

國立交通大學  
電子物理學系  
碩士論文

以飛秒脈衝雷射製備 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜及其超快動力學行為之研究

The Study of Ultrafast Dynamics of  
 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  Thin Film Prepared by  
Femtosecond Pulsed Laser Deposition

研究生：廖祐廣  
指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十九年七月

以飛秒脈衝雷射製備 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜及其超快  
動力學行為之研究

The Study of Ultrafast Dynamics of  
 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  Thin Film Prepared by  
Femtosecond Pulsed Laser Deposition

研究生：廖祐廣

Student : You-Guang Liao

指導教授：吳光雄

Advisor : Kaung-Hsiung Wu



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


# 以飛秒脈衝雷射製備 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜及其超快動力學行為之研究

研究生： 廖祐廣

指導教授： 吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理學系碩士班

## 摘要



在本論文中，我們分別利用飛秒脈衝雷射，以及奈米秒脈衝雷射，以脈衝雷射濺鍍法濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，並且藉由  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜基本特性的量測，以及超快激發探測系統(optical pump-probe spectroscopy, OPOP)，比較用飛秒脈衝雷射濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，和用奈米秒脈衝雷射濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，兩者之間的基本特性，以及超快動力學行為的差異。在超快激發檢測光譜當中，瞬時反射率的變化率  $\Delta R/R$ ，可觀察到弛緩時間在次皮秒至數個皮秒的快弛緩行為，以及弛緩時間在數十到數百個皮秒的慢遲緩行為。其中，慢弛緩行為所對應的物理機制為自旋-晶格 (spin-lattice) 的弛緩行為；而快弛緩行為，根據本實驗室之前的研究發現，對應的是極化子(polaron)的行為，也因此快弛緩行為的變化趨勢，與電阻率

的變化趨勢相符合。在此論文中，我們會針對快弛緩行為做一系列的討論，  
以進一步確認快弛緩行為與極化子行為的關聯性。

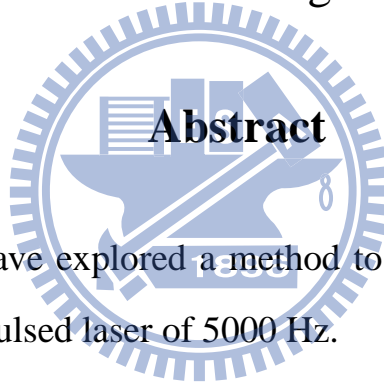


# The Study of Ultrafast Dynamics of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Films Prepared by Femtosecond Pulsed Laser Deposition

Student : You-Guang Liao

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University



In this work, we have explored a method to prepared  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin film by using ultrafast-pulsed laser of 5000 Hz.

We have prepared  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin film via two different methods: one is nanosecond-pulsed laser deposition, the other one is ultrafast-pulsed laser deposition. We compare the two resultant samples to see what factors differs the consequence.

We also use optical pump-probe system(OPOP) to measure the ultrafast dynamics of the two samples produced through nanosecond-pulsed laser deposition and ultrafast-pulsed laser deposition. We deliberately discuss the two sample's fast component behavior and slow component behavior, which respectively corresponds to polaron and spin-lattice thermalization, to see what difference exists in the  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin film prepared via ultrafast-pulsed

laser deposition, and investigate what might cause the difference. In the end, we conclude our work with some way we can use to improve ultrafast-pulsed laser deposition.



## 誌謝

熬夜鍍膜與量測的日子宛如昨日，如今能如期畢業，要感謝很多人。

首要感謝吳光雄老師對我的指導與磨練，讓我擁有力量與膽識迎向未來的挑戰。感謝羅志偉老師友善地給予我鍍膜上的意見。固態實驗室的老師們：溫增明老師、莊振益老師、林俊源老師、朱英豪老師、楊本立老師、郭義雄老師，感謝老師們對於指導學生的熱忱，讓稚嫩的我們，在學術研究上，不至於徬徨無助，能站在巨人的肩膀上探索世界。老師們學識淵博，研究經歷豐富，談笑之間的隻字片語便足以使我們受益良多，這樣高深莫測的物理智慧總是讓我欽佩不已！

感謝實驗室的同學們：王雅卿、陳學儒，以及陳耀宗。感謝你們的支持與鼓勵，以及在我實驗繁忙之時體諒我的急躁不安；感謝周書楷學長大力協助我量測 OPOP、讓我使用電腦做口試投影片，以及持續到現在的論文撰寫；感謝吳東穎學長以及陳裕仁學長，謝謝你們對於我的諮詢，總能耐心的解答。實驗室的學弟妹們，感謝你們的熱心幫忙，尤其是王聖仁、林翊娟與施凱耀，你們的協助給予大大地加速了我的實驗進度，感謝你們。感謝羅志偉老師實驗室的同學們，在我的研究上給予我極大的幫助；特別感謝古新安學長、王昱庭學長、王宣懿、唐維聰以及魏紹軒，謝謝你們長期以來，對於我大大小小的問題，總能不厭其煩地撥空給予我友善的協助。感謝魏紹軒同學在口試前那段日子的支持，陪我宣洩壓力，祝你成為比

Slash 更厲害的 Rocker！感謝林俊源老師實驗室的賴柏全，劉昱庭與老驢吳嘉偉，謝謝你們教我量測膜厚，與我討論種種問題。謝謝中正大學的老同學們：王雅卿、陳韋儒、吳嘉偉、蔡林宗、盧宇軒與李翊偉，與你們念書、歡笑、打球的時光，真是令我難以忘懷。

最後，要謝謝我辛苦爸爸、媽媽、姊姊。沒有你們的溫馨的支持與鼓勵，我絕對無法拿到碩士學位。我很開心，也很驕傲擁有這樣的家庭！  
謝謝你們！





# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	V
目錄	VII
第一章 緒論	1
第二章 鏷鈣錳氧化物簡介	
2-1 龐磁阻錳氧化物晶體結構	4
2-2 龐磁阻錳氧化物電子結構	5
2-2-1 晶場分裂	5
2-2-2 Jahn-Teller Distortion	6
2-3 鏷鈣錳氧化物的相圖	8
2-4 雙重交換機制	9
2-5 極化子	12
第三章 薄膜製備與基本特性量測	
3-1 樣品晶格分析	16
3-2 薄膜製備	17
3-2-1 薄膜製備流程	17
3-2-2 最佳鍍膜條件測試	19

3-3 薄膜基本特性量測	28
3-3-1 $\alpha$ -step	28
3-3-2 X 光繞射光譜	29
3-3-3 磁化強度-溫度關係量測	31
3-3-4 原子力顯微鏡	33
3-3-5 掃描電子顯微鏡	36
 第四章 飛秒雷射激發-探測 (Pump-Probe)量測系統	
4-1 超快激發探測量測原理	39
4-2 激發探測量測系統	42
4-3 低溫系統	44
4-4 時間延遲零點與脈衝寬度	44
4-5 激發探測量測方法與步驟	46
 第五章 實驗結果與討論	
5-1 激發探測實驗量測結果	49
5-1-1 慢弛緩行為的分析	53
5-1-2 快弛緩行為的分析	56
5-2 高溫下極化子的行為	65
 第六章 總結與未來工作	69
 參考文獻	70

## 第一章 緒論

具有鈣鈦礦結構的 $(R_{1-x}, A_x)MnO_3$  (R是三價的稀土族元素，A是二價的鹼土族離子)材料被發現具有龐磁阻(Clossal-magneto-resistant ; CMR)的現象之後，便有著極大量的研究者投入此極具應用潛力的領域。龐磁阻材料展現了豐富的物理特性，有著順磁-鐵磁相變，絕緣金屬相變，還有電荷有序排列等物理現象被發現。為了解釋絕緣-金屬的相變，Zener於1951年首度提出雙重交換機制(Double exchange ; DE)理論[1]。然而此理論卻無法精確解釋龐磁阻材料的現象。直至1995年六月，A. J. Millis提出Jahn-Teller distortion理論，引進極化子的概念試圖解釋之[2]，卻仍然出現毗漏。

此困難延宕至當時的龐磁阻理論基礎『均相性(Homogenous phase)』被修正成『非均相性(Inhomogenous phase)』進而帶入了重要的相分離(Phase separation)概念[3]，在此概念下，繁雜的計算也隨著電腦科技逐漸發達而獲得解決。在1999年，相分離因為掃描穿隧電子顯微鏡(Scanning tunneling microscopy ; STM)的發明，獲得了最直接的證據[4]。也有團隊利用測量熱導率，導電率等的方式，證明了龐磁阻材料的鐵磁金屬態與絕緣相有相共存[5]，其鐵磁金屬相以及絕緣相，會在材料當中互相競爭，因而展現著材料整體巨觀的物理特性[6]。現在相分離的假設普遍能被研究者們所接受，並且也能藉

此解釋以往被認為只有DE以及Jahn-Teller distortion兩種現象時，不能解釋的問題。

Jahn-Teller distortion會伴隨著極化子的產生。2000年，有研究團隊觀察到，對此材料作中子散射所得到的結果，與其電阻對溫度的變化結果互相匹配[7]，透露了極化子在龐磁阻現象中，扮演著很重要的角色。在我們實驗室一系列的研究當中[8-10]，證實了藉由激發探系統所量測到的光譜，其快弛緩行為與極化子的存在高度相關，我們將藉此檢測本論文的樣品之品質。

隨著鎖模雷射不斷進步，其脈衝寬度已經可達飛秒等級。如此的脈衝雷射在雷射加工上的應用也備受關注。由於飛秒脈衝的能量極低，因此在加工上可避免熱融的現象，以剝離(ablation)的方式蝕刻材料，避免材料毀損及大顆粒的碎屑產生。若是將此技術運用在鍍膜技術上，取代傳統的奈米秒脈衝雷射，那麼薄膜的品質會因超快雷射脈衝自靶材打出的顆粒極為細小，而減少大顆粒的形成，提升薄膜品質。目前已有若干團隊運用超快雷射於此[11][12]，但鮮少有團隊濺鍍組成複雜的氧化物。而本論文便是首度嘗試以超快雷射濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜，並藉著其物性檢測薄膜品質。

本論文的架構為：第一章是緒論；第二章介紹龐磁阻(CMR)基本物理特性；第三章介紹樣品的製備與基本量測檢視樣品品質；第四章

則是介紹實驗OPOP系統；第五章則是實驗結果和討論；第六章則是  
結論以及未來工作。



## 第二章 銅鈣錳氧化物簡介

### 2-1 龐磁阻錳氧化物晶體結構

龐磁阻錳氧化物一般可表示為  $R_{1-x}A_xMnO_3$ ，R 是三價的稀土金屬(rare earth)，A 是摻雜去取代 R 的二價鹼土族金屬。本論文研究之材料  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  便是屬於此類型。 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  材料隨著摻雜 Ca 之成分多寡，其物理特性會有巨幅的變化。

未摻 Ca 的  $LaMnO_3$ ，其晶體呈現著鈣鈦礦結構(Perovskite)。 $LaMnO_3$  的鈣鈦礦結構，如圖 2-1 所示，是由八個錳離子佔據晶格邊角，包圍著晶格中央的鐳離子；而相鄰錳離子中央則夾著一個氧離子。如此的晶格結構為 A-Type antiferromagnet。

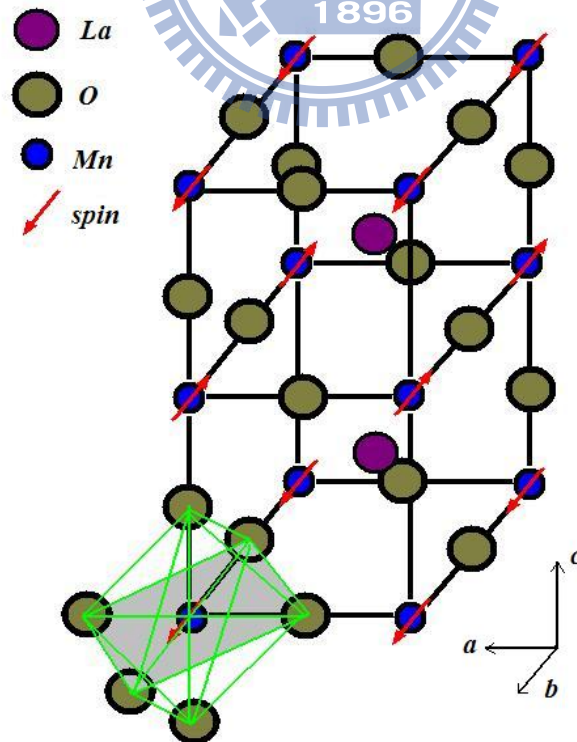


圖 2-1  $LaMnO_3$  的鈣鈦礦結構示意圖

## 2-2 龐磁阻錳氧化物電子結構

LaMnO<sub>3</sub> 的電子傳輸特性主要來自於錳離子。LaMnO<sub>3</sub> 晶格之中的錳離子被六個氧離子所包圍，呈現正八面體。在此錳離子為正三價離子，具有四個價電子座落於外層的 3d 軌域。錳離子周遭六個氧離子，會因與錳離子間的庫倫作用力，使得 3d 軌域的五重簡併態(Five-fold degenerate)被破壞，分裂成能量較高，且為雙重簡併態的 e<sub>g</sub> 能態，以及能量較低，且為三重簡併態的 t<sub>2g</sub> 能態。此現象稱為晶體場分裂 (Crystal field splitting)。此時的錳離子之電子組態仍然不穩定，其原因在於三價的錳離子的 d 軌域電子雲與周遭氧離子形成的正八面體不相協調，而導致晶格發生形變，以確保其價電子處於最低能態。這種現象稱為 Jahn-Teller distortion。在此將針對晶體場分裂，以及 Jahn-Teller distortion 兩種重要現象做個簡介。

### 2-2-1 晶體場分裂(Crystal Field Splitting)

若在晶格中，一個陽離子被多個與之配位的陰離子，或者多個負極朝向本身的偶極分子所包圍，該陽離子將會感受到強大的靜電勢場，而此靜電勢場便稱為晶體場。本論文所討論的 LaMnO<sub>3</sub> 分子當中，正三價的錳離子便被六個氧離子所包圍。氧離子的離子半徑大，能與外界產生強大的庫倫作用力。錳離子的外層 3d 軌域當中，是由五種具有不同空間機率分布的軌域所組成，亦即 d<sub>xy</sub>、d<sub>yz</sub>、d<sub>xz</sub>、d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>，以及

$d_{x^2-y^2}$ 。其中  $d_{3z^2-r^2}$ 、 $d_{x^2-y^2}$  兩種軌域的空間配位會與周遭的氧離子正向迎合，造成雙方電子雲間的庫倫作用力排斥，進而提升了此兩種軌域的能量；至於  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{xz}$  三種軌域，在空間上則避開了周遭的氧離子，因而降低了此三種軌域的能量。如此一來，錳離子的 3d 軌域便被分裂成兩組；分裂後具有較高能量的能態，稱為  $e_g$  能態；分裂後具較低能量的能態，稱為  $t_{2g}$  能態。

## 2-2-2 Jahn-Teller distortion (JT)

發生了晶體場分裂後的錳離子，其價數若非正三價，而是具有  $d_0$ 、 $d_3$ 、 $d_5$ 、 $d_8$ 、 $d_{10}$  等電子組態，那麼其分裂後的 3d 軌域，無論是  $e_g$  或者  $t_{2g}$ ，其電子軌域都是在全滿或者全半滿的八隅體穩定狀態，與周遭配位成正八面體的六個氧離子匹配，其晶格不會發生幾何形變。但錳離子若是處於其他價數的電子組態，那麼錳離子的外層電子雲，與六個配位氧離子之電子雲之間，不會在晶格呈現正八面體之時，達到庫倫作用力的穩定平衡，因此晶格發生拉扯形變，造成能階又再進一步分裂。此現象稱作 Jahn-Teller distortion，在  $d_9$  以及  $d_4$  的電子組態最為顯著。LaMnO<sub>3</sub> 分子之中，錳離子即為  $d_4$  電子組態。此時 Jahn-Teller distortion 造成的晶格形變情形，是沿著 z 方向的氧離子與錳離子之間距被拉長，如圖 2-2 所示。此時  $t_{2g}$  軌域上的電子，其能



量太小，不僅無法與鄰近氧離子的 2p 軌域混成，更不足以抵抗環伺周遭的庫倫作用力，而被侷限在原地，不參與任何作用。而位於  $e_g$  軌域的電子將主導  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  分子的物理特性，參與雙重交換機制(Double exchange) 或者形成極化子(Polaron)，這兩種現象將於接下來的章節討論。

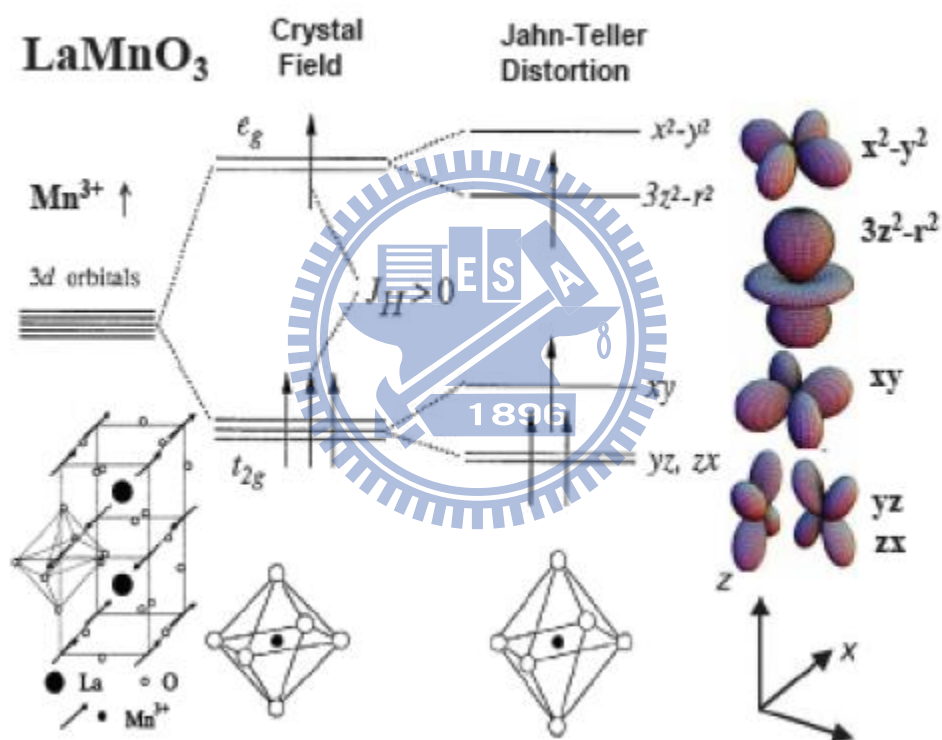


圖 2-2  $\text{LaMnO}_3$  的電子結構示意圖

## 2-3 鏷鈣錳氧化物的相圖

誠如先前所提及， $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  材料隨著摻雜 Ca 之成分多寡，其物理特性會有巨幅的變化，其原因跟摻雜 Ca 後，部分 Mn 離子價數的改變有著密切的關係。摻雜 Ca 取代 La 就是為了改變部分 Mn 離子的價數。La 是正三價，而 Ca 是正二價，摻雜 Ca 就會造成部分的 Mn 從原本 3d 軌域有四個電子( $\text{Mn}^{3+}$ )變成少一個電子，也就是只剩三個電子( $\text{Mn}^{4+}$ )，少了一個電子的正四價 Mn 離子在  $e_g$  態就失去了電子。圖 2-3 為  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  隨著 Ca 摻雜情況的相圖[13]。隨著 Ca 摻雜比例及溫度的不同， $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  所呈現的物理特性大相逕庭。低溫時，在  $x=0$  以及  $x=1$  附近可以看到是一個傾斜(canted)反鐵磁的區域。摻雜比例  $x$  低於 0.2 者，隨著溫度降低，會發生順磁-鐵磁相變，以及鐵磁-電荷有序排列的相變。在  $x>0.5$  以上則是有反鐵磁和電荷有序排列相變的區域。重要的 CMR 現象產生的區域就是摻雜  $x=0.2$  到  $x=0.5$  之間，有著絕緣順磁-鐵磁金屬相變的區域。本論文所討論的材料  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  即座落在此區域之中。

