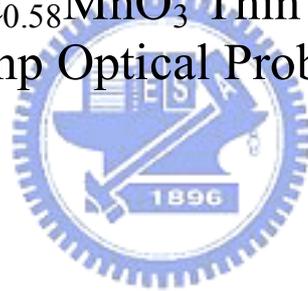


國立交通大學  
電子物理系  
碩士論文

利用超快光激發探測技術研究 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜

Study of  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  Thin Films by Ultrafast  
Optical Pump Optical Probe Technique



研究生：游家權  
指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十八年七月

利用超快光激發探測技術研究 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜

Study of  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  Thin Films by Ultrafast Optical Pump Optical  
Probe Technique

研究生：游家權  
指導教授：吳光雄 教授

Student : Jia-Chuan You  
Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

國立交通大學



A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
In  
Electrophysics  
July 2009  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 利用超快光激發探測技術研究 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜

研究生： 游家權

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，我們透過超快光激發探測系統量測 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜隨溫度及探測波長變化時，鏷鈣錳氧薄膜的瞬時反射率變化 $\Delta R/R$ 隨著延遲時間的變化情形。並且利用Y. Tokura團隊所採用的數學擬合公式搭配數學軟體Origin做數學擬合的工作，針對四個不同的弛緩分量做解析。

前兩個弛緩分量分別為弛緩時間次皮秒到數個皮秒和數百個皮秒的快、慢弛緩行為。其中，快弛緩行為的振幅和電阻以及中子散射隨溫度變化極為相似，是對應相關聯極化子的行為。而慢弛緩振幅則和磁化強度隨溫度變化有類似的轉折點，應該和「自旋-晶格」的耦合行為相關。

另外兩個弛緩分量為週期數十皮秒和數百皮秒的快、慢振盪。振盪的特性透過C. Thomsen 團隊提出的「超快激發形變脈衝」理論模型來解釋，並計算出聲速在薄膜中隨溫度變化的情形，和利用傳統「脈衝-回音-重疊」技術所得到的聲速結果一致。

# Study of $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ Thin Films by Ultrafast Optical Pump Optical Probe Technique

Student : Jia-Chuan You

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this thesis, we have used ultrafast optical pump optical probe spectroscopy to measure the transient reflectivity change  $\Delta R/R$  in  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  thin films as a function of delay time at various temperatures and wavelengths.

A typical transient reflectivity change  $\Delta R/R$  curve can be separated into four components; Namely, fast component, slow component, fast oscillation component and slow oscillation component. We found that the relaxation time of the fast and the slow components were several ps and hundreds of ps respectively. The amplitude of the fast component exhibits the similar temperature dependence with that of the resistance and the neutron scattering intensity due to

nanoscale correlated polarons and the amplitude of the slow component exhibits the similar temperature dependence with that of the magnetization due to 「spin-lattice」 coupling.

In addition, the slow oscillation with period of hundreds of ps in  $\Delta R/R$  is further modulated with fast oscillation with a period of tens of ps in the  $\Delta R/R$  curves. The characterization of these oscillations can be elucidated by the ultrafast generated strain pulse model. Moreover, the ultrasound velocity at various temperatures also has been calculated in this material and is consistent with that generated by a conventional pulse-echo-overlap technique with a frequency of several megahertz.



## 誌謝

兩年很快，改變很多。兩年的碩士生涯，充滿著歡樂、悲傷、新奇，一刻也不空虛。儘管還是有遺憾，卻也盡力了！

很謝謝吳光雄老師，一路上的指導及陪伴，讓我在這兩年受益良多。也很謝謝固態實驗室的林俊源老師、羅志偉老師、溫增明老師、莊振益老師，在各方面給我的指導以及建議。讓我最後可以順利的完成實驗，順利畢業。

昌學長、裕仁、宗漢、龍翌、訓全、育賢、斌哥，謝謝你們帶著我一路成長，教導我。畢業的好學長阿江、明道、阿福、東煌、嘉恬、珈芸、竣揚、怡君、邵瑛、彥宇、宗祐，有你們的相伴讓我學習很多。我的好伙伴HI、Swing、小邱、東哥，謝謝你們跟著我一起走過這兩年，充滿歡笑的日子，讓我待在實驗室的每一天都很開心。好同學珮如、崇真、以恆、純芝、享穎、宗叡、凱婷、長或謝謝你們陪我度過這兩年的時光。好學弟小趴、耀宗、雅卿、阿廣、柏全、育廷、嘉偉，你們也幫了我很多忙。我的好兄弟新安，謝謝你在這兩年給我許多的幫助。

感念上帝、感念土地公、感念祖先保佑，感念所有支持我的力量。

# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	IV
目錄	V
圖目錄	VII
第一章 緒論	1
第二章 「鑷鈣錳氧基本特性」與「形變波衝理論」介紹	
2-1 鑷鈣錳氧材料基本特性	8
2-1-1 鈣鈦礦結構與 Jahn-Teller distortion	8
2-1-2 鑷鈣錳氧相圖	10
2-1-3 CE-type 反鐵磁電荷有序	12
2-1-4 光學躍遷	14
2-2 形變波傳遞「Strain Pulse Propagation」	
理論介紹	16
2-2-1 形變波的產生	17
2-2-2 同調聲子振盪週期與探測光波長關係	19
2-2-3 同調聲子振盪週期與厚度的關係	22

第三章	薄膜基本特性量測	
	3-3 薄膜基本特性量測與分析	26
	3-1 電阻－溫度關係量測	26
	3-2 磁化強度－溫度關係量測	28
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	31
	4-2 激發－探測量測系統	33
	4-3 低溫系統	36
	4-4 時間延遲零點與脈衝寬度	36
	4-5 激發－探測量測方法與步驟	38
第五章	實驗結果與討論	
	5-1 激發－探測實驗量測結果	40
	5-2 實驗結果分析	41
	5-3 實驗結果與討論	43
	5-3-1 「快」「慢」弛緩行為討論	43
	5-3-2 「快」「慢」振盪行為討論	50
第六章	總結與未來工作	59
	參考文獻	61

## 圖目錄

圖 1-1	慢弛緩時間及自旋比熱隨溫度變化圖	1
圖 1-2	快弛緩振幅及電阻隨溫度變化圖	2
圖 1-3	與相關聯極化子散射數量對溫度關係圖	2
圖 1-4	超晶格強度隨溫度變化圖	4
圖 1-5	電阻隨溫度變化圖	4
圖 1-6	a-As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 的瞬時反射率( $\Delta R$ )週期性振盪	5
圖 2-1	鏷錳氧的晶格結構圖	8
圖 2-2	Jahn-Teller distortion 示意圖	9
圖 2-3	Mn3d 軌域能階圖	10
圖 2-4	鏷鈣錳氧相圖	11
圖 2-5	反鐵磁自旋有序排列類型(La <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> )	12
圖 2-6	電荷有序排列晶格影像圖	13
圖 2-7	電荷有序排列的 R-T 及 M-T 曲線	14
圖 2-8	La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> 在不同摻雜量時光學傳導率對溫度關係圖	15
圖 2-9	$e_g^1$ 電子跳躍至不同能階示意圖	15
圖 2-10	Mn <sup>3+</sup> 及 Mn <sup>4+</sup> 的電子結構及光學躍遷示意圖	16
圖 2-11	在不同時間時彈性形變脈衝的空間關係圖	18
圖 2-12	週期性振盪成因示意圖	20

圖 2-13 a-As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 的sensitivity function對深度的關係圖	21
圖 2-14 同調聲子振盪與厚度關係	23
圖 2-15 一端為開口的共振腔	24
圖 3-1 四點量測系統	26
圖 3-2(a) 四點量測示意圖	27
圖 3-2(b) 兩點量測示意圖	27
圖 3-3 樣品 A 的 R-T 和 M-T 曲線	29
圖 3-4 樣品 B 的 R-T 和 M-T 曲線	29
圖 3-5 樣品 C 的 R-T 和 M-T 曲線	30
圖 4-1 激發-探測實驗原理示意圖	31
圖 4-2 激發-探測量測系統	33
圖 4-3 雷射脈衝寬度	37
圖 5-1 薄膜 A 隨溫度變化的 $\Delta R/R$ 訊號	40
圖 5-2 薄膜 C 隨波長變化的 $\Delta R/R$ 訊號	41
圖 5-3 280K 的數學擬合結果	42
圖 5-4 「快」弛緩振幅與溫度關係圖	44
圖 5-5 超晶格強度與溫度關係圖	44
圖 5-6 「快」弛緩時間與溫度關係圖	45
圖 5-7 快弛緩振幅及電阻隨溫度變化圖	47

圖 5-8 相關聯極化子( correlated polaron )散射數量對溫度關係圖	47
圖 5-9 uncorrelated polaron 隨溫度變化的散射圖	48
圖 5-10 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 相圖	48
圖 5-11 「慢」弛緩振幅與溫度關係圖	49
圖 5-12 磁化強度對溫度關係圖	49
圖 5-13 「快」振盪週期與波長關係圖	51
圖 5-14 LCMO(x=0.65)的晶格常數與溫度關係	53
圖 5-15 「快」振盪的振幅與溫度關係	53
圖 5-16 「慢」振盪的振幅與溫度關係	54
圖 5-17 超聲波實驗所得聲速與溫度關係及電子繞射圖	55
圖 5-18 超聲波實驗得到鏷鈣錳氧不同摻鈣含量聲速與溫度關係	55
圖 5-19 快振盪所得到的聲速與溫度關係	56
圖 5-20 慢振盪所得到的聲速與溫度關係	57
圖 5-21 「快」、「慢」振盪所推得的聲速與溫度關係圖	58

## 第一章 緒論

強關聯電子系統中，電子、聲子、自旋的自由度間由於存在複雜的關聯性，使得這類材料有著豐富的物理現象。例如像高溫超導體(HTSC)的發現與研究[1]、龐磁阻(CMR)材料的相變化[2][3][4]等。所以對於了解強關聯電子系統複雜的電子、晶格以及自旋之間的行為顯得更加的重要。

而由學長姊的碩士論文[5][6]知道，我們可以利用超快光激發一探測(OPOP)技術分析  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ) 載子的電荷、軌道、自旋以及晶格等自由度間的耦合情形。由正馨學長的實驗結果知道慢弛緩時間  $\tau_{\text{slow}}$  是和自旋比熱  $C_S$  是呈現一致的趨勢，如圖 1-1 所示。另外，我們從三溫模型可以推得  $\tau_{\text{slow}}$  正比於  $C_S$ ，由這兩者的關係我們可以得到， $\tau_{\text{slow}}$  的貢獻是來自於自旋-晶格的熱弛緩時間。因此認為慢弛緩行為是對應「自旋-晶格」的耦合行為。

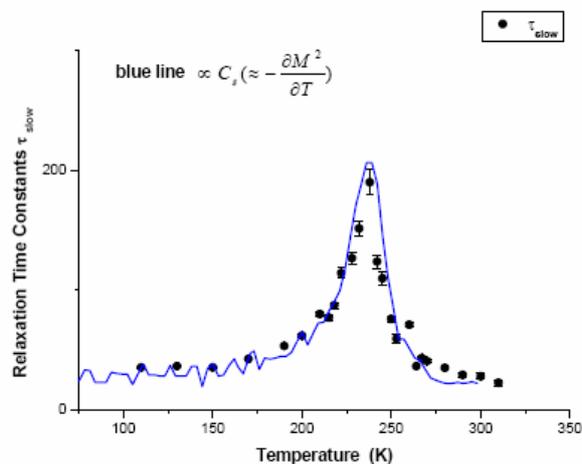


圖 1-1 慢弛緩時間及自旋比熱隨溫度變化圖[5]

接著進一步由邵瑛學姊的碩士論文[6] 以及本實驗室在 2009 年發表在期刊上的文獻[7]知道，快弛緩行為的振幅和電阻以及中子散射隨溫度變化極為相似，是對應相關聯極化子的行為。因此由光激發探測實驗所得到的快弛緩行為應該是對應相關聯極化子的動力行為，如圖 1-2 和圖 1-3 所示。

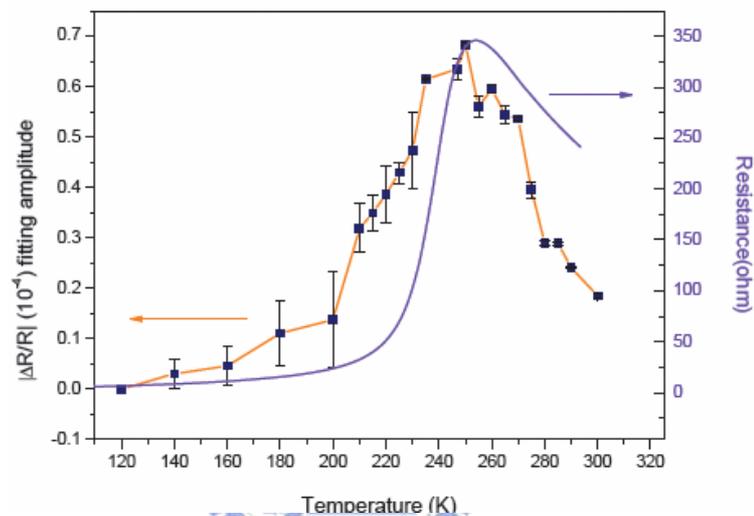


圖 1-2 快弛緩振幅及電阻隨溫度變化圖[6]

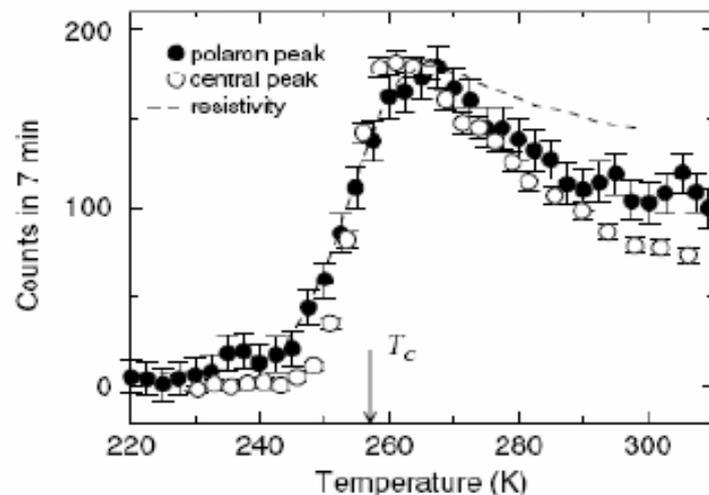


圖 1-3 虛線是電阻對溫度關係圖，與相關聯極化子 (correlated plaron) 散射數量 (at wave vector(3.75,0.25,0)) 相似的趨勢[8]

所以我們想利用光激發探測實驗研究  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜在其他鈣含量摻雜時，快弛緩行為是否仍然對應相關聯極化子的動力行為以及慢弛緩行為是否和「自旋-晶格」的耦合行為相關。另外，許多本實驗室研究的材料中例如鏷錳氧和鈮錳氧都可以觀察到振盪的行為，並且透過振盪的週期可以推算出聲速。而由於傳統聲速的量測對於對溫度的關係可以很敏銳的觀察出不同的相轉變，例如順磁轉鐵磁、順磁轉反鐵磁或是電荷有序相轉變等。所以我們也希望藉著分析振盪的行為去得到聲速，試圖去觀察相轉變的行為。

所以為了更了解「電子-晶格」和「自旋-晶格」間的耦合情形以及「振盪」的特性，本論文選擇了摻鈣含量為 58% 的鏷鈣錳氧薄膜作為研究樣品。經過幾項基本特性檢測確定薄膜樣品的品質後，再利用超快光激發探測系統(OPOP)量測隨溫度以及波長變化時瞬時反射率的變化( $\Delta R/R$ )，最後再利用數學擬合公式分析不同弛緩行為隨溫度變化的情形。

不同的弛緩項中，前兩個部份是弛緩時間為次皮秒(sub-ps)到數個皮秒(ps)和數百個皮秒(ps)的快、慢遲緩行為。這兩個不同時間的遲緩行為如果由三溫模型(Three Temperature Model, TTM)來做解釋，在不考慮「電子-自旋」的耦合行為的假設下，分別對應的應該是「電子-晶格」的耦合行為以及「自旋-晶格」的耦合行為。對快弛緩分量，我

們發現其振幅隨溫度的變化和 S. W. Cheong 團隊在 1997 年利用電子繞射所量測到因為電荷有序(CO)所形成的超晶格強度隨溫度變化以及電阻隨溫度變化的趨勢極為相近[9]，如圖 1-4 和圖 1-5 所示。

