

國立交通大學

電子物理所

碩士論文

以飛秒光譜探測系統研究
鈮錳氧薄膜之超快動力學

Ultrafast Dynamics in YMnO_3 Thin films
Probed by Femtosecond Spectroscopy



研究生：蔡財福

指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十六年八月

以飛秒光譜探測系統研究
鈮錳氧薄膜之超快動力學

Ultrafast Dynamics in YMnO_3 Thin films
Probed by Femtosecond Spectroscopy

研究生：蔡財福 Student: Tsai-Fu Tsai

指導教授：吳光雄 教授 Advisor: Prof. Kaung-Hsiung Wu

國立交通大學



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
August 2007
Hsinchu, Taiwan

中華民國九十六年八月


以飛秒光譜探測系統研究 鈮錳氧薄膜之超快動力學

研究生：蔡財福

指導教授：吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理學系碩士班

中文摘要



本篇論文中，利用脈衝雷射蒸鍍系統成長二種不同結構的高純相鈮錳氧化合物薄膜 YMnO_3 ：六角晶系和正交晶系；我們也對這些薄膜個別地利用X光繞射、X光吸收光譜、磁化率等做量測，去了解晶體結構、電子結構、電性與磁性等之基本物理特性。並且使用飛秒激發探測光譜技術量測兩者之超快動力行為。藉由這些分析，來比較不同結構薄膜的差異性，並解釋其電子自旋和晶格之間的耦合行為，以進一步了解鈮錳氧多鐵材料之物理機制。

Ultrafast Dynamics in YMnO_3 Thin films

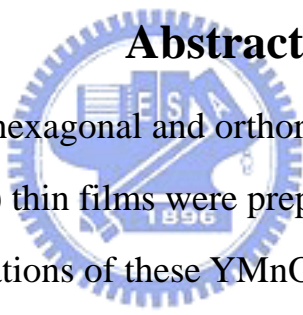
Probed by Femtosecond Spectroscopy

Student : Tsai-Fu Tsai

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract



In this thesis, pure hexagonal and orthorhombic phases of YMnO_3 (h-YMO and o-YMO) thin films were prepared by pulsed laser deposition. The basic characterizations of these YMnO_3 films, include the crystal structure, electric structure, magnetic properties, were measured by X-ray diffraction, X-ray absorption spectrum and magnetization, respectively. In addition the ultrafast dynamics of both samples were also measured by a femtosecond pump-probe technique. According to these analyses, we can compare the different properties between the h-YMO and o-YMO films, explain the coupling among electron, spin, and lattice, and further understand the physical mechanisms of the multiferroic behavior of the YMO material.

致謝

碩士班終於畢業了，這七、八百個日子使我的人生添加了許多美好回憶，只能說唸交大二年—值得啦。

就讀交大碩士班二年真的讓我成長很多，學校的一切真的都無可挑剔(除了餐廳，ㄟ(ㄉ _ ㄎ)ㄟ)。學校的課程內容真的很完備，師資也是Top 哨，使我在課業方面真的受益良多。

實驗方面，感謝指導教授吳光雄老師諄諄教誨，尤其在鍍膜跟數據分析上都感謝老師的教導。另外還有實驗室團隊的老師們：莊振益老師、溫增明老師、林俊源老師及羅志偉老師(學長加油)等給我在實驗分析上的指導。



另外實驗上學長們也給予我很多幫助，如志昌學長、維仁學長、燦耀學長、家宏學長、訓全學長、裕仁學長、宗漢學長等，謝謝您們。尤其感謝志昌學長與維仁學長，教導我很多鍍膜技巧和儀器及分析。一起騎車去宜蘭的那個禮拜玩得超開心，未來希望有機會跟學長們一起旅行。

實驗室的同輩們：德江、明道、東煌、秉翰、雅鈴、嘉恬、大卷、

佑儒、竣揚等，謝謝你們陪我一起做實驗和聊天，陪我渡過這艱困的二年實驗生活。怡君(把你擺在碩一第一位唷)、邵瑛、彥宇、珈芸、家治、育賢、龍弈、仕銘、宗祐、書弘等，也謝謝你們陪我。特別感謝怡君都會叮嚀我要認真，還有陪我要白痴。

最後感謝我的家人：爸爸、媽媽，謝謝您們教養我，使我能無憂無慮地完成學業。另外還有哥哥、妹妹也希望妳們能順利完成學業。而小瑩，謝謝你陪我走過這段做實驗的日子。在我心情最低落的時候陪著我，做實驗的時候照顧我的健康，謝謝你。也希望未來我們可以一直這樣走下去。



目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	V
第一章 緒論	1
第二章 多鐵材料簡介、製備薄膜方法與基本特性量測	5
2-1 多鐵材料中的性質簡介	5
2-1-1 多鐵材料的基本特性	5
2-1-2 鈮錳氧化物 YMnO_3 的基本特性	11
2-2 薄膜的製備	14
2-2-1 樣品晶格分析	14
2-2-2 薄膜製程步驟	15
2-3 薄膜特性量測	20
2-3-1 X-Ray繞射與 Φ -Scan	20
2-3-2 磁化率量測	23
2-3-3 原子力顯微鏡(AFM)與掃描式電子顯微鏡(SEM)	27
2-3-4 X光吸收光譜近邊緣結構	33
第三章 激發—探測實驗系統	39

3-1 簡介	39
3-2超快雷射系統	42
3-3低溫系統	46
3-4激發-探測量測實驗的時間延遲零點定位	47
3-5激發-探測量測實驗方法和步驟位	48
第四章 數據結果與分析討論	51
4-1 實驗的量測結果	51
4-2 $\Delta R/R$ 訊號的載子行為分析	54
第五章 結論與未來工作的展望	72
參考文獻	74



第一章

緒論

多鐵材料(multiferroelectric material)擁有許多有趣的特性：鐵電性(ferroelectricity)、鐵磁性(ferromagnetism)、鐵彈性(ferroelasticity)……等等。最近幾年研究發現，如數據存儲系統和傳感器等裝置，都是利用這種材料所產生強大的磁電效應(magnetoelectric effect)。所謂磁電效應是指當外加電場時，磁化率(magnetization)會受到改變；相反地，外加磁場時，極化率(polarization)則會受到改變。多鐵材料中的壓電性與焦電性早在18與19世紀已廣泛的被科學家所研究，其中以1880年 J. Curie 與 P. Curie 的研究成果最具代表性。壓電性是指對沒有對稱中心的晶體外加電場，會產生應變；相反地，若給予晶體外加應變，也會產生電極化的改變。若晶體電極化之改變同時會受外在應力與溫度的影響，則稱作焦電性。然而並非所有的壓電材料與焦電材料都具有鐵電性，直到1920年由法國人 Valasek 發現在酒石酸鉀($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)中特異的介電性質，才開啟鐵電材料研究的熱潮。但是中途又有幾十年沒有那麼熱絡。直到1960年以後，有幾篇關於磁電效應的文章發表[1][2][3]，多鐵材料才又引起科學家們熱絡地討論。例如稀土錳酸鹽 TbMn_2O_5 （最近發現該物質是一種多鐵材料）所做的實驗顯示，該材料中在鐵電性與磁性之間有一定的相互作用，所以它可作為一種用在

磁記錄鐵電存儲裝置中的候選材料。施加一個磁場，既可誘導一個高度可重覆的電極化切換（導致一種巨大的磁容效應），又可誘導產生一個永久的極化方向。

多鐵材料中，不論是電偶極化(polarization)、束縛電荷(bound charge)與局部高電場皆產生於數個原子的位移，故理論上可作為原子等級的記憶元。此外，多鐵材料亦常伴隨其他特性，如：壓電性(piezoelectricity)，焦電性(pyroelectricity)，與極高的介電常數(dielectric constant)，可發展為積體微電子元件，應用於微促動(microactuator)，感測器(sensors)，與高介電電容等。近年來，由於複合性氧化物製程技術的突破，使得人工的氧化物結構可達到奈米等級的精確度，更將多鐵材料的研究領域推廣另一新的層級。不只研究上可合成更高品質的多鐵材料，亦可與其他功能氧化物如超導或磁性氧化物等整合，以發展新型的多功材料與元件。

多鐵材料的自發電偶極矩來源可以典型的鈣鈦礦鐵電材料 BaTiO_3 來說明，其結構示於圖1。在室溫的鐵電正交晶系結構中(圖1(B)與圖1(C))，Ti與Ba陽離子相對於O陰離子產生偏移而產生極化。因此晶體在不外加電場時就具有自發極化現象，且自發極化的方向能夠被外加電場反轉或重新定向，多鐵材料的這種鐵電特性即被稱為「鐵電現象」或「鐵電效應」。此偏移不同於立方晶的對稱結構，且具有六個對稱

的穩定偏移方向，分別沿著正負的x、y、z軸方向極化。當施以外加場時，電域中極化方向轉至六個對稱方向中順著外加電場的穩定位置上，因此移開外加電場後仍能保持在受電場極化的方向。而多鐵材料尺寸縮小至奈米等級時，其鐵電極化的相關理論並不會失真，從現今的研究結果可知，疇(domain)壁的厚度甚至在鐵電塊材中能可達0.5 nm至1.0 nm [4]，此長度約1~2倍的晶格常數，也遠比鐵磁材料的疇壁厚度來的小，顯示了鐵電材料縮小至奈米尺度亦將保有鐵電特性。相較於發展中的MRAM(magnetic random access memories) 磁域結構，由於鐵電特性可存在於幾個晶格長度的電域中，FRAM(ferroelectric random access memories)將具有更微小化的優勢。

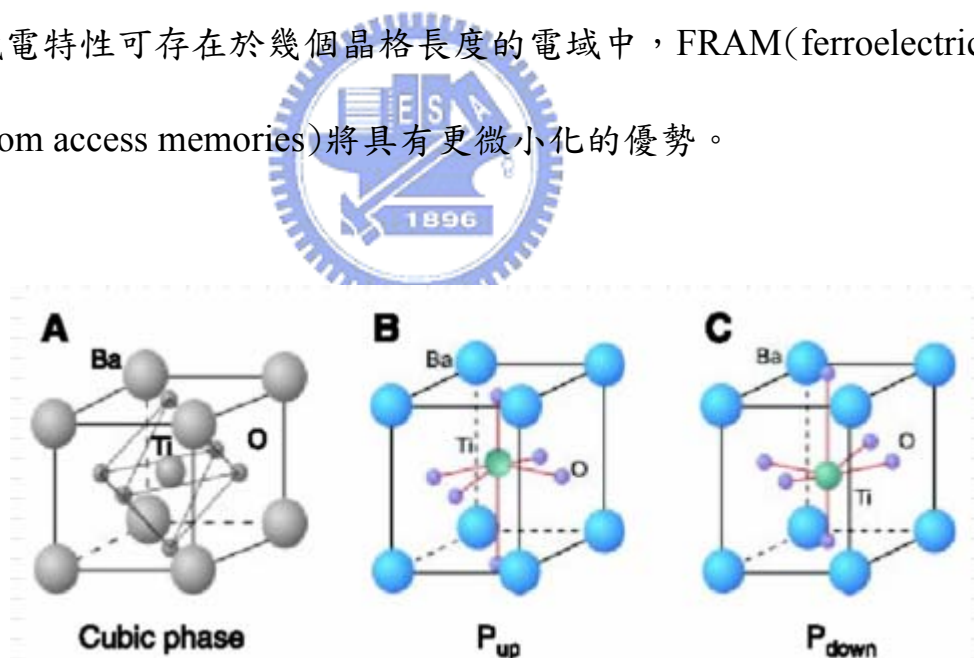


圖1. 典型的鈣態礦鐵電陶瓷BaTiO₃晶體結構。[5](A)為BaTiO₃之高溫順電立方晶相；(B)(C)分別為BaTiO₃極化方向向上與向下之室溫鐵電長方晶相。

光譜學(optical spectroscopy)包含傳統光學量測和飛秒雷射光學量測是一項非常有用的工具。在技術上，被摻雜的過渡金屬氧化物與未摻雜的原化合物中，許多有關於電荷(charge)、軌道(orbital)、晶格(lattice)和自旋(spin)自由度之相互作用與其豐富的物理特性，均可用光譜技術上。由於多鐵材料中的鐵電與鐵磁性質，亦即可用光和電來控制磁的性質，使得其在近年來又引起各方的關注。而利用飛秒(femtosecond)光譜技術，可以直接量測電子、聲子和自旋之動力學行為。在飛秒激發探測實驗中，得到瞬時反射率隨時間變化的曲線，可觀察到 $\Delta R/R$ 的振盪情形，此振盪現象在許多材料都可被觀察到，稱為同調聲頻聲子的振盪(coherent acoustic phonon oscillations)。而此類振盪行為的產生機制可以由 Thomsen et al.所提出的strain pulse model解釋。

在本論文當中，第二章我們將討論不同相的鈮錳氧化物薄膜 $YMnO_3$ 的基本特性、製備薄膜方法與薄膜樣品基本特性量測；第三章將討論詳細的飛秒光譜系統架設、原理與實驗方法；第四章則為利用飛秒光學系統量測薄膜的實驗結果與討論；第五章 結論與未來工作的展望。

第二章

多鐵材料簡介、製備薄膜方法與基本特性量測

2-1 多鐵材料簡介

2-1-1 多鐵材料的基本特性

多鐵材料也具有多方向自發極化的特性。晶胞內的原子，由於不同的堆疊結構，如鈣鈦礦結構，使得正負電荷產生相對位移，形成電偶極矩，讓晶體在沒有外電場時就具有自發極化現象，且自發極化的方向能夠被外加電場反轉或重新定向，多鐵材料中的這種鐵電特性即被稱為「鐵電現象」或「鐵電效應」。在 32 種晶體點群中，只有 10 種具有這種極化的表現。鐵電體內部分成若干個小區域，自發極化方向一致的區域稱為鐵電疇(domain)，簡稱電疇。疇與疇之間的介面稱為疇壁。以宏觀來看，未外加電場鐵電晶體平均極化為零。圖2-1-1-1可說明此現象。

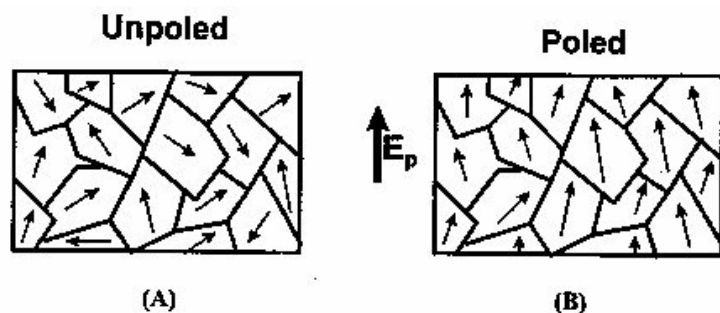


圖2-1-1-1 (A)未加電場時的極化情形(B)外加電場而產生鐵電疇。

多鐵材料中的鐵電性可以藉由外加電場來改變極化方向，如圖2-1-1-2所示，為電極化 P 與外加電場 E 的關係。電滯曲線(hysteresis loop)是鐵電性的特徵。若無自發極化的現象，如一般的介電材料， P - E 圖將為一斜線。此 P - E 圖曲線和多鐵電材料中的磁通密度與磁場強度的關係曲線(B - H 曲線)極為相似。即當材料二端加上電場 E 後，極化強度 P 隨 E 增加沿 OAB 曲線上升，至 B 點後 P 隨 E 的變化呈線性(BC 線段)。 E 下降 P 不沿原曲線下降，而是沿 CBD 曲線下降。當 E 為零時，極化強度 P 不等於零而為 P_r ，稱為剩餘極化強度。只有加上反電場 E_H 時方等於零， E_H 稱為鐵電材料的矯頑電場強度。 $CBDFGHIC$ 構成整個電滯曲線。而鐵電材料相對介電常數可定義為

$$\epsilon_r = 1 + (1/\epsilon_0)(dP/dE)$$

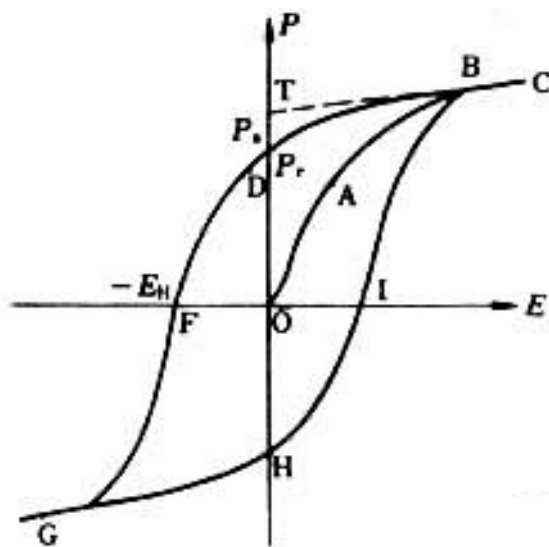


圖2-1-1-2 電滯曲線

晶體的鐵電性只存在於一定的溫度範圍。當溫度超過一定值，自發極化消失，鐵電體變成順電體 (paraelectric)。圖2-1-1-3為各種PE曲線所代表的特性曲線。此由鐵電相轉至順電相的改變，稱為相變，此相變溫度亦稱為居里溫度或居里點 T_C 。根據 Curie-Weiss 定律， ϵ_r 隨溫度改變的關係為

$$\epsilon_r = C / (T - T_0)$$

其中 C 為居里常數， T_0 為遠低於居里溫度 T_C 的材料特性參數。

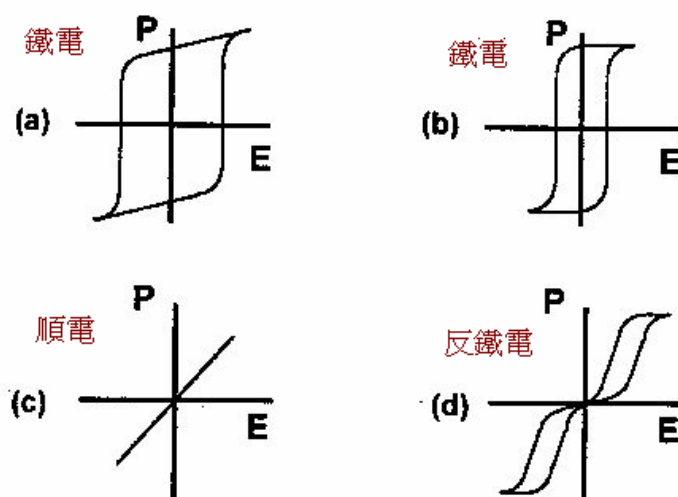


圖2-1-1-3 各PE曲線所代表的鐵電性。

從磁性的觀點來看，當外加一磁場給物質時，也會產生一個磁滯曲線 (hysteresis loop)。圖2-1-1-4所表示為磁滯曲線圖。當外加磁場由負值增加至零，因材料仍有部分殘磁，故材料的感應磁場大小不為0而為 D ，稱為殘留磁化強度 (remagnet)；當外加磁場達到 P 時恰可消除材料

的殘磁，此時材料的感應磁場大小為0；再增大外加磁場，材料的感應磁場趨於飽和，C為材料完全磁化點(saturation)，反之亦然。

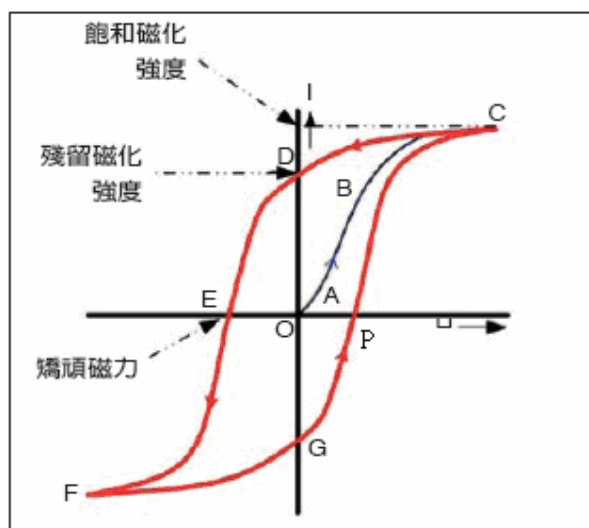


圖2-1-1-4 磁性物質的磁滯曲線。

磁性材料可依照 χ^{-1} 與T做幾種分類：

(1) 順磁性((paramagnetism, $\chi_m > 0$, 一般 $\chi_m \ll 1$):

如圖2-1-1-5所示。當磁場加到某物質時，該物質上產生與磁場方向相同的磁化，稱為順磁性，即正的磁化率。順磁性通常由自旋或電子的軌道運動所引起。

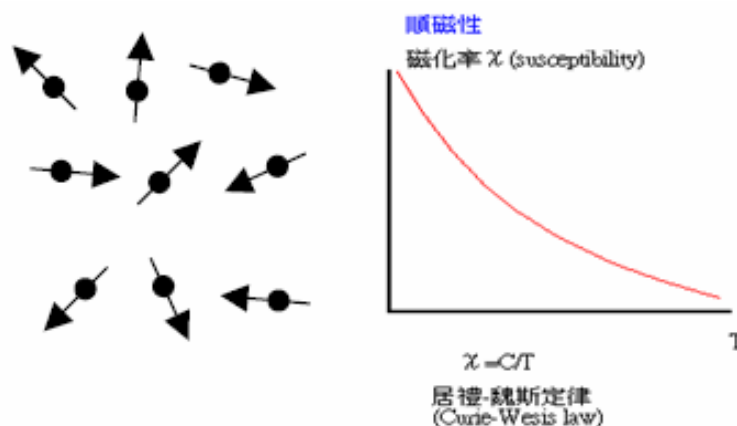


圖 2-1-1-5 順磁磁矩示意圖與 χ^{-1} 與 T 的關係圖。

(2) 鐵磁性 (ferromagnetism, $\chi_m \gg 1$):

如圖2-1-1-6所示。未填滿電子軌域及未配對的電子，其自旋經由量子力學效應而同向排列，產生磁偶極；鄰近原子間的交互作用，可這些磁偶極耦合而傾向於相向，產生有序排列的結構(磁疇)，在外加磁場的作用下，可形成很大塊的磁疇，產生很強的磁場。

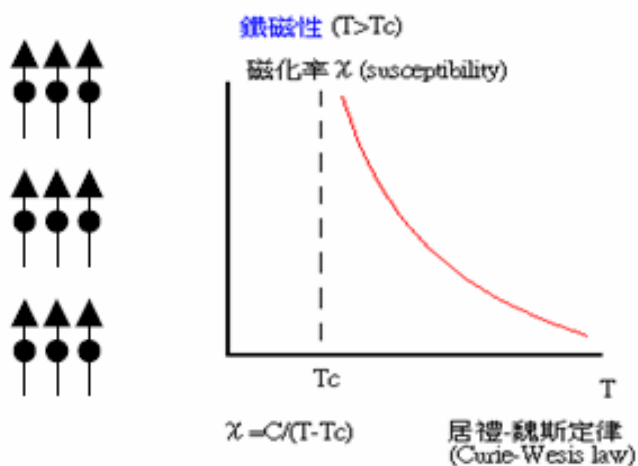


圖 2-1-1-6 鐵磁磁矩示意圖與 χ^{-1} 與 T 的關係圖。

(3) 反鐵磁性(antiferromagnetism):

如圖2-1-1-7所示。在原子自旋受到交換作用而呈現有序排列的序磁材料中，如果相鄰原子自旋間，因受到負的交換作用，自旋為反平行列，磁矩雖處於有序狀態(稱為序磁性)，但總的淨磁矩在不受外場作用時仍為零。這種磁有序狀態稱為反鐵磁性。

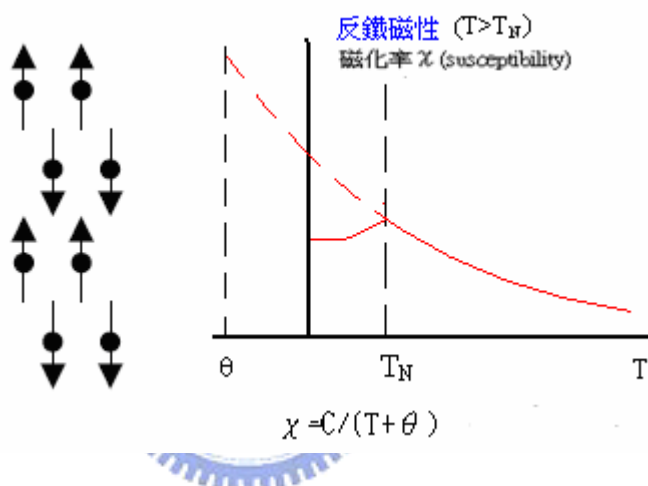


圖 2-1-1-7 反鐵磁磁矩示意圖與 χ^{-1} 與 T 的關係圖。

(4) 反磁性(diamagnetism, $\chi_m < 0$, 一般 $|\chi_m| \ll 1$):

如圖2-1-1-8所示。磁場加到某物質時，該物質上產生與磁場方向相反的磁化，稱為反磁性，即負的磁化率。反磁性一般起因於電子的軌運動，而總和的結果恰為負的情形，例如各層電子填滿的惰性氣體。超導體則具備完全反磁性的特性。

