

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

兆赫輻射時析頻譜於  
鈮鉬銅氧薄膜及基板之研究



**Terahertz Time Domain Spectroscopy of  
YBCO Thin Films and Substrates**

研究生：黃雯妃

指導教授：吳光雄教授

中華民國九十三年六月

兆赫輻射時析頻譜於  
鈮銀銅氧薄膜及基板之研究

**Terahertz Time Domain Spectroscopy of  
YBCO Thin Films and Substrates**

研究生：黃雯妃

Student: Wen-Fei Huang

指導教授：吳光雄教

Advisor: Prof. Kaung-Hsiung Wu



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  
June 2004/6/18 Hsinchu, Taiwan

中華民國九十三年六月

# 目錄

目錄.....	I
表目錄.....	IV
圖目錄.....	V
誌謝.....	VIII
中文摘要.....	X
英文摘要.....	X I
第一章 緒論.....	1
第二章 THz 輻射產生機制與雷射光學量測系統架設.....	7
2-1 THz 輻射產生機制與雷射光學系統架設.....	7
2-1-1 THz 輻射產生機制.....	7
2-1-2 自由空間電光取樣系統.....	8
2-2 THz 時析光譜技術(THz-TDS).....	24
第三章 薄膜樣品製備與量測分析.....	36
3-1 薄膜與基板.....	36
3-1-1 Perovskite 結構.....	36
3-1-2 YBCO 高溫超導薄膜.....	37
3-1-3 YBCO 高溫超導薄膜鍍製的基板選擇.....	37
3-2 MgO 基板預處理.....	38
3-2-1 高溫退火.....	38

3-2-2	MgO 高溫退火步驟.....	39
3-3	脈衝雷射鍍膜系統.....	40
3-3-1	脈衝雷射鍍膜系統.....	41
3-3-2	本論文所使用之脈衝雷射鍍膜系統.....	41
3-3-3	雷射鍍膜步驟與鍍膜過程.....	42
3-4	電阻—溫度(R-T)特性量測系統.....	45
3-5	$\alpha$ -step.....	46
3-6	THz-TDS 薄膜樣品的選擇.....	47
第四章	利用 THz 時析頻譜研究樣品高頻介電性質之電磁理論.....	58
4-1	樣品透射係數比實驗數據處理.....	58
4-1-1	傅立葉轉換.....	58
4-1-2	取樣原理.....	59
4-1-3	實驗透射係數比.....	60
4-2	理論透射係數比方程式.....	61
4-2-1	基板與空氣之理論透射係數比方程式.....	61
4-2-2	薄膜/基板與基板之理論透射係數比方程式.....	65
4-3	數值計算.....	70
4-4	Matlab 程式語言.....	74
第五章	實驗結果與討論.....	86
5-1	THz-TDS 經空氣量測結果.....	86
5-1-1	時域訊號分佈.....	86
5-1-2	頻域訊號分佈.....	87

5-2	THz-TDS 經基板量測結果.....	88
5-2-1	時域訊號分佈.....	88
5-2-2	頻域訊號分佈.....	91
5-2-3	折射率、介電常數、電導率.....	92
5-2-3-1	MgO 基板量測結果.....	92
5-2-3-2	NGO 基板量測結果.....	94
5-2-3-3	LAO 基板量測結果.....	96
5-2-3-4	STO 基板量測結果.....	97
5-3	THz-TDS 經 YBCO 薄膜量測結果.....	99
5-3-1	訊號分佈.....	99
5-3-2	穿透係數比.....	100
5-3-3	折射率、介電常數、電導率、倫敦穿透深度.....	101
5-3-4	YBCO 薄膜樣品品質對穿透深度值之影響.....	105
第六章 結論與未來工作.....		137
參考文獻.....		141

## 表目錄

表 3-1: 薄膜與基板的基本材料性質.....	48
表 3-2: 尋找最佳鍍膜條件的參數選取.....	48
表 3-3: 鍍膜條件.....	49
表 3-4: 樣品性質.....	49



## 圖目錄

圖 1-1:THz 波段在電磁波譜中的位置.....	6
圖 2-1:THz 輻射元件.....	26
圖 2-2:產生 THz 輻射之示意圖.....	27
圖 2-3:THz 輻射及入射探測光對 ZnTe 晶體之相對位置.....	28
圖 2-4:座標轉換示意圖.....	29
圖 2-5:電光取樣系統架構圖.....	30
圖 2-6:穿透率 $t$ 及相位延遲 $\Gamma$ 之關係.....	31
圖 2-7:自由空間電光取樣系統.....	32
圖 2-8:自由空間電光取樣系統訊號輸送簡圖.....	33
圖 2-9:THz-TDS 量測系統.....	34
圖 2-10:低溫真空腔示意圖.....	35
圖 3-1:Perovskite 結構及其立方晶系—正方晶系轉換圖.....	50
圖 3-2:YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> 晶體結構圖.....	51
圖 3-3:四種基板的結構示意圖.....	52
圖 3-4:MgO 基板經高溫退火處理前後之 AFM 圖.....	53
圖 3-5:高溫爐系統.....	54
圖 3-6:雷射鍍膜系統示意圖.....	55
圖 3-7:馬達、靶材與雷射入射光束間的關係.....	55
圖 3-8:電阻—溫度量測系統圖.....	56
圖 3-9:YBCO 薄膜之 RT 量測圖.....	57
圖 4-1:取樣原理.....	79
圖 4-2:THz 輻射樣品穿透示意圖.....	80

圖 4-3: 基板理論透射係數比與實驗透射係數比.....	81
圖 4-4: 程式流程架構圖.....	82
圖 4-5: fminsearch 指令示意圖.....	83
圖 4-6: Program1 程式運算邏輯架構圖.....	84
圖 4-7: Program2 程式運算邏輯架構圖.....	85
圖 5-1: THz 輻射經空氣之訊號.....	108
圖 5-2: 未去水氣及去水氣之 THz 輻射訊號比較.....	109
圖 5-3: 經空氣之譜域訊號分佈.....	110
圖 5-4: THz 輻射水氣吸收頻譜.....	111
圖 5-5: 四種微波元件常用到基板材料之 THz 輻射時域訊號分佈....	112
圖 5-6: 時域訊號擷取示意圖.....	113
圖 5-7: 經 MgO 之譜域訊號分佈.....	114
圖 5-8: 經 MgO 基板之複數折射率 $n^*$ 量測結果.....	115
圖 5-9: 經 MgO 基板之複數介電常數 $\epsilon^*$ 量測結果.....	116
圖 5-10: 經 NGO 基板之複數折射率 $n^*$ 量測結果.....	117
圖 5-11: 經 NGO 基板之複數介電常數 $\epsilon^*$ 量測結果.....	118
圖 5-12: 經 LAO 基板之複數折射率 $n^*$ 量測結果.....	119
圖 5-13: 經 LAO 基板之複數介電常數 $\epsilon^*$ 量測結果.....	120
圖 5-14: 經 STO 基板之 THz 時域頻譜量測結果.....	121
圖 5-15: 變溫下經 STO 基板之 THz 時域頻譜量測結果.....	122
圖 5-16: 經 YBCO 薄膜之 THz 時域訊號.....	123
圖 5-17: YBCO/NGO 之 THz 時域訊號變溫分佈.....	124
圖 5-18: YBCO/MgO 之 THz 時域訊號變溫分佈.....	125
圖 5-19: YBCO 薄膜之實驗透射係數比振幅.....	126

圖 5-20:YBCO 薄膜之複數折射率 $n^*$ 實部.....	127
圖 5-21:YBCO 薄膜之複數折射率 $n^*$ 虛部.....	128
圖 5-22:YBCO 薄膜之複數介電係數 $\epsilon^*$ 實部.....	129
圖 5-23 : YBCO 薄膜之複數介電係數 $\epsilon^*$ 虛部.....	130
圖 5-24:YBCO 薄膜之複數導電率 $\sigma^*$ 實部.....	131
圖 5-25:YBCO 薄膜之複數導電率 $\sigma^*$ 實部.....	132
圖 5-26:YBCO 薄膜之倫敦穿透深度.....	133
圖 5-27:YBCO/NGO 之 RT 量測結果圖.....	134
圖 5-28:YBCO/NGO(樣品 B)之倫敦穿透深度.....	135
圖 5-29:YBCO/NGO(樣品 B)之實驗透射係數比振幅.....	136



## 誌謝

首先感謝吳老師的辛勤指導和博瑛學長的協助，也感謝實驗室郭老師、溫老師、莊老師和林老師的教導。

昌仔學長總是幫助我解決儀器上和鍍膜上的各式疑難雜症，並時常為我加油打氣，感謝昌仔學長支持我走過那段不短的漫漫鍍膜路；已經畢業的阿山學長不但給予我 MgO 基板鍍製的資訊和經驗，並且在畢業後還打電話關心我的狀態，當初鍍膜和 RT 量測這些基礎功也都是阿山學長仔細而嚴格地為我打下好基礎，十分感謝阿山學長；已經畢業的夥伴錡楓在我三個月鍍不出膜的日子裡，陪著我鍍膜，不斷地給予我支持以走過那段壓力極大的日子，而已經畢業的夥伴書豪更是不但在去年快要畢業的那段日子裡支持我，在畢業之後還斷斷續續地給予我一通通關心的電話，在此感謝兩位實驗室夥伴的陪伴和支持；謝謝實驗室大夥兒：鄭慧愷學長、羅志偉學長、賴良星學長、鄭燦耀學長、維仁、美杏、沛宏、紹偉、安廷、宜屏、俐君，實驗室的新成員：政益、東漢、裕仁的加入也為實驗室帶來了溫暖。

感謝電控所博士班劉權毅學長在百忙之中給予訊號分析及 DSP 相關的指導，一點一滴地把各式相關知識傳授給我，常常一討論就是一整天，並且在討論之中一起模擬各式理論和實驗的訊號，包括去水氣訊號的分離和多重反射訊號的模擬，還有未完全實現的模擬放大器工作，在這一年多的工作裡，沒有劉權毅學長的協助，就不會有這份論文的產生，在此致上本人最深的謝意。

感謝資料所吳明彥同學的協助，將完全不懂 Matlab 程式撰寫的我訓練成能獨立完成各式程式擬合，期間不但由最基礎的矩陣概念引

導我進入 Matlab 程式撰寫的世界，還教我各式各樣的演算法概念，在這份論文完成的過程中，前後我能獨立完成大大小小的程式二十幾個，都要感謝吳明彥同學為我奠下了程式寫作的基礎。另外在 Matlab 程式方面也十分感謝電控所黃瑞文同學及郭宇豪學弟在我程式遇到障礙時，協助抓程式 bug 及分析程式邏輯。

實驗上，感謝清華大學材料所蔡銘洪同學在 SEM 上的提供協助，使我在 SEM 上的分析能免去貴儀中心排隊的冗長等待，也感謝本校材料所郭白嘉同學在研磨設備上提供協助，使我能夠前後完成數片 STO 基板的研磨工作。

在本篇論文裡，電腦佔了不可或缺的重要地位，感謝蔡銘洪同學協助電腦組裝及升級，也感謝資工所吳昭翰學弟提供近二年的 FTP 服務，使這些近 6G 的資料可隨處存取，不論我人身在何處皆可進行分析的工作，也感謝他提供雙 CPU 電腦，另外也感謝清華大學化學所林琪瑋學妹、本校電控系倪明學妹及林敬庭學妹、舅舅熱心提供電腦做為運算之用，使得長達二個多月的計算可以在一個星期內完成。

另外感謝劉明倫醫師、李信雄醫師及孫皓醫師一年多來的長期監控和調養我的身心健康狀態，多次進出醫院都因他們而感到安心和信任，在此深深地感謝他們視病如親的溫暖。

這篇論文的完成真的要感謝太多太多的人了，紙短情長，憑我一支禿筆又怎能一一列出與誌謝？感謝那些沒有出現在本文中的許多幕後支持者，這一路走來不是那樣的順遂，全靠大家的支持和協助我才能順利完成論文。最後感謝我那無盡包容的雙親和手足，他們並不總是能理解我在做些什麼，但他們總是提供給我滿滿的愛，讓我總是能勇敢地挺起胸膛走下去，在文末將這份深深的感謝獻給我的家人。

# 兆赫輻射時析頻譜於 鈮鋇銅氧薄膜及基板之研究

研究生：黃雯妃

指導教授：吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理系

## 摘要

在本論文中，我們以兆赫輻射時析頻譜研究鋁鋁氧 ( $\text{LaAlO}_3$ )、氧化鎂 ( $\text{MgO}$ )、鈹鎳氧 ( $\text{NdGaO}_3$ )、鈦酸鋇 ( $\text{SrTiO}_3$ ) 四種基板及鈮鋇銅氧 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) 薄膜在兆赫輻射波段之高頻介電性質及鈮鋇銅氧薄膜之倫敦穿透深度等超導性質。

我們以自行架設之兆赫輻射源及電光取樣系統架設兆赫輻射時析穿透頻譜系統，此系統含有一低溫真空腔體及一除水氣設備，可進行樣品的變溫及低濕度量測；在樣品的製備上，我們以脈衝雷射蒸鍍技術製備在鋁鋁氧、氧化鎂及鈹鎳氧三種不同基板上之鈮鋇銅氧薄膜，並將鈦酸鋇基板以機械研磨的方式研磨至 0.1mm；同時我們由電磁理論出發進行相關之理論推導計算及頻譜分析研究，並撰寫程式以完成其數學運算過程。

最後，我們可得樣品之複數透射係數比、複數折射率、複數介電常數、複數導電率等物理參數在兆赫輻射頻段下隨頻率及溫度變化之行為，並進行相關討論，而在鈮鋇銅氧薄膜的研究上，我們可由二流體模型下的複數導電率求得其倫敦穿透深度之變溫行為。

# Terahertz Time Domain Spectroscopy of YBCO Thin Films and Substrates

Student: Wen-Fei Huang      Advisor: Prof. Kaung-Hsiung Wu

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this thesis, we analyze the high frequency dielectric properties of  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NdGaO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  substrates and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films in terahertz frequency with terahertz time domain spectroscopy and the superconductive properties of YBCO thin films such as London penetration depth.

We setup the terahertz time domain spectroscopy system by the terahertz source and the electro-optic sampling system by ourself. This system which contains a cryostat and a dewater system, and the measurement can be work in different temperatures and low moisture. The YBCO thin films are deposited on LAO, MgO and NGO substrates by pulsed laser deposition, and we thin the STO substrates to 0.1mm by mechanical polishing. Meanwhile, we prove the equations from the electromagnetics and analyze the spectroscopy. We write the programs to complete the mathematic calculating procedure.

Finally, we get the frequency and temperature dependent physical constants of samples, such as complex transmittance, complex index of refractions, complex dielectric constant, and complex conductivity, in terahertz radiation, and make discussions. In the YBCO thin films study, we can get the temperature dependent London penetration depth from the complex dielectric constant under the two-fluid model

# 第一章

## 緒論

兆赫輻射 (Terahertz, THz, Radiation ; 1 Terahertz= $10^{12}$  Hz) 位於微波和紅外波段之間，電磁波頻譜與 THz 輻射於電磁波頻譜中的位置如圖 1-1 所示。在 80 年代，人們對電磁波譜中的這一部份仍知之甚少，應用也極貧乏，因此被稱為電磁波譜的 THz 空隙，直至 80 年代中期 THz 輻射技術才逐漸起步，而繼 80 年代中期，由 Auston 及其研究群利用飛秒 (femtosecond) 脈衝雷射光激發半導體光導偶極天線來產生 THz 輻射脈衝後，相關的 THz 輻射脈衝研究便蓬勃發展。

THz 輻射脈衝技術因具有以下獨特優點而到廣泛的研究：

1. THz 輻射脈衝具有瞬時性：THz 輻射脈衝具有皮秒 (picosecond) 量級的脈寬，因此可以方便地進行時間解析的研究，有類似時間閘門取樣的作用。
2. 可以極大地提高測量的訊噪比，可達  $10^7$ 。
3. THz 輻射脈衝的測量是直接測量電場分佈，所以可以直接測量樣品的折射率譜。
4. THz 輻射脈衝具有極寬的頻譜，從 GHz 到幾十個 THz 的範圍，覆蓋整個遠紅外波段。

5. THz 輻射光子能量較低，只有毫電子伏特，因此利用 THz 輻射研究物質性質時不會因為電離造成被測樣品的損壞。

1980 年代，人們發展出一種新的光譜技術—THz 時析頻譜 (THz-TDS, Terahertz -Time Domain Spectroscopy) —做為研究材料的有力工具，THz-TDS 一般分穿透與反射兩種，前者稱為 THz 時析穿透頻譜 (TDTTS, Time-Domain THz-Transmission Spectroscopy) [1]，後者簡稱為 THz 時析反射頻譜 (TDTRS, Time-Domain THz-Reflection Spectroscopy) [2]，本論文所架設的是 THz 時析穿透頻譜。THz-TDS 藉由量測兩次 THz 輻射波在時域上之波形，一次為經過待量測材料之 THz 輻射時域波形  $E_{\text{sam}}(t)$ ，另一次為未經過此待量測材料之 THz 輻射時域波形  $E_{\text{ref}}(t)$ ，在分別經過傅立葉轉換 (Fourier Transform) 後，將此兩道光訊號相除即可得到材料的複數折射率 (index of refraction)，再經由電磁理論的運算，便可獲知此待量測材料的其他物理性質。

THz-TDS 的實際量測應用已有部份材料在 THz 頻段下的各式物理量量測的發表結果，包含了物理、電機、電子、化學、生物工程、醫學工程……等領域；在矽或半導體材料上的探測研究起步的較早，許多研究 THz-TDS 技術的研究團體皆有相關的量測發表[3][4]；日本 Seizi Nishizawa 等人對  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiNbO}_3$  及  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  等鐵電材料做

THz-TDS 頻譜分析，以頻譜的穿透強度及相位改變來研究 phonon-polariton dispersion[5]；韓國 Tae-In Jeon 等人以 THz-TDS 量測奈米碳管在 THz 頻段下之折射係數及光導電率[6]；德國 Freiburg 大學 B M Fischer 等人在 THz 頻段下研究 DNA 組成中的四種核酸基 (nucleobases) 的氫鍵振動行為[7]；美國奧克拉荷馬州立大學 (Oklahoma State University) 和萊斯大學 (Rice University) 相繼發表了有關 THz 輻射在三維空間的影像建立工作[8][9]。但因 THz 輻射源的產生尚屬年輕的技術，故許多材料在此頻段下的量測還未發表或是還值得再進一步深入研究討論，而本實驗室在成功建設高頻自由空間電光取樣 (free Space Electric-Optic Sampling) 系統及成功以飛秒 (femtosecond) 級超快雷射激發半導體材料和超導體材料後 [10][11][12]，亦著手進行 THz-TDS 系統之架設及分析量測。

1987 年，朱經武與吳茂昆發現  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  系統在 80K~93K 就有超導態的產生，超導體的臨界溫度已高過液態氮的沸點(約 77 K)，超導體由此開始因可利用價格便宜的液氮當冷媒而大大提昇了研究的經濟效益，高溫超導體的相關研究也於此時開始迅速展開，而  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  此高溫超導材料系統至今仍是許多超導物理研究者所關注的對象，並且跟隨著時代的進步，高溫超導材料也漸漸地走上應用領域，在應用電子學裡，超導微波元件是科學家欲追求用以替代現今金屬或半導體材料為主之器件，主要根據超導體在微波區間裡所具有之低損耗之功能，藉此性質可使元件形體更微小化，而在超導體的倫

敦穿透深度 (London penetration depth)、複數導電率、準粒子 (quasiparticle) 散射之弛緩時間.....等各種物理參數和性質的量測研究上，超導微波元件也有著重要的貢獻，是故本實驗室在雷射蒸鍍超導薄膜及超導微波元件上的研究亦已行之有年[13][14][15][16]。

在超導微波元件的材料選擇及製作上，我們使用的最多的是以 MgO、LAO (LaAlO<sub>3</sub>)、NGO (NdGaO<sub>3</sub>)、STO (SrTiO<sub>3</sub>) .....等基板材料上鍍製以 YBCO 為主的超導薄膜，而基板的介電常數是元件尺寸的控制因子之一，且 STO 為製作可調式微波元件的關鍵材料之一，故研究此類陶瓷基板材料的介電常數對頻率及溫度變化的行為亦極具價值。

本論文中，我們利用一套自行建立之 THz-TDS 系統，量測並分析 YBCO 薄膜及 MgO、LAO、NGO、STO 四種材料在 THz 頻段下對頻率及溫度變化的行為，實驗時，須量測經樣品之訊號  $E_{\text{sam}}(t)$  和量測另一道參考訊號  $E_{\text{ref}}(t)$ ，所需量測之兩道 THz 輻射時域訊號對陶瓷基板而言， $E_{\text{sam}}(t)$  為穿透陶瓷基板之 THz 輻射時域波形  $E_{\text{subs}}(t)$ ， $E_{\text{ref}}(t)$  為未穿透陶瓷基板之 THz 輻射時域波形  $E_{\text{air}}(t)$ ，將此兩道訊號做傅立葉轉換後可得陶瓷基板透射係數比  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n_s^*) = E_{\text{sam}}^*(\omega, n_s^*)/E_{\text{ref}}^*(\omega) = E_{\text{subs}}^*(\omega, n_s^*)/E_{\text{air}}^*(\omega)$ ；而對 YBCO 薄膜而言， $E_{\text{sam}}(t)$  為穿透 YBCO 薄膜/基板之 THz 輻射時域訊號  $E_{\text{film}}(t)$ ， $E_{\text{ref}}(t)$  為穿透陶瓷基板之 THz 輻射時域訊號  $E_{\text{subs}}(t)$ ，將此兩道訊號做傅立葉轉換後可得 YBCO 透射係數比  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n_f^*) = E_{\text{sam}}^*(\omega, n_f^*)/E_{\text{ref}}^*(\omega) = E_{\text{film}}^*(\omega, n_f^*)/E_{\text{subs}}^*(\omega)$ 。“\*”記

號表示此數值為複數形式，由此透射係數比  $T^*(\omega, n^*)$  經由電磁理論方程式的計算，可得其他欲知之物理量，如折射率  $n^*$ 、介電常數  $\epsilon^*$ 、光導電率  $\sigma^*$ ....等性質，而對超導材料而言，還可得知倫敦穿透深度  $\lambda_L$ 、弛緩時間  $\tau$ ....等性質。

## 論文架構

在第二章中將敘述 THz 輻射產生的機制和自由空間電光取樣系統的原理，以及說明 THz 時析頻譜系統。在第三章中，我們將說明本實驗使用之樣品，包括 YBCO 及各式陶瓷基板之特性，並敘述 YBCO 薄膜的製作與本實驗室的雷射鍍膜系統。

在第四章中，我們將推導出 YBCO 薄膜/基板對基板的理論複數透射係數比方程式，並由  $\epsilon^*$  及  $\sigma^*$  與  $n^*$  間的關係求出  $\epsilon^*$  及  $\sigma^*$  和  $\lambda_L$  隨頻率和溫度變化情形。

利用第二章所描述的 THz-TDS 系統進行量測，我們可初步取得第三章所預備的樣品的 THz 輻射時域訊號  $E_{\text{sam}}(t)$  及  $E_{\text{ref}}(t)$ ，於第五章我們將說明  $E_{\text{sam}}(t)$  及  $E_{\text{ref}}(t)$  兩道訊號的處理及分析，包括進行傅立葉轉換之後的  $E_{\text{sam}}^*(\omega, n^*)$  及  $E_{\text{ref}}^*(\omega)$  之分析與討論，利用這些實驗數據和第四章之電磁理論，進一步得到 YBCO 薄膜之  $\lambda_L$  隨頻率和溫度之變化情形。

第六章中，我們將作一總結，並提出未來可延續進行的研究。

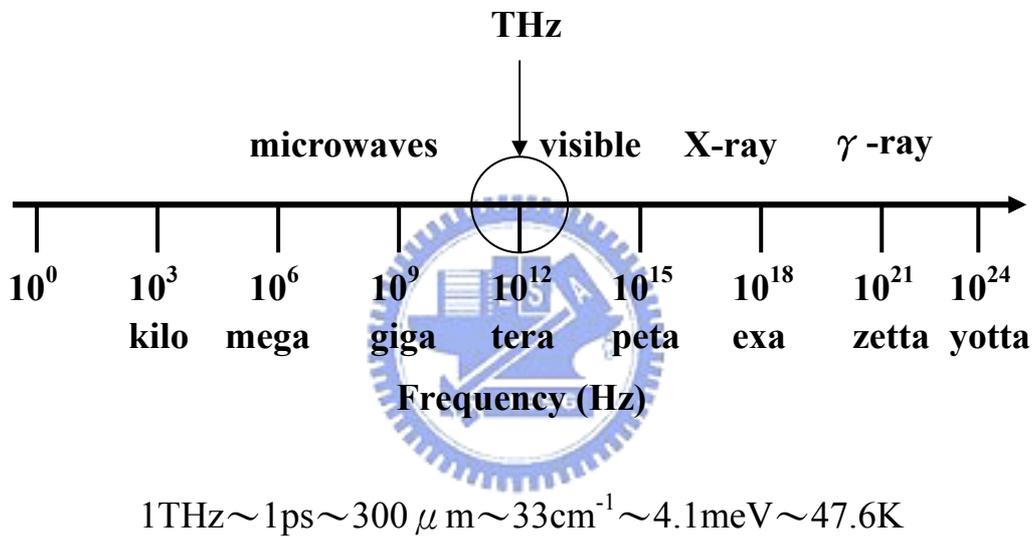


圖 1-1：THz 波段在電磁波譜中的位置

## 第二章

### THz 輻射產生機制與光學量測系統架設

本章主要分兩大個部份：2-1 節介紹本研究群自行架設的產生 THz 輻射之雷射光學系統，包括 THz 輻射產生的機制及自由空間電光取樣系統；2-2 節介紹利用 THz 時析光譜系統量測 YBCO 薄膜和陶瓷基板之方法和原理。

#### 2-1 THz 輻射產生機制與雷射光學系統架設

##### 2-1-1 THz 輻射產生機制



Auston 等人建立的 THz 輻射產生方式至今仍然是 THz 輻射脈衝產生的一種主要方式，即所謂的光電導模式。本研究群即以飛秒雷射脈衝（femtosecond laser pulse）照射半導體材料表面產生 THz 輻射。當飛秒雷射的超短脈衝照射在半導體材料表面時，若雷射光的能量大於半導體材料的能隙，半導體材料表面將瞬間被激發，產生電子—電洞對（electron-hole pairs），經由表面空乏電場或外加電場作用，此電子—電洞對將分離並加速而形成光電流，此光電流會隨著脈衝雷射光的激發作時變而產生瞬間電偶極輻射，其輻射電場的大小正比於電流對時間的一階導數：

$$E(t) \propto \frac{\partial J(t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

光電導方法產生的 THz 輻射脈衝包含的頻譜比較低，一般而言，不超過幾個 THz。

本研究群以半絕緣砷化鎵 (Semi-Insulating GaAs) 材料作為產生 THz 輻射的元件，我們在 SI-GaAs 基板上鍍金當作電極，以提供外加電場對雷射光所激發的自由載子作加速，為了增加金與基板的附著效果，先鍍一層厚度約 10nm 的鍍再鍍金，金之厚度約 140nm，電極的圖形如圖 2-1 所示，其相關數值及產生 THz 輻射的示意圖如圖 2-2 所示。



## 2-1-2 自由空間電光取樣系統 (Free Space Electric-Optic Sampling)

本研究群利用電光晶體所具有的線性電光效應，將之視作一個電光感測器，再用外部電光取樣的方法將由飛秒級脈衝雷射產生的次微秒 (subpicosecond) 的 THz 輻射波形取出，可同時得到振幅和相位的資訊。本節將由 ZnTe 晶體開始，先介紹電光效應與電光晶體的原理，再解釋如何經  $\lambda/4$  波片 ( $\lambda/4$  plate)、極化分光鏡 (polarizer beam splitter)、感測器 (detector) 和鎖模放大器 (lock-in amplifier) 完成自

由空間電光取樣的工作，最後再介紹本研究群所建構的自由空間電光取樣系統。

### 電光效應及電光晶體

當光入射某些異向性（anisotropic）晶體時，會分解成兩條折射线，其中一條遵守 Snell 定律，稱之為尋常光線（ordinary ray 或 o ray），另一條不遵守 Snell 定律，稱之為異常光線（extraordinary ray 或 e ray），此現象稱之為雙折射現象。

