

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

飛秒雷射誘發鈮銀銅氧薄膜

表面週期性結構之研究

YBCO Sub-wavelength Structures Induced by  
Femtosecond Laser Irradiation

研究生：唐維聰

指導教授：羅志偉 教授

中華民國九十九年七月

飛秒雷射誘發鈮鉕銅氧薄膜表面週期性結構之研究

YBCO Sub-wavelength Structures Induced by  
Femtosecond Laser Irradiation

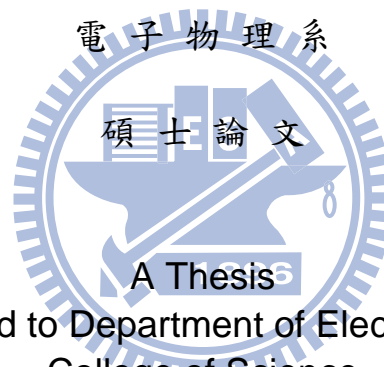
研究生：唐維聰

Student : Wei-Tsung Tang

指導教授：羅志偉

Advisor : Chih-Wei Luo

國立交通大學



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


# 飛秒雷射誘發鈇銀銅氧薄膜表面週期性結構之研究

研究生：唐維聰

指導教授：羅志偉 博士

國立交通大學電子物理系

## 中文摘要



雷射誘發材料表面週期性結構的技術已有數十年的歷史，由連續波雷射(CW laser)到飛秒雷射(femtosecond laser)都有此現象產生，但是其誘發機制仍未明確解釋，本研究中，利用不同於一般簡單金屬、半導體、絕緣體的材料—高溫超導鈇銀銅氧薄膜來進行表面週期性結構誘發，藉由不同的能量密度、脈衝數目、入射角度、偏振狀態及同時使用兩道共線且偏振互相垂直的雷射脈衝照射樣品，再將 SEM 影像經過二維傅立葉轉換，討論表面結構的空間週期與不同條件的關係，以期對誘發機制提供更進一步的線索。

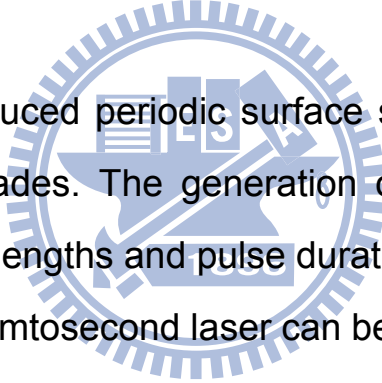
# **YBCO Sub-wavelength Structures Induced by Femtosecond Laser Irradiation**

Student: Wei Tsung Tang

Advisor: Dr. Chih Wei Luo

**Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University**

## **Abstract in English**



The laser induced periodic surface structures (LIPSS) has been studied for decades. The generation of LIPSS is almost no limitations in the wavelengths and pulse durations, i.e. all of the laser sources from CW to femtosecond laser can be applied. However, the mechanism of LIPSS is still a debatable issue. In this study, we used femtosecond laser to induce periodic surface structures on the high- $T_c$  superconductor YBCO thin films, which are different from simple metals, semiconductors and dielectrics. By adjusting the fluence, number of pulses, incident angles and the polarization of a laser beam, the LIPSS can be clearly generated on the surface of YBCO thin films and the spatial period can be analyzed through a two-dimensional Fourier transformation of the SEM images. The systematical results in this study provide further information for understanding the mechanism of the LIPSS.

## 誌謝

從大四下走進 ALRC 實驗室開始，至今也有兩年多了，這一路上也是風風雨雨。順遂的時候把小小的成就感當珍寶，鎖進心中的盒子。陷入泥濘時，把黑夜中閃爍的儀器指示燈，當成燈塔的指引，看著它閃爍，彷彿就要靠岸。我想，活著就是要把喜悅當甜點，苦痛當補藥，路，終究會被我走到盡頭。而這段難忘的回憶是人生的佐料，要帶回去好好品嚐，越是咀嚼，味道越香。

如今要離開實驗室了，能夠有這番經歷是因緣際會、也是命運使然，心裡有很多感謝的話想要表達。這裡先感謝指導教授羅志偉老師，引領我走進超快雷射研究的殿堂，並指點我正確的方向。再來是超快研究群中的小林孝嘉老師、藪下篤史老師及吳光雄老師，他們不時提供實驗上的意見。還有固態研究群的溫增明老師、郭義雄老師、林俊源老師、莊振益老師、楊本立老師及朱英豪老師，在 meeting 為我們釐清研究上的疑點。還有感謝大通的楊祝壽老師給予的鼓勵和意見。

再來要對實驗室的每個人說聲謝謝。感謝全哥、斌哥、博安、賢哥、龍哥、新安、純芝、以恆跟享穎的珍貴指導與意見。多謝王媽、宣懿、潤東、裕廉和劭軒的相互激勵。謝謝阿璟、CA、阿臻、一休、阿宅和志賢，他們一旁的協助給我相當多的幫助。還有剛進來實驗室的小珊、錡錡、阿斯拉、立瑋跟祥祿，給我們活力與朝氣。

另外我在研究上要使用到許多儀器，不時麻煩到其他實驗室的學長與同學們，感謝他們曾經給予的幫助。非常感謝家宏學長、裕仁學長、宗漢學長、王智學長、書瑩、佩茹、小金、小葵、文佳、小白、阿花、pinky、怡志跟昱廷，在研究上給予協助。

最後要感謝我的爸媽與兩個兄長，默默在背後給予我支持與鼓勵。

這兩年多的酸甜苦辣，在超快雷射轟擊下，逐漸融合凝聚，燒鑄成無法磨滅的心情，一直壓在心頭，一句句的感謝也訴不盡一切，只能說，感謝每個我認識的人。



# 目錄

中文摘要	i
Abstract in English	ii
誌謝	iii
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	xiv
第一章 緒論	1
1.1 材料歷史與介紹	1
1.1.1 超導體的發展	1
1.1.2 鈮鉕銅氧超導體之結構	3
1.1.3 鈮鉕銅氧之傳輸機制	5
1.1.4 鈮鉕銅氧的相干長度	6
1.2 超快雷射誘發表面結構	7
1.3 研究動機與目標	9
第二章 樣品製備	10
2.1 樣品製備	10
2.1.1 靶材製作	10
2.1.2 薄膜製備	11

2.2 薄膜特性量測分析-----	14
2.2.1 電阻-溫度(Resistance-Temperature)量測分析-----	14
2.2.2 X-ray 繞射 (X-ray Diffraction)-----	19
2.2.3 $\alpha$ -step 膜厚度量測-----	20
2.2.4 原子力顯微鏡(AFM)-----	21
第三章 超快雷射光源及實驗系統相關介紹-----	24
3.1 超快雷射系統材料處理系統-----	24
3.1.1 刀口法-----	24
3.1.2 自相關干涉儀-----	27
3.2 表面結構量測分析-----	30
3.2.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)-----	30
3.2.2 能量散佈光譜儀(EDS)-----	32
3.3 週期性表面結構的相關成因-----	33
3.3.1 入射光與表面散射光的干涉-----	33
3.3.2 電磁波與粗糙表面的交互作用-----	34
3.3.3 入射光與表面電漿交互作用-----	36
3.3.4 自發性產生(self-organization)-----	37
3.3.5 庫倫爆炸(Coulomb explosion)-----	39
3.3.6 雷射在表面誘發二次諧波-----	39



第四章 實驗結果與討論-----	40
4.1 一道線偏振飛秒雷射誘發表面結構-----	40
4.1.1 表面平整度-----	41
4.1.2 能量密度及脈衝數目與表面結構關係-----	44
4.1.2.1 穿透光譜與表面結構關係-----	45
4.1.2.2 能量密度與結構空間週期的關係-----	51
4.1.2.3 脈衝數目與結構空間週期的關係-----	54
4.1.2.4 高能量密度的結構分布-----	56
4.1.3 少量脈衝與表面結構關係-----	62
4.1.3.1 表面結構隨脈衝成長-----	62
4.1.3.2 波紋結構的高度-----	66
4.1.3.3 波紋結構的成分分析-----	70
4.1.4 入射角度與表面結構關係-----	72
4.1.5 圓偏振光與表面結構關係-----	82
4.1.6 週期結構與脈衝數目、偏振態及入射角的結論-----	86
4.1.7 表面週期性結構的可能成因-----	87
4.2 兩道線偏振飛秒雷射同時誘發表面結構-----	92
第五章 結論-----	102
參考文獻-----	103

## 圖目錄

圖 1-1 (a)Hg 金屬在 4.2 K 的零電阻現象及 (b)第一類超導體的 Meissner 效應[2]	1
圖 1-2 (a)第一類超導體與(b)第二類超導體的發現時間年表[2]	2
圖 1-3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的單位晶胞結構，對於(a) $\delta=0$ ，(b) $\delta=1$ [2]	4
圖 1-4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ 之晶體示意圖[2，11]	4
圖 1-5 首例雷射誘發表面週期性結構，材料 Ge[12]	7
圖 1-6 (a)雷射誘發 $\text{BaF}_2$ 的表面微結構[20] & (b)雷射誘發 TiN 薄膜的表面微結構[21]	8
圖 2-1 真空鍍膜系統	12
圖 2-2 電阻-溫度量測系統裝置圖	16
圖 2-3 (a)四點量測 (b)兩點量測	17
圖 2-4 (a) $R-T$ 關係圖 (b) $R$ 對 $T$ 微分關係圖	18
圖 2-5 臨界溫度與氧含量關係[23]	18
圖 2-6 (a)X-ray 繞射裝置圖 (b)Bragg 繞射示意圖	19
圖 2-7 $\alpha$ -step 裝置圖	21
圖 2-8 $\alpha$ -step 量測示意圖	21
圖 2-9 Lennard-Jones function 示意圖	22
圖 2-10 探針的三種操作模式	23

圖 2-11 AFM 系統示意圖	23
圖 3-1 強度( $I$ )的高斯分佈	25
圖 3-2 強度( $I$ )對 $x$ 軸上的分佈	25
圖 3-3 強度( $I$ )對 $x$ 軸向面積的變化函數	26
圖 3-4 刀口法示意圖, 由(a)→(b)→(c)為移動刀刃逐漸遮擋雷射的過程	27
圖 3-5 (a)實際量測刀口法的數據(白色數據點)與適配擬合曲線(紅色曲線)	27
圖 3-6 自相關干涉儀(auto-correlator)	28
圖 3-7 chirp controller	29
圖 3-8 (a)脈衝寬度隨 chirp controller 移動量不同而變化	29
圖 3-8 (b)脈衝寬度隨 chirp controller 移動量不同而變化	29
圖 3-9 利用藍寶石晶體的自生相位調變現象觀察脈衝寬度的變化	30
圖 3-10 掃描式電子顯微鏡的基本構造圖	31
圖 3-11 EDS 示意圖	32
圖 3-12 (a)雷射與表面散射波的干涉 (b)入射角為 $\theta$ , 入射光與散射光的干涉[27]	34
圖 3-13 入射光與粗糙表面示意圖[28]	35
圖 3-14 Diamond film 的表面結構[29]	36
圖 3-15 入射光、表面電漿與光柵結構示意圖[31]	37

圖 3-16 (a)CaF <sub>2</sub> 的 SEM 影像 (b)BaF <sub>2</sub> 的 SEM 影像[36]	38
圖 3-17 表面模型[35]	38
圖 4-1 一道線偏振雷射處理系統	41
圖 4-2 Sample YBCO-20100324 的 AFM 影像	42
圖 4-3 Sample YBCO-20100506 的 AFM 影像	43
圖 4-4 不同 Fluence 下與不同脈衝數目的 SEM 影像	46
圖 4-5 (a)不同 Fluence 總照射 5 秒的穿透強度	47
圖 4-5 (b)不同 Fluence 總照射 30 秒的穿透強度	47
圖 4-5 (c)不同 Fluence 總照射 120 秒的穿透強度	48
圖 4-6 (a)雷射穿透樣品的強度對時間關係圖 (b)圖(a)的放大尺度	50
圖 4-7 照射 120 秒的 SEM 與 2D 傅立葉轉換	52
圖 4-8 不同 fluence 的傅立葉轉換	53
圖 4-9 (a) $F=154 \text{ mJ/cm}^2$ 的傅立葉轉換及週期	54
圖 4-9 (b) $F=319 \text{ mJ/cm}^2$ 的傅立葉轉換及週期	55
圖 4-9 (c) $F=666 \text{ mJ/cm}^2$ 的傅立葉轉換及週期	55
圖 4-10 脈衝數目與空間週期之關係圖	56
圖 4-11 $F=666 \text{ mJ/cm}^2$ , 600k pulses 的 SEM 影像	57
圖 4-12 $F=666 \text{ mJ/cm}^2$ , 600k pulses 的 SEM 影像	58
圖 4-13 $F=666 \text{ mJ/cm}^2$ , 600k pulses 的 SEM 影像與空間週期	59

圖 4-14 120k pulses 的 SEM 影像(a) $F=666 \text{ mJ/cm}^2$ , (b) $F=319$ mJ/cm <sup>2</sup> , (c) $F=154 \text{ mJ/cm}^2$ -----	60
圖 4-15(與圖 3-16 同) (a)CaF <sub>2</sub> 的 SEM 影像 (b)BaF <sub>2</sub> 的 SEM 影像[36] -----	61
圖 4-16(與圖 3-14 同) Diamond film 的表面結構[29] -----	61
圖 4-17 不同脈衝數目下，表面結構的 SEM 影像 -----	63
圖 4-18 不同脈衝數目下，較高倍率的 SEM 影像 -----	64
圖 4-19 SEM 影像及二維傅立葉轉換-----	65
圖 4-20 一維傅立葉轉換 -----	66
圖 4-21 不同脈衝數目下，表面結構的 SEM 影像 -----	67
圖 4-22 傾角 45° 示意圖-----	68
圖 4-23 不同脈衝數目在 45° 傾角的 SEM 影像 -----	68
圖 4-24 表面結構產生的兩種過程 -----	70
圖 4-25 $\alpha$ -step 量測膜厚結果-----	70
圖 4-26 5k pluses 的 EDS 的分析區域與圖表 -----	71
圖 4-27 250k pluses 的 EDS 的分析區域與圖表 -----	72
圖 4-28 (a)s-polarized beam irradiation (b)p-polarized beam irradiation -----	73
圖 4-29 $F = 302 \text{ mJ/cm}^2$ , $\theta=0^\circ$ -----	75
圖 4-30 s-polarized beam , $F=297 \text{ mJ/cm}^2$ , $\theta=30^\circ$ -----	76

圖 4-31 s-polarized beam , $F=352 \text{ mJ/cm}^2$ , $\theta=60^\circ$ -----	77
圖 4-32 s-polarized beam , (a) $\theta=30^\circ$ , $F=86 \text{ mJ/cm}^2$ (b) $\theta=60^\circ$ , $F=95$ mJ/cm <sup>2</sup> -----	77
圖 4-33 p-polarized beam , $F=326 \text{ mJ/cm}^2$ , $\theta=30^\circ$ -----	79
圖 4-34 p-polarized beam , $F=676 \text{ mJ/cm}^2$ , $\theta=60^\circ$ -----	80
圖 4-35 入射角為 $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 與 $60^\circ$ 的空間週期-----	81
圖 4-36 Left-circular polarization 的 SEM 與傅立葉轉換空間週期 --	83
圖 4-37 Right-circular polarization 的 SEM 與傅立葉轉換空間週期	84
圖 4-38 Circular polarization 的 SEM 與傅立葉轉換空間週期[39]---	85
圖 4-39 Circular polarization 照射 tungsten 的 SEM 與傅立葉轉換圖形 [40]-----	85
圖 4-40 (a)InP 的 efficacy factor[30] (b)自行模擬-----	88
圖 4-41 (a)YBCO 的介電係數[41] (b)YBCO 的 efficacy factor-----	89
圖 4-42 模擬垂直偏振的雷射照射樣品結果-----	92
圖 4-43 兩道線偏振雷射處理系統-----	93
圖 4-44 兩道雷射偏振互相平行的干涉圖形-----	94
圖 4-45 兩道雷射偏振互相垂直的干涉圖形-----	94
圖 4-46 不同脈衝數目誘發點狀結構-----	97
圖 4-47 兩道偏振互相垂直雷射的照射結果-----	98
圖 4-48 點狀物的大小統計-----	99

圖 4-49 25k pluses 的 EDS 影像 ----- 100

圖 4-50 150k pluses 的 EDS 影像 ----- 101



## 表目錄

表 2-1 燒靶條件	11
表 2-2 鍍膜溫度	13
表 2-3 鍍膜條件	14
表 2-4 樣品的臨界溫度與氧含量	19
表 4-1 實驗條件	44
表 4-2 實驗條件，如：能量、光點大小及能量密度	45
表 4-3 不同 fluence 的空間週期	53
表 4-4 實驗條件	62
表 4-5 脈衝數量與間距列表	64
表 4-6 空間週期	66
表 4-7 不同 Fluence 的空間週期	66
表 4-8 實驗條件	67
表 4-9 高度 $h$ 與脈衝數目	69
表 4-10 EDS 成分分析比例	71
表 4-11 EDS 成分分析比例	72
表 4-12 YBCO 不同入射角的反射率	73
表 4-13 不同入射角的能量密度	74
表 4-14 旋光照射樣品的實驗條件	82



表 4-15 空間週期統計表 -----	86
表 4-16 不同材料受雷射誘發結構的空間週期 -----	91
表 4-17 Per pulse fluence-----	95
表 4-18 Dots 總數目統計 -----	99
表 4-19 EDS 分析 -----	100
表 4-20 EDS 分析 -----	101



# 第一章 緒論

## 1.1 材料歷史與介紹

### 1.1.1 超導體的發展

自從西元 1908 年，荷蘭雷登學院的 H. Kamerlingh Onnes 成功將氬氣液化後，開始在極低溫量測電性的研究。於 1911 年，Onnes 首次觀察到汞金屬(Hg)在 4.2 K 左右出現電阻為零的現象[1-2]。1913 年將此特殊電性的狀態定名為超導態(superconducting state)，自此開啟了超導物理學之門。

1933 年德國物理學家 W. Meissner 與 R. Ochsenfeld 發現超導體在超導態的狀況下，其內部的感應磁場為零，此現象稱為 Meissner 效應[2-3]。

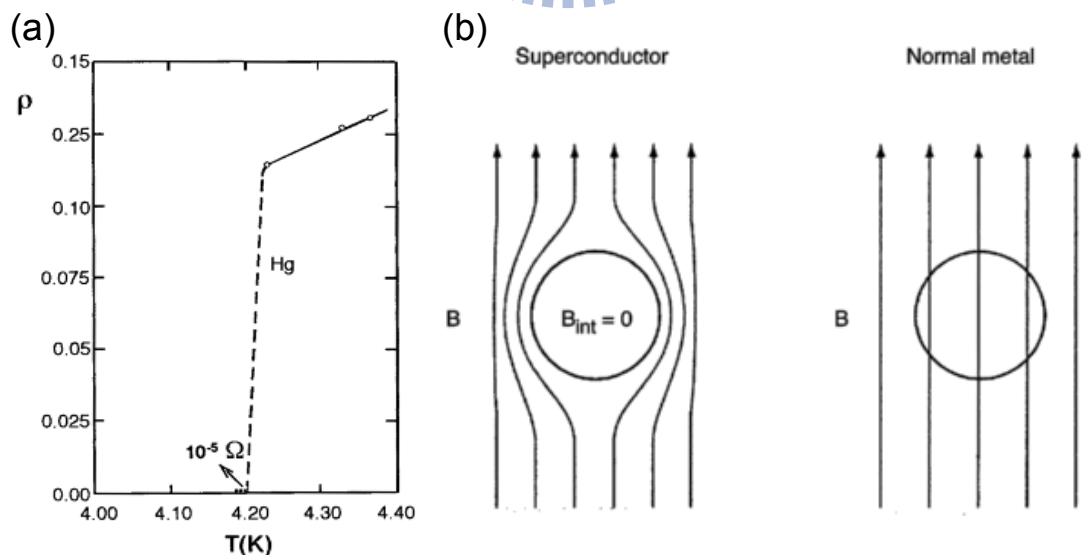


圖 1-1 (a)Hg 金屬在 4.2 K 的零電阻現象及 (b)第一類超導體的 Meissner 效應[2]

科學家們自此一直在尋找高臨界溫度( $T_c$ )的超導材料，其中有金屬、合金與化合物。直到 1986 年，瑞士 IBM 蘇黎士研究所的 Bednorz 和 Müller 發現超導材料鑷鉕銅氧( $\text{La}_{4.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Cu}_5\text{O}_{15-x}$ )，其  $T_c$  高達 35 K [3-4]，開啟超導體銅氧化物的研究。在 1987 年 M. K. Wu 和 C. W. Chu 發現  $T_c$  高達 90 K 的超導體鉕鉕銅氧化合物( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) [5]，臨界溫度高於液態氮的溫度(77 K)，展開了高溫超導體的研究之路。

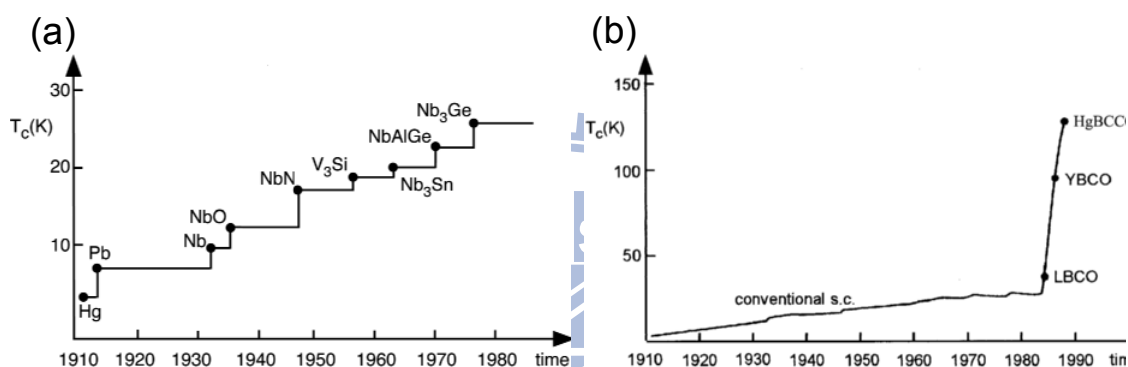


圖 1-2 (a)第一類超導體與(b)第二類超導體的發現時間年表[2]

自銅氧化物的高溫超導電性的發現掀起研究的熱潮，銅氧化物中有許多分支，如 La 系( $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ， $\text{M}=\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ )、Y 系( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ，簡稱 Y-123 相， $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ，簡稱 Y-124 相)、Bi 系( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ )，TI 系( $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ )，上述材料正常態的導電載子均為電洞，稱為電洞型的高溫超導材料。

### 1.1.2 鈮鉬銅氧超導體之結構

銅氧化物高溫超導材料均可看作從某一絕緣體母化合物中通過參雜(doping)引入載子而得到。鈮鉬銅氧( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , YBCO)在 1987 年為吳茂昆先生與朱經武先生等人發現，由 X 光繞射及中子繞射結果 [2, 6-10]顯示這化合物的結構近似於層狀鈣鈦礦(Perovskite)結構。

對於  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ，當  $0 < \delta < 0.65$  時，YBCO 都具有超導相，其結構相當於  $\delta=0$  的情況，如圖 1-3(a)為 orthorhombic 結構，晶格常數： $a=3.82 \text{ \AA}$ 、 $b=3.89 \text{ \AA}$ 、 $c=11.68 \text{ \AA}$  ( $a < b < c$ ) [8]。在晶體學中的單位晶胞(unit cell)可畫成圖 1-4 的示意圖，由層狀結構組成，如  $\text{CuO}_x\text{-BaO-CuO}_2\text{-Y-CuO}_2\text{-BaO-CuO}_x$  (在  $\delta=0$  時， $x=1$ )。而圖 1-3(a)中 Cu(2)與鄰近 O(2)及 O(3)所形成的平面通稱銅氧平面( $\text{CuO}_2$  plane)，而 Cu(1)與 O(1)形成銅氧鏈( $\text{CuO}$  chain)，銅氧鏈中在 b 方向上比 a 方向上多置入一個氧離子，導致 b 軸的晶格常數大於 a 軸。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的不超導相在  $0.65 < \delta < 1$  時，晶體結構相當於  $\delta=1$  的母化合物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ，如圖 1-3(b)，此為不超導的 tetragonal 結構，晶格常數： $a=b=3.88 \text{ \AA}$ 、 $c=11.68 \text{ \AA}$  ( $a=b < c$ )。

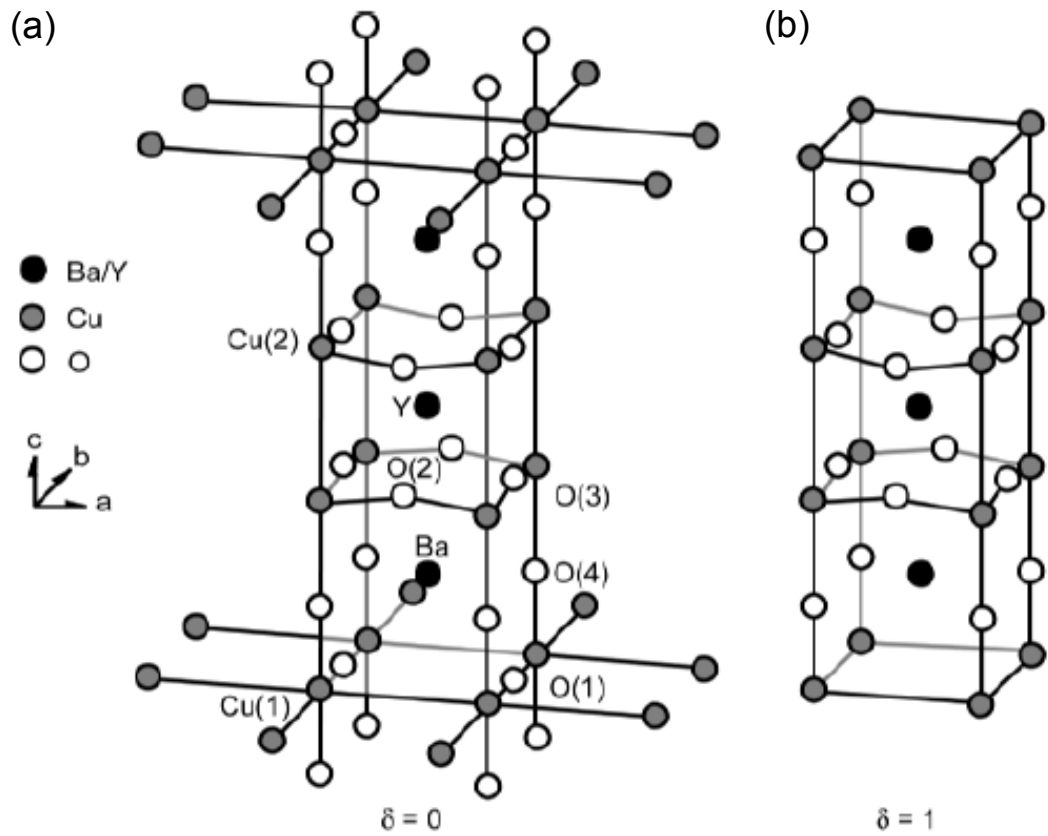


圖 1-3  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的單位晶胞結構，對於(a) $\delta=0$ ，(b) $\delta=1$  [2]

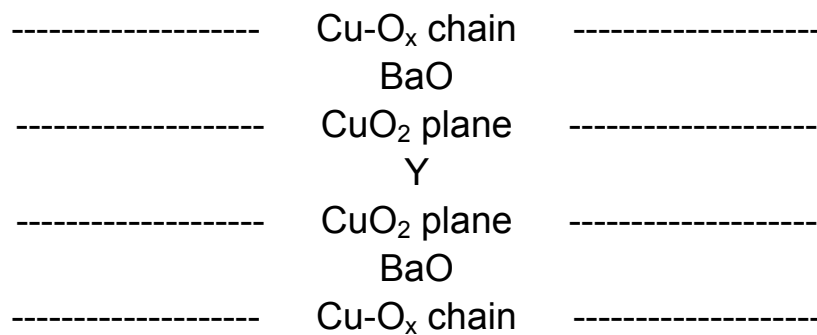


圖 1-4  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$  之晶體示意圖[2, 11]

### 1.1.3 鈮鉕銅氧之傳輸機制

高溫超導的結構可用簡單夾層模型描述，如圖 1-4。而載子的輸運和超導電性主要發生在  $\text{CuO}_2$  plane 上，稱為導電層 (conduction layers)，導電層兩旁是絕緣的組合結構層，主要作用是向導電層提供載子，或耦合機制，稱為載子庫層 (charge reservoir layers)，在文獻上此種模型稱為電荷轉移模型 (charge-transfer model)。

在鈮鉕銅氧 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) 中，導電層是兩組被 Y 隔開  $\text{CuO}_2$  plane，載子庫層是  $\text{CuO}_2$  plane 鄰近的 CuO chain。當 YBCO 的  $\delta=1$ ，此為缺氧樣品且不超導，當  $\delta$  減少到 0.65 開始出現超導相。在缺氧樣品中， $\text{CuO}_2$  plane 上的  $\text{Cu}^{2+}$  離子具  $d^9$  電子軌域，對鄰近 Cu 離子具強反磁性，此刻  $\text{CuO}_2$  plane 是絕緣的。而增加氧含量時，零價氧會進入載子庫 (CuO chain) 上的氧空位，形成負離子，導致載子庫中電子缺乏，這一方面將使 CuO chain 上  $\text{Cu}^{1+}$  的價態有所變化，另一方面  $\text{CuO}_2$  plane 上的部份電荷要轉移補充到 CuO chain 中，使得導電層出現電洞，原本絕緣的  $\text{CuO}_2$  plane 開始具有導電性，所以鈮鉕銅氧屬於電洞型高溫超導材料。

#### 1.1.4 鈮鉕銅氧的相干長度

相干長度(coherence length)是一種距離的量度，在隨空間變化的磁場中，此距離範圍內的超導電子濃度不會有劇烈的改變。一般而言，第一類超導的相干長度遠大於第二類超導。

高溫超導銅氧化物的相干長度是通過量測一些參數，再經由理論模型間接得到。一種方式是依據 Ginzberg-Landau 理論和 Morris 等的層狀超導體有效質量模型，由  $H_{c2}(T)$  值推算出  $\xi_{ab}$  (ab 方向的相干長度) 和  $\xi_c$  (c 方向的相干長度)，另一種方式，是通過電導率、磁化率，以及比熱等物理量在超導轉變溫度附近的量測推算出。

由結構可知鈮鉕銅氧有很強的各向異性，對  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  而言， $\xi_{ab}(0)=12\sim 16 \text{ \AA}$ ， $\xi_c(0)=1.5\sim 3 \text{ \AA}$  [10]，在 ab 方向上大於一個單位晶格的長度，c 方向上甚至小於晶格長度，由此可驗證 ab 方向上的  $\text{CuO}_2$  plane 是超導電性的導電層。

## 1.2 超快雷射誘發表面結構

在 1965 年，首先發現雷射誘發表面週期性結構(Laser-induced periodic surface structures, LIPSS)的例子[12]，當時是使用 Ruby laser( $\lambda=694.3$  nm)，照射在半導體材料鍺(Ge)樣品上，誘發整齊的表面條狀結構，一般通稱為波紋(ripples)。

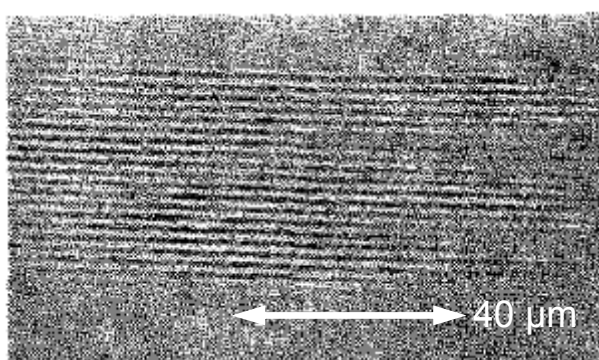


圖 1-5 首例雷射誘發表面週期性結構，材料 Ge[12]

自此，在許多相關研究指出，此種產生表面週期微結構的方式，適用於各種材料上[12-19]。在多數的例子中，雷射使用正向入射的方式照射材料，誘發的表面波紋方向與雷射電場方向互相垂直，且週期性間距接近雷射波長的尺度。

在飛秒雷射發展之後，以  $10^{-15}$  秒 (fs) 的尺度下，經過雷射與物質的交互作用，依然可以觀察到週期性的表面微結構。在 2002 年，由 Reif 對  $\text{BaF}_2$  晶體使用兩道中心波長 800 nm 且偏振相同的飛秒脈衝雷射誘發微結構產生[20]。實驗結果出現平行與垂直電場方向的波紋，圖 1-6(a)，這兩組週期不同的波紋，其中一組空間週期為 600~900 nm，



接近雷射波長，而另一組為 230 nm，遠小於波長，這使得電場與波紋的成因又增加不同的觀點。

於 2003 年，Yasumaru 等人在 TiN 薄膜上，同樣使用 800 nm 飛秒雷射產生遠小於雷射波長的週期結構，圖 1-6(b)，週期為 125 nm，且電場方向與波紋方向垂直(箭頭為電場方向)。有趣的是利用旋光可以誘發點狀的微結構，點狀物大小約為 130 nm，如圖 1-6(b)的第三張圖，這顯示電場在雷射與物質的交互作用中扮演重要的角色。

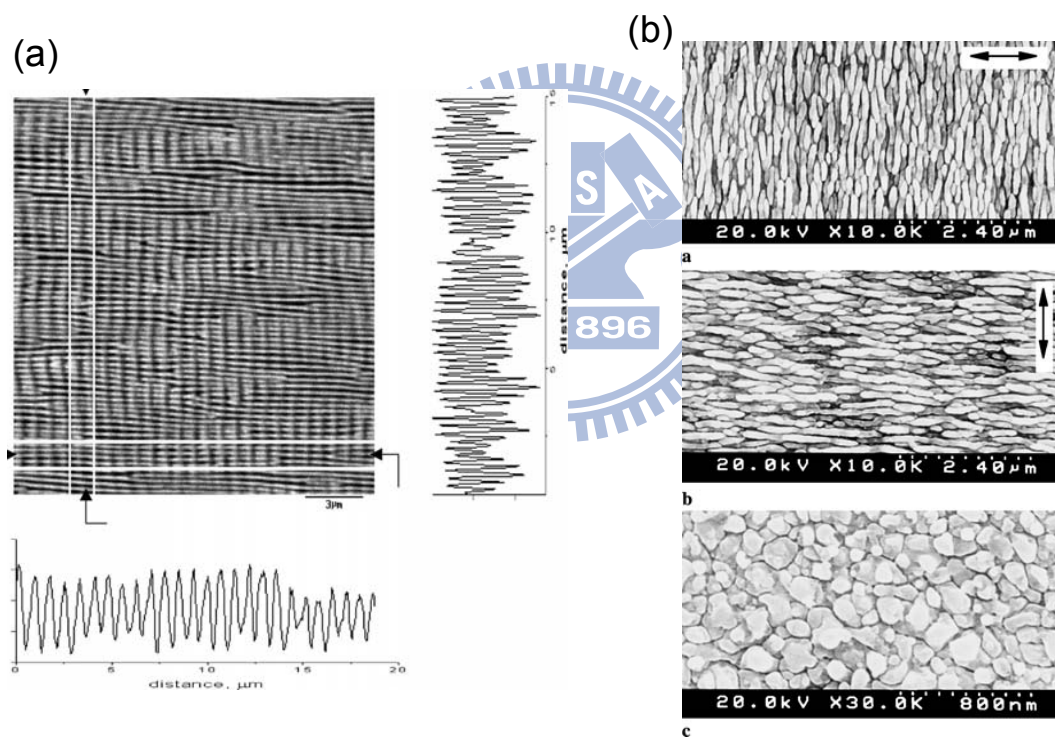


圖 1-6 (a)雷射誘發 BaF<sub>2</sub> 的表面微結構[20] & (b)雷射誘發 TiN 薄膜的表面微結構 [21]

由眾多文獻指出[12-21]，雷射確實可以在不同材料上，誘發表面微結構的產生，其週期小於雷射波長，若能明白其成因，將可以控制表面週期性結構在樣品表面的成長。

### 1.3 研究動機與目標

高溫超導的機制一直以來是研究的課題。目前已經間接知道相干長度的尺度，若能將傳導電荷的庫柏對(cooper pair)限制在小於其相干長度的範圍內，對於超導的特性可能會有新的發現。而為了達到此目標，必須在高溫超導體上製造微小結構，製作小於相干長度的點狀結構，而後進行測量。

而在所有高溫超導體中，YBCO 薄膜受到更多的重視，因 Bi 系超導的  $T_c$  雖高於 YBCO，但它的高溫相不易形成，增加了製備難度。Tl 系超導的  $T_c$  更高一些，但製備過程中有劇毒物質存在，需要採取防護措施，Tl 和  $Tl_2O_3$  都是易揮發物，在製備過程中容易損失 Tl 原子，使成分控制難度增大。而 YBCO 的  $T_c$  為 92 K，高於液氮溫度 77 K，在液氮溫度即可正常工作，但是 YBCO 容易因水氣而破壞其超導特性，而雷射誘發表面週期性結構的技術並不會接觸到水，這使得用雷射誘發表面結構是一個很好的研究方向。

本實驗室在釷系的超導薄膜有長期的研究，具有相當成熟的製備系統，在本實驗室先前的研究中[22]，就以 800 nm 的 femtosecond laser 誘發出點狀結構，現在將要繼續深入研究下去，期望可以藉由控制雷射照射的參數條件(能量密度、偏振方向、入射角度...等)，可以掌控結構的週期性變化。

## 第二章 樣品製備

### 2.1 樣品製備

一個良好的樣品以及穩定的品質是讓實驗可以重複的重要關鍵，以下是本實驗中的薄膜製作方法。我們從靶材做起，以減少不可操控的變因，而之後是薄膜的製備。

#### 2.1.1 靶材製作

材料  $Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$  與  $CuO$  在高溫中，可燒結成  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ，

