

國立交通大學

電子物理所

碩士論文

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



Ultrafast dynamics of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin
films by femtosecond pump-probe
spectroscopy

研究生：黃正馨

指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十六年一月

利用飛秒級激發檢測光譜研究
鑷鈣錳氧薄膜的超快動力行為

Ultrafast dynamics of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films
by femtosecond pump-probe spectroscopy

研究生：黃正馨

Student : Cheng-Hsing Huang

指導教授：吳光雄 教授

Advisor : 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

January 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年一月

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，95 學年度第 一 學期取得碩士學位之論文。

論文題目：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

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 96 年 2 月 1 日公開
校外網際網路	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國 96 年 2 月 1 日公開

授權人：黃正馨

親筆簽名：黃正馨

中華民國 96 年 2 月 1 日

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，95 學年度第 一 學期取得碩士學位之論文。
論文題目：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
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：黃正馨

親筆簽名：黃正馨

中華民國 96 年 2 月 1 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 黃正馨 君，學號 9321538
所提論文 利用飛秒級激發檢測光譜研究
鏷鈣錳氧薄膜的超快動力行為

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：李振益 _____
林俊宏 _____
羅志偉 _____

指導教授：吳光彬 _____

系主任：陳振芳 教授

中華民國 96 年 1 月 29 日

利用飛秒級激發檢測光譜研究 鑷鈣錳氧薄膜的超快動力行為

學生：黃正馨

指導教授：吳光雄 教授

國立交通大學

電子物理所

中文摘要



本論文中，我們利用超快激發檢測光譜去研究摻鈣 0.3 的鑷鈣錳氧薄膜的超快動力行為，由實驗所得到的實驗數據和三溫模型(TTM)做比較，我們可以驗證實驗數據每個參數所對應的的物理機制，進而更了解每個參數是由自旋、晶格、電子、軌道哪些之間的交互作用所造成的，這些研究可以讓我們更了解龐磁阻材料在微觀裡所對應的物理機制。

Ultrafast dynamics of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films by femtosecond pump-probe spectroscopy

Student : Cheng-Hsing Huang

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

National Chiao Tung University

Institute of Electrophysics

Abstract



Ultrafast dynamics of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films have been studied by femtosecond pump-probe spectroscopy. The transient-reflectivity changes ($\Delta R/R$) through the LCMO thin films at various temperatures were measured. Compare our data with three temperature model (TTM), and we will understand that each parameter from experiment data was caused by spin 、 lattice 、 charge or orbital. These research can let us understand the physics mechanism of CMR material.

致謝

終於完成了碩士論文，要感謝太多的人。

非常感謝指導教授吳光雄老師這幾年的指導，在實驗上有任何的問題總是可以教導我們許多的觀念及知識，還有固態實驗室的溫增明老師、莊振益老師、林俊源老師，以及羅志偉老師，豐富的學識以及實驗的經驗技巧是我們要學習的，讓我受益匪淺。

也要感謝固態實驗室的大家們，總在我需要幫助時總有適時的人伸出援手，不論是實驗上的或者是課業上的，總之非常謝謝大家這幾年來的照顧，這一段相處的回憶我會牢牢記得的。

最後，我要感謝我的家人，媽媽總是常常鼓勵我、支持著我，當然爸爸、哥哥和姊姊也是一樣的關心著我，讓我可以放心的好好唸完研究所。當然還有宜伶，妳的支持讓我能繼續支持下去。這只是一個人生階段，在下一個階段我會更加努力認真。

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
圖目錄	V
第一章	緒論 1
1-1	鈣鈦礦錳氧化合物 1
1-2	超快光譜學 2
1-3	研究動機 4
第二章	鍍鈣錳氧薄膜特性和樣品製作	
2-1	磁性物質的簡介 6
2-2	錳氧化合物的物理特性 10
2-3	光激發探測原理 15
2-4	樣品的製備 16
2-5	鍍膜的系統及步驟 17

2-6	R-T 和 M-T 的量測及原理	19
2-7	X-Ray 繞涉	25
2-8	原子力顯微鏡	28
第三章	實驗系統及原理	33
3-1	時間解析的飛秒光譜	33
3-2	光激發探測技術	34
3-3	超快雷射系統	36
3-4	低溫系統	41
3-5	激發-探測實驗的時間延遲零點的定位 ...	42
3-6	激發-探測實驗的量測方法和步驟	43
第四章	實驗結果及討論	46
4-1	實驗的量測結果	46
4-2	$\Delta R/R$ 訊號的載子行為分析	51
第五章	結論與未來工作的展望	63
參考文獻	65

圖目錄

圖 1-3.	$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 電阻與溫度關係圖及隨外加磁場改變	3
圖 2-1 (a).	在磁性物質中的 magnetic dipoles	9
圖 2-1 (b).	在磁性物質中的 $1/\chi$ 對溫度 T 的作圖	9
圖 2-2	鈣鈦礦結構示意圖	10
圖 2-2 (a).	Double-exchange 示意圖	13
圖 2-2 (b).	Jahn-Teller distortion	14
圖 2-3 (a).	光激發探測的原理圖	15
圖 2-5	雷射鍍膜系統裝置	17
圖 2-6	四點量測系統架構圖	20
圖 2-6 (a).	四點量測	22
圖 2-6 (b).	兩點量測	22
圖 2-6 (c).	$(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 的相圖	23
圖 2-6 (d).	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$	24
圖 2-6 (e).	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的磁化率對溫度作圖(M-T)	24
圖 2-7 (a).	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 的 XRD	27
圖 2-7 (b).	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 的 XRD 放大圖	27
圖 2-7 (c).	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 的 XRD 放大圖	28

圖 2-8 (a).	利用AFM觀察 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 之表面狀態	29
圖 2-8 (b).	利用AFM觀察 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 之表面狀態	30
圖 2-8 (c).	利用AFM觀察 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 之表面狀態	31
圖 2-8 (d).	利用AFM觀察 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 之表面狀態	32
圖 3-2	激發-探測技術 (pump-probe technique)	35
圖 3-3 (a).	激發-探測量測系統	36
圖 4-1 (a).	在(310K)所量測到的 $\Delta R/R$ 訊號, 以及不同的 pump beam 能量	47
圖 4-1 (b).	在(310K)所量測到的 $\Delta R/R$ 訊號, 以及不同的 pump beam 能量, 局部放大	48
圖 4-1 (c).	溫度從 310K~250K 的 LCMO 樣品 $\Delta R/R$ 訊號	49
圖 4-1 (d).	溫度從 250K~110K 的 LCMO 樣品 $\Delta R/R$ 訊號	50
圖 4-2 (a).	310k 的數學適配結果	52
圖 4-2 (b).	290k 的數學適配結果	52
圖 4-2 (c).	267k 的數學適配結果	53
圖 4-2 (d).	264k 的數學適配結果	53
圖 4-2 (e).	232k 的數學適配結果	54
圖 4-2 (f).	218k 的數學適配結果	54
圖 4-2 (g).	200k 的數學適配結果	55

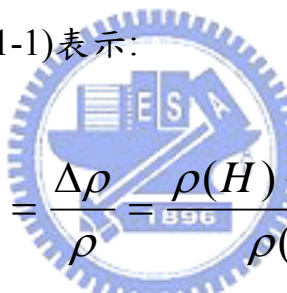
圖 4-2 (h).	spin-lattice relaxation time (τ_{slow})	58
圖 4-2 (i).	Amplitude (A_{slow})	58
圖 4-2 (j).	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 比熱	59
圖 4-2 (k).	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 比熱	59
圖 4-2 (l).	LCMO 將其分成三個部份	60
圖 4-2 (m).	electron-phonon relaxation time (τ_{fast})	61
圖 4-2 (n).	Amplitude (A_{fast})	61
圖 4-2 (o).	Amplitude (Y_0)	62



第一章 緒論

1-1 鈣鈦礦鑷錳氧化合物

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是二價的鹼土族金屬離子)被發現有龐磁阻的現象[1,2]，引發了學術和產業界極大的注意。所謂磁阻是外加磁場導致樣品電阻改變；一些錳氧化物在接近相變溫度(T_C)時，外加磁場會讓其電阻劇烈的下降，故稱之為龐磁阻(colossal magnetoresistant ; CMR)。磁阻的定義為：當一材料受到外加磁場的作用後，其電阻值會隨著磁場改變而有變化，我們可用一數學式(1-1)表示：



$$MR = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad \dots\dots (1-1)$$

$\rho(H)$ 代表外加磁場的電阻值

$\rho(0)$ 代表沒有外加磁場的電阻值

由表 1-1 可以看出不同材料的磁阻，CMR 就是目前可以產生最大磁阻的材料。

	MR type	MR (%)	H _s (Oe)	T (K)
GMR	CIP	67	~10 ³ ~10 ⁴	RT
	Spin Valve	17	~10 ²	RT
TMR	Junction	78	~50	RT
	Granular	17	~10 ⁴	RT
LaSrMnO ₃	Films	91	~6 x 10 ⁴	RT
	Single Crystal	99	~15 x 10 ⁴	RT
CMR-TMR	Bi-Crystal Films	48	~200	77

表 1-1 各式磁阻(MR)、飽和磁場(H_S)及溫度(T) [3]

此鈣鈦礦氧化物材料，在物理性質上，由於晶體結構中的價電子具有電荷、自旋、以及軌道對稱性(orbital symmetry)，而且它們彼此緊密互相關聯，並與晶體結構相結合。它們之間的相互作用產生豐富的物理特性，如龐磁阻、磁相變、金屬絕緣相變等；在應用上亦可接續巨磁阻在資訊工業上的發展和提供磁性隨機記憶體(Magnetic Random Access Memory ; MRAM)之另類材料選擇，故此材料值得深入研究。

1-2 超快光譜學

由於鎖模雷射不斷的進步，到目前其時間上的解析力已經可以達到飛秒(femtosecond, 10⁻¹⁵ sec)級的階段，足以用來偵測材料中載子的超快物理現象和運動機制。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，去激發金屬超導體，使其瞬間產生局部

的超導態和正常態的共存現象，研究在此狀態下的的動力弛緩行為 (relaxation dynamics)[4]，但是由於雷射脈衝寬度的限制下，時間解析能力不足以分析快速的弛緩行為。1985 年，由於碰撞脈衝鎖膜染料雷射(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, 10^{-15} sec)，使得快速動力學量測的時間解析度大為提升[5]。將飛秒雷射(femtosecond laser)入射各種金屬、半導體、超導體、龐磁阻材料，並量測瞬時反射率或穿透率的變化，以研究電子-電子、電子-聲子、自旋-晶格等的熱弛緩動力行為。



目前超快雷射技術應用在 CMR 的研究有，(1)兆赫輻射時析頻譜 (THz-TDS)、(2)超快激發探測光譜 (ultrafast optical pump-probe spectroscopy)、(3)光激發兆赫波探測。(1)兆赫輻射時析頻譜，此技術可以瞭解薄膜樣品在不同溫度下的介電特性，複數折射係數(n^*)、複數介電係數(ϵ^*)、複數導電係數(σ^*)等等。(2)超快激發探測光譜，利用此技術可以瞭解自旋(spin)、電子(electron)、晶格(lattice)的自由度(degrees of freedom)彼此之間的相關性[6,7,8]，在不同溫度下，電子-聲子弛緩和自旋-聲子弛緩的弛緩時間等等。(3)光激發兆赫波探測，可量測龐磁阻材料的導電率動力行為。

1-3 研究動機

由於根據一些文獻R-T的量測[9] (圖 1-3)，我們可以看出CMR材料的電阻率在 T_C 附近有很大的變化，表示CMR材料在 $T > T_c$ 、 $T < T_c$ 有兩種不同的相狀態，基於這種現象所以我們想用超快雷射的技術，去觀察CMR材料在超快光學的量測下的 $\Delta R/R$ 隨溫度的變化情形，讓我們瞭解不同相狀態下其對應的超快動力行為，如電子-聲子、自旋-聲子的熱弛緩行為、Jahn-Teller small polaron的弛緩行為等等，這些研究對CMR的載子、自旋、軌道等相互交互作用有進一步的瞭解。

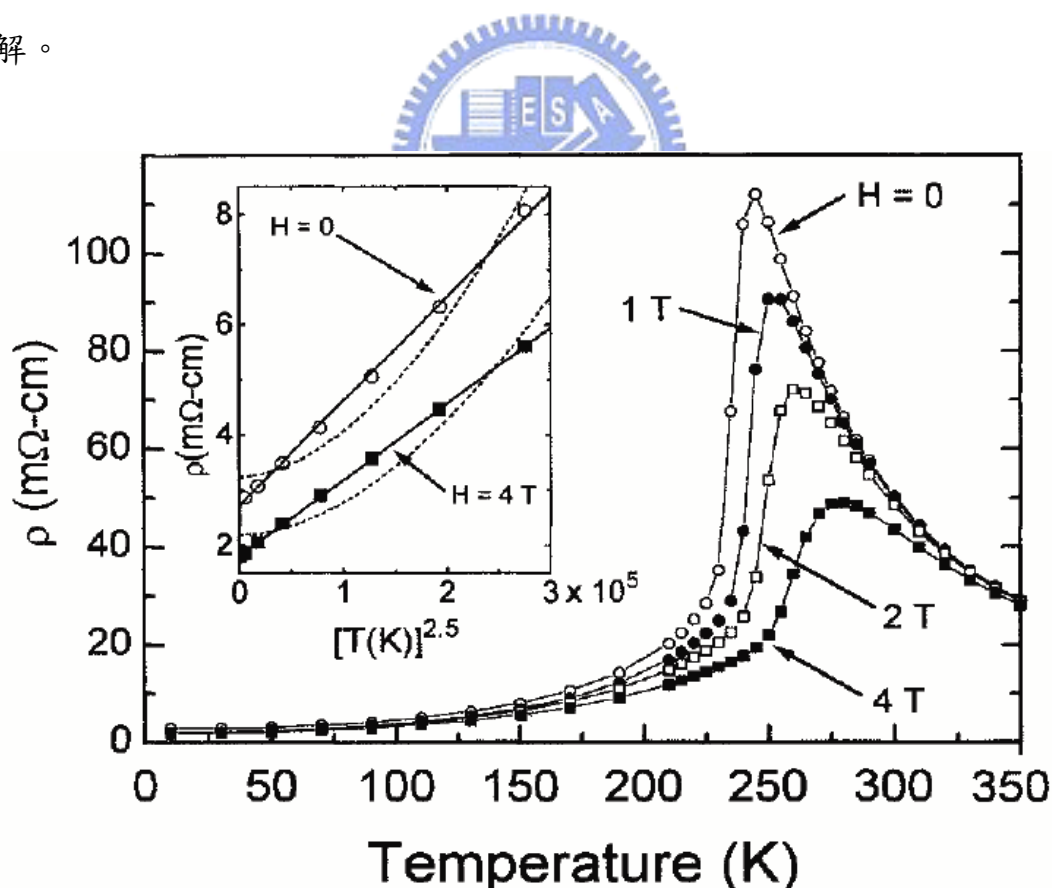


圖 1-3 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 電阻與溫度關係圖及隨外加磁場($H=1, 2, 3, 4$ Tesla)改變情形 [9]

論文的架構

第一章 緒論，簡介龐磁阻材料和超快光譜學、研究的動機；第二章介紹龐磁阻(CMR)及光激發-探測(OPOP)原理，第三章介紹樣品的基本量測和製作樣品的步驟、過程；第四章則是介紹實驗系統的架設；第五章則是實驗結果和討論；最後一章則是結論以及未來的展望。



第二章 鐳鈣錳氧薄膜特性和樣品製作

2-1 磁性物質的簡介

磁性物質

若一物質放在外加一磁場的環境下，物質本身會被磁化，這種會被磁化的物質，我們稱之為磁性物質。然而根據磁性物質，磁化率的大小、符號和及其本身的磁矩結構，所以磁性物質又細分為以下幾種，

(1) 反磁性物質 (Diamagnetic)

有些物質在受到外加磁場H的影響下時，會相對的感應出與原磁場H方向相反的一磁場，其磁化率 $\chi_d < 0$ ，這種磁性稱之為反磁性。其磁化率的絕對數值大小約為 10^{-5} 的數量級，而 χ_d 的性質和磁場、溫度均無關係。

(2) 順磁性物質 (Paramagnetic)

這些物質在受到外加磁場H的影響下，會相對的感應出與原磁場H方向相同的一磁場，其磁化率 $\chi_d > 0$ ，但其數值很小，顯示微弱的磁性，這種磁性稱為順磁性，在順磁性物質中，各原子的磁矩方向混亂，對外不顯示宏觀磁性，在外加磁場H的影響下，感應出同方向的磁場強度，在室溫下約為 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 數量級。而多數順

磁物質 χ_p 與溫度 T 有密切的關係，遵守著居禮定律(Curie Law)，

$$\chi_p = C/T$$

其中 C 為居里常數(Curie Constant)， T 為絕對溫度，然而更多的順磁性物質的 χ_p 與溫度的關係，遵守著居里-魏斯定律

(Curie-Wiess)：

$$\chi_p = C/(T-T_p) \quad , (T > T_p)$$

其中， T_p 為臨界溫度，稱為順磁居里溫度(Curie Temperature)

(3) 鐵磁性物質 (Ferromagnetic)

這種物質有很大的不同，只要在很小的磁場下就能磁化到飽和。

不但磁化率 $\chi > 0$ ，而且數量級大到 $10 \sim 10^6$ ，其磁化強度 M 和磁場強度 H 之間的關係是非線性的。鐵磁物質在反覆磁化下會有磁滯現象的產生。其內部原子磁矩按區域自發性平行排列。當鐵磁性物質的溫度比臨界溫度 T_c 高時，鐵磁性將轉變成順磁性，遵守著

居里-魏斯定律(Curie-Wiess)：

$$\chi_c = C/(T-T_c) \quad , (T > T_c)$$

其中 C 為居里常數(Curie Constant)， T_c 是鐵磁性的順磁居里溫度(Curie Temperature)。

(4) 反鐵磁性物質 (Anti-Ferromagnetic)

另有一種物質，溫度到達某各臨界溫度 T_N 以上，磁化率和溫度的關係與正常順磁物質相似，遵守著居里-魏斯定律(Curie-Wiess)，當 $T < T_N$ ，磁化率不是增加而是降低並趨於一各穩定的值。所以極化率在 $T = T_N$ 時，有一各極大的值；顯然的 T_N 是一個臨界溫度，由於是尼爾(Neel)所發現的，所以命名為尼爾溫度(Neel Temperature)，其在 T_N 以下時，自旋成反平行排列，每一磁矩大小相等、方向相反，只有在很強的磁場下才能顯出微弱的磁性。

(5) 亞鐵磁性物質 (Ferrimagnetic)

