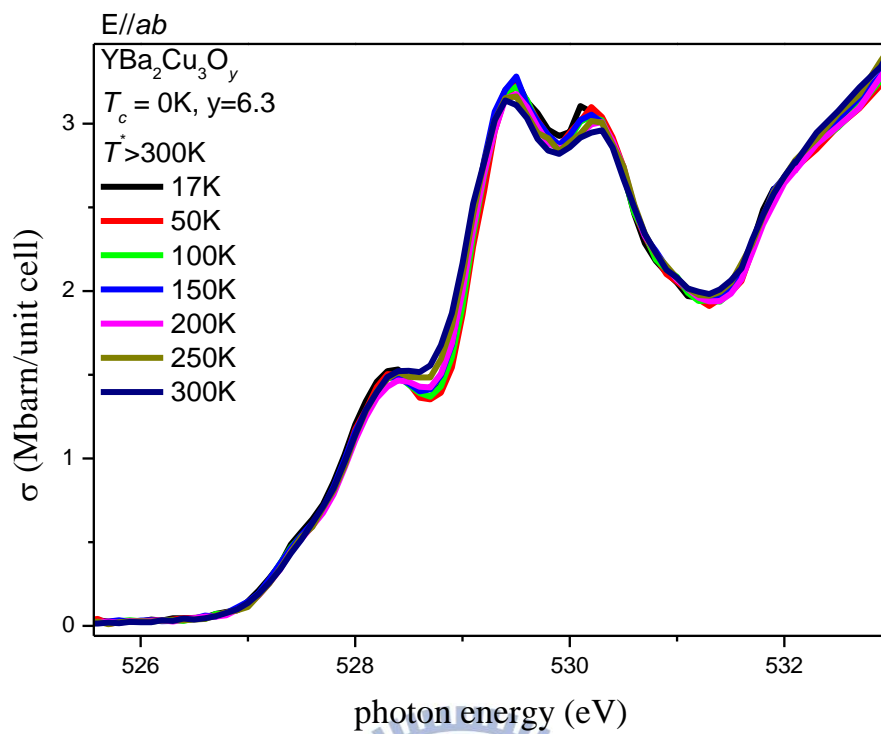


圖 4-19 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, $p=0.05$ 薄膜 $T=300\text{K}\sim 17\text{K}$ O K edge XANES 光譜實驗數據圖。

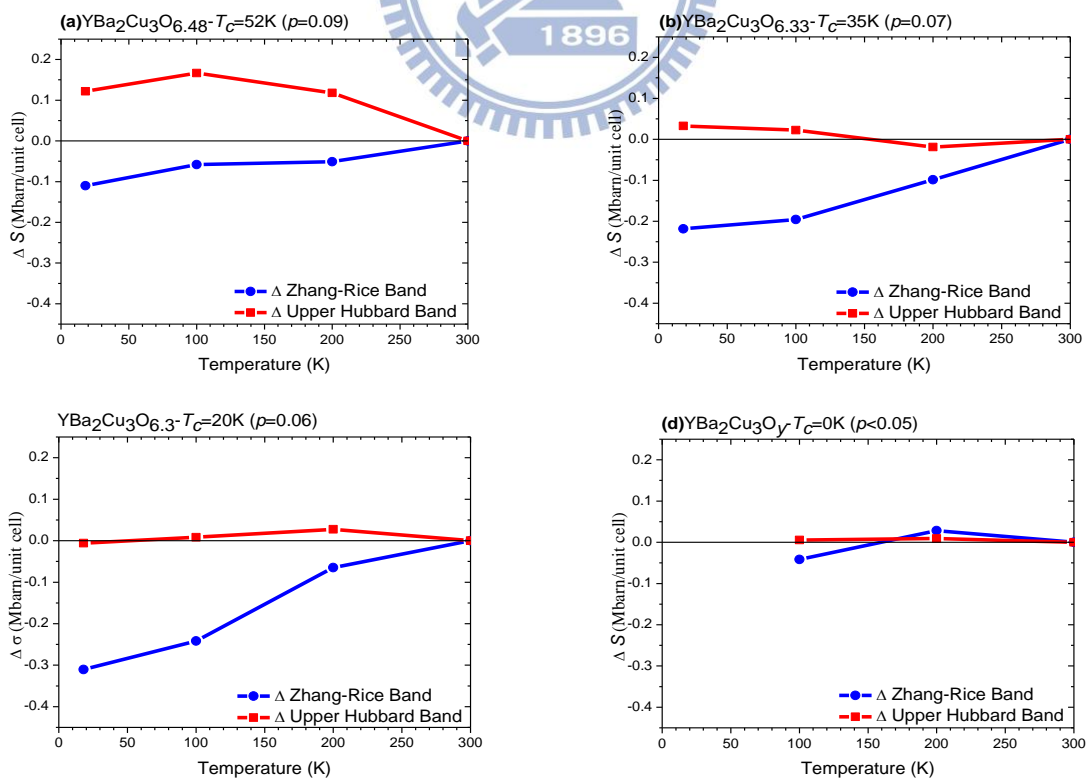


圖 4-20 以 300K 為原點之 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c=52\text{K}$ 、 35K 、 20K 、 0K) 不同溫度下 ΔS 變化趨

勢圖(呂宗諺)。

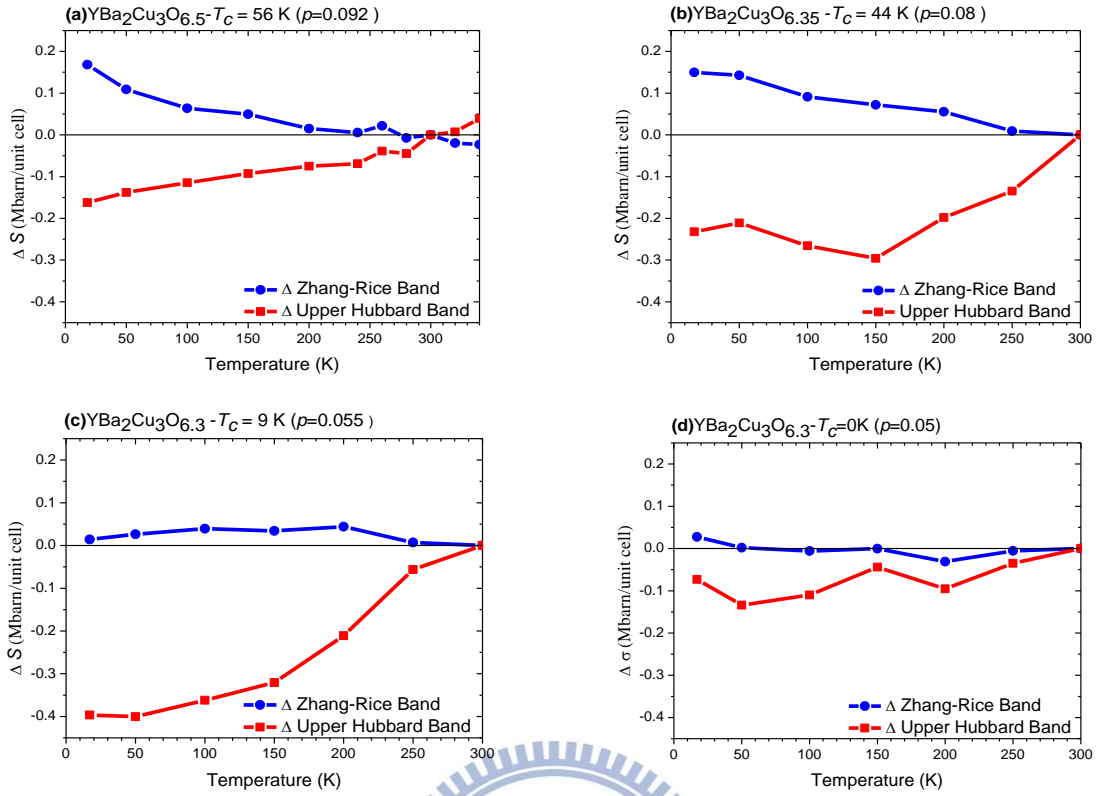
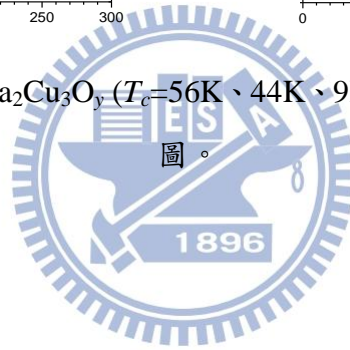


圖 4-21 以 300K 為原點之 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c=56\text{K}$ 、 44K 、 9K 、 0K) 不同溫度下 ΔS 變化趨勢



第五章 結論

本實驗檢驗 D. C. Peets 等人於 2009 年發表的論文[1]中提出在分析高溫超導體的近緣吸收光譜中，載子濃度處於 overdoped 區域的高溫超導樣品於 O K edge XANES 光譜中如預期 upper Hubbard Band 光譜權重逐漸變小，但 ZR Band 的光譜權重增長卻不如理論預測。綜合本實驗研究之結果，於 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0、0.3、0.4, 6.0 \leq y \leq 6.95$) 薄膜 O K edge 並無發現有 D. C. Peets 等人實驗結果所宣稱在載子濃度 p 大於 0.21 後 ZR band 光譜權重呈現飽和的狀態，且在 Cu L_{III} edge 之 X 光吸收光譜(XANES)實驗中，ligand holes 數目也無呈現飽和，並有繼續增長的趨勢。說明本實驗結果與 Liebsch 的 single band Hubbard model 理論模型結果[3, 4]較為符合，故本實驗認為 Hubbard model 在 $0 \leq p \leq 0.23$ 間仍可適用。

