

國立交通大學  
電子物理系所  
碩士論文

以飛秒光譜探測系統研究鐵酸鈹(001)薄  
膜的超快動力學行為



**Ultrafast Dynamics in BiFeO<sub>3</sub> (001)Thin Films  
Probed by Femtosecond Spectroscopy**

研究生：吳東穎  
指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十九年七月

以飛秒光譜探測系統研究鐵酸鈹(001)薄膜的超  
快動力學行為

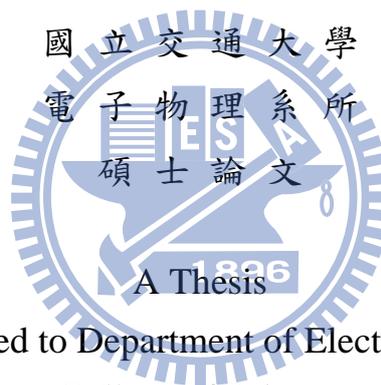
Ultrafast Dynamics in BiFeO<sub>3</sub> (001)Thin Films  
Probed by Femtosecond Spectroscopy

研究生：吳東穎

Student : Tung-Ying Wu

指導教授：吳光雄

Advisor : Kaung-Hsiung Wu



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

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

# 以飛秒光譜探測系統研究鐵酸鈾(001)薄膜的超快動力學行為

研究生： 吳東穎

指導教授： 吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理系所

## 摘要



多鐵材料為同時表現出鐵電性質和磁性有序，此種材料具有不尋常的物理特性。鐵酸鈾為常溫的磁電多鐵材料，因此這種材料的應用以及物理特性十分重要。在本論文中，我們與朱英豪老師的團隊合作，請他們提供我們良好的鐵酸鈾薄膜。D. S. Rana的團隊在超快雷射產生THz的實驗中觀測到超快去極化的現象，並且認為此現象為電子與晶格間的交互作用。因此利用超快激發-探測光譜量測不同溫度下材料的瞬時反射率變化 $\Delta R/R$ 隨著時間延遲變化的情形，藉此我們可以觀察材料中電子、晶格與自旋的超快動力行為，並且了解多鐵材料複雜的物理機制，並且可以觀測到超快去極化的現象。

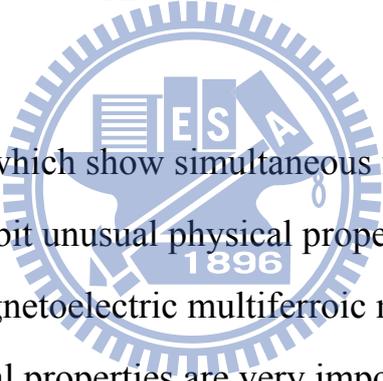
# Ultrafast Dynamics in BiFeO<sub>3</sub> (001)Thin Films Probed by Femtosecond Spectroscopy

Student :Tung-Ying Wu

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem. It features a gear-like outer border. Inside the circle, there is a stylized representation of a building or a shield. The letters 'ES' are prominently displayed in the center, with 'A' to the right. Below these letters, the year '1896' is inscribed. The entire logo is rendered in a light blue color.

Multiferroic materials, which show simultaneous ferroelectric and magnetic ordering, exhibit unusual physical properties. Bismuth ferrite is a room temperature magnetoelectric multiferroic material. Therefore its applications and physical properties are very important. In this thesis, we cooperate with Professor Y. H. Chu's group. We requested them to provide good bismuth ferrite films. D. S. Rana's group in the experiment, which is THz emission by ultrafast laser, observe phenomenon of ultrafast depolarization, and they consider the phenomenon is about electron-lattice interaction. Using ultrafast pump-probe spectroscopy, we measure the transient reflectivity change  $\Delta R/R$  of the material as a function of a pump-probe delay at various temperatures. We can observe the ultrafast dynamic behaviors of electron, lattice and spin, and we can understand complex physical mechanism in this material. And we can observe the phenomenon of ultrafast depolarization.

## 誌謝

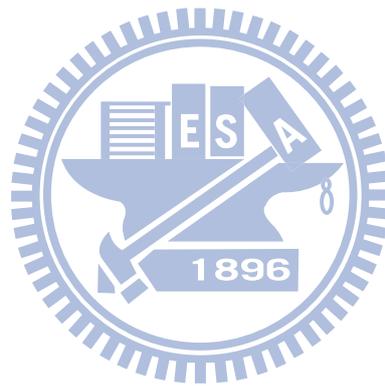
在交大的這一段時間讓我成長了不少，從一開始的碩士新生到現在即將畢業了，這一段經歷學到了很多不論是在課業、研究以及待人處事上，回想這些日子我過的十分充實。

而在這些日子中要感謝的人真是太多了，首先感謝吳光雄老師的耐心教導，讓我在實驗室學到了很多也才足以完成這個碩士學位，而且也給予我許多的幫助，因此十分感謝老師。接下來要感謝羅志偉老師，教導了我許多超快雷射系統以及樣品的知識，讓我獲益良多。朱英豪老師不但提供我良好的樣品也幫助我了解訊號變化的成因。溫增明老師總是能一下就看出問題的癥結點，讓我從根本了解自己觀念錯誤的原因。感謝林俊源老師、莊振益老師、楊本立老師及郭義雄老師的指導讓我這一段時間學到很多。

再來要感謝的還有學長們以及實驗室的所有人。首先感謝龍羿學長，他帶領我進行這一個實驗，教導我很多關於超快雷射和樣品的知識，並且給予我不少的想法，我十分感謝他。感謝裕仁學長在一開始就教了我不少的儀器的用法。感謝訓全學長給予我不少建議，並且回答我許多問題。感謝展其學長不辭辛勞的幫我鍍膜，讓我有樣品可以量測。還要感謝新安謝謝你幫我調整不少儀器。此外感謝宣毅、書瑩還有家權感謝你們陪我度過了這一段時光和你們的交流讓我學到許

多。接著感謝學儒、雅卿、佑廣、維聰、邵軒以及耀宗和你們相處的時間十分充實。另外也感謝仕賢、淑雯、凱耀、建璋、翊娟、聖仁以及俊斌希望你們能夠多加油並且實驗順利。最後要感謝我的夥伴書楷，沒有你的幫助我可能實驗還做不出來，也感謝你給予我的建議和討論，真是非常感謝。

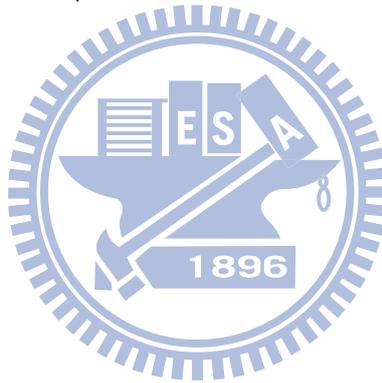
在這一段時光中我過的十分充實，也受了許多人的幫助，因此感謝上天讓我有這一段過程，希望所有人能在接下來的日子中順利。



# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	V
圖目錄	VII
第一章 緒論	
1-1 簡介	1
1-2 研究動機	2
第二章 鐵酸鈇基本特性簡介	
2-1 鐵電性質	4
2-2 磁性質	6
2-3 鐵酸鈇材料的基本特性	8
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	12
3-2 激發—探測量測系統	14
3-3 變溫系統	17
3-4 時間延遲零點與脈衝寬度	17
3-5 激發—探測量測方法與步驟	19

第四章	實驗結果與討論	
4-1	激發探測量測實驗結果	22
4-2	$\Delta R/R$ 之訊號分析	25
4-3	實驗結果與討論	30
4-3-1	快弛緩振幅及弛緩時間的分析	34
4-3-2	慢弛緩振幅及弛緩時間的分析	40
4-3-3	阻尼震盪分析	42
第五章	總結與未來工作	
5-1	總結	48
5-2	未來工作	49
參考文獻		50



## 圖目錄

圖 2-1 鐵電域極化示意圖	5
圖 2-2 在不同的磁性材料中磁偶極矩的排列方式示意圖	8
圖 2-3 鐵酸鈹的離子具有相對位移	10
圖 2-4 鐵酸鈹之鐵電極化方向與反鐵磁平面關係圖	10
圖 2-5 (a) 鐵酸鈹 G 型反鐵磁結構圖	11
圖 2-5 (b) 鐵酸鈹 D-M 型結構	11
圖 3-1 激發探測實驗原理示意圖	13
圖 3-2 激發探測量測系統	14
圖 3-3 雷射脈衝寬度	19
圖 4-1 (a) 為鐵酸鈹薄膜激發探測實驗 20 K 到 400 K 之結果	22
圖 4-1 (b) 為鐵酸鈹薄膜激發探測實驗 420 K 到 700 K 之結果	23
圖 4-1 (c) 為鐵酸鈹薄膜溫度為 50 K 和 660 K 激發探測實驗圖形	24
圖 4-2 (a) 激發後熱能傳輸途徑示意圖	26
圖 4-2 (b) 激發後的溫度變化圖	27
圖 4-3 鐵酸鈹薄膜溫度為 50 K 的 $\Delta R/R$ 曲線	29
圖 4-4 鐵酸鈹薄膜溫度為 290 K 的 $\Delta R/R$ 曲線	29
圖 4-5 鐵酸鈹薄膜溫度為 660 K 的 $\Delta R/R$ 曲線	30
圖 4-6 (a) 鐵酸鈹的吸收光譜進行數學配適的圖形	31

圖 4-6 (b) 由(a)的配試所得到之能階圖	31
圖 4-7 (a) 用第一原理計算出的鐵酸鋇能態密度圖形	32
圖 4-7 (b) 將圖形部分放大並加上圖 4-6 圖形	32
圖 4-8 鐵酸鋇薄膜快弛緩振幅對溫度的變化	34
圖 4-9 鐵酸鋇薄膜快弛緩的弛緩時間對溫度的變化	35
圖 4-10 (a) 超快雷射打在鐵酸鋇上所造成的變化	37
圖 4-10 (b) 當未有雷射打在鐵酸鋇上因外加電場電偶極排列的圖	37
圖 4-10 (c) 當有雷射打在鐵酸鋇上時因晶格加熱令自發極化消失	37
圖 4-11 鐵酸鋇的 Raman 光譜中磁振子的能量峰的強度面積積分對溫度的關係圖	38
圖 4-12 鐵酸鋇的主要能隙隨溫度的變化圖	39
圖 4-13 鐵酸鋇薄膜慢弛緩振幅對溫度的變化	40
圖 4-14 鐵酸鋇薄膜慢弛緩的弛緩時間對溫度的變化	41
圖 4-15 鐵酸鋇薄膜阻尼震盪的振幅對溫度的關係圖	42
圖 4-16 鐵酸鋇薄膜阻尼震盪的頻率對溫度的關係圖	43
圖 4-17 鐵酸鋇薄膜升溫前、升溫後以及控氧後的激發探測圖形	44
圖 4-18 鐵酸鋇薄膜加熱前、加熱後以及控氧後的 X 光繞射圖形	45
圖 4-19 升溫前的鐵酸鋇薄膜原子力顯微鏡的圖形	46
圖 4-20 升溫後的鐵酸鋇薄膜原子力顯微鏡的圖形	46



## 第一章 緒論

### 1-1 簡介

在固態材料中當一種材料的電子、聲子、自旋等性質間有複雜的關連性時，稱此種材料具有強關聯電子系統。因為此種關連性令這一類材料具有豐富的物理特性，如高溫超導體(HTSC) [1]以及龐磁阻材料(CMR) [2]等。而多鐵材料亦屬於此種強關連系統，其磁電的特性息息相關。

多鐵材料所指的是其性質中的鐵電性質(ferroelectricity)、(反)鐵磁性質(ferromagnetism)等特性彼此間為有序共存並且存在強烈的耦合效應。且此類材料具有磁電效應。磁電效應在 1880 年由 Pierre Curie 所提出，材料可在外加電場下產生磁化的現象，在外加磁場下產生極化現象，而此特性亦可應用於各式磁光元件及磁電元件上，因此吸引了眾人投入研究此種材料的各項特性。

在凝態物理中超快光譜學已被用於研究半導體的電子動力學，如電子和電子間的散射、電子和聲子散射[3,4]等。而藉由超快雷射激發一探測實驗，可以利用反應時間尺度的差距，直接得到在時間尺度上電子、聲子及自旋間彼此的耦合情形。如在龐磁阻材料 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中，利用超快雷射激發一探測實驗可以得到電子和聲子以及自旋和晶格間的耦合情形，因此藉由超快雷射激發一探測實驗可以對了解材料

性質有所幫助[5,6]。

## 1-2 研究動機

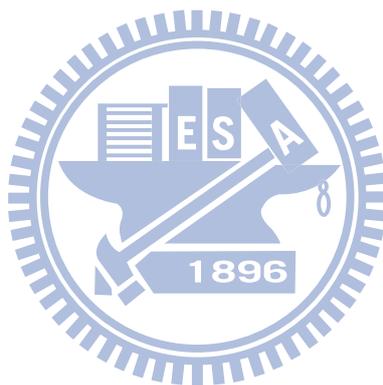
由於多鐵材料具有強烈的電子、聲子以及自旋間的耦合，且其可在外加電場下和外加磁場下產生磁化以及極化的現象，因此這種材料在研究以及應用上受到廣泛的討論，希望可以了解材料的物理特性及運用材料特性做出新的記憶儲存元件。而其中具有同時具有鐵電性及鐵磁性的磁電多鐵材料，因其磁電耦合效應讓電性和磁性可以彼此影響並控制，因此特別受到關注。而在多鐵材料中鐵酸鈹( $\text{BiFeO}_3$ )因其具有有序的磁性與相當大的鐵電極化量，且有著高鐵電居里溫度 (Curie Temperature,  $T_C \sim 1103\text{K}$ ) 以及高尼爾溫度 (Néel Temperature,  $T_N \sim 643\text{K}$ ) 為室溫的多鐵材料[7]，因此特別受到注意。

而由於超快雷射激發—探測實驗，可用於研究電子、聲子以及自旋間彼此的耦合情形，鐵酸鈹( $\text{BiFeO}_3$ )的多鐵性質中鐵電性質以及反鐵磁性質間具有耦合，因此藉由激發—探測實驗可以了解到此材料的各種耦合現象以及其隨溫度的變化，對於了解此材料是很有幫助的。

另外由於有研究團隊進行過運用飛秒雷射來令鐵酸鈹產生 THz 的實驗[8]，在實驗中發現到超快的去極化 (ultrafast depolarization) 現象出現，而此現象被認為是鐵酸鈹受到超快雷射激發後材料中電子和晶

格間的交互作用，而激發探測實驗中可以觀測到電子和晶格間的耦合現象，因此希望可藉著激發探測實驗對此現象更了解。

在本篇論文中第二章將簡介鐵酸鉍( $\text{BiFeO}_3$ )其基本性質。第三章將介紹詳細的超快光譜系統的架設、原理與實驗方法。第四章則討論超快雷射激發-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 鐵酸鈹基本特性簡介

