

國立交通大學
電子物理系
碩士論文

利用飛秒光譜量測 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜中的
相干極化子及超快動力行為之研究

Correlated Polaron and Ultrafast Dynamics of
 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ Thin Films Probed by Femtosecond
Spectroscopy

研究生：吳宣毅
指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十八年七月

利用飛秒光譜量測 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜中的相干極化子及超快動力行為之研究

研究生： 吳宣毅

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，我們利用脈衝雷射蒸鍍法製備了 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜，並利用超快激發探測實驗量測不同溫度下的瞬時反射率變化 $\Delta R/R$ 隨著延遲時間變化的情形。我們觀察皮秒快速弛緩行為的振幅隨著溫度變化的情形，在電荷有序溫度 T_{CO} 以上，發現振幅和相干極化子的數目隨溫度的變化有類似的趨勢，和之前 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的情形相符；而在 T_{CO} 以下的趨勢，在 K. Miyasaka 團隊的 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的研究結果中發現振幅和電荷有序的超晶格強度變化相符，而我們的結果也是有此趨勢。整體趨勢來說，快速弛緩行為都和相干極化子的數目隨溫度變化相同，因此證實快速弛緩行為對應的仍是相干極化子的動力行為。我們也分析快速弛緩時間隨溫度的變化，其對應的是電荷有序機制的強弱。在鐵磁有序溫度 T_{C} 以上，並沒有隨

著溫度明顯變化的趨勢；到了 T_C 以下，電荷有序機制受到鐵磁相的壓迫而變弱，因此回復時間(弛緩時間)變長。

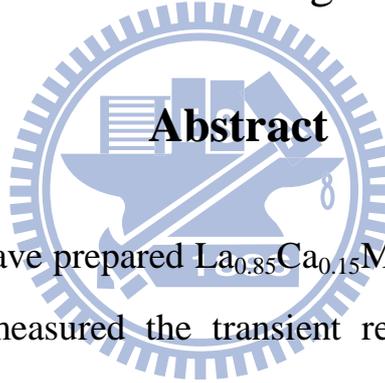


Correlated Polaron and Ultrafast Dynamics of $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ Thin Films Probed by Femtosecond Spectroscopy

Student : Hsuan-I Wu

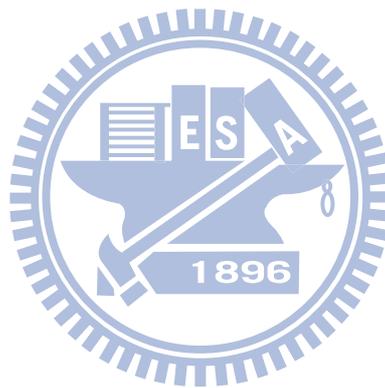
Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University



In this thesis, we have prepared $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ thin films by pulsed laser deposition, and have measured the transient reflectivity change $\Delta R/R$ as a function of a pump-probe delay at various temperatures. We analyze the amplitude of picosecond fast relaxation behavior at various temperatures. Above the charge ordering temperature T_{CO} , we observe the similar temperature dependence between the amplitude of the fast component and the correlated polaron population. This result is consistent with that of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ case, which we reported previously. Below T_{CO} , the temperature dependence of the amplitude are similar to that of the charge ordering superlattice peak intensity, which is consistent with the results of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ reported by K. Miyasaka et al. In addition, we analyze the relaxation time of the fast component, which corresponds to the strength of charge ordering. Above T_{C} , the relaxation time is

weakly temperature dependent. On the other hand, below T_C , the charge ordering mechanism are suppressed by the prevailing of ferromagnetism, so the recovery time (relaxation time) is slow. Below T_{CO} , the charge ordering mechanism is stronger, so the recovery time becomes faster.



誌謝

時間總是倏忽即逝，一眨眼的時間，已經從碩士新生變成畢業生了。想起剛進來時的期待與不安，經過老師和學長姐的教導，慢慢學習實驗以及各種知識，做人做事的態度，現在回想起來，自己兩年的碩士生涯過得很實在。

需要感謝的人很多，首先要感謝的是吳光雄老師在這兩年期間的耐心教導，帶領我進入這個實驗室並且給予我非常多的協助，真的很感謝老師。還要感謝羅志偉老師，不管是超快實驗或者是數學 fitting，羅老師都給予我非常清楚的說明，讓我獲益良多。溫增明老師是我相當敬佩的老師，物理直覺好而且知識又廣泛。還有感謝林俊源老師和莊振益老師，莊振益老師還幫我撥了畢業生的帽穗，真的是很感動。

要感謝的還有學長姐和實驗室的所有人。首先感謝裕仁學長教我鍍膜方面和超快光學的知識；然後感謝宗祐學長教我量SQUID和XRD，還有有趣的board game；和許邵瑛學姐一起量OPOP的日子現在還是記憶猶新；還要感謝熱心又有氣質的書瑩，聽到妳的笑聲總是能讓人心情好起來；和書楷四五年的室友就不用多說了，一起唸書打電動的日子仍然在腦中迴盪；做人非常義氣而且SQUID幫很大的佩茹和崇禎；講話聽起來很酸但是人很好的東哥；講話很A但是很拼很認真的小趴，我們實驗室新生代中流砥柱；還有雅卿、祐廣、耀宗、嘉

偉、柏全、昱廷，都謝謝你們大家。最需要感謝的，也是我兩年實驗室生涯裡最好的partner，游家權，能和你成為partner一起討論問題，一起解決問題，一起做任何事，是我兩年裡最大的慶幸，真的很謝謝你。

雖然只有短暫的兩年，受到的幫助多到數不清，最需要感謝的或許是上天。一段旅程的結束同時也是另一段旅程的起點，希望大家在接下來各自的旅程裡都能平安順遂。我吳宣毅，承蒙大家的幫助，再一次的感謝所有的人!感謝大家!



目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	V
目錄	VII
圖目錄	X
第一章 緒論	1
第二章 鑷鈣錳氧化物簡介	
2-1 龐磁阻錳氧化物晶體結構	4
2-2 龐磁阻錳氧化物電子結構	5
2-3 鑷鈣錳氧化物的相圖	7
2-4 雙重交換機制	8
2-5 極化子	10
2-6 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 特性介紹	13
第三章 薄膜製備與基本特性量測	
3-1 樣品晶格分析與基板選取	15
3-2 薄膜製備	16
3-2-1 薄膜製備流程	16
3-2-1 最佳鍍膜條件測試	18

3-3 薄膜基本特性量測	27
3-3-1 X 光繞射光譜	27
3-3-2 電阻對溫度量測	32
3-3-3 原子力顯微鏡	34
3-3-4 磁滯曲線量測	36
第四章 飛秒雷射激發－探測 (Pump-Probe)量測系統	
4-1 超快激發探測量測原理	38
4-2 激發探測量測系統	41
4-3 低溫系統	43
4-4 時間延遲零點與脈衝寬度	43
4-5 激發探測量測方法與步驟	45
第五章 實驗結果與討論	
5-1 激發探測實驗量測結果	48
5-2 實驗結果分析	50
5-3 實驗結果與討論	58
5-3-1 超快雷射激發	58
5-3-2 快速弛緩行為的振幅分析	59
5-3-3 快速弛緩時間分析	63
5-3-4 慢速弛緩時間分析	65

5-3-5 慢速弛緩行為的振幅分析	66
第六章 總結與未來工作	
6-1 總結	67
6-2 未來工作	68
參考文獻	69



圖目錄

圖 2-1	LaMnO ₃ 的鈣鈦礦結構示意圖	4
圖 2-2	LaMnO ₃ 的電子結構示意圖	6
圖 2-3	La _{1-x} Ca _x MnO ₃ 隨著摻雜 x 的相圖	7
圖 2-4(a)	雙重交換機制示意圖	9
圖 2-4(b)	雙重交換機制躍遷條件示意圖	9
圖 2-5	相干極化子數目隨著溫度變化圖	11
圖 2-6	相干極化子和非相干極化子數目隨著溫度變化示意圖	11
圖 2-7	相干極化子和電荷有序的關係圖	12
圖 2-8(a)	LC _{0.15} MO 之電阻率對溫度的量測	14
圖 2-8(b)	LC _{0.125} MO 之磁化率對溫度的量測	14
表 3-1	基板晶格常數表	15
圖 3-1	脈衝雷射蒸鍍系統示意圖	16
圖 3-2	La _{0.85} Ca _{0.15} MnO ₃ 的多晶塊材 M-T 的 ZFC 圖	19
圖 3-3(a)	鍍膜條件測試—鍍膜溫度	20
圖 3-3(b)	鍍膜條件測試—雷射功率	21
圖 3-3(c)	鍍膜條件測試—雷射頻率	22
圖 3-3(d)	鍍膜條件測試—氧氣壓力	23
圖 3-3(e)	鍍膜條件測試—脈衝次數	24

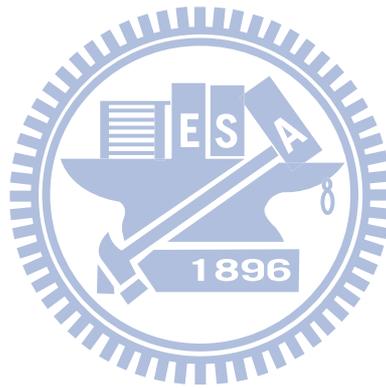
圖 3-3(f) 鍍膜條件測試—退火	25
圖 3-4 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 最佳條件的薄膜和多晶塊材的 M-T ZFC 圖	26
圖 3-5 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的 XRD 資料	28
圖 3-6 LCMO 薄膜長在 STO(001)的兩種長成情形	29
圖 3-7 (a) θ -2 θ scan 示意圖	30
圖 3-7 (b) ω -scan 示意圖	30
圖 3-8(a) $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜(004) 峰值的 θ -2 θ scan	31
圖 3-8(b) $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜(004)峰值的 ω -scan圖	31
圖 3-9 電阻四點量測系統	32
圖 3-10 電阻量測樣品接線示意圖	33
圖 3-11 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜的 R-T圖	34
圖 3-12(a) $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜的AFM各數據圖	35
圖 3-12(b) $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜的 AFM 表面形貌圖	35
圖 3-13 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 中各溫度的 M-H 曲線圖	36
圖 4-1 激發-探測實驗原理示意圖	38
圖 4-2 激發探測量測系統	41
圖 4-3 雷射脈衝寬度	45
圖 5-1 (a) $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜激發探測實驗 300K~120K 之結果	48
圖 5-1 (b) $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜激發探測實驗 105K~030K 之結果	49

圖 5-2(a) 熱能傳輸途徑示意圖	52
圖 5-2(b) 各部份溫度變化圖(電子/晶格/自旋)	52
圖 5-3(a) 溫度為 280 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 30 ps)	55
圖 5-3(b) 溫度為 280 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 200 ps)	55
圖 5-4(a) 溫度為 120 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 30 ps)	56
圖 5-4(b) 溫度為 120 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 200 ps)	56
圖 5-5(a) 溫度為 50 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 30 ps)	57
圖 5-5(b) 溫度為 50 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 200 ps)	57
圖 5-6 (a) 不同摻雜的 LCMO 對應能階激發的光學傳導率圖	58
圖 5-6 (b) 三種不同的能階激發過程示意圖	58
圖 5-7 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 快速弛緩行為的振幅	60
圖 5-8 $\text{LC}_{0.15}\text{MO}$ 及 $\text{LC}_{0.2}\text{MO}$ 之相干極化子對溫度變化圖	60
圖 5-9 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜快速弛緩振幅對溫度的變化及電阻對溫度的變化	61
圖 5-10 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 相干極化子數目對溫度的變化圖	61
圖 5-11 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的磁導律對溫度圖以及對應電荷有序排列的超晶格峰值強度對溫度圖	62
圖 5-12 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的超快激發探測實驗快速弛緩振幅	63
圖 5-13 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 快速弛緩行為的時間對溫度的變化圖	64

圖 5-14 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 快速弛緩行為的時間對溫度的變化圖 64

圖 5-15 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 慢速弛緩行為的時間對溫度的變化圖以及
磁化強度對溫度的變化圖 65

圖 5-16 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 慢速弛緩行為的振幅對溫度的變化圖 66



第一章 緒論

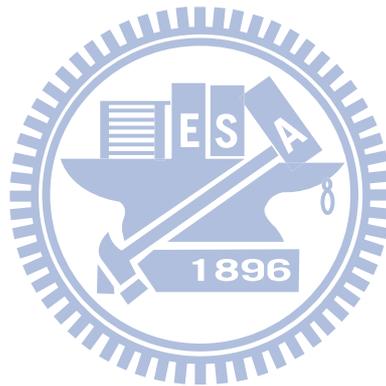
$R_{1-x}A_xMnO_3$ 是一個鈣鈦礦結構的材料，R 是三價的稀土族金屬 (rare earth)，A 是參雜去取代 R 的二價的鹼土族金屬，而 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 就是屬於這種材料。最早， $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 這樣的材料是以龐磁阻效應 (Colossal Magnetoresistance, CMR) 而受大家注目，指的是在特別的摻雜情況下，會有電阻隨外加磁場改變產生相當劇烈變化的情形。這種材料是屬於一種強關聯材料 (strong correlated material)，也就是這類材料之中的電子、聲子和電子自旋有相當複雜的關聯性。相較於研究 CMR 現象，了解強關聯電子系統複雜的電子、晶格及自旋的行為也同樣受到重視。

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 這樣的材料，以摻雜 $x=0.3$ 為例來說明這種材料的各種重要的現象。 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ，在約 260K 附近有一個順磁絕緣轉變成鐵磁金屬的相變。首先最早是由 Zener 所提出的雙重交換機制 (Double Exchange, DE)[1]。此機制解釋說在鐵磁態形成後，因為 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的電子自旋方向一致所以可以經由氧的 2p 軌域跳躍產生很好的電子傳輸特性，因此進入金屬態。1995 年 A.J.Millis et al 指出 DE 不能夠成功解釋 CMR 錳氧化物中的電阻率問題[2]，並提出了 Jahn-Teller distortion 的理論[3]。Jahn-Teller distortion 指的是因為材料的系統的不穩定，整個系統經由晶格的扭曲造成整個系統能量降低的

情形。此外這個晶格的扭曲造成電子受到侷限形成極化子(Polaron)，造成整個電子傳輸能力下降。但使用這個理論仍然和實驗不吻合，而後提出的第三個概念是相共存的概念[4]。錳氧化物的基態是由鐵磁金屬態和反鐵磁電荷有序絕緣態所構成，兩者都在材料裡出現，並且彼此是互相分離又彼此競爭，所以又稱為相分離(Phase Separation)。

本論文的主要是將觀點集中在極化子，特別是相干極化子(Correlated Polaron)，或稱為短程電荷有序的部份(Short Range charge ordering cluster)。在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中已有研究團隊發現相干極化子的數目和電阻率對溫度的變化有著相當程度的吻合[5]，顯示相干極化子的數目對於電子傳導特性的重大關聯。而在許邵瑛學姊的論文中利用超快激發探測實驗，發現在摻雜 $x=0.3$ 的激發探測實驗中的快速弛緩行為的振幅和相干極化子的數目有相當類似的分布[6]，因此推測這個快速弛緩行為對應的就是相干極化子的激發弛緩。本論文的主旨想要證實在 CMR 材料中，利用超快激發探測實驗，驗證在激發探測實驗中的快速弛緩行為的振幅和相干極化子的數目對溫度的變化是否相關，選擇的材料為 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ，摻雜濃度為 $x=0.3$ 附近的 $x=0.15$ ，以期能和學姊的論文做對照。除了快速弛緩行為，同時我們也將分析各個弛緩行為隨著溫度變化的情形，以期能對此材料有更充分的了解。

本論文的部份包含：第一章「緒論」，第二章「鑷鈣錳氧基本特性介紹」，第三章「薄膜製備與基本特性量測」，第四章「飛秒雷射激發探測量測系統」，第五章「實驗結果與討論」，第六章「總結與未來工作」。



第二章 鐳鈣錳氧化物簡介

2-1 龐磁阻錳氧化物晶體結構

龐磁阻錳氧化物一般可表示為 $R_{1-x}A_xMnO_3$ ，R 是三價的稀土金屬(rare earth)，A 是摻雜去取代 R 的二價鹼土族金屬。本論文中的材料為 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 就是屬於此種類型。我們先介紹未摻雜 Ca 的基本情況，也就是 $LaMnO_3$ 。 $LaMnO_3$ 是屬於鈣鈦礦結構(Perovskite)，如圖 2-1 所示，結構上是由八個 Mn 離子在邊角的位置，包圍在中心的 La 離子，Mn 和 Mn 中間則有一個氧離子。摻雜二價鹼土金屬的時候，是將 La 的位置由摻雜金屬取代，也就是將 La 的位置用 Ca 取代。

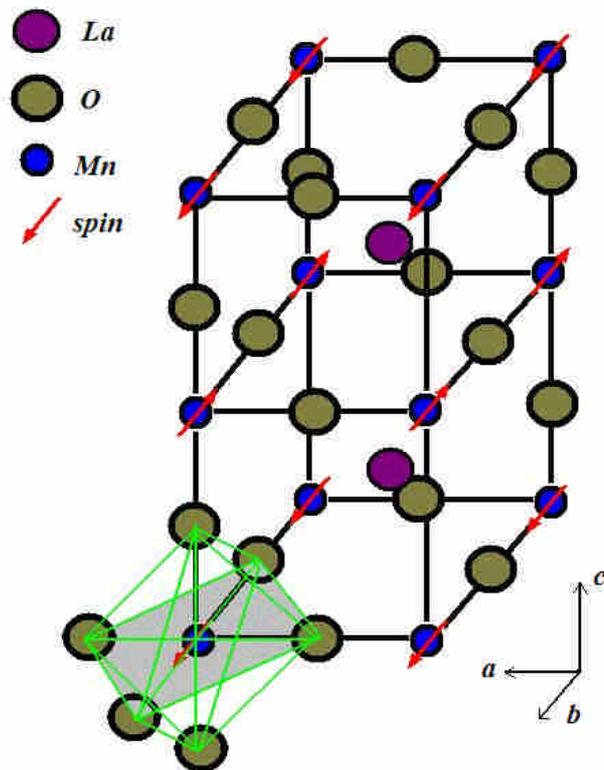


圖 2-1 $LaMnO_3$ 的鈣鈦礦結構示意圖

2-2 龐磁阻錳氧化物電子結構

LaMnO₃ 的電子傳輸特性主要是來自於 Mn 離子。La 離子在 LaMnO₃ 中屬於正二價的，O 是負二價，因此 Mn 是正四價。觀察 Mn 的電子結構發現 Mn 在 3d 軌域有四個電子，這四個 3d 電子在 LaMnO₃ 中又因為鈣鈦礦結構而有著特別的特性。

2-1-1 晶體場分裂(Crystal Field Splitting)

晶體場分裂的成因主要是因為 Mn 的 3d 軌域受到周圍六個 O 原子的不均勻電場影響，造成 3d 軌域分裂成兩個能階。原本五重簡併的 3d 軌域分裂成能量較高的雙重簡併態 e_g 態和能量較低的三重簡併態的 t_{2g} 態。而 Mn 上的四個電子有三個電子排列到 t_{2g} 態上，另一個電子則在 e_g 態上，e_g 態上的那個電子在傳輸上尤其重要。

2-1-1 Jahn-Teller distortion (JT)

在最早的 Jahn-Teller 理論中描述到，任何在電子結構上有簡併態的非線性分子系統都是不穩定的，所以都會透過一個形變來將整個系統的能量降低並且將簡併態再分裂出來。而由 Mn 和周圍六個 O 離子形成的正八面體的結構中產生的 Jahn-Teller 效應，尤其是以 d⁴ 和 d⁹ 離子產生的 Jahn-Teller 效應最大，我們的 Mn 離子就是屬於 d⁴ 離子。在我們觀察到的 Jahn-Teller 效應會依著某個 O 離子的方向拉長，例如當沿著 z 方向拉長的時候，d_{3z²-r²} 的軌域能量便會下降，而 d_{x²-y²} 的

能量則較高，詳細的電子結構圖和形變圖形可參照圖 2-2。這個 Jahn-Teller distortion 在 LaMnO_3 中相當重要，發生 JT 會同時產生極化子(Polaron)，也就是扭曲的晶格造成電子受到侷限而產生傳導能力下降的情形，因此 LaMnO_3 是絕緣體。

