

國立交通大學
電子物理系
碩士論文

以極化飛秒光譜研究
(110) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜之超快動力學

Ultrafast Dynamics in (110) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
Thin Films Probed by
Polarized Femtosecond Spectroscopy



研究生：江明道
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(110)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}薄膜
之超快動力學

Ultrafast Dynamics in (110)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}
Thin Films Probed by
Polarized Femtosecond Spectroscopy

研究生：江明道

Student : Ming-Tao Chiang

指導教授：吳光雄

Advisor : Kaung-Hsiung Wu

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute 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

以極化飛秒光譜研究(110) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜 之超快動力學

研究生：江明道

指導教授：吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理學系碩士班



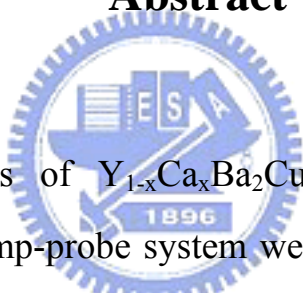
本實驗室一直致力於使用飛秒極化光譜研究高溫超導體 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜的各向異性超快動力學。在本論文中，我們成功地利用脈衝雷射鍍膜製備高品質(110) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜，並且利用同步輻射的x-ray繞射法証實其(110)軸向的純度百分率高達 98%以上。搭配樣品控氧方法改變 YBCO 薄膜的氧含量，我們可以有系統地從同一個(110)YBCO 薄膜上觀察在ab-diagonal (or nodal direction)方向上，其光激發準粒子的弛緩動力行為隨著不同參雜，如：overdoped、optimally-doped 與 underdoped的變化。

Ultrafast Dynamics in $(110)\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy

Student : Ming-Tao Chiang Adviser : Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract



Anisotropic dynamics of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films probed by a polarized femtosecond pump-probe system were investigated in our laboratory. In this thesis, we have successfully prepared the well-textured (110)-oriented $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films by pulsed laser deposition (PLD), and the (110) purity of (110)YCBCO thin films, as revealed by x-ray diffraction in National Synchrotron Radiation Research Center, was better than 98%. In addition, by used the encapsulated bulk annealing method to manipulate the oxygen content of the (110)YCBCO films, we can systematically investigate the relaxation dynamics of photoexcited quasiparticles for the ab-diagonal (nodal direction) as a function of various hole doping, i.e. overdoped, optimally-doped and underdoped regions in a single (110)YCBCO film.

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
目錄	iii
誌謝	v
第一章 緒論	1
1.1 高溫超導體 YBCO 研究背景	1
1.2 研究動機	6
第二章 鍍膜製備與薄膜晶格結構分析	8
2.1 鍍膜製備	8
2.2 脈衝雷射鍍膜步驟	10
2.3 薄膜晶格結構與基本特性分析	14
2.3.1 X-ray 繞射法	14
2.3.2 實驗方法	17
2.3.3 實驗結果與討論	19
2.4 薄膜基本特性分析	23
2.4.1 Φ 方位掃描 (in-plane Φ scanning)	23
2.4.2 晶體轉動曲線 (ω - scan)	25
2.4.3 表面平整狀態	26
2.4.4 傳輸電性	29
第三章 極化飛秒光譜實驗系統及研究 HTSC 特性之原理	32
3.1 時間解析極化飛秒光譜	32
3.1.1 激發-探測技術原理	32
3.1.2 激發探測實驗系統	34
3.2 實驗方法	38
3.2.1 時間延遲零點定位	38
3.2.2 樣品量測實驗步驟	38
3.3 光激發-探測之物理模型基礎	41
第四章 實驗結果與討論	44
4.1 量測結果	45
4.2 $\frac{\Delta R}{R}$ 曲線適配分析	50
4.3 準粒子在 nodal 上 (ab-diagonal) 的動力學	53
4.3.1 超導能隙與偽能隙之理論計算模型	53
4.3.2 Overdoped 的 $ \Delta R/R $ 和 τ 之數據分析	54
4.3.3 Underdoped 的 $ \Delta R/R $ 和 τ 之數據分析	56

	4.3.4 總結	60
第五章	結論與未來工作展望	63
	5.1 結論	63
	5.2 未來工作展望	63
參考文獻		65



誌謝

終於要告別多采多姿的碩士生涯，在這短暫的兩年裡不管是在待人處事或者學術專業上都成長了許多。首先非常感謝吳光雄老師這兩年來的辛勤指導，每當在實驗上有問題時，老師總是可以不斷提出各種的解決方法，讓我可以順利完成實驗。笑容親切的羅志偉老師是我們學習的好榜樣，他總是在百忙中抽空與我們討論研究方面的細節，若沒有你幫我排除各種困難，我一定會遇到更多實驗上的挫折。還有固態實驗室的溫增明老師、林俊源老師和莊振益老師，每當在 group meeting 報告時，有了您們嚴格的把關，往往都可以讓我們感到很多不足的地方，但是從中也學習到很多的物理觀念以及人生道理。

在實驗上，得特別感謝同步輻射中心的徐嘉鴻老師以及林碧軒和楊智凱學長，在中心做實驗的日子應該是我在研究領域上成長最多的時候。徐博循循善誘的討論方式讓我對材料分析有更深入的瞭解，加上學長們一步一步的帶我操作四環繞射儀和排除實驗上的困難，我的實驗才能進行的那麼順利，你們真的很棒！

也要感謝我們超快雷射實驗室的好伙伴們，博班的訓全跟裕仁學長，教會我很多實驗上的大小事宜，以及一起學習的德江、財福、東煌，當然還有很多聰明又可愛的學弟妹們，育賢、龍羿、怡君、邵瑛和彥宇，有了你們實驗室才會顯得的特別歡樂，還有固態實驗室的大夥們，當兵中的維仁學長、即將畢業的志昌學長，右儒、竣揚、裕閔、大捲、雅鈴、秉翰、嘉恬、珈芸、書弘等，平常和大家的閒話家常跟數不清的聚餐營造了很多悠閒時光。還有一起征戰四方的電物排球隊，與你們打球的時光總是特別歡樂，真的很捨不得與你們告別，不過還是感謝你們給我滿滿的回憶跟祝福。

最後要感謝的就是在背後默默支持我的家人，很慶幸地我們擁有一個幸福美滿的家庭，直到自己年紀漸長才慢慢懂得它才是人生最大的寶藏，家人總是能給予我適時的安慰與前進的動力。還有我的女友筱筑，感謝妳對我的支持與鼓勵，有你的陪伴我才可以順利完成論文。

第一章 緒論

1985年，成熟的碰撞脈衝鎖模染料雷射(Colliding Pulse M-L Dye Laser)之建立[1]，可產生數十飛秒(fs)之雷射脈衝，使得快速量測之時間解析力大為提升。在這期間，將飛秒的雷射脈衝入射至各種金屬或金屬超導體，並量測瞬時反射率和穿透率之改變，以研究其不平衡加熱(nonequilibrium heating)，即瞬間之電子溫度和晶格溫度不相等後之弛緩動力行為(relaxation dynamics)是非常熱門的研究問題。

1.1 高溫超導體 YBCO 研究背景

近十年來，有許多研究群利用飛秒級時間解析(femtosecond time-resolved)激發-探測技術來研究高溫超導體，如 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_7$ [2]、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [3][4]等，藉由量測與溫度相關的穿透率($\Delta T/T$)或反射率($\Delta R/R$)，成功的觀察到光激發準粒子在正常態($T > T_c$)與超導態($T < T_c$)時的弛緩行為。

直到1998年，V. V. Kabanov 與 J. Demsar 等人提出理論計算模型[5]，引入了：1. 與溫度相關BCS相似的能隙 $\Delta_c(T)$ ，當 $T \rightarrow T_c$ ， $\Delta_c(T) \rightarrow 0$ 。2. 與溫度無關的偽能隙 Δ_p 。去解釋他們量測(001) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜的時間解析光譜，並且有系統地討論與溫度相關的穿透率($\Delta T/T$)及其弛緩時間(τ)的物理

意義[6]，由實驗結果指出 optimally-doped 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c = 90 \text{ K}$, $\delta < 0.1$) 是屬於溫度相關的能隙 $\Delta_c(T)$ 所主導，然而，其在 underdoped ($0.15 < \delta < 0.48$) 是屬於溫度無關的能隙 Δ_p 所主導。除此之外，他們也有量測一系列 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 單晶的超快光譜 ($x = 0, 0.016, 0.101$ 和 0.132)，由實驗結果他們發現 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 在 overdoped 區域都是超導能隙 $\Delta_c(T)$ 與偽能隙 Δ_p 兩者共存[7]，如圖 1-1 所示。

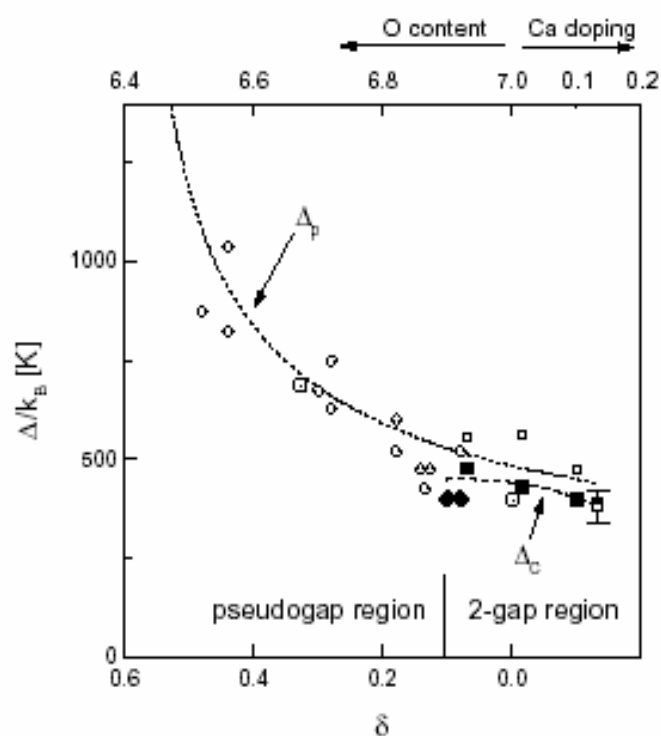


圖 1-1 超導能隙 Δ_c 和偽能隙 Δ_p 對氧含量(和Ca含量)的關係圖[7]

本實驗室已經發展出極化飛秒級時間解析激發-探測系統。(1)超快光脈衝入射到薄膜表面之激發光與探測光的極化方向(\vec{E})是可以各自獨立調整的；(2)配合雷射鍍膜系統所成長的(001)、(100)及(110) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜[8]，

使我們可以分別得到來自於銅氧平面(CuO₂ - plane)、銅氧鏈(CuO - Chain)以及銅氧面對角線(ab-diagonal)上的準粒子之超快動力行為[10]。參考圖 1-2，分別為(001)、(100)和(110)YBCO在接近optimally-doped ($T_c \sim 90$ K)區域時的 $\Delta R/R$ 對溫度的變化關係圖，不但可以清楚發現其反射率隨溫度變化的情形是非常地不同，而且比較其弛緩時間 τ 對溫度的變化關係後(圖 1-3、圖 1-4)，令人驚訝地，其沿著(100)YBCO薄膜的b-axis (antinode)和沿著(110)YBCO薄膜的ab-diagonal (nodal)的弛緩時間也是明顯地不同[9]，這意味著其準粒子的各向弛緩動力行為應該由不同的機制主宰。

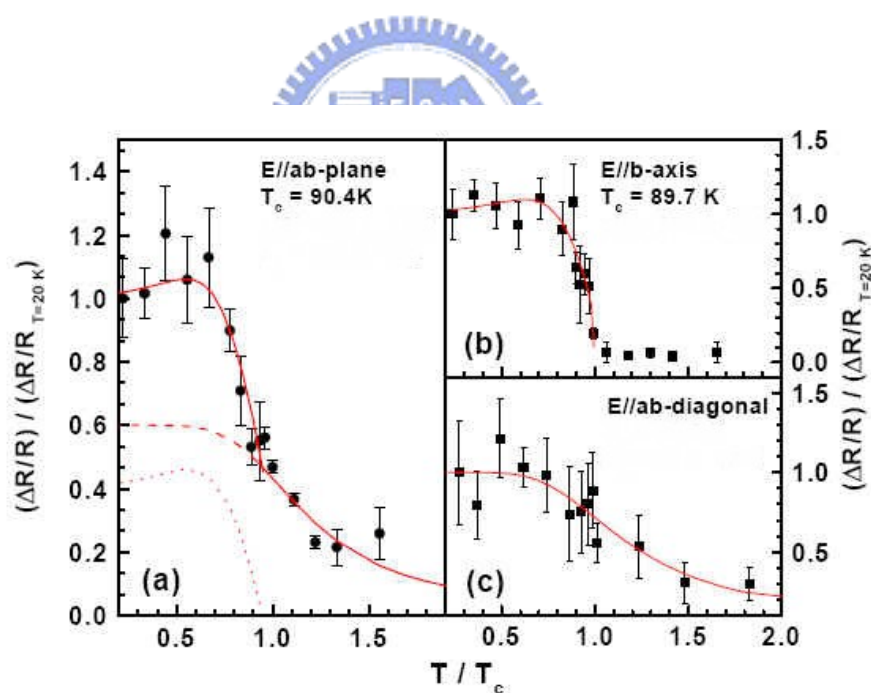


圖 1-2 均值化的 $\Delta R/R$ 對溫度的變化關係圖[10]

- (a) 在(001)YBCO薄膜的ab plane，
- (b) 沿著(100)YBCO薄膜的b-axis，
- (c) 沿著(110)YBCO薄膜的ab-diagonal

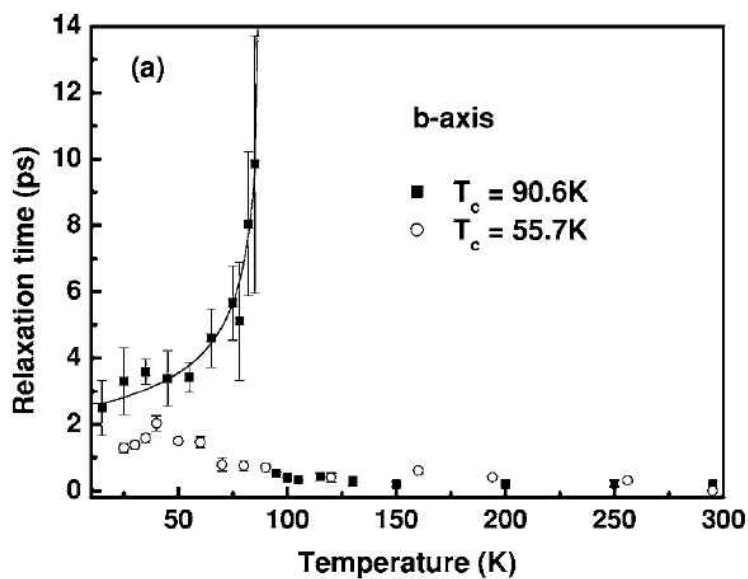


圖 1-3 不同氧含量沿著(100)YBCO薄膜b-axis
之 τ 對溫度的關係圖[9]

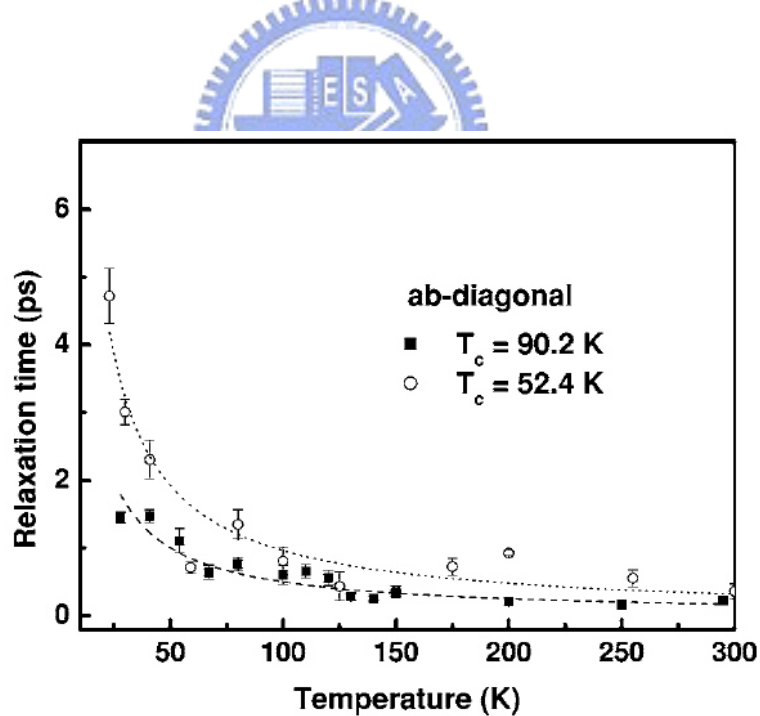


圖 1-4 不同氧含量沿著(110)YBCO薄膜ab-diagonal
之 τ 對溫度的關係圖[9]

圖 1-5 是超導臨界溫度 T_c 與 T^* (定義為反射率 $\Delta R/R$ 的振幅大小為最大值的一半時所在的溫度) 對電洞濃度的關係圖，由BCS關係式： $\Delta \propto k_B T_c$ ，可得到在nodal與antinodal上的能隙 (Δ_{T_c} , Δ_{T^*}) 近似值。對於超導能隙 Δ_{T_c} 而言，在optimally-doped區域時出現在b-axis上，而且隨著電洞濃度的減少而變小，然而卻不存在於ab-diagonal，因此超導能隙 Δ_{T_c} 為 $d_{x^2-y^2}$ 對稱性；對於 Δ_{T^*} 而言，在optimally-doped區域時為 d_{xy} 的對稱性，隨著電洞濃度的減少會逐漸轉變為 $d_{x^2-y^2}$ 的對稱性。

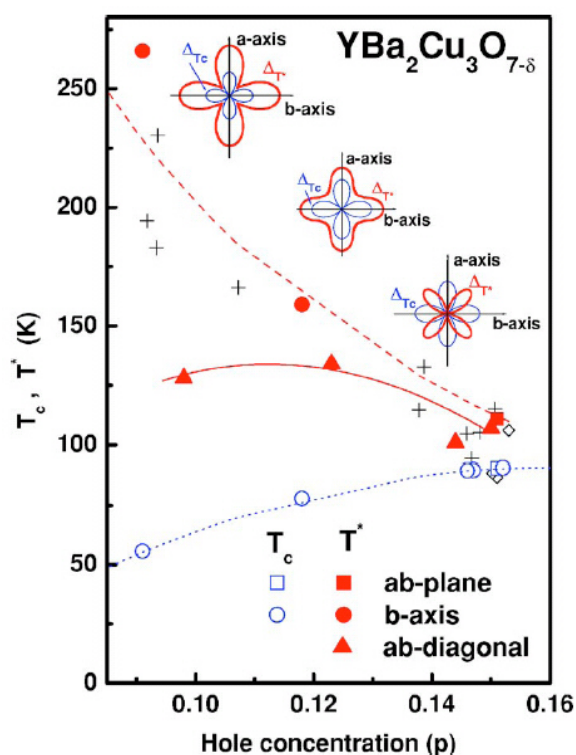


圖 1-5 臨界溫度 T_c 與 T^* 對電洞濃度 (p) 的關係圖[10]

十字和菱形的數據點來自 Demsar 研究團隊[5]，其中

紅虛線呈現出 $T^* \propto 1/p$ 的行為，藍點線由經驗式繪出：

$$T_c(p) = T_{c,\max} [1 - 82.6(p - 0.16)^2] \quad [11]$$

1.2 研究動機

直到現在，高溫超導體 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 在overdoped區域中的超導機制仍未完整明瞭，有許多研究團隊使用掃描穿隧光譜(scanning tunneling spectroscopy)研究不同軸向的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜[12][13]，N.-C. Yen, C.-T. Chen等人的研究結果發現，在optimally-doped與underdoped的YBCO由 $d_{x^2-y^2}$ (>95%)對稱機制所主宰，然而，在overdoped的YCBCO卻出現 $d_{x^2-y^2} + s$ 對稱(s 部份>20%)。除此之外，J. J. Ngai 與 W. A. Atkinson等人量測一系列(001) $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜($x = 0, 0.05, 0.15$ 和 0.2)的穿隧光譜，不但得到能隙隨著不同摻雜的變化情形，也宣稱 $d_{x^2-y^2} + s$ 對稱機制與摻鈣相關[14]。



所以在本論文中，利用實驗室已發展好的飛秒級極化探測-激發(femtosecond polarized pump-probe)技術，藉由量測(110) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜的瞬時反射率($\frac{\Delta R}{R}$)大小及弛緩時間與溫度變化的關係，可以研究其在費米面的antinodal上($\vec{E} // ab$ -diagonal)的準粒子超快遲緩動力行為，並配合上本實驗室的樣品控氧方法[15]改變其氧含量，因此我們可以有系統地在同一個(110)YCBCO薄膜上，研究其物理機制隨著不同摻雜(overdoped、optimally-doped 與 underdoped)的變化情形。

在本論文中，第二章將介紹薄膜製作的方法以及使用同步輻射的 x-ray 繞射法檢驗薄膜晶格結構。第三章，介紹極化飛秒光譜的架構及原理和實驗方法。第四章將闡明我們的實驗結果。最後在第五章做總結論，並提出未來可再繼續研究的方向。



第二章 鍍膜製備與薄膜晶格結構分析

2.1 鍍膜製備

製備(110)軸向的YBCO薄膜主要是成長在(110)鈦酸鋇(SrTiO_3)單晶基板上，但要成長出超導電性良好的(110)YBCO薄膜並不容易，首先，G. Linker[16]等人的研究顯示：在(110)STO上可能成長出(110)與(103)兩種不同軸向的YBCO薄膜，圖 2-1、2-2。一般而言，蒸鍍溫度較低時成長的YBCO薄膜多為(110)軸向，但因為成長溫度過低會導致薄膜的超導性質劣化程度嚴重，其臨界超導溫度(T_c)比起在高溫成長的(001)YBCO薄膜的超導臨界溫度低於 20K 以上。

