

國立交通大學

電子物理系所

碩士論文

以極化飛秒光譜研究(100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄
膜之超快動力學

Ultrafast Dynamics in (100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Thin
Films Probed by

Polarized Femtosecond Spectroscopy

研究生：王雅卿

指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十九年七月

以極化飛秒光譜研究(100)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}薄膜之
超快動力學

Ultrafast Dynamics in (100)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}
Thin Films Probed by
Polarized Femtosecond Spectroscopy

研 究 生：王雅卿

Student : Ya-Cing Wang

指 導 教 授：吳光雄

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

以極化飛秒光譜研究(100)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 薄膜 之超快動力學

研究生：王雅卿

指導教授：吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理系所

摘要



在本論文中，我們用 PLD 鍍膜系統成功的製作了(100)Y_{0.7}Ca_{0.3}BCO 的薄膜，藉由 X-ray、 Φ -scan、AFM、SEM 可以來確認薄膜軸向性的純度以及薄膜表面的平整性。並且利用控氧系統控制薄膜的載子濃度，透過四點量測可得知不同濃度與相變溫度 T_c 的關係，如：過度摻雜、最佳摻雜與不足摻雜的變化。之後透過我們發展成熟的極化飛秒光譜技術可以量測同一片樣品不同參雜在 b 軸以及 c 軸方向上，瞬時反射率隨著遲緩時間變化的情形。並且透過低溫系統可以量測樣品在不同溫度的反射率變化情形。

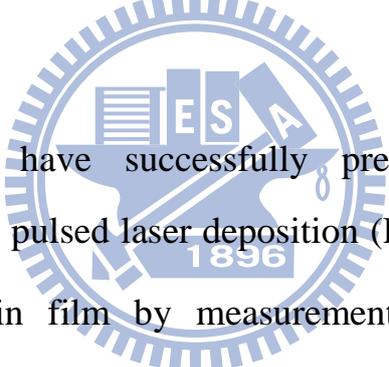
Ultrafast Dynamics in $(100)\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy

Student : Ya-Cing Wang

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract



In this thesis, we have successfully prepared the (100)-oriented $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{BCO}$ thin films by pulsed laser deposition (PLD). We confirmed purity of (100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{BCO}$ thin film by measurement of X-ray and Φ -scan. Through SEM and AFM, we can check the roughness of thin film. Besides, we can understand the relationship between different oxygen content of the (100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{BCO}$ film and Curie temperature by using the encapsulated bulk annealing method, i.e. overdoped, optimally doped and underdoped sample. The series of data are extracted from anisotropic ultrafast dynamics which is probed by polarized femtosecond spectroscopy. We obtained the complete data by changing the oxygen content and temperature at only one sample.

誌謝

感謝我的指導教授吳光雄教授對於我的研究耐心的教導，也提供了我一個設備完整的實驗室，讓我不必擔心實驗器材的問題可以專心的研究。謝謝固態實驗室的林俊源老師、羅志偉老師、莊振益老師、溫增明老師熱心的指導我，當我有問題的時候老師們都會不吝嗇的幫忙，解答了我許多的疑惑。

也要謝謝陳裕仁學長熱心的指導，林書瑩小姐讓我學會很多實驗技巧，感謝書瑩的耐心指導，並且一直提醒我很多該注意的事項。謝謝實驗室的同學們，廖祐廣、陳耀宗、陳學儒兩年來的陪伴，尤其是小趴，在我 fitting 失利的時候幫了我不少忙。感謝學弟妹們，施凱耀、王聖仁、曾俊斌、李建彰、廖淑雯、林翊娟、林仕賢，不管再晚都會有你們排班陪我，你們真是一群貼心的孩子，還有常常嗆你們希望不要跟我計較才是，增添了我黯淡碩二生活很多的色彩，有你們並不孤單。也希望你們在未來的一年都可以順利的畢業。

感謝大學同學們，吳嘉偉、陳韋儒、蔡林宗、廖祐廣，都會互相加油打氣，很多時候都麻煩了吳嘉偉，真是太感謝你了。也感謝盧宇軒先生常常鼓勵我，在我 fitting 走投無路的時候一直幫我想辦法，讓我可以如此的順利。也要特別謝謝我的親愛的，李秋婷、廖姿婷、陳人瑄、方慧樺、林翰、莊子平，可以認識你們真的是我這輩子最大的福氣，謝謝你們不僅

分享我的快樂也分擔了我的憂愁，希望我們都很幸福。最後，謝謝無論發生什麼事情都會默默支持我的爸爸媽媽，你們辛苦了。



目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	v
第一章 緒論	1
1.1 簡介	1
1.2 研究動機	5
第二章 鍍膜製備	8
2.1 樣品晶格分析	8
2.2 脈衝雷射鍍膜實驗步驟	9
第三章 薄膜特性分析	13
3.1 基本特性分析	13
3.1.1 X-ray 繞射量測	13
3.1.2 Φ 方位掃描 (in-plan Φ scanning)	16
3.1.3 表面平整狀態	20
a. 原子力顯微鏡 (AFM)	20
b. 掃描式電子顯微鏡 (SEM)	22
3.1.4 薄膜電性量測	23
a. 微橋製備 (pattern)	23
b. 控氧系統	24
c. 電阻-溫度(R-T)量測	26
第四章 極化飛秒光譜實驗系統及研究 HTSC 特性之原理	28
4.1 時間解析極化飛秒光譜	28
4.1.1 激發-探測技術原理	28
4.1.2 激發-探測實驗系統	31

4.2 實驗方法	35
4.2.1 系統時間延遲零點定位	35
4.2.2 樣品量測實驗步驟	36
4.3 光激發-探測之物理模型基礎	38
第五章 實驗結果與討論	41
5.1 量測結果	41
5.2 瞬時反射率量測結果	43
5.3 $\frac{\Delta R}{R}$ 和遲緩時間隨溫度變化的關係	52
5.4 能隙估算	55
5.4.1 (100)Y _{0.7} Ca _{0.3} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 在 b 軸上的動力學	56
5.4.2 (100)Y _{0.7} Ca _{0.3} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 在 c 軸上的動力學	60
5.5 總結	62
第六章 結論與未來工作展望	67
6.1 結論	67
6.2 未來工作展望	69
參考文獻	70



第一章 緒論

1.1 簡介

自從人類發現超導體，超導發生的機制一直為人們近幾十年來研究的重點之一。1986 年高溫超導被發現之後，更是引發一陣熱潮。研究高溫超導體超導特性的微觀物理機制，與高溫超導於電子元件或高速偵測器上的應用，一直為物理學家與工程師極有興趣的研究課題之一。但由於其許多的基本性質，如載子與聲子弛緩與非平衡態超導動力學……等行為，反應的時間都在皮秒(picosecond, ps)的範圍或者更短，因此超快光學技術在研究此方面問題時，成為一個極重要的工具。

在 1974 年，就有人使用脈衝寬度為奈秒(ns)或皮秒(ps)的雷射脈衝，激發金屬超導體，使其局部瞬間產生超導態與正常態共存的現象，研究在此狀態之下的弛緩動力學(Relaxation Dynamics)[1]。但是，由於雷射脈衝寬度的限制，時間解析能力不足以分析快速的弛緩行為。

1985 年，由於碰撞脈衝鎖模染料雷射(Colliding Pulsed Mode-Lock Dye Laser)技術的成熟，將雷射脈衝寬度降低到數十飛秒(femtosecond, fs)，使得快速動力學量測的時間解析度大為提升[2]。將飛秒雷射(femtosecond laser)入射各種金屬、半導體或超導體材料，並量測瞬時反射率或穿透率之改變，以研究其不平衡加熱(Non-equilibrium heating)，即瞬間吸收雷射脈衝能量之後，電子溫度與晶格溫度不平衡後的弛緩動力行為，一下子成為非常熱門

的研究課題。

為了觀察準粒子在超導體進入超導態時，在超導能隙上的弛緩行為。許多研究團隊，利用飛秒級雷射進行超導體的激發—探測實驗。根據瞬時反射率($\frac{\Delta R}{R}$)隨溫度的變化情形，可以推測出超導能隙(Superconducting gap, $\Delta(T)$)與偽能隙(Pseudogap, Δ_p)的大小。其中，J. Demsar 研究團隊已完整觀察，YBCO 在不足摻雜(Under-doped)、最佳摻雜(Optimal-doped)及過度摻雜(Over-doped)區域中，超導能隙與偽能隙的變化情形[3]。但由於大多使用具 twin 之單晶和 c 軸垂直薄膜樣品，所以無法解析在 YBCO 不同軸向上能隙的變化情形。

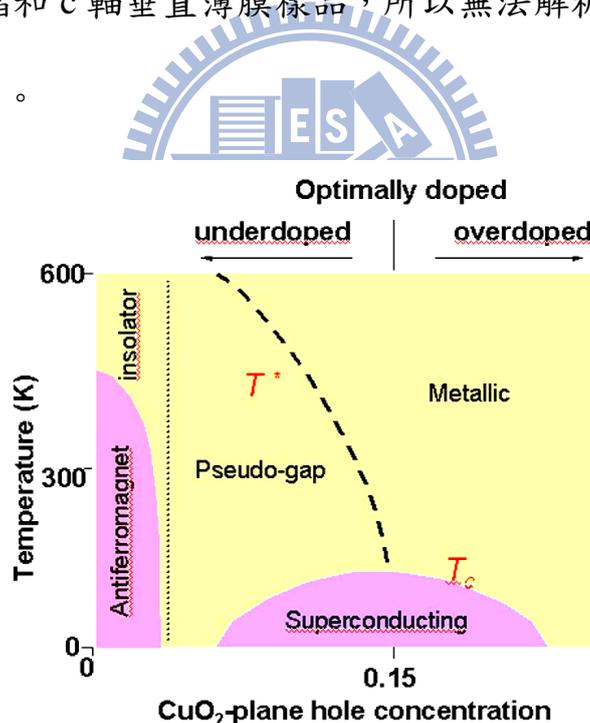


圖 1-1 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 相圖[4]

本實驗室一直致力於研究脈衝雷射薄膜蒸鍍(Pulsed Laser Deposition, PLD)超導與磁性薄膜樣品，並發展出成長高品質特殊軸向，如(100)、(110)、

(001)YBCO 薄膜的技術[5][6]。另外，本實驗室發展出的極化飛秒激發—探測系統：即入射樣品之激發或探測光，可獨立調整偏振方向與功率大小。由於這兩項技術的配合，使我們得以研究 YBCO 塊材內部，不同軸向的超快動力行為[7][8][9]。

我們發現在最佳摻雜(Optimal-doped)與不足摻雜(Under-doped)時，超導能隙在 YBCO ab 軸平面上為 $d_{x^2-y^2}$ ，d-wave 對稱性[10]。比較有趣的是，偽能隙在最佳摻雜(Optimal-doped)時為 d_{xy} 的對稱行為，但是隨著電洞濃度的減少，會逐漸轉變為 $d_{x^2-y^2}$ 對稱。

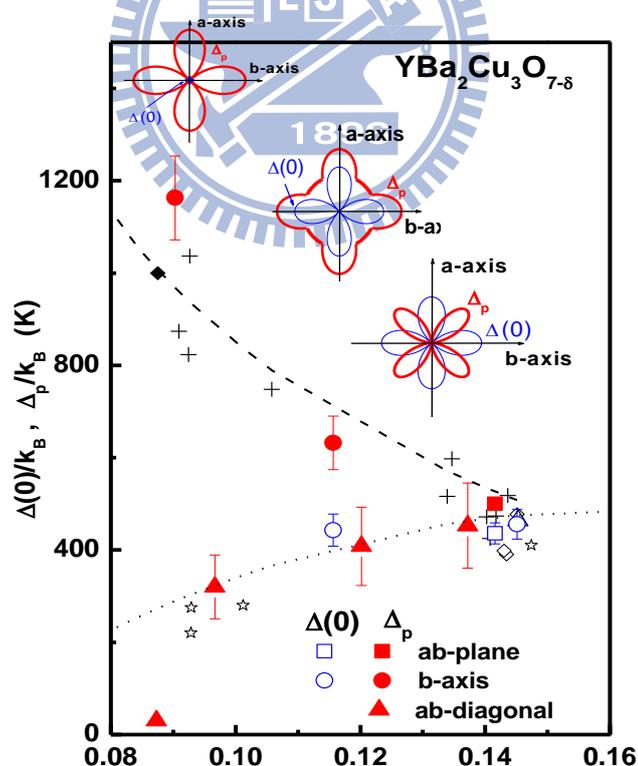


圖 1-2 超導能隙與偽能隙對電洞濃度關係圖[4]

圖 1-3 為 YBCO 結構圖，我們摻進去的鈣取代了圖中的鈮，Cu(2)O(2)平面影響著超導機制，而 Cu(1)O(1)鏈為載子傳遞的地方，功能為提供 Cu(2)O(2)平面載子，或是接受 Cu(2)O(2)多餘的載子。

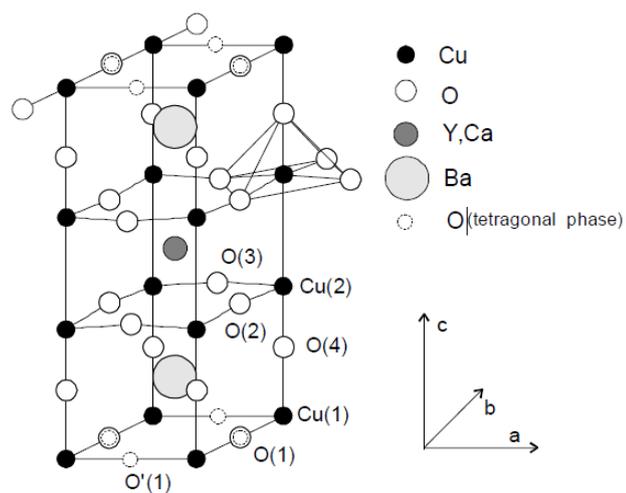


圖 1-3 YBCO 晶格結構

1.2 研究動機

至於在過度摻雜(Over-doped)區域中，偽能隙的出現與否還有著重大的爭議。有研究群指出，偽能隙會隨著電洞濃度的增加，而逐漸消失[11]；但也有研究群看到，在過度摻雜(Over-doped)區域中超導能隙與偽能隙共存的現象[3]。如果能夠量測，在過度摻雜(Over-doped)區域中，超導能隙與偽能隙在不同軸向上變化的情形；與在同一樣品上控制電洞濃度，量測超導能隙與偽能隙隨電洞濃度變化的情形，我們必能對上述爭議的話題提供若干線索。

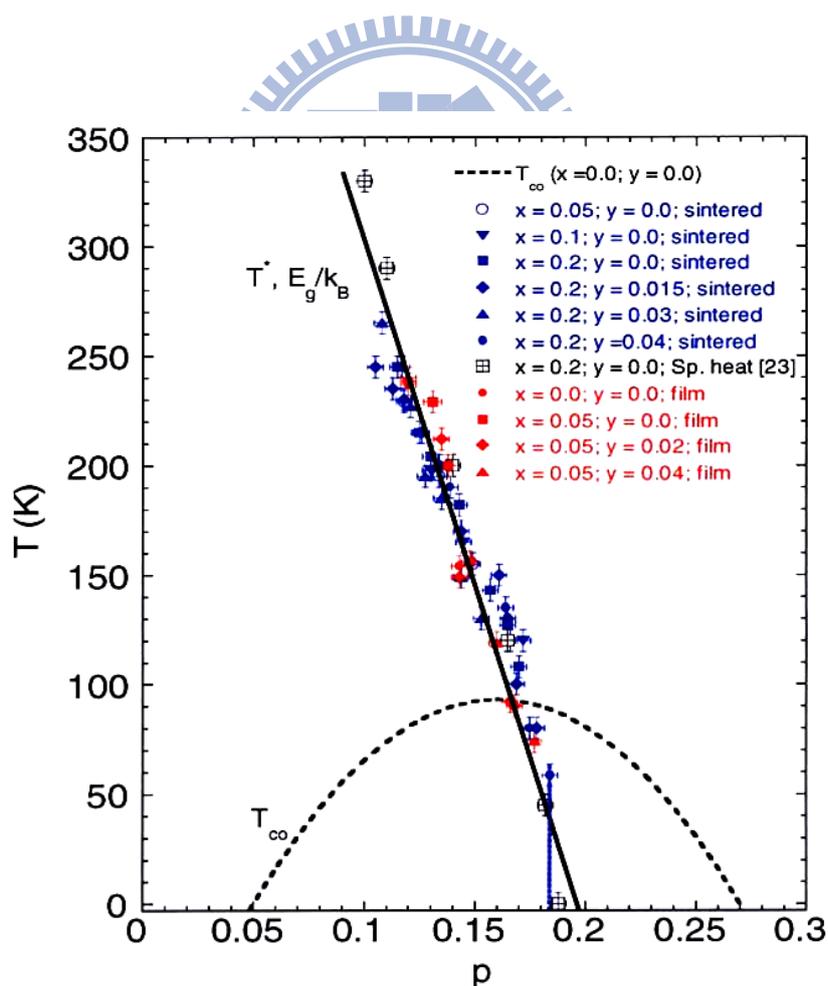


圖 1-4 偽能隙隨電洞濃度增加而消失[11]

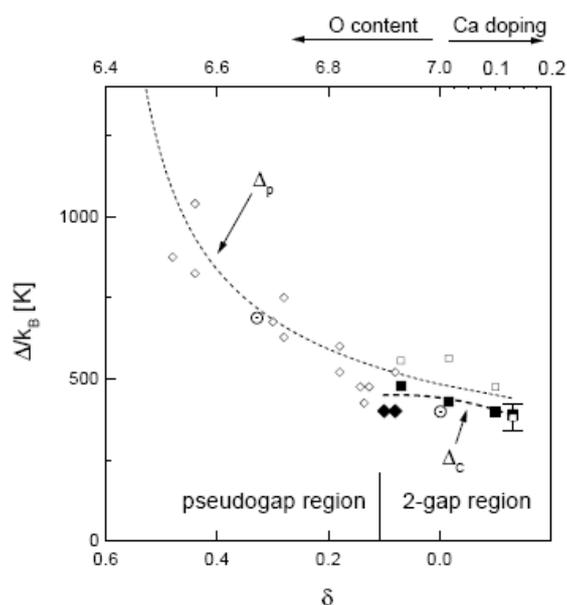


圖 1-5 偽能隙在 Over-doped 區域依然存在[3]

因此，在本論文中，我們將討論摻鈣 30% 的 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜，超導能隙與偽能隙的變化情形。利用控氧技術，改變氧含量，將滿氧 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 從過度摻雜 (over-doped) 區域，控到缺氧 under-doped 區域，觀察準粒子弛緩的行為變化。

本實驗室已經量測了 (100) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 、(001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 、(110) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 、(001) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜的瞬時反射率 $(\frac{\Delta R}{R})$ 大小及弛緩時間與溫度變化的關係，計算出超導能隙以及偽能隙，如圖 1-6、1-7，於是我們想要了解 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在滿氧到缺氧超導能隙以及偽能隙的變化。

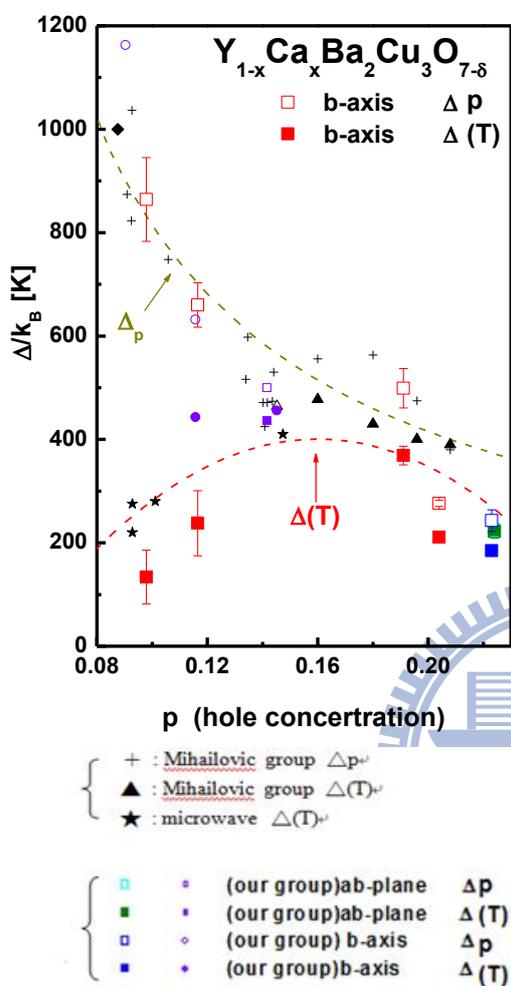
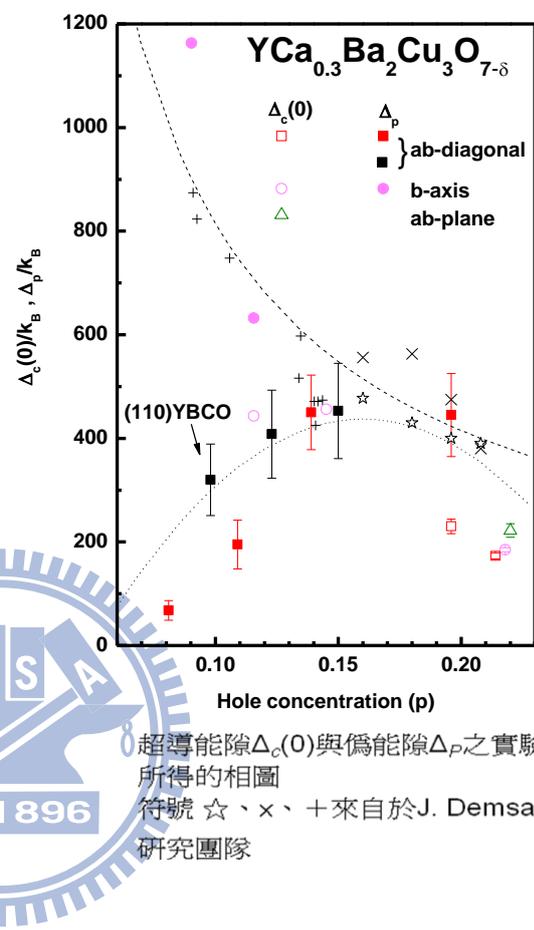


圖 1-6 (100)Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 超導能隙 Δ_c(0)與偽能隙 Δ_p之實驗所得的相圖



超導能隙 Δ_c(0)與偽能隙 Δ_p之實驗所得的相圖
符號 ☆、×、+ 來自於 J. Demsar 研究團隊

圖 1-7 (110)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 超導能隙 Δ_c(0)與偽能隙 Δ_p之實驗所得的相圖

在本論文當中，第二章我們將討論樣品的製備方法；第三章描述薄膜樣品基本特性量測；第四章將討論詳細的飛秒光譜系統架設、原理與實驗方法；第五章則為實驗結果與討論；第六章將做總結。

第二章 鍍膜製備

2.1 樣品晶格分析

製備 a 軸的 YBCO 薄膜，一開始嘗試直接成長於立方晶系鐳鋁氧 (LAO)、鈦酸鋇(STO)的單晶基板上，但因為晶格不匹配，所以 T_c 值較低，且 bc 軸有雙晶(twinning)情形。改進方法為使用正方晶系(tetragonal)的基板，如鐳鋇鎵氧(LSGO)，此種方法為較多研究群所使用[12][13]，但要在鐳鋇鎵氧(LSGO)基板上成長出軸向為 a 軸且特性良好的 YBCO 超導薄膜，並不容易，因為它們之間的晶格常數匹配會間接的影響 b 軸與 c 軸在薄膜平面上排列的有序度[14][15]。由於 (100) LSGO 基板與 YBCO 薄膜在晶格常數上還是有些微差距(如表 2-1[14][13][16])，所以在本實驗中，我們在二者之間先形成一層緩衝層 PBCO，使兩者間晶格更佳匹配。其分析如下：