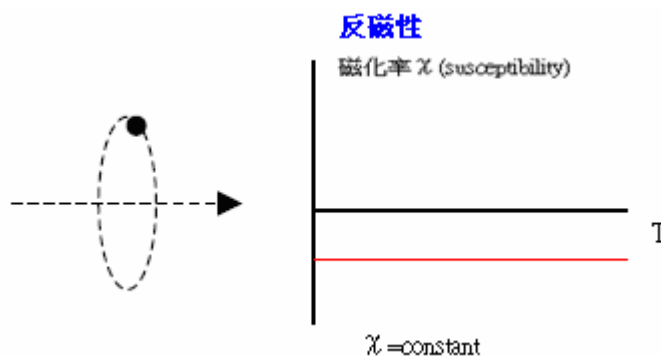


圖 2-1-1-8 反磁磁矩示意圖與 χ^{-1} 與T的關係圖。

2-1-2 鈮錳氧化物YMnO₃的基本特性

稀土族錳化物(RMnO₃, R=rare earth metal)在Mn³⁺離子和一些磁R³⁺之間的磁矩，展現出強的磁性交換相互作用。如圖2-2-1所示，隨著稀土族離子半徑的大小，RMnO₃晶體不是六方晶系(hexagonal)，就是正交晶系(orthorhombic)。從圖2-2-2中所見，對於六方晶系結構一類的稀土錳化物，它們鐵電相轉變溫度(Curie temperature, T_C)的範圍為590 and 1000K。而鐵磁相轉變溫度(Neel temperature, T_N)大概都介於100K以下。正交晶系則只有反鐵磁相轉變，其相轉變溫度也都在100K以下。對於鈮錳氧化物YMnO₃而言，則同時具備有六方晶系和正交晶系二種結構。且從圖2-1-2-1(A)可得知，目前僅六方晶系YMnO₃同時具有鐵電性和鐵磁性；正交晶系YMnO₃則只有鐵磁性。

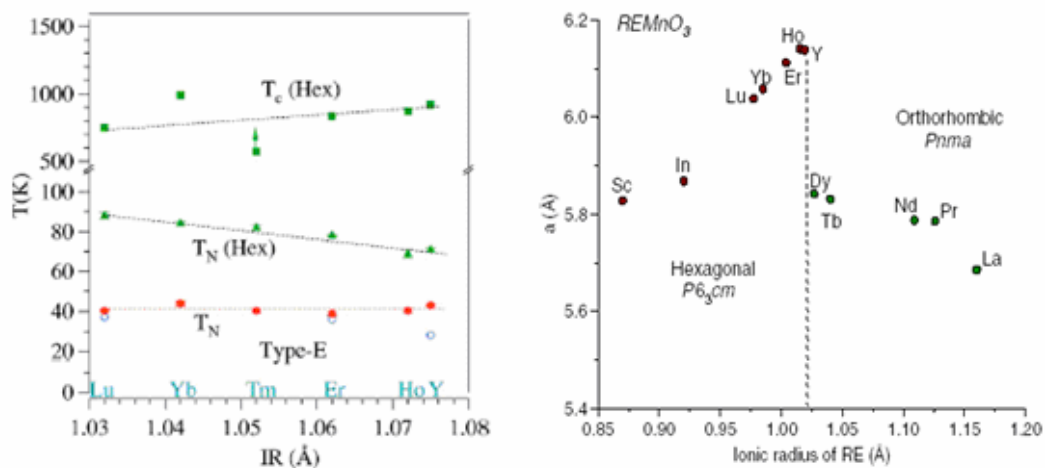


圖2-1-2-1 (A)各稀土族錳化物單晶 T_c 和 T_N 的相轉變溫度紅點為正交晶系(orthorhombic);綠點為六方晶系(hexagonal)。[6](B)稀土族離子半徑大小與所存在的晶系結構。[7]

圖2-1-2-2為 $YMnO_3$ 的兩種結構圖。左圖為六方晶系 $YMnO_3$ ，一個 Mn^{3+} 離子其周圍環繞著5個 O^{2+} 離子的 MnO_5 的結構，且有自發性極化(spontaneous polarization)；右圖為正交晶系 $YMnO_3$ 一個 Mn^{3+} 離子其周圍環繞著6個 O^{2+} 離子的 MnO_6 的結構。對於稀土族錳化物而言，錳的3d軌域伴演很重要的角色。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_2 兩個能階，然而又為了讓整體能量降低使得晶格會扭曲，所產生的Jahn-Teller distortion，又把能階分裂開來，如圖2-1-2-3。

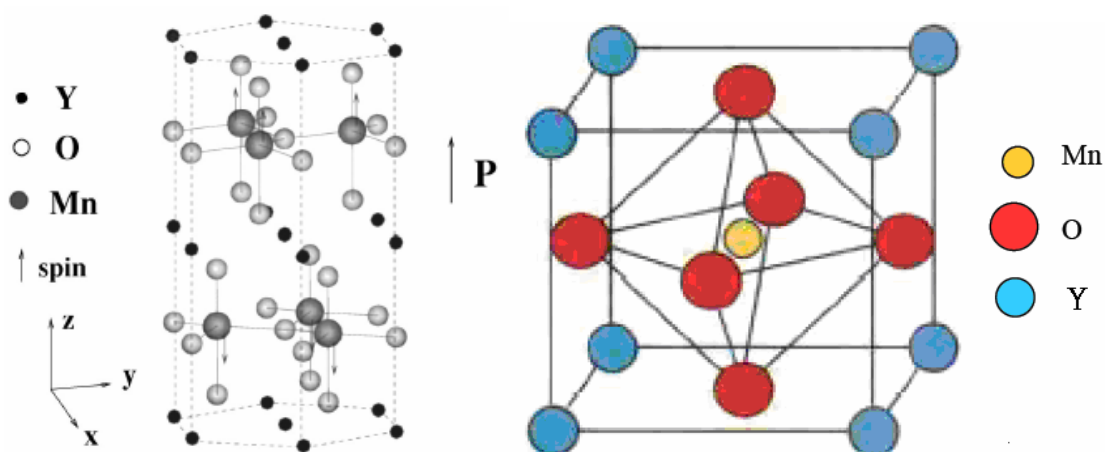


圖2-1-2-2 左圖：六方晶系(hexagonal)結構。[8]；右圖：正交晶系(orthorhombic)結構。[9]

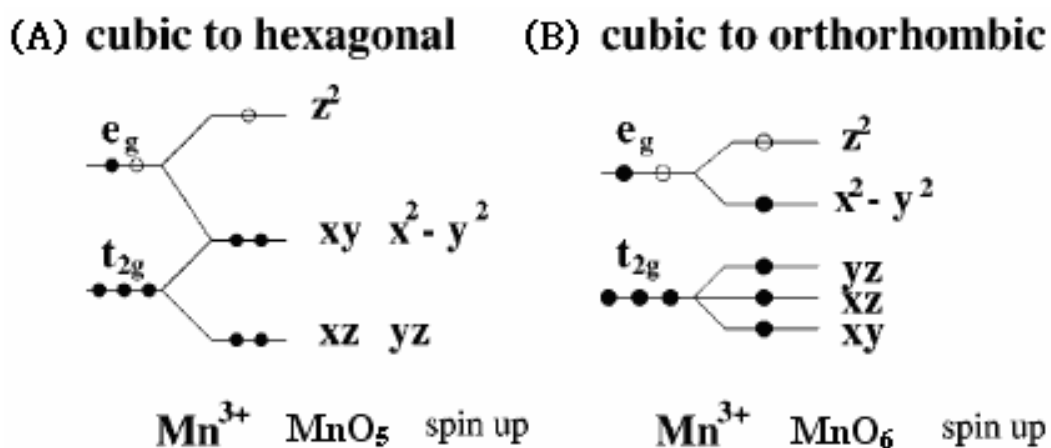


圖2-1-2-3 晶體場分裂3d軌域成 e_g 及 t_{2g} 軌域，Jahn-Teller distortion再次分裂 e_g 及 t_{2g} 軌域。(A)hexagonal中 MnO_5 的3d軌域能階(B)orthorhombic中 MnO_6 的3d軌域能階圖。[8]

2-2 YMnO₃ 薄膜的製備

2-2-1 樣品晶格分析

為了成長薄膜樣品，須先尋找適合的基板(Substrate)，其條件為薄膜的晶格常數與基板的晶格常數之間，所計算的晶格匹配(lattice miss match)為最小為最優先。其中晶格常數的匹配程度會影響薄膜與基板之間的應力(strain)關係，導致薄膜電性與磁性的改變。因此成長良好結構的薄膜為重要課題。表1提供了我們資訊選擇基板的資訊。

基板 \ 軸長(A)	a	b	c	$\sqrt{2}a$	$a/\sqrt{3}$
YMnO ₃ (orthorhombic)	5.84	5.26	7.36		
YMnO ₃ (hexagonal)	6.136		11.40		3.542
SrTiO ₃ (STO, simple cubic)	3.905	3.905	3.905	5.522	
Al ₂ O ₃ (sapphire)	4.765		13.01		
NdGaO ₃ (NGO, orthorhombic)	5.501	5.424	7.701		
Silicon(Si, simple cubic)	5.419	5.419	5.419	7.662	
MgO(simple cubic)	4.21	4.21	4.21	5.953	
YSZ	5.147	5.147	5.147	7.278	
LaAlO ₃ (LAO, simple cubic)	3.789	3.789	3.789	5.358	
Pt	3.93	3.93	3.93	5.557	

表1 YMnO₃薄膜的晶格常數與各種基板(100)的晶格常數。

對於orthorhombic的YMnO₃薄膜，其薄膜的晶格常數與基板的晶格常數的晶格匹配計算如下：

1. YMnO_3 薄膜a-axis與STO(100)基板a-axis 5.436%
2. YMnO_3 薄膜a-axis與NGO(100)基板a-axis 5.805%

因此成長orthorhombic的 YMnO_3 薄膜，我們採用了STO(100)和NGO(100)基板。

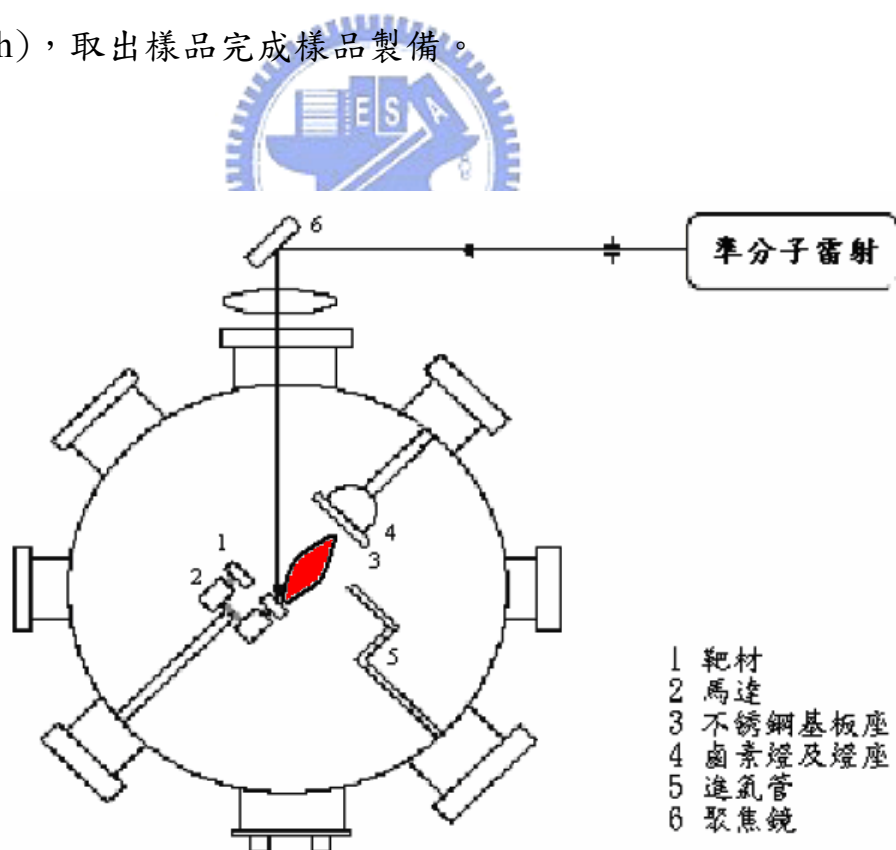
對於hexagonal的 YMnO_3 薄膜，由於本Group的學長與其它國外實驗室都成使用過許多種基板。為了有新的研究以及未來配合本實驗室系的TDS(Time Domain Spectroscopy)量測，我們採用MgO來成長hexagonal的 YMnO_3 薄膜。因為MgO基板對於THz的吸收是所有基板中最小的。實驗的結果，我們成功成長出不錯的薄膜，也發現了許多有趣的地方。這些特性與分析我們會在稍後說明。



2-2-2 薄膜製程步驟

本實驗室所用的鍍膜方法為自行架設的脈衝雷射蒸鍍法(Pulse Laser Deposition, PLD)製成，雷射光源是使用KrF準分子雷射，光源波長248 nm，脈衝寬度約為20ns左右，雷射重複率為5Hz與能量密度為3~5 J/cm²。真空鍍膜系統如圖2-2-2-1所示，將雷射光源導至靶材YMO上，將靶材旋轉時，雷射會從靶材表面均勻的打出蒸發物，進而蒸鍍到加熱的基板表面上。基板溫度可藉由加熱器加以控制，使得薄膜成長在我們所需要的條件。

製備薄膜程序首先必須將基板以丙酮、甲醇、去離子水清洗乾淨，以確保薄膜成長的品質。利用機械幫浦與渦輪分子幫浦抽將真空腔體的真空度抽至 1×10^{-6} torr 以下。開始將基板加熱至薄膜蒸鍍的溫度，並充氧氣至所需的氧壓到腔體內，等基板的溫度穩定後開始旋轉靶材。將雷射光源導至靶材上，此時雷射光會將靶材表面的分子撞擊出來，分子藉由擴散至基板上，等到雷射蒸鍍完成後，關閉加熱器及抽真空閥門，並視需要做後段退火(in-situ post annealing)製程，最後的降溫過程，將大量的氧氣通入並不斷讓氧氣溢出真空腔體，以進行淬冷(quench)，取出樣品完成樣品製備。



對於orthorhombic的 YMnO_3 (YMO)薄膜和hexagonal的 YMnO_3 (YMO)

薄膜，表2是我們所得到的最佳的鍍膜條件。

	基板	基板溫度	氧壓	雷射能量	脈衝次數
O-YMO	STO(100)	800 ^o C	0.11Torr	400mJ	9000
	NGO(100)	810 ^o C	0.12Torr	400mJ	9000
h-YMO	MgO(100)	860 ^o C	3x10 ⁻³ Torr	400mJ	9000

表2 製備薄膜的條件

圖 2-2-2-2 至圖 2-2-2-5 為我們所試驗的一些鍍膜條件YMO薄膜的XRD圖。對於H-YMO薄膜而言，我們經過大範圍溫度變化和氧壓變化所得到的結論為：高溫度與低壓力的情況下，H-YMO薄膜有高純度的薄膜品質；而O-YMO薄膜，則在高溫度(800^oC)與在氧壓為 0.1Torr為最好的鍍膜條件。

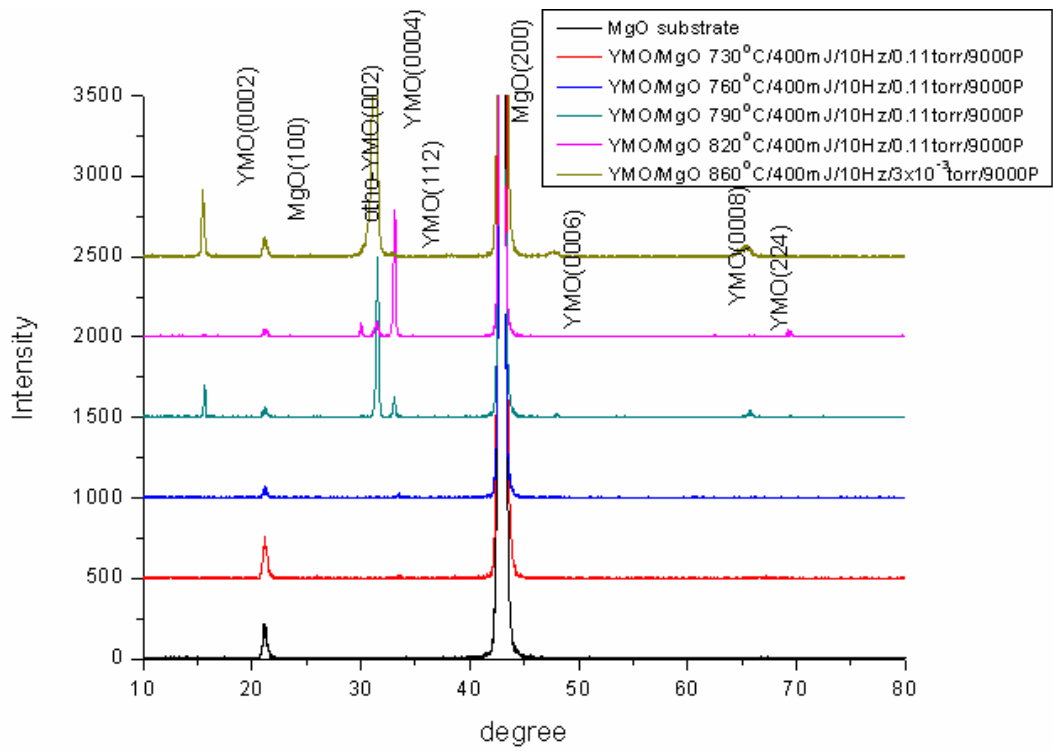


圖 2-2-2-2 H-YMO/MgO(100)對不同溫度的 XRD 圖。

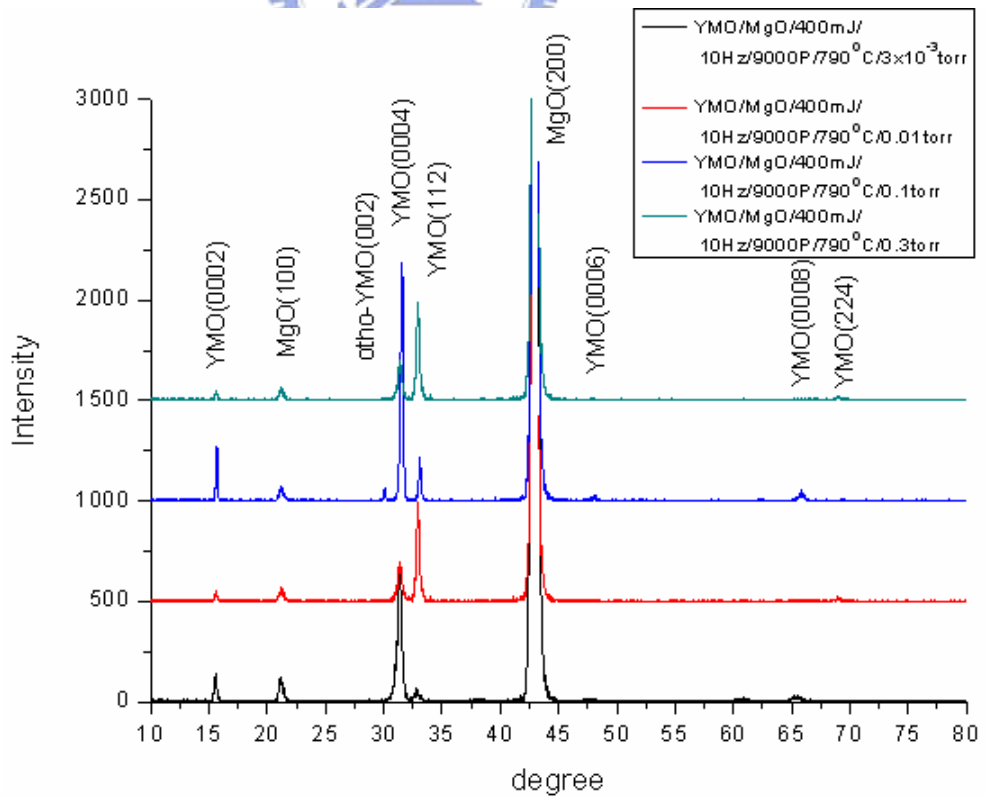


圖 2-2-2-3 H-YMO/MgO(100)對不同氧壓的 XRD 圖。

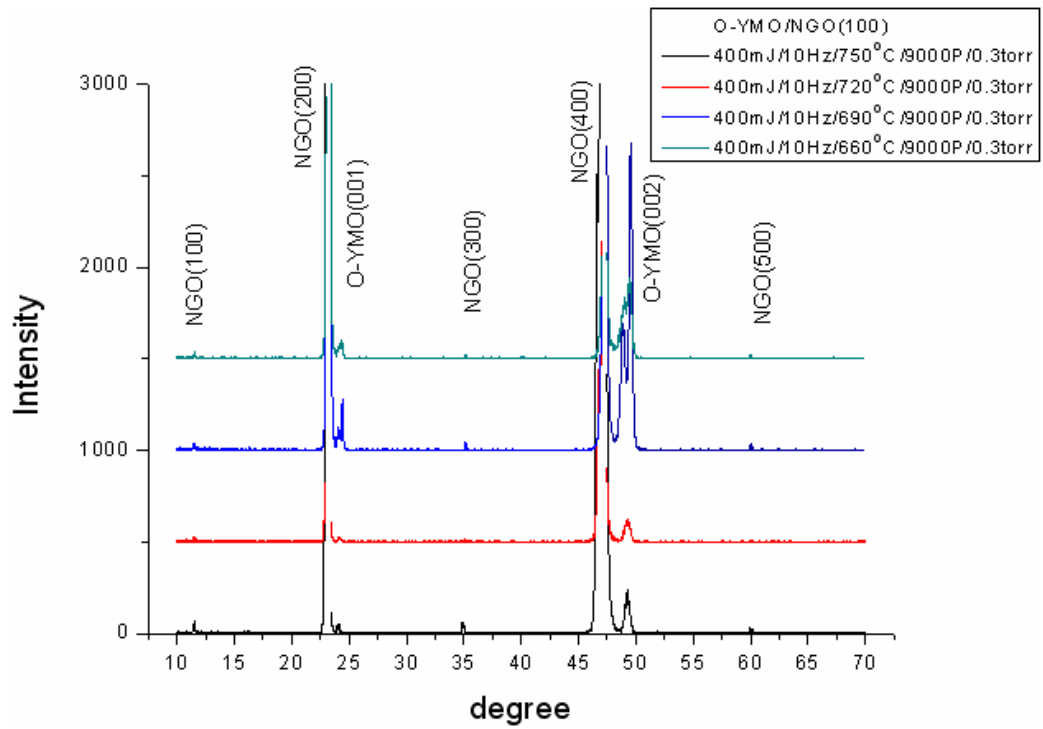


圖 2-2-2-4 O-YMO/NGO(100)對不同溫度的 XRD 圖。

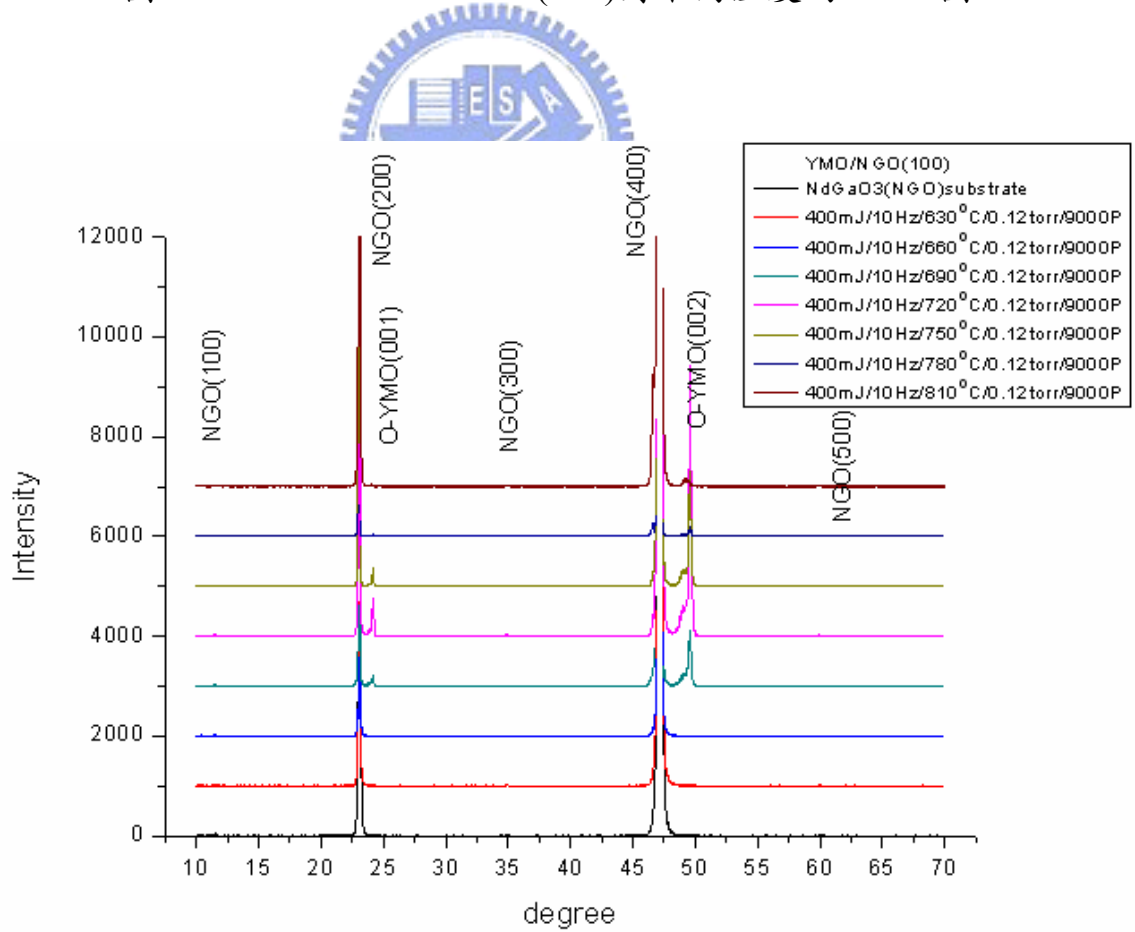


圖 2-2-2-5 O-YMO/NGO(100)對不同溫度的 XRD 圖。

2-3 薄膜特性量測

2-3-1 X-Ray繞射與 Φ -Scan

利用X-Ray繞射(X-Ray Diffraction, XRD)可以檢視薄膜的軸向及其晶格常數。本實驗室的X-Ray繞射分析儀是REGAKU®二環式薄膜繞射儀。當X-Ray入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格(Bragg)繞射條件：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad \dots\dots\dots (2-1)$$

