

國立交通大學  
電子物理系  
碩士論文

以飛秒光譜研究(001)鈣鈣銅氧薄膜之超  
快動力學

Ultrafast Dynamics in (001)  
 $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Thin Films Probed by  
Femtosecond Spectroscopy

研究生：黃德江  
指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十六年七月

以極化飛秒光譜研究鈮鈣鋇銅氧薄膜之

各向異性超快動力學

Ultrafast Dynamics in (001)

$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  Thin Films Probed by

Femtosecond Spectroscopy

研究生：黃德江

Student : De-Jiang Huang

指導教授：吳光雄 教授

Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

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

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

# 以飛秒光譜研究鈇鈣鋇銅氧薄膜之 超快動力學

研究生：黃德江

指導教授：吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理學系碩士班

## 摘要

在本論文中，我們利用本實驗室自行發展的極化飛秒激發探測光譜系統技術，來研究 (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜的超快動力學。此薄膜是利用脈衝雷射蒸鍍法製備，並且利用 X-ray 繞射儀、溫度-電阻四點量測方法來分析確認薄膜的晶體結構和傳輸特性。另外，藉由實驗室的控氧技術，改變不同的載子濃度，從過度摻雜到缺乏摻雜得到不同的臨界溫度，並且量測在不同溫度下，薄膜的瞬時反射率隨著溫度的變化，觀察鈇鈣 (0.3) 鋇銅氧 (001) 軸向的弛緩行為。

# Ultrafast Dynamics in $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films Probed by Femtosecond Spectroscopy

Student: De-Jiang Huang      Adviser: Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this thesis, a femtosecond spectroscopy pump-probe system has been used to study the ultrafast dynamics of (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  thin films. The  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  thin films were prepared by pulsed laser deposition (PLD) and their characterizations were examined by x-ray diffraction and a four-probe measurement. The hole doping concentration of the sample was varied from over-doping to under-doping ranges by an oxygen control technique. The changes of transient-reflectivity ( $\frac{\Delta R}{R}$ ) were measured by a femtosecond pump-probe system. The relaxation dynamics of photoexcited quasiparticles and the average gap information in ab plane as a function of hole doping concentration were investigated systematically.

# 目錄

中文摘要		I
英文摘要		II
目錄		III
致謝		IV
<b>第一章</b>	<b>緒論</b>	<b>1</b>
<b>第二章</b>	<b>薄膜樣品製備與基本薄膜特性分析</b>	<b>7</b>
	2.1 樣品晶格分析	7
	2.2 鍍膜製程步驟	8
	2.3 微橋製備	11
	2.4 控氧技術	14
	2.4-1 控氧條件	17
	2.5 基本薄膜特性分析	18
	2.5-1 X-ray 繞射	18
	2.5-2 電阻-溫度特性量測	20
<b>第三章</b>	<b>時間解析飛秒光譜實驗系統及原理</b>	<b>25</b>
	3.1 時間解析極化飛秒光譜	25
	3.2 極化飛秒光譜實驗系統	28
	3.2-1 極化飛秒光譜系統	28
	3.2-2 低溫系統	31
	3.3 系統時間延遲零點定位	31
	3.4 激發-探測系統原理	34
	3.5 極化飛秒光譜實驗方法及步驟	36
<b>第四章</b>	<b>實驗結果與討論</b>	<b>39</b>
	4.1 量測結果	39
	4.2 $\frac{\Delta R}{R}$ 和弛緩時間隨溫度變化的關係	46
	4.3 能隙估算	51
	4.3-1 偽能隙計算	51
	4.3-2 超導能隙計算	56
<b>第五章</b>	<b>結果與未來工作展望</b>	<b>60</b>
	5.1 結果	60
	5.2 未來展望及工作	61
參考文獻		62

## 致謝

我終於畢業了！

光陰似箭、歲月如梭，碩士班兩年生涯也即將告個段落，想當初一踏進實驗室，什麼都不懂，常跟隨著學長走到哪、聊到哪、跟到哪，想讓自己早點進入這個大家庭-交通大學電子物理所固態物理實驗室。

短短的兩年之中，感謝吳光雄老師的指導，在實驗方面給予我很大的協助，在我實驗不順利的時候，適時的伸出援手從旁協助我、關心我，給我與意見和思考方向，讓我的實驗可以順利進行。也感謝實驗室溫增明老師、莊振益老師、林俊源老師、羅志偉老師的熱心指導，在 Meeting 猛烈炮火的加持之下，讓我在錯誤之中學習、成長，俗語說：「錯中學、學中錯」，即為精隨所在。

在實驗進行當中，要感謝燦耀學長、昌學長、維仁學長、宗漢學長、家宏學長、裕仁學長的照顧，無論在鍍膜發生狀況、X-ray 出問題或者在拍攝 SEM 方面上都給予我很大的協助與幫忙，讓我在做實驗方面無後顧之憂。另外在光學方面，要感謝伯宗學長、訓全學長的熱心指導，每當雷射出狀況時，隨 call 隨到，讓我在量測方面順利進行。

另外超快雷射實驗室的夥伴，明道、東煌、阿福，兩年的碩班生涯，一起打拼一起同樂一起發牢騷，彼此互相扶持一起成長，感謝你們陪我度過碩班的這段日子，還有其他實驗室的同學，秉翰、右儒、雅鈴、大捲、竣揚等等同學一起努力打拼，讓我踏進其他實驗室感受到你們的溫暖。再來呢？就是實驗室可愛的學弟妹們啦！邵瑛、怡君、彥宇、育賢、龍羿、嘉恬、珈芸、宗祐、家權，記得大家中秋一起烤肉聊天，晚上在實驗室哈啦打屁，謝謝你們帶給我歡笑聲，美好回憶，讓彼此相處的日子之中，更顯著多采多姿。要感謝的人實在是太多太多了啦！一時想不起來，期待能有機會再相聚！

最後要感謝家人一路走來，在背後鼓勵我，默默給我力量，讓我可以安心讀書、做實驗，順利完成碩士學位。

# 第一章 緒論

自從發現高溫超導體 (high Tc superconductor, HTSC) 以來，許許多多的研究團隊正研究著超導體內部產生的微觀物理機制，並著手開發在電子元件或者高速偵測器上的應用。但由於許多的基本性質如電子、聲子經過碰撞過後的弛緩行為和非平衡態超導動力行為等，而這些行為的反應時間都在皮秒 (picosecond, ps) 的範圍或者更短，因此超快光譜學為上述之研究工具。

早在 1974 年，已有研究人員使用脈衝寬度為奈秒 (ns) 或皮秒 (ps) 的雷射脈衝激發金屬超導體，使其瞬間產生超導態與正常態共存的現象發生，研究在此狀態下之弛緩動力學 (Relaxation Dynamics) [1]。但由於脈衝寬度的限制，時間解析能力不足以分析此快速弛緩行為，得到的資訊也不夠充足。到了 1985 年，成熟的碰撞脈衝鎖模染料雷射 (Colliding Pulse Mode-Lock Dye Laser) 技術成熟[2]，可將脈衝壓到飛秒 (femtosecond, fs) 等級，使得快速動力學量測的時間解析度大為提升。因此將飛秒雷射入射到各種金屬或超導體，量測其瞬時反射率或者穿透率的變化，以研究不平衡加熱 (Nonequilibrium heating)，以及瞬時吸收雷射脈衝能量之後，電子與晶格溫度間的不平衡後的弛緩動力行為，頓時成為熱門的研究方向。

近年來，為了觀察準粒子在超導體進入超導態，超導能隙上的弛緩行為，許多研究團隊利用飛秒級雷射進行激發-探測實驗。根據瞬時反射率 ( $\frac{\Delta R}{R}$ ) 隨溫度變化情形，可以推出超導能隙 (superconducting gap,  $\Delta(T)$ ) 和偽能隙 (Pseudogap,  $\Delta_p$ ) 的大小[3]。另外，J.Demsar 團隊已發表了  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0.016, 0.101, 0.132$ )[4] 在 overdoped 區域中，振幅和弛緩時間的變化情形，認為超導能隙和偽能隙是共存的，由於其使用的樣品是 c 軸薄膜，平面上 a、b 軸向不易分開，故量測到的行為為 ab 平面上混成的結果。

本實驗室近來一直致力於研究脈衝雷射薄膜蒸鍍超導與磁性多鐵薄膜樣品，並且利用極化飛秒激發-探測系統量測  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超快動力行為[5][6][7]。對於沒有軸向性的薄膜而言，我們極化方向採用互相垂直，本樣品則是採取此偏振作量測。

在之前的文獻中發現在  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  的 ab 軸平面上，在 optimally doped 和 underdoped 時，超導能隙為  $d_{x^2-y^2}$  [9] 對稱，隨著氧含量變少而減少；在偽能隙方面，在 optimally doped 為  $d_{xy}$  對稱，隨著氧含量變少而轉為  $d_{x^2-y^2}$  對稱。

到目前為止，關於超導能隙與偽能隙地定義，在 overdoped 區域始終尚未有明確的說法，有派說法認為，超導能隙與偽能隙是共存著，如圖 1.4；而另外一派則認為偽能隙會逐漸消失，如圖 1.5。所以

這方面無法做明確的定論。

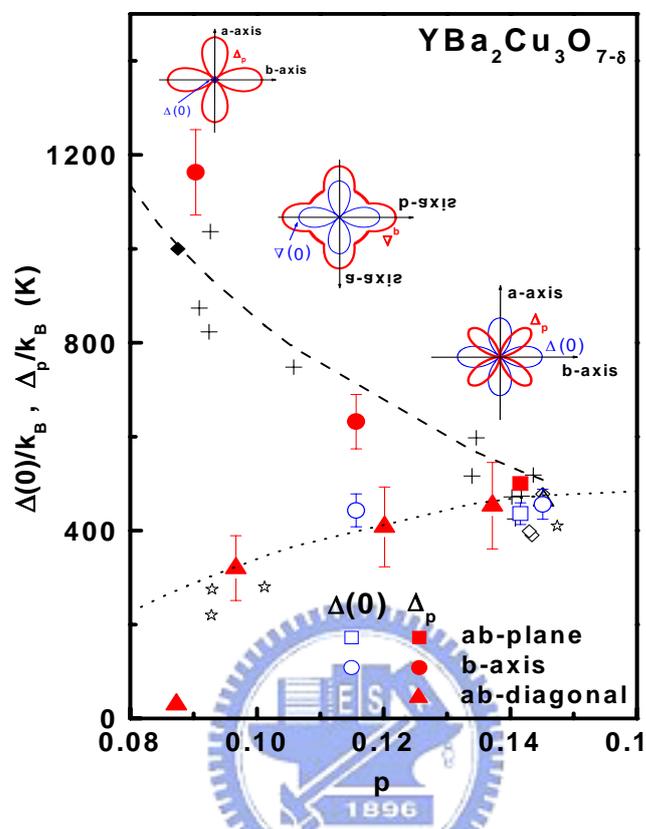


圖 1.1 超導能隙與偽能隙對載子濃度作圖[9]

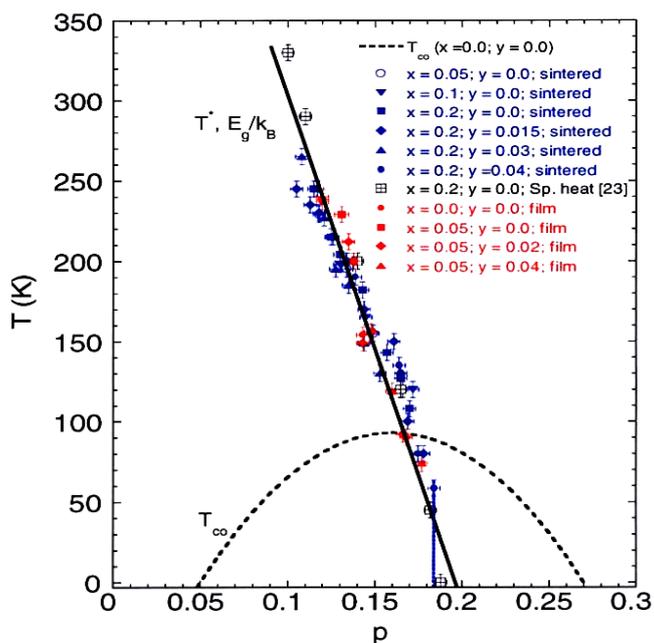


圖 1.2 超導能隙與偽能隙 vs 載子濃度[10]

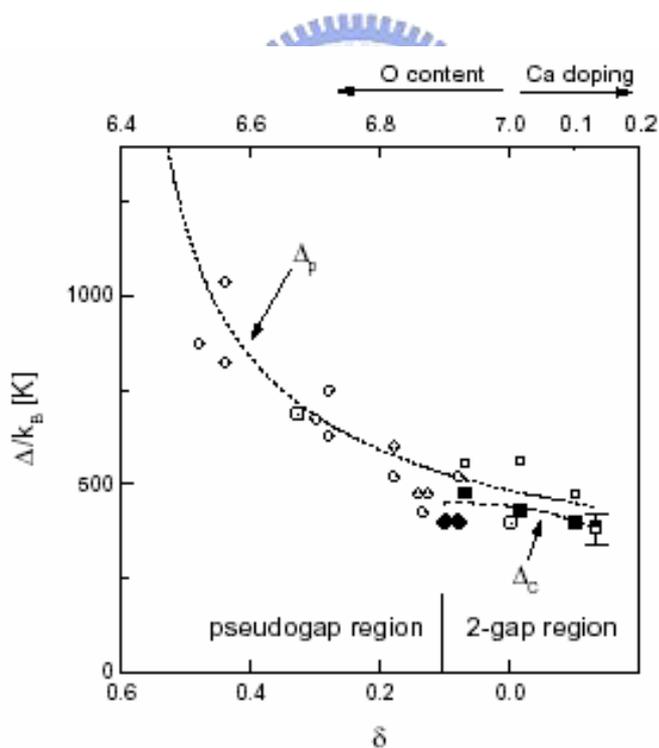


圖 1.3 超導能隙與偽能隙 vs 氧含量[4]

因此我們必須利用同一樣品做一系列的氧含量變化，來探討此兩種現象的可能性，來釐清超導薄膜的理論。

不過，在最近 2007 的一篇文獻上[11]，利用掃描穿隧光譜分析  $c$  軸  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.15, 0.2$ ) 觀察光譜的變化情形，在圖 1.4、1.5 分別為純 YBCO 和  $Y_{0.95}Ca_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  的 tunneling spectra 的圖形，明顯看到有摻鈣和未摻雜的 YBCO，在圖形中間有截然不同的地方，在圖 1.5 中間箭頭所指，由於有摻鈣的關係，是由 subgap 所造成的，在摻鈣的比例越多，此現象越明顯，此觀察到的象限讓我們對於超導能隙與偽能隙的探討多了另外一種思考的方向。

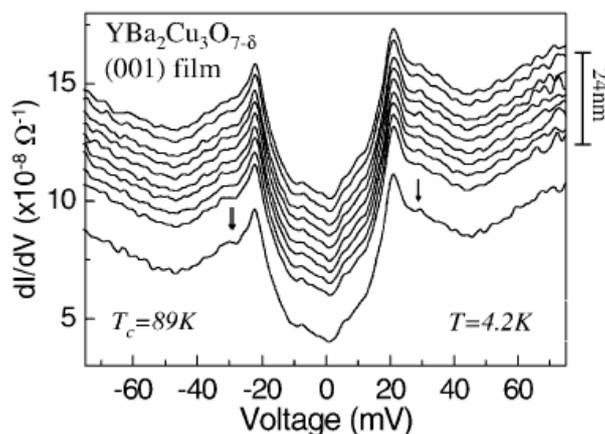


FIG. 1. Representative tunneling spectra taken on an optimally doped  $c$ -axis  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  thin film at 4.2 K. The spectra shown (staggered for clarity) were taken 3 nm apart. Outer arrows indicate the satellite features.