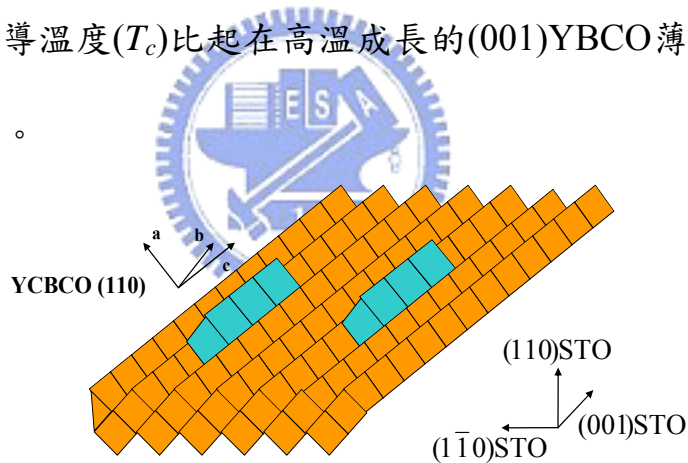


圖 2-1 成長在(110)STO 上的(110)YBCO 薄膜結構示意圖

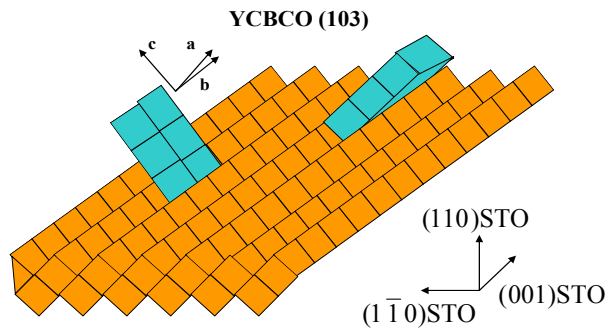


圖 2-2 成長在(110)STO 上的(103)YBCO 薄膜結構示意圖

另一個較為嚴重的問題是在成長(110)軸向YBCO薄膜的同時會伴隨著(103)軸向的結構形成，造成混相結構。S.Poelders[16] 等人的研究數據(圖2-3)顯示：在(110)STO基板上，蒸鍍溫度(T_s)低於 600°C 的條件下成長YBCO薄膜的軸向純度百分率 $V(110)$ 可達 100%，然而 $V(110)$ 隨著 T_s 的上升而逐漸遞減，相反的， $V(103)$ 隨著 T_s 的上升而逐漸遞增，在 T_s 高於 720°C 時甚至會長出(013)的晶格結構。

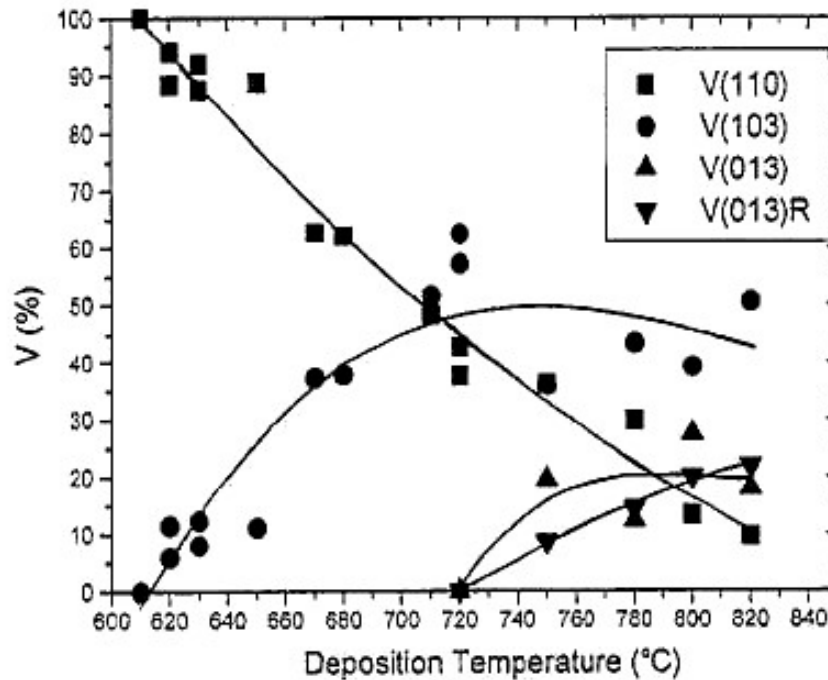


圖 2-3 軸向純度百分率對蒸鍍溫度 T_s 作圖[16]

因此為了得到兼具良好超導電性與高 $V(I10)$ 的(110)YBCO 薄膜，發展出兩種不同的鍍膜方式，簡單描述如下：

(1) 異質堆疊法(hetero-template method)：

首先在蒸鍍溫度較低時(例如， T_s 為 720°C)時先成長一層厚度為 50nm 的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜在(110)STO基板上作為緩衝層，然後再將溫度迅速調整至 790°C ，再進行蒸鍍YBCO，鍍膜結束後再通入高純氧降溫[17]。

(2) 自我堆疊法(self-template method)：

鍍膜方式跟異質堆疊法類似，首先在蒸鍍溫度較低時(例如， $T_s = 540^{\circ}\text{C}$)先成長厚度約 30 nm的YBCO在(110)STO基板上作為緩衝層，然後 T_s 以緩慢的升溫速率($\sim 4^{\circ}\text{C}/\text{min}$)，升溫期間要繼續蒸鍍YBCO，最後 T_s 保持在 745°C ，鍍膜結束後以高純氧降溫[18]。

2.2 脈衝雷射鍍膜實驗步驟

本實驗所用的薄膜是用脈衝雷射蒸鍍法製成，雷射光源是使用 KrF 準分子雷射，波長 248 nm，脈衝寬度約為 20 ~ 30 ns，雷射重複率與能量密度的設定分別為 5 Hz及 $3\sim 5 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。真空鍍膜系統如圖 2-4 所示。將雷射光源導至靶材上，當靶材旋轉時，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。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。

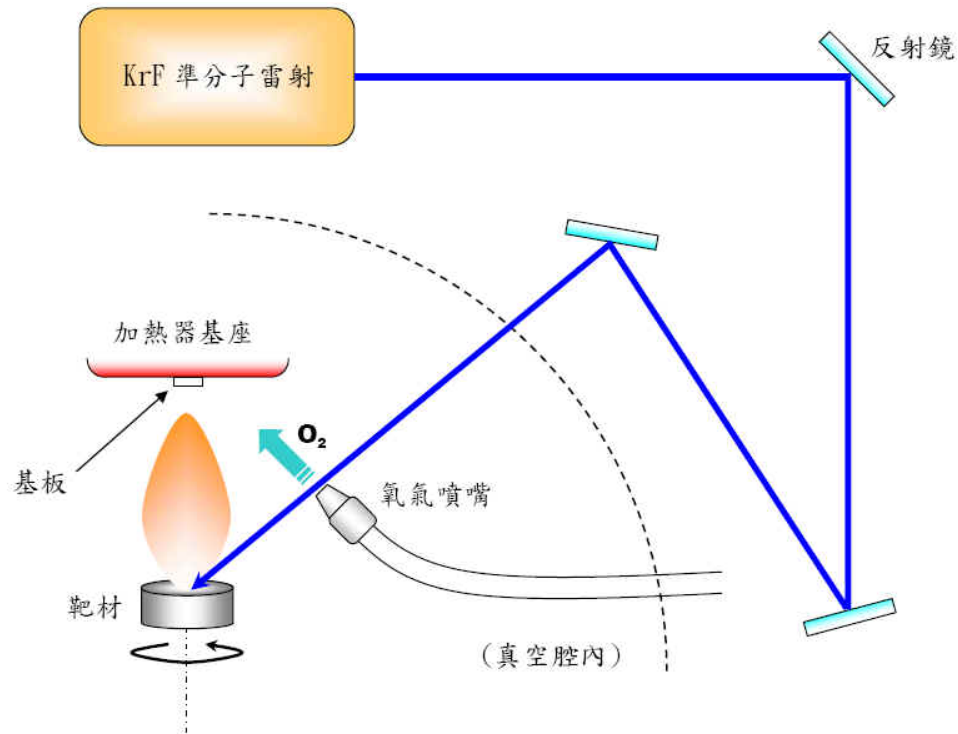


圖 2-4 雷射鍍膜系統

鍍膜之前的清洗程序絕對不可馬虎，基板必須清洗的非常乾淨，其步

驟如下：

1. 以丙酮在超聲波震盪器下震盪 5 分鐘。
2. 以甲醇在超聲波震盪器下震盪 5 分鐘。
3. 以丙酮在超聲波震盪器下震盪 5 分鐘。
4. 以甲醇在超聲波震盪器下震盪 5 分鐘。
5. 以丙酮在超聲波震盪器下震盪 5 分鐘。
6. 以甲醇在超聲波震盪器下震盪 5 分鐘。
7. 以去離子水在超聲波震盪器下震盪 5 分鐘。

其中 { 丙酮：去除基板表面的油質及殘餘物。
 甲醇：去除基板表面殘餘的丙酮。
 去離子水：去除基板表面殘餘的甲醇。

鍍膜步驟：(A1 樣品製備的過程)

1. 將清洗好的(110)STO 基板以銀膠黏在基座(Holder)上，烤乾後將加熱器固定在真空腔內的固定架上，先以倍頻 Nd:YAG 雷射光檢視準分子雷射出光的路徑及位置是否在最恰當之處。
2. 開機械幫浦(Rotary Pump)，抽至壓力小於 5×10^{-2} torr 之後，關機械幫浦閥門，開渦輪幫浦(Turbo Pump)，使其壓力抽至 6×10^{-7} torr。
3. 加熱基板使其逐漸升溫至鍍膜溫度。
4. 首先，在 (110) STO 基板上於 550°C 先成長膜厚約 30 nm 的 YCBCO，接著讓加熱器以每分鐘 10°C 的速度持續上升至 750°C ，在升溫的同時，持續蒸鍍 YCBCO，達到 750°C 之後，再鍍 YCBCO，(110) $\text{YCa}_{0.3}\text{BCO}$ 的薄膜便成功製成，其厚度約為 300 nm。
5. 鍍完後，充超高純氧約 700 torr，關閉加熱器控制電源，使基板逐漸降溫。
6. 當溫度降至 430°C 持溫 30 分鐘，之後再通氧破大氣(約 770 torr)，等溫度降至大約室溫之後再取出樣品。

在本論文中，為了使用 x-ray 繞射法做系統性的分析(110)YCBCO 與 (103)YCBCO 的結構差異，藉此修正鍍膜條件，以達到製備高品質的 (110)YCBCO 薄膜，因此，我們使用不同的鍍膜條件製備了以下三個樣品，其樣品編號和製備條件如表 2-1 所示。

● A1

步驟	材料	蒸鍍溫度 (°C)	氧壓 (torr)	雷射脈衝重覆率 (Hz)	雷射脈衝次數
1	$\text{Y Ca}_{0.3} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-\delta}$	550	0.3	2	320
2	$\text{Y Ca}_{0.3} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-\delta}$	550 ~ 750	0.3	2	2400
3	$\text{Y Ca}_{0.3} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-\delta}$	750	0.3	2	280

● A2

步驟	材料	蒸鍍溫度 (°C)	氧壓 (torr)	雷射脈衝重覆率 (Hz)	雷射脈衝次數
1	$\text{Y Ca}_{0.3} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-\delta}$	570	0.3	2	320
2	$\text{Y Ca}_{0.3} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-\delta}$	570 ~ 750	0.3	2	2400
3	$\text{Y Ca}_{0.3} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-\delta}$	750	0.3	2	280

● R1

步驟	材料	蒸鍍溫度 (°C)	氧壓 (torr)	雷射脈衝重覆率 (Hz)	雷射脈衝次數
1	$\text{Y Ca}_{0.3} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-\delta}$	780	0.3	3	3000

表 2-1

2.3 薄膜晶格結構與基本特性分析

爲了清楚瞭解 $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ 薄膜成長在(110)SrTiO₃ 基板上的情況，本實驗室使用國家同步輻射中心(NSRRC) 光束線 13A 的四環繞射儀 (four-circle diffractometer) 去分析其平面上的軸向分佈、有序排列與磊晶品質。更進一步，我們藉由X-ray繞射法證實出我們的樣品確實是高純度的(110)YBCO 薄膜，此外，我們還利用原子力顯微鏡(atomic force microscope)、掃描電子顯微鏡(scanning electron microscope)和電阻與溫度的特性量測(R-T 量測)分別去檢驗我們所製備的薄膜的表面形貌以及超導傳輸特性。



2.3.1 X-ray 繞射法

當 X-ray 入射到有週期性晶格排列的樣品時，就會產生繞射光束，且繞射形成必須滿足布拉格(Bragg)繞射條件：

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

其中

d ：晶格平面間的距離

θ_B ：入射光與晶面之間的夾角

λ ：入射光的波長

n ：正整數

凡是符合此繞射條件的晶格平面，其對應在倒空間的倒晶格點 (reciprocal lattice points)，與入射、繞射波向量 \vec{k} ($k = 2\pi/\lambda$) 三者的關係必須滿足繞射條件：

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}_{hkl} \quad (2-2)$$

X-ray 繞射示意圖如圖 2-5 所示，其中 θ 、 2θ 、 χ 和 ϕ 分別為入射光與樣品表面之間的夾角、入射光與繞射光的夾角、樣品表面法線與鉛直散射面(scattering plane)間的傾斜角(tilting angle)和沿著垂直樣品表面(ϕ -axis)旋轉的角。

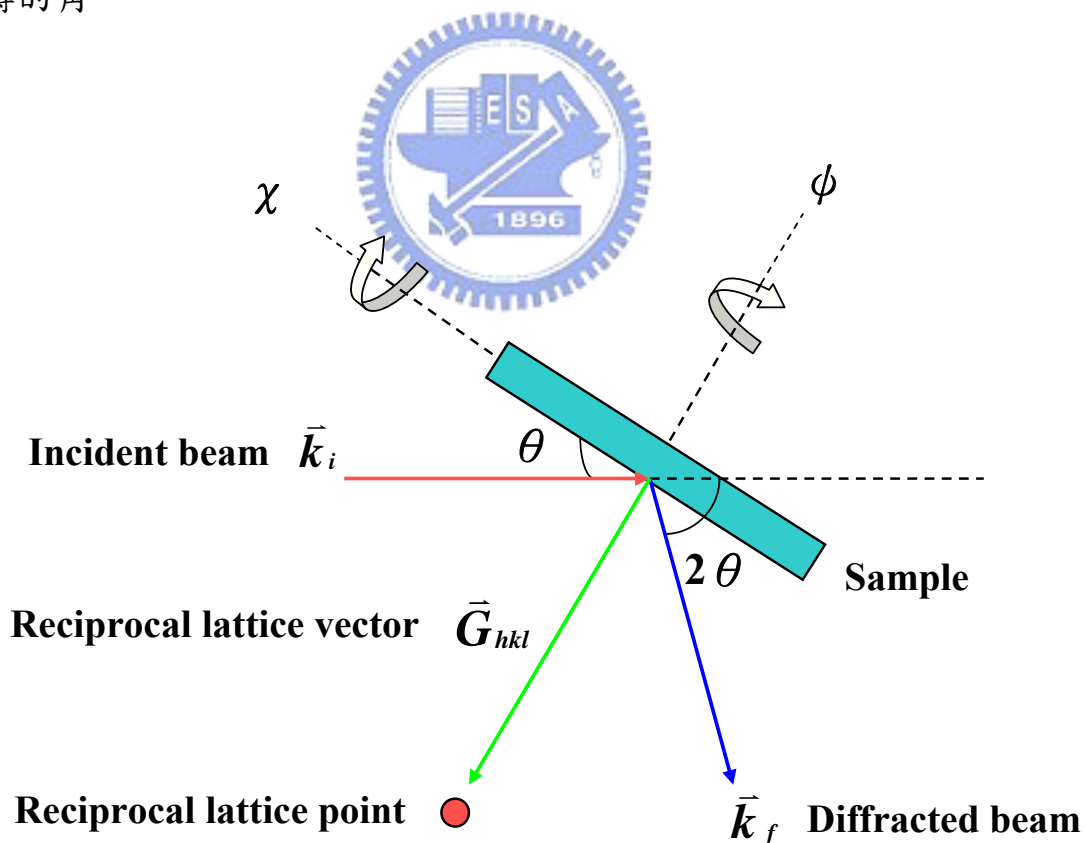


圖 2-5 樣品的 X-ray 繞射示意圖

在 2.1 節我們有提到過，成長(110)軸向 YBCO 薄膜的同時可能會伴隨著(103)軸向的結構形成而造成混相結構，然而要準確辨認薄膜的晶向，我們首先將用 x-ray 繞射法對(110)YBCO 與(103)YBCO 薄膜作有系統的分析，表 2-2 是薄膜與基板的晶格常數：

Lattice constant (Å)	a	b	c
SrTiO ₃	3.905	3.905	3.905
YCa _{0.3} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3.836	3.876	11.7

表 2-2

接著我們利用公式(2-3)~(2-5)：

$$\text{導晶格常數： } \vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{(\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c})} \quad (2-3)$$

$$\text{倒晶格向量： } \vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2-4)$$


$$\text{又 } d = \frac{1}{|\vec{G}_{hkl}|} \quad (2-5)$$

與公式(2-1)、 $\lambda = 1.54052(\text{Å})$ ，去計算STO的(110)平面、YBCO的(103)平面與(110)平面繞射峰值的 2θ 位置，計算出來的結果個別為 32.3996° 、 32.7123° 與 32.8227° ，其中YBCO(110)與YBCO(103)的繞射峰值只有約 0.1° 的差異，雖然儀器的解析度可達到 0.05° 左右，但因為薄膜中應力及相關缺陷較塊材嚴重，導致繞射峰本身的半高寬值約有 0.3° 左右，再加上樣品本身可能是(110)YBCO與(103)YBCO混相結構，因此不能使用x-ray繞射法

的 $\theta-2\theta$ 掃描來正確地辨別薄膜是否為(110)或(103)軸向。

然而由於晶軸方向的確認對後續薄膜物理性質的測定與詮釋上有非常重要的影響，所以這也是許多研究者所欲解決的問題，M. Guilloux-Viry[19]等人用反射式高能量電子繞射儀(RHEED)臨場監控薄膜的成長，藉反射在螢幕上的繞射圖案判斷其軸向，而 C. Rossel[20]等人則是利用 HRTEM 剖面分析的方式來確認薄膜晶向；而我們則是參考 J. Z. Wu [21]研究團隊利用 x-ray 繞射法來分析我們的樣品結構。

2.3.2 實驗方法



為了方便解釋，我們以立方結構(cubic)(110)SrTiO₃基板作為說明四環繞射儀的操作方式。如圖 2-6 所示，首先，將(110)STO基板定位於四環繞射儀的中心位置(入射光在 $\theta = 0^0$ 、 $\chi = -90^0$ 、 $\phi = 0^0$ 時沿著基板的 $[1\bar{1}0]$ 方向入射)，而四環繞射儀的優點就是能夠獨立移動 θ 、 2θ 、 χ 或 ϕ 的角度，因此，只要我們能夠計算出STO晶格結構在倒空間(k space)中，所有的倒晶格向量 \vec{G}_{hkl} 的相對關係，再搭配儀器移動 θ 、 2θ 、 χ 或 ϕ 的角度，就可以量測到STO晶格結構任何平面的繞射峰值。由表 2-2 可計算出(110)STO基板表面(surface normal)所對應的倒晶格向量為 \vec{G}_{110} 與偏離垂直表面(off normal)倒晶格向量 \vec{G}_{010} 所對應的 χ 角度，並從向量關係可得到 \vec{G}_{110} 與 \vec{G}_{010} 的夾角為 45^0 ， \vec{G}_{010} 與 $[001]$ 方向夾 90^0 。