d 為晶格平面間的距離； θ 為入射光與樣品之間的夾角

λ 為入射光的波長； n 為正整數。

圖2-3-1-1至圖2-3-1-3為成長各種YMO薄膜的XRD圖。

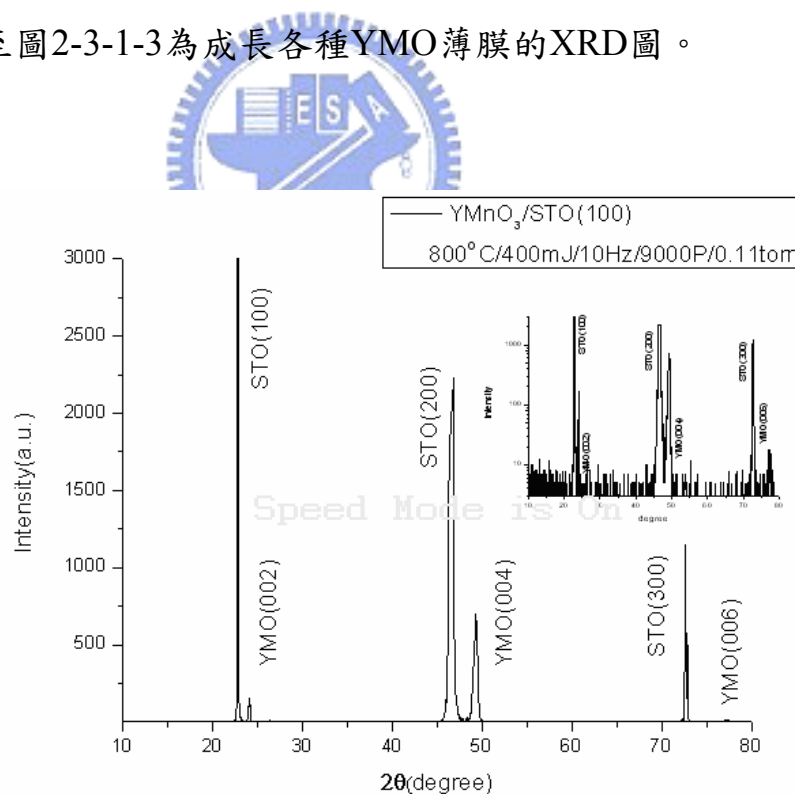


圖2-3-1-1 O-YMO/STO(100)的XRD圖

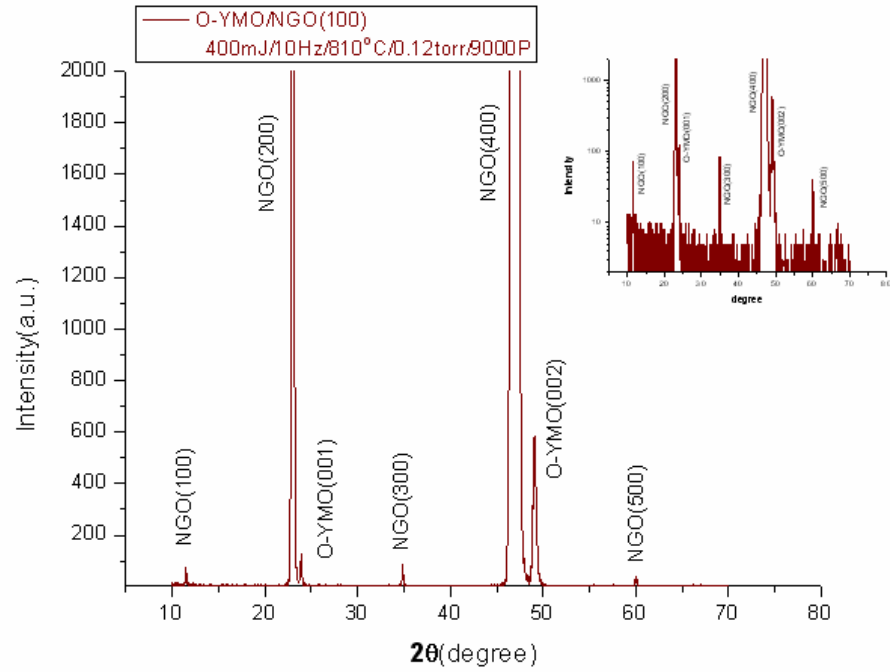


圖2-3-1-2 O-YMO/NGO(100)的XRD圖。

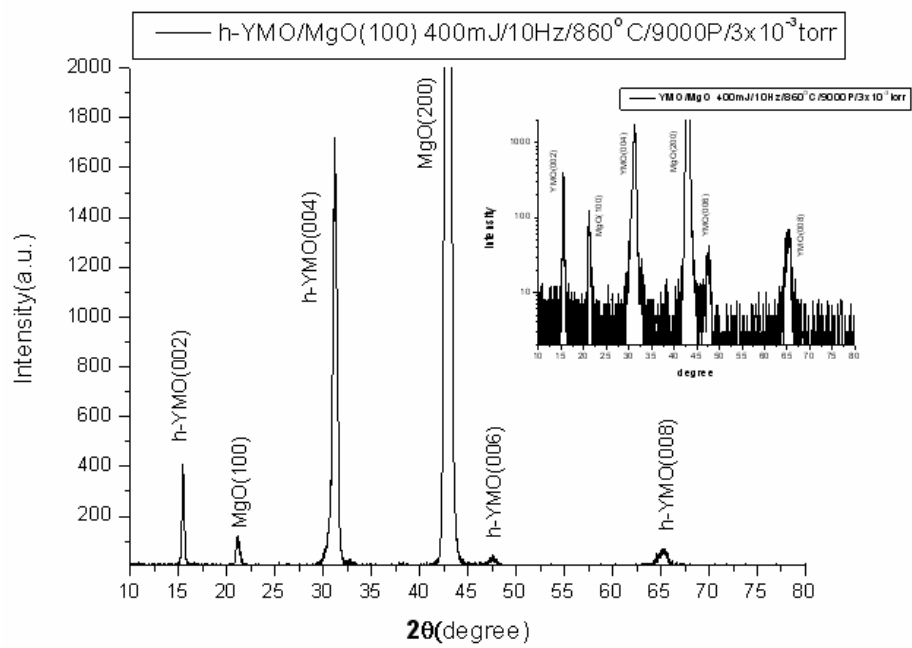


圖2-3-1-3 h-YMO/MgO(100)的XRD圖。

對於O-YMO/STO(100)和O-YMO/NGO(100)薄膜成長，我們比較沒有問題。但對於h-YMO/MgO(100)為何可以成長出pure的hexagonal的 YMnO_3 (YMO)薄膜，我們想藉由 Φ -Scan的軸向定位去了解薄膜的成長方位(orientation)。圖2-3-1-4為h-YMO/MgO(100)薄膜的 Φ -Scan。我們以MgO(220)作 Φ 的旋轉，從圖中可明確看出MgO為四軸對稱；另一個則以h-YMO(112)作 Φ 的旋轉，明確看出為二個六軸對稱隨機混合成長。即YMO(002)沿著MgO(011)或MgO(0-11)方向排列(alignment)。

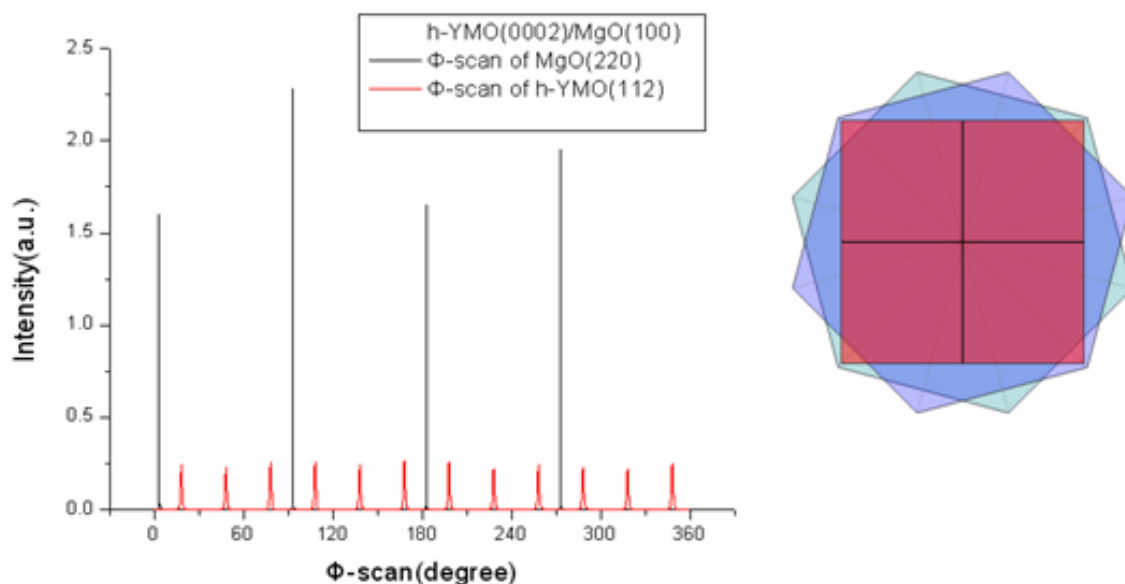


圖2-3-1-4 為h-YMO/MgO(100)薄膜的 Φ -Scan與YMO的成長情形。

右圖正方形為MgO(100)；六角形為兩個hexagonal的YMO隨機堆疊成長圖形，前後無一定的規則。

2-3-2 磁化率的量測

實驗室的磁化率量測是利用到超導量子干涉元件 (Superconducting Quantum Interference Devices, SQUID)。SQUID 包含磁通量子化及約瑟芬(Josephson)穿隧效應兩個重要物理現象。

磁通量子化是表示超導環內之磁通是量子化成 $\Phi_0=2.07\times 10^{-15}$ Wb之整數倍；約瑟芬穿隧效應為超導電子對穿隧大約奈米厚絕緣層的現象。SQUID是由兩個約瑟芬接點超導電流環組成，能夠偵測極低磁場的感測器。當外界磁場變化時，兩個奈米級厚的絕緣層所隔開的超導環，此時因磁力線會穿過絕緣層進入超導環之中，並會對超導環感應產生整數倍的超導電子對。而由於電子對的電量與磁通量均極小，所以超導量子干涉磁量儀能成為夠偵測極低磁場的感測器。

YMO因為在研究上有一段時間，所以基本的特性量測較完善。圖 2-3-2-1 為單晶YMO磁化率 χ (susceptibility)的量測。由圖我們可以清楚的看見h-YMO有較高溫度的 T_N ，大約在 70K左右；O-YMO的 T_N 約為 40K。而圖 2-3-2-2 為薄膜的磁化率 χ 量測。可以看見h-YMO的薄膜與h-YMO的單晶的 T_N 有一段差距，約為 30K的溫度差距。其原因可能為單晶的結構遠比薄膜的結構好。

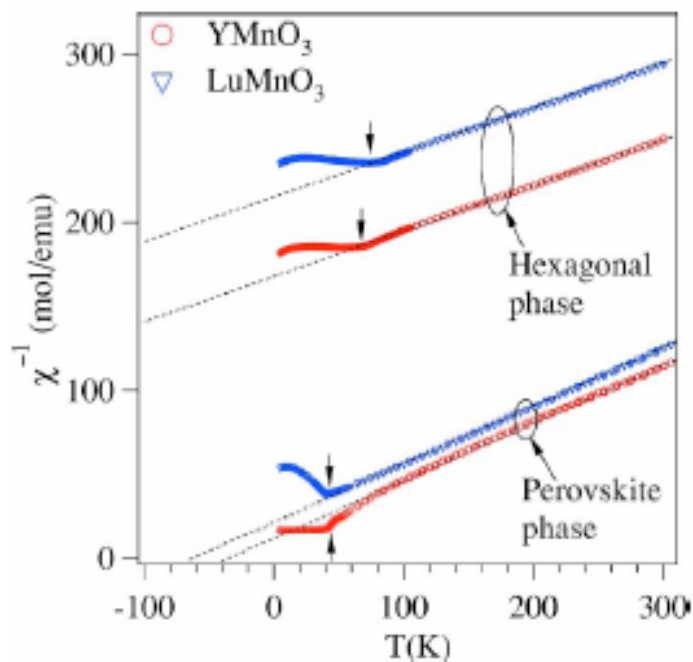


圖 2-3-2-1 單晶h-YMO與O-YMO磁化率 χ (susceptibility)的量測曲線。[6]

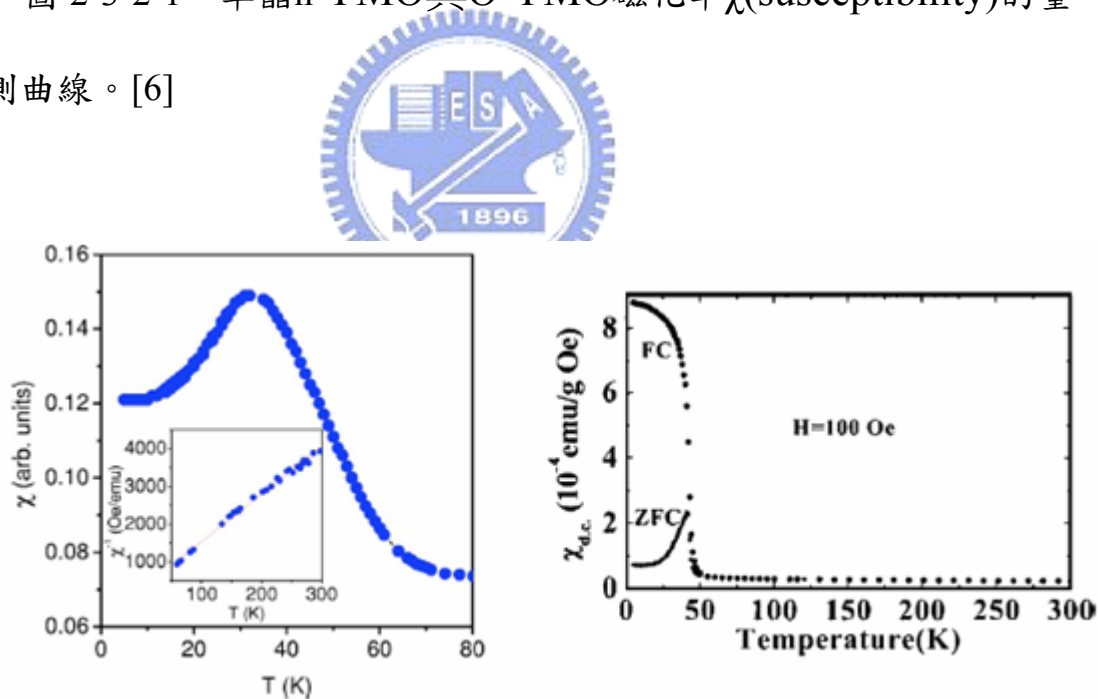


圖2-3-2-2 左圖:O-YMO/STO(100)的磁化率 χ 與溫度的量測曲線。[10]；右圖為h-YMO多晶(polycrystal)的磁化率 χ 與溫度的量測曲線。[11]

而我們所量測到h-YMO/MgO(100)薄膜的 T_N 或O-YMO/STO(100)薄膜的 T_N ，其轉折的溫度都在40K附近。圖 2-3-2-3 至圖 2-3-2-5 為YMO薄膜的磁化率與溫度的關係圖。曲線由反鐵磁性經 T_N 後轉為順磁性。(O-YMO/NGO(100)因為 NGO 基板的磁化率大於薄膜本身的磁化率，導致薄膜的訊號無法被判讀。)

