

國立交通大學
電子物理系
碩士論文

以極化飛秒光譜研究 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜
之
各向異性超快動力學

Anisotropic Ultrafast Dynamics in
 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films Probed by
Polarized Femtosecond Spectroscopy



研究生：施伯宗
指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十五年六月

以極化飛秒光譜研究 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜之

各向異性超快動力學

Anisotropic Ultrafast Dynamics in
 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films Probed by
Polarized Femtosecond Spectroscopy

研究生：施伯宗

Student : Po-Tsung Shih

指導教授：吳光雄 教授

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu



A Thesis
Submitted to Department of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Electrophysics
June 2006
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

國立交通大學

博碩士紙本論文著作權授權書

(提供授權人裝訂於全文電子檔授權書之次頁用)

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學 電子物理 系所 光電 組，94 學年度第 二 學期取得碩士學位之論文。

論文題目：以極化飛秒光譜研究 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜之各向異性超快動力學
指導教授：吳光雄 老師

■ 同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學，基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學圖書館得以紙本收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

本論文為本人向經濟部智慧局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：_____，請將論文延至____年____月____日再公開。

授權人：施伯宗

親筆簽名：施伯宗

中華民國 95 年 7 月 3 日

國立交通大學

博碩士論文全文電子檔著作權授權書

(提供授權人裝訂於紙本論文書名頁之次頁用)

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學 電子物理 系所
光電 組，94 學年度第 二 學期取得碩士學位之論文。

論文題目：以極化飛秒光譜研究 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜之各向異性超快動力學
指導教授：吳光雄 老師

同意 不同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學與台灣聯合大學系統圖書館：基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學及台灣聯合大學系統圖書館得不限地域、時間與次數，以紙本、光碟或數位化等各種方法收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行線上檢索、閱覽、下載或列印。

論文全文上載網路公開之範圍及時間：

本校及台灣聯合大學系統區域網路	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國 95 年 7 月 1 日公開
校外網際網路	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國 95 年 7 月 1 日公開

授權人：施伯宗

親筆簽名：施伯宗

中華民國 95 年 7 月 3 日

國立交通大學

研究所碩士班

論文口試委員會審定書

本校電子物理系 施伯宗 君，學號 9321505
所提論文 以極化飛秒光譜研究 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
薄膜之各向異性超快動力學

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：溫增明 _____
朱振益 _____
林俊海 _____
羅志偉 _____

指導教授：吳光祈 _____

系主任：朱仲夏 教授

中華民國 95 年 6 月 30 日

以極化飛秒光譜研究
 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜之
各向異性超快動力學

研究生：施伯宗

指導教授：吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理學系碩士班



鈮鉕銅氧高溫超導材料，在過摻雜區域中的偽能隙的分佈情形至今尚未有明確的定論。在本論文當中，利用自行發展的極化飛秒激發探測光譜系統；配合實驗室具有，成長軸向解析之高品質(100)與(001) $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜技術之能力，使我們可以量測在不同溫度下，沿著各個軸向的薄膜瞬時反射率的變化。透過分析在不同溫度下，瞬時反射率與載子弛緩時間的變化情形，我們可以得到在過摻雜高溫超導薄膜上，沿著不同軸向的超導能隙及偽能隙分佈與變化情形。

Anisotropic Ultrafast Dynamics
in $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin films
Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy

Student : Po Tsung Shih

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University



The existence of pseudo-gap of High T_c Superconductors in over-doped region does not have the last word today. In this thesis, a polarized femtosecond pump-probe spectroscopy system, combined with the technique to grow well-oriented high quality (100) and (001) $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films, has been developed to study the anisotropic ultrafast dynamics. From the measurement of time dependent transient-reflectivity changes ($\frac{\Delta R}{R}$), the information of Δ_p and $\Delta(0)$ of over-doped high T_c superconducting thin films have been revealed.

目錄

中文摘要		I
英文摘要		II
目錄		III
致謝		IV
第一章	緒論	1
第二章	薄膜樣品製備與基本薄膜特性分析	6
	2.1 樣品晶格分析	6
	2.2 鍍膜製程步驟	8
	2.3 基苯薄膜特性分析	12
第三章	激發—探測實驗系統	21
	3.1 時間解析極化飛秒光譜	21
	3.2 極化—飛秒光譜系統	26
	3.3 低溫系統	29
	3.4 系統時間延遲零點定位	30
	3.5 極化飛秒光譜實驗方法及步驟	31
第四章	實驗結果與討論	34
	4.1 量測結果	34
	4.2 $\frac{\Delta R}{R}$ 隨溫度變化與能隙之關係	41
	4.3 $\frac{\Delta R}{R}$ 光譜與能隙變化之關係	48
	4.4 極慢弛緩分量	54
第五章	總結與未來工作	56
	5.1 總結	56
	5.2 未來工作	59
參考文獻		60

致謝

碩士論文終於順利完成了，真的要感謝非常多的人。

感謝指導教授吳光雄老師的指導，從大三專題開始一直到碩士班畢業，整整四年的時間，在實驗上有問題時，老師總是可以不斷提出各種的解決方法，讓我實驗可以順利完成。也很感謝郭義雄老師、溫增明老師、莊振益老師、林俊源老師，在大 meeting 時，大家總是被老師電到“金光閃閃”，但是從中真的學習到很多的物理觀念以及人生哲學。

在實驗上，真的要非常感謝小志學長，現在應該改口稱羅志偉老師了。不管是在鍍膜、光學系統、數據處理或是論文，學長總是能夠在自己忙到焦頭爛額之際，抽空為我解答，真的非常的感謝。另外，也感謝鄭慧愷學長、博瑛學長、良星學長的指導。燦耀學長、昌學長、維仁學長、美幸學姊、家宏學長雖然常常一起搞笑，不過從學長姐那邊，真的也學習到很多的東西。也要感謝裕仁學長，提供樣品以及幫忙處理同步輻射的數據，謝謝。

也要感謝實驗室的夥伴，訓全、明炎、正馨，大家一起經歷實驗室搬家、重新建立實驗室，大家一路相互扶持至今。阿…對了，還有弛毅，這次沒有忘了你了喔。還有於聰、家鑑、小馬，雖然有時候聊

天，大家會會互相機車來機車去的(尤其是那個要出國的……)，不過倒也為枯燥的實驗室，增添些許的歡樂。

實驗室的學弟妹，阿江、阿福、東煌、明道，還有秉翰、嘉恬，也幫了我許多的忙，也常常一起吃飯聊天打屁，祝你們明年也能順利畢業。

最後，要感謝我的親愛家人，常常給我鼓勵、給我意見與支持，讓我可以無憂無慮的念書，順利完成碩士論文，謝謝。

要謝的人太多了，那就謝天吧！



第一章

緒論

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



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

1985 年，由於碰撞脈衝鎖模染料雷射(Colliding Pulsed Mode-Lock Dye Laser)技術的成熟，將雷射脈衝寬度降低到數十飛秒(femtosecond, fs)，使得快速動力學量測的時間解析度大為提升[2]。將飛秒雷射(femtosecond laser)入射各種金屬、半導體或超導體材料，

並量測瞬時反射率或穿透率之改變，以研究其不平衡加熱 (Nonequilibrium heating)，即瞬間吸收雷射脈衝能量之後，電子溫度與晶格溫度不平衡後的弛緩動力行為，一下子成為非常熱門的研究課題。

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

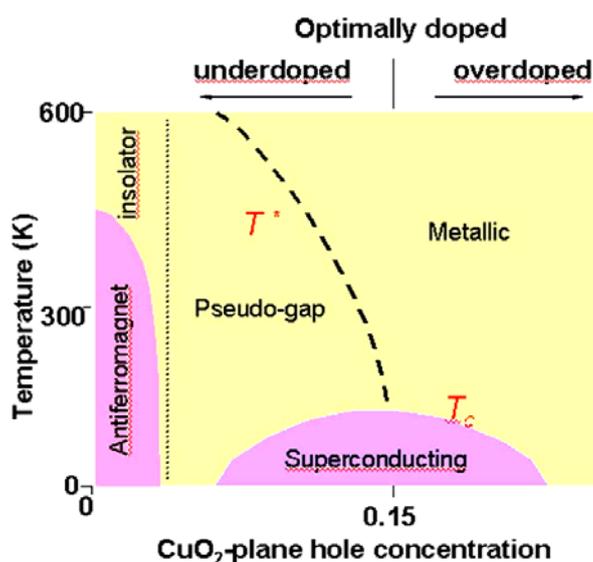


圖 1.1 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 相圖 [4]

本實驗室一直致力於研究脈衝雷射薄膜蒸鍍(Pulsed Laser Deposition, PLD)超導與磁性薄膜樣品，並發展出成長高品質特殊軸向，如(100)、(110)、(001)YBCO 薄膜的技術[5][6]。另外，本實驗室發展出的極化飛秒激發—探測系統：即入射樣品之激發或探測光，可獨立調整偏振方向與功率大小。由於這兩項技術的配合，使我們得以研究 YBCO 塊材內部，不同軸向的超快動力行為[7][8][9]。

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

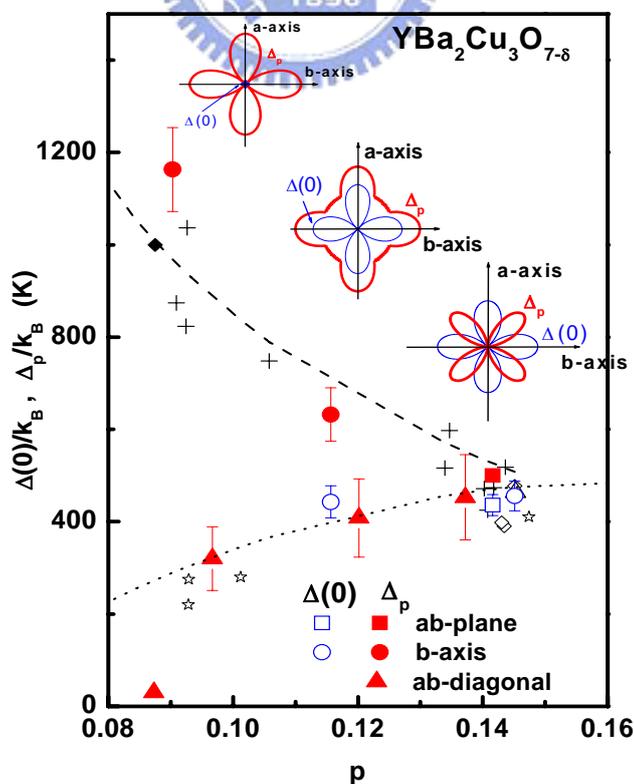


圖 1.2 超導能隙與偽能隙對電洞濃度關係圖[4]

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

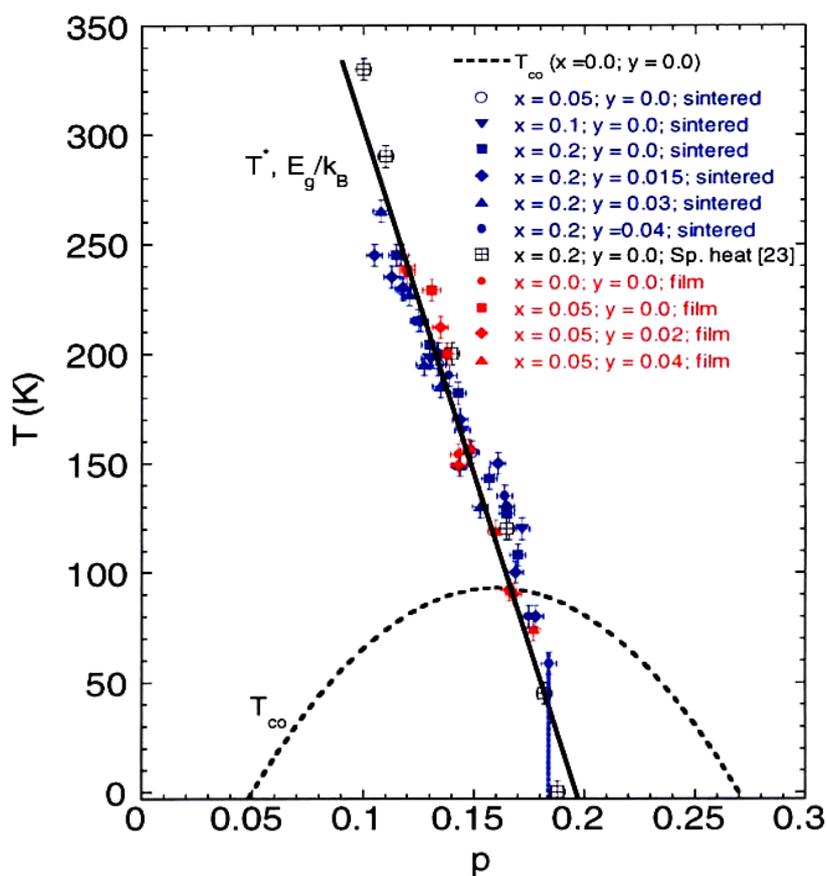


圖 1.3 偽能隙隨電洞濃度增加而消失[11]

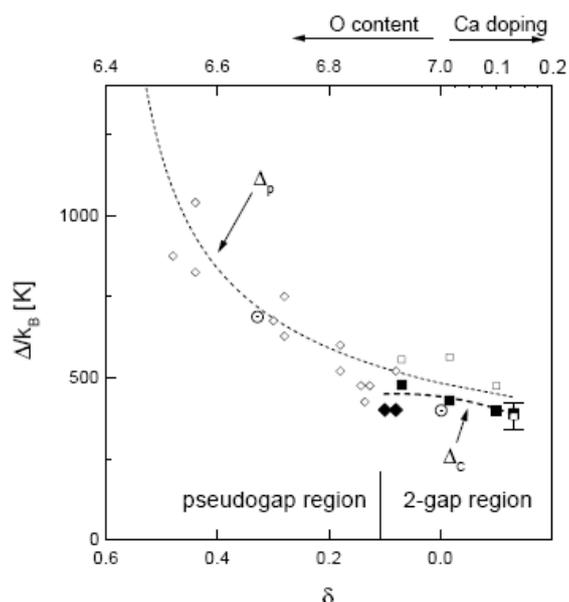


圖 1.4 偽能隙在 Over-doped 區域依然存在[3]

因此，在本論文中，我們將討論摻鈣 10% 的 (100) 與 (001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜，超導能隙與偽能隙的變化情形。另外，也觀察摻鈣 30% 之 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001) 薄膜，利用控氧技術，改變氧含量，將滿氧 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 從過度摻雜 (over-doped) 區域，控到缺氧 under-doped 區域，觀察準粒子弛緩的行為變化。

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

第二章

薄膜樣品製備與基本薄膜特性分析

為了觀察準粒子在不同軸向上的弛緩行為，我們成長高品質(100)與(001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 之薄膜樣品。利用這些樣品，配合極化飛秒光譜系統，我們將可觀察到沿著不同軸向時，超導能隙與偽能隙變化的情形。另外，為觀察電洞濃度，對於能隙變化的影響，我們亦成長 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001)之薄膜樣品，並利用控氧技術，在同一樣品上控制不同氧含量，改變樣品電洞濃度。在本章節中，我們將詳細討論各種不同軸向與不同鈣含量之 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜樣品的製程步驟。



2.1 樣品晶格分析

製備薄膜樣品，首要的重點在於尋找適合的基板(Substrate)，要找到一種晶格常數與欲成長之材料晶格常數差異最小之基板，如此才能成長出有各向異性(anisotropic)特性之薄膜樣品。

一般常用來成長鈣鈦礦(Perovskite)薄膜的基板，例如鑷鋁氧($LaAlO_3$, LAO)、鈦酸鋇($SrTiO_3$, STO)或是氧化鎂(MgO)。這些基板都屬於立方晶系結構(cubic)。但是，利用這些基板成長(100)薄膜時，薄膜臨界溫度(T_c)都不高，而且膜面上(010)軸與(001)軸排列的方向會

不一致，形成bc錯位(twinning)的情形，如此一來就無法達到在膜面上有軸向解析的特性。為了克服這個問題，我們改選用表面為長方形單位晶面的正方晶系(tetragonal)基板—(100) 鋇鑛鎳氧(SrLaGaO_4 ，SLGO)。使用此基板，可以引導 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的c軸沿著一個方向排列，使平面上晶粒排列方向有序度提高[12][13]。

	a(Å)	b(Å)	c(Å)
SrTiO_3	3.901	3.901	3.901
LaAlO_3	3.789	3.789	3.789
SrLaGaO_4	3.843	3.843	12.681
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3.870	3.934	11.730
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3.820	3.880	11.670
$\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3.834	3.874	11.668

表 2.1[12][13][15]

參考表 2.1，即可發現，(100)SLGO基板與 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ b軸晶格常數還是有些許差距，為減低晶格不匹配(Lattice miss match)，造成薄膜品質不良，在成長 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 之前，我們鍍上一層PBCO為緩衝層。由於PBCO之a軸晶格常數較接近SLGO b軸之晶格常數，因此所長成之PBCO為(010)軸向。以下列出PBCO、 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 與SLGO各軸向之間的晶格不匹配：

- | | |
|------------------------------|---------|
| 1. PBCO a-axis / SLGO b-axis | 0.703% |
| 2. PBCO c-axis / SLGO c-axis | -7.499% |
| 3. YBCO b-axis / SLGO b-axis | 0.81% |
| 4. YBCO c-axis / SLGO c-axis | -7.988% |