有些材料在外加電場作用下會改變材料的光學各向異性性質，其折射率會隨著場強度產生變化，使得通過的入射光的極化態會隨外加場而變化，這種現象便稱之為電光效應（electrooptic effect），此時若適當地加入一些線性偏極板，可得振幅調變的輸出光，此類材料一般為非中心對稱（noncentro-symmetric）晶體，例如：GaAs、InP、 $\text{PbNbO}_3$ 、KDP、ZnTe....等材料。

電光效應可用材料的介電抗滲張量（dielectric impermeability tensor） $b$ （ $b_{ij}=\epsilon^{-1}_{ij}$ ， $\epsilon$  為材料的介電滲透張量（dielectric permeability tensor））的變化來表示，將其寫成外加電場的級數展開式：

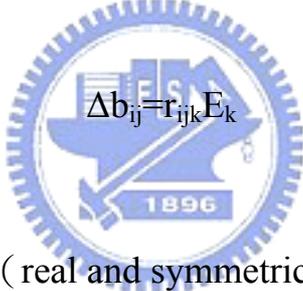
$$\Delta b_{ij} = b_{ij}(E) - b_{ij}(0) = r_{ijk} E_k + s_{ijkl} E_k E_l + \dots \quad (2.2)$$

$r_{ijk}$ : 線性電光係數

$s_{ijkl}$ : 二階電光係數

右式第一項代表線性電光效應，是波克爾 (Pockels) 在 1893 年發現的，故又稱之為波克爾效應 (Pockels effect)。右式第二項代表二次電光效應，是克爾 (Kerr) 在 1875 年發現的，故又稱之為克爾效應 (Kerr effect)。更高階的電光效應非常微弱，故予以省略。

考慮線性電光效應：

$$\Delta b_{ij} = r_{ijk} E_k \quad (2.3)$$


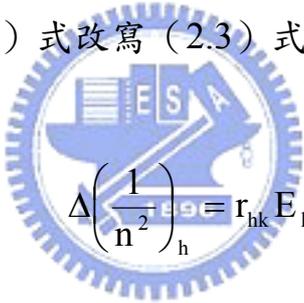
因  $\epsilon_{ij}$  為實數且對稱 (real and symmetric)，故  $i$  與  $j$  是對稱的，改用以下縮寫座標：

$$\begin{aligned} h=1 & \text{ for } ij=11 \\ h=2 & \text{ for } ij=22 \\ h=3 & \text{ for } ij=33 \\ h=4 & \text{ for } ij=23 \text{ or } 32 \\ h=5 & \text{ for } ij=13 \text{ or } 31 \\ h=6 & \text{ for } ij=12 \text{ or } 21 \end{aligned} \quad (2.4)$$

將  $b_{ij}$  以折射率  $n$  表示：

$$\begin{aligned}
\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_1 &= b_{11} \\
\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_2 &= b_{22} \\
\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_3 &= b_{33} \\
\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 &= b_{23} = b_{32} \\
\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_5 &= b_{13} = b_{31} \\
\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_6 &= b_{12} = b_{21}
\end{aligned} \tag{2.5}$$

由 (2.5) 式及 (2.4) 式改寫 (2.3) 式，得：



$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_h = r_{hk} E_k \tag{2.6}$$

改寫為矩陣形式：

$$\begin{bmatrix} \Delta(1/n^2)_1 \\ \Delta(1/n^2)_2 \\ \Delta(1/n^2)_3 \\ \Delta(1/n^2)_4 \\ \Delta(1/n^2)_5 \\ \Delta(1/n^2)_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \tag{2.7}$$

如此便能清楚地看出折射率對電場的變化。

## ZnTe 電光晶體

本研究群選擇以 ZnTe 晶體為我們自由空間取樣系統的電光晶體。ZnTe 晶體為結構最簡單的電光晶體，屬於閃鋅礦（Zinc-blend）結構，具  $\bar{4}3m$  點群對稱性，其電光係數具對稱性：

$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{41} \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

$$r_{41} = 3.9 \times 10^{-12} \text{ m/V}$$

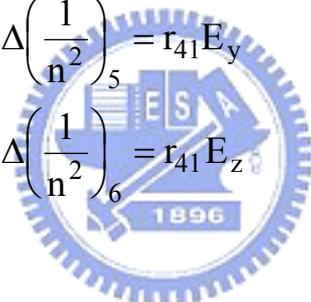
在未加電場下，此結構是同向性晶體，其各方向的折射率均相同，令  $n_x=n_y=n_z=n_0$ ，折射橢圓球（the index ellipsoid）方程式如下：

$$\frac{x^2}{n_0^2} + \frac{y^2}{n_0^2} + \frac{z^2}{n_0^2} = 1 \quad (2.9)$$

一般而言，若在電光晶體上外加電場，如外加 THz 輻射之電場，則電光晶體對應之折射橢圓球變成：

$$\left(\frac{1}{n_0^2} + \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_1\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_0^2} + \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_2\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_0^2} + \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_3\right)z^2 + 2\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 yz + 2\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_5 xz + 2\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_6 xy = 1 \quad (2.10)$$

以 ZnTe 晶體為例，當外加電場時，

$$\begin{aligned} \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_1 &= \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_2 = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_3 = 0 \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 &= r_{41}E_x \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_5 &= r_{41}E_y \\ \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_6 &= r_{41}E_z \end{aligned} \quad (2.11)$$


所以加電場後，ZnTe 晶體對應之折射橢圓球變成：

$$\left(\frac{1}{n_0^2}\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_0^2}\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_0^2}\right)z^2 + 2r_{41}(E_x yz + E_y xz + E_z xy) = 1 \quad (2.12)$$

在 (2.12) 式中有交叉項 (Mixed Terms)  $yz$ 、 $xz$  及  $xy$  項，代表折射橢圓球的主軸 (principle axis) 並不是位於座標軸上，為了解得折射率，我們須建立新坐標軸，使折射橢圓球的主軸位於座標軸

上。首先我們將座標以  $z$  軸為轉軸逆時針旋轉  $45^\circ$ ，新座標軸  $x'$ 、 $y'$  和  $z'$  和原座標軸  $x$ 、 $y$ 、 $z$  之關係如圖 2-4 (a) 所示，將其以數學式表達則為：

$$\begin{aligned} x &= x' \cos 45^\circ - y' \sin 45^\circ = \frac{x' - y'}{\sqrt{2}} \\ y &= x' \sin 45^\circ + y' \cos 45^\circ = \frac{x' + y'}{\sqrt{2}} \\ z &= z' \end{aligned} \quad (2.13)$$

將 (2.13) 式代入 (2.12) 式得原折射橢圓球在新座標軸上之表示式如下：



$$x'^2 \left( \frac{1}{n_0^2} + r_{41} E_z \right) + y'^2 \left( \frac{1}{n_0^2} - r_{41} E_z \right) + \frac{z'^2}{n_0^2} \sqrt{2} y' z' r_{41} (E_y + E_x) = 1 \quad (2.14)$$

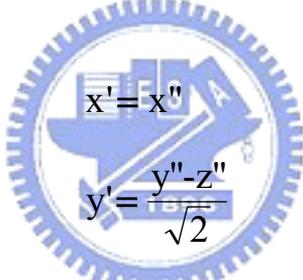
考慮圖 2-3 中的情形：THz 輻射在 ZnTe 晶體內沿  $\langle 110 \rangle$  方向傳播，其輻射電場在水平方向，即與  $z$  軸之夾角為  $90^\circ$ ，則有以下關係式：

$$\begin{aligned} E_z &= E_{\text{THz}} \cos 90^\circ = 0 \\ E_x &= E_y = \frac{1}{\sqrt{2}} E_{\text{THz}} \sin 90^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}} E_{\text{THz}} \end{aligned} \quad (2.15)$$

將 (2.15) 式代入 (2.14) 式，重寫 (2.14) 式：

$$\frac{x'^2}{n_0^2} + \frac{y'^2}{n_0^2} + \frac{z'^2}{n_0^2} + 2y'z'r_{41}E_{\text{THz}} = 1 \quad (2.16)$$

由於 (2.16) 式中仍有交叉項  $y'z'$ ，故我們再次對 (2.16) 式進行座標轉換，使其折射橢圓球的主軸位於座標軸上。我們將 (2.16) 式中之座標軸沿  $x'$  軸逆時針旋轉  $45^\circ$  做轉換，新座標軸  $x''$ 、 $y''$ 、 $z''$  和  $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$  之關係如圖 2-4 (b) 所示，將其以數學式表達則為：



$$\begin{aligned} x' &= x'' \\ y' &= \frac{y'' - z''}{\sqrt{2}} \\ z' &= \frac{y'' + z''}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (2.17)$$

將 (2.17) 式代入 (2.16) 式中，得折射橢圓球二次轉換後的表示式如下：

$$\frac{x''^2}{n_0^2} + y''^2 \left( \frac{1}{n_0^2} + r_{41}E_{\text{THz}} \right) + \frac{z''^2}{n_0^2} \left( \frac{1}{n_0^2} - r_{41}E_{\text{THz}} \right) = 1 \quad (2.18.1)$$

$$\frac{1}{n_x''^2} = \frac{1}{n_0^2} \quad (2.18.2)$$

$$\frac{1}{n_{y''}^2} = \frac{1}{\frac{1}{n_0^2} + r_{41}E_{\text{THz}}} \quad (2.18.3)$$

$$\frac{1}{n_{z''}^2} = \frac{1}{\frac{1}{n_0^2} - r_{41}E_{\text{THz}}} \quad (2.18.4)$$

由於  $r_{41}E_{\text{THz}} \ll 1$ ，我們對 (2.18) 式中的  $n_{y''}$  及  $n_{z''}$  取近似：

$$n_{y''} = n_0 + \frac{n_0^3}{2} r_{41} E_{\text{THz}} \quad (2.19.1)$$

$$n_{z''} = n_0 - \frac{n_0^3}{2} r_{41} E_{\text{THz}} \quad (2.19.2)$$

由 (2.19) 式可看出  $n_{y''}$  及  $n_{z''}$  之折射率不同，光在沿  $n_{y''}$  及  $n_{z''}$  兩個方向前進時，兩者間的相速度不同，在晶體內行走  $L$  長度的距離後將產生一相位差 (phase difference，即相位延遲 (retardation))  $\Gamma$ ：

$$\Gamma = (n_{y''} - n_{z''}) \frac{\omega L}{c} \quad (2.20)$$

將 (2.19) 式代入 (2.20) 式，改寫 (2.20) 式：

$$\Gamma = \frac{n_0^3 r_{41} E_{\text{THz}} \omega L}{c} \quad (2.21)$$

前面推導了 ZnTe 的工作原理：ZnTe 晶體在無電場的狀態下為同向性晶體，但若在 ZnTe 晶體上施以一外加場，如 THz 輻射場，此輻射場將使 ZnTe 晶體由向同性晶體轉為異向性晶體，如前面所推導，在  $y''$  及  $z''$  軸上之折射率不同，使入射光在  $y''$  及  $z''$  兩軸間產生一相位差，由式 (2.21)，此相位差和外加電場，即本論文中之 THz 輻射場，成正比。

### 自由空間電光取樣原理

我們的目的是希望藉由 ZnTe 晶體的電光效應，量測偏壓在 ZnTe 晶體的 THz 輻射電場的大小，其原理敘述如下：

如圖 2-5 所示，設 THz 輻射與雷射探測光均正向入射 (110) ZnTe 晶體，THz 輻射電場  $E_{\text{THz}}$  偏壓及雷射探測光偏振方向均在 ZnTe 晶體的  $y'$  方向上。首先考慮在圖 2-5 中不含  $\lambda/4$  波片之情形，入射 ZnTe 晶體之雷射探測光電場  $E_{\text{pb}}$  偏振方向可以  $E_{\text{pb}}\hat{y}'$  表示：

$$\vec{E}_{\text{in}} = E_{\text{pb}}\hat{y}' \quad (2.22)$$

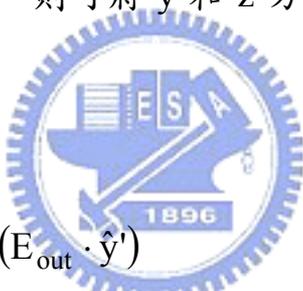
由式 (2.17)，將其改寫為以  $y''$  及  $z''$  軸表示：

$$\vec{E}_{\text{in}} = \frac{E_{\text{pb}}}{\sqrt{2}}(\hat{y}'' - \hat{z}'') \quad (2.23)$$

當探測雷射光入射 ZnTe 晶體時，其在  $y''$  和  $z''$  的分量所對應之折率分別為  $n_{y''}$  和  $n_{z''}$ ，故經此加偏壓之電光晶體時，會產生與  $E_{\text{THz}}$  成正比之相位差  $\Gamma$ ，如式 (2.21) 所示，故經 ZnTe 晶體後之探測雷射光可寫作：

$$\bar{E}_{\text{out}} = \frac{E_{\text{pb}}}{\sqrt{2}} (\hat{y}'' - \hat{z}'' e^{i\Gamma}) \quad (2.24)$$

若在電光晶體後面加入一極化分光鏡 (PBS, Polarizer Beam Splitter)，如圖 2-5 所示，則可將  $y'$  和  $z'$  方向的線偏極光分開，其分量分別為  $E_{\text{out},y'}$  和  $E_{\text{out},z'}$ ：



$$\begin{aligned} E_{\text{out},y'} &= (\bar{E}_{\text{out}} \cdot \hat{y}') \\ &= \left( \frac{E_{\text{pb}}}{\sqrt{2}} (\hat{y}'' - \hat{z}'' e^{i\Gamma}) \cdot \left( \frac{\hat{y}'' - \hat{z}''}{\sqrt{2}} \right) \right) \\ &= \frac{E_{\text{pb}}}{2} (e^{i\Gamma} + 1) \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{out},z'} &= (\bar{E}_{\text{out}} \cdot \hat{z}') \\ &= \left( \frac{E_{\text{pb}}}{\sqrt{2}} (\hat{y}'' - \hat{z}'' e^{i\Gamma}) \cdot \left( \frac{\hat{y}'' + \hat{z}''}{\sqrt{2}} \right) \right) \\ &= \frac{E_{\text{pb}}}{2} (e^{i\Gamma} - 1) \end{aligned} \quad (2.26)$$

在  $y'$  軸及  $z'$  軸上之穿透率 (transmission)  $t$  則分別表示為  $t_{y'}$  及  $t_{z'}$ ：

$$\begin{aligned}
t_{y'} &= \frac{|E_{\text{out},y'}|^2}{|E_{\text{in}}|^2} \\
&= \frac{\left| \frac{E_{\text{pb}}}{2} (e^{i\Gamma} + 1) \hat{y}' \right|^2}{|E_{\text{pb}} \hat{y}'|^2} \\
&= \frac{1}{4} |\cos \Gamma + i \sin \Gamma + 1|^2 \\
&= \frac{1}{4} (\cos^2 \Gamma + 2 \cos \Gamma + 1 + \sin^2 \Gamma) \\
&= \frac{1}{2} (\cos \Gamma + 1)
\end{aligned} \tag{2.27}$$

$$\begin{aligned}
t_{z'} &= \frac{|E_{\text{out},z'}|^2}{|E_{\text{in}}|^2} \\
&= \frac{\left| \frac{E_{\text{pb}}}{2} (e^{i\Gamma} - 1) \hat{z}' \right|^2}{|E_{\text{pb}} \hat{y}'|^2} \\
&= \frac{1}{4} |\cos \Gamma + i \sin \Gamma - 1|^2 \\
&= \frac{1}{4} (\cos^2 \Gamma - 2 \cos \Gamma + 1 + \sin^2 \Gamma) \\
&= \frac{1}{2} (1 - \cos \Gamma) \\
&= \sin^2 \left( \frac{\Gamma}{2} \right)
\end{aligned} \tag{2.28}$$

式 (2.27) 及式 (2.28) 中之  $t$  對  $\Gamma$  之關係圖如圖 2-6 所示，圖 2-6 (a) 為  $t_{y'}$  對  $\Gamma$  作圖，圖 2-6 (b) 則為  $t_{z'}$  對  $\Gamma$  作圖。我們所外加的 THz 場很小，由式 (2.21) 可知，ZnTe 晶體所提供的相位差  $\Gamma$  也很

小，由圖 2-6 來看，在 (a)(b) 兩圖中，若  $\Gamma$  很小，則穿透後的探測光波形將失真，並且需要比較大的  $\Gamma$  才能產生一相對應之  $t$ ，若我們在 ZnTe 晶體之後再加入一  $\lambda/4$  波片，由  $\lambda/4$  波片提供一  $\pi/2$  之相位差，則可看到在圖 2-6 (a)、(b) 中，其操作區將移至圖中之線性操作區，以灰色線段表示，以解決先述之失真問題，加入  $\lambda/4$  波片後，相位差為  $\Gamma + \Gamma_B$ ，我們改寫式 (2.27) 及式 (2.28) 如下：

$$\begin{aligned}
 t_{y'} &= \frac{1}{2}(\cos(\Gamma + \Gamma_B) + 1) \\
 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos(\Gamma + \Gamma_B) \\
 \Gamma_B &= \frac{\pi}{4} \\
 t_{y'} &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sin\Gamma \\
 &\cong \frac{1 - \Gamma}{2}
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

$$\begin{aligned}
 t_{z'} &= \sin^2\left(\frac{\Gamma + \Gamma_B}{2}\right) \\
 &= \frac{1 - \cos(\Gamma + \Gamma_B)}{2} \\
 \Gamma_B &= \frac{\pi}{4} \\
 t_{y'} &= \frac{1 + \sin\Gamma}{2} \\
 &\cong \frac{1 + \Gamma}{2}
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

設入射光強度為  $P_0$ ，則其在  $y'$  及  $z'$  兩軸上之穿透強度分別為：

$$P_{y'} \cong \left( \frac{1-\Gamma}{2} \right) P_0 \quad (2.31)$$

$$P_{z'} \cong \left( \frac{1+\Gamma}{2} \right) P_0 \quad (2.32)$$

經由光電二極體分別讀取其光強度值，再求取此兩道光之強度差  $\Delta I$ ，則可得到  $\Delta I$  如下式所示：



$$\begin{aligned} \Delta I &= P_{z'} - P_{y'} \\ &= \Gamma P_0 \end{aligned} \quad (2.33)$$

將式 (2.21) 式入 (2.33)：

$$\Delta I = \frac{n_0^3 r_{41} E_{\text{THz}} \omega L P_0}{c} \quad (2.34)$$

當  $E_{\text{THz}}$  為 0 時，兩道光之強度差為 0，當  $E_{\text{THz}}$  不為 0 時，光強度差與其成線性關係，故由此光強度差  $\Delta I$  與  $E_{\text{THz}}$  之關係，我們可描繪出  $E_{\text{THz}}$  之波形變化。

本研究群所建構之自由空間電光取樣系統

我們產生 THz 輻射的雷射光學系統架設圖如圖 2-7。以鎖模鈦藍寶石雷射 (Mode Locked Ti-Sapphire Laser) 作為 THz 輻射的激發光源，使用連續波氬離子雷射 (Argon Ion Laser) 激發鈦藍寶石產生超短脈衝雷射，產生的雷射光脈衝寬度約為 20fs，中心波長為 800nm，脈衝輸出重複率 (Repetition Rate) 為 75MHz，輸出功率為 520~560mW，雷射光的偏振方向在水平方向。

脈衝雷射光源射出後，以分光鏡將之分成兩道強度比為 8:2 的雷射光，一道作為激發 THz 輻射的激發光 (pump beam)，另一道則為探測光 (probe beam)。

激發光先經 A. O. modulator 以 100KHz 頻率調制，並將此調制訊號送至鎖相放大器，以配合鎖相放大器偵測訊號，其訊號輸送線路簡圖如圖 2-7 所示。為了改變激發光與探測光之間的光程差，激發光經過由兩片反射鏡組成的時間延遲 (time delay) 裝置，其由一個移動控制器 (motion controller) 控制，並將此參數告知電腦，使我們可藉由調整時間延遲裝置的位置來改變激發光的光程。通過時間延遲裝置後，激發光經一透鏡聚焦於 THz 輻射元件上，激發此元件而產生 THz 輻射，THz 輻射產生後，我們以一對離軸拋物面鏡 (paraboloidal mirror) 將 THz 輻射導引至 ZnTe 晶體。

探測光經由另一道光路前進，經一個離軸拋物面鏡收集後聚於

ZnTe 晶體上，在此探測光的光路上，我們置放另一個 A. O. modulator，以得到與激發光光路上的 A. O. modulator 相同之群速度散值。

我們在 ZnTe 晶體前置放一透射率與反射率各 50% 的分光鏡，將 THz 輻射與探測光合併於同一光路上，並儘量使 THz 輻射與探測光聚於 ZnTe 晶體上的同一位置，由前述 ZnTe 之工作原理可知，THz 輻射場會影響 ZnTe 晶體的折射率，使得入射的探測光產生一相位延遲，本系統之 THz 輻射及探射光皆沿著 ZnTe 晶體之 <110> 方向前進，且 THz 輻射場的偏振方向在水平方向，故通過 ZnTe 晶體後探測光將產生一

相位差  $\Gamma$ ：


$$\Gamma = \frac{n_0^3 r_{41} E_{\text{THz}} \omega L}{c} \quad (2.21)$$

探測光再經過與其偏振方向成  $45^\circ$  的  $\lambda/4$  波片後， $\lambda/4$  提供其快軸與慢軸  $\pi/2$  的相位延遲後，使 ZnTe 晶體的電光調變偏壓點在線性區操作，由前述，我們可得透射係數比與 THz 輻射場之關係，之後由極化分光鏡將之分成偏振方向互相垂直的兩道光，並以光電二極體讀取這兩道光的訊號，最後對這兩道光訊號進行差分求得光強度比後，將訊號送至鎖相放大器。

訊號經鎖相放大器做對長時間積分的平均後，和移動控制器的資

訊一併匯入電腦，便可取得某個延遲時間（delay time）下的 THz 輻射強度。改變時間延遲裝置的位置，可使激發光與探測光間產生不同的光程差，藉由改變時間延遲裝置的位置提供不同的延遲時間，我們便可完整掃描出 THz 輻射的時域響應暫態波形。

## 2-2 THz 時析光譜技術（THz-TDS）

為對欲量測之 YBCO 薄膜及各式陶瓷基板做 THz-TDS 分析，我們將取得 THz 輻射時域響應暫態波形  $E_{\text{sam}}(t)$  及  $E_{\text{ref}}(t)$ ，為了進行以上的實驗，我們於圖 2-7 中的 THz 輻射行進路徑上置放樣品，為使 THz 輻射能聚焦在樣品上，我們於圖 2-7 中的系統中添加一對離軸拋物面鏡，使其系統運作如圖 2-9 所示，圖 2-9 中的虛線框為壓克力材料製做的正壓腔體，探測光及激發光兩道光經由壓克力正壓腔體上的石英窗進入腔體內，腔體內則擺置除濕裝置，可降低腔體內的水氣含量至約 7%，以機械幫浦粗抽後可填入氮氣，進一步降低腔體內的水氣含量至低於 5%，而原環境中未加此壓克力正壓腔體中之濕度為 42%，系統欲去除水氣的原因於第五章第一節中討論。

為欲量測樣品物理特性隨溫度改變之行為，我們在圖 2-9 的系統中另架設一低溫真空腔室，其置放於樣品的位置上，使樣品能放入此低溫真空腔室內。此低溫真空腔室如圖 2-10 所示。真空腔室主體為

由不鏽鋼製成的方形真空腔室，在此方形真空腔室的四壁各鑿有一直徑 2cm 的窗口，供 THz 輻射穿透，此窗口以石英玻璃與外界作隔絕，另，為降低此窗口對 THz 輻射之吸收，我們將 THz 輻射輸出的窗口的石英玻璃改成對 THz 輻射吸收較低之鐵氟龍材料。此低溫真空腔室的真空系統主體為迴轉環幫浦及分子幫浦，可將真空抽室  $10^{-6}$  torr 以下，避免因內部的熱傳導而減少降溫效果。樣品座以銅製成，中間有一直徑約 7mm 直徑之圓孔，供黏貼樣品之用，使 THz 輻射進入窗口後，便聚焦於樣品之上，再穿出此圓孔，由鐵氟龍窗口射出，在銅塊上裝設白金電阻，以由電阻對溫度的線性變化來量測溫度，並藉由電阻加熱器來控溫。低溫設備主要為液氮開路 (open-loop) 循環，液氮經由絕熱管導至系統內，可降溫至 20K 以下。