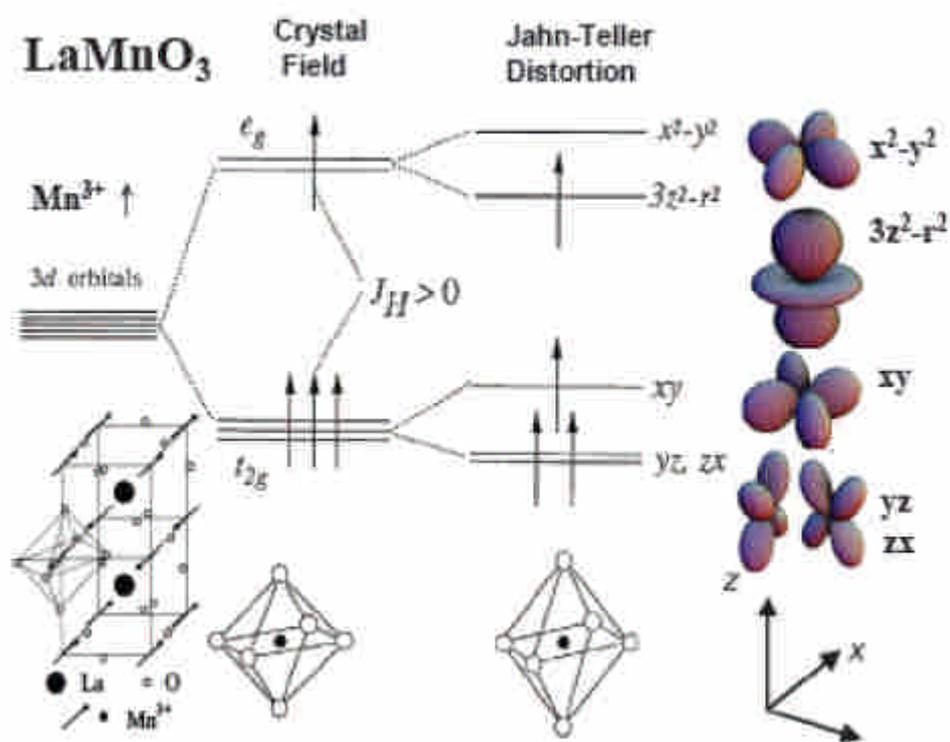


圖 2-2 LaMnO_3 的電子結構示意圖

2-3 鐳鈣錳氧化物的相圖

圖 2-3 為 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 隨著 Ca 摻雜情況的相圖[7]。CMR 現象產生的區域就是摻雜 $x=0.2$ 到 $x=0.5$ 之間，有著絕緣順磁-鐵磁金屬相變的區域。而在未摻雜的 $x=0$ 附近可以看到是一個傾斜(canted)反鐵磁的區域。本論文探討的 $x=0.15$ 的區域是介在上述兩者中間，有一個順磁-鐵磁的相變，然後在低溫有一個電荷有序排列的相變，整體仍是一個絕緣相的行為。而在 $x>0.5$ 以上則是有反鐵磁和電荷有序排列相變的區域。

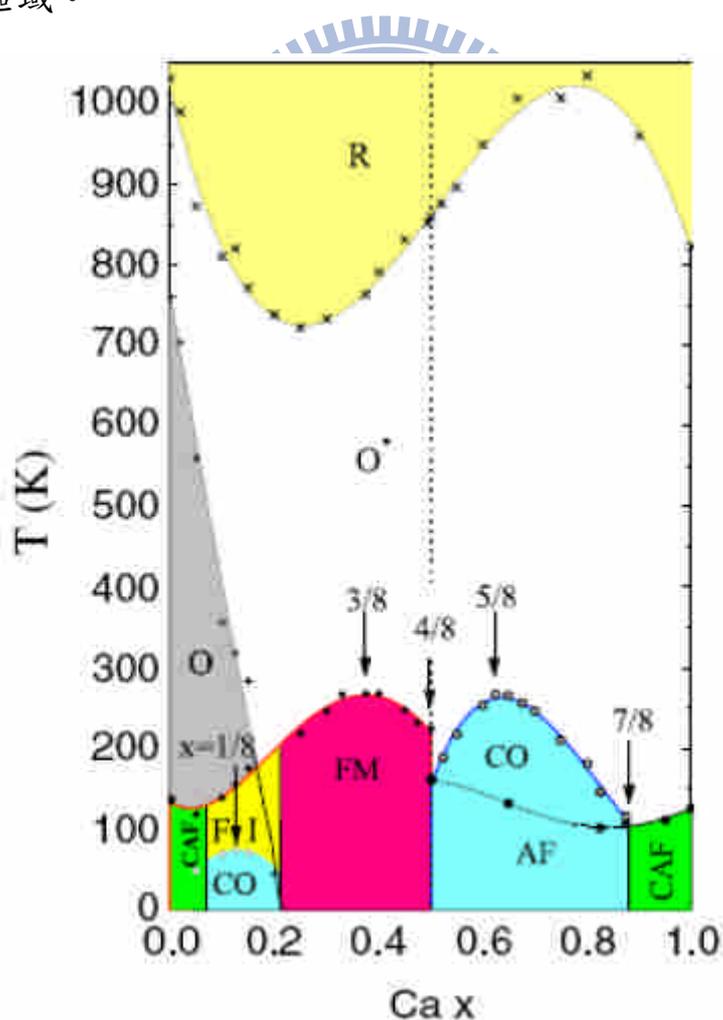


圖 2-3 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 隨著摻雜 x 的相圖

2-4 雙重交換機制(Double Exchange, DE)

在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中 $x=0.2$ 到 $x=0.5$ 中，最重要的相變為順磁轉變成鐵磁的相變，同時也從絕緣體變成導體。最早是由 Zener 所提出的雙重交換機制來解釋[1]。

摻雜 Ca 取代 La 最明顯的改變就是 Mn 價數的改變。La 是正三價，而 Ca 是正二價，摻雜 Ca 就會造成部分的 Mn 從原本 3d 軌域有四個電子(Mn^{3+})變成少一個電子，也就是只剩三個電子(Mn^{4+})，少了一個電子的 Mn 在 e_g 態就沒有電子。

雙重交換機制描述的就是當 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的自旋方向相同時， Mn^{3+} 上的 e_g 電子可以跳到 O 的 2p 軌道上相同自旋的位置，而 2p 軌道上相同自旋的電子同時跳到 Mn^{4+} 的 e_g 軌道。也可以說是 Mn^{3+} 上的 e_g 電子透過 O 的 2p 軌道跳躍(hopping)到 Mn^{4+} 的 e_g 態上。

各個 Mn 離子上的自旋受到 Hund's rule 因此自旋方向都會一致，但 Mn 和 Mn 之間的自旋卻不一定相同。假設兩個鄰近 Mn 之間的自旋夾角為 θ ，電子的躍遷機率正比於 $\cos^2(\theta/2)$ [8]。當 $\theta = 0$ 時，躍遷機率最大，而當兩個自旋相反 $\theta = 180$ 度時，躍遷機率為 0。詳細情形可以參照圖 2-4。當到達順磁-鐵磁相變溫度的時候，Mn 自旋開始和周圍的 Mn 自旋一致，因此躍遷機率大增，材料變成金屬態。

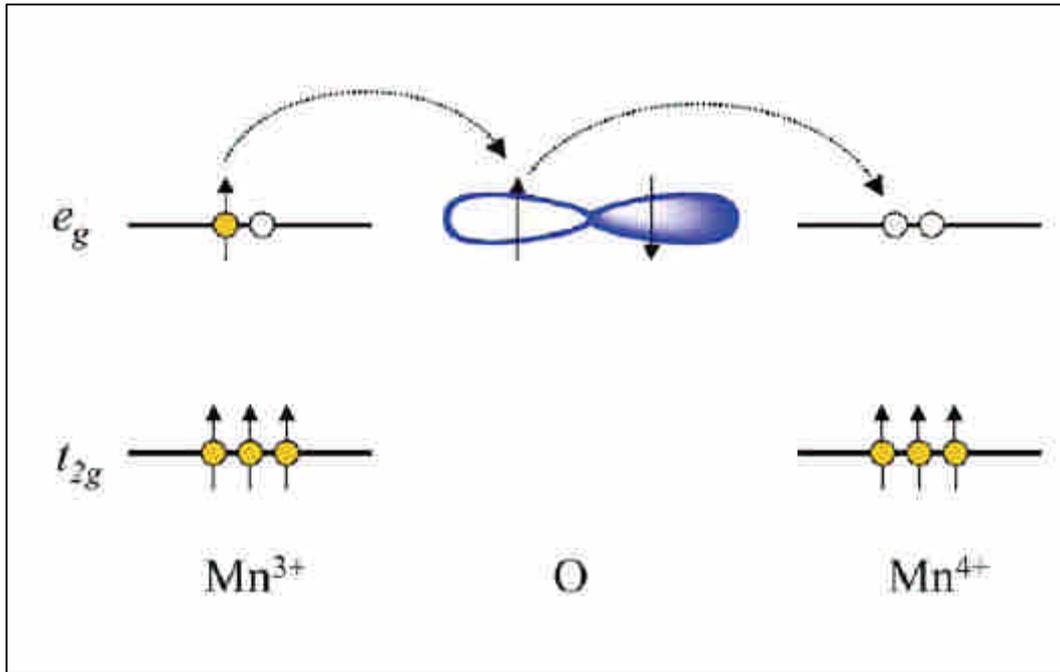


圖 2-4 (a) 雙重交換機制示意圖[9]

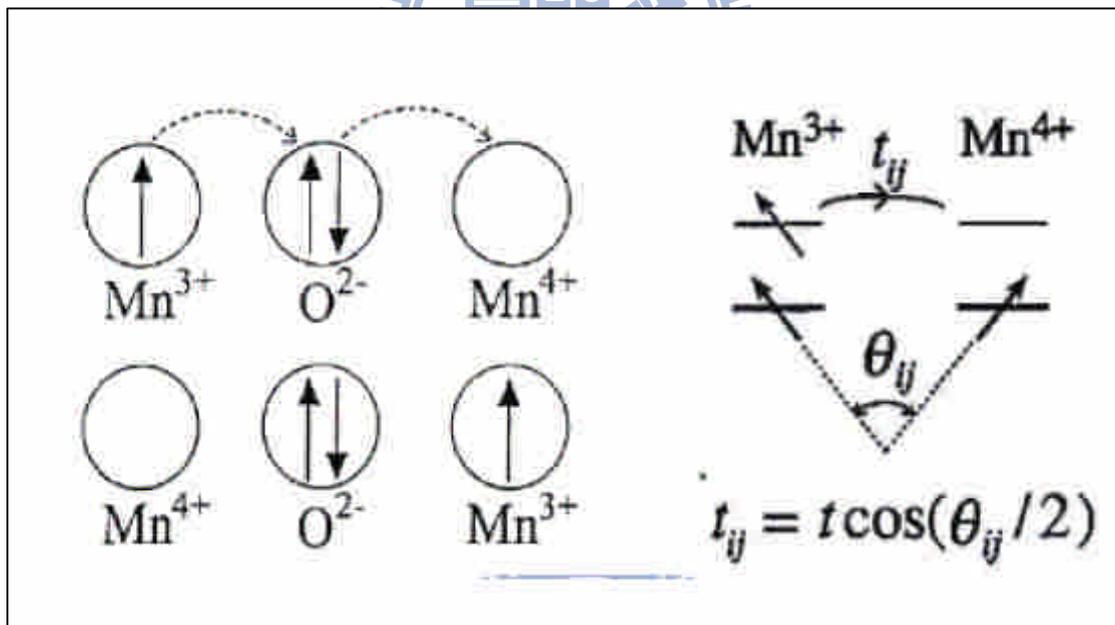


圖 2-4(b) 雙重交換機制躍遷條件示意圖[8]

2-5 極化子(Polaron)

由章節 2-2 的討論，當 JT distortion 產生時，會產生極化子。而根據極化子還可以分成兩類：一種叫做相干極化子(Correlated Polaron)，也被稱為短程電荷有序(Short-Range Charge Ordering Cluster)。這個 cluster 的大小為 nm 尺度等級，大約是數個晶格大小的距離，在這個 cluster 之內，電荷會被侷限在 Mn^{3+} 的 e_g 軌道上並形成 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 交替出現的電荷有序排列。另一種稱為非相干極化子(Uncorrelated Polaron)，也就是僅僅一個電子被 Mn^{3+} 侷限住，但周圍的電子並沒有被侷限的情形產生，也可以稱這種電荷侷限的情形只發生在一個晶格大小的範圍內。

研究發現利用中子散射(Neutron Scattering)、電子繞射(Electron Diffraction)、X 光繞射(X-ray Diffraction)等可以發現由於 JT distortion 產生的繞射衛星峰值，對應的就是相干極化子的數目，而在此衛星峰值周圍的非彈性散射貢獻則是由於非相干極化子的緣故。有研究團隊利用中子散射發現 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 相干極化子的數目和電阻率隨著溫度的變化有相當一致的結果，顯示在龐磁阻材料中電阻率和相干極化子數目的密切關聯[5]，如圖 2-5。圖 2-6 則顯示相干極化子和非相干極化子的數目分布對溫度的關係[10]，相干極化子在高於特徵溫度 T^* 之後就會消失。

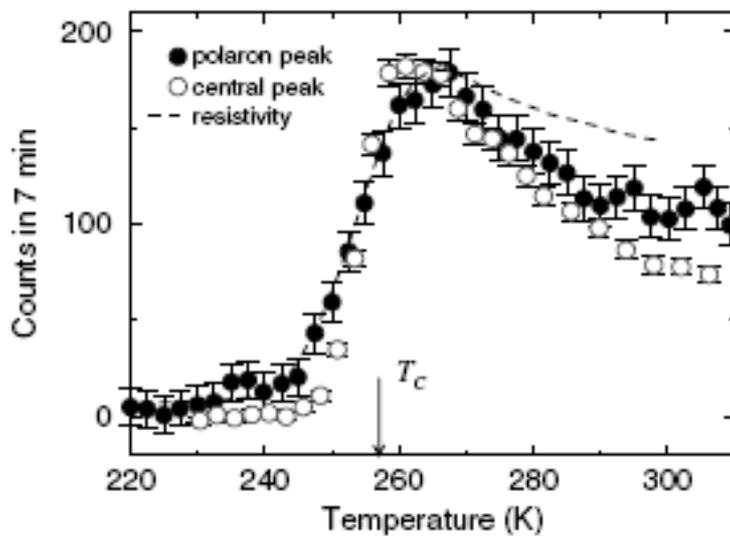


FIG. 4. Temperature dependence of the intensity of the polaron peak at $(3.75, 0.25, 0)$, compared to the central peak scattering at a wave vector of $(1.03, 0, 0)$. The data have been scaled so the peak heights match; the count rate describes the charge peak. The dashed curve is the resistivity, scaled in the same manner. The similarity of the data indicate a common physical origin.

圖 2-5 相干極化子數目隨著溫度變化圖[5]

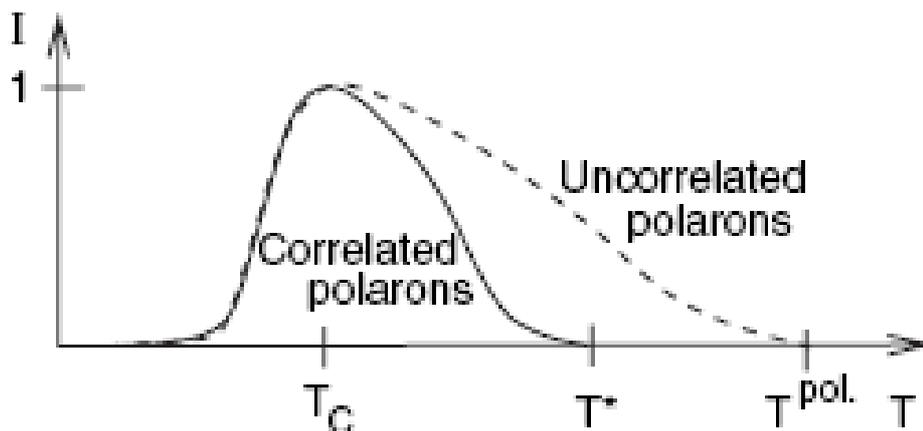


圖 2-6 相干極化子和非相干極化子數目隨著溫度變化示意圖[10]

當溫度由高溫接近電荷有序排列溫度 T_{CO} 時，相干極化子和非相干極化子會逐漸合併成較大區域的電荷有序排列，而到達 T_{CO} 之後相干極化子和非相干極化子會轉變成長程(long range)的電荷有序，如圖 2-7 所示。

值得注意的是，在 $La_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$ 的相圖中， T_{CO} 之後的電荷有序仍然是屬於短程(short range)，和 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.1$ 至 $x = 0.15$) 和 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.5$) 中的長程電荷有序有明顯的不同。

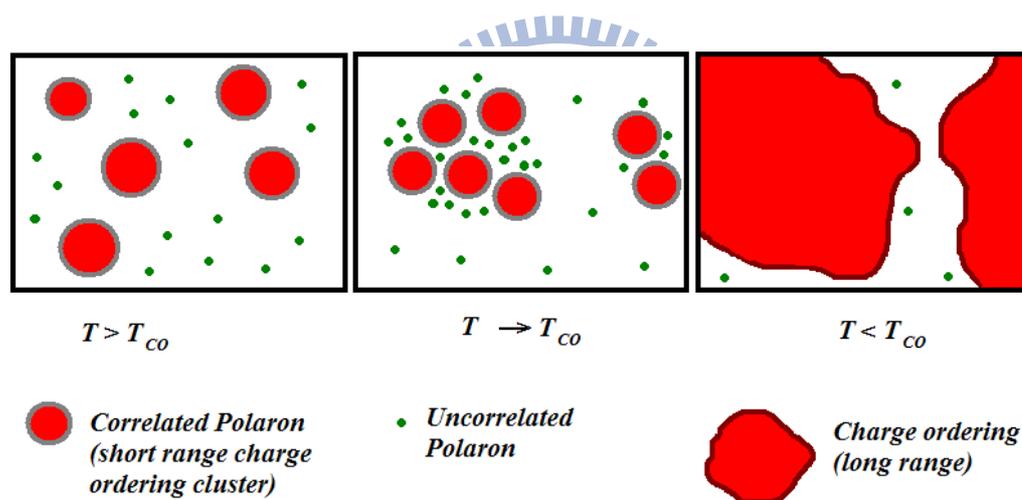


圖 2-7 相干極化子和電荷有序的關係圖

2-6 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 特性介紹

由圖 2-3 的相圖可觀察到， $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 在高溫區是絕緣順磁相(Paramagnetism-Insulator, PI)，在 190K (T_C)附近進入鐵磁絕緣相變(Ferromagnetism-Insulator, FI)，並在約 80K (T_{CO} 、 T_N)的溫度進入反鐵磁相變(Antiferromagnetism, AFM)，同時伴隨著電荷有序相(Charge-Ordering, CO)出現。

在由順磁轉變為鐵磁的時候，雙重交換機制使得金屬相區出現，但是由於參雜 Mn^{4+} 的數目不夠，因此雙重交換機制並不強烈，使得整體的電性仍然屬於絕緣體，因此是由 PI 相轉變成 FI 相。此部份可以在電阻對溫度量測上明顯觀察到，電阻在 T_C 附近的時候稍微下降一些，但是後來還是隨溫度下降而電阻變大。

在由 FI 進入到 AFM 和 CO 的時候，部分鐵磁區域開始轉變成反鐵磁相，並且在反鐵磁相裡出現了 CE-type 的電荷有序排列。此部份可以在電阻對溫度量測上可以觀察的出來，在 CO 產生的時候，電阻有較明顯上升的情形，見圖 2-8(a) [11]；而在磁化強度對溫度的量測上，也可以看到在同一個溫度會有磁化強度開始變小的情形，代表開始產生了 AFM 的情形，見圖 2-8(b) [8]。在 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 中的電荷有序排列是屬於小範圍的電荷有序(Short Range Charge ordering)，此部份在磁化強度對溫度圖可以發現鐵磁區域仍然佔了大部分，磁化強

度在 T_{CO} 之後只有小幅度的下降。

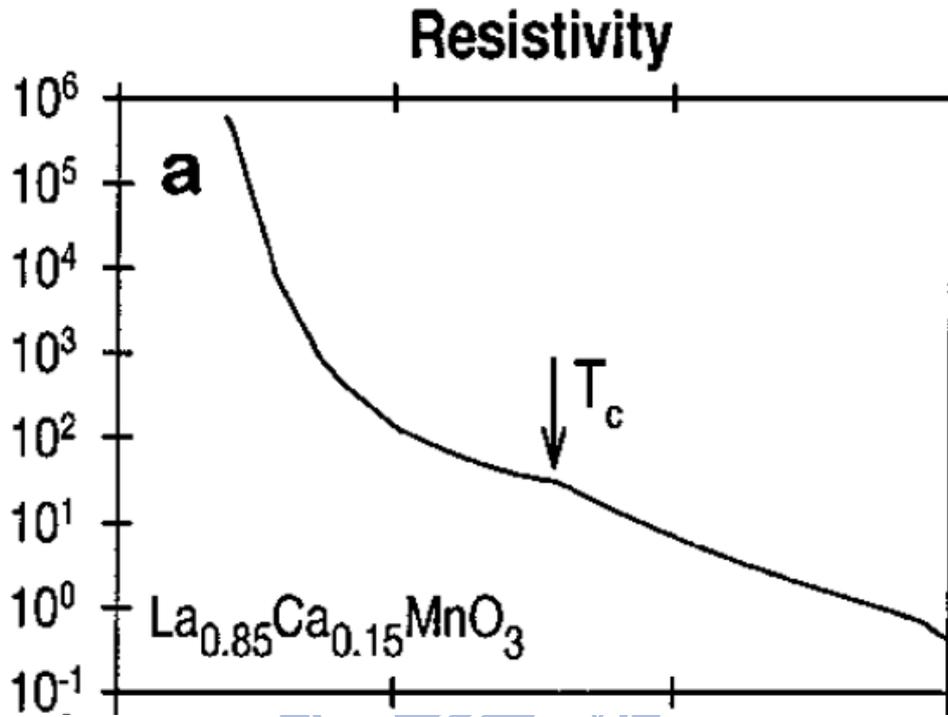


圖 2-8(a) $LC_{0.15}MO$ 之電阻率對溫度的量測

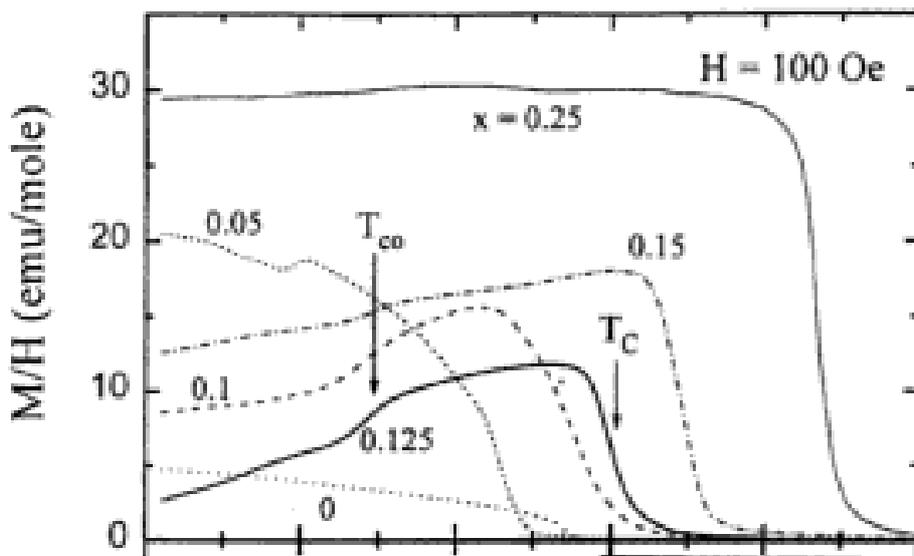


圖 2-8(b) $LC_{0.125}MO$ 之磁化率對溫度的量測

第三章 薄膜製備與基本特性量測

3-1 樣品晶格分析與基板選取

要鍍成好的薄膜，我們必須先選取合適的基板(substrate)，分析基板和欲蒸鍍材料的晶格常數，選取晶格常數差異越小的基板，以製備品質良好的薄膜。

以下是 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 以及各種常用基板的晶格常數：

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\sqrt{2} a$ (Å)	2 a (Å)	mismatch
$\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$	5.506	5.476	7.746	7.765		
SrTiO_3 (STO)	3.905	3.905	3.905	5.522	7.810	-0.3%
LaAlO_3 (LAO)	3.789	3.789	3.789			2.75%
NdGaO_3 (NGO)	5.501	5.424	7.701			0.96%