由以上可以明顯看出，YBCO 與 SLGO 的晶格不匹配情形比 PBCO 與 SLGO 晶格不匹配情形來得嚴重。因此可知，若將 YBCO 成長於 PBCO 緩衝層上，將比 YBCO 直接成長於 SLGO 基板上得到更好的晶格匹配效果，並可得到更好品質的(100)YBCO 樣品。

由前人經驗可知，使用 PLD(Pulsed Laser Deposition)成長 YBCO 超導薄膜，須於較高之溫度(780°C)，但是在如此高溫時，PBCO 容易長成(001)取向之薄膜，而非我們所期望之(010)取向。因此，我們在比較低溫(660°C)的狀態，先鍍製 PBCO 緩衝層，再以漸進變溫方式鍍製 PBCO 變溫層到成長 YBCO 所需之溫度，如此得到的 PBCO 將仍是(010)軸向，最後再鍍上 YBCO，如此將得到我們所需之(100)樣品。詳細鍍膜步驟將於下小節討論。

2.2 鍍膜製程步驟

本實驗室所採用的薄膜製備方式為脈衝雷射蒸鍍法(Pulsed Laser Disposition, PLD)，所使用的雷射為 KrF 準分子雷射，波長 248nm，脈衝寬度約為 20~30ns，雷射重複率與能量密度設定各別為 3Hz 及 3~5 J/cm^2 。雷射蒸鍍真空系統，如圖 2.1 所示。將雷射光導引並聚焦於

旋轉靶材之上，雷射脈衝將瞬間蒸發出一部份靶材物質，並噴發至基板之上。我們使用加熱器以及溫控裝置，準確控制薄膜成長時基板的溫度。並控制氧氣壓力，使薄膜成長在我們所需要之條件。

基板的清潔程度與表面的狀況，與成長的薄膜品質有絕對的關係。所以基板必須清洗得非常乾淨，不可以其他灰塵或小顆粒存在。清洗的步驟如下：

1. 基板置於丙酮(Acetone)中，以超音波震盪器震盪五分鐘，去除基板表面油質、灰塵及殘留物。
2. 基板置於甲醇(Methyl alcohol)中，以超音波震盪器震盪五分鐘，去除上一步驟中，丙酮於基板表面的殘留。
3. 基板置於去離子水(D.I. water)中，以超音波震盪器震盪五分鐘，去除表面甲醇的殘留，最後用氮氣槍將基板吹乾。

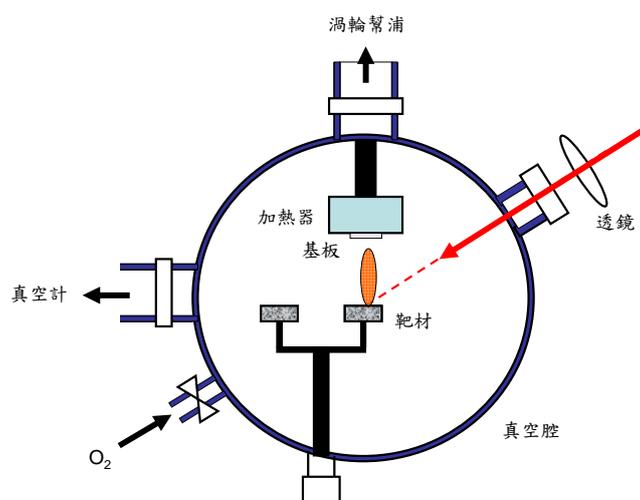


圖 2.1 雷射脈衝蒸鍍系統簡圖

(100) 軸鍍膜步驟：

1. 將清洗好的 SLGO 基板，以高溫銀膠黏貼於加熱器上，並確實將銀膠烤乾，避免抽真空或加熱時基板掉落。
2. 將黏上基板的加熱器，固定於真空腔的固定架上，並分別在兩個旋轉馬達上裝上PBCO及 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 靶材，最後以倍頻Nd:YAG雷射校準準分子雷射光路。
3. 蓋上真空腔蓋子，開始抽真空。一開始，先使用機械幫浦 (Rotary Pump)，將真空壓力抽至小於 5×10^{-2} torr 之後，關閉機械幫浦閥門，打開渦輪幫浦(Turbo pump)，持續抽真空至 10^{-6} torr 以下。
4. 設定溫控器將溫度升至鍍膜溫度，升溫步驟如下

溫度(°C)	25 ~ 150	150 ~ 660
升溫速率(°C/min)	10	25

5. 在溫度升至 660°C 之後，開始鍍第一層PBCO。接下來，一邊升溫(20°C/min)一邊鍍上第二層PBCO變溫層。最後再鍍上 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 。
6. 鍍膜完成後，將溫度降至 450°C，並充將真空腔充氧至 500 torr，持溫 40 分鐘，進行退火補氧。如此便可得到高品質之

(100) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜。以下為詳細步驟與條件：

步驟	材料	溫度(°C)	氧壓(torr)	雷射重複率(Hz)	雷射脈衝次數(p)
1	$PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	660	0.3	3	500
2	$PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	660~780	0.3	2	720
3	$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	780	0.3	5	3000

(001) 軸鍍膜步驟：

比起(100)樣品，鍍製(001)樣品就相對簡單很多。我們所選用的基板為STO(100)，初步準備工作與鍍製(100)樣品方法一樣，清洗基板、黏貼基板、裝上加熱器靶材、抽真空、升溫。唯一不同的地方在於，我們直接將溫度升到 $780^{\circ}C$ ，直接再STO基板鍍上 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ，最後直接關閉加熱器，並使用氧氣，快速冷卻至室溫。以下為鍍膜條件

步驟	材料	溫度(°C)	氧壓(torr)	雷射重複率(Hz)	雷射脈衝次數(p)
1	$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	780	0.3	5	3000

2.3 基本薄膜特性分析

在薄膜樣品準備完成之後，我們要先對樣品做一些基本的特性分析：電阻與溫度特性量測(R-T 量測)、X-ray 繞射、原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)等，以檢驗薄膜之晶格結構、表面狀態以及傳輸特性…等。

2.3.1 電阻—溫度特性量測

我們利用實驗室的電阻—溫度量測系統來測量超導薄膜樣品電阻值隨溫度變化的情形，藉由分析 R-T 圖可初步判定薄膜的品質。本實驗室的電阻—溫度量測系統，是使用四點量測法，配合 Close Cycle 氮氣壓縮機冷卻系統而架構成。

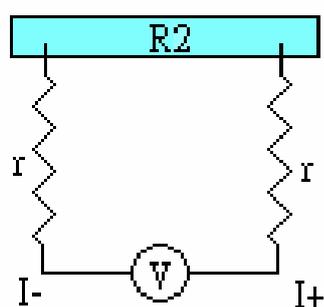


圖 2.2(a) 二點量測

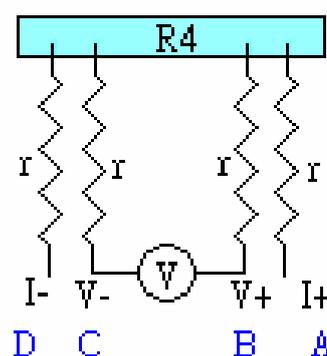


圖 2.2(b) 四點量測

$$R2 = \frac{V_{\text{meter}}}{I} = \frac{I(R + 2r)}{I} = R + 2r \quad (2-1)$$

$$R4 = \frac{V_{\text{meter}}}{I} = \frac{IR}{I} = R \quad (2-2)$$

參考圖 2.2(a)，一般的二點量測法，常常會引進接點與導線電阻，造成實驗上的誤差，如(2-1)式所示。而四點量測法的優點在於可以避免接點及導線電阻所造成的影響。四點量測法的接線如圖 2.2(b)，由於電壓計跨接於 B C 兩點之間，而且我們知道電壓計本身電阻值很高，所以我們所加的定電流，幾乎完全不通過電壓計，因此所量測到的電壓值並沒有導線與接點電阻所造成的壓降。如此一來再由歐姆定律所計算出之電阻值，完全來自於樣品本身。

我們製備的各式樣品，其 R-T 圖如圖 2.3~圖 2.6 所示

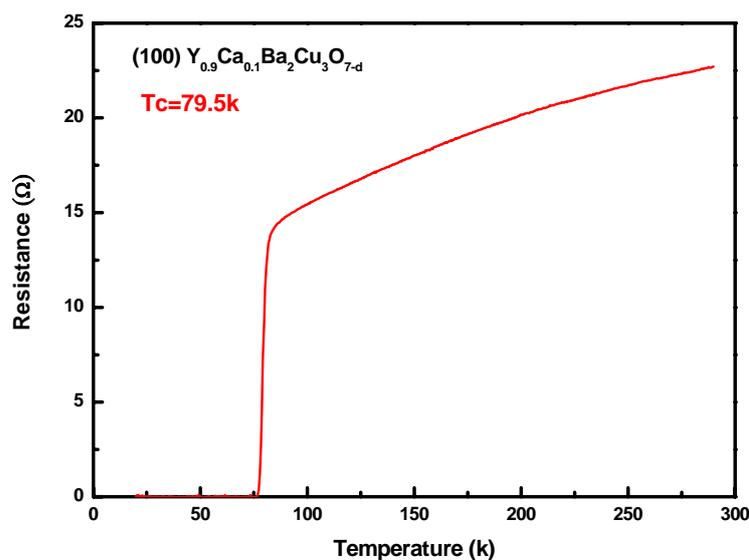


圖 2.3 (100) Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{7-d} 薄膜電阻與溫度關係圖

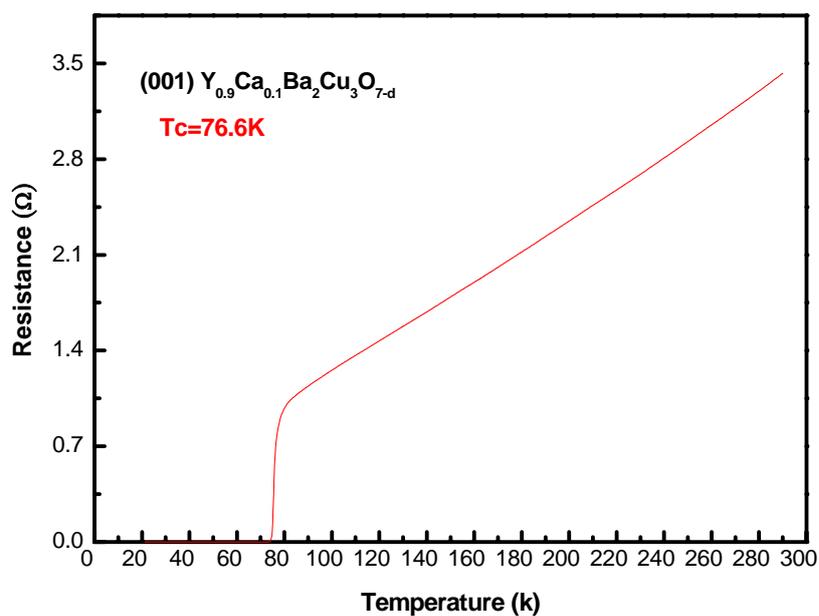


圖 2.4 (001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ 電阻與溫度關係圖

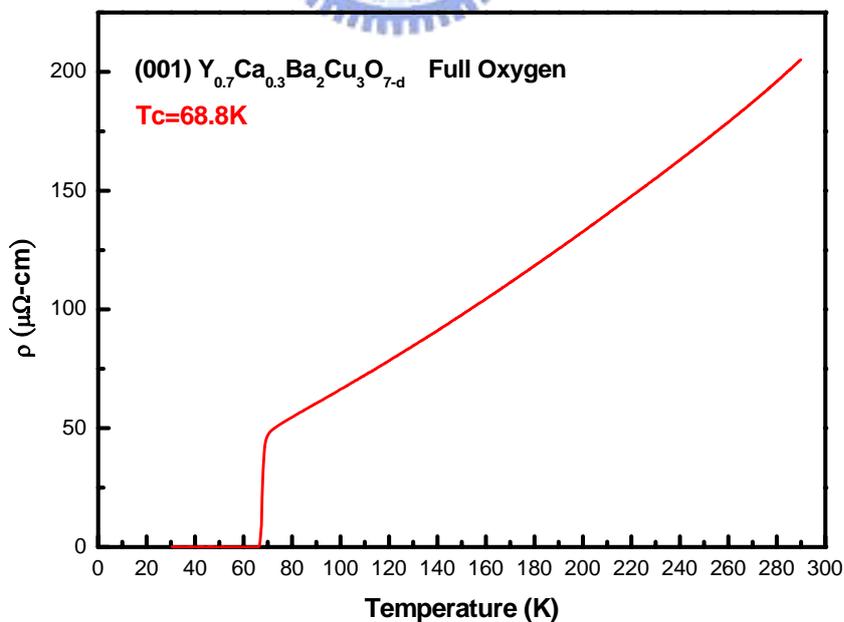
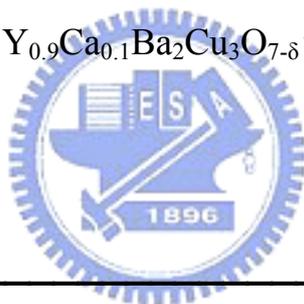


圖 2.5 (001) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ 滿氧電阻率與溫度關係圖

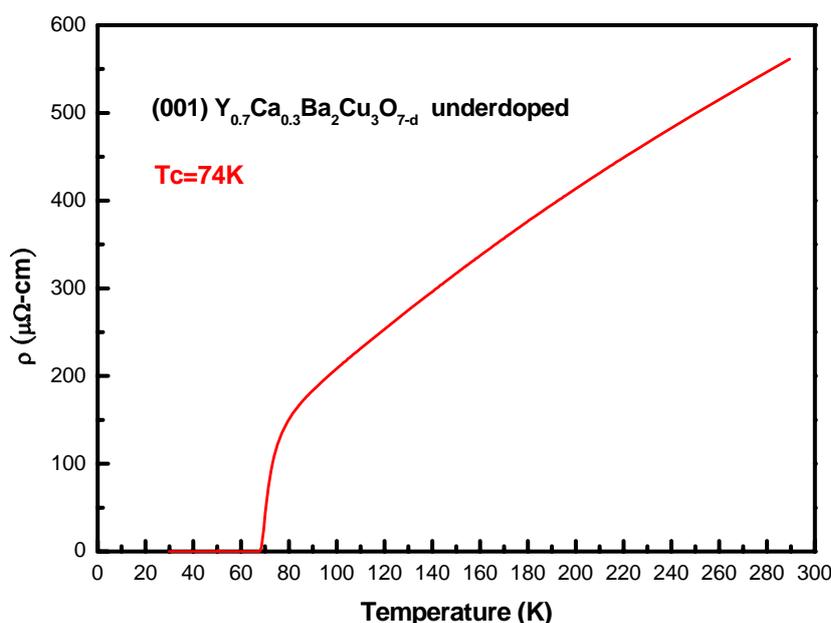


圖 2.6 (001) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ 缺氧電阻率與溫度關係圖

在鍍製具有摻雜的薄膜樣品時，電阻與溫度關係圖，很容易出現如圖 2.6 的雙重相(two phase)或多重相(multi-phase)的狀況，造成樣品從正常態轉變為超導態時的相轉變寬度(transition width)變寬。

我們推測，很可能是因為具有不同摻雜的材料，在雷射蒸鍍的過程當中，容易產生薄膜局部摻雜不均勻的狀況，使得某些區域 T_c 較高、某些區域則 T_c 較低。但是，我們量測電阻隨溫度的關係時，則是量測整體的平均電性，所以會出現兩個或多個 T_c 的 Multi-phase 現象。

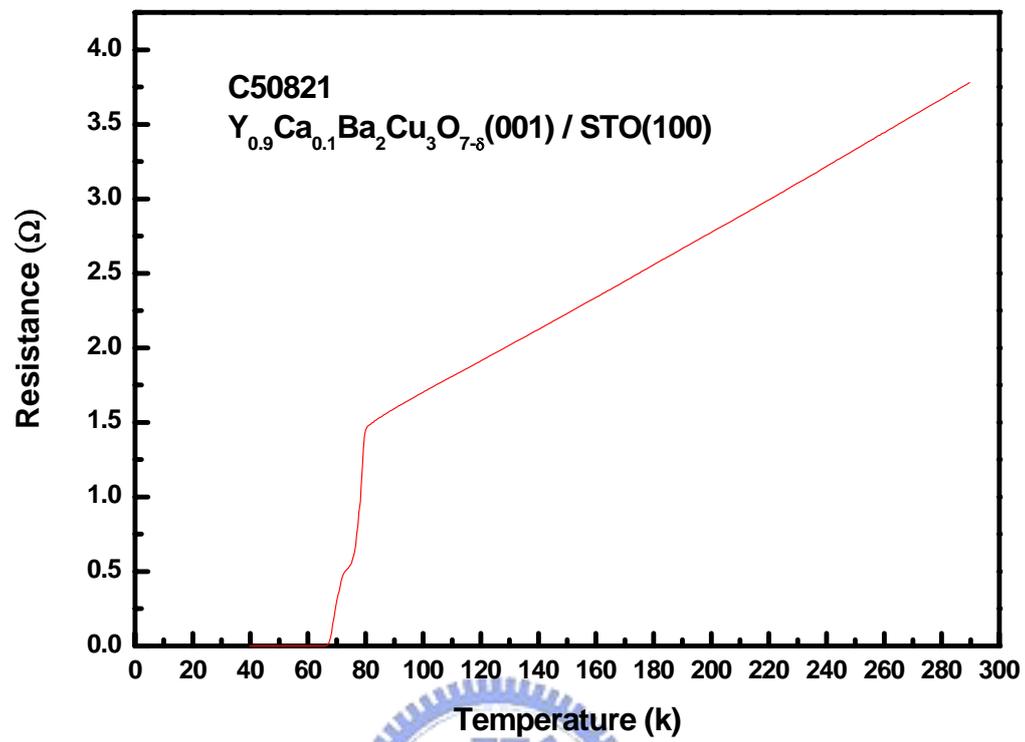


圖 2.7 (001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 雙重相 (two phase) 電阻率與溫度關係圖

