


國立交通大學
電子物理系
碩士論文

以飛秒光譜探測系統研究釷錳氧薄膜
之電子、聲子與自旋的超快動力學行為

**Ultrafast Dynamics of Electron, Phonon and
Spin in YMnO_3 Thin Films Probed by
Femtosecond Spectroscopy**



研究生：李彥宇

指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十八年一月

以飛秒光譜探測系統研究釷錳氧薄膜
之電子、聲子與自旋的超快動力學行為

**Ultrafast Dynamics of Electron, Phonon and
Spin in YMnO₃ Thin Films Probed by
Femtosecond Spectroscopy**

研究生：李彥宇

Student：Yan-Yu Lee

指導教授：吳光雄

Advisor：Kaung-Hsiung Wu



A Thesis
Submitted to Institute of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Electrophysics

January 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年一月

以飛秒光譜探測系統研究鈮錳氧薄膜 之電子、聲子與自旋的超快動力學行為

研究生：李彥宇

指導教授：吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理學系碩士班

中文摘要

在稀土族錳氧化物材料中，因為其具有磁電效應而使得此類材料相當的有趣，而磁電效應與材料中的電子、聲子與自旋的行為有相當密切地關係。在此類材料中鈮錳氧化物因為鈮離子不具有 4f 軌域的電子，所以其磁性完全由錳離子所貢獻，所以鈮錳氧化物提供了一個相對乾淨的環境來研究此類材料。而本研究係使用脈衝雷射蒸鍍系統分別在 MgO(111)、MgO(100)與 NGO(001)基板上成長六方晶系或正交晶系之鈮錳氧薄膜，並以 X 光繞射、X 光吸收光譜、磁化率等量測確定樣品的晶格結構、電子結構、與磁性行為，並藉由飛秒雷射激發-探測系統研究鈮錳氧薄膜，來分析電子、聲子與自旋間耦合的行為。

Ultrafast Dynamics of Electron, Phonon and Spin in YMnO₃ Thin Films Probed by Femtosecond Spectroscopy

Student : Yen-Yu Lee

Adviser : Kaung-Hsiung Wu

Abstract

In RMnO₃ compounds, because of its magnetoelectric effect these compounds are much interesting. Magnetoelectric effect have relations with the couplings of electron, phonon and spin. In these compounds, YMnO₃ with no 4f spin electrons makes its magnetism contributed only by Mn³⁺ ions, so YMnO₃ supplies a relatively clarifying environment to study these compounds. In this thesis, YMnO₃ thin films were prepared on MgO(111), MgO(100) and NGO(001) substrates with hexagonal or orthogonal phases. The basic characterizations of these thin films, include the crystal structure, electric structure and magnetic properties were measured by X-ray diffraction, X-ray absorption spectrum and magnetization, respectively. Moreover, the YMnO₃ thin films were measured by femtosecond pump-probe system to analysis the couplings of electron, phonon and spin.

致 謝

終於到了打致謝的時候了，在交大的期間，讓我成長了許多，不論是課業或者是處事上，真的學到了不少，交大真的是個很好的學校。感謝吳光雄老師給我的指導讓我有機會完成這個碩士學位，另外也感謝莊振益、溫增明、林俊源與羅志偉等老師的教導，使的我的論文更加完整。感謝志昌學長、裕仁學長、訓全學長、宗漢學長等在我遇到困難時所給的幫助，沒有你們的幫忙，這本論文是無法完成的。還有我的好同學們，怡君、邵英、家治、竣揚、宗祐、士豪等跟你們一起做實驗，一起吃吃喝喝，一起嘻嘻哈哈真的是很珍貴的記憶，我一輩子也不想忘記，還有可愛的學弟妹們，家權、書瑩、宣毅、書楷、東穎、佩如、宗叡等實驗室有你們更加熱鬧了，尤其是家權跟佩如在調雷射跟 M-T 量測上給我的幫助真的太大了，你們真是太可愛了。還有得另外感謝一個人，李俊傑同學，沒有你這半年我不知道該如何度過，誠摯得感謝所有幫助過我的人。

最後得感謝我的家人，感謝家人在我最無助的時候所給的鼓勵與幫助，感謝你們的體諒，你們是我往前最大的助力，沒有你們我是無法完成學業的，這一切都是你們所給的。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
第一章 緒論	1
1-1 簡介	1
1-2 研究動機	2
第二章 鈮錳氧化物簡介、製備與基本特性量測	4
2-1 鈮錳氧化物簡介	4
2-1-1 Hexagonal相 YMnO_3	5
2-1-2 Orthorhombic相 YMnO_3	8
2-2 YMnO_3 薄膜製備	13
2-2-1 晶格匹配分析	13
2-2-2 薄膜製程分析	15
2-3 薄膜特性量測	18
2-3-1 X-Ray 繞射	18
2-3-2 Φ scan	23

2-3-3	X 光吸收光譜近邊緣結構	25
2-3-4	磁化率的量測	31
第三章	飛秒雷射激發-探測量測系統	36
3-1	激發-探測量測原理	36
3-2	激發-探測系統	32
3-3	低溫系統	41
3-4	激發-探測量測實驗的時間延遲零點定位	42
3-5	激發-探測量測實驗方法與步驟	43
第四章	實驗結果與討論	46
4-1	激發-探測實驗結果	46
4-2	$\Delta R/R$ 訊號分析	50
4-3	結果與討論	54
4-3-1	h-YMO	54
4-3-2	o-YMO	66
第五章	結論與未來工作	71
5-1	結論	71
5-2	未來工作	72
	參考文獻	73

圖 目 錄

圖 2-1-1	稀土族離子半徑大小與其所存在的晶系結構	1
圖 2-1-2	六方晶系結構與正交晶系結構	5
圖 2-1-1-1	h-YMO 鐵電相與順電相的結構圖	5
圖 2-1-1-2	h-YMO(00 <i>l</i>)/YSZ(111)磁化率 χ 與其倒數對溫度的變化	6
圖 2-1-1-3	h-YMO 單晶 χ 與其倒數隨溫度的變化	7
圖 2-1-2-1	0-RMnO ₃ 相變化與不同稀土離子半徑的關係圖	9
圖 2-1-2-2	(a)不相稱結構示意圖(b)相稱結構示意圖	9
圖 2-1-2-3	氧原子連結過渡金屬離子 M1 及 M2 模型	10
圖 2-1-2-4	(a)Mn-O-Mn 結構 (b)雙交換作用下氧離子的位移	11
圖 2-1-2-5	由不同 z 字鏈產生的極化方向 (a)E-type 相稱結構(如HoMnO ₃) (b)正弦不相稱結構(YMnO ₃)	12
圖 2-2-2-1	雷射鍍膜系統裝置示意圖	16
圖 2-2-2-2	h-YMO/MgO(111)對不同溫度的 XRD 圖	17
圖 2-2-2-3	h-YMO/MgO(111)對不同氧壓的 XRD 圖	17
圖 2-3-1-1	h-YMO/MgO(100)對不同溫度的 XRD 圖	19
圖 2-3-1-2	h-YMO/MgO(100)對不同氧壓的 XRD 圖	19

圖 2-3-1-3	O-YMO/NGO(001)對不同溫度的 XRD 圖	20
圖 2-3-1-4	O-YMO/NGO(001)對不同氧壓的 XRD 圖	20
圖 2-3-1-5	最佳成長的 h-YMO(00 ℓ)分別在(左)MgO(111) (右)MgO(100)	21
圖 2-3-1-6	最佳成長的 O-YMO(00 ℓ)/NGO(001)	22
圖 2-3-2-1	h-YMO/MgO(111) Φ scan 量測的結果	23
圖 2-3-2-2	h-YMO/MgO(100) Φ scan 量測的結果	23
圖 2-3-2-3	h-YMO 成長在 MgO(100)上的示意圖	24
圖 2-3-3-1	X 光螢光產率原理圖	26
圖 2-3-3-2	Mn ³⁺ 離子分別對 (A)h-YMO與 (B)O-YMO d軌域 的分裂情形	27
圖 2-3-3-3	Mn L-edge 光譜之比較	27
圖 2-3-3-4	h-YMO Mn L-edge XAS 光譜與理論比較	28
圖 2-3-3-5	h-RMnO ₃ 與o-RMnO ₃ 極性相依的XAS光譜(a) Mn L _{2,3} -edge (b) O K-edge	28
圖 2-3-3-6	h-YMnO ₃ /MgO(111) O K-edge XAS極性相依的光 譜	29
圖 2-3-3-7	h-YMO 單晶 O K-edge XAS 極性相依的光譜	30
圖 2-3-4-1	H=300 Oe 時 h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)的磁化量 M	

	與其倒數對溫度變化圖	32
圖 2-3-4-2	H=500 Oe 時 h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)的磁化量 M 與其倒數對溫度變化圖	32
圖 2-3-4-3	H=300 Oe 時 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的磁化量 M 與其倒數對溫度變化圖	33
圖 2-3-4-4	H=500 Oe 時 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的磁化量 M 與其倒數對溫度變化圖	34
圖 2-3-4-5	O-YMO/NGO 的 M-T 圖	35
圖 2-3-4-6	O-YMO(00 ℓ)/STO(001) 的 M-T 圖	35
圖 3-1-1	激發-探測實驗原理示意圖	37
圖 3-1-2	激發-探測系統	38
圖 4-1-1	h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)在不同溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	47
圖 4-1-2	h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)在不同溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	48
圖 4-1-3	O-YMO(00 ℓ)/NGO(001)在不同溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	49
圖 4-2-1	Strain pulse 在薄膜內傳遞的情形	51
圖 4-2-2	h-YMO 在適配步驟一時適配結果示意圖	52

圖 4-2-3	h-YMO 在適配步驟二時適配結果示意圖	52
圖 4-2-4	三個分量的消失與出現	53
圖 4-3-1-1	h-YMO/MgO(111)與 h-YMO/MgO(100)的振盪週期 τ_p 與失相(dephasing)時間 τ_d 隨溫度變化圖	54
圖 4-3-1-2	LuMnO ₃ 的(a)振盪週期與聲速 (b)失相時間 隨 溫度的關係	55
圖 4-3-1-3	h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)的慢分量弛緩時間	58
圖 4-3-1-4	h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)的慢分量振幅大小	58
圖 4-3-1-5	h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的慢分量弛緩時間	59
圖 4-3-1-6	h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的慢分量振幅大小	59
圖 4-3-1-7	h-YMO 的比熱	60
圖 4-3-1-8	h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)與 b 值隨溫度的關係	61
圖 4-3-1-9	h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)與 b 值隨溫度的關係	61
圖 4-3-1-10	h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)的快分量振幅	63
圖 4-3-1-11	h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)的快分量弛緩時間	63
圖 4-3-1-12	h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的快分量振幅	64
圖 4-3-1-13	h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的快分量弛緩時間	64
圖 4-3-2-1	0-YMO 的 A 分量弛緩時間隨溫度變化	66
圖 4-3-2-2	0-YMO 的 A 分量振幅大小隨溫度變化	66

圖 4-3-2-3	0-YMO 多晶的比熱	67
圖 4-3-2-4	τ_1 與 Cs 的比較	68
圖 4-3-2-5	B 分量的振幅與弛緩時間	69



第一章

緒論

1-1 簡介

所謂強關聯電子系統，指的是電子、聲子，自旋等的自由度之間有複雜的關連性，因為這些關聯性，使得這類型的材料有很豐富的物理現象，例如高溫超導體(HTSC)的發現與研究[1]，龐磁阻(CMR)材料隨著不同摻雜而有豐富的相變化等[2]，而多鐵材料亦是強關聯系統中的一員，其磁、電的物理特性都與這些自由度間強烈的關聯性息息相關。

多鐵材料指的是同時具有磁性與電性有序的性質，如鐵電性(ferroelectricity)、鐵磁性(ferromagnetism)、鐵彈性(ferroelasticity)……等等。更有趣的是在這類物質上具有磁電效應(magnetoelectric effect)，Pierre Curie首先在1880年提出了磁電效應：外加磁場可改變物質的極化率(polarization)，外加電場可改變物質的磁化率(susceptibility)。這樣的特性可以被用來製成磁電元件與磁光元件等。

在凝態物理中，超快光譜學(ultrafast optical spectroscopy)已經被用來研究半導體的電子動力學(dynamics of electrons)包括電子電子散射、電子聲子散射等[3][4]，同樣的方法也被用在金屬與

高溫超導等方面[5][6]。藉由超快雷射激發-探測實驗(Pump-Probe experiment)，能夠利用反應時間尺度的差異，在時間上直接解析載子的電荷、軌道、自旋、以及晶格等自由度間的耦合情形，例如在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3$)材料中，電子與聲子、電子自旋與晶格間的耦合情形，都能夠利用超快雷射激發-探測實驗解析出來[7][8]。透過激發-探測技術，亦能觀察到在具有電荷有序排列(charge and orbital ordering)的材料中，絕緣-導體相變隨時間之演變[9][10]。

1-2 研究動機

稀土族錳氧化物(rare-earth manganites, RMnO_3)多鐵材料因為其間複雜的電子、聲子、自旋自由度間的耦合，使得此類材料同時具有磁與鐵電等性質，而 YMnO_3 同時具有鐵電(ferroelectric, FE)與反鐵磁(antiferromagnetic, AFM)相變，這些行為跟電子、聲子、自旋之間的耦合息息相關，同時也因為它並沒有4f軌域的電子，使得此化合物的磁性只來自於 Mn^{3+} 離子的貢獻，因而我們可以直接研究 Mn^{3+} 離子在此類材料的行為。所以我們利用超快雷射激發-探測技術來解析 YMnO_3 中電子、聲子、自旋間的耦合行為，進而研究自旋在此類材料中隨溫度變化的動力行為。

在本篇論文中，第二章將介紹如何使用脈衝雷射蒸鍍法(Pulsed Laser Deposition, PLD)分別在不同基板上分別成長正交晶系(orthorhombic)與六方晶系(hexagonal)的YMO薄膜，並分別量測其基本特性，包括利用X-ray 繞射及 Φ -scan 來分析薄膜的晶格結構，利用同步輻射X光近邊緣吸收光譜(X-Ray absorption near edge structure, XANES)來確定薄膜品質，利用超導量子干涉儀(SQUID)來了解薄膜磁性與溫度的關係。第三章將介紹詳細的飛秒光譜系統架設、原理與實驗方法。第四章則討論飛秒雷射激發-探測實驗的結果與分析和討論。第五章為結論與未來工作展望。



第二章

鈮錳氧化物簡介、製備與基本特性量測

2-1 鈮錳氧化物簡介

稀土錳氧化物($RMnO_3$, $R = \text{rear earth with smaller ionic size and Y}$) 如圖 2-1-1 [11], 具有兩種不同的自然結構, 對於 $R = \text{La-Dy}$ 具有正交結構的與 $R = \text{Ho, Lu, Y, Sc}$ 等的六方晶系結構。而 $R=Y$ 正好位在兩個晶系的交界附近, 使得雖然 YMO 的自然結構為六方晶系, 但也可以在高溫高壓下, 製成正交晶系的結構[12][13]。也可以利用基板的應力, 而分別成長出兩個相的薄膜[14-17]。

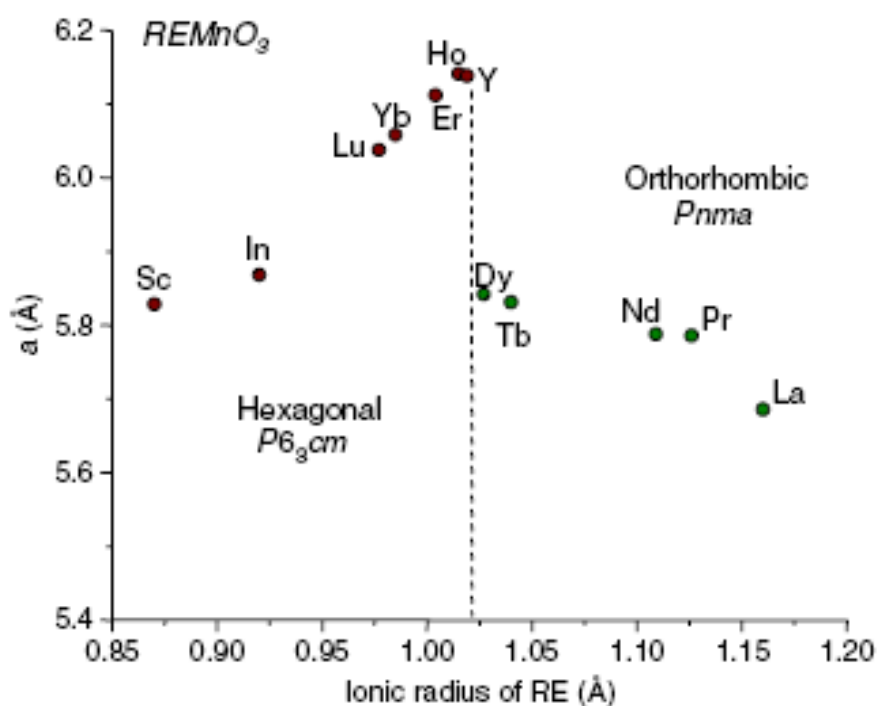


圖 2-1-1 稀土族離子半徑大小與其所存在的晶系結構[11]

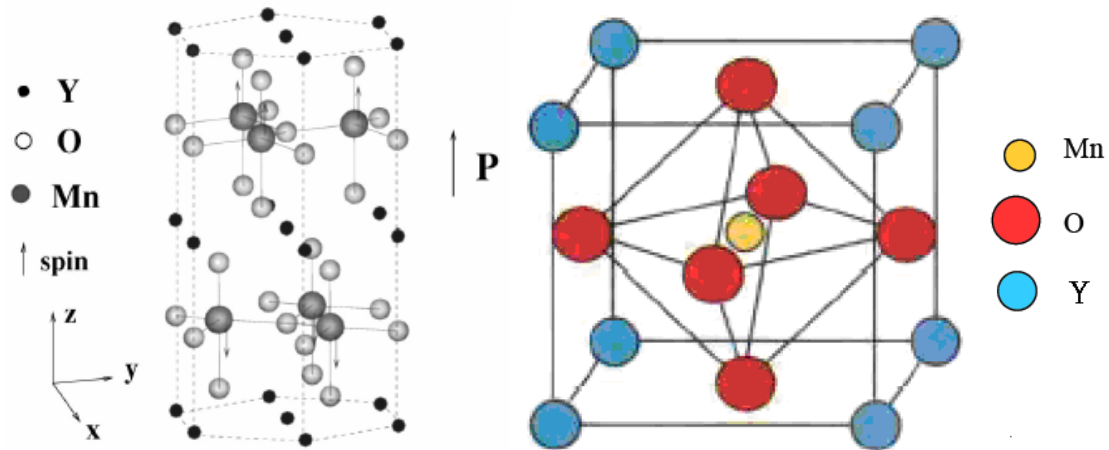


圖2-1-2 左圖：六方晶系(hexagonal)結構[18]；右圖：正交晶系(orthorhombic)結構[19]

2-1-1 Hexagonal 相 YMnO_3

h-YMO 具有很高的鐵電相變溫度 $T_c \sim 910 \text{ K}$ [20]，與低的反鐵磁相變溫度 $T_N \sim 70 \text{ K}$ [21][22]，圖2-1-1-1[23]顯示，h-YMO為被5個 O^{2+} 離子所圍繞的 MnO_5 結構，其鐵電性來自於 MnO_5 傾斜，導致 Y^{3+} 離子在 YO_8 結構中沿著C軸位移，形成電偶極矩而具有自發極化值，其值大約為 $5.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

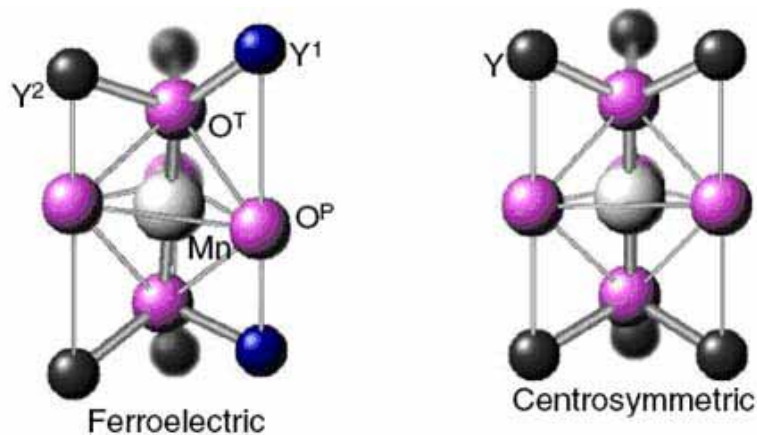


圖 2-1-1-1 h-YMO 鐵電相與順電相的結構圖[23]

h-YMO具有兩個磁的相變溫度(分別為 70 K與 40 K左右，如圖 2-1-1-2，[24])。 $T_N = 70$ K的相變為反鐵磁相變，起因於六角晶系中三角形的子晶格排列，導致 Mn^{3+} 自旋的幾何阻挫(geometric frustration)而形成反鐵磁相[25]。

而第二個相變溫度就比較特別了，此相變為所謂的 Mn^{3+} 離子的自旋轉向(spín reorientation)所造成的，然而在單晶的量測上，只見得到 $T_N = 70$ K的反鐵磁相變，而看不到 $T_{sr} = 40$ K左右的相變(如圖 2-1-1-3[26])，可是在粉末(polycrystalline powder)與薄膜(h-YMO(00 l)/YSZ(111))中卻可以看到此溫度的相轉變[24]。