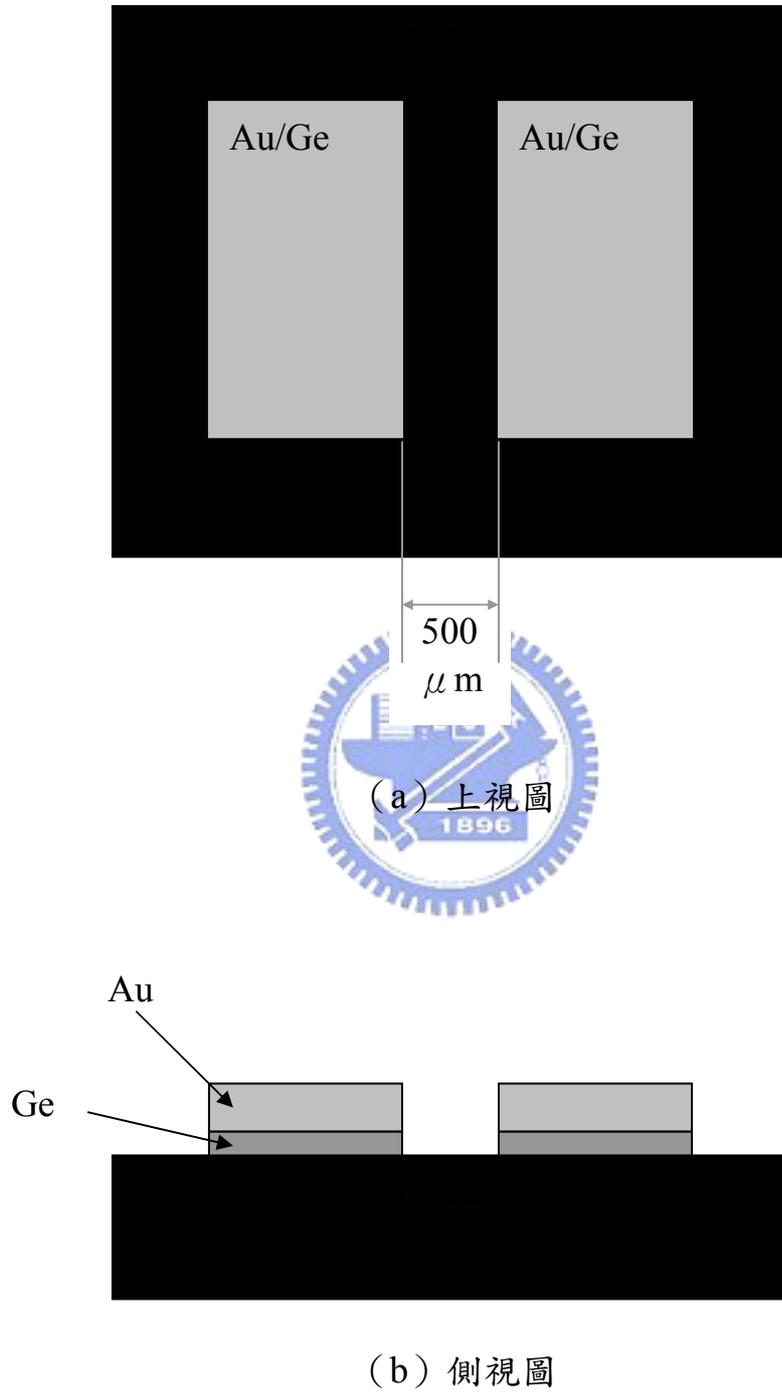


圖 2-1：THz 輻射元件

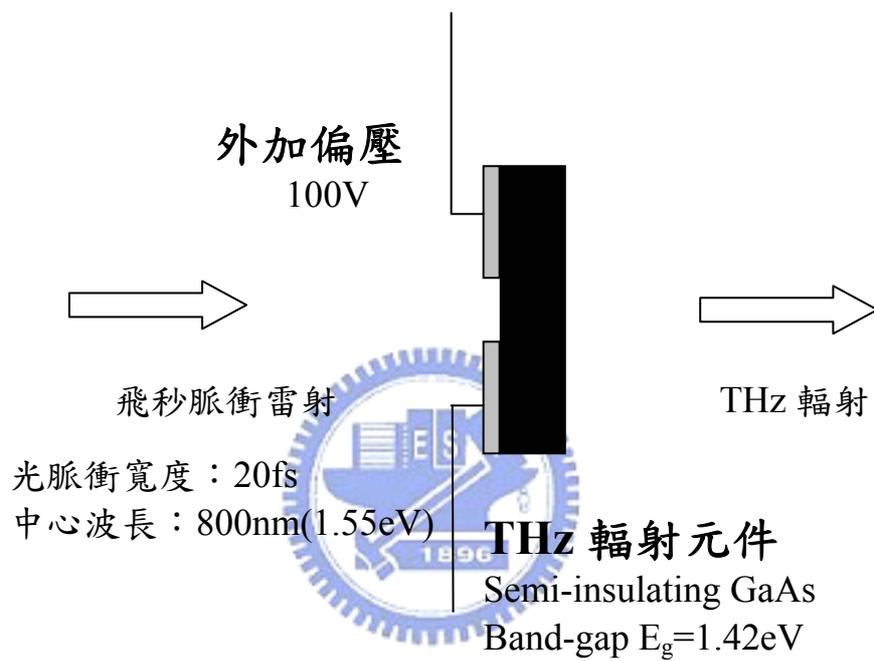


圖 2-2：產生 THz 輻射之示意圖

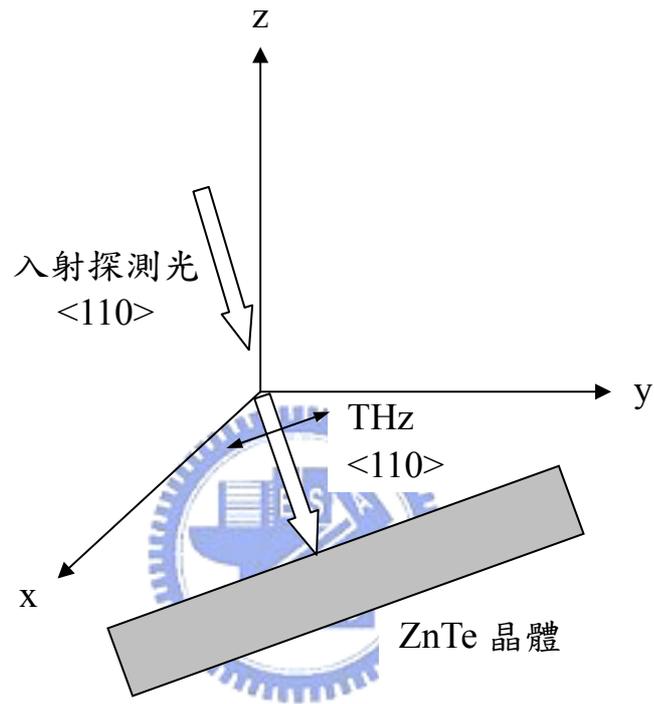
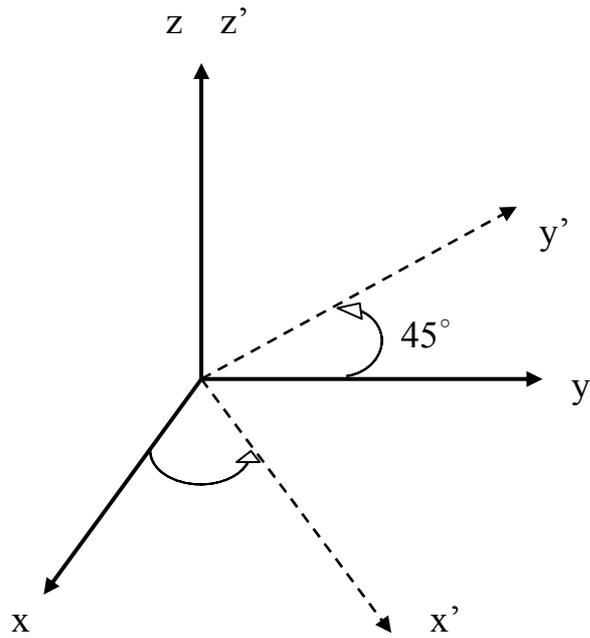
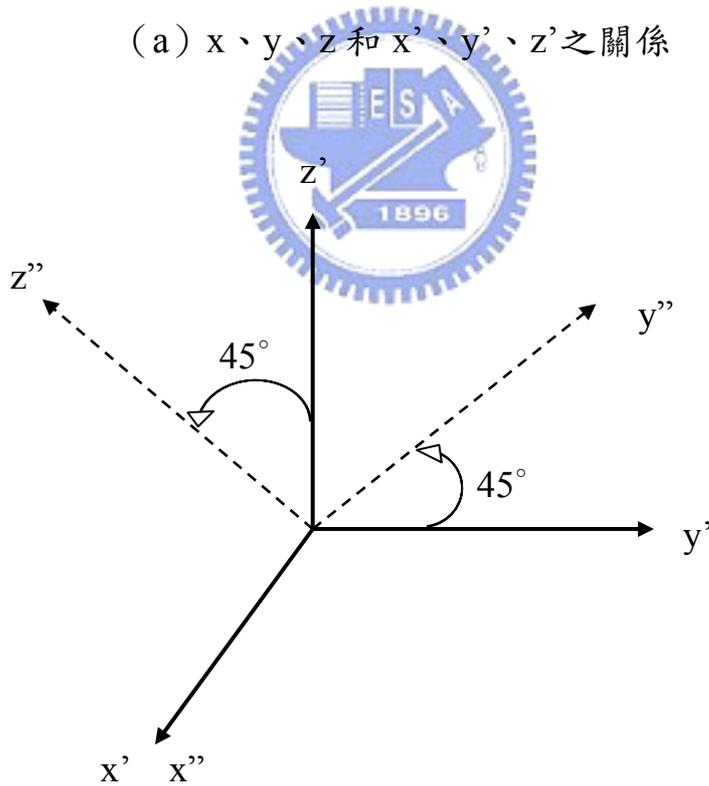


圖 2-3：THz 輻射及入射探測光對 ZnTe 晶體之相對位置



(a)  $x$ 、 $y$ 、 $z$  和  $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$  之關係



(b)  $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$  和  $x''$ 、 $y''$ 、 $z''$  之關係

圖 2-4：座標轉換示意圖

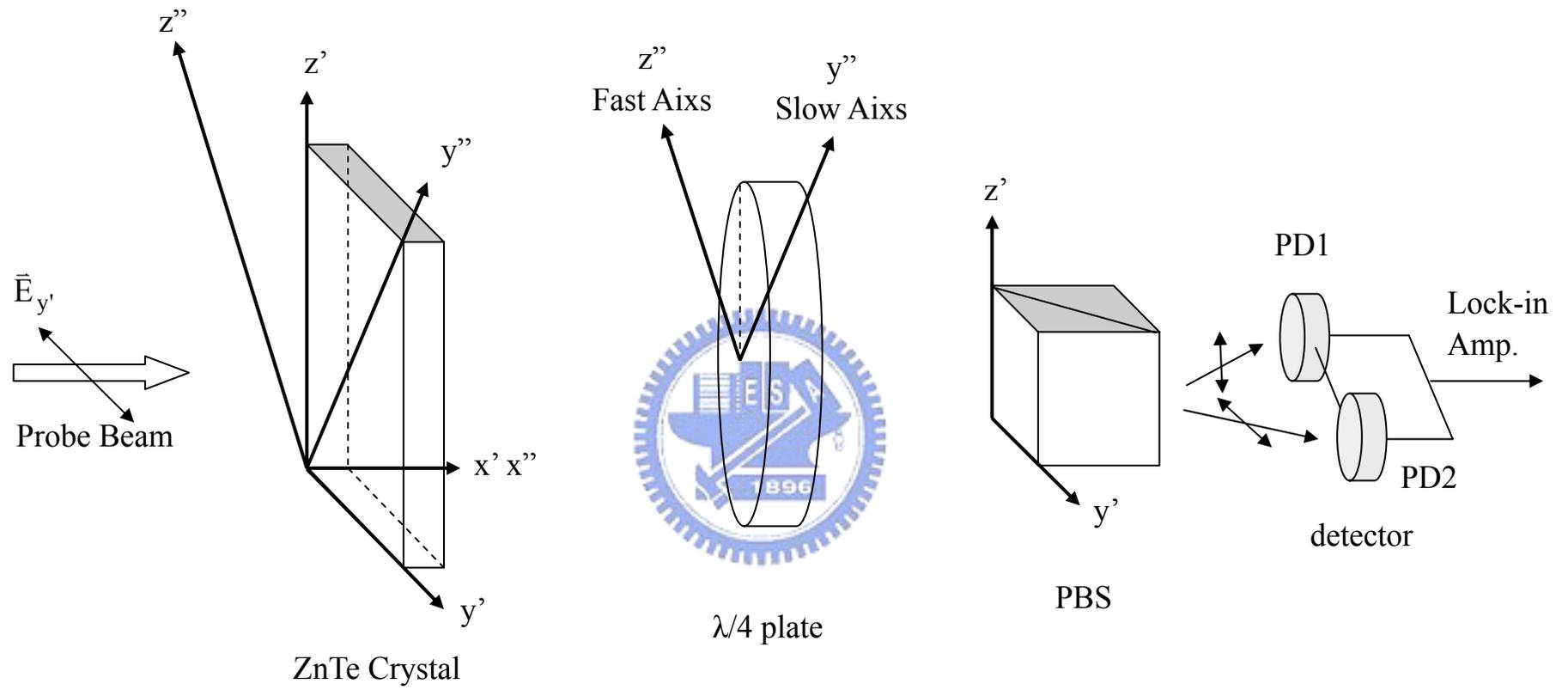
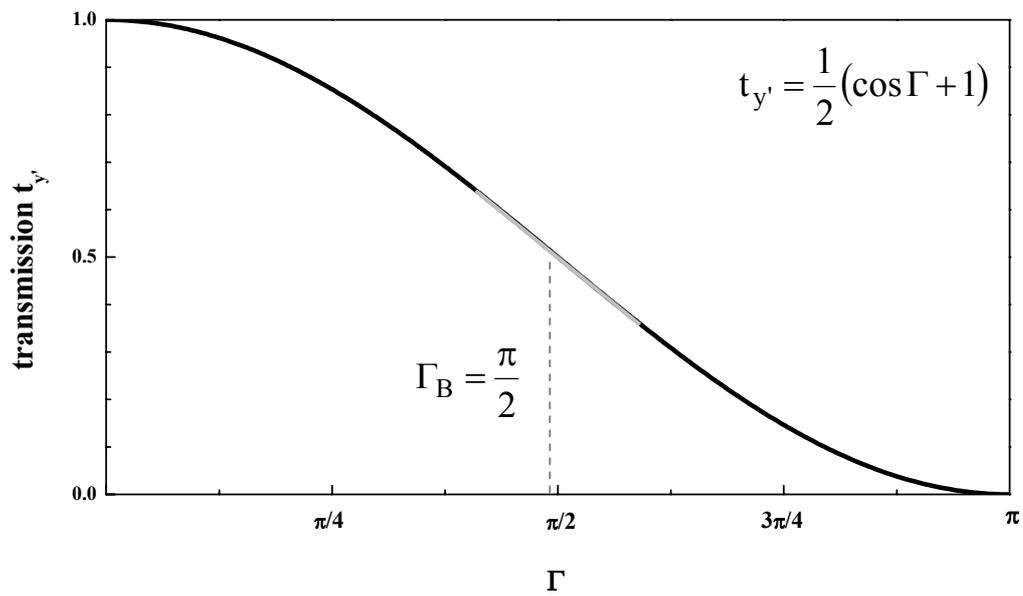
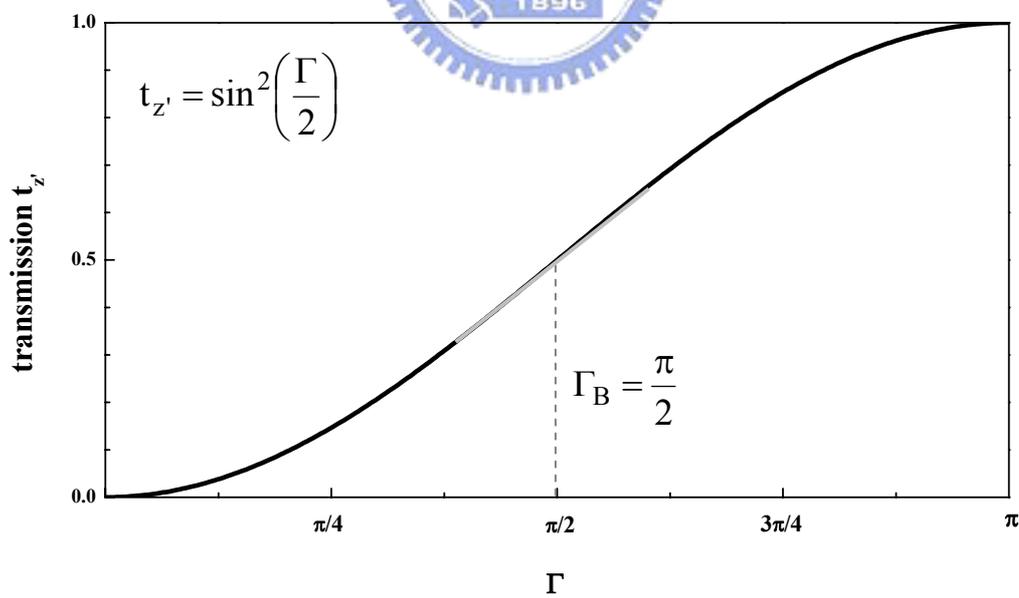


圖 2-5：電光取樣系統架構圖



(a) 穿透率 (transmission)  $t_y$  與相位延遲  $\Gamma$  之關係



(b) 穿透率 (transmission)  $t_z$  與相位延遲  $\Gamma$  之關係

圖 2-6：穿透率 (transmission)  $t$  與相位延遲  $\Gamma$  之關係

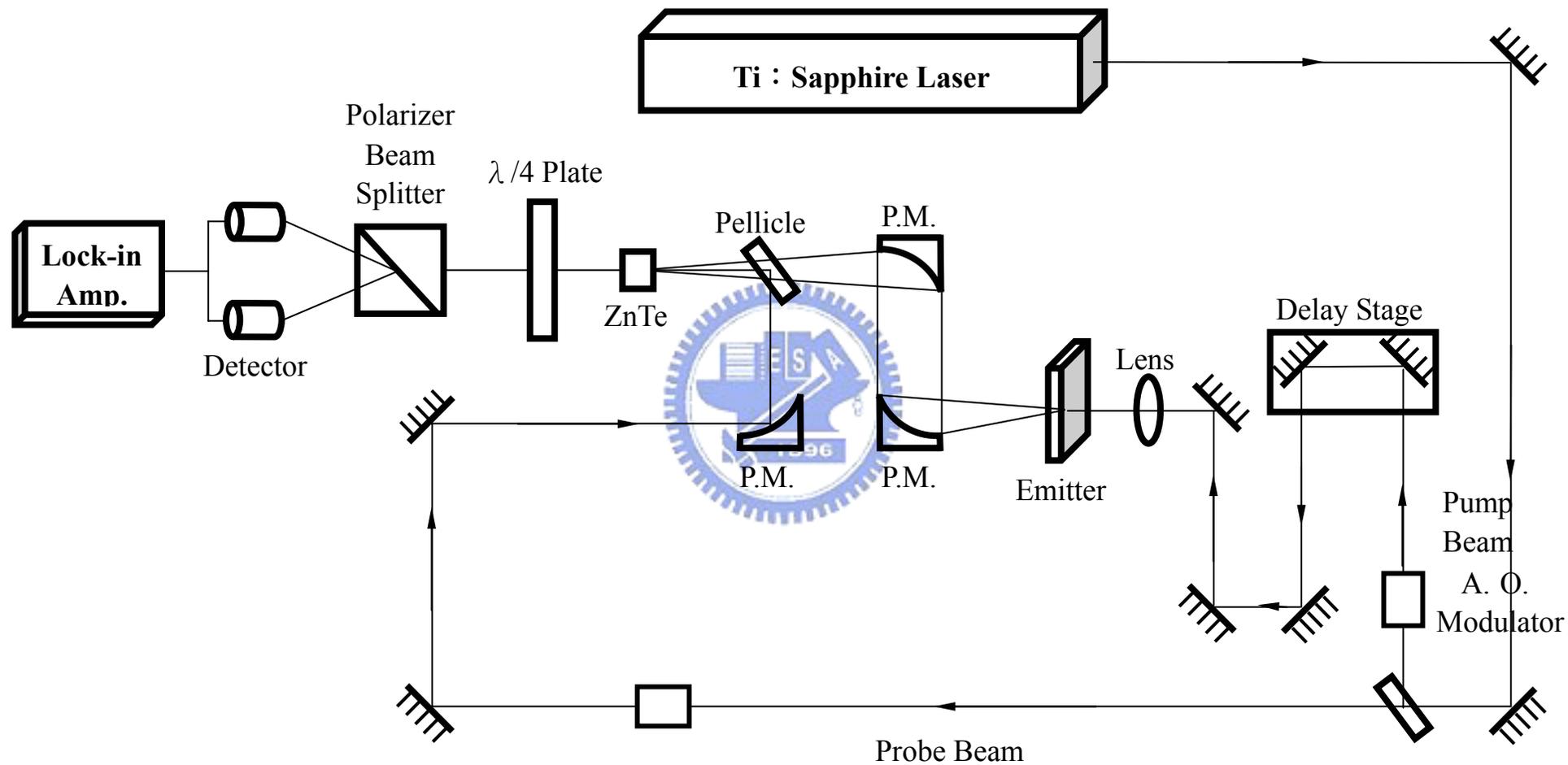


圖 2-7：自由空間電光取樣系統

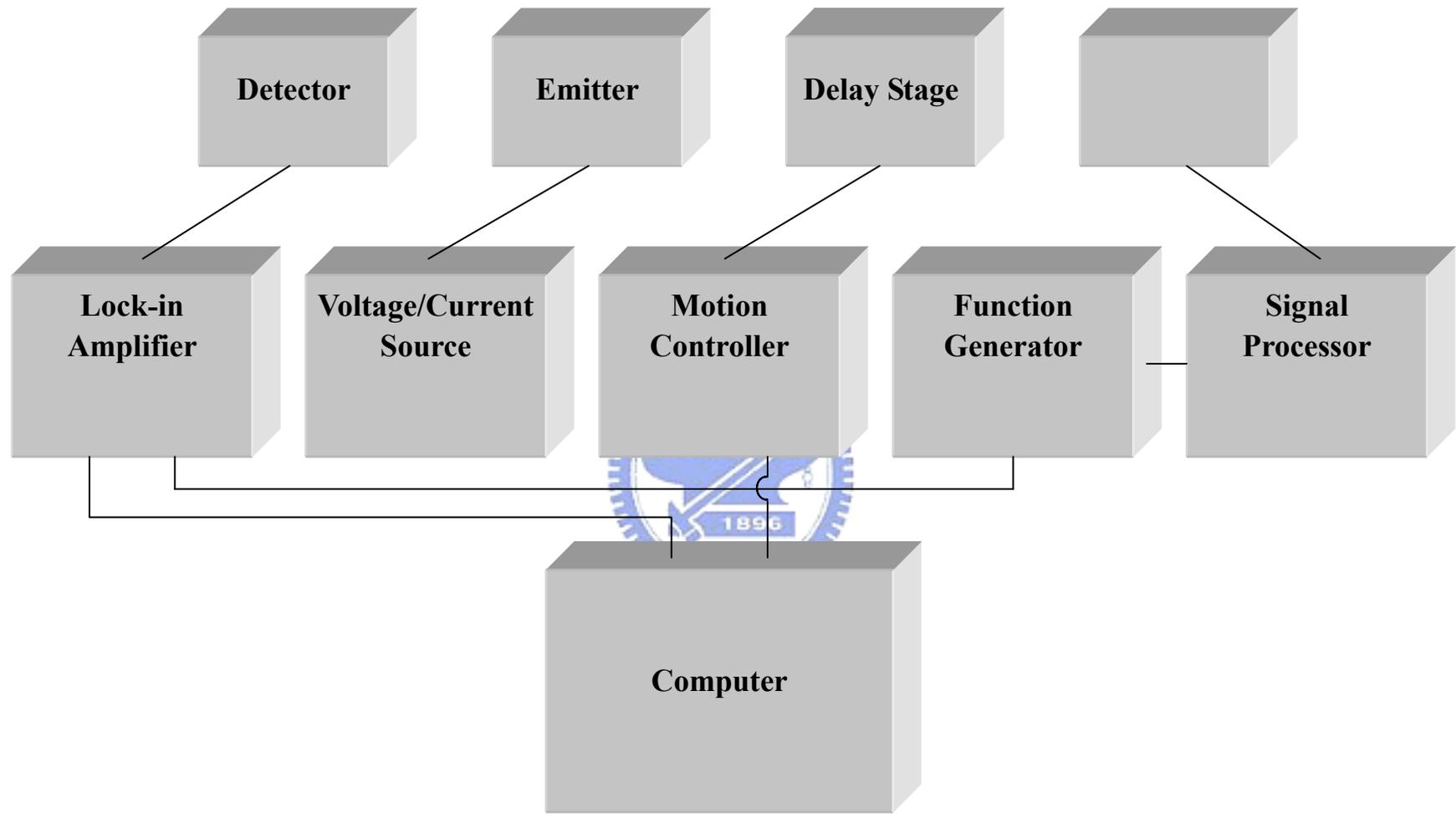


圖 2-8：自由空間電光取樣系統訊號輸送簡圖

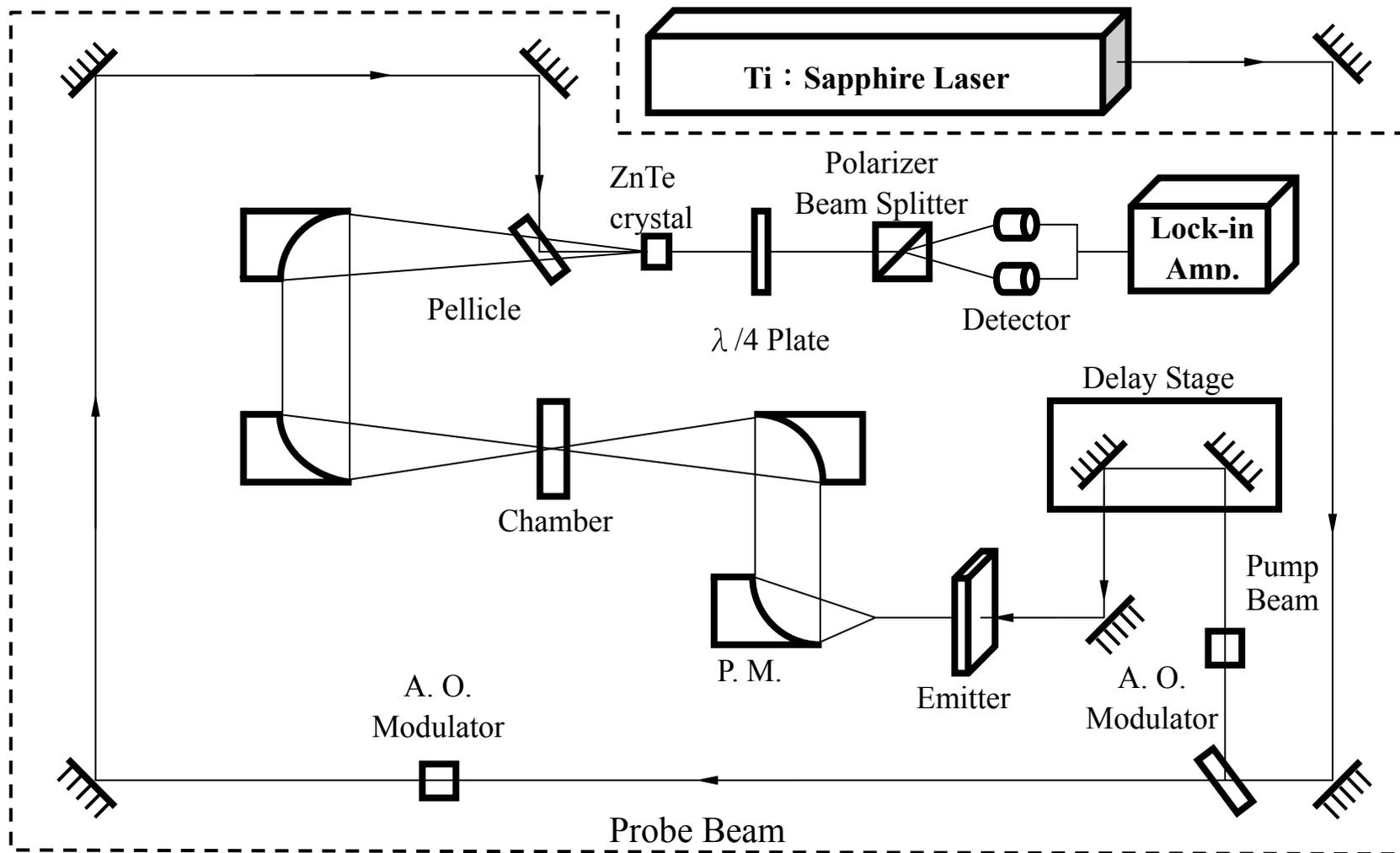


圖 2-9 : THz-TDS 量測系統

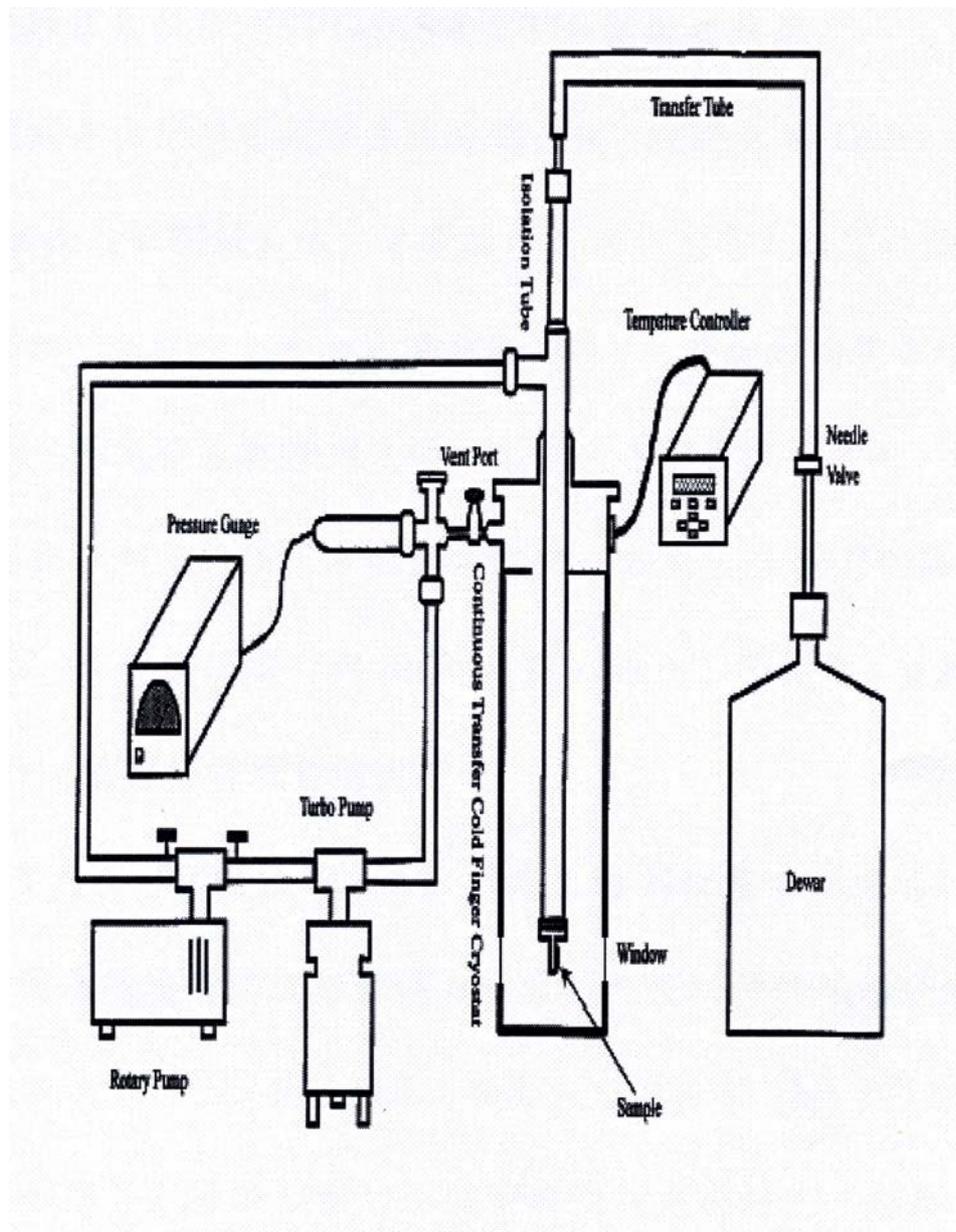


圖 2-10：低溫真空腔室示意圖

## 第三章

# 薄膜樣品製備與量測分析

本章將介紹樣品材料的選擇、樣品的製備及樣品特性的量測分析。其中 3-1~3-3 為薄膜樣品的製備，包括材料選擇的理由、MgO 基板在薄膜樣品製備前的預處理、薄膜樣品製備系統的介紹及薄膜樣品製備的方法與過程；3-4~3-6 為已製成之薄膜樣品特性量測分析，包括超導體臨界溫度  $T_c$ 、薄膜結構及結晶方向、薄膜厚度等各項薄膜性質的量測分析，最後 3-7 折衷各式條件的優缺選出最適合本研究進行的 YBCO 薄膜/基板。

