

國立交通大學

電子物理所碩士班

碩士論文

近場時間解析光譜技術之研究

Study of Near-field Time-resolved
Spectroscopic Technology

研究生：陳龍翊

指導教授：羅志偉 教授

中華民國九十七年八月

近場時間解析光譜技術之研究

Study of Near-field Time-resolved Spectroscopic Technology

研究生：陳龍羿

Student : Long Yi Chen

指導教授：羅志偉 教授

Advisor : Prof. Chih-Wei Luo

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

August 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic China

中華民國九十七年八月

近場時間解析光譜技術之研究

研究生： 陳龍羿

指導教授： 羅志偉 教授

國立交通大學
電子物理研究所

中文摘要

本論文利用飛秒雷射當光源，架設雙色光激發探測量測系統，並與自行架設的近場光學顯微儀結合成具飛秒級時間之解析近場顯微量測系統。利用這套系統，我們已成功在 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 晶體上量測到局域的近場飛秒光譜。

因為光激發探測實驗是量測探測光上的調變訊號，其變化率只有探測光強度的 $10^{-6}\sim 10^{-7}$ ，再加上光纖探針的光穿透率只有 $10^{-3}\sim 10^{-6}$ 、探針上的金屬膜容易被超快雷射打壞，所以，近場量測到的光激發探測訊號是非常微弱的。而我們嘗試使用各種方法來增加訊雜比，如用雙色光激發探測、大角度的光纖探針、無鍍金屬膜的光纖探針和尋找適合的近場操作模式，並且成功地得到初步成果。

Study of Near-field Time-resolved Spectroscopic Technology

Student : Long Yi Chen

Advisor : Prof. Chih-Wei Luo

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, we develop a femtosecond time-resolved scanning near-field optical microscopy by combining two-color pump-probe technique and scanning near-field optical microscopy. Now, we have measured local the near-field femtosecond time-resolved spectroscopy of $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ crystal with this system.

The pump-probe signals measuring by the NSOM fiber probe are very weak. That is because three reasons. One is the pump-probe technique must measure the modulation signal of the probe beam whose different intensity is only $10^{-6}\sim 10^{-7}$ of the probe beam intensity. Second is the transmission rates of the NSOM optical probes are $10^{-3}\sim 10^{-6}$. Third is the metal films which is coated on the fiber probe are easy broken by the ultrafast laser.

Because the signal is very weak, we try to use many kinds of the methods for improving the ratio of signal-noise, for example, two-color pump-probe technique, larger cone angle of NSOM fiber probes, uncoating NSOM fiber probes and suitable operating mode of the time-resolved NSOM. Now we have got a initial result.



誌 謝

轉眼間，碩士班兩年的光陰就此劃下句點。非常感謝指導教授羅志偉老師和何符漢學長的耐心教導，讓我在短短兩年間學到很多寶貴的經驗。不僅僅是學術研究上的專業能力，更教導我遇到問題時，如何去剖析問題，把複雜的問題拆成幾個簡單的問題，然後再一步一步的解決。

感謝訓全學長、濱哥、育賢、新安和以恆在自己有進度壓力下，仍肯借我儀器使用，也謝謝享穎的五香乖乖、珈芸的曬衣夾讓我的實驗能順利成功，純芝、鴨子、昌學長、宗漢學長…等幫了我不少忙；還有儀科中心宇軒學長和健穎學長、俊仁學長和肇嘉學長的指導，中堯學長、昭文(歌神)和若芬一起在儀科打拼，還有謝謝貓、老王、小馬、阿馬…等朋友的陪伴。謝謝你們，在我碩士研究生涯中給我的鼓勵與幫助，讓我能順利完成碩士學位。最後，謝謝我的父母無私的奉獻，讓我能專心於課業上。往後的路還很長，我會繼續努力走下去。

目錄

中文摘要		i
英文摘要		ii
致謝		iii
目錄		v
圖目錄		vii
第一章	緒論	1
1.1	背景	2
1.2	目的	7
第二章	光激發探測量測系統	10
2.1	時間解析飛秒光譜原理	10
2.2	雙色光激發探測量測系統	12
第三章	近場光學顯微術	15
3.1	近場光學顯微術簡介	15
3.2	自組裝近場光學顯微儀	16
3.3	光纖探針的製作	22
第四章	近場時間解析光譜技術	27
4.1	時間解析近場光學顯微儀	27
4.2	樣品製備	29



4.3	結果與討論	30
第五章	總結	37
參考文獻		38



圖目錄

圖 1.1 在不同磁場下，局域電子結構之影像圖	3
圖 1.2 樣品表面之型態及表面電子結構之影像圖	4
圖 1.3 在不同溫度下，磁性微結構之 TEM 全相影像	5
圖 1.4 在溫度為 6K 時，量測 YMnO_3 樣品二倍頻光的影像	6
圖 1.5 (A)樣品之表面型態影像，(B)、(C)、(D)不同準粒子能量 時，局域態密度(的二維影像	6
圖 1.6 不同溫度下瞬時反射率隨時間之變化	7
圖 2.1 光激發探測量測技術示意圖	12
圖 2.2 雙色光激發探測系統示意圖	14
圖 3.1 用發光孔穴於近場距離量測樣品之示意圖	15
圖 3.2 近場光學顯微儀的五種操作模式	17
圖 3.3 近場光學顯微儀示意圖	21
圖 3.4 近場光學顯微儀實照圖	21
圖 3.5 熔拉製針示意圖	22
圖 3.6 不同 DEL 值下，所製成的光纖探針實照圖	23
圖 3.7 Sutter Instrument 的 Micropipette Fabrication P-2000	24
圖 3.8 光纖探針鍍金屬膜流程圖	24
圖 3.9 有鍍金屬膜之光纖探針 SEM 圖	25

圖 3.10 化學蝕刻製針結果圖	25
圖 4.1 時間解析近場顯微儀架構示意圖	28
圖 4.2 時間解析近場顯微儀實照圖	28
圖 4.3 光學顯微鏡量測樣品 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 的結果	29
圖 4.4 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 可見光波段頻譜圖	30
圖 4.5 單點近場量測 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 的時間解析光譜	30
圖 4.6 不同角度下針尖到截止半徑的距離比較之示意圖	32
圖 4.7 時間解析近場顯微術系統不同的操作模式	33
圖 4.8 鈦藍寶石超快雷射相位雜訊頻譜圖	34
圖 4.9 接地迴路示意圖	35



第一章 緒論

在現今凡事追求「快」、追求「小」的時代裡，所有科學研究及工程技術無不朝著這個方向迅速發展前進。

就「快」而言，最典型的例子就是時間量測工具的發展。十九世紀初期，科學家在只有釐秒 (ms) 尺度的計時工具下，只能觀察物體較慢的運動情形，例如：花粉粒在水中的布朗運動。然而隨著 1947 年電晶體的出現以及電子學的蓬勃發展，科學家有機會觀察到更快速的反應及變化，例如：微秒 (μs) 尺度的 μ 子衰變、奈秒 (ns) 尺度的介子平均壽命…等。不過到此還是無法滿足科學家們求知的欲望，直到 1980 年代皮秒 (ps) 脈衝雷射的出現，才協助科學家探討皮秒尺度下的載子動力學。緊接而來的飛秒脈衝雷射，使物理學家可進一步觀察各種材料中準粒子(quasiparticle) 在飛秒 (fs) 尺度的弛緩行為；美國加州理工學院化學系的 Ahmed Zewail 教授更用此種飛秒脈衝雷射來揭開化學反應中分子的快速移動過程，因而獲頒 1999 諾貝爾化學獎。當然人類的追求「快」的腳步不會就此停住，近幾年，更短脈衝的渺秒 (attosecond) 雷射正在迅速發展中，相信很快科學家就能揭開渺秒尺度下各種變化的神秘面紗。

另外就「小」而言，最典型的例子就是電子學的發展。從一百年前的真空管到電晶體再到積體電路，使我們的電腦從房子般大小到現在只有記事本大小的筆記型電腦，這都歸功於科學家們竭盡所能的將尺寸縮小再縮小。當然也因為精密技術的進步與發展，加速各種東西的微小化，也造成當今社會的一股奈米熱潮。然而當物體尺寸縮小到奈米尺度後，其所衍生的各種物理現象，更促使科學家發展各式具奈米解析能力的量測儀器去研究，例如：穿隧式電子顯微鏡 (Tunneling

Electron Microscope ; TEM)、掃描式穿遂電子顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscope ; STM)、原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope ; AFM)、近場掃描式光學顯微鏡 (Near-field Scanning Optics Microscope ; NSOM)、…等等。有了這些高空間解析能力的儀器後，科學家們宛如擁有一雙銳利無比的眼睛，讓那些極微小尺度下的物理現象無所遁形。

乍看之下，「快」和「小」兩者的發展似乎是互相沒關連。其實不然，以 CMOS 電晶體為例，當其尺寸縮小至奈米尺度時，意味著元件所需延遲時間也會變小，於是乎運算速度將會隨著尺寸的縮小而變快。因此隨著元件尺寸的縮「小」，量測儀器也必須變得更「快」，也就是說，必須有更好的時間解析能力。如此，我們不但能真實的觀察到這些微小的元件，更能進一步真實的研究其在時間上的變化。綜觀上述具空間解析之儀器中，唯有近場光學顯微鏡能與飛秒雷射結合，成為一同時具有奈米級空間解析能力與飛秒級時間解析能力之量測系統。

1.1 背景

近年來，高溫超導銅氧化物 (High Tc Superconducting Cuprate)、重費米子金屬化合物 (Heavy Fermion Metallic Compound)、以及龐磁阻 (Colossal Magnetoresistance) 和多鐵性錳氧化物 (Multiferroics Manganites) 等，具有強關聯作用及多相共存的複雜自適應性物質 (complex adaptive matter) 被科學家廣泛的研究與報導，成為凝態物理領域中的一個當紅的研究課題。所謂複雜自適應物質，是指其物理性質不被單一的任何一種作用力、粒子、時間或空間尺度決定的物質。因此這類物質通常具有多種強度相當的作用力存在於不同的粒子之間，進而衍生許多種穩定的相或有序參數，相互競爭，彼此適應共存。瞭解這類物質的物理，是凝態物理研究的一項挑戰，也可能是解決高溫