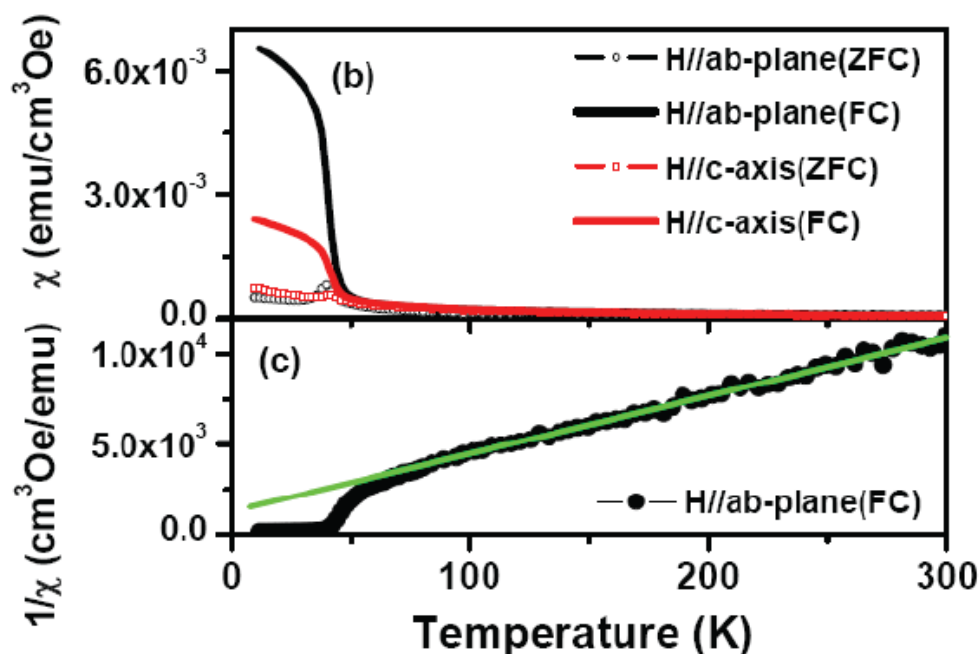


圖 2-1-1-2 h-YMO(00 l)/YSZ(111)磁化率 χ 與其倒數對溫度的變化

[24]

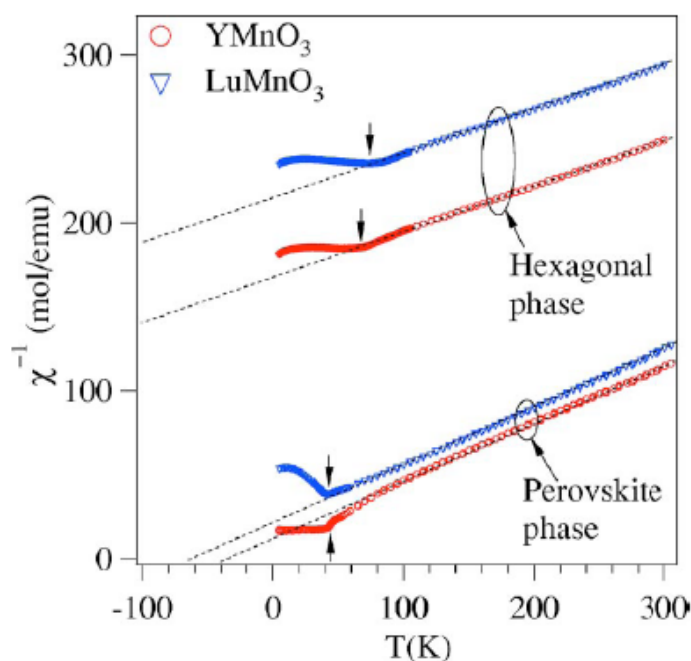


圖 2-1-1-3 h-YMO 單晶 χ 與其倒數隨溫度的變化[26]

本實驗室謝志昌學長的研究認為[24]，對於幾何阻挫(geometric frustration)系統，如 YMO，在 T_N 以下時，基態的磁結構是具有高度簡併(degenerated)態的，而失序(disorder)的效應可以將此簡併態分開，而導致一個短程(short range)的弱鐵磁態產生，也就是說失序(disorder)程度決定了容不容易在 $\chi(T)$ 的量測上量到自旋轉向(spin reordering)的效應。在單晶上，失序(disorder)的行為較不容易出現，但是卻相當容易的出現在粉末、薄膜等樣品中，導致單晶的 h-YMO 看不到此弱鐵磁態的行為而在粉末中卻相當的明顯。

2-1-2 Orthorhombic相 $YMnO_3$

0-YMO 為亞穩態(metastable)的 YMO 化合物，可以在高溫高壓下製成，0-YMO 為具有 MnO_6 八面體的結構，在此結構中，錳離子為三價離子並被六個氧離子所包圍而形成鈣鈦礦結構(perovskite)(圖 2-1-2)。

對於0- $RMnO_3$ 而言，在 T_N 以下磁結構會隨著稀土離子半徑大小的改變(如圖 2-1-2-1)，先由A-type反鐵磁態轉為正弦不相稱(incommensurate, ICM)結構($T_N \sim T_L$ 之間)，而在 T_L 以下，再轉為自旋螺旋(spiral)狀排列的反鐵磁態，或轉為E-type反鐵磁態。也就是說對於0- $ReMnO_3$ ($Re=Y, Eu-Lu$)會隨著溫度改變而有兩個磁相變，一個為順磁性轉為ICM的反鐵磁性，此相變溫度為即為 T_N ，另一個為由ICM反鐵磁性轉為Spiral AFM或E-type AFM，此相變溫度為 T_L 。而 $R = Y$ 的離子半徑大小剛好是位於Spiral AFM 與E-type AFM 之間，而且是 ICM-ICM 的相轉變[28]，對於0-YMO而言 T_N 為 42 K， T_L 為 28 K。

所謂不相稱(ICM)指的是當晶格週期和自旋週期的比例不是有理數時稱之，如圖 2-1-2-2(a)，而當晶格週期與自旋週期的比例為有理數時，即為相稱(commensurate)態，如圖 2-1-2-2(b)。

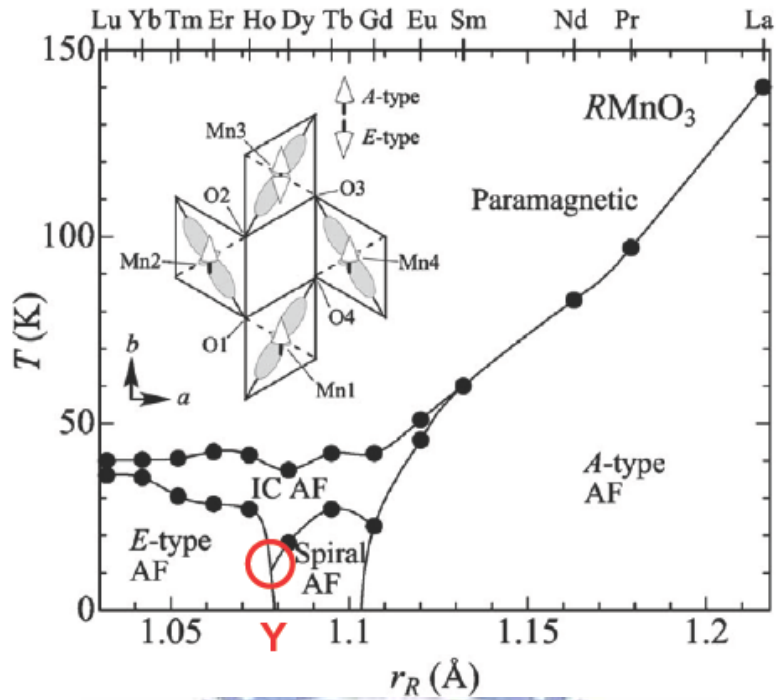


圖 2-1-2-1 $0-RMnO_3$ 相變化與不同稀土離子半徑的關係圖[27]

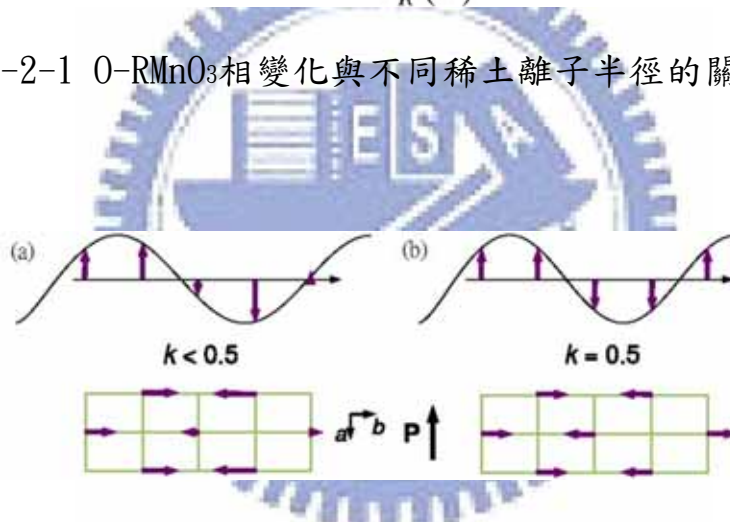


圖 2-1-2-2 (a)不相稱結構示意圖(b)相稱結構示意圖[29]

$0-RMnO_3$ ($R=Y, Eu-Lu$)在 T_L 以下時會呈現具有自發極化值的鐵電相，然而Spiral-AFM與 E-type AFM的鐵電成因卻不相同，分別說明如下。

對於Spiral-AFM可以由Katsura 等人所提出的理論模型來解釋 [30]，藉由考慮double exchange與superexchange作用，預測自旋電

流 (spin current) \vec{j}_s 會感應產生電的極化強度，而其大小為 $\vec{P} \sim \frac{e}{V} \vec{e}_{12} \times \vec{j}_s$ ，如圖2-1-2-3，氧原子連結兩個過渡金屬離子M1及M2，而 \vec{e}_1 和 \vec{e}_2 代表不共線的兩個磁矩的單位向量 (unit vector)， \vec{e}_{12} 為連結M1、M2的單位向量，而 $\vec{j}_s \propto \vec{e}_1 \times \vec{e}_2$ 。

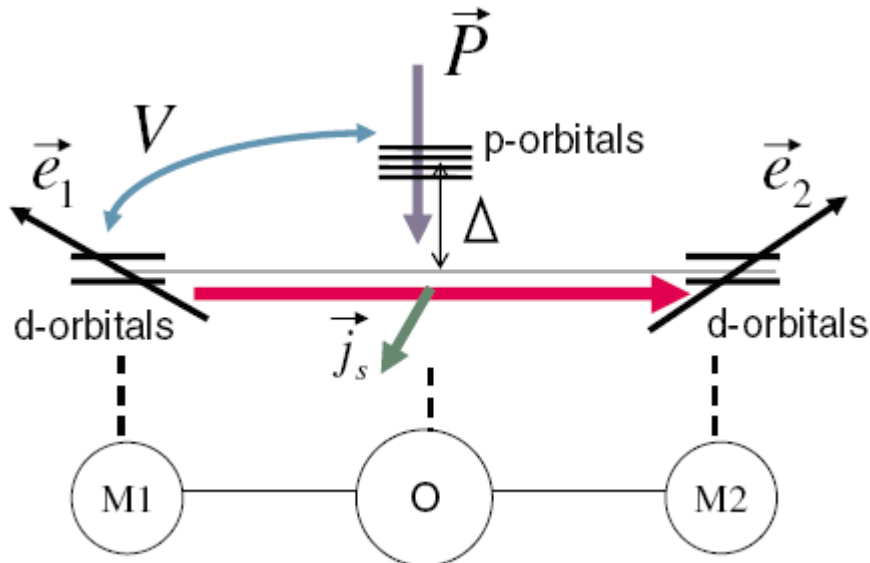


圖2-1-2-3 氧原子連結過渡金屬離子M1及M2模型[30]

至於E-type AFM會具有自發極化值可由Sergienko等人的所提出的理論解釋[29]。對於 O-ReMnO_3 而言，由於 Re-O 和 Mn-O 鍵長是不匹配得，因而導致 MnO_6 八隅體產生型變，使得 Mn-O-Mn 的鍵角會偏離 180° ，如圖2-1-2-4(a)，然而因為在雙交換(double exchange)作用的影響下，為了使電子間的跳躍能量減小， Mn-O-Mn 的鍵角會趨向 180° ，也就是說氧離子會產生位移，而位移會讓晶格的彈性位能增加，最後系統會向總能最小的角度穩定。如圖2-1-2-4(b)，在此機制下，因為

E-type AFM是相稱態的排列($K_y=0.5$)，所產生的氧位移會不對稱，因而產生電極化。

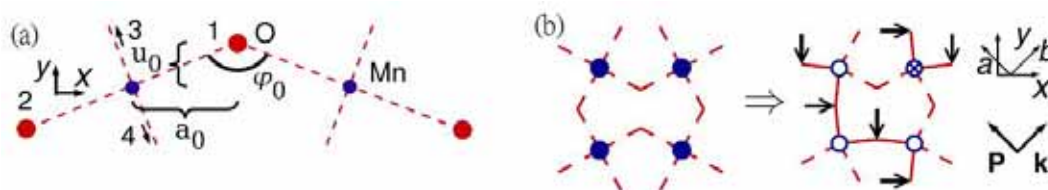


圖2-1-2-4 (a)Mn-O-Mn結構 (b)雙交換作用下氧離子的位移(箭頭)[29]

然而對於O-YMO而言，在 T_L 以下時是屬於ICM結構，對此結構而言會有自發電極化是相當奇怪地，因為對於此共線結構而言 $\vec{P} \sim \frac{e}{V} \vec{e}_{12} \times \vec{j}_s$ 的乘積為零，所以Katsura的理論不適用，而Sergienko的理論對於ICM結構並不會有淨自發極化值，如圖2-1-2-5，因為對於ICM結構而言，由相同自旋方向的錳離子所連起來的z字鏈(zigzag chain)會貢獻電極化值，但是在幾個晶格以後z字鏈所貢獻的電極化值會是相反方向，因而互相抵消，不像E-type所有的z字鏈都貢獻相同的方向的電極化值。所以為什麼在 T_L 以下O-YMO會有鐵電性的物理機制目前還未清楚[31]。

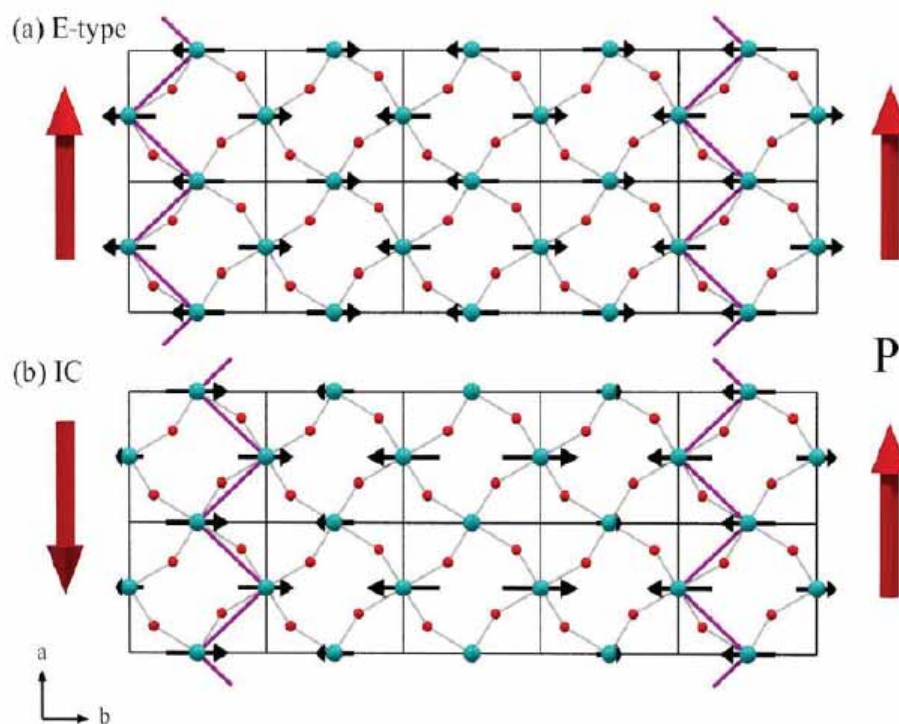


圖 2-1-2-5 由不同z字鏈產生的極化方向 (a)E-type相稱結構(如 HoMnO_3) (b)正弦不相稱結構(YMnO_3) [31]

2-2 YMnO₃ 薄膜製備

2-2-1 晶格匹配分析

為了成長薄膜樣品，須先尋找適合的基板(Substrate)，其條件為薄膜的晶格常數與基板的晶格常數之間，所計算的晶格匹配(lattice mismatch)為最小為最優先。其中晶格常數的匹配程度會影響薄膜與基板之間的應力(strain)關係，導致薄膜電性與磁性的改變。因此成長良好結構的薄膜為重要課題。表1提供了我們資訊選擇基板的資訊。

軸長(Å) 基板/薄膜	a	b	c
h-YMO	6.139	6.139	11.4074
YSZ	5.147	5.147	5.147
MgO	4.236	4.236	4.236
O-YMO	5.26	5.84	7.35
STO	3.905	3.905	3.905
NGO	5.501	5.424	7.701

表一 YMO 薄膜與各種基板的晶格常數

對於hexagonal的 YMnO_3 薄膜，由於本Group的學長與其它國外實驗室都曾使用過許多種基板。為了有新的研究以及未來配合本實驗室的TDS(Time Domain Spectroscopy)量測，我們採用MgO來成長hexagonal的 YMnO_3 薄膜。因為MgO基板對於THz的吸收是所有基板中最小的。我們分別用兩種不同軸向(111)與(100)的MgO基板來成長薄膜，是因為YMO長在這兩種基板上，似乎會因為應力與成長方式的不同而會使的YMO的性質有些微的差異，這些結果會留待稍後分析。

至於O-YMO我們選擇了 $\text{NdGaO}_3(001)$ 板來製備，因為相較於 SrTiO_3 基板，NGO具有對THz訊號較低的吸收率，所以我們採用NGO來成長O-YMO的薄膜，以便在日後進行TDS的實驗。



2-2-2 薄膜製程步驟

本實驗室所用的鍍膜方法為自行架設的脈衝雷射蒸鍍法(Pulse Laser Deposition, PLD)製成，雷射光源是使用KrF準分子雷射，光源波長248 nm，脈衝寬度約為20 ns左右，雷射重複率為5 Hz與能量密度為3~5 J/cm²。真空鍍膜系統如圖2-2-2-1所示，將雷射光源導至靶材YMO上，將靶材旋轉時，雷射會從靶材表面均勻的打出蒸發物，進而蒸鍍到加熱的基板表面上。基板溫度可藉由加熱器加以控制，使得薄膜成長在我們所需要的條件。

製備薄膜程序首先必須將基板以丙酮、甲醇、去離子水清洗乾淨，以確保薄膜成長的品質。利用機械幫浦與渦輪分子幫浦抽將真空腔體的真空度抽至 1×10^{-6} torr以下。開始將基板加熱至薄膜蒸鍍的溫度，並充氧氣至所需的氧壓到腔體內，等基板的溫度穩定後開始旋轉靶材。將雷射光源導至靶材上，此時雷射光會將靶材表面的分子撞擊出來，分子藉由擴散至基板上，等到雷射蒸鍍完成後，關閉加熱器及抽真空閥門，並視需要做後段退火(in-situ post annealing)製程，最後的降溫過程，將大量的氧氣通入並不斷讓氧氣溢出真空腔體，以進行淬冷(quench)，取出樣品完成樣品製備。

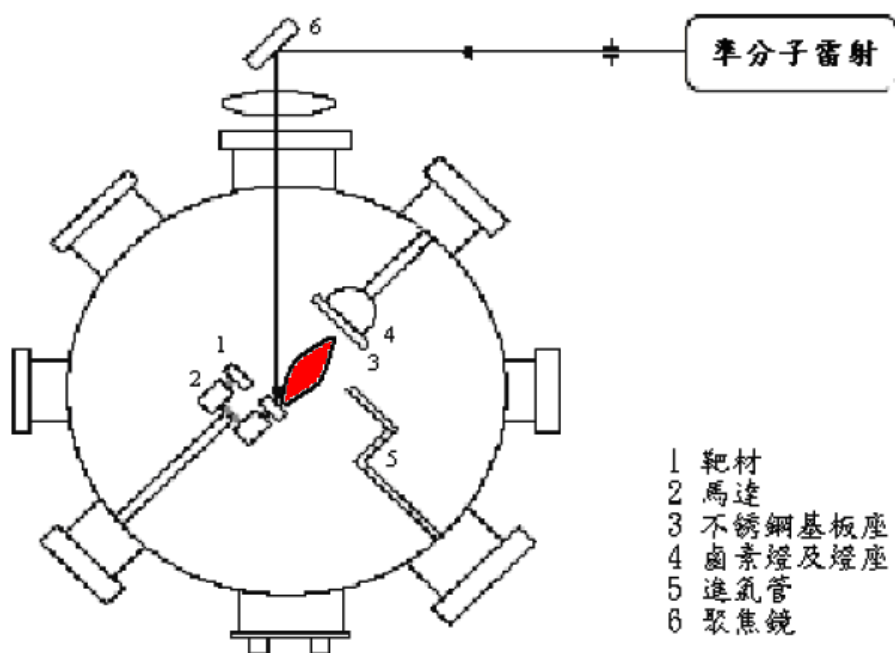


圖 2-2-2-1 雷射鍍膜系統裝置示意圖[19]

在找鍍膜的最佳化條件時，我們通常是在一系列不同的溫度下鍍膜，然後去做 XRD (x-ray diffraction) 的量測，找到能長成最純的相及強度最大的薄膜的鍍膜溫度後，再利用在此溫度下，改變不同的氧壓去鍍膜，獲得最佳的鍍膜條件。其以 h-YMO/MgO(111) 為例，860°C，氧壓 0.3 torr 下薄膜品質最好。結果如下圖 2-2-2-2、圖 2-2-2-3 所示。而表二則為不同薄膜的最佳成長條件。

	基板	基板溫度	氧壓	雷射能量	脈衝次數
h-YMO(00 l)	MgO(111)	860 °C	0.3 Torr	400 mJ	9000
	MgO(100)	860 °C	3×10^{-3} Torr	400 mJ	9000
0-YMO(00 l)	NGO(001)	700 °C	0.3 Torr	400 mJ	9000

