

國立交通大學  
電子物理系所  
碩士論文

利用飛秒雷射脈衝在 $\text{BiFeO}_3(001)$ 薄膜中  
產生與偵測同調聲頻聲子之研究

Generation and Detection of Coherent Acoustic  
Phonons in  $\text{BiFeO}_3(001)$  Thin Films by Femtosecond  
Laser Pulses

研究 生：周書楷  
指導 教授：吳光雄 教授

中華民國九十九年七月

利用飛秒雷射脈衝在BiFeO<sub>3</sub>(001)薄膜中  
產生與偵測同調聲頻聲子之研究

Generation and Detection of Coherent Acoustic  
Phonons in BiFeO<sub>3</sub>(001) Thin Films by  
Femtosecond Laser Pulses

研究生：周書楷

Student : Shu-Kai Chou

指導教授：吳光雄 教授

Advisor : Kaung-Hsiung Wu



Submitted to Institute of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Electrophysics

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

# 利用飛秒雷射脈衝在BiFeO<sub>3</sub>(001)薄膜中 產生與偵測同調聲頻聲子之研究

研究生： 周書楷

指導教授： 吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理系所

## 摘要

若材料具有有序共存及強烈的鐵電-(反)鐵磁耦合，我們將此類材料稱為「多鐵材料」，多鐵材料展現豐富的物理性質，因此近年來吸引了科學家們爭先投入了磁電交互作用的尖端研究領域。在眾多的多鐵材料中，鈮鐵氧為室溫多鐵材料，其有高鐵電居里溫度與高尼爾溫度之特性，擁有製作成儲存元件之潛力。在本論文中，我們與朱英豪老師的團隊合作，委託他們提供我們良好的鈮鐵氧薄膜，透過超快激發-探測實驗，我們在  $\Delta R/R$  訊號中發現一個週期為數十皮秒的振盪。此振盪的特性可透過由 Thomsen 研究團隊所提出的「超快激發形變脈衝」理論模型來做解釋。最後，透過實驗結果我們推算出鈮鐵氧薄膜不同溫度時的聲速。

# Generation and Detection of Coherent Acoustic Phonons in BiFeO<sub>3</sub>(001) Thin Films by Femtosecond Laser Pulses

Student : Shu Kai Chou      Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University



In recent years there has been an increasing interest in a new class of materials, in which both electrical and magnetic ordering can coexist. Such so-called multiferroic materials have many potential applications including a new type of memory device based on the combination of ferromagnetism and ferroelectricity. BiFeO<sub>3</sub> is one such material and has attracted a wide attention. In the thesis, we cooperated with Y. H. Chu. They supplied BiFeO<sub>3</sub> thin films to us. We have measured the transient reflectivity ( $\Delta R/R$ ) as a function of a pump probe delay at various temperatures. We found that a oscillation with a period of tens of tens of ps. The characterization of the oscillation can be elucidated by C. Thomsen [5]. Moreover, the sound velocity at various temperature has been calculated in the BiFeO<sub>3</sub> thin films.

## 誌謝

轉瞬間，碩士生涯就要告一段落了。回想起之間的點點滴滴，雖然在 MOKE 系統的架設以失敗告終是最大的遺憾，不過在過程中累積的經驗也總算是讓我順利的畢業了。

一路走來要感謝的人實在太多，首先感謝的是吳光雄老師，老師指導我們方向與目標，在我們遇到困難時幫我們尋求解決的辦法。感謝固態物理實驗室的溫增明老師、郭義雄老師、莊振益老師、林俊源老師、羅志偉老師、楊本立老師和朱英豪老師對固態物理知識上不吝惜地給予指導。其中特別感謝羅志偉老師和朱英豪老師，朱英豪老師提供我們良好的鈦鐵氧樣品並與羅志偉老師跟我們一起討論實驗的結果。

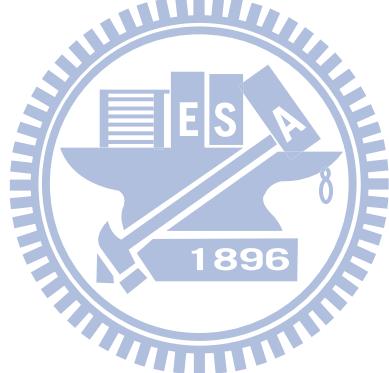


感謝帶著我成長的學長們，龍羿、訓全、裕仁、展其、育賢和宗漢學長等，如大家庭一般的固態實驗室，學長親切地帶著我們從頭學起。要特別感謝龍羿學長，在進入超快雷射實驗室時帶著我們從一個一個的光學元件認識起直到我們可以獨立操作一整個系統，另外還有展其學長，我們想要的樣品都會想辦法長出來給我們。

接下來感謝實驗室裡的夥伴，室友多年的宣毅；大姐姐般的書瑩；很有抱負的家權和非常認真的新安，當然，還有一直與我合作的東穎，雖然之中難免有摩擦，但我們一路互相支持過來了。感謝實驗

室裡每天吵吵鬧鬧帶給我歡笑的學弟妹們，做事有規劃有效率的小趴；大家午餐的領導人—雅卿；漫不經心但還滿可愛的祐廣；以及耀宗、劭軒、俊斌、凱耀、聖仁、仕賢、豆子、建璋、韋儒等。當然不會忘記系女籃：湘諭、淑雯、小馬、大米、思仔、阿強、小花魚、小撥、汶潔和品絜，和大家一起練球，每次大物盃就到各地吃吃喝喝的日子都歷歷在目。真的非常感謝大家。

最後，感謝我的家人，感謝爸爸、媽媽和妹妹，不論人生中遇到任何逆境他們總是支持著我。因為大家的支持我才能持續的前進，謝謝大家！



# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	V
圖目錄	VII
第一章 緒論	1
第二章 「形變脈衝理論」與「鈮鐵氧基本特性」介紹	
2-1 形變脈衝傳遞「Strain Pulse Propagation」理論介紹	4
2-1-1 形變脈衝的產生	5
2-1-2 同調聲子振盪週期與厚度關係	8
2-1-3 同調聲子振盪週期與探測光波長的關係	10
2-2 鈮鐵氧材料基本特性	14
2-2-1 鐵電性質	14
2-2-2 磁性質	15
2-2-3 鈮鐵氧結構與物理性質	17
第三章 飛秒雷射激發－探測 (Pump-Probe)量測系統	
3-1 超快-激發探測量測原理	20
3-2 激發-探測量測系統	23

3-3 變溫系統	25
3-4 時間延遲零點與脈衝寬度	26
3-5 激發-探測量測方法與步驟	27
<b>第四章 實驗結果與討論</b>	
4-1 激發-探測實驗	30
4-2 不同厚度樣品量測	32
4-3 外加磁場下量測	35
4-3 不同探測光波長量測	37
<b>第五章 總結與未來工作</b>	
5-1 總結	46
5-2 未來工作	46
<b>參考文獻</b>	48



## 圖目錄

圖 1-1 a-As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 的瞬時反射率( $\Delta R$ )週期性振盪	1
圖 1-2 BiFeO <sub>3</sub> 薄膜的 $\Delta R/R$ 訊號	2
圖 2-1 同調聲子振盪與厚度關係	4
圖 2-2 在不同時間時彈性形變脈衝的空間關係圖	6
圖 2-3 一端為開口的共振腔	9
圖 2-4 週期性振盪成因示意圖	11
圖 2-5 a-As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 的 sensitivity function 對深度的關係	12
圖 2-6 在不同磁性材料中磁偶極矩的排列方式	17
圖 2-7 鈮鐵氧的鈮原子(Bi)與鐵氧原子(FeO <sub>6</sub> )構成的六面體沿軸向 具有一相對伸縮之位移	18
圖 2-8 鈮鐵氧之鐵電極化方向與反鐵磁平面關係圖。圖中只以代表 性之鐵電極化方向呈現，鈮鐵氧含八種極化異變體，共對應 至四個結構異變體，其中反鐵磁平面之法向量與鐵電極化方 向平行	19
圖 2-9 (a)G 型反鐵磁當相鄰平面磁矩水平分量在同一直線上時，其 淨磁矩為零(b)鐵原子之磁矩分量有一小夾角，使得其有一靜 磁矩不為零之鐵磁磁矩	19
圖 3-1 激發-探測實驗原理示意圖	20

圖 3-2 激發-探測量測系統	23
圖 3-3 雷射脈衝寬度	27
圖 4-1 BFO(001)薄膜的 $\Delta R/R$ 訊號	30
圖 4-2 BFO(001)薄膜不同膜厚的 $\Delta R/R$ 訊號	32
圖 4-3 BFO(001)薄膜 $\Delta R/R$ 訊號的傅利葉轉換圖形	33
圖 4-4 BFO(001)薄膜的振盪週期與薄膜厚度關係圖	34
圖 4-5 BSZFO 在不同外加磁場下的 $\Delta R/R$ 訊號	35
圖 4-6 BFO(001)薄膜在外加 0.12 T 磁場與無外加磁場下的 $\Delta R/R$ 訊號	36
圖 4-7 (a) BFO(001)薄膜用不同探測光波長量測的 $\Delta R/R$ 訊號 (b) BFO(001)薄膜的振盪週期與探測光波長關係圖	37
圖 4-8 BFO(001)薄膜用 780 nm 波長探測光量測在不同溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	38
圖 4-9 BFO(001)薄膜用 790 nm 波長探測光量測在不同溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	38
圖 4-10 BFO(001)薄膜用 820 nm 波長探測光量測在不同溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	39
圖 4-11 BFO(001)薄膜用 835 nm 波長探測光量測在不同溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	39

圖 4-12 BFO(001)薄膜的振盪週期與探測光波長關係圖在溫度 (a)290 K、(b)200 K、(c)155 K 和(d)110 K 時	40
圖 4-13(a) BFO(001)薄膜 20 K 到 300 K 的 $\Delta R/R$ 訊號	41
圖 4-13(b) BFO(001)薄膜 340 K 到 700 K 的 $\Delta R/R$ 訊號	42
圖 4-14 BFO 薄膜不同波長的折射率(n)extinction coefficient(k)	42
圖 4-15 振盪訊號傅利葉轉換後的振幅對溫度關係圖	43
圖 4-16 BFO(001)薄膜升溫前的原子力顯微鏡圖形	44
圖 4-17 BFO(001)薄膜升溫後的原子力顯微鏡圖形	44
圖 4-18 振盪週期對溫度關係圖	45
圖 4-19 由振盪推得 BFO(001)薄膜的聲速對溫度關係圖	45



## 第一章 緒論

在強關聯電子系統中，電子、聲子、電子自旋等自由度間皆有著複雜的關聯，也造就了這類材料有著豐富的物理現象，舉凡高溫超導體(HTSC)的發現與研究[1]、龐磁阻(CMR)材料隨著不同參雜呈現多樣的相變化[2]、多鐵材料同時具有鐵電與(反)鐵磁兩種以上的有序特性等，都與這些自由度間強烈的關聯性息息相關，故了解強關聯電子系統複雜的電子及晶格行為已成了日益重要的課題。

利用超快雷射激發－探測實驗(Pump-Probe experiment)能夠分析載子的電荷、軌道、自旋、以及晶格等自由度間的耦合情形，例如本實驗室在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  材料中，電子與聲子、電子自旋與晶格間的耦合情形，都能夠利用超快雷射激發－探測實驗解析出來[3,4]。

而在近一、二十年來，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－探測實驗結果，都發現了瞬時反射率( $\Delta R$ )呈現週期性振盪的行為[5-12]，如圖 1-1 所示。

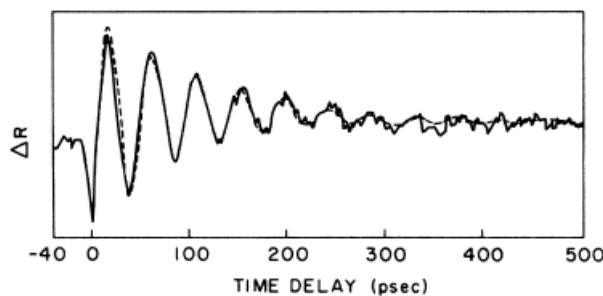


圖 1-1 a- $\text{As}_2\text{Se}_3$  的瞬時反射率( $\Delta R$ )週期性振盪[3]

造成薄膜瞬時反射率呈現週期性振盪的可能原因有「同調聲子(Coherent Phonon)」、「電荷密度波(Charge-density wave)」、「磁振子(magnon)」[13]等，其中同調聲子振盪形成機制又有「位移式同調聲子激發 Displacive Excitation of Coherent Phonon (DECP)」[14]、「驅動式激發拉曼散射 Impulsive Stimulated Raman Scattering (ISRS)」[15]及「形變脈衝機制 Strain Pulse Mechanism」[5,6]。

在眾多的多鐵材料中，鈮鐵氧( $\text{BiFeO}_3$ )同時具有有序的磁性與相當大的鐵電極化量。鈮鐵氧為室溫多鐵材料，其有高鐵電居里溫度(Curie Temperature)與高尼爾溫度(Neel Temperature)之特性，擁有製作成元件之潛力，於是我們用超快激發—探測系統量測，發現  $\Delta R/R$  訊號呈現一維持了數十週期的週期性振盪，此振盪的衰減時間比其他 CMR 材料長，不像 LCMO 的振盪訊號維持一到兩個週期後就會消失。圖 1-2 是  $\text{BiFeO}_3$  薄膜室溫下的  $\Delta R/R$  訊號。

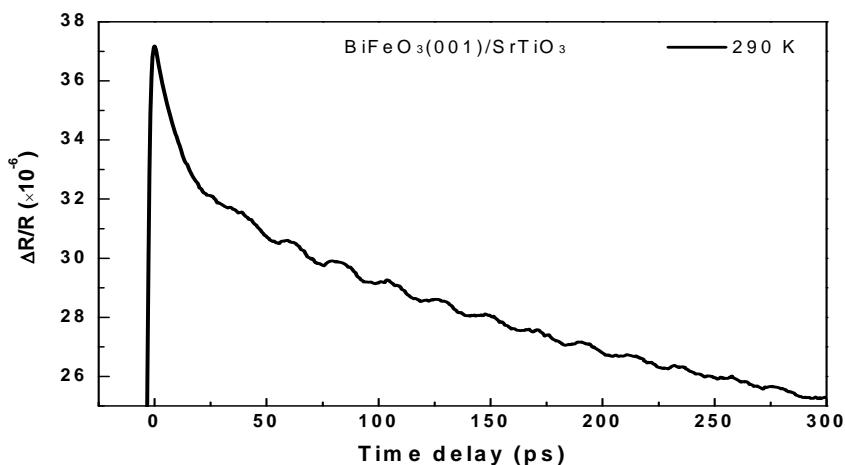


圖 1-2  $\text{BiFeO}_3$  薄膜的  $\Delta R/R$  訊號

由振盪的週期與衰減時間，我們初步判斷振盪機制應該是磁振子或是同調聲頻聲子，利用本實驗室的超快激發—探測技術，我們設計實驗去解析振盪的機制。如果是磁振子訊號，表示用超快激發—探測系統觀測到  $\text{BiFeO}_3$  的磁光效應，磁光效應是目前非常熱門的研究方向。如果振盪機制是同調聲頻聲子，根據 C. Thomsen 提出的形變脈衝理論，在假設  $\text{BiFeO}_3$  的折射率為定值的情況下，我們由振盪週期推得聲子速度，而聲速展現了  $\text{BiFeO}_3$  的彈性特性，所以由變溫實驗我們可以觀察  $\text{BiFeO}_3$  在相變化時彈性特性是如何改變，甚而外加磁場下是否有磁彈效應的產生。



本論文架構為第一章「緒論」，第二章「形變波理論與鈮鐵氧化物基本特性介紹」，第三章「飛秒雷射激發探測量測系統」，第四章「實驗結果與討論」，第五章「總結與未來工作」。

## 第二章 「形變脈衝理論」與「鉻鐵氧基本特性」介紹

### 2-1 形變脈衝傳遞「Strain Pulse Propagation」理論介紹

「形變脈衝的傳遞」模型則是在近幾年來於許多材料研究文獻中，最常被認為是形成同調聲子的機制[5,6,8-10]；此理論是由 C. Thomsen 研究團隊於 1984 及 1986 年發表兩篇文章[5,6]中所提出，以下對此理論模型做一說明：

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 2-1 所示：

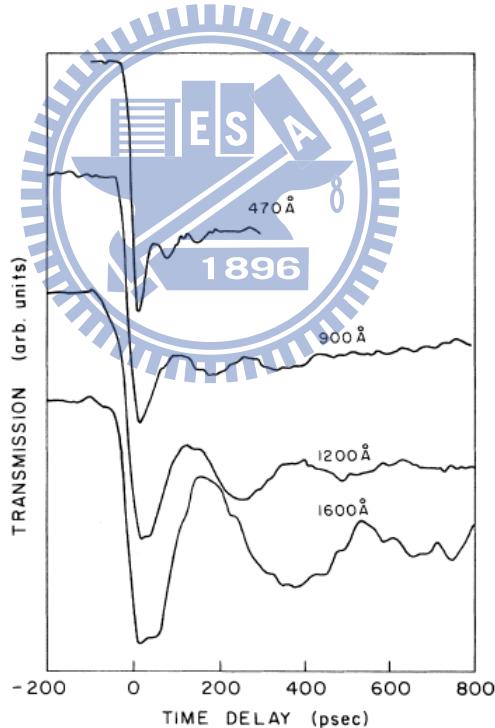


FIG. 1. Photoinduced transmission in  $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$  for films of different thickness at room temperature.