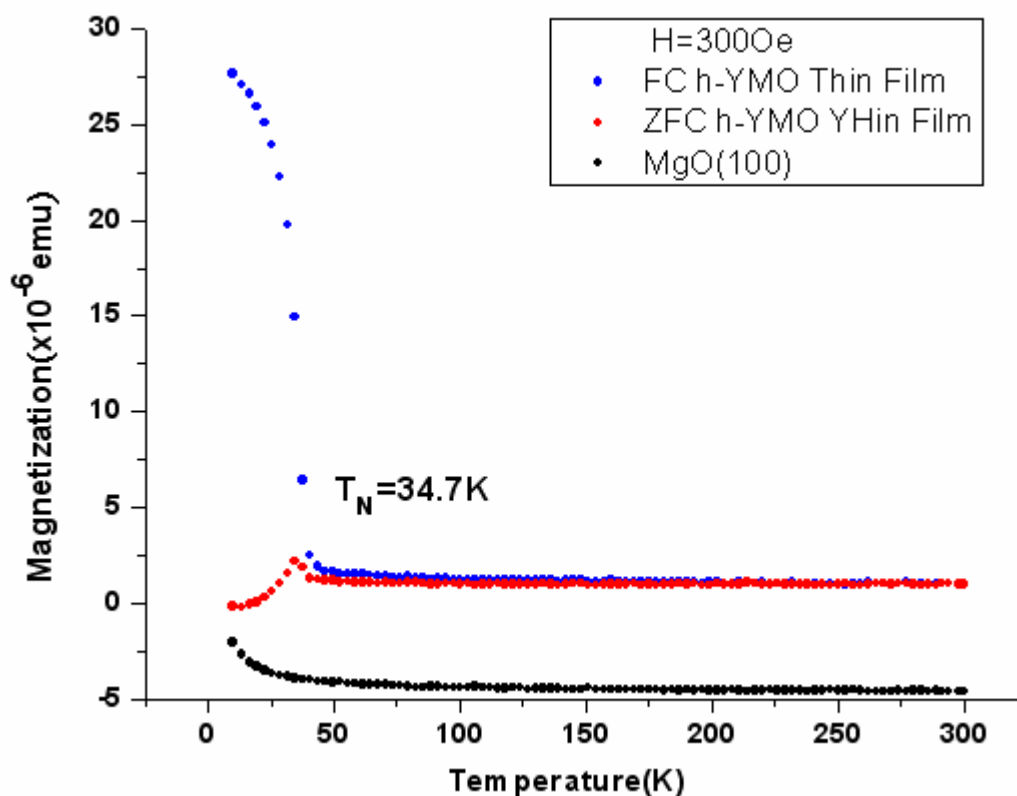


圖 2-3-2-3 h-YMO/MgO(100)ZFC(Zero Field Cooling)和 FC(Field Cooling)的磁化率與溫度的關係圖。

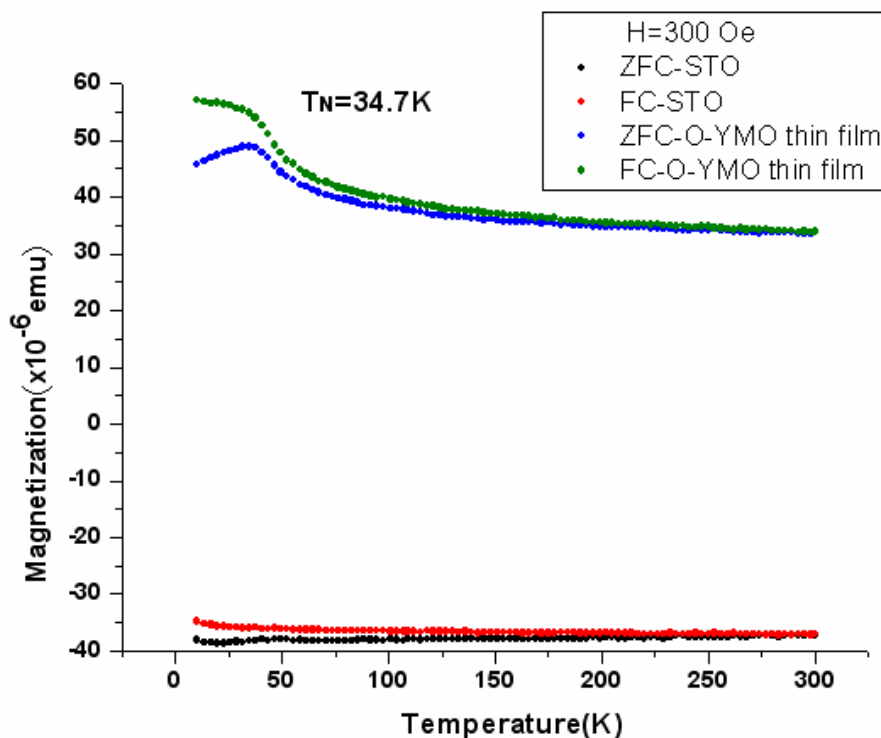


圖 2-3-2-4 O-YMO/STO(100)ZFC(Zero Field Cooling)和 FC(Field Cooling)的磁化率與溫度的關係圖。

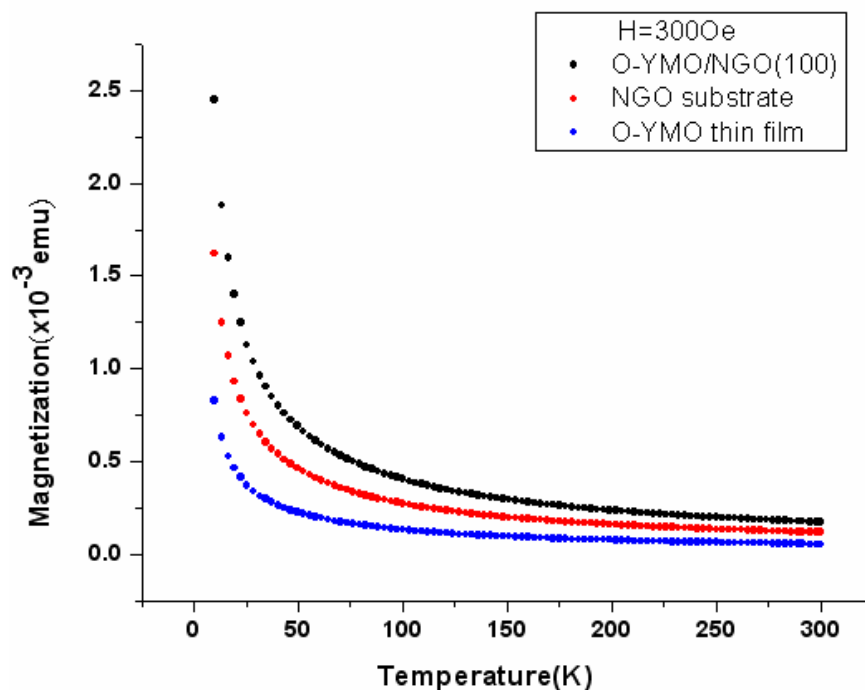


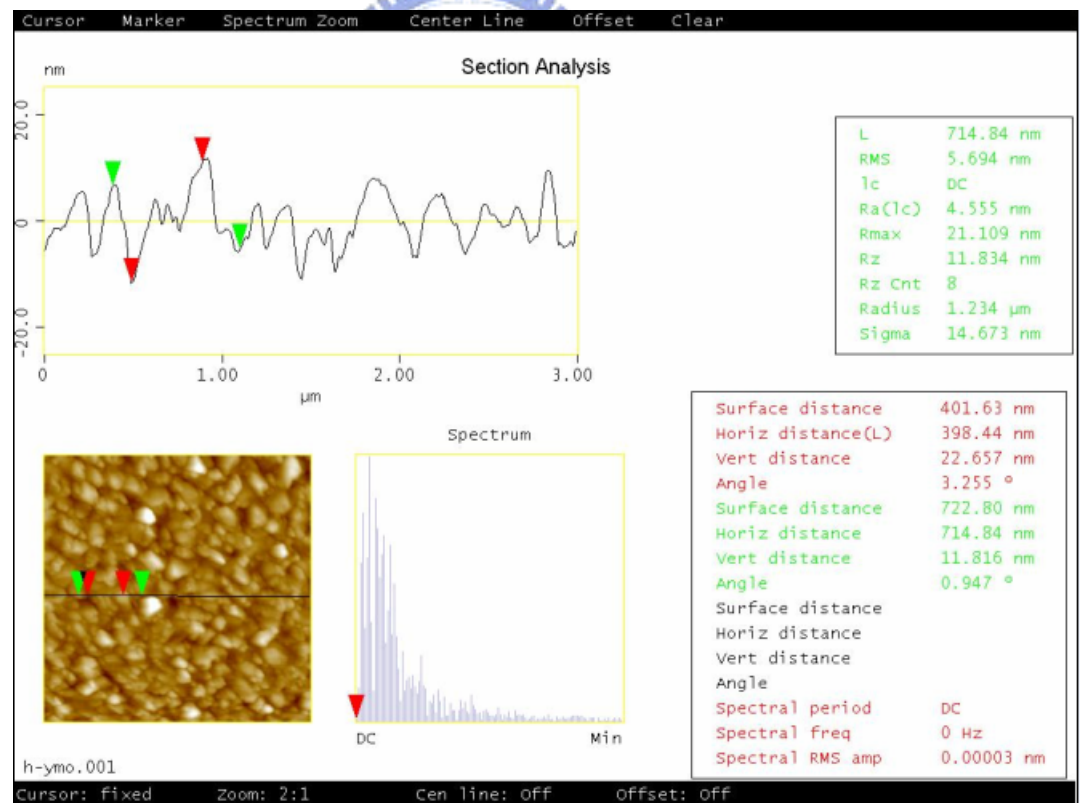
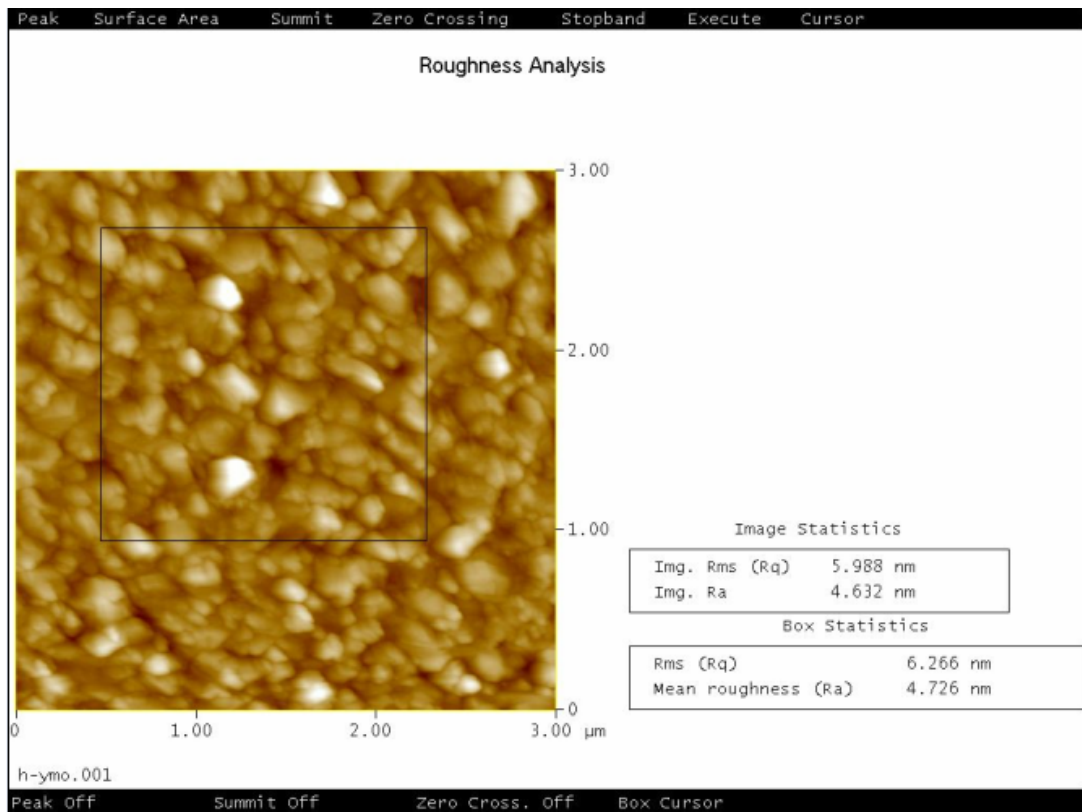
圖 2-3-2-5 O-YMO/NGO(100)ZFC(Zero Field Cooling)和 FC(Field Cooling)的磁化率與溫度的關係圖。

2-3-3 原子力顯微鏡(AFM)與掃描式電子顯微鏡(SEM)

我們所使用的AFM操作模式為敲觸式（tapping mode），其探針的頂端為原子的數量級，而探針與樣品間的作用力為原子與原子之間的作用力，所以經由作用力大小的變化，很容易得到原子級的解析度，藉由AFM的檢測，我們可以得到薄膜表面的狀況。而SEM主要是用來觀察物體的表面形態，它的試片製備容易，影像解析器度極高，放大倍率可輕易達到一萬倍以上（而傳統的光學顯微鏡的最高放大倍率只有1500倍左右），並具有景深長的特點，可以清晰的觀察起伏程度較大的物體，如破斷面。以下圖2-3-3-1至圖2-3-3-3為我們所掃描的AFM

與SEM圖





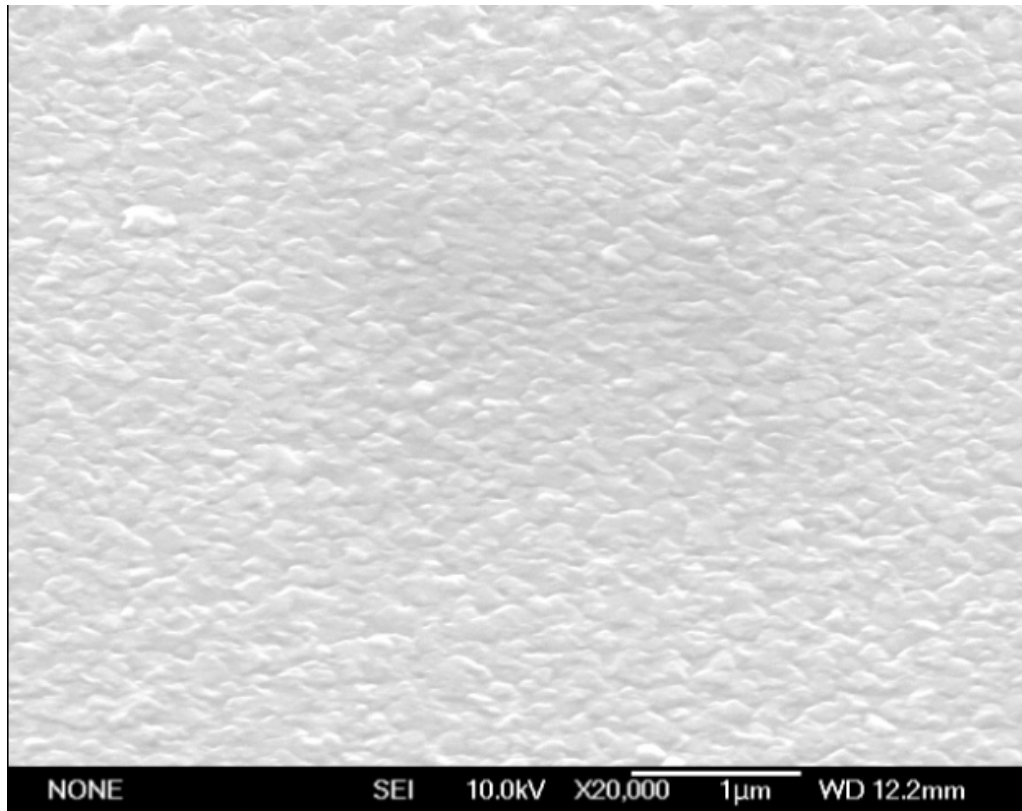
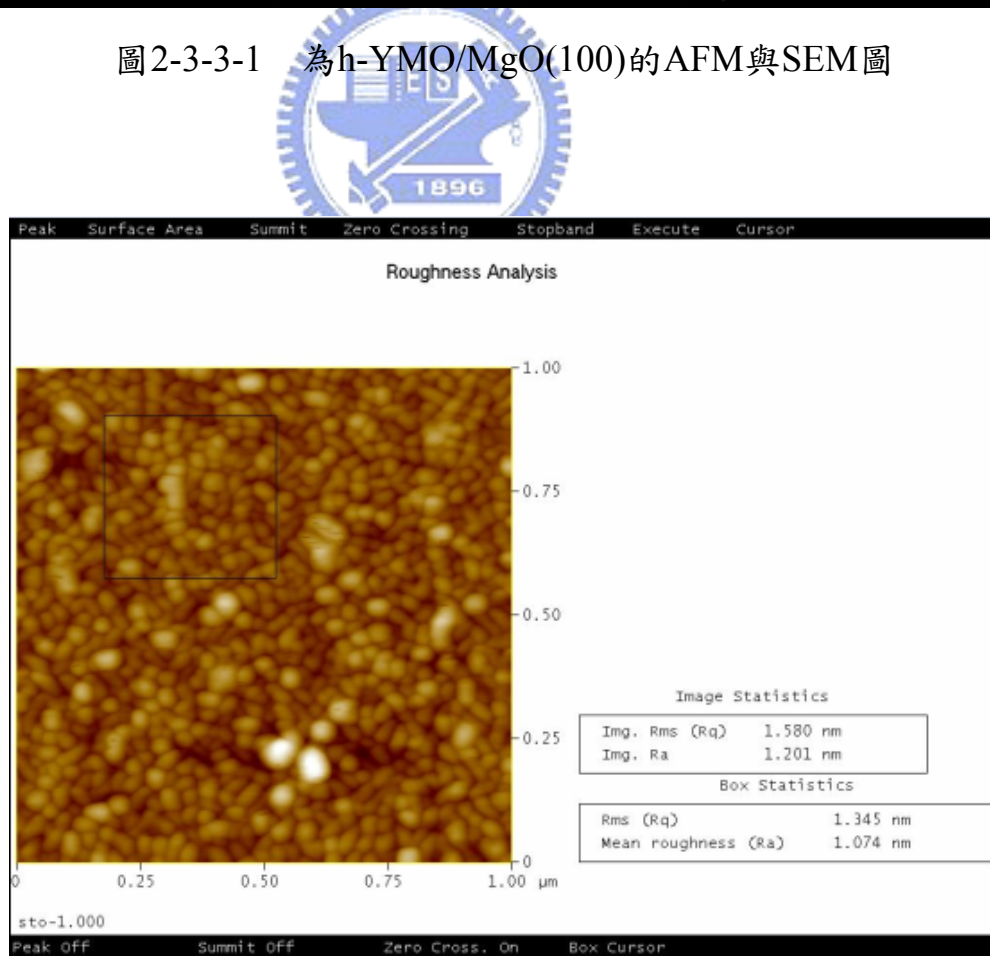


圖2-3-3-1 為h-YMO/MgO(100)的AFM與SEM圖



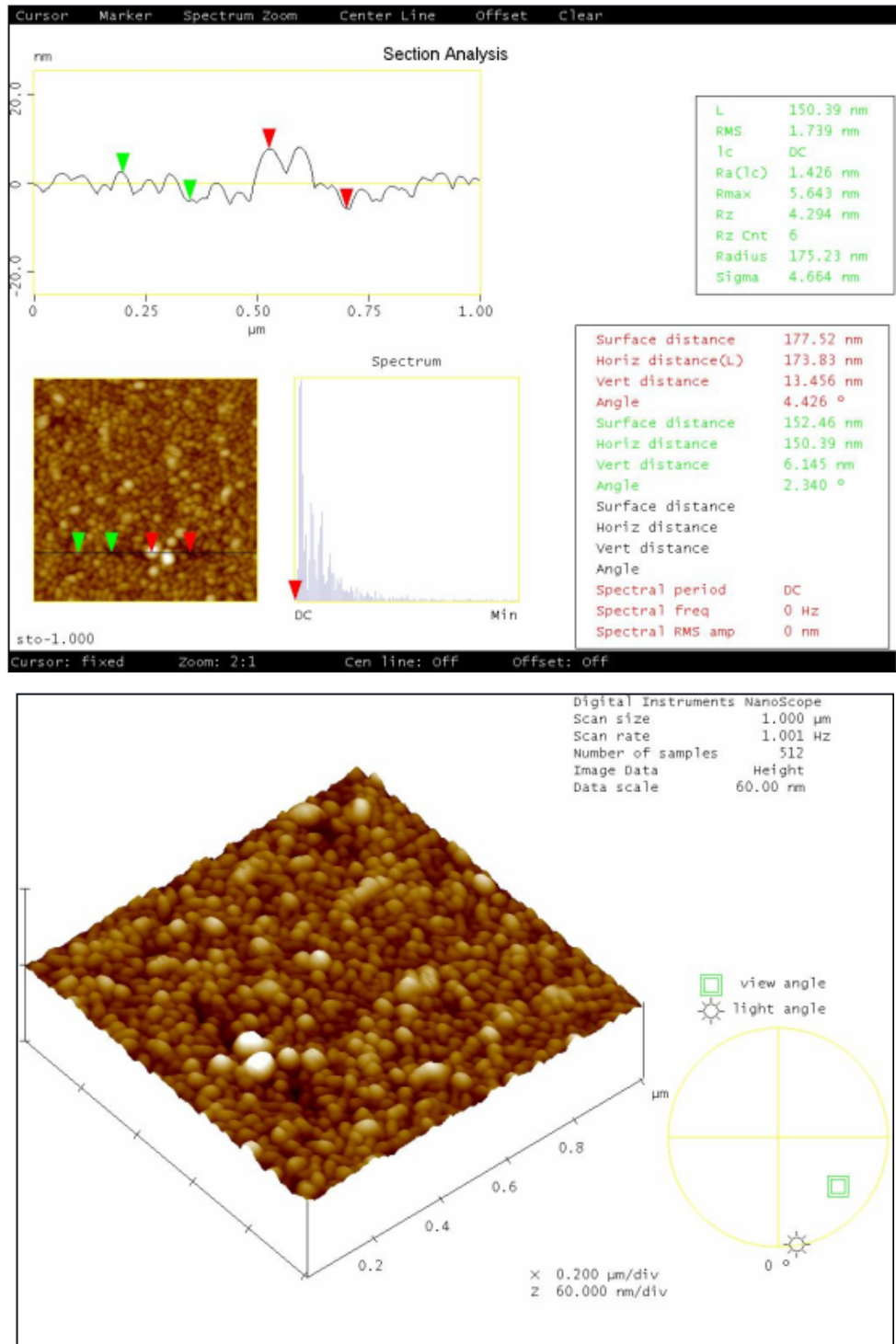
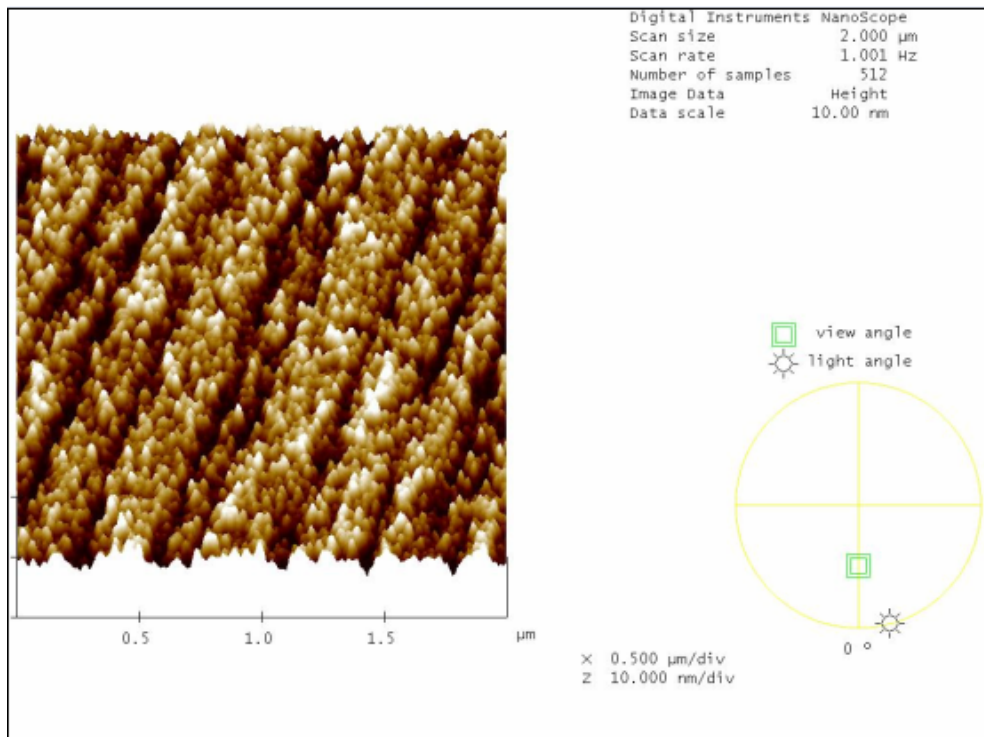
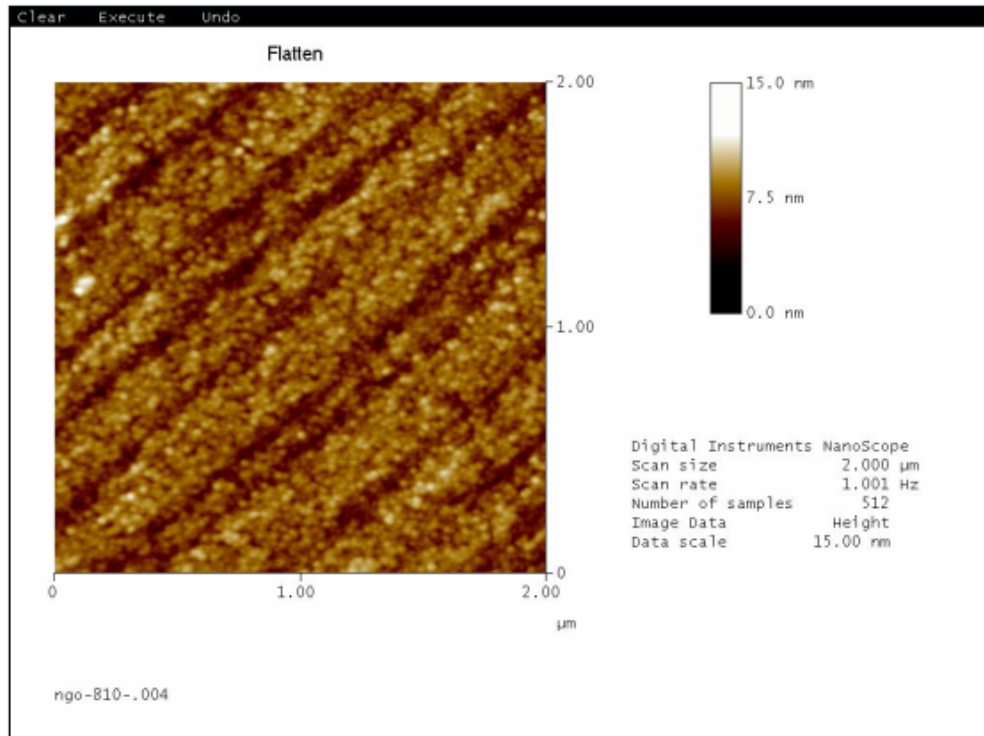


圖2-3-3-2 為O-YMO/STO(100)的AFM圖



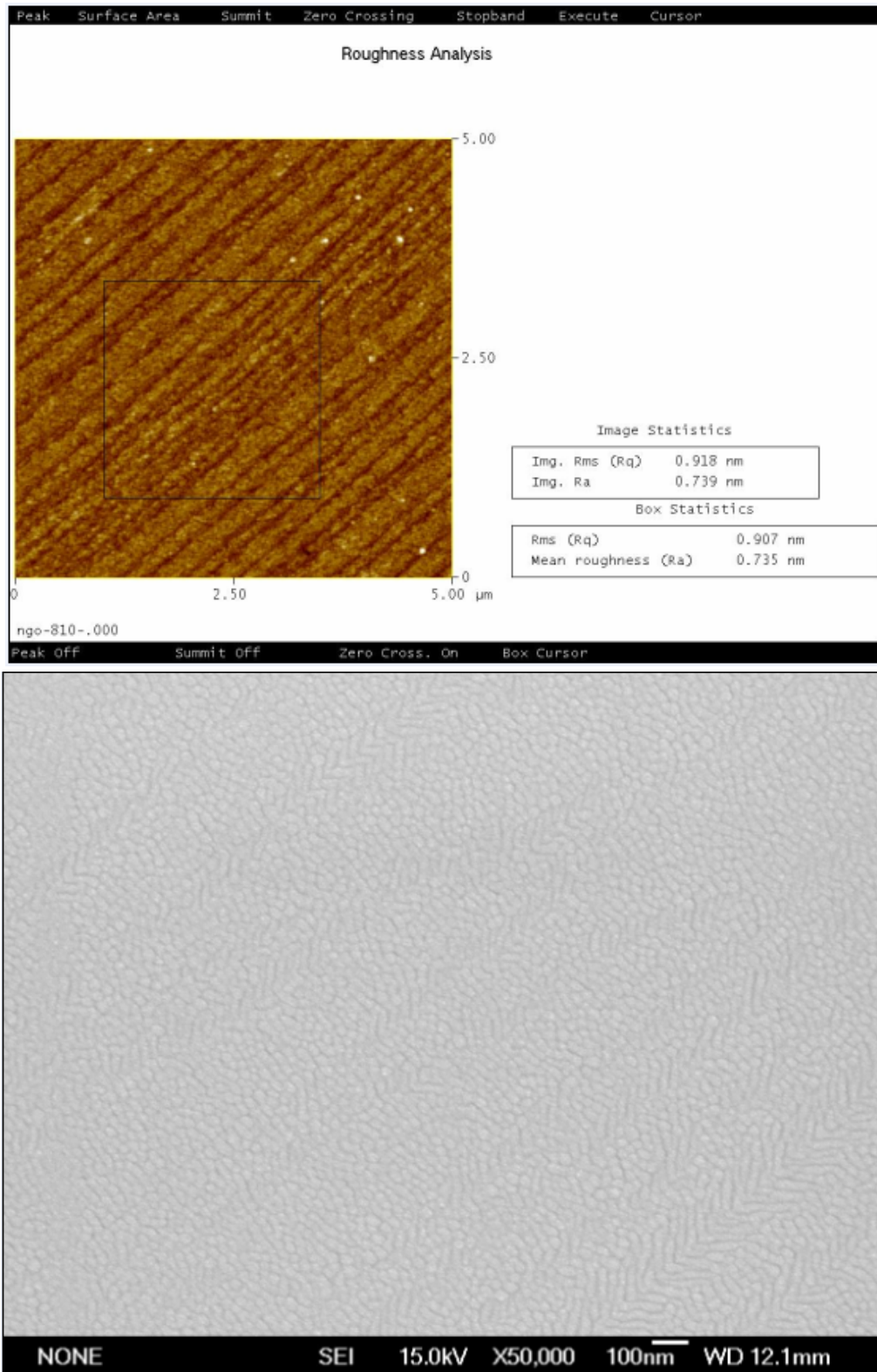


圖 2-3-3-3 為 O-YMO/NGO(100)的 AFM 圖與 SEM 圖

2-3-4 X吸收光譜近邊緣結構(X-ray absorption near edge structure; XANES)

XANES主要是分析材料的空軌域電子組態（電洞）之工具，特別是O的K edge（O的1s到2p空軌域的吸收），光譜中幾個特定能量上，了解幾個能帶載子分佈的情形。常測量XANES光譜的兩種方法：全電子產率（Total Electron Yield，TEY）與X光螢光產率(X-ray Fluorescence Yield，FY)。如圖2-3-4-1。X光照射樣品，會激發內層電子到激發態，將光電子激發後會留下空軌域，較接近原子核的電子將會佔據此空軌域而放出光子而產生螢光，約5%。放出的螢光會再激發特定能階的光電子，稱為歐傑電子(Auger electron)，約95%。光電子也會再碰撞出二次電子。從全電子產率可得知樣品表面的特性。因為當X光照射樣品會激發內部的光電子往樣品的表面移動，但由於電子與電子之間的庫倫作用力之牽制，會使得較深層的電子不容易到達表面被接收，只有靠近表層的電子被所加的偏壓吸引而被接收器接收，實驗上由電流計檢測其光電流，而知樣品表面的特性。相對於全電子產率，X光螢光產率是用來了解材料整體結構的特性分析。因為螢光是由光子所組成，故並不會受到庫倫作用力的牽制，故可探測較深層的電子結構，因此實驗上常用X光螢光產率是來作樣品整體結構的特性分析。

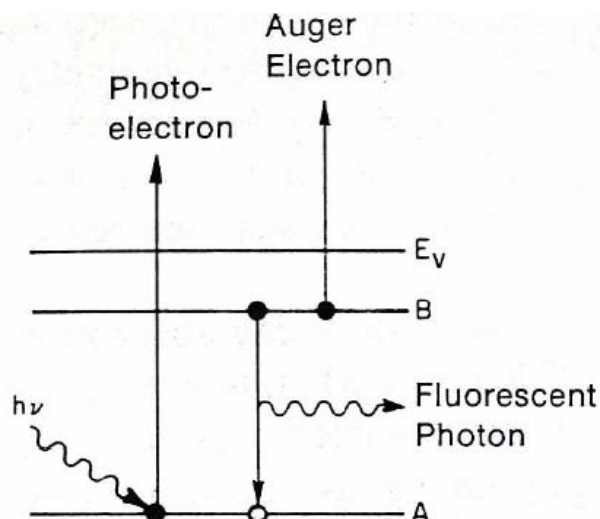


圖2-3-4-1 X光螢光產率原理圖。X光打入樣品激發電子躍遷，近原子核電子躍遷至空軌域產生螢光。[12]

