

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

利用遠場二倍頻及時間解析近場顯微鏡研究鈹鐵  
氧薄膜

Study BiFeO<sub>3</sub> Thin Films by Far-field Second Harmonic  
Generation and Time-resolved Scanning Near-field Optical  
Microscopy

研究生：魏劭軒

指導教授：羅志偉 教授

中華民國九十九年七月

利用遠場二倍頻及時間解析近場顯微鏡研究鈹鐵氧薄膜

Study BiFeO<sub>3</sub> Thin Films by Far-field Second Harmonic  
Generation and Time-resolved Scanning Near-field Optical  
Microscopy

研究生：魏劭軒

Student : Shao- Hsuan Wei

指導教授：羅志偉

Advisor : Chih-Wei Luo

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

# 利用二倍頻近場光學顯微鏡研究鈹鐵氧-鈷鐵氧薄膜

研究生:魏劭軒

指導教授:羅志偉 博士

國立交通大學電子物理學系

## 中文摘要

在本論文中，首先利用波長 800 nm 的飛秒脈衝在不同軸向之鈹鐵氧薄膜上產生遠場二倍頻信號，觀察其對稱性與鐵電極化方向之關係。另外，利用自組式近場光學顯微儀，量測鈹鐵氧-鈷鐵氧奈米結構薄膜的二倍頻訊號，並與壓電力顯微鏡所得到的結果做了比較。綜合遠場及近場二倍頻信號，進一步分析鈹鐵氧薄膜二倍頻信號的來源。透過與光激發探測系統的結合，我們完成了時間解析近場光學顯微儀，利用近場時析光譜對鈹鐵氧薄膜的鐵電疇域做了初步的實驗及探討。

# Study BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Thin Films by Near-field Second Harmonic Generation

Student : Shao- Hsuan Wei

Advisor : Dr. Chih-Wei Luo

Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this thesis, we measure the far-field second harmonic generation (SHG) in various-oriented BiFeO<sub>3</sub> thin films by femtosecond laser pulses with 800 nm. From the symmetry of SHG pattern, we could analyze the relationship between the SHG and the polarization in BiFeO<sub>3</sub>. Moreover, the SHG in the BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructure samples can be measured by a home-made Scanning Near-field Optic Microscopy (SNOM). By comparing the results of SNOM and PFM, the mechanism of SHG in BiFeO<sub>3</sub> thin films could be further revealed. Finally, the time-resolved SNOM has been performed here to study the ferroelectric domain in BiFeO<sub>3</sub> thin films.

## 誌謝

首先感謝我的指導教授羅老師志偉能夠讓我順利畢業，再來感謝小林老師、藪下老師的指導，讓我能夠對超快光學領域更加的認識及了解。感謝師父龍哥能夠耐心的指導我，從龍哥身上學到不少東西，也感謝全哥、斌哥、賢哥、新安哥和博安學長能夠借我儀器和元件，並且教我一些實驗的方法。感謝一起奮鬥的實驗室好友，維聰、宣懿、王媽、裕廉、麥潤東及高志賢，曾經一起分享實驗上辛苦的過程，一起打嘴砲和(抱怨?)。也感謝學弟妹易修哥、臻臻、阿璟、志宅、CA、小珊、錡錡、王函雋、吳祥錄、廖立瑋以及林怡志的加油打氣，以及聽我抱怨和講一些垃圾話，希望你們也跟我一樣能順利畢業。感謝五月天的音樂，讓我在二樓度過煩躁的實驗生活。誠摯感謝妹妹及爸爸的支持，我會為你們努力的。還有，感謝最親愛的媽媽，妳生前一直擔心的碩士學位，我順利的拿到了，在往後的人生也會更認真。

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
1.1 背景.....	2
1.2 研究動機.....	5
第二章 多鐵材料性與非線性光學.....	7
2.1 多鐵材料性質簡介.....	7
2.1.1 鐵電性質.....	7
2.1.2 磁性質.....	9
2.2 鈹鐵氧薄膜與鈷鐵氧-鈹鐵氧奈米結構薄膜.....	12
2.2.1 鈹鐵氧結構與特性.....	12
2.2.2 鈷鐵氧結構.....	17
2.2.3 鈣鈦礦結構與尖晶石結構的奈米結構薄膜.....	19
2.3 非線性光學與鈹鐵氧.....	21
2.3.1 非線性光學二倍頻概述.....	22
2.3.2 鈹鐵氧與二倍頻光.....	25
第三章 光激發探測量測系統與近場光學顯微術.....	27
3.1 光激發探測量測系統.....	27
3.1.1 時間解析飛秒光譜原理.....	27
3.1.2 雙色光激發探測量測系統.....	30

3.2 近場光學顯微術.....	32
3.2.1 淺談近場光學顯微術.....	32
3.2.2 近場光學顯微鏡的操作機制.....	33
3.2.3 近場光學的探針製作.....	39
3.2.4 近場光學顯微鏡的初步量測結果.....	41
3.3 時間解析近場光學顯微術.....	44
3.3.1 時間解析近場光學標準樣品測試.....	46
第四章 實驗結果與討論.....	49
4.1 利用遠場光學量測鈹鐵氧薄膜之二倍頻訊號.....	49
4.1.1 遠場光學量測系統.....	49
4.1.2 量測鈹鐵氧遠場二倍頻訊號結果.....	51
4.2 鈷鐵氧-鈹鐵氧奈米結構薄膜的近場二倍頻信號.....	56
4.3 利用時間解析近場光學影像區分鈹鐵氧的鐵電疇域.....	61
第五章 總結.....	65
參考文獻.....	66

## 圖目錄

圖 1-1 量測 $\text{YMnO}_3$ 在溫度 6 K 時的二倍頻訊號，(a)鐵電相的訊號，(b)鐵電與反鐵共存的訊號，(c)反鐵磁相的訊號，(d)綜合兩種態的區域劃分[1].....	3
圖 1-2 利用 STM(Scanning Tunneling Microscopy)分辨 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜金屬相與絕原相的差異[2].....	4
圖 1-3 金奈米柱上面不同點的光激發探測訊號[3].....	5
圖 2-1 鐵電域極化示意圖.....	8
圖 2-2 磁性材料中幾種磁偶極矩的排列示意圖[10].....	11
圖 2-3 鈹鐵氧之類鈣鈦礦結構示意圖[11].....	13
圖 2-4 鈹鐵氧之鐵電極化方向 P 與反鐵磁平面關係圖.....	14
圖 2-5(a)G-type 反鐵磁磁矩指向示意圖，(b)靜磁矩不為零之鐵磁磁矩示意圖[13].....	14
圖 2-6 鈹鐵氧水平面內的 PFM 形貌[12].....	16
圖 2-7 尖晶石結構示意圖[14].....	18
圖 2-8 磁伸縮性示意圖.....	18
圖 2-9 鈷鐵氧在不同軸向之磁滯曲線[15].....	18
圖 2-10 在不同基板的鈣鈦礦與尖晶石的長成形狀[16].....	20
圖 2-11 鈷鐵氧-鈹鐵氧複合薄膜的 AFM 形貌[17].....	20
圖 2-12(a)二倍頻產生之示意圖，(b)二倍頻的能階簡圖[21].....	24
圖 2-13 鈹鐵氧長在 STO(111)的二倍頻極座標圖[22].....	26
圖 3-1 激發探測實驗原理示意圖.....	29
圖 3-2 雙色光激發探測系統示意圖.....	31
圖 3-3 用發光孔徑於近場量測樣品示意圖.....	32
圖 3-4 近場光學顯微鏡系統架構示意圖.....	38
圖 3-5 蝕刻光纖探針示意圖.....	39

圖 3-6 光纖探針的光學顯微鏡影像.....	40
圖 3-7 正向熱蒸鍍鋁膜在光纖探針尖端.....	40
圖 3-8 在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 鋪上金陣列之 SEM 影像.....	41
圖 3-9 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜表面上金陣列的(a)AFM 影像，(b)SNOM 影像.....	42
圖 3-10(a)金陣列上取橫截面圖，(b)在其中一週期結構計算其半高寬.....	43
圖 3-11 時間解析近場顯微鏡示意圖.....	50
圖 3-12 在 $\text{GaSe}_{0.74}\text{S}_{0.26}$ 單晶鍍上金陣列的 SEM 影像.....	50
圖 3-13 近場下量測的 $\text{GaSe}_{0.74}\text{S}_{0.26}$ 單晶時間解析光譜.....	50
圖 3-14(a) $\text{GaSe}_{0.74}\text{S}_{0.26}$ 單晶鍍上金陣列的 AFM 影像，而在不同 time delay 下的近場光學影像則為圖，(b)-25 ps、(c)0 ps、(d)600 ps.....	48
圖 4-1 鈹鐵氧遠場光學二倍頻量測系統.....	50
圖 4-2 雷射光之中心波長.....	50
圖 4-3 量測 $\text{BFO/SRO/STO}(111)$ 的二倍頻光譜.....	53
圖 4-4 量測 $\text{BFO/SRO/STO}(110)$ 的二倍頻光譜.....	53
圖 4-5 $\text{BFO/SRO/STO}(111)$ 之(a)二倍頻量測方式與鐵電指向，(b)量測數據與模擬的極座標圖.....	54
圖 4-6 $\text{BFO/SRO/STO}(110)$ 之(a)二倍頻量測方式與鐵電指向，(b)量測數據與模擬的極座標圖.....	54
圖 4-7 $\text{BFO/STO}(111)$ 之(a)鐵電指向，(b)量測數據與模擬的極座標圖.....	55
圖 4-8 近場光學顯微鏡收二倍頻光的系統模式.....	56
圖 4-9 鈹鐵氧-鈷鐵氧的(a)AFM 影像，(b)PFM 影像.....	59
圖 4-10 鈹鐵氧-鈷鐵氧的(a)AFM 影像，1、2 位置為鈷鐵氧；3、4 位置為鈹鐵氧，(b)二倍頻訊號的 SNOM 影像.....	59
圖 4-11 鈹鐵氧-鈷鐵氧的(a)AFM 影像，(b)SNOM 影像.....	60
圖 4-12 鈹鐵氧-鈷鐵氧的(a)TEM 截面影像，(b)SHG 穿透薄膜內部的示意圖.....	60
圖 4-13 近場下量測的 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜時間解析光譜.....	62

圖 4-14 BF0/SRO/STO(110)在不同 time delay(a)-20 ps、(b)0 ps、(c)50 ps、  
 (d)200 ps、(e)500 ps 的近場光學影像及相對應的 AFM 形貌(f)-20 ps、  
 (g)0 ps、(h)50 ps、(i)200 ps、(j)500 ps.....63

圖 4-15 BF0/SRO/STO(110)的(a)PFM 形貌[4]，(b)時間零點的 SNOM 形貌..... 64

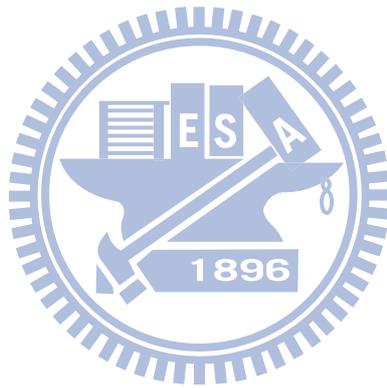
圖 4-16 (a)位置 1、2 時變的穿透率變化，(b)將(a)圖中，位置 1、2 的點各自規  
 一化，並與圖 4-17 的近場單點 pump-probe 做比較..... 64

圖 4-17 利用遠場 pump-probe 量測單一鐵電指向的樣品，並且量測轉角度的  
 pump-probe 訊號..... 64



## 表目錄

表 2-1 常見的鈣鈦礦與尖晶石的表面自由能[16].....19



## 第一章 緒論

人們自古都在研究如何量測，而所量測的尺度則越來越小，現在我們就來探討「時間」以及「空間」上的量測。

就日常生活中的例子來講，一般我們計時用的碼表，其單位小至毫秒等級，但人類的求知慾是無法滿足的，總是希望能夠量得更快。到了 1980 年代，皮秒(picoseconds,  $10^{-12}$  sec)雷射問世，而使得科學家們開始探討材料中載子躍遷的物理現象和其動態弛緩行為。由於科技的日新月異，如今脈衝雷射的脈衝寬度已經可以到達飛秒(femtosecond,  $10^{-15}$  sec)，甚至埃秒(attosecond,  $10^{-18}$  sec)等級，對於研究大部分材料中載子躍遷的行為，已經相當的足夠了，不過這樣並不能滿足人類的求知慾望，相信往後在超快領域方面的發展會更加地向前邁進。

而對於空間上的量測，人們也是希望看的越來越小，而要如何看得越來越小呢?很直觀地，我們會想用放大鏡去看，進而再用光學顯微鏡去觀察。但是由於受到光學繞射極限，使得放大倍率受到限制，到了奈米等級的物體，光學顯微鏡已無法分辨。然而，科學家並不會就停下腳步。1982年，第一台電子穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)問世，也開啟了科學家們對於奈米尺度下的一股研究熱潮，於是相繼發展了、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope ;SEM)、

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)、近場光學顯微鏡(Scanning Near-field Optical Microscope; SNOM)等等，使得人們的視野能夠擴展到奈米的領域。

假設有一套系統，能夠看到奈米等級的樣品，以及能同時量測奈米尺度下，此樣品的載子動力學行為，則對於科學研究會是有幫助的。而本實驗室發展了一套時間解析近場光學量測系統，能夠同時地達到空間解析及時間解析的能力。

## 1.1 背景

從古至今，在凝態物理中，材料的鐵電與(反)鐵磁性質扮演了非常重要的角色。而我們平常所說的「多鐵材料」，是指此材料本身具備了有序共存及強烈的鐵電-鐵磁耦合，而多鐵材料在現今的電子資訊工業及學術界上扮演著十分重要的角色。由於多鐵材料能同時受到外加磁場或是電場而顯現出磁化或者是極化的現象，因此在近年來廣為被討論。

近年來發現，在某些多鐵材料上的鐵電態或鐵磁態是多態共存的，因此科學家想利用某些方法去分辨出材料上不同的鐵電態或鐵磁態。而大約在 2002 年，德國的 M. Fiebig 及 Th. Lottermoser 等人已經利用近紅外光當作激發光，而收  $\text{YMnO}_3$  所產生出來的二倍頻信號，去分辨  $\text{YMnO}_3$  的鐵電相及反鐵磁相[1]。如同圖 1-1，顯示出反鐵磁相

與鐵電相在  $\text{YMnO}_3$  上是同時共存的並且是相互耦合的。因此，在利用光學方法分辨出多鐵材料的鐵電相或者是(反)鐵磁相，M. Fiebig 等人已有了初步的結果。

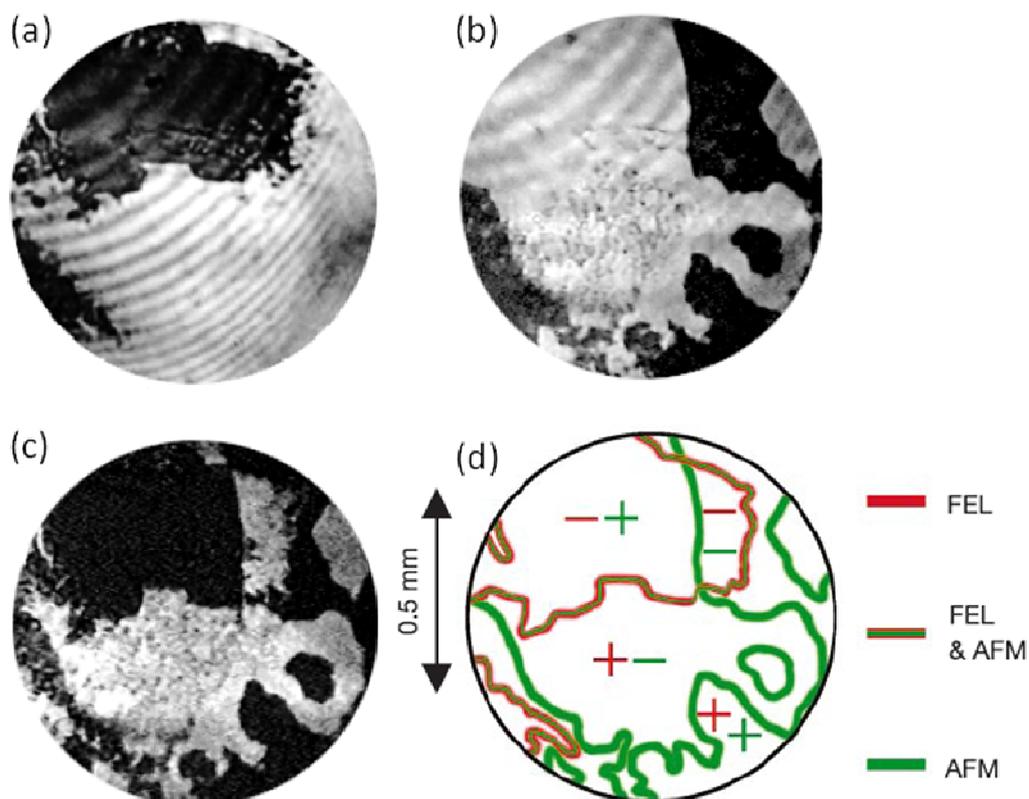


圖 1-1 量測  $\text{YMnO}_3$  在溫度 6 K 時的二倍頻訊號[1]，(a)鐵電相的訊號，(b)鐵電與反鐵共存的訊號，(c)反鐵磁相的訊號，(d)綜合兩種態的區域劃分。

在 M. Fiebig 的研究裡，它所區分出不同相的區域約在釐米等級，然而在眾多多鐵材料中，它們不同相的區域約在數百奈米等級，像是加拿大的 M. Fäth 等人使用 STM 在  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  龐磁阻材料上觀察到金屬與絕緣相在空間的分佈情形[2]，如圖 1-2。

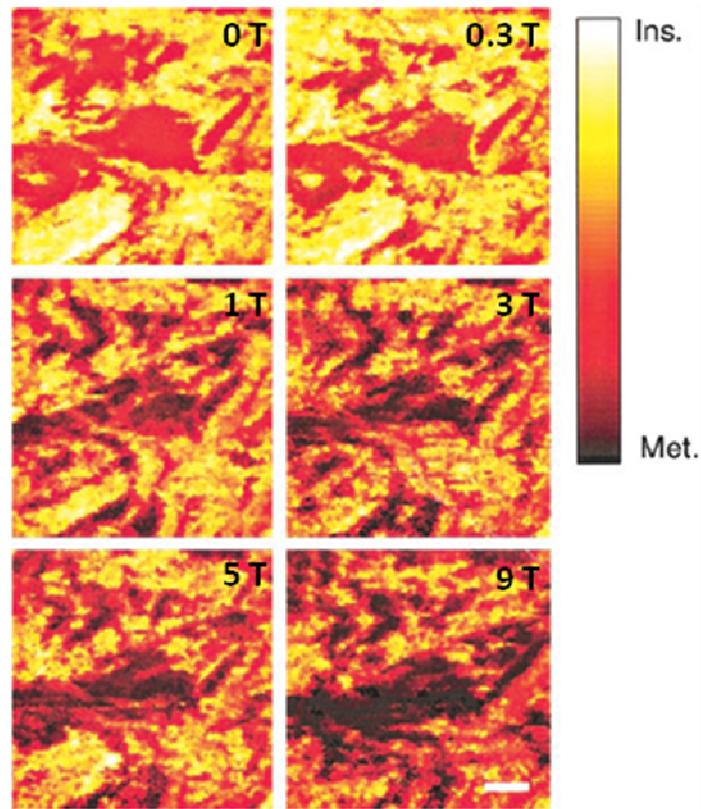


圖 1-2 在  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜上，利用 STM(Scanning Tunneling Microscopy)分辨金屬相與絕原相的差異，並且隨著磁場的增加，其金屬相的特性更加明顯 [2]。

然而，在這些不同相的微小區域裡，它們的物理特性是非常不同的，而各自的能隙以及載子動力弛緩行為也應有很大的差異，這也是我們非常想探討的。而光激發探測系統則是研究這類行為的最佳利器，但要如何在幾十奈米間做光激發探測研究呢？在 2004 年，Imura, K 利用近場光學系統結合光激發探測系統，在約只有 500 nm 長的奈米金柱去做不同點的光激發探測研究，如圖 1-3，成功的在次微米內量測載子動力變化行為[3]。