圖 2-1 同調聲子振盪與厚度關係[6]

推得週期與厚度關係為

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

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

另外作者於在 1986 所發表的文獻[5]中有系統的推導「形變脈衝的傳遞」是如何造成此類週期性的振盪，並推導出週期與探測光波長成正比的關係式

$$\tau = \frac{\lambda}{2n v_s} \quad \text{Eq. (2-1-2)}$$

其中  $\lambda$  為探測光的波長， $n$  為樣品的折射率。

### 2-1-1 形變脈衝的產生

首先，我們實驗的情形是一個脈衝時間小於一皮秒( $\sim 10^{-12}$  s)的短脈衝入射至樣品表面，而假設脈衝具有的能量為  $Q$ ，則在距離樣品表面深度為  $z$  處每單位體積所獲得的能量為：

$$W(z) = (1 - R) \frac{Q}{A\zeta} e^{-z/\zeta} \quad \text{Eq.(2-1-3)}$$

其中  $R$  為反射率， $\zeta$  為吸收深度，因為光脈衝能量傳給了樣品，會造成樣品溫度的上升

$$\Delta T(z) = W(z)/C \quad \text{Eq (2-1-4)}$$

$C$  為每單位體積的熱容，而因為溫度差會產生一個均向性的應力 stress

$$-3B\beta\Delta T(z) \quad \text{Eq (2-1-5)}$$

$B$  為 bulk modulus，而  $\beta$  為線性膨脹係數。我們假設膜的彈性性質為均向性，應力只跟  $z$  方向有關，且彈性形變張量中只有  $\eta_{33}$  不為零，去解方程式後可

得到

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

Eq (2-1-6)

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

將 Eq (2-1-6) 畫出來後則為

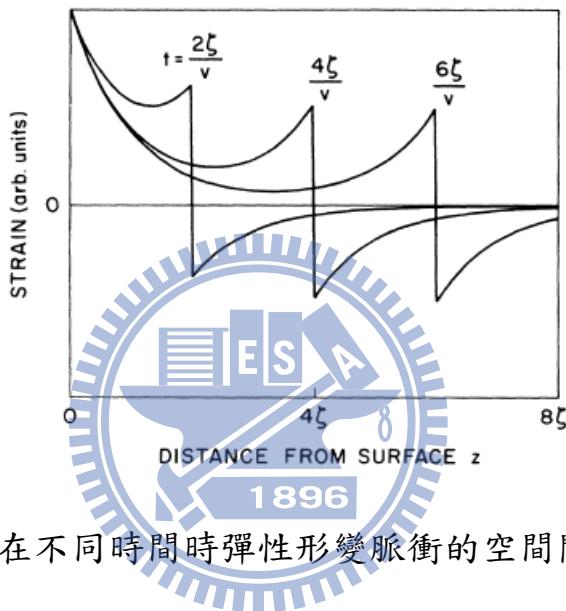


圖 2-2 在不同時間時彈性形變脈衝的空間關係圖[5]

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著聲子的分布情形，也會產生應力，而造成同調聲子的傳遞：

$$\sigma_{ij} = \sum_k \delta n_e(k) \frac{\partial E_k}{\partial \eta_{ij}} + \sum_k \delta n_p(k) \frac{\partial \varpi_k}{\partial \eta_{ij}}$$

Eq (2-1-7)

$\sigma_{ij}$  為應力的  $ij$  分量， $\delta n_e(k)$ 、 $\delta n_p(k)$  分別為在波向量為  $k$  時的電子及聲子分布含數的改變量， $E_k$ 、 $\omega_k$  分別為波向量為  $k$  時電子的能量與聲子的頻率；由 Eq (2-1-7) 中我們得知，「電子與聲子」分布的改變都可能是產生形變脈衝的因素。



## 2-1-2 同調聲子振盪週期與厚度關係

在 2-1 節中所推導出由雷射脈衝所引起的形變脈衝，會在薄膜內部來回傳遞，而此形變脈衝的傳遞如何造成 Eq (2-1-1) 式中所示週期正比於薄膜厚度的震盪，C. Thomsen 研究團隊提出了以下的說明：

由於形變脈衝的傳遞會造成樣品的吸收係數  $\alpha$  有所改變

$$\Delta\alpha = \left( \frac{\partial\alpha}{\partial E_g} \right) \left( \frac{\partial E_g}{\partial \eta} \right) \eta \quad \text{Eq (2-1-8)}$$

$\eta$  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)。而穿透率的改變如下

$$\frac{\Delta T}{T} = \exp\left(-\int_0^d \Delta\alpha \cdot dz\right) - 1 \approx \frac{d\alpha}{dE_g} \frac{dE_g}{d\eta} \langle\eta\rangle \cdot d \quad \text{Eq (2-1-9)}$$

$\langle\eta\rangle$  為樣品中形變量的平均， $d$  則為薄膜樣品的厚度。接著考慮樣品吸收了雷射脈衝的能量後，所產生的溫度差為

$$\Delta\theta = \left( \frac{E_x}{\zeta \cdot AC} \right) (1-R)(1-T) \quad \text{Eq (2-1-10)}$$

其中  $E_x$  為提供電子躍遷後剩餘能產生聲子的能量， $A$  為光點大小， $C$  為樣品比熱， $R$ 、 $T$  分別為樣品的反射率與穿透率。最後，若是不考慮穿透或著反射光間的干涉的話，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，振盪強度正比於

$$[(1+\nu)/(1-\nu)] \beta \Delta\theta \zeta / d \quad \text{Eq (2-1-11)}$$

換言之，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。

接著討論振盪週期與厚度的關係，首先，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一定為零，即為節點；而於自由端，聲波的振幅不為零，即為波腹。行為則類似一端為開口的空氣柱，如圖 2-3 所示：

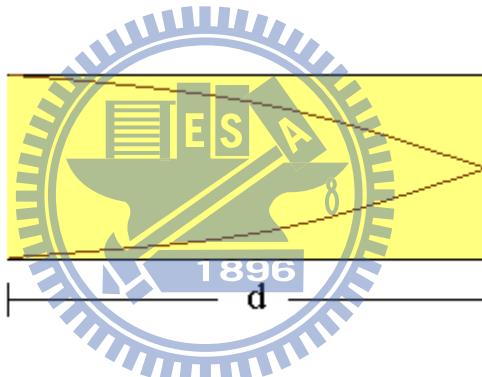


圖 2-3 一端為開口的共振腔

在我們的樣品中， $d$  為薄膜厚度。為了符合兩端的邊界條件，則可做以下的近似

$$d = \frac{\lambda_s}{4} = \frac{f}{4} = \frac{v_s \times \tau}{4} \quad \text{Eq (2-1-12)}$$

$\lambda_s$  為聲波波長， $v_s$  為聲速， $f$  為聲波頻率， $\tau$  為聲波週期，將上式換算可

得 Eq (2-1-1) 週期與厚度關係  $\tau = \frac{4d}{v_s}$

### 2-1-3 同調聲子振盪週期與探測光波長的關係

在上一節中，我們探討穿透率的改變或者反射率的改變時，並不考慮光的干涉效應，只考慮形變脈衝對於樣品中的光學性質的影響，所造成週期與厚度成正比的震盪。

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，會產生另一種週期較短，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倒，首先考慮形變脈衝如何影響介電常數

$$\varepsilon = (n + i\kappa)^2 \quad \text{Eq (2-1-13)}$$

$\varepsilon$  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

$$\Delta\varepsilon(z, t) = 2(n + i\kappa) \left( \frac{\partial n}{\partial \eta_{33}} + i \frac{\partial \kappa}{\partial \eta_{33}} \right) \eta_{33} \quad \text{Eq (2-1-14)}$$

接著考慮入射光電場為

$$E_x^{(i)} = E_0 e^{i(k_0 z - \omega \cdot t)} \quad \text{Eq (2-1-15)}$$

反射及穿透光電場則為

$$E_x^{(r)} = r_0 E_0 e^{i(-k_0 z - \omega \cdot t)} \quad \text{Eq (2-1-16)}$$

$$E_x^{(t)} = t_0 E_0 e^{i(kz - \omega \cdot t)} \quad \text{Eq (2-1-17)}$$

$r_0$ 、 $t_0$  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

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = -\frac{\sigma^2}{c^2} [\epsilon + \Delta\epsilon(z, t)] E_x(z) \quad \text{Eq (2-1-18)}$$

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律率變化量週期性振盪情形。如圖 2-4 所示

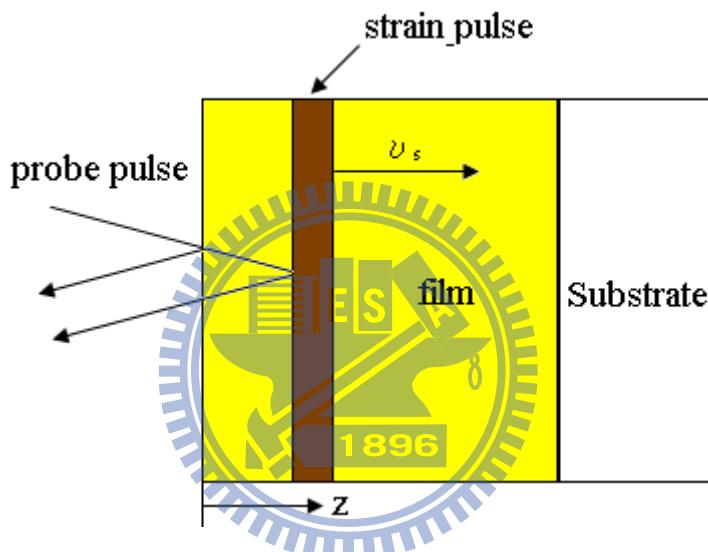


圖 2-4 週期性振盪成因示意圖

接著我們可以推導出

$$E_x^{(r')} = (r_0 + t_0 \tilde{t}_0 e^{2ikz'}) E_0 e^{i(-k_0 z' - \omega t)} \quad \text{Eq (2-1-19)}$$

$\tilde{t}_0$  為從薄膜入射真空的穿透係數

$$\begin{aligned} r &= r_0 + \frac{ik_0^2}{2k} t_0 \tilde{t}_0 \int_0^\infty dz' e^{2ikz'} \Delta\epsilon(z', t) \\ &\equiv r_0 + \Delta r \end{aligned} \quad \text{Eq (2-1-20)}$$

所以反射率的改變為

$$\Delta R = |r_0 + \Delta r|^2 - |r_0|^2 \quad \text{Eq (2-1-21)}$$

將 Eq (2-1-14) 帶入 Eq (2-1-21) 並計算出結果如下

$$\Delta R(t) = \int_0^\infty f(z) \eta_{33}(z, t) dz \quad \text{Eq (2-1-22)}$$

其中

$$f(z) = f_0 \left[ \frac{\partial n}{\partial \eta_{33}} \sin\left(\frac{4\pi nz}{\lambda} - \phi\right) + \frac{\partial \kappa}{\partial \eta_{33}} \cos\left(\frac{4\pi nz}{\lambda} - \phi\right) \right] e^{-z/\zeta} \quad \text{Eq (2-1-23)}$$

$f_0$ 、 $\phi$  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 2-5 所示，衰減常數與樣品的吸收深度  $\zeta$  有關。

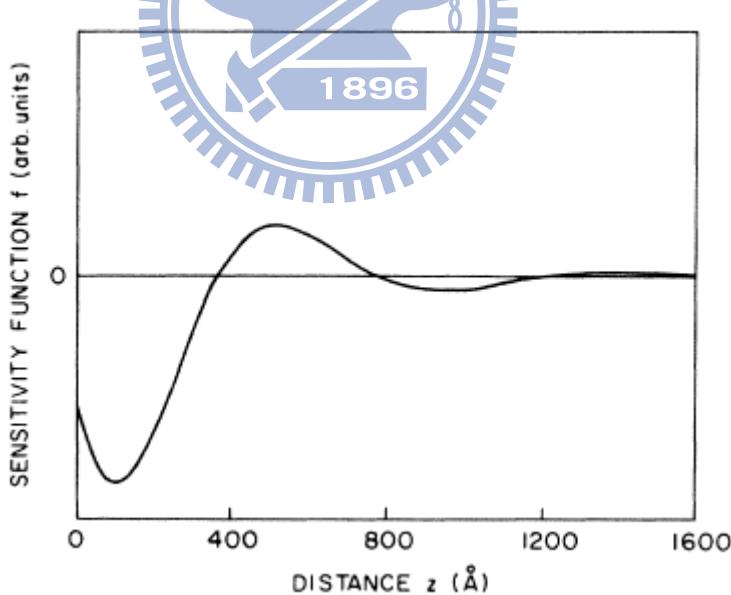


圖 2-5 a-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的 sensitivity function 對深度的關係 [5]

最後我們試著從 sensitivity function 推算出震盪週期與波長關係，從 Eq (2-1-23) 中得知  $f(z)$  為正弦或餘弦振盪，其中  $\frac{4\pi nz}{\lambda}$  中的  $z$  為形變脈衝的位

