

國立交通大學
電子物理系
碩士論文

利用飛秒激發探測光譜量測 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
薄膜中的相干極化子

**Detection of Correlated Polarons in
 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Films by Femtosecond
Pump-Probe Spectroscopy**



研究生：許邵瑛
指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十七年七月

利用飛秒激發探測光譜量測 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
薄膜中的相干極化子

**Detection of Correlated Polarons in
 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Films by Femtosecond
Pump-Probe Spectroscopy**

研究生：許邵瑛
指導教授：吳光雄

Student: Tai-Ying Hsu
Advisor: Kaung-Hsiung Wu

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

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

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

利用飛秒激發探測光譜量測 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

薄膜中的相干極化子

研究生： 許邵瑛

指導教授： 吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理系碩士班

摘要

在本論文中，我們用超快激發檢測系統(optical pump-probe spectroscopy, OPOP)來探測摻鈣鑷錳氧($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$)薄膜中，極化子(polaron)的動力學。瞬時反射率的變化 $\frac{\Delta R}{R}$ 主要由兩個部份所構成：弛緩時間在次皮秒級(sub-picosecond)的快弛緩行為，以及弛緩時間在數十到百個皮秒的慢弛緩行為。其中慢弛緩行為的部份是對應自旋-晶格(spin-lattice interaction)的弛緩行為，與自旋比熱有關，且已經被數個團隊討論，但是關於快弛緩行為卻鮮少被討論，我們發現隨溫度變化的快弛緩行為與電阻隨溫度的變化、極化子造成的中子散射強度的變化相似，因此，由我們超快激發檢測的實驗結果推測，快反射率變化的成因，是由於Jahn-Teller distortion極化子，被入射光激發之後，獲得足夠的能量巡遊，再被晶格捕抓住的過程，故可藉由OPOP實驗釐清在絕緣-導體/順磁-鐵磁相變中，極化子所扮演的角色；

以及樣品在從高溫過轉折溫度 T_c 到低溫，相干極化子(correlated polaron)在光子激發之後的弛緩過程。



Detection of Correlated Polarons in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Films by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy

Student : Tai Ying Hsu

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University



In this work, we use ultrafast optical pump-optical probe (OPOP) spectroscopy to probe the correlated polaron dynamics in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) thin film. The temporal evolution in transient reflectivity change $\Delta R/R$ is composed of two relaxing parts: a fast component with time sub picoseconds and a slow component with time constant ranging from tens of ps to hundreds of ps. The slow component, which corresponds to the spin-lattice interaction and the temperature dependence of the slow relaxation time follows the spin specific heat, has discussed by many groups. On the part of the amplitude of the fast component, though has been rarely discussed before, exhibits the similar temperature dependence with that of the resistivity, and the neutron scattering intensity due to nanoscale correlated polarons. The results strongly suggest that

the fast photoinduced reflectivity change may have been due to the photoexcitation and trapping process of correlated Jahn–Teller (J-T) polarons in the paramagnetic (PM) and ferromagnetic (FM) phases.



誌謝

兩年的時光飛快，終於要告別碩士生涯了。首先謝謝吳老師帶我進入這個超快雷射大實驗室，並給予我很多實驗的方向，以及實驗所要探討的物理機制，讓我可以完成此論文。感謝大實驗室中的林老師常會有精闢的見解，在我茫茫然的數據當中抓到重點；大器的莊老師一語道破了我困擾很多的疑惑，莊老師總是讓人有超級親切與信賴的感覺；特別要感謝羅老師，在超快雷射的量測過程當中遇到很多問題，羅老師總是能針對我的困擾，提供我最實際的方法與建議，謝謝實驗室的各位老師。



實驗室的阿仁老大，謝謝你和我一起過了好長一陣子的七樓激發探測架設之旅，在我們遇到實驗史上最大危機時，給我幫助，在漫長的日子裡互相鼓勵。實驗室大家長昌學長，以及宗漢學長，秉翰學長，謝謝你們在鍍膜與量測上的指導，昌學長更是在做實驗的深夜中工六六樓走廊上跟我說了好多好久的建議，讓我受益很多。再來就是我可愛的家宏學長，雖然一直深受你的欺負，但你卻超級照顧我的，你古錐的學妹一定會記得你的大恩大德，有好康的一定會找你。我的好同學漂亮又聰明的怡君妹妹跟被我騙財騙色還欠一屁股債的彥宇大爺，在我煩惱時給了我很多建議，快炒店的吆喝在呼喚我們啦，因有你們讓我很有口福吃遍好多美食啊！656B 集體喝老人茶，渡過最歡樂的

時光。感謝我的好師傅好球友好牌友才子宗祐，挖礦心機超重又一直被我煩又常幫我的峻仰學長、鋼琴手大砲、認真幽默的家治，讓科一既溫暖又有趣。感謝一夥人三國殺的牌友！殺殺殺！

我最親愛的 chan chan 學弟，真的很謝謝你在我實驗煩躁時的鼓勵，讓我有前進的動力；一直關心我的實驗進度還幫我送便當；陪我熬夜量鐵定找得出來的藍光，與大爺、老大一起在那個地方量脈衝寬度，有你們在我不感到實驗辛苦。謝謝笑點很低的氣質正妹書瑩，有你在就不會肚子餓耶，在我哀哀叫的時候總會掛著那甜美的笑容像哄小孩一樣，好窩心。好帥好帥的阿帥宗睿學弟，常被我拉去做實驗聊天跟到處趴趴走，雖然你常做很多很愚蠢的事情，但是做起正事來卻很認真，感謝你的友情相挺！謝謝魔術方塊超屌的書楷經理，常常很貼心我都有知道喔，還教我世紀，雖然偷偷說檢破爛的被我聽到，嘖。最最最感激的就是鏽鈣 fitting 之神且常常會突然說出很中肯的話的陽光宣毅，謝謝你幫我 fit 數據，且能很快進入狀況幫我輪班，我能畢業真的很感謝你。多謝熱心的東穎，多謝膺中的照顧。還有實驗室新成員寶貝小妞妞，謝謝你們大家對她的疼愛與照顧，多謝老大。

謝謝書書跟嘎嘎，不管喜怒哀樂都能感受到你們在身邊，在我來這新竹的日子中讓我依靠，像是穩固的避風港，雖然我不曾提起，但你們兩個一直是我最重要的人。感謝我漂亮姐姐、超好厚銘、畫家瑪

麗亞妹妹、親愛的爸爸媽媽，從小到大不管我做什麼決定什麼都支持我，包容我，我很愛這個家，因為有你們在讓我無憂無慮。

謝謝所有在我身邊的人。



目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
致謝	V
目錄	VIII
第一章 緒論	1
第二章 龐磁阻錳氧化物簡介	
2-1 磁阻背景介紹	7
2-2 龐磁阻錳氧化物晶體結構	8
2-3 龐磁阻錳氧化物電子結構	9
2-4 龐磁阻錳氧化物的相圖	14
2-5 雙重自旋交換機制	15
第三章 薄膜製備與基本特性量測	
3-1 樣品晶格分析	18
3-2 薄膜蒸鍍步驟	19
3-3 薄膜基本特性量測與分析	22
3-3-1 α -step	22
3-3-2 X 光繞射	24
3-3-3 電阻－溫度關係量測	26

3-3-4	磁化強度－溫度關係量	30
3-3-5	原子力顯微鏡	32
第四章	飛秒雷射激發－探測 (Pump-Probe)量測系統	
4-1	激發－探測量測原理	38
4-2	激發－探測量測系統	41
4-3	低溫系統	44
4-4	時間延遲零點與脈衝寬度	44
4-5	激發－探測量測方法與步驟	47
第五章	實驗結果與討論	
5-1	激發－探測實驗量測結果	51
5-2	$\Delta R/R$ 實驗結果分析	62
第六章	總結與未來工作	65
	參考文獻	66

圖目錄

圖 1-1 利用 STM 看 LCMO 金屬絕緣相在溫度恰在 T_c 以下共存 ($x \sim 0.3$) 從左上到右下圖分別是加磁場 0T、0.3T、1T、3T、 5T、9T.....	2
圖 1-2 FM(橘色)與絕緣態(紫色)互相競爭示意圖.....	2
圖 1-3 在波向量(1.85,2,0)隨溫度變化 polaron(uncorrelated polarons) 散射圖.....	4
圖 1-4 電阻對溫度關係圖，與相干極化子散射數量圖.....	4
圖 1-5 相干極化子數量隨著溫度變化示意圖.....	5
圖 1-6 溫度在 $T_c < T < T^*$ polarons 示意圖.....	5
圖 2-1 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 電阻值隨著外加磁場變小.....	8
圖 2-2 LaMnO_3 的鈣鈦礦結構圖.....	9
圖 2-3 五個 d 軌域的空間分佈圖.....	10
圖 2-4 Jahn-Teller distortion 與所造成 e_g 能量較高與 t_{2g} 能量較低的示 意圖.....	12
圖 2-5 錳 3d 軌域能階圖.....	13
圖 2-6 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 的相圖.....	15
圖 2-7 雙交換機制示意圖.....	17
圖 2-8 Double-exchange 示意圖.....	17

圖 3-2	脈衝雷射蒸鍍系統示意圖	21
圖 3-3	脈衝雷射蒸鍍真空腔	21
圖 3-4	α -step 轉盤示意圖	22
圖 3-5 (a)	LCMO 成長在 NGO 基板 XRD 圖	25
圖 3-5 (b)	LCMO 成長在 NGO 基板之 XRD log 圖	25
圖 3-5 (c)	LCMO 成長在 NGO 基板之局部放大 XRD 圖	26
圖 3-7 (a)	四點量測	28
圖 3-7 (b)	兩點量測	28
圖 3-8	LCMO (X=0.3)/NGO 的 RT 圖	29
圖 3-9 (a)	LCMO 未扣除基板訊號的 MT 圖	30
圖 3-9 (b)	LCMO 已扣除基板訊號的 MT 圖	30
圖 3-9 (c)	LCMO 1/M 對溫度關係圖	31
圖 3-9 (d)	LCMO RT 與 MT 圖	31
圖3-11 (a)、(b)	探針尖端SEM影像	34
圖3-12 (a)	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品表面AFM圖	34
圖3-12 (b)	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品表面Line1	35
圖3-12 (c)	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品表面Line2	35
圖3-12 (d)	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品表面Line3	35
圖3-12 (e)	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品表面AFM 2D圖	36

圖 4-1 激發-探測實驗原理示意圖	39
圖 4-2 激發-探測量測系統	41
圖 4-3 稜鏡對作為色散補償	42
圖 4-4 兩道脈衝雷射打入 BBO 晶體，在空間與時間上重和時所產生的藍光	46
圖 4-5 雷射脈衝寬度	46
圖 5-1 (a) 只有探測光的 $\Delta R/R$	50
圖 5-1 (b) 只有激發光的 $\Delta R/R$	50
圖 5-2 溫度從 300K 到 30K;時間從零點到 300ps 的 $\Delta R/R$ 值	51
圖 5-3 (a) 溫度從 300K 到 247K;時間從零點到 300ps 的 $\Delta R/R$ 值	52
圖 5-3 (b) 溫度從 245K 到 30K;時間從零點到 300ps 的 $\Delta R/R$ 值	52
圖 5-4 溫度從 300K 到 265K $\Delta R/R$ 值的振盪行為	52
圖 5-5 溫度從 100K 到 30K 的 $\Delta R/R$ 值	52
圖 5-6 (a,b) 室溫到 200K 左右雜訊變大圖	55
圖 5-7 指出電阻變化率的 RTN 從 0.01%變動到 2%，但在溫度 180K 以上卻沒有 RTN；右圖表示 fluctuation 過程	56
圖 5-8 指出 noise 的幅度在從 4K 到 100K 增加了 4 個 order	56
圖 5-9 電阻與雜訊圖	57

圖 5-10 訊號在溫度 247K 到 245K 變號	58
圖 5-11 以不同能量探測LuMnO ₃ 的 $\Delta R/R$ 反射率變化	58
圖 5-12 La _{0.67} Ca _{0.33} MnO ₃ single crystal在零點時不同probe beam能量 的反射率變化量;右圖指在10K與60K時反射率變化量與探測 能量關係圖.....	59
圖 5-13 (Nd _{0.5} Sr _{0.5})MnO ₃ 激發探測實驗數據顯示在相轉變溫度80K時 的振幅降至趨近零.....	59
圖 5-14 Mn ³⁺ 與Mn ⁴⁺ 的電子結構圖與光學躍遷示意圖.....	61
圖 5-15 $\Delta R/R$ fast component 的振幅大小隨溫度變化.....	63
圖 5-16 $\Delta R/R$ fast component 的弛緩時間隨溫度變化.....	63
圖 5-17 $\Delta R/R$ fast component 振幅與電阻隨溫度的變化關係.....	64

第一章 緒論

具有鈣鈦礦結構的 $(R_{1-x},A_x)MnO_3$ (R是三價的稀土族元素，A是二價的鹼土族離子)材料被發現到具有龐磁阻(CMR)的現象，為了解釋在龐磁阻(colossal magnetoresistant ; CMR)現象發生的順磁-鐵磁相變(paramagnetic-ferromagnetic transition)以及絕緣-金屬相變(insulator-metal transition)，Zener 提出了雙重自旋交換機制 (double exchange mechanism; DE)，在鐵磁態自旋排列較好的電子可以躍遷為金屬而導電，反之在高溫區自旋排列是雜亂的。然而，自旋與電子之間的耦合理論卻與溫度在絕緣-金屬相變轉折溫度 T_C 之後的實驗數據不符合；1995年6月，A. J. Millis et al. 提出Double Exchange並不能成功的解釋在CMR錳氧化物中電阻率的問題[1]，而提出Jahn-Teller distortion的理論[2]，說明了電子被扭曲的晶格所抓住而形成極化子，但只解決了電荷載子濃度 $n=1$ 情況下的電阻率問題，而在其它 $n \neq 1$ 的情況，仍無法與實驗吻合；隨後引出相分離的概念[3]。在1999年掃描穿隧電子顯微鏡 (Scanning tunneling microscopy ; STM) 於量測CMR錳氧化物的實驗，首次顯示金屬態與絕緣態是分離的[4]；其它如Kim團隊藉由測量熱導率，導電率等金屬絕緣態的混相證明鐵磁金屬態(FM)跟電荷有序排列(charge-ordered regions)有相共存[6]；另外核磁共振(NMR)的實驗也指出鑣鈣錳氧有相分離現象[7]。在奈米尺度

下形成的相分離可以看到J. M. Zuo在2001提出 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 電荷有序排列的範圍，大約在3.6nm[5]。圖1-2為金屬態與絕緣態共存，彼此競爭示意圖，在 T_c 以上FM的磁矩指向任意的方向，隨著溫度漸漸降低，自旋方向彼此有關聯，FM區域越來越大而連在一起，過了 T_c 以下主要是DE的貢獻而形成鐵磁金屬態。

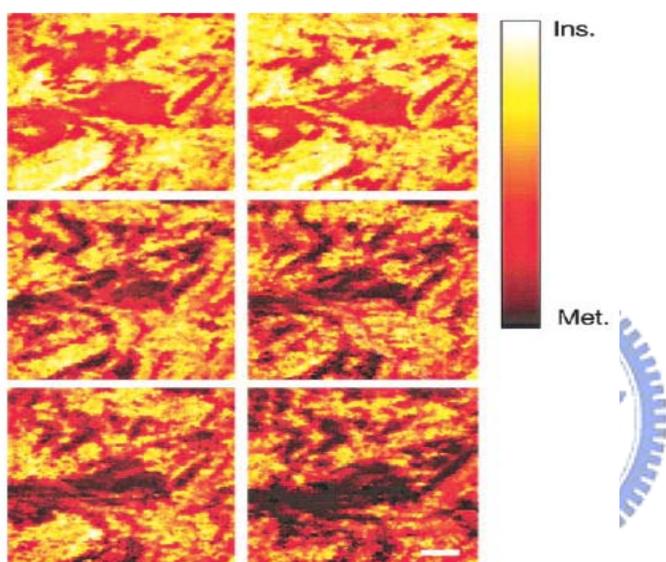


圖1-1 利用STM看LCMO金屬絕緣相在溫度恰在 T_c 以下共存($x \sim 0.3$)

從左上到右下圖分別是加磁場0T、0.3T、1T、3T、5T、9T [4]

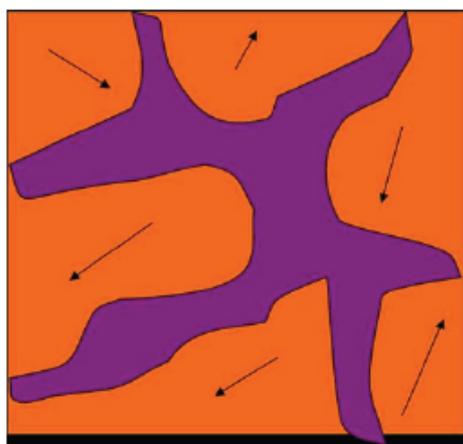


圖1-2 FM(橘色)與絕緣態(紫色)互相競爭示意圖，FM的磁矩為任意方向[8]

最近也有越來越多的研究如中子繞射與傳輸行為等，認為許多CMR 錳氧化物的基態是鐵磁金屬態與反鐵磁絕緣態的相分離[9,10]。因此以往以為是DE加上Jahn-Teller distortion效應[11,12]，如今已有越來越多共識認為是相分離中金屬區隨溫度percolation的結果[13,14]。可見相分離已成CMR錳氧化物中最重要的研究課題之一。然而相分離本身的特性其實仍有待了解。雖然已有許多文章分析討論低溫電阻率與溫度的關係，但眾說紛紜，如電子-電子散射、電子-聲子散射、單一聲子散射與small-polaron散射等貢獻，至今尚未有一明確的定論，因此我們想了解在室溫到低溫狀況下，龐磁阻錳氧化物之電阻形成的主要原因。



以 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的中子散射行為為例，隨著接近溫度 T_c ，相干極化子數目與其電阻率對溫度的絕緣金屬相變行為相符[15]，顯示兩者來自相同的來源。圖1-3為隨溫度變化的極化子(uncorrelated polarons)中子散射圖，在高溫區為一個與溫度無關的定值；圖1-4的中子散射圖為相干極化子(correlated polarons)的散射數量，其特徵曲線可與電阻隨溫度的變化關係圖匹配，因此認為極化子的相干性(polaron correlation)是絕緣金屬相變的成因。除此之外，往高溫可以看到相干極化子在350K~400K消失了，暗示著有溫度點 T^* 的存在。同樣的實驗結果出現在Y.Takura團隊的中子散射實驗，並且於論文中也

說明了從室溫到 T_c 時，極化子的相干長度從 13 \AA 增加到 28 \AA [16]。

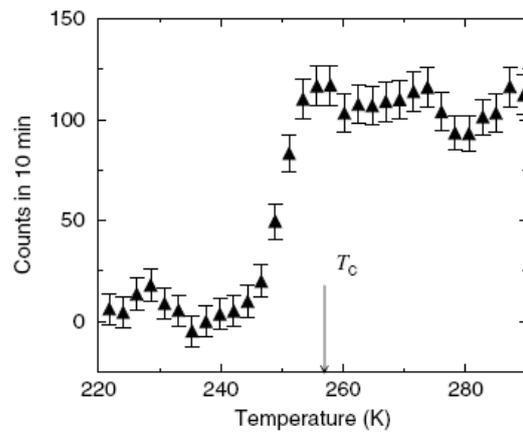


圖 1-3 在波向量 $(1.85, 2, 0)$ 隨溫度變化 polaron (uncorrelated polarons)

散射圖，可以觀察到在 T_c 以上 uncorrelated polarons 數量跟溫度沒有

關係[15]

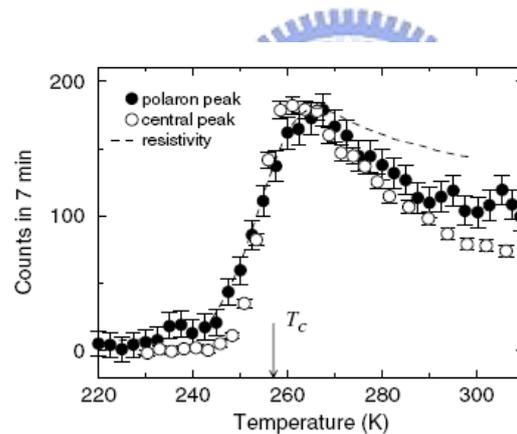


圖 1-4 虛線是電阻對溫度關係圖，與相干極化子(correlated polaron)