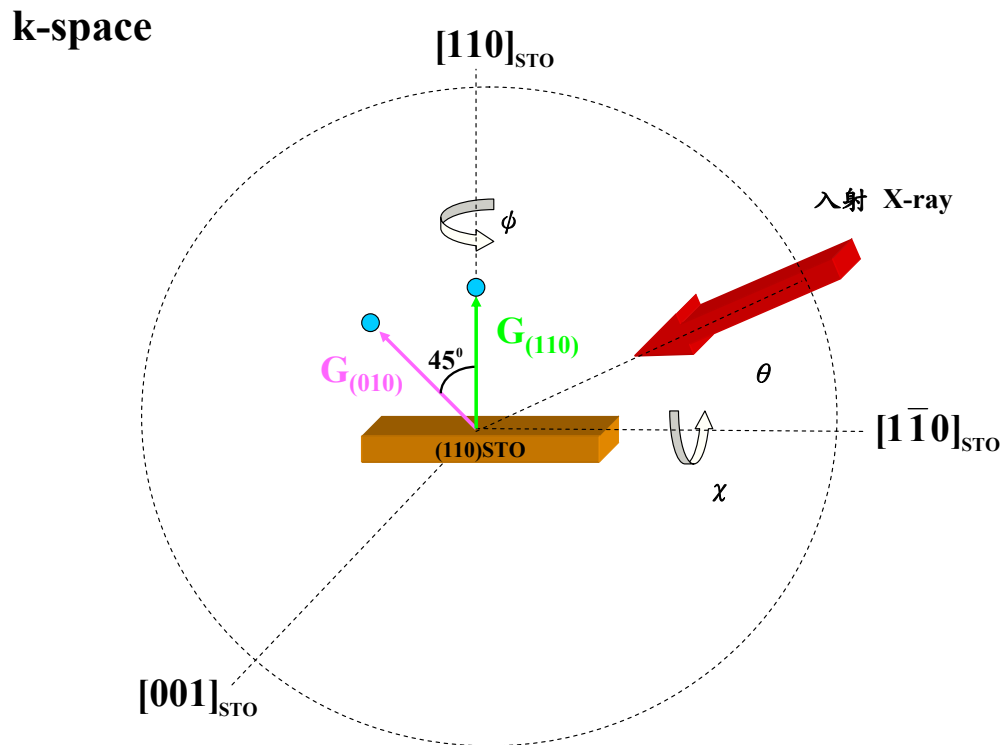


圖 2-6 (110)STO 基板繞射示意圖

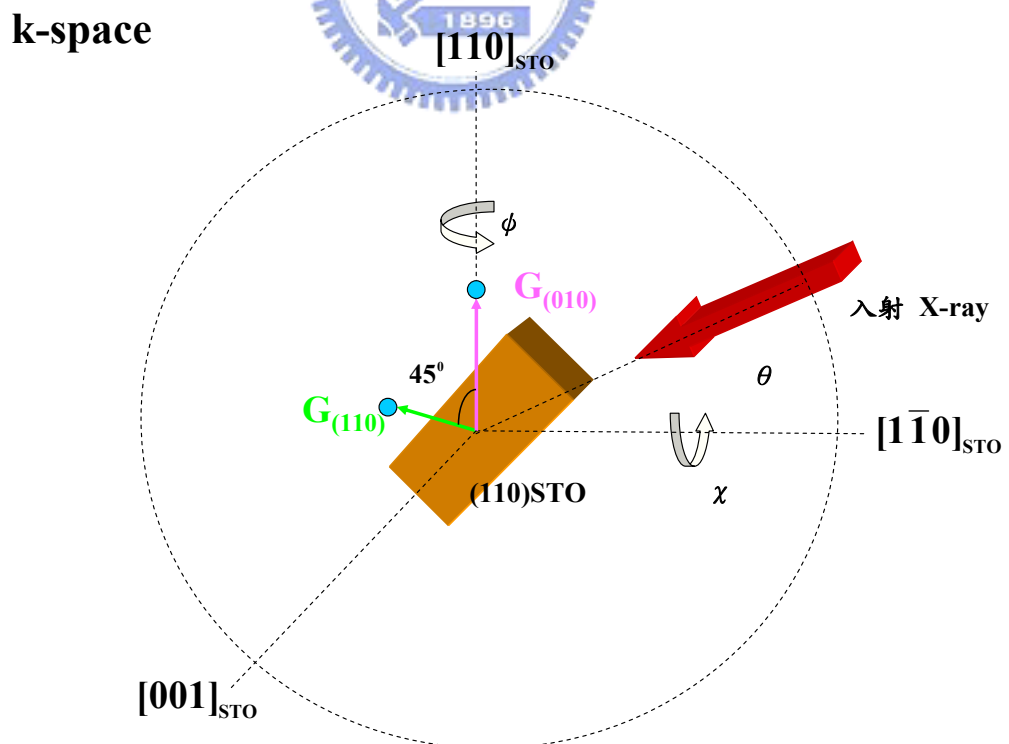


圖 2-7 (110)STO 基板繞射示意圖

然後，定位STO(110)繞射峰值的 θ 、 2θ 、 χ 和 ϕ 的角度，如圖 2-6，為了偵測到偏離垂直表面(off normal)倒晶格向量 \vec{G}_{010} 所形成的繞射峰值，也就是STO(010)平面的繞射峰值，如圖 2-7 所示，必須使樣品轉動 90° 的 ϕ 角與 45° 的 χ 角，接著再轉動 θ 、 2θ 的角度才能滿足(2-2)繞射條件。

量測的結果如下表：

$\lambda = 1.54052 \text{ (\AA)}$	2θ	θ	χ	ϕ	I(det/mon)
STO (110)	32.46	16.38	-90	0	70.1
STO (010)	22.75	11.43	-135.13	89.97	44.28

表 2-3

2.3.3 實驗結果與討論



圖 2-8(a)是 A1 樣品做 θ - 2θ 掃描的實驗結果，可以知道成長在(110)STO 基板上的薄膜除了可能有(110)-或(103)YBCO 晶格結構之外，並無其他的晶格結構存在。另外，從 θ - 2θ 掃描中我們可以發現 A1 樣品與 R1 樣品的一些許差異，如圖 2-8(b)所示，即 YBCO(220)(或者是 YBCO(206))繞射峰值與 STO(220)繞射峰值的相對角度不同，A1 樣品的相對角度比 R1 樣品來的大。然而，如 2.3.1 節的討論結果，除了在定性上我們無法判斷薄膜結構是否為 YBCO(110)或 YBCO(103)，而且在定量上也無法分析其軸向純度百分比的多寡。

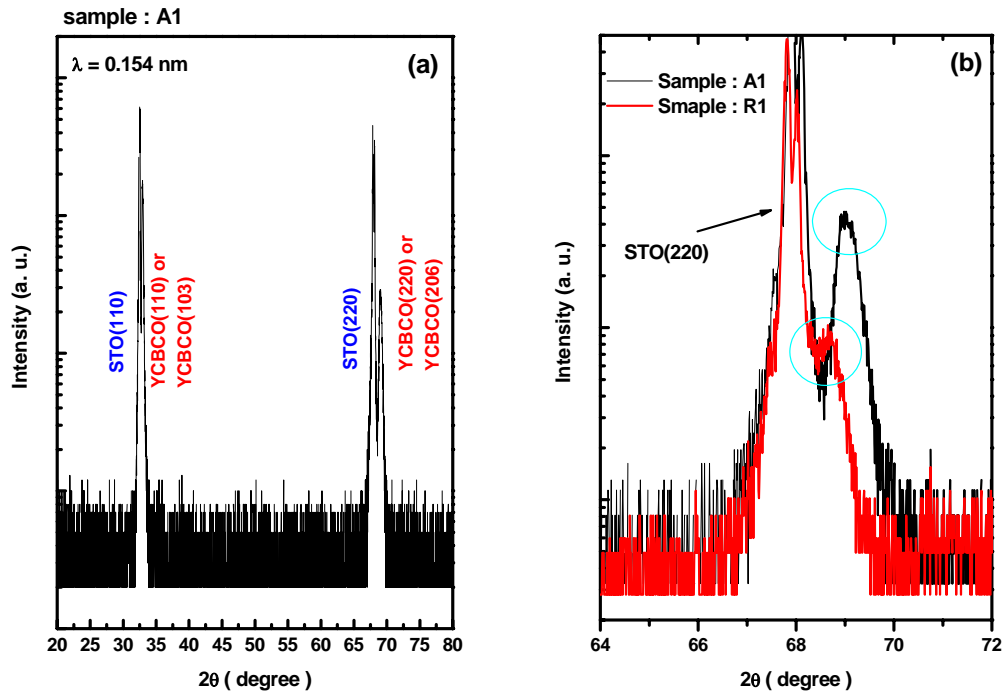


圖 2-8 (a)A1 樣品的 XRD 圖 (b)比較 A1 樣品與 R1 樣品的 XRD 圖

(110)-或(103)-YBCO 晶格結構各自代表一種倒晶格系統，如圖 2-9 所示(以紅色、藍色區分)，其垂直樣品表面的倒晶格向量分別為 \vec{G}_{110} 與 \vec{G}_{103} ，為了計算樣品的純度百分率 $V(110)$ 的多寡，必須考慮到 YBCO 結構因子與幾何因子對繞射峰強度的影響[21]，因此我們分別去量測(110)系統與(103)系統的 \vec{G}_{102} 所產生的繞射峰值，定性上我們能正確判斷我們的薄膜是否為(110)YBCO 或(103)YBCO 軸向，抑或兩者共存。同樣地，我們也量測(110)系統與(103)系統的 \vec{G}_{112} 所產生的繞射峰值，A1 樣品的量測結果如表 2-4 所示。(A2 樣品與 R1 樣品的量測結果呈現在表 2-5)

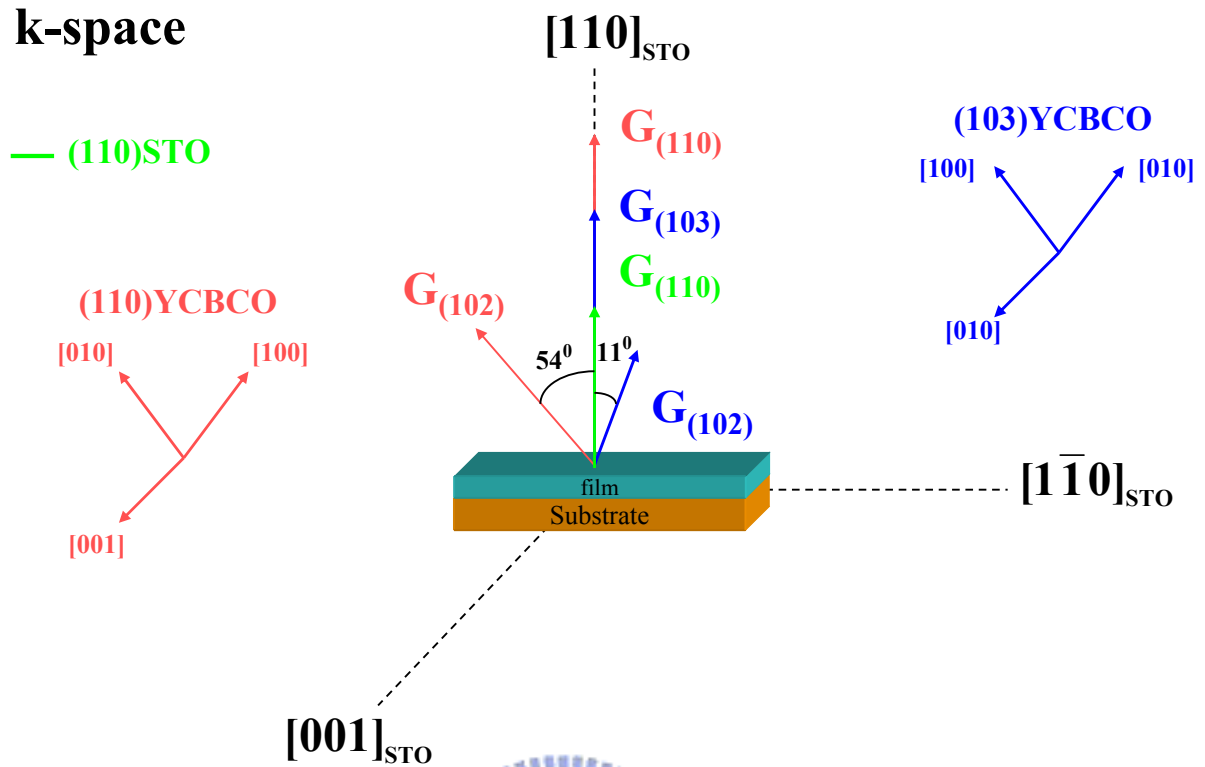


圖 2-9 (110)-與(103)-YBCO 結構在(110)STO 基板上的個別繞射系統示意圖

(a)

$\lambda = 1.03022$ (Å)	2θ	θ	χ	φ	I (det / mon)
(110)YBCO(102)	18.4024	9.2016	-144.002	45.8563	10.163
(103)YBCO(102)	18.1979	9.0526	-101.739	2.2447	0.231

(b)

$\lambda = 1.03022$ (Å)	2θ	θ	χ	φ	I (det / mon)
(110)YBCO(112)	23.8812	11.9406	-115.044	93.0494	7.589
(103)YBCO(112)	23.9466	12.3829	-130.937	107.112	0.147

表 2-4

* (110)YBCO(102) : (110)YBCO 結構的(102)平面所產生的繞射峰值

* (103)YBCO(102) : (103)YBCO 結構的(102)平面所產生的繞射峰值

表 2-4(a)中，(110)YCBCO(102)與(103)YCBCO(102)繞射峰值的四環位置(θ 、 2θ 、 χ 與 ϕ 角度位置)，與理論計算的角度位置相符合，接著我們利用公式(2-6)計算(110)結構純度百分率 $V(110)$ ：

$$V(110)\% = \frac{(110)I_{(hkl)}}{(110)I_{(hkl)} + (103)I_{(hkl)}} \% \quad (2-6)$$

從表 2-4(a)、2-4(b)的個別計算後的結果，我們的 A1 樣品的 $V(110)$ 高達 98% 以上。

同樣地，我們也使用上述方法分別得到 A2 樣品與 R1 樣品的 $V(110)$ ，結果如表 2-5 所示，R1 樣品是(103)YCBCO 薄膜、A2 樣品是混相結構 (YCBCO(110) : YCBCO(103) \cong 7:3)。

Sample	Substrate	Buffer layer	V(110)%
R1	STO(110)	none	0%
A1	A-STO(110)	YCBCO	98%
A2	A-STO(110)	YCBCO	72%

表 2-5

2.4 薄膜基本特性分析

2.4.1 Φ 方位掃描 (in-plane Φ scanning)

ϕ -scanning大致可以想成找到特定的繞射峰值後，沿樣品表面法線方向做 360° 的旋轉掃描，如果此薄膜為二重對稱，且當 ϕ 方向旋轉 360° 時，則偵測器則會偵測到 2 個幾乎強度相當的峰值，且 ϕ 角相差 180° ，如圖 2-9 所示。

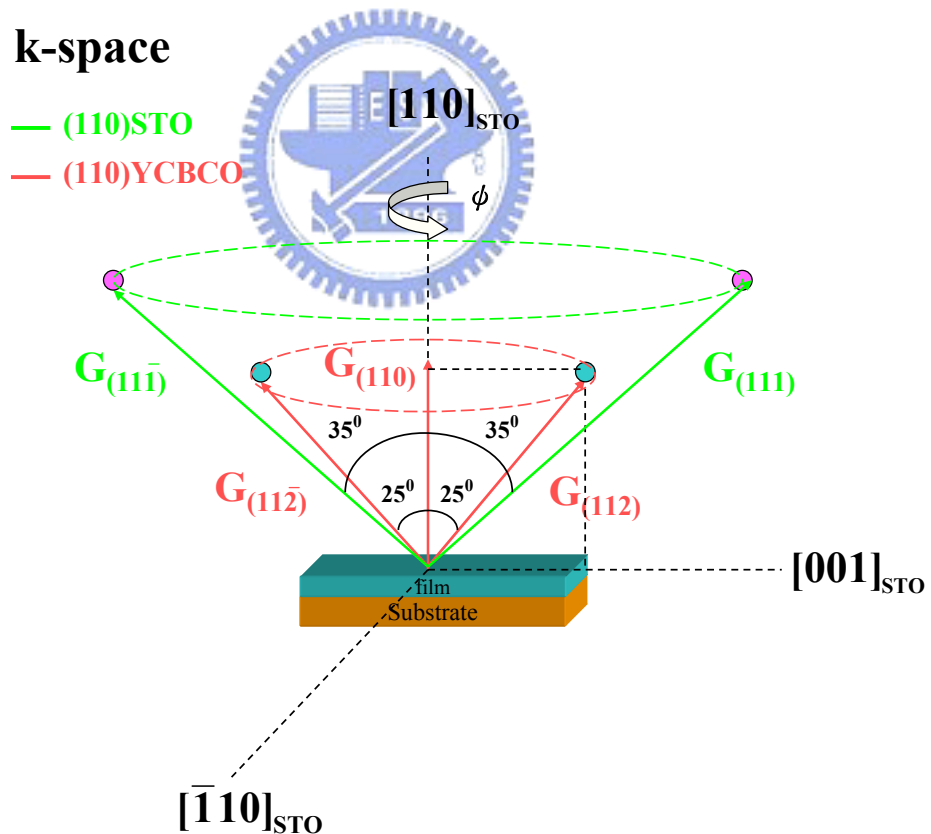


圖 2-9 YBCO(112)與 STO(111) 做 ϕ -scanning 的示意圖

我們利用 ϕ -scan 來個別分析我們所製成的(110) YCa_{0.3}BCO 薄膜(A1 樣品)的(112)平面與(110)STO基板的(111)平面的繞射峰值，實驗結果如圖 2-10 所示，YCBCO(112)平面與STO(111)平面皆出現兩個繞射峰值，位置分別在 $\phi = 90^{\circ}$ 與 $\phi = 270^{\circ}$ 附近，其半高寬值FWHM(ϕ)分別為 0.9° 與 0.2° 。因此，由 ϕ -scanning 的實驗結果，我們可以知道(110) Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7- δ} 薄膜成長在(110)SrTiO₃ 基板平面上的軸向關係為：

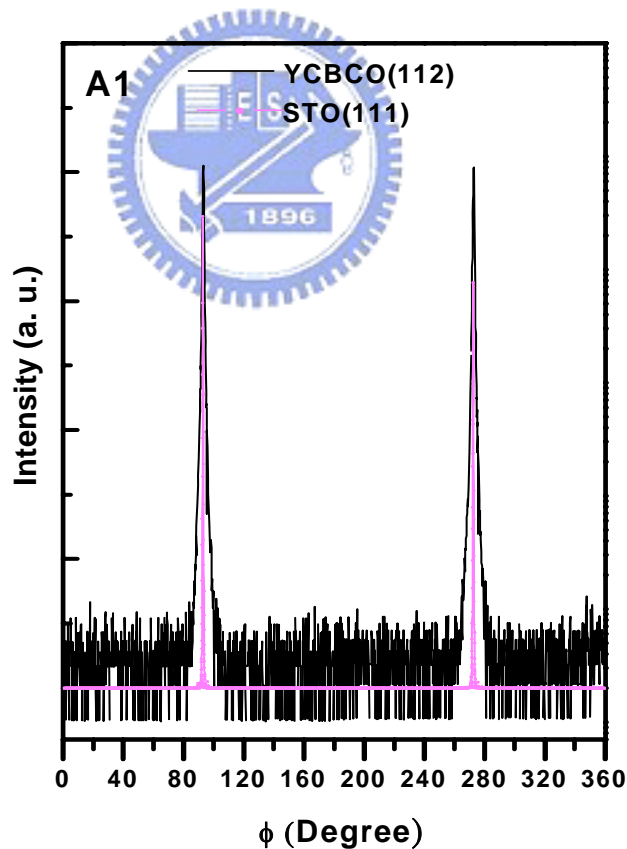
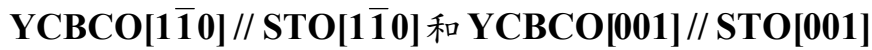


圖 2-10 (110)YCBCO 對平面(112)做 ϕ scanning
& (110)STO 對平面(111)做 ϕ scanning

2.4.2 晶體轉動曲線(ω - scan)

ω - scanning量測步驟為：先任意選擇一個平面的繞射峰值之後，四環繞射儀的 2θ 角固定不動，而以很微小的量來轉動 θ 角，此時偵測器便讀到強度 I 對 θ 角的關係，即為 ω - scan，可看出薄膜結晶程度的好壞。我們選擇A1樣品的 $\text{YCa}_{0.3}\text{BCO}(220)$ 與 $\text{YCa}_{0.3}\text{BCO}(112)$ 的繞射峰值來做 ω - scanning，實驗結果如圖 3-6(a)、(b)所示，其FWHM(θ)分別為 0.23° 與 0.39° 。A1 樣品、R1 樣品與A2 樣品的YCBCO(112)的 ω - scanning量測之比較結果如表 2-6 所示。

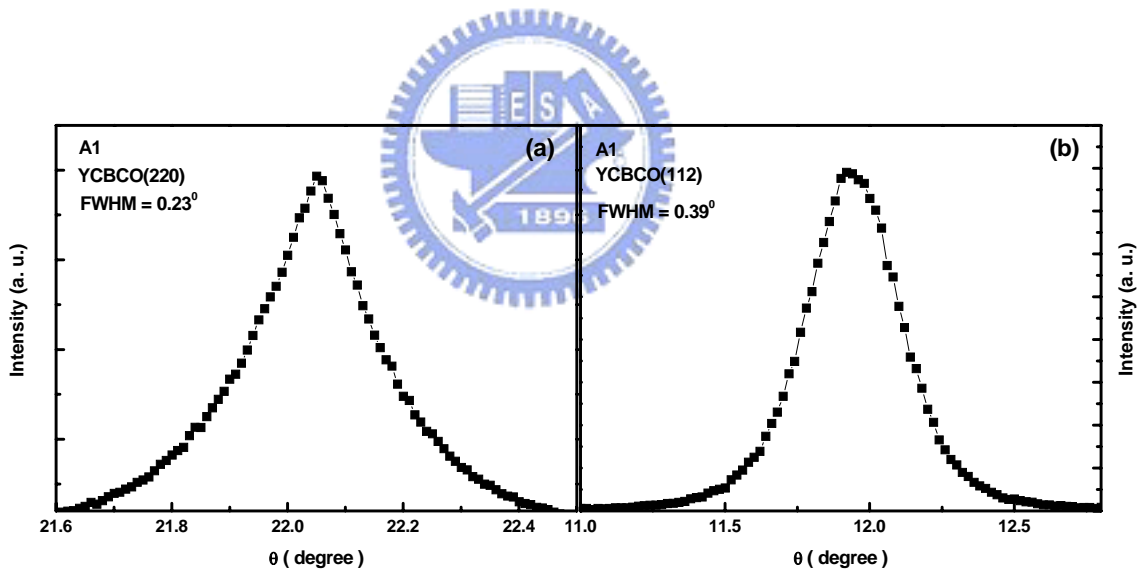


圖 2-11 (a)對 $(110)\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的(220)平面做 ω -scanning
(b)對 $(110)\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的(112)平面做 ω -scanning

	Substrate	Buffer layer	Rocking Curve FWHM	(110)%
R1	STO(110)	none	0.55	0%
A1	STO(110)	YCBCO	0.39	98%
A2	STO(110)	YCBCO	0.41	72%

表 2-6

結論：

藉由 2.3.3 節的 X-ray 繞射法有系統地分析 A1 樣品、R1 樣品與 A2 樣品，以及 ϕ -scanning 和 ω -scanning 的實驗結果，證實我們已經製備出高品質的 (110)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7- δ} 薄膜 (A1 樣品)。

2.4.3 表面平整狀態 (Surface morphology)