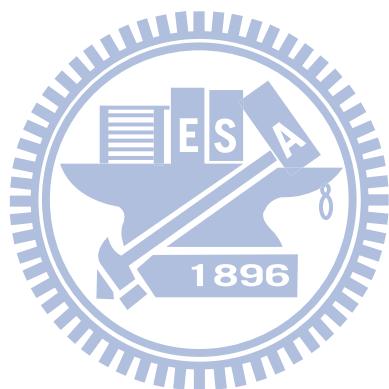
置，

$$z = v_s \times t \quad \text{Eq (2-1-24)}$$

$$\sin\left(\frac{4\pi n z}{\lambda} - \phi\right) = \sin\left(\frac{4\pi n}{\lambda} v_s \times t - \phi\right) = \sin(\omega' t - \phi) \quad \text{Eq (2-1-25)}$$

$$\omega' = \frac{2\pi}{\tau} \Rightarrow \tau = \frac{2\pi}{\omega'} = \frac{2\pi}{\frac{4\pi n}{\lambda} v_s} = \frac{\lambda}{2n v_s} \quad \text{Eq (2-1-26)}$$

由上述推導，可得到 Eq (2-1-2) 中所提到的關係式，此為同調聲子振盪週期與探測光波長關係式的由來。



## 2-2 鈸鐵氧材料基本特性

鈸鐵氧為多鐵材料的一種，多鐵材料是指材料系統中同時擁有鐵電、鐵磁或鐵彈性等兩種以上的有序特性，且磁電間存在耦合(coupling)作用，也就是施加電場可影響磁性，而施加磁場又可影響其電性質。下面介紹鐵電性、磁性以及鈸鐵氧的基本特性。

### 2-2-1 鐵電性質

就一般的傳統晶體來說，像是石英或是鑽石等其電極化(electric polarization)會隨著外加電場而改變，當外加電場消失時，其極化的現象也會消失。但是有些晶體，在沒有外加電場的情形下卻依然有極化現象，稱這類晶體具有自發極化(spontaneous polarization)[16,17]的特性。

而就晶體的對稱型式來分類，在自然界中的材料裡，可分為 32 種點群(point group)。其中有 11 種晶體具有中心對稱而不具有極性，因此也無壓電性與鐵電性。其餘的 21 種非對稱的點群中，絕大部分都具有壓電特性。而此壓電的點群中，只有 10 種具有單一旋轉軸，且無垂直於此軸的鏡面對稱，因而有自發極化。因為材料為非中心對稱，而其內的陰陽離子不在中心位置時即會產生偶極矩。而在某些溫度範圍，晶體中的陰陽離子各在其具有最低自由能的平衡位置，此時若陰陽離子的中心位置不一致而造成自發極化(spontaneous polarization)現象，然而此自發極化可隨外加電場改變其方向的特性稱為鐵電性。以鈣鈦礦(Pervoskite)結構為例，正負電荷的相對位

移，進而產生電偶極矩[17-19]。

鐵電體內部分成若干個小區域，這些小區域稱之為疇域(domain)，其中其中自發極化方向一致的區域稱為鐵電晶域。一般來說，但各個小區域間的電偶極矩方向不同，使得淨極化量為零。當有適當的外加電場時，域壁會隨之移動，造成電域方向平行於外加電場，使得晶體的淨極化量不再為零。

## 2-2-2 磁性質

材料中的磁性質主要是來自原子的磁力矩，而磁力矩主要的形成原因是電子的自旋，通常定義每個電子自旋而產生的磁矩稱為一波爾磁子(Bohr magneton)。至於磁力矩的形成類型最主要有三種：(1)電子自旋所產生的磁力矩(2)電子繞原子核所產生的磁力矩以及(3)外加磁場所產生的反磁力矩。

[17]

一般來說，磁性可以分成順磁性、反磁性、鐵磁性、反鐵磁性、亞鐵磁性。以 2-2-1 式表示材料中的磁化強度  $M$

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

$\chi$  : magnetism susceptibility

$H$  為外加磁場，而鐵磁與亞鐵磁的  $\chi$  值遠大於順磁和反磁。

圖 2-6[20]為磁性材料中幾種磁偶極矩的排列方式，由於磁偶極矩間交互作用的不同，能將排列方式分為以下幾種[17-21]：

(a) 反磁性：

當在外加磁場  $H$  作用時，物體本身所產生的弱磁化量方向與外加磁場

相反。也就是，在反外加磁場的作用之後，必會產生一與外加磁場反向的磁矩，此現象稱反磁現象， $|\chi|$ 約為  $10^{-5}$ ，且  $\chi < 0$ 。

(b) 順磁性：

順磁物質內每個原子具永久磁矩，此磁矩是由電子自旋或軌道運動所提供的。在外加磁場作用下，物體本身所產生的微弱磁化量方向與外加磁場相同，而順磁的  $\chi$  約為  $10^{-4}$ ，且  $\chi > 0$ 。

(c) 鐵磁性：

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



(d) 反鐵磁性：

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

(e) 亞鐵磁性：

亞鐵磁性和鐵磁性其巨觀磁特性很類似，主要差異在於淨磁力矩的磁源。它的微觀磁結構與反鐵磁的磁矩結構相似，但相反排列的磁矩不等量，因此亞鐵磁是未抵銷完全的反鐵磁結構所形成之鐵磁性物質， $\chi$  較鐵磁性

為小，其中最為人知的就是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  鐵磁礦。

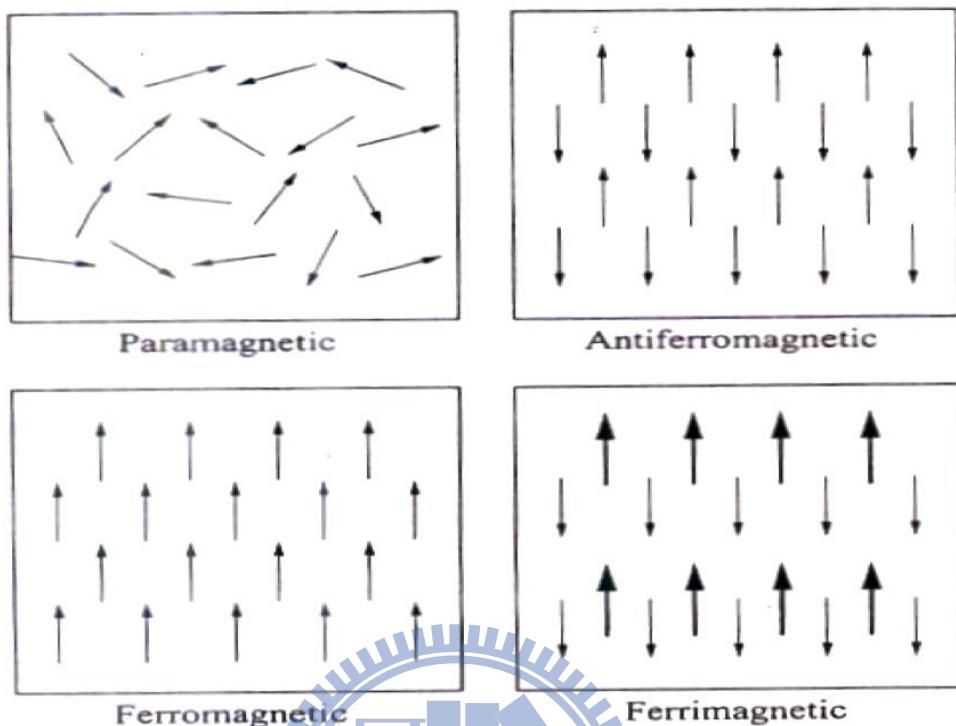


圖 2-6 在不同磁性材料中磁偶極矩的排列方式[20]

### 2-2-3 鈮鐵氧結構與物理性質 1896

鈮鐵氧為類鈣鈦礦(Pervoskite-like)結構( $\text{ABO}_3$ )之氧化物，，其中A表示鈮(Bi)原子，B表示鐵(Fe)原子，而O則表示氧(O)原子。但是，鈮鐵氧並不是由立方體所構成的，它的結構是屬於菱面晶系(Rhombohedral System)，如圖2-7[22]。可以把它想成變形的鈣鈦礦單位晶胞所構成的類立方結構。其中鈮原子(Bi)與鐵原子( $\text{FeO}_6$ )構成的八面體造成正負電荷的相對位移，也是鈮鐵氧鐵電性質的來源，其鐵電指向<111>，如圖2-8[23]。

除此之外，鈮鐵氧也具有反鐵磁性，其反鐵磁性主要來自於鐵原子沿著(111)平面的自旋極化，而此結構有兩個重要的訊息：第一為因鈮原子與鐵

氧原子優選之反鐵磁平面則與鐵電極化的方向互相垂直，在此一優選的反鐵磁平面上有六種等量的易磁化軸，因此每個平面會有一種磁矩，如圖2-8[23]。而因為鈮鐵氧反鐵磁平面與鐵電極化方向互相垂直，使得鈮鐵氧的反鐵磁相相與鐵電相相之間有交互作用。此外，鈮鐵氧反鐵磁性為G-型(G-Type)，指的是在<111>方向上的鐵原子，具有相反的極化方向，如圖2-9(a)[24]。近來的研究指出，鈮鐵氧除具有相當大的鐵電極化量以外，反鐵磁的次晶格會有D-M型(Dzyaloshinskii-Moriya Type)的交互作用，亦即相鄰的具有不同方向磁矩之平面，其相對的夾角並非 $180^\circ$ 整，而是有些微角度的差異。這使得靜磁場的總和不為零，並具有一微小的鐵磁矩分量，如圖2-9(b)[24]。除此之外，鈮鐵氧為室溫多鐵材料，鐵電居里溫度(Curie Temperature)約為1100 K與尼爾溫度(Neel Temperature)約為640 K之特性，擁有所製作成元件之潛力[25-27]。

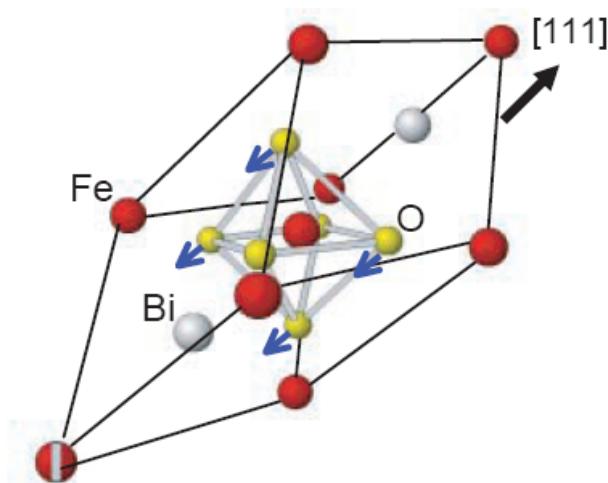


圖 2-7 鈮鐵氧的鈮原子(Bi)與鐵氧原子(FeO<sub>6</sub>)構成的六面體沿軸向具有一相對伸縮之位移[22]

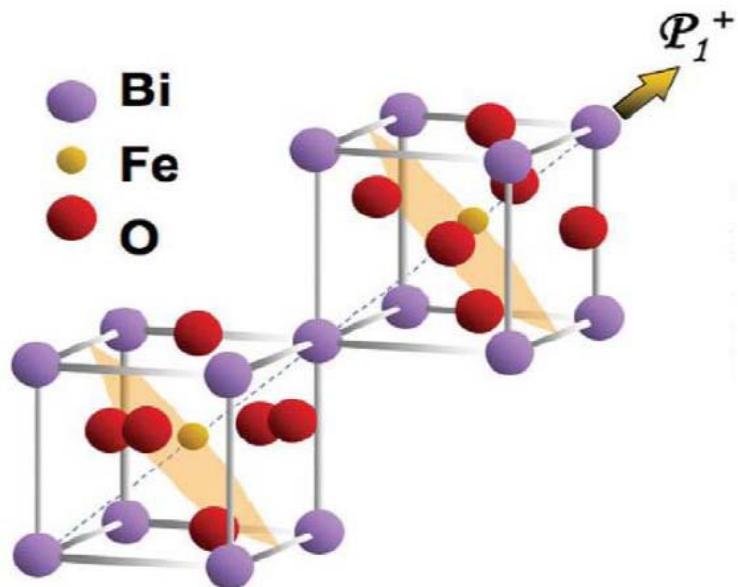


圖 2-8 鈮鐵氧之鐵電極化方向與反鐵磁平面關係圖。圖中只以代表性之鐵電極化方向呈現，鈮鐵氧含八種極化異變體，共對應至四個結構異變體，其中反鐵磁平面之法向量與鐵電極化方向平行[23]

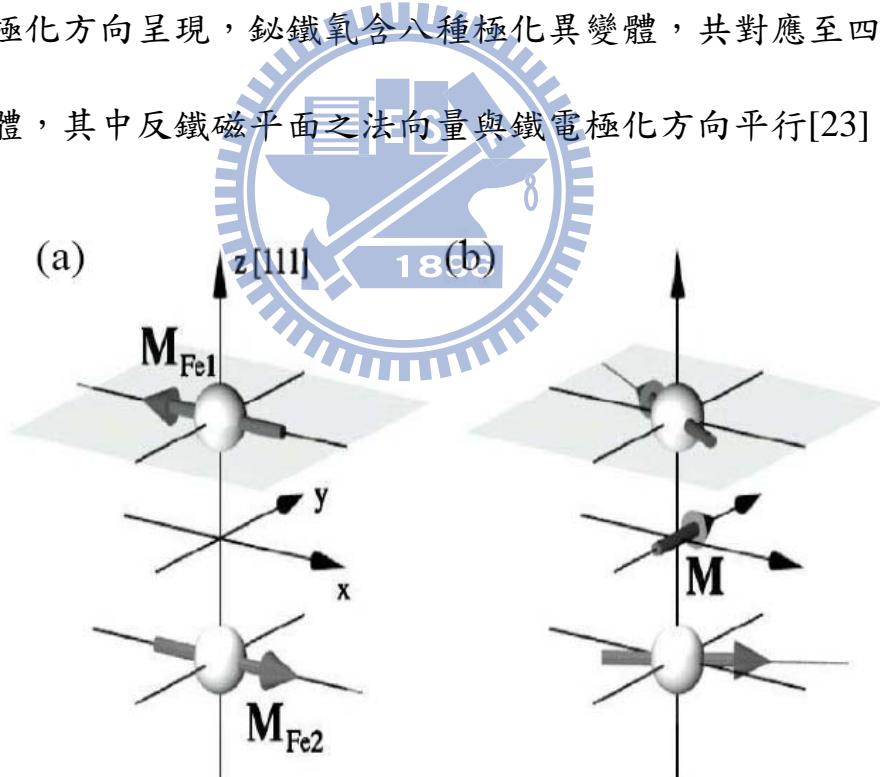


圖 2-9 (a)G 型反鐵磁當相鄰平面磁矩水平分量在同一直線上時，其淨磁矩為零(b)鐵原子之磁矩分量有一小夾角，使得其有一靜磁矩不為零之鐵磁磁矩[24]