散射數量(at wave vector $(3.75, 0.25, 0)$)相似的數據指出他們有

相同的來源[15]

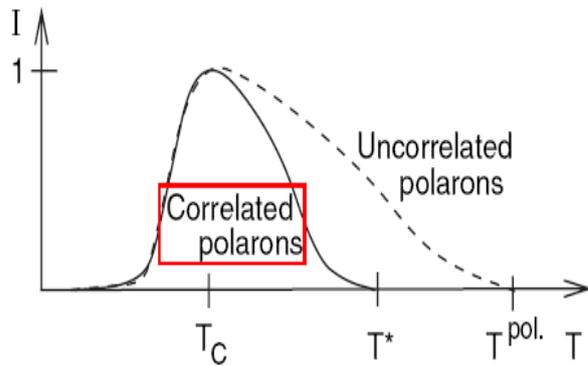


圖1-5 相干極化子(correlated polarons; CO clusters)數量隨著溫度變化示意圖[8]

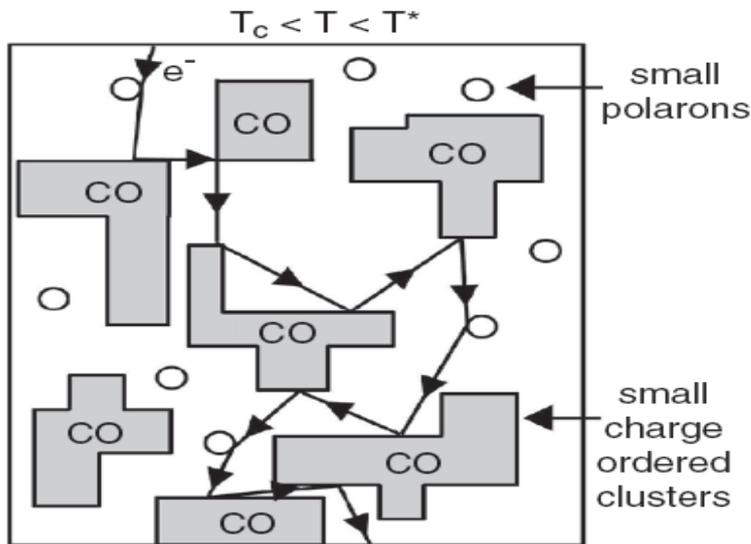


圖1-6 溫度在 $T_C < T < T^*$ polarons示意圖，小圓表示small polarons，不會對電子在樣品中穿越造成散射；CO clusters的方向是任意的且會對電子的行進造成有效散射；少數FM的並沒有在圖中表示出來[8]

Dagotto在2007年[17]提出上述之中子散射實驗所描述短距離極化子相干性(short-distance polaron correlations)與one band model所說的短距離電荷有序(short-range charge-order(CO))類似。並以理論計算指出短距離電荷有序(short-range CO)在低溫並沒有消失，因此我們

也可藉由OPOP實驗印證極化子是否在於鐵磁金屬態中仍存在。

相干極化子的能階躍遷為1.5eV，而我們實驗室所架構的激發探測系統的激發光束中心波長為800nm，脈衝寬度為飛秒等級，能量為1.55eV，此能量恰好為極化子的激發能量。我們利用飛秒級極化激發-探測(femtosecond polarized pump-probe)技術量測 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的瞬時反射率($\frac{\Delta R}{R}$)大小及弛緩時間與溫度變化的關係，弛緩時間為次皮秒的快弛緩行為所對應的為極化子，藉此得到電子-晶格交互作用所形成的相干極化子的弛緩動力行為。

本論文的架構為：

第一章是緒論、研究的動機；第二章介紹龐磁阻(CMR)基本物理特性；第三章介紹樣品的製備與基本量測檢視樣品品質；第四章則是介紹實驗 OPOP 系統；第五章則是實驗結果和討論；第六章則是結論以及未來工作。

第二章 龐磁阻錳氧化物簡介

2-1 磁阻背景介紹

去年2007年諾貝爾物理學為法國的Albert Fert及德國的Peter Grünberg在1988年分別獨立發現巨磁阻效應獲得殊榮，因而對磁性紀錄的技術產生了重大影響。如果一種材料的電阻會隨著施加的磁場增加或減少，則這種電阻的變化稱為磁阻(MR)，這個效應是1857年時由英國物理學家湯姆森發現的。如圖2-1，磁阻的定義為：當一材料受到外加磁場的作用後，其電阻值會隨著磁場改變而有變化，可用一數學式(2-1)表示：

$$MR \text{ ratio} = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad \text{Eq (2-1)}$$

$\rho(H)$ 代表外加磁場的電阻值； $\rho(0)$ 代表沒有外加磁場的電阻值。

磁阻大致上可以分為巨磁阻(GMR)、穿隧磁阻(TMR)、龐磁阻(colossal magnetoresistant；CMR)、直衝磁阻(BMR)、異常磁阻(EMR)等，其中以龐磁阻(CMR)磁阻值最大，大多發生在絕緣的錳氧化物晶體裡，其磁阻可以高達到 100,000%。外加的磁場會讓磁性的絕緣體，變成具鐵磁性的導體；也就是說，磁場可以降低電阻，如圖2-1。除了外加磁場，摻雜二價金屬於稀土族錳氧化物的鈣鈦礦結構($R_{1-x}A_x$)MnO₃ (R是三價的稀土族元素，A是二價的鹼土族金屬離子)，在接近相變溫度(T_c)時，外加磁場會讓其電阻劇烈的下降[18,19]。

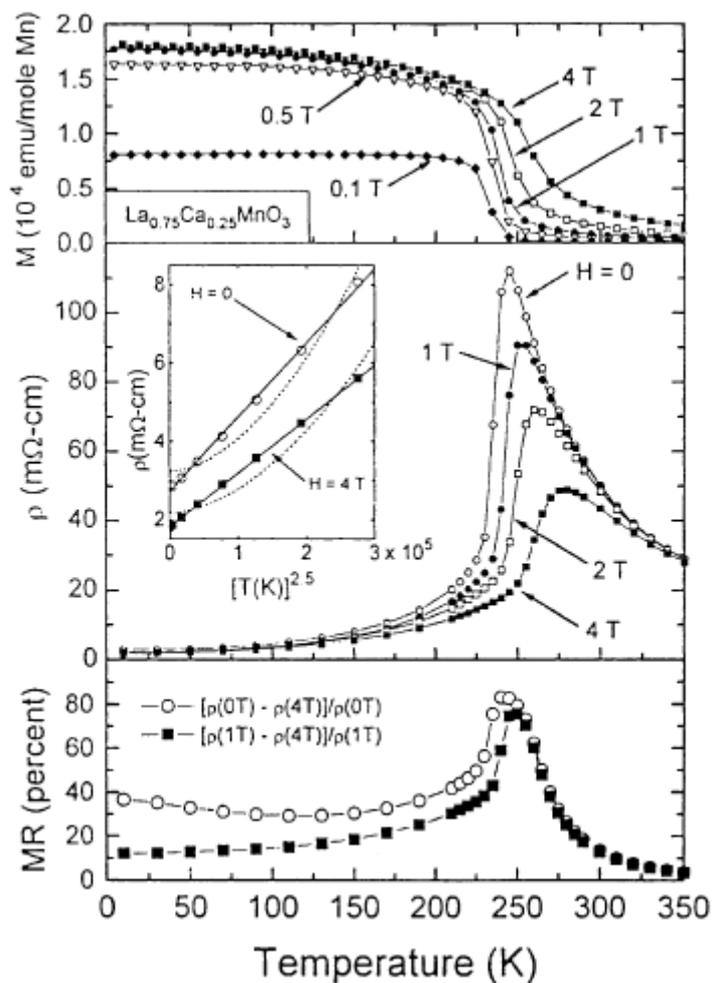
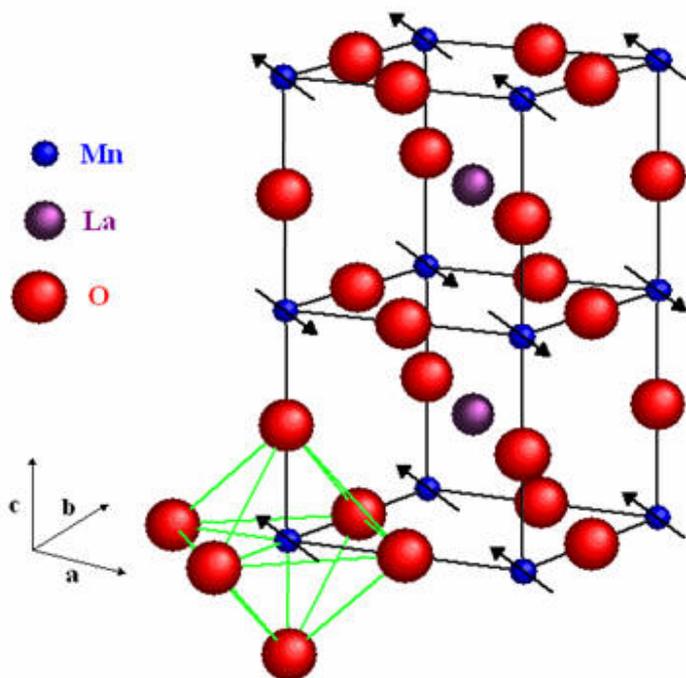


圖2-1 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 電阻值隨著外加磁場變小[20]

2-2 龐磁阻錳氧化物晶體結構

CMR材料的晶格為鈣鈦礦(perovskite)結構，與超導銅氧化物的晶格類似。要了解鑷鈣錳氧材料的基本特性前，先了解未摻鈣的鑷錳氧(LaMnO_3)，在鈣鈦礦結構 ABO_3 中，B位置的陽離子(Cation)包在由氧離子(Cation)所形成的八面體中，摻雜的鈣則是取代了部份的鑷的位置， LaMnO_3 結構如圖2-2所示，為A-type antiferromagnet。

圖 2-2 LaMnO₃的鈣鈦礦結構圖

2-3 龐磁阻錳氧化物電子結構

錳離子被六個氧所包圍住，形成一個八面體，在鑷錳氧(LaMnO₃)系統中，錳為三價離子，其最外層價電子為 3d 軌域的電子，此軌域的電子為傳輸性質的關鍵。首先，因為錳離子與六個氧離子間的庫倫作用力，使原本 3d 軌域的簡併態被氧離子所形成的非均勻電場，亦即晶格場(crystal field)效應，分裂成 e_g 及 t_{2g} 兩個能階：

1. e_g state : 雙重簡併態(double degenerate) $d_{3z^2-r^2}$ 與 $d_{x^2-y^2}$ 。
2. t_{2g} state : 三重簡併態(triply degenerate) d_{xy} 、 d_{yz} 及 d_{zx} 。

晶體場理論是一種推廣了的離子成鍵模式，雖然它仍屬於靜電理論的範疇。所謂晶體場是指晶格中由陽離子配位多面體——與陽離子配位的陰

離子或負極朝向中心陽離子的偶極分子——所形成的一個靜電勢場，中心陽離子就處於該勢場之中。中心陽離子與周遭配位體之間只存在純粹的靜電相互作用，且配位體都被作為點電荷來看待。

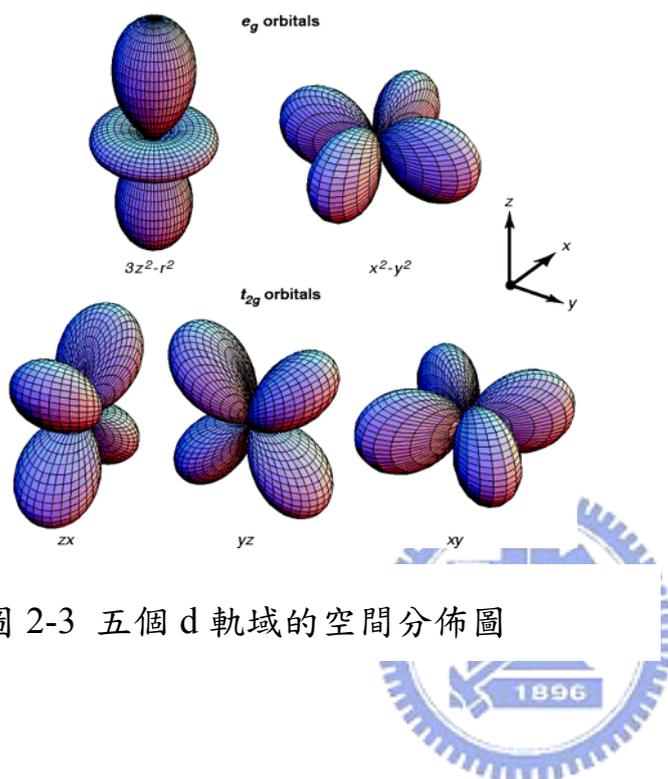


圖 2-3 五個 d 軌域的空間分佈圖

對於一個過渡元素離子，當它處於球形對稱的勢場中時，五個 d 軌道具有相同的能量，即是所謂五重簡併。

當一個過渡元素離子進入晶格中的配位位置時，亦即處於一個晶體場中時，它與周遭的配位體相互作用的結果，一方面是過渡元素離子本身的電子層架構將受到配位體的影響而發生變化，使得原來能量狀態相同的五個 d 軌道發生分裂，導致部分 d 軌道的能量狀態降低而另外部分 d 軌道的能量狀態升高。

d 軌道的晶體場分裂：

首先考慮一個過渡元素離子在正八面體晶體場中的情況。當六個帶負電荷的配位體（例如 O^{2-} 陰離子）分別沿三個坐標軸 $\pm x$ 、 $\pm y$ 和 $\pm z$ 方向向中心過渡金屬陽離子接近，最終形成正八面體配合物時，中心離子沿坐標軸方向伸展的 dz^2 和 dx^2-y^2 軌道便與配位體處於迎頭相碰的位置，這兩個軌道上的電子，將受到帶負電荷的配位體的排斥作用，因而能量增高；而沿著坐標軸對角線方向伸展的 dxy 、 dxz 和 dyz 軌道，它們因正好插入配位體的間隙之中，因而能量較低。這樣，原來能量相等的五個d軌道，在晶體場中便分裂成為兩組：一組是能量較高的 dz^2 和 dx^2-y^2 軌道組，稱為 e_g 組軌道；另一組是能量較低的 dxy 、 dxz 和 dyz 軌道組，稱為 t_{2g} 組軌道。



姜-泰勒(Jahn-Teller)效應：

對於具有六配位的過渡金屬離子來說，其中 d_0 、 d_3 、 d_5 、 d_{10} 以及高自旋的 d_5 和低自旋的 d_8 離子，它們之中被電子所佔據的各個軌道疊合在一起時，所表現出來的整個d殼層電子雲在空間的分佈，將符合 O_h 對稱，因此它們在正八面體配位位置中是穩定的。但其它離子，特別是 d_9 和 d_4 離子，它們d殼層電子雲的空間分佈不符合 O_h 對稱，因此它們在正八面體配位位置中是不穩定的，從而將導致d軌道的進一步分裂，並使配位位置發生偏離 O_h 對稱的某種畸變，使中心離子穩定。這種由於中心過渡金屬離子之d電子雲分佈的

對稱性和配位體的幾何構型不相協調，因而導致後者發生畸變，並降低中心陽離子d軌域的簡併度，以提升穩定化程度，這種效應稱為姜-泰勒 (Jahn-Teller) 效應。若這個立方鈣鈦礦結構有微小的形變，例如：在z方向過渡金屬與氧之間的距離被拉長，則 e_g 軌域的簡併在此晶體形變之影響下而分裂，其中 $d_{3z^2-r^2}$ 的能量較低，而 dx^2-y^2 的能量較高；反之亦然，當形變是沿著xy平面延伸時，則 dx^2-y^2 的能量較低。如果是 $Mn^{2+}O_6$ 八面體中，五個價電子已經將自旋向上的軌域全部填滿所以也不會產生形變；相同的，若是在 $Mn^{4+}O_6$ 系統中，因為 e_g state上面已經沒有電子，形變並不能使能量降低，所以也不會發生JTD。

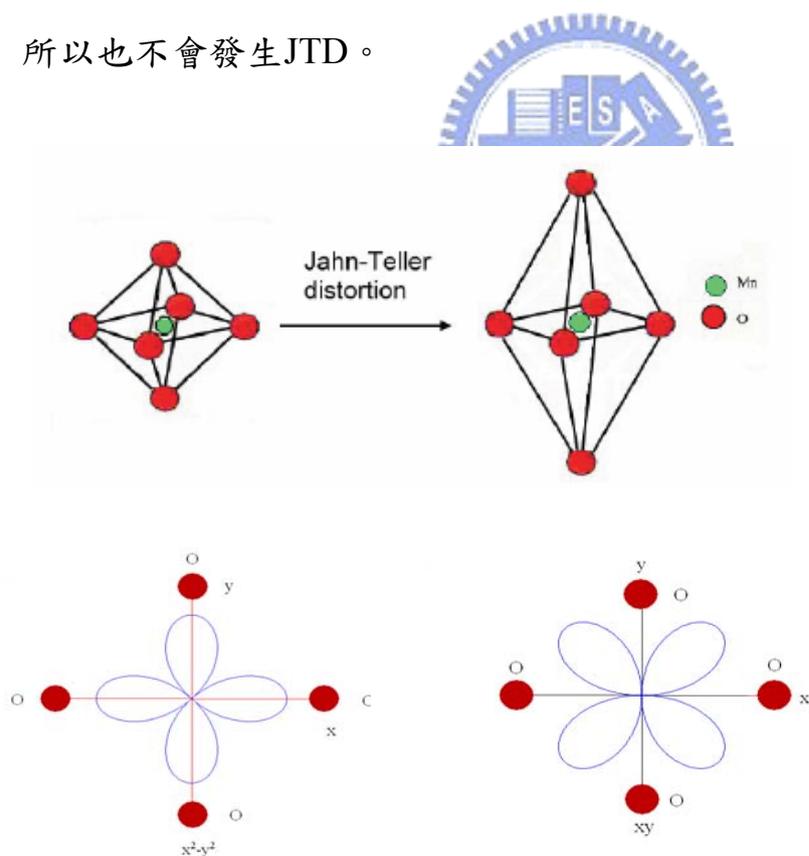


圖 2-4 Jahn-Teller distortion與所造成 e_g 能量較高與 t_{2g} 能量較低的示意圖

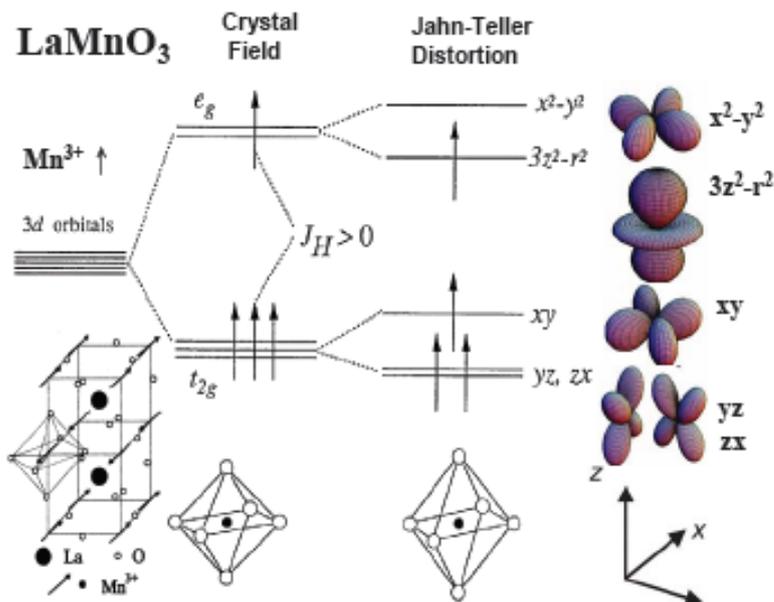


圖 2-5 錳 3d 軌域能階圖

對未摻雜LaMnO₃，只有Mn³⁺離子。其電子組態如圖 2-5。Mn³⁺的電子，遵守Hund's rule，三個電子先填在能量較低的 t_{2g} state，餘下的一個電子填在能階較高 e_g state上。為了符合Hund's rule總自旋磁矩最大的原則，此四個電子的自旋方向都一致。在 t_{2g} 上的電子，因為能量比較小，所以無法和鄰近O離子的2p軌域混成，又受到強關聯效應 (Strong Correlation Effect)作用而使電子侷域化 (localized)，形成local spin (S=3/2)而不參與雙重交換作用。而在較高能階 e_g state的電子，雖然能量足夠但無電洞，因此無法自由傳遞，所以未摻雜的LaMnO₃為絕緣性質。