表二 最佳製膜條件

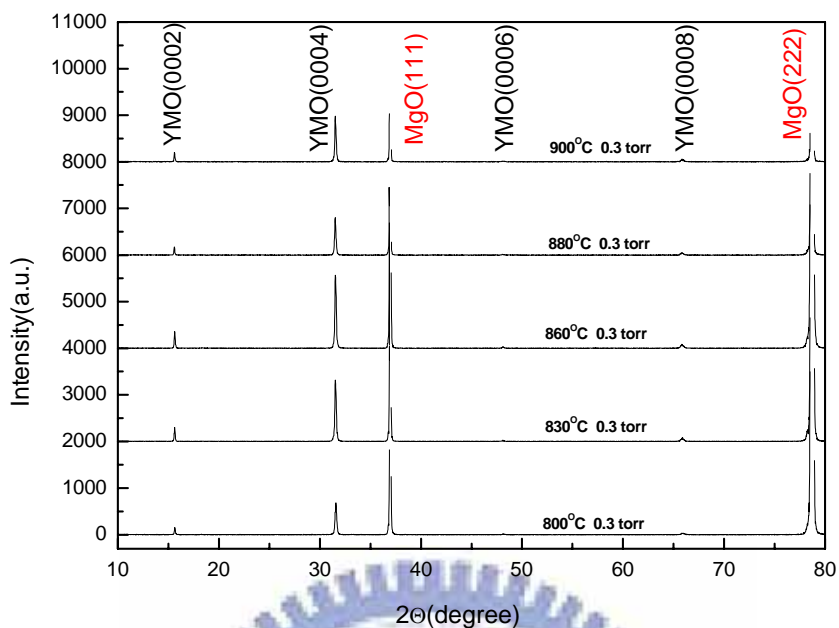


圖 2-2-2-2 h-YMO/MgO(111)對不同溫度的 XRD 圖

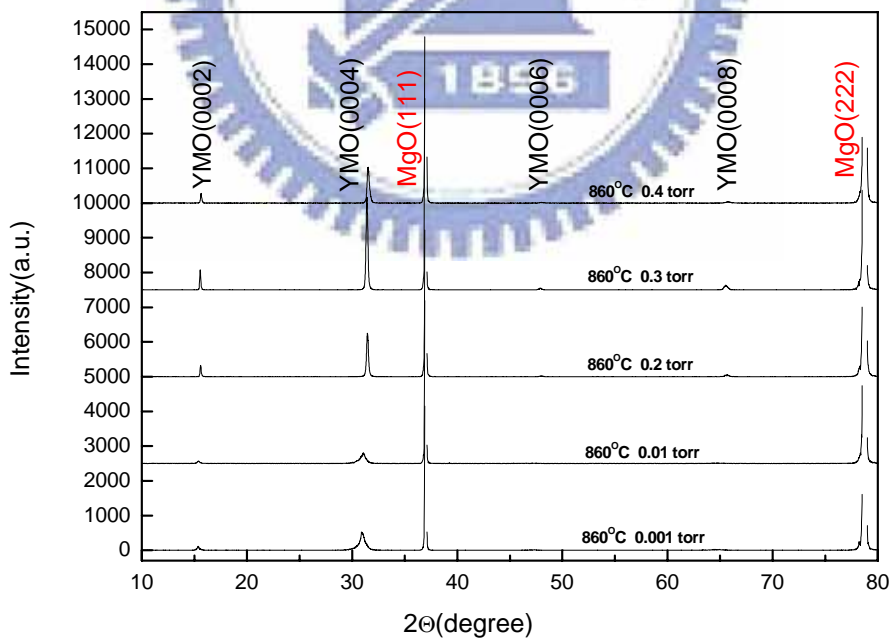


圖 2-2-2-3 h-YMO/MgO(111)對不同氧壓的 XRD 圖

2-3 薄膜特性量測

2-3-1 X-Ray繞射

利用x-ray繞射(X-ray diffraction, XRD)可以檢視薄膜的軸向及計算出晶格常數。本實驗室的x-ray繞射分析儀是REGAKU®二環式薄膜繞射儀。當x-ray入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格(Bragg)繞射條件：

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

d：晶格平面間的距離。

θ ：入射光與樣品之間的夾角。

λ ：入射光的波長。

n：正整數。

將所得到的繞射強度對角度的關係圖，比對資料庫之各材料繞射強度資料，即可知道樣品的晶格結構。

圖 2-2-2-2 至與 2-2-2-3 為成長 h-YMO 薄膜長在 MgO(111)的 XRD 圖。

圖 2-3-1-1 至與 2-3-1-2 為成長 h-YMO 薄膜長在 MgO(100)的 XRD 圖。

圖 2-3-1-3 至與 2-3-1-4 為成長 O-YMO 薄膜長在 NGO(001)的 XRD 圖。

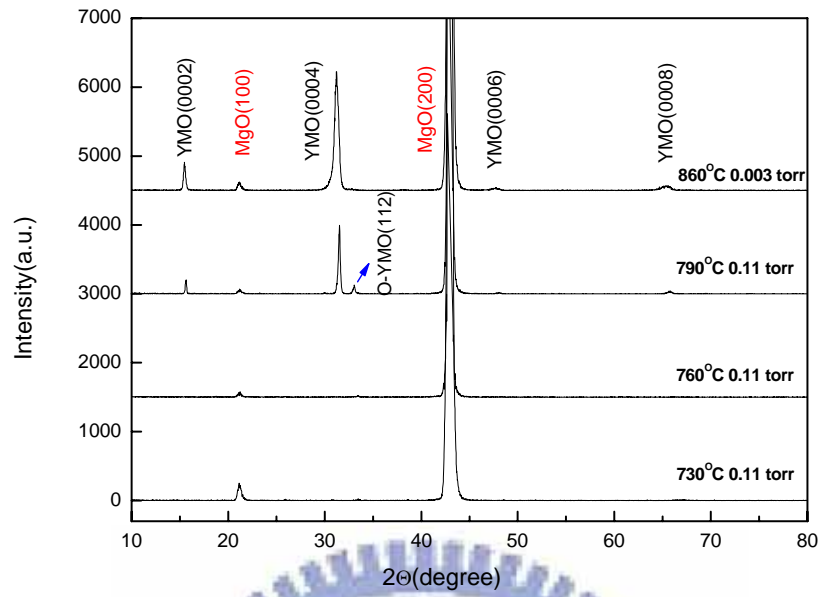


圖 2-3-1-1 h-YMO/MgO(100)對不同溫度的 XRD 圖 [32]

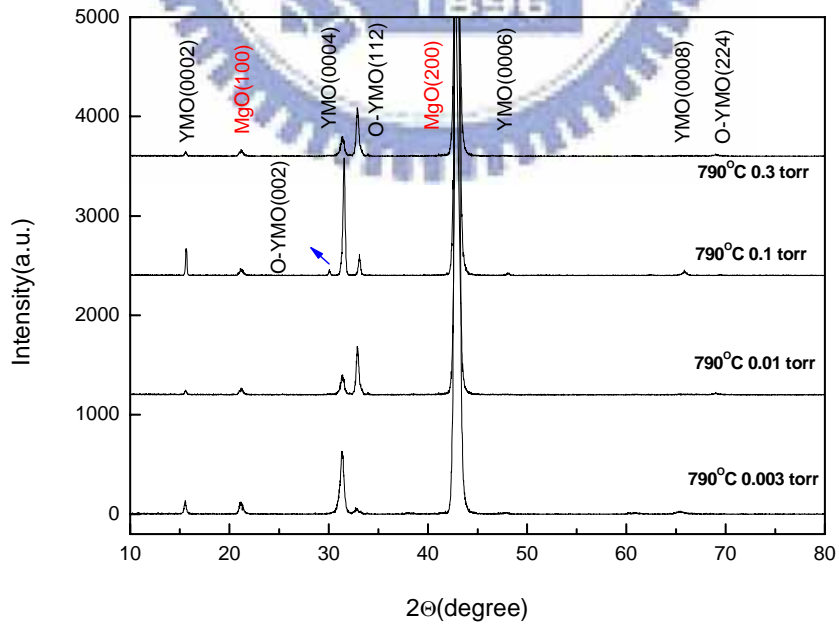


圖 2-3-1-2 h-YMO/MgO(100)對不同氧壓的 XRD 圖 [32]

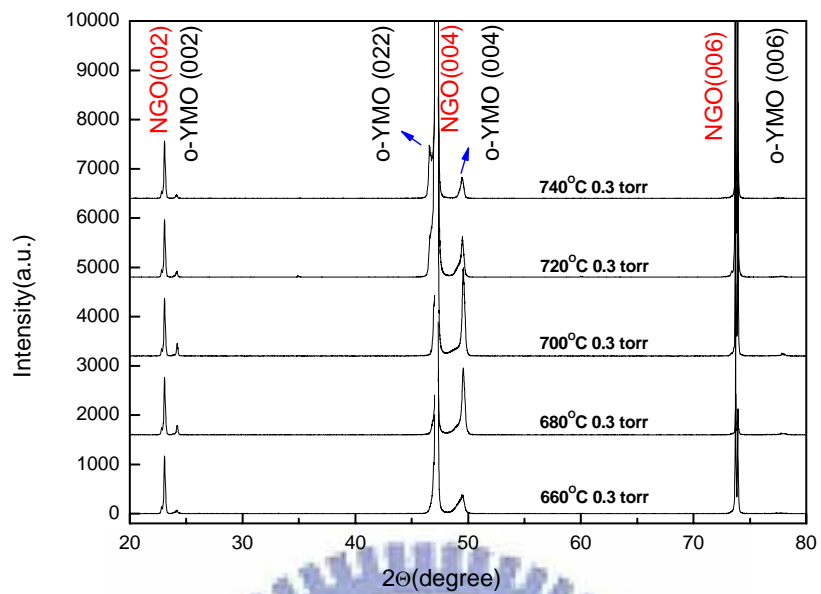


圖 2-3-1-3 O-YMO/NGO(001)對不同溫度的 XRD 圖

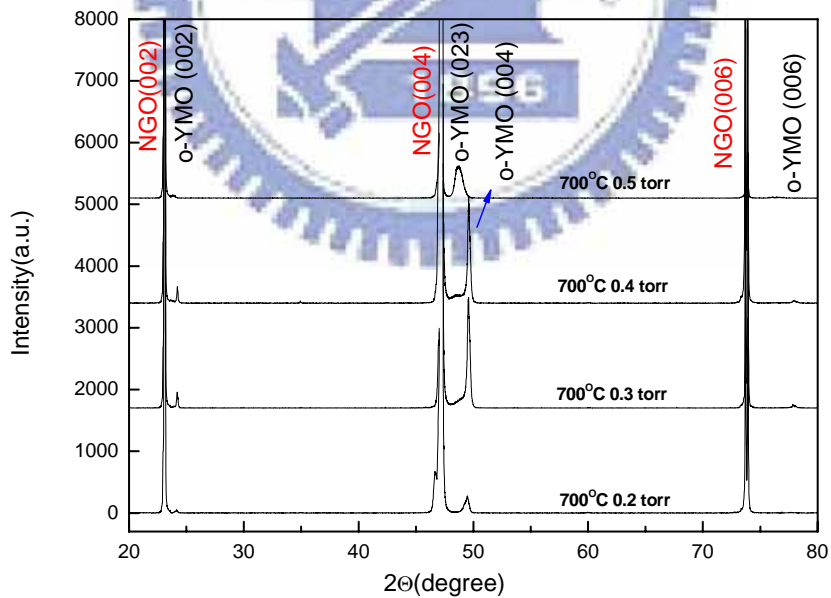


圖 2-3-1-4 O-YMO/NGO(001)對不同氧壓的 XRD 圖

由這些XRD圖可以得知h-YMO和o-YMO分別成長在MgO(111)、MgO(100)和NGO(001)上，可以得到品質良好的薄膜。h-YMO(00 l)/MgO(111)的最佳成長條件在較高溫的地方(860°C)，氧壓為0.3 torr，此時X光繞射(0004)峰值的強度最強，也有相當不錯的半高寬(約0.2°)。對於h-YMO(00 l)/MgO(100)上而言，雖然也能長出純相的h-YMO，但是相對於h-YMO(00 l)/MgO(111)而言，半高寬就顯的寬的多了。而o-YMO(00 l)則是在700°C左右，如果溫度再升高(約740°C以上)，則容易出現雜相(o-YMO(220))，只有在700°C左右，才會有半高寬較小的純相(o-YMO(004))，當溫度再低的時候，則不容易長出我們所需要的薄膜，o-YMO(00 l)的最佳成長氧壓亦為0.3 torr。

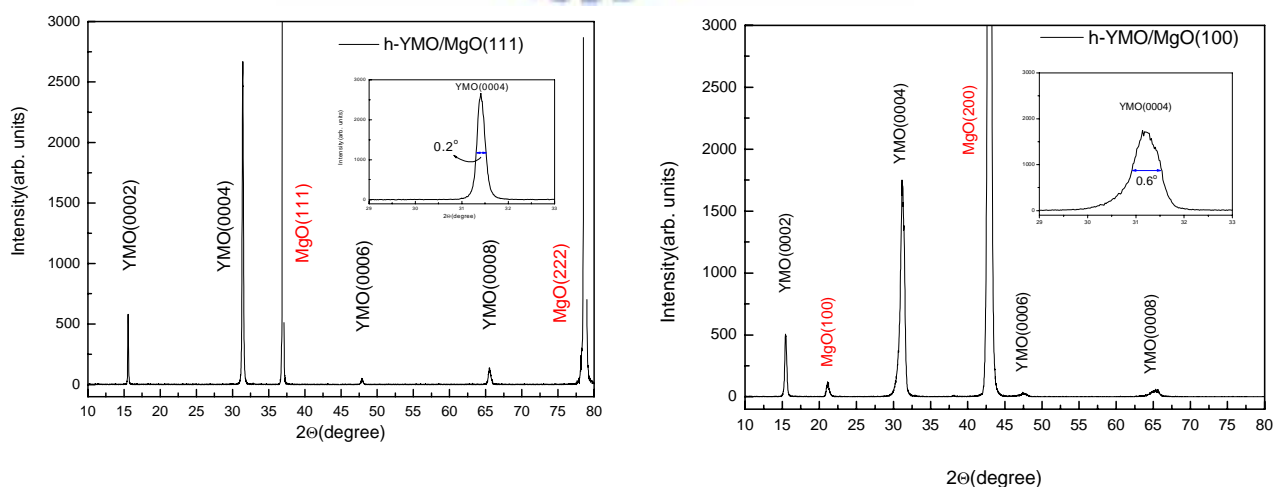


圖 2-3-1-5 最佳成長的 h-YMO(00 l) 分別在 (左) MgO(111)
(右) MgO(100)

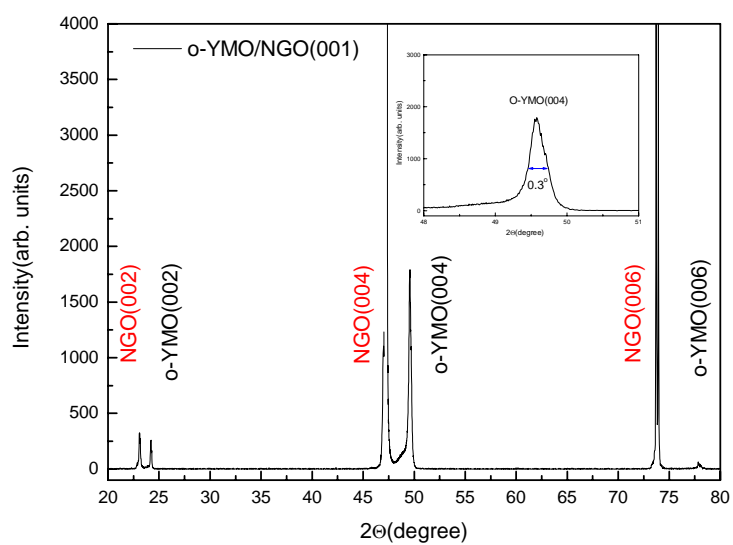
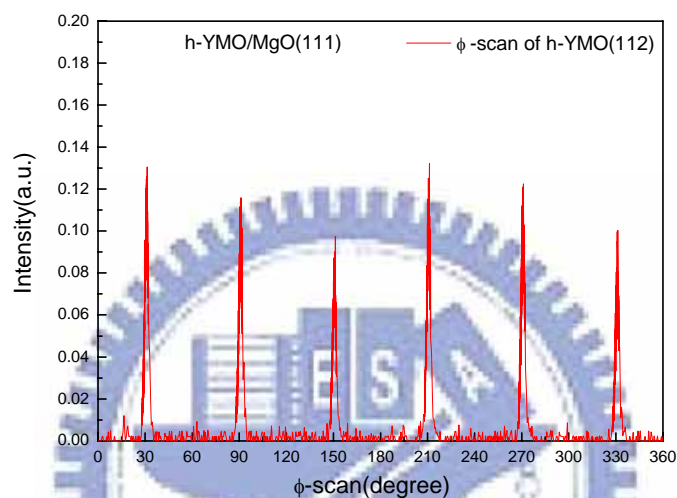
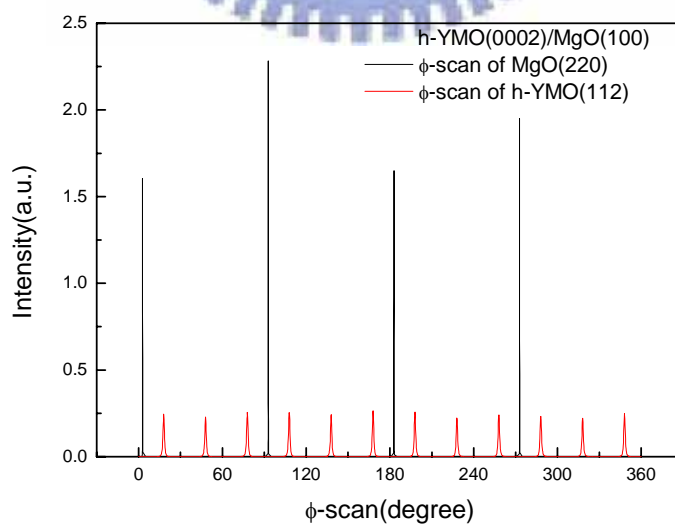


圖 2-3-1-6 最佳成長的 o-YMO(00 l)/NGO(001)



2-3-2 Φ scan

為了比較 h-YMO(00 l) 長在 MgO(111) 與 MgO(100) 上的差異，我們也作了 Φ scan 的量測，圖 2-3-2-1 與 2-3-2-2 分別為長在 MgO(111) 與 MgO(100) 上 Φ scan 量測的結果。

圖 2-3-2-1 h-YMO/MgO(111) Φ scan 量測的結果圖 2-3-2-2 h-YMO/MgO(100) Φ scan 量測的結果[32]

由 Φ scan 量測的結果可知 h-YMO(00 l)/MgO(111)上為六重對稱，然而 h-YMO(00 l)/MgO(100)上卻看到 12 重對稱，可見在 MgO(100)上的 h-YMO 為有兩組 h-YMO 延著 MgO(011)或者 MgO(0-11)方向排列，如圖 2-3-2-3。

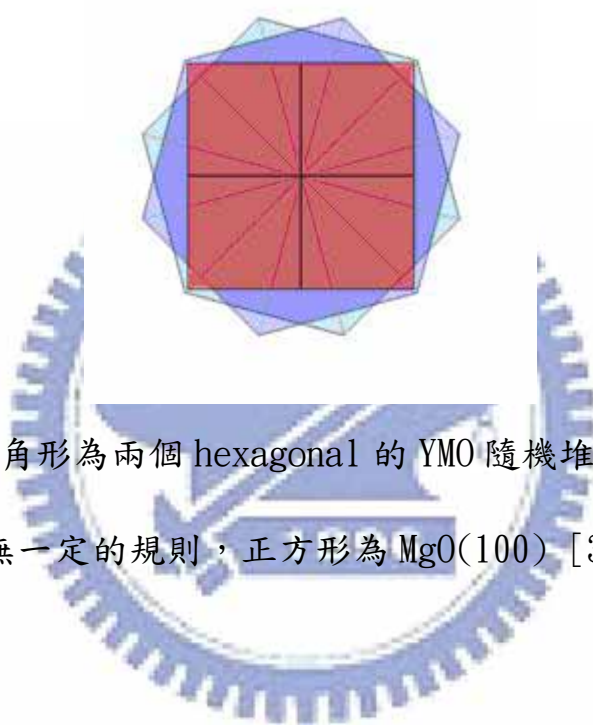


圖 2-3-2-3 六角形為兩個 hexagonal 的 YMO 隨機堆疊成長圖形，前後無一定的規則，正方形為 MgO(100) [32]。

2-3-3 X光吸收光譜近邊緣結構(X-ray absorption near edge structure; XANES)

XANES主要是分析材料的空軌域電子組態（電洞）之工具，特別是O的K edge（O的1s到2p空軌域的吸收），光譜中幾個特定能量上，了解幾個能帶載子分佈的情形。常測量XANES光譜的兩種方法：全電子產率(Total Electron Yield, TEY)與X光螢光產率(X-ray Fluorescence Yield, FY)。如圖2-3-3-1。X光照射樣品，會激發內層電子到激發態，將光電子激發後會留下空軌域，較接近原子核的電子將會佔據此空軌域而放出光子而產生螢光，約5%。放出的螢光會再激發特定能階的光電子，稱為歐傑電子(Auger electron)，約95%。光電子也會再碰撞出二次電子。從全電子產率可得知樣品表面的特性。因為當X光照射樣品會激發內部的電子往樣品的表面移動，但由於電子與電子之間的庫倫作用力之牽制，會使得較深層的電子不容易到達表面被接收，只有靠近表層的電子被所加的偏壓吸引而被接收器接收，實驗上由電流計檢測其光電流，而知樣品表面的特性。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。因為螢光是由光子所組成，故並不會受到庫倫作用力的牽制，故可探測較深層的電子結構，因此實驗上常用X光螢光產率是用來作樣品整體結構的特性分析。

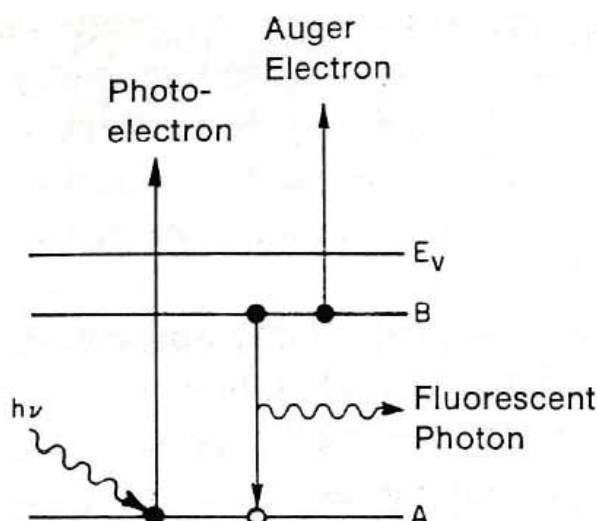


圖2-3-3-1 X光螢光產率原理圖。X光打入樣品激發電子躍遷，近原子核電子躍遷至空軌域產生螢光。[33]