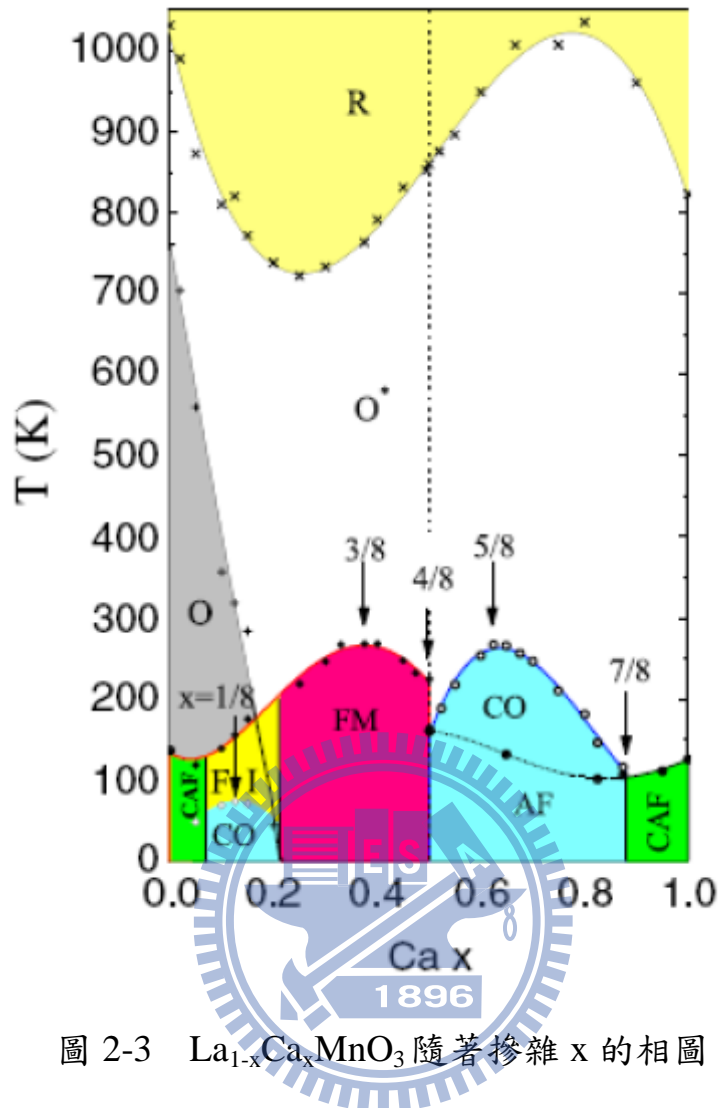


圖 2-3  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  隨著摻雜  $x$  的相圖

## 2-4 雙重交換機制(Double Exchange, DE)

在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  中  $x=0.2$  到  $x=0.5$  中，最重要的相變為順磁轉變成鐵磁的相變，同時也從絕緣體變成導體。最早是由 Zener 所提出的雙重交換機制來解釋[1]。雙重交換機制發生在相鄰兩個價數不同的  $\text{Mn}^{3+}$  離子以及離子  $\text{Mn}^{4+}$  之間。當  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的  $e_g$  電子軌域能態自旋方向相同時， $\text{Mn}^{3+}$  上的  $e_g$  電子可以跳到 O 的 2p 軌道上相同自旋的位置，而 2p 軌道上相同自旋的電子同時跳到  $\text{Mn}^{4+}$  的  $e_g$  軌道。也可

以說是  $\text{Mn}^{3+}$  上的  $e_g$  電子透過 O 的 2p 軌道跳躍(hopping)到  $\text{Mn}^{4+}$  的  $e_g$  態上。

各個 Mn 離子上的自旋遵循 Hund's rule 整體自旋須達最大，因此自旋方向都會一致，但 Mn 和 Mn 之間的自旋卻不一定相同。假設兩個鄰近 Mn 之間的 d 軌域電子自旋夾角為  $\theta$ ，電子的躍遷機率正比於  $\cos^2(\theta/2)$ [14]。當  $\theta = 0$  時，即兩者之電子自旋方向完全相同，躍遷機率最大；而當兩個自旋相反  $\theta = 180$  度時，躍遷機率為 0。圖 2-4 為此機制的簡單示意圖。

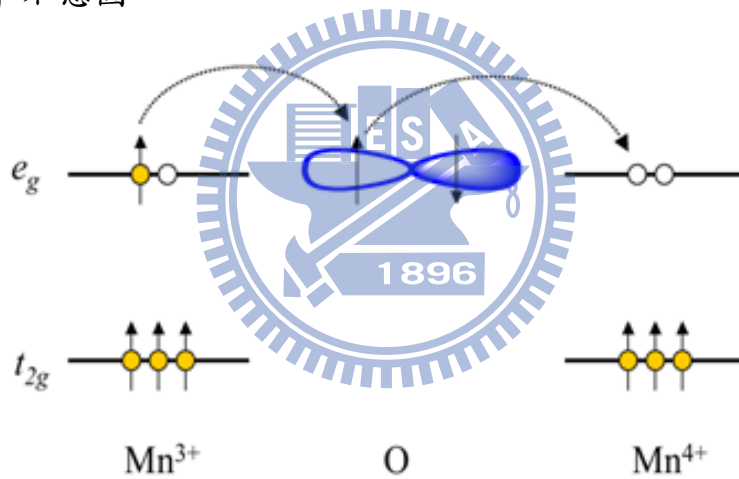


圖 2-4 (a) 雙重交換機制示意圖[15]

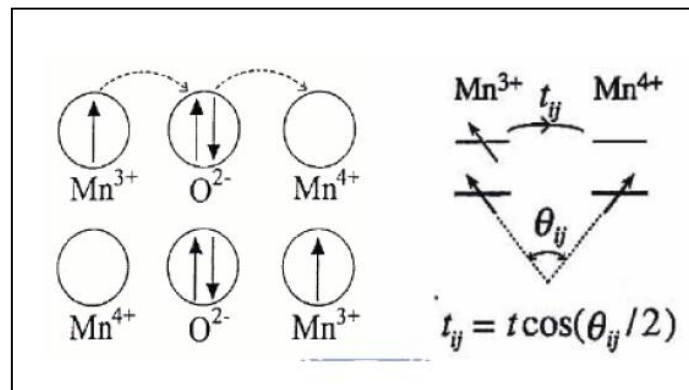


圖 2-4(b) 雙重交換機制躍遷條件示意圖[14]

$Mn^{3+}$  離子周遭的電子雲，其自旋方向本來應該呈現雜亂無章，總自旋為零的狀態，但是因為受到  $Mn^{3+}$  離子 d 軌域上的自旋磁矩之影響，導致  $Mn^{3+}$  離子周遭自旋雜亂無章的電子雲，開始沿著  $Mn^{3+}$  價電子之自旋方向偏極化，並且互相影響，將偏極化現象傳至  $Mn^{4+}$  離子周遭，使得  $Mn^{4+}$  離子附近的電子雲也發生偏極化的現象，進而影響了  $Mn^{4+}$  離子本身，造成 Mn 離子之間的 d 軌域電子自旋夾角變小，增加了電子藉由雙重交換機制躍遷的機率。若外加磁場於此材料，強迫電子自旋方向趨於一致，即可促進雙重交換機制的現象，使材料之鐵磁性增強，電阻降低，造成 CMR 現象；再者，若把材料的環境溫度降低，減少了電子的熱擾動，將會促進自旋偏極化的現象，亦即促進了雙重交換機制，也可以造成材料的鐵磁性增強。

由上述機制可知，若  $Mn^{3+}$  離子與  $Mn^{4+}$  離子距離越近，兩者越容易互相影響，其雙重交換機制應該越明顯。然而事實卻與之相違背。

在此將  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  以及  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  三種材料做比較。Ca、Sr、Ba 三者之間，依照三者離子半徑長短，由小至大排列，其順序為 Ca、Sr、Ba。因此在  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  當中， $Mn^{3+}$  離子與  $Mn^{4+}$  離子之間距最短；而在  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  當中， $Mn^{3+}$  離子與  $Mn^{4+}$  離子之間距最長。但是  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  的鐵磁-金屬相變溫度卻是三者當中最底的，透露了雖然其異價的 Mn 離子間距最短，雙重交換機制

卻最不顯著。

科學界驚覺，雙重交換機制並不足以解釋龐磁阻材料的現象。

1996 年，A. J. Millis 以 Jahn-Teller distortion 理論試圖補足雙重交換機制無法解釋之處。然而這樣的理論仍然無法完美地解釋龐磁阻現象。

截至此時之理論基礎，皆假設龐磁阻材料為均相(Homogenous phase)，此後非均相(Inhomogenous phase)的概念逐漸抬頭。藉由電腦科技的萌發，理論研究上也可進行之前不可能達成的數值運算，助長了以相分離(Phase separation)為基礎的龐磁阻理論。隨著掃描穿隧電子顯微鏡(Scanning tunneling microscopy；STM)的誕生，1999 年更藉由 STM 直接印證了相分離理論。而  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  在微觀上，便是由互相分離，處於不同相的區域互相競爭，而呈現了整體的巨觀物理特性。

## 2-5 極化子(Polaron)

如之前章節所提及，Jahn-Teller distortion 現象會產生極化子。在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  材料上，極化子會以兩種狀態出現。

根據  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  的相圖，可看到電荷有序排列相的存在。所謂電荷有序排列的現象，即為電荷被侷限在  $\text{Mn}^{3+}$  的  $e_g$  軌道上並形成  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  交替出現的電荷有序排列。由於  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  有著相分離的特性，隨著相圖中，若變動摻雜 Ca 離子之比例，或者變動溫度，

使材料本身偏離了相圖中電荷有序排列的區域，在微觀上電荷有序排列的現象不會立即消失，而會在材料上大幅縮小其範圍至局部散落分布。這種局部的電荷有序排列，稱做相干極化子(Correlated Polaron)，也稱做短程電荷有序(Short-Range Charge Ordering Cluster)。這個 cluster 的大小為奈米尺度等級，大約是數個晶格大小的距離。此為極化子出現的第一種狀態。

極化子出現的另一種狀態，是只有一個電子被  $Mn^{3+}$  侷限住，但周圍的電子並沒有被侷限的情形產生，這種電荷侷限的情形只發生在一個晶格大小的範圍內，稱為非相干極化子(Uncorrelated Polaron)。

當  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  上的載子，藉著雙重交換機制在晶格間傳遞時，若遇到了極化子，便會無法通過而遭散射。若極化子數量增長，載子之傳導將更加窒礙難行，以至於  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  的電阻上升，最終成為絕緣相。另外， $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0.1$  至  $x = 0.15$ ) 和  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0.5$ ) 等材料，在特定的條件下，其極化子之面積以及數量會持續增大，互相連結，逐漸成長為長程(long range)的電荷有序，如圖 2-7 所示。

研究發現利用中子散射(Neutron Scattering)、電子繞射(Electron Diffraction)、X 光繞射(X-ray Diffraction)等可以發現由於 Jahn-Teller distortion 產生的繞射衛星峰值，對應的就是相干極化子的數目，而在此衛星峰值周圍的非彈性散射貢獻則是由於非相干極化子的緣故。有

研究團隊利用中子散射印證了  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  相干極化子的數目和電阻率隨著溫度的變化有相當一致的結果，顯示在龐磁阻材料中電阻率和相干極化子數目的密切關聯[7]，如圖 2-5。圖 2-6 則顯示相干極化子和非相干極化子的數目分布對溫度的關係，相干極化子在高於特徵溫度  $T^*$  之後就會消失。

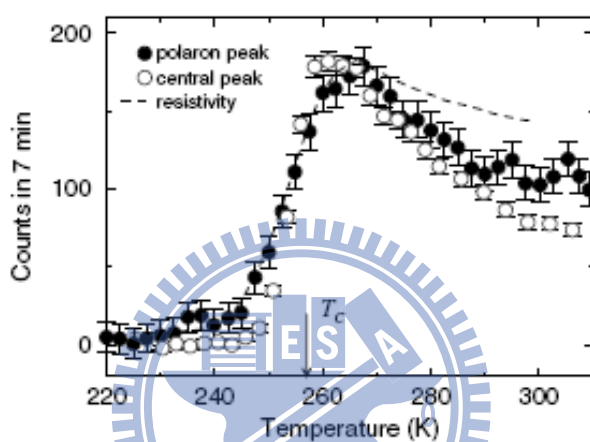


FIG. 4. Temperature dependence of the intensity of the polaron peak at  $(3.75, 0.25, 0)$ , compared to the central peak scattering at a wave vector of  $(1.03, 0, 0)$ . The data have been scaled so the peak heights match; the count rate describes the charge peak. The dashed curve is the resistivity, scaled in the same manner. The similarity of the data indicate a common physical origin.

圖 2-5 相干極化子數目隨著溫度變化圖[7]



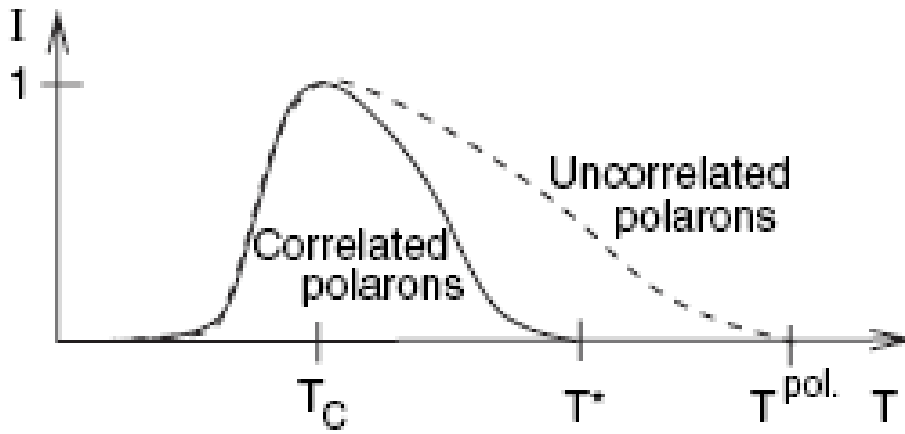


圖 2-6 相干極化子和非相干極化子數目隨著溫度變化示意圖[6]

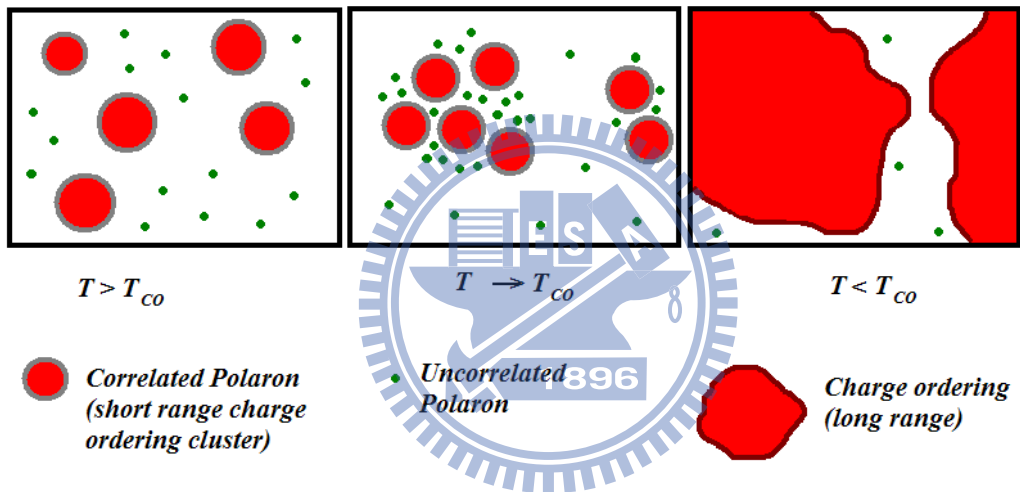


圖 2-7 相干極化子和電荷有序的關係圖

### 第三章 薄膜製備與基本特性量測

#### 3-1 樣品晶格分析

在製備薄膜樣品之前，必須先選擇適合的基板 (substrate)，使得基板的晶格常數與樣品的晶格常數匹配情形最佳，如此才能夠成功的成長出高品質的薄膜樣品，避免因基板晶格常數與薄膜樣品晶格常數有所差距，而產生拉扯的應力，造成薄膜樣品的晶格形變。

在這個實驗中，我們選用了NGO(110)基板成長具有鈣鈦礦結構的龐磁阻樣品 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ，原因在於兩者晶格常數的高度匹配。

常用的基板晶格常數資料如下：

	Crystal Type	a(Å)	b(Å)	c(Å)
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	Perovskite	5.45	5.46	7.72
NGO(110)	orthorhombic	5.44	5.5	7.71
LAO(001)	cubic	3.82	3.82	3.82
STO(100)	cubic	3.901	3.901	3.901

表格 3-1 基板晶格常數表

## 3-2 薄膜製備

### 3-2-1 薄膜製備流程

我們薄膜製備是採用的方法是使用脈衝雷射濺鍍法(Pulsed Laser Deposition)，使用了兩種脈衝雷射相互比較成果。其一為 KrF 準分子雷射，中心波長為 248 nm，脈衝寬度為 20-30 ns，雷射能量密度為 3-5 J/cm<sup>2</sup>；另一為鈦藍寶石 Ti:Sapphire 配合再生放大器系統，中心波長為 800 nm，脈衝寬度為 80-100 fs，脈衝頻率為 5000 Hz，雷射能量密度為 1-1.5 J/cm<sup>2</sup>。

我們將脈衝雷射導入真空的鍍膜腔體，打在腔體中的 LCMO 靶材，將靶材上的 LCMO 瞬間蒸發，噴散在基板之上。靶材經由馬達控制旋轉，有助於鍍膜時的均勻性。經由控制加熱器來改變基板的鍍膜溫度。以此來製備我們的 LCMO 薄膜。實際濺鍍情形可參考圖 3-1。

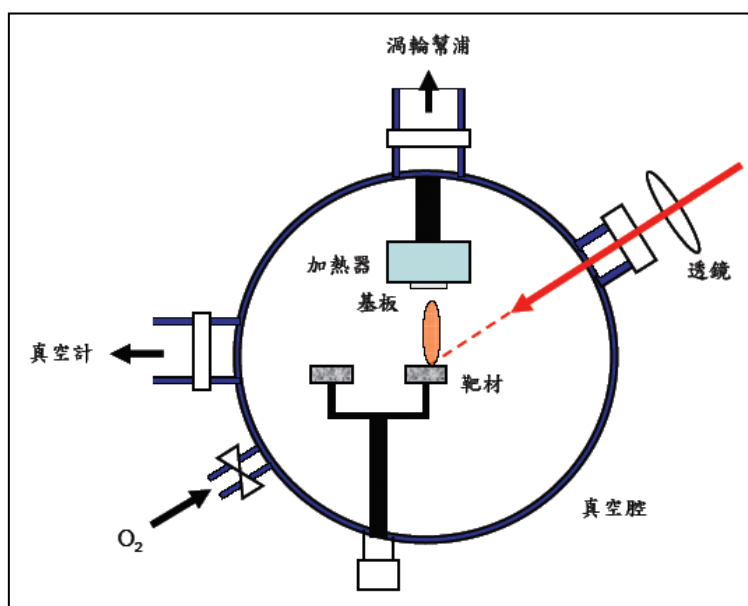


圖 3-1 脈衝雷射濺鍍系統示意圖

詳細鍍膜步驟如下：

1. 基板清潔過程，將基板依序置入裝有丙酮、甲醇、去離子水(DI water)的燒杯中，用超音波震盪清洗各約 5 分鐘，最後再用氮氣槍噴乾。
2. 用高溫銀膠將基板黏貼於不銹鋼板上並烤乾，黏貼基板過程必須仔細用牙籤將氣泡壓出，避免於加熱時基板與鋼板間的氣泡膨脹導致基板脫落。
3. 將烤乾的基板及靶材置入真空腔內，透過機械幫浦及渦輪幫浦將真空度抽至約  $3 \times 10^{-6}$  torr。
4. 開啟加熱器升溫，第一階段  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  將溫度從室溫升至  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，第二階段  $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  將溫度升到鍍膜的溫度，接著通入氧氣調整腔體內的氧氣壓力，並調整馬達的轉速，穩定後開始鍍膜過程。
5. 濺鍍完成後關閉加熱器，並通入大量氧氣至溢出真空腔體，用淬冷方式(quench)降溫。降溫完成後取出樣品，完成濺鍍過程。