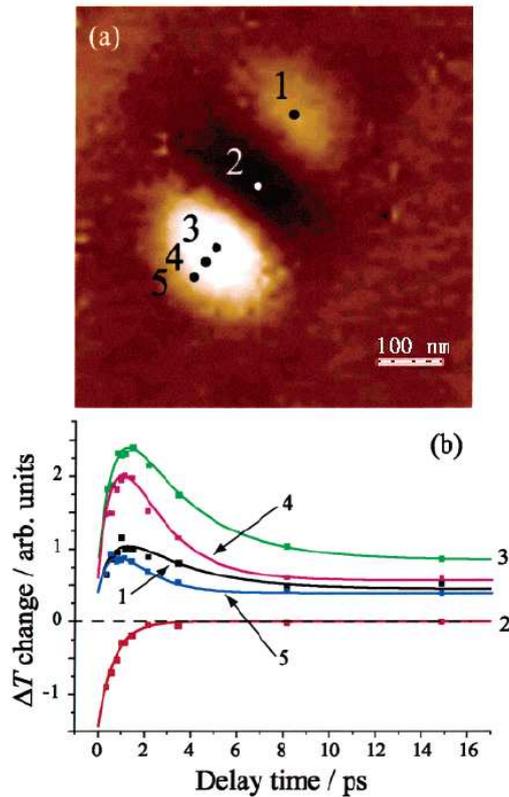


圖 1-3 在金的奈米柱上面取了不同點，並且做了光激發探測的實驗[3]。

## 1.2 研究動機

由於多鐵材料能同時受到外加磁場或是電場而產生磁化或是極化現象，因此近年來廣泛地受到研究，期望藉著它的性質開創新的記憶儲存元件，特別是含有鐵電性與電磁性的鐵電材料，當中的電性質與磁性質互相轉換(磁電耦合材料)將是提升應用價值的重要契機。

在 1.1 節中所提到的德國 M. Fiebig 利用非線性效應產生二倍頻光以分辨  $\text{YMnO}_3$  的鐵電相及反鐵磁相，因此如果我們能利用近場光學顯微鏡去探測鈹鐵氧薄膜在奈米尺度下的二倍頻訊號，並且配合時間解析的技術，去研究不同鐵電相或(反)鐵磁相的載子弛緩行為，相信對

鈇鐵氧的微觀鐵電結構或鐵磁結構會有更深的了解。進一步配合第一段所提到的記憶儲存元件，或許能發展出比市面上更微小記憶體儲存元件。因此，本研究想利用二倍頻近場光學顯微術去研究鈇鐵氧-鈷鐵氧薄膜上的奈米結構，並對其鐵電相與亞鐵磁相做區分，也將近場光學顯微術結合了光激發探測系統，以區分及研究鈇鐵氧薄膜上不同的鐵電疇域。



## 第二章 鈇鐵氧薄膜與非線性光學

### 2.1 多鐵材料性質簡介

#### 2.1.1 鐵電性質

就一般的傳統晶體來說，像是石英或是鑽石等其電極化(electric polarization)會隨著外加電場而改變，當外加電場消失時，其極化的現象也會消失。但是有些晶體，在沒有外加電場的情形下卻依然有極化現象，這類晶體簡稱為自發極化(spontaneous polarization)[4-5]。

而就晶體的對稱型式來分類，在自然界中的材料裡，可分為 32 種點群(point group)。其中有 11 種晶體具有中心對稱而不具有極性，因此也無壓電性與鐵電性。其餘的 21 種非對稱的點群中，絕大部分都具有壓電特性。而此壓電的點群中，只有 10 種具有單一旋轉軸，且無垂直於此軸的鏡面對稱，因而有自發極化。因為材料為非中心對稱，而其內的陰陽離子不在中心位置時即會產生偶極矩。而在某些溫度範圍，晶體中的陰陽離子各在其具有最低自由能的平衡位置，此時若陰陽離子的中心位置不一致而造成自發極化(spontaneous polarization)現象，然而此自發極化可隨外加電場改變其方向的特性稱為鐵電性。以鈇鈇礦(Pervoskite)結構為例，正負電荷的相對位移，進而產生電偶極矩[5-6]。

鐵電體內部分成若干個小區域，這些小區域稱之為疇域

(domain)，其中自發極化方向一致的區域稱為鐵電晶域。一般來說，各個小區域間的電偶極矩方向不同，使得淨極化量為零。當有適當的外加電場時，域壁會隨之移動，造成電域方向平行於外加電場，使得晶體的淨極化量不再為零，如圖 2-1。

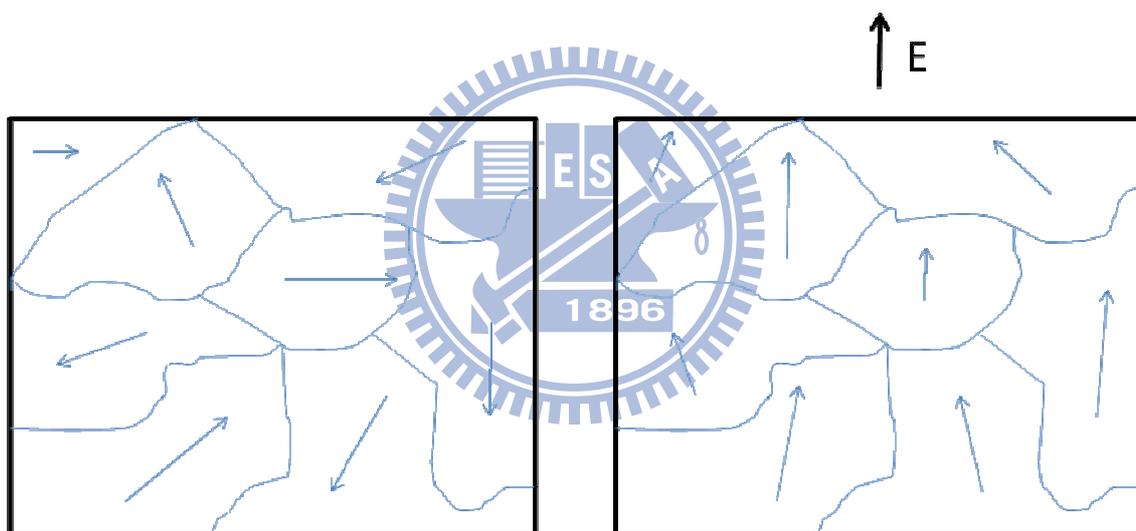


圖 2-1 鐵電域極化示意圖，左圖是沒有外加電場時的鐵電晶域，右圖則是加了外加電場後，電域方向平行於外加電場。

## 2.1.2 磁性質

材料中的磁性質主要是來自原子的磁力矩，而磁力矩主要的形成原因是電子的自旋，通常定義每個電子自旋而產生的磁矩稱為一波爾磁子(Bohr magnetron)。至於磁力矩的形成類型最主要有三種：(1)電子自旋所產生的磁力矩 (2)電子繞原子核所產生的磁力矩以及(3)外加磁場所產生的反磁力矩。[5]

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



$$M = \chi H \quad (2-1)$$

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

圖 2-2 為磁性材料中幾種磁偶極矩的排列方式，由於磁偶極矩間交互作用的不同，能將排列方式分為以下幾種[5-9]：

(a) 順磁性：

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

(b) 反磁性:

當在外加磁場  $H$  作用時，物體本身所產生的弱磁化量方向與外加磁場相反。也就是，在外加磁場的作用之後，必會產生一與外加磁場反向的磁矩，此現象稱反磁現象， $|\chi|$  約為  $10^{-5}$ ，且  $\chi < 0$ 。

(c) 鐵磁性:

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



(d) 反鐵磁性:

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

(e) 亞鐵磁性:

亞鐵磁性和鐵磁性其巨觀磁特性很類似，主要差異在於淨磁力矩的磁源。它的微觀磁結構與反鐵磁的磁矩結構相似，但相反排列的磁矩不等量，因此亞鐵磁是未抵銷完全的反鐵磁結構所形成之鐵磁性物質， $\chi$ 較鐵磁性為小，其中最為人知的就是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  鐵磁礦。

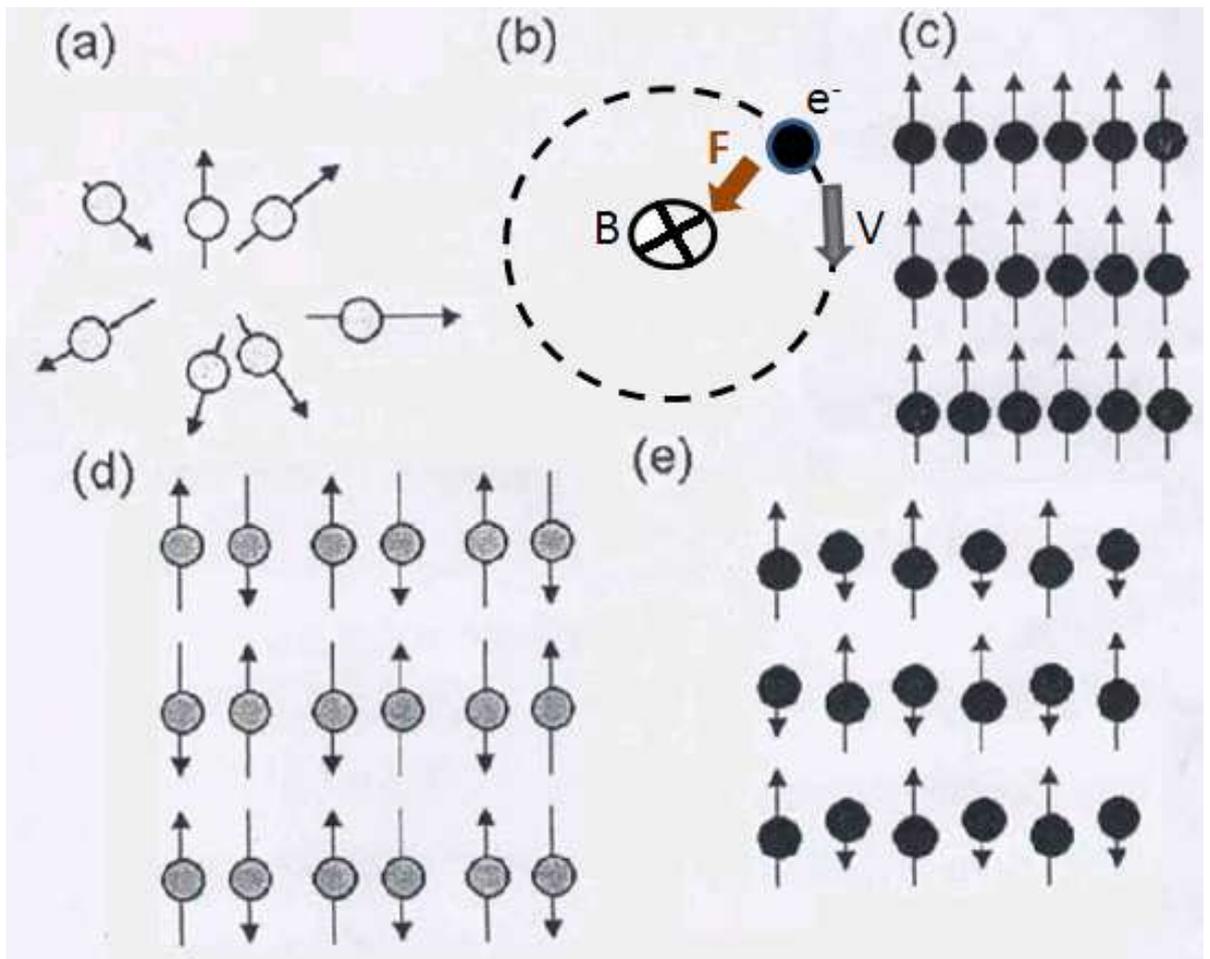


圖 2-2 磁性材料中幾種磁偶極矩的排列示意圖[10]，(a)為順磁性物質，物質內每個原子具永久磁矩，當有外加磁場時，物體本身產生微弱磁化，(b)反磁性，物體所產生的弱磁化量之方向與外加磁場相反，(c)鐵磁性，無外加磁場也會自發磁化，且有很大及永久磁化的特性，(d)反鐵磁性，相鄰的兩原子的自旋方向為反平行方向自旋，造成淨磁矩為零，(e)亞鐵磁性，未抵消完全的反鐵磁物質  $\chi$  較鐵磁性為小。

## 2.2 鈇鐵氧薄膜與鈇鐵氧-鈇鐵氧奈米結構薄膜

### 2.2.1 鈇鐵氧結構與特性

鈇鐵氧為類鈇鈇礦(Pervoskite-like)結構( $ABO_3$ )之氧化物，其中A表示鈇(Bi)原子，B表示鐵(Fe)原子，而O則表示氧(O)原子。但鈇鐵氧並不是由立方體所構成的，它的結構屬於菱面晶系(Rhombohedral System)，如圖2-3[11]。可把它想成變形的鈇鈇礦單位晶胞所構成的類立方結構，其中鈇原子(Bi)與鐵原子( $FeO_6$ )構成的八面體造成正負電荷的相對位移，也是鈇鐵氧鐵電性質的來源，其鐵電指向 $\langle 111 \rangle$ [12]，如圖2-4。

除此之外，鈇鐵氧具有反鐵磁性，其反鐵磁性主要來自於鐵原子沿著(111)平面的自旋極化，而此結構有兩個重要訊息：第一為因鈇原子與鐵氧原子優選之反鐵磁平面則與鐵電極化的方向互相垂直，在此一優選的反鐵磁平面上有六種等量的易磁化軸，故每個平面會有一種磁矩，如圖2-4[12]。因為鈇鐵氧反鐵磁平面與鐵電極化方向互相垂直，使得鈇鐵氧的反鐵磁相與鐵電相之間有交互作用。此外，鈇鐵氧反鐵磁性為G型(G-Type)，指的是在 $\langle 111 \rangle$ 方向上的鐵原子，具有相反的極化方向，如圖2-5(a)[13]。近來的研究指出，鈇鐵氧除具有相當大的鐵電極化量以外，反鐵磁的次晶格會有D-M型(Dzyaloshinskii-Moriya Type)的交互作用，亦即相鄰的具有不同方

向磁矩之平面，其相對的夾角並非 $180^\circ$ 整，而是有些微角度的差異。

這使得靜磁場的總和不為零，故有一微小的鐵磁矩分量，如圖

2-5(b)[13]。

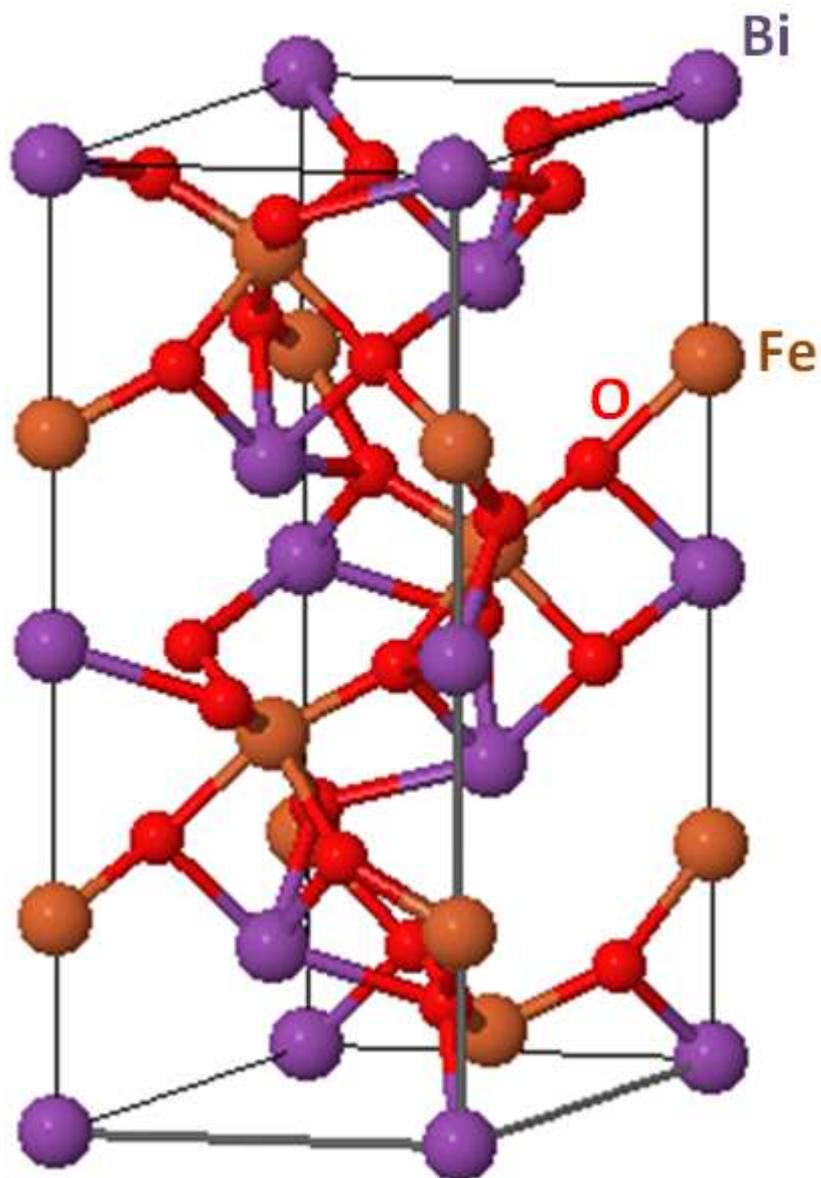


圖 2-3 鉍鐵氧之類鈣鈦礦結構示意圖[11]。

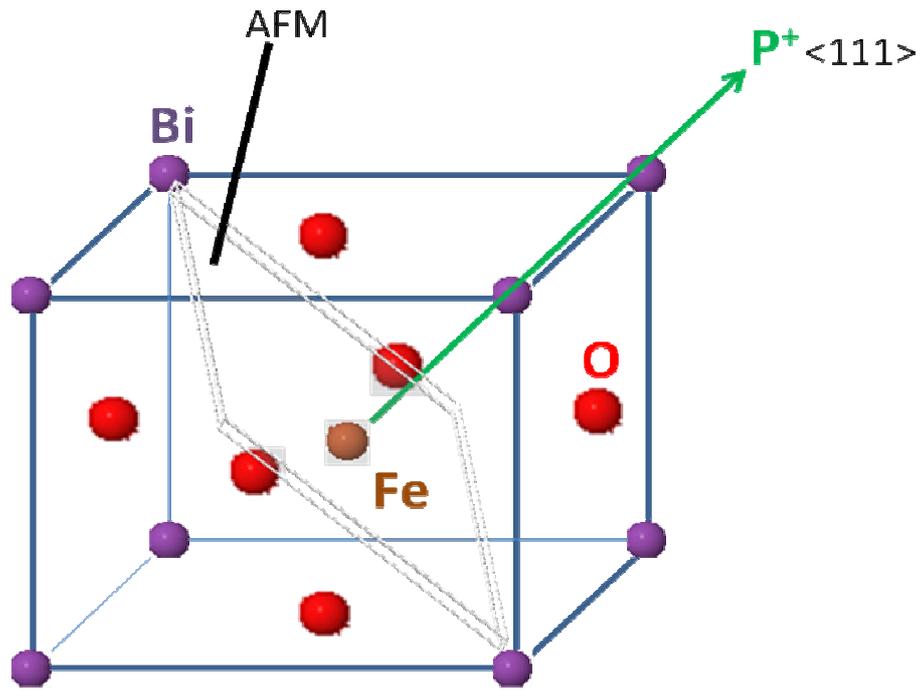


圖 2-4 鈹鐵氧之鐵電極化方向  $P$  與反鐵磁(antiferromagnetism, AFM)平面關係圖，其中反鐵磁平面的法向量與鐵電極化方向平行。

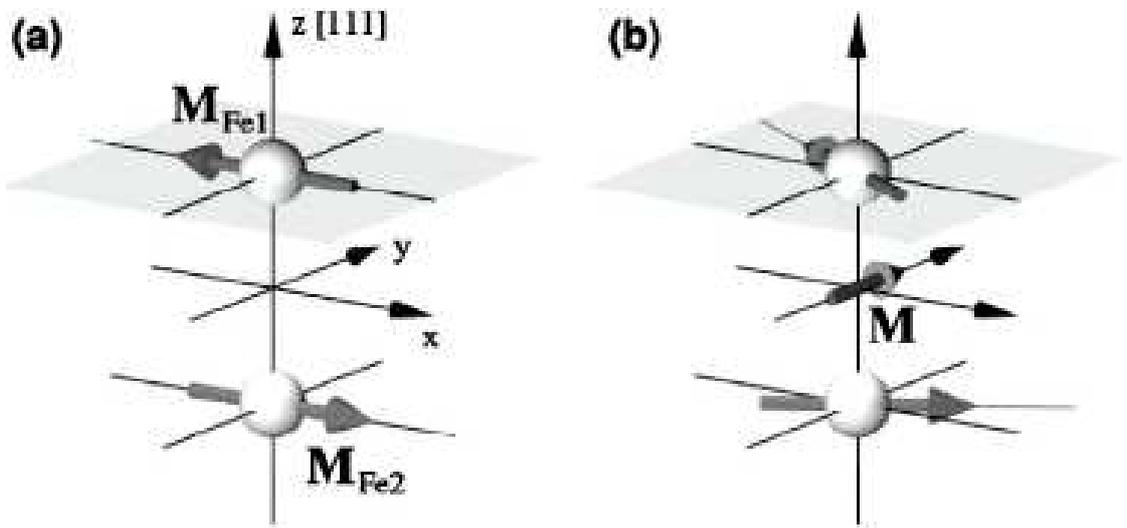


圖 2-5 (a)G-type 反鐵磁為相鄰平面的磁矩水平分量在同一直線上，其淨磁矩為零，(b)鐵原子磁矩分量有一小夾角，使得其有一靜磁矩不為零之鐵磁磁矩[13]。