## 第三章 飛秒雷射激發—探測 (Pump-Probe) 量測系統

### 3-1 激發—探測量測原理

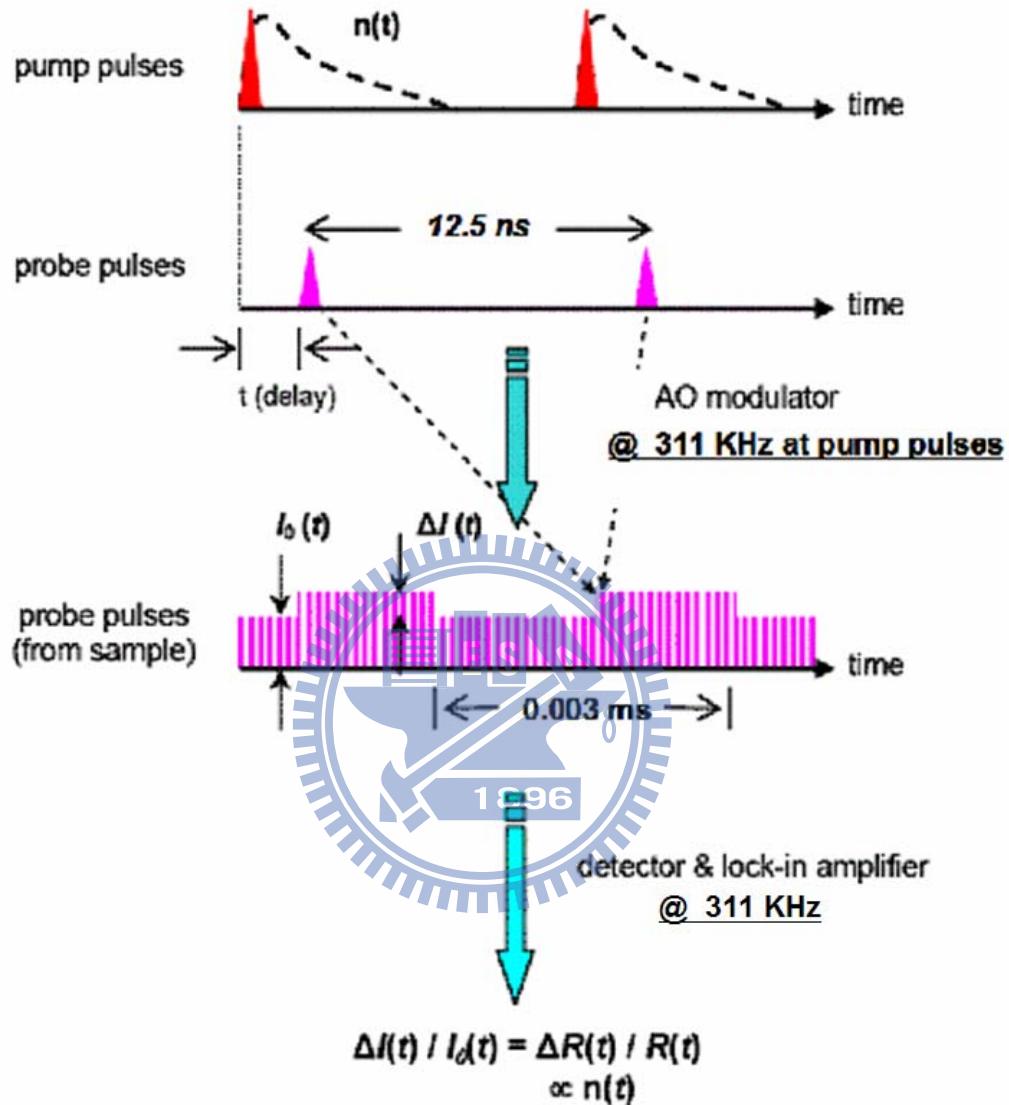


圖 3-1 激發-探測實驗原理示意圖

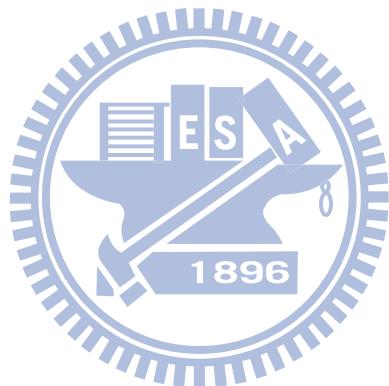
在激發—探測實驗中，由雷射所產生的飛秒級脈衝雷射光，先經由分光鏡依 80% : 20% 比率分成兩道光，較強的為激發光(Pump)，較弱的為探測光(Probe)。一開始，控制兩道光的光程為相同，使得兩道光同時到達樣品表面；當激發光照射在樣品表面時，會引發某個事件  $n(t)$  隨著時間做弛緩

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 80 MHz，即每 12.5 ns 會產生一個脈衝，故這個事件會每 12.5 ns 重覆一次；接著，藉著精準的改變探測光的光程，使得探測光可以領先或者延後激發光到達樣品表面，而由於激發光所引發的事件已經造成樣品的反射率有所改變，所以藉由光電偵測器量取探測光自樣品的反射率會跟著有所改變。但這個改變量非常的小約  $10^{-5} \sim 10^{-7}$ ，於是我們運用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)，來去除背景雜訊及放大訊號，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 311 KHz。所以，再探測光與激發光入射樣品的時間差為  $t$  時，由鎖相放大器測得的電壓訊號如圖 3-1 的第三部份所示， $I_0(t)$  為 DC 電壓訊號，代表反射率強度  $R$ ，而  $\Delta I(t)$  為代表反射率的變化量  $\Delta R$ ，最後將  $\frac{\Delta I(t)}{I_0(t)}$  就會得到一個沒有單位的  $\frac{\Delta R(t)}{R(t)}$ 。最後只要控制探測光的光程從小於激發光，開始移動至與激發光相同，接著大於激發光，就可以量測出在事件被激發前後  $\frac{\Delta R(t)}{R(t)}$  的變化情形。

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

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

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



### 3-2 激發—探測量測系統

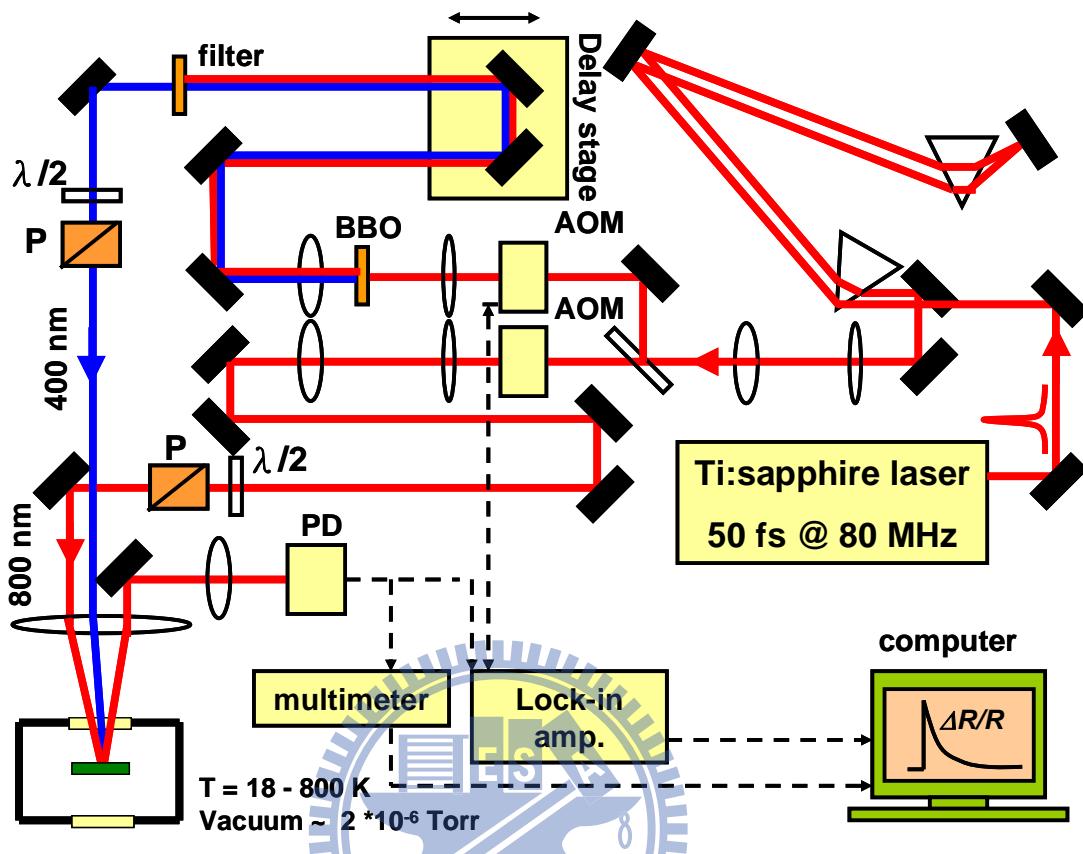


圖 3-2 激發—探測量測系統

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

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

dispersion，透過調整光在稜鏡對中所走的光程，來抵銷眾多光學元件所引起的色散效應，理論上可以完全抵銷而恢復原始的脈衝寬度。

接著，雷射光依8:2的比率分成強弱兩道光，較強的為激發光，較弱的為探測光。

激發光會經過一個聲光調制器，這個地方用的聲光調制器與傳統的截波器相同作用，目的是為了對激發光作調制，激發光被聲光晶體中所形成的光柵散射，控制聲光調頻率可以使得被調制後的激發光，產生固定頻率的亮暗調制，而我們調制頻率為311 KHz，同時也給鎖相放大器相同的調制頻率。雖然聲光調制器可以達到比截波器更高的頻率，但是因為聲光晶體的厚度相當厚，所以會產生很嚴重的色散效應。

接著激發光會經過非線性晶體BBO(β相偏硼酸鋇晶體,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ )。此二階非線性晶體的特性為，讓激發光以符合產生二倍頻的偏振方向和入射角度穿過BBO晶體，會產生二倍頻的藍光(400 nm)，光子能量由1.55 eV提升到3.1 eV。

然後激發光經過時間延遲裝置(Time delay stage)，這個延遲裝置是由高精密平移台與平行反射鏡組成，透過控制精密平移台的移動位置與距離，可以控制激發光與探測光到達樣品表面的相對時間，以達時間解析的功能。我們所使用的精密平移台為Newprot PM500 series。

在進入變溫系統前，激發光會通過半波片(Half wave plate)、偏振片

(Polarizer)、最後再經由聚焦鏡聚焦至樣品表面。其中半波片與偏振片的組合，可以控制我們要的偏振方向及光能量的強度。

探測光一開始也會經過一個與激發光路上完全相同的聲光調制器，但在這個調制器上，我們並不會加上調制頻率，只是為了使激發及探測光的色散情形相同，如此一來，我們運用稜鏡對作色散補償才能夠達到相同的效果。接著與激發光相同，透過半波片、偏振片，控制偏振方向與光強度。

探測光經由樣品表面的反射光(此訊號稱為樣品訊號Signal)，導入光偵測器(Photo Detector)，另外透過調整偏振片可控制參考訊號強度，將光訊號轉成電壓訊號，電壓訊號再經由鎖相放大器(Lock-in Amplifier)及多功能電表(Multimeter)，透過電腦Labview軟體控制，就可以達到自動化量測與初步數據處理。



在本實驗中的 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜樣品，並沒有軸向上的各向異性，所以我們運用半波片和偏振片，調整激發光與探測光的偏振方向為互相垂直，可避免干涉效應影響實驗數據。

### 3-3 變溫系統

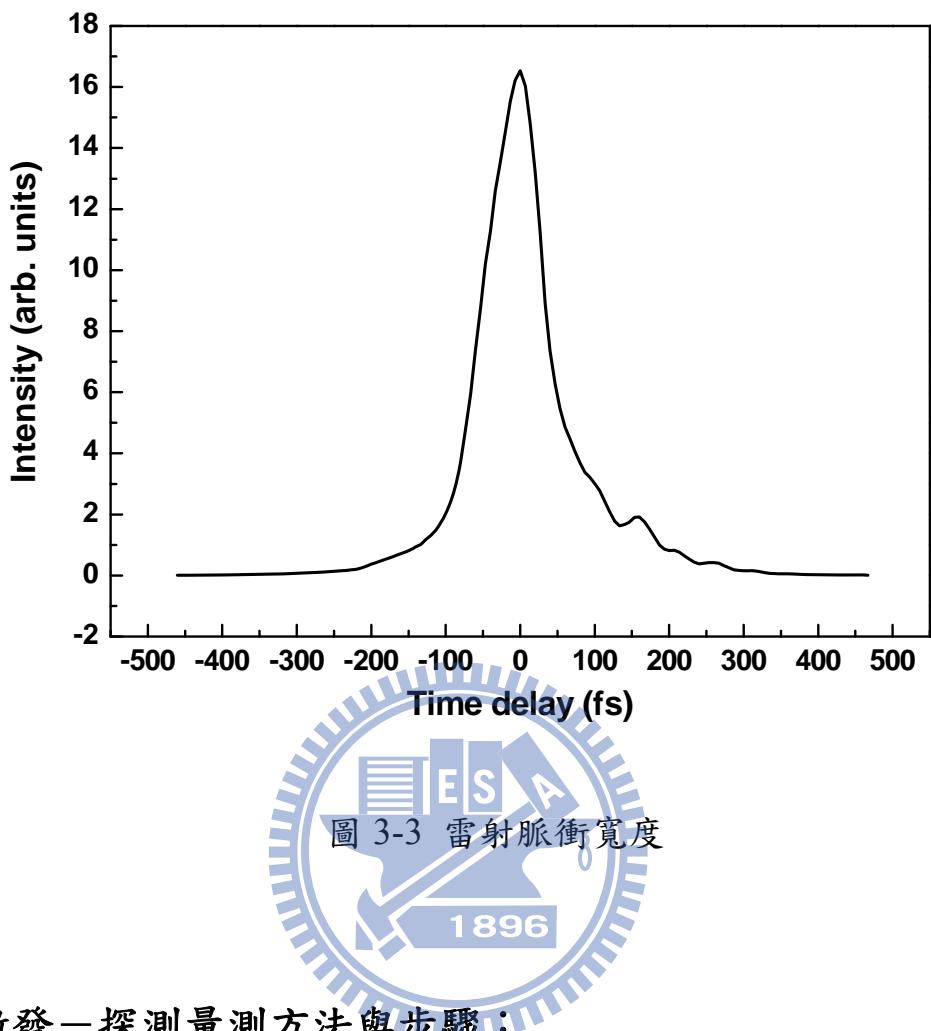
為了量測樣品在不同溫度時的行為，我們需要一個變溫系統，我們將樣品放在真空中腔中，再透過機械幫浦抽真空，真空度可達 $10^{-6}$  torr；而降溫方式則是透過內循還式液氮冷卻系統；升溫和溫控方面則是運用Lake Shore 331溫控器，來達到溫度控制，溫度變化範圍可由 18 K 到 800 K。

### 3-4 時間延遲零點與脈衝寬度

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

首先介紹如何決定時間延遲零點。在圖3-2中，我們架設了具有放大鏡頭的CCD與監視器，可以直接觀測激發及探測光點在樣品表面的空間重合情形，以求良好的重合狀況。為了尋求時間上的延遲零點，我們也可以使用BBO晶體。當符合產生二倍頻的角度及偏振下，會吸收兩道頻率相同的激發光與探測光，產生二倍頻的藍光(400 nm)。運用此種特性，於原本要放樣品的位置，換上BBO晶體，接著掃描完整的時間延遲，於偵測到最強的藍光訊號時的位置，就是兩道脈衝再時間上最為重合的位置，所以我們就定義此未致為時間延遲零點。

另外我們還可以透過BBO晶體估測入射樣品前的脈衝寬度，當我們移動時間延遲裝置時，兩道脈衝重合最好時，將得到最強的二倍頻藍光，而若兩道脈衝在時間上略為不重合時，所測得的藍光訊號將變弱。我們透過光電倍增管(PMT)，量測藍光訊號對時間延遲的變化關係，可以估算出脈衝寬度。同時可透過調整稜鏡對的位置，作色散補償，將脈衝寬度補償至最小。實驗上所得到壓縮後的脈衝寬度約為90 fs，如圖3-3所示