多鐵材料為在其材料系統中同時具有多種磁性及電性的有序特性，如鐵電性、(反)鐵磁性、鐵彈性等特性，且各項特性間彼此有耦合的現象如磁電耦合等。而鐵酸鈹所具有的特性為鐵電性以及反鐵磁性，因此以下將先簡介與其有關的磁性以及鐵電性質在介紹鐵酸鈹的基本性質。

### 2-1 鐵電性質

一般傳統的材料晶體如石英或是鑽石，在有外加電場的情況下將會令其產生電極化(electric polarization)且其極化程度會隨外加電場改變，而在外加電場消失後其極化亦會消失。但是有部分材料晶體其在沒有外加電場的情況下，其仍然具有極化的現象，這一類的晶體稱其具有自發極化(spontaneous polarization)的特性[9,10]。

將自然界中的各種材料晶體以對稱性作為其區分依據可將其分成 32 種點群(point group)。其中 11 種為中心對稱因此其不具有極性並且也同樣不具有壓電特性及鐵電特性。剩餘的 21 種非對稱點群中大多數都具有壓電特性。而在這些具有壓電特性的點群中，有 10 種只具有單一旋轉軸，且無垂直於此軸的鏡面對稱，這一類型具有自發極化特性。因其非中心對稱，當其內部陰陽離子在非中心位置即會產生出偶極矩，產生極化現象。而在某些溫度範圍內，材料內部陰陽離

子各在其具有最低自由能的平衡位置，但此時若陰陽離子的中心位置不一致將造成自發極化現象。當此自發極化方向可隨外加電場方向而改變時稱其具有鐵電性。以鈣鈦礦(Pervoskite)結構為例，正負電荷的相對位移，可產生電偶極矩[10-12]。

鐵電性晶體其內部可分成若干個小區域，這些小區域稱之為疇域(domain)，其中自發極化方向一致的區域稱為鐵電晶域。一般來說，各個小區域間的電偶極矩方向不同，使得淨極化量為零。當有適當的外加電場時，域壁會隨外加電場而移動，造成小區域內的極化方向平行於外加電場，使得晶體的淨極化量不再為零，如圖 2-1 所示。

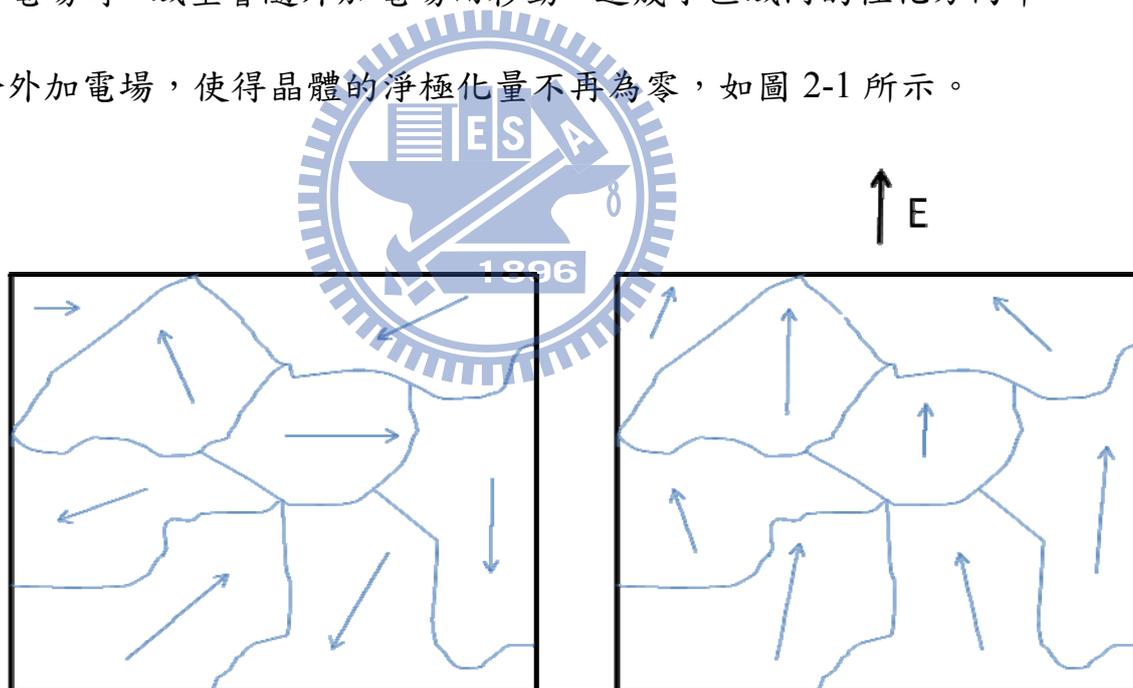


圖 2-1 鐵電域極化示意圖，左圖為無外加電場，右圖為有外加電場造成極化方向平行於外加電場。

## 2-2 磁性質

固態材料的磁性質主要是來自原子的磁力矩，而在原子中的磁力矩主要來自於電子的自旋，通常定義每一個電子自旋所產生的磁力矩為一個波爾磁子(Bohr magnetron)。而形成磁力矩的類型最主要可分為三種：(1)因電子自旋所產生的磁力矩(2)因電子繞原子核所產生的磁力矩以及(3)因外加磁場所產生的反磁力矩[10]。

一般來說，磁性可以分成順磁性、反磁性、鐵磁性、反鐵磁性以及亞鐵磁性五種。以 2-2-1 式表示材料中磁化強度  $M$

$$M = \chi H \quad \text{Eq (2-2-1)}$$

上式中  $\chi$ : magnetism susceptibility,  $H$  為外加磁場大小，而其中鐵磁性及亞鐵磁性的  $\chi$  值遠大於順磁性和反磁性。

圖 2-2[13]為表示磁性材料中磁偶極矩的排列方式，由於磁偶極矩間交互作用的不同，因此能將排列方式分為以下幾種[10-14]:

### (a) 順磁性:

順磁材料內每個原子皆具永久磁矩，此磁矩產生是由於電子自旋或軌道運動。在外加磁場作用下，物體本身將產生方向外加磁場相同的微弱磁化量，而順磁的  $\chi$  約為  $10^{-4}$ ，且  $\chi > 0$ 。

## (b) 反磁性:

當在外加磁場  $H$  作用時，物體本身所產生的微弱磁化量的方向與外加磁場相反。也就是說，在反外加磁場的作用之後，必會產生一個與外加磁場反向的磁矩，此現象稱反磁現象， $|\chi|$  約為  $10^{-5}$ ，且  $\chi < 0$ 。

## (c) 鐵磁性:

鐵磁性在無外加磁場下也會有自發磁化，且其磁化量很大甚至具有永久磁化的特性。而自發磁矩的存在意味著電子自旋與磁矩有著規則的排列，其  $\chi$  為五種磁性中最大。



## (d) 反鐵磁性:

在反鐵磁體裡，其相鄰的兩原子的自旋方向為反平行，因此造成淨磁矩為零。在反鐵磁體裡雖有磁矩的排列，但總體看來沒有並沒有磁性。而  $\text{MnO}$  是為人熟知的代表，它具有離子特性，是由  $\text{Mn}^{2+}$  與  $\text{O}^{2-}$  離子構成，由於自旋是反平行排列，因此磁矩互相抵消，可視為整體無淨磁力。

## (e) 亞鐵磁性:

亞鐵磁性和鐵磁性其巨觀磁特性很類似，主要差異在於淨磁力矩的磁

源。它的微觀磁結構與反鐵磁的磁矩結構相似，但相反排列的磁矩不等量，因此亞鐵磁是未抵銷完全的反鐵磁結構所形成之鐵磁性物質， $\chi$ 較鐵磁性為小，其中最為人知的就是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 鐵磁礦。

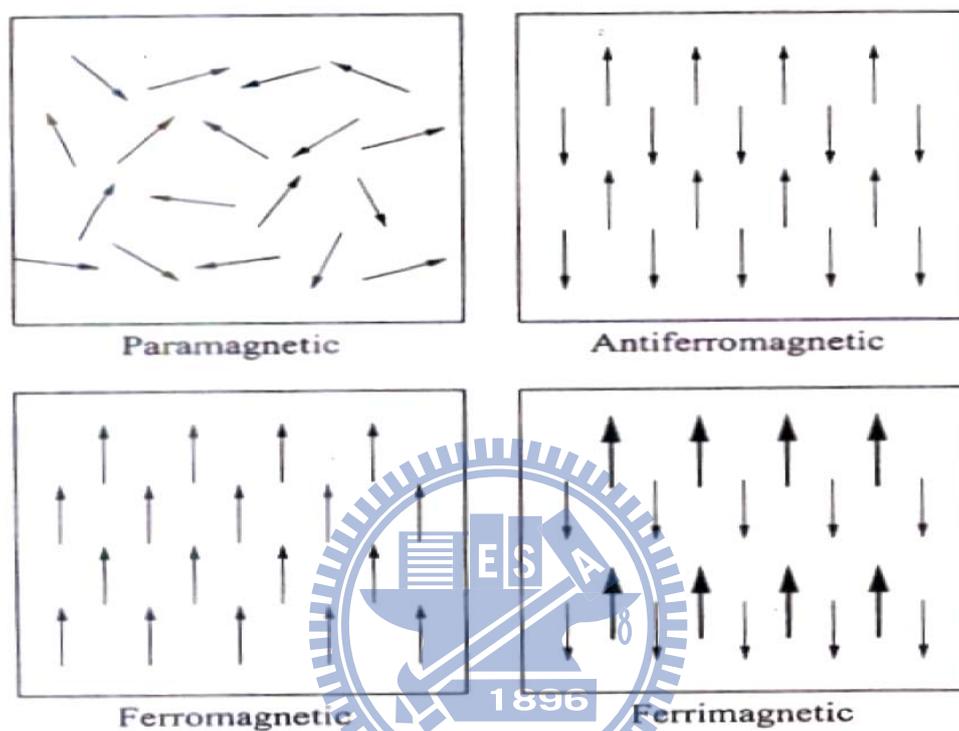


圖 2-2 在不同的磁性材料中磁偶極矩的排列方式[13]。

### 2-3 鐵酸鈹材料的基本特性

鐵酸鈹的晶格結構為類鈣鈦礦結構(Pervoskite-like)( $\text{ABO}_3$ )，在鐵酸鈹中A位置為鈹(Bi)的正三價離子，B位置為鐵(Fe)的正三價離子，而O為氧(O)的負二價離子。因其屬於菱面晶系(Rhombohedral System)而非立方晶系因而稱其為類鈣鈦礦結構，如圖 2-3[15]所示，其晶格參數為 $a_r=3.96 \text{ \AA}$ ， $\alpha_r=0.6^\circ$ 。其可視為將鈣鈦礦結構的立方晶胞向[111]

軸方向伸長，因而成為菱面晶系。而因為此扭曲造成鐵酸鈹中的鈹離子 ( $\text{Bi}^{3+}$ )以及鐵氧離子( $\text{FeO}_6$ )所構成的八面體偏移平衡點，造成正負電荷的相對位移，因而產生自發極化。這現象也是鐵酸鈹的鐵電特性產生的原因，其鐵電方向指向 $\langle 111 \rangle$ ，如圖 2-4[16]。

此外鐵酸鈹同時具有反鐵磁性，其反鐵磁性主要來自於鐵離子沿著(111)平面的自旋極化，而此結構有兩個重要的訊息：第一為因鈹離子與鐵氧離子優選之反鐵磁平面與鐵電極化的方向互相垂直，在此優選的反鐵磁平面上有六種等量的易磁化軸，因此每個平面會有一種磁矩，如圖2-4[15]。而因為鐵酸鈹的反鐵磁平面與鐵電極化方向互相垂直，使得反鐵磁相與鐵電相之間有交互作用。此外，其反鐵磁的類型為G型(G-Type)反鐵磁，指的是在 $\langle 111 \rangle$ 方向上相鄰的鐵離子彼此具有相反的自旋極化方向，如圖2-5(a)[17]。近來的研究指出，鐵酸鈹除了具有相當大的鐵電極化量以外，其反鐵磁的次晶格會有D-M 型(Dzyaloshinskii-Moriya Type)的交互作用，亦即相鄰的具有不同方向磁矩之平面，其相對的夾角並非 $180^\circ$ 整，而是有些微角度的差異。這使得靜磁場的總和不為零，並具有一微小的鐵磁矩分量，如圖2-5(b)[17]。除此之外，鐵酸鈹( $\text{BiFeO}_3$ )有著高鐵電居里溫度(Curie Temperature,  $T_C \sim 1103 \text{ K}$ )以及高尼爾溫度(Néel Temperature,  $T_N \sim 643 \text{ K}$ )為室溫的多鐵材料擁有製作成元件之潛力[7,18-19]。