其宏觀磁性和鐵磁相同，僅是磁化率稍低一些，約為 $10^0 \sim 10^3$ 數量級，其內部磁矩結構和反鐵磁性相同，但相反排序的磁矩大小不等量。

圖 2-1 (a)、圖 2-1 (b)，分別代表不同磁性物質的一些特性，圖 2-1 (a)代表的是在不同的磁性物質中的 magnetic dipoles；圖 2-1 (b)代表的是在不同的磁性物質中， $1/\chi$ 對溫度 T 的作圖。

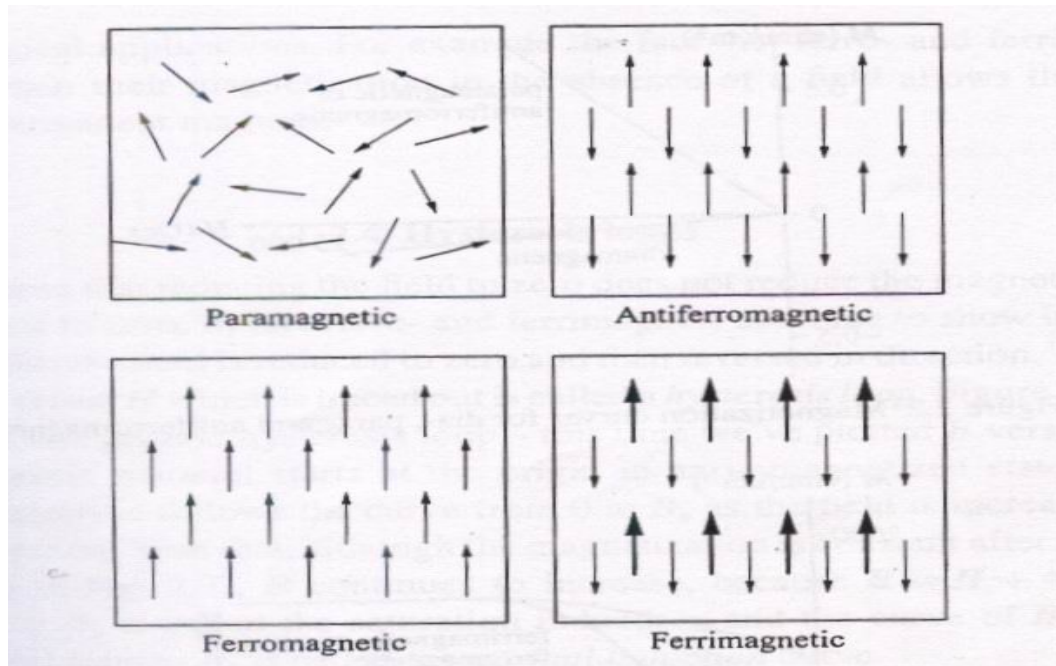


圖 2-1 (a) 在磁性物質中的 magnetic dipoles [10]

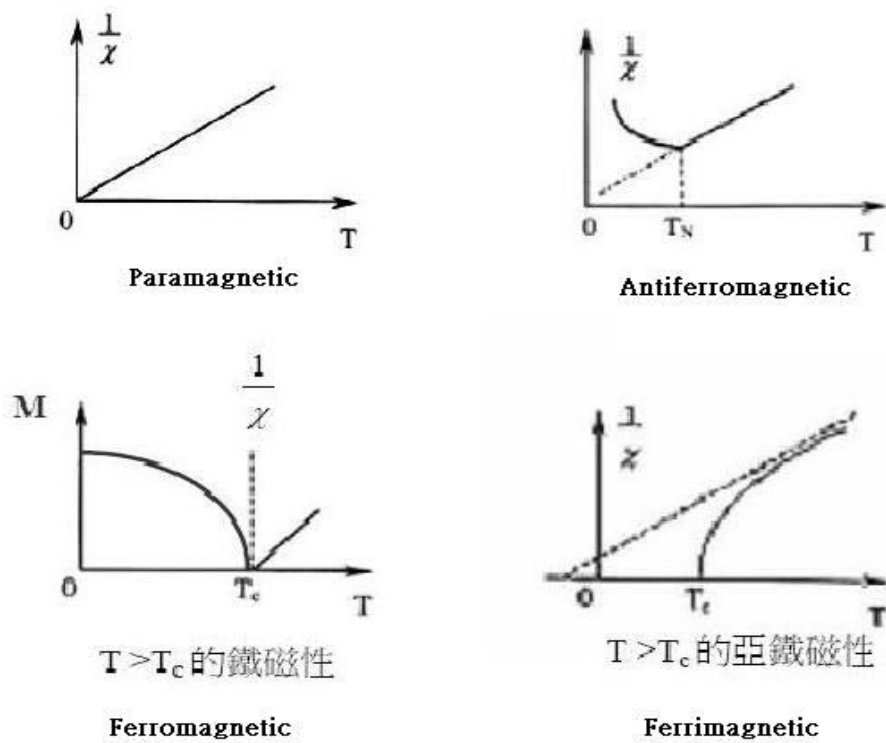


圖 2-1 (b) 在磁性物質中的 $1/\chi$ 對溫度 T 的作圖 [11]

2-2 錳氧化化合物的物理特性

鐳鈣錳氧薄膜的晶格結構是鈣鈦礦結構 (Perovskite)[12]，而 Perovskite 的晶格結構示意圖如(圖 2-2)所示，在圖左下方的八面體中，若以八面體為中心，四周 La 原子為邊作立方體，則立方體中心的位置是 Mn 原子，O 原子則是在立方體的面心的位置，La / Ca 原子則是在立方體四個邊的位置。

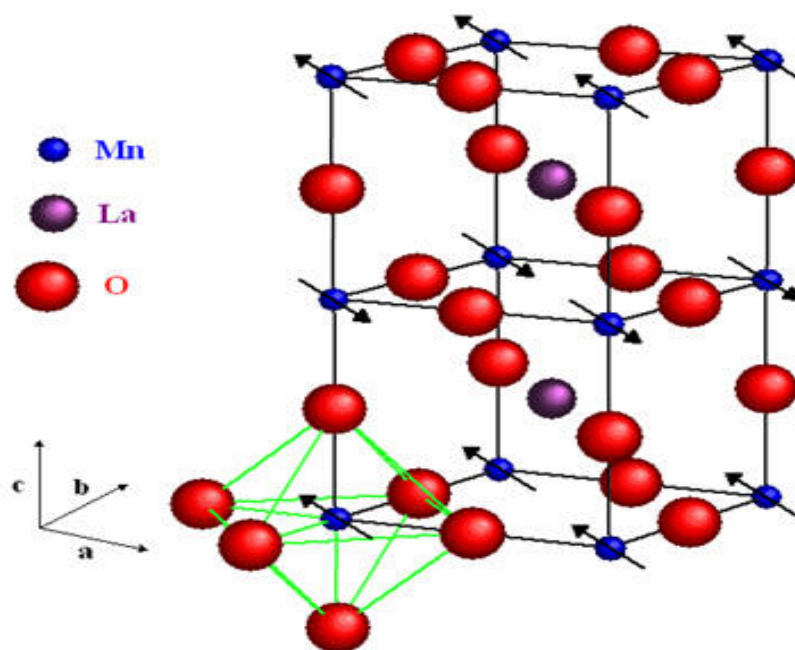


圖 2-2 鈣鈦礦結構示意圖 [12]

LaMnO_3 在不同的摻鈣量下會有不同的相圖[22]，相對應的物理性質也會有不同。本實驗的樣品為 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ，其摻鈣量可以從

化學式中獲得，其特性為有一居里溫度(T_C)，在 $T > T_C$ 為順磁絕緣態， $T < T_C$ 為鐵磁金屬態。當摻鈣於 LaMnO_3 ，由於 Ca^{2+} 只有二價電子 La^{3+} 三個價電子，所以 Ca^{2+} 接收了一個價電子，造成同時存在 Mn^{3+} 離子及 Mn^{4+} 離子。結果在 e_g state形成一個電洞，這樣在 e_g state上的電子，就有空間傳遞，電子有機會傳遞到另一個 e_g state未被電子佔據的 Mn^{4+} 離子。圖 2-2 (a)表示電子的移動情形：

在 1950 年，鈣鈦礦錳氧化物的研究，已被 Jonker 和 Van Santen [13]所發表，其中，就以 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} : \text{Ca}、\text{Ba}、\text{Sr} ; 0 \leq x \leq 1$) 為樣品，作了一系列電性和磁性的特性量測。而 Zener 為了解釋在居禮溫度 T_c (Curie temperature) 時，有相變的轉換，其磁性由順磁轉換為鐵磁(paramagnetic-ferromagnetic transition)；同時其電性也由絕緣體轉換成金屬導體(insulator-metal transition)，而提出了雙重自旋交換機制(double exchange mechanism) [14,15]。

接著，在 1995 年，A. J. Millis et al.提出 Double Exchange 並不能成功的解釋在 CMR 錳氧化物中電阻率的問題[16]。而提出 Jahn-Teller distortion [17]的理論，說明了其他影響鐵磁轉換的因素。

雙重自旋交換機制(double exchange mechanism) [14,15]

在龐磁阻氧化物中，以 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等鹼土族二價的元素，取代三價 La^{3+} 的稀土族元素，則 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 會同時共存，此時在 Mn^{3+} 的 $3d$ 軌域上的 $e_g\uparrow$ 電子，會跳到中間氧的 $2p$ 軌域上，而在氧 $2p$ 軌域上的電子會再跳至另一邊 Mn^{4+} 的 $e_g\uparrow$ 軌域上，這就是DE。當相鄰 Mn^{3+} 及 Mn^{4+} 之 $t_{2g}\uparrow$ 電子間自旋方向的夾角 θ_{ij} ； $\theta_{ij}=0$ 也就是兩電子自旋同向，此時躍遷機率最大；反之 $\theta_{ij}=180$ 也就是兩電子自旋反向，此時躍遷機率最小。如圖 2-2 (a) 所示

其中，



$$t_{ij} = t \cos(\theta_{ij}/2) \quad (\text{為躍遷條件式子})$$

θ_{ij} ：為相鄰 Mn^{3+} 及 Mn^{4+} 之 $t_{2g}\uparrow$ 電子間自旋方向的夾角。

t_{ij} ： θ_{ij} 時 $e_g\uparrow$ 電子從 Mn^{3+} 躍遷至相鄰 Mn^{4+} 的機率。

t ： $\theta_{ij}=0$ 時， $e_g\uparrow$ 電子從 Mn^{3+} 躍遷至相鄰 Mn^{4+} 的機率。

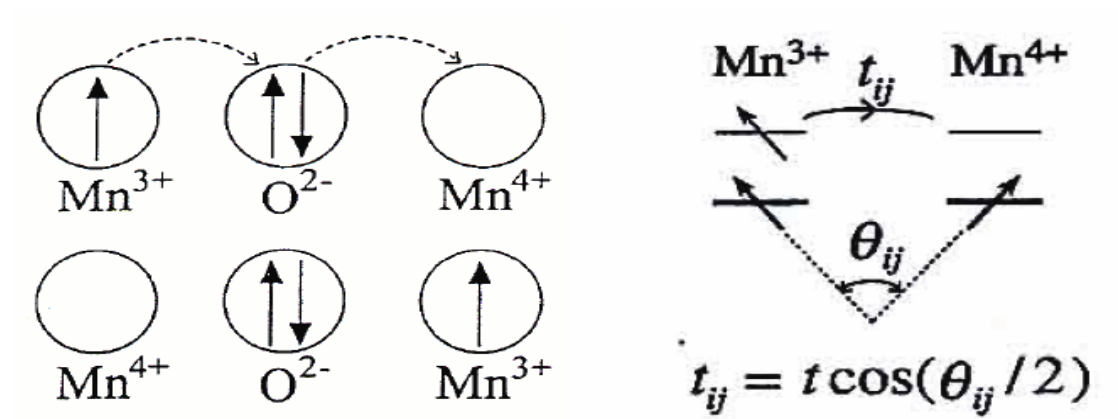


圖 2-2 (a) Double-exchange 示意圖 [18]

Jahn-Teller distortion [17]



在龐磁阻錳氧化物鈣鈦礦結構中，錳離子被六個氧原子所包圍著，錳的 $3d$ 軌域扮演很重要的角色，錳離子與附近氧原子的庫倫作用，造成錳 $3d$ 軌域的簡併態被晶體場(crystal field)分裂成較高能的 e_g 及較低能的 t_{2g} 兩個能階，為了讓整體能量降低晶格會扭曲，這就是 Jahn-Teller distortion。如圖 2-2 (b) 所示，

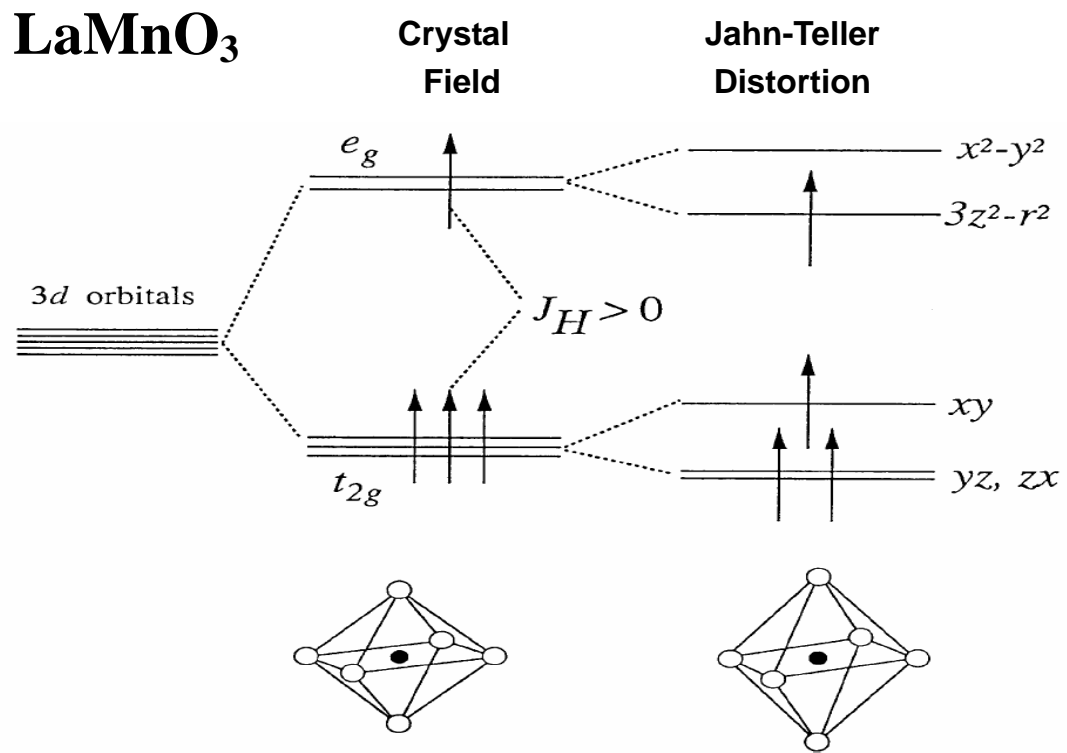


圖 2-2 (b) Jahn-Teller distortion



2-3 光激發探測原理

圖 2-3 (a) 為光激發探測的原理圖，激發光為一中心頻率為 ω_1 的飛秒級脈衝入射至樣品，使樣品的載子分佈產生急劇的變化，這些變化可以由另一束較弱、中心頻率為 ω_2 的探測光檢測。這兩者之間的時間差可以用精密的機械移動平台控制，以便量測整個弛緩時間過程中，物理量隨時間變化的情形。在一般的激發-探測實驗中，是量測樣品的瞬時反射率或穿透率的變化。所量測到的瞬時反射率變化是所有弛緩過程的綜合結果，這些量測結果與材料在非平衡狀態下的載子動力行為，有密切的關係存在。

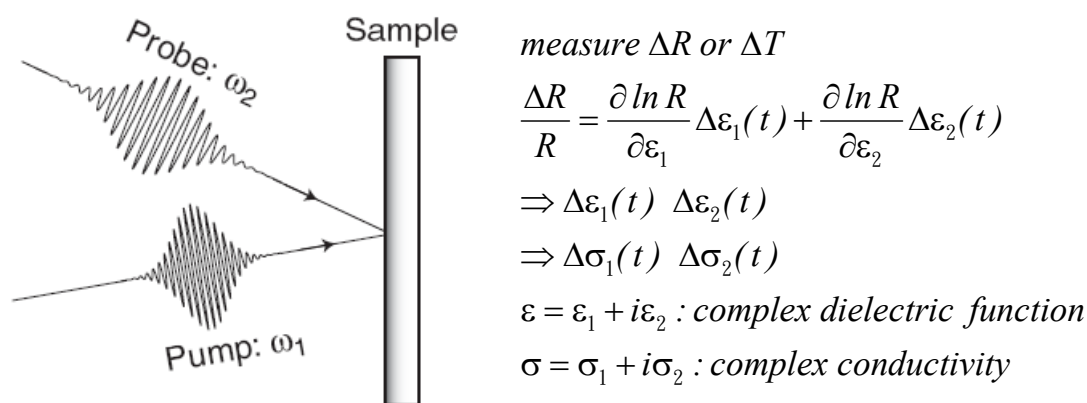


圖 2-3 (a) 光激發探測的原理圖

2-4 樣品的製備

一開始在決定要製作樣品時，有嘗試鍍在不同的基板上，鐳鋁氧(LAO)、(NGO)；最後決定將鐳鈣錳氧薄膜($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$)鍍在(NGO)基板上，考量在於薄膜和(NGO)基板之間的 mismatch 比較小，相較於其他基板的 mismatch(表 2-4)，因為磁性材料對於薄膜和基板間的 mismatch 會造成所謂的應力(strain)，所以進一步影響到磁性材料的電性、磁性等。

	a (nm)	b (nm)	c (nm)
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.545	0.545	0.772
NGO	0.543	0.550	0.771
LAO	0.382	0.382	0.382

表 2-4 [19,20]

2-5 鍍膜的系統及步驟

脈衝雷射鍍膜技術，是利用雷射光能去分離靶材表面的原子或分子的結合能，進而層層剝離蒸發，在蒸鍍時並不會破壞靶材本身的組織成份等，因雷射為脈衝形式，只和靶材表面產生反應。

本實驗是採用KrF 準分子雷射作為雷射源(Lambda Physik Lextra 200)，其雷射波長為 248 nm，脈衝寬度 12 ns。雷射的重複率和能量設定分別為 5 Hz、3 ~ 5 J/cm²。雷射鍍膜系統如圖(圖 3-2)所示。