### 3-1 薄膜與基板



#### 3-1-1 Perovskite 結構

本論文中選擇的薄膜與基板晶格結構皆與 Perovskite 結構有關，Perovskite 的晶體結構示意圖如圖 3-1(a)所示，為  $ABO_3$  的化學組成，A 原子填在單位晶格的八個角落上，O 原子填在單位晶格的六個面心中間，B 原子則填在以 O 原子構成的八面體洞（圖 3-1(a)中的虛線部份）內，其中 B 原子較 A 原子較小，根據庖利第一定則（Pauling's first rule），此 O 原子構成的八面體洞一般而言對 B 原子是過大的，故 B 原子在 O 原子內將產生某種程度內的不穩定，當 B 原子在 O 原子構成的八面體洞裡移動時，為了維持晶格的電中性，原來的晶格結構便

會由立方晶系(cubic)結構轉成正方晶系 (tetragonal) 結構，此種結構轉換與溫度有關，為 perovskite 結構著名之立方晶系—正方晶系轉換 [17][18] 。

### 3-1-2 YBCO 高溫超導薄膜

YBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_2^{2+}\text{Cu}^{3+}\text{O}_7$ ) 的晶體結構如圖 3-2 所示，其晶格常數  $a=3.82\text{\AA}$ ， $b=3.89\text{\AA}$ ， $c=11.66\text{\AA}$ ，其單一晶格的體積  $V=a\times b\times c=173.28\text{\AA}^3$ ，基本上為三個  $\text{YCu}^{3+}\text{O}_3$  Perovskite 結構的堆疊，A 原子為  $\text{Cu}^{3+}$ ，B 原子為 Y，將上、下兩個  $\text{YCu}^{3+}\text{O}_3$  結構中的 B 原子替換成 Ba 後，為了維持電中性，於晶格中抽去一個 O，整個晶格成為  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3^{3+}\text{O}_8$ ，但此結構的另一特徵為 1/3 的 Cu 為  $\text{Cu}^{3+}$ ，為維持電中性，再於晶格中抽去一個 O，而成  $\text{YBa}_2\text{Cu}_2^{2+}\text{Cu}^{3+}\text{O}_7$ ，通常此種結構中的 O 原子不易維持，實際上的真實結構為  $\text{YBa}_2\text{Cu}_2^{2+}\text{Cu}^{3+}\text{O}_{7-x}$  ( $0<x<1$ )。此種結構中的銅氧層平面是導致此種材料為超導體的關鍵所在。因為銅氧層會提供超導電子，而超導電流通過時，也大都由銅氧層間通過。

### 3-1-3 YBCO 高溫超導薄膜鍍製的基板選擇

我們共嘗試使用三種基板：LAO、MgO 及 NGO 來進行 YBCO 高溫超導薄膜的鍍製，其中，鍍製 YBCO 薄膜慣用的基板 STO 因 THz

輻射的穿透率差而不予以考慮，表 3-1 為 YBCO、LAO、MgO 及 NGO 基礎材料性質的列表，圖 3-3 為四種基板的結構示意圖。

由表 3-1 可知以 THz 輻射穿透量測而言，MgO 為最佳材料，而在相關 THz 輻射的薄膜穿透量測的文獻記載中[2]，大部份的基板也都是選擇 MgO，但 YBCO 與 MgO 不但結構不相同，與 YBCO 間的晶格常數差值也較大，可預期在 MgO 基板上成長的 YBCO 薄膜結構及超導性皆比較差，為了維持一定的薄膜品質，我們亦使用 LAO 及 NGO 兩種同為 Perovskite 結構、與 YBCO 晶格常數較相近的材料來進行 THz 輻射的穿透量測，雖然其對 THz 輻射的透明度較差，但其 YBCO 薄膜結構及超導性可預期較其在 MgO 基板上成長為佳，故有些使用 LAO 基板成長 YBCO 薄膜的文獻資料偏好量測 THz 輻射的反射比，如此可兼顧 THz 輻射量測及 YBCO 薄膜品質。



## 3-2 MgO 基板預處理

### 3-2-1 高溫退火

在 3-1 的討論中可知 MgO 基板與 YBCO 高溫超導薄膜間的晶格結構較為不匹配，我們能預知 YBCO/MgO 的薄膜成長品質較差，為了提升 YBCO 薄膜在 MgO 基板上的成長時的超導性，我們嘗試由對 MgO 基板的預處理來改善，由本研究群論文[11][19]及其他相關論文研究報告[20]顯示，MgO 基板經高溫退火 (annealing) 處理後，表面會產生原子台階 (atomic steps) 使 YBCO 薄膜能以接近階梯方式成

長，此種成長方式能降低薄膜與基板間因晶格不匹配而造成的內應力，提升 YBCO/MgO 成長的薄膜性質，MgO 基板經高溫退火前後的 AFM 影像如圖 3-4 所示[19]，在退火前表面較為粗糙且略失方向性，而在退火後表面則較為平坦並具較佳之方向性，有利 YBCO 薄膜在其上成長。

### 3-2-2 MgO 高溫退火步驟

我們以本研究群自行架設之高溫爐系統進行 MgO 基板的高溫退火處理，此高溫爐系統如圖 3-5 所示，由高溫爐主體、溫控系統、真空系統及氧氣輸送四大部份組成，我們以 1100°C、760 torr 氧壓、24 小時的高溫退火條件來進行 MgO 基板的預處理，實驗步驟如下：

1. 清潔石英管：在清潔室（clean hood）內將石英管內注入與超音波震盪器內液面同高之異丙酮（ACE），以超音波震盪 5 分鐘後倒出石英管內的異丙酮，再注入與超音波震盪器內液面同高之去離子水（D. I. water），以超音波震盪 5 分鐘後倒出石英管內的去離子水，如此重覆“異丙酮超音波震盪—去離子水超音波震盪”的步驟兩次，再先後以異丙酮及去離子水擦拭石英管外側，最後以氮氣槍將石英管吹乾。
2. 烤石英管：將石英管封入高溫爐內，並以石棉將爐口密封，打開渦輪分子幫浦抽至高真空，再打開控溫器設定以 10°C/min 的升溫速率升溫，在 1100°C 持溫 24 小時後，以 10°C/min 的降溫速率降溫，使石英管壁內的雜質揮發，避免在進行 MgO 基板高溫退火時

使雜質與基板表面產生反應。

3. 清洗基板：在清潔室內將基板置放於盛有異丙酮溶液的燒杯中，以超音波振盪 5 分鐘，使用去離子水沖洗乾淨後，再將基板置放於盛有去離子水的燒杯中，以超音波振盪 5 分鐘，如此重覆異丙酮超音波振盪—去離子水清洗—去離子水超音波振盪的步驟三次，共計約 30 分鐘，最後以氮氣槍將洗淨之基板在濾紙上吹乾，並放在光學顯微鏡下檢察基板表面是否已經清潔，若否，則重覆前述之清洗步驟。
4. 抽真空：將清潔完畢的基板置於石英管中，再將石英管封入高溫爐內，並以石棉將爐口密封，打開渦輪分子幫浦抽至高真空。
5. 升溫：將風扇打開並對準石英管口的 O-ring 位置，避免待會升溫時 O-ring 變質變形而影響真空度或揮發雜質至石英管內，接著打開控溫器，設定以二階段升溫，第一階段以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升溫速率升溫至  $600^{\circ}\text{C}$ ，不持溫，第二階段再以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升溫速率升溫至  $1100^{\circ}\text{C}$ ，持溫 24 小時。
6. 通氧：待溫度達  $1100^{\circ}\text{C}$  時，通入 760 torr 的氧氣進入石英管內，關閉石英管上的閥門，再關閉渦輪分子幫浦，使基板在  $1100^{\circ}\text{C}$ 、760 torr 氧氣的環境中進行 24 小時的高溫退火處理。
7. 降溫：退火處理結束後，以二階段降溫，第一階段以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降溫速率降溫至  $600^{\circ}\text{C}$ ，不持溫，第二階段再以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率降溫至室溫，降溫至室溫後即可將基板取出。

### 3-3 脈衝雷射鍍膜系統

### 3-3-1 脈衝雷射鍍膜系統

脈衝短波雷射鍍膜技術利用雷射光能分離材料表面數個層級的原子或分子結合能，將其一層一層地剝離蒸發，由於雷射為脈衝形式故只有材料表面會產生反應，能保持鍍膜材料（多半為熱壓成形的塊材）之原子或分子成份，故可蒸鍍化合物而不破壞其組織成份。其具有蒸鍍速率高、可作同組成蒸鍍、系統架設簡易、不需額外電源即可產生電漿環境等優點，近年來更因為可蒸鍍特性良好的高溫超導薄膜而受到重視，目前已廣泛的被運用於高溫超導薄膜的製作。



### 3-3-2 本論文所使用之脈衝雷射鍍膜系統

本實驗所使用之雷射源為 KrF 準分子雷射（Lambda Physika Lextra 200），雷射光源波長為 248nm，脈衝寬度為 12ns。雷射光輸入後先經一長方型限光器擷取中央較均勻之光源，再由三道反射鏡引導至真空腔內，進入真空腔之光學鏡為一凸透鏡，俾使雷射光聚焦在靶材上。此由雷射源至真空腔的光徑由 Nd-YAG Laser 的可見綠光來進行校準，校準方式為先使 Nd-YAG Laser 的校準用可見綠光經過 KrF 準分子雷射共振腔的兩片反射鏡鏡心，以確定其光路與 KrF 準分子雷射光的光路相同，再調整綠光由 KrF 準分子雷射腔體射出後的光徑，便可知 KrF 準分子雷射射出後至真空腔的光徑。

真空腔體由一直徑約 25 公分、高約 25 公分的不鏽鋼圓柱體構

成，以機械幫浦(rotary pump)及渦輪分子幫浦(turbo pump)可將真空度抽至  $10^{-6}$  torr 以下，真空腔內部的俯視圖如圖 3-6 所示。

雷射光束由真空腔右上角引入後，射在 YBCO 靶材上，瞬間蒸鍍 YBCO 靶材局部表面，使 YBCO 原子一層層地鍍在對面的基板上。YBCO 靶材置放於一旋轉馬達上，使入射之雷射光打在 YBCO 靶材上的不同位置，主要作用為防止雷射光打在靶材同一位置上而將靶材穿孔造成傷害並影響薄膜品質，雷射鍍膜的蒸鍍面積小，為增加蒸鍍面積與薄膜的均勻度，我們將靶材微微傾斜於基板的法線，使火焰做小角度旋轉，在馬達的轉速和雷射脈衝輸出頻率匹配的狀況下，火焰便能均勻地旋繞在基板的四周，馬達、靶材及雷射入射光束間的關係如圖 3-7 所示。本系統備有兩個旋轉馬達，能提供在同一製程中的多層膜蒸鍍。本實驗使用高溫電阻加熱器 (Usinc, SU-300A-02) 加熱基座，加熱基座積為直徑 50 公分，基板以銀膠黏在加熱基座上，加熱基座上方有一小孔供熱電偶 (thermocouple) 插入，深度約至高溫電阻加熱器的中心，基板即約黏在此位置的上面，有助於準確測量溫度，另，為防止蒸鍍時因通氧氣而造成氧化，熱電偶選用 K 型，其材質適用於高溫環境中，有效溫度反應範圍可達  $1000^{\circ}\text{C}$  左右。最後，本系統在基板與靶材間裝有一進氣管，提供薄膜蒸鍍時所需的氣體，對雷射蒸鍍 YBCO 而言為氧氣。

### 3-3-3 雷射鍍膜步驟與鍍膜條件

在本論文中共嘗試使用三種基板 (LAO、MgO、NGO) 來進行

YBCO 薄膜的製作。雷射鍍膜步驟如下：

1. 清洗基板：為確保薄膜成長的品質，在鍍製 YBCO 高溫超導薄膜之前必須先將基板清洗乾淨。首先在清潔室內將基板置放於盛有異丙酮溶液的燒杯中，以超音波振盪 5 分鐘，使用去離子水沖洗乾淨後，再將基板置放於盛有去離子水的燒杯中，以超音波振盪 5 分鐘，如此重覆異丙酮超音波振盪—去離子水清洗—去離子水超音波振盪的步驟三次，共計約 30 分鐘，最後以氮氣槍將洗淨之基板在濾紙上吹乾，並放在光學顯微鏡下檢察基板表面是否已經清潔，若否，則重覆前述之清洗步驟。
2. 研磨加熱基座：為避免前次鍍膜後殘留於加熱基座上的蒸鍍痕跡影響鍍膜品質，於本次鍍膜之前先將加熱基座上的蒸鍍痕跡細細磨去。研磨方式為以 400、600、1000、2000 號砂紙依序研磨去加熱基座的表層，研磨至可見新的加熱面為止，再以棉花棒沾取異丙酮將研磨細屑擦拭乾淨。
3. 黏貼基板：洗淨的基板以高溫銀膠黏於研磨好的加熱基座上，銀膠除了可使基板附著於加熱基座上外，亦因為良好的熱傳導體，可將加熱基座上的溫度較均勻地傳導至基板上。將銀膠仔細地在加熱基座上描繪出基板的形狀後，再將基板蓋上，以牙籤輕壓基板四周，使加熱基座和基板間藏於銀膠內的空氣擠壓出，避免銀膠內的氣泡影響熱傳播，最後再以氮氣槍吹去表面細塵並將黏貼好的基板置於加熱器上加熱至 100°C 左右烘烤 3 小時(加熱溫度過高將使銀膠內的殘存空氣過度膨脹而影響熱傳播，烘烤時間過短則銀膠的黏著效果不佳，基板有於鍍膜過程中掉落)，以除去銀膠內的有機溶劑，避免在鍍膜過程中污染基板，並增加銀膠的黏著

效果。

4. 置放加熱器與抽真空前置工作：將銀膠已處理好的加熱器放入真空腔內，以螺絲固定，並將加熱線連接上控溫器，接著將熱電偶插入加熱器內，打開控溫器，確定熱電偶正常工作，然後打開 Nd-YAG Laser 綠光校準光路，確定雷射光點能打在靶材上，並初步檢查雷射打在靶材上的位置是否可以使火焰對應到基板上，最後調整氧氣噴嘴的位置，使氧氣在基板上方約 1~2cm 處略為傾斜吹入，一切都確定好之後，再將真空腔封閉，準備進行抽真空的工作。
5. 抽真空：先確定機械幫浦 (rotary pump) 及渦輪分子幫浦 (turbo pump) 間的氣動閥已關閉，打開機械幫浦閥門，以機械幫浦抽至  $5 \times 10^{-2}$  torr 以下，再關閉機械幫浦閥門並打開氣動閥，最後開啟渦輪分子幫浦的電源並打開渦輪分子幫浦的閥門，將真空腔抽至  $10^{-6}$  torr 以下。
6. 加熱：分為二階段升溫，第一階段以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升溫，直至  $120^{\circ}\text{C}$  後持溫約 1~2 分鐘，第二階段以  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升溫，直至鍍膜溫度  $T_s$  後持溫至鍍膜工作結束。分為二階段升溫的用意主要為避免升溫過快，造成銀膠內的殘餘有機溶劑急速揮發而使基板脫落。
7. 進氧氣：將渦輪分子幫浦閥門關至半轉，關閉高真空計，打開高純氧閥門，通入 0.3 torr 氧氣後，開啟靶材旋轉馬達。
8. 鍍膜：當加熱器溫度在鍍膜溫度  $T_s$  穩定，真空腔內氧氣壓力在 0.3 torr 穩定後，開始進行雷射鍍膜工作，雷射輸出能量、重複率及打擊次數於後列表之，在鍍膜過程中，需小心調整雷射入射位

置，使火焰能儘量涵蓋整個基板，再小心調整靶材旋轉馬達，使靶材旋轉頻率、雷射輸出頻率及靶材傾斜角間能有較好的匹配，讓雷射脈衝均勻地落在基板周圍，增加鍍膜均勻度。

9. 降溫：薄膜蒸膜完後，迅速將渦輪分子幫浦關閉，通入大量氧氣，並迅速將加熱器關閉，以上動作儘量能在一瞬間完成，使薄膜能達到淬冷 (quench) 的效果，待溫度降至接近室溫後，將加熱基座取出，以刀片小心地將樣品卸下，即完成收取樣品的動作。

本論文共選取 LAO、MgO 和 NGO 三種基板來鍍製 YBCO 高溫超導薄膜，根據本實驗室以往鍍製 YBCO 高溫超導薄膜的經驗，於表 3-2 列出尋找三種基板的最佳鍍膜條件的溫度範圍、雷射輸出能量及雷射重複率，並於表 3-3 列出三種基板的最佳鍍膜條件。



### 3-4 電阻—溫度 (R-T) 特性量測系統

本論文以四點量測法來量測樣品的電阻值，為取得電阻值對溫度的變化，本研究群建立一可降至低溫的電阻—溫度量測系統，系統裝置如圖 3-8，包括低溫、真空、電性量測、控溫及電腦五大系統：

1. 低溫系統：閉路液氦冷凍機 (Closed Cycle Liquid Helium Refrigerator)
2. 真空系統：真空室機械幫浦
3. 電性量測系統：電流供應器 (KEITHLEY 220 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE)、多功能電錶 (HEWLETT PACKARD 34401A MULTIMETER)。

4. 控溫系統：二極體溫度計 (Silicon Diode Thermometer)、控溫器 (LAKE SHORE DRC-91CA CONTROLLER)。
5. 電腦系統：GPIB 卡、LabVIEW 軟體及電腦。

實驗步驟如下：

1. 接線：取等長的四條漆包線，將漆包線兩端約 0.2mm 的覆漆以加熱的銲錫除去，再將此四條漆包線的一端分別以低溫銀膠並行黏貼於基板上，最後以加熱器加熱 15~20 分鐘烘乾銀膠。
2. 黏貼樣品：以雙面膠將已接線妥當的基板黏貼於銅製量測基座上，將黏於基板上的四條接線以銲槍接著於銅製量測基座上的接點，外側兩條接線輸送電流，內側兩條接線為量測電壓之用。
3. 測試：在正式量測之前，先輸送+0.1mA 的電流，再輸送-0.1mA 電流，觀察所量測到的電阻值是否數值相同，方向相反，並觀察是否有電阻值過大的情形，以確保測試接線狀況良好。
4. 量測：以電腦設定量測溫度範圍在 50-295K 間，輸送電流值為 0.1mA，並設定一最大電壓限制設定為 1V，避免在量測過程中因阻值過大而燒毀樣品，完成電腦參數設定後，便可開始自動進行降溫量測。

圖 3-9 為 YBCO/LAO、YBCO/MgO 及 YBCO/NGO 三種樣品之 RT 量測結果。

### 3-5 $\alpha$ -step

製好的薄膜樣品以 HCl:D.I. Water 為 1:150 的比例的稀釋鹽酸溶去 YBCO 薄膜角落上一約  $0.01\sim 0.04\text{cm}^2$  大小的部份後，以  $\alpha$ -step 量測其薄膜厚度。

### 3-6 THz-TDS 薄膜樣品的選擇

表 3-4 為本論文所鍍製薄膜樣品之薄膜厚度、超導臨界溫度  $T_c$  及 THz 輻射穿透率之列表。由表 3-4 可看出 MgO 基板對 THz 輻射有最好的穿透率，約為 67%，但 YBCO 薄膜在 MgO 基板上之成長卻在三個基板中最差， $T_c = 85.8\text{K}$ ；而 NGO 基板及 LAO 基板對 THz 輻射的穿透率較差，均略低於 50%，其中 NGO 基板對 THz 輻射的穿透率約較 LAO 低一些，但可鍍製極薄之薄膜，本論文中可鍍製約  $300\text{\AA}$  厚之薄膜而維持  $T_c = 86.5\text{ K}$  之超導品質，故在本實驗中，主要 YBCO/MgO 及 YBCO/NGO 進行 THz-TDS 之量測，並以兩組互為對照。

	薄膜	基板		
	YBCO	LAO	MgO	NGO
晶體結構	Perovskite 堆疊	Perovskite	Rocksalt	Perovskite
晶系	長方晶系	立方—正方 晶系	立方晶系	立方—正方 晶系
晶格常數	a=3.82 Å b=3.89 Å c=11.66 Å	a=b=c =3.79 Å (立方晶系)	a=b=c =4.21 Å	a=b=c =3.84 Å (立方晶系)
與薄膜間的 晶格匹配		≐96.66 %	≐83.84 %	≐99.23 %
THz 穿透		差	佳	差

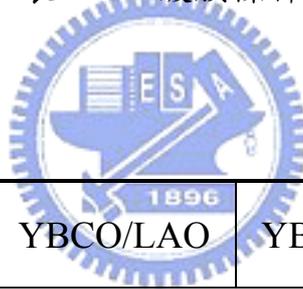
表 3-1：薄膜與基板的基礎材料性質列表

	YBCO/LAO	YBCO/MgO	YBCO/NGO
鍍膜溫度選取範圍 (°C)	780~800	735~775	790~820
鍍膜溫度選取間距 (°C)	10	10	10
雷射輸出能量選取範圍 (mJ)	350~500	350~500	300~500
雷射輸出能量選取間距 (mJ)	50	50	50
雷射重複率選取 (Hz)	3、5	3、5	2、3、5

表 3-2：尋找最佳鍍膜條件的參數選取

	YBCO/LAO	YBCO/MgO	YBCO/NGO
鍍膜溫度 (°C)	780	750	800
鍍膜氧壓 (torr)	0.28	0.3	0.3
雷射輸出能量 (mJ)	350	400	300
雷射重複率 (Hz)	5	3	2
雷射打擊次數 (pulse)	800	700	300

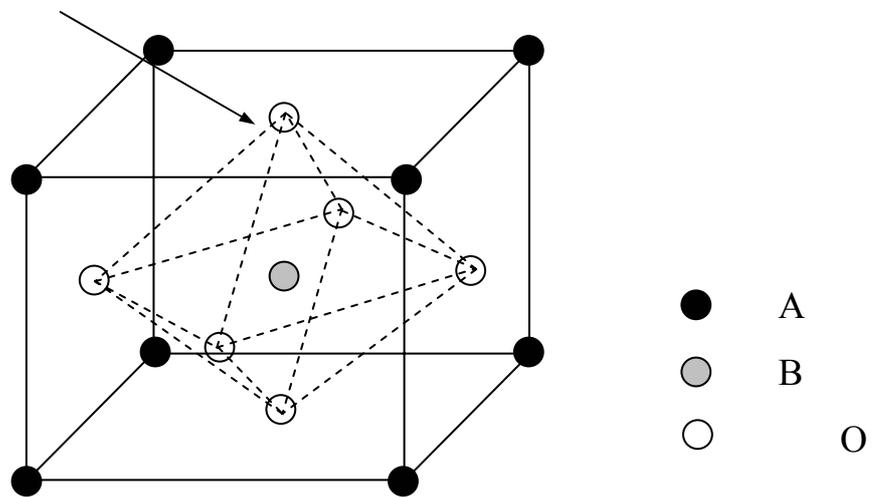
表 3-3：鍍膜條件



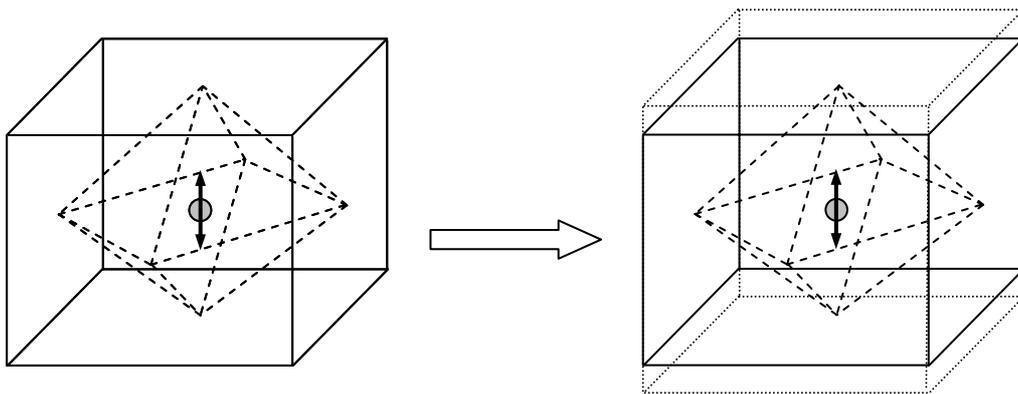
	YBCO/LAO	YBCO/MgO	YBCO/NGO
薄膜厚度 (Å)	800	1100	300
超導臨界溫度 $T_c$ (K)	88.1	85.8	86.6
基板穿透率 (T=295K)	45.43%	67.09%	44.99%
薄膜穿透率 (T=295K)	28.68%	19.40%	58.86%
樣品穿透率 (T=295K)	13.01%	13.02%	26.48%

表 3-4 樣品性質

O 氧子構成的八面體洞



(a) Perovskite 結構 ( $ABO_3$ )



(b) Perovskite 結構中的立方晶系—正方晶系轉換

圖 3-1：Perovskite 結構及其立方晶系—正方晶系轉換圖

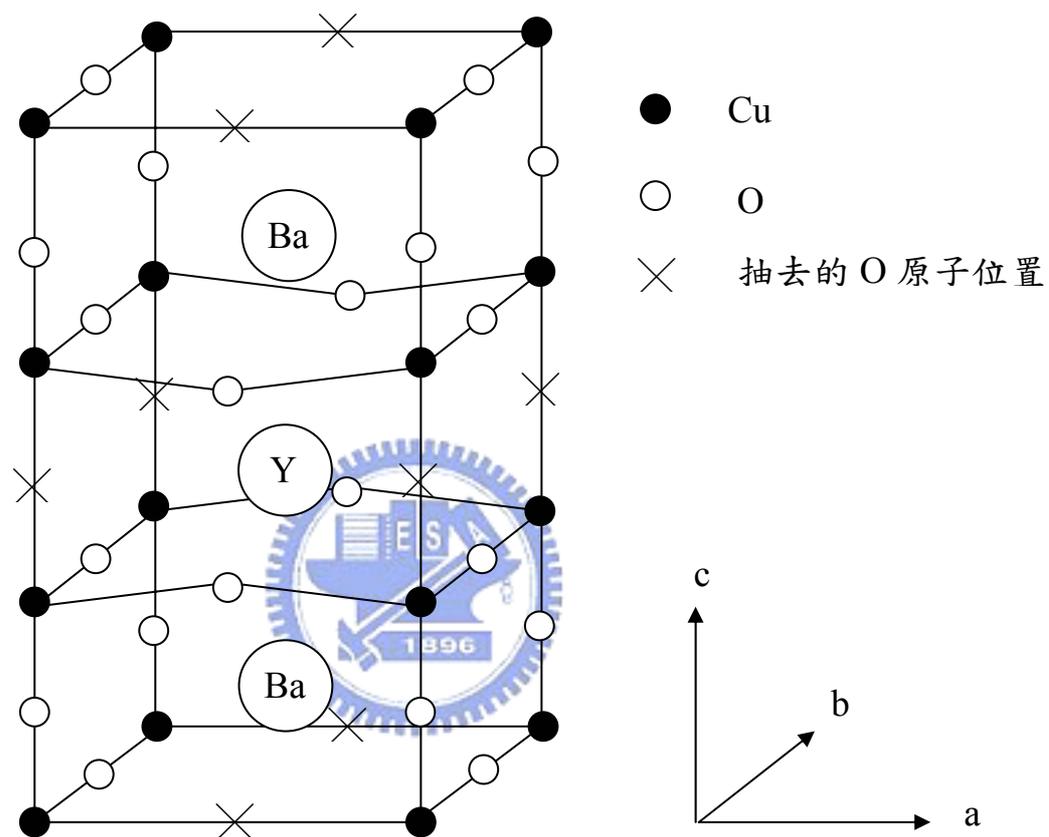
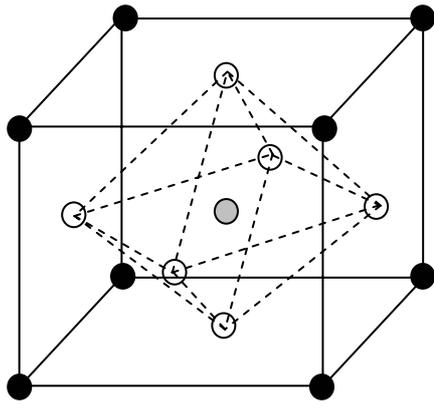
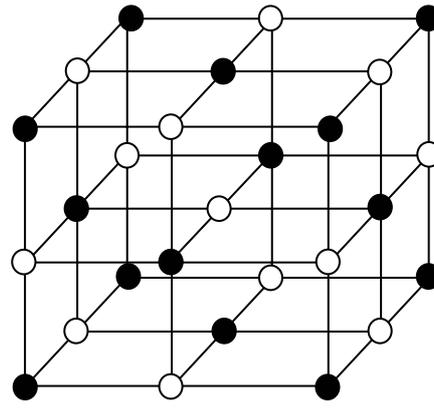