### 3-5 激發—探測量測方法與步驟：

在系統架設完成後，我們就可以開始激發探測光譜量測，實驗步驟如下：

#### 1. 雷射開機：

雷射開機後，確認雷射為鎖模狀態，紀錄開機時間、雷射出光功率、光點狀況及位置。確認雷射的已達穩定後，可降低實驗時的雜訊與誤差。

#### 2. 黏貼樣品：

由於須進行變溫量測，所以我們將樣品黏貼於變溫系統中的銅座，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。

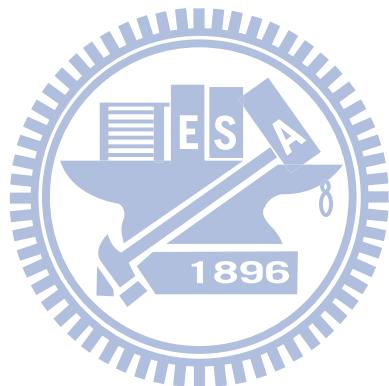
### 4. 室溫光譜量測：

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的偏振方向及功率，在本實驗中，所採用的功率為 15 mW 與 2 mW，而兩道光的偏振方向調成互相垂直，並於偵測器前加上一偏振片，避免激發光進入光偵測器。至於光的重合我們則是利用 CCD 做觀測，但是為了避免時間延遲裝置在移動過程中，因為光路無法達到完全的精準無誤，所造成光點有所偏移，所造成的誤差，一般實驗時調整光點大小，使得激發光點大於探測光點，如此一來，即使再時間延遲過程中光點有所細微偏移，都可確保探測

光點仍與激發光點重合，而不會移出激發光點外。

5. 變溫光譜量測：

做變溫實驗時，開通內循環系統的冷卻水，注意冷卻水溫度及流量避免內循還系統過熱跳機。透過內循還降溫系統降溫，與設定溫控器來達成控溫，待達到所要的溫度後，重複步驟四，即可做變溫的光譜量測。



## 第四章 實驗結果與討論

如前面章節所述，為了探討  $\text{BiFeO}_3$  薄膜的超快動力行為，我們委託朱英豪老師提供直接長在 STO 基板上的  $\text{BiFeO}_3$  薄膜，而不要在之間加上底電極層( $\text{SrRuO}_3$ , SRO)，此底電極層可以控制  $\text{BiFeO}_3$  鐵電極化的方向，少了 SRO 層會使  $\text{BiFeO}_3$  在 $<111>$ 的鐵電極化方向有八種極化異變體的可能，但可以簡化我們對量測訊號的分析。

### 4-1 激發—探測實驗

首先，圖 4-1 為  $\text{BiFeO}_3(001)$  的  $\Delta R/R$  訊號，我們發現  $\Delta R/R$  訊號有一個週期為數十皮秒的振盪行為。根據文獻[9]，造成此振盪行為可能的機制有同調聲子、電荷密度波和磁振子等。

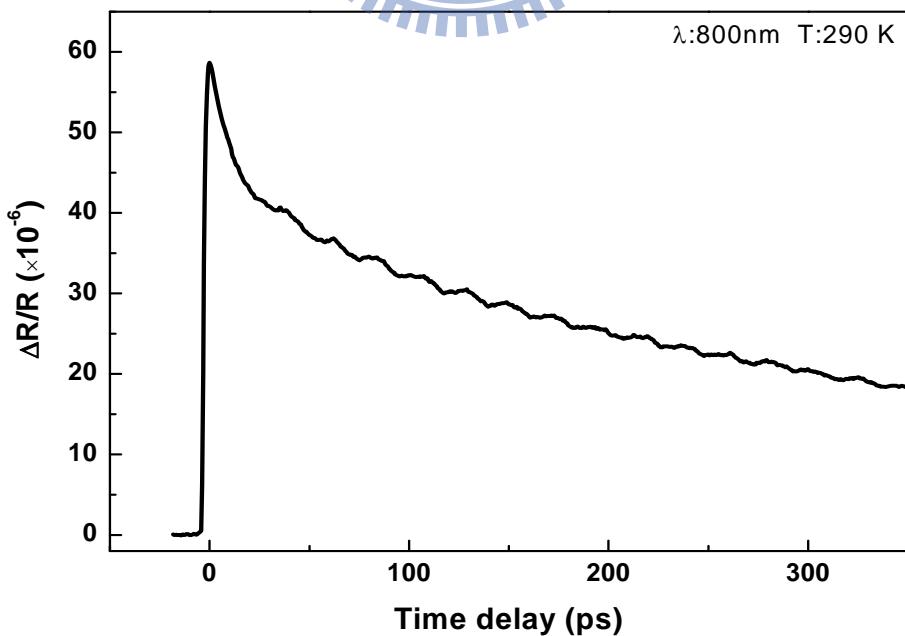


圖 4-1 BFO(001)薄膜的  $\Delta R/R$  訊號

其中電荷密度波是如果一個系統電子能量的降低(費米能量附近形成能隙)可以彌補因晶格形變(電荷以遠-近-遠-近交替分布)而提高的靜電位能，那這個系統就可以藉由電荷密度波的形成來降低系統的總能量。因此電荷密度波多發現在低維度材料之中，因為低維度材料擁有特殊異向的晶體結構和電子能帶結構。BiFeO<sub>3</sub> 薄膜的晶體結構不具有上述特性，故排除電荷密度波的可能。

接著同調聲子中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約為數十皮秒，換算成頻率在 GHz 的範圍，而 DECP 和 ISRS 機制所產生的同調聲子振盪頻率為 THz 範圍，故再排除這兩種可能。所以以下的實驗以同調聲頻聲子與磁振子為方向進行。



## 4-2 不同厚度樣品量測

同調聲子振盪可能與薄膜厚度及探測光波長有關，為了量測振盪週期與薄膜厚度的關係，我們請朱英豪老師提供四種不同厚度的薄膜樣品，作了一系列的量測，結果如圖 4-2 所示：

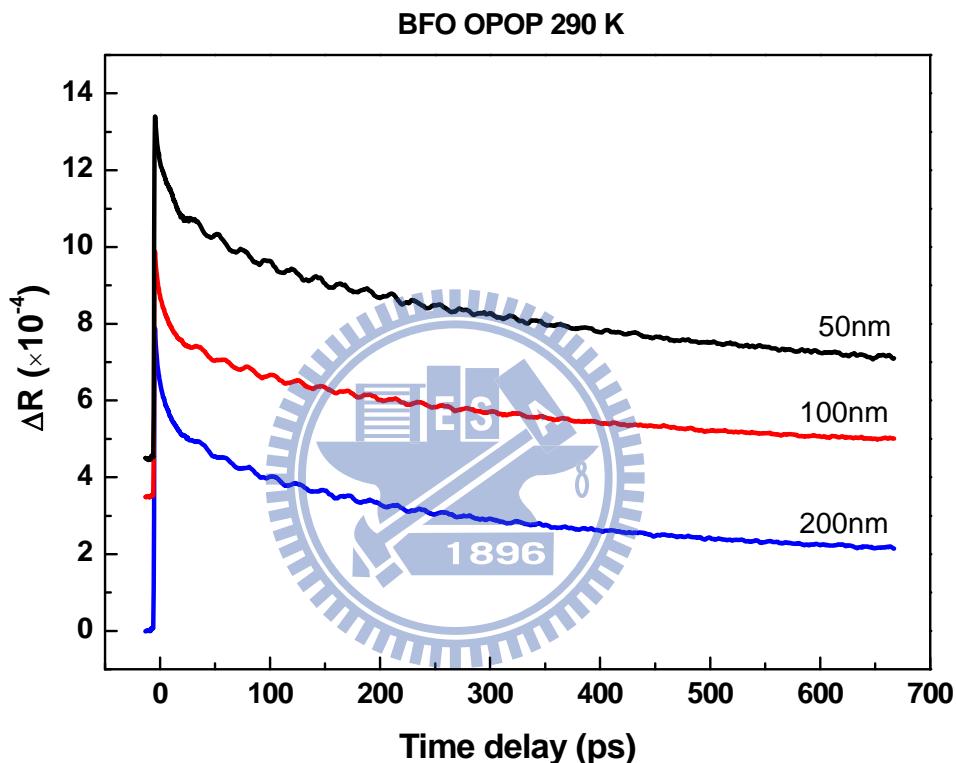


圖 4-2 BFO(001) 薄膜不同膜厚的  $\Delta R/R$  訊號

由「形變脈衝傳遞」理論模型中提到，同調聲子振盪形式上為「阻尼振盪(Damped harmonic oscillation)」，為了分析這些週期性振盪行為，我們試著用數學式來配適(fitting)實驗結果：

$$\frac{\Delta R}{R} = A_1 \times \exp\left(-t/\tau_1\right) + A_2 \times \exp\left(-t/\tau_2\right) + A_3 \times \exp\left(-t/\tau_3\right) \times \cos(\omega_1 t + \phi_1)$$

於章節 2-1-3 所提及，週期振盪的衰減常數與樣品的吸收深度有關，根據文

獻[29]得知波長 800 nm 的探測光對 BiFeO<sub>3</sub> 的穿透深度高達 10 μm，所以振盪衰減時間很長，振盪持續到 300 ps 都還未消失，這跟之前東煌學長量測 LCMO 樣品只能看到一至兩個週期的情況相當不同，如此一來用上述數學式去配適(fitting)，在阻尼振盪項的部分會有極大的誤差。因此後來我們使用傅利葉轉換的方式去得到振盪頻率，圖 4-3 是將實驗數據扣除非振盪項後傅利葉轉換的圖形，可以發現峰值約在 45 GHz，符合 20 ps 左右的振盪週期。

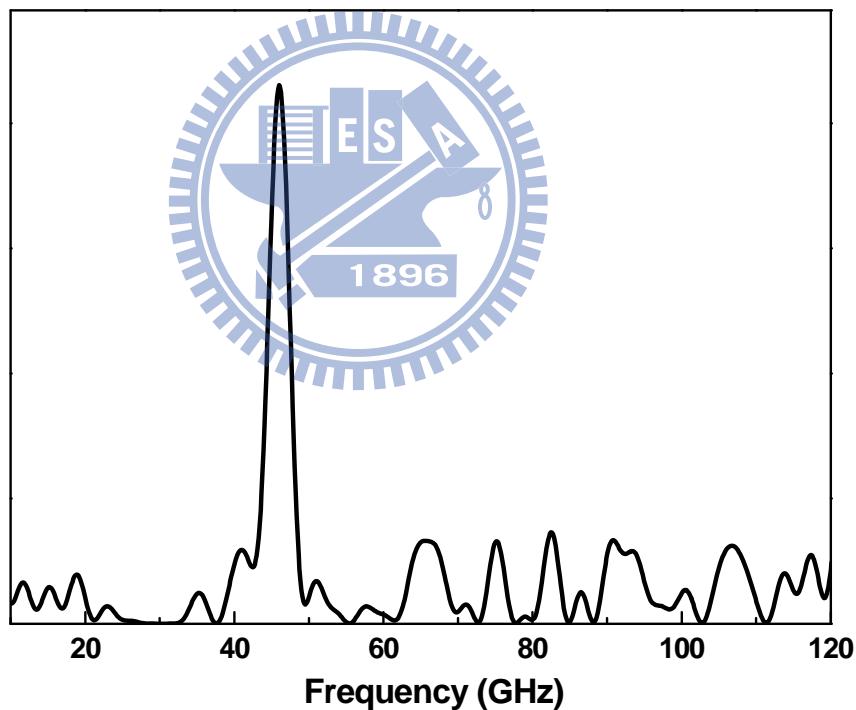


圖 4-3 BFO(001)薄膜  $\Delta R/R$  訊號的傅利葉轉換圖形

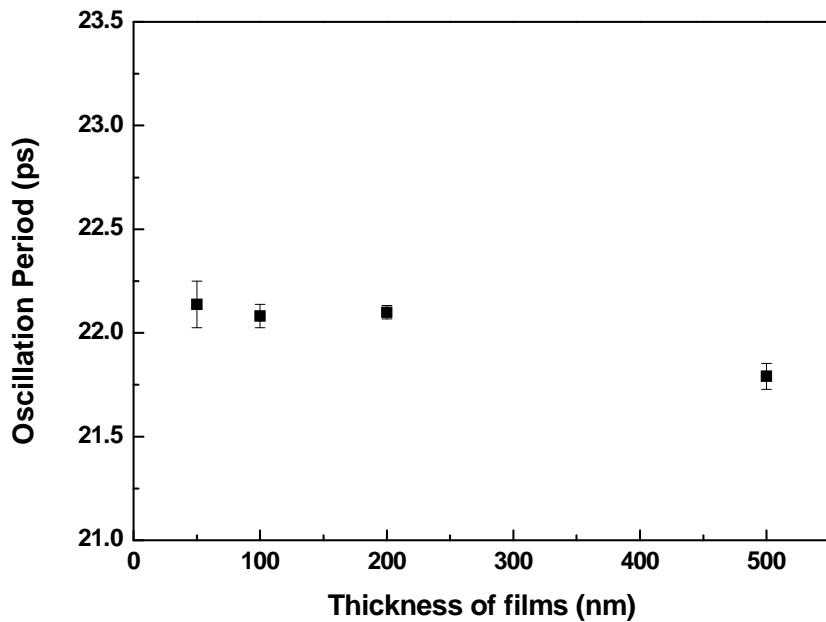


圖 4-4 BFO(001)薄膜的振盪週期與薄膜厚度關係圖

從上面分析結果，可以得知薄膜厚度與振盪週期是沒有相關性的，薄膜厚度已從 50 nm 變化至 500 nm，振盪週期皆為 22 ps 左右，因此排除此振盪是由與薄膜厚度相關的同調聲子所造成。

### 4-3 外加磁場下量測

根據文獻[30]，有研究團隊以  $\text{Ba}_{0.6} \text{Sr}_{1.4} \text{Zn}_2 \text{Fe}_{12} \text{O}_{22}$  樣品作激發-探測實驗，當外加一個 0.1T 的磁場時可以發現一個明顯的振盪行為出現，接著他們試著改變不同的探測光波長量測，發現需要在有外加磁場的情況下才出現的這個振盪訊號其週期不隨探測光波長改變，所以排除了同調聲子的可能性而推測是由磁振子造成，他們的實驗結果如下圖所示：

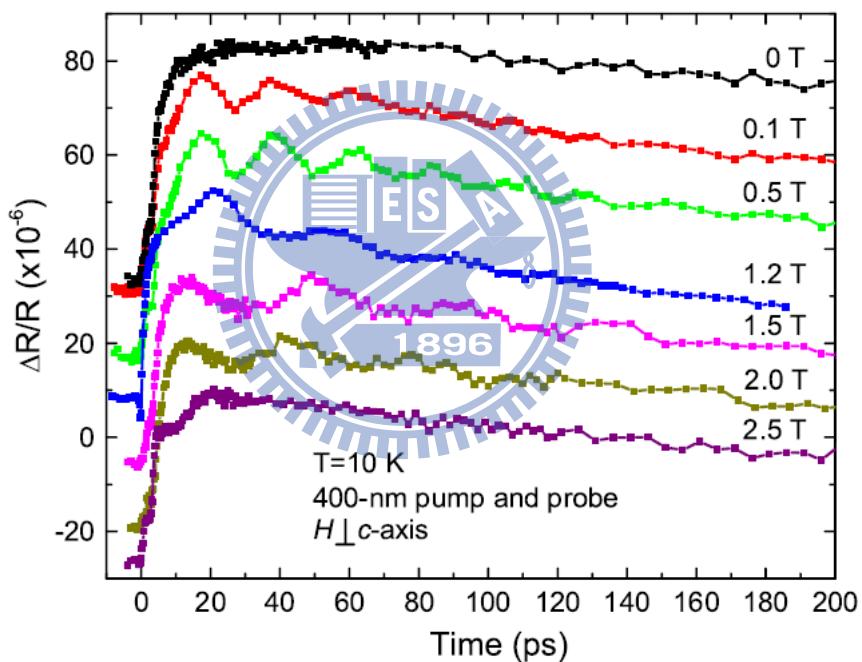


圖 4-5 BSZFO 在不同外加磁場下的  $\Delta R/R$  訊號

我們在無外加磁場時就已量測到振盪訊號，不過還是試著在外加一個約為 0.12T 的磁場下作激發-探測實驗，如果振盪訊號因外加磁場的影響而改變，那振盪的機制就必定跟電子自旋有關。圖 4-5 是外加磁場的實驗結果，表 4-1 是數據分析的結果。