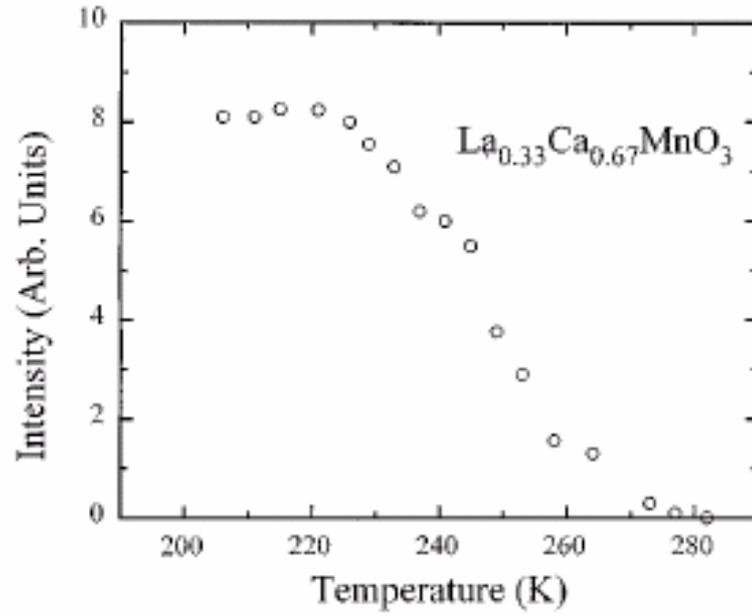


圖 1-4 超晶格強度隨溫度變化圖[9]

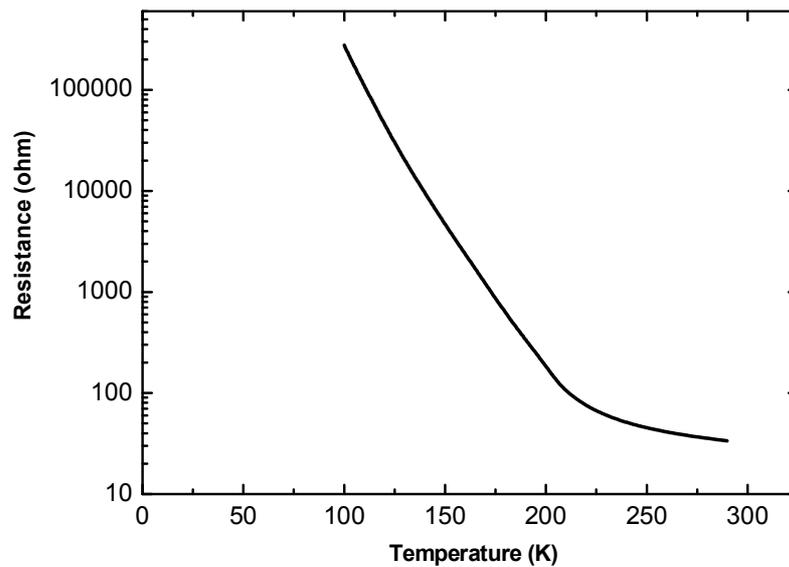


圖 1-5 電阻隨溫度變化圖

我們認為由超快光激發探測系統(OPOP)量測到隨溫度變化的快遲緩的行為應該是對應長距離相關聯極化子(long ranged correlated polaron)的行為，也就是電荷有序(CO)。希望更進一步証實超快光激發探測(OPOP)實驗確實可以直接觀測到相關聯極化子(correlated polaron)行為。而慢遲緩部分和由超導量子干涉儀(SQUID)所量測的磁化率隨溫度的變化的行為極為類似，藉由三溫模型(TTM)的輔助我們認為可能和「自旋-晶格」的耦合行為有很大的關聯性。

另外兩個部份為週期為數十皮秒和數百皮秒的兩個快、慢震盪行為。由文獻得知，許多固態材料如半導體材料、高溫超導或者龐磁阻等材料，其超快激發一探測實驗結果都發現了瞬時反射率( $\Delta R/R$ )呈現週期性振盪的行為[10]~[16]，如圖 1-6 所示，

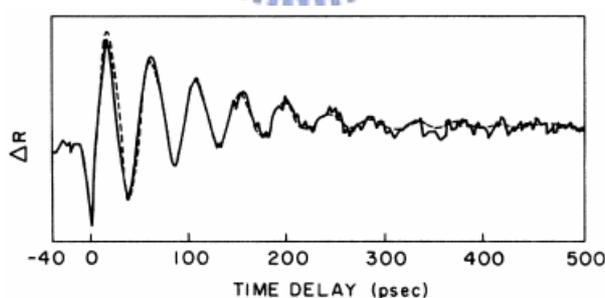


圖 1-6 a-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的瞬時反射率( $\Delta R$ )週期性振盪 [10]

在上述許多文獻中稱這類週期性振盪為「同調聲子(Coherent Phonon)」振盪。而同調聲子振盪指的是空間中的晶格以同樣頻率集體振盪的行為。而對於形成「同調聲子」機制的解釋，不同的材料間會有所不同，其背後的物理意義仍有待完全了解。而從文獻中得知同調

聲子成因與材料中的電子、聲子及彈性性質等有著密切的關係，透過研究此週期性振盪對於強關聯電子系統內的微觀物理現象能有更深的了解。

常見的同調聲子振盪形成機制有「位移式同調聲子激發 Displasive Excitation of Coherent Phonon (DECP)」[17]、「驅動式激發拉曼散射 Impulsive Stimulated Raman Scattering (ISRS)」[18]及「形變脈衝機制 Strain Pulse Mechanism」[10][11]，其中由於 DECP、ISRS 所產生的同調聲子振盪週期皆小於 1ps 且振盪頻率在 THz 範圍，而由「形變脈衝機制」解釋的同調聲子振盪[10][11][13][14][15]，所量測的同調聲子振盪頻率都在數十至數百 GHz 間。由於我們實驗中所觀測到的同調聲子振盪頻率亦在 GHz 之範圍，故排除了 DECP、ISRS 的機制，而採用 Strain pulse mechanism 模型解釋本實驗中觀測到的同調聲子振盪。

由我們的實驗中觀察到許多文獻所發現的週期約 20~30 ps 的「快」振盪，因此我們可以利用「形變脈衝傳遞 (strain pulse propagation)」的理論模型來分析所觀測到的同調聲子振盪行為。根據 Thomeson 的解釋，「慢」振盪是由於形變脈衝在樣品內來回傳遞，改變了材料的能隙使得吸收係數  $\alpha$  有所改變而影響瞬時反射率變化( $\Delta R/R$ )，最後造成了另一個週期與薄膜厚度成正比的慢振盪。而「快」的同調聲子振盪，是因為雷射脈衝改變了薄膜樣品中的載子分布函數而產生應力，接著

引發了另一個形變脈衝自表面往內傳遞，而此時考慮探測光自表面的反射光，與自「形變脈衝」的反射光間的干涉效應，會產生一個週期與探測光波長成正比的同調聲子振盪。

最後，利用形變脈衝的理論，我們計算出形變脈衝在薄膜中隨溫度變化時的聲速變化，發現和利用傳統「脈衝-回音-重疊 (pulse-echo-overlap)」技術所得到的聲速結果一致[19][20]並且同樣在電荷有序相轉變溫度附近有聲速的異常行為。這樣的結果使得我們從光激發-探測(OPOP)實驗中振盪週期的變化就可觀測到電荷有序的相變化。

本論文架構為第一章「緒論」，第二章「鑷鈣錳氧基本特性介紹與形變波理論」，第三章「薄膜基本特性量測」，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 鑷鈣錳氧基本特性與形變脈衝理論介紹

### 2-1 鑷鈣錳氧材料基本特性

皆下來依序介紹鑷錳氧( $\text{LaMnO}_3$ )的結構、基本特性、Jahn-Teller distortion 以及鑷鈣錳氧相圖。

#### 2-1-1 鈣鈦礦結構與 Jahn-Teller distortion

首先介紹未摻鈣的鑷錳氧( $\text{LaMnO}_3$ )的結構及基本特性。鑷錳氧( $\text{LaMnO}_3$ )與鑷鈣錳氧( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ )材料皆為鈣鈦礦結構(Perovskite Structure)，在鈣鈦礦結構( $\text{ABO}_3$ )中B位置的錳離子被氧包圍形成八面體(Octahedral)。摻雜的鈣( $\text{Ca}^{2+}$ )是取代了部份鑷( $\text{La}^{3+}$ )的位置，鑷錳氧( $\text{LaMnO}_3$ )的結構如圖2-1所示，是一種A-type的反鐵磁。

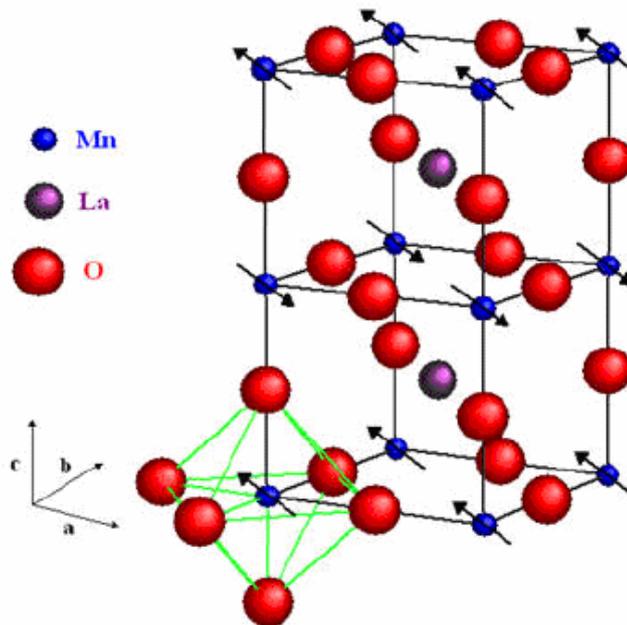


圖 2-1 鑷錳氧的晶格結構圖 [21]

在鐳錳氧(LaMnO<sub>3</sub>)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，原本3d軌域的簡併態被晶格場(Crystal Field)效應分裂成e<sub>g</sub>及t<sub>2g</sub>兩個能階；為了降低整體的能量，原本的Mn<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>八面體會產生往z方向變形、伸長或壓縮，此變形稱為Jahn-Teller distortion，因此e<sub>g</sub>及t<sub>2g</sub>能階會再次分裂開來，如圖2-2所示。

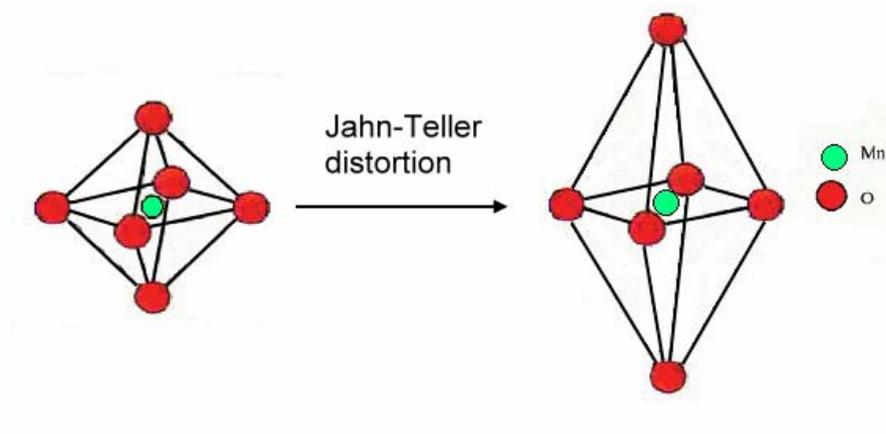


圖 2-2 Jahn-Teller distortion 示意圖

此外，JTD只會發生在Mn<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>八面體中；如果是Mn<sup>2+</sup>O<sub>6</sub>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變形；而若是在Mn<sup>4+</sup>O<sub>6</sub>系統中，變形並不能使能量降低，所以也不會發生JTD。

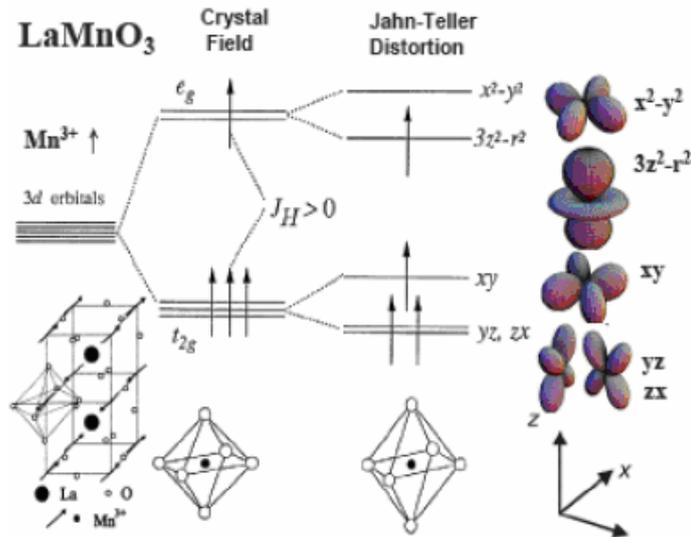


圖 2-3 Mn 3d 軌域能階圖

沒有摻鈣的鑷錳氧(LaMnO<sub>3</sub>)只有Mn<sup>3+</sup>，其能階如圖 2-3 所示。首先為了遵守Pauli不相容原理及Hund's Rule總自旋磁矩最大原則，此四個自旋電子方向一致，三個填在能量較低的t<sub>2g</sub>能階，剩下一個填在e<sub>g</sub>能階。填在較低的t<sub>2g</sub>能階的三個電子由於能量較小無法和鄰近O離子的 2p軌域混成，又受到強關聯效應使得電子侷域化，形成local spin(S=3/2)而不參予Double Exchange。而能階較高的e<sub>g</sub>電子雖然能量夠，但卻沒有電洞可以自由傳遞，所以未摻鈣的鑷錳氧(LaMnO<sub>3</sub>)為絕緣性質。

### 2-1-2 鑷鈣錳氧相圖

如果用傳統的能帶理論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力(電子和電子之間的強關聯性)使得物體為絕緣體，我們稱此絕緣物質為Mott絕緣體。例如：鑷錳氧(LaMnO<sub>3</sub>)過

過渡金屬氧化物 3d 電子的庫倫作用力大於其能帶寬度，隨著摻雜不同陽離子後，單位體積內的”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、龐磁阻、金屬絕緣相變及電荷有序(CO)等效應的產生。過渡金屬氧化物的物理性質主要還是來自於電子、聲子、自旋以及軌域對稱性等自由度間彼此緊密的互相關聯，並和晶體結構相結合使得過渡金屬氧化物有豐富的物理特性。從相圖(圖 2-4)中可以得知鑷錳氧( $\text{LaMnO}_3$ )的基態是反鐵磁絕緣相，而在摻雜低量鈣金( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ， $0.2 < x < 0.5$ )時，其物性從高溫( $T > 300\text{K}$ )的順磁絕緣相轉變為低溫的鐵磁金屬相。而當鈣摻雜超過 0.5 時，這些錳氧化物系統的基態又轉變為反鐵磁絕緣相，並顯現電荷及軌道有序排列。

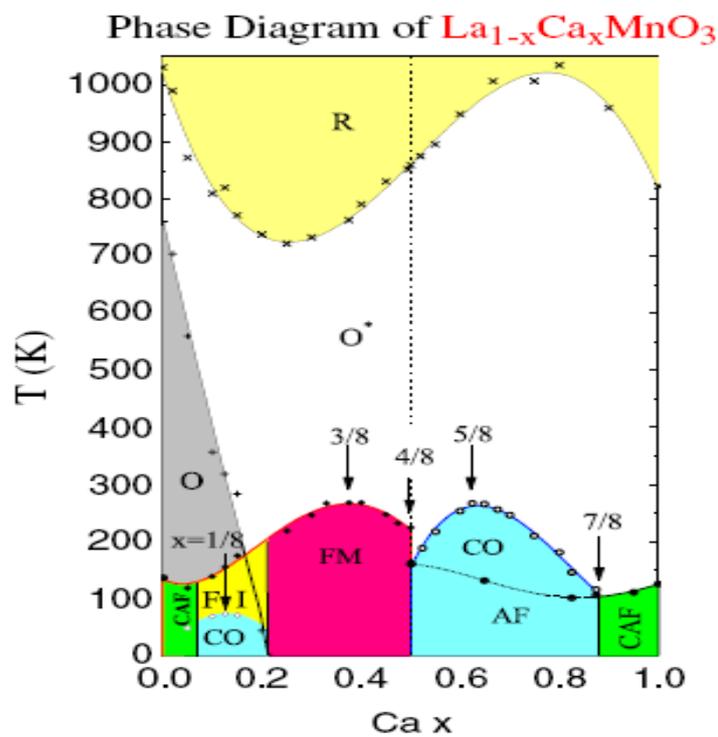


圖 2-4  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 相圖[2]

### 2-1-3 CE-type 反鐵磁電荷有序

本實驗中的材料為 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ ，由相圖中得知溫度由高而低時，先從順磁態歷經電荷有序排列狀態，接著到了低溫時轉變為CE-type反鐵磁態。因此我們稱這樣的電荷有序排列狀態所形成的極化子為CE-type極化子。而CE-type反鐵磁指的是 $\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{4+}$ 在空間中交錯排列形成軌域有序，而且錳的磁矩在同一Z字型鏈上是鐵磁耦合，而相鄰的Z字型鏈上則是反鐵磁耦合。如圖 2-5 所示