我們使用的原子力顯微鏡 (AFM) 以及掃描電子顯微鏡 (SEM) 分別去觀察 A1 薄膜和 R1 薄膜的表面平整狀態，如圖 2-12(a、b) 和圖 2-13(a、b) 所示。其分析影像結果顯示，(110) YCa_{0.3}BCO 薄膜的表面平整度 (RMS 值) 為 4.352 nm，其晶粒長度約為 180 ~ 250 nm、寬度約為 140 ~ 190 nm；(103) YCa_{0.3}BCO 薄膜的表面平整度 (RMS 值) 為 8.911 nm，其晶粒長度約為 450 ~ 750 nm、寬度約為 120 ~ 200 nm。並且從 SEM 的影像可以清楚的看到 (103) YCa_{0.3}BCO 薄膜表面上有很多大型的島狀結構 (長度約為 1.367 μ m，高度約為 250 nm)，這現象重覆的出現在我們所製備的 (103) YCa_{0.3}BCO 薄膜上。

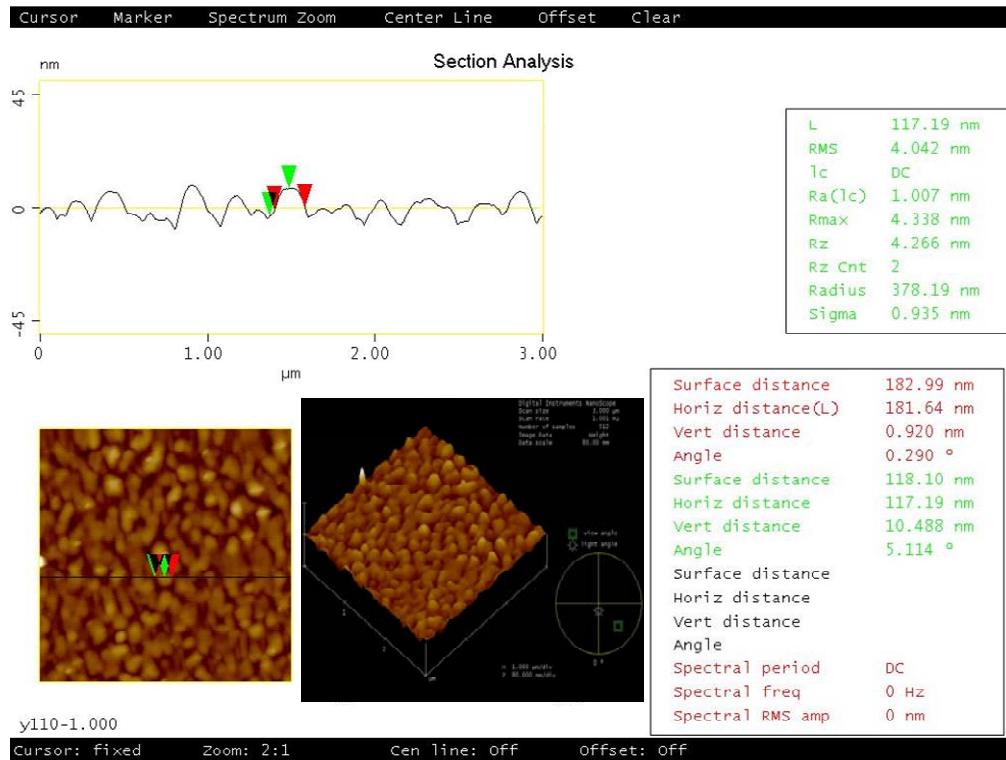


圖 2-12 (a) (110) YCBCO 的 AFM 影像圖

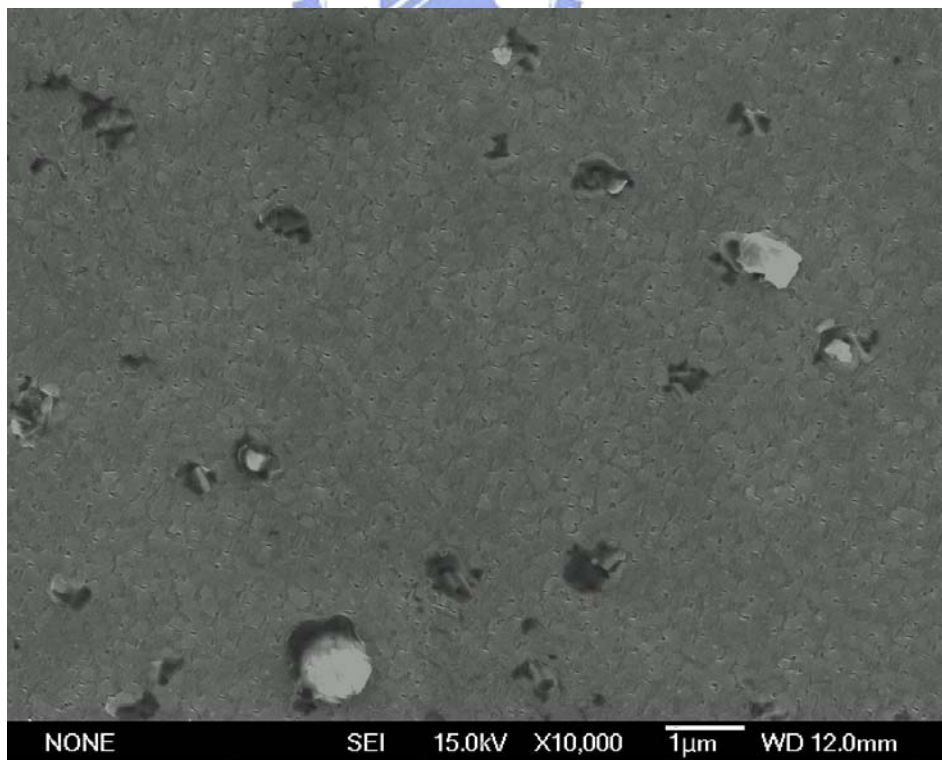


圖 2-12 (b) (110) YCBCO 的 SEM 影像圖

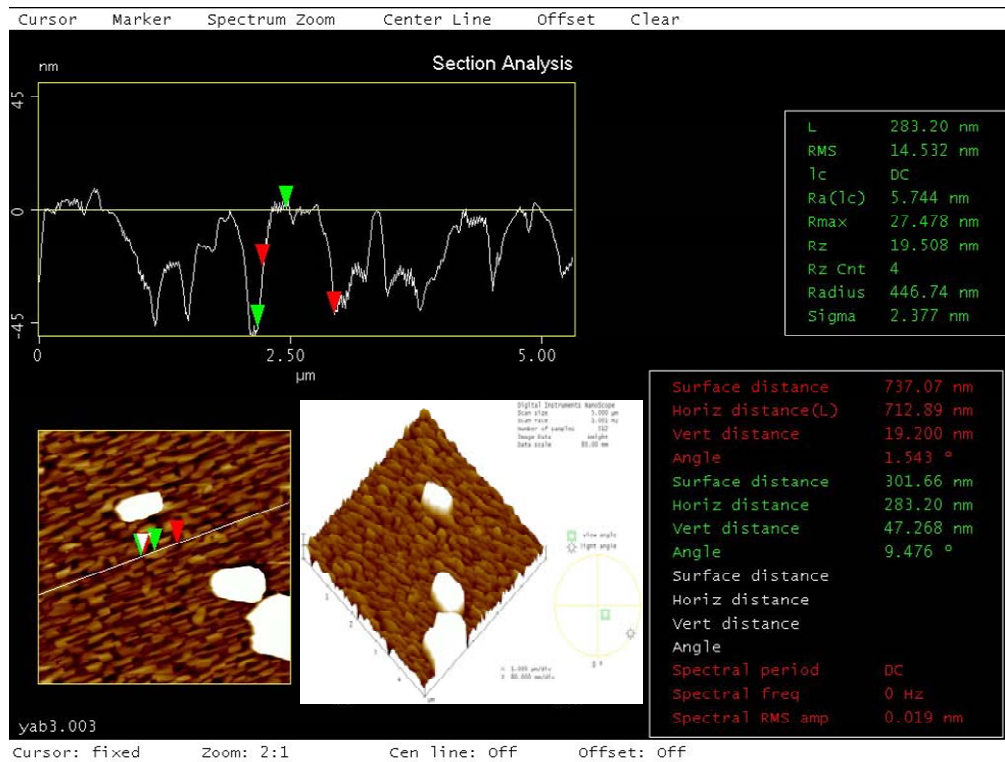


圖 2-13 (a) (103) YCBCO 的 AFM 影像圖

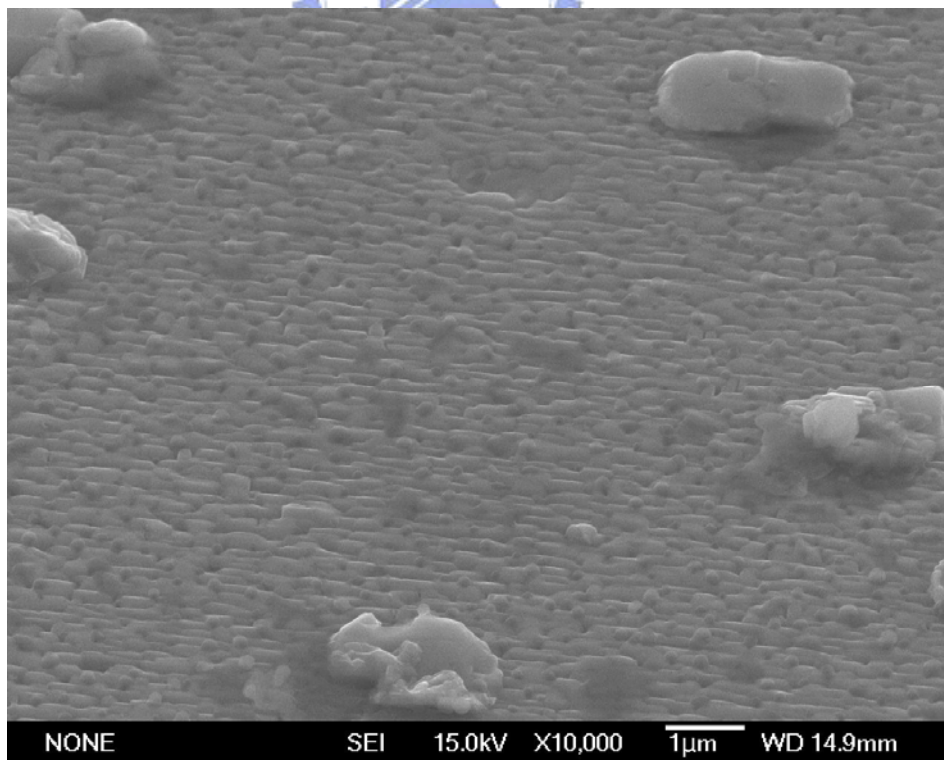


圖 2-13 (b) (103) YCBCO 的 SEM 影像圖

2.4.4 傳輸電性

我們利用實驗室電阻-溫度的量測系統來量測超導薄膜的電阻值隨溫度變化情形，藉由分析薄膜的臨界溫度(T_c)，來初步判定薄膜的品質，實驗所用的方法是四點量測法。如圖 2-14(a)，在樣品上接出四點，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在B、C之間，所以由A點輸入的電流 I 會完全經過樣品本身，而由D點流出，所量到的電阻 R_m 為薄膜本身的質 R ，其公式為 (2-7) 所示。相較於傳統的兩點量測，如圖 2-14(b)，在樣品上接出A、B兩點，A、B兩點分別接 I^+ 、 I^- ，且A、B之間亦接伏特計，所以，由A點輸入的電流 I 會經過兩條電線與樣品，所以量到的電阻 R_m 將包括兩條電線的電阻，即為 $R+2r$ ，其公式如(2-8)所示。

$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{IR}{I} = R \quad (2-7)$$

$$R_m = \frac{V}{I} = \frac{I(R+2r)}{I} = R+2r \quad (2-8)$$

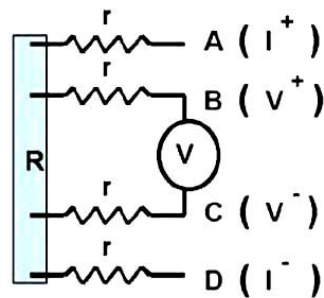


圖 2-14 (a) 四點量測

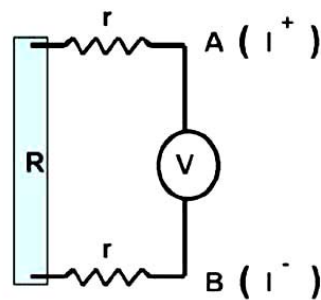


圖 2-14 (b) 兩點量測

由 2.2 節的鍍膜方法所製備出來的 $(110)\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜(A1 樣品)，配合本實驗室的控氧方法，控氧系統裝置如圖 2-16 所示，我們可以在同一個 $(110)\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜上改變其氧缺陷(δ)，圖 2-15(a)、(b)分別是 A1 樣品在不同的控氧條件下，沿 $(110)\text{YBCO}$ 的 $[1\bar{1}0]$ 方向與沿 $(110)\text{YBCO}$ 的 $[001]$ 方向所量測得到的R-T關係圖。

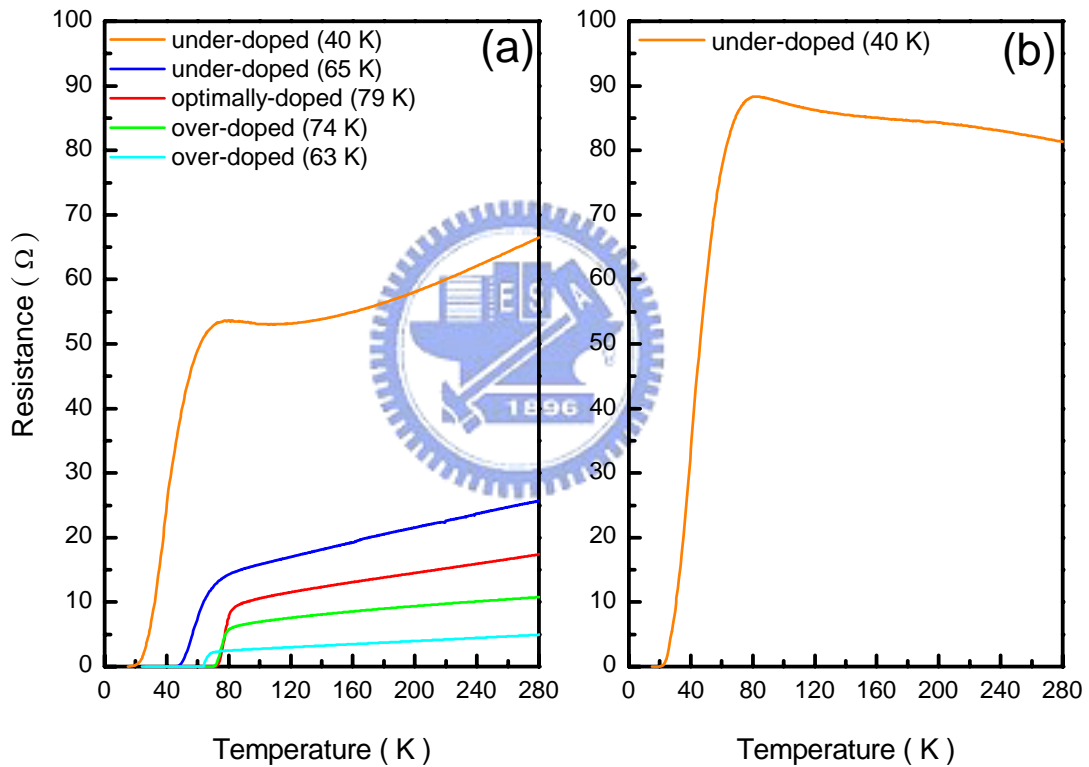


圖 2-15 $(110)\text{YBCO}$ 薄膜的電阻對溫度關係圖

(a) 沿 $(110)\text{YBCO}$ 的 $[1\bar{1}0]$ 方向

(b) 沿 $(110)\text{YBCO}$ 的 $[001]$ 方向

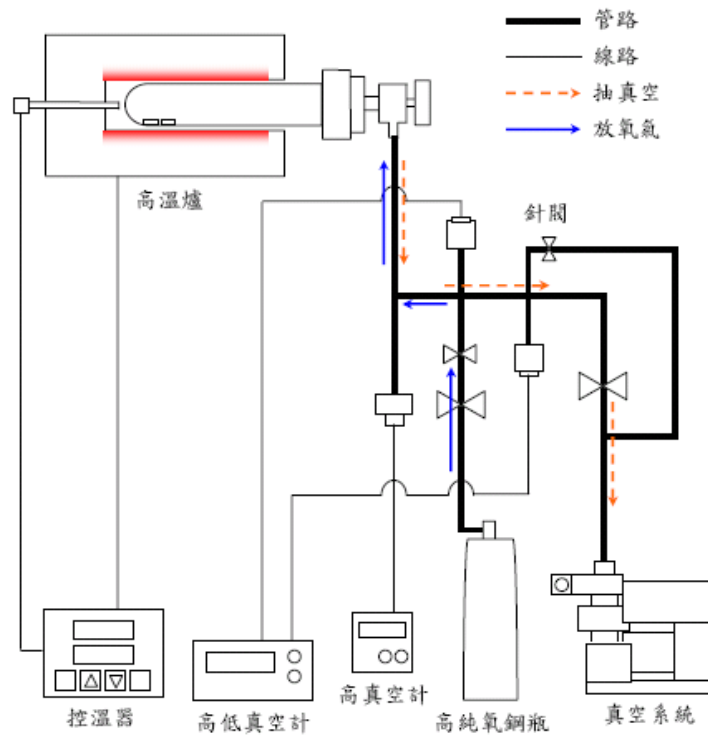


圖 2-16 控氧系統圖



第三章

極化飛秒光譜實驗系統及研究

HTSC 特性之原理

3.1 時間解析極化飛秒光譜

研究材料中載子的躍遷物理現象和其動態弛緩行為，時間解析激發-探測光譜(pump-probe spectroscopy)是非常重要的工具。在本章節中，首先我們將介紹本實驗室建立的極化飛秒激發-探測系統(polarized femtosecond pump-probe system)，接著我們引入光激發-探測物理模型去解釋 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ 薄膜的時間解析激發-探測光譜，其與溫度相關的穿透率 $\Delta T/T$ (或反射率 $\Delta R/R$)的物理意義[22]。

3.1.1 激發-探測技術原理

激發-探測的流程如圖 3-1 所示，激發光和探測光是同步的，週期為 13 ns，其中 $n(t)$ 是指由激發光入射樣品後所造成的一個物理量，我們假設 $n(t)$ 跟物質的反射率(index of reflection)相關，換句話說，在 $n(t)$ 的弛緩時間內，經由樣品反射(或穿透)的探測光強度會因為瞬時反射率 $\Delta R/R$ (或穿透率 $\Delta T/T$)隨著 $n(t)$ 的變化而改變，不過 $n(t)$ 的變化量通常在 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 層級，因此在有背景雜訊(包括雷射雜訊、電子儀器雜訊與機械震動等)的環境下直接使用光

偵測器是無法量測到真實訊號。

為了除去背景雜訊並且擷取到訊號，使用鎖相(lock-in)技術[23]去量測是必要的。所以我們必須使用聲光調制器(acousto-optic modulator, AOM)調制激發光束，我們選擇調制頻率為 97 KHz，除了可以濾掉聲頻雜訊外，還可以使從樣品反射的探測光束訊號因此被調制成週期為 0.01ms (1/97 KHz)的訊號(圖中的 $I_0(t)$ 表示 pump beam close 時的反射探測光的訊號強度； $I_0(t)+\Delta I(t)$ 表示pump beam open和入射探測光的延遲時間與 $n(t)$ 的弛緩時間重疊的訊號強度)，除此之外還可以確保AC訊號($\Delta I(t)$)來自於激發光束所造成的 $n(t)$ 的變化。

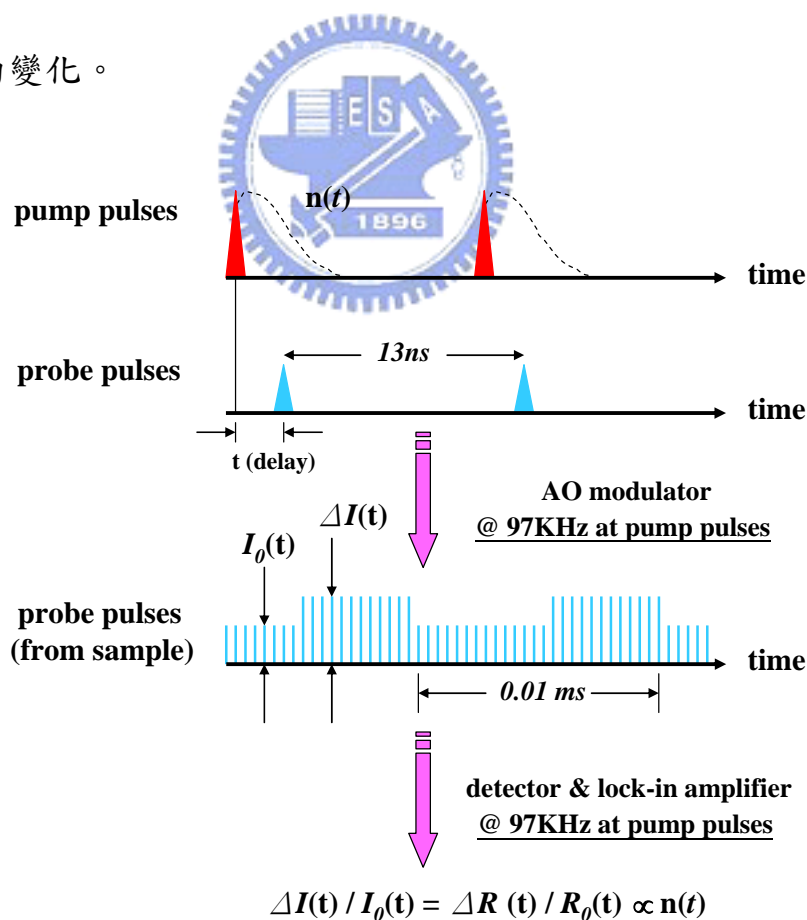


圖 3-1 激發-探測原理示意圖

然而鎖相放大器的功能可以擷取其同相位的AC訊號($\Delta I(t)$)，而DC訊號($I_0(t)$)由多功能三用電表讀取。最後為了消除來自於雷射強度波動對訊號的影響，必須把AC訊號($\Delta I(t)$)用DC訊號($I_0(t)$)作均一化處理，其關係式如下：

