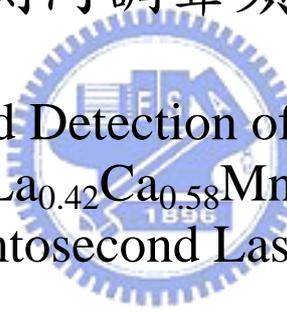


國立交通大學
電子物理系
碩士論文

利用飛秒雷射脈衝在 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜中產生與偵測同調聲頻聲子之研究



Generation and Detection of Coherent Acoustic
Phonons in $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ Thin Films by
Femtosecond Laser Pulses

研究生：陳東煌
指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十六年七月

利用飛秒雷射脈衝在 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜中產生與偵測同調聲頻聲子之研究

研究生： 陳東煌

指導教授： 吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理系碩士班

摘要



在許多材料中，舉凡超導體、半導體、磁性材料等都曾透過超快激發一探測實驗，觀察同調聲子振盪行為。特別是在本實驗室感興趣的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 龐磁阻材料，在幾個摻鈣含量 $x=0$ 、 $x=0.3$ 、 $x=0.58$ ，也都呈現明顯的同調聲子振盪，雖然形成同調聲子振盪的機制有幾種不同的理論模型，但互相仍有所爭議。在本論文中，我們已經運用脈衝雷射蒸鍍成長不同厚度的 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜，透過超快激發一探測實驗量測不同溫度時鏽鈣錳氧薄膜的瞬時反射率變化($\Delta R/R$)隨延遲時間振盪情形，我們在 $\Delta R/R$ 訊號中，發現一個週期為數百皮秒(ps)較慢的振盪，其振盪並進一步被一個週期為數十皮秒較快的振盪所調制著。這些振盪的特性可透過由Thomsen研究團隊所提出的「超快激發形變脈衝」理論模型[8]來做解釋。另外，透

過這些實驗結果我們計算出在樣品中不同溫度時的聲速，並與頻率為幾個 megahertz 的傳統「脈衝-回音-重疊(pulse-echo-overlap)」技術所得到的聲速結果一致[16][17]，而且我們也觀察到在電荷有序排列相轉變溫度附近時聲速的異常行為。



Generation and Detection of Coherent Acoustic Phonons in $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ Thin Films by Femtosecond Laser Pulses

Student : Tung Huang Chen

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University



Abstract

Coherent acoustic phonon oscillations (CAPO) have been observed in many materials, such as superconductor, semiconductor, and magnetic materials using ultrafast pump-probe spectroscopy. Especially the colossal magnetoresistance manganates $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, one of interesting materials in our lab, exhibited strongly CAPO at various doping concentrations ($x=0$, $x=0.3$ and $x=0.58$). However, several mechanisms about the generation and detection of CAPO have been proposed and disputed each other. In this thesis, we have prepared $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ thin films with various thicknesses by pulsed

laser deposition and have measured the transient reflectivity ($\Delta R/R$) as a function of a pump-probe delay at various temperatures. We found that a slower oscillation with a period of hundreds of ps in $\Delta R/R$ is further modulated with a faster oscillation with a period of tens of ps. The characterization of these oscillations can be elucidated by the ultrafast generated strain pulse model, which was proposed by Thomsen [8]. Moreover, the ultrasound velocity at various temperatures also has been calculated in this material and is consistent with that generated by a conventional pulse-echo-overlap technique with a frequency of several megahertz [16][17]. The anomaly of sound velocity near the charge ordering phase transition has been observed.

誌謝

來不及細細品嚐研究所生活的點點滴滴，時間已漸漸地從身旁經過，從指縫間溜走，一眨眼已經要畢業了。回想碩士生涯，起初從吳老師親切的介紹、及對於超快雷射實驗室研究領域的嚮往，毅然的加入了這個大家庭；一開始懵懵懂懂的進入實驗室，開始像小雞跟著母雞般，跟著老師、學長們學習，不論是超快雷射方面的知識、實驗上的方法技巧、甚至是做人做事的態度，都讓我成長很多。

這當中要感謝的人太多了，首先要感謝的是吳光雄老師，在這兩年期間，老師不厭其煩的耐心教導，以及對我們實驗上的鼎力支持，讓我們能無後顧之憂從事自己的研究。接著，由衷感謝小志學長，其實應該改口為羅老師，感謝學長總是在百忙之際，熱切的與我徹夜長談，若沒有學長盡心盡力與我討論，這份論文就無法順利完成。以及溫增明老師、莊振益老師、林俊源老師不吝嗇地在固態物理以及電磁學方面給予我指導。謝謝老師們的指導。

另外，要感謝的就是帶著我們一起成長的學長們，訓全、伯宗、明炎、正馨、昌學長、維仁學長等所有固態物理實驗室的學長們，感謝大家帶領我走過研究所生涯。特別感謝訓全跟伯宗，多虧了你們教我怎麼鍍膜、做超快實驗、以及聊天打屁，這些都是構成碩士生活不可或缺的元素。再來，感謝一起走過來的夥伴，阿福、阿江、明道，

都要加油，祝福大家接下來的人生，順心順利。

接續要感謝的人就是黃小晴，感謝妳一路辛苦的陪我走過來，在我實驗不順遂時鼓勵著我、熬夜實驗時陪著我度過、實驗有所斬獲時與我一同喜悅，接下來的人生希望你能繼續陪我一起走下去。

最後感謝所有幫過我的人、感謝上天、感謝土地公！



目錄

第一章	緒論	1
第二章	「形變波理論」與「鏷鈣錳氧基本特性」介紹	
2-1	形變波傳遞「Strain Pulse Propagation」	
	理論介紹	6
2-1-1	形變波的產生	6
2-1-2	同調聲子振盪週期與厚度關係	10
2-1-3	同調聲子振盪週期與探測光波長的關係	12
2-1-4	形變波理論小結	16
2-2	鏷鈣錳氧材料基本特性	17
2-2-1	鈣鈦礦結構與 Jahn-Teller distortion	17
2-2-2	鏷鈣錳氧與電荷有序排列	19
第三章	薄膜製備與基本特性量測	
3-1	樣品晶格分析	22
3-2	薄膜蒸鍍步驟	23
3-3	薄膜基本特性量測與分析	25
3-3-1	X 光繞射	25
3-3-2	電阻—溫度關係量測	28
3-3-3	磁化強度—溫度關係量測	32

3-3-4	原子力顯微鏡	33
第四章	飛秒雷射激發－探測 (Pump-Probe)量測系統	
4-1	激發－探測量測原理	35
4-2	激發－探測量測系統	38
4-3	低溫系統	40
4-4	時間延遲零點與脈衝寬度	41
4-5	激發－探測量測方法與步驟	42
第五章	實驗結果與討論	
5-1	激發－探測實驗量測結果	47
5-2	實驗結果分析	51
5-3	實驗結果與討論	55
5-3-1	「慢」振盪行為討論	57
5-3-2	「快」振盪行為討論	67
第六章	總結與未來工作	75
	參考文獻	78

圖目錄

圖 1-1	a-As ₂ Se ₃ 的瞬時反射率 (ΔR)週期性振	1
圖 1-2	La _{1-x} Ca _x MnO ₃ 不同摻鈣含量之相圖	3
圖 2-1	同調聲子振盪與厚度關係	6
圖 2-2	在不同時間時彈性形變脈衝的空間關係圖	8
圖 2-3	一端為開口的共振腔	11
圖 2-4	週期性振盪成因示意圖	13
圖 2-5	a-As ₂ Te ₃ 的 sensitivity function 對深度的關係	14
圖 2-6	鈣鈦礦結構示意圖	17
圖 2-7	錳 3d 軌域能階圖	18
圖 2-8	Jahn-Teller distortion 示意圖	19
圖 2-9	反鐵磁自旋有序排列類型(La _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃)	20
圖 2-10	電荷有序排列晶格影像圖	21
圖 2-11	電荷有序排列的 R-T 及 M-T 曲線	21
圖 3-2	脈衝雷射蒸鍍系統示意圖	24
圖 3-3	LCMO 成長在 LAO 基板之 XRD 圖	27
圖 3-4	LCMO 成長在 NGO 基板之 XRD 圖	27
圖 3-5	四點量測系統	28
圖 3-6(a)	四點量測	29

圖 3-6(b) 兩點量測	29
圖 3-7 LCMO (x=0.58)/LAO 的線性尺度下的 RT 圖	30
圖 3-8 LCMO (x=0.58)/LAO 的 Log 尺度下的 RT 圖	31
圖 3-9 LCMO (x=0.58)/NGO 的 Log 尺度下的 RT 圖	31
圖3-10 LCMO (x=0.58)薄膜的磁化強度對溫度關係圖	32
圖3-11(a) LCMO (x=0.58)之原子力顯微鏡影像	33
圖3-11(b) LCMO (x=0.58)之原子力顯微鏡影像	34
圖3-11(c) LCMO (x=0.58)之原子力顯微鏡影像	34
圖 4-1 激發-探測實驗原理示意圖	35
圖 4-2 激發-探測量測系統	38
圖 4-3 雷射脈衝寬度	42
圖 5-1(a) 樣品 A 的 R-T 及 M-T 曲線	46
圖 5-1(b) 樣品 B 的 R-T 及 M-T 曲線	46
圖 5-2(a) 樣品 A 所有溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	47
圖 5-2(b) 樣品 A 部分溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	48
圖 5-3(a) 樣品 B 所有溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	49
圖 5-3(a) 樣品 B 部分溫度的 $\Delta R/R$ 訊號	50
圖 5-4 前 100 ps 的 $\Delta R/R$ 振盪情形(280 K)	51
圖 5-5(a) 樣品 A 之 $\Delta R/R$ 訊號在 210 K 時個別擬合情形	53

圖 5-5(b)	樣品 A 之 $\Delta R/R$ 訊號在 210 K 時數學擬合情形	54
圖 5-5(c)	樣品 B 之 $\Delta R/R$ 訊號在 210 K 時數學擬合情形	54
圖 5-5(d)	樣品 A 在 280 K 時, 前 100ps $\Delta R/R$ 訊號數學擬合情形	55
圖 5-6	聲速與溫度關係圖	58
圖 5-7	超聲波實驗所得到聲速與溫度關係(上)及電子繞射圖 (下)	58
圖 5-8	超聲波實驗所得到 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 不同摻鈣含量的聲速與溫度 關	59
圖 5-9	LCMO($x=0.65$)的晶格常數與溫度關係	61
圖 5-10	「慢」振盪的振幅與溫度關係	61
圖 5-11(a)	樣品 A 的 R-T 及 M-T 曲線	63
圖 5-11(b)	樣品 C 的 R-T 及 M-T 曲線	64
圖 5-12	樣品 C 在 210 K 時的 $\Delta R/R$ 量測結果	64
圖 5-13(a)	樣品 A 的 AFM 影像	65
圖 5-13(b)	樣品 A 的 AFM 影像	65
圖 5-14(a)	樣品 C 的 AFM 影像	66
圖 5-14(b)	樣品 C 的 AFM 影像	66
圖 5-15	左圖為 400 nm 樣品的「快」振盪分析結果	67
	右圖為 600 nm 樣品的「快」振盪分析結果	67

圖 5-16 LCMO ($x=0.58$) 薄膜樣品不同波長的折射率 n68

圖 5-17 由「快」振盪所得到的聲速對溫度關係圖.....69

圖 5-18 「快」、「慢」振盪所推得的聲速與溫度關係圖(圖中虛線為手繪).....70

圖 5-19 LCMO ($x=0.3$) 不同溫度的同調聲子振盪情形.....72

圖 5-20 LCMO ($x=0.58$) 「快」振盪的衰退時間(damping time)與溫度關係.....73



第一章 緒論

在強關聯電子系統中，電子、聲子、電子自旋等自由度間皆有著複雜的關聯，也造就了這類材料有著豐富的物理現象，舉凡高溫超導體(HTSC)的發現與研究[1]、龐磁阻(CMR)材料隨著不同參雜呈現多樣的相變化[2]等，都與這些自由度間強烈的關聯性息息相關，故了解強關聯電子系統複雜的電子及晶格行為已成了日益重要的課題。

利用超快雷射激發－探測實驗(Pump-Probe experiment)能夠分析載子的電荷、軌道、自旋、以及晶格等自由度間的耦合情形，例如在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3$) 材料中，電子與聲子、電子自旋與晶格間的耦合情形，都能夠利用超快雷射激發－探測實驗解析出來[3][4]。另外，透過激發－探測技術，亦能觀察到在具有電荷有序排列(charge and orbital ordering)的材料中，絕緣－導體相變隨時間之演變[5][6]。

然而在近一、二十年來，許多固態材料如半導體材料、高溫超導或者龐磁阻等材料，其超快激發－探測實驗結果，都發現了瞬時反射率(ΔR)呈現週期性振盪的行為[7]~[13]，如圖 1-1 所示，

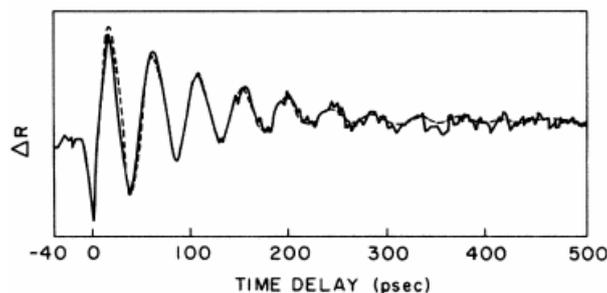


圖 1-1 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 的瞬時反射率(ΔR)週期性振盪 [7]

在上述許多文獻中，稱這類週期性振盪為「同調聲子(Coherent Phonon)」振盪，而對於形成「同調聲子」機制的解釋，不同的材料間會有所不同，且眾說紛紜，甚至常有大相逕庭的解釋方式，其背後的物理意義仍有待完全了解。而從文獻中得知同調聲子成因與材料中的電子、聲子及彈性性質等有著密切的關係，透過研究此週期性振盪對於強關聯電子系統內的微觀物理現象能有更深的了解。

常見的同調聲子振盪形成機制有「位移式同調聲子激發 Displasive Excitation of Coherent Phonon (DECP)」[14]、「驅動式激發拉曼散射 Impulsive Stimulated Raman Scattering (ISRS)」[15]及「形變脈衝機制 Strain Pulse Mechanism」[7][8]，其中 DECP、ISRS 所產生的同調聲子振盪週期皆小於 1ps，且振盪頻率在 THz 範圍，而從許多成功運用「形變脈衝機制」解釋同調聲子振盪的文獻[7][8][10][11][12]中，所量測的同調聲子振盪頻率都在數十至數百 GHz 間。由於我們實驗中所觀測到的同調聲子振盪頻率亦在 GHz 之範圍，故排除了 DECP、ISRS 的可能性，而採用 Strain pulse mechanism 解釋本實驗中觀測到的同調聲子振盪。

在本實驗室中感興趣的龐磁阻材料—鑷鈣錳氧($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$)，如相圖(圖 1-2)所示，隨著摻鈣含量的不同，會出現多種相轉變：摻鈣含量 $0.17 < x < 0.5$ 範圍內，隨著溫度降低，會歷經絕緣—金屬態的

相轉變，在磁性上面低溫的基態為鐵磁相；尤以 $x=0.3$ 的 LCMO 研究資料最為詳盡。另外在 $x>0.5$ 區域，在低溫時則呈現載子電荷及軌道有序排列現象(charge and orbital ordering)，轉變溫度稱為 T_{co} ，低溫的基態亦有別於 $x=0.3$ ，為反鐵磁相。在幾個特定的摻鈣含量($x=0$, $x=0.3$, $x>0.5$)都曾有研究發現同調聲子振盪現象[9]~[11]。

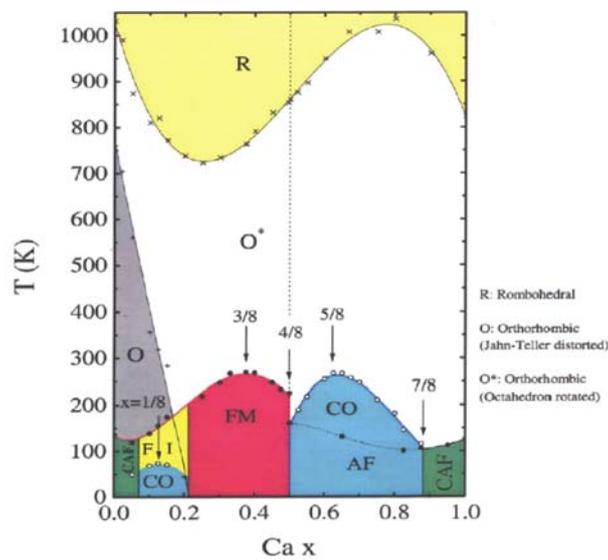


圖 1-2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 不同摻鈣含量之相圖[2]

為了更進一步了解這種「同調聲子」振盪的特性，本論文選擇了摻鈣含量為 58% 的鑷鈣錳氧「 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 」薄膜作為研究樣品，首先運用本實驗室相當成熟的脈衝蒸鍍技術 (Pulse laser deposition, PLD) 成長 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜於適當的基板上，先經過幾項基本特性檢測確定薄膜樣品的品質後，再透過飛秒雷射激發探測系統作一系列瞬時反射率變化的量測。

除了觀察到許多文獻所發現的週期約 20~30 ps 的「快」振盪外，更發現了鮮少人發現的週期與薄膜厚度成正比的「慢」振盪，其週期約 300~400 ps；我們可以利用「形變脈衝傳遞 (strain pulse propagation)」的理論模型來分析所觀測到的同調聲子振盪行為。由結果得知「快」振盪的成因，是由探測光從樣品表面反射與從形變脈衝反射的兩道光，干涉的結果所造成的振盪行為；另外「慢」振盪則是忽略了探測光間的干涉效應，直接考慮形變脈衝在樣品內來回傳遞，影響瞬時反射率所造成的週期性振盪。我們強調要在激發—探測實驗中觀測到此「慢」振盪行為，表面必須要相當平整且從電性量測上具有滯後效應(Hysteresis)，方能觀測到此「慢」振盪行為(請見 5-3-1 節之詳細解釋)。最後不論由「快」或「慢」振盪中，我們都可以得到幾乎相同的聲速與溫度的關係，我們參照早期超聲波(ultrasonic)實驗[16][17]，從超聲波實驗得到聲速對溫度的關係中，可以很明顯的對應到電荷有序相變化的溫度；而從我們分析出的聲速對溫度的關係，相當符合超聲波實驗所得到的結果，讓我們可以不用透過電子繞射、磁化率與溫度關係等實驗，直接從激發—探測光譜中振盪週期的變化，就可觀測到電荷有序排列的相變化，這提供了另一種實驗方法，可得到觀測 LCMO 薄膜材料的電荷有序相變化情形。

本論文架構為第一章「緒論」，第二章「形變波理論與鑷鈣錳氧基本特性介紹」，第三章「薄膜製備與基本特性量測」，第四章「飛秒雷射激發探測量測系統」，第五章「實驗結果與討論」，第六章「總結與未來工作」。



第二章 「形變脈衝理論」與「鏷鈣錳氧基本特性」介紹

2-1 形變脈衝傳遞「Strain Pulse Propagation」理論介紹

「形變脈衝的傳遞」模型則是在近幾年來於許多材料研究文獻中，最常被認為是形成同調聲子的機制[7][8][10][11][12]；此理論是由 C. Thomsen 研究團隊於 1984 及 1986 年發表兩篇文章[7][8]中所提出，以下對此理論模型做一說明：

首先於 1984 年的文獻中，發現同調聲子振盪與薄膜的膜厚成正比，如圖 2-1 所示：

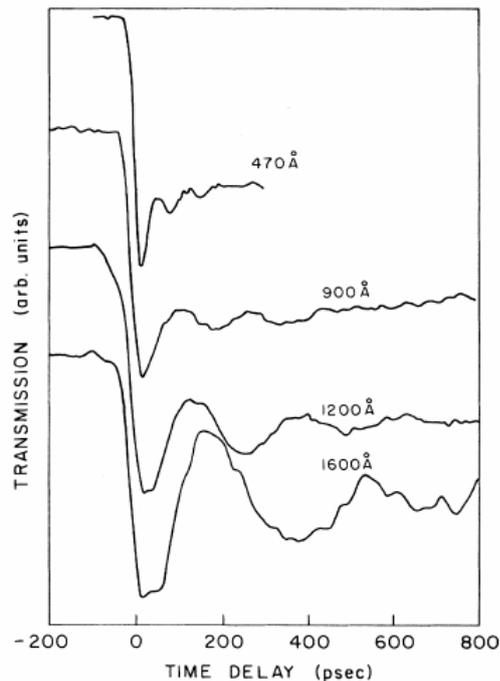


FIG. 1. Photoinduced transmission in α -As₂Te₃ for films of different thickness at room temperature.