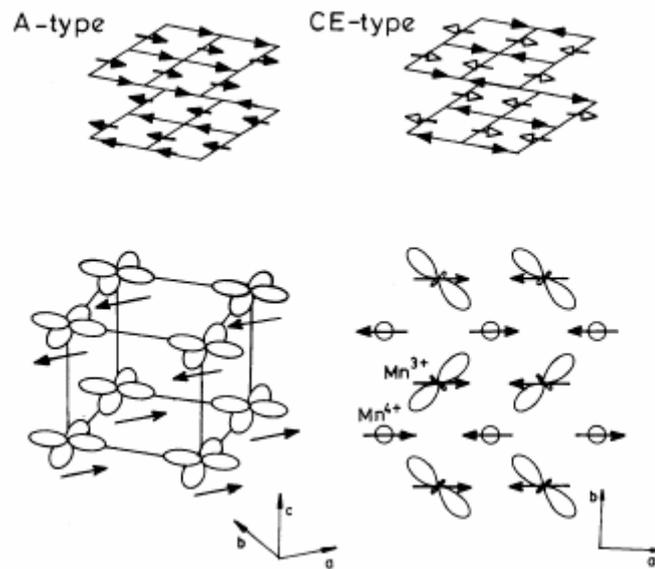
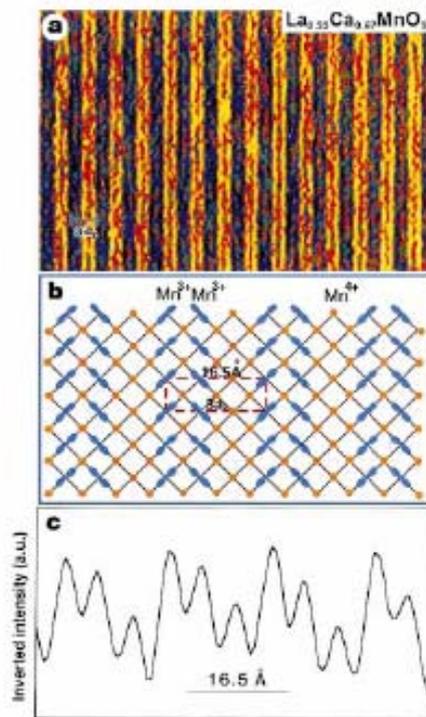


圖 2-5 反鐵磁自旋有序排列類型( $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ )[22]

而電荷有序(CO)排列狀態是指原本可移動的載子在溫度低於 $T_{co}$ 時，載子會被侷限在固定的位置而無法移動，加上同時發生的軌道有序(OO)，即 $\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{4+}$ 在空間中的有序排列而形成電荷有序(CO)排列。這種現象主要是因為載子與晶格間的相互作用所造成的，其中Jahn-Teller distortion扮演著相當重要的角色。由於位在 $e_g$ 軌域的電荷受到很強的「電子-晶格」交互作

用，使得其被聲子所包圍而形成極化子。而在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ )系統中，當電荷出現有序排列時，在 $ab$ 平面上電荷會呈現條紋狀(stripe)的排列[23]，我們將其視為由極化子轉變成的短程有序charge stripes，如圖 2-6 中，可以直接得到樣品中的晶格影像。



**Figure 1** Pairing of charge-ordered stripes in  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ . **a**, High-resolution lattice image obtained at 95 K showing  $3a_0$  pairing of JTS. **b**, Schematic model in the  $a$ - $b$  plane showing the pairing and orbital ordering of  $\text{Mn}^{3+}$  JTS in blue, and the  $\text{Mn}^{4+}$  ions in orange. **c**, Inverted intensity scan from a selected area in **a** (a.u., arbitrary units). Pairs of the strongest peaks are identified as  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  JTS and the weaker peaks and valleys as  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  stripes. The same horizontal distance scale is used in **b** and **c** to facilitate the comparison/identification.

圖 2-6 電荷有序排列晶格影像圖[23]

直到溫度再下降至 $T_N$ 以下，這些charge stripes才展現長程有序的效應。除了直接得到晶格影像外，我們仍透過間接的方法，來觀測樣品的電荷有序排列現象，如透過電阻與溫度的關係、磁化率對溫度關係等量測[24]，都

可以判斷出電荷有序排列的相轉變。如圖 2-7，在電阻與溫度的量測中，當溫度低於電荷有序排列溫度時，電荷會被侷限住導致電阻會突然上升。而在磁化率對溫度關係的量測中，在相轉變溫度時會出現一個峰值，而再隨著溫度繼續降低，則會出現反鐵磁相轉變。

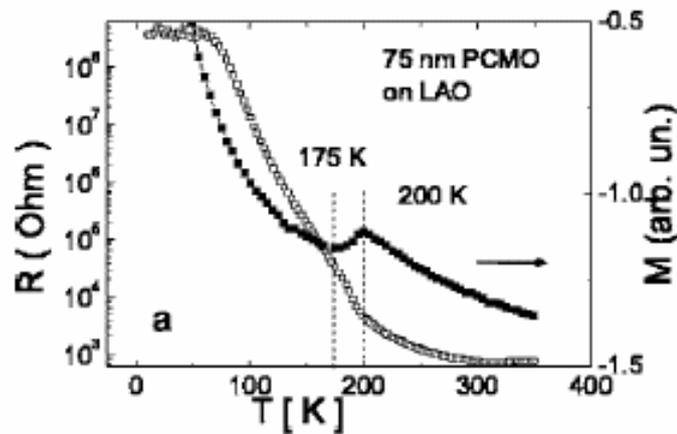


圖 2-7 電荷有序排列的 R-T 及 M-T 曲線[24]

#### 2-1-4 光學躍遷

由圖 2-8 得知在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  摻鈣接近 0.6 時，有兩個主要的吸收峰值。一個在接近我們雷射能量範圍 1.55 eV 附近，另一個大約是在 0.5 eV 左右。根據理論的預測[25]，較低的吸收峰應該是對應圖 2-9 的過程(II)。而較高的吸收峰應該是對應過程(I)而非過程(III)，因為過程(III)會受到原子間的庫倫作用力，使得能階跳躍的能量超過 3 eV，超過我們討論的範圍。另外，我們必須補充說明，過程(I)由於 selection rule 原本是不被允許的，但是由於  $e_g$  軌域和 O 2p 軌域之間強烈的雜交使得這樣的 d-d transition 是被允許的。

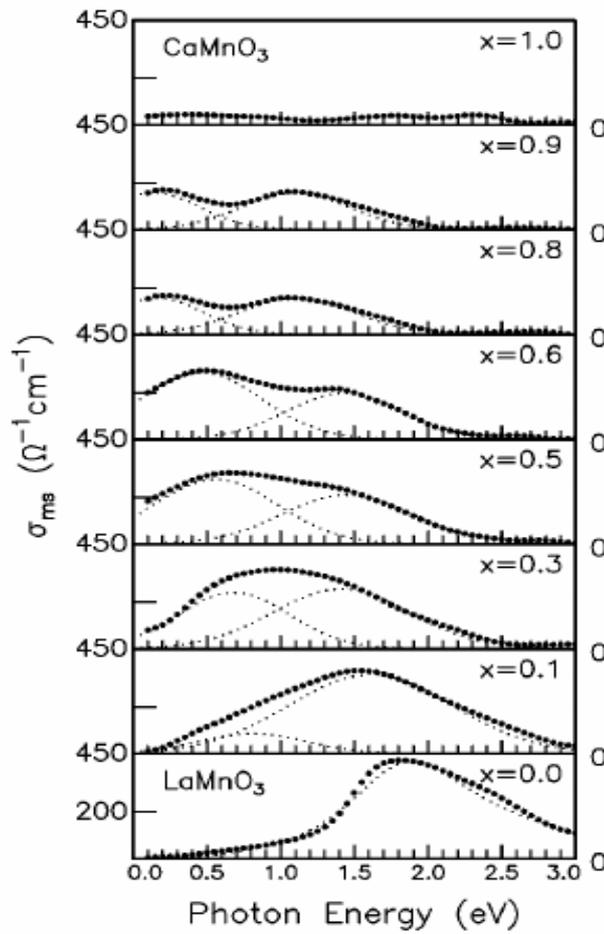


圖 2-8  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  在不同摻雜量時光學傳導率對溫度關係圖[26]

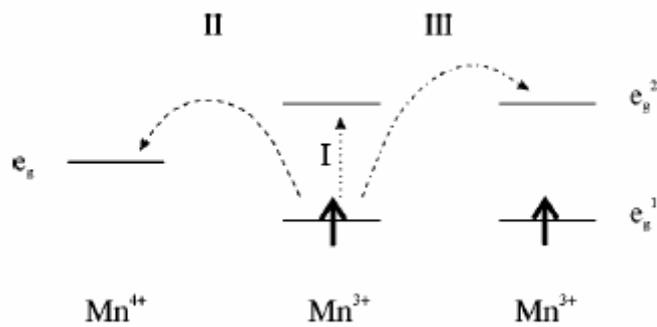


圖 2-9  $e_g^1$  電子跳躍至不同能階示意圖[26] (I) 原子內  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  (II) 原子間

$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  (III) 原子間  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$

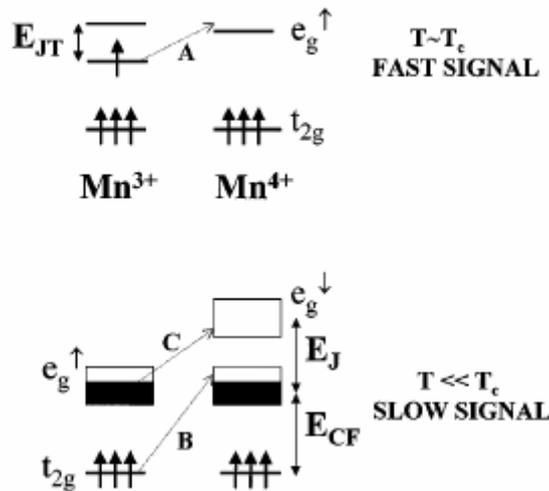


圖2-10  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ )  $\text{Mn}^{3+}$  及  $\text{Mn}^{4+}$  的電子結構及光學躍遷示意圖[27]

光學躍遷過程如圖2-10所示。圖中所指的fast signal為 $\text{Mn}^{3+}$ 中自旋向上的電子受Jahn-Teller distortion而分裂( $E_{\text{JT}}$ )，因為能量守恆的關係所以能階較 $\text{Mn}^{4+}$   $e_g$ 軌域的能量略低( $E_{\text{B}}$ )。其中 $\text{Mn}^{4+}$ 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 $E_{\text{J}}$ 表示。 $E_{\text{CF}}$ 是被晶格場所分裂的 $e_g$ 和 $t_{2g}$ 的能量差。

$$E_{\text{B}} \approx 0.5 \text{ eV} ; E_{\text{JT}} \approx 1.5 \text{ eV} ; E_{\text{J}} \approx 1.7 \text{ eV} ; E_{\text{CF}} \approx 2 \text{ eV} ;$$

$$O_{2p} \text{ 到 } \text{Mn}_{eg} \text{ 的能量 } \Delta \approx 4 \text{ eV} .$$

本實驗室pump-probe所用的能量是1.55 eV，在1.55 eV所對應的能階躍遷為Jahn-Teller effect所分裂的 $E_{\text{JT}}$ 。根據上述說明，我們知道本實驗中所使用的雷射最可能造成的能階跳躍是受到Jahn-Teller effect所分裂的interband d-d transition。

## 2-2 形變脈衝傳遞「Strain Pulse Propagation」理論

近幾年來許多研究文獻中，「形變脈衝的傳遞」模型是最常被認為是形成同調聲子的機制[10][11][13][14][15]；此理論是由 C. Thomsen 研究團隊於 1984 及 1986 年發表兩篇文章[10][11]中所提出，接下來對此理論模型做介紹。

### 2-2-1 形變脈衝的產生

當一個次皮秒( $\sim 10^{-12}$  s)尺度的激發短脈衝入射至樣品時，如果假設脈衝具有的能量為  $Q$ ，則在樣品內部距離表面深度為  $z$  的地方，每單位體積所得到的能量，由下式表示：

$$W(z) = (1 - R) \frac{Q}{A\zeta} e^{-z/\zeta} \quad \text{Eq. (2-2-1)}$$

其中  $R$  為反射率， $A$  為照光面積， $\zeta$  為吸收深度。接下來因為脈衝入射使得能量傳給樣品，如此一來造成樣品溫度上升，由下式表示：

$$\Delta T(z) = W(z) / C \quad \text{Eq. (2-2-2)}$$

$C$  為每單位體積的熱容，而因為溫度差的變化會造成一個各向同性的應力，由下式表示：

$$\sigma_1 = -3B\beta\Delta T(z) \quad \text{Eq. (2-2-3)}$$

$B$  為體模係數，而  $\beta$  為線性膨脹係數。我們假設膜的彈性性質為各向同性，應力只跟  $z$  方向有關，所以彈性形變張量中只有  $\eta_{33}$  不為零，因此應力可以由下式表示：

$$\sigma_{33} = 3 \frac{1-\nu}{1+\nu} B \eta_{33} - 3B\beta\Delta T(z) \quad \text{Eq. (2-2-4)}$$

接著我們解以下的彈性波方程式：

$$\rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial z} \quad \text{Eq. (2-2-5)}$$

並得到形變：

$$\eta_{33} = \frac{\partial u_{33}}{\partial z} \quad \text{Eq. (2-2-6)}$$

去解方程式後可得到

$$\eta_{33}(z, t) = (1-R) \frac{Q\beta}{A\zeta C} \frac{1+\nu}{1-\nu} \left[ e^{-z/\zeta} \left( 1 - \frac{1}{2} e^{-\nu t/\zeta} \right) - \frac{1}{2} e^{-|z-\nu t|/\zeta} \text{sgn}(z-\nu t) \right] \quad \text{Eq. (2-2-7)}$$

其中  $\nu$  為 Poisson's ratio， $v$  為縱向的聲速(longitudinal sound velocity)。

將 Eq (2-2-7) 畫出來後則為

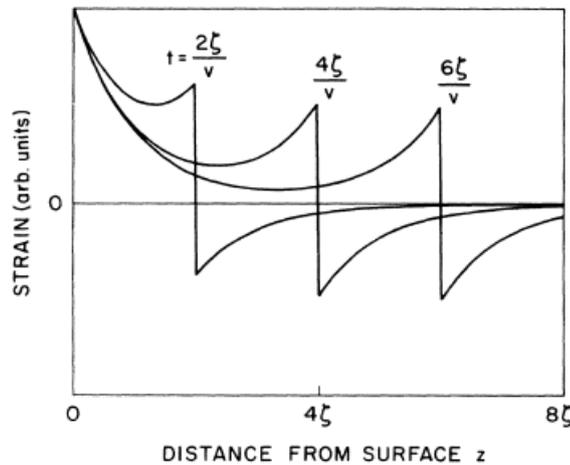


圖 2-11 在不同時間時彈性形變脈衝的空間關係圖[10]

換言之，即樣品吸收了激發光脈衝的能量後，因為溫度差產生了應力，最後造成一個形變，如脈衝般以聲速的速度由表面向裡面傳遞；這種晶格的振動的傳遞就是一種同調聲子產生的機制。

除了能量被晶格吸收後，因為熱會造成應力而產生聲子的傳遞之外，

C. Thomsen 研究團隊提出了更一般的情形，他提出光脈衝若是改變了電子或聲子的分布情形，也會產生應力，而造成同調聲子的傳遞：

$$\sigma_{ij} = \sum_{\mathbf{k}} \delta n_e(\mathbf{k}) \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial \eta_{ij}} + \sum_{\mathbf{k}} \delta n_p(\mathbf{k}) \frac{\partial \omega_{\mathbf{k}}}{\partial \eta_{ij}} \quad \text{Eq. (2-2-8)}$$

其中  $\sigma_{ij}$  為應力的  $ij$  分量， $\delta n_e(\mathbf{k})$ 、 $\delta n_p(\mathbf{k})$  分別為在波向量為  $\mathbf{k}$  時的電子及聲子分布含數的改變量， $E_{\mathbf{k}}$ 、 $\omega_{\mathbf{k}}$  分別為波向量為  $\mathbf{k}$  時電子的能量與聲子的頻率；由 Eq. (2-2-8) 中我們得知，「電子與聲子」分布的改變也可能產生形變脈衝。

### 2-2-2 同調聲子振盪週期與探測光波長的關係

在這一節中，我們考慮探測光入射至樣品內，遇到形變脈衝時會有部分的光反射出樣品表面，而此自形變脈衝的部分反射光，與自表面直接反射的光作干涉，會產生數週期為數十皮秒且與探測光波長成正比的週期性振盪。

接著我們做理論上的推導，首先考慮形變脈衝如何影響介電常數

$$\varepsilon = (n + i\kappa)^2 \quad \text{Eq. (2-2-9)}$$

其中  $\varepsilon$  為介電常數， $n$  為折射率實部， $\kappa$  為折射率虛部。

而因為形變造成介電常數的改變量為

$$\Delta\varepsilon(z, t) = 2(n + i\kappa) \left( \frac{\partial n}{\partial \eta_{33}} + i \frac{\partial \kappa}{\partial \eta_{33}} \right) \eta_{33} \quad \text{Eq. (2-2-10)}$$

接著考慮入射光電場為

$$E_x^{(i)} = E_0 e^{i(k_0 z - \omega t)} \quad \text{Eq. (2-2-11)}$$

反射及穿透光電場則為

$$E_x^{(r)} = r_0 E_0 e^{i(-k_0 z - \omega t)} \quad \text{Eq. (2-2-12)}$$

$$E_x^{(t)} = t_0 E_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad \text{Eq. (2-2-13)}$$