### 3-2-2 最佳鍍膜條件測試

以KrF準分子雷射濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜之最佳條件，在此是沿用本實驗室許邵瑛學姊論文『利用飛秒激發探測光譜量測薄膜中的相干極化子』當中的最佳鍍膜條件，其鍍膜條件為：鍍膜溫度為 $760\text{ }^\circ\text{C}$ ，鍍膜氧壓為 $0.3\text{ torr}$ ，雷射頻率為 $5\text{ Hz}$ ，脈衝能量為 $350\text{ mJ}$ ，脈衝次數為 $6000\text{ pulses}$ 。

然而，我們仍然需要尋找藉由超快雷射濺鍍的最佳鍍膜條件。由於我們的 NGO 基板和我們的薄膜的匹配太好，以致於無法藉由 X 光繞射的結構測量來確認我們的鍍膜品質。而 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在 $250\text{ K}$ 的環境下，其電阻會發生顯著的變化，所以我們採用電阻對溫度量測 (Resistance-Temperature, R-T) 的結果，作為判斷薄膜品質優劣之依據。

在此先基本介紹 R-T 量測。我們實驗室採用的是四點量測方式，在低溫系統方面，我們實驗室採用的是閉路氦氣壓縮機冷卻系統，系統如圖 3-2。

四點量測指的是將四條接線利用導電銀膠整齊黏於樣品之上，如圖 3-3。導線 A 和導線 D 加入一固定的電流，而在導線 B 和導線 C 之間利用電壓計測量兩點的電壓差，將測量的電壓除以 AD 端的固定電流，即可知道通過此一路徑的樣品電阻。 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  的電阻，

在相變溫度 250 K 之前，隨著溫度的下降而上升，溫度低於 250 K 時，其電阻便開始急遽降低，溫度對電阻的曲線形成一個波鋒。其電阻降低至導體電阻後便維持此狀態，不再隨著溫度改變。

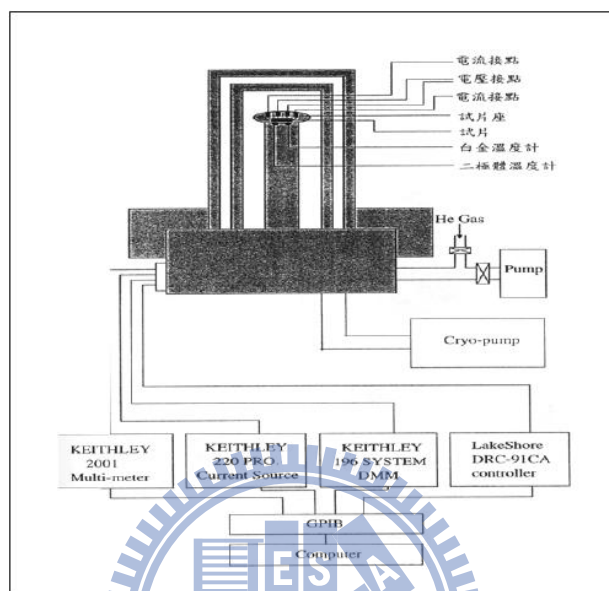


圖 3-2 四點量測系統

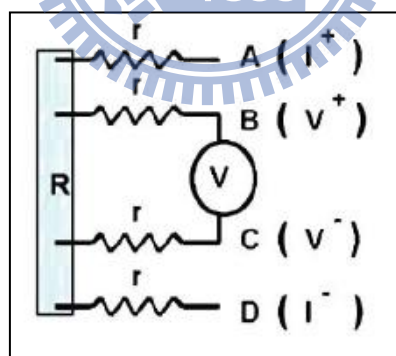


圖 3-3 樣品接線示意圖

我們判斷薄膜品質優劣的依據，主要有兩個：其一為相變溫度是否位在 250 K 附近；其二為薄膜環境溫度低於 250 K 時，其電阻隨溫度降低變化是否急遽，也就是溫度對電阻變化曲線的波鋒是否狹窄。

我們尋找鍍膜條件時，已知用 KrF 脈衝雷射鍍膜之最佳條件，我們盡可能由此出發。我們最初使用的鍍膜條件為：溫度 760 °C、雷射頻率為 5000 Hz、鍍膜氧壓為 0.3 torr、鍍膜時間為十分鐘(即脈衝次數  $3 \times 10^6$  下)、靶材位置離焦 30 mm 以及使用淬冷(Quench)降溫。

首先我們先改變鍍膜溫度，找尋最佳的溫度條件。結果如圖 3-4(a)。

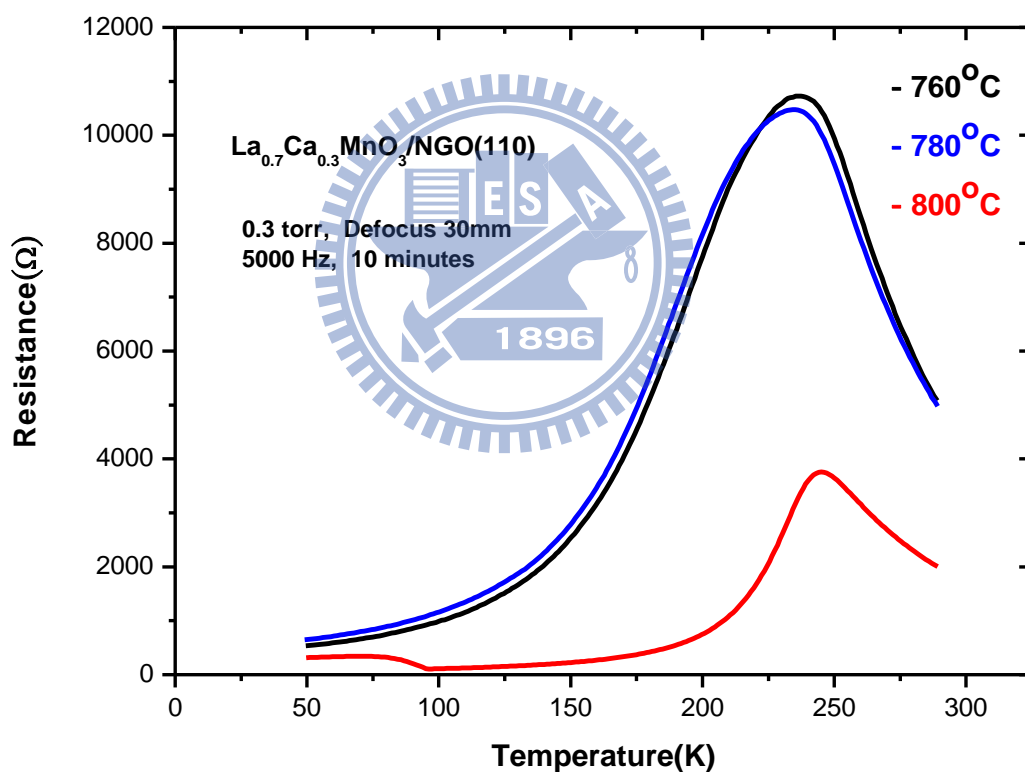


圖 3-4(a) 鍍膜條件測試—鍍膜溫度(最佳條件為 800 °C)

我們測試溫度由 760 °C 到 800 °C 的變化。由圖中可知，760 °C 以及 780 °C 的波峰電阻較高，寬度較寬。800 °C 的波峰明顯較窄，

波峰電阻也較低。因此我們認為最佳的鍍膜溫度為 800 °C。

我們發現以此脈衝數目轟擊靶材所鍍出的薄膜，其厚度高達數萬奈米，且由於脈衝頻率過快，導致膜面極為粗糙。我們顯然必須要降低鍍膜的脈衝數目以及脈衝頻率。

我們在雷射光進入鍍膜腔體前，加裝了一個 Electronic Shutter。Electronic Shutter 在光路中如同一扇門，Electronic Shutter 開啟時能讓雷射光通過，打至靶材上；Electronic Shutter 閉合時能截斷光路，不讓雷射光打至靶材上。

我們固定鍍膜溫度為 800 °C，並依循 KrF 脈衝雷射 5 Hz 的鍍膜條件，固定 Shutter 每秒鐘打開五次，在此前提下，以兩種方式調制鍍膜頻率：

方法 A：固定每次 Shutter 開啟時間為 1/10 秒，鍍膜氧壓為 0.3 torr，使雷射脈衝頻率降至 500 Hz，改變聚焦透鏡的位置，以離焦(Defocus)的方式改變打在靶材上的雷射光能量密度(Intensity)，找尋最佳的能量密度條件。

方法 B：固定靶材位在聚焦透鏡的焦點上，維持雷射脈衝頻率在 5000 Hz，鍍膜氧壓為 0.1 torr，改變 Shutter 每次開啟的時間(Opening duration)，找尋最佳的條件。

以下分別討論兩種方法的成果。



方法 A：

圖 3-4(b)為方法 A 的結果：

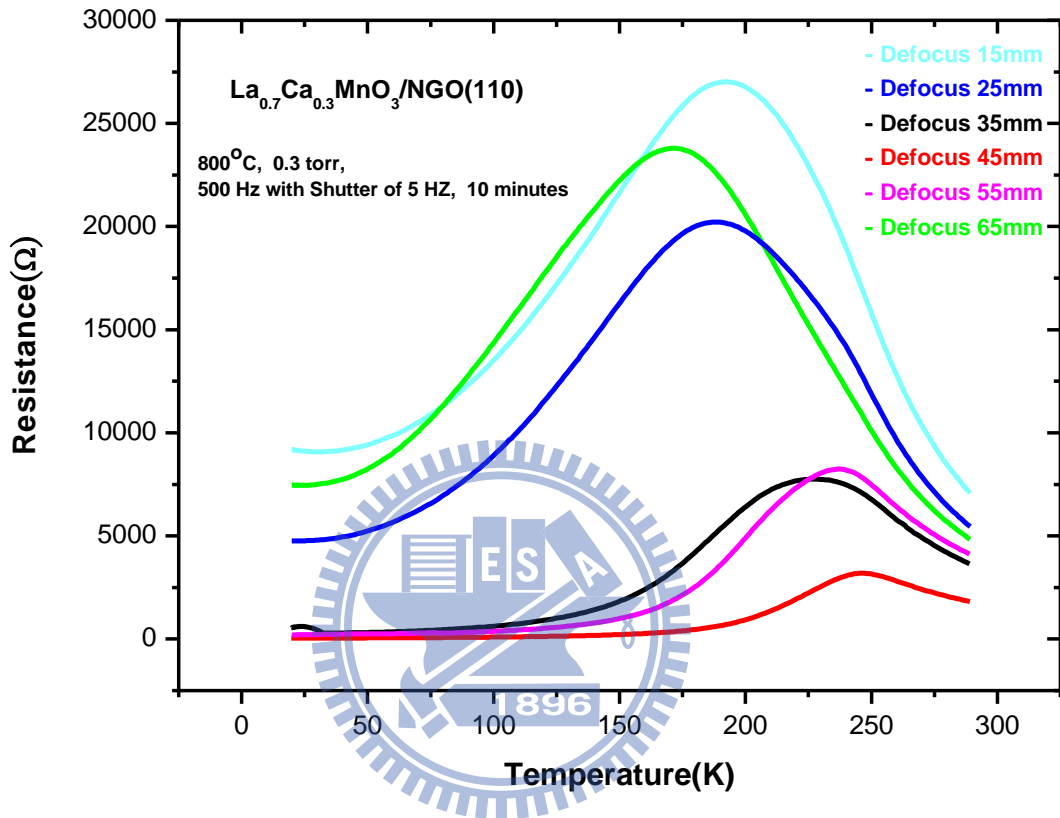


圖 3-4(b) 鍍膜條件測試—靶材離焦距離

(較佳條件為靶材離焦 45 mm)

如圖所示，靶材離焦 45 mm 所鍍出的膜，其品質最佳。且相較於未調制頻率所鍍出的薄膜，此方法大幅改善了膜面的平整度。

方法 B：

圖 3-4(c)為方法 B 的結果：

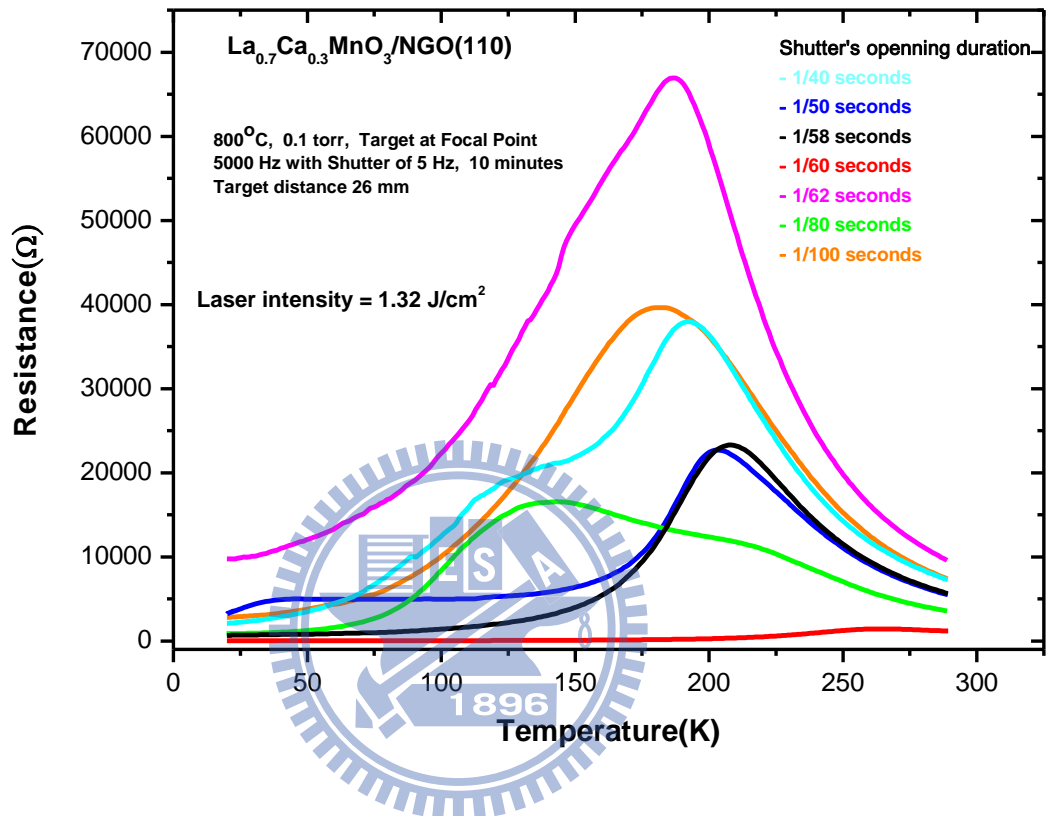


圖 3-4(c) 鍍膜條件測試—Shutter 開啟時間

(較佳條件為 Shutter 每次開啟時間為 1/60 秒)

如圖所示，Shutter 每次開啟時間為 1/60 秒時所鍍出的膜，其品質最佳。且此方法相較於方法 A，其膜面平整度的品質又再更進一步提升。

我們總共用了三種方法鍍出薄膜樣品：

1. 未用 Shutter 調制頻率：鍍膜溫度 800°C，鍍膜氧壓 0.3 torr，

雷射脈衝頻率 5000 Hz，靶材離焦 30 mm，鍍膜時間 10 分鐘。

2. 調制頻率方法 A：以 5 Hz 的 Shutter 調制頻率，鍍膜溫度 800 °C，鍍膜氧壓 0.3 torr，雷射脈衝頻率 500 Hz，靶材離焦 45 mm，鍍膜時間 10 分鐘，Shutter 每次開啟時間 1/10 秒。
3. 調制頻率方法 B：以 5 Hz 的 Shutter 調制頻率，鍍膜溫度 800 °C，鍍膜氧壓 0.1 torr，雷射脈衝頻率 5000 Hz，靶材於焦點上，鍍膜時間 10 分鐘，Shutter 每次開啟時間 1/60 秒。

下圖為上述三種方法分別鍍出的樣品薄膜之比較：

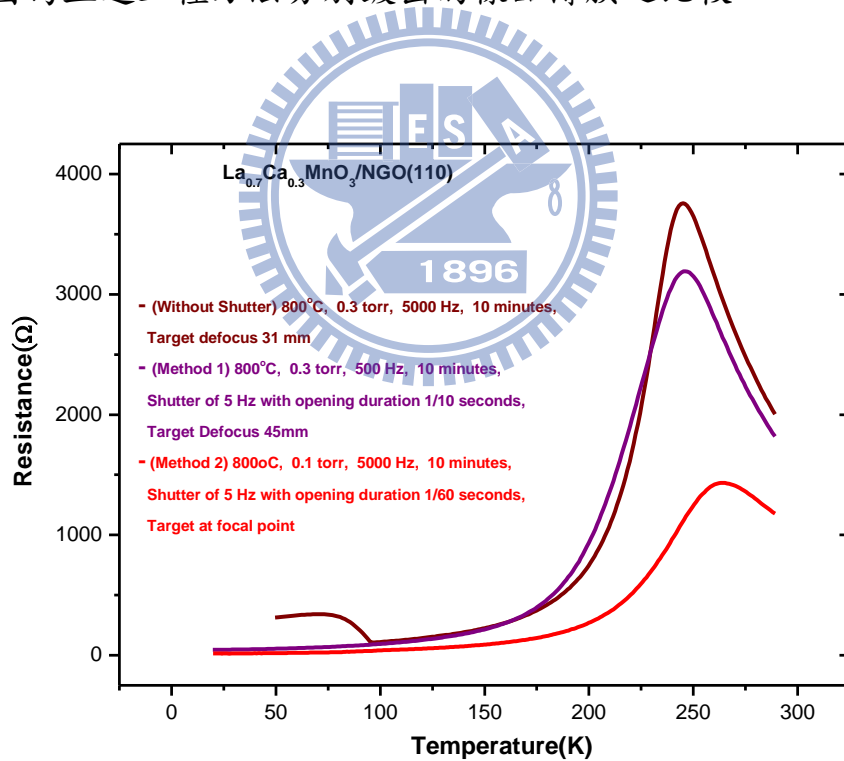


圖 3-4(d) 鍍膜條件測試—三種不同鍍膜方法之結果比較

如圖所示，最佳鍍膜條件為以 5 Hz 的 Shutter 調制頻率，鍍膜溫度 800 °C，鍍膜氧壓 0.1 torr，雷射脈衝頻率 5000 Hz，靶材於焦

點上，鍍膜時間 10 分鐘，Shutter 每次開啟時間 1/60 秒。

下圖為最佳樣品之電阻對溫度變化圖：

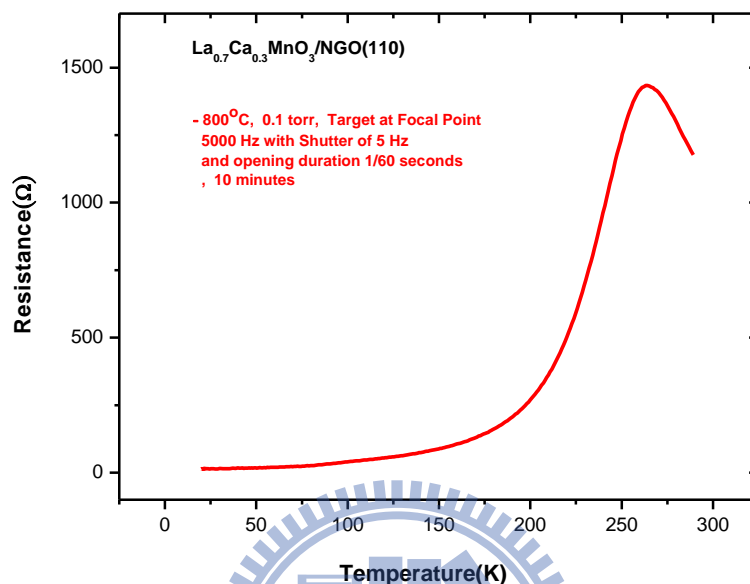


圖 3-4(e) 鍍膜條件測試—最佳樣品薄膜

我們把這個結果與 KrF 濺鍍之 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜進行比較：

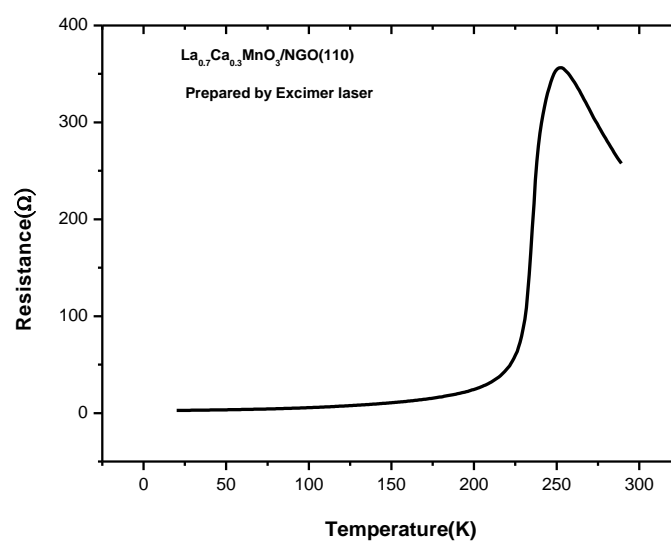


圖 3-5 KrF 雷射所濺鍍 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜的 RT 圖

將兩者比較之後，我們發現超快雷射所濺鍍之  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的電阻比 KrF 雷射所濺鍍之  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜電阻來得大，前者經過相變溫度時，電阻變化的趨勢也較後者來得遲緩。