圖 1.4[11]

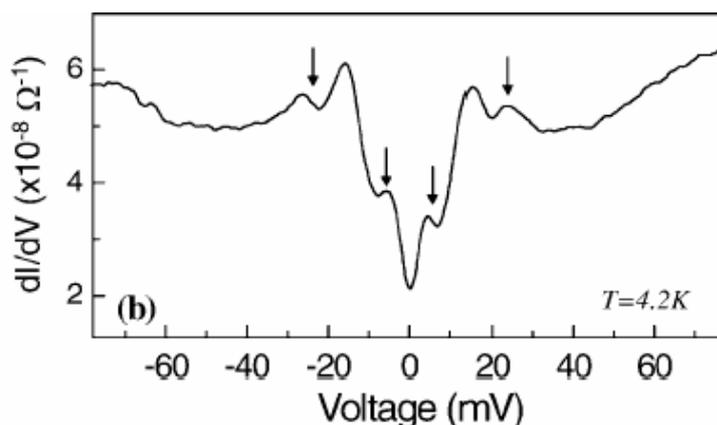


圖 1.5[11]

由於本身  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  無法探討在 overdoped 區域中載子的變化情形，在文獻中很多研究群選擇 Ca 此元素來取代 Y 來增加樣品中的電洞數目。所以，在本論文中，選用由 30% 的鈣來取代鈮形成鈮鈣銅氧化合物 ( $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) 來製備 ( $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) (001) 薄膜，再利用實驗室的飛秒級激發-探測量測系統，由極化飛秒光譜實驗，量測薄膜表面時間解析光譜，搭配控氧技術，從 overdoped ( $T_c=64\text{K}$ 、 $T_c=74\text{K}$ ) 到 underdoped ( $T_c=70\text{K}$ 、 $T_c=38\text{K}$ ) 一連串的改变氧含量，觀察準粒子弛緩的行為。

在此章節之後，第二章我們將討論樣品的製備方法以及薄膜樣品的特性量測分析；第三章介紹極化飛秒光譜系統架設、原理、實驗方法；第四章則為實驗結果與討論；最後在第五章將做總結。

## 第二章 薄膜樣品製備與基本薄膜 特性分析

### 2.1 樣品晶格分析

本實驗中，研究  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ，將  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  製作成薄膜樣品，利用控氧技術控制不同氧含量，利用超快光學量測超快光譜的變化情形。

製備薄膜樣品時，首要的工作在於尋找合適的基板，找到晶格常數與欲成長之材料晶格常數差異最小的基板，方能成長出特性良好之薄膜樣品。



一般常用來成長鈣鈦礦 (Perovskite) 薄膜的基板，例如鑷鋁氧 ( $LaAlO_3$ , LAO)、鈦酸鋇 ( $SrTiO_3$ , STO) 或是氧化鎂 (MgO)，這些基板都屬於立方晶系結構。

由目前實驗室常使用的基板來比較，如表 2.1 所示。為了要提升薄膜的品質以及考慮樣品和基板晶格常數的匹配度，我們最終選擇了 STO 做為我們鍍膜所使用的基板。

	a(Å)	b(Å)	c(Å)
$LaAlO_3$	3.789	3.789	3.789
MgO	4.212	4.212	4.212
STO	3.901	3.901	3.901
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	3.834	3.874	11.668

表 2.1 [14]

由之前的經驗得知，使用 Pulsed Laser Deposition (PLD) 成長 YBCO 系列超導薄膜，若要成長品質較好的薄膜，須在比較高溫 ( $760^{\circ}\text{C}$ ) 以上成長，而鍍膜前基板的清潔與鍍膜時雷射的能量、頻率和真空腔中的壓力，以及靶材之間的距離和轉速，都會對我們成長薄膜造成莫大影響，詳細步驟在 2.2 詳敘。

## 2.2 鍍膜製程步驟

本實驗室所採用的鍍膜製備方式為脈衝雷射蒸鍍法 (Pulse Laser Deposition, PLD)，所使用的雷射為 KrF 準分子雷射，波長為 248nm，脈衝寬度約為 20~30ns，雷射重複率和能量密度設定個別為 5Hz 及 3~5 J/cm<sup>2</sup>。真空鍍膜系統如圖 2-2-1 所示。將雷射光導入靶材上，雷射脈衝將瞬間蒸發出靶材表面物質，藉由靶材旋轉並噴發至基板之上，再加上使用加熱器以及溫控裝置，準確控制薄膜成長時基板的溫度，並控制腔體氧氣壓力，使薄膜成長在我們所需要之條件。

基板的潔淨度和表面的狀況，與成長出薄膜的品質有絕對的關係。所以，在成長薄膜之前，基板必須清洗的非常乾淨。洗滌的步驟如下：

1. 基板以丙酮 (Acetone) 在超音波震盪器下震盪五分鐘，去除基板表面油質及殘留物。
2. 基板置於甲醇 (Methyl alcohol) 在超音波震盪器中震盪五分鐘，去除殘留在基板上的丙酮。
3. 最後以去離子水在超音波震盪器震盪五分鐘，除去基板表面殘留的甲醇，並以氮氣槍將基板表面吹乾。

鍍膜步驟：

1. 將清洗好的 STO 基板，以銀膠黏附在基座 (holder) 上，並在表面用氮氣槍輕吹，確保樣品緊附在基座上，放置加熱器上烘烤五分鐘，使銀膠烘乾避免在抽真空時基板掉落。
2. 將基座固定於真空腔體的固定架上，先以倍頻 Nd:YAG 雷射光檢視準分子雷射光出光的路徑及位置。
3. 啟動機械幫浦 (Rotary Pump)，將壓力抽至  $5 \times 10^{-2}$  以下，關閉機械幫浦，再開啟渦輪幫浦 (Turbo Pump)，將壓力抽至  $5 \times 10^{-6}$  以下。
4. 加熱基板，使其達到鍍膜溫度，  
其步驟如下表所示：

溫度 (°C)	25 ~ 150	150 ~ 760
升溫速率 (°C / min)	15	25

5. 由於成長  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (001) 薄膜，成長溫度大約在 760°C 左右，當溫度升至 760°C 時，稍微停留兩三分鐘，穩定之後，直接在 STO 基板上蒸鍍，鍍膜條件如下：

材料	溫度	氣壓 (torr)	雷射脈衝頻率 (Hz)	雷射脈衝次數 (p)
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	760°C	0.3	5	3000

6. 鍍膜薄膜之後，關閉加熱器並瞬間充入高純氧降溫，使壓力接近大氣壓力，讓基板逐漸降溫，當溫度接近室溫時再取出樣品。

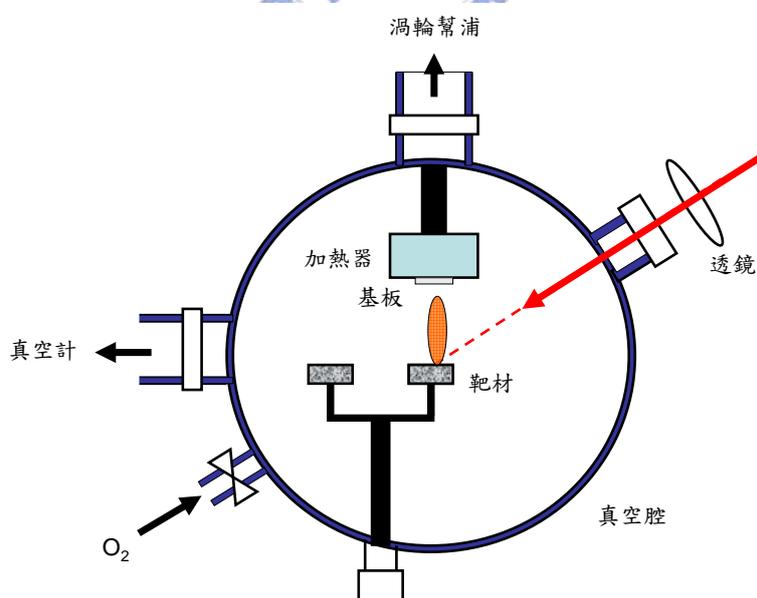


圖 2.2-1 雷射脈衝蒸鍍系統簡圖

## 2.3 微橋 (bridge) 製備

我們使用濕式蝕刻法來製作微橋，其過程如下：

### 1. 清潔薄膜：

將薄膜放入裝有丙酮溶液之燒杯中，以超音波震盪器震盪五分鐘，除去油質表面的殘留物，隨後再以氮氣槍把表面噴乾。

### 2. 上光阻液(PR)：

將樣品放置於旋轉機(spinner)的試片座上，並置於旋轉軸正中央並以真空吸附之，然後滴數滴的正光阻液(AZ5214E)於樣品上，以 1000 r.p.m 的轉速旋轉約 10 秒後，再以 5000 r.p.m 的轉速旋轉約 40 秒，使正光阻液均勻的分佈在樣品如圖 2.3-1(b)所示。

### 3. 軟烤(soft bake)：

將上好光阻液的樣品送入烤箱中，用 80 °C 軟烤 15 分鐘，為了使光阻薄膜內的溶劑蒸發，並且增強光阻與薄膜之附著性。

### 4. 曝光(exposure)：

將軟烤過後的樣品取出並置於光罩對準機(Karl Suss Mask Aligner MJB3)中，用光學顯微鏡觀察並調整樣品與光罩的相對位置，對準後進行曝光。曝光的時間約為 95 秒，汞燈能量為 350 mW，

如圖 2.3-1(c)所示。

5. 顯影(development)：

將曝光過後的樣品置於稀釋過的顯影液(AZ400K：D. I. Water = 1：2)中，並輕微的晃動，使得顯影劑能夠均勻散佈在樣品上。顯影時間約為 40 秒，光阻經曝光後易被顯影液去除，故留下與光罩相同的光阻圖形。如圖 2.3-1(d)所示。

6. 蝕刻 (etching)：

將顯影過的樣品置於鹽酸：水 = 1：150 的溶液中進行蝕刻，約 20 秒後，未被光阻保護的薄膜部份即被溶解，如圖 2.3-1(e)所示。

7. 去光阻：

最後再以丙酮來將殘餘的光阻洗去，即得到我們所要的蝕刻圖形，如圖 2.3-1(f)。

8. 完成圖：

如圖 2.3-2。



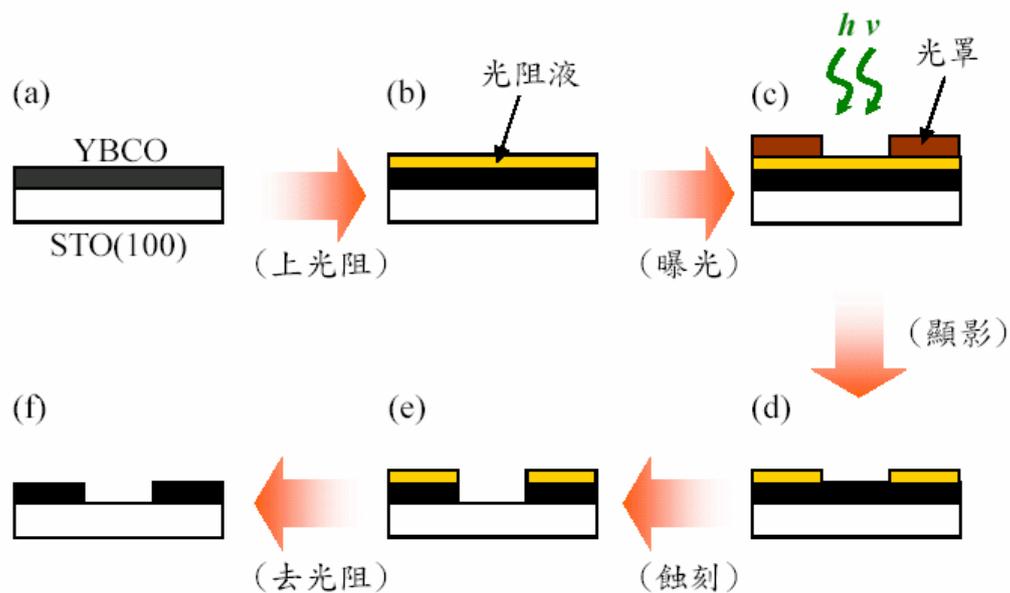


圖 2.3-1 蝕刻流程圖

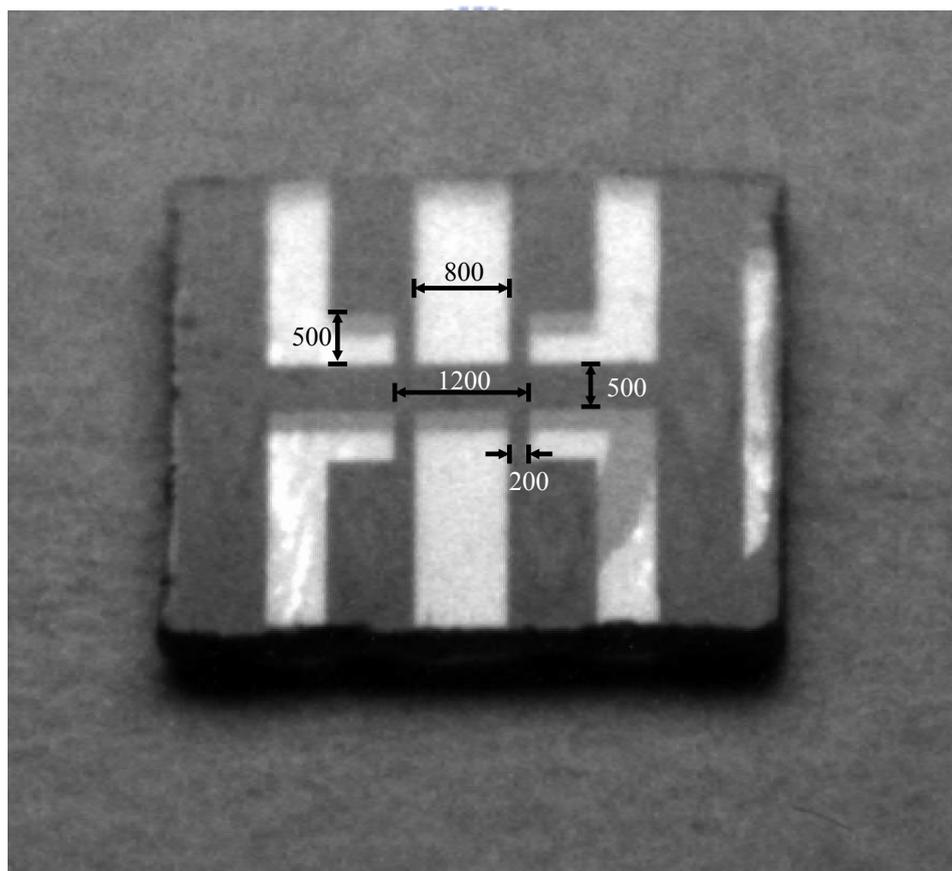


圖 2.3-2 蝕刻後的微橋圖形，單位  $\mu\text{m}$ 。

## 2.4 控氧技術

### (a) 基本概念

傳統方法是利用化學滴定法確定氧含量，也就是將薄膜與塊材一同置於控氧系統中，利用薄膜與塊材相接觸達到平衡後，會擁有相同的氧含量。最後再利用化學滴定法確定塊材的氧含量，就可得到薄膜之氧含量。圖 2.4-1 氧相圖[15]中，標出多個不同氧含量 YBCO 塊材溫度與壓力的特定點，將相圖中相同氧含量的點連上，可得到特定點的斜率與截距。根據方程式(2.4-1)則可得到溫度對氧壓相對變化的關係，此即為控氧的主要概念；由此得知改變溫度與壓力可得到特定的氧含量。圖 2.4-2 [16]分別為 YBCO 薄膜與塊材的氧含量對臨界溫度的關係。所以只需對薄膜而不用對塊材做熱處理，然後再對照此圖，即可得 YBCO 之氧含量。故我們實驗時採取較簡易的定點控氧法，即固定一個特定溫度，變換不同的氧壓，來得到我們想要的臨界溫度值。

$$\log P = a \frac{1000}{T} + b \quad (2.4-1)$$

$P$ ：壓力； $T$ ：溫度； $a$ ：斜率； $b$ ：截距

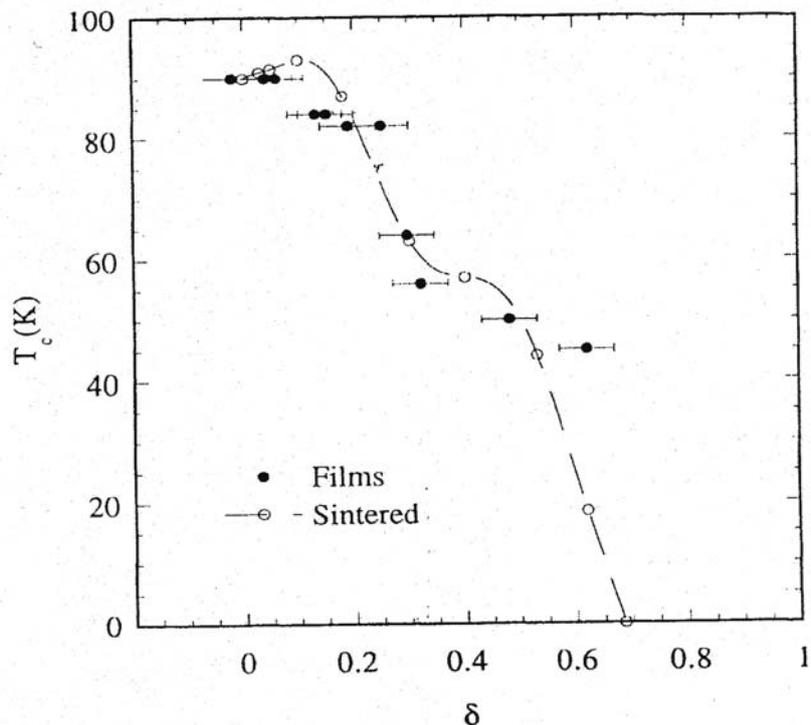


圖 2.4-1 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 薄膜與多晶之臨界溫度  $T_c$  與氧含量  $\delta$  關係圖。

[15]

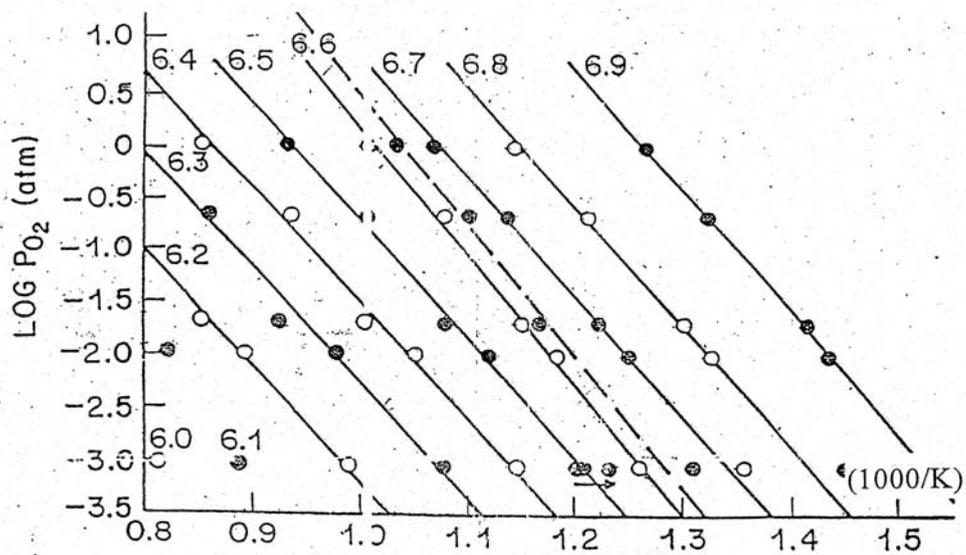


圖 2.4-2 YBCO 氣相圖。 [16]

