

# 利用 X 光吸收光譜近吸收邊緣量測高溫超導材料之電洞濃度

本文將簡介 X 光吸收近吸收邊緣之基本原理，以及其應用至量測鈹系  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  高溫超導銅氧平面上電洞濃度隨摻雜  $\text{Y}^{3+}$  於  $\text{Ca}^{2+}$  之位置，而產生之變化與超導轉變溫度之關係。

許益瑞、劉如熹、陳錦明

## 一、簡介

傳統 X 光吸收光譜實驗乃以特定靶材 (例如： $\text{Cu}$ ， $K_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 之背景的連續能量分布曲線，從事 X 光的能量掃描實驗。由於其強度甚低，因此費時甚久。而在 1947 年首次在同步加速器上被發現的電磁波 (簡稱同步輻射) 則具有波長連續且可調、能量範圍寬廣 (從真空紫外光到 X 光)、光點小、強度高及準直性佳等特性，因此應用同步輻射光來進行能量掃描的實驗，將可大幅減低偵測樣品所需要的時間，此外實驗可涵蓋的範圍也增廣許多。近年來由於台灣同步輻射光源的建立，使得其在許多材料結構的鑑定上有很大的便利，也因此使科學研究更上一層樓。本文主要是介紹應用同步輻

---

許益瑞先生為台灣大學化學系博士班學生。

劉如熹先生為英國劍橋大學博士，現任台灣大學化學系教授。

陳錦明先生為台灣大學化學系博士，現任同步輻射中心副研究員。

射的 X 光吸收近吸收邊緣結構 (X-ray absorption near edge structure, XANES)，量測鈹系高溫超導體 ( $\text{Bi-2212}$ ) 銅氧平面上的電洞濃度隨著 Y 元素的摻雜所產生的變化。

## 二、原理

### 1. X 光吸收光譜細微結構<sup>(1-3)</sup>

在 X 光譜學上，由於特定高能量的 X 光會將特定元素的內層電子 ( $1s, 2s, 2p\dots$ ) 激發至未佔滿態 (unoccupied states) 或連續態 (continuum states)，而在內層產生電洞 (hole)，然後外層的電子躍遷 (transition) 至產生此電洞的能階，以填滿此電洞，並同時放出歐傑電子 (Auger electron) 或 X 光螢光 (X-ray fluorescence)。因此，在 X 光譜上一般都以一個電洞或電子 (one electron/hole model) 的能階區分圖來表示，如圖 1 所示。圖 1 中  $K$  層 ( $K$  shell)，表示  $n=1, l=0, j=1/2$ ，若以象符 (term symbol) 表示則為  $^2S_{1/2}$ 。而  $L$  層由於自旋與軌域角動量之耦合 (spin orbital coupling)，則有  $L_{\text{I}}$ 、 $L_{\text{II}}$  及  $L_{\text{III}}$ 。

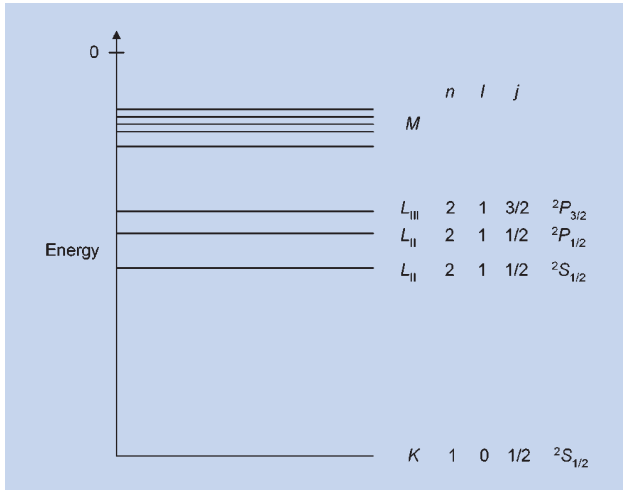


圖 1. X 光譜能階示意圖。

當一束 X 光強度  $I_0$  通過物質時，部份的光會被吸收，而穿透過之強度為  $I$  的光被偵測到，假設此樣品的吸收厚度為  $x$ ，吸收係數 (absorption coefficient) 為  $\mu$ ，則  $I_0$  與  $I$  之關係式為

$$I = I_0 \exp[-\mu(E)x] \quad (1)$$

若從微觀角度來看，整個過程可描述如下：當入射光子的能量從零逐漸增加時，首先外層電子將會被激發，而當能量大到數個電子伏特時，就會使某些電子被游離，此即光電效應 (photoelectric effect)。而當入射光能量再增加時，內層電子開始吸收此能量。若入射光能量達到某特定內層電子的束縛能 (binding energy)，則將會有一突起的吸收。在吸收光譜中，像這種不連續的能量位置，就稱為吸收邊緣 (absorption edge)。過了吸收邊緣，由於光電子與周圍原子的作用，而使得吸收係數呈現下傾的現象，一直到了入射光的能量增到下一個吸收邊緣時，才會有另一突起出現。所以吸收邊緣能量的大小依次為： $L_{III} < L_{II} < L_I < K$ 。以  $K$  吸收邊緣 ( $K$ -edge) 為例，其所對應的能量恰好是足夠移除一個  $K$  層的電子 (亦即  $1s$  電子)，並且無額外過剩動能。當被激發電子有過剩動能時，則可將此光電子視為一個由中心吸收原子向外傳遞之出射波 (outgoing wave)。其將受到周圍原子的作用而背向散射 (back scattering) 回中心原子。而此背向散射

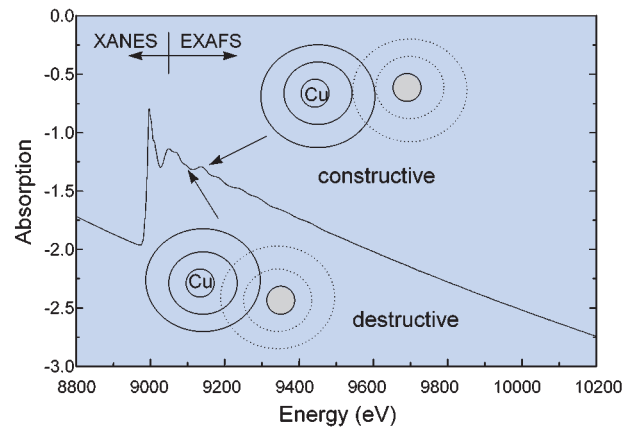


圖 2.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  之 Cu 元素的  $K$  吸收邊緣吸收光譜。