超導機制的契機。

以鈣鈦礦 (perovskite) 結構的錳金屬氧化物 ($\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$; Ln = rare-earth, A = divalent ion) 為例，由於電子的電荷、自旋態和晶格間有強交互作用，造成豐富的相變化 [1]。在鐵磁態中，由於導電電子幾乎是完全自旋極化 (Spin polarized) 方式在傳輸，而這自旋極化也是造成巨大磁電阻的主要成因。近年來發現在錳金屬氧化物中的「鐵磁態」其實不是單一的鐵磁態，而是多態共存的情況，才能解釋許多奇異的電性或磁化率量測結果 [2, 3]。當然最直覺的方法莫過於以影像的方式呈現與探討，因此有很多研究群使用具空間解能力之儀器去觀察這類材料在空間上的相分離 (phase separation) 現象。例如：M. Fäth 等人使用 STM 在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 龐磁阻材料上觀察到金屬與絕緣相在空間的分佈情形 [4]，如圖1.1所示。清楚顯示金屬相(圖1.1之深色區)與絕緣相(圖一之淡色區)分離的現象，同時隨著磁場的增加而改變金屬相與絕緣相間的比例。

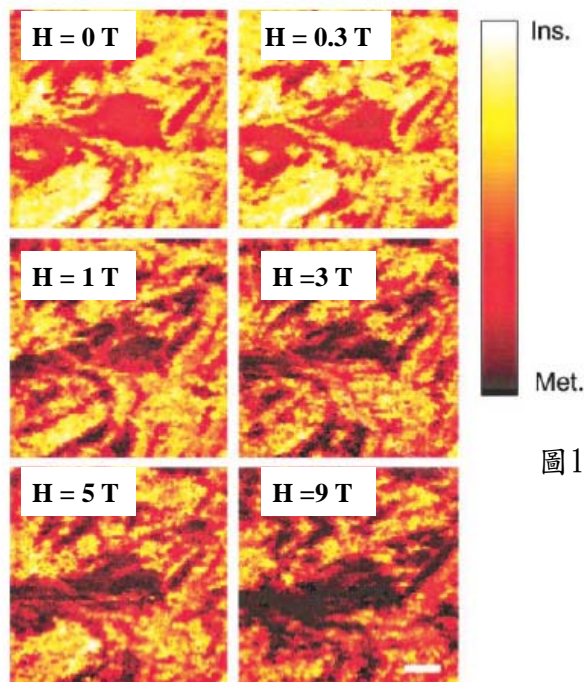


圖1.1 在不同磁場下，局域電子結構之影像圖。深色區域代表金屬相；而淡色區域代表絕緣相。所有圖大小為61nm×61nm ($T < T_c$)。

另外，透過光致電子發射光譜 (photoemission spectroscopy, PES)，D. D. Sarma 等人在 $\text{La}_{1/4}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ 的單晶樣品上也同樣觀察到類似相分離的現象 [5] (圖1.2)。

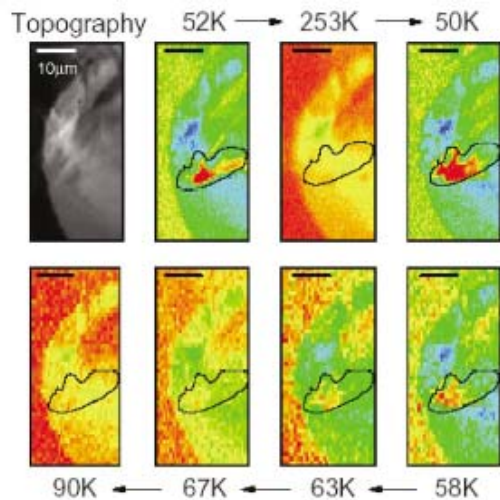


圖1.2 所有圖大小為 $54\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ 。灰階圖表樣品表面之型態，其餘圖則為不同溫度下，表面電子結構之影像圖。紅黃色表絕緣相，藍綠色表金屬相。

當樣品在較高溫時，整個區域呈現絕緣態(紅黃色)；當溫度降至50K時，大部份區域轉變成金屬態(藍綠色)，但仍然有部份絕緣態的存在，這充分顯示相分離現象的存在。同時仔細對照表面型態的分布，似乎與相的之間的分布有些關聯性。在此同時，日本的 M. Kikuchi 研究群更利用 TEM 研究的 $\text{La}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$ 磁性微結構 [6]，結果強烈顯示鐵磁相與反鐵磁相共存的現象，如圖1.3所示。同時其所占有之面積會隨溫度改變而改變，也就是當溫度升高時，鐵磁相會慢慢主宰整個樣品。除此之外，也有研究群利用磁力顯微鏡 (Magnetic Force Microscopy; MFM) 在 $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 上觀察到相分離的現象 [7]。因此，這些實驗結果皆認為相分離現象是存在的且對錳氧化物的傳輸性質有著重要的影響。然而，這些漂亮的實驗結果皆是透過 STM、TEM 或 PES 等實驗方法取得，這些實驗方法最為人所詬病之處就是其與表面型態脫不了關係。因為其量測信號皆為電子，而這些帶電之粒子只能穿過表面以下數十埃 (\AA) 的區域，所以並非所有物理學家都認同這樣的說法或看法，部份物理學家甚至質疑這完全是表面效應的

結果，並不能真實顯示材料本身的特性。

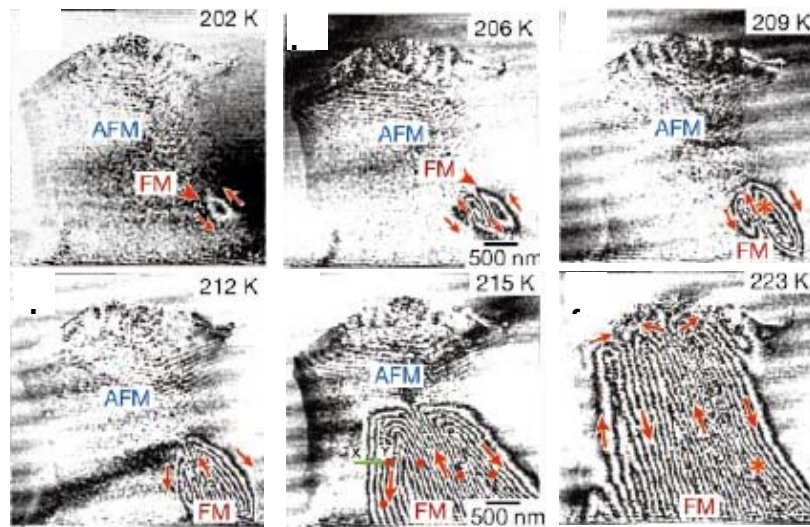


圖1.3 在不同溫度下，磁性微結構之 TEM 全相影像。圖中紅色箭頭為磁力線（圖中黑白條紋）之方向，這些磁力線為將外加電場移除後所造成。

當然，聰明的科學家就想到利用光學的方法來與表面效應劃清界線，因為可見光或近紅外光在此類材料上有大約數千埃 (\AA) 的穿遂深度，材料深層的狀態皆可被清楚的呈現出來，而將表面效應造成的影響降到最小，甚至於可以忽略它，而得到較具說服力之結果。例如：日本的 M. Tokunaga 等人 [8] 利用磁光影像技術 (Magneto-Optical imaging technique; MO)、德國的 Thomas Lottermoser 等人 [9] 利用光學法拉第效應 (Optical Farady Rotation) 以及 M. Fiebig 等人 [10] 透過光學非線性效應之二倍頻信號 (Second Harmonic Generation; SHG) 都在錳氧化物上發現類似的相分離現象。如圖1.4所示，清楚顯示反鐵磁相與鐵電相在 YMnO_3 樣品上不但同時共存，而且有互相耦合的情形發生。雖然透過光學的方法再次說明相分離現象應是這類錳金屬氧化物本質上具有的自然特性，但是其如何影響傳輸性質、如何互相競爭取得平衡或互相轉換、甚至背後的物理機制...等重要且有趣的議題至今仍不甚明朗，需要從不同角度、不同實驗方法更進一步的研究才

能有機會了解這系統中複雜的磁性與電性性質。

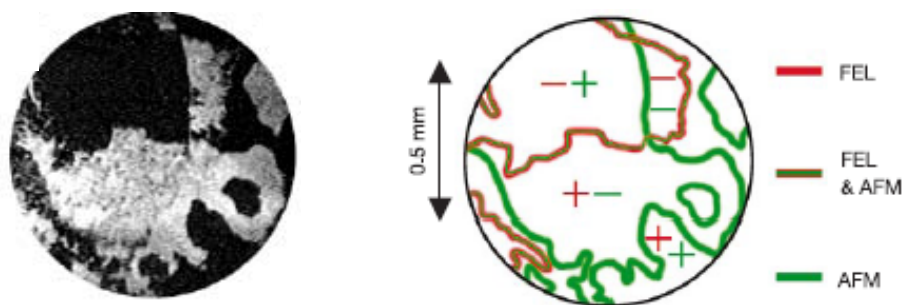


圖1.4 在溫度為6K時，量測 YMnO_3 樣品二倍頻光(光子能量= 2.46eV) 的影像。AFM表示反鐵磁相；FEL表示鐵電相。

除了上述這些龐磁阻或多鐵性錳氧化物外，事實上，相分離現象也被發現存在於高溫超導銅氧化物中。例如：美國 J. C. Davis 的研究群利用掃描式穿隧顯微鏡 (STM) 發現 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 的態密度有不均勻分布之情形，如圖1.5所示[11,12]。這說明高溫超導銅氧化物在超導態時並非整個樣品都形成均勻的超導，而仍然有其他的相存在。不過這些相之間是互相競爭呢？還是有其他關係存在？至今仍是個未解之謎，如果能釐清這些相之間的關係，相信對了解這個世紀之謎-高溫超導機制-勢必有所助益。

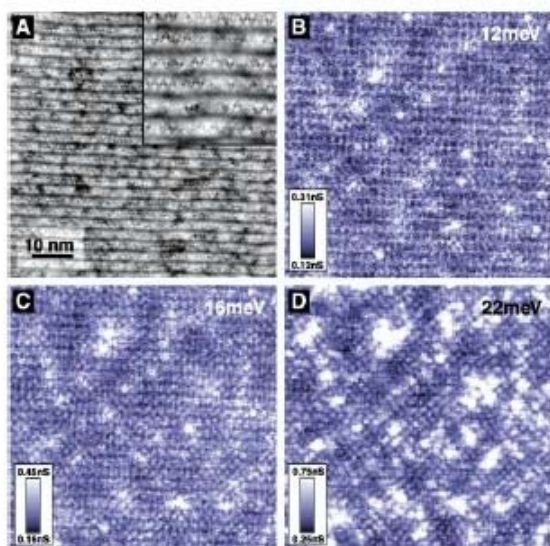


圖1.5 (A)樣品之表面型態影像，(B)、(C)、(D)不同準粒子能量時，局域態密度(local-density-of states)的二維影像。所有圖大小為 $65\text{nm}\times 65\text{nm}$ 。