2-4 龐磁阻錳氧化物的相圖

絕緣物質中，如果用傳統的能帶理論及Pauli不相容原理得知本來應該可以導電的物質，卻因為最低電子態的激發決定於價電子的庫倫作用，也就是電子與電子的強關聯性（即電子的庫倫作用能量大於其能帶寬度），使得物體為絕緣體，我們稱此絕緣物質為Mott絕緣體，例如LaMnO₃過渡金屬氧化物的3d電子的庫倫作用能量大於其能帶寬度，隨著摻雜不同陽離子後，單位體積內「摻雜Mott絕緣體」的價電子數目改變，亦可能伴隨劇烈的物理性質變化，例如高溫超導、金屬絕緣相變及龐磁阻（colossal Magnetoresistance）等效應的產生，這些材料都是所謂的強電子關聯材料。

過渡金屬氧化物的物理性質，追本溯源皆來自於在晶體結構的價電子中，電荷、電子、聲子、電子自旋以及軌域對稱性(orbital symmetry)等自由度間彼此緊密地互相關聯，並與晶體結構相結合，使得過渡金屬氧化物具有許多的物理現象。龐磁阻錳氧化物擁有豐富的相圖，更吸引研究者去研究它們，如圖2-6。從相圖中可以看出LaMnO₃的基態是反鐵磁絕緣相，而在摻雜低量鈣金屬La_{1-x}Ca_xMnO₃(0.2 < x < 0.5)時，其物性從高溫 (> 300 K) 的順磁絕緣相轉變為低溫的鐵磁金屬相。而當摻雜鈣金屬超過 (x > 0.5) 時，這些錳氧化物系統的基態又轉變為反鐵磁絕緣相，並展現出所謂電荷載子及電子自旋次序排列。

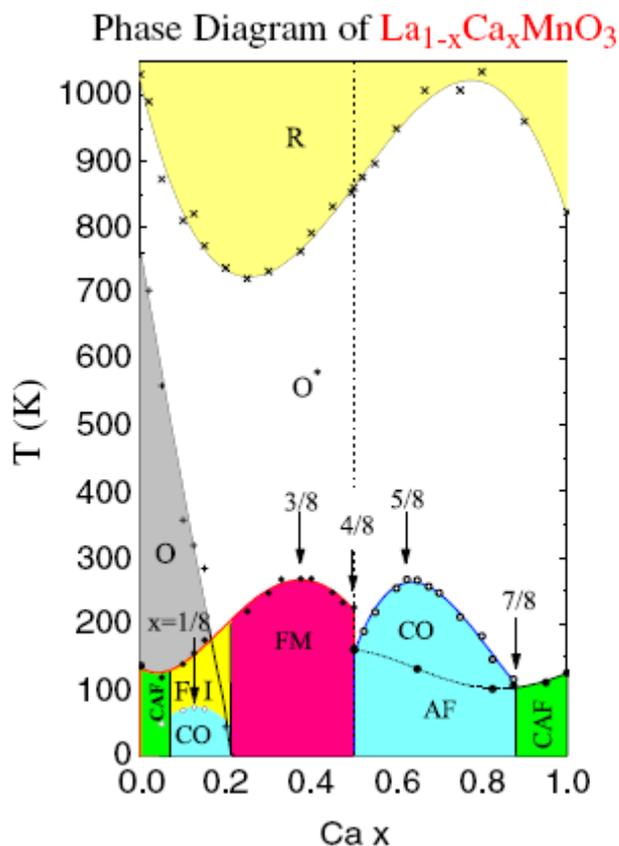


圖2-6 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 的相圖[21]。

2-5 雙重自旋交換機制 (double exchange mechanism)

前節中提及摻鈣錳錳氧相圖中，若是 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比在一適當範圍內，且由高溫降至低溫時，其磁性由順磁轉為鐵磁，同時，其電性也由導電度極差的絕緣體變為導體，相變溫度幾乎一致，Zener提出了雙重自旋交換機制(double exchange mechanism)來解釋之[22,23]。

Mn^{4+} 有三個 $3d$ 價電子，全部具有 t_{2g} 對稱性，並沒有 e_g 電子，當 Mn^{3+} 的 e_g 電子與鄰近 Mn^{4+} 的 e_g 電子具有同向的自旋方向時， e_g 電子可以透過中間O的 $2p$ 軌道跳至鄰近 Mn^{4+} 的 e_g 軌道，而降低整個系統的能量，造成材料是鐵

磁材料而且也是導體。如圖 2-7， O^{2-} 的電子先跳到右側的 $Mn^{4+} e_g$ state 上的空軌域，且跳過去的電子為符合 Hund's rule，其自旋方向與先前存在的電子同方向。這時左側 Mn^{3+} 的 e_g state 的電子跳躍至 O^{2-} 的 $2p$ state。此種電子經兩次跳躍而傳遞的機制稱為雙交換機制。

電子在跳躍時，因電子之磁矩遵守 Hund's rule，受到 Mn^{3+} 上 t_{2g} 之三個 local spin 的電子影響而排列在相同一方向，但跳躍後又必須遵守 Hund's rule，所以又與新位置的 Mn^{4+} 上 t_{2g} 之的磁矩排列在同方向。因此假設兩鄰近的 Mn 離子之局域自旋電子所產生的磁矩有一夾角 θ (圖 2-8)，則電子的跳躍機率 $t_{ij} \propto \cos^2(\theta/2)$ 。所以 $\theta = 0^\circ$ 相鄰磁矩平行，則跳躍的機率最大；若 $\theta = 180^\circ$ 相鄰磁矩反平行，則跳躍的機率為零，躍遷條件[35]為

$$t_{ij} = t \cos(\theta_{ij}/2) \quad \text{Eq (2-2)}$$

θ_{ij} : 為相鄰 Mn^{3+} 及 Mn^{4+} 之 $t_{2g} \uparrow$ 電子間自旋方向的夾角。

t_{ij} : θ_{ij} 時 $e_g \uparrow$ 電子從 Mn^{3+} 躍遷至相鄰 Mn^{4+} 的機率。

t : $\theta_{ij} = 0$ 時， $e_g \uparrow$ 電子從 Mn^{3+} 躍遷至相鄰 Mn^{4+} 的機率。

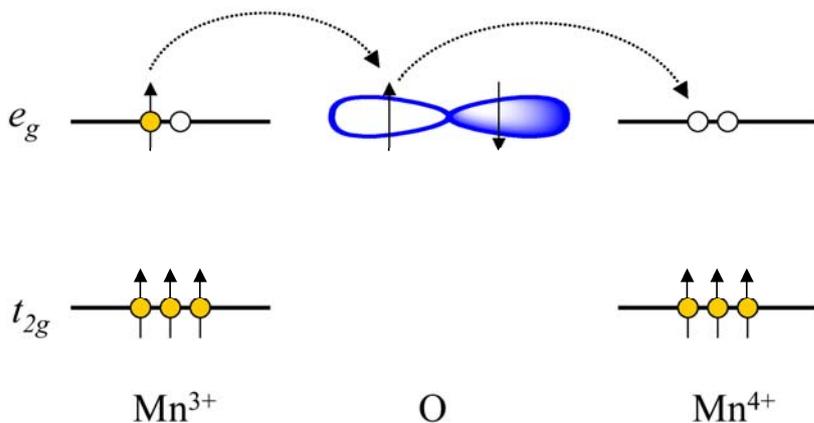


圖 2-7 雙交換機制示意圖[24]

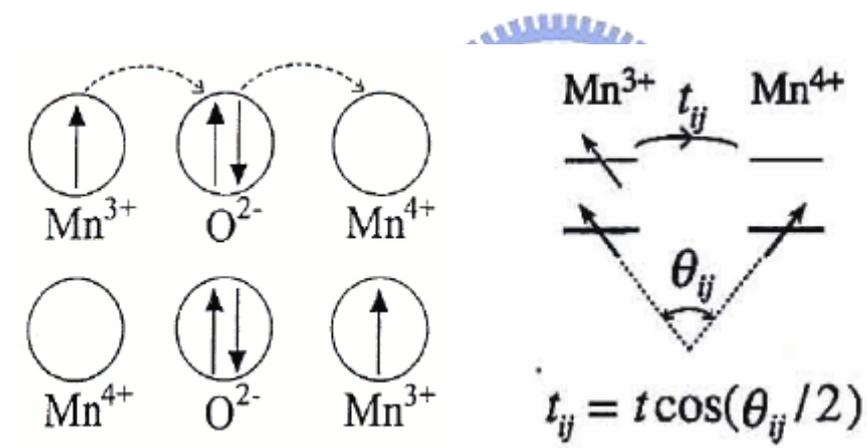


圖 2-8 Double-exchange 示意圖

第三章 薄膜製備與基本特性量測

3-1 樣品晶格分析

在製備薄膜樣品之前，先選擇適合的基板 (substrate)，使得基板的晶格常數與樣品的晶格常數匹配最好，如此才能夠成功的成長出高品質的薄膜樣品。

在這個實驗中所要成長的龐磁阻樣品 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 為鈣鈦礦結構，結構如圖 2-2 所示。常用的基板晶格常數資料如下：

	Crystal type	a(Å)	b(Å)	c(Å)
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	Perovskite	5.45	5.46	7.72
NGO(110)	orthorhombic	5.44	5.5	7.71
LAO(001)	cubic	3.82	3.82	3.82
STO(100)	cubic	3.901	3.901	3.901

表 3-1 基板晶格常數表

3-2 薄膜蒸鍍步驟

實驗室是透過脈衝雷射蒸鍍法PLD (Pulsed laser deposition)來成長所需的薄膜樣品，所使用的脈衝雷射為KrF準分子雷射(Lambda Physika Lextra200)，波長為248 nm，脈衝寬度約20-30 ns，雷射脈衝使用的重複率及雷射能量密度分別為5 Hz 及 3-5 J/cm²，雷射鍍膜真空腔體構造如圖3-2所示，雷射光先經一長方型限光器擷取中央較均勻之光源，再由過反射鏡導光至真空腔內，進入真空腔之光學鏡為一凸透鏡，使雷射光聚焦在靶材上，利用馬達旋轉靶材，調整好雷射光入射的適當角度使靶材表面被雷射光瞬間蒸發，噴發出的物質可以均勻的蒸鍍在基板thermal couple的位置上，以確保溫度的正確性，藉此成長出我們要的薄膜樣品。另外，雷射源至真空腔的光徑是由Nd-YAG Laser 的可見綠光來進行校準：先使可見綠光經過KrF準分子雷射共振腔的兩片反射鏡鏡心，以確定其光路與KrF準分子雷射光的光路相同，再調整綠光由KrF 準分子雷射腔體射出後的光徑，便可知KrF 準分子雷射射出後至真空腔的光徑。

雷射鍍膜步驟如下：

1. 清洗基板：將基板依序置入丙酮、甲醇、去離子水 (D.I water)的燒杯中，用超音波震盪清洗各約 5 分鐘，如此重複三次，最後再用氮氣槍噴乾，這是為了確保薄膜成長的品質，所以必須把薄膜所要成長的環境先確保

是否乾淨。其中丙酮用於去除基板上的有機物和殘餘物，甲醇用於清除基板上的殘餘丙酮，去離子水用於清除基板上殘留的甲醇。

2. 黏貼基板：用高溫銀膠將基板黏貼於已經磨研好的不銹鋼板上並烤乾，使用銀膠目的除了可使基板附著於加熱基座上外，亦因為銀是良好的熱傳導體，可將加熱基座上的溫度較均勻地傳導至基板上。黏貼基板過程必須仔細用牙籤將氣泡壓出，避免於加熱時基板與鋼板間的氣泡膨脹導致基板脫落。最後以氮氣槍吹去表面細塵再將黏貼好的基板置於加熱器上加熱 120°C 左右烘烤十分鐘，以除去銀膠內的有機溶劑，避免在鍍膜過程中污染基板，並增加銀膠的黏著效果。
3. 將烤乾的基板及靶材置入真空腔內，並將熱電偶插入鋼板內，對好光之後，把氧氣噴嘴調整到適當的位置之後就可以透過機械幫浦及渦輪幫浦將真空度抽至約 10^{-7} torr。
4. 升溫：開啟加熱器，第一階段 15°C/min 將溫度從室溫升至 120°C，持溫一分鐘，第二階段 30°C/min 將溫度接著升到鍍膜溫度，接著通入氧氣至鍍膜氧壓後，開啟靶材旋轉馬達便可開始鍍膜過程。
5. 雷射蒸鍍條件如下：脈衝重複率 5 Hz、雷射功率 350 mW、脈衝雷射次數 6000 pulses。
6. 蒸鍍完成後關閉加熱器，並通入大量氧氣至溢出真空腔體，用淬冷方式 (quench) 降溫。降溫完成後取出樣品，完成蒸鍍過程。

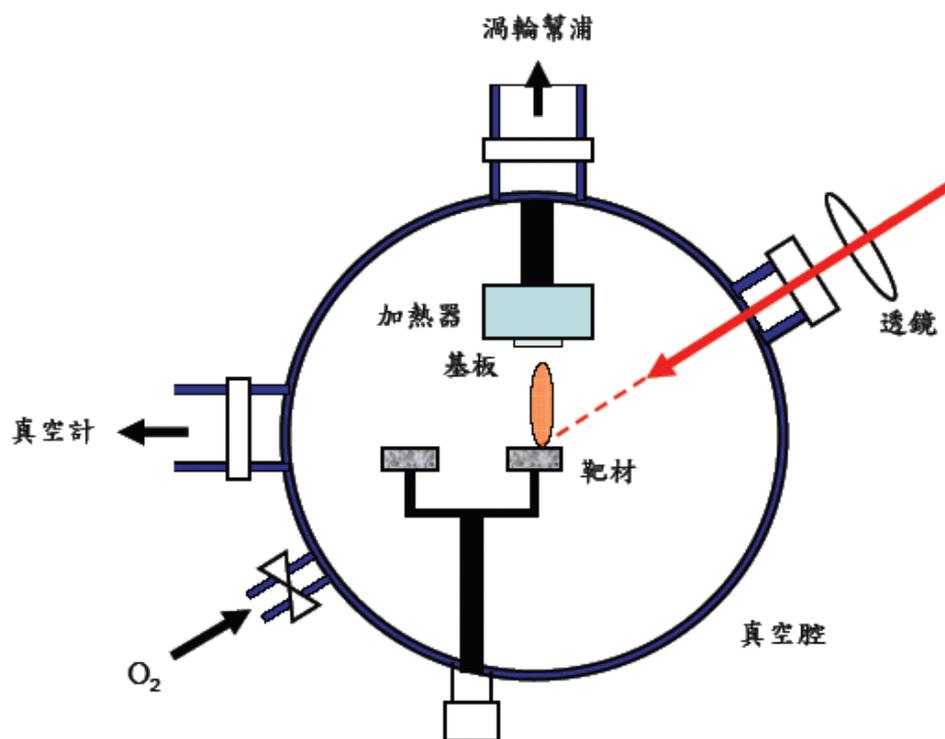


圖 3-2 脈衝雷射蒸鍍系統示意圖

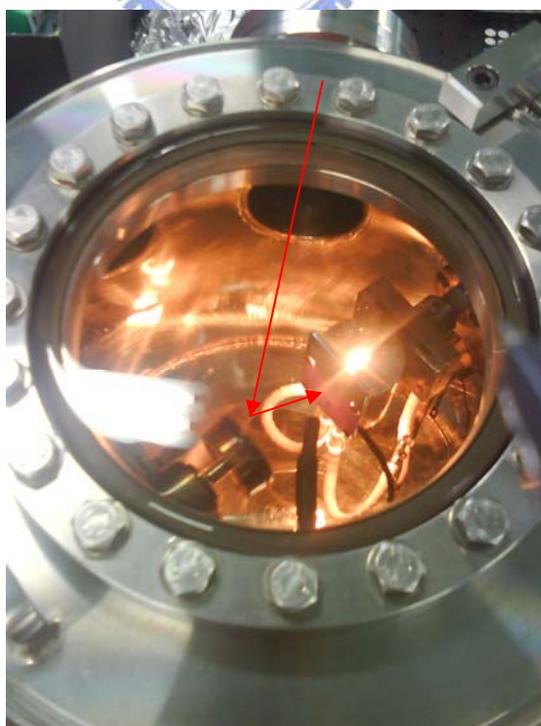


圖 3-3 脈衝雷射蒸鍍真空腔

3-3 薄膜基本特性量測與分析

當樣品蒸鍍完成後，我們透過幾種基本特性的量測來判斷薄膜樣品的品質，在本實驗中，透過X光繞射 (X-ray diffraction, XRD)來分析樣品的晶格結構；電阻—溫度關係量測、磁化強度—溫度關係、以及原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)來探測薄膜表面平整度等。

3-3-1 α -step

在鍍膜時，將我們所要鍍膜的基板用廢棄的基板蓋上一個範圍，大約 2~3mm，再以 α -step 量測薄膜的厚度。樣品的膜厚大約 250nm。

步驟如下：

(一)打開 α -step(須暖機 20 分鐘)，關機則可以直接關即可。

(二)螢幕方向



實際方向

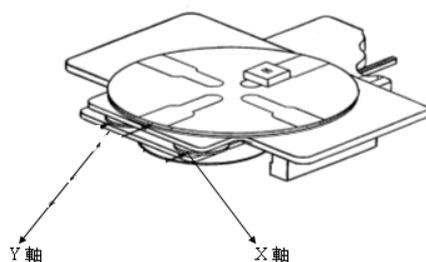


圖 3-4 α -step 轉盤示意圖(順時針轉增加斜率，逆時針減少斜率)

(三)將 sample 放在平台，旋轉至探針底下，按

PRGM → 1~9 皆可

→ Scan length : 300~500 μ m

ENTER →

speed : 選擇 Medium 即可 ; 選擇 Low 會較仔細

→ profile : 平均波形



→ Measure Rang : 解析的最大值設為 65KÅ 即可

→ stylus Force(探針力道) : 2~3mg

→ **Fun**+**9**+**7** 出現探針位置

→ **△▽** 下針 → 調整探針位置

→ **scan** → **Fun**+**4**+**5** 看 slop (需要 <0.01)

因此要增加或減少斜率以求水平。

(四) 圖形出來以後, 按 **REF** 和 **MEAS** 移動調整參考平衡(最好設基本平面), 等斜率 <0.01 後, 按 **V** 重現圖形。

PS:

Profile Type : 掃描之後顯示的圖形

a. :  適合任何高低起伏的形狀 (建議使用)。

b. :  只適合掃凸起物。

c. :  只適合掃凹下物。

3-3-2 X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD)

利用X-ray晶格繞射，可以檢視所製備之薄膜樣品的晶格結構及軸向。

本實驗室的X-ray繞射分析儀是RIGAKU薄膜繞射儀，其放置樣品固定座之垂直軸與X-ray入射光之夾角 θ ，而偵測器可隨 θ 角的轉動而作 2θ 的改變。

X-ray入射進入有週期性排列的樣品時，若條件符合布拉格(Bragg)的繞射原理時，就會產生建設性干涉，而在偵測器接受到一繞射峰值信號：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. (3-1)}$$

其中

d 為繞射晶格與薄膜表面平行的晶格平面間距；

θ 為X-ray與樣品之間的夾角；

λ 為入射光波長；

n 為正整數。

系統入射光的角度(θ)，可由 0° 掃到 45° ，而偵測器的角度(2θ)則可由 0° 掃到 90° ，再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。

從XRD資料庫(data base)中，得LCMO (X=0.3)樣品相對應的干涉峰值所在的角度。再比照NGO基板的建設性干涉峰值的角度，即可定義出樣品的軸向。在圖3-5(a)中，為LCMO薄膜成長在NGO(110)的XRD圖，LCMO除了c軸峰值及基板的峰值之外，沒有其它的雜相出現，可得樣品的結構為純粹c軸nomal；