波 (back scattering wave) 與出射波 (outgoing wave) 的互相作用，造成建設性 (constructive) 與破壞性 (destructive) 干涉，因此構成光譜之震盪 (oscillation) 特性。

如圖 2 所示，為  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  其 Cu 元素之  $K$  吸收邊緣 X 光吸收光譜，圖中橫座標表示入射之 X 光能量，而縱座標則表吸收量。實線表由 Cu 原子內層 ( $1s$ ) 電子激發後所產生之光電子的出射波，虛線則為背向散射之散射波。從吸收邊緣 (absorption edge) 約為 8979 eV，往後延伸約 50 eV 的區域稱為 X 光吸收邊緣結構 (X-ray absorption near edge structure, XANES)。此區域主要是核心電子 (core electron) 被激發至未佔滿態或連續態時，受到鄰近周圍原子的多重散射 (multiple scattering) 所造成。從吸收邊緣 50 eV 起至 1000 eV 甚至更遠的能量區域，則稱為延伸 X 光吸收光譜精細結構 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)。此區域光譜的形成主要是源於核心電子被激發至外層的連續態，再受到鄰近周圍原子之散射 (此區域主要是單一散射 (single scattering)) 所造成。以下將更進一步說明 XANES。

## 2. XANES<sup>(4,5)</sup>

假想在一雙原子分子系統下，中心吸收原子 (absorbing atom) 與相鄰原子 (neighbor atom) 之距離為  $d$ ，並有如圖 3 所示之位勢圖。 $E_0$  表吸收邊緣能

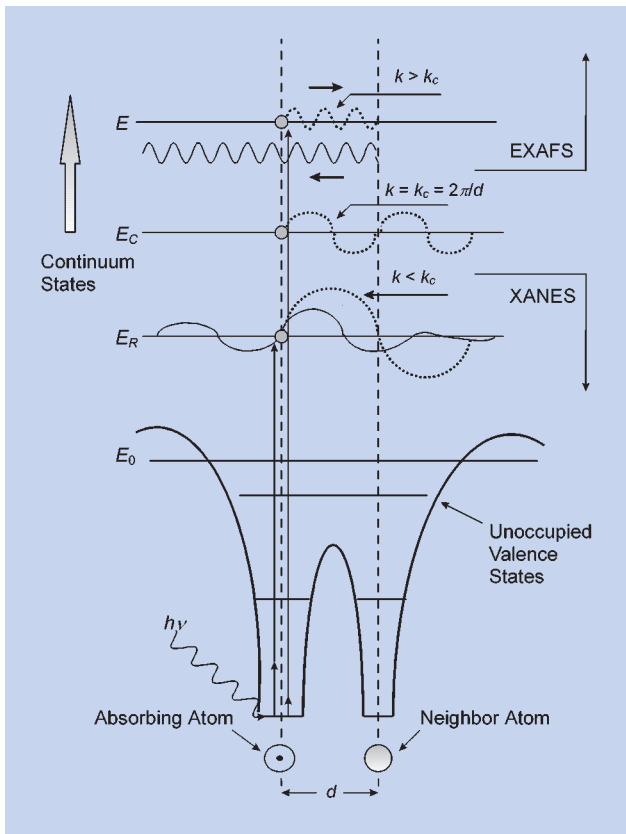


圖 3. 雙原子分子終狀態波函數及 XANES 與 EXAFS 示意圖。

量， $E_c$  表 XANES 及 EXAFS 之分界線。入射光子能量  $h\nu$  表將核心電子激發至 XANES 及 EXAFS 區域。點線表出射 (outgoing) 光電子向外之波函數，而實線則表示被周圍原子背向散射 (back scattering) 回來之波函數。由於電子與光子的作用造成所看到的吸收光譜，基本上還是遵循費米黃金定律 (Fermi's golden rule)，因此有如下之簡化關係式：

$$\mu(E) \sim w_{\text{abs}} \sim \left| \langle i | \mathbf{r} | f \rangle \right|^2 \rho(E_f) \quad (2)$$

式中， $\rho(E_f)$  表示終狀態的密度， $\langle i |$  表示初狀態 (initial state) 而  $|f\rangle$  表終狀態 (final state)， $\mathbf{r}$  表示位置算子 (position operator)。此式表示： $\mu(E)$  為吸收係數，其正比於  $w_{\text{abs}}$  躍遷速率 (transition rate)，而  $w_{\text{abs}}$  又正比於  $\left| \langle i | \mathbf{r} | f \rangle \right|^2$  躍遷偶極矩 (transition dipole moment) 的平方及終狀態的密度  $\rho(E_f)$ ，因此電子的躍遷將遵循選擇律 (selection rule)。所以在圖 2

中，約 9000 eV 可見到一個很強的吸收峰，此即為  $1s \rightarrow 4p$  (符合  $\Delta l = \pm 1$ ) 躍遷。一般而言，若中心吸收原子的局部結構為四面體 (tetrahedral)，則  $1s \rightarrow 3d$  為對稱符合 (symmetry allowed) 之躍遷；而若為八面體 (octahedral)，則  $1s \rightarrow 3d$  為對稱禁制 (symmetry forbidden)，此時在光譜上看到的很微弱的吸收峰乃因  $d$  軌域與  $p$  軌域混合之結果。在討論 X 光吸收光譜時，有一種觀點即為此種以電子躍遷到不同之終狀態來考慮，此思考觀念在 XANES 區域比較容易理解，然而在 EXAFS 區域，則要假想所看到的光譜為  $1s$  電子躍遷到高能量的虛擬能階 (virtual states)。

另一種討論方式即為以多重散射 (multiple scattering) 的理論為基礎，將被激發的內層電子視為一個波，以  $\lambda_e$  表示其波長。則由圖 3 可看出，當波長大於原子間距離時，即  $\lambda_e > d$  時，或是光電子波向量 (wave vector)  $k$  小於  $k_c = 2\pi/d$  時，為 XANES 區域，此時光譜的振盪主要來自多重散射的貢獻 (如圖 4)。而當波長小於原子間距離時，即  $\lambda_e < d$  時，或是  $k$  大於  $k_c$  時則為 EXAFS 區域，此時光譜的振盪則主要為單一散射 (single scattering) 之貢獻 (如圖 4)。

從以上原理介紹可知，XANES 區域的光譜將隨中心吸收原子的幾何對稱性 (包括鍵長、鍵角等)、氧化數及所鍵結原子之不同而呈現不同的吸收光譜特性，並且核心電子的吸收邊緣也隨吸收原