鈇鐵氧的鐵電疇域 (Ferroelectric Domain) 與其鐵電區疇壁 (Ferroelectric Domain Wall) 可利用壓電力原子顯微鏡 (Piezoelectric Force Microscopy, PFM) 來研究。其主要是利用一導電的懸臂，在探針與鐵電樣品的底電極間施加交流電場，紀錄其交流電場對薄膜造成的壓電伸縮位移及電流訊號與相位。最後配合對於鈇鐵氧的晶體資訊，藉以判斷出其鐵電疇域分佈與極化之方向。因鐵電區之極化方向有正負之分，在垂直於薄膜平面 (Out-of-Plane, OP) 之正負極化量在 PFM 圖像中將以兩對比之顏色呈現，平行平面之等效極化量也會因為其對探針產生一扭矩，因此在平面內 (In-Plane, IP) 不同極化方向在 PFM 圖像中亦會以不同的顏色呈現；若極化方向與懸臂的長軸方向平行時，則在 PFM 圖形中並不會產生任何的對比。

研究顯示，當鈇鐵氧成長於不同方向的鈇酸鋇基板 ( $\text{SrTiO}_3$ , STO)，其鐵電相會有不同的情形，圖2-6為長在不同方向STO基板的鈇鐵氧PFM圖形及其相對應的探針與晶格方位。圖2-6(a)為鈇鐵氧成長於(001)的STO基板的IP-PFM圖形。將PFM探針的懸臂平行於 $\langle -110 \rangle$ 進行掃描，並可以觀察到三種不同的顏色，其中來自於垂直於懸臂左右的不同極化方向，分別由黑色和白色所表示，而平行於懸臂之鐵電相極化量則無法被分辨，由棕色表示，透過不同的顏色來描述圖2-6(b)中鈇鐵氧在STO(001)基板上的四個鐵電極化方向。圖2-6(c)為鈇鐵氧

成長於(110)STO基板的IP-PFM圖形，由圖中可知其鐵電相清楚的分為兩個指向，即黑色與白色，也就是圖2-6(d)中兩個向下的鐵電極化方向。圖2-6(e)則為鈇鐵氧成長在(111)STO基板上的IP-PFM圖形，從圖中可知在IP方向上只有一種鐵電極化方向，即對應圖2-6(f)中垂直於基板中垂直於基板之單一指向極化。

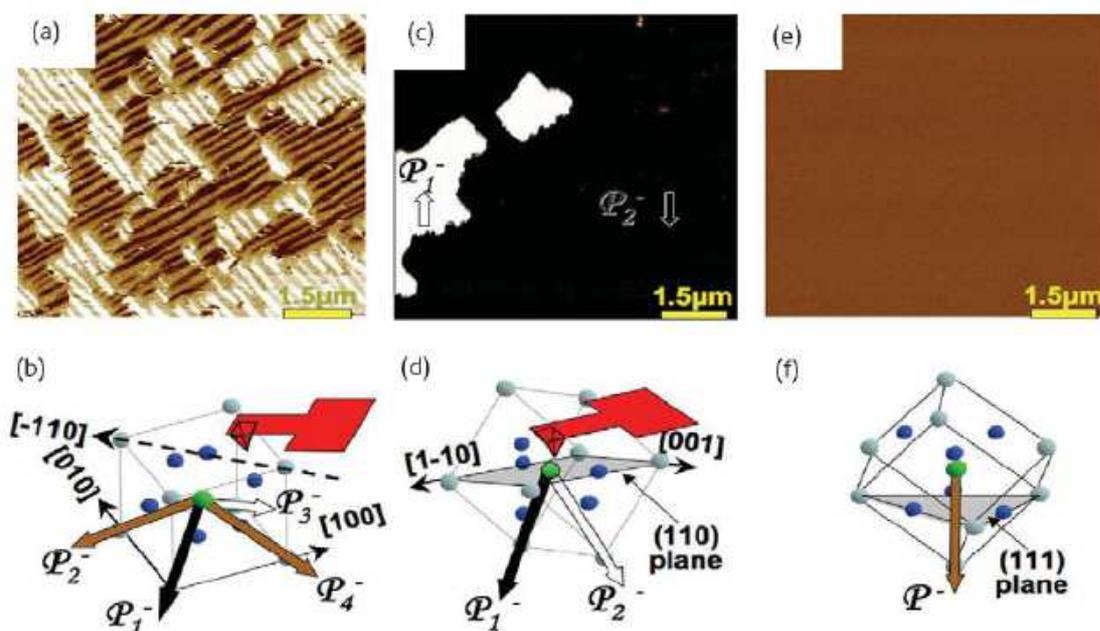


圖 2-6 鈇鐵氧水平面內的 PFM 圖形(a)(001)、(c)(110)、(e)(111)。與其相對應之鐵電極化方向、懸臂位置與顏色對比圖示(b)(001)、(d)(110)、(f)(111)[12]。

## 2.2.2 鈷鐵氧結構

鈷鐵氧為尖晶石結構，其通式為 $AB_2O_4$ ，其中A與B為陽離子。如圖2-7所示，一個尖晶石單位晶胞可用八個立方體表示，總共有24個陽離子與32個陰離子。以鈷鐵氧來說，其晶格常數為0.838 nm，32個氧離子形成面心立方堆積，總共有64個四面體空隙與32個八面體空隙。其中32個八面體空隙一半由8個 $Co^{2+}$ 與8個 $Fe^{3+}$ 佔據，而64個四面體空隙僅填1/8，由8個 $Fe^{3+}$ 所佔領。此結構稱為反尖晶石結構，而正常的尖晶石結構在四面體空隙中的陽離子階為+2價，八面體空隙中的陽離子階為+3價，不會有反尖晶石中的八面體空隙陽離子+2，+3各半的情形[14]。

而鈷鐵氧為亞鐵磁材料，具有磁伸縮性，如圖2-8所示，M為外加磁場， $\lambda_s$ 為磁伸縮常數且 $\lambda_s = \frac{\Delta l}{l}$ 。當 $\lambda_s \cdot \sigma > 0$ 時，施力的方向有助於磁場極化。對CFO的 $\langle 001 \rangle$ 而言， $\lambda_{001} = -670 \times 10^{-6}$ ，受到壓應力越大，則磁場越容易極化，其中 $\sigma$ ：施加的應力， $\sigma > 0$ 表示拉應力； $\sigma < 0$ 表示壓應力。而鈷鐵氧的易磁化軸(easy axis)在 $\langle 001 \rangle$ ，從它的磁滯曲線(圖2-9)[15]，可知在 $\langle 001 \rangle$ 方向的鈷鐵氧是很容易磁化的。

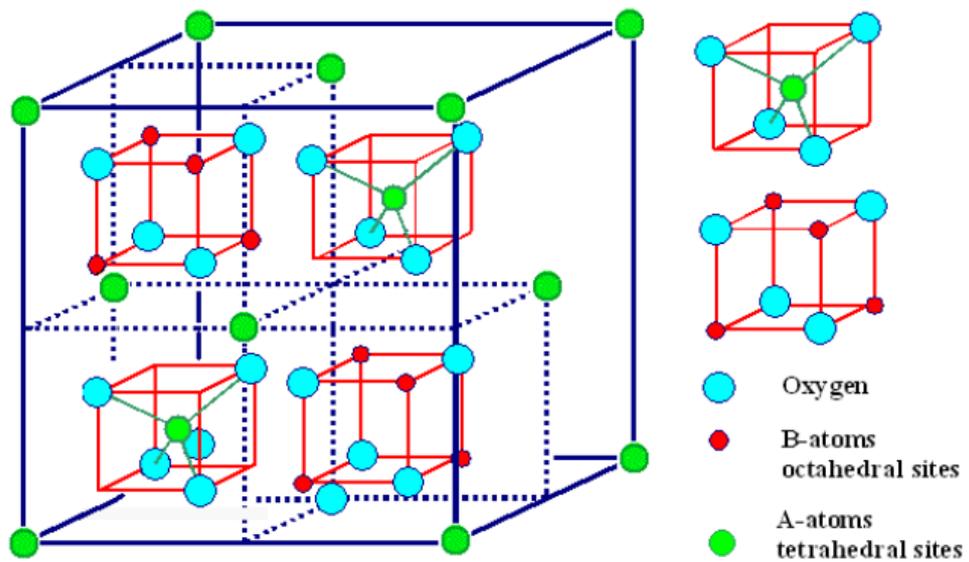


圖 2-7 尖晶石結構示意圖[14]。

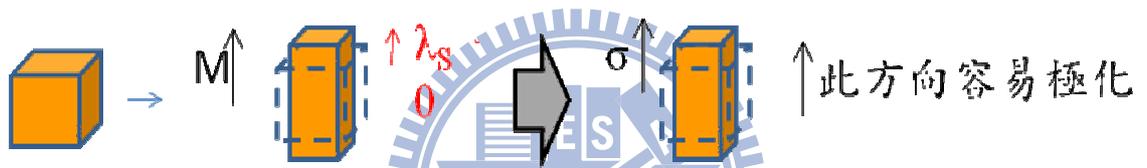


圖 2-8 磁伸縮性示意圖。

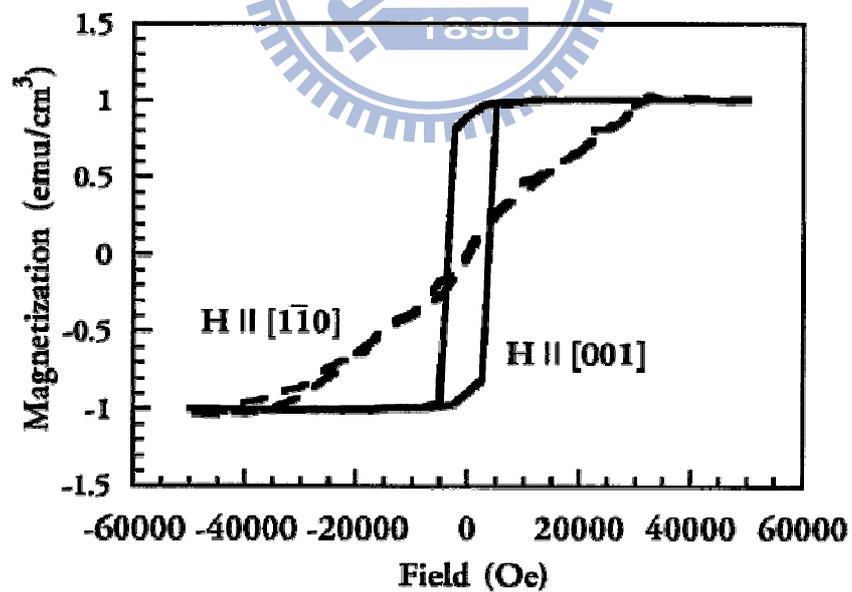


圖 2-9 鈷鐵氧在不同軸向之磁滯曲線[15]。

### 2.2.3 鈣鈦礦結構與尖晶石結構的奈米結構薄膜

鈣鈦礦與尖晶石的表面自由能的異向性很大。鈣鈦礦在(001)面有最低的表面自由能，容易形成立方體而露出六個(001)面。而尖晶石表面自由能最低方向是(111)，最穩定的晶形是八個(111)面所圍成的八面體，常見的尖晶石與鈣鈦礦結構的表面自由能如表2-1。當原子沉積在(001)基板上面時，由於鈣鈦礦結構在(001)面有較低的表面自由能，因此可以完全的濕潤基板。但尖晶石在(001)基板上傾向有(111)面的角錐狀核。若是在(111)基板上時，尖晶石得以濕潤基板，而鈣鈦礦則是形成四面體形成的核，如圖2-10。而其樣品的AFM形貌為圖2-11，其中高起來的四邊形也就是鈷鐵氧，而較低的層面也就是鈹鐵氧。

表 2-1 常見的鈣鈦礦與尖晶石的表面自由能[16]。

structure	materials	surface energy (J/m <sup>2</sup> )		
		(111)	(110)	(001)
perovskite	SrTiO <sub>3</sub> <sup>18,20,22</sup>	2.5	3.1,1.9,1.1	~1.0
	BaTiO <sub>3</sub> <sup>17,19</sup>		2.23, 3.4,3.7,5.4	1.26
	PbTiO <sub>3</sub> <sup>19</sup>	PbTiO <sub>3</sub> <sup>19</sup>		0.97
	MgSiO <sub>3</sub> <sup>21</sup>	MgSiO <sub>3</sub> <sup>21</sup>		(most stable) 2.2, 2.7
spinel	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>23</sup>	0.208	1.916	1.486
	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>24</sup>	0.207	1.837	1.161
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>24</sup>	0.223	2.164	1.451
	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>24</sup>	0.298	2.702	1.446

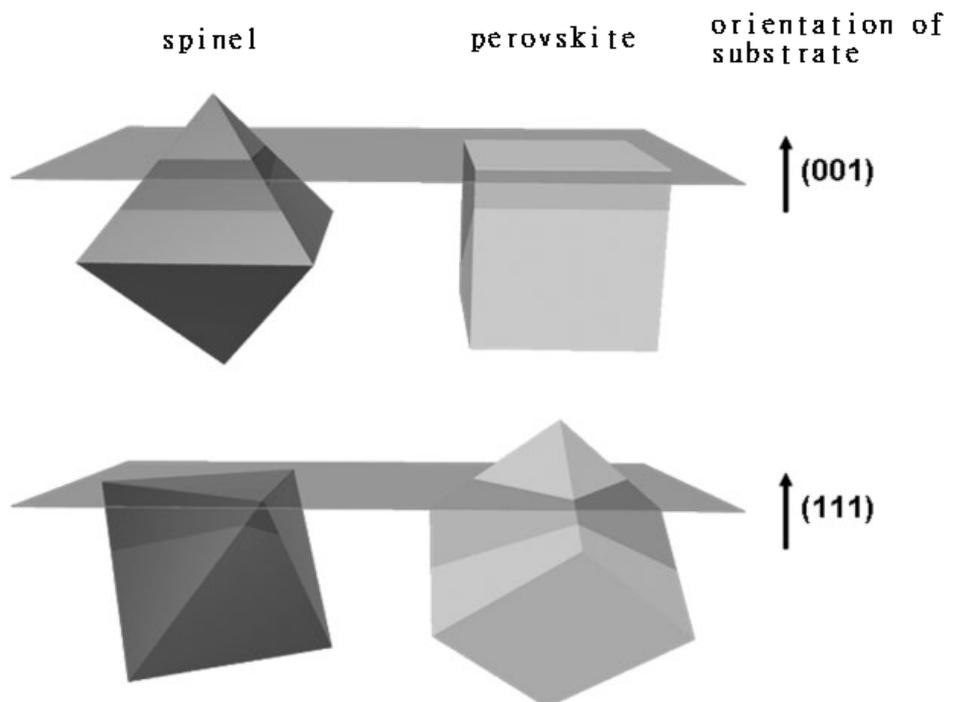


圖 2-10 在不同基板上的鈣鈦礦與尖晶石成長形狀[16]。

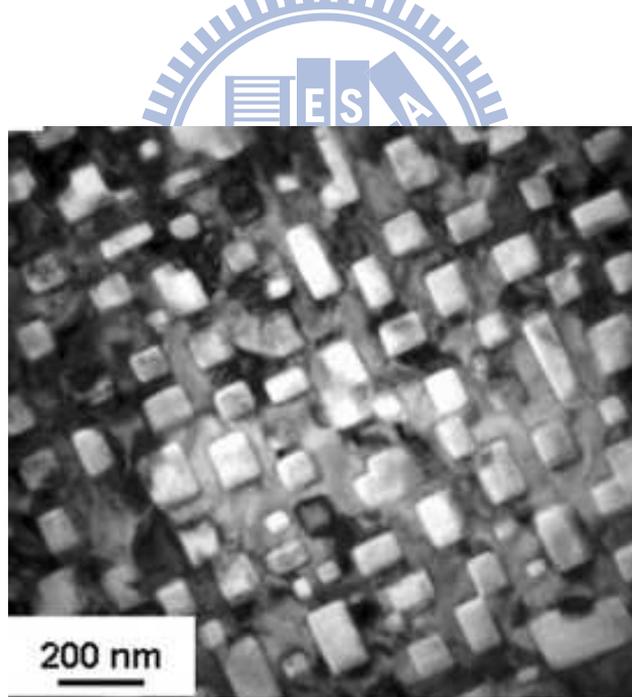


圖 2-11 鈷鐵氧-鉍鐵氧奈米結構薄膜的 AFM 形貌[17]。

## 2.3 非線性光學與鈹鐵氧

當光波在介質(晶體)中傳遞時，光的電場會使介質產生極化，在雷射尚未發明之前，傳統的光學理論皆假定介質的極化強度皆與光頻的電場成簡單的線性關係。但其實，這種關係只是一種近似，只適用於一定的範圍。舉例來說，可以用來解釋介質的折射、散射等等現象。但是嚴格說來，介質的極化強度除了與光頻電場有線性關係外，還有非線性的高次項，但由於高次頻的極化強度很弱，因此都被忽略[18]。直到1960年，Maiman[19]發明了第一套紅寶石脈衝雷射，並且由於它的高功率與同調性，因此有了許多實際的運用。而在1961年，Franken[20]將紅寶石雷射光通過石英晶體，觀測到了二次諧波的現象，也因此開啟非線性的領域的發展。非線性光學是探討強光與物質交互作用所產生的非線性特性，如倍頻光、多光子吸收、差頻光、拉曼散射等等。

### 2.3.1 非線性光學二倍頻概述

因為非線性光學太過於複雜與廣泛，因此我們只對於在研究上所採用的二倍頻光學原理做簡單的敘述。就線性的介質說來，當電場通過此介質時，而此介質受到電場影響而產生的極化相量可寫成[4]

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (2-2)$$

其中的  $\chi$  為介質的線性電極化率(electric susceptibility)，而  $\epsilon_0$  是真空中的介電常數(Vacuum permittivity)。

但假設此介質被一道很強的電場通過時，由於介質受到強電場的影響，會使的此介質的極化量與電場的強度間的關係成了一非線性的關係，將此關係以 power series 之展開[21]

$$\begin{aligned} P_1 &= \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right) E \\ &= \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \\ &= P_1 + P_2 + P_3 \dots \end{aligned} \quad (2-3)$$

其中  $\chi^{(2)}$  和  $\chi^{(3)}$  分別為非線性項的二階與三階電極化率。

上述的展開式中， $P_1$  為線性項，其極化量正比於電場強度，而  $P_2$  之後的相為非線性項，其極化向量與電場間為非線性關係，由於其前方的高階項係數之數量級很小，所以必須將電場強度提高，非線性高階項的效應才會明顯表現出。以二階項為例， $\chi^{(2)}$  為  $\chi^{(1)}$  的  $10^{-12}$  倍，若要讓二階的效應顯現出來，電場強度至少是原先的  $10^6$  倍。接下來，

我們將簡介二倍頻的產生理論，其產生原理可由非線性部分的二次項

$P_2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$  來解釋，假設入射到非線性材料的雷射光其頻率為  $\omega$ ，

而電場表示為：

$$E(t) = \text{Re}\{E_0 e^{-i\omega t}\} = E_0 \cos \omega t \quad (2-4)$$

帶入非線性項  $P_2$  表示式中

$$\begin{aligned} P_2(t) &= \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2 \omega t = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \left[ \frac{1}{2}(1 + \cos 2\omega t) \right] \\ &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos 2\omega t \end{aligned}$$

從數學推倒導中， $\frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos 2\omega t$  即表現著二倍頻的存在

圖 2.10(a) 為二倍頻產生之示意圖，(b) 為二倍頻的能階簡圖，電子在基態，吸收了兩個相同頻率的光子後，到達了虛能態，之後再由虛能態放出一個倍頻的光子。而非線性極化強度如下：

$$P(r,t) = \chi^{(2)} E^2(r,t) \quad (2-5)$$

而輸入的電場型式為：

$$E(r,t) = E(r) \cos \omega t \quad (2-6)$$

不過此時假設材料有反對稱性，在經由轉換座標後  $r \rightarrow -r$ ，極化強度與電場則變成  $-P$  及  $-E$ 。將改變後的 2-6 式代入 2-5 式便可得到以下的式子：

$$-P(r,t) = \chi^{(2)} [-E(r,t)]^2 \quad (2-7)$$

而將式 2-5 與式 2-7 相加後，可得到以下結果

$$\chi^{(2)} = 0 \quad (2-8)$$

就此結果看來，假設材料若存有中心對稱(Centrosymmetry)，並無法產生  $\chi^{(2)}$ 。因此一個材料要產生二倍頻訊號，非中心的對稱是主要的因素。而結構與晶格的完整性，也會影響到二倍頻訊號的強弱；除此之外，結構與晶格受到外力所產生的改變，也會改變二倍頻訊號。因此，我們可以藉由二倍頻信號來快速檢測材料的一些重要特徵[20]。