對於 $h\text{-YMnO}_3$ ，其結構為一個 Mn^{3+} 離子其周圍環繞著5個 O^{2-} 離子的 MnO_5 的結構；對於 0-YMnO_3 ，結構為一個 Mn^{3+} 離子其周圍環繞著6個 O^{2-} 離子的 MnO_6 的結構。對於稀土族錳化合物而言，錳的3d軌域扮演很重要的角色。錳離子與附近氧原子的庫倫作用，造成錳3d軌域的簡併態被晶體場(crystal field)分裂成較高能的 e_g 及較低能的 t_{2g} 兩個能階，而後又為了讓整體能量降低使得晶格會扭曲，所產生的Jahn-Teller distortion，又把能階分裂開來，如圖2-3-3-2。

首先我們先看到Mn L-edge XAS 光譜這部份。圖2-3-3-3為我們的 $h\text{-YMO}$ 與 0-YMO 之Mn L-edge XAS光譜。圖2-3-3-4為實驗與理論的計算 [23]。

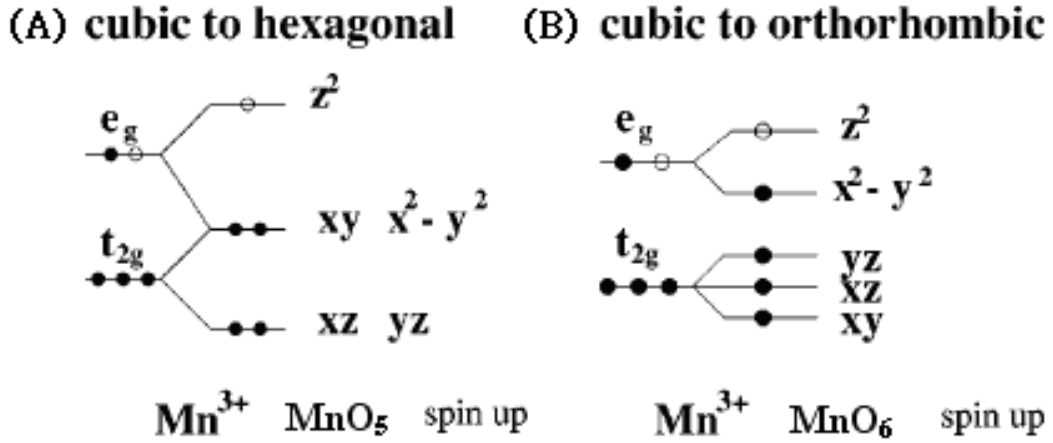


圖2-3-3-2 Mn^{3+} 離子分別對 (A)h-YMO與 (B)O-YMO d軌域的分裂情形

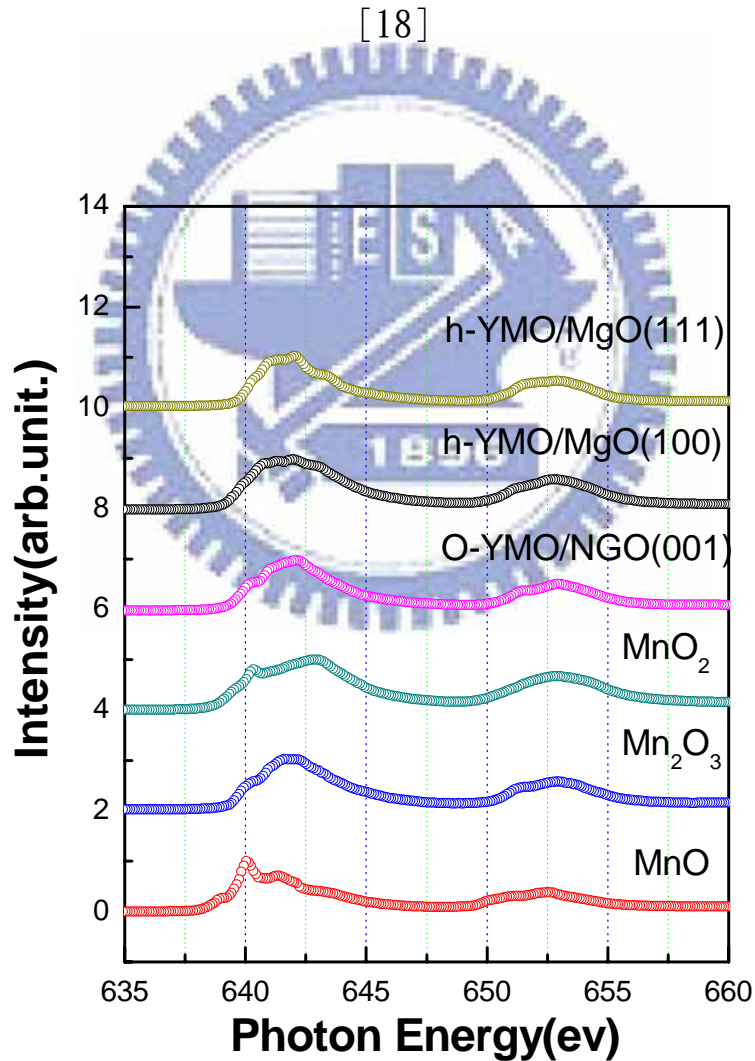


圖 2-3-3-3 Mn L-edge 光譜之比較

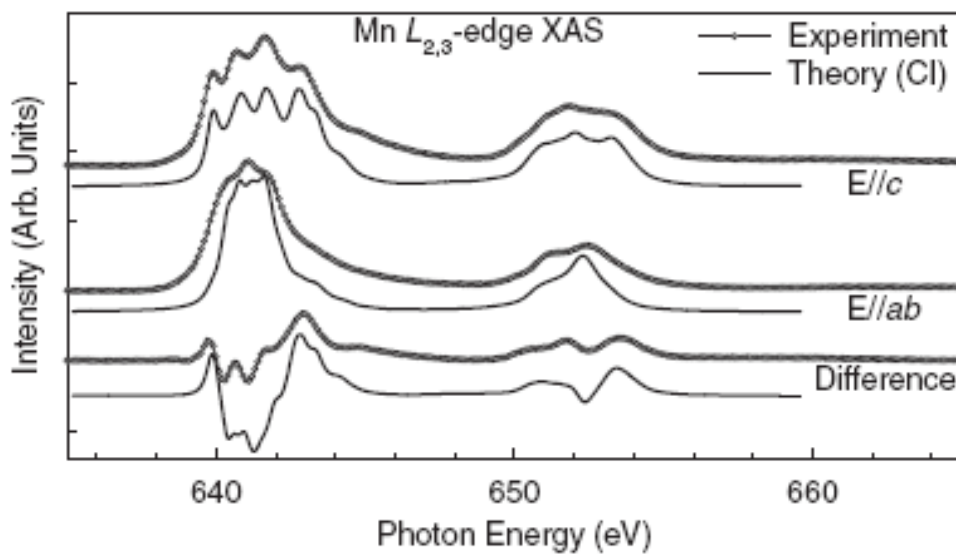


圖 2-3-3-4 h-YMO Mn L-edge XAS 光譜與理論比較[23]

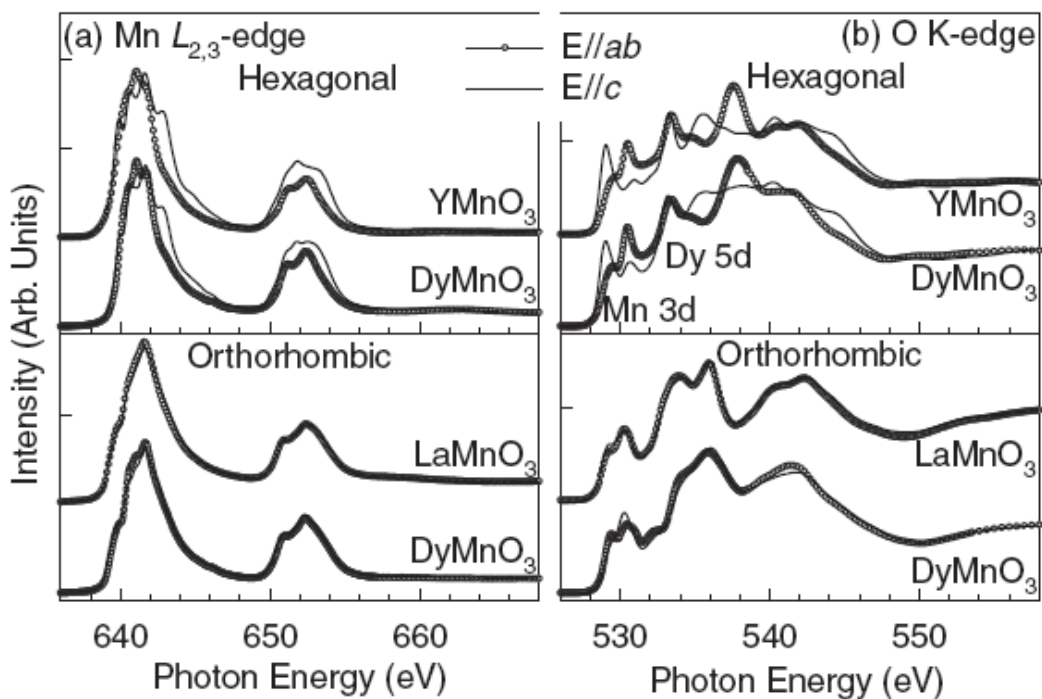


圖2-3-3-5 h-RMnO₃與o-RMnO₃極性相依的XAS光譜(a) Mn L_{2,3}-edge，
(b) O K-edge[23]。

由圖 2-3-3-3 的比較可知，不論是h-YMO與O-YMO 其Mn L-edge光譜均與 M^{3+} 光譜一致，所以我們確定得到錳正三價的YMO。

另外，我們特別來討論h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)上 O K-edge光譜，從圖 3-3-3-6，可以看到h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)薄膜的O K-edge的XAS分布圖，從低能往高能，分別可看到 $a_{1g}(z^2 \uparrow)$ ， $e_{1g}(yz \downarrow / zx \downarrow)$ ， $e_{2g}(xy \downarrow / x^2 - y^2 \downarrow)$ 及 $a_{1g}(z^2 \downarrow)$ 四根特徵峰值並與文獻比較，有一致的行為，圖 3-3-3-7[23]，所以我們相當確定的確成長出了品質良好的h-YMO薄膜。

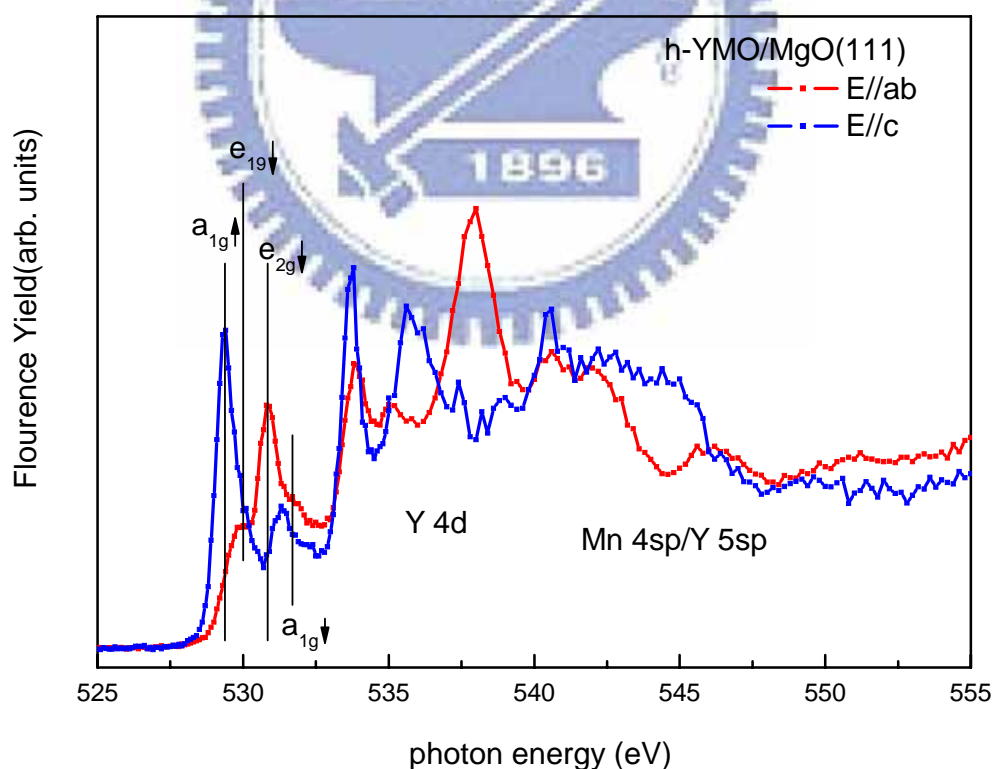


圖 3-3-3-6 h-YMnO₃/MgO(111) O K-edge XAS極性相依的光譜

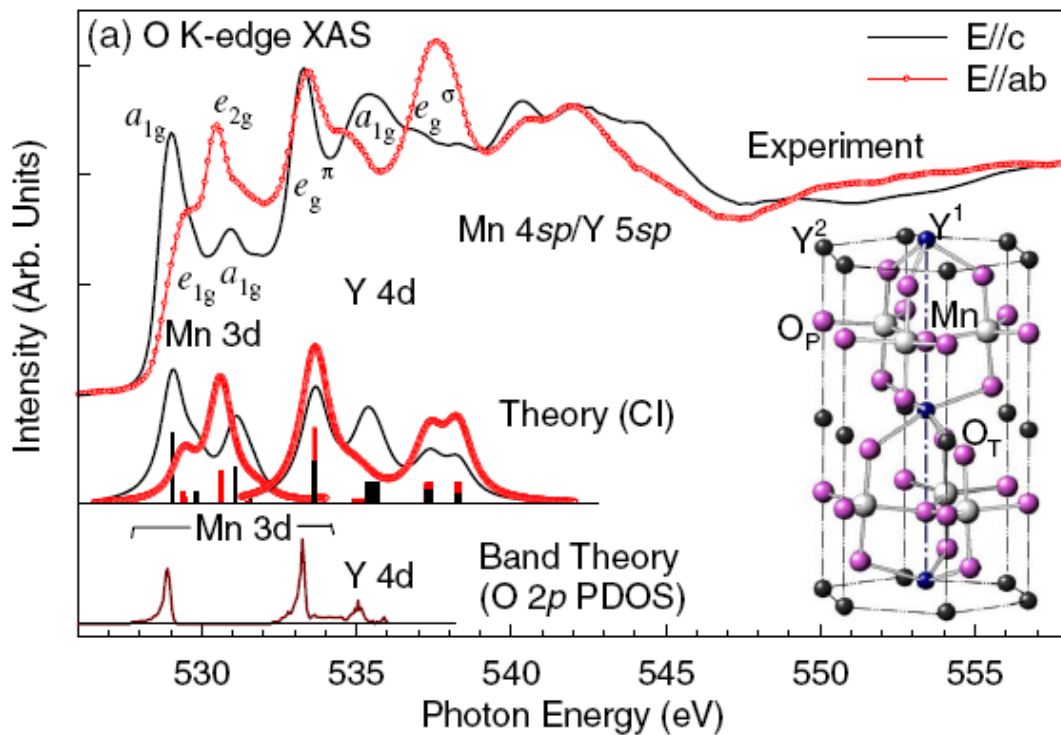


圖 3-3-3-7 h-YMO 單晶 O K-edge XAS 極性相依的光譜[23]



2-3-4 磁化率的量測

實驗室的磁化率量測是利用到超導量子干涉元件 (Superconducting Quantum Interference Devices, SQUID)。SQUID包含磁通量子化及約瑟芬(Josephson)穿隧效應兩個重要物理現象。

磁通量子化是表示超導環內之磁通是量子化成 $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15}$ Wb之整數倍；約瑟芬穿隧效應為超導電子對穿隧大約奈米厚絕緣層的現象。SQUID是由兩個約瑟芬接點超導電流環組成，能夠偵測極低磁場的感測器。當外界磁場變化時，兩個奈米級厚的絕緣層所隔開的超導環，此時因磁力線會穿過絕緣層進入超導環之中，並會對超導環感應產生整數倍的超導電子對。而由於電子對的電量與磁通量均極小，所以超導量子干涉磁量儀能成為夠偵測極低磁場的感測器。

由 2-1-2 的討論知道，h-YMO 的磁相變溫度可能會有兩個($T_N = 70$ K 與 $T_{SR} = 40$ K)，但是可能會因為失序(disorder)的程度不同，可能只會見到 T_N ，而 T_{SR} 則是可能看的到可能看不到，失序(disorder)程度越少，越可能看不到。圖 2-3-4-1，2-3-4-2 分別為磁場加 300 Oe 與 500 Oe 時 h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)的 M-T 圖。由其倒數來看可以清楚的看到，在約 70 K 時， $1/M$ 的圖形偏離了居理定律，可知那邊的確有相轉變或者磁短程有序(short-range ordering)發生。此外，我們似乎見不到 T_{SR} 的存在，推測是因為我們成長出了失序(disorder)

較少的樣品，所以弱鐵磁的訊號相當小，使得這個相轉變在此樣品中見不到。

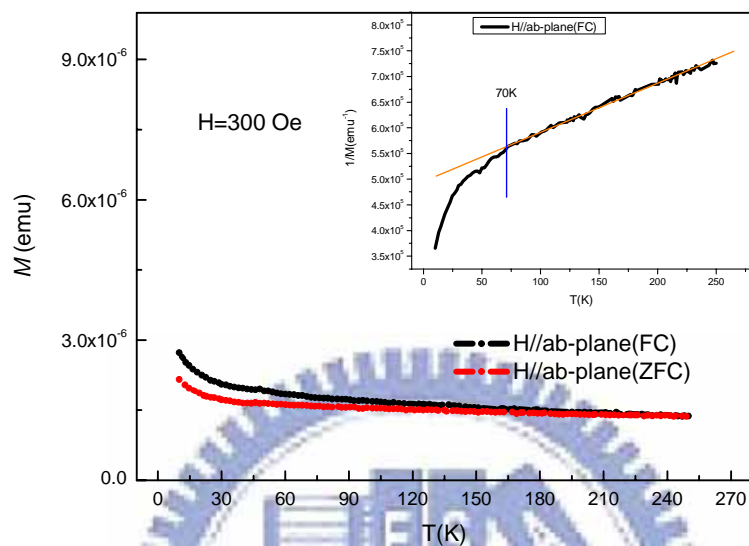


圖 2-3-4-1 H=300 Oe 時 h-YMO(00 l)/MgO(111)的磁化量 M 與其倒數對溫度變化圖

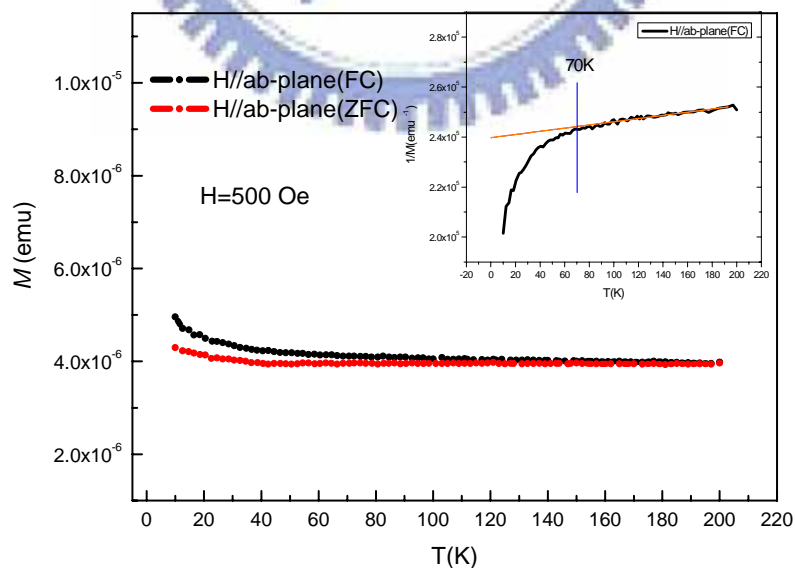


圖 2-3-4-2 H=500 Oe 時 h-YMO(00 l)/MgO(111)的磁化量 M 與其倒數對溫度變化圖

圖 2-3-4-3 與圖 2-3-4-4 分別為 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100) 在 300 Oe 與 500 Oe 時的磁化量與其倒數圖。首先在 M-T 圖中可以明顯的見到，在 28 K 左右有一個強烈的轉折點，這個即為自旋轉向行為所造成的，不過與傳統的 T_{SR} 比較(40 K)，似乎較低，推測為基板的應力效應所照成的差異。另外在 1/M 圖形上也可以清楚的看到偏離居理定律的行為，出現在約 70 K 左右。