$YBa_2Cu_3O_y$ 於 O K edge 變溫之 XANES 光譜實驗中，當樣品溫度 T 大於偽能隙溫度 T^* 時，其 ZR band 光譜權重會小於當樣品溫度 T 小於偽能隙溫度 T^* 時的光譜權重，其 $p \leq 0.092$ 樣品光譜實驗數據變化與李佩茹學姐論文[26]實驗數據和 Philip Phillips *et al.* 所提出高溫超導體中 Hidden charge $2e$ boson model 之新理論[27]定性符合，而 HUB 其光譜權重變化需待解釋。

參考文獻

- [1] D. C. Peets, D. G. Hawthorn, K. M. Shen, Young-June Kim, D. S. Ellis, H. Zhang, Seiki Komiya, Yoichi Ando, G. A. Sawatzky, Ruixing Liang, D. A. Bonn, & W. N. Hardy. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087402 (2009).
- [2] X. Wang, L. de' Medici, & A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **81**, 094522 (2010).
- [3] Liebsch, *Phys. Rev. B* **81**, 235133 (2010).
- [4] P. Phillips & M. Jarrell, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 199701 (2010).
- [5] Michel Cyrot & Davor Pauna, World Scientific, Singapore, 1992.
- [6] D. C. Johnston, S. K. Sinha, A. J. Jacobson, J. M. Newsam. *Physica (Amsterdam)* **572**, 153 (1988).
- [7] H. Verweij, *Solid state Commun.* **67**, 109 (1988).
- [8] 林沛宏，碩士論文，“銅氧化物超導體 Tc 與銅氧面電洞之研究”，交通大學，(2003)。
- [9] F. C. Zhang & T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988).
- [10] 馮端，金國均，凝聚態物理新論，凡異出版社（2000）。
- [11] P. K. Gallagher, *Adv. Cryst. Mater.*, **2** 632 (1987).
- [12] J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander, M. Knupfer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **66**, 395 (1994).
- [13] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, and A. I. Nazzari, *Phys. Rev. B* **38**, 7156 (1988).
- [14] User`s Manual of the 6m-HSGM Beamline at SRRC. May 1996.
- [15] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson, & W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **47**, 14013 (1993).
- [16] A. Carrington, D. J. C. Walker, A. P. Mackenzie, & J. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **48**, 13051 (1993).
- [17] Ruixing Liang, D. A. Bonn, & W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **73**, 180505(R) (2006).

- [18] H. Krakauer, W. E. Pickett & S. F. Hu, *Physica C* **272**, 180 (1996).
- [19] J. Zaanen & G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [20] H. Eskes & G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1415 (1988).
- [21] N. Nücker, H. Romberg, X. X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer, & Z. X. Zhao, *Phys. Rev. B* **39**, 6619 (1989).
- [22] 許晉源，碲硒化鉍 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 之熱電特性與溫度相依性之探討。
- [23] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, & J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).
- [24] A. Damascelli, et al, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [25] M. Merz, N. Nücker, P. Schweiss, S. Schuppler, C. T. Chen, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, M. Kläser, G. Müller-Vogt, & Th. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5192 (1998).
- [26] 李佩茹，碩士論文，“過渡金屬氧化物之近緣吸收光譜研究”，交通大學，(2009)。
- [27] Robert G. Leigh, Philip Phillips, & Ting-Pong Choy, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 046404 (2007).



附 錄 一

光譜擬合圖是利用 peakFit v4 數學軟體是以九個高斯曲線擬合光譜，其各能量位置參考光譜擬合圖，高斯曲線的半高寬為固定參數，依光譜能量由低而高依序排列參考如下。

(1) $p=0.226$

| $Y_{0.6}Ca_{0.4}Ba_2Cu_3O_{6.95}(T_c=54K)$ | Energy(eV) | Area | FWHM |
|--|------------|----------|---------|
| 1 | 527.51 | 1.70708 | 0.38999 |
| 2 | 527.95 | 5.00737 | 0.48599 |
| 3 | 529.11 | 1.85632 | 0.51578 |
| 4 | 530.30 | 2.27201 | 0.54563 |
| 5 | 531.25 | 1.57645 | 0.48997 |
| 6 | 532.14 | 2.70175 | 0.54134 |
| 7 | 533.35 | 4.31987 | 0.68001 |
| 8 | 534.85 | 9.80454 | 0.88001 |
| 9 | 536.92 | 15.75502 | 1.01000 |

(2) $p=0.216$

| $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.95}(T_c=64K)$ | Energy(eV) | Area | FWHM |
|--|------------|----------|---------|
| 1 | 527.55 | 1.77712 | 0.38999 |
| 2 | 528.07 | 4.99816 | 0.46100 |
| 3 | 529.19 | 1.88162 | 0.50598 |
| 4 | 530.38 | 2.03732 | 0.52563 |
| 5 | 531.24 | 1.46281 | 0.48997 |
| 6 | 532.19 | 2.71593 | 0.54135 |
| 7 | 533.38 | 3.73983 | 0.68002 |
| 8 | 534.87 | 9.63334 | 0.88001 |
| 9 | 537.02 | 16.35502 | 1.03000 |

(3) $p=0.205$

| $Y_{0.7}Ca_{0.4}Ba_2Cu_3O_{6.8}(T_c=71K)$ | Energy(eV) | Area | FWHM |
|---|------------|----------|---------|
| 1 | 527.62 | 1.50573 | 0.38999 |
| 2 | 528.11 | 4.33293 | 0.45100 |
| 3 | 529.26 | 1.89258 | 0.51098 |
| 4 | 530.36 | 2.43849 | 0.52563 |
| 5 | 531.20 | 1.39255 | 0.46997 |
| 6 | 532.16 | 2.83004 | 0.55134 |
| 7 | 533.40 | 4.51761 | 0.69001 |
| 8 | 534.93 | 9.06345 | 0.84001 |
| 9 | 536.95 | 15.59502 | 0.99000 |

(4) $p=0.196$

| $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.8}(T_c=77K)$ | Energy(eV) | Area | FWHM |
|---|------------|----------|---------|
| 1 | 527.60 | 1.32210 | 0.37999 |
| 2 | 528.18 | 4.17097 | 0.45100 |
| 3 | 529.37 | 2.12836 | 0.52096 |
| 4 | 530.47 | 2.30190 | 0.48562 |
| 5 | 531.26 | 1.05219 | 0.40997 |
| 6 | 532.16 | 2.92338 | 0.56135 |
| 7 | 533.35 | 3.91044 | 0.67002 |
| 8 | 534.86 | 9.34215 | 0.91001 |
| 9 | 537.05 | 16.70502 | 1.10000 |

(5) $p=0.16$

| $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6.7}(T_c=86K)$ | Energy(eV) | Area | FWHM |
|---|------------|----------|---------|
| 1 | 527.70 | 0.83592 | 0.37999 |
| 2 | 528.22 | 3.90558 | 0.41100 |
| 3 | 529.38 | 2.31632 | 0.54597 |
| 4 | 530.53 | 2.70129 | 0.50562 |
| 5 | 531.38 | 0.65340 | 0.40997 |
| 6 | 532.15 | 2.95698 | 0.56135 |
| 7 | 533.37 | 4.04960 | 0.66001 |
| 8 | 534.74 | 9.00602 | 0.85001 |
| 9 | 536.98 | 17.50502 | 1.10000 |

(6) $p=0.133$

| $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}(T_c=81\text{K})$ | Energy(eV) | Area | FWHM |
|---|------------|----------|---------|
| 1 | 527.69 | 0.72503 | 0.37999 |
| 2 | 528.23 | 3.65117 | 0.39100 |
| 3 | 529.30 | 2.32348 | 0.54098 |
| 4 | 530.44 | 2.79214 | 0.50563 |
| 5 | 531.30 | 0.88348 | 0.40998 |
| 6 | 532.17 | 2.94859 | 0.56135 |
| 7 | 533.34 | 3.94095 | 0.66001 |
| 8 | 534.76 | 8.77708 | 0.85001 |
| 9 | 536.98 | 17.20502 | 1.10000 |

(7) $p=0.17$

| $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}(T_c=90\text{K})$ | Energy(eV) | Area | FWHM |
|--|------------|----------|---------|
| 1 | 527.54 | 1.52323 | 0.38999 |
| 2 | 528.19 | 4.03260 | 0.40100 |
| 3 | 529.30 | 2.03258 | 0.44098 |
| 4 | 530.33 | 2.10017 | 0.45565 |
| 5 | 531.21 | 1.51849 | 0.40998 |
| 6 | 532.22 | 3.12102 | 0.53135 |
| 7 | 533.41 | 3.95559 | 0.64001 |
| 8 | 534.79 | 8.88454 | 0.82001 |
| 9 | 536.94 | 17.90502 | 0.99000 |

(8) $p=0.15$

| $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}(T_c=90\text{K})$ | Energy(eV) | Area | FWHM |
|---|------------|----------|---------|
| 1 | 527.44 | 1.37328 | 0.37998 |
| 2 | 528.14 | 3.95252 | 0.39100 |
| 3 | 529.25 | 2.12477 | 0.46098 |
| 4 | 530.34 | 2.11721 | 0.45565 |
| 5 | 531.21 | 1.53384 | 0.40998 |
| 6 | 532.21 | 3.18066 | 0.53135 |
| 7 | 533.40 | 3.92206 | 0.64001 |
| 8 | 534.78 | 8.84772 | 0.82001 |
| 9 | 536.94 | 17.90502 | 0.99000 |

(9) $p=0.15$

| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.9} ($T_c=90$ K) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|---|------------|----------|---------|
| 1 | 527.44 | 1.37328 | 0.37998 |
| 2 | 528.14 | 3.89400 | 0.39100 |
| 3 | 529.23 | 2.43934 | 0.51098 |
| 4 | 530.34 | 1.98765 | 0.45565 |
| 5 | 531.21 | 1.49395 | 0.40998 |
| 6 | 532.21 | 3.03355 | 0.53135 |
| 7 | 533.36 | 3.75925 | 0.64001 |
| 8 | 534.81 | 9.50978 | 0.84001 |
| 9 | 536.94 | 17.00502 | 0.95000 |