(1) 如果在(100)LSGO 基板上直接成長出 a 軸的 YBCO 薄膜，由晶

格常數而言，b 軸長度相互的差距為 1.5%，c 軸長度相互的差距為 8.2%。

(2) 若想透過 PBCO 緩衝層成長出 a 軸的 YBCO 薄膜，由晶格常數

而言，b 軸相互相互的差距為 0.9%，c 軸相互相互的差距為 0.3%。

由上兩點互相比較，可知 YBCO 薄膜若成長在 PBCO 緩衝層上，其晶格匹配的效果較好。

由於 YBCO 薄膜須具有良好的超導性，所以得成長在較高溫(750⁰C)，而 PBCO 在此溫度時，則容易形成 c 軸取向的薄膜。實驗發現在較低溫(600⁰C)時，因為 PBCO 的 a 軸與(100)LSGO 基板的 b 軸較匹配，所以 PBCO 會成長為 b 軸的取向，而此條件亦有利於我們成長 a 軸取向的 YBCO。

所以，我們改進鍍膜方式：讓 PBCO 在較低溫(600⁰C)時，先成長為 b 軸取向。接著以漸變溫度膜的方式，將 PBCO 成長到高溫(750⁰C)而仍然是 b 軸取向。之後，我們再鍍上 YBCO 之後，變形成了純 a 軸取向的高溫超導體。

2.2 脈衝雷射鍍膜實驗步驟

本實驗所用的薄膜是用脈衝雷射蒸鍍法製成，雷射光源是使用 *KrF* 準分子雷射，波長 248 nm，脈衝寬度約為 20 ~ 30 ns，雷射重複率與能量密度的設定分別為 2~5 Hz 及 3~4J/cm²。真空鍍膜系統如圖 2-1 所示。當溫度、壓力等環境皆符合需求後，雷射光源導至靶材上，當靶材旋轉時，雷射會從靶材表面均勻的打出蒸發物，進而蒸鍍到加熱的基板表面。基板溫度可藉由加熱器加以控制，使得薄膜成長在我們所需要的條件。

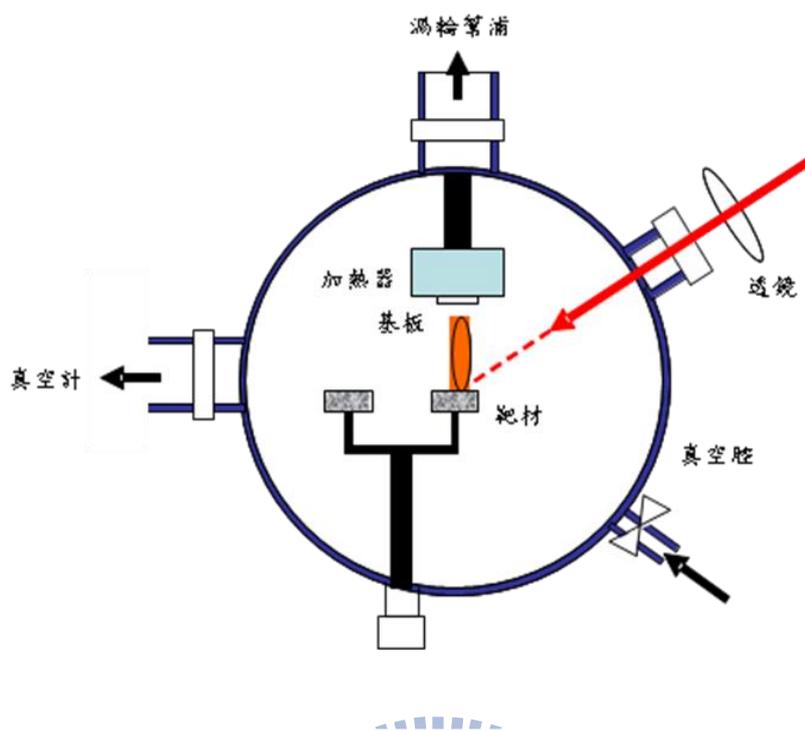


圖 2-1 雷射鍍膜系統

鍍膜步驟:



a. 清潔基板

1. 以丙酮在超聲波震盪器下震盪 10 分鐘，去除基板表面的油質及殘餘物。
2. 以甲醇在超聲波震盪器下震盪 10 分鐘，去除基板表面殘餘的丙酮。
3. 以去離子水在超聲波震盪器下震盪 10 分鐘，去除基板表面殘餘的甲醇。

b. 固定基板位置及對光

將清洗好的(100)LSGO 基板以銀膠黏在基座(Holder)上，將加熱器調至 350°C 預熱，再以此溫度將基座上的銀膠烤乾後，把基座固定在真空腔內的固定架上，先以倍頻 Nd:YAG 雷射光檢視準分子雷射出光的路徑及位置是

否在最恰當之處。並且先確定靶材能夠轉動再蓋上真空腔蓋。

c. 抽真空過程

1. 開機械幫浦(Rotary Pump)，壓力小於 1×10^{-1} torr 後開轉高真空計三~四圈使 Rotary Pump 抽至壓力小於 5×10^{-2} torr 之後，關機械幫浦閥門。
2. 開渦輪幫浦(Turbo Pump)閥門一圈，一開始發現真空計讀數開始下降，是由於真空腔的壓力小於渦輪幫浦內的壓力，非常自然的氣流會往壓力小的地方流動，則真空腔內的壓力讀數就變小。
3. 觀察到這現象後就可以打開渦輪幫浦電源其壓力抽至 5×10^{-3} torr 後再將閥門全部打開。
4. 當真空腔環境到達 5×10^{-7} torr 就可以開始升溫。

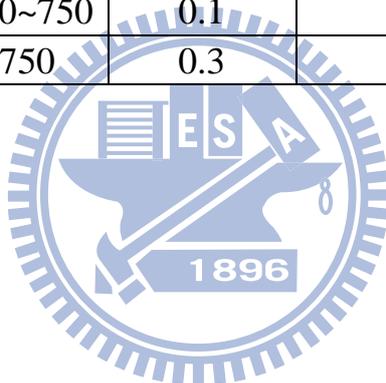
d. 升溫過程

1. 加熱基板使其逐漸升溫至鍍膜溫度。在溫度達到 120°C 之前，基板較可能從基座上掉落，因此我們將升溫的速率調慢成每分鐘升溫 10°C 。
2. 到達 120°C 後，速率調整成以每分鐘 25°C 升溫到 600°C ，先成長脈衝次數為 500P (pulse) 的 PBCO，接著讓加熱器以每分鐘 20°C 的速度持續上升至 750°C ，在升溫的同時，持續蒸鍍脈衝次數約 900P 的 PBCO，達到 750°C 之後，再鍍上厚度約為脈衝次數為 3000P 的 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{BCO}$ 。

3. 鍍完後，充超高純氧約 700 torr，關閉加熱器控制電源，使基板逐漸降溫。
4. 通氧(約 770 torr)破大氣，等溫度降至大約室溫之後再取出樣品。

以下為詳細鍍膜條件：

步驟	材料	溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	氣壓 (torr)	雷射重複率 (Hz)	雷射脈衝 次數(P)	雷射能量 (mJ)
1	$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	600	0.1	2	500	350
2	$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	600~750	0.1	2	1650	350
3	$\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	750	0.3	5	3000	350



第三章 薄膜特性分析

3.1 基本特性分析

在這個章節中，我們利用一般鑑定薄膜的量測技術：X-ray 繞射量測、電阻與溫度的特性量測(R-T 量測)、原子力顯微鏡(atomic force microscope)、 Φ 方位掃描(Φ -scan)等，來檢驗我們所製備的薄膜的結晶結構、表面形貌、以及超導傳輸特性...等。

3.1.1 X-ray 繞射量測(X-ray diffraction)

利用 X-ray 繞射可檢視薄膜之結構及其軸向。本實驗室的 X-ray 繞射分析儀是 REGAKU 二環式薄膜繞射儀，其放置樣品固定座之垂直軸與 X 光入射線夾角 θ 是可以改變，且偵測器也可隨著 θ 角的轉動而作 2θ 角的變動。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，由布拉格(Bragg)繞射條件：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

其中 d 為晶格平面間的距離； θ 為入射光與樣品之間的夾角； λ 為入射光的波長； n 為正整數。

依據槓桿原理，當入射光與樣品之間角度移動 θ 時，則偵測器需在相對移

動 2θ 之處，才可量到此建設性干涉的峰值。系統入射光的角度(θ)可由

0° 掃描到 45° ，而偵測器角度(2θ)亦可由 0° 轉到 90° ，再依據所偵測到的強度(I)對角度(2θ)的關係圖，便可由查表得知此薄膜的軸向為何。讓 PBCO 在較低溫(600°C)時，先成長為 b 軸取向，接著以漸變溫度膜的方式，將 PBCO 成長到高溫(750°C)而仍然是 b 軸取向，如圖 3-1。不同軸向的 $\text{YCa}_{0.3}\text{BCO}$ 樣品的量測結果如圖 3-2、3-3，我們可以判別薄膜分別為很純的 a 軸取向。

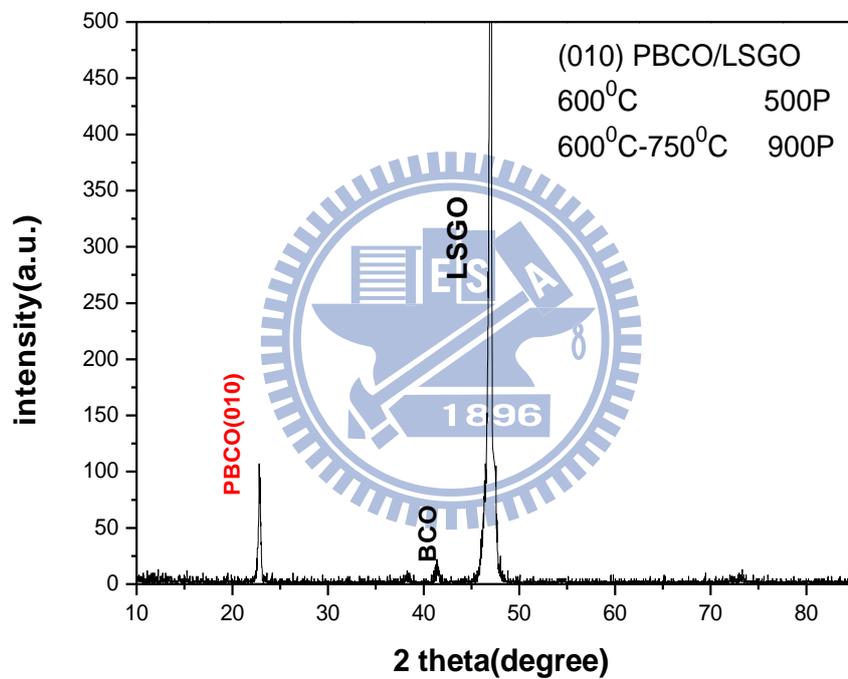


圖 3-1 (010)PBCO 薄膜 XRD

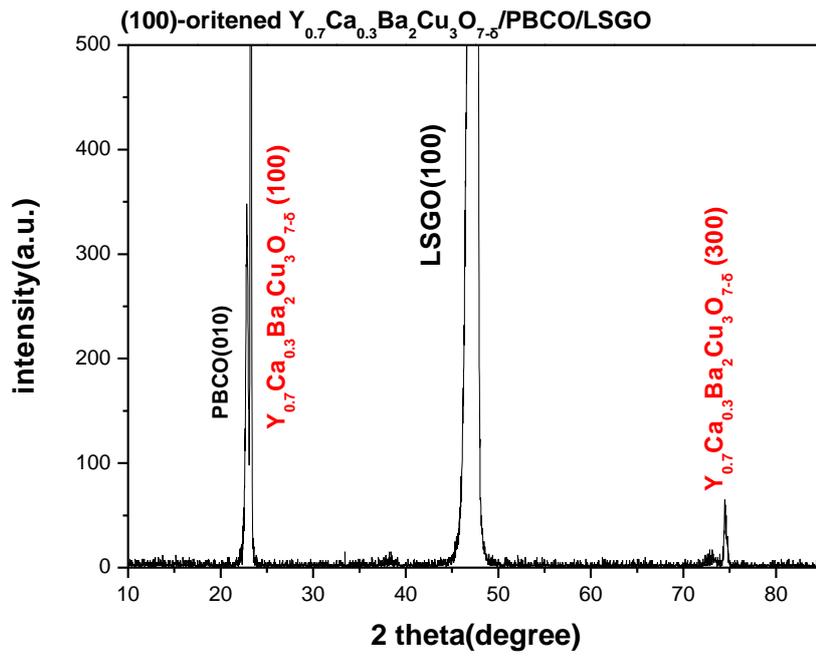


圖 3-2 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜 XRD

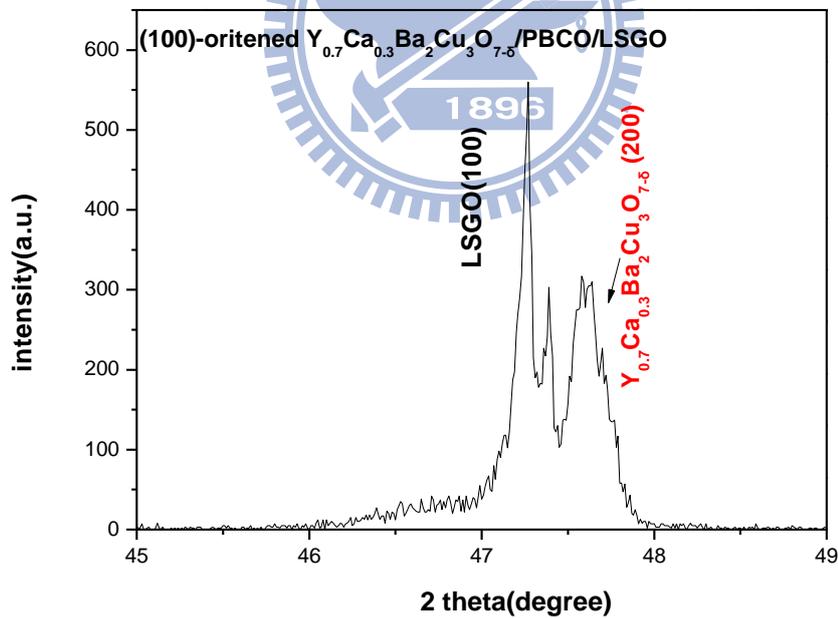


圖 3-3 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜 XRD, $45^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 放大圖

3.1.2 Φ 方位掃描 (in-plane Φ scanning)

為了更加確定(100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜的二重對稱結構，特別將薄膜送至國家奈米實驗室(NDL)用四環繞射儀做 x-ray Φ scan 的量測。布拉格繞射必須滿足反射定律，即入射角等於反射角，且光的入射線及反射線須與樣品的法線在同一平面上。在做薄膜的 x-ray 繞射來定結構時，在入射光固定的情形下，需使薄膜做任何立體角的轉動或移動，來讓待測面的法線調至入射光及反射光的平面上。薄膜可以 Θ 、 χ 、 Φ 三個互相垂直的三環各做 360 度的自由度轉動來滿足反射定律，其中 Θ 、 χ 、 Φ 及 2Θ 四環即為四環繞射儀，如圖 3-4

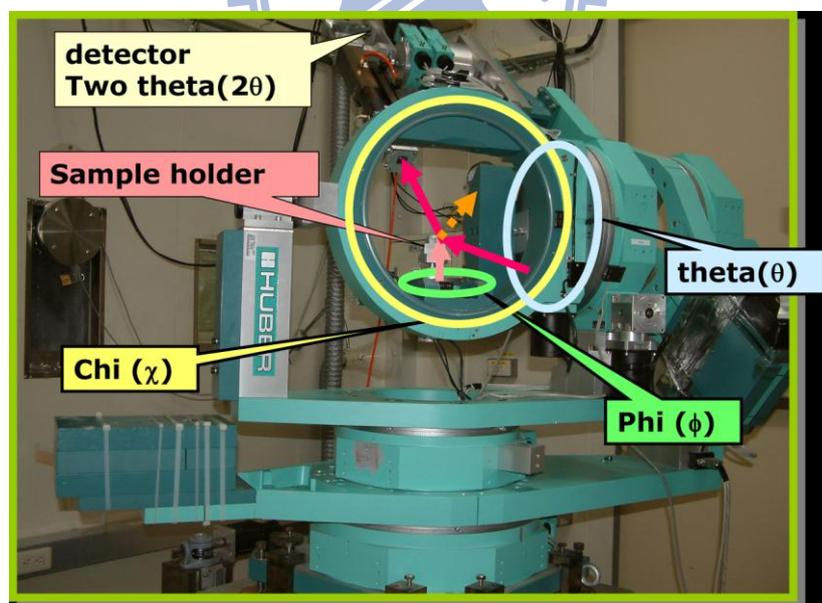
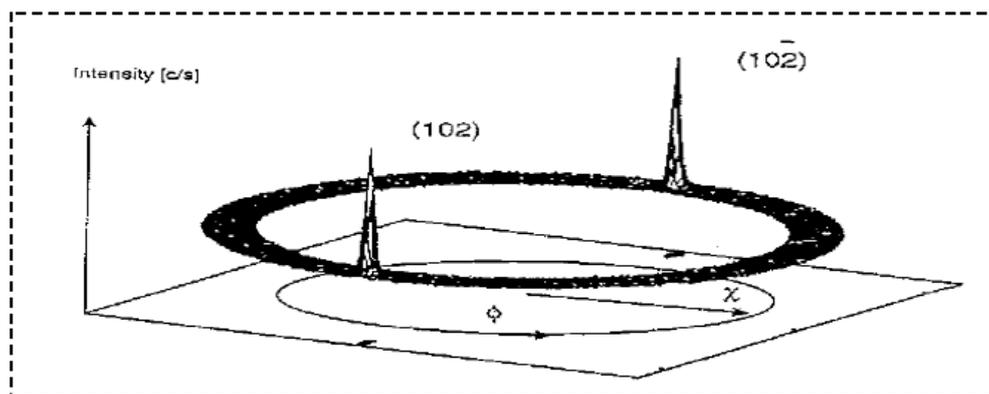


圖 3-4 四環繞射儀

圖 3-5 Φ scan 示意圖

Φ -scan 其方法為取某一平面的繞射峰值，而在 Φ 方向作 360° 的旋轉，如果此薄膜為二重對稱，且當 Φ 方向旋轉 360° 時，不會有其他平面的建設性峰值出現，則偵測器則會偵測到 2 個幾乎強度相當的峰值，且經過 180° 才會出現。

如圖 3-6 所示，若我們選取的平面是(103)，當 Φ 方向作 360° 的旋轉，在旋轉的路徑上，平面(110)亦會有建設性的干涉出現，造成我們在數據分析上的錯誤。而若選取平面(102)，如圖 3-7，當 Φ 方向作 360° 的旋轉 Φ 方向作 360° 的旋轉，在旋轉的路徑上，將只有此平面的建設性干涉出現，所以，如果 0° 、 180° 為峰值，而之間卻有額外的峰值出現，則此額外出現的峰值即為薄膜本身在製程時，排列誤差的存在。

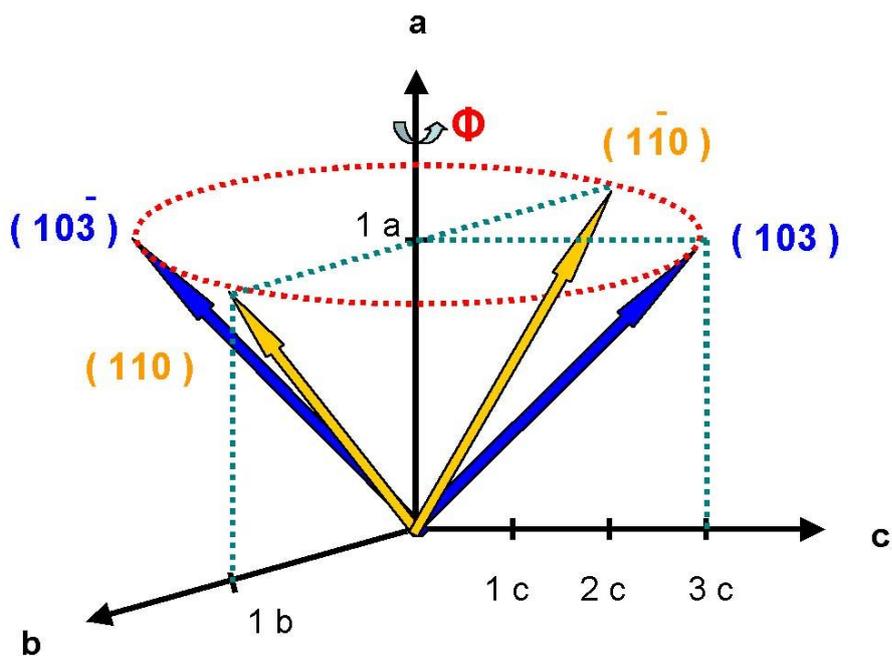


圖 3-6 對平面(103)作 ϕ -scan 之示意圖

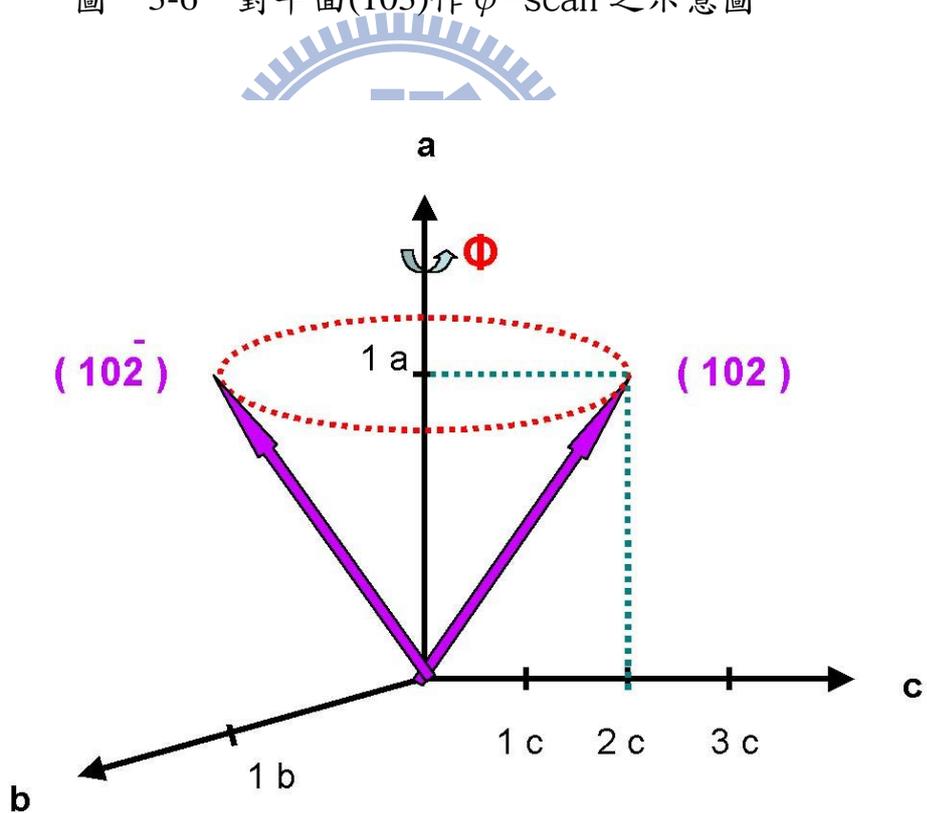


圖 3-7 對平面(102)作 ϕ -scan 之示意圖

利用 Φ -scan 分析我們所製成的(100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}BCO$ 薄膜，以(100)的峰值作基準，偵測計的位置便已固定，而我們對於此 a 軸薄膜而言，所選取的平面為(102) [17]，當我們在 Φ 方向(沿樣品表面法線方向)作 360° 的旋轉時，如果此薄膜為二重對稱，則偵測器則會偵測到 2 個幾乎強度相當的峰值，且 ϕ 角相差 180° 。個別分析我們所製成的(100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}BCO$ 薄膜的 LSGO(103),PBCO(102)平面與 $Y_{0.7}Ca_{0.3}BCO(102)$ 的繞射峰值，實驗結果如圖 3-8 所示，LSGO(103)和 $Y_{0.7}Ca_{0.3}BCO(102)$ 平面皆出現兩個繞射峰值，位置分別在 $\phi = 90^\circ$ 與 $\phi = 270^\circ$ 附近，為了計算樣品的純度百分率 $V(100)$ 的多寡，必須考慮 $Y_{0.7}Ca_{0.3}BCO$ 結構因子與幾何因子對繞射峰強度的影響[16]，由數據分析， $V(100)\% = \frac{(100)I_{90}}{(100)I_{90} + (100)I_{180}} \%$ ，我們成長出的薄膜沿(100)軸向成長的純度大於 99%。