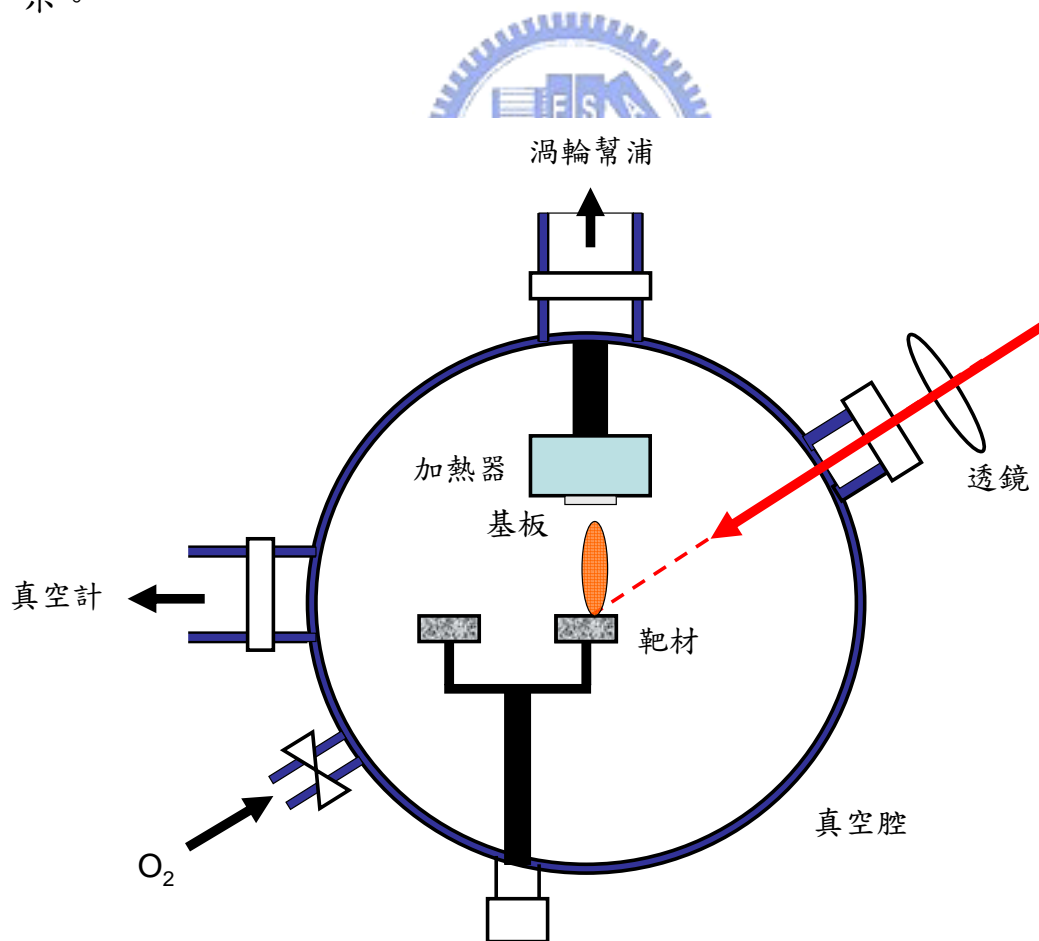


圖 2-5 雷射鍍膜系統裝置[21]

在一開始要準備鍍膜時，首先要把基板清洗乾淨，

基板的清洗步驟如下，

1. 將基板放入裝丙酮的燒杯中，使用超音波震盪器 5 分鐘。
2. 同 1. 步驟依序更換甲醇→丙酮→甲醇→丙酮→甲醇→去離子水。

其中，**丙酮**用於去除基板上的有機物和殘餘物，

甲醇用於清除基板上的殘餘丙酮，

去離子水用於清除基板上殘留的甲醇

清洗完基板，接下來的是研磨鋼板，以砂紙的號碼，從最小的號碼開始研磨鋼板，依次研磨鋼板，依序以垂直、水平交互研磨，直到表面光滑明亮，此時用氮氣槍清理剛剛研磨的表面，然後用丙酮加棉花棒去清理鋼板的表面，待這些過程都完成，再進行下一步驟。

將清潔好的基板用銀膠黏貼在鋼板上，用加熱器將銀膠烤乾；接著將固定樣品的鋼板(holder) 放入 真空腔體(chamber) 內，用綠光雷射進行對光，對完光，則再次檢查一切是否都 setup 好，檢查完成後，進行接下來的抽真空、鍍膜等等步驟。


首先，待chamber 裡的真空度抽至 10^{-6} torr 以下，在進行基板的加熱；當到達所要設定的溫度，此時，打開氧氣的閥門，將真空腔內

充到所想要的氧壓，待達到一特定氧壓，而且壓力計、加熱器穩定，在啟動靶材的旋轉馬達，使之以一定頻率旋轉，再將雷射導到靶材上，進行雷射的蒸鍍過程，在蒸鍍的過程，隨時都要注意氧壓、基板溫度等等。

在完成蒸鍍之後，關閉閥門和加熱器，視樣品的需要作後段退火的製程 (in-situ post annealing)，在最後降溫的過程，充入大量氧氣並使之壓力維持在 500 torr 下，進行降溫的動作，待到達室溫時，再破真空，取出樣品，

鍍膜條件

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$



鍍膜材料	氧壓	溫度	雷射脈衝重複率	雷射脈衝次數
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.3 torr	780 °C	5 Hz	3000 p

2-6 R-T 和 M-T 的量測及原理

以下介紹的是本實驗室的 R-T 量測系統。在低溫系統方面，包含一個閉路液氦冷凍機 (Closed Cycle Liquid Helium Refrigerator)、一個真空絕熱腔、一個抽真空機械幫浦。實驗所使用的量測方法是傳統的四點量測法，實驗系統的架構圖，如圖 2-6 所示，

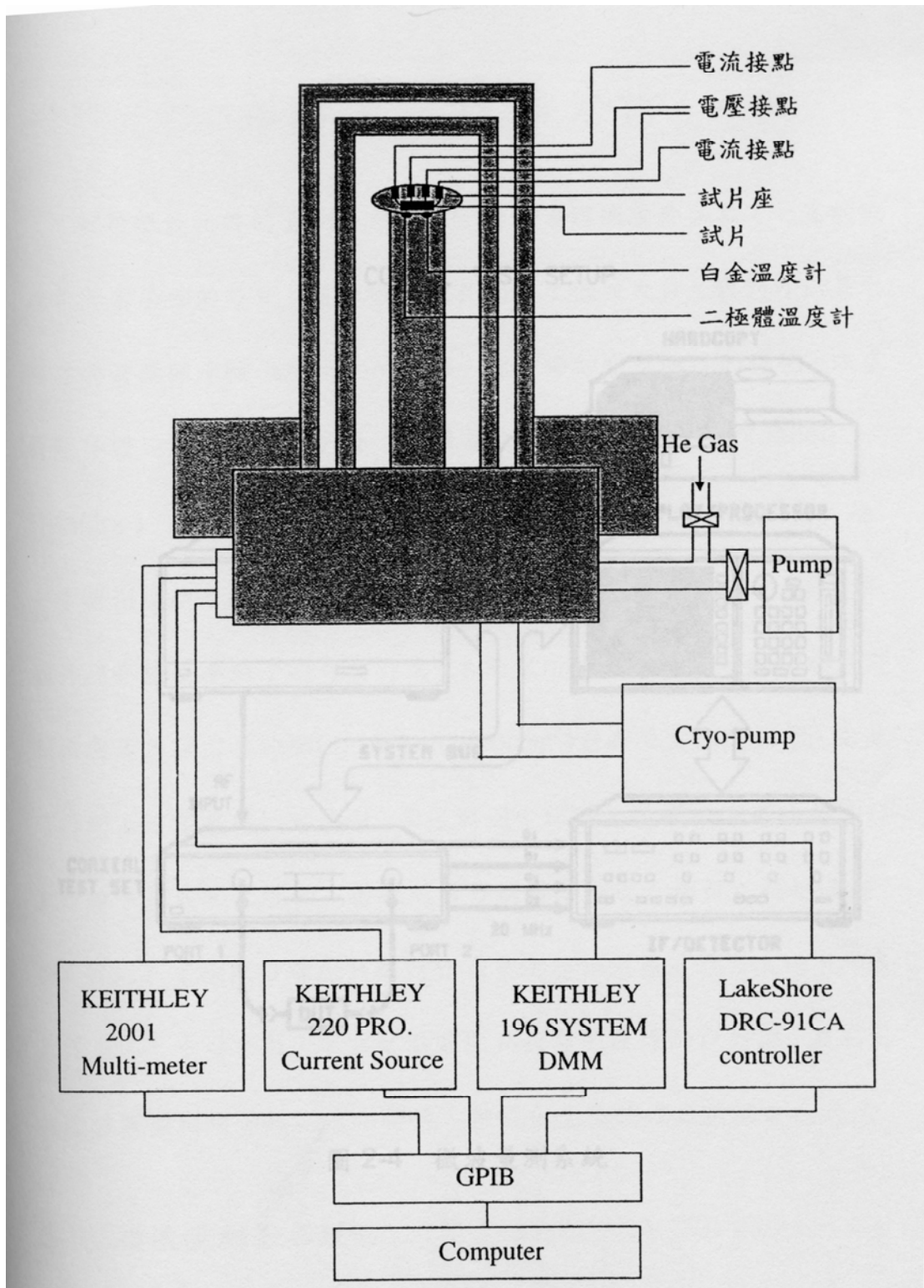


圖 2-6 四點量測系統架構圖

四點量測法

如圖 2-6(a) 所示，再樣品上接出四個點，而A、B、C、D 四點分別接 I^+ 、 V^+ 、 V^- 、 I^- ，由於B、C之間是接伏特計，相當於一個很大的電阻跨在B、C之間，所以由A點輸入的電流 I 會完全經過樣品本身，而由D點流出，所量到的電阻 R_m 為薄膜本身的質 R ，其公式為 (1) 所示。相較於傳統的兩點量測，如圖 2-6(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(2)所示。



$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{IR}{I} = R \quad \dots\dots\dots (1)$$

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

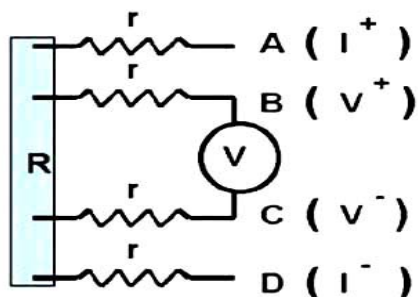


圖 2-6(a) 四點量測

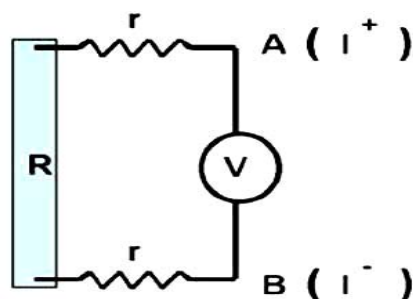


圖 2-6(b) 兩點量測

我們所製備的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜，鍍在 NGO (110) (圖 2-6 (d))，分別如下圖所示，



從R-T圖中，我們可以看出LCMO薄膜，分別在 T_c 處產生變化，從順磁相轉變成鐵磁相 (paramagnetic-ferromagnetic transition)；以及在絕緣相轉變成金屬相 (insulator-metal transition)，而相變的溫度 T_{IM} (insulator-metal transition) 和 T_c (paramagnetic-ferromagnetic transition) 幾乎是一致的。為解釋此種現象，進而Zener 提出了雙重自旋交換機制 (double exchange mechanism; DE)[14,15]

我們也可從 R-T 圖中的 T_c 值，去判斷初步薄膜的品質好壞，在此次樣品的 T_c 值大約在 260k 左右，由相圖 2-6 (c)，可以看出我們製備的樣品 T_c 值符合於相圖；而 R-T 圖明顯可以看出從低溫到室溫的電阻變化，符合金屬相轉變成絕緣相的趨勢。

至於磁化率的量測，我們使用 Quantum Design Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)，從圖 2-6 (e) 中我們可以看出順磁-鐵磁轉變溫度在 263K。

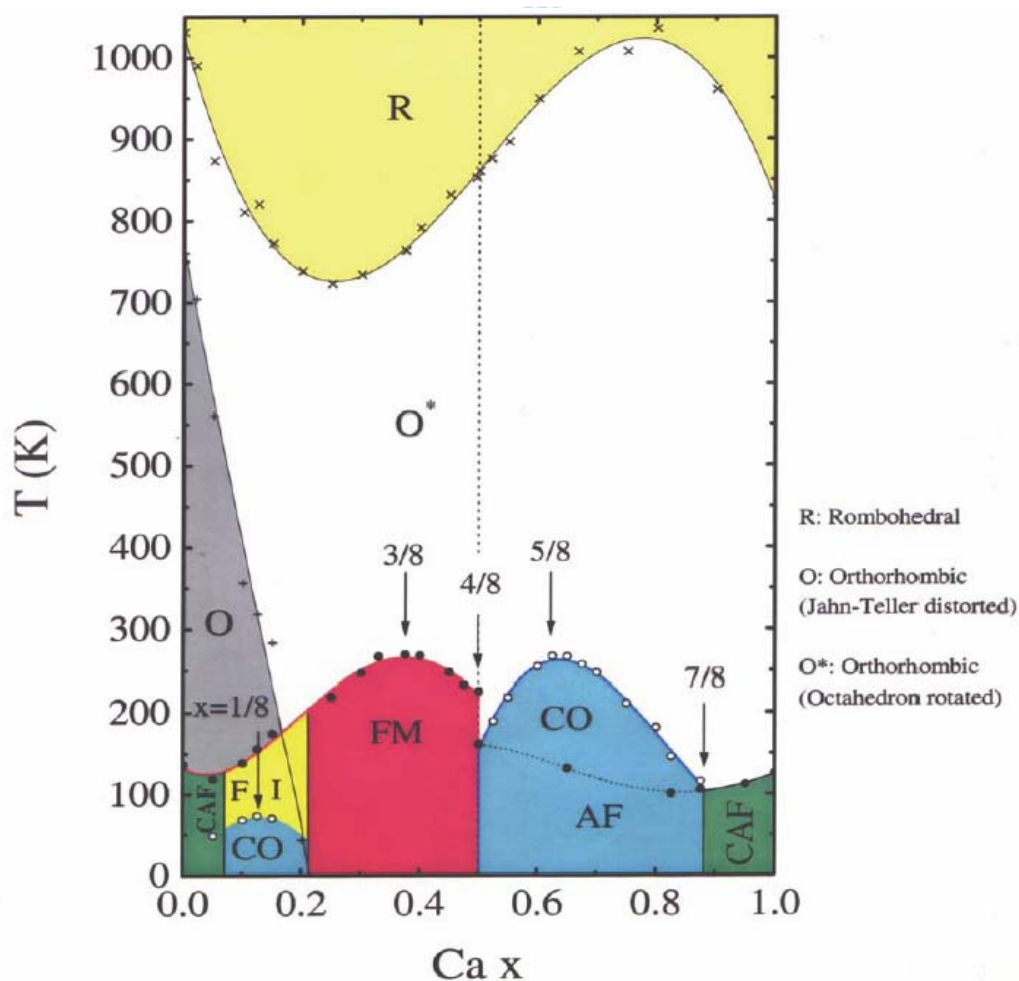


圖 2-6 (c) $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ 的相圖 [22]

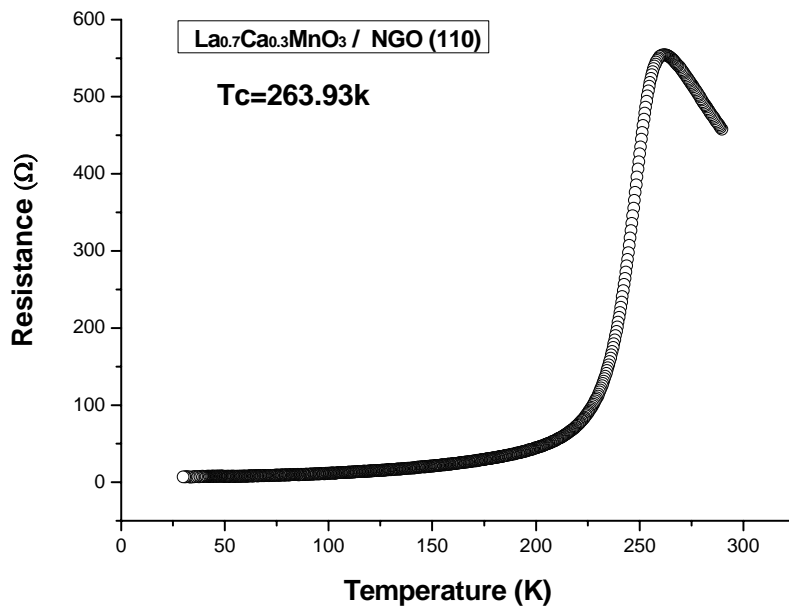


圖 2-6 (d) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$

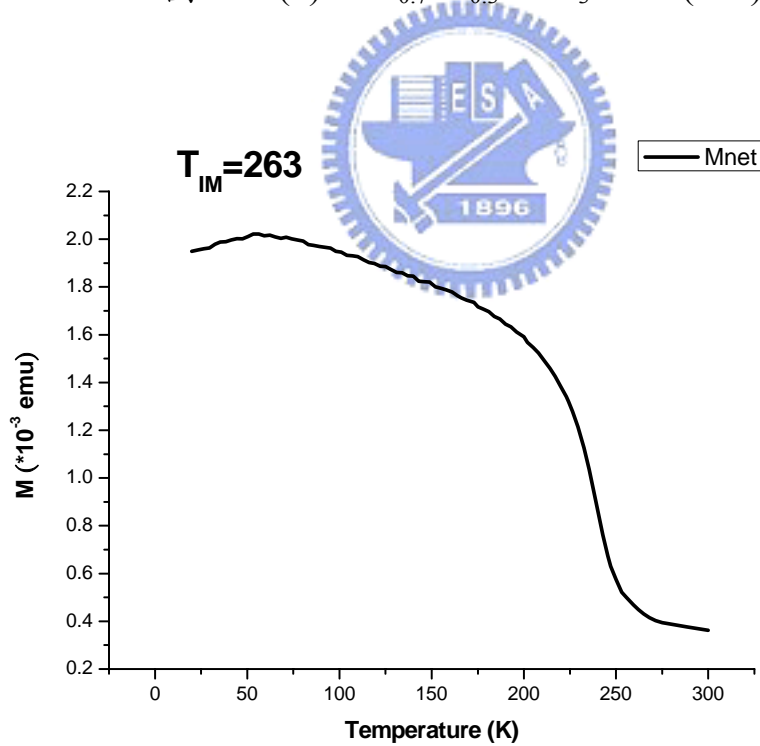


圖 2-6 (e) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的磁化率對溫度作圖(M-T)

2-7 X-ray 繞射 (X-ray diffraction)

我們利用 X-ray 繞射，可得到薄膜的晶格常數及其軸向性。本實驗室所用的 X-ray 繞射分析儀是 REGAKU 二環式薄膜繞射儀，其放置樣品固定座的垂直軸和 X-ray 入射線夾角 θ 是可以改變的，而且偵測器可以隨著 θ 角的轉度，作 2θ 角的變動。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，我們根據布拉格(Bragg)繞射條件：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2-7)$$