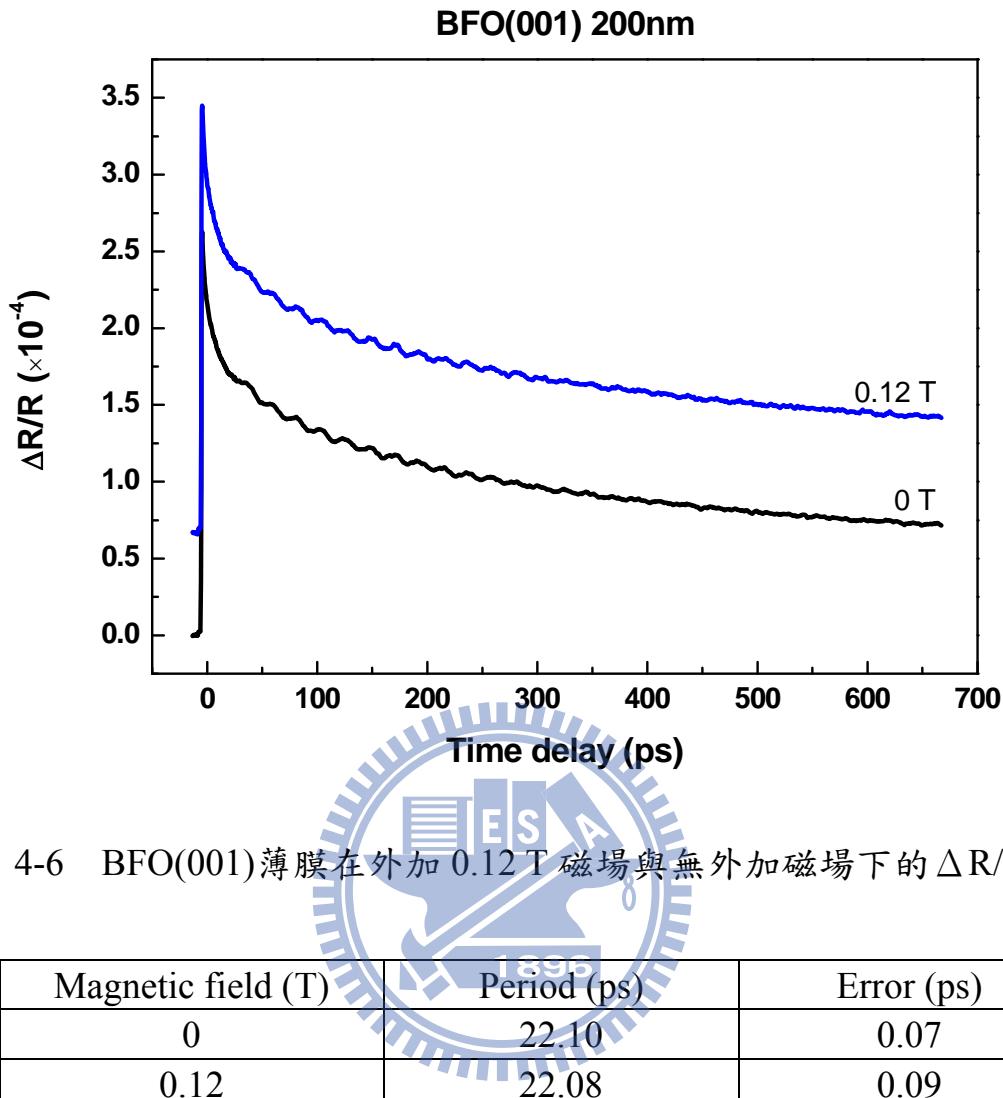
圖 4-6 BFO(001) 薄膜在外加 0.12 T 磁場與無外加磁場下的  $\Delta R/R$  訊號

表 4-1 BFO(001) 薄膜的振盪週期與外加磁場的關係

從分析結果得知，外加 0.12 T 的磁場對振盪行為沒有影響，無外加磁場與外加 0.12 T 磁場情況下的振盪週期幾乎相同，振盪的衰減時間也沒有明顯的變化。由於磁光柯爾系統還在架設中，在無法外加更大磁場的情況下，我們排除磁振子的可能性。

#### 4-4 不同探測光波長量測

由第二章同調聲子中的形變脈衝傳遞理論，我們知道如果是形變脈衝造成的週期振盪，其振盪週期會跟探測光波長成正比關係，所以改變波長從 780 nm 至 835 nm，作了五種不同探測光波長的量測，實驗結果和分析結果如下圖所示：

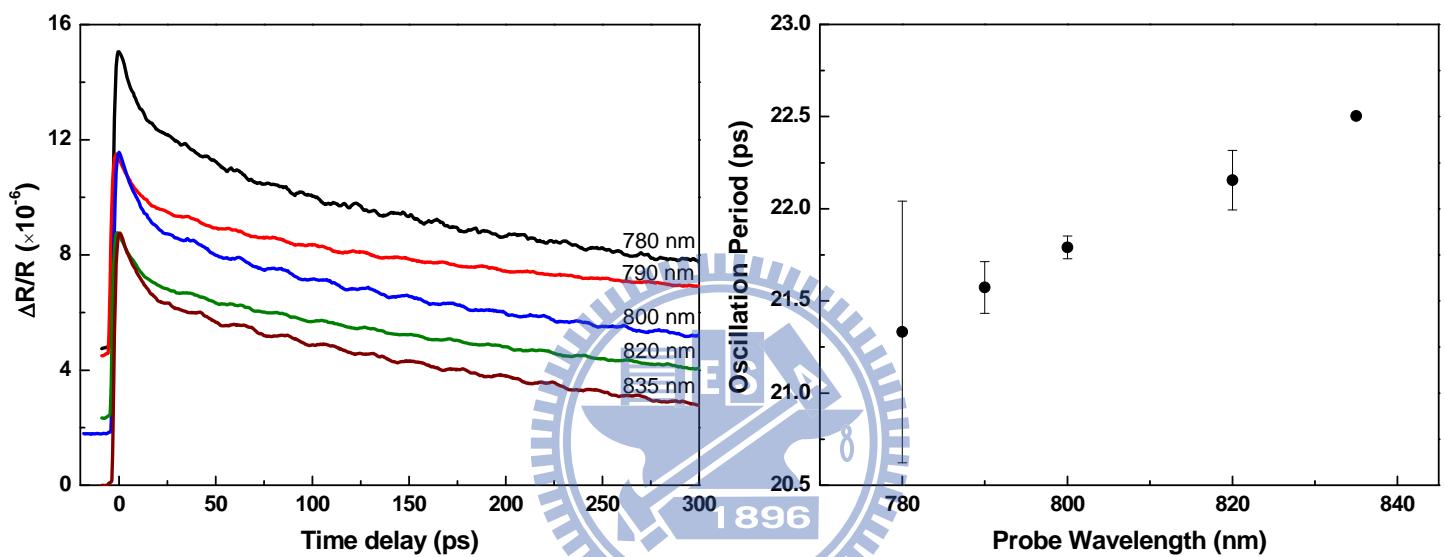
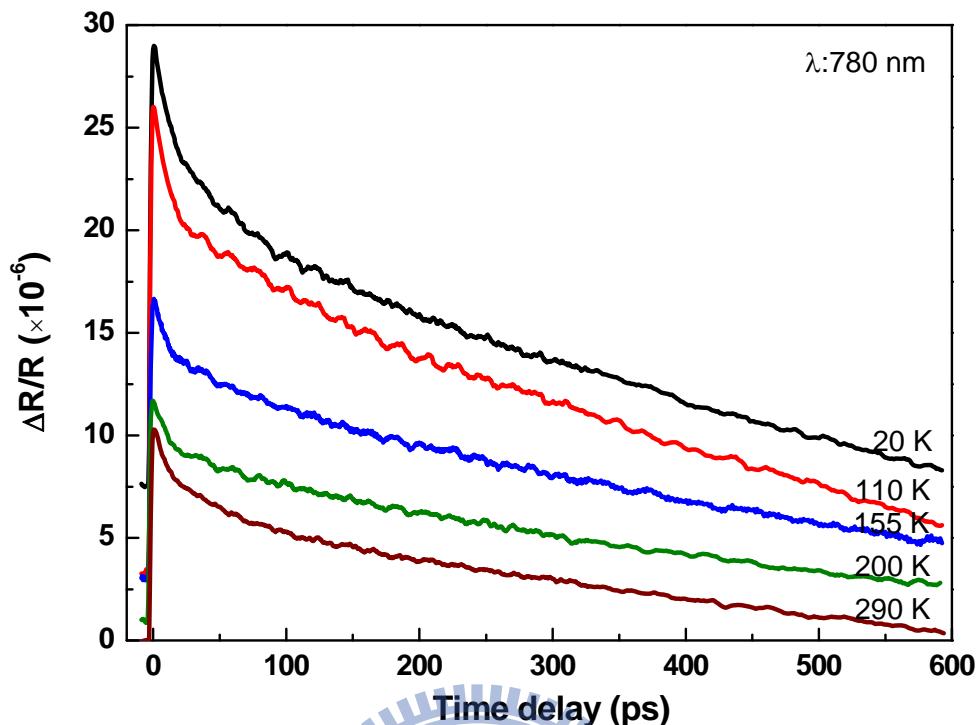
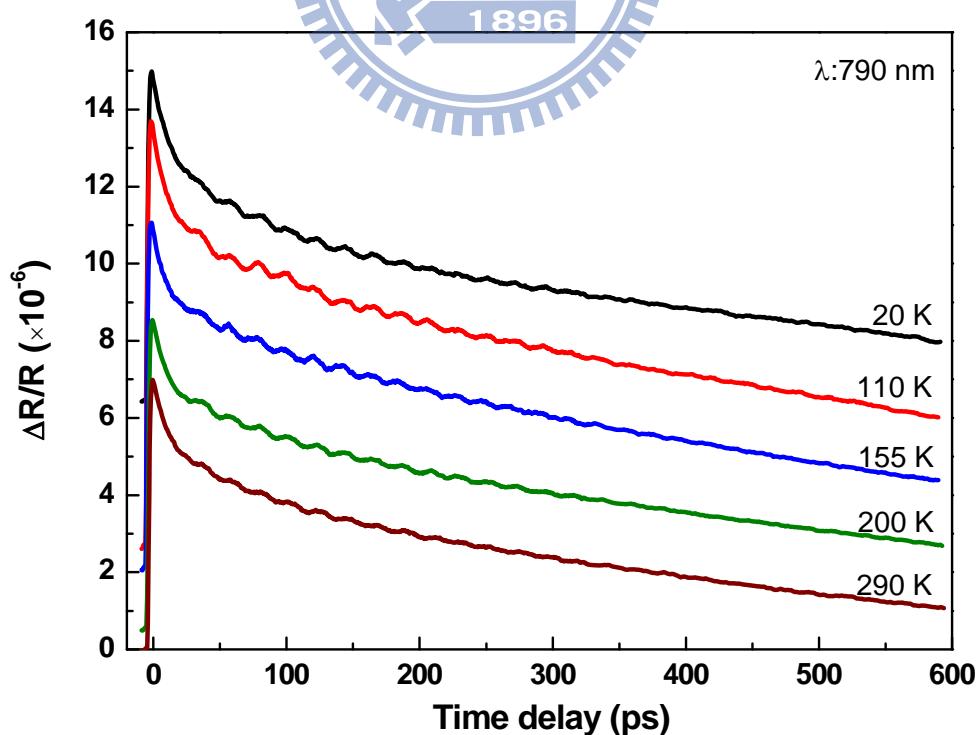
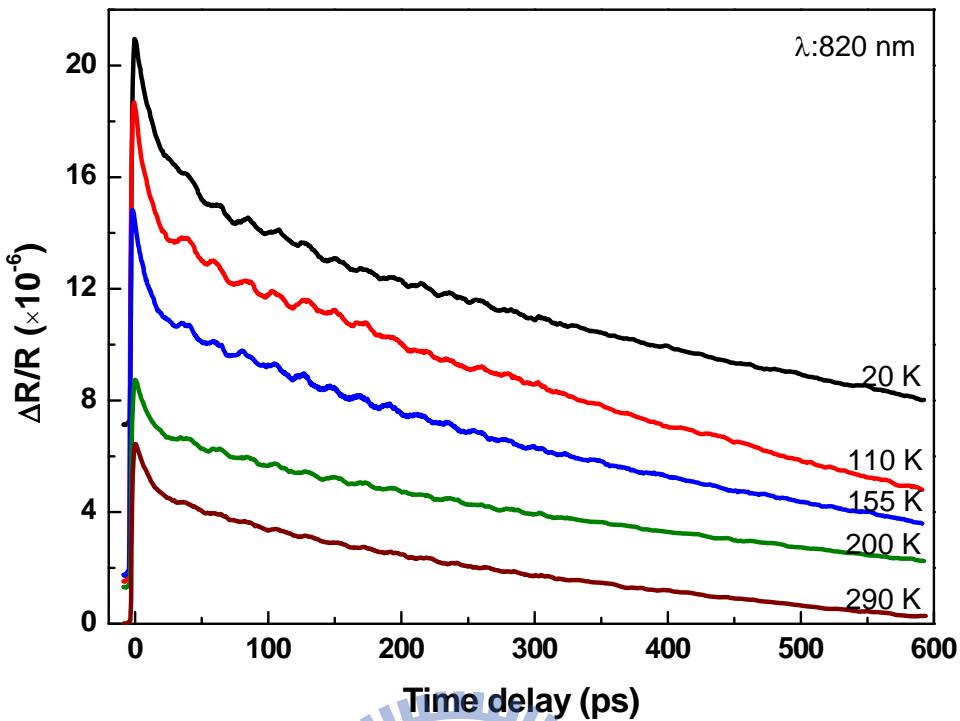
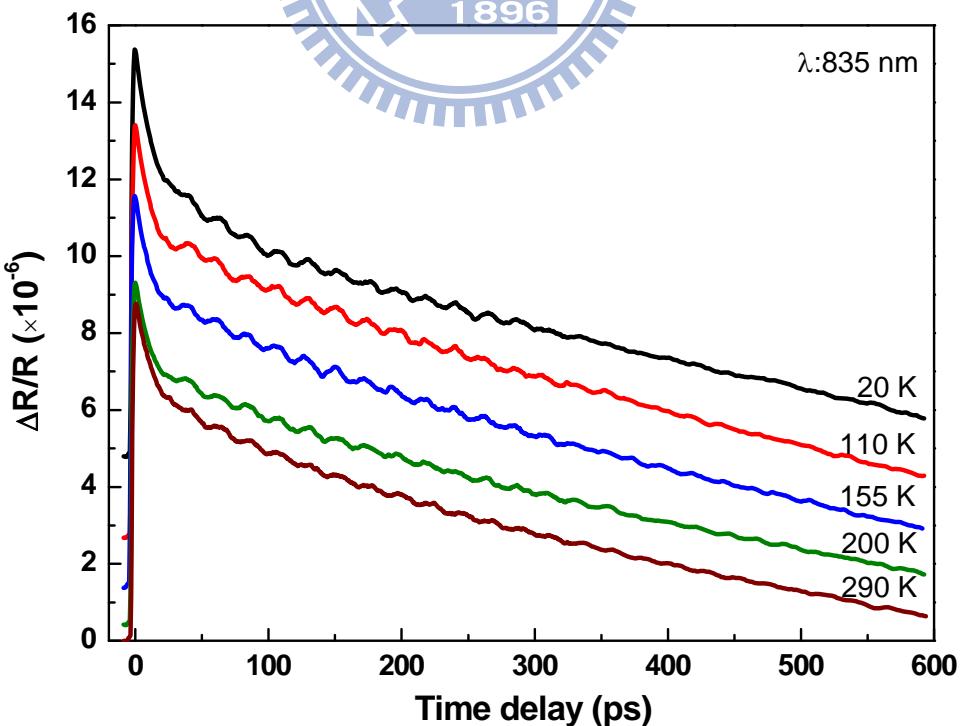