首先我們先討論Mn L-edge XAS光譜這部份。圖2-3-4-2為實驗與理論計算的Mn L-edge XAS光譜；而圖2-3-4-3為我們的h-YMO與O-YMO之Mn L-edge XAS光譜。以h-YMO/MgO而言，我們的Mn L-edge XAS光譜和圖2-3-4-2中比較，更接近理論計算。而我們的薄膜不論是h-YMO或O-YMO，其整體Mn L-edge XAS光譜特徵行為與 Mn_2O_3 的Mn L-edge XAS光譜相同。至於O K-edge XAS光譜，因為晶體場將Mn的3d軌域分成 e_g 及 t_{2g} 軌域，而Jahn-Teller distortion再次分裂 e_g 及 t_{2g} 軌域。因此h-YMO與O-YMO的光譜特徵就不同了。h-YMO部分O K-edge XAS光譜由低能量往高能量分別為A、B、C、D。A、B部分則是因為晶體場的作用將Mn 3d-O 2P的軌域分裂成5個小部份，依序為a： $3d_{xz}$ 、b： $3d_{yz}$ 、c： $3d_{xy}$ 、d： $3d_{x^2-y^2}$ 、e： $3d_{z^2-r^2}$ 。C則為Y 4d-O 2P的混成軌域；D則是Mn 4d-O

2P的混成軌域。O-YMO部分O K-edge XAS光譜由低能量往高能量為H、I、J、K。因為晶體場將Mn 3d-O 2P的軌域分裂成較高能量的H： e_g 及較低能量的I： t_{2g} 。J則為Y 4d-O 2P的混成軌域。K則為Mn 4d-O 2P的混成軌域。另外O-YMO的K和H-YMO的D則有不同的差異。O-YMO的K顯示出一個較寬的能帶；H-YMO的D則分裂成兩個。主要是因為R ion(稀土族離子)改變了Mn 4sp states of H-YMO不同於O-YMO[13]。圖2-3-2至2-3-6為Mn L-edge XAS光譜與O K-edge XAS光譜圖。

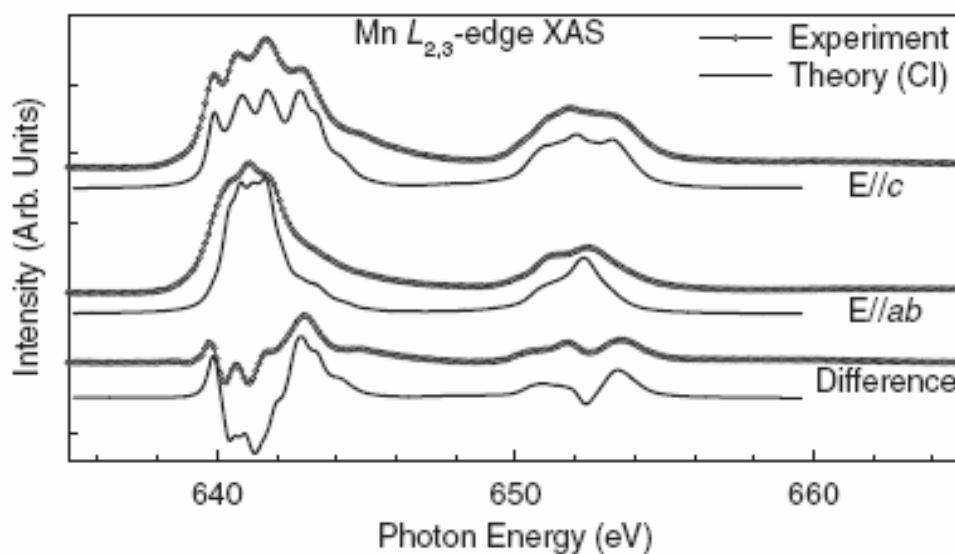


圖2-3-4-2 H-YMO不同極化方向之Mn L-edge XAS光譜與理論光譜比較圖。[14]

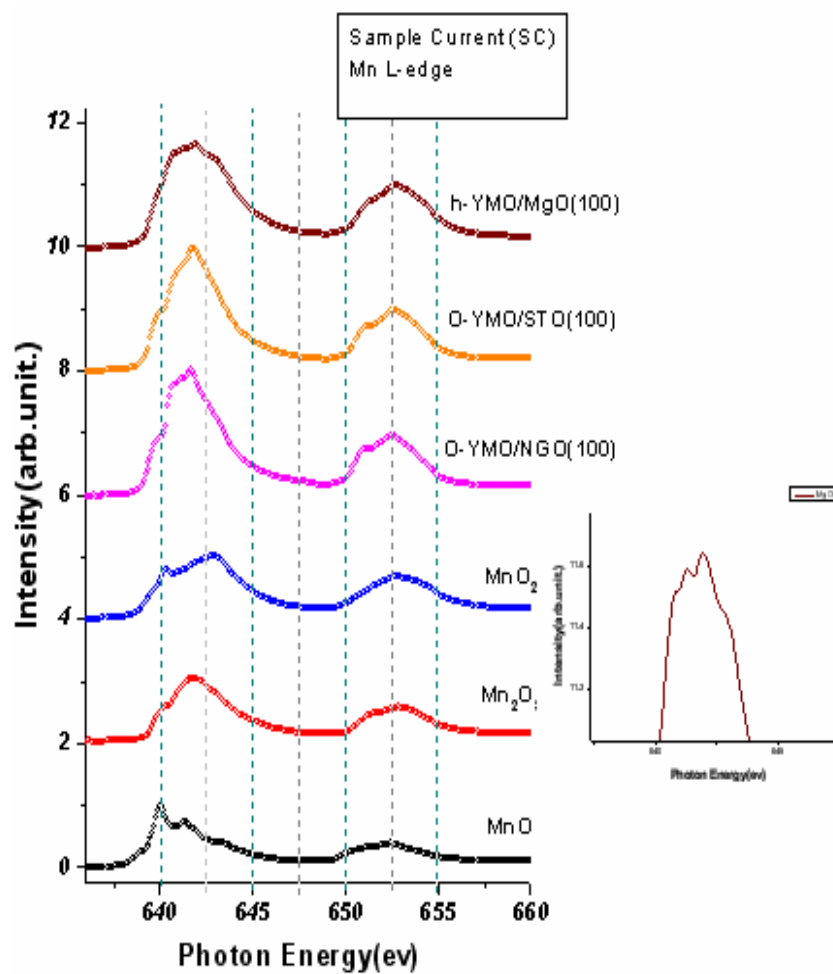


圖2-3-4-3 H-YMO與O-YMO的Mn L-edge XAS光譜圖。

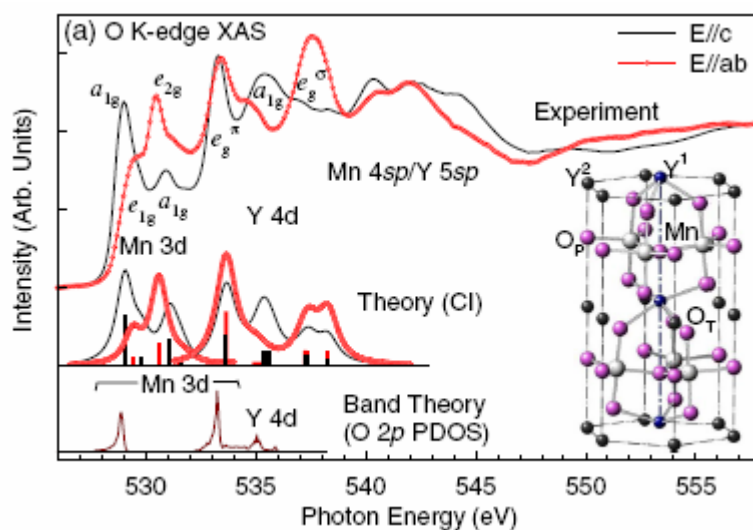


圖2-3-4-4 H-YMO的O K-edge XAS光譜圖。 [14]

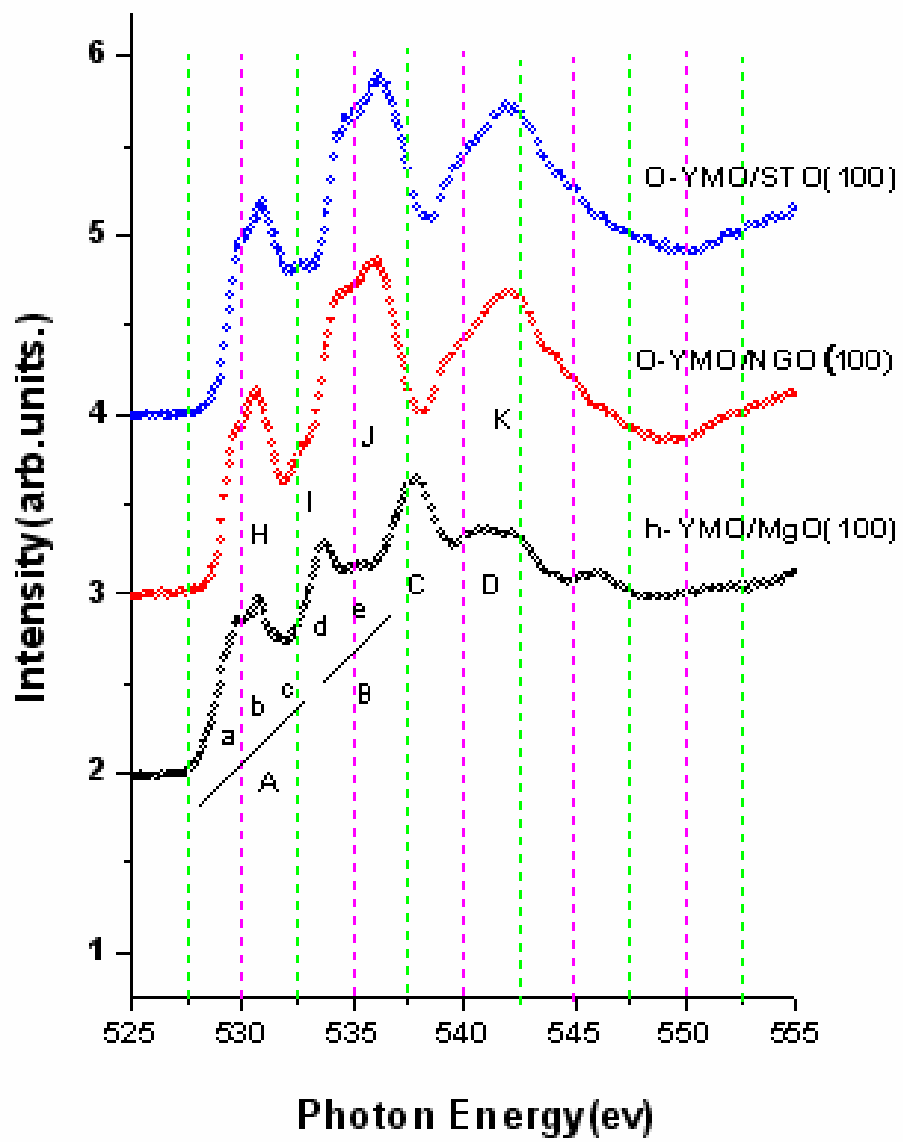


圖2-3-4-5 H-YMO與O-YMO之O K-edge XAS光譜圖。

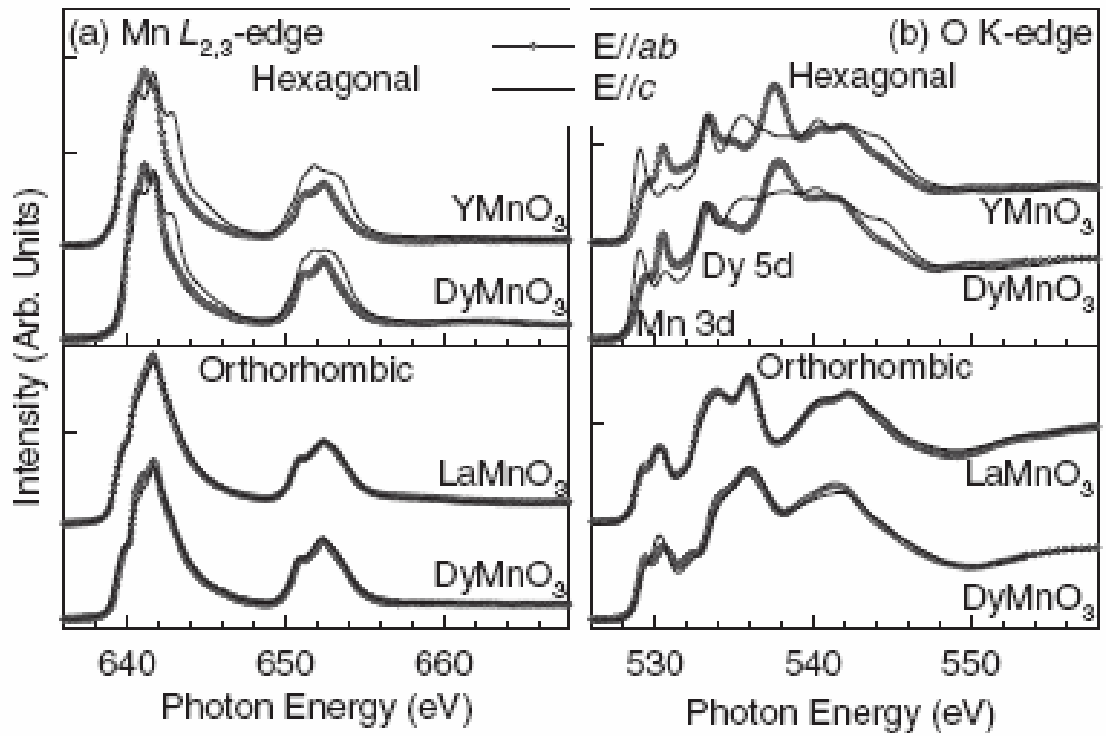


圖2-3-4-6 Hexagonal phase與Orthorhombic phase於不同極化方向的 O K-edge XAS光譜圖。[14]



第三章

激發—探測實驗系統

3-1 簡介

在時間解析激發-探測系統(pump-probe system)中，我們使用分光鏡將雷射光分成8:2強度的兩道光。其中占強度五分之四的光叫做激發光(pump beam)，而另一道占強度五分之一光的叫做探測光(probe beam)；另外，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)。因此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。系統中的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})。

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，其變化如圖3-2中最上方圖的虛線的變化。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，降低雷射所產生的雜訊以利擷取訊號。因此，在激發光的光路上，會加入調制(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。且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清楚地看出另一個現象，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時間間隔時間，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})。如果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，就會有熱量累積的問題。

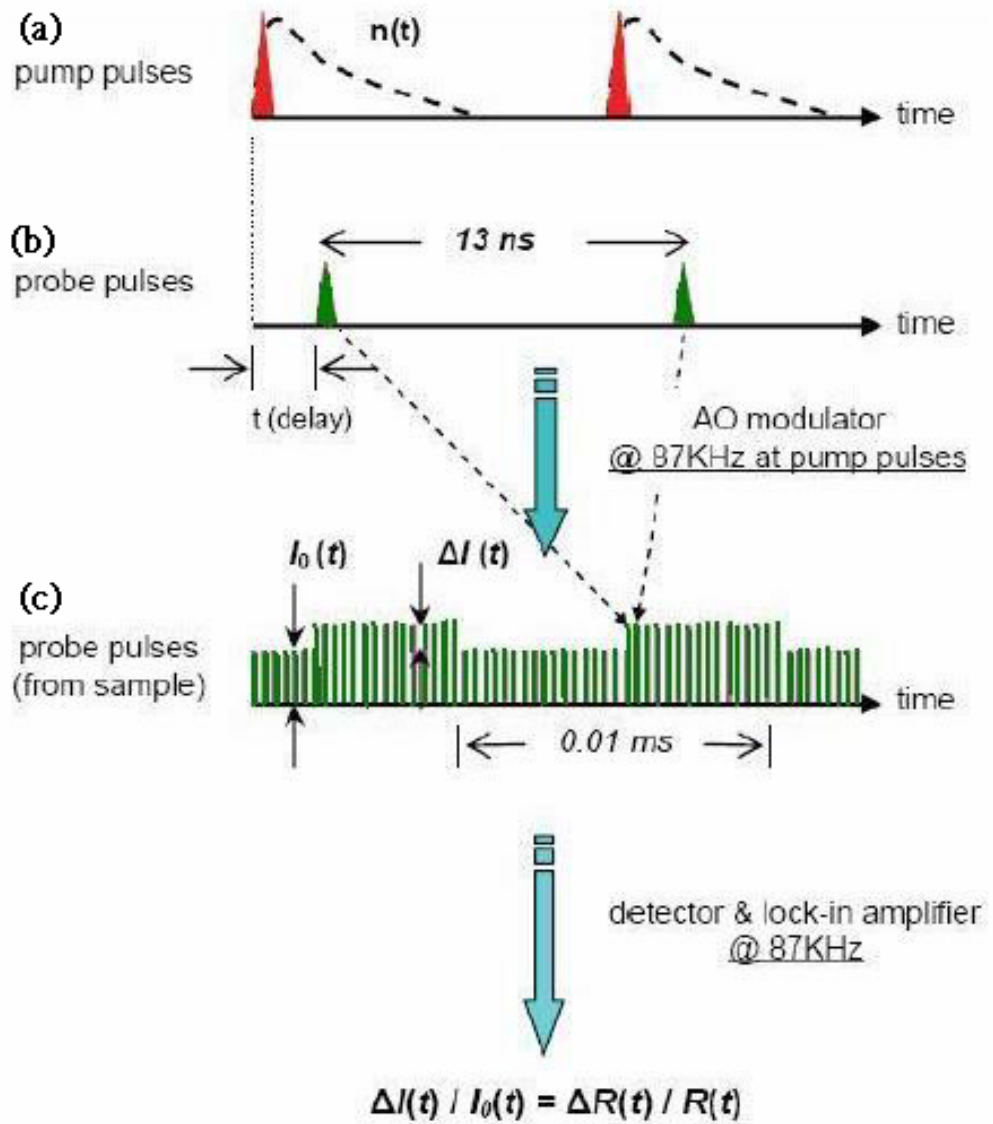
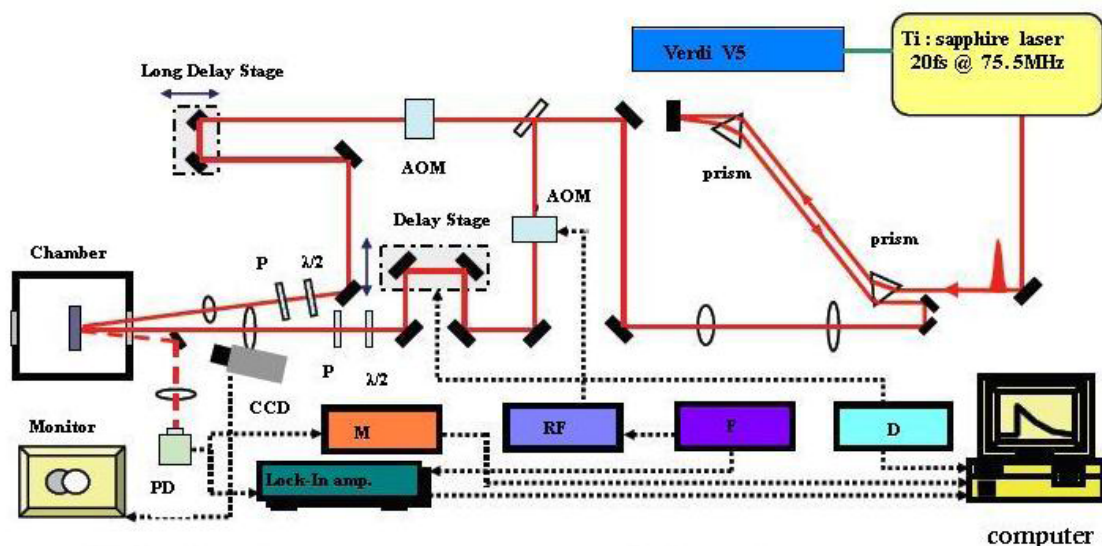


圖3-2 激發-探測技術(pump-probe technique)。 [15]

3-2 超快雷射系統

圖 3-3 (a)為激發-探測量測系統的架構圖。我們系統的光源為鈦藍寶石雷射(Ti : Sapphire Laser)，而其激發光源為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。鈦藍寶石雷射在接受固態雷射激發之後出光，其鎖模後的中心波長為800nm的脈衝雷射。脈衝寬度為37fs左右，脈衝雷射重複率為75.5MHz。



**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) 為激發-探測量測系統的架構圖。

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)、低溫系統真空腔的光窗等等。這些

光學元件會對雷射光造成positive group velocity dispersion (GVD)，此現象會造成我們出光時的脈衝寬度因此而變寬。所以我們在雷射出光後的光路中，加設一組稜鏡對，為色散補償之功用。而此對稜鏡對的作用就是提供negative group velocity dispersion效應。因此就可以把經過許多光學元件所產生的GVD現象正負抵銷。如此便可確保雷射在到達樣品的表面的脈衝雷射寬度。簡單地說，雷射光在稜鏡之中因為光程差的長短，而把因為光學元件所造成的色散現象，藉由稜鏡對再次雷射脈衝寬度恢復到出光時的脈衝寬度。

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，而占強度五分之四的光束稱之為激發光束(pump beam)，另外一道占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。

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)。探測光束在經過樣品表面的反射之後，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，以達到我們所需要的時間解析功能。本實驗中的精密移動平台是 Newport PM500 series。

然後接下來的光路在經過半波片(Half-wave plate)、偏振(Polarizer)、及聚焦透鏡；而半波片的功用為調整光能量的強度，偏振片的功用為控制光的偏振方向，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，唯一不同則是我們沒有在這個聲光調制器上加上任何的調制頻率。其主要目的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，即稜鏡對的色散補償效應是一致的。之後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。其精密度並不需要

和激發光路上那個精密的移動平台一致。最後，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。



3-3 低溫系統

為了量測樣品在低溫下的行為，所以我們建立了一套低溫量測的系統。將樣品放在低溫系統的基座上。接著將基座連同樣品一起放入低溫系統的真空腔體內。利用機械幫浦、分子幫浦，把低溫系統的真空腔體內的壓力抽至 10^{-6} torr 左右。而本低溫系統所採用的降溫方式是採取液氮的開放式(open cycle)的降溫系統；溫度控制方面，則使用控溫器(Lake Shore 331)，以配合液氮的流量去控制所需求的溫度。



3-4 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，我們使用一個非線性二倍頻晶體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。

3-5 激發-探測量測實驗方法和步驟

系統架設完成之後，接著就可以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，以順利完成實驗、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，熱效應的累積會造成實驗和控制溫度上的不準確。

III. 抽真空：樣品黏好後，則將樣品放入真空腔裡抽真空。在抽真空前，

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：當達到我們所需要的真空度時，必須先確認雷射的能量、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調整雷射能量大小的控制。此實驗中，我們的激發光束能量和探測光束能量的比為40mW : 1mW。在偏振方向上，因為樣品沒有軸向性，故將激發光束和探測光束的偏振方向，調整為互相垂直。如此可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，而使得干涉信號影響到真實的信號。在光點的重合上，我們使用監視器具有放大鏡頭的CCD，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，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：確認室溫的訊號正確後，使用低溫系統來開始降溫。控溫時，要隨時注意液氦流量的控制以便達到所需的量測溫度。等達到所需量測的溫度時，重複上個步驟(第四個步驟)作光譜量測實驗。量測的時候，需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H-YMO和O-YMO樣品，得到瞬時反射率變化隨延遲時間變化之結果。而在數據分析後，獲得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。

因為樣品無平面軸向性，所以使用的激發光-探測光為互相垂直的方式去量測實驗的結果。此兩光互相垂直的目的在於減少這兩道光所產生的干涉，以降低樣品訊號不被干擾。確定室溫下的樣品 $\Delta R/R$ 訊號後，便可進行低溫量測的工作。圖4-1 (a)和圖4-1 (b)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40mW、探測光強度1mW。而H-YMO和O-YMO薄膜之 $\Delta R/R$ 有下列幾種不同的差異性：

- I. H-YMO 薄膜的 $\Delta R/R$ 訊號為正值；O-YMO 薄膜的 $\Delta R/R$ 訊號為負值。
- II. H-YMO 薄膜的 $\Delta R/R$ 訊號與溫度的變化中，可看出振盪的行為。