化學式為



其中各化合物的分子量依序為  $Y_2O_3 = 102$ 、 $BaCO_3 = 86$ 、 $CuO = 37$ 、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} = 302 - 16\delta$ 。依照製作12克的  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO) 算出各化合物粉末所需的克數(精確至小數點下四位)，需要2.1399克的  $Y_2O_3$ 、7.2168克的  $BaCO_3$  及4.6573克的  $CuO$ ，選擇12克YBCO的原因是由於靶材的置具無法放入更大的YBCO。使用微量天平秤重並使化合物混合均勻，將其倒至氧化鋁坩鍋並置入管狀爐中，以  $10^\circ C/min$  升溫，於高溫  $880^\circ C$  粉燒8小時，再以  $10^\circ C/min$  降溫到  $100^\circ C$ ，取出粉燒物為灰色固體，將其均勻磨成粉末並再次粉燒，總共粉燒三次每次溫度要比前次提高  $10^\circ C$ 。粉燒過程中，燒結物的顏色會漸漸變為深黑色，重量與體積也略為減少，這是碳酸物質揮發失去的結果。三次粉燒後，

取出燒結物並均勻磨成粉末，再使用高壓將其壓製成塊材，置於氧化鋁板上，送入管狀爐中，以5 °C/min升溫，在910 °C燒結24小時後，以5 °C/min降溫到100 °C，取出塊材並測量其直徑、厚度與重量，求其密度。再搗成粉末並壓製成塊材，繼續置入管狀爐燒結，直到測量密度達到理論密度的80%以上，且燒結至密度最大(即下次燒結時，密度略為下降)和溫度最高(接近熔化的臨界溫度)，才停止燒結。粉燒及燒結溫度與時間如下表：

表2-1 燒靶條件

	目標溫度 (°C)	升溫速率 (°C/min)	燒結時間 (hr)	降溫速率 (°C/min)
粉燒1st	880	10	8	10
粉燒2nd	890	10	8	10
粉燒3rd	900	10	8	10
塊材燒結	910	5	24	5

### 2.1.2 薄膜製備

在本實驗中，我們使用脈衝雷射蒸鍍法(Pulsed Laser Deposition, PLD)的方式來製備薄膜。這是利用高功率的短脈衝雷射經過聚焦，轟擊在固體靶材表面，當靶材表面吸收大量能量會瞬間氣化成一團電漿態的氣體，在真空腔體中噴射到待鍍基板上形成薄膜。而基板上的溫度可以藉由加熱器控制。實驗系統是採用KrF準分子雷射，波長248 nm，脈衝寬度約為20~30 ns，雷射頻率與能量密度的設定約為5 Hz及3~5 J/cm<sup>2</sup>，真空鍍膜系統如圖2-1所示。

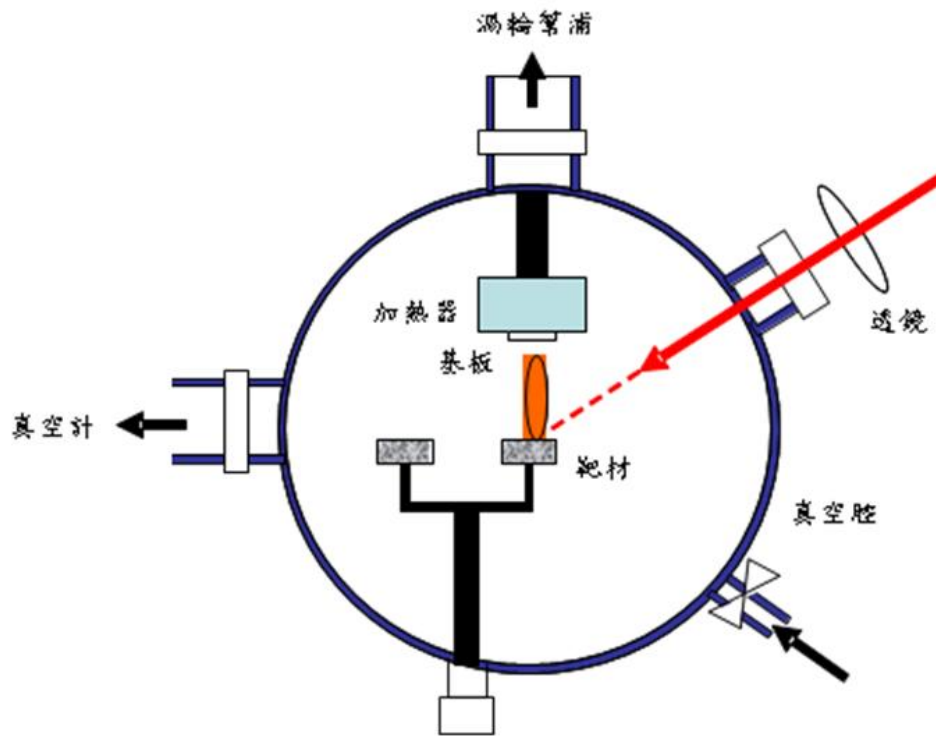


圖2-1 真空鍍膜系統

鍍膜所使用的基板分別是鈦酸鋇( $\text{SrTiO}_3$ , STO)，軸向是 $\langle 100 \rangle$ 。以及鋁鋁氧( $\text{LaAlO}_3$ , LAO)，軸向是 $\langle 100 \rangle$ 。此兩種基板皆能成長高溫超導薄膜 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ，以下是實驗步驟：

(a) 基板的清潔

1. 將基板放入裝有丙酮溶液的燒杯中，以超音波震盪器去除基板表面油質及殘留物，清洗時間約為10分鐘。
2. 再將基板放入裝有甲醇溶液的燒杯中，也以超音波震盪器去除基板表面殘留丙酮，清洗時間約為10分鐘。

3. 然後把基板放入裝有去離子水溶液的燒杯中，同樣用超音波震盪器去除基板表面殘留甲醇，清洗時間約為10分鐘。

4. 取出基板並以氮氣槍吹乾正反兩面。

(b) 鍍膜步驟

1. 把清洗好的基板以銀膠黏在基座上，放在加熱板(Hot Plate)上烤乾銀膠約10分鐘。開啟真空腔並置入基座，連接加熱器，使用與準分子雷射共線的Nd:YAG雷射光檢視雷射的路徑及位置，是否座落在最恰當之處。

2. 開機械幫浦(Rotary Pump)，抽至壓力小於 $5 \times 10^{-2}$  torr後，關上機械幫浦閥門，打開渦輪幫浦(Turbo Pump)，使其壓力抽到 $5 \times 10^{-6}$  torr左右。

3. 加熱基板分為兩個階段，第一階段是完全烤乾銀膠，第二階段才是到達鍍膜溫度，步驟如下表2-2：

表 2-2 鍍膜溫度

	目標溫度 (°C)	升溫速率 (°C/min)	停留時間 (min)
1. 烤乾銀膠	120	10	1
2. 到達鍍膜溫度	740~790	25	30~鍍膜完畢

4. 待到達鍍膜條件的溫度，關閉高真空計而改使用低真空計，將渦輪幫浦的閥門關小，導入高純度氧氣到達預定氧壓，等待氧壓與溫度穩定後，開啟靶材上馬達使其轉動。啟動準分子雷射開始鍍膜，脈衝次

數為2500~4000 pulses，經過多次嘗試，以表2-3為當時鍍膜的兩個較佳的條件：

表2-3 鍍膜條件

基板	溫度 (°C)	氧壓 (torr)	雷射能量 (mJ)	重複率 (Hz)	脈衝數 (pulses)
STO	745	0.3	400	5	3000
LAO	780	0.28	400	5	3000

5. 待鍍膜完成後，關掉渦輪幫浦閥門、加熱器、馬達及高純氧管線，然後於真空腔中通入液態氧氣，進行淬冷降溫(quench)，當溫度降至室溫即可拿出樣品。

## 2.2 薄膜特性量測分析

在薄膜製作的技術中，薄膜的特性量測相當重要，藉由這些特性可以判斷薄膜的品質，以下介紹本實驗所使用的量測儀器。

### 2.2.1 電阻-溫度(Resistance-Temperature)量測分析

使用PLD系統所鍍出來的高溫超導薄膜，藉由量測薄膜的電阻-溫度關係圖得到轉變溫度，來初步判定薄膜的品質。R-T量測系統如圖2-2所示，真空腔體連接到一個機械幫浦，因為銅具有良好的導熱性，真空腔體(chamber)中使用一個銅製樣品座(sample holder)，且在樣品座的內部下方接觸一個二極體溫度計(silicon diode thermometer)，並連接到溫控器(Lake Shore DRC-91CA controller)。同時銅座也與降溫系

統連結，此處用閉路液氦冷凍機(closed cycle liquid helium refrigerator)來降溫度。當進行樣品量測時，我們使用四點量測法，將薄膜以雙面膠黏貼在銅座上，樣品座上有四個接點。外側兩點可以輸出電流，內側兩點可以連接到數位電表量取電壓，使用漆包線做為薄膜與樣品座連結，漆包線與薄膜用微量銀膠固定，漆包線與樣品座以焊錫焊接。當幫浦抽至真空，使用電流源(Keithley 220 Programmable Current Source)輸入電流，使用數位電表(Hewlett Packard 34401A Multimeter)讀取電壓。自電壓與電流的比值可得電阻，量測過程由電腦控制，設定起始與結束溫度及輸入電流大小，並量取降溫與升溫的電阻-溫度曲線。





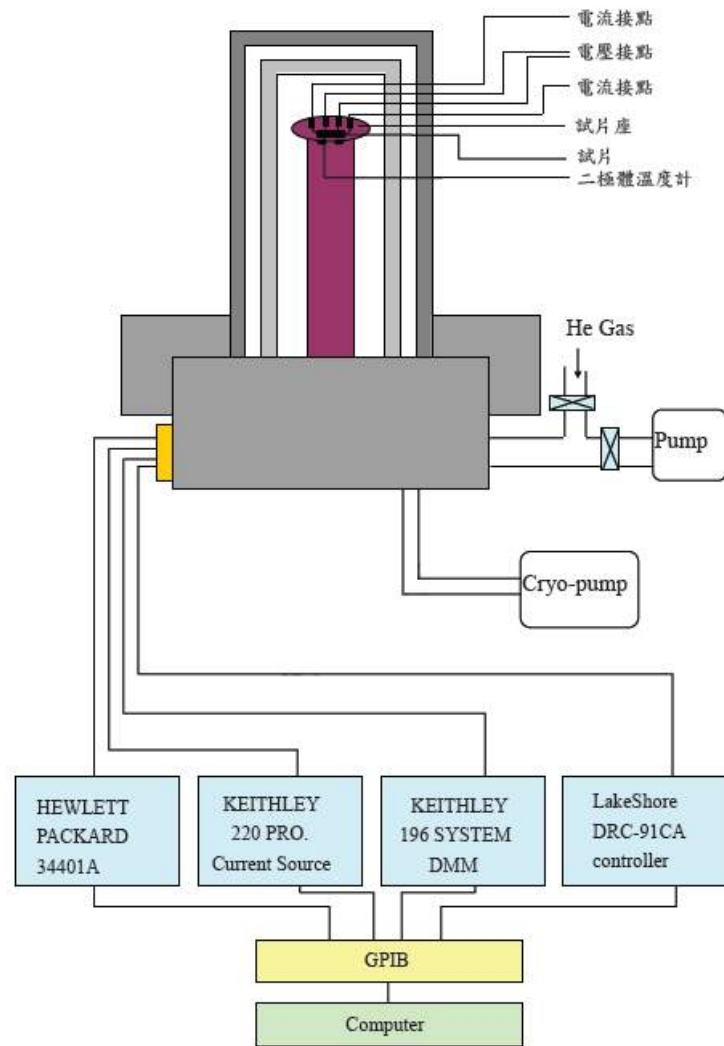


圖2-2 電阻-溫度量測系統裝置圖

四點量測法原理如圖2-3(a)，自樣品上接出四個點，A、B、C、D 四點分別連接 $I^+$ 、 $V^+$ 、 $V^-$ 、 $I^-$ 。因B、C之間是接伏特計，相當於一個很大的電阻跨接在B、C之間，所以由A點輸入的電流 $I$ 會完全經過樣品本身，而由D點流出，所量到的電阻 $R_m$ 為薄膜本身的 $R$ 值，其公式為式2-2 所示。相較於傳統的兩點量測，如圖2-3(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 $R+2r$ ，其公式如式2-3所示。如此以四點量測法可以避免掉接點電阻的誤差。

$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{IR}{I} = R \quad \text{式2-2}$$

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

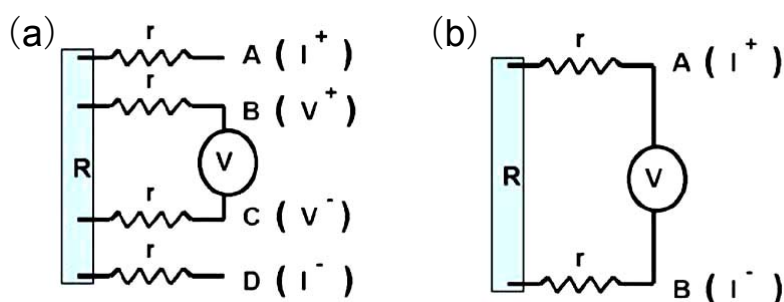


圖2-3 (a)四點量測 (b)兩點量測

本實驗中所量測到的典型電阻-溫度關係圖如圖2-4(a)，藍色為降溫數據，紅色為升溫數據。高溫超導材料在正常態且對載子濃度在最佳參雜附近時， $\text{CuO}_2$ 面方向的電阻率 $\rho_{ab}$ 具有很寬範圍對溫度有線性依賴關係，隨溫度下降而電阻呈線性減少的特性，而在臨界溫度時，電阻會瞬間降低為零電阻，以式2-4表示。

$$\rho_{ab} = \rho_0 + \beta T \quad \text{式2-4}$$

其中 $\rho_0$ 為剩餘電阻率，對於高品質的樣品， $\rho_0$ 接近零。圖2-4(a)中，綠色的線段是將 $T_c$ 以上的數據作線性適配擬合，可得到與電阻的截距 $\rho_0 = -0.144 \text{ } \Omega$ 。將電阻對溫度微分得圖2-4(b)，得到 $\beta = 0.022 \text{ } \Omega/\text{K}$ ， $T_c$ 一般取溫度劇烈變化時的中間點。當 $T_c$ 越接近91 K，表示薄膜的品質

越好，圖中升溫所量為90.5 K，降溫所得90.1 K，當升溫與降溫的曲線越重合，表示系統量測的誤差較小。

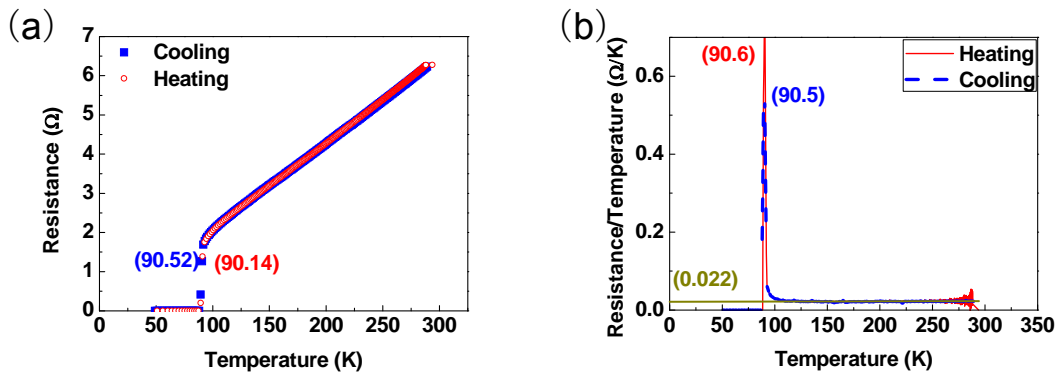


圖2-4 (a) $R$ - $T$ 關係圖 (b) $R$ 對 $T$ 微分關係圖

鈮鉕銅氧薄膜的成分為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 根據 $T_c$ 與與氧含量的關係如圖2-5[23]，可得知薄膜的氧含量。對照之後 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ 為本實驗中主要的樣品，其中 $T_c$ 與氧含量如表2-4。

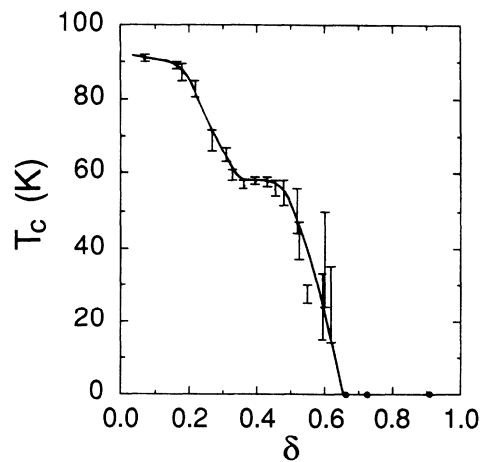


圖2-5 臨界溫度與氧含量關係[23]

表2-4 樣品的臨界溫度與氧含量

樣品編號	基板	$T_c(K)$	成份
YBCO-20090818	STO	87	$YBa_2Cu_3O_{6.84}$
YBCO-20091119	LAO	81.8	$YBa_2Cu_3O_{6.84}$
YBCO-20091223	STO	88	$YBa_2Cu_3O_{6.84}$
YBCO-20100324	LAO	88.2	$YBa_2Cu_3O_{6.84}$
YBCO-20100415	STO	86.6	$YBa_2Cu_3O_{6.84}$
YBCO-20100506	STO	89.5	$YBa_2Cu_3O_{6.85}$
YBCO-20100612	STO	88.3	$YBa_2Cu_3O_{6.84}$

### 2.2.2 X-ray 繞射 (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 RIGAKU 二環式薄膜繞射儀。其放置樣品固定座之垂直軸與X光入射夾角 $\theta$ 是可以改變，且偵測器也可以隨著角度的轉動而作 $2\theta$ 角的變動，如圖2-6(a)。

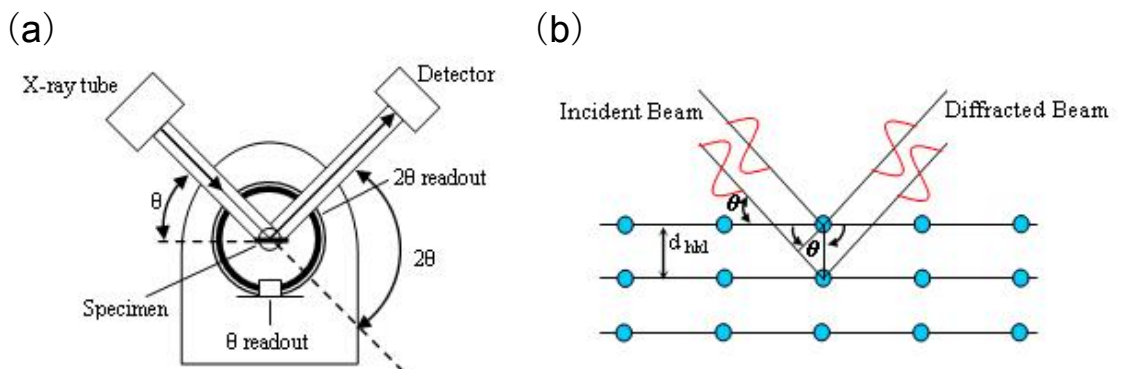


圖2-6 (a)X-ray繞射裝置圖 (b)Bragg繞射示意圖

當X-ray 入射樣品時，會產生繞射，由布拉格(Bragg)繞射條件：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{式2-5}$$

其中  $d$ ：晶格平面間的距離；

$\theta$ ：入射光與樣品之間的夾角；

$\lambda$ ：入射光的波長；

$n$ ：正整數。

符合以上條件的晶格平面，在空間中即顯現對應的繞射亮點，即其倒晶格點。量測角度與強度的關係繪製成圖表，再查數據庫對照，由此可以得知此薄膜的軸向。



### 2.2.3 $\alpha$ -step 膜厚度量測

本實驗使用Dektak 3030型 $\alpha$ -step量測薄膜厚度，圖2-7為裝置圖，其工作原理為利用鑽石探針在樣品表面做接觸式掃描。探針在掃描因震動產生機械訊號，在轉換為電訊號，經過微處理器計算而得到表面之形貌圖，再計算出薄膜厚度。此為單一軸向量測，所以須將薄膜做出階梯式的斷層，圖2-8為 $\alpha$ -step量測示意圖。

## DEKTAK 3030 SERIES

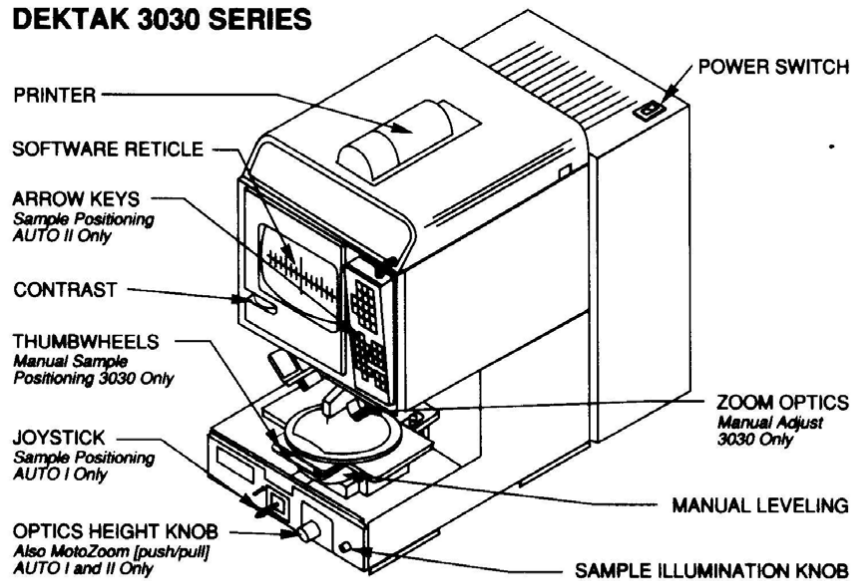


圖2-7  $\alpha$ -step裝置圖

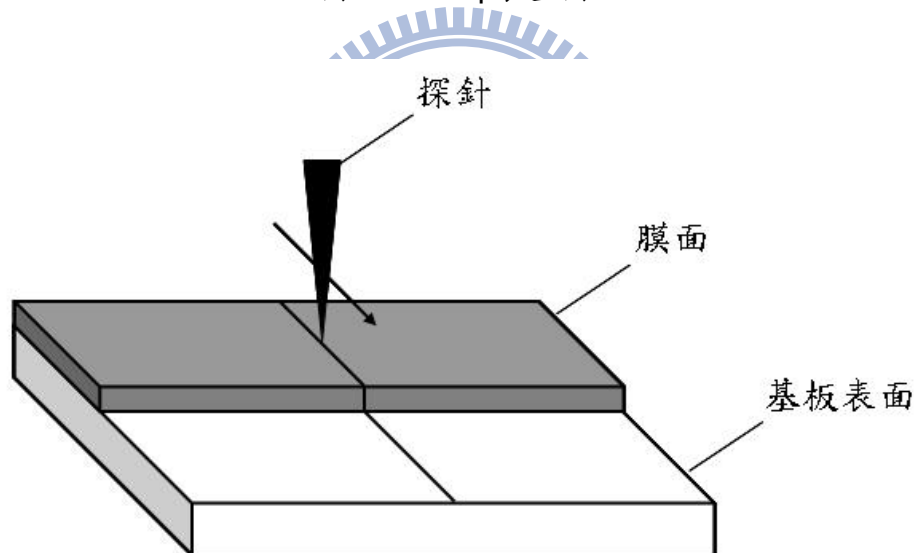


圖2-8  $\alpha$ -step量測示意圖

### 2.2.4 原子力顯微鏡(AFM)

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopic, AFM)是利用探針靠近樣品表面時，探針尖端與表面原子產生原子間交互作用力。而位能由 Lennard-Jones pair-potential energy function描述(圖2-9、式2-6)，此

力將會造成探針懸臂運動特性改變，懸臂變化感測器量取懸臂受力造成的訊號變化並輸入回饋系統，然後施加電壓於樣品下方的壓電晶體掃瞄器(piezoelectric scanner)產生適當的高度位移，以保持探針與樣品表面的距離。根據掃瞄過程中壓電晶體掃瞄器之回饋高度值，便可取得樣品表面之形貌。

$$U(R) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad \text{式2-6}$$

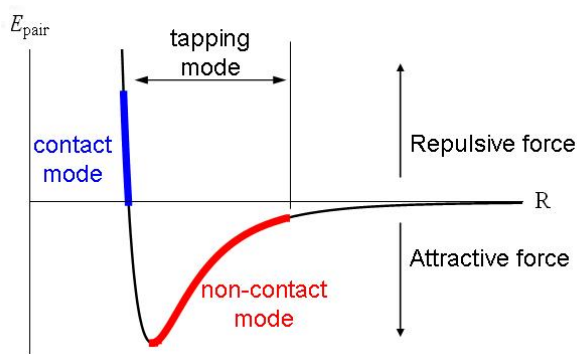


圖2-9 Lennard-Jones function 示意圖

根據探針的操作模式可分為三種：接觸式(contact mode)、非接觸式(non-contact mode)、以及輕敲式(tapping mode)。

(1)接觸式(contact mode) 利用原子間斥力的變化進行量測，探針與樣品表面的距離約為數個Å，其位能的大小主要與 $R$ 的十二次方成正比。

(2)非接觸式(non-contact mode) 利用原子間吸引力的變化進行量測，探針與樣品表面的距離約為數十個到數百個Å，其位能大小主要與 $R$ 的六次方成正比。

(3)使懸樑產生上下擺動之共振行為，輕敲於樣本表面，藉由振幅的改變來量測表面形貌的方式，稱為tapping mode。由於受到吸力與斥力的交互作用，也稱為半接觸式 (intermittent-contact mode 或 semi-contact mode)。

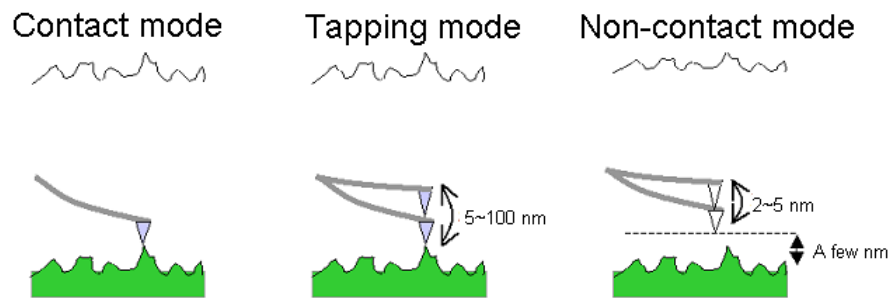


圖2-10 探針的三種操作模式

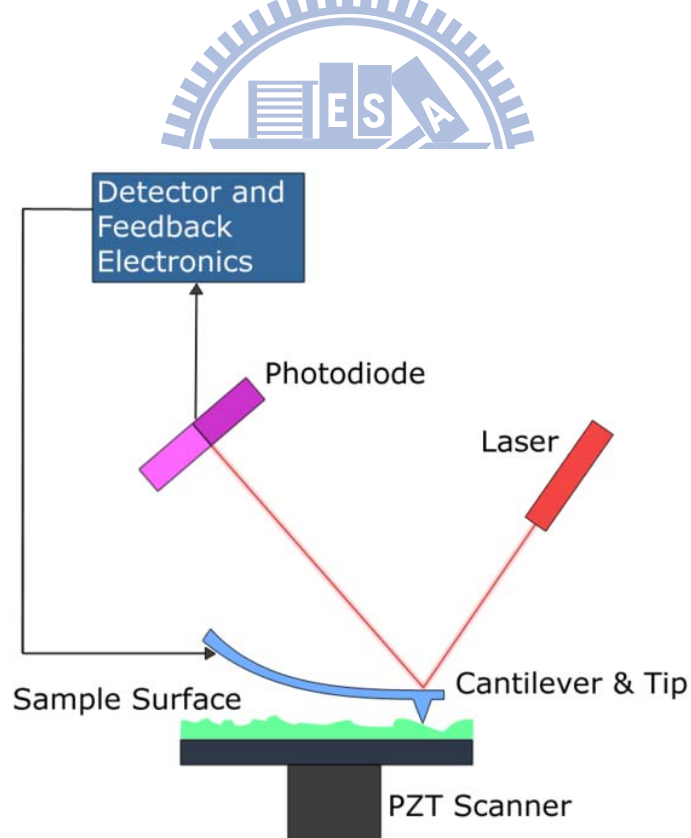


圖2-11 AFM系統示意圖



## 第三章 超快雷射光源及實驗系統相關介紹

### 3.1 超快雷射系統材料處理系統

本章主要先介紹雷射處理系統會使用到的相關知識，如刀口法、脈衝寬度的測量與表面微結構的量測方法。

#### 3.1.1 刀口法

Fluence是能量與照光面積的比值，掌控樣品處理的fluence是一個重要的參數。而能量可以用功率計先測得單位時間內的能量，再考慮照射時間，就可以知道雷射照射的能量。光點的面積(spot size)則需要一些特殊的儀器或是方法才能求得。在此實驗中使用刀口法的概念來求得spot size。要提到刀口法的概念，首先談到雷射的能量分佈，一般來說雷射強度是以高斯分佈，電場如式3-1，光強度( $I$ )與電場( $E$ )的平方成正比，而功率與光強度( $I$ )成正比，如式3-2，其中 $w$ 為spot size。

$$E(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{w} e^{-\frac{(x^2+y^2)}{w^2}} e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad \text{式3-1}$$

$$P \propto I \propto E^2 \propto \frac{2}{\pi w^2} e^{-\frac{2(x^2+y^2)}{w^2}} \quad \text{式3-2}$$

使用數學軟體Mathematica模擬光強度( $I$ )在空間上的高斯分佈如式3-2及圖3-1( $x$ 與 $y$ 的範圍皆由-5到5，假設 $w = 2$ )。

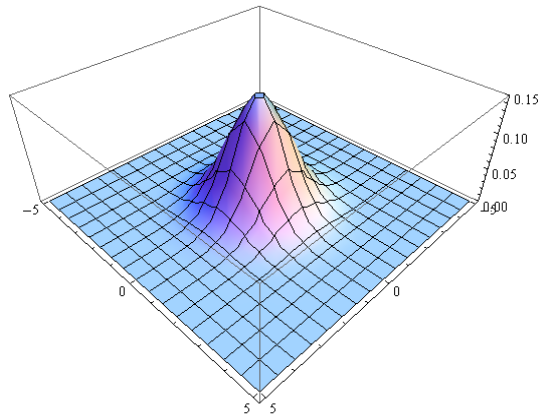


圖3-1 強度(I)的高斯分佈

對y軸積分(由-5積分至5)以取得x軸上的分佈如式3-3與圖3-2。

$$\int_{-5}^5 \frac{2}{\pi} \frac{1}{2^2} e^{-\frac{2(x^2+y^2)}{2^2}} dy = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \text{Erf}\left[\frac{5}{\sqrt{2}}\right] \quad \text{式3-3}$$

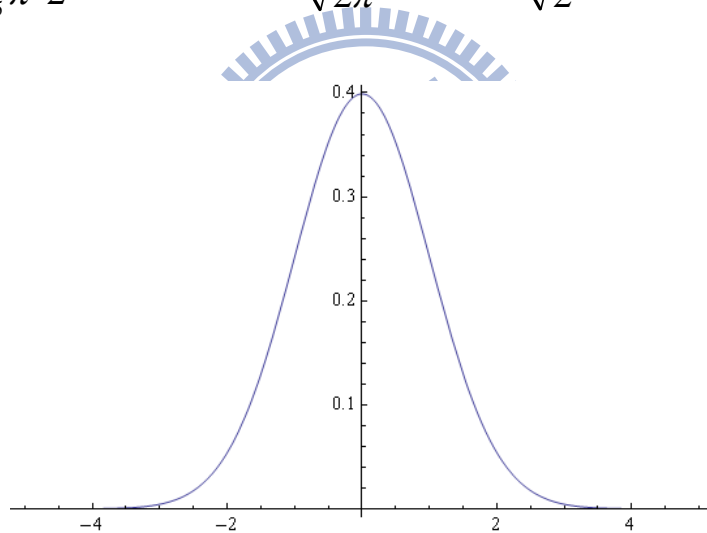


圖3-2 強度(I)對x軸上的分佈

其中Erf[x]為誤差函數(Error function)，是指數函數的積分，如式3-4。

$$\text{Erf}[x] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad \text{式3-4}$$

再將式3-3作曲線下面積的積分，求得能量分佈函數對x軸向面積的變化函數如式3-5與圖3-3。

$$\int_{-5}^x \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{Erf}\left[\frac{5}{\sqrt{2}}\right] e^{-\frac{x^2}{2}} dx = \frac{1}{2} \text{Erf}\left[\frac{5}{\sqrt{2}}\right] (\text{Erf}\left[\frac{5}{\sqrt{2}}\right] + \text{Erf}\left[\frac{x}{\sqrt{2}}\right]) \quad \text{式3-5}$$

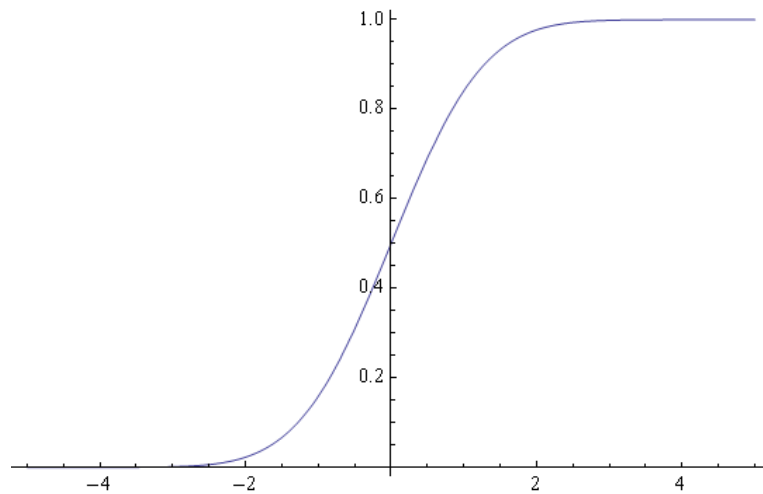


圖3-3 強度(I)對x軸向面積的變化函數

而刀口法的作法就是在量測位置上，以銳利的刀片橫切，沿單一軸向移動，逐漸遮擋雷射，使位於後方的功率計偵測不同面積下的功率，轉換成電壓訊號，由數位電表讀取數值。通過實驗室儀器控制軟體LabVIEW來全程控制，如圖3-4。隨著移動平台的前進，記錄強度I對x軸向面積的變化函數，得到如圖3-5(a)中的白色數據，再以誤差函數適配擬合，得如圖3-5(a)中的紅色曲線。圖3-5與圖3-3左右相反是因為數學模擬時，並非逐漸遮擋雷射，而是逐漸讓雷射通過，因此圖形並不一致。然後對適配擬合後的最佳曲線作微分得強度(I)對x軸上的分佈，如圖3-5(b)，取其半高寬(full width at half maximum, FWHM)作為spot size。

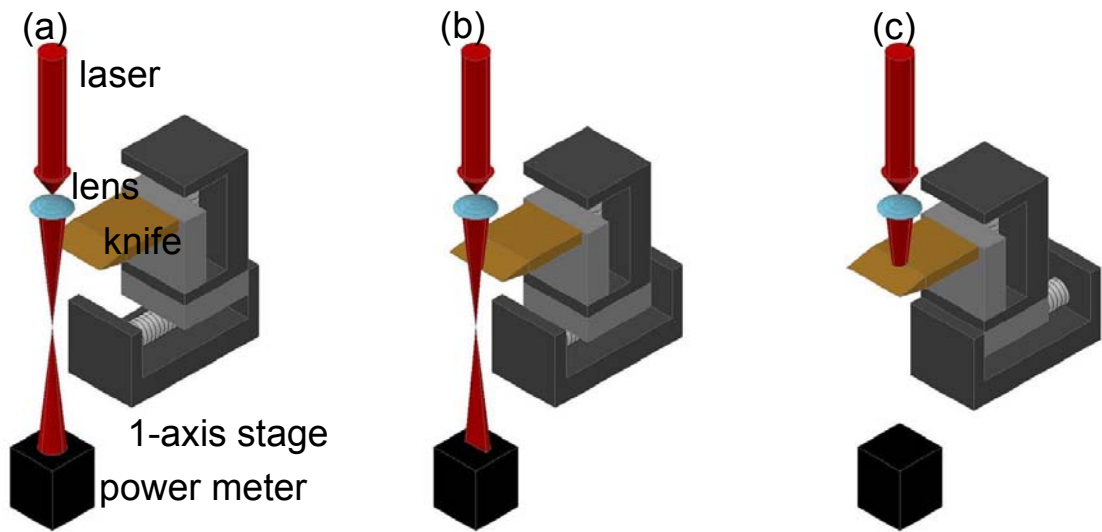


圖3-4 刀口法示意圖，由(a)→(b)→(c)為移動刀刃逐漸遮擋雷射的過程

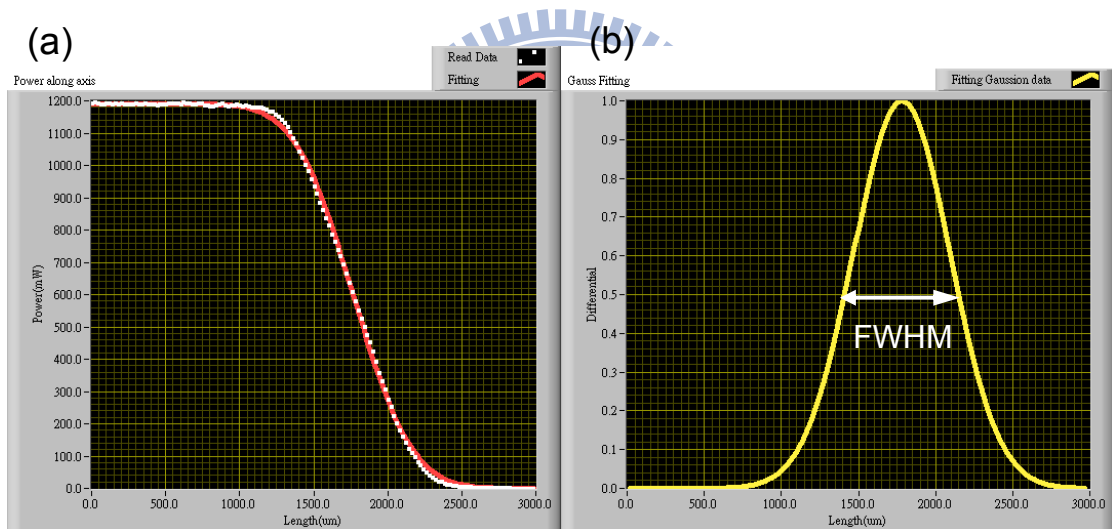


圖3-5 (a)實際量測刀口法的數據(白色數據點)與適配擬合曲線(紅色曲線)  
(b)對適配擬合曲線作微分，白色線段為半高寬(FWHM)。

### 3.1.2 自相關干涉儀

本實驗所使用的雷射光源是Coherent Micra 10，鈦藍寶石雷射(Ti:sapphire laser)，產生脈衝重複率為80 MHz，中心波長在800 nm的脈衝雷射，脈衝寬度約30~40 fs。然後將光源導入再生放大器中