表格 3-1 基板晶格常數表

根據上表，晶格常數較接近的有 STO 以及 NGO，而且兩者 and $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的匹配都很好。但是由於 NGO 在低溫時的磁化強度很強，而我們必須藉由磁化強度的量測來確認 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 低溫的電荷有序(charge ordering)相變溫度 T_{CO} 是否出現，因此如果使用 NGO 會無法辨識 T_{CO} 的溫度，因此我們選擇的基板是 STO。

3-2 薄膜製備

3-2-1 薄膜製備流程

我們薄膜製備是採用的方法是使用脈衝雷射蒸鍍法(Pulsed Laser Deposition)。所使用的脈衝雷射為 KrF 準分子雷射，波長為 248 nm，脈衝寬度為 20-30 ns，雷射能量密度為 $3-5 \text{ J/cm}^2$ 。

我們將脈衝雷射導入真空的鍍膜腔體，打在腔體中的 LCMO 靶材，將靶材上的 LCMO 瞬間蒸發，噴散在基板之上。靶材經由馬達控制旋轉，有助於鍍膜時的均勻性。經由控制加熱器來改變基板的鍍膜溫度。以此來製備我們的 LCMO 薄膜。實際蒸鍍情形可參考圖 3-1。

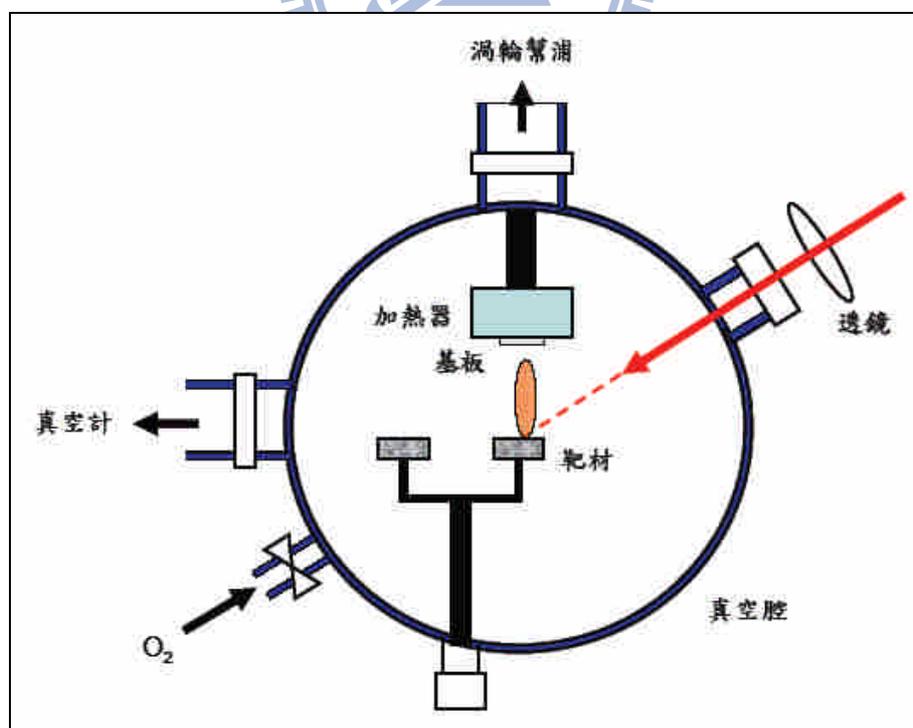


圖 3-1 脈衝雷射蒸鍍系統示意圖

詳細鍍膜步驟如下：

1. 基板清潔過程，將基板依序置入裝有丙酮、甲醇、去離子水(DI water)的燒杯中，用超音波震盪清洗各約 5 分鐘，最後再用氮氣槍噴乾。
2. 用高溫銀膠將基板黏貼於不銹鋼板上並烤乾，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。
3. 將烤乾的基板及靶材置入真空腔內，透過機械幫浦及渦輪幫浦將真空度抽至約 3×10^{-6} torr。
4. 開啟加熱器升溫，第一階段 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 將溫度從室溫升至 120°C ，第二階段 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 將溫度升到鍍膜的溫度，接著通入氧氣調整腔體內的氧氣壓力，並調整馬達的轉速，穩定後開始鍍膜過程。
5. 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。

3-2-2 最佳鍍膜條件測試

利用章節 3-2-1 的鍍膜流程可以製備我們的薄膜樣品，接下來我們就開始尋找最佳的鍍膜條件。由於我們的 STO 基板和我們的薄膜的匹配太好(-0.3%)以致於無法藉由 X 光繞射的結構測量來確認我們的鍍膜品質，同時因為 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的電荷有序在電阻量測上變化並不明顯，因此我們判斷電荷有序是否出現是利用磁化強度對溫度的量測(Magnetization-Temperature, M-T)的 ZFC 測量。我們使用的量測儀器是超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)。

在此先基本介紹 M-T 量測。所有的 M-T 都是升溫量測，而 ZFC(Zero Field Cooling)和 FC(Field Cooling)的差別在於降溫時是否有外加磁場。 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的兩個相變溫度， T_{CO} 在約 90K， T_{C} 約在 190 K 左右，因此我們溫度量測範圍為 10 K 到 250 K；又因為當外加磁場過大的時候，會抑制電荷有序排列的出現，其中 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的外加磁場超過 90 Oe 就會出現抑制行為[8]，因此我們在量測過程中外加的磁場為 50 Oe。

圖 3-2 是我們的多晶塊材的 M-T 的 ZFC 測量，可看到在 89K 產生了磁化強度下降的情形，此位置就是電荷有序出現的位置。我們判斷薄膜長成的好壞就是這個磁化強度下降的幅度是否明顯，並跟塊材

的 M-T 曲線做比較。

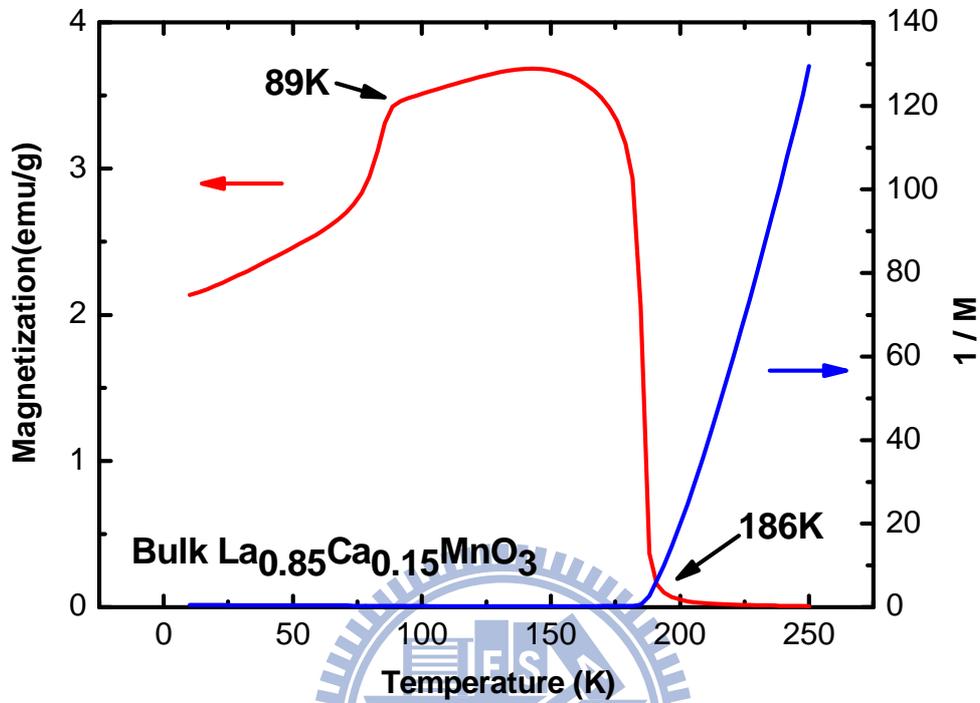


圖 3-2 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的多晶塊材 M-T 的 ZFC 圖

以下是我們針對數個條件進行測試：

1. 鍍膜溫度
2. 鍍膜脈衝雷射能量
3. 鍍膜脈衝雷射頻率
4. 鍍膜氧氣壓力
5. 鍍膜脈衝次數(厚度)
6. 是否需要退火

我們選擇最初的條件為 溫度 800°C、雷射能量 350 mJ、雷射頻率為 5 Hz、鍍膜氧壓為 0.3 Torr、脈衝次數為 3000 下以及使用淬冷 (Quench) 降溫。然後依序改變上述 1 至 6 的條件，尋找最佳的鍍膜條件。以下是我們尋找條件的各個 MT-ZFC 圖，見圖 3-3(a)~(f)。

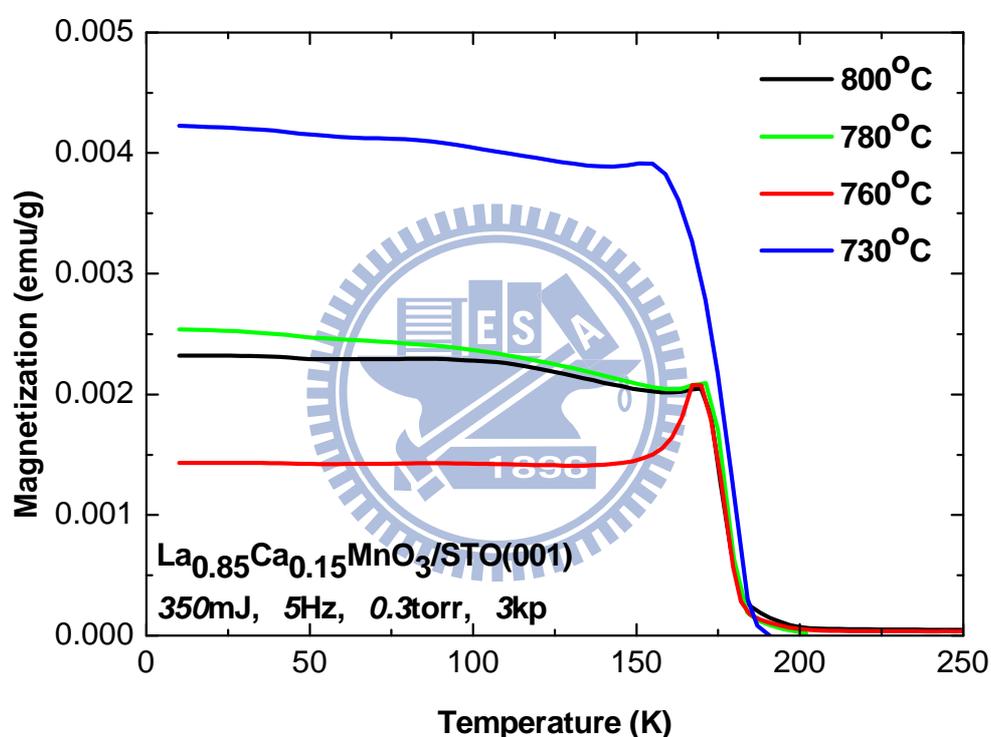


圖 3-3(a) 鍍膜條件測試—鍍膜溫度(最佳條件為 800°C)

我們測試溫度由 730°C 到 800°C 的變化。由圖中可觀察到，溫度 800°C 的 M-T 曲線在 100 K 左右的轉折較為明顯，因此選擇的最佳溫度為 800°C。

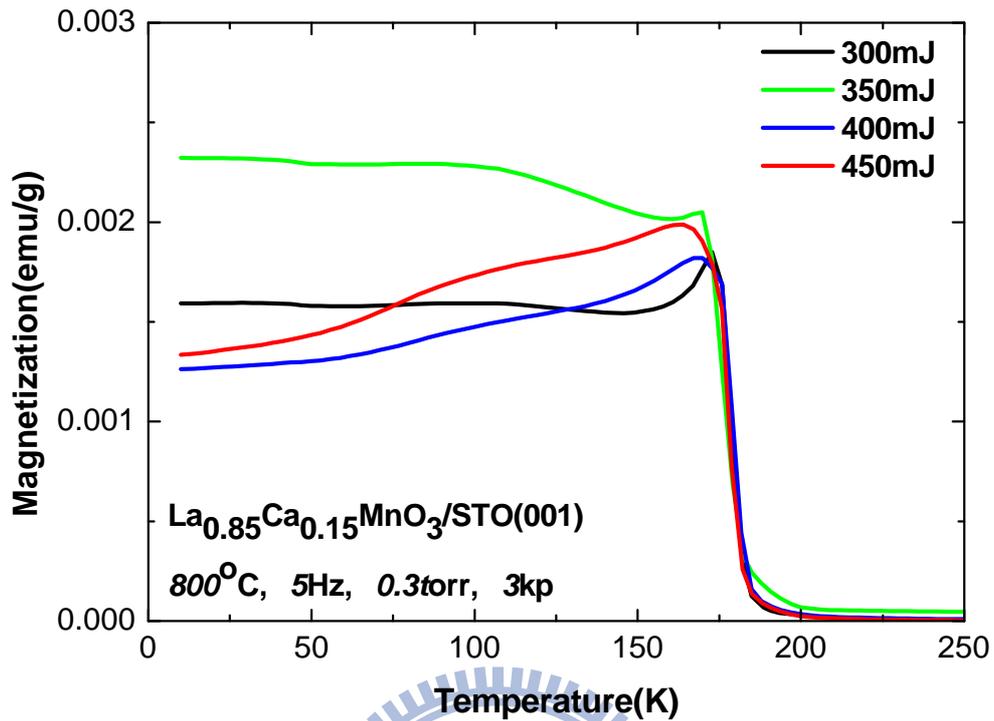


圖 3-3(b) 鍍膜條件測試—雷射能量(最佳條件為 400 mJ)

我們測試鍍膜雷射能量由 300 mJ 到 450 mJ 的變化。由圖上觀察可以發現隨著溫度的變化 M-T 在 100 K 附近的變化有兩種，一種是像 350 mJ 曲線在 100 K 變成平的，一種是像 400 mJ 和 450 mJ 曲線在 100 K 附近會再下降。比照塊材的趨勢是以後者的變化較符合。而 450 mJ 在 100 K 附近的變化相較於 400 mJ 的變化又更明顯。但是基於鍍膜雷射的能量所限，後面測試條件都是使用 400 mJ。

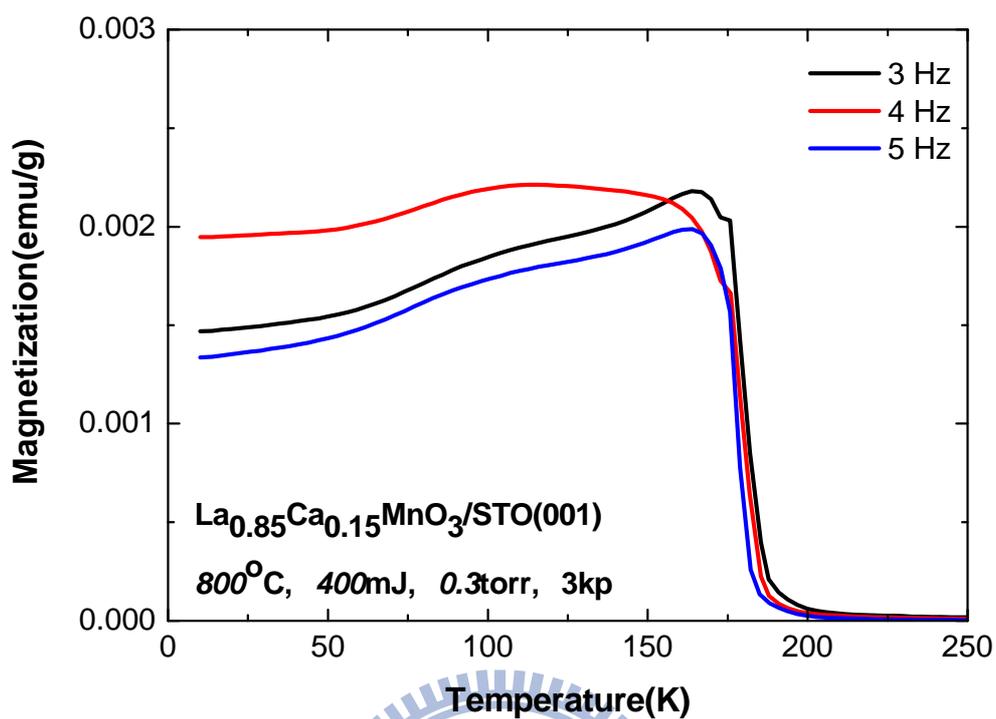


圖 3-3(c) 鍍膜條件測試—雷射頻率(最佳條件為 4 Hz)

在鍍膜雷射頻率測試上我們測試了從 3 Hz 到 5 Hz 的變化。可以發現 4 Hz 的 M-T 曲線已經相當接近塊材的趨勢，因此使用的最佳條件為 4 Hz。

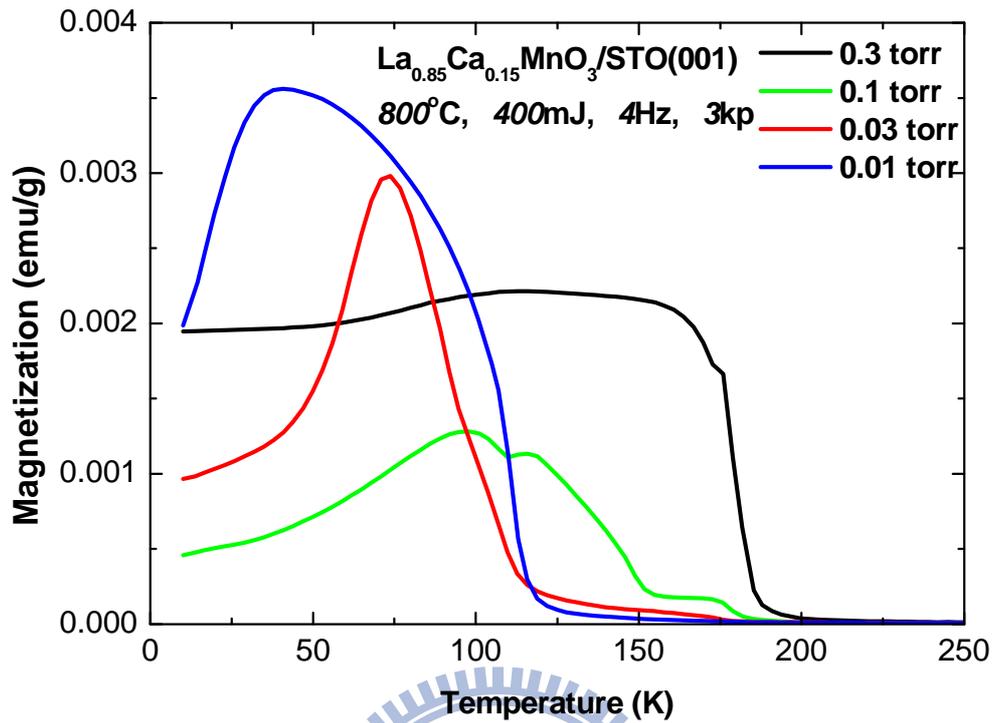


圖 3-3(d) 鍍膜條件測試—氧氣壓力(最佳條件為 0.3 torr)

我們測試氧氣壓力從 0.01 torr 到 0.3 torr 的變化。從圖上很明顯可以發現當氧氣壓力變低時，蒸鍍出來的薄膜的磁結構已經完全偏離多晶塊材的特性，因此最佳的氧壓條件為 0.3 torr 。