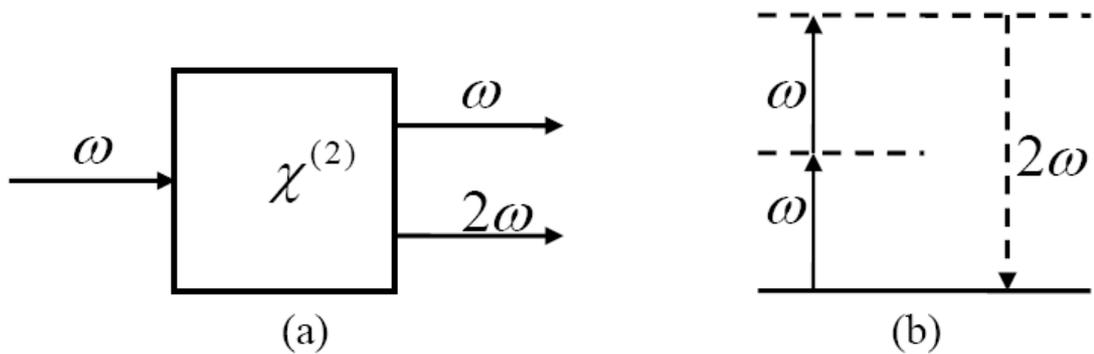
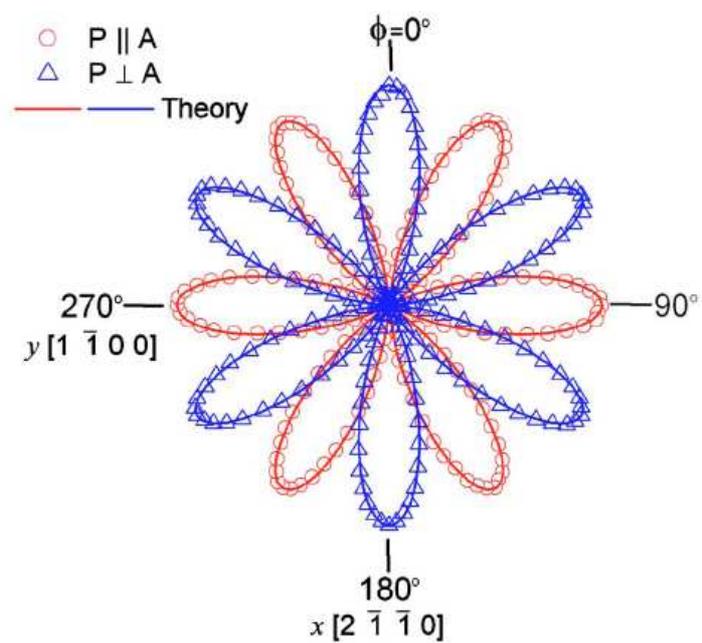


圖 2-12(a)二倍頻產生之示意圖，(b)二倍頻的能階簡圖[21]。

### 2.3.2 鈹鐵氧與二倍頻光

從文獻上得知，近年來美國的 M. O. Ramirez 已經在利用波段 1.23 eV-1.65 eV (1008 nm- 751 nm) 的脈衝雷射，聚焦在鈹鐵氧上，並且產生出二倍頻光，並且有一連串的理论計算及探討，而他們也提到，二倍頻訊號的強度會和鈹鐵氧本身的反鐵磁性及鐵電性有關[22]，而圖 2-13 也就是他們的結果。此圖為二倍頻的極座標圖，由於鈹鐵氧是屬於 3m 點群對稱，因此有完美的理論公式去符合鈹鐵氧產生的二倍頻訊號，而他們的量法是轉動入射光的偏振，檢偏器相互垂直，樣品是鈹鐵氧薄膜長在 SrTiO<sub>3</sub>(111) 上。

不過對於鈹鐵氧產生二倍頻的機制，目前還是眾說紛紜，因此我們將藉由研究長在不同基板上的鈹鐵氧薄膜，以及 2.2.4 節所提到的鈷鐵氧-鈹鐵氧奈米結構薄膜，研究其二倍頻訊號，以進一步釐清其產生機制。



$$I_{\parallel} = \chi_{222}^2 \sin^2 3\phi, \quad I_{\perp} = \chi_{222}^2 \cos^2 3\phi,$$

圖 2-13 鈹鐵氧長在 STO(111) 的二倍頻極座標圖 [22]。

## 第三章 光激發探測量測系統與近場光學顯微術

近幾年，脈衝雷射技術的發展已相當成熟，其脈衝寬度已可達到飛秒(femtosecond,  $10^{-15}$  sec)等級，而時間解析-激發探測的技術就是仰賴這種脈衝很短的雷射，來研究材料中載子躍遷的物理現象和其動態弛緩行為，因此本章主要探討時間解析飛秒光譜系統的基本原理並介紹本實驗室所架設的雙色光激發探測量測系統。

### 3.1 光激發探測量測系統

#### 3.1.1 時間解析飛秒光譜原理

當一道脈衝雷射光入射到樣品表面，會激發電子-電洞對 (electron-hole pairs)，這些電子-電洞對會透過電子-電子或電子-聲子的散射，產生更多非平衡態的準粒子(quasi particle)，並很快地弛緩到費米能階附近，此過程大約許要 100 fs。而費米能階附近若有能隙，則會阻礙載子的弛緩行為，使得弛緩時間增加到皮秒(picoseconds,  $10^{-12}$  sec)等級。而在鬆弛過程中，會造成材料介電係數的改變，此時再用另一道可調整延遲時間且其能量較弱的脈衝雷射，則可測量出材料瞬間的反射率隨時間的變化行為。

當探測光垂直入射薄膜樣品時，若薄膜厚度夠後，可不需考慮多重反射，而由電磁學得知複數折射率與反射率變化的關係式為：

$$R \equiv \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 \quad (3-1)$$

其中  $\tilde{n}=n+i\kappa$ ，且  $\tilde{n}$  為複數折射率； $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ， $\epsilon$  為複數介電常數，兩者關係為：

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (3-2)$$

由式(3-2)得知

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (3-3)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (3-4)$$

因此我們可知

$$R(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \sqrt{2\epsilon_1 + 2\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + 1}}{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \sqrt{2\epsilon_1 + 2\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + 1}} \quad (3-5)$$

反射率(R)確實和介電係數有關，同樣的穿透率也有類似的關係。

在光激發探測的系統中，我們會先把飛秒脈衝雷射分成兩道光，比較強的光為激發光(pump beam)；而比較弱的光稱為探測光(probe beam)。在此系統中，我們將激發光的光路上架上一個時間延遲的裝置(time delay stage)，讓激發光與探測光到達樣品的時間產生一個延遲  $t$ ，由此方式觀測  $n(t)$  隨著延遲時間長短所發生的變化，如圖 3-1。

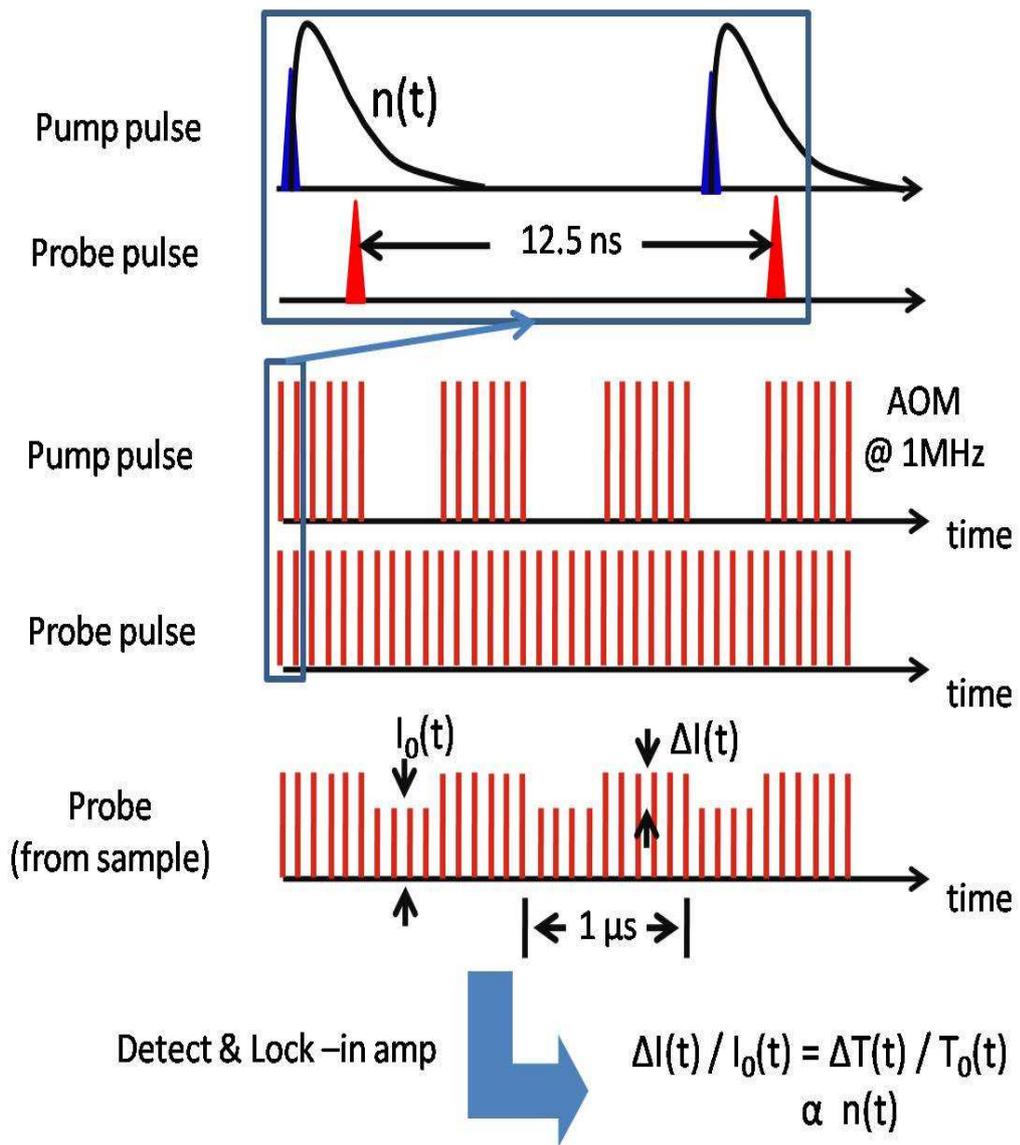


圖 3-1 激發探測實驗原理示意圖。

### 3.1.2 雙色光激發探測系統

我們的雙色光激發探測系統是用中心波長 400 nm 的光激發，而用 800 nm 的光探測，其示意圖如圖 3-2。本實驗所使用的光源為中心波長 800 nm 的鈦藍寶石雷射(Ti:sapphire laser)，雷射出光的脈衝寬度約為 60 fs，重複率為 80 MHz，也就是脈衝與脈衝之間間隔時間為  $1.25 \times 10^{-8}$  秒，基本上都大於載子被激發到較高能階進而弛緩到基態所需的時間，而此時間的數量及約為  $10^{-12}$  秒。而脈衝光在進入光學系統前，會先用菱鏡對進行色散補償，之後再將光用分光鏡分成兩道光，強度比約為 2:1，強的為激發光(pump beam)、弱的為探測光(probe beam)。

激發光會經過聲光調制器(AOM)，其功能在降低背景雜訊，就如同截波器(chopper)一樣。而激發光會經過二倍頻晶體，使 800 nm 的光變成 400 nm 光，而後面再用濾波片濾掉殘餘的 800 nm 光，由於激發光與探測光是走同一路徑進入光纖，而我們只需要接收探測光的訊號，因此使用雙色光激發探測方式區別。接著激發光會在經過一時間延遲裝置(time delay stage)，來調變激發光走的路徑長，也因此可改變激發光與探測光到達樣品的時間。探測光亦會經過另一個聲光調制器，目的是為了要讓激發光與探測光經過相同的元件，使兩者條件相同，最後兩者在一同進入光纖，做時間解析的近場光學量測。

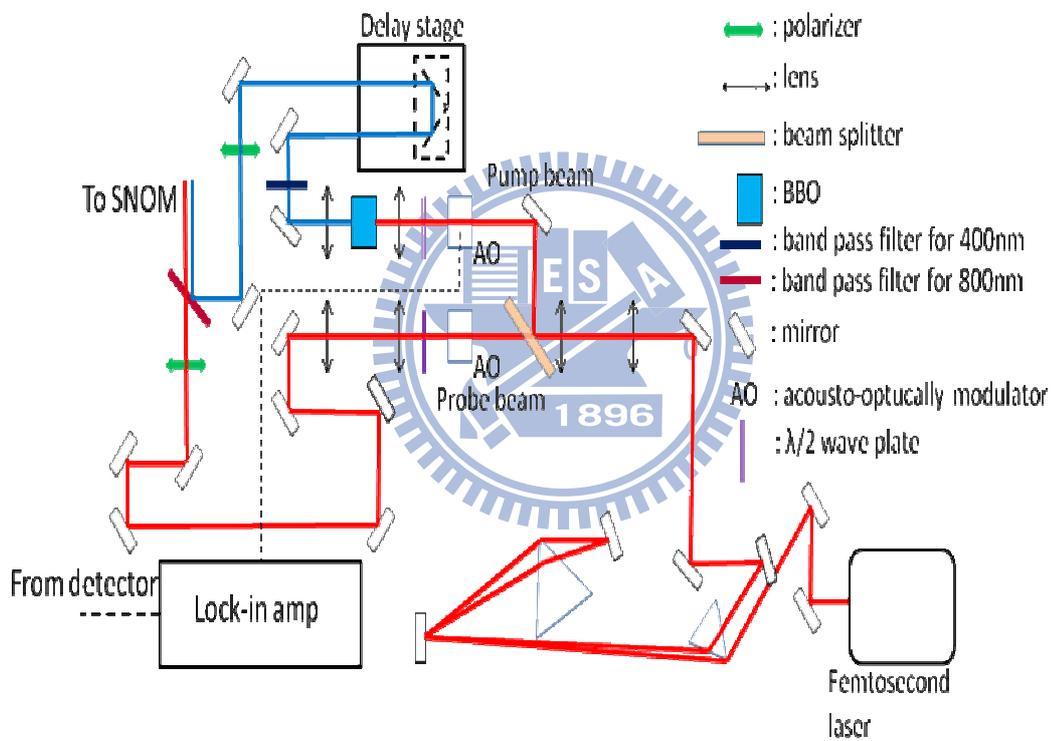


圖 3-2 雙色光激發探測系統示意圖。

## 3.2 近場光學顯微術

### 3.2.1 淺談近場光學顯微術

1873 年 Abbe 提出在遠場距離觀測物體時，因為繞射的影響，空間解析度只能達  $\frac{\lambda}{2} \times \text{N.A.}$ 。1879 年，Lord Rayleigh 提出 Rayleigh Criterion

$\Delta L_{\min} = \frac{1.22\lambda}{2 \times \text{N.A.}}$ ，所以光學顯微鏡要提高空間解析，唯有提高數值孔徑

(N.A.)或是縮短波長。1928 年，Synge 首次提出近場光學顯微術的概念。

將樣品放置在很接近發光的孔徑時，孔徑所發出的光點(illumination spot)大小將取決於孔徑大小而不受限於繞射極限。1956 年 O'Keefe 也

提出相同概念，同時做了理論的計算。1972 年，Ash 和 Nichols 利用波

長 10 公分的微波(microwave)和 1.5 厘米的孔徑，得到  $\frac{\lambda}{60}$  的解析度，是

首次透過實驗證明在近場下可以突破繞射極限的限制，示意圖於圖

3-3。

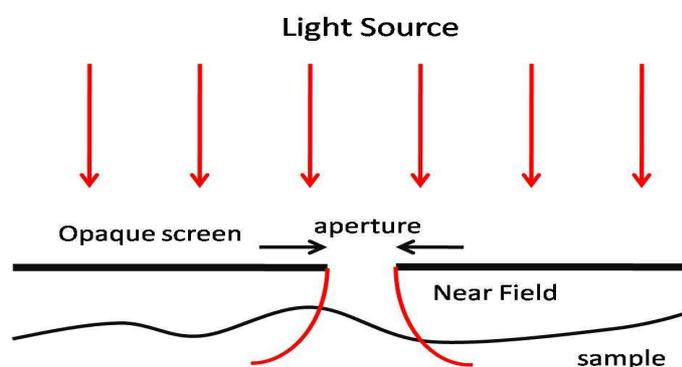


圖 3-3 用發光孔徑於近場量測樣品示意圖。

1982 年，IBM 實驗室的 G. Binnig 和 H. Rohrer 使用壓電陶瓷片來控制精密移動，並使用穿隧電流來做金屬探針與樣品表面間的距離回饋控制，開始了掃描探針顯微術(scanning probe microscopy)的發展。不久，Pohl、Denk 和 Lanz 成功做出次波長孔徑(subwavelength-sized aperture)的近場光學用探針：在石英探針(Quartz tip)上鍍上金屬並利用壓碎方式來製作孔徑，首先做出可見光的近場量測。1992 年，E. Betzig 和 R. Toledo-crow 利用剪力式近場顯微術(shear-force mode SNOM)量測近場訊號，可同時得到表面形貌圖及近場光學影像圖。目前，近場光顯微術技術更應用於光學儲存技術、偵測單分子螢光、單光子偵測等實驗，而且也是研究奈米光學的一項重要利器。

### 3.2.2 近場光學顯微鏡的操作機制 896

我們實驗室所架設的是剪力式近場光顯微儀，利用石英音叉(Quartz tuning fork)讓黏在音叉腳上的光纖探針做平行樣品表面的振盪。近場光顯微術的硬體架構可以簡單分成兩大部分，一部分是使樣品做二維平面的移動，另一部分是樣品與探針間的距離回饋機制，圖 3-4 所示。

樣品移動：

將樣品放在由壓電材料製成的掃描器(scanner)上，因為壓電材料有隨著電場大小而伸長縮短的特性，所以在掃描器上的樣品會隨著外加

電場做二維平面的移動。控制器輸出 x 和 y 的電壓，經由放大器放大電壓，再送入掃描器上，使掃描器做二維的掃動。

樣品與探針間的距離回饋機制：

我們使用剪力式方法來實現距離回饋，也就是讓光纖探針的振動方向平行樣品表面。量測探針振幅方法，是使用石英製的音叉，當音叉懸臂位移時，會產生表面電荷，而表面電荷會建立電場，再藉由量測音叉二個電極的電壓差，我們就可以得知音叉懸臂位移的大小。相反的，我們也可以加電場在二個電極上，使音叉的懸臂隨電場位移。

我們選用的石英音叉，其共振頻率為 32.768 kHz。利用快乾膠將光纖探針黏在音叉其中一個懸臂上。驅動音叉方式，我們是利用控制器直接外加交流電場於音叉其中一個電極上，來驅動音叉振動。同時量測另一音叉電極的電壓，因為這電壓很小，所以我們先用前置放大器放大，再用控制器量測放大後的電壓，然後取其方均根值，藉由量測到的電場方均根值來判斷音叉懸臂機械振盪的振幅大小。

音叉機械式振盪可視為簡單的簡諧運動，簡諧運動方程式如下：

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2x = Fe^{-i\omega t} \quad (3-6)$$

$\gamma$  為阻尼係數，F 為驅動力，利用外加電場驅動音叉。

我們可以求得(3-6)的解為

$$X(\omega, \gamma) = \frac{F/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} e^{-i\omega t} \quad (3-7)$$

振幅項為

$$A(\omega, \gamma) = |X(\omega, \gamma)| = \frac{F/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}} \quad (3-8)$$

再對(3-8)微分取微分值為 0，即可求得  $A(\omega, \gamma)$  的最大值。

所以我們令

$$\frac{\partial A(\omega, \gamma)}{\partial \omega} = 0 \quad (3-9)$$

則可得到當

$$\omega_R = \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{2}} \quad (3-10)$$

可得最大振幅為

$$A_{(\gamma)R} = \frac{F/m}{\gamma \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2/4}} \quad (3-11)$$

將(3-11)以 Q 值(Quality factor, Q-factor)來表示，其定義如下

$$Q \equiv \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (3-12)$$

把(3-11)代入(3-12)改寫成如下式所示

$$\frac{A_{(Q)R}}{F/m\omega_0^2} = \frac{Q^2}{\sqrt{Q^2 - 1/4}} \quad (3-13)$$

當我們控制外加驅動力  $F$  為定值，而且等效質量  $m$  和自然共振頻率也是常數，所以

$$A_{(Q)R} \propto \frac{Q^2}{\sqrt{Q^2 - 1/4}} \quad (3-14)$$

根據(3-10)與(3-14)式我們可以得知，當阻尼係數愈大，振動頻率就會愈小於自然共振頻率，而且  $Q$  值下降，共振的振幅也會變小。

在操作近場光學顯微鏡時，我們會先掃頻，找出當探針遠離樣品時音叉的共振頻率  $\omega_R$ ，接著調整交流驅動電壓的振幅，在頻率為  $\omega_R$  時，音叉的振幅為  $A_R$ 。假如我們設 95% 的  $A_R$  為操作點(setpoint)，然後縮短探針與樣品間的距離，當探針開始接觸樣品時，因為樣品對探針的正向力增加，以致阻尼係數  $\gamma$  會增大，使得音叉振幅  $A$  變小。當振幅  $A$  小於操作點時，透過距離回饋機制，可以得知探針與樣品間的距離太接近，需增大探針與樣品間的距離，才能使振幅回到操作點上。反之，則需減少兩者的距離，使音叉的振幅保持在操作點上。