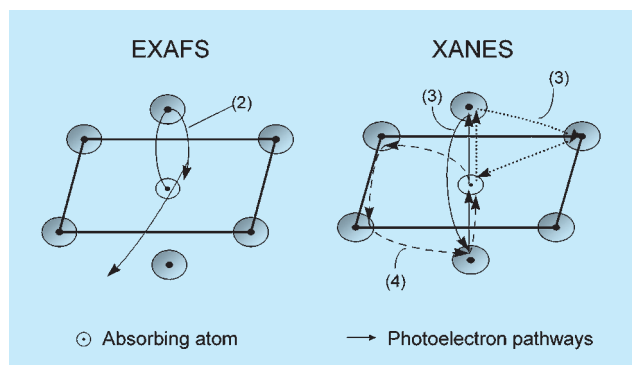


圖 4. EXAFS 之單一散射及 XANES 之多重散射示意圖。箭頭表光電子的行經路徑，而其中 (2) 為單一散射，(3) 及 (4) 則分別為雙重與三重散射路徑。

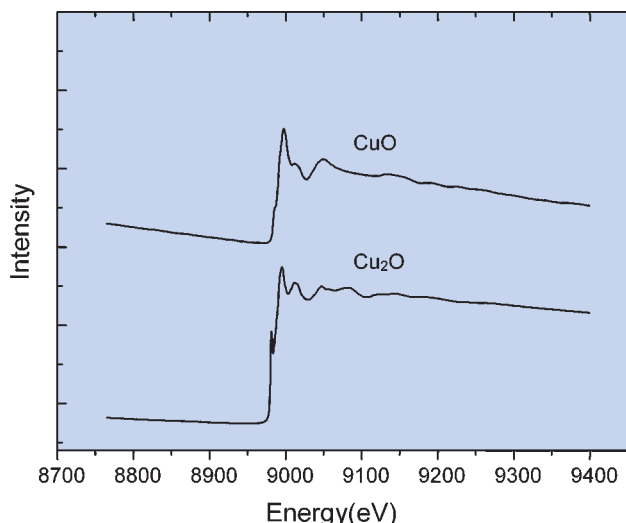


圖 5. 不同價數之 Cu 的 K 吸收邊緣吸收光譜圖。

子種類而異。故每一分子均具有特定的 X 光吸收光譜，如同每人均具有其特定之指紋。一般的情形是，正值氧化數（陽離子狀態）會使吸收邊緣位置向較高能量偏移，氧化數越高，偏移量越大。如圖 5 所示， $\text{Cu}_2\text{O}$  在吸收邊緣前端有一明顯吸收峰，而  $\text{CuO}$  則只見一不明顯肩吸收峰 (shoulder)，顯示  $\text{Cu}_2\text{O}$  與  $\text{CuO}$  中心 Cu 的局部結構 (local structure) 不相同。另外從  $\text{CuO}$  與  $\text{Cu}_2\text{O}$  吸收邊緣的不同能量，恰好表示出  $\text{Cu}^{2+}$  與  $\text{Cu}^{1+}$  之不同氧化價數。因此，若已知一標準物之陽離子價數，則可以比較待測樣品（須與標準樣品有相同配位環境）與標準物之吸收邊緣位置，而可判斷待測樣品的陽離子價數。

### 三、在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ( $x = 0 - 1$ ) 高溫超導體之應用<sup>(6)</sup>

以下之實驗均在台灣同步輻射中心之 6 m-HSGM 光束線執行。有關此光束線之設計及儀器設備，請參考已出版之相關文獻<sup>(1,2)</sup>。

#### 1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 之高溫超導體結構

$\text{Bi-2212}$  的結構如圖 6 所示。由圖中可以看出，整個晶格是由四個 Bi-O 層、四個 Sr-O 層、四個 Cu-O 層及兩個 Ca 層所組成。其中 Ca 層是夾在兩個 Cu-O 層之間。Cu-O 層的中心金屬 Cu 是五配

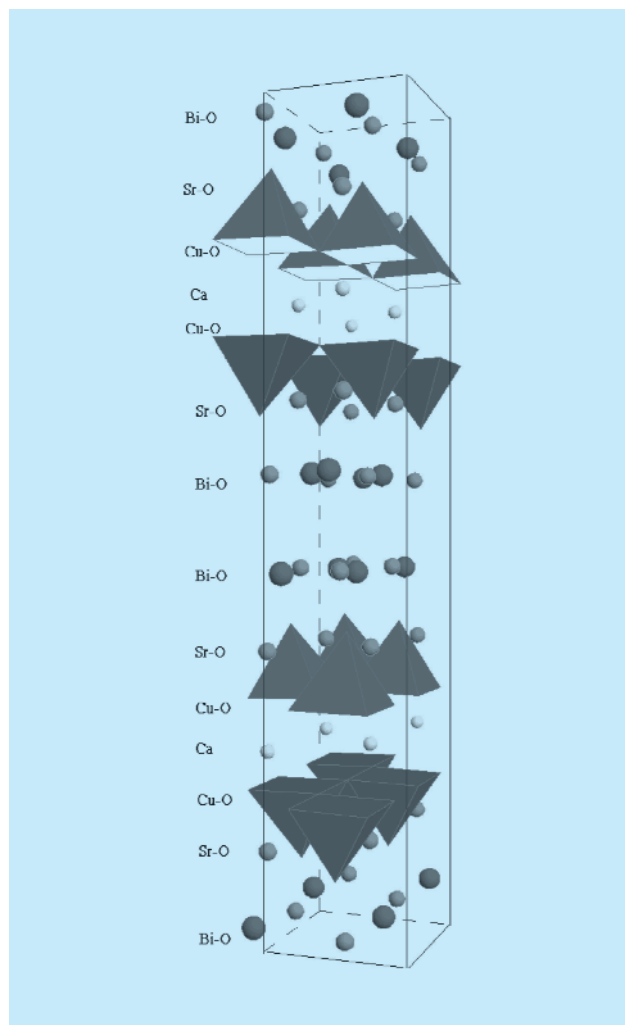


圖 6.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  單位晶格結構圖。

位的四角錐結構 (square pyramidal)，而 Bi-O 層的 Bi 則為六配位的八面體結構 (octahedral)，兩個 Bi-O 層間距大約為  $3.2 \text{ \AA}$ 。其平均結構屬於長方晶系 (orthorhombic) 之  $A2aa$  空間群 (space group)<sup>(7)</sup>，單位晶格之邊長約為  $a = 5.408(1) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.413(1) \text{ \AA}$  及  $c = 30.871(5) \text{ \AA}$ 。