(b) 控氧系統與流程

如圖 2.4-3 所示，在控氧系統：溫控系統方面，由高溫爐與溫控器組成；真空系統方面，由渦輪分子幫浦、油旋轉幫浦組成。

控氧的過程如下：

1. 將薄膜先用丙酮和甲醇清理乾淨放入石英管內，然後再將石英管置入高溫爐中。
2. 開始抽真空，當石英管內的壓力降至  $5 \times 10^{-6}$  torr 以下，然後執行升溫程式 ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ )，在溫度到達控氧溫度時，此時關閉所有抽氣幫浦的閥門，通入高純氧 (99.999%) 至目標壓力，進行 30 分鐘的熱處理。
3. 等到熱處理時間到達之後，將石英管放入冰水中進行淬冷 (quench) 約 3 分鐘，如此即完成控氧動作。

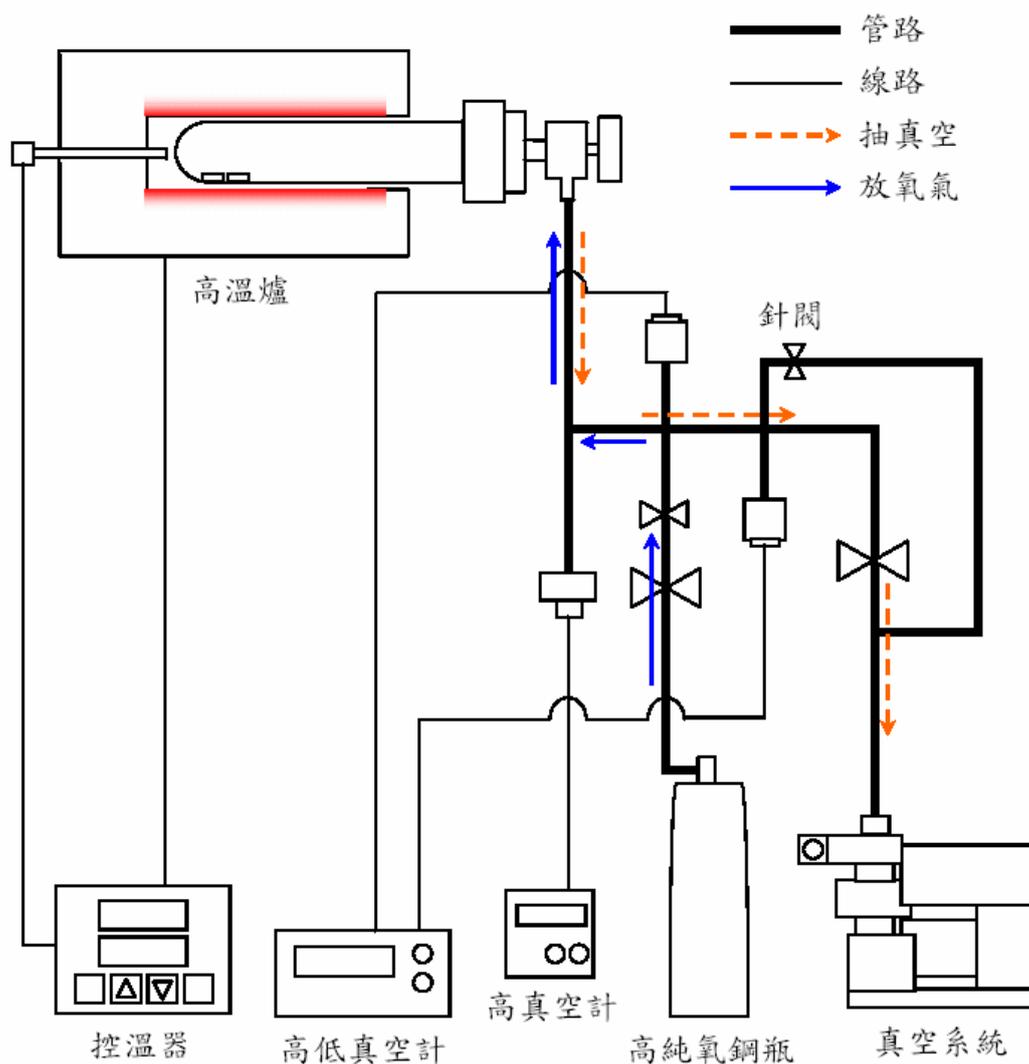


圖 2.4-3 控氧系統裝置圖。

### 2.4-1 控氧條件

我們將上述製備好的  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}(001)$  薄膜，利用控氧技術改變不同的氧含量，得到不同的臨界溫度，從 over-doped 到 under-doped 依序做了五個不同的氧含量，條件如表下：

編號	控氧溫度	管內壓力 (torr)	T <sub>c</sub> (K)	控氧時間(hr)
1	450°C	800	64	0.5
2	450°C	100	74	0.5
3	450°C	75	81	0.5
4	450°C	0.08	70	0.5
5	450°C	0.02	38	0.5

## 2.5 基本薄膜特性分析

在製備完薄膜樣品之後，首先要先對樣品做些基本的特性分析，確保樣品的特性與我們的需求是一致的。我們採用分析的儀器有：X-ray 繞射儀、電阻與溫度特性量測 (R-T 量測) 來檢驗薄膜之晶格結構以及傳輸特性。

### 2.5-1 X-ray 繞射 (X-ray diffraction)

利用 X-ray 晶格繞射的原理，我們可以檢視所製備薄膜樣品的晶格結構及軸向。本實驗室的 X-ray 繞射分析儀是 REGAKU 二環式薄膜繞射儀，其固定樣品基座之垂直軸與 X-ray 入射光之夾角為  $\theta$ ，且可調整的，而偵測器可隨著  $\theta$  角的轉動作  $2\theta$  角的變動。

當 X-ray 入射至樣品時，若符合布拉格 (Bragg) 繞射原理時，產生建設性和破壞性干涉，而偵測器會接收到峰值訊號，由布拉格繞

射公式：

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

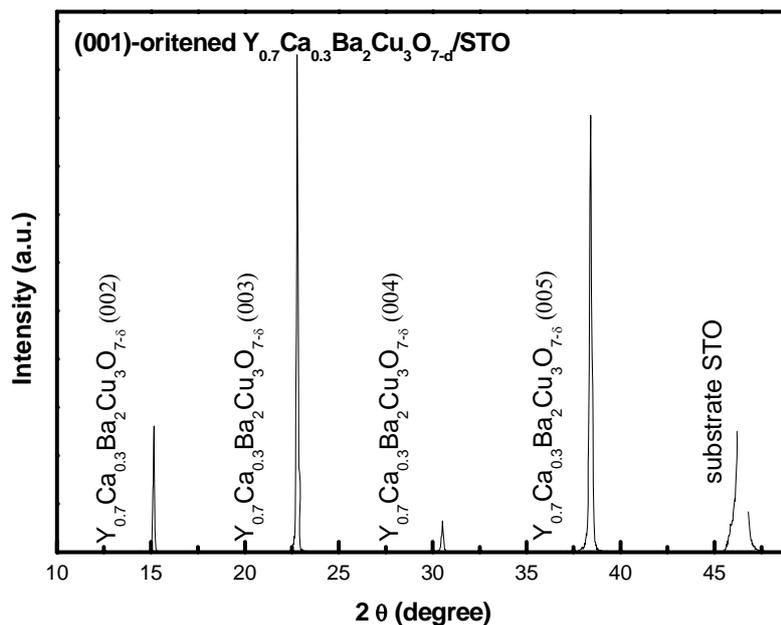
其中  $d$  為晶格平面間的距離

$\theta$  為 X-ray 入射光與樣品之間的夾角

$\lambda$  為入射光的波長

$n$  為正整數

根據入射角與反射角的定理，系統入射光角度 ( $\theta$ ) 可由  $0^\circ$  掃到  $45^\circ$ ，偵測器角度 ( $2\theta$ ) 隨著  $\theta$  的改變而從  $0^\circ$  轉到  $90^\circ$ ，再依據偵測器上接收到的強度 ( $I$ ) 對角度 ( $2\theta$ ) 的關係圖，藉由查表得知薄膜的軸向性為何。圖 2.5-1 為  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (001) 薄膜 XRD 圖。由圖中我們可以很清楚的看到，除了我們所預期的軸向信號以外，沒有其他雜相出現，因此我們可以判定該樣品的結構與我們想要的是一致的。

圖 2.5-1  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-δ}$  (001) 薄膜 XRD 圖

## 2.5-2 電阻-溫度特性量測

我們藉由實驗室電阻-溫度特性量測系統來量測超導薄膜樣品電阻隨著溫度變化情形，分析薄膜的臨界溫度 ( $T_c$ ) 以及圖形的走勢，初步判定薄膜的品質好壞。本量測系統採用四點量測法，配合 Close Cycle 氮氣壓縮機冷卻系統架構而成。四點量測系統和傳統的兩點量測系統在精確度上有著明顯的差異，以下我們介紹其差別在哪。

傳統的兩點量測如圖 2.5-2-1 (a) 所示，樣品由 A、B 兩點接出之後，A、B 兩點分別接  $I^+$ 、 $I^-$ ，且之間接伏特計，電流由 A 流入會經過兩條電線和樣品，所得到的電阻由  $R_a=R+2r$  組成，公式由 (1)

表示。相較於傳統的兩點量測，四點量測如圖 2.5-2-1 (b)，樣品接出四點 A、B、C、D 分別連接  $I^+$ 、 $V^+$ 、 $V^-$ 、 $I^-$ ，由於伏特計是接在 B、C 之間，伏特計內有個很大的內電阻，所以電流由 A 流入會完全經由樣品而不會分流到其他電路再由 D 流出，所量測到的電阻為薄膜本身的電阻 R，其公式由 (2) 所示。

$$R_a = \frac{V}{I} = \frac{I(R+2r)}{I} = R+2r \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$R_b = \frac{V}{I} = \frac{IR}{I} = R \quad \dots\dots\dots (2)$$

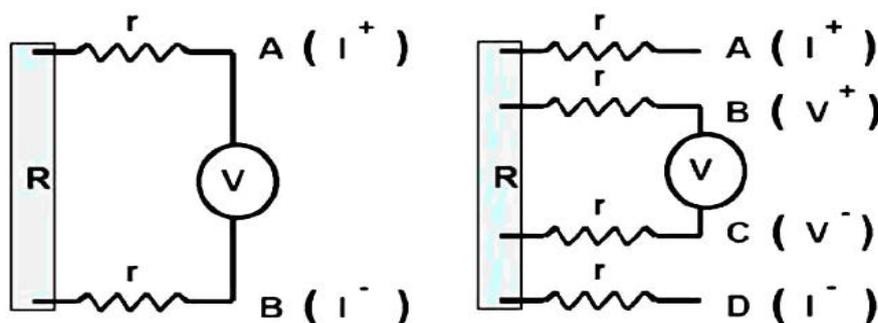


圖 2.5-2-1 (a) 兩點量測 (b) 四點量測

我們所製備的 (001) 樣品  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，不同氧含量其 R-T 圖 2.5-2-2~2.5-2-6 所示

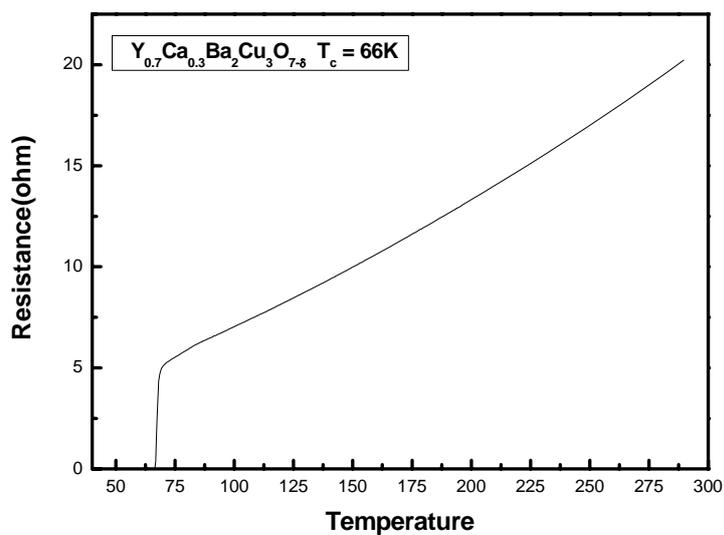


圖 2.5-2-2 (001) T<sub>c</sub>=64K Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> R-T 圖

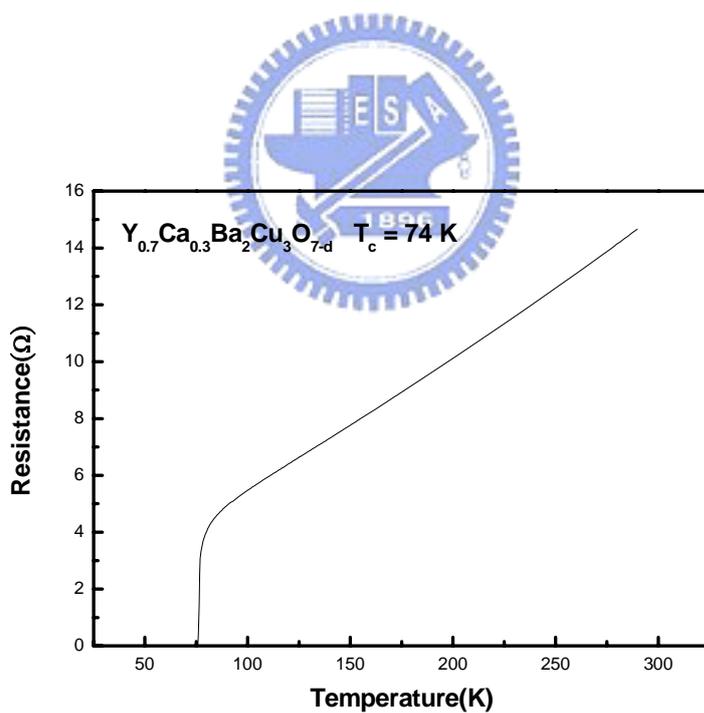


圖 2.5-2-2 (001) T<sub>c</sub>=74K Y<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> R-T 圖

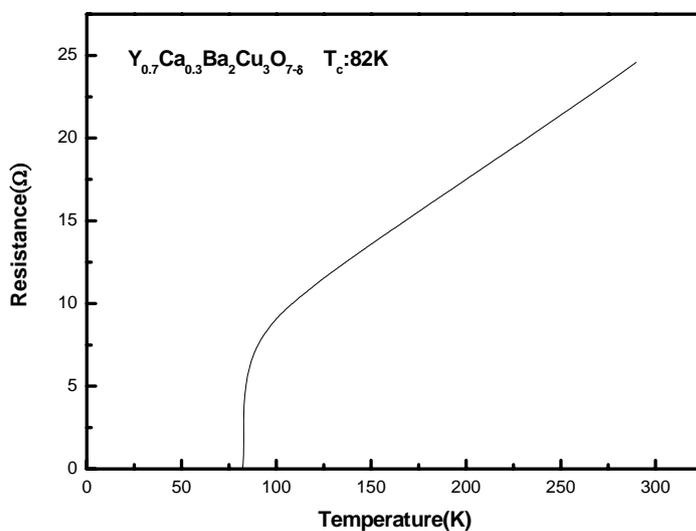


圖 2.5-2-3 (001)  $T_c=82K$   $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  R-T 圖

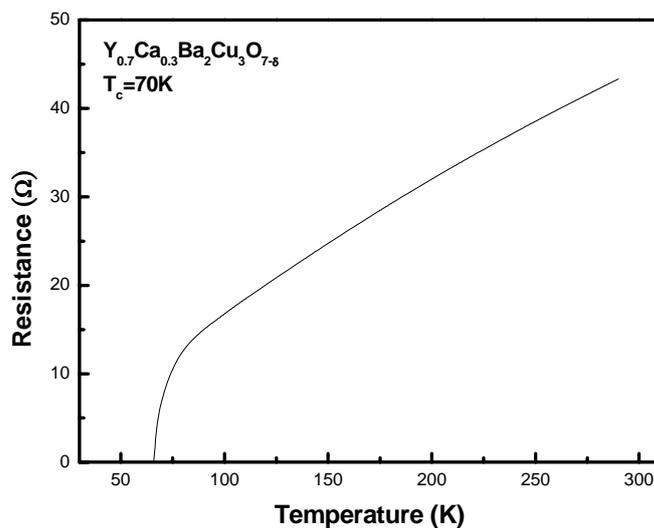
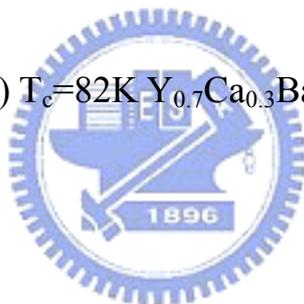