圖 2-1 同調聲子振盪與厚度關係[8]

推得週期與厚度關係為

$$\tau = \frac{4d}{v_s} \quad \text{Eq. (2-1-1)}$$

其中 τ 為振盪週期， d 為薄膜厚度， v_s 為薄膜中的聲速

另外作者於在 1986 所發表的文獻[7]中有系統的推導「形變脈衝的傳遞」是如何造成此類週期性的振盪，並推導出週期與探測光波長成正比的關係式

$$\tau = \frac{\lambda}{2nv_s} \quad \text{Eq. (2-1-2)}$$

其中 λ 為探測光的波長， n 為樣品的折射率。

2-1-1 形變脈衝的產生

首先，我們實驗的情形是一個脈衝時間小於一皮秒($\sim 10^{-12}$ s)的短脈衝入射至樣品表面，而假設脈衝具有的能量為 Q ，則在距離樣品表面深度為 z 處每單位體積所獲得的能量為：

$$W(z) = (1-R) \frac{Q}{A\zeta} e^{-z/\zeta} \quad \text{Eq.(2-1-3)}$$

其中 R 為反射率， ζ 為吸收深度，因為光脈衝能量傳給了樣品，會造成樣品溫度的上升

$$\Delta T(z) = W(z)/C \quad \text{Eq (2-1-4)}$$

C 為每單位體積的熱容，而因為溫度差會產生一個均向性的應力 stress

$$-3B\beta\Delta T(z) \quad \text{Eq (2-1-5)}$$

B 為 bulk modulus，而 β 為線性膨脹係數。我們假設膜的彈性性質為均向性，應力只跟 z 方向有關，且彈性形變張量中只有 η_{33} 不為零，去解方程式後可

得到

$$\eta_{33}(z, t) = (1-R) \frac{Q\beta}{A\zeta C} \frac{1+\nu}{1-\nu} \left[e^{-z/\zeta} \left(1 - \frac{1}{2} e^{-\nu t/\zeta} \right) - \frac{1}{2} e^{-|z-\nu t|/\zeta} \operatorname{sgn}(z-\nu t) \right]$$

Eq (2-1-6)

其中 ν 為 Poisson's ratio， ν 為縱向的聲速(longitudinal sound velocity)。

將 Eq (2-1-6) 畫出來後則為

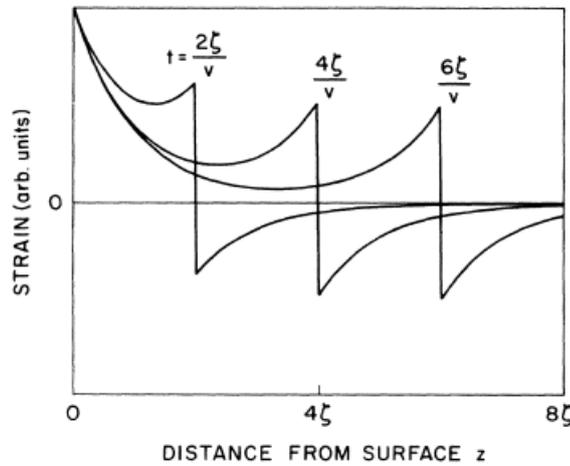


圖 2-2 在不同時間時彈性形變脈衝的空間關係圖[7]

換言之，即樣品吸收了激發光脈衝的能量後，因為溫度差產生了應力，最後造成一個形變，如脈衝般以聲速的速度由表面向裡面傳遞；這種晶格的振動的傳遞就是一種同調聲子產生的機制。

除了能量被晶格吸收後，因為熱會造成應力而產生聲子的傳遞之外，

C. Thomsen 研究團隊提出了更一般的情形，他提出光脈衝若是改變了電子或著聲子的分布情形，也會產生應力，而造成同調聲子的傳遞：

$$\sigma_{ij} = \sum_{\mathbf{k}} \delta n_e(\mathbf{k}) \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial \eta_{ij}} + \sum_{\mathbf{k}} \delta n_p(\mathbf{k}) \frac{\partial \varpi_{\mathbf{k}}}{\partial \eta_{ij}}$$

Eq (2-1-7)

σ_{ij} 為應力的 ij 分量， $\delta n_e(k)$ 、 $\delta n_p(k)$ 分別為在波向量為 k 時的電子及聲子分布含數的改變量， E_k 、 ω_k 分別為波向量為 k 時電子的能量與聲子的頻率；由 Eq (2-1-7) 中我們得知，「電子與聲子」分布的改變都可能是產生形變脈衝的因素。



2-1-2 同調聲子振盪週期與厚度關係

在 2-1 節中所推導出由雷射脈衝所引起的形變脈衝，會在薄膜內部來回傳遞，而此形變脈衝的傳遞如何造成 Eq (2-1-1) 式中所示週期正比於薄膜厚度的震盪，C. Thomsen 研究團隊提出了以下的說明：

由於形變脈衝的傳遞會造成樣品的吸收係數 α 有所改變

$$\Delta\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial E_g} \right) \left(\frac{\partial E_g}{\partial \eta} \right) \eta \quad \text{Eq (2-1-8)}$$

η 為形變量(類似於 2-1 節中的形變脈衝)， E_g 為材料的能隙(energy gap)。而穿透率的改變如下

$$\frac{\Delta T}{T} = \exp\left(-\int_0^d \Delta\alpha \cdot dz\right) - 1 \cong \frac{d\alpha}{dE_g} \frac{dE_g}{d\eta} \langle \eta \rangle \cdot d \quad \text{Eq (2-1-9)}$$

$\langle \eta \rangle$ 為樣品中形變量的平均， d 則為薄膜樣品的厚度。接著考慮樣品吸收了雷射脈衝的能量後，所產生的溫度差為

$$\Delta\theta = \left(\frac{E_x}{\zeta \cdot AC} \right) (1-R)(1-T) \quad \text{Eq (2-1-10)}$$

其中 E_x 為提供電子躍遷後剩餘能產生聲子的能量， A 為光點大小， C 為樣品比熱， R 、 T 分別為樣品的反射率與穿透率。最後，若是不考慮穿透或著反射光間的干涉的話，則 $\langle \eta \rangle$ 會隨著時間而作振盪，使得穿透率或反射率的變化 (ΔT 或 ΔR) 跟著振盪，振盪強度正比於

$$[(1+\nu)/(1-\nu)]\beta\Delta\theta\zeta/d \quad \text{Eq (2-1-11)}$$

換言之，由於雷射脈衝引起的形變脈衝，於樣品中來回傳遞，造成吸

收係數的改變，進而使得穿透率或著反射率的改變量，隨著時間做週期性的振盪行為。

接著討論振盪週期與厚度的關係，首先，因為薄膜表面與空氣相接，氣體密度遠小於固體，故表面端可視為自由沒有受拘束的；而另一面則是與一個堅硬基板接合，則拘束力遠大於表面端，此端可視為固定端。而聲波在此薄膜中傳遞，於固定端聲波的振幅一定為零，即為節點；而於自由端，聲波的振幅不為零，即為波腹。行為則類似一端為開口的空氣柱，如圖 2-3 所示：

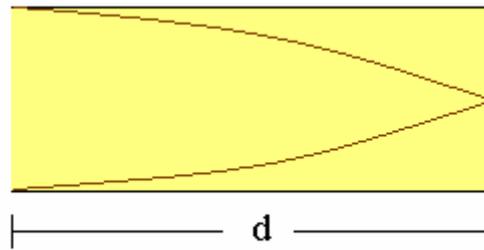


圖 2-3 一端為開口的共振腔

在我們的樣品中， d 為薄膜厚度。為了符合兩端的邊界條件，則可做以下的近似

$$d = \frac{\lambda_s}{4} = \frac{v_s}{4f} = \frac{v_s \times \tau}{4} \quad \text{Eq (2-1-12)}$$

λ_s 為聲波波長， v_s 為聲速， f 為聲波頻率， τ 為聲波週期，將上式換算可

得 Eq (2-1-1) 週期與厚度關係 $\tau = \frac{4d}{v_s}$

2-1-3 同調聲子振盪週期與探測光波長的關係

在上一節中，我們探討穿透率的改變或者反射率的改變時，並不考慮光的干涉效應，只考慮形變脈衝對於樣品中的光學性質的影響，所造成週期與厚度成正比的震盪。

在這一節中，我們考慮探測光入射至樣品內，遇到形變脈衝時會有部分的光反射出樣品表面，而此自形變脈衝的部分反射光，與自表面直接反射的光作干涉，會產生另一種週期較短，且與探測光波長成正比的週期性振盪。

接著我們做理論上的推倒，首先考慮形變脈衝如何影響介電常數

$$\varepsilon = (n + i\kappa)^2 \quad \text{Eq (2-1-13)}$$

ε 為介電常數， n 為折射率實部， κ 為折射率虛部。

而因為形變造成介電常數的改變量為

$$\Delta\varepsilon(z, t) = 2(n + i\kappa) \left(\frac{\partial n}{\partial \eta_{33}} + i \frac{\partial \kappa}{\partial \eta_{33}} \right) \eta_{33} \quad \text{Eq (2-1-14)}$$

接著考慮入射光電場為

$$E_x^{(i)} = E_0 e^{i(k_0 z - \omega t)} \quad \text{Eq (2-1-15)}$$

反射及穿透光電場則為

$$E_x^{(r)} = r_0 E_0 e^{i(-k_0 z - \omega t)} \quad \text{Eq (2-1-16)}$$

$$E_x^{(t)} = t_0 E_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad \text{Eq (2-1-17)}$$

r_0 、 t_0 分別為反射係數及穿透係數， k_0 、 k 分別為真空中及薄膜中的波向量。

因為形變脈衝改變了樣品內部的介電常數，故 Maxwell's 方程式修正如下

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} [\varepsilon + \Delta\varepsilon(z, t)] E_x(z) \quad \text{Eq (2-1-18)}$$

最後，探測光入射至形變脈衝時會有部分反射出膜面，此反射光與原先膜面的反射光形成干涉，由此干涉結果可推導出反射率變化量週期性振盪情形。如圖 2-4 所示

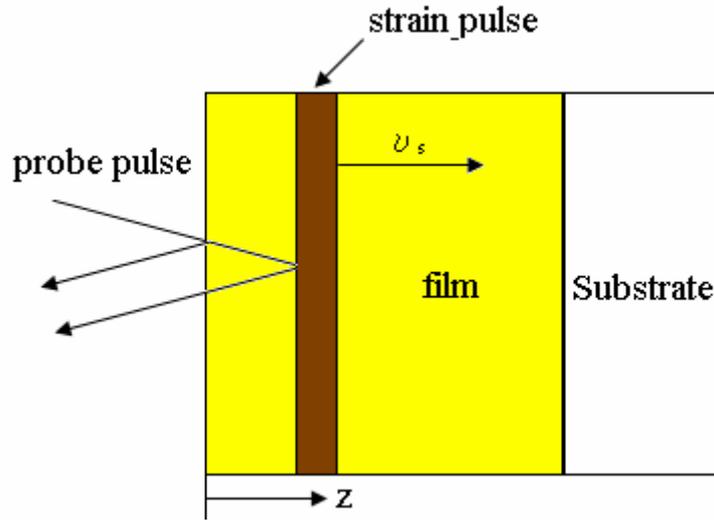


圖 2-4 週期性振盪成因示意圖

接著我們可以推導出

$$E_x^{(r')} = (r_0 + t_0 r_1 \tilde{t}_0 e^{2ikz'}) E_0 e^{i(-k_0 z' - \omega t)} \quad \text{Eq (2-1-19)}$$

\tilde{t}_0 為從薄膜入射真空的穿透係數

$$\begin{aligned} r &= r_0 + \frac{ik_0^2}{2k} t_0 \tilde{t}_0 \int_0^\infty dz' e^{2ikz'} \Delta\varepsilon(z', t) \\ &\equiv r_0 + \Delta r \end{aligned} \quad \text{Eq (2-1-20)}$$

所以反射率的改變為

$$\Delta R = |r_0 + \Delta r|^2 - |r_0|^2 \quad \text{Eq (2-1-21)}$$

將 Eq (2-1-14) 帶入 Eq (2-1-21) 並計算出結果如下

$$\Delta R(t) = \int_0^{\infty} f(z) \eta_{33}(z, t) dz \quad \text{Eq (2-1-22)}$$

其中

$$f(z) = f_0 \left[\frac{\partial n}{\partial \eta_{33}} \sin\left(\frac{4\pi n z}{\lambda} - \phi\right) + \frac{\partial \kappa}{\partial \eta_{33}} \cos\left(\frac{4\pi n z}{\lambda} - \phi\right) \right] e^{-z/\zeta} \quad \text{Eq (2-1-23)}$$

f_0 、 ϕ 為與形變無關之常數， λ 為探測光波長。

$f(z)$ 定義為 sensitivity function，意思上就是決定形變脈衝在行經不同深度時對於反射率變化量的貢獻為何，且此函數為隨著深度增加而逐漸衰減的震盪行為，如圖 2-5 所示，衰減常數與樣品的吸收深度 ζ 有關。

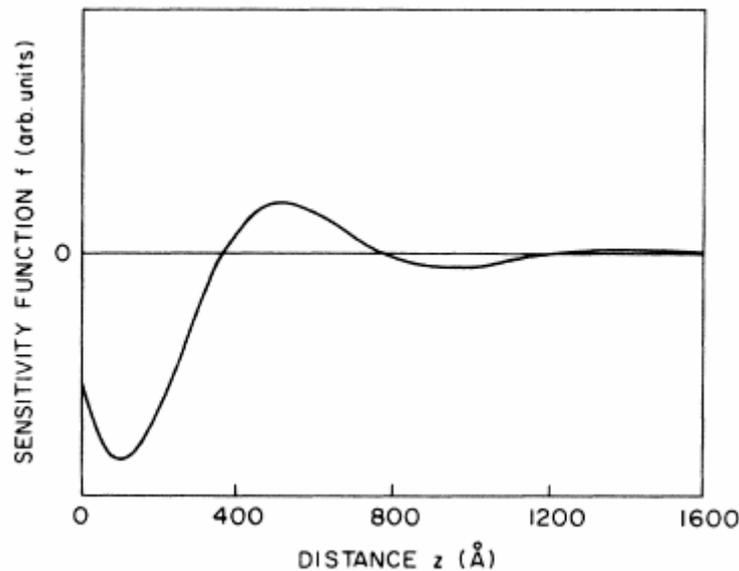


圖 2-5 a-As₂Te₃ 的 sensitivity function 對深度的關係[7]

最後我們試著從 sensitivity function 推算出震盪週期與波長關係，從 Eq (2-1-23) 中得知 $f(z)$ 為正弦或餘弦振盪，其中 $\frac{4\pi n z}{\lambda}$ 中的 z 為形變脈衝的位

置，

$$z = v_s \times t \quad \text{Eq (2-1-24)}$$

$$\sin\left(\frac{4\pi n z}{\lambda} - \phi\right) = \sin\left(\frac{4\pi n}{\lambda} v_s \times t - \phi\right) = \sin(\varpi' \cdot t - \phi) \quad \text{Eq (2-1-25)}$$

$$\varpi' = \frac{2\pi}{\tau} \Rightarrow \tau = \frac{2\pi}{\varpi'} = \frac{2\pi}{\frac{4\pi n}{\lambda} v_s} = \frac{\lambda}{2n v_s} \quad \text{Eq (2-1-26)}$$

由上述推導，可得到 Eq (2-1-2) 中所提到的關係式，此為同調聲子振盪週期與探測光波長關係式的由來。



2-1-4 形變脈衝理論小結

從 C. Thomsen 這兩篇文獻中，我們得知產生在樣品中來回傳遞的形變脈衝，會使得瞬時反射率的變化有下列幾種行為：

1. 如果不考慮反射光間的干涉效應的話，純粹考慮形變脈衝造成薄膜樣品中光學性質的改變的話，我們會看到一個週期與厚度成正比的振盪。而於一般的薄膜樣品中，厚度若為數百奈米(nm)的話，振盪週期為數百皮秒(ps)，屬於一個較「慢」的振盪。
2. 若是考慮探測光自樣品表面的反射光，與自形變脈衝的部份反射光間的干涉效應的話，則使得瞬時反射率的變化出現週期約為數十皮秒的「快」振盪。
3. 如果以上兩個「快」、「慢」振盪同時看到的話，則會是一個「慢」振盪上，帶著一個「快」振盪，此時，快振盪可看成是慢振盪的調制項，此行為於第五章「實驗結果與討論」中會做詳細討論。

2-2 鏷鈣錳氧材料基本特性

鏷鈣錳氧為龐磁阻(colossal magnetoresistance, CMR)材料的一種，磁阻(MR)定義為：經由外加磁場後電阻的改變量。

$$MR \text{ ratio} = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad \text{Eq (2-2-1)}$$

R_H 為外加磁場時的電阻， R_0 為沒有外加磁場時的電阻。磁阻的分類依其大小可分成GMR、TMR、CMR，其中以CMR為所發現到磁阻最大的材料(~100%)，故稱之為龐磁阻材料。

2-2-1 鈣鈦礦結構與 Jahn-Teller distortion

要了解鏷鈣錳氧材料的基本特性前，先了解未摻鈣的鏷錳氧(LaMnO₃)，鏷錳氧與鏷鈣錳氧材料皆為鈣鈦礦結構(perovskite structure)，摻雜的鈣是取代了部份的鏷，結構如圖2-6所示

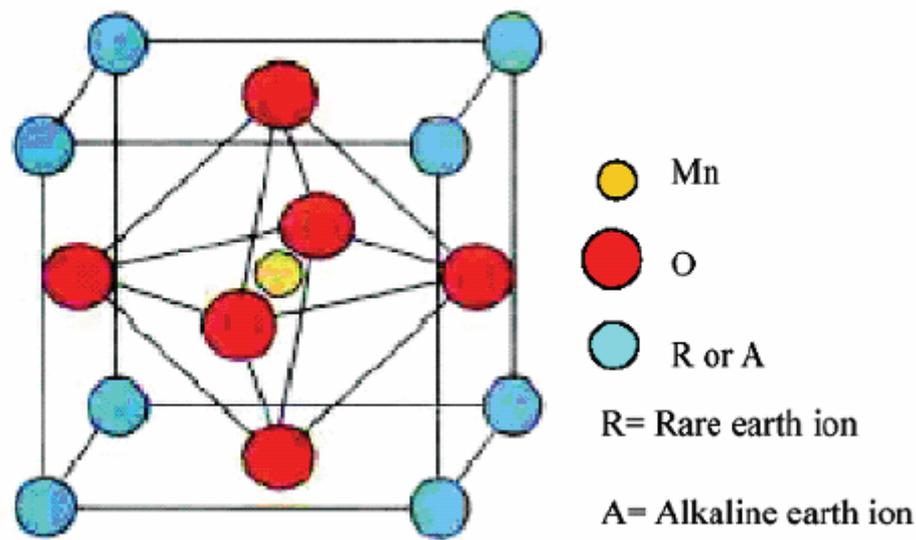


圖 2-6 鈣鈦礦結構示意圖[18]

錳離子被六個氧所包圍住，形成一個八面體，在鏷錳氧(LaMnO₃)系統中，錳為三價離子，其最外層價電子為3d軌域的電子，此軌域的電子為傳輸性質的關鍵。首先，因為錳離子與六個氧離子間的庫倫作用力，原本3d軌域的簡併態被晶格場(crystal field)效應分裂成e_g及t_{2g}兩個能階；為了降低整體的能量，原本的Mn³⁺O₆八面體會產生往z方向變形，伸長或壓縮，此變形稱為Jahn-Teller distortion (JTD)，因此e_g及t_{2g}能階會再次分裂開來。另外，JTD只會發生在Mn³⁺O₆八面體中；如果是Mn²⁺O₆八面體中，五個價電子已經將自旋向上的軌域全部填滿所以也不會產生變形；而若是在Mn⁴⁺O₆系統中，變形並不能使能量降低，所以也不會發生JTD。

能階結構如圖2-7所示

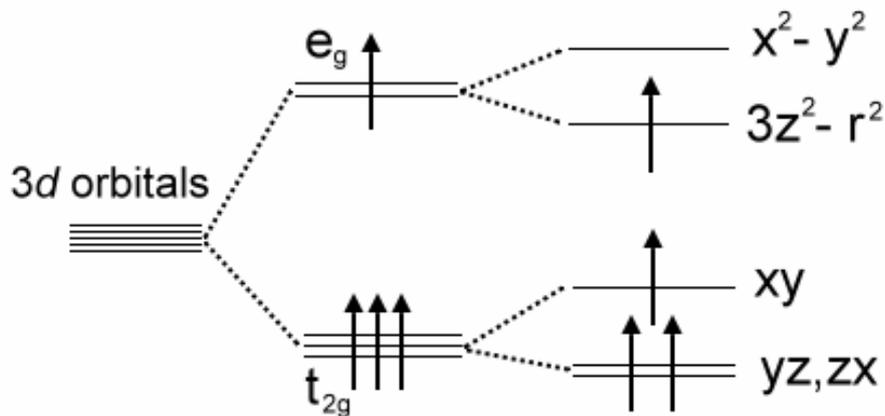


圖 2-7 錳 3d 軌域能階圖

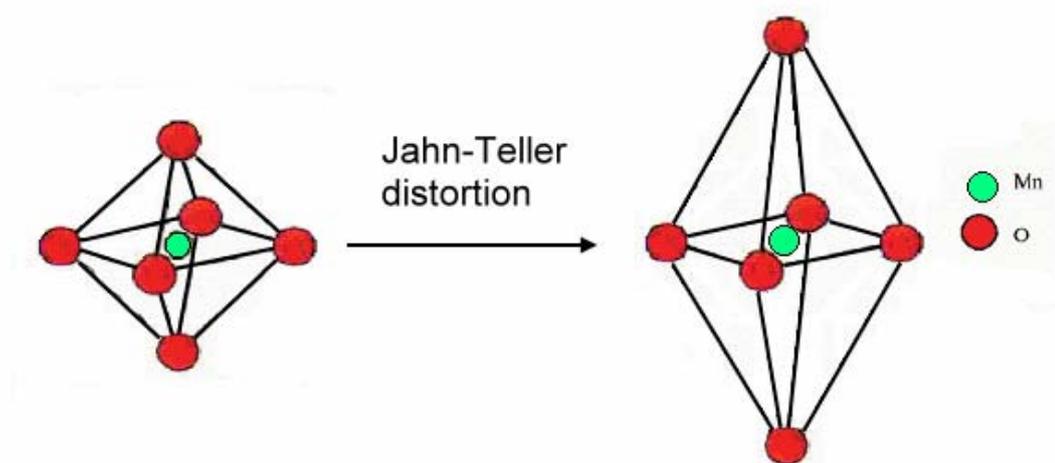
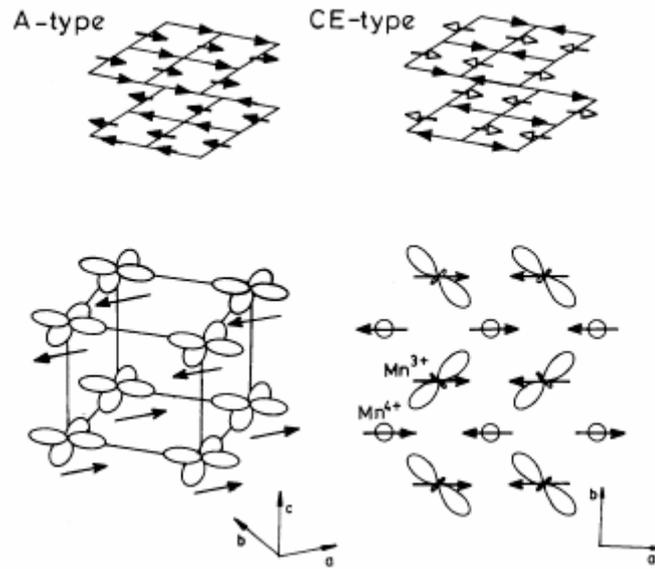


圖 2-8 Jahn-Teller distortion 示意圖

2-2-2 鏷鈣錳氧與電荷有序排列

於鏷錳氧(LaMnO_3)中，雖然有一個 e_g 電子，但受到與 O 2p 軌域的影響下，仍無法自由移動而導電。若摻雜了 Ca 進去後，因 Ca^{2+} 取代部分的 La^{3+} 的位子，而使得部份的錳變成了 Mn^{4+} ，也就是說有部份的 MnO_6 中的 e_g 軌域為空軌域 (hole)，而此時的 Mn^{3+} 電子可以藉由 O 2p 軌域跳要至 Mn^{4+} 軌域而導電，這就是由 Zener 所提出的雙重交換機制 (double exchange mechanism)[19][20]。

在摻雜了 Ca 之後，隨著不同的摻雜量，會出現相當豐富的物理現象，如圖(1-2)相圖所示。本實驗中的材料為 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ ，由相圖中得知，溫度由高而低時，先從順磁態歷經電荷有序排列狀態，接著到了低溫時轉變為反鐵磁態。而反鐵磁態又分為 A-type 及 CE-type 兩種，其中只有 CE-type 能出現電荷有序排列狀態。如圖 2-9 所示

圖 2-9 反鐵磁自旋有序排列類型($\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$)[21]

而電荷有序排列狀態是指原本可移動的載子在溫度低於 T_{co} 時，載子會被侷限在固定的位置，而無法移動。這種現象主要是因為載子與晶格間的相互作用所造成的，其中 Jahn-Teller distortion 扮演著相當重要的角色。且在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.5$) 系統中，當電荷出現有序排列時，在 ab 平面上電荷會呈現條紋狀(stripe)的排列[22]，如圖 2-9 中，是直接得到樣品中的晶格影像。除了直接得到晶格影像外，我們仍透過間接的方法，來觀測樣品的電荷有序排列現象，如透過電阻與溫度的關係、磁化率對溫度關係等量測[23]，都可以判斷出電荷有序排列的相轉變。如在電阻與溫度的量測中，當溫度低於電荷有序排列溫度時，電荷會被侷限住，導致電阻會突然上升。而在磁化率跟溫度關係的量測中，在相轉變溫度時會出現一個峰值，而再隨著溫度繼續降低，則會出現反鐵磁相轉變。

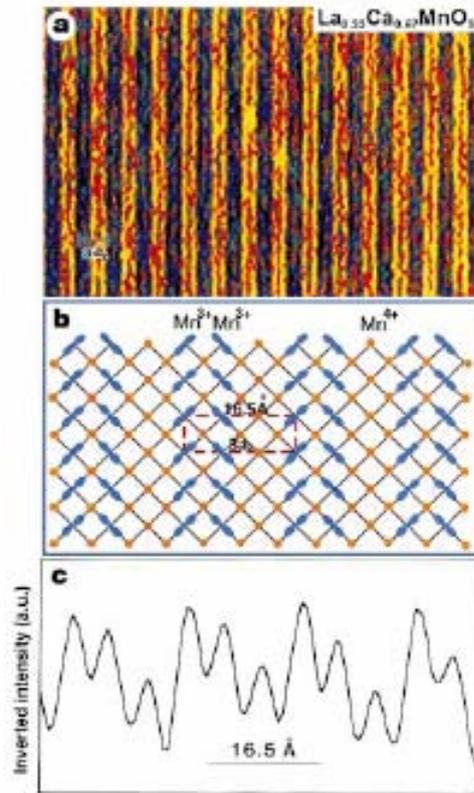


Figure 1 Pairing of charge-ordered stripes in $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$. **a**, High-resolution lattice image obtained at 95 K showing $3a_0$ pairing of JTS. **b**, Schematic model in the a - b plane showing the pairing and orbital ordering of Mn^{3+} JTS in blue, and the Mn^{4+} ions in orange. **c**, Inverted intensity scan from a selected area in **a** (a.u., arbitrary units). Pairs of the strongest peaks are identified as Mn^{3+}O_6 JTS and the weaker peaks and valleys as Mn^{4+}O_6 stripes. The same horizontal distance scale is used in **b** and **c** to facilitate the comparison/identification.