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} &= \frac{R_{\text{pump open}} - R_{\text{pump closed}}}{R_{\text{pump closed}}} = \left[\left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{\text{pump open}} - \left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{\text{pump closed}} \right] / \left(\frac{I_r}{I_i} \right)_{\text{pump closed}} \\ &= \frac{(I_r)_{\text{pump open}} - (I_r)_{\text{pump closed}}}{(I_r)_{\text{pump closed}}} = \frac{\Delta I}{I_0} \end{aligned} \quad (3-1)$$

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

因此我可以直接藉由量測 $\Delta I/I_0$ 去得到瞬時反射率 $\Delta R/R$ (或穿透率 $\Delta T/T$)的變化關係。另外，由公式(3-1)可以知道反射率 $\Delta R/R$ 與入射光強度(I_i)無關，所以我們能夠比較每一個超快光譜實驗量測的數據結果。

3.1.2 激發-探測實驗系統

極化飛秒光譜系統架構，如圖 3-2 所示，系統光源是由固態雷射(Solid-Laser)激發鎖模鈦-藍寶石(mode-locked Ti:sapphire)雷射之後，產生中心波長為 800 nm，脈衝寬度為 20 fs 和脈衝重複率為 75 MHz 的脈衝雷射。

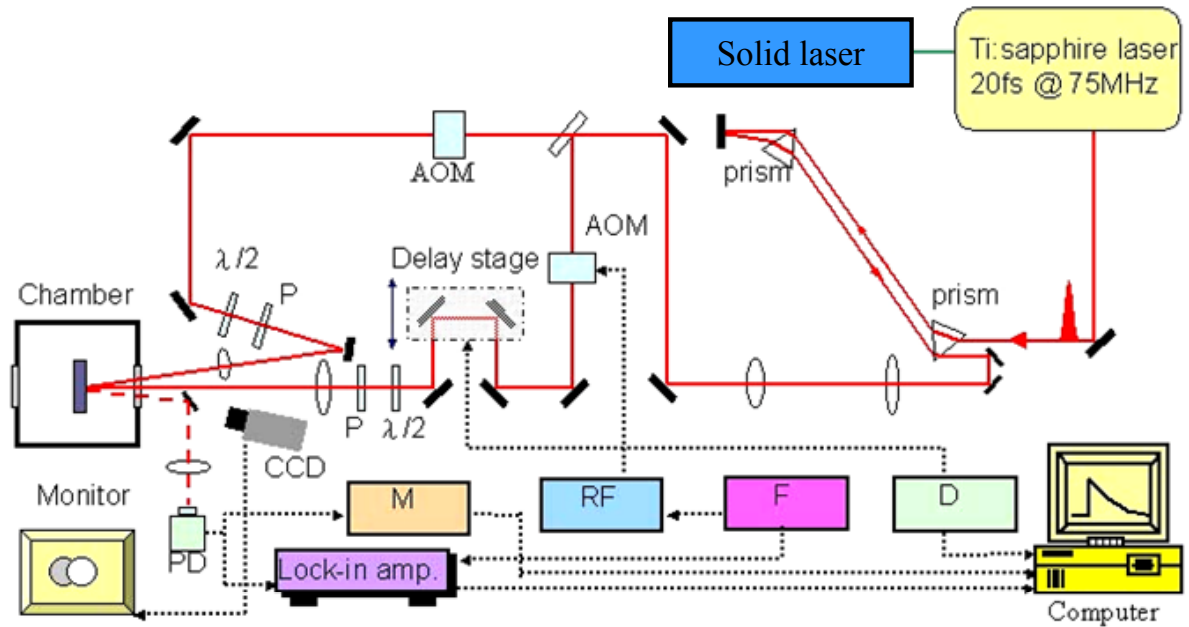


圖 3-2 極化飛秒激發-探測系統圖

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 : 精密電表. PD : 光偵測器.

雷射光經由出光到達樣品表面需經過許多的光學元件，例如：反射鏡、聲光調制器(Acousto-optic modulator)、透鏡、偏振片等，這些光學元件會對雷射光造成 positive group velocity dispersion (GVD)，因此會導致脈衝變寬達數百 ps，所以在光路上我們安排雷射光經過一稜鏡對(prism pair)做色散補償(Dispersion compensation)，使雷射脈衝寬度到達樣品時能維持在 <45 ps。

雷射光在經過稜鏡對之後，會經過分光鏡(beam splitter)分成能量不同的激發光和探測光，能量比為 8 : 2，然後再分別進入聲光晶體調制器

(acousto-optic modulator, AOM)，其中激發光光路上的 AOM 其頻率調制在 97.7 kHz，調供一調制頻率以便鎖相放大器擷取訊號。

接下來，激發光束會經過一個時間延遲裝置(time delay stage)，主要由高精度平移台與平行反射鏡所構成，透過控制精密平移台的移動位置與距離，可以決定激發光與探測光之脈衝到達樣品時的相對時間。

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

對於探測光而言，與激發光束一樣會先經過完全相同的聲光調制器，主要原因是讓探測光的色散情形與激發光相同，但是我們並未在此聲光調制器加上任何的調制訊號，最後再經過半波片、極化片以及聚焦透鏡使得其焦點在樣品上。

激發光與探測光到達樣品表面的光點直徑分別約為 120 μm 與 80 μm ，故在樣品上，探測光的光點可以均勻分佈於激發光的光點內，以確保探測的區域在激發區內，接下來我們擷取經樣品反射後的探測光，使用光偵測器(photo detector)將光訊號轉換成電壓訊號，再利用鎖相放大器(lock-in amplifier)與多功能電表(multimeter)分別量測，再透過電腦使用 labview 軟體進行自動化量測與數據擷取。

變溫的量測則將樣品置於低溫設備中，為了使樣品降溫，我們將樣品固定在一個真空腔內，利用迴轉幫浦(rotary pump)以及分子幫浦(turbo pump)可將真空抽至 10^{-6} torr左右，降溫方式採取開放式的液氮冷卻系統，控溫方式使用Lake Shore 331 控溫器配合液氮流量進行控溫。

本實驗系統中，激發光及探測光之偏振方向可藉由光路上的二分之一波片獨立調整(Φ_1, Φ_2)，如圖 3-3 所示。藉此設計，我們可以分別量測 (110)YCa_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7- δ} 薄膜上，沿著 ab-diagonal 方向的飛秒光譜 ($\mathbf{E}_{\text{pump}}//ab\text{-diagonal}$ 、 $\mathbf{E}_{\text{probe}}//ab\text{-diagonal}$) 和沿 c-axis 方向的飛秒光譜 ($\mathbf{E}_{\text{pump}}//c\text{-axis}$ 、 $\mathbf{E}_{\text{probe}}//c\text{-axis}$)[10]。

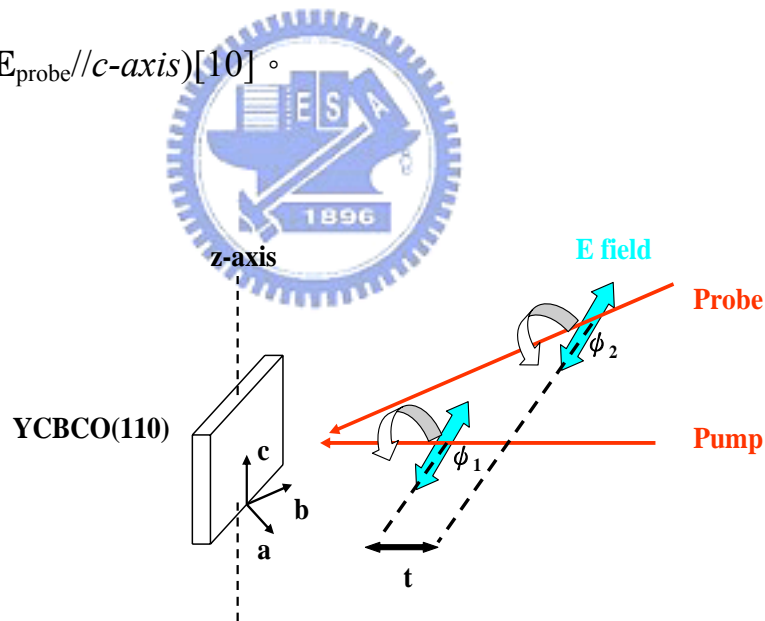


圖 3-3 極化激發—探測示意圖

3.2 實驗方法

3.2.1 系統時間延遲零點定位

在 4.1.2 節中我們已說明讓激發光在樣品表面的直徑大於探測光，此時我們緩緩調整探測光的位置，使其置於激發光光點的中心，以確保它們在空間上的重合。之後把樣品拿開，再於原處放一個非線性二倍頻晶體 BBO(Beta-Barium Borate)，BBO 晶體的特性為在特定的偏振與角度之下，會吸收激發光與探測光的脈衝，並產生二倍頻的藍光(400 nm)，當在 BBO 晶體產生最強之二倍頻藍光的位置，即將此位置定義為時間延遲零點。

另外，我們亦可以使用晶體來量測雷射脈衝寬度，當移動延遲裝置時，會改變激發光與探測光在時間延遲上之重合情形，當兩道光脈衝重合最好時，BBO 晶體將產生最強的二倍頻藍光；反之，若時間重合不良時，二倍頻藍光將變弱，我們使用光電倍增管(PMT)量測二倍頻藍光強度隨時間延遲變化的情形，即可估計雷射脈衝寬度。再配合調整稜鏡對的位置做色散補償，最後量測到達樣品表面的雷射脈衝寬度約為 40 fs。

3.2.2 樣品量測實驗步驟

在系統架設完成之後，我們即可進行樣品的超快光譜量測，樣品量測的實驗步驟如下：

- 1 先將樣品用碳膠的貼在樣品座上，再將樣品放入真空腔。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時，金鏡不會擋到任一條入射光，此時將偵測光光路上的 AOM 開啟，調頻率至 97.7MHz，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，使偵測到的強度約為 0.3~0.6VDC。之後任意移動光點在樣品上的位置，確定偵測到的光強度皆在 0.3~0.6 VDC 的範圍，此步驟代表樣品的法線方向平行於入射光源，而所偵測到的訊號才不會損失。
- 2 開迴轉幫浦(rotary pump)，約等 15 分鐘壓力降至 10^{-1} torr 以下，再打開分子幫浦(turbo pump)，之後可將真空抽至 10^{-6} torr 左右。
- 3 開雷射之後，需等 1 到 2 個小時，以確定雷射光源穩定後再鎖膜，鎖模之後，觀察鎖模光點的狀況，出光位置，再利用光譜儀來測量確定沒有連續波輸出的光源存在，才可開始做量測。同時，先確定真空腔的內部壓力約為 10^{-6} torr 左右，再將真空腔與幫浦之間的綠色閥門栓緊，以確保整個真空腔的內部系統與外界隔絕，防止油氣回滲。
- 4 室溫光譜量測。在實驗進行當中，需時時確定激發光與探測光兩者的能量、偏振方向與光點在樣品表面之重合。我們使用 power meter，配合偏振片與半波片的相對角度進行雷射功率控制。實驗時，我們所使用的

激發光功率與探測光功率比為 40mW : 1mW。在偏振方向上，若樣品於表面上並無軸向解析，我們可以將激發光與探測光的偏振方向控制為互相垂直，以避免光譜擷取時由激發光與探測光產生的干涉(Interference)現象，此效應會造成擷取訊號上的困擾，但若樣品於表面上有軸向解析，則需將激發光與探測光的偏振方向同時調整至欲量測之軸向上。

- 5 降溫進行光譜量測：開氦氣將系統冷卻時，必須很緩慢的升壓(壓力讀數約在-720 torr)，慢慢等溫度計的讀數開始下降(大約必須等 15 分鐘左右)，再試著把閥門轉大一點(壓力讀數約在-680~-660 torr)，從室溫降至 13K 左右需半小時。在低溫下時，我們以溫控計所讀到的溫度為控溫的準則，到達所要溫度時，須等其熱平衡約 5~10 分鐘，再開始量測。利用此時間，先確定激發光與探測光的能量是否為 40:1 進入樣品表面的極化方向是否正確。之後，再確定以下各項儀器打開了沒：鎖相放大器、AOM、光偵測器以及其電壓供應器。最後，由 CCD 看出激發光與探測光的光點是否重合，如果沒有，需微調至光點重合時，才開始實驗上的測量。

3.3 光激發-探測之物理模型基礎

參考圖 3-3，在擁有微小能隙(2Δ)的高溫超導體 YBCO 的光激發、載子弛緩和探測光吸收過程，分別由圖中的步驟 1 和步驟 2 表示，然而探測光的吸收過程由步驟 3 表示。接下來我們逐一討論這 3 個過程。

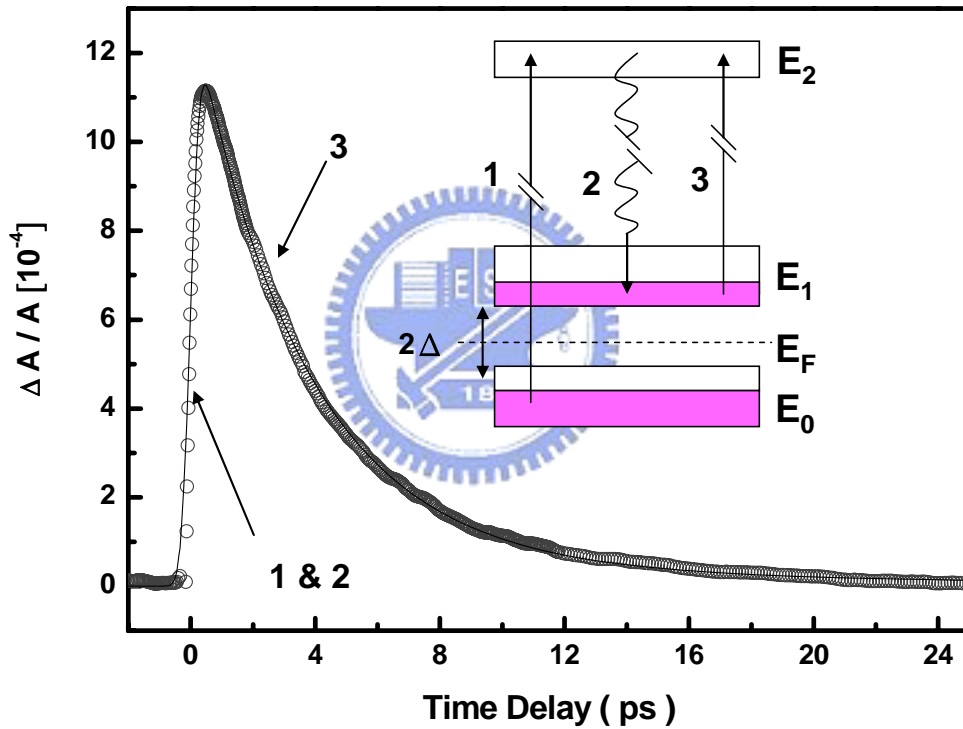


圖 3-3 YBCO在超導態($T < T_c$)的光激發、載子弛緩和光吸收過程示意圖

和光吸收過程示意圖

- 1 首先由一道能量 1.5eV 的激發光使載子(電洞)從填滿態(低於 E_F)激發到未填滿態(高於 E_F)。

2 吸收激發光子後的載子最初的弛緩過程，激發載子的熱傳遞主要是藉由在內層能帶(intraband)電子-電子散射(electron-electron scattering)以及電子-聲子散射(electron-phonon scattering)效應，其弛緩時間分別為 $\tau_{e-e} \sim 10 \text{ fs}$ ⁱ與 $\tau_{e-ph} \sim 100 \text{ fs}$ ⁱⁱ。而且只要在 τ_{e-e} 小於 τ_{e-ph} (電子-聲子弛緩時間)條件下，就會有電子-電子碰撞導致如同雪崩效應般的產生大量非平衡態的準粒子。已經有很多研究團隊量測在正常態($T > T_c$)的 τ_{e-ph} ，也就是說在費米能階附近並不存在 2Δ 能隙，在其弛緩時間的尺度約在於數百個 fs[28][29]。然而在超導態($T < T_c$)時，YBCO在費米能階附近會產生一個微小 2Δ 能隙(典型的高溫超導體能隙 $2\Delta \sim 30-50 \text{ meV}$)，對準粒子的弛緩過程在約 100fs以後會產生瓶頸效應，換句話說，也就是準粒子在最後的弛緩過程將通過此能隙並且弛緩時間被其抑制[24][25]，所以準粒子會連同高頻聲子($\hbar\omega > 2\Delta$)形成準靜態分佈(near-steady-state distribution)，如圖 3-3 的內圖所示。

ⁱ $\tau_{e-e} \sim \hbar E_F / 2\pi E^2$ [5]，其中 E 表示從費米能階所量測到的載子能階，其能量範圍 1.4-3eV 已經從 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ 的實驗量測中得到[26]。

ⁱⁱ Allen's formula $\tau_{e-ph} = E_I / 3C_e \lambda \langle \omega^2 \rangle$ [27]，其中 E_I 是單位體積的能量密度、 C_e 是電子比熱、 λ 是電子-聲子作用常數和 $\langle \omega^2 \rangle$ 是聲子頻率的均方根值，其弛緩時間已經從 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的時間解析實驗量測到[28]。

因為上述的準粒子不平衡分佈的關係可以利用時間解析激發-探測實驗，藉由探測光的吸收變化($\Delta A/A$)過程直接觀察到準粒子動態行為以及能隙現象。

- 3 在探測光能量非常小的擾動下，我們可以假設探測光的反射率 $\Delta R/R$ (或穿透率 $\Delta T/T$) 是大約線性正比與吸收率 $\Delta A/A$ ，而且探測光子能量遠大於高溫超導體的電漿頻率，因此我們可以近似的使用 Fermi golden rule 去解釋吸收率 $\Delta A/A$ 的改變來自於載子態密度由初始到完成態的變化情形。因此由 Fermi golden rule 可以知道，吸收率 $\Delta A/A$ 的振幅大小正比於光激發準粒子密度 n_{pe} 和量測到的反射率 $\Delta R/R$ (或穿透率 $\Delta T/T$)。



第四章 實驗結果與討論

在本章節中我們將討論(110) $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜的飛秒極化光譜之實驗結果。根據 2.4.4 節的控氧實驗，我們能在同一片樣品討論其在費米面的 nodal 上 ($\bar{E} // ab$ -diagonal) 的準粒子超快弛緩動力行為隨著不同摻雜 (over-doped : $T_c = 63$ K 和 $T_c = 74$ K ; near optimally-doped : $T_c = 79$ K ; 與 under-doped : $T_c = 63$ K 和 $T_c = 40$ K) 的變化。利用公式 4-1[30]，我們能知道超導臨界溫度 T_c 與電洞濃度(p)的關係，如圖 4-1 所示。

$$T_c(p) = T_{c,\max} [1 - 82.6(p - 0.16)^2] \quad (4-1)$$

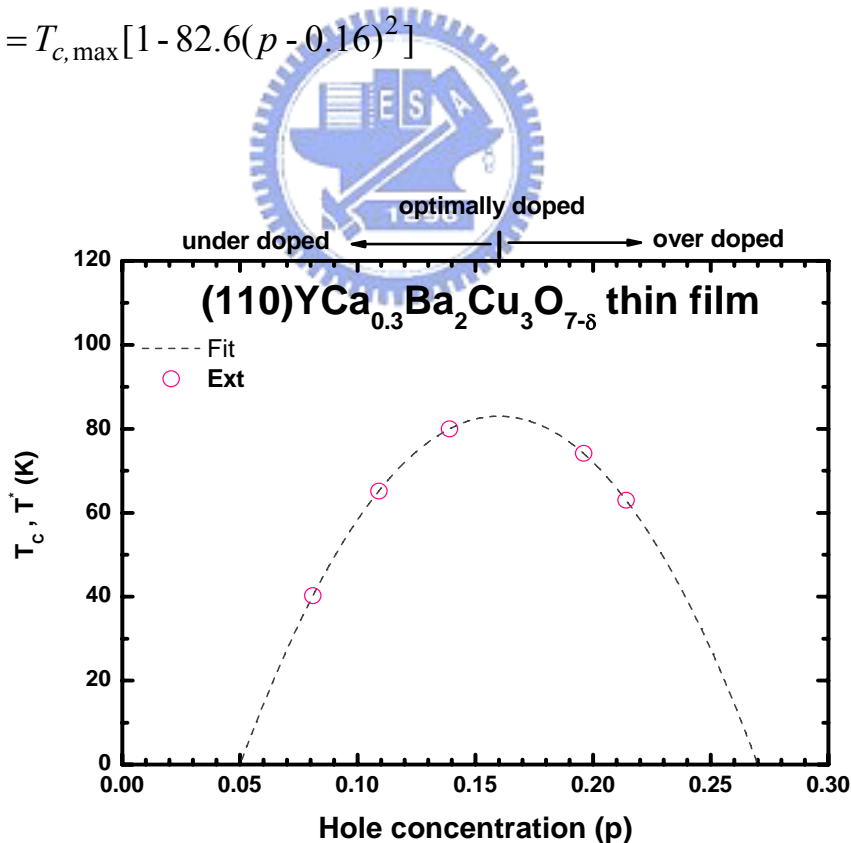


圖 4-1 超導臨界溫度 T_c 對電洞濃度(p)的關係圖

虛點線由經驗式繪出： $T_c(p) = T_{c,\max} [1 - 82.6(p - 0.16)^2]$

4.1 量測結果

圖 4-2~圖 4-6 分別是(110) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在不同摻雜下，各個溫度的瞬時反射率 $\Delta R/R$ 隨時間變化的關係圖ⁱⁱⁱ。