2.3.2 X-ray 繞射 (X-ray diffraction)

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 繞射分析儀式 RIGAKU 薄膜繞射儀，其放置樣品固定座之垂直軸與 X-ray 入射光之夾角 θ ，而偵測器可隨 θ 角的轉動而作 2θ 的改變。

X-ray 入射樣品時，若條件符合布拉格(Bragg)的繞射原理時，就會產生建設性干涉，而在偵測器接受到一繞射峰值信號：

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

其中 d 為繞射晶格與薄膜表面平行的晶格平面間距； θ 為 X-ray 與樣品之間的夾角； λ 為入射光波長； n 為正整數。將所得到的繞射強度對角度的關係圖，比對資料庫之各材料繞射強度資料，即可知道樣品的晶格結構。

為了測試在 660°C 與 $660^\circ\text{C}\sim 780^\circ\text{C}$ 所蒸鍍之 PBCO 是否為我們所要的 PBCO (010)，我們先試鍍單純只有 PBCO 之樣品並作 X-Ray 繞射。

參考圖 2.8，經查表之後我們可以發現，在 660°C 與 $660^\circ\text{C}\sim 780^\circ\text{C}$ 變溫所蒸鍍之 PBCO，為我們所需要的(010)軸向。在角度 41.7 度的地方，有一奇怪的繞射峰值，經過查證應為 X-Ray 繞射系統所造成，

並非樣品之信號。

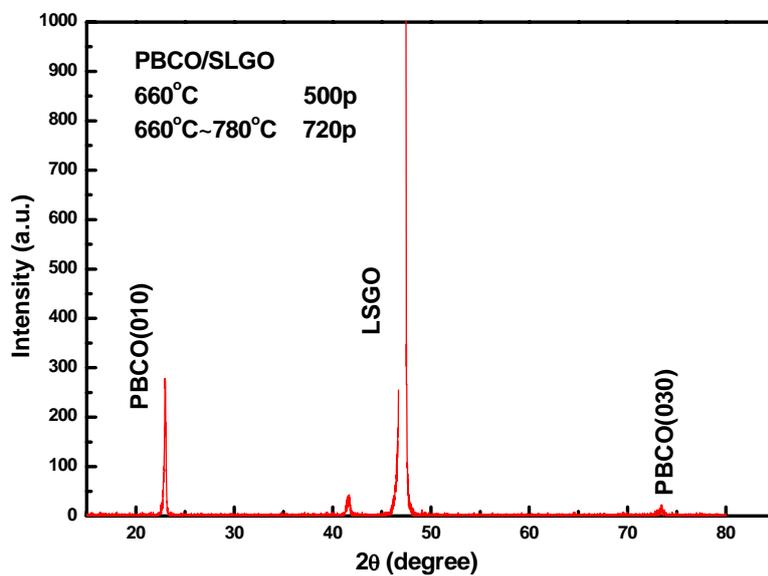


圖 2.8 (010)PBCO 薄膜 XRD

確定緩衝層的鍍膜條件與品質之後，即可開始蒸鍍我們所要的 (100) 薄膜。同樣的，我們也對樣品做 XRD：

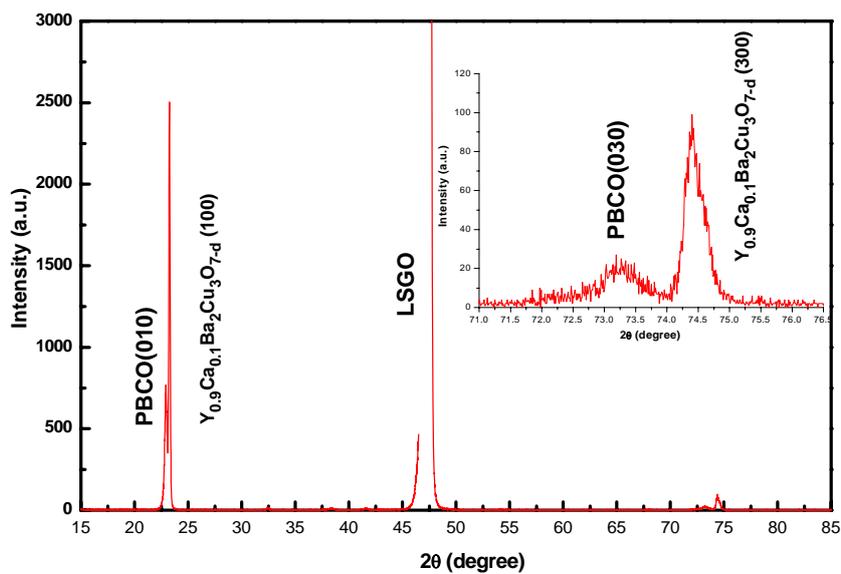


圖 2.9 (100) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜 XRD

圖 2.9 即為 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ (100)薄膜XRD圖。由圖中我們可以清楚的看到，除了各個我們所預期的軸向信號之外，並無其他雜相存在，因此我們可以非常確定該樣品的結構良好。

2.3.3 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

除了電性傳輸與晶格結構確認之外，我們也必須對樣品的表面作確認。其中最簡便的方法為使用原子力顯微鏡。

我們所使用的原子力顯微鏡，操作模式為接觸式(Contact mode)。探針使用微顯影技術，使探針的尖端達到原子的數量級。探針對樣品表面進行掃描，藉由探針與樣品表面原子之間的作用力大小變化，再經電腦的處理轉換，就可以得到樣品表面結構的影像圖。

圖 2.10 所示就是(100)樣品的AFM薄膜影像。由圖中我們可以看到表面粗糙度的RMS值為 6.3nm，顆粒長度約為 600nm，寬度約為 200nm。另外，我們可以很清楚的看到，在樣品的表面，晶格式沿著一定的方向規則排列的，也就是說在樣品表面上， $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ 的(010)軸與(001)軸確實是各自沿著一定的方向排列的，這樣表示薄膜表面上的排列有序度很好，這可以作為我們成長軸向解析樣品的證據。

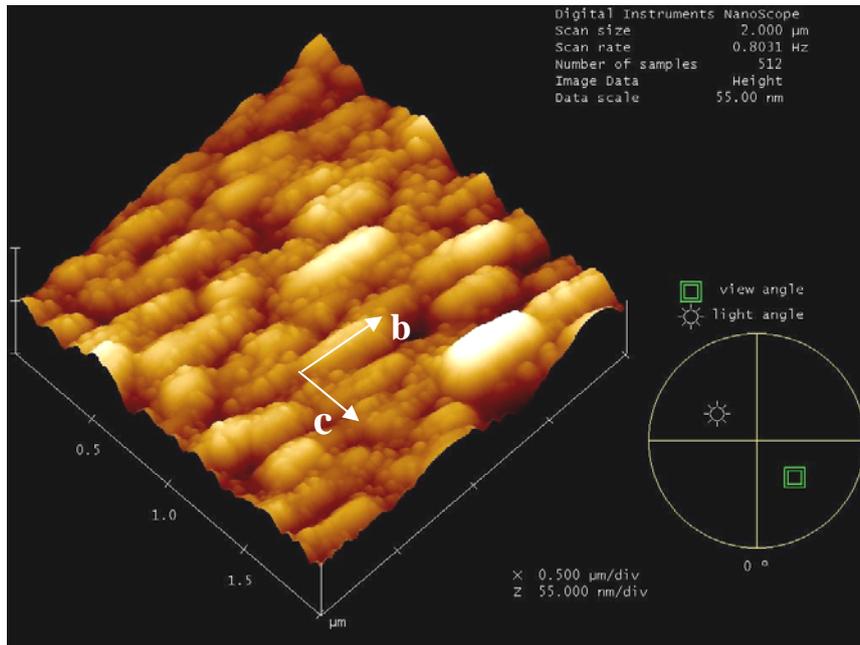


圖 2.10 (100)樣品 AFM

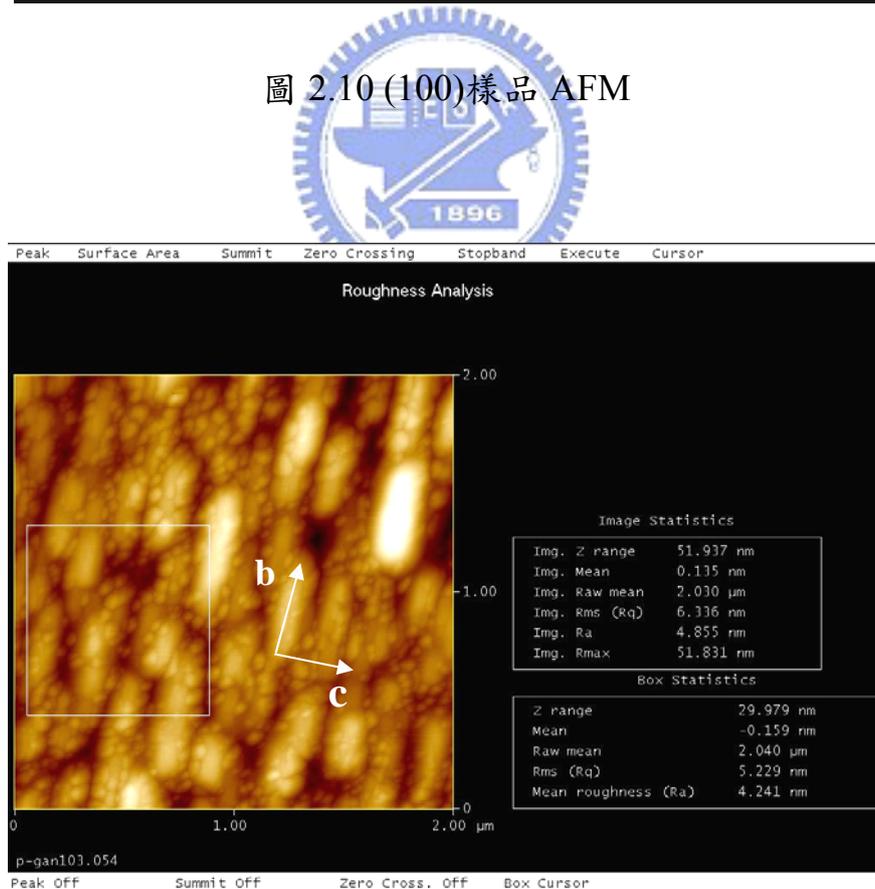


圖 2.11 (100)樣品 AFM

第三章

激發—探測實驗系統

在研究物理系統之超快動力行為時，時間解析飛秒光譜系統 (Time-resolve femtosecond spectroscopy system) 是一個非常有力之工具。在本章節之中，我們將討論極化飛秒光譜實驗系統之基本原理，並詳細介紹本實驗室所架設之飛秒光譜系統。

3.1 時間解析極化飛秒光譜

隨著超短脈衝雷射技術的演進，超短脈衝雷射已經成為研究超快動力行為的利器。由於其脈衝寬度可達飛秒(femtosecond, 10^{-15} sec) 的等級，足以用來研究材料中載子的超快物理現象。

當短脈衝雷射入射超導樣品表面，會激發一些電子—電洞對 (electron-hole pairs)，這些電子—電洞對會透過電子—電子或者電子—聲子的散射，產生更多的非平衡態準粒子，並很快速的弛緩至費米能階附近，這一個過程大約花費100fs。此時，若在費米能階附近有能隙(energy gap)產生，會阻礙準粒子的弛緩行為，使得準粒子的弛緩時間增加至ps (picosecond, 10^{-12} sec) 的等級。在準粒子的弛緩過程當中，均會造成材料中介電常數的改變，進而影響材料本身對於光的吸收率與反射率的變化。

在探測光束垂直入射薄膜樣品時，若薄膜的厚度夠厚($d > 300$ nm)，不考慮多重反射的情形時，經由電磁學的理论我們可以得到介電常數與反射率變化的關係式為：

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

其中 $n + ik$ 為複數折射率； $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ 為複數介電常數，兩者的關係為：

$$(n + ik)^2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (3-2)$$

由此我們可以得到

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3-3)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (3-4)$$

且

$$n^2 + k^2 = \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3-5)$$

$$2n = \sqrt{2\varepsilon_1 + 2\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \quad (3-6)$$

將(3-5)、(3-6)代回(3-1)可得

$$R(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \sqrt{2\varepsilon_1 + 2\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} + 1}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \sqrt{2\varepsilon_1 + 2\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} + 1} \quad (3-7)$$

由(3-7)可以知道，反射率 R 為 ε_1 與 ε_2 的關係式，所以反射率的變化 ΔR

可以寫成：

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \Delta \varepsilon_1 + \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \Delta \varepsilon_2 \right] = \alpha_1 \Delta \varepsilon_1 + \alpha_2 \Delta \varepsilon_2 \quad (3-8)$$

$$\text{其中 } \alpha_1 = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1}, \alpha_2 = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2}。 \quad (3-9)$$

從以上的公式推導可以知道， $\frac{\Delta R}{R}$ 與 ε_1 、 ε_2 有重大的關聯。但是我們可以選擇在特定的情況下使得 $\Delta \varepsilon_1 \ll \Delta \varepsilon_2$ ，如此一來 $\frac{\Delta R}{R}$ 將大部分由 $\Delta \varepsilon_2$ 來決定。一般而言當薄膜厚度 $d > 300 \text{ nm}$ 時， ΔR 大部分由 $\Delta \varepsilon_2$ 來決定而且與薄膜厚度無關係，所以 $\frac{\Delta R}{R}$ 將正比於 $\Delta \varepsilon_2$ [16]。

另外，由 Fermi's Golden Rule 知道，反射率的變化量正比於準粒子的數目，如果我們能在整個準粒子的弛緩過程當中，持續使用另一道能量較弱的脈衝雷射，量測反射或是穿透的變化情形，就可以得到反射率或穿透率隨時間變化的情形。透過反射率或穿透率隨時間變化的情形，就可得知準粒子在費米能階上的弛緩行為。

在時間解析的激發—探測系統(Pump-probe system)當中，我們使用分光鏡將飛秒雷射光分成兩道光(8:2)，比較強的光稱為激發光束(pump beam)；比較弱的光則稱為探測光束(probe beam)。由於兩道光之雷射脈衝，皆由同一雷射光源而來，在個別經過相同的光程之後，應同步到達樣品之表面；但是，我們使用精密之平移台，控制某一道

