

# 國立交通大學

電子物理系  
碩士論文

以飛秒光譜研究六方晶系結構欽錳氧之超快動力學

**Ultrafast Dynamics in Hexagonal HoMnO<sub>3</sub>**

**Studied by Femtosecond Spectroscopy**

研究生：吳享穎

指導教授：羅志偉

中華民國九十八年七月

以飛秒光譜研究六方晶系結構欽錳氧之超快動力學

**Ultrafast Dynamics in Hexagonal HoMnO<sub>3</sub>**  
**Studied by Femtosecond Spectroscopy**

研究生：吳享穎

Student : Hsiang-Ying Wu

指導教授：羅志偉 教授

Advisor : Prof. Chih-Wei Luo



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

# 以飛秒光譜研究六方晶系結構欽錳氧之超快動力學

學生：吳享穎

指導教授：羅志偉 教授

## 國立交通大學電子物理學系碩士班

### 摘要



在此論文中，使用標準激發-探測實驗系統以及時間解析磁光柯爾效應實驗系統，以不同偏振態(左旋光、右旋光、線偏振光)的激發光，在不同溫度、不同磁場的環境下研究六方晶系欽錳氧(001)的超快動力學。藉由電子的 d-d 激發過程探究樣品中磁矩的失序程度、失序時間、回復時間。另外，透過量測線偏振探測光的柯爾效應，研究在不同外加磁場及不同偏振態的光激發下，樣品的光致雙折射效應與磁結構之關係。

# **Ultrafast Dynamics in Hexagonal HoMnO<sub>3</sub> Studied by Femtosecond Spectroscopy**

**Student: Hsiang-Ying Wu**

**Advisor: Prof. Chih-Wei Luo**

**Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University**

## **Abstract**



We studied the ultrafast dynamics in hexagonal HoMnO<sub>3</sub> by pump-probe system and time-resolved MOKE system with different polarization pump beam (linear, left circular, right circular polarization), various temperatures, and magnetic field. The disorder, disorder time, and reorder time of magnetic moment in hexagonal HoMnO<sub>3</sub> have been observed via the d-d excitation of electrons. Moreover, by measuring the Kerr signal in time-resolved MOKE system, the relation between photon induced birefringence and magnetic structure has been systematically studied in different temperatures, external magnetic field, and different polarization pump beam.

## 誌謝

謹以這篇誌謝，獻給在這兩年碩士生涯中，給予我幫助與鼓勵的所有人。感謝固態實驗群的老師們：莊振益老師、溫增明老師、吳光雄老師、林俊源老師、楊本立老師、朱英豪老師在固態實驗群會議以及口試時，熱心的提供我正確的研究方法、思考方向，讓我的研究可以更順利的進行。

還有我們 UDL，超快動力實驗室的三位大家長：羅志偉老師、小林孝嘉老師、藪下篤史老師，不只在架設實驗系統上給予我寶貴的意見，在日常生活中也常關心我，讓我在實驗室有像在家的親切感。尤其要特別感謝羅志偉老師，在我的碩士生涯中給予了我最大的幫忙，不只在實驗、論文上的指導，在日常生活中更是我的楷模，從老師身上學到我所欠缺的研究態度以及熱誠，慶幸在兩年前迷惘的我選擇加入了羅老師的旗下。

再來是實驗室裡每位親愛的學長、同學、學弟妹，因為你們，實驗室有了歡笑，如果沒有你們每個人熱情的幫忙與鼓勵，恐怕這篇誌謝還要再晚個半年才會動工吧！是你們讓我深刻的體會到：一件事情不可能只靠一人之力完成，唯有大家互相幫忙、鼓勵，才能成功！感謝龍羿、訓全、斌哥、育賢、博安學長們給予我在實驗系統架設、超快動力學理論、人生規劃上非常大的幫忙與建議，讓我收穫良多，節省了許多走錯路的時間！！感謝新安、以恆、純芝，在口試前這段半夜只剩下我們碩二在趕論文彼此加油打氣、同仇敵愾的日子，將會是我一生中最難忘的鏡頭之一。感謝達克、

王媽、裕廉、潤東、宣懿、紹軒、烽威、馥安、易修、佳璟、味增、文彥、志翔學弟妹，生活上大大小小的事都曾經受過你們主動的幫忙：理論教學、計算推導、住宿、買便當、報賬、機械加工...等恩惠我都點滴記在心頭，有你們的兩年碩士生活是幸福的！

還有我的大學同學，在新竹的九醬風：婆、TEX、士豪、詩鎰、老孫、大雕、孟珊、HIKING，以及分別在各地努力的小喵、阿達碼、楊雅、藍嬌、欣穎、JACKAL、麗君、阿信、野貓、LOVER、小黑，雖然大家沒有緣分繼續在同一個屋簷下奮鬥努力，但是每次聚會你們的加油打氣與歡笑聲都是讓我繼續往前的動力，謝謝你們。

最後是在我生命中，最重要的家人：老爸、老媽和老妹，謝謝你們的關心與包容，支持與鼓勵，無怨無悔不求回報的栽培我，讓我可以無憂無慮的完成學業、並成長健康的身體與樂觀進取的人格，這份感激一直存放在我心中。如今我的求學生涯告一段落，終於可以報答你們的大恩大德。

這個學位對我說是得來不易，因為有你們每個人的幫助，更顯得它的珍貴！

# 目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	x
第一章 緒論.....	1
1-1 引言.....	1
1-2 研究動機.....	2
第二章 樣品製備與基本特性.....	4
2-1 鈦錳氧單晶製備.....	6
2-2 鈦錳氧基本特性.....	7
第三章 旋光與磁光柯爾效應.....	11
3-1 旋光.....	11
3-2 磁光效應.....	14
3-3 時間解析磁光柯爾效應.....	17
第四章 時間解析飛秒光譜量測系統.....	19
4-1 激發-探測實驗原理.....	19
4-2 旋光激發-線偏振光探測實驗系統.....	22
4-3 時間解析磁光效應實驗系統.....	26

4-4 低溫與外加磁場系統.....	31
4-5 實驗步驟與基本參數.....	32
第五章 實驗結果與討論.....	37
5-1 磁場下線偏振光激發-線偏振光探測實驗.....	39
5-2 磁場下旋光激發-線偏振光探測實驗.....	46
5-3 磁場下線偏振光激發-線偏振光探測時間解析磁光效應實驗.....	53
5-4 磁場下旋光激發-線偏振光探測時間解析磁光柯爾效應實驗.....	57
第六章 總結.....	65
參考文獻.....	66



## 圖目錄

圖 2-1 稀土錳氧化物晶系結構與離子半徑大小關係.....	5
圖 2-2 正交晶系與六方晶系相轉變溫度比較.....	5
圖 2-3 六方晶系欽錳氧的 X 光繞射圖.....	6
圖 2-4 六方晶系欽錳氧的磁化強度-溫度圖.....	8
圖 2-5 六方晶系欽錳氧結構圖.....	8
圖 2-6 六方晶系錳三價離子能階圖解.....	10
圖 2-7 六方晶系稀土錳氧化物吸收光譜與溫度關係.....	10
圖 3-1 偏振光種類.....	12
圖 3-2 圓偏振光分類.....	12
圖 3-3 賽曼效應.....	13
圖 3-4 磁光效應示意圖.....	14
圖 3-5 磁光效應結構.....	16
圖 4-1 激發-探測實驗原理示意圖.....	20
圖 4-2 旋光激發-探測結合時間解析磁光效應實驗系統.....	22
圖 4-3 激發-探測實驗系統與時間解析磁光效應實驗系統接收方式.....	26
圖 4-4 量測 $\Delta R$ 與柯爾效應關係的系統圖.....	29
圖 4-5 $\Delta R$ 與柯爾效應的對應關係.....	30
圖 4-6 變溫變磁場真空腔體.....	31

圖 4-7 雷射中心波長.....	35
圖 4-8 雷射到達樣品時的脈衝寬度.....	35
圖 4-9 激發光與探測光的光點大小.....	36
圖 5-1 $\Delta R/R$ 訊號的物理意義.....	38
圖 5-2 $\varepsilon_K$ 訊號的物理意義.....	38
圖 5-3 不同延遲時間的 $\Delta R/R$ 訊號.....	40
圖 5-4 短時間尺度下不同延遲時間的 $\Delta R/R$ 訊號.....	41
圖 5-5 短時間尺度下不同延遲時間的歸一化 $\Delta R/R$ 訊號.....	42
圖 5-6 線偏振激發光造成的正、負 $\Delta R/R$ 與變溫、變磁的關係圖 ...	43
圖 5-7 線偏振激發光造成磁矩的失序時間、回復時間與變溫、變磁的關係圖.....	43
圖 5-8 不同外加磁場大小對 $\Delta R/R$ 的影響.....	48
圖 5-9 不同偏振態激發光對 $\Delta R/R$ 的影響.....	50
圖 5-10 旋光激發光造成的載子激發、磁矩的失序程度與變溫、變磁的關係圖.....	51
圖 5-11 旋光激發光造成的磁矩失序時間、回復時間與變溫、變磁的關係圖.....	51
圖 5-12 柯爾效應隨延遲時間的變化.....	55
圖 5-13 $\varepsilon_K$ 之振幅、回復時間在不同磁場下隨溫度之變化.....	56
圖 5-14 不同外加磁場大小對柯爾效應的影響.....	60

圖 5-15 不同偏振態激發光對柯爾效應的影響..... 62

圖 5-16  $\epsilon_K$  之振幅、回復時間在不同磁場及偏振態激發光下隨溫度之變化  
..... 63

圖 5-17 旋光及等效磁場關係圖..... 64



# 表目錄

表 3-1 透射式磁光效應分類.....	16
表 3-2 反射式磁光效應分類.....	16



# 第一章 緒論

## 1-1 引言

在凝態物理的研究中，探究物質的電性和磁性是兩個很重要的研究領域，同時在許多科技應用中扮演著重要角色。然而能明顯兼具電性與磁性的材料卻很少，如果材料中同時存在鐵電有序以及磁性有序，例如鐵電性(ferroelectricity)、鐵磁性(ferromagnetism)、鐵彈性(ferroelasticity)...等等，並強烈耦合，則稱此類材料為磁電多鐵材料，簡稱「多鐵材料」[1]。儘管從馬克斯威爾方程式可以知道磁場和運動中的電荷並不是兩個獨立現象，但磁電耦合似乎是不自然的，因為靜磁場和靜電偶極並不相互作用，而且磁性和鐵電性質具有不同的對稱性，它們的有序參數(order parameter)對比鮮明、相互排斥，通常不共存在同一材料中，因此尋找多鐵材料不是一項簡單的工作。

近年來的研究發現在某些錳氧化物、銅氧化物、鉻氧化物，可利用電場改變這些過渡金屬氧化物的磁性性質，且磁場也可以改變其鐵電性質[2][3]，這類鐵電材料氧化物的發現說不定可在未來的工業發展以及民生應用上給予重大的突破。

## 1-2 研究動機

所謂強關聯系統(strongly correlated systems)指的是電子(electron)、聲子(phonon)及自旋(spin)間交互作用所構成的系統，彼此有複雜的關聯性，但也因為這些關聯性使得這類型的材料有許多特別的物理現象，例如高溫超導(high-temperature super conductivity)的發現與研究[4]，還有龐磁阻(colossal magnetoresistance)材料隨著不同摻雜而有豐富的相變化等[5]，而多鐵材料也是可以在強關聯系統中探討的一種，其電、磁的物理特性都與這些交互作用息息相關。

在凝態物理中，超快光譜學(ultrafast optical spectroscopy)已經被用來研究半導體的電子動力學(electron dynamics)，包括電子-電子散射、電子-聲子散射等[6][7]，同樣的方法也被用來研究金屬與高溫超導[8][9]。利用超快雷射的激發-探測實驗(pump-probe experiment)，觀察反應時間尺度上的差異即可直接解析載子的電荷、軌道、自旋以及晶格等自由度間的耦合情形，也能觀察到在具有電荷有序排列(charge ordering)的材料中，絕緣-導體相變隨時間的變化[10]。

稀土族錳氧化物(rare-earth manganites,  $\text{RMnO}_3$ )多鐵材料因為其電子、聲子、自旋彼此間複雜的耦合，使得此類材料同時具有磁與鐵電等性質，而六方晶系(hexagonal)結構欽錳氧( $\text{HoMnO}_3$ )同時具有鐵電(ferroelectric,  $T_C = 875 \text{ K}$ )和反鐵磁(antiferromagnetic,  $T_N = 75 \text{ K}$ )相變[11]，同時因為  $\text{Mn}^{3+}$  離子

並沒有 4f 軌域的電子，使得它的磁性只來自 3d 軌域離子，因此可以直接研究  $Mn^{3+}$  離子 3d 軌域的行為。本實驗利用飛秒雷射激發-探測技術結合旋光 (circular polarization light) 激發和磁光柯爾效應 (magneto optical Kerr effect, MOKE) 的量測方法來解析鈦錳氧中電子、聲子、自旋間的耦合行為，以及其隨溫度、磁場變化的動力行為。

在本篇論文中，第一章簡介了多鐵材料並說明將用旋光激發-線偏振光探測及柯爾磁光效應量測來探討鈦錳氧的超快動力學。第二章介紹樣品六方晶系鈦錳氧的製備與特性分析。第三章講解旋光與電子躍遷的關係以及磁光柯爾效應的原理、應用。第四章詳細介紹旋光激發-線偏振光探測 (pump-probe) 與時間解析磁光柯爾效應 (time-resolved magneto-optic Kerr effect) 量測系統的實驗原理、系統架構與實驗方法。第五章討論實驗結果與分析歸納。第六章為結論與未來展望。

## 第二章 樣品製備與基本特性

稀土族錳氧化物具有奇特的電子與自旋耦合特性，這類化合物依照稀土元素的離子半徑大小可分成兩種不同的晶體結構，較大的為正交晶系(orthorhombic)，分別為鐳(La)、鐮(Pr)、釵(Nd)、錳(Tb)、鎳(Dy)，較小的為六方晶系(hexagonal)，分別有釷(Y)、鈦(Ho)、鉕(Er)、鐳(Yb)、鐳(Lu)...等，如圖 2-1[22]。正交晶系稀土錳氧化物具有非常強的磁電耦合(magnetoelectric coupling)，但是其鐵電有序和磁有序的相轉變溫度非常低，殘留極化強度(remnant polarization)也很低，實用性較不高。而六方晶系稀土氧化物的殘留極化強度極大，鐵電有序和磁有序的相轉變溫度也較高，因此實用性也較高。

釷、鈦等元素正好位在兩種晶系的交界處，雖然釷錳氧、鈦錳氧原本的自然結構為六方晶系，但可以藉由高溫高壓製成正交晶系結構，或者利用基板的應力而分別長出兩種相的薄膜。J. S. Zhou 等人將六方晶系的鈦錳氧、釷錳氧等材料轉為正交晶系並研究其相轉變溫度，由圖 2-2[23]可發現，原本由六方晶系(綠點)轉變為正交晶系(紅點)的錳氧化物，其相轉變溫度  $T_N$  全部都降低。

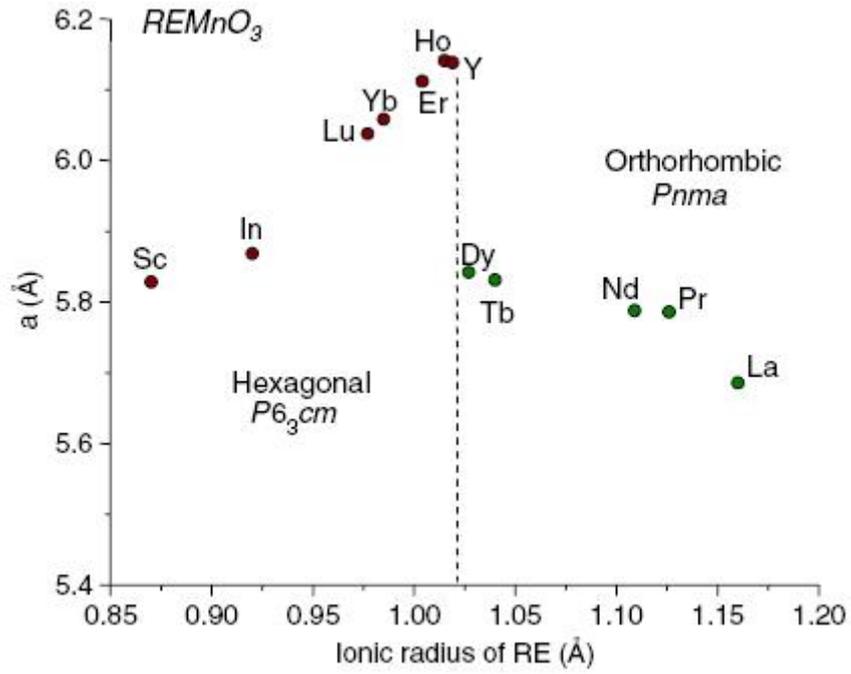


圖 2-1 稀土錳氧化物晶系結構與離子半徑大小關係

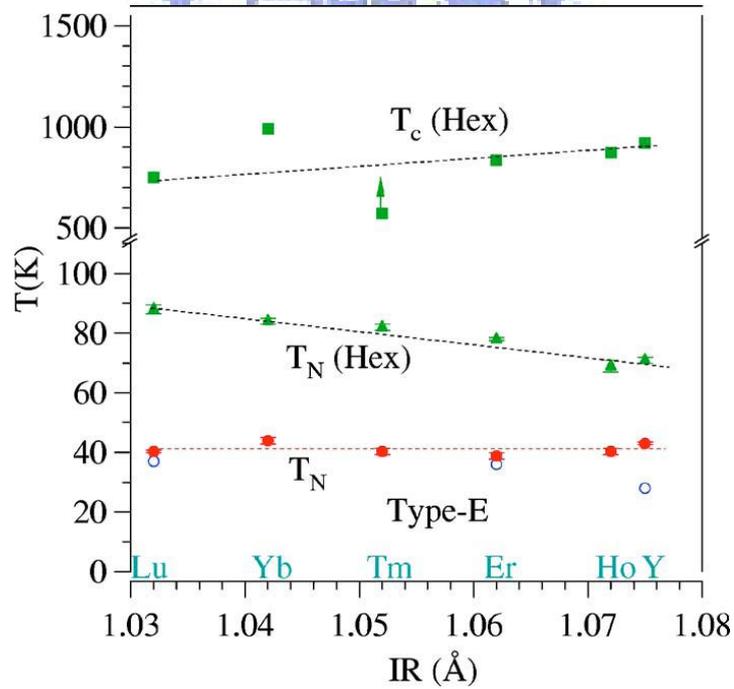


圖 2-2 正交晶系與六方晶系相轉變溫度比較

綠、紅點分別表示六方、正交晶系

## 2-1 鈦錳氧單晶製備

本實驗樣品六方晶系鈦錳氧(h-HMO)單晶由同步輻射陳錦明老師提供。其製作方法為將  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_4$  及  $\text{PbF}$  依組成比例，配制後研磨均勻放入白金坩鍋，於高溫爐中加溫至  $1290^\circ\text{C}$  維持 15 小時，再將溫度降至  $1150^\circ\text{C}$  持續 5 小時，最後以每小時降  $1^\circ\text{C}$  的速率回溫到室溫，總時程大概需要兩週的時間，取出後用硝酸清洗，再進行單晶的篩選。

將樣品經由 X 光繞射(X-ray diffraction, XRD)進行晶格軸向與結構的掃描(圖 2-3)，並與資料庫裡鈦錳氧的繞射強度資料比對，確定此樣品 h-HMO 的軸向為 c 軸垂直樣品表面、ab 平面平行樣品表面。