我們量測了薄膜的厚度，得到的值為  $1500 \text{ \AA}$ ，我們便進一步將電阻換算成電阻率：

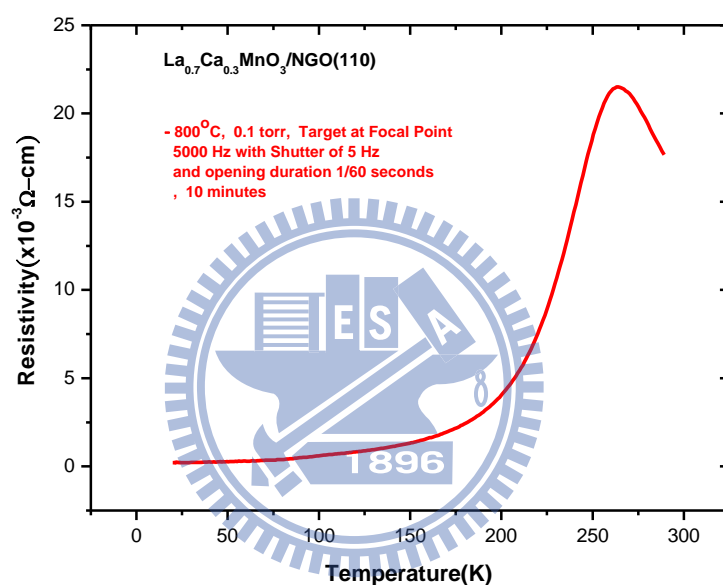


圖 3-6 超快雷射濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜電阻率隨溫度之變化圖

### 3-3 薄膜基本特性量測

#### 3-3-1 $\alpha$ -step

為了量測薄膜厚度，我們將製成的樣品薄膜以1:5稀釋的鹽酸除去基板上部分的薄膜，再以 $\alpha$ -step 量測薄膜的厚度。樣品的膜厚大約150 nm。步驟如下：

(一)打開 $\alpha$ -step(須暖機20分鐘)，關機則可以直接關即可。

(二)螢幕方向 →

實際方向 ↓

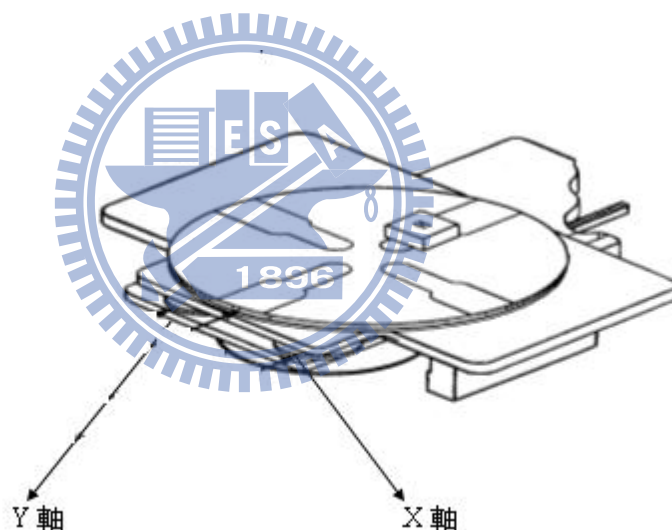


圖 3-7  $\alpha$ -step 轉盤示意圖(順時針轉增加斜率，逆時針減少斜率)

(三)將 sample 放在平台，旋轉至探針底下，按

**PRGM** 1~9 皆可 → Scan length : 300~500 $\mu$ m → ENTER

→ speed : 選擇 Medium 即可 ; 選擇 Low 會較仔細

→ profile : 平均波形



→Measure Range：解析的最大值設為 65kÅ 即可

→stylus Force(探針力道)：2~3mg→**Fun**+**9**+**7** 出現探針位置

→**△**+**▽**下針→調整探針位置→**scan**開始初步量測→**Fun**+**4**+**5**看

slope (需要 < 0.01)，調整增加或減少斜率以求水平。

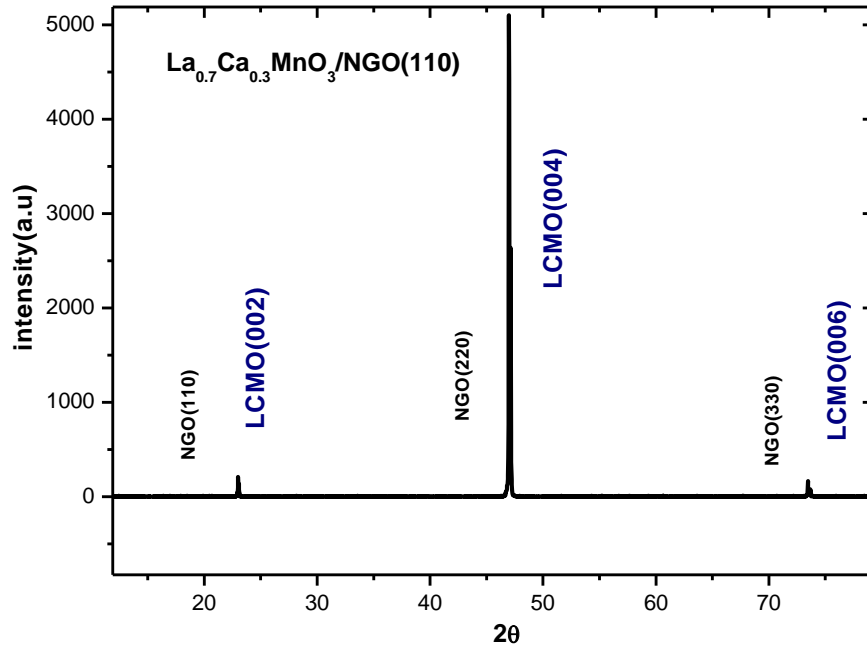
(四) 圖形出來以後，按**REF**和**MEAS**移動調整參考平衡(最好設基本平面)，等斜率<0.01後，按**V**重現圖形。

### 3-3-2 X 光繞射光譜 (X-ray diffraction, XRD)

利用X-ray晶格繞射的原理，我們可以檢視所製備之薄膜樣品的晶格結構及軸向。本實驗室的X-ray繞射儀為 $\theta$ -2 $\theta$  scan，其放置樣品基座之垂直軸與X-ray入射光之夾角為 $\theta$ ，而偵測器隨 $\theta$ 角的轉動而作2 $\theta$ 的改變。X-ray入射樣品時，若入射角度符合布拉格(Bragg)繞射原理時即產生建設性干涉，在偵測器就會接受到一繞射峰值信號，如下式所述：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. 3-1}$$

其中d為樣品裡晶面與晶面的間距， $\theta$ 為X-ray與樣品之間的夾角； $\lambda$ 為入射光波長；n 為正整數。將得到的繞射強度對角度的關係圖，和資料庫內的樣品繞射強度資料對照，即可知道製備樣品的晶格結構。



3-8(a)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的 XRD 繞射圖形

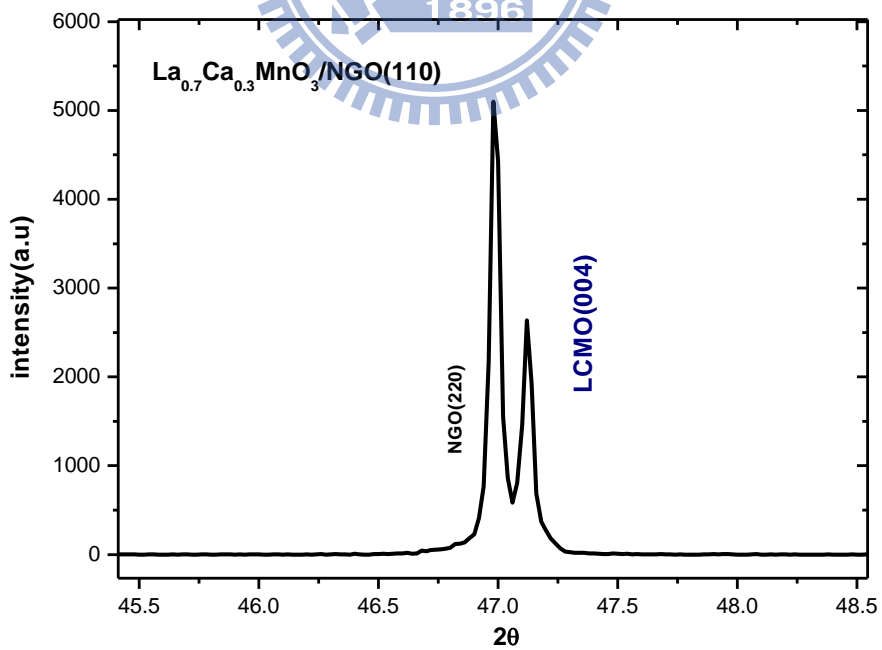


圖 3-8(b)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的 XRD 繞射圖形之局部放大



從XRD資料庫中，得樣品相對應的干涉峰值所在角度，再比照NGO基板的建設性干涉峰值的角度，即可定義出樣品的軸向。在圖3-6(a)中，為LCMO薄膜成長在NGO(110)的XRD圖，LCMO除了c軸峰值及基板的峰值之外，沒有其它的雜相出現，可得樣品的結構為純粹c軸nomal。

### 3-3-3 磁化強度-溫度關係量測 (M-T dependence)

我們是利用超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) 來量測磁化強度跟溫度關係，量測溫度從300K至20K，外加磁場為0.1T，結果如圖3-7所示。其中50K以下發生磁化率的下降之現象，顯示在樣品中，有雜質使 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜在低溫時偏離了鐵磁態。

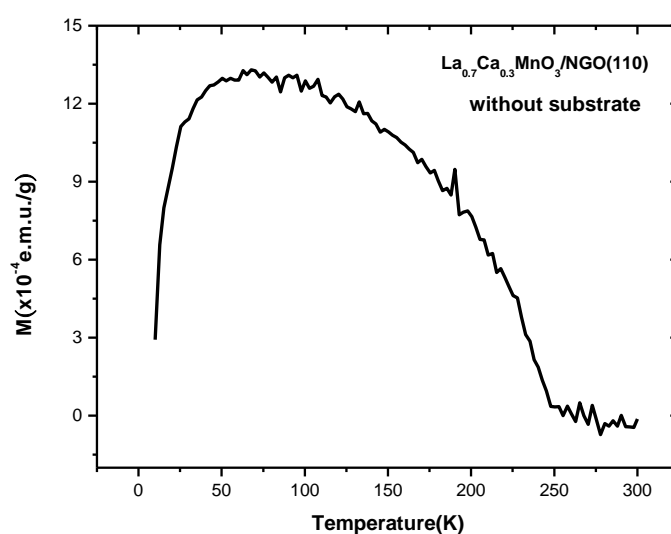


圖 3-9  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜扣除基板的MT圖形

我們將此結果，與KrF雷射所濺鍍的材料做比較。

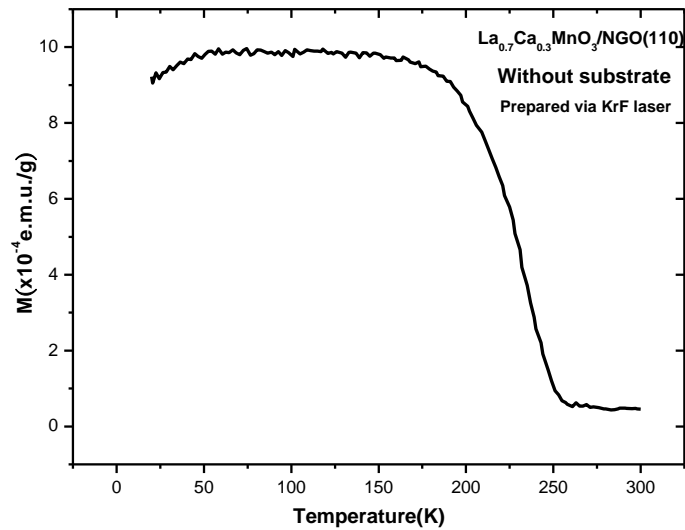


圖 3-10 KrF雷射所濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜扣除基板的MT圖形

比較兩張MT圖形，我們可以發現，KrF雷射所濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜，在250 K的順磁-鐵磁相轉變隨著溫度的變化較為劇烈，而在接近50 K時，其鐵磁性稍微減弱。我們參考本實驗室黃正馨學長論文『利用飛秒級激發檢測光譜研究鑰鈣錳氧薄膜的超快動力行為』當中 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的MT圖形做比較。我們發現該MT圖形在50 K時也有著鐵磁性減弱的現象，可見在低溫時此現象很敏感，我們將在後面的章節探討此事的原因。

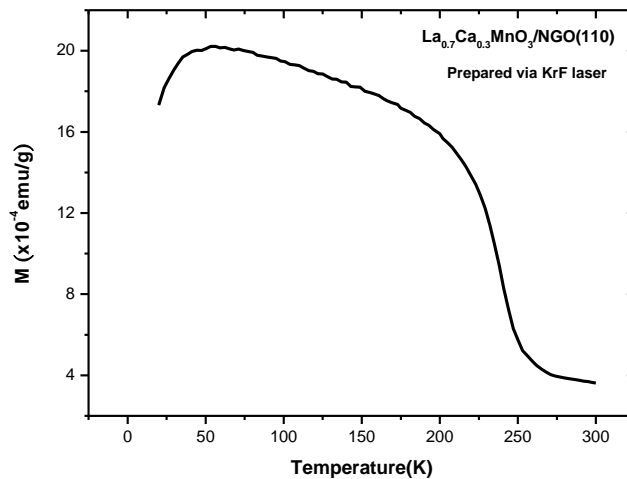


圖 3-11 KrF雷射所濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜扣除基板的MT圖形[9]

### 3-3-4 原子力顯微鏡 (Atomic force microscope)

由於樣品的表面平整度對於薄膜製備之後的超快激發探測實驗影響甚大，不平整的表面會導致訊號的不明顯以及雜亂，因此需要知道樣品的表面形貌，方法上是利用原子力顯微鏡來檢測。在原子力顯微鏡中，有一個對原子作用力非常敏感的懸臂，其前端有一個微小探針。當探針在材料表面掃描時，探針尖端原子與樣品表面原子之間產生極其微弱的排斥力或吸引力，此作用力造成懸臂彎曲或偏斜。再利用低功率雷射打在懸臂上，藉由感光二極體感測器量測反射的雷射光訊號，來分析懸臂的變形程度及方向，再經電腦計算作用力大小，便可呈現樣品表面原子級的圖像。

圖 3-12(a)至圖 3-12(c)是  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的 AFM 圖形：