所以，我們可以藉由保持音叉的振幅在操作點上，使探針和樣品在近場下保持固定的高度。

如圖3-4所示，我們選用剪力式距離回饋，以石英音叉來驅動探針

並且量測探針的振幅大小。利用距離回饋機制，使雷射可以經由光纖探針在近場的狀態下量測其近場訊號，並且以遠場收集穿透光纖的訊號到崩潰式光偵測器(APD)上。基本上我們在量測時都會讓雷射光經過一個聲光調制器，效果如同截波器一樣(chopper)，其主要目的是在降低背景雜訊。而APD會將接收到的光訊號轉成電訊號，並將電訊號送到鎖相放大器內，鎖相放大器的讀值再送到掃描器的控制器內。藉由控制器讓掃描器(scanner)做二維平面的掃動，最後，我們可以從電腦同時得到樣品表面的形貌圖與近場光影像圖。



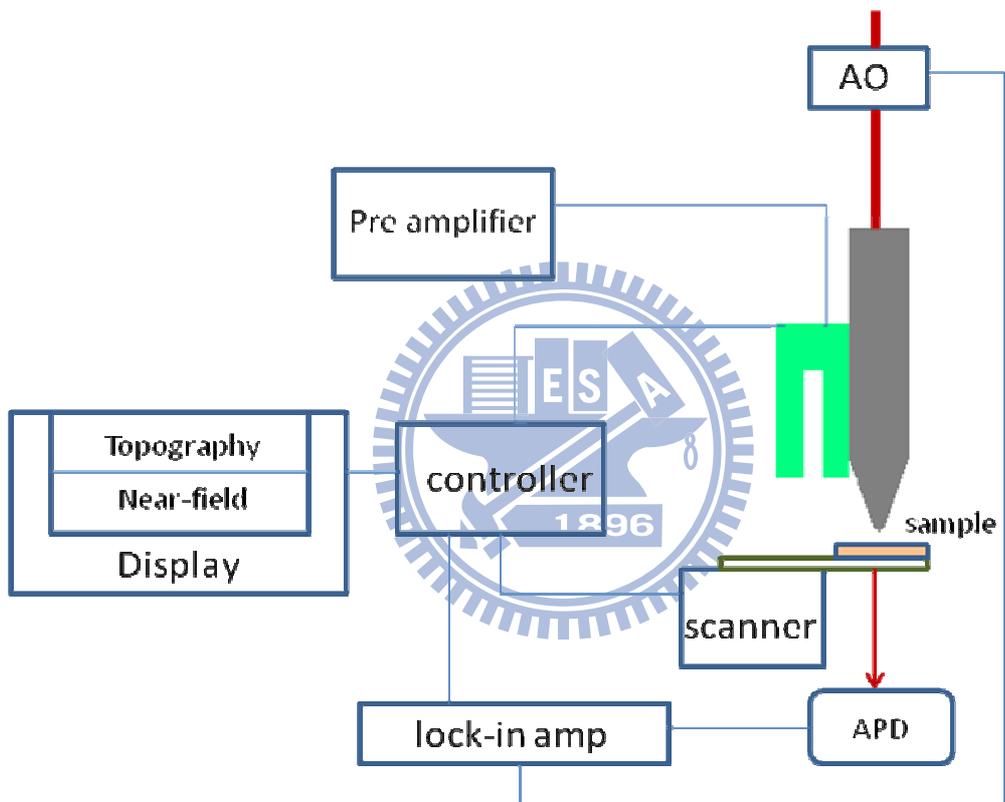


圖 3-4 近場光學顯微鏡系統架構示意圖。

### 3.2.3 近場光學的探針製作

光纖探針是決定近場光顯微鏡空間解析度的關鍵，本節簡單介紹製作光纖探針的技術，而我們主要製作近場光學探針的方法是化學蝕刻法，其步驟如下[23-25]。

步驟一、先將光纖外層的塑膠保護層剝除，而後將光纖切平。

步驟二、將切平端浸泡酒精，並隔水用超音波振盪器清洗。

步驟三、把光纖前端浸泡在 BOE 蝕刻液(Buffered oxide etch)

成分為  $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}=1:6$ ，光纖前端要離液面  $500\ \mu\text{m}$ 。

步驟四、倒一層矽油在 BOE 溶液上，以防止 BOE 揮發，如圖 3-5 所示。

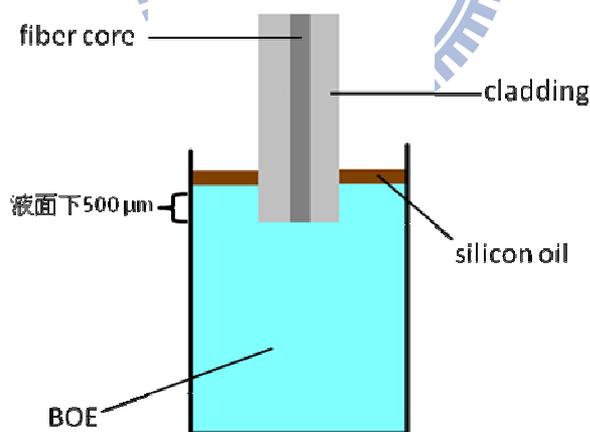


圖 3-5 蝕刻光纖探針示意圖。

步驟五、讓其蝕刻一天，取出，再用浸泡酒精，並隔水用超音波振盪器清洗，即完成近場光學探針，圖 3-6 為光學顯微鏡圖像。

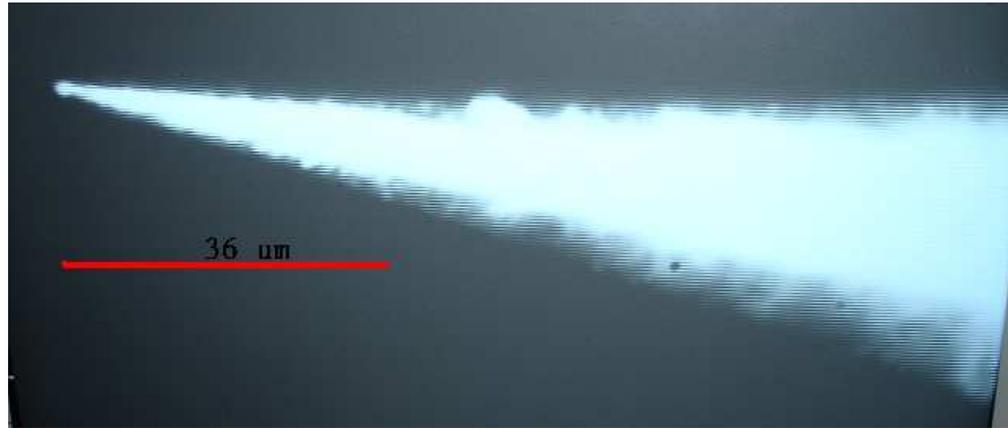


圖 3-6 光纖探針的光學顯微鏡影像。

之後我們再把光纖探針鍍上一層金屬，用的是熱蒸鍍鋁的方式使其孔穴小於光的波長，蒸鍍方法如圖 3-7，我們可以利用改變蒸鍍源與樣品間的距離及蒸鍍源的重量來控制探針尖端的鋁膜厚度。

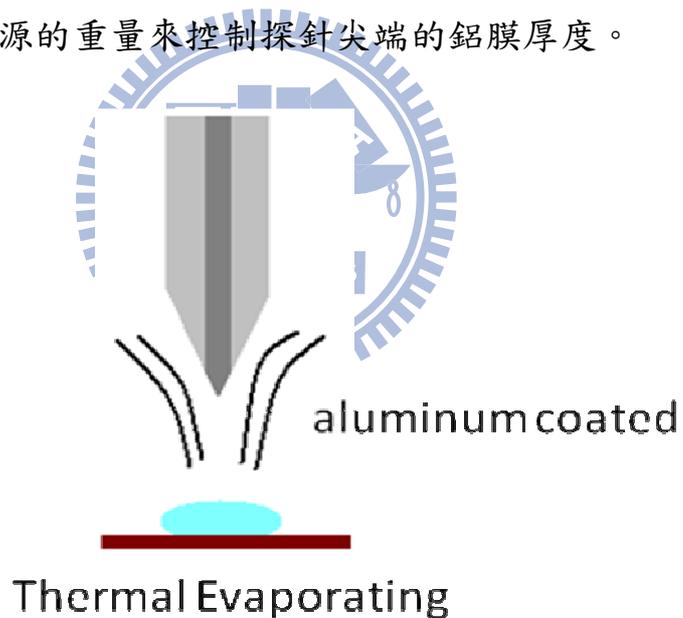


圖 3-7 正向熱蒸鍍鋁膜在光纖探針尖端。

### 3.2.4 近場光學顯微鏡的初步量測結果

我們的系統架構就如同圖 3-4 所示，而雷射光源所使用的是中心波長為 633 nm 的氦氖雷射，雷射的出光功率為 10 mW，而所量測的樣品為  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  的薄膜表面鋪上金的陣列，SEM 影像如圖 3-8，其高度約為 50 nm。圖 3-9(a) 為樣品的表面形貌，所掃的範圍大小約為  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ ，顏色(回饋信號的電壓)代表樣品表面的高低起伏。而圖 3-9(b) 為相對應的近場光學影像圖，可以很簡單的看出，被金陣列遮住的地方，近場光的穿透率就比較低，未被金陣列遮住的地方，則光的穿透率就比較高。接著探討近場光學形貌的解析度，在圖 3-10(a) 取一截面並繪製穿透率與位置變化的圖，如圖 3-10(b)，發現穿透率的變化也是週期性的，並且適配其中一週期的穿透率最強與最弱距離的一半，為 250 nm，因此我們近場光學顯微鏡的解析度小於 250 nm。

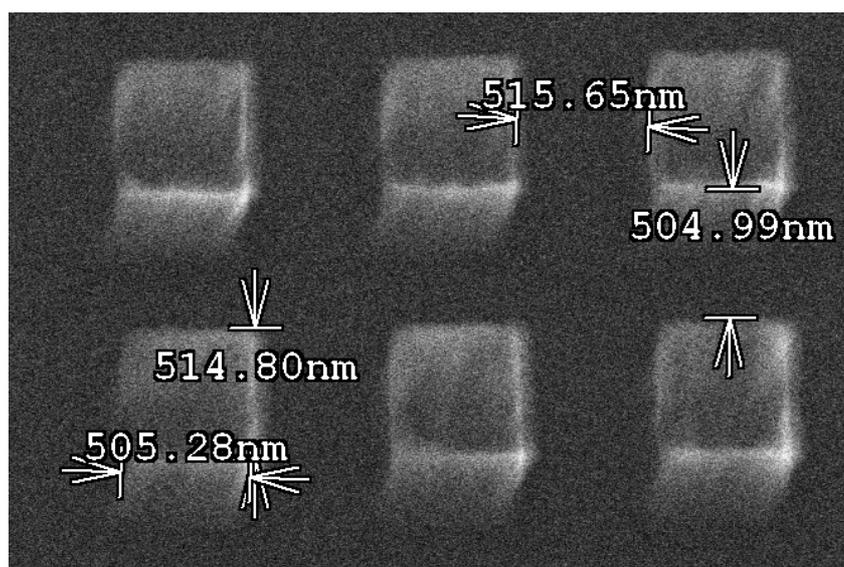


圖 3-8 在  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  鋪上金陣列之 SEM 影像。

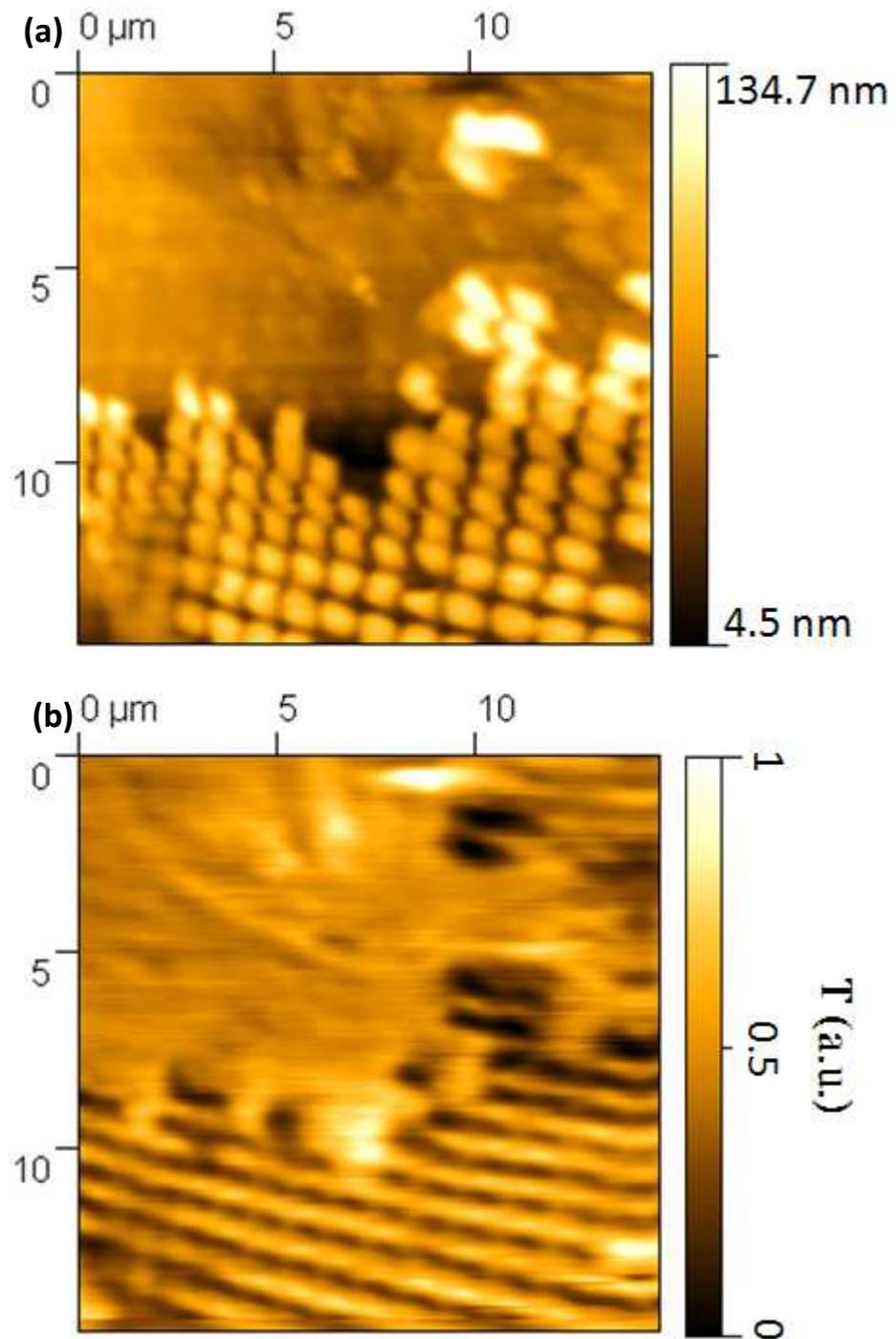


圖 3-9  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜表面上金陣列的(a)AFM 影像，(b)SNOM 影像。

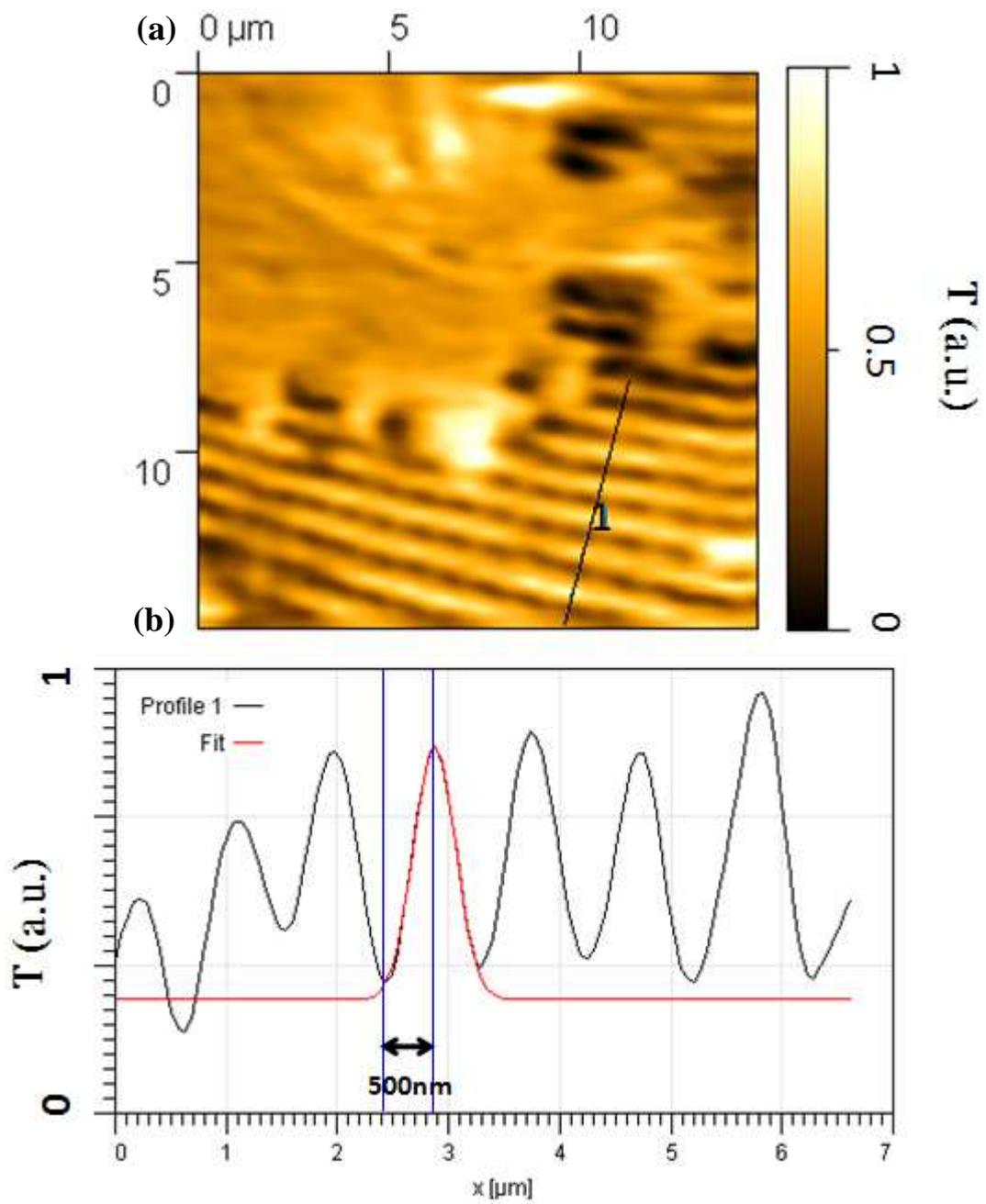


圖 3-10 (a)金陣列上取橫截面圖，(b)在其中一週期結構中適配其半高寬。

### 3.3 時間解析近場光學顯微鏡

我們的時間解析近場光譜技術是由光激發探測系統結合近場光學顯微技術所構成的，其系統圖如圖 3-11 所示。其中 pump beam 會經過 BBO 產生倍頻光(400 nm)，然後與 probe beam 一同進入 20 倍物鏡，而後聚焦到光纖裡，做近場下的雙色光激發探測。而我們的操作模式是以近場做光激發探測，量測其穿透光的變化量，而以遠場做收集光。由於激發光與探測光走的是同路徑，但我們所要收的光訊號只要探測光即可，因此會在崩潰式光偵測器(APD)之前加一個濾光片，藉以濾掉激發光，APD 將 probe beam 的強度轉為電訊號，並送入鎖相放大器中，最後再將所相放大器的值送到近場的 controller 內，以知道掃描近場光的訊號。而在光激發探測的系統中，我們可以用電腦控制 delay stage 的位置，藉以改變 pump beam 到達樣品的時間，進而得知，在近場狀態下樣品受超快脈衝光激發後載子的弛緩行為。因此，我們可以在不同的 delay time 去量測近場光學的訊號，也就是我們的系統能量測樣品中載子在不同弛緩時間下的掃描式近場光學訊號。