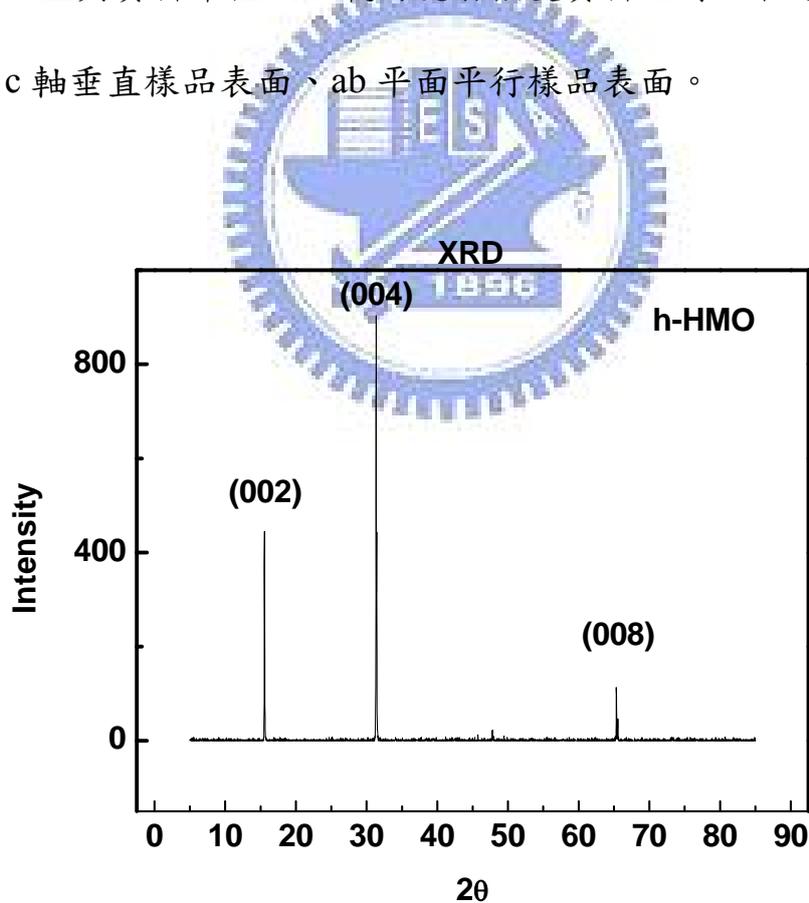


圖 2-3 六方晶系鈦錳氧的 X 光繞射圖

## 2-2 欽錳氧基本特性

六方晶系欽錳氧的鐵電相轉變溫度(Curie temperature,  $T_C$ )為 875 K[24], 錳離子  $Mn^{3+}$  發生短程有序(short range ordering)溫度約在 150 K, 錳離子  $Mn^{3+}$  反鐵磁有序相轉變溫度(Néel temperature,  $T_N$ )為 75 K[25], 錳離子  $Mn^{3+}$  的自旋轉向溫度(spin-reorientation temperature,  $T_{SR}$ )為 33 K[26], 欽離子  $Ho^{3+}$  反鐵磁有序溫度  $T_{Ho}$  為 4.6 K[27]。其中  $T_{SR}$ 、 $T_{Ho}$  可由超導量子干涉儀(superconducting quantum interference device, SQUID)的磁化強度隨溫度變化的量測中清楚呈現, 如圖 2-4。圖 2-5 為六方晶系欽錳氧的晶格結構圖[11], 黃色與紅色箭頭分別表示  $Mn^{3+}$  和  $Ho^{3+}$  的磁矩方向, 空心的紅色箭頭代表  $Ho^{3+}$  的磁矩方向失序, 但反鐵磁有序仍然存在。綠線表示單位晶胞, 紅線與 Y 字結構表示平面上  $Mn^{3+}$ - $Mn^{3+}$  的交互路徑, 紅實線與黑標記為主要路徑、紅虛線與灰標記為次要路徑。由此晶格圖可知溫度與磁矩排列間的關係, 且當溫度小於  $T_N$  時若有外加電場,  $Ho^{3+}$  的磁矩方向為有序。

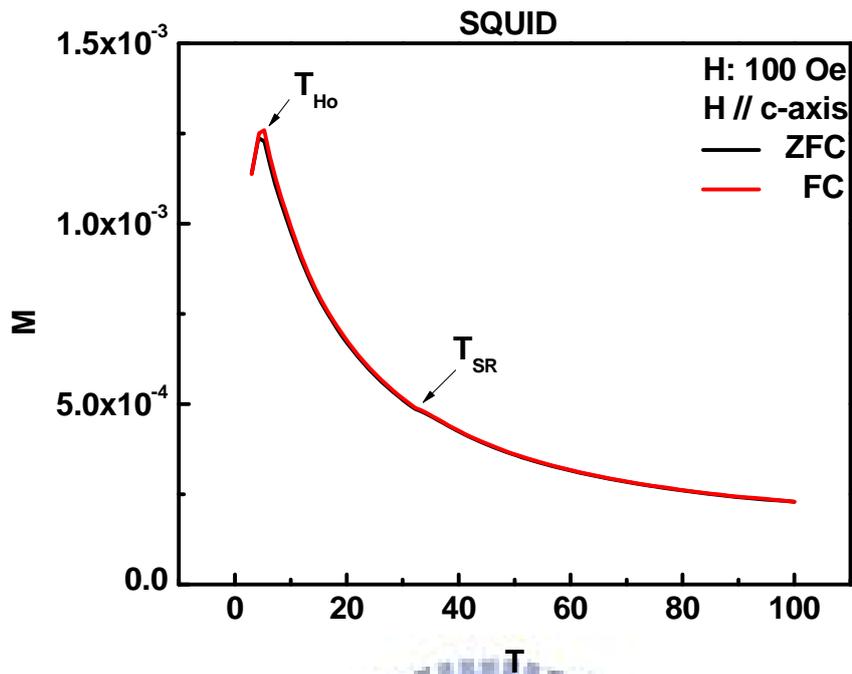


圖 2-4 六方晶系欽錳氧的磁化強度-溫度圖

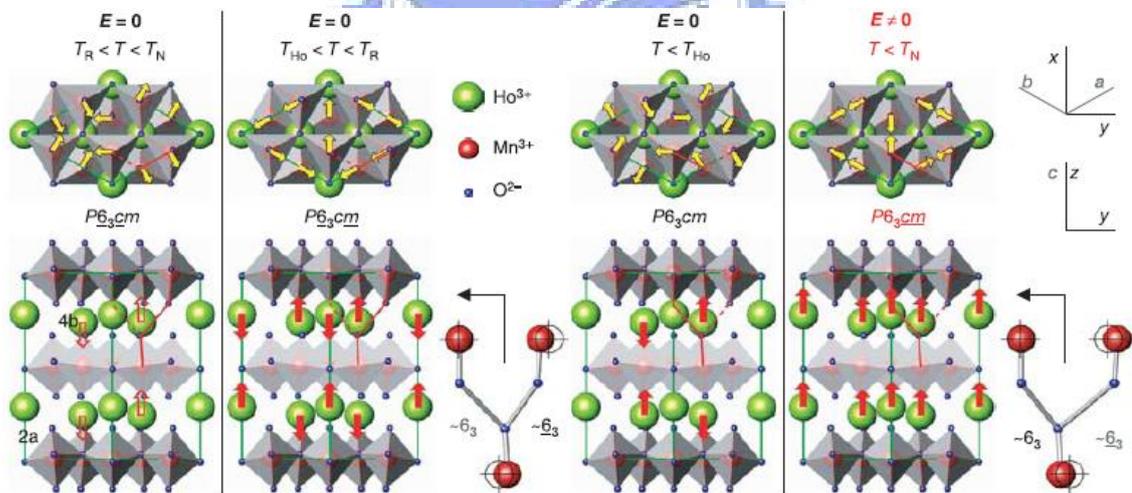


圖 2-5 六方晶系欽錳氧結構圖

錳離子  $Mn^{3+}$  被五個氧離子所包圍住形成了一個六面體，在鈦錳氧系統中錳為三價離子，其最外層價電子組態為  $4s^23d^5$ ，此軌域的電子為傳輸性質的關鍵。自然情況下  $Mn^{3+}$  有 4 個外層價電子在一個五重簡併態能階上，而這個五重簡併態能階在  $Mn^{3+}$  所形成的三角形對稱(trigonal bipyramidal symmetry)晶體場(crystal field)作用下，將分裂成  $a_{1g}$ 、 $e_{2g}$ 、 $e_{1g}$  三種能階。接著因為  $Mn^{3+}$  離子 d 軌域電子雲分佈的對稱性與周圍配位的  $O^{2-}$  離子幾何構型不協調，為了提升整體穩定度導致  $O^{2-}$  離子幾何構型將發生畸變而且降低  $Mn^{3+}$  離子 d 軌道的簡併度，所以能階將分裂成  $3z^2-r^2$ 、 $x^2-y^2$ 、 $xy$ 、 $xz$ 、 $yz$  五個能階，而此效應稱為姜-泰勒變形(Jahn-Teller distortion)效應，如圖 2-6。而由 W. S. Choi 等人以六方晶系稀土族錳氧化物薄膜研究溫度與吸收光譜間的關係，如圖 2-7[29]，可得到六方晶系鈦錳氧約在 1.6 電子伏特左右有較強的吸收，而這也是電子從  $e_{2g}$  躍遷到  $a_{1g}$  所需的能量附近，因此藉由波長可調的雷射，把波長調到吸收峰所需的能量，即可進行將基態電子激發的動作。



## 第三章 旋光與磁光柯爾效應

### 3-1 旋光

一般的光線在前進時，電磁波的振動方向不定，如果電場振動方向與磁場振動方向固定的光則稱為偏振光，而光的電場方向就是偏振方向。偏振光的種類有三種，分別為線性偏振(linear polarization)、圓偏振(circular polarization)與橢圓偏振(elliptical polarization)。

- 線偏振：電場振動方向不隨時間改變。
- 圓偏振：電場的兩個正交分量振幅大小不變且相位差維持  $\pi/2$ 。
- 橢圓偏振：電場的兩個正交分量振幅大小不相同且相位差維持在非  $\pi$  及  $0$  之任意角度或電場的兩個正交分量振幅大小一樣且相位差維持在非  $\pi/2$  及  $\pi$  (或  $0$ ) 之任意角度。

其中圓偏振又可依電場隨時間變化的旋轉方向分成左旋偏振以及右旋偏振，若觀察者站在光前進方向往後向光源看，電場是繞逆時鐘旋轉就稱為左旋偏振，反之繞順時鐘旋轉則稱為右旋偏振。而角動量(angular momentum)與偏振也有相對應的關係，左旋偏振光的角動量方向與光前進向相同，所提供的角動量變化為  $+\hbar$ ，右旋偏振光的角動量方向與光前進方向相反，所提供的角動量變化為  $-\hbar$ ，而線偏振則不會提供角動量變化。

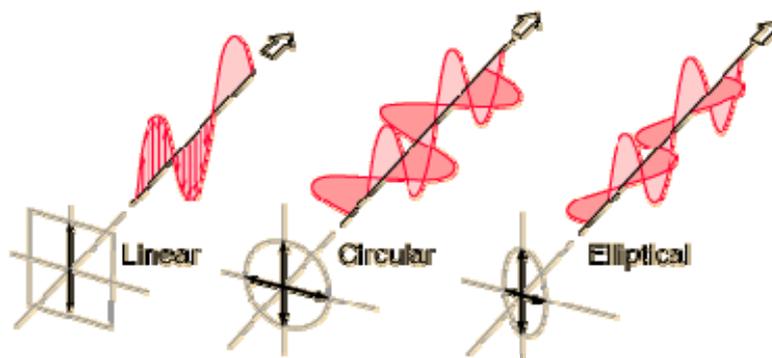


圖 3-1 偏振光種類

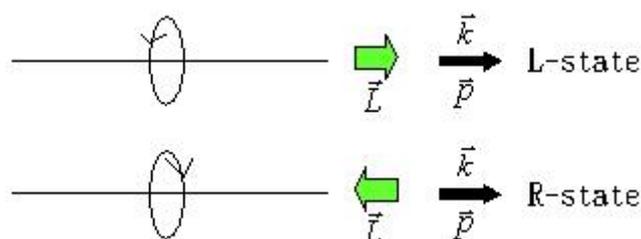


圖 3-2 圓偏振光分類

在電子的躍遷中，除了電子必須要吸收足夠躍遷的能量外，在考慮自旋-軌道耦合(spin-orbit coupling)情況下，還必須滿足選擇定理(selection rule)： $\Delta l = \pm 1$ 、 $\Delta m_l = 0, \pm 1$ 、 $\Delta m_s = 0$ 、 $\Delta m_j = 0, \pm 1$ 。如果激發光是線偏振的話，電子只能選擇不會改變角動量狀態的能階躍遷，例如  $\Delta m_j = 0$ ，因為線偏振光不帶有角動量，所以電子吸收後是不會改變角動量的。但如果激發光是圓偏振光的話，根據選擇定理，電子將會選擇改變角動量變化一個單位的能階躍遷，例如  $\Delta m_j = \pm 1$ ，因為圓偏振是帶有角動量的，因此電子吸收後角動量勢必發生變化。右旋光  $\Delta m_j = +1$ ，左旋光  $\Delta m_j = -1$ ，圖 3-3 為考慮自旋-軌道耦合時的賽曼效應(Zeeman effect)圖。

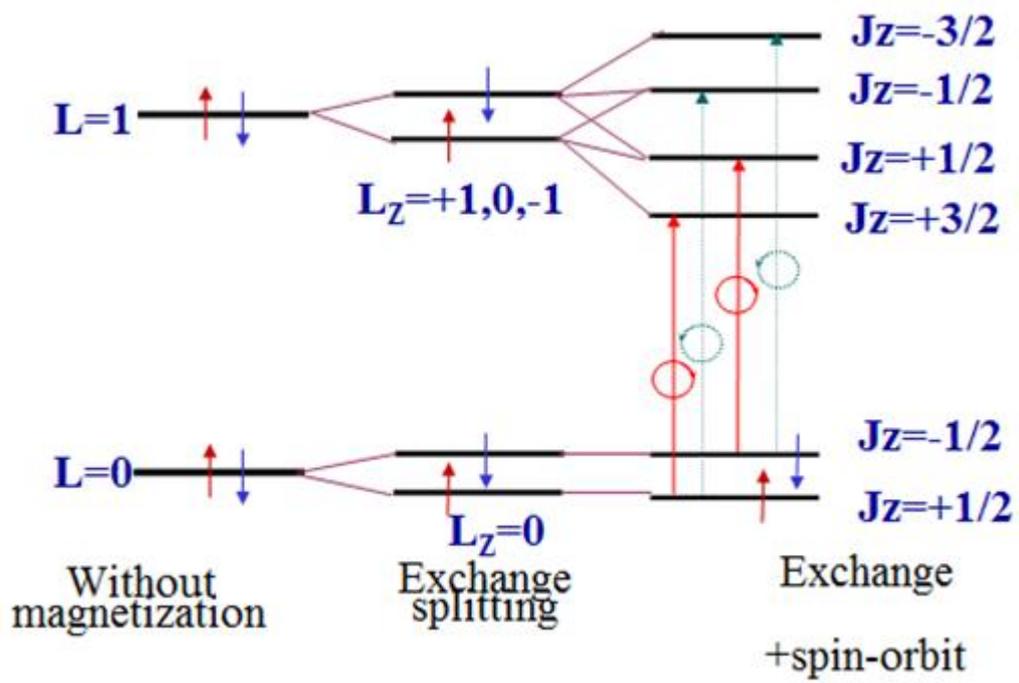
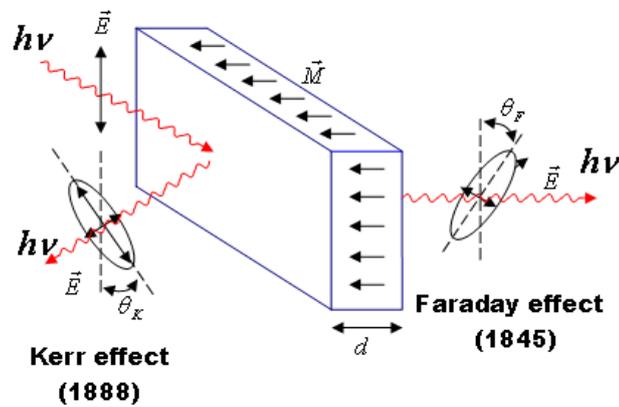


圖 3-3 賽曼效應



## 3-2 磁光效應

某些物質在磁場的作用之下，會使入射到物質表面的線偏振光在經過透射或反射之後，發生透射光或反射光的偏振角度旋轉，或是由線偏振變為橢圓偏振，這種因為磁場影響而引發偏振變化的情況，一般稱為磁光(magneto-optical, MO)效應[12]。



1896  
圖 3-4 磁光效應示意圖

### 透射式磁光效應

透射式磁光效應又稱為法拉第效應，按照入射光偏振、行進方向和外加磁場方向的關係，可以將一些磁光性質分類，如圖 3-5，依外加磁場平行或垂直入射光的行進方向可以分成兩大類：(1) 外加磁場平行入射光行進方向(Faraday configuration)，將線性偏振的入射光分解成左旋光和右旋光，如果兩個旋光在透射介質之後產生了相位差，也就是產生了法拉第旋轉(faraday rotation)，則此介質有圓偏振雙折射性(circular birefringent)，若兩個

旋光在穿透介質之後產生了振幅差，則此介質有圓偏振二色性 (circular dichroism)。(2) 外加磁場垂直入射光行進方向(Voigt configuration)，將線性偏振的入射光分解成兩個彼此互相垂直的線性偏振光，其中一道平行磁場方向、另一道垂直磁場方向，如果兩道線偏振光在穿透介質之後產生相位差，則此現象稱為線偏振雙折射性(linear birefringent)，若兩道線偏振光在穿透介質之後產生振幅差，則此現象稱為線偏振二色性(linear dichroism)。

### 反射式磁光效應

反射式磁光效應又稱為柯爾效應，一樣依照入射光的前進、偏振方向以及外加磁場方向將磁光性質分類。極向結構(polar configuration)為外加磁場方向垂直樣品表面，和透射式的法拉第結構一樣，可觀察材料的圓偏振雙折射性和圓偏振二色性。而外加磁場方向與樣品表面平行可更細分為外加磁場平行入射面的縱向結構，或是外加磁場垂直入射面的橫向結構(longitudinal、transverse configuration)，與透射式的 Voigt 結構相同，可觀察材料的線性偏振二色性和線性偏振雙折射性。在本研究的實驗架構採取外加磁場平行入射面的縱向結構。

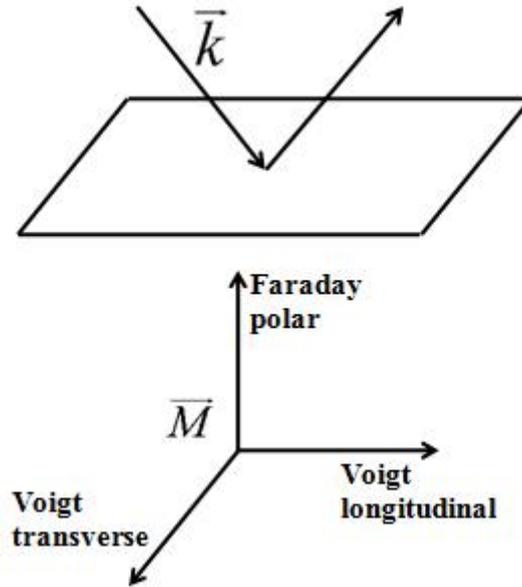


圖 3-5 磁光效應結構

<b>Transmission configuration</b>	Phase difference	Amplitude difference
Faraday	circular birefringent	circular dichroism
Voigt	linear birefringent	linear dichroism

表 3-1 透射式磁光效應分類

<b>Reflection configuration</b>	Phase difference	Amplitude difference
polar	circular birefringent	circular dichroism
longitudinal	linear birefringent	linear dichroism
transverse	linear birefringent	linear dichroism