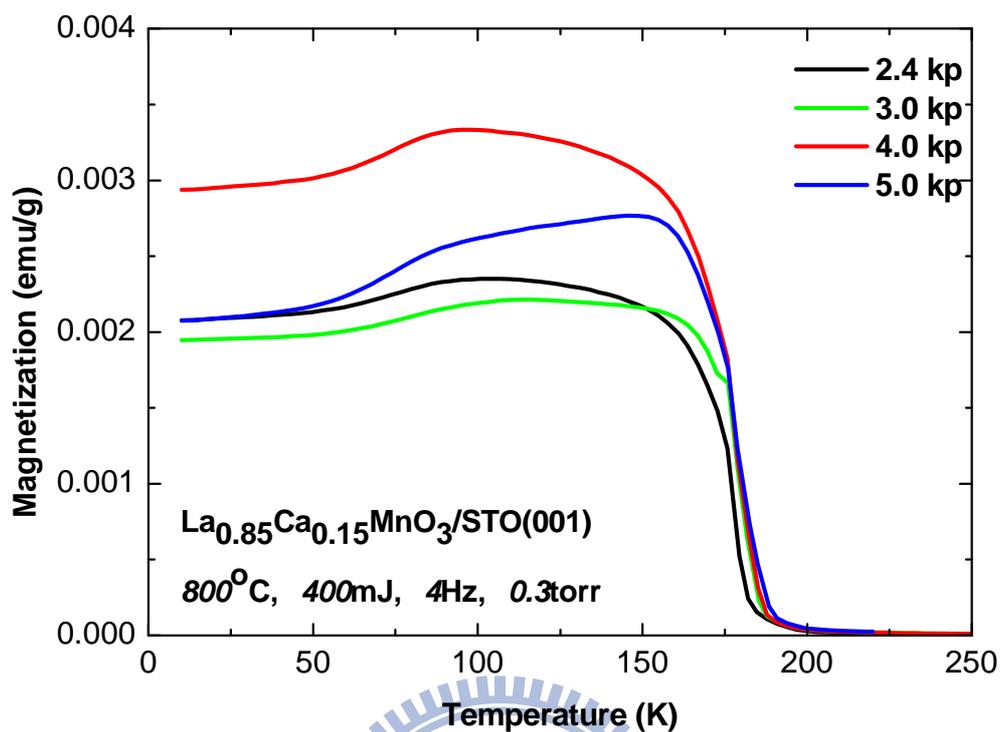


圖 3-3(e) 鍍膜條件測試—脈衝次數(最佳條件為 *4000 pulse*)

我們測試鍍膜脈衝雷射次數從 2400 次到 5000 次的變化，可以發現各種次數的 M-T 曲線的變化皆已經相當接近多晶塊材的 M-T。其中在 T_{CO} 變化最明顯的是 4000 次的曲線，因此最佳條件為 4000 次。

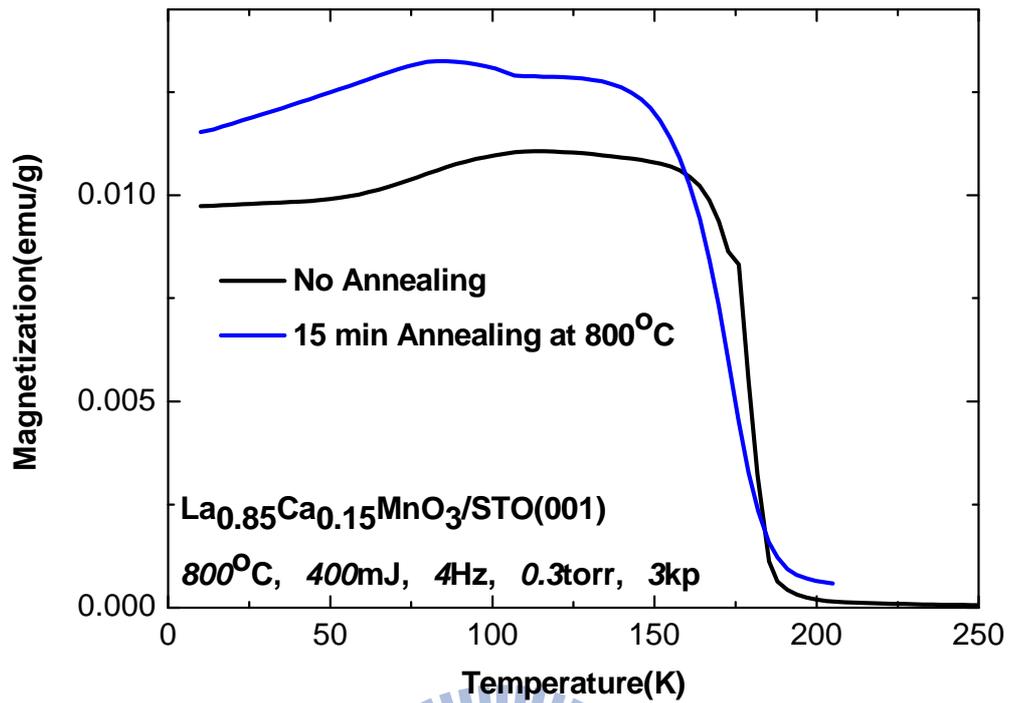


圖 3-3(f) 鍍膜條件測試—退火(最佳條件為不退火直接淬冷降溫)

最後我們測試了在高溫退火對薄膜品質影響。可以發現在 800°C 退火 15 分鐘之後的薄膜在 T_{CO} 變化的結果並沒有比較明顯，反而些微偏離多晶塊材的變化趨勢。因此退火測試的最佳條件是不採用高溫退火直接淬冷降溫。

最後我們得到的最佳鍍膜條件如下：

鍍膜的溫度為 800°C 、鍍膜雷射雷射能量為 400 mJ 、鍍膜雷射脈衝重複率為 4 Hz 、氧氣壓力為 0.3 torr 、脈衝雷射次數 4000 下、降溫時使用淬冷降溫。

圖 3-4 為我們的薄膜和多晶塊材的 M-T ZFC 圖的比較，可以發現兩者的相變溫度都相當一致。

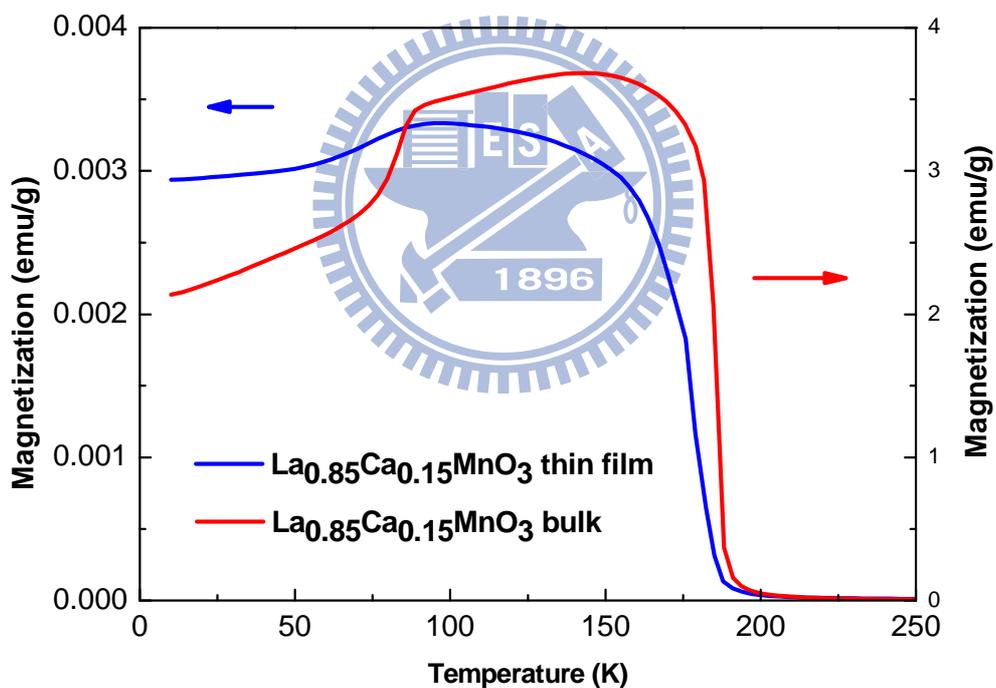


圖 3-4 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 最佳條件的薄膜和多晶塊材的 M-T ZFC 圖

3-3 薄膜基本特性量測

薄膜製備完成之後，需要進行各種特性的量測來確定薄膜長成的品質是否達到我們的要求。在製備 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 過程中首先要求的是磁化強度隨著溫度變化(M-T)的量測，以此來確定電荷有序排列溫度 T_{CO} 的確實溫度，此部分已在鍍膜條件測試中完成。之後以 X 光繞射(X-ray diffraction, XRD)來確定薄膜晶格結構；電阻對溫度(R-T)量測輔助確認鐵磁相變溫度 T_{C} ，以及使用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)來觀察樣品表面的形貌及平整度。

3-3-1 X 光繞射光譜 (X-ray diffraction, XRD)

利用 X-ray 晶格繞射的原理，我們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 繞射儀為 θ - 2θ scan，其放置樣品基座之垂直軸與 X-ray 入射光之夾角為 θ ，而偵測器隨 θ 角的轉動而作 2θ 的改變。X-ray 入射樣品時，若入射角度符合布拉格(Bragg)繞射原理時即產生建設性干涉，在偵測器就會接受到一繞射峰值信號，如下式所述：

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

其中 d 為樣品裡晶面與晶面的間距， θ 為 X-ray 與樣品之間的夾角； λ 為入射光波長； n 為正整數。將得到的繞射強度對角度的關係圖，和資料庫內的樣品繞射強度資料對照，即可知道製備樣品的晶格結構。

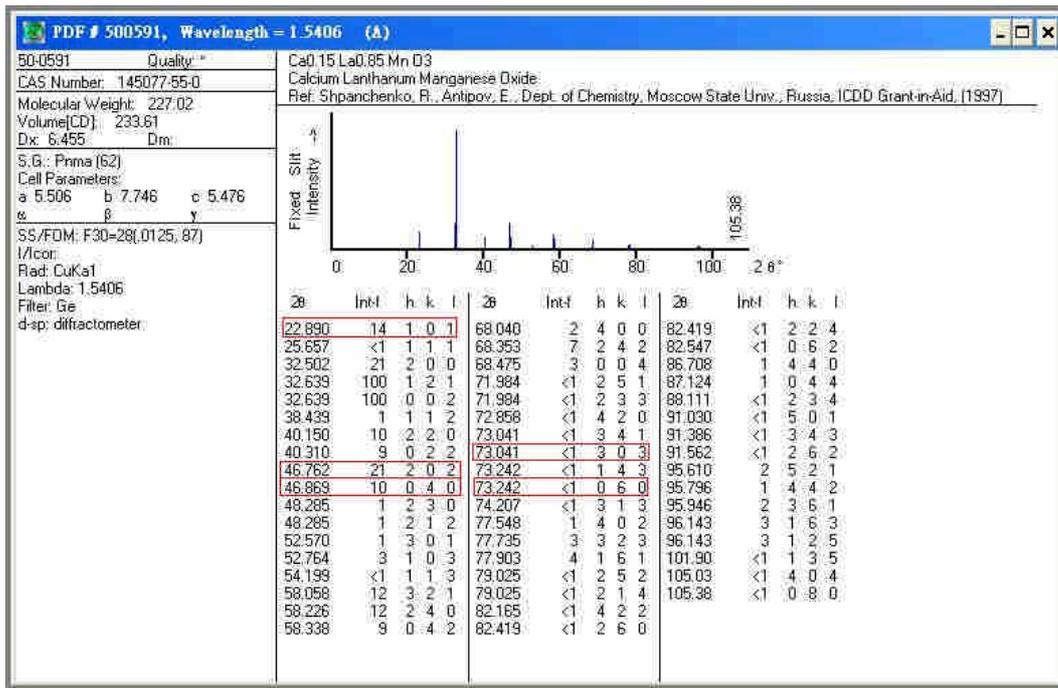


圖 3-5 M-T La_{0.85}Ca_{0.15}MnO₃的XRD資料

圖3-5是資料庫內的La_{0.85}Ca_{0.15}MnO₃的XRD資料。我們使用的基板是STO(001)，在薄膜長成前，我們根據La_{0.85}Ca_{0.15}MnO₃和STO(001)的資料庫，計算出La_{0.85}Ca_{0.15}MnO₃長成的晶格軸向可能有兩種，分別是LCMO(001)以及LCMO(110)兩種情形。觀察圖3-5亦可發現兩種軸向的繞射角度相當的接近。兩種軸向長成及匹配程度的示意圖如圖3-6。

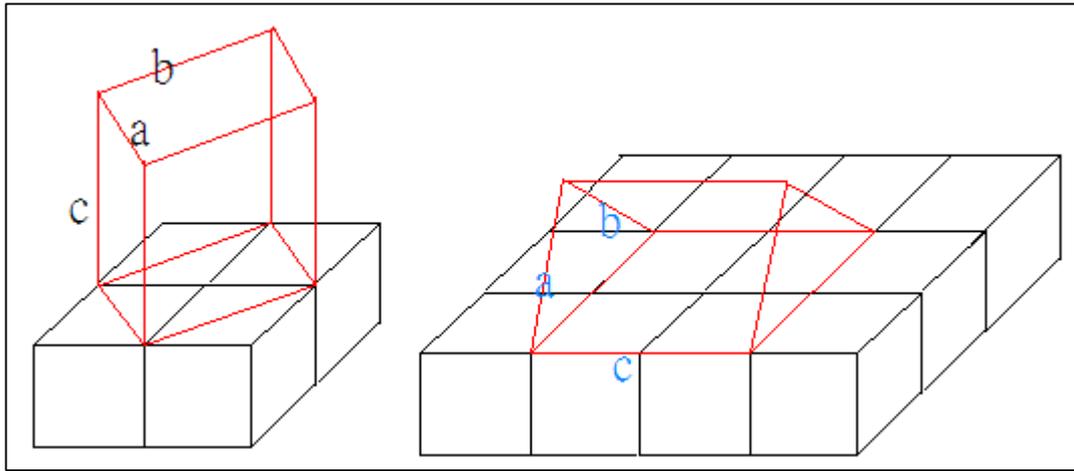


圖 3-6 LCMO 薄膜長在 STO(001)的兩種長成情形

LCMO (001)
Mismatch :
a : 0.284 %
b : 0.827 %

LCMO (110)
Mismatch :
ab : 0.576 %
c : 0.819 %

因為兩種軸向的繞射角度太過接近，並且因為薄膜和基板的匹配太好以致於在做XRD量測時會有薄膜峰值混入基板峰值的情形產生，以我們實驗室的XRD繞射儀的解析度無法分辨，因此我們將樣品送至國家奈米研究中心做更精密的XRD繞射，並做了 ω -scan。 ω -scan和 θ -2 θ scan很類似，差別在於 ω -scan是先找到一個繞射峰的位置，然後固定入射光和偵測器的位置，僅僅是對放置樣品的基座作相當小角度的改變，透過 ω -scan量測繞射峰的寬度，可以助於判斷此峰值長成情形。 θ -2 θ scan和 ω -scan之示意圖可參考圖 3-7。

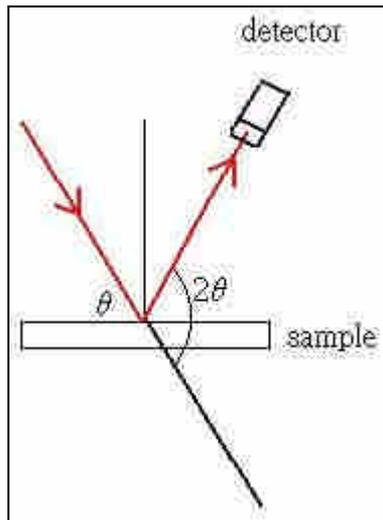


圖 3-7 (a) θ - 2θ scan

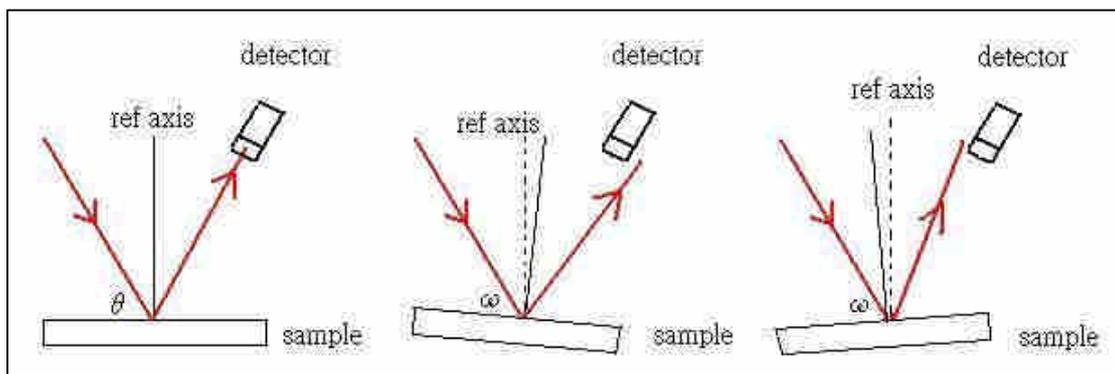


圖 3-7 (b) ω -scan

圖 3-8(a)(b)是對於我們的樣品做 θ - 2θ scan 及 ω -scan 的結果。我們首先在 $\theta = 21^\circ$ 到 27° 之間做了 θ - 2θ scan，見圖 3-7(a)，我們找到了一個中心位置於 $\theta = 23.432$ 度的繞射峰，對應 XRD 資料庫可發現此為 LCMO (004)的繞射峰。接著我們對此繞射峰作 ω -scan，並且在 ω -scan 中可發現此峰值的半高寬僅僅 0.139 度，因此我們可以下結論，我們的樣品的晶格軸向是相當純的 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的 c 軸 normal 樣品。

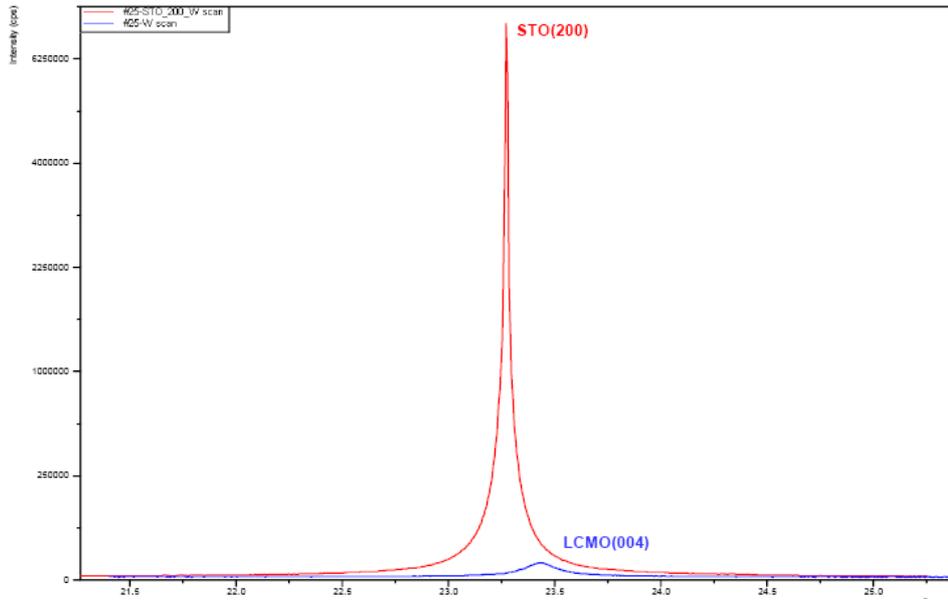


圖 3-8(a) $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜(004) 峰值的 θ - 2θ scan(橫軸為 θ)

分成兩個峰值是使用軟體模擬的結果

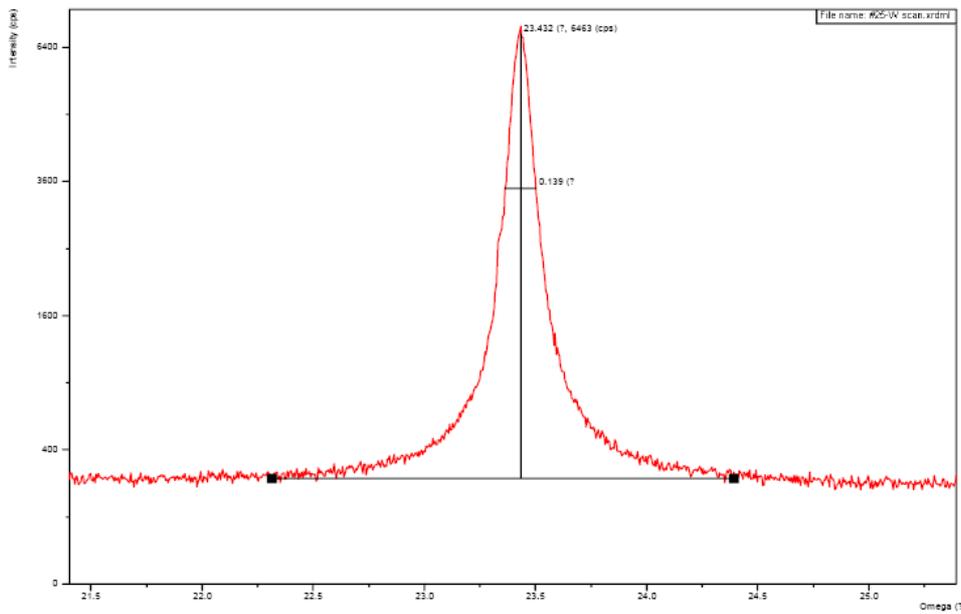


圖 3-8(b) $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜(004)峰值的 ω -scan 圖

3-3-2 電阻對溫度量測 (Resistance-Temperature, R-T)

我們同時也必須知道 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜樣品的基本電性。我們實驗室採用的是四點量測方式，在低溫系統方面，我們實驗室採用的是閉路氦氣壓縮機冷卻系統，系統如圖 3-9。