圖 2-10 電荷有序排列晶格影像圖[22]

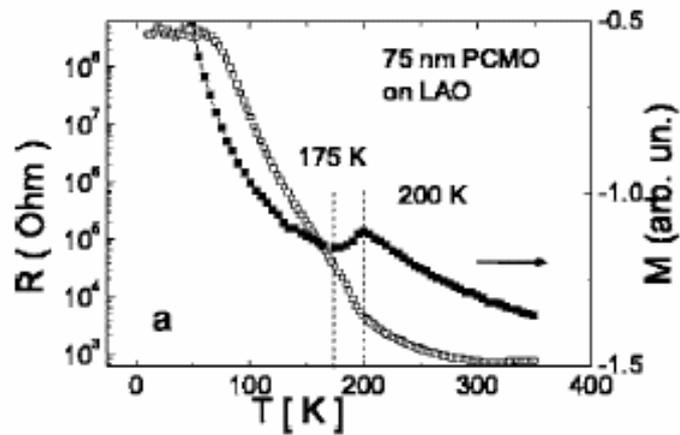


圖 2-11 電荷有序排列的 R-T 及 M-T 曲線[23]

第三章 薄膜製備與基本特性量測

3-1 樣品晶格分析

$\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 為 LaMnO_3 錳氧化物參雜 Ca 取代 58% 的 La 元素而成，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差距最小，如此才能夠成功的成長出高品質的薄膜樣品。

在這個實驗中所要成長的龐磁阻樣品 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 為鈣鈦礦結構，結構如圖 2-2-1 所示。而常用的基板晶格常數資料如下：

Substrate	Crystal type	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaAlO_3 (LAO)	cubic	3.789	3.789	3.789
NdGaO_3 (NGO)	orthorhombic	5.433	5.503	7.715
SrTiO_3 (STO)	cubic	3.901	3.901	3.901

表 3-1 基板晶格常數表

而我們從下文獻中，得知 LaMnO_3 隨著參雜 Ca 含量增多，晶格常數隨著變小

TABLE I. Structural data and Mn^{4+} content in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{1-\delta}\text{Mn}_{1-\delta}\text{O}_3$ samples.

Composition	x or δ	Mn^{4+} (%)	Crystal structure ^a	Lattice parameters (Å) or ($^\circ$)	r_{MnO} (Å)	Mn-O-Mn ($^\circ$)
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	0.1	19	R	$a=5.480$ $\alpha=60.40$	1.954	164
	0.2	25	C	$a=7.744$	1.944	180
	0.3	33	C	$a=7.699$	1.936	180
	0.4	39	C	$a=7.677$	1.931	180
	0.5	44	C	$a=7.668$	1.922	180

表 3-2 LCMO 樣品晶格常數變化[24]

由此推測樣品的晶格常數應介於NdGaO₃ (NGO) 與LaAlO₃ (LAO)之間 (LAO < La_{0.42}Ca_{0.58}MnO₃ < NGO)，所以我們選定這兩種材料作為基板，試著成長我們要的薄膜樣品。

3-2 薄膜蒸鍍步驟

我們是透過脈衝雷射蒸鍍法 PLD (Pulse laser deposition) 來成長我們所需的薄膜樣品，所使用的脈衝雷射為 KrF 準分子雷射，波長為 248 nm，脈衝寬度約 20-30 ns，使用的重複率及雷射能量密度分別為 5 Hz 及 3-5 J/cm²，而雷射鍍膜真空腔體構造如下圖 3-2 所示，我運用導光鏡將雷射光導入腔體而打在可由馬達控制旋轉的 LCMO 靶材上，靶材表面被雷射光瞬間蒸發，噴發出的物質可均勻蒸鍍在基板上，藉此成長出我們要的薄膜樣品。

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 $1\sim 2 \times 10^{-6}$ torr。

4. 開啟加熱器升溫，第一階段 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 將溫度從室溫升至 120°C ，第二階段 30°C 將溫度接著升到 770°C ，接著通入氧氣直至壓力為 3×10^{-1} 便開始蒸膜過程。
5. 雷射蒸鍍條件如下：脈衝重複率 5 Hz、雷射功率 350 mW、脈衝雷射次數 5000p。
6. 蒸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，完成蒸鍍過程。

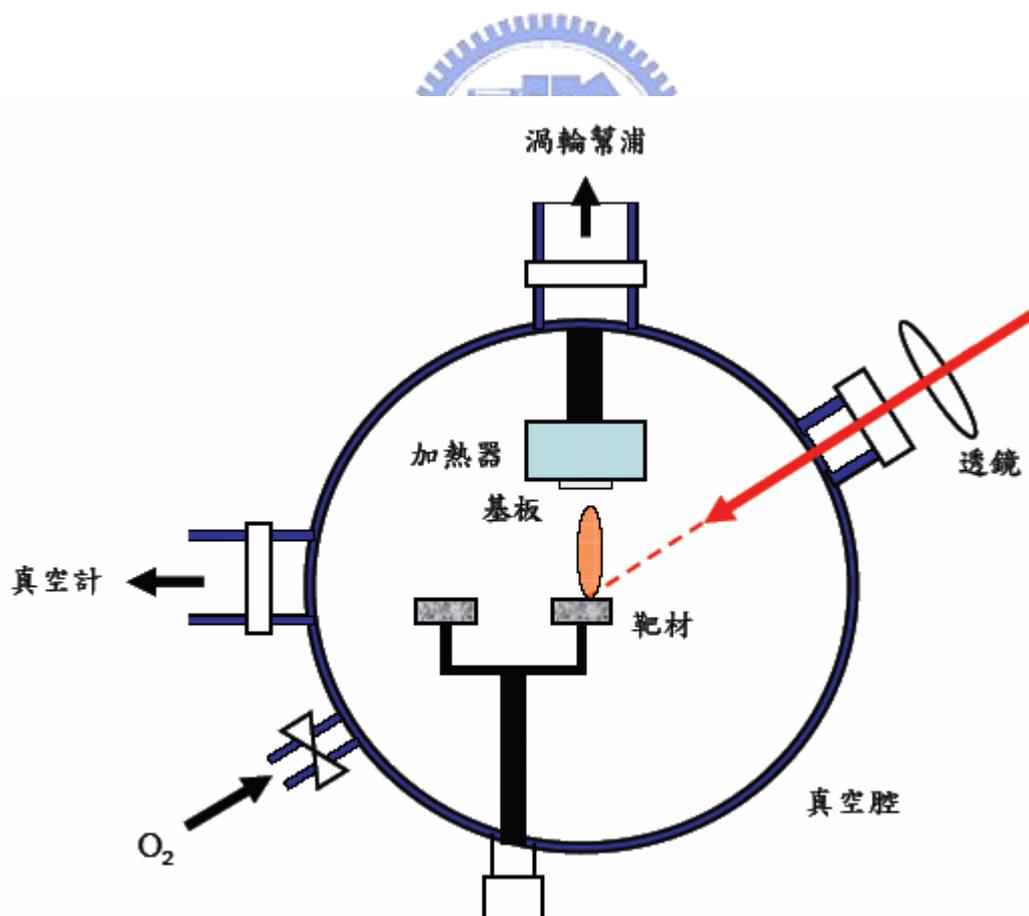


圖 3-2 脈衝雷射蒸鍍系統示意圖

3-3 薄膜基本特性量測與分析

當樣品蒸鍍完成後，我們透過幾種基本特性的量測來判斷薄膜樣品的品質，在本實驗中，透過X光繞射(X-ray diffraction, XRD)來分析樣品的晶格結構；電阻—溫度關係量測、磁化強度—溫度關係量測，來觀察La_{0.42}Ca_{0.58}MnO₃樣品的charge ordering 跟反鐵磁的相轉變情形；以及原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)來探測薄膜表面平整度等。

3-3-1 X 光繞射 (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：

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

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。

從粉末的XRD資料庫中，推測得LCMO ($X=0.58$)樣品相對應的干涉峰值所在的角度。再比照LAO及NGO基板的建設性干涉峰值所在之角度，即可判斷樣品的軸向是否為我們所要的軸向。

在圖3-3中，為LCMO薄膜成長在LAO的XRD圖，在此我們可以發現在約47度左右有一個明顯的峰值，比照文獻得知為LCMO (004)，除了此峰值及基板的峰值之外，沒有其他的雜相出現，可推論樣品的結構為純粹的c軸結構；圖3-4為LCMO薄膜成長在NGO基板上的XRD圖，在這張圖中，除了跟圖3-3裡相同的LCMO (004)峰值外，我們可以看到LCMO (002)、LCMO (006)兩峰值，這是因為量測時的X-Ray功率較強，強度相對弱許多的(002)、(006)峰值，亦被解析出來的結果。此外，因為LAO及NGO基板分別小於及大於LCMO的晶格常數，導致干涉峰值所位於的角度位置不同。

由Eq (3-1)及圖3-3、圖3-4中干涉角度，我們可以推算薄膜樣品的晶格常數，並經由計算可得知樣品與基板的晶格常數匹配程度：

LCMO 薄膜成長於	LAO 基板	NGO 基板
Lattice mismatch :	1.7 %	2.4 %

表 3-3 LCMO 與基板晶格常數匹配程度表

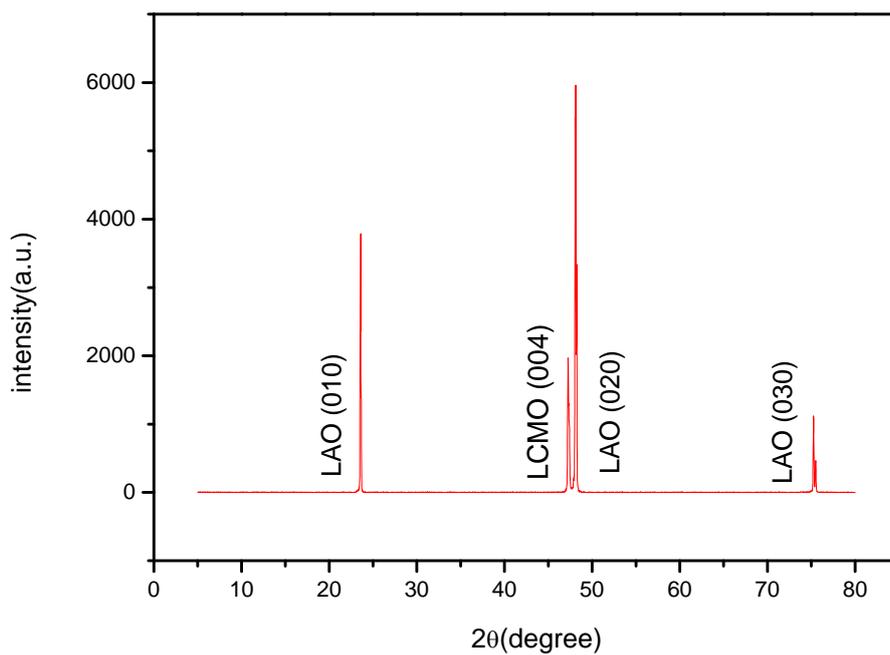


圖 3-3 LCMO 成長在 LAO 基板之 XRD 圖

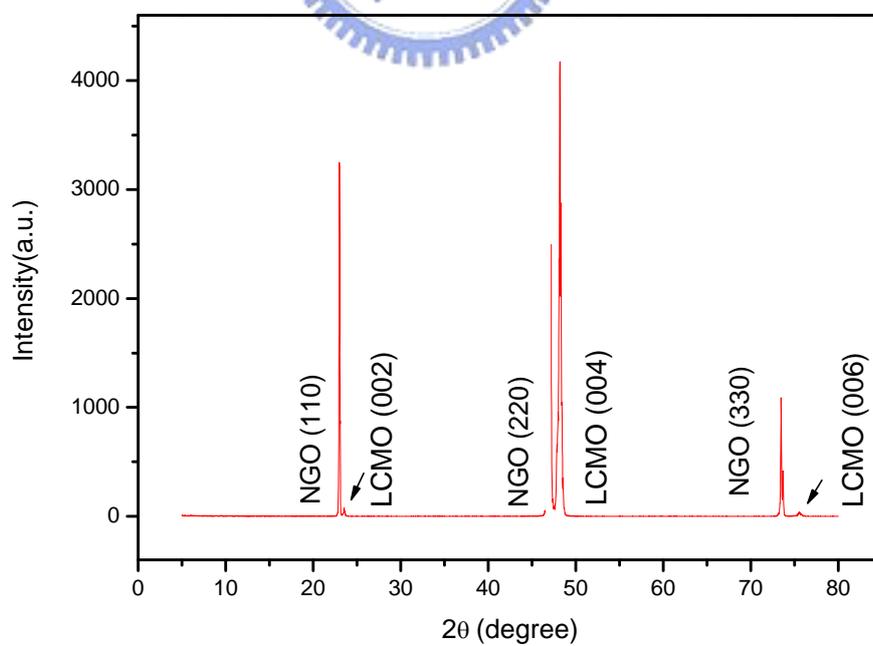


圖 3-4 LCMO 成長在 NGO 基板之 XRD 圖

3-3-2 電阻—溫度關係量測 (R-T Dependence)

為了得知 LCMO ($x=0.58$) 薄膜樣品的基本電性，我們實驗室採用四點量測方式，在低溫系統方面，我們實驗式採用的式閉路氦氣壓縮機冷卻系統，系統如圖 3-5

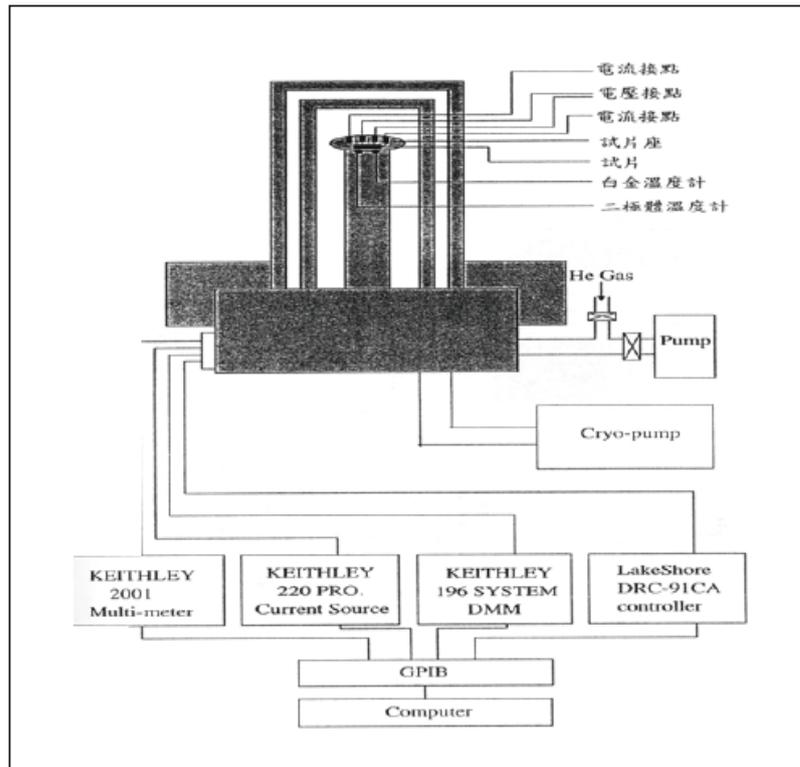


圖 3-5 四點量測系統

量測原理如圖3-6(a)，在樣品上接出四個點，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接在B、C之間，所以由A點輸入的電流 I 會完全經過樣品本身，而由D點流出，所量到的電阻 R_m 為薄膜本身的 R 質，其公式為Eq (3-2)所示。相較於傳統的兩點量測，如圖3-6(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Eq (3-3) 所示。

$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{IR}{I} = R \quad \text{Eq (3-2)}$$

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

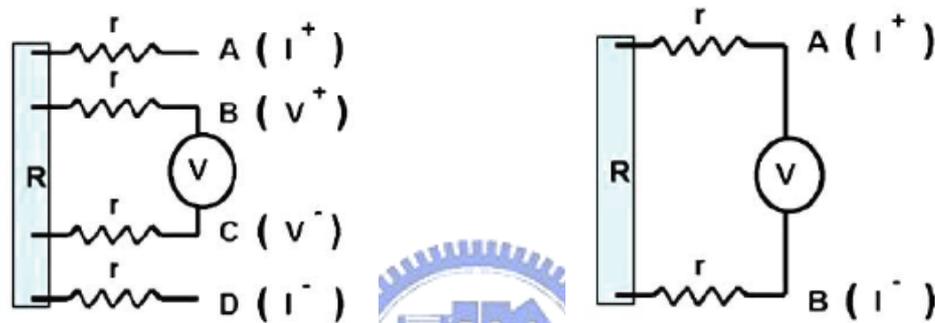


圖 3-6(a) 四點量測

圖 3-6(b) 兩點量測

透過電阻與溫度關係量測，我們可以得知樣品的傳輸特性，在我們這個樣品中，圖 3-7 為 LCMO ($x=0.58$) 薄膜樣品成長於 LAO 基板上的電阻與溫度關係相圖，由相圖上可得知在所有溫度範圍內雖然都是絕緣體，但這個樣品在約 220 K~230 K 附近應會有電荷及軌道有序排列的相轉變，因為絕緣體的電阻都相當大 $\sim 10^5 \Omega$ ，從一般的線性尺度上無法呈現出電阻在某些溫度細微的變化，為了顯示這種細微的變化，我們把圖 3-8 的電阻尺度改成 Log 尺度（如圖 3-8），我們可以發現在約 220 K 附近會呈現電阻陡然上升的現象，這個現象就是我們所要的電荷及軌道有序排列，也就是說在溫

度低於這個轉變溫度以下時，載子的電荷及軌道會呈現有序排列且被侷限住無法傳導，而造成電阻的陡然上升，由此現象我們可以間接證明此樣品確實有電荷及軌道有序排列現象。我們定義這個轉變溫度為 T_{co} 。

圖 3-9 為 LCMO ($x=0.58$) 薄膜成長於 NGO 基板上的 R-T 圖，這時我們與剛剛的圖 3-8 比較，很明顯的可以發現電阻並未出現陡然上升的現象，由此我們可知我們必須選用 LAO 基板方能成長出具有電荷及軌道有序排列現象的樣品。

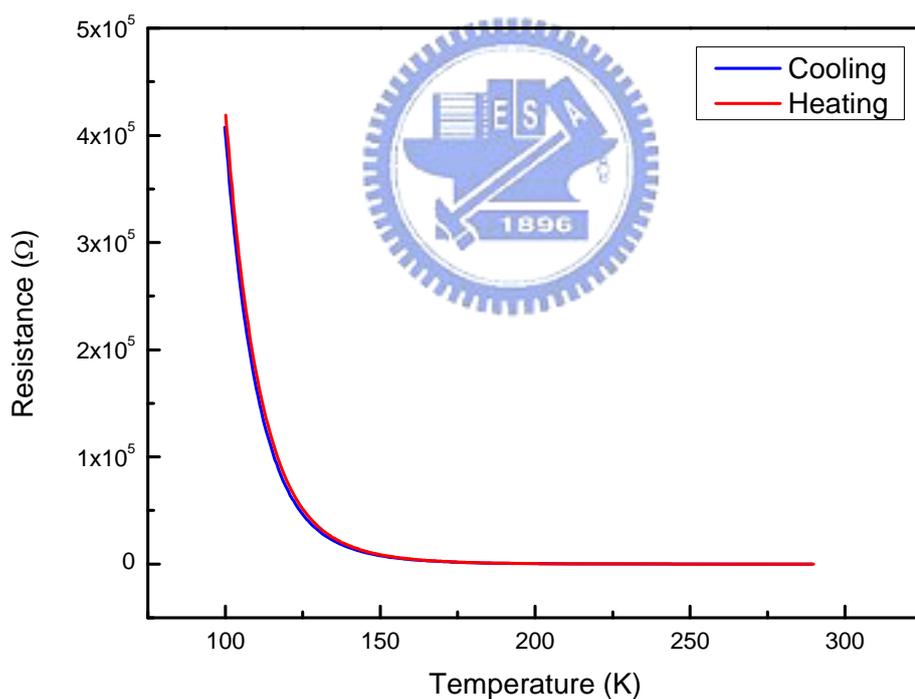


圖 3-7 LCMO ($x=0.58$)/LAO 的線性尺度下的 RT 圖

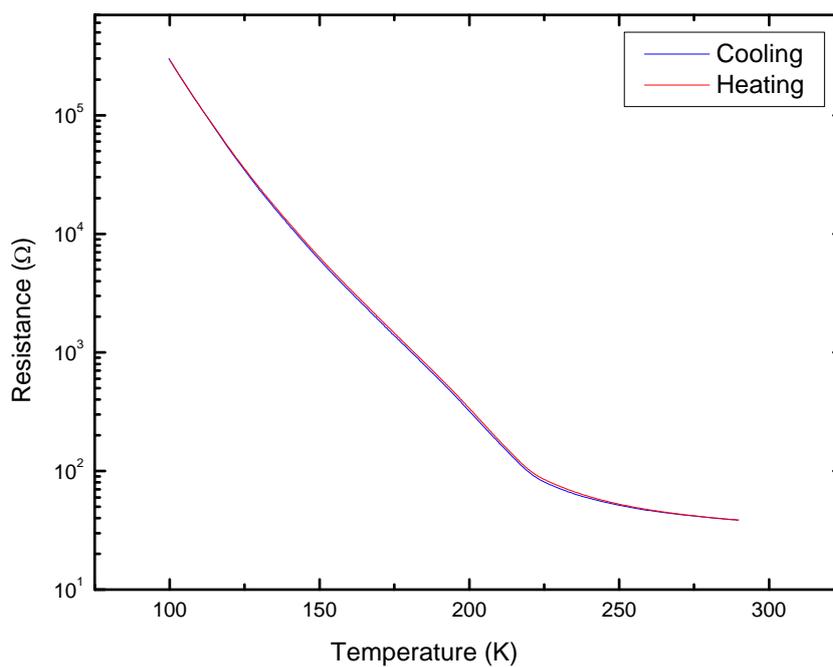


圖 3-8 LCMO (x=0.58)/LAO 的 Log 尺度下的 RT 圖

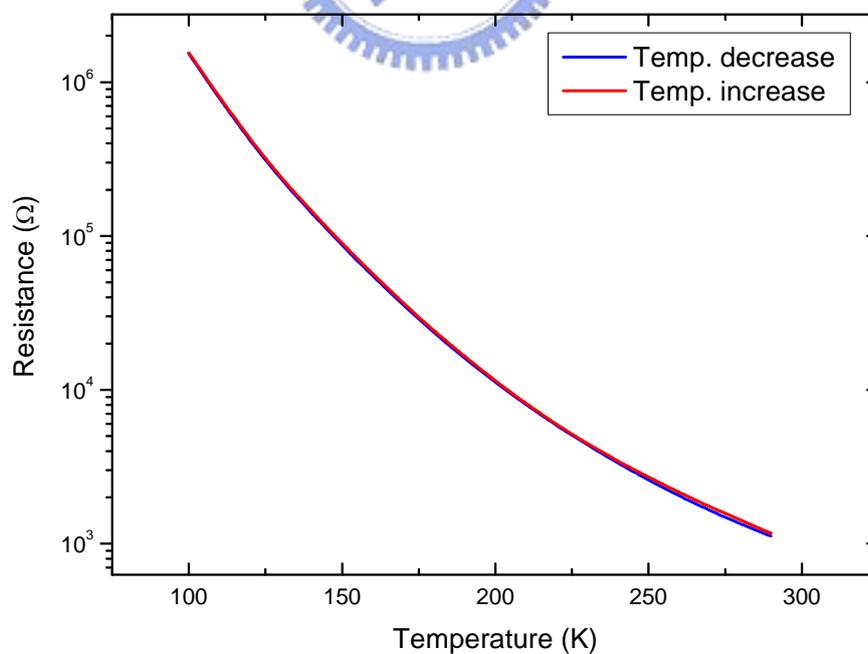


圖 3-9 LCMO (x=0.58)/NGO 的 Log 尺度下的 RT 圖

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30 K至300 K，所加的磁場為0.1T，結果如圖3-10所示，除了在約100 K處有順磁—反鐵磁轉變外，在溫度約220 K處會有一個明顯的峰值，此峰值代表電荷有序排列相轉變的發生，溫度約為220 K，也與四點量測所得到的相轉變溫度相當一致。致此，我們透過這些間接的量測可得知：我們所成長的樣品具有明顯的電荷有序排列以及反鐵磁相轉變，故此LCMO ($x=0.58$)薄膜樣品，具有良好的品質。