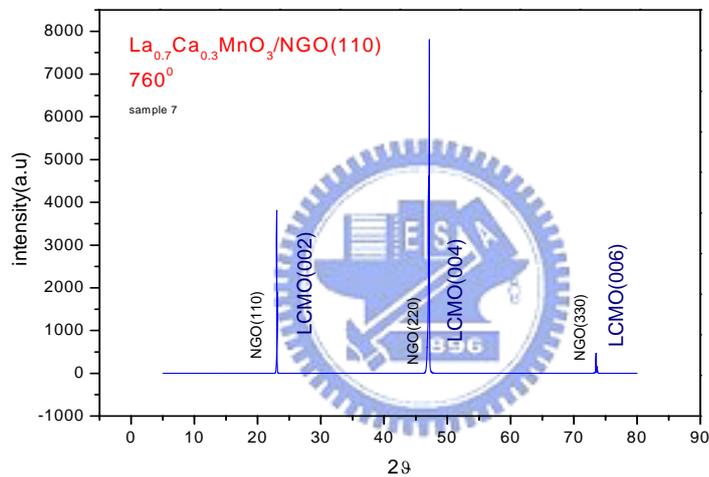


圖 3-5(a) LCMO 成長在 NGO 基板之 XRD 圖

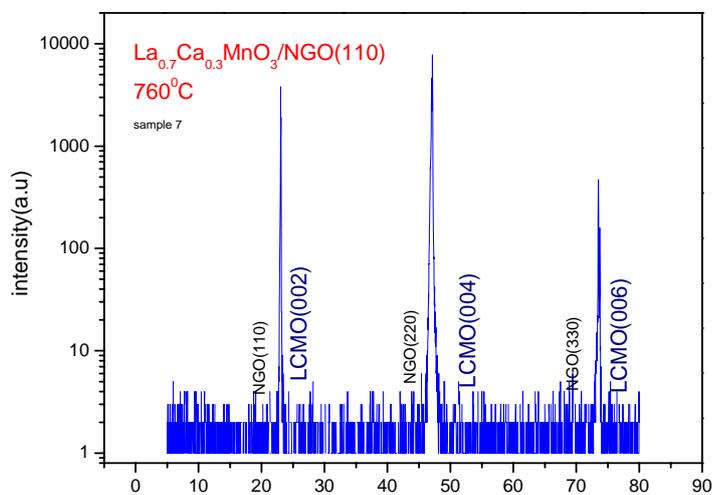


圖 3-5(b) LCMO 成長在 NGO 基板之 XRD log 圖

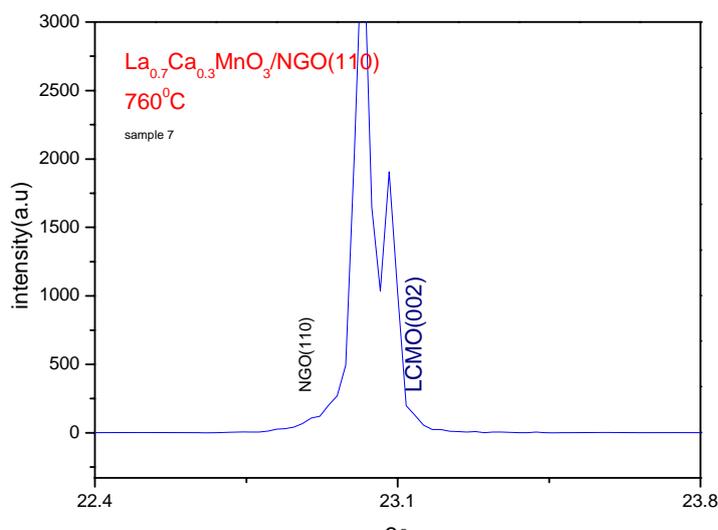


圖 3-5(c) LCMO 成長在 NGO 基板之局部放大 XRD 圖

3-3-3 電阻—溫度關係量測 (R-T Dependence)

實驗室以四點量測法來量測樣品的電阻值，系統裝置如圖3-6，包括低溫、真空、電性量測、控溫及電腦五大系統：

1. 低溫系統：閉路液氦冷凍機(Closed Cycle Liquid Helium Refrigerator)
2. 真空系統：真空式機械幫浦
3. 電性量測系統：電流供應器 (KEITHLEY 220 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE)、多功能電錶 (HEWLETT PACKARD 34401A MULTIMETER)。
4. 控溫系統：二極體溫度計 (Silicon Diode Thermometer)、控溫器 (LAKE SHORE DRC-91CA CONTROLLER)。
5. 電腦系統：GPIB 卡、LabVIEW 軟體及電腦。

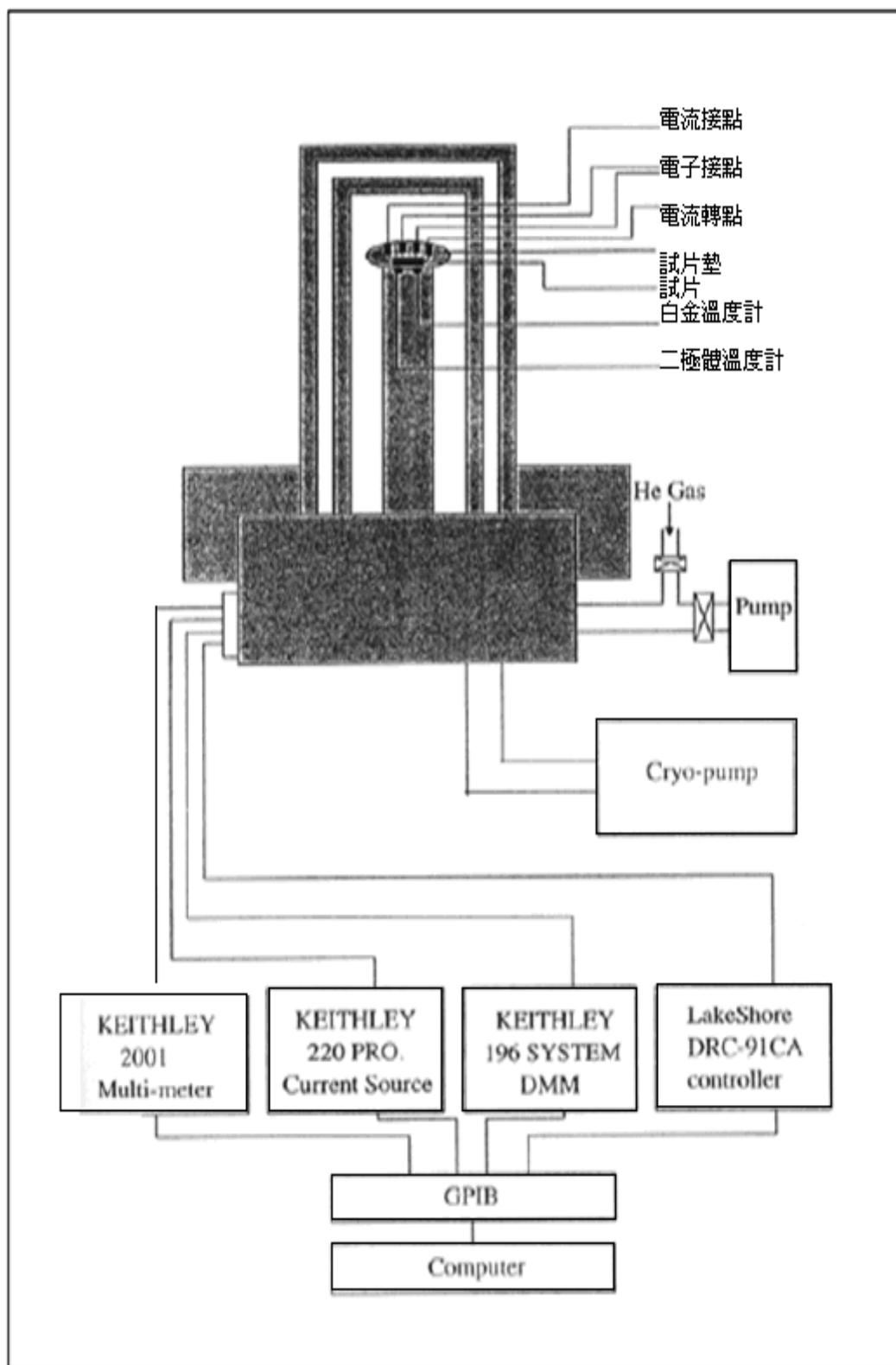


圖 3-6 四點量測系統

量測原理如圖3-7(a)，在樣品上接出四個點，A、B、C、D 四點分別接 I^+ 、 V^+ 、 V^- 、 I^- ，由於B、C之間是接伏特計，相當於一個很大的電阻跨接在B、C之間，所以由A點輸入的電流I會完全經過樣品本身，而由D點流出，所量到的電阻 R_m 為薄膜本身的R值，其公式為Eq (3-2)所示。相較於傳統的兩點量測，如圖3-7(b)，在樣品上接出A、B兩點，A、B兩點分別接 I^+ 、 I^- ，且A、B之間亦接伏特計，所以由A點輸入的電流I會經過兩條電線與樣品，所以量到的電阻 R_m 將包括兩條電線的電阻，即為 $R+2r$ ，其公式如Eq(3-3)所示。

$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{IR}{I} = R$$

Eq (3-2)

$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{I(R+2r)}{I} = R+2r$$

Eq (3-3)

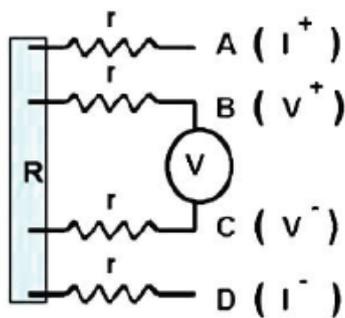


圖 3-7(a) 四點量測

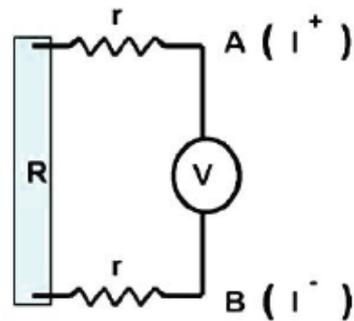


圖 3-7(b) 兩點量測

透過電阻與溫度關係量測，我們可以得知樣品的傳輸特性，圖 3-8 為 LCMO ($X=0.3$) 薄膜樣品成長於 NGO 基板上的電阻與溫度關係相圖，由相圖上可得到在降溫過程中電阻本來隨著溫度下降而上升，此為絕緣態；而到一特定溫度時，電阻突然開始驟降，此時為金屬態。此絕緣轉金屬相變的溫度稱為 T_c 。

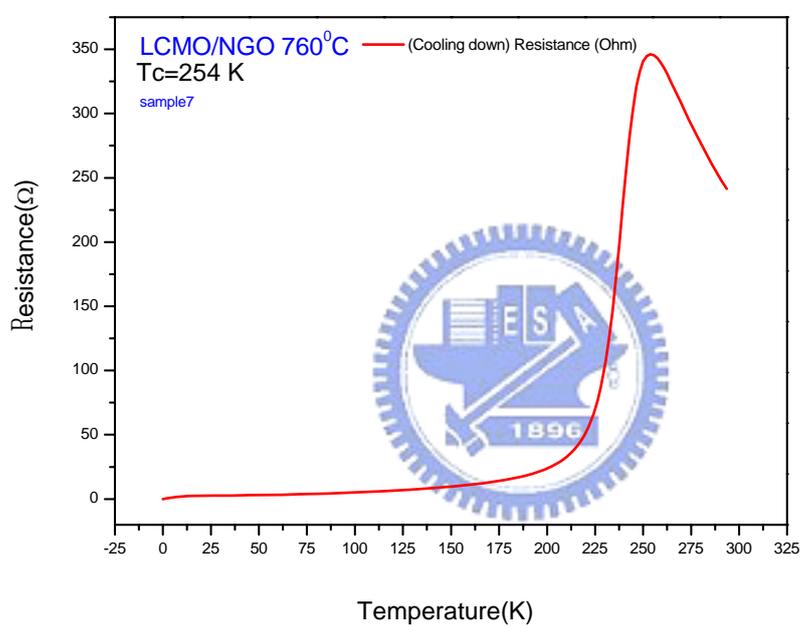


圖 3-8 LCMO ($X=0.3$)/NGO 的 RT 圖

3-3-4 磁化強度－溫度關係量測 (M-T Dependence)

我們是利用超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference Device ; SQUID) 來量測磁化強度跟溫度關係，量測溫度從300K至30K，所加的磁場為0.1T，結果如圖3-9所示。

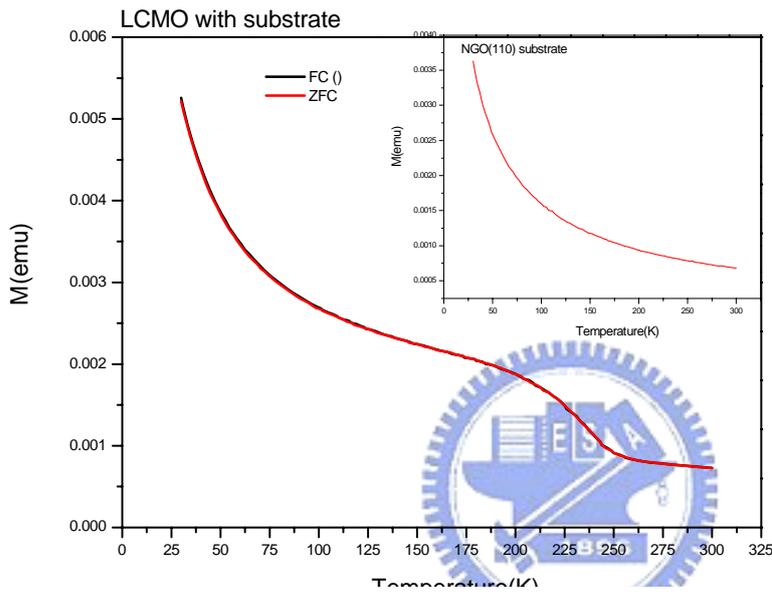


圖 3-9(a) LCMO 未扣除基板訊號的 MT

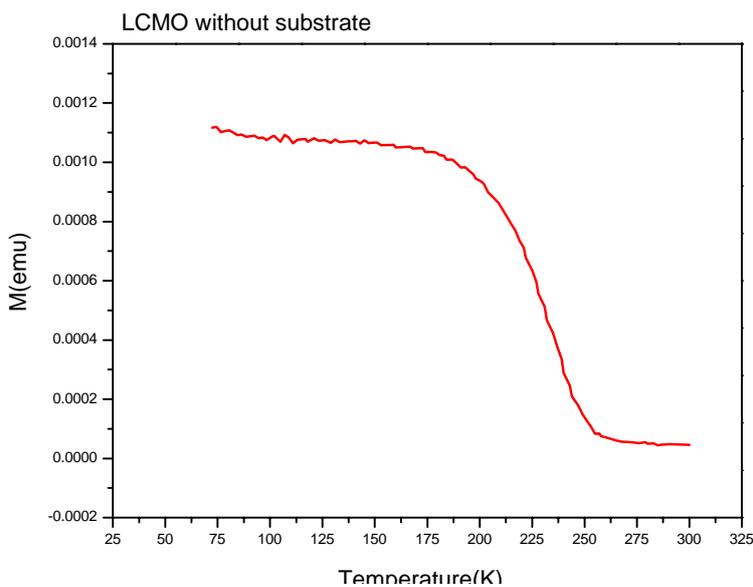


圖 3-9(b) LCMO 已扣除基板訊號的 MT

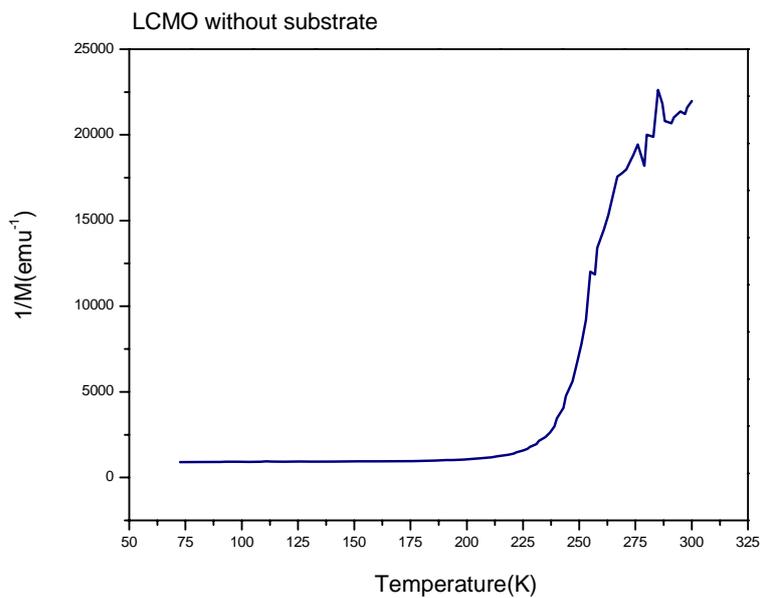


圖 3-9(c) LCMO， M^{-1} 對溫度關係圖，顯示材料為鐵磁態

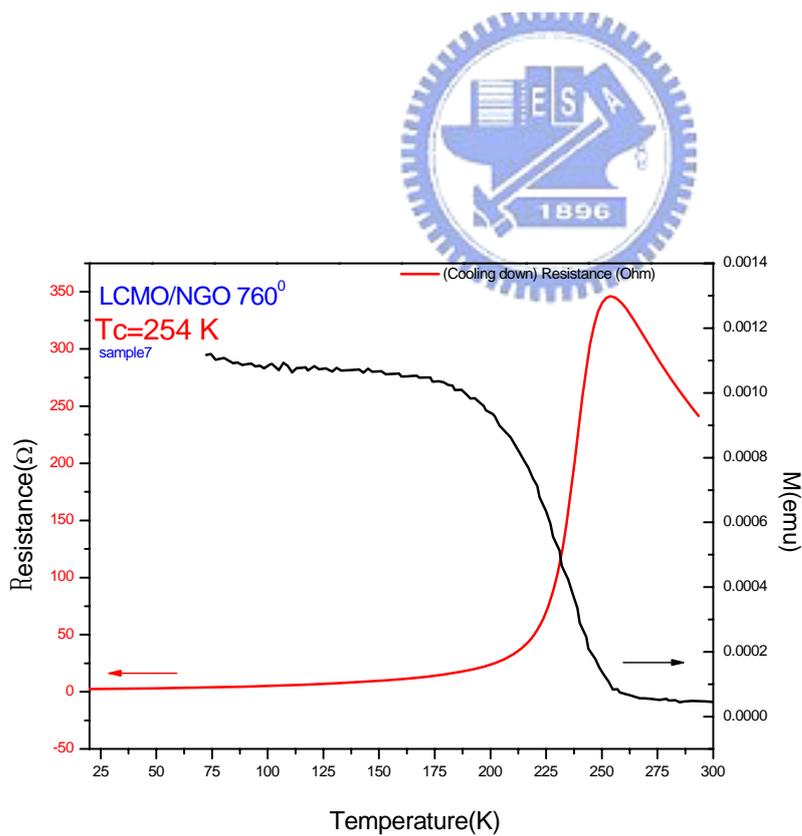


圖 3-9(d) LCMO RT 與 MT 圖

3-3-5 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope)

自1980年代Binnig 和Rohrer 發明了掃描穿隧顯微術後，一系列的掃描探針技術便隨著衍生出來。這類顯微術的特徵是，將一根微小的懸臂(cantilever)固定在一端，另一端由尺寸極細微的探針(tip)接觸樣本的表面進行掃描，藉以了解其表面形貌與結構。原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)便是其中的一種，其原理是利用XY軸壓電移動平台，以其探針原子與樣本表面原子之間不同的作用力做為回饋，控制探針在Z軸方向上的位置，主要可以分為以下三種不同的操作模式：

a. 接觸式 (contact mode)

在接觸式的操作模式之下，探針與樣品表面的作用力為原子之間的排斥力 (repulsive force)。由於在接觸式操作模式下，探針與樣品之間的距離最短，約幾個奈米，所以得到的解析度最佳，亦最接近真實的表面形貌為其優點。但是由於針尖尺寸極小，近距離的接觸容易造成樣品的損壞，此為其缺點。

b. 非接觸式 (non-contact mode)

由於接觸式掃描有可能造成樣品的損害，其後便發展出非接觸式的掃描模式，以避免此現象的發生。非接觸式掃描是拉大探針與樣品之間的距離，約10~100奈米，利用探針與樣品之間的凡德瓦爾力 (van der Waal force) 做為回饋，藉以做表面非破壞性的量測。不過由於探針與樣品

彼此的距離較大，使得非接觸式的解析度約略小於接觸式的掃描模式。

c. 輕敲式 (tapping mode)