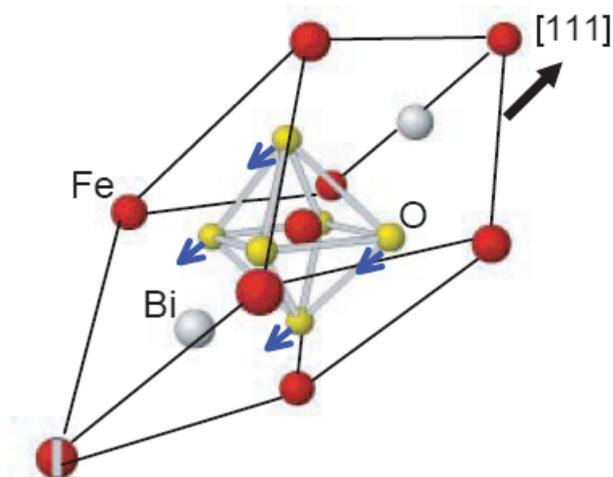


圖 2-3 鐵酸鈹的鈹離子(Bi)與鐵氧離子(FeO<sub>6</sub>)構成的八面體沿[111]軸

向具有相對位移[15]。

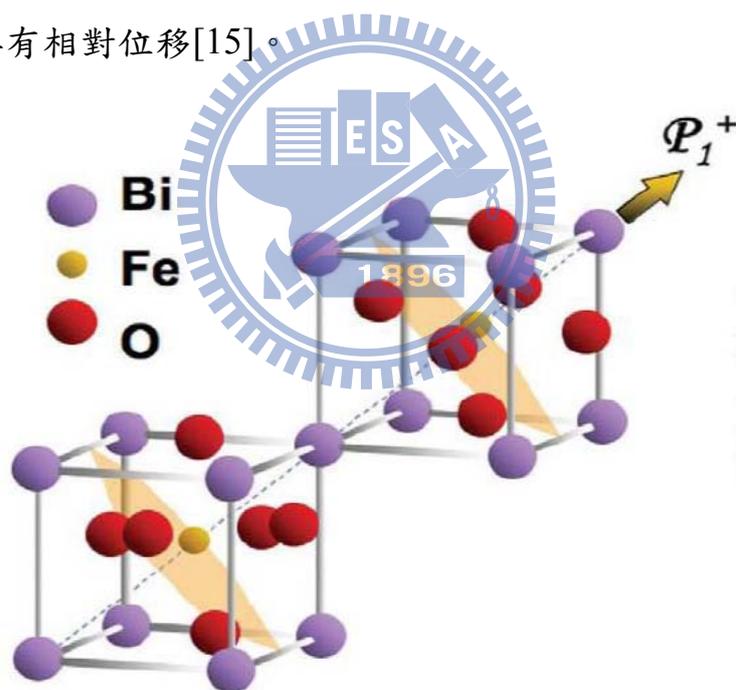


圖 2-4 鐵酸鈹之鐵電極化方向與反鐵磁平面關係圖。圖中只以代表性

之鐵電極化方向呈現，鐵酸鈹含有八種極化異變體，共對應至

四個結構異變體，其中反鐵磁平面之法向量與鐵電極化方向平

行[16]。

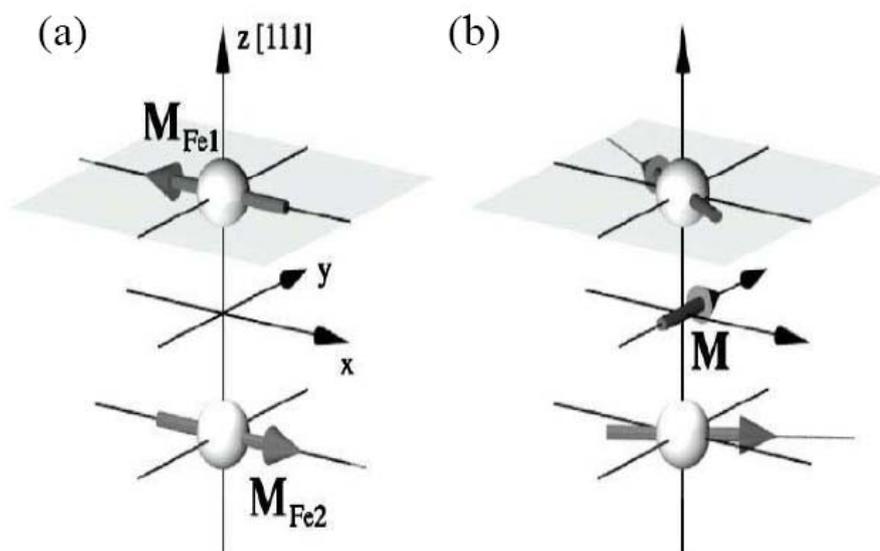


圖 2-5 (a) 鐵酸鈹 G 型反鐵磁結構在相鄰平面磁矩水平分量在同一直

線上時，其淨磁矩為零。

(b) 相鄰的鐵離子之磁矩分量間有一小夾角，使得其淨磁矩不

為零，因而產生鐵磁矩[17]。

在本實驗中所使用的樣品為朱英豪老師所提供的沒有底電極層 (SrRuO<sub>3</sub>, SRO) 的 BiFeO<sub>3</sub>(001)/STO 薄膜厚度為 500 nm。雖然加上底電極層可控制鐵酸鈹上的鐵電極化方向，但是亦會對激發探測實驗產生影響，因此為簡化實驗並且只針對鐵酸鈹進行分析才使用此樣品。

## 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－探測實驗中，由雷射所產生的飛秒級脈衝雷射光，先經由分光鏡依 80%：20% 比率分成兩道光，較強的為激發光(Pump)，較弱的為探測光(Probe)。一開始，控制兩道光的光程為相同，使得兩道光同時到達樣品表面；當激發光照射在樣品表面時，會引發某個參數  $n(t)$  隨著時間做弛緩行為(relaxation)，如激發電子、聲子、準粒子等，這個事件  $n(t)$  可以跟樣品反射率做關聯，而所用雷射的重複率約為 80 MHz，即每 12.5 ns 會產生一個脈衝，故這個參數變化會每 12.5 ns 重覆一次；接著，藉著精準的改變探測光的光程，使得探測光可以領先或者延後激發光到達樣品表面，而由於激發光所引發的事件已經造成樣品的反射率有所改變，所以藉由光電偵測器量取探測光自樣品的反射率會跟著有所改變。但這個改變量非常的小約  $10^{-5} \sim 10^{-7}$ ，於是我們運用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)，來去除背景雜訊以及放大訊號。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 311 KHz。所以，在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 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  $\Delta R$ ，最後將  $\frac{\Delta I(t)}{I_0(t)}$  就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。

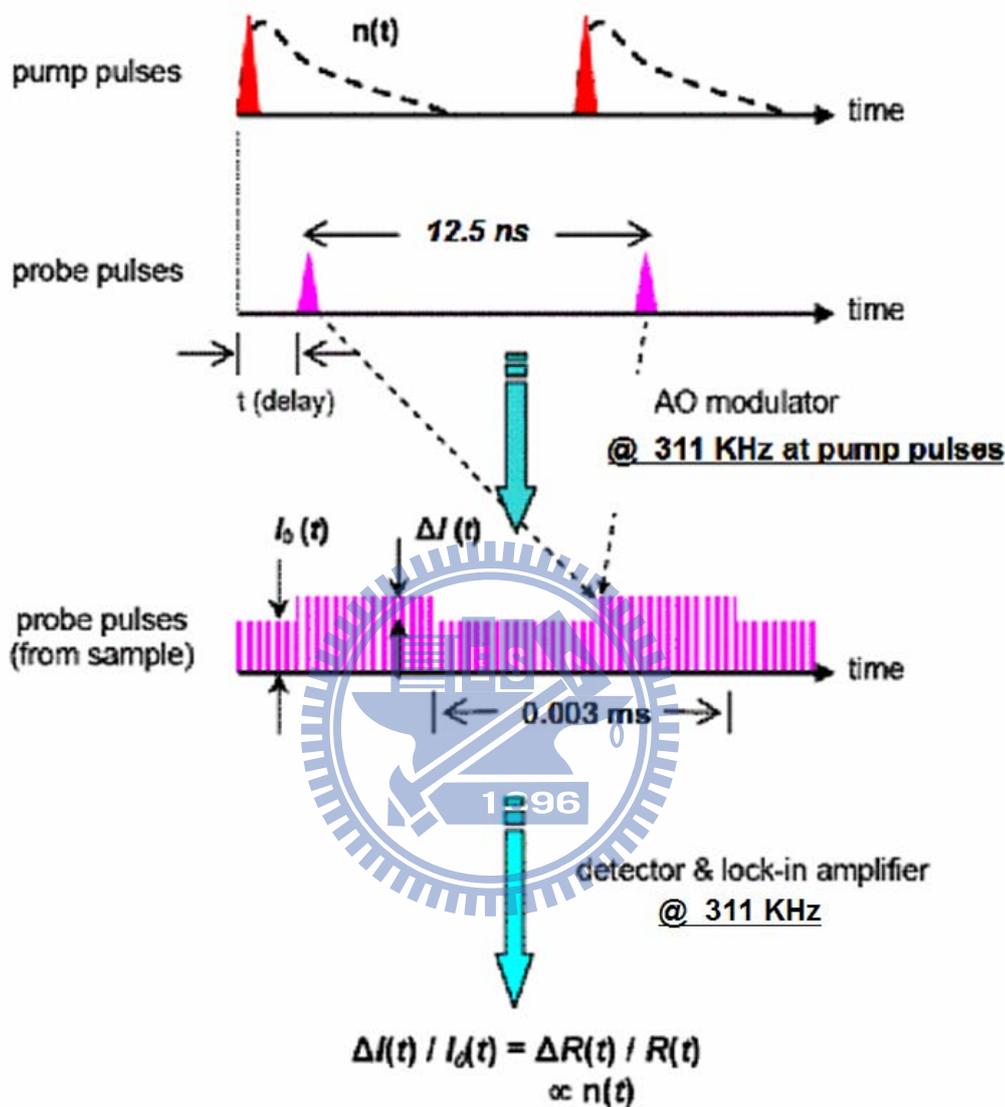


圖 3-1 激發-探測實驗原理示意圖

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta R}{R} &= \frac{R_{pump\ open} - R_{pump\ closed}}{R_{pump\ closed}} = \frac{\left[ \left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ open} - \left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed} \right]}{\left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed}} \quad \text{Eq (3-1)} \\
 &= \frac{(I_r)_{pump\ open} - (I_r)_{pump\ closed}}{(I_r)_{pump\ closed}} = \frac{\Delta I}{I_0}
 \end{aligned}$$

其中  $(I_i)_{pump\ open} = (I_i)_{pump\ closed} = (I_r)_{pump\ closed} \equiv I_0$  [20]。

另外，如上述中提到，雷射的重複率為80 MHz，及脈衝間的時間隔為12.5 ns，如果樣品中的弛緩時間大於脈衝間的時間隔12.5 ns的話，我們會看不到樣品全部的弛緩行為。

### 3-2 激發-探測量測系統

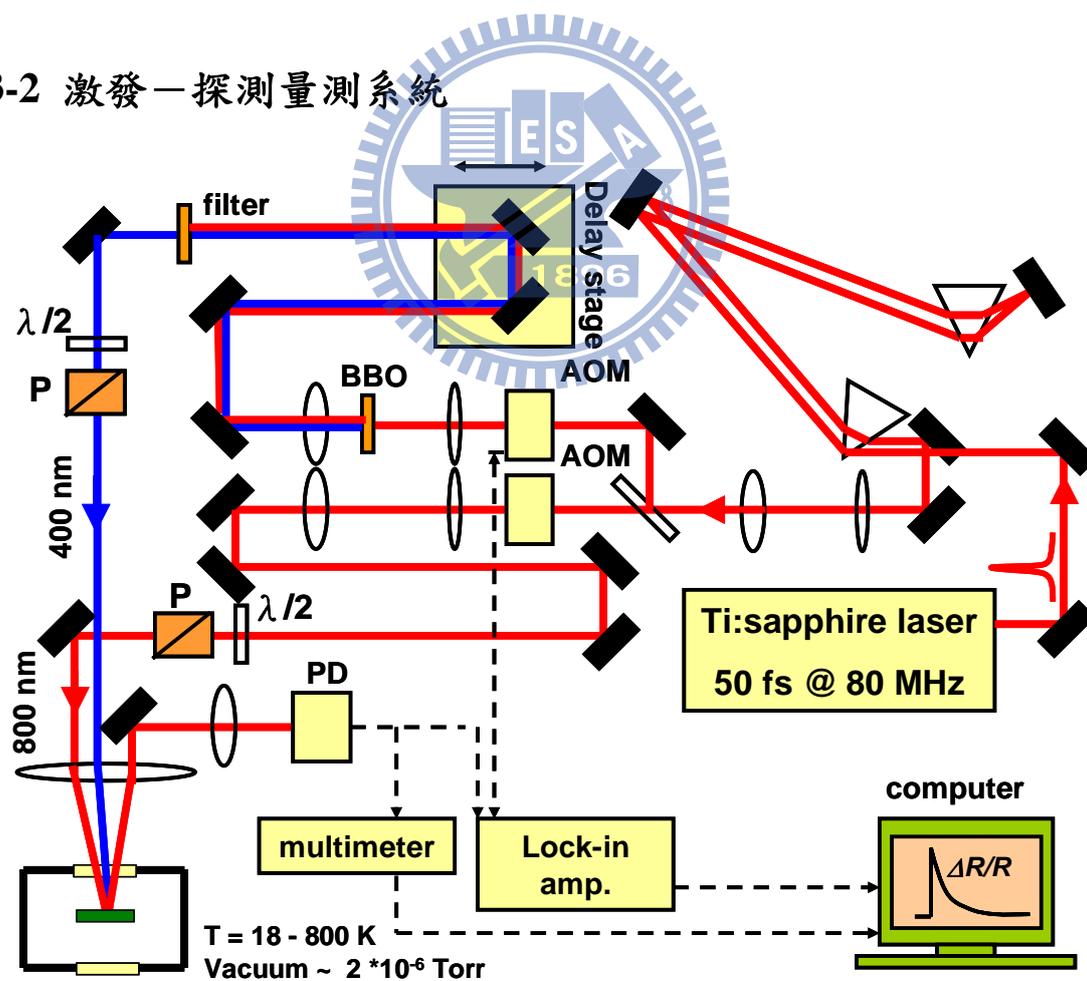


圖 3-2 激發-探測量測系統

激發－探測量測系統如圖3-2所示，我們的雷射源為鈦藍寶石雷射(Ti:Sapphire laser)，鎖模後出光中心波長為800 nm，脈衝寬度50 fs，脈衝重複率為80 MHz。

當光進入系統前，會先經過一組稜鏡對，作為色散補償 (Dispersion compensation)，雖然我們的出光時的脈衝寬度為50 fs，但因為經過了許多光學元件，例如透鏡、反射鏡、聲光調制器(AO modulator)、真空腔體的玻璃等，這些都會產生色散效應(positive group velocity dispersion)，使得脈衝變寬成數百個ps。所以我們運用稜鏡對作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，理論上可以完全抵銷而恢復原始的脈衝寬度。

接著，雷射光依8:2的比率分成強弱兩道光，較強的為激發光，較弱的為探測光。

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311 KHz，同時也給鎖相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。

接著激發光會經過非線性晶體BBO( $\beta$ 相偏硼酸鋇晶體， $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。此二階非線性晶體的特性為，讓激發光以符合產生二倍頻的偏振方向和入射角度穿過BBO晶體，會產生二倍頻的藍光(400 nm)，光子能量由1.55 eV提升到3.1 eV。

然後激發光經過時間延遲裝置(Time delay stage)，這個延遲裝置是由高精度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。

在進入變溫系統前，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，將光訊號轉成電壓訊號，電壓訊號再經由鎖相放大器(Lock-in Amplifier)及多功能電表(Multimeter)，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BiFeO<sub>3</sub>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。

### 3-3 變溫系統

為了量測樣品在不同溫度時的行為，我們需要一個變溫系統，我們將樣品放在真空腔中，再透過機械幫浦抽真空，真空度可達 $10^{-6}$  torr；而降溫方式則是透過內循環式液氮冷卻系統；升溫和溫控方面則是運用Lake Shore 331溫控器，來達到溫度控制，溫度變化範圍可由18 K到800 K。

### 3-4 時間延遲零點與脈衝寬度

本實驗中除了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3-2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。為了尋求時間上的延遲零點，我們也可以使用BBO晶體。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，產生二倍頻的藍光(400 nm)。運用此種特性，於原本要放樣品的位置，換上BBO晶體，接著掃描完整的時間延遲，於偵測到最強的藍光訊號時的位置，就是兩道脈衝再時間上最為重合的位置，所以我們就定義此為時間延遲零點。

另外我們還可以透過BBO晶體估測入射樣品前的脈衝寬度，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。同時可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90 fs，如圖3-3所示