(10) $p=0.124$

| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.8} ($T_c=81$ K) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|---|------------|----------|---------|
| 1 | 527.45 | 1.20836 | 0.37998 |
| 2 | 528.15 | 3.60054 | 0.40100 |
| 3 | 529.28 | 2.23342 | 0.46098 |
| 4 | 530.35 | 2.25245 | 0.44564 |
| 5 | 531.19 | 1.31295 | 0.40998 |
| 6 | 532.17 | 3.23830 | 0.53135 |
| 7 | 533.38 | 4.39139 | 0.64001 |
| 8 | 534.85 | 10.15082 | 0.85001 |
| 9 | 536.90 | 15.80502 | 0.89000 |

(11) $p=0.113$

| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.7} ($T_c=74$ K) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|---|------------|----------|---------|
| 1 | 527.45 | 1.17709 | 0.37998 |
| 2 | 528.13 | 3.30049 | 0.40100 |
| 3 | 529.29 | 2.39030 | 0.49298 |
| 4 | 530.32 | 2.26745 | 0.44564 |
| 5 | 531.14 | 1.22706 | 0.40998 |
| 6 | 532.13 | 3.16077 | 0.53135 |
| 7 | 533.38 | 4.22378 | 0.64001 |
| 8 | 534.80 | 9.65427 | 0.84001 |
| 9 | 536.83 | 15.30019 | 0.90000 |

(12) $p=0.092$

| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5} ($T_c=56$ K) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|---|------------|----------|---------|
| 1 | 527.45 | 0.92120 | 0.37998 |
| 2 | 528.19 | 3.07457 | 0.39510 |
| 3 | 529.36 | 2.45925 | 0.48298 |
| 4 | 530.39 | 2.30673 | 0.40564 |
| 5 | 531.18 | 1.06394 | 0.39998 |
| 6 | 532.13 | 2.98780 | 0.53135 |
| 7 | 533.36 | 4.33152 | 0.67001 |
| 8 | 534.78 | 9.50342 | 0.84001 |
| 9 | 536.86 | 15.40019 | 0.90000 |

(13) $p=0.08$

| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.35} ($T_c=44$ K) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|--|------------|----------|---------|
| 1 | 527.48 | 0.80605 | 0.37998 |
| 2 | 528.19 | 2.36975 | 0.39100 |
| 3 | 529.32 | 2.56405 | 0.47298 |
| 4 | 530.33 | 2.52677 | 0.40564 |
| 5 | 531.14 | 0.92753 | 0.37564 |
| 6 | 532.08 | 3.23237 | 0.54134 |
| 7 | 533.36 | 4.69248 | 0.67001 |
| 8 | 534.78 | 9.65427 | 0.84001 |
| 9 | 536.80 | 14.70019 | 0.85000 |

(14) $p=0.08$

| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.35} ($T_c=44$ K) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|--|------------|----------|---------|
| 1 | 527.53 | 0.79610 | 0.37998 |
| 2 | 528.27 | 2.29369 | 0.39100 |
| 3 | 529.44 | 2.74367 | 0.46298 |
| 4 | 530.44 | 2.33149 | 0.38564 |
| 5 | 531.19 | 0.86454 | 0.36564 |
| 6 | 532.13 | 2.94070 | 0.54134 |
| 7 | 533.35 | 4.22845 | 0.69000 |
| 8 | 534.79 | 9.72553 | 0.88001 |
| 9 | 536.89 | 14.30019 | 0.87000 |

(15) $p=0.055$

| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.3} ($T_c=9K$) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|--|------------|----------|---------|
| 1 | 527.52 | 0.63972 | 0.37998 |
| 2 | 528.26 | 1.94554 | 0.39100 |
| 3 | 529.37 | 2.93337 | 0.44098 |
| 4 | 530.33 | 2.62490 | 0.42063 |
| 5 | 531.15 | 0.89661 | 0.37564 |
| 6 | 532.09 | 3.29717 | 0.56134 |
| 7 | 533.34 | 4.44195 | 0.68001 |
| 8 | 534.76 | 10.19946 | 0.86001 |
| 9 | 536.84 | 14.57019 | 0.85000 |

(16) $p=0.05$

| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.3} ($T_c=0K$) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|--|------------|----------|---------|
| 1 | 527.63 | 0.42790 | 0.37998 |
| 2 | 528.37 | 1.38691 | 0.38100 |
| 3 | 529.42 | 2.98383 | 0.40098 |
| 4 | 530.36 | 2.54497 | 0.38563 |
| 5 | 531.13 | 1.07509 | 0.37564 |
| 6 | 532.11 | 3.07339 | 0.55134 |
| 7 | 533.30 | 4.13157 | 0.68001 |
| 8 | 534.75 | 10.29846 | 0.87000 |
| 9 | 536.92 | 14.85019 | 0.87000 |

(17) $p=0.05$

| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.3} ($T_c=0K$) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|--|------------|----------|---------|
| 1 | 527.65 | 0.40089 | 0.37998 |
| 2 | 528.37 | 1.31653 | 0.39100 |
| 3 | 529.38 | 2.82310 | 0.39098 |
| 4 | 530.28 | 2.55750 | 0.39063 |
| 5 | 531.08 | 1.25953 | 0.38564 |
| 6 | 532.07 | 2.97025 | 0.55133 |
| 7 | 533.25 | 4.00057 | 0.67000 |
| 8 | 534.68 | 10.08998 | 0.86000 |
| 9 | 536.89 | 15.05019 | 0.90000 |

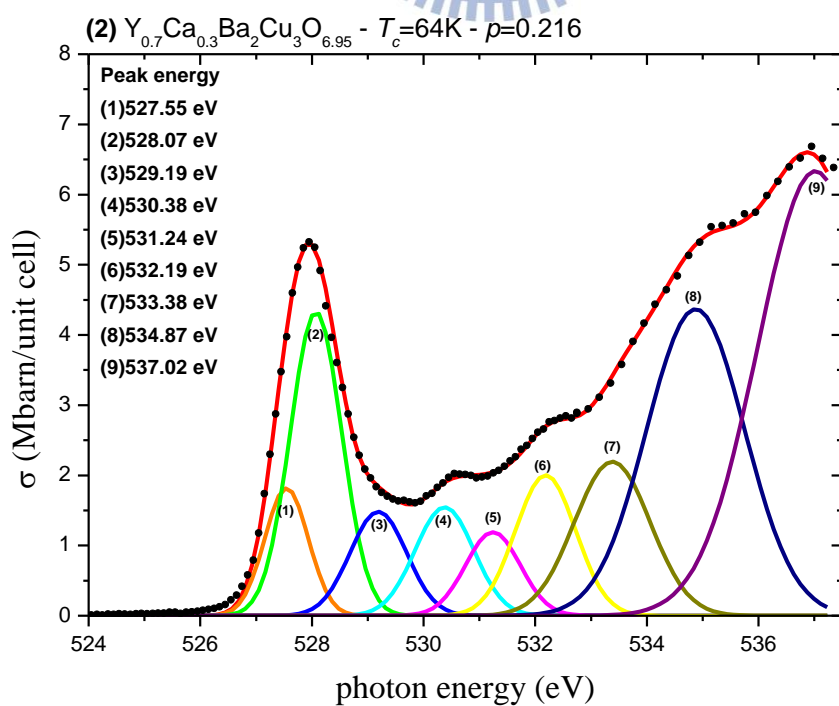
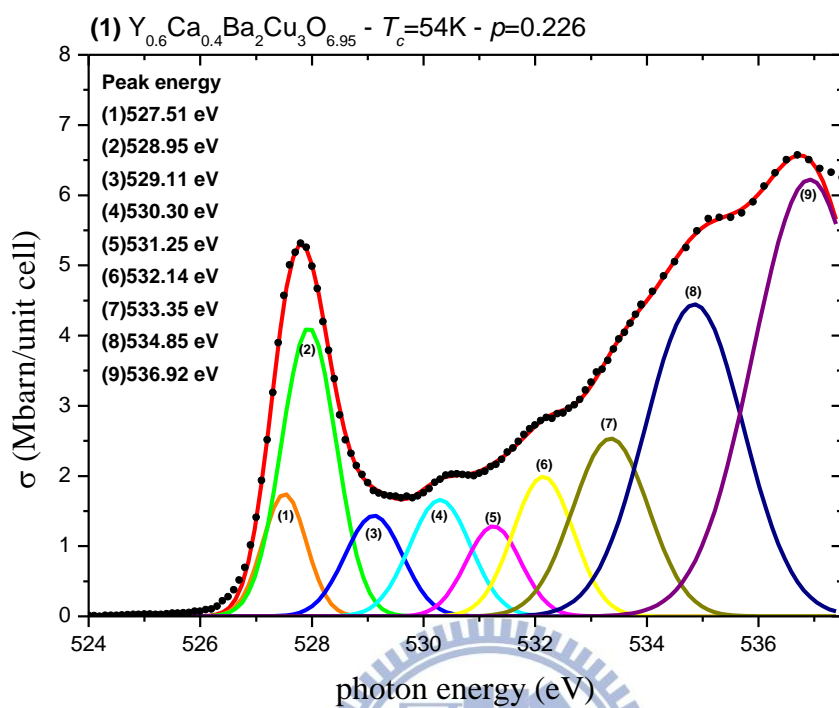
(18) $p=0.042$