圖 2.5-2-4 (001)  $T_c=70K$   $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  R-T 圖

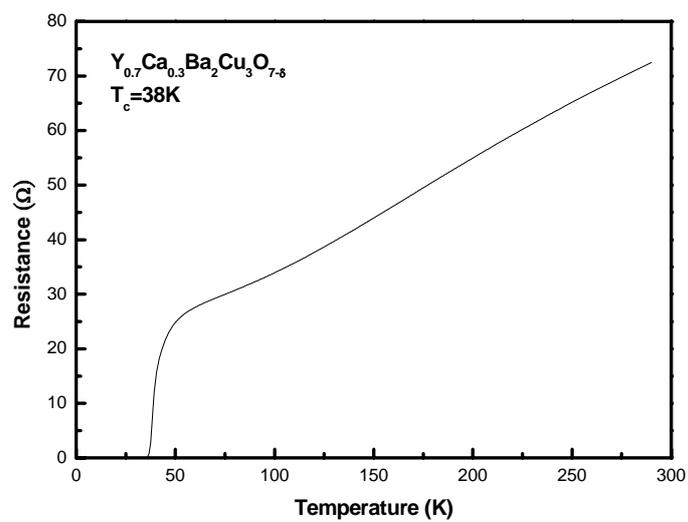


圖 2.5-2-5 (001)  $T_c=38K$   $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  R-T 圖



## 第三章 時間解析飛秒光譜實驗系統及原理

在研究物理系統之超快動力學，時間解析飛秒光譜系統 (Time-resolve femtosecond spectroscopy system) 是一個很重要且直接的工具。在此之前，我們必須知道有關於此系統的基本知識。本章節中，我們將討論極化飛秒光譜實驗系統的基本原理以及本實驗室所架設之飛秒光譜系統。

### 3.1 時間解析極化飛秒光譜



超短脈衝雷射技術日益增進，超短脈衝雷射已經成為研究超快動力行為的主要工具。由於其時間的解析度上可達飛秒 (femtosecond,  $10^{-15}$ ) 等級，足以用來研究材料中載子的超快物理現象。

利用飛秒級超短脈衝雷射的激發-探測技術 (Pump-probe technique)，可用來做材料中暫態非平衡的時間解析，藉此可探討載子的弛緩行為。本實驗室則利用此系統來探討超導薄膜受飛秒級脈衝光激發之後的載子弛緩行為。當短脈衝雷射入射到超導樣品表面，會激發電子-電洞對 (electron-hole pairs)，這些電子-電洞對會透過電子

-電子或電子-聲子的散射，產生更多非平衡態的準粒子，並快速的弛緩至費米能階附近，此過程大約需 100fs。此時，如果在費米能階附近有能隙（energy gap）的產生，會阻礙粒子弛緩行為，使弛緩時間會增至 ps（picosecond， $10^{-12}$ ）等級。所有的弛緩過程中，均會造成材料介電係數的改變，此時再利用另一束時間延遲且可調整其能量較弱的脈衝雷射，即可量測材料瞬時反射率隨時間延遲的行為。

當探測光垂直入射薄膜樣品時，若薄膜厚度夠厚（ $d > 300\text{nm}$ ），可以不需要考慮多重反射的情形，由電磁學的理論得知介電常數與反射率變化的關係式為：



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

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

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

由上兩式得知

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

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

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

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

將上式代回 (3-1) 可得

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

由 (3-7) 得知，反射率  $R$  為  $\varepsilon_1$  與  $\varepsilon_2$  的關係式，所以反射率變化  $\Delta R$  可以寫成：

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

其中  $\alpha_1 = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1}$ ， $\alpha_2 = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2}$

從以上所得公式得知，反射率變化量與  $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$  有很大關係，但如果選擇特定狀況下使  $\Delta\varepsilon_1 \ll \Delta\varepsilon_2$ ，反射率變化量將由  $\Delta\varepsilon_2$  來主導。另外，由 Fermi's Golden Rule 得知，反射率變化量正比於準粒子的數目，而如果在準粒子弛緩過程中，使用另一道光束來量測反射或穿透變化情形，可以得知反射率或穿透率隨著弛緩時間變化的情形，透過以上的行為，可以了解準粒子在費米能階上的弛緩行為。

另外值得一提的是，咱們所使用的雷射光源，脈衝重複率為 75.5MHz，換算成脈衝與脈衝的時間差大約 13ns (nanosecond,  $10^{-9}$  second)，這說明著，如果我們量測樣品的弛緩時間超過此範圍，我們將看不到完整的弛緩行為，相對於超導材料樣品而言，其弛緩時間約在 ps 等級，可改變激發、探測光之間的光程差，來量測反射率變化大小隨時間延遲的關係。

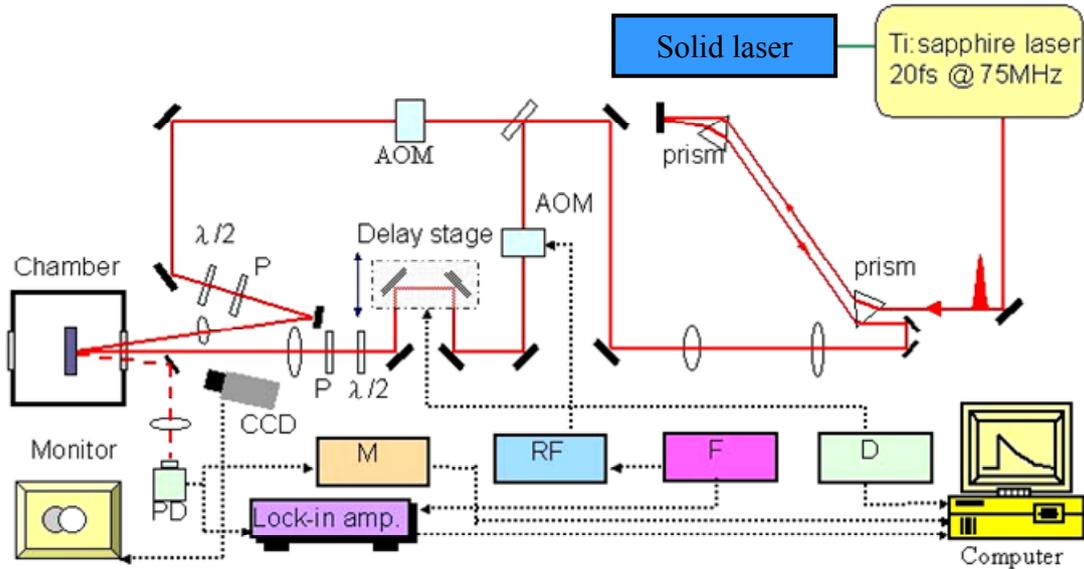
## 3.2 極化飛秒光譜實驗系統

### 3.2-1 極化飛秒光譜系統

圖 3.2.1 為極化飛秒光譜系統的架設圖。激發光源由 Coherent Verdi V5 固態雷射發出波長為 532nm、最大輸出功率為 5W，入射到鈦藍寶石雷射產生超短脈衝雷射，中心波長為 800nm 的雷射光，先經過一對稜鏡對，其功用為色散補償用。之後再經過一分光鏡，將光

源分為能量比為 8：2 的兩道光，其中能量較高的稱為激發光束，較弱則為探測光束。兩道光束分別進入聲光晶體調制器 (acousto-optical modulator, AOM)，其中我們在激發光束上提供一調制頻率，以便鎖相放大器擷取訊號，頻率為 97.7kHz。同時在光路上會經過一個時間延遲裝置 (Time delay stage)，可決定激發光與探測光到達樣品表面的相對時間。在激發光束進入低溫系統之前，會經過半波片 ( $\lambda/2$  plate)、極化片 (Polarizer) 以及聚焦透鏡，使光點聚焦在樣品表面上，之後再反射到光偵測器上，利用鎖相放大器將信號取出。





AOM : 聲光晶體調制器. P : 極化片. CCD : 攝影機.

D : 延遲控制器. F : 函數產生器. RF : RF 驅動器.

M : 讀數顯示表. PD : 光偵測器.

圖 3.2.1

值得一提，本實驗室架設的激發-探測系統最有特色的地方則是激發光束和探測光束分別架有獨立的偏振片，如圖 3.2.2，改變不同的偏振方向，可量測具有軸向性的樣品，但由於  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  本身傳導平面在 ab 平面上，加上製備的樣品為 (001) 方向，所以採用的偏振方向為激發光束與探測光束互相垂直，減少干涉現象的產生。

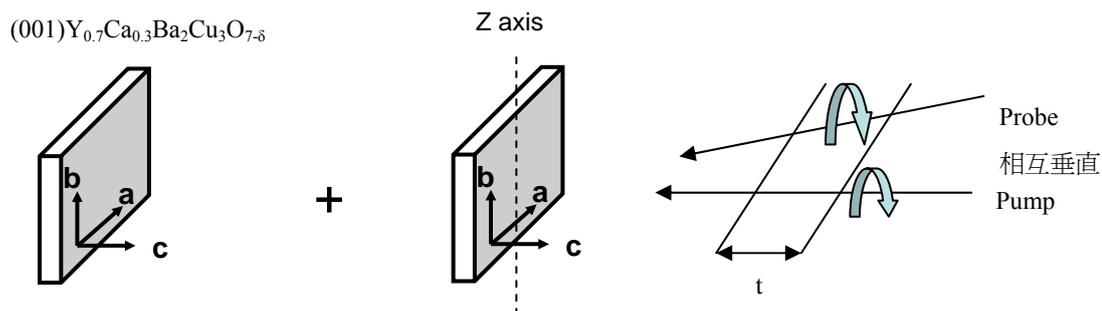


圖 3.2.2

### 3.2-2 低溫系統

由於量測樣品需要在低溫進行，因此我們將樣品固定於真空腔內，利用機械幫浦（rotary pump）搭配渦輪幫浦（turbo pump）抽真空，可將真空抽至  $10^{-6}$  torr，而採取的降溫方式為開放式冷卻系統。另外，控溫方面採用 Lakeshore model 331S 溫控器，搭配固定器（sample holder）上的兩顆溫度計：白金溫度計和半導體溫度計。在實驗過程中，我們選擇離樣品較遠的溫度計來控制，這樣可以讓樣品跳動的溫度範圍較小。

### 3.3 系統時間延遲零點定位

對於激發-探測系統來說，兩道光束到達樣品的時間以及光程差是一個很重要的要素，所以在我們架設完系統之後，首要工作則是定位系統時間延遲零點。

在圖 3.2.1 中，我們利用 CCD 來觀測激發光與探測光在打到樣品

上是否重疊，即是空間重合與否。那如何去尋找兩道光束在時間上的零點重合呢？我們使用非線性二倍頻晶體 BBO (Beta-Barium Borate)。BBO 晶體基本特性簡單來說，在特定的偏振與角度下，會吸收激發光束與探測光束脈衝並產生二倍頻藍光，所以我們運用 BBO 晶體的這特性，在系統架設預留放樣品的地方，先換上 BBO 晶體，並完整掃瞄時間延遲裝置，一旦在 BBO 晶體之後產生最亮的二倍頻藍光的位置，即將此位置定義為時間延遲零點。

除此之外，對於脈衝寬度的量測，BBO 也是一項很好用的輔助工具。當移動時間延遲裝置，相對的會改變激發光束與探測光束地脈衝光程，當兩脈衝重合最好的時候，BBO 晶體後方會發出最亮的二倍頻藍光，接下來利用光電倍增管量測二倍頻藍光強度隨時間延遲變化的情形，此外，再利用先前架設稜鏡對的搭配，作為色散補償的功用，即可得知雷射從光源出來最終打到樣品的脈衝寬度。本系統雷射脈衝寬度大約 35fs，如圖 3.3-1 所示。

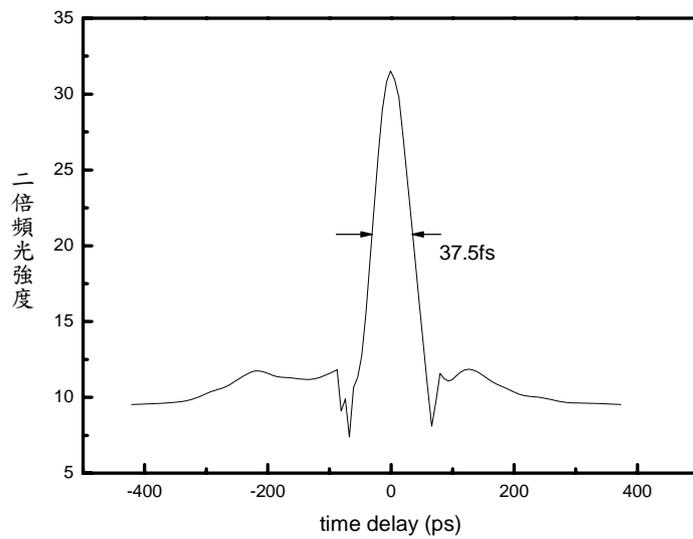


圖 3.3-1

由於激發-探測系統，分為兩道光束，在量測雷射脈衝之虞，也把激發光和探測光的 spot size 大小，利用刀片法量出，分別為圖 3.3-2、3.3-3，推算出來激發光的光點和探測光的光點大小大約為  $110(\mu\text{m})$ 、 $40(\mu\text{m})$ 。

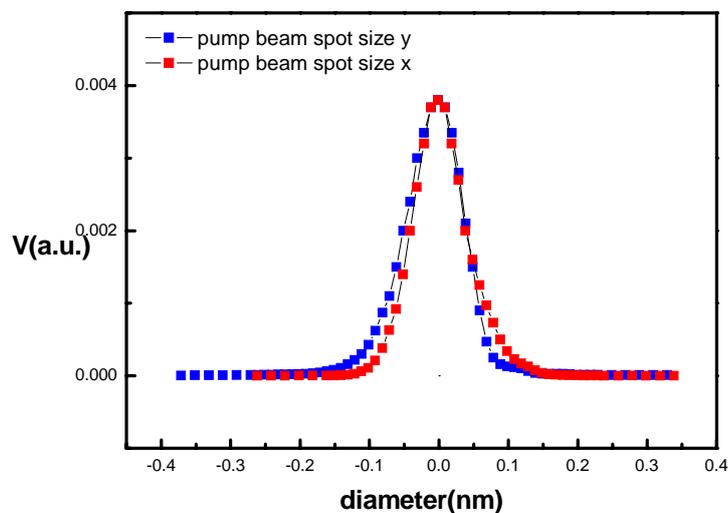


圖 3.3-2

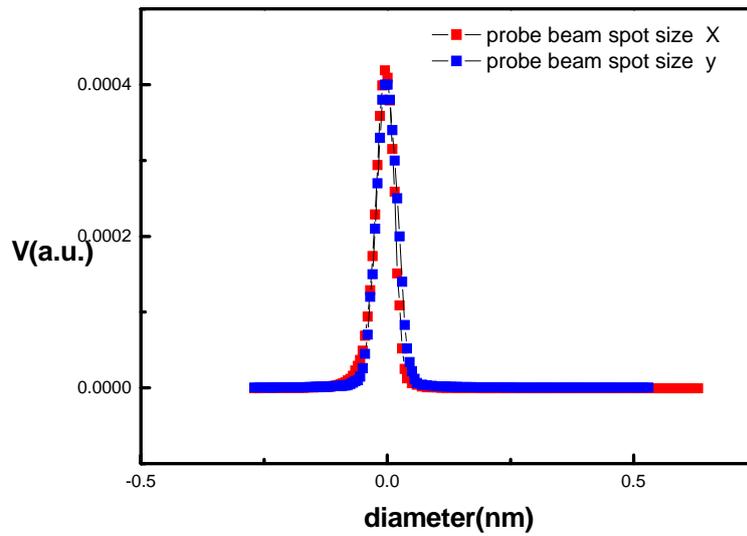


圖 3.3-3

### 3.4 激發-探測系統原理

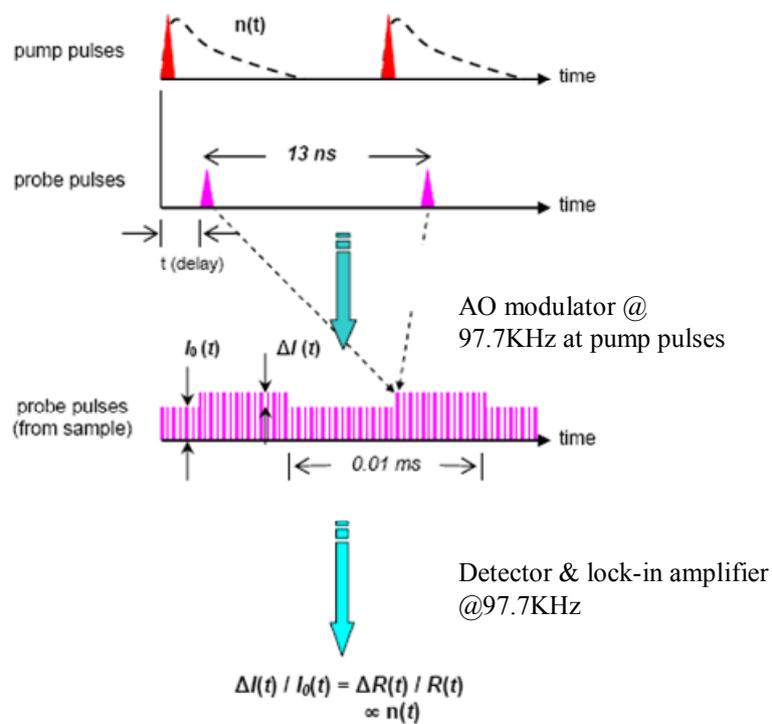


圖 3.4-1 激發-探測技術[12]