光之光程，藉以達到時間解析之功能。

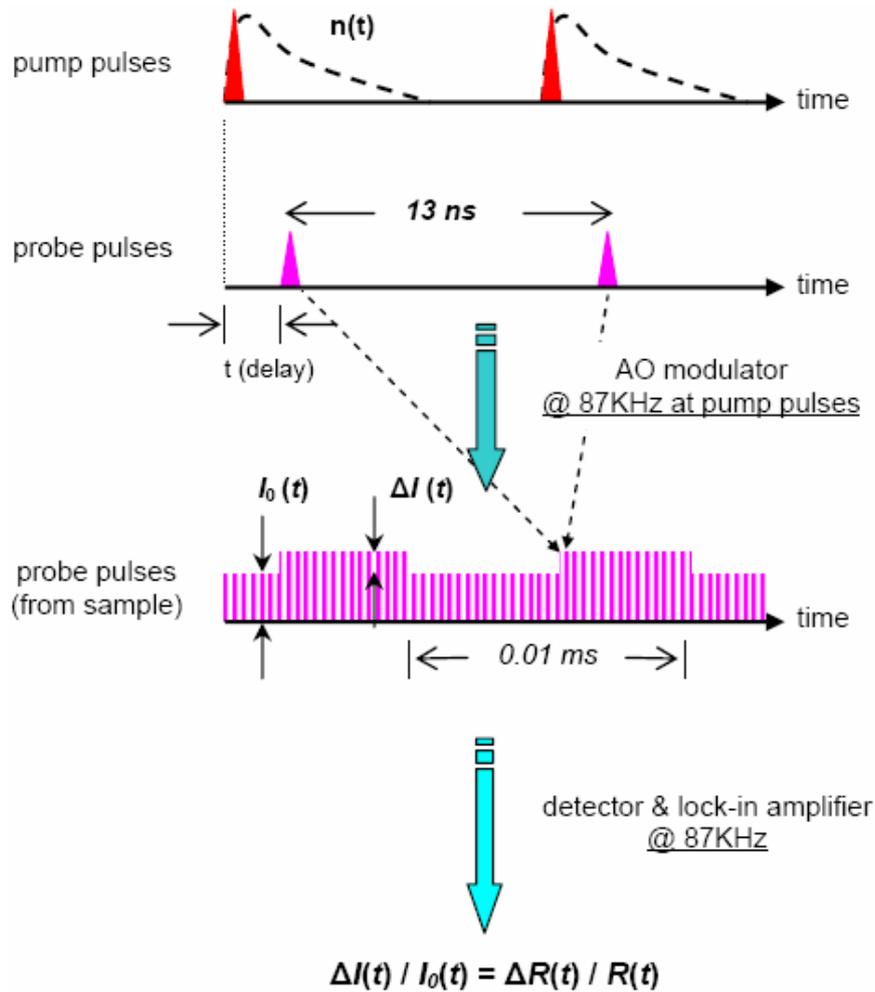


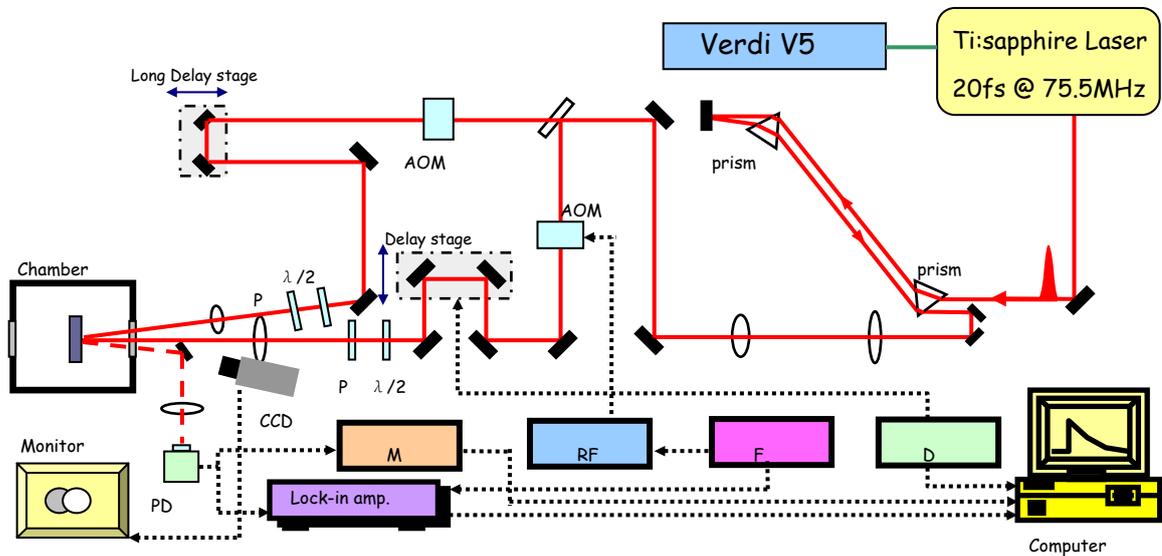
圖 3.1 激發—探測技術

參考圖 3.1，樣品在吸收激發光束脈衝之後，假設其反射率隨時間的變化，如圖中虛線的情形。我們使探測光束的脈衝，在延遲一個時間 t 之後入射樣品之表面，並使用光偵測器量取探測光束從樣品的反射信號。另外，我們使用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)的技術，來去除雜訊擷取訊號，所以在激發光束上，會加上一調制(modulate)的信號。所以，在探測光脈衝與激發光脈衝入射樣品時間相差 t 的時候，

從光偵測器可以得到如圖 3.1 中第三部分的電壓信號，其中 $I_0(t)$ 為一 DC 電壓信號，代表反射率強度 R ；而 $\Delta I(t)$ 則代表反射率變化的強度 ΔR 。將 $\frac{\Delta I(t)}{I_0(t)}$ 就會得到一個無單位的 $\frac{\Delta R}{R}$ 的信號。持續控制延遲時間 t ，就可以完整的量取到樣品在受到激發光脈衝能量影響的前後， $\frac{\Delta R}{R}$ 隨時間變化的情形。

另外，從圖 3.1 中我們可以清楚的觀察到一件事情，那就是如果樣品在吸收激發光束脈衝的能量之後，如果整體的弛緩時間大於雷射光脈衝與脈衝之間的時間，我們將看不到完整的弛緩行為。例如，所使用的雷射光源，脈衝重複率為 75.5 MHz，脈衝與脈衝之間的時間差大約 13ns (nanosecond, 10^{-9} second)。所以，如果材料樣品的弛緩時間超過 13ns，受限於雷射光源的脈衝重複率，在一個弛緩現象結束前，樣品又將吸收另一個脈衝的能量，如此我們將看不到完整的弛緩行為。所幸，我們欲觀察之超導材料樣品，其弛緩時間約在 ps 的等級，所以雷射光源對於我們的量測光激發載子的遲緩行為，可說是綽綽有餘。

3.2 極化—飛秒光譜系統



AOM : Acousto-Optic modulator, P : Polarizer, PD : Photo Detector,
 M : Multimeter, RF : RF Driver F : Function Generator,
 D : Delay Stage Controller.

圖 3.2 激發—探測量測系統

飛秒級激發—探測系統的架構，如圖 3.2 所示。系統光源為鈦藍寶石雷射(Ti:Sapphire laser)，其激發源為 Coherent Verdi V5 固態雷射，出光波長為 532nm、最大輸出功率為 5W，但一般實驗時，我們將輸出功率設定為 4W，以求其輸出功率穩定及延長雷射壽命。鈦藍寶石雷射，在接受 Verdi 固態雷射激發，出光鎖模之後為中心波長 800nm 的脈衝雷射，其脈衝寬度為 20fs、脈衝重複率為 75.5MHz。

雷射光源，在進入系統之前會先經過一對稜鏡對，作為色散補償

(Dispersion compensation)之用。鈦藍寶石雷射在出光之後，脈衝到達樣品表面之前，會經過各式各樣的光學元件，例如：反射鏡、聲光調制器(Acousto-Optic modulator)、透鏡、低溫系統真空腔光窗……等。這些光學元件會對雷射光造成 positive group velocity dispersion (GVD)，並造成雷射脈衝變寬達幾百 ps。如果我們能夠在提供 negative group velocity dispersion，如此一來就可將 positive GVD 的效應抵銷掉，這樣一來就可以維持脈衝到達樣品表面的脈衝寬度。而這一對稜鏡對就是提供一 negative GVD 的效應，透過調整雷射光在稜鏡之中行走的光程，幾乎可以將色散現象所造成的脈衝變寬效應抵銷掉。



雷射光在經過稜鏡對之後，會經過一個分光鏡。分光鏡將光源分成能量比為 8 : 2 的兩道光。較強的一道光稱為激發光束(pump beam)，較弱的則稱為探測光束(probe beam)。

激發光束會先經過一聲光調制器(AOM)，聲光調制器的功能與傳統光學量測所使用的截波器(chopper)的功能相同，提供一調制頻率，以便鎖相放大器擷取訊號。與傳統截波器不同的是，聲光調制器可提供更高頻率的調制，降低更多的背景雜訊；但其缺點為造成嚴重色散現象與衰減雷射能量。在本實驗中，我們所使用的調制頻率為 770kHz。

接下來，激發光束會經過一個時間延遲裝置(Time delay stage)，主要由高精密平移台與平行反射鏡所構成。透過控制精密平移台的移動位置與距離，可以決定激發光與探測光到達樣品表面的相對時間，以達時間解析的功能。我們所使用的精密平移台為 Newprot PM500 series。

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



對於探測光束，在離開分光鏡之後，與激發光束一樣會先經過完全相同的聲光調制器，但是我們並未在此聲光調制器加上任何的調制訊號。主要原因為，使探測光束的色散情形與激發光束的色散情形完全相同，使稜鏡對的色散補償效應一樣。再來，探測光束一樣會經過一時間延遲裝置，與激發光束上之時間延遲裝置不同的是，此為一個行程較長的平移台，提供更長的時間延遲，但其精密度並不及激發光束上之精密平移台。在本實驗中，由於超導樣品的弛緩行為約為幾十 ps，所以我們並未使用到此時間延遲裝置。最後，探測光束也會經過半波片、偏振片及聚焦鏡，其功能與激發光束上之各個元件，功能相同。

探測光束在到達樣品表面之後，我們擷取其反射光束，使用光偵測器(Photo Detector)將光訊號轉換成為電壓信號。再利用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)與多功能電表(Multimeter)，將電訊號取出。再透過電腦，並使用 Labview 軟體，即可進行自動化的量測與初步數據處理。

本激發—探測系統最特別的地方，在於激發與探測光束的偏振方向，可由光路上的偏振片與半波片獨立調整。再配合實驗室成長各種不同軸向的薄膜樣品，我們可以探測到樣品在不同軸向上的光譜變化，觀察到樣品各向異性(Anisotropic)的現象。

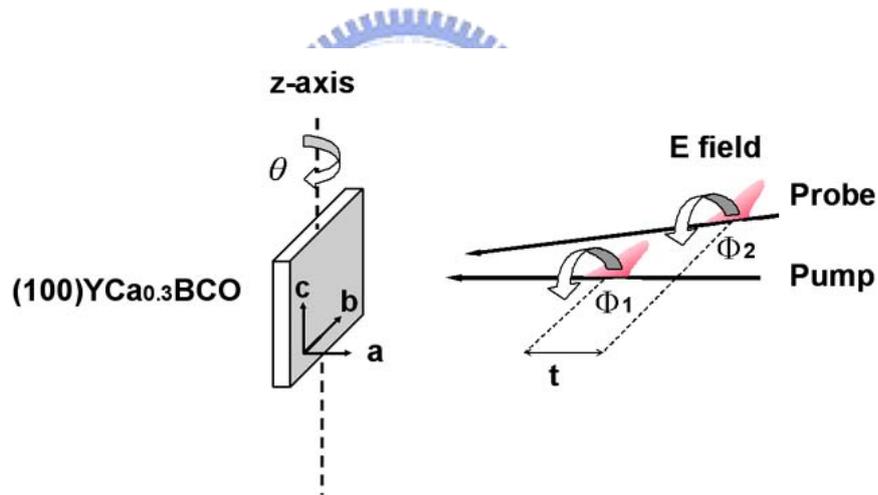


圖 3.3

3.3 低溫系統

為了量測樣品在低溫時的行為，我們需要使用一低溫系統。我們將樣品固定於一真空腔之中，利用機械幫浦與分子幫浦，可將真空腔真空度抽至 10^{-6} torr 左右。所採取的降溫方式為使用液態氮的開放式

的冷卻系統(open cycle)。溫控方式，使用Lake Shore 331 溫控器，配合液氦流量，進行溫控。另外，在進行低溫實驗時，我們並未持續用幫浦抽真空腔，保持高真空狀態。其原因為，高真空狀態時，真空腔壁可能會有不明物質揮發出，附著於低溫樣品表面，造成雜訊變強，影響實驗的進行。此一部份，則有待低溫系統的改進。

3.4 系統時間延遲零點定位

激發光束脈衝與探測光束脈衝到達樣品的時間是本實驗的重點，所以，時間延遲零點的定位，在本實驗中是為一非常重要的步驟。

在 3.2 的實驗系統當中，我們使用一附有放大鏡頭的 CCD 與監視器，用來觀察激發光與探測光在樣品表面的重合情形，以求兩道光脈衝在空間上的重合。在找尋激發光束脈衝與探測光束脈衝時間上的重合零點，我們使用一非線性二倍頻晶體 BBO(Beta-Barium Borate)。BBO 晶體的特性為，在特定的偏振與角度之下，會吸收激發光束與探測光束脈衝，並產生二倍頻的藍光(400nm)。我們利用 BBO 晶體的這種特性，在系統初步架設完成之後，在原本應貼上樣品的位置，換上 BBO 晶體，並完整掃瞄時間延遲裝置，當在 BBO 晶體之後產生最強之二倍頻藍光的位置，即將此位置定義為時間延遲零點。

另外，我們亦可利用 BBO 晶體來量測雷射脈衝寬度。當移動時

間延遲裝置時，會改變激發光與探測光脈衝，在時間延遲上重合之情形，當兩道脈衝重合最好時，BBO 晶體將產生最強之二倍頻藍光；反之，若時間重合不良時，二倍頻藍光將變弱。我們使用光電倍增管 (PMT)，量測二倍頻藍光強度隨時間延遲變化之情形，即可估計雷射脈衝寬度。再配合色散補償稜鏡對位置之調整，即可將雷射脈衝補償至最短脈衝。透過此方法量測，雷射脈衝在經過色散補償之後，到達樣品表面時，脈衝寬度約為 45fs。

3.5 極化飛秒光譜實驗方法及步驟

在系統架設完成之後，我們即可進行樣品超快光譜量測。樣品量測之實驗步驟如下：



1. **黏貼樣品**：由於我們須進行低溫量測，所以我們必須將樣品黏貼於降溫系統之樣品固定座上。黏貼樣品時，需使用低溫銀膠，並確實將銀膠烤乾，以確保樣品與銅座接觸良好，避免低溫實驗時造成嚴重熱效應，使得溫控不準確。另外，若樣品有特殊軸向時，需確定樣品黏貼之軸向，確保軸向解析實驗之準確性。
2. **打開雷射熱機**：熱機時間約需要 1.5 小時到 2 個小時，以確保雷射光源之穩定性。雷射熱機完成後，啟動鎖模，並觀察

紀錄雷射能量、出光光點狀況、並使用光譜儀，觀察雷射出光光譜是否有 CW 光。確認光源狀況的穩定性，才能降低光譜量測時雜訊之影響，並確定所得光譜之可靠性。

3. 樣品黏貼完成後，即可將樣品放入低溫真空腔中抽真空。抽真空之前，須調激發、探測光束入射樣品之角度，將其調整到盡量垂直入射。另外，探測光經樣品表面之反射光，須能完全入射光偵測器。而且盡量避免激發光束之反射光，進入光偵測器，降低反射率變化量訊號擷取之訊雜比。

4. 室溫光譜量測。在實驗進行當中，須時時確定激發光與探測光兩者的能量、偏振方向與光點在樣品表面上之重合。我們使用 power meter，配合偏振片與半波片的相對角度，進行雷射功率控制。實驗時，我們所使用的激發光束功率與探測光束功率比為 40mW : 1mW。在偏振方向上，若樣品於表面上並無軸向解析，我們可以將激發光束與探測光束的偏振方向，控制為互相垂直，以避免光譜擷取時，激發光束與探測光束產生干涉(Interference)現象，使得干涉信號蓋過我們真正想擷取之訊號。但若樣品於表面上有軸向解析，則需將激發光束與探測光束偏振方向，同時調整平行於欲觀察之軸向上。但是，如此一來會產生嚴重的干涉現象，解決方式為進

行多次光譜量測，所得數據進行平均，將強度隨機變化之干涉訊號互相抵銷掉。光點重合方面，我們使用附有放大鏡頭的 CCD 以及監視器，觀察光點於空間重合之情形。為避免時間延遲裝置在移動過程中，因光路校準無法非常準確，使得激發光束會有所偏移。我們會將激發光束的聚焦光點，調整大於探測光束聚焦光點，確保激發光能完全蓋過探測光點，並在光譜擷取過程中，探測光不會移出激發光點之外。

5. 降溫進行光譜量測：使用液態氦進行降溫，並配合溫控器控溫。控溫時需注意液態氦流量之控制，避免控溫不準確。控到所需要的溫度之後，即可重複 4. 的量測步驟。量測時，因雷射光源之能量並非很穩定，所以必須時時確認雷射能量與偏振方向。

第四章

實驗結果與討論

在本章節中，我們將討論極化飛秒光譜實驗中，所得到的反射率變化與準粒子數目、樣品能隙分佈變化情形之關係。

4.1 量測結果

利用在第二章中的鍍膜技術，我們成功的成長了(100)與(001)的 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ，還有(001) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 。再使用第三章中討論到的極化飛秒激發—探測系統，我們完整的取到各個樣品的超快激發—探測光譜。



由於我們可以調變激發光束與探測光束的偏振方向，我們必須配合欲觀察的樣品來調整偏振方向：對於有軸向之樣品—(100)，要將探測光與激發光偏振方向平行於欲觀察的軸向，如此將得到該方向上的最大信號；至於(001)軸向之樣品，由於 YBCO 成長為(001)樣品時，在膜面上(100)軸與(010)軸為隨機排列，並無各向異性，所以將激發光束與探測光束偏振調整為平行或垂直並不影響觀測到的信號。但是激發光與探測光偏振平行，會產生嚴重的干涉現象，增加實驗進行困難度，所以在量測無各向異性的樣品時，會將偏振方向調整為互相垂直。