表 3-2 反射式磁光效應分類

### 3-3 時間解析磁光柯爾效應

早在 1845 年，法拉第首先發現了磁光效應，當外加磁場作用在玻璃樣品上時，玻璃的透射光偏振方向發生了旋轉。1877 年柯爾觀察到偏振光從已拋光的磁鐵反射後發生了偏振方向的旋轉，而稱之為柯爾效應。這是最早進行有關偏極光與磁場交互作用的相關研究。

拜科技的進步、脈衝雷射與半導體的發明，利用偏極光來研究磁動力學的實驗已經有許多成果。早在 1990 年 M. R. Freeman 等人利用飛秒時間解析法 (femtosecond time-resolved method) 觀察稀磁性半導體 (diluted magnetic semiconductor, DMS) 所發出的圓偏極化螢光來探討稀磁性半導體的自旋極化率 (spin polarization) [13]。1991 年 T. C. Damen 等人利用時間解析光激發螢光法 (time-resolved photo luminescence method) 量測砷化鎵量子井 (GaAs quantum well) 的自旋鬆弛時間 (spin relaxation) 以及熱激子 (thermalized exciton)，並用圓偏振光去激發樣品同時接收它發出的圓偏振螢光以得到自旋鬆弛時間 [14][15]。1994 年 J. J. Baumberg 等人利用飛秒時間解析法拉第光譜儀 (femtosecond time-resolved Faraday spectroscopy) 量測自旋動力學，將圓偏振光激發稀磁半導體並量測法拉第旋轉推得自旋鬆弛時間，並比對載子鬆弛時間 (carrier relaxation)，發現載子結合速率 (carrier recombination rate) 要比自旋鬆弛時間快得多 [16][17]。1996 年 E. Beaurepaire 等人利用磁光效應以及光學激發-探測技術研究鎳的電子以及自旋的鬆弛過程 (relaxation

processes)[18]，並利用電子、自旋、晶格交互作用的模型來描述實驗結果。

而近期則有許多利用時間解析磁光柯爾效應 (time-resolved magneto-optic Kerr effect, time-resolved MOKE) 量測方法對磁性材料做的相關研究，在 2002 年 A. V. Kimel 等人從鐵電性六方晶系稀土錳氧化物的三階非線性光學響應，推得介電係數張量的變化[19]。2003 年 A. N. Busch 量測出準金屬 (half-metallic) 的磁滯曲線 (hysteresis loops)、各向異性 (anisotropy) 以及探討磁化率 (magnetization) 的動力學[20]。2004 年 A. V. Kimel 等人利用同樣技術證明超短雷射脈衝可以引發在反鐵磁材料的超快自旋轉向 (ultrafast spin reorientation)，並指出線偏振雙折射性可以用來研究反鐵磁向量的變化[21]。由一系列的實驗可知，時間解析磁光柯爾效應不但可研究金屬、多鐵材料的靜態特性，更可以在磁性動力學上面，給予研究的幫助。



## 第四章 時間解析飛秒光譜量測系統

### 4-1 激發-探測實驗原理

首先介紹激發-探測實驗，激發-探測實驗簡單的說就是利用兩道光來進行樣品的動態行為觀察。其中一道較強的光，被用來激發電子使樣品產生被激發後的行為，而另一道較弱的光，則被用來探測樣品被激發後，所經歷的過程。

最初會將一道飛秒脈衝雷射分成兩道強度不同的光，較強的為激發光 (pump beam)，較弱的為探測光 (probe beam)。當激發光到達樣品時，會使樣品發生一個事件  $n(t)$ ，事件  $n(t)$  會隨著時間改變。如圖 4-1[28]，激發光與探測光源為同步到達樣品，但藉由精準的移動平台控制兩道光之間的光程差，使激發光和探測光到達樣品時產生一時間延遲 (delay time)，由此方式觀察事件  $n(t)$  隨著延遲時間長短所發生的變化。而系統可以觀察到的時間變化尺度在  $10^{-9}$  到  $10^{-15}$  秒間，所以這類尺度的研究統稱為超快動力學。

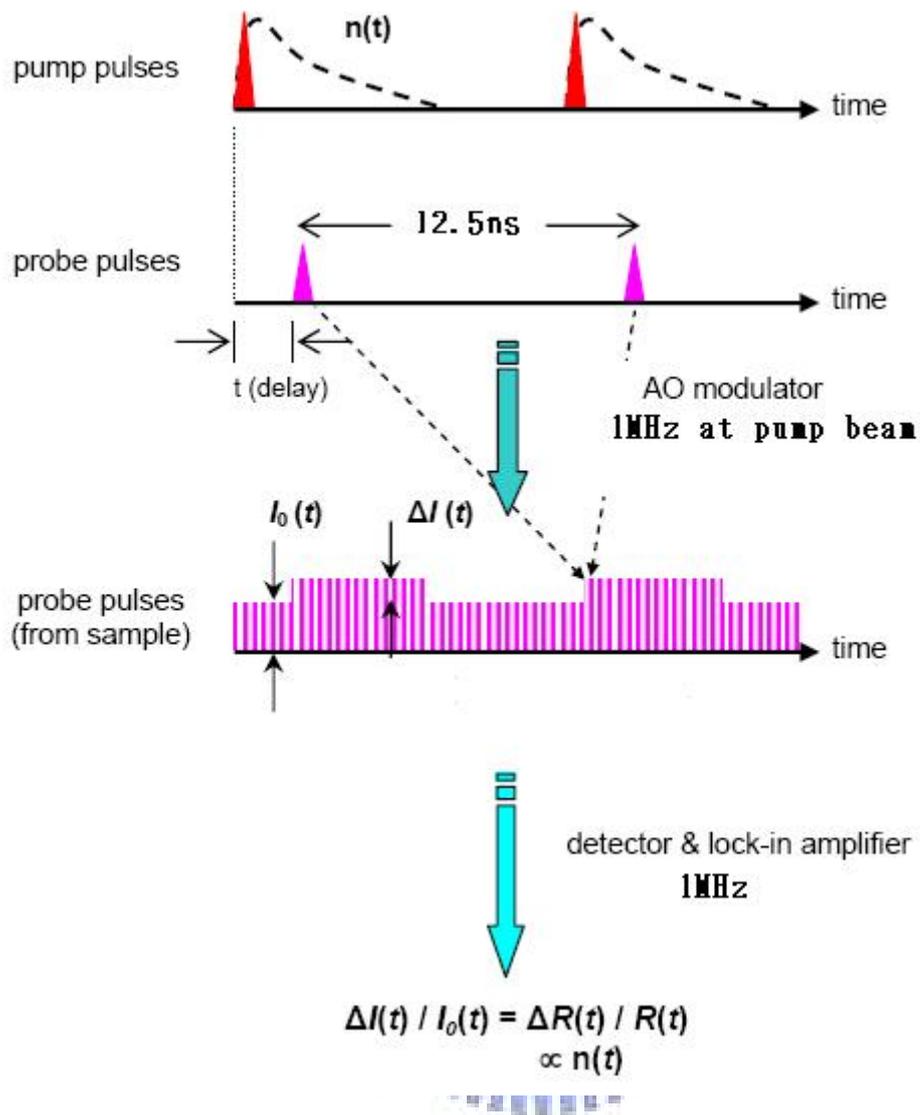


圖 4-1 激發-探測實驗原理示意圖

在此實驗中，藉由量測樣品的反射率(reflectivity)變化來觀察  $n(t)$  隨時間的變化，但因為反射率變化量非常的小，只有將近  $10^{-4} \sim 10^{-7}$ ，所以必須使用鎖相放大器(lock-in amplifier)去除背景雜訊（雷射雜訊、光學桌震動、電子儀器雜訊等）以及將訊號放大。在激發光的路徑上安裝一個聲光調制器(acousto-optical modulator)，輸入同樣的調制頻率給鎖相放大器與聲光調制器，讓鎖相放大器只會讀經過聲光調制器調變後的訊號。式 4-1 中  $I_0(t)$  為

DC 電壓訊號，代表反射率  $R$ ，而  $\Delta I(t)$ 代表反射率變化量  $\Delta R$ ，由式(4-1)可  
 得到  $\Delta R/R=\Delta I/I$  的關係，來觀察到  $n(t)$ 的變化過程。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\text{pump open}} - R_{\text{pump close}}}{R_{\text{pump close}}} = \frac{\left(\frac{I_r}{I_i}\right)_{\text{pump open}} - \left(\frac{I_r}{I_i}\right)_{\text{pump close}}}{\left(\frac{I_r}{I_i}\right)_{\text{pump close}}} = \frac{I_{r \text{ pump open}} - I_{r \text{ pump close}}}{I_{r \text{ pump close}}} = \frac{\Delta I}{I_0} \quad (4-1)$$



## 4-2 旋光激發-線偏振光探測實驗系統

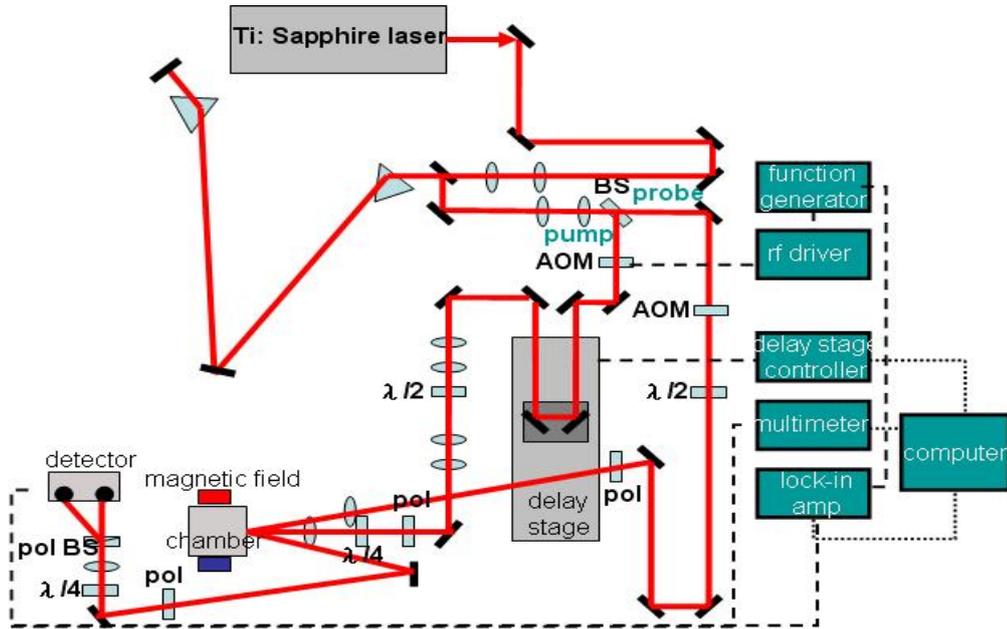


圖 4-2 旋光激發-探測結合時間解析磁光效應實驗系統

BS：分光鏡，AOM：聲光調制器、pol：偏振片、 $\lambda/2$ ：二分之一波板、 $\lambda/4$ ：四分之一波板、pol BS：偏振分光鏡

圖 4-2 為本實驗的激發探測系統，系統光源為鈦藍寶石雷射(Ti: Sapphire Laser)，鈦藍寶石雷射為一種寬頻雷射，鎖模後發出的光為飛秒級脈衝，本光源中心波長可調範圍約為 740 到 820 nm，脈衝雷射重複率為 80 MHz。

雖然鈦藍寶石雷射出光的脈衝寬度極窄，但是在到達樣品前，會經過許多的光學原件，例如透鏡、反射鏡、聲光調制器、偏振片、二分之一波板、四分之一波板、低溫系統腔體的光窗等，這些光學原件會讓雷射脈衝產生正色散(positive group velocity dispersion)，使得激發、探測兩道光到達樣品時脈衝寬度變寬，並非雷射出光時的短脈衝，因此系統之時間解析能力將

大大降低。所以在雷射出光後，在經過一連串光學元件前先加設一組菱鏡對，用來提供色散補償，利用菱鏡對可將不同波長的光產生不同的光程差以提供負色散(negative group velocity dispersion)，將之後所經過的光學元件所產生的正色散抵銷，以確保雷射在到達樣品時，雷射的脈衝寬度為最小的狀態。

## 激發光

由分光鏡將經過菱鏡對壓縮脈衝後的雷射光分成兩道線偏振方向相同、功率四比一的激發光與探測光，激發光會經過一個聲光調制器，聲光調制器的工作原理是先由訊號產生器(function generator)提供一個固定頻率同時給聲光調制器和鎖相放大器(lock-in amp.)，在聲光調制器收到一個固定頻率的電壓後，其中的壓電晶體會將電壓轉成機械震盪以在聲光晶體中產生一聲波，形成一等效的穿透式光柵，使得經過晶體的光波發生行進路線的偏折，換句話說就是在原位置的光點會出現閃爍，而閃爍頻率與鎖相放大器從訊號產生器得到的頻率相同。藉由此機制，以提升訊雜比。

激發光在通過聲光調制器後，接著會經過時間延遲裝置(time delay stage)，用空間來換取時間，時間延遲裝置是由高精度平移台和平行反射鏡(retroreflector)所組成，透過高精度平移台的前後移動來控制激發光走的路徑長，使得激發光和探測光到達樣品表面的時間延遲可以任意改變。因為精密平移台移動的距離實際上只有激發光走的路徑長距離一半，所以延遲

時間與精密平移台移動距離的關係式如式 4-2，其中  $d$  為精密平移台所移動的距離， $c$  為光速， $t$  為激發光與探測光的延遲時間差。

$$d = \frac{ct}{2} \quad (4-2)$$

通過延遲裝置後，會經過二分之一波板、偏振片和四分之一波板，最後在聚焦到樣品上。二分之一波板和偏振片的組合是用來控制光到達樣品時光功率的大小，方法是固定偏振片強制通過偏振片後的線偏振方向一定，然後旋轉在偏振片前的二分之一波板，讓通過二分之一波版的線偏振方向旋轉，因為只有平行偏振片偏振方向的光才可以過偏振片，其餘分量皆不可通過，所以藉此組合控制光功率大小。本系統激發光的偏振方向為平行桌面。而利用四分之一波板的快軸和光的線偏振方向夾角可以產生左旋偏振、右旋偏振及線偏振的光。

### 探測光

探測光從分光鏡分出後，首先會經過一個未調制的聲光調製器，在此路徑上安裝聲光調製器而卻未調製的目的是為了讓激發光和探測光經過的光學元件盡量完全相同，色散情況也才會盡量相同，如此做色散補償時才能達到最好的效果。而之後所經過的二分之一波板、偏振片的作用和激發光路徑上的一樣，是用來控制光強度。最後將探測光經由樣品反射後直接導入光偵測器(photo detector)，將光轉成電訊號，電訊號再經由鎖相放大器以及多功電表(multimeter)分別讀取反射率變化  $\Delta R$  和反射率  $R$  值。

## 時間重合與空間重合

架設好光學系統後，在未來要擺放樣品的位置上安置一個非線性二倍頻晶體(beta-barium borate)，二倍頻晶體在激發光、探測光兩道光特定的角度和偏振下，吸收能量後會產生二倍頻的藍光。控制時間延遲裝置進行掃描，當平行反射鏡在時間重合的那個位置時，將會產生能量最強的藍光。

利用透鏡將激發、探測兩道光聚焦到樣品，並且要求激發光的光點大於探測光使探測光的反應為最強烈，所以會故意將激發光路徑上的透鏡稍微遠離焦距一些的位置。通常在找空間重合時會先使用 CCD 或是 IR view 來觀察樣品表面情形以取得大概的重合，最後在微調激發光光點位置，然後直接觀察鎖相放大器讀到的  $\Delta R$  值，當取得最好的空間重合時，鎖相放大器上的  $\Delta R$  值會達到最大。



### 4-3 時間解析磁光效應實驗系統

一般的激發-探測實驗，探測光經由樣品反射後直接導入光偵測器，將光轉成電訊號，電訊號再經由鎖相放大器以及多功電表分別讀取反射率變化  $\Delta R$  和反射率  $R$  值。而時間解析磁光柯爾效應的接收方法與一般的激發-探測實驗不同地方在於在樣品和光偵測器之間，多加了一個四分之一波板和一個偏振分光鏡(watson beam splitter)，如此做的目的是將反射後的線偏振光變為圓偏振光，在經由偏振分光鏡分成兩道分量正交的線偏振光，利用偵測器將兩道線偏振光分別轉成的電訊號做相減，而若是因為材料或者外加磁場使得樣品反射光的偏振方向產生變化，則電訊號相減的值也會發生改變，依照電訊號改變過程可討論樣品表面隨時間的經過所發生的變化。圖 4-3 為一般的激發-探測實驗與磁光柯爾效應接收方式的比較。

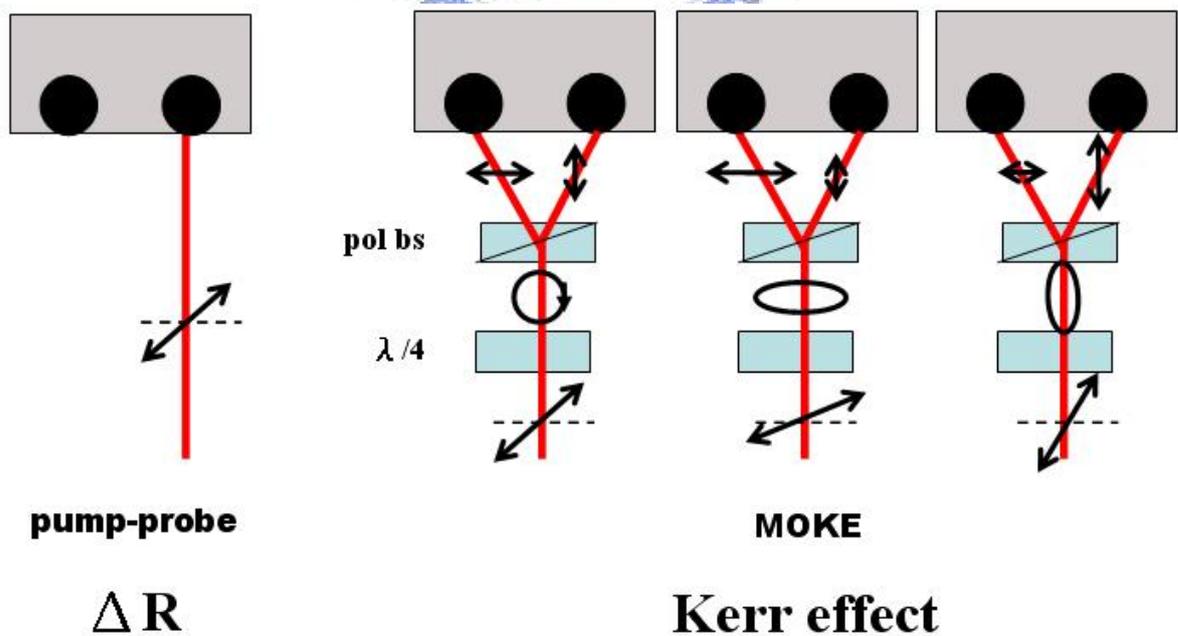


圖 4-3 激發-探測實驗系統與時間解析磁光效應實驗系統接收方式

假設線偏振探測光的偏振角與參考軸夾角  $\phi$ ，將探測光分成兩道互相正交的光彼此相位差  $\delta$ ，則以複數形式表示這兩道光比值則為[34]：

$$\chi = e^{i\delta} \tan \phi \cong \phi + i\delta\phi = \theta_K + \varepsilon_K \quad (4-3)$$

其中  $\theta_K$  與  $\varepsilon_K$  分別定義為經由磁光效應後，橢圓偏振光的長軸與參考軸夾角，即柯爾旋轉角(Kerr rotation angle,  $\theta_K$ )，以及橢圓偏振光的橢圓率，即橢圓長短軸比例，稱為柯爾橢圓率(Kerr ellipticity,  $\varepsilon_K$ )。