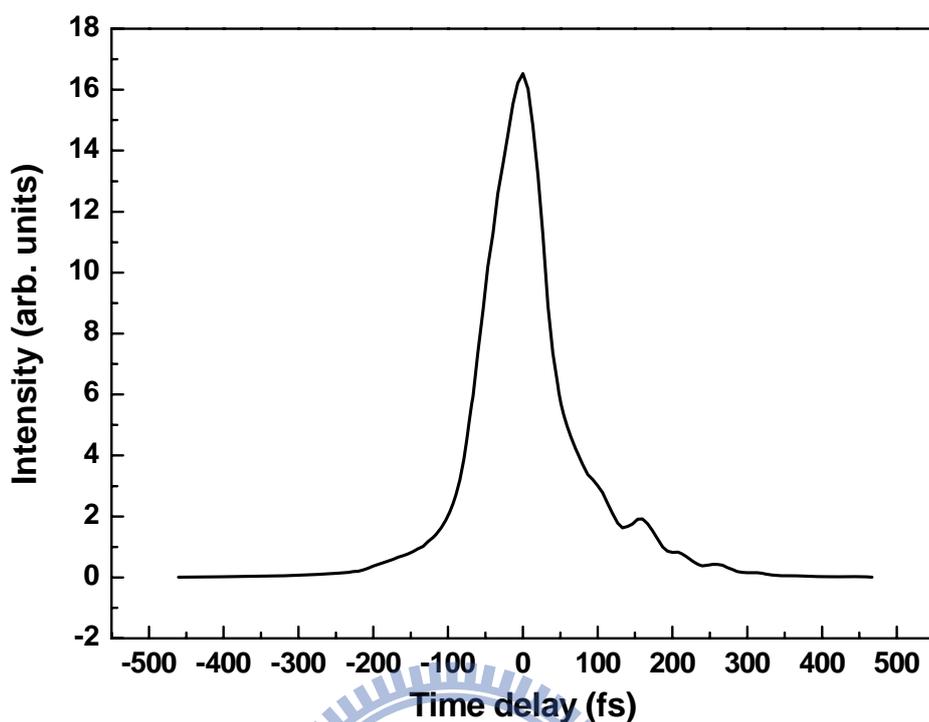


圖 3-3 雷射脈衝寬度

### 3-5 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. 雷射開機：

雷射開機後，確認雷射為鎖模狀態，紀錄開機時間、雷射出光功率、光點狀況及位置。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：

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。

3. 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。

4. 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線的偏振方向及功率，在本實驗中，所採用的功率為 15 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。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。

5. 變溫光譜量測：

做變溫實驗時，開通內循環系統的冷卻水，注意冷卻水溫度及流量避免內循環系統過熱跳機。透過內循環降溫系統降溫，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，即可做變溫的光譜量測。



## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1 激發探測量測實驗結果

圖 4-1(a)(b)為鐵酸鈹薄膜在不同溫度下激發探測實驗的結果，使用的激發光波長為 400 nm 強度為 15 mW，探測光波長為 800 nm 強度為 2 mW。

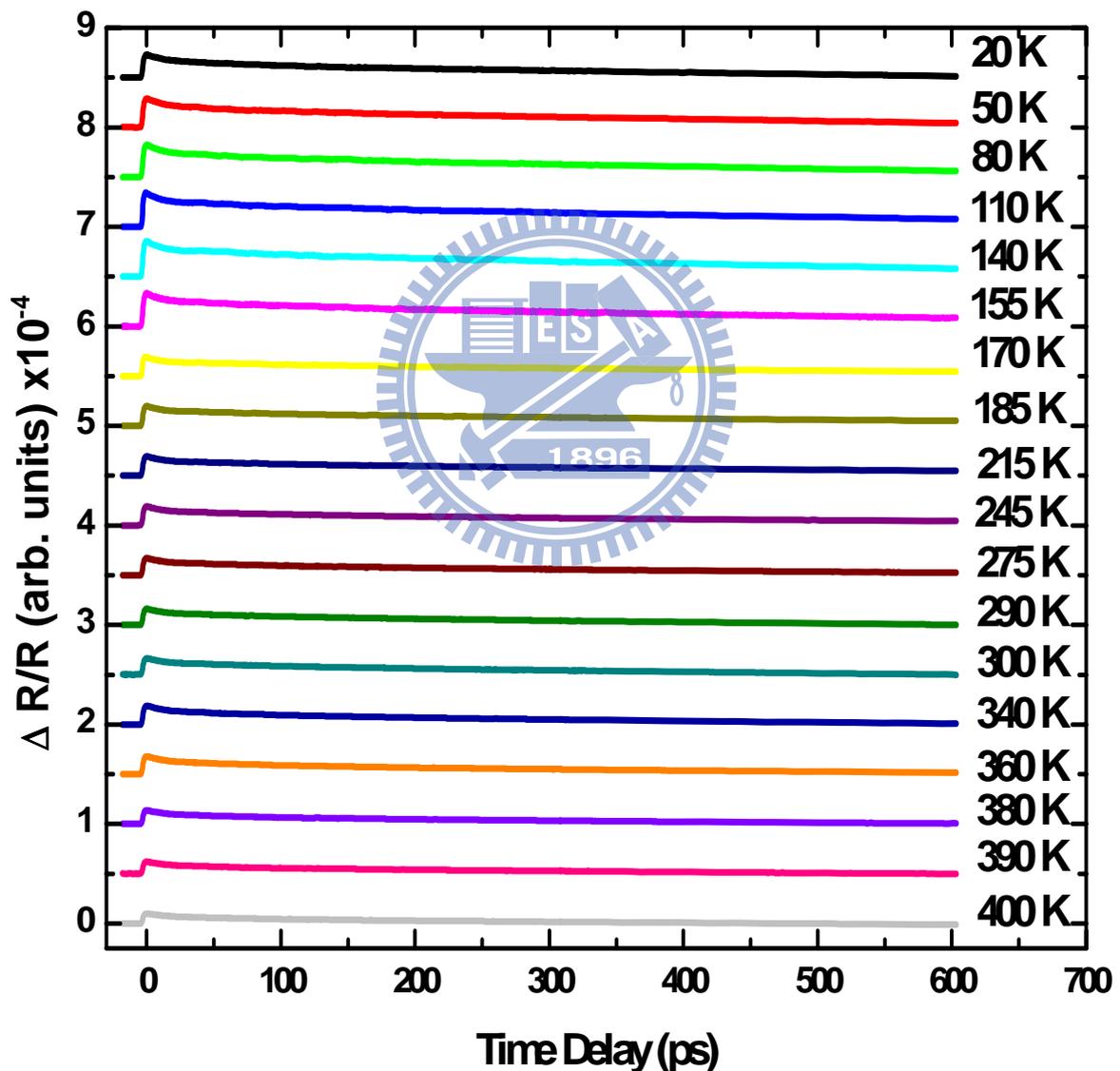


圖 4-1 (a) 為 BiFeO<sub>3</sub>(001) 鐵酸鈹薄膜激發探測實驗 20 K 到 400 K 之結果。

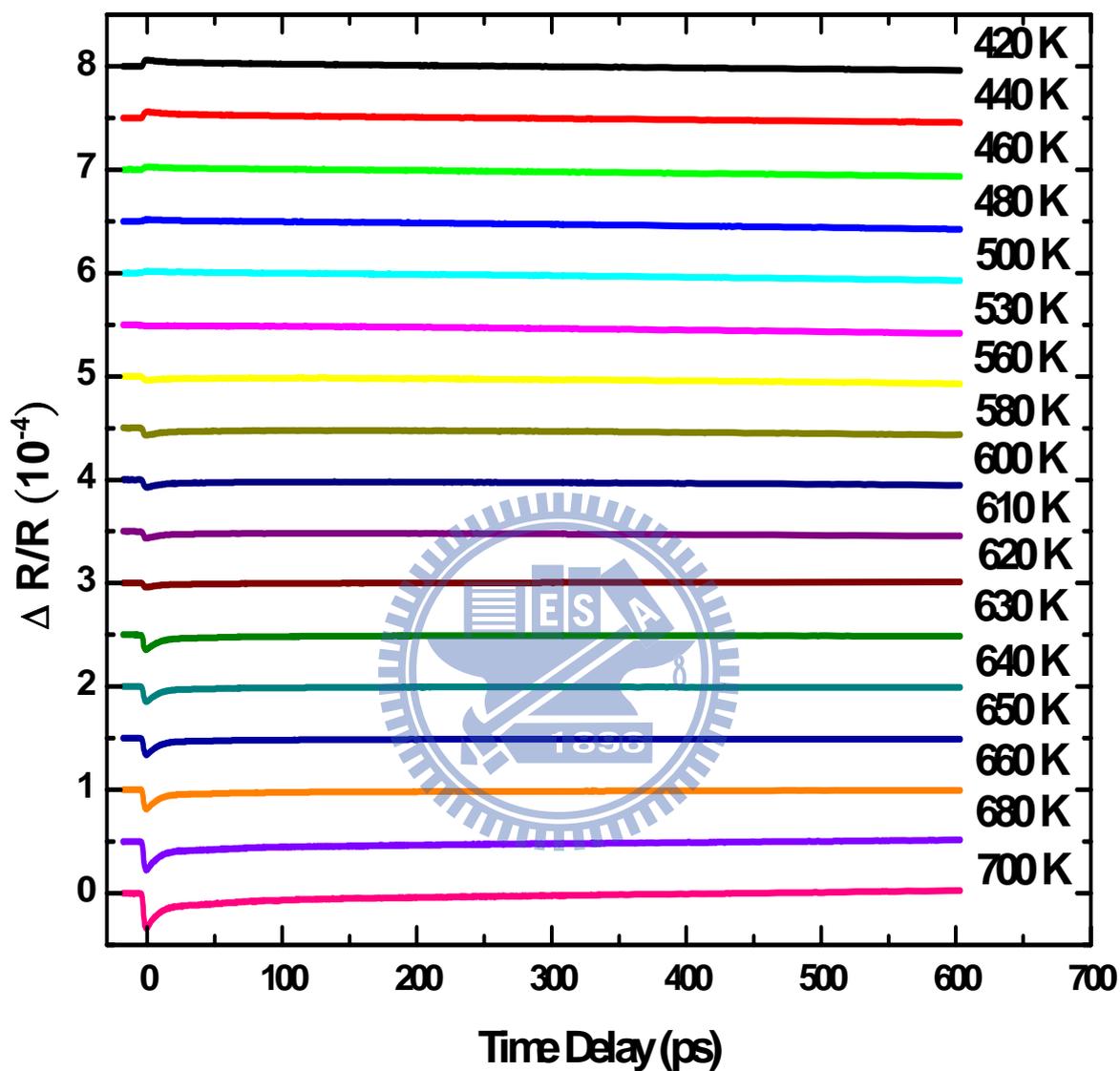


圖 4-1 (b) 為BiFeO<sub>3</sub>(001)鐵酸鈹薄膜激發探測實驗 420 K到 700 K之

結果。

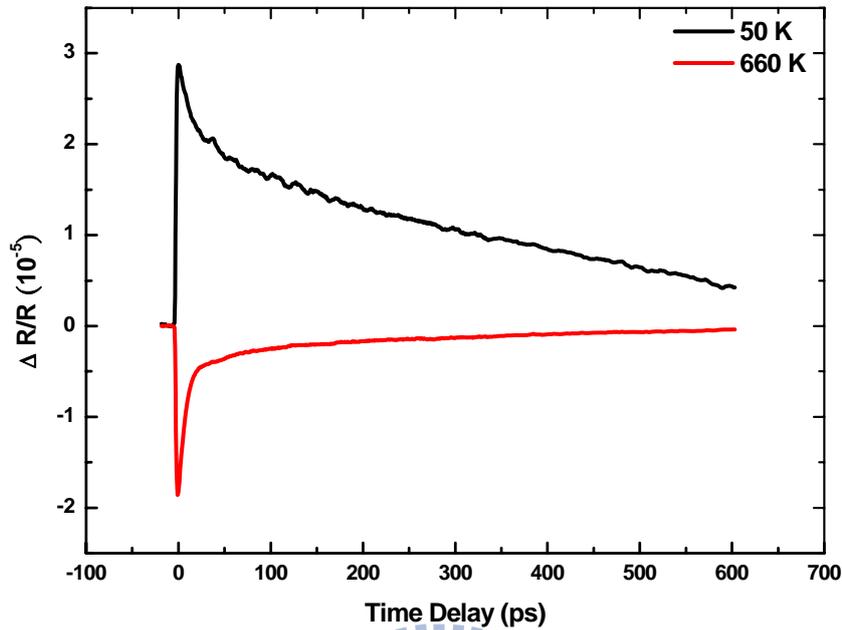


圖 4-1 (c) BiFeO<sub>3</sub>(001) 薄膜溫度為 50 K 和 660 K 激發探測實驗圖形。

由上圖 4-1(a)(b) 中可以觀察到，由低溫 20 K 往高溫升溫，訊號漸增大，到達 140 K 時最大之後訊號開始下降到 170 K 時到降最低，之後一直維持，到 380 K 訊號開始變小到達 530 K 時訊號反向，之後訊號持續變大。而由圖 4-1(c) 中可以發覺到高溫(660 K)和低溫(50 K)的激發探測實驗圖形有明顯的差別，雖然在高低溫都可以看出至少有兩個弛緩時間，但在低溫時慢弛緩的大小明顯比高溫時大，而且弛緩時間較長，並且在低溫時有阻尼震盪的現象而高溫時則沒有。

## 4-2 $\Delta R/R$ 之訊號分析

在對  $\Delta R/R$  的訊號進行分析前，需要了解激發光照射在樣品表面上時，對樣品造成了什麼影響，才能分析量測數據。在此先以三溫模型解釋量測到的數據。三溫模型主要適用於磁性材料，用於解釋當材料受到雷射光激發後電子、聲子及電子自旋間彼此的影響。當雷射光照到材料表面時，首先是電子吸收能量後由基態進行躍遷到激發態，之後電子間彼此碰撞在極短的時間內達到局部性的熱平衡。而此時由於電子的溫度比周圍晶格的溫度高，因此電子將熱量傳遞給晶格並與晶格達成熱平衡狀態，而此傳遞時間大約為次皮秒(sub-ps)到幾個 ps 之間。而當電子和晶格間達到熱平衡後，晶格就會開始將能量傳遞給自旋，當兩者達到熱平衡後，將會把能量傳遞給環境藉此回覆到原來的狀態，而此傳遞時間約為 ns 等級甚至於更長。三溫模型可以用下式代表之：

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = P_{in} - G_{el}(T_e - T_l) \quad \text{Eq. 4-1(a)}$$

$$C_l \frac{dT_l}{dt} = G_{el}(T_e - T_l) - G_{ls}(T_l - T_s) \quad \text{Eq. 4-1(b)}$$