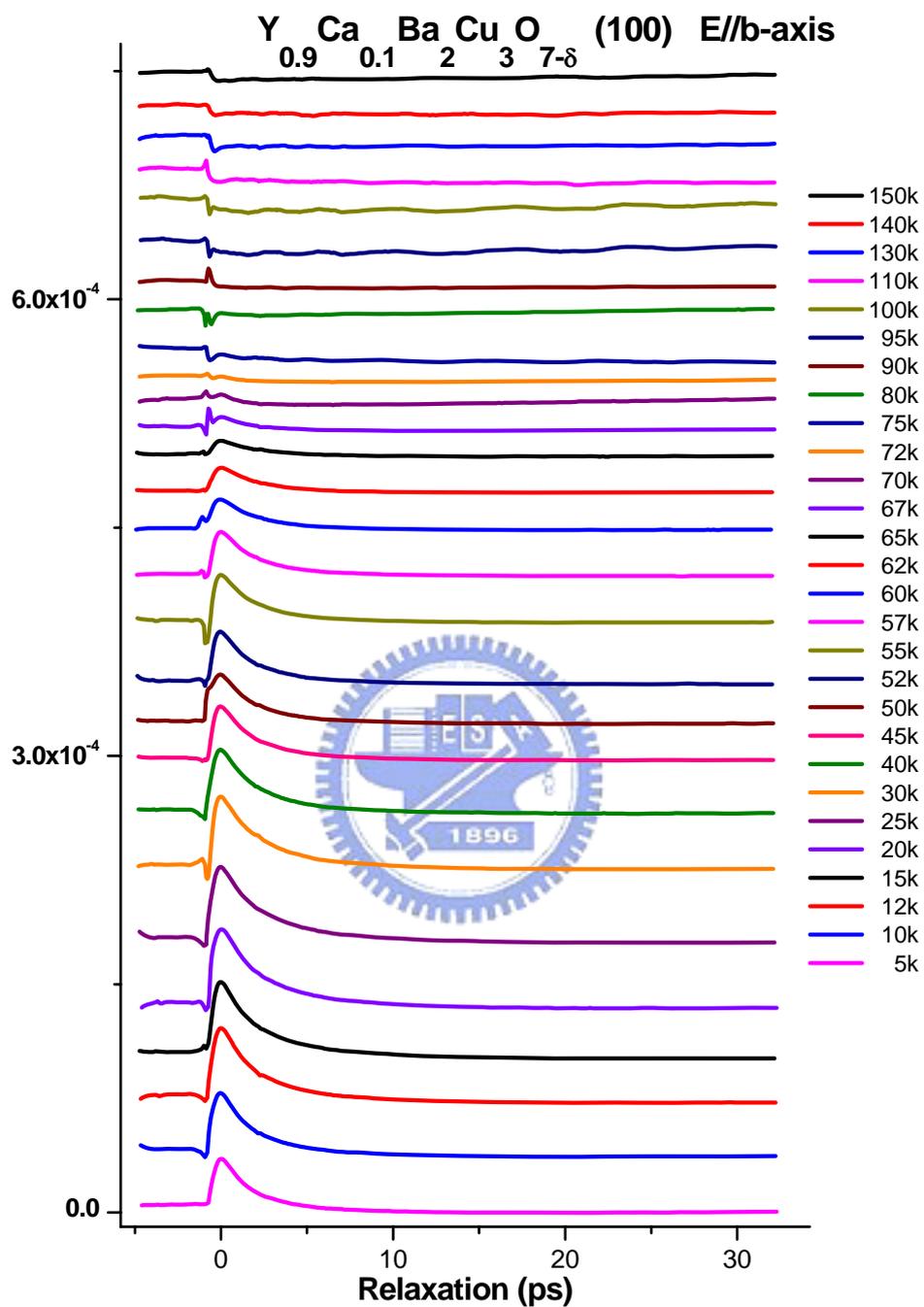


圖 4.1 不同溫度下，電場平行(100) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜(010)軸的

瞬時反射率($\frac{\Delta R}{R}$)變化，(E//b-axis)。

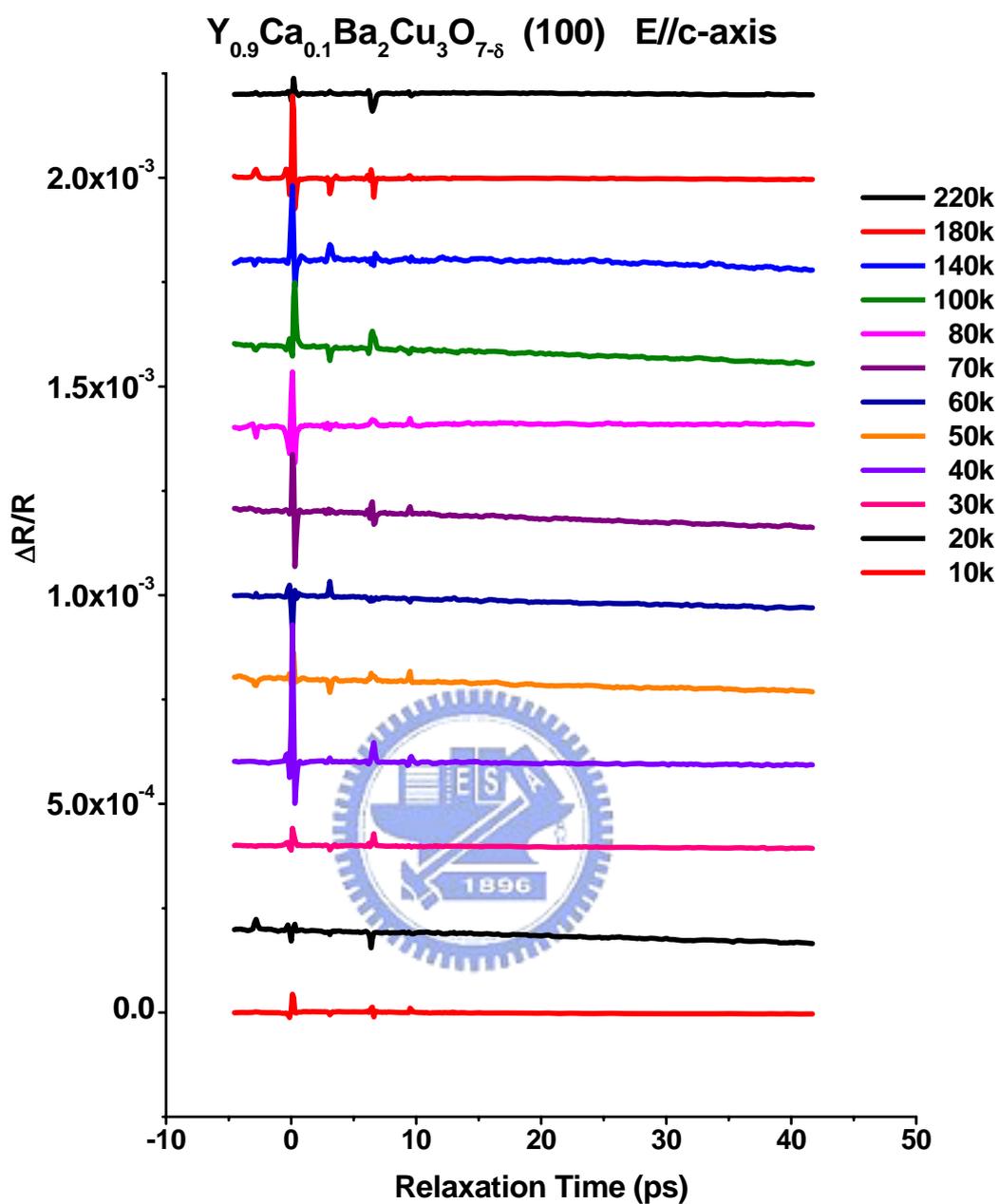


圖 4.2 不同溫度下，電場平行(100) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜(001)軸的

瞬時反射率($\frac{\Delta R}{R}$)變化，(E//c-axis)。

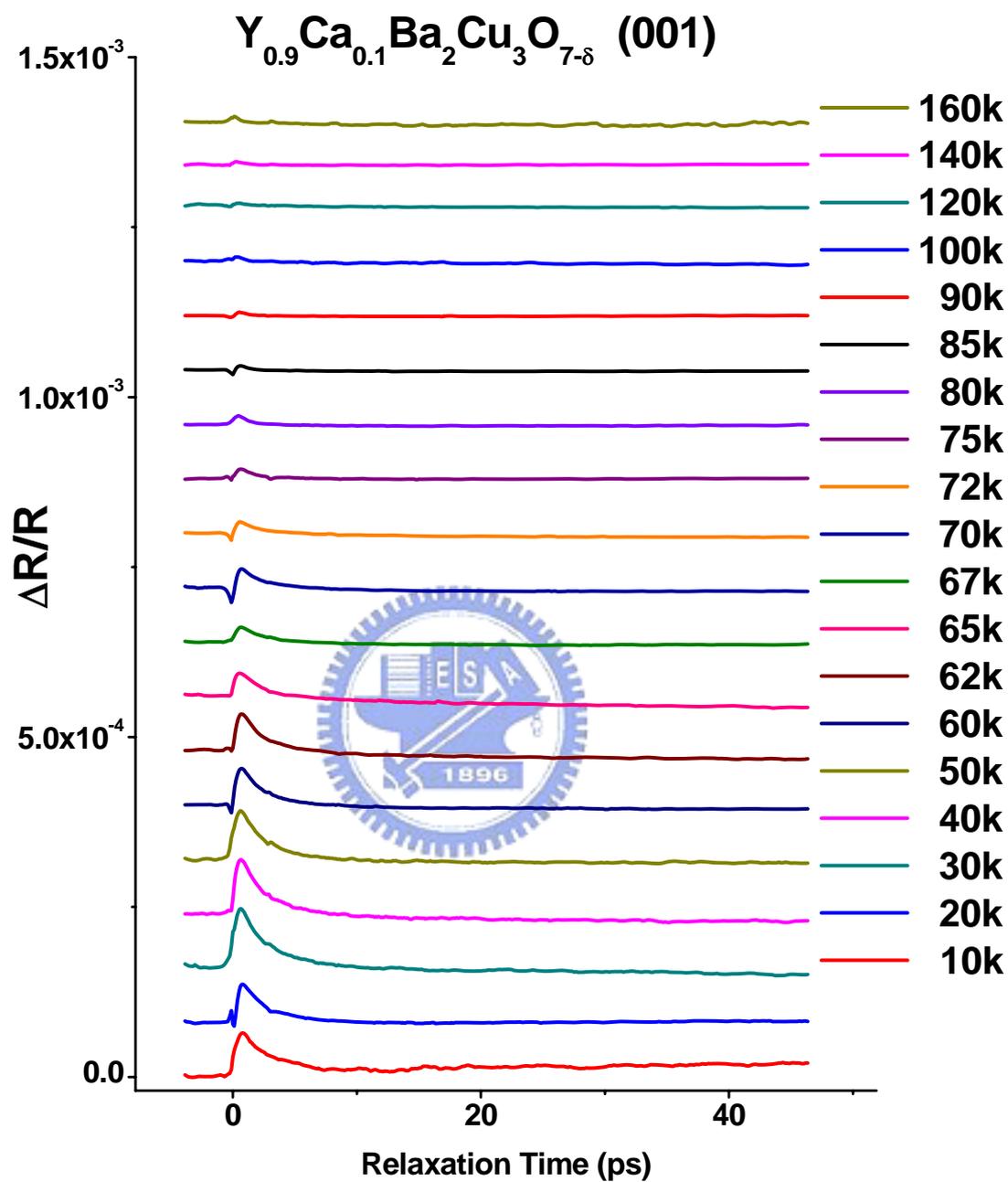


圖 4.3 不同溫度下，(001) $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 滿氧薄膜的

瞬時反射率($\frac{\Delta R}{R}$)變化。

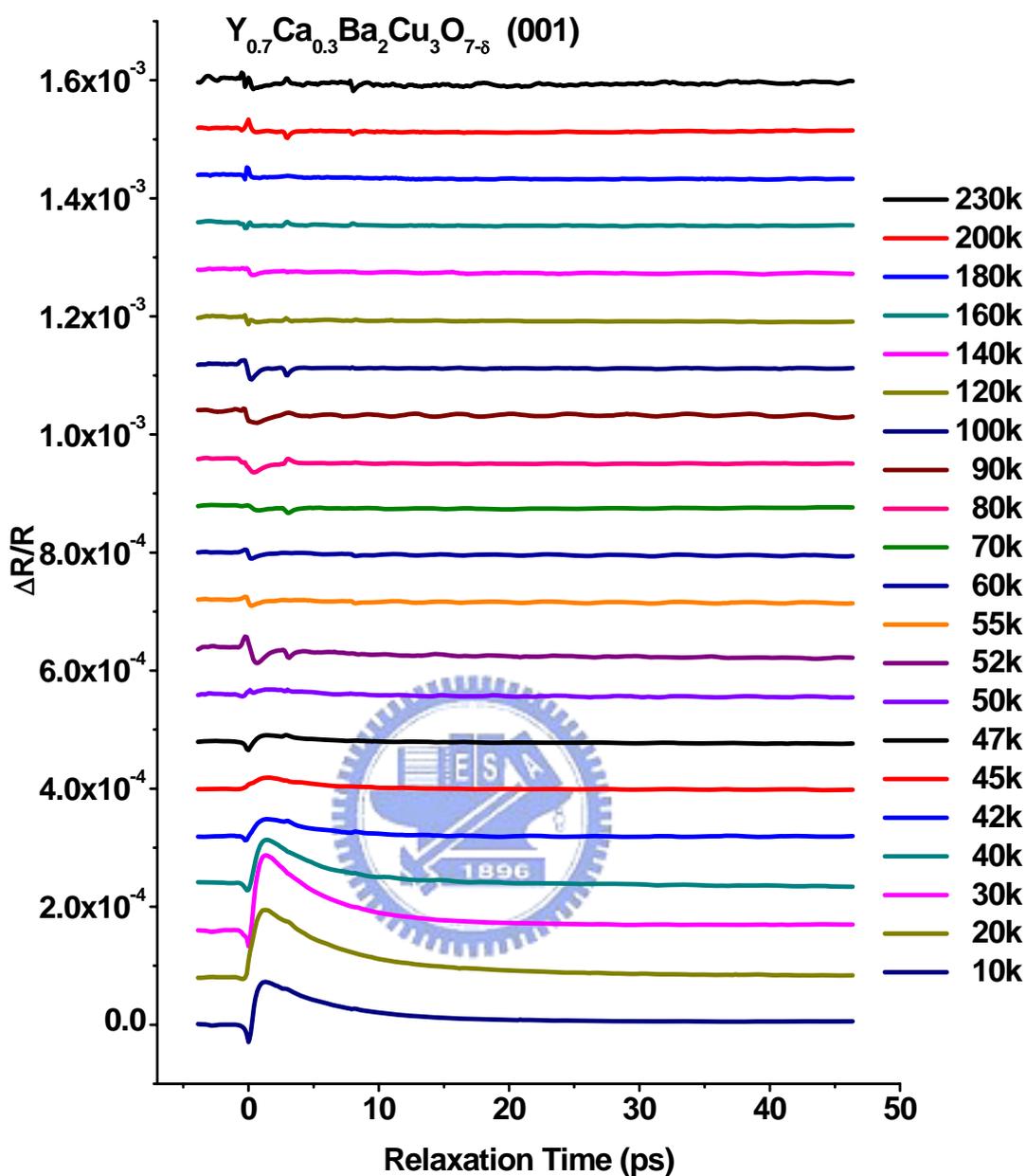


圖 4.4 不同溫度下，(001) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 滿氧薄膜的

瞬時反射率($\frac{\Delta R}{R}$)變化。

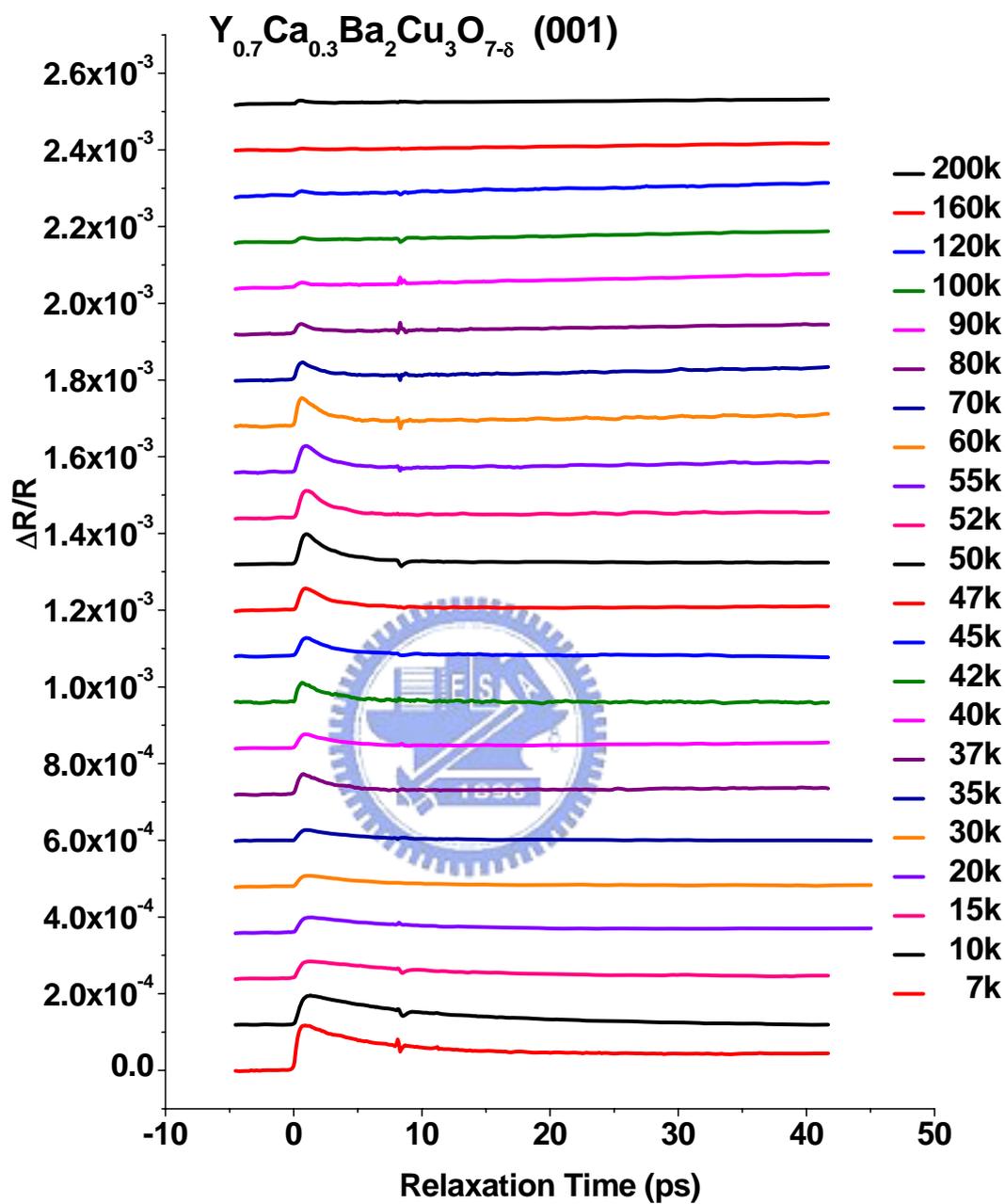


圖 4.5 不同溫度下，(001) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 缺氧薄膜的

瞬時反射率($\frac{\Delta R}{R}$)變化。

圖 4.1~圖 4.5 分別列出不同樣品，在各個溫度時， $\frac{\Delta R}{R}$ 隨時間變化的關係圖。

圖 4.1：(100) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜，激發與探測光束偏振方向互相平行，且平行於 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (010) 軸， $E//b$ -axis。