以瓊斯矩陣(Jones matrix)分別表示探測光  $J_0$ 、光偵測器分別接收到的兩道正交光  $J_S$ 、 $J_P$ 、光訊號強度差  $\Delta I$ ，則：

$$\begin{aligned} J_0 &= \begin{bmatrix} \cos \phi \\ e^{i\delta} \sin \phi \end{bmatrix} \\ J_P &= \begin{bmatrix} \cos \phi \\ 0 \end{bmatrix} \\ J_S &= \begin{bmatrix} 0 \\ e^{i\delta} \sin \phi \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4-4)$$



$$\Delta I = J_S^* J_S - J_P^* J_P = \cos^2 \phi - \sin^2 \phi \quad (4-5)$$

若探測光經過四分之一波板作用，則  $J_0$  需乘上一表示四分之一波板的瓊斯矩陣，而光偵測器所接收到的兩道正交光與光訊號強度差也有所改變：

$$J'_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{bmatrix} J_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \cos \phi + e^{i(\delta - \pi/2)} \sin \phi \\ e^{-i\pi/2} \cos \phi + e^{i\delta} \sin \phi \end{bmatrix}$$

$$J'_P = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \cos \phi + e^{i(\delta - \pi/2)} \sin \phi \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4-6)$$

$$J'_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ e^{-i\pi/2} \cos \phi + e^{i\delta} \sin \phi \end{bmatrix}$$

$$\Delta I' = J'_S{}^* J'_S - J'_P{}^* J'_P$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \left[ \cos^2 \phi + \sin^2 \phi + 2 \cos(\delta - \pi/2) \sin \phi \cos \phi \right] \right. \\ \left. - \left[ \cos^2 \phi + \sin^2 \phi + 2 \cos(\delta + \pi/2) \sin \phi \cos \phi \right] \right\} \quad (4-7)$$

$$= 2 \sin \phi \cos \phi \sin \delta$$

4-5、4-7 式分別表示探測光未經過四分之一波板與有經過四分之一波板的光強度變化，因為  $\phi$  與  $\delta$  極小，趨近於零，因此 4-5 與 4-7 式可近似為：

$$\Delta I \cong 1 - \phi^2 = 1 - \theta_K^2 \quad (4-8)$$

$$\Delta I' \cong 2\phi\delta = 2\varepsilon_K \quad (4-9)$$

可看出未經過四分之一波板的光強度變化為與柯爾旋轉角有關，而經過四分之一波板的光強度變化與柯爾橢圓率有關。

## $\Delta R$ 與柯爾效應轉換

由於時間解析磁光柯爾效應實驗量測到的數據是光的偏振旋轉角度  $\theta_K$  或是橢圓率  $\varepsilon_K$ ，而非光的反射率變化，所以必須要將鎖相放大器讀到的電壓訊號  $\Delta V$  值有效的轉換成  $\theta_K$  或  $\varepsilon_K$  值。轉換方法如圖 4-4，將時間解析磁光柯爾效應的接收端前方多加一個二分之一波板，目的是讓通過二分之一波板的偏振光產生旋轉。然後藉由控制二分之一波板的旋轉角度，讀取鎖相放大器相對應的變化。

首先先旋轉四分之一波板，使得多功電表讀到光偵測器接收到兩道光訊號相減值為零，接著再加入二分之一波板，將二分之一波板的快軸或慢軸方向平行探測光偏振方向，此時多功電表讀到光偵測器的訊號一樣為零，接著由精密旋轉台控制二分之一波板，二分之一波板每旋轉一度，通過的探測光就旋轉兩度，藉由探測光的旋轉與鎖相放大器的訊號變化，可推得兩者間的關係是每 1 度(degree)變化  $35 \mu V$ ，如圖 4-5。

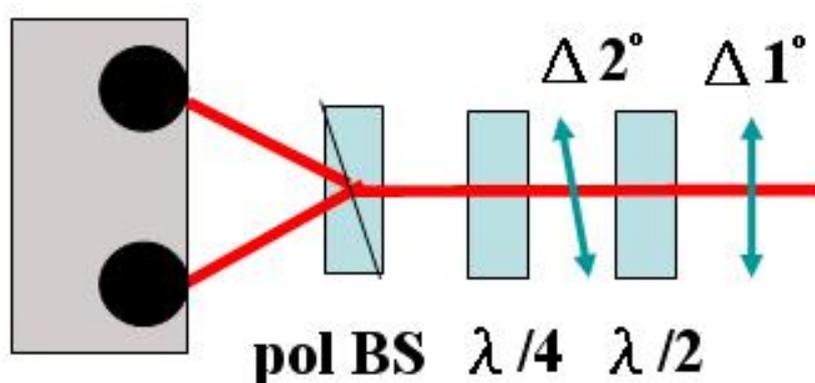


圖 4-4 量測  $\Delta R$  與柯爾效應關係的系統圖

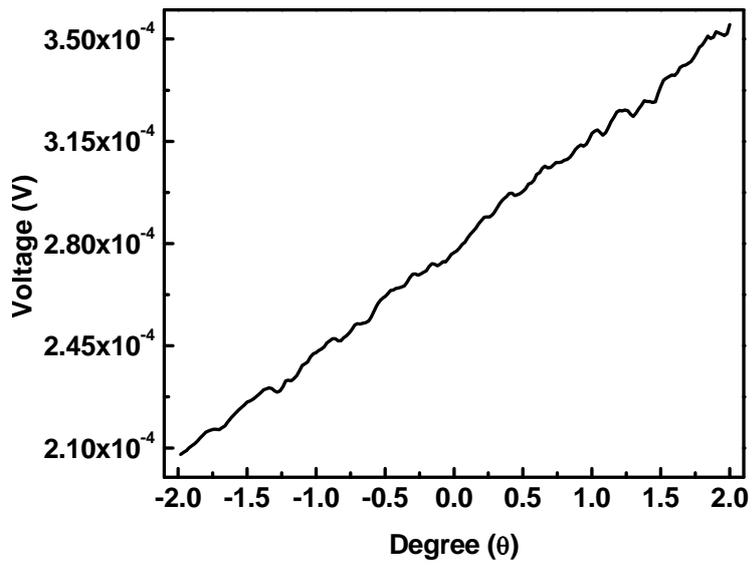


圖 4-5 鎖相放大器電壓訊號( $\Delta V$ )與柯爾效應( $\theta_K$ )的對應關係



#### 4-4 低溫與外加磁場系統

為了量測樣品在不同溫度、不同磁場下的行為，因而建立了一套低溫、可變磁場的系統。本低溫系統使用的降溫方式是抽取液氮的開放式(open cycle)降溫系統，並利用機械幫浦、渦輪幫浦將低溫系統的真空度抽至  $10^{-6}$  到  $10^{-7}$  torr 左右，且可保持穩定的溫度控制。

而外加磁場的方向是平行樣品表面，並與入射面平行的縱向磁光柯爾效應，如圖 4-6。改變外加磁場大小的方式是將片狀的永久磁鐵串連疊加，並以無磁性的固定罩將磁鐵固定在低溫真空腔體兩旁的光窗外，本系統可外加最強的磁場強度約 850 Oe。

真空腔體是安置在一個 X、Y、Z 三維平移台上，在尋找樣品的平整表面或是尋找空間重合時，可微調平移台至適當的位置進行實驗量測。



圖 4-6 變溫變磁場真空腔體

## 4-5 實驗步驟與基本參數

系統架設完畢後，就可開始進行樣品的超快雷射光譜量測，詳細實驗步驟如下：

### 樣品安置

使用雙面膠、碳膠或銀膠將樣品固定在低溫系統腔內的樣品銅座，黏貼樣品時需注意樣品是否完全牢固且貼平樣品座，以避免量測時樣品出現些微位移，使得反射光改變行進方向造成訊號錯誤。又或者是導熱不均勻使得樣品溫度與銅座溫度產生很大誤差。拆卸樣品時，將雙面膠與樣品一同撕下，並用棉花棒沾丙酮或是酒精擦拭樣品將雙面膠除去，切勿用超音波振盪器清理，以免破壞樣品結構。



### 雷射熱機

雷射開機後，經過鎖模以及自動搜尋 PZT 最佳位置尋找最大出光功率，約需要半個小時到一個小時後雷射才達穩定，透過記錄雷射出光功率、PZT 位置以及使用光譜儀(spectrum meter)確認輸出波長之頻譜，確認雷射以達穩定後，才可開始進行量測，以避免因雷射不穩定所產生的雜訊與誤差。

### 對光

將樣品置入真空腔體後，先將抽真空幫浦裝置好並抽真空至  $10^{-6}$  torr，再將液氮傳輸管插入腔內，如此可避免腔體內的水氣因液氮降溫冷凝成

水，使樣品受潮損害。將低溫系統安置好後，將探測光訊號導入光偵測器並避免激發光進入偵測器中，影響量測結果。在一般的激發-探測實驗中，激發光與探測光偏振方向互相垂直，所以可以在偵測器前面加上一個與探測光偏振方向平行、與激發光偏振方向垂直的偏振片過濾激發光，只讓探測光訊號進入光偵測器，有效的避免激發光造成的雜訊。但是由於磁光柯爾效應量測的是探測光偏振方向的旋轉，所以在進行磁光柯爾效應量測時，不可使用偏振片來過濾激發光。

### 室溫量測

對好光路後可開始進行量測，首先先旋轉激發光路徑上的四分之一波板，選擇所要的偏振態，再透過二分之一波板和偏振片調整激發光與探測光的光功率，並由光功率計(power meter)量測兩道光各別的功率，在實驗進行中需注意功率不可變動。若是進行旋光激發-探測實驗，可直接將反射光直接導入光偵測器，由 LABVIEW 自動控制程式讀取多功電表、鎖相放大器，可以得到反射率(R)、反射率變化( $\Delta R$ )、相位(phase)以及反射率變化除以反射率( $\Delta R/R$ )四種值。若是進行時間解析磁光柯爾效應實驗，需旋轉接收端的四分之一波板，讓通過偏振分光鏡的兩道光功率一樣，再導入光偵測器做相減動作，注意在做相減動作時，激發光是沒有入射到樣品的，接著一樣由 LABVIEW 自動控制程式讀取多功電表、鎖相放大器的值，再由角度變化與鎖相放大器讀值間的對應關係，將  $\Delta V$  轉為  $\Delta\theta$  即完成量測(如

4-3 節所述之方法)。

### 變溫、變磁量測

透過控制液氮流量和溫控器的加熱器(heater)來達成穩定的溫度，在降溫或升溫的過程中腔內的樣品座會因為熱漲冷縮的緣故往上或往下微動，為了讓激發光與探測光在實驗進行中打到的樣品表面保持在同一點，會技巧性的在 CCD 螢幕影像上將樣品位置做記號，如此在樣品因為樣品座熱漲冷縮上下位移時造成光點位置的改變，就可以藉由觀察記號，手動微調三維平移台調整回原本位置。而磁場的變化則是靠著不同磁場強度的永久磁鐵串聯來決定外加磁場強度的大小。

### 實驗基本參數

本實驗樣品 h-HMO(001)因為沒有平面軸向性，所以激發光與探測光分別使用平行入射面與垂直入射面的線偏振光，避免在量測時產生干涉訊號。聲光調制器的調變頻率為 1 MHz，激發光與探測光的功率比例為 45 mW : 2.5 mW(未輸入調制訊號前的比例)，雷射中心波長利用光譜儀(spectrum meter)量測為 745 nm(圖 4-7)，脈衝寬度則使用自相關儀(autocorrelator)量測得到約 100 fs(圖 4-8)，激發光與探測光的光點大小使用刀口法量測得到約為 140  $\mu\text{m}$  與 150  $\mu\text{m}$ (圖 4-9)。

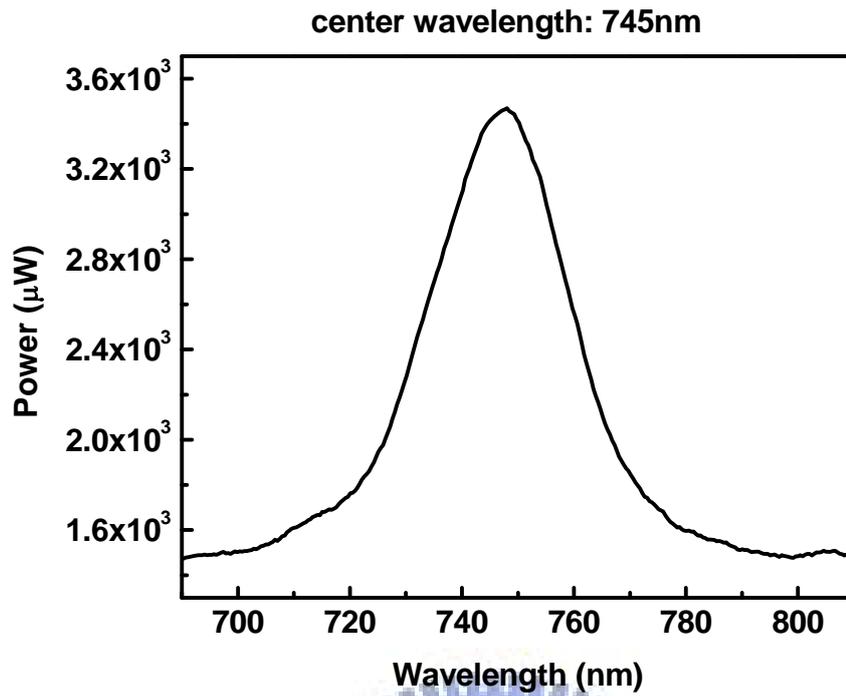


圖 4-7 雷射中心波長

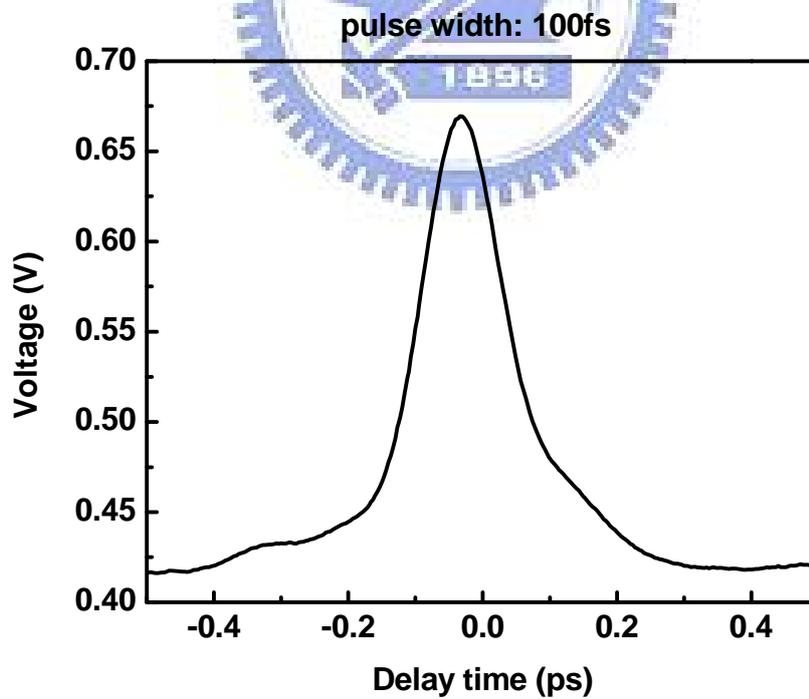


圖 4-8 雷射到達樣品時的脈衝寬度

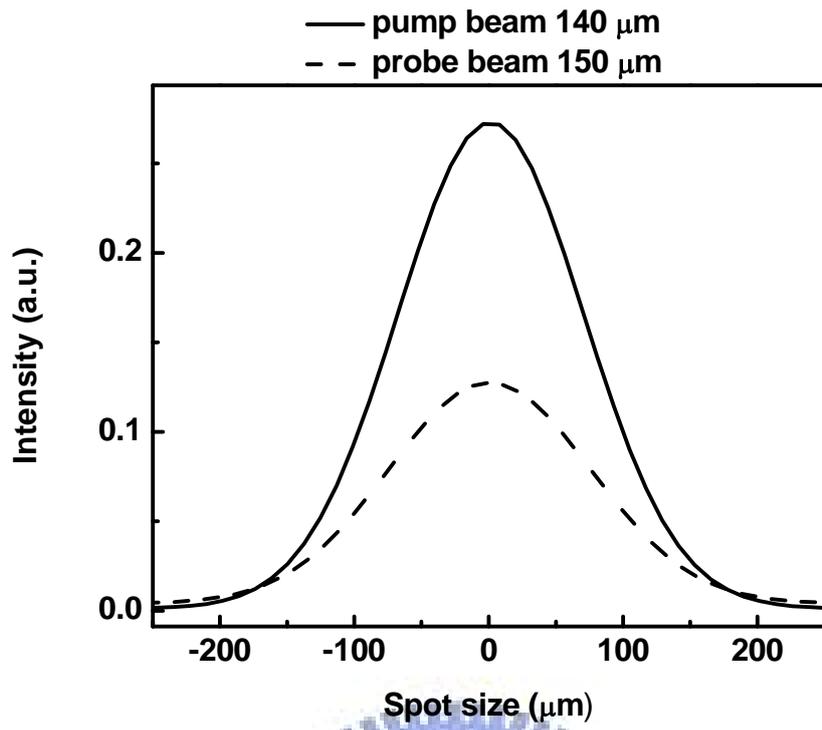


圖 4-9 激發光與探測光的光點大小



## 第五章 實驗結果與討論

本章將列出利用旋光激發-線偏振光探測與時間解析磁光柯爾效應分別量測六方晶系欽錳氧在不同溫度、不同磁場作用下，瞬時反射率變化與瞬時柯爾效應變化的實驗結果，並分節討論。

在此先定義由  $\Delta R/R$  訊號可觀察出的物理意義，如圖 5-1，正的  $\Delta R/R$  表示電子從  $e_{2g}$  躍遷到  $a_{1g}$  這段 d-d 激發(d-d excitation)的過程；負的  $\Delta R/R$  表示磁矩方向從有序(order)變成無序(disorder)這段過程，磁矩失序時間(disorder time)就是磁矩從有序變成無序所經過的時間，而恢復時間(reorder time)就是磁矩從無序恢復到有序所需的時間[33]。

再來定義從柯爾效應訊號觀察到的物理意義，柯爾信號(Kerr signal,  $\epsilon_K$ )即線性偏振光在激發光激發後產生的變化。也就是激發光使樣品產生光致雙折射效應，造成探測光的偏振發生改變。而光致雙折射效應的起源為材料中磁的狀態，因此從柯爾信號隨時間的變化，即可得知磁矩的動力學過程，如圖 5-2。