其中

d 為晶格平面間的距離

θ 為樣品和入射光之間的夾角

λ 為入射光的波長

n 為正整數



系統入射光的角度(θ)，可由 0° 掃到 45° ，而偵測器的角度(2θ)則可由 0° 掃到 90° ，再由所偵測到的強度(I)對角度(2θ)的關係圖，便可查表得知此薄膜的軸向。

以下為 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 樣品的XRD圖，圖 2-7 (a)、圖 2-7 (b)、圖 2-7 (c)，其中 圖 2-7 (b)、圖 2-7 (c) 為局部放大圖。

我們觀察 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 樣品的XRD圖，將其所得到的資料和XRD 資料庫中的NGO (110) 、LCMO 粉末作比較，可以發現基板繞射的位置和XRD 資料庫中的資料是相符合的，而且此外沒有其他的雜項存在，又經比較LCMO 粉末的資料庫，LCMO薄膜 (002)、(004)、(006) 的軸向是符合資料庫裡的結果，而在將圖形放大，可以更清楚分出薄膜和基板，但相當的接近，所以我們推論我們的薄膜成長的相當不錯。



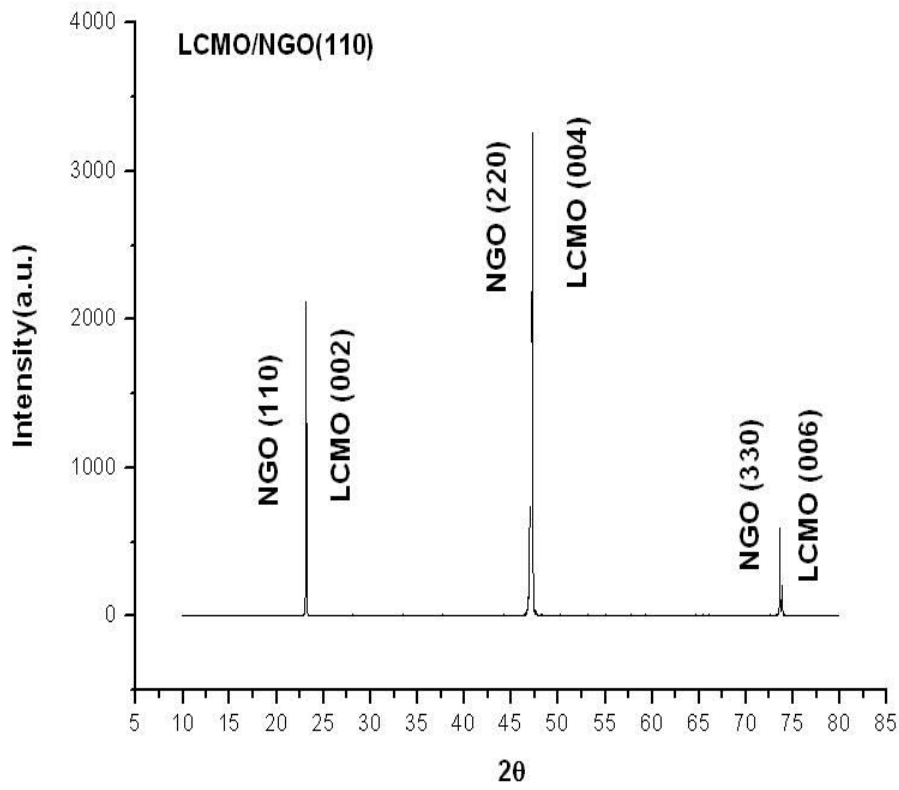


圖 2-7 (a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 的 XRD

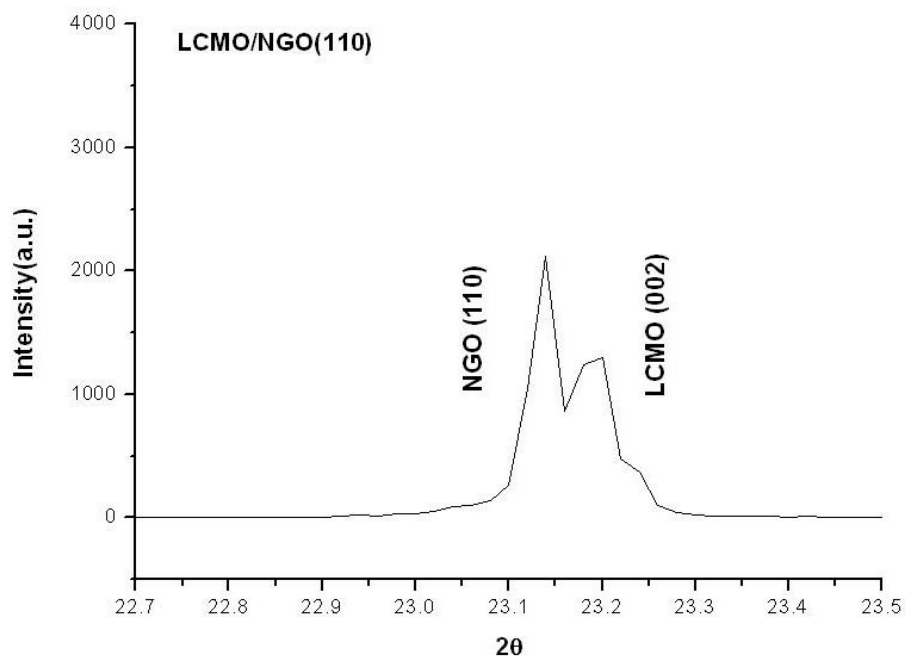


圖 2-7 (b) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 的 XRD 放大圖

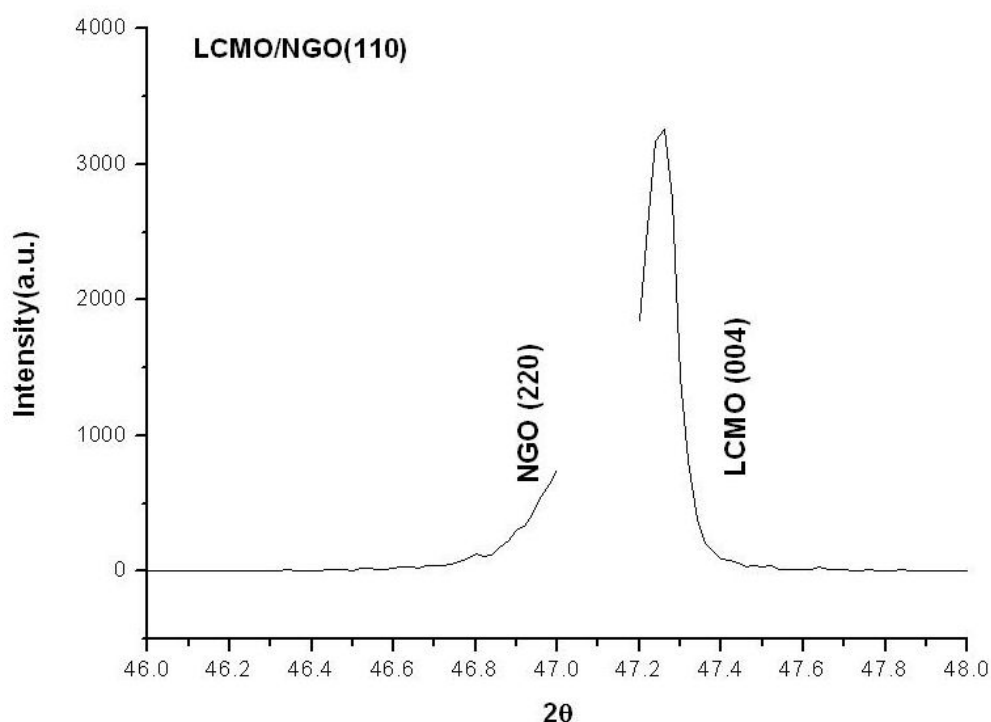


圖 2-7 (c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 的 XRD 放大圖

2-8 原子力顯微鏡 (atomic force microscope)

我們使用接觸式的 AFM，去獲得樣品表面的特性。其原理是，利用特製的微小探針，來探測探針與表面間的某種交互作用力，然後用一個三軸位移的壓電陶瓷掃瞄器，使探針在樣品表面來回掃描，利用這個掃描器的垂直微調能力及回饋迴路，使探針和樣品表面間的交互作用，在掃描進行的過程中維持一定的距離，進而只要記錄下每一個描繪面上每一點的垂直微調距離，便可獲得樣品表面交互作用等圖，進而獲得樣品的表面特性等。而我們使用的接觸式 AFM，是較容易得到原子級的解析度，相較於非接觸式、輕敲式這兩種；又

因探針和樣品接觸面積極小，雖然其作用力很小，但仍會損壞到樣品，固選用適當的施力就相當重要了。

以下的圖 2-8 (a)、2-8 (b)、2-8 (c)、2-8 (d)，分別為 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 在原子力顯微鏡 (AFM) 下的圖形結果，我們可以看出樣品的平整度還算不錯，而且也相當的均勻，表面的粗糙度約為 1.926 nm。

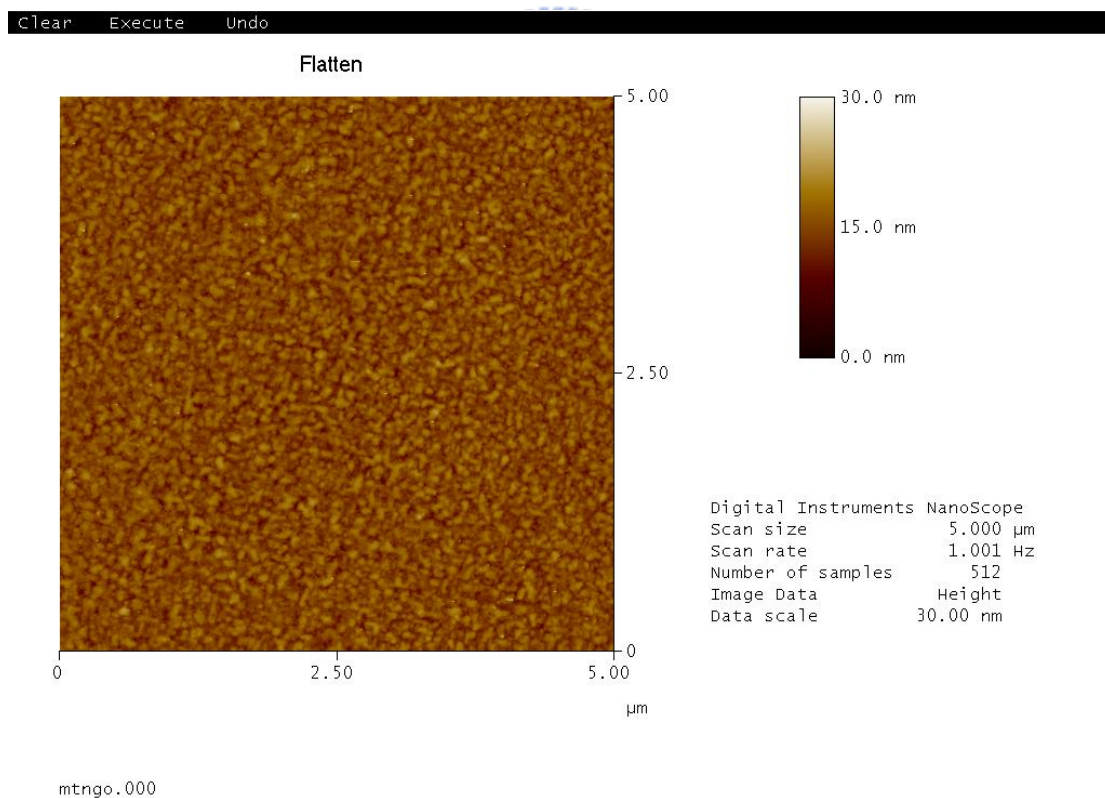


圖 2-8 (a) 利用AFM觀察 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 之表面狀態

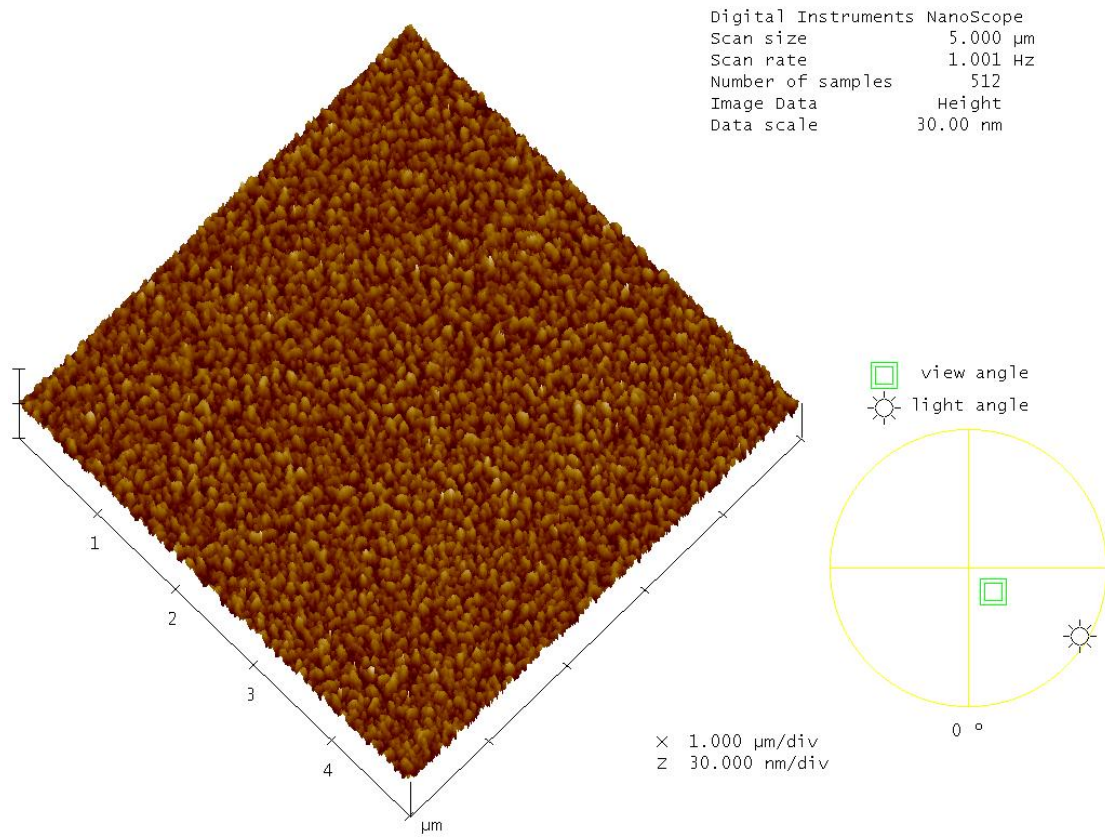


圖 2-8 (b) 利用AFM觀察 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 之表面狀態

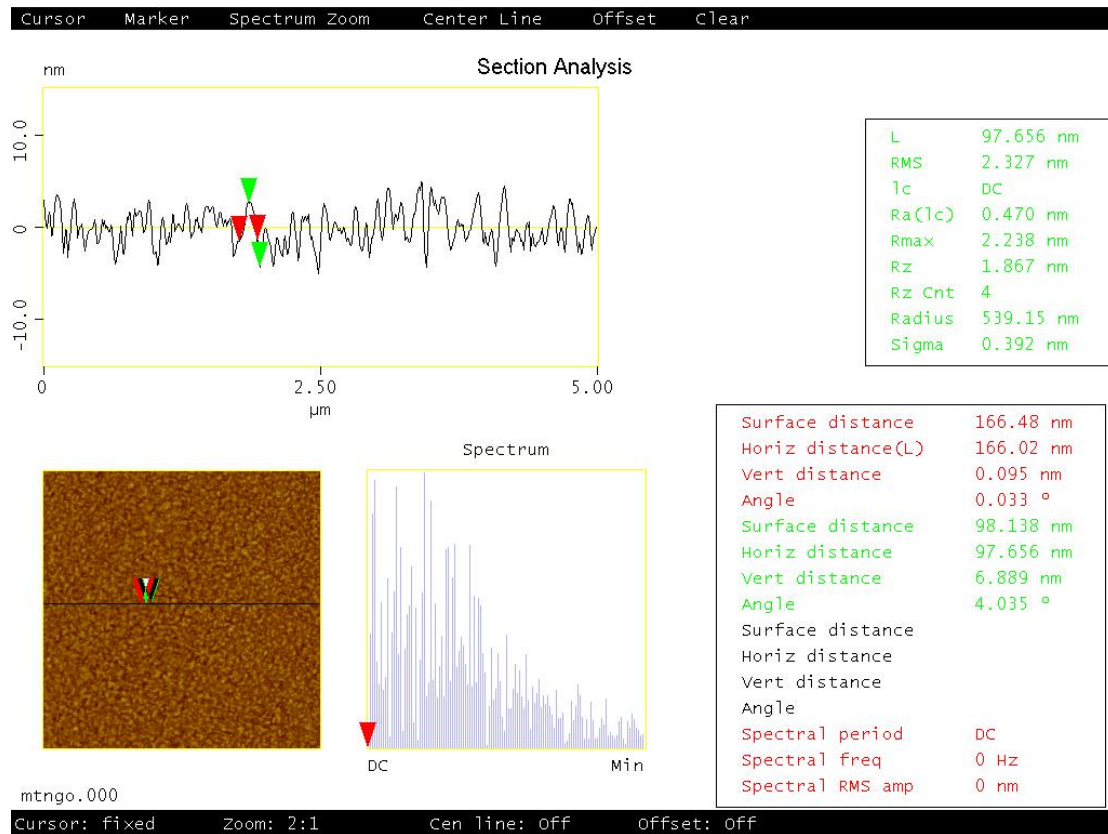


圖 2-8 (c) 利用AFM觀察 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 之表面狀態

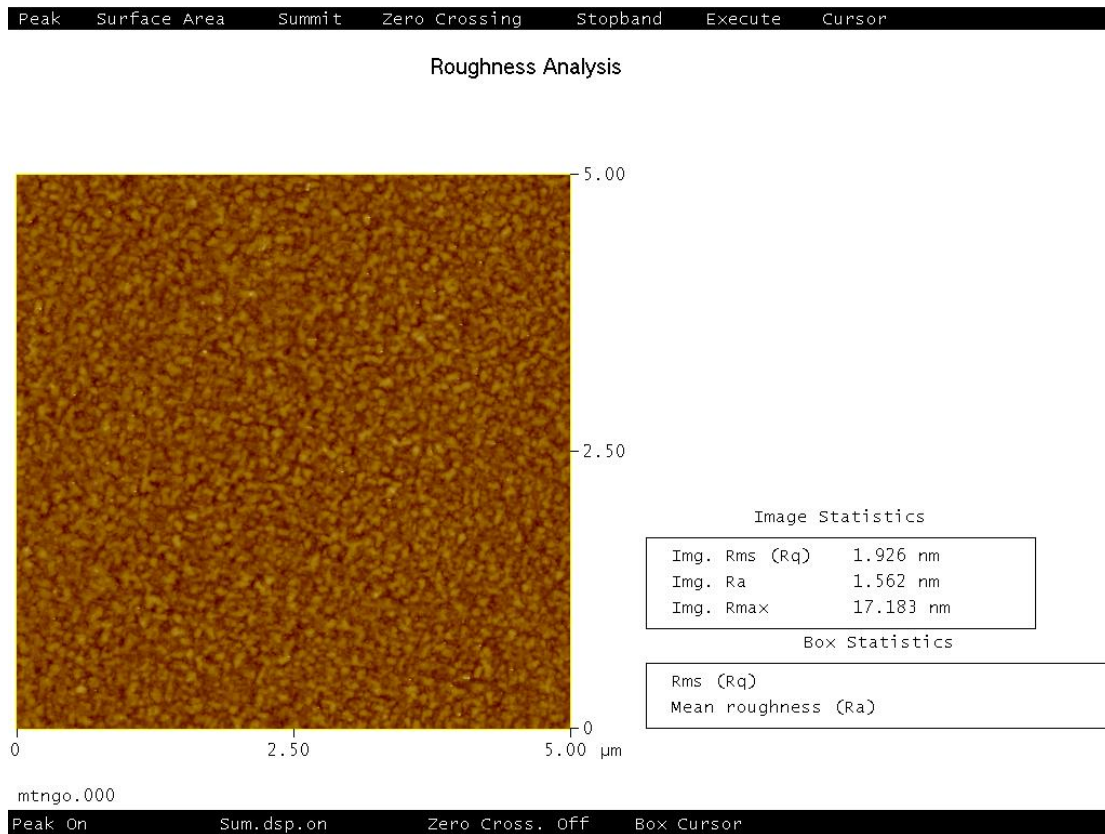


圖 2-8 (d) 利用AFM觀察 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NGO}(110)$ 之表面狀態