圖 4.2：(100) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜，激發與探測光束偏振方向互相平行，且平行於 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001) 軸， $E//c$ -axis。

圖 4.3：(001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 滿氧薄膜，激發與探測光束偏振方向互相垂直。

圖 4.4：(001) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 滿氧薄膜，激發與探測光束偏振方向互相垂直。

圖 4.5：(001) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 缺氧薄膜，激發與探測光束偏振方向互相垂直。

透過分析這些關係圖，我們得到振幅隨溫度變化；以及，弛緩時間隨溫度變化的關係。進一步分析這些數據，我們將得到在不同摻雜、軸向上的能隙分佈與變化的情形。

4.2 $\frac{\Delta R}{R}$ 隨溫度變化與能隙之關係

在我們取完瞬時反射率在不同溫度對時間變化之後，根據以往研究不足摻雜與過度摻雜 YBCO 的經驗發現：樣品溫度在 T_c 以上正常態的時候，瞬時反射率 $\frac{\Delta R}{R}$ 的弛緩曲線只需要用一個指數衰減函數，就可做很好的適配。但是，在樣品達到超導態之後，瞬時反射率 $\frac{\Delta R}{R}$ 的曲線需要使用兩個指數衰減函數的疊加做適配(fit)，才能完整的描述整體的弛緩行為(圖 4.6)。若我們將超導態時瞬時反射率的縱軸，更換成指數座標，可以很明顯的發現瞬時反射率有兩個不同的斜率，這代表在樣品進入超導態之後的弛緩行為，被兩個不同的弛緩機制所主導。

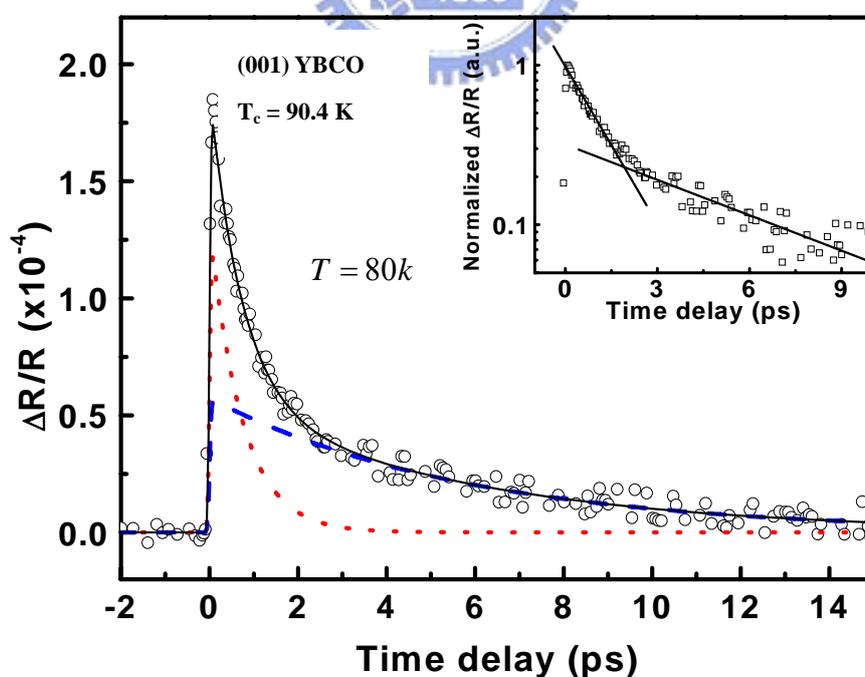


圖 4.6 (001)YBCO 超導態 $\frac{\Delta R}{R}$ 隨時間變化關係[4]

在過摻雜 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 樣品當中，我們亦觀察到在進入超導態之後， $\frac{\Delta R}{R}$ 隨時間的弛緩行為，同樣需要使用兩個不同弛緩時間的指數衰減函數，才能做完整的描述。

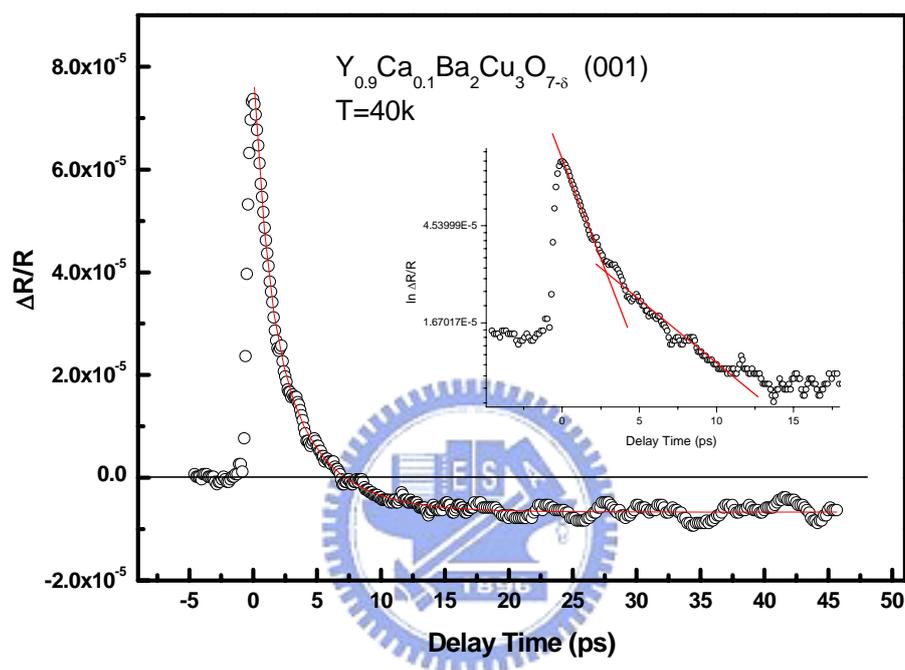


圖 4.7 (001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超導態 $\frac{\Delta R}{R}$

根據 V. V. Kabanov 提出的理論，在 T_c 以上正常態時的弛緩行為，對應偽能隙之特性；在 T_c 之下由於超導能隙的出現，使得瞬時反射率的弛緩行為出現兩個不同的弛緩時間。

為了解析出超導能隙與偽能隙的值，我們套用 V. V. Kabanov 提出的理論[17]分析結果：

$$\frac{\Delta R}{R} = A_1(T) \text{Exp}\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2(T) \text{Exp}\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4-1)$$

$$A_1(T) = \begin{cases} \frac{\varepsilon_l / \Delta_p}{1 + \frac{2\nu}{N(0)\hbar\Omega_c} \text{Exp}\left(-\frac{\Delta_p}{k_B T}\right)} \\ 0, \quad T \sim 0 \text{ K} \end{cases} \quad (4-2)$$

$$A_2(T) = \begin{cases} \frac{\varepsilon_l / \left(\Delta(T) + \frac{k_B T}{2}\right)}{1 + \frac{2\nu}{N(0)\hbar\Omega_c} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi \Delta(T)}} \text{Exp}\left(-\frac{\Delta(T)}{k_B T}\right)} \\ 0, \quad T > T_c \end{cases} \quad (4-3)$$

且 $N(0) = 2.5 \sim 5 \text{ eV}^{-1} \text{ Cell}^{-1} \text{ Spin}^{-1}$ 為態密度 (Density of States)

$\nu = 10 \sim 36$ 為可影響準粒子之聲子模數

$\Omega_c = 0.1 \text{ eV}$ 為傳統聲子截止頻率

$A_1(T)$ 與 $A_2(T)$ 為溫度的函數

Δ_p 不隨溫度改變的能隙—偽能隙，適配參數

$\Delta(T)$ 隨溫度改變的能隙—超導能隙，適配參數

圖 4.8 顯示 $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (001) 樣品 $\frac{\Delta R}{R}$ 大小與溫度變化的關係。其中橫軸為溫度，縱軸表示 $\frac{\Delta R}{R}$ 無單位。從圖中我們可以明顯看到，溫度在 T_c 以上有一個隨溫度升高，而逐漸變小之信號。在溫度小於 T_c 時， $\frac{\Delta R}{R}$ 有一個急遽變大之趨勢。在 T_c 以上隨溫度緩慢變化之信號，我們推測為偽能隙所造成；而在 T_c 以下急遽變化之信號則為超導能隙所造成的弛緩信號。

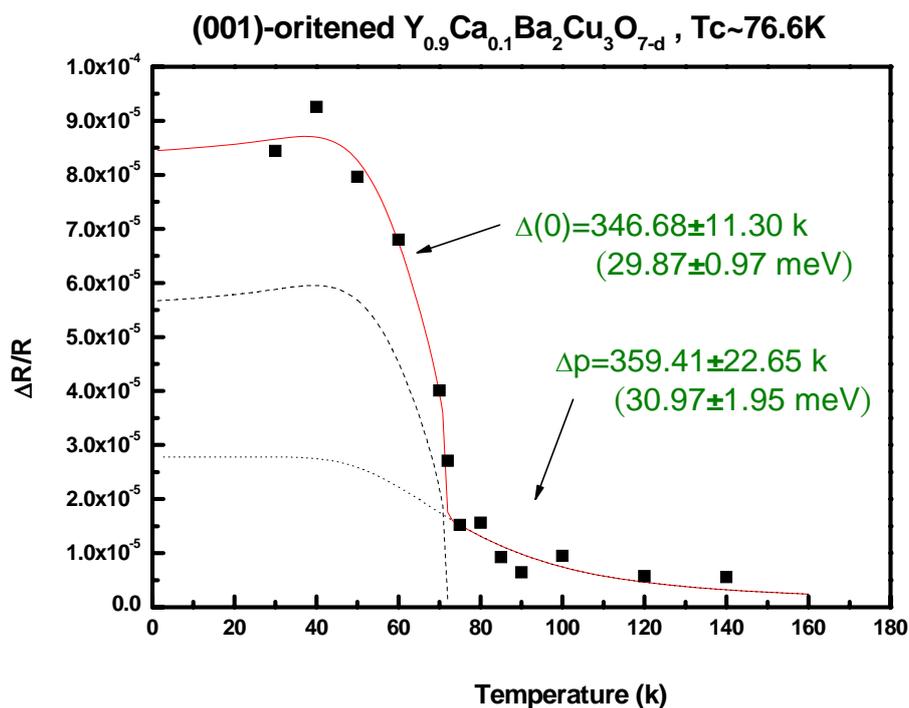


圖 4.8 (001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ 薄膜， $\frac{\Delta R}{R}$ 大小與溫度關係

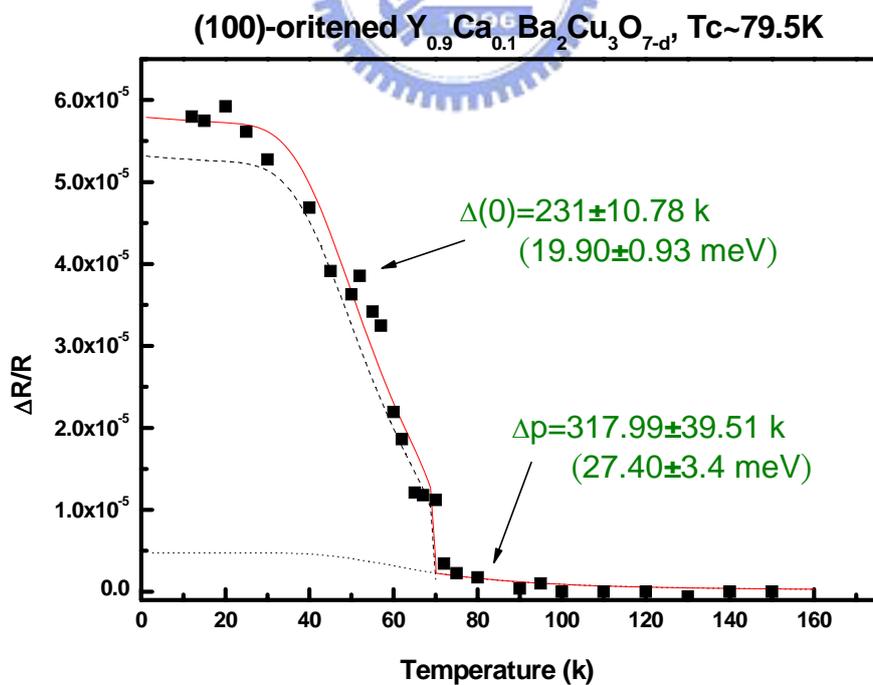


圖 4.9 (100) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ 薄膜， $\frac{\Delta R}{R}$ 大小與溫度關係

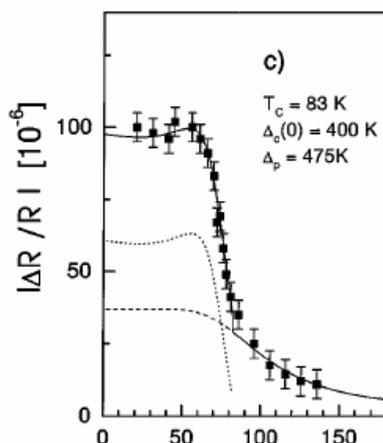


圖 4.10 $Y_{0.899}Ca_{0.101}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ， $\frac{\Delta R}{R}$ 大小與溫度關係[3]

$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}(001)$ 樣品 $\frac{\Delta R}{R}$ 變化行為與 J. Demsar 所發表之結果極為類似(圖 4.10)。另外在， $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 我們同樣看到，在 T_c 以上對應偽能隙的變化與 T_c 以下對應超導能隙急遽的變化。

由 $\frac{\Delta R}{R}$ 的大小與溫度變化的關係數據，配合 V. V. Kabanov 的理論，我們可以得到在 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}(001)$ 上，超導能隙 (Superconducting gap) 大小為 $346.68 \pm 11.3k$ (29.87 ± 0.97 meV)；偽能隙 (Pseudogap) 大小為 $359.41 \pm 22.65k$ (30.97 ± 1.95 meV)。

在 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}(100)$ 樣品的部分，當探測光與激發光偏振方向同時平行於樣品的 b 軸，即 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}(010)$ 軸向時，我們可以觀察到與在 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}(001)$ 樣品上觀察到的 $\frac{\Delta R}{R}$ ，有著類似的遲緩行為(圖 4.1)；但是，若激發光與探測光偏振方向同時平行樣品的 c 軸，即 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}(010)$ 軸向時，除了激發與探測光造

成的干涉信號之外，並沒有顯著的弛緩現象。由此我們可以推論，在 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (100) 樣品當中，偽能隙與超導能隙，皆不出現在 (001) 軸向上。

另外，從電場沿著b軸方向的 $\frac{\Delta R}{R}$ 信號，同樣的將信號的振幅隨溫度變化的情形，配合公式(4-2)與(4-3)做適配，我們一樣可以得到在 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (100) 樣品當中，沿著(010)方向上的能隙大小。其中，超導能隙大小為 $231 \pm 10.78k$ (19.90 ± 0.93 meV)；偽能隙大小為 $317.99 \pm 39.51k$ (27.40 ± 3.4 meV)。