Ⅲ. 兩者的快弛緩時間(relaxation time)慢弛緩時間在 T_N 附近都有轉折變化。

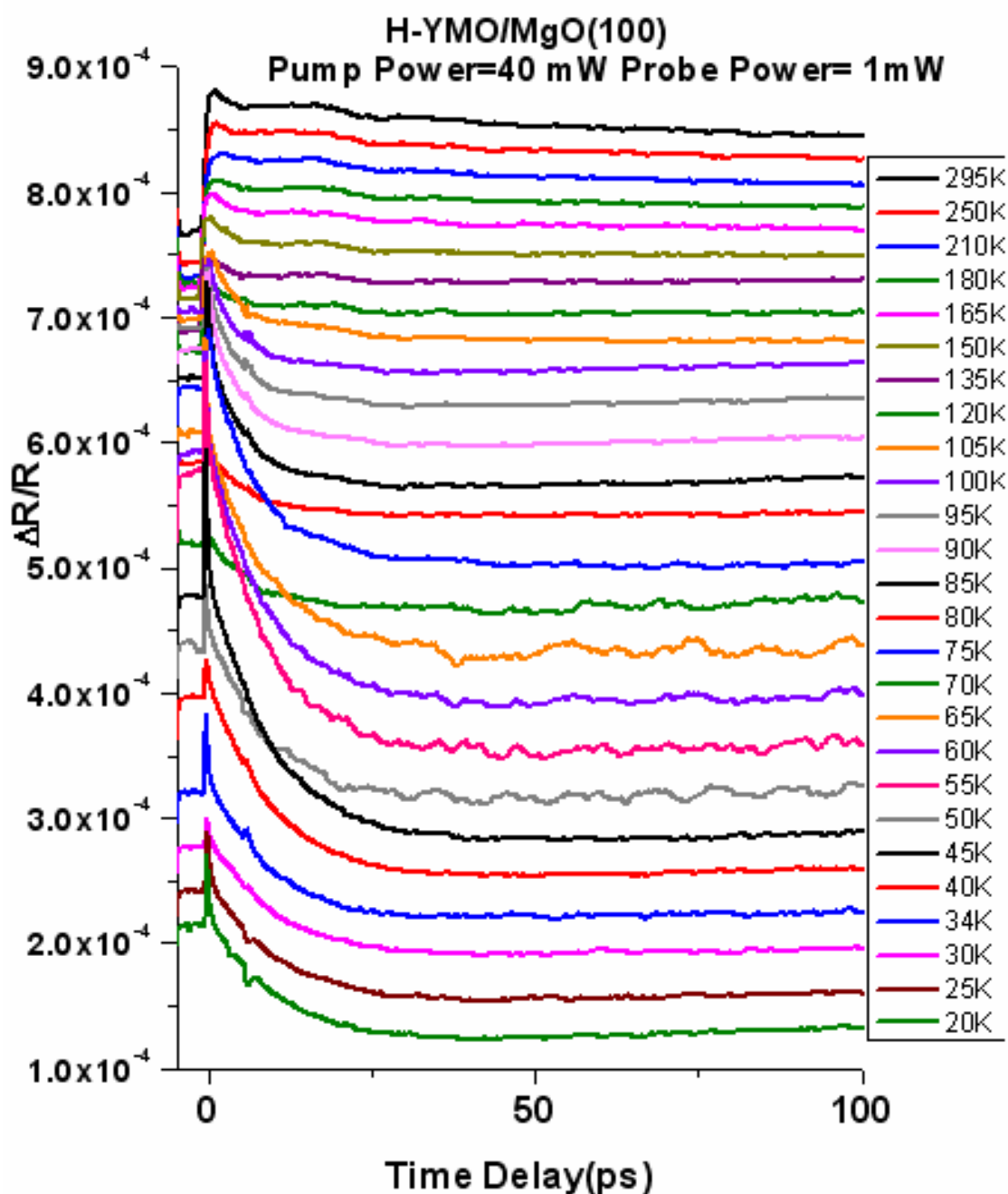


圖4-1(a) 溫度從295K~20K的H-YMO/MgO(100)樣品 $\Delta R/R$ 訊號。

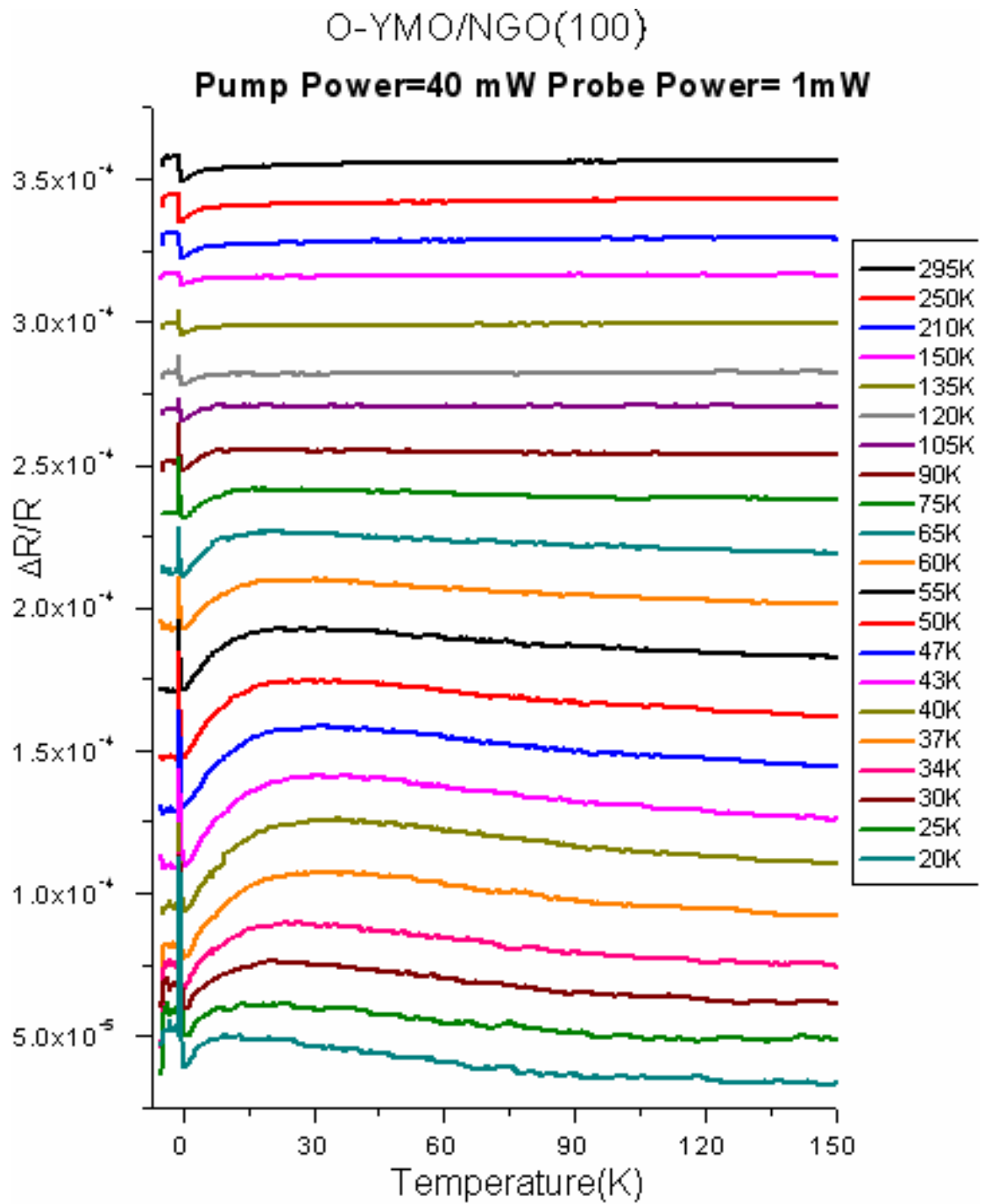


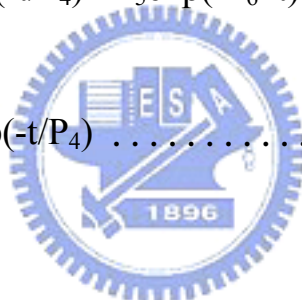
圖4-1(b) 溫度從295K~20K的O-YMO/NGO(100)樣品 $\Delta R/R$ 訊號。

4-2 $\Delta R/R$ 訊號的載子行為分析

將這一系列變溫的數據，用數學式去做數學適配(fitting)。而由圖4-1(a)與圖4-1(b)中，我們發現H-YMO/MgO(100)的 $\Delta R/R$ 隨時間變化曲線有明顯的振盪行為。因此，對H-YMO薄膜的數學適配多加入一個阻尼振盪的項；而O-YMO薄膜的 $\Delta R/R$ 隨時間變化曲線因為無振盪行為，故沒有加入阻尼振盪的項。以下則為我們所對個別所採取的數學式：

$$\Delta R/R_{(H-YMO/MgO(100))} = P_1 \exp(-t/P_2) + P_3 \exp(-t/P_4) + P_5 \exp(-P_6 * t) \cos(P_7 * t + P_8) \dots \dots \dots (4-2)$$

$$\Delta R/R_{(O-YMO/MgO(100))} = P_1 \exp(-t/P_2) + P_3 \exp(-t/P_4) \dots \dots \dots (4-3)$$



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，並對其圖形作數學適配，如圖4-2-1 295K(H-YMO)、圖4-2-2 105K(H-YMO)、圖4-2-3 75K(H-YMO)、圖4-2-4 55K(H-YMO)、圖4-2-5 295K(O-YMO)、圖4-2-6 105K(O-YMO)、圖4-2-7 40K(O-YMO)。

而數學式(4-2)和(4-3)中的 P_2 、 P_4 、 P_7 分別代表時間 τ_{fast} 、時間 τ_{slow} 、頻率 ω 。我們所討論的重點將放在弛緩時間(relaxation time) τ_{fast} 、慢弛緩時間與振盪頻率 ω 。由於先前學長所做的 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ prmp-probe 實驗結果，得到弛緩時間 τ_{slow} 的變化量隨溫度變化之關係圖與比熱隨溫

度變化具有相同的趨勢行為，且可用三溫模型對電子、晶格、自旋彼此間的交互作用做解釋。因此我們也嘗試採用三溫模型對H-YMO和O-YMO薄膜的載子行為做分析。

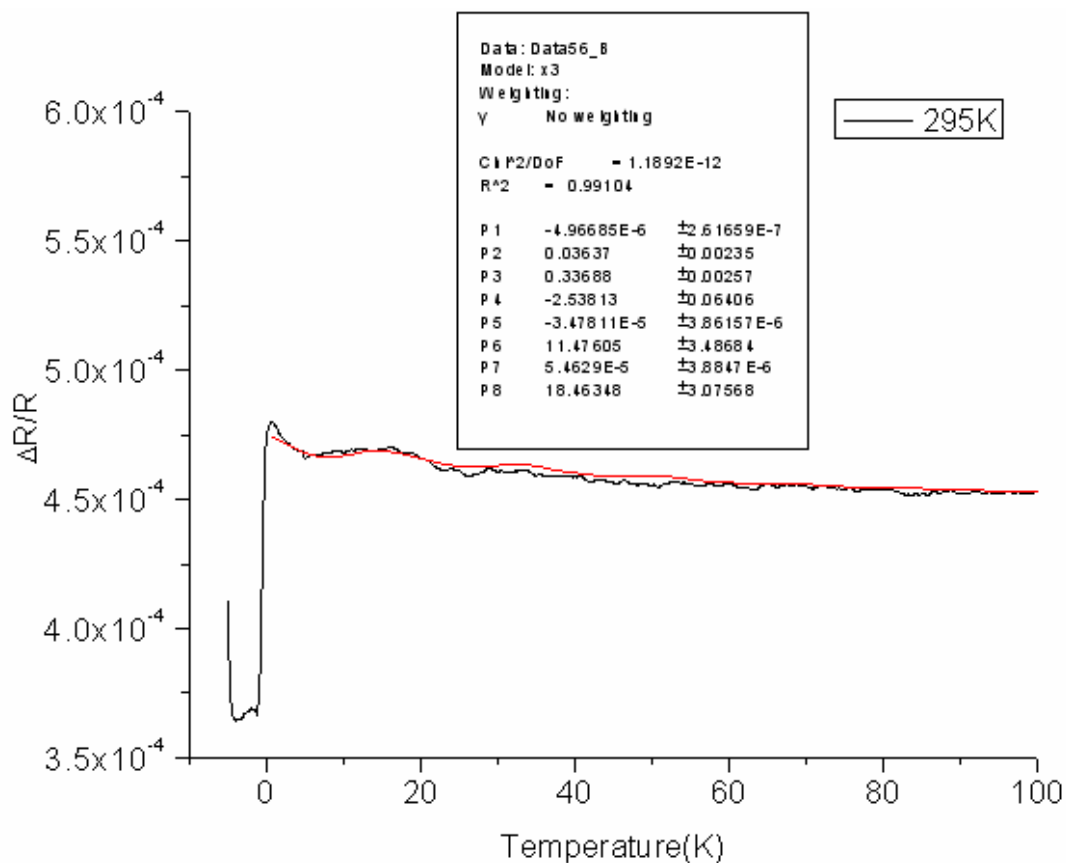


圖4-2-1 295K(H-YMO)/MgO(100)的數學擬合結果。

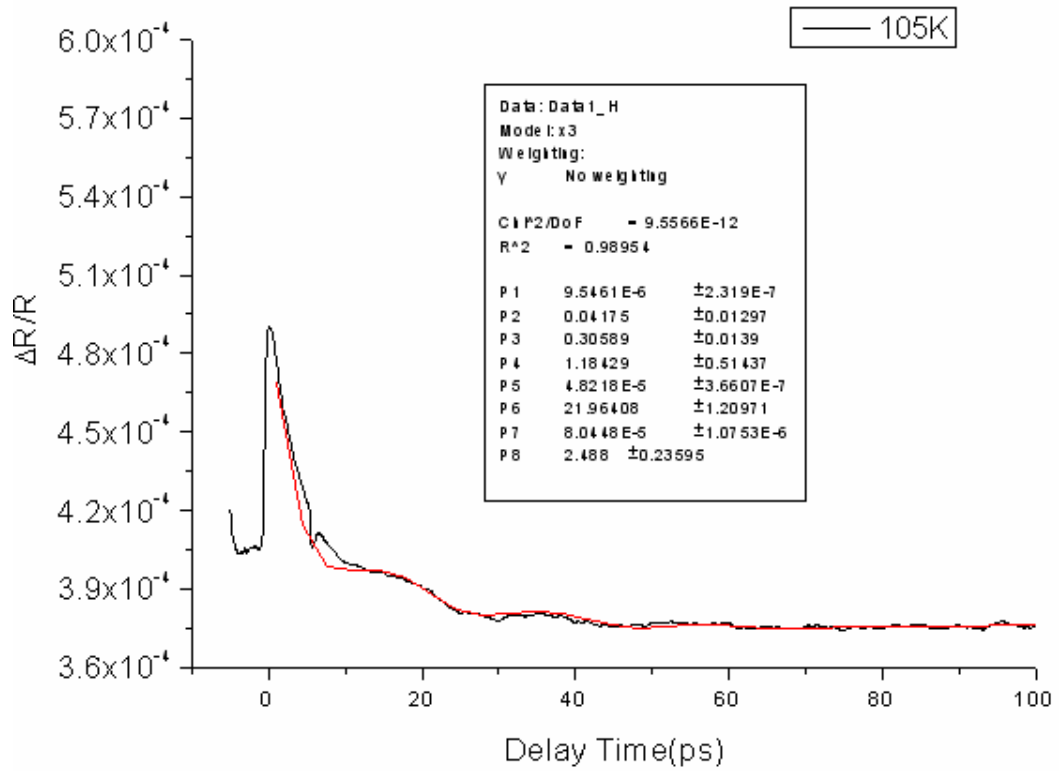


圖4-2-2 105K(H-YMO)/MgO(100)的數學擬合結果。

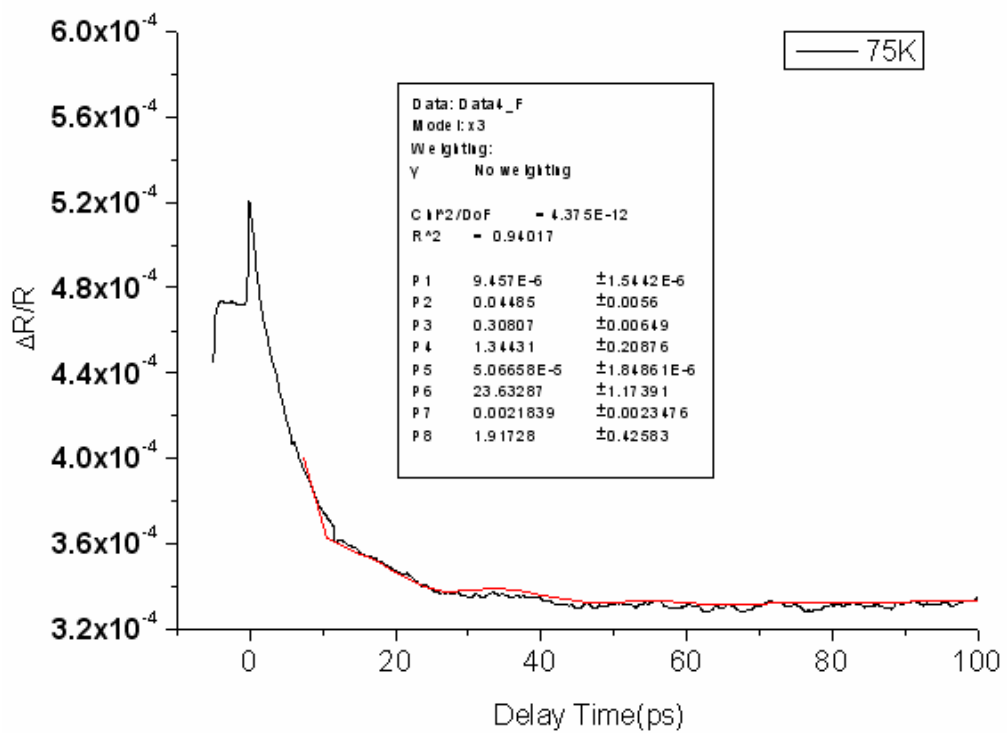


圖4-2-3 75K(H-YMO)/MgO(100)的數學擬合結果。

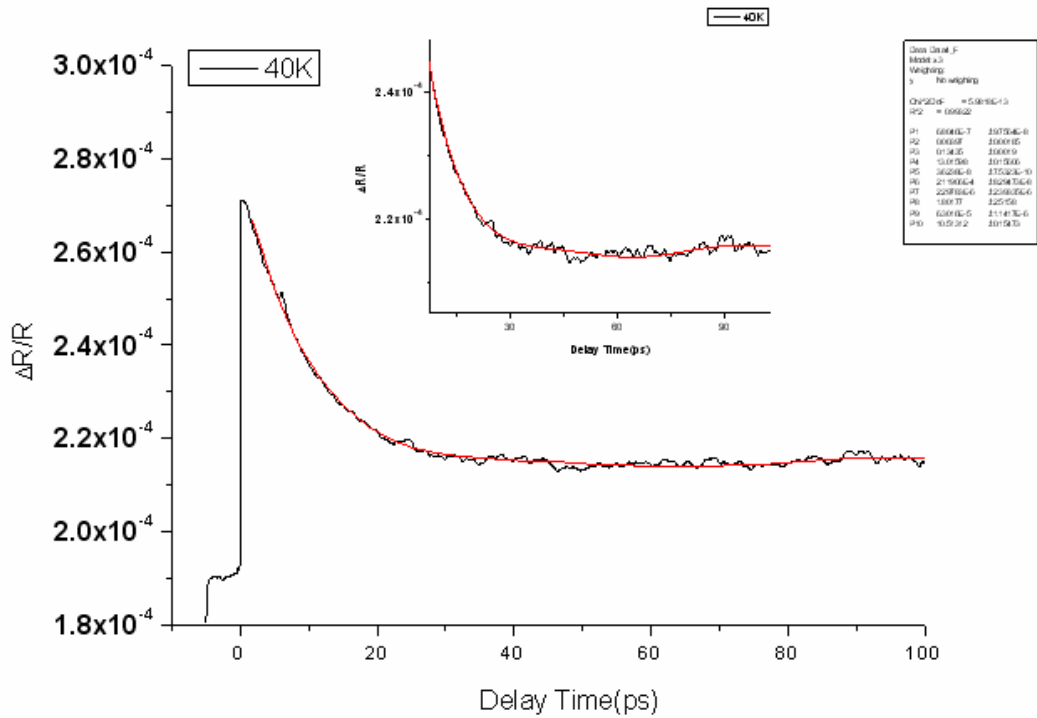


圖4-2-4 40K(H-YMO)/MgO(100)的數學擬合結果。

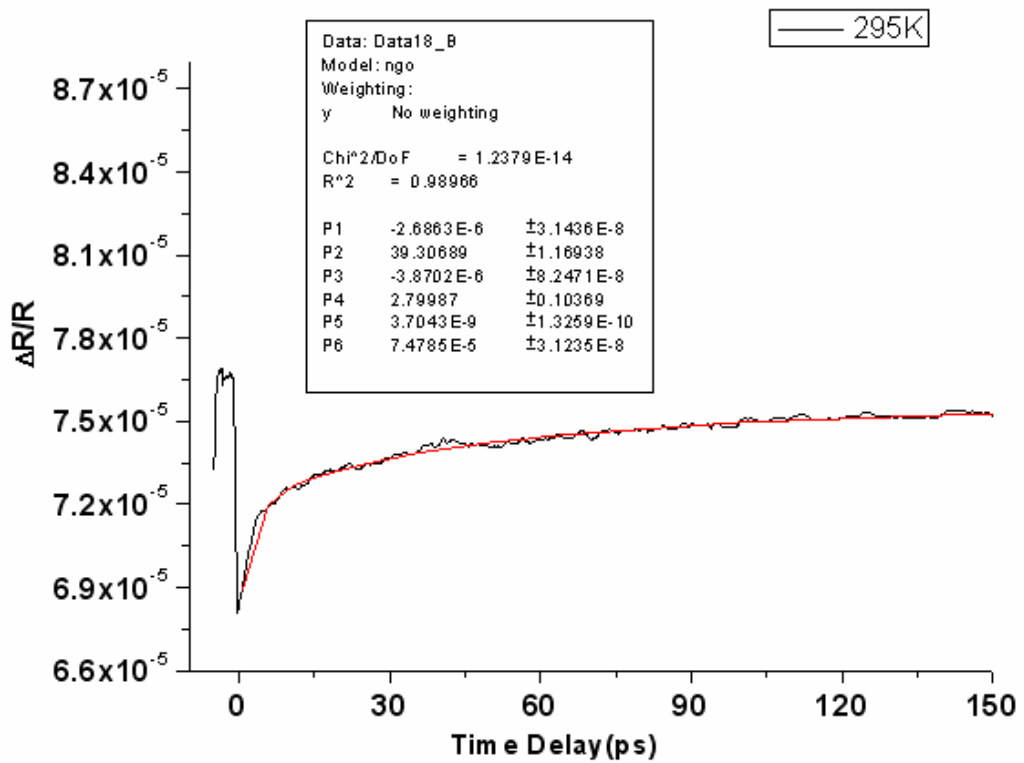


圖4-2-5 40K(O-YMO)/NGO(100)的數學擬合結果。

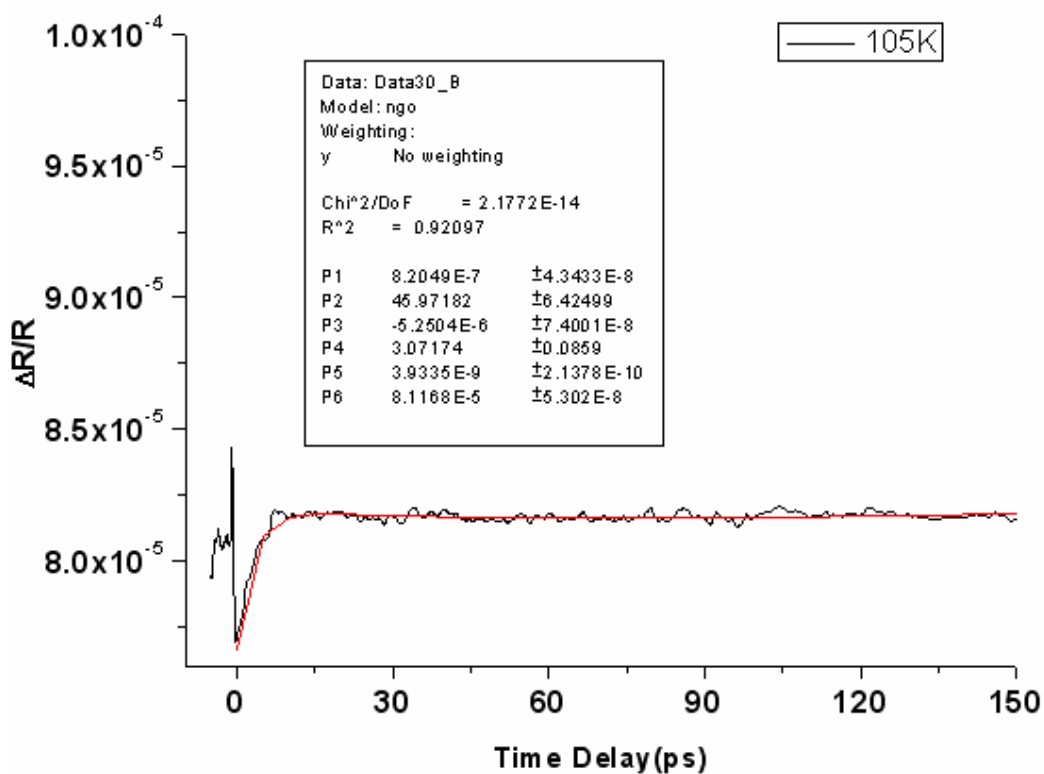


圖4-2-6 105K(O-YMO)/NGO(100)的數學擬合結果。

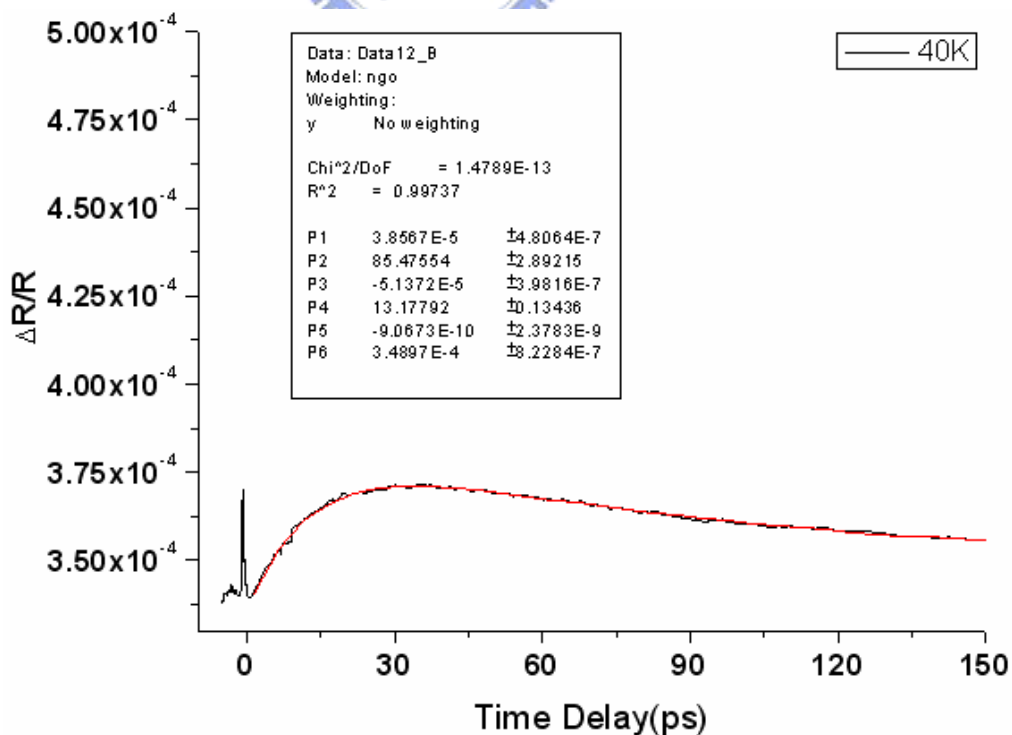


圖4-2-7 40K(O-YMO)/NGO(100)的數學擬合結果。

以下我們將實驗數據的分析結果分成同調聲頻聲子振盪 (coherent acoustic phonon oscillation)、快弛緩時間 (relaxation time τ_{fast}) 與慢弛緩時間 (relaxation time τ_{slow}) 分別討論。