第三章 光激發探測原理及實驗系統

3-1 時間解析的飛秒光譜

在時間解析激發-探測系統(pump-probe system)中，在系統中，我們使用分光鏡將雷射光分成 8:2 強度的兩道光，其中強度佔五分之一的叫做激發光(pump beam)，而另一道強度佔五分之一的叫做探測光(probe beam)；在系統中，我們在激發光的光路上架上一個短且精密的時間延遲裝置(time delay stage)，所以我們可以控制兩道光的光程差，來得到我們所需要的時間解析光譜，而我們使用的精密平移台是Newport PM500 series。雷射的輸出重複率是 75.5MHz，及脈衝和脈衝之間間隔為 13ns (nanosecond, 10^{-9})。

3-2 光激發探測技術

如圖 3-2，當樣品在吸收激發光脈衝之後，假設其反射率隨時間的變化，如圖最上面那個虛線的變化。我們使探測光的脈衝，在延遲一個時間 t 以後入射樣品的表面，再來用光偵測器(photodiode,PD)去獲取從樣品反射的探測光束的強度，此外，我們使用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)的技術，用來去除雷射所產生的雜訊以利擷取訊號，於是，我們在激發光的光路上，會加入一個調制(modulate)信號的元件，聲光調制器(Acousto-Optic modulator, AOM)。當探測光脈衝與激發光脈衝入射樣品的時間相差 t 的時候，我們可以從光偵測器(photodiode,PD)獲得圖 3-2 第三部份的電壓信號，在圖中的 $I_0(t)$ 為一 DC 電壓信號，代表樣品的反射光強度；而 $\Delta I_0(t)$ 代表反射率的變化 ΔR 。將 $\Delta I_0(t)/I_0(t)$ 就會得到一個沒有單位的 $\Delta R/R$ 的信號，在持續控制延遲的時間 t ，我們就可以得到樣品在激發光脈衝能量的影響下， $\Delta R/R$ 隨時間變化的完整情形。

此外，我們可以從圖 3-2 清楚的看出另一個現象，當樣品在吸收激發光脈衝的能量之後，假如整體的弛緩時間大於雷射光脈衝與脈衝之間的間隔時間，我們必將看不到樣品完整的弛緩時間(relaxation

time)，因為我們所使用的雷射重複率為 75.5MHz，脈衝和脈衝之間間隔的時間大約為 13ns (nanosecond, 10^{-9})。然而，假如我們量測的樣品的弛緩時間大於 13ns 時，則在一個弛緩時間完整結束以前，樣品將會再次吸收到另一個脈衝的能量，如此將會有熱量累積的問題。

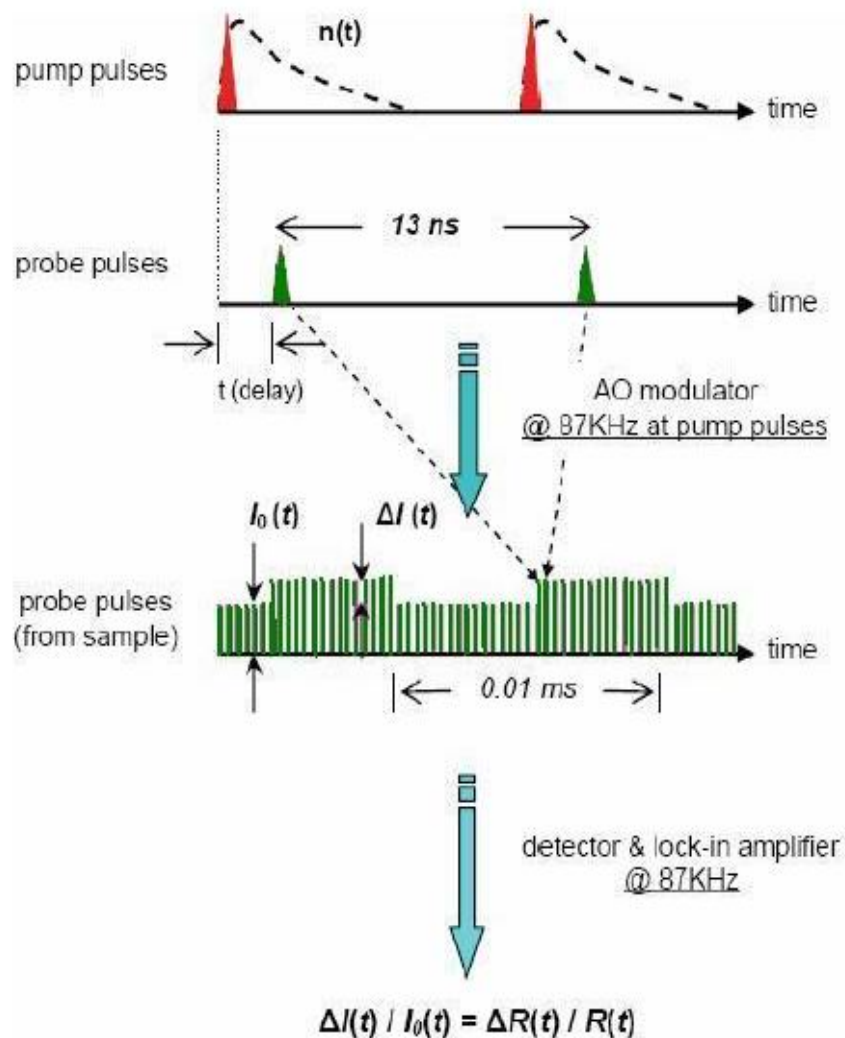
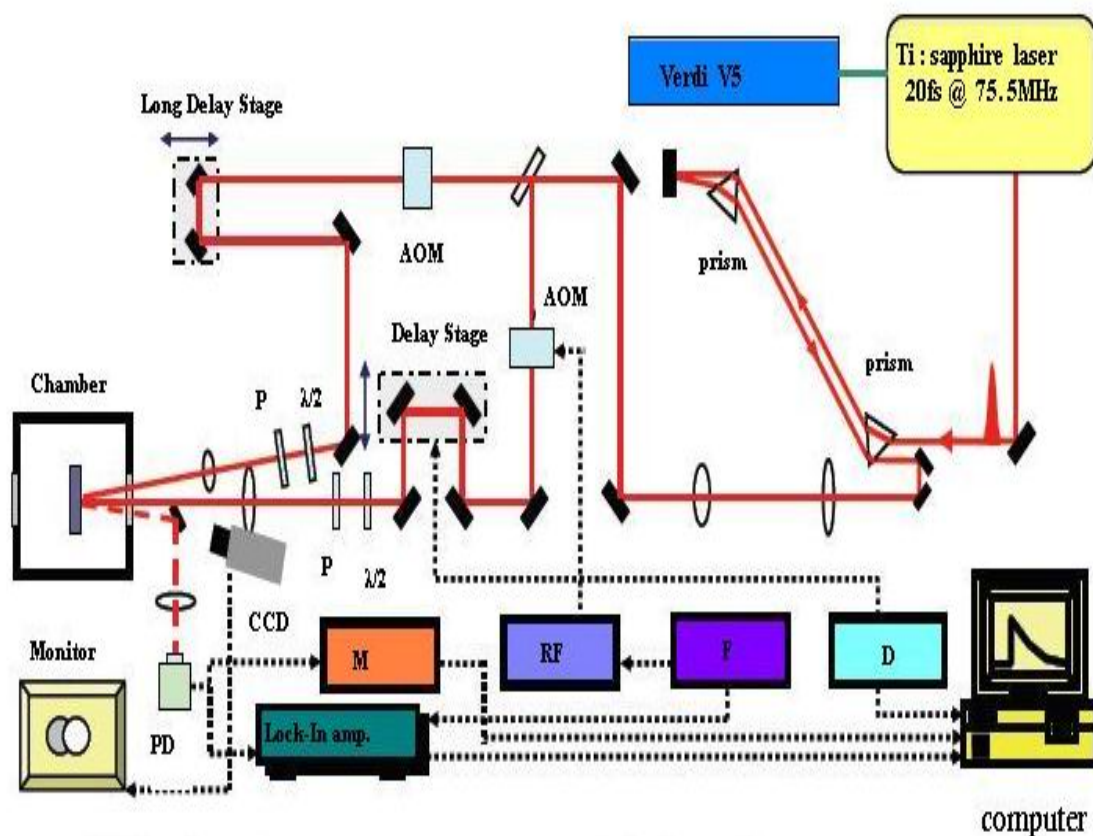


圖 3-2 激發-探測技術 (pump-probe technique) [23]

3-3 超快雷射系統



P : Polarizer , PD : Photo Diode , AOM : Acousto-Optic Modulator ,

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

D : Delay Stage Controller ,

圖 3-3 (a) 激發-探測量測系統 (pump-probe system)


激發-探測量測系統的架構圖，如圖 3-3 (a)所示。我們系統的光源為鈦藍寶石雷射(Ti : Sapphire Laser)，而其激發源為 Coherent Verdi V5 固態雷射，固態雷射的出光波長為 532 nm，最大的輸出功率為 5 W，但是我們一般在實驗時，只將其輸出功率調至 4W，這是為了是雷射的壽命能夠延長以及雷射能夠長時間穩定輸出。鈦藍寶石雷射，在接受 Coherent Verdi V5 固態雷射激發，出光鎖模之後中心波長為 800nm 的脈衝雷射，其脈衝寬度為 20fs，脈衝雷射重複率為 75.5MHz。

鈦藍寶石雷射再出光後，脈衝到達樣品表面之前，在光路上會經過一連串的光學元件，例如：透鏡、反射鏡、金鏡、聲光調製器 (Acousto-Optic modulator, AOM)、低溫系統的真空腔光窗等等的。這些光學元件會對雷射光造成 positive group velocity dispersion (GVD)，這種現象會造成我們出光時的脈衝寬度因此而變寬，所以我們必須想一個辦法去把脈衝寬度壓回來，就是在雷射出光後在光路中，我們加設一組稜鏡對，作為色散補償之功用，並提供 negative group velocity dispersion，所以我們就可以把經過許多光學元件所產生的 positive group velocity dispersion (GVD)給抵銷掉，這樣一來我們就可以確保雷射在到達樣品的表面的脈衝雷射寬度。而這一對稜鏡對所提供的就是 negative group velocity dispersion 的效應，我們是透過

讓雷射光在稜鏡之中的行走光程長短，去把經過光學元件所造成的色散現象，導致雷射脈衝寬度的變寬給抵銷回來。

雷射光源在經過一連串的光學元件後，會在經過一個分光鏡，分光鏡會將雷射光分成兩道強度為 80:20 的兩道光束，而佔強度五分之四的光束稱之為激發光束(pump beam)，另外一道佔強度五分之一的稱之為探測光束(probe beam)。

激發光束 (pump beam)



在經過分光鏡得出光之後，首先經過聲光調制器(Acousto-Optic modulator, AOM)，聲光調制器(AOM)它的功用和傳統的截波器(chopper)是一樣的。提供一個調製的頻率，以利於鎖相放大器去擷取更好的訊號，聲光調制器和一般截波器不同的地方在於，它可以提供較高的調製頻率，以降低更多的背景雜訊；它有其優點必然也有缺點的存在，那就是會衰減雷射的能量和造成嚴重的色散現象。而在實驗的設定中，我們所使用的調製頻率為 770kHz。

在光路經過了聲光調制器(AOM)後，接下來的就是經過由精密的移動平台和平行反射鏡所組成的一個時間延遲裝置(Delay Stage)，我

們透過控制精密的移動平台的距離和移動位置，就可以決定激發光束和探測光束到達樣品之間的相對時間，以到我們所需要的時間解析功能。在實驗中的精密移動平台是 Newport PM500 series。

然後接下來的光路是在經過半波片(Half-wave plate)、偏振片(Polarizer)、及聚焦透鏡；在這裡半波片的功用是在於調整光能量的強度，偏振片的功用是在於控制光的偏振方向，而聚焦透鏡則是把雷射光聚焦在樣品的表面上。

探測光束 (probe beam)



由分光鏡分出來之後，同樣的在光路上會經過一個聲光調制器(AOM)和激發光路上一樣且完全相同，但是唯一不同的是我們並沒有在這個聲光調制器上加上任何的調制頻率，最主要的目的是為了，使探測光束的色散情形和激發光束的色散情形完全一致相同，使稜鏡對的色散補償效應是一致的。接下來的會經過一個長的時間延遲裝置，和激發光路不同的是，它是一個較長提供較長時間延遲裝置的移動平台，相對的來說精密度當然沒有激發光路上那個精密的移動平台好。最後，接者下來經過半波片、偏振片、聚焦透鏡，和探測光路上的一樣。

探測光束在經過樣品表面的反射之後，我們擷取反射光束，使反射光束打入我們的光偵測器(Photo Detector)裡，然後將光訊號轉換成為電壓信號。接下來我們使用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)及多功能電表(Multimeter)，將電訊號取出來。我們在透過電腦，以及利用Labview 軟體，來進行儀器的自動化控制以及初步數據的處理。



3-4 低溫系統

為了量測樣品在低溫下的行為，所以我們就必須有一套低溫量測的系統，然後我們將我們所要量測的樣品放在我們低溫系統的基座上，接著我們將基座量連同樣品一起放入低溫系統的真空腔裡，再來利用機械幫浦、分子幫浦，將低溫系統的真空腔抽至 10^{-6} torr 左右。我們的降溫方式是採取液氮的開放式(open cycle)的降溫系統。在溫度控制方面，我們使用一個控溫器(Lake Shore 331)，配合液氮的流量去進一步控制我們所需求的溫度。在實驗進行中，我們有將幫浦關閉，並沒有讓它持續的繼續抽真空，其原因是在於，在高真空度的環境下，當實驗降到低溫的時候，在真空腔的壁上會揮發出不明的揮發物質，附著於低溫樣品的表面，這樣將會造成在低溫下量測時，會有很大的雜訊影響，進而影響實驗的進行。這部份，有待進一步的改進。


3-5 激發-探測量測實驗的時間延遲零點定位

在實驗中，激發光束和探測光束打到樣品表面上，必須要達成時間和空間上得重合。所以這一部份對本實驗來說，是相當重要的。

兩道光束在空間的重合方面，在圖 3-2 (a)中，我們使用系統圖中的監視器和具有放大鏡頭的 CCD，用來觀察激發光束和探測光束在重合情形，以取得空間上得重合位置。另外在時間上得重合方面，我們使用一非線性二倍頻晶體 BBO (Beta-Barium Borate)，先介紹 BBO 的晶體特性，在特定的角度和偏振之下，會吸收激發光束和探測光束脈衝，並產生二倍頻的藍光其波長 400nm。首先，我們在系統初步架設完之後，在樣品所要擺設的位置放上 BBO 晶體，並利用電腦去控制時間延遲裝置，去進一步完整的掃描整個步驟，在這個過程中，將為有一個位置產生在 BBO 晶體上，產生最強的二倍頻藍光，而這個位置我們定義為時間上的延遲零點。

3-6 激發-探測量測實驗方法和步驟

在初步的系統架設完成之後，我們接著就可進行樣品的超快雷射光譜的量測，而詳細的實驗步驟將在下面接著描述，

I. **打開雷射熱機**：雷射必須有 1.5 小時到 2 小時的熱機，確保雷射光源在鎖膜後的穩定性。待熱機完成之後，即可開始雷射光源的鎖膜，將雷射光源鎖膜之後，接下來的是要紀錄雷射鎖膜的能

量、開機的時間、雷射光源出光的位置、開機的電流、開機的功率等等的，接著一切紀錄完以後，就是要用光譜儀看雷射本身的光譜是否含有 CW 光，如果有的話，就必須調整雷射以去除 CW 光。唯有確認雷射光源的穩定性，才能確保實驗量測雜訊等等的產生，以順裡完成實驗、量取到好的訊號。

II. **樣品的黏貼**：趁著熱機的空檔，我們就接著做樣品的黏貼，由於我們進行低溫的量測實驗，所以必須將樣品黏貼於低溫系統的樣品固定座上，黏貼樣品使用低溫銀膠，將銀膠塗點在固定座上，小心的把樣品放上去輕輕的按壓，接著就是把銀膠烤乾，以確保樣品與固定座接觸良好。以避免在實驗中，熱效應的累機會造成

實驗和控溫上的不準確。

III. **抽真空**：待樣品黏好之後，即可將樣品放入真空腔裡抽真空，不過在抽真空前，我們必須先調整激發光束、探測光束在進入樣品表面的角度，要調成垂直入射樣品表面。此外，在探測光方面，探測光經過樣品的反射光束要正向完全的打入光偵測器，並且要注意激發光束的反射光鏡入光偵測器，因為我們只需要反射的探測光束進入光偵測器，若激發光束的反射光進入會降低訊號的訊雜比，進而影響訊號的擷取。