圖 4-7 (a) BFO(001)薄膜用不同探測光波長量測的  $\Delta R/R$  訊號

(b) BFO(001)薄膜的振盪週期與探測光波長關係圖

由分析結果得知，振盪週期與探測光波長成正比，符合形變脈衝理論。到目前為止的實驗結果，我們推測  $\Delta R/R$  訊號產生振盪的機制為同調聲頻聲子振盪。樣品的彈性特性決定了聲速，而聲速的改變影響聲子振盪的傳遞，根據一些文獻提及  $\text{BiFeO}_3$  在 140 K 附近有一個自旋再排列的相轉變，所以我們接下來量測了一系列不同探測光波長降溫的實驗，實驗結果與分析結果如下面各圖所示，

圖 4-8 BFO(001)薄膜用 780 nm 波長探測光量測在不同溫度的  $\Delta R/R$  訊號圖 4-9 BFO(001)薄膜用 790 nm 波長探測光量測在不同溫度的  $\Delta R/R$  訊號

圖 4-10 BFO(001) 薄膜用 820 nm 波長探測光量測在不同溫度的  $\Delta R/R$  訊號圖 4-11 BFO(001) 薄膜用 835 nm 波長探測光量測在不同溫度的  $\Delta R/R$  訊號

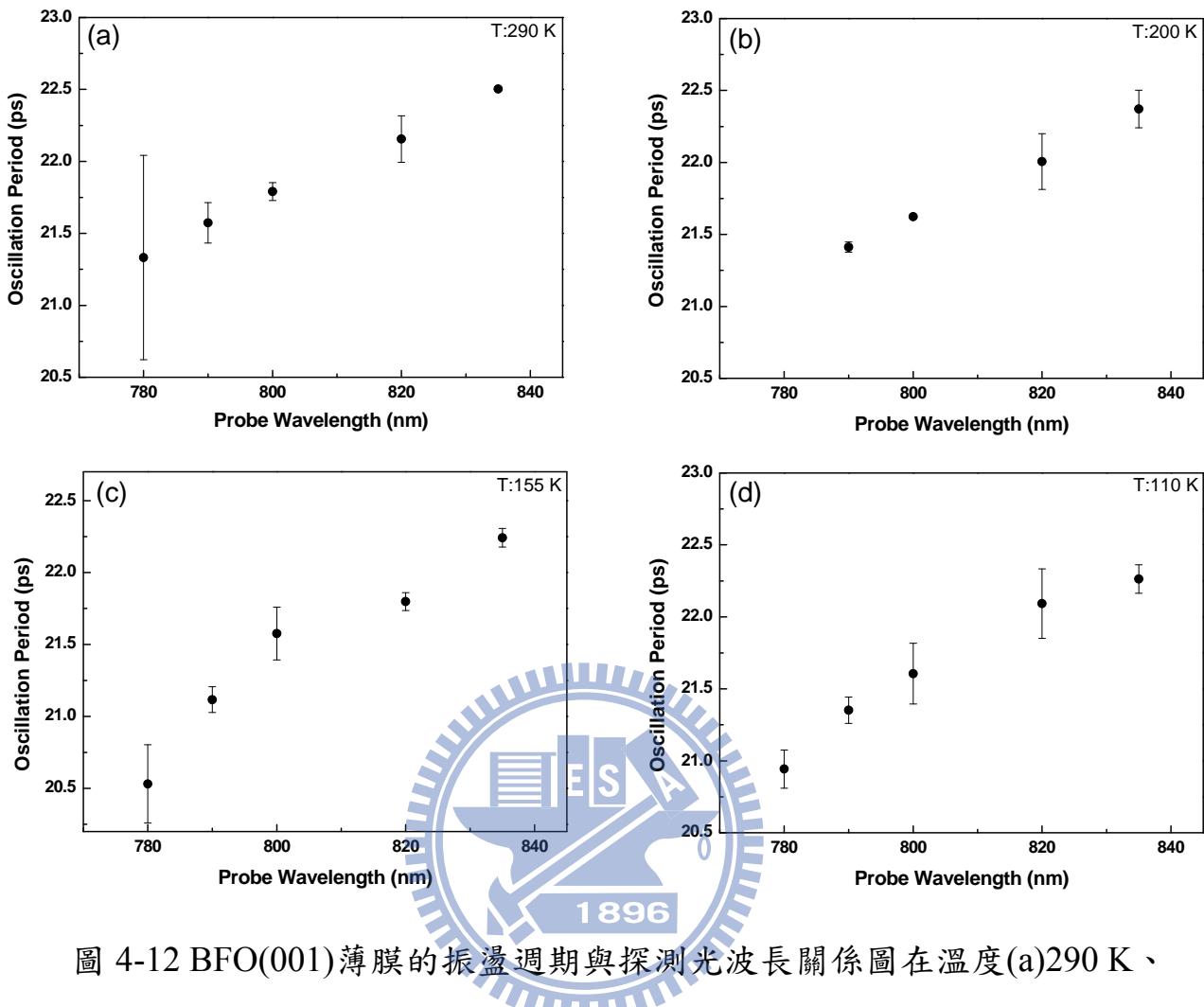


圖 4-12 BFO(001) 薄膜的振盪週期與探測光波長關係圖在溫度(a)290 K、(b)200 K、(c)155 K 和(d)110 K 時

由分析結果發現，溫度從 200 K 降至 110 K 過相變溫度，振盪週期都是與探測波長成線性正比關係。形變脈衝理論告訴我們振盪週期  $\tau = \frac{\lambda}{2n\nu_s}$ ，利用此式，可以由量測的  $\tau$  和折射率  $n$ ，得到聲速的資訊。從文獻[31]得知介電系數隨溫度的變化不大，我們假設折射率  $n$  不隨溫度變化，這樣可以從分析振盪週期隨溫度的變化，得知聲速與溫度關係。根據文獻[32]， $\text{BiFeO}_3$  對應 800 nm 波長的光折射率為 2.84，如圖 4-13 所示。

固定探測光波長為 800 nm，我們從 20 K 到 700 K 作了一系列激發-探測實驗量測，圖 4-12(a)、(b)為所有溫度的  $\Delta R/R$  訊號。用傅利葉轉換分析所有溫度的振盪數據得到振幅(圖 4-14)與週期(圖 4-17)對溫度的關係圖，最後，圖 4-18 是由振盪週期推得的聲速對溫度作圖。

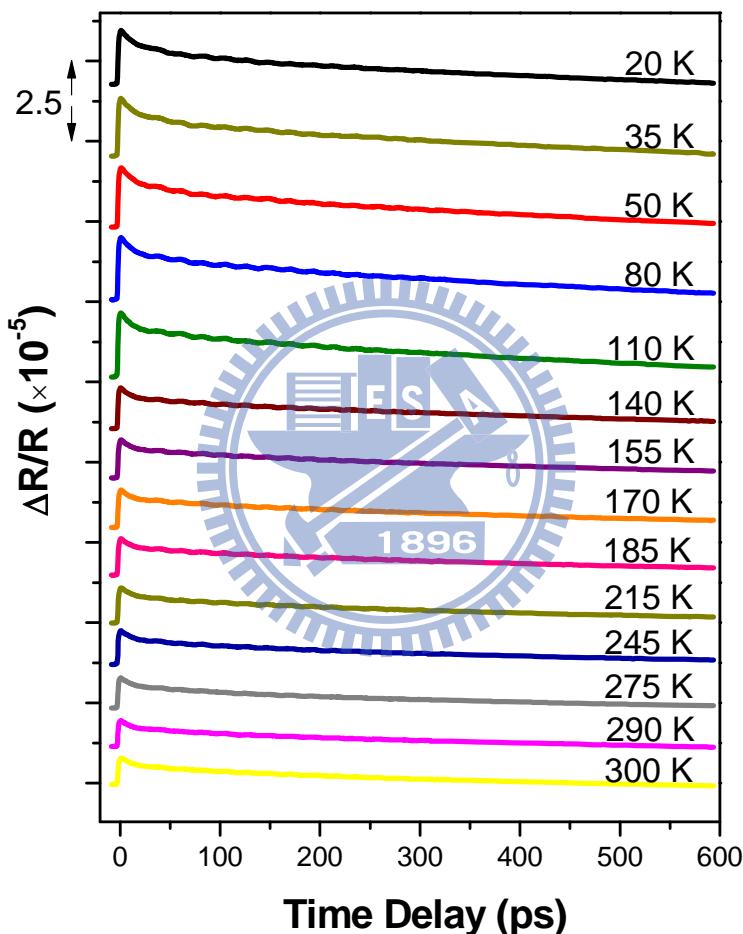


圖 4-13(a) BFO(001)薄膜 20 K 到 300 K 的  $\Delta R/R$  訊號

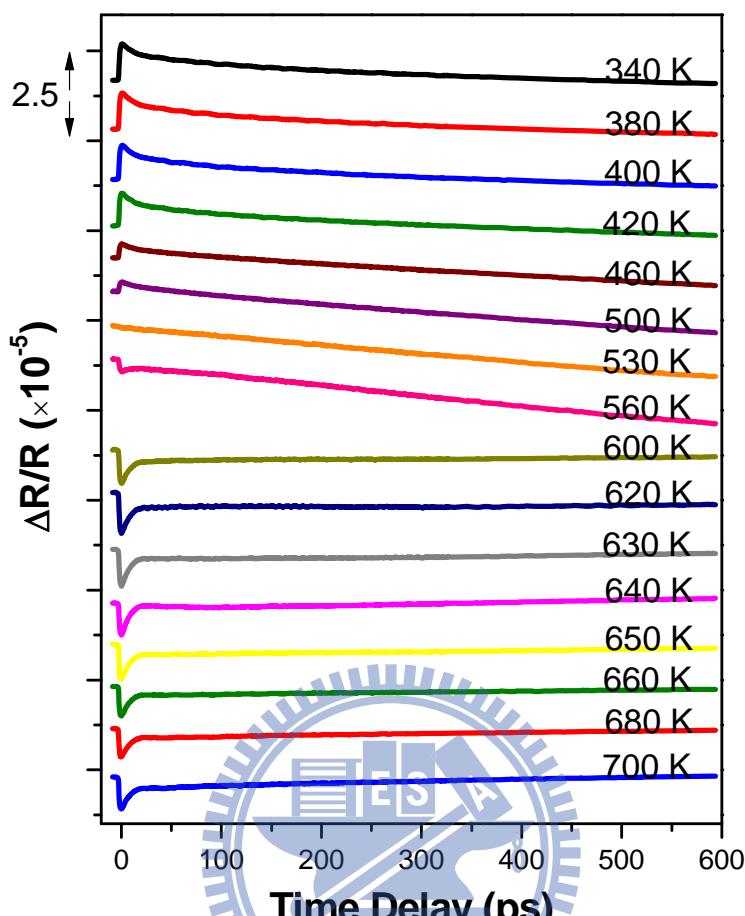
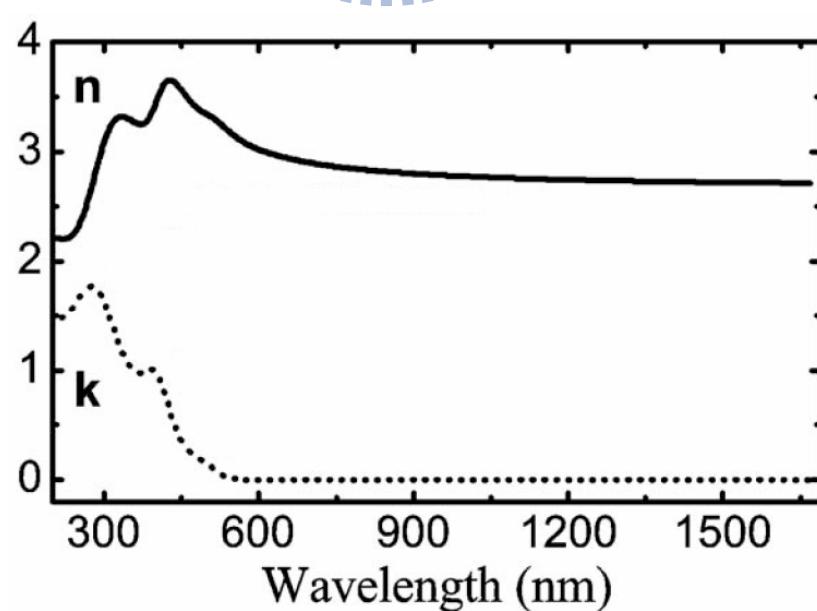
圖 4-13(b) BFO(001)薄膜 340 K 到 700 K 的  $\Delta R/R$  訊號

圖 4-14 BFO(001)薄膜不同波長的折射率(n) 和 extinction coefficient (k)

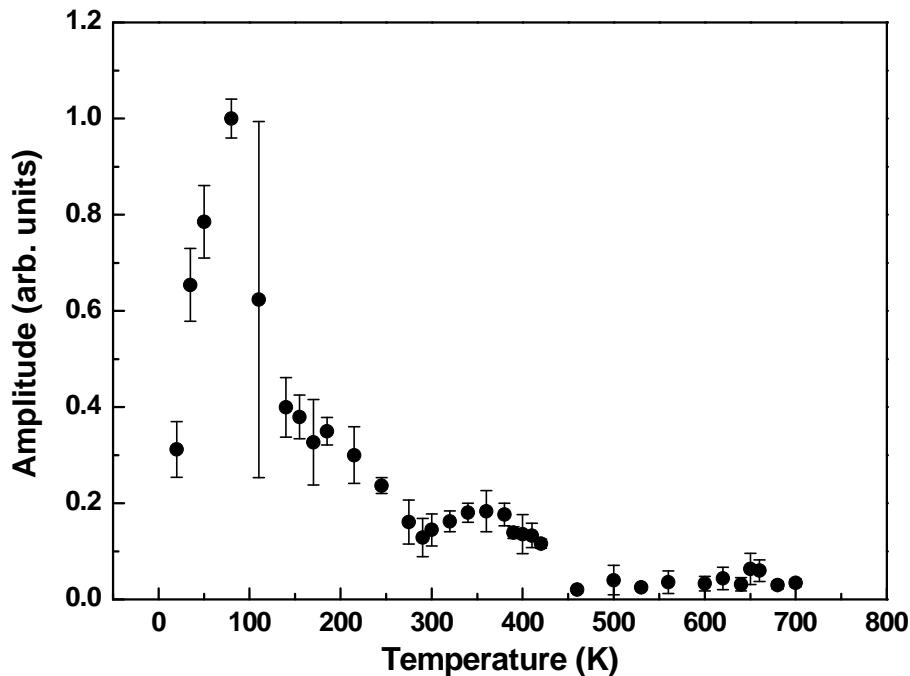


圖 4-15 振盪訊號傅利葉轉換後的振幅對溫度關係圖

從上面結果得知在溫度超過 420 K 之後振盪幾乎消失，將變溫過的 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜拿去量測原子力顯微鏡，比較加溫前後的薄膜表面變化，見圖 4-15 和圖 4-16，發現加熱過後的 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜表面平整度較差，故我們推測是膜面平整度變差，使得同調聲子不易產生而造成振盪消失。