輕敲式掃描為非接觸式的掃描的改良，主要是震盪探針，利用受力場梯度對探針震幅變化的關係，控制探針與樣品表面的間距，藉以掃描出表面形貌分佈，其探針解析度約為20奈米，與接觸式掃描法比較，雖然其解析度較低，但探針對於樣品的損害將大為降低。

本論文用的樣品是以此種模式來進行表面形貌的掃描；原子力顯微鏡工作原理如圖3-10所示及探針尖端做掃描式電子顯微鏡(SEM)影像如圖3-11(a)、(b)所示。

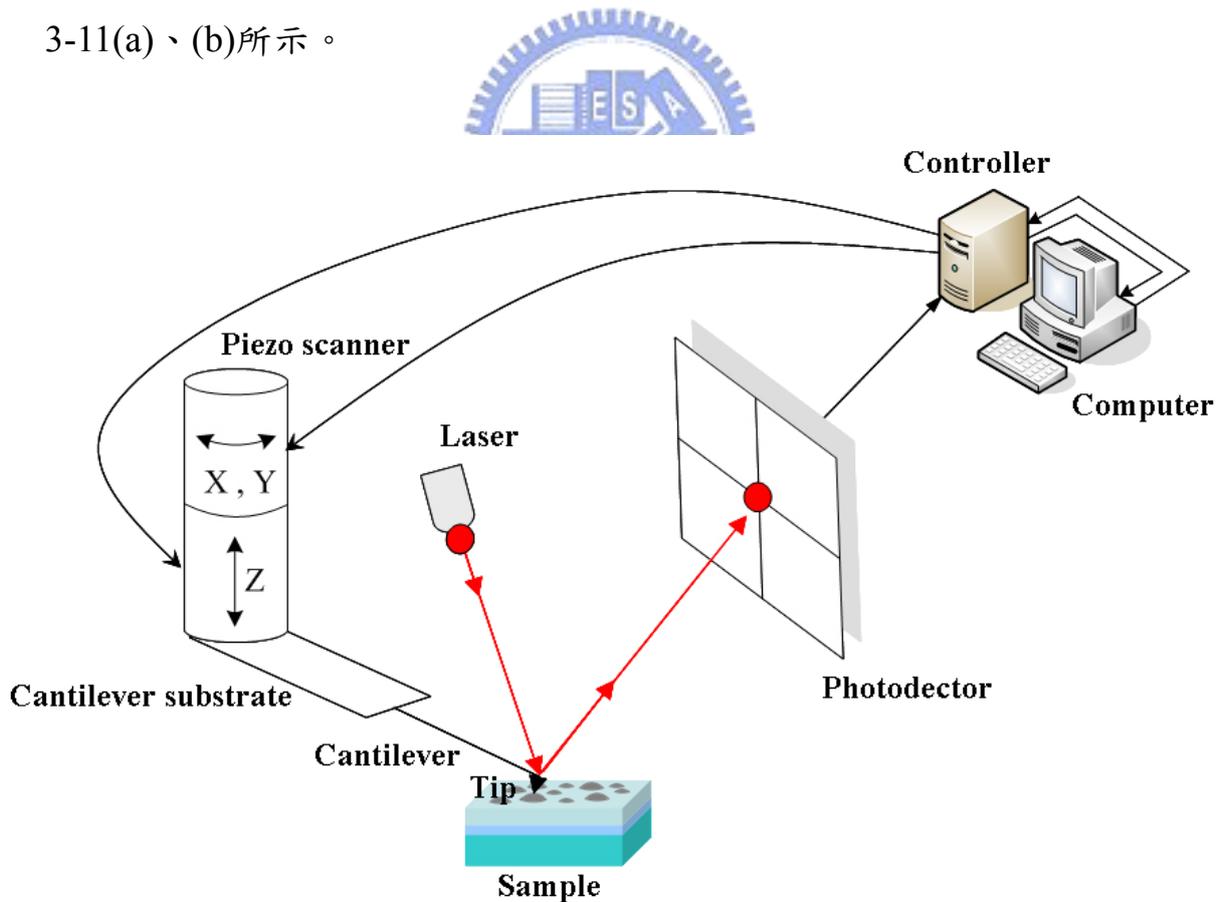


圖 3-10 原子力顯微鏡工作原理

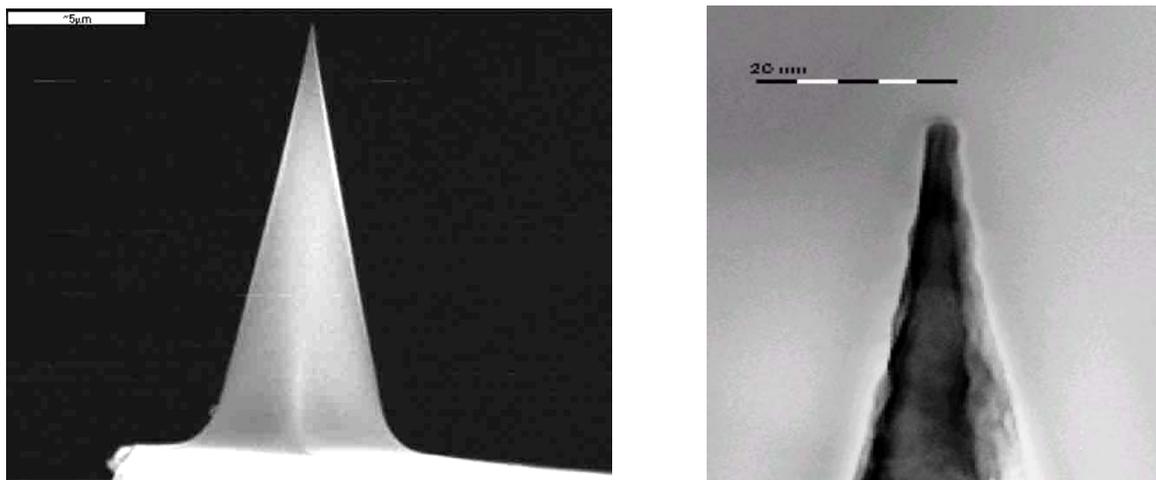


圖 3-11(a)、(b) 探針尖端 SEM 影像

從實驗結果來看，以下的圖3-12 (a)、3-12 (b)、3-12 (c)、3-12 (d) 、3-12 (e)，分別為 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 在原子力顯微鏡 (AFM) 下的圖形結果，我們可以看出樣品的平整度還算不錯，而且也相當的均勻。

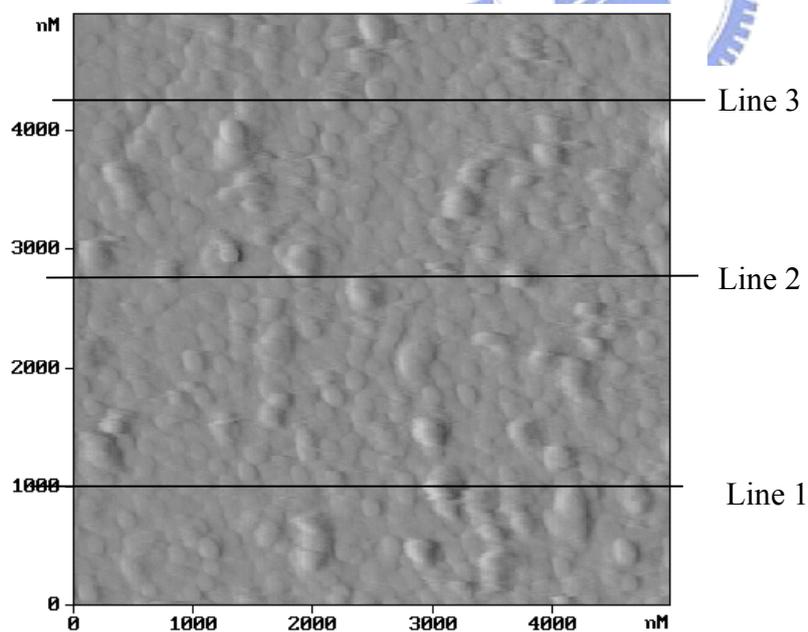


圖 3-12 (a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品表面AFM圖

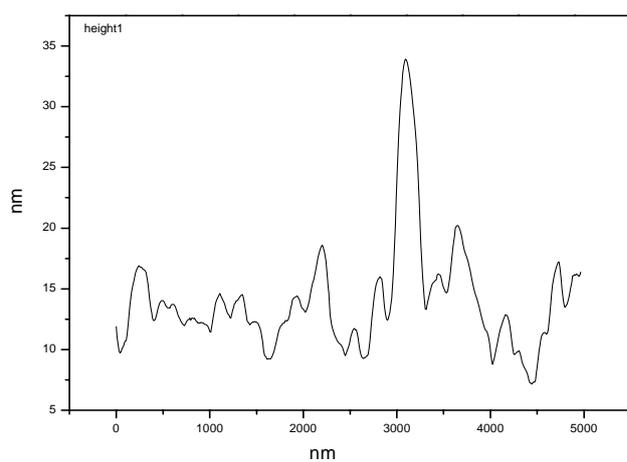


圖 3-12 (b) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品表面Line1

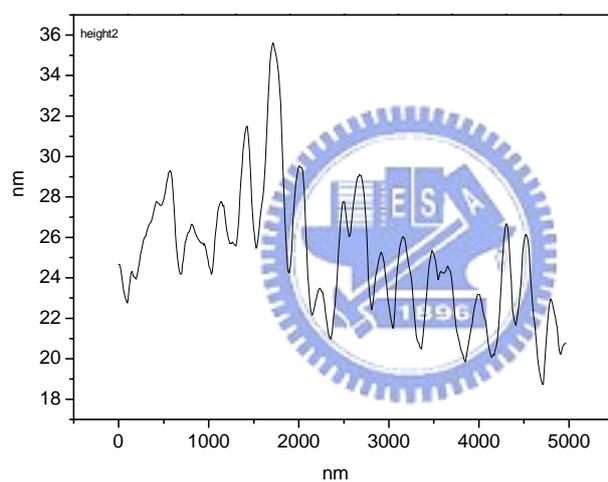


圖 3-12 (c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品表面Line2

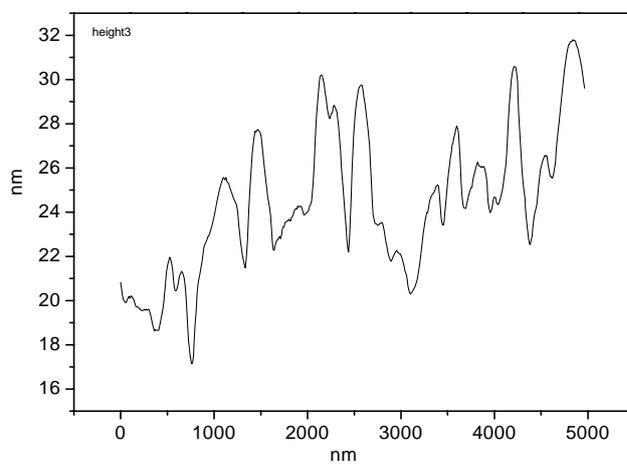


圖 3-12 (d) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品表面Line3

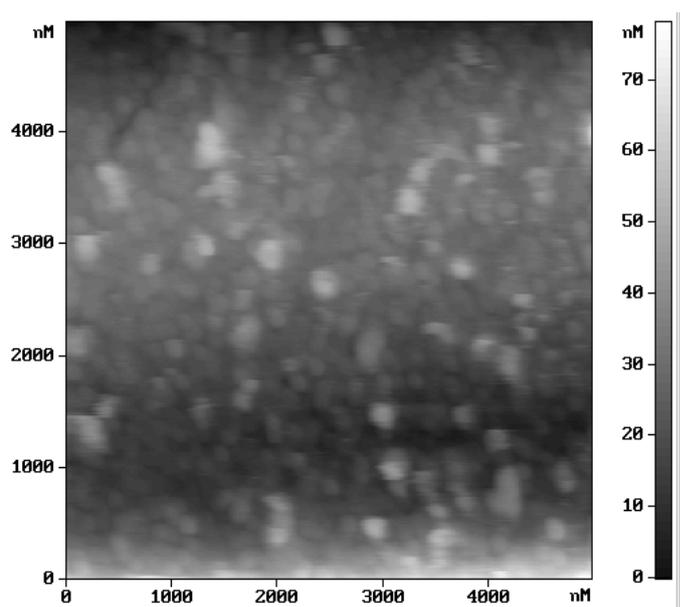


圖 3-12 (e) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品表面AFM 2D圖



第四章 飛秒雷射激發－探測 (Pump-Probe) 量測系統

研究材料中載子的躍遷物理現象和其動態弛緩行為，時間解析激發-探測光譜 (pump-probe spectroscopy) 是非常重要的工具。

以分子來看，分子的振動週期僅數皮秒 ($1\text{ps}=10^{-12}$ 秒)，分子內及分子間的原子移動速度約每秒一公里，而從反應物變成產物過程中，原子往往只需移動百億分之一公尺，因此，觀測到原子的運動必須要有時間精密度小於十兆分之一秒 (10^{-13} 秒) 的測量技術，此概念可以下張圖來示意。大概從 1980 年開始，毫微微秒脈衝鐳射的相關技術漸漸發達，並被應用在實驗上。研究極短時間所發生之變化的飛秒光學也因此確立。



本章節之中，我們將討論極化飛秒光譜實驗系統之基本原理，並詳細介紹本實驗室所架設之飛秒光譜系統。



慢速照相

快速照相

4-1 激發—探測量測原理

超短脈衝雷射隨著技術的演進，其脈衝寬度已經可以達到飛秒 (femtosecond, 10^{-15} sec) 等級，要讓雷射產生如此短的脈衝，首先，雷射放大器本身要擁有寬頻的雷射介質，我們所使用的雷射介質是「摻鈦藍寶石晶體」的材料。由於這個晶體可容納的頻寬相當廣泛，如果在1.5公尺長的共振腔中，大約可以放大 100 萬個等間隔頻率的光線，如果這些光線能有相同的相位，干涉效果可以把光波加強成 100 萬倍的強度，而脈衝的長度則縮小了 100 萬倍。

其次，要有脈衝壓縮機制。雷射光線在聚焦的過程中，由於光學克爾效應的關係，高強度的光線會更加地增強其效果，但其他低強度的部分則會被額外裝置的光圈所阻擋，喪失其效用。在這樣的裝置之下，雷射的高強度部分被放大得比較多，會越來越強，自然就能產生高強度短脈衝的雷射光。最後，要具有色散補償的功能，因為在介質中不同波長的光線速度並不相同，折射率也不同，所以要把這些不同波長的光線經由稜鏡的作用補償它們的光程差，才能達到所需的加強性干涉的效果。

激發—探測原理如圖4-1所示，激發光(pump)與探測光(probe)為同步，週期為 13ns (nanosecond, 10^{-9} second)，也就是光程為 3.9 m，所以樣品的反應時間要在13ns內。其中 $n(t)$ 是指由激發光入射樣品後所造成的一個物理量，假設 $n(t)$ 跟物質的反射率(index of reflection)相關，也就是在 $n(t)$ 的

弛緩時間內，經由樣品反射(或穿透)的探測光強度會因為瞬時反射率 $\Delta R/R$ (或穿透率 $\Delta T/T$)隨著 $n(t)$ 的變化而改變，不過 $n(t)$ 的變化量通常在 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 層級，因此在有背景雜訊(包括雷射雜訊、電子儀器雜訊與機械震動等)的環境下直接使用光偵測器是無法量測到真實訊號。所以為了除去背景雜訊並且擷取到訊號，使用鎖相技術 (phase-lock technique) [25]去取得我們所要的訊號。

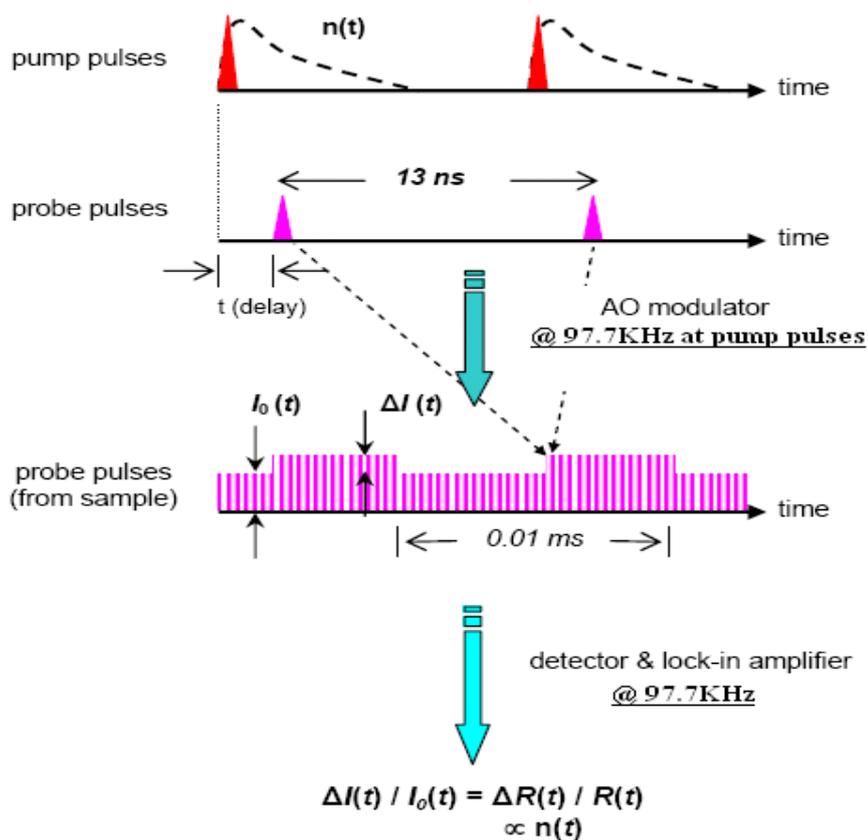


圖 4-1 激發-探測實驗原理示意圖

首先我們用聲光調制器 (acousto-optic modulator, AOM) 調制激發的光束 (pump beam)，選擇的頻率是 97733 Hz (97.7 KHz)，鎖相放大器以相同的調制頻率來去除背景雜訊以及放大訊號，如圖4-1第三部份所表示， $I_0(t)$ 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 ，由 $\frac{\Delta I(t)}{I_0(t)}$ 會得到一個沒有單位的 $\frac{\Delta R(t)}{R(t)}$ 。最後只要控制探測光的光程從小於激發光，開始移動至與激發光相同，接著大於激發光，就可以量測出在事件被激發前後 $\frac{\Delta R(t)}{R(t)}$ 的變化情形。另外要特別注意的是，由公式可以知道反射率 $\Delta R/R$ 與入射光強度無關，所以我們能夠比較每一個超快光譜實驗量測的數據結果，而不受R值大小所影響。

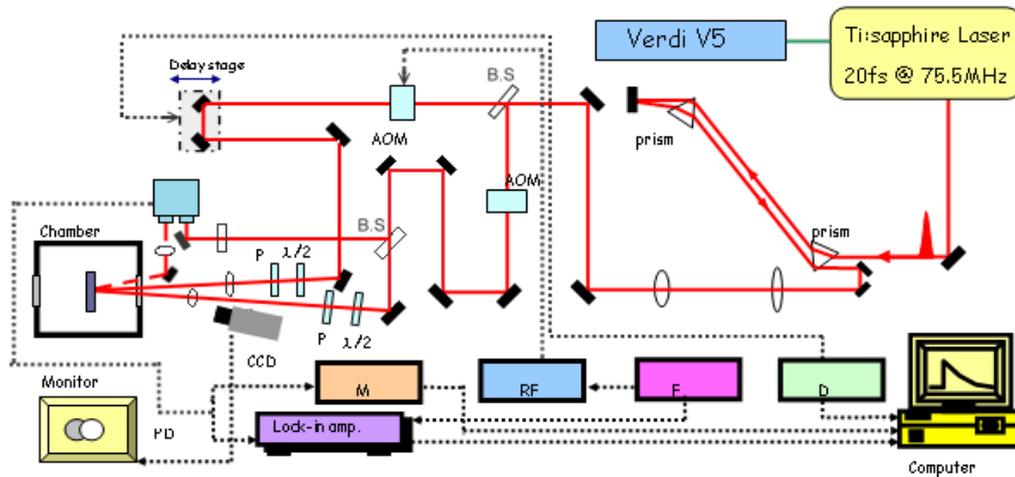
$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{pump\ open} - R_{pump\ closed}}{R_{pump\ closed}} = \frac{\left[\left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ open} - \left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed} \right]}{\left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed}}$$

$$= \frac{(I_r)_{pump\ open} - (I_r)_{pump\ closed}}{(I_r)_{pump\ closed}} = \frac{\Delta I}{I_0} \quad \text{Eq (4-1)}$$

其中

$$(I_i)_{pump\ open} = (I_i)_{pump\ closed} = (I_r)_{pump\ closed} \equiv I_0 \quad [10]$$

4-2 激發—探測量測系統



AOM : Acousto-Optic modulator, P : Polarizer, PD : Photo Detector,
 M : Multimeter, RF : RF Driver F :Function Generator,
 D : Delay Stage Controller.