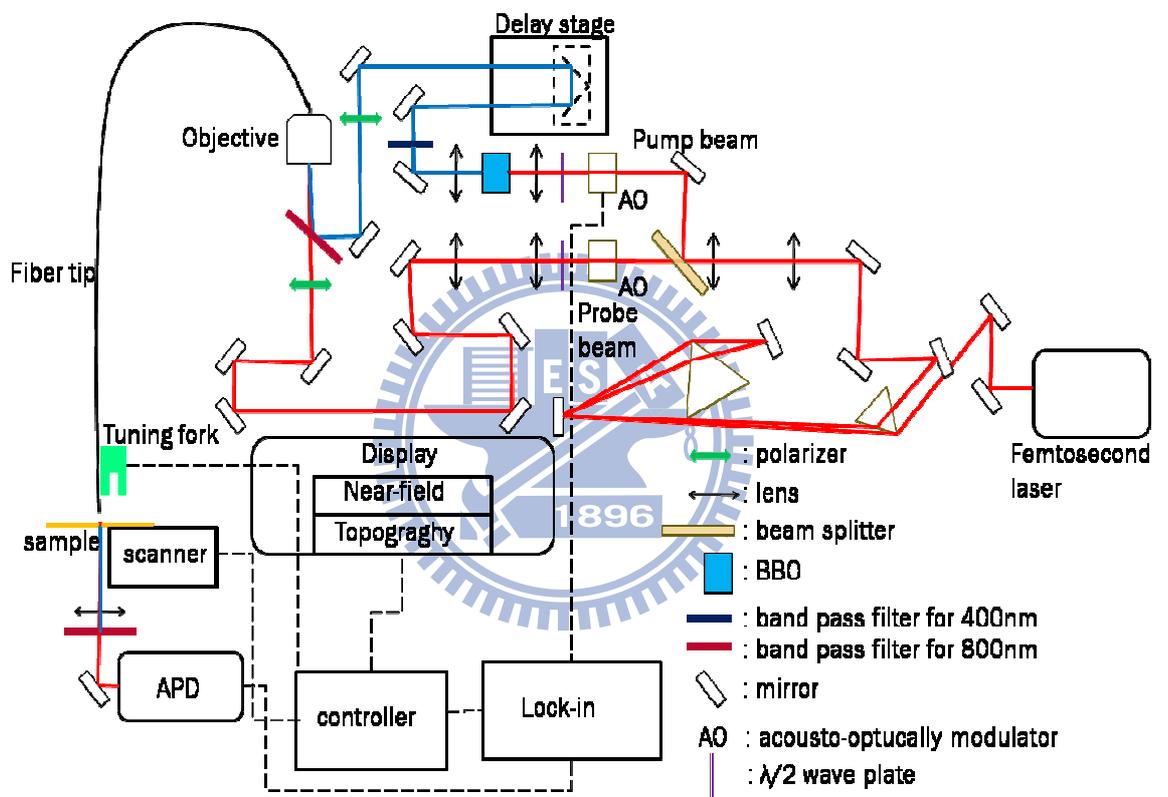


圖 3-11 時間解析近場顯微鏡示意圖。

### 3.3.1 時間解析近場光學顯微術標準樣品測試

在量測時，我們的 pump beam 和 probe beam 經過光纖探針並垂直入射樣品，兩者從光纖探針出光的功率比例為 4:1，pump beam 的調制頻率為 420 kHz。實驗前，我們會將光纖探針鍍上鋁，且促使光纖探針震動的音叉共振頻率為 32.768 kHz，而 AFM 影像的掃描速率及鎖相放大器的積分時間(time constant)決定於樣品的表面特性及所掃描的範圍大小，這些參數是互相牽制的。

我們的測試樣品為  $\text{GaSe}_{0.74}\text{S}_{0.26}$  的單晶，厚度約為 500  $\mu\text{m}$ ，並且在上面鍍上金的陣列，高度約 50 nm，而圖 3-12 為其 SEM 的影像。一開始，我們會將光纖探針靠近到離樣品約十幾奈米，也就是到達 setpoint，然後去量測瞬時的穿透率變化( $\Delta T/T$ )，而圖 3-13 則是在近場下量測  $\text{GaSe}_{0.74}\text{S}_{0.26}$  單晶的時間解析光譜。

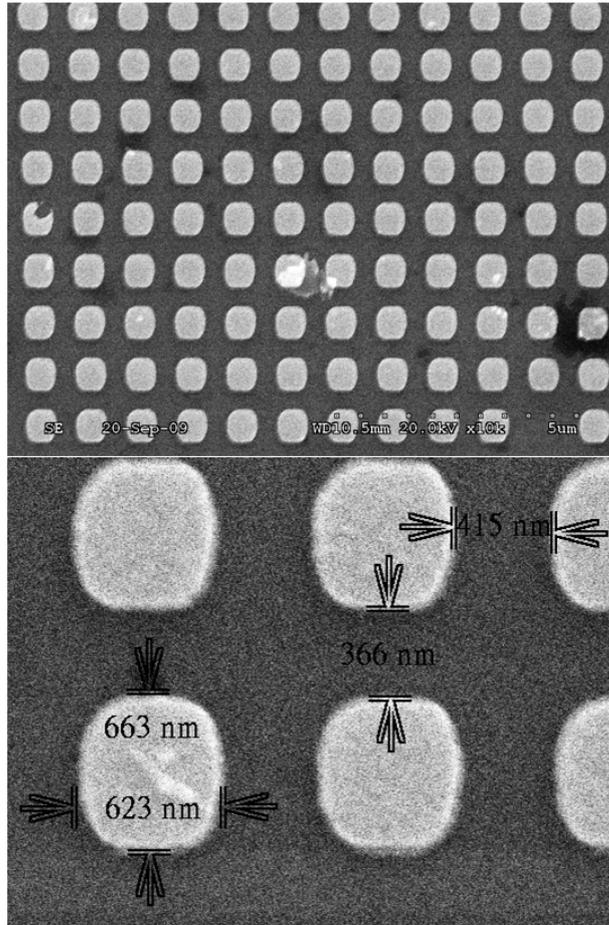


圖 3-12 在  $\text{GaSe}_{0.74}\text{S}_{0.26}$  單晶鍍上金陣列的 SEM 影像。

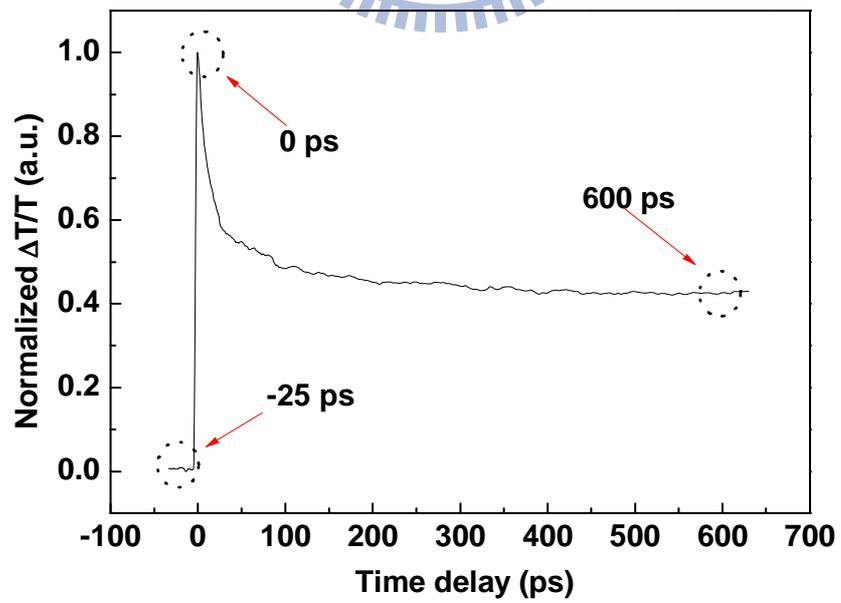


圖 3-13 近場下量測的  $\text{GaSe}_{0.74}\text{S}_{0.26}$  單晶時間解析光譜。

我們選定了不同的 time delay 來掃描近場的光學訊號影像，分別選了 -25 ps、0 ps、600 ps。圖 3-14 則為 GaSe<sub>0.74</sub>S<sub>0.26</sub> 單晶鍍上金陣列的 AFM 影像及上述不同 time delay 的近場光學影像。

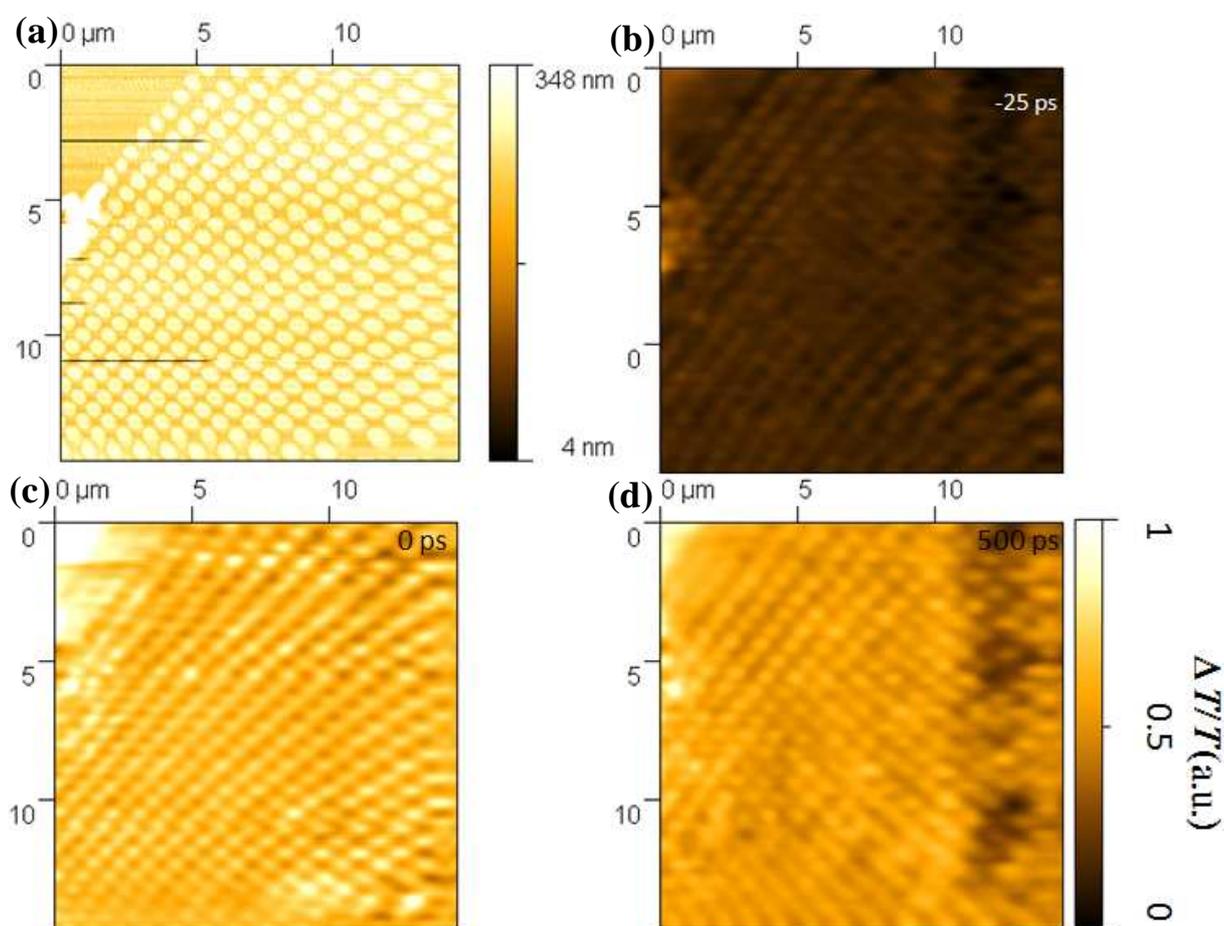


圖 3-14 (a) GaSe<sub>0.74</sub>S<sub>0.26</sub> 單晶鍍上金陣列的 AFM 影像，而在不同 time delay 下的近場光學影像則為圖 (b)-25 ps、(c)0 ps、(d)600 ps。

圖 4-16(a) 證明了我們可以掃到金陣列的 AFM 影像，每個金方塊的大小大致跟圖 3-12 的 SEM 影像吻合。而圖 3-14(b)、(c)、(d) 這三張圖穿透率變化的大小為 (c) > (d) > (b)，剛好符合在近場下 GaSe<sub>0.74</sub>S<sub>0.26</sub> 單晶的時間解析光譜的趨勢，也就是圖 3-13 中所選的 time delay。

## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 利用遠場光學量測鈹鐵氧薄膜之二倍頻訊號

#### 4.1.1 遠場光學量測系統

如圖 4-1，就是我們量測鈹鐵氧的遠場二倍頻的簡易系統。先用中心波長約為 800 nm 的脈衝雷射，光譜為圖 4-2，其出光脈衝寬度約 50 fs。先把雷射的功率調到約 300 mW 經過 chopper 後，用一偏振片去濾光，使光的偏振更純，通常雷射出光偏振是平行於圖 4-1 所標的 Y 軸，而行進方向是平行於 Z 軸。之後用五公分的透鏡去聚焦，聚到光點大小約為 200  $\mu\text{m}$ ，為正向入射。而我們會去讓樣品做 360° 的轉動，觀看入射光的偏振方向對二倍頻的產生效率的改變，後面在用一檢偏器去觀測二倍頻光的偏振方向，之後再用兩個讓 400 nm 過的濾光片，去除 800 nm 或是其他外界的光源，最後光再進入到 PMT 裡，並且用鎖相放大器去讀取訊號。

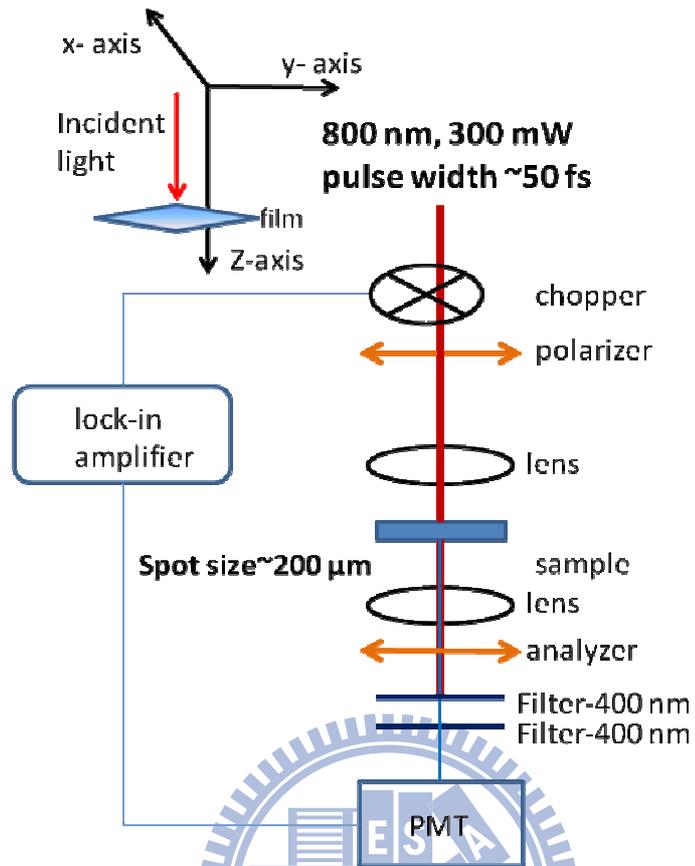


圖 4-1 鈮鐵氧遠場光學二倍頻量測系統。

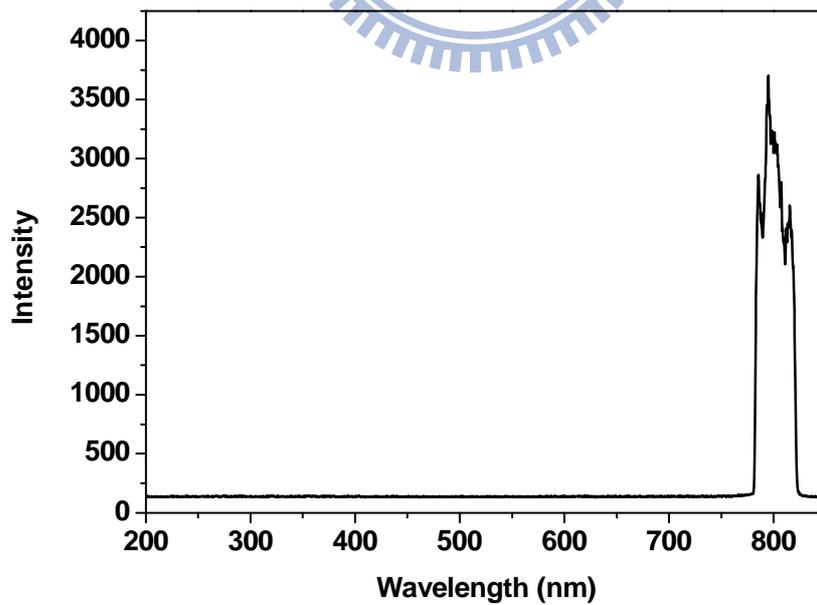


圖 4-2 雷射光之中心波長。

#### 4.1.2 量測鈹鐵氧遠場二倍頻訊號結果

我們分別做了 BFO/SRO/STO(111)單拋基板，膜厚約為 80~90 nm、BFO/SRO/STO(110)雙拋基板，膜厚約為 120~130 nm、圖 4-3 為此樣品的二倍頻光譜，而圖 4-4 為 BFO/SRO/STO(110) 的二倍頻光譜，由此看來，這二塊樣品所產生的二倍頻光都是約在 400 nm 這個波段。而我們的量測示意圖如圖 4-5(a)，入射光為平行 Z 軸，膜面在 X-Y 平面上做 360° 的旋轉，而入射光的偏振及檢偏器的偏振是相同的，都是平行於 Y 軸。而我們先看 BFO/SRO/STO(111)的量測結果，它的鐵電極化方向 P 是平行於入射光方向，也平行於 SHG 產生方向，而圖 4-5(b)為數據及模擬的極座標圖，數據為藍色的三角形點狀物，可以看到三個對稱軸上有相等的二倍頻訊號，幾乎是六重對稱，於是也用了 3m 點群對稱的公式[21]:

$$I_{||} = \chi_{222}^2 \sin^2 3\theta \sin^2 \theta + \chi_{222}^2 \sin^2 3\theta \cos^2 \theta \quad (4-1)$$

模擬出的極座標圖，也和我量測到的數據在角度方面相當吻合，而至於強度方面還需要進一步的實驗來確認。BFO/SRO/STO(111)的鐵電極化量，為完全平行於 Z 軸，也平行於二倍頻光的方向，於是在此軸向之樣品上，它的鐵電指向是完全平行於二倍頻的行進方向。

而現在看 BFO/SRO/STO(110)，在圖 4-6(b)中，藍色數據點為我的實驗結果，可以看到在其中兩個對稱軸上的訊號會變小，不過每個對

稱軸依然相互夾了  $60^\circ$ 。在圖 4-6(a)，鐵電極化量是和二倍頻的行進方向夾了  $35.5^\circ$ ，因此鐵電相作用在二倍頻光行進方向為一個投影量，為  $P_1 = P \cos 35.5^\circ$ ，即二階非線性光學系數  $\chi_{222}$  在二倍頻光行進方向上的分量，BFO/SRO/STO(110) 薄膜上的兩個鐵電極化量是沿著 Y 軸傾斜，而在 X 軸上完全沒有分量，因此我們的模擬公式為

$$I_{\parallel} = \chi_{222}^2 \sin^2 3\theta \sin^2 \theta + [\chi_{222} (\cos 35.5^\circ)]^2 \sin^2 3\theta \cos^2 \theta \quad (4-2)$$

在圖 4.6，用式 4-2 畫出的模擬，也就是極座標圖中的紅色線，也很符合我量測的數據，都是在其中兩個對稱軸二倍頻訊號會減小。而在圖 4.7 則是量測 BFO/STO(100)，它的鐵電極化量是由位於體心的鐵離子指向位於頂角的八個鈹原子，而在極化圖中對稱的規則性則是比 BFO 長在 STO(111) 及 STO(110) 還要不明顯，這或許是由於鐵電方向較多。因此可以判定鈹鐵氧產生二倍頻訊號的偏振形態會跟其鐵電極化方向有關。