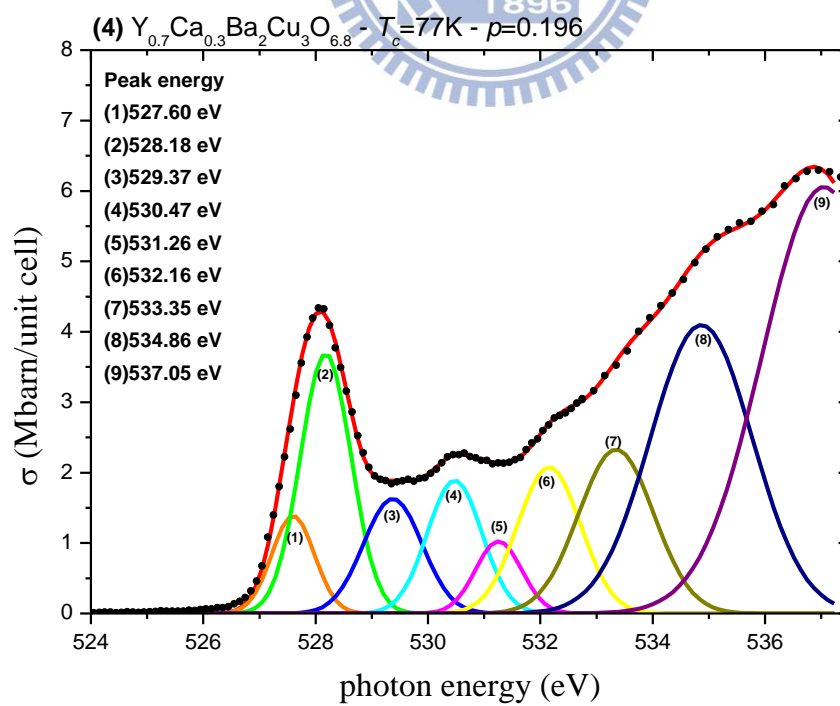
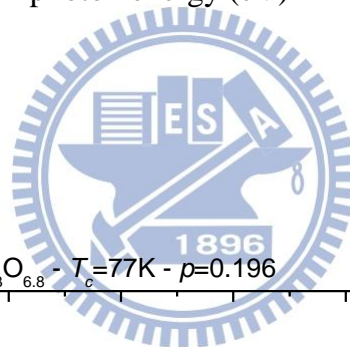
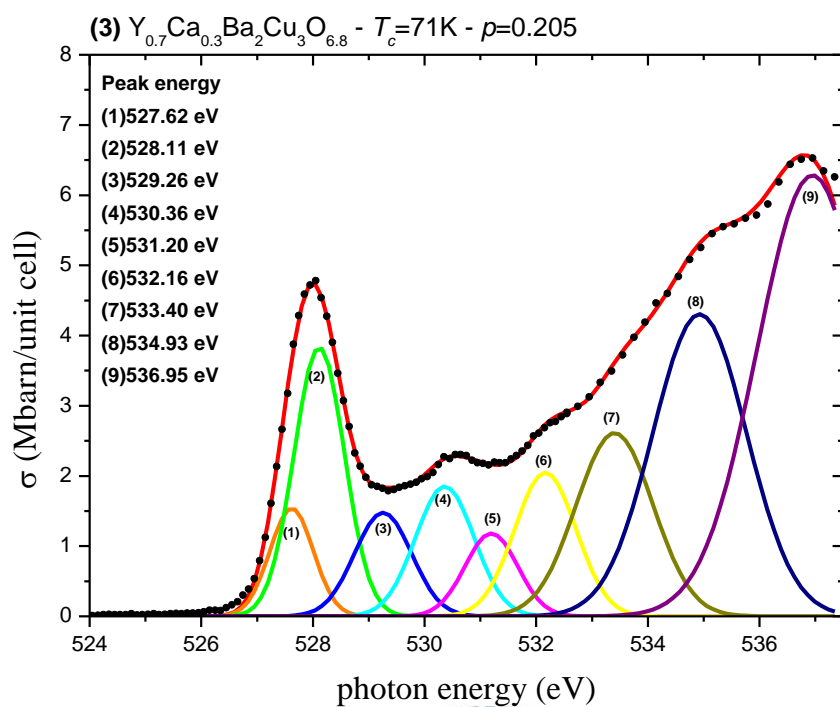
| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.3} ($T_c=0K$) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|--|------------|----------|---------|
| 1 | 527.64 | 0.40089 | 0.37998 |
| 2 | 528.37 | 1.30775 | 0.39100 |
| 3 | 529.41 | 2.98383 | 0.40098 |
| 4 | 530.33 | 2.59001 | 0.40063 |
| 5 | 531.14 | 1.02309 | 0.37564 |
| 6 | 532.12 | 3.22762 | 0.57133 |
| 7 | 533.32 | 4.02980 | 0.68001 |
| 8 | 534.75 | 10.36356 | 0.87000 |
| 9 | 536.90 | 14.73019 | 0.86000 |

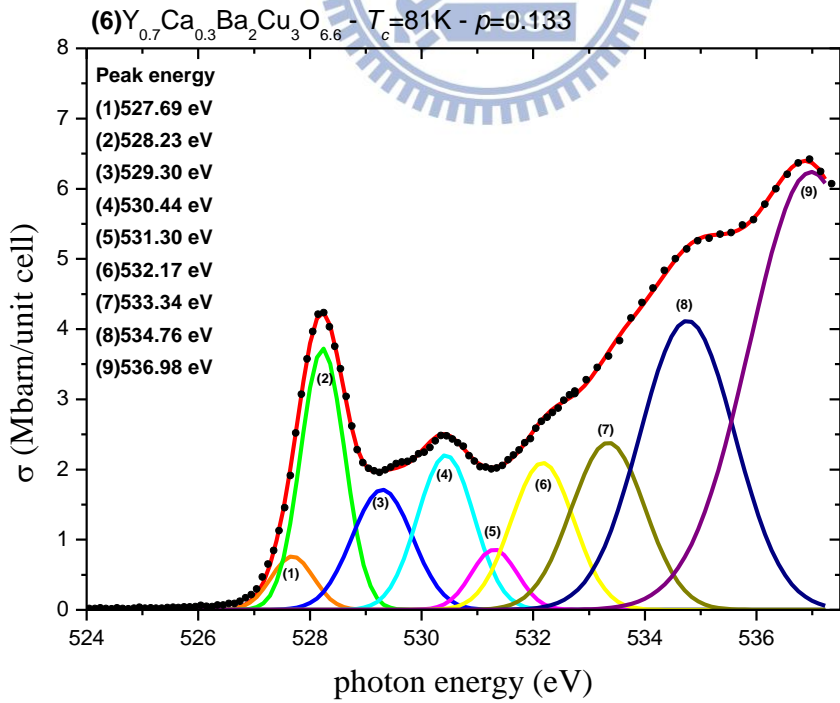
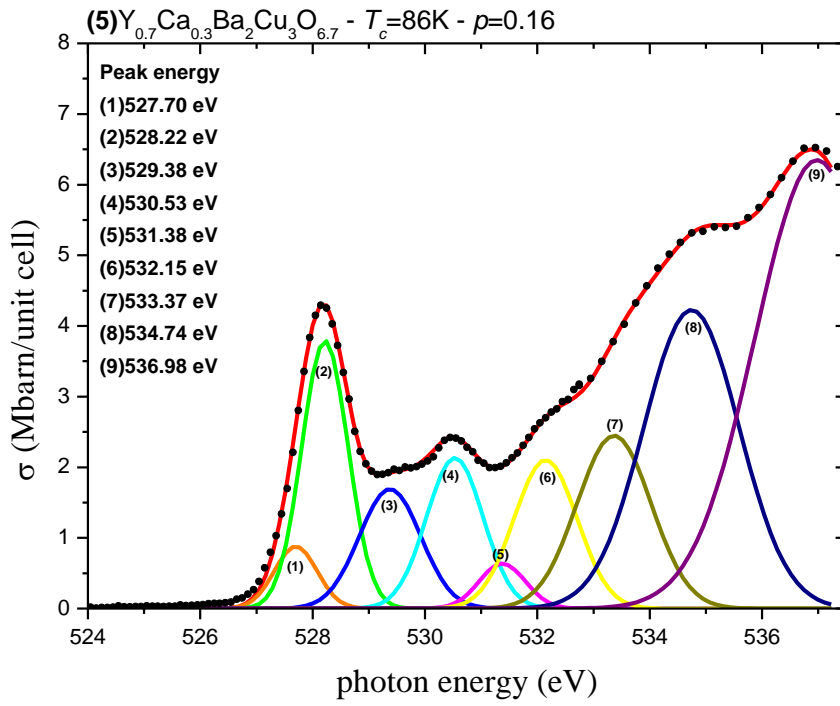
(19) $p=0.035$