同調聲頻聲子振盪 (coherent acoustic phonon oscillation) :

從 295K~20K 的 H-YMO/MgO(100) 樣品 $\Delta R/R$ 訊號與溫度變化，我們可以發現有振盪的行為。此振盪是由 strain pulse 所產生的 [14]。Strain pulse 生成的原因是激發光 (pump) 打在薄膜上，薄膜表面因此吸收能量而產生行變波。而探測光 (probe) 入射至樣品內，遇到行變波時會有部分的光反射出樣品表面。此時經內部在反射的探測光會與在表面直接的探測光形成干涉現象。圖 4-2-8 為簡易的說明。而我們從 strain pulse model 裡可以得知，聲速 V_S 與振盪 τ 的週期有反比的關係，其式子如下：

$$V_S = \lambda / (2n\tau) \dots\dots\dots (4-4)$$

λ : probe wavelength ; n : refractive index

圖 4-2-9 與圖 4-2-10 為 H-YMO 振盪的週期與頻率。 n (refractive index) 則是我們透過橢圓偏光儀所量測的結果，如圖 4-2-11。而我們的探測光波長 (probe wavelength) 為 800nm。因此我們得到聲速 V_S 與溫度的關係圖 4-2-11。另外我們也提供 P5：振幅；P6：失相 (dephasing time) 與溫度的變化圖 4-2-12 與 4-2-13。而在相轉變 $T_N=70K$ 時以下時，振盪不容易看

見並非是消失而是在前20個皮秒內低溫的衰減速度遠大於高溫的衰減速度。

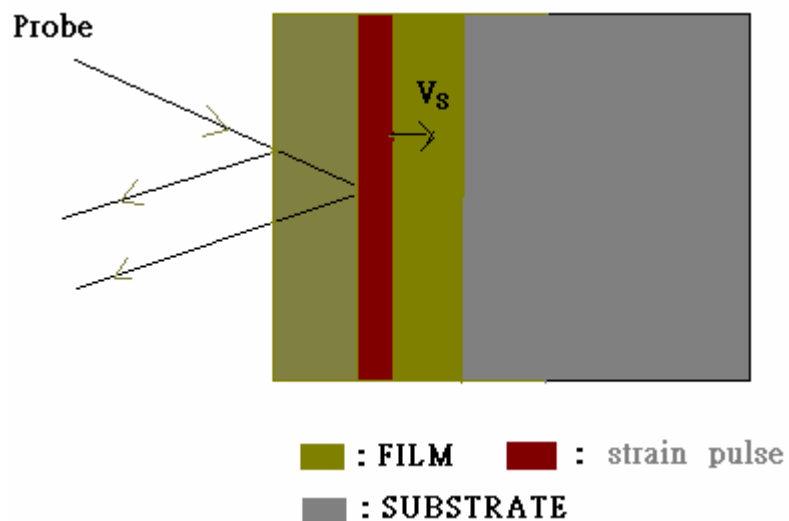


圖4-2-8 Strain Pulse在薄膜之間的傳遞行為。

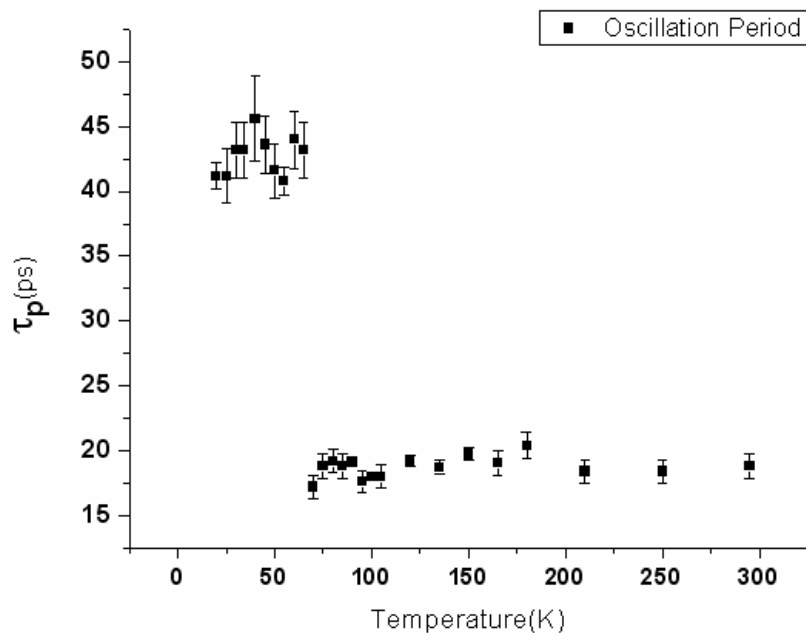


圖4-2-9 H-YMO/MgO(100)的振盪週期。

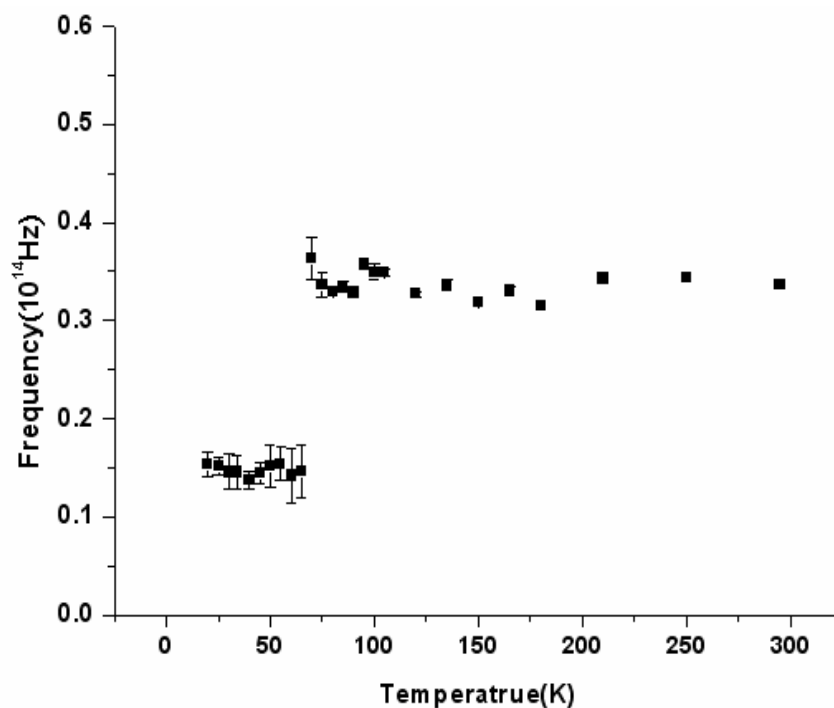


圖4-2-10 H-YMO/MgO(100)的振盪頻率。

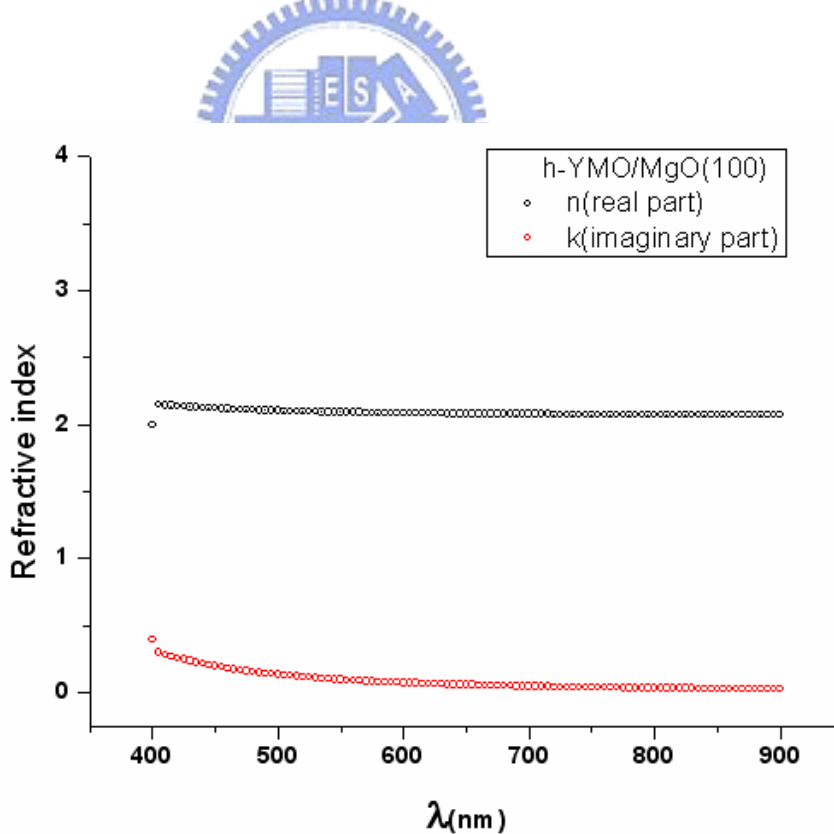


圖4-2-11 H-YMO/MgO(100)的Refractive index。

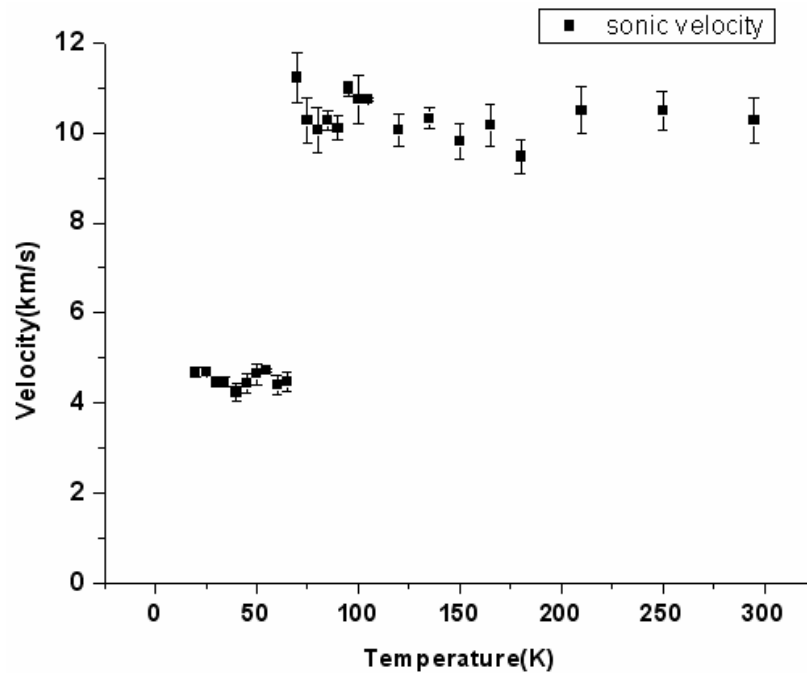


圖4-2-12 聲速 V_s 與溫度的變化關係圖。

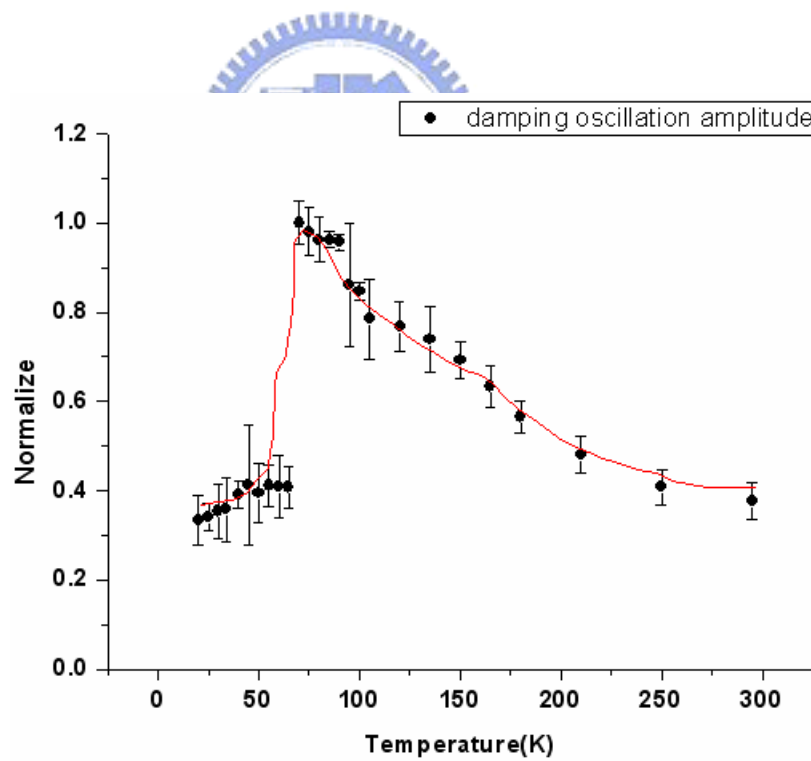


圖4-2-13 阻尼振盪的振幅與溫度的變化。

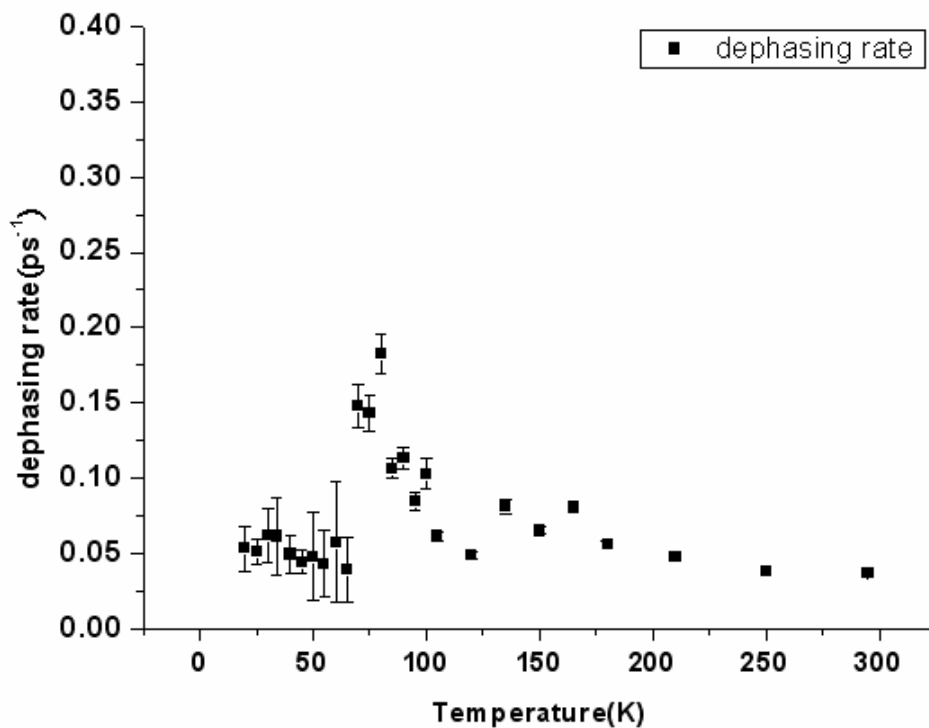


圖4-2-14 失相 (dephasing rate)與溫度的變化。



三溫模型(Three Temperature model)

對於非磁性的材料，要瞭解載子-聲子的耦合強度，我們可以採用二溫模型(Two Temperature model)[17]去解釋非磁性材料在受到超快雷射激發後所發生的情形。而磁性樣品中，由於電子自旋、電子、聲子之間的互相影響，必須考慮到電子自旋(spin)在磁性材料中的影響，故衍生出了三溫模型(Three Temperature model)[18,19]來解釋實驗的結果。以 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的比熱為例子，如圖4-2-12所示。

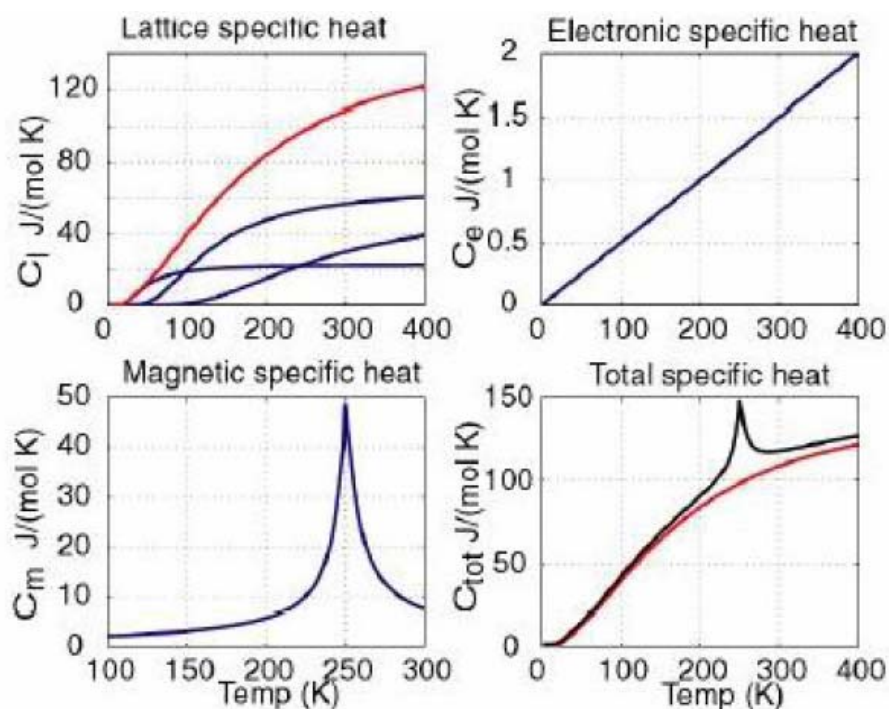


圖4-2-12 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 比熱。[20]

我們可以發現比熱的大小依序為 $C_e < C_l < C_s$ 。當雷射光照射至樣品表面，表面局部區間內的電子因為瞬間吸收雷射光的能量，使得這區域內的電子溫度高於附近電子的溫度。即電子是最先被激發的。這是因

為電子的比熱是最小的。而電子與電子的相互碰撞，使得局部電子因此達成熱平衡狀態(electron-electron thermalization)。這段平衡反應的時間約飛秒等級(femtosecond)內完成；又因為電子的比熱和自旋的比熱差不多的，所以我們推測熱能從電子與自旋(spin)傳向晶格，使得電子和晶格的系統達到熱平衡的狀態。而自旋也參與這段熱平衡。圖4-2-13是電子與晶格的熱平衡。這段平衡時間約為幾個次皮秒(subpicosecond)到數個皮秒(picosecond)，也就是我們的relaxation time τ_{fast} 的等級與造成原因。約幾十個皮秒的時間內，自旋(spin)將能量傳給晶格也達到熱平衡狀態(spin-lattice thermalization)，而relaxation time τ_{slow} 則是電子自旋和晶格之間的熱平衡。

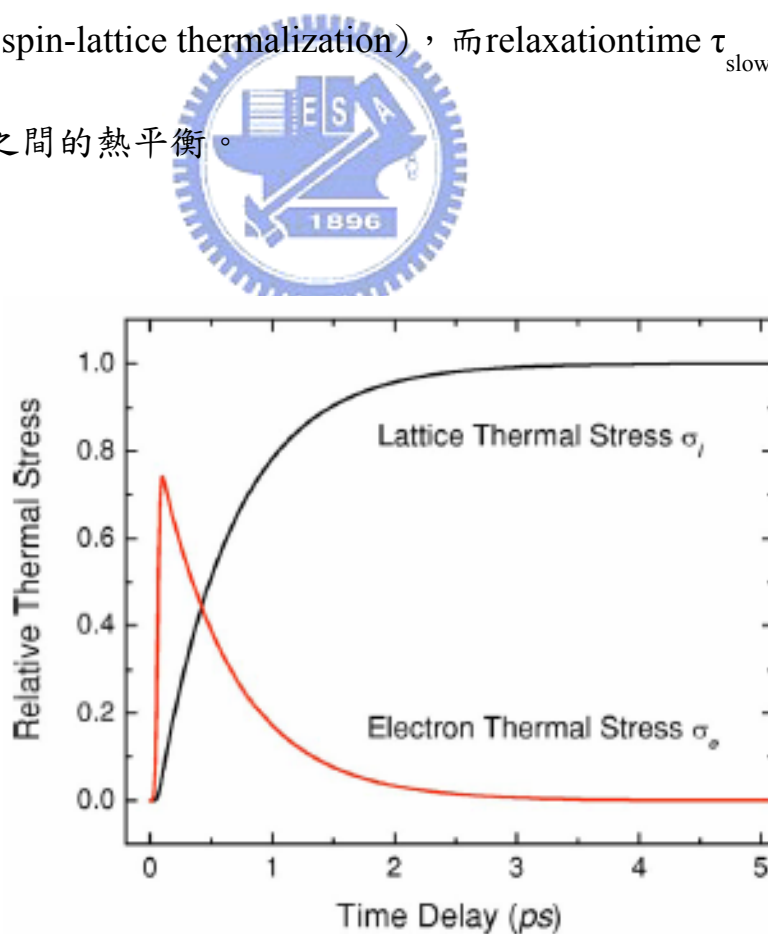


圖4-2-13 電子與晶格的熱平衡。[21]

這些過程我們用三個一階微分方程式來表達：

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

$$C_l \frac{dT_l}{dt} = G_{el}(T_e - T_l) - G_{sl}(T_l - T_s) \dots\dots\dots (4-5)$$

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = G_{sl}(T_l - T_s) \dots\dots\dots (4-6)$$

P_{in} 是入射光能量

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4-2-14中， P_4 代表的是三溫模型裡的自旋-晶格的熱弛緩時間

$\tau_{slow}(\tau_{sl})$ ，由4-4 (b)、4-4 (c)兩式可得到 $\tau_{slow} = b/G_{slow} \cong C_s/G_{slow}$ ，其中又

$C_l > C_s$ ，而 G_{slow} [19]則是一個跟溫度沒有關聯的常數。所以我們可以知

道 $\tau_{slow}(\tau_{sl}) \propto C_s$ ，從[18]可以得知 $C_s = -\frac{dM^2}{dT}$ 。藉由我們在前面所量測