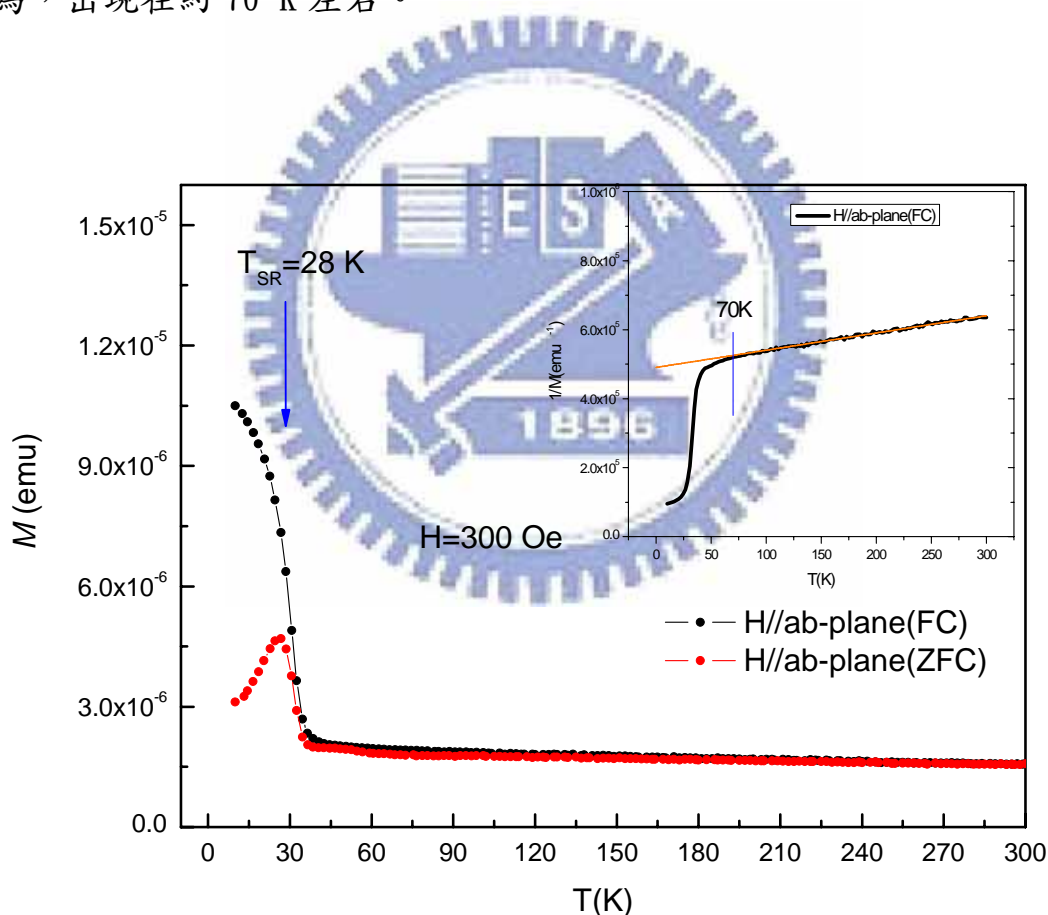


圖 2-3-4-3 H=300 Oe 時 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100) 的磁化量 M 與其倒數對溫度變化圖

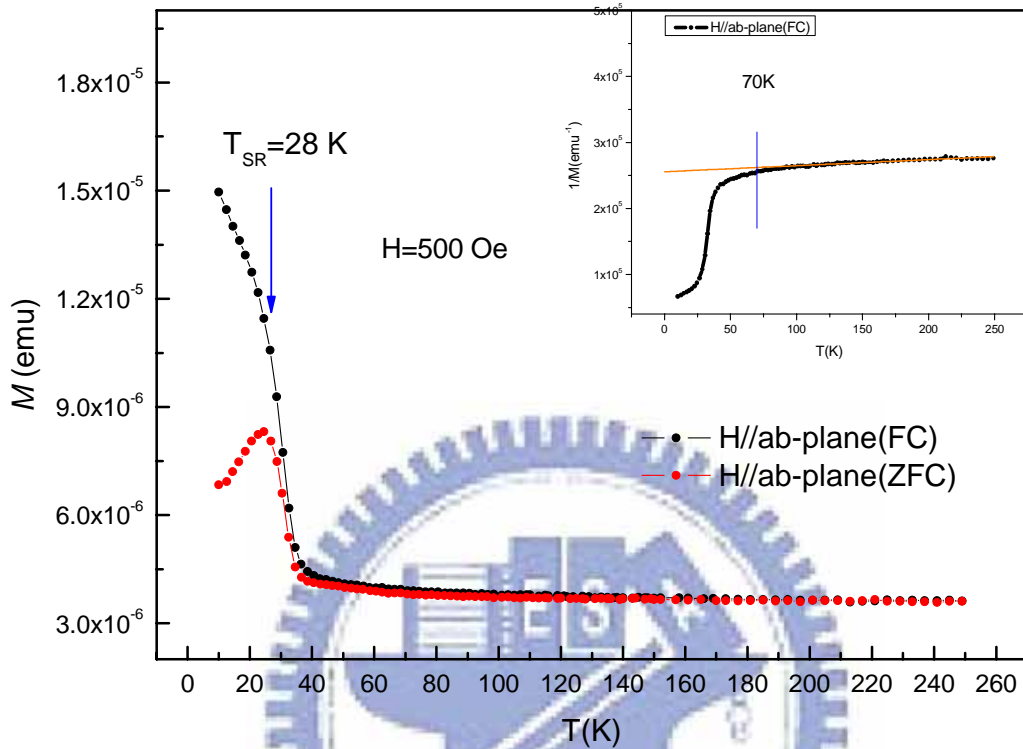


圖 2-3-4-4 H=500 Oe 時 h-YMO(00 l)/MgO(100)的磁化量 M 與其倒數對溫度變化圖

對於 O-YMO 而言，因為 NGO 基板在低溫時磁性大於 O-YMO 薄膜的訊號約兩個等級(圖 2-3-4-5)，以致無法對我們的 O-YMO(00 l)/NGO(001) 薄膜直接進行量測，所以我們參考了謝志昌學長所作的量測(圖 2-3-4-6)[24]。由學長的量測可知，在 42 K 左右的確有一個轉折溫度，並且在 28 K 左右有一個另外一個轉折溫度。

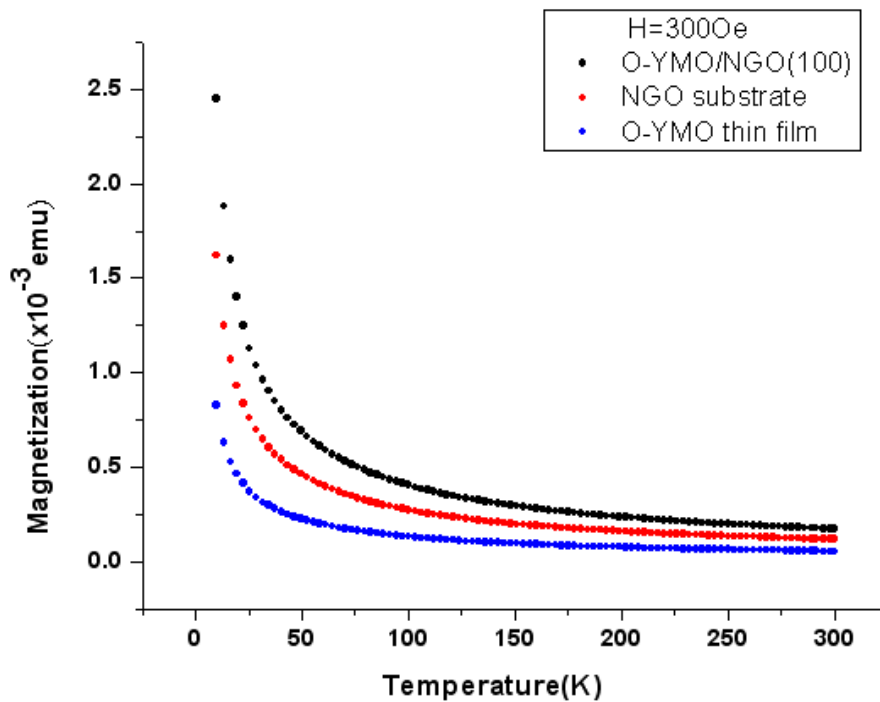


圖 2-3-4-5 O-YMO/NGO 的 M-T 圖 [32]

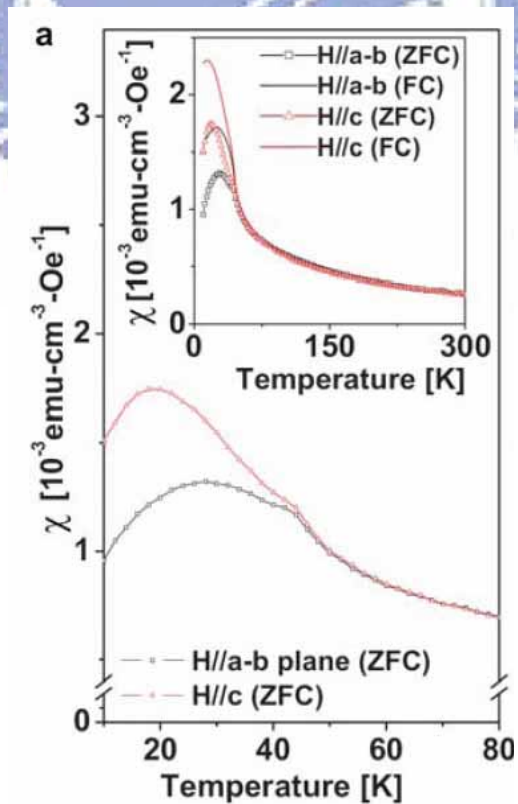


圖 2-3-4-6 O-YMO(00 l)/STO(001) 的 M-T 圖 [24]

第三章

飛秒雷射激發-探測量測系統

3-1 激發-探測量測原理

在激發-探測的實驗中，我們把飛秒脈衝雷射分成強度為 4 比 1 的兩道光，分別為較強的激發光(pump beam)與較弱的探測光(probe beam)。首先，我們會經由控制光程差的方法，來控制激發光與探測光到達樣品的時間差，稱為延遲時間(delay time)。當激發光到達樣品的時候，會在樣品上，引發一個事件 $n(t)$ ，會隨著時間而改變其行為，而這個事件 $n(t)$ 可以跟樣品的反射率做連結，在經由量測探測光的反射率隨延遲時間的改變，即可量測到 $n(t)$ 隨時間變化的行為。但這個改變量非常的小約 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ ，於是我們運用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)，來去除背景雜訊及放大訊號，於是我們也在激發光的光路上，加上一個與鎖相放大器相同的調制頻率 97.7 KHz。所以，再探測光與激發光入射樣品的時間差為 t 時，由鎖相放大器測得的電壓訊號如圖 3-1-1 的第三部份所示， $I_0(t)$ 為DC電壓訊號，代表反射率強度 R ，而 $\Delta I(t)$ 為代表反射率的變化量 ΔR ，最後將 $\Delta I(t)/\Delta I_0(t)$ 就會得到一個沒有單位的 $\Delta R(t)/R(t)$ 的變化情形。

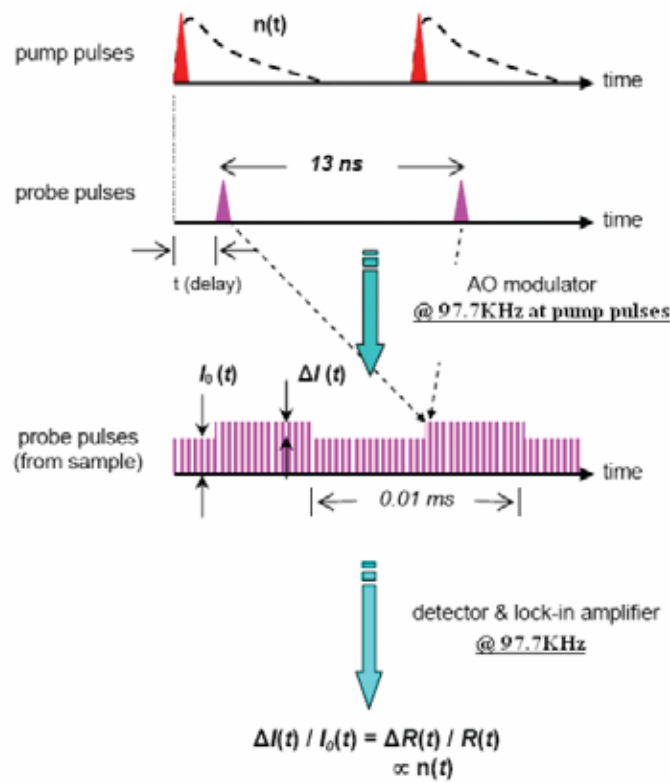


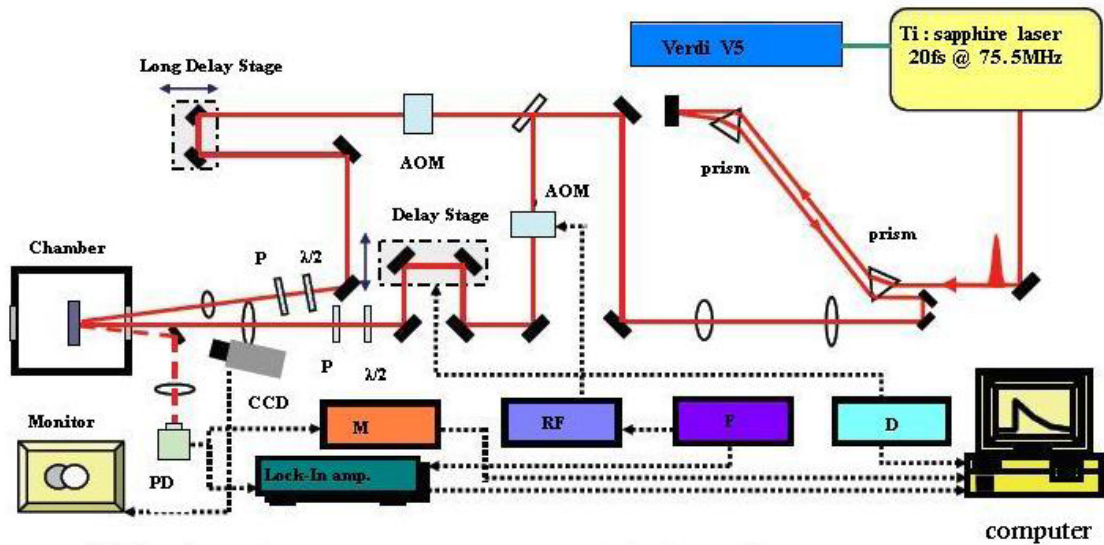
圖 3-1-1 激發-探測實驗原理示意圖

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{pump\ open} - R_{pump\ closed}}{R_{pump\ closed}} = \frac{\left[\left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ open} - \left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed} \right]}{\left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed}} \quad \text{----- Eq(3-1)}$$

$$= \frac{(I_r)_{pump\ open} - (I_r)_{pump\ closed}}{(I_r)_{pump\ closed}} = \frac{\Delta I}{I_0}$$

其中 $(I_i)_{pump\ open} = (I_i)_{pump\ closed} = (I_r)_{pump\ closed} \equiv I_c$ [34]

3-2 激發-探測系統



**P : Polarizer , PD : Photo Diode , AOM : Acousto-Optic Modulator ,
M : Multimeter , RF : RF Driver , F : Function Generator ,
D : Delay Stage Controller ,**

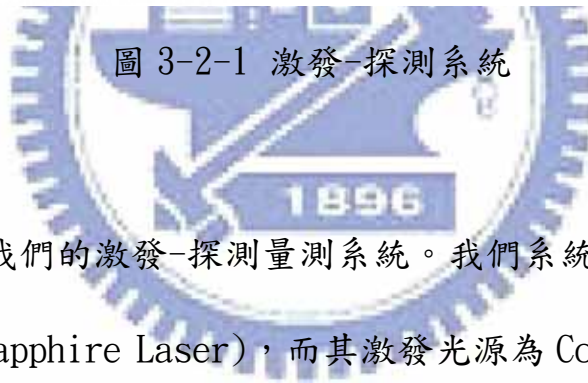


圖 3-2-1 激發-探測系統

圖 3-1-1 為我們的激發-探測量測系統。我們系統的光源為鈦藍寶石雷射(Ti : Sapphire Laser)，而其激發光源為 Coherent Verdi V5 固態雷射，固態雷射的出光波長為 532 nm，最大的輸出功率為 5 W。鈦藍寶石雷射在接受固態雷射激發之後出光，其鎖模後的中心波長為 800 nm 的脈衝雷射。脈衝寬度為 20 fs 左右，脈衝雷射重複率為 75.5 MHz。

雖然鈦藍寶石雷射出光的脈衝寬度為 20 fs，但是在脈衝到達樣品表面之前，在光路上會經過一連串的光學元件。例如：透鏡、反射

鏡、金鏡、聲光調製器(Acousto-Optic modulator, AOM)、低溫系統真空腔的光窗等等。這些光學元件會對雷射光造成positive group velocity dispersion (GVD)，此現象會造成我們出光時的脈衝寬度因此而變寬。所以我們在雷射出光後的光路中，加設一組稜鏡對，為色散補償之功用。而此對稜鏡對的作用就是提供negative group velocity dispersion效應。因此就可以把經過許多光學元件所產生的GVD現象正負抵消。如此便可確保雷射在到達樣品的表面的脈衝雷射寬度。簡單地說，雷射光在稜鏡之中因為光程差的長短，而把因為光學元件所造成的色散現象，藉由稜鏡對再次將脈衝寬度壓回原始的寬度。接著，在將雷射光分成強度為4比1的激發光與探測光。

激發光

激發光會經過一個聲光調制器，這個地方用的聲光調制器與傳統的截波器相同作用，目的是為了對激發光作調制，激發光被聲光晶體中所形成的光柵散射，控制聲光調頻率可以使得被調制後的激發光，產生固定頻率的亮暗調制，而我們調制頻率為97.7 KHz，同時也給所向放大器相同的調制頻率。雖然聲光調制器可以達到比截波器更高的頻率，但是因為聲光晶體的厚度相當厚，所以會產生很嚴重的色散效應。接著激發光會經過時間延遲裝置(Time delay stage)，這個延遲裝置是由高精密平移台與平行反射鏡組成，透過控制精密平移台的移動位

置與距離，可以控制激發光與探測光到達樣品表面的相對時間，以達時間解析的功能。我們所使用的精密平移台為Newprot PM500 series。在進入低溫系統前，激發光會通過半波片(Half wave plate)、偏振片(Polarizer)、最後再經由聚焦鏡聚焦至樣品表面。其中半波片與偏振片的組合，可以控制我們要的偏振方向及光能量的強度。

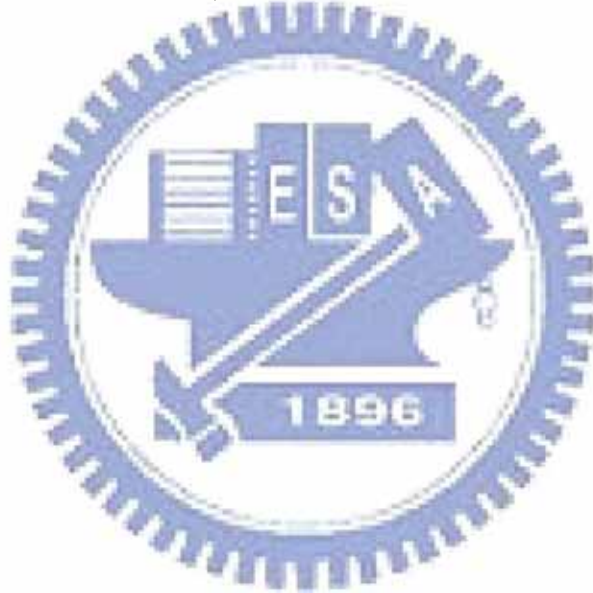
探測光

探測光一開始也會經過一個與激發光路上完全相同的聲光調制器，但在這個調制器上，我們並不會加上調制頻率，只是為了使激發及探測光的色散情形完全相同，如此一來，我們運用稜鏡對作色散補償才能夠達到相同的效果。接著，探測光會經由分光鏡在分成兩道光，其中一道經過一個偏振片後，直接導入光偵測器做為參考訊號(Reference)，而另一道則是與激發光相同，透過半波片、偏振片，控制偏振方向與光強度。

探測光經由樣品表面的反射光(此訊號稱為樣品訊號Signal)，導入光偵測器(Photo Detector)，將光訊號轉換成電訊號，電壓訊號再經由鎖相放大器(Lock-in Amplifier)及多功能電表(Multimeter)，再透過電腦Labview軟體控制，就可以達到自動化量測與初步數據處理。

3-3 低溫系統

為了量測樣品在低溫下的行為，所以我們建立了一套低溫量測的系統。將樣品放在低溫系統的基座上。接著將基座連同樣品一起放入低溫系統的真空腔體內。利用機械幫浦、分子幫浦，把低溫系統的真空腔體內的壓力抽至 10^{-6} torr 左右。而本低溫系統所採用的降溫方式是採取液氮的開放式(open cycle)的降溫系統；溫度控制方面，則使用控溫器(Lake Shore 331)，以配合液氮的流量去控制所需求的溫度。



3-4 激發-探測量測實驗的時間延遲零點定位

在實驗中，激發光束和探測光束打到樣品表面上，必須要達成時間和空間上得重合。所以這一部份對本實驗來說，是相當重要的。兩道光束在空間的重合方面，在圖 3-2-1 中，我們使用系統圖中的監視器和具有放大鏡頭的 CCD，用來觀察激發光束和探測光束在重合情形，以取得空間上得重合位置。另外在時間上得重合方面，我們使用一個非線性二倍頻晶體 BBO(Beta-Barium Borate)，先介紹 BBO 的晶體特性，在特定的角度和偏振之下，會吸收激發光束和探測光束脈衝，並產生二倍頻的藍光其波長 400 nm。首先，我們在系統初步架設完之後，在樣品所要擺設的位置放上 BBO 晶體，並利用電腦去控制時間延遲裝置，去進一步完整的掃描整個步驟，在這個過程中，將為有一個位置產生在 BBO 晶體上，產生最強的二倍頻藍光，而這個位置我們定義為時間上的延遲零點。

3-5 激發-探測量測實驗方法與步驟

系統架設完成之後，接著就可以進行樣品的超快雷射光譜的量測，而詳細的實驗步驟將在下面接著描述，

I. 打開雷射熱機：

雷射熱機需要1.5~2個小時，在熱機過程中必須注意冰水機的溫度與水流量，以確保雷射可達穩定狀態。在熱機完成後，啟動鎖模狀態，紀錄雷射出光功率、光點狀況及位置、透過光譜儀檢查是否有CW項存在、從示波器上觀測雷射功率是否穩定。確認雷射的已達穩定後，可降低實驗時的雜訊與誤差。

II. 樣品的黏貼：

由於須進行低溫量測，所以我們將樣品黏貼於低溫系統中的銅座，我們採用雙面碳膠帶將樣品黏貼至銅座上，因為碳膠帶有一定的厚度，所以在黏貼樣品時必須盡量將樣品壓緊、貼平，以避免樣品與銅座接觸不良，導致控溫上的誤差。