首先我們可由圖 3.4-1 了解激發-探測技術的原理，一開始激發光打到樣品表面，樣品吸收脈衝之後，反射率變化情形如圖中的  $n(t)$ ，之後探測光延遲時間  $t$  入射樣品觀察紀錄弛緩行為的變化，其中需要注意的， $n(t)$  的週期不可超過 probe pulse 的週期，否則無法偵測脈衝與脈衝之間得反射率變化情形。由於樣品反射率的介質或者探測光的強度對於信號多少會造成一些背景訊號的影響，為了降低雜訊影響到真實的訊號，因此我們在激發光束上加上一調制的訊號，使雜訊最小而放大增益達到最大值，而調制的頻率固定在 97.7KHz，如圖 3.4-1 的第三部份；訊號最後為 AC 訊號  $\Delta I_0(t)$  加上 DC 訊號  $I_0(t)$  經由光偵測器接受而回受到鎖相放大器，其中  $I_0(t)$  為藉由多功能電表

(multimeter) 量得直流電壓訊號，代表著反射率強度。在激發光和探測光之間改變時間延遲  $t$  之後，得到的訊號為  $\Delta I_0(t)$ ，最後將 AC 訊號  $\Delta I_0(t)$  和 DC 訊號  $I_0(t)$  歸一得到無單位的  $\frac{\Delta R}{R}$  的信號，關係式如下：

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{pump\ open} - R_{pump\ closed}}{R_{pump\ closed}} = \frac{\left[ \left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ open} - \left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed} \right]}{\left( \frac{I_r}{I_i} \right)_{pump\ closed}} = \frac{(I_r)_{pump\ open} - (I_r)_{pump\ closed}}{(I_r)_{pump\ closed}} = \frac{\Delta I}{I_0}$$

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

我們可由公式觀察得知， $\frac{\Delta R}{R}$  的大小和入射光的強度無關，因此，可

以改變不同的量測亦對出來的結果並無太大的改變。

### 3.5 極化飛秒光譜實驗方法及步驟

在系統架設完畢，我們著手開始進行量測實驗，樣品量測的步驟如下：

1. 由於進行低溫量測實驗，所以必須將樣品黏貼於降溫系統的樣品固定座上。黏貼樣品時，我們使用碳膠，一方面附著力較強，另外由於碳膠是黑色，光入射樣品穿透至固定座上有較少的反射光，減少干涉現象的產生。在黏貼樣品時，務必要使樣品緊貼於銅座上，確保傳導良好，避免不必要的熱效應產生。
2. 放入真空腔中，先旋轉樣品的角度，以確保金鏡將探測光反射到光偵測器上而不會擋到任何一條入射光，此時將激發光路上的AOM打開，頻率調整到 97.7KHz，再將光偵測器的電壓供應器打開，之後調整金鏡、光偵測器、光偵測器之前的透鏡及針孔(pinhole)的相對位置，確定偵測到的光強度在 0.3~0.6VDC 的範圍，之後任意移動光點在樣品上的位置，確定偵測器上的強度無太大的變化，確認樣品相對於入射光是垂直的。
3. 開機械幫浦 (rotary pump) 開始抽真空，等壓力降至  $10^{-2}$  torr，再啟動渦輪幫浦 (turbo pump) 讓壓力降到  $10^{-5}$  torr 以下。

4. 打開雷射之後，過一小時左右再鎖模，鎖模之後，可藉由示波器、光譜儀來檢測雷射目前的狀況是否穩定，可降低光譜量測時雜訊的影響。爾後確認光路從出光源到樣品之間的光路，是否完全經過原先架設好的針孔中，重新確認光路是否有偏差。
5. 一切確認好之後，先在室溫量測標準樣品，在每次量測起始都要確定激發光與探測光兩者的能量、偏振方向與光點在樣品表面上之重合，利用 power meter 校正激發光束功率與探測光束功率比為 40mW:1mW。在偏振方向上，如果樣品表面無軸向解析，如 (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ，我們將激發光束與探測光束的偏振方向調整為互相垂直，避免光譜擷取時，激發光束與探測光束產生干涉 (interference) 現象，蓋過原有的真實訊號。如果樣品表面具有軸向解析，則需將激發光束與探測光束偏振方向同時調整平行於欲觀察的軸向上。在光點重合方面，我們使用架設好的 CCD 以及監視器，觀察光點在空間上是否重合，為了方便觀察，我們將激發光束的聚焦光點調整大於探測光束的光點，確保探測光完全在激發光點內部。另外在光偵測器方面，由於有 signal 和 reference 兩個 channel，在擷取數據上，偵測器會自動把我們接收到的信號扣除背景訊號，得到我們真正薄膜的瞬時反射率信號。所以每當在量測確認 power 之後，需將 signal 和 reference 的訊號調整為 1:2，

方可確保光偵測器出來的訊號是正確的。

6. 室溫量測確認標準樣品有訊號以及雷射狀況允許量測時，著手進行降溫動作，我們使用液氦進行降溫，搭配溫控器的控溫。隨著所要控制的溫度高低，液氦流量的控制也要留意，減少控溫會造成的溫差。等溫度達到穩定之後，則重複步驟五開始量測。



## 第四章 實驗結果與討論

在本章節中，我們將討論超快光學實驗中，經由量測、分析得到的瞬時反射率、弛緩時間隨著溫度變化的情形。

### 4.1 量測結果

在第二章所提到的鍍膜技術，我們成功了成長 (001) 的  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，並且運用控氧技術得到不同載子濃度的薄膜，加上使用極化飛秒激發-探測系統技術，完整的取到各個樣品瞬時反射率 ( $\frac{\Delta R}{R}$ ) 隨著溫度變化的情形。

由於先前提到可調整激發光束與探測光束的偏振方向，我們必須依照樣品有無軸向性來決定偏振方向，對於成長  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (001) 地樣品，膜面上的 (100) 軸和 (010) 軸為隨機排列 (random)，並無各向異性，激發光與探測光採用的偏振方向為互相垂直，雖然偏振方向對有軸向性的薄膜，互相平行訊號會比互相垂直來的大，但對於 (001) 薄膜而言，互相平行與相互垂直的訊號是一樣大的，並不會造成多大的影響。以下圖 4.1-1、4.1-2 分別為改變不同氧含量，其 R-T 圖以及電洞濃度對  $T_c$  的關係圖；電洞濃度對  $T_c$  關係圖則依照下列公式描繪出來，再經由四點量測出的  $T_c$  代入公式換算得知電洞濃度

(p)，公式如 4.1-1： $(T_{c\max}=84K)$ 。而圖 4.1-3~4.1-7 分別顯示不同溫度下，瞬時反射率隨著溫度變化的圖形。

$$\frac{T_c}{T_{c\max}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad 4.1-1$$