到樣品磁化率對溫度(M-T)圖，我們可以得到 $C_s = -\frac{dM^2}{dT}$ 的趨勢圖。由

這兩者的關係我們可以得到 $\tau_{slow}(\tau_{sl})$ 的貢獻是自旋-晶格的熱弛緩時

間。圖4-2-16至圖4-2-18是兩種不同結構的 τ_{slow} (τ_{sl})與磁化率對溫度的關係圖與H-YMO和O-YMO比熱對溫度圖。

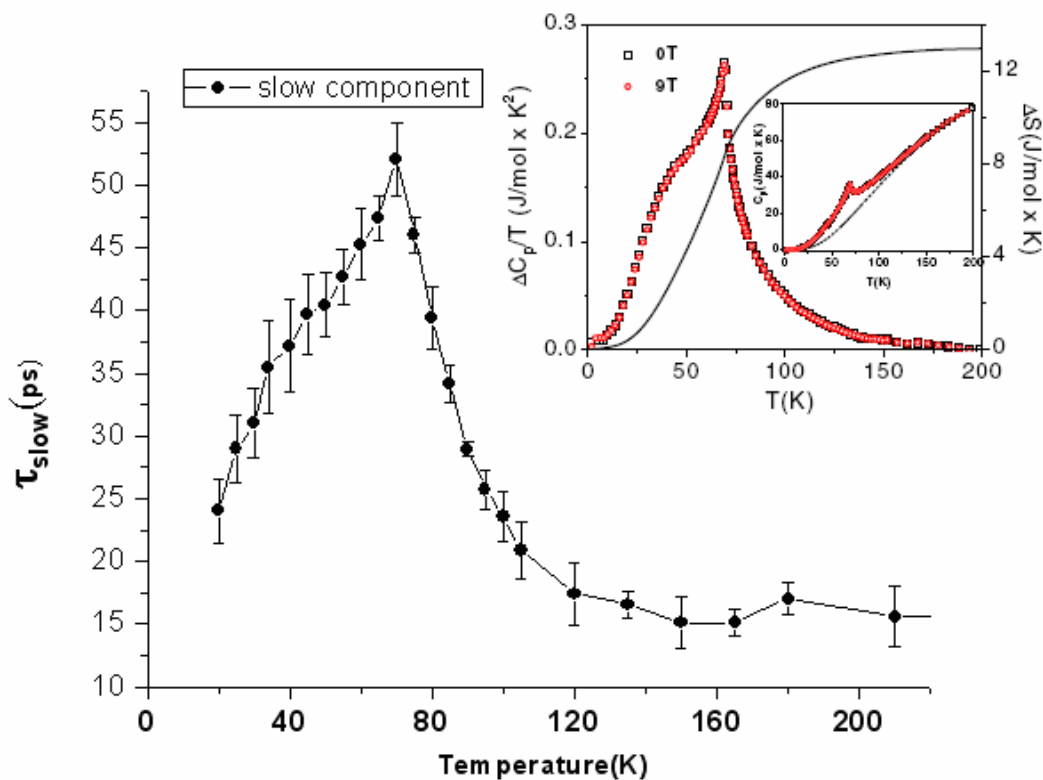


圖4-2-14 H-YMO的 τ_{slow} 對溫度與比熱。[22]

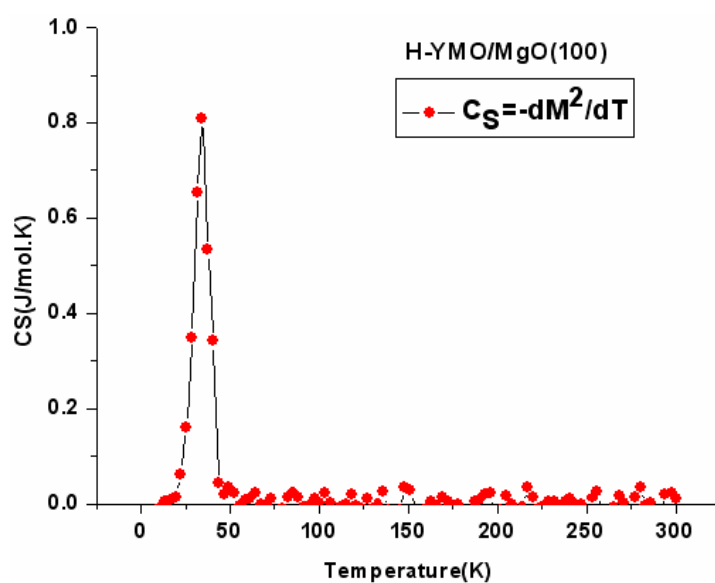


圖 4-2-16 H-YMO/MgO(100)的 τ_{slow} 對溫度與比熱。

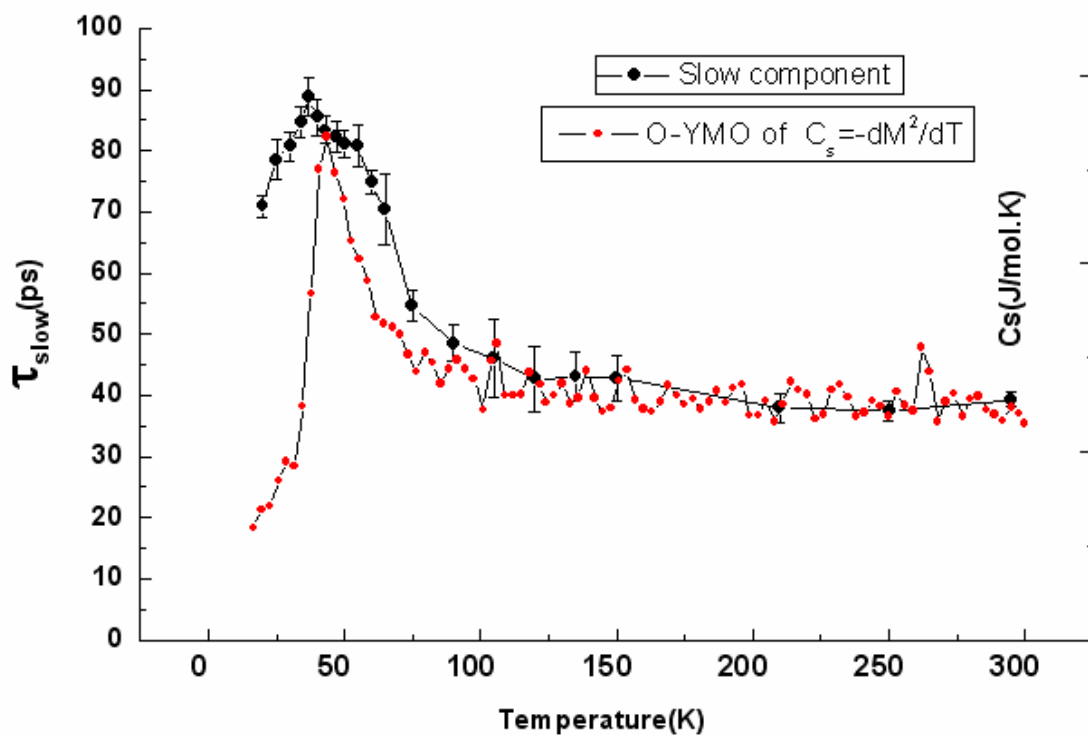


圖4-2-17 O-YMO/NGO(100)的 τ_{slow} 與O-YMO比熱對溫度圖。

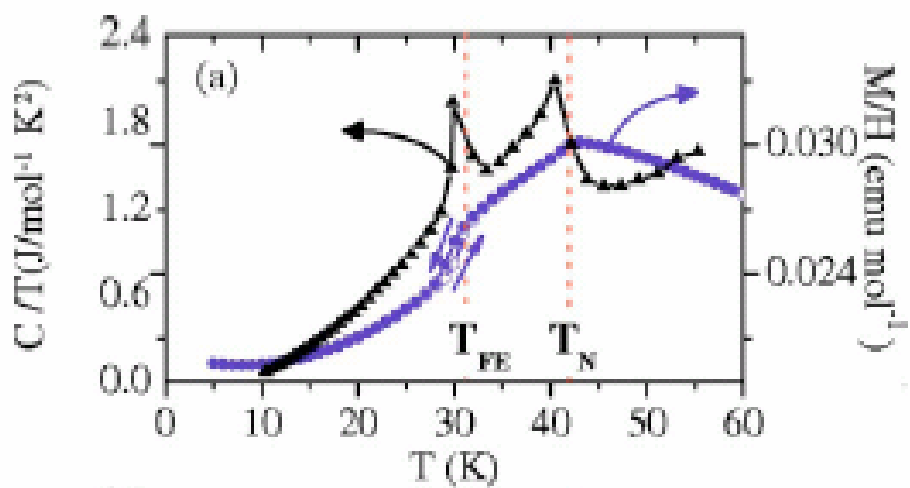


圖4-2-18 O-YMnO₃的多晶(polycrystalline)的比熱。[23]

對於O-YMO/NGO(100)而言，我們可以看到 $\tau_{\text{slow}}(\tau_{\text{sl}})$ 的轉折(trainstion)溫度 T_N 約在40K，而O-YMO薄膜比熱的轉折溫度也在40K附近。由此得知我們採用三溫模型來解釋 $\tau_{\text{slow}}(\tau_{\text{sl}})$ 是吻合的。H-YMO/MgO(100)的 $\tau_{\text{slow}}(\tau_{\text{sl}})$ 的轉折溫度在70K左右，但是我們H-YMO薄膜的轉折溫度卻在40K附近；這是因為激發光打在薄膜上(pump)的spot size只有100 μm 左右，而所提供的能量促使薄膜在此區形成短程(short range)的反鐵磁態(antiferromagnetic order)，即200K至 T_N 。而薄膜因為結構上的差異遠不如單晶，因此M-T圖所量測的是一個長程態(long range)。推測如果將H-YMO薄膜做NMR的量測，或許可以看到短程的反鐵磁態的相轉變行為和比熱相同都在70K附近。



Fast component

一般金屬的電子-聲子的弛緩時間是次皮秒，但因為自旋在此也開始將部分的熱能傳給了聲子，故導致 τ_{fast} 會有幾個皮秒的弛緩時間。圖4-2-19是利用超快雷射量測多鐵材料。圖中我們可以看見，約在10個皮秒以內會產生自旋重置(spin orientitation)。所以我們推測在自旋在快弛緩時間內有參與是有一定的根據並且合理。礙於目前無法將電子-聲子-自旋兩兩之間的傳遞行為分離，未來希望藉由超快雷射中心的設備能將它們的行為機制釐清。圖4-2-20與圖4-2-21為分別為不同結構的 τ_{fast} 對溫度的變化圖。

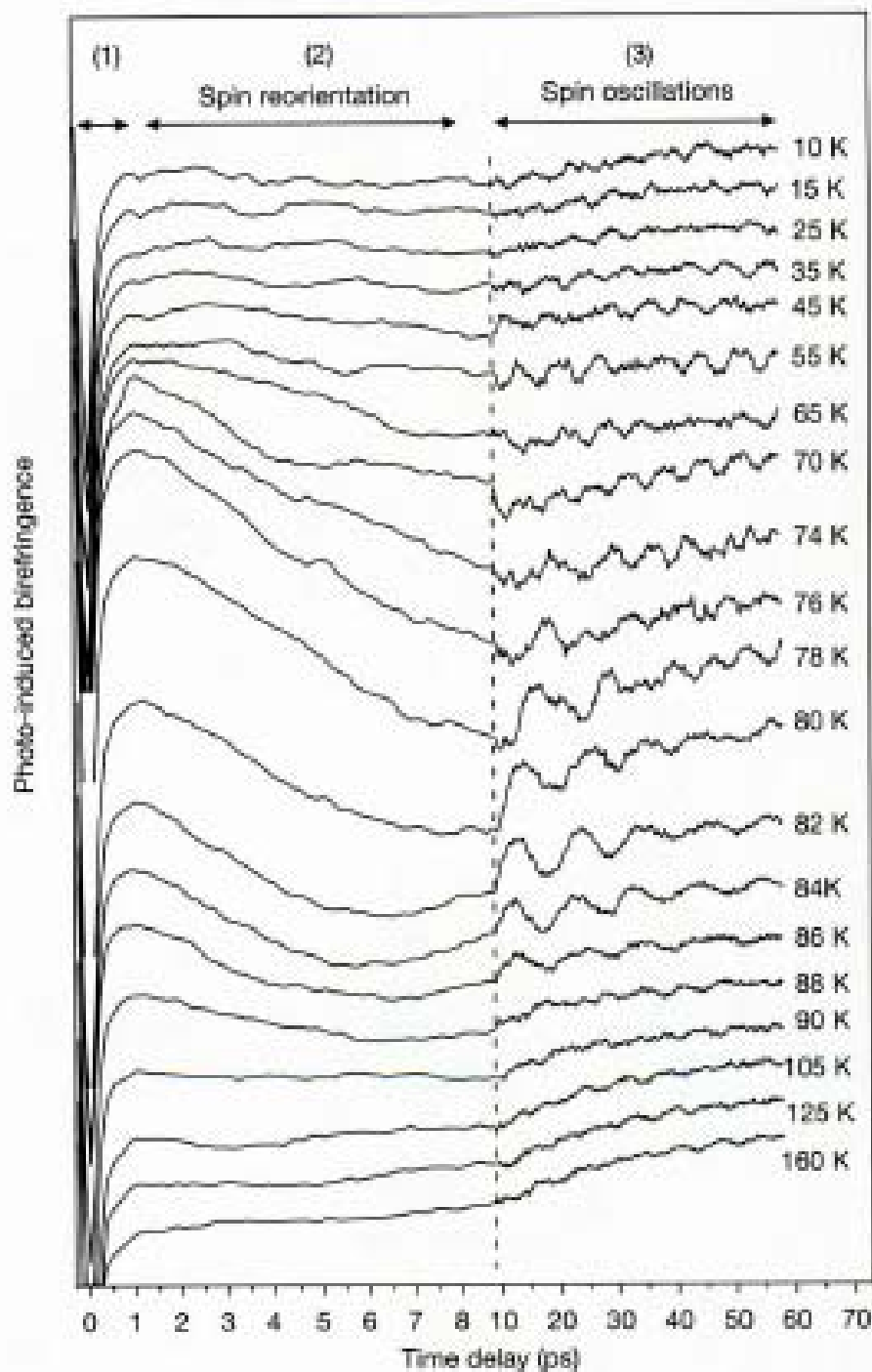


Figure 2 Excitation and relaxation of the AFM moment measured via changes in the magnetic birefringence. On the figure one can distinguish three processes: (1) electron-phonon thermalization with 0.3-ps relaxation time; (2) rotation of the AFM vector with 5-ps response time; (3) oscillations of the AFM vector around its equilibrium direction with an approximate 10-ps period.

圖 4-2-19 利用飛秒雷射技術中的磁光效應量測多鐵材料。[24]

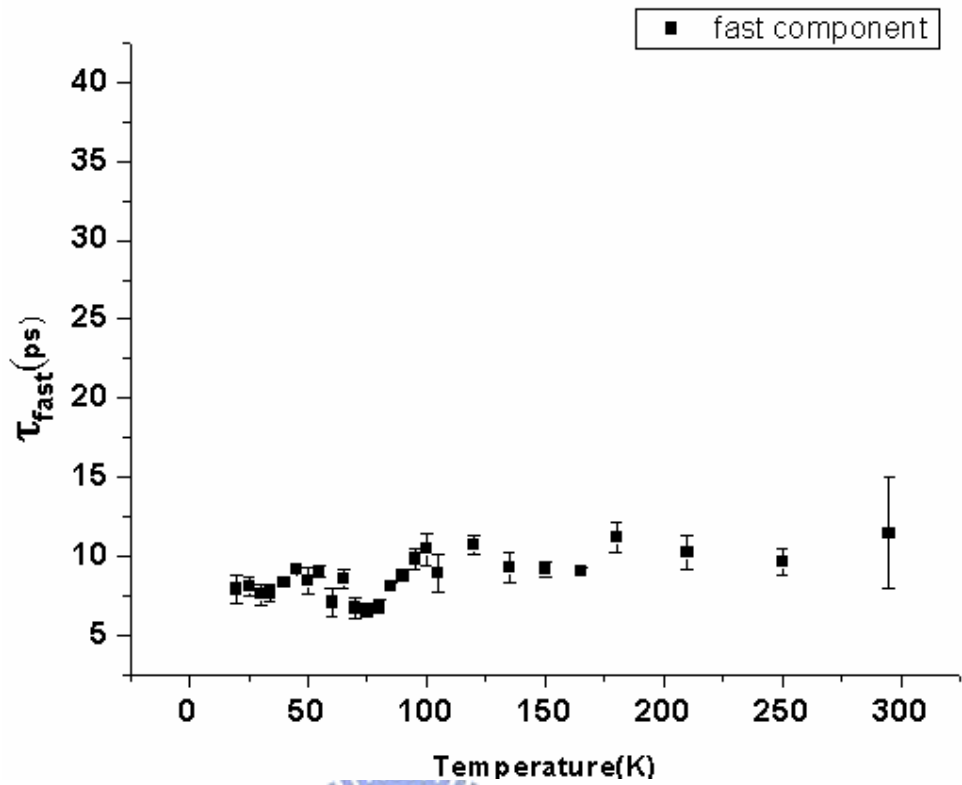


圖 4-2-20 H-YMO/MgO(100)的 τ_{fast} 對溫度關係圖。

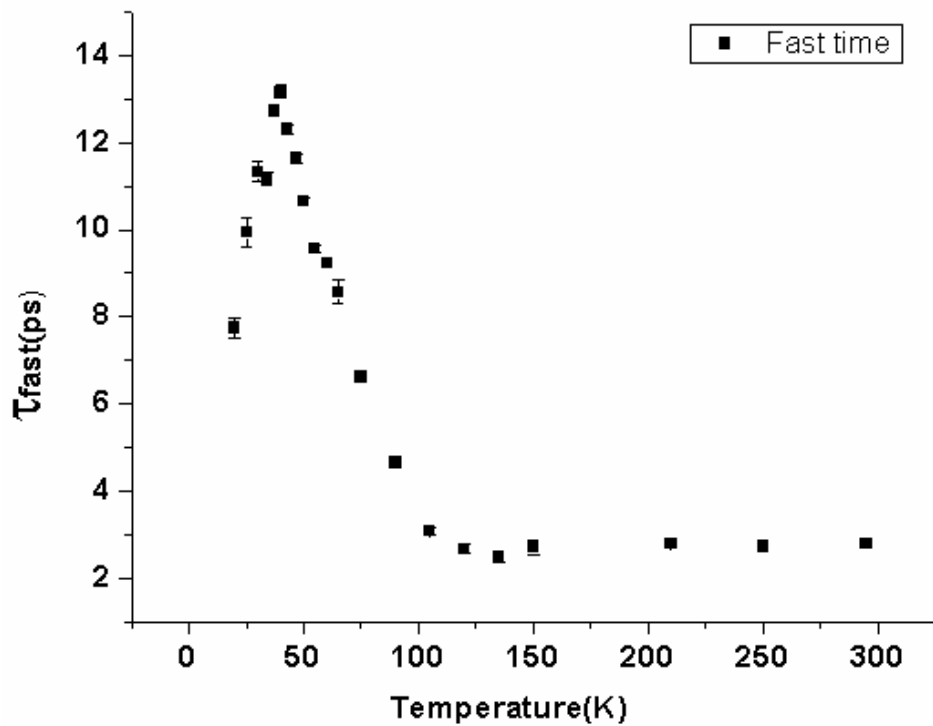


圖 4-2-21 O-YMO/NGO(100)的 τ_{fast} 對溫度關係圖。

第五章

結論與未來工作

結論

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：

I. 利用超快探測激發系統量測多鐵材料在不同溫度下 $\Delta R/R$ 隨弛緩

時間的變化, 可以得到材料再受雷射光激發後的動力行為, 進而可以獲得 τ_{fast} 、 τ_{slow} 隨溫度的變化情形, 並可用三溫模型去解釋這些動力行為。



II. 同調聲頻聲子的振盪(acoustic phonon oscillation)行為H-YMO

薄膜可以被看見，而O-YMO薄膜卻無法看見；推測是因為

H-YMO的比熱比O-YMO的比熱大許多，而振盪的行為是由聲

子所控制(約幾十個皮秒)，故不易產生振盪行為。而H-YMO

的振盪行為在 $T_N=70K$ 附近會有急驟的變化。

III. O-YMO的 τ_{slow} 弛緩時間與溫度變化與三溫模型的 $C_S = -\frac{dM^2}{dT}$

對溫度變化的趨勢行為不論勢轉折溫度或是形狀都吻合；而 H-YMO 的 τ_{slow} 弛緩時間的轉折溫度與卻和三溫模型的 $C_S = -\frac{dM^2}{dT}$ 行為不同，是因為 H-YMO 在 $T_N=70\text{K}$ 的時候已經產生短程 (short range) 的反鐵磁態相轉變。這和利用 SQUID 所量測的 M-T 圖的長程 (long range) 反鐵磁態相轉變是不同的。

IV. τ_{fast} 的弛緩時間不只有電子-聲子之間的熱傳導行為，自旋也參與其中的傳導，使得延遲時間到達到數個皮秒的時間。

未來工作



由於多鐵材料的行為可以藉由外加電場改變磁場行為，外加磁場改變電場行為；因此我們可以藉由未來的先進超快雷射中心所架設的磁光效應系統 (Kerr effect) 來量測此類具有自發性偶極矩的多鐵材料，將自旋所貢獻的部份確實的分離，以便可以電子、自旋、聲子之間的耦合行為做有效地分析釐清。

參考文獻

- [1] O' Dell, T. H. The Electrodynamics of Magneto-Electric Media(North-Holland, Amsterdam, 1970).
- [2] Freeman, A. J. & Schmid, H. (eds) Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals (Gordon and Breach, London, 1975).
- [3] Smolenskii, G. A. & Chupis, I. E. Ferroelectromagnets. Usp. Fiz. Nauk. 137, 415 - 448 (1982); also Sov. Phys. Usp. 25, 475 - 493 (1982).
- [4] B. Meyer, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65**, 104111 (2002)..
- [5] C. H. Ahn, K. M. Rabe, J.-M. Triscone, *Science*, **303**, 488 (2004).
- [6] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, J. M. Gallardo-Amores, E. Morán, M. A. Alario-Franco, and R. Caudillo, *PHYSICAL REVIEW B* **74**, 014422, 2006.
- [7] W Prellier, M P Singh and P Murugavel, *J. Phys. :Condens. Matter* **17** (2005) R803 - R832
- [8] Alessio Filippetti and Nicola A. Hill, *PHYSICAL REVIEW B* **65** 195120

- [9] 「龐磁阻錳氧化物表面與塊材電子結構之研究」，劉俐君，國立交通大學93年碩士論文
- [10] X. Martí, F. Sánchez, a_ and J. Fontcuberta, M. V. García-Cuenca, C. Ferrater, and M. Varela, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **99**, 08P302 _2006_
- [11] W. R. Chen, F. C. Zhang, J. Miao, B. Xu, X. L. Dong, L. X. Cao, X. G. Qiu, and B. R. Zhaoa_, Pengcheng Dai, APPLIED PHYSICS LETTERS **87**, 042508 _2005_
- [12] Joachim Stöhr, In NEXAFS Spectroscopy, Springer-Verlag, Ed. JoachimStöhr(1992).
- [13] K. Asokana, C.L. Donga, C.W. Baoa, H.M. Tsaia, J.W. Chioua, C.L. Changa, W.F. Ponga, P. Duranb, C. Moureb, O. Pen, Solid State Communications 134 (2005) 821 - 826
- [14] D.-Y. Cho, J.-Y. Kim, B.-G. Park, K.-J. Rho, J.-H. Park, H.-J. Noh, B. J. Kim, S.-J. Oh, H.-M. Park, J.-S. Ahn, H. Ishibashi, S-W. Cheong, J. H. Lee, P. Murugavel, T.W. Noh, A. Tanaka, and T. Jo, PRL **98**, 217601 (2007)
- [15] C. W. Luo, “Anisotropic Ultrafast Dynamics in YBaCuO Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy”,

Dissertation of Department of Electrophysics, NCTU,
Taiwan. (2004/10)

- [16] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, PRB, 1986
- [17] 「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
- [18] R D Averitt and A J Taylor, J. Phys.: Condens. Matter
14 (2002) R1357–R1390
- [19] A. J. Taylor, R. D. Averitt, J. Demsar, A. I. Lobad, J. L. Sarrao, S. A. Trugman, Phys. B 312–313 (2002) 640–646
- [20] 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)
- [21] H. Park, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, and J. Cao, PHYSICAL REVIEW B 72, 100301_R_ _2005_
- [22] D G Tomuta, S Ramakrishnan, G J Nieuwenhuys and J A Mydosh, JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, Matter 13 (2001) 4543 – 4552
- [23] Jungho Kim, Sunghoon Jung, M. S. Park, Sung-Ik Lee, 3H. D. Drew, H. Cheong, K. H. Kim, and E. J. Choi, , PHYSICAL

REVIEW B 74, 052406 _2006_

- [24] A. V. Kime1, A. Kir1lyuk, A. Tsvetkov, R. V. Pisarev,
Th. Rasing, Nature, vol429, 2004