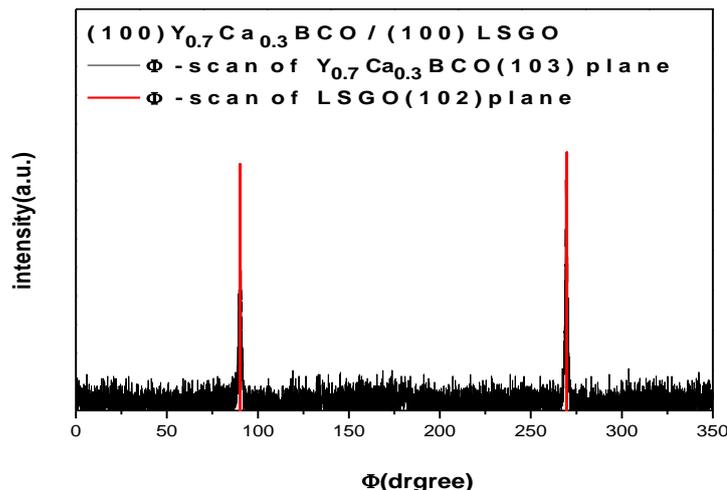


圖 3-8 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}BCO$ 對平面(102)做 ϕ scanning

3.1.3 表面平整狀態 (Surface morphology)

除了晶格結構確認之外，也必須對樣品的表面作確認。我們使用的原子力顯微鏡(AFM) 如圖 3-9，圖 3-10 以及掃描電子顯微鏡(SEM)圖 3-11 分別去觀察薄膜的表面平整狀態，所示。我們所使用的原子力顯微鏡，操作模式為接觸式(Contact mode)。探針使用微顯影技術，使探針的尖端達到原子的數量級。探針對樣品表面進行掃描，藉由探針與樣品表面原子之間的作用力大小變化，再經電腦的處理轉換，就可以得到樣品表面結構的影像圖。

a. 原子力顯微鏡(AFM)



由圖 3-9 中我們可以看到表面粗糙度的 RMS 值為 4.6 nm。另外我們可以看到在樣品的表面，晶格式沿著一定的方向規則排列的，也就是說在樣品表面上， $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的(010)軸與(001)軸確實是各自沿著一定的方向排列的，這樣表示薄膜表面上的排列有序度很好，這可以作為我們成長軸向解析樣品的證據。

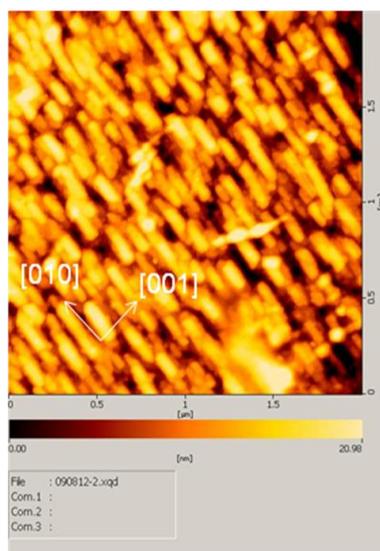


圖 3-9 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}BCO$ 的 AFM 影像圖

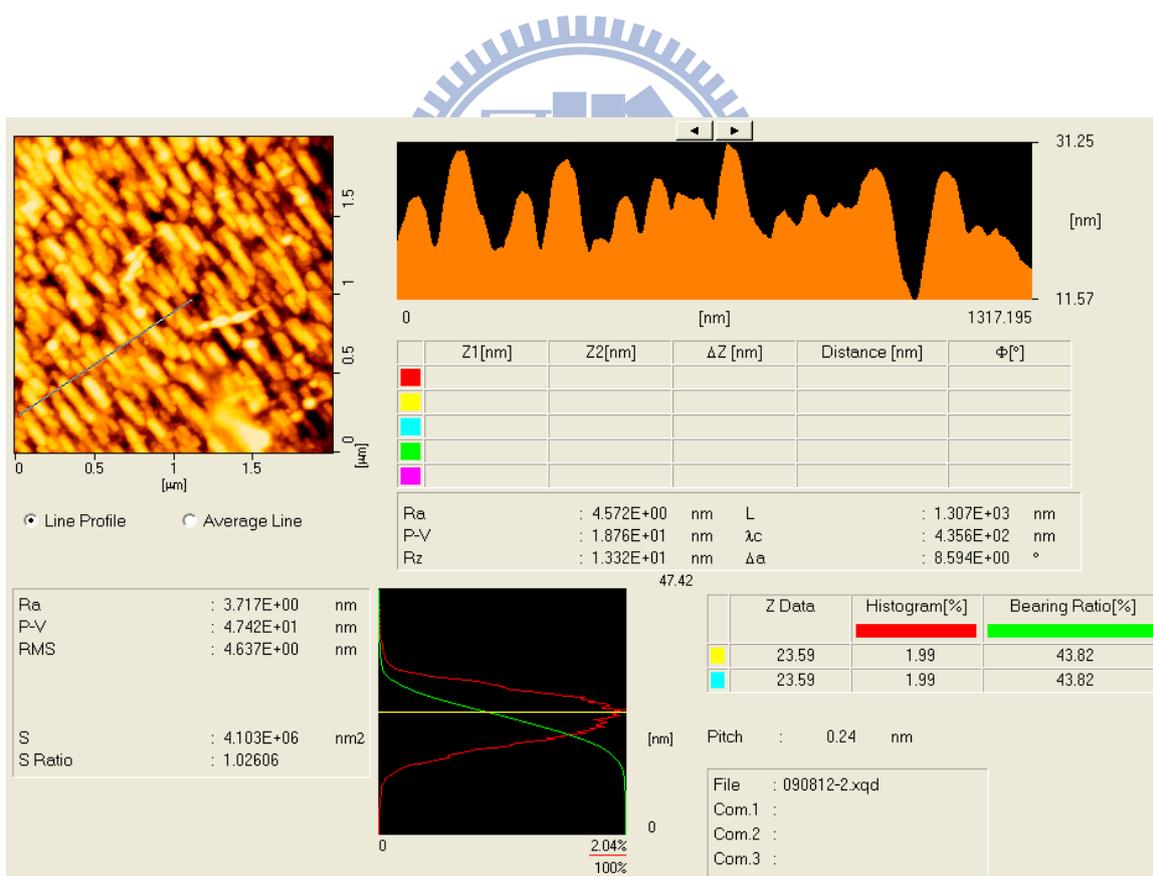


圖 3-10 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}BCO$ 的 AFM 影像圖

b. 掃描電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡(SEM)主要是利用二次電子及反射電子影像來觀察大範圍的影像，在圖 3-11 中我們將影像放大倍率選擇為 40000 倍，由圖中觀察 b 軸排列的方向幾乎和裂縫(crake)的方向平行，所以 SEM 的量測讓我們方便判斷 b 軸和 c 軸在薄膜上的方向。以便我們接下來微橋製備的準備工作。

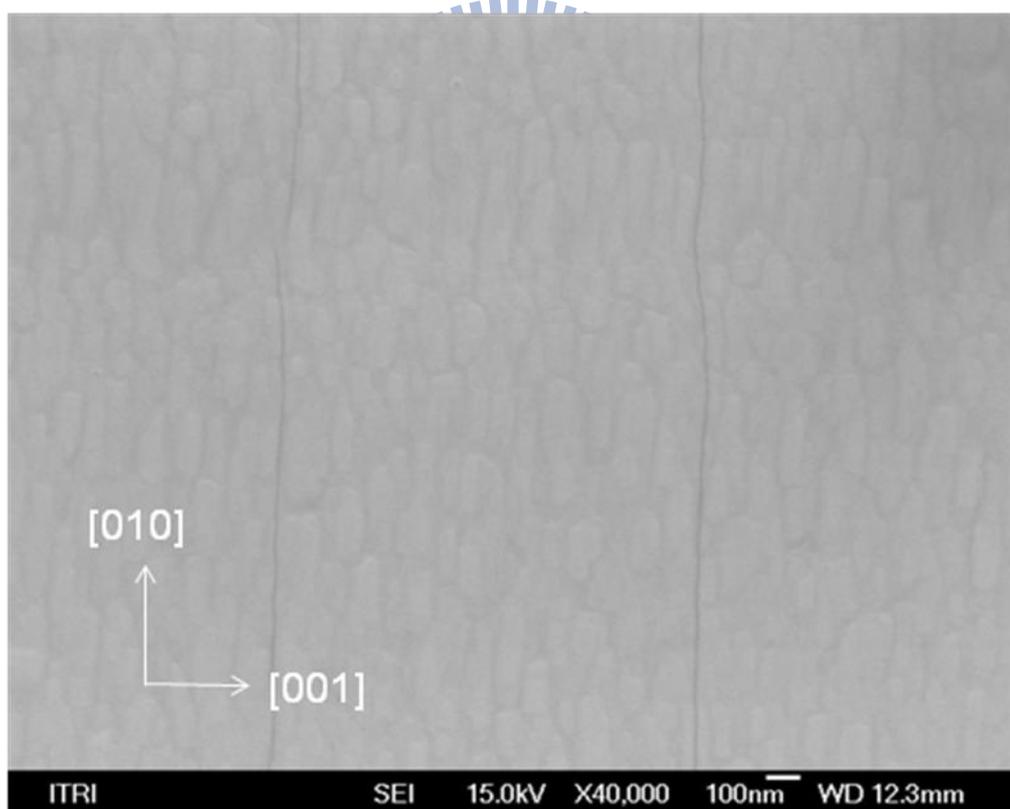


圖 3-11 (100) Y_{0.7}Ca_{0.3}BCO 的 SEM 影像圖

3.1.4 薄膜電性量測

a.微橋製備

為了使電性量測時的各異向性更加明顯 我們對薄膜以微橋技術處理:

1. 上光阻液: 用丙酮將旋轉機的試片座擦拭乾淨 o-ring 部分以酒精擦拭, 然後將樣品放上旋轉軸中央, 按 vacuum 鈕以真空吸附薄膜。光阻液使用前要搖一搖, 滴二~三滴光阻液在試片上以約 1200rpm 的轉速旋轉 10 秒後, 再以 4500rpm 的轉速旋轉 25 秒。
2. 軟烤: 將上了光阻液後的樣品放到加熱器上以 90⁰C 的溫度烤乾樣品五分鐘, 以趕走光阻薄膜內的溶劑, 並改善光阻與薄膜的附著性。
3. 曝光: 將烤乾的樣品放在光罩對準機(Karl Suss Mask Aligner MJB3)中, 用光學顯微鏡觀察樣品與光罩的相對位置, 將樣品對準到光罩上我們需要的圖案後, 使曝光時間為 10 秒, 汞燈能量 300mw 。
4. 顯影: 準備一杯離子水, 和一杯稀釋過的顯影液 (AZ400K:D. I. water=1:2), 將樣品放入顯影液中, 輕輕的晃動燒杯, 使顯影均勻。十幾秒後就能看到看到顯影的圖案後, 將樣品用去離子水洗一洗。洗完後用氮氣槍吹乾。如果沒有看到顯影的圖案, 就再把樣品放到顯影液中重複 1~4 的動作。
5. 蝕刻: 將顯影過的樣品置於鹽酸: 水=1:40 的溶液中進行蝕刻, 約五秒

後，出現微橋圖案，拿出用去離子水（D. I. water）清洗。

6. 去光阻：蝕刻後的樣品上面還殘有光阻，所以我們去丙酮做清潔，最後得到我們所要的蝕刻圖形。如下圖 3-12

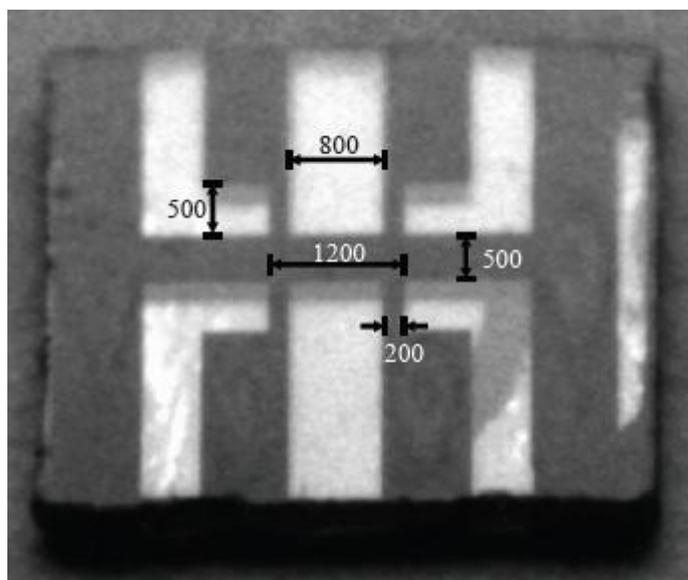


圖 3-12 蝕刻後的微橋圖形，單位 μm

b. 控氧系統

利用控氧系統，我們可以在同一塊樣品上改變不同的含氧量，製成所需摻雜電洞數不同的樣品。使用高溫爐與溫控器來控制溫度。在真空系統方面，控氧的過程如下：

1. 將薄膜先用丙酮跟甲醇清乾淨放入石英管內，然後再將石英管置入高溫爐中。
2. 由渦輪分子幫浦、油旋轉幫浦抽真空，當石英管內的壓力降至 5×10^{-6} torr以下，然後執行升溫程式($10^\circ\text{C}/\text{min}$)，在溫度到達控氧溫度時，

此時要關掉抽氣幫浦的閥門，放高純氧氣(99.999%)至目標壓力，進行 30分鐘的熱處。

3. 熱處理完成之後，將石英管放入以冰塊中進行淬冷(quench)約 5分鐘，如此即完成控氧動作。

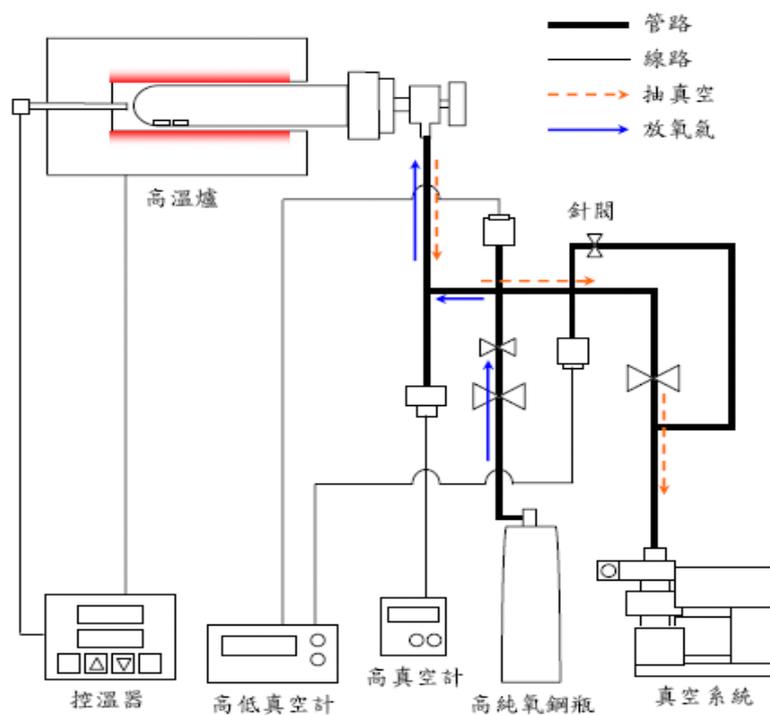


圖 3-13 控氧系統圖

C. 電阻-溫度(R-T)量測

我們利用實驗室電阻-溫度的量測系統來量測超導薄膜的電阻值隨溫度變化情形，藉由分析薄膜的臨界溫度(T_c)，來初步判定薄膜的品質。

實驗所用的方法是四點量測法。如圖 3-14(a)，在樣品上接出四點，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 為薄膜本身的質 R ，其公式為 (3-2) 所示。相較於傳統的兩點量測，如圖 3-14(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(3-3)所示。

$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{IR}{I} = R \quad (3-2)$$

$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{I(R+2r)}{I} = R + 2r \quad (3-3)$$

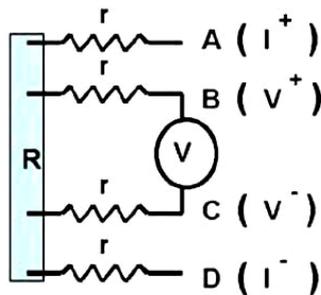


圖 3-14 (a) 四點量測

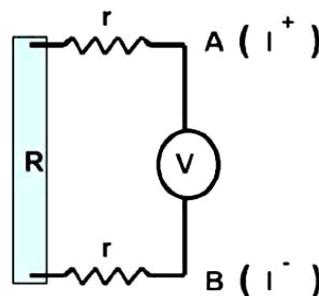


圖 3-14 (b) 兩點量測

我們所製備的樣品因為已經經過微橋技術處理，所以在試片座的外側兩點輸入電流，內側兩點量測電壓，能夠確保輸入電流不會流入電壓接點，因此所量得的電壓值將不會受接點電阻的影響。



第四章 極化飛秒光譜實驗系統及研究 HTSC 特性之原理

4.1 時間解析極化飛秒光譜

研究材料中載子的躍遷物理現象和其動態弛緩行為，時間解析激發-探測光譜(pump-probe spectroscopy)是非常重要的工具。在本章節中，首先我們將介紹本實驗室建立的極化飛秒激發-探測系統(polarized femtosecond pump-probe system)，接著我們引入光激發-探測物理模型去解釋 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 薄膜的時間解析激發-探測光譜，其與溫度相關的穿透率 $\Delta T/T$ (或反射率 $\Delta R/R$)的物理意義[18]。

4.1.1 激發-探測技術原理

激發-探測的流程如圖 4-1 所示，激發光和探測光是同步的，週期為 13 ns，其中 $n(t)$ 是指由激發光入射樣品後所造成的一個物理量，我們假設 $n(t)$ 跟物質的反射率(index of reflection)相關，換句話說，在 $n(t)$ 的弛緩時間內，經由樣品反射(或穿透)的探測光強度會因為瞬時反射率 $\Delta R/R$ (或穿透率 $\Delta T/T$)隨著 $n(t)$ 的變化而改變，不過 $n(t)$ 的變化量通常在 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 層級，因此在有背景雜訊(包括雷射雜訊、電子儀器雜訊與機械震動等)的環境下直接

使用光偵測器是無法量測到真實訊號。

為了除去背景雜訊並且擷取到訊號，使用鎖相(lock-in)技術[19]去量測是必要的。所以我們必須使用聲光調制器(acousto-optic modulator, AOM)調制激發光束，我們選擇調制頻率為 97 KHz，除了可以濾掉聲頻雜訊外，還可以使從樣品反射的探測光束訊號因此被調制成週期為 0.01ms (1/97 KHz)的訊號(圖中的 $I_0(t)$ 表示 pump beam close 時的反射探測光的訊號強度； $I_0(t)+\Delta I(t)$ 表示 pump beam open 和入射探測光的延遲時間與 $n(t)$ 的弛緩時間重疊的訊號強度)，除此之外還可以確保 AC 訊號($\Delta I(t)$)來自於激發光束所造成的 $n(t)$ 的變化。

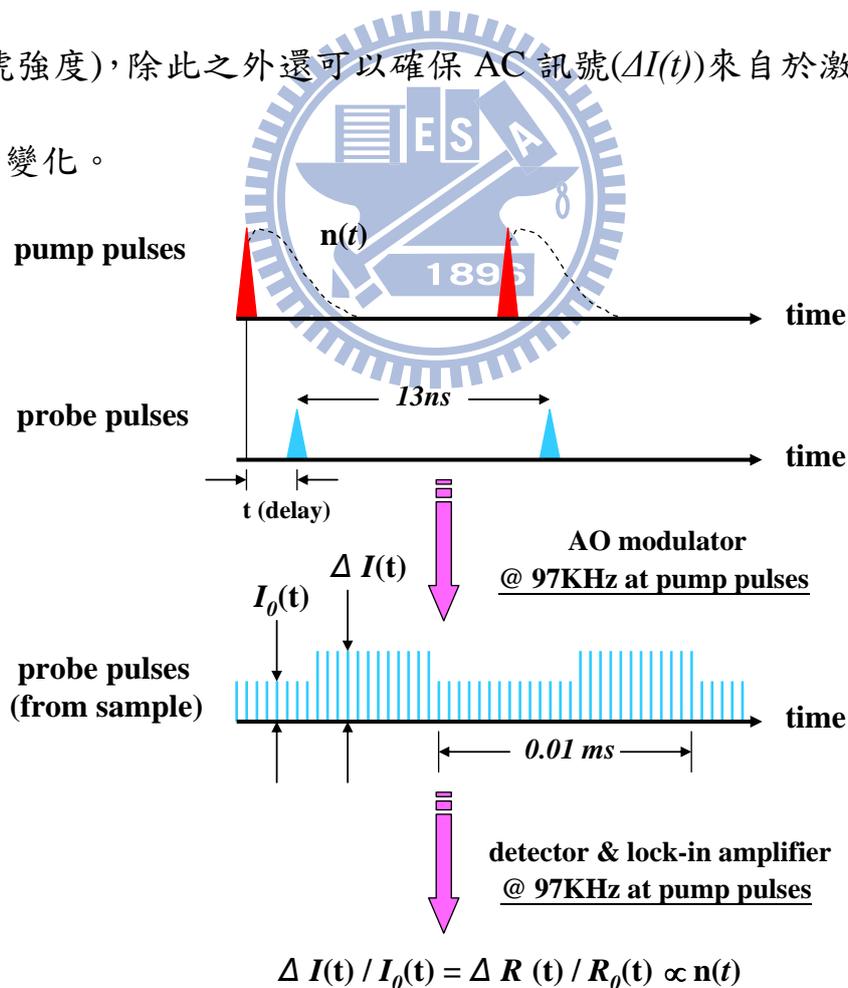


圖 4-1 激發-探測原理示意圖

然而鎖相放大器的功能可以擷取其同相位的 AC 訊號($\Delta I(t)$)，而 DC 訊號($I_0(t)$)由多功能三用電表讀取。最後為了消除來自於雷射強度波動對訊號的影響，必須把 AC 訊號($\Delta I(t)$)用 DC 訊號($I_0(t)$)作均一化處理，其關係式如下：

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} &= \frac{R_{\text{pump open}} - R_{\text{pump closed}}}{R_{\text{pump closed}}} = \left[\left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{\text{pump open}} - \left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{\text{pump closed}} \right] / \left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{\text{pump closed}} \\ &= \frac{(I_r)_{\text{pump open}} - (I_r)_{\text{pump closed}}}{(I_r)_{\text{pump closed}}} = \frac{\Delta I}{I_0} \end{aligned} \quad (4-1)$$

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

因此我可以直接藉由量測 $\Delta I/I_0$ 去得到瞬時反射率 $\Delta R/R$ (或穿透率 $\Delta T/T$) 的變化關係。另外，由公式(4-1)可以知道反射率 $\Delta R/R$ 與入射光強度 (I_i) 無關，所以我們能夠比較每一個超快光譜實驗量測的數據結果。

4.1.2 激發-探測實驗系統

極化飛秒光譜系統架構，如圖 4-2 所示，系統光源是由固態雷射 (Solid-Laser) 激發鎖模鈦-藍寶石 (mode-locked Ti:sapphire) 雷射之後，產生中心波長為 800 nm，脈衝寬度為 20 fs 和脈衝重複率為 75 MHz 的脈衝雷射。

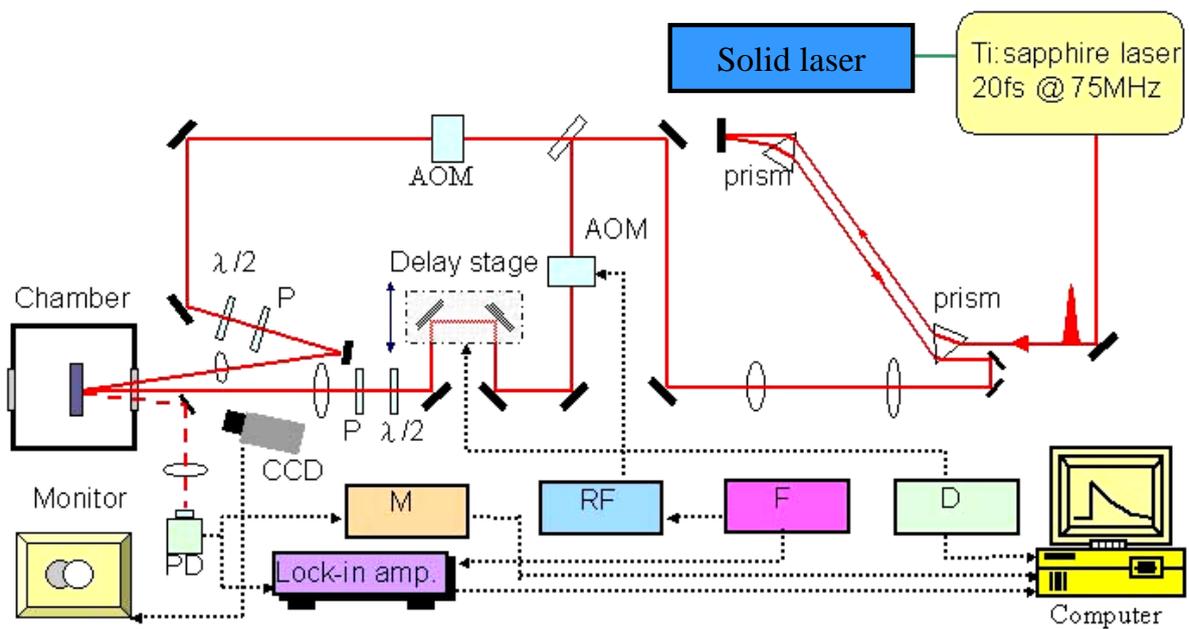


圖 4-2 極化飛秒激發-探測系統圖

AOM: 聲光晶體調制器. P: 極化片. CCD: 攝影機.