$r_0$ 、 $t_0$ 分別為反射係數及穿透係數， $k_0$ 、 $k$ 分別為真空中及薄膜中的波向量。

因為形變脈衝改變了樣品內部的介電常數，故Maxwell's方程式修正如下

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} [\varepsilon + \Delta\varepsilon(z, t)] E_x(z) \quad \text{Eq. (2-2-14)}$$

最後，探測光入射至形變脈衝時會有部分反射出膜面，此反射光與原先膜

面的反射光形成干涉，由此干涉結果可推導出反射率變化量測的週期性振

盪情形。如圖 2-12 所示

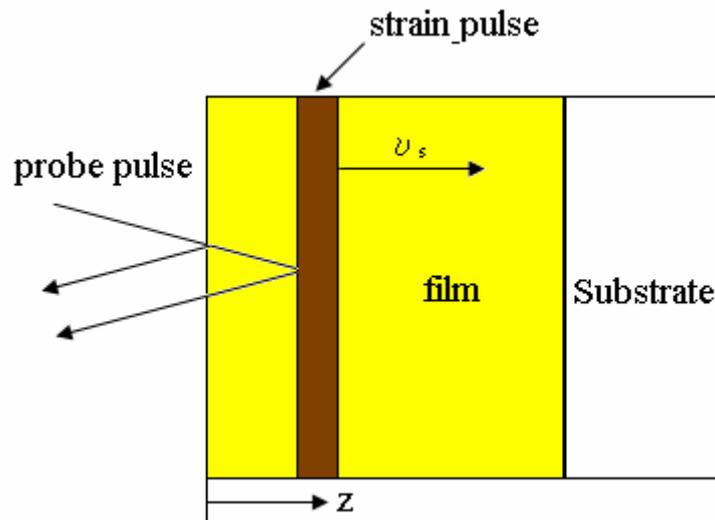


圖 2-12 週期性振盪成因示意圖[21]

接著我們可以推導出

$$E_x^{(r')} = (r_0 + t_0 r_1 \tilde{t}_0 e^{2ikz'}) E_0 e^{i(-k_0 z' - \omega t)} \quad \text{Eq. (2-2-15)}$$

其中  $\tilde{t}_0$  為從薄膜入射真空的穿透係數

$$r = r_0 + \frac{ik_0^2}{2k} t_0 \tilde{t}_0 \int_0^\infty dz' e^{2ikz'} \Delta\varepsilon(z', t)$$

$$\equiv r_0 + \Delta r$$
Eq. (2-2-16)

所以反射率的改變為

$$\Delta R = |r_0 + \Delta r|^2 - |r_0|^2$$
Eq. (2-2-17)

將 Eq. (2-1-14) 帶入 Eq. (2-1-21) 並計算出結果如下

$$\Delta R(t) = \int_0^\infty f(z) \eta_{33}(z, t) dz$$
Eq. (2-2-18)

其中

$$f(z) = f_0 \left[ \frac{\partial n}{\partial \eta_{33}} \sin\left(\frac{4\pi n z}{\lambda} - \phi\right) + \frac{\partial \kappa}{\partial \eta_{33}} \cos\left(\frac{4\pi n z}{\lambda} - \phi\right) \right] e^{-z/\zeta}$$
Eq. (2-2-19)

$f_0$ 、 $\phi$  為與形變無關之常數， $\lambda$  為探測光波長。

$f(z)$  定義為 sensitivity function，意思上就是決定形變脈衝在行經不同深度時

對於反射率變化量的貢獻為何，且此函數為隨著深度增加而逐漸衰減的震

盪行為，如圖 2-13 所示，衰減常數與樣品的吸收深度  $\zeta$  有關。

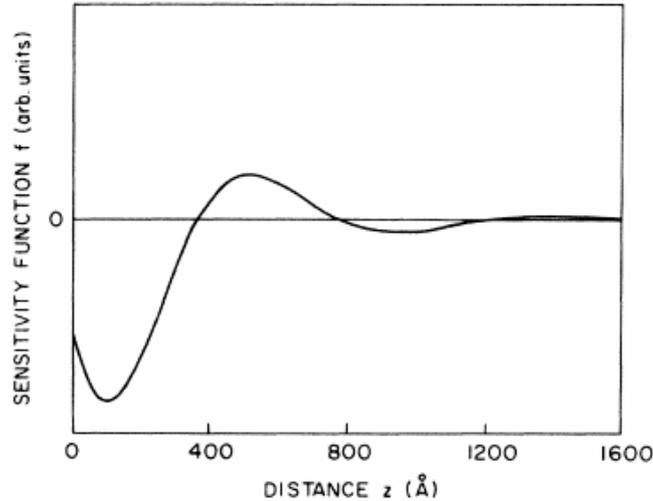


圖 2-13 a-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>的sensitivity function對深度的關係圖[10]

最後我們試著從 sensitivity function 推算出震盪週期與波長關係，從 Eq.

(2-2-19)中得知  $f(z)$  為正弦或餘弦振盪，其中  $\frac{4\pi mz}{\lambda}$  中的  $z$  為形變脈衝的位置，

$$z = v_s \times t \quad \text{Eq. (2-2-20)}$$

$$\sin\left(\frac{4\pi mz}{\lambda} - \phi\right) = \sin\left(\frac{4\pi m}{\lambda} v_s \times t - \phi\right) = \sin(\omega' \cdot t - \phi) \quad \text{Eq. (2-2-21)}$$

$$\omega' = \frac{2\pi}{\tau} \Rightarrow \tau = \frac{2\pi}{\omega'} = \frac{2\pi}{\frac{4\pi m}{\lambda} v_s} = \frac{\lambda}{2n v_s} \quad \text{Eq. (2-2-22)}$$

由上述推導，可得到週期與波長的關係  $\tau = \frac{\lambda}{2n v_s}$  Eq. (2-2-23)

此為同調聲子振盪週期與探測光波長關係式的由來。

### 2-2-3 同調聲子振盪週期與厚度關係

首先，於 1984 年的文獻中，發現同調聲子振盪與薄膜的膜厚成正比，

如圖 2-14 所示：

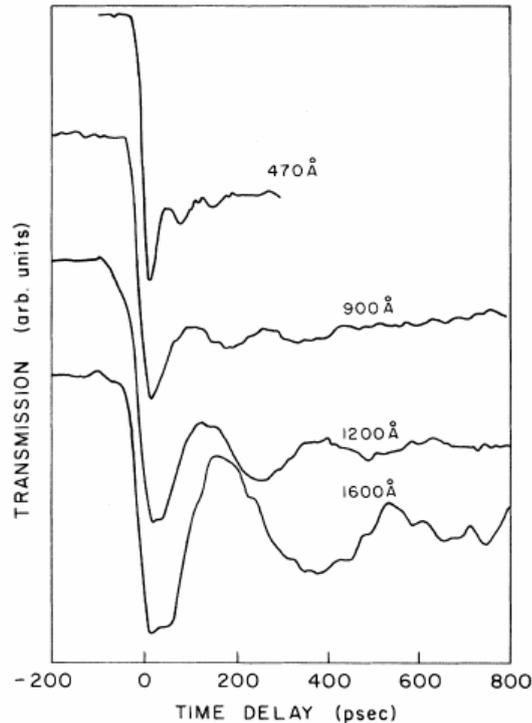


FIG. 1. Photoinduced transmission in  $\alpha$ -As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> for films of different thickness at room temperature.

圖 2-14 同調聲子振盪與厚度關係[11]

根據 C. Thomeson 的解釋，由於雷射脈衝引起的形變脈衝於樣品中來回傳遞，造成吸收係數的改變，進而使得穿透率或著反射率的改變量，隨著時間做週期性的振盪行為，推得週期與厚度關係為

$$\tau = \frac{4d}{v_s} \quad \text{Eq. (2-3-1)}$$

其中  $\tau$  為振盪週期， $d$  為薄膜厚度， $v_s$  為薄膜中的聲速

在 2-2-1 節推導出來由激發光脈衝所引起的平面應力波(縱向聲部聲子)，會在薄膜內部來回傳遞。而因為薄膜表面與空氣相接，氣體密度遠小於固體，故表面端可視為自由沒有受拘束的；而另一面則是與一個堅硬基板接合，則拘束力遠大於表面端，此端可視為固定端。而聲波在此薄膜中

傳遞，於固定端聲波的振幅可視為零，即為節點；而自由端即為波腹。就像是一端為開口的空氣柱，如圖 2-15 所示：

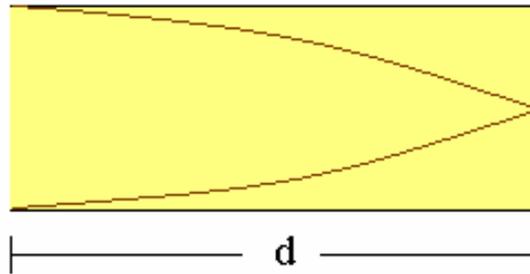


圖 2-15 一端為開口的共振腔[21]

在我們的樣品中， $d$  為薄膜厚度。為了符合兩端的邊界條件，則薄膜厚度必須是：

$$d = \frac{\lambda_s}{4} = \frac{v_s}{4f} = \frac{v_s \times \tau}{4} \quad \text{Eq. (2-3-2)}$$



其中 $\lambda_s$ 為聲波其中波長， $v_s$ 為聲速， $f$ 為聲波頻率， $\tau$ 為聲波週期，將上式換

$$\text{算可得週期與厚度的關係} \quad \tau = \frac{4d}{v_s} \quad \text{Eq. (2-3-3)}$$

(2-3-3)

而由平面應力波所造成的形變脈衝改變了薄膜的能隙，因此造成探測光脈衝的係數  $\alpha$  改變，由下式表示：

$$\Delta\alpha = \left( \frac{\partial\alpha}{\partial E_g} \right) \left( \frac{\partial E_g}{\partial \eta} \right) \eta \quad \text{Eq. (2-3-4)}$$

其中 $\eta$ 為形變量(類似於 2-1 節中的形變脈衝)， $E_g$ 為材料的能隙(energy gap)。

而由於吸收的改變使得穿透率也產生了改變，由下式表示：

$$\frac{\Delta T}{T} = \exp\left(-\int_0^d \Delta\alpha \cdot dz\right) - 1 \cong \frac{d\alpha}{dE_g} \frac{dE_g}{d\eta} \langle\eta\rangle \cdot d \quad \text{Eq. (2-3-5)}$$

其中 $\langle\eta\rangle$ 為樣品中形變量的平均， $d$ 則為薄膜樣品的厚度。

最後，若是不考慮穿透或著反射光之間的干涉的話，則 $\langle\eta\rangle$ 會隨著時間而作振盪，使得穿透率或反射率的變化（ $\Delta T$  或  $\Delta R$ ）跟著振盪。



### 第三章 薄膜基本特性量測

本論文所使用的薄膜為本實驗室學長陳東煌利用 PLD 成長在 LAO(001) 基板上的  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜，Sample A、B、C 厚度分別為 400 nm、250 nm、600 nm。為了確定薄膜品質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，透過電阻—溫度關係量測、磁化強度—溫度關係量測，來觀察  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  樣品的電荷有序以及反鐵磁相轉變的情形；

#### 3-1 電阻—溫度關係量測 (R-T measurement)

為了得知 LCMO ( $x=0.58$ ) 薄膜樣品的基本電性，我們實驗室採用四點量測方式，在低溫系統方面，我們實驗室採用的式閉路氦氣壓縮機冷卻系統，系統如圖 3-1

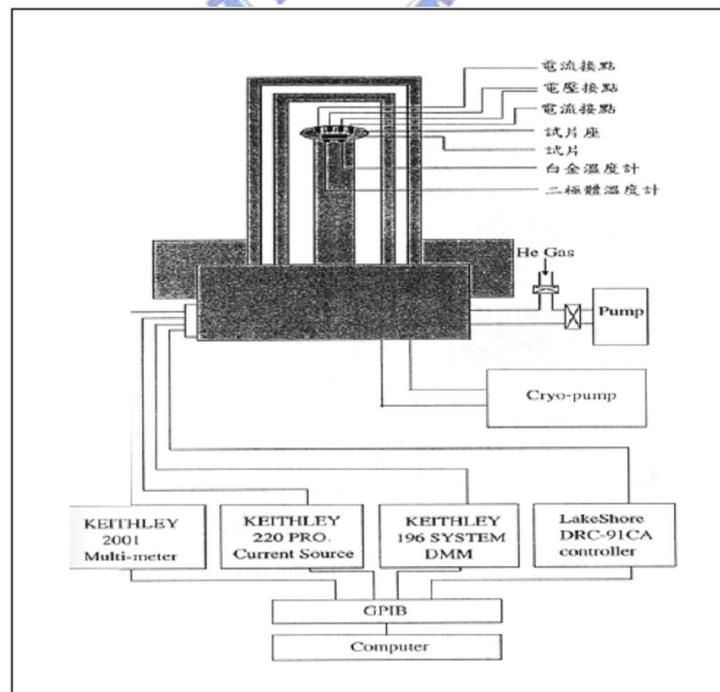


圖 3-1 R-T 量測系統

量測原理如圖3-2(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  $R$  質，其公式為Eq. (3-1)所示。相較於傳統的兩點量測，如圖3-2(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. (3-2)所示。

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

Eq. (3-1)

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

Eq. (3-2)

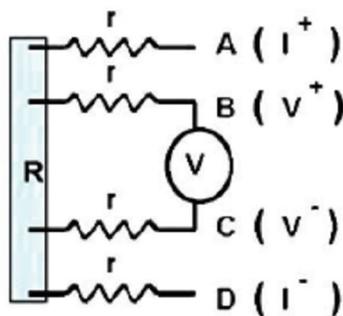


圖 3-2(a) 四點量測示意圖

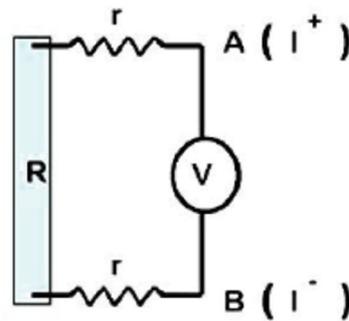


圖 3-2(b) 兩點量測示意圖

透過電阻與溫度關係量測，我們可以得知樣品的傳輸特性，在我們這個樣品中，圖 3-3、圖 3-4 和圖 3-5 為 LCMO ( $x = 0.58$ ) 薄膜樣品成長於 LAO 基板上的電阻與溫度關係圖，我們可以發現在約 220 K 附近會呈現電阻陡

然上升的現象，這個現象就是我們所要的電荷及軌道有序排列。也就是說在溫度低於這個轉變溫度以下時，載子的電荷及軌道會呈現有序排列且被侷限住無法傳導，而造成電阻的陡然上升。由此現象我們可以間接證明此樣品確實有電荷及軌道有序排列現象。我們定義這個轉變溫度為  $T_{co}$ 。

### 3-2 磁化強度－溫度關係 (M-T measurement)原理

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30 K至300 K，所加的磁場為0.1 T，結果如圖3-3、圖3-4和圖3-5所示，除了在約100 K處有順磁－反鐵磁轉變外，在溫度約220 K處會有一個明顯的峰值，此峰值代表電荷有序排列相轉變的發生，溫度約為220 K，也與四點量測所得到的相轉變溫度相當一致。致此，我們透過這些間接的量測可得知：我們所成長的樣品具有明顯的電荷有序排列以及反鐵磁相轉變，故此LCMO ( $x = 0.58$ )薄膜樣品，具有良好的品質。