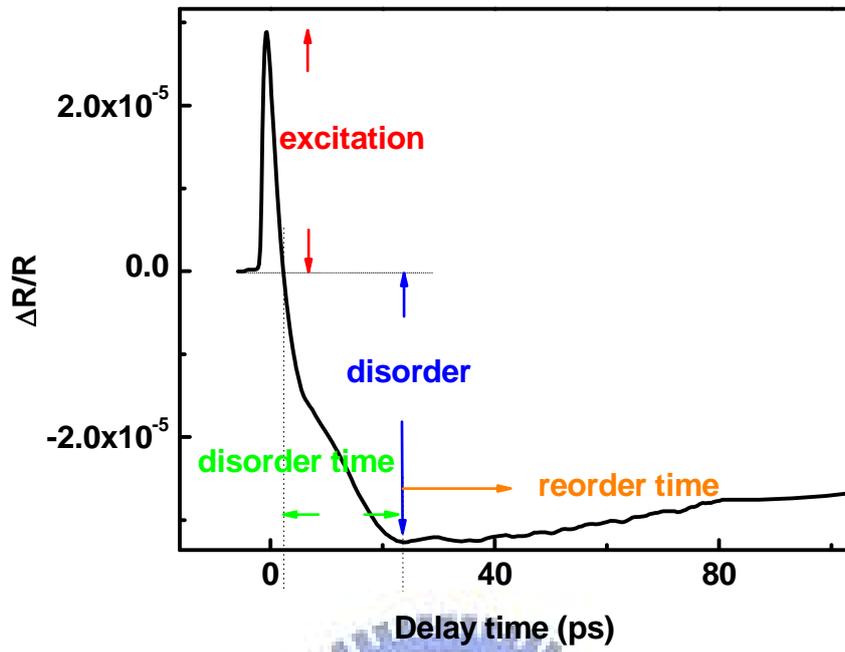


圖 5-1  $\Delta R/R$  訊號的物理意義

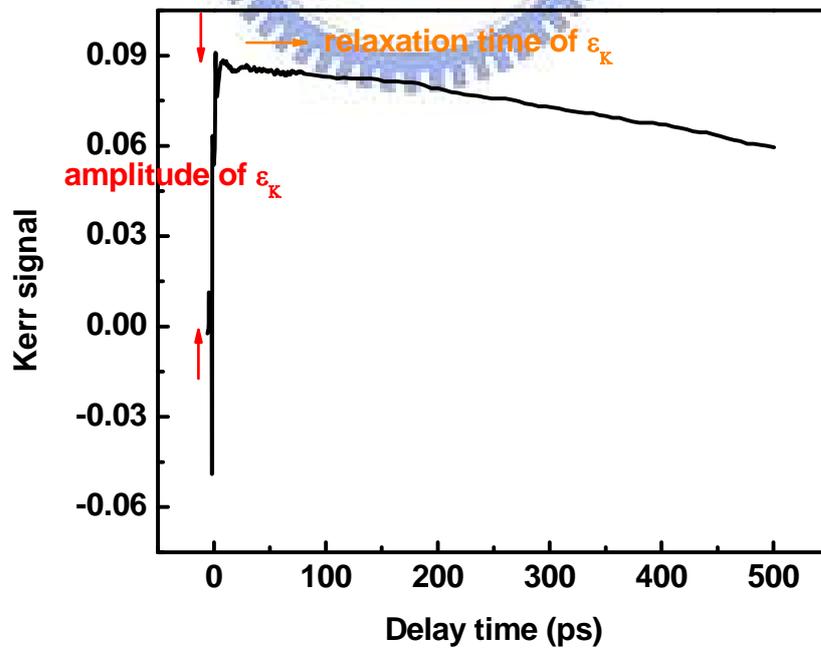


圖 5-2 柯爾信號( $\epsilon_K$ )的物理意義

## 5-1 磁場下線偏振光激發-線偏振光探測實驗

在旋光激發-探測實驗當中，分別有平行入射面的線偏振、左旋偏振與右旋偏振三種不同的激發光，而探測光只有一種，垂直入射面的線偏振光。在本節中激發光只有用線偏振，並沒用圓偏振，目的是先觀察在熟悉的線偏振激發-線偏振探測實驗中反射率的變化情況，然後再挑選幾個比較特別的溫度做旋光激發-探測的比較。圖 5-3 到圖 5-5 是  $\Delta R/R$  的原始訊號以及歸一化訊號，圖 5-6 為正  $\Delta R/R$  和負  $\Delta R/R$  跟溫度、磁場間的關係圖，圖 5-7 為磁矩失序時間和回復時間與溫度、磁場間的關係圖。



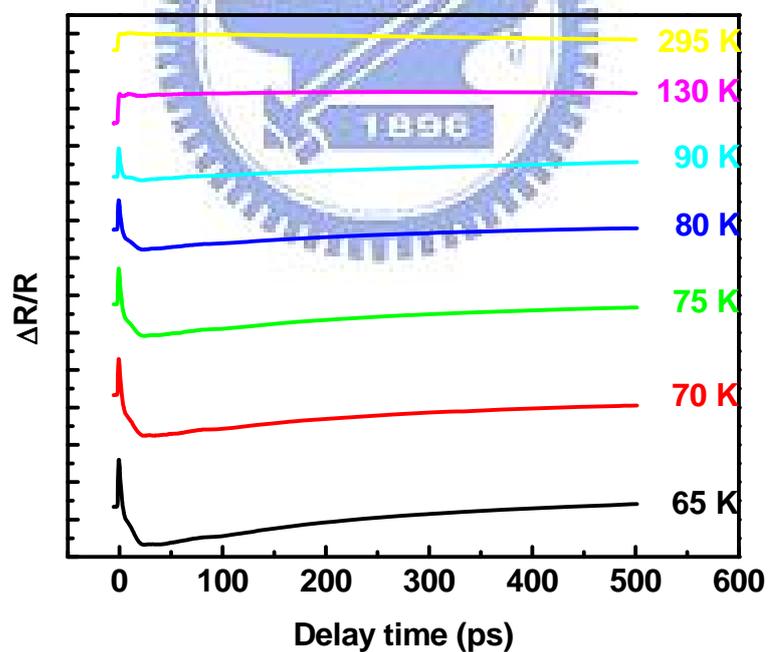
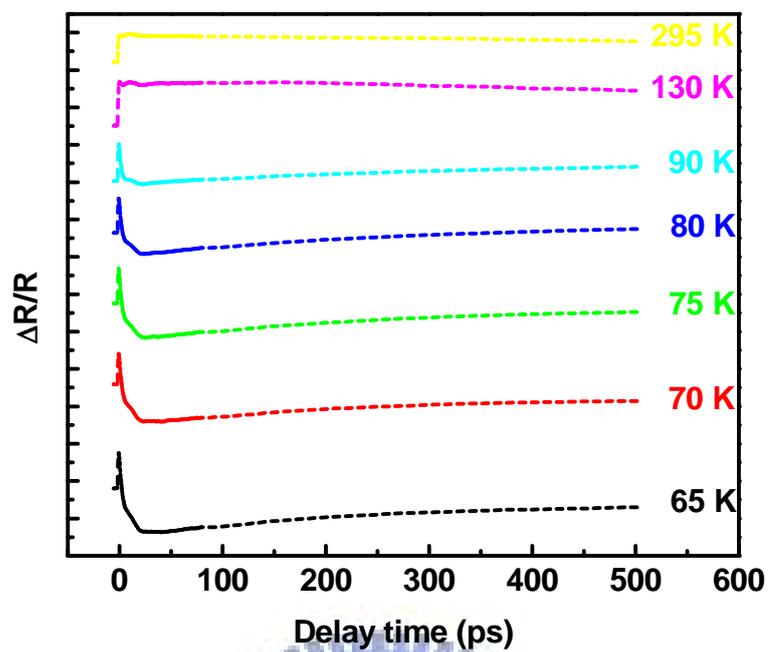


圖 5-3 不同延遲時間的  $\Delta R/R$  訊號

實線、虛線表示外加磁場 0、850 Oe

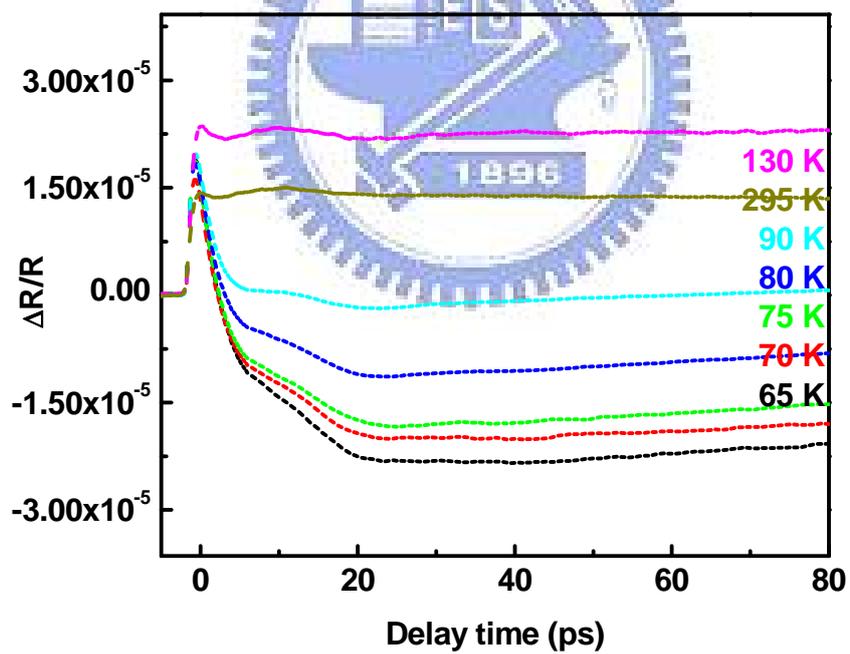
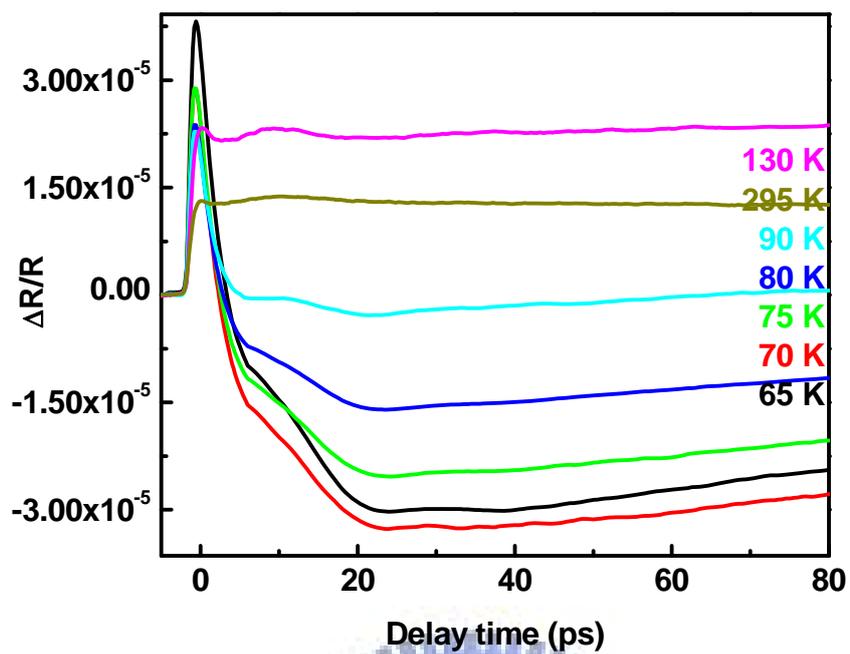


圖 5-4 短時間尺度下不同延遲時間的  $\Delta R/R$  訊號

實線、虛線表示外加磁場 0、850 Oe

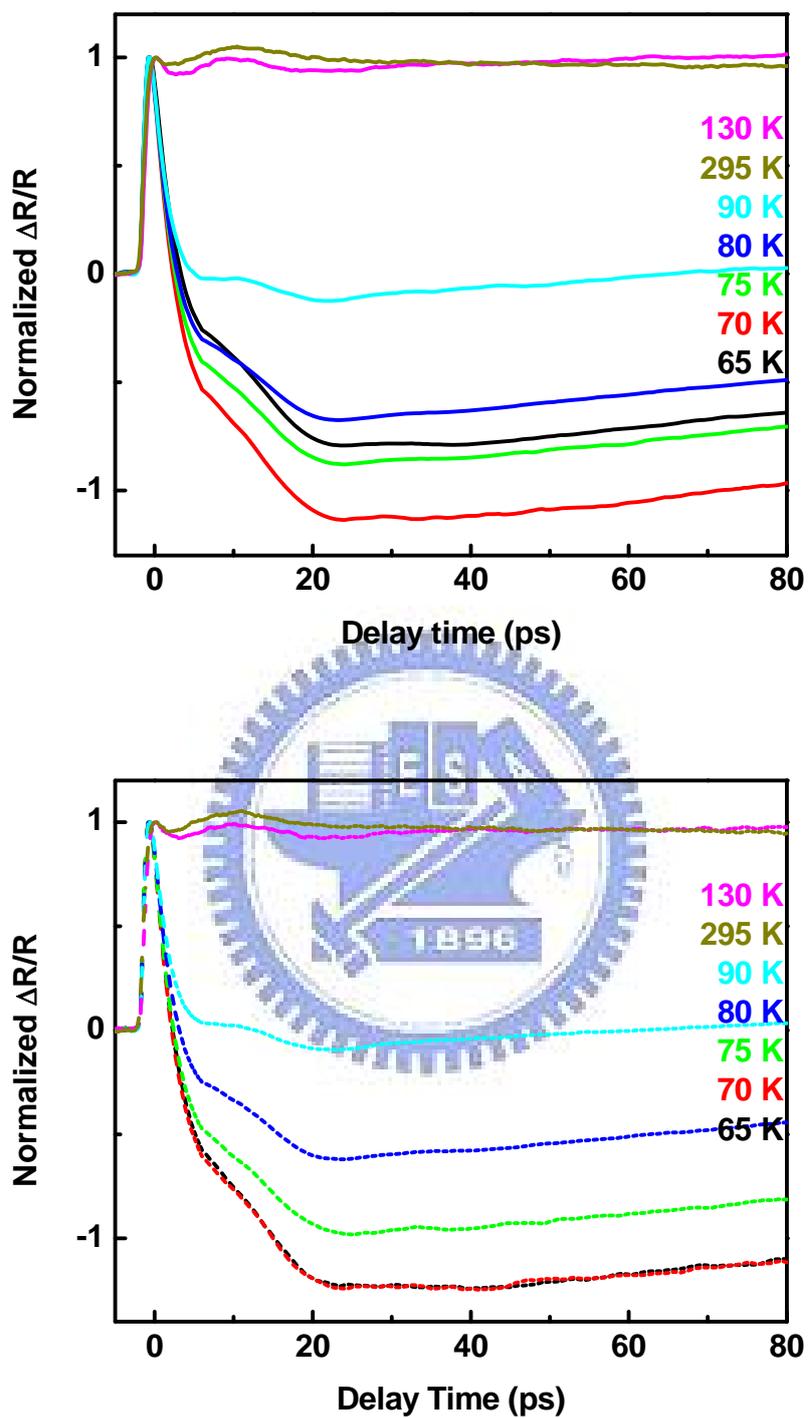


圖 5-5 短時間尺度下不同延遲時間的歸一化  $\Delta R/R$  訊號

實線、虛線表示外加磁場 0、850 Oe

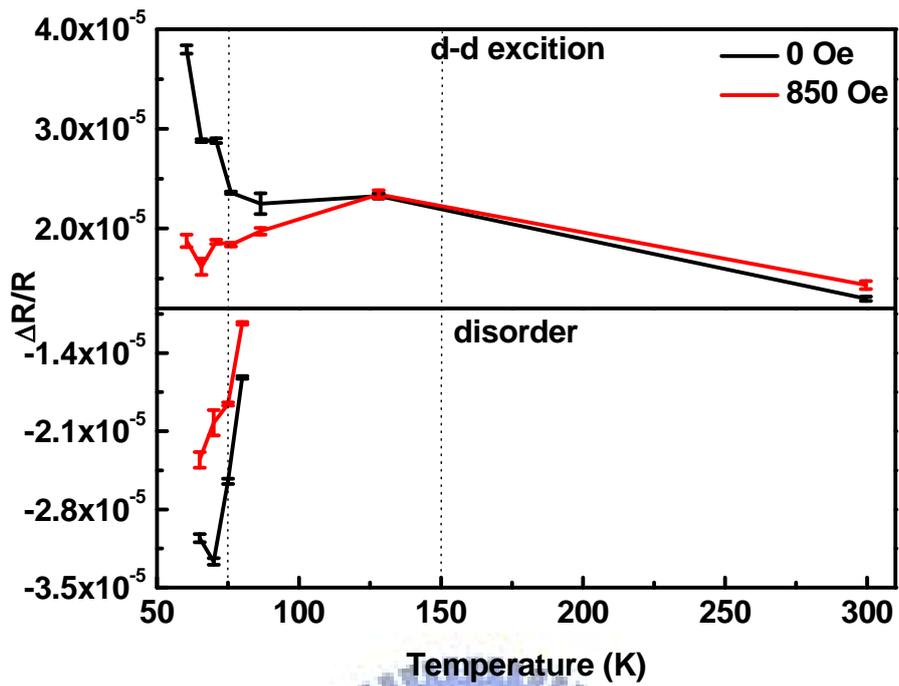


圖 5-6 線偏振激發光造成的正、負  $\Delta R/R$  與變溫、變磁的關係圖

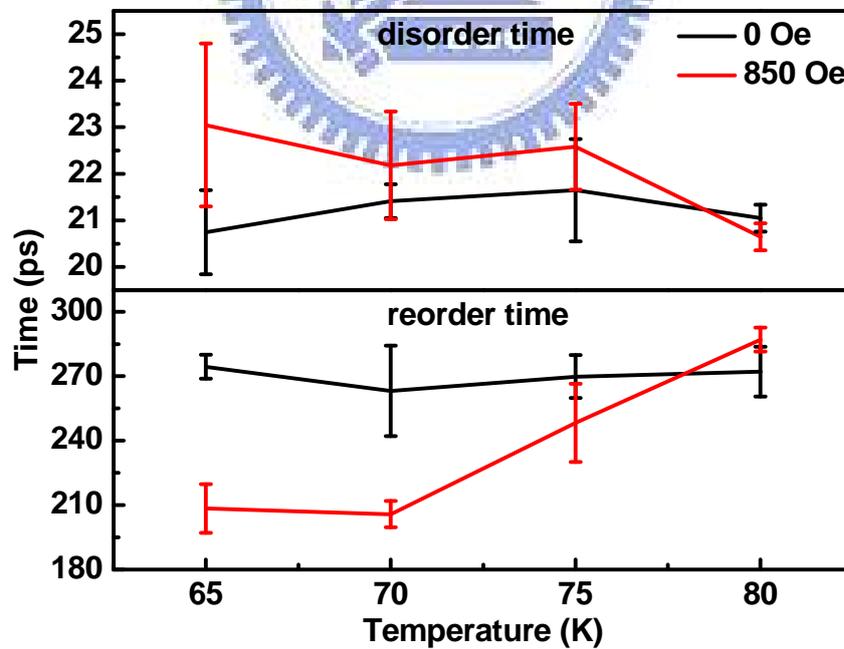


圖 5-7 線偏振激發光造成磁矩的失序時間、回復時間與變溫、變磁的關係

圖

由圖 5-3 到圖 5-5 的  $\Delta R/R$  訊號和圖 5-6、圖 5-7 的數據整理，將分成四部分來探討：正  $\Delta R/R$  (d-d 激發)、負  $\Delta R/R$  (失序程度)、磁矩失序時間以及回復時間。

### 正 $\Delta R/R$ (d-d 激發)

圖 5-6 可看出在無外加磁場時， $\Delta R/R$  訊號隨著溫度降低而升高，表示溫度越低，從  $e_{2g}$  躍遷到  $a_{1g}$  的電子數越多。因為  $e_{2g}$  能帶的藍位移(blue shift)現象[29]，使得 1.66 eV 能量的探測位置漸漸由能態密度(density of state)較小的位置移往最大的區域，所以電子的躍遷機率變大，造成正  $\Delta R/R$  的強度隨溫度下降而增加。但在有外加磁場的環境下，從 90 K 之後正  $\Delta R/R$  訊號並沒有隨著溫度降低而升高，這顯示外加磁場似乎抑制了  $e_{2g}$  能帶的藍位移(blue shift)現象。此外，在 130 K 以上，正  $\Delta R/R$  訊號完全與外加磁場的大小無關，而一般認為此材料中的短程有序(short range ordering)即發生在 130 K 附近[30]，這似乎暗示了外加磁場確實對材料的磁性質產生影響，而且即便在短程有序磁矩剛形成的溫度，也能在正  $\Delta R/R$  訊號上觀察到有外加磁場及沒外加磁場的差異。