1.2 目的

根據過去幾年我們在超快動力學研究上所累積的經驗[13 - 16]，我們充分瞭解光激發準粒子 (photoinduced quasiparticle) 動力行為的「特有性」；也就是說，不同材料的光激發準粒子有不同的特徵弛緩時間；甚至在同一材料中，不同物理量所具有的特徵弛緩時間也不一樣，例如：正常態電子受激發後的弛緩時間大約數百飛秒(fs)、超導態古伯對(cooper pair)受激發後的回復時間大約數皮秒(ps)、侷域載子的弛緩大約需數百奈秒 (ns) ...等。因此透過特徵弛緩時間，不同的物理量可以簡單且清楚的被區分出來。

如圖1.6(a)所示 [17]，在 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜的超快光譜上，較快的弛緩時間是激發態電子自旋翻轉 (spin flip scattering) 所造成；而較慢之弛緩時間則是電子自旋與晶格的熱平衡 (spin-lattice thermalization) 所造成。所以，這對於那些具有強關聯作用及多相共存的複雜自適應性物質而言，應是一相當有效而直接的工具。

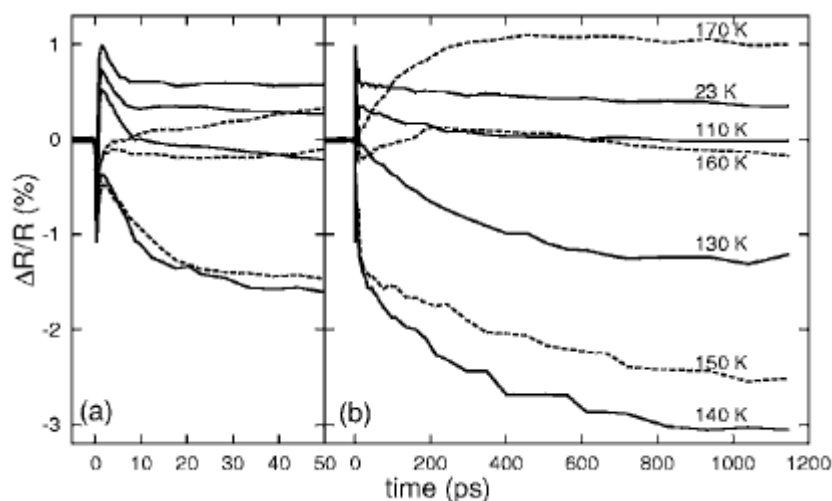


圖 1.6 不同溫度下瞬時反射率隨時間之變化，(a)為放大(b)中較快之弛緩行為部分；(b)較長時間之弛緩行為。

事實上，日本 K. Miyano 研究群已有了初步結果，他們利用激發探測技術量測這類複雜自適性材料 - $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜之超快光譜 [17]，如圖1.6所示。不同溫度的瞬時反射率 ($\Delta R/R$) 隨時間變化差異很大，也就是說從整個弛緩行為可以判別量測時的相 (phase) 為何？當溫度高於 $T_N = 160\text{K}$ 時，整個 $\Delta R/R$ 是向下凹的；而溫度低於 160K 時，整個 $\Delta R/R$ 是向上凹的。因此 $\Delta R/R$ 的變化趨勢即可知道樣品此時是處於反鐵磁 ($T < 160\text{K}$) 態還是鐵磁態 ($T > 160\text{K}$)。不過，目前這種實驗可以說是整個樣品的平均結果，因為其量測光點的直徑大約 1mm 左右，一旦在這範圍內有不同相存在，是無法清楚解析出來的，同時造成超快光譜複雜難解。所以，需結合近場光學的技術，克服這樣的困擾。

當然，配合近場光學顯微技術，不但可以觀察樣品中在微米 (μm) 或奈米 (nm) 尺度各種相的分布情形，更可進一步單純研究各相特有的弛緩動力行為。除此之外，也可以研究各相在不同溫度下、不同磁場下 [18]、不同激發及探測波長下 [19] 的弛緩動力行為。再從這些豐富且特有的弛緩動力行為找出其背後操縱之特徵物理量。當然，透過這些特徵物理量的分析，我們可以進一步釐清許多重要且有趣的議題，例如：直覺上，鐵電性和結構扭曲造成之中心對稱偏移有關，而磁性則與局部自旋 (local spin) 相關。這兩種看似不相關的現象(或相)，為何會共存在某些特定的材料？相的共存是彼此競爭後的妥協，或是相互作用衍生的結果？他們之間是否可以通過外加的干擾來誘發或改變彼此之間的相互作用？甚至高溫超導發生的物理機制…等等。

至今國外已有研究團隊將近場光學顯微術與飛秒雷射做結合，使量測系統同時具有奈米級空間解析能力與飛秒級時間解析能力 [20]，

並且成功的應用於半導體量子井(Quantum well)[21, 22, 23]和量子點
(quantum dots)[24, 25, 26]的研究上。

根據國外研究團隊的經驗與報導，相信本研究所建立的近場時間
解析光譜技術將能提借多鐵材料在相變化研究上更多的資訊。



第二章 光激發探測量測系統

隨著雷射技術的進步，超快雷射的脈衝寬度可達數飛秒 (femtosecond, 10^{-15} sec)，足以用來研究載子超快動力行為。而光激發探測技術是時間解析飛秒光譜(Time-resolved femtosecond spectroscopy)中非常重要的量測方法。本章將討論飛秒光譜的基本原理並介紹本實驗室所架設的雙色光激發探測量測系統。

2.1 時間解析飛秒光譜原理[27,28]

以半導體材料為例當脈衝光入射到樣品上，會激發共價帶上的電子，這些具高能量之準粒子(quasi particle)會因電子-電子或是電子-聲子(phonon)的碰撞彼此散射，並且很快速的弛緩至費米能階附近，這過程大約是 100 fs。費米能階附近的能隙，則會阻礙載子的弛緩行為，使得弛緩時間增加到皮秒(picoseconds, 10^{-12} sec)。在載子被激發與弛緩過程中，會造成材料的介電常數的改變，進而影響樣品本身對光的吸收率與反射率的變化。

在探測光入射至樣品時，如果樣品的厚度夠厚，在不考慮多重反射下，其反射率與折射常數的關係式為：

$$R \equiv \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 \quad (3-1)$$

從 Maxwell 方程式中，我們可以得知

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (3-2)$$

如果 n 為複數，那 ϵ_r 也必須是複數，所以我們定義

$$\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (3-3)$$

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (3-4)$$

根據(3-2)

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}_r \quad (3-5)$$

所以我們可以得到

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (3-6)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (3-7)$$

將(3-5)，(3-6)代回(3-1)，可以得到

$$R_{(\epsilon_1, \epsilon_2)} = \frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \sqrt{2\epsilon_1 + 2\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + 1}}{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \sqrt{2\epsilon_1 + 2\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + 1}} \quad (3-8)$$

從(3-8)可以知道，反射率(R)確實和介電係數有關，同樣的穿透率也有類似的關係。

在光激發探測量測系統中，我們使用分光鏡將飛秒雷射分成兩道強弱不同的脈衝光，比較強的光為激發光(pump beam)；另一道稱為探測光(probe beam)。當激發光入射至樣品時，假設其折射率變化如圖 2.1，接著藉由控制移動平台，讓探測光延遲時間 t 到達樣品，並使用光偵測器量測探測光從樣品反射信號。因為激發光改變 $n(t)$ 的大小約只有 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ ，所以很難在有各種不同的背景雜訊環境下量測 $n(t)$ 的變化。但是

藉由鎖相放大技術(phase-lock technique)，讓我們可以在背景雜訊下量測 $n(t)$ 的變化。一般都是調變激發光，以確定 $n(t)$ 的變化是來自激發光，而來自樣品的探測光因與激發光在樣品表面重合，使得光強度會受 $n(t)$ 的調變，所以光偵測器會得到一 AC 訊號($\Delta I(t)$)疊加在 DC 訊號上($I_0(t)$)。將光偵測器量測訊號送進鎖相放大器，就能得到 $\Delta I(t)$ ，而 $I_0(t)$ 可用電壓量測器量測(multimeter)。 $\Delta I(t)$ 會隨著 t 而改變，假設 $\Delta I(t)$ 與 $n(t)$ 是線性關係，我們就可以經由簡單的換算得到 $n(t)$ 。