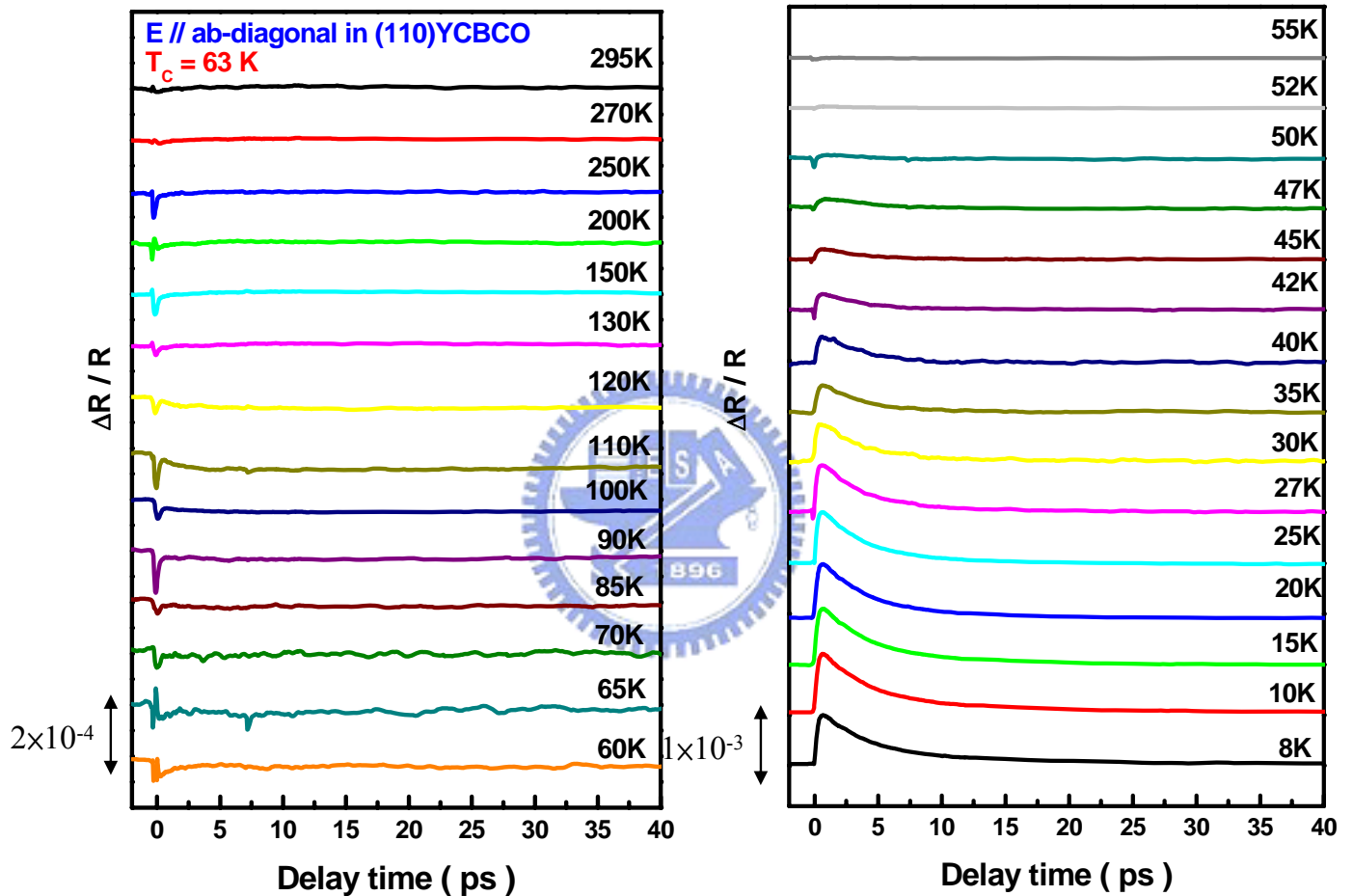


圖 4-2 (110) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 over-doped ($T_c = 63$ K)

的 $\Delta R/R$ 隨溫度的變化關係

ⁱⁱⁱ 若沒有強調 $\Delta R/R$ 隨時間變化的關係圖的特定極化方向，就是 $\vec{E} // ab$ -diagonal in (110)YBCO

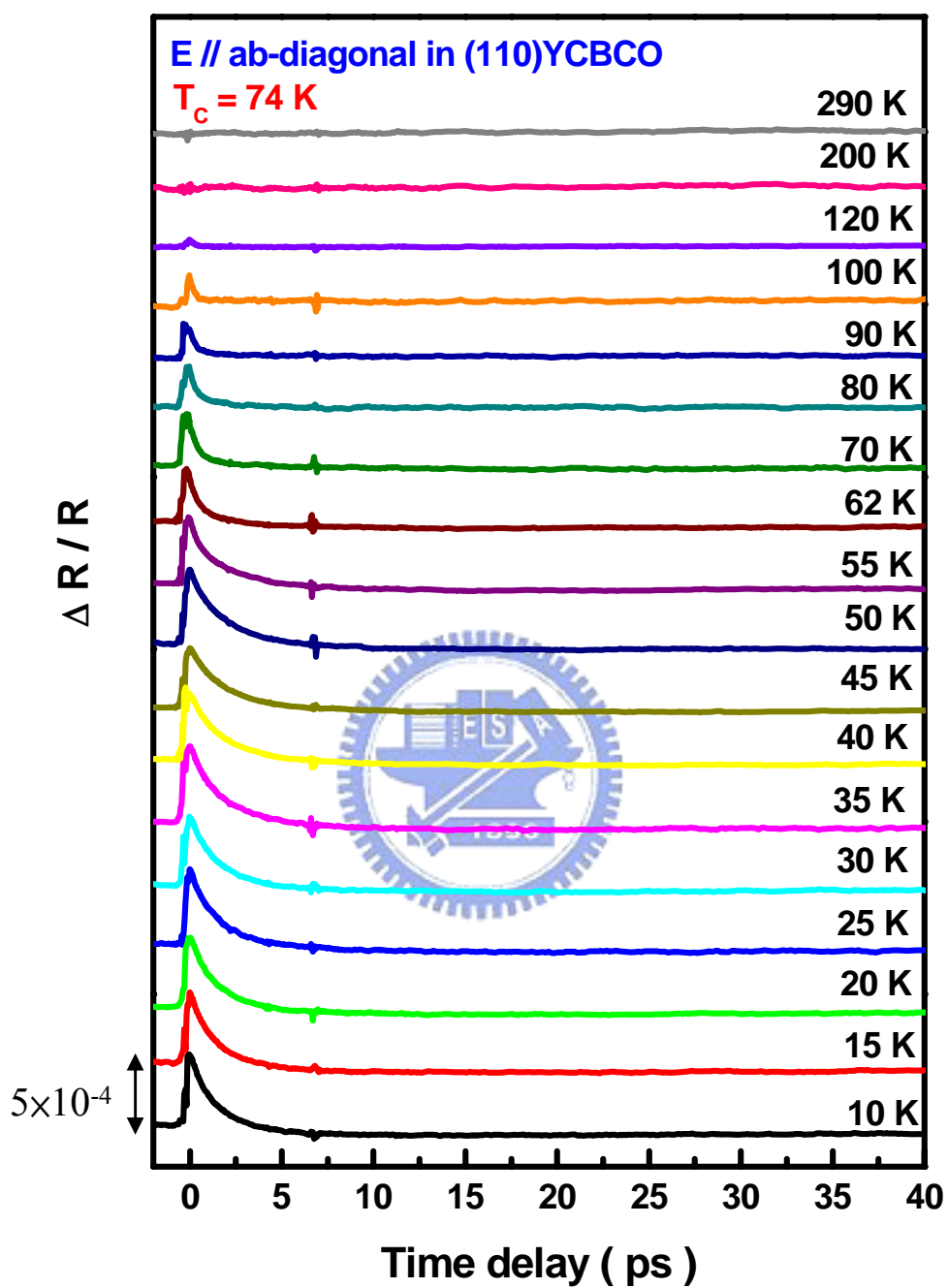


圖 4-3 (110) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 over-doped ($T_c = 74$ K) 的 $\Delta R/R$ 隨溫度的變化關係

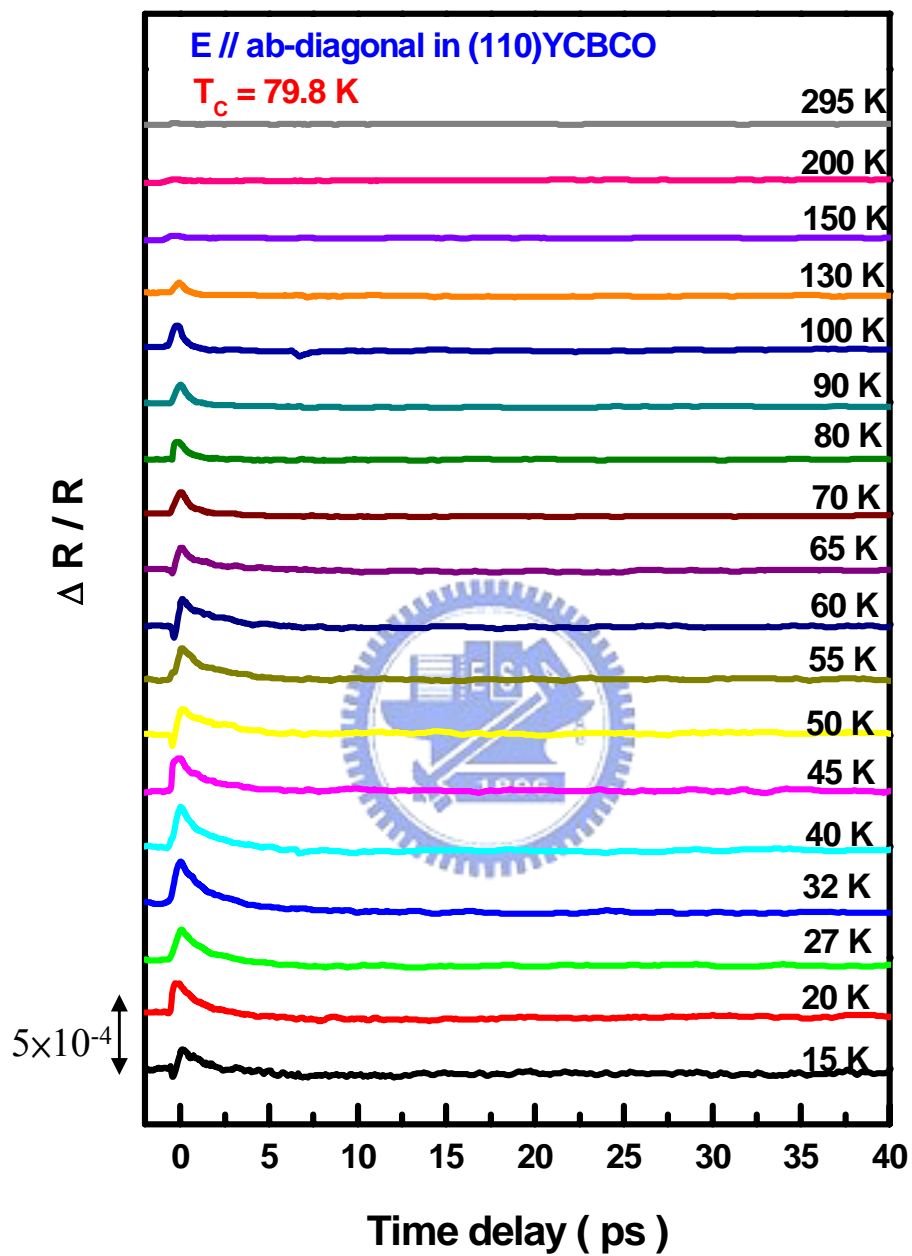


圖 4-4 (110) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 near optimally-doped ($T_c = 79$ K) 的 $\Delta R/R$ 隨溫度的變化關係

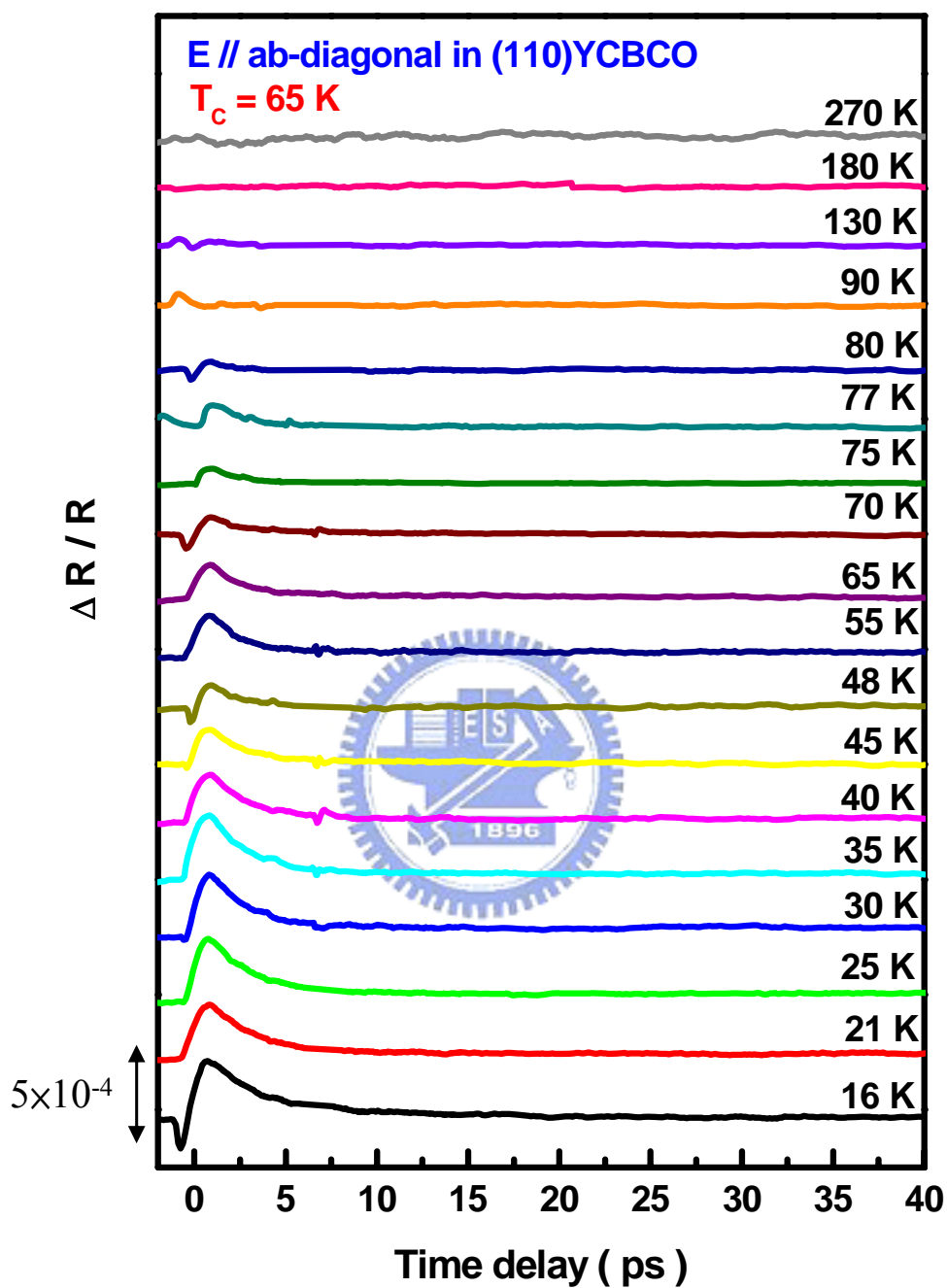


圖 4-5 (110) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 under-doped ($T_c = 65$ K) 的 $\Delta R/R$ 隨溫度的變化關係

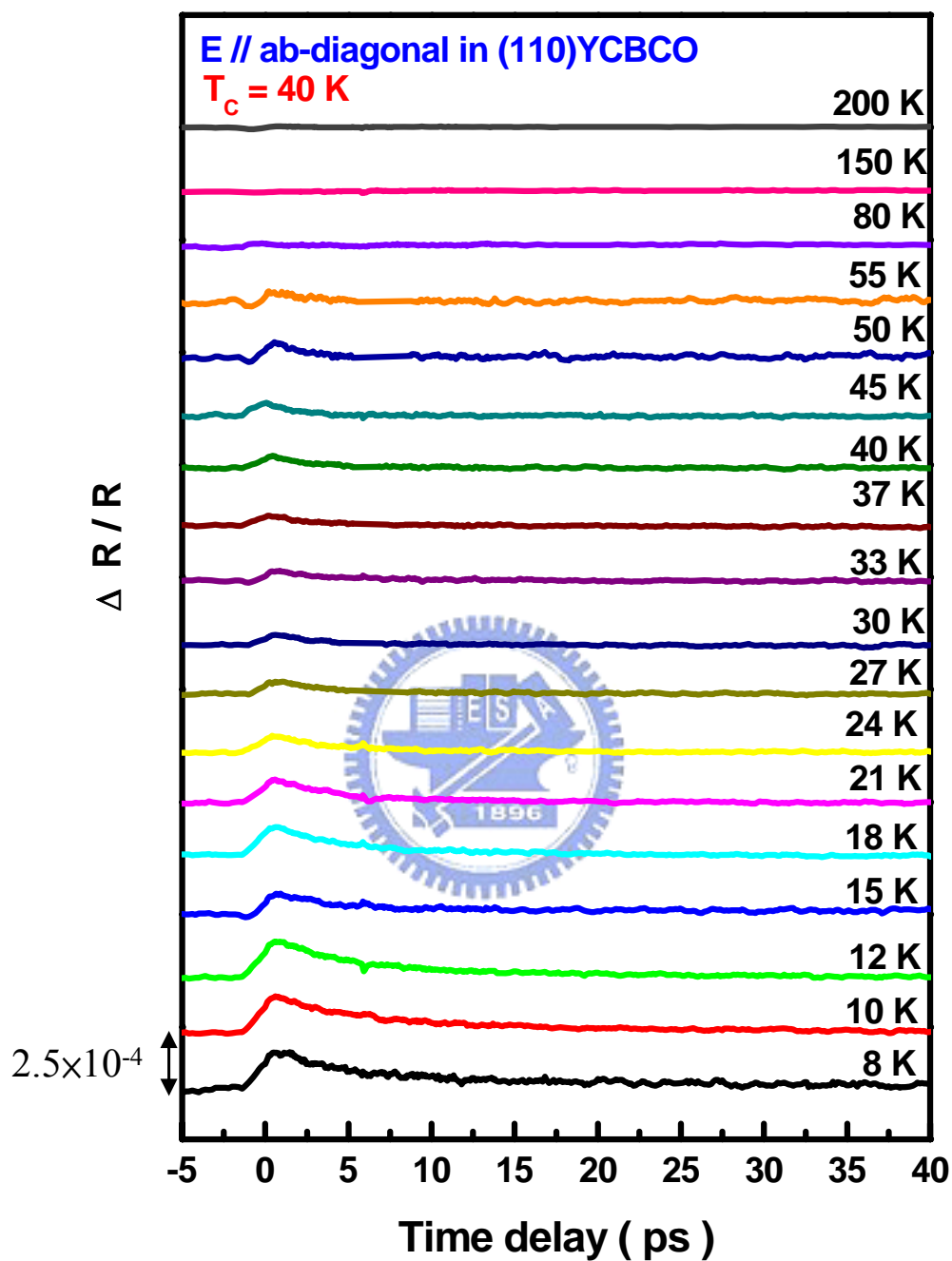


圖 4-6 (110) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜在 under-doped ($T_c = 40$ K) 的 $\Delta R/R$ 隨溫度的變化關係

4.2 $\frac{\Delta R}{R}$ 曲線適配分析

根據 3.3 節的分析基礎，已經知道 $\Delta R/R \propto \Delta A/A$ 且 $|\Delta A/A| \propto n_{pe}$ ，因此我們必須透過曲線適配分析 $\Delta R/R$ 的隨溫度變化的關係圖分別得到兩個物理量：1. 振幅大小 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係 2. 弛緩時間 τ 隨溫度的變化關係。所有實驗條件下量測到的 $\Delta R/R$ ，我們都可以使用公式(4-1)做完整的適配。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R}(T,t) = & A_1(T)e^{-\frac{t}{\tau_1}}[1-\text{erf}(\frac{-4t\tau_1 + \sigma^2}{2\sqrt{2}\sigma\tau_1})] \\ & \pm A_2(T)e^{-\frac{t}{\tau_2}}[1-\text{erf}(\frac{-4t\tau_2 + \sigma^2}{2\sqrt{2}\sigma\tau_2})] \end{aligned} \quad (4-1)$$

$A_n(T)$ 與 τ_n 代表個別分量的振幅大小和弛緩時間。其中 T 是薄膜溫度； t 是延遲時間；有效上升時間(effective rise-time) $\sigma \approx \sqrt{2}\tau_p$ ， τ_p 是激發光束的脈衝寬度。圖 4-6(a)與圖 4-8(a)分別是在 underdoped ($T_c = 40$ K) 和 overdoped ($T_c = 63$ K) 的 YBCO 在超導態時的順時反射 $\Delta R/R$ 變化圖，由半對數圖(圖 4-6(b)、4-8(b))可以清楚觀察到兩種不同斜率；圖 4-7(a)是 near optimally doped ($T_c = 79$ K) 的 YBCO 在超導態時的順時反射 $\Delta R/R$ 變化圖，其弛緩曲線在 6 ps 以後變成反相訊號。