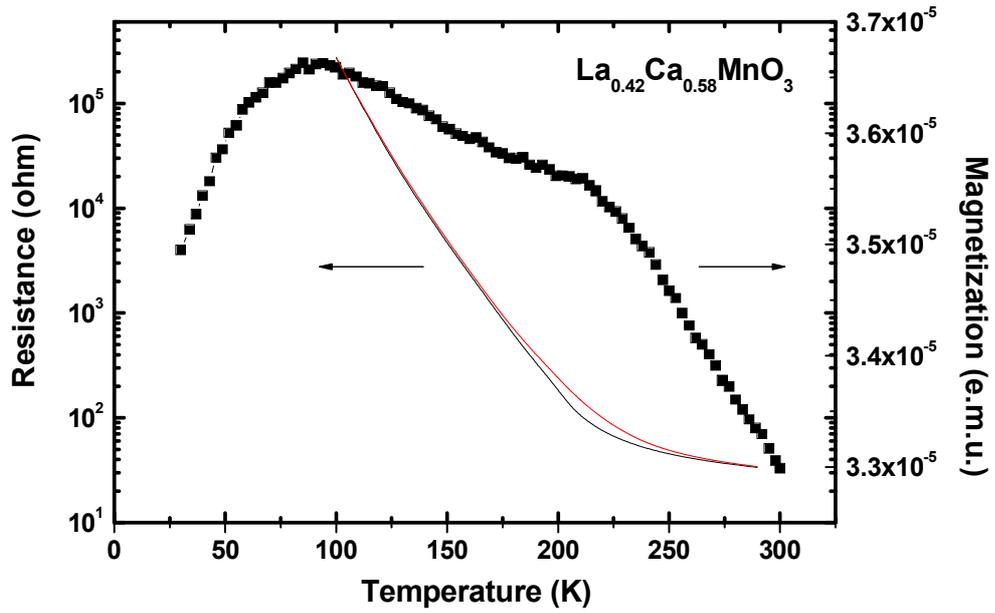


圖 3-3 樣品 A 的 R-T 和 M-T 曲線

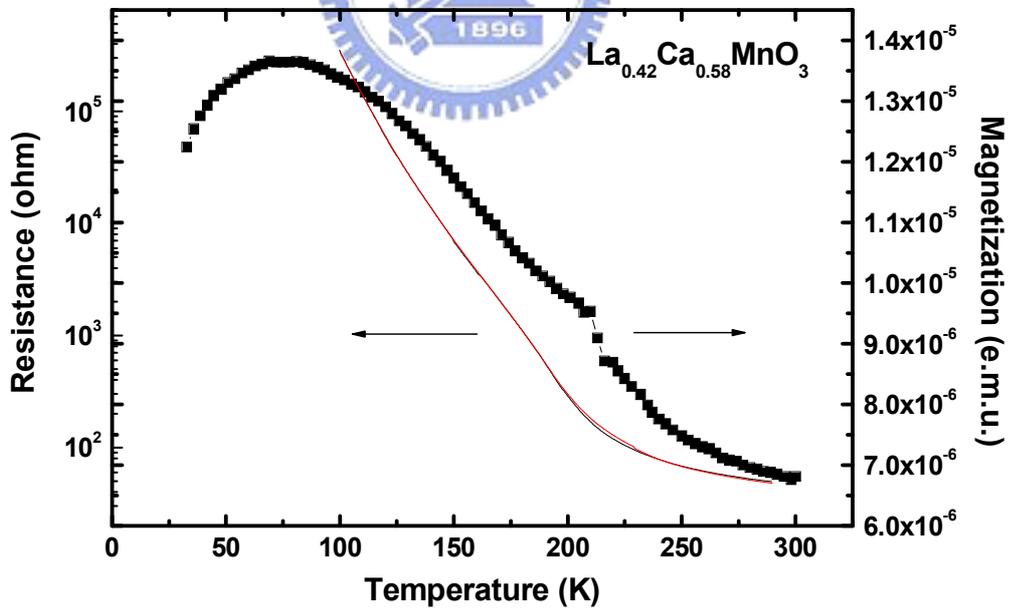


圖 3-4 樣品 B 的 R-T 和 M-T 曲線

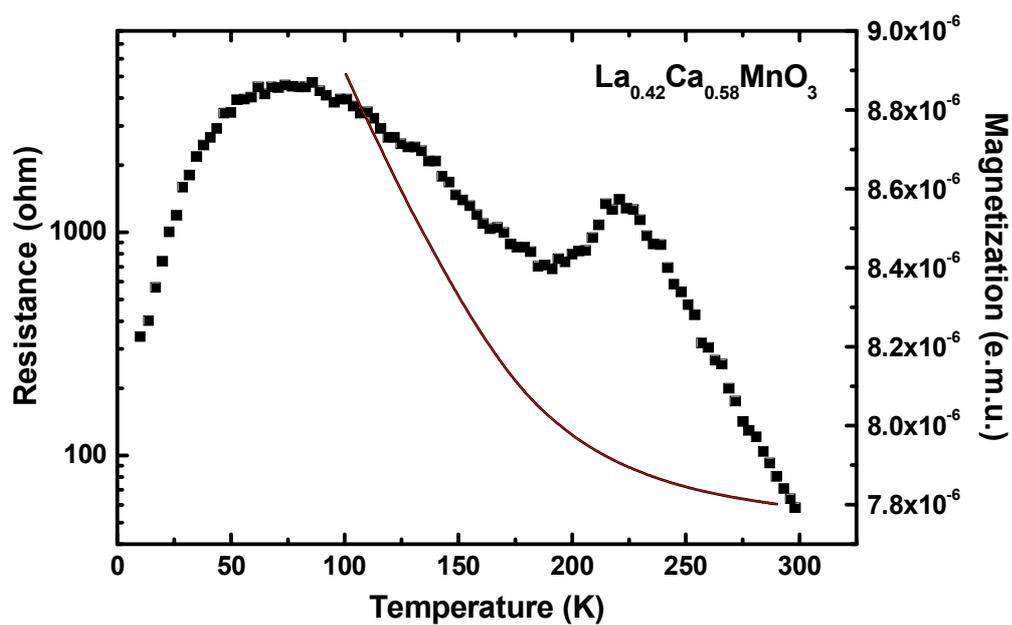


圖 3-5 樣品 C 的 R-T 和 M-T 曲線



## 第四章 光激發-探測 (Pump-Probe) 量測系統

## 4-1 激發-探測量測原理

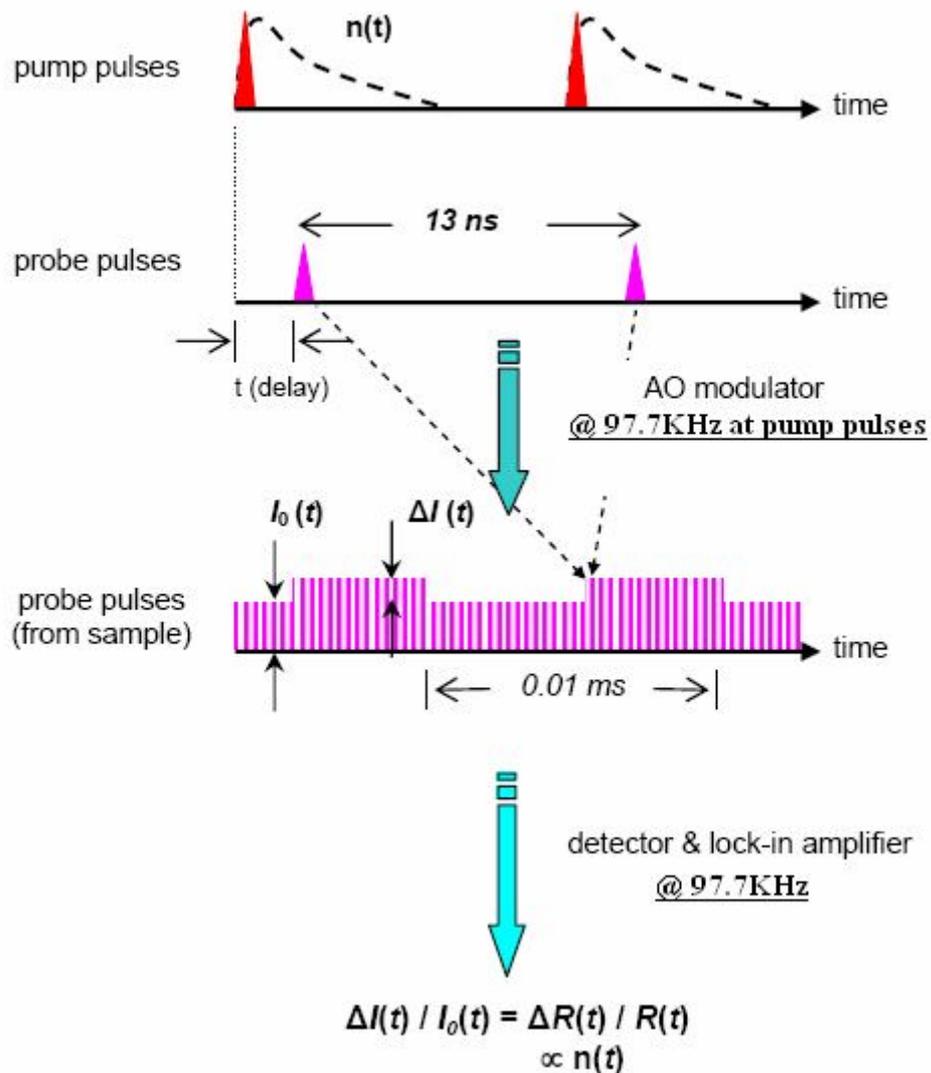


圖 4-1 激發-探測實驗原理示意圖

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)。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  $n(t)$  可以跟樣品反射率做關聯，而雷射的重複率約 75.5 MHz，即每 13 ns 會產生一個脈衝，故這個事件會每 13 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  $10^{-4} \sim 10^{-7}$ ，於是我們運用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)，來去除背景雜訊及放大訊號，於是我們也在激發光的光路上，加上一個與鎖相放大器相同的調制頻率 97733 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 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  $\Delta R$ ，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。

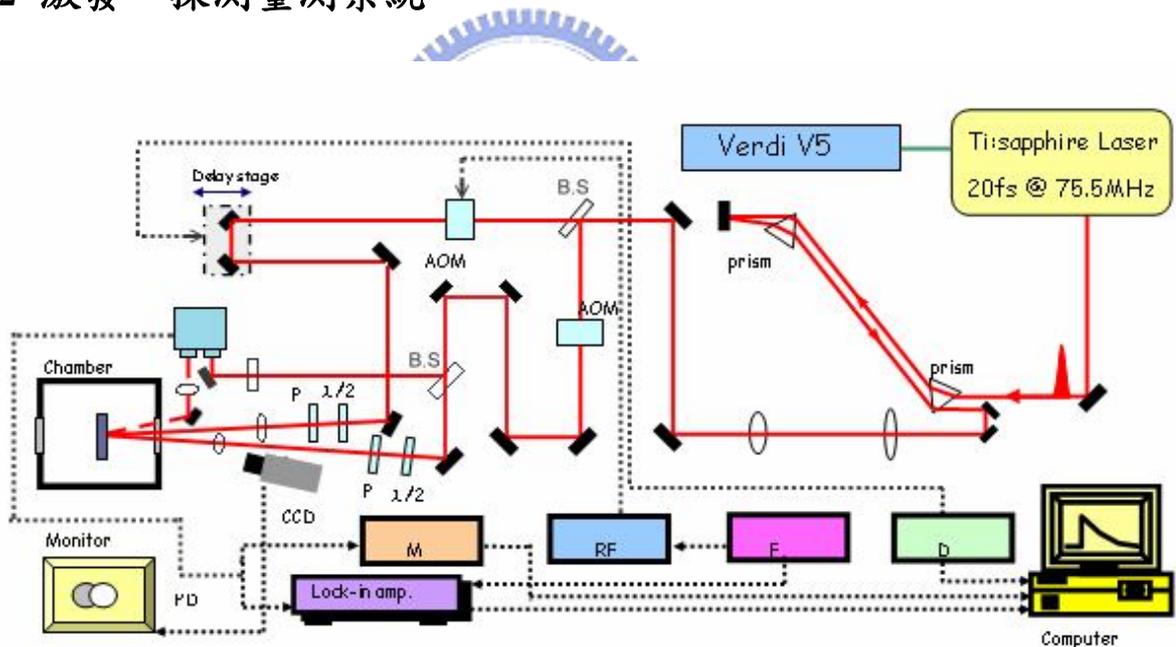
$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{pump\ open} - R_{pump\ closed}}{R_{pump\ closed}} = \frac{\left[ \left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ open} - \left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed} \right]}{\left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed}} \quad \text{Eq (3-1)}$$

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

$$\text{其中 } (I_i)_{\text{pump open}} = (I_i)_{\text{pump closed}} = (I_r)_{\text{pump closed}} \equiv I_0 \quad [28]$$

另外，如上述中提到，雷射的重複率為75.5 MHz，及脈衝間的時間為13 ns，如果樣品中的弛緩時間大於脈衝間的時間13 ns的話，我們會看不到樣品全部的弛緩行為。在文獻[29]中提到，類似具有電荷有序排列的材料  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  中，弛緩時間為微秒( $\mu\text{s}$ )等級，換言之，再弛緩行為未結束前，又會吸收下個激發脈衝的能量，所以會產生熱累積的情形；在本實驗中，也會有類似的情形發生。

#### 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 Staae Controller.

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20 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)，雖然我們的出光時的脈衝寬度為20 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97733 Hz，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。

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

**探測光**一開始也會經過一個與激發光路上完全相同的聲光調制器，但在這個調制器上，我們並不會加上調制頻率，只是為了使激發及探測光的色散情形完全相同，如此一來，我們運用稜鏡對做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(Photodetector)，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。

在本實驗中的LCMO ( $x = 0.58$ )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

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，再透過機械幫浦與渦輪分子幫浦抽真空，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

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。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，

而產生二倍頻的藍光(400 nm)。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，就是兩道脈衝在時間上最為重合的位置，所以我們就定義此位置為時間延遲零點。

另外我們也可以透過BBO晶體估計入射樣品前的脈衝寬度，當我們移動時間延遲裝置使得兩道脈衝重合最好時，將得到最強的二倍頻藍光，而若是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38 fs，如圖4-3所示

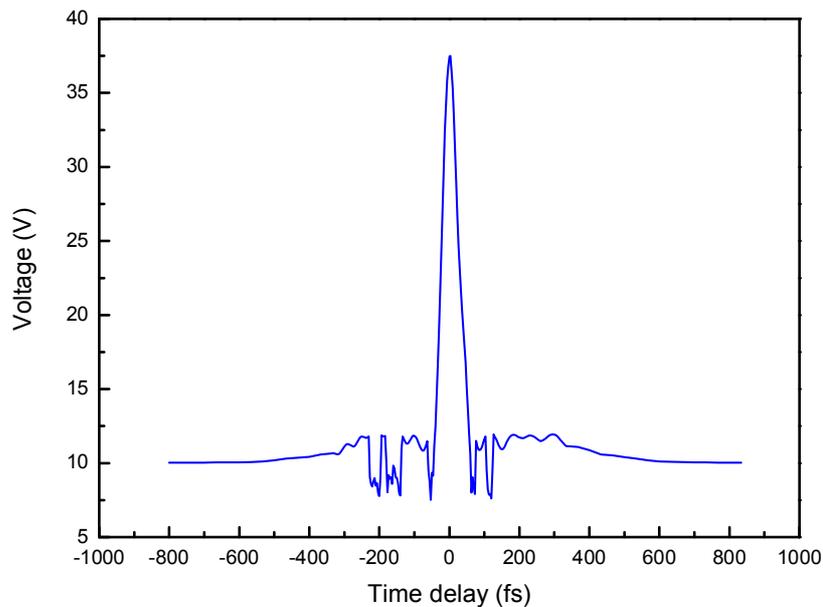


圖 4-3 雷射脈衝寬度

#### 4-5 激發—探測量測方法與步驟：

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，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上，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的偏振方向及功率，在本實驗中，所採用的功率為 60 mW 與 2 mW，而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；另外也必須調整參考訊號的大小，使得參考訊號是樣品反射訊號的兩倍大，讓光偵測器能順利降低雷射背景雜訊的影響。至於光的重合我們則是利用 CCD 做觀測，但是由於光路無法達到完全的精準無誤會造成光點有所偏移，所以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而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，即使在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. **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

為了探討  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  的超快動力行為，我們利用超快光激發探測實驗量測隨溫度以及波長變化時反射率的變化。

### 5-1 激發—探測實驗量測結果

首先，圖 5-1 為薄膜 A 隨溫度變化的  $\Delta R/R$  訊號，而圖 5-2 為薄膜 C 隨波長變化的  $\Delta R/R$  訊號。

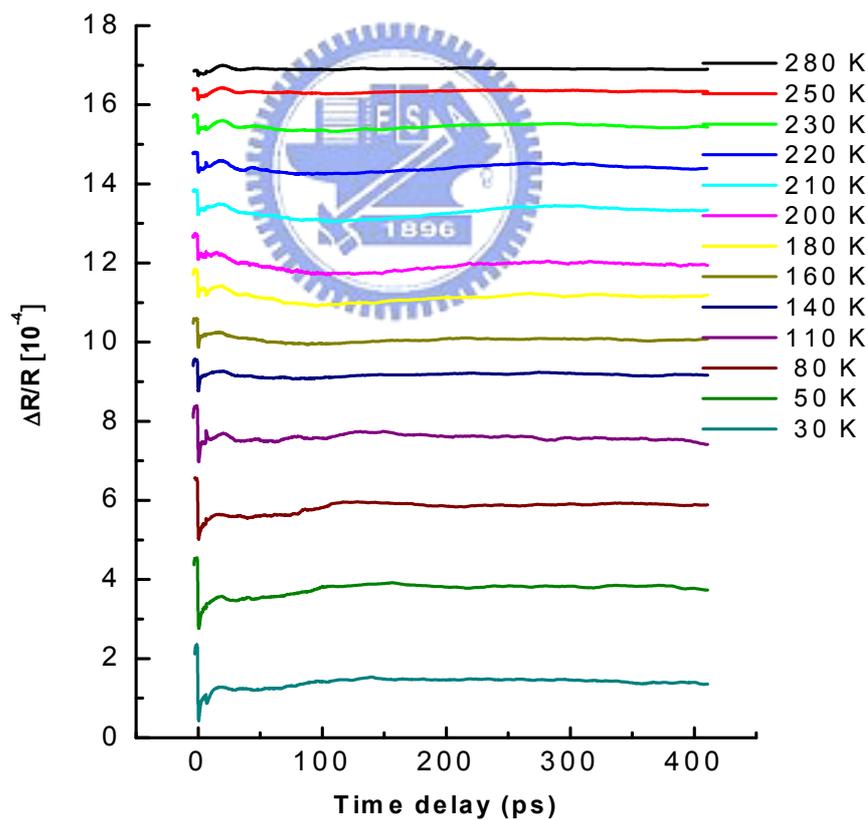


圖 5-1  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜 A 隨溫度變化的  $\Delta R/R$  訊號