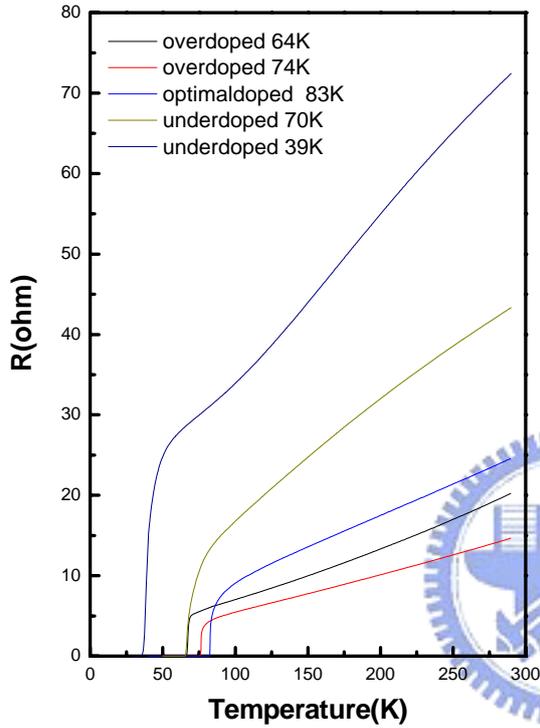


圖 4.1-1 五個不同氧含量的 R-T 圖

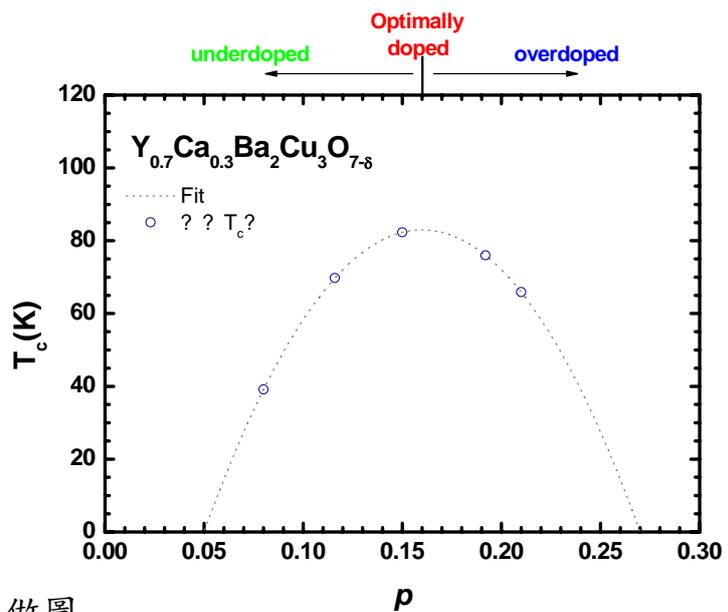


圖 4.1-2 電洞濃度對  $T_c$  做圖

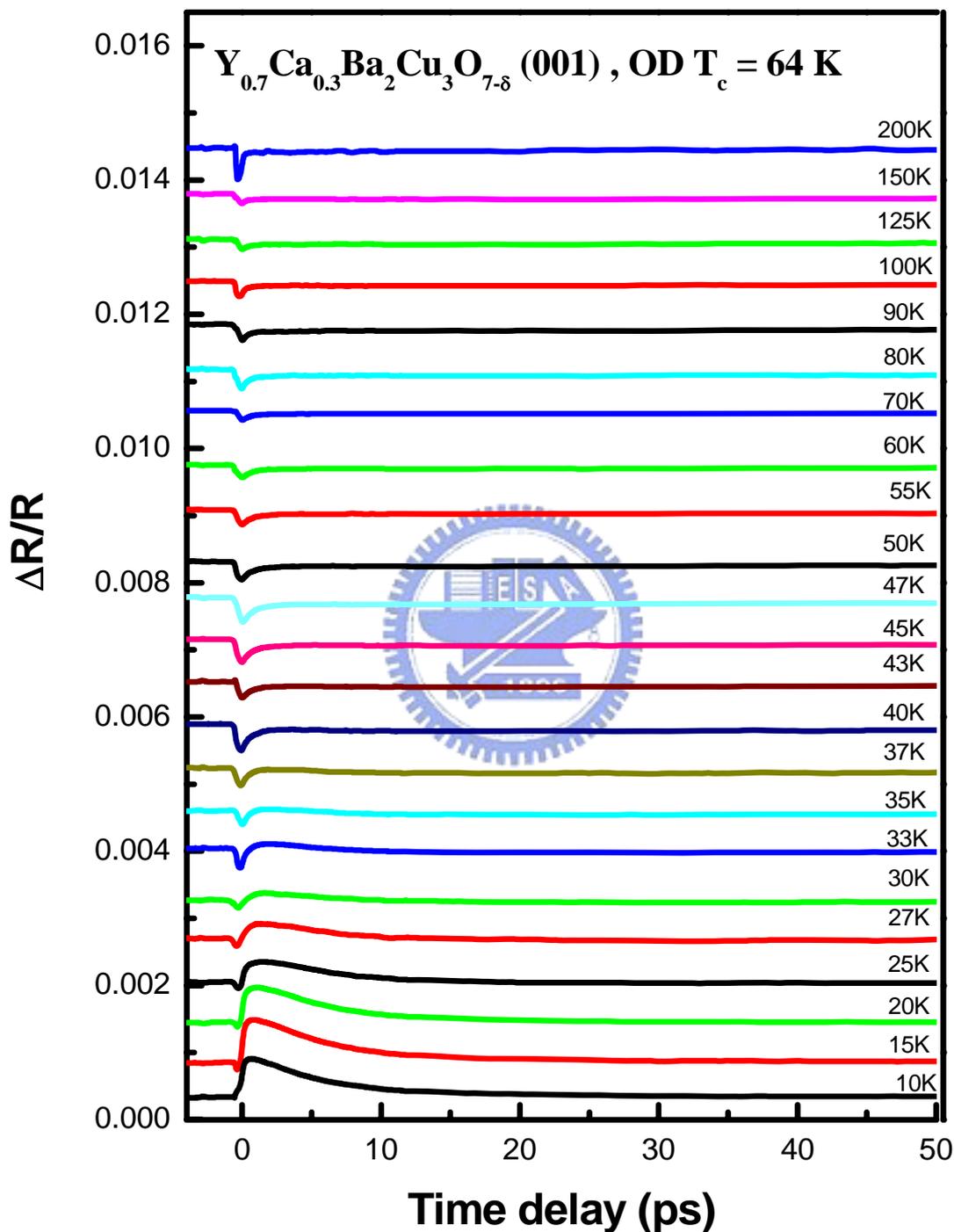


圖 4.1-3 (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，  $T_c=64$ K

瞬時反射率隨不同溫度地變化情形

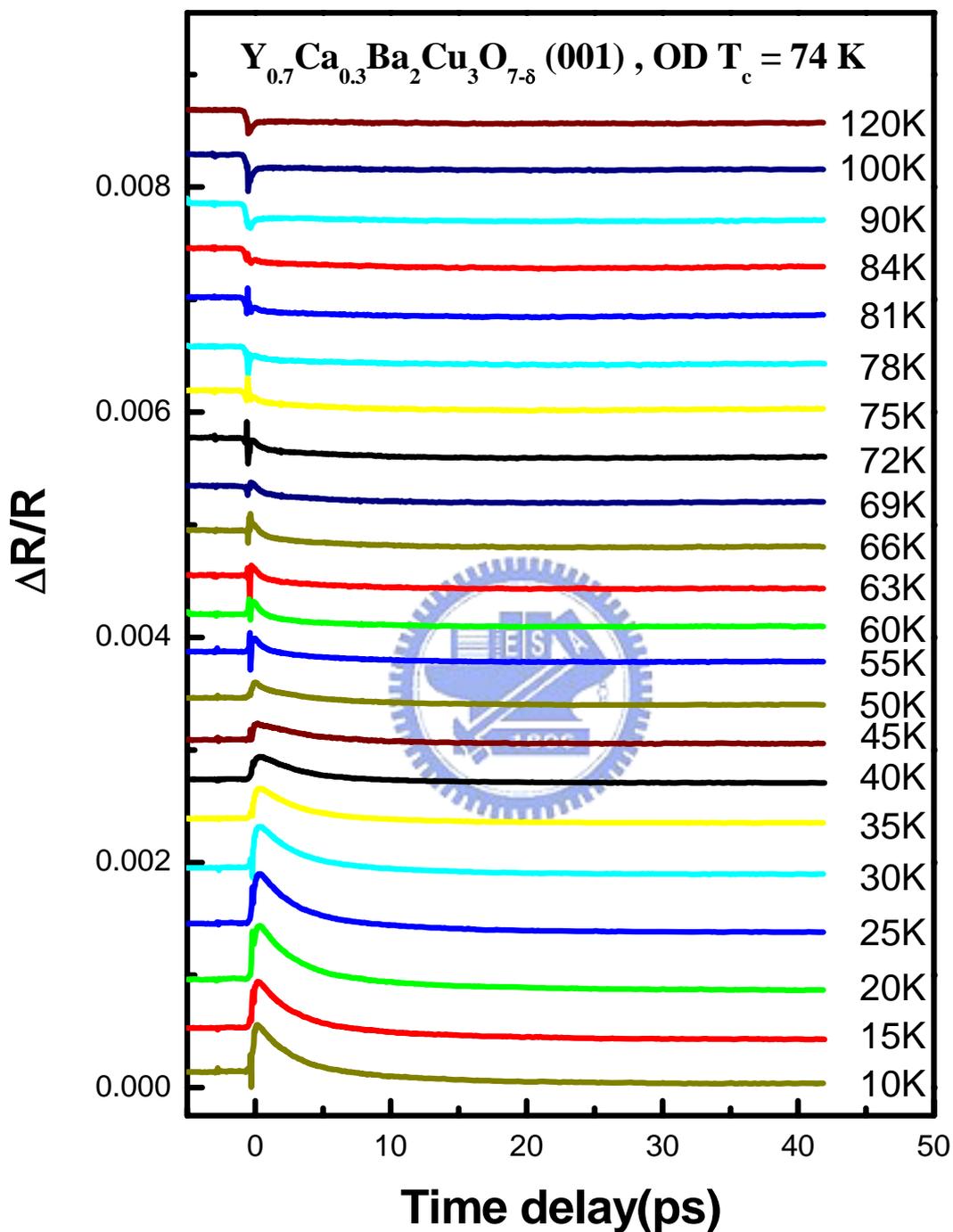


圖 4.1-4 (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，  $T_c=74$ K

瞬時反射率隨不同溫度地變化情形

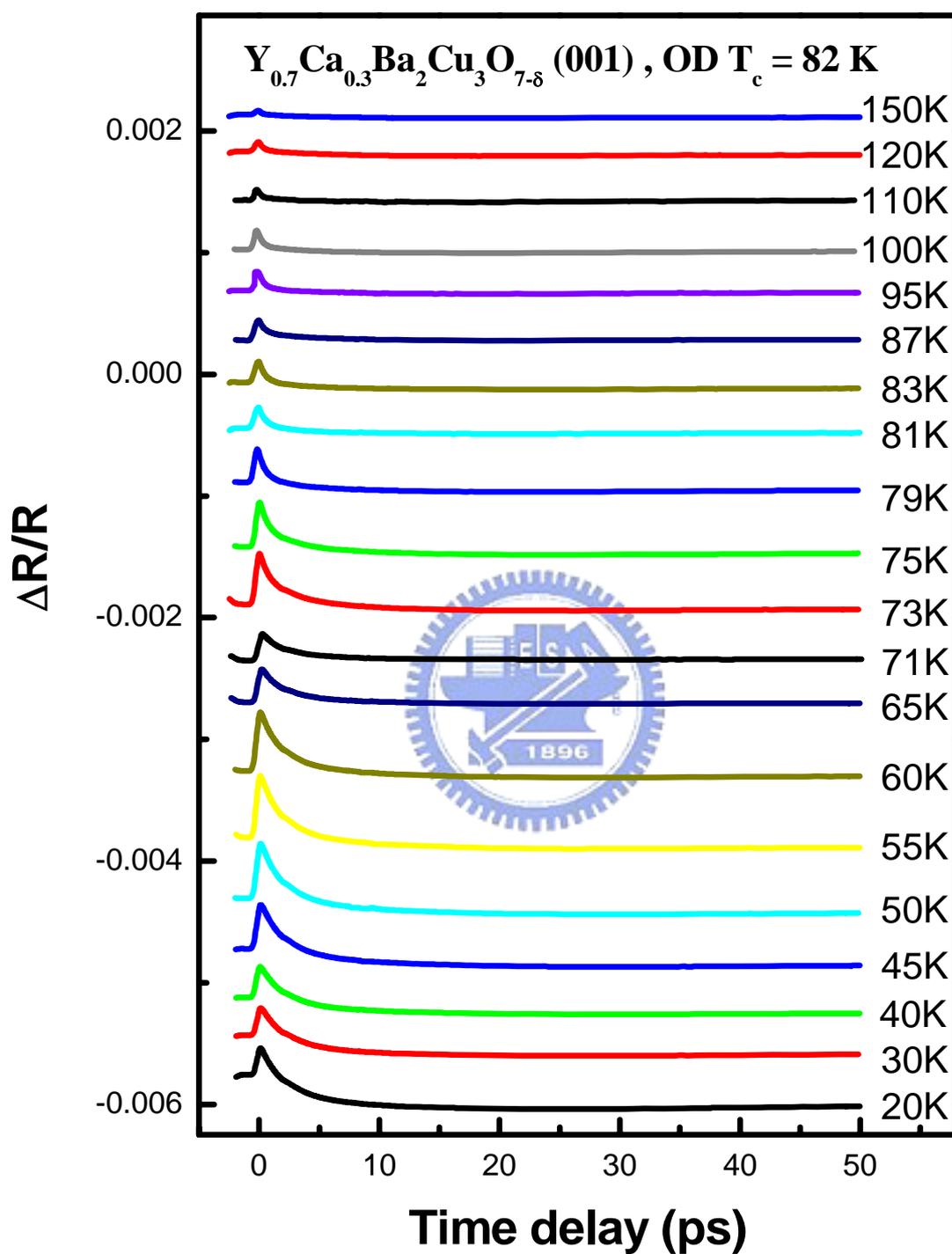


圖 4.1-5 (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，  $T_c=82$ K

瞬時反射率隨不同溫度地變化情形

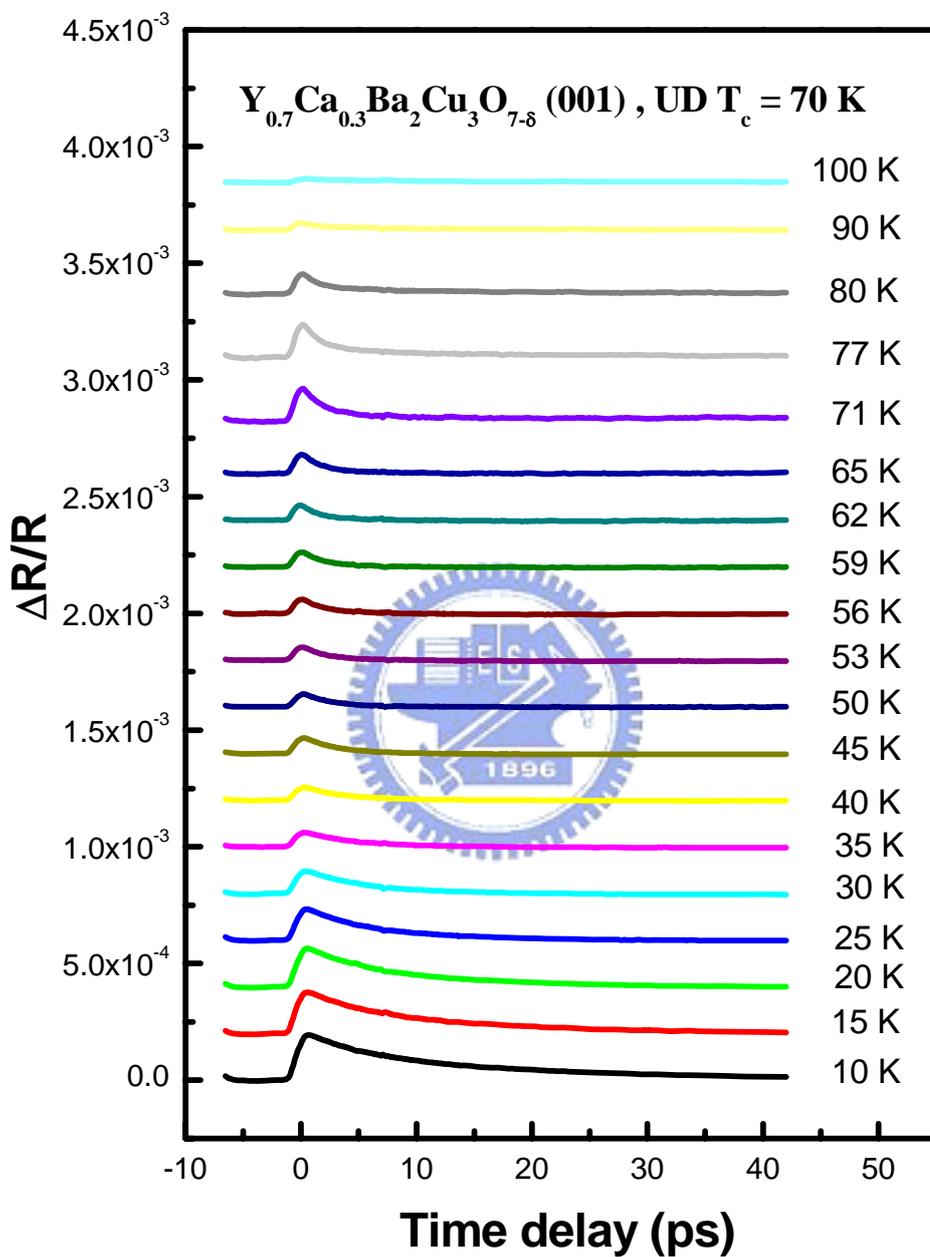


圖 4.1-6 (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜， $T_c=70$ K

瞬時反射率隨不同溫度地變化情形

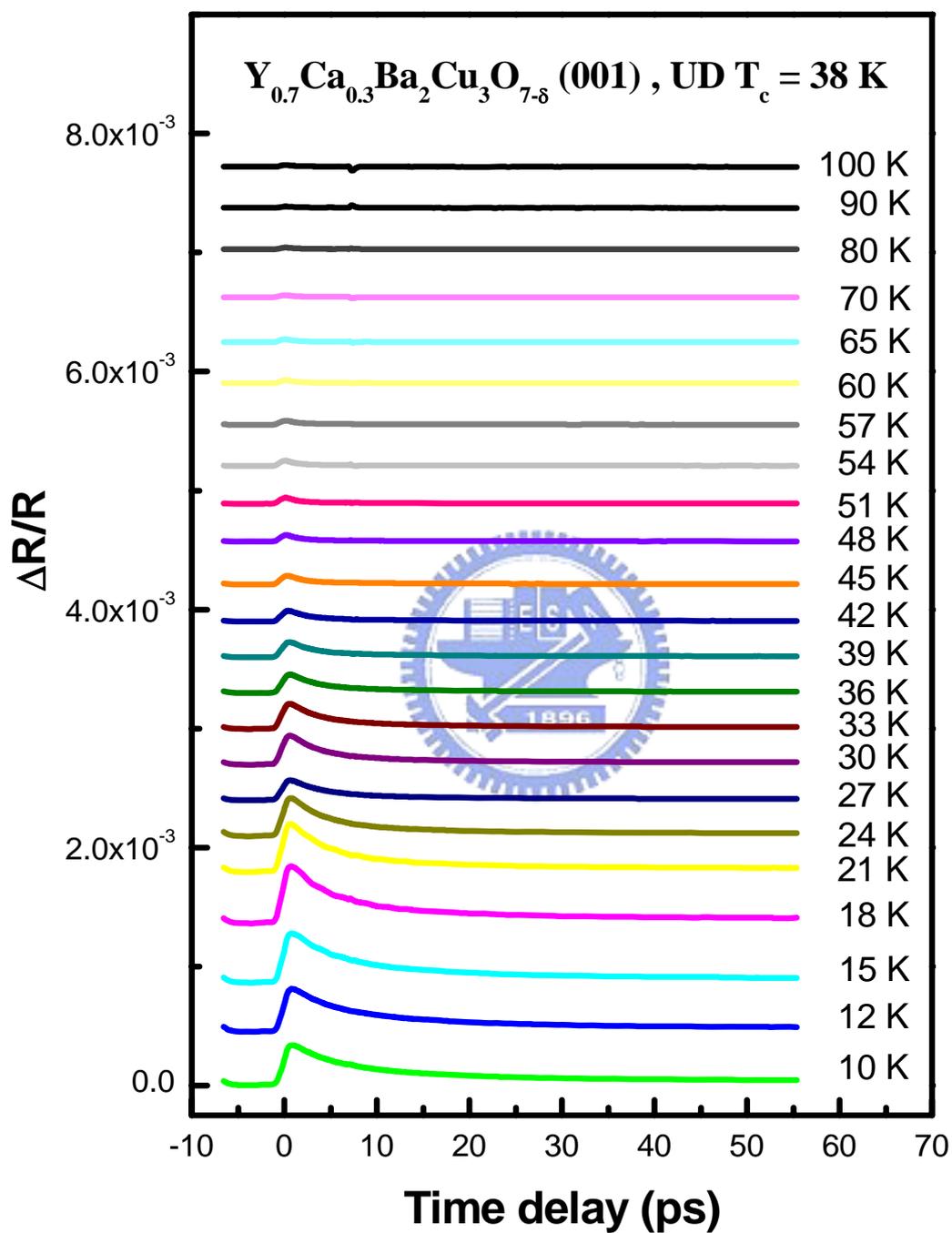


圖 4.1-7 (001)  $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜，  $T_c=38\text{K}$

瞬時反射率隨不同溫度地變化情形

## 4.2 $\frac{\Delta R}{R}$ 和弛緩時間隨溫度變化的關係

在我們取完瞬時反射率在不同溫度下對時間變化之後，接下來要對瞬時反射率做分析，而我們分析的方法採用兩個衰減函數的合成做適配 (fitting)，式子如下：

$$\frac{\Delta R}{R}(T, t) = A_1(T) e^{-\frac{t}{\tau_1}} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{-4t\tau_1 + \sigma^2}{2\sqrt{2}\sigma\tau_1} \right) \right] + A_2(T) e^{-\frac{t}{\tau_2}} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{-4t\tau_2 + \sigma^2}{2\sqrt{2}\sigma\tau_2} \right) \right]$$

其中， $A_n(T)$ 、 $\tau_n$  為瞬時振幅以及弛緩時間；

$$\operatorname{erf}(x) = \int_0^x \exp(-t^2) dt \text{ 為上升時間；}$$

$T$  為樣品的溫度； $t$  則是時間延遲

$$\sigma \approx \sqrt{2}\tau_p \quad ; \quad \tau_p \text{ the pulsewidth of pump pulse}$$

另外根據以往研究在不足摻雜與過度摻雜的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  中，樣品在臨界溫度以上和以下分別需要一個指數函數和兩個指數函數來做適配。我們也可以用另外一種快速的方式來判定瞬時反射率由一個斜率或者兩個斜率所組成，首先把原始的  $\frac{\Delta R}{R}$  隨著 delay time 的圖開啟，把縱座標換成指數座標，這時候可清楚看出圖形呈現出來為一個斜率或是兩個斜率所組成，方便我們粗略的判斷由那種弛緩機制所主導。

按照此方法，我們把以上五組不同氧含量的瞬時反射率隨著溫度的變化關係圖分析得到的弛緩時間、振幅隨著溫度的關係圖呈現在圖

4.2-1~圖 4.2-5。

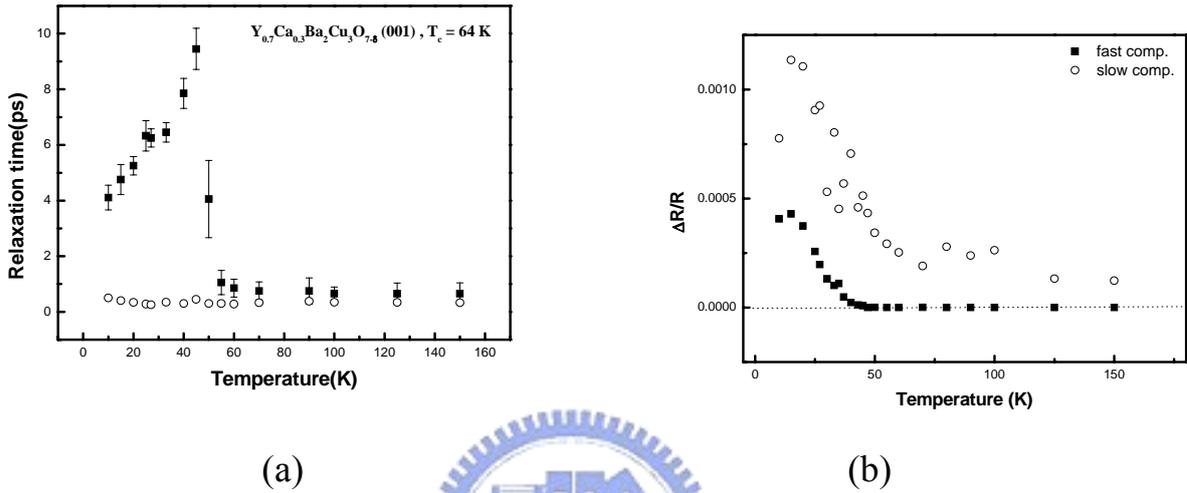


圖 4.2-1 (a) (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，弛緩時間隨溫度變化圖

$T_c=64K$  (b)(001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜， $\frac{\Delta R}{R}$  隨溫度變化圖

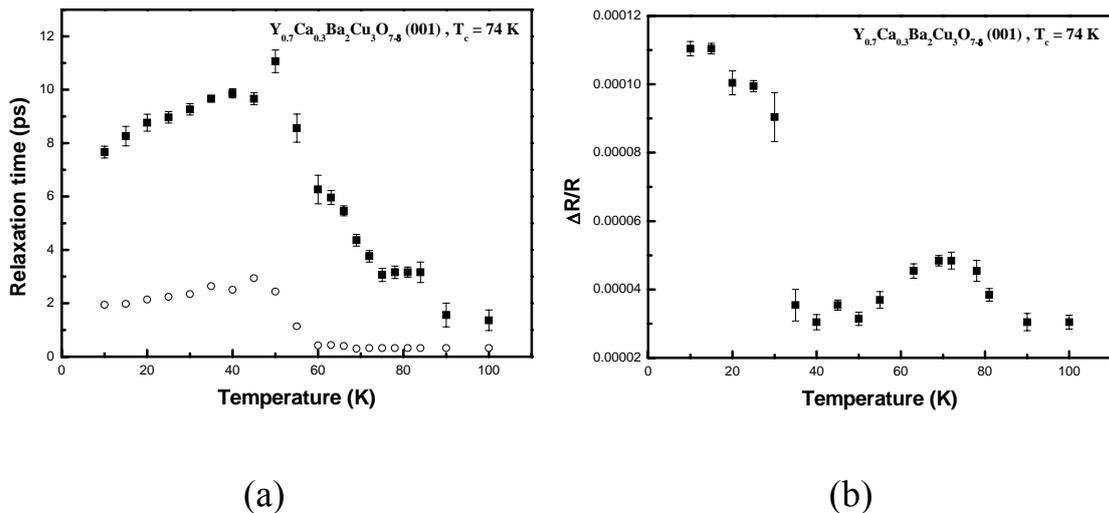


圖 4.2-2 (a) (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，弛緩時間隨溫度變化圖

$T_c=74K$  (b) (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜， $\frac{\Delta R}{R}$  隨溫度變化圖