圖 3-2 : YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 的晶體結構圖



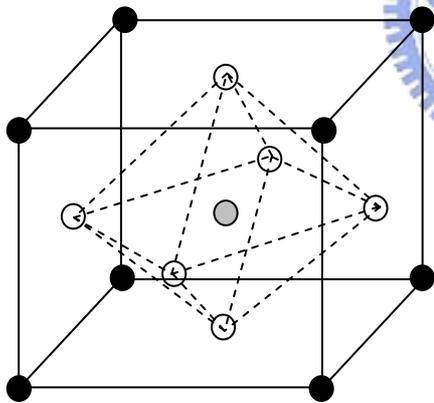
- La
- Al
- O

(a) LAO



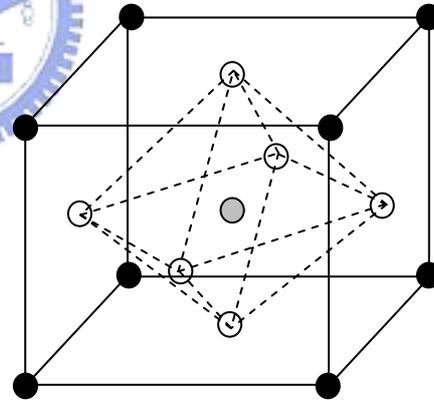
- Mg
- O

(b) MgO



- Nd
- Ga
- O

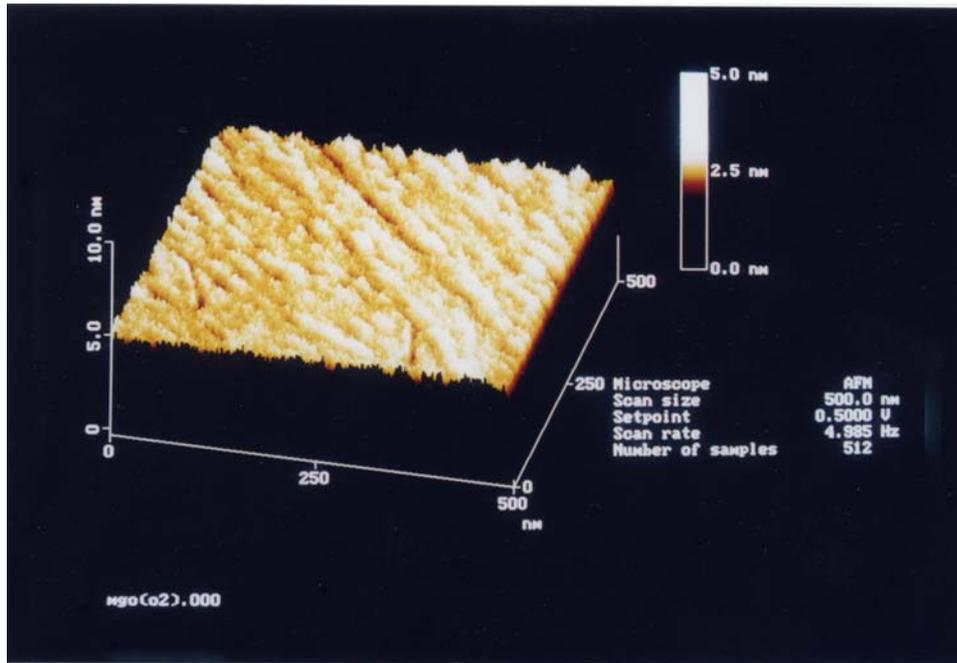
(c) NGO



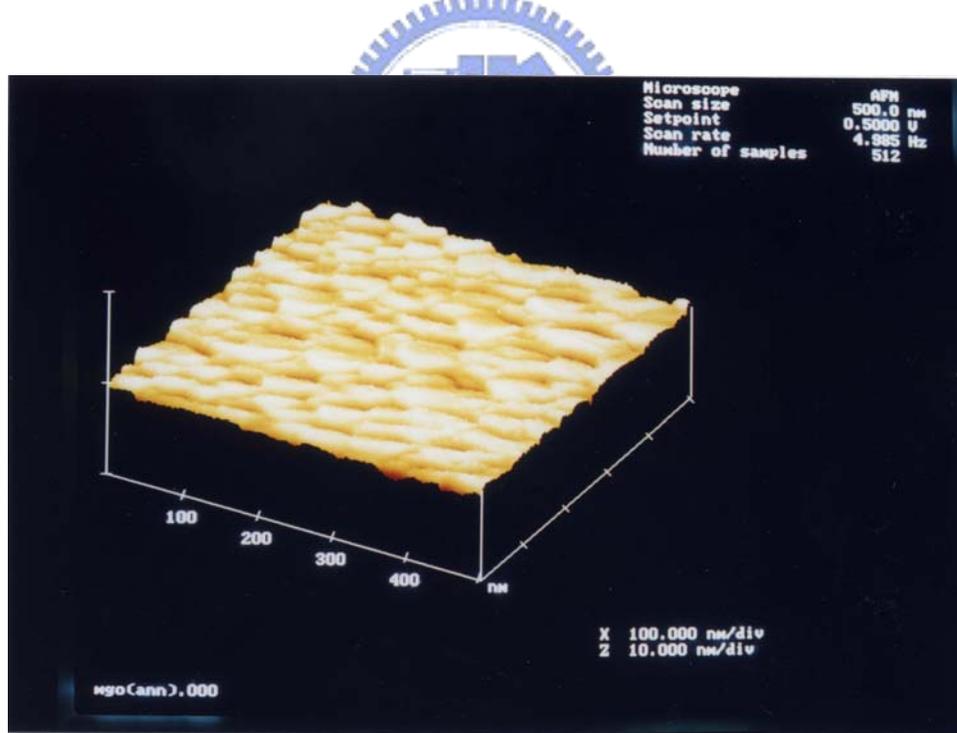
- Sr
- Ti
- O

(d) STO

圖 3-3：四種基板的結構示意圖



(a) MgO 基板經高溫退火處理前之 AFM 圖



(b) MgO 基板經高溫退火處理前後之 AFM 圖

圖 3-4 : MgO 基板經高溫退火處理前後之 AFM 圖

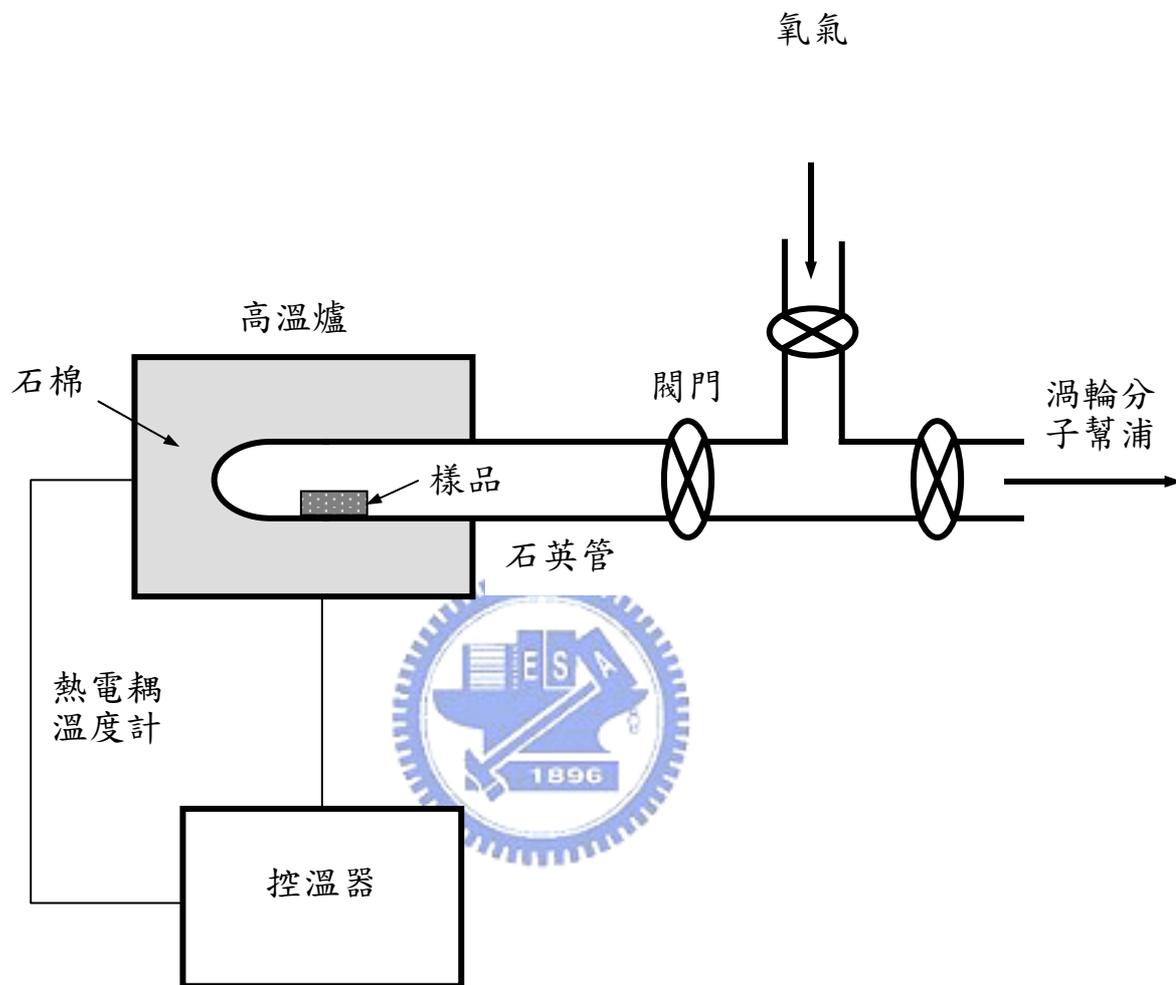


圖 3-5：高溫爐系統

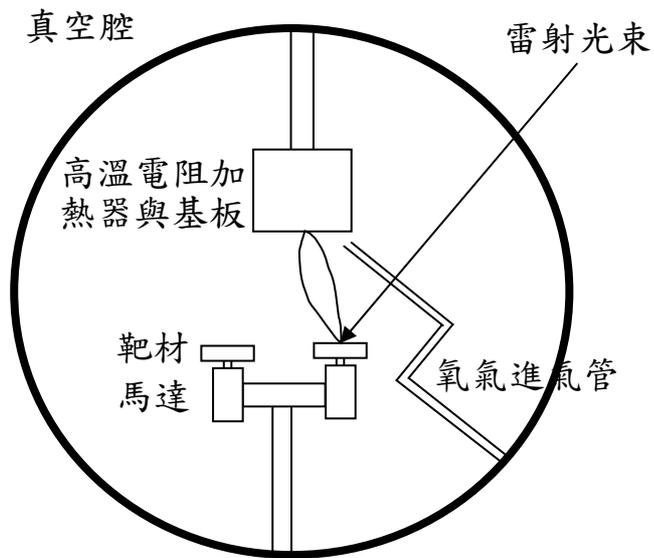


圖 3-6：雷射鍍膜系統示意圖

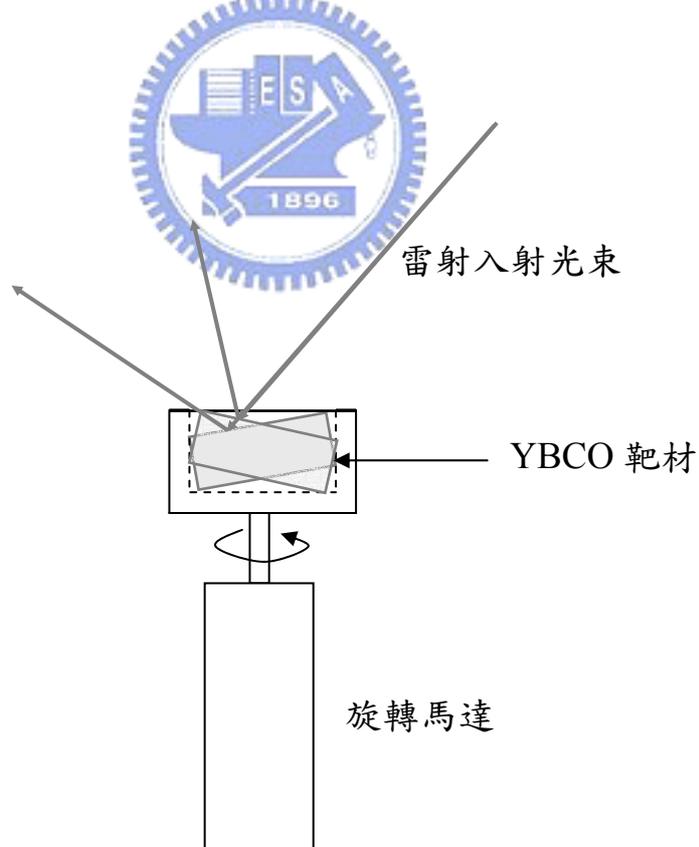


圖 3-7：馬達、靶材與雷射入射光束間的關係

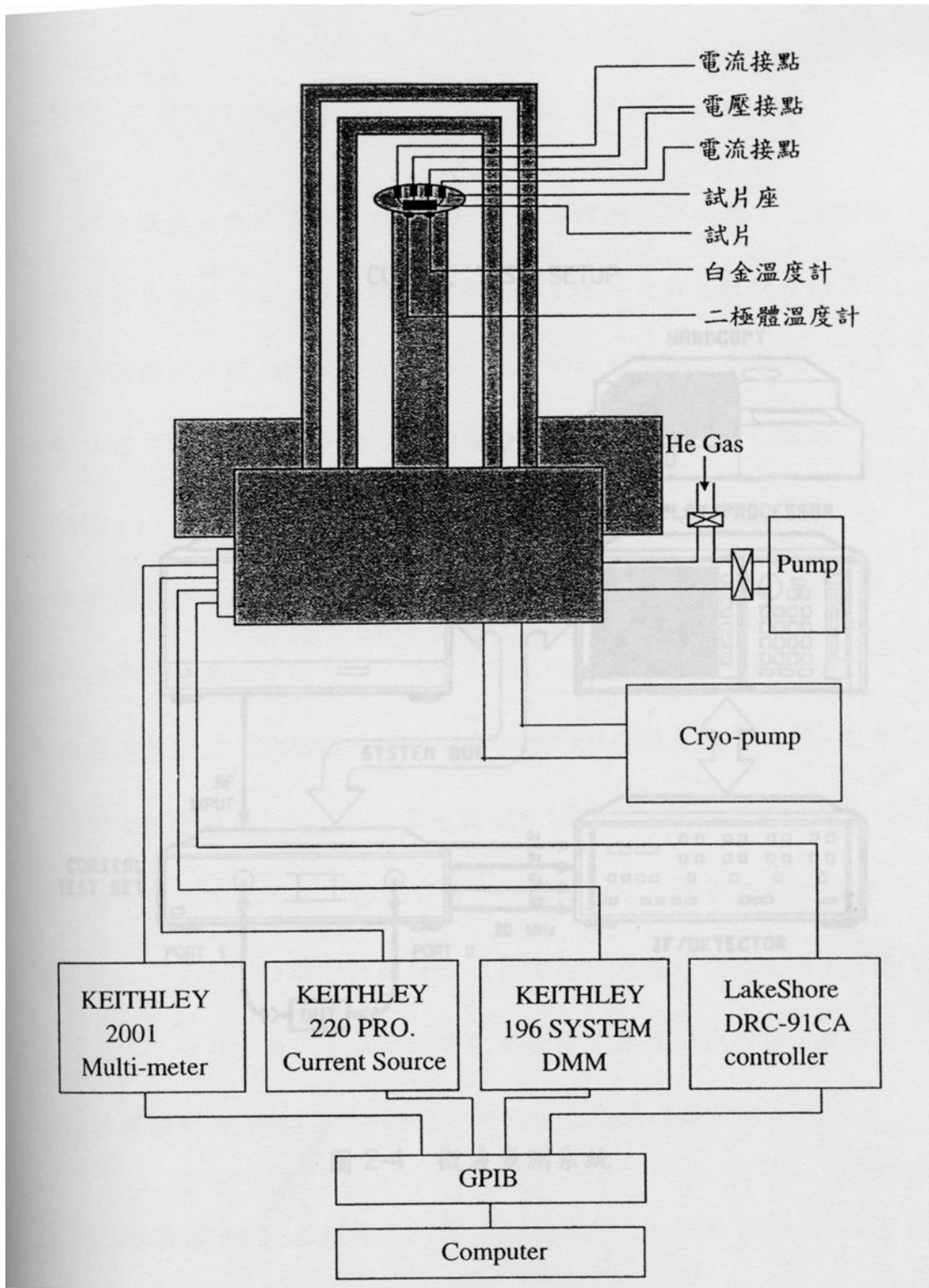
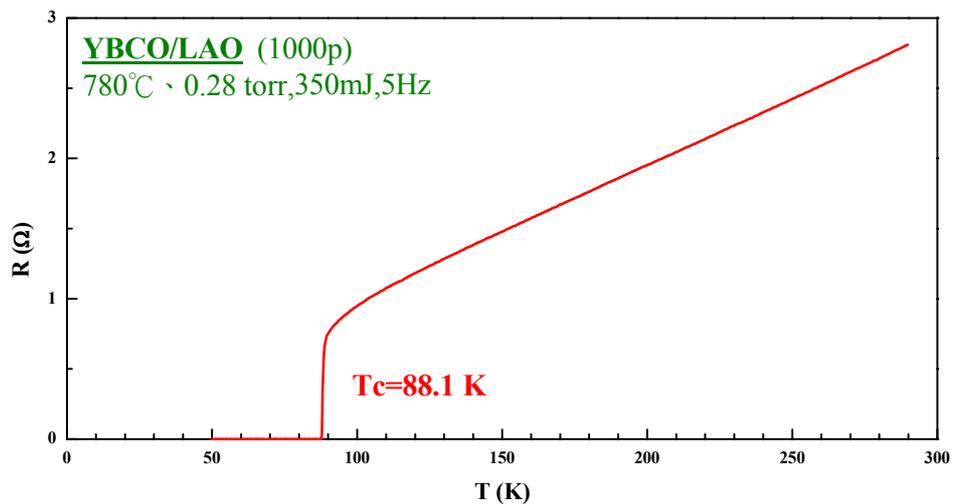
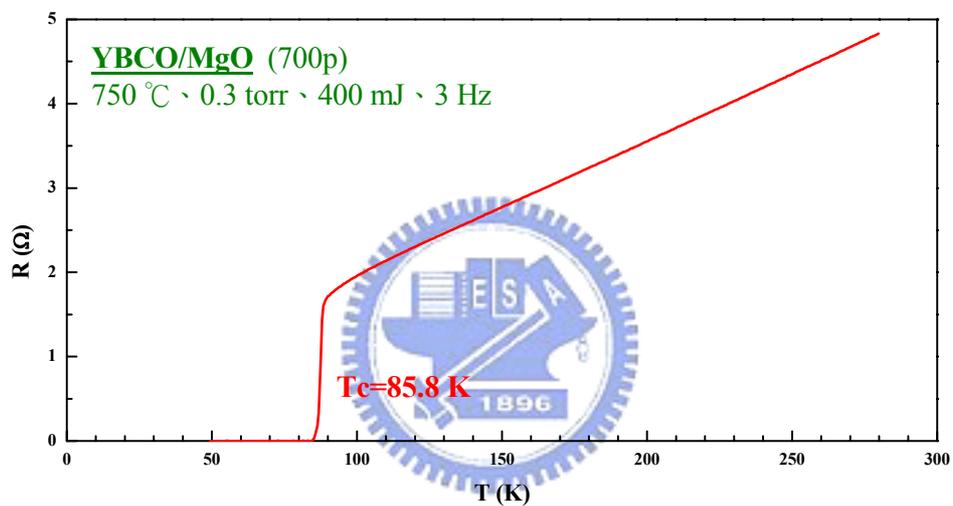


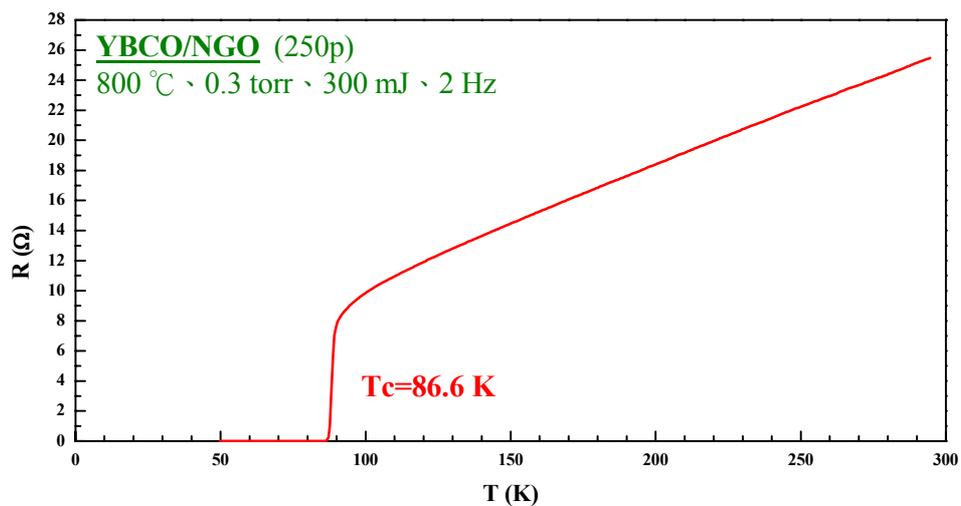
圖 3-8：電阻—溫度量測系統圖



(a) YBCO/LAO



(b) YBCO/MgO



(c) YBCO/NGO

圖 3-9：YBCO 薄膜之 RT 量測圖

## 第四章

### 利用 THz 時析頻譜研究 樣品高頻介電性質之電磁理論

本章主要分成三大部份：4-1 節解釋如何由實驗上的量測得到實驗透射係數比  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*)$ ；4-2 節則由電磁理論出發推演如何得到理論透射係數比 (transmittance)  $T_{\text{the}}^*(\omega, n^*)$ ，並考慮多重反射的影響；4-3 節解釋如何由 4-1 節所得之實驗透射係數比  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*)$  及由 4-2 節理論透射係數比  $T_{\text{the}}^*(\omega, n^*)$  兩者間，經由數值運算得出陶瓷基板的複數折射率  $n^*$ ；4-4 節解釋本實驗中為進行 4-3 節數值運算所撰寫的 Matlab 程式架構及流程。



#### 4-1 樣品透射係數比實驗數據處理

##### 4-1-1 傅立葉轉換

量測時域訊號分佈  $E(t)$ ，經由傅立葉轉換，可取得其頻域訊號分佈  $E(\omega)$ ，以下是最原始的傅立葉積分式：

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (4.1)$$

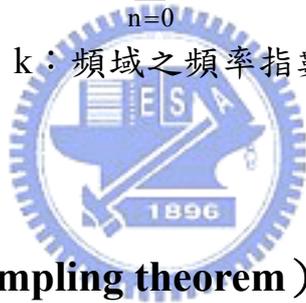
若  $E(t)$  在實驗中為離散式，而非函數，以傅立葉的離散式表示，此即謂快速傅立葉轉換（Fast Fourier Transform）：

$$X(\omega) = \sum_{t=0}^{\infty} x(t)e^{-i\omega t} \quad (4.2)$$

而一般的實驗數據是在有限時間下所進行的有限數據，故若以  $N$  表示時域空間下的取樣個數，改寫（4.2）式如下：

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) e^{-i \frac{2\pi}{N} kn} \quad (4.3)$$

$k$ ：頻域之頻率指數



#### 4-1-2 取樣原理 (sampling theorem)

取樣原理：若在時域取得一訊號  $x(t)$ ，其取樣頻率為  $f_s$ ，則進行 FFT 後所得到的頻域訊號分佈  $X(\omega)$  的最大可信頻率  $f_{\max} \leq 1/2f_s$ ，反過來說，若有一頻域訊號分佈  $X(\omega)$ ，其最大頻率為  $f_{\max}$ ，則在時域空間取樣時，取樣頻率  $f_s$  必須大於等於  $2f_{\max}$ ，才能完整取下時域空間之波形。其示意圖如圖 4-1。

在本實驗中，取樣頻率為 0.02ps，即 50THz，則最大可信取樣頻率為 25THz，取樣點數  $N = 800$ ，進行 FFT 後，因 FFT 為偶函數，故

頻域空間之正空間為 400 個點，頻域空間解析度為  $25/400 = 0.0625\text{THz}$ 。若要提高頻域空間解析度，可降低取樣頻率  $f_s$  或增加取樣點數  $N$ ，但降低取樣頻率  $f_s$  將降低時域訊號分佈擷取的可信度，造成訊號某種程度上的失真，故以增加取樣點數  $N$  為佳，而為了不影響訊號的真實度，我們在訊號左側延長量測時間來達到提高頻域空間解析度的目的。

### 4-1-3 實驗透射係數比

由 2-2 節所架設的 THz-TDS 系統，我們可以由實驗上的量測得到  $E_{\text{sam}}(t)$  及  $E_{\text{ref}}(t)$  兩道時域訊號，再由 4-1-1 節所介紹的快速傅立葉轉換得到頻域訊號  $E_{\text{sam}}^*(\omega, n^*)$  及  $E_{\text{ref}}^*(\omega)$ ，對基板的量測而言，實驗上可得一透射係數比  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n_s^*) = E_{\text{sam}}^*(\omega, n^*) / E_{\text{ref}}^*(\omega) = E_{\text{subs}}^*(\omega, n_s^*) / E_{\text{air}}^*(\omega)$ ，由後面的實驗結果和理論計算裡，我們可以看到此  $T_{\text{exp}}^*(\omega)$  亦為基板複數折射率  $n_s^*$  的函數；而對 YBCO 的量測而言，實驗上亦可得一透射係數比  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n_f^*) = E_{\text{sam}}^*(\omega, n^*) / E_{\text{ref}}^*(\omega) = E_{\text{film}}^*(\omega, n_f^*) / E_{\text{subs}}^*(\omega)$ ，由後面的實驗結果和理論計算裡，我們可以看到此  $T_{\text{exp}}^*(\omega)$  亦為薄膜複數折射率  $n_f^*$  的函數。由 4-1-2 節可知實驗在頻域空間的解析度，包括  $E_{\text{sam}}^*(\omega, n^*)$ 、 $E_{\text{ref}}^*(\omega)$ 、 $T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*)$ ... 等函數在頻域空間的解析度，供後面理論擬合及程式計算作參考資料，

## 4-2 理論透射係數比方程式

### 4-2-1 基板與空氣之理論透射係數比方程式

考慮 THz 輻射垂直穿透一損耗性陶瓷基板（介電質界面），如圖 4-2 (a) 所示，損耗性介質表示折射率為複數，即 THz 輻射在反射或穿透時在界面上發生了相位的變化。圖 4-2 (a) 中， $t_{12}$  表示由介質 1 進入介質 2 之透射係數（transmission coefficient）， $t_{21}$  表示由介質 2 進入介質 1 之透射係數（reflection coefficient）， $r_{12}$  表示由介質 1 進入介質 2 之反射係數， $r_{21}$  表示由介質 2 進入介質 1 之反射係數。