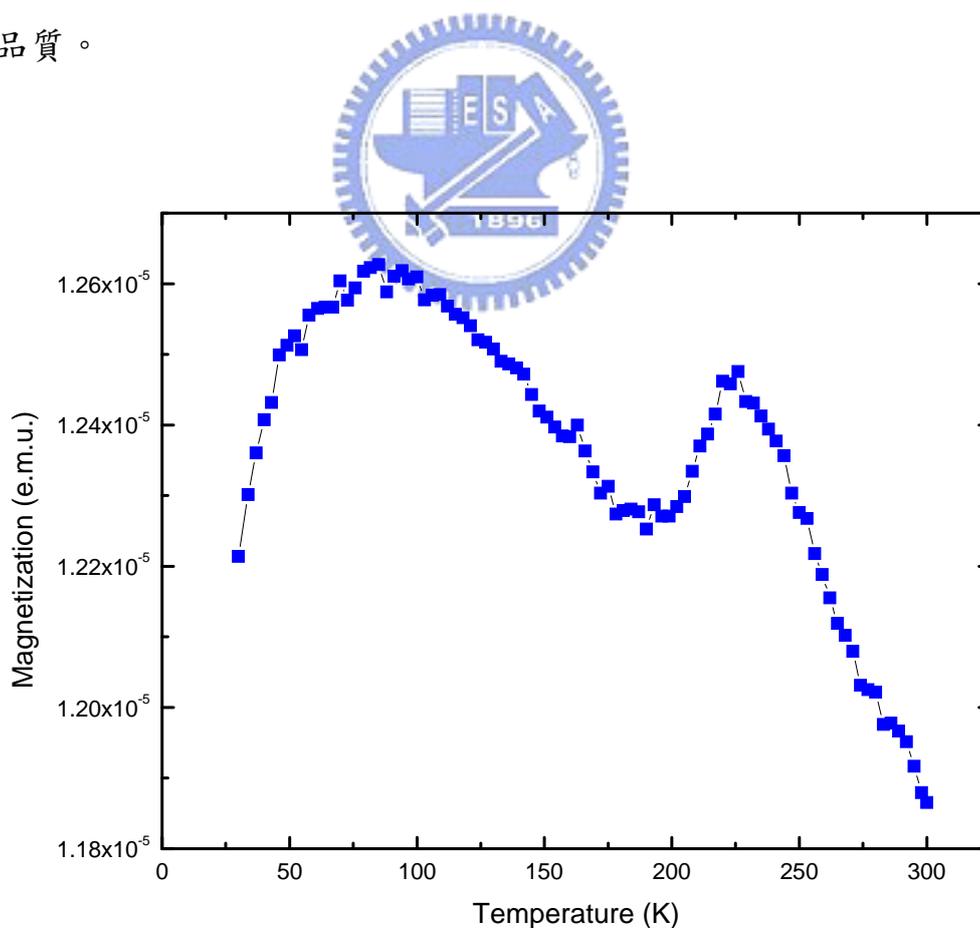


圖3-10 LCMO ($x=0.58$)薄膜的磁化強度對溫度關係圖

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

因為本論文主要內容為超快雷射激發探測實驗，故樣品的表面平整度對於光學實驗影響甚大，要得到好的訊號，就必須有平整的表面，我們運用原子力顯微鏡來檢測薄膜表面平整度。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三維圖像。本實驗所用的原子力顯微鏡為輕敲式(tapping mode)。

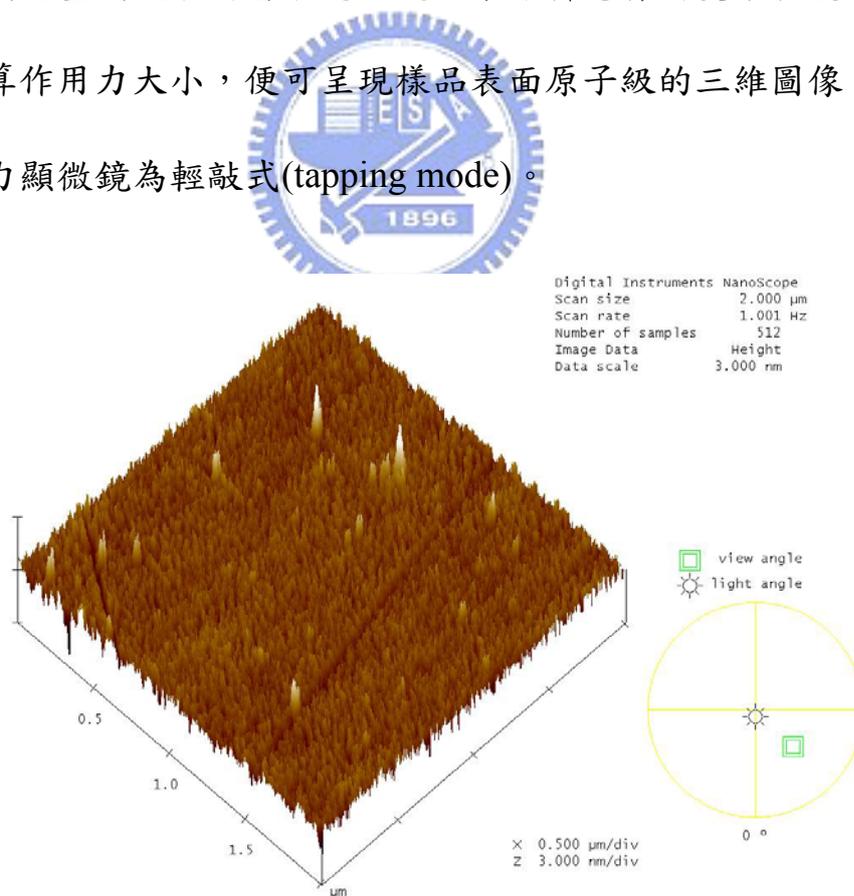


圖3-11(a) LCMO (x=0.58)之原子力顯微鏡影像

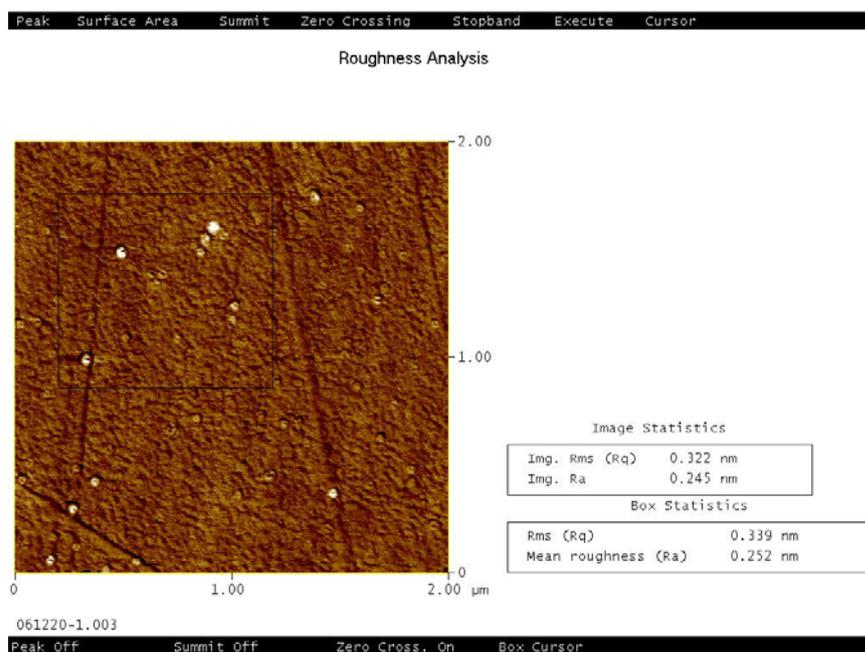


圖3-11(b) LCMO (x=0.58)之原子力顯微鏡影像

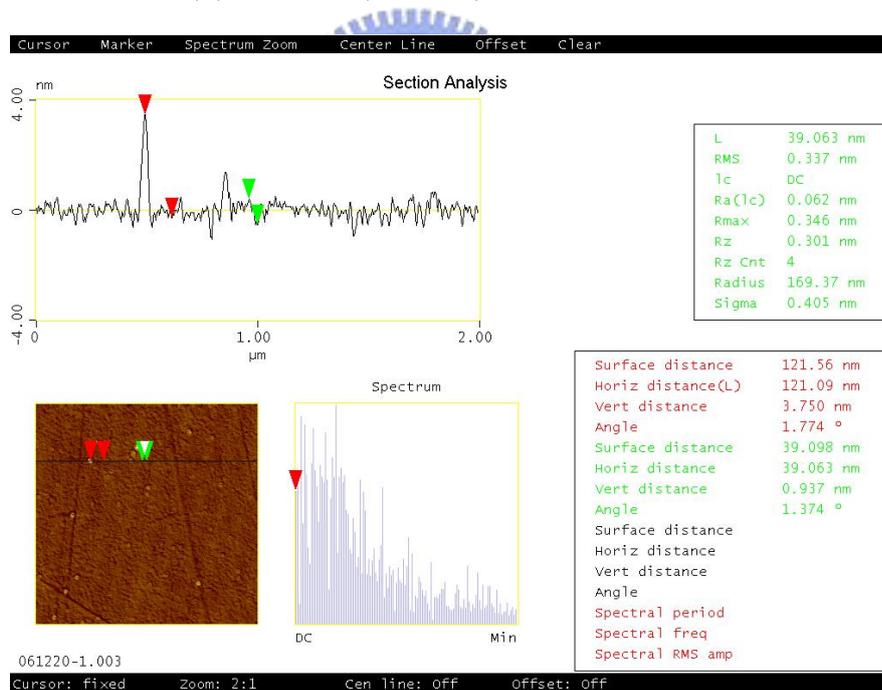


圖3-11(c) LCMO (x=0.58)之原子力顯微鏡影像

由圖 3-11(a)~(c)我們可以看出，此樣品的表面相當平整，表面崎嶇度僅約 0.25 nm。

第四章 飛秒雷射激發-探測 (Pump-Probe) 量測系統

4-1 激發-探測量測原理

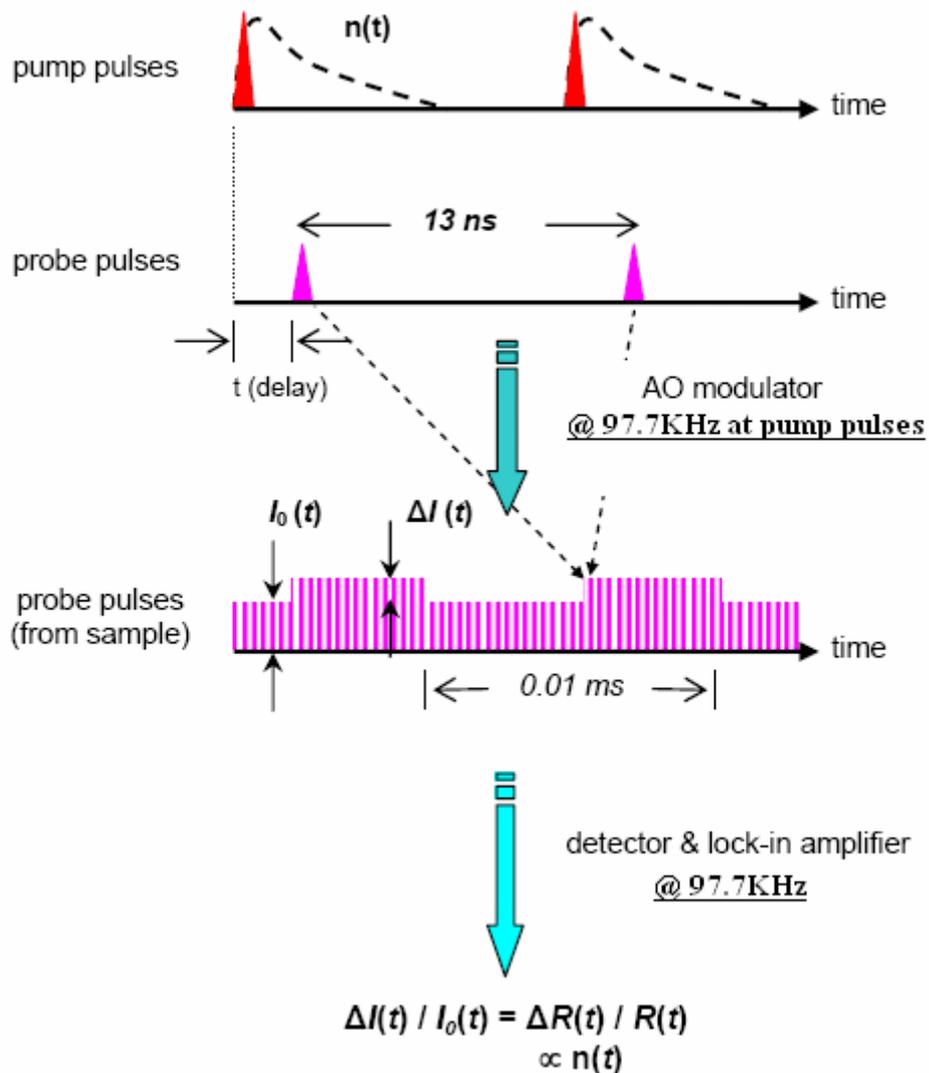


圖 4-1 激發-探測量測實驗原理示意圖

在激發-探測量測實驗中，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)。一開始，控制兩道光的光程為相同，使得兩道光同時到達樣品表面；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 $n(t)$ 可以跟樣品反射率做關聯，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；接著，藉著精準的改變探測光的光程，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，所以藉由光電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 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ ，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，於是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，再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 ΔR ，最後將 $\frac{\Delta I(t)}{I_0(t)}$ 就會得到一個沒有單位的 $\frac{\Delta R(t)}{R(t)}$ 。最後只要控制探測光的光程從小於激發光，開始移動至與激發光相同，接著大於激發光，就可以量測出在事件被激發前後 $\frac{\Delta R(t)}{R(t)}$ 的變化情形。

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

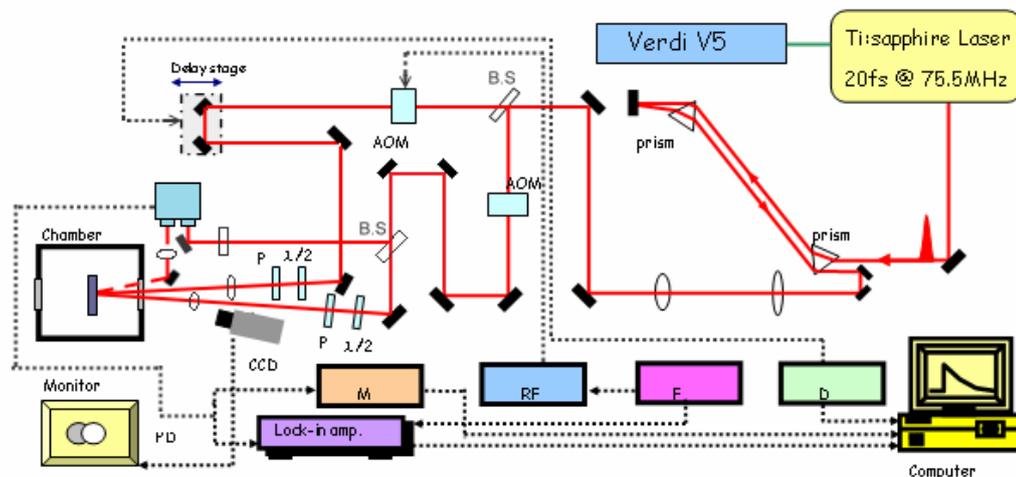
$$= \frac{\left(I_r \right)_{pump\ open} - \left(I_r \right)_{pump\ closed}}{\left(I_r \right)_{pump\ closed}} = \frac{\Delta I}{I_0}$$

$$\text{其中 } (I_i)_{\text{open}}^{\text{pump}} = (I_i)_{\text{closed}}^{\text{pump}} = (I_r)_{\text{closed}}^{\text{pump}} \equiv I_0 \quad [25]$$

另外，如上述中提到，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脈衝間的時間13ns的話，我們會看不到樣品全部的弛緩行為。在文獻[26]中提到，類似具有電荷有序排列的材料 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中，弛緩時間為微秒(μs)等級，換言之，再弛緩行為未結束前，又會吸收下個激發脈衝的能量，所以會產生熱累積的情形；在本實驗中，也會有類似的情形發生。



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 Stage 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20 fs，脈衝重複率為75.5 MHz；而鈦藍寶石雷射的激發光源為Coherent Verdi V5固態雷射，出光波長為532 nm，最大輸出光率為5 W。

當光進入系統前，會先經過一組稜鏡對，作為色散補償(Dispersion compensation)，雖然我們的出光時的脈衝寬度為20 fs，但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，這些都會產生色散效應(positive group velocity dispersion)，使得脈衝變寬成數百個ps。所以我們運用稜鏡對作negative group velocity dispersion，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。

接著，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與傳統的截波器相同作用，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，同時也給所向放大器相同的調制頻率。雖然聲光調制器可以達到比截波器更高的頻率，但是因為聲光晶體的厚度相當厚，所以會產生很嚴重的色散效應。

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密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，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。我們所使用的精密平移台為Newprot PM500 series。

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能量的強度。

探測光一開始也會經過一個與激發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，探測光會經由分光鏡在分成兩道光，其中一道經過一個偏振片後，直接導入光偵測器做為參考訊號(Reference)，而另一道則是與激發光相同，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)，另外透過調整偏振片可控制參考訊號強度，在這裡我們控制參考訊號為樣品訊號的兩倍，則光偵測器中的相減電路會將樣品訊號減去參考訊號(Signal-Reference)後，將光訊號轉成電壓訊號，減去參考訊號可避免雷射光源長時間量測時，功率的不穩定所產生的雜訊。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。

在本實驗中的LCMO ($x=0.58$)薄膜樣品，並沒有軸向上的各向異性，所以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，可避免干涉效應影響實驗數據。

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氦或液氮冷卻系統；溫控方面則是運用Lake Shore 331溫控器，及搭配控制液氦或液氮的流量，來達到溫度控制。

4-4 時間延遲零點與脈衝寬度

本實驗中除了精準的控制兩道光路間的光程差，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。在圖4-2中，我們架設了具有放大鏡頭的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)。此二階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，所以我們就定義此位置為時間延遲零點。

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

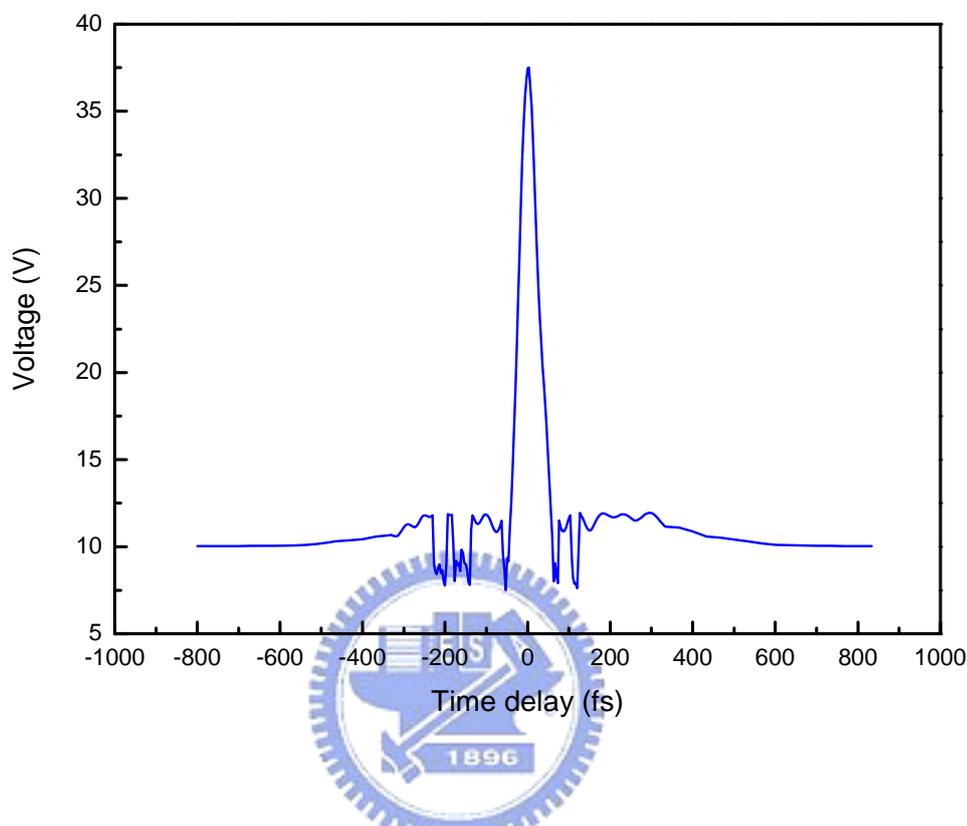


圖 4-3 雷射脈衝寬度

4-5 激發—探測量測方法與步驟：

在系統架設完成後，我們就可以開激發探測光譜量測，實驗步驟如下：

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，所採用的功率為 50mW 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，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。至於光的重合我們則是利用 CCD 做觀測，但是為了避免時間延遲裝置在移動過程中，因為光路無

法達到完全的精準無誤，所造成光點有所偏移，所造成的誤差，一般實驗時調整光點大小，使得激發光點大於探測光點，如此一來，即使再時間延遲過程中光點有所細微偏移，都可確保探測光點仍與激發光點重合，而不會移出激發光點外。

5. **低溫光譜量測**：降溫時透過控制液氮或液氮的流量，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

如第二章所提及，同調聲子振盪週期可能與探測光波長、及薄膜厚度有關，為了探討同調聲子振盪的現象及其物理意義，我們成長了兩個厚度不同的 LCMO ($x=0.58$) 的薄膜樣品，作了一系列的量測。