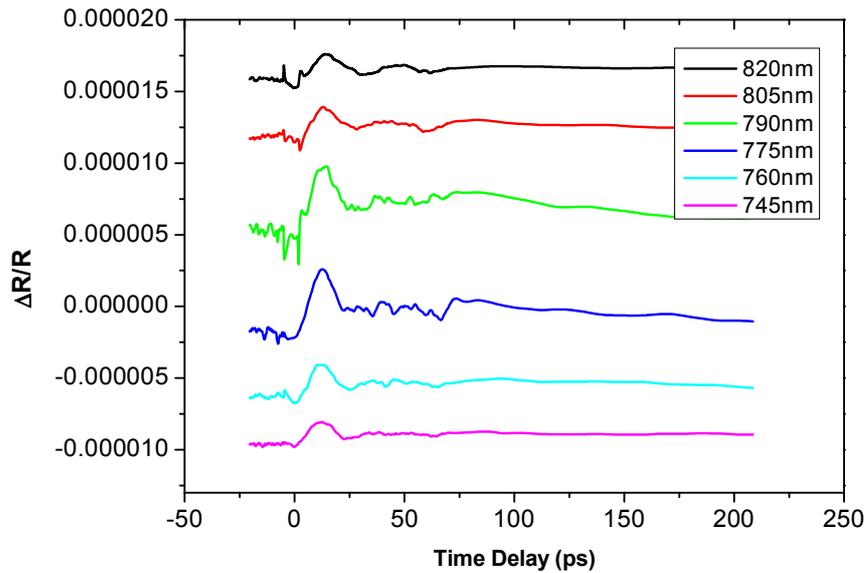


圖 5-2  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜 C 在 290 K 時隨波長變化的  $\Delta R/R$  訊號

由上面的實驗結果，我們可以初步發現。在原點時，可以觀察到一個很快的激發，緊接著一個皮秒尺度的快弛緩行為然後是數百皮秒的慢弛緩行為。而在  $T_{co}$  (約 210~220 K) 溫度之上，可以比較明顯觀察到週期為數十皮秒的「快」同調聲子振盪以及數百皮秒的「慢」同調聲子振盪。

## 5-2 實驗結果分析

接著我們用數學公式來擬合實驗結果：

$$\frac{\Delta R}{R} = A_1 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right) + A_3 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \times \cos(\omega_1 t + \phi_1) + A_4 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) \times \cos(\omega_2 t + \phi_2) + A_5$$

Eq. (5-1)

1. 前兩項為指數衰減函數(exponential decay)， $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 為弛緩時間，主要用來描述在時間延遲零點後，弛緩時間約幾個皮秒的快速弛緩行為，通常

在磁性材料中，會有兩個不同尺度的弛緩時間，弛緩時間在 sub-picosecond 到幾個 picosecond 的電子-聲子的弛緩行為以及在數十 picosecond 的電子自旋-聲子的弛緩行為，分別對應的是電子-晶格的耦合行為以及晶格-自旋的耦合行為。

- 而接著為兩個阻尼振盪項， $A_3$ 、 $A_4$  為振盪的振幅， $\tau_3$ 、 $\tau_4$  為衰減時間 (damping time)， $\omega_1$ 、 $\omega_2$  為振盪頻率， $\psi_1$ 、 $\psi_2$  則是振盪的相位。此兩振盪項描述的振盪行為，主要是同調聲子振盪行為。
- 最後的  $A_5$  則是描述  $\Delta R/R$  垂直的位置，因為每次量測  $\Delta R/R$  訊號時原點位置會有位移，故用此項修正分析時的垂直位移。

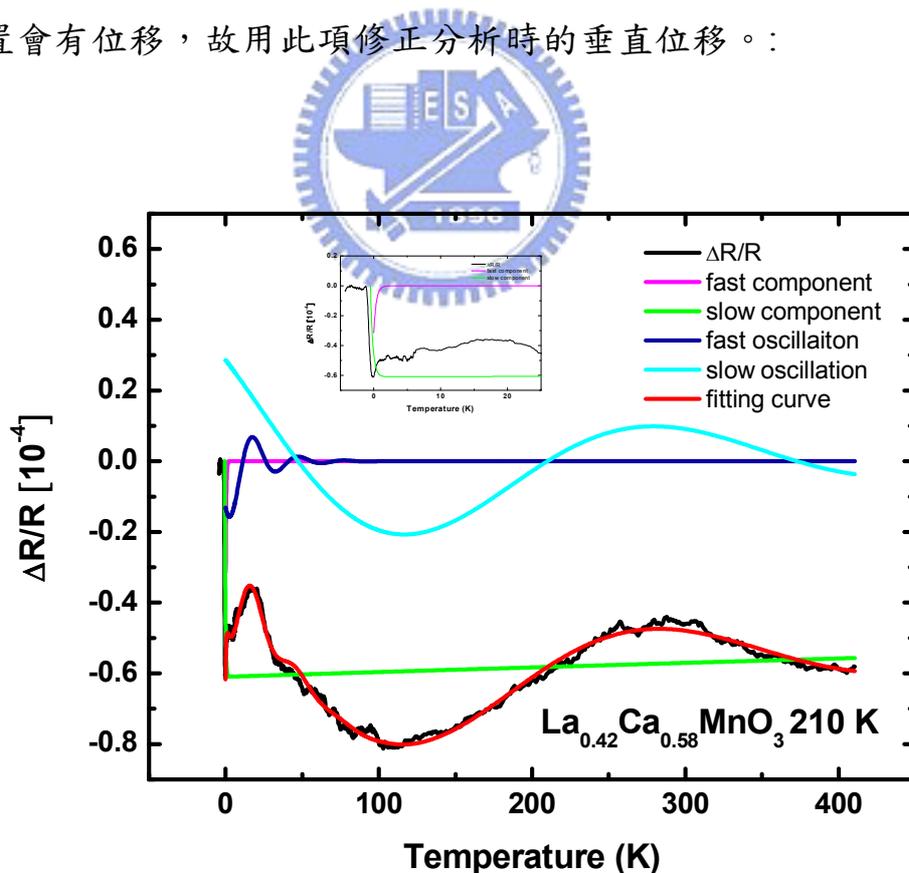


圖 5-3  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜在 280 K 的  $\Delta R/R$  數學擬合結果

### 5-3 實驗結果與討論

#### 5-3-1 「快」「慢」遲緩行為討論

由於位在  $e_g$  軌域的電荷受到很強的電子-晶格交互作用(Jahn-Teller distortion)，使得電子通過晶格時造成晶格的扭曲而形成極化子。而在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ )系統中，當電荷出現有序排列時，在  $ab$  平面上電荷會呈現條紋狀(stripe)的排列我們將其視為由相關聯極化子轉變成的電荷有序排列。

圖 5-4 為「快」弛緩振幅與溫度關係圖，可以清楚看見「快」弛緩振幅和電阻隨著溫度有很類似的行為，在高溫往低溫經過  $T_{CO}$  之後出現一個陡峭的上升，那是因為經過  $T_{CO}$  之後，載子的電荷及軌道會呈現有序排列且被侷限住而無法傳導，而造成電阻的陡然上升。

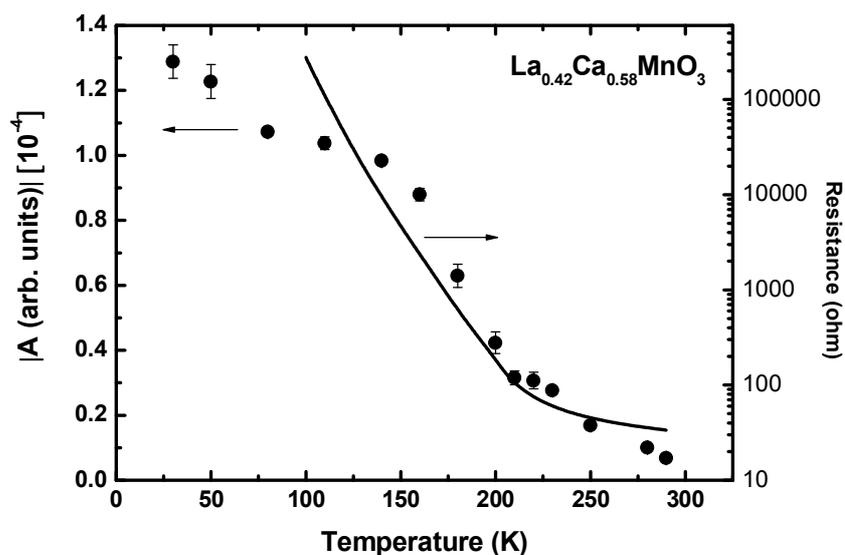


圖 5-4  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜在  $\Delta R/R$  中，「快」弛緩振幅與溫度關係圖

再參考圖 5-5，超晶格強度與溫度關係圖，我們可以發現和我們的「快」弛緩振幅隨溫度變化有更相近的趨勢，在  $T_{CO}$  之後陡峭的上升並且在  $T_N$  之後較為緩和。

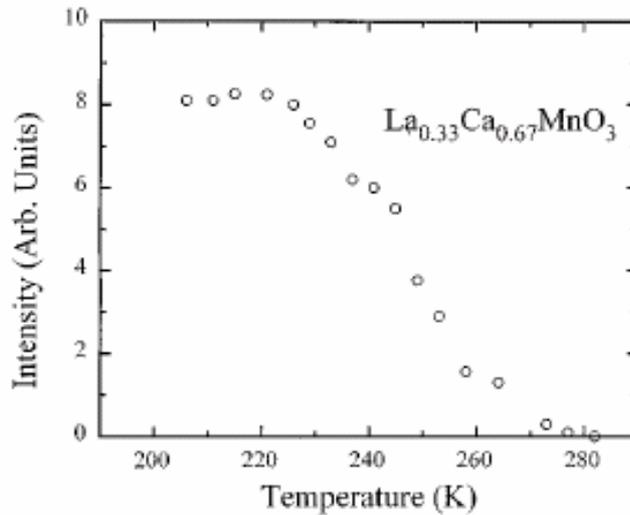


圖 5-5  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$  超晶格強度與溫度關係圖

根據許邵瑛學姊 2008 年的畢業論文[6] 以及本實驗室發表在 2009 年的文獻[7]，「快」弛緩振幅隨溫度變化對應的是相關聯極化子的數目。回到我們的「快」弛緩振幅與溫度關係，如果我們量測到的「快」弛緩振幅也是對應相關聯極化子的數目，則接下來我們將可以合理解釋我們的數據。

在  $T > T_{CO}$  時的相關聯極化子，在  $T < T_{CO}$  之後受到更強的 Jahn-Teller distortion 的影響[8]，使得晶格扭曲而侷限住電子形成電荷有序相(CO)。加上我們的激發光能量為 1.55 eV 對應的就是 Jahn-Teller distortion 造成的  $e_g$  能階分裂[27]，所以我們的激發光入射至樣品時最能夠直接激發的就是極化子在  $\text{Mn}^{3+}$  的 d-d transition。所以當激發光入射時破壞 Jahn-Teller distortion

使得極化子跳躍至高能階，再經過「快」遲緩時間恢復到原來的電荷有序(CO)的狀態。而「快」遲緩時間由圖 5-6 我們可以清楚發現在經過  $T_{CO}$  之後明顯變長，主要是因為在  $T < T_{CO}$  為長距離的相關聯極化子所以恢復的時間較  $T > T_{CO}$  時的相關聯極化子久。

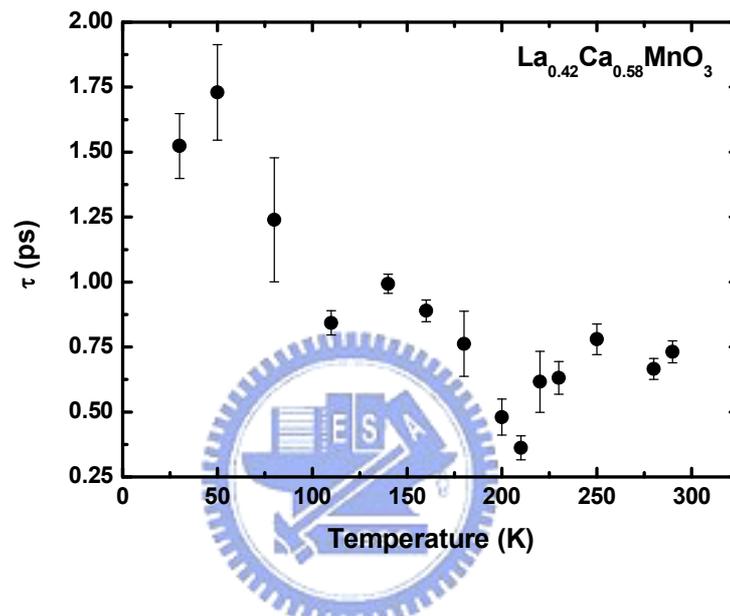


圖 5-6  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜在  $\Delta R/R$  中，「快」弛緩時間與溫度關係圖

目前為止，我們已經可以相當確定由超快光激發探測系統所量測到瞬時反射率變化的「快」弛緩行為確實是對應相關聯極化子的行為。接下來我們將仔細討論，為什麼我們量測到的是相關聯極化子(correlated polaron)而不是非相關極化子(uncorrelated polaron)?

首先回到許邵瑛學姊 2008 年的畢業論文[6]，參考圖 5-7 和圖 5-8。我們可以發現「快」弛緩振幅確實是對應相關聯極化子。但是參考圖 5-9 發現單一極化子在  $T_C$  之下和圖 5-8 相關聯極化子的趨勢相同，而  $T_C$  之上是定值不

隨溫度變化。換句話說，雖然我們量測到的趨勢是對應相關聯極化子但我們卻不敢完全排除非相關極化子存在。參考圖 10 我們可以清楚發現，在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.3$ ) 時，當溫度升高到大約  $T^* = 400 \text{ K}$  時相關聯極化子幾乎消失，只剩下非相關極化子。換句話說，如果我們可以利用高溫的超快光激發探測技術便可以確認是否只有相關聯極化子，但是由於實驗的限制我們無法升到那麼高溫。但是參考圖 10 我們可以再度發現在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ ) 時， $T_{\text{CO}}$  之上並不存在相關聯極化子，而只有非相關極化子。換句話說，我們可以直接觀察  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.58$ ) 「快」弛緩振幅的趨勢判斷是否存在非相關極化子。

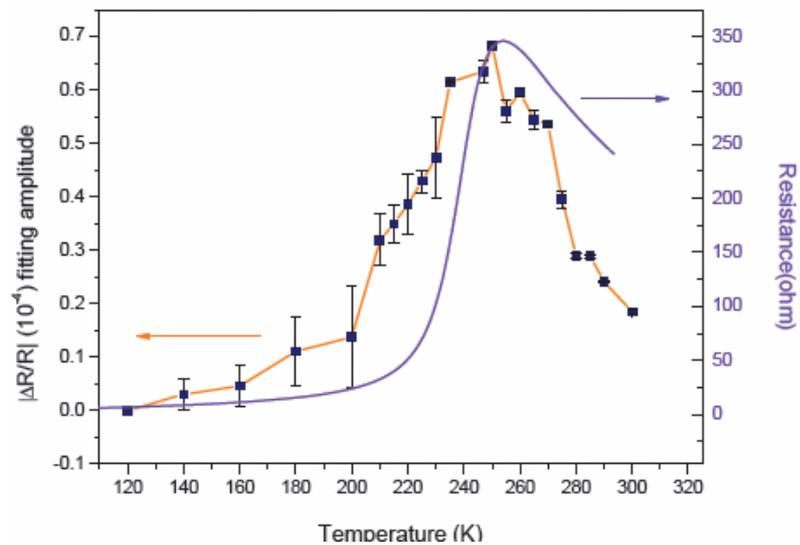


圖 5-7  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜在  $\Delta R/R$  中，快弛緩振幅及電阻隨溫度變化圖[6]

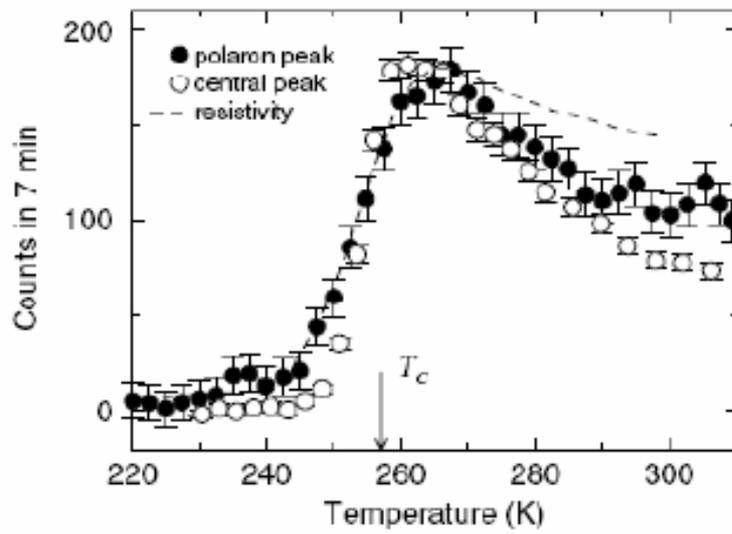


圖 5-8 虛線是  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  電阻對溫度關係圖，與相關聯極化子 (correlated polaron) 散射數量 (at wave vector  $(3.75, 0.25, 0)$ ) 相似的趨勢[8]