四點量測指的是將四條接線利用導電銀膠整齊黏於樣品之上，如圖 3-10。導線 A 和導線 D 加入一固定的電流，而在導線 B 和導線 C 之間利用電壓計測量兩點的電壓差，將測量的電壓除以 AD 端的固定電流，即可知道通過此一路徑的樣品電阻。一般導電線也有電阻 r ，但一般導電性不好的樣品可省略此電阻。而 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 在全溫區都是絕緣體，因此可以不考慮此問題。

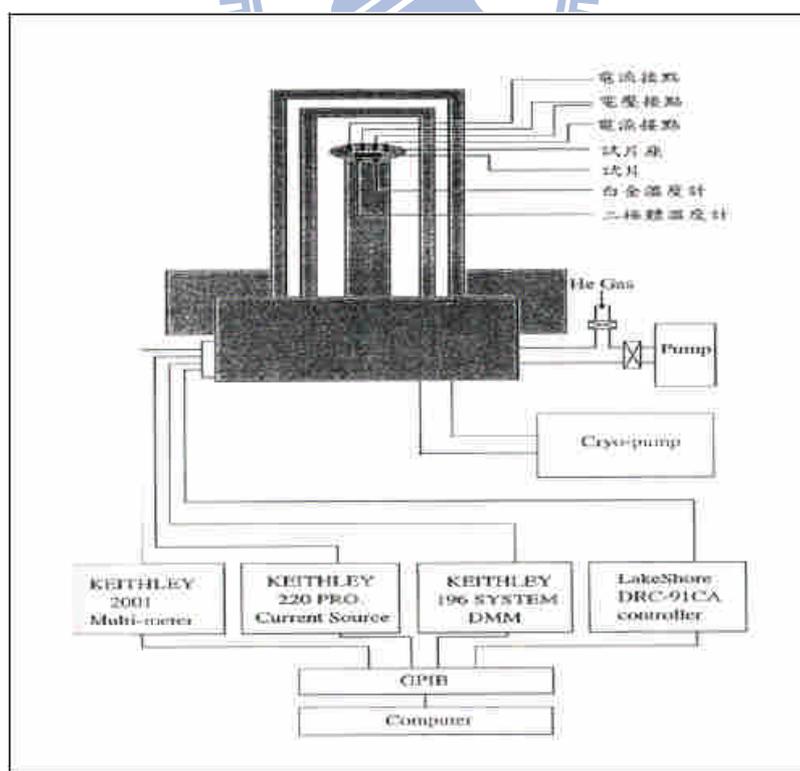


圖 3-9 四點量測系統

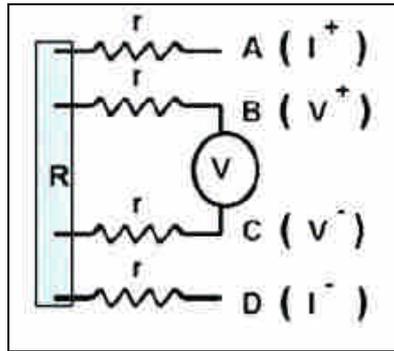


圖 3-10 樣品接線示意圖

圖 3-11 為我們樣品的 R-T 量測圖。首先我們可以觀察到在溫度 186K 附近有一個小包出現。因為 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 在全溫區都是絕緣體，在 186K 附近電阻沒有隨著溫度上升反而有點下降，這是因為在此溫度 T_C 樣品歷經了鐵磁相變，此時產生了 double exchange 機制，造成電阻稍許下降，但由於摻雜不夠因此雙重交換機制不強烈，整個樣品處於絕緣相的部分仍是佔了大部分，因此最後樣品仍然是絕緣相。而我們預期在低溫 90K 附近出現的電荷有序排列行為卻沒有在 R-T 量測上顯現出來，一般預估在電荷有序排列出現時會造成電子受到侷限而有電阻顯著上升的情形，但這情形卻在 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 中卻沒有出現，即使是在多晶的塊材量測亦是如此，有可能是儀器量測的極限或是因為 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 是短程電荷有序，因此電阻量測上難以觀察。總結來說，R-T 量測可以輔助判斷 T_C 的出現溫度，但是卻無法判斷 T_{CO} 出現的溫度。

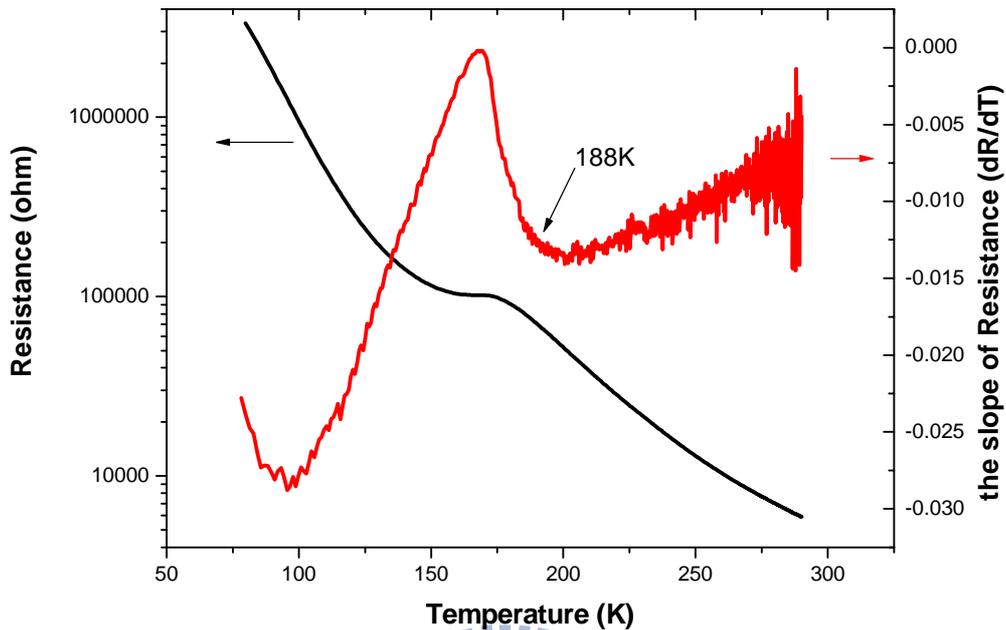


圖 3-11 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜的 R-T 圖

3-3-3 原子力顯微鏡 (atomic force microscope)

由於樣品的表面平整度對於薄膜製備之後的超快激發探測實驗影響甚大，不平整的表面會導致訊號的不明顯以及雜亂，因此需要知道樣品的表面形貌，方法上是利用原子力顯微鏡來檢測。在原子力顯微鏡中，有一個對原子作用力非常敏感的懸臂，其前端有一個微小探針。當探針在材料表面掃描時，探針尖端原子與樣品表面原子之間產生極其微弱的排斥力或吸引力，此作用力造成懸臂彎曲或偏斜。再利用低功率雷射打在懸臂上，藉由感光二極體感測器量測反射的雷射光訊號，來分析懸臂的變形程度及方向，再經電腦計算作用力大小，便可呈現樣品表面原子級的三維圖像。

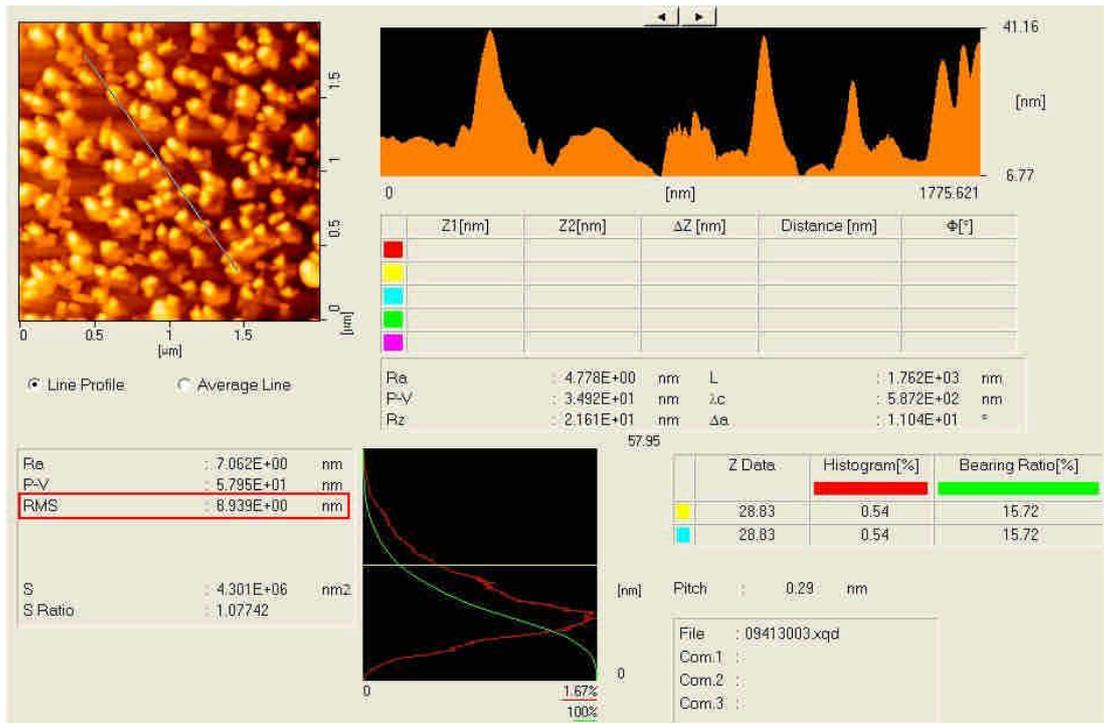


圖 3-12(a) $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜的 AFM 各數據圖

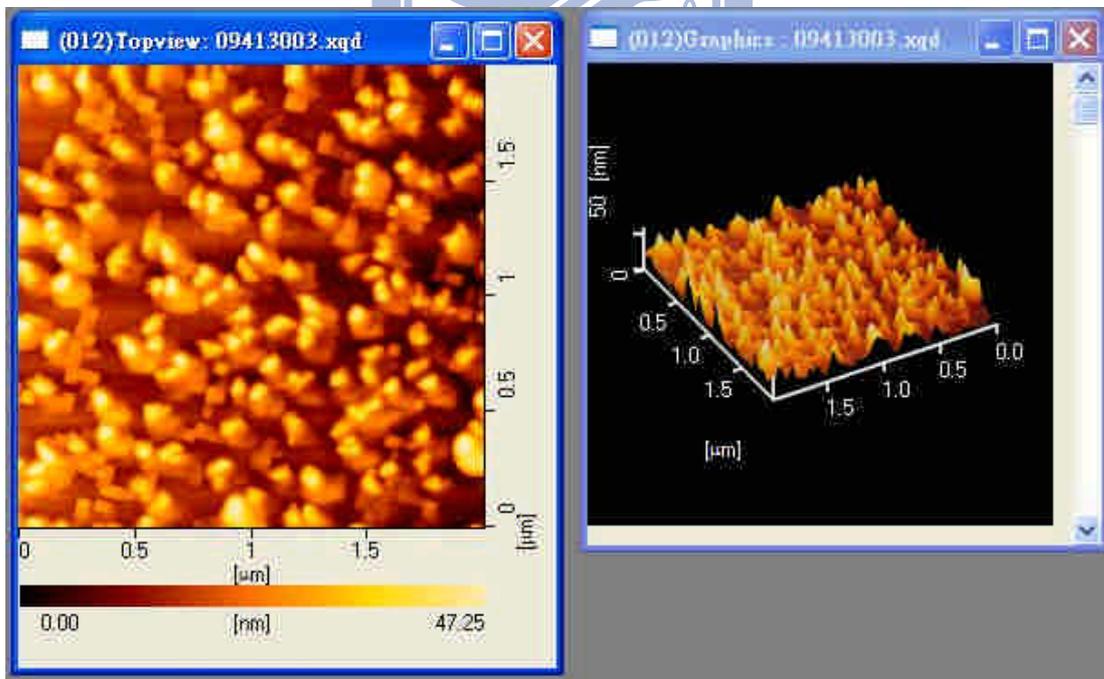


圖 3-12(b) $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜的 AFM 表面形貌圖

由圖 3-12 可看出，其實我們樣品的表面品質並不是很平整，表面崎嶇度約 9 nm，但是我們的樣品在後來的激發探測實驗量測的結果算是不錯，因此我們判斷樣品的崎嶇度雖高，但樣品的光學訊號夠大，因此不至於有太大影響。

3-3-4 磁滯曲線量測 (Hysteresis loop, M-H)

我們實驗的磁滯曲線量測其實就是量測在定溫的情況下磁化強度隨著外加磁場變化的情形，也就是 M-H 曲線。我們做這實驗的目的是想要確定反鐵磁相變 T_N 在我們樣品中的情形。我們使用的儀器也是超導量子干涉儀 SQUID。

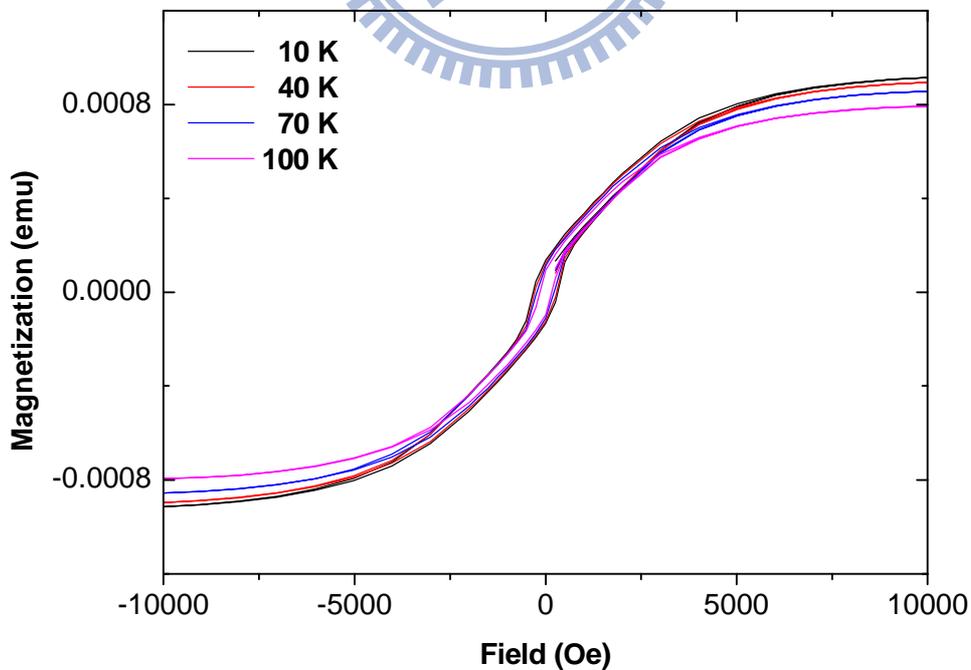


圖 3-13 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 中各溫度的 M-H 曲線圖

一般典型的反鐵磁是不會產生磁滯的現象。但在根據圖 3-13，我們可以發現，在 90K 的反鐵磁相變溫度 T_N 以下，仍然出現所謂的磁滯現象，因此證實在 T_N 以下的反鐵磁行為確實為短程(Short Range)的結果，鐵磁區域仍然佔了大部分，所以還是會有磁滯現象的發生。有研究團隊利用中子散射觀察 $\text{La}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{MnO}_3$ 的反鐵磁 cluster 大小約為 2 nm 大小[13]。



第四章 飛秒雷射激發-探測 (Pump-Probe) 量測系統

4-1 超快激發探測量測原理

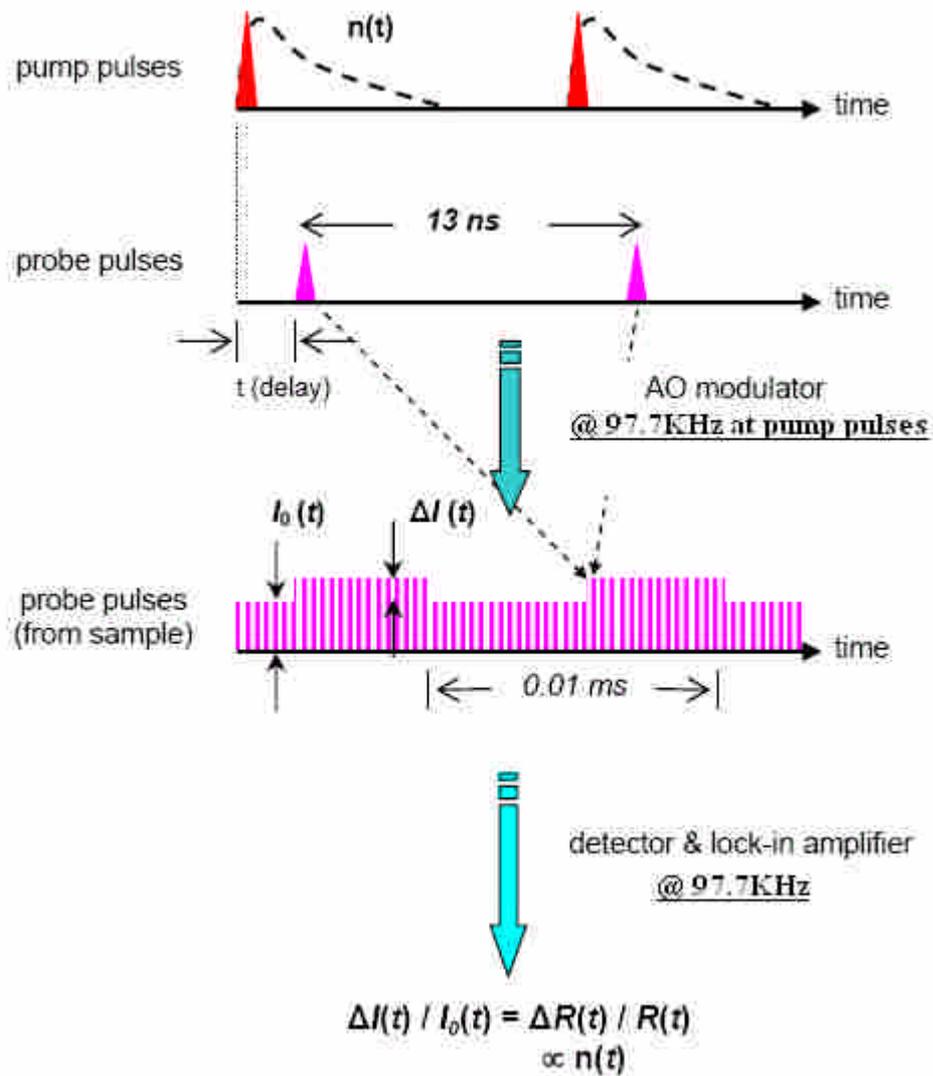


圖 4-1 激發-探測實驗原理示意圖

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)。當激發光照射在樣品表面時，會引發某個事件 $n(t)$ 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 $n(t)$ 可以藉由

觀察反射率而知，而雷射的重複率約 75.5MHz，即每 13 ns 會產生一個脈衝，故這個事件會每 13 ns 重覆一次；之後，藉著精準的改變激發光和探測光的光程差，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} 到 10^{-7} ，於是我們運用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)，來去除背景雜訊及放大訊號，同時我們也在激發光的光路上，加上一個與鎖相放大器相同的調制頻率 97.7KHz。所以，當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 4-1 的第三部份所示， $I_0(t)$ 為 DC 電壓訊號，代表反射率強度 R ，而 $\Delta I(t)$ 為代表反射率的變化量 ΔR ，最後將 $\frac{\Delta I(t)}{I_0(t)}$ 就會得到一個沒有單位的 $\frac{\Delta R(t)}{R(t)}$ 。最後只要改變探測光的光程掃過激發脈衝光的前後，就可以測出在事件被激發前後 $\frac{\Delta R(t)}{R(t)}$ 的變化情形。

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

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

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

另外由於雷射的重複率為75.5MHz，及脈衝間的時間為13 ns，如果樣品中的弛緩時間大於13ns的話，在弛緩行為未結束前，又會吸收下個激發脈衝的能量，我們會看不到樣品全部的弛緩行為，並且會有熱累積的情形發生。以 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ ，在約室溫的溫度遲緩時間才會延續到數千個ps，因此較沒有影響，而在自旋有序和電荷有序的區段中較不會產生此情形。



4-2 激發探測量測系統

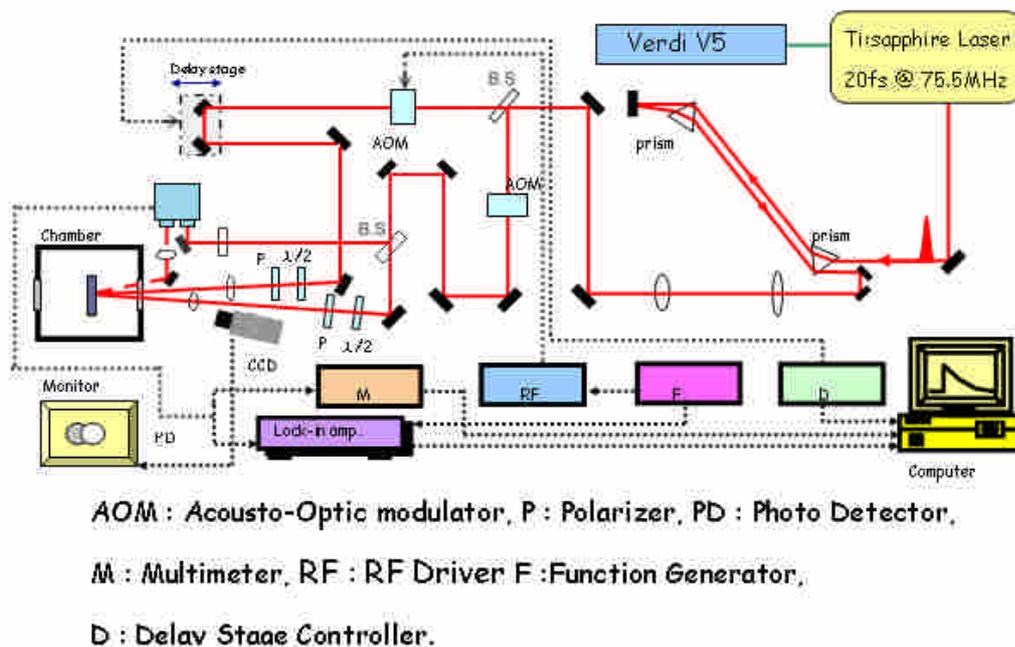


圖4-2 激發-探測量測系統

激發探測量測系統如圖4-2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，脈衝寬度約35 fs，脈衝重複率為75.5 MHz；而鈦藍寶石雷射的激發光源為Coherent Verdi V5固態雷射，出光波長為532 nm，最大輸出光率為5 W。