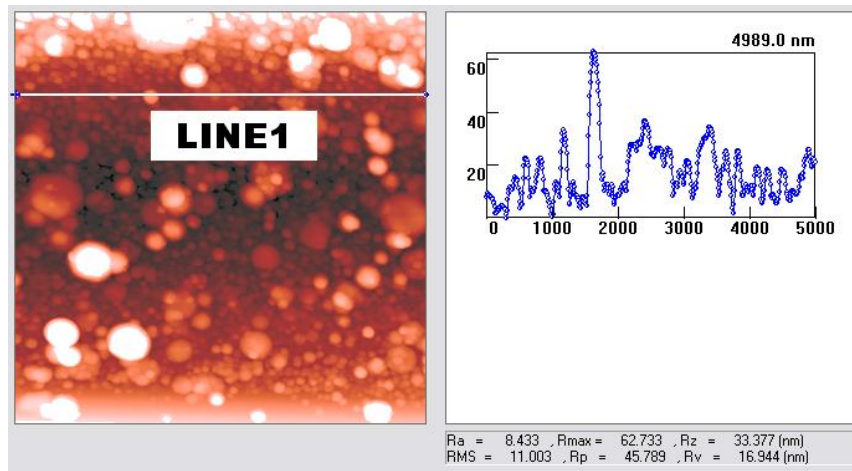


圖 3-12(a) 超快雷射所濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的 AFM 圖形 1

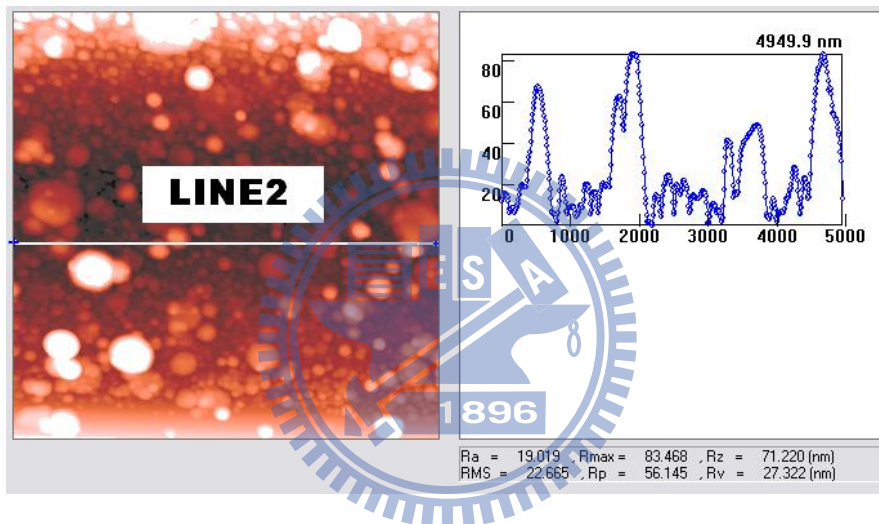


圖 3-12(b) 超快雷射所濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的 AFM 圖形 2

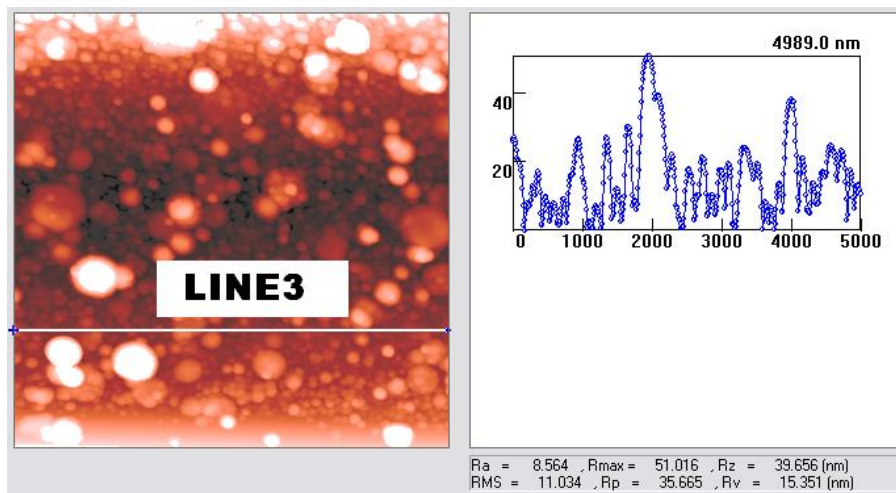


圖 3-12(c) 超快雷射所濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的 AFM 圖形 3

我們將薄膜樣品的 AFM 圖形，與 M. Sanz 團隊 [12]利用超快雷射所濺鍍的  $\text{TiO}_2$  薄膜進行比較。

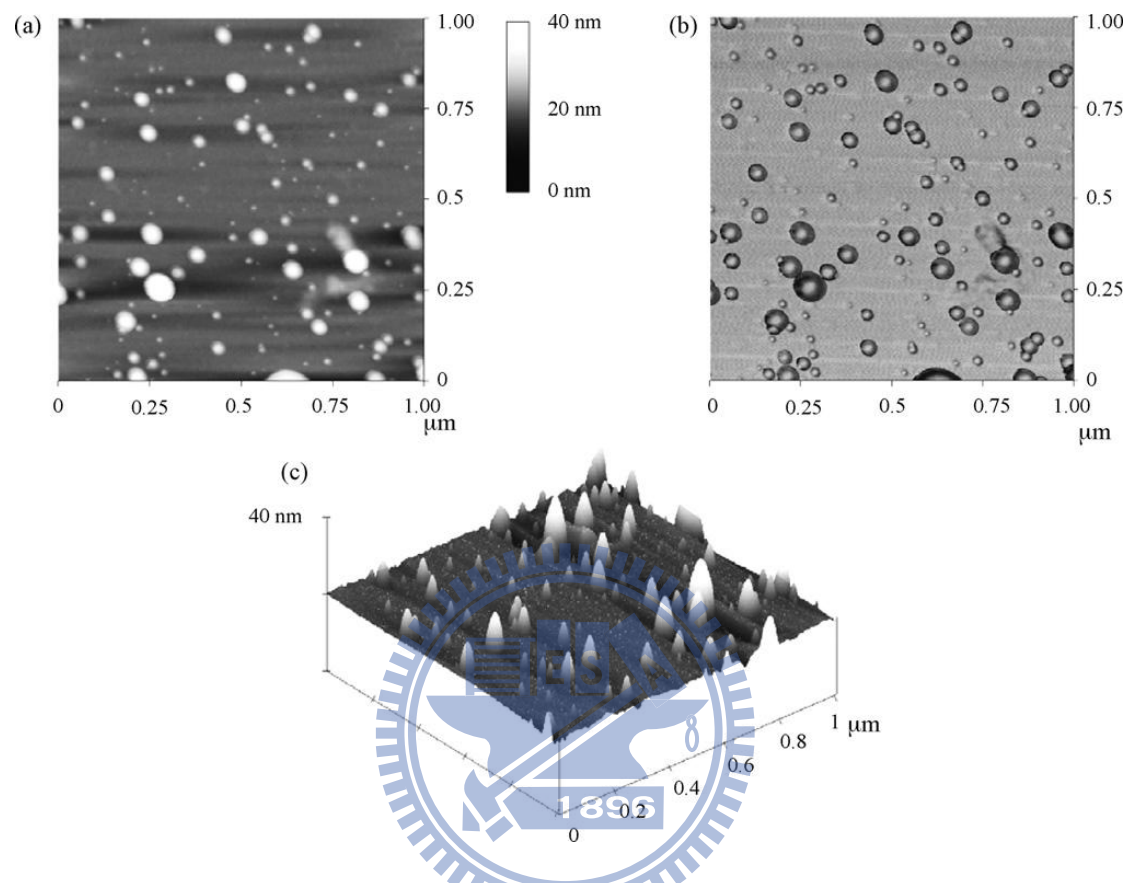


圖 3-12(d) 超快雷射濺鍍  $\text{TiO}_2$  薄膜的 AFM 圖形[12]

M. Sanz 在論文中指出，他們在  $\text{TiO}_2$  樣品薄膜上，觀察到許多 20 nm-50 nm 大小的顆粒，有些顆粒甚至達 100 nm。本論文研究製作的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  也發生同樣的情形，但是本論文研究的薄膜樣品的顆粒較為緻密。

### 3-3-5 掃描電子顯微鏡( Scanning electron microscopy; SEM )

掃描電子顯微鏡是一種以高能量電子束轟擊材料表面，藉著接收被材料表面原子散射的二次電子，進行分析，藉此了解材料表面的形貌(Topography)。另外，此技術也可藉由收集高能電子束轟擊材料而激發放射出的 X-ray，偵測其能量，對照已輸入資料庫中標準樣品的資訊，分析出材料內部的組成元素。此分析樣品元素成分的技术稱為能量分佈 X-射線光譜(Energy dispersive X-ray spectroscopy ; EDS or EDX)。

圖 3-13(a)至圖 3-13(d)是本論文樣品的 SEM 照片。

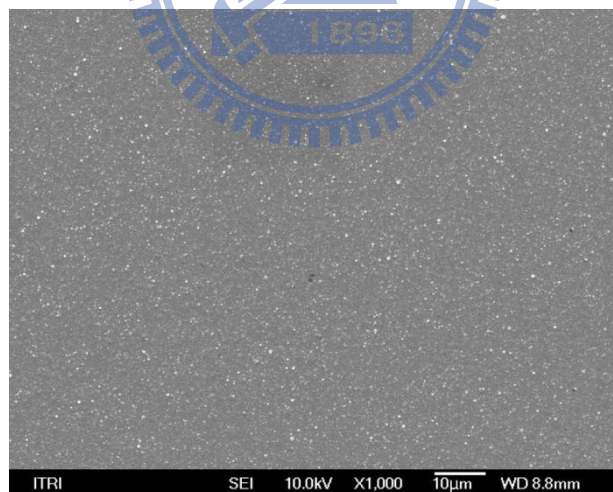


圖 3-13(a) 超快雷射濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜放大 1000 倍 SEM 照片

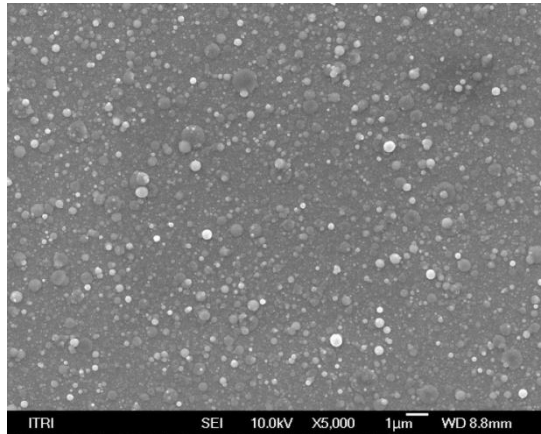


圖 3-13(b) 超快雷射濺鍍 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜放大 5000 倍 SEM 照片

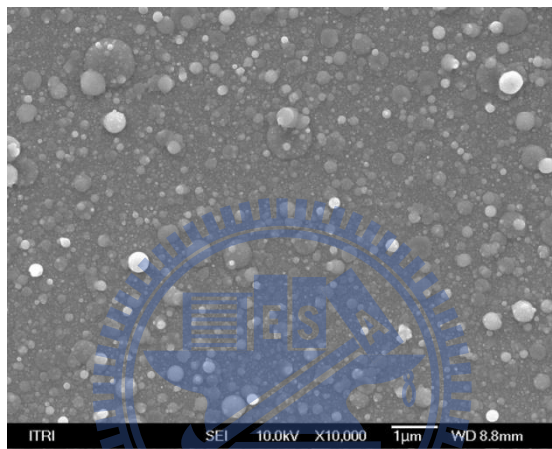


圖 3-13(c) 超快雷射濺鍍 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜

放大 10000 倍 SEM 照片

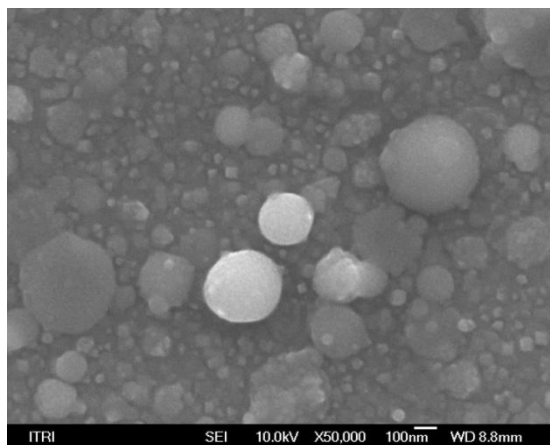


圖 3-13(d) 超快雷射所濺鍍 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜

放大 50000 倍 SEM 照片

我們把超快雷射濺鍍的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，與 M. Sanz 團隊[12]

利用超快雷射所濺鍍的  $\text{TiO}_2$  薄膜進行比較。

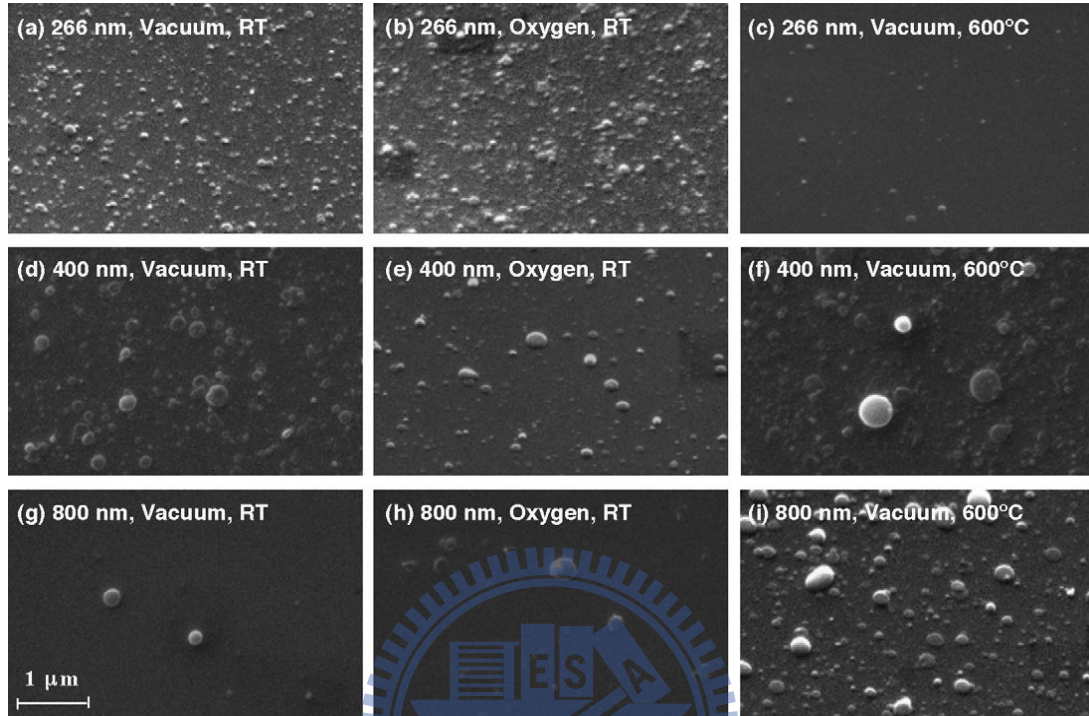


圖 3-13(e) 超快雷射濺鍍  $\text{TiO}_2$  的 SEM 影像[12]

M. Sanz 團隊所濺鍍的  $\text{TiO}_2$  薄膜，可觀察到次微米至一兩個微米大小的顆粒。本論文研究濺鍍的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜上的顆粒大小，與 M. Sanz 團隊發生的情形相同，而本論文研究濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，組成的成分較  $\text{TiO}_2$  複雜很多，表面形貌卻相仿。可見本實驗室的超快雷射濺鍍技術已充分建立。



## 第四章 飛秒雷射激發-探測 (Pump-Probe) 量測系統

### 4-1 超快激發探測量測原理

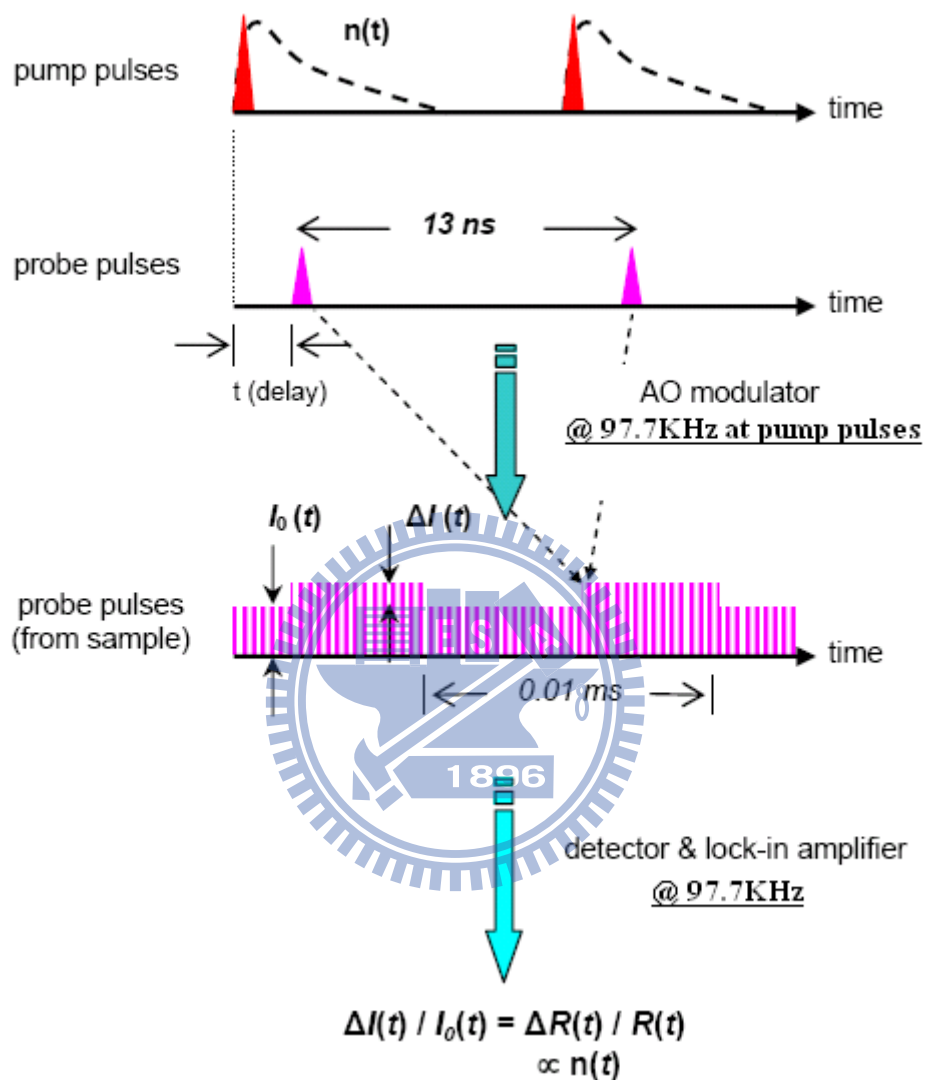


圖 4-1 激發-探測實驗原理示意圖

在激發探測實驗中，由雷射所產生的飛秒級脈衝雷射光，先經由分光鏡依 80%：20%比率分成兩道光，較強的為激發光(Pump)，較弱的為探測光(Probe)。當激發光照射在樣品表面時，會引發某個事件  $n(t)$  隨著時間做弛緩行為(relaxation)，如激發電子、聲子、準粒子等，

這個事件  $n(t)$  可以藉由觀察反射率而知，而雷射的重複率約 75.5MHz，即每 13 ns 會產生一個脈衝，故這個事件會每 13 ns 重覆一次；之後，藉著精準的改變激發光和探測光的光程差，使得探測光可以領先或者延後激發光到達樣品表面，而由於激發光所引發的事件已經造成樣品的反射率有所改變，所以藉由偵測器量取探測光自樣品的反射率會跟著有所改變。但這個改變量非常的小約  $10^{-5}$  到  $10^{-7}$ ，於是我們運用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)，來去除背景雜訊及放大訊號，同時我們也在激發光的光路上，加上一個與鎖相放大器相同的調制頻率 97.7KHz。所以，當探測光與激發光入射樣品的時間差為  $t$  時，由鎖相放大器測得的電壓訊號如圖 4-1 的第三部份所示， $I_0(t)$  為 DC 電壓訊號，代表反射率強度  $R$ ，而  $\Delta I(t)$  為代表反射率的變化量  $\Delta R$ ，最後將  $\frac{\Delta I(t)}{I_0(t)}$  就會得到一個沒有單位的  $\frac{\Delta R(t)}{R(t)}$ 。最後只要改變探測光的光程掃過激發脈衝光的前後，就可以測出在事件被激發前後  $\frac{\Delta R(t)}{R(t)}$  的變化情形。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{pump\ open} - R_{pump\ closed}}{R_{pump\ closed}} = \frac{\left[ \left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ open} - \left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed} \right]}{\left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed}} \quad \text{Eq (4-1)}$$

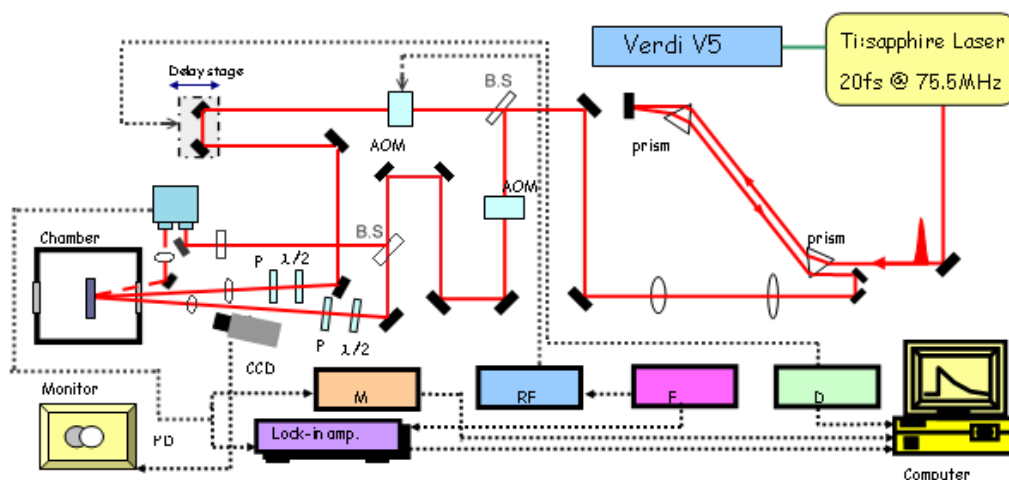
$$= \frac{\left( I_r \right)_{pump\ open} - \left( I_r \right)_{pump\ closed}}{\left( I_r \right)_{pump\ closed}} = \frac{\Delta I}{I_0}$$

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

另外由於雷射的重複率為75.5MHz，及脈衝間的時間為13 ns，如果樣品中的弛緩時間大於13ns的話，在弛緩行為未結束前，又會吸收下個激發脈衝的能量，我們會看不到樣品全部的弛緩行為，並且會有熱累積的情形發生。



## 4-2 激發探測量測系統



AOM : Acousto-Optic modulator, P : Polarizer, PD : Photo Detector,

M : Multimeter, RF : RF Driver F :Function Generator,

D : Delay Staae Controller.