### 負 $\Delta R/R$ (失序程度)

一般認為負  $\Delta R/R$  的大小對應磁矩失序的程度[33]，脈衝雷射提供材料一熱擾動使原本排列有序的磁矩產生失序的現象。由圖 5-6 可看出失序程度隨著溫度降低而變大，因為在較高溫時鈦錳氧的磁矩呈現短程有序，與

低溫時( $T_N$ 附近)磁矩的長程有序(long range ordering)相較之下，其所能產生的失序變化程度是較小的，因此負  $\Delta R/R$  的強度較低。當外加磁場時，樣品中的磁矩受磁場牽制，同樣能量的激發光(即熱擾動)所能造成的失序程度都變小，因此不管在低溫或高溫，負  $\Delta R/R$  的強度都較未加磁場時來的小。

### 失序時間及回復時間

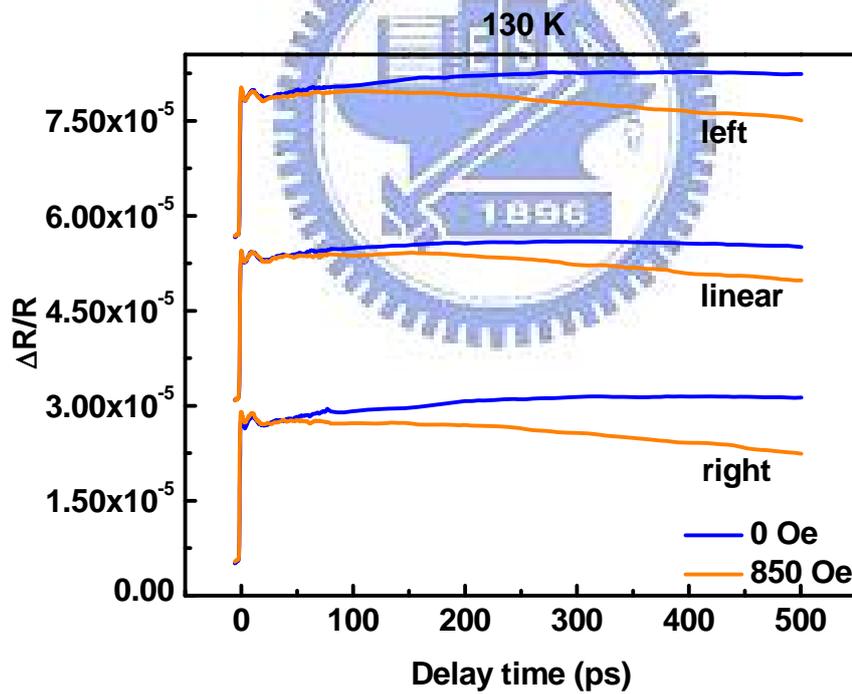
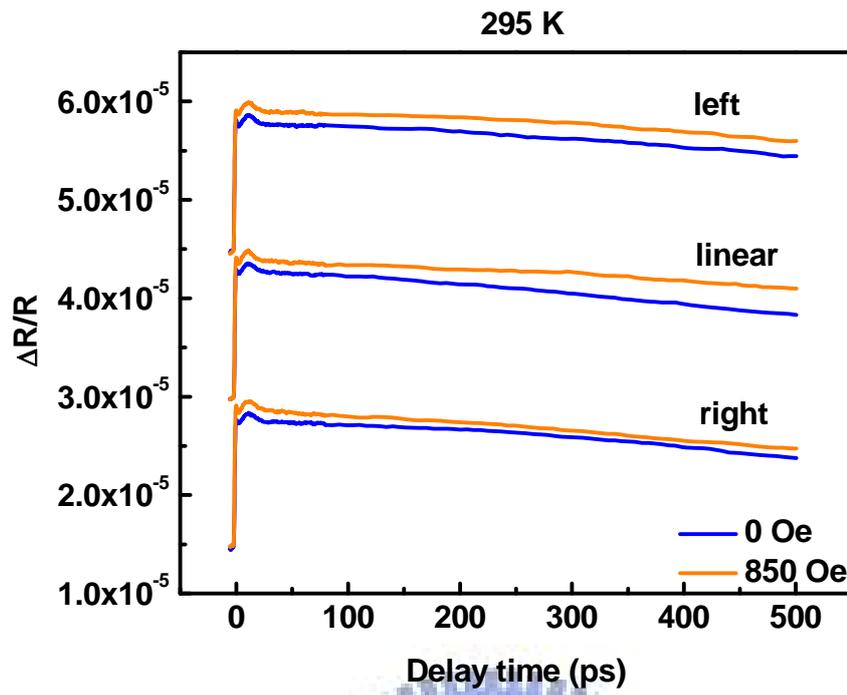
圖 5-7，無論有無外加磁場，磁矩的失序時間在溫度靠近  $T_N$  時，會變得較長，這是因為磁矩的長程有序的出現，也就是磁矩間的作用力較大，使得激發光所提供的熱擾動需要較長的時間才能使磁矩完成失序。然而，磁矩的長程有序意味著磁矩之間有較強的作用力，因此回復時間會隨著溫度降低而變短，如圖 5-7 所示。若比較有外加磁場與沒外加磁場的差異，在外加 850 Oe 的磁場時，磁矩的失序時間在溫度  $T_N$  附近有稍微增加的現象，這表示著外加磁場等效上使樣品內磁矩間的作用力變大，因此磁矩失序的時間會變長。也因為等效上磁矩間的作用力變大使得磁矩的回復時間變短。

以上結果充分顯示，超快光譜不但可解析樣品中磁的性質，更可提供磁矩動力學的訊息。

## 5-2 磁場下旋光激發-線偏振光探測實驗

根據 5-1 節的實驗結果，在此選擇室溫 295K、已發生短程有序(short range ordering)現象的 130K、反鐵磁相轉變溫度附近的 75K 與 65K 四個溫度，做旋光激發-線偏振探測實驗。在這裡使用的激發光有三種，分別是左旋偏振、平行入射面的線偏振與右旋偏振，探測光為垂直入射面的線偏振光。外加磁場分別為 0、850 Oe。圖 5-8 顯示在相同偏振態激發光條件下，比較不同外加磁場大小的影響。圖 5-9 顯示在相同外加磁場的條件下，比較不同偏振態激發光的影響。圖 5-10 為使用旋光激發光的載子激發和磁矩的失序程度跟溫度、磁場間的關係圖，圖 5-11 為使用旋光激發光的磁矩的失序時間和回復時間與溫度、磁場間的關係圖。





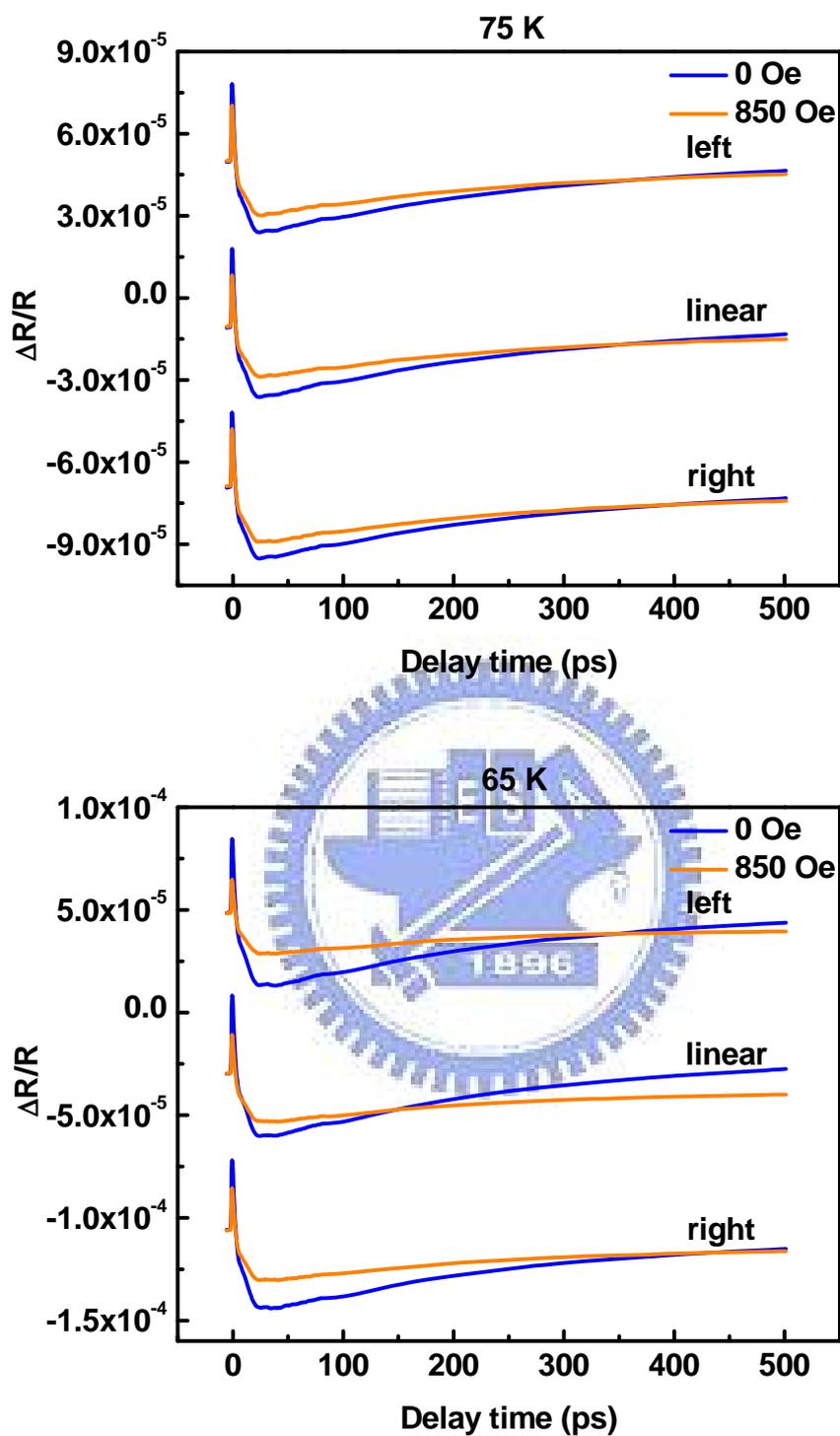
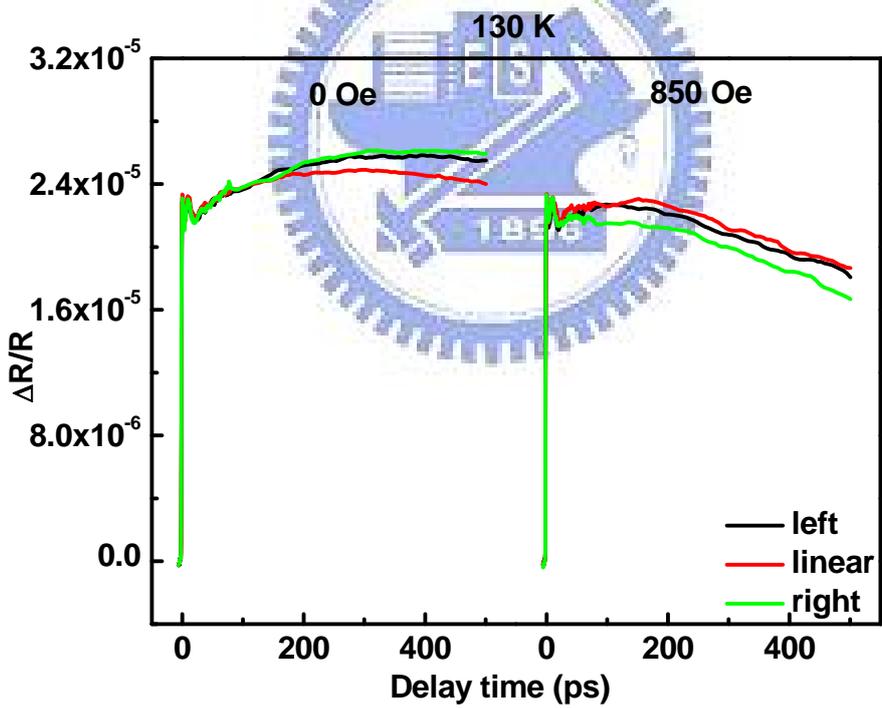
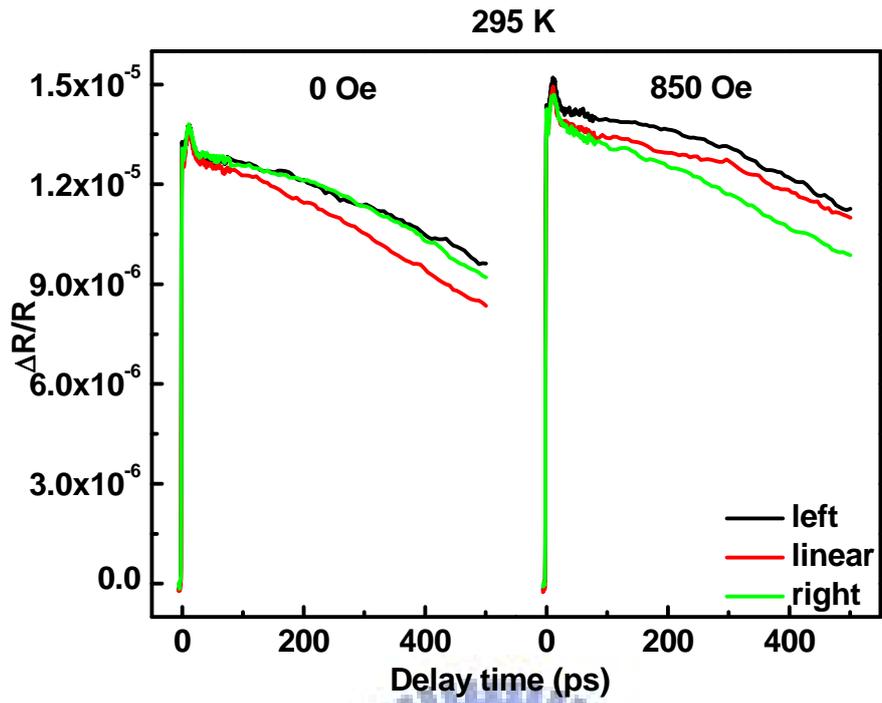


圖 5-8 不同外加磁場大小對  $\Delta R/R$  的影響

藍、橘線表示 0、850 Oe

由上而下激發光依序是左旋、線、右旋偏振



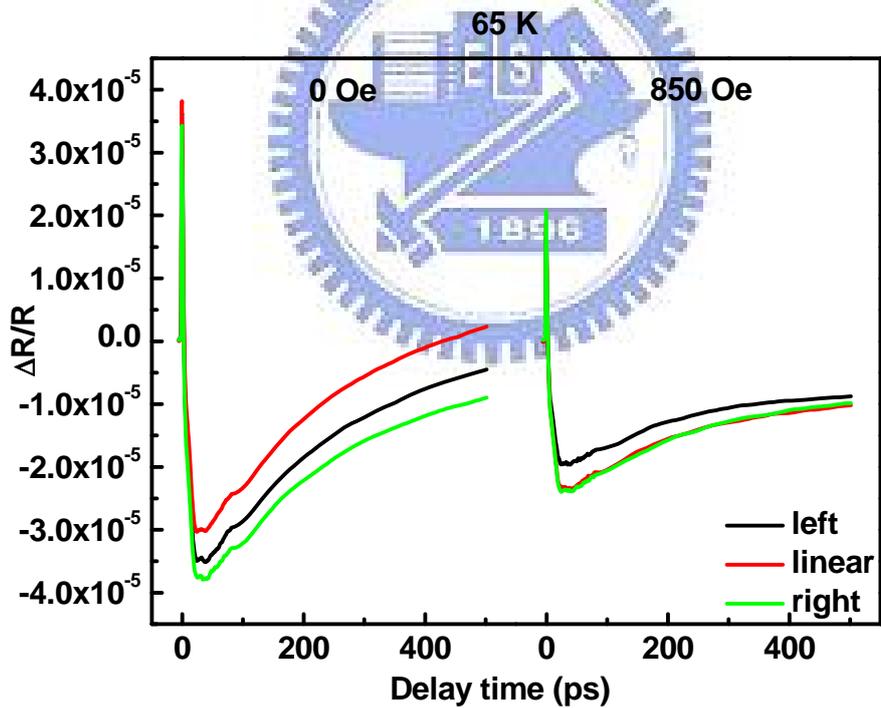
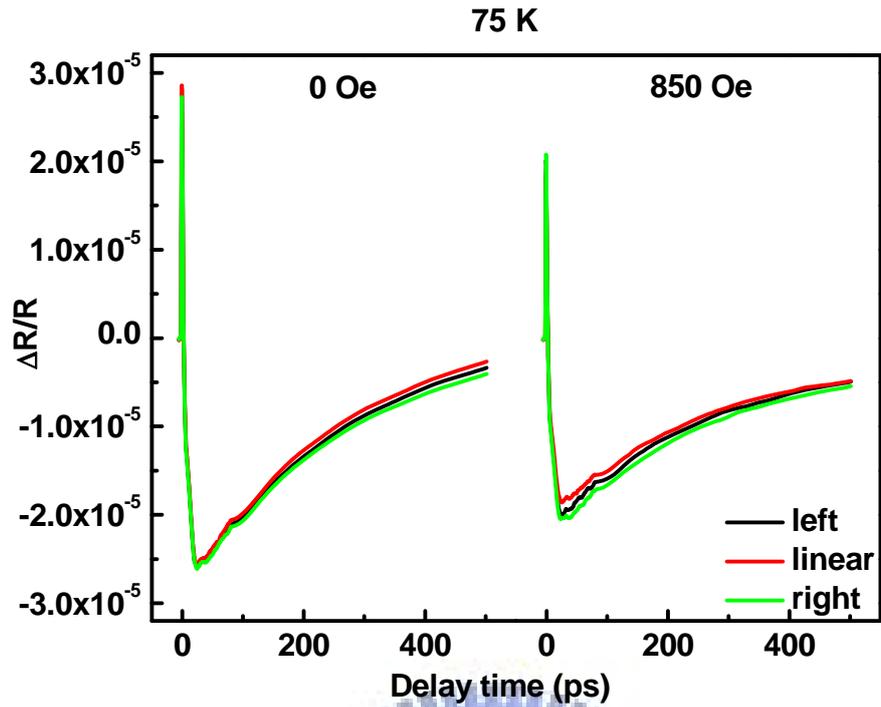