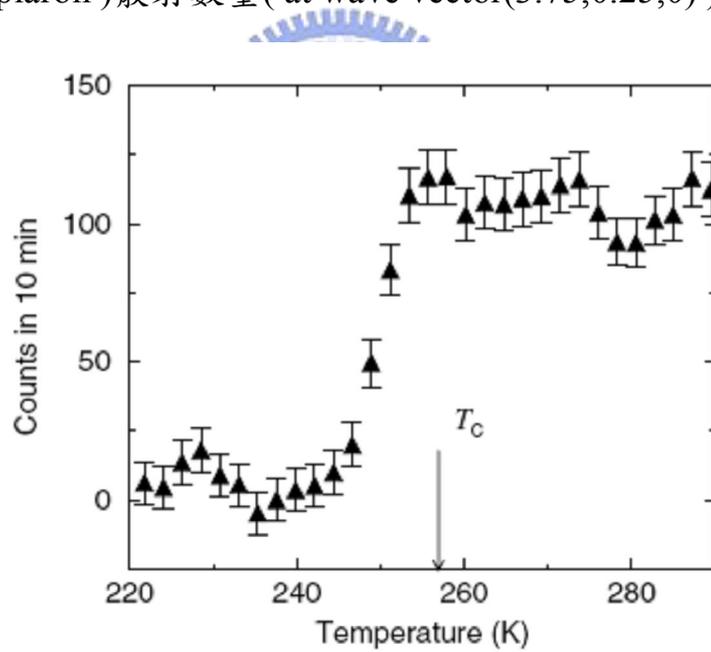


圖 5-9  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  在波向量  $(1.85, 2, 0)$  隨溫度變化 uncorrelated polaron 的 散射圖[8]

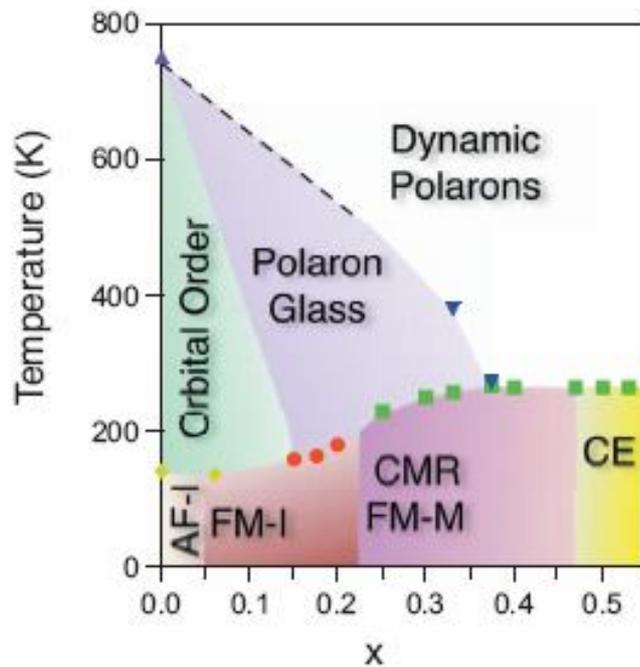


圖 5-10  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  相圖[30]

由圖 5-4 清楚發現在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.58$  時，快弛緩振幅很小，甚至幾乎為零。因此我們可以知道  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.58$  在  $T_{\text{CO}}$  之上幾乎量測不到極化子的訊號，而  $T_{\text{CO}}$  之上又應該只有非相關極化子的存在，表示我們無法量測到非相關極化子。最後，我們合理推論由超快光激發探測技術量測到的「快」弛緩振幅確實是只有對應相關聯極化子。

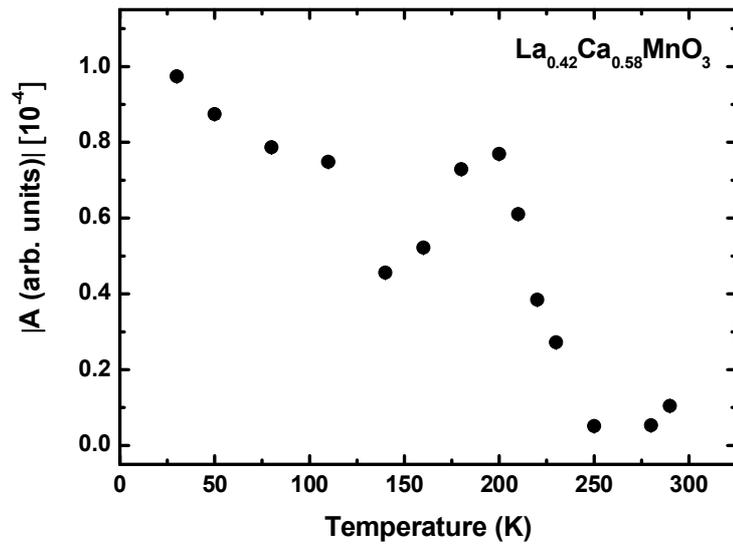


圖 5-11  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜在  $\Delta R/R$  中，「慢」弛緩振幅與溫度關係圖

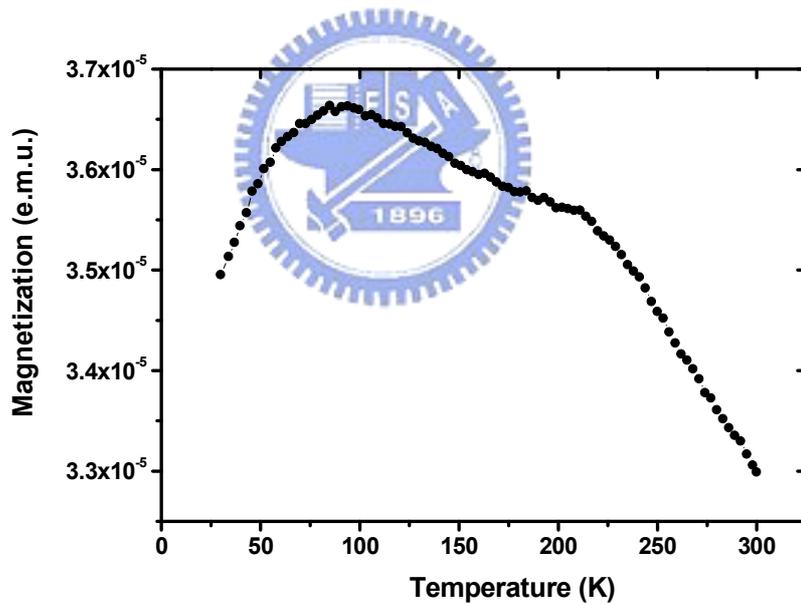


圖5-12  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜磁化強度對溫度關係圖

圖 5-11「慢」弛緩振幅與溫度關係圖，由三溫模型來看，應該是對應「自旋-晶格」的耦合行為，所以「慢」弛緩振幅理應和磁有相對應的關係。由圖 5-11 對應圖 5-12 我們可以發現確實在  $T_{CO}$  以及  $T_N$  附近有類似對應的關係。

係。之後我們可以利用本實驗室架設的 MOKE 系統做更進一步的量測，希望可以對慢弛緩行為更加的了解。

### 5-3-2 「快」「慢」振盪行為討論

產生這些同調聲子振盪的機制，主要有位移式同調聲子激發 (DECP)、驅動式激發拉曼散射 (ISRS)、及形變脈衝機制，然而本實驗中所發現的振盪，其週期範圍從數十到數百皮秒，換算成頻率都在 GHz 的範圍，而 DECP、ISRS 機制所產生的同調聲子振盪頻率為 THz 範圍，故我們排除了這兩種可能，而採用了形變脈衝機制來討論我們的週期性振盪行為。

週期約為 30 ps 的「快」振盪行為，與許多文獻中所發現的同調聲子振盪相同[14]，然而「慢」振盪行為除了在 C. Thomsen 初次提出「形變脈衝傳遞」理論模型的文獻中發現外[11]，鮮少有其他文獻發現。接下來我們採用「形變脈衝傳遞」理論模型，分別就「快」、「慢」振盪的分析結果作一系列的討論。

#### I. 「快」振盪與探測光波長關係

造成  $\Delta R/R$  快振盪的原因，則如第二章所提到的，探測光從形變脈衝的部份反射光，與從表面直接反射的光形成干涉造成  $\Delta R/R$  的振盪。根據 C. Thomsen 發表在 1986 年的文獻[10]，快振盪週期應該和波長成正比。為了更證實我們採用「形變脈衝傳遞」理論模型的正確性，我們利用本實驗室雷射波長的可調性來量測  $\Delta R/R$  訊號，並且分析「快」振盪週期隨波長變化

的關係。參考圖 5-13，我們調變波長由 745 nm 到 820 nm 每隔 15 nm 量測，清楚看見隨波長變化時「快」振盪週期同樣呈線性變化，證實了我們的快震盪行為確實是適用「形變脈衝傳遞」理論模型。

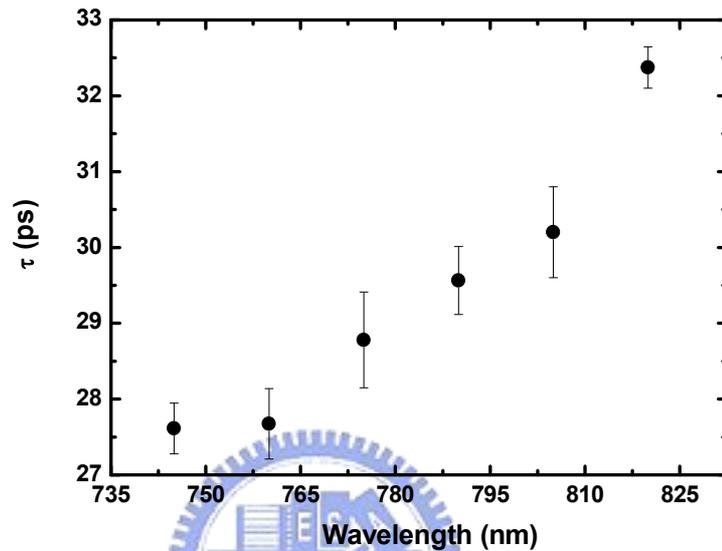


圖 5-13  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜在  $\Delta R/R$  中，「快」振盪週期與波長關係圖

## II. 「慢」振盪與薄膜厚度關係

由數學公式擬合的結果得知同樣在 210 K 時，樣品 A 的慢振盪週期為 325 ps，而樣品 B 的慢振盪週期為 207 ps，接下來將所得到的結果和薄膜厚度相比較，樣品 A 的厚度為 400 nm，樣品 B 厚度為 250 nm。

$$\frac{\tau_A}{\tau_B} = 1.57 \sim \frac{d_A}{d_B} = 1.60$$

由此可知，「慢」振盪的週期與厚度成正比。證實了我們的慢震盪行為確實是適用「形變脈衝傳遞」理論模型。

## III. LCMO 的晶格常數與溫度關係

由於振盪的形成的原因為是因為晶格熱膨脹產生的形變脈衝傳遞，而 C. Thomsenu 於文獻中[11]提及振盪強度正比於

$$[(1+\nu)/(1-\nu)]\beta\Delta\theta\zeta/d \quad \text{Eq. (5-2)}$$

其中  $\beta$  為線性膨脹係數，

$$\beta = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \quad \text{Eq. (5-3)}$$

其中  $L$  為長度， $T$  為溫度。在我們的樣品中，軸向為  $c$  軸，因為  $a$ 、 $b$  軸與基板緊密結合在一起，所以當晶格吸收了雷射脈衝能量後，若是不可考慮應力在其他方向造成的形變，主要會膨脹的應該在  $c$  軸方向。而下圖 5-14 為 LCMO( $x = 0.65$ ) 的晶格常數與溫度關係[31]，由圖中可得知晶格常數  $c$  在電荷有序相轉變溫度( $T_{co} \sim 275$  K)附近，隨著溫度些微改變其改變量逐漸變大，即其斜率較大，尤其是溫度從  $T_{co}$  到低於  $T_{co}$  約 30 K 範圍內，斜率最大。換言之，若將  $c$  軸晶格常數看成線性膨脹係數中的  $L$ ，則線性膨脹係數在靠近  $T_{co}$  及小於  $T_{co}$  約 30 K 內為最大。

圖 5-15 和圖 5-16 分別是「快」「慢」振盪的振幅與溫度關係圖，可以清楚看見在  $T_{co}$  溫度附近的振幅為最大，證實振盪的振幅正確實正比於線性膨脹係數  $\beta$ ，也以間接證明「快」「慢」振盪確實都是符合「形變脈衝傳遞」理論模型。

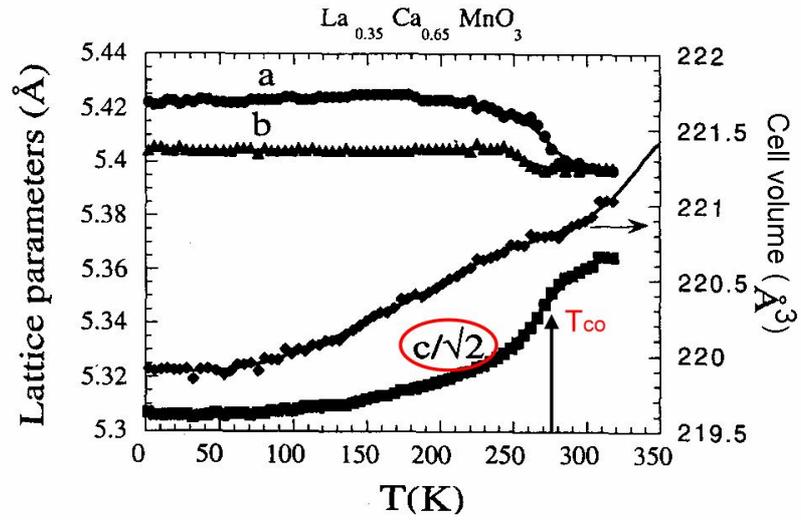


圖 5-14 LCMO( $x = 0.65$ )的晶格常數與溫度關係[31]

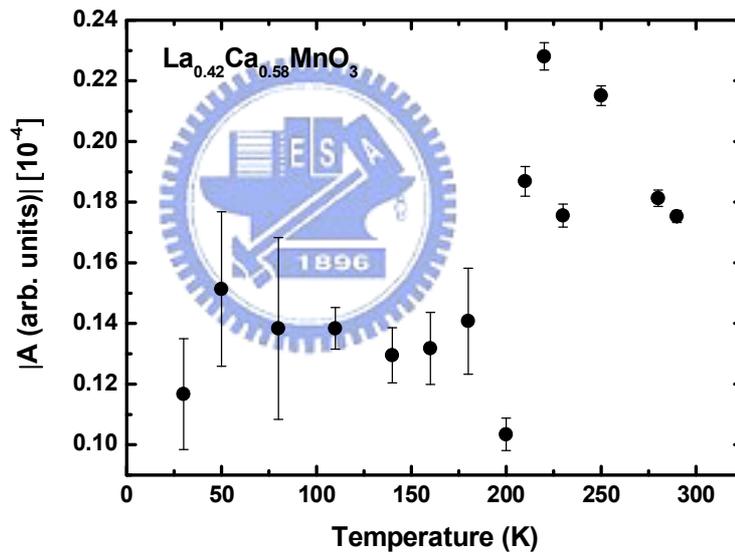


圖 5-15  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜在  $\Delta R/R$  中，「快」振盪的振幅與溫度關係

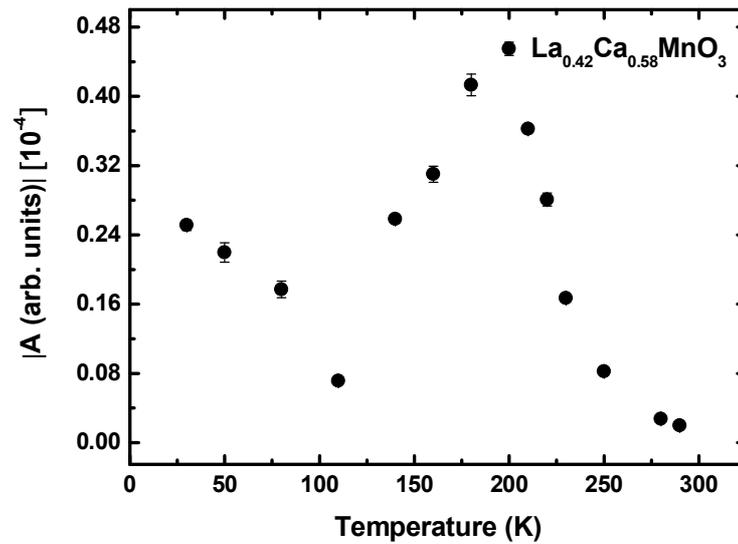


圖 5-16  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜在  $\Delta R/R$  中，「慢」振盪的振幅與溫度關係

#### IV. 聲速與溫度關係

在傳統的超聲波的實驗中，可以知道在 LCMO ( $x > 0.5$ ) 的材料中，聲速在相變溫度  $T_{co}$  時，會呈現局部的最小值，即在相變化時聲速下降到最小，而隨著溫度在降低時，聲速又會變大[19]。於超聲波的解釋認為，在相變化時晶格會發生軟化(soften)的現象，使得聲速下降，而低溫時晶格反而變得較堅硬(harden)使得聲速又再度變大。