由於成長各方面都具有高品質的薄膜樣品並不容易，比方說透過第三章所提及之基本特性檢測，要成長同時具有良好的傳輸性質、具有明顯相轉變的磁化率、且具有平整的表面的樣品，是相當不容易的。而在這個實驗中，除了樣品的表面必須相當平整外，在 R-T 曲線上 T_{co} 相轉變溫度附近具有滯後效應(Hysteresis)，才能夠觀測到「慢」振盪行為(請見後面的之討論)。所以我們試著從中取得平衡點，雖然磁性上無法達到最好的品質，但是以能同時觀測到「快」、「慢」振盪的樣品為主。以下列出我們主要作為討論的兩個量測結果：

樣品 A：薄膜厚度約為 400nm

樣品 B：薄膜厚度約為 250nm

兩個樣品的電性與磁性量測結果如圖 5-1(a)及圖 5-1(b)所示，從樣品 A 的 R-T 及 M-T 圖中，可得知此樣品的電荷有序排列相轉變約為 210~220K。然而樣品 B 的 R-T 曲線中，仍可清楚看出電荷有序排列的轉變，但是在 M-T 曲線中，相轉變的峰值就不是那麼的明顯。然而這兩個樣品的 R-T 曲線上都可以看到滯後效應，即升溫、降溫曲線不重合的現象。

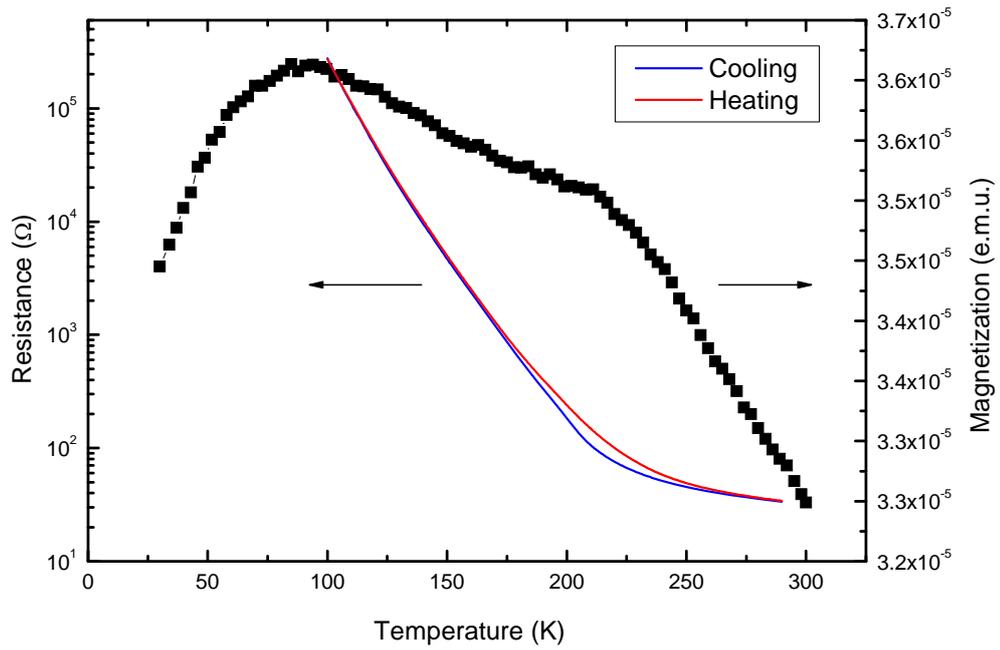


圖 5-1(a) 樣品 A 的 R-T 及 M-T 曲線

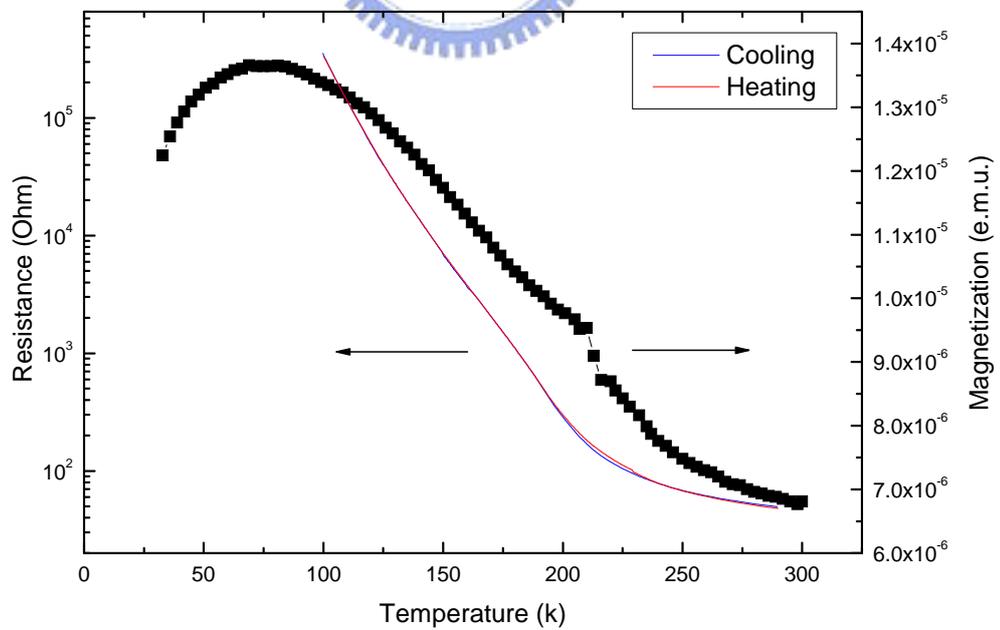


圖 5-1(b) 樣品 B 的 R-T 及 M-T 曲線

5-1 激發—探測實驗量測結果

首先，圖 5-2(a)、(b)為薄膜厚度較大的樣品 A 的 $\Delta R/R$ 訊號，其中 5-2(a) 為所有溫度的 $\Delta R/R$ 訊號，而 5-2(b)為部份溫度的 $\Delta R/R$ 訊號。

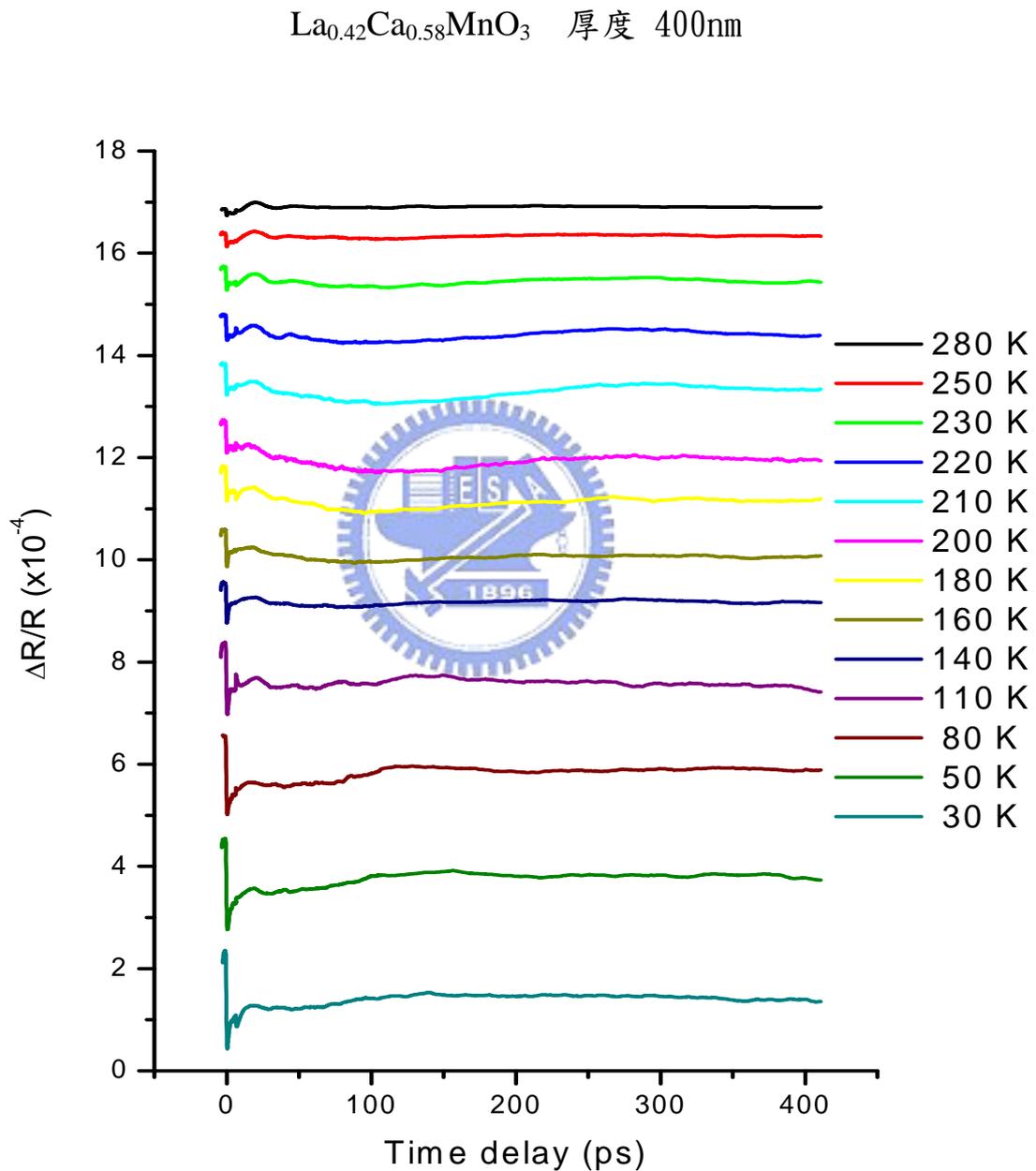


圖 5-2(a) 樣品 A 所有溫度的 $\Delta R/R$ 訊號

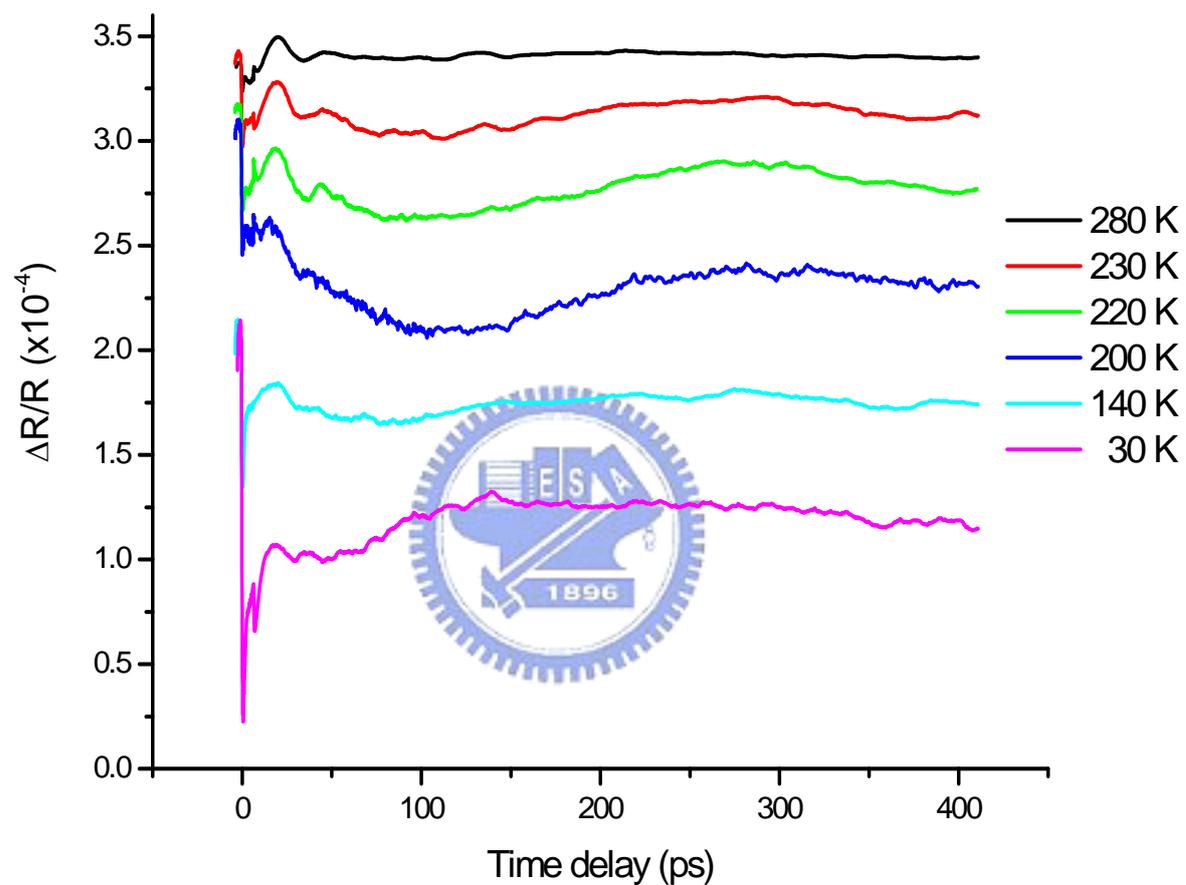


圖 5-2(b) 樣品 A 部分溫度的 $\Delta R/R$ 訊號

接著，圖 5-3(a)、5-3(b)為薄膜厚度較小的樣品 B 的 $\Delta R/R$ 訊號，其中 5-3(a) 為所有溫度的 $\Delta R/R$ 訊號，而 5-3(b)為部份溫度的 $\Delta R/R$ 訊號。

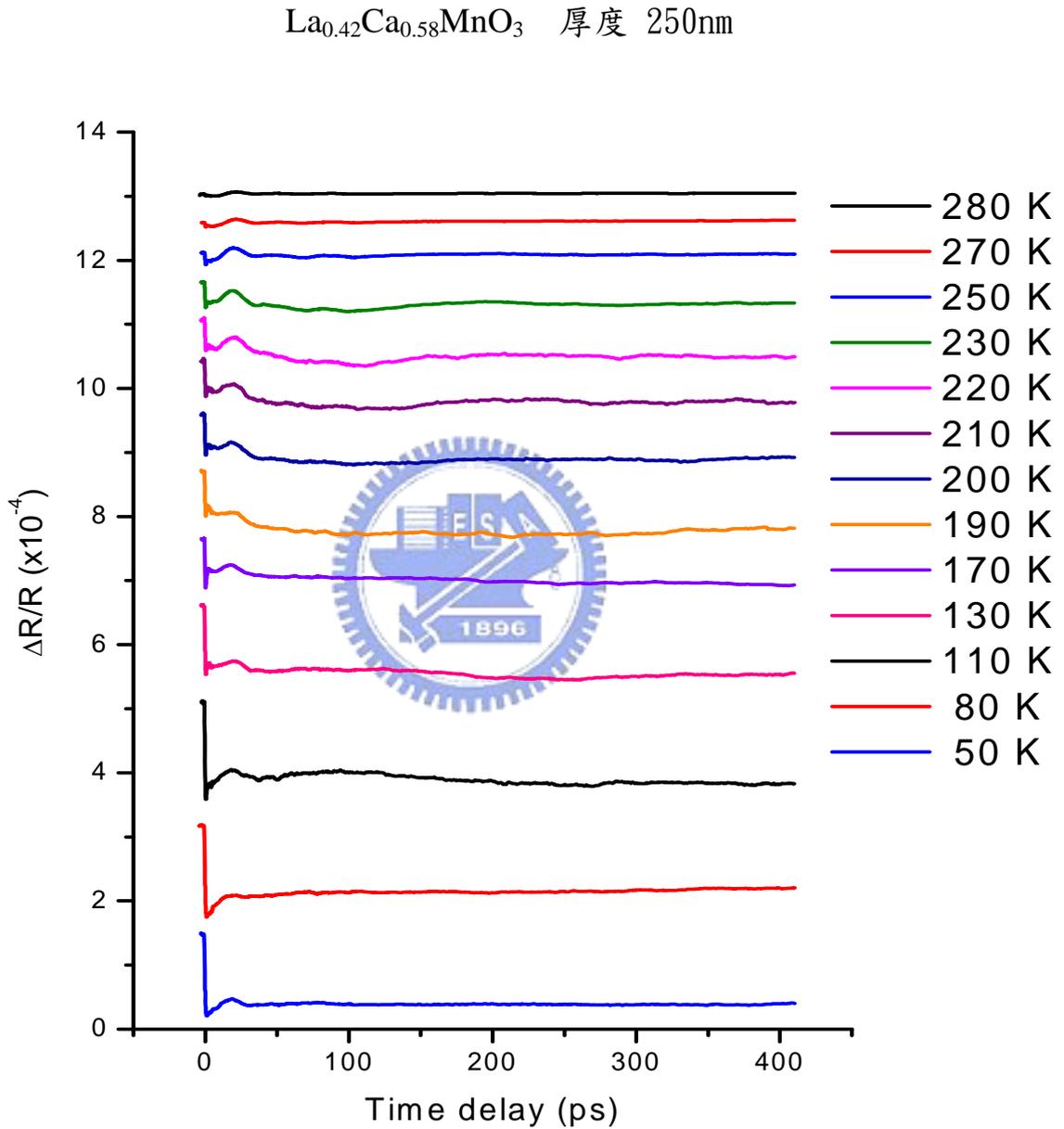


圖 5-3(a) 樣品 B 所有溫度的 $\Delta R/R$ 訊號

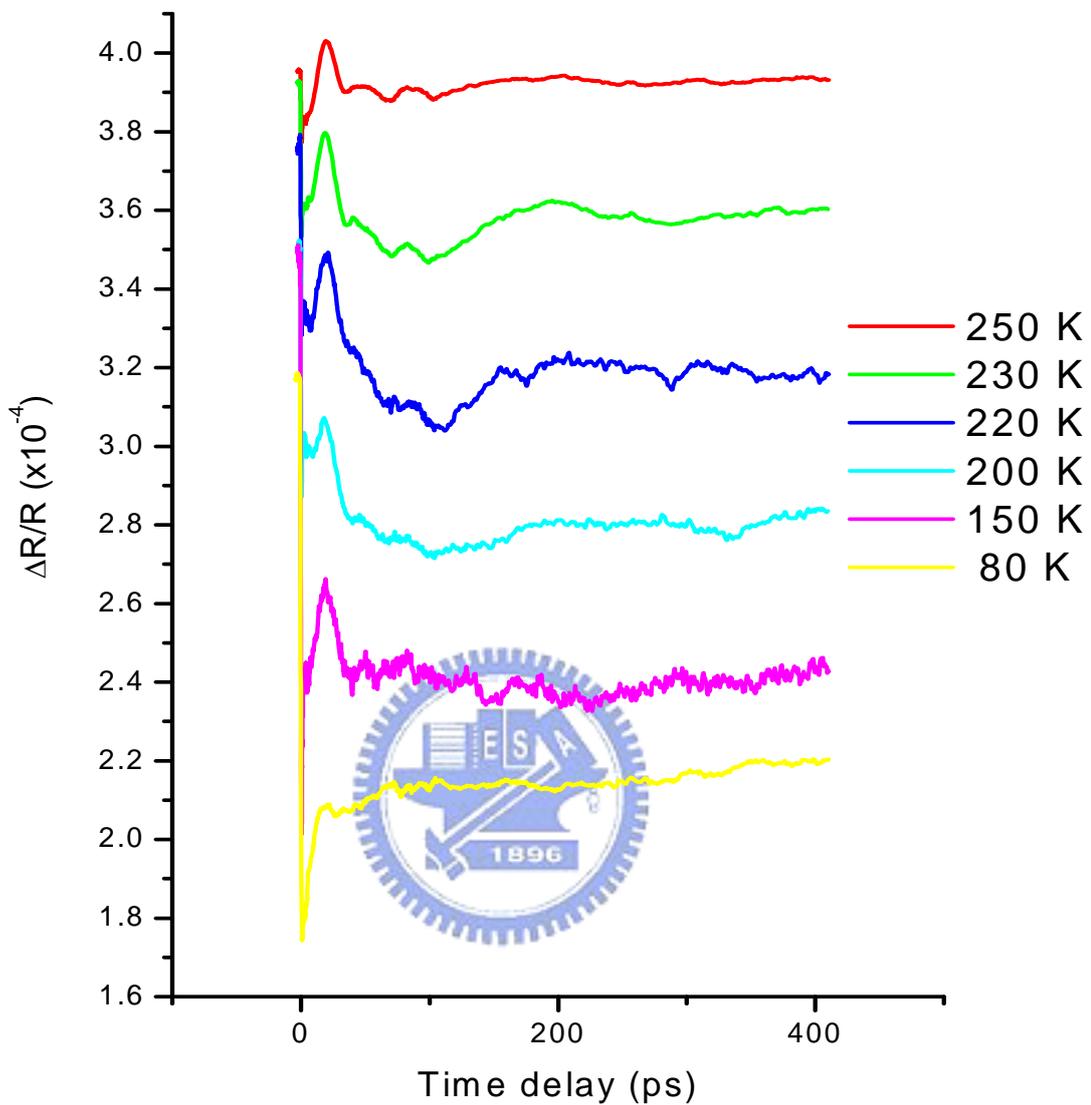
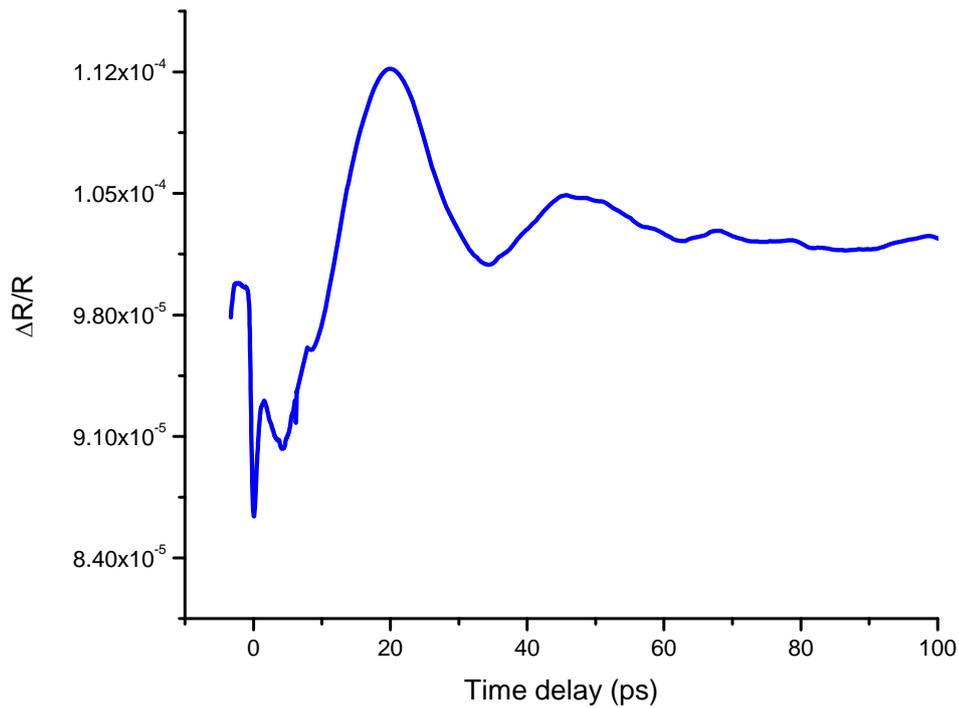


圖 5-3(a) 樣品 B 部分溫度的 $\Delta R/R$ 訊號

由上面的實驗結果，我們可以初步發現，在 T_{co} （約 210~220K）溫度附近，會出現週期為數百皮秒(ps)的同調聲子振盪，而在前 100 ps 的時間延遲內， $\Delta R/R$ 會呈現另一個週期約為 30 ps 的振盪，如圖 5-4 所示，在這裡我們就定義週期約為 30 ps 的振盪為「快」振盪，而週期為 200~400 ps 的振盪為「慢」振盪。

圖 5-4 前 100 ps 的 $\Delta R/R$ 振盪情形(280 K)