IV. **室溫下的光譜量測**：待真空度抽至所需的真空度，接下來的就是室溫的光譜量測，首先，在實驗進行中時，必須時時刻刻的確認雷射的能量、偏振方向、光點在樣品表面的重合情形，我們使用 power meter 來量測我們所需要的入射雷射光能量大小，而能量的大小，配合偏振片、半波片的相對角度來作雷射能量大小的控制。在此實驗，我們使用的激發光束能量和探測光束能量的比為 50mW : 2mW。在偏振方向上，因為我們的樣品沒有軸向性，所以我們將激發光束和探測光束的偏振方向，調整為互相垂直，這樣可以避免光譜在擷取訊號時，激發光束與探測光束產生的干涉

現象(Interference)，避免干涉信號蓋過真實的信號。但若我們的樣品是有軸向解析的，我們就必須將激發光束和探測光束的偏振方向，調整成和我們欲觀察軸向平行，但是這樣將會造成很嚴重的干涉，就必須取多次的量測結果平均來去除干涉。至於在光點的重合上，我們使用監視器具有放大鏡頭的 CCD，來觀察探測光點和激發光點是否在樣品表面上重合，為了避免時間延遲裝置在移動中，由於光路校準無法非常的準確，使得激發光束有些偏差，所以我們將激發光點的大小調整到大於與探測光點的大小，並確保激發光點能完全蓋過探測光點，並再用電腦控制精密的移動平台去確認在光譜的擷取過程中，探測光點不會移到激發光點外面。




- V. **低溫下的光譜量測**：確認了室溫的訊號正確以後，我們使用低溫系統來開始降溫，我們使用液氦和控溫器來降溫，控溫時，要隨時注意液氦流量的控制，可能一不小心就降過了頭，配合著設定控溫器所要量測的溫度，接著就是打開液氦的流量控制器，小心翼翼的控制流量以達到控溫器設定的量測溫度。待達到所要量測的溫度，就重複上個步驟(第四個步驟)作光譜量測實驗，量測的時候，因雷射光的能量並非很穩定，所以要時時注意雷射光的能量大小、偏振方向，是否為自己當初所定之數值。

第四章 實驗結果及討論

4-1 實驗的量測結果

在本章節裡，我們將利用時間解析激發-探測系統(pump-probe system)量測 LCMO 樣品，得到其瞬時反射率變化隨延遲時間變化之結果，並做進一步的數據分析，以得知樣品瞬時反射率變化所包含的一些物理機制及載子動力行為。



因為我們的樣品沒有所謂的平面軸向性，所以我們將使用激發光-探測光會互相垂直的方式去量測實驗的結果，這兩光互相垂直的目的在於減少這兩道光所產生的干涉，這樣可使樣品訊號不被干擾。圖 4-1 (a)，為在(310K)下所量測到的樣品 $\Delta R/R$ 訊號，我們使用不同的激發光強度(pump beam power)，分別使用 70mw、50mw、30mw；而探測光強度(probe beam power)則是維持一定值 2mw。

由訊號我們可以得知，隨著激發光束強度的增加，樣品 $\Delta R/R$ 訊號有增加的趨勢，而圖 4-1 (b)則是圖 4-1 (a)中延遲時間自 -10ps 至 20ps 之 $\Delta R/R$ 詳細變化情形。

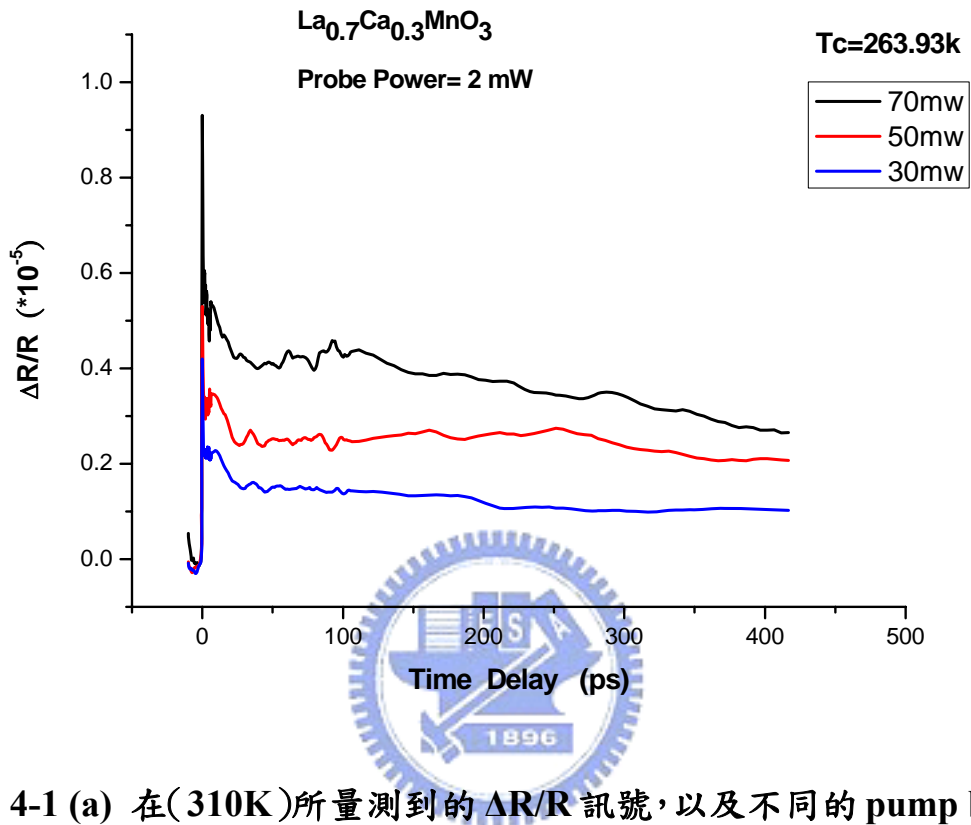


圖 4-1 (a) 在(310K)所量測到的 $\Delta R/R$ 訊號, 以及不同的 pump beam 能量

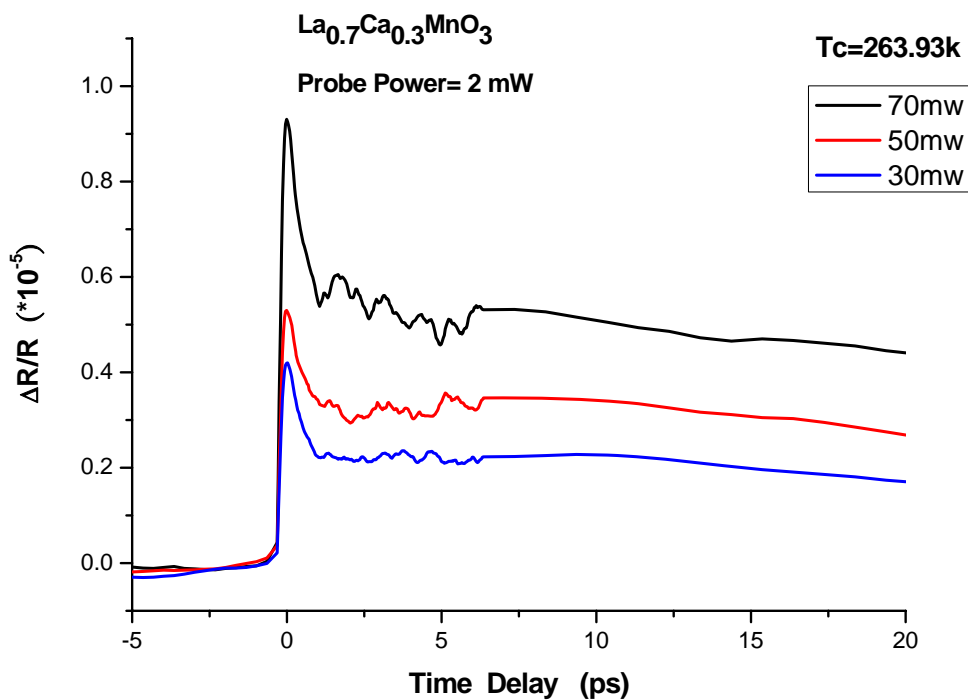


圖 4-1 (b) 在 (310K) 所量測到的 $\Delta R/R$ 訊號，以及不同的 pump beam 能量，局部放大

在確定了室溫下的樣品 $\Delta R/R$ 訊號後，接著我們就進行低溫量測的工作，圖 4-1 (c)及圖 4-1 (d)是一系列在相同條件、環境下，所量測到的 $\Delta R/R$ 訊號；其條件為，激發光強度 50mw、探測光強度 2mw。我們發現在接近 T_c 時， $\Delta R/R$ 有急遽的變化，除了由原本的正值變成負值外，亦包括兩個以上之弛緩行為。

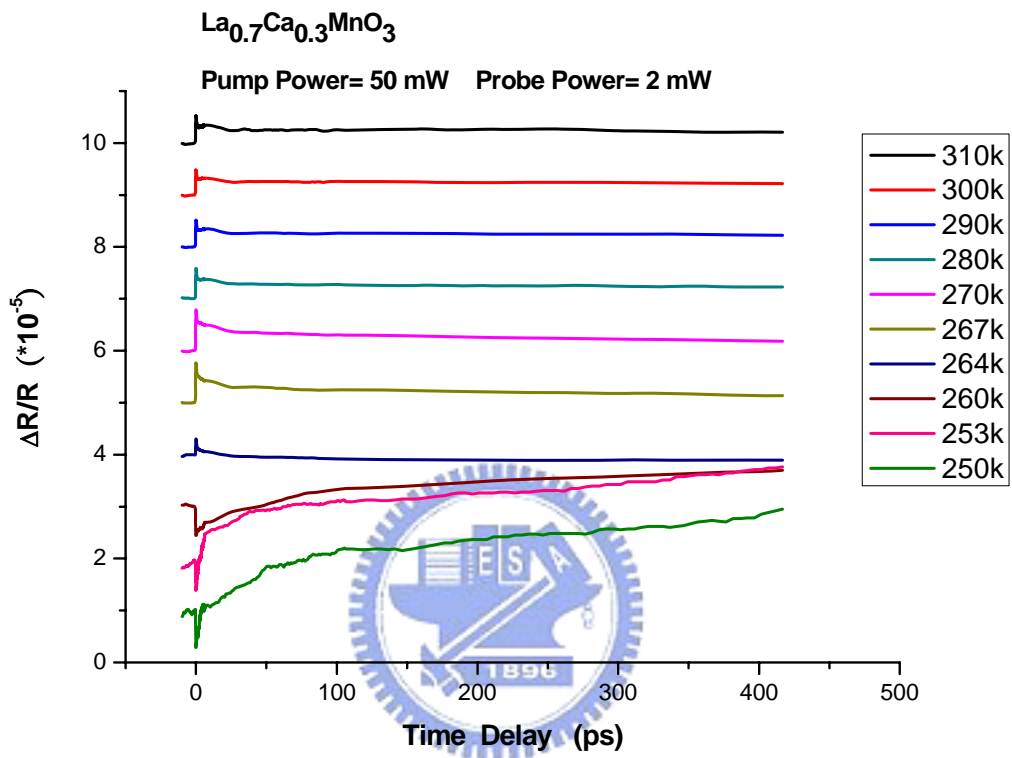
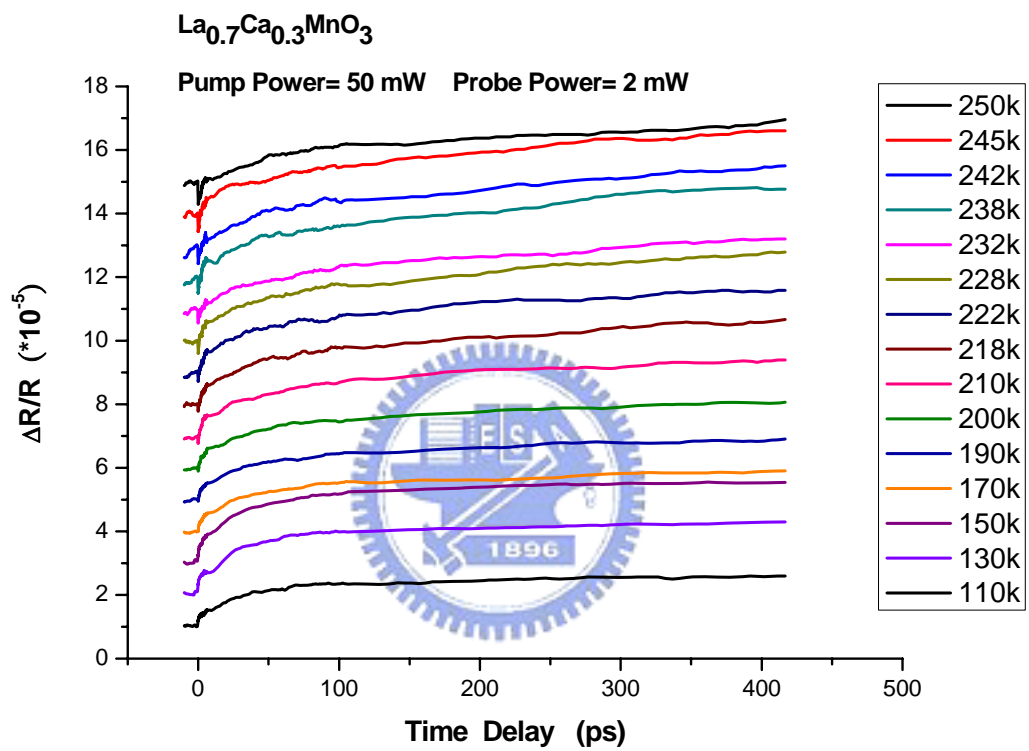


圖 4-1 (c) 溫度從 310K~250K 的 LCMO 樣品 $\Delta R/R$ 訊號

圖 4-1 (d) 溫度從 250K~110K 的 LCMO 樣品 $\Delta R/R$ 訊號

4-2 $\Delta R/R$ 訊號的載子行為分析

將一系列變溫的數據，用數學式去做數學適配(fitting)：

$$\Delta R/R = Y_0 + A_{fast} \exp(-x/\tau_{fast}) + A_{slow} \exp(-x/\tau_{slow}) \dots\dots (4-2)$$

以下各圖是用數學式子(4-2)去 fitting 後的結果，我們選取幾條 $\Delta R/R$ 曲線作為代表，圖 4-2 (a) 310k、圖 4-2 (b) 290k、圖 4-2 (c) 267k、圖 4-2 (d) 264k、圖 4-2 (e) 232k、圖 4-2 (f) 218k、圖 4-2 (g) 232k。

接下來，我們將各個適配所到的參數(Y_0 、 A_{fast} 、 A_{slow} 、 τ_{fast} 、 τ_{slow})對溫度作圖，如圖 4-2 (h)、圖 4-2 (i)、圖 4-2 (j)、圖 4-2 (k)、圖 4-2 (l)；其中圖 4-2 (h)中，可以看出在 310k到 240k之間 τ_{slow} 是隨著溫度的降低慢慢增加，在 240k到 110k之間則是隨溫度的降低 τ_{slow} 也是跟著降低，這種的趨勢我們對照其他有量測 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 比熱的文獻 [24,25,26]發現有相同的趨勢，因此在這裡我們就套用三溫模型對電子、晶格、自旋彼此間的交互作用做進一步的解釋。