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = G_{ls}(T_l - T_s) \quad \text{Eq. 4-1(c)}$$

上式中  $C_e$ 、 $C_l$ 、 $C_s$  分別為電子、晶格、自旋的比熱； $T_e$ 、 $T_l$ 、 $T_s$  分別為電子、晶格、自旋的溫度； $P_{in}$  是入射光的能量， $G_{el}$  和  $G_{ls}$  是耦合函

數。三溫模型的示意圖可參考圖 4-2(a)(b)。特別注意的是，在我們的三溫模型中是不會有電子和自旋的熱傳遞途徑，因為電子傳給自旋的途徑必需在典型金屬中才會發生，且時間尺度與電子躍遷相近，此一傳遞在數據中並無觀測到。

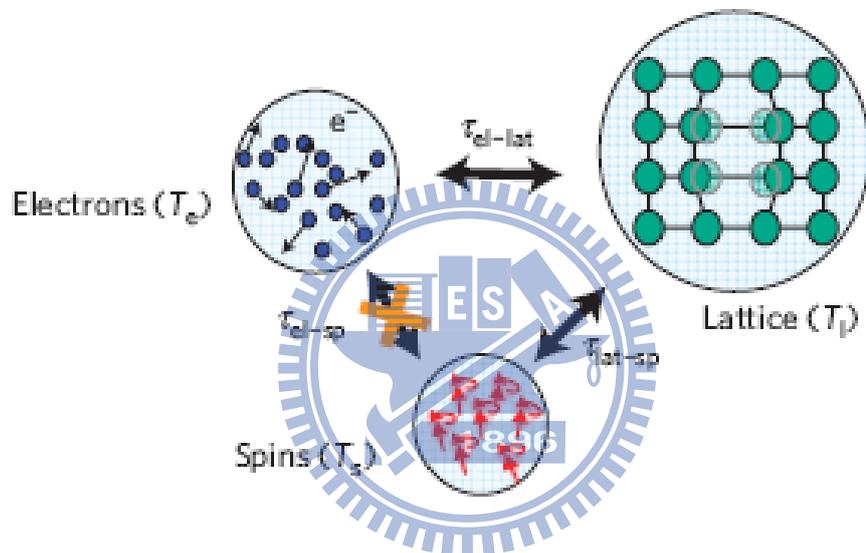


圖 4-2 (a) 激發後熱能傳輸途徑示意圖[21]。

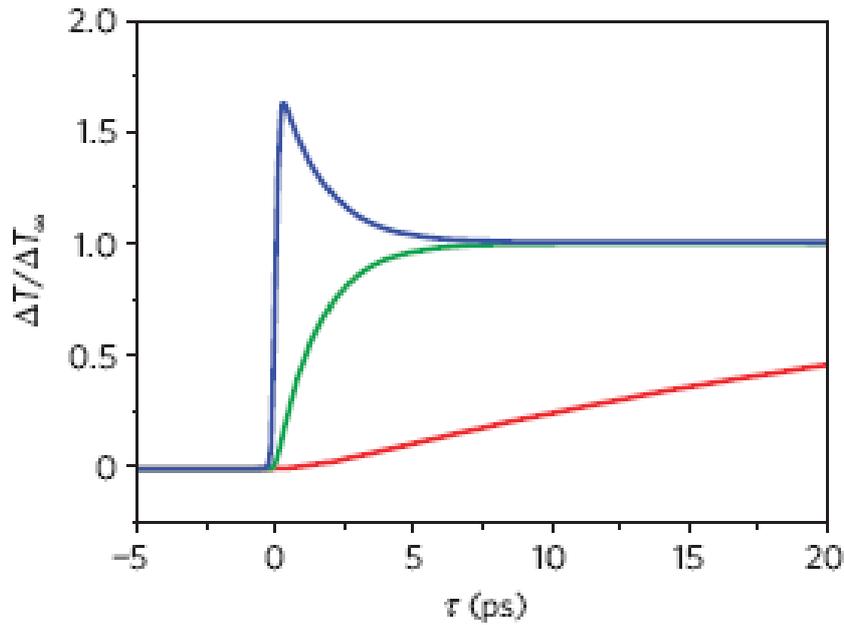


圖 4-2 (b) 激發後的溫度變化圖(藍/綠/紅各代表電子/晶格/自旋溫度)[21]。

由三溫模型的理論將量測出來的各溫度的  $\Delta R/R$  曲線根據理論使用相對應的數學配適(fitting)，分析出組成  $\Delta R/R$  曲線變化的各個分量，並討論各個分量隨溫度變化的情形。以下是我們使用的配適公式：

$$\frac{\Delta R}{R} = A_0 + A_f \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) + A_s \times \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{up}}\right)\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad \text{Eq. 4-2}$$

以下對所選取配適的各分量進行解釋：

### 1. 電子和晶格的弛緩行為：

此部份使用的配適函數是  $A_f \times \exp(-t/\tau_f)$ ，對應的是電子將能量傳遞給晶格的弛緩行為。 $\tau_f$  的時間尺度在 sub-ps 到數個 ps 之間。我們

稱之為快速弛緩部份(Fast relaxation component)

## 2.晶格和自旋或環境的弛緩行為：

此部分使用的配適函數是  $A_s \times \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{up}}\right)\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right)$ ，對應的是晶格傳遞給自旋的弛緩行為。 $\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{up}}\right)\right)$  這部份對應的是晶格接收電子能量的行為。之後  $\exp(-t/\tau_s)$  分成兩種可能。在反鐵磁溫度以上( $T_N$ 以上)，由於自旋並沒有有序排列，因此晶格無法將能量傳遞給自旋，僅僅只是經由晶格傳遞給非激發區域的晶格。而在 $T_N$ 以下的溫度，自旋有序的情形下，晶格會將能量傳給自旋，之後再將能量傳給環境。

而配適中  $A_0$  為一遲緩時間很長的熱效應項，所對應最後將熱量傳給非激發區域的變化。在配適並無阻尼震盪項是因為在圖形中震盪長度過長並且無明顯弛緩現象。因為鐵酸鈹對波長為 800 nm 的光穿透深度達 10  $\mu\text{m}$ [22]，造成震盪時間一直到 300 ps 仍然存在，以配適的方式誤差會很大，因此後來使用傅利葉轉換的方式去得到振盪頻率及大小。

圖 4-3、4-4、4-5 分別為 50 K、300 K、660 K 的  $\Delta R/R$  曲線以及相對應的各個配適部分圖形。

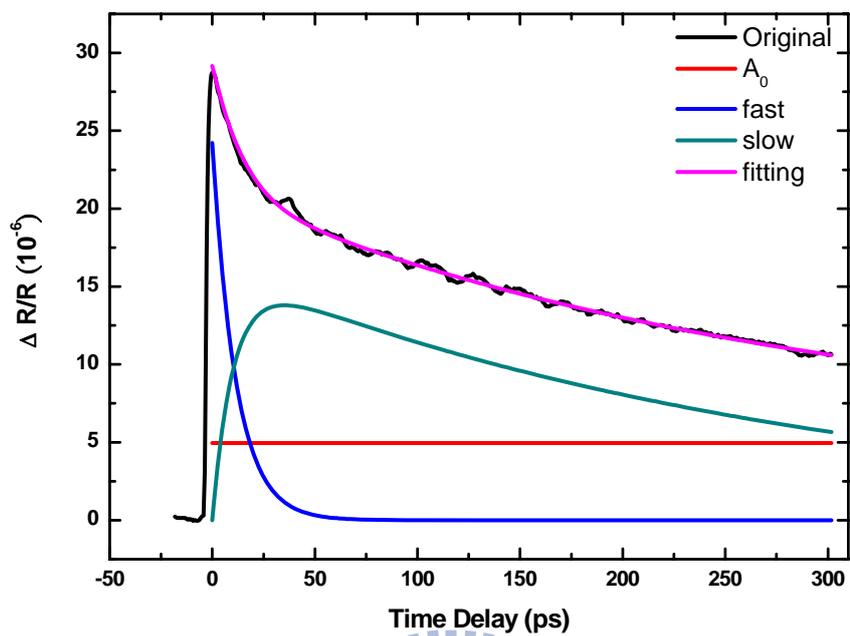


圖 4-3 鐵酸鈾薄膜溫度為 50 K 的  $\Delta R/R$  曲線。

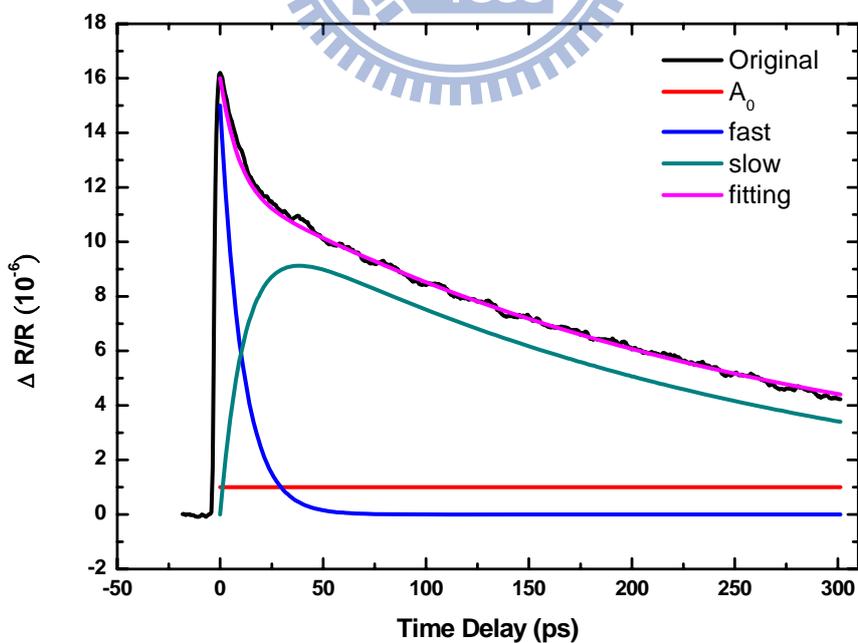


圖 4-4 鐵酸鈾薄膜溫度為 290 K 的  $\Delta R/R$  曲線。

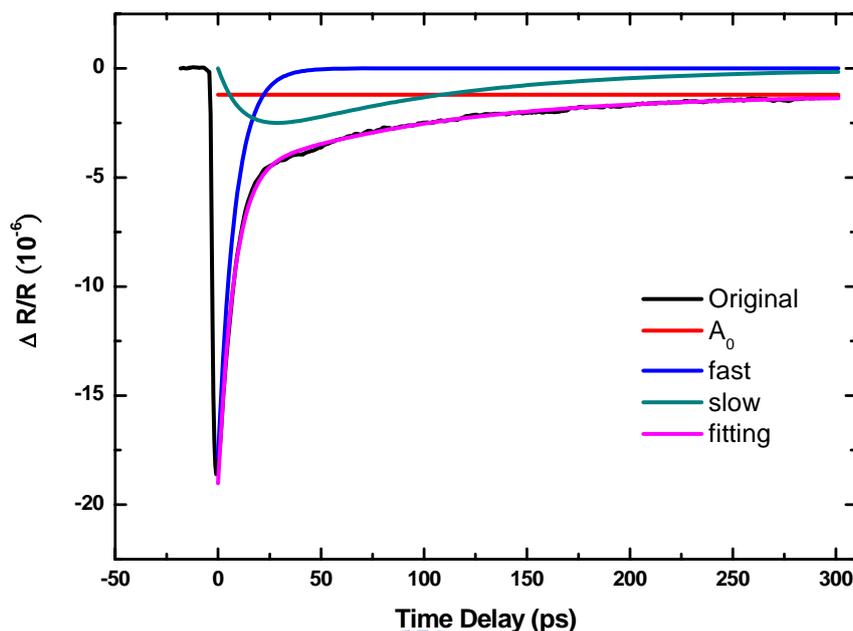


圖 4-5 鐵酸鈇薄膜溫度為 660 K 的  $\Delta R/R$  曲線。

### 4-3 實驗結果與討論

由於在此實驗中所使用的激發光與探測光的波長不同，因此將先簡述此兩波長的光在樣品中所對應的能階，再運用能階解釋圖形配適的結果。

M. O. Ramirez 研究群量測鐵酸鈇的吸收光譜，並運用配適的方式藉此得到鐵酸鈇能階分布的圖形[23]，如圖 4-6 中所示，圖形中表示模式為考慮電子的自旋及軌道效應所造成的能階分裂的結果。而圖 4-7 用第一原理計算出的能態密度圖形[24]。由圖中可以知道探測光

(800 nm, 1.55 eV)所對應的能階大約為 1.5 eV，而激發光(400 nm, 3.1 eV)所對應的能階是以 3.2 eV 為主。

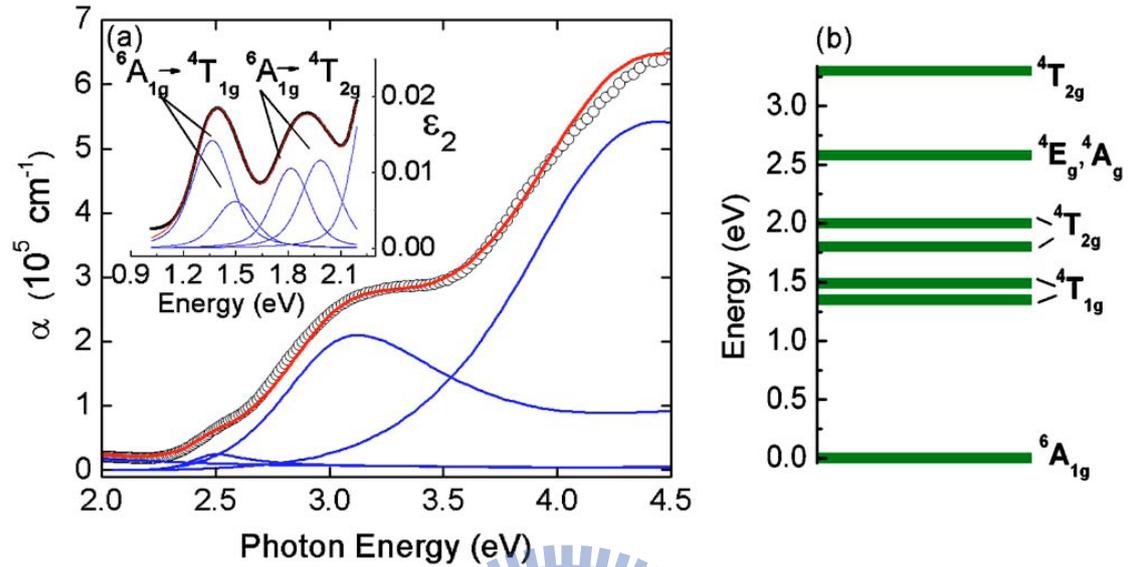


圖 4-6 (a) 100 nm 厚的鐵酸鈾的吸收光譜(300 K)圖形進行數學配適的圖形，圖形中白點為原始數據、藍線為配適分量，紅線為總和，其中插入圖為厚度 67  $\mu\text{m}$  的單晶所量得的圖形。