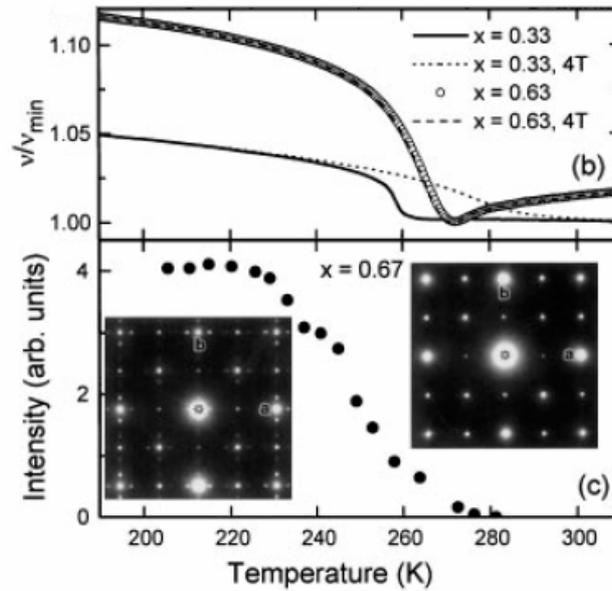


圖 5-17  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  在超聲波實驗所得到聲速與溫度關係(上)及

電子繞射圖(下)[19]

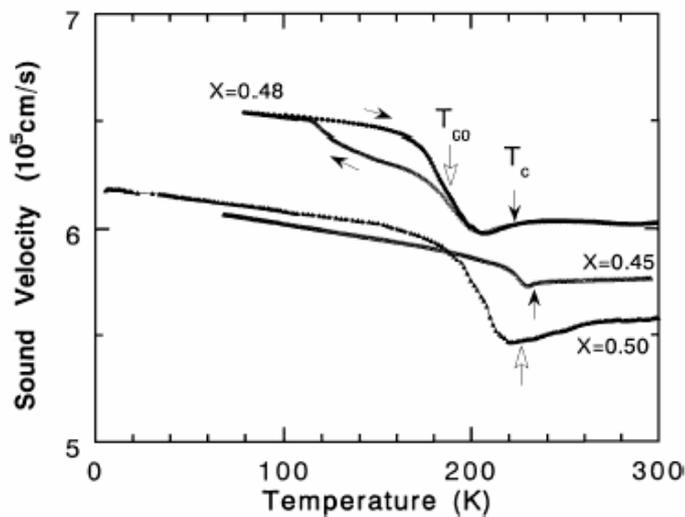


圖 5-18 超聲波實驗所得到  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  不同摻鈣含量

的聲速與溫度關係[20]

接下來，我們由「形變脈衝」理論得知「快」振盪週期為

$$\tau = \frac{\lambda}{2n\nu_s}$$

Eq. (5-4)

其中，波長  $\lambda$  為 800 nm，另外利用橢圓偏光儀量測 LCMO ( $x = 0.58$ ) 在波長為 800 nm 時的折射率為 2.711

而「慢」震盪的週期為

$$\tau = \frac{4d}{v_s} \quad \text{Eq. (5-5)}$$

其中，薄膜厚度  $d$  為 400 nm，所以我們分別採用 Eq. (5-4) 和 Eq. (5-5) 可得到在不同溫度時的聲速關係，如圖 5-19、圖 5-20 所示。

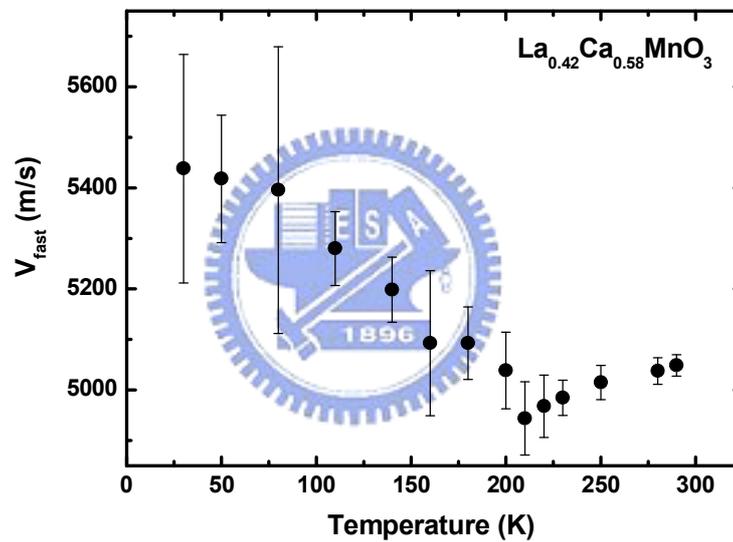


圖 5-19  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜在  $\Delta R/R$  中，快振盪所得到的聲速與溫度關係

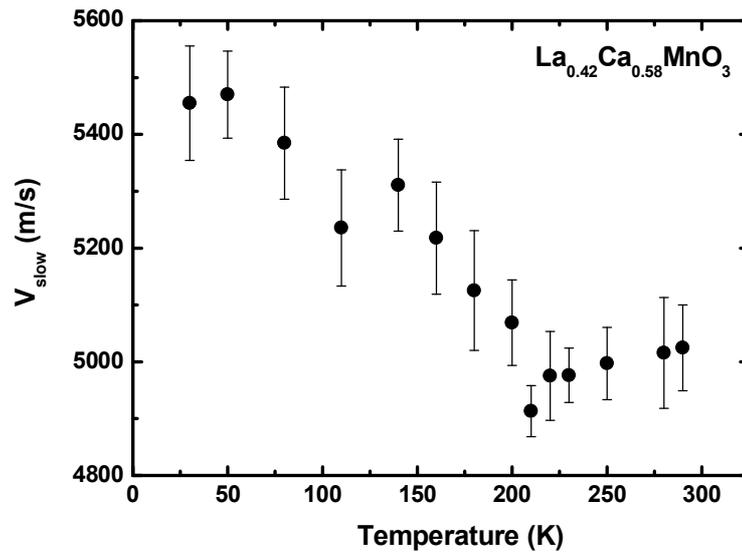


圖 5-20  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜在  $\Delta R/R$  中，慢振盪所得到的聲速與溫度關係

而為了確認此結果是否正確，我們將實驗結果與早期超聲速實驗結果圖

5-17 和圖 5-18 [19][20]相比較，可發現兩者結果相當吻合。

為了方便比較，我們將快、慢振盪所推導出來的聲速與溫度關係放在同一張圖上，圖 5-21，並且除以最小的聲速。可以清楚發現從高溫到低溫的速度改變量大約是 11%左右和傳統的聲速量測比較還算吻合。

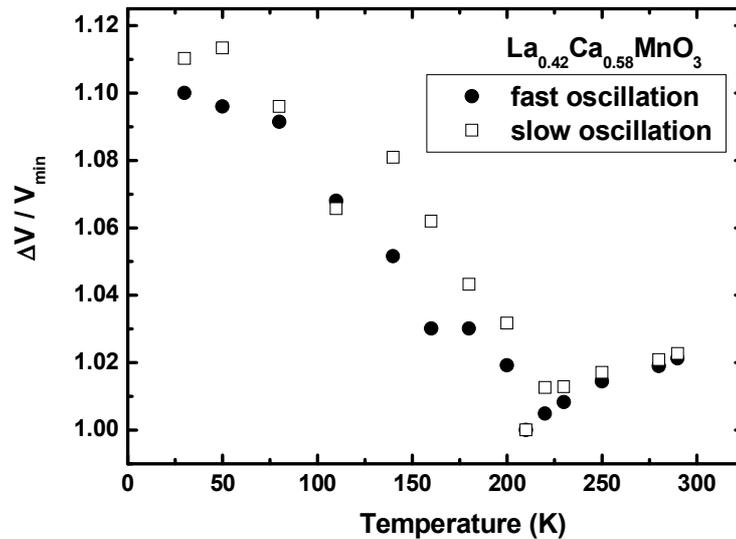


圖 5-21  $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$  薄膜在  $\Delta R/R$  中，「快」、「慢」振盪

所推得的聲速與溫度關係圖

最後，一般認為在  $T_N$  及  $T_C$  的異常行為是來自磁造成結構改變的影響，在  $T_{CO}$  時則是受到 Jahn-Teller distortion 的影響使得晶格發生軟化(softening)以及硬化(stiffening)的行為。而從我們分析出的聲速對溫度的關係，由於  $T_N$  附近的異常行為通常小於 0.1%，相較於  $T_{CO}$  附近動輒超過 10% 的變化使得我們無法看到  $T_N$  附近的異常行為[24]。

## 第六章 總結與未來工作

### 6-1 總結

我們透過幾項基本特性量測確定 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜樣品的品質。也成功在光激發—探測實驗上觀測到 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜在皮秒尺度下，隨溫度以及波長變化的超快動力行為，以下將前面幾個章節的結果與討論做總結：

- I. 利用超快激發—探測實驗量測的瞬時反射率變化數學擬合，快遲緩振幅確實和電子繞射實驗所得到的結果一致。証實超快激發—探測實驗可以直接觀測到相關聯極化子及電荷有序的超快動力行為。
- II. 我們量測「快」同調聲子振盪，考慮探測光自表面的反射光，與自「形變脈衝」的反射光間的干涉效應，會產生一個週期與探測光波長成正比的同調聲子振盪。並且從實驗中觀察到「快」同調聲子振盪的週期與波長的正相關性，證實「形變脈衝」理論模型。
- III. 我們採用「形變脈衝」理論模型，不論從「慢」振盪或者「快」振盪，都推算得到類似的聲速與溫度關係，並與超聲波實驗結果相當接近，在 $T_{\text{CO}}$ 附近因為Jahn-Teller distortion 的影響而出現異常行為。

## 6-2 未來工作

希望利用超快激發—探測實驗量測高溫時極化子的變化，更進一步確認我們量測到的即為相關聯極化子。希望能夠透過這些工作，讓我們對同調聲子振盪及極化子有更深入的了解。



## 參考文獻

- [1] J. G. Bendorz and K. A. Müller, “Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986)
- [2] 劉祥麟, “物理雙月刊”, 第二十四卷五期 (2002)
- [3] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura, “Sub-picosecond photo-induced melting of a charge-ordered state in a perovskite manganite”, *Appl. Phys. B* **71**, 211–215 (2000)
- [4] T. Ogasawara, T. Kimura, T. Ishikawa, M. Kuwata-Gonokami, and Y. Tokura, “Dynamics of photoinduced melting of charge and orbital order in a layered manganite  $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ ”, *Phys. Rev. B* **63**, 113105 (2001)
- [5] 黃正馨, “利用飛秒級激發檢測光譜研究鐳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)
- [6] 許邵瑛, “利用飛秒激發探測光譜量測 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 薄膜中的相干極化子” 交通大學電子物理所碩士論文 (2008).
- [7] K. H. Wu, T. Y. Hsu, H. C. Shih, Y. J. Chen, C. W. Luo, T. M. Uen, J. Y. Lin, J. Y. Juang, and T. Kobayashi, “Ultrafast Optical Probes of Polaron Dynamics in  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  Thin Films”, *J. Appl. Phys.* **105**, 043901 (2009)
- [8] C. P. Adams, J. W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov, and D. A. Shulyatev, “Charge Ordering and Polaron Formation in the Magnetoresistive Oxide  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ”, *Phys. Rev. L.* **85**, 18 (2000)
- [9] C. H. Chen, S-W. Cheong, and H. Y. Hwang, “Charge-ordered stripes in  $La_{12x}Ca_xMnO_3$  with  $x > 0.5$ ”, *J. Appl. Phys.* **81** (8), 15 (1997)
- [10] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, “Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses”, *Phys. Rev. B* **34**, 6 (1986)
- [11] C. Thomsen, J. Strait, Z. Vardeny, H. J. Maris, and J. Tauc, “Coherent

*Phonon Generation and Detection by Picosecond Light Pulses*”, *Phy. Rev. Lett.* **53**, 10 (1984)

- [12] Y. H. Ren, Y. F. Hu, Qi Li, C. S. Hong, N. H. Hur, and G. Lüpke1, “*Ultrafast collective dynamics of short-range charge/orbital ordering fluctuations in colossal magnetoresistive oxides*”, arXiv:cond-mat v1, 15 (2003)
- [13] Y. Ren, G. Lüpke, Y. Hu, Q. Li, C. S. Hong, N. H. Hur, and R. Merlin, “*Anomalous first-to-zero sound crossover in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* ”, *Phy. Rev. B* **74**, 012405 (2006)
- [14] D. Lim, V. K. Thorsmølle, R. D. Averitt, Q. X. Jia, K. H. Ahn, M. J. Graf, S. A. Trugman, and A. J. Taylor, “*Coherent optical and acoustic phonon generation correlated with the charge-ordering phase transition in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* ”, *Phy. Rev. B* **71**, 134403 (2005)
- [15] D. Lim, R. D. Averitt, J. Demsar, and A. J. Taylor, “*Coherent acoustic phonons in hexagonal manganite  $LuMnO_3$* ”, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 23 (2003)
- [16] J. M. Chwalek, C. Uher, J. F. Whitaker, and G. A. Mourou, “*Subpicosecond time-resolved studies of coherent phonon oscillations in thin-film  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $x < 0.4$ )*”, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 9 (1991)
- [17] H. J. Zeiger, J. Vidal, T.K. Cheng, E.P. Ippen, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, “*Theory for displacive excitation of coherent phonons*”, *Phy. Rev. B* **45**, 2 (1992)
- [18] Waldemar A. Kütt, Wolfgang Albercht, and Heinrich Kurz, “*Generation of Coherent Phonons in Condensed Media*”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* .28, 10 (1992)
- [19] A. P. Ramirez, P. Schiffer, S-W. Cheong, C. H. Chen, W. Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop, and B. Zegarski, “*Thermodynamic and Electron Diffraction Signatures of Charge and Spin Ordering in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* ”, *Phy. Rev. Lett.* **76**, 17 (1996)
- [20] Hiroyuki Fujishiro, Tetsuo Fukase and Manabu Ikebe, “*Anomalous Lattice Softening at  $X = 0.19$  and  $0.82$  in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* ”, *J. Phys.*

Society of Japan **70**, 3 (2001)

- [21] 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”, 交通大學電子物理所碩士論文 (2007).
- [22] N. R. Rao, Anthony Arulraj, A. K. Cheetham and Bernard Raveau, “*Charge ordering in the rare earth manganates: the experimental situation*”, J. Phys. : Condens. Matter **12** (2000)
- [22] A. P. Ramirez and S.-W. Cheong, “*Colossal magnetoresistance and charge order in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$* ”, J. Appl. Phys. **81** (8), 15 (1997)
- [23] S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong, “*Pairing of charge-ordered stripes in  $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$* ”, Nature **392** 473 (1998)
- [24] Z. Q. Yang, Y. Q. Zhang, J. AartsM. Wu and H. W. Zandbergen, “*Enhancing the charge ordering temperature in thin films of  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  by strain*”, Appl. Phys. Lett. **88**, 072507 (2006)
- [23] Hiroyuki Fujishiro, Tetsuo Fukase<sup>1</sup> and Manabu Ikebe, “*Charge Ordering and Sound Velocity Anomaly in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $X \geq 0.5$ )*”, J. Phys. Society of Japan **67**, 8 (1998)
- [24] R. K Zheng, C. F. Zhu and X. G. Li, “*Magnetic Field Dependent on Ultrasonic Sound Velocity and Attenuation in Charge-Ordering Manganese Oxide  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$* ”, Phys. Stat. Sol. (a) **184**, 1, 251–256 (2001)
- [25] A. J. Millis, B. Il Shraiman, and R. Muelle, “*Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in  $\text{La}_{12x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$* ” Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996)
- [26] J. H. Jung, K. H. Kim, and T. W. Noh, “*Midgap states of  $\text{La}_{12x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ : Doping-dependent optical-conductivity studies*”, Physical Review B **57**, 18
- [27] Y. G. Zhao, J. J. Li, R. Shreekala, H. D. Drew, C. L. Chen, W. L. Cao, C. H. Lee, ”*Ultrafast Laser Induced Conductive and Resistive*

*Transients in La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>: Charge Transfer and Relaxation Dynamics*” Phys. Rev. Lett. 81, 1310 (1998).

- [28] 羅志偉, “以極化飛秒光譜研究鈮銀銅氧化物之各向異性超快動力學” 交通大學電子物理所博士論文 (2003).
- [29] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura, “*Sub-picosecond photo-induced melting of a charge-ordered state in a perovskite manganite*”, Appl. Phys. B **71**, 211–215 (2000)
- [30] J. W. Lynn, D. N. Argyriou, Y. Ren, Y. Chen, Y. M. Mukovskii, and D. A. Shulyatev, “*Order and dynamics of intrinsic nanoscale inhomogeneities in manganites*”, P. R. B **76**, 014437 (2007)
- [31] M. T. Fernández-Díaz, J. L. Martínez and J. M. Alonso, E. Herrero, “*Structural, thermal, transport, and magnetic properties of the charge-ordered La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> oxide*”, Phy. Rev. B **59**, 2 (1999)