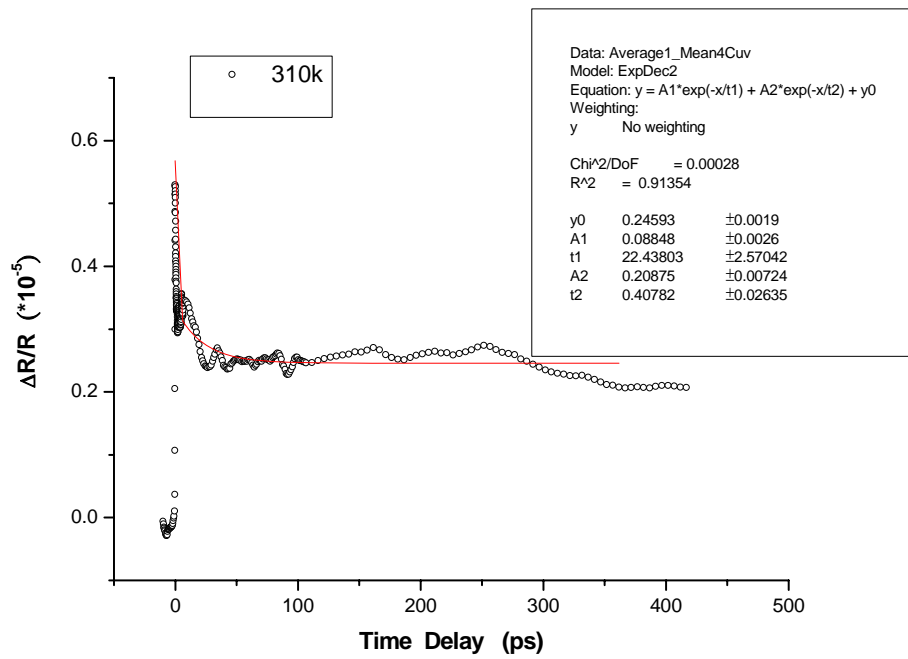


圖 4-2 (a) 310k 的數學適配結果

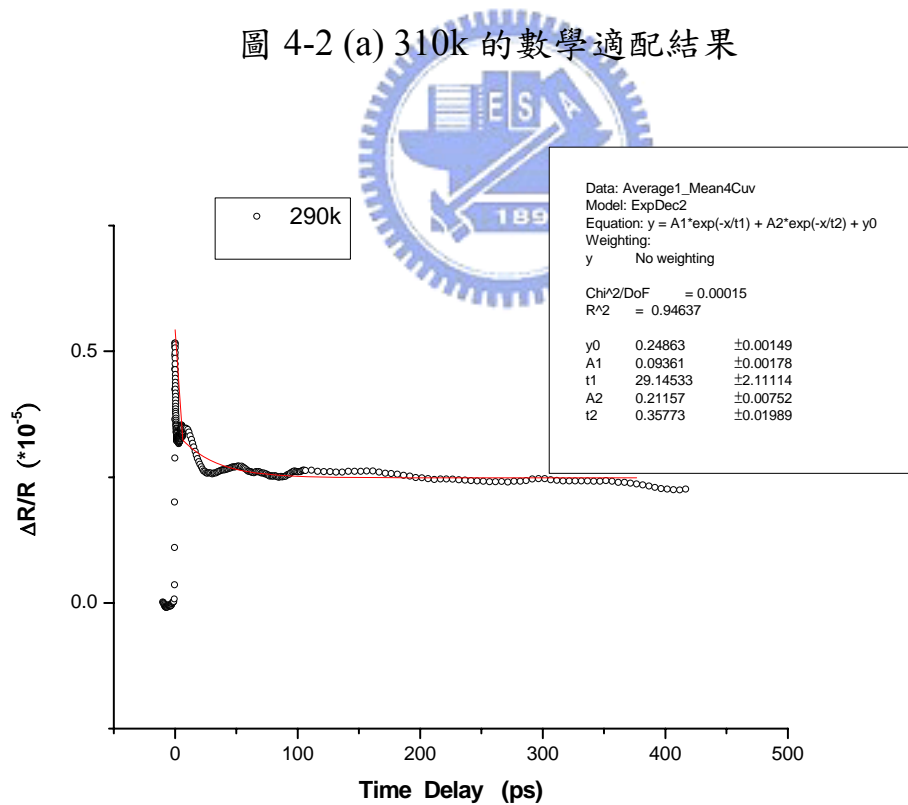


圖 4-2 (b) 290k 的數學適配結果

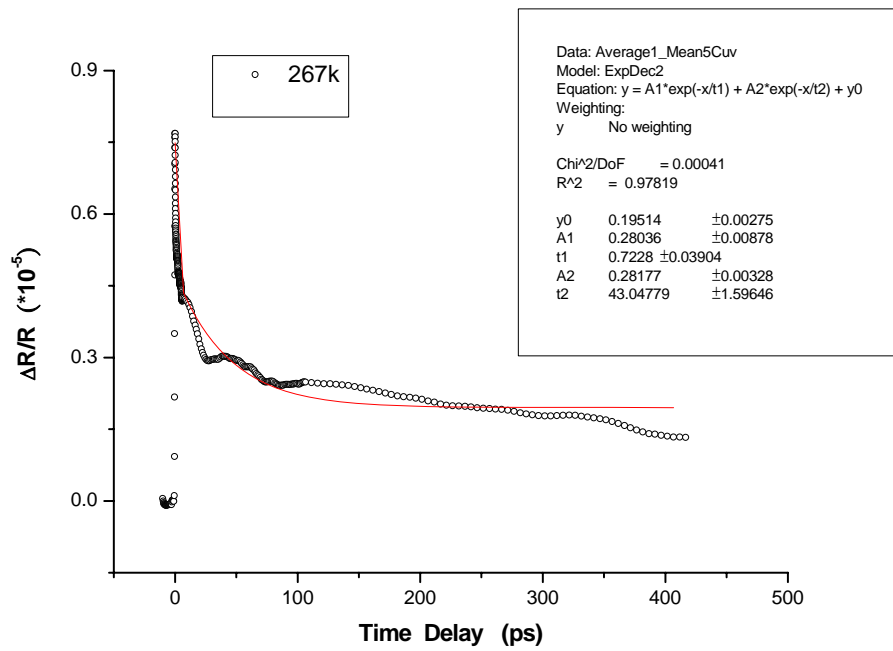


圖 4-2 (c) 267k 的數學適配結果

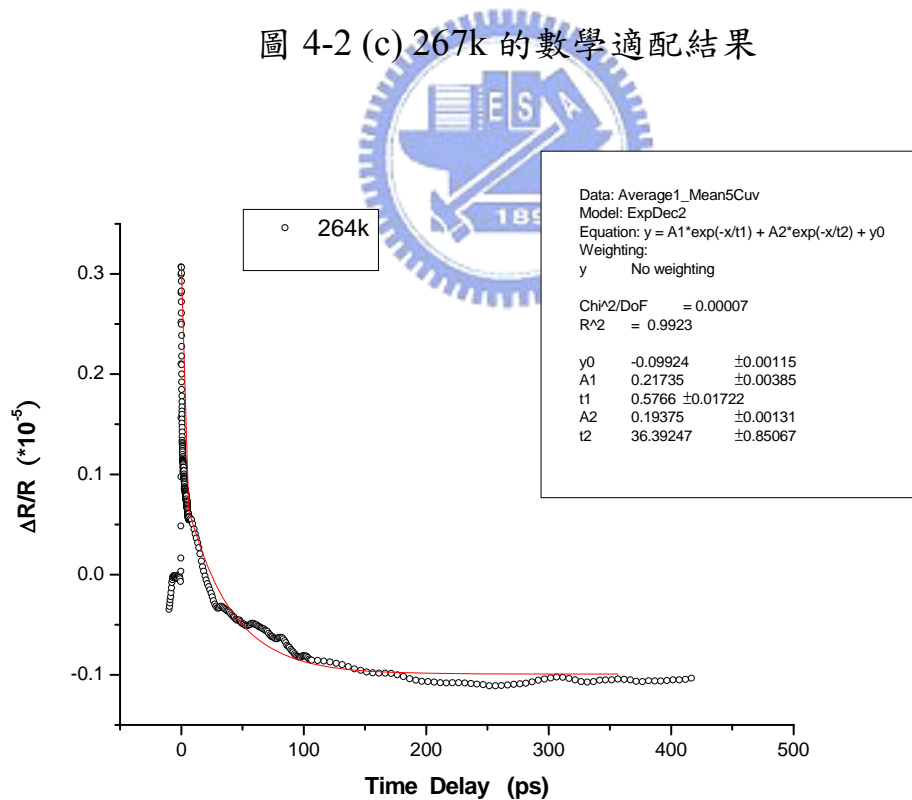


圖 4-2 (d) 264k 的數學適配結果

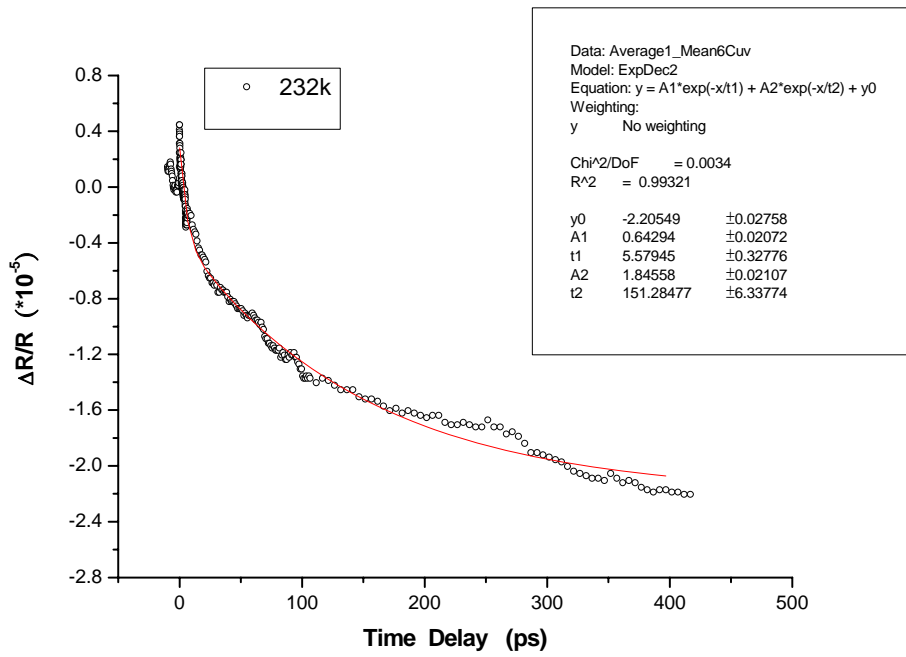


圖 4-2 (e) 232k 的數學適配結果

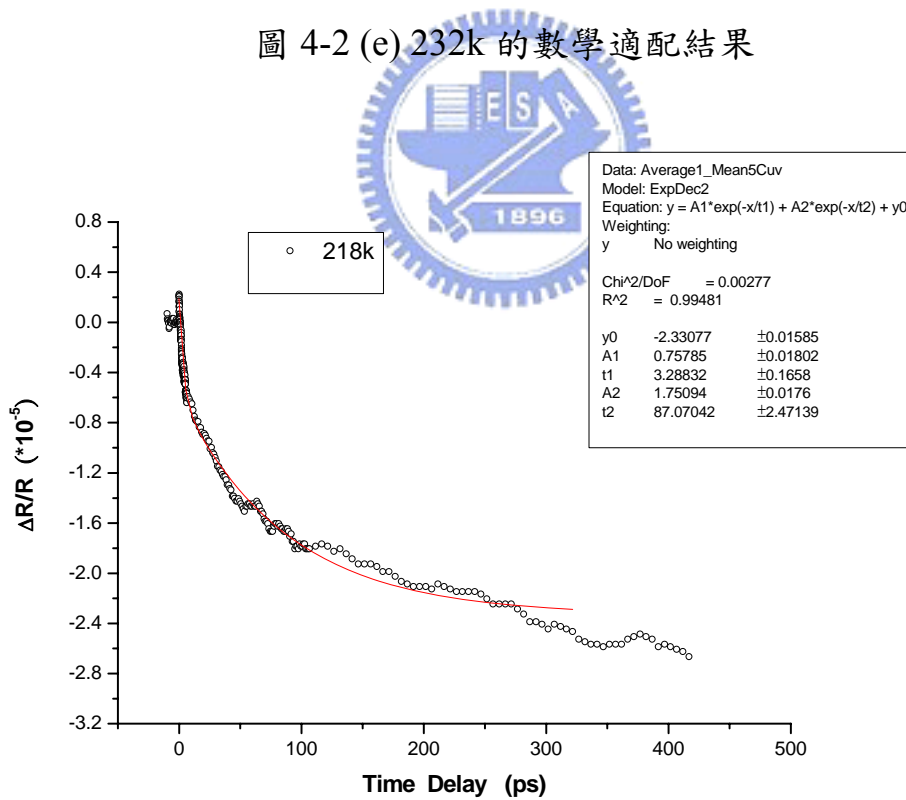


圖 4-2 (f) 218k 的數學適配結果

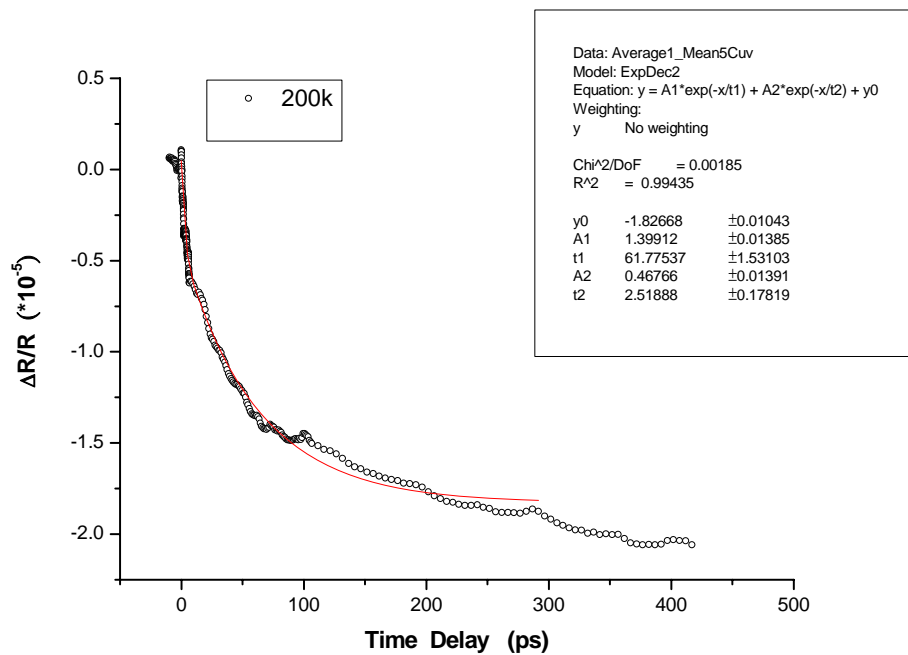


圖 4-2 (g) 200k 的數學適配結果



三溫模型(Three Temperature model) [27,28]

一般在非磁性的材料中，為了要瞭解載子-聲子的耦合強度 [29]，於是用二溫模型(Two Temperature model)[29]去解釋在非磁性材料在受超快雷射激發後，所發生的情形。在磁性樣品中，由於電子自旋、電子、聲子之間的互相影響，所以要再考慮到電子自旋(spin)的因素，所以衍生出了三溫模型(Three Temperature model)[27,28]來解釋實驗的結果。由於大多樣品的組成是電子和晶格所構成，當雷射照射

到樣品表面，在被照射某局部區間內的電子瞬間吸收了雷射光的能量，使得這區域內的電子溫度高於附近電子的溫度，因此在極短時間內由電子與電子間的碰撞，使得局部電子間達到熱平衡狀態 (electron-electron thermalization) 這階段約為飛秒的等級時間內 (femtosecond) 完成；在這個時候，電子溫度(T_e)是比晶格溫度(T_l)大，也就是 $T_e > T_l$ ，接著熱能從溫度高的電子傳向溫度較低的晶格，使得電子和晶格的系統達到熱平衡的狀態($T_e = T_l$)，這個階段約為幾個次皮秒(subpicosecond)到數個皮秒(picosecond)之間，也就是我們這裡 relaxation time τ_{fast} 的等級與造成原因。接著是電子自旋和晶格之間的熱平衡 (spin-lattice thermalization)，而 relaxation time τ_{slow} 則是電子自旋和晶格之間的熱平衡 (spin-lattice thermalization)[27]。在最後，有一個約奈秒(nanosecond)以上的弛緩過程，在這裡解釋為磁振子的弛緩過程 (magnons relaxation)。這些過程我們用三個一階微分方程式來表達，

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = P_{in} - G_{el}(T_e - T_l) \dots \dots \dots 4-2(a)$$

$$C_l \frac{dT_l}{dt} = G_{el}(T_e - T_l) - G_{sl}(T_l - T_s) \dots \dots \dots 4-2(b)$$

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = G_{sl}(T_l - T_s) \dots \dots \dots 4-2(c)$$

P_{in} 是入射光能量， α 是吸收率， v 是薄膜體積，

C_e 、 C_l 、 C_s 分別為電子比熱、晶格比熱、自旋比熱

T_e 、 T_l 、 T_s 分別為電子溫度、晶格溫度、自旋溫度

G_{el} 、 G_{sl} 分別是coupling function

Slow component

圖 4-2 (h) 中， τ_2 代表的是三溫模型裡的自旋-晶格的熱弛緩時間 τ_{sl} ，由 4-2 (b)、4-2 (c) 兩式可得到 $\tau_{sl} = b/G_{sl} \cong C_s/G_{sl}$ ，其中 $b = \frac{C_s C_l}{(C_s + C_l)}$ ，又 $C_l > C_s$ ，而 G_{sl} [28] 是一個跟溫度沒有關聯的值，所以我們可以知道 $\tau_{sl} \propto C_s$ ，從 [27] 可以得知 $C_s = -\frac{\partial M^2}{\partial T}$ ，再藉由我們在前面所量測到樣品磁化率對溫度 (M-T) 的資料，我們可以得到一正比 C_s 的藍色實心線，由此我們推斷實驗數據 τ_{slow} 是和自旋比熱 C_s 是呈現一致趨勢的，而且我們從三溫模型可以推得 $\tau_{sl} \propto C_s$ ，由這兩者的關係我們可以得到， τ_{slow} 的貢獻是自旋-晶格的熱弛緩時間。我們也可以更進一步算得其 G_{sl} 的值約為 12.14 W/(K mole)(30)。圖 4-2 (j) 的左下角 $C_m(C_s)$ 對溫度的作圖也可以得知和 τ_{slow} 也有一樣趨勢。

從圖 4-2 (i)，可以看出和自旋比熱 (spin specific heat) 有相同的趨勢，一樣約在 240k 左右有一個峰值，在 240k 以上 A_{slow} 的大小隨溫度增加而減小，在 240k 以下則是隨溫度降低而大小也跟著降低，到低

溫漸漸平緩下來。

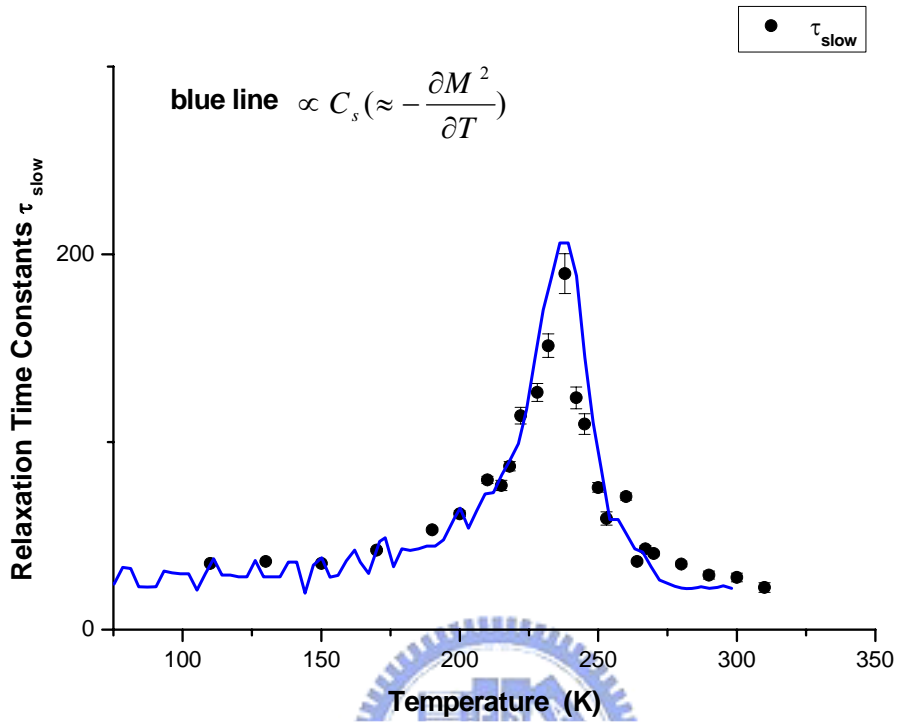


圖 4-2 (h) spin-lattice relaxation time (τ_{slow})

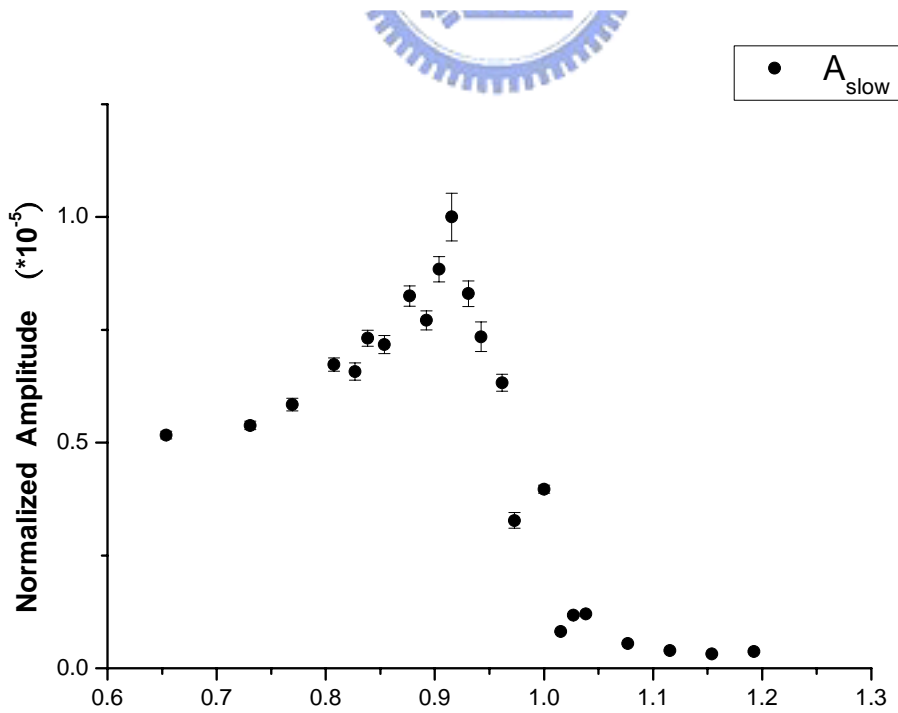


圖 4-2 (i) Amplitude (A_{slow})