圖4-2 激發—探測量測系統

極化飛秒光譜：激發—探測量測系統如圖4-2所示，使用雷射 Coherent Verdi V5 固態雷射，出光波長為 532 nm，最大輸出光率為 5 W 作為激發光源，激發鈦藍寶石雷射 (Ti:Sapphire laser)，鎖模後出光中心波長為 800 nm，脈衝寬度 20 fs，脈衝重複率為 75.5 MHz 的脈衝雷射。

雷射光經由出光到達樣品表面需經過許多的光學元件，例如：透鏡、反射鏡、聲光調制器 (Acousto-optic modulator)、真空腔體的玻璃、偏振片等，這些光學元件會對雷射光造成色散效應 (positive group velocity dispersion, GVD)，導致脈衝變寬達數百 ps，所以光進入系統前，在光路上先讓雷射光經過一稜鏡對 (prism pair) 作 negative group velocity dispersion，

透過調整光在稜鏡對中所走的光程，來抵銷眾多光學元件所引起的色散效應，作為色散補償(Dispersion compensation)，如圖4-3，使雷射脈衝寬度到達樣品時能維持在 <45 ps。

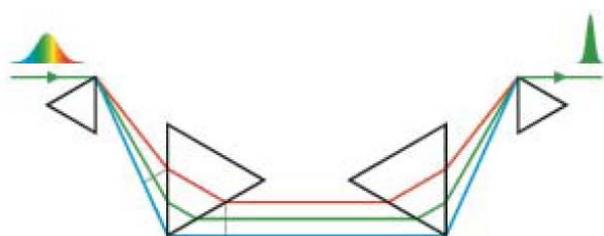


圖4-3 稜鏡對作為色散補償

雷射光在經過稜鏡對之後，會先經過一個分光鏡。分光鏡將光源分成能量比為8:2的兩道光。較強的一道光稱為激發光束(pump beam)，較弱的則稱為探測光束(probe beam)。

激發光束 (pump beam)

激發光束通過一個聲光調制器，這個地方用的聲光調制器與傳統的截波器具相同作用，其目的是為了對激發光作調制，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。

接著激發光束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)、最後聚焦至樣品表面。其中半波片與偏振片的組合，可以控制偏振方向及調整光能量的強度。

探測光束 (probe beam)

探測光束由分光鏡分出來之後，同樣的在光路上會經過一個與激發光路一樣且完全相同的聲光調制器(AOM)，但在這個調制器上，我們並不會加上調制頻率，目的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再分成兩道光，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)，另外透過調整偏振片可控制參考訊號強度，在這裡我們控制參考訊號為樣品訊號的兩倍，則光偵測器中的相減電路會將樣品訊號減去參考訊號(Signal-Reference)，再將光訊號轉成電壓訊號。減去參考訊號可避免雷射光源長時間量測時，功率的不穩定所產生的雜訊。電壓訊號經由鎖相放大器(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。

在本實驗中的LCMO ($x=0.3$)薄膜樣品，並沒有軸向上的各向異性，所以我們運用半波片和偏振片，調整激發光與探測光的偏振方向為互相垂直，可避免干涉效應影響實驗數據。

4-3 低溫系統

將樣品放在低溫系統真空腔中，透過機械幫浦與分子幫浦抽真空，真空度可達 10^{-5} torr；降溫方式是透過開放式液氮或液氮冷卻系統；然後再以Lake Shore 331溫控器搭配控制液氮或液氮的流量來控制溫度。

4-4 時間延遲零點與脈衝寬度



本實驗中精準的控制兩道光路間的光程差，當兩道光的光程差為零時，激發、探測光脈衝於時間上同時到達樣品表面，我們定義此時間點為時間延遲零點；另外到達樣品時的脈衝寬度也會影響我們的解析度，脈衝寬度越小，我們能夠解析出更快的弛緩行為。

首先介紹如何決定時間延遲零點。在圖4-2中，我們架設了具有放大鏡頭的CCD與監視器，可以直接觀測激發及探測光點在樣品表面的空間重合情形，以求良好的重合狀況，如果CCD上呈現的亮點比實際上亮點大，可以直接用肉眼觀察激發及探測光相交的位置，擺上BBO後再作微調即可。

我們利用非線性晶體BBO (Beta-Barium Borate)來尋求時間上的延遲零點。此二階非線性晶體的特性為：當符合產生二倍頻的角度及偏振下，會吸收兩道頻率相同的激發光與探測光，達到空間與時間上的重合時會在兩道光之間產生二倍頻的藍光(400nm)，如圖4-4所示。我們運用此種特性，在原本放樣品的位置換上BBO晶體，掃描完整的時間延遲，找到藍光的產生點，於偵測到最強的藍光訊號時，為兩道脈衝在時間上最重合的位置，所以我們就將此位置定義為時間延遲零點。

另外，我們也透過BBO晶體來量測雷射脈衝寬度，當我們移動時間延遲裝置時，兩道脈衝重合最好時，將達到空間與時間上的重合，而得到最強的二倍頻藍光，而若兩道脈衝在時間上略為不重合時，所測得的藍光訊號將變弱。我們透過光電倍增管(PMT)，量測藍光訊號對時間延遲的變化關係，可以估算出脈衝寬度；同時透過調整稜鏡對的位置，作色散補償，將脈衝寬度補償至最小。實驗上所得到的壓縮後的脈衝寬度約為 36 fs，如圖4-5所示。

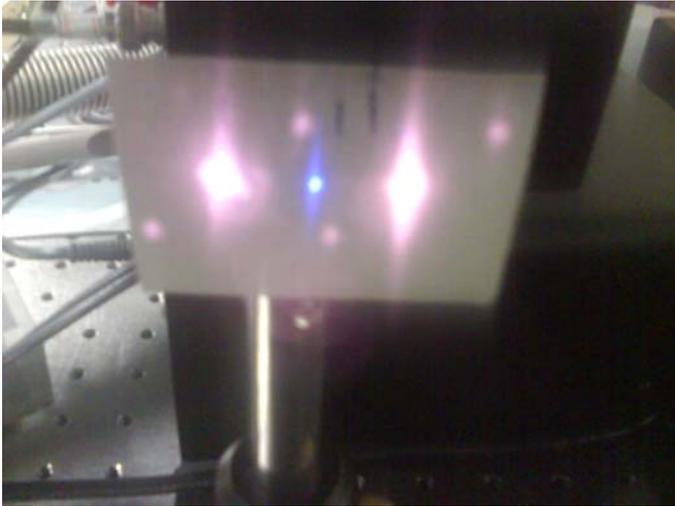


圖4-4 兩道脈衝雷射打入BBO晶體，在空間與時間上重和時所產生的藍光

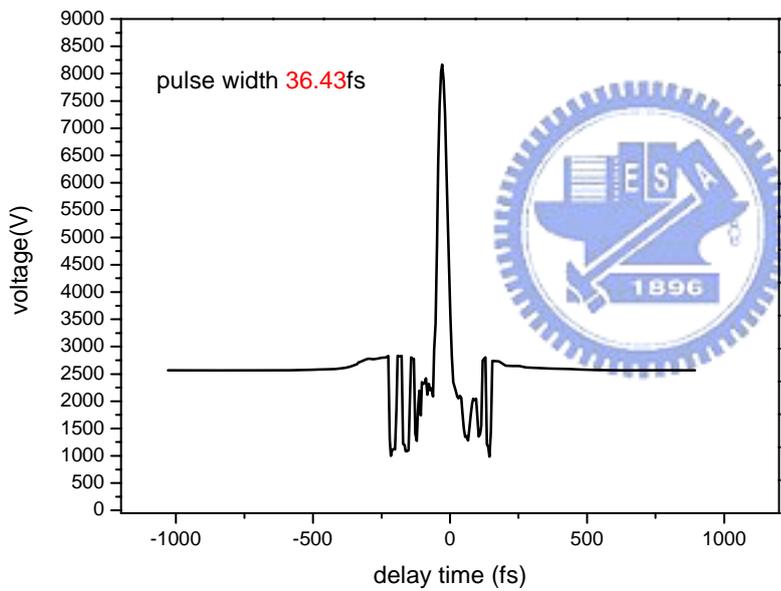


圖 4-5 雷射脈衝寬度

4-5 激發—探測量測方法與步驟：

在系統架設完成後，我們就可以開始激發探測光譜量測，實驗步驟如下：

1. 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，雷射 power 到達 500mW 以上啟動鎖模狀態，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 光存在、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。

2. 黏貼樣品：



先將樣品用雙面碳膠貼在銅座上，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，再將樣品放入真空腔進行對光。首先先旋轉樣品的角度，以確保金鏡將探測光反射到光偵測器上時，金鏡不會擋到任一條入射光，此時將光偵測器的電壓供應器打開，調整金鏡、光偵測器、光偵測器之前的透鏡及針孔 (pinhole) 的相對位置，使偵測到的強度約為 1.6 VDC。確定好位置後就可以將 chamber 鎖上，打開迴轉幫浦 (rotary pump)，等壓力降至 10^{-2} torr 以下，再打開分子幫浦 (turbo pump)，將真空抽至 10^{-5} torr 左右。

3. 室溫光譜量測：

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的偏振方向及功率，在本實驗中，所採用的功率為 60mW 與 2mW，兩道光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；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，讓光偵測器能順利降低雷射背景雜訊的影響。光的重合則是利用 CCD 觀測，同時為了避免時間延遲裝置在移動過程中，光路無法達到完全的精準無誤，一般實驗時利用透鏡調整光點大小，使得激發光點大於探測光點，如此一來，即使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。

4. 低溫光譜量測：

降溫時透過控制液氮或液氮的流量，與設定溫控器來達成控溫，待達到所要的溫度後，重複步驟四，即可做低溫的光譜量測。

第五章 實驗結果與討論

我們所製備的LCMO薄膜結構是c軸的正交晶系(orthorhombic)，沒有平面的軸向性，因此使用的激發-探測光調整為互相垂直，避免干涉現象的產生，使樣品的訊號不受pump beam干擾。在本章節裡，我們將利用時間解析激發-探測系統(pump-probe system)量測LCMO樣品，得到其瞬時反射率變化隨延遲時間變化之結果，並做進一步的數據分析。

在pump-probe實驗，為了確定激發光以及探測光沒有對背景造成影響，特別量測分別只有探測光束與只有激發光束的訊號。探測光束的反射光R值的數量級為1.5V左右，探測光得到的變化量 ΔR 約 10^{-4} ，可以看到只有探測光照射的情況之下的 $\Delta R/R$ 的數量級為 10^{-5} (圖 5-1)；而在只有激發光照射的情況中，因為detector只有接受到探測光的反射光R值，此時把探測光檔掉了，detector只收到背景光，R值約 10^{-4} ，變化量 ΔR 數量級約 10^{-5} ，所以在只有激發光的情況之下的 $\Delta R/R$ 的數量級為 10^{-1} (圖 5-1)。從實驗結果可以得到實驗的背景值均為定值，不會把訊號加到我們所要量測的實驗結果當中。

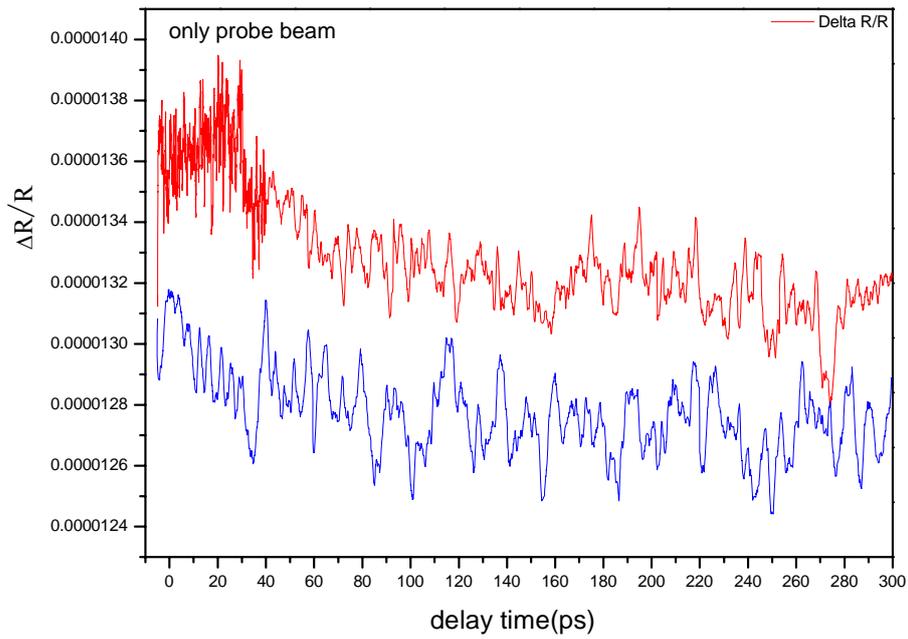


圖 5-1(a) 只有探測光的 $\Delta R/R$

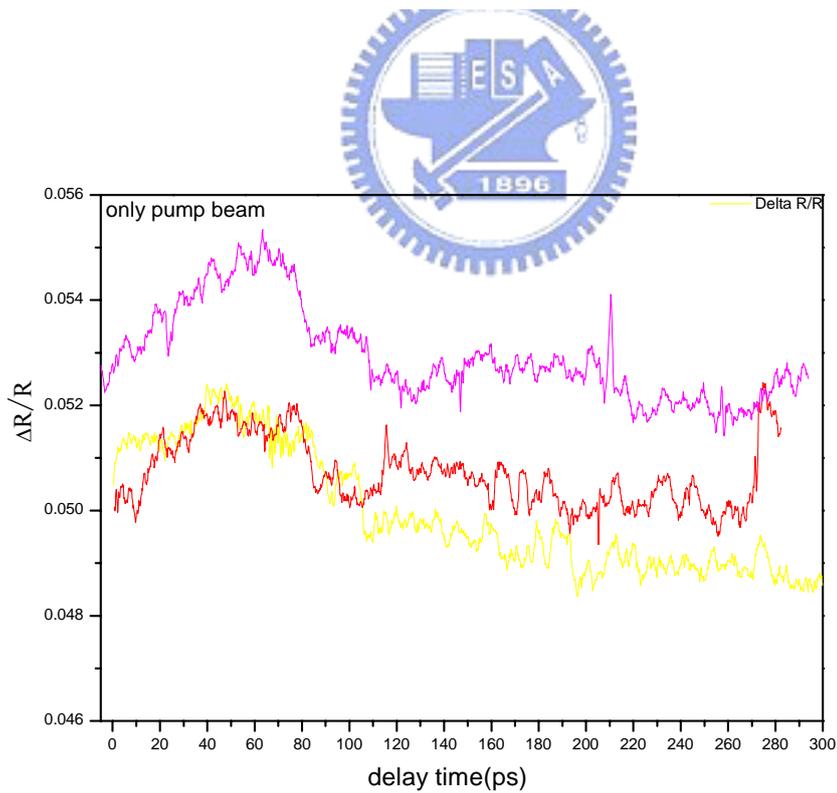


圖 5-1(b) 只有激發光的 $\Delta R/R$

5-1 量測結果

本實驗中所使用的 pume beam 能量為 60 mW，probe beam 為 2 mW。圖 5-2 是從 300K 到 30K 的 $\Delta R/R$ 值。

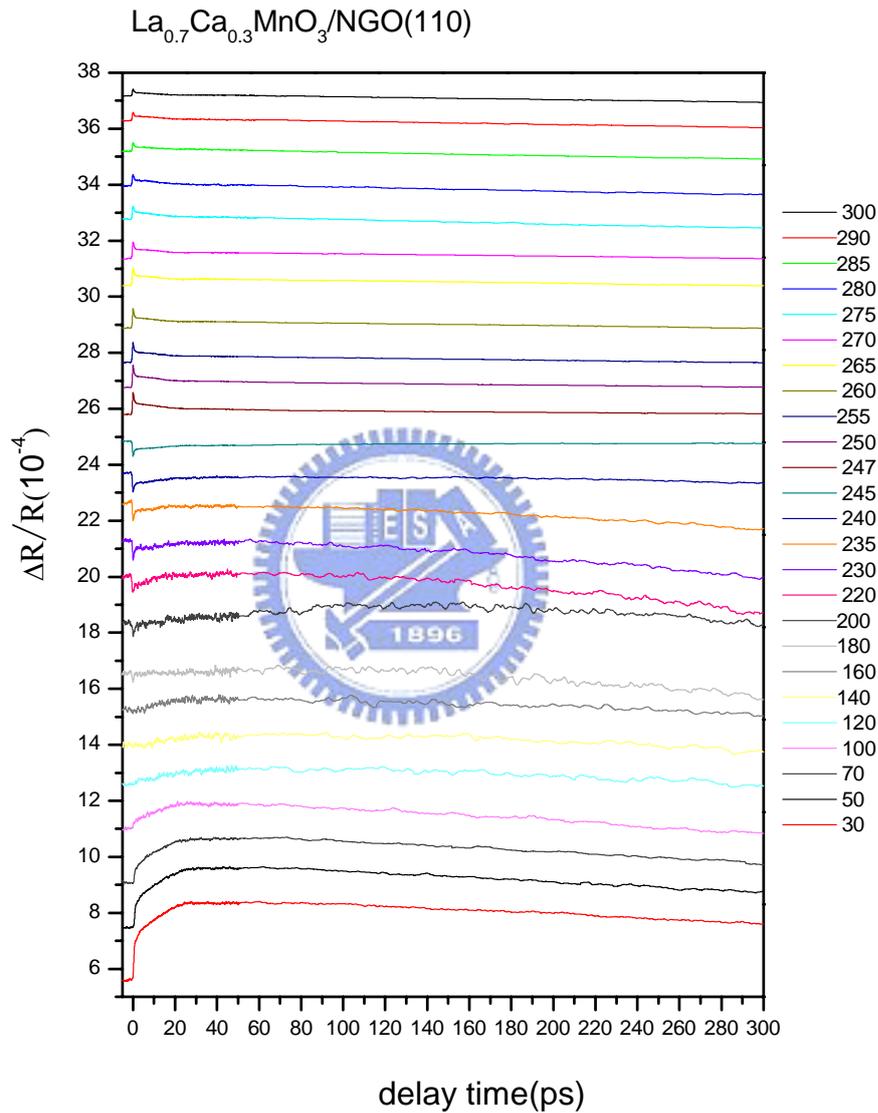


圖 5-2 溫度從 300K 到 30K;時間從零點到 300ps 的 $\Delta R/R$ 值

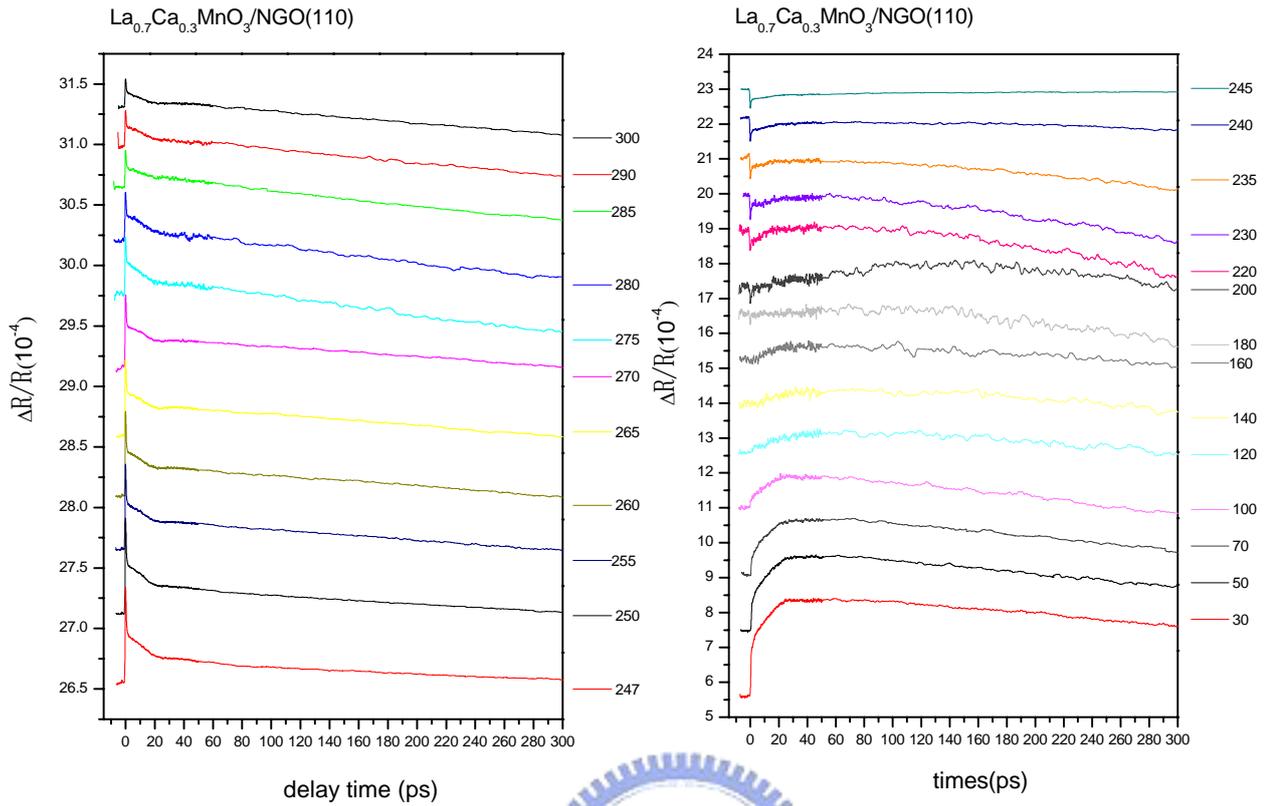


圖 5-3(a) 溫度從 300K 到 247K; 時間從零點到 300ps 的 $\Delta R/R$ 值
 圖 5-3(b) 溫度從 245K 到 30K; 時間從零點到 300ps 的 $\Delta R/R$ 值