經由在  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  化合物中化學摻雜  $\text{Y}^{3+}$  於  $\text{Ca}^{2+}$  之位置，則可以得到一系列之  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  樣品。此系列之超導轉變溫度  $T_c$  與摻雜量  $x$  之關係如圖 7 所示。由圖中可知於  $0 < x < 0.2$  時，摻雜量增加可使  $T_c$  增加，至  $x = 0.2$  為本系列化合物最高之  $T_c$ ，而當  $x > 0.2$  時， $T_c$  隨摻雜量之增加而降低。一般認為此種具鐘形 (bell

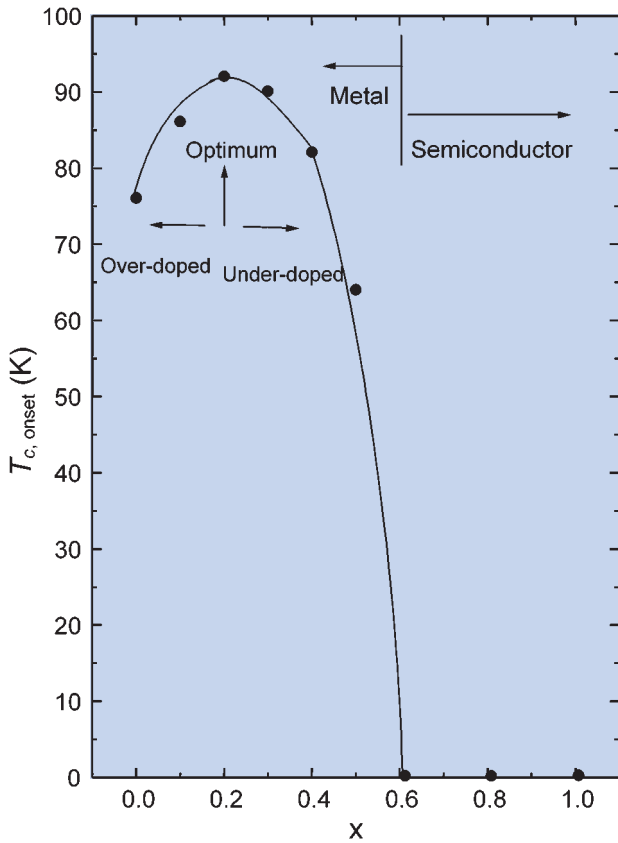


圖 7.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ )  $T_{c, \text{onset}}$  對  $x$  變化關係圖。

shape) 之  $T_c$  與  $x$  的變化與超導結構中 Cu-O 平面的電洞濃度有重要的依存性。

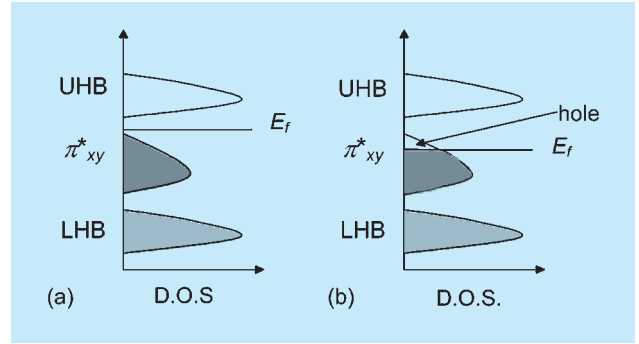


圖 8. 銅氧化合物超導體近費米能階之能量狀態密度 (density of states, DOS)。

## 2. X 光吸收近吸收邊緣結構

### (1) 銅氧化合物超導體近費米能階之電子結構

對於銅氧化合物之超導體而言，近費米能階 (Fermi level,  $E_f$ ) 的能帶主要為 O  $2p$  與 Cu  $3d_{x^2-y^2}$  之混成所貢獻，如圖 8 所示。圖中三個能帶由低到高分別為 lower Hubbard band (LHB)、 $\pi_{xy}^*$  與 upper Hubbard band (UHB)，其中 UHB 和 LHB 主要是由 Cu  $3d_{x^2-y^2}$  所貢獻，而  $\pi_{xy}^*$  則主要為 O  $2p$  所貢獻。

從晶場理論觀點來看，Cu-O 平面上主要之鍵結為 Cu  $3d_{x^2-y^2}$  與 O  $2p_{xy}$  軌域之作用，因而產生  $\sigma$  鍵結 (bonding) 及  $\sigma^*$  反鍵結 (antibonding) 能帶。對於 Cu  $3d^9$  而言，原本即有一電洞在 Cu 上，若再經由摻雜或由於光發射 (photoemission) 而增加一電洞

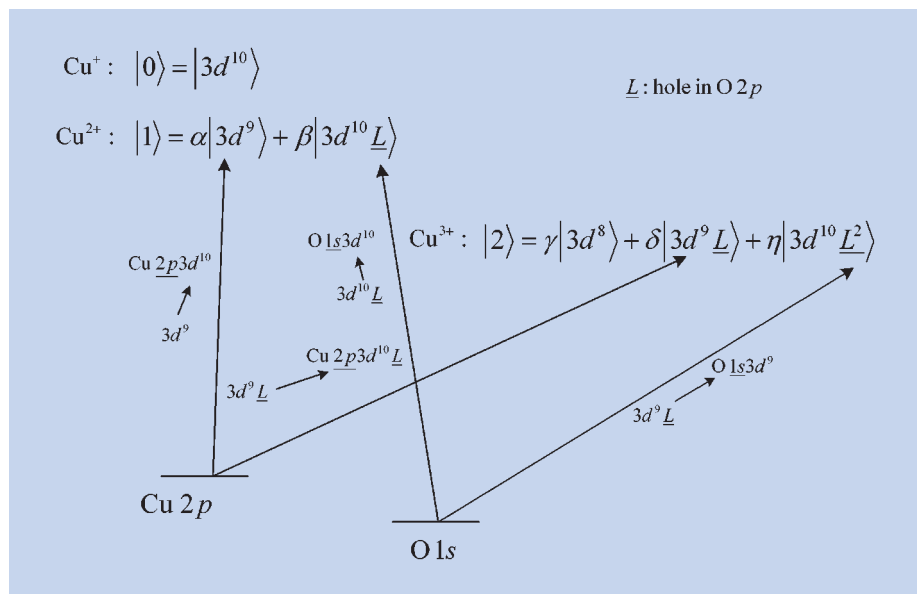


圖 9.  $\text{Cu}^{1+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{Cu}^{3+}$  電洞波函數示意圖。