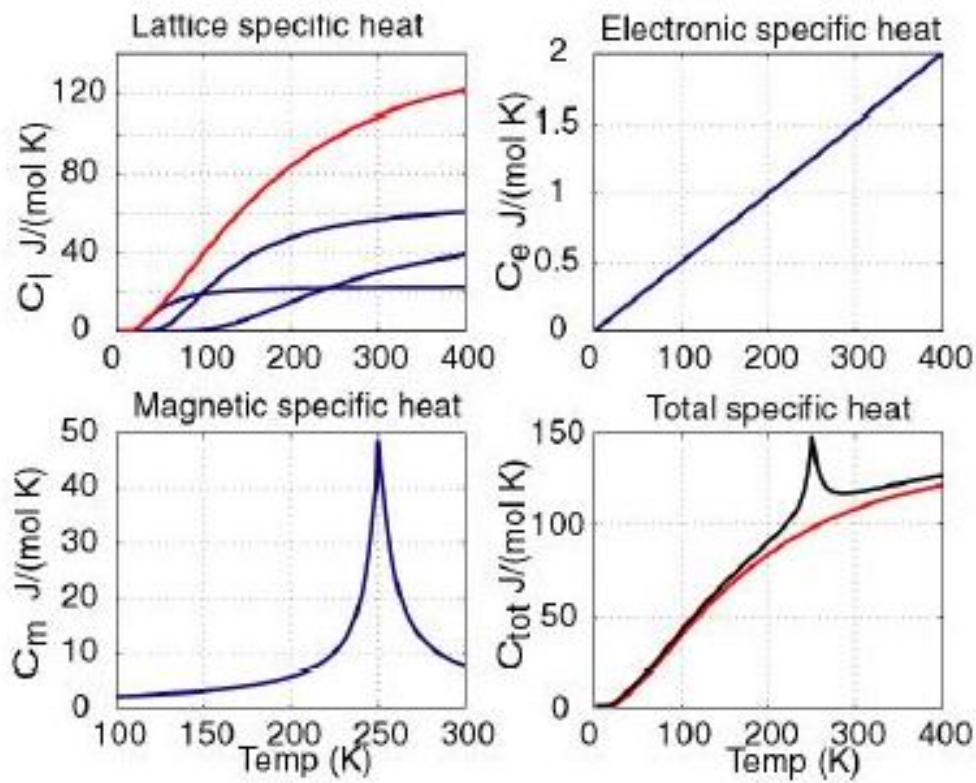


圖 4-2 (j) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 比熱 [26]

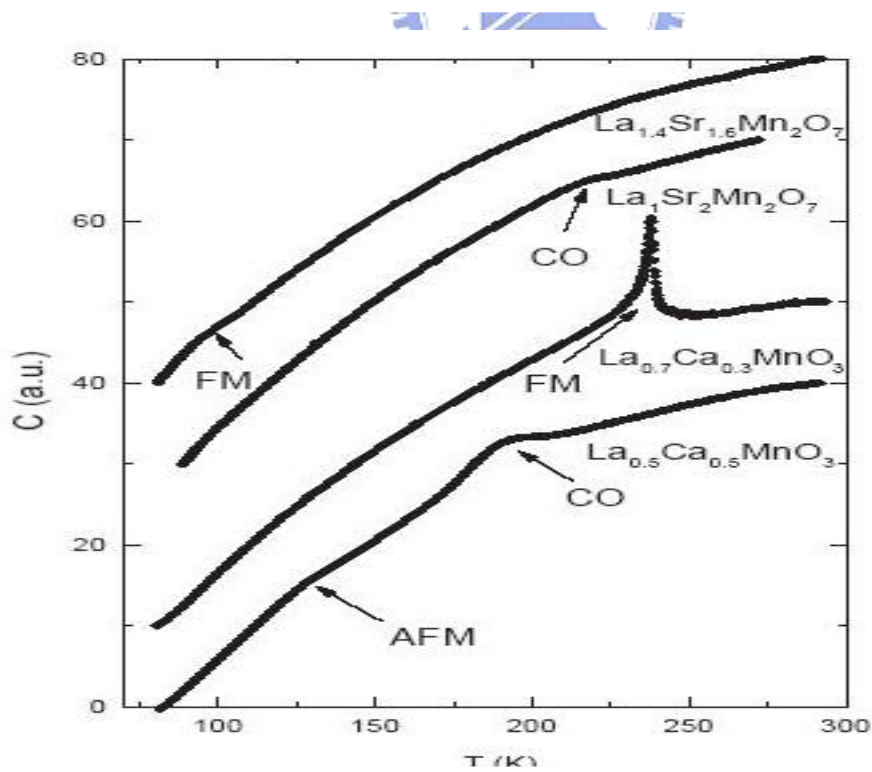


圖 4-2 (k) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 比熱 [24]

Fast component

我們從文獻[27]得知一般金屬的電子-聲子的弛緩時間是次皮秒，然後又從[31]的圖 4-2 (l)可以分成三個部份，I 區(金屬態)、II 區(金屬絕緣的混態)、III 區(絕緣態)；我們也將 fast component 圖 4-2 (m)、4-2 (n)也分成如此,可以看出在 I、III 區都小於 1 ps 變化不大，但在第 II 區就有較大的變化，推測第 II 區除了電子-聲子的弛緩時間外還有極化子(polaron relaxation)的貢獻，故會造成幾個皮秒的弛緩時間。

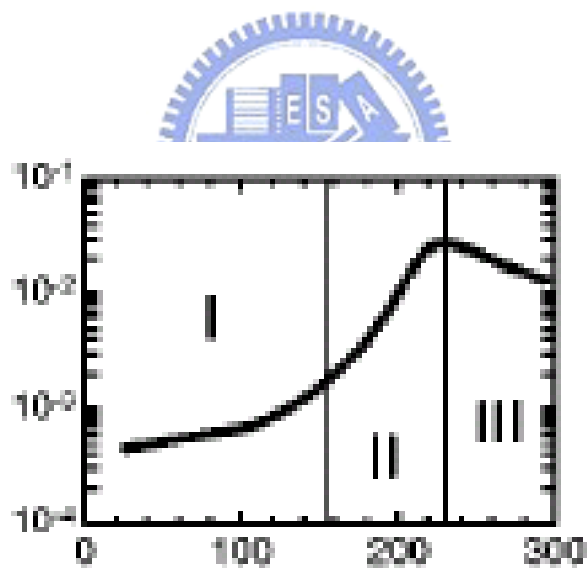


圖 4-2 (l) LCMO 將其分成三個部份[31]

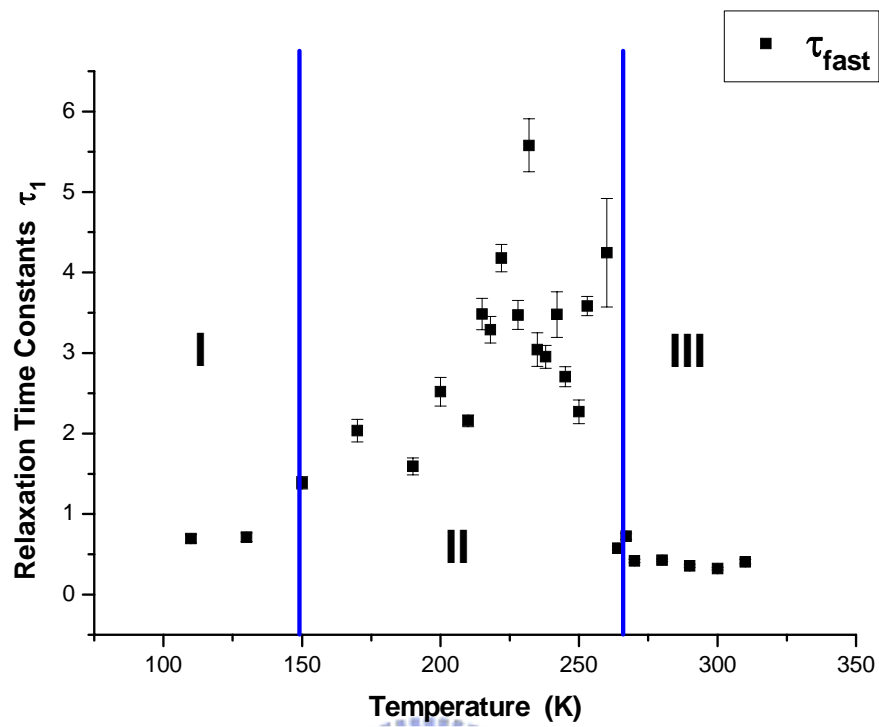


圖 4-2 (m) electron-phonon relaxation time (τ_{fast})

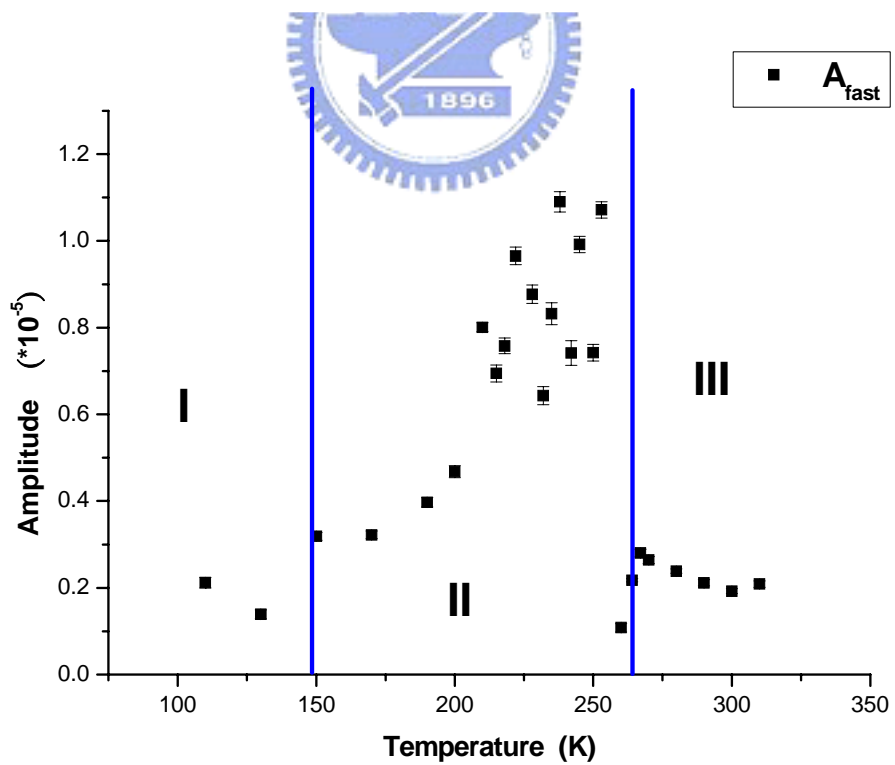
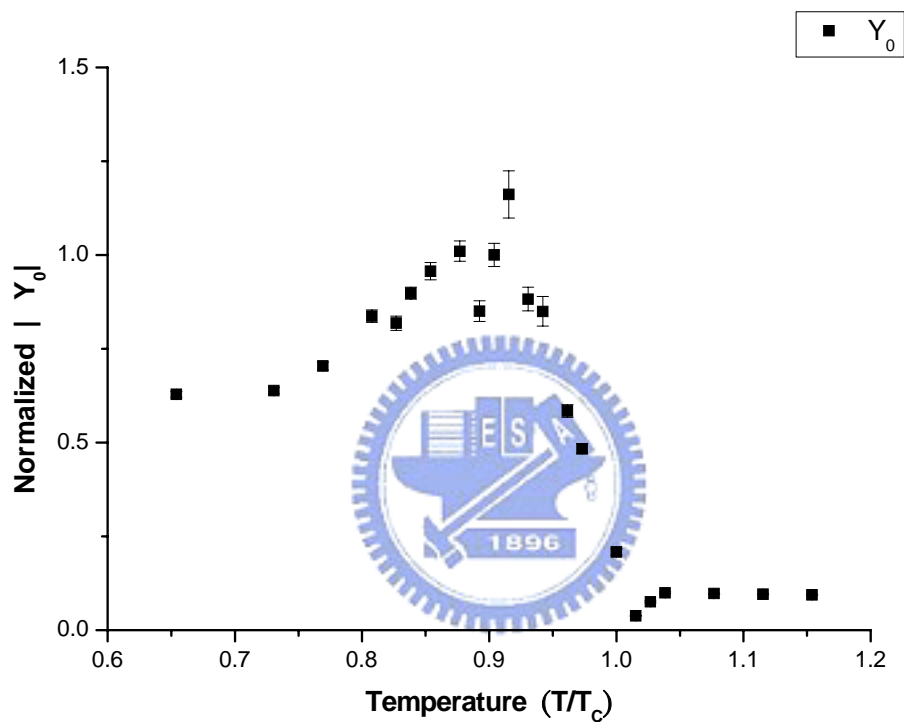


圖 4-2 (n) Amplitude (A_{fast})

Quasi DC term component Y_0


這一部份由於有許多不同的說法,可能要近一步更詳細的研究才能了解它所代表實質的物理含意,在這裡我們推測可能是磁振子的弛緩行為,因為它是一種很緩慢的弛緩行為可能到 μs 或者是 ms 。

圖 4-2 (o) Amplitude (Y_0)

第五章 結論與未來工作的展望

結論

我們綜合以上章節和利用時間解析激發-探測系統(pump-probe system)所量測出來的結果，可以得知以下結論：

1. 用超快激發檢測所量測出CMR材料在不同溫度下 $\Delta R/R$ 隨延遲時間的變化，得到材料受雷射光激發後的動力行為，進而可以獲得 τ_{fast} (τ_{ep})， τ_{slow} (τ_{sl})隨溫度的變化情形，並嘗試用三溫模型去解釋這些動力行為。
- 
2. 我們由實驗的數據以及三溫模型可以知道， τ_{slow} 和 C_s 有正比關係($\tau_{\text{slow}} \propto C_s$)，又從三溫模型推得 $\tau_{\text{sl}} \propto C_s$ 的關係，所以 τ_{slow} 是 τ_{sl} 自旋-晶格的弛緩時間。
 3. $\tau_{\text{fast}} = \tau_{\text{ep}}$ ，但在 $T < T_C$ 推測除了電子-聲子的弛緩行為(e-p relaxation)外，還有極化子(polaron relaxation)的貢獻。

4. Y_0 是一個極緩慢的弛緩行為(long-lived relaxation), 推測可能是磁振子(magnons relaxation)的弛緩行為

未來工作

由於 LCMO 是屬於 CMR 磁性材料, 所以對磁場會有很強的相關性, 在以後的工作可以嘗試在變溫下一定磁場或是變磁場, 去做一系列的時間解析激發-探測系統(pump-probe system), 比較看看和零磁場的有哪些的不同以及和不同磁場下變溫的結果是如何, 再去做進一步的分析; 當然也是可以考慮 probe beam 使用圓偏極光方向的改變, 去研究看看結果是否會如何有什麼不同。

參考文獻

- [1] R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [2] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, and S. -W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [3] 周雄、吳俊斌,物理雙月刊,廿六卷四期, p.583 ,2004 年 8 月
- [4] 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).
- [5] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, and J. G. Fujimoto, “Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals”, Phys. Rev. Lett 58, 1680 (1987).
- [6] A.J.Millis,Nature London 392, 147 (1998)
- [7] J.M.D. Coey, M.Viret, and S. von Molnar, Adv. Phys.48, 167 (1999)
- [8] M.I. Imada,A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998)
- [9] P. Schiffer et al., PRL, 3336 (1995)
- [10] NICOLA A. SPALDIN : MAGNETIC MATERIALS
Fundamentals and device applications.
- [11] CHARLES KITTEL : Introduction to Solid State Physics
- [12] 劉祥麟 物理雙月刊，第二十四卷五期，P.645-651 (2002).

- [13] Jonker, Van Santen, Physica (Utrecht) **16**, 337 (1950).
- [14] C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [15] P. W. Anderson, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [16] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [17] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).
- [18] Y. Tokura, in Colossal Magnetoresistive Oxides (2000)
- [19] Boris, A. V., Kovaleva, N. N., Bazhenov, A. V., Samoilov, A. V., Yeh, N.-C., Vasquez, R. P., J. App. Phys. **81**, 5756 (1997)
- [20] 「兆赫輻射時析頻譜於鈮鋇銅氧及基板之研究」，黃雯妃，國立交通大學 92 年碩士論文
- [21] 「以極化飛秒光譜研究 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 之各向異性超快動力學」，陳美杏，國立交通大學 92 年碩士論文
- [22] 物理雙月刊，第二十四卷五期(2002)
- [23] C. W. Luo, “Anisotropic Ultrafast Dynamics in YBaCuO Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy”, Dissertation of Department of Electrophysics, NCTU, Taiwan. (2004/10)
- [24] H.D. Yang, H.L. Huang, P.L. Ho, W.L. Huang, C.W. Huang, S. Mollah, S.J. Liu, J.Y. Lin, Physica B **329–333** (2003) 801–802

- [25] Soo Hyun Park, Yoon-Hee Jeong, and Ki-Bong Lee, S. J. Kwon, Phys. Rev. B ,Vol. 56, p. 67-70 (1997)
- [26] Richard D. Averitt ,V. K. Thorsmølle, J. Demsar, A. I. Lobad, C. Kwon, Q. X. Jia, J. Zide, S. A. Trugman, A. J. Taylor, LEES2002_averitt (2002)
- [27] R D Averitt and A J Taylor, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) R1357–R1390
- [28] A.J. Taylor, R.D. Averitt, J. Demsar, A.I. Lobad, J.L. Sarrao,S.A. Trugman, Phys. B 312–313 (2002) 640–646
- [29] 「利用飛秒級激發-探測技術研究超導體與半導體之超快動力行為」，趙世清，國立交通大學85年碩士論文
- [30] Ahmed I. Lobad, Richard D. Averitt, Chuhee Kwon, and Antoinette J. Taylor, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, 24 (2000)
- [31] N. Kida, M. Hangyo, and M. Tomouchi, Phys. Rev B 62, R11965 (2000).