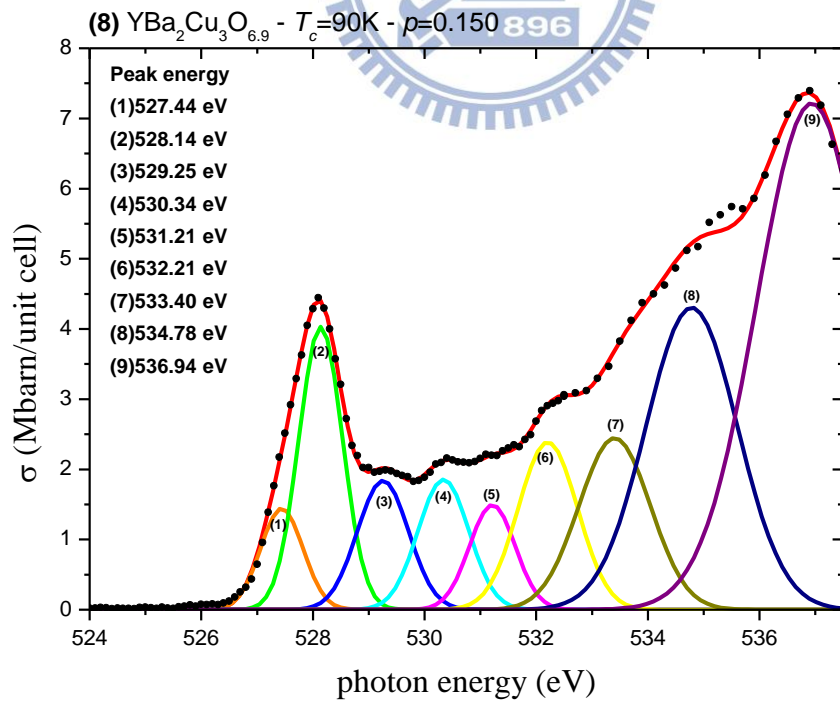
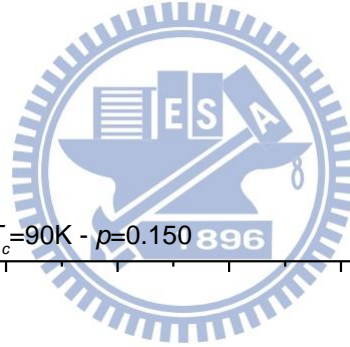
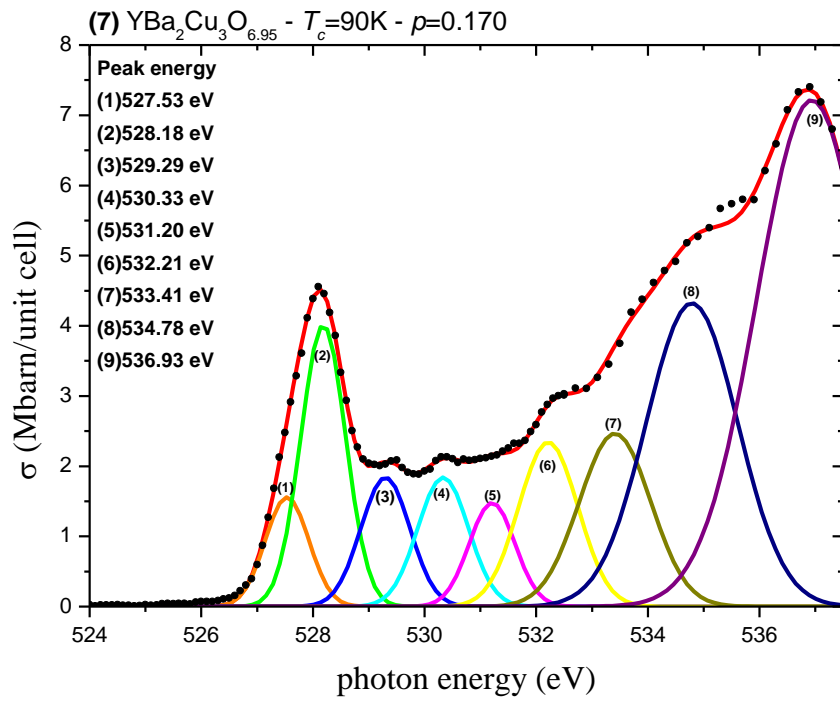
| YBa ₂ Cu ₃ O _{6.25} ($T_c=0K$) | Energy(eV) | Area | FWHM |
|---|------------|----------|---------|
| 1 | 527.56 | 0.32839 | 0.37998 |
| 2 | 528.25 | 1.11612 | 0.39100 |
| 3 | 529.32 | 3.13425 | 0.42098 |
| 4 | 530.22 | 2.65801 | 0.41306 |
| 5 | 531.03 | 0.94789 | 0.37564 |
| 6 | 532.01 | 3.32761 | 0.58133 |
| 7 | 533.24 | 4.09593 | 0.68000 |
| 8 | 534.66 | 10.40527 | 0.86000 |
| 9 | 536.82 | 14.65019 | 0.87000 |

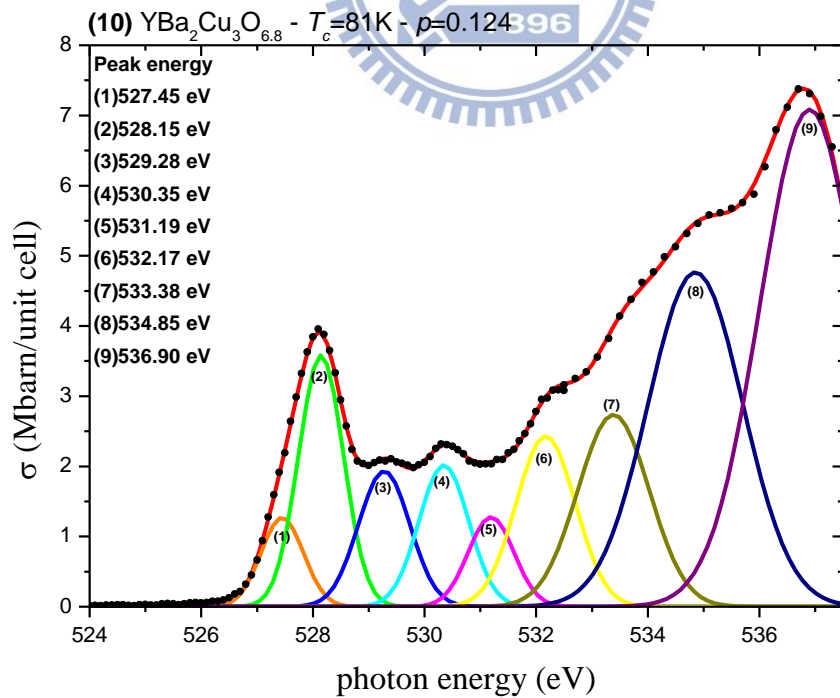
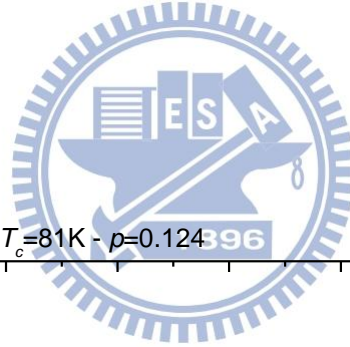
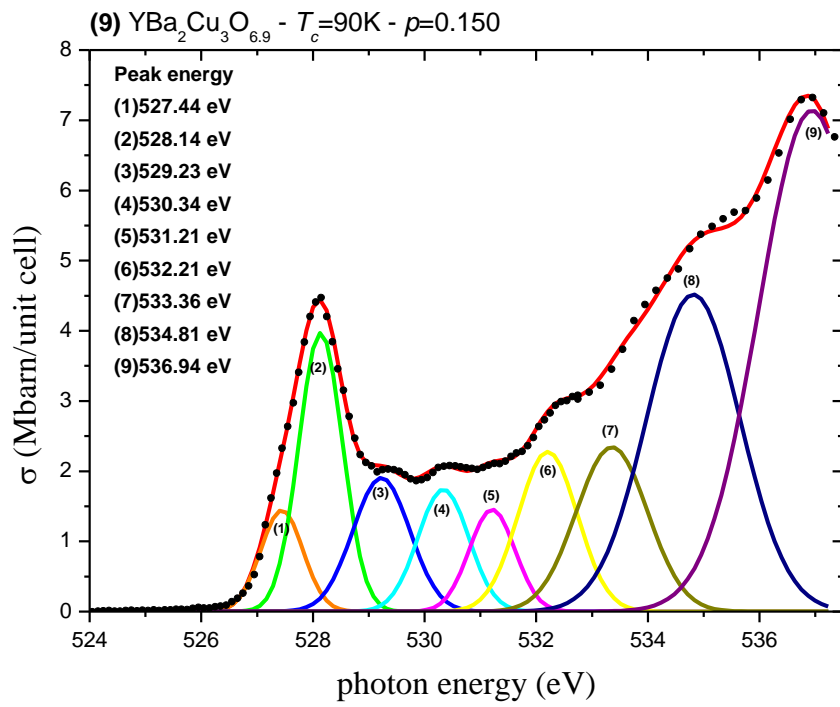
以下為上述系列樣品個別 O K edge XANES 擬合圖。