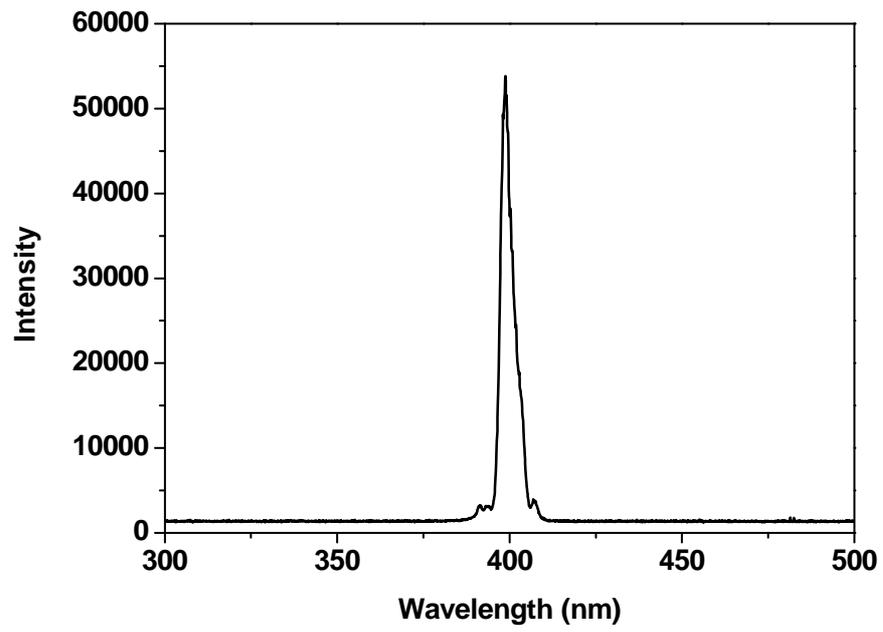


圖 4-3 量測 BFO/SRO/STO(111) 的二倍頻光譜。

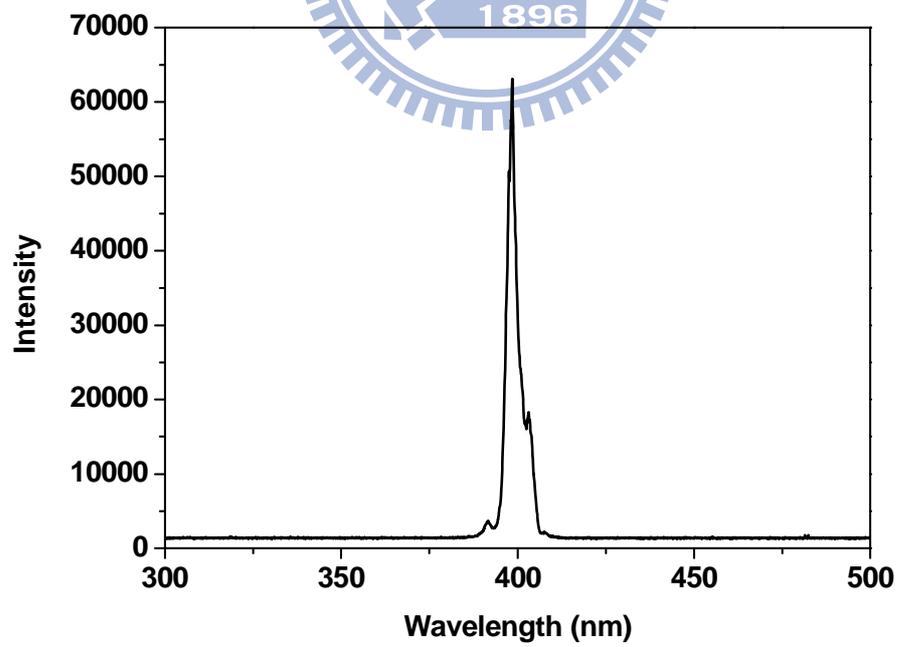
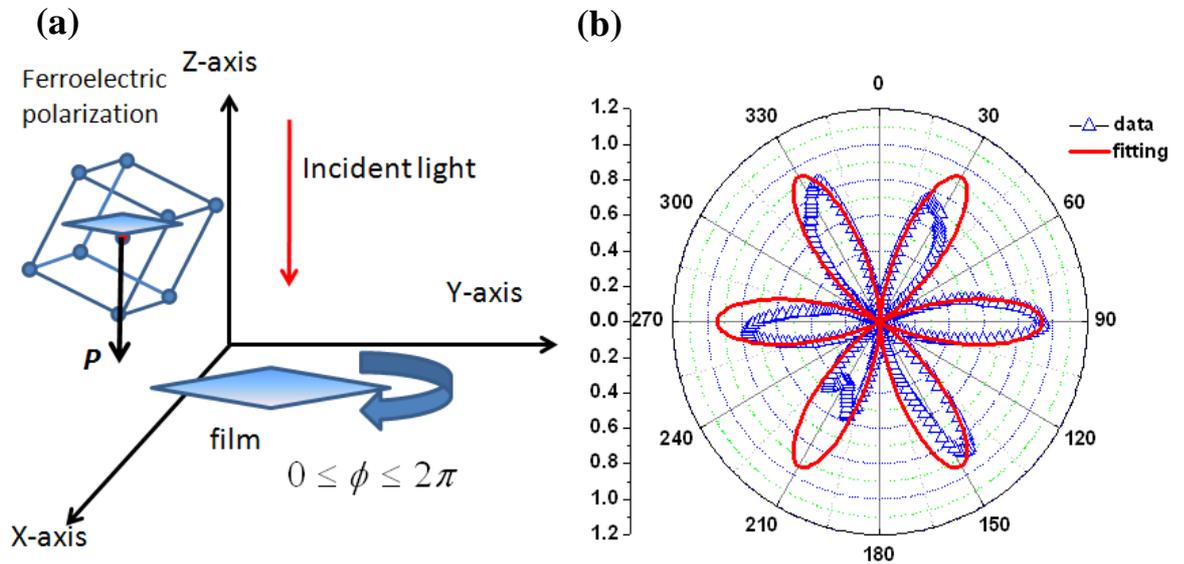
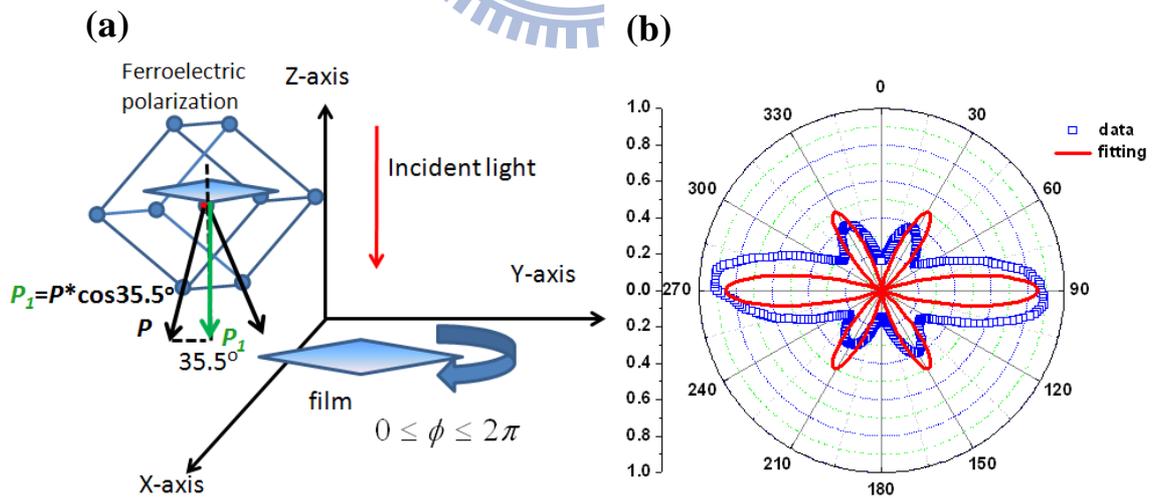


圖 4-4 量測 BFO/SRO/STO(110) 的二倍頻光譜。



$$I = \chi_{222}^2 \sin^2 3\phi * \sin^2 \phi + \chi_{222}^2 \sin^2 3\phi * \cos^2 \phi$$

圖 4-5 BF0/SRO/STO(111)之(a)二倍頻量測方式與鐵電指向，(b)量測數據與模擬的極座標圖。



$$I = \chi_{222}^2 \sin^2 3\phi * \sin^2 \phi + (\chi_{222} \cos(35.5^\circ))^2 \sin^2 3\phi * \cos^2 \phi$$

圖 4-6 BF0/SRO/STO(110)之(a)二倍頻量測方式與鐵電指向，(b)量測數據與模擬的極座標圖。

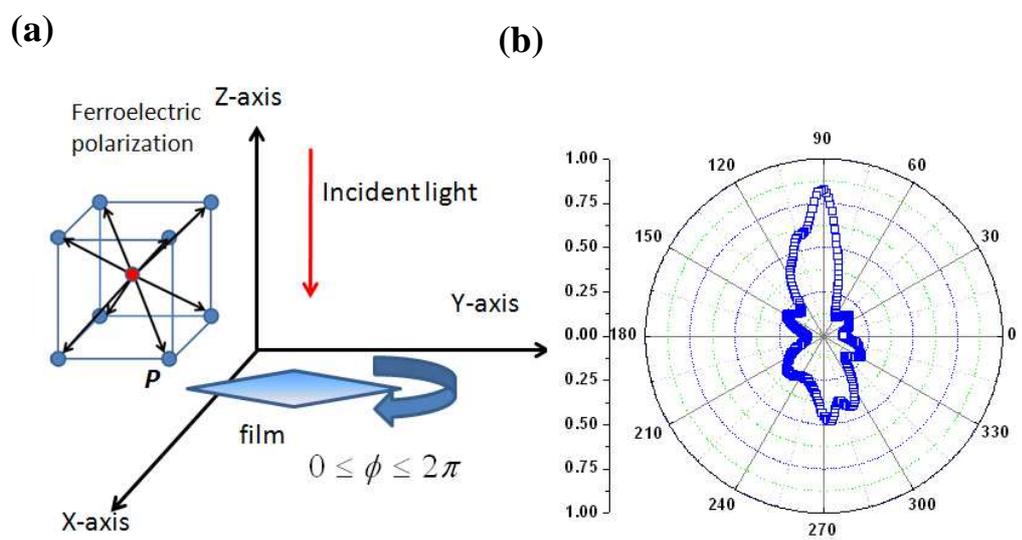


圖 4-7 BF<sub>0</sub>/STO(111)之(a)鐵電指向，(b)量測數據的極座標圖。

## 4.2 鈹鐵氧-鈷鐵氧奈米結構薄膜的近場二倍頻信號

現在就來探討利用近場顯微鏡量測鈹鐵氧-鈷鐵氧薄膜產生的二倍頻訊號，圖 4-8 為近場光學顯微鏡收二倍頻光的系統架構。所量測的方法是，800 nm 的入射光經過 chopper 調變，為了激發二倍頻訊號，因此需要很強的光去激發樣品，因此我的送光模式跟 3.2.2 節的量測模式相反，為遠場激發，近場收光。因此將光聚焦到樣品後，再用近場光學探針去收鈹鐵氧-鈷鐵氧奈米結構薄膜產生的藍光，經過兩個讓 400 nm 過的濾光片，再由物鏡聚焦到 PMT 上，最後作近場掃描。

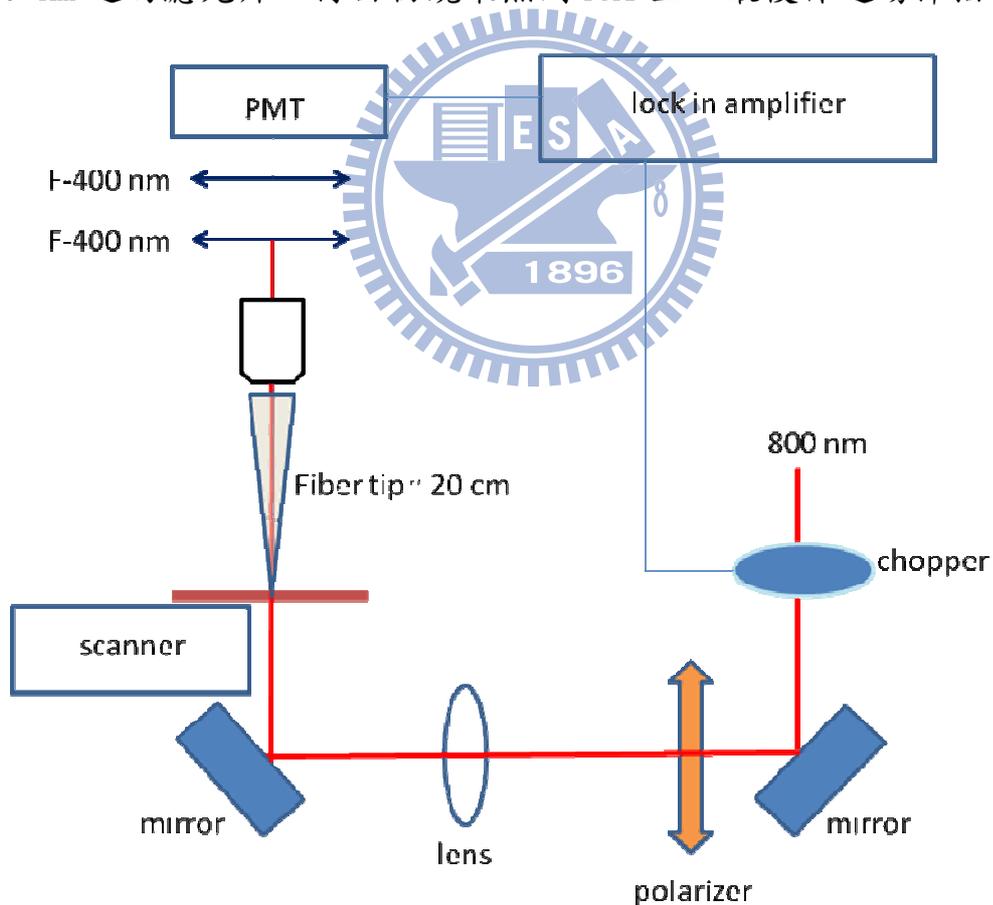


圖 4-8 近場光學顯微鏡收二倍頻光的系統架構。

接著來探討本實驗室的近場光學顯微鏡所量到的 AFM 形貌及 SNOM 影像，我們的樣品是鈹鐵氧及鈷鐵氧的混合靶材，長膜方式是用脈衝雷射蒸鍍，並且長在 STO(001)上，而所有樣品製備流程皆是由交通大學材料所的朱英豪老師研究群所提供。圖 4-9 為商用機台的壓電力顯微鏡所掃出的鈹鐵氧-鈷鐵氧薄膜，它可以同時得到 AFM 形貌及 PFM 形貌，圖 4-9(a)為 AFM 形貌，而黃色部分比褐色部分高了 80 nm 左右，且呈橢圓形狀的黃色部分約為數百個奈米，因此大可判定黃色部分為鈷鐵氧奈米結構，褐色部分為鈹鐵氧。再來看圖 4-9(b)褐色部分為鐵電效應較低的部分，而黃色部分為鐵電效應較為明顯的部分，而對應 AFM 以及 PFM 的形貌圖，發現在鈷鐵氧部分的鐵電效應較弱，而鈹鐵氧部分的鐵電效應較強，而且範圍都大致一樣。

而圖 4-10 為我用本實驗室的近場光學顯微鏡去掃描鈹鐵氧鈷鐵氧奈米結構薄膜的結果，在圖 4-10(a)的 1、2 部分比 3、4 較高，約為 70 nm。而 1、2 部分為橢圓形，其形狀和商用機台所掃的鈷鐵氧 AFM 形貌類似，因此在我們的近場系統所掃的 AFM 形貌在 1、2 的部分為鈷鐵氧，3、4 部分為鈹鐵氧。而在同時的近場光學形貌圖，圖 4-10(b)的 1、2 部分二倍頻訊號較弱，而在 3、4 部分的二倍頻訊號較強，因此可推測在鈷鐵氧部分激發的二倍頻訊號比鈹鐵氧來的少。然而，由於鈹鐵氧的鐵電性比鈷鐵氧要強，可推斷二倍頻的產生效率會跟鐵電

性質有關。

接著來比較我的近場光學顯微鏡所掃描的 AFM 形貌及近場影像，在圖 4-11(a)，也就是 AFM 形貌，用綠色部分圈起來的地方為鈷鐵氧，而在近場光形貌，圖 4-11(b)，的綠色圈起的部分，也就是二倍頻訊號較低的地方，其範圍比在圖 4-11(a)所圈起的部分還要大，於是想對這方面做些探討。而圖 4-12 為鈷鐵氧-鈷鐵氧薄膜的剖面圖，從圖 4-12(a)，也就是薄膜的 TEM 影像，發現鈷鐵氧並非均勻的成長在基板上，而是角錐狀成長，從圖 4-12(b)看來，其二倍頻訊號的穿透率會因鑲嵌在鈷鐵氧薄膜內部範圍較寬的鈷鐵氧而降低。因此可判定在近場光學影像中，鈷鐵氧範圍比在 AFM 形貌中還要大，是因為鈷鐵氧無法產生二倍頻訊號。