(regenerative amplifier)，這是Coherent Legend series，此系統將輸出高功率的脈衝雷射，中心波長同樣在800 nm，脈衝重複率是1 kHz，脈衝寬度在femtosecond的尺度，功率可達2 W。

在超短脈衝雷射的尺度，具有高強度的雷射功率，與物質的交互作用將會相當複雜，並非線性的行為，可能會進入非線性效應。量測雷射脈衝寬度相當重要，本實驗使用自相關干涉儀量測脈衝寬度，裝置如圖3-6。

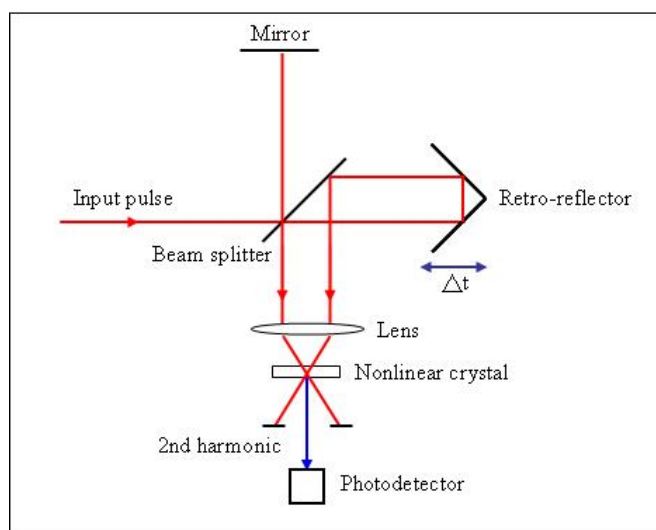


圖3-6 自相關干涉儀(auto-correlator)

在再生放大器中，有一個chirp controller，如圖3-7，這可以進行脈衝寬度的細微調整，以達到雷射脈衝在處理材料時為最短脈衝。由於這是沒有精確刻度的控制器，所以這裡以chirp controller的移動量作為變因，使用自相關干涉儀測量脈衝寬度。如圖3-8，黑色線段是脈衝最短的情況，隨著移動量的增加或減少可以明顯看到脈衝寬度的變化，圖3-9是脈衝寬度的統計，可以見到在最短的情況脈衝約100 fs。

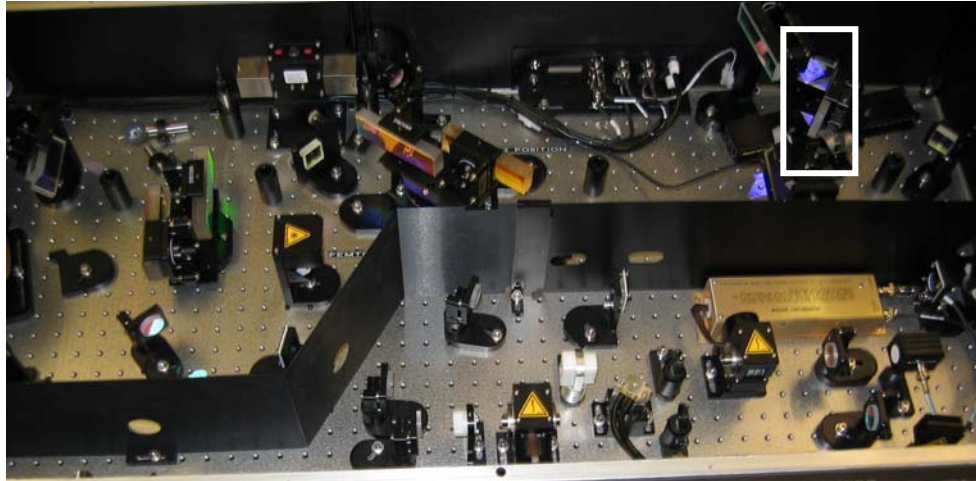


圖 3-7 chirp controller

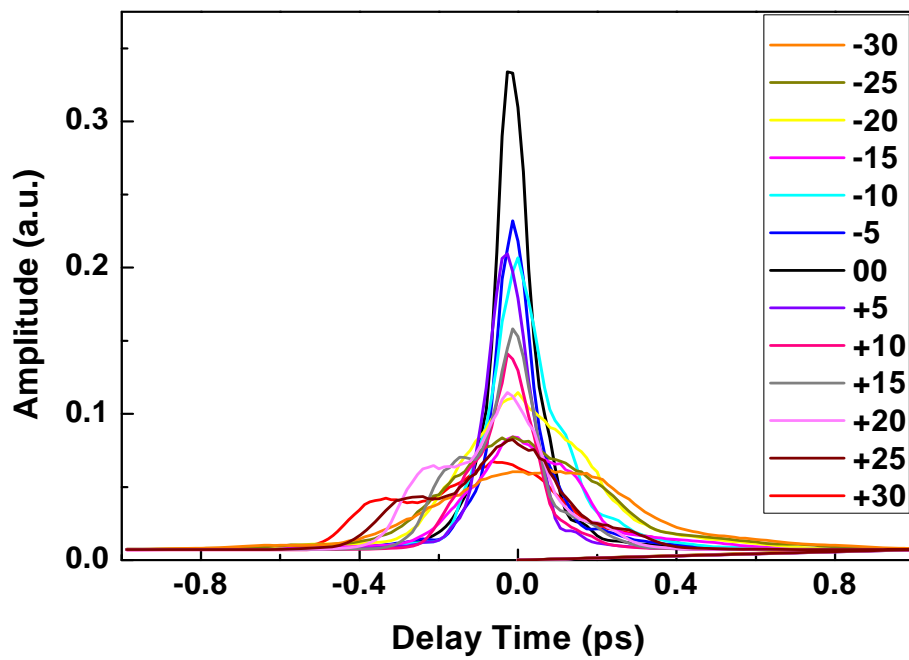


圖3-8 (a)脈衝寬度隨chirp controller移動量不同而變化

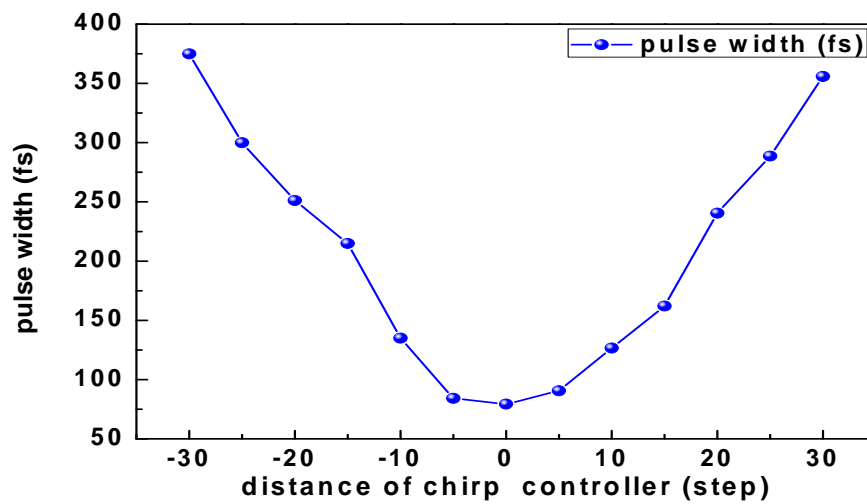


圖3-8 (b)脈衝寬度隨chirp controller移動量不同而變化

除了自相關干涉儀外，我們使用一個簡易的方式估計脈衝寬度，利用凸透鏡將雷射聚焦在藍寶石晶體(sapphire)上，將會產生自生相位調變(self-phase-modulation)的現象。高功率密度雷射將使藍寶石晶體產生白光，而白光的強弱與脈衝寬度相關，脈衝寬度越短白光越強。

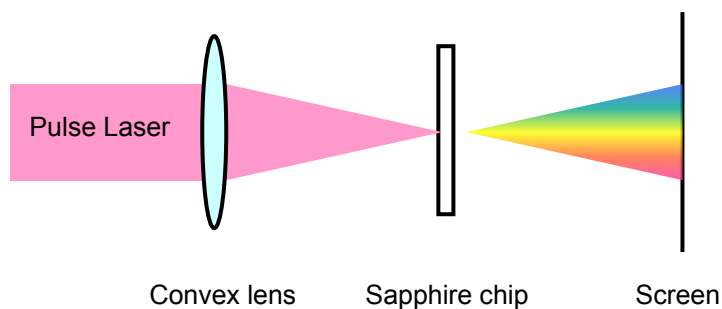


圖3-9 利用藍寶石晶體的自生相位調變現象觀察脈衝寬度的變化

## 3.2 表面結構量測分析

誘發表面結構後，能夠量取相關資訊的只有SEM或AFM等觀察微小結構的顯微儀。

### 3.2.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)是利用電子槍射出的電子束，經過可變焦的聚光透鏡和物鏡聚焦成很細的高能電子束，在掃描線圈的控制下，對樣品的表面進行掃描。電子束與樣品表層物質相互作用，即電子彈性碰撞與非彈性碰撞之效果，其作用產生各種訊號如：二次電子、背向散射電子、吸收電子、透射電子、X射線及陰極螢光。SEM主要是利用探測器接收二次電子訊號來成像，

其次是背向散射電子及吸收電子。信息將經過視訊放大器放大來調製亮度，其中二次電子是傳導能帶的電子被電子束擊出，電子的能量約小於50 eV，此為低能量電子，只有距離樣品表面約5~50 nm深度範圍內所產生之二次電子，才會被偵測到，而二次電子的數量受到樣品表面起伏狀況影響，在影像上顏色較深是二次電子散射量少的區域，可能是凹陷的地貌，而顏色較明亮的是隆起的地貌，故以此來觀察誘發的表面結構。另外，電子束在高真空的情況下方能運作，且SEM的樣品需要表面導電性良好，能排除電荷，即無揮發性或並非粉末等條件。SEM的空間解析能力在橫向上約5 nm，縱向上約5~50 nm，足以解析飛秒雷射誘發產生的週期性表面結構。圖3-10是掃描式電子顯微鏡的基本構造圖，在本實驗中使用JEOL JSM-7000F及HITACHI S-3000H。

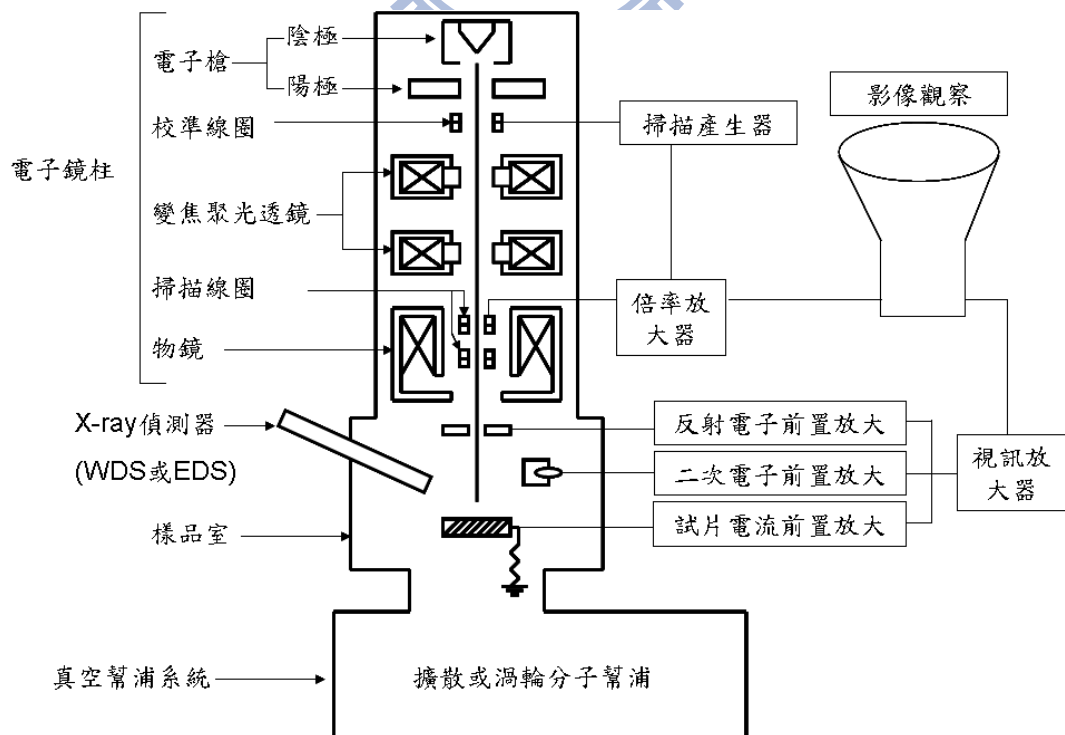


圖3-10 掃描式電子顯微鏡的基本構造圖



### 3.2.2 能量散佈光譜儀(EDS)

能量散佈光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)是一種利用X光的微分析技術，在本實驗中，EDS系統是建立在SEM系統中，當SEM產生的電子束撞擊樣品產生二次電子時，在電子軌道留下許多電洞，若這些電洞是屬於內層軌域，為了使原子穩定，外層軌道電子會躍遷至內層軌域並將多餘的能量以X光(又稱特徵X光)的形式放射出來，不同元素所產生的X光能量不同，且電子在不同軌道間躍遷發出的X光能量也不同，例如鐵原子L層的軌道電子躍遷至K層電洞，會放出6400 eV的 $K_{\alpha}$  X光，而鐵原子M層的軌道電子躍入K層電洞，會放出7057 eV的 $K_{\beta}$  X光，藉由偵測X光的能量來定性與定量分析樣品的成分，其解析度約100~200 eV。因為是依靠SEM的電子束產生X光，所以SEM掃描的範圍即為EDS量測範圍，其分析最小點直徑達0.5  $\mu\text{m}$ ，但是深度決定於材料種類與電子束的加速電壓，分析深度由0.5  $\mu\text{m}$ 至數微米。所以在分析薄膜特性的時候，也會偵測到基板的元素成分。

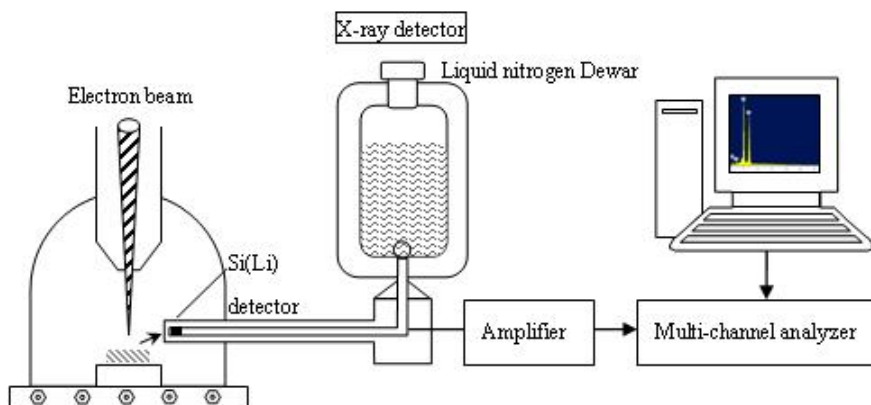


圖3-11 EDS示意圖

### 3.3 週期性表面結構的相關成因

雷射誘發週期性表面結構的研究在簡單金屬、半導體或是絕緣體已有數十年的時間。研究的方向由雷射波長[24、25]、脈衝數目[26]、脈衝寬度(由 CW、picosecond 到 femtosecond)、入射角度、照射方式(掃描或是定點照射)、氣體環境及雷射的偏振特性……等等。總體來說，所誘發的表面結構以波紋形狀為主，但也有顆粒的點狀結構，而且結構的排列方向與雷射的偏振方向具關聯性。在解釋結構形成原因方面，主要的說法有：干涉(interference)、自發性產生(self-organization)及庫倫爆炸(Coulomb explosion)……等。但是依然存在著一些無法完美解釋的問題，需要更多實驗及理論來研究，以下將簡介幾種說法。

#### 3.3.1 入射光與表面散射光的干涉

早在 1973 年 D. Emmony 等人提出想法[27]，由正向入射的雷射與因表面的灰塵或是破損所導致雷射的散射波，兩者發生干涉，將產生與雷射波長相近的空間週期，如圖 3-12 所示，若考慮以入射角  $\theta$  的方式照射樣品，將得到式 3-6，式子中的正負號表示表面波的行進方向，正號是表面沿平面朝下前進，而負號是朝上，原先此模型中並沒有提到偏振與波紋方向的關係，但之後的研究顯示偏振與波紋方向垂直，而更詳細的推導由 Zhou Guosheng 等人完成[13]。

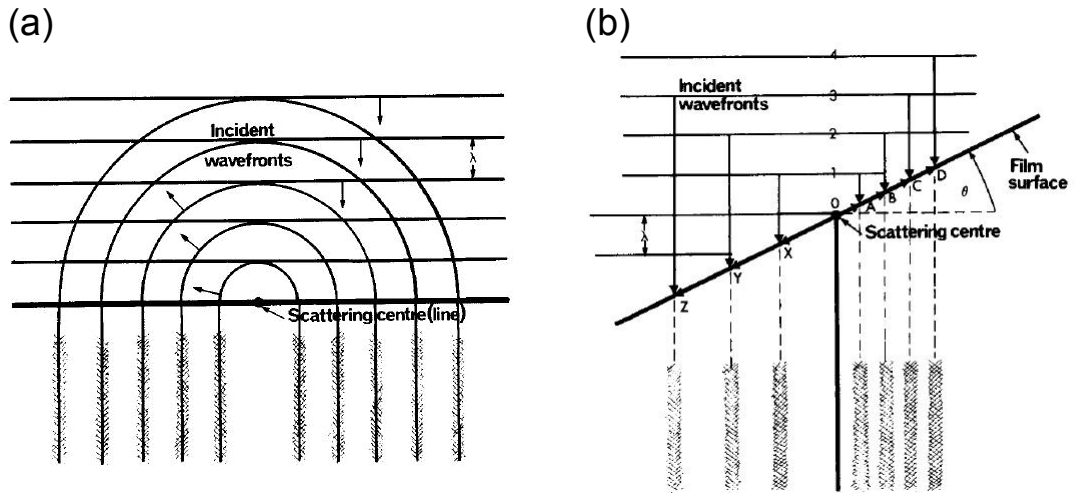


圖 3-12 (a)雷射與表面散射波的干涉 (b)入射角為  $\theta$ ，入射光與散射光的干涉[27]

$$\Lambda = \frac{\lambda}{1 \pm \sin \theta} \quad \text{式 3-6}$$

### 3.3.2 電磁波與粗糙表面的交互作用

基於入射光與表面散射光干涉的想法，在 1983 年由 Sipe[28] 等人提出一個雷射誘發表面結構形成的理論。主要由雷射與表面誘發的極化子，配合粗糙表面對雷射的影響，推算出雷射能量在樣品表面下的特定位置產生不均勻的累積(inhomogeneous energy deposition)，進而造成破壞而產生結構。此累積的傅立葉分量與誘發結構的傅立葉分量具有相當關聯，在推導中，假設表面粗糙度被侷限在遠小於雷射波長的範圍。如圖 3-13。討論材料邊緣的極化方程式、輻射在邊緣的殘餘，以及雷射在邊緣產生的極化，最後導出雷射在材料下的不均勻沉積。在推導的過程中，沉積的傅立葉空間具有很高的峰值，此結果指出週期結構的特性與材料內不均勻能量沉積相關，如結構的間距和方

向，且此方向將與入射光的角度及偏振方向有關。簡單說，Sipe 等人在材料粗糙度上給出兩個參數，shape factor( $s$ )及 filling factor( $f$ )，而雷射在材料的不均勻吸收是決定於 efficacy factor( $\eta$ )。其中 efficacy factor 與雷射的波向量  $k$  ( $|k|=\lambda/\Lambda$ ， $\lambda$ ：雷射波長， $\Lambda$ ：表面結構的空間週期)平行於材料表面的分量有關。此外，對於 p-polarized beam 產生的結果與 shape、filling factor 有關，對於 s-polarized beam 則是不依賴這些參數。Sipe 在文章中提到，只有 p-polarized beam 以大角度入射時，波紋結構方向會平行於入射光的偏振方向。在 2003 年 Qihong Wu 等人在 diamond film 上的研究[29]引用此文獻，在此研究上發現兩個不同週期的表面結構，且兩種結構的方向是相互垂直的，如圖 3-14。而 2005 年，由 J. Bones 等人所發表的文章中[30]，也以 Sipe 等人的說法解釋飛秒雷射在 InP 上誘發的結構，同時計算 efficacy factor 在 x 與 y 方向的數值，此計算結果與實驗符合。

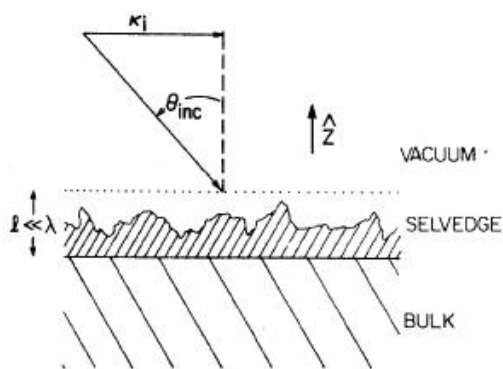


圖 3-13 入射光與粗糙表面示意圖[28]

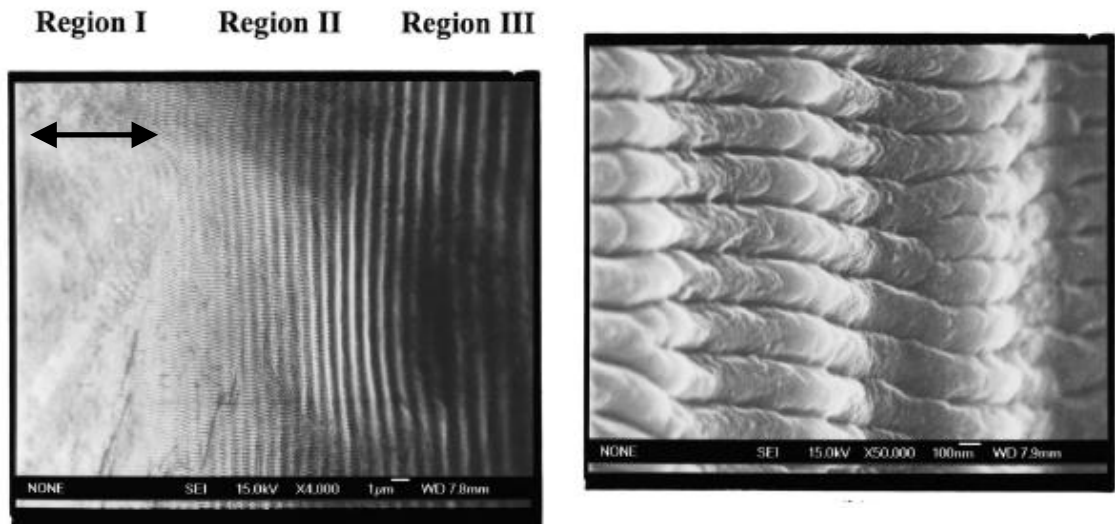


圖 3-14 Diamond film 的表面結構[29]

### 3.3.3 入射光與表面電漿交互作用

接下來要介紹的是有關表面電漿的理論。在 1992 年，Aleksei M. Bonch-Bruевич 等人整理表面電磁波的理論[31]，推導出當入射光照射在金屬時，其激發的表面電漿會與入射光交互作用，將導致週期性結構(此文獻用 grating 描述)的產生。此文獻給出空間週期的式子如下，要注意的是，此處的  $\eta$  並非上段文中所提到的 efficacy factor，而是對表面電漿而言，空氣-金屬介面的有效折射率之實部(effective refractive index)。此為表面電漿的參數， $g$  是 grating vector， $E$  是雷射的電場向量，所以產生的光柵結構方向與偏振方向垂直。而 A. Y. Vorobyev 等人在研究 Al、Pt、Au[32-34]時，參考了此相關文獻。

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\eta \pm \sin \theta} \quad \text{with } g \parallel E \quad \text{式 3-7}$$

$$\eta = \text{Re}\left[\left(\frac{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 + 1}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad \text{式 3-8}$$

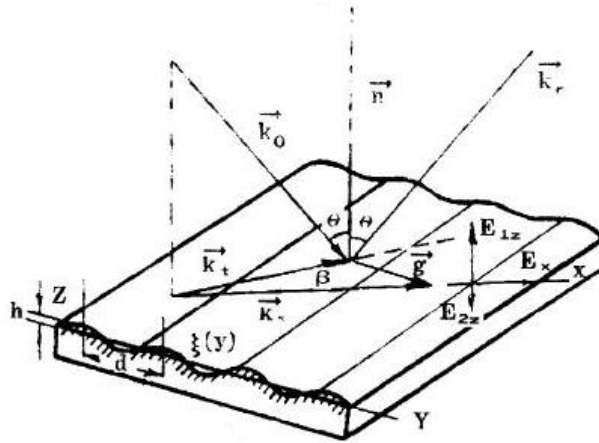


圖 3-15 入射光、表面電漿與光柵結構示意圖[31]

### 3.3.4 自發性產生(self-organization)

再來是有關自發性產生的說法。在 2002 年由 Florenta 等人發表的文章中提到在  $\text{BaF}_2$  與  $\text{CaF}_2$  上的研究[20]，使用兩道偏振相同的雷射(非共線)照射樣品，表面結構的空間週期與入射角無關(圖 1-6 (a))，而是和照射強度有強烈關係。這個相關研究持續到 2006 年時[35]，Florenta 等人提出一個表面結構形成的模型。先假設一個厚度  $a$  的表層，且  $a$  小於電子逃離深度(electron escape depth)，而且雷射對材料作用會影響電荷分佈，當第一道脈衝對表面產生局部的缺陷，在缺陷處會有較高的吸收，隨著脈衝增加會逐漸使表面不均勻的離子化，且電荷分佈受緊接而來的脈衝影響。此外，再考慮另一個機制，原子的

自發擴散(atomic self-diffusion)將使原子往下凹處移動。為了描述結構的形成，使用 Kardar-Parisi-Zhang type equation(式 3-9)，右邊第一項是表面的侵蝕速度， $v(h)$ 與表面曲率相關，第二項是熱自發擴散， $D$ 是表面擴散係數[35]。文獻中並沒有特別提到波紋與偏振的關連，但此研究群在 2003 年的實驗結果(圖 1-6 及圖 3-16)[36]，不僅觀察到垂直偏振方向的波紋結構，也有平行的波紋結構。

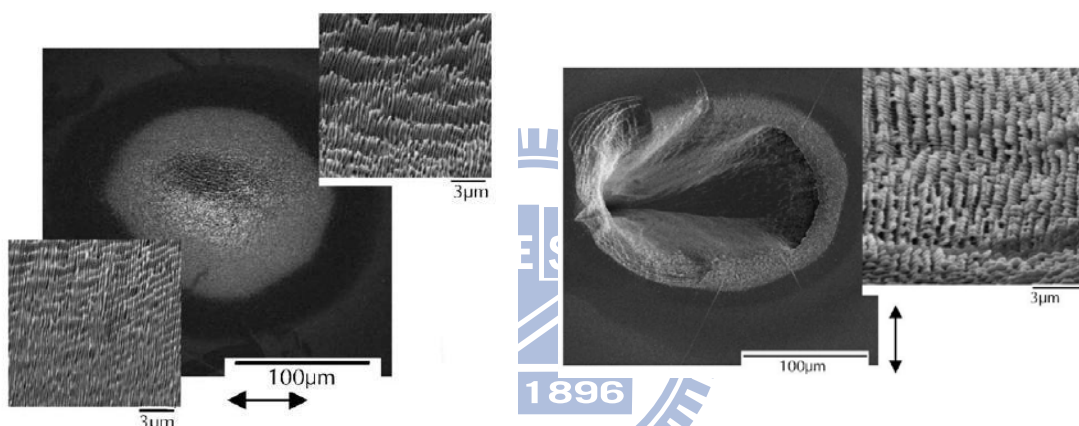


圖 3-16 (a)CaF<sub>2</sub> 的 SEM 影像 (b)BaF<sub>2</sub> 的 SEM 影像[36]

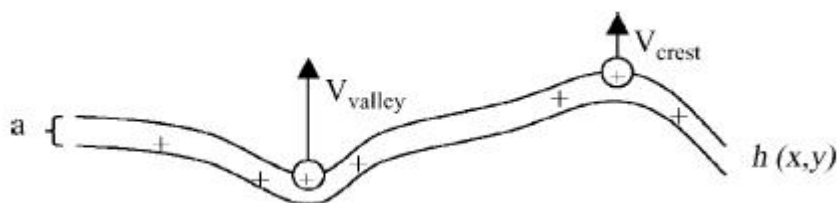


圖 3-17 表面模型[35]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v(h)\sqrt{1+(\nabla h)^2} = D\Delta^2 h \quad \text{式 3-9}$$

### 3.3.5 庫倫爆炸(Coulomb explosion)

接著另一個說法提到庫倫爆炸(Coulomb explosion)，當超短脈衝雷射以低能量的 fluence 照射樣品，將使電子受刺激而發射離開表面，使表面帶有電荷，而低電洞遷移率(low hole mobility)將使表面在短時間內無法達成電中性。由材料中的電子填到電洞的時間約為 picosend 的尺度，因無法中和電性，將儲存充分的靜電能，其中部分轉換成遲緩過程(relaxation process)的動能，而造成庫倫爆炸，損傷材料表面。而 Yuanyuan Dong 研究材料 3C-SiC 誘發奈米顆粒[37]就是以此為依據。

### 3.3.6 雷射在表面誘發二次諧波

最後，在一些研究結果發現，雷射光在材料表面產生的週期結構與二次諧波(second harmonic wave)有關，同時也必須考慮材料折射率的影響。如式 3-10， $n$  是材料對雷射的折射率，T. Q. Jia 等人在研究 ZnSe[38]、6H-SiC[39]時的實驗結果與式 3-10 吻合，而且在這兩個材料的研究中，雷射電場的偏振方向與波紋的方向平行。

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n} \quad \text{式 3-10}$$

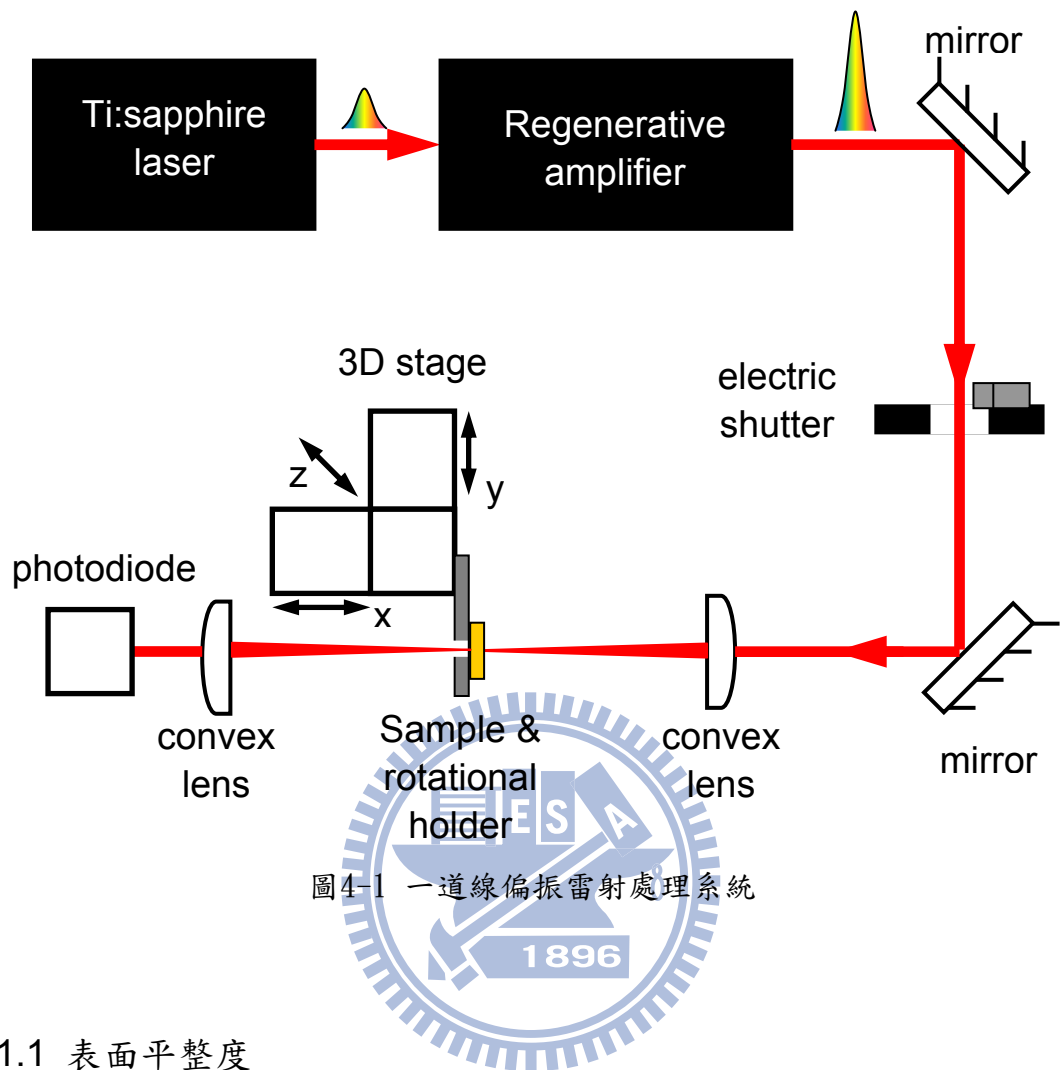


## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 一道線偏振飛秒雷射誘發表面結構

在多數文獻中[12-21]，雷射誘發表面結構的系統都不複雜，主要將雷射以透鏡聚焦至樣品表面，使雷射與樣品表面產生交互作用，誘使週期性結構的產生。雷射使用鈦藍寶石雷射(Ti:Sapphire laser)，中心波長為 800 nm，脈衝重複率為 80 MHz，再經由再生放大器轉換成單脈衝能量高達 0.4 mJ 的雷射。脈衝重複率為 5 kHz，脈衝寬度在 40 fs 左右，中心波長同樣在 800 nm。

雷射誘發主要控制參數有 fluence、脈衝數目、雷射的線偏振方向及雷射入射樣品的角度。圖 4-1 就是一道線偏振雷射處理系統的示意圖，其中包含平凸透鏡、三軸電控移動平台及電子閘門(electric shutter)。藉由移動平台使用刀口法量測光的 spot size，並控制光的功率，以調整 fluence，而電子閘門可以控制雷射脈衝的數目，可轉動的載台(rotational holder)將控制入射角度。



#### 4.1.1 表面平整度

在進行誘發表面結構前，需確認 YBCO 薄膜的表面平整度，以原子力掃描式顯微鏡(AFM)量測表面形貌，取兩個樣品作為參考值。樣品編號分別為 YBCO-20100324、YBCO-20100506，且隨機取薄膜的位置作分析。可以看到表面粗糙度不大，相當平整，roughness average 皆在 2.5 nm 以下。而實驗使用的雷射中心波長為 800 nm， $\lambda$  遠大於 2.5 nm，對於雷射光而言，薄膜表面非常平滑。

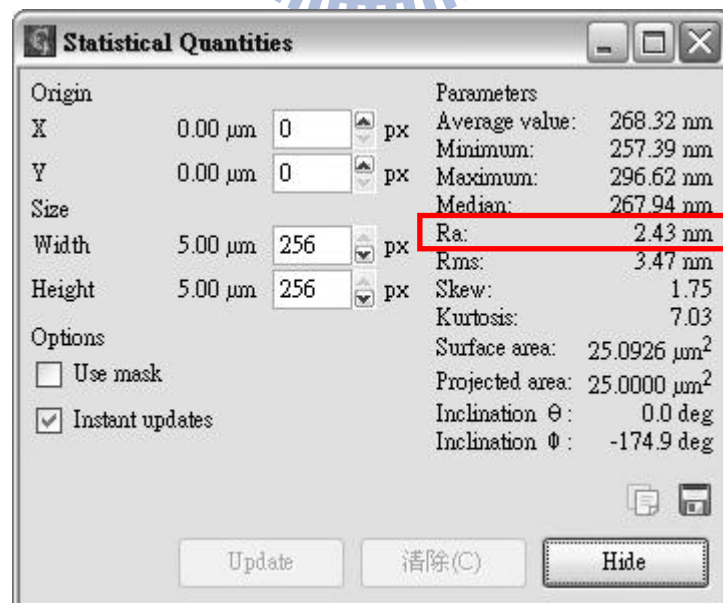
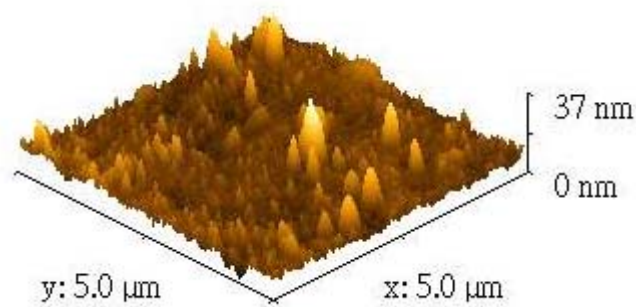
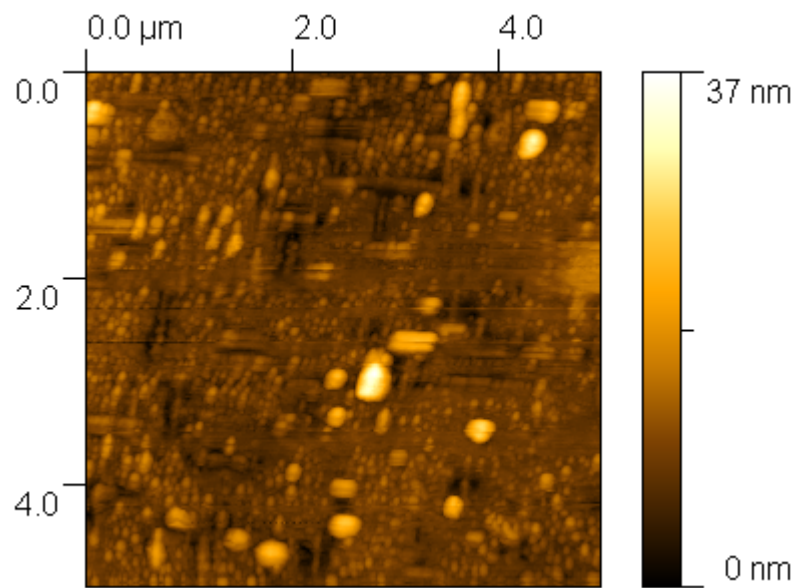