時，在此 Cu 上的兩電洞將有額外的庫侖排斥力產生，故將  $3d_{x^2-y^2}$  鍵結之能帶分裂為 UHB 及 LHB<sup>(8)</sup>。

如圖 8(a) 所示，為未導入電洞時，電子填滿 LHB 和  $\pi_{xy}^*$  能帶，而 UHB 則未填入電子，因  $\pi_{xy}^*$  和 UHB 之間有能量間隙 (energy gap)，故此時樣品出現半導體或絕緣體的特性。而  $\pi_{xy}^*$  能帶即所謂的價帶 (valence band)，UHB 則為傳導帶 (conduction band)。若將電洞導入，則會於價帶產生電洞 (如圖 8(b) 所示)，此時可能將半導體或絕緣體轉變為 *p* 型超導體，因此 *p* 型超導的特性與費米能階附近之電洞濃度有極密切之關係。故利用 O *K* 吸收邊緣 (由 O 1*s* 到 O 2*p* 軌域之吸收) 和 Cu *L*<sub>III</sub> 吸收邊緣 (由 Cu 2*p*<sub>3/2</sub> 到 Cu 3*d* 軌域之吸收) 之 X 光吸收光譜，將可瞭解超導體中電洞之分布情形。

為便於討論，將建立如圖 9 所示之模型<sup>(8)</sup>。對於一價之銅氧化合物 (例如 Cu<sub>2</sub>O)，由於其 Cu<sup>1+</sup> 之電子組態為  $3d^{10}$ ，顯示 *d* 軌域已填滿，亦即無電洞。所以原則上可以視為是 0 個電洞之波函數，因此以  $|0\rangle = |3d^{10}\rangle$  表之。對於兩價之銅氧化合物 (例如 CuO、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>)，因為 Cu<sup>2+</sup> 之電子組態為  $3d^9$ ，*d* 軌域尚可再接受一個電子，因此可視為具有一個電洞之波函數，以  $|1\rangle = \alpha|3d^9\rangle + \beta|3d^{10}\underline{L}\rangle$  表之。其中  $\underline{L}$  表一個電洞是在 O 2*p* 軌域， $\alpha$ 、 $\beta$  則視 Cu 及 O 軌域之混成而定。依此類推，對於三價銅氧化合物 (例如 NaCuO<sub>2</sub>) 以具有兩個電洞之波函數  $|2\rangle = \gamma|3d^8\rangle + \delta|3d^9\underline{L}\rangle + \eta|3d^{10}\underline{L}^2\rangle$  表之，其中  $\gamma$  表有兩個電洞在 Cu 上之係數， $\delta$  表一電洞在 Cu 另一在 O 之係數，而  $\eta$  則為兩電洞均在 O 上之係數。以 Cu<sup>2+</sup> (即一個電洞) 為例，當激發 O 1*s* 的核心電子時，根據選擇律 (selection rule)，該電子可躍遷至 O 的 2*p* 軌域，因此可以  $3d^{10}\underline{L}$  O  $1s\ 3d^{10}$  表示在 O 的 1*s* 軌域產生一個電洞，並且此被激發之電子躍遷至由 O 的 2*p* 及 Cu 的 3*d* 共價混成的 UHB。若是激發 Cu 2*p* 的核心電子，則以  $3d^9$  Cu  $2p\ 3d^{10}$  表示在 Cu 的 2*p* 軌域產生一個電洞，並且被激發電子躍遷至 UHB 中 Cu 的 3*d* 軌域。

若是 Cu<sup>3+</sup> (即二個電洞)，則對於 O *K* 吸收邊緣吸收光譜應有  $3d^9\underline{L}$  O  $1s\ 3d^9$  及  $3d^{10}\underline{L}^2$  O  $1s\ 3d^{10}\underline{L}$  兩種可能。對於第二種情形，由於在 O 上同時出現兩個電洞，將產生很強的庫侖排斥力，因

而可以預期其  $\eta$  值將很小，而導致只能看到  $3d^9\underline{L}$  O  $1s\ 3d^9$  的躍遷。對於 Cu *L*<sub>III</sub> 吸收邊緣而言，應有  $3d^8$  Cu  $2p\ 3d^9$  與  $3d^9\underline{L}$  Cu  $2p\ 3d^{10}\underline{L}$  的躍遷。同理，對於第一種情形，由於在 Cu 上產生兩個電洞所增加的排斥能量，會使此躍遷往較高能量偏移，並且其係數  $\gamma$  值將很小，而且兩個電洞所導致的多重分裂將使吸收峰變寬廣 (broad)，所以只能看到  $3d^9\underline{L}$  Cu  $2p\ 3d^{10}\underline{L}$ 。

對於本研究所合成之系列化合物 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>(Ca<sub>*x*</sub>Y<sub>1-*x*</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>8+ $\delta$</sub>  (*x* = 0 - 1.0) 可視為從 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>8+ $\delta$</sub>  藉由 Ca<sup>2+</sup> 取代 Y<sup>3+</sup>，而做電洞之摻

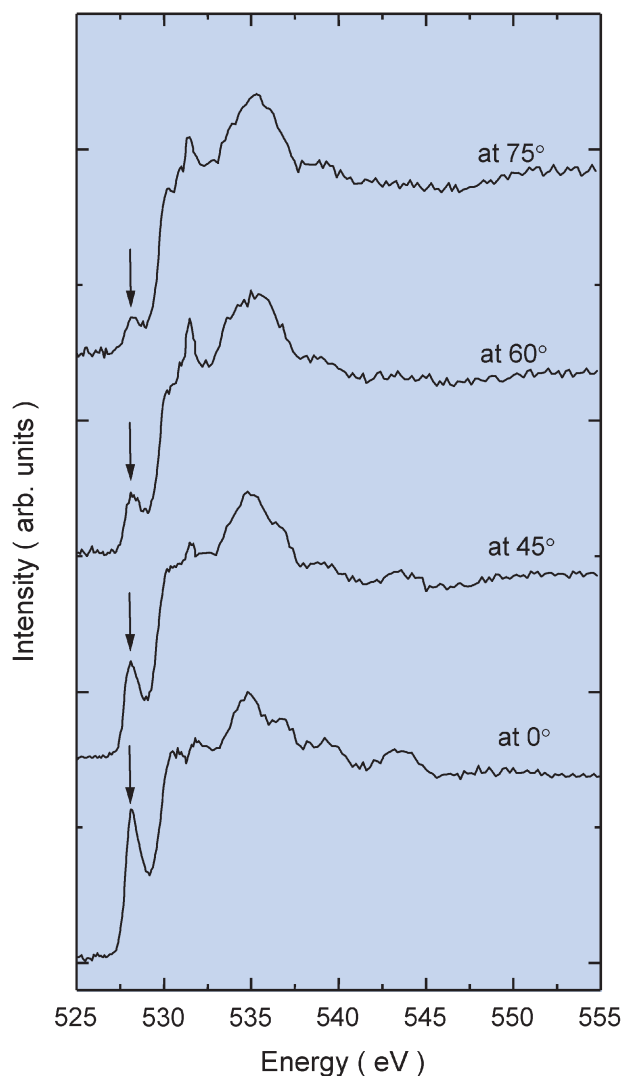


圖 10. Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+ $\delta$</sub>  單晶之 O *K* 吸收邊緣吸收光譜圖，0° 表示極化之同步輻射光 (*E*) 平行 *ab* 面。