當光進入系統前，會先經過一組稜鏡對，作為色散補償(Dispersion compensation)。出光後的脈衝寬度會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，產生色散效應，使得脈衝寬度變寬。因此我們運用稜鏡對作色散補償，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。

之後，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目的是為了對激發光作調制，激發光被聲光晶體中所形成的光柵散射，控制聲光調頻率可以使得被調制後的激發光，產生固定頻率的亮暗調制，而我們調制頻率為97.7KHz，同時也給鎖相放大器相同的調制頻率。

接著激發光會經過時間延遲裝置(Time delay stage)，這個延遲裝置是由高精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改變激發光和探測光的光程差，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。

在進入低溫系統前，激發光會通過半波片(half-wave plate)、偏振片(polarizer)、最後再經由聚焦鏡聚焦至樣品表面。其中半波片與偏振片的組合，可以控制我們要的偏振方向及光功率。

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

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

在本實驗中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，可避免激發光的信號進入偵測器產生干涉效應，減少激發光的影響。



4-3 低溫系統

為了量測樣品在低溫時的行為，我們需要一個低溫系統，我們將樣品放在真空腔中，再透過機械幫浦與分子幫浦抽真空，真空度可達 10^{-6} torr；而降溫方式則是透過開放式液氦或液氮冷卻系統；溫控方面則是運用Lake Shore 331溫控器，及搭配控制液氦或液氮的流量，來達到溫度控制。

4-4 時間延遲零點與脈衝寬度

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。我們利用具有放大鏡頭的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，我們使用一個非線性晶體BBO (Beta-Barium Borate)。此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，而產生二倍頻的藍光(400nm)。我們運用此種特性，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，定義為時間延遲零點。

另外我們也可以透過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35fs，如圖4-3所示。

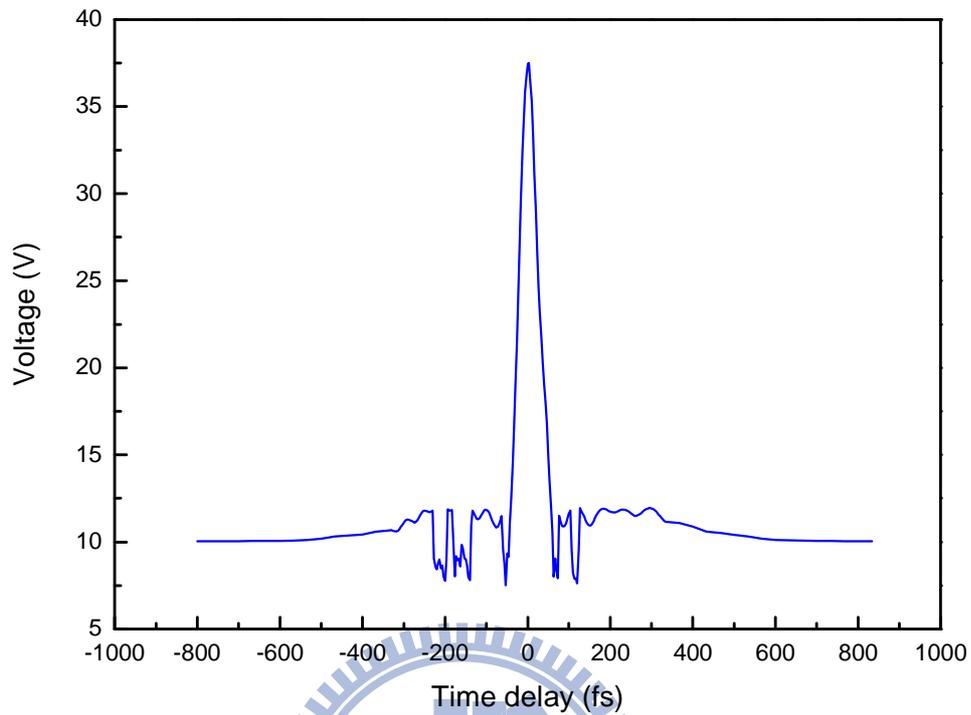


圖 4-3 雷射脈衝寬度

4-5 激發探測量測方法與步驟：

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，啟動鎖模狀態，紀錄雷射出光功率、光點狀況及位置、透過光譜儀檢查是否有 CW 項存在、從示波器上觀測雷射功率是否穩定。確認雷射的已達穩定後，可降低實驗時的雜訊與誤差。

2. 黏貼樣品：

由於必須進行低溫量測，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，激發光和探測光所使用的功率分別為 60mW 與 2mW，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，偏振片的方向和探測光所經過的偏振片一致，避免激發光進入光偵測器；另外也必須調整參考訊號的大小，使得參考訊號是樣品反射訊號的兩倍大，讓光偵測器能順利降低雷射背景雜訊的影響。至於光的重合，實驗上我們會將激發光的光點調整到稍微大於探測光，以確保探測光探測到的區域都是受

到激發的。調整重合上，我們先直接利用 CCD 做觀測，先確保兩道光都有重合，之後微調激發光的反射鏡，調整到 ΔR 訊號最大的地方，表示量測到最大訊號的地方就是光點重合最好的位置。

5. 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

5-1 激發探測實驗量測結果

圖 5-1(a)(b)為本次激發探測實驗各個溫度的結果。本次實驗使用的激發光功率為 60 mW，而探測光的能量功率為 2 mW。

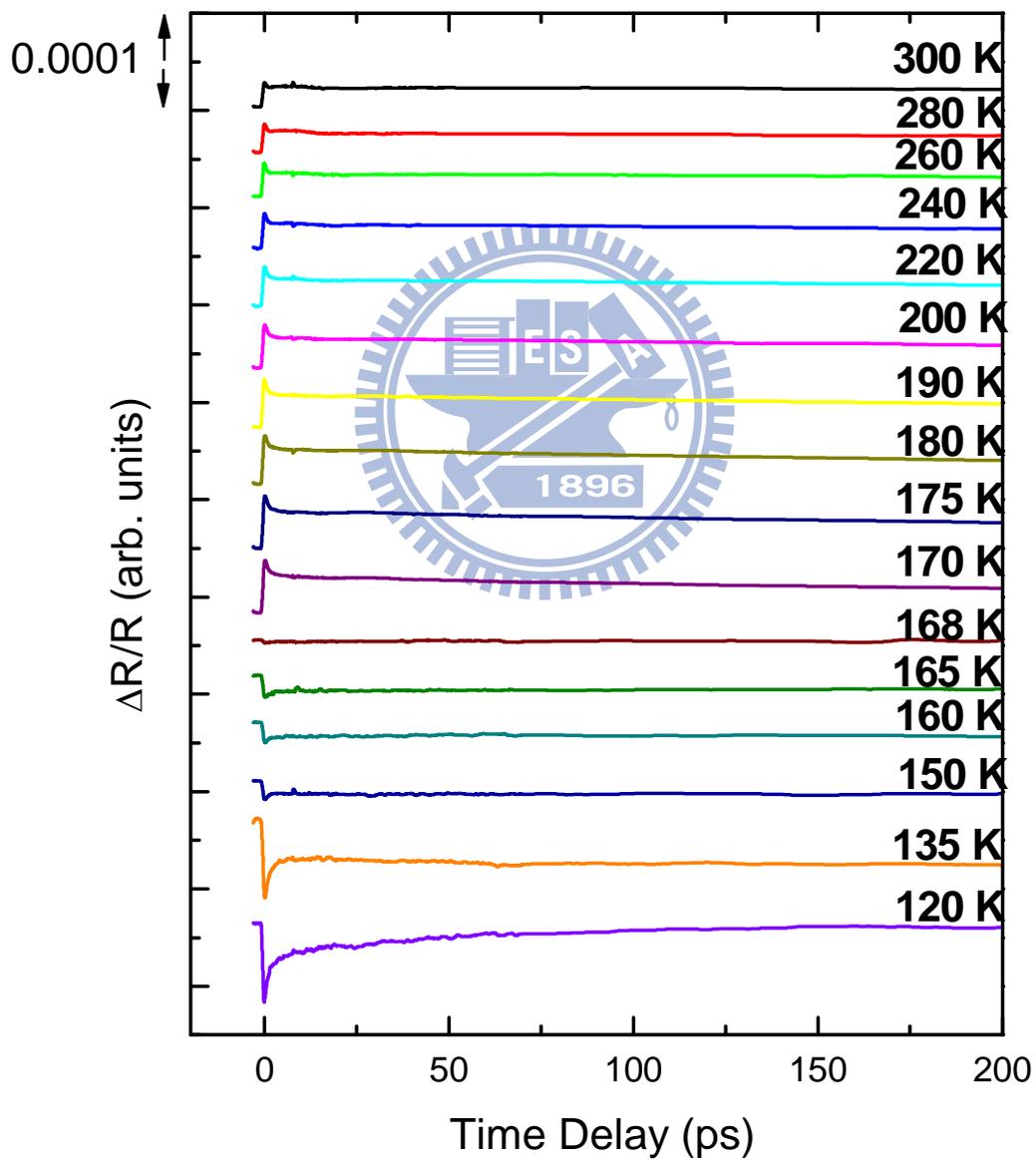


圖 5-1 (a) $L_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$ 薄膜激發探測實驗 300K 到 120K 之結果

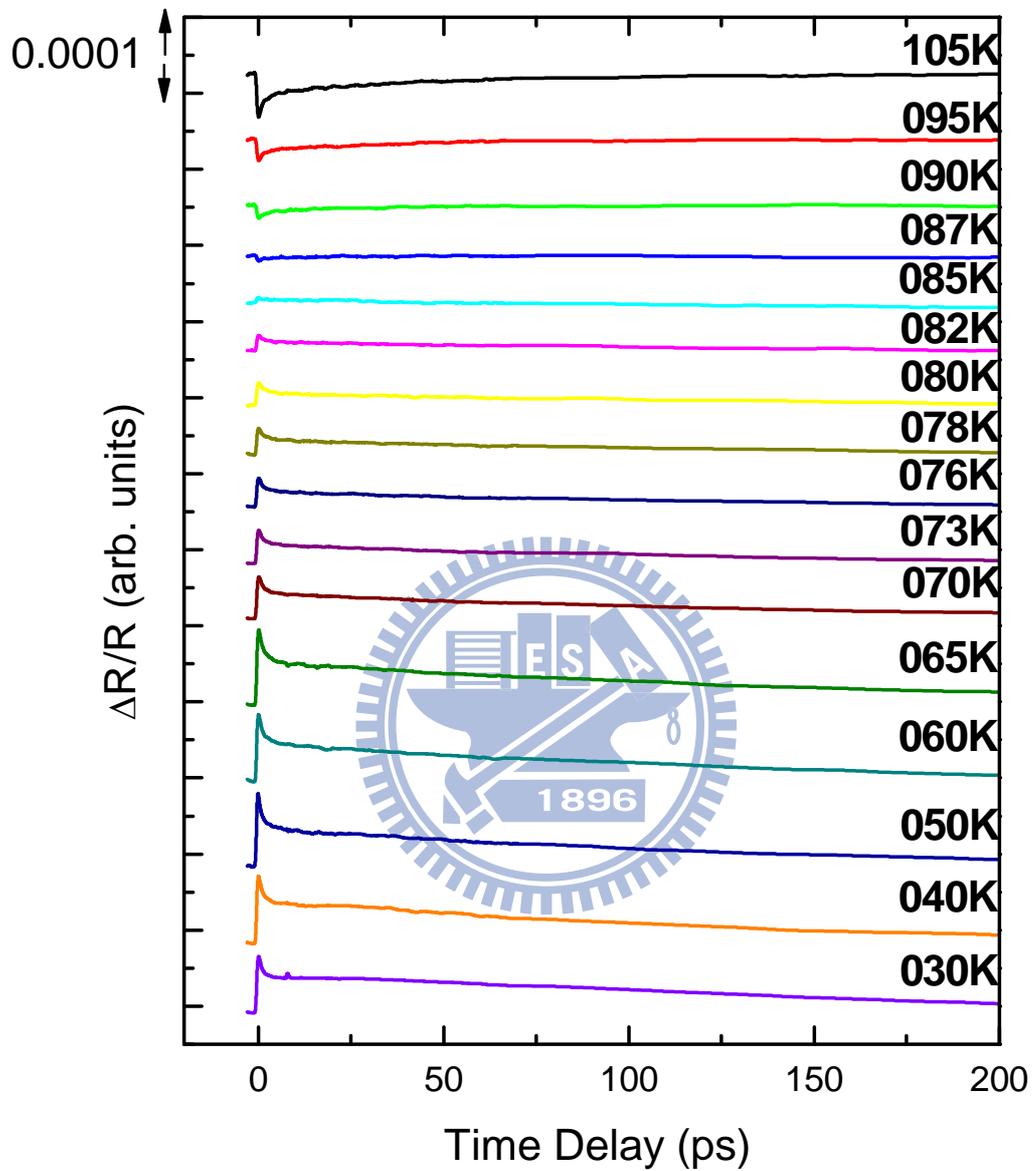


圖 5-1 (b) $L_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$ 薄膜激發探測實驗 105K 到 030K 之結果

由圖 5-1(a)(b)可以觀察到，由高溫 300K 往 T_C 溫度降低時，訊號越來越大，在到達 T_C (170 K)附近時訊號到達最大值，之後迅速消失並產生訊號倒反的現象。隨著溫度下降約在 120K 附近倒反訊號最大，接著倒反訊號開始變小，約在 T_{CO} 附近(87 K)訊號又幾乎消失並又產生了一次訊號倒反。由 T_{CO} 溫度再往下降訊號又開始變大，並且在低溫產生飽和的現象。

5-2 實驗結果分析

在將我們的 $\Delta R/R$ 曲線做數學分析之前，我們首先要知道當激發光照射在樣品表面時，對樣品造成了什麼樣的影響，我們才能分析我們的量測數據。

在這裡我們介紹三溫模型來解釋我們的結果。三溫模型是用來解釋磁性材料受到雷射光激發後，電子、聲子及電子自旋的互相影響。當雷射光照射到材料表面時，首先吸收雷射光能量的是電子，吸收能量的電子從基態躍遷至激發態，並在極短的時間內電子與電子碰撞形成局部熱平衡。當電子的溫度較周圍的晶格為高，電子開始將熱量傳遞給晶格並達成熱平衡，而此傳遞時間約為次皮秒(sub-ps)到幾個 ps 之間。當晶格和電子達成熱平衡之後，晶格就會開始將能量傳遞給自旋，達到晶格和自旋的熱平衡。最後經由自旋將能量傳遞到環境中(非激發區域)，回復到原本的狀態，而此自旋的傳遞時間約為 ns 等級甚

至更長。三溫模型可以用下式代表之：

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = P_{in} - G_{el}(T_e - T_l) \quad \text{Eq. 5-1(a)}$$

$$C_l \frac{dT_l}{dt} = G_{el}(T_e - T_l) - G_{ls}(T_l - T_s) \quad \text{Eq. 5-1(b)}$$

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = G_{ls}(T_l - T_s) \quad \text{Eq. 5-1(c)}$$

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 5-2(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，而在鏷鈣錳氧化物中的金屬相是屬於半金屬，並不是一般費米氣體理論解釋的金屬特性，因此此傳遞路徑並不會在我們材料中發生。

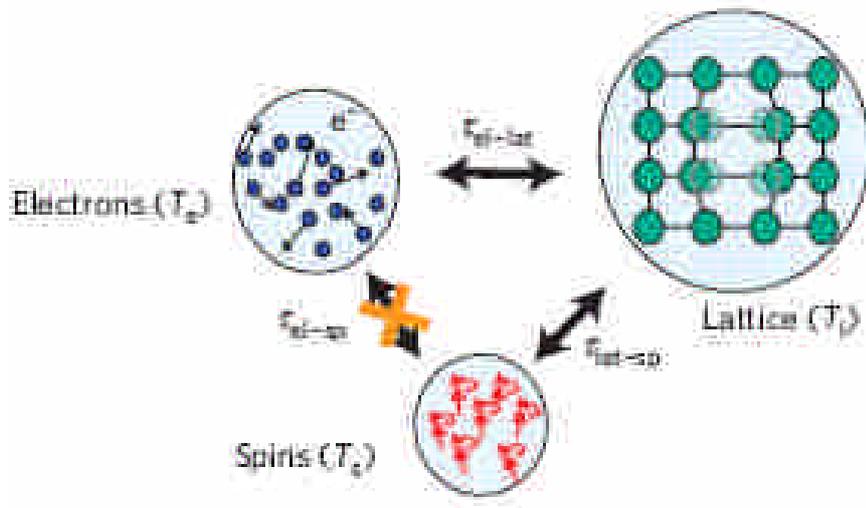


圖 5-2(a) 熱能傳輸途徑示意圖[12]

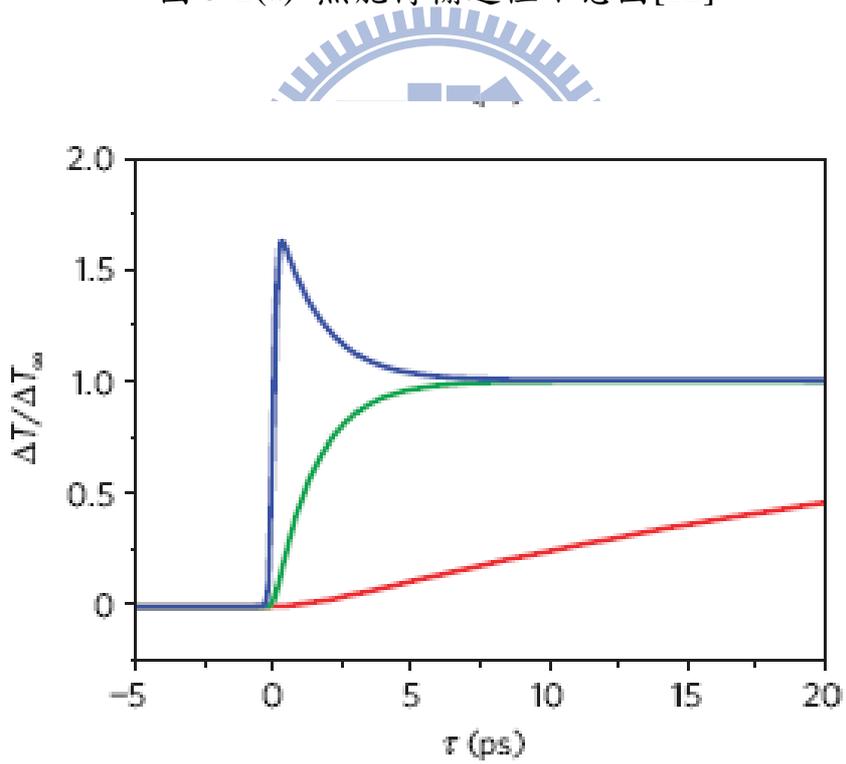


圖 5-2(b) 各部份溫度變化圖(藍/綠/紅為電子/晶格/自旋溫度)[12]

我們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 ΔR 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：

$$\begin{aligned} \Delta R/R = & A_f \times \exp(-t/\tau_f) \\ & + A_s \times \exp(-(t-t_0)/\tau_s) \times (1 - \exp(-(t-t_0)/\tau_f)) \\ & + A_{osc} \times \exp(-t/\tau_d) \times \cos(2\pi t/\tau_p + \phi) \end{aligned} \quad \text{Eq. 5-2}$$

以下我們針對使用配適的各個分量做解釋：

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遲緩行為。 τ_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. 晶格和自旋的弛緩行為：

此部分使用的配適函數是 $A_s \times \exp(-(t-t_0)/\tau_s) \times (1 - \exp(-(t-t_0)/\tau_f))$ ，對應的是晶格傳遞給自旋的遲緩行為。 $(1 - \exp(-(t-t_0)/\tau_f))$ 這部份對應的是晶格傳遞能量給自旋的過程，當自旋有序排列的情況下也可以稱做是 demagnetization，也就是自旋得到由晶格來的熱量後，產生自旋排列紊亂的情形。之後 $\exp(-(t-t_0)/\tau_s)$ 分成兩種部分。在自旋有序溫度以上(T_C 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，這樣的過程相當緩慢，

都在約 ns 等級以上。而在 T_C 以下的溫度，自旋有序的情形下，晶格會將溫度傳給自旋，而這個尺度的弛緩約在數十個 ps 等級。 t_0 的設定是為了較符合物理圖像，因為超快光譜實驗中，在電子-電子熱平衡的過程就開始傳遞能量給晶格，因此將此遲緩行為的起始點前移至 t_0 ，設定 t_0 值為在時間零點之前，在 $\Delta R/R$ 曲線時間零點的激發高度約一半的位置對應的時間。在我們的配適中，這個值約為 -0.55 ps 左右。此部份我們稱之為慢弛緩行為(Slow relaxation component)。