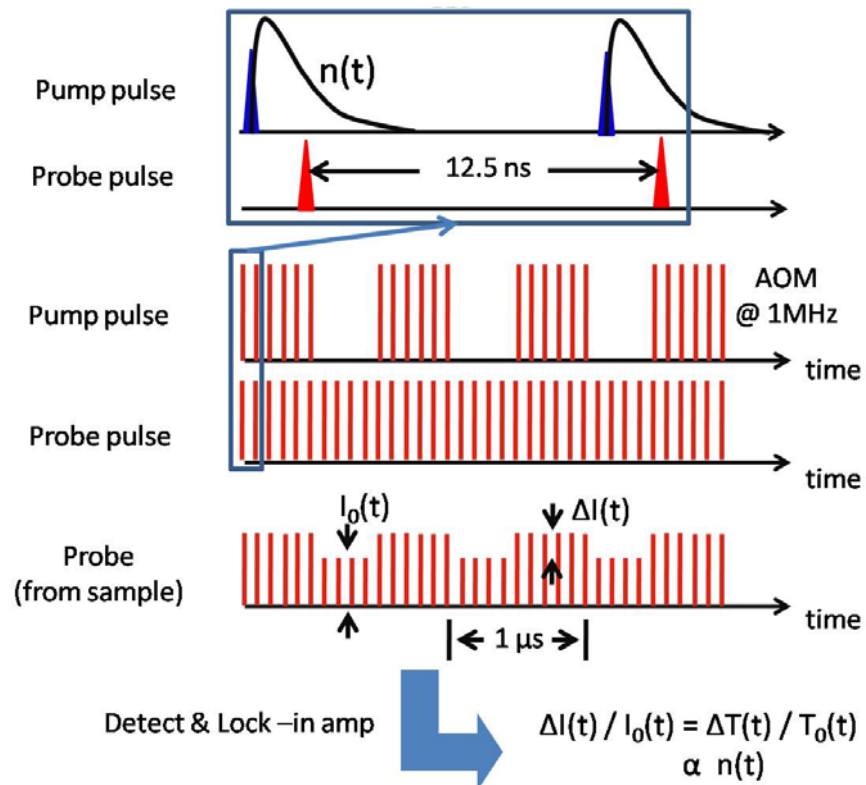


圖 2.1 光激發探測量測技術示意圖

2.2 雙色光激發探測量測系統

圖 2.2 為雙色光激發探測量測系統的系統架構圖，我們使用的光源為鈦藍寶石雷射(Ti:Sapphire laser)，中心波長為 800 nm、脈衝寬度約 60 fs、脈衝重覆率為 80 MHz。脈衝進系統前，會先經過稜鏡對，作為色散補償(dispersion compensation)，目的是補償脈衝光經各式光學元件，如反射鏡、分光鏡、聲光調制器、透鏡等元件，造成正色散(positive group velocity dispersion, GVD)效應，而稜鏡對可以提供負色散來抵銷光學元件的正色散。色散補償(dispersion compensation)後的脈衝光經分光鏡 (beam splitter) 分成激發光 (pump beam) 與探測光 (probe beam)，兩道光強度的比例為 99:1，這二道光分別經過聲光調變器(AOM)，但是只有激發光以 1 MHz 調制，而 AOM 的功能與截波器(chopper)一樣，其優點是可以提供更高頻率的調制，降低更多的背景雜訊，缺點是會造成嚴重的色散。接著激發光經半波片($\lambda/2$ plate)和延遲光程的移動平台後(delay stage)由透鏡聚焦到非線性晶體中產生倍頻光，再由三稜鏡分出倍頻光(中心波長為 400 nm)，最後用透鏡($f=15\text{mm}$)將激發光聚焦到樣品上。而探測光經過透鏡後，在樣品表面上聚焦成較小的光點，並與激發光點完全重合。最後，探測光穿過樣品後，我們利用光偵測器(photo detector)把光訊號轉換成電壓信號，送入鎖相放大器(lock-in amplifiers)與多功能電表(multimeter)，再透過電腦讀取電訊號，藉由

Labview 即可進行自動化的量測與初步的數據處理。另外，如果要結合近場光顯微術，可藉由放置一塊分光鏡，讓激發光與探測光走相同路徑，在一起送入光纖探針中。

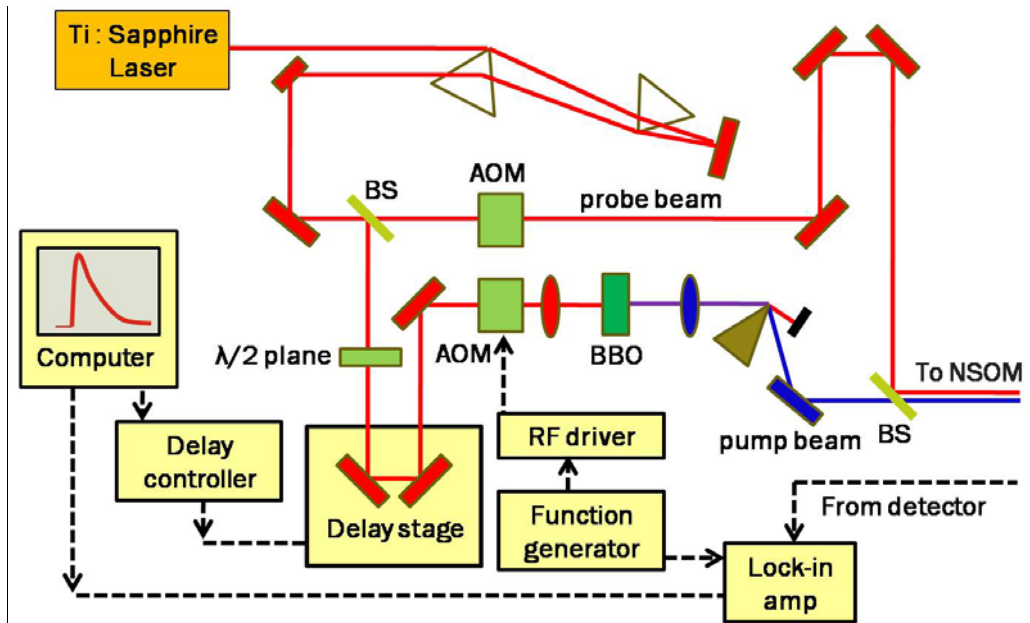


圖 2.2 雙色光激發探測系統示意圖

第三章 近場光顯微術

3.1 近場光學顯微術簡介[29]

1873 年 Abbe 提出在遠場距離觀測物體時，因為繞射的影響空間解析度只能達 $\lambda/2 \times N.A.$ 。1879 年，Lord Rayleigh 提出 Rayleigh Criterion $\Delta L_{\min} = 1.22\lambda/2N.A.$ ，所以光學顯微鏡要提高空間解析，唯有提高數值孔徑(N.A.)或是縮短波長。1928 年，Synge 首次提出近場光學顯微術的概念。將樣品放置在很接近發光的孔徑時，孔徑所發出的光點 (illumination spot) 大小將取決於孔徑大小而不受限於繞射極射。1956 年 O'Keefe 也提出相同概念，同時做了理論的計算。1972 年，Ash 和 Nichols 利用波長 10 公分的微波(microwave)和 1.5 厘米的孔徑，得到 $\lambda/60$ 的解析度，是首次實驗證明在近場下可以突破繞射極射的限制，示意圖於圖 3.1。

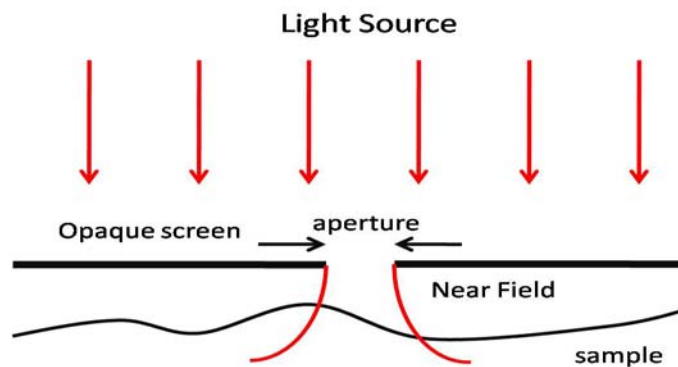


圖 3.1 用發光孔穴於近場距離量測樣品之示意圖

1982 年，IBM 實驗室的 G. Binnig 和 H. Rohrer 使用壓電陶瓷片來控制精密移動，並使用穿隧電流來做金屬探針與樣品表面間的距離回饋控制，開始了掃描探針顯微術(scanning probe microscopy)的發展。不久，Pohl、Denk 和 Lanz 成功做出次波長孔徑(subwavelength-sized aperture)的近場光學用探針：在石英探針(Quartz tip)上鍍上金屬並利用壓碎方式來製作孔徑，首先做出可見光的近場量測。1992 年，E. Betzig 和 R. Toledo-crow 利用剪力式近場顯微術(shear-force mode NSOM)量測近場訊號，可同時得到表面型貌圖及近場光學影像圖。到現在近場光顯微術技術更應用於光學儲存技術、偵測單分子螢光、單光子實驗、等實驗，而且也是研究奈米光學的一項重要利器。

3.2 自組裝近場光學顯微儀

近場光顯微儀有五種操作模式，如圖 3.2 所示。圖 3.2 之(a)和(b)為光纖探針送光模式(Illumination Mode, I Mode)，利用光纖探針做單點的近場激發，再用物鏡收取遠場訊號。圖 3.2 之(c)和(d)為光纖收光模式(Collection Mode, C Mode)，遠場激發樣品，再用光纖探針近場量取區域訊號。圖 3.2 之(e)為探針送光收光模式(Illumination-Collection Mode, I-C Mode)，利用光纖探針近場激發樣品且近場量測區域訊號。

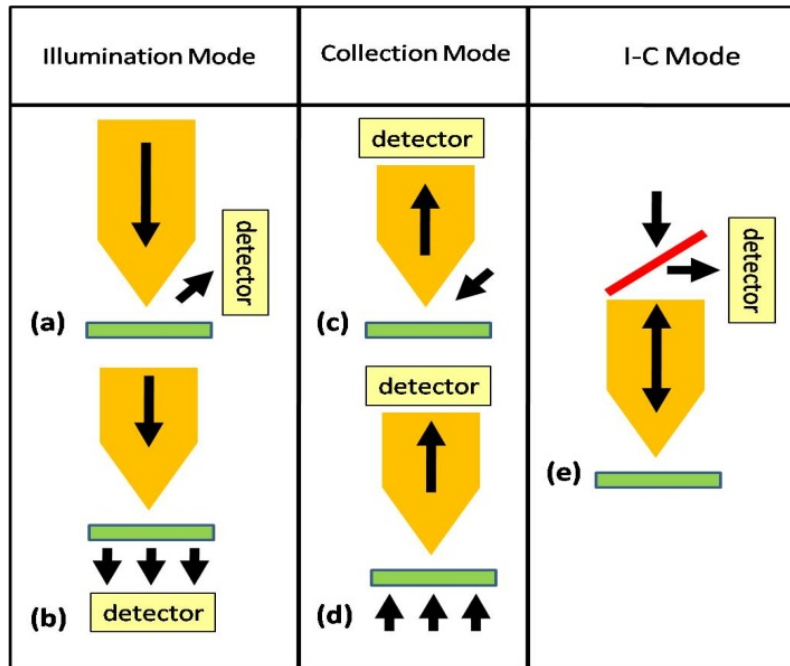


圖 3.2 近場光學顯微儀的五種操作模式

我們實驗室所架設的是剪力式近場光顯微儀，利用石英音叉 (Quartz tuning fork) 讓黏在音叉腳上的光纖探針做平行樣品表面的振盪。近場光顯微術的硬體架構可以簡單分成兩大部分，一部分是使樣品做二維平面的移動，另一部分是樣品與探針間的距離回饋機制，圖 3.3 所示。