圖4-2 激發-探測量測系統

激發探測量測系統如圖4-2所示，我們的雷射源為鈦藍寶石雷射 (Ti:Sapphire laser)，鎖模後出光中心波長為800 nm，脈衝寬度約35 fs，脈衝重複率為75.5 MHz。

當光進入系統前，會先經過一組稜鏡對，作為色散補償 (Dispersion compensation)。出光後的脈衝寬度會因為經過了許多光學元件，例如透鏡、反射鏡、聲光調制器(AO modulator)、真空腔體的玻璃等，產生色散效應，使得脈衝寬度變寬。因此我們運用稜鏡對作色散補償，透過調整光在稜鏡對中所走的光程，來抵銷眾多光學元件所引起的色散效應，理論上可以完全抵銷而恢復原始的脈衝寬度。

之後，雷射光依8:2的比率分成強弱兩道光，較強的為激發光，

較弱的為探測光。

激發光會經過一個聲光調制器，這個地方用的聲光調制器目的是為了對激發光作調制，激發光被聲光晶體中所形成的光柵散射，控制聲光調頻率可以使得被調制後的激發光，產生固定頻率的亮暗調制，而我們調制頻率為97.7KHz，同時也給鎖相放大器相同的調制頻率。

接著激發光會經過時間延遲裝置(Time delay stage)，這個延遲裝置是由高精度平移台與平行反射鏡組成，透過控制精密平移台的移動位置與距離改變激發光和探測光的光程差，可以控制激發光與探測光到達樣品表面的相對時間，以達時間解析的功能。

在進入低溫系統前，激發光會通過半波片(half-wave plate)、偏振片(polarizer)、最後再經由聚焦鏡聚焦至樣品表面。其中半波片與偏振片的組合，可以控制我們要的偏振方向及光功率。

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

探測光經由樣品表面的反射光(此訊號稱為樣品訊號Signal)，導入光偵測器(Photo Detector)。電壓訊號再經由鎖相放大器(Lock-in

Amplifier)及多功能電表(Multimeter)，再透過電腦Labview軟體控制，就可以達到自動化量測與初步數據處理。

在本實驗中我們運用半波片和偏振片，調整激發光與探測光的偏振方向為互相垂直，可避免激發光的信號進入偵測器產生干涉效應，減少激發光的影響。

### 4-3 低溫系統

為了量測樣品在低溫時的行為，我們需要一個低溫系統，我們將樣品放在真空腔中，再透過機械幫浦與分子幫浦抽真空，真空度可達 $10^{-6}$  torr；而降溫方式則是透過開放式液氮或液氮冷卻系統；溫控方面則是運用Lake Shore 331溫控器，及搭配控制液氮或液氮的流量，來達到溫度控制。

### 4-4 時間延遲零點與脈衝寬度

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

首先介紹如何決定時間延遲零點。我們利用具有放大鏡頭的CCD與監視器，可以直接觀測激發及探測光點在樣品表面的空間重合情形，

以求良好的重合狀況。為了尋求時間上的延遲零點，我們使用一個非線性晶體BBO (Beta-Barium Borate)。此非線性晶體的特性為，當符合產生二倍頻的角度及偏振下，會吸收兩道頻率相同的激發光與探測光，而產生二倍頻的藍光(400nm)。我們運用此種特性，於原本要放樣品的位置，換上BBO晶體，接著掃描完整的時間延遲，於偵測到最強的藍光訊號時的位置，就是兩道脈衝再時間上最為重合的位置，定義為時間延遲零點。

另外我們也可以透過BBO晶體估測入射樣品前的脈衝寬度，當我們移動時間延遲裝置時，兩道脈衝重合最好時，將得到最強的二倍頻藍光，而若兩道脈衝在時間上略為不重合時，所測得的藍光訊號將變弱。我們透過光電倍增管(PMT)，量測藍光訊號對時間延遲的變化關係，可以估算出脈衝寬度。同時可透過調整稜鏡對的位置，作色散補償，將脈衝寬度補償至最小。實驗上所得到的壓縮後的脈衝寬度約為35fs，如圖4-3所示。

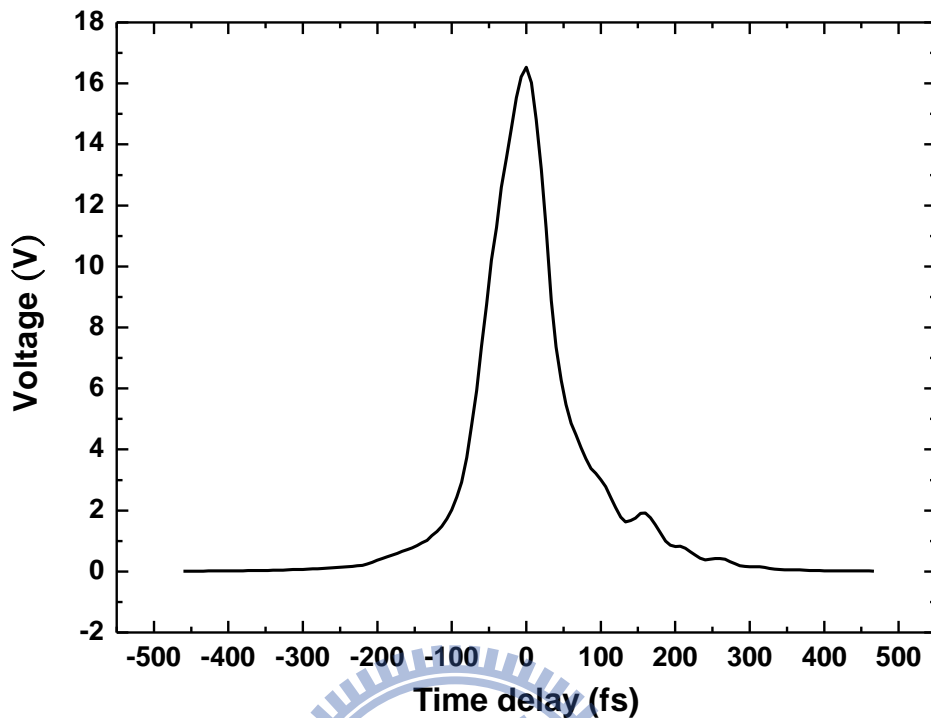


圖 4-3 雷射脈衝寬度

#### 4-5 激發探測量測方法與步驟：

##### 1. 雷射熱機：

雷射熱機需要 1.5~2 個小時，在熱機過程中必須注意冰水機的溫度與水流量，以確保雷射可達穩定狀態。在熱機完成後，啟動鎖模狀態，紀錄雷射出光功率、光點狀況及位置、透過光譜儀檢查是否有 CW 項存在、從示波器上觀測雷射功率是否穩定。確認雷射的已達穩定後，可降低實驗時的雜訊與誤差。

##### 2. 黏貼樣品：



由於必須進行低溫量測，所以我們將樣品黏貼於低溫系統中的銅座，我們採用雙面碳膠帶將樣品黏貼至銅座上，因為碳膠帶有一定的厚度，所以在黏貼樣品時必須盡量將樣品壓緊、貼平，以避免樣品與銅座接觸不良，導致控溫上的誤差。

### 3. 對光：

將樣品貼好後，置入真空腔內。接著調整系統光路，確保激發光與探測光皆能準確入射樣品表面，並調整反射鏡，使得探測光經由樣品表面的反射光，能完全入射至光偵測器中，並避免激發光進入偵測器中，影響實驗量測結果。待光路確認無誤後，開啟真空幫浦，將真空腔抽真空至  $10^{-6}$  torr。

### 4. 室溫光譜量測：

於實驗進行中，我們透過光功率計量測激發與探測光的功率，並透過偏振片與半波片調整兩道光線的偏振方向及功率，在本實驗中，激發光和探測光所使用的功率分別為 60mW 與 2mW，而兩道光線的偏振方向調成互相垂直，並於偵測器前加上一偏振片，偏振片的方向和探測光所經過的偏振片一致，避免激發光進入光偵測器；另外也必須調整參考訊號的大小，使得參考訊號是樣品反射訊號的兩倍大，讓光偵測器能順利降低雷射背景雜訊的影響。至於光的重合，實驗上我們會將激發光的光點調整到稍微大於探

測光，以確保探測光探測到的區域都是受到激發的。調整重合上，我們先直接利用 CCD 做觀測，先確保兩道光都有重合，之後微調激發光的反射鏡，調整到  $\Delta R$  訊號最大的地方，表示量測到最大訊號的地方就是光點重合最好的位置。

#### 5. 低溫光譜量測：

降溫時透過控制液氦或液氮的流量，與設定溫控器來達成控溫，待達到所要的溫度後，重複步驟四，即可做低溫的光譜量測。



## 第五章 實驗結果與討論

### 5-1 激發探測實驗量測結果

本實驗為了驗證超快雷射所濺鍍之  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜之品質，我們在完全相同的條件下，同時量測了兩片樣品；其中一片樣品為超快雷射所濺鍍，另一片為 KrF 雷射所濺鍍。圖 5-1 為本次激發探測實驗，量測超快雷射所濺鍍之薄膜各個溫度的結果。圖 5-2 為本次激發探測實驗，量測 KrF 雷射所濺鍍之薄膜各個溫度的結果。圖 5-3(a)至圖 5-3(f)為兩種薄膜在不同溫度區段，所量測的結果。本次實驗使用的激發光功率為 60 mW，而探測光的能量功率為 2 mW。



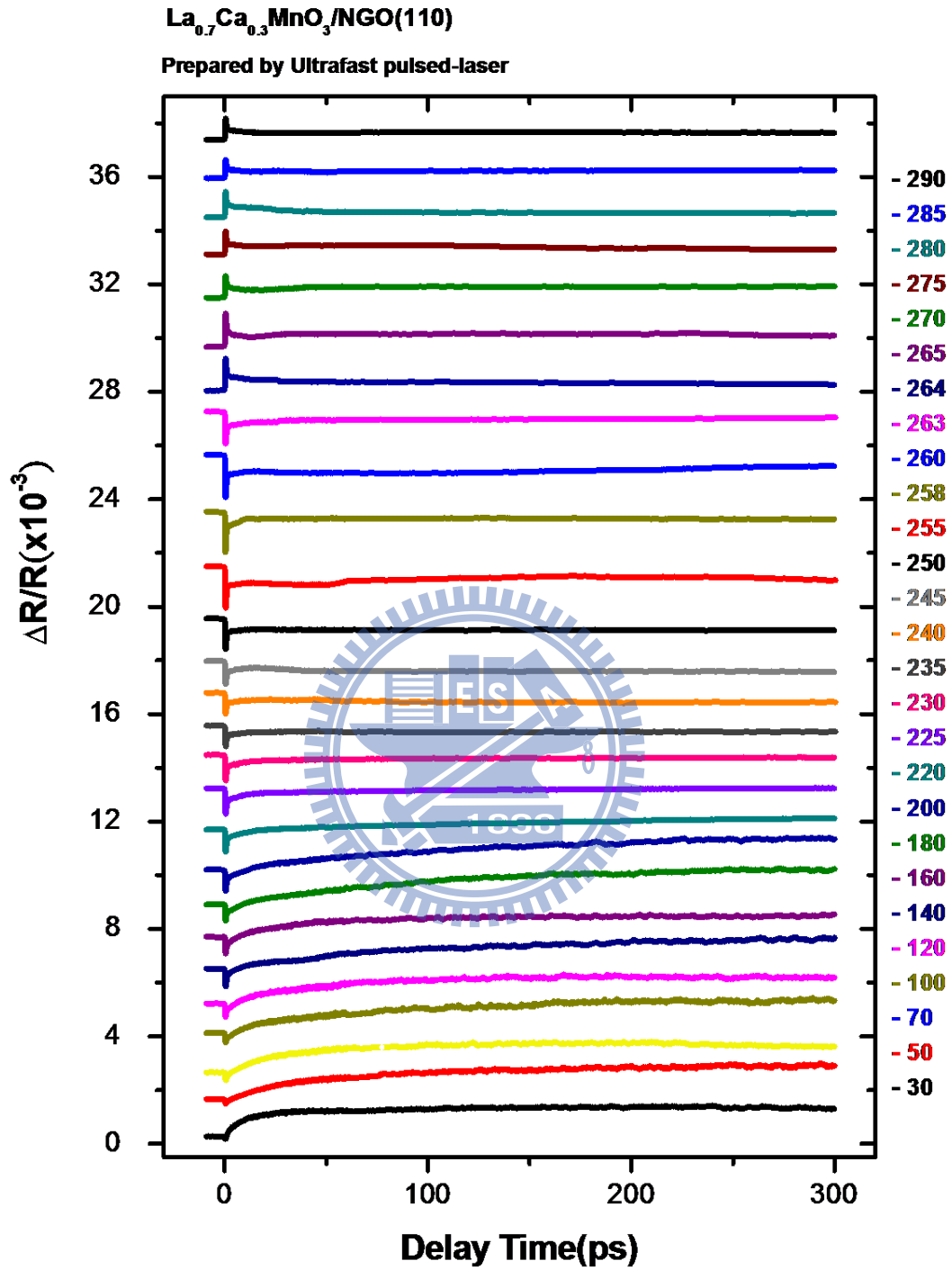


圖5-1 溫度從300 K至30 K；時間從零點至300 ps之 $\Delta R/R$ 值

(超快雷射濺鍍之樣品)

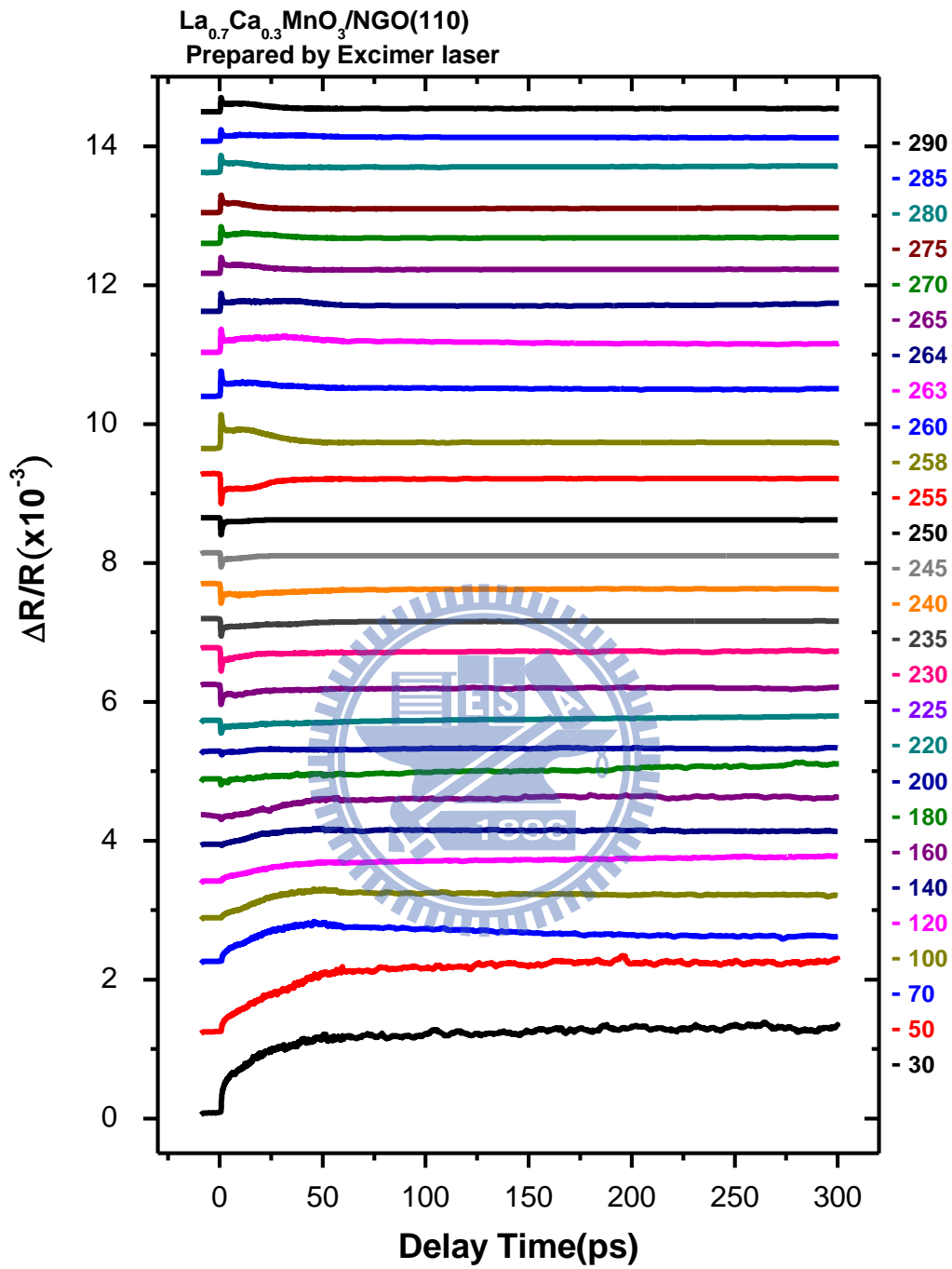


圖5-2 溫度從290 K至30 K；時間從零點至300 ps之 $\Delta R/R$ 值

(KrF雷射濺鍍之樣品)

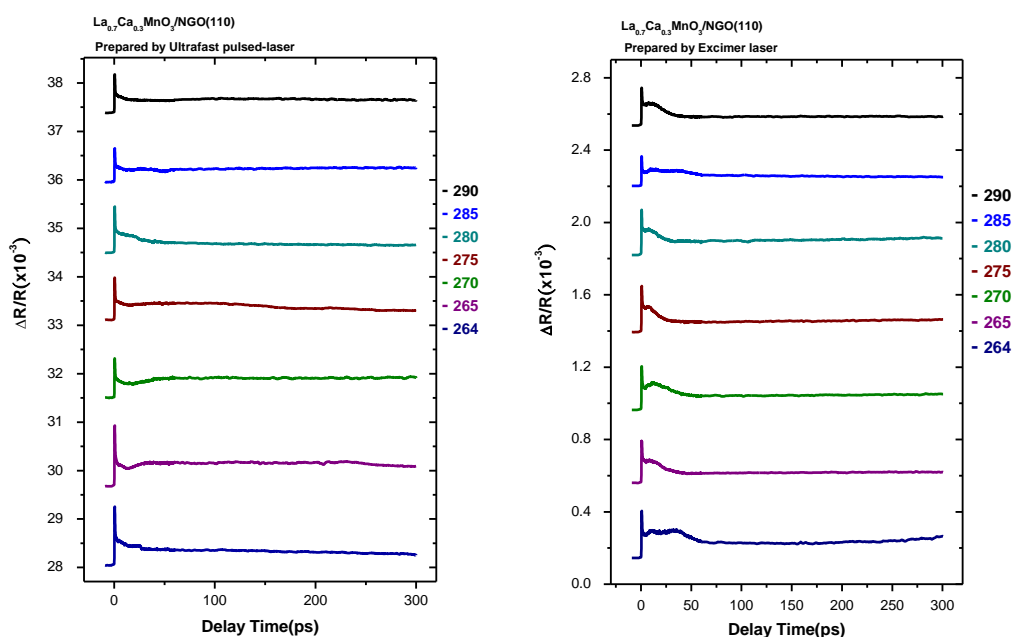


圖5-3(a) 溫度從290 K至264 K；  
時間從零點至300 ps之 $\Delta R/R$ 值  
(KrF雷射濺鍍之樣品)

圖5-3(b) 溫度從290 K至264 K；  
時間從零點至300 ps之 $\Delta R/R$ 值  
(超快雷射濺鍍之樣品)