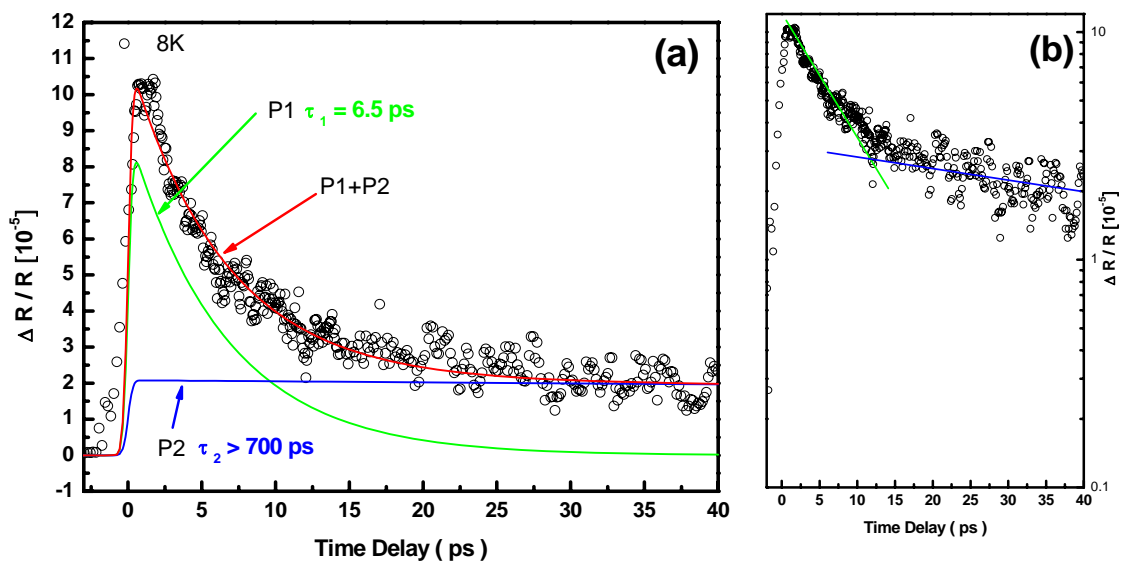


圖 4-6 (a)、(b) 在 under-doped ($T_c = 40$ K)

的 $|\Delta R/R|$ 在 $T = 8$ K 的變化關係

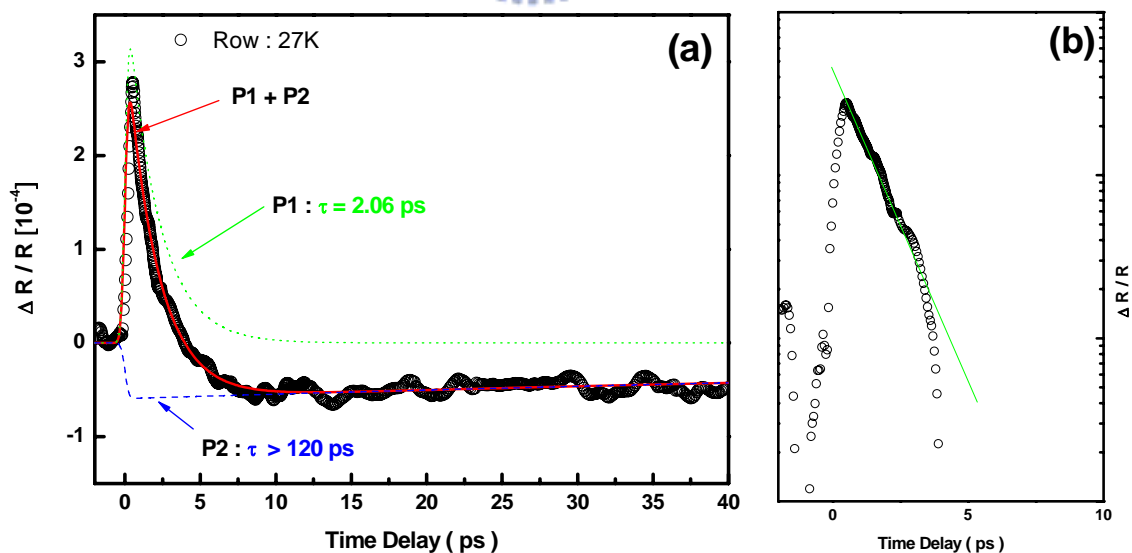


圖 4-7 (a)、(b) 在 near optimally-doped ($T_c = 79$ K)

的 $|\Delta R/R|$ 在 $T = 27$ K 的變化關係

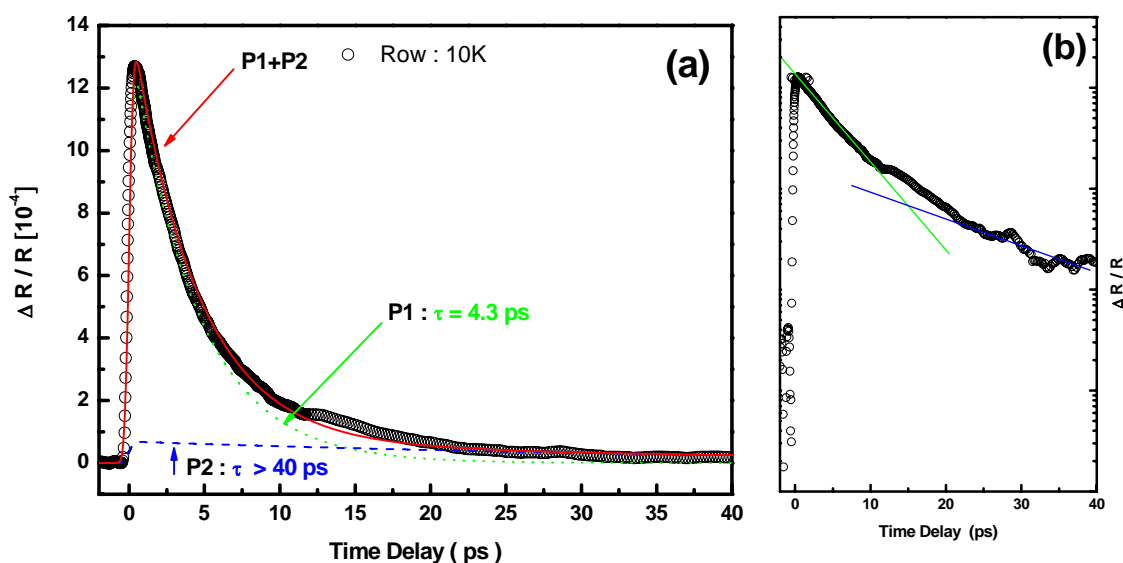


圖 4-8 (a)、(b) 在 over-doped ($T_c = 63$ K)

的 $\Delta R/R$ 在 $T = 20$ K 的變化關係

由適配結果我們發現在各種摻雜條件下(包含 over-doped : $T_c = 63$ K 和 $T_c = 74$ K ; near optimally-doped : $T_c = 79$ K ; 與 under-doped : $T_c = 63$ K 和 $T_c = 40$ K)的瞬時反射率 $\Delta R/R$ 均可以使用兩個分量做線性組合：

1. 快速弛緩分量(a fast component) : $\tau \sim 0.3 - 7$ ps，與 3.3 節中討論的物理機制相關，也是本論文的研究重點。
2. 極慢弛緩分量(a longer-lived component) : τ_L 約為 30 ps 到數個 ns 的層級，來自於不同的弛緩機制[33]或者是實驗量測的背景雜訊所造成的影響，經過估計其弛緩時間可能大於雷射脈衝週期時間，也就是 13 ns。因此在本論文中並不討論其量測結果。

4.3 準粒子在 nodal 上(ab-diagonal)的動力學

在此章節我們將討論準粒子在(110)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}薄膜nodal上，其隨著摻雜與溫度的變化關係，透過上一章節所討論的分析方法我們整理出在 overdoped、near optimally doped 和 under doped 弛緩分量的振幅大小 $|\Delta R/R| = |A_1(T)|$ 隨溫度的變化關係以及 τ 隨溫度的變化關係。透過這兩個物理量隨溫度的變化關係，定性上我們可以觀察在(110)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}的 ab-diagonal 方向上有無超導能隙的存在。除此之外，我們還利V.V. Kabanov 與J. Demsar 等人提出的理論計算模型[5]去對超導能隙 $\Delta_c(T)$ 與偽能隙 Δ_p 作定量上的分析。



4.3.1 超導能隙與偽能隙之理論計算模型

為了得到超導能隙 $\Delta_c(T)$ 與偽能隙 Δ_p 之值，我們利用的理論模型如公式(4-2)和(4-3)所示[22]：

$$|\Delta R/R| \propto n_{pe} = \begin{cases} \frac{\varepsilon_l/\Delta_p}{1 + B \exp(-\Delta_p/k_B T)} ; \Delta_p = const. & (4-2) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\varepsilon_l/(\Delta_c(T) + k_B T/2)}{1 + B \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi \Delta_c(T)}} \exp(-\Delta_c(T)/k_B T)} ; \Delta_c(T) = \Delta_{BCS}(T) & (4-3) \end{cases}$$

其中 $B = \frac{2\nu}{N(0)\hbar\Omega_c}$ 是非因次 (dimensionless) 項，其值範圍為 10-100，

$\varepsilon_l \approx 20 \times 10^{-20} \text{ J cell}^{-1}$ 是指單位晶胞所吸收的入射光能量， Δ_p 是與溫度無關

的偽能隙，而 $\Delta_c(T)$ 是與溫度相關的mean-field like gap，我們所使用的BCS溫度像相關函數為 $\Delta_c(T) = ak_B T_c (1 - T/T_c)^b$ [33]，當 $T \rightarrow T_c$ ， $\Delta_c(T) = 0$ 。

4.3.2 Overdoped 的 $|\Delta R/R|$ 和 τ 之數據分析

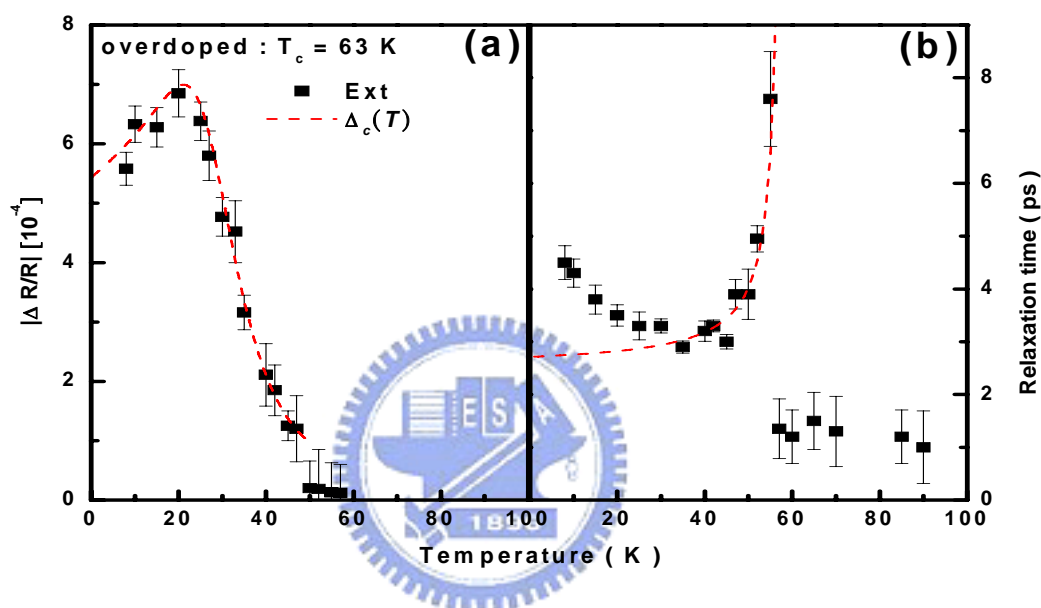


圖 4-9 (a) over-doped ($T_c = 63$ K)的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係

(b) over-doped ($T_c = 63$ K)的 τ 隨溫度的變化關係

如圖 4-9(a)所示， $|\Delta R/R|$ 開始發生變化是在溫度低於超導臨界溫度($T_c = 63$ K)，且逐漸在溫度約 27 K 以下達到最大值。 T_c 以上的弛緩時間 $\tau < 2$ ps，可以觀察到在溫度低於 T_c 約 8-10 K 左右時其弛緩時間 τ 急遽地上升，如圖 4-9(b)所示。其特徵類似於(001)YBCO在optimally doped ($T_c = 90$ K)的弛緩時間之現象[5]，如 3.3 節中提到，在超導態時所形成的超導能隙 2Δ 會抑制準

粒子的遲緩過程，使其弛緩時間 τ 產生異常(anomaly)地變化，其關係式為：當 $T \cong T_c$ ， $\tau \propto 1/\Delta(T)$ [5]。在定性上，由上述的討論結果意味著在over doped 的銅氧平面之對角線(ab-diagonal)上是存在超導能隙(superconducting gap)而不是偽能隙(pseudo gap)，這是不同於在optimally doped 到under doped 的(110)YBCO之實驗結果[8][9]。因此我們利用公式(4-3)去適配圖 4-9(a)，結果得到nodal上的超導能隙 $\Delta_c(0) = 173 \pm 6 \text{ K} = 15 \pm 0.5 \text{ meV}$ 。

同樣地，我們分析另一個overdoped ($T_c = 74 \text{ K}$)的 $|\Delta R/R|$ 與弛緩時間 τ 對溫度的變化，如圖 4-10(a、b)所示。在溫度約 120 K時 $|\Delta R/R|$ 已經開始發生變化，其溫度遠大於 T_c ，推測可能是與溫度無關的偽能隙 Δ_p 造成。

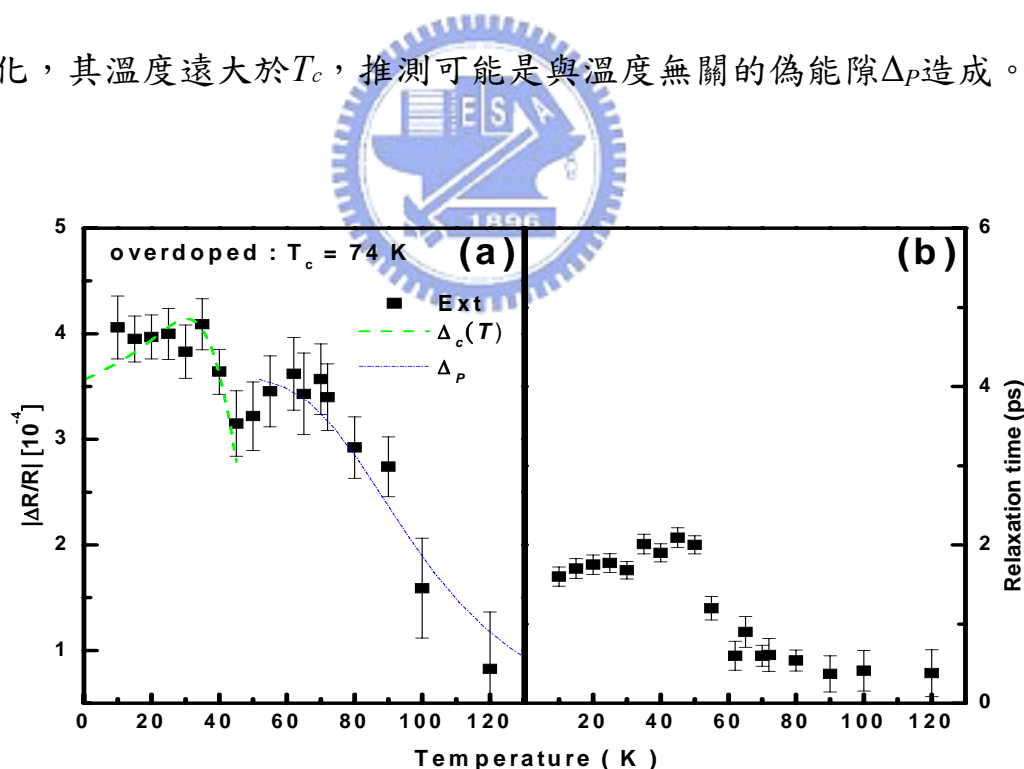


圖 4-10 (a) over-doped ($T_c = 74 \text{ K}$)的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係
(b) over-doped ($T_c = 74 \text{ K}$)的 τ 隨溫度的變化關係

然而，弛緩時間 τ 在溫度低於 T_c 約 20 K 左右時也是有類似於異常 (anomaly) 的現象，不過其變化幅度並沒有像在 $T_c = 63$ K 的那麼明顯。有別於 $T_c = 63$ K 的適配方式，我們以溫度 $T = 45$ K 為分界點， $T = 0 \sim 45$ K 的部分利用公式(4-3)去適配得到超導能隙 $\Delta_c(0) = 230 \pm 14$ K = 20 ± 1 meV； $T > 45$ K 的部分利用公式(4-2)去適配得到偽能隙 $\Delta_p = 445 \pm 80$ K = 38 ± 7 meV。

4.3.3 Underdoped 的 $|\Delta R/R|$ 和 τ 之數據分析

首先，令人注意地，near optimally doped 到 under doped 的弛緩時間 τ 隨溫度的變化關係如圖 4-11 所示，弛緩時間 τ 隨著溫度降低而逐漸變長，然而，在溫度低於 T_c 附近時並沒有明顯地急遽變化(箭頭符號的位置)，換句話說，其超導能隙的開啟是不明顯地，這是不同於 overdoped 的實驗結果，而且當薄膜變的愈 under doped ($T_c = 40$ K)，其弛緩時間 τ 在低溫發散 (divergence) 的情形更為顯著。對於高溫超導體在超導態時的弛緩機制來自於準粒子重新結合 (recombination) 成庫柏對 (Copper pair)，有研究團隊提出不同的看法[30][31]，由實驗結果顯示，在 $T < T_c$ 時其弛緩行為來自於散射導致的熱效應 (scattering-induced thermalization)[32]。

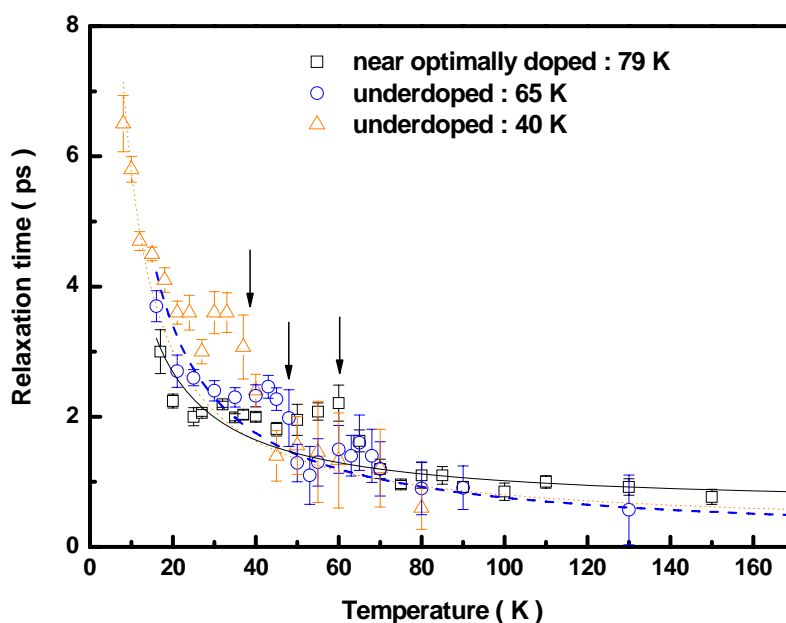


圖 4-11 與摻雜相關的弛緩時間 τ 隨溫度的變化關係

然而，本實驗室已經研究過YBCO的準粒子在ab-diagonal上的弛緩速率 (relaxation rate : $1/\tau$) 隨著摻雜的變化行為，如圖 4-12 所示，nodal上的準粒子在optimally doped ($T_c = 90.2$ K)的弛緩速率行為較接近於準粒子的重合過程(圖 4-12 的虛線)而不是 $(T/T_c)^3$ 相關;不過 $(1/\tau)$ 在 under doped ($T_c = 90.2$ K)的行為卻轉移到 $(T/T_c)^3$ 相關(圖 4-12 的實線)， $1/\tau = (T/T_c)^3$ 的曲線行為顯示著 $T < T_c$ 時，其弛緩行為來自於散射導致的熱效應(scattering-induced thermalization)。同樣地，(110)YBCO薄膜變的愈under doped ($T_c = 40$ K)時的 $(1/\tau)$ 愈接近 $(T/T_c)^3$ 相關，如圖 4-13 所示。