5-2 實驗結果分析

由「形變脈衝傳遞」理論模型中提到，同調聲子振盪形式上為「阻尼振盪(Damped harmonic oscillation)」，為了分析這些週期性振盪行為，我們用數學式來擬合實驗結果：

$$\frac{\Delta R}{R} = A_1 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \times \cos(\omega_1 t + \phi_1) + A_4 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) \times \cos(\omega_2 t + \phi_2) + A_5$$

Eq (5-1)

上式即為本實驗所採用的數學式。解說如下：

1. 前兩項為指數衰減函數(exponential decay)， τ_1 、 τ_2 為弛緩時間，

主要用來描述在時間延遲零點後，弛緩時間約幾個皮秒的快速弛緩行為，通常在磁性材料中，會有兩個不同尺度的弛緩時間，弛緩時間在 sub-picosecond 到幾個 picosecond 內的，指的是電子一聲子的弛緩行為；而在數十 picosecond 的則是電子自旋一聲子的弛緩行為，但是在此實驗中沒有探討這部份。

2. 而接著為兩個阻尼振盪項(Damped harmonic oscillation)， A_3 、 A_4 為振盪的振幅， τ_3 、 τ_4 為衰減時間(damping time)， ω_1 、 ω_2 為振盪頻率， ϕ_1 、 ϕ_2 則是振盪的相位。此兩振盪項描述的振盪行為，就是本實驗主要討論的同調聲子振盪行為。
3. 最後的 A_5 則是描述 $\Delta R/R$ 垂直的位置，因為每次量測 $\Delta R/R$ 訊號時，其大小不一定都相同，故用此項僅為了修正分析時垂直位移。

以下為其中幾個溫度數學擬合的結果：

圖 5-5(a)為在樣品 A 在 210K 時，將分析式 Eq (5-1) 中每項都各別標示，其中，兩個指數衰減項，數值分析結果都相同。另外圖 5-5(b)~(d)則為整體的分析結果。

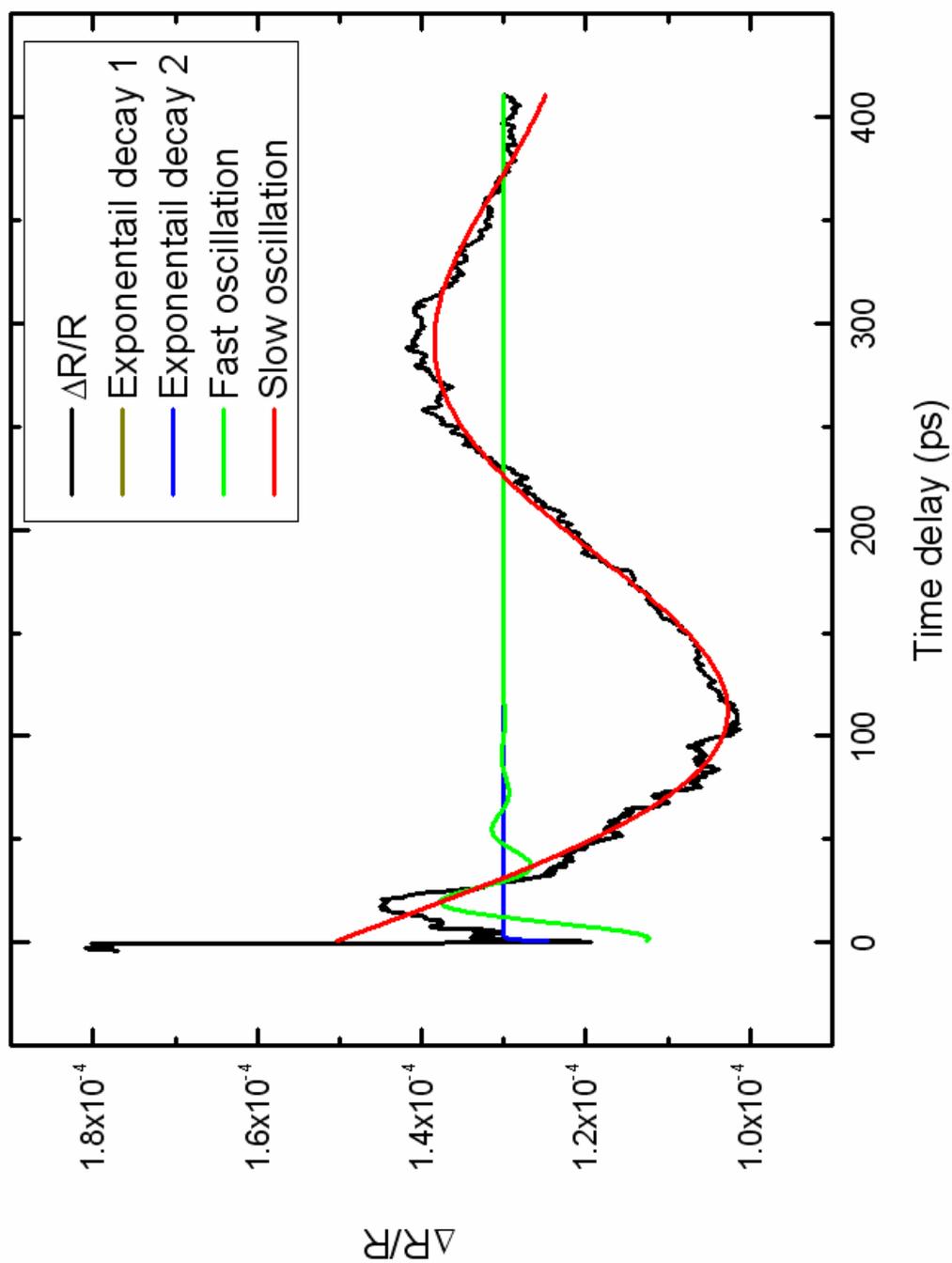


圖 5-5(a) 樣品 A 之 $\Delta R/R$ 訊號在 210 K 時個別擬合情形

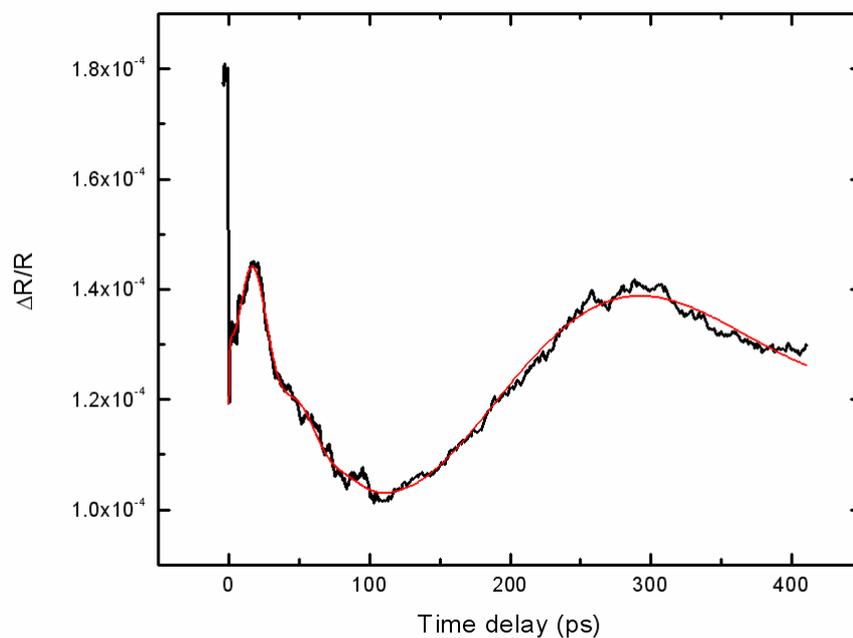


圖 5-5(b) 樣品 A 之 $\Delta R/R$ 訊號在 210 K 時數學擬合情形

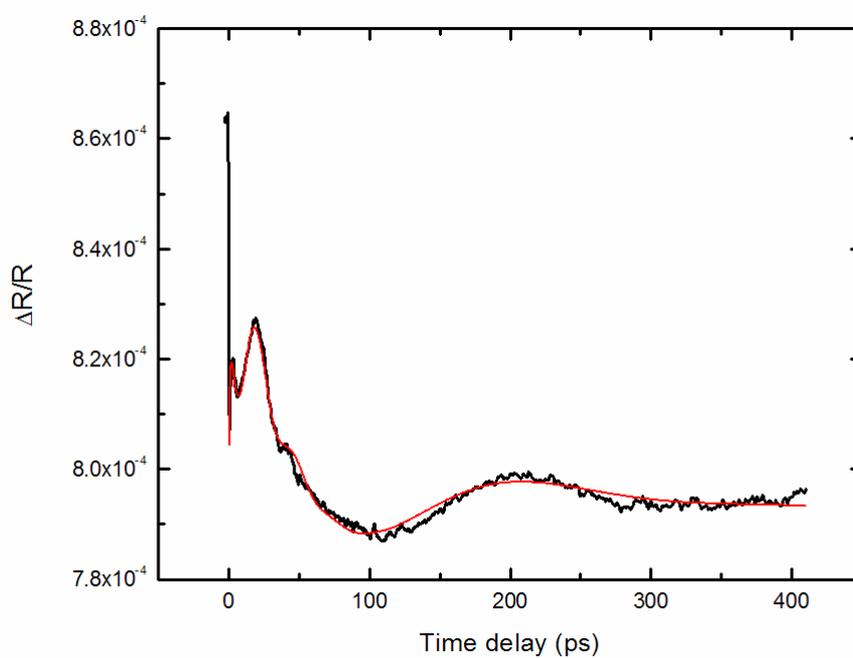


圖 5-5(c) 樣品 B 之 $\Delta R/R$ 訊號在 210 K 時數學擬合情形

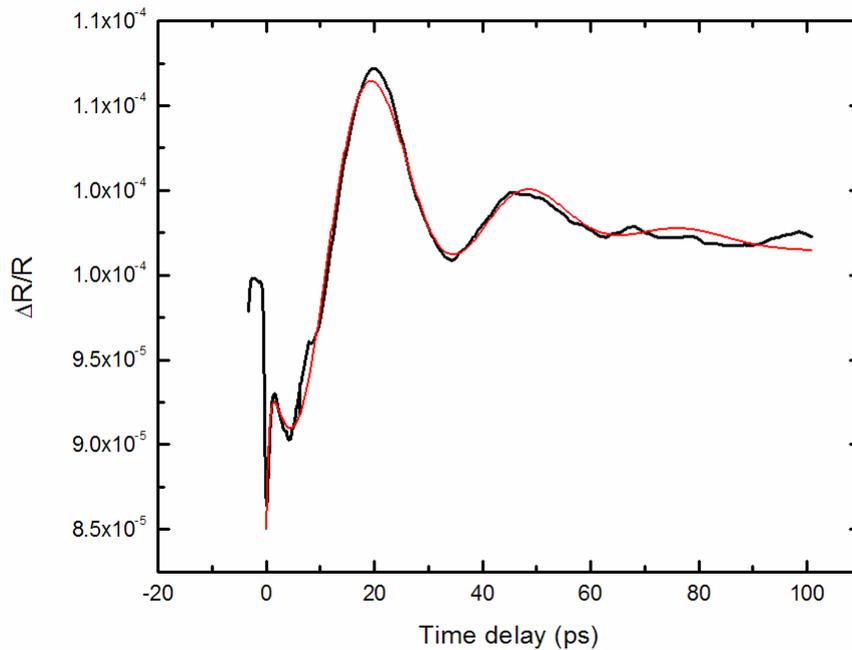


圖 5-5(d) 樣品 A 在 280 K 時，前 100ps $\Delta R/R$ 訊號數學擬合情形

5-3 實驗結果與討論



於第一章緒論中所提及，產生這些同調聲子振盪的機制，主要有位移式同調聲子激發 (DECP)、驅動式激發拉曼散射 (ISRS)、及形變脈衝機制，然而本實驗中所發現的振盪，其週期範圍從數十到數百皮秒，換算成頻率都在 GHz 的範圍，而 DECP、ISRS 機制所產生的同調聲子振盪頻率為 THz 範圍，故我們排除了這兩種可能，而採用了形變脈衝機制來討論我們的週期性振盪行為。

週期約為 30 ps 的「快」振盪行為，與許多文獻中所發現的同調聲子振盪相同，然而「慢」振盪行為除了在 C. Thomsen 初次提出「形變脈衝傳遞」

理論模型的文獻中發現外[8]，鮮少有其他文獻發現。接下來我們採用「形變脈衝傳遞」理論模型，分別就「慢」、「快」振盪的分析結果作一系列的討論，並研究其背後的物理意義。



5-3-1 「慢」振盪行為討論

I. 厚度相關性

由分析結果得知，在相同溫度時，樣品 A (400nm) 其慢振盪週期明顯大於樣品 B (250nm)，且振盪週期與厚度成正比，如在上一節數據分析中圖 5-5(a)、(b)所示，在同樣的溫度 210K 時，較厚的樣品 A 中，分析出的振盪週期為 355 ps，而樣品 B 的振盪週期則為 228 ps

$$\frac{d_{thin}}{d_{thick}} = 0.625 \approx \frac{\tau_{thin}}{\tau_{thick}} = 0.642 \quad \text{Eq. (5-2)}$$

由此可知，「慢」振盪的週期與厚度成正比。

II. 聲速與溫度關係

我們已知「慢」震盪的週期正比於厚度，而由第二章「形變脈衝」理論模型介紹裡，這種振盪週期與厚度有關的情形，應符合 $\tau = \frac{4d}{v_s}$ ，所以我們採用此公式可得到在不同溫度時的聲速關係，如圖 5-6 所示。而為了確認此結果是否正確，我們將實驗結果與早期超聲速實驗結果 [16][17]相比較，可發現兩者結果相當吻合。

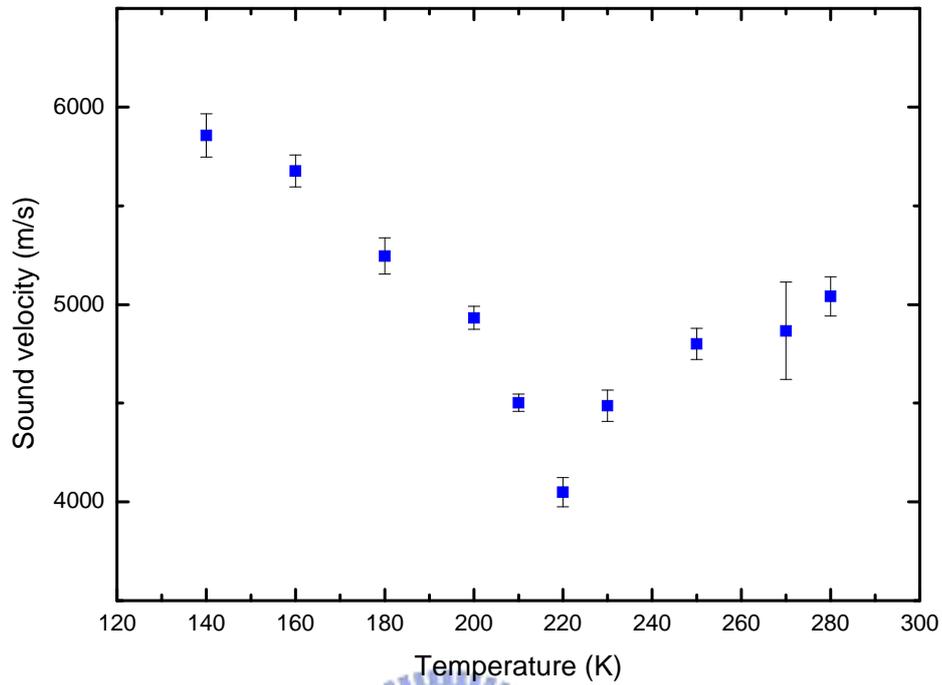


圖 5-6 聲速與溫度關係圖

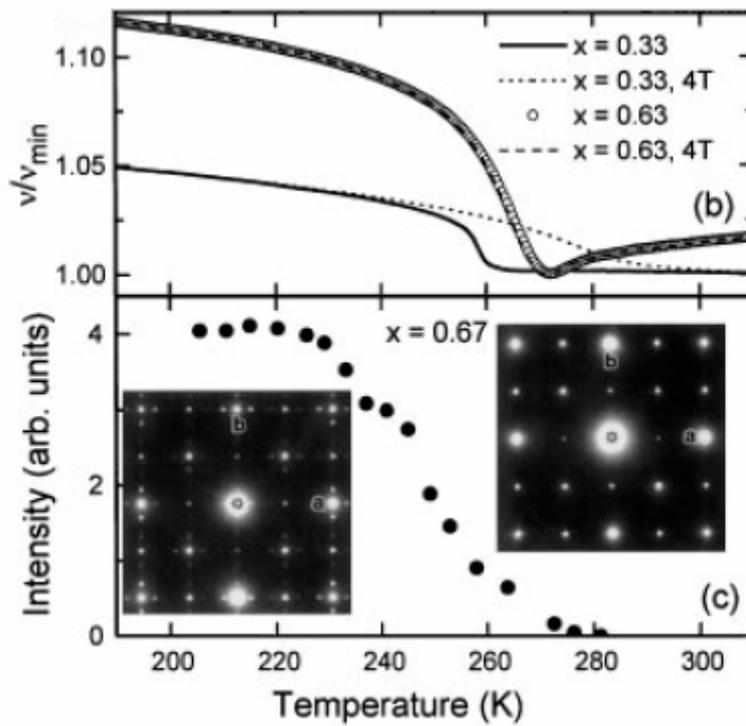


圖 5-7 超聲波實驗所得到聲速與溫度關係(上)及電子繞射圖(下)[16]

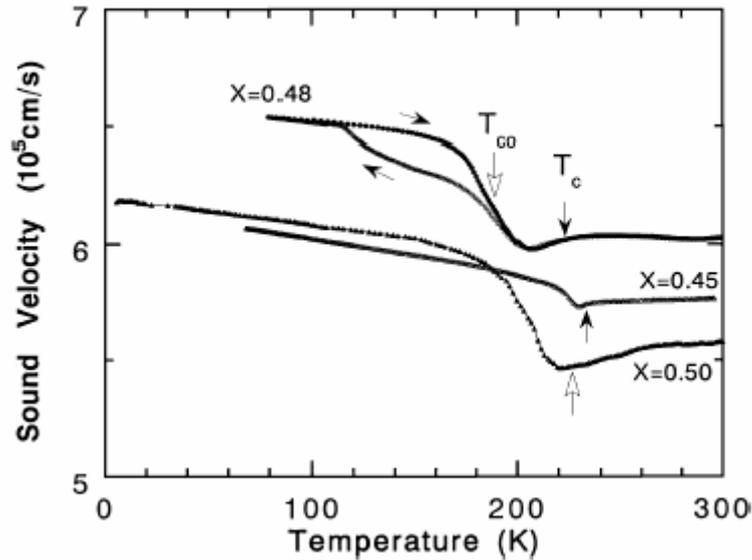


圖 5-8 超聲波實驗所得到 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 不同摻鈣含量的聲速與溫度關係

[17]

由超聲波的實驗中，發現在 LCMO ($x > 0.5$) 的材料中，聲速在相變溫度 T_{co} 時，會呈現局部的最小值，即在相變化時聲速下降到最小，而隨著溫度在降低時，聲速又會變大。於超聲波的解釋認為，在相變化時晶格會發生軟化(soften)的現象，使得聲速下降，而低溫時晶格反而變得較堅硬(harden)使得聲速又再度變大。而本實驗中，所得到的行為與超聲波結果相當接近，故我們可以推論此「慢」振盪行為的成因，應為晶格吸收了雷射脈衝能量後，因熱膨脹而產生一個形變脈衝，以「聲速」在晶格中來回傳遞，而在成了 $\Delta R/R$ 的振盪行為。

III. LCMO 的晶格常數與溫度關係

我們已知「慢」振盪的成因為晶格熱膨脹產生的形變脈衝傳遞，而

C. Thomsen 的文獻中[8]，曾提及振盪強度正比於

$$[(1+\nu)/(1-\nu)]\beta\Delta\theta\zeta/d \quad \text{Eq. (2-11)}$$

其中 β 為線性膨脹係數，

$$\beta = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \quad \text{Eq. (5-1)}$$

L 為長度，T 為溫度。在我們的樣品中，軸向為 c 軸，因為 a、b 軸與基板緊密結合在一起，故當晶格吸收了雷射脈衝能量後，主要會膨脹的應為 c 軸方向。而下圖 5-9 為 LCMO(x=0.65) 的晶格常數與溫度關係，由這個圖中可得知晶格常數 c 在電荷有序相轉變溫度 ($T_{co} \sim 275K$) 附近，隨著溫度些微改變其改變量逐漸變大，即其斜率較大，尤其是溫度從 T_{co} 到低於 T_{co} 約 30K 範圍內，斜率最大，換言之，若將 c 軸晶格常數看成線性膨脹係數中的 L，則線性膨脹係數在靠近 T_{co} 及小於 T_{co} 約 30K 內為最大。

對照本實驗中，「慢」振盪的振幅與溫度關係(圖 5-10)，的確在 T_{co} 溫度附近的振幅為最大，可證實「慢」振盪的振幅正比於線性膨脹係數 β ，而也可間接證明「慢」振盪是符合「形變脈衝傳遞」理論模型。

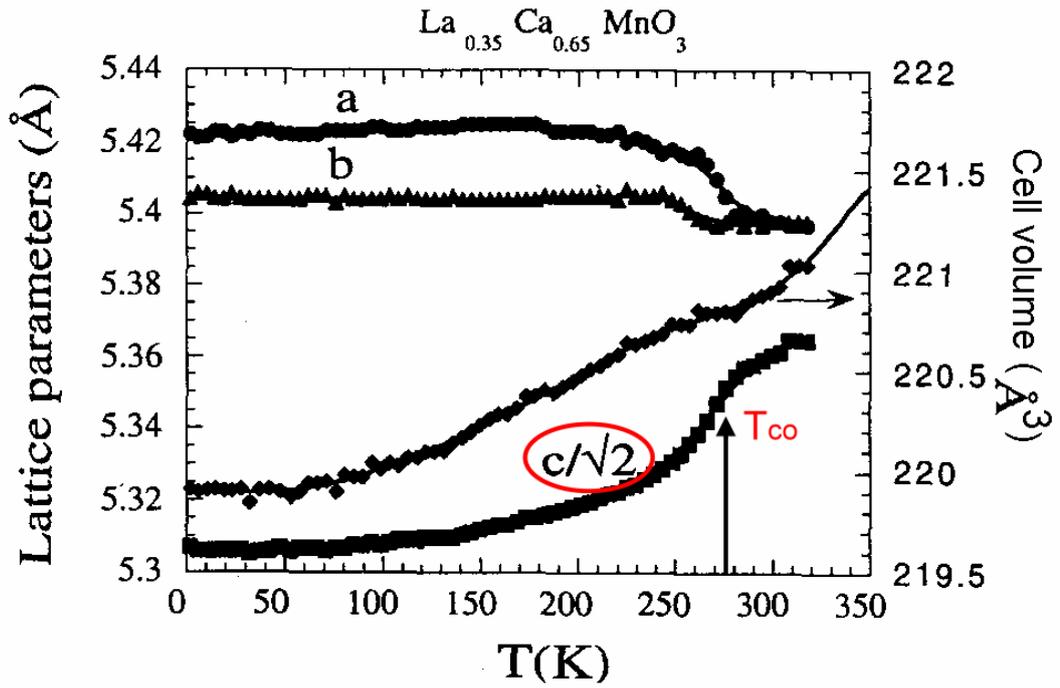


圖 5-9 LCMO(x=0.65)的晶格常數與溫度關係[27]