D: 延遲控制器. F: 函數產生器. RF: RF 驅動器.

M: 精密電表. PD: 光偵測器.

雷射光經由出光到達樣品表面需經過許多的光學元件，例如：反射鏡、聲光調制器(Acousto-optic modulator)、透鏡、偏振片等，這些光學元件會對雷射光造成 positive group velocity dispersion (GVD)，因此會導致脈衝變寬達數百 ps，所以在光路上我們安排雷射光經過一稜鏡對(prism pair)做色散補償(Dispersion compensation)，使雷射脈衝寬度到達樣品時能維持在 < 45 ps。

雷射光在經過稜鏡對之後，會經過分光鏡(beam splitter)分成能量不同的激發光和探測光，能量比為 8:2，然後再分別進入聲光晶體調制器(acousto-optic modulator, AOM)，其中激發光光路上的 AOM 其頻率調制在 97.7 kHz，調供一調制頻率以便鎖相放大器擷取訊號。

接下來，激發光束會經過一個時間延遲裝置(time delay stage)，主要由高精密平移台與平行反射鏡所構成，透過控制精密平移台的移動位置與距離，可以決定激發光與探測光之脈衝到達樣品時的相對時間。

在激發光進入低溫系統之前，會先經過半波片(half-wave plate)、偏振片(polarizer)及聚焦鏡，偏振片與半波片的功能主要用來控制光的偏振方向與控制光能量的強度，聚焦鏡則是把雷射光聚焦於樣品表面上。

對於探測光而言，與激發光束一樣會先經過完全相同的聲光調制器，主要原因是讓探測光的色散情形與激發光相同，但是我們並未在此聲光調

制器加上任何的調制訊號，最後再經過半波片、偏振片以及聚焦透鏡使得其焦點在樣品上。

激發光與探測光到達樣品表面的光點直徑分別約為 $120\ \mu\text{m}$ 與 $80\ \mu\text{m}$ ，故在樣品上，探測光的光點可以均勻分佈於激發光的光點內，以確保探測的區域在激發區內，接下來我們擷取經樣品反射後的探測光，使用光偵測器(photo detector)將光訊號轉換成電壓訊號，再利用鎖相放大器(lock-in amplifier)與多功能電表(multimeter)分別量測，再透過電腦使用 LabView 軟體進行自動化量測與數據擷取。

變溫的量測則將樣品置於低溫設備中，為了使樣品降溫，我們將樣品固定了一個真空腔內，利用渦卷幫浦(Scroll pump)以及渦輪幫浦(turbo pump)可將真空抽至 10^{-6} torr 左右，降溫方式採取開放式的液氮冷卻系統，控溫方式使用 Lake Shore 331 控溫器配合液氮流量進行控溫。

本實驗系統中，激發光及探測光之偏振方向可藉由光路上的二分之一波片獨立調整(Φ_1, Φ_2)，如圖 4-3 所示。藉此設計，我們可以分別量測 $(100)\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜上，沿著 b-axis 方向的飛秒光譜

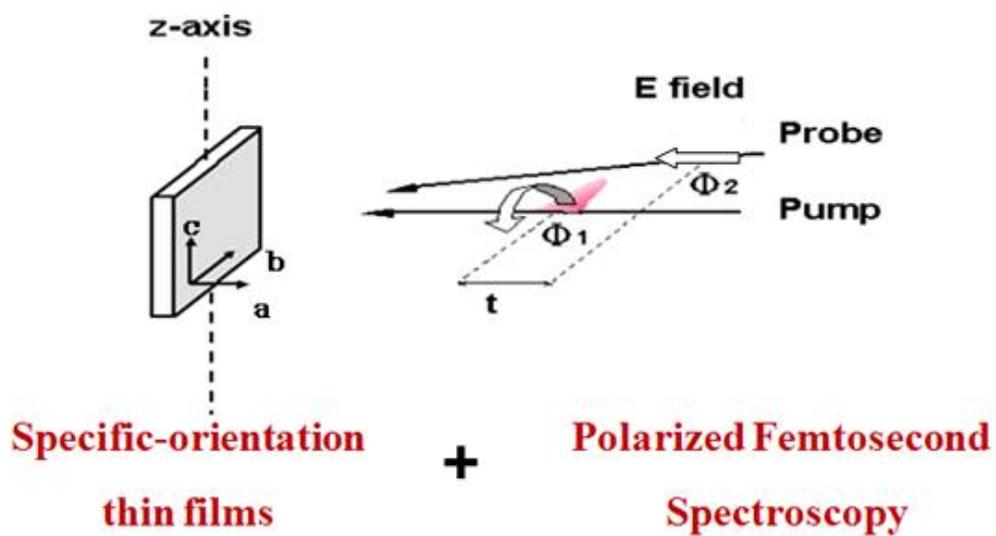


圖 4-3 極化激發—探測示意圖



4.2 實驗方法

4.2.1 系統時間延遲零點定位

在 4.1.2 節中我們已說明讓激發光在樣品表面的直徑大於探測光，此時我們緩緩調整探測光的位置，使其置於激發光光點的中心，以確保它們在空間上的重合。之後把樣品拿開，再於原處放一個非線性二倍頻晶體 BBO(Beta-Barium Borate)，BBO 晶體的特性為在特定的偏振與角度之下，會吸收激發光與探測光的脈衝，並產生二倍頻的藍光(400 nm)，當在 BBO 晶體產生最強之二倍頻藍光的位置，即將此位置定義為時間延遲零點。

另外，我們亦可以使用晶體來量測雷射脈衝寬度，當移動延遲裝置時，會改變激發光與探測光在時間延遲上之重合情形，當兩道光脈衝重合最好時，BBO 晶體將產生最強的二倍頻藍光；反之，若時間重合不良時，二倍頻藍光將變弱，我們使用光電倍增管(PMT)量測二倍頻藍光強度隨時間延遲變化的情形，即可估計雷射脈衝寬度。再配合調整稜鏡對的位置做色散補償，最後量測到達樣品表面的雷射脈衝寬度約為 40 fs。

4.2.2 樣品量測實驗步驟

在系統架設完成之後，我們即可進行樣品的超快光譜量測，樣品量測的實驗步驟如下：

- 1 先將樣品用碳膠的貼在樣品座上，再將樣品放入真空腔。先旋轉樣品的角度，以確保金鏡將探測光反射到光偵測器上時，金鏡不會擋到任一條入射光，此時將偵測光光路上的 AOM 開啟，調頻率至 97.7 MHz，再將光偵測器的電壓供應器打開，之後調整金鏡、光偵測器、光偵測器之前的透鏡及針孔(pinhole)的相對位置，使偵測到的強度約為 0.3~0.6 V(DC)。之後任意移動光點在樣品上的位置，確定偵測到的光強度皆在 0.3~0.6 V(DC)的範圍，此步驟代表樣品的法線方向平行於入射光源，而所偵測到的訊號才不會損失。
- 2 開渦卷(Scroll pump)，約等 15 分鐘壓力降至 10^{-1} torr 以下，再打開渦輪幫浦(turbo pump)，之後可將真空抽至 10^{-6} torr 左右。
- 3 開雷射之後，需等 1 到 2 個小時，以確定雷射光源穩定後再鎖膜，鎖模之後，觀察鎖模光點的狀況，出光位置，再利用光譜儀來測量確定沒有連續波輸出的光源存在，才可開始做量測。
- 4 室溫光譜量測。在實驗進行當中，需時時確定激發光與探測光兩者的能

- 5 量、偏振方向與光點在樣品表面之重合。我們使用 power meter，配合偏振片與半波片的相對角度進行雷射功率控制。實驗時，我們所使用的激發光功率與探測光功率比為 40mW：2mW。在偏振方向上，若樣品於
- 6 表面上並無軸向解析，我們可以將激發光與探測光的偏振方向控制為互相垂直，以避免光譜擷取時由激發光與探測光產生的干涉(Interference)現象，此效應會造成擷取訊號上的困擾，但若樣品於表面上有軸向解析，則需將激發光與探測光的偏振方向同時調整至欲量測之軸向上。
- 7 降溫進行光譜量測：開氦氣將系統冷卻時，必須很緩慢的升壓(壓力讀數約在-720 torr)，慢慢等溫度計的讀數開始下降(大約必須等 15 分鐘左右)，再試著把閥門轉大一點(壓力讀數約在-680~-660 torr)，從室溫降至 13 K 左右需半小時。在低溫下時，我們以溫控計所讀到的溫度為控溫的準則，到達所要溫度時，須等其熱平衡約 5~10 分鐘，再開始量測。利用此時間，先確定激發光與探測光的能量是否為 40:1 進入樣品表面的極化方向是否正確。之後，再確定以下各項儀器打開了沒：鎖相放大器、AOM、光偵測器以及其電壓供應器。最後，由 CCD 看出激發光與探測光的光點是否重合，如果沒有，需微調至光點重合時，才開始實驗上的測量。

4.3 光激發-探測之物理模型基礎

當 $T < T_c$ 時，如圖 4-4，在擁有微小能隙(2Δ)的高溫超導體 YBCO 的光激發、載子弛緩和探測光吸收過程，分別由圖中的步驟 1 和步驟 2 表示，然而探測光的吸收過程由步驟 3 表示。接下來我們逐一討論這 3 個過程。

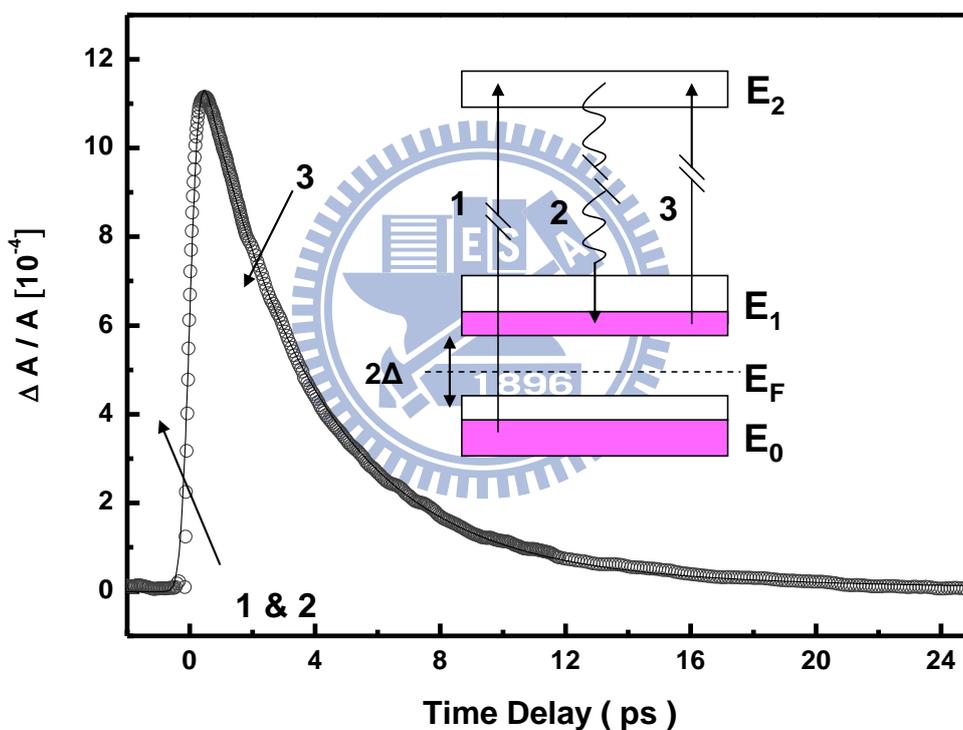


圖 4-4 YBCO 在超導態($T < T_c$)的光激發、載子弛緩和光吸收過程示意圖

- 1 首先由一道能量 1.5eV 的激發光使載子(電洞)從填滿態(低於 E_F)激發到未填滿態(高於 E_F)。
- 2 吸收激發光子後的載子最初的弛緩過程，激發載子的熱傳遞主要是藉由在內層能帶(intraband)電子-電子散射(electron-electron scattering)以及電子-聲子散射(electron-phonon scattering)效應，其弛緩時間分別為 $\tau_{e-e} \sim 10 \text{ fs}$ ⁱ 與 $\tau_{e-ph} \sim 100 \text{ fs}$ ⁱⁱ。而且只要在 τ_{e-e} 小於 τ_{e-ph} (電子-聲子弛緩時間)條件下，就會有電子-電子碰撞導致如同雪崩效應般的產生大量非平衡態的準粒子。已經有很多研究團隊量測在正常態($T > T_c$)的 τ_{e-ph} ，也就是說在費米能階附近並不存在 2Δ 能隙，在其弛緩時間的尺度約在於數百個 fs[22][23]。然而在超導態($T < T_c$)時，YBCO 在費米能階附近會產生一個微小 2Δ 能隙(典型的高溫超導體能隙 $2\Delta \sim 30-50 \text{ meV}$)，對準粒子的弛緩過程在約 100 fs 以後會產生瓶頸效應，換句話說，也就是準粒子在最後的弛緩過程將通過此能隙並且弛緩時間被其抑制[24][25]，所以準粒子會連同高頻聲子($\hbar\omega > 2\Delta$)形成準靜態分佈(near-steady-state distribution)，如圖 4-4 的內圖所示。

ⁱ $\tau_{e-e} \sim \hbar E_F / 2\pi E^2$ ，其中 E 表示從費米能階所量測到的載子能階，其能量範圍 1.4-3eV 已經從 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.8}$ 的實驗量測中得到[20]。

ⁱⁱ Allen's formula $\tau_{e-ph} = E_l / 3C_e \lambda < \omega^2 >$ [21]，其中 E_l 是單位體積的能量密度、 C_e 是電

子比熱、 λ 是電子-聲子作用常數和 $\langle \omega^2 \rangle$ 是聲子頻率的均方根值，其弛緩時間已經從 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的時間解析實驗量測到[23]。

因為上述的準粒子不平衡分佈的關係可以利用時間解析激發-探測實驗，藉由探測光的吸收變化($\Delta A/A$)過程直接觀察到準粒子動態行為以及能隙現象。

- 3 在探測光能量非常小的擾動下，我們可以假設探測光的反射率 $\Delta R/R$ (或穿透率 $\Delta T/T$) 是大約線性正比與吸收率 $\Delta A/A$ ，而且探測光子能量遠大於高溫超導體的電漿頻率，因此我們可以近似的使用 Fermi golden rule 去解釋吸收率 $\Delta A/A$ 的改變來自於載子態密度由初始到完成態的變化情形。因此由 Fermi golden rule 可以知道，吸收率 $\Delta A/A$ 的振幅大小正比於光激發準粒子密度 n_{pe} 和量測到的反射率 $\Delta R/R$ (或穿透率 $\Delta T/T$)。

第五章 實驗結果與討論

在本章節中，我們將討論極化光譜實驗中，所得到的反射率、弛緩時間變化的情形。

5.1 量測結果

在第二章所提到的鍍膜技術，我們成功了成長（100）的 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜，並且運用控氧技術得到不同載子濃度的薄膜，加上使用極化飛秒激發-探測系統技術，完整的取到各個樣品瞬時反射率 $(\frac{\Delta R}{R})$ 隨著溫度變化的情形。

以下依序為改變不同氧含量，其 R-T 圖以及不同溫度下，瞬時反射率變化的圖形。根據 2.2.4 節的控氧實驗，我們能討論在同一片樣品隨著不同摻雜下，其在 E//b 軸上的準粒子超快弛緩動力行為，我們能知道超導臨界溫度 T_c 與電洞濃度(p)的關係，電洞濃度對 T_c 關係圖則依照下列公式描繪出來，再經由四點量測出的 T_c 代入公式換算得知電洞濃度 (p)，公式如下：

($T_{c\max}=83K$)

$$\frac{T_c}{T_{c\max}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad (5-1)$$

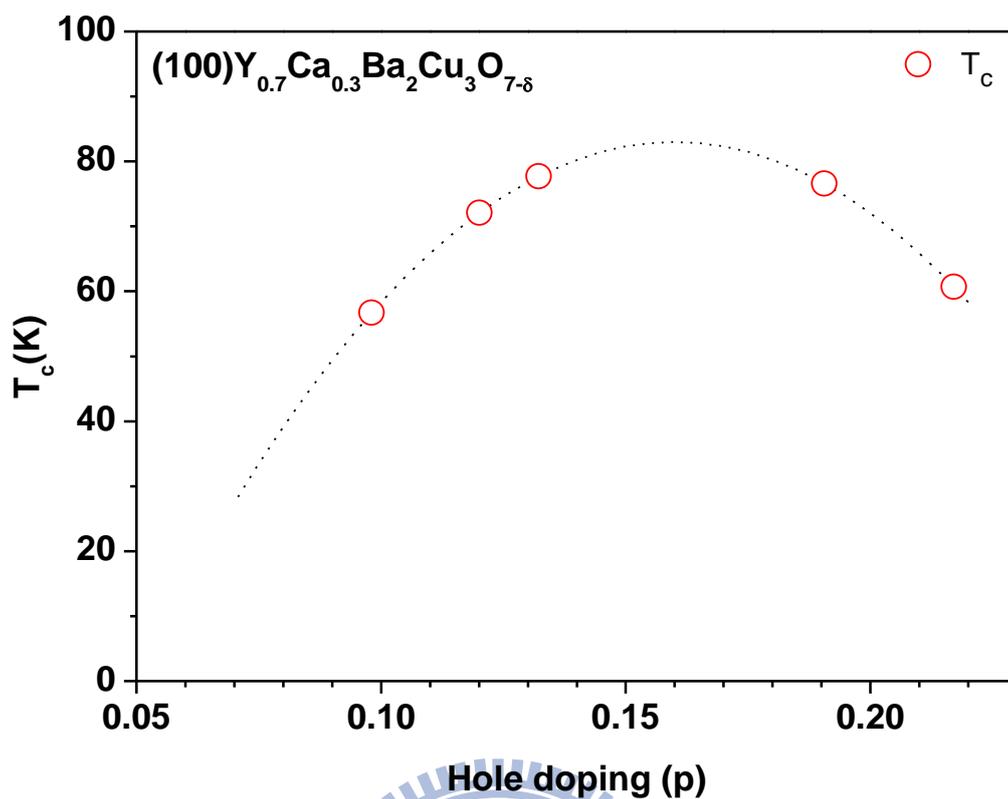


圖 5-1 五個不同氧含量所對應到銅氧化物的超導相圖

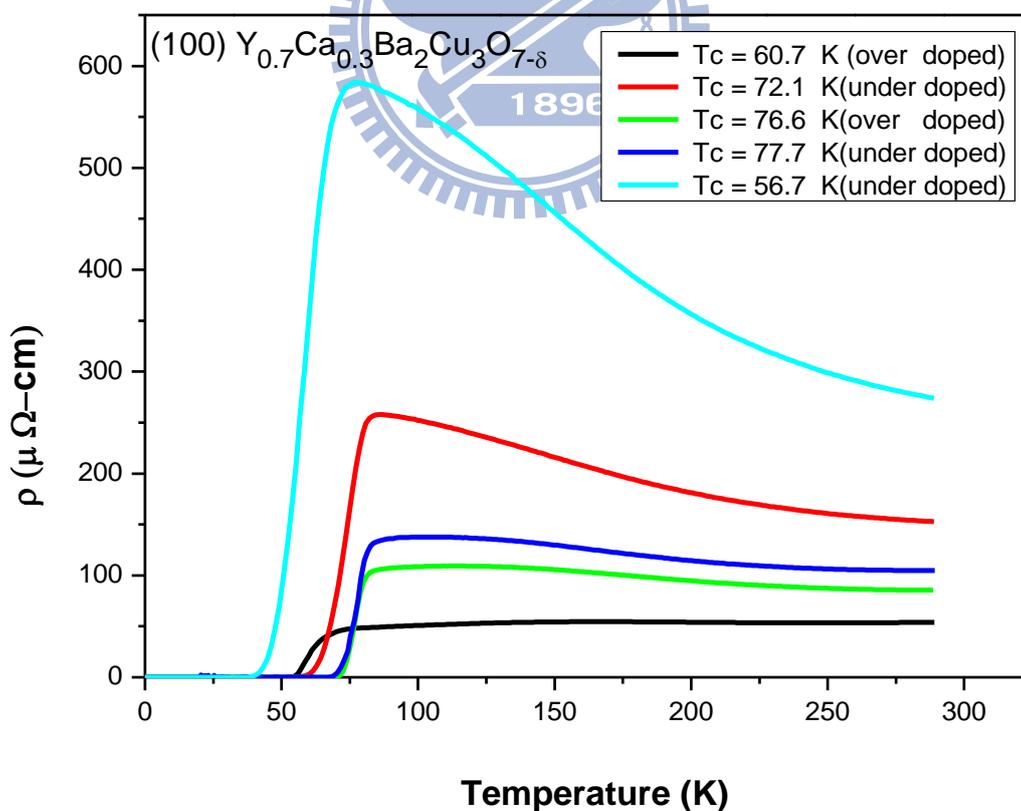


圖 5-2 沿(100)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}的 b 軸方向電阻對溫度關係圖