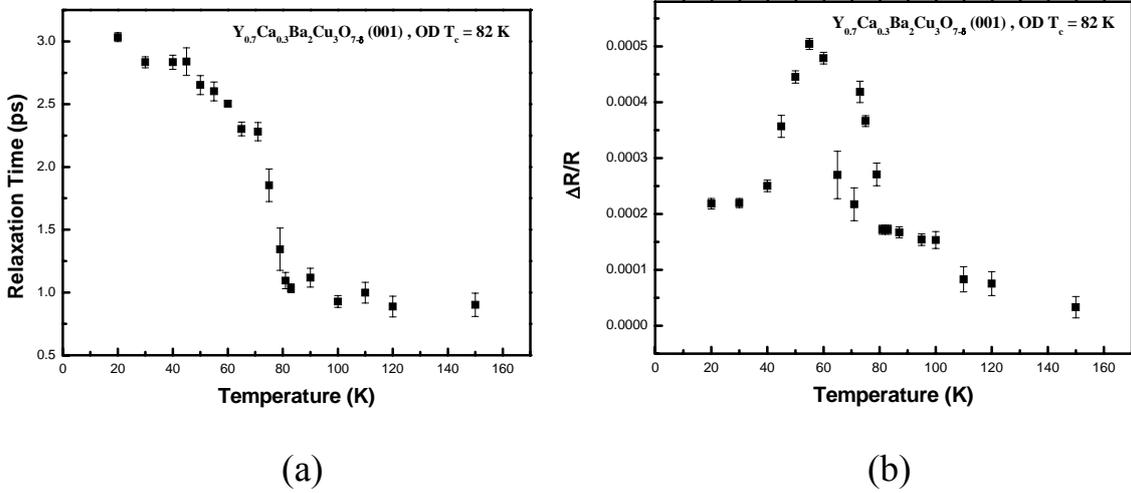


圖 4.2-3 (a) (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，弛緩時間隨溫度變化圖

$T_c=82K$  (b) (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜， $\frac{\Delta R}{R}$  隨溫度變化圖

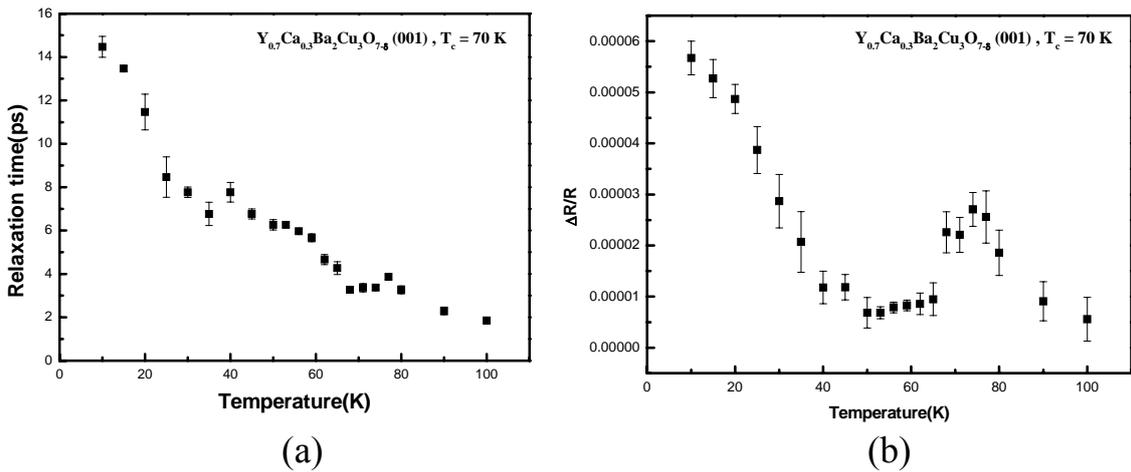


圖 4.2-4 (a) (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，弛緩時間隨溫度變化圖

$T_c=70K$  (b) (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜， $\frac{\Delta R}{R}$  隨溫度變化圖

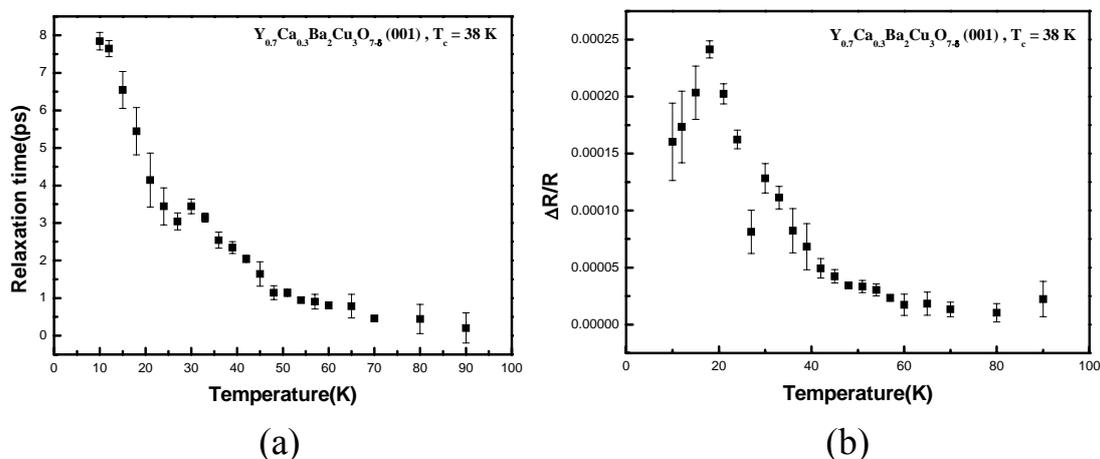


圖 4.2-5 (a) (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，弛緩時間隨溫度變化圖

$T_c=38K$  (b) (001)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜， $\frac{\Delta R}{R}$  隨溫度變化圖

由以上的圖形我們可以初步的歸納出，從滿氧的弛緩時間圖形，很明顯的發現有兩個不一樣的區域，一為較快的 fast component，弛緩時間大約在次皮秒（sub-picosecond）範圍；另則為較慢的 slow component，範圍在數個皮秒（picosecond）。在 Demsar et al.[5]的文章中描述到，在過摻雜的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{1-\delta}$  指出，有兩個不同的能隙存在，換言之，則由超導能隙（superconducting gap） $\Delta(T)$ 和偽能隙（pseudogap） $\Delta_p$ 所組成。在靠近  $T_c$  附近溫度，其弛緩時間會分裂開來，是由於超導能隙的變小讓準粒子再結合的效率變低。除此之外，我們可以用測不準原理簡單說明之，如果在能量  $\Delta E$  和時間  $\delta t$  的關係式為  $\Delta E \cdot \Delta t \geq h/2$ ，個別由超導能隙和弛緩時間取代，我們可以清楚了解隨著能隙的減少而弛緩時間增加。

另外，我們現在可以以下圖來說明如何判斷弛緩時間是一個或者兩個。圖 4.2-6（上）為滿氧的薄膜在  $T=10\text{K}$  所量測的結果，經由縱坐標轉換成指數座標可清楚看到兩種不同斜率（下），此時得到兩個弛緩時間；而圖 4.2-7（上）則是在 under doped  $T_c=38\text{K}$ ， $T=10\text{K}$  所量測的瞬時反射率變化，一樣的方法，我們卻得到兩個斜率差異很大的弛緩時間（下），

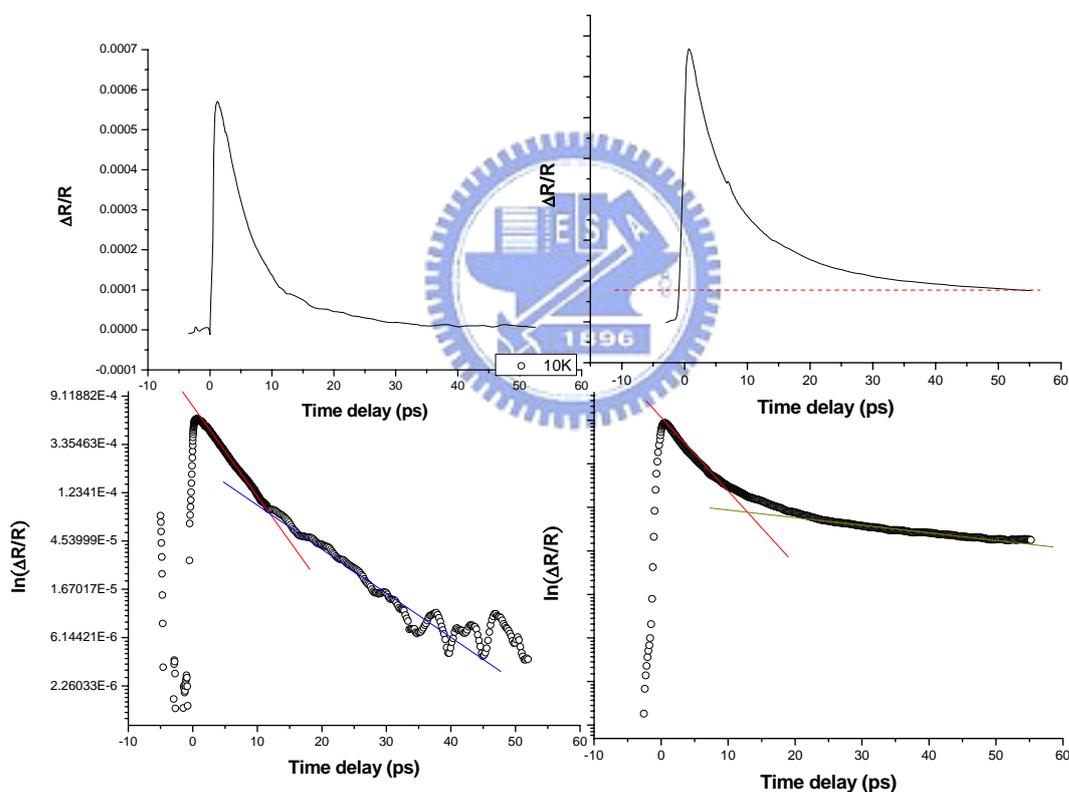


圖 4.2-6

圖 4.2-7

我們現在可以把焦點注視到圖 4.2-7（上），為什麼在 under doped 一樣得到兩個不同的斜率，可以明顯看到圖上的紅色虛線，瞬時反射率曲線最後未回歸到起始點，而弛緩時間經由 fitting 得知， $\tau > 100\text{fs}$

甚至更長，這種不同於和時間有關的準粒子再結合的動力學，我們把它稱之為 localize state，其成因為此信號在費米能量附近，被侷限在某區域中，需要回到平衡狀態的弛緩時間比較長，此行為弛緩時間已超出我們所討論的範圍，並不在此做更深入的探討。

## 4.3 能隙估算

### 4.3-1 偽能隙計算

為了解析出偽能隙的值，我們挪用 V. V. Kabanov 提出的理論[13]

結果：

$$\frac{\Delta R}{R} = A_1(T) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2(T) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

其中

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

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

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

$\nu = 10 \sim 36$  為可影響準粒子之聲子模數

$\Omega_c = 0.1\text{eV}$  為傳統聲子截止頻率

$A_1(T)$  與  $A_2(T)$  為溫度的函數

$\Delta_p$  不隨溫度改變的能隙— 偽能隙，適配參數

$\Delta(T)$  隨溫度改變的能隙— 超導能隙，適配參數

我們利用 origin 的 fitting 功能，假定  $b = \frac{\Delta_p}{k_B}$ ， $c = \frac{2\nu}{N(0)\hbar\Omega_c}$ ，調整

參數所得到的 b 值再乘以  $T_c$ ，則是所謂的 pseudogap 的大小，但由於

在量測過程中，雷射脈衝與脈衝間的時間，相較於樣品和銅座之間的

熱傳導速率來的快很多，熱效應源自於此，使得我們從分析數據上得

到的  $T_c$  和實際上所得到的  $T_c$  會有小段的差距，而由 fitting 得知的

pseudogap 的大小，如下表所示：

	$T_c(\text{K})$	B	$T_c^*(\text{K})$	$\Delta_p$
1	64	$0.89\pm 2.7$	47	$41.92\pm 129.6$
2	74	$2.08\pm 15.0$	54	$112.5\pm 812.0$
3	82	$10.62\pm 2.8$	70	$743.91\pm 199.1$
4	70	$18.3\pm 16.7$	67	$1231.14\pm 1124.8$
5	38	$4.04\pm 0.4$	27	$109.34\pm 12.9$