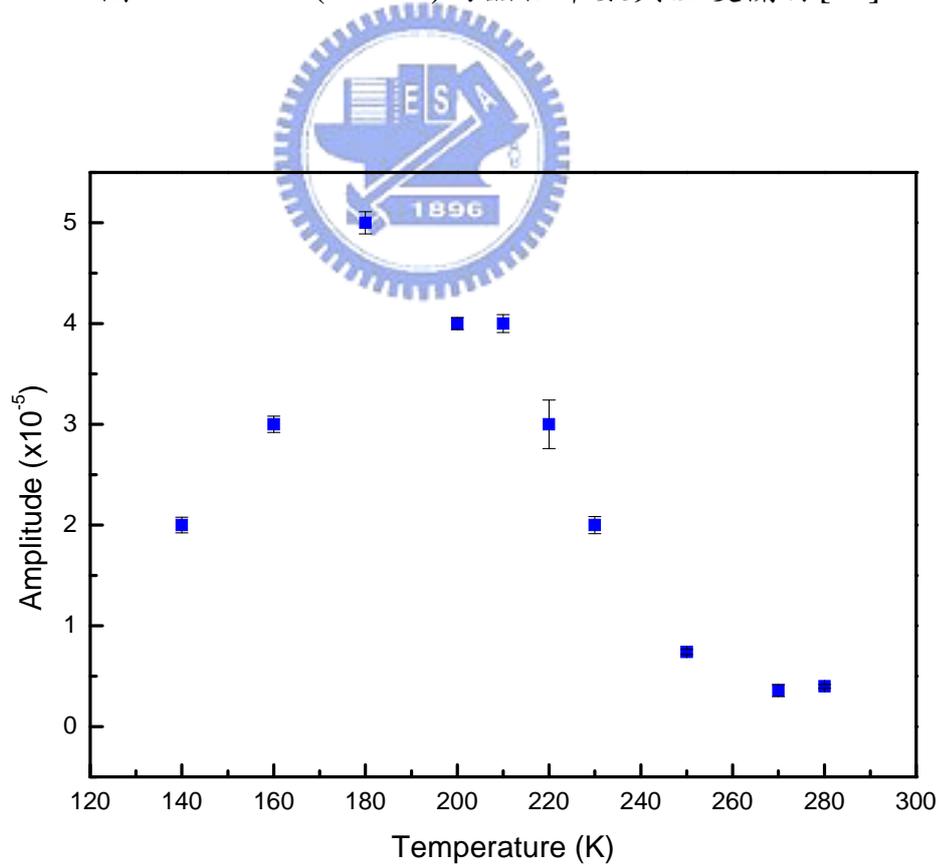


圖 5-10 「慢」振盪的振幅與溫度關係

IV. 「慢」振盪與表面平整度及滯後效應關係

為何有些樣品能夠觀測到「慢」振盪行為，而是有些樣品卻不能看到「慢」振盪行為。為了探討這個問題，我們從R-T曲線，及透過原子力顯微鏡(AFM)掃描樣品的表面狀態時，比較之下，赫然發現：必須要在表面平整且相性質良好的樣品，方能夠觀測到「慢」振盪行為。

以下比較兩個不同的樣品，樣品 A 與樣品 C，圖 5-11(a)、(b)分別為樣品 A 及樣品 C 的 R-T 及 M-T 曲線。而上述圖 5-5(a)為樣品 A 在相變溫度附近的 $\Delta R/R$ 量測結果，而下圖 5-12 為樣品 C 在相變化溫度附近的量測結果，可明顯發現，樣品 A 可以看到「慢」振盪，而樣品 C 則完全看不到「慢」振盪，只有看到前面較快的振盪而已。

從圖 5-11(a)、(b)中我們可以發現，在樣品 C 中磁化率在電荷有序排列相轉變時的峰值，雖明顯大於樣品 A，但是從 R-T 曲線上並沒有如樣品 A 中有滯後效應(Hysteresis)存在，然而電荷有序排列為一階相變，理應伴隨著滯後效應存在[28]，但在樣品 C 中，並沒有，可能是樣品 C 中有多相混合（可能是鐵磁態跟電荷有序排列相並存）或者缺陷較多所造成，換言之，沒有滯後效應的樣品，可能會有中間態(intermediate state)或者多相混合等存在，導致樣品的相狀態並不單純(pure)，所以這些不純之晶體結構亦是造成薄膜表面較不平整的原因。

接著圖 5-13(a)、(b)為樣品 A 的 AFM 影像，從圖中我們可得到平均

表面崎嶇度只有 0.25 nm，相當的平整。而圖 5-14(a)、(b)為樣品 C 的 AFM 影像，在這幾張圖中我們可看出，樣品 C 表面明顯有許多不規則成長的突起物，表面崎嶇度約為 2.9 nm，比樣品 A 高了一個數量級。

故要觀察到表面形成完整的形變脈衝向晶格內傳遞造成 $\Delta R/R$ 之慢振盪行為，首先樣品的 R-T 曲線必須有滯後效應存在，表示在晶體結構上是單純的，且表面必須相當平整，形變脈衝方能在樣品中傳遞，而不會被表面的不平整，或者晶體結構上的多相缺陷等影響而消散。

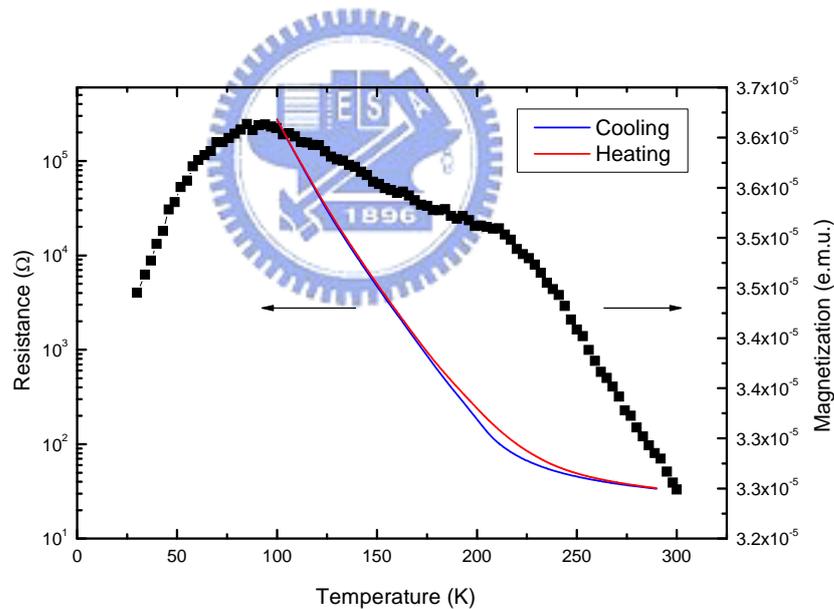


圖 5-11(a) 樣品 A 的 R-T 及 M-T 曲線

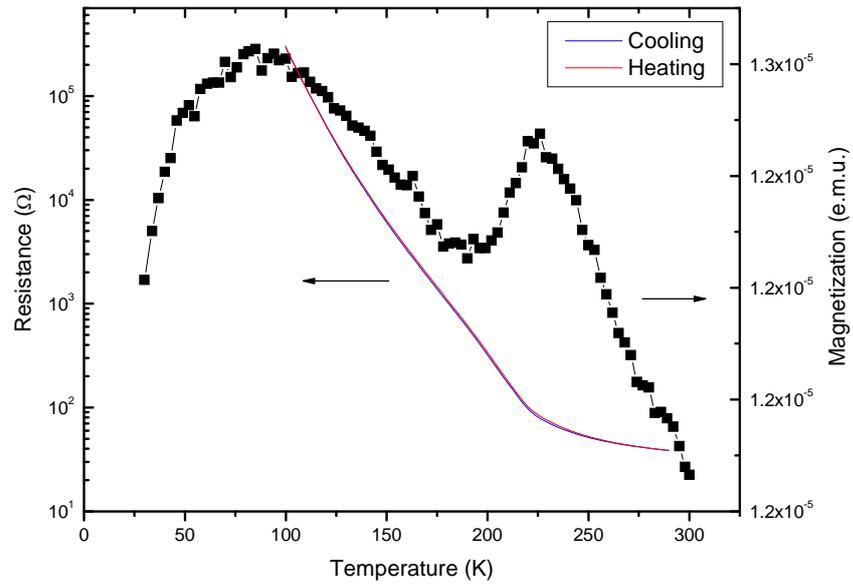


圖 5-11(b) 樣品 C 的 R-T 及 M-T 曲線

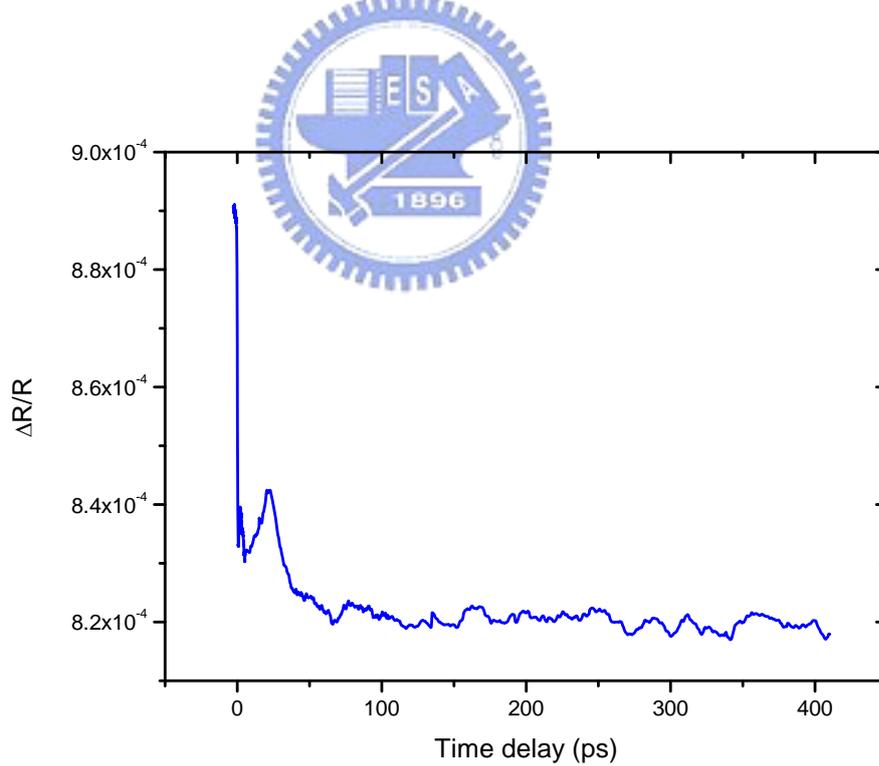


圖 5-12 樣品 C 在 210 K 時的 $\Delta R/R$ 量測結果

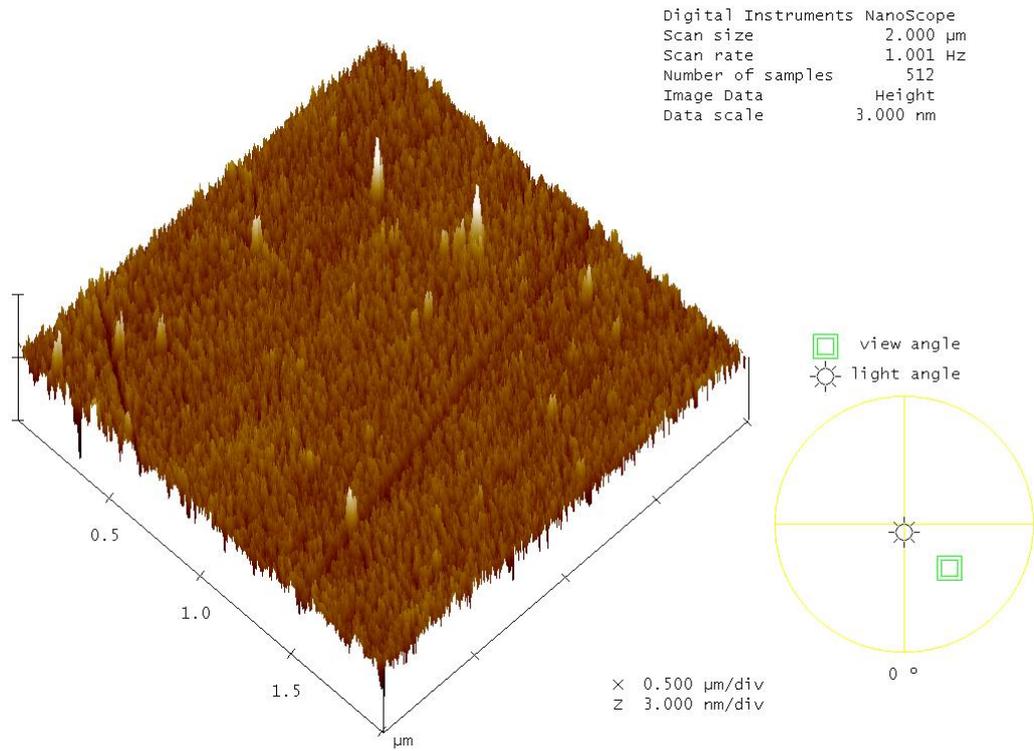
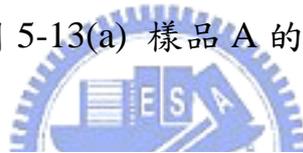


圖 5-13(a) 樣品 A 的 AFM 影像



Roughness Analysis

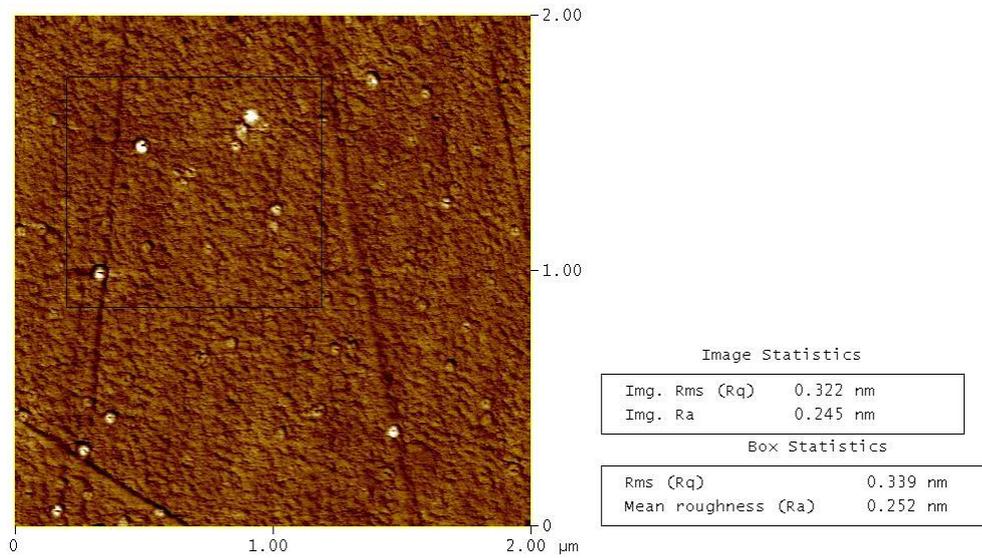


圖 5-13(b) 樣品 A 的 AFM 影像

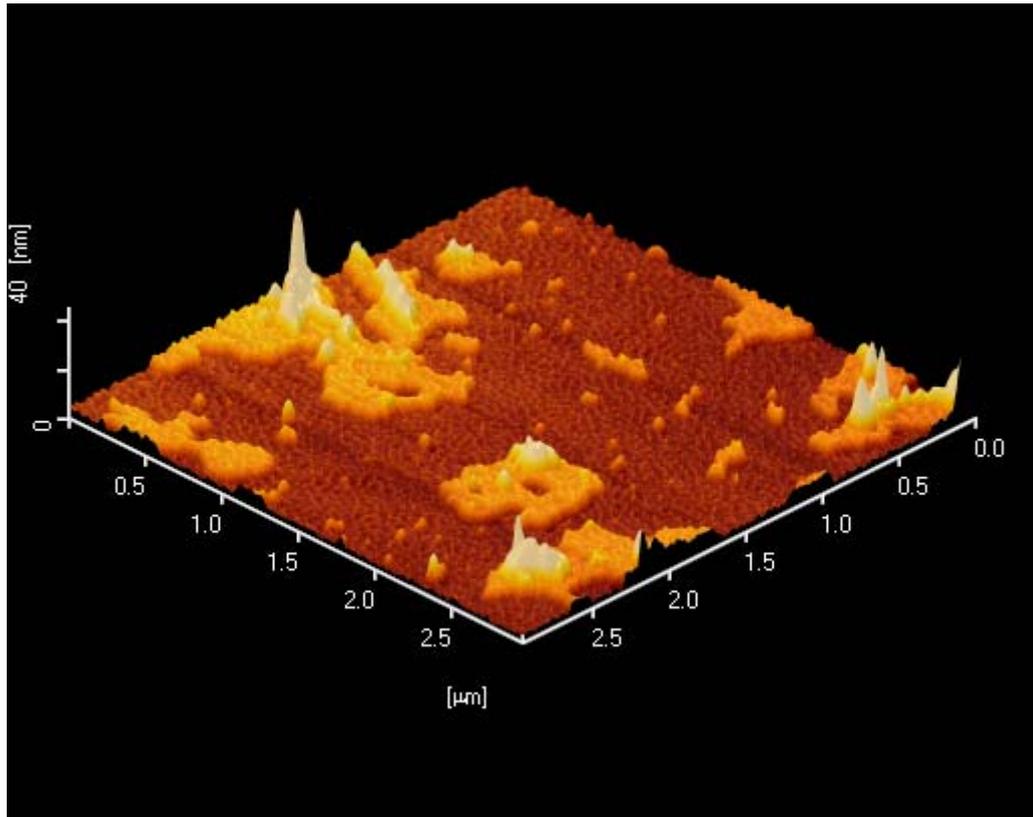


圖 5-14(a) 樣品 C 的 AFM 影像

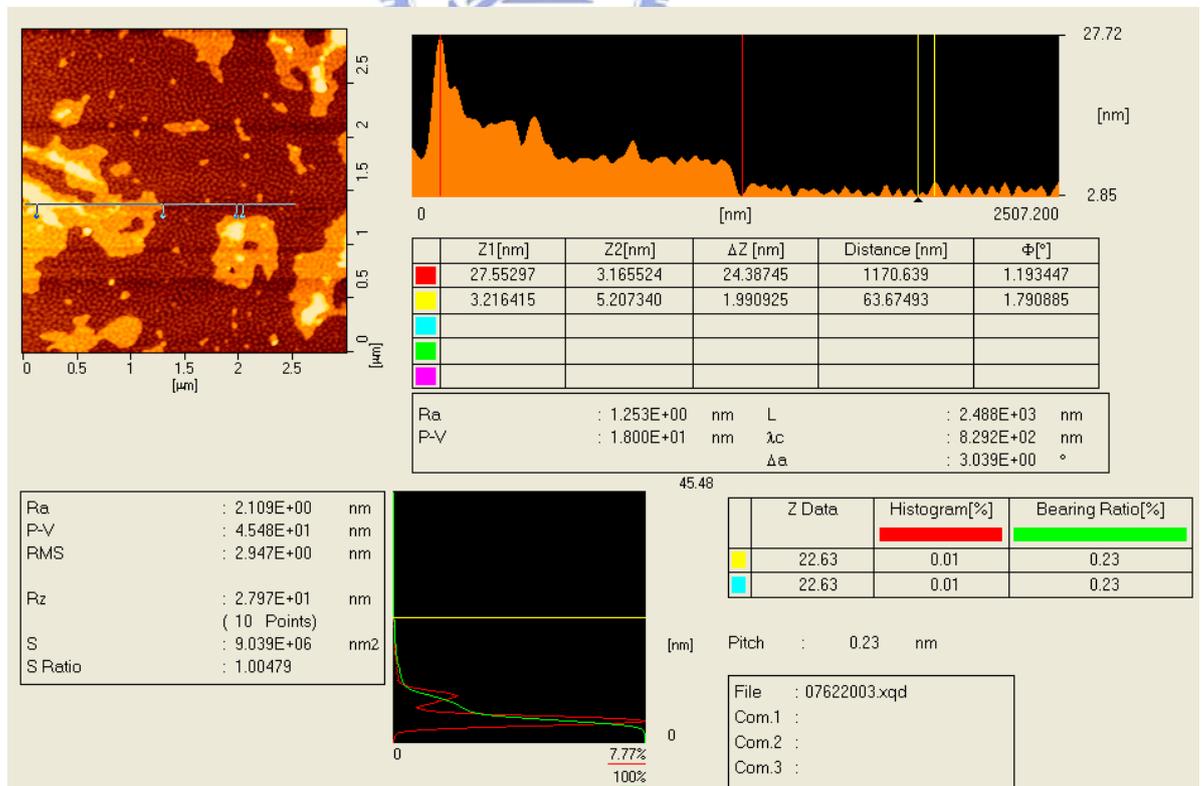


圖 5-14(b) 樣品 C 的 AFM 影像

5-3-2 「快」振盪行為討論

I. 厚度相關性

在「快」振盪行為的討論中，我們首先要確認振盪週期是否與厚度有所關聯，我們量測了三個不同厚度的樣品，厚度分別為 250 nm、400 nm 及 600 nm，列舉了 400 nm 及 600 nm 兩個樣品在室溫的分析結果，如下圖 5-15 所示：

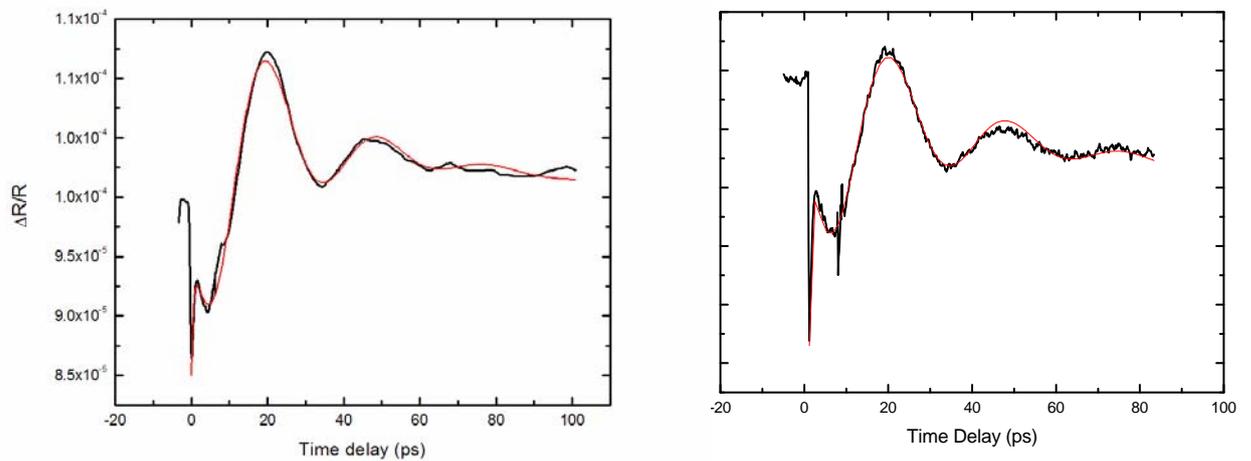


圖 5-15 左圖為 400 nm 樣品的「快」振盪分析結果

右圖為 600 nm 樣品的「快」振盪分析結果

由分析結果得知，兩個不同厚度的樣品，其「快」振盪的週期皆約為 28~30 ps，由此可知「快」振盪週期與厚度無關。

II. 聲速與溫度關係

雖然「快」振盪的週期與厚度無關，由「形變脈衝」理論得知此振盪週期 $\tau = \frac{\lambda}{2nv_s}$ ，即正比於探測光波長[8][10][11][12]，然而因本實驗室的光源無法改變波長，所以我們無法直接從實驗中驗證此正比關係，但是我們可以先假設本實驗中的「快」振盪週期也正比於探測光的波長，如此一來，如第二章所述，則「快」振盪週期則符合 $\tau = \frac{\lambda}{2nv_s}$ 關係式。