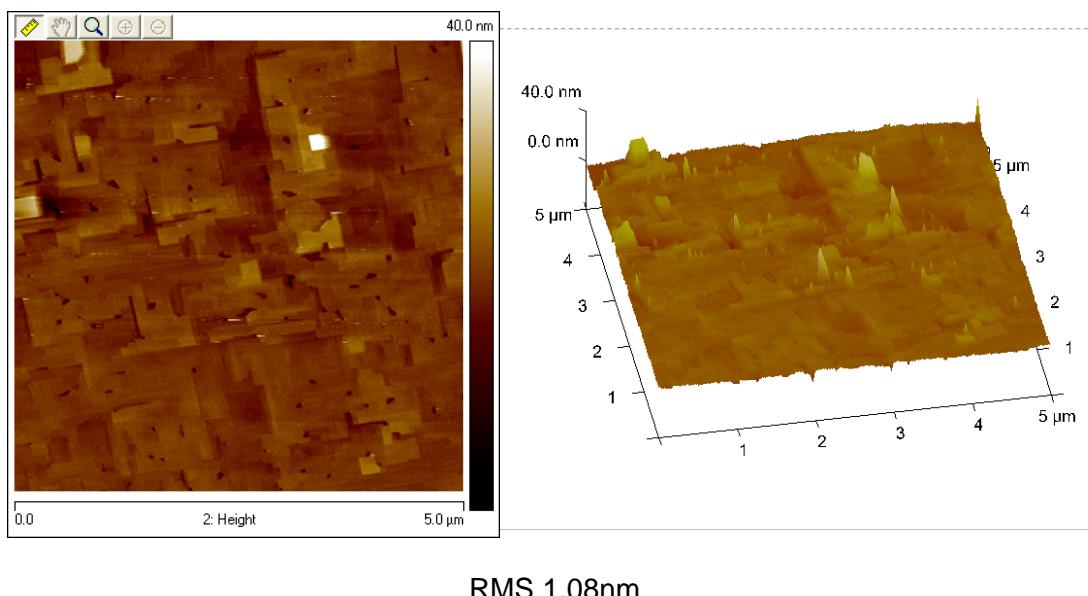


圖 4-16 BFO(001)薄膜升溫前的原子力顯微鏡圖形

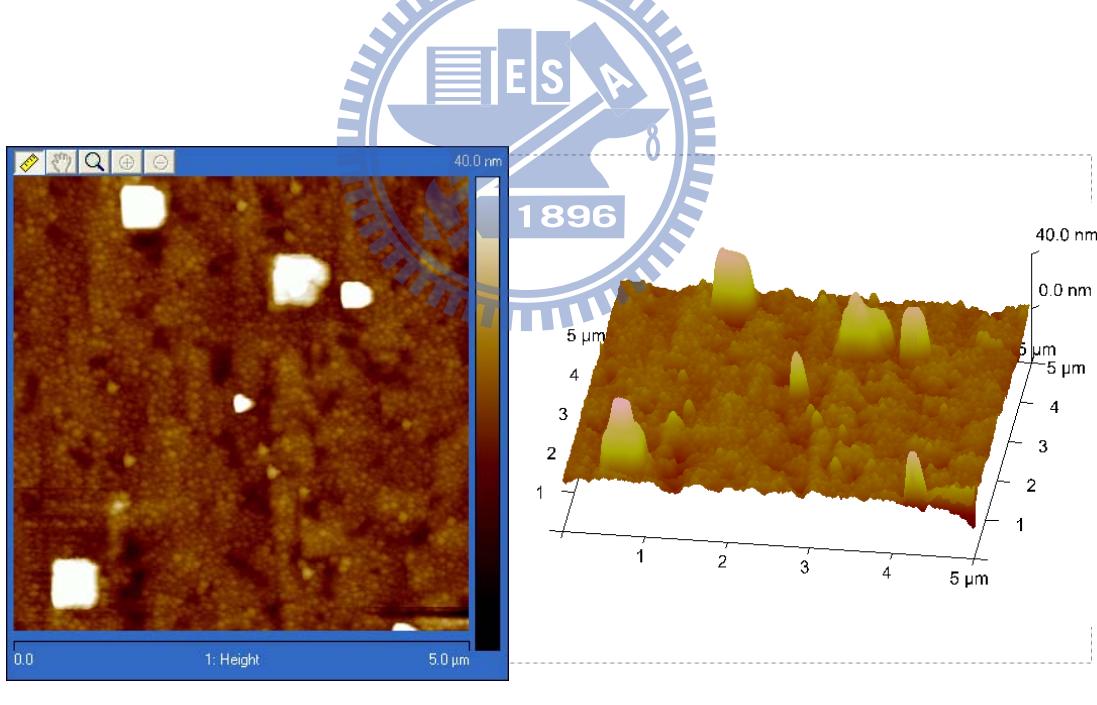


圖 4-17 BFO(001)薄膜升溫後的原子力顯微鏡圖形

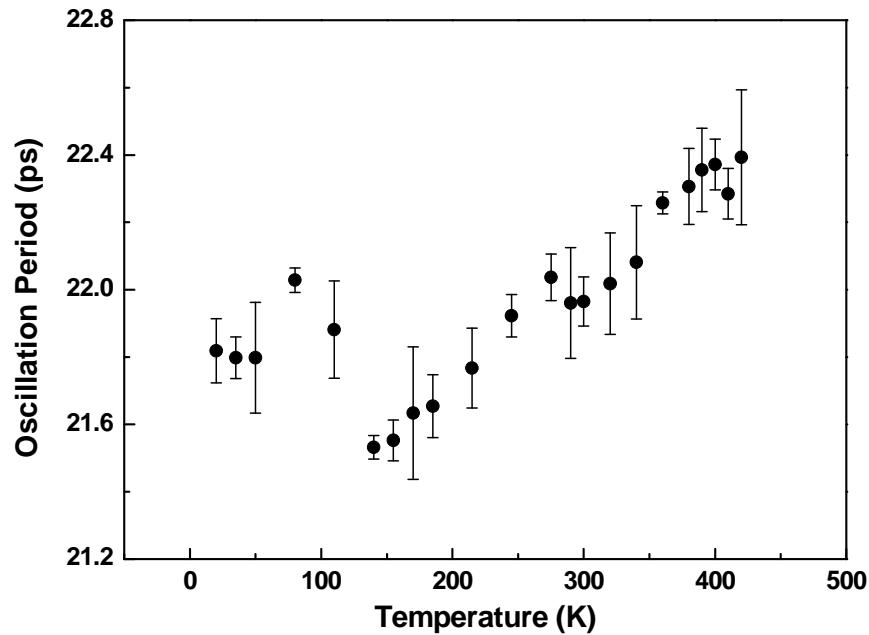


圖 4-18 振盪週期對溫度關係圖

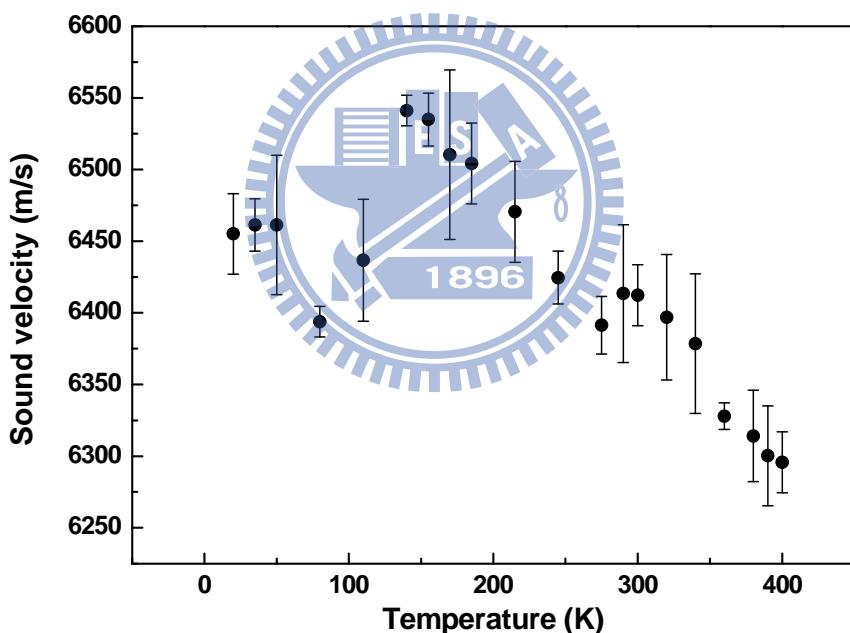


圖 4-19 由振盪推得 BFO(001) 薄膜的聲速對溫度關係圖

由上面結果發現聲速在 140 K 時呈現出局部的最大值，此溫度是  $\text{BiFeO}_3$  的一個自旋再排列的相轉變溫度。而目前沒有找尋到有相關的文獻討論  $\text{BiFeO}_3$  的聲速，所以無法比較。自旋再排列的機制也鮮少有人討論，這部分還需要更進一步的研究與理論來解釋。

## 第五章 總結與未來工作

### 5-1 總結

綜合以上章節，我們利用超快激發—探測系統量測了  $\text{BiFeO}_3$  薄膜樣品，觀察到量測訊號有明顯的振盪行為，透過不同的實驗來了解造成振盪的機制，在此將前面章節的結果與討論做總結：

1. 根據實驗結果，振盪週期為二十多皮秒，在外加  $0.12\text{ T}$  磁場下，振盪週期沒有變化，故振盪機制暫時排除磁振子的可能。
2. 改變探測光波長與薄膜厚度做一系列量測，振盪週期與探測光波長成正比而與薄膜厚度無關，因此我們採用「形變脈衝」理論來解釋形成振盪的原因。
3. 測量了  $\text{BiFeO}_3$  薄膜的折射率後，透過「形變脈衝」理論可以推算出聲速與溫度的關係，可以觀察在相變時其彈性特性的變化。

### 5-2 未來工作

1. 在外加磁場的激發—探測實驗中，我們是使用永久磁鐵當磁場源，因此有最大外加磁場約  $0.12\text{ T}$  的限制。這使我們可能會因為外加磁場不夠而無法量測到磁振子的行為。在時間解析磁光柯爾系統完成後，利用其來量測  $\text{BiFeO}_3$  薄膜對我們了解鈮鐵氧的磁動力行為有很大的幫助。

2. 雖然目前的超快激發—探測系統已可調變探測光波長，但因為雷射能量的限制，可調變的範圍非常小。目前在架設以白光為探測光的激發—探測系統可以解決這個問題，探測光波長的變化量增加可以提高數據的可信度。



## 參考文獻

- [1] J. G. Bendorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] 物理雙月刊，第二十四卷五期 (2002).
- [3] R. D. Averitt and A. J. Taylor, J. Phys.: Condens. Matter **14**, R1357 (2002).
- [4] 黃正馨，“利用飛秒級激發檢測光譜研究 錫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).
- [5] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, Phys. Rev. B **34**, 6 (1986).
- [6] C. Thomsen, J. Strait, Z. Vardeny, H. J. Maris, and J. Tauc, Phys. Rev. Lett. **53**, 10 (1984).
- [7] Y. H. Ren, Y. F. Hu, Qi Li, C. S. Hong, N. H. Hur, and G. Lüpke1, arXiv:cond-mat. **1**, 0310360 (2003).
- [8] Y. H. Ren, G. Lüpke, Y. F. Hu, Qi Li, C. S. Hong, N. H. Hur, and R. Merlin1, Phys. Rev. B **74**, 012405 (2006).
- [9] D. Lim, V. K. Thorsmølle, R. D. Averitt, Q. X. Jia, K. H. Ahn, M. J. Graf, S. A. Trugman, and A. J. Taylor, Phys. Rev. B **71**, 134403 (2005).
- [10] D. Lim, R. D. Averitt, J. Demsar, and A. J. Taylor, Appl. Phys. Lett. **83**, 23 (2003).
- [11] J. M. Chwalek, C. Uher, J. F. Whitaker, and G. A. Mourou, Appl. Phys. Lett. **58**, 9 (1991).
- [12] 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測光譜研究” 交通大學電子物理所碩士論文 (2007).

- [13] D. Talbayev, S. A. Trugman, A. V. Balatsky, A. J. Taylor, and R. D. Averitt, Phys. Rev. Lett. **101**, 097603 (2008).
- [14] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **45**, 2 (1992).
- [15] W. A. Kütt, W. Albercht, and H. Kurz, IEEE Journal of Quantum Electronics **28**, 10 (1992).
- [16] D. J. Griffiths, “*Introduction to Electrodynamics 3<sup>rd</sup> ed*”, p160-180 (1999).
- [17] C. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics 8<sup>th</sup> ed*” (2005).
- [18] Ferraris, Giovanni, “*Crystallography of Modular Meterial*” (2008).
- [19] Y. H. Chu, “*Nanoscale Characterization of Bismuth Ferrite Films by Scanning Probe Microscopy*” 清華大學材料科學工程學系碩士論文 (2005).
- [20] N. A. Spaldin, “*MAGNETIC MATERIALS Fundamentals and device applications*” (2007).
- [21] R. Eisberg, R. Resnick, “*Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particals 2<sup>nd</sup> ed*” (1985).
- [22] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, and R. Ramesh et al., Science. **299**, 1719 (2003).
- [23] Y. H. Chu, et al., Mater. Today. **10**, 16 (2007).
- [24] C. Ederer, and N. A. Spaldin, Phys. Rev. B **71**, 060401 (2005).
- [25] 物理雙月刊，第三十一卷五期 (2009).
- [26] G. A. Smolenskii, et al., Sov. Phys. Solid State **2**, 2651 (1961).
- [27] P. Fischer, et al., Phys. C :Solid State Phys. **13**, 1931 (1980).

- [28] 羅志偉, “以極化飛秒光譜研究鈇鋨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] D. Talbayev, S. Lee, S. W. Cheong, and A. J. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 212906 (2008).
- [30] D. Talbayev, S. A. Trugman, A. V. Balatsky, T. Kimura, A. J. Taylor, and R. D. Averitt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097603 (2008).
- [31] S. A. T. Redfern, C. Wang, J. W. Hong, G. Catalan, and J. F. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 452205 (2008)
- [32] A. Kumar, R. C. Rai, N. J. Podraza, M. Ramirez, Y. H. Chu, J. L. Musfeldt, and V. Gopalan, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 121915 (2008).