圖 5-9 不同偏振態激發光對  $\Delta R/R$  的影響

黑、紅、綠線表示左旋、線、右旋偏振激發光

由左而右磁場大小依序是 0、850 Oe

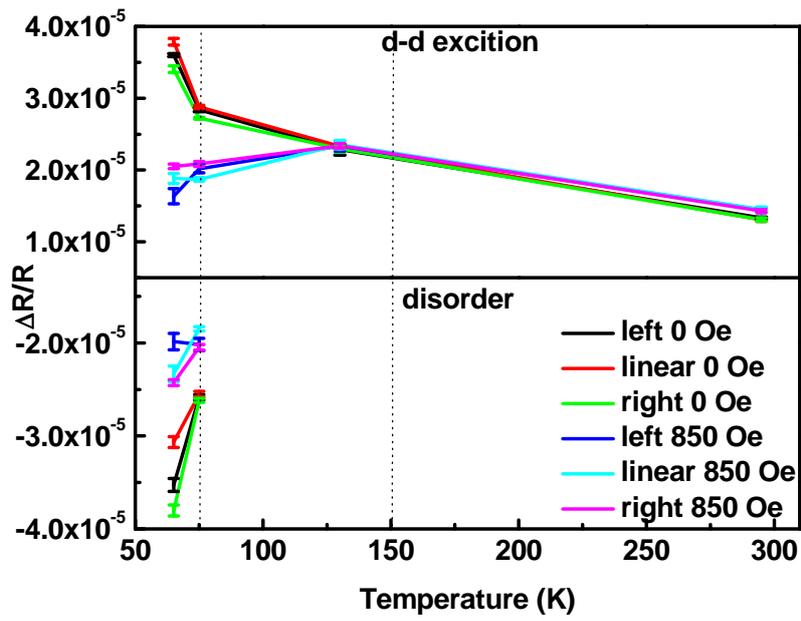


圖 5-10 旋光激發光造成的載子激發、磁矩的失序程度與變溫、變磁的關係

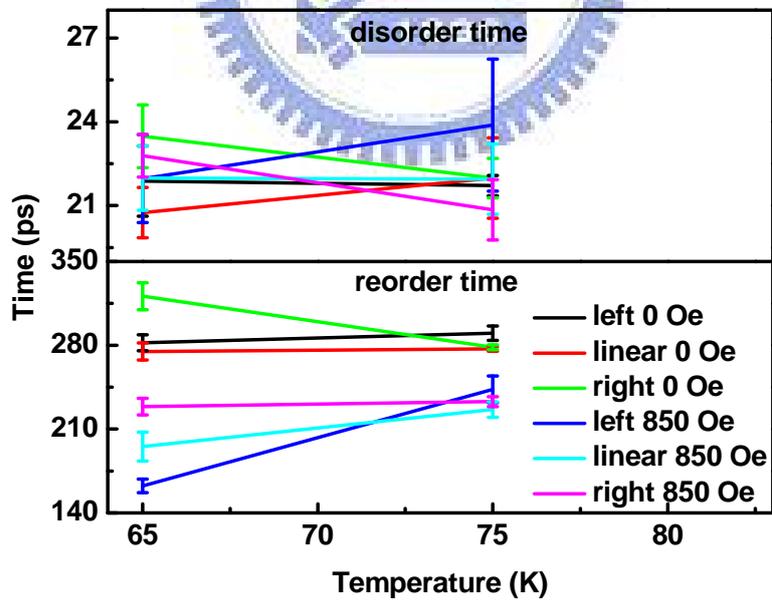


圖 5-11 旋光激發光造成的磁矩失序時間、回復時間與變溫、變磁的關係

係圖

由圖 5-10 看出和 5-1 節的結果相同，在無外加磁場時， $\Delta R/R$  訊號隨著溫度降低而升高，而且不管是線偏振、左旋或右旋激發光的  $\Delta R/R$  隨溫度變化行為都一致。這說明探測光反射強度與激發光的偏振態無關。若加上一外加磁場，其結果也與 5-1 節的結果相同，在低溫區  $\Delta R/R$  訊號有被抑制的現象。而且  $\Delta R/R$  隨溫度變化行為也都不受激發光的偏振態影響。

此外，負  $\Delta R/R$  所對應的磁矩失序程度也與 5-1 節的結果相同，隨溫度下降有增加的趨勢。同樣，在外加磁場下，負  $\Delta R/R$  的信號都變小。然而，不管在有沒有外加磁場的情形下，磁矩失序程度(負  $\Delta R/R$  的大小)隨溫度的變化與激發光的偏振態無關。除此之外，樣品中磁矩的失序時間與回復時間也與 5-1 節的結果一致，同時也與激發光的偏振態無關。

綜合以上結果，我們可清楚得知探測光的反射率大小是不受激發光的偏振態影響。

### 5-3 磁場下線偏振光激發-線偏振光探測時間解析磁光效應實驗

前兩節主要在探討探測光之反射光強度隨時間的變化行為，此節則研究探測光的線偏振，在受激發光之擾動後是否有偏轉的現象？因此利用 4-3 節的時間解析磁光效應實驗來量測樣品在受激發光擾動後探測光的線偏振偏轉情況。

圖 5-12 為無外加磁場與有外加磁場下不同溫度之柯爾信號(Kerr signal)隨時間之變化。以圖 5-12 左圖的 295 K 為例，在受激發光擾動後，探測光的橢圓率大約改變 0.04 左右，接著緩慢的回復至初始狀態。根據 Kimel 等人在 2001 年的研究[31]，六方晶系稀土錳氧化物具有光誘發之雙折射(birefringence)效應的現象。因此，在激發光入射樣品後，將使樣品平面上兩正交折射率( $n_x, n_y$ )發生變化( $\Delta n = n_x - n_y$ )，所以探測光的線偏振在此兩正交方向之分量將出現大小之變化及相位延遲，進而造成探測光偏振之變化，即所謂之柯爾信號。隨著溫度的降低，柯爾信號 ( $\epsilon_K$ )有變大的趨勢，然而在樣品出現短程有序時， $\epsilon_K$  迅速減小；甚至在靠近  $T_N$  時， $\epsilon_K$  轉變成負號；最後在  $T_N$  時，也就是在 AFM 的相中  $\epsilon_K$  幾乎消失了。另外， $\epsilon_K$  的回復時間則無顯著的變化，約略維持在 20~30 ns 附近。一般認為，此為聲子熱平衡及晶格冷卻所需之時間[31]。

接著，我們比較外加磁場後之結果。圖 5-12 右圖顯示，不同溫度下  $\epsilon_K$

隨時間的變化行為都非常一致，除此之外， $\epsilon_K$  的大小隨溫度並沒有顯著的改變，此與未加磁場之結果相當不同。推測其成因為外加磁場使樣品內之磁矩趨向與磁場一致的方向排列，也就是垂直 c 軸的方向，因此激發光造成之雙折射效應不受溫度影響，也就是磁場效應使得光誘發之雙折射不隨樣品內部之磁結構相變而改變。



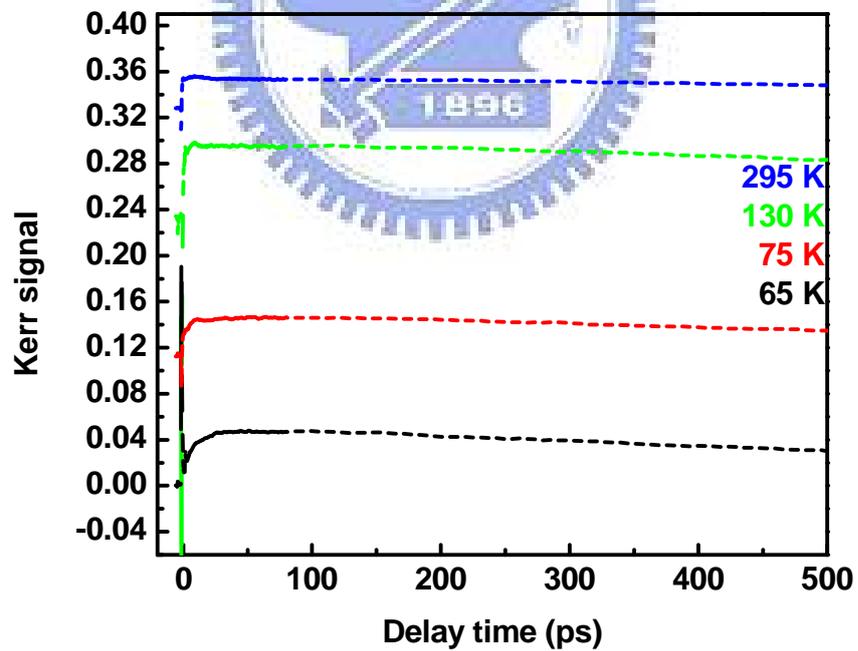
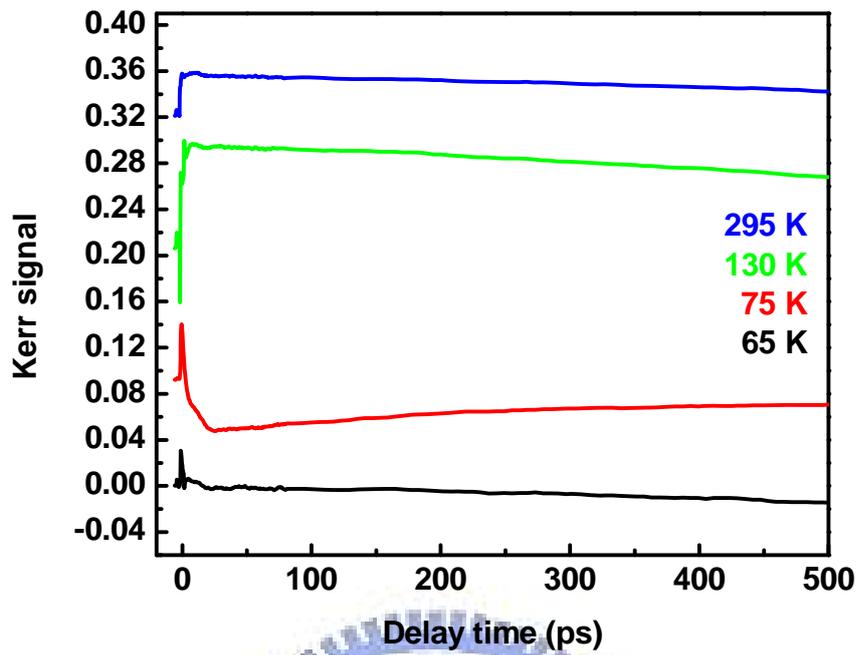


圖 5-12 柯爾信號(Kerr signal,  $\epsilon_K$ )隨延遲時間的變化

實線、虛線表示外加磁場 0、850 Oe

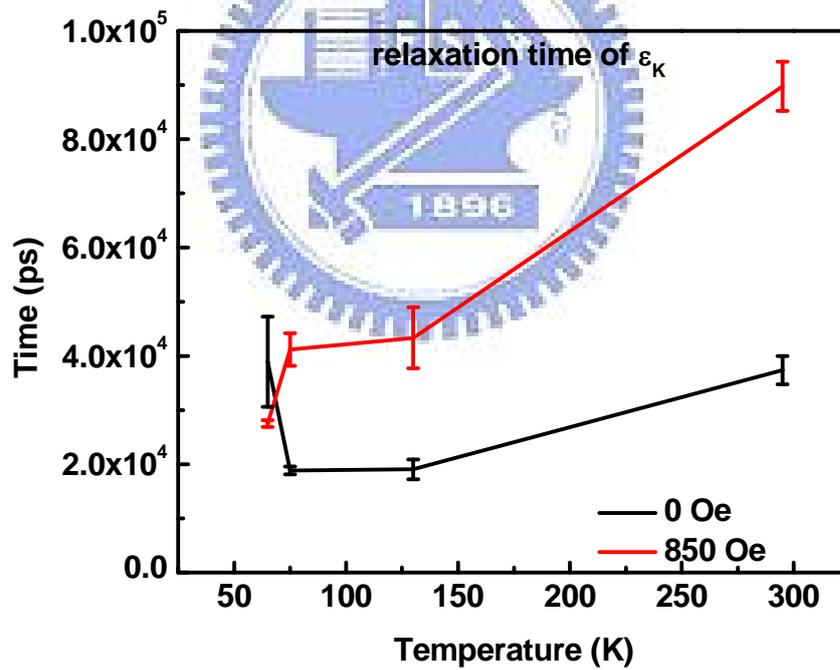
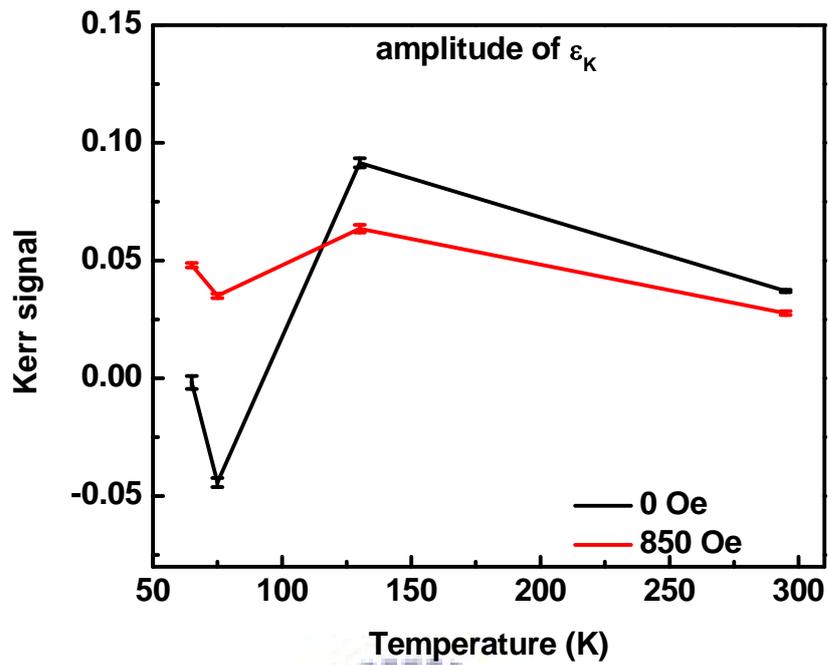


圖 5-13 柯爾信號( $\epsilon_K$ )之振幅、回復時間在不同磁場下隨溫度之變化

## 5-4 磁場下旋光激發-線偏振光探測時間解析磁光柯爾效應實驗

本節開始討論旋光激發、線偏振光探測的時間解析磁光柯爾效應，圖 5-14 顯示在相同偏振態的激發光條件下，比較不同外加磁場大小對柯爾信號的影響。圖 5-15 顯示在相同外加磁場的條件下，比較各種偏振態激發光對柯爾信號的影響，並且將左旋光與右旋光的柯爾信號相加並除以 2 做平均後的結果放在一起比較(圖 5-15 中之藍線)。我們發現左旋與右旋激發光所造成的柯爾信號隨時間變化的趨勢是相反的，例如：在 295 K，在左旋光激發後，柯爾信號隨著時間漸漸上升；右旋光激發後，柯爾信號隨著時間漸漸下降；而線偏振光激發後，柯爾信號隨著時間的變化介於左旋與右旋激發光之間。此有趣之結果不只在室溫被觀察到，其他溫度，甚至加磁場的情下也是如此，如圖 5-15。

根據反法拉第效應(inverse Faraday effect)，樣品在高功率雷射照射下將產生一穩態之磁化 (static magnetization)  $M(0)$  [32]:

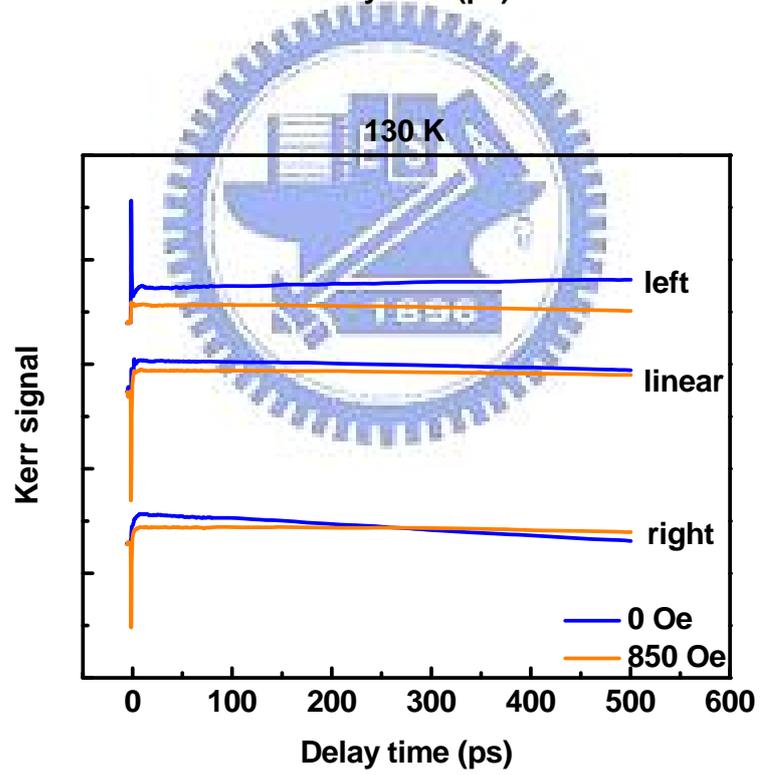
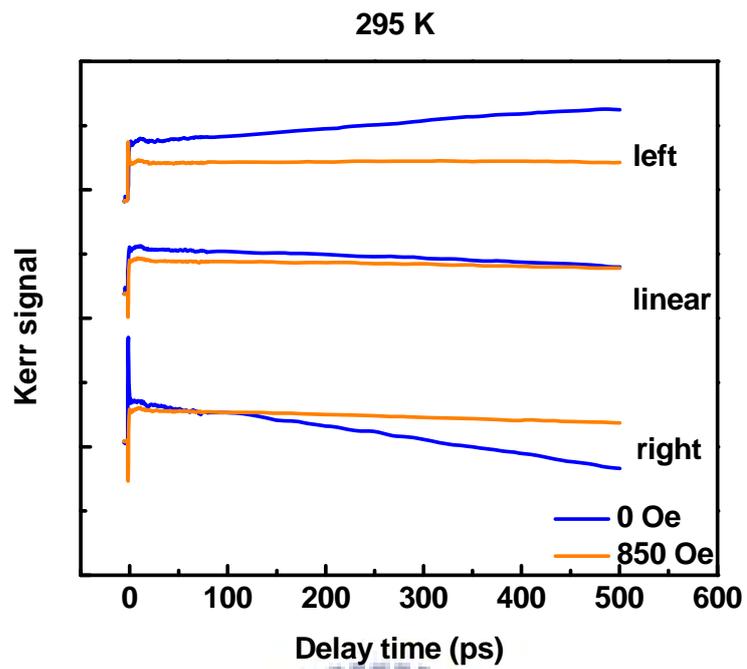
$$M(0) = \frac{\chi}{16\pi} [E(\omega) \times E^*(\omega)] \quad (5-1)$$

(5-1) 式中之  $E(\omega)$  和  $E^*(\omega)$  分別為入射雷射之電場及其 complex conjugate。由(5-1)式得知，若入射光為右旋偏振則其產生之等效磁場方向與其入射方向相反；左旋光則相反，如圖 5-17 所示。因此左旋光及右旋光對樣品而言，等效上是外加一相反方向之磁場，使得探測光之線偏振往不同

方向旋轉。所以，左旋與右旋激發光所造成的柯爾信號隨時間變化的趨勢是相反的。而線偏振激發光之線偏振，可視為一個左旋光與一個右旋光之組合，因此其柯爾信號隨時間變化結果即為左旋光與右旋光結果之疊加，如圖 5-15 中之藍線，與實驗之結果(圖 5-15 中之紅色線)非常吻合。

除此之外，在左旋光與右旋光激發下，在時間零點柯爾信號大小隨溫度的變化與線偏振光激發之結果一致(如圖 5-16)，其原因如 5-3 節所述。另外，激發後，回復時間隨溫度的變化與激發光之偏振態無明顯之關聯性，如圖 5-16 所示。