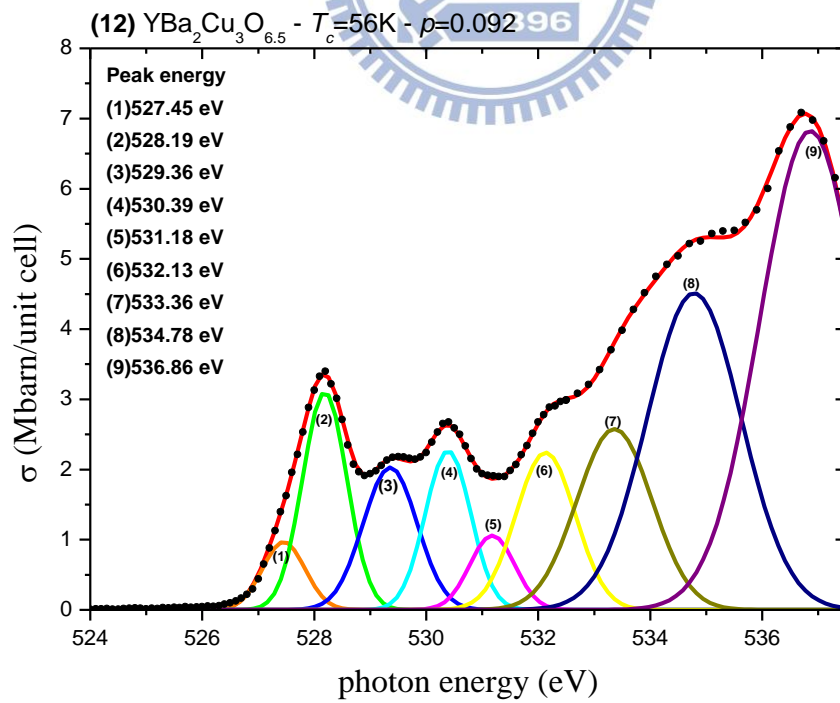
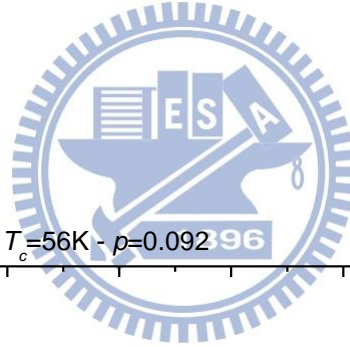
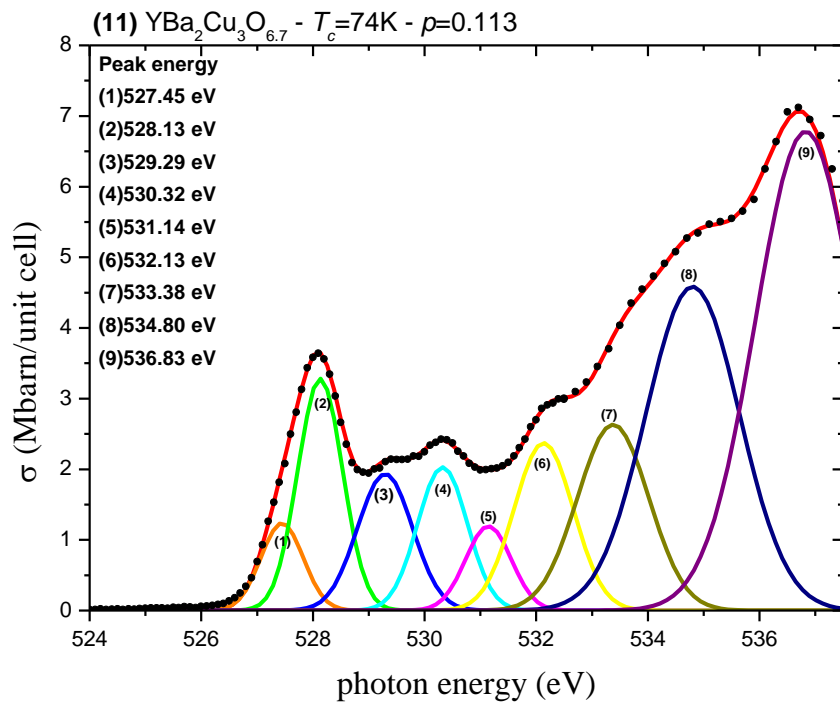


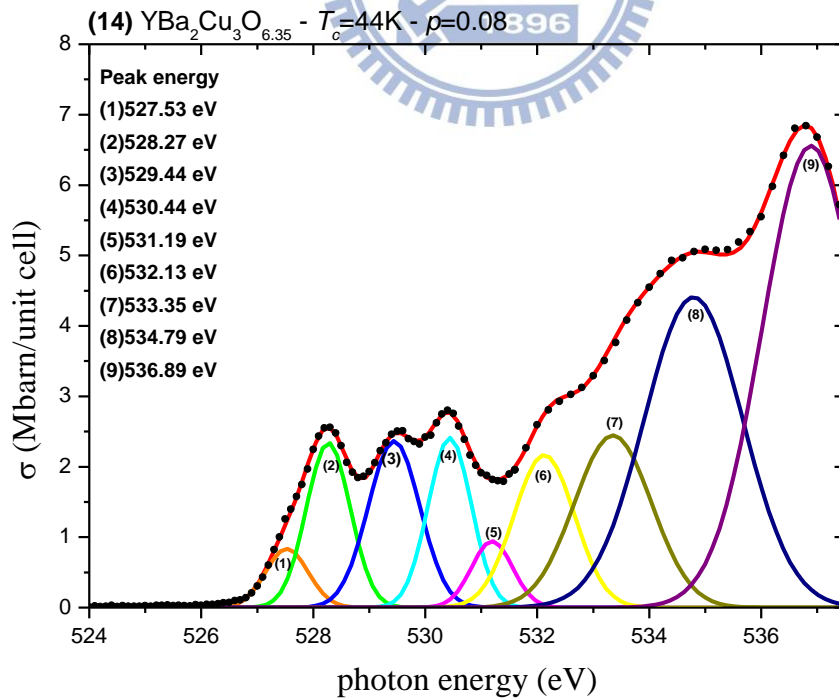
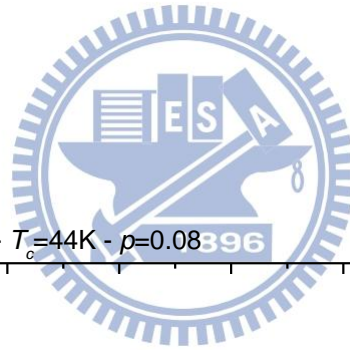
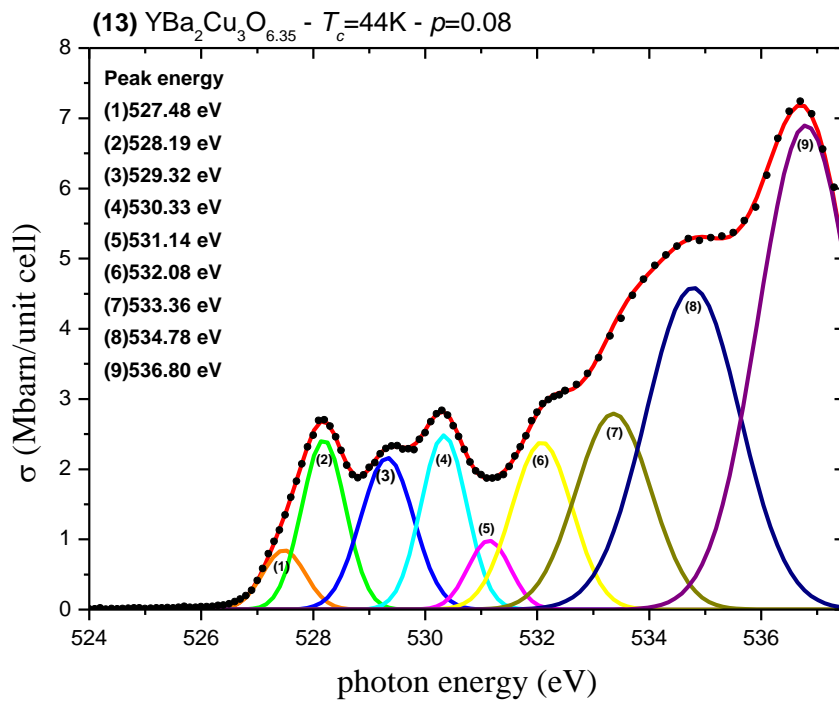


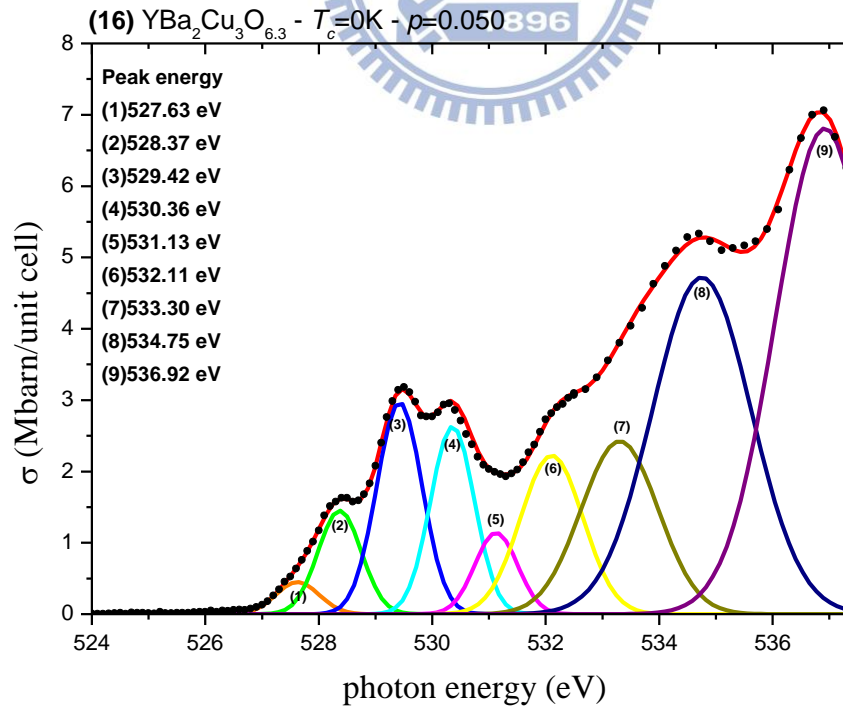
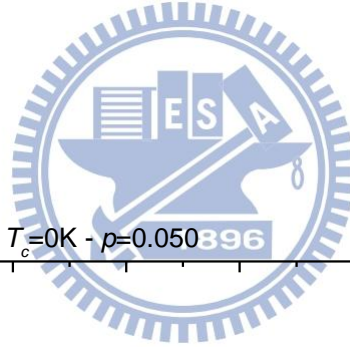
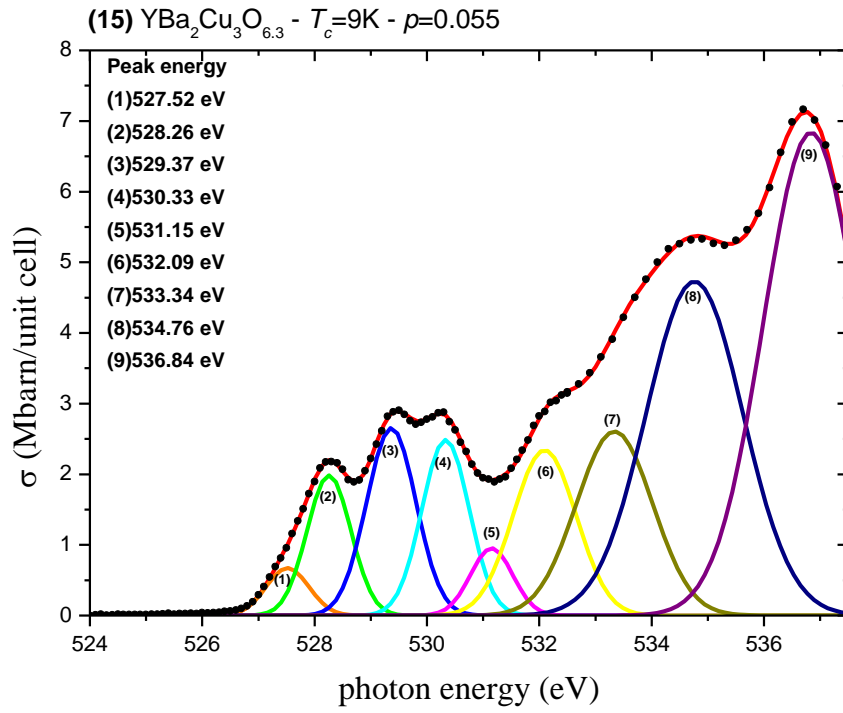