(b) 由(a)的配試所得到之能階圖[23]。

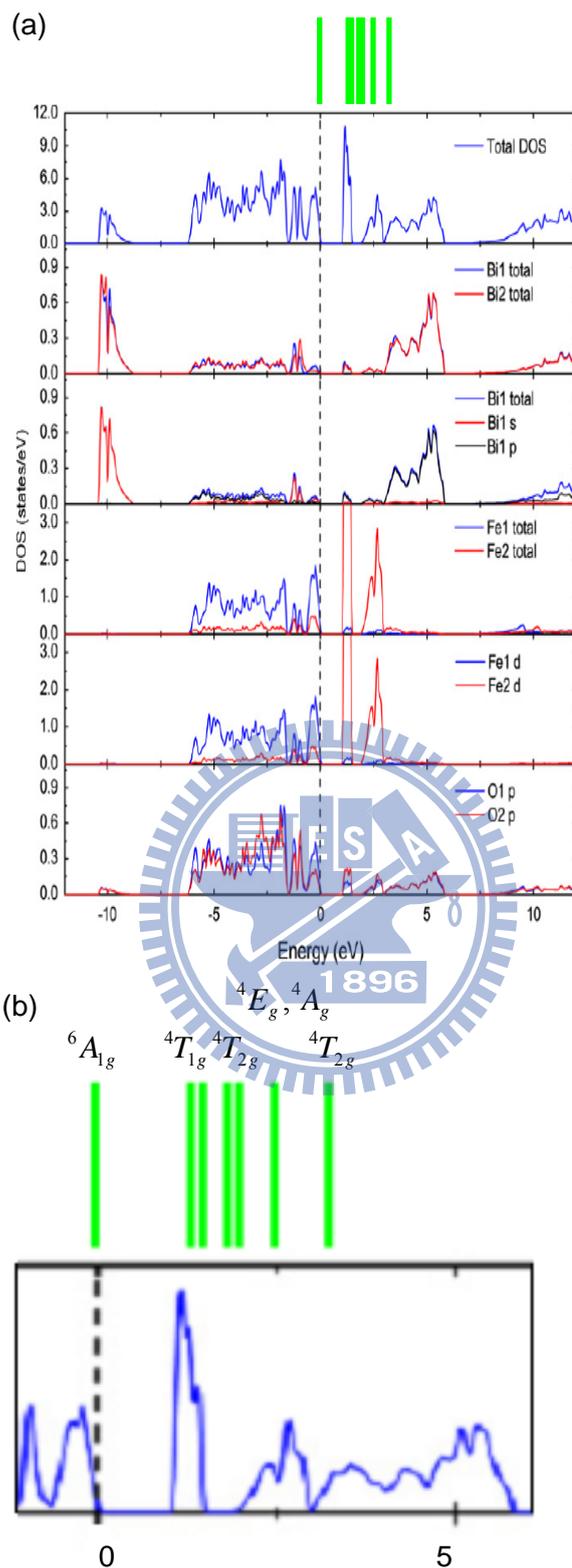


圖 4-7 (a) 用第一原理計算出的鐵酸鉍能態密度圖形[24]。

(b) 將圖形部分放大並加上圖 4-6 圖形。

由理論計算可得知能階大小為 3.2 eV 的電子躍遷，為電子由 ${}^6A_{1g}$ 到 ${}^4T_{2g}((t_{2g})^3(e_g)^2)$ 的是氧離子( $O^{2-}$ )的p軌域躍遷到鐵離子( $Fe^{3+}$ )的d軌域 [24]。而 ${}^6A_{1g}$ 到 ${}^4T_{1g}((t_{2g})^4(e_g))$ 及 ${}^4T_{2g}((t_{2g})^4(e_g))$ 為鐵離子( $Fe^{3+}$ )的d軌域間的躍遷，因鐵離子d軌域此時為半填滿狀況，d軌域間的躍遷需改變電子的自旋，因此這個躍遷正常而言是無法產生的，但是只要有可令電子自旋改變的條件如旋光將可令此躍遷成立，也因此在此能階的光吸收率較低。

因此由此能階躍遷的圖形，在激發探測實驗中電子躍遷最簡化的模型為探測光一直將 ${}^6A_{1g}$ 的電子激發，但是當時間零點時激發光照射樣品時，將 ${}^6A_{1g}$ 的電子激發到 ${}^4T_{2g}((t_{2g})^3(e_g)^2)$ 造成 ${}^6A_{1g}$ 的電子減少，因此探測光的吸收率改變，也因此造成反射率有所改變。當時間零點後激發光消失，電子因弛緩行為回到基態，此時探測光的反射率也將逐漸回復。

### 4-3-1 快弛緩振幅及弛緩時間的分析

經由配適所得到的結果中，討論快弛緩的振幅行為。圖 4-8 為快弛緩振幅對溫度的變化，圖 4-9 為快弛緩的弛緩時間對溫度的變化。

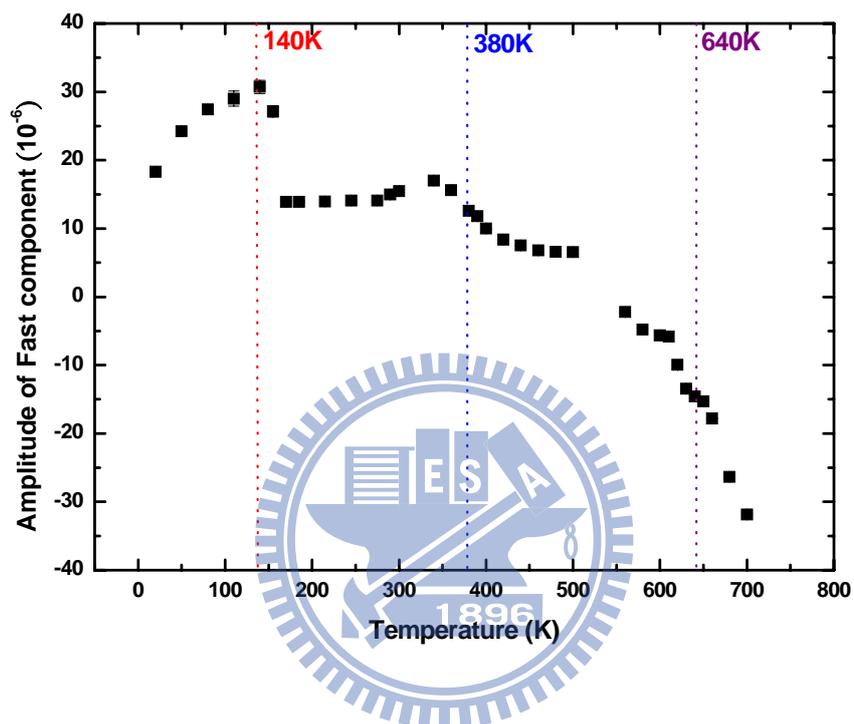


圖 4-8 鐵酸鈹(001)薄膜快弛緩振幅對溫度的變化。

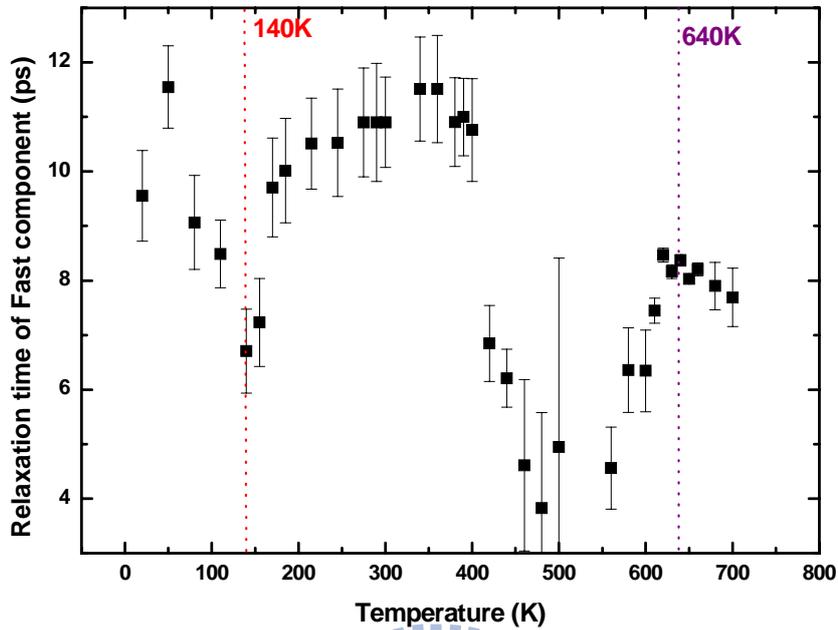


圖 4-9 鐵酸鈇(001)薄膜快弛緩的弛緩時間對溫度的變化。

由上面鐵酸鈇快弛緩振幅對溫度的變化圖形中，可以發現到圖形的變化可簡單分為幾個階段，首先由 20 K 到 140 K 為漸漸上升，到達 140 K 時達到最大，之後快速下降到 170 K 時停止，後緩慢上升到 340 K 時為最大再漸下降，在 500 K 附近圖形反轉後漸增，在反鐵磁溫度左右增加漸緩，過完反鐵磁溫度後又快速增加。而由鐵酸鈇快弛緩的弛緩時間對溫度的變化圖形中，在此圖形中主要變化點為在 140 K 有一個最低點存在，後上升並不太有變化，在 400 K 附近快速下降之後一直下降，在過了訊號反轉點後上升到達 640 K 附近後轉變為緩慢下降。

D. S. Rana 的研究團隊有進行過以超快雷射機發鐵酸鈹藉此產生 THz 的實驗[8]。在實驗中藉由 400 nm 的超快雷射打在樣品上時將大量的電子激發，令鐵酸鈹產生去極化現象以及大量的光電流藉此產生 THz。在過程中去極化的成因為由於電子和晶格的交互作用令晶格加熱，造成原來鐵酸鈹中偏移平衡位置的粒子因加熱得以回到原本的中心平衡位置。而此平衡位置偏移是鐵酸鈹中產生自發極化的成因，因此在此過程中極化將被消除直到激發的影響消失。因此在激發探測實驗中，材料如同產生 THz 時一樣產生了去極化的現象，如圖 4-10(a) 所示。而此現象由於是電子和晶格間的交互作用，剛好符合三溫模型中對快弛緩的定義，因此認為快弛緩和去極化有關，但是由於此研究團隊並未對變溫進行探討，因此只能猜測而已。

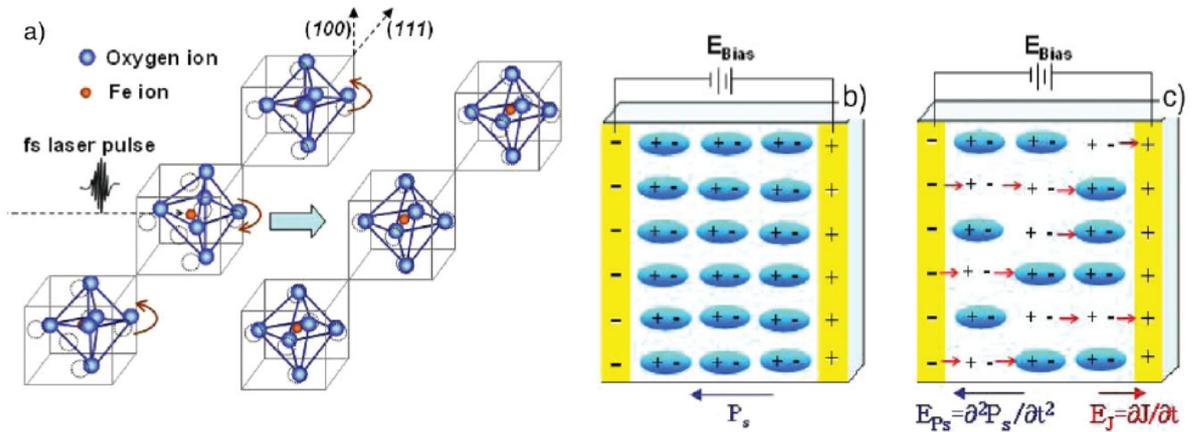


圖 4-10 (a) 藉由 400 nm 的超快雷射打在樣品上令晶格加熱，造成原來鐵酸鈇中偏移平衡位置的粒子得以回到原本的平衡位置。

(b) 當未有雷射打在鐵酸鈇上時，因外加電場電偶極排列的圖形。

(c) 當有雷射打在鐵酸鈇上時，因晶格加熱令自發極化消失，造成電偶極產生解離，因此產生去極化的現象。

而快弛緩振幅中關於 140 K 的變化，有研究團隊在此溫度點以 Raman 光譜進行量測，發現到在此溫度時，有屬於磁振子(magnon)的峰在此溫度有一個強度面積積分最大值，因此認為此時有自旋再排列的現象，如圖 4-11[25]。

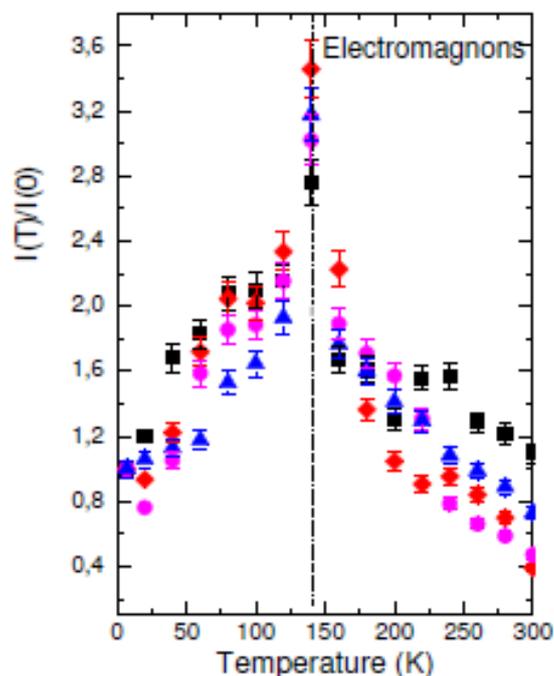


圖 4-11 鐵酸鈦的 Raman 光譜中磁振子的其中四個不同能量峰的強度面積積分對溫度的關係圖[25]。

X. S. Xu 的研究團隊對於正常情況下禁止吸收的能階進行外加磁場的量測，發現到吸收值會改變，並且在 150 K 有發現一個吸收最小值的存在，因此認為這些吸收能階會受到磁振子的影響 [26]。因此在 140 K 會有快弛緩振幅最高值和弛緩時間最小值可能是因為此時因自旋再排列影響，造成探測光吸收率下降對反射率造成影響，因此當激發光照射時得到的反射率變化。而由於鐵酸鈦中極化方向和自旋方向彼此間為互相垂直，因此當自旋再排列時將會對極化有所影響，造成在此溫度弛緩時間有一最低點。