圖 4-2 Sample YBCO-20100324 的 AFM 影像

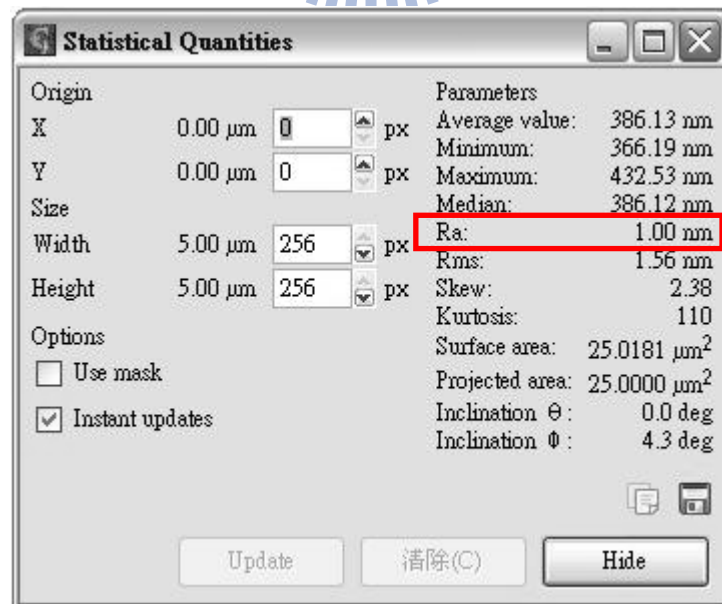
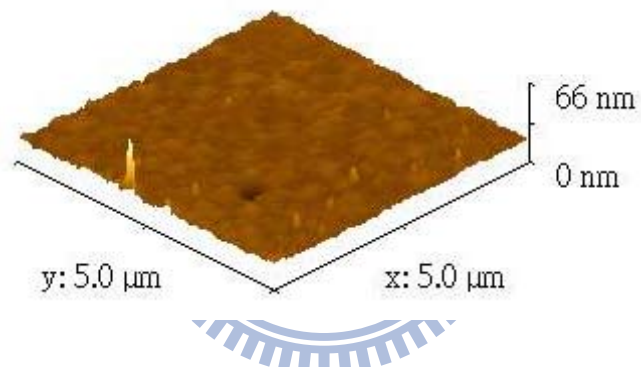
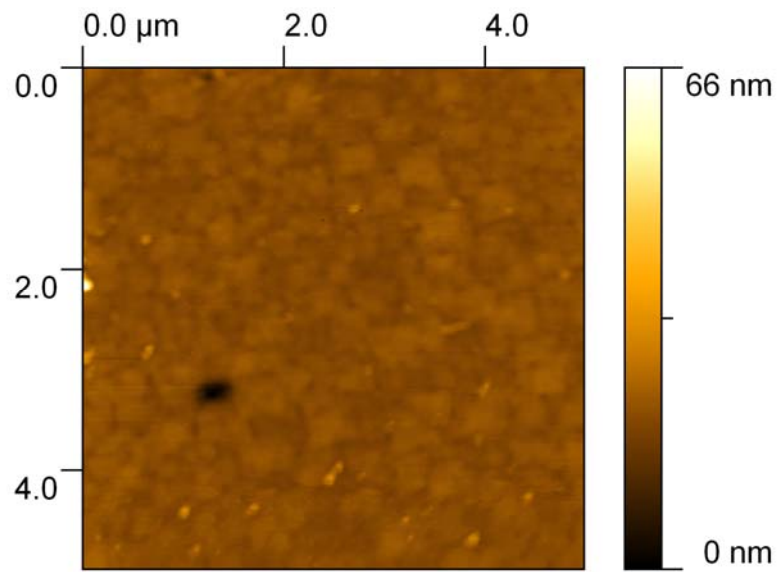


圖 4-3 Sample YBCO-20100506 的 AFM 影像

#### 4.1.2 能量密度及脈衝數目與表面結構關係

本實驗使用一道線偏振雷射誘發 YBCO 薄膜的週期性表面結構，系統如圖 4-1。首先要找出雷射誘發表面結構的條件，此處先改變不同 fluence 與脈衝數目照射樣品不同區域。在室溫 300 K 且一大氣壓(760 torr)，脈衝重複率為 5 kHz，樣品編號為 YBCO-20100415，使用焦距為 50 mm 的平凸透鏡(凸面朝向光源，以減少聚焦時產生的像差)。安裝電子閘門在鏡子之前，控制照射時間，使用自相關干涉儀量測脈衝寬度~80 fs。將 YBCO 置於電控平台的載台上與入射光垂直，即正向入射，藉由刀口法量測光點大小，光點為橢圓形。照射樣品位置皆位於焦點之前，使用 per pulse fluence 公式計算，如式 4-1。

$$\text{per\_pulse\_fluence} = \frac{\text{Power}}{\text{repetition\_rate}} \times \frac{1}{\text{area}} \quad \text{式 4-1}$$

並將條件列表如下。

表 4-1 實驗條件

Sample	$\lambda$ (nm)	Focal length (mm)	Pulse width (fs)	$T$ (K)	Pressure (torr)	Incident angle (°)
YBCO- 20100415	800	50	100	300	760	0

#### 4.1.2.1 穿透光譜與表面結構關係

在考慮樣品表面形貌開始改變，則穿透樣品的雷射強度也會隨之變化，故在樣品後以光偵測器在雷射誘發表面結構的同時，記錄雷射穿透薄膜與基板後強度隨時間的變化。對於每一種能量密度分別記錄 5、30 與 120 秒的穿透強度，紀錄的時間範圍由開啟閘門前 10 秒開始記錄到關上閘門後，並選取不同的 fluence( $F$ )如下。

表 4-2 實驗條件，如：能量、光點大小及能量密度

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
$P$ (mW)	326	870	1128	1430	1446	1466	1400
x-axis ( $\mu\text{m}$ )	612	676	648	626	405	301	214
y-axis ( $\mu\text{m}$ )	735	758	751	739	589	389	250
$F$ ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	18	43	59	79	154	319	666

圖 4-4 是照射後樣品的 SEM 影像，拍攝區域靠近光束中央處，縱向是不同能量密度的排列，橫向是不同的脈衝數目，箭頭表示雷射光的偏振方向，由紅線所框出具有明顯週期結構，在文獻中通稱波紋 (ripples)。影像上的亮處表示突起處，暗處表示下凹處。首先看左列脈衝 600k 的條件下，fluence(為敘述方便，以下不特別標示單位)由 0 增加至 43 才有結構被誘發，且有大顆粒存在，而能量密度在  $F=79$  以上有明顯結構，但  $F=319$  以上時，SEM 影像的邊緣處存在些微散亂的結構。而脈衝數目為 150k 與 25k 時，在大於  $F=154$  才有結構誘發，另外要注意的是波紋結構的方向皆與雷射的偏振平行，這在所有的 fluence 下皆相同。

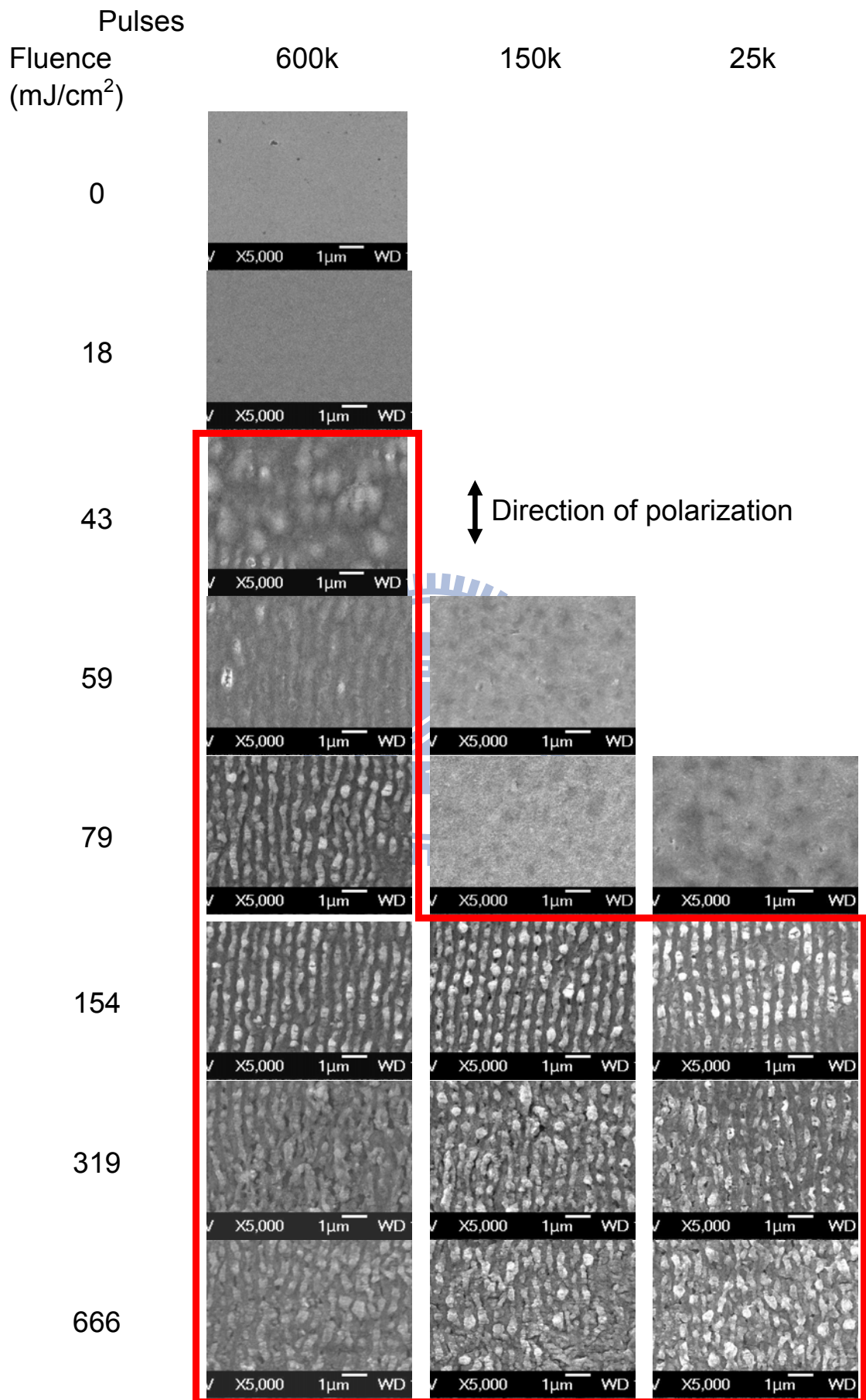


圖 4-4 不同 Fluence 下與不同脈衝數目的 SEM 影像

現在對照穿透光強度隨時間的變化，在不放樣品時，閘門未開啟前無訊號，當閘門瞬間開啟則訊號忽然躍升，直到閘門關閉又無訊號，訊號看似方波。圖 4-5 是不同雷射能量密度所量測的訊號，在圖 4-5(a) 中的訊號隨能量密度上升而增加，表 4-2 提到， $F=79\sim 666$  使用的功率相同，顯示這並非單純因總能量增加而使穿透強度增加。

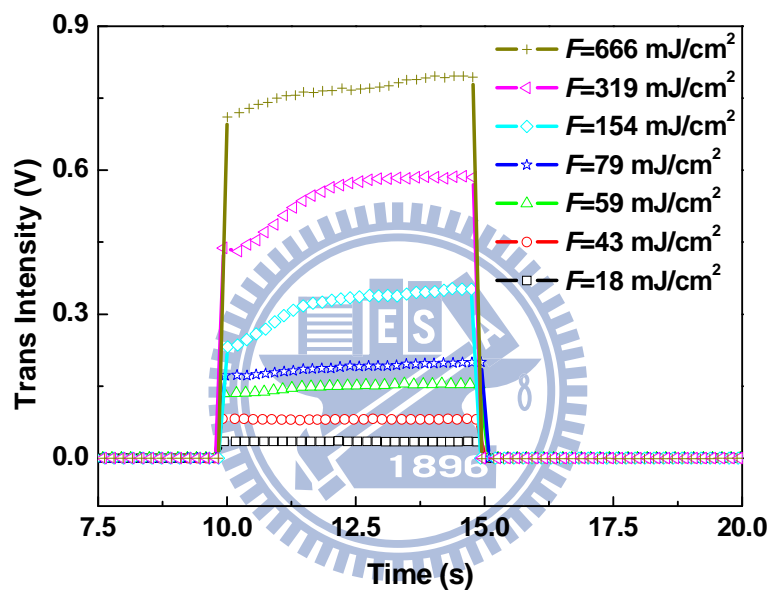


圖 4-5 (a)不同 Fluence 總照射 5 秒的穿透強度

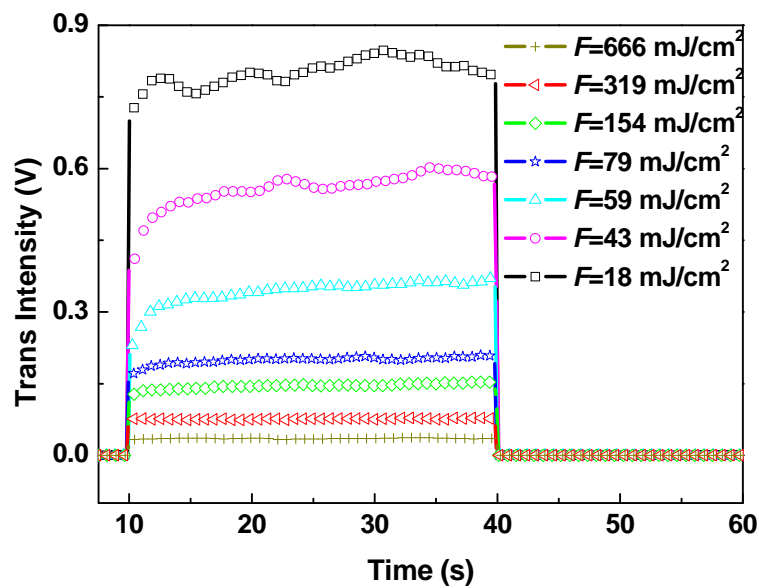


圖 4-5 (b)不同 Fluence 總照射 30 秒的穿透強度



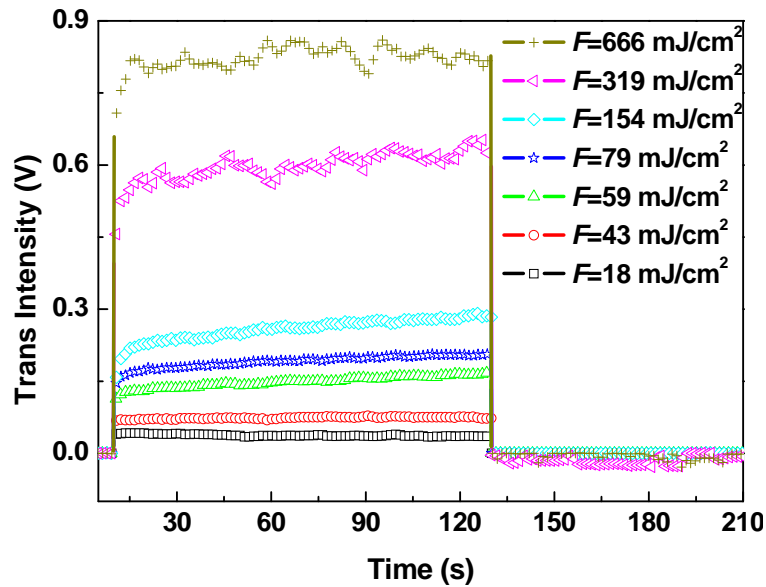


圖 4-5 (c)不同 Fluence 總照射 120 秒的穿透強度

為了討論穿透強度與時間關係，必須將訊號歸一化，討論雷射照射樣品時的變化量，這裡以閘門開啟瞬間所測得訊號為歸一化的基準，如圖 4-6(a)，數據中的藍色為照射 120 秒，紅色為 30 秒，黑色是 5 秒，且將 y 軸的顯示範圍固定相同。這裡補上無樣品照射的情況，在任一組能量密度的數據，可以見到在時間重疊的部份其數據相當重合，有相同趨勢，這顯示這組實驗具有重複性，不因照射位置不同而有變化。另外，要注意  $F=18$  的變動比無樣品的情况大，這是因為實際數值皆小於 1，經過歸一化的做法反而放大了雜訊。

觀察不同 fluence 的長時間數據， $F=18$  及 43 的變化量皆在 0 左右，由 SEM 影像上是無結構，自  $F=59$  開始，訊號開始呈線性微微上揚，在  $F=154$  整體斜率最大，自  $F=319$  之後，訊號斜率變小。配合圖

4-4 脈衝數目為 600k 的 SEM 影像，可以看到  $F=59$  後，結構開始出現，波紋的谷地較高峰處凹陷，使光較易穿透，至  $F=154$ ，表面結構最清晰、整齊。而  $F=319$  與  $F=666$  的影像上，儘管有週期結構產生，但相較  $F=154$  而言，排列較為散亂，所以可推測是結構的些微散亂造成光的散射增高，使穿透訊號減弱。

圖 4-6(b)是 4-6(a)的細部放大，著重討論照射的 5 秒內(也就是 25k 脈衝數目的範圍)，此時間範圍內訊號有最大的變化，顯示此範圍是表面由平坦到形成週期結構的關鍵過程，之後的章節亦會探討這一時間範圍。在這脈衝數目 25k 的條件內，同樣看到訊號變化最大的是  $F=154$  的條件，fluence 超過此條件後，變化又趨向和緩，與長時間整體的情況相同。



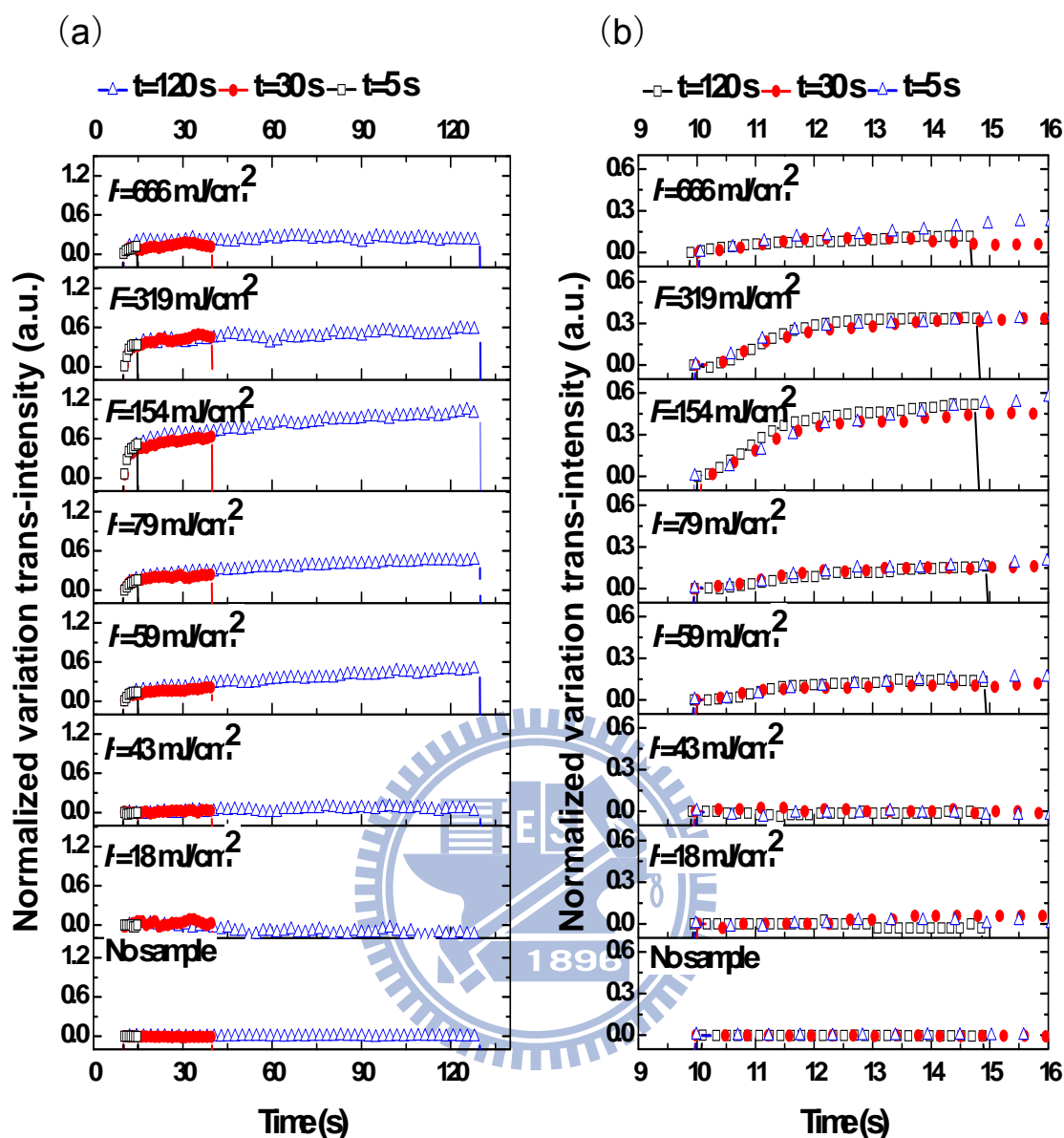


圖 4-6 (a)雷射穿透樣品的強度對時間關係圖 (b)圖(a)的放大尺度

以上穿透光譜可與 SEM 圖形配合，驗證表面結構誘發過程的關鍵只在最初脈衝數目為 25k 內。此外，由穿透光譜看到  $F=79$  是穿透量在照射 5 秒內會大幅上升前的條件，而 SEM 影像也顯示此條件在足夠脈衝數目下才會誘發表面結構，在這個能量密度附近是探討結構形成的重點。

#### 4.1.2.2 能量密度與結構空間週期的關係

二維傅立葉轉換是一個很強大的工具，將空間影像轉換成灰階的數據，經過傅立葉轉換可以得到此影像的空間頻譜分佈。若影像在  $x$  方向上有週期，傅立葉轉換的圖形在  $y$  方向上有數據產生，且以原點為中心，左右是一組對稱的圖形。峰值處即空間頻率最明顯的值，將空間頻率倒數就會得到此空間週期。接下來使用此法比較不同能量密度，固定脈衝數目為 600k 的空間週期。如圖 4-7。左圖是轉換前 SEM 圖形，中間是二維轉換後圖形及立體小圖，可以見到表面結構的週期是沿著  $x$  方向，表面結構在  $y$  方向沒有明顯週期，故取  $y$  為 0 的截線找出空間頻率，求得空間週期如表 4-3。



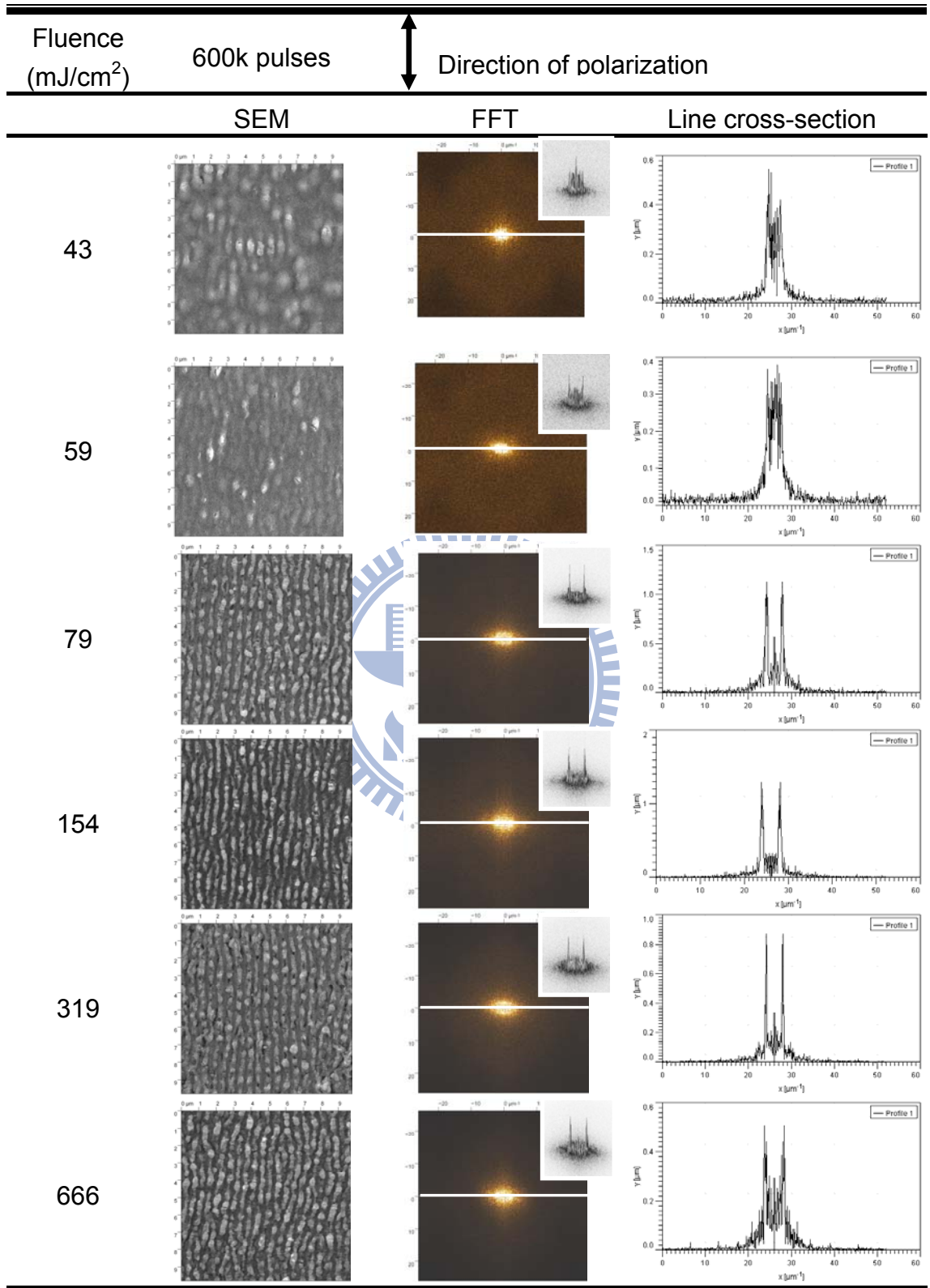


圖 4-7 照射 120 秒的 SEM 與 2D 傅立葉轉換

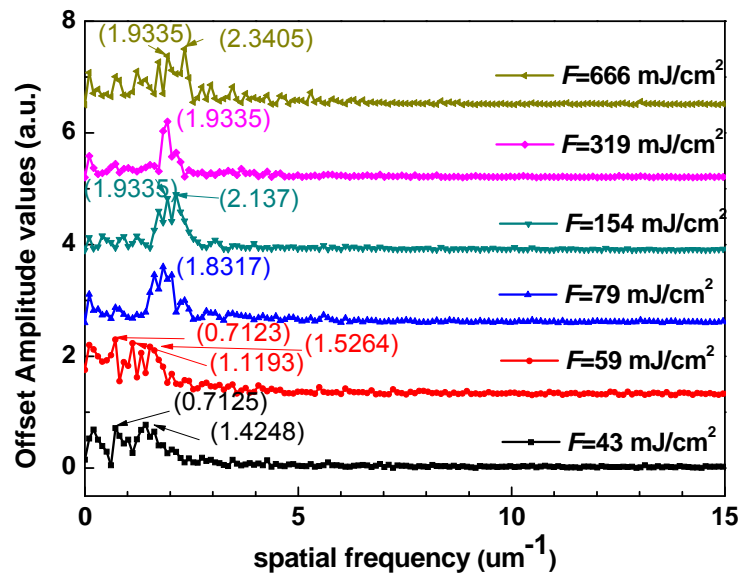


圖 4-8 不同 fluence 的傅立葉轉換

表 4-3 不同 fluence 的空間週期

Fluence (mJ/cm <sup>2</sup> )	$f_{x-1}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\Lambda_{x-1}$ (nm)	$f_{x-2}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\Lambda_{x-2}$ (nm)	$f_{x-3}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\Lambda_{x-3}$ (nm)
43	0.7125	1404	1.4248	702		
59	0.7123	1404	1.1193	893	1.5264	655
79	1.8317	546				
154	1.9335	517	2.137	468		
319	1.9335	517				
666	1.9335	517	2.3405	427		

上表為空間頻率與週期的情況，由於計算上出現數個峰值，這是因為圖片影像有解析度與亮度的誤差，所以依據週期最清晰的  $F=79\sim 666$ ，及觀察 SEM 影像上的週期在 500 nm 左右，故以傅立葉轉換週期在 517~546 nm 為表面結構的週期，且不參考  $F=43$  及  $F=59$ 。由  $F=79$  增加到  $F=154$  時，週期減少，但在  $F=154$  以上的結構週期是定值。儘管  $F=79$  與  $F=154$  的週期相差甚小 (~30 nm)，此應該在影像

的解析度與亮度所造成誤差範圍內，所以得到空間週期不受 fluence 影響，但要誘發表面結構必須使 fluence 超過某一個臨界值。

#### 4.1.2.3 脈衝數目與結構空間週期的關係

這裡利用同樣的模式分析脈衝數目對週期的影響，先取得傅立葉轉換圖形，再取空間頻率的倒數，得到空間週期。比較三種 fluence 的結果，週期均在 517 nm 左右。如圖 4-10，儘管取樣只有三種不同的脈衝數目，但由於脈衝數目分別相差 6 倍及 24 倍，而週期幾乎沒有變化，所以推斷脈衝數目不影響週期( $\Lambda$ )。此與光譜對照可知，得當結構於 5 秒內成型後，便不再有劇烈變化。

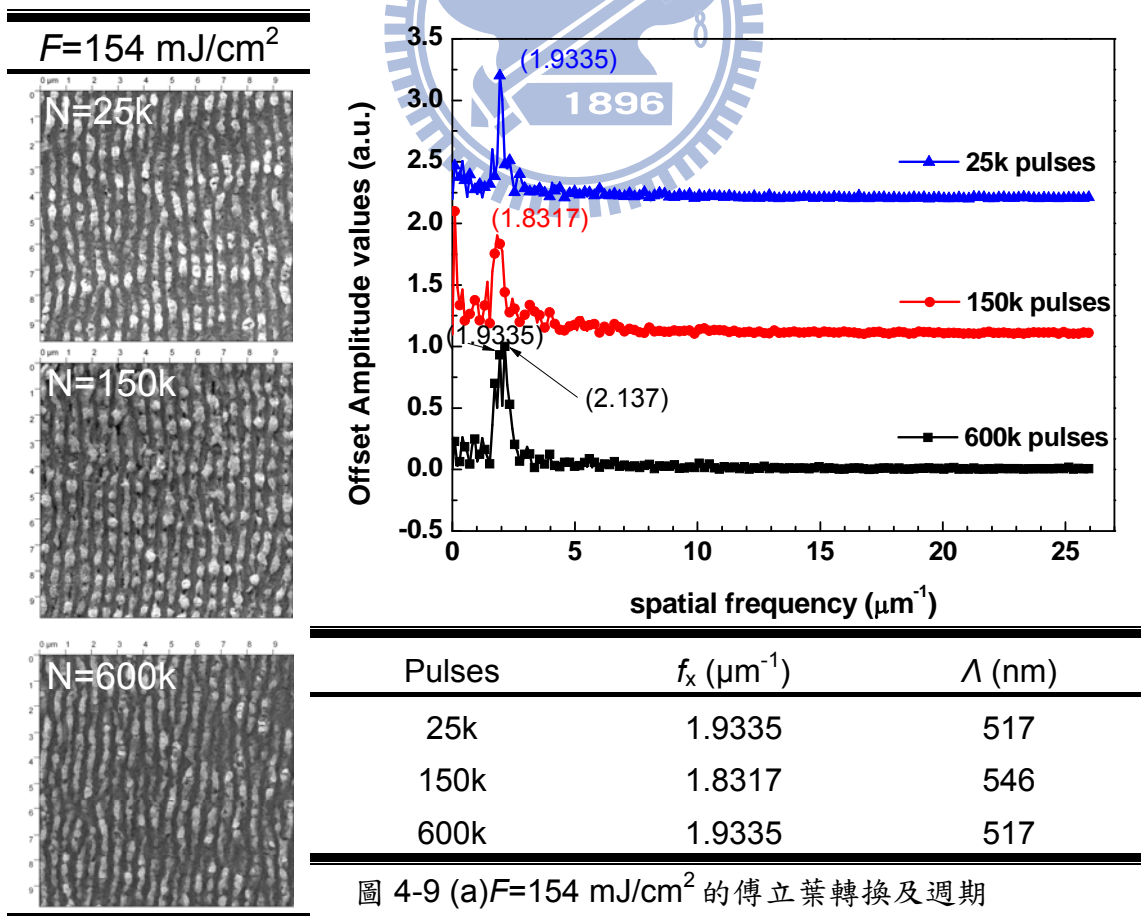
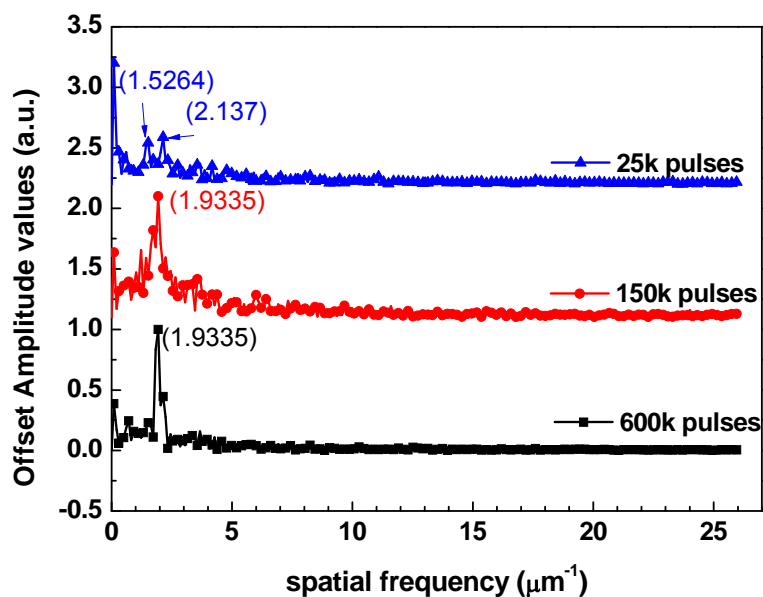
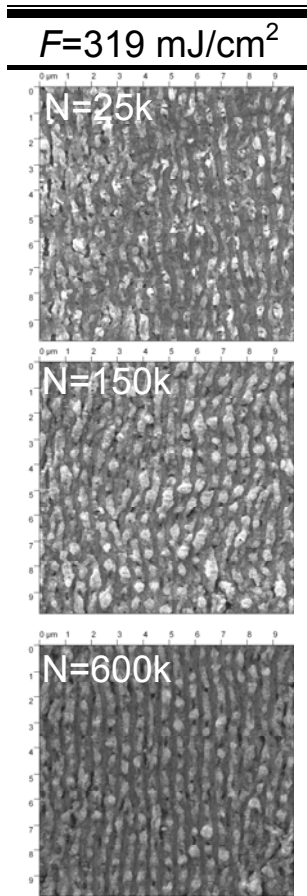
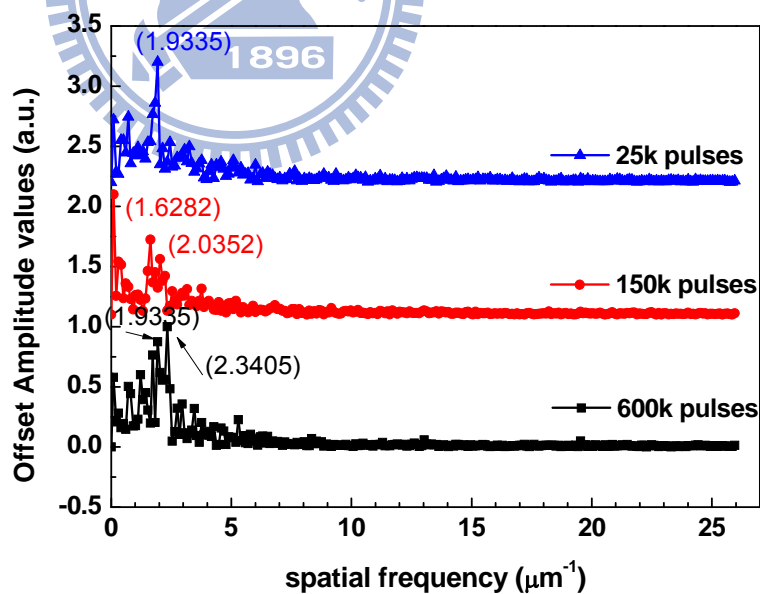
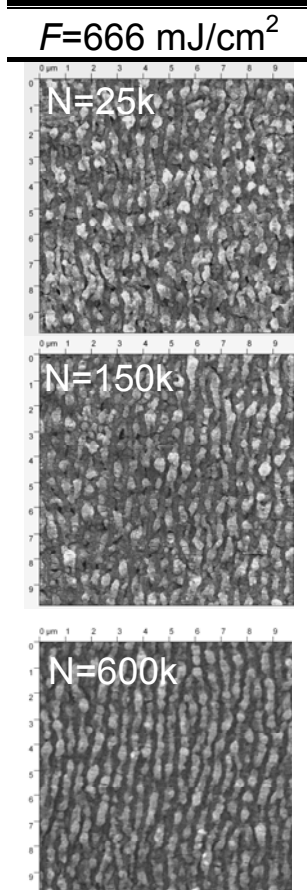


圖 4-9 (a)  $F=154 \text{ mJ/cm}^2$  的傅立葉轉換及週期



Pulses	$f_x (\mu\text{m}^{-1})$	$\Lambda$ (nm)
25k	2.137	468
150k	1.9335	517
600k	1.9335	517

圖 4-9 (b)  $F=319 \text{ mJ/cm}^2$  的傅立葉轉換及週期



Pulses	$f_x (\mu\text{m}^{-1})$	$\Lambda$ (nm)
25k	1.9335	517
150k	2.0352	491
600k	1.9335	517