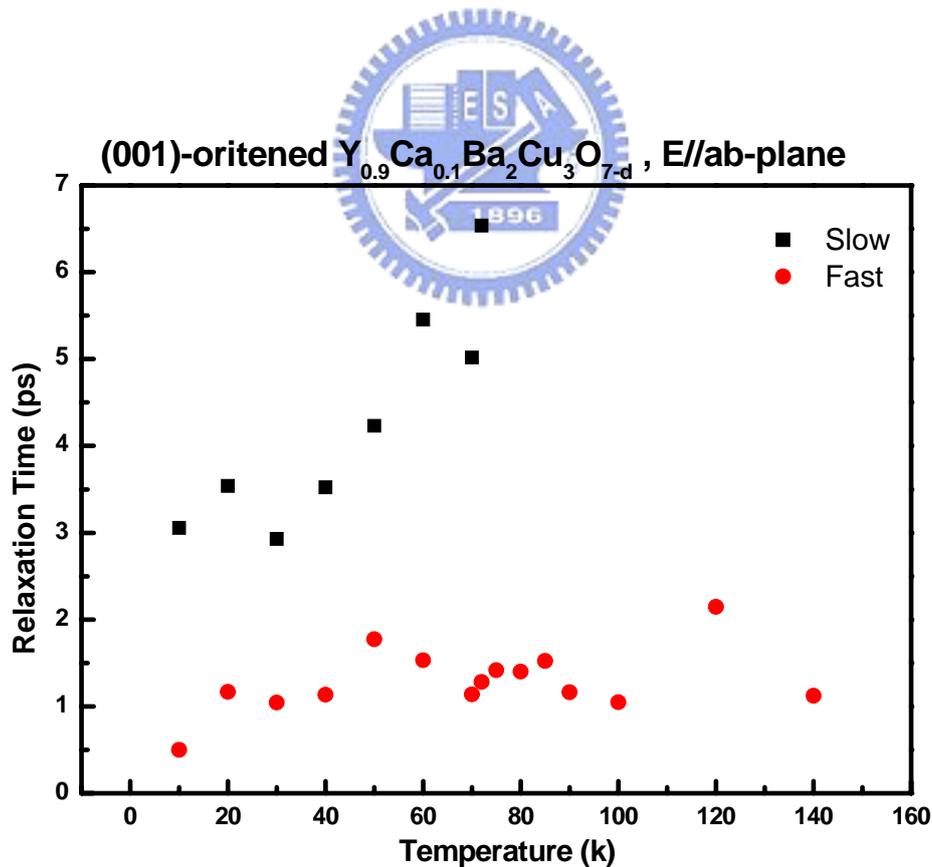


圖 4.11 (001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜，弛緩時間對溫度的關係圖

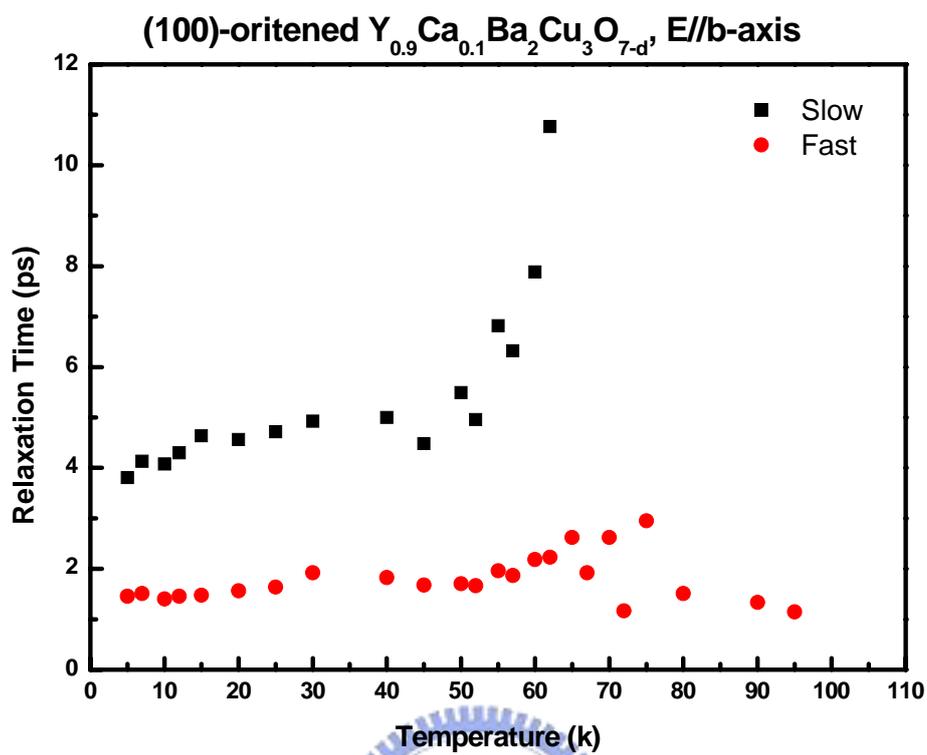


圖 4.12 (100) $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ 薄膜，弛緩時間對溫度的關係圖

4.3 $\frac{\Delta R}{R}$ 光譜與能隙變化之關係

在 YBCO 樣品當中，氧的含量對於樣品的影響非常的大。改變樣品中的氧含量，除了會改變載子的濃度之外，也會改變能隙的分布情形。

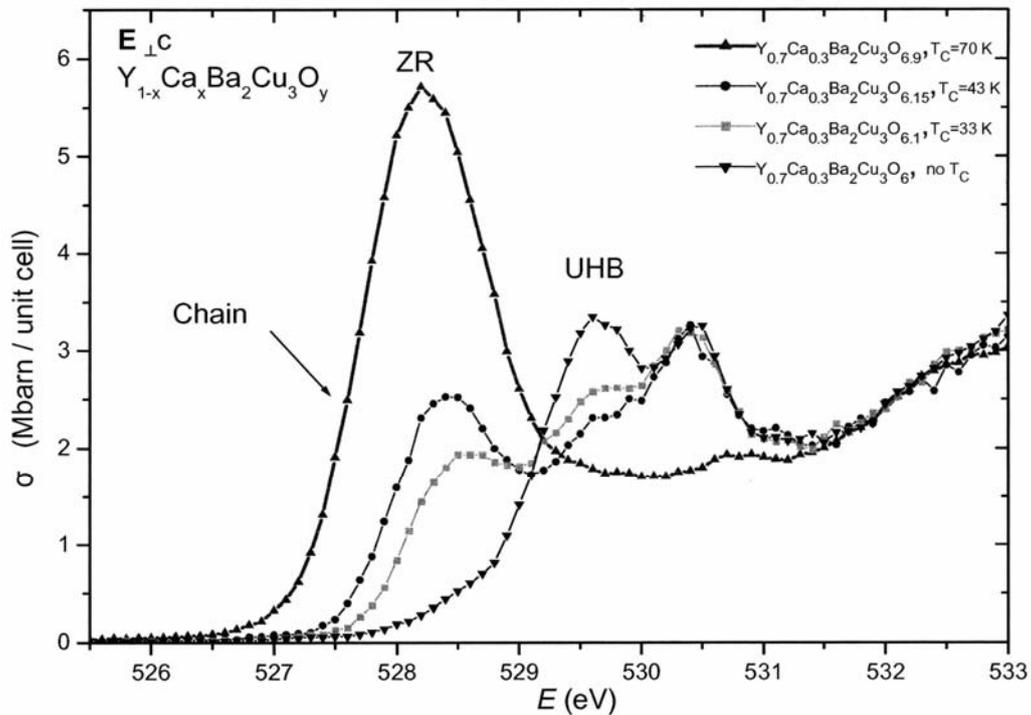


圖 4.13 ($y=0.9, 0.15, 0.1, 0$)
 $E//c$ -axis, O K edge XANES[18]

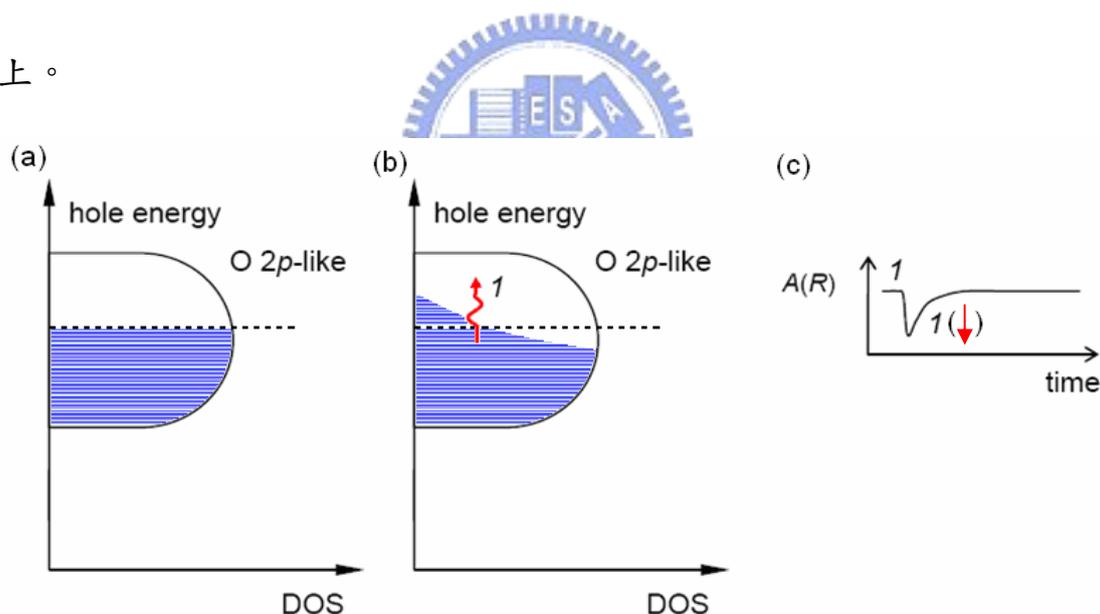
圖 4.13 為 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6+y}$ 在不同氧含量時的 X-ray 吸收光譜。

我們可以看到，當 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{6+y}$ 樣品從滿氧變為缺氧時，會多出一個上哈伯能帶(Upper Hubbard Band)。這個能帶的出現，對於我們量測 $\frac{\Delta R}{R}$ 光譜有重大的影響。

以下我們將定性的描述，滿氧與缺氧的 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 當中，所觀察到的 $\frac{\Delta R}{R}$ 光譜變號情形。

4.3.1 滿氧 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

圖 4.14(a)表示overdoped $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 正常態能帶結構圖。其費米面與滿氧YBCO一樣位於 $O\ 2p$ -like軌域中，不同的是，由於鈣的摻雜使得電洞的濃度變高，費米面會比純YBCO在 $O\ 2p$ -like軌域中來得高。另外，在 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ X光吸收光譜中(圖 4.13)，充滿電洞的上哈伯帶(UHB)已經消失不見，因此我們可以將能帶結構圖，簡化為圖 4.14(a)的形式。圖 4.14(b)則表示，在 $T \neq 0\text{ K}$ 時，因為費米能階分布滑移效應(Smearing effect)，造成部份載子分布於費米能階之上。

圖 4.14 滿氧 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 正常態能帶圖

$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 正常態的時候，瞬時反射率與能帶結構關係：在激發光脈衝尚未到達樣品時，樣品吸收探測光脈衝能量，唯一可能造成的躍遷機制為圖 4.14(b)中 1 的躍遷機制。在激發光脈衝激發樣品之後，費米面附近的載子，吸收激發光子的能量，而躍遷到達較高之

能階。此時造成費米面附近的載子數目變少，如此一來造成圖 4.14(b) 中躍遷機制 1 的機率瞬間變小，而得到負的瞬時反射率變化。隨著時間變長，費米能階之上的載子，透過各種散射機制將能量釋放掉而回到費米能階之下，瞬時反射率才漸漸回到未被激發的平衡狀態。

在溫度低於 T_c ，樣品達到超導態的時候。因準粒子形成庫柏對，在費米能階上下產生 2Δ 的超導能隙。在激發光到達樣品之前，樣品吸收探測光光子能量，產生躍遷的機制有兩個：一個為超導能隙之上的載子，吸收探測光子躍遷到更高能階(圖 4.15 process 1)；另一個為超導能隙之下的載子，吸收探測光子能量，躍過超導能隙到達超導能隙之上(圖 4.15 process 2)。

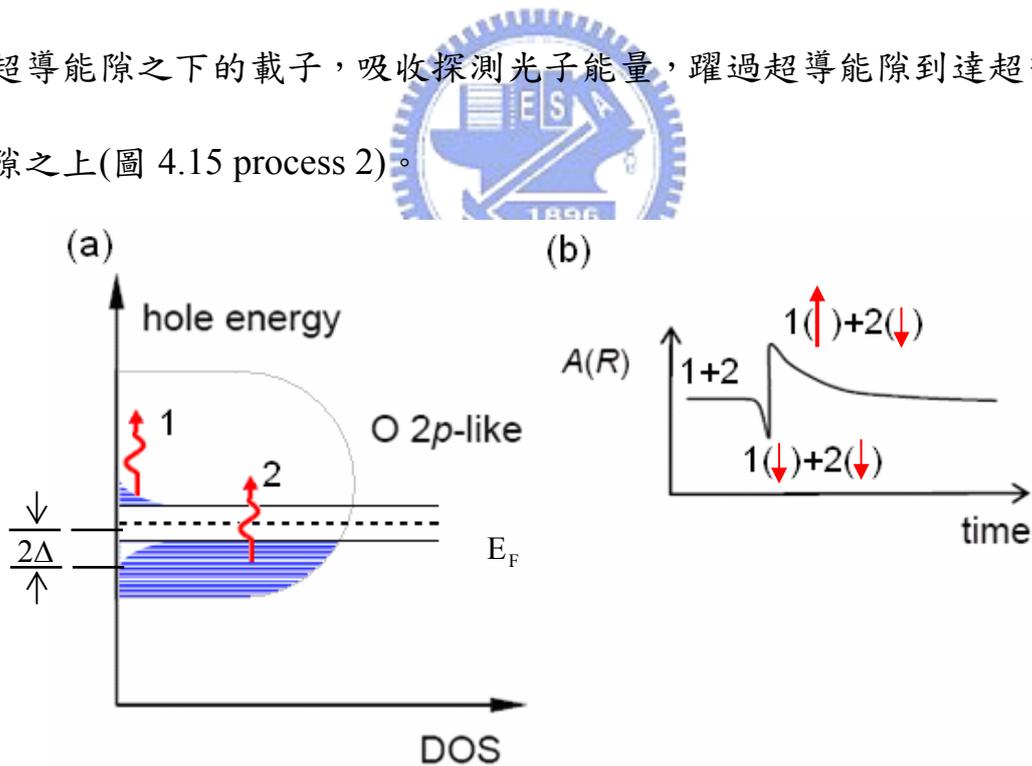


圖 4.15 滿氧 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超導態能帶圖

在激發光脈衝到達樣品之後，樣品吸收激發光束脈衝光子，使得超導能隙之下載子躍過超導能隙，到達更高能階之上；且原本於超導

能隙之上的載子，也吸收激發光能量到達更高能階之上。這樣將造成圖 4.15(a)中躍遷機制 1、2 的機率同時變小，而觀察到負的信號。但是在一小段時間之後，位於高能階的載子透過各種射散作用將能量釋放掉，累積於超導能隙之上，造成躍遷機制 1 的機率瞬間變大，而觀察到正的信號(圖 4.15(b))。

當溫度更低的時候， 2Δ 超導能隙將隨溫度的降低而變得更大。其大致的躍遷機制，與上面所述超導態時相同。不同的地方在於，由於超導能隙的變大，我們觀察到正的信號變大。且因為海森堡測不準原理($\Delta E * \Delta \tau \leq \frac{\hbar}{2}$)，能隙的變大，造成弛緩時間的變短。

4.3.2 缺氧 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

利用實驗室所發展的控氧技術，我們將同一個樣品，從滿氧的狀態，控制到缺氧的狀態。當樣品達到缺氧的狀態時，除了上哈伯能帶的出現，費米面亦會比滿氧時來得低。

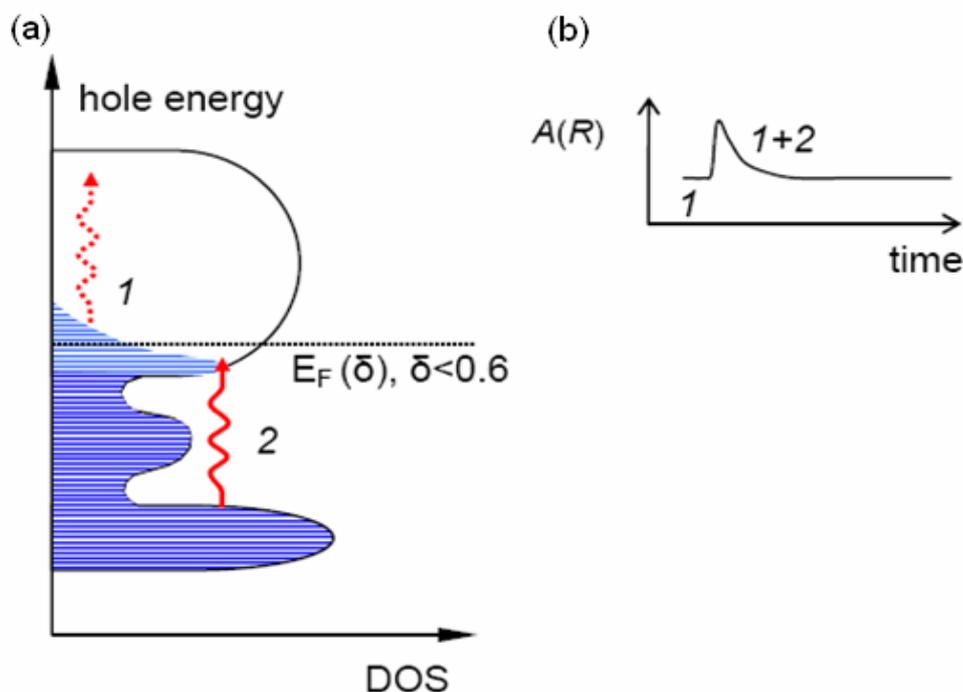


圖 4.16 缺氧 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 正常態能帶圖

圖 4.16 表示缺氧 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 在正常態時，能帶結構的簡圖。當機發時間零點之前，樣品吸收探測光脈衝能量，唯一可能造成的躍遷機制為圖 4.16(b)中 1 的躍遷機制。在激發光脈衝激發樣品之後，費米面下方的空軌域變多，如此一來，使得圖 4.16(b)中 2 的躍遷機制機率變大，所以我們將觀察到正的 $\frac{\Delta R}{R}$ 信號。隨著時間變長，費米能階之上的載子，透過各種散射機制將能量釋放掉而回到費米能階之下，瞬時反射率才漸漸回到未被激發的平衡狀態。