雜，故將以  $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{Cu}^{3+}$  之電洞函數來考慮光譜之躍遷。

## (2) O K 吸收邊緣吸收光譜

圖 10 為  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  單晶之 O K 吸收邊緣吸收光譜圖。0° 表示極化之同步輻射光 ( $E$ ) 平行  $ab$  面。由圖可看出，在 528.4 eV (如圖 10 箭號所示) 有一明顯之吸收峰，而當同步輻射光逐漸與  $ab$  面垂直時 (由 45° 75°)，此吸收峰之強度亦隨之減弱。根據 Fink<sup>(9)</sup> 及 Bianconi<sup>(10)</sup> 等人的研究顯示，此吸收峰主要是  $3d^9L \rightarrow O 1s 3d^9$  之躍遷。而從  $E \parallel ab$  面時有最大吸收強度，至  $E \perp ab$  面時強度逐漸減弱，顯見此躍遷主要是  $O 1s \rightarrow O 2p_{xy}$ 。由於此躍遷主要是因為  $\text{Cu}^{3+}$  (即  $|2\rangle$ ) 的部份，因此由此吸收峰之強度將可作為判斷 Cu-O 平面上電洞濃度多

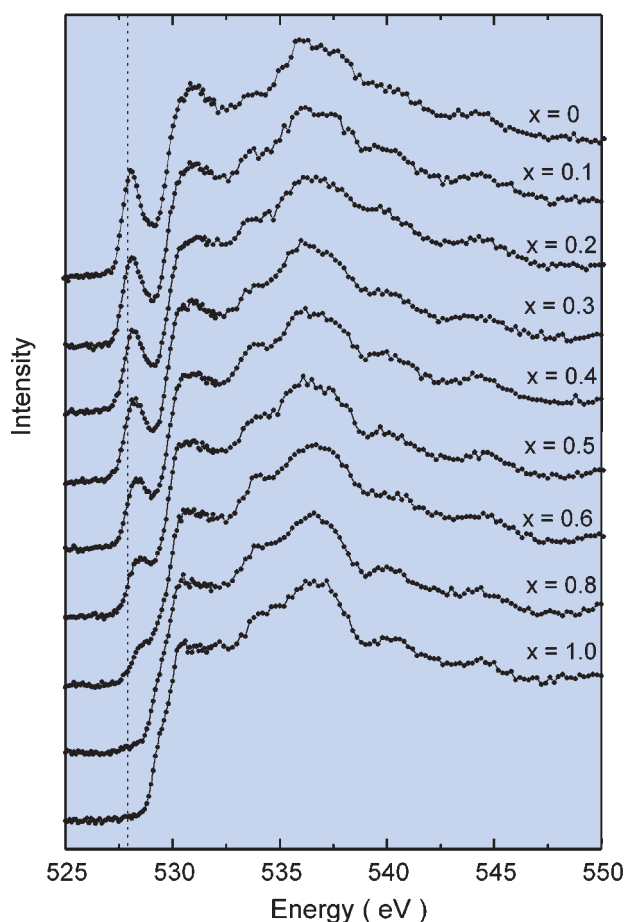


圖 11.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) 粉末樣品之 O K 吸收邊緣吸收光譜圖。

寡之依據。另外在距此吸收約 1.4 eV 處，應有  $3d^{10}L \rightarrow O 1s 3d^{10}$  之吸收，但因其強度較弱，且受左右兩邊均有較強吸收峰之影響，因此在光譜圖上並無法看出。但 Saini 等人<sup>(9)</sup> 比較高溫及低溫下之相同光譜，證實此處確實有一吸收峰存在。

如圖 11 所示為  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) 粉末之 O K 吸收邊緣吸收光譜圖。由圖可看出，隨著  $\text{Y}^{3+}$  之摻雜於  $\text{Ca}^{2+}$  之位置，此吸收峰 (如圖 11 箭號所示) 強度亦隨  $\text{Y}^{3+}$  含量之增加而減弱至  $x = 0.8$ ，並且有往高能量偏移之趨勢。顯示 Cu-O 平面上的電洞濃度隨著  $\text{Y}^{3+}$  之摻雜量增加而減少，而且費米能階亦隨之上升。因此從  $x = 0$  到  $x = 0.6$ ，對於  $O 1s$  躍遷至  $O 2p_{xy}$  空軌域所需能量將隨之增加，故吸收峰往高能量偏移。

由高斯函數配適所得之  $3d^9L \rightarrow O 1s 3d^9$  吸收峰面積，以及位置與摻雜量  $x$  之關係，分別如圖

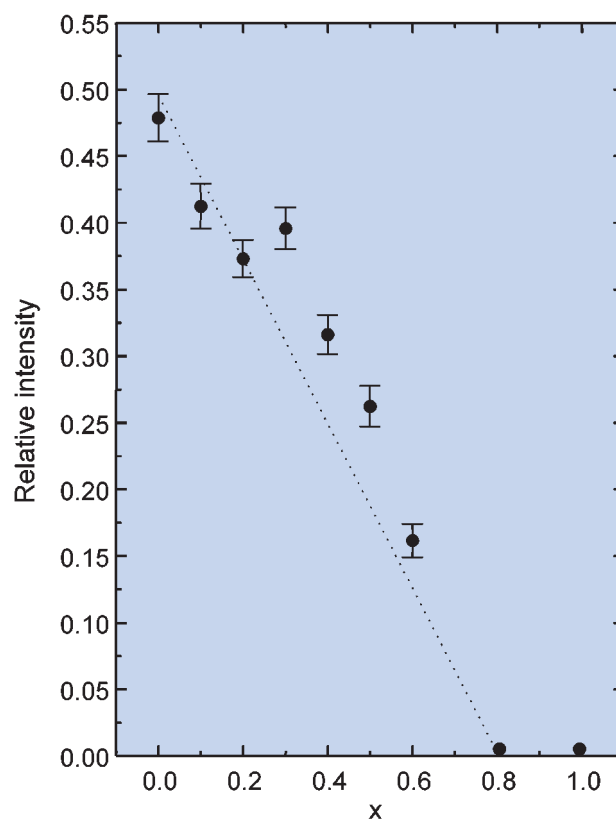


圖 12.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) 系列樣品中  $3d^9L \rightarrow O 1s 3d^9$  之吸收峰相對面積與摻雜量  $x$  之關係圖。