圖 4-9 (c)  $F=666 \text{ mJ/cm}^2$  的傅立葉轉換及週期



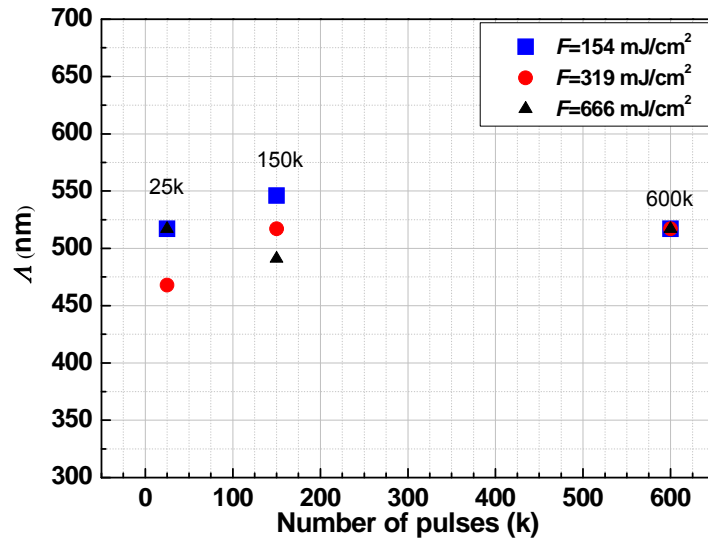


圖 4-10 脈衝數目與空間週期之關係圖

#### 4.1.2.4 高能量密度的結構分布

在高能量密度雷射照射的樣品上，發現了與能量密度有關的分佈，儘管我們已經使用刀口法估算雷射照射樣品的平均能量密度，但雷射在空間上屬於高斯分佈，越靠近中心位置的能量越高，其真實能量密度將高於我們計算結果。在  $F=319$  之下的條件中，於 SEM 影像上只能發現與雷射偏振方向平行的波紋(ripples)結構。當能量密度到達  $F=666$  後，觀察到光束中央的區域開始出現與偏振方向垂直的波紋。如圖 4-11( $F=666$ ，600k pulses 的 SEM 影像)，左上角的圖是雷射照射的總區域，放大的部份以 Area 1 區分，在 Area 1 中可以看到邊緣到中央區域，其中大致分為三個區域(Region I、II、III)，Region I 位於最邊緣處，其形貌相似  $F=43$  且 600k pulses 的 SEM，故推測此為 ripples 形成初期的形貌。越靠近中央到 Region II 的位置，ripples

的結構越發清晰，也就是圖 4-4 中  $F=666$ ，600k pulses 的 SEM，此區的結構明顯，週期為 517 nm。Region III 的區域是與偏振垂直的 ripples。

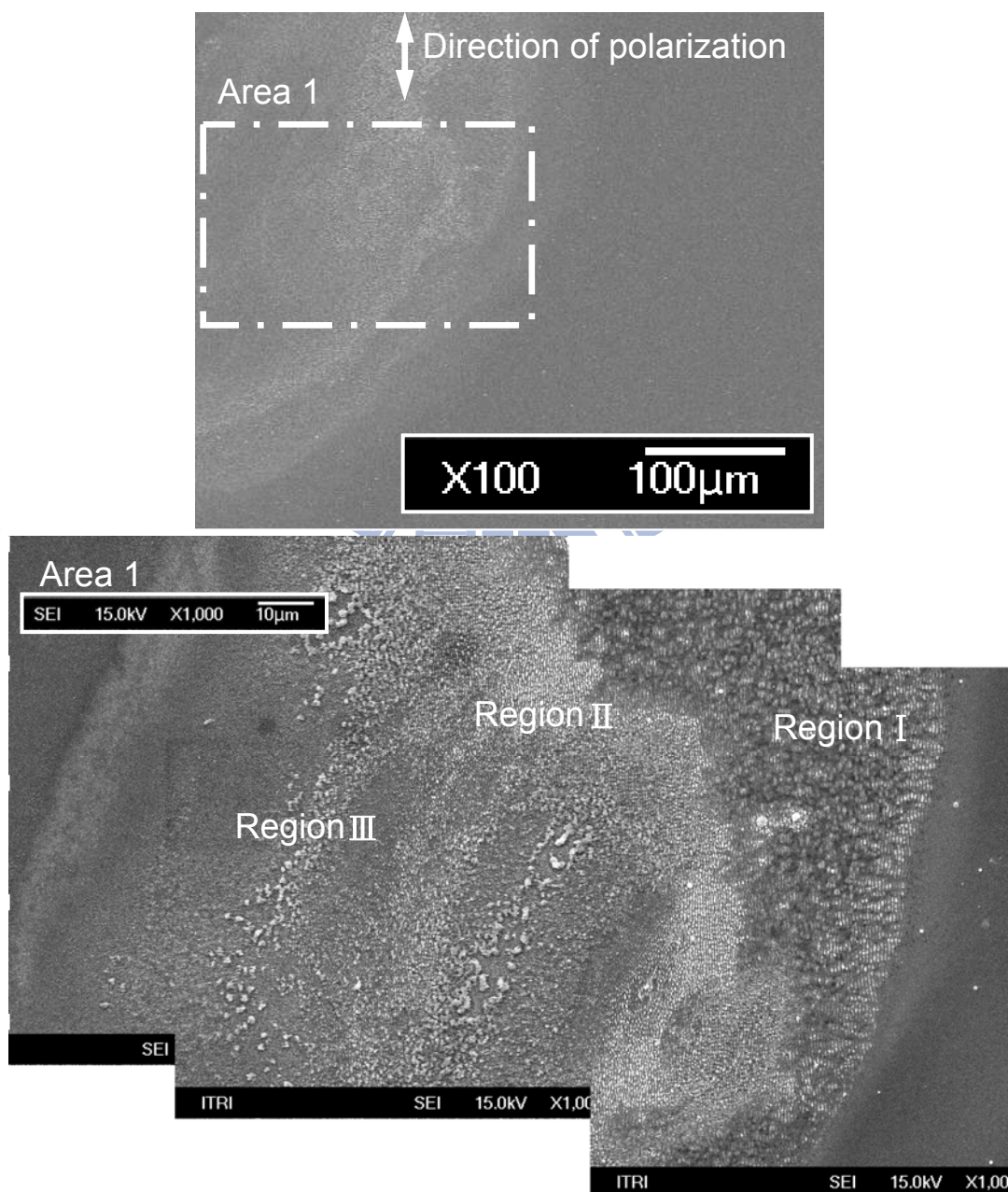


圖 4-11  $F=666 \text{ mJ/cm}^2$ ，600k pulses 的 SEM 影像

圖 4-12 是將圖 Region III 附近的區域放大，在 Area 2 的表面結構週期極短，且長度小於  $1 \mu\text{m}$ ，Area 3 是 Region II 與 III 的交界，可以

見到右方仍是與偏振平行的結構，但左方立即轉換成與偏振垂直的情況，根據空間的分佈，可知與能量密度的分佈有關。

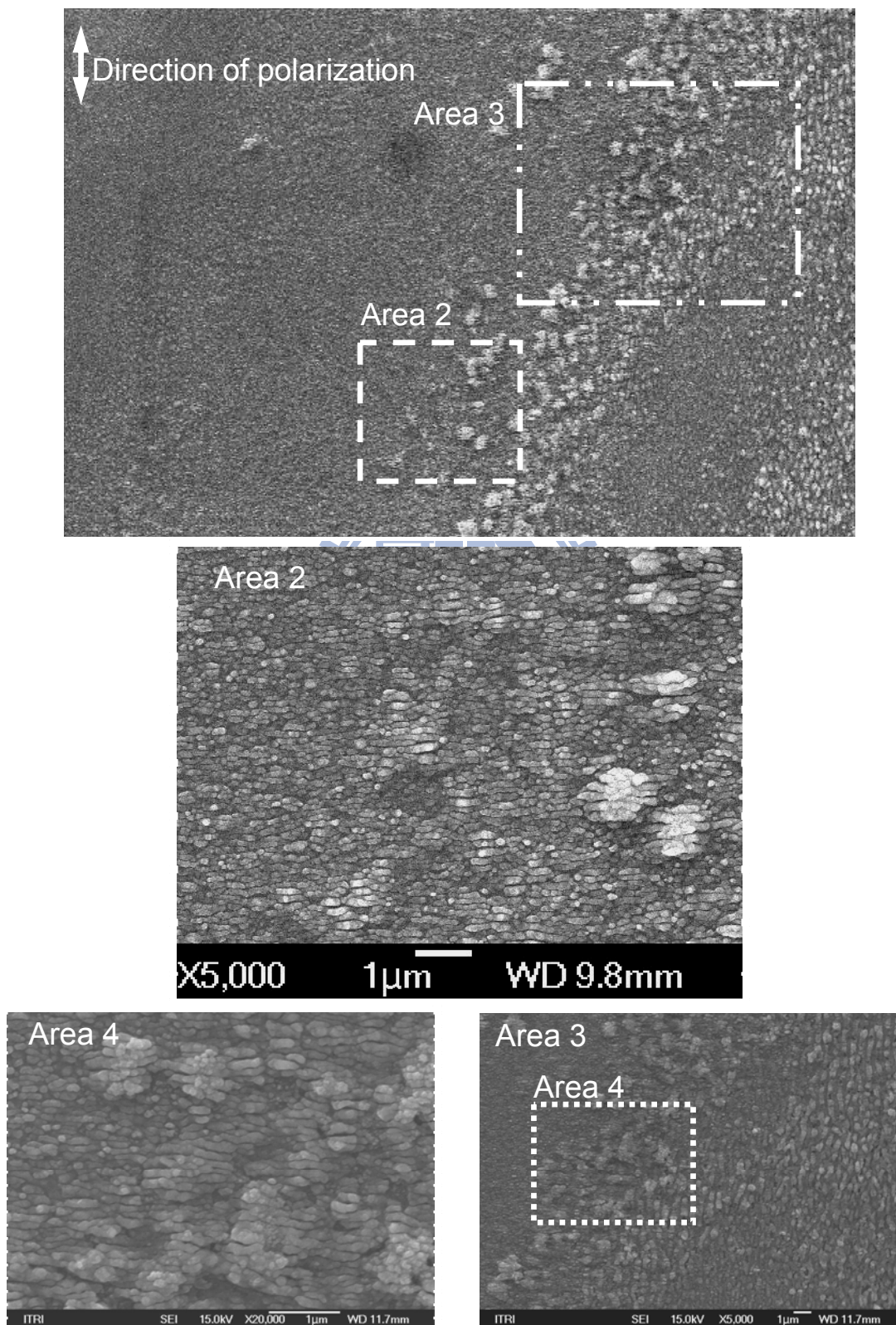


圖 4-12  $F=666 \text{ mJ/cm}^2$ ，600k pulses 的 SEM 影像

在高能量密度的區域，觀察到短週期結構在 Region III 中，經過傅立葉轉換得空間週期約為 120 nm，如圖 4-13，遠小於長週期的 517 nm，且波紋方向與雷射的偏振方向垂直。

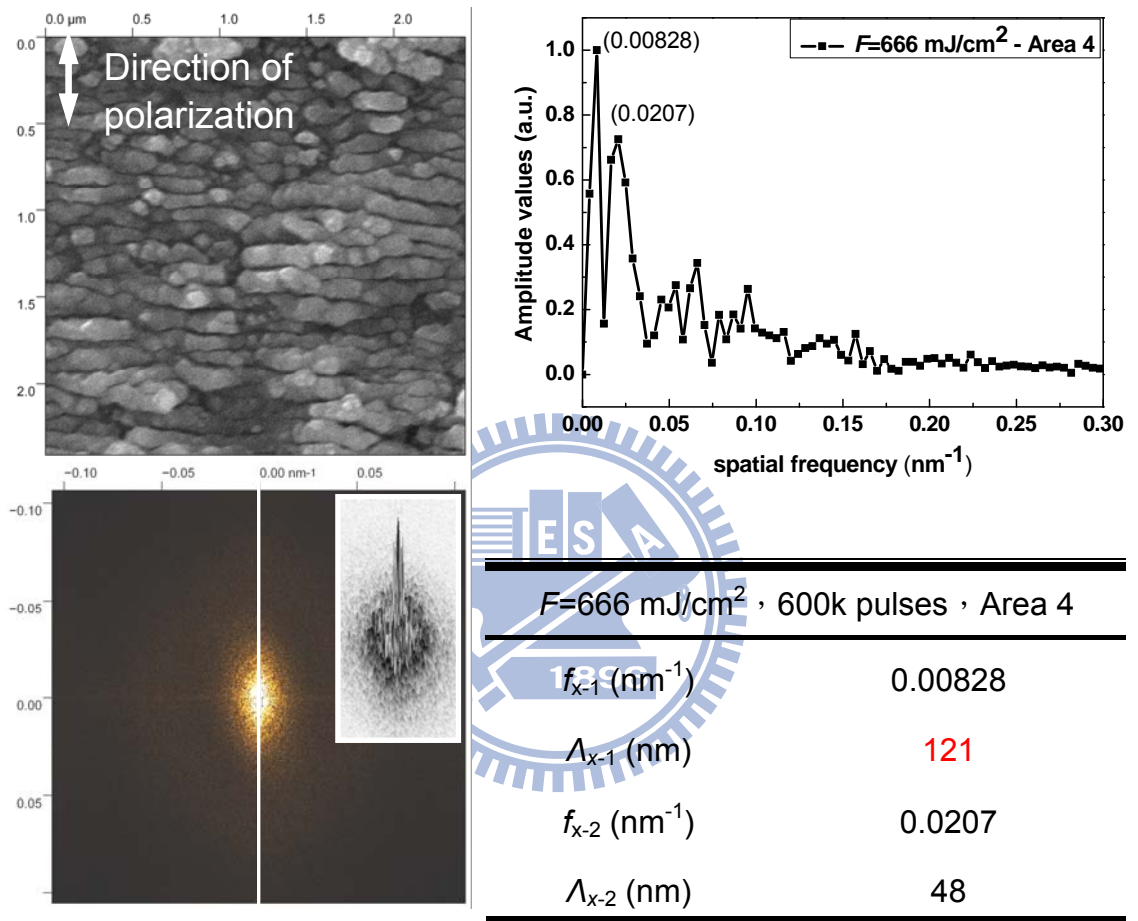


圖 4-13  $F=666 \text{ mJ/cm}^2$ , 600k pulses 的 SEM 影像與空間週期

在 Region II 與 III 的交界可以發現，短週期的結構(Region II)原本是形成在長週期的結構(Region III)上，如圖 4-14(a)，而 4-14(b)與 4-14(c)分別是  $F=319$  與  $F=154$ ，短週期的結構只有在  $F=666$  的條件下較為明顯。

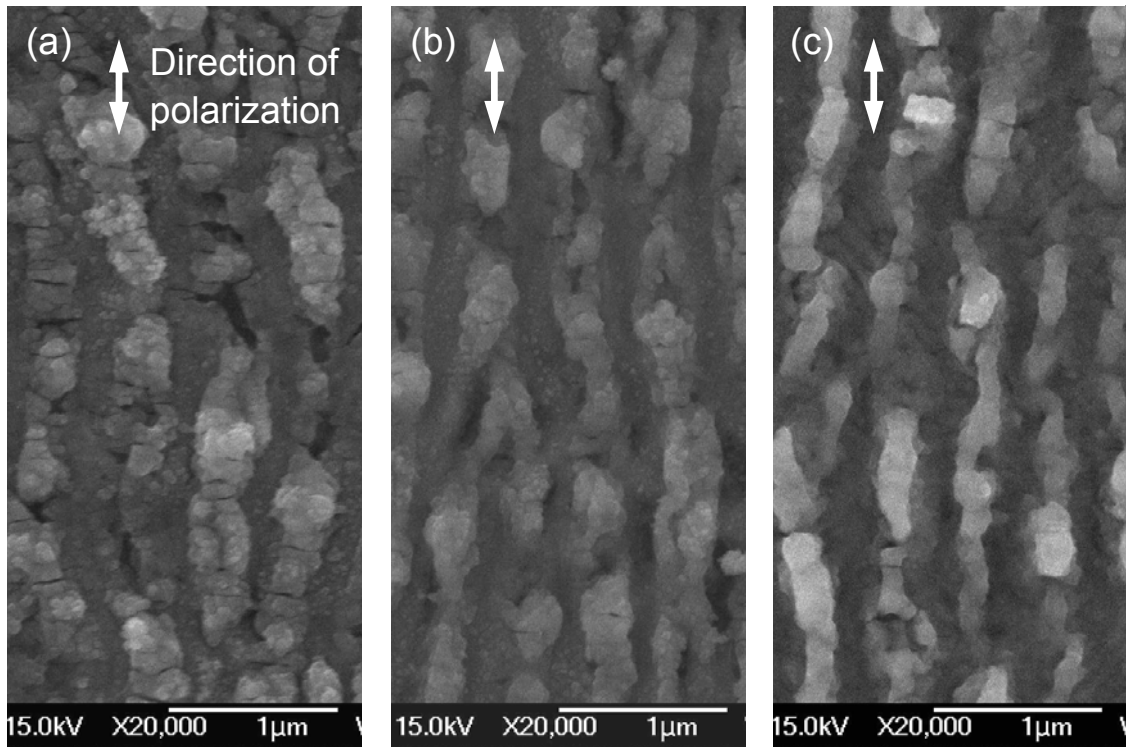


圖 4-14 120k pulses 的 SEM 影像 (a)  $F=666 \text{ mJ/cm}^2$ , (b)  $F=319 \text{ mJ/cm}^2$ , (c)  $F=154 \text{ mJ/cm}^2$

整理上述所言，低能量密度會誘發長空間週期且平行雷射偏振態的波紋結構，而往高能量密度區域，將見到短空間週期且垂直雷射偏振方向的波紋出現在平行的波紋上，直到全部皆為短週期且垂直偏振的波紋。

上述提到的空間分布，類似的情況在文獻[36]也有提到，如圖 4-15，4-15(a)是 800 nm 飛秒雷射在  $\text{CaF}_2$  材料上誘發結構，左邊的小圖是光點邊緣處，結構是與偏振方向垂直，而右邊的小圖是中心區域，有明顯與偏振平行的週期結構，4-15(b)是  $\text{BaF}_2$  材料，同樣可以看到兩個不同方向的週期結構。

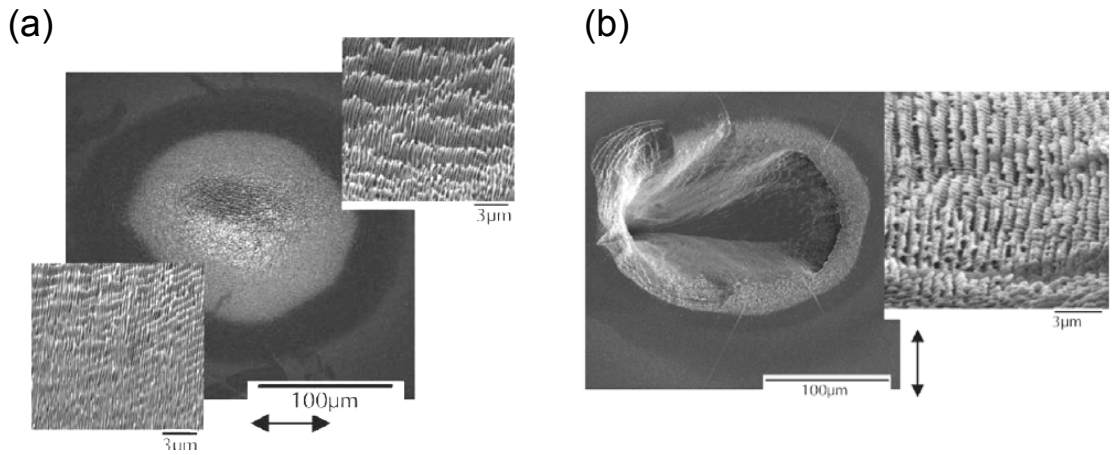


圖 4-15(與圖 3-16 同) (a)CaF<sub>2</sub> 的 SEM 影像 (b)BaF<sub>2</sub> 的 SEM 影像[36]

在文獻[29]，以 800 nm 飛秒雷射誘發 diamond film 的表面週期結構，如圖 4-16(a)，fluence 由左至右增加，4-16(b)是 Region II 的放大圖，其中短週期結構是平行雷射偏振方向，約 210 nm，而長週期結構與偏振方向垂直，且週期約 750 nm。由 4-16(a)可見在較低 fluence 區域產生平行偏振結構，往右到高 fluence 時轉變成與偏振垂直的結構，到 Region III 短週期結構消失，此結果與 YBCO 的實驗最接近，只是 YBCO 先誘發出較長的週期其結構，往高 fluence 的區域才形成短週期結構。

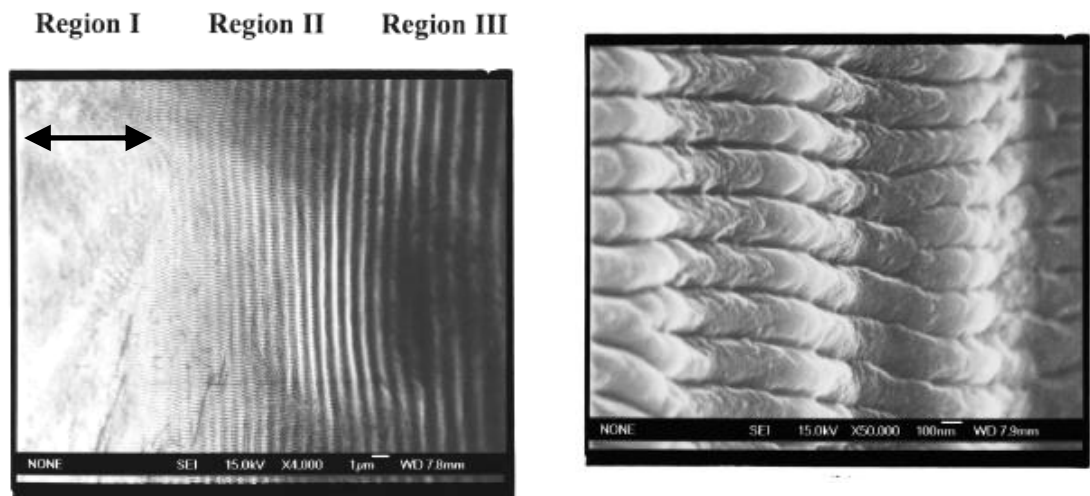


圖 4-16(與圖 3-14 同) Diamond film 的表面結構[29]

### 4.1.3 少量脈衝與表面結構關係

根據穿透光譜的訊號與SEM影像，選用 $F=79 \text{ mJ/cm}^2$ 的條件作為臨界值來誘發表面週期結構，找出少量脈衝數目誘發結構的過程，取得誘發表面結構的臨界參數。

#### 4.1.3.1 表面結構隨脈衝成長

這次實驗專注於在臨界能量密度下，表面週期結構隨脈衝的成長，控制脈衝數目在 150k 以下，使用的參數如下：

表 4-4 實驗條件

Sample	$\lambda$ (nm)	Focal length (mm)	Pulse width (fs)	T (K)	Pressure (torr)	Incident angle (°)
YBCO- 20090818	800	35	100	300	760	0

雷射功率為 1.19 W，光點長軸約 777  $\mu\text{m}$ ，短軸約 518  $\mu\text{m}$ ，能量密度 75  $\text{mJ/cm}^2$ 。控制照射時間為 0.1 s、1 s、10 s、20 s 與 30 s，照射 YBCO 薄膜上的五個區域，經過雷射誘發後，以 SEM 觀察 YBCO 薄膜(圖 4-17)，當脈衝數目為 500，表面結構尚未產生，但有局部區域已與雷射作用而產生異變，此由顏色深淺可知，而隨著脈衝數目增加到 5k，表面結構趨於明顯，即表面下凹的越深，當脈衝數目為 50k 時，產生表面結構的範圍也增大了，而照射數目到 150k，結構更為整齊、清晰。這與前面結果相同，表面結構在照射 5 秒內已然大致成形。

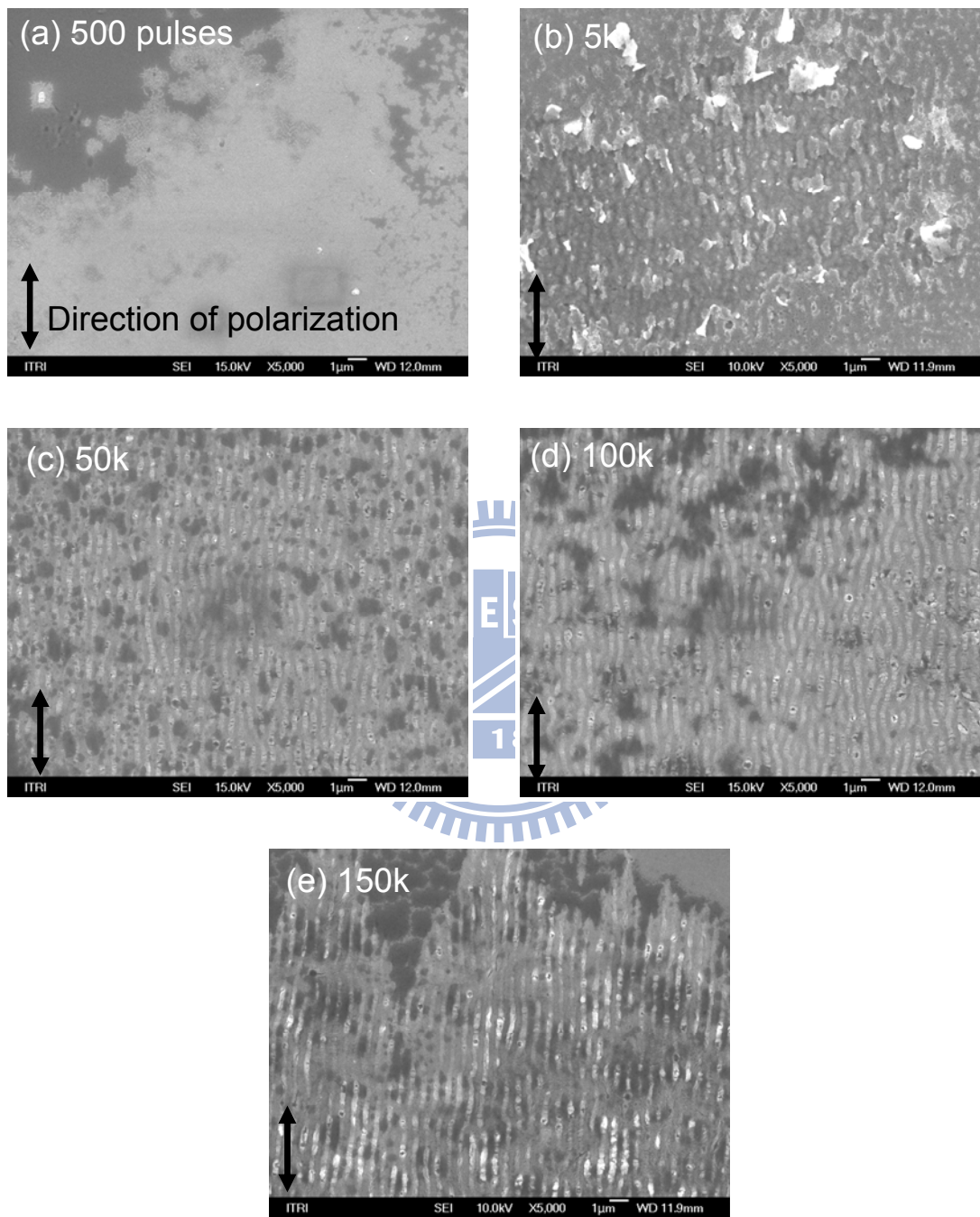


圖 4-17 不同脈衝數目下，表面結構的 SEM 影像



波紋的空間週期同樣使用二維的傅立葉轉換取得，並配合以較大倍率的 SEM 觀察，如圖 4-18 是 5 萬倍的 SEM 影像，可以看到清晰的週期性結構，估計週期性間距並做成下表。

表 4-5 脈衝數量與間距列表

脈衝數量	50	100k	150k
間距 $\Lambda$ (nm)	640	600	630

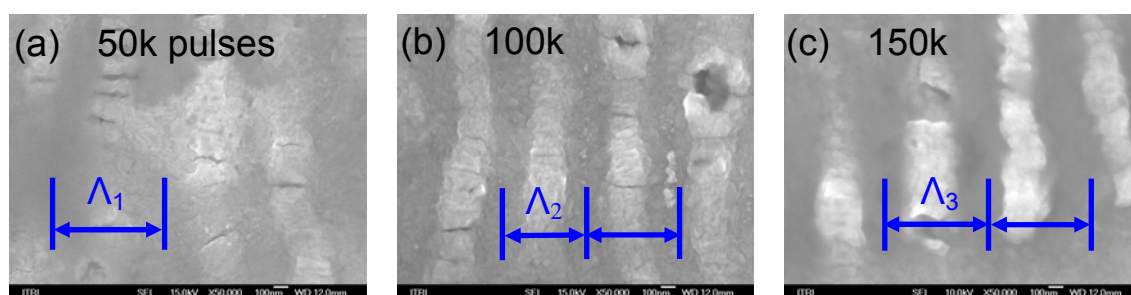


圖 4-18 不同脈衝數目下，較高倍率的 SEM 影像

先經過肉眼觀察空間週期的大致長度，再進行傅立葉轉換，圖 4-19 是原圖與結果，而右圖是取二維傅立葉圖形  $y$  為 0 的橫線數據。觀察 SEM 影像與右圖一維傅立葉轉換，在 500 下脈衝時，只有中央的峰值。當 5k 時，結構逐漸被誘發，一維轉換的中央峰值左右也出現不明顯峰值。在脈衝數目大於 50k 後，不僅結構逐漸清晰、深遂，在一維轉換圖形上，也可以明顯看到兩旁的峰值越發明顯，此結果給我們一個重要資訊，若只要誘發表面維結構的產生，在脈衝數目極少的情況下就可以成功，這是相當省時的方式。

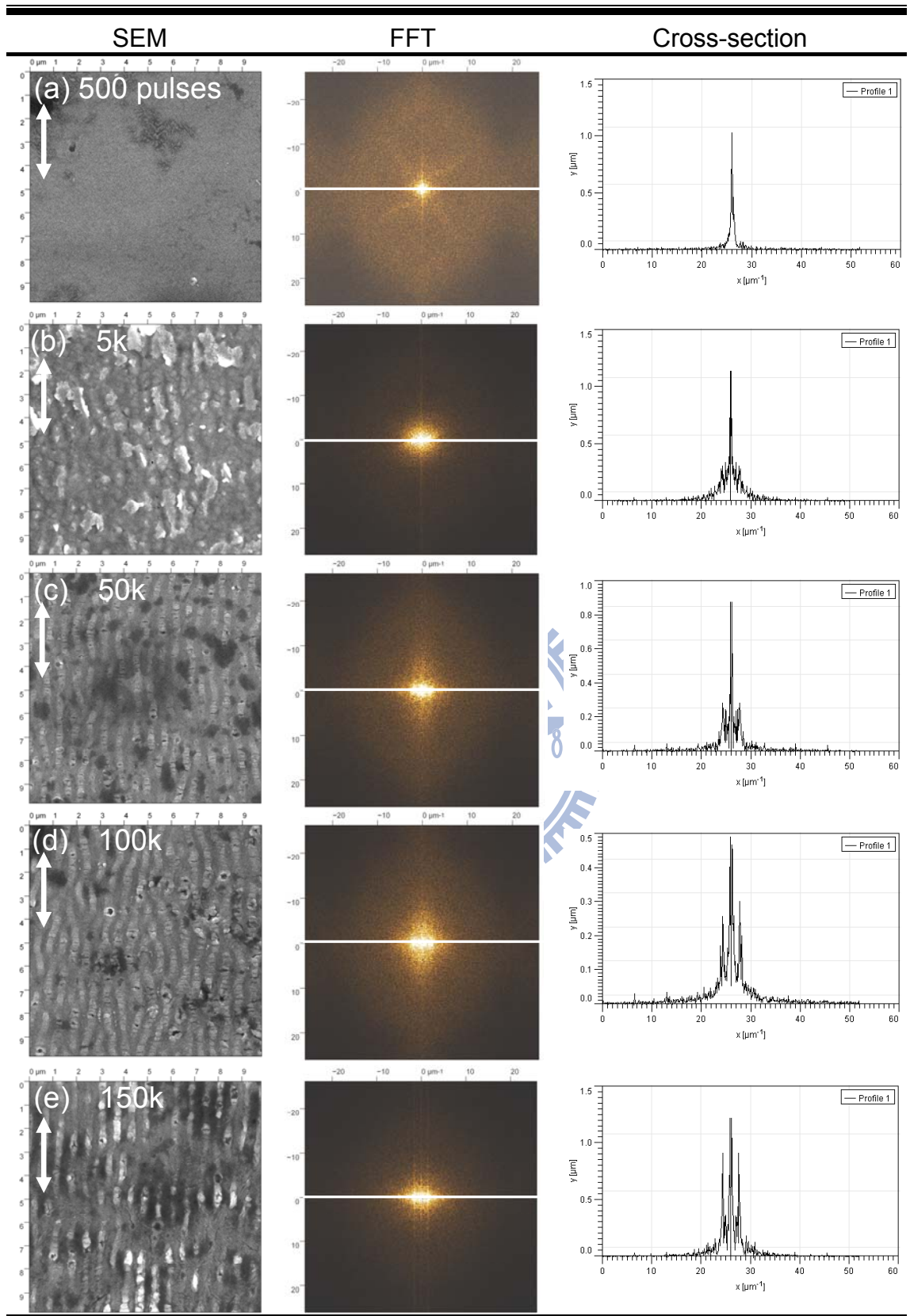


圖 4-19 SEM 影像及二維傅立葉轉換

配合 SEM 影像與傅立葉轉換，取得空間週期如圖 4-20 與表 4-6，空間週期( $\Lambda$ )約為 578 nm，將此數據配合前一小節所統計的結果列成表 4-7，在  $F=75\sim 154$  之間似乎有下降的趨勢，但需要更進一步的實驗證實。

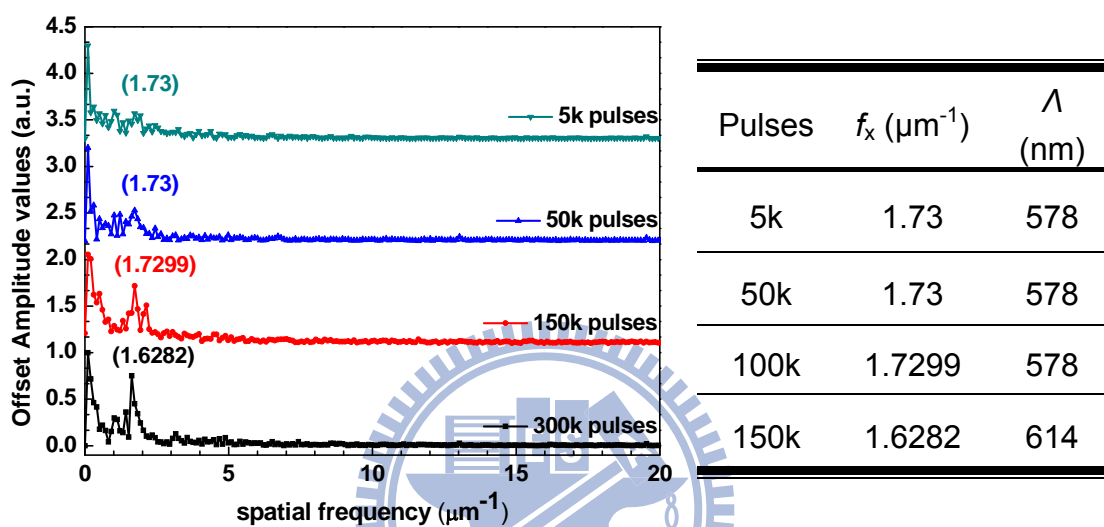


圖 4-20 一維傅立葉轉換 & 表 4-6 空間週期

表 4-7 不同 Fluence 的空間週期

$F$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	75	79	154	319	666
$\Lambda$ (nm)	578	546	517	517	517

#### 4.1.3.2 波紋結構的高度

由於樣品是不可重複利用的，誘發表面結構之後，就只能做表面結構特性分析，而實驗是否具有重複性也必須確認的，故我們重複了相同條件，在室溫 300 K 且一大氣壓 (760 torr)，樣品編號為 YBCO-20091119。

表 4-8 實驗條件

$\lambda$ (nm)	Focal length (mm)	Pulse width (fs)	Per pulse fluence ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	Incident angle ( $^\circ$ )
800	35	100	86	0

圖 4-21 為 SEM 影像，這次加入了無雷射照射的區域作為比較，未處理的區域明顯看到一片相同的顏色，表示二次電子散射的量在平面上皆相同，並無表面結構所產生的差異。同樣可以看到隨脈衝數目增加使結構逐漸成形。

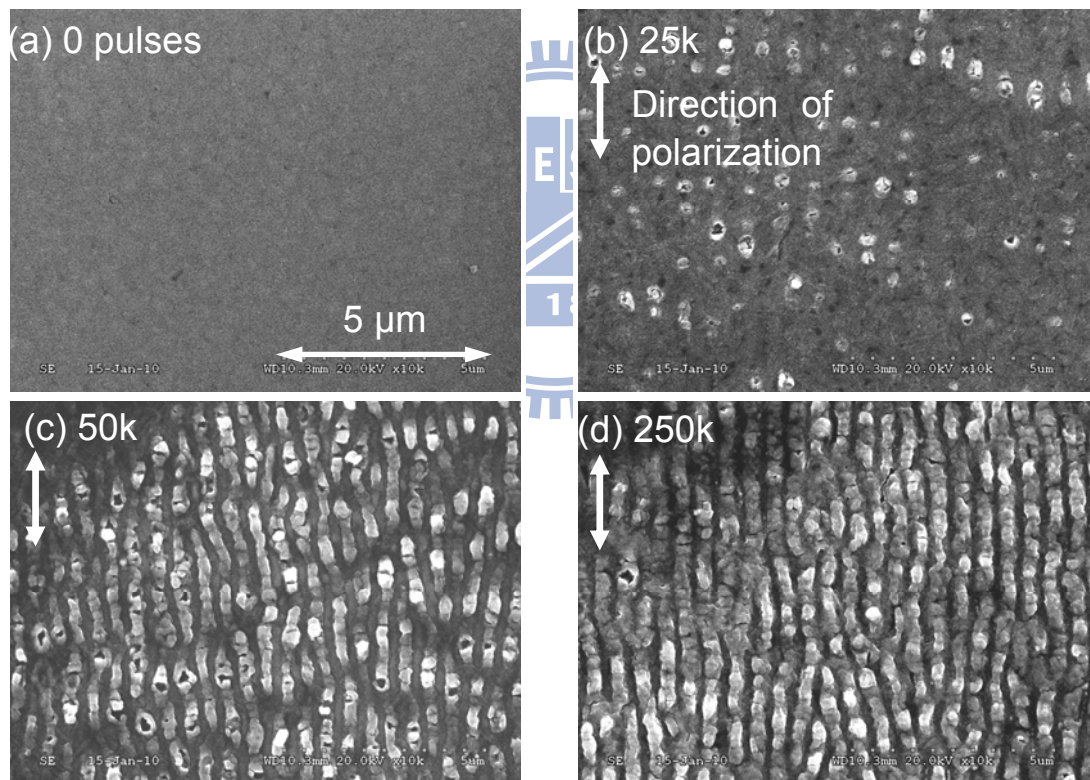


圖 4-21 不同脈衝數目下，表面結構的 SEM 影像

為了粗估結構的高度，將樣品以 45 度的傾角(tilt angle)置於樣品座上使用 SEM 觀察，如圖 4-22 所示。圖 4-23 的 SEM 影像就是以 45 度角所拍攝結果，而高度的計算公式如式 4-8。