當溫度低於 T_c ，樣品進入超導態之時，同樣的，因準粒子形成庫柏對，在費米能階上下產生 2Δ 的超導能隙。

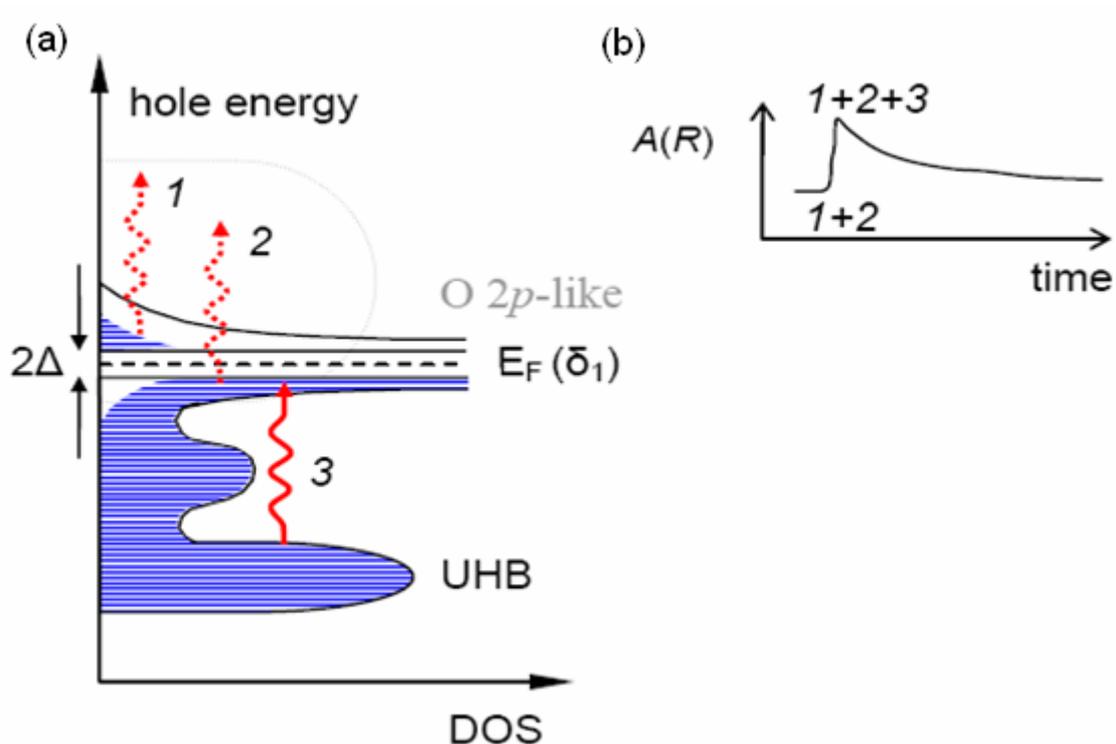


圖 4.17 缺氧 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超導態能帶圖

在激發零點之前，有可能發生的躍遷機制為圖 4.17 當中 1 與 2。即因為 Smearing effect，造成少部份累積於 2Δ 超導能隙上方的載子，躍遷到更高能階之上；與 2Δ 超導能隙下方載子，吸收探測光能量的躍遷機制。當激發光到達樣品表面時，會造成更多超導能隙下方的載子，吸收激發脈衝的能量躍遷至高能階，如此將造成 2Δ 超導能隙下方的空軌域變多，將使得圖 4.17 當中 3 的躍遷機率變大，如此一來我們將觀察到正的 $\frac{\Delta R}{R}$ 信號。與在正常態不同的地方是，由於超導能隙的出現，將使得載子的弛緩時間變得比在正常態時來得長。

4.4 極慢弛緩分量

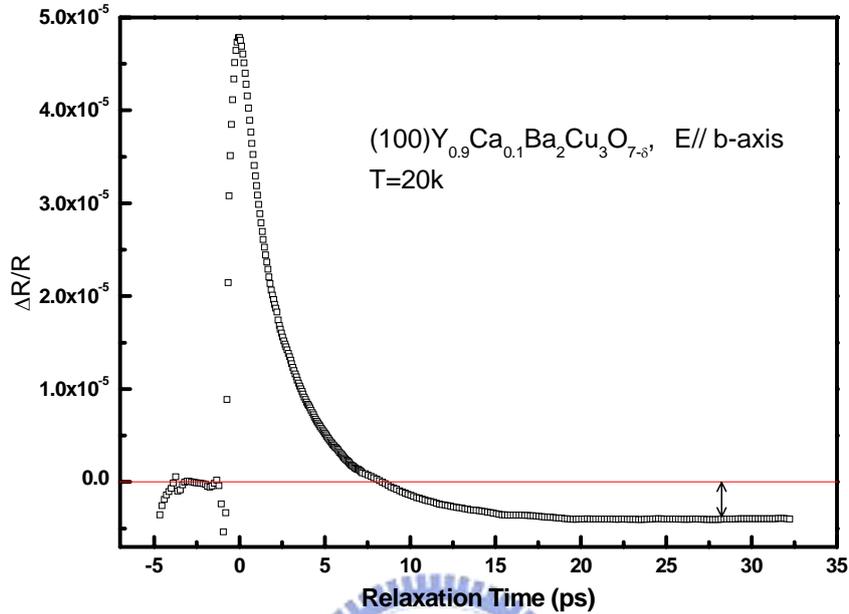


圖 4.18 (100) Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 電場平行 b-axis，T=20k

在量測 $\frac{\Delta R}{R}$ 光譜時，我們觀察到除了弛緩時間大約為 Pico-second 的弛緩行為之外，尚有一個非常長的弛緩時間。參考圖 4.18，我們觀察到在經過 30ps 之後， $\frac{\Delta R}{R}$ 信號並未回到激發之前的信號大小。經過估計，這個弛緩機制所造成的弛緩時間，可能大於雷射脈衝的時間間隔，也就是 13.3ns。

這個弛緩機制，有可能為在費米面附近出現了所謂的 Localized-States，將躍遷的載子捕捉住了，而載子要消耗掉本身能量進而脫離這個 Localized-States，遠大於載子受到光激發的弛緩行為。

然而，Localized-States 所造成的原因，與載子在 Localized-States 的躍遷機制，尚未有清楚的定論。[19]



第五章

總結與未來工作

5.1 總結

綜合以上幾個章節，我們已經成功的製備(100)與(001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的薄膜樣品。另外，我們也成功的製備(001) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 樣品，並且利用實驗室發展的控氧技術，能夠將樣品從滿氧狀態，調整為缺氧狀態。

以下總結各個量測結果：

1. 從R-T曲線，我們可以確定所製作之 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜，確實為過摻雜(Over-doped)樣品。
2. 從 XRD 的結果，顯示出並無其他雜相的存在，我們更可確定樣品的品質。
3. 從 AFM 的影像，對(100)薄膜而言，在膜面上 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的b軸與c軸是各自延著特定的方向，有序的排列。
4. 在(100) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 樣品中，我們的確發現到在沿著(010)方向上，可以觀察到偽能隙與超導能隙所造成的弛緩行

為。但是在沿著(001)方向上，不管在正常態或是超導態的時候，皆無明顯的 $\frac{\Delta R}{R}$ 信號變化情形，這表示 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 偽能隙與超導能隙，皆不出現在(001)軸向上。

5. 利用極化飛秒光譜系統，我們可以量測在不同溫度的 $\frac{\Delta R}{R}$ 隨時間變化的情形。將 $\frac{\Delta R}{R}$ 振幅大小隨溫度變化的情形取出，配合理論分析，可以得到在不同軸向上超導能隙與偽能隙的大小。在(001) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 上，超導能隙大小為 $346.68 \pm 11.3k$ (29.87 ± 0.97 meV)；偽能隙大小為 $359.41 \pm 22.65k$ (30.97 ± 1.95 meV)；在 $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (100) 樣品當中，沿著(010)方向上，超導能隙大小為 $231 \pm 10.78k$ (19.90 ± 0.93 meV)；偽能隙大小為 $317.99 \pm 39.51k$ (27.40 ± 3.4 meV)。

將所求得在不同軸向上之超導能隙與偽能隙大小，加入相圖之中，與其他實驗團隊以及實驗室學長姐所得之結果做比較。如圖 5.1。其中我們已經將橫座標，依照公式(5-1)轉換為電洞濃度[20]。

$$\frac{T_c(p)}{T_c(p_{opt})} = 1 - 82.6(p - p_{opt})^2 \quad (5-1)$$

其中 $T_c(p_{opt})$ 是滿氧 YBCO 的 T_c ， p_{opt} 是滿氧 YBCO 時電洞

的濃度。

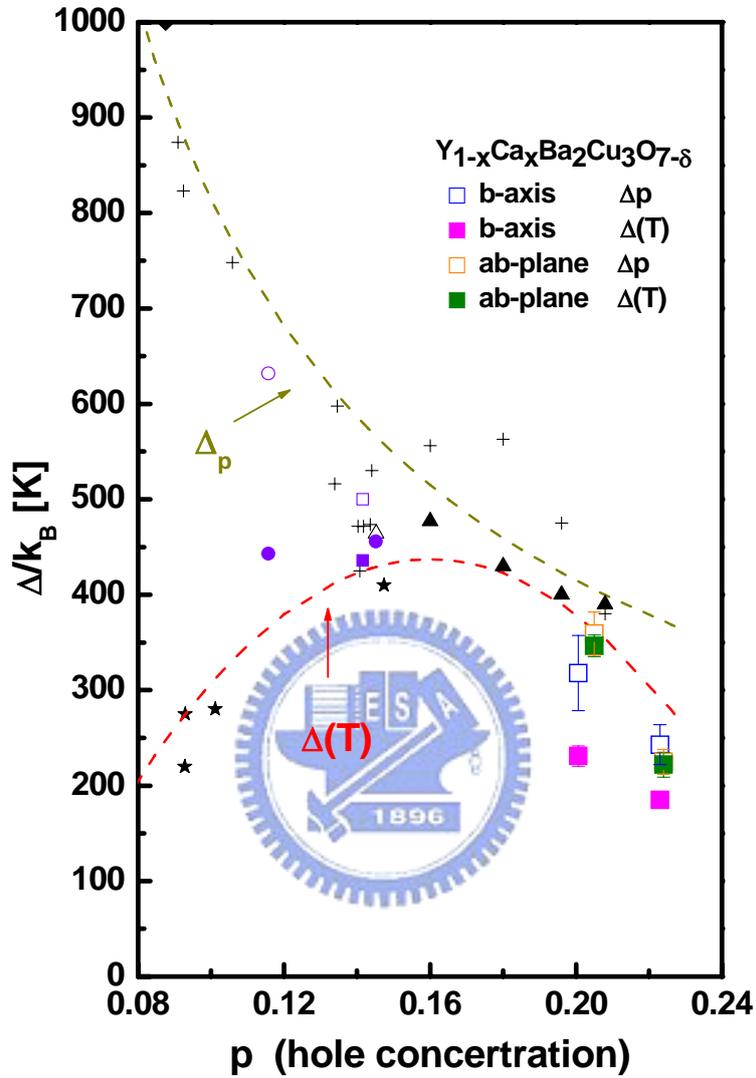


圖 5.1 超導能隙($\Delta(T)$)與偽能隙(Δ_p)之實驗所得的相圖

黃鶴色虛線反比於 p (載子濃度)[3]；紅色虛線為目視

- | | | |
|---|--------------------------|-------------|
| { | + : Mihailovic group | Δ_p |
| | ▲ : Mihailovic group | $\Delta(T)$ |
| | ★ : microwave | $\Delta(T)$ |
| { | ○ : our group (b-axis) | Δ_p |
| | ● : our group (b-axis) | $\Delta(T)$ |
| | □ : our group (ab-plane) | Δ_p |
| | ■ : our group (ab-plane) | $\Delta(T)$ |

6. 在 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 滿氧與缺氧的樣品當中，我們觀察到 $\frac{\Delta R}{R}$ 變號的情形，這與單純YBCO從滿樣到缺氧的 $\frac{\Delta R}{R}$ 變化極為類似。這代表樣品在缺氧時，會造成電洞濃度降低，並使費米面降低。這些行為與鈣的摻雜並無關係。
7. 我們觀察到，除了光激發載子弛緩，弛緩時間約在 ps 等級的機制之外，另有一個很長弛緩時間的機制，在影響整個弛緩行為。初步推測為 Localization state 所造成。

5.2 未來工作

在過摻雜區域當中，我們對於不同鈣含量的(001)與(100)樣品，已經有了完整的了解。為了觀察超導能隙與偽能隙在銅氧平面上的對稱情形，未來我們將成長(110) $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜樣品，並作不同氧含量的控制，觀察在不同載子濃度時，超導能隙與偽能隙的對稱情形。

參考文獻

- [1] Roman Sobolewski, Donald P. Butler, Thomas Y. Hsiang, and Charles V. Stancampiano, “*Dynamics of the intermediate state in nonequilibrium superconductors*” Phys. Rev. B 33, 4606 (1986).
- [2] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, and J. G. Fujimoto, “*Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals*”, Phys. Rev. Lett 58, 1680 (1987).
- [3] J. Demsar, B. Podobnik, V. V. KabanoV, Th. Wolf, and D. Mihailovic, “*Superconducting Gap Δ_c , the Pseudogap Δ_p , and Pair Fluctuations above T_c in Overdoped $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ from Femtosecond Time-Domain Spectroscopy*”, Phys. Rev. Lett 82,4918 (1999).
- [4] C. W. Luo, “*Anisotropic Ultrafast Dynamics in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy*”, Dissertation of Department of Electrophysics, NCTU, Taiwan.
- [5] C. W. Luo, M. H. Chen, S. J. Liu, K. H. Wu, J. Y. Juang, and T. M. Uen, “*Anisotropic electronic structure of in-plane aligned a-axis $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films*”, J. Appl. Phys. 94, 3648(2003).
- [6] C. W. Luo, M. H. Chen, C. C. Chiu, K. H. Wu, J. Y. Juang, T. M. Uen, J.-Y. Lin and Y. S. Gou, “*Anisotropic Characteristics of In-Plane Aligned a-Axis $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films*” J. Low Temp. Phys. 131, 545 (2003).
- [7] C. W. Luo, M. H. Chen, C. C. Chiu, S. P. Chen, K. H. Wu, J. Y. Lin, J. Y. Juang, T. M. Uen and Y. S. Gou, “*Anisotropic Photoexcited Carrier Dynamics in (100)-, (001)-, and (110)-Oriented YBCO Films by Polarized Ultrafast Optical Spectroscopy*”, J. Low Temp. Phys. 131, 767 (2003).
- [8] Luo, C.W., Chen, M.H., Wu, K.H., Lin, J.-Y.; Juang, J.Y.; Uen, T.M.; Gou, Y.S., “*Photoexcited carrier relaxation in a-axis oriented $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films measured by femtosecond time-resolved spectroscopy*”, Physica C 388-389, 477 (2003).
- [9] C. W. Luo, P. T. Shih, Y. -J. Chen, M. H. Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J. -Y. Lin, T. M. Uen and Y. S. Gou, “*Spatially resolved relaxation dynamics of photoinduced*

- quasiparticles in underdoped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* ”, Phys. Rev. B 72, 092506 (2005).
- [10] C. W. Luo, M. H. Chen, S. P. Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J.-Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “*Spatial symmetry of the superconducting gap of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ obtained from femtosecond spectroscopy*”, Phys. Rev. B 68, 220508 (2003).
- [11] S. H. Naqib, J. R. Cooper, J. L. Tallon, R. S. Islam, and R. A. Chakalov, “*The doping phase diagram of $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)O_{7-\delta}$ from transport measurements : tracking the pseudogap below T_c* ”, Cond-Mat/0312443.
- [12] D. Fuchs, E. Brecht, P. Schweiss, R. Schneider, I. Loa, C. Thomsen, “*Growth and characterization of a-axis oriented $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films on (100) $LaSrGaO_4$ substrates*”, Physica C 280,167 (1997).
- [13] K. H. Young and J. Z. Sun, “*Synthesis of in-plane aligned a-axis $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films*”, Appl. Phys. Lett. 59, 2448 (1991).
- [14] S. Hontsu and J. Ishii, “ *$LaSrGaO_4$ substrate gives oriented crystalline $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films*”, Appl. Phys. Lett. 59, 2886 (1991).
- [15] J. Hejtmánek, Z. Jiráček, and K. Knížek, “*Oxygen content and superconductivity in $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$ ($y=6.03-6.89$)*”, Phys. Rev. B 54, 16226 (1996).
- [16] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, D. W. Face, T. K. Cheng, G. L. Doll, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E. P. Ippen, T. Venkatesan *et al.* “*Femtosecond thermomodulation study of high- T_c superconductors*”, Solid State Communications 74, 1305(1990).
- [17] V. V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, and D. Mihailovic, “*Quasiparticle relaxation dynamics in superconductors with different gap structures: Theory and experiments on $YBa_2Cu_3O_{7-d}$* ”, Phys. Rev. B 59, 1497 (1999).
- [18] 林沛宏, “*銅氧化物超導體 T_c 與銅氧面電洞之研究*”, 交通大學物理所碩士論文(2003).
- [19] V.V. Kabanov, J. Demsar and D. Mihailovic, “*Photoinduced absorption from localized intra-gap states*” Cond-Mat/0006357v1(2000)
- [20] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman and J. D. Jorgensen,

“Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ”, Phys. Rev. B 51, 12911 (1995).