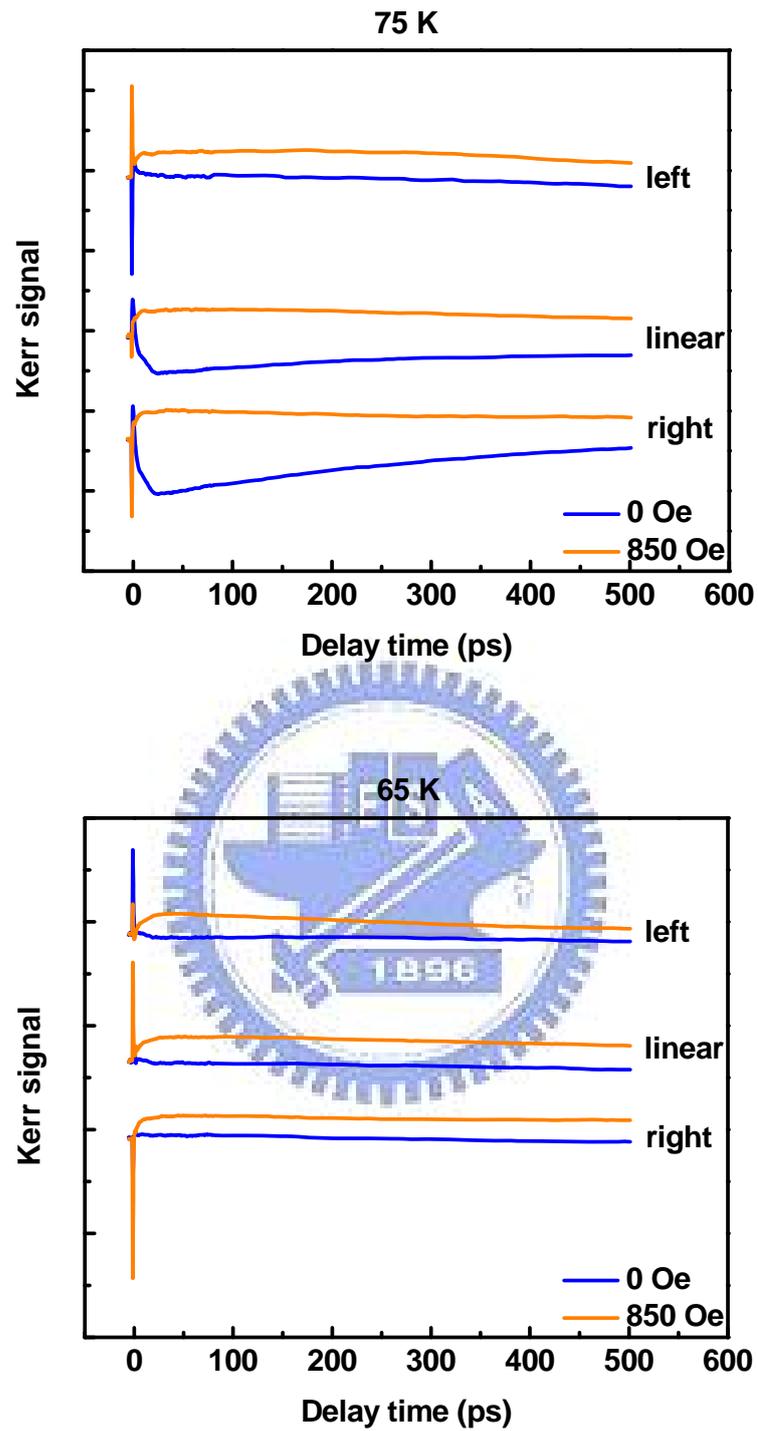
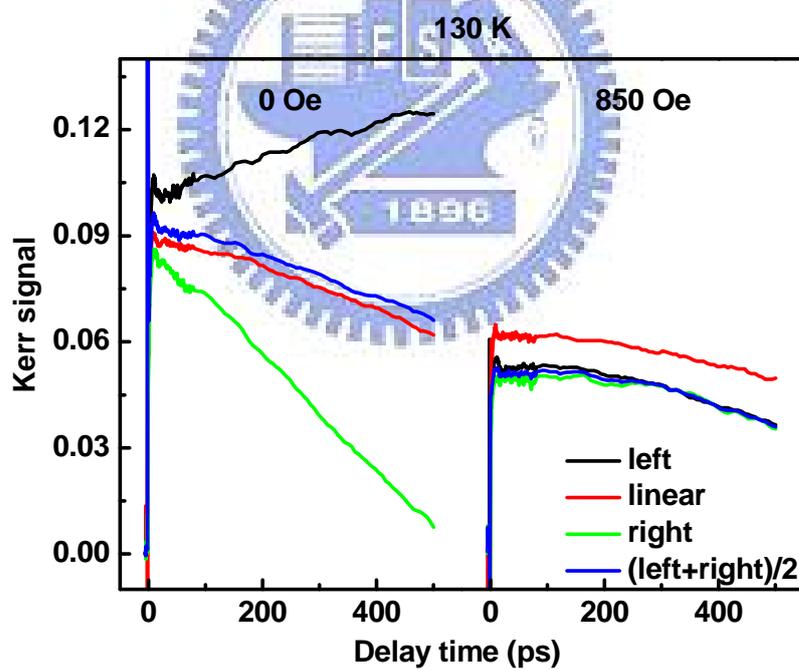
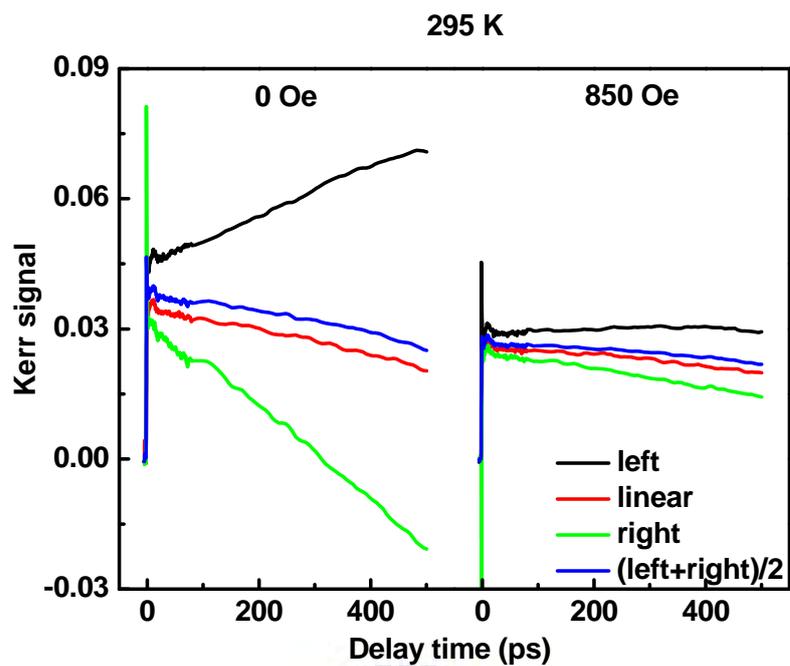


圖 5-14 不同外加磁場對柯爾信號的影響

藍、橘線表示外加磁場 0、850 Oe

由上而下激發光依序是左旋、線、右旋圓偏振



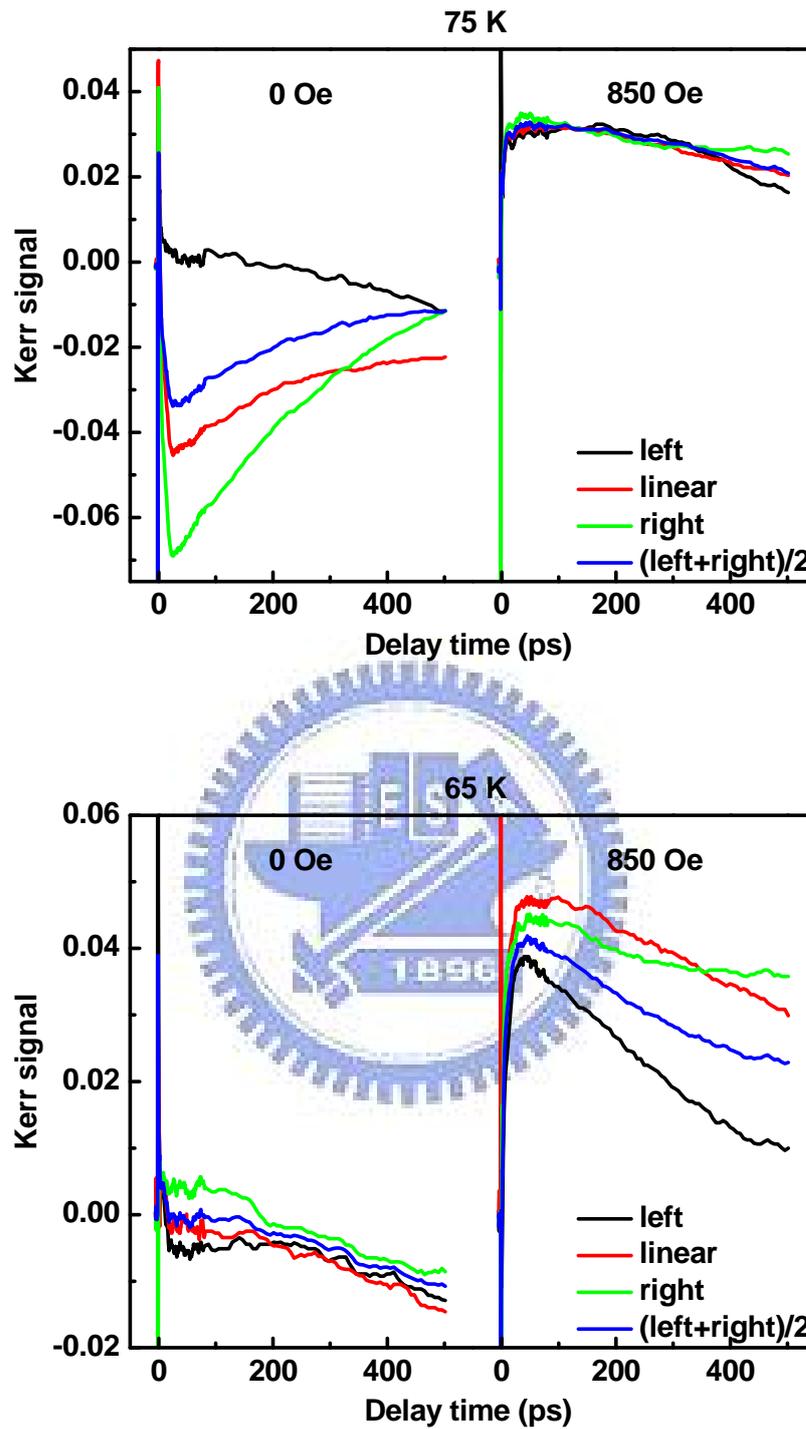


圖 5-15 不同偏振態激發光對柯爾信號的影響

黑、紅、綠、藍線表示左旋、線、右旋、左旋加右旋偏振激發光

由左而右磁場大小依序是 0、850 Oe

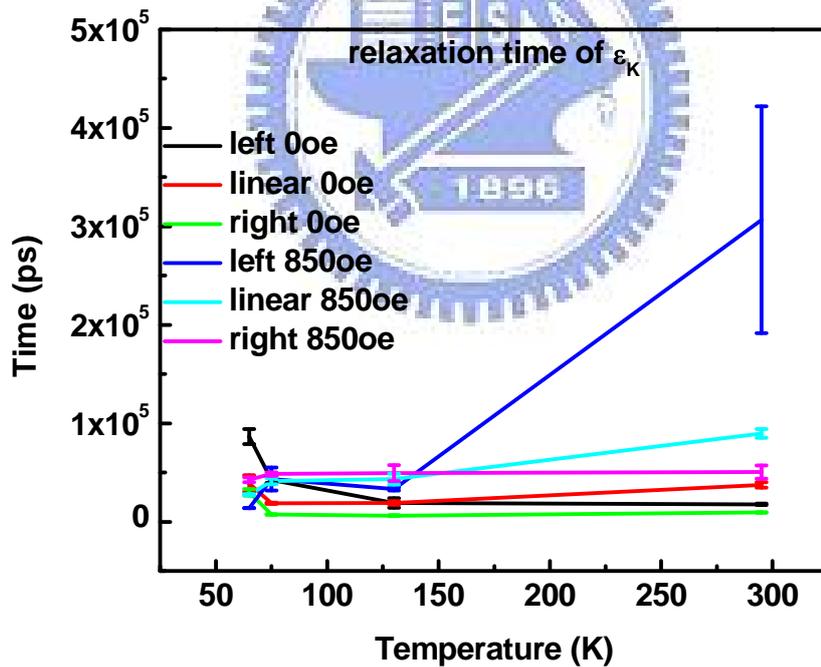
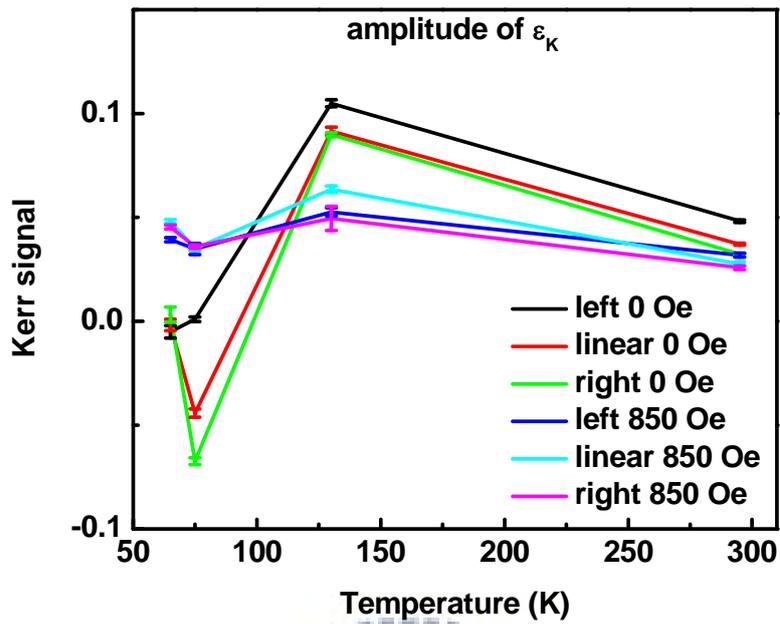


圖 5-16 柯爾信號之振幅、回復時間在不同磁場及偏振態激發光下隨溫度之變化

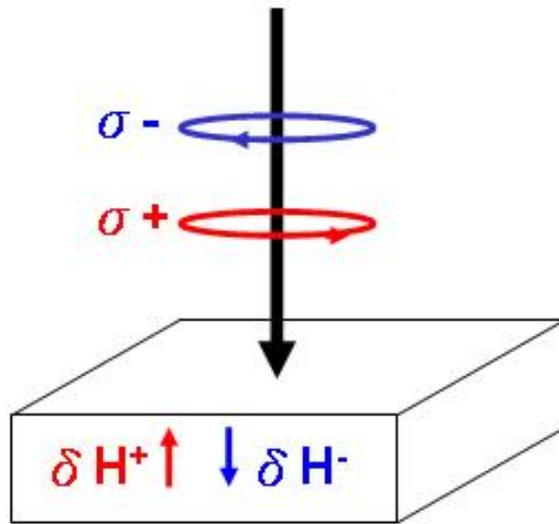


圖 5-17 旋光及等效磁場關係圖



## 第六章 總結

綜合以上章節，利用不同的偏振光做為激發-探測系統的激發光，以及結合磁光柯爾效應量測，在變溫、變磁場的環境下觀察多鐵材料欽錳氧的磁動力學，將觀察到的現象作以下總結：

- 將標準激發-探測量測系統改良為可用不同偏振態的光作為激發光，搭配磁光柯爾效應的量測方法，以及變溫、變磁的樣品座，使此系統可量測與磁矩相關之物理參數，藉以研究材料之磁矩動力學。
- 透過 d-d 激發，我們發現外加磁場抑制了  $e_{2g}$  能帶的藍位移(blue shift)現象，且使磁矩失序之程度減弱、磁矩失序時間變長以及回復時間變短。
- 以不同偏振態激發光做激發時，不會造成探測光反射強度的變化，也就是  $\Delta R/R$  與激發光的偏振態無關。然而，不同偏振態的激發光，會造成探測光有不同的柯爾信號( $\epsilon_K$ )，也就是柯爾信號會受激發光的偏振態影響。

## 參考文獻

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* 442, 759 (2006).
- [2] S. W. Huang, D. J. Huang, J. Okamoto, C.Y. Mou, W. B. Wu, K.W. Yeh, C. L. Chen, M. K. Wu, H. C. Hsu, F. C. Chou, and C. T. Chen, *Physical Review Letter* 101, 077205 (2008).
- [3] Y. J. Choi, J. Okamoto, D. J. Huang, K. S. Chao, H. J. Lin, C. T. Chen, M. V. Veenendaal, T. A. Kaplan, and S. W. Cheong, *Physical Review Letter* 102, 067601 (2009).
- [4] M. K. Wu, J. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Physical Review Letter* 58, 908 (1987).
- [5] Chatterji T (ed), “Colossal Magnetoresistance Manganites (Dordrecht: Kluwer Academic)” (2004).
- [6] J. Shah, “Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures” (1999).
- [7] D. S. Chemla and J. Shah, *Nature* 411, 549 (2001).
- [8] C. K. Sun, F. Vallee, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, *Physical Review B* 50 15337 (1994).
- [9] R. H. M Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, *Physical Review B* 51, 11433 (1995).
- [10] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Applied Physics B* 71, 211-215 (2000).
- [11] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig, *Nature* 430, 541 (2004).
- [12] 郭光宇 物理雙月刊 27 卷 4 期 602

- [13] M. R. Freeman, D. D. Awschalom, J. M. Horg, and L. L. Chang, *Physical Review Letter* 64, 2430(0990).
- [14] T. C. Damen, K. Leo, J. Shah, and J. E. Cunningham, *Applied Physics Letters* 58(17), 1902 (1991).
- [15] T. C. Damen, L. Vina, J. E. Cunningham, J. Shah, and L. J. Sham, *Physical Review Letter* 67(24), 3432 (1991).
- [16] J. J. Baumberg, D. D. Awschalom, N. Samarth, H. Luo, and J. K. Furdyna, *Physical Review Letter* 72(5), 717 (1994).
- [17] J. J. Baumberg, D. D. Awschalom, and N. Samarth, *Journal of Applied Physics* 75(10), 6199 (1994).
- [18] E. Beaurepaire, J. C. Merle, A. Daunois, and J. Y. Bigot, *Physical Review Letter* 76, 4250 (1996).
- [19] A. V. Kimel, R. V. Pisarev, F. Bentivegna, and Th. Rasing, *Ferroelectrics*, 279:1,135 — 146.
- [20] A. N. Busch, "magneto-optical kerr effect studies of half-metallic CrO<sub>2</sub>" the college of William and Mary in Virginia.
- [21] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsvetkov, R. V. Pisarev, and Th. Rasing, *Nature* 429, 24 (2004).
- [22] W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel, *Journal of Physical Condens Matter* 17, R803–R832 (2005).
- [23] J. S. Zhou, J. B. Goodenough, J. M. Gallardo-Amores, E. Morán, M. A. Alario-Franco, and R. Caudillo, *Physical Review B* 74, 014422 (2006).
- [24] P. Coeure, F. Guinet, J. C. Peuzin, G. Buisson, and E. F. Bertaut, in *Proc. Int.Meeting on Ferroelectricity* (ed. V. Dvora'k) 332–340 (1996).
- [25] M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn, St. Leute, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov, and R.V. Pisarev, *Physical Review Letter* 84, 5620 (2000).

- [26] B. Lorenz, A. P. Litvinchuk, M. M. Gospodinov, and C. W. Chu, *Physical Review Letter* 92, 087204 (2004).
- [27] H. Sugie, N. Iwata, and K. Kohn, *Journal of the Physical Society of Japan* 71, 1558 (2002).
- [28] 羅志偉, “以極化飛秒光譜研究鈇鋇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.
- [29] W. S. Choi, S. J. Moon, S. Seok, A. Seo, D. Lee, J. H. Lee, P. Murugavel, and T. W. Noh, *Physical Review B* 78, 054440 (2008).
- [30] Th. Lonkai, D. G. Tomuta, J. U. Hoffmann, R. Schbeider, D. Hohlwein, and J. Ihringer, *Journal of Applied Physics* 93, 8191 (2003)
- [31] A. V. Kimel, R. V. Pisarev, F. Bentiveana, and Th. Rasing, *Physical Review B* 64, 201103(R) (2001).
- [32] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov, and Th. Rasing, *Nature* 435, 655 (2005).
- [33] H. C. Shih, T. H. Lin, C. W. Luo, J. Y. Lin, T. M. Uen, J. Y. Juang, K. H. Wu, J. M. Lee, J. M. Chen, and T. Kobayashi, *Physical Review B* 80, 024427 (2009).
- [34] A. Yariv and P. Yeh, “Optical waves in crystals”.