利用上式，可以由量測之 τ 和折射率 n ，得到聲速的資訊，故可以藉由分析「快」振盪週期隨溫度的變化，得知聲速與溫度關係。為了精確量測樣品的折射率，我們委託「國家研究院—儀器科技研究中心」，運用橢圓偏光儀量測 LCMO ($x=0.58$) 薄膜樣品，在波長為 800 nm 時的折射率。結果如圖 5-16 所示，在紫外光區因有強烈吸收，導致量測上有所偏差，而在 800 nm 時的折射率為 2.711。

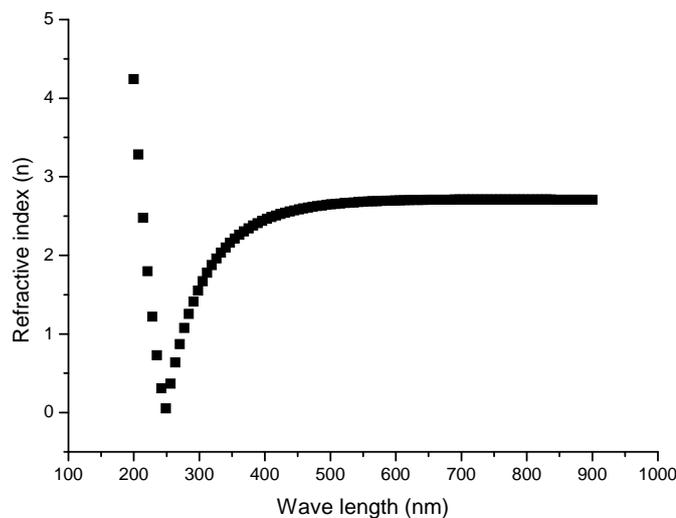


圖 5-16 LCMO ($x=0.58$) 薄膜樣品不同波長的折射率 n

有了折射率之後，我們便可以從週期的分析結果得到聲速與溫度關係，分析結果如圖 5-17 所示，結果發現，此關係與 5-3-1 節中，由「慢」振盪週期隨溫度變化所得到的關係，相當類似，也與超聲波實驗結果吻合。為了更清楚的看出由快慢振盪所得到的聲速與溫度關係，將兩張圖放在一起比較，如圖 5-18 所示。

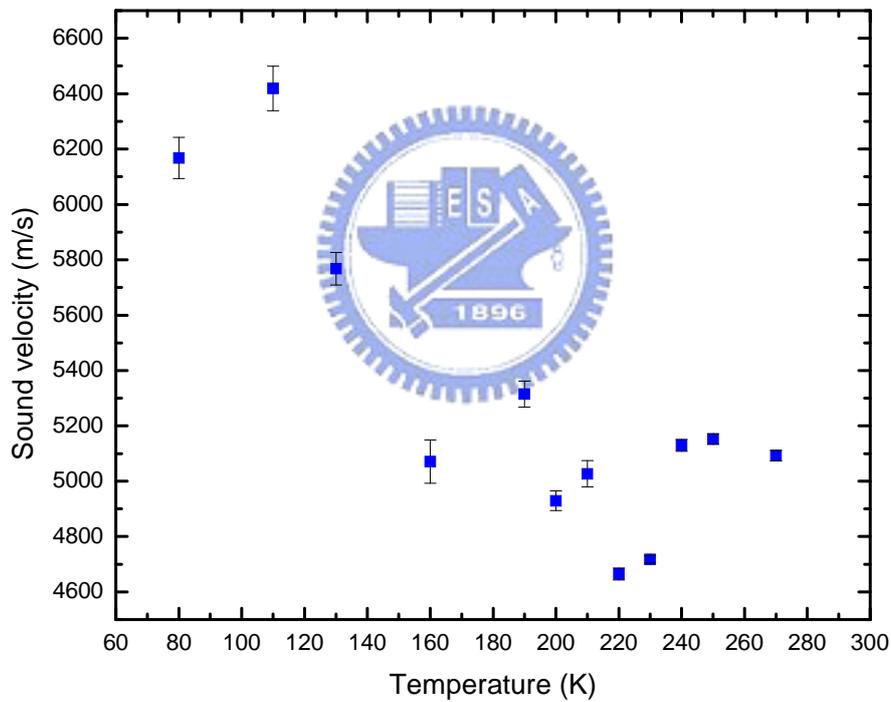


圖 5-17 由「快」振盪所得到的聲速對溫度關係圖

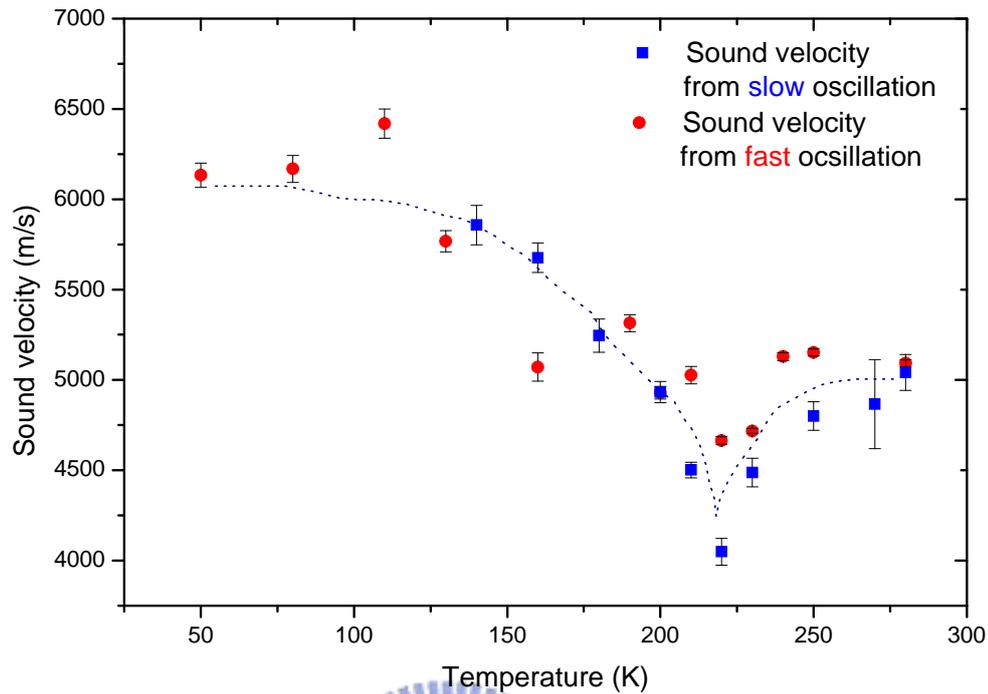


圖 5-18 「快」、「慢」振盪所推得的聲速與溫度關係圖(圖中虛線為手繪)

由以上結果我們得知，「快」振盪，也是由於形變脈衝在晶格間傳遞，所以我們才會得到相同的傳播速度，至於造成 $\Delta R/R$ 振盪的原因，則如第二章所提到的，探測光從形變脈衝的部份反射光，與從表面直接反射的光，兩道光干涉造成 $\Delta R/R$ 的振盪。

III. 「快」振盪與探測光波長關係

我們推測「快」振盪為反射光間的干涉作用造成，且與探測光波長成正比，以下我們做一個簡單的計算，來證明這件事情。

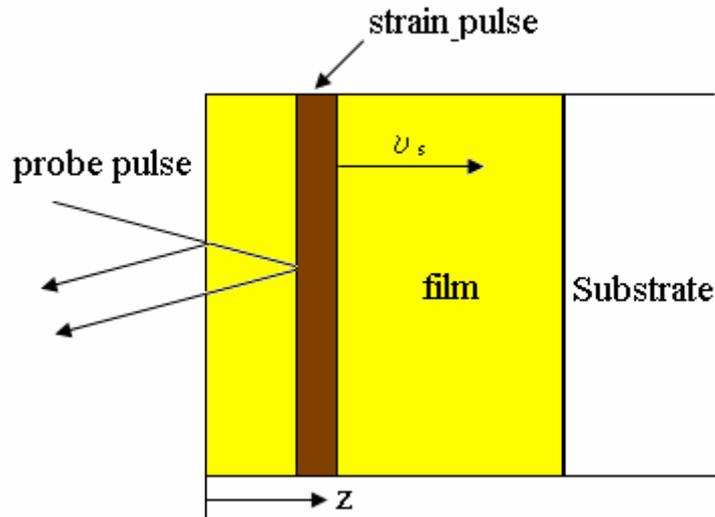


圖 2-5 週期性振盪成因示意圖

我們已知在室溫時，「快」振盪的週期約為 30 ps，而聲速約為 5000 m/s，所以當過了一個週期的時間時，形變脈衝從表面向內部移動了 $30\text{ps} \times 5000\text{m/s} = 150\text{nm}$ ，示意圖如上，而探測光經由形變脈衝的反射光，與表面直接反射光，光程差為

$$n \times 2L = 2.71 \times 2 \times 150\text{nm} = 813\text{nm}$$

約為雷射光的一個波長 800 nm，所以一個震盪週期，對應的兩道探測光的光程差剛好為波長，也就是說剛好成為建設性干涉。換言之，如果我們的探測光波長小於 800 nm 的話，因聲速相同，則形變脈衝只需在小於 30 ps 內就可以移動到一個波長的距離，即週期會小於 30 ps。所以「快」振盪週期與探測光波長成正比，並有待未來的實驗證實。

IV. 「快」振盪與載子間的關係

由第二章中提到的，除了晶格的熱膨脹外，雷射脈衝改變電子分布情形，也可以產生形變脈衝。如 Eq (1-7) 中所示

$$\sigma_{ij} = \sum_{\mathbf{k}} \delta n_e(\mathbf{k}) \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial \eta_{ij}} + \sum_{\mathbf{k}} \delta n_p(\mathbf{k}) \frac{\partial \omega_{\mathbf{k}}}{\partial \eta_{ij}}$$

在 LCMO ($x=0.3$) 的同調聲子振盪現象[29]，在每個溫度都存在，但是在本實驗中 LCMO ($x=0.58$) 的「快」同調聲子振盪，僅在高溫時能夠完整的存在，高溫時能維持兩個週期以上的振盪，但是溫度低於 T_{co} 時，會很快就消失，僅能看到一個週期的振盪，甚至不到一個週期。下圖 5-19 為 LCMO ($x=0.3$) 的量測結果，而圖 5-20 為本實驗中「快」振盪的衰減時間(damping time)或者稱失相時間(dephasing time)。

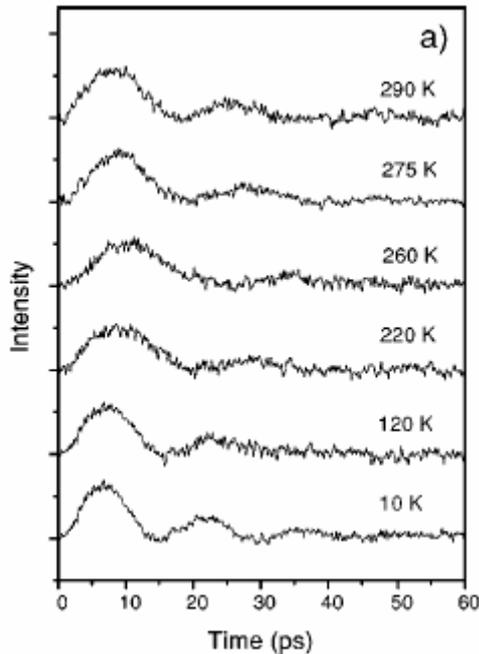


圖 5-19 LCMO ($x=0.3$) 不同溫度的同調聲子振盪情形[29]

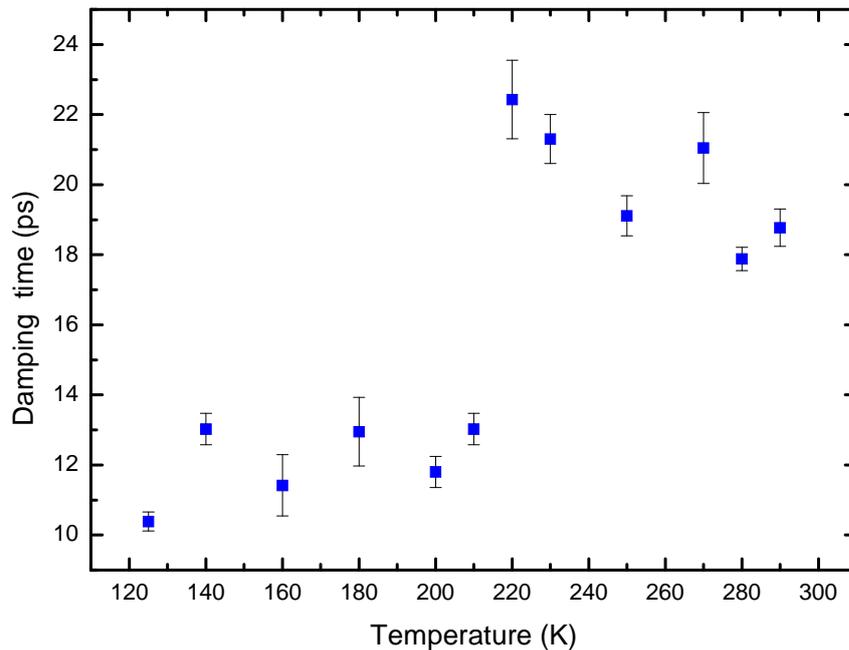


圖 5-20 LCMO ($x=0.58$) 「快」振盪的衰退時間(damping time)與溫度關係

為何在 LCMO ($x=0.3$) 中，不論在室溫或者低溫，都可以看到同調聲子振盪，而在本實驗 LCMO ($x=0.58$) 中，卻只有在溫度高於 T_{c0} 時，能夠看的清楚，而在低溫時振盪很快就會衰減掉呢？

我們試著做以下的推測：

在 LCMO 摻鈣 0.3 與 0.58 最大的差別在於，LCMO ($x=0.3$) 中，沒有電荷有序排列相的存在，即從室溫到低溫載子都不會被侷限住；反觀 LCMO ($x=0.58$) 中，在溫度低於 T_{c0} 時，載子會呈現有序排列且會被侷限住，無法移動。對照圖 5-20，當溫度一低於 T_{c0} 時，damping time 變的很短，也就是說「快」的同調聲子振盪很快就消失了。由這裡我們推測

「快」的同調聲子振盪的形成與載子有所關聯。

另外在 5-3-1 IV 小節中，圖 5-12 所示，在表面不平整的樣品中，「慢」的同調聲子振盪無法形成，但是仍看得到「快」的同調聲子振盪，所以我們推測造成「快」振盪之「形變脈衝」，其產生的原因應該與表面較無相關，而可能與載子有關。

如上述的論述，我們推測可能是高溫時載子沒有被侷限住時，雷射激發脈衝照射在樣品上時，改變了載子的分布情形，進而引發了「形變脈衝」，也因為「干涉效應」而造成了「快」的同調聲子振盪；然而在發生電荷有序排列時，載子被侷限住無法移動，雷射脈衝自然不容易改變載子分布情形，使得形變脈衝不容易產生或者強度較弱，進而讓「快」同調聲子振盪很容易就消失了。



第六章 總結與未來工作

6-1 總結

綜合上幾個章節中，我們已成功的製備 $\text{La}_{0.42}\text{Ca}_{0.58}\text{MnO}_3$ 薄膜樣品，透過幾項基本特性量測確定樣品品質。也成功在激發—探測量測上觀測到兩種週期不同的同調聲子振盪行為，以下將前面幾個章節的結果與討論做總結：

- I. 成功利用脈衝雷射蒸鍍出 LCMO ($x=0.58$) 薄膜，透過電阻與溫度關係、磁化率與溫度關係等量測，得知鍍在 LAO 基板上的薄膜才能有電荷有序排列相存在，而蒸鍍在 NGO 基板上則無法有電荷有序排列相的存在。
- II. 我們從實驗中觀察到「慢」同調聲子振盪的週期與薄膜厚度成正比，「快」同調聲子振盪的週期與厚度無關。我們採用「形變脈衝」理論模型，不論從「慢」振盪或者「快」振盪，都推算得到類似的聲速與溫度關係，並與超聲波實驗結果相當接近。
- III. 從「形變脈衝」理論中，透過線性膨脹係數與溫度的關係，解釋了「慢」振盪的振幅隨溫度的變化情形。
- IV. 從 AFM 影像及 R-T 曲線中，推論要在 $\Delta R/R$ 訊號中，觀測「慢」的同調聲子振盪的話，除樣品的表面必須非常的平整外，R-T 曲線必須有滯後效應存在，否則表面的不平整及結構上的缺陷會使

「形變脈衝」無法形成。

V. 在「快」的同調聲子振盪中，試著用光程差的概念，解釋為何此

「快」振盪週期與探測光波長成正比。

VI. 由「快」振盪的衰減時間與溫度關係，並與不同摻鈣含量做比較

的結果，我們推測「快」振盪中，「形變脈衝」的形成與載子有密切關係。

由我們以上的實驗結果，推測「慢」的同調聲子振盪，主要是因為受到雷射脈衝入射後，由於晶格溫度升高受熱膨脹，產生了「形變脈衝」在表面與基板間傳遞，在不考慮探測光間的干涉效應下，直接由於形變脈衝對於 $\Delta R/R$ 的影響，產生了一個週期與厚度成正比的同調聲子振盪。

另外，我們推測「快」的同調聲子振盪，可能是因為雷射脈衝改變了薄膜樣品中的載子分布函數，產生了應力，接著引發了另一個形變脈衝自表面往內傳遞，而此時考慮探測光自表面的反射光，與自「形變脈衝」的反射光間的干涉效應，會產生一個週期與探測光波長成正比的同調聲子振盪。

6-2 未來工作

這是我們實驗室中第一次研究同調聲子的振盪行為，因此仍有許多不解之處有待探討。首先為了更加確認「快」的同調聲子振盪週期與探測光波長的關係，未來希望能夠運用可變波長的雷射光源，透過實驗的方式探討振盪週期與雷射光波長的關係。

另外還有許多變因未探討，例如探測光入射角，研究入射角與「快」振盪週期的關係；以及探討改變激發光束的功率，視是否會對於振盪的強度有所影響。希望能夠透過這些工作，讓我們對同調聲子振盪有更深的了解。



參考文獻

- [1] J. G. Bendorz and K. A. Müller, “Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”, Z. Phys. B **64**, 189 (1986)
- [2] 物理雙月刊，第二十四卷五期(2002)
- [3] R. D. Averitt and A. J. Taylor, “Ultrafast optical and far-infrared quasiparticle dynamics in correlated electron materials”, J. Phys.: Condens. Matter **14**, R1357 (2002)
- [4] 黃正馨, “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” 交通大學電子物理所碩士論文(2007)
- [5] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura, “Sub-picosecond photo-induced melting of a charge-ordered state in a perovskite manganite”, Appl. Phys. B **71**, 211–215 (2000)
- [6] T. Ogasawara, T. Kimura, T. Ishikawa, M. Kuwata-Gonokami, and Y. Tokura, “Dynamics of photoinduced melting of charge/orbital order in a layered manganite $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ ”, Phy. Rev. B **63**, 13105 (2001)
- [7] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, “Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses”, Phy. Rev. B **34**, 6 (1986)
- [8] C. Thomsen, J. Strait, Z. Vardeny, H. J. Maris, and J. Tauc, “Coherent Phonon Generation and Detection by Picosecond Light Pulses”, Phy. Rev. Lett. **53**, 10 (1984)
- [9] Y. H. Ren, Y. F. Hu, Qi Li, C. S. Hong, N. H. Hur, and G. Lüpke, “Ultrafast collective dynamics of short-range charge/orbital ordering fluctuations in colossal magnetoresistive oxides”, arXiv:cond-mat/0310360 v1 15 Oct 2003
- [10] Yuhang Ren, G. Lüpke, Yufeng Hu, Qi Li, C. S. Hong, N. H. Hur, and R. Merlin, “Anomalous first-to-zero sound crossover in

- $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ”, *Phy. Rev. B* **74**, 012405 (2006)
- [11] D. Lim, V. K. Thorsmølle, R. D. Averitt, Q. X. Jia, K. H. Ahn, M. J. Graf, S. A. Trugman, and A. J. Taylor, “*Coherent optical and acoustic phonon generation correlated with the charge-ordering phase transition in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* ”, *Phy. Rev. B* **71**, 134403 (2005)
- [12] D. Lim, R. D. Averitt, J. Demsar, and A. J. Taylor, “*Coherent acoustic phonons in hexagonal manganite $LuMnO_3$* ”, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 23 (2003)
- [13] J. M. Chwalek, C. Uher, J. F. Whitaker, and G. A. Mourou, “*Subpicosecond time-resolved studies of coherent phonon oscillations in thin-film $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($x < 0.4$)*”, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 9 (1991)
- [14] H.J. Zeiger, J. Vidal , T.K. Cheng , E.P. Ippen, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus , “*Theory for displacive excitation of coherent phonons*”, *Phy. Rev. B* **45** ,2 (1992)
- [15] Waldemar A. Kütt, Wolfgang Albercht, and Heinrich Kurz, “*Generation of Coherent Phonons in Condensed Media*” , IEEE Journal of Quantum Electronics .28,10(1992)
- [16] A. P. Ramirez, P. Schiffer, S-W. Cheong, C. H. Chen, W. Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop, and B. Zegarski, “*Thermodynamic and Electron Diffraction Signatures of Charge and Spin Ordering in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* ”, *Phy. Rev. Lett.* **76**, 17 (1996)
- [17] Hiroyuki Fujishiro, Tetsuo Fukase and Manabu Ikebe, “*Anomalous Lattice Softening at $X = 0.19$ and 0.82 in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* ”, *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. **70**, No. 3, March, 2001, pp. 628 – 631
- [18] Y.Tokura and N. Nagaosa, “*Orbital Physics in Transition-Metal Oxides*”, *Science* **288**, 462(2000)
- [19] C. Zener, *Phys.* “*Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*”, *Rev.* **81**,440 (1951).
- [20] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).

- [21] N R Rao, Anthony Arulraj, A K Cheetham and Bernard Raveau, “*Charge ordering in the rare earth manganates: the experimental situation*”, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000)
- [22] S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong, “*Pairing of charge-ordered stripes in (La,Ca)MnO₃*”, Nature **392** 473 (1998)
- [23] Z. Q. Yang, Y. Q. Zhang, J. Aarts, M. Wu and H. W. Zandbergen, “*Enhancing the charge ordering temperature in thin films of Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ by strain*”, Appl. Phys. Lett. **88**, 072507 (2006)
- [24] R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, and T. V. Ramakrishnan, “*Structure, electron-transport properties, and giant magnetoresistance of hole-doped LaMnO₃ systems*”, Phy. Rev. B **53**, 6 (1996)
- [25] 羅志偉, “以極化飛秒光譜研究鈮鈹銅氧化物之各向異性超快動力學” 交通大學電子物理所博士論文(2003).
- [26] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura, “*Sub-picosecond photo-induced melting of a charge-ordered state in a perovskite manganite*”, Appl. Phys. B **71**, 211–215 (2000)
- [27] C.N.R.Rao , B.Raveau, “*Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*”, World Scientific p114
- [28] M. T. Fernández-Díaz, J. L. Martínez and J. M. Alonso, E. Herrero, “*Structural, thermal, transport, and magnetic properties of the charge-ordered La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃ oxide*”, Phy. Rev. B **59**, 2 (1999)
- [29] Y. H. Ren, X. H. Zhang, G. Lupke, M. Schneider , M. Onellion, I. E. Perakis, Y. F. Hu and Qi Li, “*Observation of strongly damped GHz phonon-polariton oscillations in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃*”, Phy. Rev. B **64**, 144401 (2001)