5.2 瞬時反射率量測結果

我們利用改變偏振方向測量出 E_{probe} 平行 b 軸以及 E_{probe} 平行 c 軸(100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜在不同摻雜下，各個溫度的瞬時反射率 $\Delta R/R$ 隨時間變化。圖 5-3~5-14 為 E_{probe} 平行 b 軸各個溫度的瞬時反射率 $\Delta R/R$ 變化。

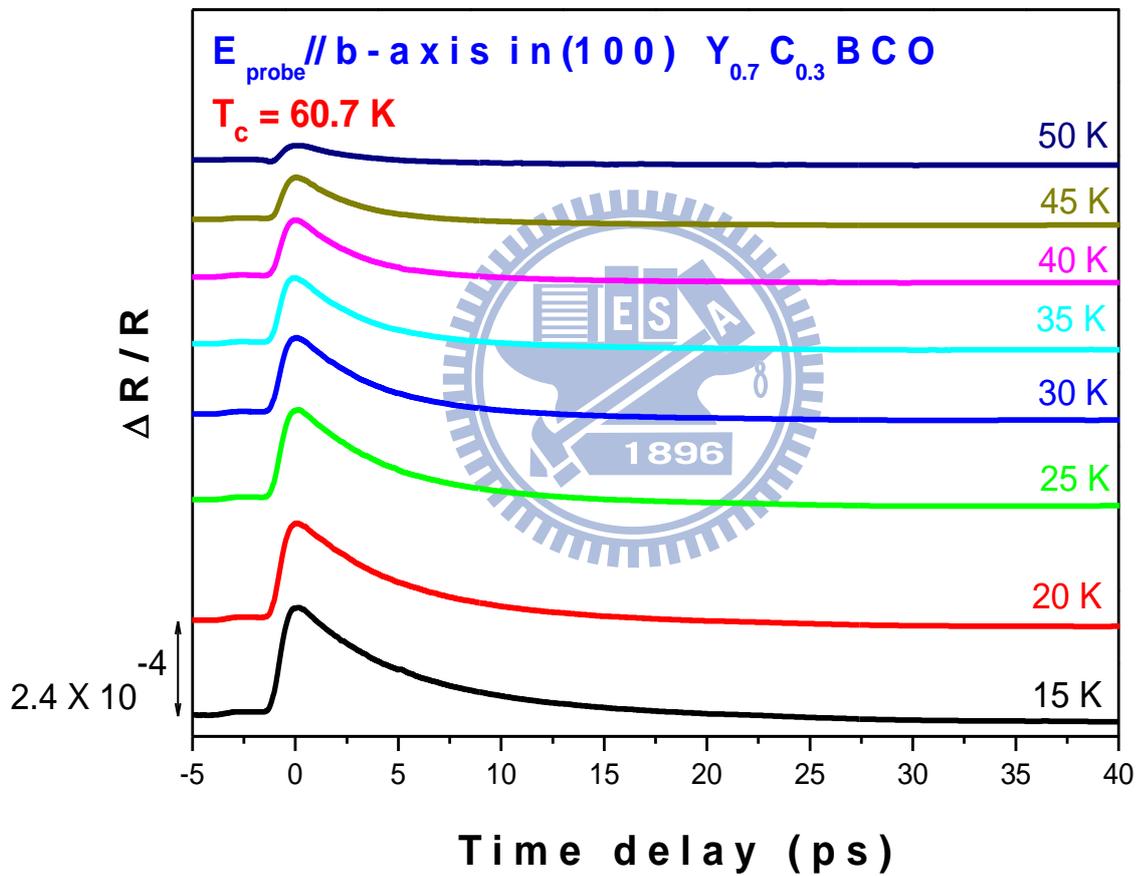


圖 5-3 (100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜在 overdoped ($T_c=60.7 \text{ K}$)

不同溫度(15 K~ 50 K)，瞬時反射率變化

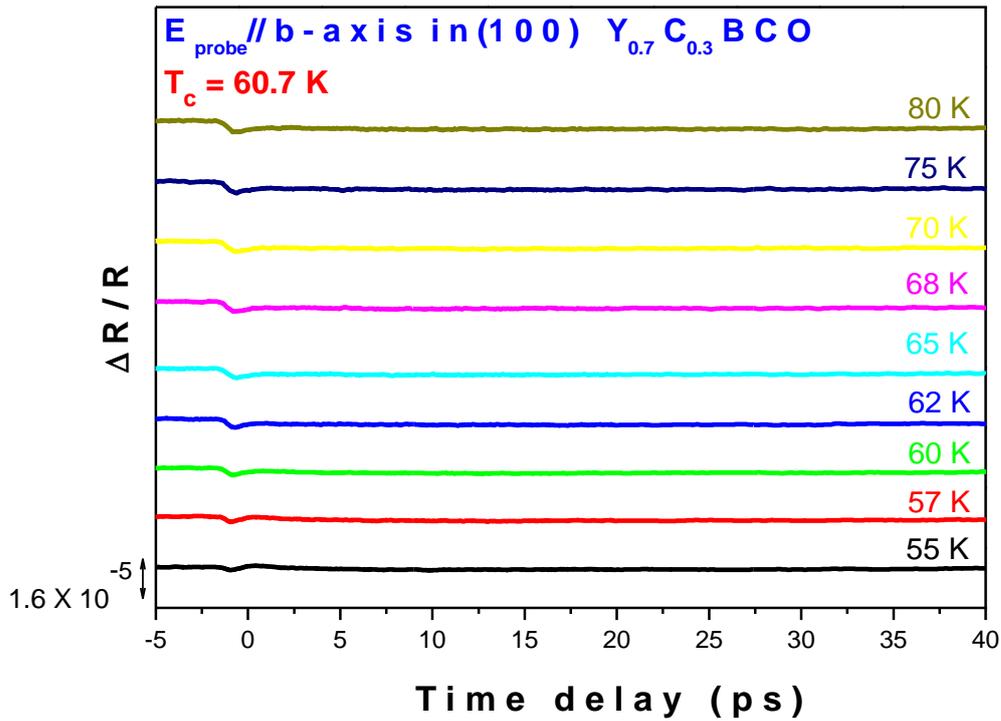


圖 5-4 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 overdoped ($T_c=60.7$ K)

不同溫度(55 K~ 80 K)，瞬時反射率變化

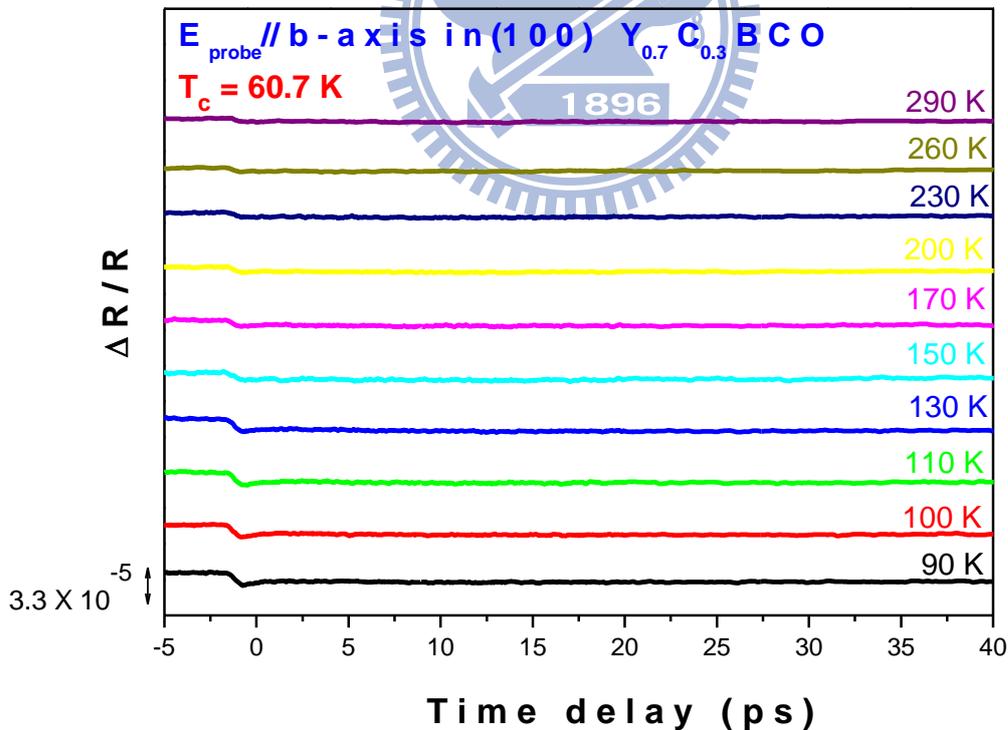


圖 5-5 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 overdoped ($T_c=60.7$ K)

不同溫度(90 K~ 290 K)，瞬時反射率變化

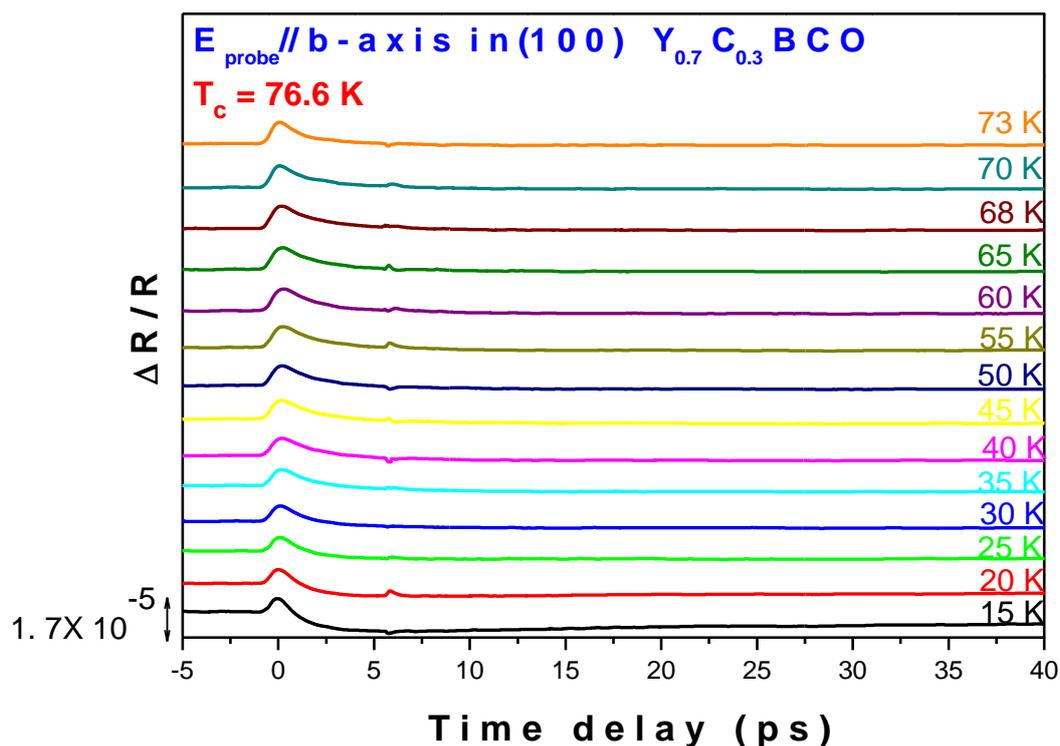


圖 5-6 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 overdoped ($T_c=76.6$ K)

不同溫度(15 K~ 73 K)，瞬時反射率變化

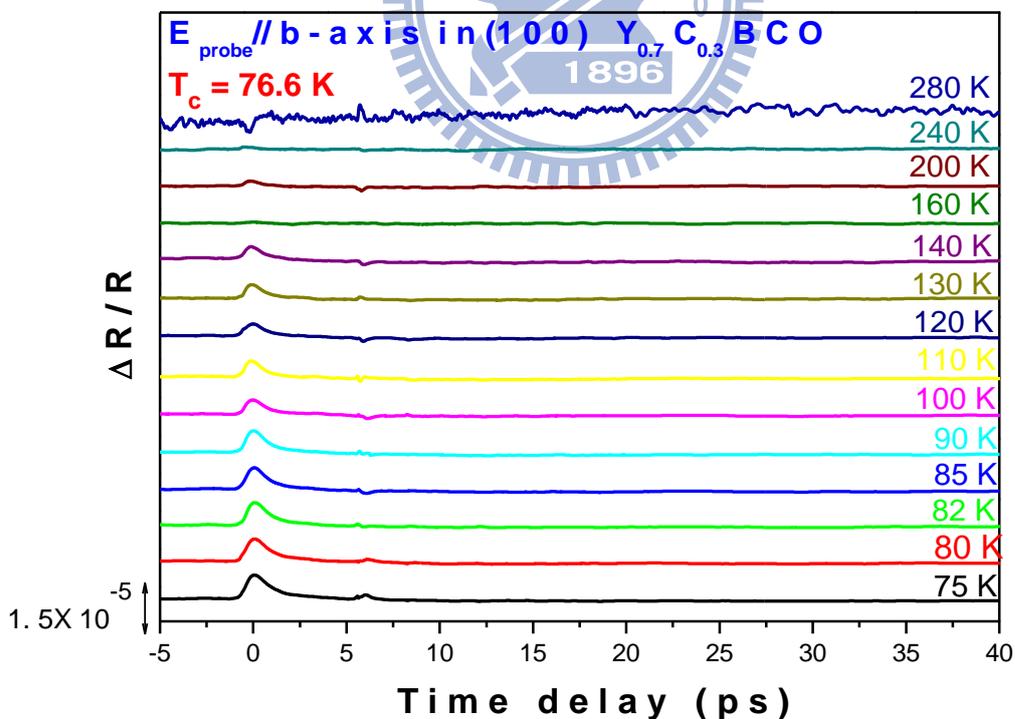


圖 5-7 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 overdoped ($T_c=76.6$ K)

不同溫度(75 K~ 280 K)，瞬時反射率變化

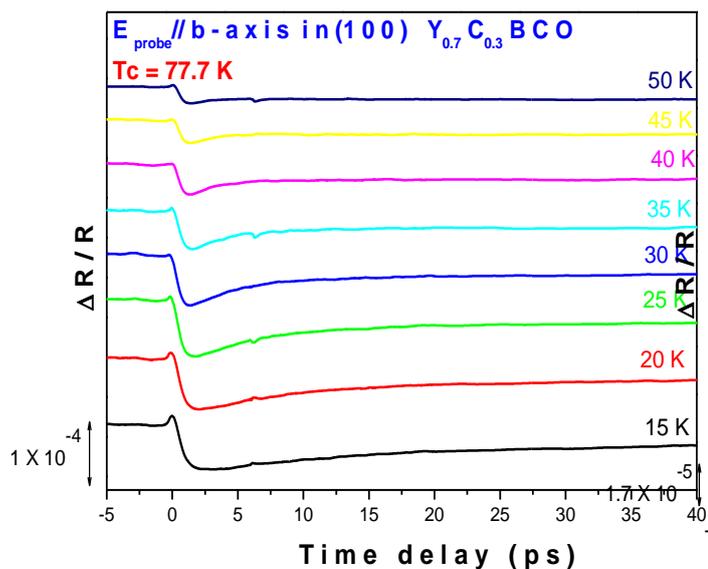


圖 5-8 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=77.7$ K) 不同溫度(15 K~ 50 K)，瞬時反射率變化

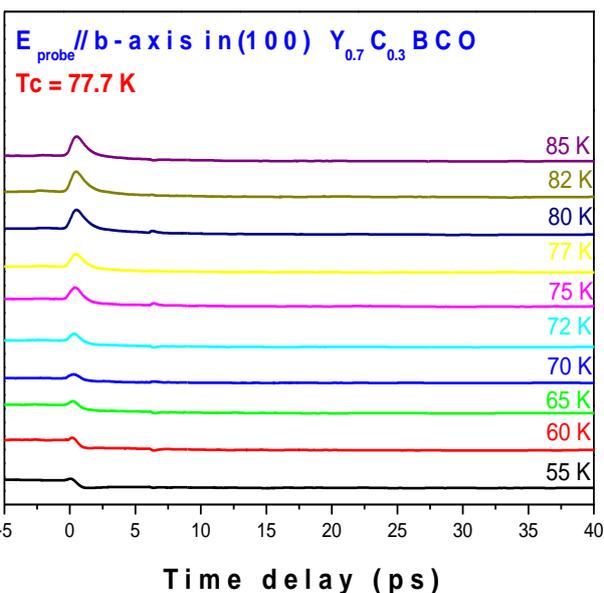


圖 5-9 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=77.7$ K) 不同溫度(55 K~ 85 K)，瞬時反射率變化

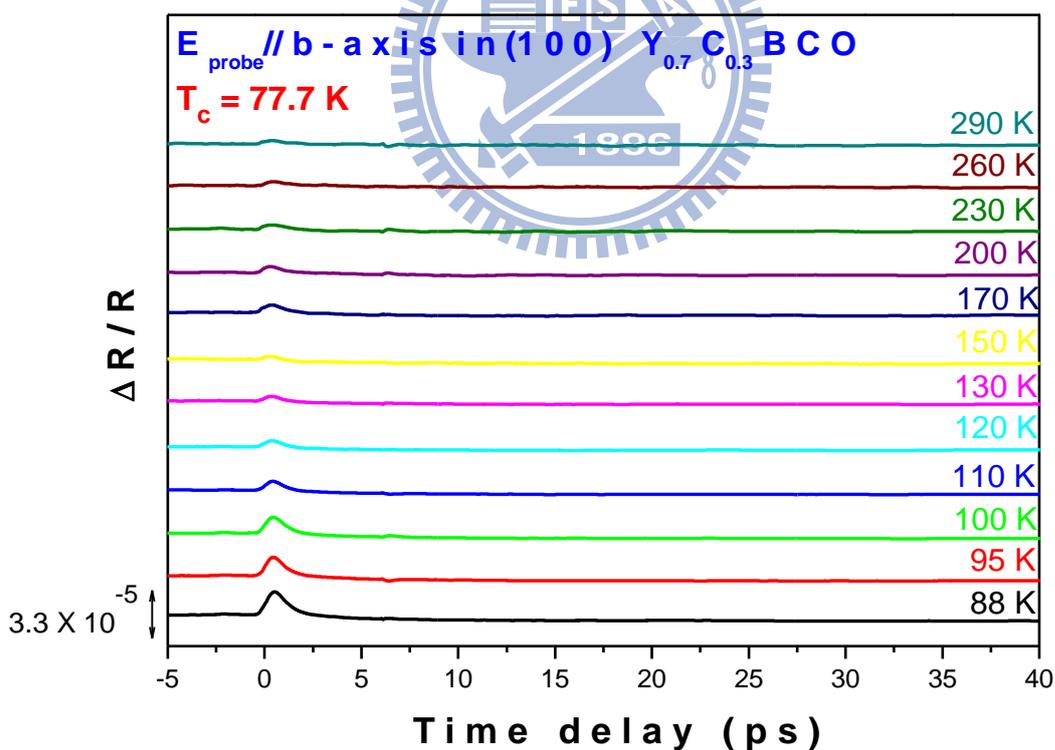


圖 5-10 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=77.7$ K)

不同溫度(88 K~ 290 K)，瞬時反射率變化

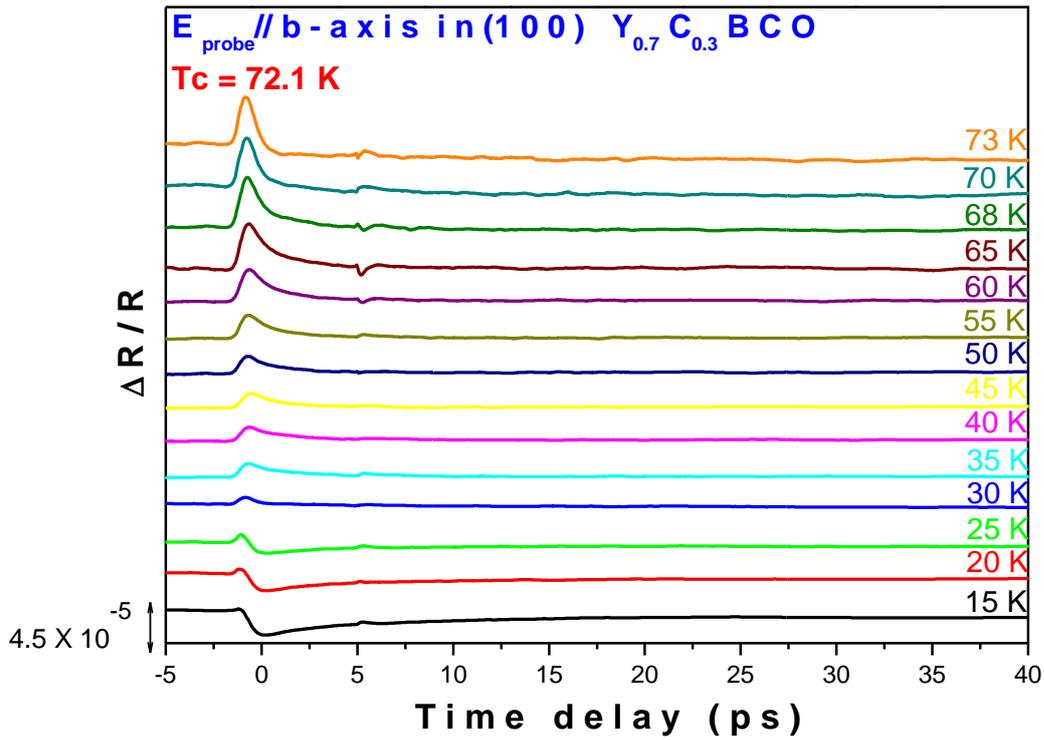


圖 5-11 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=72.1$ K)

不同溫度(15 K~ 73 K)，瞬時反射率變化

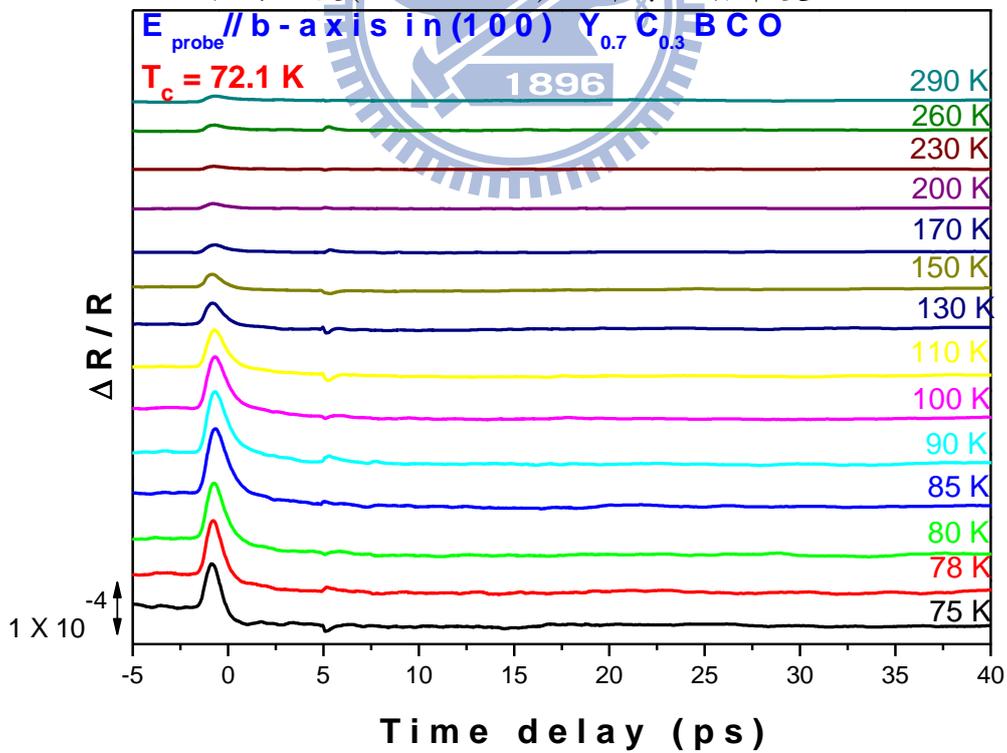


圖 5-12 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=72.1$ K)