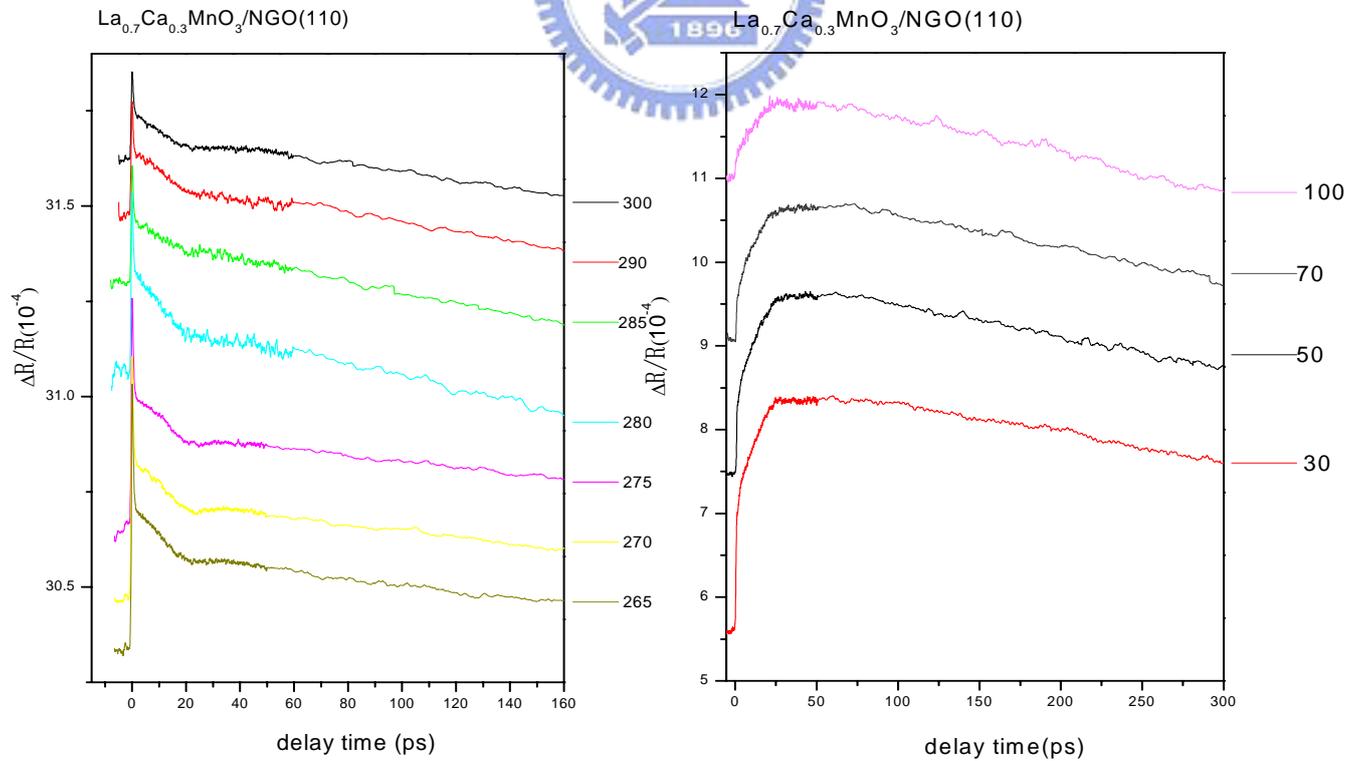


圖 5-4 溫度從 300K 到 265K $\Delta R/R$ 值的振盪行為

圖 5-5 溫度從 100K 到 30K 的 $\Delta R/R$ 值

由上面的實驗結果我們可以初步的看到幾個現象：

1. 振盪：

溫度 300K 到 T_c 之間明顯看到訊號有振盪現象，如圖 5-4 所示。

2. 雜訊：

溫度到 220K 以下，很明顯雜訊變大了。在 180K 到 120K 之間，快弛緩行為(fast component)的訊號幾乎量測不到。

3. 變號： $\Delta R/R$ 在 247K 到 245K 的訊號由正號轉成負號。

4. $\Delta R/R$ 振幅：

溫度區間在 300 K~120 K 從高溫隨著溫度的降低到接近 T_c ，快弛緩行為 $\Delta R/R$ 訊號的振幅漸漸增加。過了 T_c 到低溫，訊號的振幅則越來越小。

5. 溫度至 100K 以下，可以觀察到與高溫區不同的物理機制逐漸顯現。此訊號包含一個與之前不同的 fast component，以及一個弛緩時間極慢的 slow component。

從實驗結果可以看出 $\Delta R/R$ 變號溫度(246 K)低於 RT transition 溫度，此溫度差約 **8K**。

當雷射照射到樣品表面，在被照射的局部區間內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) 這階段約為數十飛秒等級的時間內

(femtosecond)完成；此時，熱能從溫度高的電子傳向溫度較低的晶格 (electron-phonon thermalization)，使得電子和晶格的系統達到熱平衡的狀態，這個階段約為幾個次皮秒(subpicosecond)的時間，藉由在弛緩過程中，隨著電子，聲子，與自旋等不同物理量之間的關係會有不同的弛緩時間，在我們實驗中顯示快弛緩的部份 $\tau_{fast} < 1\text{ps}$ 。接著是電子自旋和晶格之間的热平衡(spin-lattice thermalization)，約幾十個 ps 到幾百個 ps。最後，有一個約奈秒(nanosecond)以上的弛緩過程，為磁振子的弛緩過程(magnons relaxation)。本實驗中討論的重點放在電子-晶格的快弛緩的振幅變化。

振盪：

室溫到Tc附近的振盪現象為同調聲子振盪，本實驗室論文『利用飛秒雷射脈衝在 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜中產生與偵測同調聲頻聲子之研究』[26] 對此方面已有詳盡的探討，故不再論述。

雜訊:

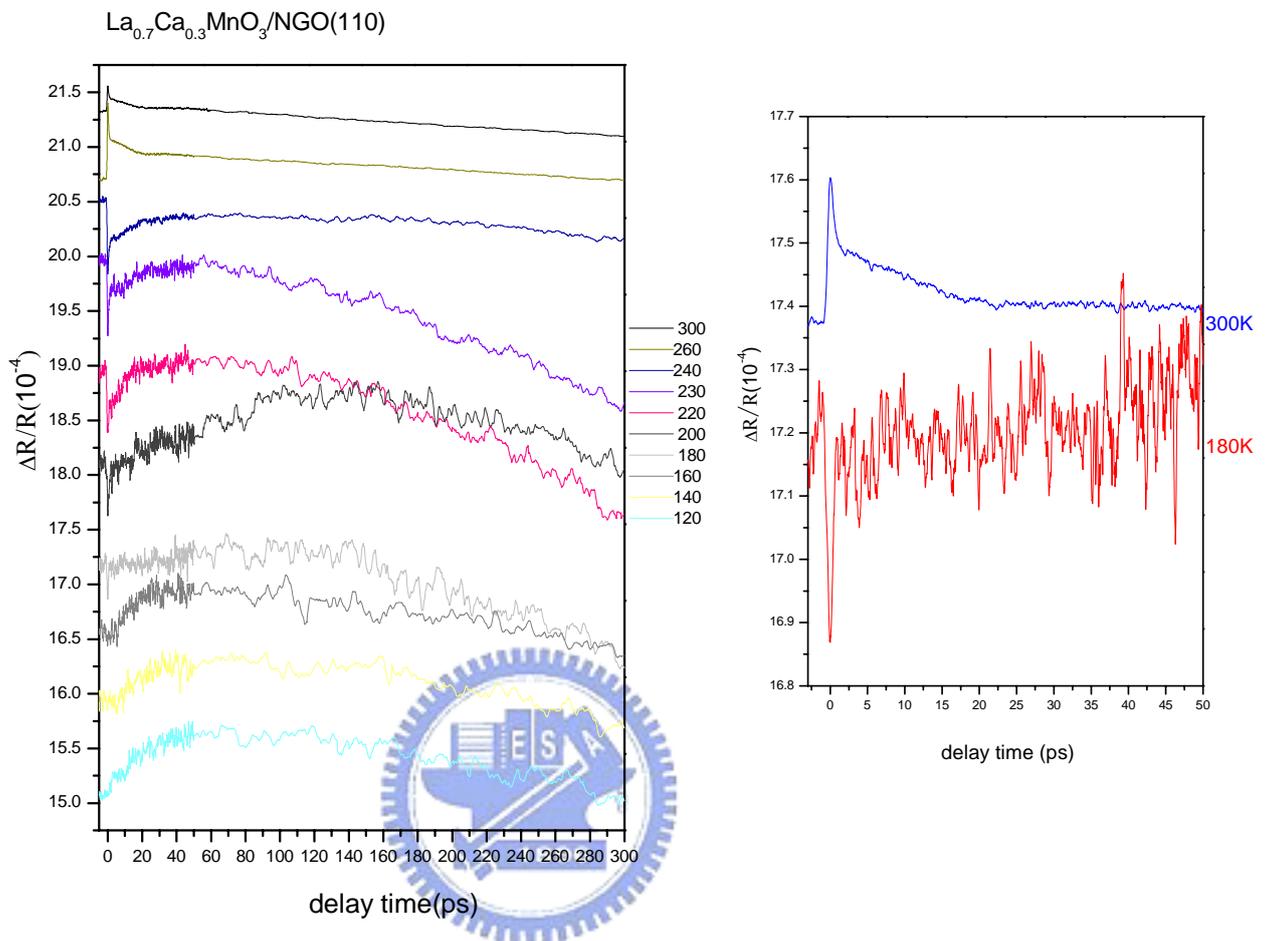


圖5-6(a,b) 室溫到200K左右雜訊變大圖

從圖5-6(a,b)中可以看出300K的雜訊約 0.01×10^{-4} ，180K的雜訊約 2×10^{-4}

整整大了約兩百倍，且此雜訊的出現在實驗上重複性很高。

Raquet團隊發現 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LAO}(100)$ 樣品，在溫度4K~170K之間 ($T_c \sim 210\text{K}$)，電阻有很大的雜訊比(Giant random telegraph noise ; RTN)，原因來自於錳的clusters在兩個態之間做轉換[27]。

RTN來自於叫做fluctuator的兩個態(state)的互換，在鐵磁金屬相中，每一個不同的態有不同的導電率(conductivity)，以致於造成導電率的不連續

跳動。圖5-7的左圖中顯示38K和156K是幾個two-level fluctuations (TLF)構成，而在溫度180K以上則看不到RTN (因為此溫度以上 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 未完全成鐵磁態)，fluctuation的過程如圖5-7的右圖所表示。此外，同年R. D. Merithew 等人也發表了相同的現象，樣品為 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$ ，見圖5-9[28]。

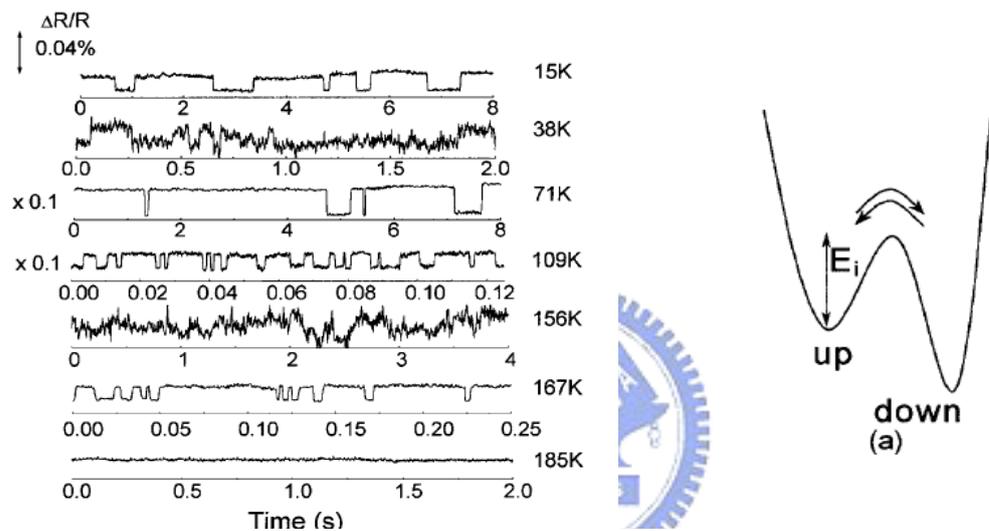


圖 5-7 指出電阻變化率的 RTN 從 0.01% 變動到 2%，但在溫度 180K 以上卻沒有 RTN；右圖表示 fluctuation 過程[27]。

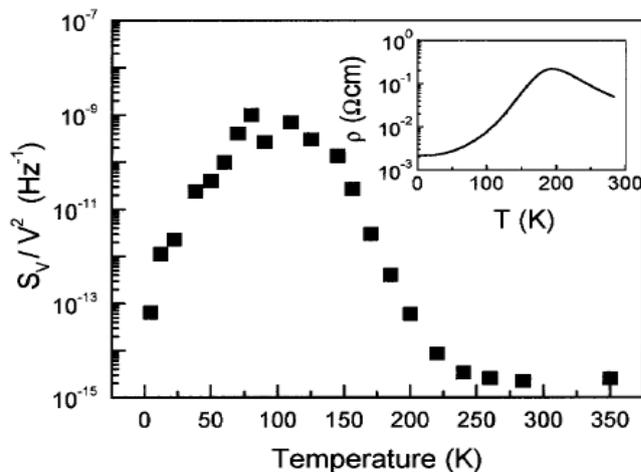


圖 5-8 指出 noise 的幅度在從 4K 到 100K 增加了 4 個 order，且 noise level 最大值的溫度和電阻率最大的溫度點不同[27]。

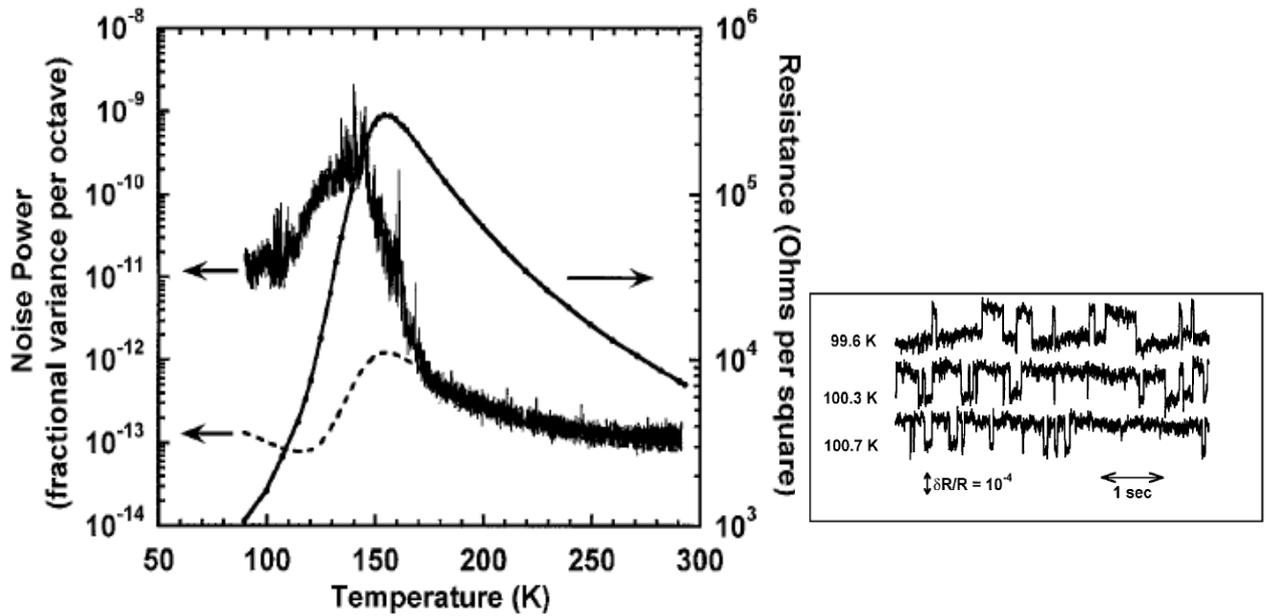


圖 5-9 電阻與雜訊圖，虛線表示背景值；右圖表示在不同溫度值

存在不連續的 fluctuators[28]。

從以上可以推斷，當到達鐵磁金屬相時，其磁矩 (magnetic moment) 會有微小的擾動，在鐵磁金屬態與次鐵磁金屬態 (depressed state) 之間的來回轉移造成 fluctuation，也就是磁性與電荷在不同程度的態之間互相轉換。在 pump-probe 數據中可以很明顯的看出溫度在 235K 以下，訊號開始出現擾動 (此稱之為雜訊)，雜訊一直持續到 120K。此雜訊出現的溫度範圍可由特性曲線 MT 圖 (或 RT 圖) 得到證實：低於 T_c (254K) 是鐵磁金屬態與絕緣態 (correlated polaron ; charge-ordered insulator) 互相競爭的階段，到約 220K 以下才幾乎呈現鐵磁金屬態 (見圖 1-2)，也就是當鐵磁金屬態開始幾乎完全互相連結時，fluctuation 才變的顯著。由產生擾動的溫度範圍與 RT 中鐵磁態的溫度相關，可以推測 pump-probe 實驗中的雜訊變大是因為 fluctuation，就此歸納出此激

發探測實驗中的擾動現象成因可能有兩個:除了因為鐵磁金屬態與次鐵磁金屬態(depressed state)互相轉換,也可能因為極化子在低溫仍存在,而對鐵磁金屬態造成擾動。