樣品移動：

將樣品放在由壓電材料製成的掃描器(scanner)上，因為壓電材料有隨著電場大小而伸長縮短的特性，所以在掃描器上的樣品會隨著外加電場做二維平面的移動。

控制器輸出 x 和 y 的電壓，經由放大器放大 15 倍電壓，再送入掃描器上，使掃描器做二維的掃動。

距離回饋機制：

我們使用剪力式方法來實現距離回饋，也就是讓光纖探針的振動方向平行樣品表面。量測探針振幅方法，是使用石英製的音叉，當音叉懸臂位移時，會產生表面電荷，而表面電荷會建立電場，再藉由量測音叉二個電極的電壓差，我們就可以得知音叉懸臂位移的大小。相對的，我們可以加電場在二個電極上，使音叉的懸臂隨電場位移。

我們選用的石英音叉，其共振頻率為 32768 Hz。利用快乾膠將光纖探針黏在音叉其中一個懸臂上。趨動音叉方式，我們是利用控制器直接外加交流電場於音叉其中一個電極上，來趨動音叉振動。同時量測另一音叉電極的電壓，因為這電壓很小，所以我們先用前置放大器放大 10 倍電壓，再用控制器量測放大後的電壓，然後取其方均根值，藉由量測到的電場方均根值來判斷音叉懸臂機械振盪的振幅大小。

音叉機械式振盪可視為簡單的簡諧運動，簡諧運動方程式如下：

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2x = Fe^{-i\omega t} \quad (3-1)$$

γ 為阻尼係數， F 趨動力，來自外界電場趨動音叉電極。

我們可以求得(3-1)的解為

$$x_{(\omega,\gamma)} = \frac{F/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} e^{-i\omega t} \quad (3-2)$$

所以，振幅為

$$A_{(\omega,\gamma)} = |x_{(\omega,\gamma)}| = \frac{F/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}} \quad (3-3)$$

再對(3-3)微分取微分值为 0，即可求得 $A_{(\omega,\gamma)}$ 的最大值。

所以我們令

$$\frac{\partial A_{(\omega,\gamma)}}{\partial \omega} = 0 \quad (3-4)$$

則可得到當

$$\omega_R = \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2/2} \quad (3-5)$$

可得最大振幅為

$$A_{(\gamma)R} = \frac{F/m}{\gamma \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2/4}} \quad (3-6)$$

將(3-6)以 Q 值(Quality factor, Q-factor)來表示，其定義如下

$$Q \equiv \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (3-7)$$

把(3-7)代入(3-6)改寫成如下式所示

$$\frac{A_{(Q)R}}{F/m\omega_0^2} = \frac{Q^2}{\sqrt{Q^2 - 1/4}} \quad (3-8)$$

當我們控制外界趨動力 F 為定值，而且等效質量 m 和自然共振頻率也是常數，所以可得

$$A_{(Q)R} \propto \frac{Q^2}{\sqrt{Q^2 - 1/4}} \quad (3-9)$$

根據(3-5)與(3-9)式我們可以得知，當阻尼係數愈大，共振頻率就會愈小於自然共振頻率，而且 Q 值下降，共振的振幅也會變小。

在操作近場光學顯微儀時，我們會先掃頻，找出當探針遠離樣品時音叉的共振頻率 ω_R ，接著選交流趨動電壓的振幅 0.3 V，頻率為 ω_R ，此時音叉的振幅為 A_R ，假如我們設 95%的 A_R 為操作點(setpoint)。然後縮短探針與樣品間的距離，當探針開始接觸樣品時，因為探針對樣品的正向力增加，以致阻尼係數 γ 會增大，使得音叉振幅 A 變小。然振幅 A 小於操作點時，透過距離回饋機制，可以得知探針與樣品間的距離太接近，需讓增大探針與樣品間的距離，使振幅回到操作點上。反之，則需減小兩者的距離，使音叉的振幅保持在操作點上。

所以，我們可以藉由保持音叉的振幅在操作點上，使探針和樣品在近場下保持固定的高度。

圖 3.3 所示，我們選用剪力式距離回饋，以石英音叉來趨動音叉並且量測探針的振幅大小。利用距離回饋機制，使雷射可以經由光纖探針近場激發樣品，並且近場收集光訊號到光偵測器(PD)上，光偵測器將光強度轉換成電子訊號送入控制器(controller)。再藉由控制器讓掃描器(scanner)做二維平面的掃動，最後，我們可以從電腦同時得到樣品

表面的形貌圖與近場光影像圖。

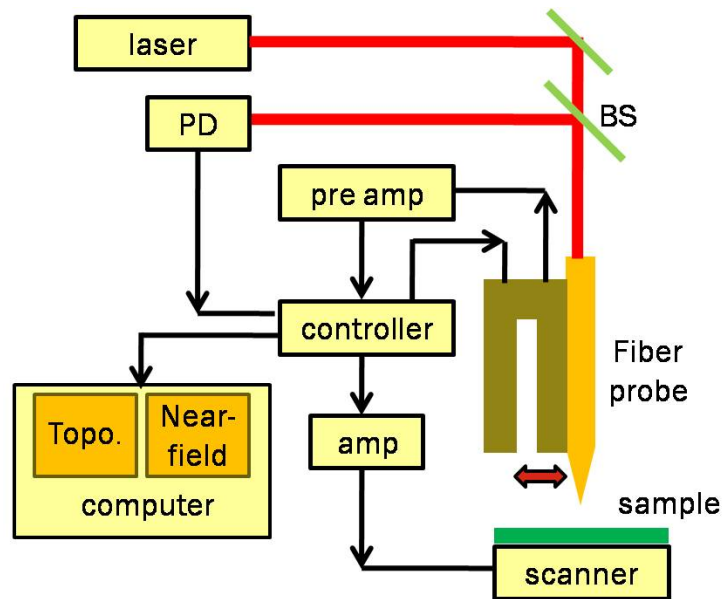


圖 3.3 近場光學顯微儀示意圖

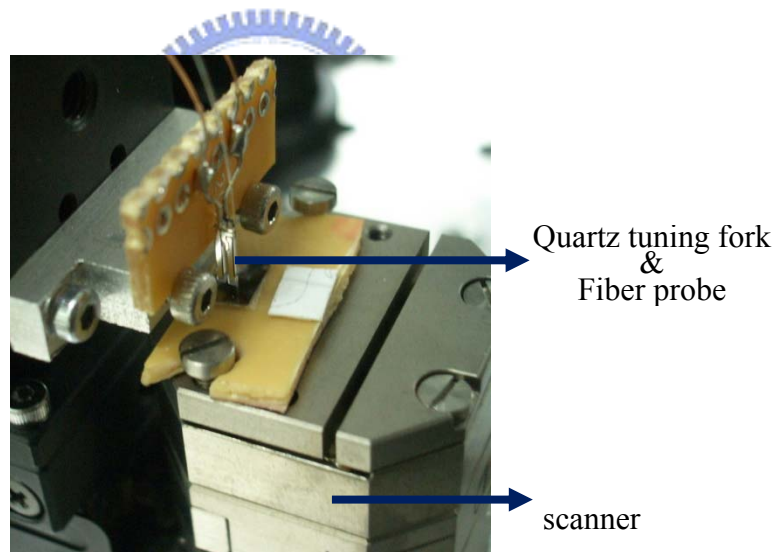


圖 3.4 近場光學顯微儀實照圖

3.3 光纖探針的製作

光纖探針是決定近場光顯微儀空間解析度的關鍵。本節簡單介紹製作光纖探針的技術。

目前製作光纖探針的方式主要有兩種，一是利用熔拉(Heating pulling)，另一個是化學蝕刻(etching)。

3.3.1 熔拉製針

原理如圖 3.5，藉由 CO₂ 雷射加熱裸光纖，再用力道相同、方向相反的機械力，將光纖拉製成光纖針。

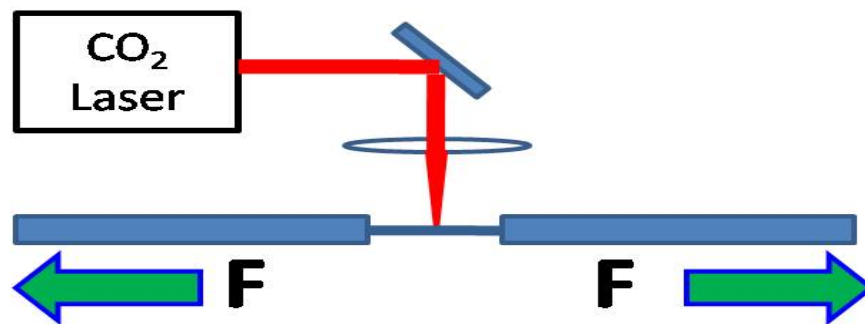


圖 3.5 熔拉製針示意圖

我們用的機台是 Sutter Instrument 公司的 Micropipette Fabrication P-2000，主要響探針的參數有 1. 雷射加熱的能量(HEAT)。2. 雷射停止加熱到開始拉針的時間差(DEL)。圖 3.6 為不同時間差下所拉出的光纖探針。當時間差大時，因為光纖的外部已冷卻，所以拉出的探針像蜂針，如圖 3.6(a)。雷射加熱的能量愈高，所拉出的探針總長愈長，圖 3.6 所用的 HEAT 值為 250，當值超過 350 光纖就會氣化。

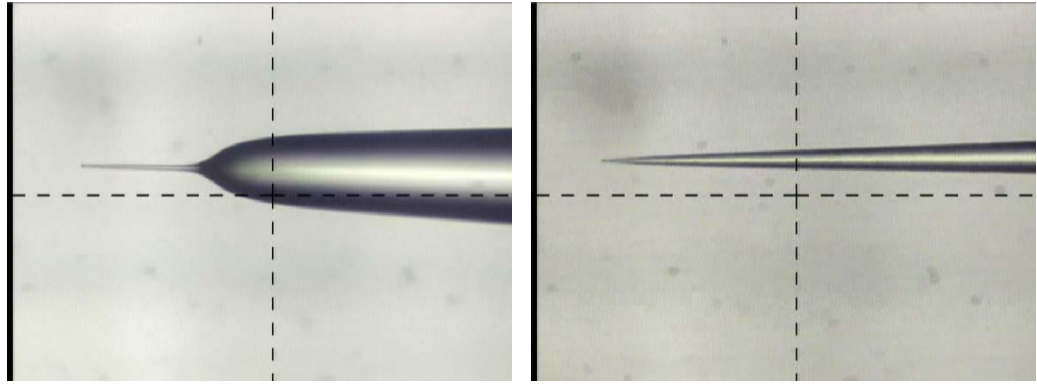
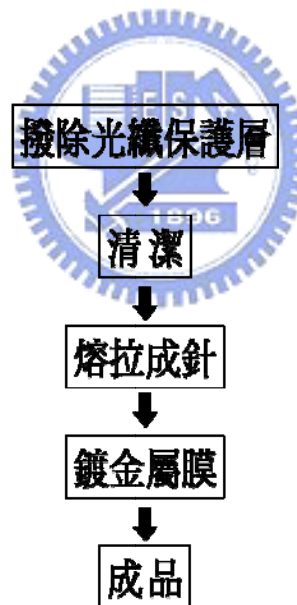