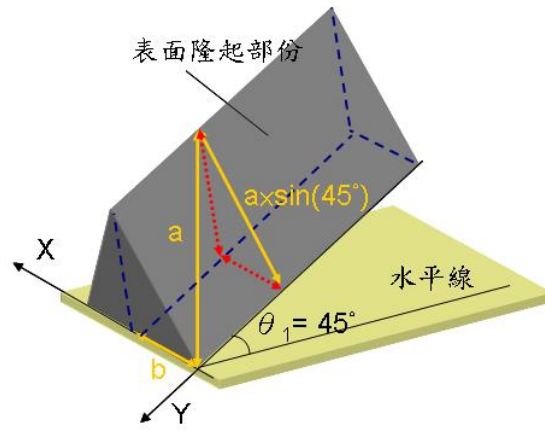


圖 4-22 傾角 45° 示意圖

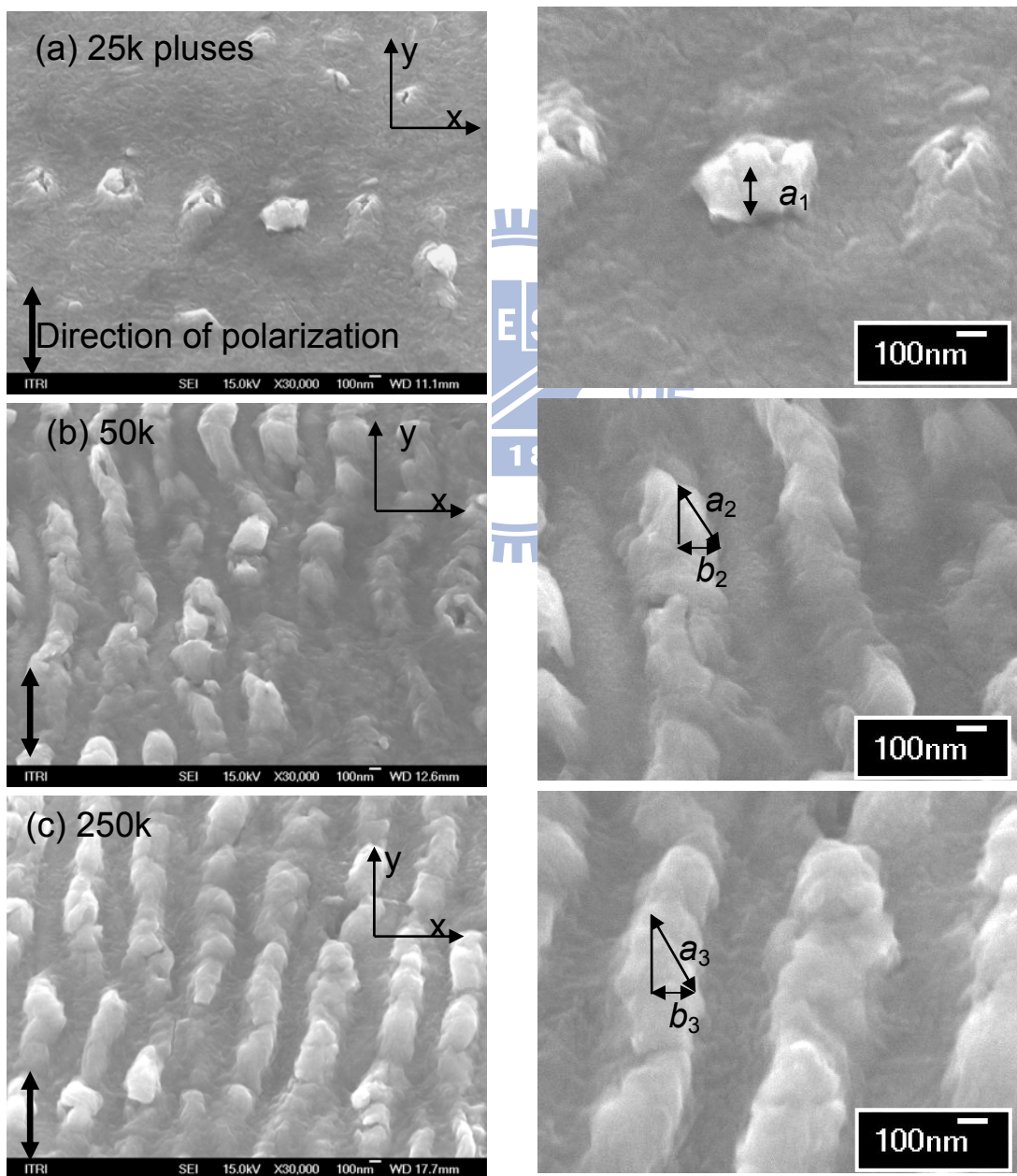


圖 4-23 不同脈衝數目在 45° 傾角的 SEM 影像

$$h = \sqrt{(a \times \sin(45^\circ))^2 - b^2}$$

式 4-8

表 4-9 高度  $h$  與脈衝數目

	$a$ (nm)	$b$ (nm)	$h$ (nm)
25k pluses	164		116
50k pluses	260	150	106
250k pluses	310	150	160

由表 4-9 可得高度  $h$  約在 100~160 nm 左右。為了與薄膜厚度做比較，使用 Dektak 3030 型  $\alpha$ -step 量測薄膜厚度，由於本實驗的樣品屬於一次性樣品，所以量測時是使用相同條件下所鍍出來的薄膜，量測結果是 240 nm。

一般來說，表面結構的產生可能有兩種情況，一種是物質受到破壞而漸漸減少、脫離表面，另一種是物質不斷聚集而逐漸變高，如圖 4-24 所示。其中(a)的絕對高度是薄膜的厚度，而(b)的絕對高度在不斷攀升。但目前的表面形貌測量都只能取得局部區域的相對高度，並無法分辨是(a)或是(b)的情況，但仍可以對照表面結構高度是否合理，而現在的膜厚為 240 nm 大於波紋高度 160 nm，尚未破壞至基板，在預想的情況內。

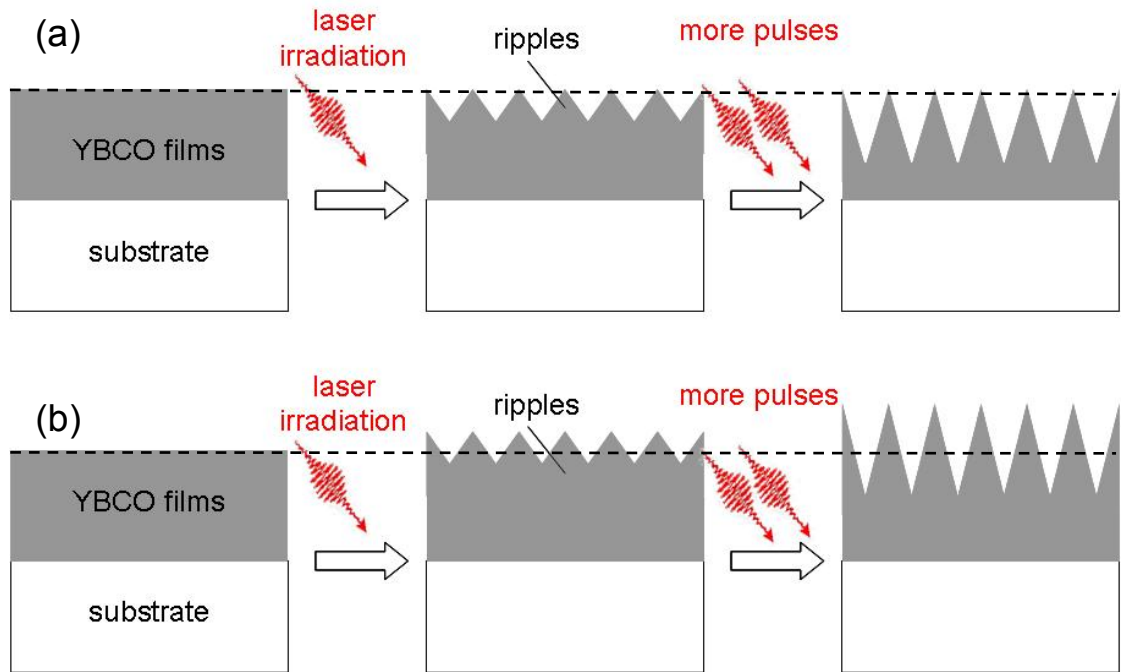


圖 4-24 表面結構產生的兩種過程

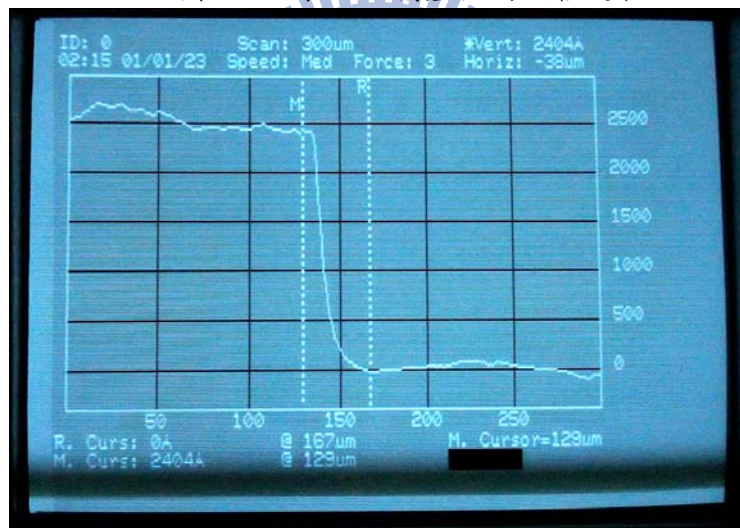


圖 4-25  $\alpha$ -step 量測膜厚結果

#### 4.1.3.3 波紋結構的成分分析

為了得到表面結構的成分資訊，使用能量散佈光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)來分析不同位置的成分。在本實驗中樣品是 YBCO 薄膜，其化學式  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ，而基板是  $LaAlO_3$ ，由於 EDS 的分析深度由  $0.5 \mu m$  至數微米，已經超過薄膜厚度  $240 nm$ ，訊

號中就有基板 La 與 Al 數據。圖 4-26 是脈衝數目 5k 的情況，分別取了兩個位置做 EDS，在點狀結構處與未誘發處，由成分知道這兩處所含有的元素比例相近，Y、Ba、Cu 等三個元素均存在，兩處的 YBCO 薄膜仍然存在，並未因雷射轟擊而消失，顯然下凹的深度未達到基板，與之前結果相符。而圖 4-27 是 250k 的結果，取三個位置做 EDS 分析，同樣也未破壞至基板，這顯示儘管暴露在一大氣壓下，此種雷射誘發表面結構的方式，並不會使空氣的成分摻雜入樣品，這表示在大氣下不影響實驗結果。

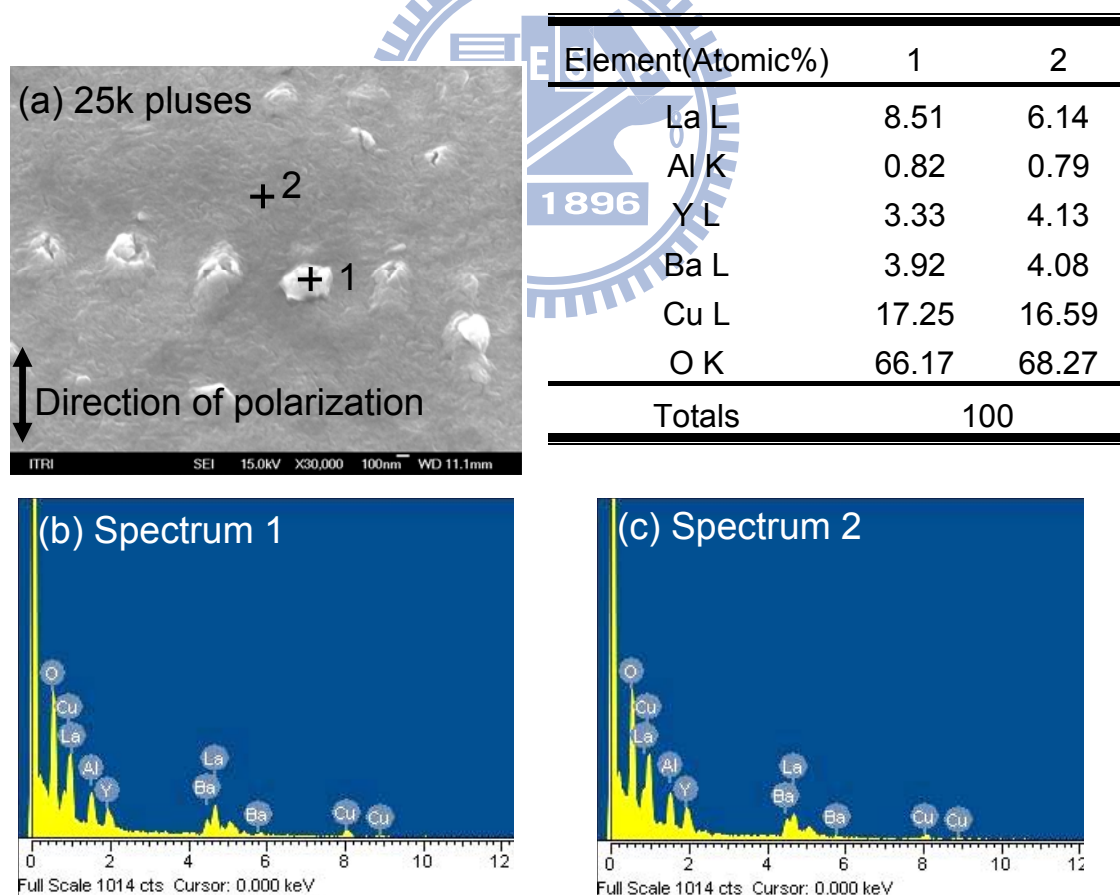


圖 4-26 5k pluses 的 EDS 的分析區域與圖表 & 表 4-10 EDS 成分分析比例



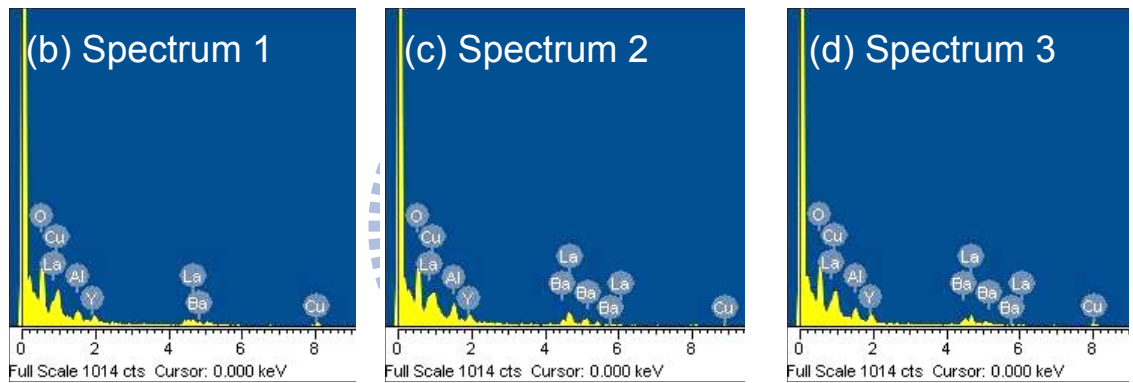
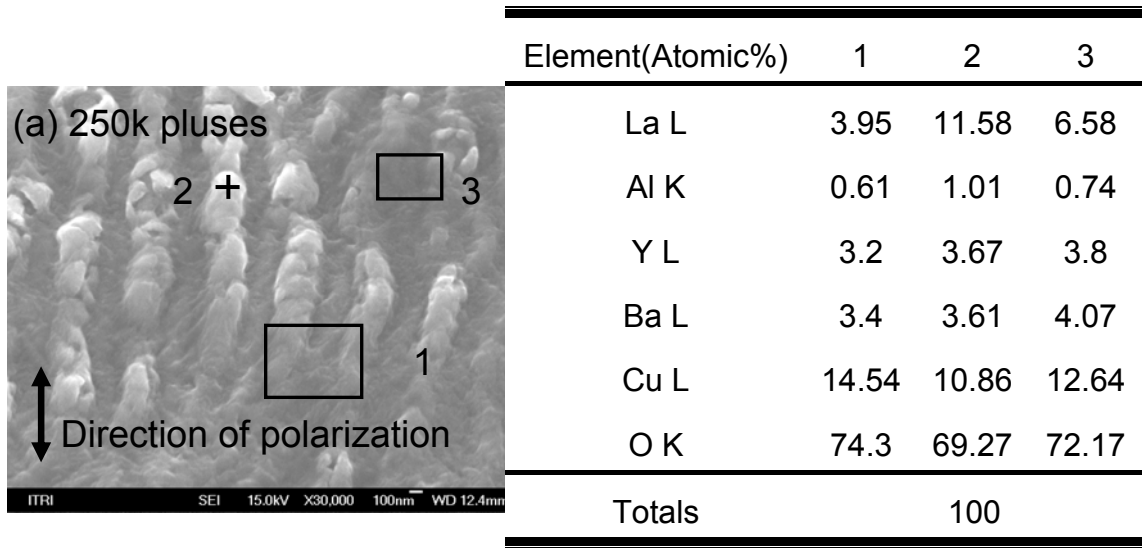


圖 4-27 250k pluses 的 EDS 的分析區域與圖表 & 表 4-11 EDS 成分分析比例

#### 4.1.4 入射角度與表面結構關係

在文獻中[27]提到，在波紋結構的方向與雷射偏振方向垂直的情況下，對於 p-polarized beam 所產生的結構週期與入射角度相關，其關係如  $\Lambda = \lambda / (1 \pm \sin \theta)$ ，而對於 s-polarized beam 的情況，則是入射角度不影響波紋的空間週期， $\theta$  是入射角，儘管本實驗產生的結果是偏振與波紋平行，但同樣改變入射角度來探究其關係。

在實驗中分別使用 s-polarized 與 p-polarized，如圖 4-28，並個別改變入射角  $\theta$ ，由於改變了入射角度，需將因角度而造成的反射率變化考慮在內，在 4.1.2.5 小節中已知 YBCO 的  $n=1.903$  及  $k=0.788$ ，以式 4-2 與 4-3 分別求 30 度與 60 度的反射率。

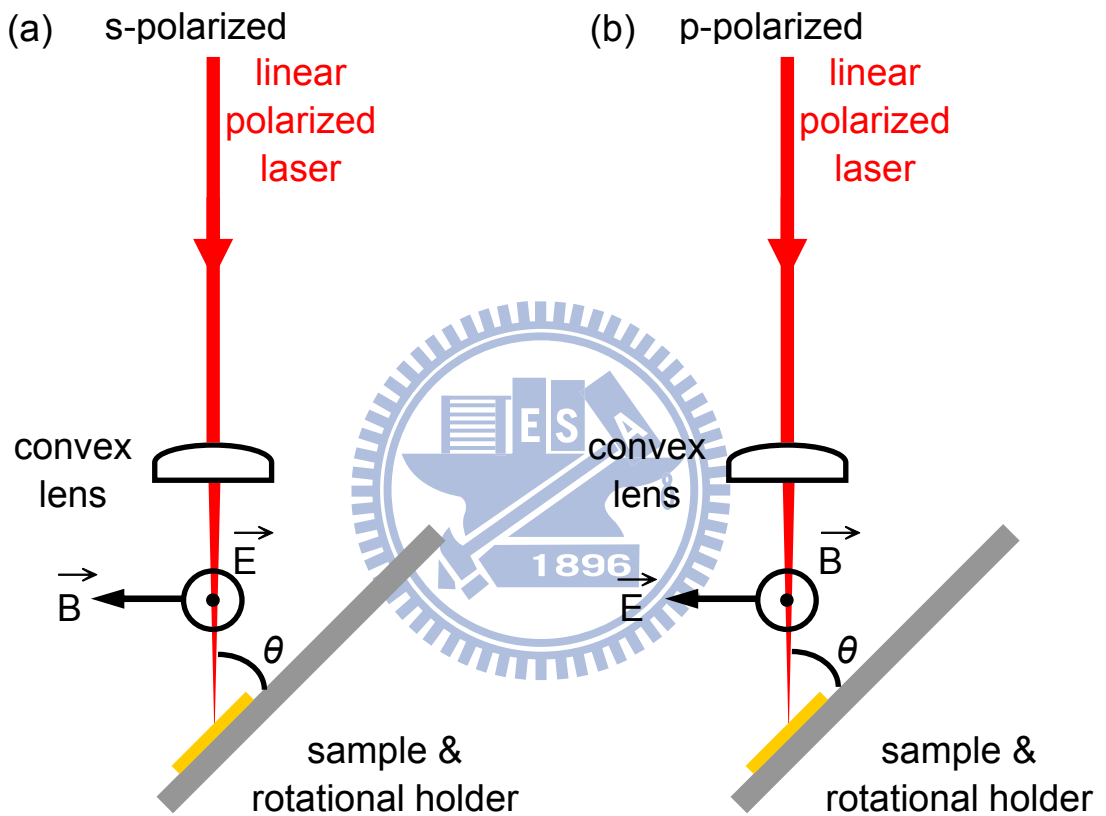


圖 4-28 (a)s-polarized beam irradiation (b)p-polarized beam irradiation

表 4-12 YBCO 不同入射角的反射率

Incident angle $\theta$ ( $^{\circ}$ )	$0^{\circ}$	$30^{\circ}$	$60^{\circ}$
s-polarized	0.097	0.129	0.296
p-polarized	0.097	0.068	0.001

$$R_{s-polarized} = \left( \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \right)^2 \quad \text{式 4-2}$$

$$R_{p-polarized} = \left( \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \right)^2 \quad \text{式 4-3}$$

這次實驗使用樣品 YBCO-20100612，室溫 300 K，一大氣壓，透鏡  $f=50$  mm，並考慮因反射而喪失的能量，量取光點大小時以沿著傾斜的平面移動精密平台做刀口法，選用的 fluence 如下表，皆使用 150k pulses 的條件，本實驗選用較大的 fluence，遠高於正向入射時，這是為了避免在無法誘發出表面結構的情況。

表 4-13 不同入射角的能量密度

	$\theta=0^\circ$	s-polarized $\theta=30^\circ$	s-polarized $\theta=60^\circ$	p-polarized $\theta=30^\circ$	p-polarized $\theta=60^\circ$	
$P$ (mW)	1740	1760	1760	1760	1740	1740
Reflected $P$ (mW)	169	224	515	118	1.74	1.74
x-axis ( $\mu\text{m}$ )	405	364	242	407	546	376
y-axis ( $\mu\text{m}$ )	327	362	372	315	240	174
$F$ ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	302	297	352	326	338	676

首先看到正向入射的情況，圖 4-29 在 Area 1 的區域即可見到週期性結構，Area 2 是 Area 1 的下方位置，與 4.1.2 節的結果類似，這是作為比較組。

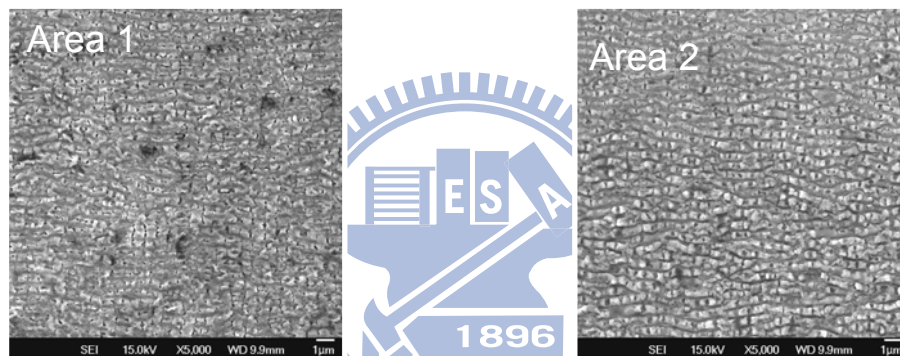
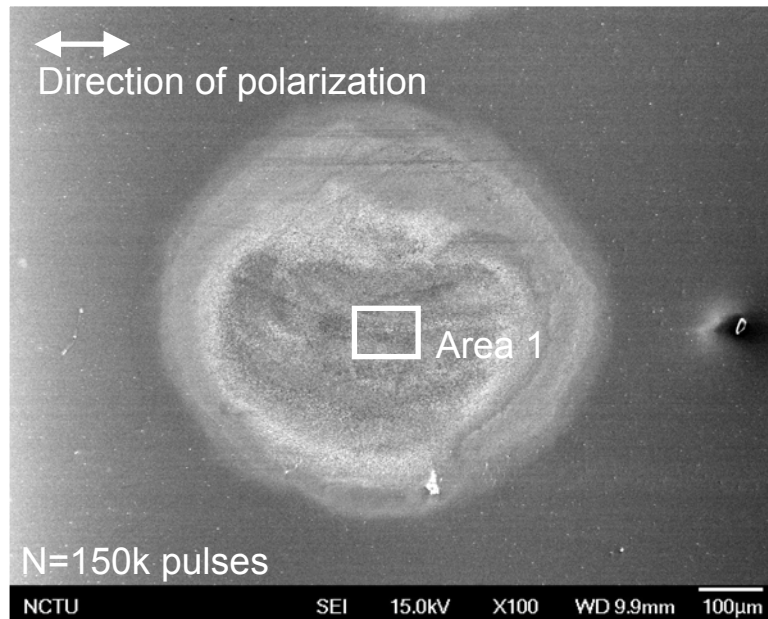


圖 4-29  $F=302 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $\theta=0^\circ$

在 s-polarized 的情況下，可以觀察到不論是  $\theta=30$  或  $60$  度的光點中央都出現了散亂的條狀結構，考慮到將樣品傾斜一個角度後，將會造成雷射到達樣品的時間差異，以傾角  $30$  度為例，由 Area 1 連線到 Area 3 的直線距離為  $650 \text{ }\mu\text{m}$ ，飛秒雷射脈衝到達時間  $t = (650 \times 10^{-6} \times \sin 30^\circ) / c = 1.08 \times 10^{-12}$ ，其中  $c$  為光速 ( $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ )， $t$  的單位是 second，相當於  $1 \text{ ps}$ ，遠大於脈衝寬度的  $100 \text{ fs}$ ，因此雷射在空間上是漸近與材料產生交互作用，與正向入射時的在 femtosecond 的尺度作用不同，故無法觀察到週期性的結構與預測  $\Lambda = \lambda / (1 \pm \sin \theta)$ ，

週期隨入射角  $\theta$  變化。在  $\theta=30$  與  $60$  度 SEM 影像中，觀察上方的邊緣與下方的邊緣，這是 fluence 較小的區域，產生點狀結構。

在圖 4-32 是 fluence 在  $90 \text{ mJ/cm}^2$  左右的情況，明顯出現點狀物結構，分佈不規則，與圖 4-30 與 4-31 中的 Area 1 和 Area 2 可以向互對照，在改變 s-polarized beam 的入射角時，低 fluence 區域只會誘發點狀結構，而高 fluence 區域將產生散亂的條狀結構。

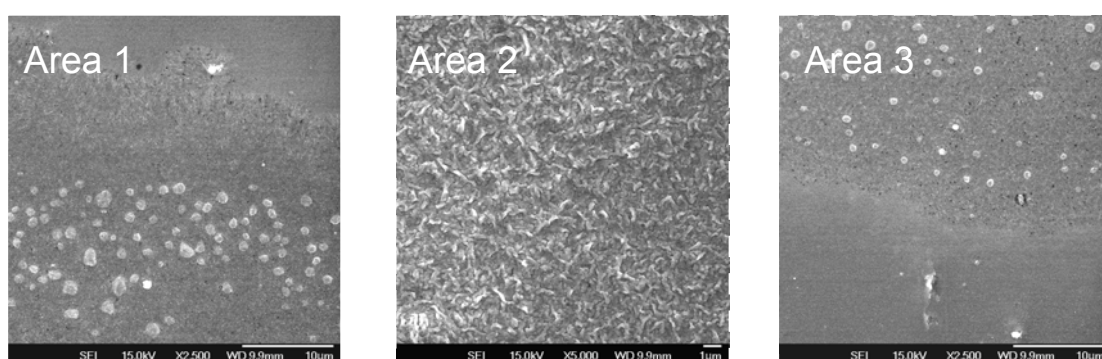
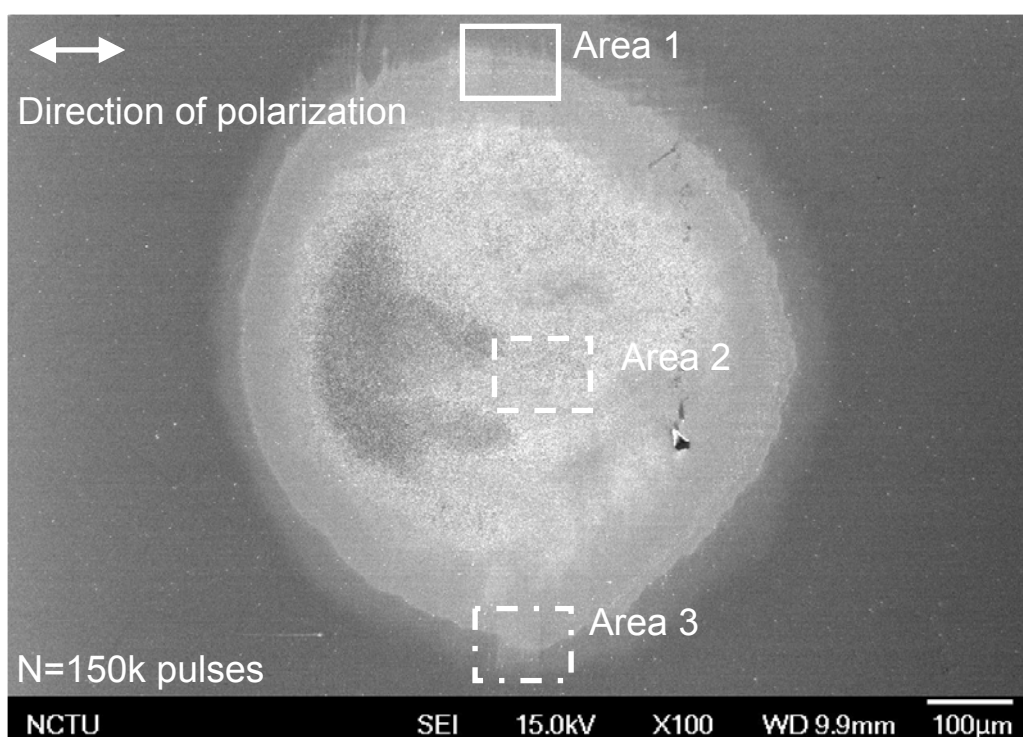


圖 4-30 s-polarized beam,  $F=297 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $\theta=30^\circ$

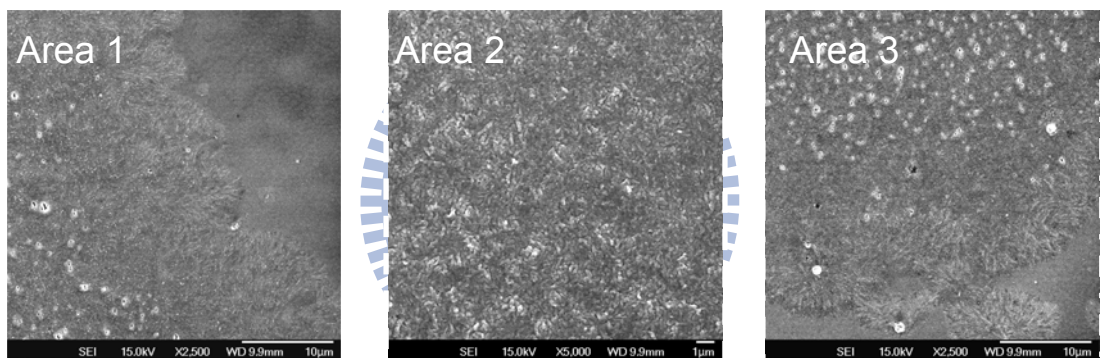
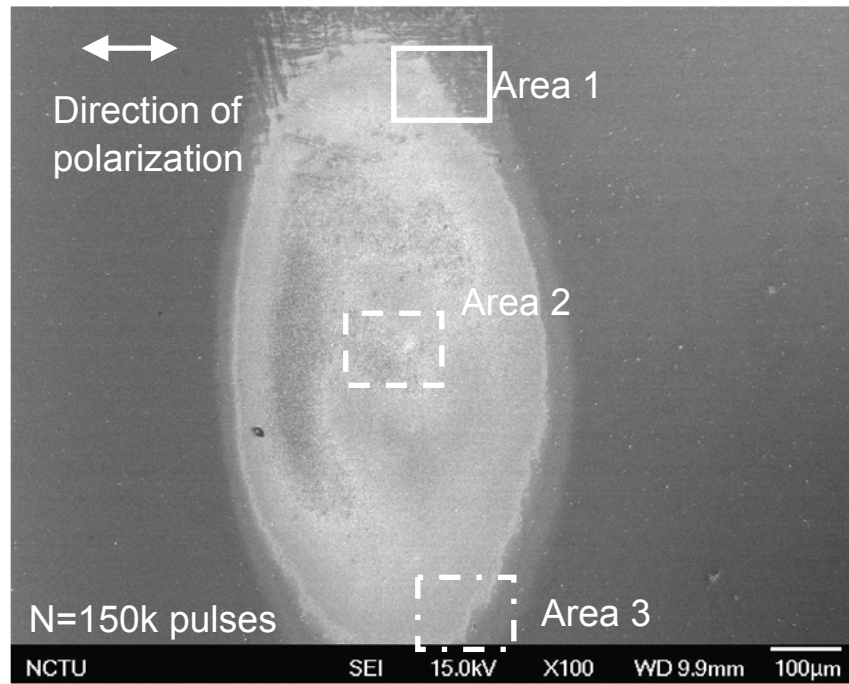


圖 4-31 s-polarized beam ,  $F=352 \text{ mJ/cm}^2$  ,  $\theta=60^\circ$

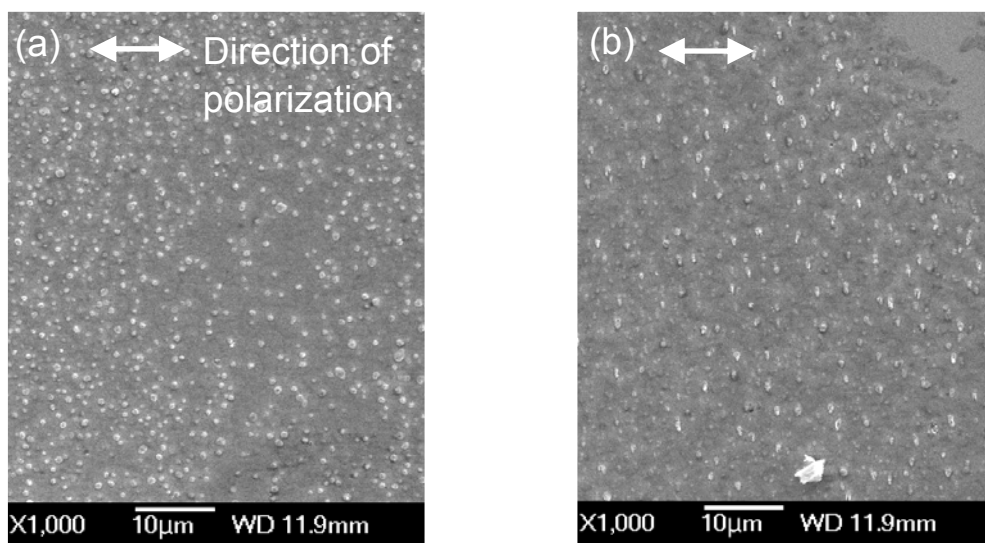


圖 4-32 s-polarized beam , (a)  $\theta=30^\circ$  ,  $F=86 \text{ mJ/cm}^2$  (b)  $\theta=60^\circ$  ,  $F=95 \text{ mJ/cm}^2$

在 p-polarized 的情況，在  $\theta=30$  與 60 度 SEM 影像中，同樣在上、下邊緣處具有點狀物的結構，但也無規則性排列，另外，值得注意的是，在接近中央處具有與偏振方向平行的波紋結構，如  $\theta=30^\circ$  與  $60^\circ$  的 Area 3。在圖 4-33 中，Area 4 位於光點中心的位置，其表面結構已不復存在。當  $\theta=60^\circ$  時(圖 4-34)，fluence 在高達  $676 \text{ mJ/cm}^2$  可發現波紋結構，其中 Area 4 是  $F=342 \text{ mJ/cm}^2$  的情況，搜尋整個雷射處理過的區域，只看到一片平坦，並無結構，這是與  $\theta=30^\circ$  接近的 fluence 卻無法誘發波紋，對於 p-polarized 的雷射，反射率在  $\theta=60^\circ$  左右最小，所以可以排除是單純 fluence 所影響，推測必須同時考慮改變入射角所造成脈衝到達樣品的時間差。

計算 p-polarized 所產生結構的空間週期如圖 4-35 及其列表，可以見到空間週期在 500~600 nm 左右，與改變的入射角並無關聯。事實上，在多數文獻[14]中，波紋方向與雷射的偏振方向垂直，當改變 p-polarized beam 的入射角，空間週期隨入射角改變，具有式 4-2 的關係，而改變 s-polarized beam 的入射角度，將不影響空間週期，儘管本實驗中產生的波紋方向與偏振平行，但相對的，改變 p-polarized beam 的入射角並不影響空間週期，而 s-polarized beam 對 YBCO 無法產生結構，並不符合式 4-2，考慮本實驗與其他文獻不同之處，一則是光點大小所產生的脈衝到達時間差，二則是材料的不同，本實驗室