不同溫度(75 K~ 290 K)，瞬時反射率變化

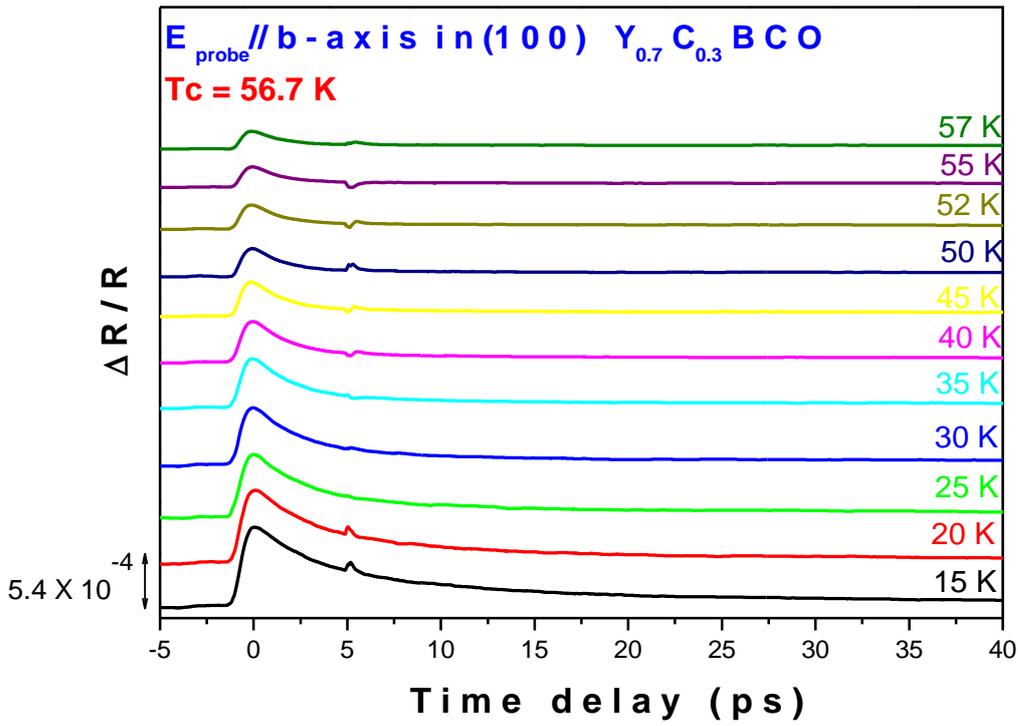


圖 5-13 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=56.7$ K)

不同溫度(15 K~57 K)，瞬時反射率變化

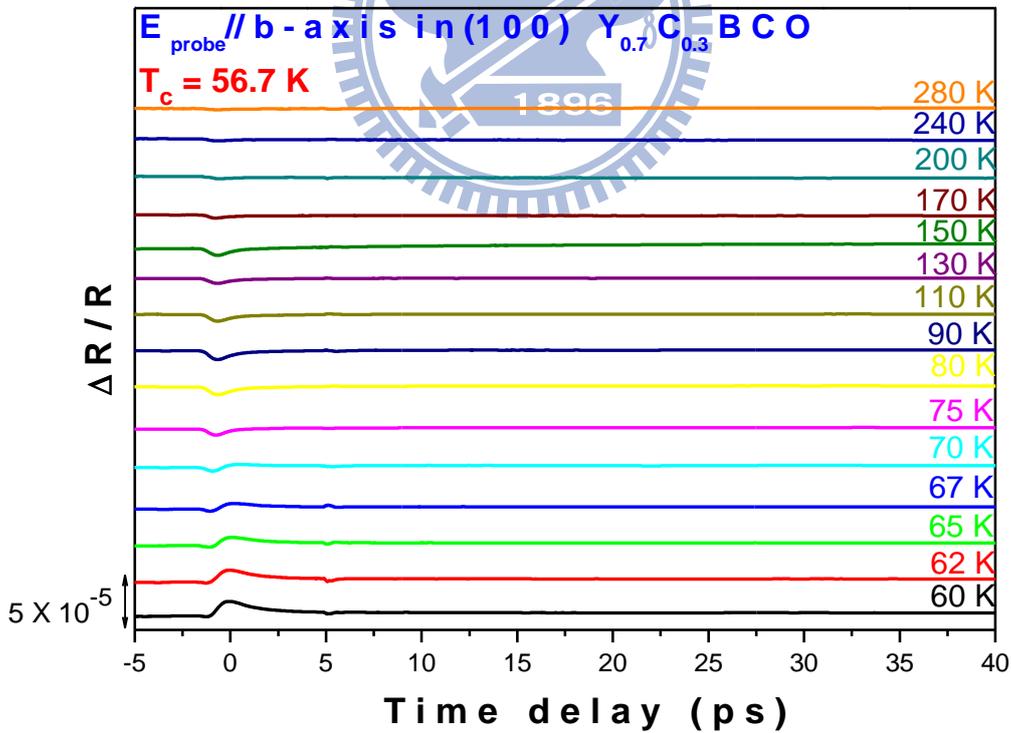


圖 5-14 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=56.7$ K)

不同溫度(60 K~280 K)，瞬時反射率變化

圖 5-15~5-20 為 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在不同氧含量下， E_{probe} 平行

c 軸隨著溫度變化的瞬時反射率 $\Delta R/R$ 。

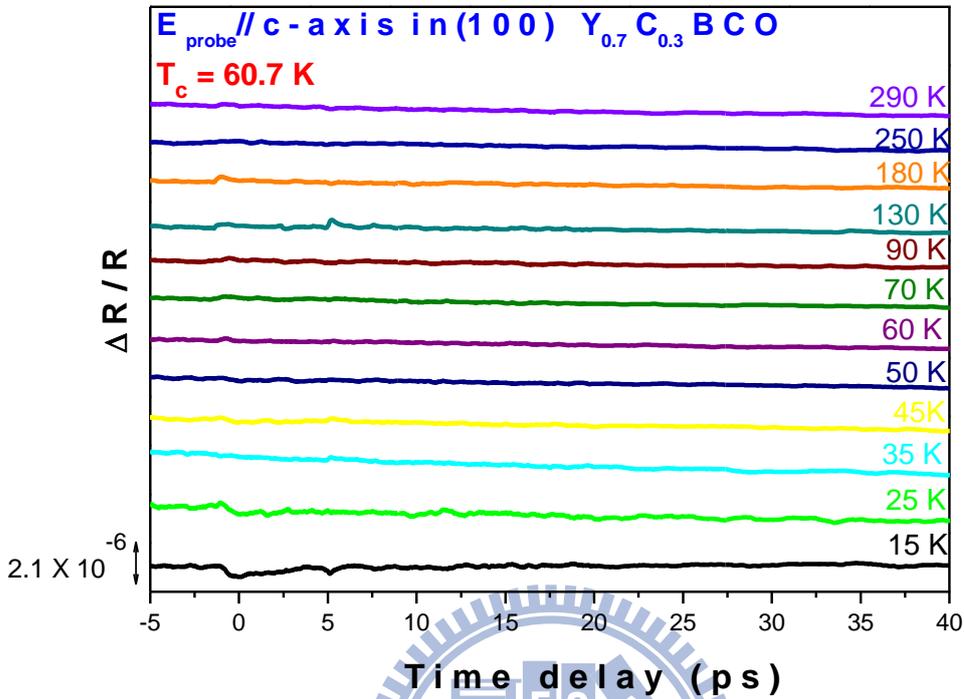


圖 5-15 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 overdoped ($T_c=60.7 \text{ K}$)

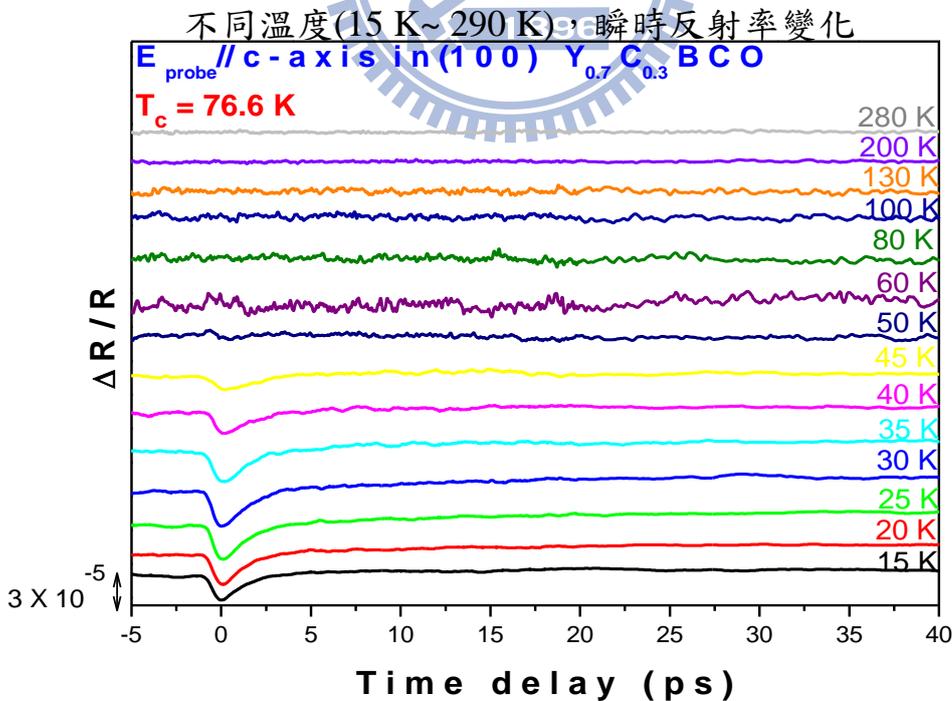


圖 5-16 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 overdoped ($T_c=76.6 \text{ K}$)

不同溫度(15 K~ 280 K)，瞬時反射率變化

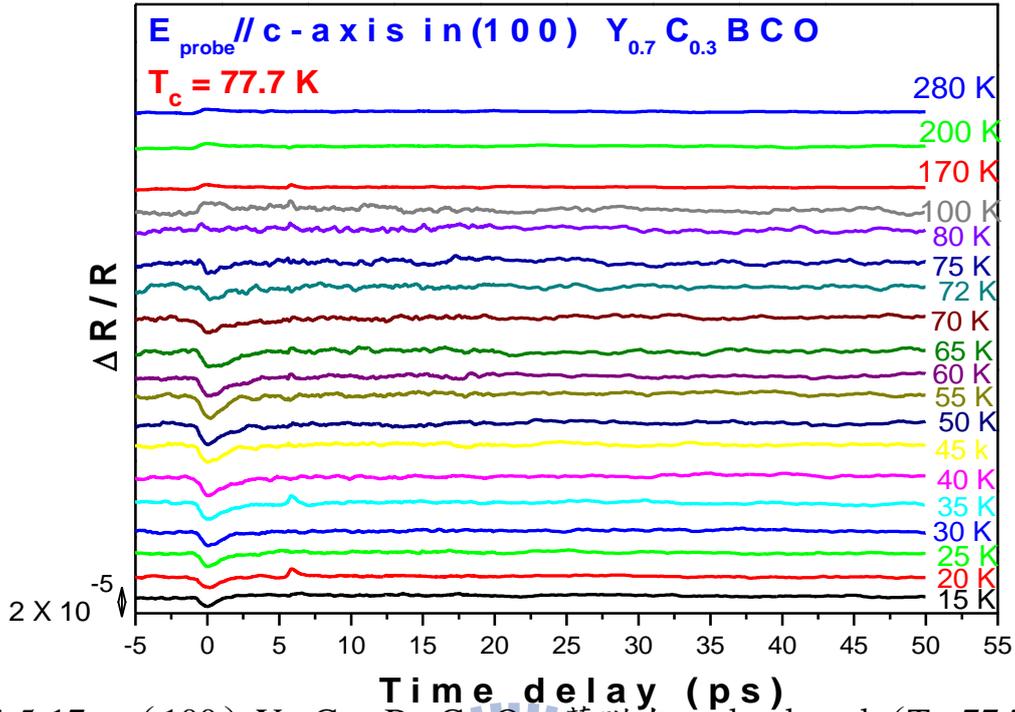


圖 5-17 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=77.7$ K)

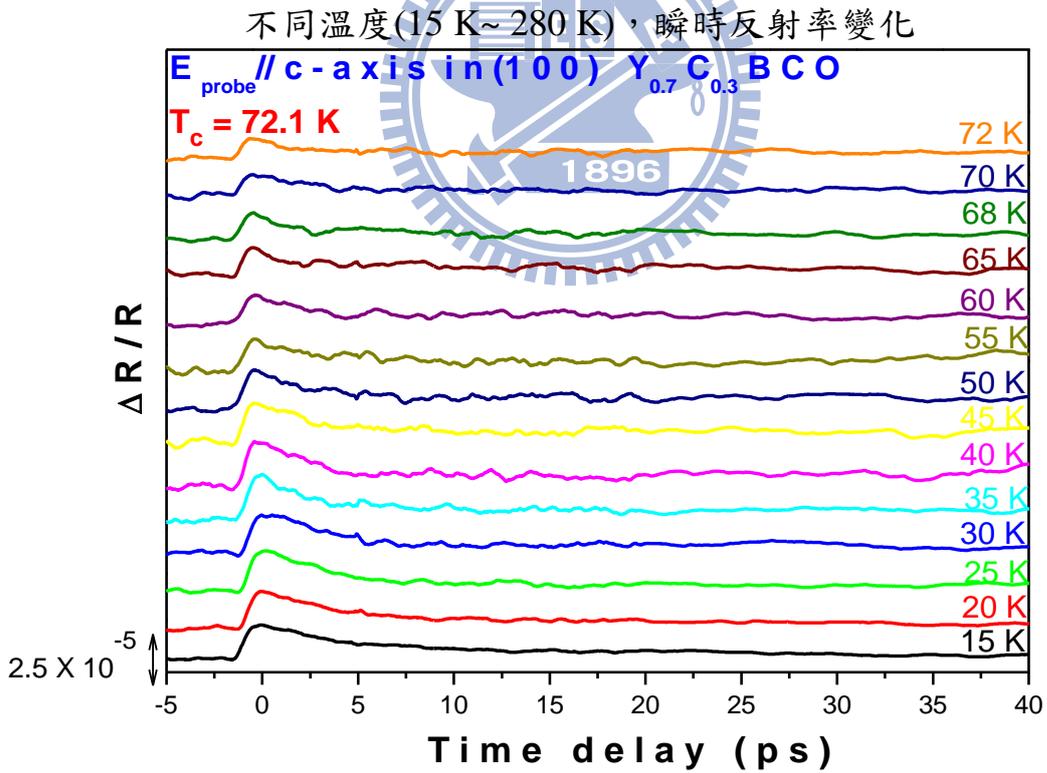


圖 5-18 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=77.7$ K)

不同溫度(15 K~ 72 K)，瞬時反射率變化

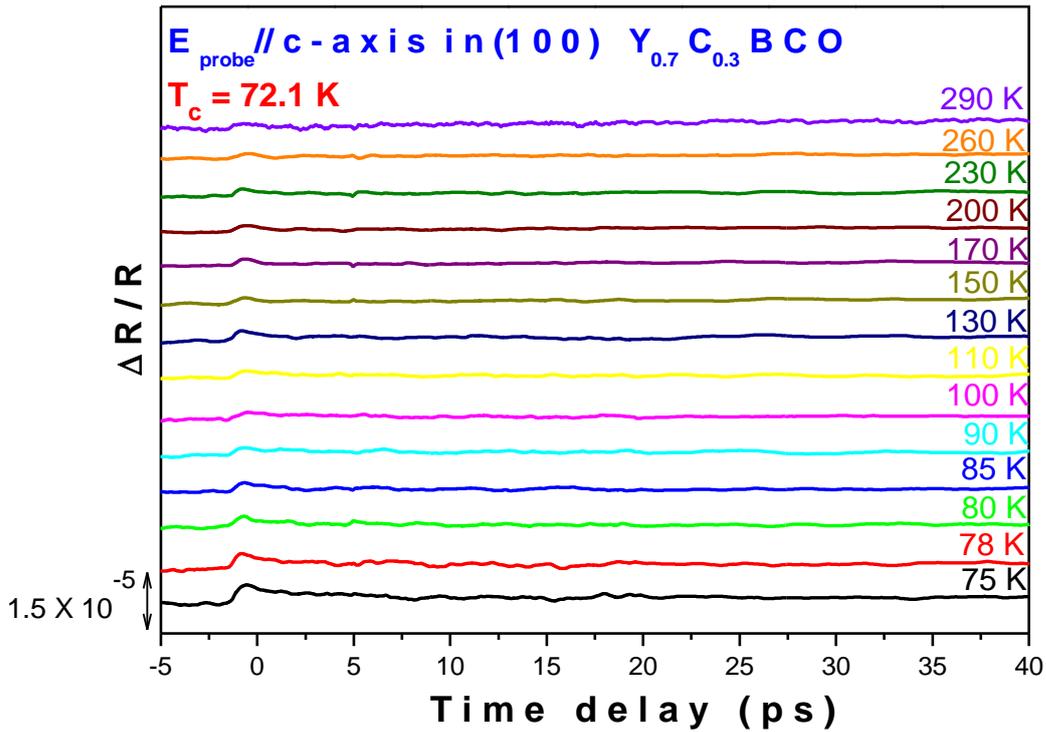


圖 5-19 (100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=72.1 \text{ K}$)

不同溫度(75 K~ 290 K)，瞬時反射率變化

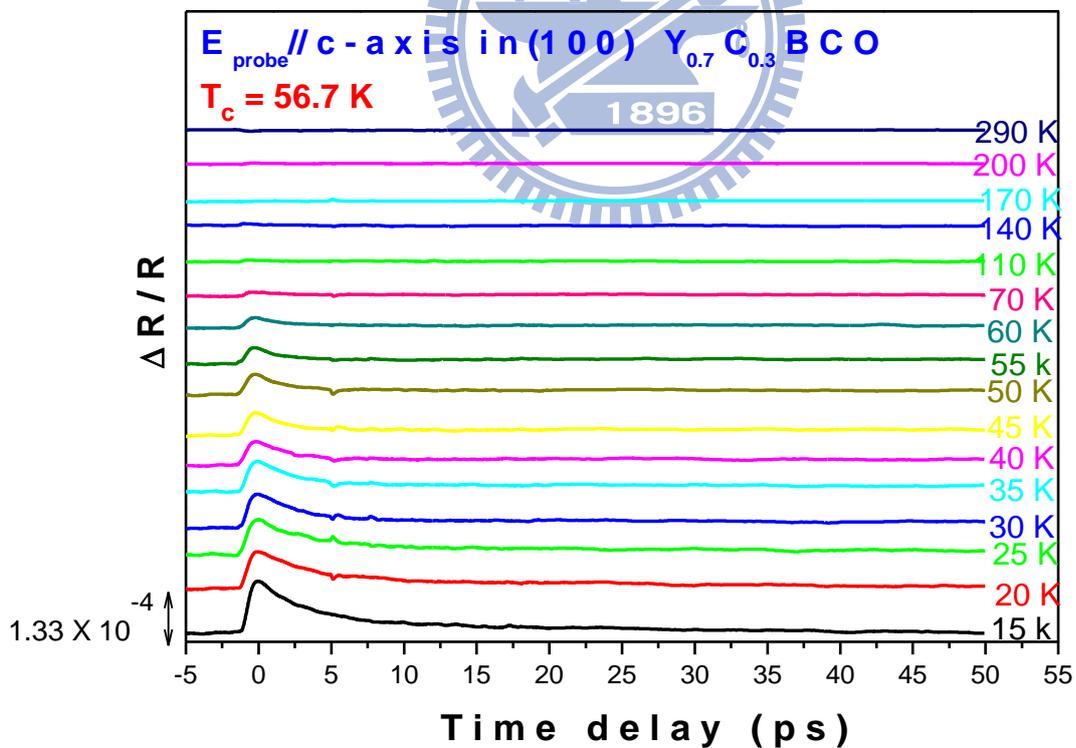


圖 5-20 (100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜在 underdoped ($T_c=56.7 \text{ K}$)

不同溫度(15 K~ 290 K)，瞬時反射率變化

5.3 $\frac{\Delta R}{R}$ 和弛緩時間隨溫度變化的關係

根據 4.3 節的分析基礎，已經知道 $\Delta R/R \propto \Delta A/A$ 且 $|\Delta A/A| \propto n_{pe}$ ，因此我們必須透過曲線適配分析 $\Delta R/R$ 的隨溫度變化的關係圖分別得到兩個物理量：

1. 振幅大小 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係 2. 弛緩時間 τ 隨溫度的變化關係。

所有實驗條件下量測到的 $\Delta R/R$ ，我們都可以使用公式(5-2)做完整的適配 [29]。

$$\frac{\Delta R}{R}(T, t) = Y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2(T)[1 - \exp(-t/\tau_3)] \exp(-t/\tau_2) \quad (5-2)$$

其中 $A_1(T)$ ：快速弛緩分量振幅

$A_2(T)$ ：慢速弛緩分量振幅

τ_1 ：快速弛緩分量之弛緩時間

τ_2 ：慢速弛緩分量之弛緩時間(relaxation time)

τ_3 ：慢速弛緩分量上升之時間常數，約等於準粒子數目

達到最大值所需之時間。

圖 5-21 與圖 5-22 分別是在 underdoped ($T_c = 56.7$ K)和 overdoped ($T_c = 60.7$ K)的 $Y_{0.7}C_{0.3}BCO$ 在超導態時的瞬時反射 $\Delta R/R$ 變化圖。

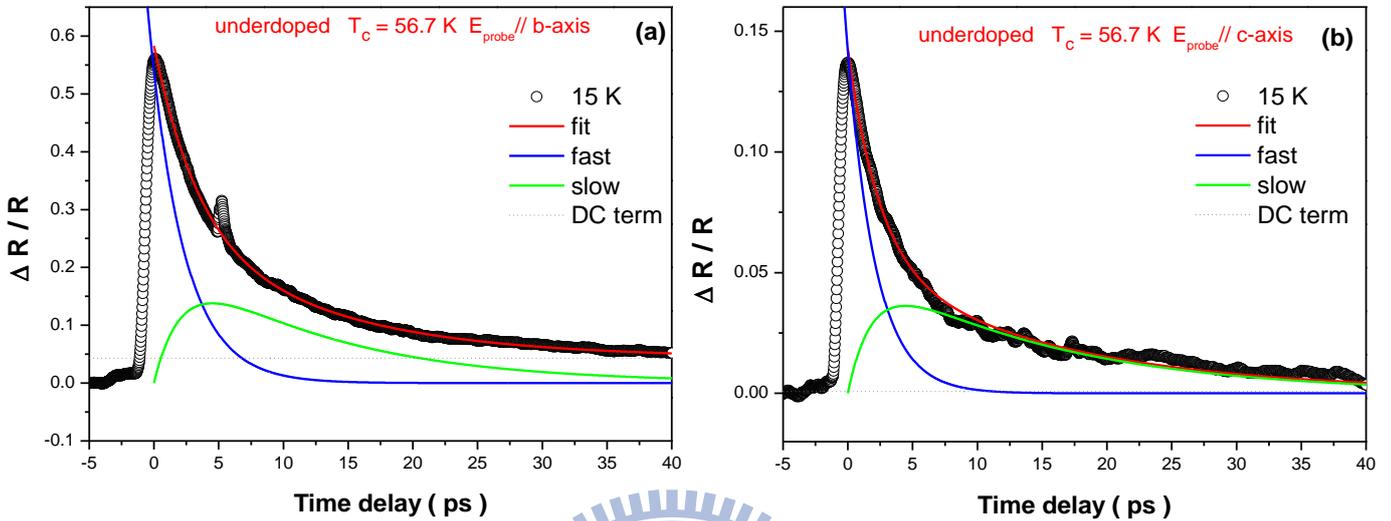


圖 5-21 (a) $E_{probe} // b\text{-axis}$ 在 underdoped ($T_c = 56.7$ K) $|\Delta R/R|$ 在 $T = 15$ K 的變化關係