圖 3.6 不同 DEL 值下，所製成的光纖探針實照圖(a)DEL=132 ms(b)DEL=124 ms

其他參數 HEAT=250, VEL=20, PULL=150 都相同

3.3.2 製作有孔穴的光纖探針

流程如下：



- 1、先取一段適當長度的光纖，撥除中間的保護層將中斷的外圍保護層去除，再用酒精清潔整條光纖。
- 2、將清潔好的光纖放進 Sutter Instrument 公司的 Micropipette Fabrication P-2000 (圖 3.7)熔拉成光纖探針。



圖 3.7 Sutter Instrument 的 Micropipette Fabrication P-2000

3、將光纖探針放入離子濺鍍機(Ion Sputter)鍍上厚度約 100 nm 的金屬-鉑。步驟如圖 3.8，先將光纖針夾在二片載玻片中固定好，放入濺鍍機中鍍好正面；接著將其反轉，然後鍍好反面。重覆上述步驟，直至想要的厚度(每次鍍膜實驗不要超過 3 分鐘)。

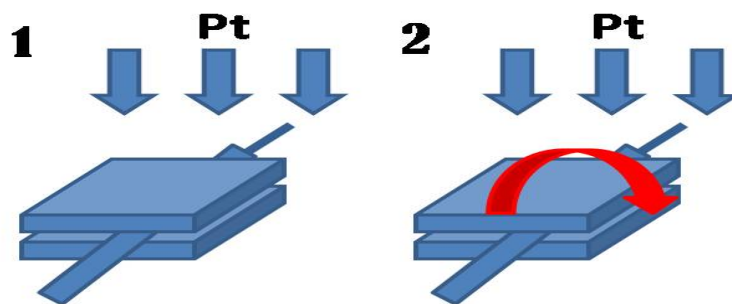


圖 3.8 光纖探針鍍金屬膜流程圖

圖 3.9 是使用 SEM 觀察自製光纖探針的結果，由圖可知探針針尖小於 100 nm，雖然沒有明顯的孔穴，但針尖附近的所鍍上的金屬厚度很薄，所以光仍可從針尖穿透。

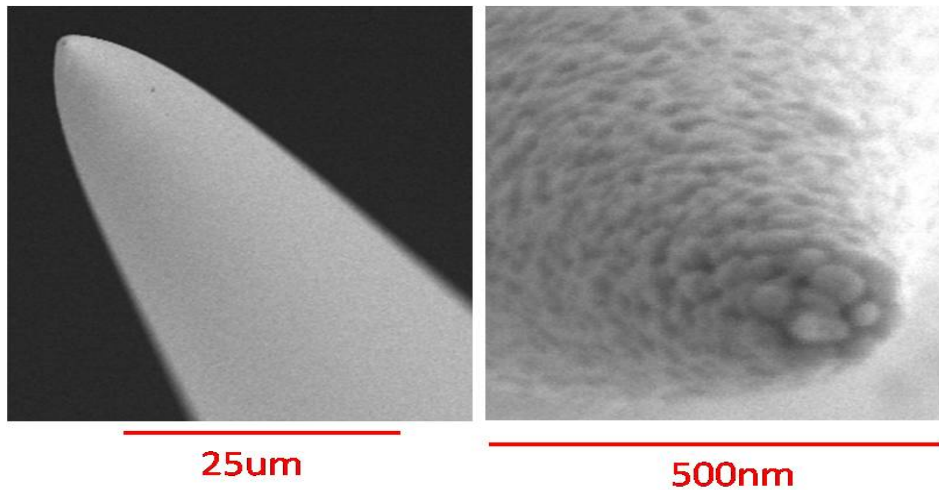


圖 3.9 有鍍金屬膜之光纖探針 SEM 圖

3.3.3 化學蝕刻製針

利用 BOE 溶液，其成份為 $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}=1:6$ ，製作流程如下，

- 1、撥除光纖外層的保護層並平切端面。
- 2、用超音波清洗光纖。
- 3、均勻塗上指甲油。
- 4、放入 BOE 溶液中約 5~6 小時，時間長短視室溫而定。
- 5、將蝕刻過的光纖放入丙酮中，再用超音波把指甲油清理乾淨。

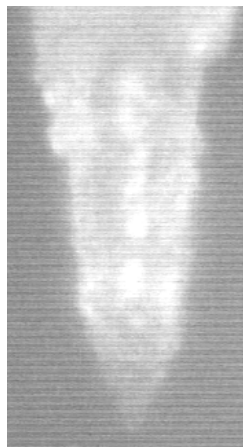


圖 3.10 化學蝕刻製針結果圖

圖 3.10 是使用化學蝕刻方式製作光纖針的結果。以熔拉方式製成的探針，針尖的角度不會超過 10 度，而且表面十分的平滑。但是使用熔拉方式製針，會造成針尖折射率分佈的改變，進而使光傳遞的模態改變。化學蝕刻則不會有造成折射率分佈變化的問題，針尖的角度可依選擇 BOE 的濃度來控制，但是蝕刻製成的針表面粗糙度會比熔拉製針還糟，會造成較大的光強度損耗。



第四章 近場時間解析光譜技術

4.1 時間解析近場光學顯微儀

本實驗室所時間解析近場光學顯微儀是藉由結合光激發探測量測系統與近場光學顯微儀兩套系統架設而成的。圖 4.1 為時間解析近場光學顯微儀架構示意圖，我們選用的操作模式是以近場激發樣品遠場收穿透光，也就是讓激發光與探測光經由光纖探針送光，再用物鏡收集遠場穿透光。

利用 FC 轉接器，我們將激發光與探測光一同送進光纖中，二道光由光纖探針近場激發樣品表面，再由長工作距離、倍率為 20 倍的物鏡收集穿透光，而這道穿透光中包含激發光和探測光。因為我們是使用雙色光激發探測量測系統，所以激發光與探測光的中心波長分別為 400 nm 與 800 nm。再利用三稜鏡具有色散的特性，我們將穿透光中的探測光分出，最後用崩潰式光偵測器(APD)將探測光的光強度轉換成電訊號送進鎖相放大器中，取出 AC (ΔT)訊號，再由電腦控制移動平台，使探測光比激發光延遲時間 t 到達樣品，得到瞬時穿透率 $\Delta T(t)$ 延遲時間的變化。我們選鎖相放大器的積分時間為 3 秒、激發光的調制頻率為 779 kHz 和多模且未鍍膜的光纖探針，會使用多模的光纖是因為目前實驗室沒有合適轉換器，可以有效率的將光送入光纖中，所以我們改用多模光纖，缺點是會使脈衝寬度變寬至幾皮秒，但由於樣品為半導體

材料，其延遲時間為 ns，對實驗結果影響不大，另外，為了增加光穿透量我們先使用未鍍膜的光纖探針，犧牲近場的空間解析度。

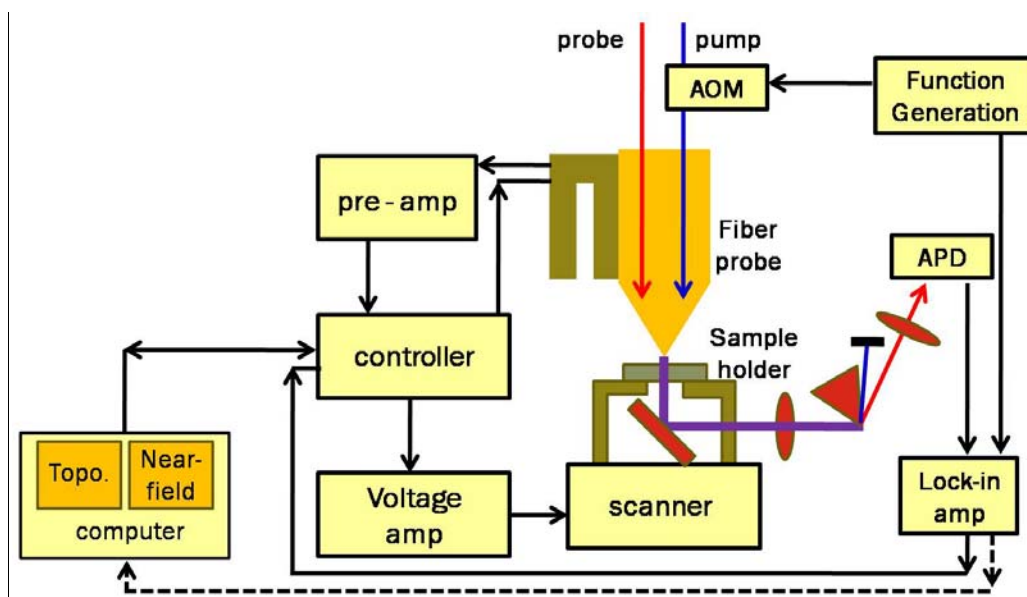


圖 4.1 時間解析近場顯微儀架構示意圖

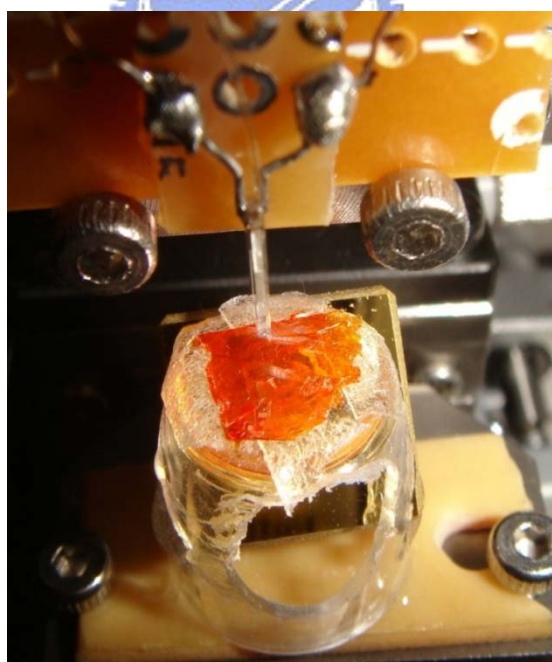


圖 4.2 時間解析近場顯微儀實照圖

4.2 樣品製備

為驗證我們自行架設的時間解析近場顯微儀，我們利用厚度約 50 μm 的 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 晶體，在上面鋪上一層均勻散佈、顆粒大小為 3 μm 的塑膠顆粒，如圖 4.3 所示，以作為實驗之標準樣品。