3. 阻尼震盪行為：

在 T_C 溫度以上會漸漸發現 $\Delta R/R$ 曲線上會有約一個週期的阻尼震盪行為，此部份根據形變脈衝理論，當脈衝光照射到樣品時，會在樣品內產生一個形變脈衝並在樣品內來回傳遞，對應在 $\Delta R/R$ 曲線上的變化就是阻尼震盪的行為。陳東煌學長的碩士論文就是針對 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 形變脈衝相關的同調聲子研究，但此部份並非為我們探討的部份，因此僅僅在此簡述。

圖 5-3、5-4、5-5 分別為 280 K、120 K、50 K 的 $\Delta R/R$ 曲線以及相對應的各個配適部份圖。在 240K 以上才有較明顯的阻尼震盪行為出現。

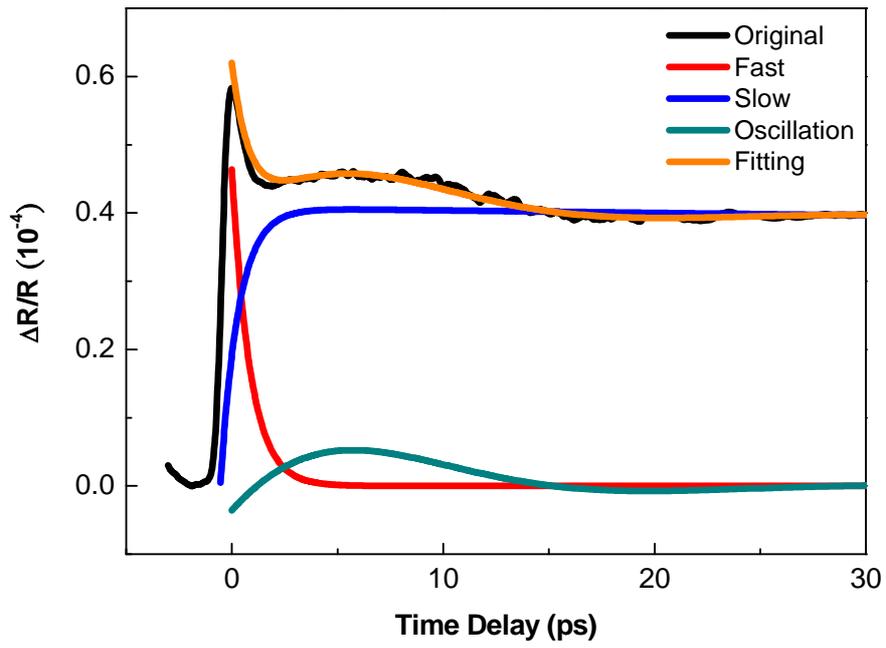


圖 5-3(a) 溫度為 280 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 30 ps)

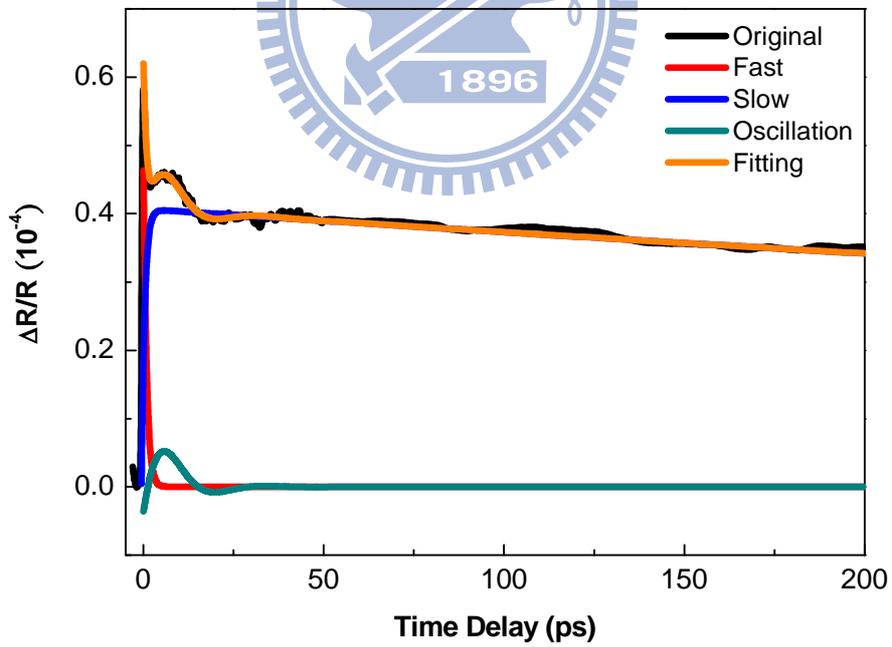


圖 5-3(b) 溫度為 280 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 200 ps)

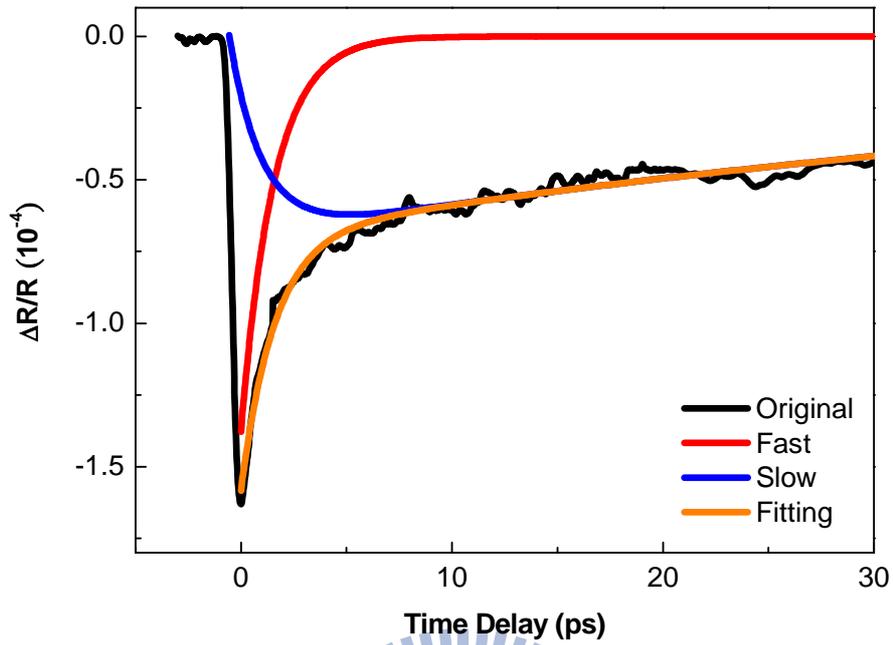


圖 5-4(a) 溫度為 120 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 30 ps)

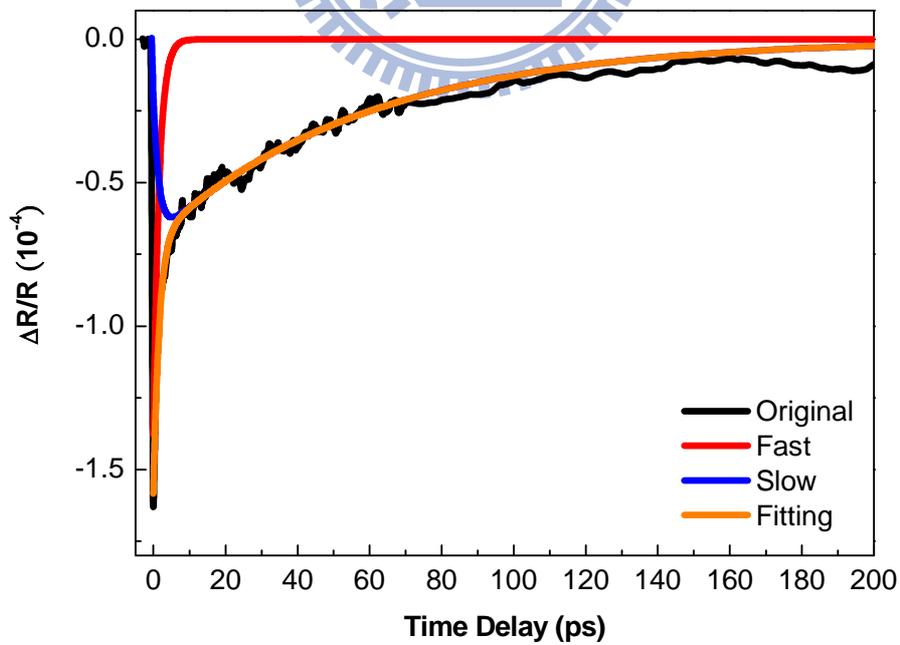


圖 5-4(b) 溫度為 120 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 200 ps)

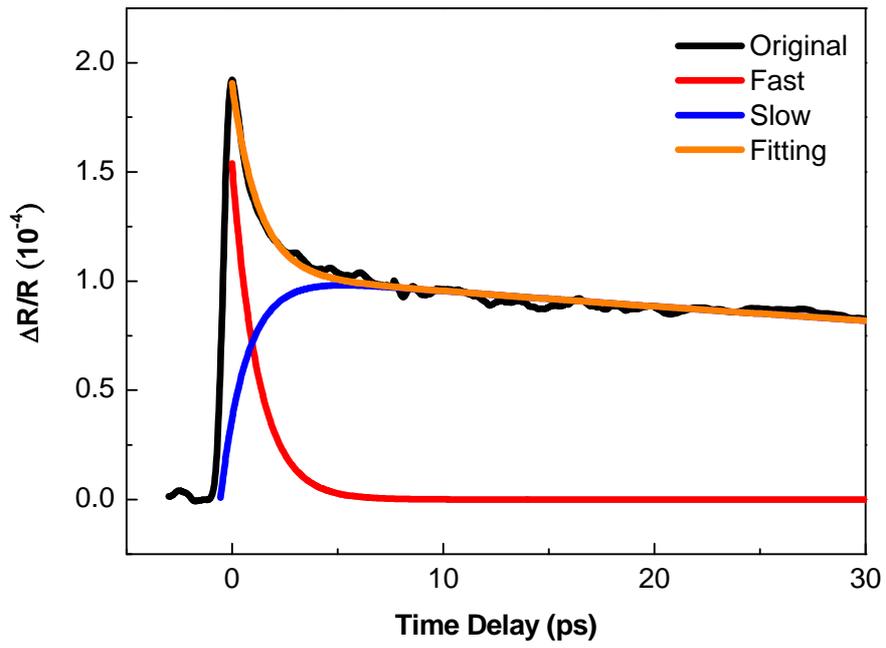


圖 5-5(a) 溫度為 50 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 30 ps)

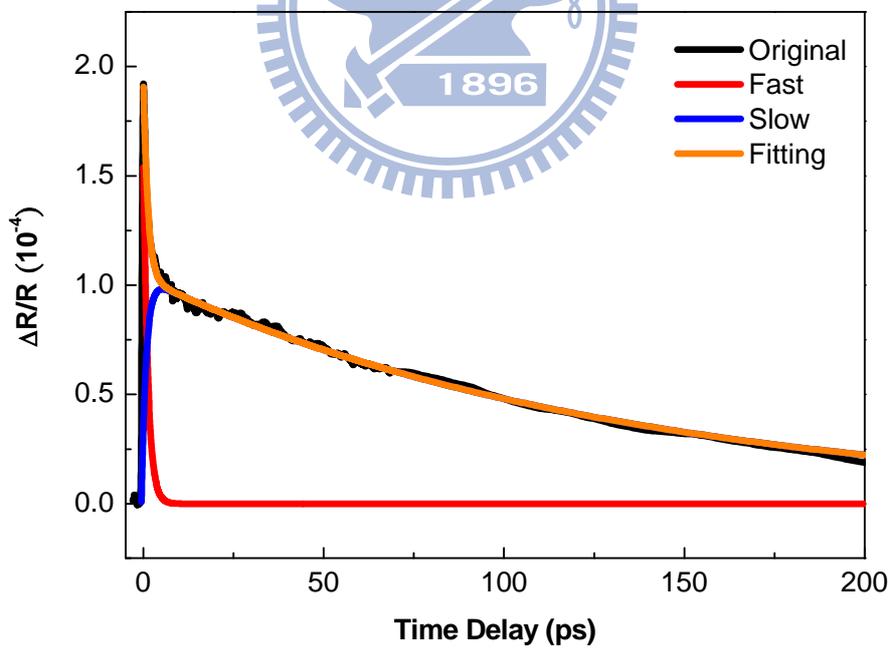


圖 5-5(b) 溫度為 50 K 的 $\Delta R/R$ 曲線(-5 到 200 ps)

5-3 實驗結果與討論

5-3-1 超快雷射激發

在分析各個參數之前，我們首先說明我們的超外雷射激發光照射到樣品時，樣品內部產生的情形。有研究團隊針對不同的 LCMO 摻雜，測量各種摻雜對不同光子能量的反射率 $R(\omega)$ ，換算成光學傳導率 $\sigma(\omega)$ (Optical Conductivity)，並得到對應能階激發的 $\sigma_{ms}(\omega)$ [14]。圖 5-6 為該研究團隊所得到的 $\sigma_{ms}(\omega)$ 。由此研究論文中可知，我們使用的雷射能量 1.55 eV 的激發光，激發的是 Mn^{3+} 的 e_g^1 軌道到同一個 Mn^{3+} 的 e_g^2 軌道，而這個剛好對應的就是 JT 所分裂的能階。因此很明顯地，我們所使用的雷射激發光可以直接將 Mn^{3+} 的 e_g^1 的電子脫離晶格扭曲所造成的束縛，或是說，我們的激發光直接對應的就是極化子的激發。

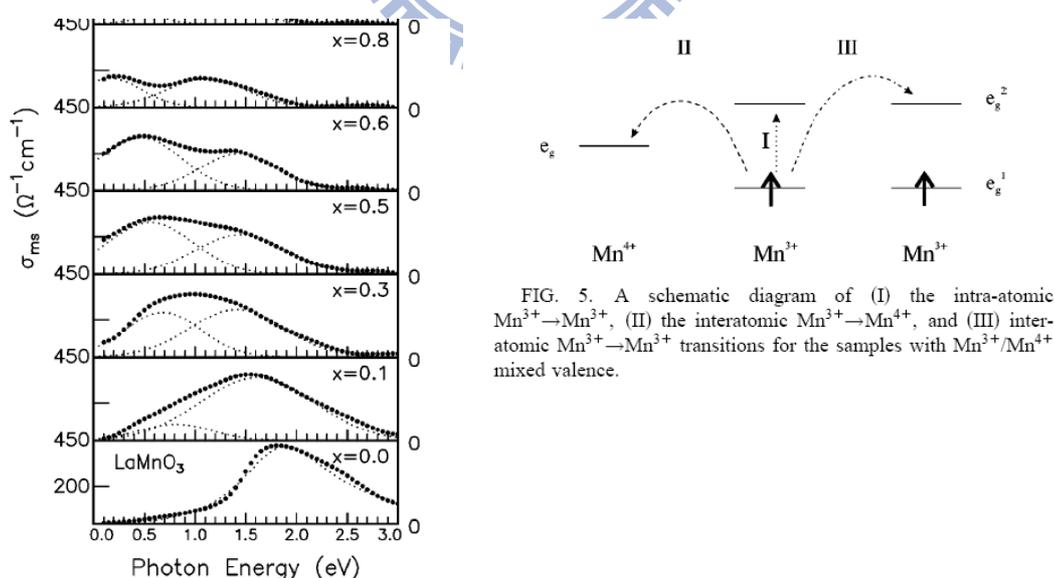


圖 5-6 (a) 不同摻雜的 LCMO 對應能階激發的光學傳導率圖(左)

(b) 三種不同的能階激發過程示意圖(右) [14]

5-3-2 快速弛緩行為的振幅分析

在許邵瑛學姊的論文中，發現利用超快激發探測實驗量測 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中的快速弛緩行為的振幅和相干極化子的數目有很大的相似，所以推論快速弛緩行為對應的是相干極化子的弛緩。當電子受到雷射光激發，脫離原本的 e_g^1 軌道躍遷至 e_g^2 產生脫離 JT distortion 的情形(稱為 delocalization)。而在接下來的快速弛緩行為中，電子要由激發態回到基態重新回到受到侷限的態(localization)，因此電子趨向恢復成原本的電荷有序排列。因此在快速弛緩的過程對應的是相干極化子(短程電荷有序)的恢復(Recovery)。

本篇論文基於許邵瑛學姊的基礎，想要證實利用超快激發探測實驗可以測量龐磁阻材料中相干極化子數目的變化，採用的材料是學姊所做之 LCMO 摻雜 $x=0.3$ 附近的 $x=0.15$ 。

圖 5-7 為 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 快速弛緩行為的振幅。而圖 5-8 則為其他研究團隊利用中子散射測量 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的相干極化子數目隨著溫度的分佈圖[11]。比較兩者發現在 T_C 以上時，振幅和相干極化子數目都是越靠近 T_C 時越高，如同許邵瑛學姊在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中的變化[6]，圖 5-9 為 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的振幅[11]和圖 5-10 為相干極化子數目隨溫度變化圖[5]。

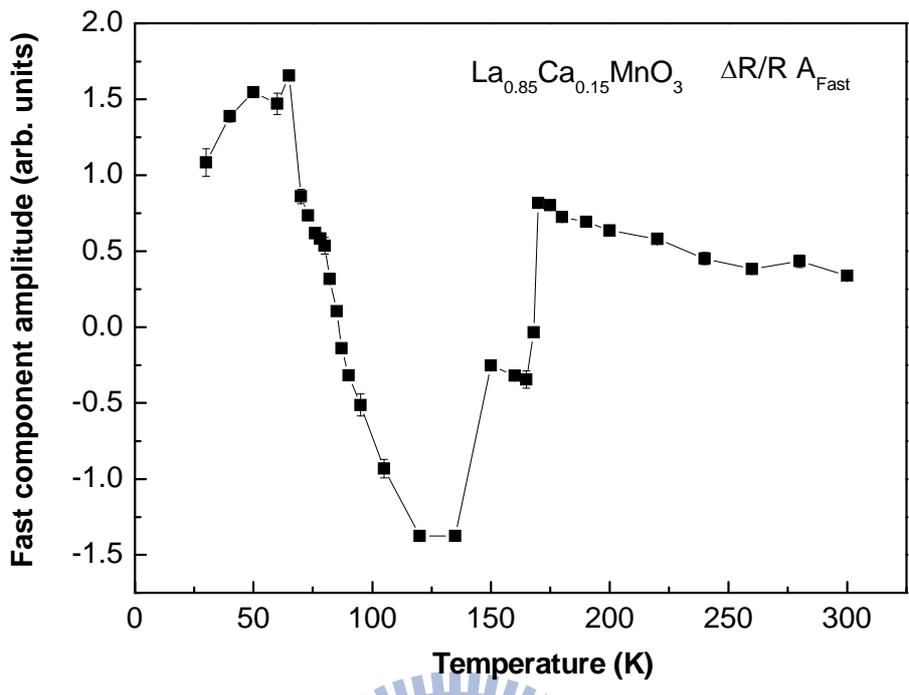


圖 5-7 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 快速弛緩行為的振幅

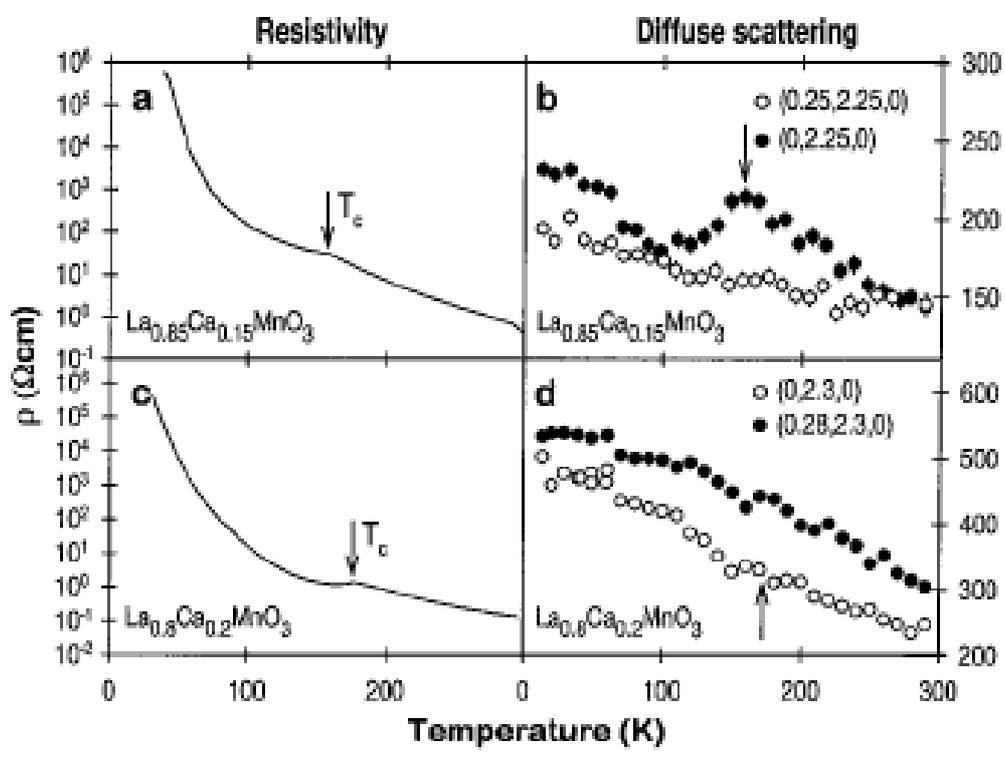


圖 5-8 $\text{LC}_{0.15}\text{MO}$ 及 $\text{LC}_{0.2}\text{MO}$ 之相干極化子對溫度變化圖[11]

(圖形右邊的黑點為相干極化子，白點則對應非相干極化子)