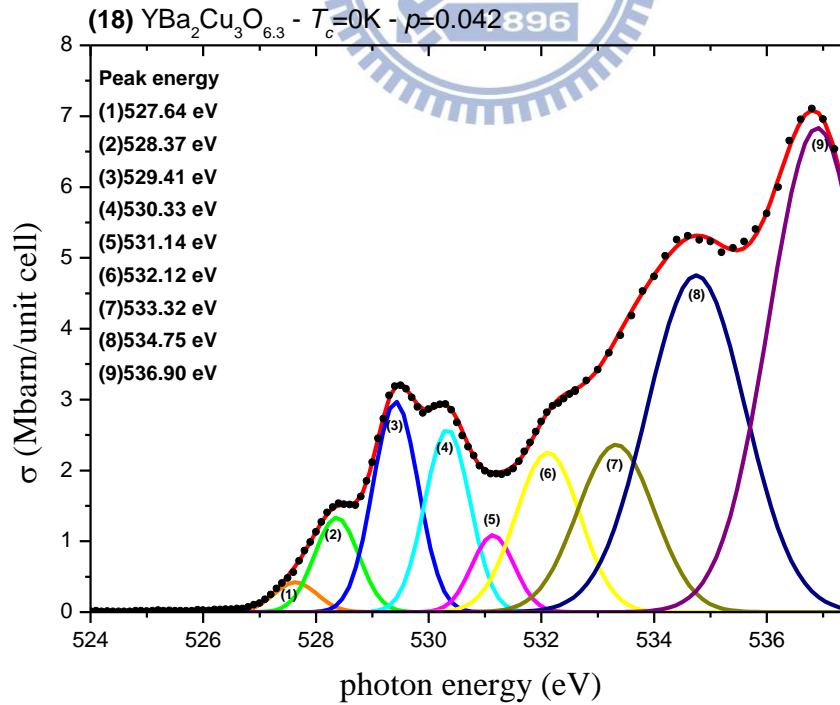
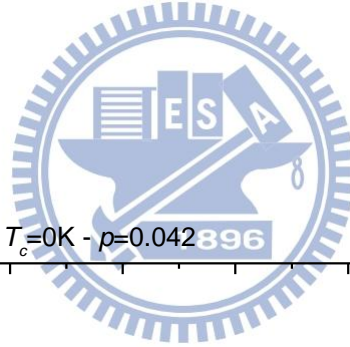
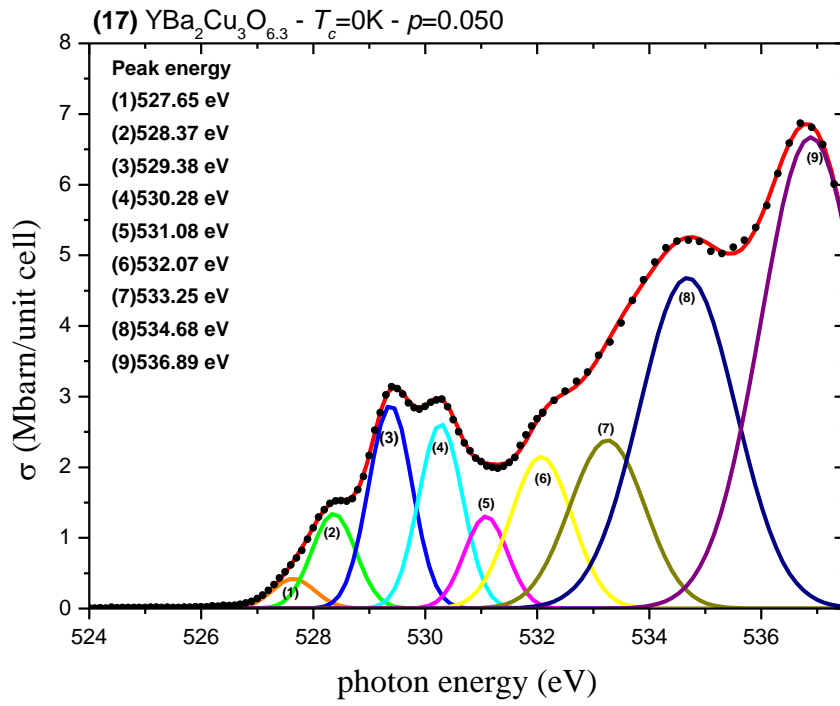


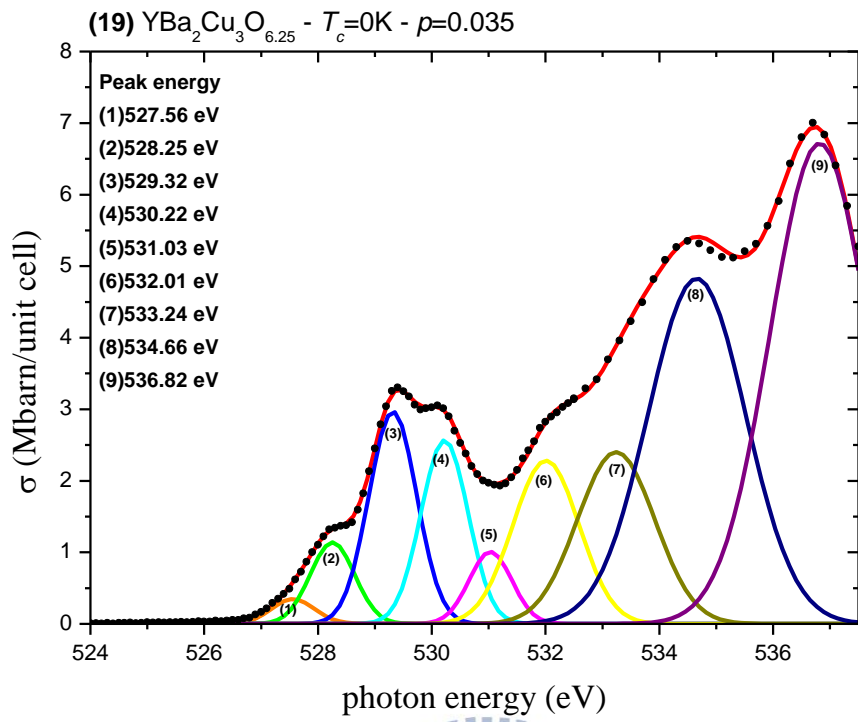








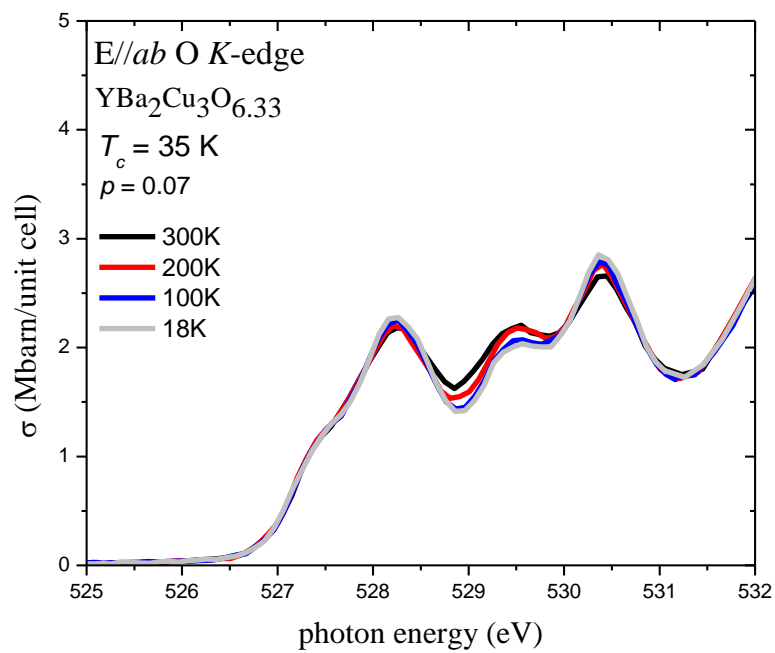
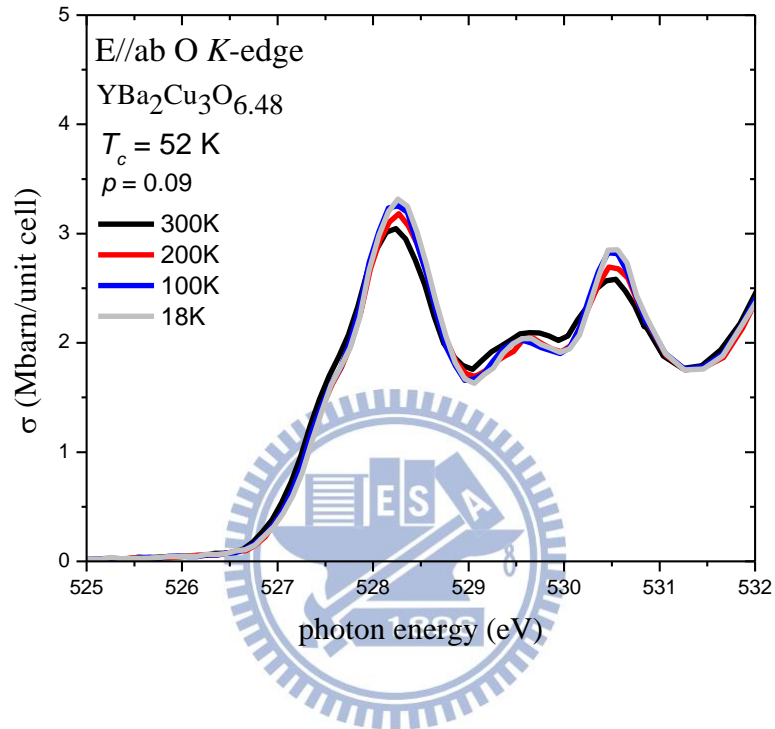