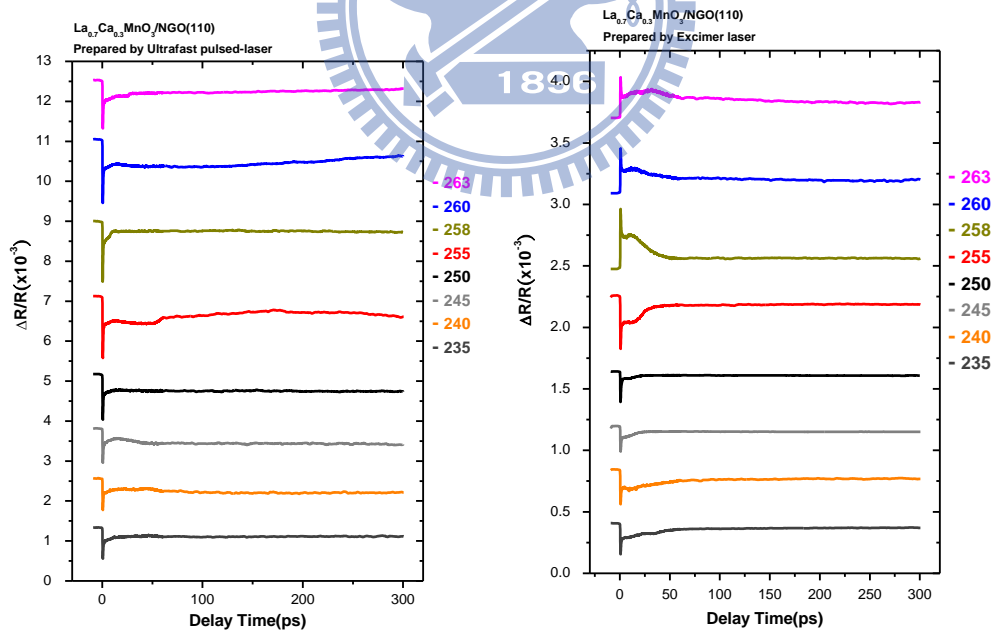


圖5-3(c) 溫度從263 K至235 K；  
時間從零點至300 ps之 $\Delta R/R$ 值  
(KrF雷射濺鍍之樣品)

圖5-3(d) 溫度從263 K至235 K；  
時間從零點至300 ps之 $\Delta R/R$ 值  
(超快雷射濺鍍之樣品)

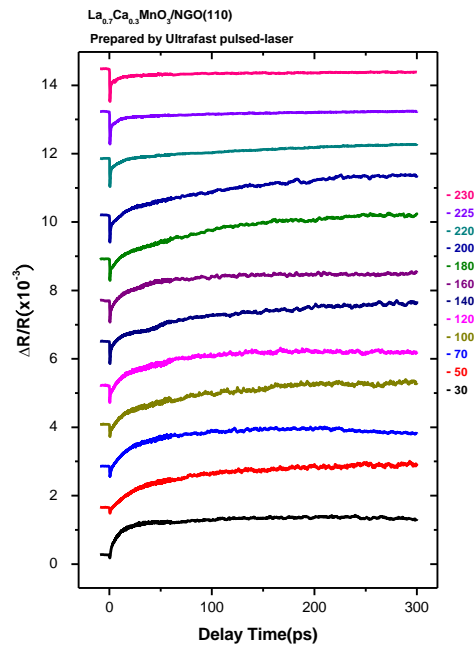
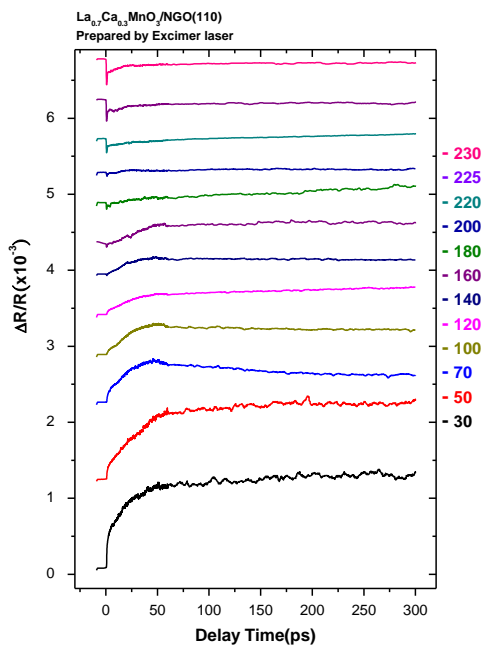


圖5-3(e) 溫度從230 K至30 K；  
時間從零點至300 ps之 $\Delta R/R$ 值  
(KrF雷射濺鍍之樣品)

圖5-3(f) 溫度從230 K至30 K；  
時間從零點至300 ps之 $\Delta R/R$ 值  
(超快雷射濺鍍之樣品)

我們將由上面的結果，將超快雷射所濺鍍的薄膜，以及KrF雷射所濺鍍的薄膜兩者之間，針對其超快物理機制，互相作比較。

### 5-1-2 慢弛緩行為的分析

根據本實驗室黃正馨學長『利用飛秒級激發檢測光譜研究鑰鈣錳氧薄膜的超快動力行為』的論文指出，慢弛緩行為與  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  之自旋比熱，兩者隨著溫度變化，有一樣的趨勢。在 240 K 附近逐漸會產生峰值，緊接著隨著溫度降低而減少。此現象為激發光造成的熱，在材料晶格之間逐漸消散的行為。若自旋比熱變大，其吸收激發光能量之後，自然較不易將熱能傳遞開，造成探測光得到的反射率變化之

訊號久久無法弛緩。而由本論文 2-4 章節的論述可知，若自旋偏極化程度較高，雙重交換機制變能較明顯，在此，相鄰 Mn 離子之間電子雲，因為吸收了激發光給予的能量，整體的自旋方向顯得雜亂無章，若自旋比熱升高，更不易消散能量，自然不易偏極化，導致雙重交換機制不容易發生，導體性質減弱，於是電阻便升高。

圖 5-4(a)以及圖 5-4(b)為超快雷射所濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，以及 KrF 雷射所濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，兩者慢弛緩行為振幅的變化圖形。

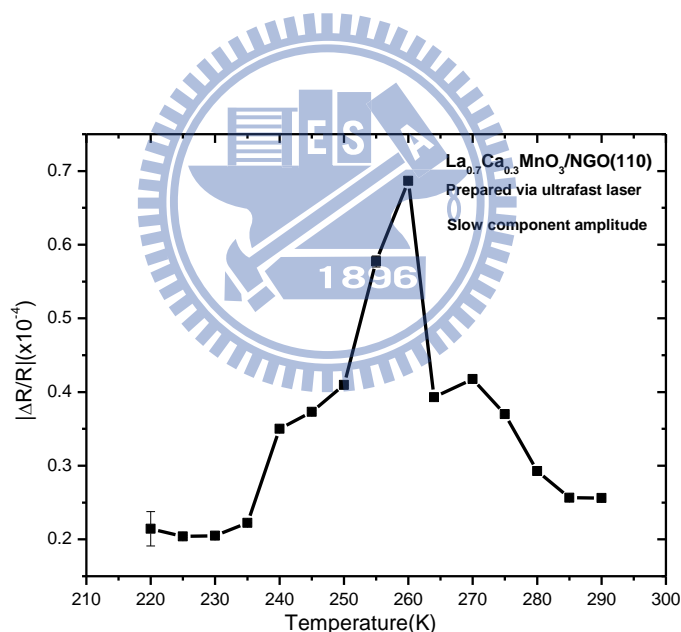


圖5-4(a) 超快雷射濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜

慢弛緩振幅之變化



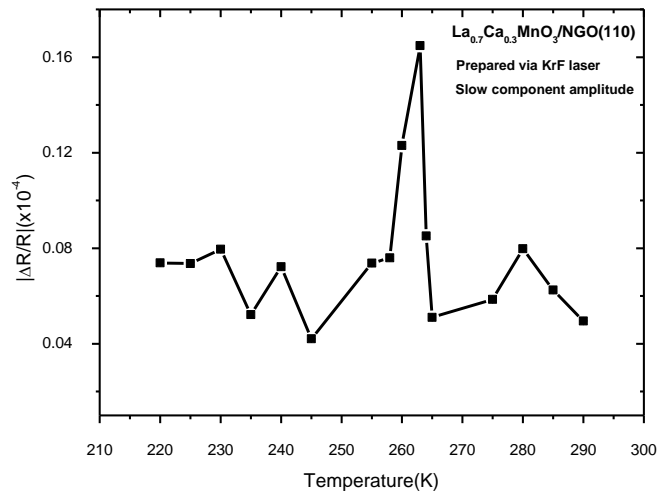


圖5-4(b) KrF雷射濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 樣品

#### 慢弛緩振幅之變化

由圖可知，在相變溫度附近，兩種雷射所鍍出  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜之慢弛緩行為振幅，都有增大的趨勢，符合 spin-lattice thermalization 的現象，但是超快雷射所鍍出  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜慢弛緩行為振幅，比 KrF 雷射所濺鍍之薄膜來得大了許多。

由 KrF 雷射所濺鍍之鑷鈣錳氧薄膜的 R-T 圖可知，其電阻相較於超快雷射所濺鍍之鑷鈣錳氧薄膜的電阻來得低，代表在同一個溫度之下，論兩者薄膜上雙重交換機制主導的區塊，是屬 KrF 雷射所濺鍍之鑷鈣錳氧薄膜較多，也就是其受侷限的極化子較少。極化子較少，電子偏極化程度較低，晶格較無法傳遞能量給電子自旋，能量只能由受激發之晶格傳給未受激發之晶格，因此晶格-自旋弛緩行為較不顯著；反觀超快雷射所濺鍍之  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，薄膜上的相干極化

子較多，其自旋方向排列較整齊，晶格較易傳遞能量給自旋，使之自旋方向紊亂，因此晶格-自旋弛緩行為較顯著[10]。

### 5-1-3 快弛緩行為的分析

本實驗室已有若干研究指出，快弛緩行為之振幅，與  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  樣品中的極化子的貢獻有著高度的相關。電子被激發光激發至較高能態之後，掉回原本的能態所對應的時間尺度為次皮秒。若是被激發的電子處於絕緣材料之中，那麼其快弛緩時間較長，快弛緩振幅也較大；快弛緩振幅以及時間更會隨著材料本身導體性質漸增而量值減少。又我們所使用的激發光為 1.55 eV，與激發 Jahn-Teller polaron 所需要的能量一致，因此我們判定快弛緩訊號，即為  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  當中的極化子之訊號。 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  當中的極化子應在相變溫度附近時最多，接著隨著溫度降低，鐵磁性逐漸增強，極化子數量應大幅減少。到了 120 K 左右便消失殆盡。

圖 5-5(a)以及圖 5-5(b)為本實驗中兩種不同雷射所濺鍍之薄膜，其快弛緩行為之弛緩時間變化圖。

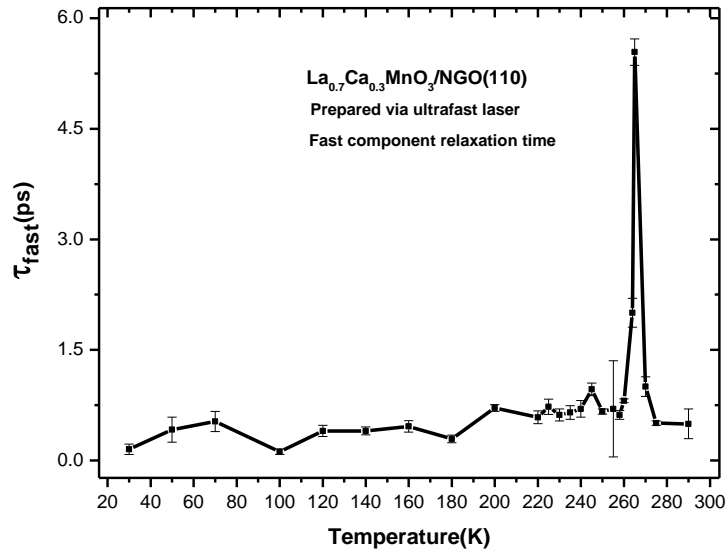


圖5-5(a) 超快雷射濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的快弛緩時間

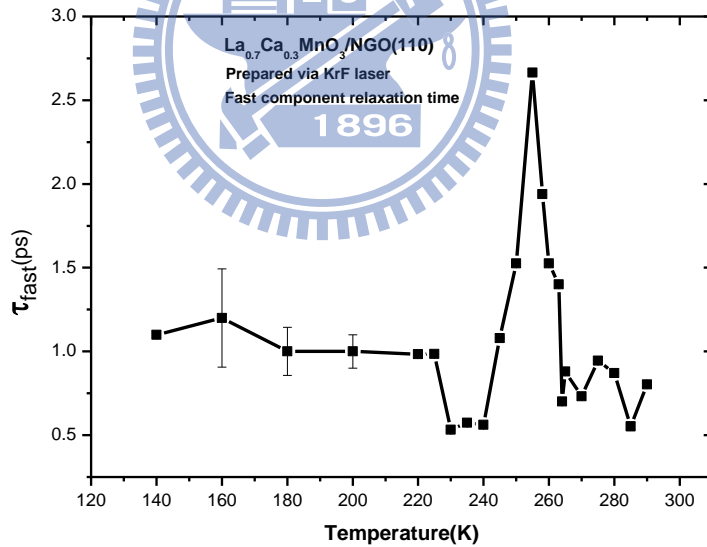


圖5-5(b) KrF雷射濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的快弛緩時間

兩種雷射所鍍出的樣品，若由快弛緩時間的變化來判斷，皆可看出在  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  相變溫度時，快弛緩時間大幅增加，代表在此時極化子數量上升。而 KrF 雷射濺鍍的樣品在低溫時都在 1 ps 以下變

化並不大，且在 140 K 以下快弛緩行為便消失，但是超快雷射濺鍍的樣品卻在 140 K 以下偵測出快弛緩行為。我們推斷這是因為在低溫時，極化子並未完全消失。

我們進一步將快弛緩時間的結果，與本實驗室黃正馨學長的論文『利用飛秒級激發檢測光譜研究鐳鈣錳氧薄膜的超快動力行為』之樣品作比較：

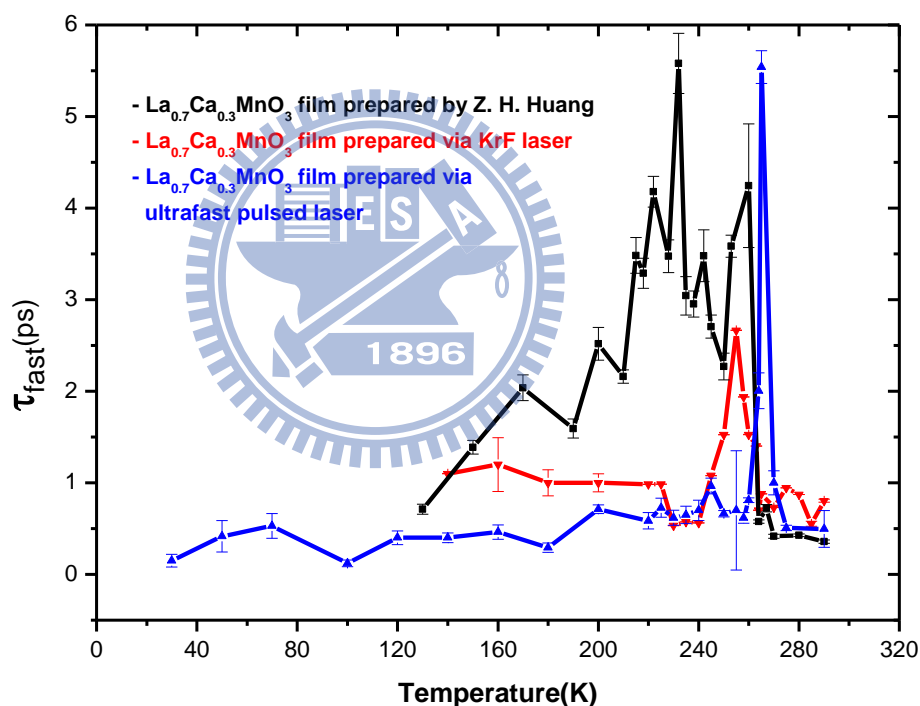


圖 5-5(c) 三片不同  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜樣品的快弛緩時間比較

圖中顯示，本次研究所量測的薄膜，在相變溫度時的變化較劇烈，其相變溫度有著增多的趨勢，符合極化子數量變化的現象；而黃正馨學長的薄膜，也大約在相變溫度附近，出現了極化子增多的趨勢。但

是，本次研究以超快雷射濺鍍的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  樣品，在 140 K 以下，快弛緩行為之振幅仍然未消失，此問題有待討論。

圖 5-5(e)以及 5-5(f)是兩種不同雷射所濺鍍之薄膜，其快弛緩行為之振幅變化圖。

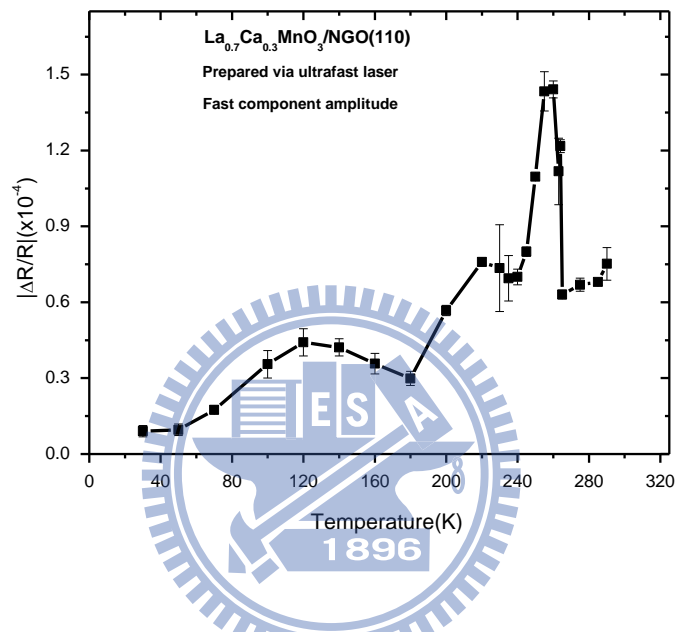


圖5-5(d) 超快雷射濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜快弛緩行為振幅

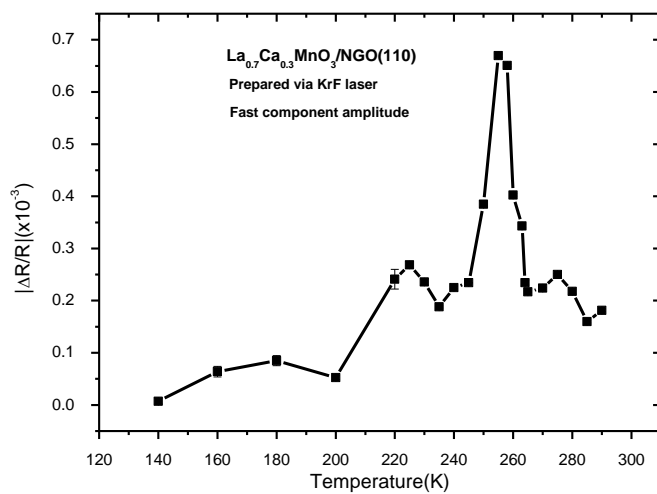


圖5-5(e) KrF雷射濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜快弛緩行為振幅

由快弛緩的振幅變化圖可發現，兩片樣品的快弛緩行為振幅的訊號，在相變溫度皆有著增大的趨勢。我們還發現，針對快弛緩行為的振幅，超快雷射所濺鍍的薄膜，比 KrF 所濺鍍的材料，在量值上大了很多。顯示了超快雷射所濺鍍的薄膜的極化子數量較多。