由介質 A 穿透至介質 B 之透射係數  $t$  及反射係數  $r$  的表示式如下：


$$t = \frac{2n_B}{n_B + n_A}$$
$$r = \frac{n_B - n_A}{n_B + n_A} \quad (4.4)$$

$n_A$  及  $n_B$  分別表示任意介質 A 與任意介質 B 之折射率。

若考慮沒有多重反射的狀況，則 THz 輻射穿透基板（介質 2）與空氣（介質 1）之透射係數比強度變化為：

$$\begin{aligned}
T_{\text{the}}^*(\omega, n)_{0,\text{int.}} &= \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega, n)_{0,\text{int.}}}{E_{\text{ref}}^*(\omega, n)_{0,\text{int.}}} = \frac{E_{\text{subs}}^*(\omega, n)_{0,\text{int.}}}{E_{\text{air}}^*(\omega, n)_{0,\text{int.}}} \\
&= t_{12} \cdot t_{21} \\
&= \frac{2n_2}{n_2 + n_1} \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \\
&= \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \tag{4.5}
\end{aligned}$$

$n_1$  及  $n_2$  分別表示介質 1 與介質 2 之折射率，下標“0”表示未考慮多重反射，下標“int.”表示只考慮強度。

而  $E_{\text{sam}}^*(\omega, n^*)$  及  $E_{\text{ref}}^*(\omega)$  兩道訊號在行經陶瓷基板時有不一樣的相位延遲而造成兩道訊號間存有一相位差：

$$\begin{aligned}
T_{\text{the}}^*(\omega, n)_{0,\text{pha.}} &= \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega, n)_{0,\text{pha.}}}{E_{\text{ref}}^*(\omega, n)_{0,\text{pha.}}} = \frac{E_{\text{subs}}^*(\omega, n)_{0,\text{pha.}}}{E_{\text{air}}^*(\omega, n)_{0,\text{pha.}}} \\
&= \frac{\exp(-ik_2d_2)}{\exp(-ik_1d_2)} \\
&= \frac{\exp(-i\omega d_2 / v_2)}{\exp(-i\omega d_2 / v_1)} \\
&= \frac{\exp(-i\omega d_2 n_2 / c)}{\exp(-i\omega d_2 n_1 / c)} \\
&= \exp\left(\frac{-i\omega d_2 (n_2 - n_1)}{c}\right) \tag{4.6}
\end{aligned}$$

$k_1$ 、 $k_2$ : 介質1、介質2之角波數 ( angular wave number )

$v_1$ 、 $v_2$ : 介質1、介質2之波速 ( wavespeed )

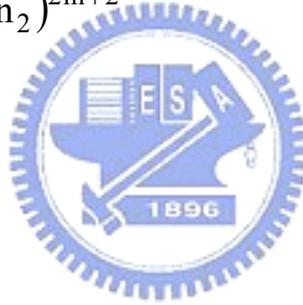
$d_2$ : 陶瓷基板的厚度

下標“pha.”表示只考慮相位。

現考慮 THz 輻射經第  $m$  次多重反射後射出之訊號，則原 THz 輻射穿透基板的強度變化必須再乘上介面 21 的反射係數：

$$\begin{aligned}
 T_{\text{the}}^*(\omega, n)_{m, \text{int.}} &= \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega, n)_{m, \text{int.}}}{E_{\text{ref}}^*(\omega, n)_{m, \text{int.}}} \\
 &= t_{12} \cdot t_{21} \cdot (r_{21} \cdot r_{21})^m \\
 &= \frac{2n_2}{n_2 + n_1} \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^{2m} \\
 &= \frac{4n_1 n_2 (n_1 - n_2)^{2m}}{(n_1 + n_2)^{2m+2}} \tag{4.7}
 \end{aligned}$$

而其相位差則為：



$$\begin{aligned}
 T_{\text{the}}^*(\omega, n)_{m, \text{pha.}} &= \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega, n)_{m, \text{pha.}}}{E_{\text{ref}}^*(\omega, n)_{m, \text{pha.}}} \\
 &= \frac{\exp(-ik_2 d_2) (\exp(-ik_2 d_2))^{2m}}{\exp(-ik_1 d_2)} \\
 &= \frac{(\exp(-i\omega d_2 n_2 / c))^{2m+1}}{\exp(i\omega d_2 n_1 / c)} \tag{5.8}
 \end{aligned}$$

由式 (4.7) 及式 (4.8) 可知經第  $m$  次多重反射後之基板與空氣透射係數比為：

$$\begin{aligned}
& T_{\text{the}}^*(\omega, n)_m \\
&= \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega)_{m,\text{int.}} \cdot E_{\text{sam}}^*(\omega)_{m,\text{pha.}}}{E_{\text{ref}}^*(\omega)_{m,\text{int.}} \cdot E_{\text{ref}}^*(\omega)_{m,\text{pha.}}} \\
&= \frac{4n_1 n_2 (n_1 - n_2)^{2m}}{(n_1 + n_2)^{2m+2}} \left( \exp\left(\frac{-i\omega d_2 n_2}{c}\right) \right)^{2m+1} \exp\left(\frac{i\omega d_2 n_1}{c}\right) \quad (4.9)
\end{aligned}$$

故最後所得之訊號為未經多重反射訊號及所有多重反射訊號之總和，其最後表示式如下：

$$T_{\text{the}}^*(\omega, n) = \sum_{P=0}^m \frac{4n_1 n_2 (n_1 - n_2)^{2P}}{(n_1 + n_2)^{2P+2}} \left( \exp\left(\frac{-i\omega d_2 n_2}{c}\right) \right)^{2P+1} \exp\left(\frac{i\omega d_2 n_1}{c}\right) \quad (4.10)$$

其中  $P=0$  即表示未經多重反射之訊號。又，本實驗中  $n_1$  為空氣折射率， $n_1 = 1$ ， $d_2$  為基板厚度，改記為  $d_s$ ， $n_2$  為陶瓷基板之折射率，損耗性介質，故為複數，我們將之改寫為  $n_s^*$ ，故本實驗中基板對空氣的理論透射係數比為：

$$T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*) = \sum_{P=0}^m \frac{4n_s^* (n_s^* - 1)^{2P}}{(n_s^* + 1)^{2P+2}} \left( \exp\left(\frac{-i\omega d_s n_s^*}{c}\right) \right)^{2P+1} \exp\left(\frac{i\omega d_s}{c}\right) \quad (4.11)$$

圖 4-3 為 MgO 理論透射係數比  $T_{\text{the}}^*$  與實驗透射係數比  $T_{\text{exp}}^*$  在頻域空間強度之比較，(a) 為不考慮多重反射訊號時的情形，(b) 為考

慮含有一個多重反射訊號時的情形，其中實線代表理論透射係數比  $T_{\text{the}}^*$ ，而實心圓點則代表實驗透射係數比  $T_{\text{exp}}^*$ ，由圖 4-3 可看出所推導出的理論透射係數比方程式和前兩章量測分析所得的實驗透射係數比方程式大致上是吻合的。

#### 4-2-2 薄膜/基板與基板之理論透射係數比方程式

考慮 THz 輻射垂直穿透一薄膜/基板結構，如圖 4-2 (b) 所示， $t_{\text{AB}}$  表示由介質 A 進入介質 B 之透射係數， $r_{\text{AB}}$  表由介質 A 進入介質 B 之反射係數。

若考慮沒有多重反射的狀況，則 THz 輻射穿透薄膜/基板與基板之透射係數比強度變化為：

$$\begin{aligned}
 T_{\text{the}}^*(\omega, n)_{0, \text{int.}} &= \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega, n)_{0, \text{int.}}}{E_{\text{ref}}^*(\omega, n)_{0, \text{int.}}} = \frac{E_{\text{film}}^*(\omega, n)_{0, \text{int.}}}{E_{\text{sub}}^*(\omega, n)_{0, \text{int.}}} \\
 &= \frac{t_{13} \cdot t_{32} \cdot t_{21}}{t_{12} \cdot t_{21}} \\
 &= \frac{2n_3}{n_3 + n_1} \frac{2n_2}{n_2 + n_3} \frac{n_2 + n_1}{2n_2} \\
 &= \frac{2n_3(n_1 + n_2)}{(n_1 + n_3)(n_3 + n_2)} \tag{4.12}
 \end{aligned}$$

因  $E_{\text{sam}}^*(\omega, n^*)$  及  $E_{\text{ref}}^*(\omega)$  兩道訊號在行經薄膜/基板與行經基板時

有不一樣的相位延遲而造成兩道訊號間存有一相位差：

$$\begin{aligned}
 T_{\text{the}}^*(\omega, \mathbf{n})_{0, \text{pha.}} &= \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega, \mathbf{n})_{0, \text{pha.}}}{E_{\text{ref}}^*(\omega, \mathbf{n})_{0, \text{pha.}}} = \frac{E_{\text{film}}^*(\omega, \mathbf{n})_{0, \text{pha.}}}{E_{\text{subs}}^*(\omega, \mathbf{n})_{0, \text{pha.}}} \\
 &= \frac{\exp(-ik_3 d_3)}{\exp(-ik_1 d_3)} \\
 &= \frac{\exp(-i\omega d_3 n_3 / c)}{\exp(-i\omega d_3 n_1 / c)} \\
 &= \exp\left(\frac{-i\omega d_3 (n_3 - n_1)}{c}\right) \quad (4.13)
 \end{aligned}$$

$k_1$ 、 $k_3$ : 介質1、介質3之角波數 ( angular wave number )

$d_3$ : 陶瓷基板的厚度



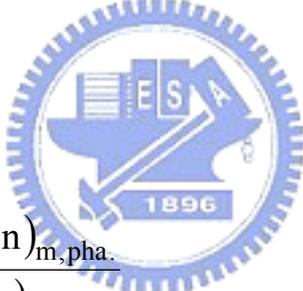
現考慮 THz 輻射經第  $m$  次多重反射後射出之訊號，則原 THz 輻射穿透薄膜/基板與基板的強度變化必須再乘上介面 32 與介面 31 的反射係數：

$$\begin{aligned}
 T_{\text{the}}^*(\omega, \mathbf{n})_{m, \text{int.}} &= \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega, \mathbf{n})_{m, \text{int.}}}{E_{\text{ref}}^*(\omega, \mathbf{n})_{m, \text{int.}}} \\
 &= \frac{t_{13} \cdot t_{32} \cdot t_{31}}{t_{12} \cdot t_{21}} \cdot (r_{32} \cdot r_{31})^m \\
 &= \frac{2n_3}{n_3 + n_1} \frac{2n_2}{n_2 + n_3} \frac{n_2 + n_1}{2n_2} \left( \frac{n_2 - n_3}{n_3 + n_2} \frac{n_1 - n_3}{n_3 + n_1} \right)^m \\
 &= \frac{2n_3(n_1 + n_2)}{(n_1 + n_3)(n_3 + n_2)} \left[ \frac{(n_1 - n_3)(n_2 - n_3)}{(n_1 + n_3)(n_3 + n_2)} \right]^m \quad (4.14)
 \end{aligned}$$

而其相位差則為：

$$\begin{aligned}
 T_{\text{the}}^*(\omega, n)_{m, \text{pha.}} &= \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega, n)_{m, \text{pha.}}}{E_{\text{ref}}^*(\omega, n)_{m, \text{pha.}}} \\
 &= \frac{\exp(-ik_3 d_3) (\exp(-ik_3 d_3))^{2m}}{\exp(-ik_1 d_3)} \\
 &= \frac{(\exp(-i\omega d_3 n_3 / c))^{2m+1}}{\exp(i\omega d_3 n_1 / c)} \quad (4.15)
 \end{aligned}$$

由式 (4.14) 及式 (4.15) 可知經第  $m$  次多重反射後之薄膜/基板與基板透射係數比為：



$$\begin{aligned}
 T_{\text{the}}^*(\omega, n)_m &= \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega, n)_{m, \text{int.}} E_{\text{sam}}^*(\omega, n)_{m, \text{pha.}}}{E_{\text{ref}}^*(\omega, n)_{m, \text{int.}} E_{\text{ref}}^*(\omega, n)_{m, \text{pha.}}} \\
 &= \frac{2n_3(n_1 + n_2)}{(n_1 + n_3)(n_3 + n_2)} \left[ \frac{(n_1 - n_3)(n_2 - n_3)}{(n_1 + n_3)(n_3 + n_2)} \right]^m \frac{\left( \exp\left(\frac{-i\omega d_3 n_3}{c}\right) \right)^{2m+1}}{\exp\left(\frac{-i\omega d_3 n_1}{c}\right)} \quad (4.16)
 \end{aligned}$$

故最後所得之訊號為未經多重反射訊號及所有多重反射訊號之總和，其最後表示式如下：

$$T_{\text{the}}^*(\omega, n) = \sum_{P=0}^m \left\{ \frac{2n_3(n_1 + n_2)}{(n_1 + n_3)(n_3 + n_2)} \left[ \frac{(n_1 - n_3)(n_2 - n_3)}{(n_1 + n_3)(n_3 + n_2)} \right]^P \cdot \frac{\left( \exp\left(\frac{-i\omega d_3 n_3}{c}\right) \right)^{2P+1}}{\exp\left(\frac{-i\omega d_3 n_1}{c}\right)} \right\} \quad (4.17)$$

又，本實驗中  $n_1$  為空氣折射率， $n_1 = 1$ ， $d_3$  為薄膜厚度，改記為  $d_f$ ， $n_2$  為陶瓷基板之折射率，在此視我們所使用的陶瓷基板為非損耗性介質， $n_2$  為實數，我們將之改寫為  $n_s$ ， $n_3$  為薄膜之折射率，為損耗性介質，我們將之改寫為  $n_f^*$ ，故本實驗中的薄膜/基板對基板的理論透射係數比為：

$$T_{\text{the}}^*(\omega, n_f^*) = \sum_{P=0}^m \left\{ \frac{2n_f^*(1 + n_s)}{(1 + n_f^*)(n_f^* + n_s)} \left[ \frac{(1 - n_f^*)(n_s - n_f^*)}{(1 + n_f^*)(n_f^* + n_s)} \right]^P \cdot \frac{\left( \exp\left(\frac{-i\omega d_f n_f^*}{c}\right) \right)^{2P+1}}{\exp\left(\frac{-i\omega d_f}{c}\right)} \right\} \quad (4.18)$$

$$= \frac{2n_f^*(1 + n_s)}{(1 + n_f^*)(n_f^* + n_s)} \exp\left(\frac{-i\omega d_f (n_f^* - 1)}{c}\right) \cdot \sum_{P=0}^m \left\{ \left[ \frac{(1 - n_f^*)(n_s - n_f^*)}{(1 + n_f^*)(n_f^* + n_s)} \right]^P \left( \exp\left(\frac{-i\omega d_f n_f^*}{c}\right) \right)^{2P} \right\} \quad (4.19)$$

又以 Newton-Raphson algorithm 得下列近似式[21]：

$$\sum_{P=0}^{\infty} \left[ \frac{A-B}{A+B} \frac{C-B}{B+C} \exp \theta \right]^P \cong \frac{1}{1 - \left[ \frac{A-B}{A+B} \frac{C-B}{B+C} \exp \theta \right]} \quad (4.20)$$

利用上式改寫式 (4.19)，得 THz 輻射穿透薄膜/基板對基板在無限多重反射條件下的穿透比為：

$$T_{\text{the}}^*(\omega, n_f^*) = \frac{\frac{2n_f^*(1+n_s)}{(1+n_f^*)(n_f^*+n_s)} \exp \frac{-i\omega d_f(n_f^*-1)}{c}}{1 - \frac{1-n_f^*}{1+n_f^*} \frac{n_s-n_f^*}{n_s+n_f^*} \exp \frac{-2i\omega d_f n_f^*}{c}} \quad (4.21)$$

若  $n_f^* \gg 1$ ，則上式進一步改寫成：

$$T_{\text{the}}^*(\omega, n_f^*) = \frac{2n_f^*(1+n_s)}{(1+n_f^*)(n_f^*+n_s) \exp \frac{i\omega d_f n_f^*}{c} + (1-n_f^*)(n_f^*-n_s) \exp \frac{-i\omega d_f n_f^*}{c}} \quad (4.22)$$

THz 輻射在經過介質時，會在介質內產生多重反射，而每道多重反射間的時間延遲  $\Delta t$  可以下式表述：

$$\Delta t = \frac{2dn}{c} \quad (4.23)$$

其中  $d$  為行經介質的厚度， $n$  為行經介質的折射率， $c$  則為光速。以 YBCO 薄膜而言，若薄膜之厚度極薄，約數十個 nm 或數百個 nm 左右，而由實驗結果可知  $n$  隨溫度變動，約在 100-1000 間變動，故各個多重反射訊號的時間延遲約在數個  $10^{-1}$ ps 或數個  $10^{-2}$ ps 間，故所截取之  $E_{\text{film}}(t)$  訊號可視為無限個多重反射值疊加之結果，亦即通常使用式 (4.22) 之無限多重反射式。

### 4-3 數值計算

由式(4.11)及式(4.22)我們可得本論文之理論透射係數比  $T_{\text{the}}^*(\omega, n^*)$ ，而由 4-1-1 節中我們可由 THz-TDS 的量測工作中得一實驗透射係數比  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*)$ ：

$$T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*) = \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega, n^*)}{E_{\text{ref}}^*(\omega, n^*)} \quad (4.24)$$

式 (4.11) 中之基板厚度  $d_s$  及光速  $c$  為已知值，式 (4.22) 中之薄膜厚度  $d_f$ 、基板厚度  $d_f$  及光速  $c$  亦為已知值，當：

$$T_{\text{the}}^*(\omega, n^*) = T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*) \quad (4.25)$$

時，即可得知在某給定頻率  $f$  ( $\omega=2\pi f$ ) 下之待測樣品複數折射率  $n^*$ 。

但仔細地觀察式 (4.11) 及式 (4.22)，很快地便能發現  $T_{\text{the}}^*(\omega, n^*) = T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*)$  無法輕易得解，於是我們以數值計算方式解出在某頻率  $f$  下之樣品複數折射率  $n^*$ ：在一指定頻率  $f$  下給予一複數折射率  $n^*$ ，若此  $n^*$  使下式：

$$\Delta T^*(\omega, n^*) = \left| T_{\text{the}}^*(\omega, n^*) - T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*) \right| \quad (4.26)$$

有最小值，則此  $n^*$  即為所求之複數折射率（振幅相同或相位相同亦可，即  $\Delta T_{\text{int}}^*(\omega, n^*) = |T_{\text{the,int}}^*(\omega, n^*) - T_{\text{exp,int}}^*(\omega, n^*)|$  或  $\Delta T_{\text{pha}}^*(\omega, n^*) = |T_{\text{the,pha}}^*(\omega, n^*) - T_{\text{exp,phas}}^*(\omega, n^*)|$ ），此部份工作以自行撰寫 Matlab 程式語言來完成，於 4-4 節中再詳細討論。

求出待測樣品的  $n^*$  值後，若此複數折射  $n^* = n + ik$ ，由複數介電常數  $\varepsilon^*$  與  $n^*$  間的關係，我們可求得複數介電係數的實部  $\varepsilon_r$  與虛部  $\varepsilon_i$ ：

$$\begin{aligned} \varepsilon^* &= n^{*2} \\ &= (n^2 - k^2) + i(2nk) \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (4.28)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (4.29)$$

由複數導電率  $\sigma^*$  與  $\varepsilon^*$  間的關係，我們可求得複數介電常數的實部  $\sigma_r$  與虛部  $\sigma_i$ ：

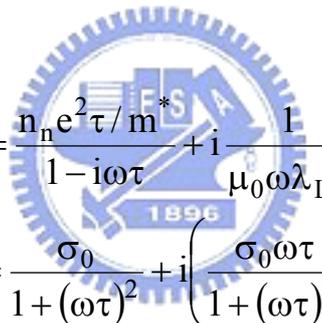
$$\begin{aligned}\sigma^* &= -i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \\ &= (2nk\omega\varepsilon_0) - i[(n^2 - k^2)\omega\varepsilon_0]\end{aligned}\quad (4.30)$$

$$\sigma_r = 2nk\omega\varepsilon_0 \quad (4.31)$$

$$\sigma_i = (k^2 - n^2)\omega\varepsilon_0 \quad (4.32)$$

式中  $\varepsilon_0$  為真空中的介電常數。

又，對超導體而言，由二流體模型 (two-fluid model)，此導電率由正常電子 (normal electron) 及超導電子 (superconductor electron) 所貢獻，分別為  $\sigma_n$  及  $\sigma_s$ ，而  $\sigma_n$  之行為即如 Drude 對金屬在交流模型中所預測：



$$\begin{aligned}\sigma_{\text{full}}(\omega) &= \sigma_n(\omega) + \sigma_s(\omega) = \frac{n_n e^2 \tau / m^*}{1 - i\omega\tau} + i \frac{1}{\mu_0 \omega \lambda_L^2} \\ &= \frac{\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2} + i \left( \frac{\sigma_0 \omega \tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{1}{\mu_0 \omega \lambda_L^2} \right) \\ &= \sigma_r + i\sigma_i\end{aligned}\quad (4.33)$$

$$\sigma_{nr} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2} : \text{正常電子電導率之實部}$$

$$\sigma_{ni} = \frac{\sigma_0 \omega \tau}{1 + (\omega\tau)^2} : \text{正常電子電導率之虛部}$$

$$\sigma_0 = n_n e^2 \tau / m^* : \text{Drude模型中之直流電導率}$$

因此，超導電子對導電率之貢獻為：

$$\begin{aligned}\sigma_s(\omega) &= \sigma_i(\omega) - \sigma_{ni}(\omega) \\ &= \frac{1}{\mu_0 \omega \lambda_L^2} = \frac{1}{2\pi \mu_0 f \lambda_L^2}\end{aligned}\quad (4.34)$$

由式 (4.34)，對  $1/f$  作曲線適配或直接求解即可求出  $\lambda_L$ 。

式 (4.22) 在某些特定條件下亦可直接求解  $\sigma^*$ ：若  $n_f \omega d_f / c \ll 1$

(對 YBCO 薄膜而言當  $d_f \ll 10^{-6} \text{mm}$  時便符合條件)，則：

$$\exp \frac{i\omega d_f n_f^*}{c} = \cos \frac{\omega d_f n_f^*}{c} + i \sin \frac{\omega d_f n_f^*}{c} = 1 + i \frac{\omega d_f n_f^*}{c}\quad (4.35)$$

利用式 (4.35) 式 (4.22) 改寫如下：

$$T_{\text{the}}^*(\omega, n^*) = \frac{1 + n_s}{1 + n_s + \frac{i\omega d_f}{c} (n_f^{*2} + n_s)}\quad (4.36)$$

若  $n_f \gg n_s > 1$  (對 YBCO 薄膜及本實驗所選擇的基板而言此點成立)，由於  $\sigma^* = -i\omega \epsilon_0 \epsilon^* = -i\omega \epsilon_0 n^{*2}$ ，改寫式 (4.36) 如下：

$$T_{\text{the}}^*(\omega, n^*) = \frac{1 + n_s}{1 + n_s - \frac{d_f}{c \epsilon_0} \sigma^*}\quad (4.37)$$

$$= \frac{1 + n_s}{1 + n_s - Z_0 \sigma^* d_f}\quad (4.38)$$

其中  $Z_0 = 1/c\epsilon_0 = 1/3 \times 10^8 \cdot 8.854 \times 10^{-12} = 376.78 \Omega$ 。由於上式之各項數值除了欲求之  $\sigma^*$  之外皆為已知，故可由  $T_{\text{the}}^*(\omega, n^*) = T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*)$  直接求得  $\sigma^*$ 。

## 4-4 Matlab 程式語言

在 4-3 節中，我們欲求出在給定頻率下使式(4.26)中之  $\Delta T^*(\omega, n^*)$  值有最小值時之  $n^*$  值，仔細觀察式 (4.26)，可發現  $\Delta T^*(\omega, n^*)$  值恆為正，當  $\Delta T^*(\omega, n^*)$  有最小值時，即是  $\Delta T^*(\omega, n^*) \rightarrow 0$  之時，故我們以牛頓勘根法求解，輸入一測試起始值  $n_{\text{test}}^*$ ，由此起始值尋求方程式(4.26)之根。

實驗進行中所撰寫的 Matlab 程式語言主架構如圖 4-4 所示，主要由參數設定、傅立葉轉換、數值計算迴圈及矩陣儲存四大結構所組成，我們以此架構共建立兩個略有差異的程式，分為命名為 Program1 及 Program2，以下詳述：

### Program1

1. 參數設定：

設  $n^*$  有一系列之測試值，令此集合  $n_{\text{Test}} = \{n_{\text{test} 1}^*, n_{\text{test} 2}^*, n_{\text{test} 3}^*, n_{\text{test} 4}^*, \dots\}$ ，將  $n_{\text{test}}^*$  分別代入式 (4.11) 及 (4.22) 中，並以

$n_{\text{test}}^*$  做為計算式 (4.26) 之牛頓勘根法之起始值，若有一  $n_{\text{test}}^*$  代入使  $\Delta T^*(\omega, n^*)$  有最小值，則此  $n_{\text{test}}^*$  即為所求之  $n^*$ 。我們令  $n_{\text{test}}^*$  由一  $n\text{Start}$  值（複數），實部每次加  $n\text{StepR}$  值（實數），虛部每次加  $n\text{StepI}$  值（虛數），直至  $n\text{Stop}$  值（複數），於是此集合  $n\text{Test}$  可由以下之矩陣式表示：

$$\begin{bmatrix} n\text{Start} & n\text{Start} + n\text{StepR} & n\text{Start} + 2n\text{StepR} & \dots \\ n\text{Start} + n\text{StepI} & n\text{Start} + n\text{StepR} + n\text{StepI} & n\text{Start} + 2n\text{StepR} + n\text{StepI} & \dots \\ n\text{Start} + 2n\text{StepI} & n\text{Start} + n\text{StepR} + 2n\text{StepI} & n\text{Start} + 2n\text{StepR} + 2n\text{StepI} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & n\text{Stop} \end{bmatrix}$$

由於式 (4.26) 中， $\Delta T^*(\omega, n^*)$  為  $\omega$  及  $n^*$  之函數，故在求值過程中，我們給定一  $\omega$ ，在此  $\omega$  下求得一  $n^*$  之數值解， $n^*$  為  $\omega$  之函數。由於不同的  $\omega$  下可求出不同的  $n^*$  數值解，我們於程式開頭亦決定此  $\omega$  值之範圍， $\omega = 2\pi f$ ，即決定頻率範圍，令此範圍為一集合  $\text{Freq}$ ，一般依憑 THz 輻射訊號之頻寬做數值上的選取，在本實驗中，一般選取值為 0~2THz，亦即集合  $\text{Freq} = \{f \mid 0 \leq f \leq 2 \cdot 10^{12}, f = n(\Delta f), n \in \mathbb{N}\}$ ， $\Delta f$  之值由 4-1-2 節討論之取樣原理決定。

故於程式起頭，先設定參數值： $n\text{Start}$ 、 $n\text{Stop}$ 、 $n\text{StepR}$  及  $n\text{StepI}$ ，使集合  $n\text{Test}$  能包含可能的  $n^*$  解，並設定  $E_{\text{sam}}(t)$  及  $E_{\text{ref}}(t)$  兩道訊號的合理時間載取範圍及輸入取樣頻率，寫成一時間序列  $\text{Time}$ ，最後設

定所求之頻率範圍 Freq。

在此步驟亦輸入實驗所量取到的  $E_{\text{sam}}(t)$  及  $E_{\text{ref}}(t)$  兩道訊號，以延遲時間 (delay time) 及振幅強度兩序列寫成一個  $2 \times n$  的矩陣，以 .dat 檔輸入程式。

## 2. 傅立葉轉換：

將  $E_{\text{sam}}(t)$  及  $E_{\text{ref}}(t)$  兩道訊號以取樣頻率 0.02ps 插分整理，得  $E_{\text{sam}}(t)\text{Data}$  及  $E_{\text{ref}}(t)\text{Data}$  兩個矩陣，再做快速傅立葉轉換，得  $E_{\text{sam}}^*(\omega, n^*)$  及  $E_{\text{ref}}^*(\omega)$  兩道矩陣訊號，將此兩道矩陣訊號以“for”迴圈將  $E_{\text{sam}}^*(\omega, n^*)$  及  $E_{\text{ref}}^*(\omega)$  兩個  $2n$  矩陣內的元素相除得一新矩陣  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*)$ ：

$$T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*)_{ij} = \frac{E_{\text{sam}}^*(\omega)_{ij}}{E_{\text{ref}}^*(\omega)_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad j = 1, 2, 3, \dots, n \quad (4.38)$$