(b) $E_{probe} // c\text{-axis}$ 在 underdoped ($T_c = 56.7$ K) $|\Delta R/R|$ 在 $T = 15$ K 的變化關係

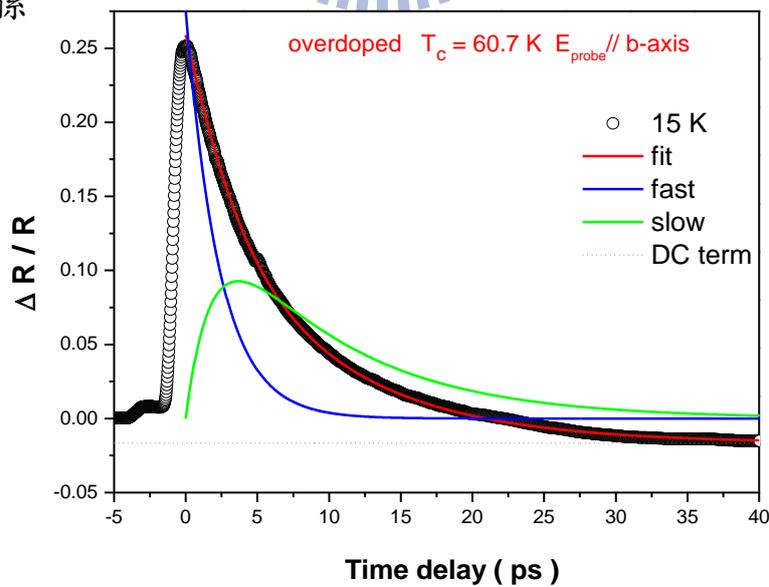


圖 5-22 $E_{probe} // b\text{-axis}$ 在 overdoped ($T_c = 60.7$ K) $|\Delta R/R|$ 在 $T = 15$ K 的變化關係

由適配結果我們發現在各種摻雜條件下的瞬時反射率 $\Delta R/R$ 均可以使用兩個分量做線性組合：

1. 快速弛緩分量 (a fast component) : $\tau_1 \sim 0.3 - 3 \text{ ps}$, 其振幅 (A_1) 關係著偽能隙的大小。
2. 極慢弛緩分量 (a longer-lived component) : τ_2 約為 $3 \sim 12 \text{ ps}$, 其振幅 (A_2) 關係著超導能隙的大小。



5.4 能隙估算

為了解析出偽能隙的值，我們挪用 V. V. Kabanov 提出的理論[26]結果：

$$|\Delta R/R| \propto n_{pe} = \begin{cases} \frac{\varepsilon_l/\Delta_p}{1 + B \exp(-\Delta_p/k_B T)} ; \Delta_p = \text{const.} & (5-3) \\ \frac{\varepsilon_l/(\Delta_c(T) + k_B T/2)}{1 + B \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi \Delta_c(T)}} \exp(-\Delta_c(T)/k_B T)} ; \Delta_c(T) = \Delta_{BCS}(T) & (5-1) \end{cases}$$

其中 $B = \frac{2\nu}{N(\mathbf{0})\hbar\Omega_c}$ 是非因次(dimensionless)項，其值範圍為 10-100，

$\varepsilon_l \approx 20 \times 10^{-20} \text{ J cell}^{-1}$ 是指單位晶胞所吸收的入射光能量， Δ_p 是與溫度無關的偽能隙，而 $\Delta_c(T)$ 是與溫度相關的 mean-field like gap，我們所使用的 BCS 溫度像相關函數為 $\Delta_c(T) = ak_B T_c (1 - T/T_c)^b$ [27]，當 $T \rightarrow T_c$ ， $\Delta_c(T) = 0$ 。

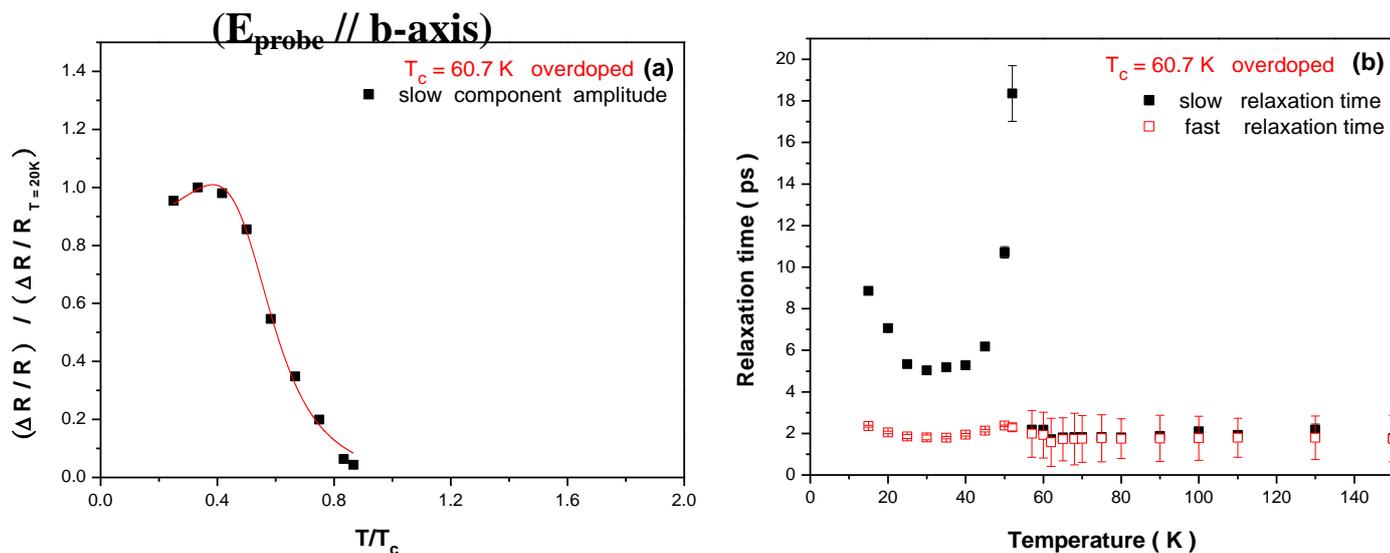
5.4.1 (100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 在 b 軸上的動力學

圖 5-23 (a) overdoped ($T_c = 60.7$ K)的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係

(b) overdoped ($T_c = 60.7$ K)的 τ 隨溫度的變化關係

如圖 5-23(a) 所示，極慢弛緩分量的振幅 $|\Delta R/R|$ 在超導臨界溫度 ($T_c = 60.7$ K) 以下開始出現，可以觀察到在溫度低於 T_c 約 10 K 左右時其弛緩時間 τ 急遽地上升，如圖 5-23(b) 所示。如 4.3 節中提到，在超導態時所形成的超導能隙 2Δ 會抑制準粒子的遲緩過程，使其弛緩時間 τ 會發散 (diverge)，其關係式為：當 $T \cong T_c$ ， $\tau \propto 1/\Delta(T)$ [5]。在定性上，由上述的討論結果意味著在 over doped 的銅氧平面 b 軸方向上是存在超導能隙 (superconducting gap)。因此我們利用公式 (5-4) 去適配圖 5-23(a)，結果得到 b 軸上的超導能隙 $\Delta_c(0) = 220 \pm 15.8$ K = 19 ± 1.4 meV。

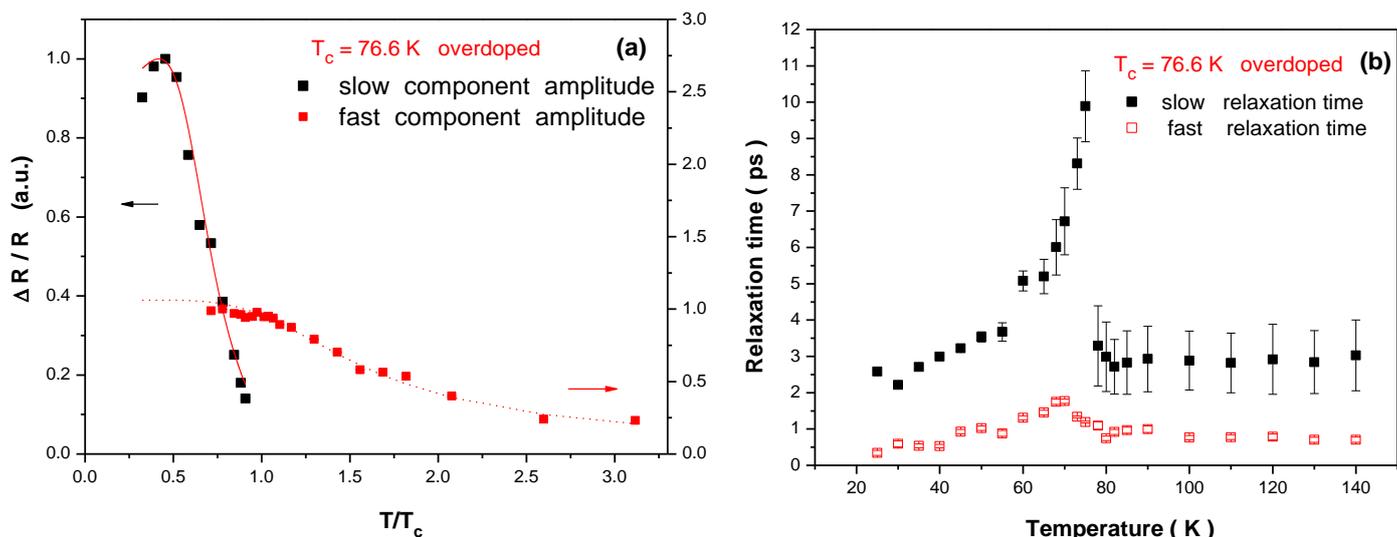


圖 5-24 (a) overdoped ($T_c = 76.6$ K)的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係

(b) overdoped ($T_c = 76.6$ K)的 τ 隨溫度的變化關係

弛緩時間 τ 隨著溫度升高而逐漸變長，在溫度低於 T_c 附近時也和 overdoped 的實驗結果相同的明顯地急遽變化，因此我們利用公式(5-3)、(5-4)去適配圖 5-24(a)，結果得到 b 軸上的超導能隙及偽能隙為：

$$\Delta_c(0) = 259.6 \pm 33.9 \text{ K} = 22.4 \pm 2.9 \text{ meV} \quad \Delta_p = 416.4 \pm 34.6 \text{ K} = 35.9 \pm 3.0 \text{ meV}$$

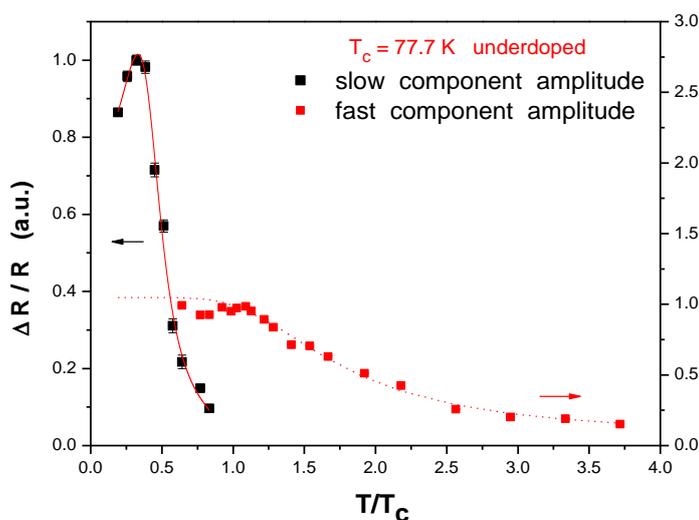


圖 5-25 underdoped ($T_c = 77.7$ K)的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係

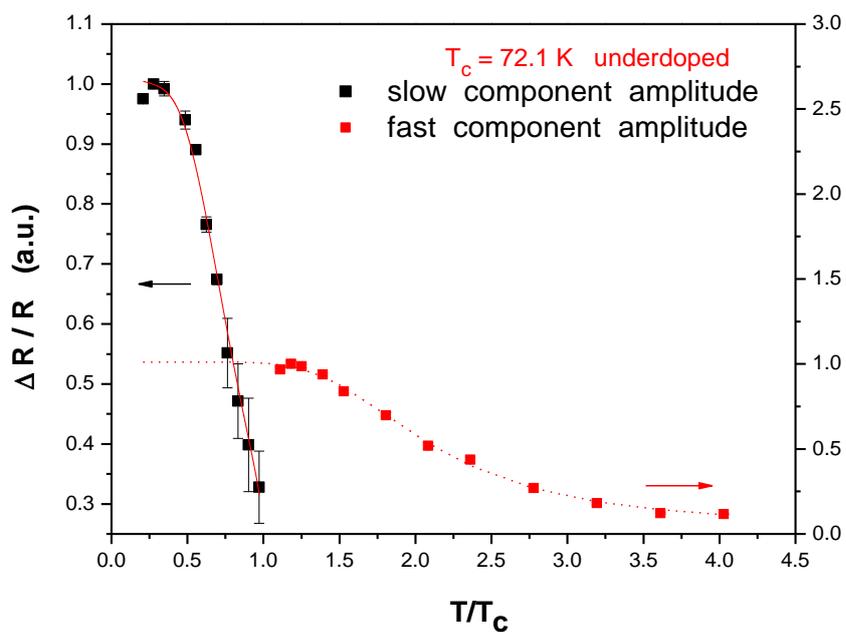


圖 5-26 underdoped ($T_c = 72.1$ K)的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係

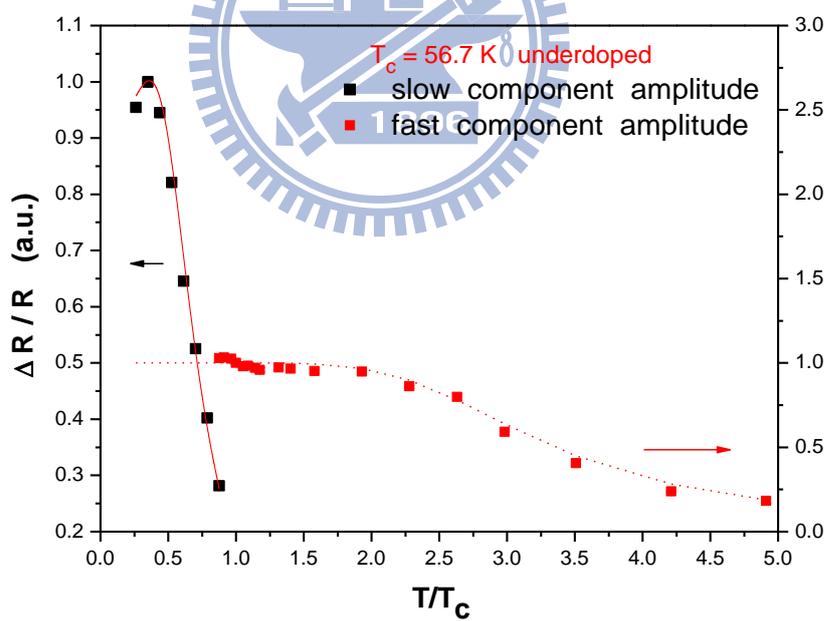


圖 5-27 underdoped ($T_c = 56.7$ K)的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係

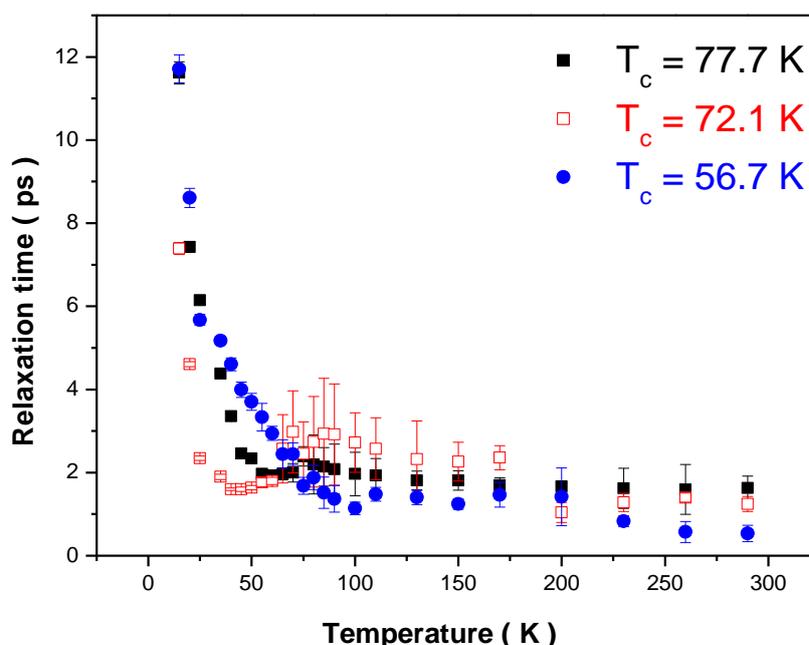


圖 5-28 underdoped 的弛緩時間 τ 隨溫度的變化關係

under-doped 的弛緩時間 τ 隨溫度的變化關係如圖 5-28 所示，有別於 overdoped 在靠近 T_c 時發散，underdoped 的 relaxation time 則是在最低溫發散。我們利用公式(5-4)去適配圖 5-25，結果得到當 $T_c = 77.7$ K 時，b 軸上的超導能隙 $\Delta_c(0) = 238.8 \pm 18.6$ K = 20.6 ± 1.6 meV。利用公式(5-4)去適配圖 5-26，結果得到當 $T_c = 72.1$ K 時，b 軸上的超導能隙 $\Delta_c(0) = 185.8 \pm 61.4$ K = 16.0 ± 5.29 meV。利用公式(5-4)去適配圖 5-27，結果得到當 $T_c = 56.7$ K 時，b 軸上的超導能隙 $\Delta_c(0) = 135.4 \pm 15.3$ K = 11.7 ± 1.3 meV。利用公式(5-3)去適配圖 5-25~5-27 可得偽能隙，當 $T_c = 77.7$ K 時，b 軸上的超導能隙 $\Delta_p = 574.2 \pm 48.6$ K = 49.5 ± 4.2 meV。當 $T_c = 72.1$ K 時，b 軸上的超導能隙 $\Delta_p = 681.4 \pm 35.8$ K = 58.8 ± 3.1 meV。當 $T_c = 56.7$ K 時，b 軸上的超導能隙 $\Delta_p = 875.5 \pm 74.8$ K = 75.5 ± 6.4 meV。

對於高溫超導體在超導態時的弛緩機制來自於準粒子重新結合 (recombination) 成庫柏對 (Copper pair)，有研究團隊提出不同的看法 [28]，由實驗結果顯示，在 $T < T_c$ 時其弛緩行為來自於散射導致的熱效應 (scattering-induced thermalization)[29]。

5.4.2 (100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 在 c 軸上的動力學

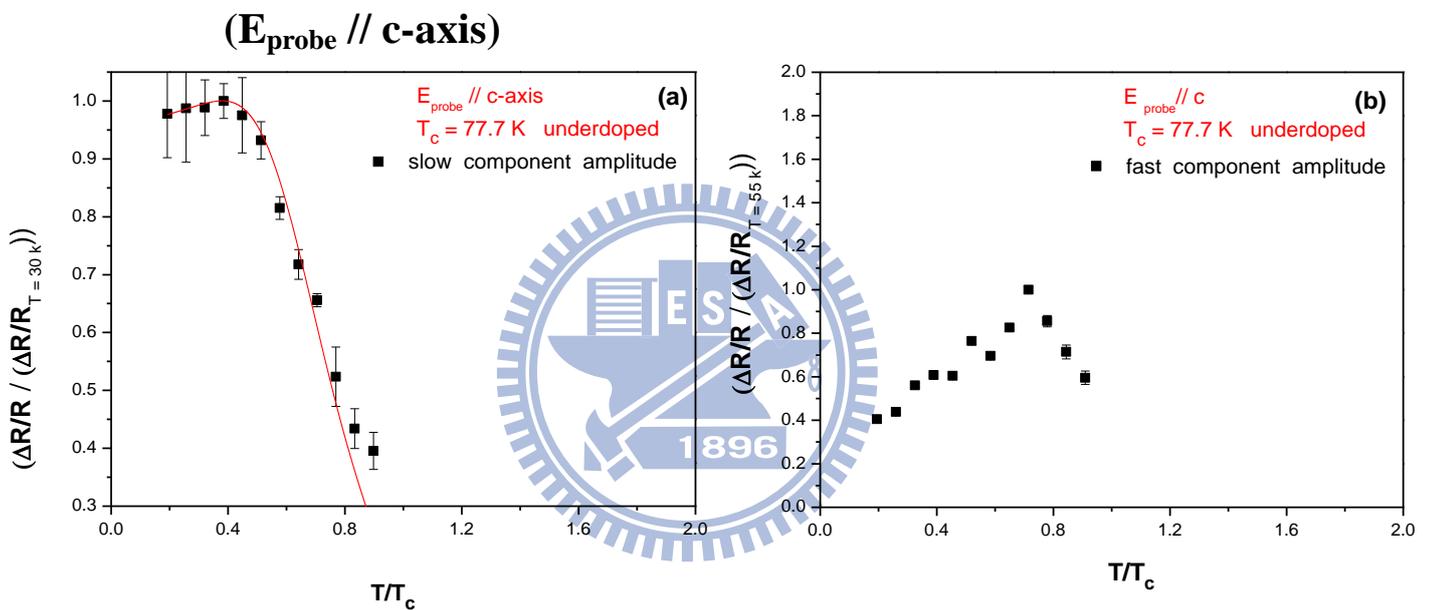


圖 5-29 underdoped ($T_c = 77.7$ K) $E_{\text{probe}} // \text{c-axis}$ 的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係

(a) slow component amplitude (b) fast component amplitude

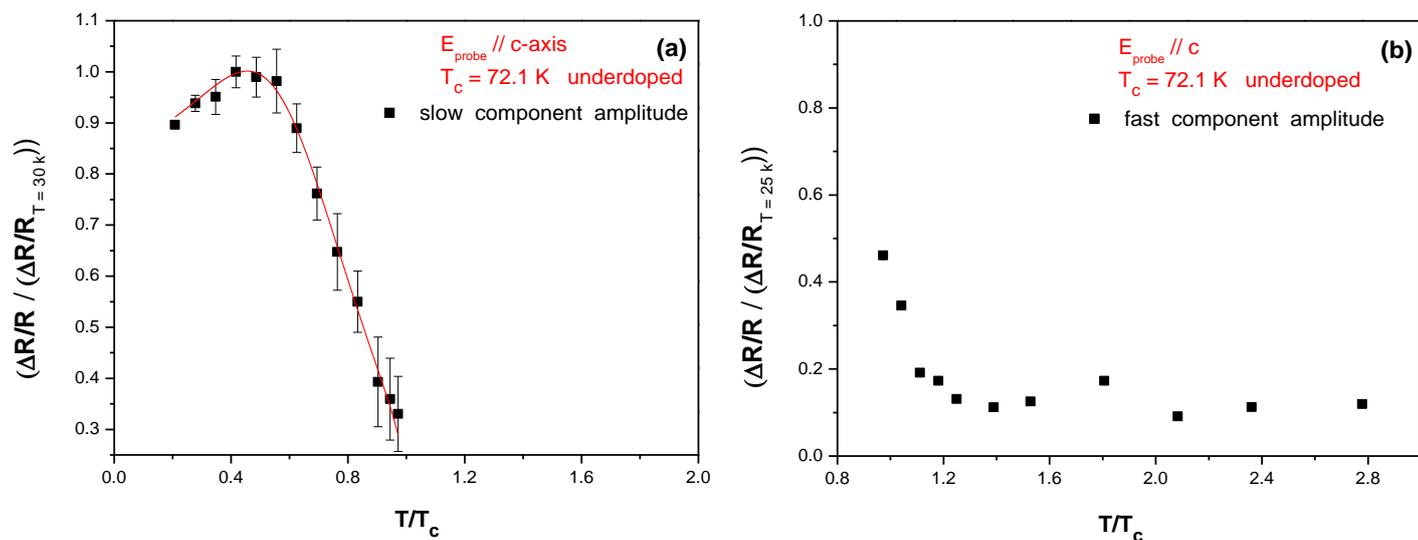


圖 5-30 underdoped ($T_c = 72.1\text{ K}$) $E_{\text{probe}} // c\text{-axis}$ 的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係