我們同樣地進一步將快弛緩時間的結果，與本實驗室黃正馨學長的樣品作比較：

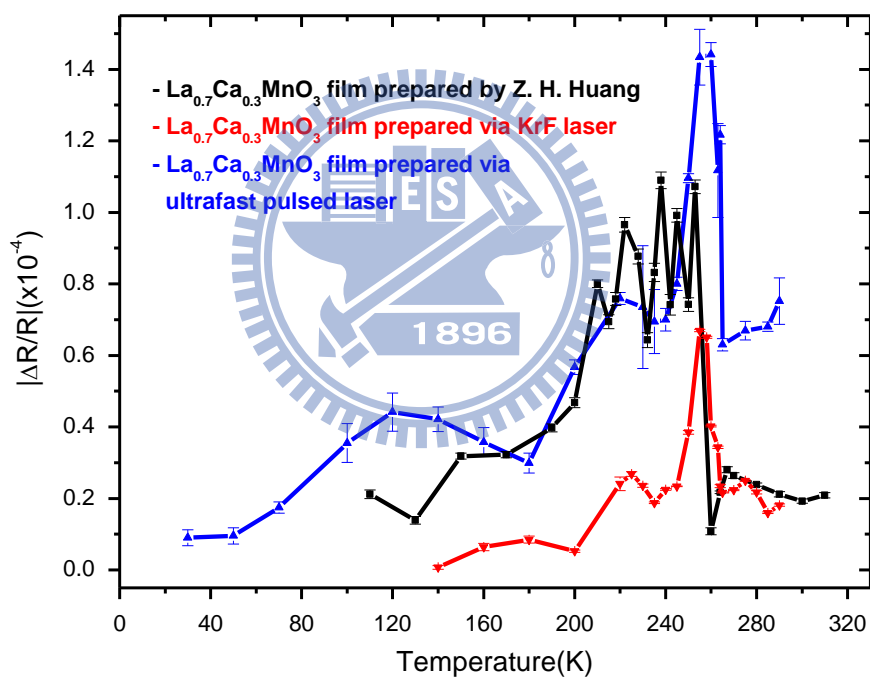


圖 5-5(g) 三片不同  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜樣品的快弛緩振幅比較

由圖可知，本次實驗利用 KrF 雷射以及超快雷射濺鍍的兩片  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，其極化子數量最多之處皆漂亮地對應到相變溫度，黃正馨學長的樣品之快弛緩行為訊號趨勢相符；然而，當溫度

低於 100 K 時，唯有超快雷射濺鍍的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  樣品有著極化子殘留的訊號。

本實驗利用超快雷射所濺鍍的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  樣品，在溫度低於 120 K 時，快弛緩行為振幅卻尚未消失。我們推斷其肇因在於濺鍍條件並非最佳，導致薄膜上部分區塊的組成比例偏離  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  的比例。我們以下列方法查證此猜想。

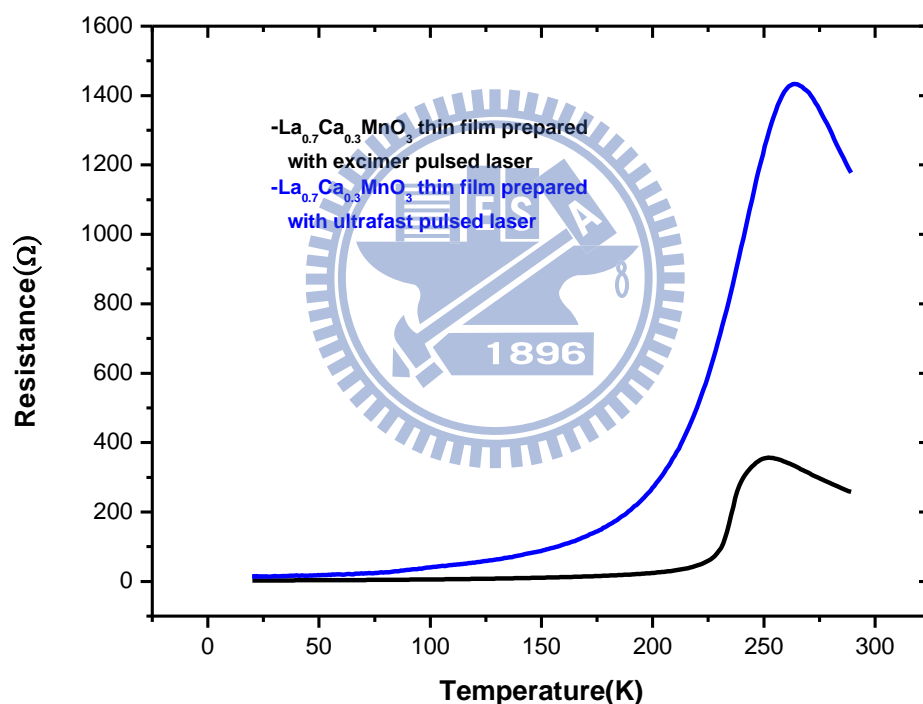


圖5-6 KrF雷射濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜與

超快雷射濺鍍 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜RT曲線的比較

圖 5-5 顯示超快雷射濺鍍的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，不僅在各個溫度之下的電阻皆較高，且溫度低於相變溫度時，隨著溫度減低，電阻

下降的趨勢較不急遽。這些現象說明了，在超快雷射濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜中，部分  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  晶格沒有長好，壓抑了雙重交換機制的力量。導致在低溫時的鐵磁相轉變並不完全，因此仍能偵測到些微的相干極化子的訊號。我們再以 MT 圖說明此事。

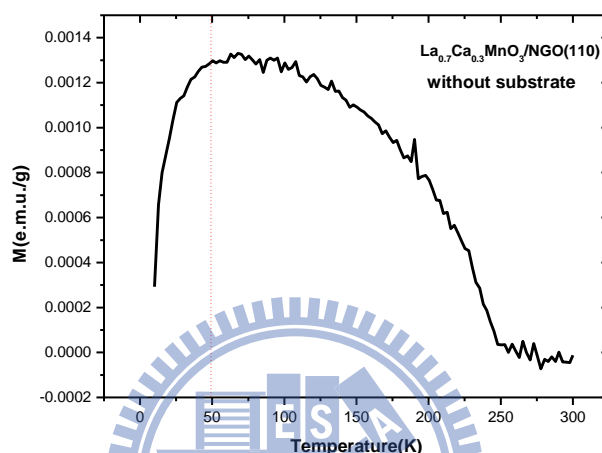


圖 5-7 超快雷射濺鍍之  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的 MT 圖

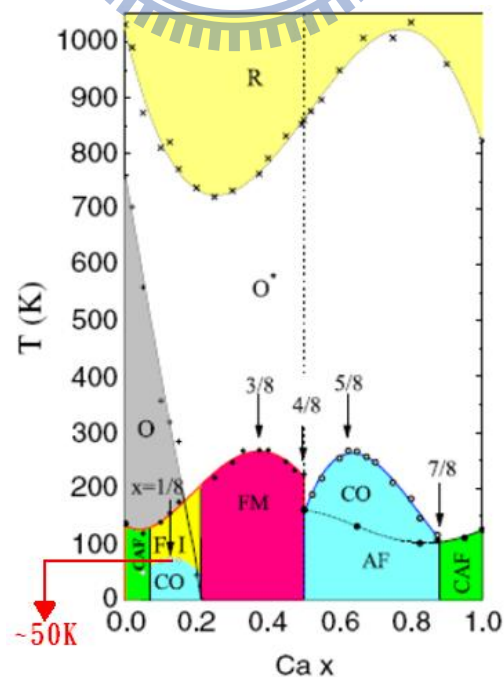


圖 5-8  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  之相圖



我們由樣品的 MT，看到了樣品轉變為鐵磁態之後，在溫度為 50 K 左右之處磁化率突然下降，顯示了樣品溫度在低於 50 K 之後，發生了某種變化，產生某種物理現象與雙重交換機制抵抗。而我們觀察  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  之相圖，發現摻雜 Ca 離子比例在 0.2 以下的部分區域，低於 50 K 時會有電荷有序排列的相變；摻雜 Ca 離子比例在 0.5 以上的部分區域，則會出現反鐵磁相。而我們因此推論，樣品薄膜上的某些地方，摻雜 Ca 的比例已偏離鐵磁相的區域，導致局部發生絕緣相的競爭。

我們將樣品拿去委託工研院分析能量分布 X 射線光譜，得到以下結果：

Element	Weight%	Atomic%
O K	22.65	57.64
Ca K	3.09	3.14
Mn L	27.73	20.55
Ga L	17.47	10.20
La L	25.50	7.47
Nd M	3.56	1.00
Totals	100.00	

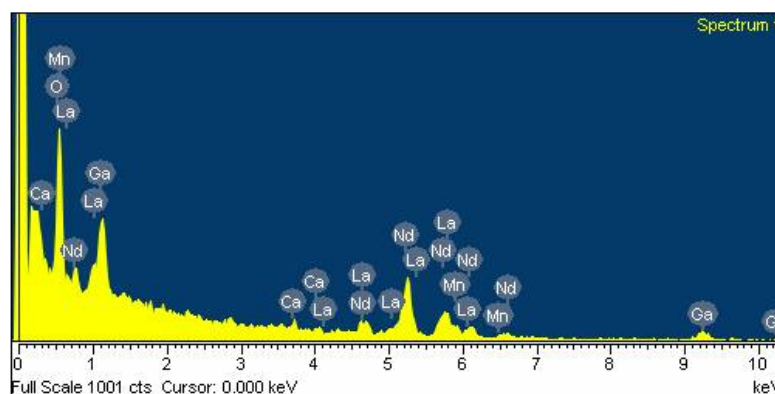


圖 5-9 超快雷射濺鍍之  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的 EDS 之結果

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的雙重交換機制是發生在 Mn 離子上，而  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  分子式當中，Mn 的比例為 1，因此我們由 EDS 光譜的量測結果，以 Mn 離子為基準，檢查 Ca 離子對 Mn 離子的比例。我們發現 Mn 離子與 Ca 離子的比例為 1 : 0.1527981，而並非 1 : 0.3。

由超快雷射所濺鍍  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜樣品的 MT 圖以及 EDS 分析，我們推測薄膜樣品在低溫時快弛緩行為振幅尚未消失的原因，是出自於樣品組成比例上的缺陷，其訊號可能來自於絕緣相殘留共存、相干極化子，或者非相干極化子的貢獻。



#### 5-1-4 高溫下極化子的行為

我們研究 KrF 雷射所濺鍍的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜高於室溫時激發探測光學量測訊號的快弛緩現象，以了解極化子的行為。

圖 5-10 為 KrF 雷射所濺鍍的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜 270 K 到 800 K 激發探測光學量測的訊號。

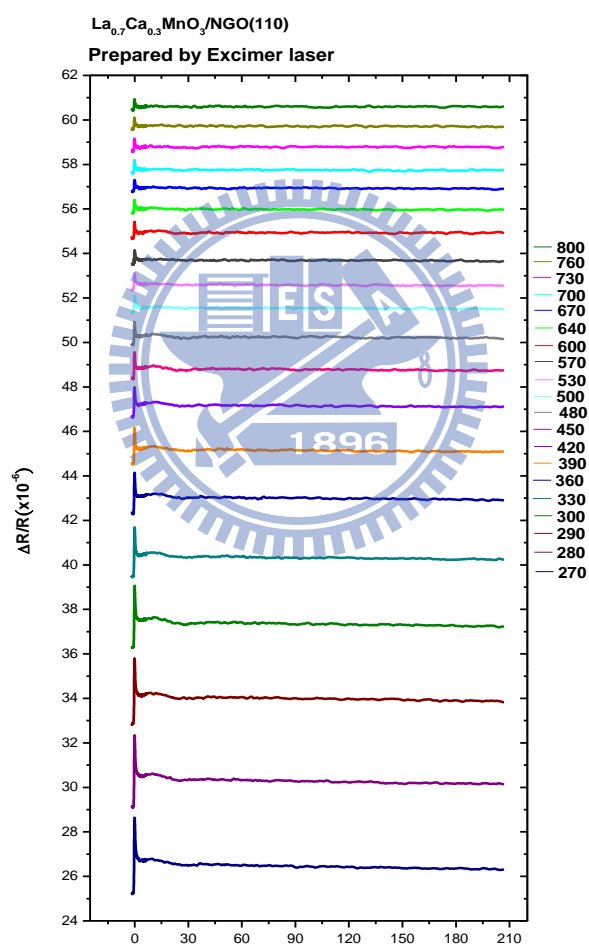


圖 5-10 KrF 雷射所濺鍍的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜

270 K 到 800 K 激發探測光學量測的訊號

我們將訊號的快弛緩振幅對應溫度，畫出了關係圖，發現了

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜在相變溫度以上，隨著溫度升高，其快弛緩振幅大小迅速下降，下降至 500 K 時，其下降趨勢變得較為平緩，曲線趨向平直線。整條曲線若以 500 K 作為分界線，可看出溫度低於 500 K 時，其曲線較為陡峭；而溫度高於 500 K 時，其曲線較為平緩。曲線的趨勢在圖中以藍色虛線標明。

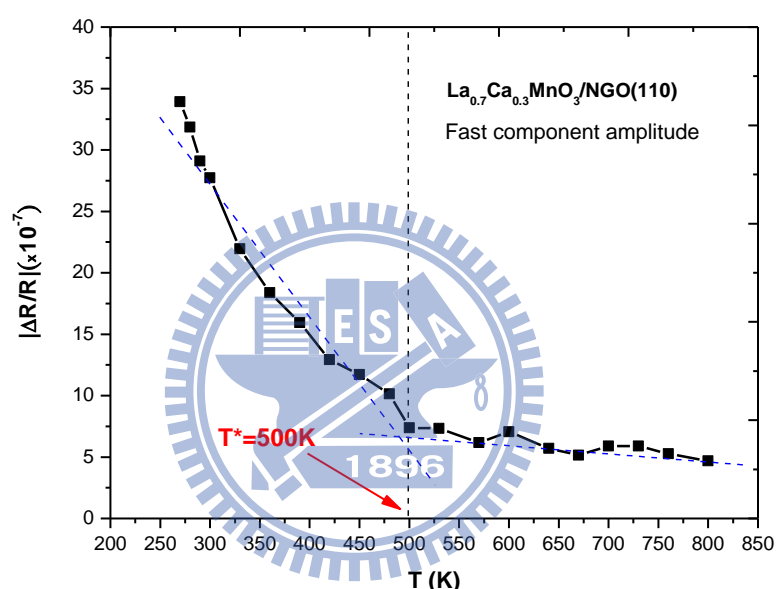


圖 5-11  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的快弛緩行為振幅對應溫度圖

此行為與極化子在高於室溫的行為相符。如 2-5 章節所提及，相干極化子與非相干極化子在高於相變溫度時，在數量上會隨著溫度升高而大幅減少，至特徵溫度 500 K 時，相干極化子會消失殆盡，剩下非相干極化子。因此我們推測，在 500 K 之後所量測到的訊號，為非相干極化子的存在所貢獻。

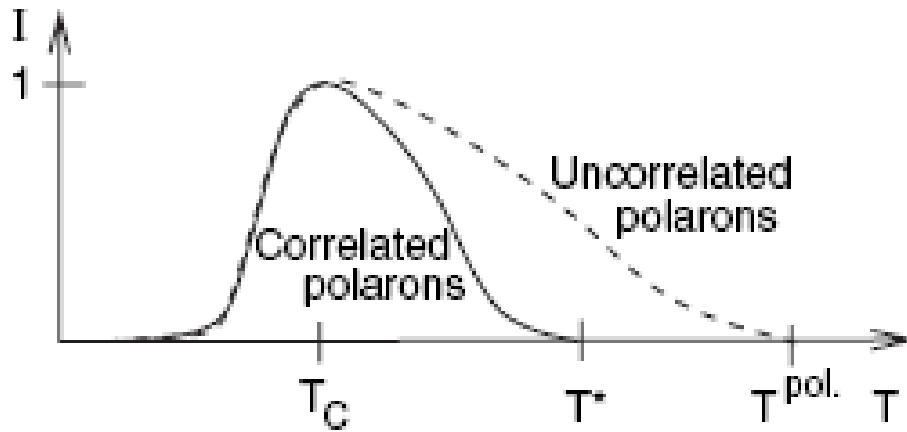


圖 5-12 相干極化子和非相干極化子數目對溫度變化示意圖[6]

在相變溫度之前，若  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜上存在著相干極化子，那麼非相干極化子也是同時存在著。圖 5-10 當中，非相干極化子的範圍只有一個晶格，且散落四方，散射傳遞中的載子機率較小；若材料吸收了激發光能量，非相干極化子所貢獻的反射率變化量也因而較小。

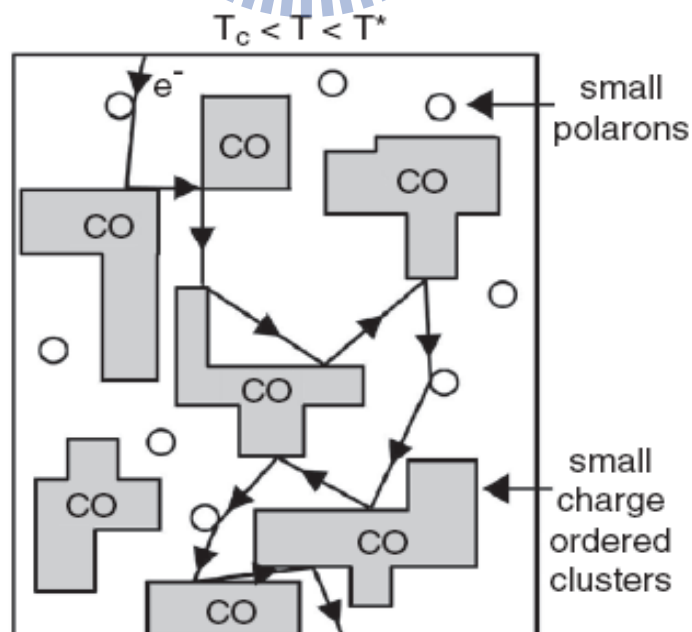


圖 5-13 相干極化子和非相干極化子散射載子示意圖[6]

在本論文當中，超快雷射所濺鍍的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜，其激發探測光譜訊號在鐵磁相時出現的微量快弛緩行為振幅，我們相信必有殘存的非相干極化子的貢獻。非相干極化子存在的原因，我們認為是因為薄膜上有結構成長欠佳之處，導致局部載子遭晶格束縛形成極化子。



## 第六章 總結與未來工作

1. 我們初步成功地以超快雷射成長了  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜。
2. 若要驗證超快雷射濺鍍之薄膜，其品質確實比較優良，便需要再進一步尋找更佳的鍍膜條件。而超快雷射脈衝本身的穩定性非常重要，每次進行鍍膜前，皆必須密切監控其能量及脈衝寬度等資訊。
3. 脈衝雷射鍍膜不宜使用過於頻繁的脈衝頻率濺鍍，尤其是要濺鍍組成複雜分子的薄膜之時。改善的方法有提高鍍膜溫度，或者是讓鍍膜雷射進入再生放大器之前，能先用 pulse picker 降低其頻率，再進一步加以放大其脈衝能量。



## 參考文獻

- [1] C. Zener, Phys. Rev **81**,440 (1951).
- [2] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, Phys. Rev. Lett **77**, 175 (1996).
- [3] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1-153 (2001).
- [4] M. Fäth, S. Freisen, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aart, and J. A. Mydosh, Sci. **285**, 1540 (1999).
- [5] J. M. Zuo, J. Tao, Phys. Rev. B **63**, 060407 (2001).
- [6] E. Dagotto, N. J. Phys. **7**, 67 (2005).
- [7] C. P. Adams, J. W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov, and D. A. Shulyatev, Phy. Rev. Lett **85**, 3954 (2000).
- [8] 許邵瑛,“利用飛秒激發探測光譜量測  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜中的相干極化子”交通大學電子物理所碩士論文 (2008).
- [9] 黃正馨,“利用飛秒級激發檢測光譜研究鑰鈣錳氧薄膜的超快動力行為” 交通大學電子物理所碩士論文 (2007).
- [10] 吳宣毅,“利用飛秒光譜量測  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$  薄膜中的相干極化子及超快動力行為之研究” 交通大學電子物理所碩士論文 (2009).
- [11] 鄒昫晉,“以雷射脈衝對磁性薄膜進行超快磁轉化及其動態時間解析” 中央大學物理學系碩士論文(2009).



- [12] M. Sanz, M. Walczak, R. de Nalda, M. Oujja, J. F. Marco, J. Rodriguez, J. G. Izquierdo, L. Bañares, M. Castillejo, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5206-5210 (2009).
- [13] T. Chatterji (ed), *Colossal Magnetoresistance Manganites*, Dordrecht : Kluwer Academic (2004).
- [14] Y. Tokura (ed), *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon and Breach Science Publishers (2000).
- [15] K. Miyasaka, M. Nakamura, Y. Ogimoto, H. Tamaru, and K. Miyano, *Phys. Rev. B* **74**, 012401 (2006).
- [16] D. Lim, *J. Kor. Phys. Soc.* **49**, 5 (2006).