以下依序圖 4.3-1~圖 4.3-5 為從滿氧到缺氧，fitting pseudogap

的曲線圖形：

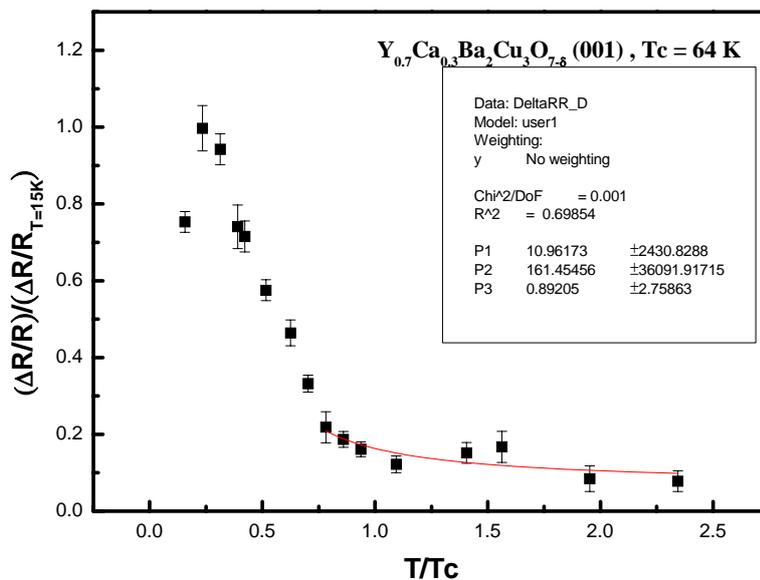


圖 4.3-1

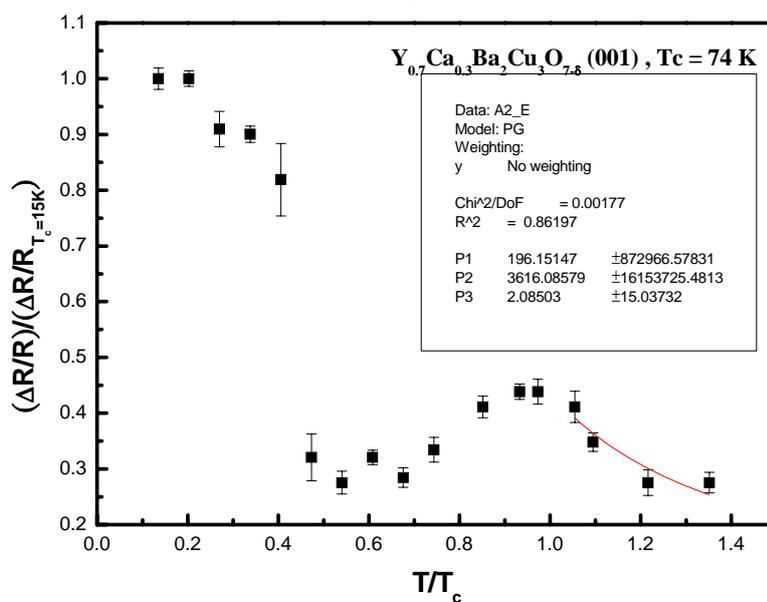


圖 4.3-2

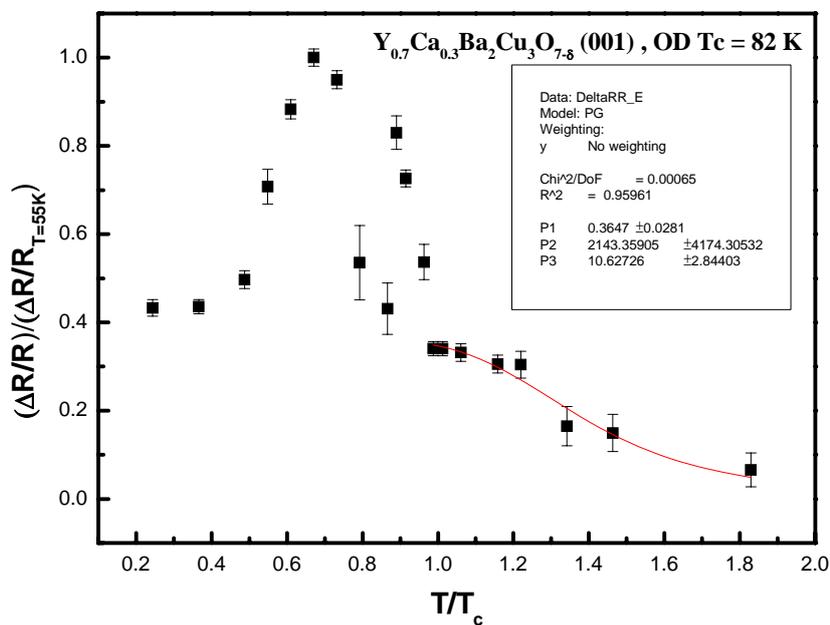


圖 4.3-3

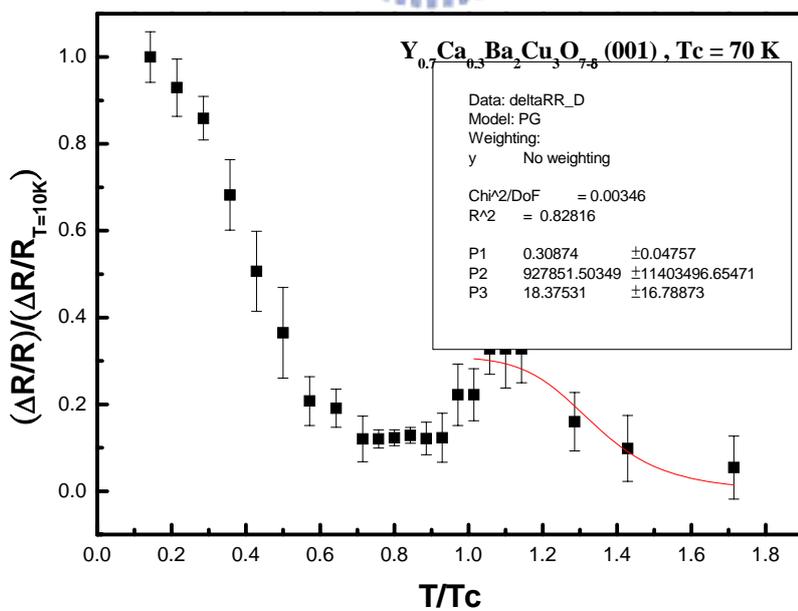


圖 4.3-4

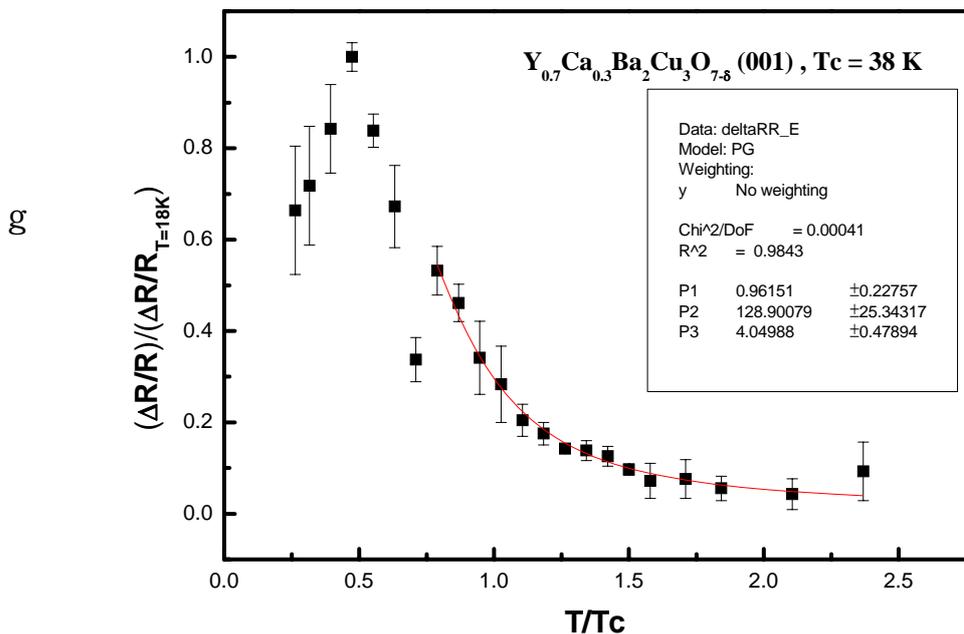
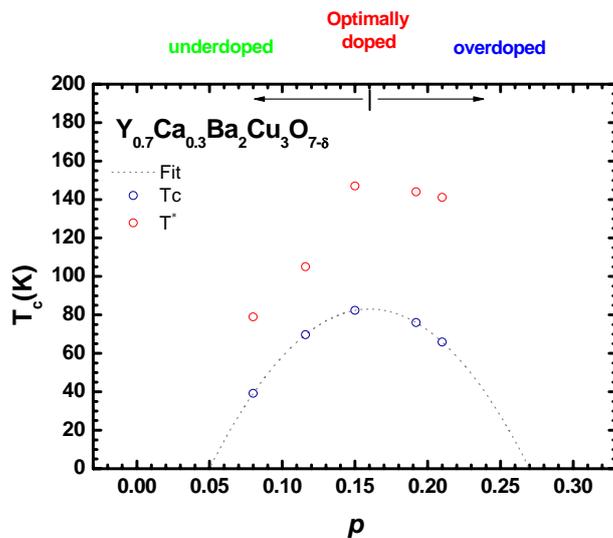


圖 4.3-5



另外，我們把所有的瞬時反射率的振幅對溫度的變化，畫在同張圖上，並且歸一化，取百分之五作為一參考點，找出  $T^*$ ，一併和所量到的  $T_c$  做比較如下圖。



## 超導能隙計算

由之前的公式，由振幅  $A_2$  和弛緩時間  $\tau_2$  所領導出來的超導能隙，我們假定  $a = \frac{\Delta(T)}{k_B}$ 、 $b = \frac{2\nu}{N(0)\hbar\Omega_c}$ ，一樣同上 pseudogap 的 fitting 方式取出 a 值，在將 a 值乘以我們實際上在量測中的  $T_c$  值，得到我們想要的超導能隙。以下圖 4.3-6~圖 4.3-9 則顯示從 overdoped 到 underdoped 由公式 fitting 得到的的圖形。

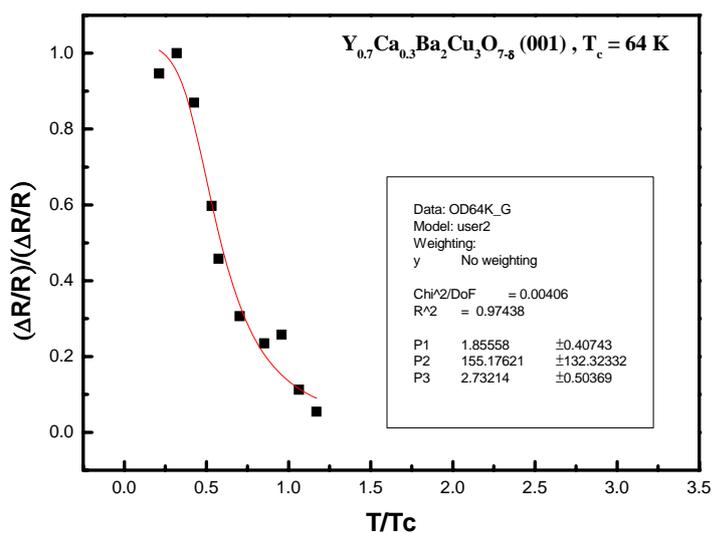


圖 4.3-6

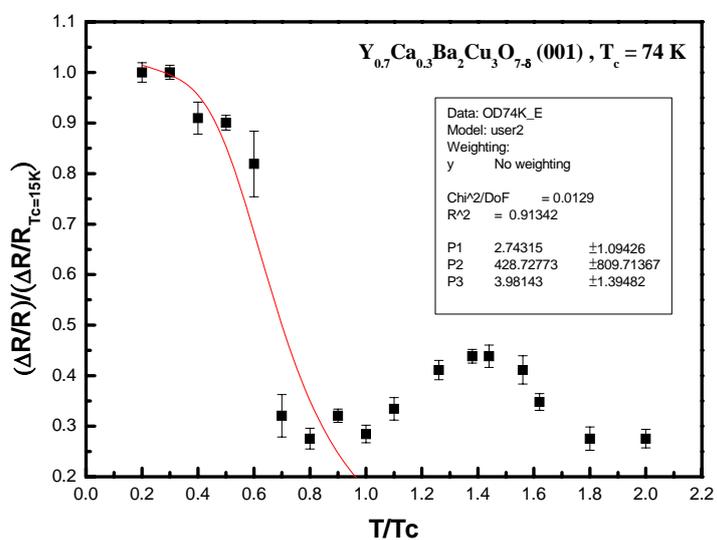


圖 4.3-7

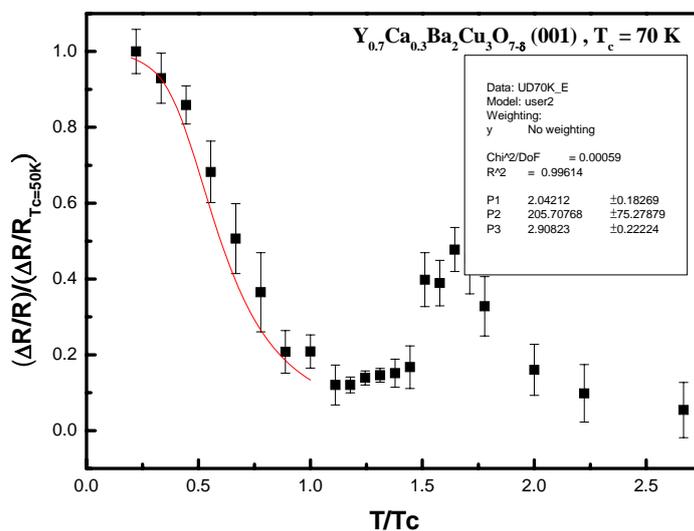


圖 4.3-8

09

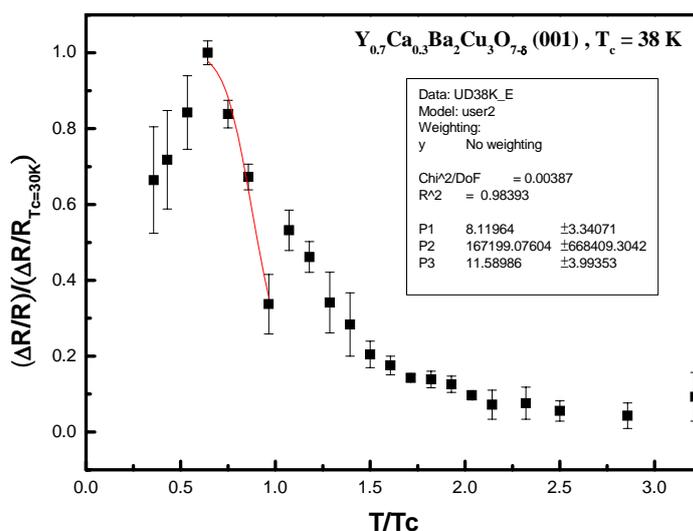


圖 4.3-9

No.	Tc(K)	$a$	Tc*(K)	$\Delta(T)(K)$
1	64	$1.85 \pm 0.40$	47	$87.21 \pm 19.14$
2	74	$2.74 \pm 1.09$	50	$137.15 \pm 54.71$
3	82	$8.59 \pm 10.20$	70	$601.3 \pm 714$
4	70	$2.04 \pm 0.18$	45	$91.8 \pm 8.1$

表 4.3-1

綜觀以上的 fitting 結果，由表 4.3-1 我們大致可以用表格把超導能隙和偽能隙呈現出來，在偽能隙方面，能隙大小隨著電洞濃度變小而慢慢變大；而在超導能隙方面，其走勢在  $T_{c-optimal}$  為最大值，隨著電洞濃度變大或變小而漸漸的減小。但現在可以由小地方來觀察我們所得到的能隙大小！首先可以很清楚的發現，從 error bar 可發現，有些

數據明顯誤差值大於實際 fitting 所得到的能隙值，這可以追溯我們使用公式的可行性。在 V.V.Kabanov 所提到的理論，同樣是 YBCO 系列的摻雜，在第一章有稍微提及，在他們 group 由 Ca 來取代 Y 的位置，Ca 成分比例最多到 0.132，對於我們摻雜比例到 30%，不知此方面的理論是否可以運用到我們量測的薄膜訊號上，並用於分析，加上緒論有提及某研究群由 STM 可以看到隨著 Ca 的 doping 量增加，可以清楚看見在樣品內部能隙方面有不一樣的變化，把它稱之為 subgap，這方面理論還需要藉由其他實驗來證實。



## 第五章 結果與未來工作展望

### 5.1 結果

從上述幾個章節，我們利用雷射脈衝蒸鍍系統製備 (001)  $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜，並且搭配實驗室發展出的控氧技術，改變氧含量使薄膜的氧含量從滿氧狀態到缺氧狀態。以下為薄膜特性量測和實驗結果陳述如下：

- (a) 從實驗室的量測儀器：電阻-溫度四點量測、X-ray 繞射儀判定薄膜的品質和特性是優良的。
- (b) 利用控氧系統，改變不同的氧含量，使薄膜的臨界溫度涵蓋整個相圖。
- (c) 利用極化飛秒光譜系統，量測在不同溫度的  $\frac{\Delta R}{R}$  隨著溫度變化的情形，再利用分析方法取出  $\frac{\Delta R}{R}$  振幅大小以及弛緩時間，可以大約瞭解超導能隙與偽能隙的走勢。
- (d) 在  $\frac{\Delta R}{R}$  的變化過程中，我們發現除了皮秒範圍的弛緩時間大小以外，另外有更長的弛緩時間發生，初步認定為在費米能階附近的能隙改變造成載子被束縛，換言之，載子要花更長的時間回覆到最初的狀態。

## 5.2 未來展望及工作

由於成長的是 (001) c 軸  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜，量測的結果為 ab 平面上的混成，加上超導的機制在 ab 平面上呈現，如果想要更仔細的了解、觀察超導能隙與偽能隙在銅氧平面上的對稱情形，未來成長 (100)  $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  薄膜更顯為重要，並且搭配不同氧含量的控制，並做一系列的量測，方可和 (001)、(110) 作比較，更能釐清超導薄膜的機制。



## 參考文獻

- [1] Roman Sobolewski, Donald P. Butler, Thomas Y. Hsiang, and Charles V. Stancampiano., “*Dynamics of the intermediate state in nonequilibrium superconductors*”, Phys. Rev. B **33**, 4604 (1986).
- [2] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, and J. G. Fujimoto, “*Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals*”, Phys. Rev. Lett. **58**, 1680 (1987).
- [3] V. V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, and D.Mihailovic , “*quasiparticle relaxation dynamics in superconductors with different gap structure : theory and experiment on  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* ” Phys. Rev. Lett. **59**, 497(1999).
- [4] J. Demsar, B. Podobnik, V. V. Kabanov, Th. Worf, and D.Mihailovic , “*Superconductivity Gap , the Pseudogap , and Pair Fluctuation above  $T_c$  in Overdoped  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  form Femtosecond Time-Domain Spectroscopy*” Phys. Rev. Lett. **82**, 4918 (1999).
- [5] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa, “*Bulk superconductivity at 91K in single-phase oxygen-deficient pervoskite  $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$* ”, Phys. Rev. Lett. **58**, 1676 (1987).
- [6] C. W. Luo , M. H. Chen , S.J.Liu , K. H. Wu , J. Y. Juang , T. M. Uen , J.-Y. Lin , J.-M.Chen and Y. S. Gou, “*Anisotropic electron structure of in-plane aligned a-axis  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  thin films*”, J. Appl. Phys. **94**, 3648 (2003).
- [7] C. W. Luo , M. H. Chen , C.C.Chiu , K. H. Wu , J. Y. Juang , T. M. Uen , J.-Y. Lin , and Y.S.Gou, “*Anisotropic characteristic of in-plane aligned a-axis  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  thin films*”, J. Low. Temp. Phys. **131**, 545 (2003).

- [8] C. W. Luo, M. H. Chen, C.C.Chiu, S.P.Chen, K. H. Wu, J.-Y. Lin, J. Y. Juang, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “ *Anisotropic photoexcited carrier dynamics in (100)-, (001)-, and (110)-oriented YBCO films by polarized ultrafast optical spectroscopy* ”, J. Low.Temp.Phys.**131**, 767(2003)
- [9] C. W. Luo, M. H. Chen, S.P.Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J.-Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “ *Spatial Symmetry of Superconductivity Gap in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Obtained from Femtosecond Spectroscopy* ”, Phys. Rev. B, **68**, 220508(2003) .
- [10] J.L.Tallon, C.Bernhard, H.Sshaked, “ *Generic superconducting phase behavior in high- $T_c$  cuprate :  $T_c$  variation with hole concentration in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*  ”, Phys. Rev. B, **51**, 12991 (1995).
- [11] J. H. Ngai, W. A. Atkinson, J.Y. T. Wei, ” Tunneling Spectroscopy of c-Axis  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Thin-Film Superconductors”, Phys. Rev. Lett, **98** 177003(2007)
- [12] 羅志偉, 博士論文, “ 以極化飛秒光譜研究鈮鋇銅氧化物之各向異性超快動力學 ”, 交通大學電子物理所(2003)
- [13] V. V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, and D. Mihailovic, “ *Quasiparticle relaxation dynamics in superconductors with different gap structures: Theory and experiments on  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*  ”, Phys. Rev. B **59**, 1497 (1999)
- [14] J.Hejtmanek, Z. Jirak, K.Knizek, “ *Oxygen content and superconductor in  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$*  ”, Phys. Rev. B, **54**, 16226 (1996)
- [15] A. Carrington, D. J. C. Walker, A. P. Mankenzie, and J. R. Cooper, “ *Hall effect and resistivity of oxygen-deficient  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  thin films* ”, Phys. Rev. B. **48**

13051(1993)

- [16] P. K. Gallagher, “*Oxygen Stoichiometry in  $Ba_2YCu_3O_x$ ,  $Ba_2GdCu_3O_x$  and  $Ba_2EuCu_3O_x$  superconductors as a Function of Temperature*”, Adv. Ceram. Mater. , 2(1987) 632