使用高溫超導材料，最後本實驗採用薄膜材料，厚度只有 240 nm，甚至小於雷射波長 800 nm，以上三點是值得探討的方向。

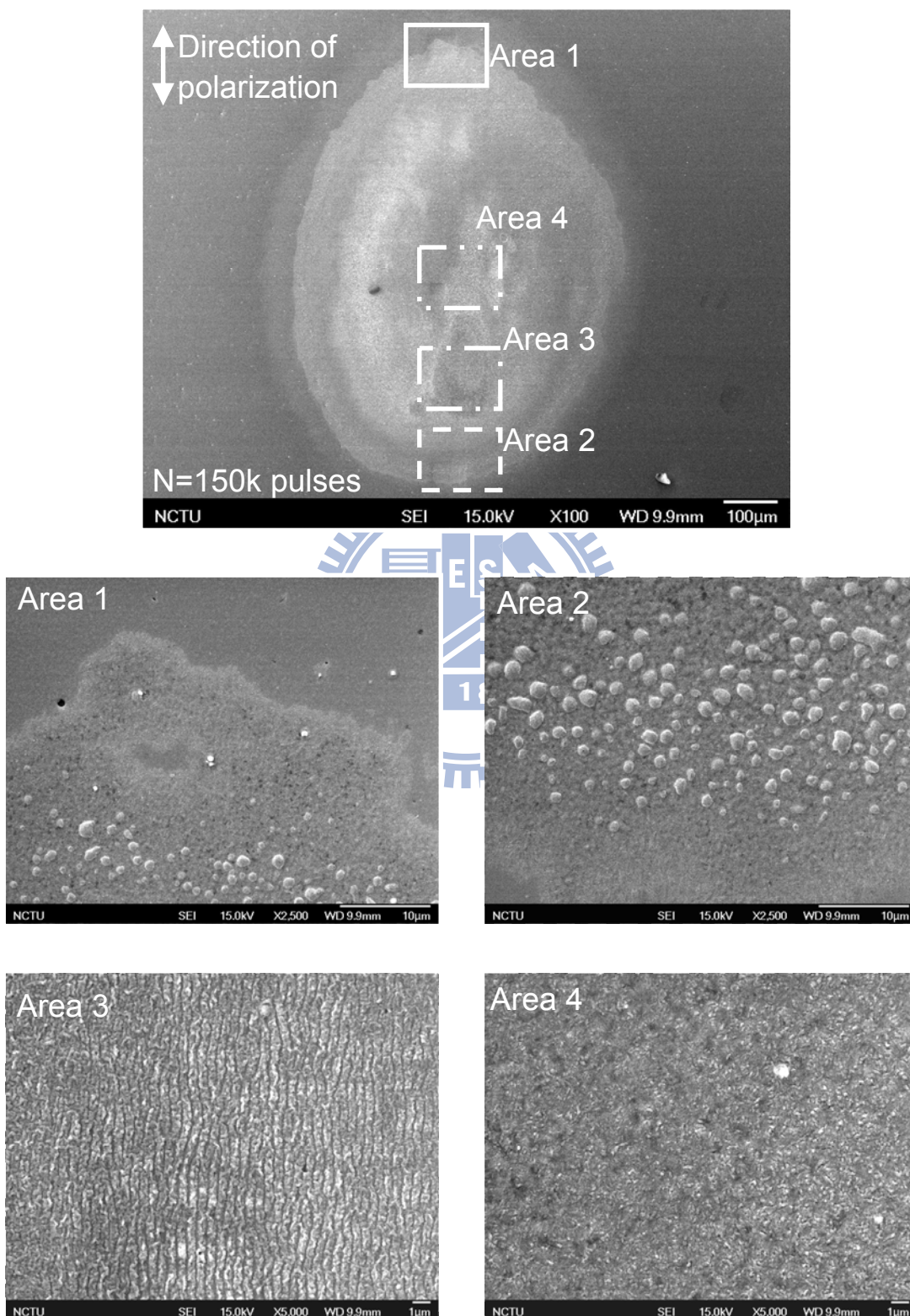


圖 4-33 p-polarized beam ,  $F=326 \text{ mJ/cm}^2$  ,  $\theta=30^\circ$



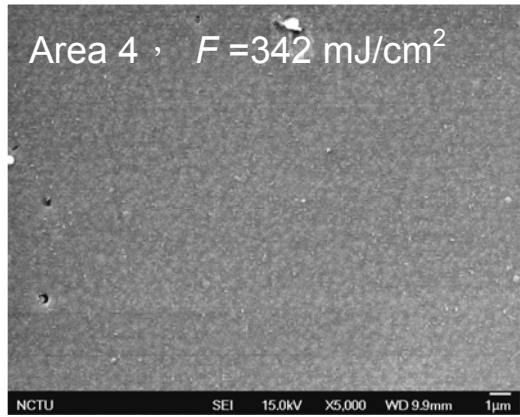
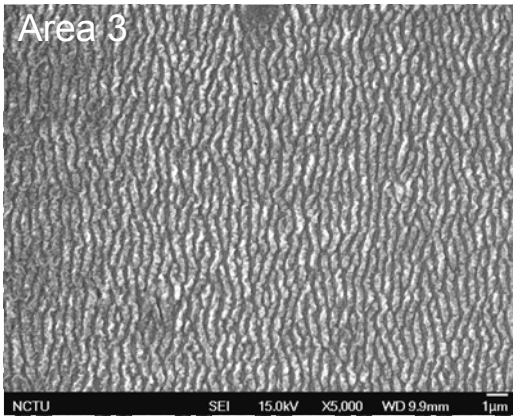
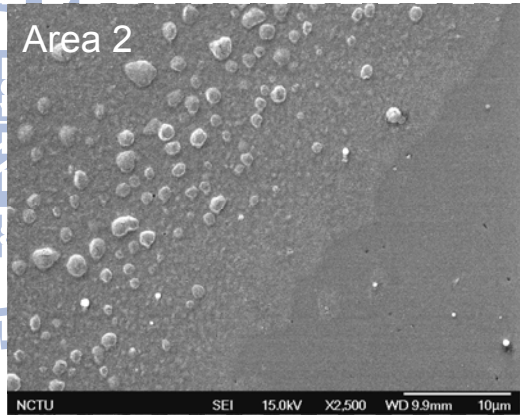
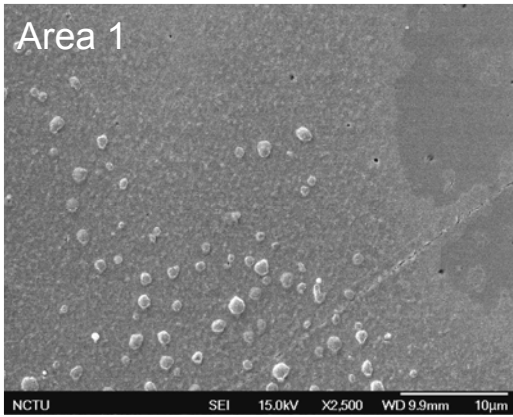
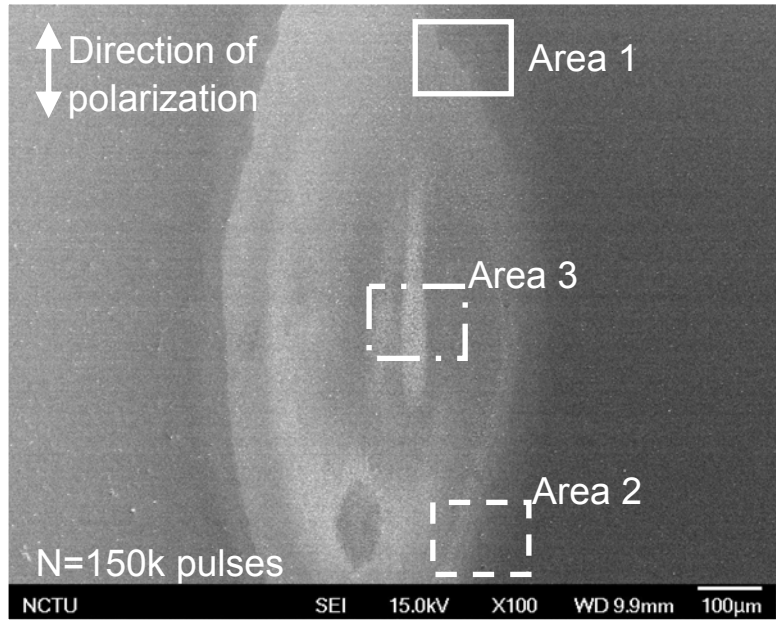
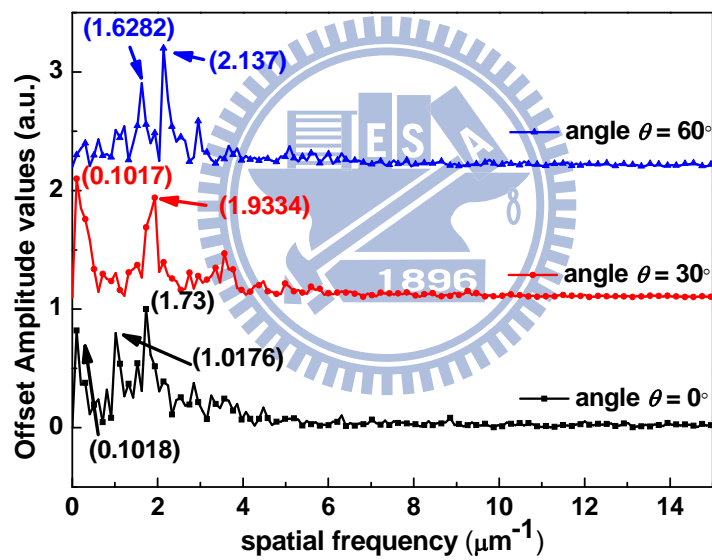
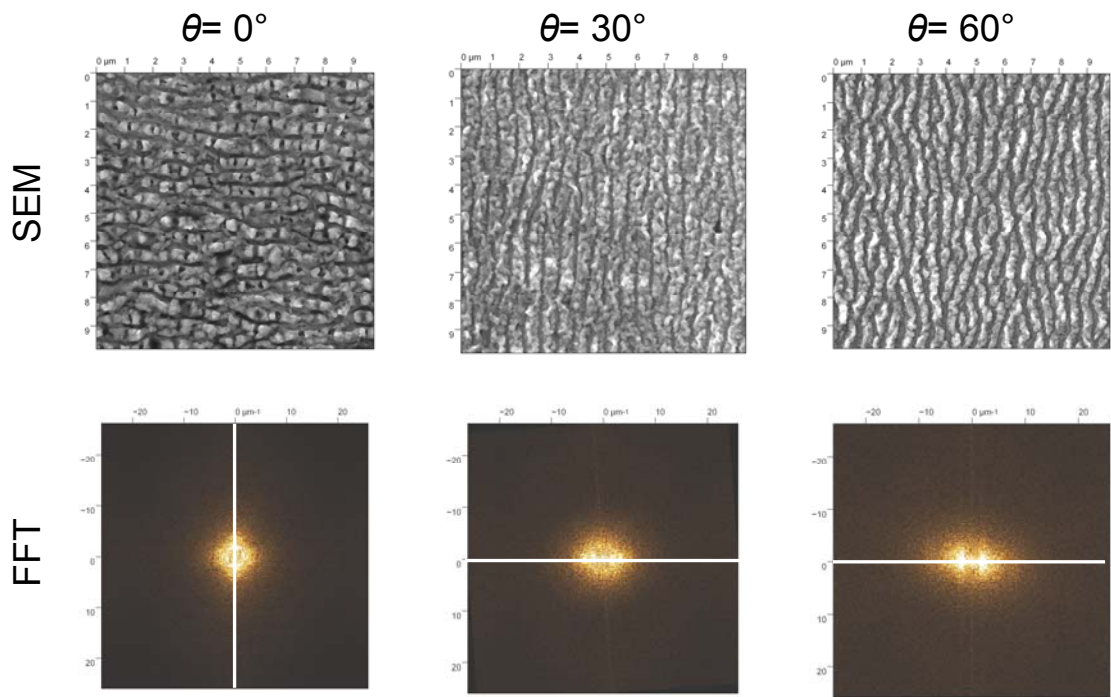


圖 4-34 p-polarized beam ,  $F=676 \text{ mJ/cm}^2$  ,  $\theta=60^\circ$



	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 60^\circ$
$f_{x-1} (\mu\text{m}^{-1})$	0.1018	0.1017	1.6282
$\Lambda_{x-1} (\text{nm})$	9823	9833	614
$f_{x-2} (\mu\text{m}^{-1})$	1.0176	1.9334	2.137
$\Lambda_{x-2} (\text{nm})$	982.7	517	468
$f_{x-3} (\mu\text{m}^{-1})$	1.73		
$\Lambda_{x-3} (\text{nm})$	578		

圖 4-35 入射角為  $0^\circ$ 、 $30^\circ$  與  $60^\circ$  的空間週期

#### 4.1.5 圓偏振光與表面結構關係

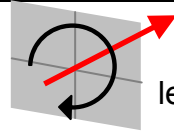
在這一小節中將要討論旋光對波紋結構的影響，實驗架構上是將四分之一波長板(Quarter-wave retarder)置於透鏡之前，使雷射的偏振方向與 Quarter-wave retarder 的快軸夾角  $45^\circ$ ，產生左旋光與右旋光，再與樣品交互作用誘發結構，使用樣品 YBCO-20100612，處於室溫 300 K，一大氣壓下，雷射功率為 1.756 W，光點長軸約  $546 \mu\text{m}$ ，短軸約  $442 \mu\text{m}$ ，能量密度  $185 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ，脈衝數目皆為 150k。

表 4-14 旋光照射樣品的實驗條件

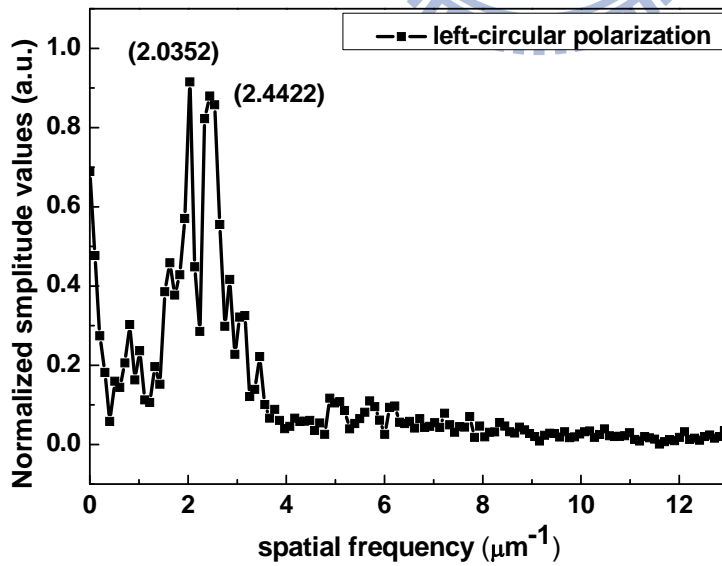
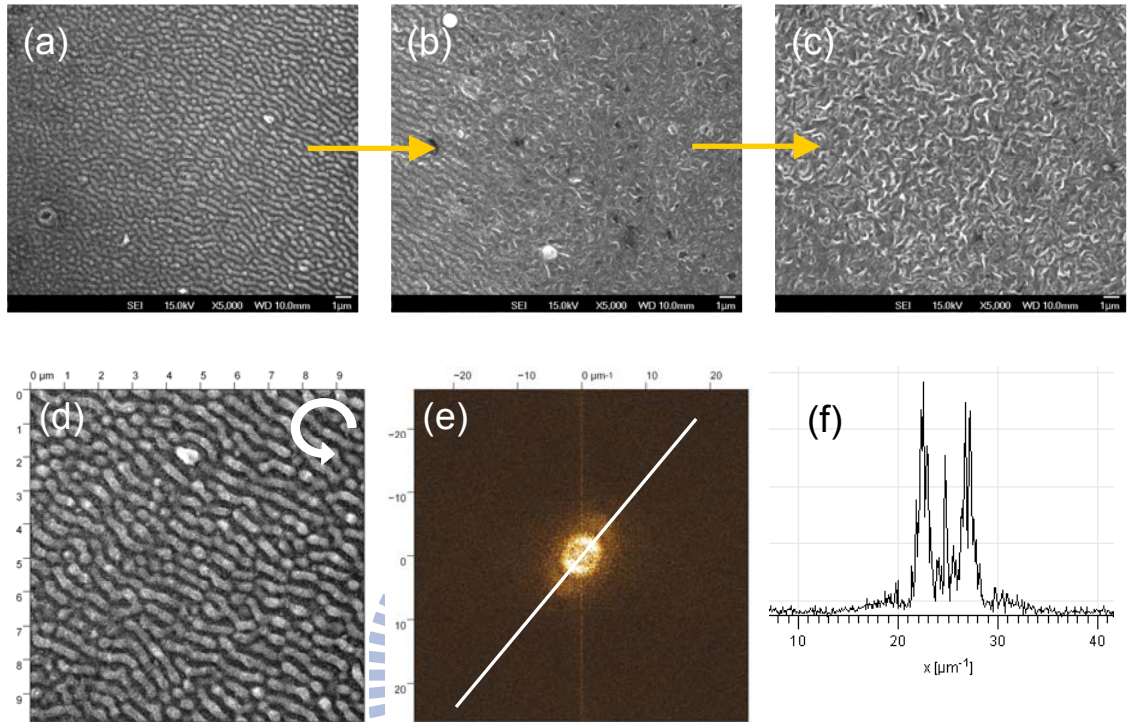
$\lambda(\text{nm})$	Focal length(mm)	Pulse width(fs)	Per pulse fluence( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	Incident angle( $^\circ$ )
800	50	100	185	0

圖 4-36 是左旋光產生的結果，(a)、(b)、(c)是三個鄰近的區域，依序由左排到右，黃色箭頭表示拍攝 SEM 時的移動方向，這是位於光點中央的位置，(c)最接近高斯分佈中心。(a)中可以看到由左而右的波紋漸變過程，由平坦逐漸形成規律的週期結構，且波紋方向大致是由原先的偏振方向往順時鐘旋轉  $45$  度，(b)可以見到原本規則排列的週期結構逐漸散亂，但仍保持條狀形貌，將畫面再往右移動看到(c)，已全數形成散亂的條狀結構，由這三張 SEM 影像可見到結構隨著能量分佈由無到整齊到散亂。(d)、(e)、(f)是將(a)擷取一個區塊做傅立葉轉換，以(e)中的白線做空間週期轉換，取得約  $409\sim 491 \text{ nm}$ 。

initial polarization



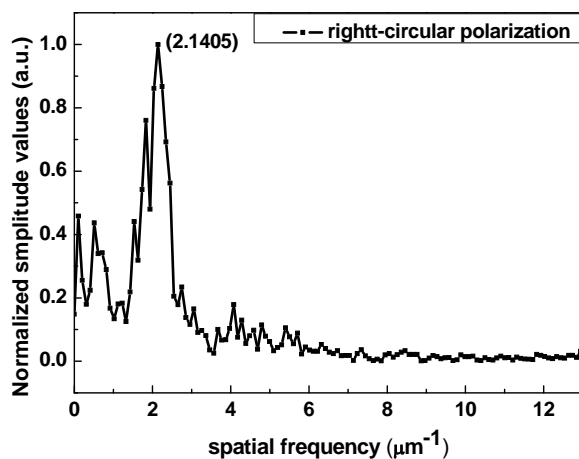
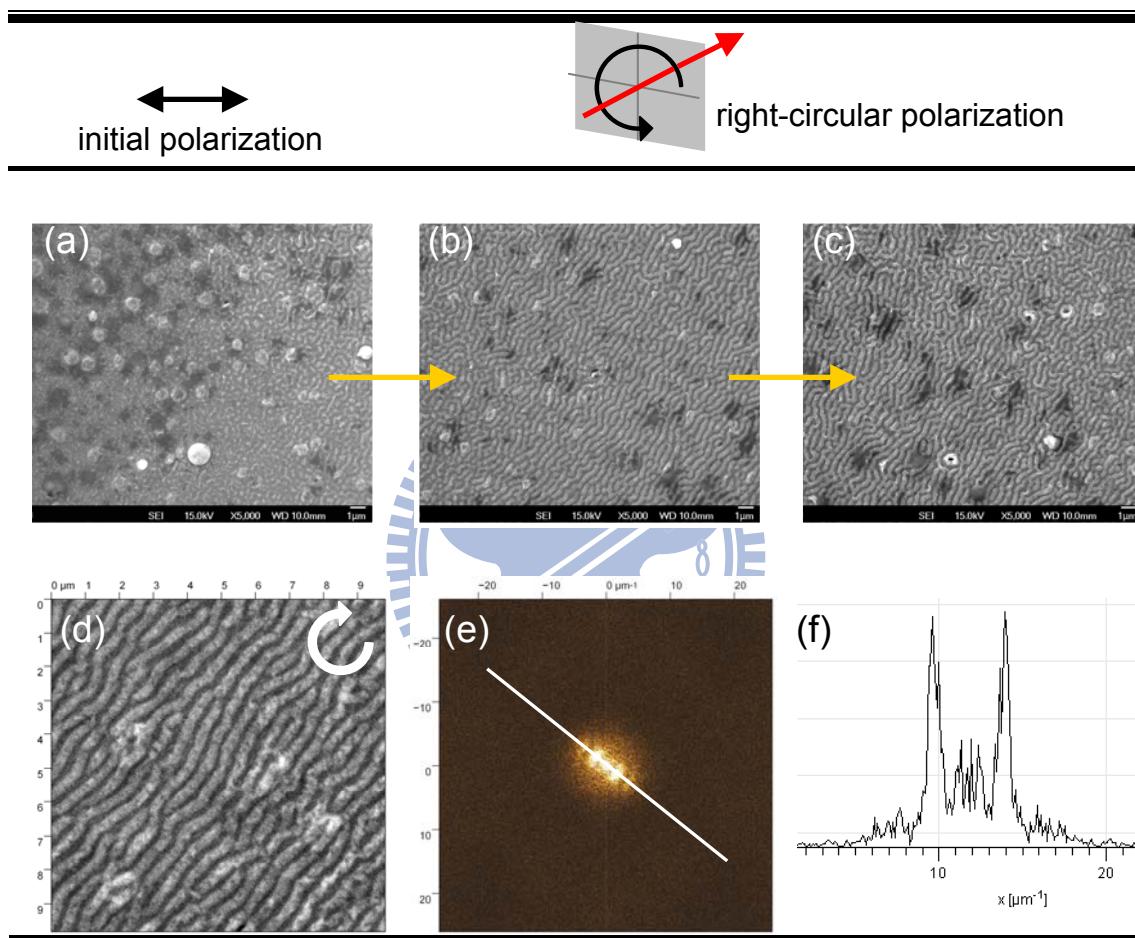
left-circular polarization



Left-circular	
$f_{x-1}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	2.0352
$\Lambda_{x-1}$ (nm)	491
$f_{x-2}$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	2.4422
$\Lambda_{x-2}$ (nm)	409

圖 4-36 Left-circular polarization 的 SEM 與傅立葉轉換空間週期

圖 4-37 是右旋光的結果，與左旋光產生的結果類似，由(a)到(c)顯示在低 fluence 區域先產生點狀物，往 fluence 較高處逐漸形成波紋，且波紋方向大致由原先線偏振方向以逆時鐘轉 45 度，與左旋光產生的波紋方向大致垂直，求得空間週期約為 491 nm。



Right-circular	
$f_{x-1} (\mu\text{m}^{-1})$	2.0352
$\Lambda_{x-1} (\text{nm})$	491

圖 4-37 Right-circular polarization 的 SEM 與傅立葉轉換空間週期

在文獻[39]，也有使用旋光照射樣品產生類似結果，圖 4-38 是旋光對  $\text{CaF}_2$  的作用結果，雷射同樣是 800 nm 的 femtosecond laser，波紋狀結構由圓形的顆粒組成，波紋的方向旋轉約 45 度。文獻[40]中，以 800 nm 的 femtosecond laser 照射 tungsten 薄片，結果如圖 4-39，(a)到(d)是線偏振與旋光照射樣品後的 SEM，(e)到(h)是二維傅立葉轉換。

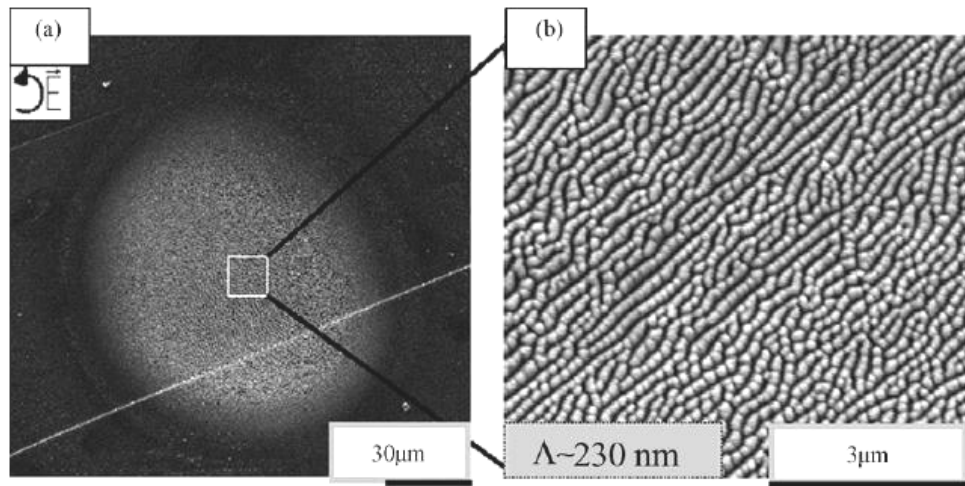


圖 4-38 Circular polarization 的 SEM 與空間週期[39]

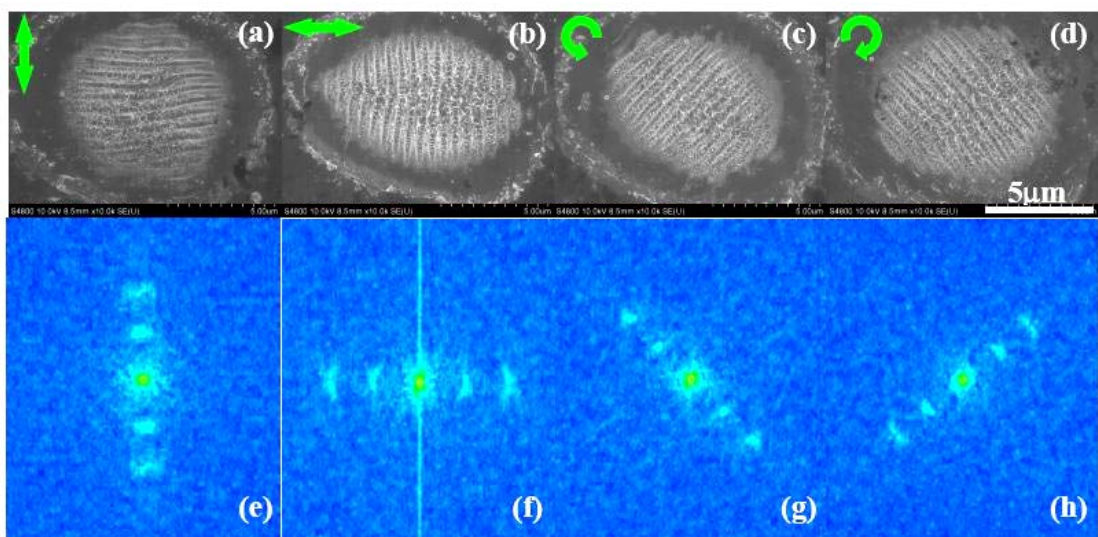


圖 4-39 Circular polarization 照射 tungsten 的 SEM 與傅立葉轉換圖形[40]

#### 4.1.6 週期結構與脈衝數目、偏振態及入射角的結論

下面討論一道雷射誘發表面結果的，我們統計所有情況如下表，並簡單描述各小節所得到的結論：

1. 雷射誘發表面結構的臨界能量密度 $\sim 79 \text{ mJ/cm}^2$ 。
2. 表面結構形成在雷射脈衝數目 25k 以內即形成。
3. 脈衝數目、能量密度與雷射偏振態並不影響表面結構的空間週期，且空間週期皆在 500~600 nm 的範圍。
4. 波紋的方向與雷射的偏振態有關，線性偏振光所誘發波紋方向與雷射偏振方向平行，圓偏振光所誘發波紋方向隨電場旋轉約 45 度。
5. 入射角的改變在 p-polarized 不影響空間週期，但 s-polarized 的情況無空間週期產生。
6. 雷射誘發表面結構實驗可在大氣下進行。

表 4-15 空間週期統計表

Polarization	$\Lambda$ (nm)									
	linear					p-polarized			left	right
$\theta$ ( $^\circ$ )	0					0	30	60	0	
$F$ ( $\text{mJ/cm}^2$ )	75	79	154	319	666	302	326	675	185	
600k	546 517 517 517/120									
150k	614	546 517		491	578	517	468~614	491	491	
100k	578									
50k	578									
25k	517 468		517							
5k	578									

#### 4.1.7 表面週期性結構的可能成因

接下來探討雷射誘發表面結構的機制。首先考慮干涉，以正向入射( $\theta=0^\circ$ )而言 YBCO 表面結構的長空間週期在 517~546 nm，短空間週期為 120 nm，但根據干涉的理論預測結構的空間週期應該是  $\Lambda = \lambda / (1 \pm \sin 0^\circ) = 800 \text{ nm}$ ，明顯與結果不符。

然後嘗試用 Sipe 等人所發表的理論，我們跟著 J. Bones 在 2005 年發表的文獻中[30]，對 efficacy factor 運算的化簡進行演算，圖 4-40(a) 是文獻上對 s-polarized 的結果。在文中指出，於  $\kappa$  空間上出現峰值，代表此處的雷射能量累積最高，極易對材料產生破壞，而  $\kappa_x$  空間的峰值出現於 1，且 x 方向與 s-polarized 的方向平行，表示空間週期將沿 x 方向出現，波紋的方向與空間週期的方向是垂直的。配合  $\Lambda_x = \lambda / \kappa_x = 800 / 1 = 800 \text{ nm}$ ，而其實驗結果約 750 nm，波紋方向同樣是與雷射偏振態垂直，與理論相當符合。不過在 y 軸上的預測出現  $\Lambda_y = \lambda / \kappa_y = 800 / 3.2 = 250 \text{ nm}$  並無觀察到。首先嘗試用數學軟體 Mathematic 進行相同模擬，確定公式的運用，如圖 4-40(b)。



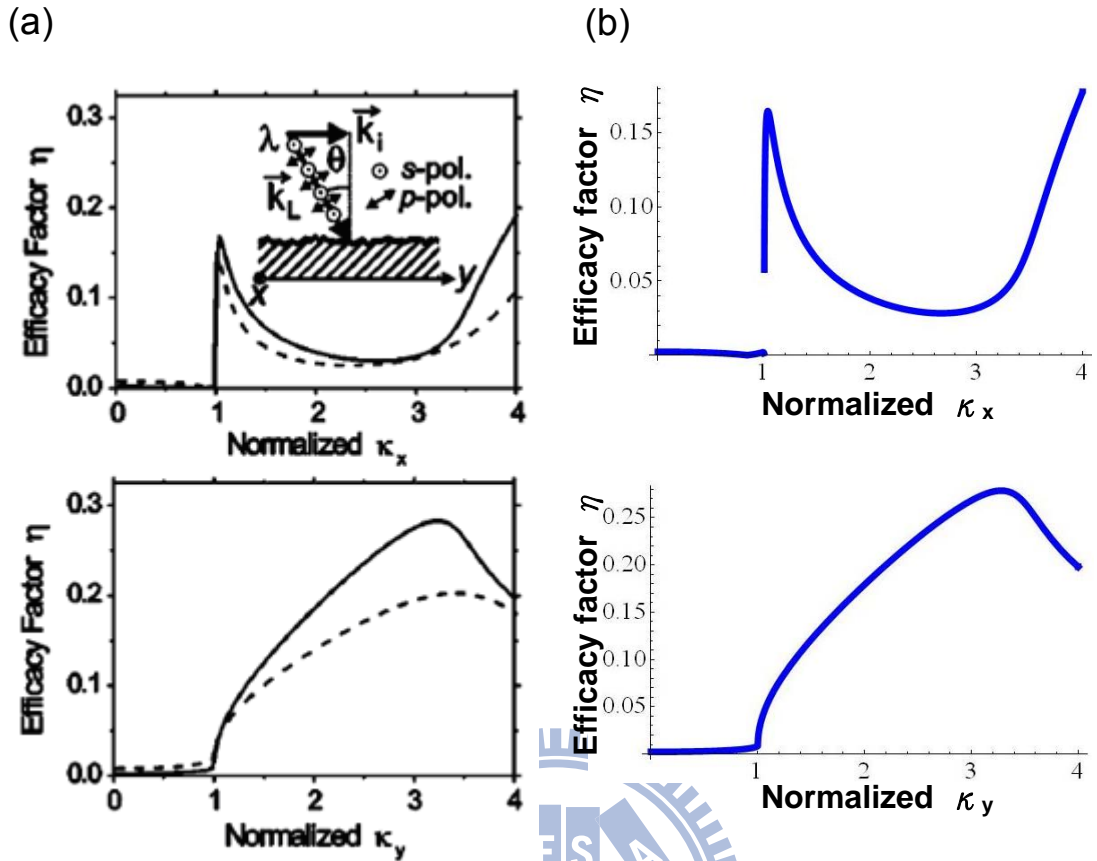


圖 4-40 (a)InP 的 efficacy factor[30] (b)自行模擬

YBCO 的介電係數由圖 4-41(a)[41]得到 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub> 對 800 nm(雷射光子能量為 1.55 eV)的介電係數， $\epsilon_1=3$ 、 $\epsilon_2=3$ ，在進行 efficacy factor 的運算，取得圖 4-41(b)，由計算預測峰值於  $\kappa_x=1.1$ 、 $\kappa_y=1.8$ ，對應與偏振垂直的結構之週期為  $\Lambda_x = 800/1.1 = 727 \text{ nm}$ ，與偏振平行的結構之週期為  $\Lambda_y = 800/1.8 = 444 \text{ nm}$ ，於實驗結果  $\Lambda_x=120 \text{ nm}$ 、 $\Lambda_y=500\sim 550 \text{ nm}$ ，與雷射偏振態平行的波紋結構，實驗結果與預測接近，但是與偏振垂直的波紋結構的結果和預測相差甚大，

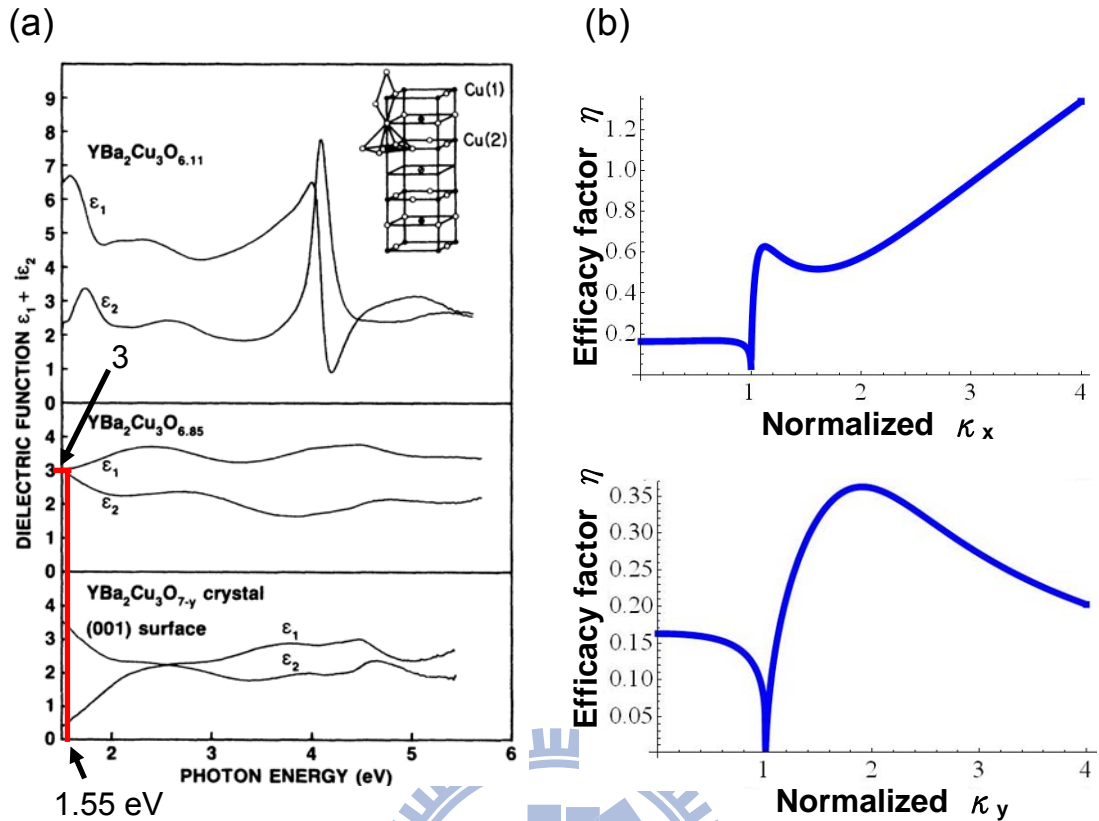


圖 4-41 (a)YBCO 的介電係數[41] (b)YBCO 的 efficacy factor

討論表面電漿與入射光的交互作用，主要發生在金屬上。YBCO 超導材料雖然是陶瓷材料，在室溫下仍具有導電性，且 YBCO 的電阻與金屬的性質相似，與溫度呈現線性關係，電阻隨溫度下降而減少。考慮 YBCO 產生表面電漿的可能。這裡計算 YBCO 的情況，

$$\eta = \text{Re}[\frac{(\epsilon_1 + i\epsilon_2)}{(\epsilon_1 + i\epsilon_2 + 1)}] = \frac{1}{2} [(3 + i3) / (3 + i3 + 1)]^{1/2} = 0.919 + 0.065i$$