而關於溫度為 340 K 到 380 K 在此範圍內主要探討的研究團隊並

不多，主要是在此範圍內發現主要能隙的位移有較平緩的現象，如圖 4-12[27]。

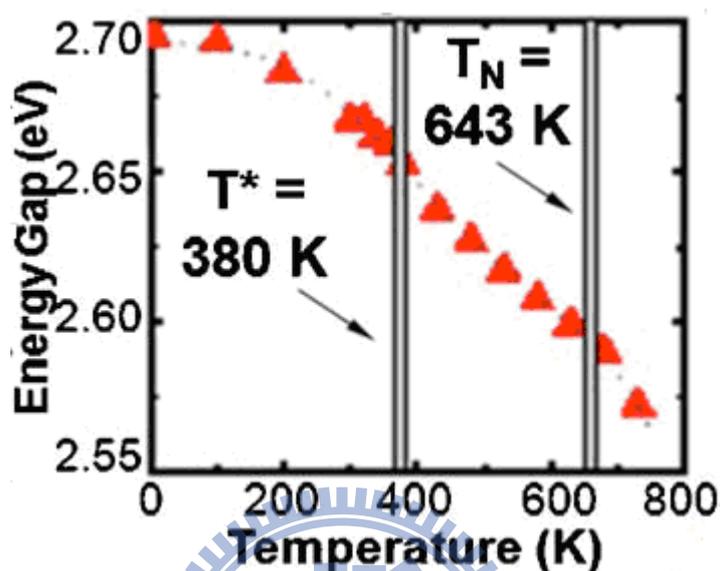


圖 4-12 鐵酸鈦的主要能隙隨溫度的變化圖[27]。

因此這範圍的變化目前較無法解釋，目前只可以推測有可能是因為信號反轉的影響所造成的。而在弛緩時間在 400 K 時快速下降可能也是由於訊號反轉造成訊號下降的影響所造成。

快弛緩振幅的信號反轉點的溫度大約是在 500 K 到 530 K 之間，在此範圍內主要能隙和 300 K 時的差異約為 0.05 eV，假設全部能階移動相同的值，探測光並無跨過其他能階，因此關於此變化可能需要以不同波長的光來確定，現階段無法判斷。

而在反鐵磁相變溫度前，快弛緩振幅變化較為平緩，在反鐵磁相

變溫度後快速改變，此變化可能是因為靠近能階並且同時有反鐵磁相變造成磁性的有序消失才會有多重轉折的產生。而遲緩時間變化則是在此溫度附近有一個相對最大值存在，在反鐵磁相變溫度下快速下降可能是因為磁有序性和靠近能階的影響所造成的。

#### 4-3-2 慢弛緩振幅及弛緩時間的分析

經由配適所得到的結果中，討論慢弛緩的振幅及弛緩時間的行為。圖 4-13 為慢弛緩振幅對溫度的變化。圖 4-14 為慢弛緩的弛緩時間對溫度的變化。

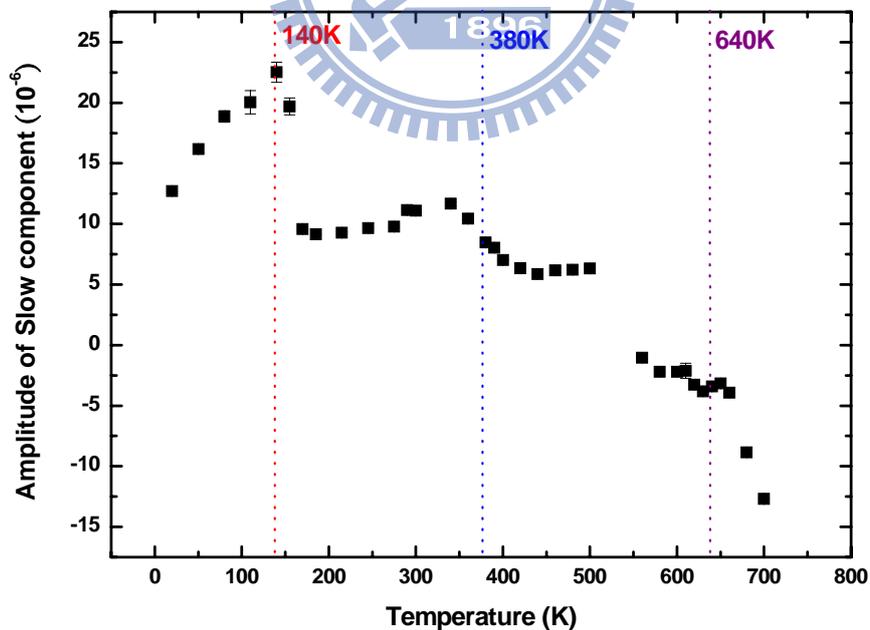


圖 4-13 鐵酸鈹(001)薄膜慢弛緩振幅對溫度的變化。

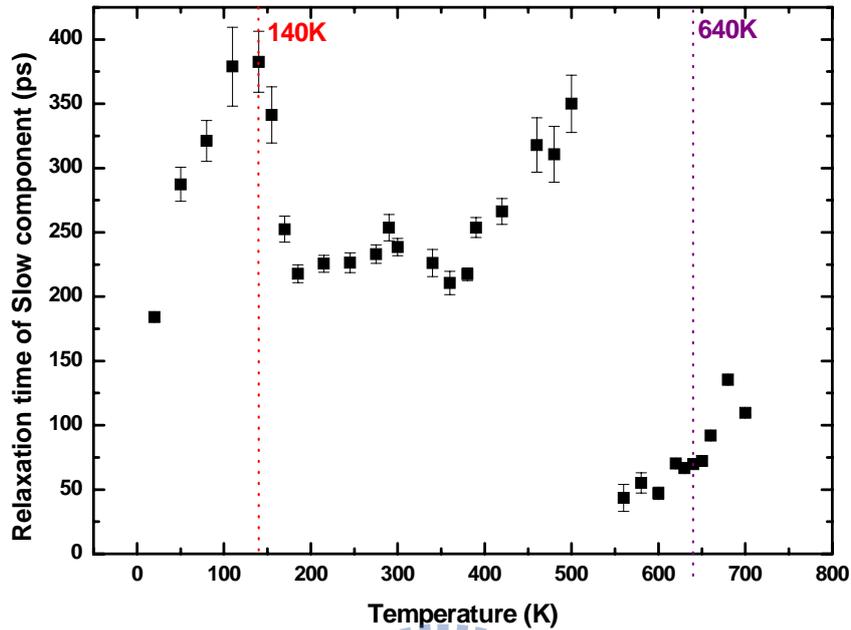


圖 4-14 鐵酸鈦(001)薄膜慢弛緩的弛緩時間對溫度的變化。

由圖 4-13 中可以發現慢弛緩振幅的變化趨勢大致上和快弛緩振幅相同較不同的在 500 K 到 640 K 的範圍，相同處為在 140 K 時有最高點，之後快速下降到 170 K 後停止，後慢振幅大小緩慢增加到 340 K 時為最大再逐漸減少然後訊號反轉，以及在 640 K 振幅增加漸緩但在之後快速增加，不同處在於在 640 K 前振幅就為平緩增加，因此 640 K 附近的轉折很明顯。而弛緩時間在低溫的變化和振幅相似，同樣是在 140 K 有一個最大值存在，但訊號轉折點附近有一個不連續的部分可能是因為在轉折點附近訊號變小所造成的。在轉折點後緩慢上升到達 640 K 附近變為較平緩，溫度過 640 K 後快速上升。

慢弛緩在三溫模型中所對應的是自旋得到由晶格而來的能量以

及自旋恢復常態的行為，因此慢弛緩振幅變化應與自旋有關。由圖 4-13 和圖 4-14 中可發現自旋重新列以及反鐵磁相轉變都可以由圖形中觀測到。640 K 附近的轉折應該是應為自旋有序消失所造成的。

### 4-3-3 阻尼震盪分析

經由傅利葉轉換可以得到數據中阻尼震盪的頻率以及振幅對溫度的變化，圖形如下

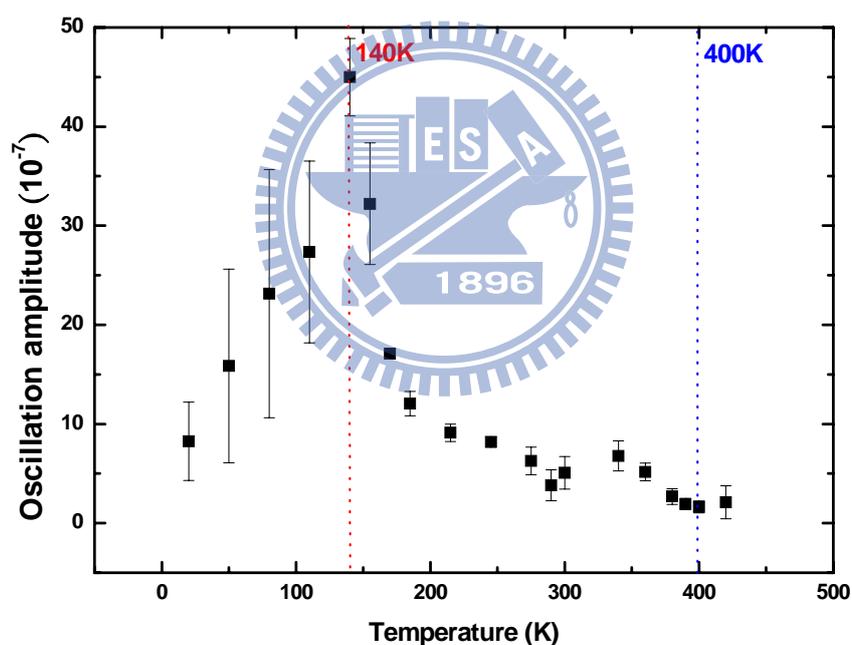


圖 4-15 鐵酸鈦(001)薄膜阻尼震盪的振幅對溫度的關係圖。

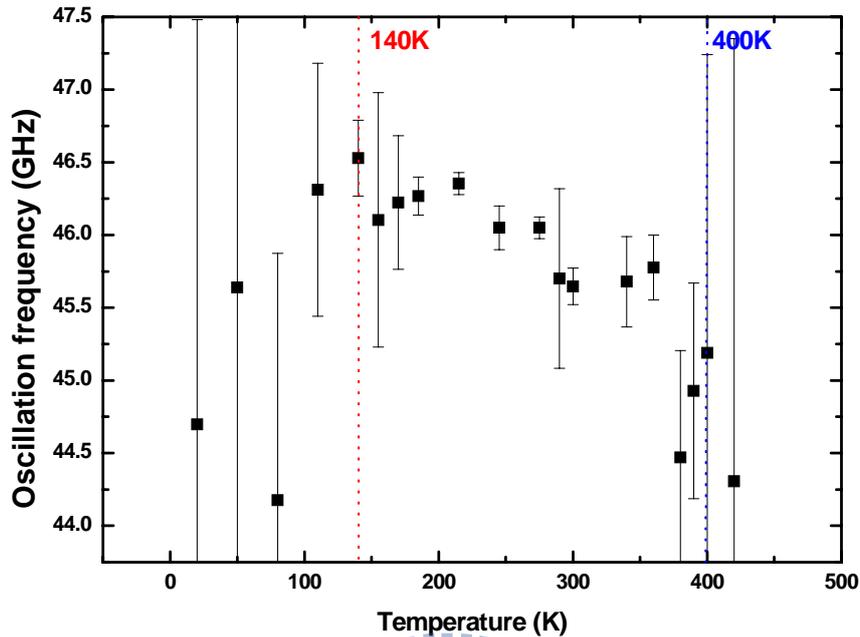


圖 4-16 鐵酸鈇(001)薄膜阻尼震盪的頻率對溫度的關係圖。

由圖 4-15 及圖 4-16 中可以觀察到，振幅和頻率變化的峰值都在 140 K，並且由振幅和頻率可以得到大約在溫度 400 K 左右震盪消失，因此在圖 4-15 中可看到誤差值大幅增加，而此振幅為形變脈衝理論中的同調聲子，但在此不討論探討的實驗過程僅簡述結果。

由於震盪在 400 K 左右消失，並且再降溫後震盪並不會復原，如圖 4-16，因此首先需先確定薄膜結構是否因加熱而改變，因此將鐵酸鈇薄膜做 X 光繞射已確定薄膜結構，如圖 4-17 所示。由圖 4-17 中可以得知結構並沒有改變，而多出的峰為 STO 的 X 光繞射  $K\beta$  訊號。

因此對升溫後的震盪消失的可能原因有兩種猜測，其一為氧空缺的產生，造形成變脈衝在鐵酸鈇內不易傳遞，因此震盪消失。其二為

因加熱令薄膜表面平整度變差，令形變脈衝較不易傳遞到膜內。

有研究團隊提出氧空缺對於鐵酸鈹的電性有很大的影響[28]，如漏電流，因此將加熱後的鐵酸鈹薄膜進行控氧，藉此觀測是否可以藉由控氧令震盪從新出現。所使用的條件為溫度 500 °C，氧壓 800 torr，時間 72 小時。經控氧後的激發探測和 X 光繞射圖形，如圖 4-17 以及圖 4-18 所示。