$\Delta R/R$ 變號

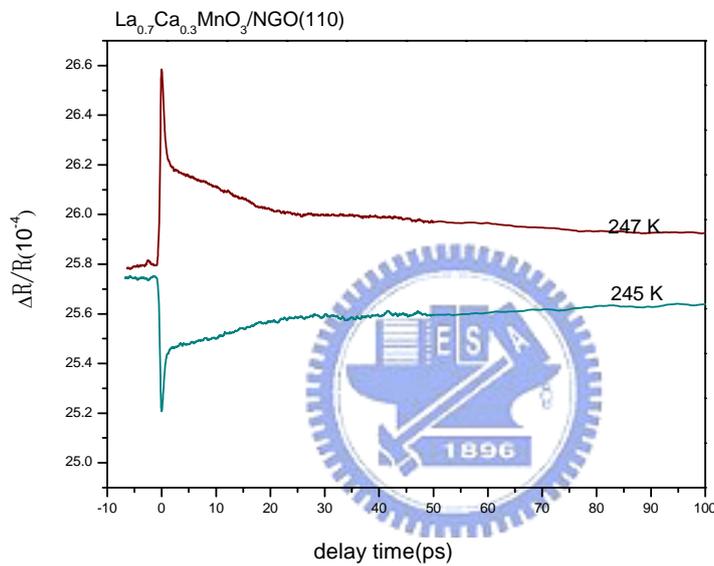


圖 5-10 訊號在溫度 247K 到 245K 變號

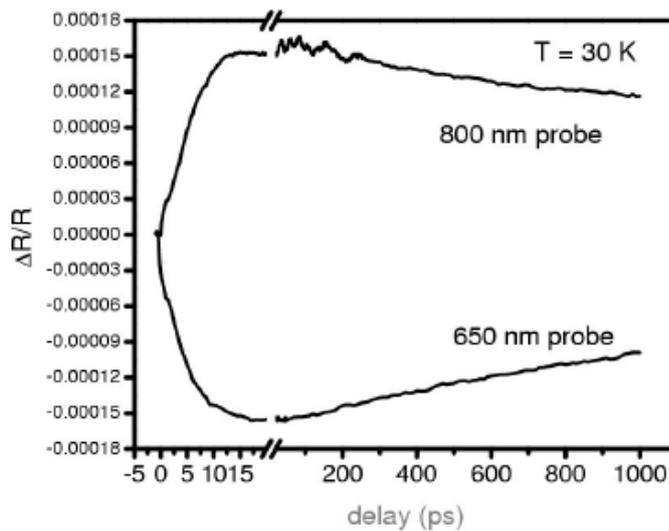


圖 5-11 以不同的能量探測LuMnO₃的 $\Delta R/R$ pump-probe反射

率變化[35]

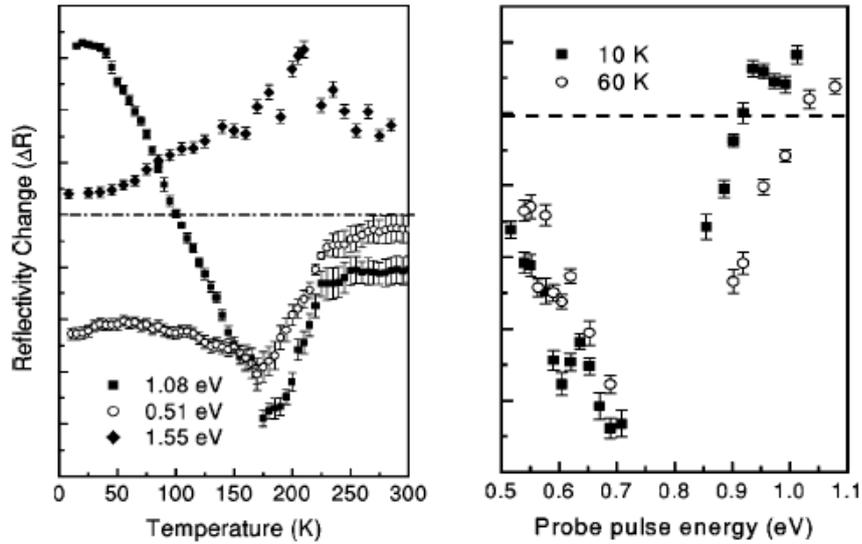


圖 5-12 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ single crystal 在零點時不同 probe beam 能量的反射率變化量; 右圖指在 10K 與 60K 時反射率變化量與探測能量關係圖[32]

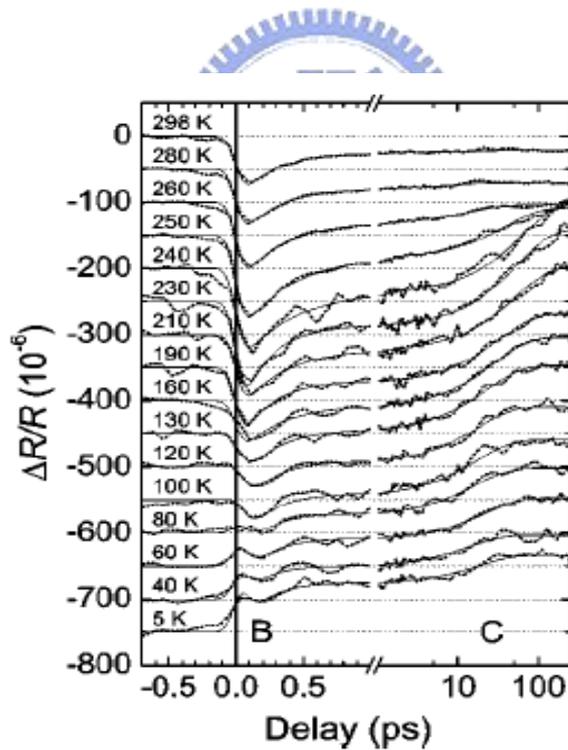
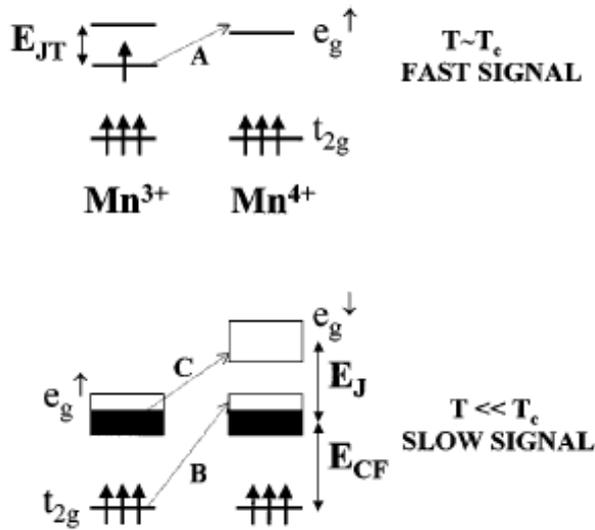


圖 5-13 $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{MnO}_3$ 激發探測實驗數據顯示在相轉變溫度 80K 時的振幅降至趨近零[33]

圖5-11顯示LuMnO₃反射率訊號隨著不同的probe beam能量而變號，800nm的反射率變化是正的；600nm的反射率變化是負的，此兩個相反的符號表示這兩個能量剛好跨在錳的d-d transition的能量，當探測光的能量較低於此能量時，訊號為正；當探測光的能量較高於此能量時，訊號為負。而在本實驗中，我們固定探測光的能量，但躍遷能量會隨溫度而改變，從高溫往低溫，躍遷能隙高於或低於探測光能量，而影響 $\Delta R/R$ 的正負符號，以致於本實驗中 $\Delta R/R$ 訊號從正號(高溫)變到負號(低溫)。

圖5-12指出LCMO單晶在探測光能量在大於或小於能隙時，反射率的變化會有正負符號之分；當能隙約等於探測光能量時，反射率的變化量會趨近於零。同樣的結果在(Nd_{0.5}Sr_{0.5})MnO₃也可以看到在80K附近訊號由負變正時振幅幾乎消失不見，如圖5-13 [33]。此論文中的 $\Delta R/R$ 也有相同的變化，因此我們只考慮 $\Delta R/R$ 訊號的絕對值大小。

Correlated polarons

圖 5-14 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 的電子結構圖與光學躍遷示意圖[29]

光學躍遷過程如圖 5-14 所示。圖中所指的 fast signal 為 Mn^{3+} 中自旋向上的電子被 Jahn-Teller effect 所分裂 (E_{JT})，因為能量守恆的關係所以能階較 Mn^{4+} e_g 軌域的能量略低 (E_B)。其中 Mn^{4+} 圖中還有沒有畫出來的 e_g 自旋向下的電子，其能量因為 Hund coupling 而比 e_g 自旋向上較高，以 E_J 表示。 E_{CF} 是被晶格場所分裂的 e_g 與 t_{2g} 的能量差。

$$E_B \approx 0.5\text{eV}; E_{JT} \approx 1.5\text{eV}; E_J \approx 1.7\text{eV}; E_{CF} \approx 2\text{eV}; O_{2p} \text{ 到 } Mn_{eg} \text{ 的能量 } \Delta \approx 4\text{eV}$$

實驗室 pump-probe 所用的能量是 1.55eV ，在 1.55eV 所對應的能階躍遷為 Jahn-Teller effect 所分裂的 E_{JT} ，因此我們知道在此實驗中所使用的雷射能量直接激發的是 *J-T polaron*，藉此可以得到相干極化子在不同溫度時的數量變化。

5-2 $\Delta R/R$ 實驗結果分析

從上節的討論我們可以把訊號分成兩個部份：在高溫區是快弛緩行為 (fast component) 加上振盪行為；在過了 T_c 溫度以下，由快弛緩行為跟慢弛緩行為所組成。

我們用以下數學式子去做適配 (fitting)：

$$\frac{\Delta R}{R} = A_1 \cdot e^{(-t/\tau_1)} + A_2 \cdot (1 - e^{-t/\tau_1}) \cdot e^{-t/\tau_2}$$

A_1 : 快弛緩行為的振幅

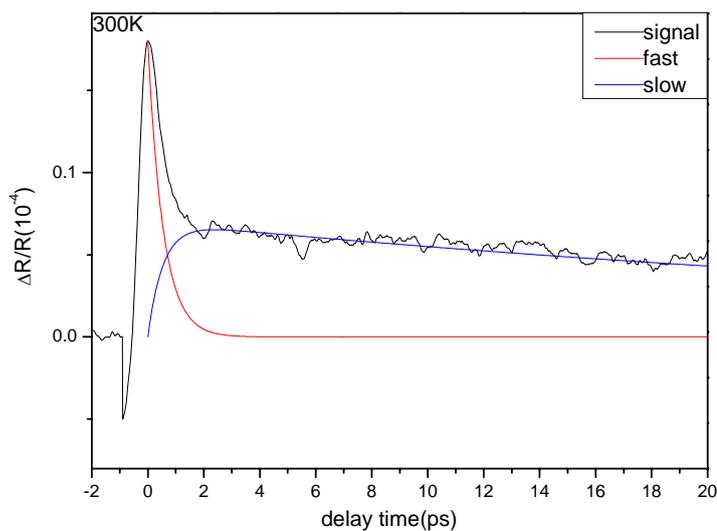
τ_1 : 快弛緩時間

A_2 : 慢弛緩行為的振幅

τ_2 : 慢弛緩時間



以下是為 300K 的數學適配圖：



數學適配結果:

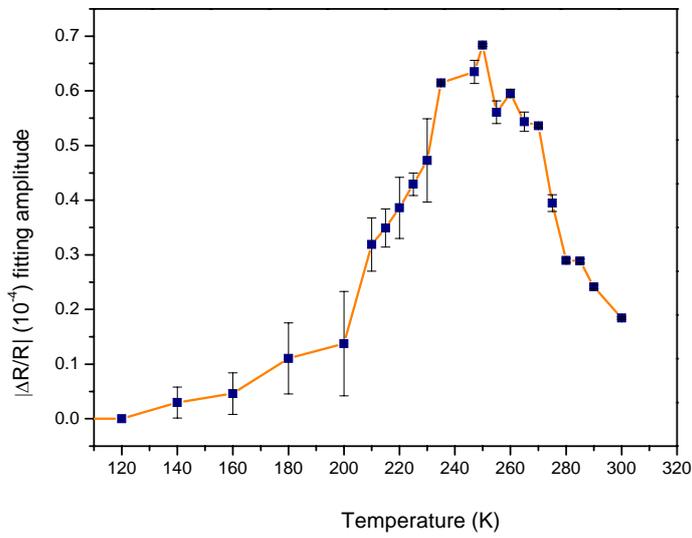


圖 5-15 $\Delta R/R$ fast component 的振幅大小隨溫度變化

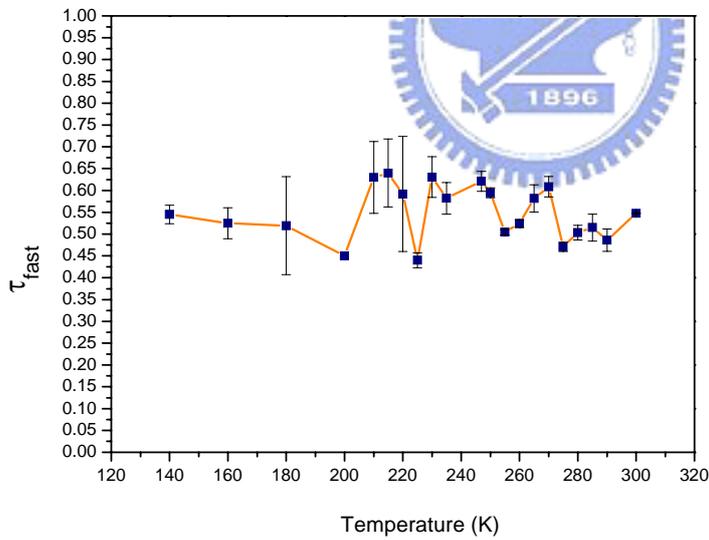


圖 5-16 $\Delta R/R$ fast component 的弛緩時間隨溫度變化

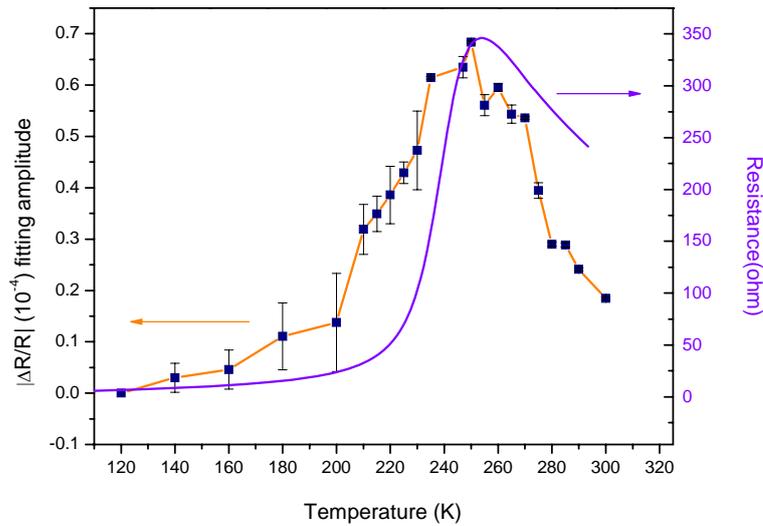


圖 5-17 $\Delta R/R$ fast component 振幅與電阻隨溫度的變化關係

$\Delta R/R$ 振幅變化的趨勢在高溫區與 RT 大致相符：從室溫 300K 到 T_c 之間數量到達最大，過了 T_c 逐漸變少，其變化趨勢可以看出造成絕緣-金屬相變的成因可與相干極化子的數量匹配。

如上節提到因為 fluctuation 以致於在 220K 以下雜訊變大，此雜訊可能蓋掉原有的 fast component，但是在相位的數據中我們發現相位具有跟反射率的變化量相似的變化趨勢，藉著相位的數據我們推測相干極化子 (correlated polarons) 的數量仍存在到溫度約 120K 左右，如圖 5-17。

第六章 總結與未來工作

6-1 總結

綜合上幾個章節中，我們已成功的製備 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜樣品，透過幾項基本特性量測確定樣品品質。也在激發—探測量測上觀測到相干極化子(correlated polarons)行為，以下將前面幾個章節的結果與討論做總結：

1. 利用實驗室設備PLD成功在基板NGO(110)鍍出C軸的

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜，並透過電阻與溫度關係、磁化率與溫度關係、AFM等量測確定薄膜品質。

2. 我們用OPOP實驗量測 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜，得到隨溫度的 $\Delta R/R$

的振幅大小及弛緩時間，研究LCMO在絕緣金屬相變中 correlated J-T polaron的動力學行為，藉此瞭解極化子在錳氧化物中的重要性，得到相干極化子數量隨溫度的變化情形。

6-2 未來工作

1. 為了更確切的了解 pump-probe 實驗的物理機制所激發的載子，可以探討不同摻雜 Ca 比例的 LCMO 在 charge ordering 或絕緣金屬相變 $\Delta R/R$ 訊號的變化情形，藉此確定極化子的機制。
2. 在鑷鈣系列的 OPOP 實驗中皆有明顯的振盪行為，可以針對此部分做不同含鈣量的比較。

參考文獻

- [1] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett 74, 5144 (1995).
- [2] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, Phys. Rev. Lett 77, 175 (1996).
- [3] Elbio DAGOTTO, Takashi HOTTA, and Adriana MOREO, Physics Reports, 344, 1-153 (2001).
- [4] M. Fäth, S. Freisen, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aart, and J. A. Mydosh, Science 285, 1540 (1999).
- [5] J. M. Zuo, J. Tao, Phys. Rev. B 63, 060407 (2001)
- [6] K. H. Kim, M. Uehara, C. Hess, P. A. Sharma, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett 84, 2961 (2000).
- [7] G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, M. Pissas, I. Panagiotopoulos, G. Kallias, and D. Niarchos, Phys Rev.B 59 ,6390(1999) ; M.Belesi , col-mat/0004332; G.Allodi , R. De Renzi, Phys. Rev. Lett 81, 4736 (1998)
- [8] Elbio Dagotto, New Journal of Physics 7 (2005).
- [9] C. Simom, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brûlet, and G. André, Phys. Rev. Lett 89, 207202 (2002).
- [10] P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, Phys. Rev. Lett 89, 137001 (2002).
- [11] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, Phys. Rev. Lett 77, 175 (1996).
- [12] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett 74, 5144 (1995)

- [13] L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene, A. de Lozanne, Science 298, 55 805 (2002).
- [14] M. Mayr, A. Moreo, J. A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett 86, 135 (2001).
- [15] C. P. Adams, J.W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov, and D. A. Shulyatev, Phy. Rev. Lett 85, 3954 (2000).
- [16] Y. Tokura, in Colossal Magnetoresistive Oxides, Gordon and Breach Science Publishers, Ed. Y. Tokura (2000)
- [17] Cengiz Sen , Gonzalo Alvarez , and Elbio Dagotto , Phy. Rev. Lett 98 127202 (2007)
- [18] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett 71, 2331 (1993).
- [19] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, and S. -W. Cheong, Phys. Rev. Lett 75, 3336 (1995).
- [20] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, and S. -W. Cheong, Phys. Rev. Lett 75,3336 (1995).
- [21] Chatterji T (ed) Colossal Magnetoresistance Manganites (Dordrecht: Kluwer Academic) (2004)
- [22] C. Zener, Phys. Rev 81,440 (1951).
- [23] P. W. Anderson, Phys. Rev 100, 675 (1955).
- [24] 物理雙月刊 (廿六卷四期) 2004 年 8 月.
- [25] P. Horowitz and W. Hill, “The art of electronics”, 2nd edition, Cambridge, York, New (1989).
- [26] 陳東煌,“利用飛秒雷射脈衝在 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜中產生與偵測同調聲頻聲子之研究 (2007).

- [27] B. Raquet, A. Anane, S. Wirth, P. Xiong, and S. von Molnár, Phys. Rev. Lett 84, 4485 (2000).
- [28] R. D. Merithew, M. B. Weissman, F. M. Hess, P. Spradling, E. R. Nowak, J. O'Donnell, Phys. Rev. Lett 84, 3442 (2000).
- [29] Y. G. Zhao, J. J. Li,² R. Shreekala, H. D. Drew, C. L. Chen, W. L. Cao, C. H. Lee, Phys. Rev. Lett 81, 1310 (1998).
- [30] X. J. Liu et al , Phys. Rev. B 63, 115105 (2001).
- [31] D. Lim, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 49, No. 5, November (2006)
- [32] Y. H. Ren, H. B. Zhao, and G. Lu'pke, J.Chem.Phys, Vol.121, No1,1 July (2004).
- [33] T. Mertelj, D. Mihailovic, Phys. Rev.B 68, 125112 (2003).
- [34] H.D. Yang, H.L. Huang, P.L. Ho, W.L. Huang, C.W. Huang, S. Mollah, S.J. Liu, J.Y. Lin, Physica B 329–333 (2003)
- [35] Y. Tokura, in Colossal Magnetoresistive Oxides, Gordon and Breach Science Publishers, Ed. Y. Tokura (2000).