## 3. 數值計算迴圈：

前述已得  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*)$ ，若給定  $\omega$  及  $n_{\text{test}}^*$  便可由式 (4.11) 及式 (4.22) 得  $T_{\text{the}}^*(\omega, n^*)$ ，在尋求 (4.26) 式的最小值時，我們使用 Matlab 內建函數“fminsearch”以牛頓勘根法在式 (4.26) 中的  $\Delta T^*(\omega, n^*)$  函數上尋找以  $n_{\text{test}}^*$  為初始值的最小值，其所尋找到之數值解根令為  $n_{\text{sol}}^*$ ，而此數值解根所對應之  $\Delta T^*(\omega, n^*)$  令為  $\Delta p^*$ ， $\Delta p^*$  值做為最後解得  $n^*$  值可信度的參考值，若  $\Delta p^*$  值較大，則表示  $T_{\text{the}}^*(\omega, n^*)$  與  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n^*)$  兩值差異較大，即理論與實驗的差異較大，在此結果下

所求出之  $n^*$  值便較不可信，反之亦然。此指令之示意圖如圖 4-5 所示。

整個數計算迴圈的邏輯架構圖如圖 4-6 所示，總共分成兩大部份，虛線框外部主要為參數的輸入順序法則，虛線框內部則為主要的邏輯判斷區。先從虛線框外看起，此部份迴圈設定主要為完成前述之  $n_{\text{Test}}$  集合及  $\text{Freq}$  序列依序丟入式 (4.26) 中進行計算；虛線框內部則把虛線框外部的指令依序以 `fminsearch` 指令進行最小值的尋找，此所尋找到之最小值為  $\Delta p^*$ ，其所對應的數值解根則令為  $n_{\text{sol}}^*$ ，得到這兩個值後，我們將  $\Delta p^*$  與  $(\Delta p^*)_{\text{min}}$  做比較，若  $\Delta p^*$  較  $(\Delta p^*)_{\text{min}}$  為小則令新的  $(\Delta p^*)_{\text{min}}$  值為此次所尋找到  $\Delta p^*$ ，而此  $n_{\text{sol}}^*$  則令為  $n_{\text{final}}^*$ ，若  $\Delta p^*$  較  $(\Delta p^*)_{\text{min}}$  為大，則不進行取代，即此次計算結果不予以考慮，於是，依此規則，我們最後能找出在每一個  $\text{Freq}$  對應序列下所尋找到之  $(\Delta p^*)_{\text{min}}$  值及  $n_{\text{final}}^*$  值，且此  $(\Delta p^*)_{\text{min}}$  值必為此  $\text{Freq}$  對應序列下之最小值，而  $n^*$  即為我們所欲求之複數折射率之解。

一開始設定一遠大於  $\Delta p^*$  值之  $(\Delta p^*)_{\text{min}}$  值，一般  $\Delta p^*$  值小於 10，且多小於 0.1，在此處我們設計  $(\Delta p^*)_{\text{min}}$  之初始值為 10000。

#### 4. 矩陣儲存：

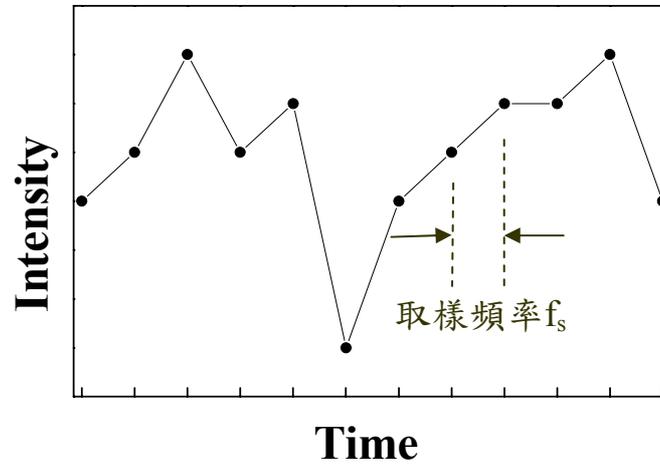
最後可得在  $\text{Freq}$  對應序列下所尋找到之  $n_{\text{test}}^*$ 、 $n^*$  及  $(\Delta p^*)_{\text{min}}$  三個值，將此三個值的實、虛部各對應  $\text{Freq}$  序列儲存成六個  $2^* n$  矩陣，

並以.dat 檔輸出。

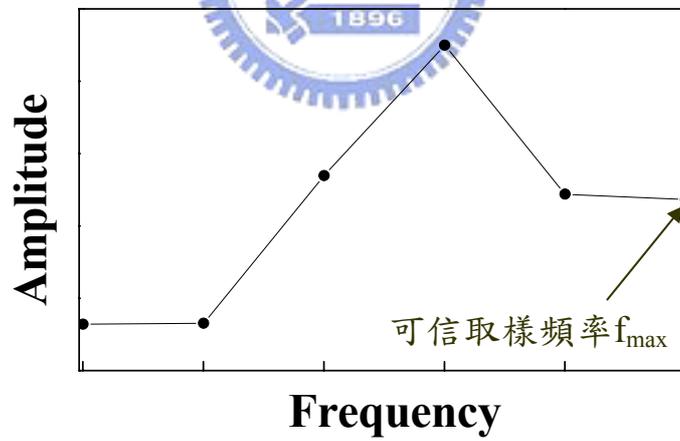
## **Program2**

Program2 與 Program1 的程式架構相似，主要不同處在於數值計算迴圈在給定頻率下輸入起始值  $n_{\text{test}}^*$  的方式，在 Program1 中輸入一  $n_{\text{test}}^*$  之矩陣 nTest，而在 program2 中以前一個頻率下所得到之  $n_{\text{final}}^*$  為現欲求解頻率之  $n_{\text{test}}^*$ ，以避免 Program1 中因多重解而造成之  $n_{\text{final}}^*$  漂移問題，Program2 數值計算迴圈的邏輯架構圖如圖 4-7 所示。

Program1 具在不同頻率下求得之  $n_{\text{final}}^*$  各自獨立之優點，若訊號準確度較低時，不致於因在某頻率下求得之  $n_{\text{final}}^*$  失真而影響在其他頻率下求得之  $n_{\text{final}}^*$  值，但卻無法有效地避開多重解的問題；而 Program2 則具有可避開多重解和速度快的優點，但若起始之  $n_{\text{test}}^*$  值設定不佳，便極有可能引起整個頻率序列下所求得之  $n_{\text{final}}^*$  值產生錯誤，並且在所求之  $n_{\text{final}}^*$  值未知的情形下，極難判定所求得之  $n_{\text{final}}^*$  值是否正確。前述概略性地介紹兩個程式的優缺，在實驗進行之時，我們通常以兩個程式反覆交互檢視結果，使兩個程式各以其長補另者之短。

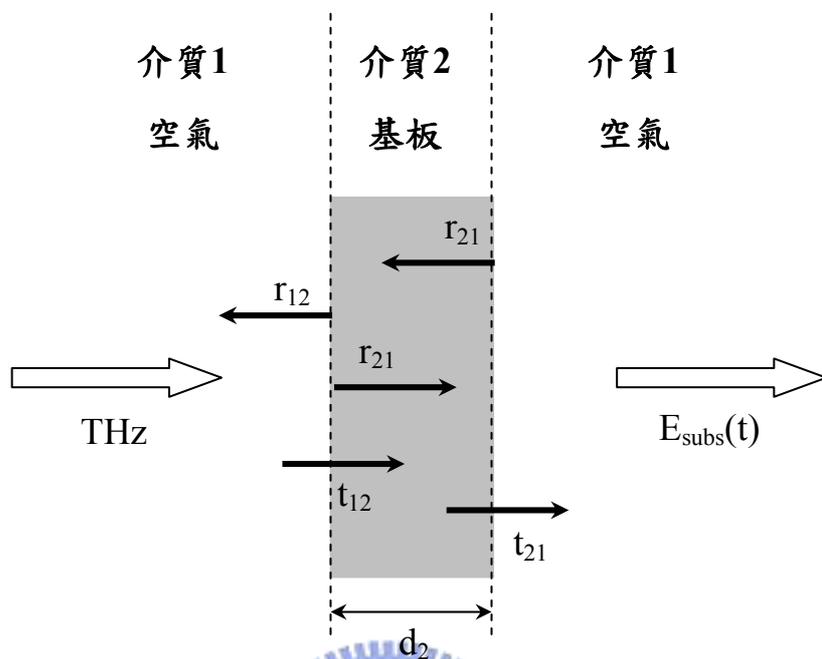


(a) 時域訊號分佈

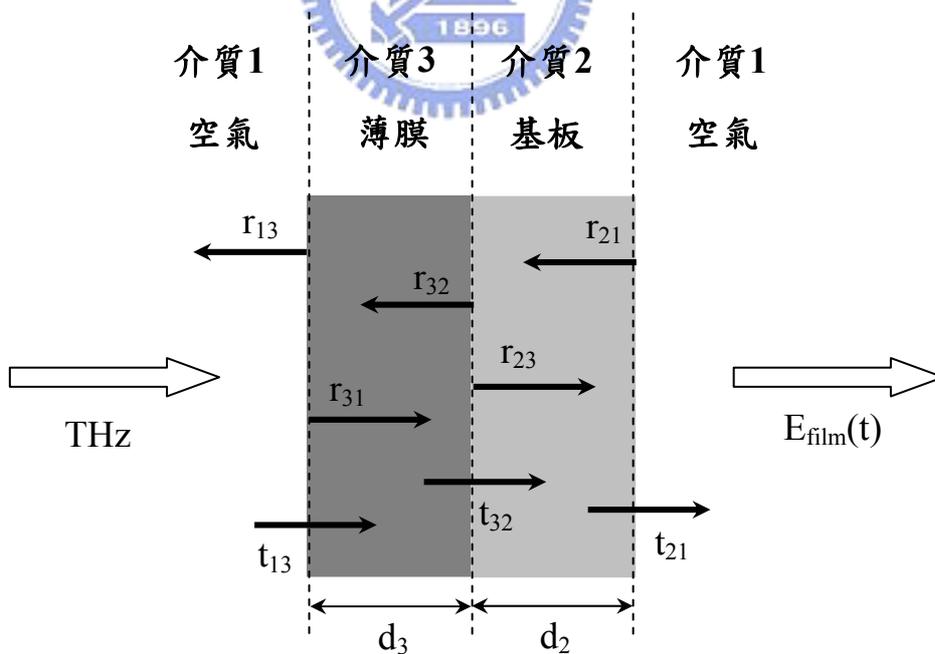


(b) 頻域訊號分佈

圖 4-1：取樣原理

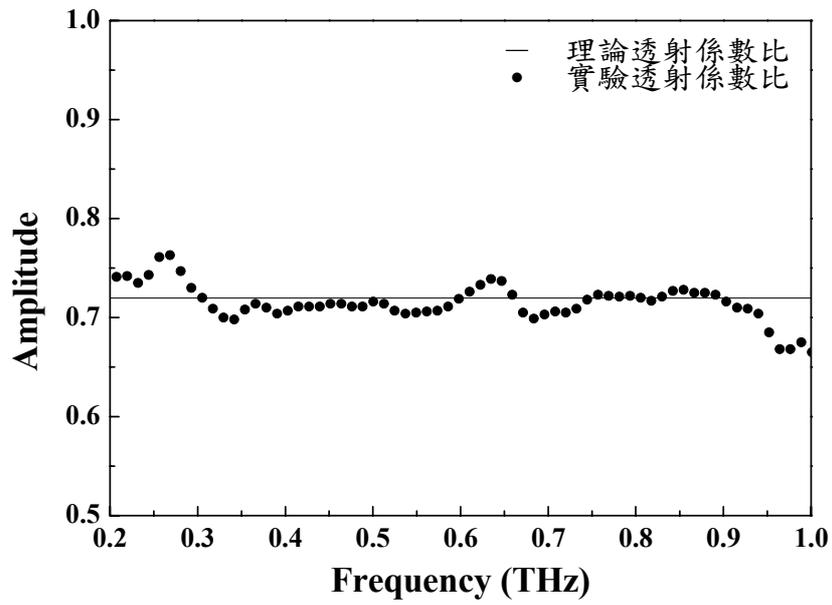


(a) THz 輻射穿透基板示意圖

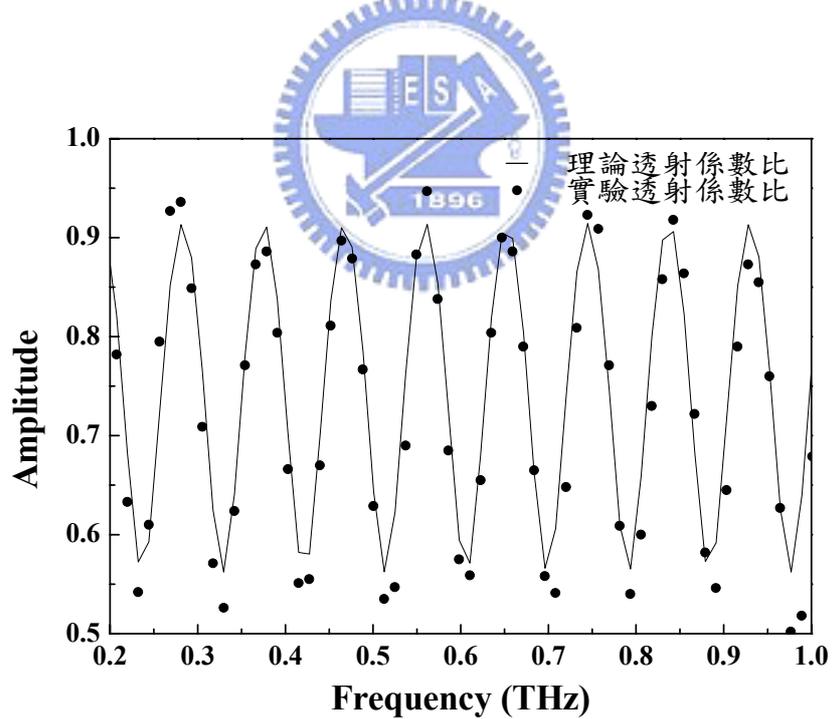


(b) THz 輻射穿透薄膜/基板示意圖

圖 4-2：THz 輻射穿透樣品示意圖



(a) 不考慮多重反射訊號



(b) 考慮含有一個多重反射訊號

圖 4-3: MgO 基板對空氣理論透射係數比  $T_{\text{the}}^*$  與實驗透射係數比  $T_{\text{exp}}^*$

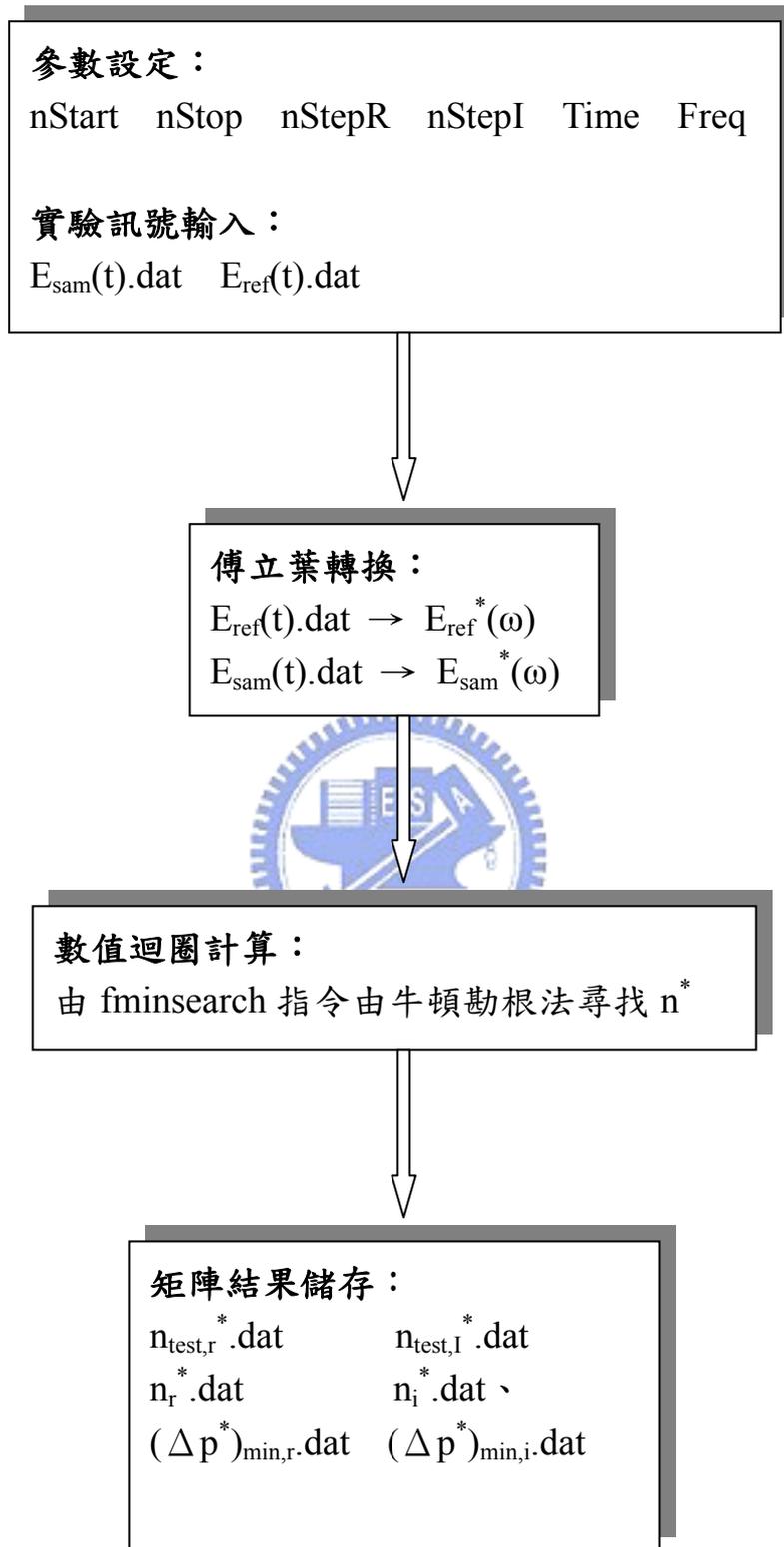


圖 4-4：程式流程架構圖

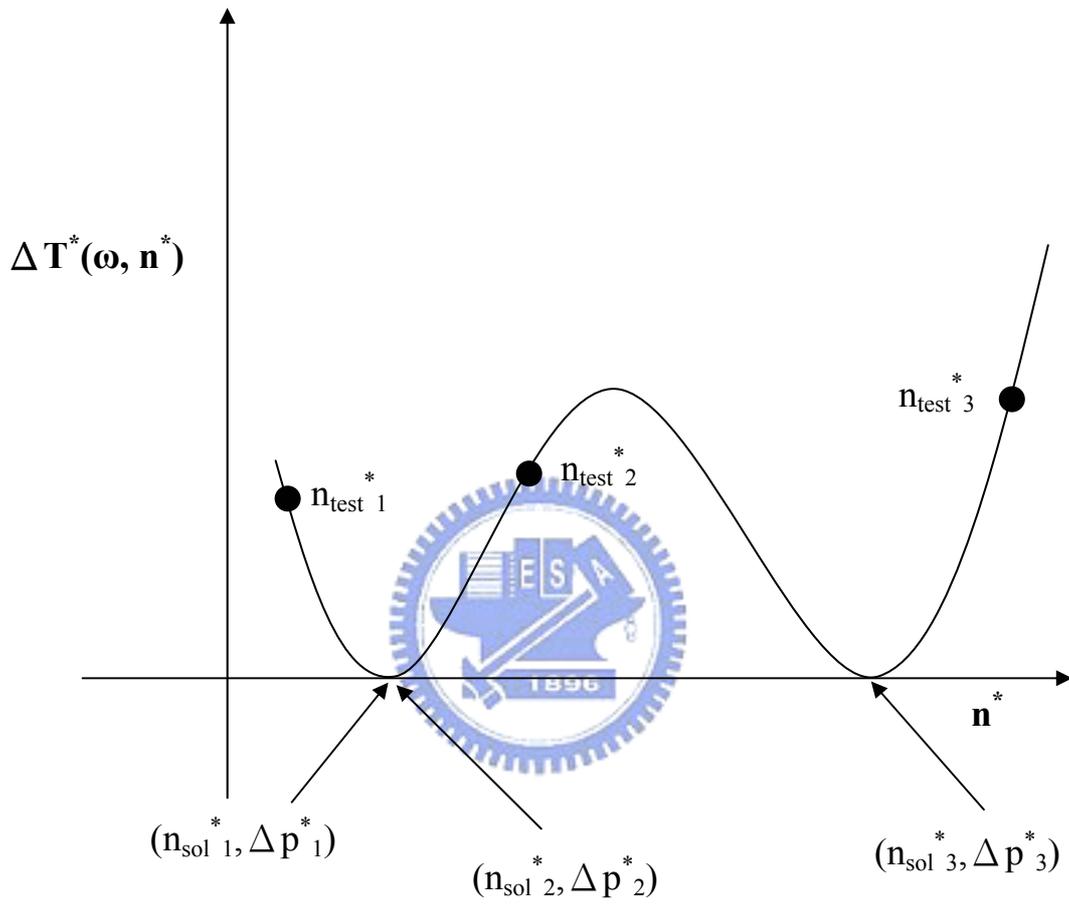


圖 4-5：fminsearch 指令示意圖

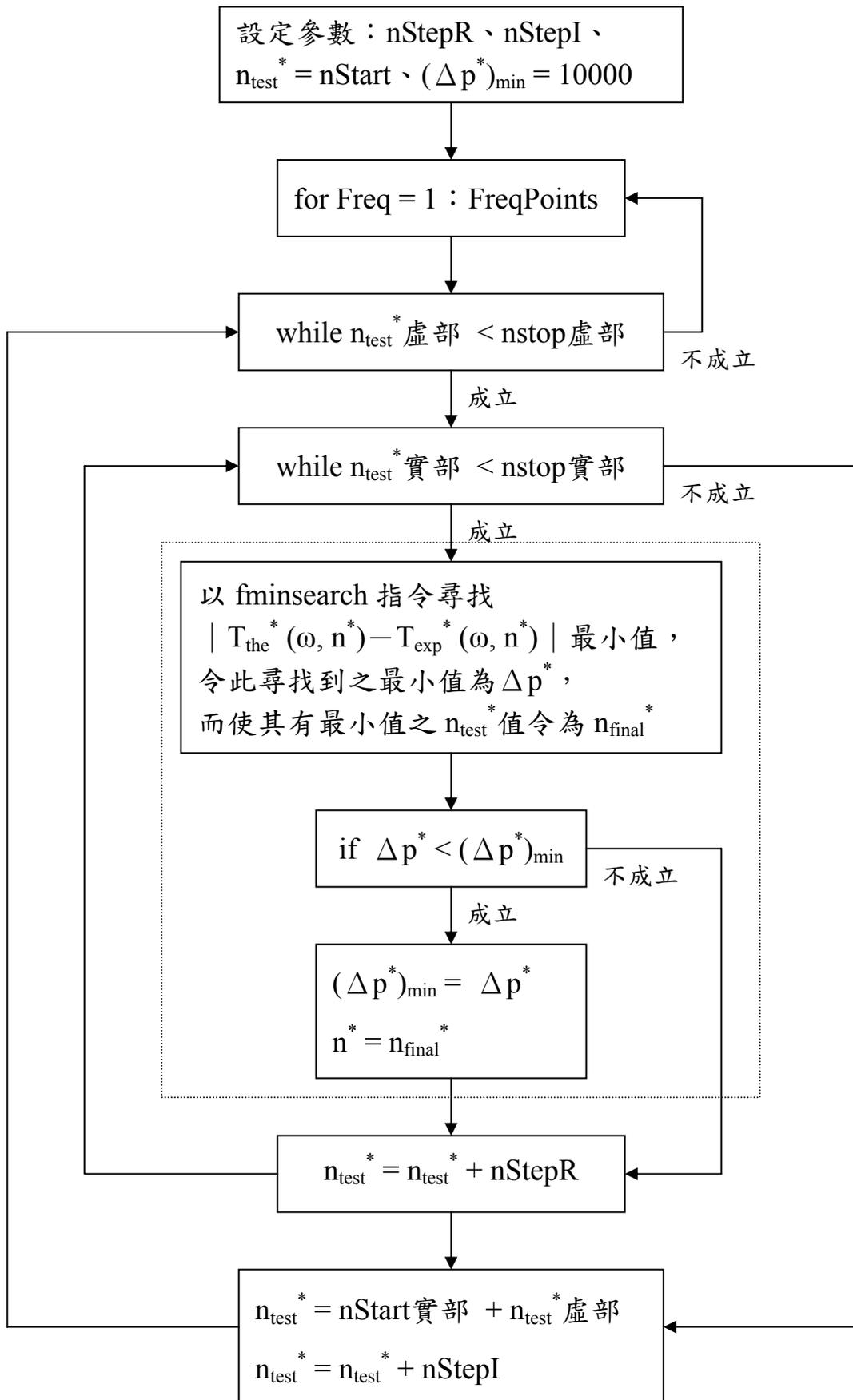


圖 4-6：數值計算迴圈邏輯架構圖

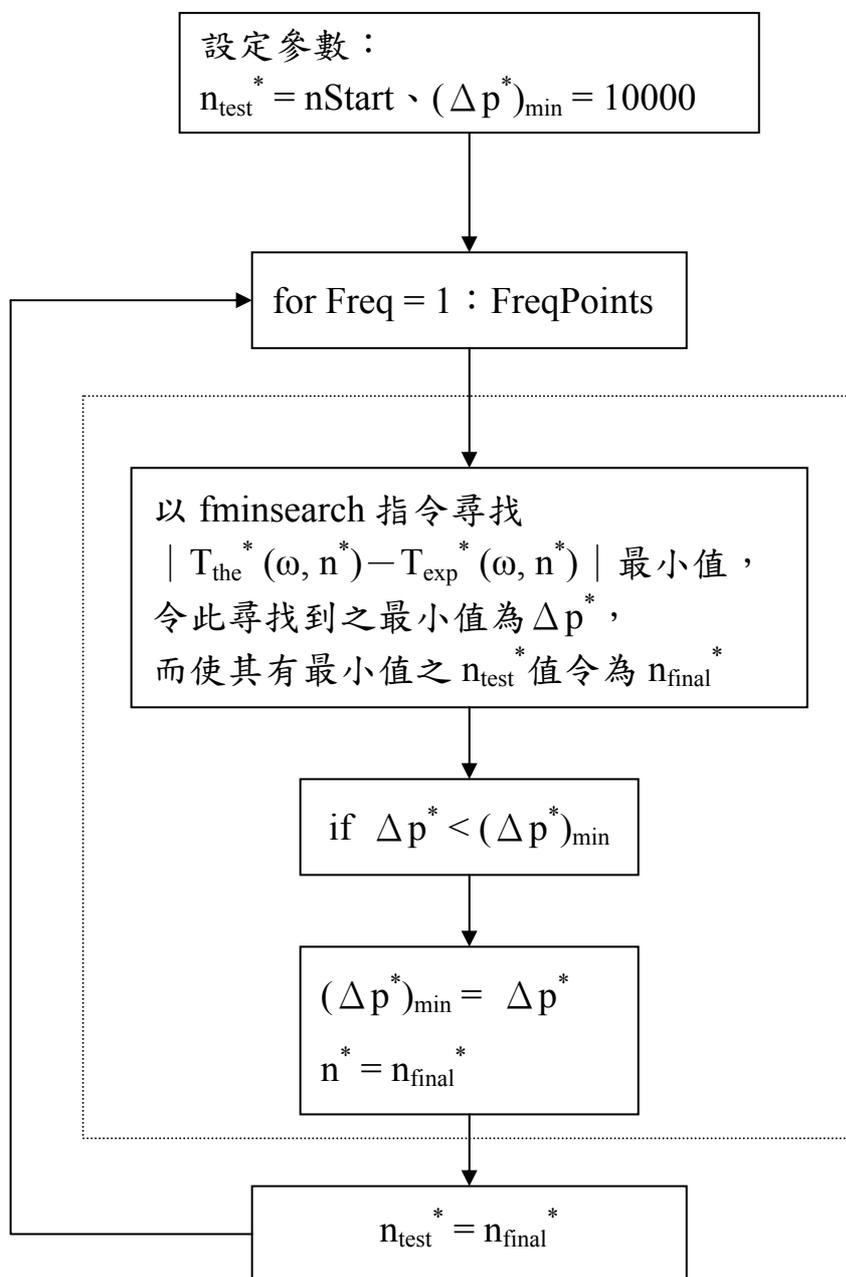


圖 4-7：Program2 數值計算迴圈邏輯架構圖

# 第五章

## 實驗結果與分析

本章主要分為四個部份：5-1 節展示 THz-TDS 在未放置樣品時的量測結果，包括系統去水氣裝置的結果；5-2 節展示基板的訊號量測及透射係數比、折射率、介電常數、導電率分析結果，並進行討論；5-3 節展示 YBCO 薄膜的訊號量測及透射係數比、折射率、介電常數、導電率、倫敦穿透深度分析結果，並進行討論。