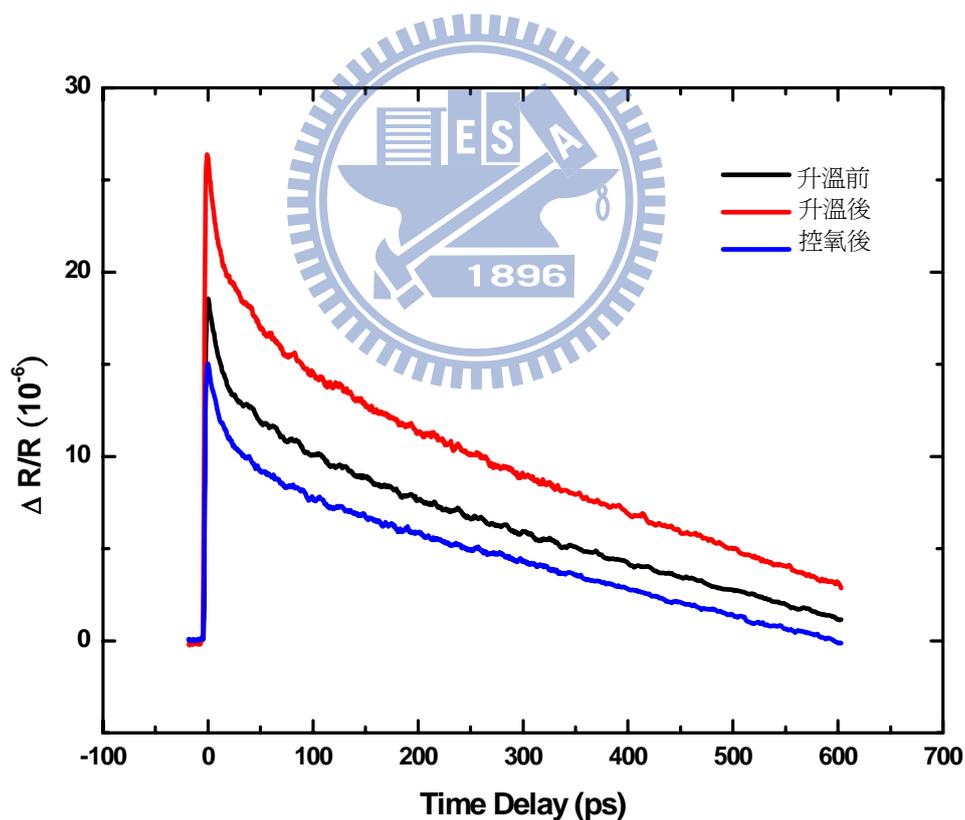


圖 4-17 鐵酸鈹(001)薄膜升溫前、升溫後以及控氧後的激發探測圖形。

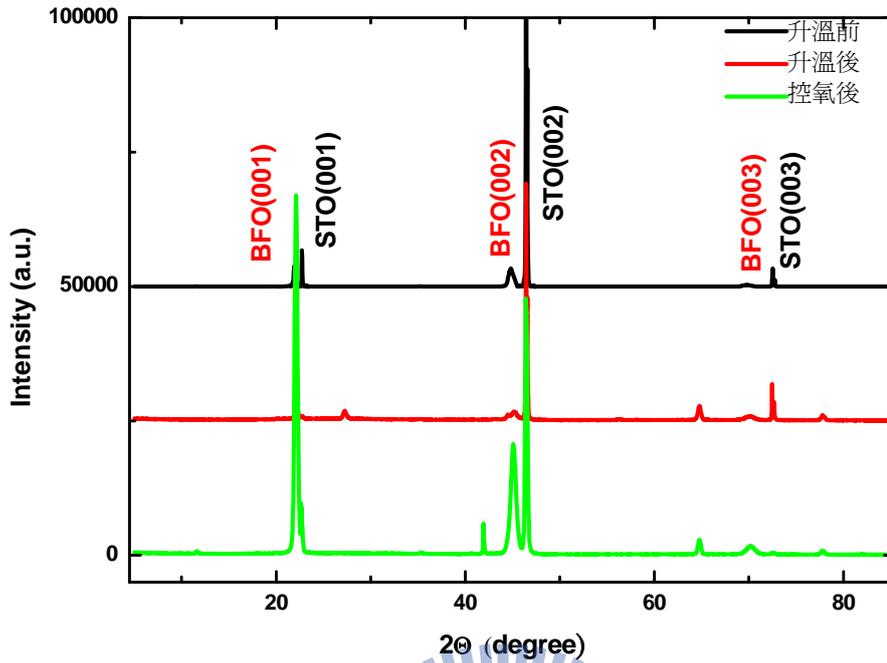
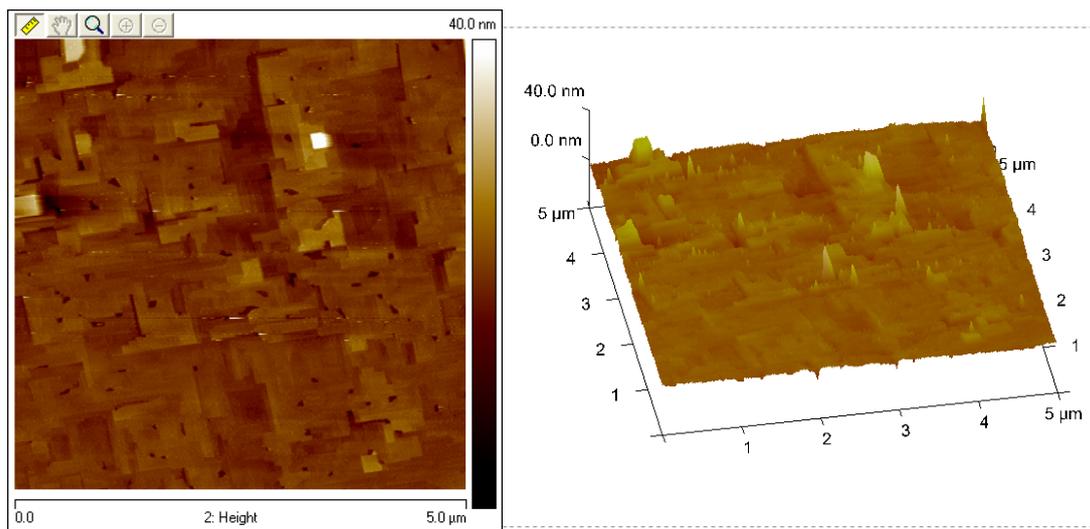


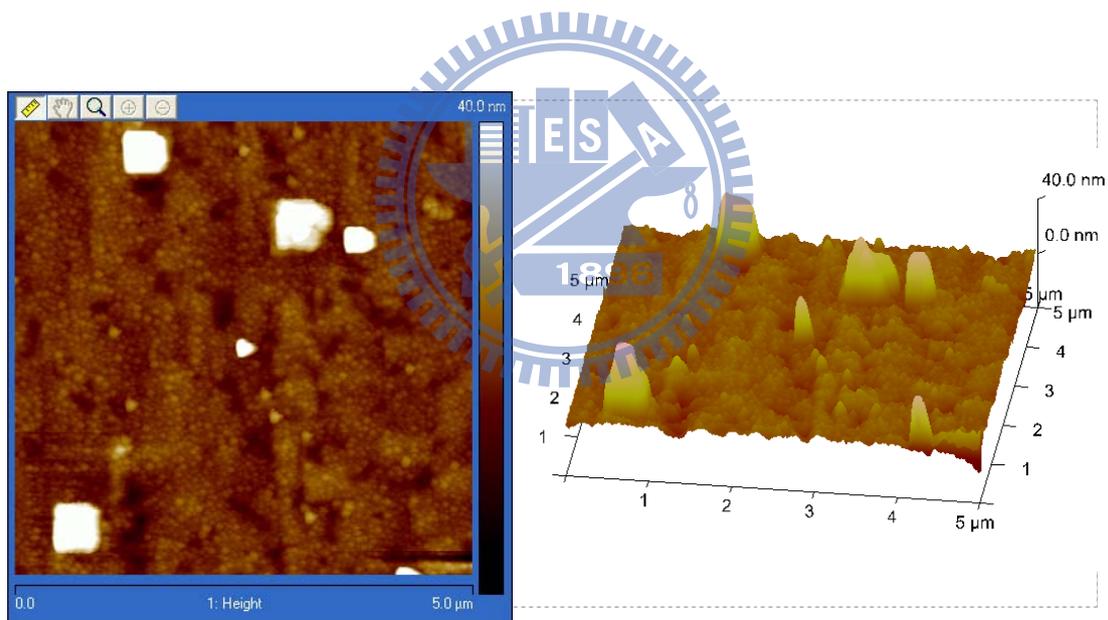
圖 4-18 鐵酸鈹(001)薄膜加熱前、加熱後以及控氧後的 X 光繞射圖形。

激發探測光譜中震盪並無復原，此外薄膜結構亦沒有太大的變化。因此將薄膜去量測原子力顯微鏡觀測薄膜表面變化，如以下圖 4-19、圖 4-20 及圖 4-21 所示。由原子力顯微鏡可以得知在加熱過後表面平整度的確有變差，而在控氧後可能在高溫過久，因此表面平整度比控氧前更差。因此現階段將此震盪的消失原因歸於表面平整度變差令形變脈衝傳遞較不易所造成的。



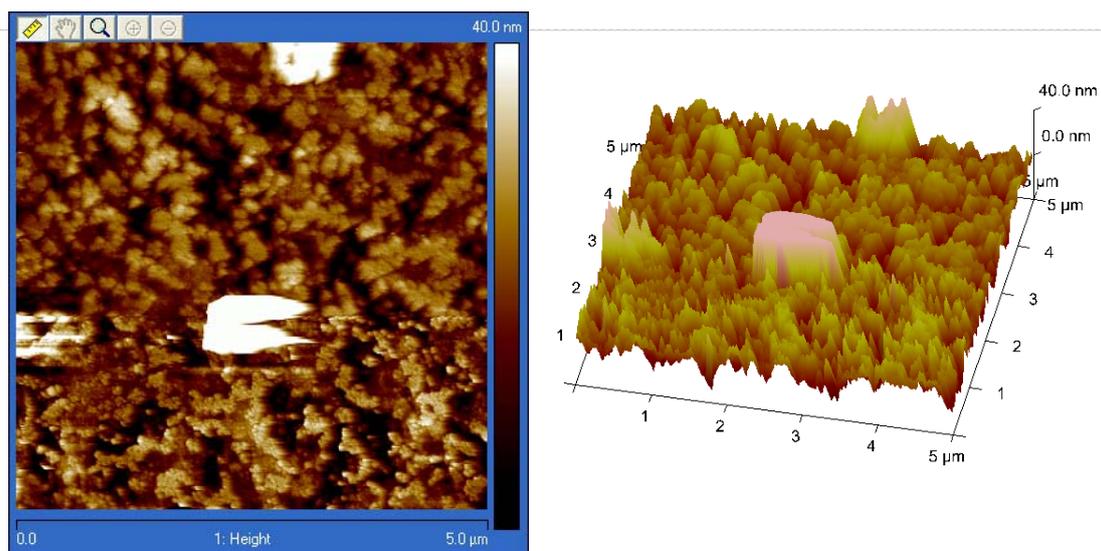
RMS 1.08 nm

圖 4-19 升溫前的鐵酸鈇(001)薄膜原子力顯微鏡的圖形。



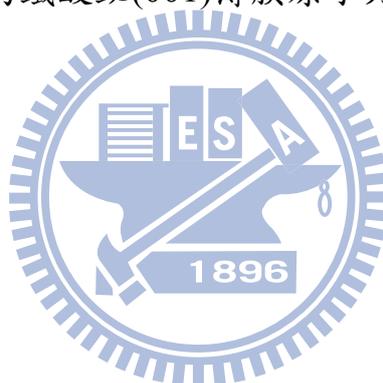
RMS 1.93 nm

圖 4-20 升溫後的鐵酸鈇(001)薄膜原子力顯微鏡的圖形。



RMS 5.85 nm

圖 4-21 控氧後的鐵酸鈾(001)薄膜原子力顯微鏡的圖形。



## 第五章 總結與未來工作

### 5-1 總結

經由以上實驗並且總和以上的章節，成功藉由超快激發探測實驗量測鐵酸鈹薄膜並且量得光譜圖形，並且透過分析光譜圖形組成，了解部份可能的機制，以下將就前面結果與討論的部份做總結：

1. 由超快光譜中可以觀測到鐵酸鈹的相轉變變化，並且由光譜圖形中可以觀測到禁止吸收能隙的變化。
2. 藉由分析快弛緩振幅與慢弛緩振幅可以發現和相轉變溫度有所對應，其中電子的弛緩行為可對應自旋的變化代表鐵酸鈹的磁性與電性間可互相影響。而由 D. S. Rana 的實驗結果我們推測快弛緩的部分應該和超快去極化有關。1896
3. 藉由分析震盪並對升溫前後以及控氧後的鐵酸鈹薄膜進行基本量測，如 X 光繞射與原子力顯微鏡，可以得知在測量過程中加熱對薄膜主要影響為表面平整度變差，因而造成激發探測光譜圖形中震盪消失。

## 5-2 未來工作

1. 對於自旋再排列溫度的變化可用時間解析磁光柯爾系統來得到更多的訊息，並且可以藉由外加磁場來探測探測光能階的變化，以確定此能階是否和磁振子有關以及鐵酸鋇的磁特性變化。
2. 對於能階隨溫度位移的變化可利用不同波長的探測光進行確定，目前已在架設以 400nm 的光為激發光，但以白光為探測光的激發探測系統，藉由此系統可以得到更多對躍遷能階的模式資訊。
3. 由於 D. S. Rana 的實驗中並未進行變溫的 THz 產生，因此為了確定快弛緩的變化與去極化有關可進行變溫的 THz 產生實驗，以確定兩者間的關係。
4. 關於鐵酸鋇加熱後的震盪消失，可以以較低溫較長時間控氧來確定此變化與氧空缺無關，而是和表面平整度有關的變化。

## 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. D. Averitt and A. J. Taylor, J. Phys.: Condens. Matter **14**, R1357 (2002).
- [6] 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).
- [7] 物理雙月刊，第三十一卷五期 (2009).
- [8] D. S. Rana et al., Advanced Material **21**, 2881 (2009).
- [9] D. J. Griffiths, “*Introduction to Electrodynamics 3<sup>rd</sup> ed*”, p160-180 (1999).
- [10] C. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics 8<sup>th</sup> ed*” (2005).
- [11] Ferraris, Giovanni, “*Crystallography of Modular Material*” (2008).
- [12] Y. H. Chu, “*Nanoscale Characterization of Bismuth Ferrite Films by Scanning Probe Microscopy*” 清華大學材料科學工程學系碩

- 士論文 (2005).
- [13] N. A. Spaldin, “*MAGNETIC MATERIALS Fundamentals and device applications*” (2007).
- [14] R. Eisberg, R. Resnick, “*Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particals 2<sup>nd</sup> ed*” (1985).
- [15] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, and R. Ramesh et al., *Science*. **299**, 1719 (2003).
- [16] Y. H. Chu, et al., *Mater. Today*. **10**, 16 (2007).
- [17] C. Ederer, and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **71**, 060401 (2005).
- [18] G. A. Smolenskii, et al., *Sov. Phys. Solid State* **2**, 2651 (1961).
- [19] P. Fischer, et al., *Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 1931 (1980).
- [20] 羅志偉, “以極化飛秒光譜研究鈮鈹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).
- [21] G. M. Muller, J. Walowski, M. Djordjevic, *Nature Material* **8**, 56 - 61 (2009).
- [22] D. Talbayev, S. Lee, S. W. Cheong, and A. J. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 212906 (2008).
- [23] M. O. Ramirez, A. Kumar, S. A. Denev, et al., *Phys. Rev. B* **79**, 224106 (2009).
- [24] H. Wang et al., *Solid State Communications* **149**, 641-644 (2009).
- [25] .M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Lebeugle, D. Colson, *condmat arXiv:0712.3044* (18 December 2007).

- [26] X. S. Xu, T. V. Brinzari, S. Lee, Y. H. Chu, et al. Phys. Rev. B **79**, 134425 (2009).
- [27] S. R. Basu, L. W. Martin, Y. H. Chu, et al. Appl. Phys. Lett. **92**, 0910905 (2008).
- [28] H. Yang, Y. Q. Wang, H. Wang, et al., Appl. Phys. Lett. **96**, 012909 (2010).