III. 對光：

將樣品貼好後，置入真空腔內。接著調整系統光路，確保激發光與

探測光皆能準確入射樣品表面，並調整反射鏡，使得探測光經由樣品表面的反射光，能完全入射至光偵測器中，並避免激發光進入偵測器中，影響實驗量測結果。待光路確認無誤後，開啟真空幫浦，將真空腔抽真空至 10^{-6} torr。

IV. 室溫下的光譜量測：

於實驗進行中，我們透過光功率計量測激發與探測光的功率，並透過偏振片與半波片調整兩道光線的偏振方向及功率，在本實驗中，所採用的功率為50 mW與2 mW，而兩道光線的偏振方向調成互相垂直，並於偵測器前加上一偏振片，避免激發光進入光偵測器；另外也必須調整參考訊號的大小，使得參考訊號是樣品反射訊號的兩倍大，讓光偵測器能順利降低雷射背景雜訊的影響。至於光的重合我們則是利用CCD做觀測，但是為了避免時間延遲裝置在移動過程中，因為光路無法達到完全的精準無誤，所造成光點有所偏移，所造成的誤差，一般實驗時調整光點大小，使得激發光點大於探測光點，如此一來，即使再時間延遲過程中光點有所細微偏移，都可確保探測光點仍與激發光點重合，而不會移出激發光點外。

V. 低溫下的光譜量測：

降溫時透過控制液氦或液氮的流量，與設定溫控器來達成控溫，待達到所要的溫度後，重複步驟IV，即可做低溫的光譜量測。



第四章

實驗結果與討論

4-1 激發-探測實驗結果

在此章中，我們分別對不同基板成長的 h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)、h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)與 O-YMO(00 ℓ)/NGO(001)樣品，做了一系列隨溫度變化的激發探測實驗，並分別做了數據的分析。

圖 4-1-1 與 4-1-2 分別為 h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)與 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的激發探測光譜隨溫度變化的結果

圖 4-1-3 為 O-YMO(00 ℓ)/NGO(001)的激發探測光譜隨溫度變化的結果



h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)

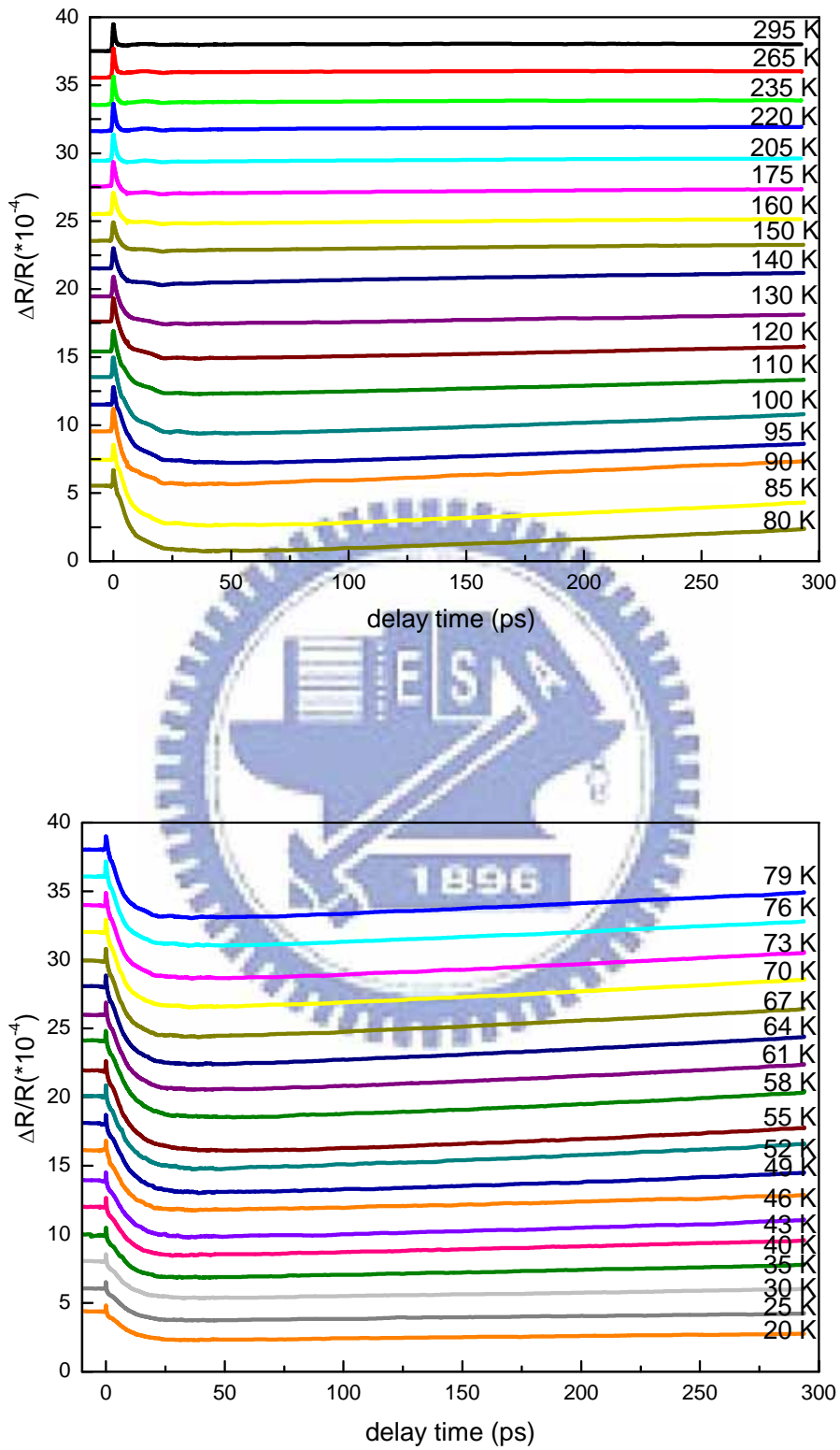


圖 4-1-1 h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)在不同溫度的 $\Delta R/R$ 訊號

h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)

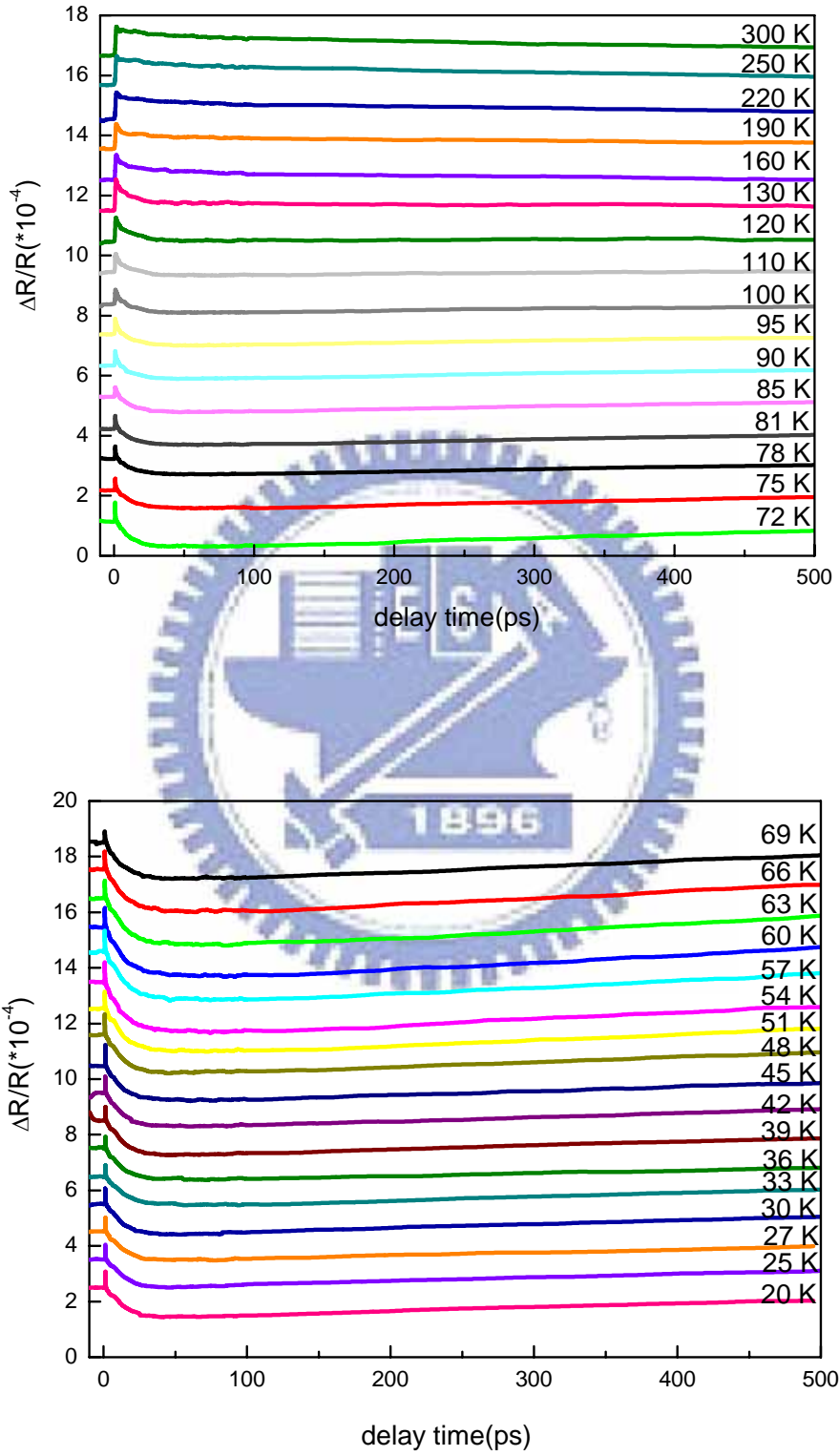


圖 4-1-2 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)在不同溫度的 $\Delta R/R$ 訊號

O-YMO(00 l)/NGO(001)

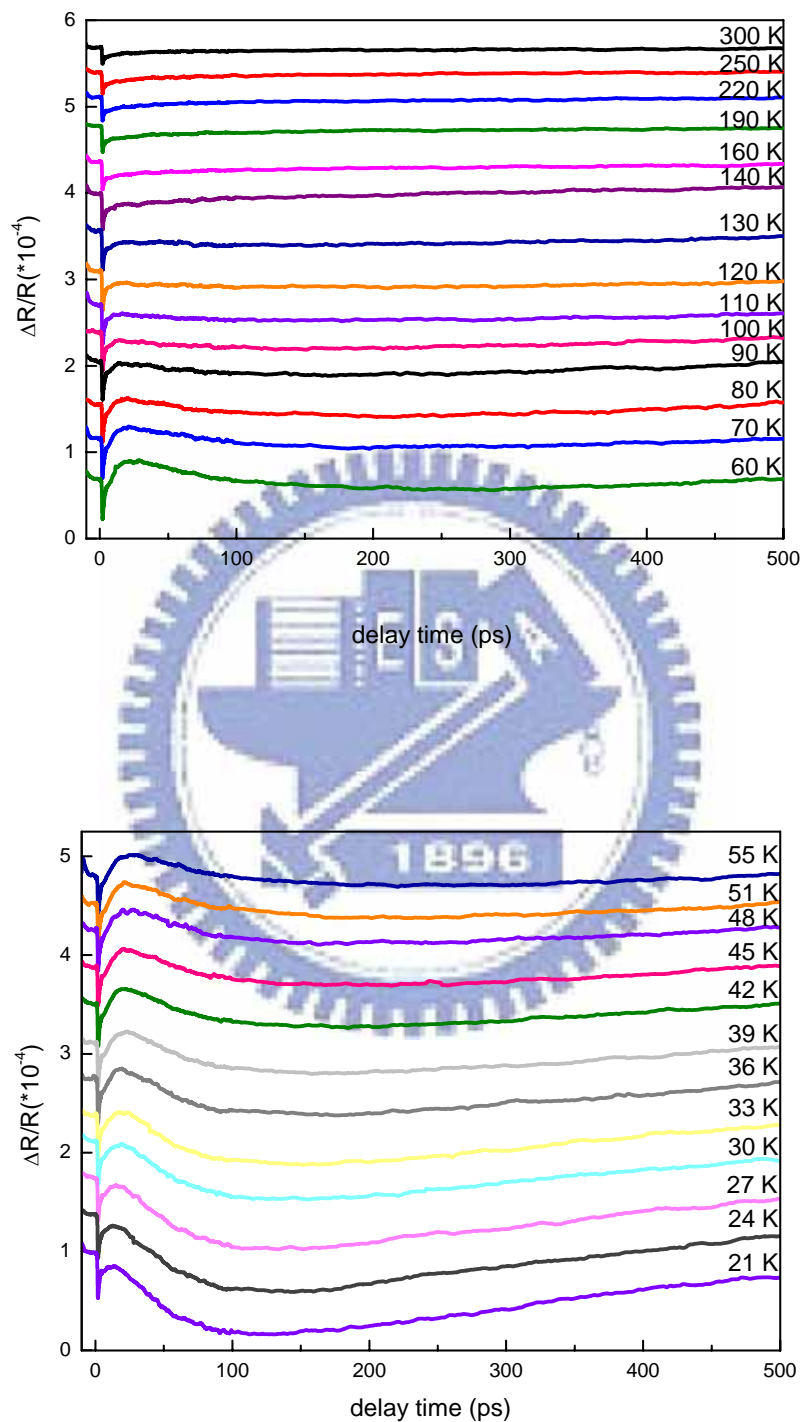


圖 4-1-3 O-YMO(00 l)/NGO(001)在不同溫度的 $\Delta R/R$ 訊號

4-2 $\Delta R/R$ 訊號分析

對於這三組 $\Delta R/R$ 訊號，我們利用數學配適(fitting)去分析。比較 h-YMO 與 O-YMO 的訊號可以發現，h-YMO 的訊號對時間的變化曲線有明顯的震盪行為，所以我們除了使用指數衰減項外，對於 h-YMO 我們額外加入了阻尼震盪項，適配的公式如下：

對於 h-YMO 而言我們使用下式去做適配

$$\frac{\Delta R}{R_{(h-YMO)}} = R_0 + A * \exp(-t/\tau_1) + B * \exp(-t/\tau_2) + C * t + D * \cos(w * t + p) * \exp(-t/\tau_d) \quad \text{Eq4-1}$$

說明如下

1. 對於磁性材料而言，通常會有兩項不同時間尺度的指數衰減行為，分別對應到電子-聲子的熱平衡(thermalization)(為較快的弛緩行為，通常為次皮秒內)，與自旋-聲子的熱平衡(較慢的弛緩行為，約為數個到數百個皮秒)。
2. R_0 所描述的是前兩個指數弛緩行為之後所到的準平衡態(quasiequilibrium)，而後伴隨著更長時間的弛緩，Eq4-1 中的 $C*t$ 即為描述更長時間的弛緩行為。
3. 阻尼振盪項，此項可由 strain pulse 模型解釋[35]，當晶格吸收

了激發光的能量之後，會因為溫度升高而熱膨脹，並因此而產生一個向薄膜內部傳遞的形變波，當探測光打到樣品內的形變波之後會有部份反射，並與經由表面反射的光產生干涉現象，如下圖。

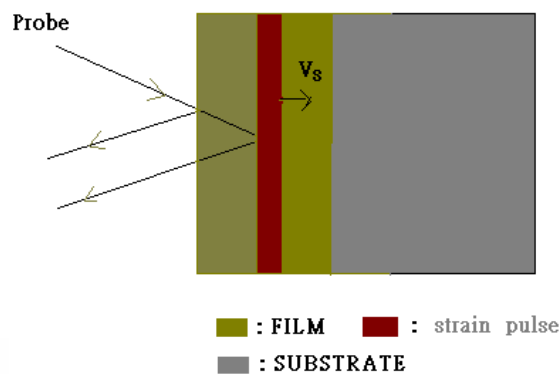


圖 4-2-1 Strain pulse 在薄膜內傳遞的情形[32]

我們在適配時，分成兩個步驟來適配，首先，在步驟一時先適配到 50 ps，以先確定快分量與阻尼震盪項，然後在步驟二將實驗數據扣掉此兩項的貢獻，剩下的再以慢分量加上用來描述相當長延遲時間的斜直線來適配，如下圖所示：

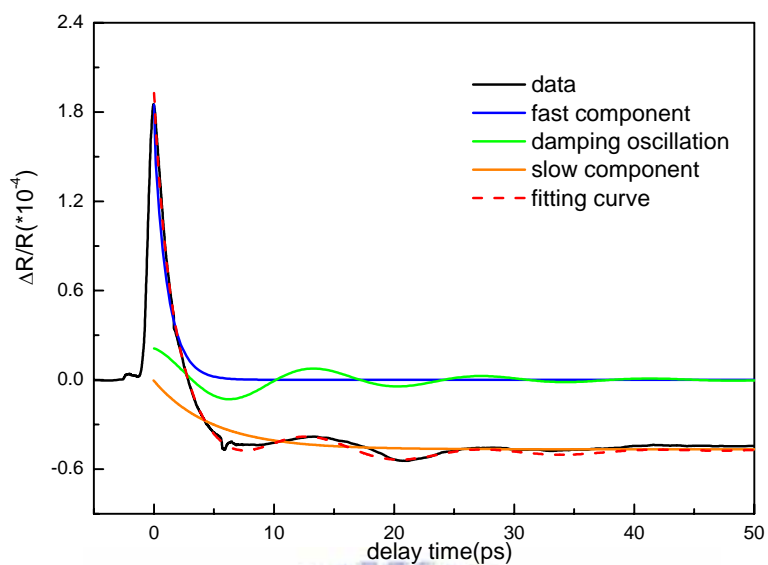


圖 4-2-2 h-YMO 在適配步驟一時適配結果示意圖

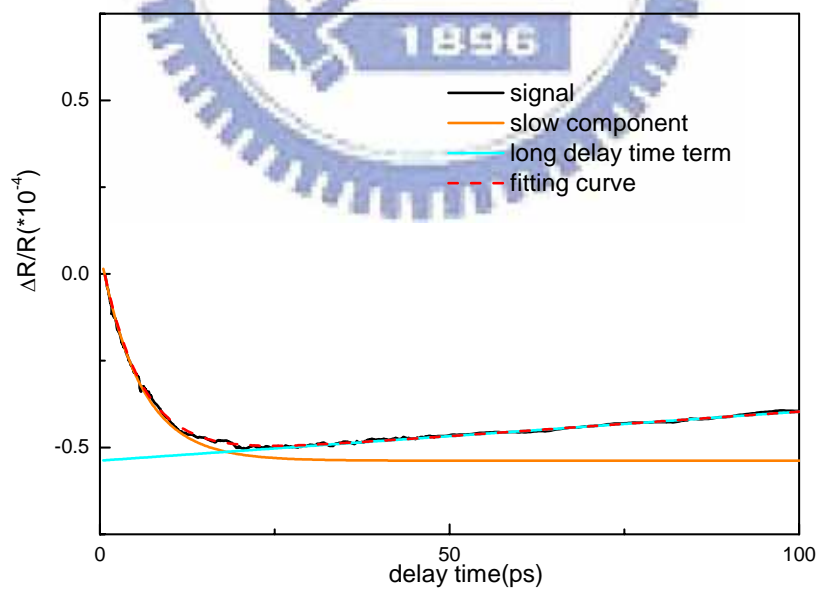


圖 4-2-3 h-YMO 在適配步驟二時適配結果示意圖

對於 0-YMO 我們則利用下式去適配

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R_{(0-YMO)}} &= R_0 + A * \exp(-t/\tau_1) + B * \exp(-t/\tau_2) & T > 130 \text{ K} \\ &= R_0 + A * \exp(-t/\tau_1) & 130 \text{ K} \geq T > 100 \text{ K} \\ &= R_0 + A * \exp(-t/\tau_1) - C * \exp(-t/\tau_3) & T \leq 100 \text{ K} \end{aligned}$$

Eq4-2

對於 0-YMO 而言，在溫度大於 130 K 時，為兩個同號的指數衰減項相加，而在 130 K 時，B 這一項會消失(如圖 4-2-8)，然而溫度低於 100 K 時出現另一個相反符號的項，而此項一直到 21 K 都還存在，另外，在這裡 R_0 代表另一個相當長延遲時間項。