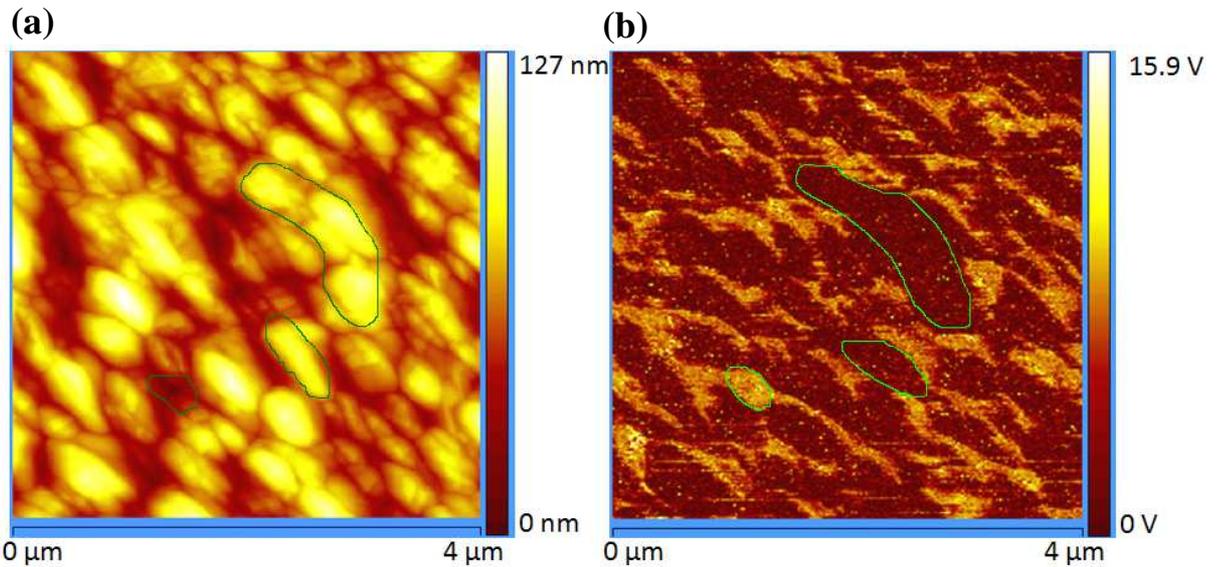


圖 4-9 鈹鐵氧-鈷鐵氧奈米結構薄膜的(a)AFM 影像，(b)PFM 影像，而綠色圈起的部分則是兩張圖相互對應的地方。

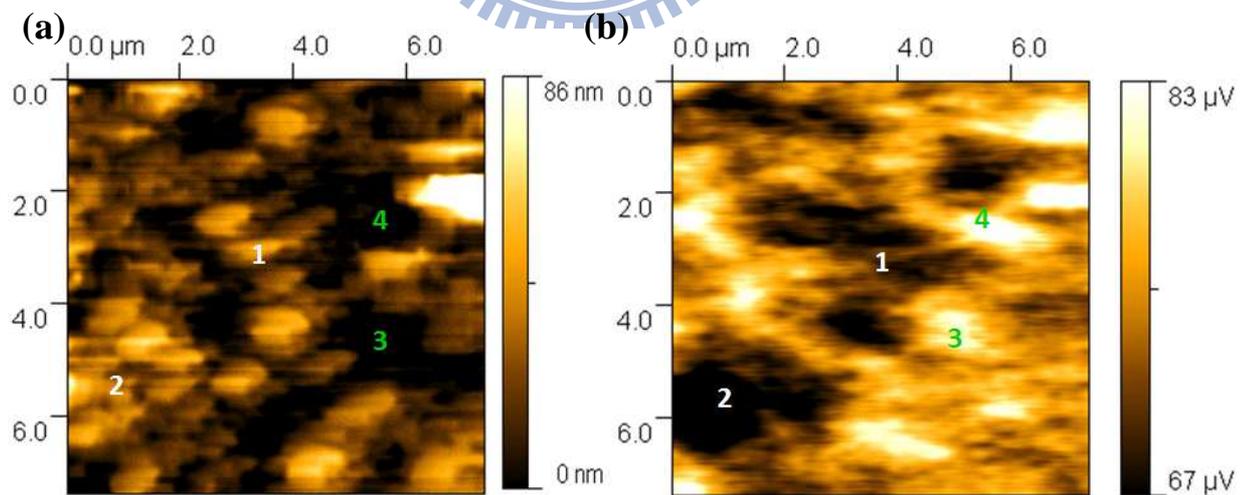


圖 4-10 鈹鐵氧-鈷鐵氧奈米結構薄膜的(a)AFM 影像 1、2 位置為鈷鐵氧；3、4 位置為鈹鐵氧，(b)二倍頻訊號的 SNOM 影像。

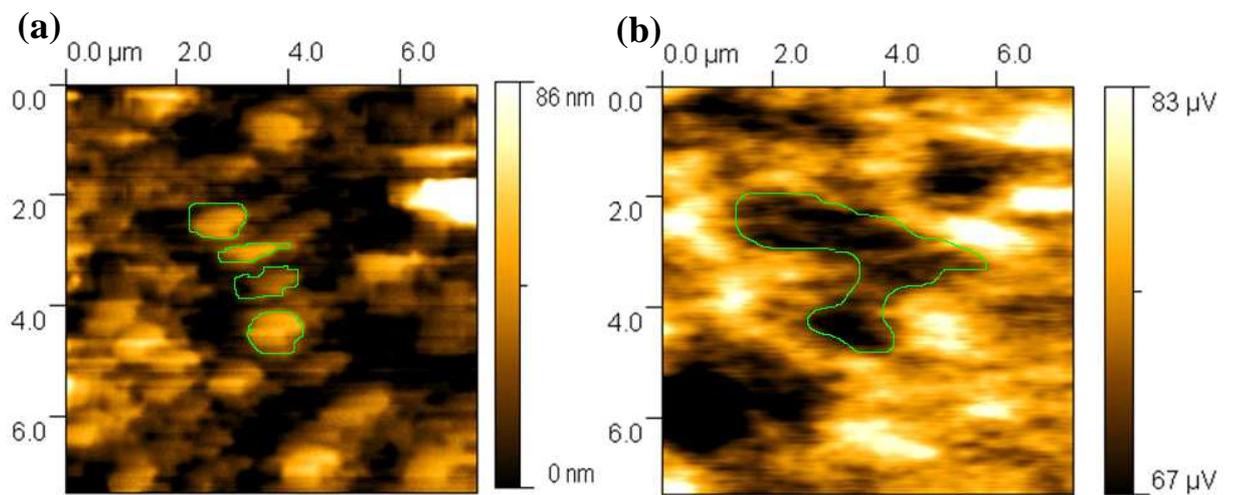


圖 4-11 鈹鐵氧-鈷鐵氧奈米結構薄膜的(a)AFM 影像，(b)SNOM 影像，綠色部分則是比較兩者 grain size 的大小。

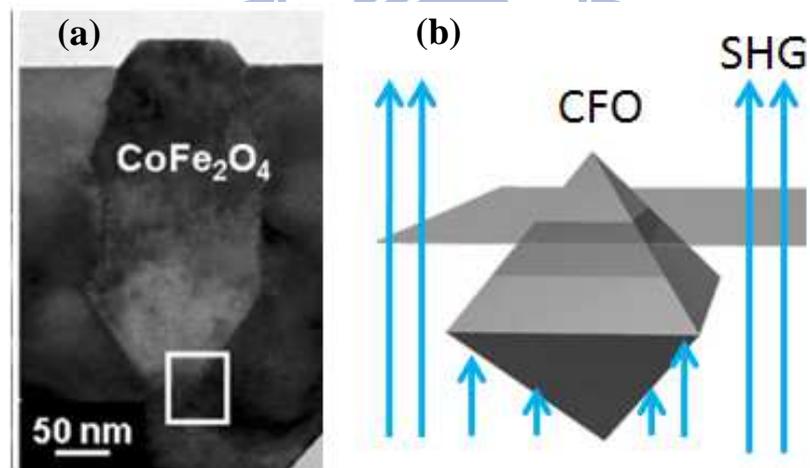


圖 4-12 鈹鐵氧-鈷鐵氧奈米結構薄膜的(a)TEM 截面影像，(b)SHG 穿透薄膜內部的示意圖。

### 4.3 利用時間解析近場光學影像區分鈹鐵氧的鐵電疇域

樣品 BFO/SRO/STO(110)近場下的時間解析光譜為圖 4-13。我們選了不同的 time delay 來掃描近場的光學影像，掃描速率約為 1000 nm/s，而鎖相放大器的積分時間約為 300 ms，我們分別選了 -20 ps、0 ps、50 ps、200 ps、500 ps，而所選區域的 AFM 形貌及此區域所對應到上述不同 time delay 的近場光學影像由圖 4-14 所示。從圖 4-14 我們依舊可以看出穿透率化的趨勢和圖 4-13 的時間解析光譜相同，而 AFM 影像每張圖的中間偏下都有一突起物，和近場光的影像也有所對應。

在圖 4-15(a)為鈹鐵氧薄膜的鐵電疇域，只有兩個方向的鐵電疇域，其大小約為數個微米。而再看圖 4-15(b)，也就是在零點的近場光學形貌，發現在 1 位置與 2 位置的顏色對比明顯，而兩種不同顏色的區域也是數個微米，因此想驗證這些區域是否為鈹鐵氧的鐵電疇域。

我們選定了兩個區域，並且在中間突起物的右上及左下，也就是圖 4-15(b)的位置 1、2，並且讀取其穿透率變化率的值。接著在凸起物附近的相同位置，讀取不同 Time Delay 的穿透率變化值，並且繪製穿透率變化隨 Time Delay 的圖，如圖 4-16(a)。由於在 0 ps 的近場影像下，圖 4-15(b)，位置 2 比位置 1 的近場訊號還要大，對應到圖 4-16(a)，位置 2 的 $\Delta T/T$ 隨時間變化的趨勢明顯的比位置 1 還要高。接

著再把 1、2 位置的  $\Delta T/T$  隨時間變化各自規一化，並且跟圖 4-13 近場下 BFO 的 pump-probe 訊號做比對，發現這兩個位置規一化後的點都能位於這條 pump-probe 訊號上。因此能判定在位置 1、2 的物理特性是一樣的，但是在零點的近場影像卻有類似圖 4-15(a)，鐵電疇域的大小。因此，在不同鐵電疇域下的物理特性是一樣的，但是 pump-probe 訊號的強弱確實有改變。因此能推測，鐵電極化量的指向似乎影響 pump-probe 訊號的大小，而利用時間解析近場光學顯微鏡也許能分辨出，鈹鐵氧的不同鐵電疇域。而為了判斷我們的推測是否正確，可用遠場的光激發探測實驗進一步去驗證，如圖 4-16，而量測的樣品為只有鐵電極化方向只有單一指向的鈹鐵氧，並做轉角度的光激發探測。假設轉角後的 pump-probe 訊號強度有明顯變小，則證明了鐵電相指向的確會影響 pump-probe 訊號，並且也間接證明了利用時間解析近場光學顯微鏡，可以分辨出 BFO/SRO/STO(110) 上的鐵電疇域。

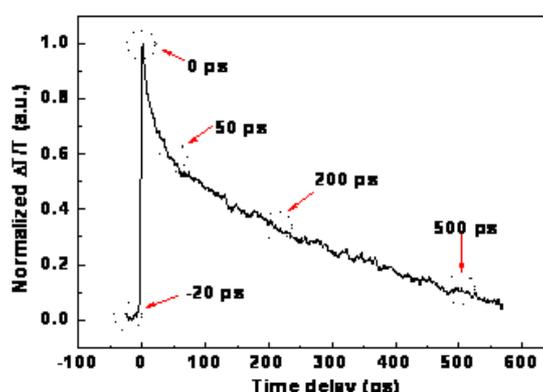


圖 4-13 近場下量測的  $\text{BiFeO}_3$  薄膜時間解析光譜。

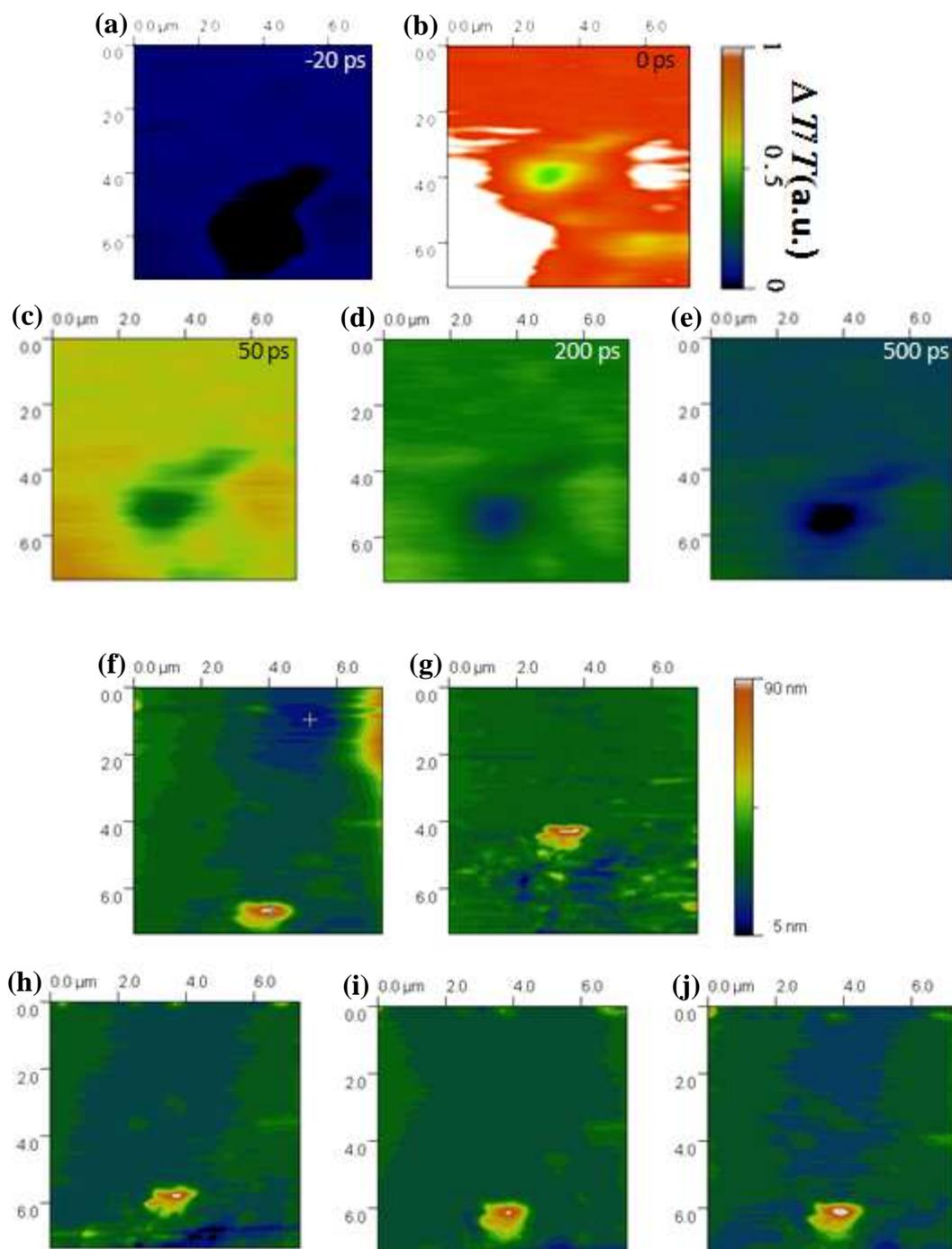


圖 4-14 在不同 time delay (a) -20 ps、(b) 0 ps、(c) 50 ps、(d) 200 ps、(e) 500 ps 的近場光學影像及相對應的 AFM 形貌 (f) -20 ps、(g) 0 ps、(h) 50 ps、(i) 200 ps、(j) 500 ps。

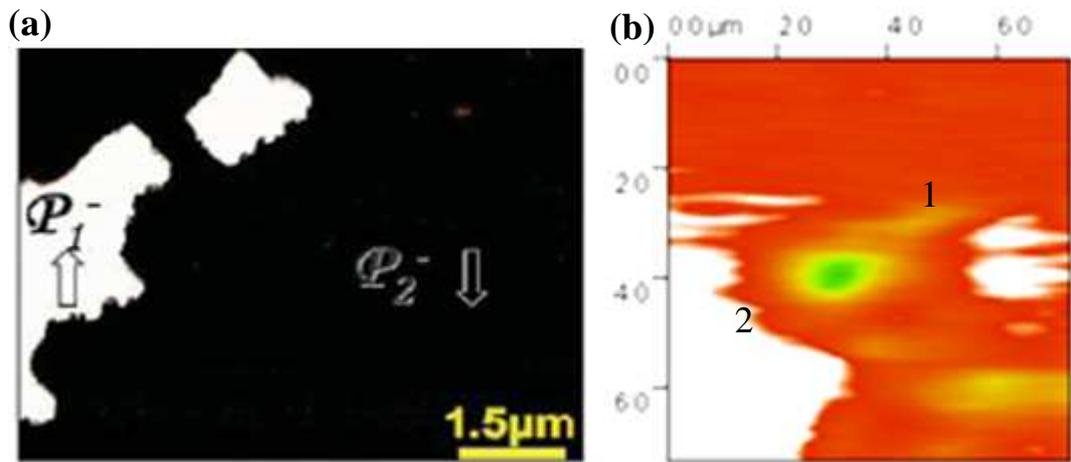


圖 4-15 BFO/SRO/STO(110)薄膜的(a)PFM 影像[4]，(b)時間零點的 SNOM 影像。

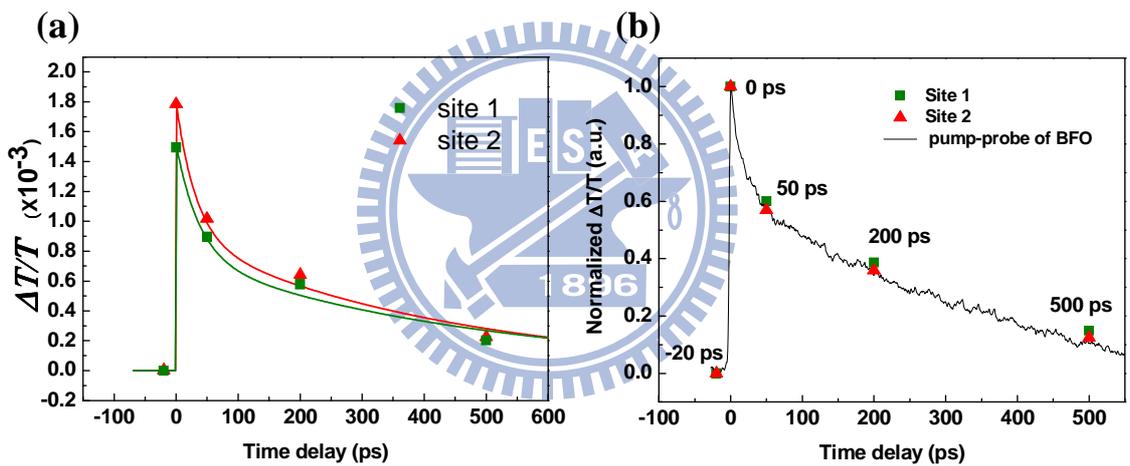


圖 4-16 (a)位置 1、2 時變的穿透率變化，(b)將圖(a)中，位置 1、2 的點各自規一化，並與圖 4-13 的近場單點 pump-probe 做比較。

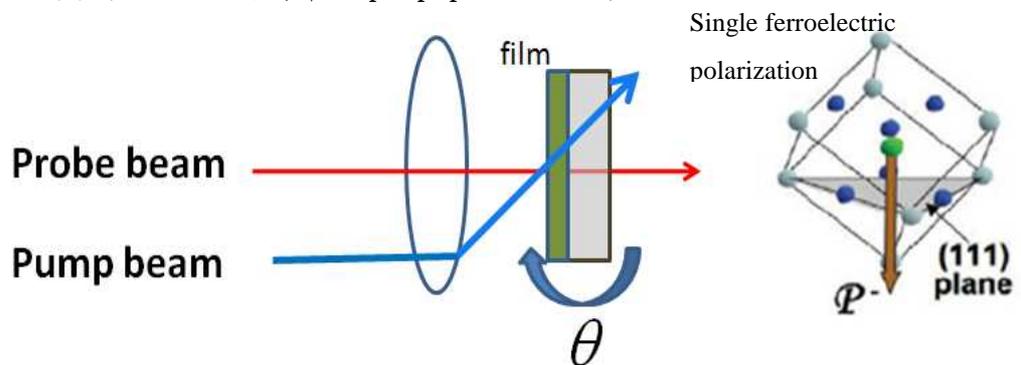


圖 4-17 利用遠場 pump-probe 量測單一鐵電指向的樣品，並且量測轉角度的 pump-probe 訊號。

## 第五章 總結

在本研究中，對鈹鐵氧的二倍頻產生做了一系列實驗及模擬，也證明了二倍頻產生跟鈹鐵氧的鐵電極化方向有一定的關係。並且成功了完成近場光學顯微儀的架設，也對了鈷鐵氧-鈹鐵氧奈米結構薄膜做了近場二倍頻量測，證明沒有鐵電性質的鈷鐵氧並不會產生二倍頻訊號，同時利用近場二倍頻影像得知鈷鐵氧在薄膜內部的晶粒大小較突出膜面的部份來得大，這充分展現了穿透式近場光學顯微鏡的功能。

此外，利用時間解析近場光學顯微儀量測了(110)鈹鐵氧薄膜的時間解析近場光學影像，發現瞬時穿透率變化的大小與鐵電疇域有一定的關連性。未來若能薄膜加一電場，使鈹鐵氧的內部電偶極矩改變方向，並且利用不同偏振的光去做激發探測，甚至量測二倍頻的近場時析光譜，這將對釐清鐵電疇域與激發探測光譜之間的關係會有很大的幫助。

## 參考文獻

- [1] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, *Nature* **419**, 820 (2002).
- [2] M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1541 (1999).
- [3] Kohei Imura, Tetsuhiko Nagahara, and Hiromi Okamoto, *J. Phys. Chem. B* **108**, 16346 (2004).
- [4] David J. Griffiths, Introduction to Electrodynamics 3rd ed, Prentice Hall, 160-180 (1999).
- [5] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 8th ed, John Wiley & Sons, 309-504 (2005).
- [6] Ferraris, Giovanni, Crystallography of Modular Material, Oxford University Press, (2008).
- [7] Y. H. Lu, “Nanoscale Characterization of Bismuth Ferrite Films by Scanning Probe Microscopy”, 國立清華大學材料科學工程學系碩士論文, 200506.
- [8] R. Eisberg, R. Resnick, Quantum Physics Of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, And Particles 2nd ed., John Wiley & Sons, 483-505, (1985).
- [9] S. Chikazumi, Physics Of Ferromagnetism 2nd ed. Oxford Science Publications (1997).
- [10] 張文智, “Preparation of BiFeO<sub>3</sub> multiferroic films by RF magnetron sputtering and structural and electrical characterizations”, 國立成功大學材料科學工程學系, 200807.
- [11] <http://chem5.nchc.org.tw/software/index.php?newlang=chinese-utf>

- [12] 楊展其、梁振偉、朱英豪，「多鐵材料物理鈹鐵氧之磁電耦合與應用」，物理雙月刊，第三十一卷第五期，468~471 頁，2009 年 10 月。
- [13] C. Ederer and Nicola A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **71**, 060401 (2005).
- [14] 林睿哲，“Multiferroic and Magnetoelectric Properties of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Multilayer Composite Thin Films”，國立清華大學材料科學工程學系，200808.
- [15] Y. Suzuki, R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, Julia M. Phillips, V. Korenivski, D. J. Werder, C. H. Chen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 5 (1996).
- [16] H. Zheng, Qian Zhan, Florin Zavaliche, Matt Sherburne, Florian Straub, Maria P. Cruz, Long-Qing Chen, Uli Dahmen, and R. Ramesh, *Nano Lett.* **6**, 7 (2006).
- [17] H. Zheng, Florian Straub, Qian Zhan, Pei-Ling Yang, Wen-Kuo Hsieh, Florin Zavaliche, Ying-Hao Chu, Uli Dahmen, and Ramamoorthy Ramesh, *Adv. Mater.* **18**, 2747–2752 (2006).
- [18] 王希敏、非線性光學晶體材料科學第二版，北京科學出版社，2005 年。
- [19] T. H. Maiman, *Nature* **187**, 493, (1960).
- [20] P. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118(1961).
- [21] Robert W. Boyd, Nonlinear Optics 3rd ed., Academic, Boston, 5-52 (2008).

- [22] M. O. Ramirez, A. Kumar, S. A. Denve, N. J. Podraza, X. S. Xu, R. C. Rai, Y. H. Chu, J. Seidel, L. W. Martin, S.-Y. Yang, E. Saiz, J. F. Ihlefeld, S. Lee, J. Klug, S. W. Cheong, M. J. Bedzyk, O. Auciello, D. G. Schlom, R. Ramesh, J. Orenstein, J. L. Musfeldt, and V. Gopalan<sup>1</sup>, *Phys. Rev. B* **79**, 224106 (2009).
- [23] 高宗聖、蔡定平，科學發展，第三百八十六期，94年二月。
- [24] P. Hoffmann, B. Dutoit, RP. Salathé, *Ultramicroscopy* **61**, 165 (1995).
- [25] Y. H. Chuang, K. G. Sun, C. J. Wang, J. Y. Huang, and C. L. Pan, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 2, (1998).