，則  $\eta=0.919$ ，空間週期  $\Lambda = \lambda / (\eta \pm \sin 0^\circ) = 870 \text{ nm}$ ，與實際結果 (500~600 nm) 的差距更大。此外，YBCO 波紋結構的向量 (grating vector) 並不與雷射的電場方向平行，顯示 YBCO 的結構成因並非表面電漿。

這裡考慮雷射是否誘發材料表面的二次諧波，進而產生破壞，已知 YBCO 的介電係數，由式 4-4 計算 YBCO 對 800 nm 雷射的折射率， $n=1.903$  及  $k=0.788$ ，預測空間週期  $\Lambda = \lambda / 2n = 210 \text{ nm}$ ，仍小於長空間週期的 517 nm，也大於短空間週期的 120 nm，故此說法仍不適用於 YBCO 的結構誘發。

$$\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2 \quad \text{式 4-4}$$

最後考慮 self-organization 與 Coulomb explosion 的說法，但其中並沒有明確提出有關空間週期與雷射偏振影響的推論，無法明確判斷。

除了與各方理論驗證外，這裡統計了三種類型材料(金屬、半導體與絕緣體)受雷射誘發的結果，如表 4-16。其中金屬系列的空間週期皆在 550~650 nm 之間，在這些文獻中使用表面電漿與雷射交互作用來解釋其成因，誘發的波紋與雷射偏振方向垂直。半導體系列中，表面結構的空間週期相差較大，由 150~700 nm 不等，而波紋方向有平行的情況，也有垂直的，但解釋的方式很多，包含了入射光與表面散射光的干涉、電磁波與粗糙表面的交互作用、庫倫爆炸與雷射在表面誘發二次諧波等。在絕緣體方面，空間週期由 210~750 nm，波紋方向多與雷射偏振垂直，但在 BaF<sub>2</sub> 與 Dimond film 的情況發現平行與垂直的狀況共存，如圖 1-6(a)與圖 3-14，解釋的方式由自發性產生、電磁波與粗糙表面的交互作用等。

比較這些情況，YBCO 誘發結構的空間週期處於 500~600 nm 之間，考慮 YBCO 的金屬性，這裡認為較接近於金屬的情況。

表 4-16 不同材料受雷射誘發結構的空間週期  
(LSFL: Low Spatial Frequency LIPSS  
HSFL: High Spatial Frequency LIPSS  
LIPSS: Laser-Induced Periodic Surface Structures)

	material	Direction	$\Lambda$ (nm)
metal	Pt [34]	perpendicular	550~620
	Au [34]	perpendicular	580
	Al [33]	perpendicular	540
	Ag [32]	perpendicular	625
	W [42]	perpendicular	542
semi-conductor	3C-SiC [37]		nanoparticles- 100~120
	GaP [44]	perpendicular	LSFL=575 HSFL=185
	Si [43]	perpendicular	680~740
	InP [30]	perpendicular	750
	ZnSe [38]	parallel	160~180
	6H-SiC [36]	parallel	150
insulator	CaF <sub>2</sub> [45]	perpendicular	LSFL 450 HSFL 250
	BaF <sub>2</sub> [20]	Both	perpendicular ~230 parallel 600~900
	Dimond film [29]	Both	LSFL=750 HSFL=210

經過一連串討論，YBCO 的表面結構在各個說法中都只有部分符合，需要更多的實驗提供結果，才能更進一步明白雷射誘發表面結構的機制。

## 4.2 兩道線偏振飛秒雷射同時誘發表面結構

由上面的結果，我們可以藉由一道線偏振雷射產生週期性的表面結構，有一個簡單的構想，若是將兩道雷射以互相垂直的偏振方向照射樣品，是否就能產生規則排列的格子狀結構，圖4-42是利用4.1.2.3小節中 $F=154 \text{ mJ/cm}^2$ ， $N= 25\text{k pulses}$ 的SEM影像(圖4-9的(a))與其旋轉90度之後的影像相乘所模擬結果，右圖是傅立葉轉換後圖形，期望可以產生格子狀的結構。

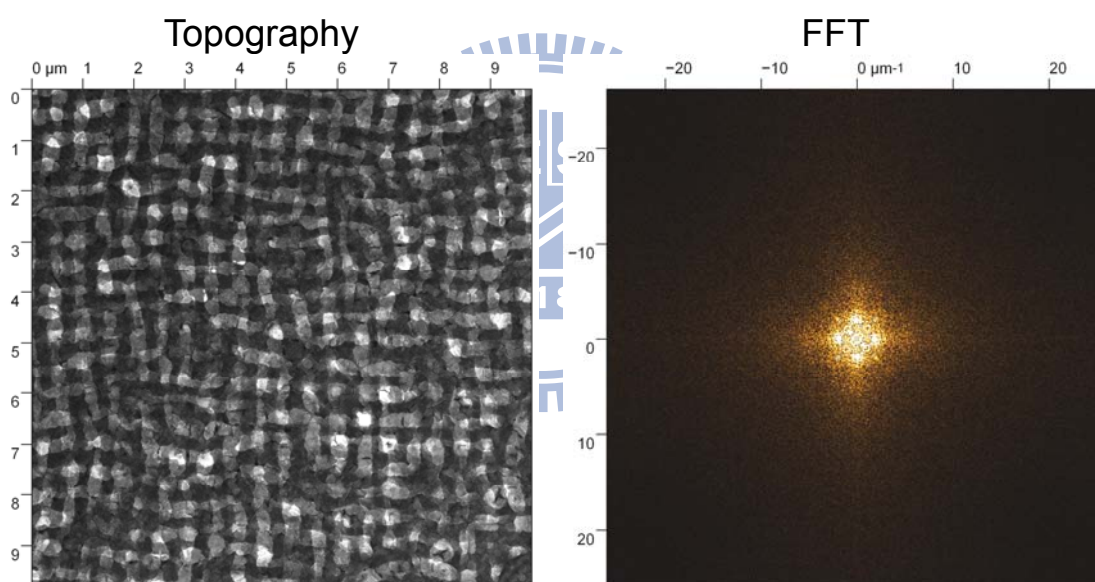


圖4-42 模擬垂直偏振的雷射照射樣品結果

為了達到此構想，這裡藉由麥克森干涉儀的方式來取得共線的兩道雷射光，如下圖4-43所示。

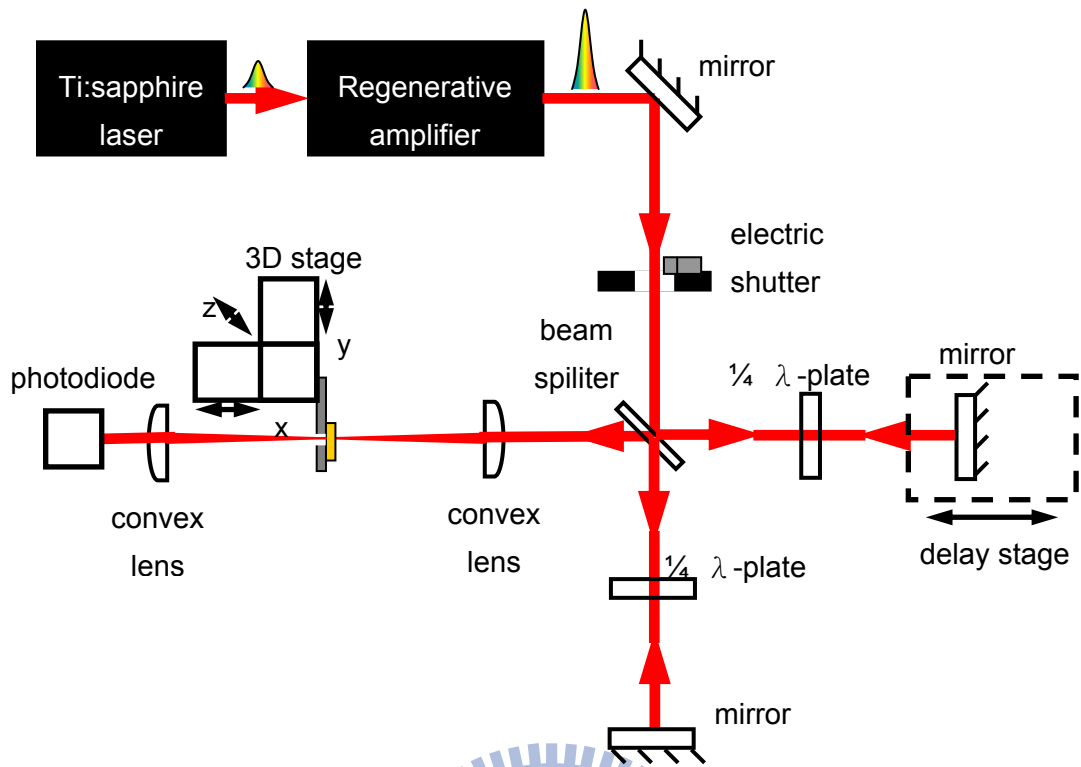


圖4-43 兩道線偏振雷射處理系統

雷射經分光鏡(Beam splitter)分光後，再匯集到同一點上，途中經過四分之一波長板(Quarter-waveplates)。因為使用的飛秒雷射是線性偏振光，所以藉由改變雷射偏振方向與四分之一波長板的快軸的夾角，可以改變通過雷射的偏振方向。使雷射經過透鏡聚焦後的偏振方向互相垂直或是平行。並利用時間延遲平台(Delay stage)來控制兩道雷射的時間重合度，當兩道雷射光偏振平行時，移動時間延遲平台來量測雷射的強度，可以得到干涉圖形。而在訊號強度最大處即為時間重合最佳處，若改變其中一道雷射的偏振方向，使兩道雷射偏振相互垂直。

本實驗使用兩道線偏振雷射誘發 YBCO 薄膜的週期性表面結構，系統如圖 4-43，先調整空間重合，再確定時間重合性。量測兩光束偏振平行時的干涉訊號如圖 4-44，然後轉動其中一個四分之一波長板，令兩道雷射重合時的偏振相互垂直，取得干涉訊號如圖 4-45。

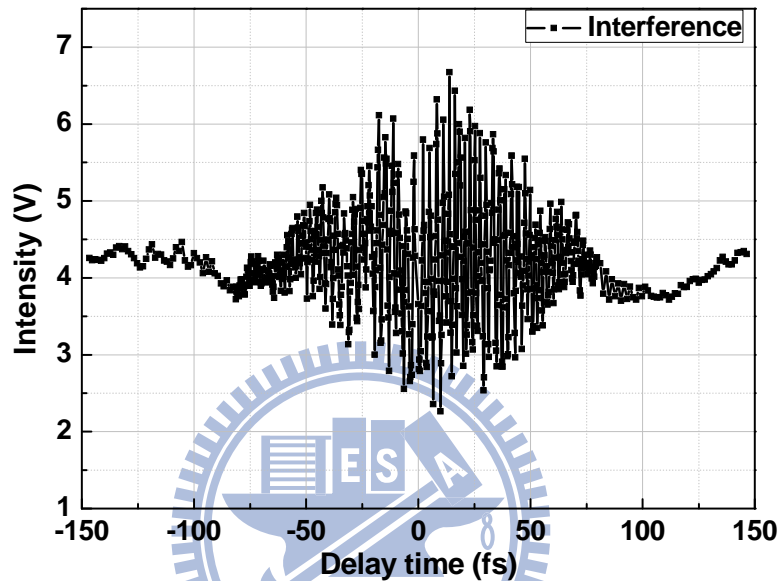


圖4-44 兩道雷射偏振互相平行的干涉圖形

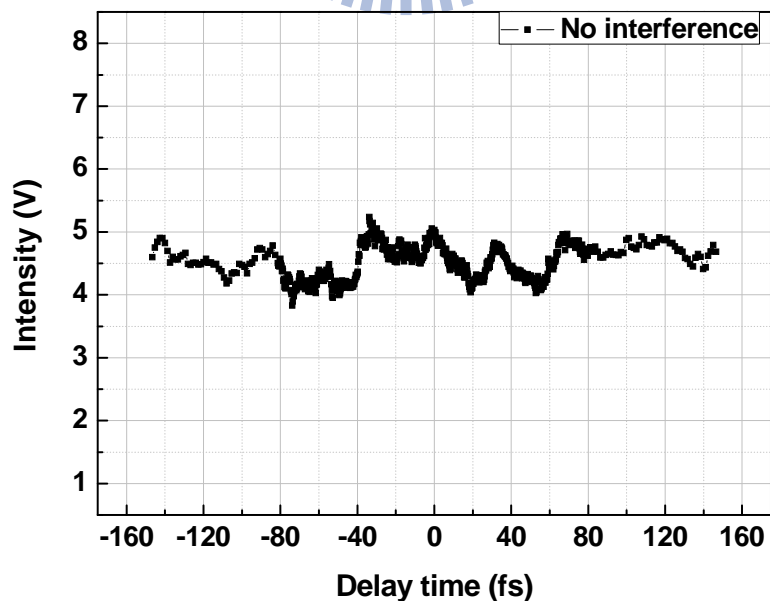


圖4-45 兩道雷射偏振互相垂直的干涉圖形

在室溫 300 K 且一大氣壓 (760 torr) ，樣品編號為 YBCO-20091223，使用焦距為 35 mm 的平凸透鏡，總雷射功率為 411 mW，光束 A 為 212 mW，光束 B(經過旋轉 45° 的四分之一波長板)為 268 mW，將 YBCO 置於電控平台的載台上正向入射，刀口法量測光點大小，光點為橢圓形，長軸~448  $\mu\text{m}$ ，短軸~268  $\mu\text{m}$ ，面積為  $9.43 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ，使用 per pulse fluence 公式計算列成下表。

表 4-17 Per pulse fluence

	Beam A	Beam B	Total
Per pulse fluence ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	45	57	87

控制照射時間參數，分別為 5 s、10 s、30 s 與 60 s，照射 YBCO 薄膜上的四個區域，經過雷射誘發後，以 SEM 觀察 YBCO 薄膜，如圖 4-46，兩道光束的偏振方向是相互垂直，起初是希望見到兩個方向垂直的波紋交錯，產生整齊的格子狀分佈，但是卻誘發出點狀的結構。脈衝數目少時，點的形狀為圓形，隨著脈衝數目增加，點的直徑增加且輪廓趨向不規則。觀察圖中的點狀結構並沒有週期性的排列，大小也從 500 nm 到 1500 nm 不等，由傅立葉轉換的結果也無法顯示圖形具有週期性 (圖 4-47)。然後以影像處理程式對 SEM 加上門檻 (threshold)，統計同樣面積下(約  $20.44 \times 20.44 \mu\text{m}^2$ )SEM 影像上點狀物的大小分佈，圖 4-47 中被標示紅色的為較高的點，做成 dots 的分佈



並附上趨勢線，如圖 4-48。統計上我們忽略小於直徑 400 nm 的點，在 SEM 影像上我們並不認為小於此直徑的點屬於誘發結構。如此，在 25k pulses 時，趨勢線的峰值主要在 600 nm 左右，但隨脈衝數目增加，趨勢線的峰值下降，且分佈往較大的 size 延伸，藉由增加脈衝數目可以使點狀物增大。統計曲線下的總個數如表 4-18，儘管不同脈衝數目，點狀物的總個數大致在 300~400 個，表示相同的能量密度下，誘發的點狀密度是相同的，除此之外可以觀察到在若干點狀物的中心部份有破裂的痕跡，似乎物質由這些點內噴發出來，同樣的情況在一道線偏振雷射誘發結構的波紋結構中也出現過，如圖 4-22 與圖 4-26，在波紋結構上存在下陷的破裂處。



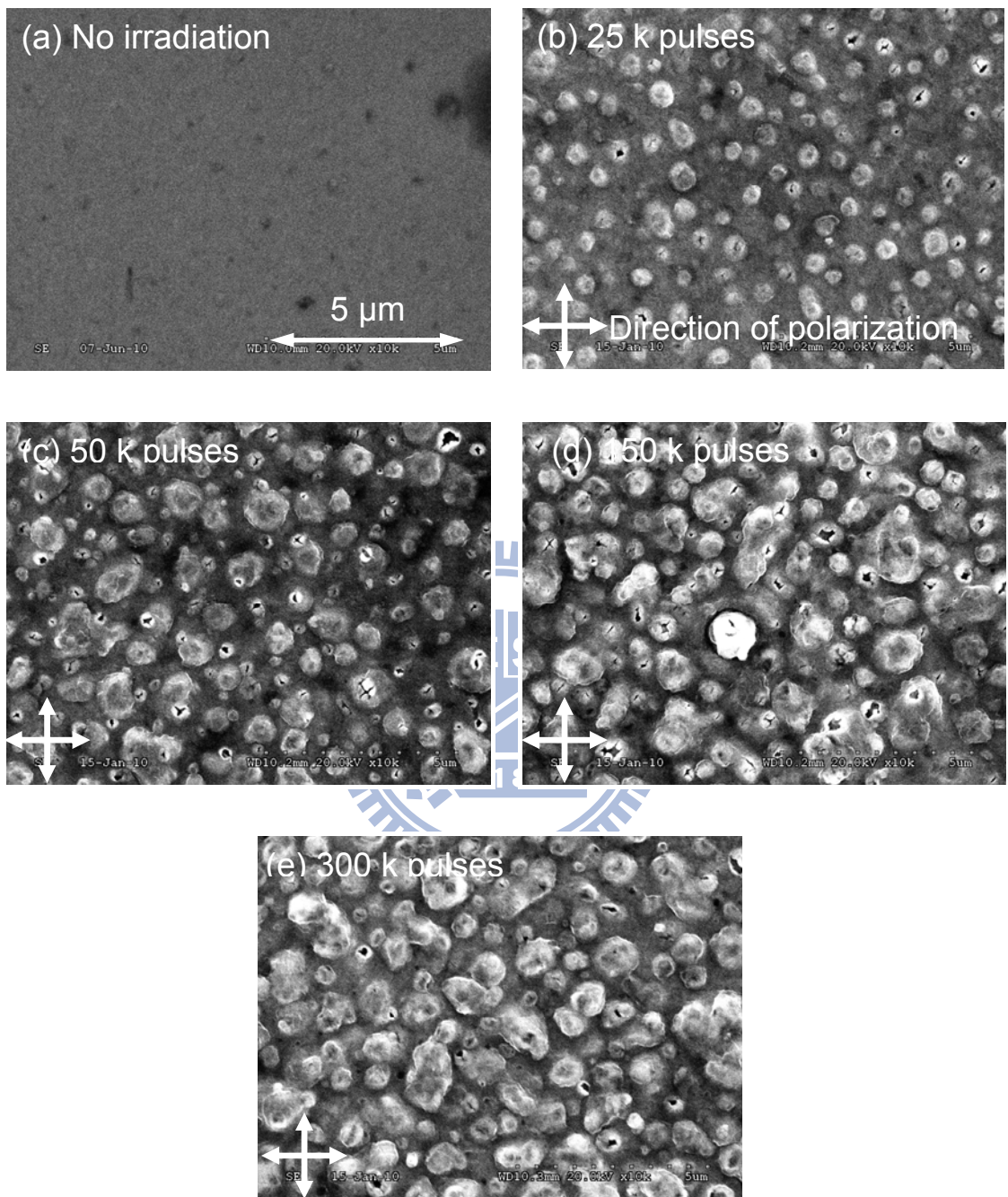


圖4-46 不同脈衝數目誘發點狀結構

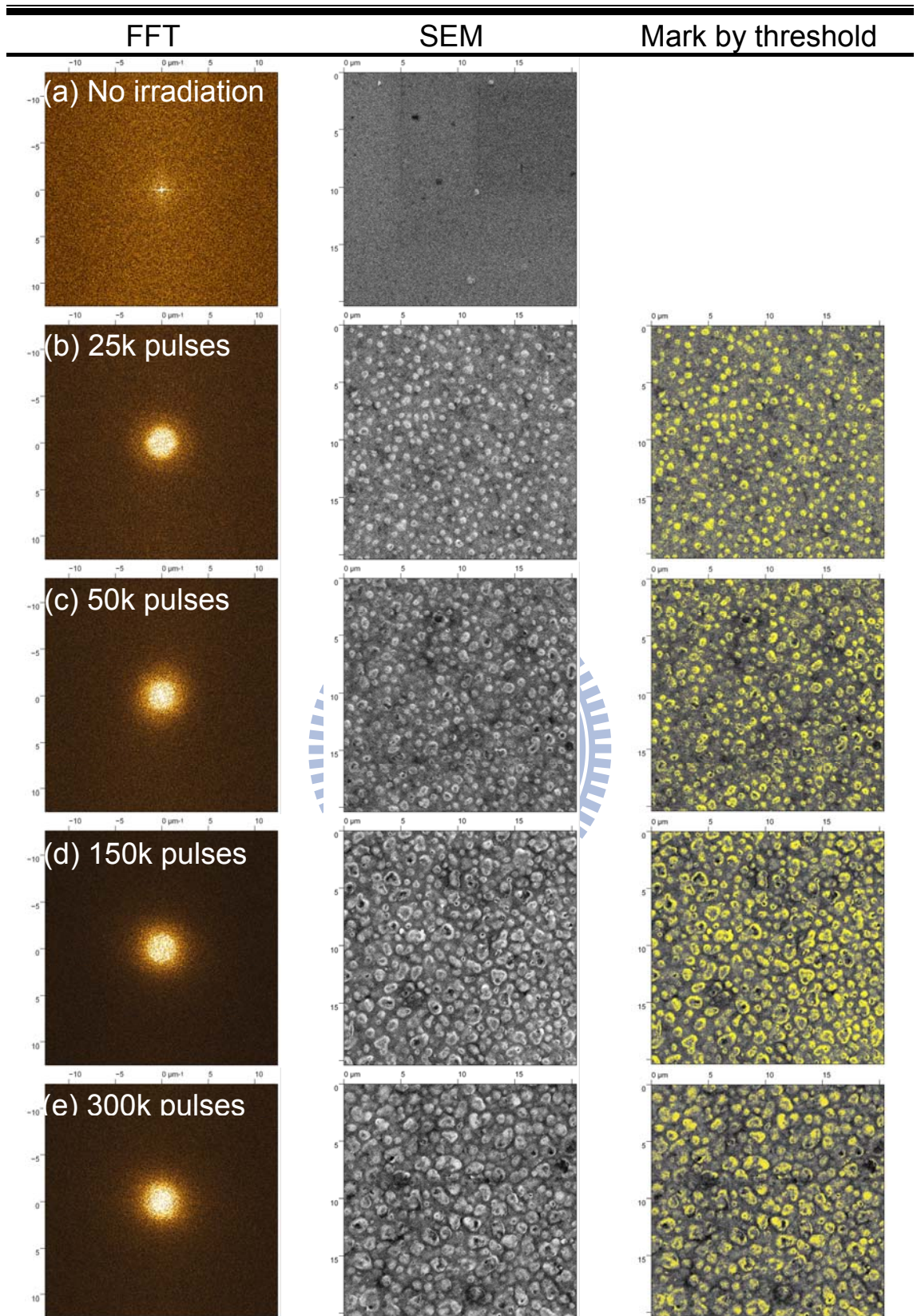


圖 4-47 兩道偏振互相垂直雷射的照射結果

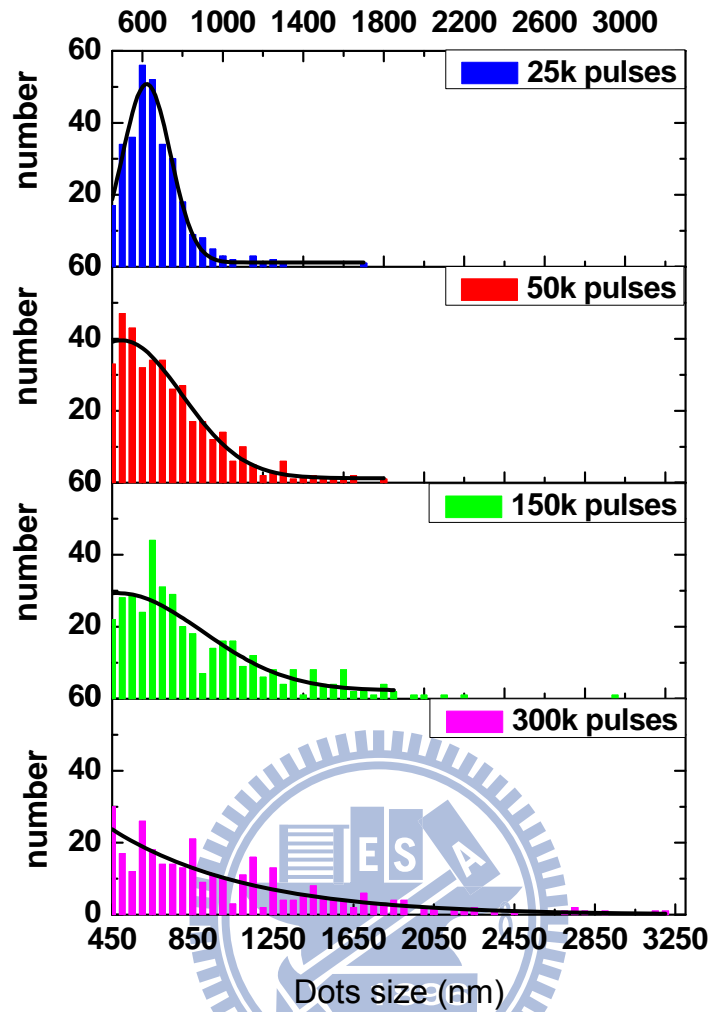


圖 4-48 點狀物的大小統計

表 4-18 Dots 總數目統計

	25k pulses	50k pulses	150k pulses	300k pulses
Total number	312	379	386	313

使用 EDS 分析成分，以下的 SEM 影像同樣是以傾角 45 度(同圖 4-27)觀察，分別就點狀物中心、破裂處與下凹處等作分析，此樣品的基板為  $\text{SrTiO}_3$ ，三處的成分相差不大，與之前結果相同，顯示超快雷射誘發表面結構的優勢，在大氣的環境並不影響實驗。

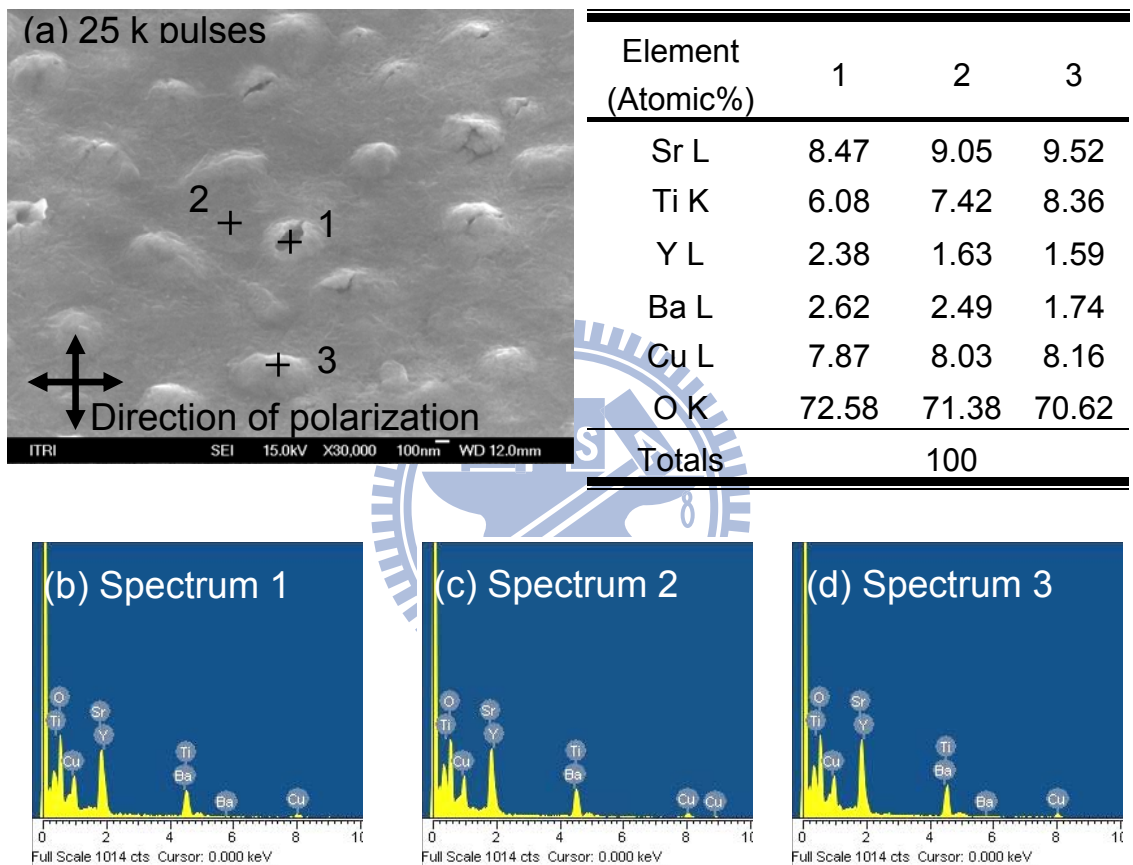


圖 4-49 25k pluses 的 EDS 影像 & 表 4-19 EDS 分析

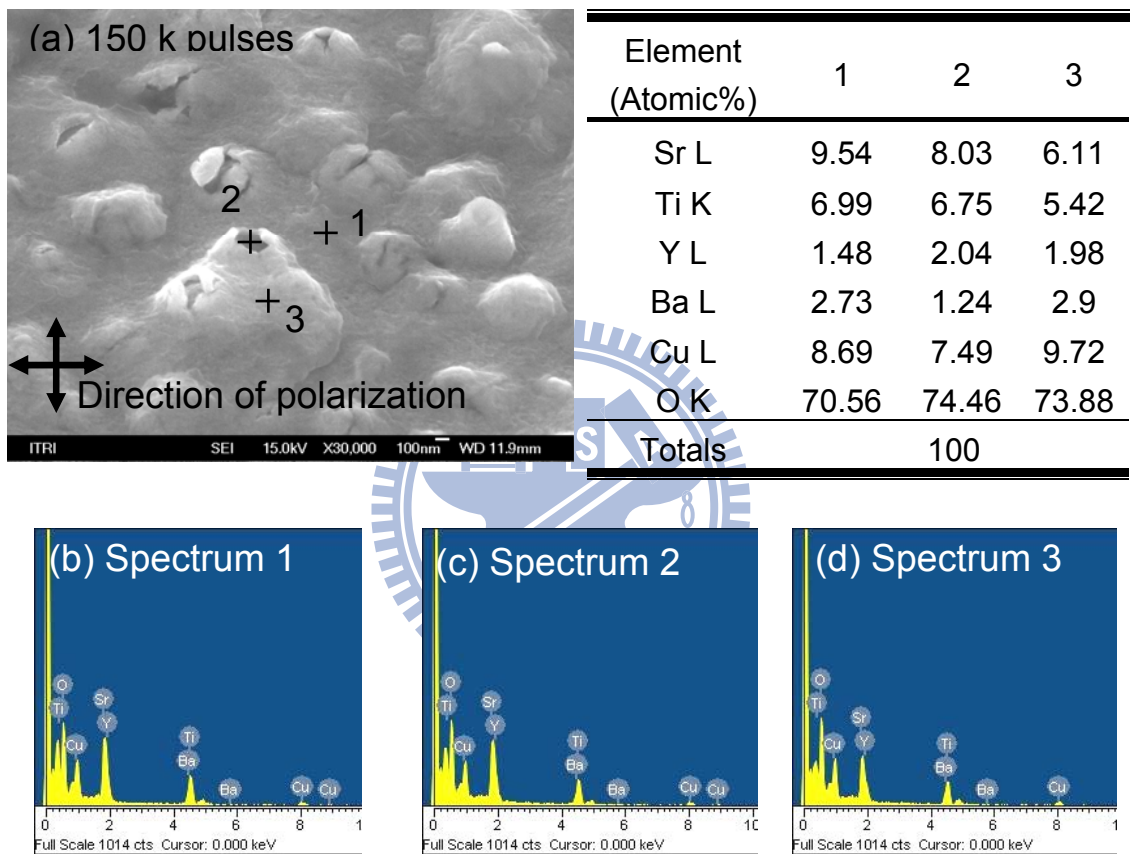


圖 4-50 150k pluses 的 EDS 影像 & 表 4-20 EDS 分析

## 第五章 結論

經過這些實驗的驗證，我們已成功建立飛秒雷射誘發 YBCO 薄膜表面週期性結構的技術。其中，誘發表面結構的能量密度臨界值約  $79 \text{ mJ/cm}^2$ ，低於此數值不易誘發結構。結構形成過程在照射脈衝數目 25k 內就已經決定。雷射誘發的波紋結構，其方向與線性偏振光的偏振方向平行，而圓偏振光的狀況將導致波紋方向隨電場旋轉約 45 度。波紋結構的空間週期與照射脈衝數目、能量密度(超過臨界值)及偏振態無關，且分布在 500~600 nm 左右。在改變入射角的情況中，s-polarized beam 的不同角度照射樣品，無法誘發表面結構，而 p-polarized beam 的不同入射角度照射，誘發結構的空間週期與正向入射時相同。由於雷射在空間上是高斯分布，實驗上計算的能量密度是平均值，故在 SEM 影像上會觀察到在低能量密度區雷射誘發的結構屬於點狀物，往光點中心移動可見到整齊週期性表面結構，到光點極中央，能量密度最高處則看到散亂的條狀物分布。除了建立誘發表面結構的技術之外，我們也討論的相關形成原因。在兩道偏振態垂直的雷射照射 YBCO 薄膜時，誘發出無規律的點狀物，在脈衝數目 25k 內，已經決定了點狀物的密度，但藉由照射脈衝數目可以控制點狀物的大小。藉由這些實驗結果，相信本實驗室可以此為基礎，進一步發展相關技術。

## 參考文獻

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden **120b, 122b, 124c**, (1911).
- [2] K. H. Bennemann and J. B. Ketterson, "Superconductivity", Springer, (2008).
- [3] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [6] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., and L. W. Rupp Jr., Physica C **165** 419 (1990).
- [7] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, Phys. Rev. B **41**, 1863 (1990).
- [8] 趙義梅，碩士論文，"由缺氧的鈇銀銅氧高溫超導薄膜看 K-T 相轉變與各向異性的關係"，交通大學。
- [9] 陳裕仁，碩士論文，"摻雜電洞在銅氧化物超導體的電子結構之研究"，交通大學。
- [10] 張其瑞主編，"高溫超導電性"，浙江大學出版社，1992 年。
- [11] M. Cyrot and D. Pauna, "Introduction to Superconductivity and High- $T_c$  Materials", World Scientific, Singapore, (1992).



- [12] M. Birnbaum, J. Appl. Phys. **36**, 3688 (1965).
- [13] Z. Guosheng, P. M. Fauchet, and A. E. Siegman, Phys. Rev. B **26**, 5366 (1982).
- [14] J. F. Young, J. E. Sipe, and H. M. van Driel, Phys. Rev. B **30**, 2001 (1984).
- [15] Y. Jee, M. F. Becker, and R. M. Walser, J. Opt. Soc. Am. B **5**, 648 (1988).
- [16] M. Bolle and S. Lazare, Appl. Surf. Sci. **65**, 349 (1993).
- [17] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wahmer, and E. E. B. Campbell, Appl. Surf. Sci. **120**, 65 (1997).
- [18] J. J. Yu and Y. F. Lu, Appl. Surf. Sci. **148**, 248 (1999).
- [19] G. Dumitru, V. Romano, H. P. Weber, M. Sentis, and W. Marine, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **74**, 729 (2002).
- [20] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and Stanislav V. Pandelov, Appl. Surf. Sci. **197-198** 891 (2002).
- [21] N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi, Appl. Phys. A **76**, 983 (2003).
- [22] C.W. Luo, C. C. Lee, C. H. Li, H. C. Shih, C. C. Hsieh, Y.-J. Chen, C. H. Su, W. Y. Tzeng, K. H. Wu, J. Y. Juang, T. M. Uen, S. P. Chen, J.-Y. Lin, and T. Kobayashi, Opt. Express **16**, 20610 (2008).
- [23] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, Phys. Rev. B **41**, 4 (1990).
- [24] A. Borowiec and H. K. Haugen, Appl. Phys. Lett. **82**, 25 (2003).
- [25] T. H. R. Crawford and H. K. Haugen, Appl. Surf. Sci. **253**, 4970 (2007).
- [26] M. Guillermin, F. Garrelie, N. Sanner, E. Audouard, and H.

- Soder, Appl. Surf. Sci. **253**, 8075 (2007).
- [27] D, C, Emmony, R. P. Howson, and L. J. Willis, Appl. Phys. Lett. **23**, 11 (1973).
- [28] J. E. Sipe, Jeff F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, Phys. Rev. B **27**, 2 (1983).
- [29] Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, and Q. Yu, Appl. Phys. Lett. **82**, 11 (2003).
- [30] J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm, J. Appl. Phys. **97**, 013538 (2005).
- [31] A. M. Bonch-Bruevich, M. N. Libenson, V. S. Makin, and V. V. Trubaev, Opt. Eng. **31**, 718 (1992).
- [32] A. Y. Vorobyev and Chunlei Guo, J. Appl. Phys. **103**, 043513 (2008).
- [33] A. Y. Vorobyev and Chunlei Guo, Appl. Phys. Lett. **92**, 041914 (2008).
- [34] A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, and Chunlei Guo, J. Appl. Phys. **101**, 034903 (2007).
- [35] O. Varlamova, F. Costache, J. Reif, and M. Bestshorn, Appl. Surf. Sci. **252**, 4702 (2006).
- [36] F. Costache, M. Henyk, and J. Reif, Appl. Surf. Sci. **208-209**, 486-491 (2003).
- [37] Y. Dong and P. Molian, Appl. Phys. Lett. **84**, 1 (2004).
- [38] T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, J. R. Qiu, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He, J. Zhang, and H. Kuroda, Phys. Rev. B **72**, 125429 (2005).
- [39] T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, J. R. Qiu, R. X. Li, Z.

- Z. Xu, and H. Kuroda, Appl. Phys. Lett. **88**, 111117 (2006).
- [40] Q.-Z. Zhao, S. Malzer, and L.-J. Wang, Opt. Express **15**, 24 (2007).
- [41] D. E. Aspnes and M. K. Kelly, IEEE journal of quantum electronics **25**, 11 (1989).
- [42] A. Y. Vorobyev and Chunlei Guo, J. Appl. Phys. **104**, 063523 (2008).
- [43] J. Bonse, A. Rosenfeld and J. Küger, J. Appl. Phys. **106**, 104910 (2009).
- [44] E. M. Hsu, T. H. R. Crawford, C. Maunders, G. A. Botton and H. K. Haugen, Appl. Phys. Lett. **92**, 221112 (2008).
- [45] F. Costache, M. Henyk, and J. Reif, Appl. Surf. Sci. **186**, 352 (2002).