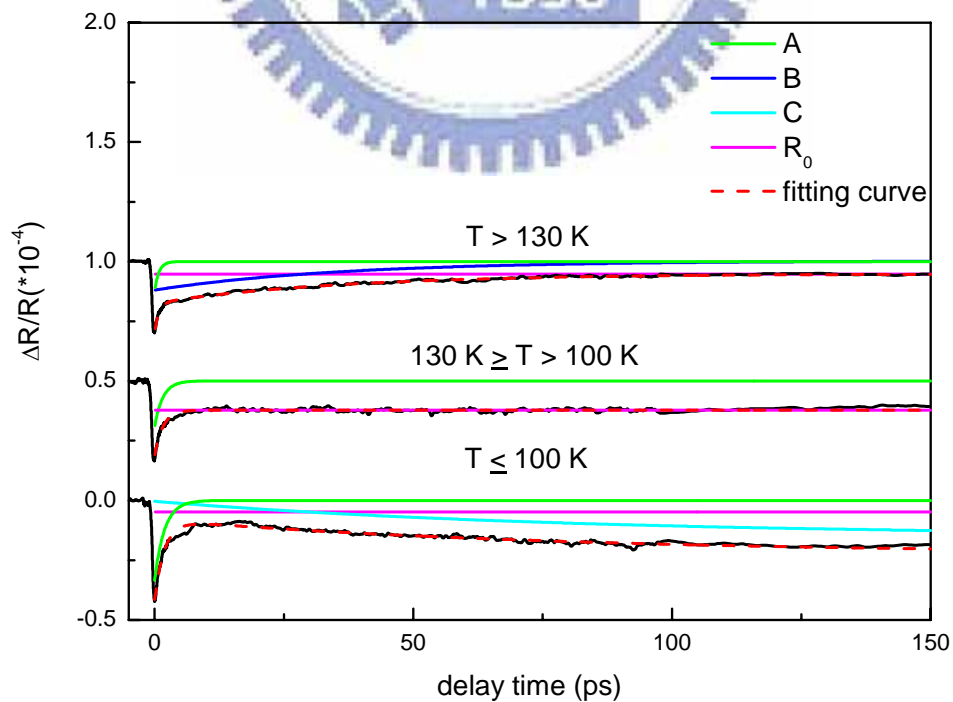


圖 4-2-4 三個分量的消失與出現

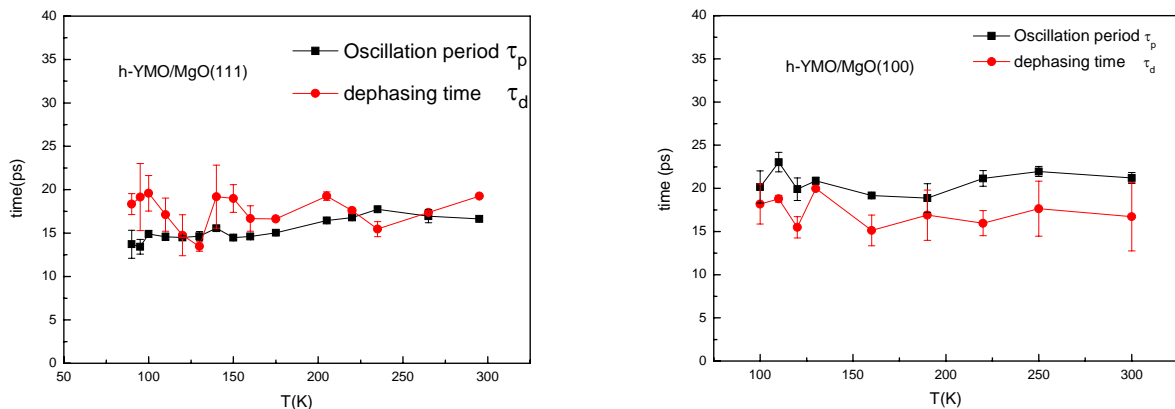
4-3 結果與討論

4-3-1 h-YMO

首先，我們先看到阻尼振盪的部份，如前所述，此項可由 strain pulse model 來解釋[35]，此項是由晶格吸收激發光能量，而產生向膜內傳遞的形變波，而探測光入射到樣品內時，遇到此形變波會有部份反射，並且與表面的反射光形成干涉現象，而此振盪項的週期與樣品的聲速有反比的關係，其式子如下：

$$V_s = \lambda / (2n\tau) \quad \text{Eq4-3}$$

圖 4-3-1-1 為兩樣品的振盪週期 τ_p 與失相(dephasing)時間 τ_d 隨溫度變化圖，對於 h-YMO/MgO(111)，在 T 小於 85 K 時，因為振盪的振幅已經看不見了，所以可靠的數據只能在 90 K 以上得到。而對於 h-YMO/MgO(100) 只能得到 100 K 以上的數據。

圖 4-3-1-1 h-YMO/MgO(111)與h-YMO/MgO(100)的振盪週期 τ_p 與失相(dephasing)

時間 τ_d 隨溫度變化圖

我們利用Eq4-3 計算了兩樣品的聲速分別為 $V_s \sim 12 \text{ Km/s}$ 與 $V_s \sim 9 \text{ Km/s}$ ($n = 2.1$, $\lambda = 800 \text{ nm}$)，為了瞭解造成兩樣品差異的原因，我們計算了兩樣品C軸的軸長，由第二章的XRD圖計算，我們分別得到 11.381 \AA ($\text{h-YMO/MgO}(111)$) 與 11.454 \AA ($\text{h-YMO/MgO}(111)$)，將之與塊材的C軸 (11.407 \AA) 比較，則分別改變了 -0.23% 與 0.42% ，也就是說長在 $\text{MgO}(111)$ 上的YMO在C軸方向上的原子是比較靠近的，因此在這方向上的作用力較大，以致聲速較大。

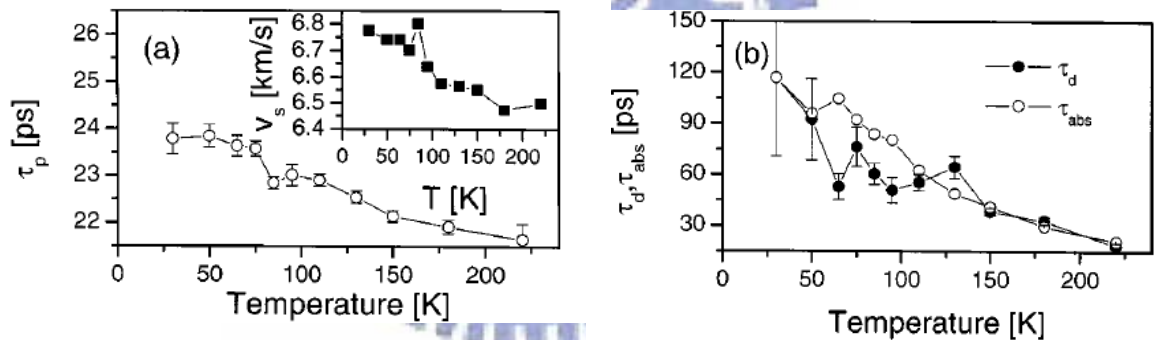


圖 4-3-1-2 LuMnO₃的(a)振盪週期與聲速 (b)失相時間 隨溫度的關係[36]

另外，關於 τ_d 在我們的實驗中，似乎比單晶的LMO小了許多(圖 4-3-1-2)，這是因為 τ_d 是由兩個量所構成，一個是由於光吸收所照成的，另一個則是因為同調聲子的衰減，所以可以寫成

$$1/\tau_d = 1/\tau_{abs} + 1/\tau_{decay} \quad [36],$$

因為LMO單晶的同調聲子衰減週期

τ_{decay} 比起吸收所照成的 τ_{abs} 要大許多，所以造成 $\tau_d \cong \tau_{abs}$ ，然而對

於YMO薄膜而言， τ_{decay} 要比 τ_{abs} 小，因此 τ_d 由同調聲子主導，也就是說strain pulse在短時間內就已經被破壞了，所以造成我們的失相時間 τ_d 比起LMO單晶要小許多。

接下來，我們先介紹三溫模型(three temperature model)，並將以三溫模型來解釋我們所得到的實驗結果。

三溫模型(three temperature model)

對於非磁性的材料，要瞭解載子-聲子的耦合強度，我們可以採用二溫模型(Two Temperature model)去解釋非磁性材料在受到超快雷射激發後所發生的情形。而磁性樣品中，由於電子自旋、電子、聲子之間的互相影響，必須考慮到電子自旋(spin)在磁性材料中的影響，故衍生出了三溫模型(Three Temperature model)[7]來解釋實驗的結果。下式為三溫模型所描述的過程。

$$\begin{aligned}
 C_e \frac{dT_e}{dt} &= P_{in} - G_{el}(T_e - T_l) \\
 C_l \frac{dT_l}{dt} &= G_{el}(T_e - T_l) - G_{sl}(T_l - T_s) \\
 C_s \frac{dT_s}{dt} &= G_{sl}(T_l - T_s)
 \end{aligned}
 \tag{Eq 4-4}$$

P_{in} 是入射光能量

C_e 、 C_l 、 C_s 分別為電子比熱、晶格比熱、自旋比熱

T_e 、 T_l 、 T_s 分別為電子溫度、晶格溫度、自旋溫度

G_{el} 、 G_{sl} 分別是coupling function

敘述如下，當雷射照射到樣品表面，在被照射某局部區間內的電子瞬間吸收了雷射光的能量，使得這區域內的電子溫度高於附近電子的溫度，因此在極短時間內由電子與電子間的碰撞，使得局部電子間達到熱平衡狀態(electron-electron thermalization)這階段約為飛秒的等級時間內(femtosecond)完成；在這個時候，電子溫度(T_e)是比晶格溫度(T_l)大，也就是 $T_e > T_l$ ，接著熱能從溫度高的電子傳向溫度較低的晶格，使得電子和晶格的系統達到熱平衡的狀態(T_{el})，這個階段約為次皮秒(subpicosecond)等級。隨後，因為此時電子晶格的溫度，與自旋的溫度是不同的，所以會有另一較慢的自旋-聲子熱平衡(spin-lattice thermalization)的過程。此過程約為數個到數百個皮秒。

此外，由三溫模型可以給出慢弛緩時間：

$$\tau_{sl} = \frac{C_s C_l}{G_{sl} (C_s + C_l)} \quad \text{Eq4-5}$$

圖 4-3-1-3 到圖 4-1-3-6 分別為 h-YMO(00 l)/MgO(111)與 h-YMO(00 l)/MgO(100)的慢分量的弛緩時間與振幅。

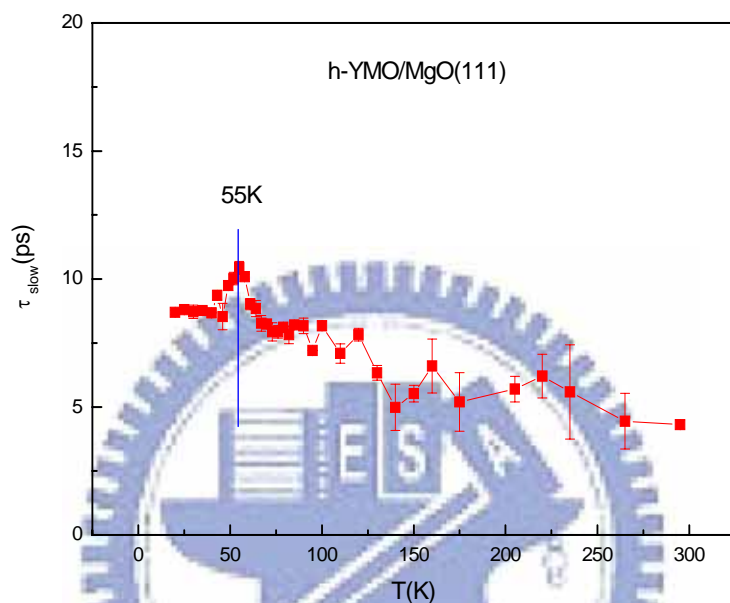


圖 4-3-1-3 h-YMO(00 l)/MgO(111)的慢分量弛緩時間

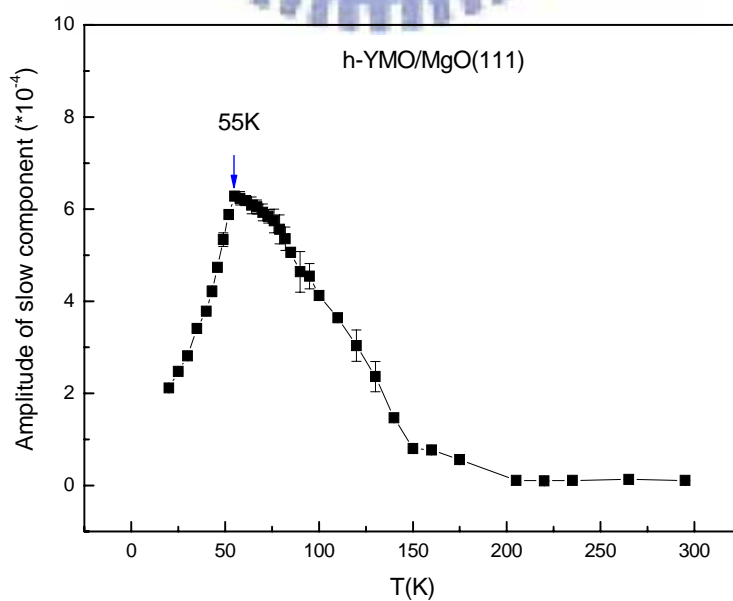


圖 4-3-1-4 h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)的慢分量振幅大小

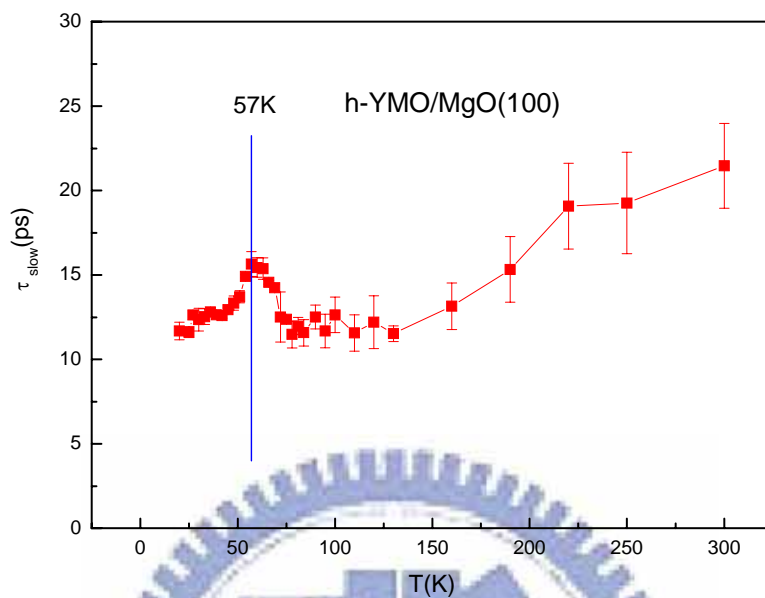


圖 4-3-1-5 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的慢分量弛緩時間

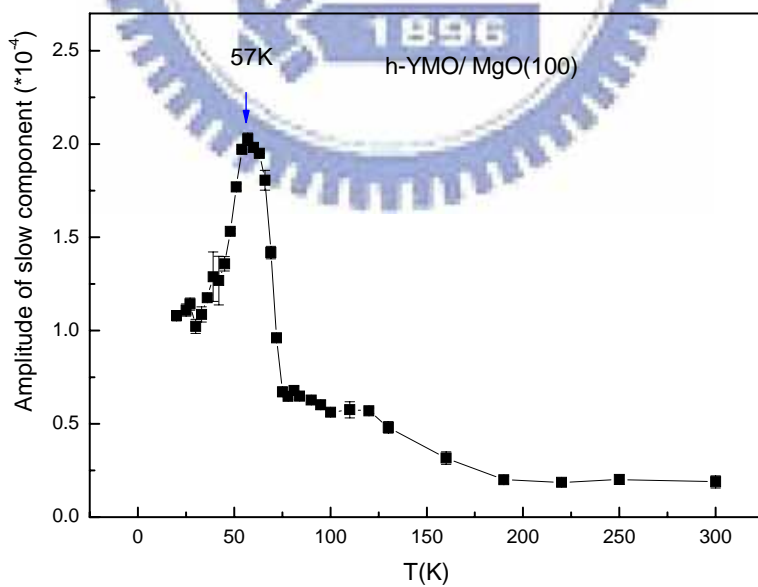


圖 4-3-1-6 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的慢分量振幅大小

比較兩個樣品的慢分量的弛緩時間與振幅可以看到在溫度 55 K(57 K)時，同時出現(相對)最大值，然而此溫度小於我們的相轉變溫度 $T_N = 70$ K，但是因為雷射光打在樣品上會產生的熱效應 (heating effect)，所以以下我們計算樣品的熱效應。

$$\Delta T(x, y, z) = \frac{\alpha(1-R)P_L^3 e^{-\alpha z}}{4\pi^2 d^2 \kappa_x \kappa_y \kappa_z} \times \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty r \cdot dr \exp[-(\frac{x}{d} - \frac{r \cos \phi}{k_x d})^2 - (\frac{y}{d} - \frac{r \sin \phi}{k_y d})^2] \left[\int_{k_z z}^\infty \xi(u) du + \int_{-k_z z}^\infty \xi(u) du \right] \quad \text{Eq 4-6}$$

with $\xi(u) = e^{-\alpha u/k_z} / \sqrt{r^2 + u^2}$, $k_x^2 = \kappa_y \kappa_z / P_L^2$ and k_y and k_z respectively and ϕ , r and u are the integration variables.

由文獻[37]提到的公式Eq4-6，並由計算可得到 $\Delta T(0, 0, 0) = 12$ K，其中 $\alpha \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$ [38], $R = 0.35$ [39], $d = 100 \mu\text{m}$, $k_{xy} = 5 \text{ W/mk}$, $k_z = 10 \text{ w/mk}$ [26], $P = 50 \text{ mw}$ ，由計算可以得到熱效應約為提升 10 K 左右，所以如果考慮熱效應的話則樣品的特徵溫度 55 K(57 K)可以對應到相轉變溫度。

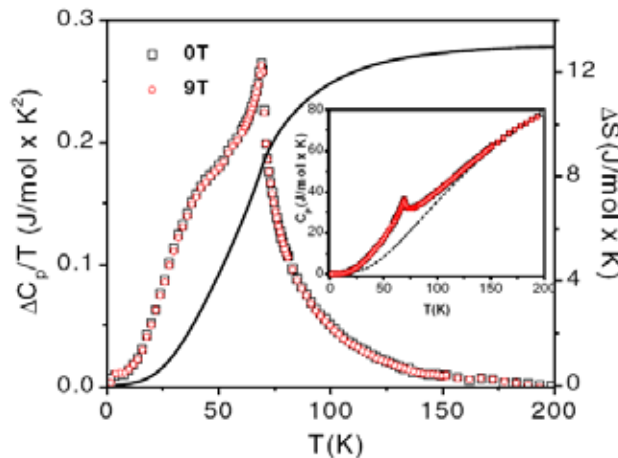


圖 4-3-1-7 h-YMO 的比熱[40]

對於慢遲緩時間我們可以用三溫模型來解釋，由 Eq4-5 並由文獻上的比熱的資料[40]，我們可以繪出 $b = C_s * C_l / (C_s + C_l)$ ，並與慢弛緩時間做比較，如下：

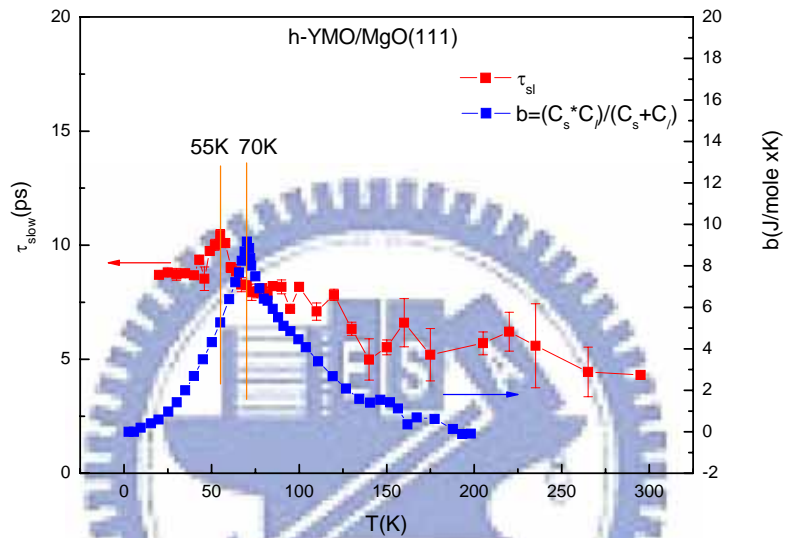


圖 4-3-1-8 h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)與 b 值隨溫度的關係

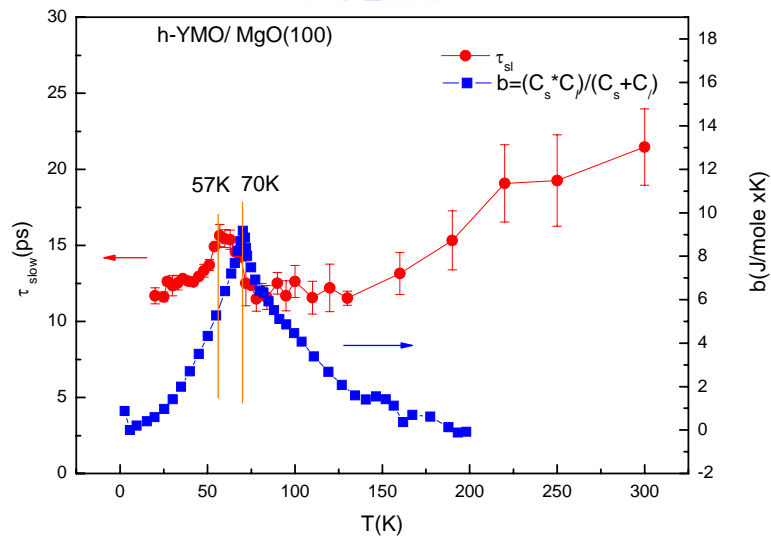


圖 4-3-1-9 h-YMO(00 l)/MgO(100)與 b 值隨溫度的關係

我們先看到 h-YMO(00 l)/MgO(111)的部份，我們可以很快的發現，如果考慮熱效應， τ_{slow} 與 b 值的行為相當的相似，均隨著溫度的降低，而慢慢升高，到相變溫度時，有最高值，隨後又隨著溫度的降低而降低，所以此項可以被歸類成三溫模型中晶格-自旋的熱平衡行為。接下來我們看到在 h-YMO(00 l)/MgO(100)的樣品中 τ_{slow} 與 b 值只有在溫度低於 150 K 時，有較好的近似行為，然而 τ_{slow} 在高溫時卻很戲劇性的增加，甚至大於相轉變溫度的，這是不太尋常的行為，脫離了三溫模型的預測，但是確實的原因還不清楚，推測為薄膜品質較差所造成的。