12 與 13 所示。由圖 12 可知，Cu-O 平面上電洞濃度隨  $Y^{3+}$  之摻雜量增加而減少，因此藉由  $Y^{3+}$  之摻雜，將可控制 Cu-O 平面上電洞之濃度，而將  $Bi_2Sr_2(Ca_xY_{1-x})Cu_2O_{8+\delta}$  系列化合物從超導體轉變為半導體及絕緣體。此外由  $3d^9L$  O  $1s3d^9$  之吸收峰位置與摻雜量  $x$  之關係圖可看出，隨著電洞濃度減少，導致費米能階上升，因而  $3d^9L$  O  $1s3d^9$  吸收峰往高能量偏移。

### (3) Cu $L_{III}$ 吸收邊緣之 X 光吸收光譜

如圖 14 所示為  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  單晶之 Cu  $L_{III}$  吸收邊緣吸收光譜圖。同上節所述， $0^\circ$  表示入射光之  $E \parallel ab$  平面，由圖可看出約在 931.4 eV 有一很強之吸收峰，在其右邊並有一肩吸收峰。當入射光漸與  $ab$  平面垂直時，此主吸收峰逐漸減弱。而根據 Fink<sup>(9)</sup> 及 Bianconi<sup>(10)</sup> 等人研究顯示，此主吸收峰主要為  $3d^9$  Cu  $2p3d^{10}$  之躍遷，並且從其強度隨入射光與晶面夾角而減弱，可以看出此躍遷主要是至

Cu  $3d_{x^2-y^2}$  之能態，至於其旁之肩吸收峰則為  $3d^9L$  Cu  $2p3d^{10}L$  之躍遷。而在  $75^\circ$  時，可以發現 936.5 eV 有很明顯之吸收，此乃由於  $2p$  ed 之吸收， $\epsilon$  表在連續能態 (continuum state)<sup>(10)</sup>。由於  $3d^9L$  Cu  $2p3d^{10}L$  為  $Cu^{3+}$  (即  $|2\rangle$ ) 之貢獻，故此吸收峰之強度將可作為 Cu-O 平面上電洞濃度之指標。從圖 15 可知，Cu 上之電洞濃度隨著  $Y^{3+}$  之摻雜而減小，此結果與 O K 吸收邊緣所得之趨勢相吻合。

## 四、結論

綜合以上結果，可得如圖 16 所示之結果。此結果顯示：(1)  $CuO_5$  局部結構隨  $Y^{3+}$  之摻雜而改變，因而使 Cu-O 平面之電洞濃度發生變化，此效應促使  $Bi_2Sr_2(Ca_{1-x}Y_x)Cu_2O_{8+\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) 系列化合物從超導體 ( $x = 0 - 0.5$ ) 轉變為半導體。(2) 在電洞濃度為過度摻雜區裡 ( $x = 0 - 0.2$ )， $T_c$  隨著摻雜量

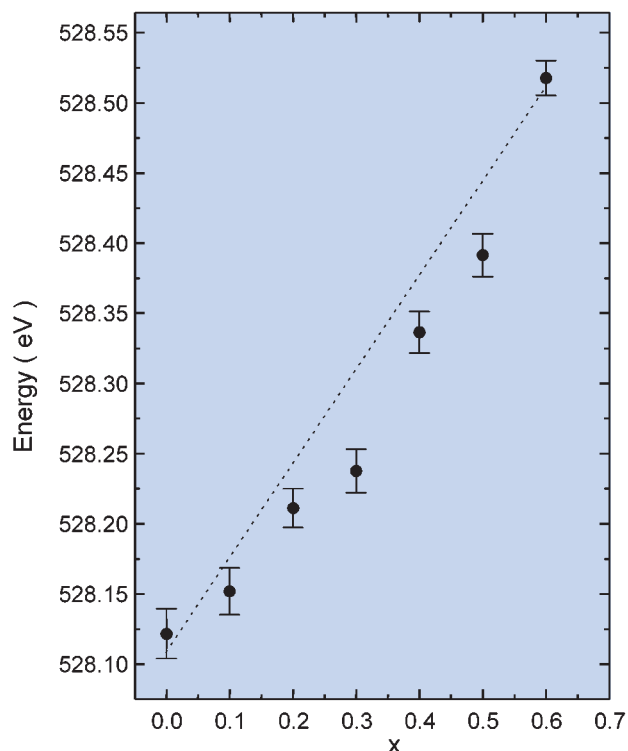


圖 13.  $Bi_2Sr_2(Ca_{1-x}Y_x)Cu_2O_{8+\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) 系列樣品中  $3d^9L$  O  $1s3d^9$  之吸收峰位置與摻雜量  $x$  之關係圖。

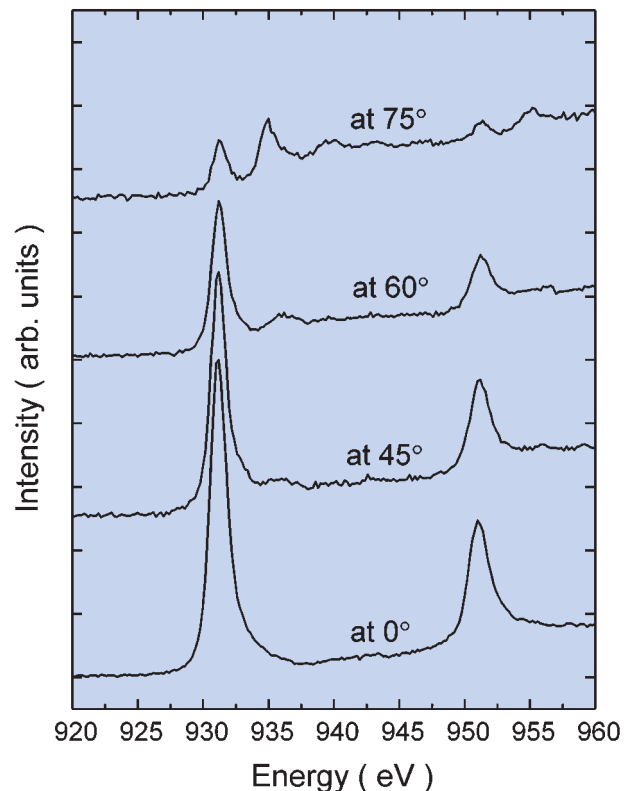


圖 14.  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  單晶之 Cu  $L_{III}$  吸收邊緣吸收光譜圖， $0^\circ$  表示極化之同步輻射光 ( $E$ ) 平行  $ab$  面。