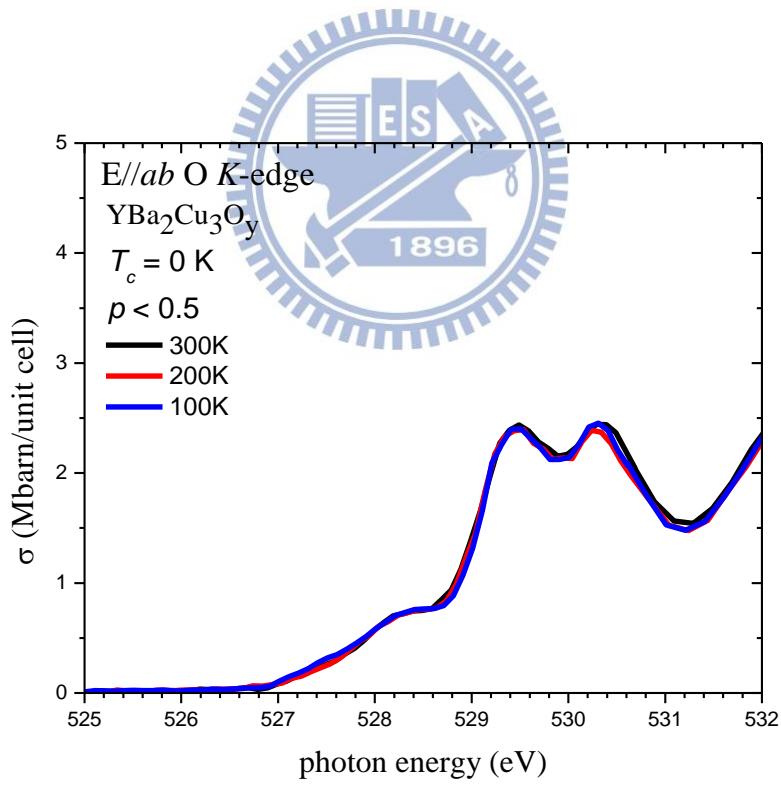
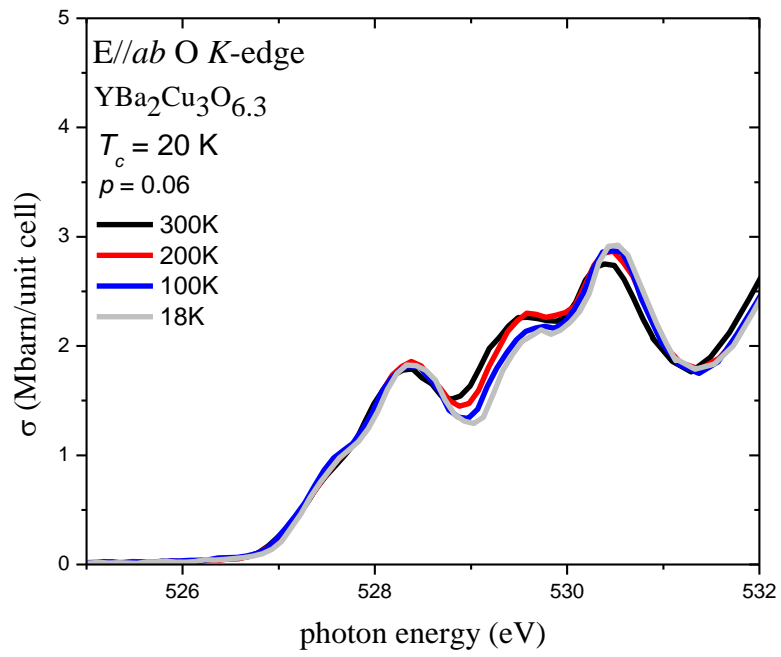


附 錄 二

呂宗諺學長 O K edge 變溫之 XANES 光譜圖及各溫區下 ΔS_{ZR} 、 ΔS_{UHB}

之積分範圍如下：





$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.48}$, $T_c=52\text{K}$, $p=0.09$

| | ΔS_{ZR} | ΔS_{UHB} |
|-----------|------------------------|-------------------------|
| 200K-300K | 527.84eV~528.84eV | 528.84eV~529.94eV |
| 100K-300K | 527.74eV~528.84eV | 528.84eV~529.94eV |
| 18K-300K | 527.94eV~528.84eV | 528.84eV~529.84eV |

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.33}$, $T_c=35\text{K}$, $p=0.07$

| | ΔS_{ZR} | ΔS_{UHB} |
|-----------|------------------------|-------------------------|
| 200K-300K | 527.85eV~528.65eV | 528.65eV~529.85eV |
| 100K-300K | 527.75eV~528.55eV | 528.55eV~529.85eV |
| 18K-300K | 527.85eV~528.65eV | 528.65eV~529.85eV |

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, $T_c=20\text{K}$, $p=0.06$

| | ΔS_{ZR} | ΔS_{UHB} |
|-----------|------------------------|-------------------------|
| 200K-300K | 527.99eV~528.79eV | 528.79eV~530.09eV |
| 100K-300K | 527.99eV~528.79eV | 528.79eV~530.09eV |
| 18K-300K | 527.99eV~528.79eV | 528.79eV~530.09eV |

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $T_c=0\text{K}$, $p=<0.05$

| | ΔS_{ZR} | ΔS_{UHB} |
|-----------|------------------------|-------------------------|
| 200K-300K | 527.99eV~528.79eV | 528.79eV~529.99eV |
| 100K-300K | 527.99eV~528.59eV | 528.59eV~529.99eV |

本論文 O K edge 變溫之 XANES 光譜圖及各溫區下 ΔS_{ZR} 、 ΔS_{UHB} 之積

分範圍如下：

$YBa_2Cu_3O_{6.5}$, $T_c=56K$, $p=0.092$

| | ΔS_{ZR} | ΔS_{UHB} |
|-----------|-------------------|-------------------|
| 340K-300K | 527.95eV~528.75eV | 528.75eV~529.95eV |
| 320K-300K | 527.95eV~528.85eV | 528.85eV~529.95eV |
| 280K-300K | 527.95eV~528.75eV | 528.75eV~529.95eV |
| 260K-300K | 527.95eV~528.75eV | 528.75eV~530.05eV |
| 240K-300K | 527.95eV~528.75eV | 528.75eV~530.05eV |
| 200K-300K | 527.95eV~528.75eV | 528.75eV~530.05eV |
| 150K-300K | 527.75eV~528.55eV | 528.55eV~529.95eV |
| 100K-300K | 527.75eV~528.45eV | 528.45eV~529.85eV |
| 50K-300K | 527.75eV~528.45eV | 528.45eV~529.75eV |
| 18K-300K | 527.65eV~528.45eV | 528.45eV~529.85eV |

$YBa_2Cu_3O_{6.35}$, $T_c=44K$, $p=0.08$

| | ΔS_{ZR} | ΔS_{UHB} |
|-----------|-------------------|-------------------|
| 250K-300K | 527.90eV~528.70eV | 528.70eV~529.80eV |
| 200K-300K | 527.70eV~528.60eV | 528.60eV~529.90eV |
| 150K-300K | 527.80eV~528.60eV | 528.60eV~529.90eV |
| 100K-300K | 527.80eV~528.60eV | 528.60eV~529.80eV |
| 50K-300K | 527.70eV~528.50eV | 528.50eV~529.70eV |
| 17K-300K | 527.70eV~528.60eV | 528.60eV~529.90eV |

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, $T_c=9\text{K}$, $p=0.055$

| | ΔS_{ZR} | ΔS_{UHB} |
|-----------|------------------------|-------------------------|
| 250K-300K | 527.80eV~528.50eV | 528.50eV~529.80eV |
| 200K-300K | 527.80eV~528.50eV | 528.50eV~529.70eV |
| 150K-300K | 527.80eV~528.50eV | 528.50eV~529.70eV |
| 100K-300K | 527.80eV~528.50eV | 528.50eV~529.70eV |
| 50K-300K | 527.80eV~528.50eV | 528.50eV~529.80eV |
| 17K-300K | 527.80eV~528.50eV | 528.50eV~529.80eV |

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, $T_c=0\text{K}$, $p=0.05$

| | ΔS_{ZR} | ΔS_{UHB} |
|-----------|------------------------|-------------------------|
| 250K-300K | 527.90eV~528.50eV | 528.50eV~529.60eV |
| 200K-300K | 527.80eV~528.50eV | 528.50eV~529.60eV |
| 150K-300K | 527.80eV~528.40eV | 528.40eV~529.80eV |
| 100K-300K | 527.80eV~528.40eV | 528.40eV~529.80eV |
| 50K-300K | 527.80eV~528.50eV | 528.50eV~529.90eV |
| 17K-300K | 527.70eV~528.50eV | 528.50eV~529.80eV |