接下來我們看到快分量，以下是快分量的振幅與弛緩時間。

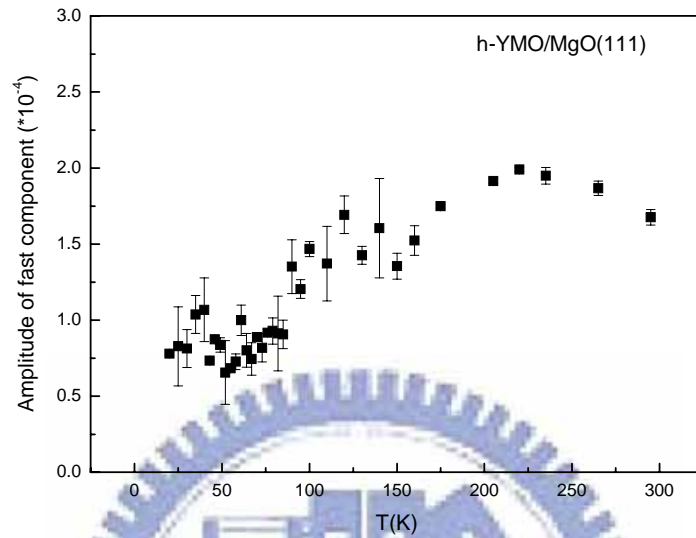


圖 4-3-1-10 h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)的快分量振幅

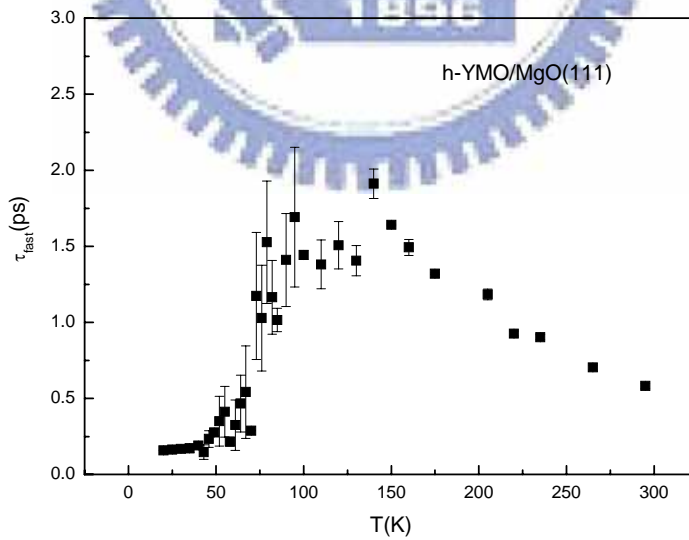


圖 4-3-1-11 h-YMO(00 ℓ)/MgO(111)的快分量弛緩時間

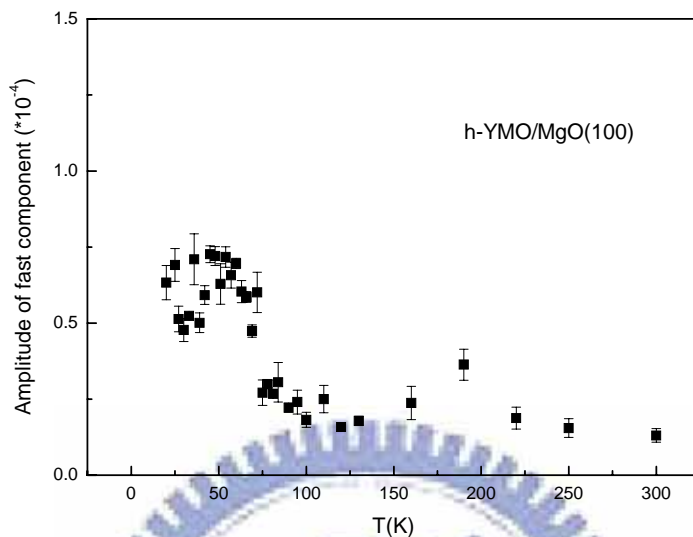


圖 4-3-1-12 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的快分量振幅

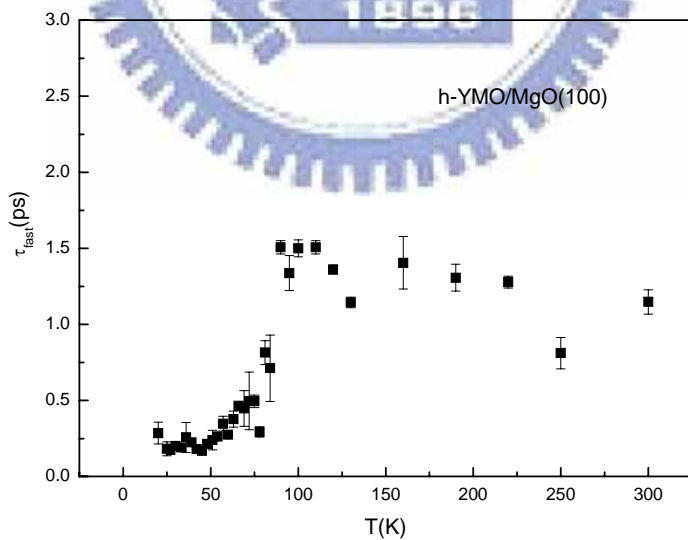


圖 4-3-1-13 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100)的快分量弛緩時間

如之前所提到的，此快分量的時間尺度所代表得是電子-聲子的熱平衡行為，並且其弛緩時間與電子-聲子作用的效率有關，而兩者間作用的方式是電子-聲子散射作用，即 τ_{fast} 與散射率有關，我們看到兩個樣品的 τ_{fast} 均在 70 K 左右變小了，而 70 K 是樣品的磁相變溫度，這代表著在相變的過程中，電子-聲子的散射率增加了，所以使的快分量的弛緩時間變短了。另外關於振幅的部份，兩個樣品的振幅隨溫的變化似乎不一樣，在 $\text{h-YMO}(00\ell)/\text{MgO}(111)$ 中，振幅是先由大再變小，而 $\text{h-YMO}(00\ell)/\text{MgO}(100)$ 卻是先由小再變大，我們推測這是因為基板所提供的應力不同，而造成的差異。



4-3-2 0-YMO

對於 0-YMO 而言，A 分量的適配結果如下所示：

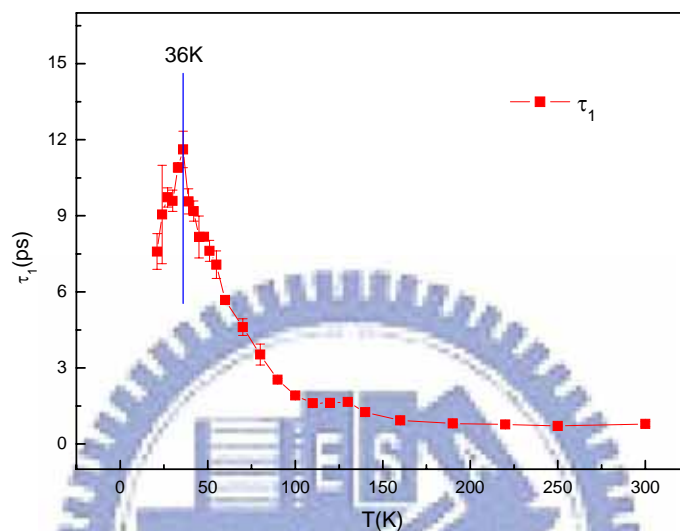


圖 4-3-2-1 0-YMO 的 A 分量弛緩時間隨溫度變化

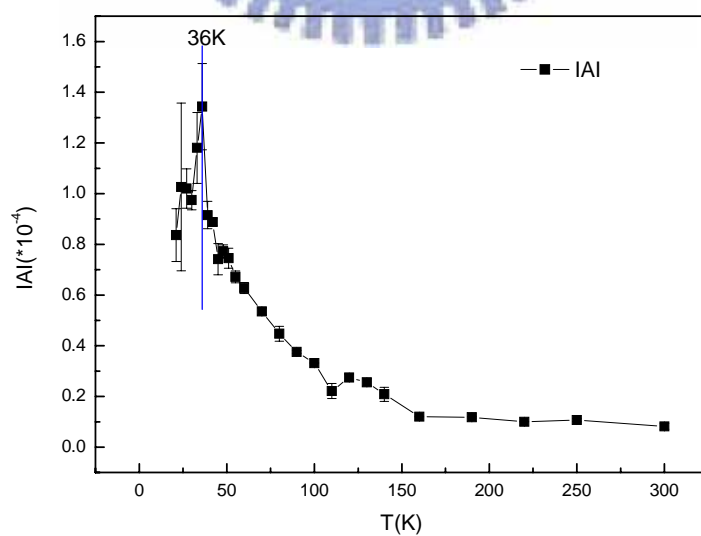


圖 4-3-2-2 0-YMO 的 A 分量振幅大小隨溫度變化

由上二圖可以初步發現，A 分量的弛緩時間與振幅大小在 36 K 時有最大值，而此溫度與 $T_N=42$ K 相近，而且其時間尺度在自旋-聲子熱平衡的尺度內，使得我們相信此項即對應自旋-聲子熱平衡。一樣，我們嘗試以 Eq4-5 去解釋弛緩時間 τ_1 的行為，然而文獻上找不到單獨由自旋所貢獻的比熱，只有低溫且為總比熱的行為[41]。

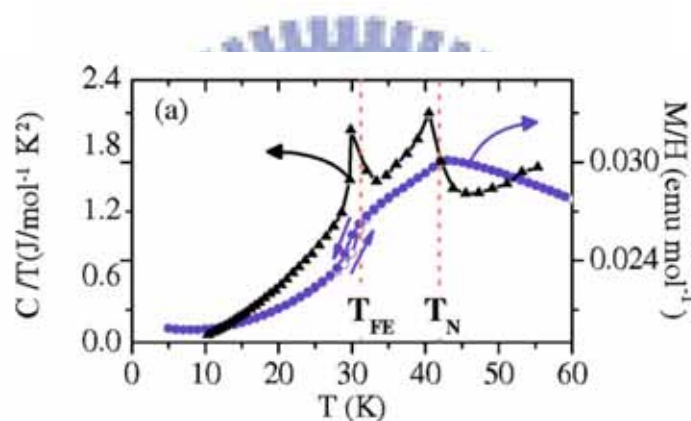


圖 4-3-2-3 O-YMO 多晶的比熱[41]

因此我們使用了間接的方法，一般而言由於 $C_1 > C_s$ ，所以 b 可以近似為 $b = C_s * C_1 / (C_s + C_1) \cong C_s$ ，另外從文獻[42]可知 $C_s = -\frac{dM^2}{dT}$ ，所以 $b = -\frac{dM^2}{dT}$ ，我們利用 O-YMO 的數據[24]計算，並直接將結果與 τ_1 繪於一起，如下：

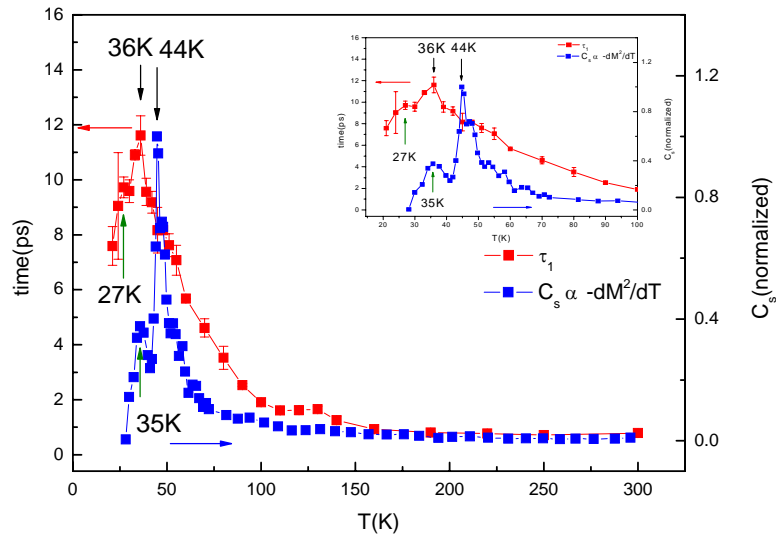


圖 4-3-2-4 τ_1 與 C_s 的比較

由上圖我們可以清楚發現，如果考慮熱效應 $\Delta T \sim 10$ K， τ_1 的行為與 C_s 有相當類似的行為，分別都有兩個特徵溫度，可以分別對應到 T_N 與 T_L 。由以上的討論，我們更加的確定，A 分量為描述自旋-聲子熱平衡的行為。

另外，B 分量與 C 分量的振幅與弛緩時間分別繪於下圖。

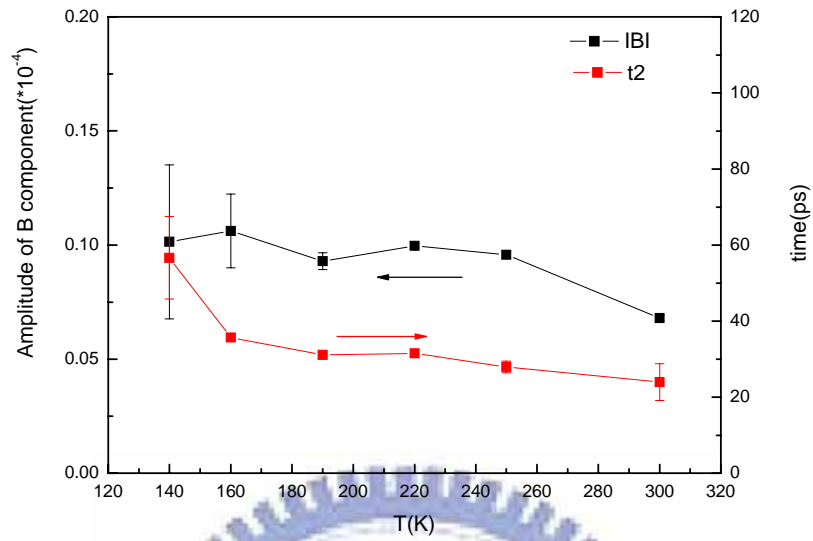


圖 4-3-2-5 B 分量的振幅與弛緩時間

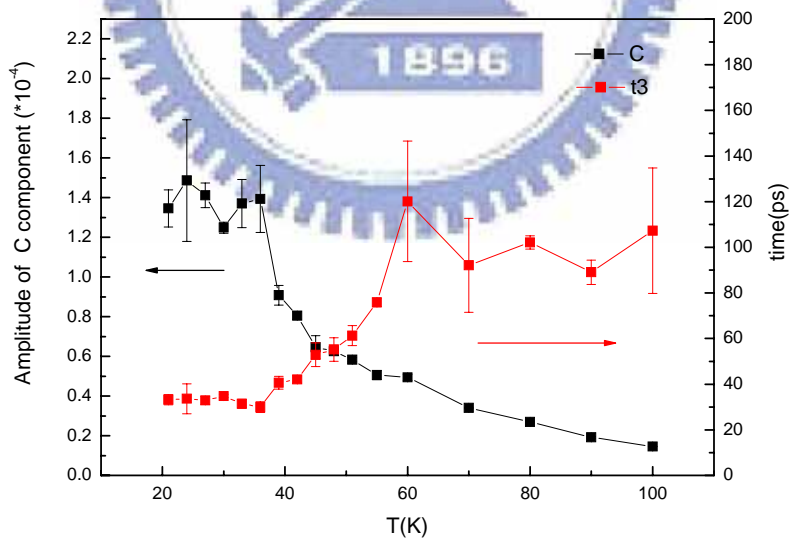


圖 4-3-2-6 C 分量的振幅與弛緩時間

對 B 分量而言，不論是弛緩時間與大小均跟溫度無關。對於 C 分量而言，有兩個特徵溫度，60 K 與 36 K，雖然 36 K 與可以對應到 T_N (考慮熱效應)，然而 60 K 在此樣品中，並沒有特別的對應。這二項的物理成因還未清楚，這有待未來更多實驗的研究，與理論的支持。



第五章

結論與未來工作

5-1 結論

綜合以上章節與飛秒雷射激發-探測實驗結果，我們得到以下結論：

1. 我們成功的利用脈衝雷射蒸鍍法，在不同基板上製作了純相的 h-YMO(00 ℓ) 薄膜，並透過 x-ray 繞射、同步輻射吸收光譜與磁化率的量測等確定薄膜品質，發現在 MgO(111) 上的薄膜品質比 MgO(100) 上的薄膜品質要好的多。另外我們也在 NGO(001) 上成功成長出純相的 O-YMO(00 ℓ)。
2. 透過飛秒雷射激發-探測實驗，我們在 h-YMO(00 ℓ) 中可以看到阻尼震盪的行為，此行為可由 Strain pulse model 來解釋。
3. 對於 h-YMO(00 ℓ) 而言，我們利用數學適配的方式，成功得到對應於自旋-聲子熱平衡行為的分量，並給出了振幅與弛緩時間隨溫度變化的關係，而此行為可由三溫模型解釋。而 h-YMO(00 ℓ)/MgO(100) 的弛緩時間在溫度高於 150 K 時，會急遽變大，而脫離三溫模型的所預測的行為，推測是樣品品質較差，所造成的影響。
4. 在 h-YMO(00 ℓ) 中，我們也得到了對應於電子-聲子熱平衡行為的分量，並發現在磁相變溫度附近，電子-聲子的弛緩時間會變小，代

表電子-聲子散射率變高了。

5. 對 $O-YM0(00\ell)$ 而言，我們也成功地得到對應於自旋-聲子熱平衡行為的分量，也給出了此分量的振幅與弛緩時間對溫度的變化，此行為也可由三溫模型解釋。

5-1 未來工作

對於 $O-YM0$ 而言，尚有兩個分量其物理成因還未明瞭，有待更多的實驗研究與理論的建立，以期對整個激發-探測反應的行為做一完整的解釋。



參考文獻

- [1] J. G. Bendorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] 物理雙月刊，第二十四卷五期 (2002).
- [3] J. Shah *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures* (New York: Springer) (1999).
- [4] D. S. Chemla and J. Shah, *Nature* **411**, 549 (2001).
- [5] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik and A. Lagendijk, *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995).
- [6] C. K. Sun, F. Vallee, L. H. Acioli, E. P. Ippen and J. G. Fujimoto, *Phys. Rev. B* **50**, 15337 (1994).
- [7] R. D. Averitt and A. J. Taylor, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R1357 (2002).
- [8] 黃正馨, “利用飛秒級激發檢測光譜研究 鑷鈣錳氧薄膜的超快動力行為” 交通大學電子物理所碩士論文(2007).
- [9] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Appl. Phys. B* **71**, 211–215 (2000).
- [10] T. Ogasawara, T. Kimura, T. Ishikawa, M. Kuwata-Gonokami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **63**, 13105 (2001).
- [11] W. Prellier, M.P. Singh, P. Murugavel, *Journal of Physics-Condensed Matter*. **17**, R803 (2005).
- [12] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H. G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **57**, 2872-2877

- (1998)
- [13] J. S. Zhou, J. B. Goodenough, Phys. Rev. Lett. **96**, 247202 (2006).
- [14] T.H. Lin, C.C. Hsieh, H.C. Shih, C.W. Luo, T.M. Uen, K.H. Wu, J.Y. Juang, J.Y. Lin, C.H. Hsu, S.J. Liu, Appl. Phys. Lett. **92**, 132503 (2008).
- [15] P.A. Salvador, T.D. Doan, B. Mercey, B. Raveau, Chemistry of Materials. **10**, 2592 (1998).
- [16] X. Marti, F. Sanchez, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, Journal of Applied Physics **99**, 08p302 (2006).
- [17] C.C. Hsieh, T.H.S. Lin, H. C. , C.-H. Hsu, C.W. Luo, J.-Y.W. Lin, K. H., T.M. Uen, J.Y. Juang, submit to Journal of Applied Physics (2008).
- [18] A. Filippetti and N. A. Hill, Phys. Rev. B **65**, 195120 (2002).
- [19] 「龐磁阻錳氧化物表面與塊材電子結構之研究」，劉俐君，國立交通大學電子物理系碩士論文 (2005).
- [20] N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, T. Ito, Appl. Phys. Lett. **69**, 1011-1013 (1996).
- [21] M.N. Iliev, H.G. Lee, V.N. Popov, M.V. Abrashev, A. Hamed, R.L. Meng, C.W. Chu, Phys. Rev. B **56**, 2488-2494 (1997).
- [22] T. Lonkai, D. Hohlwein, J. Ihringer, W. Prandl, Applied Physics a-Materials Science & Processing. **74**, S843-S845 (2002).
- [23] D. Y. Cho, J. Y. Kim, B. G. Park, H. J. Noh, B. J. Kim, S. J. Oh, H. M. Park, J. S. Ahn, H. Ishibashi, S. W. Cheong, J. H. Lee, P. Murugavel, T. W. Noh, A. Tanaka, and T. Jo, Phys. Rev. Lett. **98**,

- 217601 (2007).
- [24] 謝志昌，” 基板穩定之六方與正交結構多鐵性稀土元素錳氧化物薄膜的磁與電子特性研究” ，交通大學電子物理所博士論文 (2008).
- [25] M. Fiebig, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev, Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics. **22**, 96-118 (2005).
- [26] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, J. M. Gallardo-Amores, E. Morán, M. A. Alario-Franco, and R. Caudillo, Phys. Rev. B **74**, 014422 (2006).
- [27] M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake, E. Takayama-Muromachi, Phys. Rev. B **75**, 144425 (2007).
- [28] A. Munoz, J.A. Alonso, M.T. Casais, M.J. Martinez-Lope, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz, Journal of Physics-Condensed Matter. **14**, 3285 (2002).
- [29] I.A. Sergienko, C. Sen, E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **97**, 227204 (2006).
- [30] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- [31] B. Lorenz, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. B **76**, 104405 (2007).
- [32] 蔡財福，” 以飛秒光譜探測系統研究鈮錳氧薄膜之超快動力學” ，交通大學電子物理所碩士論文 (2007).
- [33] J. Stöhr, In NEXAFS Spectroscopy, Springer-Verlag, Ed.

JoachimStöhr (1992).

- [34] 羅志偉, “以極化飛秒光譜研究鈮銀銅氧化物之各向異性超快動力學” 交通大學電子物理所博士論文 (2003).
- [35] C. Thmosen, H. T. Grahn, H. J. Maris and J. Tauc , Phys. Rev. B **34**, 6 (1986).
- [36] D. Lim, R. D. Averitt,a) J. Demsar, and A. J. Taylor, Appl. Phys. Lett. **83**, 4800 (2003).
- [37] D. Mihailovic, J. Demsar, in “Spectroscopy of Superconducting Materials”, ACS Symposium Series Volume **730**, Ed. E. Faulques, pp. 230-244 (1999).
- [38] W. C. YI, S. I. Kwun, J. G. Yoon, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, pp. 2706-2707 (2000).
- [39] S. H. Kim, S. h. Lee, T. H. Kim, T. Zyung, Y. H. Jeong, M. S. Jang, Cryst. Res. Technol. **35**, 1 (2000).
- [40] D. G. Tomuta, S. Ramakrishnan, G. J. Nieuwenhuys and J. A. Mydosh, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 4543–4552 (2001).
- [41] J. Kim, S. Jung, M. S. Park, S. I. Lee, H. D. Drew, H. Cheong, K. H. Kim, and E. J. Choi, Phys. Rev. B **74**, 052406 (2006).
- [42] A. I. Lobad, R. D. Averitt, C. Kwon, and A. J. Taylor, Appl. Phys. Lett. **77**, 4025 (2000).