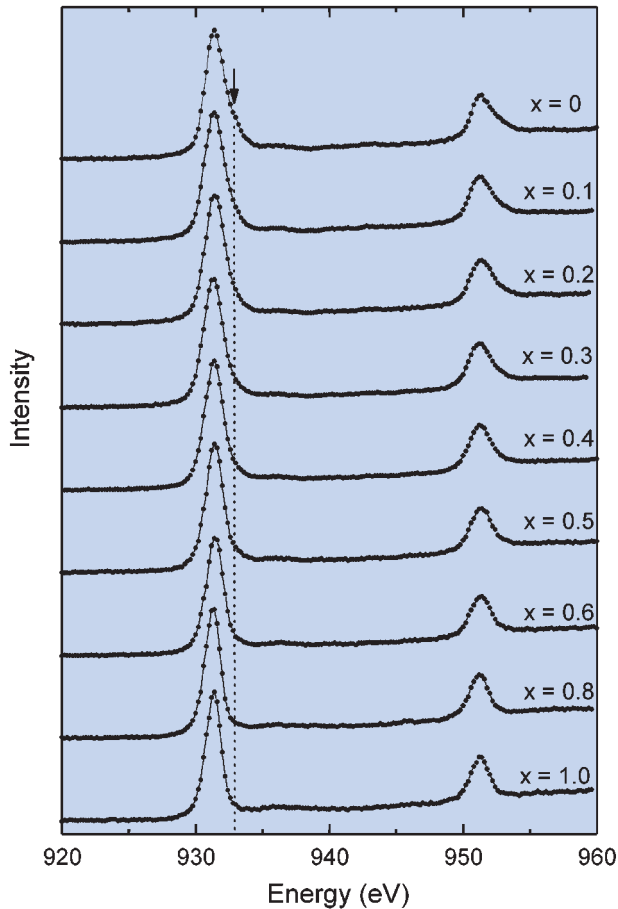


圖 15.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) 系列樣品之  $\text{Cu } L_{\text{III}}$  吸收邊緣吸收光譜圖，箭號表肩吸收峰。

增加而提升。當摻雜量達一最適值時 ( $x = 0.2$ )，電洞濃度亦達一最適值，此時  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) 系列化合物有一最高之  $T_c$ ，超過此區域之摻雜即進入低度摻雜區，此時  $T_c$  隨著摻雜量之增加而遞減至零。此外，以上之結果，與我們在  $\text{Cu } K$  吸收邊緣的 EXAFS 的實驗結果亦相吻合<sup>(6,11)</sup>。

## 誌謝

感謝同步輻射中心在儀器設備上的協助，以及張凌雲先生、李志甫博士在實驗上的幫忙。

## 參考文獻

1. 陳錦明, 科儀新知, **16** (2), 50 (1994).
2. 李志甫, 化學, **53**, 280 (1995).
3. M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, New York: Academic Press, 532 (1978).

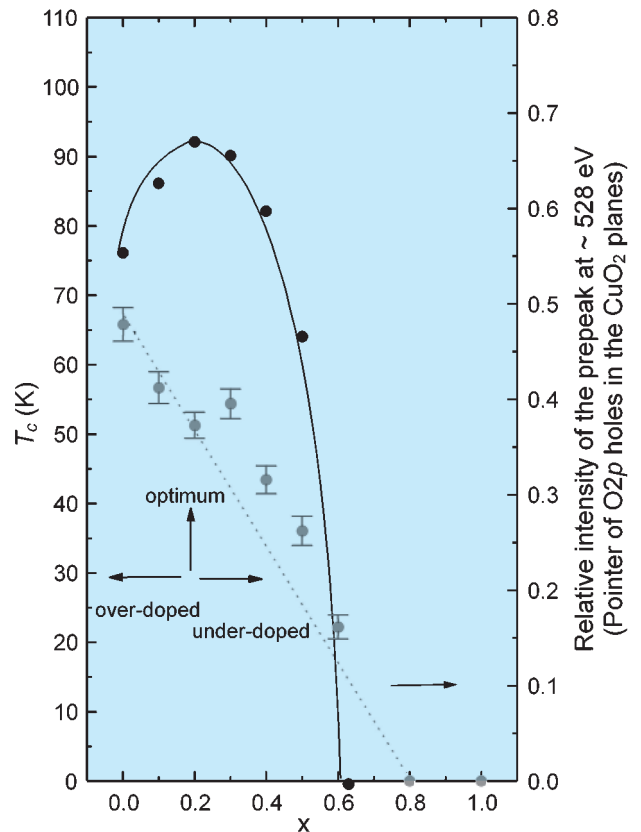


圖 16.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) 系列樣品之  $T_c$ 、 $\text{Cu-O}$  平面之電洞濃度及摻雜量  $x$  之關係圖，圖中虛線表電洞濃度（由  $O K$  吸收邊緣所得）變化之趨勢，其值為圖中右方之縱座標，而左方之縱座標表  $T_c$  值，其變化趨勢如圖中實線所示。

4. A. Bianconi, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, ed. by D. C. Koningsberger and R. Prins, New York: John Wiley & Sons, 573 (1988).
5. E. A. Stern, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, ed. by D. C. Koningsberger and R. Prins, New York: John Wiley & Sons, 3 (1988).
6. 許益瑞, 國立台灣大學化學研究所碩士論文 (1998).
7. J. Gopalakrishnan, *Chemistry of High Temperature Superconductors*, ed. by C. N. R. Rao, Singapore: World Scientific, 156 (1991).
8. J. Fink, N. Nuker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander, and M. Knupfer, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **66**, 395 (1994).
9. N. L. Saini, D. S.-L. Law, P. Pudney, K. B. Garg, A. A. Menovskiy, and J. J. M. Franse, *Phys. Rev. B*, **52**, 6219 (1995).
10. A. Bianconi, S. D. Longa, C. Li, M. Pompa, A. Congiu-Castellano, D. Udron, A. M. Flank, and P. Lararde, *Phys. Rev. B*, **44**, 10126 (1991).
11. I. J. Hsu, R. S. Liu, J. M. Chen, R. G. Liu, L. Y. Jang, J. F. Lee, and K. D. M. Harris, *Chem. Mater.*, **12**, 1115 (2000).