(a) slow component amplitude (b) fast component amplitude

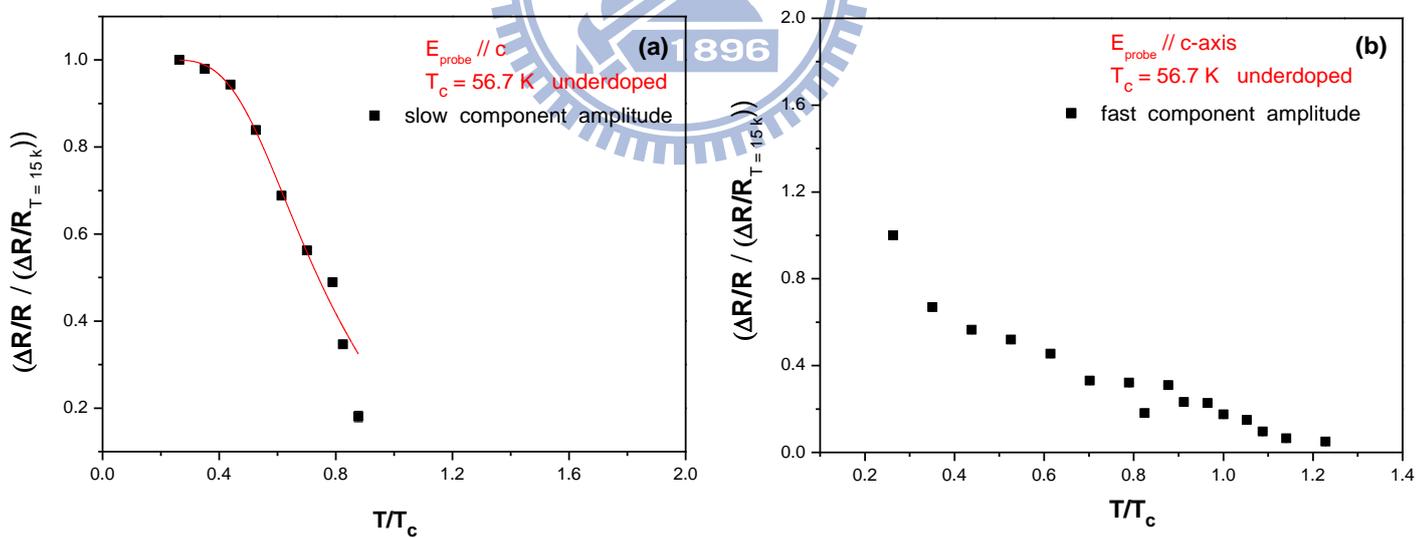


圖 5-31 underdoped ($T_c = 56.7\text{ K}$) $E_{\text{probe}} // c\text{-axis}$ 的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係

(a) slow component amplitude (b) fast component amplitude

從原始數據可以看出 E_{probe} 平行 c 軸在 overdoped 的時候並沒有明顯的量到訊號，根據我們 fitting 的結果誤差太大無法參考，在 underdoped 的地方可以明顯的在 T_c 以上量到訊號，一樣我們用式子(5-2)分析發現 E_{probe} 平行 c 軸在 underdoped 時慢震盪的變化與 E_{probe} 平行 b 軸行為相同 在 underdoped 時當 T 接近 T_c 時慢震盪震幅會有劇烈的改變；而在快震盪震幅部分則都沒有明顯的改變，於是我們推測 c 軸上 underdoped 只存在著超導能隙，沒有偽能隙存在。由圖 5-29~5-31，一樣用(5-2)去配適可以得到超導能隙。當 $T_c = 77.7 \text{ K}$ 時，b 軸上的超導能隙 $\Delta_c(0) = 250.5 \pm 66.6 \text{ K} = 21.6 \pm 5.7 \text{ meV}$ 。當 $T_c = 72.1 \text{ K}$ 時，b 軸上的超導能隙 $\Delta_c(0) = 202.8 \pm 12.4 \text{ K} = 17.5 \pm 1.1 \text{ meV}$ 。當 $T_c = 56.7 \text{ K}$ 時，b 軸上的超導能隙 $\Delta_c(0) = 131.1 \pm 33.8 \text{ K} = 11.3 \pm 2.9 \text{ meV}$ 。

5.5 總結

(1) b 軸上的能隙：

No.	$T_c(\text{K})$	Δ_p / k_B	$\Delta_c(0)/k_B$
1	60.7		220 ± 15.8
2	76.6	461.4 ± 34.6	259.6 ± 33.9
3	77.7	574.2 ± 48.6	238.8 ± 18.6
4	72.1	681.4 ± 35.8	158.8 ± 61.4
5	56.7	875.5 ± 74.8	135.4 ± 15.3

(2)c 軸上的能隙：

No.	$T_c(K)$	Δ_p / k_B	$\Delta_c(0)/k_B$
1	60.7		
2	76.6		
3	77.7		250.5 ± 66.6
4	72.1		202.8 ± 12.4
5	56.7		131.1 ± 33.8

接著我們利用公式(5-1)分別將超導臨界溫度 T_c 轉換成電洞濃度(p)，並且對超導能隙 $\Delta_c(0)$ 與偽能隙 Δ_p 作圖，如圖 5-32、5-33 所示。除此之外，我們還加上 (110)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7- δ} 的實驗數據[30]，去討論超導能隙 $\Delta_c(0)$ 和偽能隙 Δ_p 在 ab-diagonal 方向(nodal direction)和 b-axis (antinodal direction)方向上隨著電洞濃度的變化關係。

1. 與其他不同 doping 的 YBCO (100) 的薄膜結果比較，由圖 5-32 可知在偽能隙的區域摻鈣越多的話偽能隙越大，超導能隙在這個區域則隨著摻鈣越多值越小。

2. Overdoped :

由圖 5-33 可知 YC_{0.3}BCO 的 ab-plane 與 b 軸得到的偽能係與超導能隙在 overdoped 的區域階存在。所以我們推測此電洞濃度下偽能隙與超導能隙為 s-wave 的對稱性。

3. Underdoped ($p < 0.19$) :

由圖 5-33 可知偽能隙都存在 ab-plane 與 b 軸，於是我們推論在 Underdoped 的區域中偽能隙一樣為 s-wave 的對稱性。而超導能隙只在 b 軸中可以觀察的到，ab-plane 在這個電洞濃度下超導能隙並不存在，我們推論超導能隙為 $d_{x^2-y^2}$ 的對稱性。



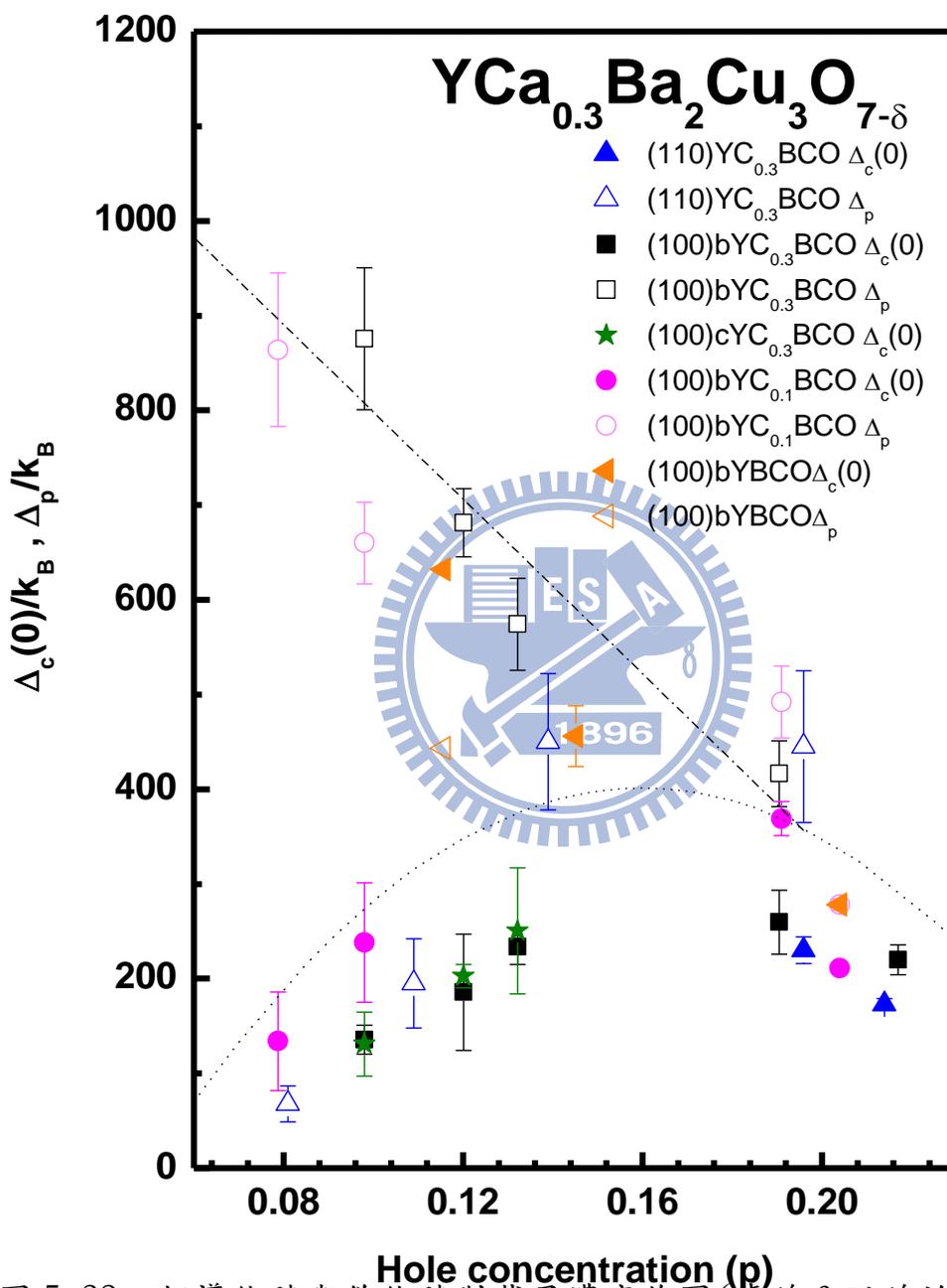


圖 5-32 超導能隙與偽能隙對載子濃度作圖(虛線&點線均為示意曲線)

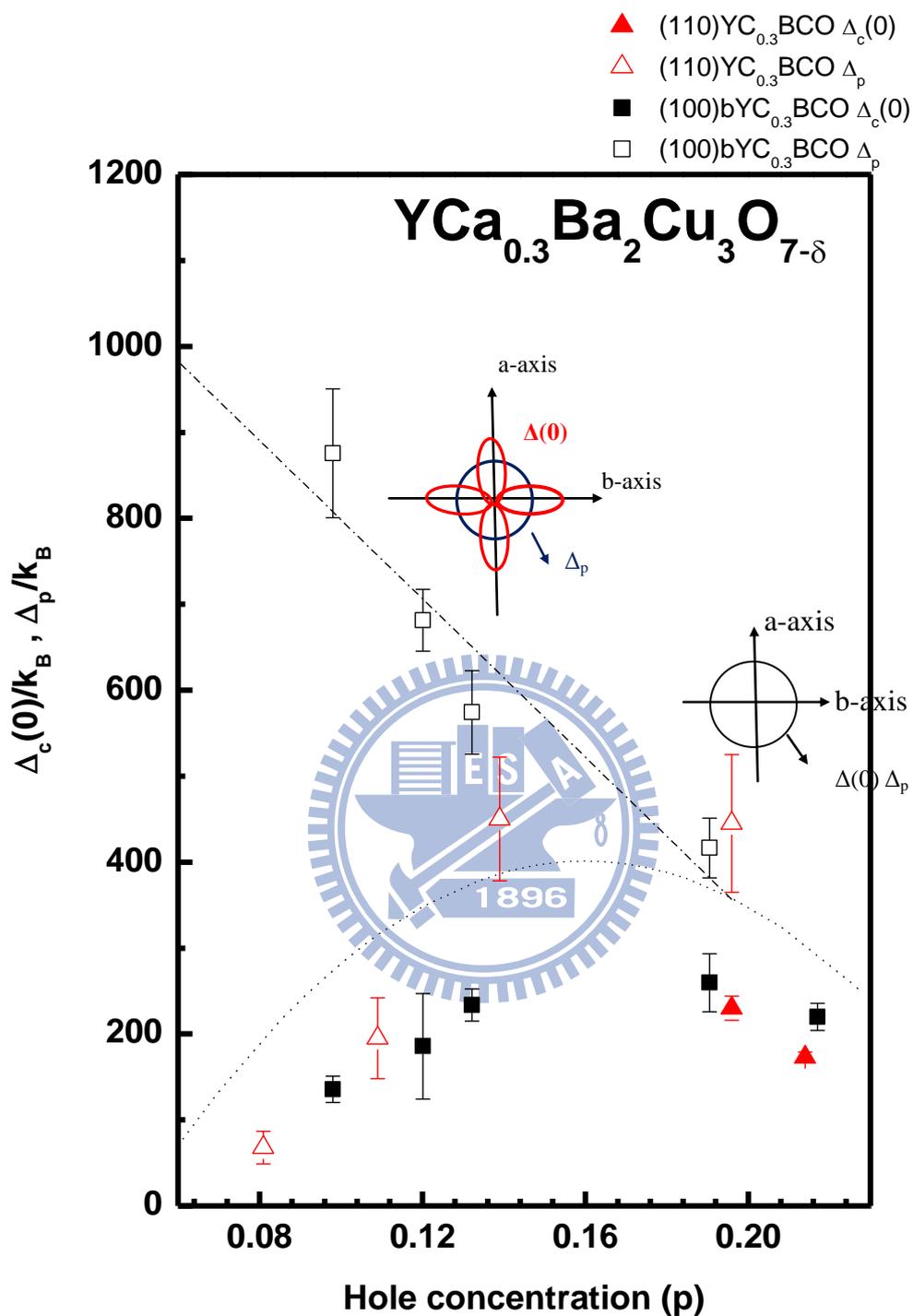


圖 5-33 超導能隙與偽能隙對載子濃度作圖(虛線&點線均為示意曲線)

第六章 結論與未來工作展望

6.1 結論

我們可以成功製備(100) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜，即對於 over-doped 之鈮銅氧薄膜可以更進一步的探討其中的超導機制，而最重要的是想要針對 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超導薄膜作各向異性的實驗及討論，各種量測結果分別如下所述：

- (1) 由薄膜 XRD 的結果，顯示出無其他雜相的干擾，所以我們可以知道，實驗室製程 a 軸薄膜的技術已經成熟。
- (2) 由控氧技術可以控制單一個薄膜氧含量的多寡以便我們更深入的了解從 overdoped、near optimal doped、甚至到 underdoped 這幾個區域能隙的變化。
- (3) 由 AFM 的影像得知，對於 a 軸薄膜而言，其膜面上的 b、c 軸是朝著某定方向在排列，且膜面的 RMS 值為 4.6nm 。
- (4) 我們觀察到，除了光激發載子弛緩，弛緩時間約在 ps 等級的機制之外，另有一個很長弛緩時間的機制，在影響整個弛緩行為。初步推測為 Localization state 所造成。

- (5) E_{probe} 平行 b 所求得的能隙關係圖在 overdoped 偽能隙與超導能隙為 s -wave 的對稱性。在 Underdoped 的區域偽能隙都存 ab -plane 與 b 軸，於是我們推論在 Underdoped 的區域中偽能隙一樣為 s -wave 的對稱性。而超導能隙只在 b 軸中可以觀察的到， ab -plane 在這個電洞濃度下超導能隙並不存在，我們推論超導能隙為 $d_{x^2-y^2}$ 的對稱性。
- (6) E_{probe} 平行 c 在 underdoped 時慢震盪的變化與 E_{probe} 平行 b 行為相同在 underdoped 時當 T 接近 T_c 時慢震盪震幅會有劇烈的改變；而在快震盪震幅部分則都沒有明顯的改變，於是我們推測 c 軸上 underdoped 只存在著超導能隙，沒有偽能隙存在。
- (7) 偽能隙以線性關係在滿氧時進入超導態，消失在超導態中。
- (8) 從 opop 量出來的光學訊號圖形($T_c=76.6$ K、 77.7 K、 72.1 K)可以看出在低溫時訊號圖形向下拉的情形較為明顯，隨著溫度升高這個趨勢慢慢的不見，這個訊號對應超導能隙。而在零點附近的一個 peak 也隨著溫度的升高而慢慢的變大再慢慢的變小，這個訊號對應於偽能隙。於是我們推論超導能隙以及偽能隙為互相獨立不會互相影響，各自隨著溫度變化而變化。

6.2 未來工作展望

由於，我們在 over-doped 區域的 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜，已做了完整的分析探討，配合上[7]所探討的結果，使我們更加有興趣於製作 $Y_{0.6}Ca_{0.4}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 、 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的薄膜，以便我們將來可以探討在 over-doped 區域中，一系列超導能隙(superconducting gap, $\Delta(T)$)與偽能隙(pseudo gap, Δ_p)變化行為，來幫助我們對於超導體中的機制了解，有最具體的研究成果。



參考文獻

- [1] Roman Sobolewski, Donald P. Butler, Thomas Y. Hsiang, and Charles V. Stancampiano, “Dynamics of the intermediate state in nonequilibrium superconductors” *Phys. Rev. B* **33**, 4606 (1986).
- [2] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, and J. G. Fujimoto, “Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals”, *Phys. Rev. Lett* **58**, 1680 (1987).
- [3] J. Demsar, B. Podobnik, V. V. Kabano, Th. Wolf, and D. Mihailovic, “Superconducting Gap Δ_c , the Pseudogap Δ_p , and Pair Fluctuations above T_c in Overdoped $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ from Femtosecond Time-Domain Spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett* **82**, 4918 (1999).
- [4] C. W. Luo, “Anisotropic Ultrafast Dynamics in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy”, Dissertation of Department of Electrophysics, NCTU, Taiwan.
- [5] C. W. Luo, M. H. Chen, S. J. Liu, K. H. Wu, J. Y. Juang, and T. M. Uen, “Anisotropic electronic structure of in-plane aligned a-axis $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films”, *J. Appl. Phys.* **94**, 3648(2003).
- [6] C. W. Luo, M. H. Chen, C. C. Chiu, K. H. Wu, J. Y. Juang, T. M. Uen, J.-Y. Lin and Y. S. Gou, “Anisotropic Characteristics of In-Plane Aligned a-Axis $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films” *J. Low Temp. Phys.* **131**, 545 (2003).
- [7] C. W. Luo, M. H. Chen, C. C. Chiu, S. P. Chen, K. H. Wu, J. Y. Lin, J. Y. Juang, T. M. Uen and Y. S. Gou, “Anisotropic Photoexcited Carrier Dynamics in (100)-, (001)-, and (110)-Oriented YBCO Films by Polarized Ultrafast Optical

- [8] Spectroscopy”, *J. Low Temp. Phys.* **131**, 767 (2003).
- [9] C. W. Luo, M. H. Chen, K. H. Wu, J. Y. Lin, J. Y. Juang, T. M. Uen, Y. S. Gou, “Photoexcited carrier relaxation in a-axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films measured by femtosecond time-resolved spectroscopy”, *Phys. C* **388-389**, 477 (2003).
- [10] C. W. Luo, P. T. Shih, Y. -J. Chen, M. H. Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J. Y. Lin, T. M. Uen and Y. S. Gou, “Spatially resolved relaxation dynamics of photoinduced quasiparticles in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”, *Phys. Rev. B* **72**, 092506 (2005).
- [11] C. W. Luo, M. H. Chen, S. P. Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J. Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “Spatial symmetry of the superconducting gap of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtained from femtosecond spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **68**, 220508 (2003).
- [12] S. H. Naqib, J. R. Cooper, J. L. Tallon, R. S. Islam, and R. A. Chakalov, “The doping phase diagram of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)\text{O}_{7-\delta}$ from transport measurements : tracking the pseudogap below T_c ”, *Cond-Mat/0312443*.
- [13] Hontsu, S.; Mukai, N , “a-axis oriented growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on $\text{LaSrGaO}(100)$ substrates.” *Appl. Phys. Lett.* **61** , 1134,(1992)
- [14] S .Hontsu , J. Lshii, “ LaSrGaO_4 structure gives oriented crystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films ”, *Phys. Rev. Lett.* **59** , 2886 (1991)
- [15] D.Fuchs , E.Brecht , P.Schweiss , I.Loa , C.Thomesn , R.Schneider , “ Growth and characteristic of a-axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film on $(100)\text{LSGO}_4$ substrates ” , *Phys. C* , **280** ,166-177,(1997)
- [15] K .H. Young and J.Z.Sun “ Synthesis of in-plate aligned a-axis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film” , *Appl. Phys. Lett.* **59** (19),4 November(1991)

- [16] J.Hejtmanek , Z. Jirak , K.Knizek ,“ Oxygen content and superconductor in $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ”, Phys. Rev. B. ,**54**,16226 (1996)
- [17] J. H. Ngai, W. A. Atkinson, and J.Y. T. Wei, “Tunneling Spectroscopy of c-Axis $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin-Film Superconductors”, Phys. Rev. Lett. **98**, 177003 (2007).
- [18] J.Demsar, “Photoexcited Carrier Relaxation in High Temperature Superconductors probed by Ultrafast Optical Spectroscopy “, Ph. D. dissertation, University of Ljubljana Faculty of Mathematics And Physicsphysics Department (2000).
- [19] P. Horowitz and W. Hill, “The art of electronics”, 2nd edition, Combridge, NewYork, (1989)
- [20] W. Nessler, S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek, J. Shimoyama, Y. Nakayama, and K. Kishio, “Femtosecond time-resolved study of the energy and temperature dependence of hot-electron lifetimes in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ”, Phys. Rev. Lett. **81**,4480 (1998).
- [21] P. B. Allen, “Theory of thermal relaxation of electrons in metals”, Phys. Rev. Lett. **59**, 1460 (1987).
- [22] S. V. Chekalin, V. M. Farztdinov, V. V. Golovlyov, V. S. Letokhov, Yu. E.Loikov, Yu. A. Matveets, and A. G. Stepanov, “Femtosecond spectroscopy of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: electron-phonon-interaction measurement and energy-gapobservation”, Phys. Rev. Lett. **67**, 3860 (1991).
- [23] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, D. W. Face, T. K. Chen, G. L. Doll, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E. P. Ippen, T. Venkatesan, X. D. Wu, and A. Inam, Solid State Commun. **74**, 1305 (1990).
- [24] A. Rothwarth and B. N. Taylor, “Measurement of Recombination Lifetimes of

- Superconductors”, Phys. Rev. Lett. **19**, 27 (1967).
- [25] A. G. Aronov and B. Z. Spivak, J. Low Temp. Phys. **29**, 149 (1977).
- [26] V. V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, and D. Mihailovic, “Quasiparticle relaxation dynamics in superconductors with different gap structures: Theory and experiments on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”, Phys. Rev. B **59**, 1497 (1999)
- [27] See for example M. Tinkham, “Introduction to superconductivity”, Second edition, McGraw-Hill, 63 (1996).
- [28] M. H. Chen, “Anisotropic Ultrafast Dynamics in $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy”, Master dissertation, National Chiao Tung University, Taiwan, R.O.C., (2004).
- [29] C.W. Luo, “Anisotropic Ultrafast Dynamics in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy”, Ph. D. dissertation, National Chiao Tung University, Taiwan, R.O.C., (2003)
- [30] C.W. Luo, “Anisotropic Ultrafast Dynamics in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy”, Ph. D. dissertation, National Chiao Tung University, Taiwan, R.O.C., (2003)