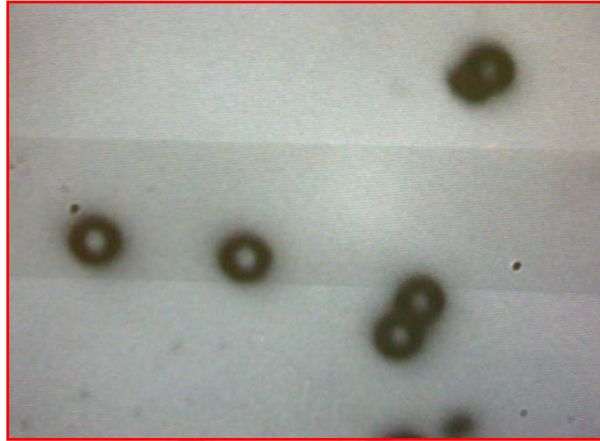


圖 4.3 光學顯微鏡量測樣品 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 的結果

一般來說， $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 晶體多利用非線性效應來產生中紅外光。不過 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 也具有半導體的特性。如圖 4.4 所示，620 nm 以下之波長會被 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 吸收，顯示其能隙 $E_g \cong 2 \text{ eV}$ 。也因此在做激發探測時，必須選擇光子能量大於 2 eV 之光子做為激發源。

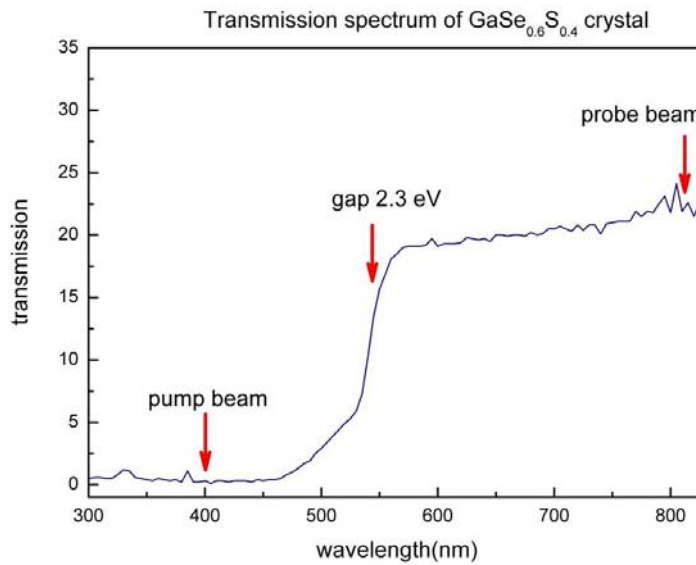


圖 4.4 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 可見光波段頻譜圖

而選用 800 nm 為探測光之原因為 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 在此波長有很好的穿透性，所以在微弱的近場信號下，我們仍有機會量測到瞬時穿透率隨延遲時間的變化。



4.3 結果與討論

圖 4.5 是 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 之單點近場時間解析光譜量測的結果。

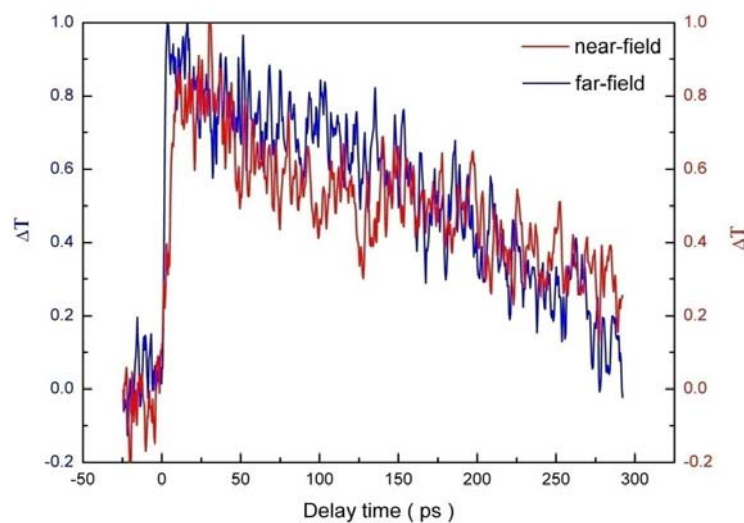


圖 4.5 單點近場量測 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 的時間解析光譜與遠場時間解析光譜

在遠場光激發探測實驗中，我們可以得知激發光所造成的折射率變化在 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ ，藉由鎖相放大技術我們可以讓解析度提升至 10^{-6} 。若改用近場方式來量測時，且使用空間解析度 100 奈米的孔穴式光纖探針，光的穿透率在 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ ，會使近場量測到的訊號強度遠小於使用遠場的方式，這時，就算使用鎖相放大技術也很難得到很好的訊雜比。所以，當用近場方式量測時間解析光譜，得先將系統的訊雜比儘可能提升至最好，來以量測樣品。

提升訊號方面

- i. 增加光纖探針的穿透率。從理論和實驗可以得知，當光在光纖中傳遞時，核心(core)的半徑小於截止半徑時，光強度會隨著傳遞距離而指數遞減，截止半徑取決於光的波長和所在介質的折射率 n 。由圖 4.6 可知，光纖探針的角度愈大針尖離截止半徑會愈短。所以，角度愈大的探針會有較高的穿透率。一般用熔拉方式製成的光纖探針角度都小於 10 度，但是使用蝕刻方式製針可以藉由改變 BOE 的濃度來得到所需要的角度。
- ii. 使用無鍍金屬膜的光纖探針也可以得到更高的穿透率，但缺點就是近場光的空間解析度會變差。

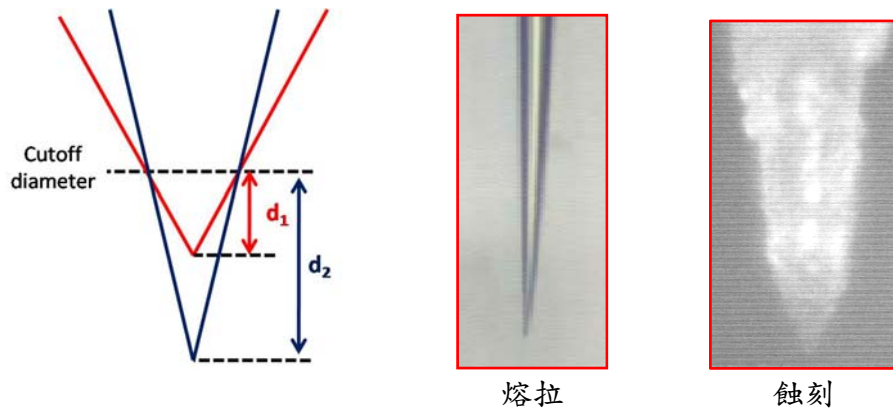


圖 4.6 不同角度下針尖到截止半徑的距離比較之示意圖

- iii. 有效率的收集探測光的訊號也是很重要的工作。圖為時間解析近場顯微儀各種不同的操作模式，使用不同模式都有各自的優缺點。
- 圖 4.7 之(a)激發光與探測光從遠場激發，探針近場收光，這方式可以用很高的光強度來得到較強的訊號，但是要從反射端面做到探針、激發光和探測光三者重合是很困難的，而且探針所收到的近場反射光也很微弱，優點是激發光和探測光不需先做色散補償。
- 圖 4.7 之(b)相對於圖 4.7 之(a)重合方面較為簡單而且探測光是正面入射正面收反射光，收到的探測光強度比圖 4.7 之(a)高出許多，但是將光入射進光纖端面時，會有很強的背景反射光，遠遠大過探測光的光強度。如果使用高敏感度的光偵測器，背景反射會使它飽和，衰減光強度使它不飽和又會使探測光太微弱。反之，用較低敏感度的偵測器又量測不出探測光的訊號，所以，要用這個架構需先解決背景反射的問題。圖 4.7 之(c)讓激發光和探測光以近場方式激發，再用物鏡收穿透光。這個方式在光路架設上十分

的簡單非常適合在真空腔或用在儀器空間有限的地方，缺點就是光強度不能太大，以致打壞探針表面的金屬膜。圖 4.7 之(d)激發光從樣品背面以遠場方式激發，探測光以近場方式激發，用物鏡遠場收穿透光。空間重合方面可以用 CCD 看是否有重合，而且可以加大激發光的強度，不需擔心打壞探針表面的金屬。但是，光路架設上會比圖 4.7 之(c)複雜許多。

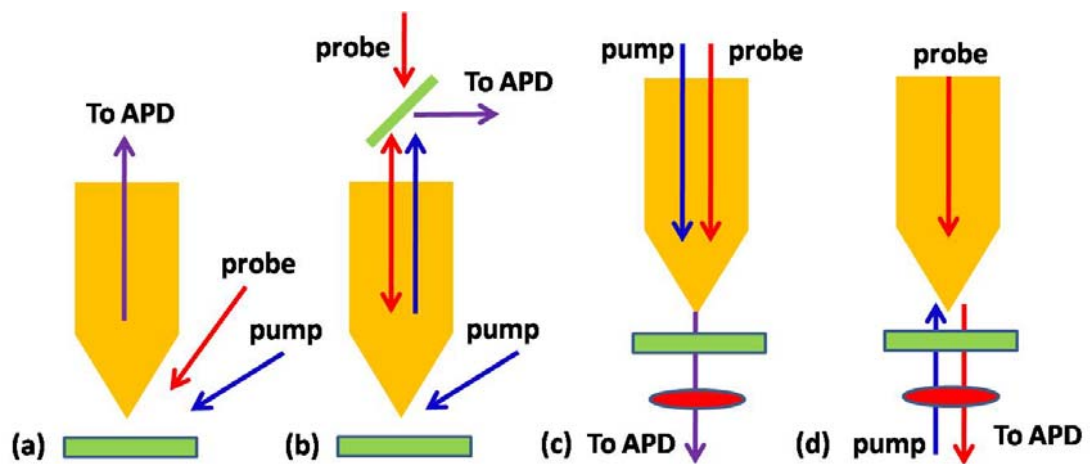


圖 4.7 時間解析近場顯微術系統不同的操作模式

降低雜訊方面：

- I. 有效阻擋激發光進光偵測器，使用雙色光激發探測量測技術，也就是讓激發光與探測光的中心波長不同，再利用三稜鏡讓不同波長的光走不同路徑，然後取出我們需要的探測光。