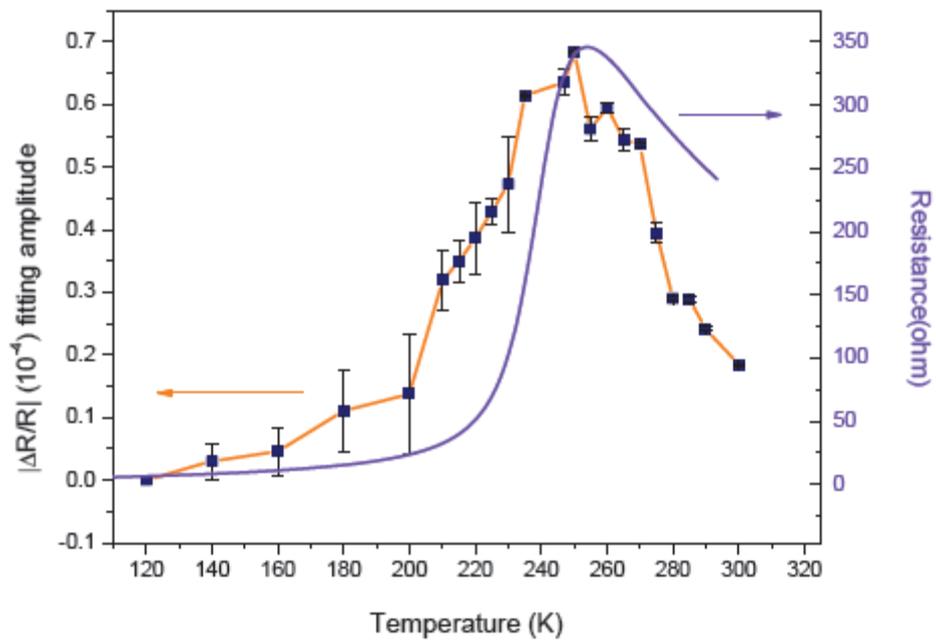


圖 5-9 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜快速弛緩振幅對溫度的變化(左)及電阻對溫度的變化(右)

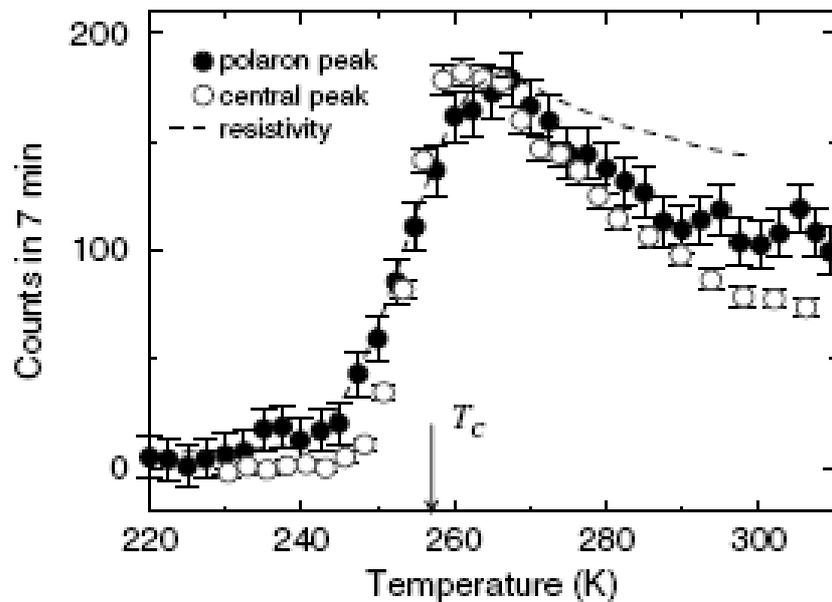


圖 5-10 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 相干極化子數目對溫度的變化圖[5]

在 T_C 以下的溫區的快速弛緩振幅和相干極化子數目隨溫度的變化趨勢也相同，在到達 T_C 之後開始下降，在 120K 左右到達最小，之後又開始上升。

在 T_{CO} 以下的趨勢，快速弛緩振幅和相干極化子的數目隨著溫度的變化也是相當吻合；我們對照了其他研究團隊研究 $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 的超快激發探測實驗[15](圖 5-11)以及其對應電荷有序排列的中子散射研究[16](圖 5-12)。我們發現快速弛緩振幅和對應電荷有序排列的超晶格峰值強度在 T_{CO} 溫度以下，有相當一致的結果。

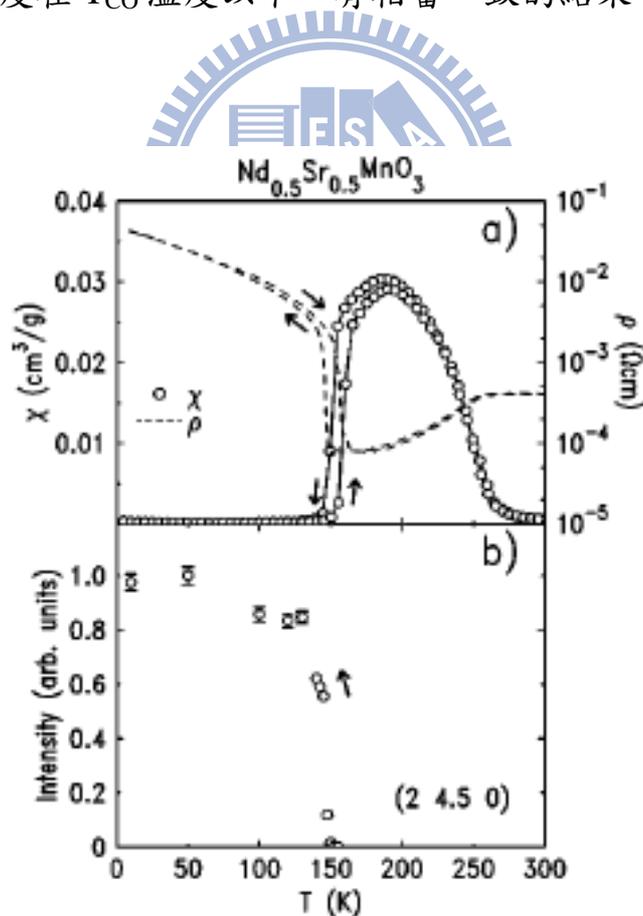


圖 5-11 $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 的磁導率對溫度圖(上)[15]

以及對應電荷有序排列的超晶格峰值強度對溫度圖(下)

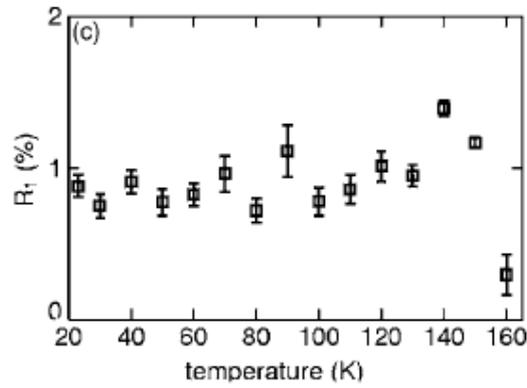


圖 5-12 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的超快激發探測實驗快速弛緩振幅[16]

5-3-3 快速弛緩時間分析

圖 5-13 為快速弛緩行為的時間對溫度的變化圖。首先可以觀察到從室溫接近到 T_C 時， τ_f 並沒有明顯的趨勢。過了 T_C 之後 τ_f 呈現緩緩上升的趨勢，並在約 T_{CO} 的地方達到最大，而在 T_{CO} 之後開始明顯變小。我們認為快速弛緩行為對應的是電荷有序排列的回復，因此快速弛緩行為的回復時間對應的應該是電荷有序排列的強度。在室溫時相干極化子的排列並沒有特別的強度變化，在進入鐵磁相時，由於此時材料大部分形成鐵磁相，電荷有序的強度因而降低。而在到達電荷有序排列溫度 T_{CO} 時，電荷有序相的出現表示電荷有序區域的變大，電荷有序排列的強度提高，因此回復時間變快。 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的超快激發探測實驗[15]也發現到達電荷有序溫度時， τ_f 有明顯下降的行為，如圖 5-14。

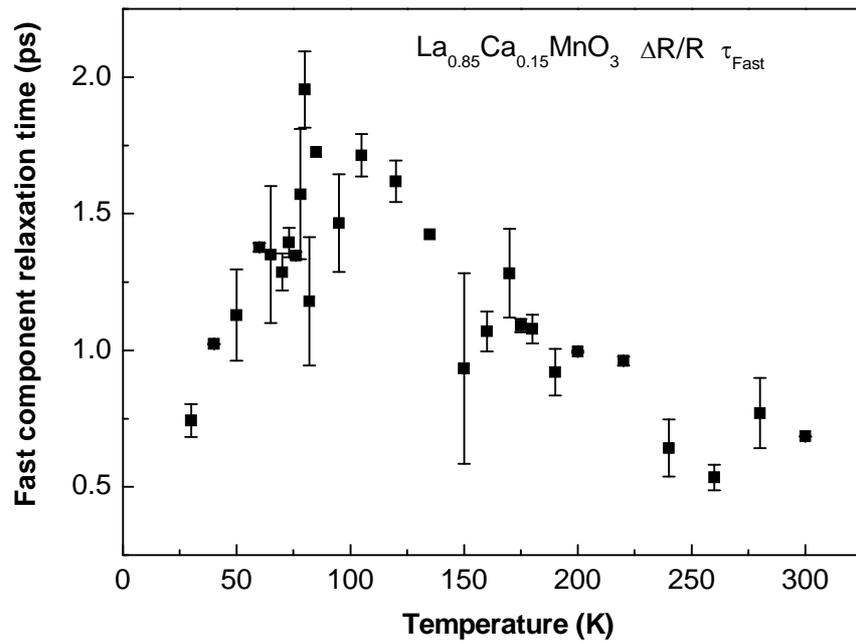


圖 5-13 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 快速弛緩行為的時間對溫度的變化圖

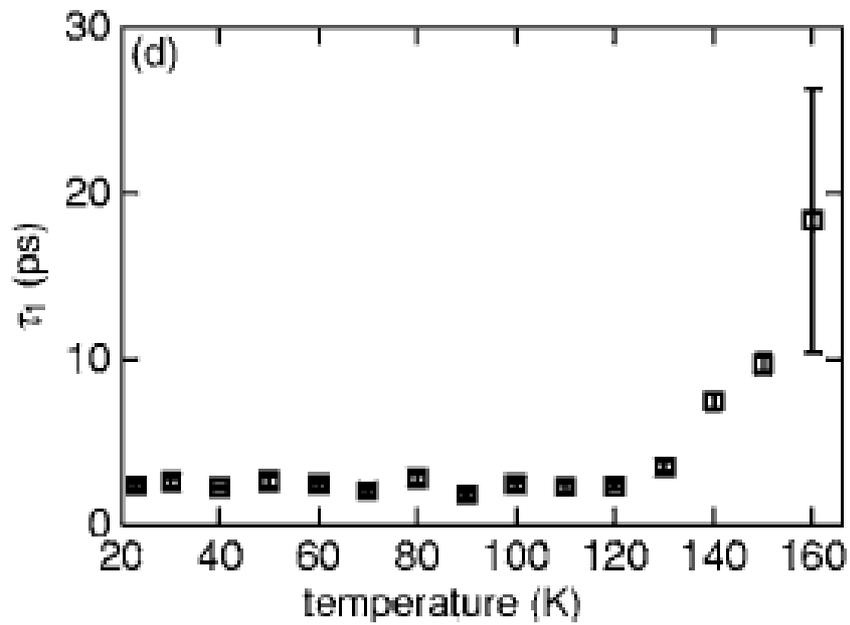


圖 5-14 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 快速弛緩行為的時間對溫度的變化圖

5-3-4 慢速弛緩時間分析

慢速遲緩行為的 τ_s 對應的是自旋將能量傳給環境並回復成原本自旋排列的過程，因此相當直觀的慢速弛緩行為的時間 τ_s 對應自旋排列的程度，或是說磁化強度。圖 5-15 為慢速弛緩行為的時間對溫度的變化圖和磁化強度的對照圖。在 T_C 溫度以下可以發現 τ_s 從約 400 ps 下降到 100 ps 左右，代表自旋開始相當有序的排列。而在 T_{CO} 附近即以下發現並沒有非常明顯的改變，因為在 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 中的電荷有序排列僅僅是短距離的電荷有序(Short Range Charge Ordering)及反鐵磁，大部份區域仍然是鐵磁區為主。

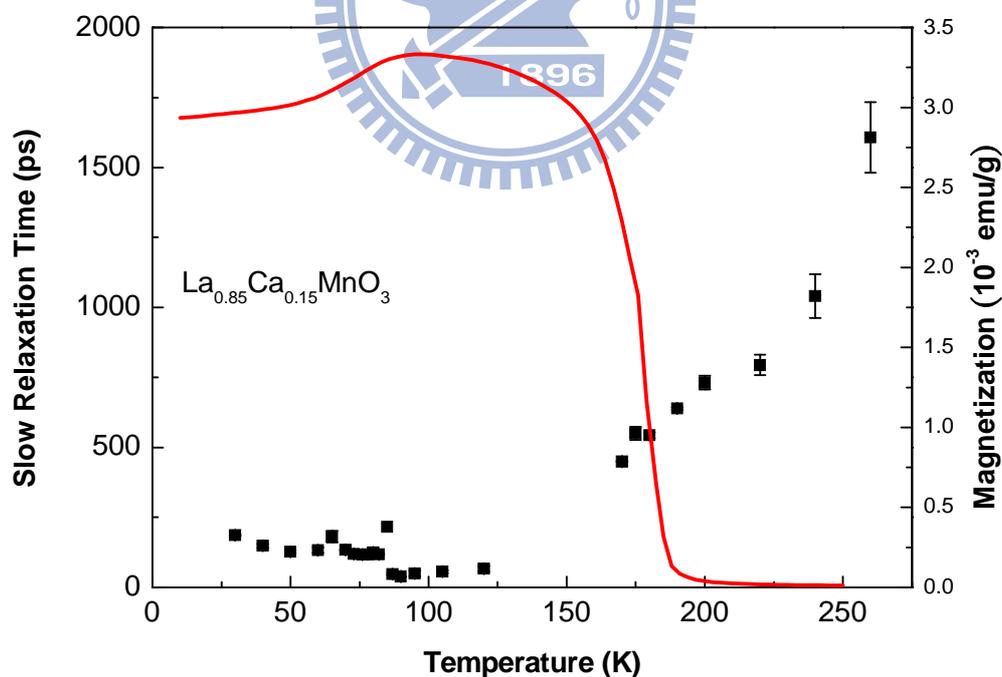


圖 5-15 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 慢速弛緩行為的時間對溫度的變化圖(黑) 以及磁化強度對溫度的變化圖(紅)

5-3-5 慢速弛緩行為的振幅分析

圖 5-16 為慢速弛緩行為的振幅 A_s 對溫度的變化情形。可以觀察到其分布相當類似於快速弛緩行為的振幅 A_f 。這部份相當的耐人尋味，因為兩個遲緩行為以三溫模型的觀點是對應不同過程的，但是振幅卻有如此類似的情形表示兩者可能在某方面有連結的地方。在相關的超快激發探測研究中並沒有類似的研究發現這種情形，亦沒有相關的討論，或許需要其他更進一步的研究來解析這其中的原因。

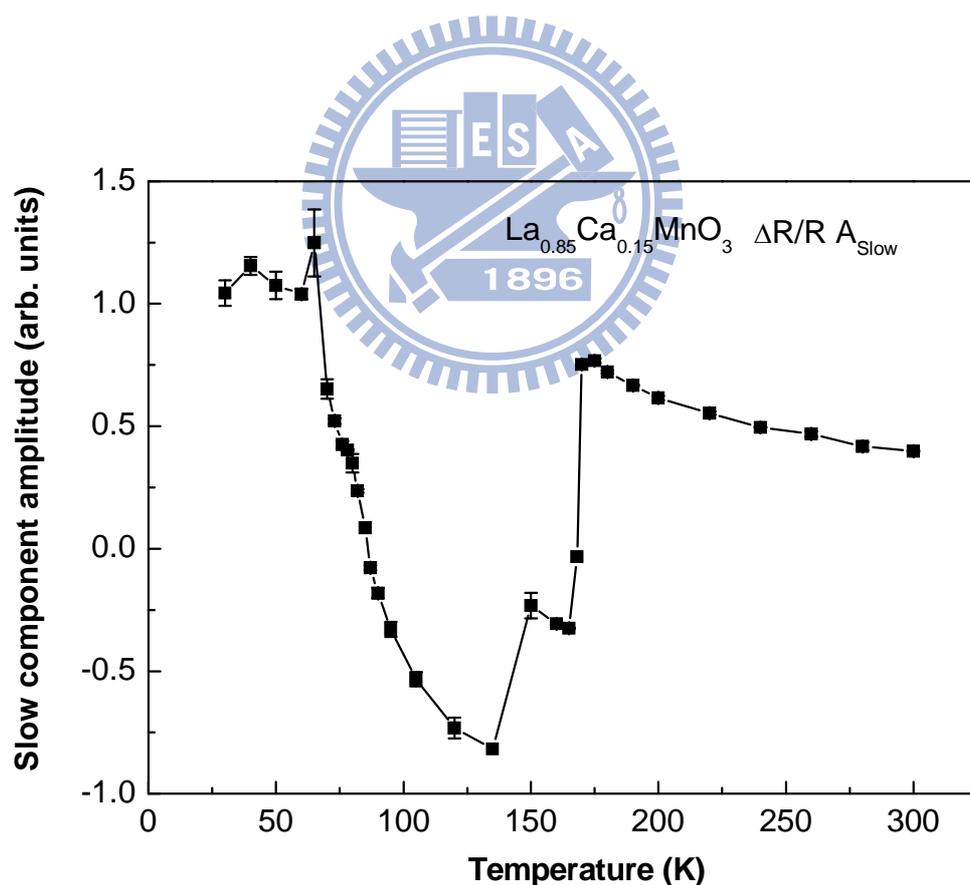


圖 5-16 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 慢速弛緩行為的振幅對溫度的變化圖

第六章 總結與未來工作

6-1 總結

總和以上的章節中，我們製備了 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 薄膜樣品，並透過基本特性量測確保了其品質，然後利用超快激發探測實驗的結果並分析了其中所包含的物理涵義。在此我們對我們的實驗結果做總結：

1. 我們利用脈衝雷射蒸鍍法製備了 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的薄膜樣品，並透過磁化率的量測觀察到相變溫度 T_C 及 T_{CO} 的出現，再利用 XRD、AFM、磁滯曲線等測量確認了晶體結構及樣品的表面形貌等等，確保樣品的品質。
2. 藉由超快激發探測系統我們成功的在許邵瑛學姊的基礎上證實了利用此系統的快速弛緩振幅分析可以觀測到相干極化子(或電荷有序排列)隨著溫度變化的情形。
3. 利用超快激發探測系統我們可以利用快速弛緩時間及慢速弛緩時間的分析來觀察電荷有序排列的程度以及電子自旋有序排列的強度。

6-2 未來工作

1. 即使我們利用超快激發探測光譜得到了許多結果，但是仍有許多不解之處需要解開，例如慢速弛緩振幅和快速弛緩振幅的吻合。或許需要考慮其他摻雜或是相關材料的比較才能更加窺視其中的物理。
2. 相干極化子在升高到某個溫度 T^* 之後就會消失，或許我們可以利用高溫的超快激發探測光譜得知這個確切的溫度。
3. $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 有著鐵磁相和反鐵磁相的混合出現的情形，我們可以利用時間解析的磁光柯爾系統(Time-Resolved Optical-Magneto Kerr Measurement)來測量 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的磁動態行為，有助於我們對於慢速弛緩行為的了解和對照。



參考文獻

- [1] C. Zener, Phys. Rev 81,440 (1951)
- [2] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett 74,5144 (1995)
- [3] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, Phys. Rev. Lett 77,175 (1996)
- [4] Elbio Dagotto, Takashi Hotta, and Adriana Moreo, Physics Reports, 344, 1-153 (2001)
- [5] C. P. Adam, J.W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov, and D. A. Shulyatev, Phys. Rev. Lett 85, 3954 (2000)
- [6] 許邵瑛, “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”交通大學電子物理所碩士論文 (2008).
- [7] Chatterji T (ed) Colossal Magnetoresistance Manganites (Dordrecht: Kluwer Academic) (2004)
- [8] Y. Tokura, Colossal Magnetoresistive Oxides, Gordon and Breach Science Publishers, Ed. Y. Tokura (2000)
- [9] 物理雙月刊 (廿六卷四期) (2004)
- [10] Elbio Dagotto, New Journal of Physics 7,67 (2005)
- [11] Pengcheng Dai, J. A. Fernandez-Baca, N. Wakabayashi, E. W. Plummer, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett 85, 2553 (2000)
- [12] Georg M. Muller, Jakob Walowski, Marija Djordjevic, Nature Material (Volume 8 January 2009)
- [13] S. Begum, Y. Ono, Y. Tomioka, Y. Tokura, Y. Ishii, Y. Morii, and T. Kajitani, Journal of Physics and Chemistry of Solids 63, 939 (2002)
- [14] J. H. Jung, K. H. Kim, T. W. Noh, E. J. Choi, Jaejun Yu, Phys. Rev. B 57, R11043 (1997)

- [15] K. Miyasaka, M. Nakamura, Y. Ogimoto, H. Tamaru, and K. Miyano, Phys. Rev. B 74,012401 (2006)
- [16] V. Kiryukhin, B. G. Kim, T. Katsufuji, J. P. Hill, and S-W. Cheong, Phys. Rev. B 63, 144406 (2001)
- [17] Y. H. Ren, H. B. Zhao, G. lupke, C. S. Hong, N. H. Hur, Y. F. Hu, and Qi. Li, Journal of Chmical Physics 121, number 1 (2004)