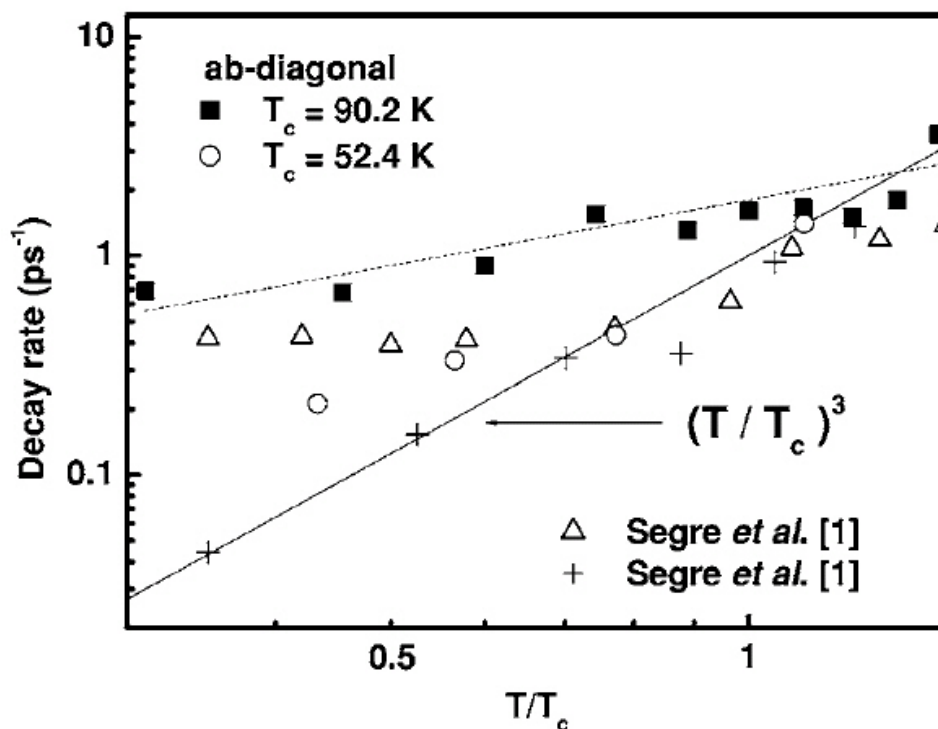


圖 4-12 弛緩速率($1/\tau$)對均值化溫度(T/T_c)作圖

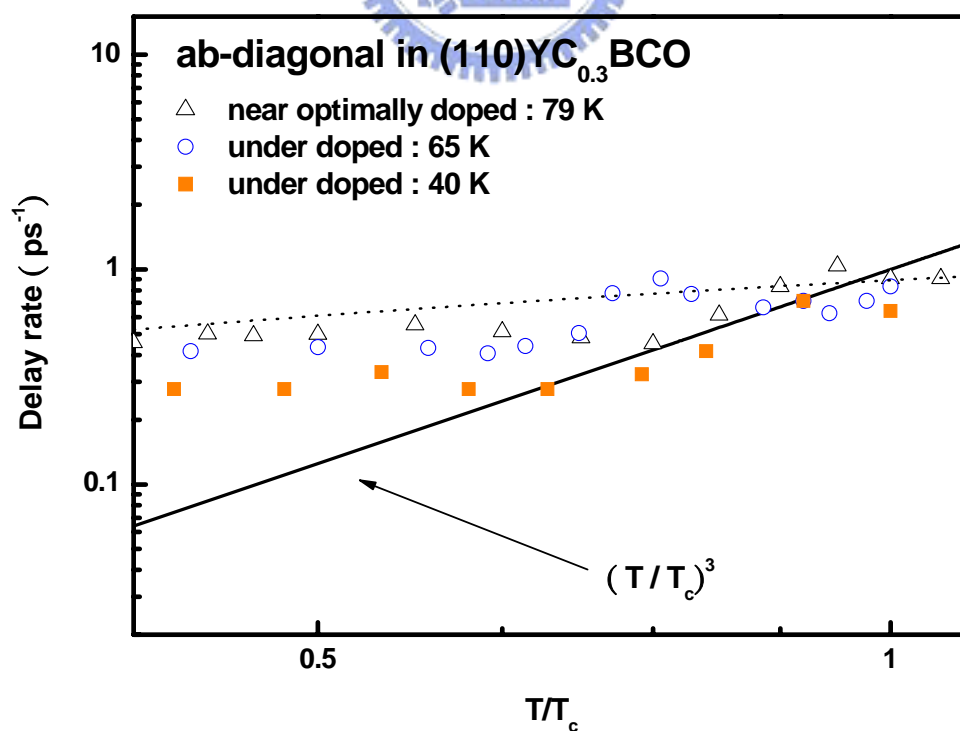


圖 4-13 弛緩速率($1/\tau$)對均值化溫度(T/T_c)作圖

綜合上述的討論結果，在定性上，(110)YBCO的銅氧平面之對角線(ab-diagonal)上，在under doped區域主宰的機制是偽能隙(pseudo gap)而不是超導能隙(superconducting gap)，這是同於在optimally doped 到under doped 的(110)YBCO之實驗結果[8][9]。因此藉由公式(4-3)我們可以對 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的關係作曲線適配，如圖 4-14 所示，分別得到 Δ_p 為： 450 ± 83 K (near optimally doped : $T_c = 79$ K)、 195 ± 47 K (under doped : $T_c = 65$ K)以及 68 ± 19 K (under doped : $T_c = 40$ K)。

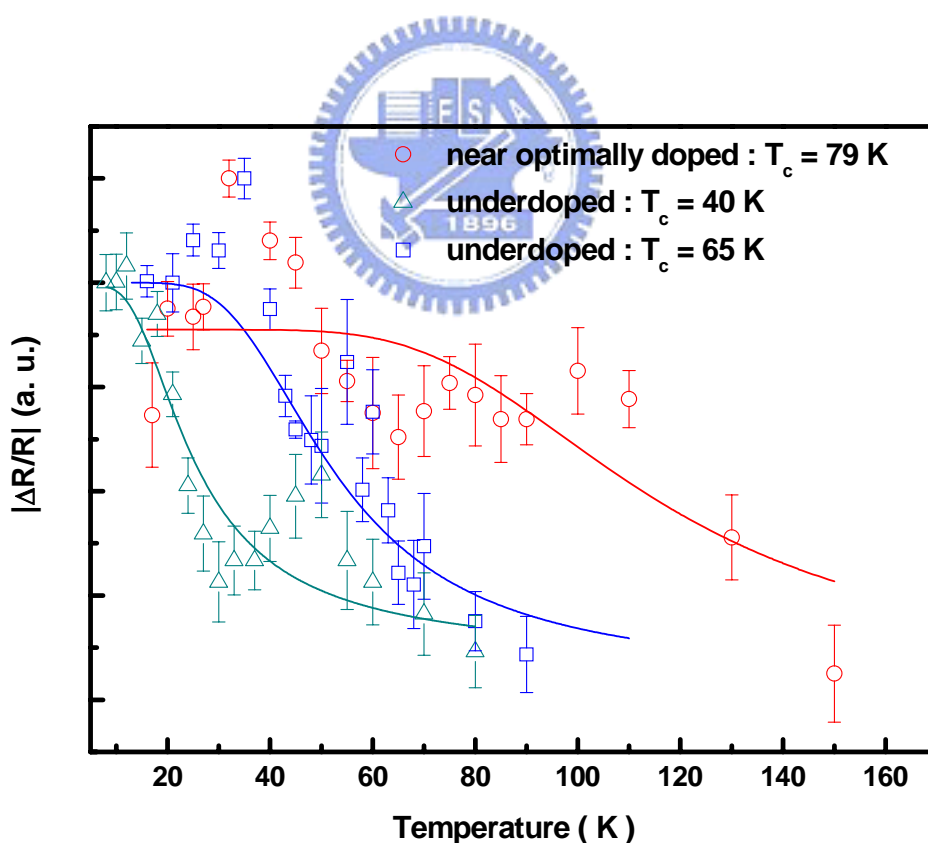


圖 4-14 與摻雜相關的 $|\Delta R/R|$ 隨溫度的變化關係

4.3.4 總結

我們整理不同摻雜的(110)YBCO薄膜的超導能隙 $\Delta_c(0)$ 與偽能隙 Δ_P 之值，如下表 4-1 所示：

	T_c	Δ_P/k_B	$\Delta_c(0)/k_B$
Over doped	63K		173 ± 6 K
Over doped	74K	445 ± 80 K	230 ± 14 K
Near optimally doped	79 K	450 ± 72 K	
Under doped	65 K	195 ± 47 K	
Under doped	40 K	68 ± 19 K	

表 4-1

接著我們利用公式(4-1)分別將超導臨界溫度 T_c 轉換成電洞濃度(p)，並且對超導能隙 $\Delta_c(0)$ 與偽能隙 Δ_P 作圖，如圖 4-15 所示。除此之外，我們還加上(001)和(100) $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ 薄膜在滿氧($p \approx 0.22$)的實驗數據[34]以及(100)、(110)和(001)YBCO的實驗數據[35]，去討論超導能隙 $\Delta_c(0)$ 和偽能隙 Δ_P 在ab-diagonal方向(nodal direction)和 b-axis (antinodal direction)方向上隨著電洞濃度的變化關係。

1. optimally doped 到 under doped ($0.081 < p < 0.16$)：

觀察YBCO的ab-diagonal 和 b-axis的偽能隙 Δ_P 變化，在optimally-doped時為 d_{xy} 的對稱性，而隨著電洞濃度的減少會逐漸轉變為 $d_{x^2-y^2}$ 的對稱性，相同

地，(110)YBCO的偽能隙 Δ_p 也是隨著電洞濃度減少而變小，因此可以更加確認偽能隙 Δ_p 之各向異性的真實性。

2. Over doped ($0.16 < p < 0.22$) :

在 $p \approx 0.22$ 時ab-diagonal與b-axis都存在超導能隙 $\Delta_c(0)$ ，不過因為在 $p \approx 0.22$ 時我們無法有效的利用公式(4-2)得到偽能隙 Δ_p 之值，因此無法判斷其是否存在。而ab-diagonal 在 $p = 0.196$ 時為超導能隙 $\Delta_c(0)$ 與偽能隙 Δ_p 兩者共存，這符合J. Demsar等人的(001) $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的實驗結果[6]。



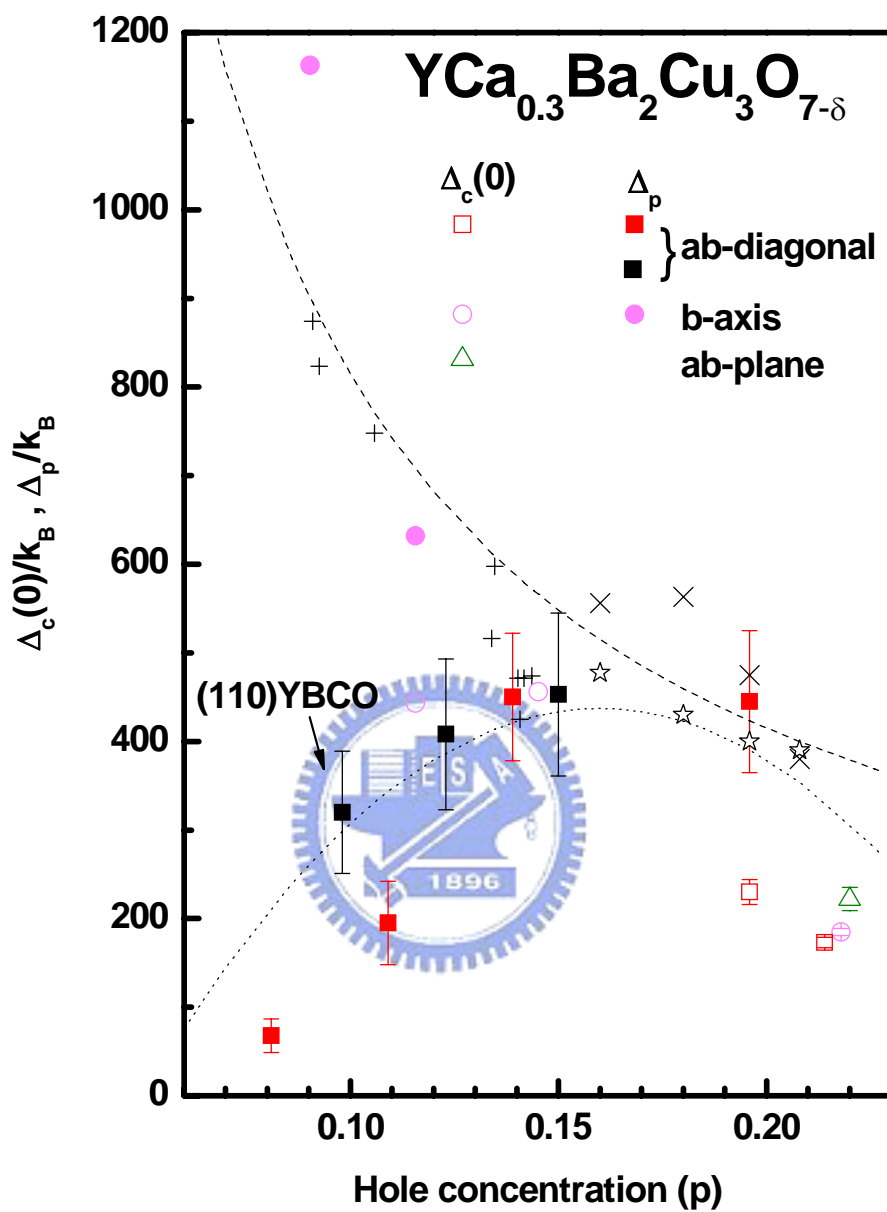


圖 4-15 超導能隙 $\Delta_c(0)$ 與偽能隙 Δ_p 之實驗所得的相圖

符號 ☆、×、+ 來自於 J. Demsar 研究團隊[5]

虛線 & 點線均為示意曲線

第五章 結論與未來工作展望

5.1 結論

我們已經成功的使用雷射鍍膜製備(110)YCa_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}薄膜，並且利用x-ray繞射法證實其(110)軸向純度高達98%以上。由極化飛秒時間解析光譜研究不同摻雜(0.81 < p < 0.22)的單一(110)YCa_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}薄膜，實驗結果指出over doped (1.96 < p < 0.22)的(110)YCa_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}薄膜在ab-diagonal (nodal direction)存在超導能隙 $\Delta_c(T)$ ，初步判斷其為等向性能隙(isotropic gap)，因此也證實STS光譜實驗量測的結果[13][14]，摻鈣的YCa_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}薄膜在over doped已經不再是 $d_{x^2-y^2}$ 對稱機制所主宰，取而代之的是 $d_{x^2-y^2} + s$ 對稱機制。至於 under doped 區域(0.081 < p < 0.16)，ab-diagonal方向上的超導能隙 $\Delta_c(T)$ 在p < 0.16已經消失，而偽能隙 Δ_p 隨著電洞的減少而變小，在optimally-doped時為 d_{xy} 的對稱性，而隨著電洞濃度的減少會逐漸轉變為 $d_{x^2-y^2}$ 的對稱性。

5.2 未來工作展望

由於，我們已經對(110)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}薄膜做了系統性的分析探討，為了配合Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}各向異性的研究，因此我們必須製作(100)Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba₂Cu₃O_{7-δ}薄研究b-axis上的超導能隙(superconducting gap, $\Delta_c(T)$)與

偽能隙(pseudo gap, Δ_p)隨著摻雜的變化行為，來幫助我們對於超導體機制完整的了解。



參考文獻

- [1] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, and J. G. Fujimoto, “*Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals*”, Phys. Rev. Lett. **58**, 1680 (1987).
- [2] G. L. Eesley, J. Heremans, M. S. Meyer, and G. L. Doll, “*Relaxation Time of the Order Parameter in a High-Temperature Superconductor*”, Phys. Rev. Lett. **65**, 3445 (1990).
- [3] C. J. Stevens, D. Smith, C. Chen, and J. F. Ryan, “*Evidence for Two - Component High-Temperature Superconductivity in the Femtosecond Optical Response of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* ”, Phys. Rev. Lett. **78**, 2212 (1997).
- [4] S. G. Han, Z. V. Vardeny, K. S. Wong, and O. G. Symko, “*Femtosecond Optical Detection of Quasiparticle Dynamics in High- T_c $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconducting Thin Films*”, Phys. Rev. Lett. **65**, 2708 (1990).
- [5] 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).
- [6] D. Mihailovic, B. Podobnik, J. Demsar, G. Wagner and J. Evetts, “*Divergence Of The Quasiparticle Lifetime With Doping And Evidence For Pre-Formed Pairs Below T^* In $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Direct Measurements By Femtosecond Time-Resolved spectroscopy*”, J. Phys. Chem. Solids **59**, 1937 (1998), Phys. Rev. B. **59**, 1497 (1999).
- [7] J. Demsar B. Podobnik V. V. Kabanov, Th. Wolf, and D. Mihailovic, “*Superconducting Gap Δ_c , the Pseudogap Δ_p , and Pair Fluctuations above T_c in Overdoped $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ from Femtosecond Time-Domain Spectroscopy*”, Phys. Rev. Lett. **82**, 4918 (1999).
- [8] C. W. Luo, M. H. Chen, S. P. Chen, K. H. Wu, J. -Y. Juang, J. Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “*Spatial symmetry of the superconducting gap of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ obtained from femtosecond spectroscopy*”, Phys. Rev. B. **68**, 220508 (2003).
- [9] C. W. Luo, P. T. Shih, Y.-J. Chen, M. H. Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J.-Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “*Spatially resolved relaxation dynamics of photoinduced quasiparticles in underdoped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* ”, Phys. Rev. B. **72**, 092506 (2005).
- [10] C. W. Luo, C. C. Hsieh, Y.-J. Chen, P. T. Shih, M. H. Chen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J.-Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou, “*Spatial dichotomy of qasiparticle dynamics in underdoped thin-film $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors*”, Phys. Rev. B. **74**, 184525 (2006).

- [11] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D. Jorgensen, “*Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* ”, Phys. Rev. B. **51**, R12911 (1995).
- [12] N.-C. Yen, C.-T. Chen, G. Hammerl, J. Mannhart, A. Schmehl, C. W. Schneider, R. R. Schulz, S. Tajima, K. Yoshida, D. Garrigus, and M. Strasik, “*Evidence of Doping-Dependent Pairing Symmetry in Cuprate Superconductors*”, Phys. Rev. Lett. **87**, 087003 (2001).
- [13] A. Sharoni and O. Millo, A. Kohen, Y. Dagan, R. Beck, and G. Deutscher, G. Koren, “*Local and macroscopic tunneling spectroscopy of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin film : Evidence for a doping-dependent i_s or id_{xy} component in the order parameter*”, Phys. Rev. B **65**, 134526 (2002).
- [14] J. H. Ngai, W. A. Atkinson, and 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).
- [15] K. H. Wu, M. C. Hsieh, S. P. Chen, S. C. Chao, J. Y. Juang, T. M. Uen, Y. S. Gou, T. Y. Tseng, C. M. Fu, J. M. Chen, and R. G. Liu, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **37**, 4346 (1998). This method is capable of controlling the oxygen content of the YBCO films precisely and reversibly. It is worth emphasizing that, by using this method, all the measurements with various oxygen contents can be performed on one single YBCO film to avoid any possible complication from individual film structures and to make sure that any properties changes should be due to the variation in the oxygen content.
- [16] S. Poelders, R. Auer, G. Linker, R. Smithey, R. Schneider, “*Transition from (110) to (103)/(013) growth in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ thin films on (110) $SrTiO_3$ substrates*”, Phys. C **247**, 309 (1995).
- [17] S. P. Chen, “*Growth and characterization of (103)- and (110)- $YBa_2Cu_3O_7$ superconducting thin films*”, Ph. D. dissertation, National Chiao Tung University, Taiwan, R.O.C., (2000).
- [18] X. G. Qiu and H. Koinuma, “*Influence of annealing oxygen pressure on in-plane epitaxy and twinning in (110) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films*”, Phys. Rev. B. **60**, 707 (1999).
- [19] M. Guilloux-Viry, C. Thivet, A. Perrin, M. Sergent, M. G. Karkut, C. Rossel and A. Catana, Journal of Crystal Growth **123**, 396 (1993).
- [20] C. Rossel, A. Catana, R. R. Schulz, E. J. Williams, et al. “*Microstructure of (001), (110) and (103) oriented thin films of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ investigated with STM, SEM and HRTEM*”, Physica C **223**, 370 (1994).

- [21] J. Z. Wu, P. Y. Hsieh, A. V. McGuire, D. L. Schmidt, L. T. Wood, Y. Shen, and W. K. Chu, "Anisotropic properties of the high-quality epitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}(110)$ thin film", Phys. Rev. B. **44**, 12643 (1991).
- [22] J. Demsar, "Photoexcited Carrier Relaxation in High Temperature Superconductors probed by Ultrafast Optical Spectroscopy", Ph. D. dissertation, University of Ljubljana Faculty of Mathematics And Physics Department (2000).
- [23] P. Horowitz and W. Hill, "The art of electronics", 2nd edition, Cambridge, New York, (1989).
- [24] A. Rothwarf and B. N. Taylor, "Measurement of Recombination Lifetimes of Superconductors", Phys. Rev. Lett. **19**, 27 (1967).
- [25] A. G. Aronov and B. Z. Spivak, J. Low Temp. Phys. **29**, 149 (1977).
- [26] W. Nessler, S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek, J. Shimoyama, Y. Nakayama, and K. Kishio, "Femtosecond time-resolved study of the energy and temperature dependence of hot-electron lifetimes in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ", Phys. Rev. Lett. **81**, 4480 (1998).
- [27] P. B. Allen, "Theory of thermal relaxation of electrons in metals", Phys. Rev. Lett. **59**, 1460 (1987).
- [28] S. V. Chekalin, V. M. Farztdinov, V. V. Golovlyov, V. S. Letokhov, Yu. E. Lozovik, Yu. A. Matveets, and A. G. Stepanov, "Femtosecond spectroscopy of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: electron-phonon-interaction measurement and energy-gap observation", Phys. Rev. Lett. **67**, 3860 (1991).
- [29] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, D. W. Face, T. K. Chen, G. L. Doll, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E. P. Ippen, T. Venkatesan, X. D. Wu, and A. Inam, Solid State Commun. **74**, 1305 (1990).
- [30] G. P. Segre, N. Gedik, J. Orenstein, D. A. Bonn, Ruixing Liang, and W. N. Hardy, "Photoinduced Changes of Reflectivity in Single Crystals of $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ (Ortho II)", Phys. Rev. Lett. **88**, 137001 (2002).
- [31] N. Gedik, P. Blake, R. C. Spitzer, J. Orenstein, Ruixing Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, "Single-quasiparticle stability and quasiparticle-pair decay in $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ ", Phys. Rev. B **70**, 014504 (2004).
- [32] D. Mihailovic, B. Podobnik, J. Demsar, G. Wagner, and J. Evetts, J. Phys. Chem. Solids **59**, 1937 (1998).
- [33] See for example M. Tinkham, "Introduction to superconductivity", Second edition, McGraw-Hill, 63 (1996).

- [34] Mei-Hsin Chen, “Anisotropic Ultrafast Dynamics in $Y_{0.7}Ca_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy”, Master dissertation, National Chiao Tung University, Taiwan, R.O.C., (2004).
- [35] Chih-Wei Luo, “*Anisotropic Ultrafast Dynamics in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy*”, Ph. D. dissertation, National Chiao Tung University, Taiwan, R.O.C., (2003).