來自雷射本身的雜訊或是金屬因為光的照射而產生熱效應的擾動。超快雷射的雜訊在頻率

II. 1 MHz 以上就小很多，圖 4.8 所示。而熱擾動的雜訊是屬於低頻雜訊，所以將聲光調變器的調變頻率調到 1 MHz 以上，就可以減低避免很多的背景雜訊。

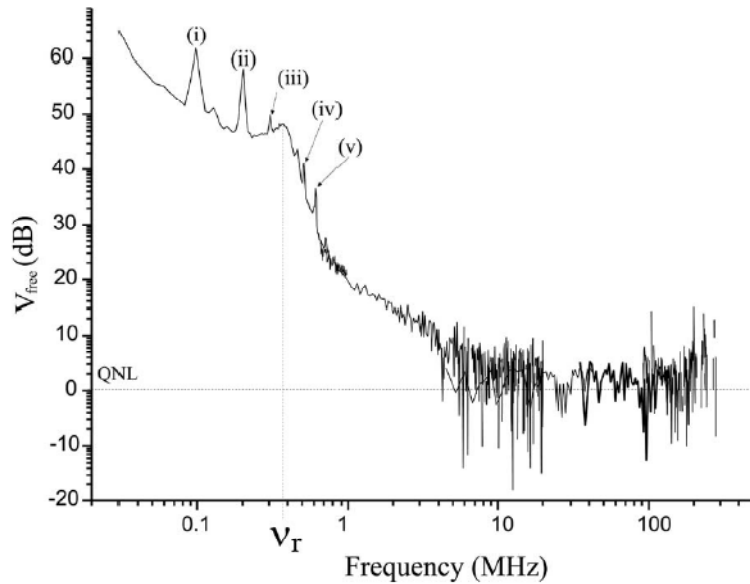


圖 4.8 鈦藍寶石超快雷射相位雜訊頻譜圖[30]

III. 來自電子訊號的雜訊。這問題最主要來自所用的光偵測器，目前我們所用的是 Hamamatsu 的 APD Module 型號為 C5331 其 Noise-equivalent Power (NEP)為 $300 \text{ fW/Hz}^{1/2}$ ，而 C4777 的 NEP 為 $80 \text{ fW/Hz}^{1/2}$ 。另外，量測小訊號時，接地的問題也必須注意。儀器接地有幾個目的，提供參考電壓、機殼屏蔽和避免漏電。

- 1、所有量測小訊號儀器的接地必須與台電的地線做隔絕，否則台電地線會造成參考電壓不穩。
- 2、避免多點接地，造成接地迴路。示意圖如圖 4.9(a)，Loop1 所造成的壓降會抵消 APD 所量測的電壓，如果 APD 量測到的

電壓比 Loop1 所造成的壓降小的話，訊號就會完全被蓋掉。而 Loop2 則會造成參考電壓的飄動，其形成原因是不同的儀器的機殼之間如果有電壓差的話，就會形成 Loop2 的迴路。而且在真實實驗上，情況會比上述討論複雜許多。正確的接地應是如圖 4.9(b)，這樣才能避免因接地迴路所造成的電子雜訊。

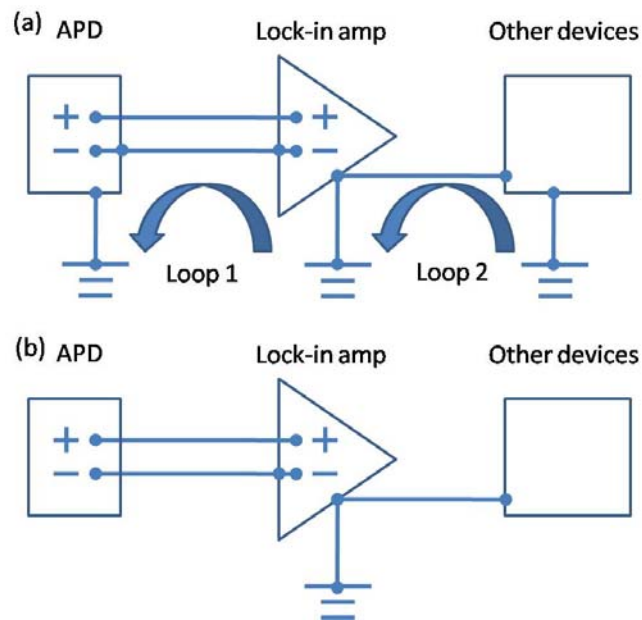


圖 4.9 接地迴路示意圖

3、同軸電纜線的選用與固定接線避免晃動。因為我們選用的調變頻率已經到 RF 頻段，所以選用 RF 同軸電纜線可以減少外界電磁波的干擾。還有 BNC 接頭也要注意是否有鬆動，纜線也要固定好，避免晃動而造成不必要的雜訊。

IV. 近場光顯微儀的避震措施與距離回饋電路雜訊的抑制

這會影響探針與樣品間的距離穩定度，又因為近場光的強度會

隨著距離的增加而快速衰減，這會造成光訊號很不穩定，且會造成表面形貌圖的高度解析度下降。



第五章 總結

這篇論文藉由 attocube 的掃描器、掃描器的趨動器與控制器和自行製作的平台搭建近場光顯微儀，並且結合雙色光激發探測量測系統建構出時間解析近場顯微術系統。目前已成功利用這套系統量測 $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ 晶體之單點近場時間解析光譜，可惜的是，未能完成不同延遲時間下的近場光影像圖。

因為目前這套系統尚在剛建構完成，有許多地方仍需改進。選用低雜訊 APD、近場光顯微儀的避震、更高空間解析與更高光穿透率的近場用光纖探針、收光光路的改進、進光纖探針前的前置色散補償、改進雙色光激發探測系統…等，讓這套時間解析近場顯微術系統，能得到更好的訊雜比、更高的空間解析與時間解析的能力。

未來解決這些問題和改進系統後，這套量測系統將成為研究奈米尺度下超快動力行為最有力的利器。

參考文獻

- [1] C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5877 (2000).
- [2] James C. Loudon, Neil D. Mathur, and Paul A. Midgley, *Nature* **420**, 797 (2002).
- [3] N. Volkov, G. Petrákovskii, K. Patrin, K. Sablina, E. Eremin, V. Vasiliev, A. Vasiliev, and M. Moloev, *Phys. Rev. B* **73**, 104401 (2006).
- [4] M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [5] D. D. Sarma, D. Topwal, and U. Manju, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097202 (2004).
- [6] Y. Murakami, J. H. Yoo, D. Shindo, T. Atou, and M. Kikuchi, *Nature* **423**, 965 (2003).
- [7] L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene, and Alex de Lozanne, *Science* **298**, 805 (2002).
- [8] M. Tokunaga, Y. Tokunaga, and T. Tamegai, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 037203 (2004).
- [9] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig, *Nature* **430**, 541 (2004).
- [10] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, *Nature* **419**, 818 (2002).
- [11] J. E. Hoffman, E. W. Hudson, K. M. Lang, V. Madhavan, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Science* **295**, 466 (2002).
- [12] J. E. Hoffman, K. McElroy, D. H. Lee, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Science* **297**, 1148 (2002).
- [13] C. W. Luo, M. H. Chen, S. P. Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J.-Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou, *Phys. Rev. B* **68**, 220508(R) (2003).
- [14] C. W. Luo, P. T. Shih, Y.-J. Chen, M. H. Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang,

- J.-Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou, Phys. Rev. B **72**, 092506 (2005).
- [15] C. W. Luo, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, R. Hey, and K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **92**, 047402 (2004).
- [16] C. W. Luo *et al.*, submitted to Phys. Rev. Lett. (2006).
- [17] K. Miyasaka, M. Nakamura, Y. Ogimoto, H. Tamaru, and K. Miyano, Phys. Rev. B **74**, 012401 (2006).
- [18] T. Ogasawara, M. matsubara, Y. Tomioka, M. Kuwata-Gonokami, H. Okamoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **68**, 180407(R) (2003).
- [19] Lobad, R. D. Averitt, and A. J. Taylor, Phys. Rev. B **63**, 060410 (2001).
- [20] Lewis, U. Ben-Ami, N. Kuck, et al., Scanning, **17**, 3-13 (1995)
- [21] U. Siegner, M. Achermann, and U. Keller, Meas. Sci. Technol. **12**, 1847 (2001)
- [22] M. Achermann, B. A. Nechay, F. Morier-Genoud, A. Schertel, U. Siegner, and U. Keller, Phys. Rev. B **60**, 2101 (1999)
- [23] B. A. Nechay, U. Siegner, F. Morier-Genoud, A. Schertel, and U. Keller, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 61 (1999)
- [24] T. Guenther, C. Lienau, and T. Elsaesser, Phys. Rev. Lett. **89**, 057401 (2002)
- [25] T. Unold, K. Mueller, C. Lienau, T. Elsaesser, and A. D. Wieck, Phys. Rev. Lett. **92**, 157401(2004)
- [26] T. Unold, K. Mueller, C. Lienau, T. Elsaesser, and A. D. Wieck, Phys. Rev. Lett. **94**, 137404 (2005)
- [27] 施伯宗, “以極化飛秒光譜研究 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜之各向異性超快動力學”, 交通大學, 碩士論文, 民國95年
- [28] C. W. Luo, “anisotropic Ultrafast Dynamics in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy”, NCTU, 2003
- [29] Lukas Novotny, and Bert Hecht, Principles of Nano-optics, CAMBRIDGE

- [30] J. Belfi, I. Galli, G. Giusfredi and F. Marin, J. Opt. Soc. Am. B **23**, 1276 (2006)