### 5-1 THz-TDS 經空氣量測結果

#### 5-1-1 時域訊號分佈



由第二章中所架設之 THz-TDS 系統經空氣而量取到的訊號及背景雜訊如圖 5-1，(a) 為無 THz 輻射時所量取到的背景雜訊，(b)、(c) 為 THz 輻射經空氣所量取到之時域訊號分佈  $E_{\text{air}}(t)$ ，A.O. modulator 頻率分別為 2KHz、100KHz，當 A.O. modulator 頻率較高時，訊號強度略減，而訊號解析度略增，在本論文中選擇以 100KHz 進行實驗；由圖 5-1 可知，本系統訊噪比 S/N 在 A.O. modulator 頻率為 2KHz 時約為 130，在 A.O. modulator 頻率為 100KHz 時約為 120。

在圖 5-1 (b) 及 (c) 圖中皆可在時間延遲為 0 ps 附近看到 THz

輻射訊號，其後之振盪應為 THz 輻射在行進的路程中吸收水氣所致，此部份水氣干擾的結果可由譜域空間中清楚看出，我們將於 5-1-2 節中再詳細討論水氣作用部分。

THz 輻射在光路上行經光學元件或 THz 輻射元件之時，會導致在主訊號之後另出現其他多重反射訊號，訊號延遲時間  $2\Delta t$  與介質厚度  $d$ 、介質折射率  $n$  之間的關係如下：

$$\Delta t = \frac{dn}{c} \quad (5.1)$$

$c$  為光速。ZnTe 晶體之折射率  $n = 2.853$ ，厚度  $d = 0.5\text{mm}$ ，由式 (5.1) 計算， $\Delta t = 4.75\text{ ps}$ ， $2\Delta t = 9.50\text{ ps}$ ；而 THz 輻射元件 SI-GaAs 折射率  $n = 3.61$ ，厚度  $d = 0.66\text{mm}$ ，由式 (5.1) 計算， $\Delta t = 7.90\text{ ps}$ ， $2\Delta t = 15.80\text{ ps}$ 。對照圖 5-1 (b)、(c) THz 輻射元件 SI-GaAs 之第一次多重反射訊號可在 15.5 ps 左右發現，而 ZnTe 之第一次多重反射訊號則不明顯，幾乎被水分子訊號蓋掉。

### 5-1-2 頻域訊號分佈

圖 5-2 (a)、(b) 分為在室溫下量測未去水氣及去水氣後之經空氣之訊號  $E_{\text{air}}(t)$ ，圖 5-2 (a) 中虛線所框起的部份為水氣所引起之

訊號震盪，可在圖 5-2 (b) 中 THz 輻射訊號在做去水氣量測後的振盪已消失，訊噪比 (S/N) 約為 100。

圖 5-3 為 THz 輻射經空氣的時域訊號分佈  $E_{\text{air}}(t)$ ，經 FFT 轉換後之頻域訊號分佈  $E_{\text{air}}(\omega)^*$ ，(a) 為未去水氣時經空氣之譜域訊號分佈，(b) 為去水氣後經空氣之譜域訊號分佈，圖 5-3 (a) 中的五個箭號分別指示五個水吸收峰位置；圖 5-4 為美國奧克拉荷馬州立大學在 1999 年發表的在 1THz 至 2.5THz 頻段間的水氣吸收頻譜[22][23]，包括在 THz 輻射量測中的計算和實驗結果，我們將圖 5-3 (a) 與圖 5-4 對照，可以在圖 5-3 (a) 中發現約在 1.1、1.4、1.7、1.85THz 左右有明顯的水氣吸收峰，而在圖 5-3 (b) 中我們可看出原來在圖 5-3 (a) 約 1.1、1.4、1.7、1.85THz 附近的水氣吸收已經不見，並且可看出本系統 THz 輻射源之中心頻  $f_0$  約為 0.281THz，頻寬 (bandwidth) BW 約為 0.528THz，品質因子 (quality factor)  $Q_s = f_0/BW = 0.532$ ，落在 sub-THz 的頻帶間。

## 5-2 THz-TDS 經基板量測結果

### 5-2-1 時域訊號分佈

MgO、NGO、LAO 及 STO 為四種微波元件常用到的基板，圖 5-5 (a)、(b)、(c)、(d) 分別為 THz 輻射穿透此四種材料之時域訊

號分佈  $E_{\text{subs}}(t)$ 。在各種基板的 THz-TDS 量測中，細黑色表示  $E_{\text{subs}}(t)$ ，粗灰色則表示  $E_{\text{air}}(t)$ ，由於基板厚度皆相同及  $n^*$  虛部  $k$  值趨近於零，故由 (a)、(b)、(c) 三張圖中可約略看出 MgO 的訊號時間延遲較小，其對應的折射率亦較小，LAO 和 NGO 的訊號時間延遲較大，其對應的折射率亦較小，(d) 圖中的 STO 基板厚度約為 0.1mm，由於  $n^*$  的實部  $n$  及虛部  $k$  都較大，故訊號已大為減弱。在基板對空氣的透射係數比量測中，我們所需的兩道 THz 輻射時域訊號分佈， $E_{\text{ref}}(t)$  及  $E_{\text{sam}}(t)$ ，分別為  $E_{\text{air}}(t)$  及  $E_{\text{subs}}(t)$ ，兩道訊號所截取的時間間隔應涵蓋經空氣訊號  $E_{\text{air}}(t)$  的 SI-GaAs 第一個訊號多重反射點之前，如圖 5-6 所示，粗灰色表示經空氣之時域訊號  $E_{\text{ref}}(t)$ ，在 15ps 左右為 SI-GaAs 第一個多重反射訊號，故訊號必須截止在圖上所標示的截取位置，以避免 SI-GaAs 第一個多重反射訊號干擾  $E_{\text{ref}}(t)$  訊號，若經基板訊號  $E_{\text{subs}}(t)$  由原來的黑實線位置延遲至圖中所繪之虛實線位置，可發現  $E_{\text{subs}}(t)$  右側所截取到的訊號大幅減少，有造成  $E_{\text{subs}}(t)$  訊號失真之虞。故若基板的時間延遲愈接近經空氣訊號  $E_{\text{air}}(t)$  的 SI-GaAs 第一個訊號多重反射點，所截取到的經基板訊號  $E_{\text{subs}}(t)$  愈不完整；反之，若樣品的時間延遲離經空氣訊號  $E_{\text{air}}(t)$  的 SI-GaAs 第一個訊號多重反射點愈遠，則所截取到的經基板訊號  $E_{\text{subs}}(t)$  愈完整，亦即所截取到的訊號愈可信，四種樣品的訊號截取範圍亦標示在圖 5-5 中。若要改善此問題，以避

免 SI-GaAs 多重反射訊號影響本 THz-TDS 系統量測材料上的選擇，可在原經空氣之時域訊號  $E_{\text{ref}}(t)$  上減去 SI-GaAs 多重反射訊號[21]。

由經空氣及基板間之時域訊號分佈延遲  $\Delta t_1$  與經基板的主訊號與第一次多重反次訊號間之時域訊號分佈延遲  $\Delta t_2$  可聯立解出基板厚度  $d$  及基板折射率  $n$ ，聯立式如下：

$$\Delta t_1 = \frac{d(n-1)}{c} \quad (5.2)$$

$$\Delta t_2 = \frac{2dn}{c} \quad (5.3)$$

$c$  為光速。由式 (5.2) 及式 (5.3) 聯立解可解得  $d$ 、 $n$  與  $\Delta t_1$ 、 $\Delta t_2$  之關係：

$$d = \left( \frac{\Delta t_2}{2} - \Delta t_1 \right) c \quad (5.4)$$

$$n = \frac{\Delta t_2}{\Delta t_2 - 2\Delta t_1} \quad (5.5)$$

式 (5.4) 及式 (5.5) 有一隱藏之關係：

$$\Delta t_1 = \frac{d(n-1)}{c} < \frac{dn}{c} = \frac{\Delta t_2}{2} \quad (5.6)$$

可做為訊號正確與否的初步判斷。

## 5-2-2 頻域訊號分佈

在未考慮多重反射的狀況下，由式 (4.22) 知未含多重反射的穿透係數比  $T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_0$  如下式所示：

$$T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_0 = \frac{4n_s^*}{(n_s^* + 1)^2} \left( \exp\left(\frac{i\omega d_s(-n_s^* + 1)}{c}\right) \right) \quad (5.7)$$

故  $T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_0$  之振幅大小  $|T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_0|$  為：

$$|T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_0| = \frac{4n_s^*}{(n_s^* + 1)^2} \quad (5.8)$$

在  $k$  趨近於零且  $n_s^*$  幾不隨頻率變動下， $|T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_0|$  便幾可視為一定值，而由後述 5-2-3 之結果可看到趨近零且  $n_s^*$  確實只隨頻率做一極小之變動，我們以  $n_s^*$  隨頻率變動率最小之 MgO 基板做比較，由圖 4-3 (a) 中，可看出  $|T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_0|$  確實約略為一定值，而由  $|T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_0| = |E_{\text{subs}}^*(\omega, n_s^*)_0| / |E_{\text{air}}^*(\omega)_0|$  的關係中可得  $|E_{\text{subs}}^*(\omega, n_s^*)_0| = |T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_0| \cdot |E_{\text{air}}^*(\omega)_0|$ ，而由於  $|T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_0|$  視為定值，故  $|E_{\text{subs}}^*(\omega, n_s^*)_0|$  的頻譜分佈應和  $|E_{\text{air}}^*(\omega)_0|$  相果相同，只是所有的振幅都均勻地下降。圖 5-7 (a) 為 THz 輻射經樣品 (以 MgO

基板為代表)後，在室溫及去水氣的條件下量測得到的時域訊號分佈  $E_{\text{subs}}(t)$ ，在不考慮多重反射的狀況下，經 FFT 轉換後之頻域訊號分佈  $|E_{\text{subs}}^*(\omega, n_s^*)_0|$ ，圖中粗灰色的部分為對應的經空氣之頻譜訊號分佈  $|E_{\text{air}}^*(\omega)|$ ，細黑色的部份則為在不考慮多重反射的狀況下之頻域訊分佈  $|E_{\text{subs}}^*(\omega, n_s^*)_0|$ ，可看到兩者的頻譜分佈皆相同，只是經 MgO 基板的頻譜強度較經空氣的頻譜強度小，降低的量值如圖 4-3 (a) 中所示。

圖 5-7 (b) 為去水氣後經 MgO 基板且含第一個多重反射訊號之頻域訊號分佈，比較 (a)、(b) 兩圖，可在圖 5-7 (b) 中看到因多重反射訊號而造成的漪紋分佈。同樣地，由  $|T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_{0+1}| = |E_{\text{subs}}^*(\omega, n_s^*)_{0+1}| / |E_{\text{air}}^*(\omega)_{0+1}|$  的關係中可得  $|E_{\text{subs}}^*(\omega, n_s^*)_{0+1}| = |T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_{0+1}| \cdot |E_{\text{air}}^*(\omega)_{0+1}|$ ，而由於  $|T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_{0+1}|$  在圖 5-2 (b) 繪出時為一週期性循環的變化，故將此  $|T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_{0+1}|$  訊號乘上  $|E_{\text{air}}^*(\omega)_{0+1}|$  訊號時，便可看到在原  $|E_{\text{subs}}^*(\omega, n_s^*)_0|$  對頻率的變化上出現漪紋，此漪紋之週期變化便和  $|T_{\text{the}}^*(\omega, n_s^*)_{0+1}|$  對頻率之週期變化一樣。

### 5-2-3 折射率、介電常數、導電率

#### 5-2-3-1 MgO 基板量測結果

圖 5-8 是 MgO 基板(基板厚度為 0.5mm)在 295K、253K、141K、40K 四個溫度下未考慮多重反射所得的複數折射率  $n^*$ ， $n^*=n+ik$ ，如圖所示，實心的點表示  $n$ ，虛心的點表示  $k$ ，由圖 5-8 可看出，MgO 基板的複數折射率在 40K~295K 時，在頻段為 0.3THz~1.4THz 時，實部  $n$  約在 3.08~3.24 間變動，隨著頻率的增加而變大，隨著溫度的下降而變小，MgO 基板的複數折射率虛部  $k$  則在此溫度、頻段內趨近於零，與 D. Grischkowsky 等人 1990 年在 Appl. Phys. Lett. 所發表的結果[24]比較，我們所量測的 MgO 複數折射率實部  $n$  約較 D. Grischkowsky 等人所發表的結果高 0.06，而 MgO 複數折射率實部  $n$  隨頻率變化的情況則差不多，呈現基礎的線性色差 (linear dispersion)。



在本量測中，我們未考慮 MgO 基板厚度隨溫度變化之情形，亦即，在式 (4.11) 中，我們視基板厚度  $d_s$  為一常數，然後實際上基板厚度  $d_s$  應為溫度  $T$  之函數，實際上應寫作  $d_s(T)$ 。若實際上真正的 MgO 基板複數折射率實部  $n$  記為  $n_a$ ，而我們所量取到之  $n$  值記為  $n_m$ ，則二者之間有下列之關係式：

$$n_a = n_m + \frac{(n_m - 1)\delta}{L} \quad (5.9)$$

$\delta$  : 基板厚度隨溫度之改變量

$L$  : 室溫下基板之原始厚度

圖 5-9 為 MgO 基板在 295K、253K、141K、40K 四個溫度下未考慮多重反射所得的複數介電常數  $\epsilon^*$ ， $\epsilon^* = \epsilon_r + \epsilon_i$ ，如圖所示，實心的點表示  $\epsilon_r$ ，虛心的點表示  $\epsilon_i$ ，由式 (4.28) 及式 (4.29)，知  $\epsilon_r = n^2 - k^2$ ， $\epsilon_i = 2nk$ ，由圖 5-8 可知  $k$  趨近零，初步推斷  $\epsilon_r$  約等於  $n^2$ ，而  $\epsilon_i$  趨近於零，由圖 5-9 可看出，MgO 基板的複數介電常數在 40K~295K、頻段為 0.3THz~1.4THz 時，實部  $n$  約在 9.5~10.5 間變動，隨著頻率的增加而變大，隨著溫度的下降而變小，MgO 基板的複數介電常數虛部  $\epsilon_i$  則在此溫度、頻段內則趨近於零。



### 5-2-3-2 NGO 基板量測結果

圖 5-10 是 NGO 基板（基板厚度為 0.5mm）在 276K、229K、180.3K、100K、60K 五個溫度下未考慮多重反射所得的複數折射率  $n^*$ ， $n^* = n + ik$ ，實心的點為  $n$ ，虛心的點為  $k$ ，由圖 5-10 可看出，NGO 基板的複數折射率在 60K~276K 時，在頻段為 0.3THz~1.4THz 時，實部  $n$  約在 4.62~4.84 間變動，隨著頻率的增加而變大，隨著溫度的下降而變小，亦呈現基礎的線性色差，NGO 基板的複數折射率虛部  $k$  則在此溫度、頻段內趨近於零。

在時域頻譜的分佈強度上，NGO 基板的訊號強度較 MgO 基板的訊號強度小，表示 NGO 基板的穿透率較差，由式 (4.4) 來看，亦即 NGO 的  $n$  值較小；另以時域頻譜的時間延遲來看，經 NGO 基板時域訊號  $E_{\text{sbus}}(t)$  與其對應經空氣時域訊號  $E_{\text{ref}}(t)$  間的時間延遲較大，而經 MgO 基板時域訊號  $E_{\text{subs}}(t)$  與其對應經空氣時域訊號  $E_{\text{ref}}(t)$  間的時間延遲較小，故由式 (5.2) 出發，可知 NGO 基板的  $n$  值較大；而由時域頻譜的多重反射的時間延遲間隔來看，也可發現經 NGO 基板的多重反射的時間延遲間隔較經 MgO 基板的多重反射的時間延遲間隔大，故由式 (5.3) 出發，亦可知 NGO 基板的  $n$  值也較大。由式 (5.2) 及 (5.3)，我們皆可在時域頻譜下定量定性初步推斷基板  $n$  值變化情形。



圖 5-11 為 NGO 基板在 276K、229K、180.3K、100K、60K 五個溫度下未考慮多重反射所得的複數介電常數  $\epsilon^*$ ， $\epsilon^* = \epsilon_r + \epsilon_i$ ，如圖所示，實心的點表示  $\epsilon_r$ ，虛心的點表示  $\epsilon_i$ ，和 MgO 基板類似，可初步推斷  $\epsilon_r$  約等於  $n^2$ ，而  $\epsilon_i$  趨近於零，由圖 5-11 可看出，NGO 基板的複數介電常數在 60K~276K、頻段為 0.3THz ~ 1.4THz 時，實部  $n$  約在 21.5 ~ 23.5 間變動，較 MgO 基板之  $\epsilon_r$  大，此值隨著頻率的增加而變大，隨著溫度的下降而變小，NGO 基板的複數介電常數虛部  $\epsilon_i$  則在此溫度、頻段內則趨近於零。

### 5-2-3-3 LAO 基板量測結果

圖 5-12 是 LAO 基板(基板厚度為 0.5mm)在 295K、200K、100K、80K 四個溫度下未考慮多重反射所得的複數折射率  $n^*$ ， $n^* = n + ik$ ，實心的點為  $n$ ，虛心的點為  $k$ ，由圖 5-12 可看出，LAO 基板的複數折射率在 80K~295K 時，在頻段為 0.3THz~1.0THz 時，實部  $n$  約在 4.90~5.05 間變動，隨著頻率的增加而變大，隨著溫度的下降而變小，亦呈現基礎的線性色差，LAO 基板的複數折射率虛部  $k$  則在此溫度、頻段內趨近於零。

將 LAO 基板和 NGO 基板比較，由圖 5-5 可知，兩者在 THz 輻射穿透率和多重反射訊號的表現上相近，而由表 3-1 可知，兩者晶格結構相同，而晶格常數也非常接近，在複數折射率  $n^*$  對頻率的變化上應該非常接近，在此，我們以 LAO 基板作未去水氣量測和 NGO 基板去水氣量測的結果來做比較，比照圖 5-3 (a)，我們可看到在 0.3~1.0THz 間有一水氣吸收峰，約在 0.55THz 附近，而在圖 5-12 對 LAO 基板的量測結果中可看到在 0.55THz 附近有不規則的擾動，在圖上以橢圓形虛線框起來標示，而在此頻段外大致上和 NGO 基板的量測結果差不多，數值上約較 NGO 基板大一些些，和 THz 輻射穿透率的結果一樣，LAO 基板的穿透率約遜 NGO 基板一些。由這兩個結果來做比較，我們亦可得知水氣的干擾對實驗結果的影響甚鉅。

圖 5-13 為 LAO 基板在 295K、200K、100K、80K 四個溫度下未考慮多重反射所得的複數介電常數  $\epsilon^*$ ， $\epsilon^* = \epsilon_r + \epsilon_i$ ，如圖所示，實心的點表示  $\epsilon_r$ ，虛心的點表示  $\epsilon_i$ ，和 MgO 基板、NGO 基板類似，可初步推斷  $\epsilon_r$  約等於  $n^2$ ，而  $\epsilon_i$  趨近於零，由圖 5-13 可看出，NGO 基板的複數介電常數在 80K~295K、頻段為 0.3THz ~ 1.0THz 時，實部  $n$  約在 24 ~ 25.5 間變動，較 MgO 基板及 NGO 基板之  $\epsilon_r$  大，此值隨著頻率的增加而變大，隨著溫度的下降而變小，NGO 基板的複數介電常數虛部  $\epsilon_i$  則在此溫度、頻段內則趨近於零。

#### 5-2-3-4 STO 基板量測結果



圖 5-14 (a) 為在室溫下經空氣時域訊號  $E_{\text{air}}(t)$  及經 STO 基板時域訊號  $E_{\text{subs}}(t)$ ，圖中粗灰色者表示經空氣時域訊號  $E_{\text{air}}(t)$ ，細黑色者表示經 STO 基板時域訊號  $E_{\text{subs}}(t)$ ；圖 5-14 (b) 則為圖 5-14 (a) 中的時域訊號經 FFT 轉換後所對應之頻域訊號分佈，圖中粗灰色者表示經空氣頻域訊號  $E_{\text{air}}^*(\omega)$ ，細黑色者表示經 STO 基板頻域訊號  $E_{\text{subs}}^*(\omega)$ ；圖 5-14 (c) 則為由圖 5-14 (b) 所得之實驗複數透射係數比強度  $|T_{\text{exp}}^*(\omega, n_s^*)_0|$ 。

在本量測中，STO 基板以機械研磨的方式，將厚度研磨至 0.1mm 左右，但由圖可見，即使 STO 基板的已降低 1/5 的厚度，但 THz 輻

射的穿透率仍然欠佳，時域訊號及頻域訊號的強度亦大為減弱。

我們由上述之 STO 實驗所得之訊號結果，進行 4-3 節所介紹的實驗及理論適配的工作，設定參數  $nStart = -500 - 500i$ ， $nStop = 500 + 500i$ ， $nStepR = 10$ ， $nStepI = 10i$ ，在頻率為  $0 \sim 1.6\text{THz}$  間進行，頻域空間解析度如 4-1-2 節所介紹，在此為  $0.0502\text{THz}$ ，發現在尋求式 (4.26) 之最小值時，無法尋求到合適的  $n^*$  值，4-4 節所提及的適配參考值  $\Delta p^*$  約為前述 MgO、NGO、LAO 實驗中之  $\Delta p^*$  之  $10 \sim 200$  倍，所求得之  $n^*$  結果亦作大幅不規則之變動， $n$  在  $0 \sim 120$  間作不規則跳動， $k$  較規則，但仍在  $0 \sim 4$  間跳動，故我們認為 STO 基板的量測在此 THz 輻射穿透強度下，無法有效地並可信地進行理論適配。



圖 5-15 為在 295K、250K、200K、170K、150K、120K 六個溫度下所量測到之經 STO 基板時域訊號  $E_{\text{subs}}(t)$ ，雖然前述已提及無法進行有效並可信的理論適配，但由 5-2-1 節中的分析中，我們還是可從圖 5-15 中觀察出 STO 基板之時域訊號延遲隨著溫度的下降而大幅增加，顯示 STO 基板複數折射率之實部  $n$  隨溫度之下降而大幅增加；另，隨著溫度之下降，STO 基板時域訊號分佈之波形亦有明顯的改變，顯示 STO 基板隨著溫度改變對 THz 輻射有一定的吸收耗損，故複數折射率之虛部  $k$  和 MgO、NGO、LAO 三種基板材料並不一樣都趨近於零，而是一大於零並隨著溫度改變之量值。

## 5-3 THz-TDS 經 YBCO 薄膜量測結果

### 5-3-1 訊號分佈

圖 5-16 (a)、(b)、(c) 分別為 THz 輻射穿透 YBCO 超導薄膜鍍在 MgO、NGO 及 LAO 三種基板上之時域訊號分佈  $E_{\text{film}}(t)$ ，粗灰色分別為對應的 MgO、NGO 及 LAO 三種基板材料之 THz 輻射時域訊號分佈  $E_{\text{subs}}(t)$ ，三種薄膜之鍍製條件如表 3-3 所列，而三種薄膜之樣品性質則如表 3-4 所列。其中 MgO 對 THz 輻射的穿透度最高，但也由於 MgO 基板對 YBCO 薄膜晶格較不匹配，故無法鍍非常薄的 YBCO/MgO，導致 THz 輻射訊號在 YBCO 部份衰減較嚴重；反之，LAO 及 NGO 對 THz 輻射的穿透度較差，但 NGO 基板與 YBCO 薄膜晶格較匹配，可製備非常薄的薄膜約 300Å，且能維持不錯的超導性，故雖然經基板部份的 THz 輻射衰減較 MgO 基板大，但 YBCO 薄膜部份的 THz 輻射衰減卻較 YBCO/MgO 小，在 THz-TDS 的量測中為較優良的選擇。

圖 5-17 為經 YBCO/NGO 時域訊號  $E_{\text{film}}(t)$  在不同溫度下之波形變化，YBCO 薄膜在未進入超導態之前，波形的變動及強度均略有改變而已，但進入超導態後，訊號強度大為降低，波形亦產生變化，並且訊號位置亦可看出看出明顯的改變，顯示出  $n^*$  實部與虛部都隨著溫度有著顯明的變化，此波形之變化已有許多的探討及分析[25]，不在本

論文討論範圍內，在此便不贅述。

圖 5-18 則為經 YBCO/MgO 時域訊號  $E_{\text{film}}(t)$  在不同溫度下之波形變化，可看出和圖 5-17 中 YBCO/NGO 時域訊號  $E_{\text{film}}(t)$  類似的變化，但由於受限於 YBCO 薄膜的厚度，YBCO/MgO 的穿透率較差，使得 YBCO/MgO 的時域空間訊噪比大幅下降，經 YBCO/NGO 時域訊號在 6.3K 時仍能看到清晰完整的波形，但經 YBCO/MgO 時域訊號在 60 ~ 70K 間便已開始有些模糊難辨，依此時域訊號進行之計算結果誤差值皆非常大，而經 YBCO/LAO 的時域訊號隨溫度之變化與經 YBCO/MgO 者相似，故在以下的變溫變頻分析裡，我們都以 YBCO/NGO 的實驗數據為主。



### 5-3-2 複數穿透係數比

圖 5-19 為不考慮多重反射時，經 YBCO/NGO 與經 NGO 基板之實驗複數透射係數比振幅  $|T_{\text{exp}}^*(\omega, n_f)_0|$ ， $|T_{\text{exp}}^*(\omega, n_f)_0| = |E_{\text{film}}^*(\omega, n_f)_0| / |E_{\text{subs}}^*(\omega)_0|$ ，圖 5-19 為在 295K、95K、83.6K、80K、70K、60K、50K 及 6.3K 八個不同溫度下之量測結果，圖中的灰色線條為實驗數據的引導線，如圖所示實驗複數透射係數比振幅隨溫度的下降而下降，在溫度高於超導臨界溫度  $T_c$  以上時（如表 3-4 所列，本實驗所備製之 YBCO/NGO 之  $T_c = 87.8\text{K}$ ），也就是 295K 和

90K 兩個溫度時，實驗複數透射係數比振幅幾乎與頻率無關，但在溫度低於  $T_c$  以下時，實驗複數透射係數比振幅隨著頻率的上升而上升，展現出高通濾波器 (high-pass filter) 性質。

在 2-2 節所介紹的 THz-TDS 系統中，其低溫腔體主要為液氦開路循環，在極低溫的量測中，大量的液氦進出腔體造成量測上的不穩定，在圖 5-19 中可見 6.3K 時的量測結果跳動比較大，反應了系統在極低溫量測中的不穩定。

### 5-3-3 複數折射率、介電常數、導電率、倫敦穿透深度

#### 複數折射率 $n^*$



圖 5-20 為不考慮多重反射、去水氣量測下分析而得的 YBCO 薄膜複數折射率實部  $n$ ，圖 5-21 則為在相同條件下所分析而得的 YBCO 薄膜複數折射率虛部  $k$ 。由圖 5-20 和圖 5-21 可看出 YBCO 薄膜複數折射率實部  $n$ ，在溫度低於超導臨界溫度  $T_c$  時，隨著溫度的降低而降低，虛部  $k$  則隨著溫度的降低而增加，並漸漸趨於平緩，而實部  $n$  及虛部  $k$ ，在 THz 輻射為 0.25 ~ 1.25THz 間，均隨著頻率的增加而變小，反應了圖 5-19 中 YBCO 薄膜在此溫度及頻段內具高通濾波器效果的結果；另外，由圖 5-20 及圖 5-21 亦可看出，當溫度低於超導臨界溫

度  $T_c$ 、THz 輻射頻率在 0.25 ~ 1.25THz 間時， $k$  大於  $n$ ， $k$  值約分佈在 120 ~ 600 間， $n$  值則約分佈在 0 ~ 120 間。與 I. Wilke 等人於 2000 年所發表之結果[26]比較，我們所得之實部  $n$  及虛部  $k$  皆比較小，但整體隨溫度及頻率變化之趨勢相同。

### 複數介電常數 $\epsilon^*$

利用式 (4.28) 及式 (4.29)，我們可由圖 5-20 及圖 5-21 的結果得出 YBCO 薄膜之複數介電常數  $\epsilon^*$ ，其實部如圖 5-22 所示，其虛部則如圖 5-23 所示。

由圖 5-22 可看出 YBCO 薄膜在溫度低於超導臨界溫度  $T_c$  時，YBCO 薄膜複數介電常數之實部  $\epsilon_r$  隨著溫度的下降而上升，並漸趨穩定，而在 THz 輻射頻率為 0.25~1.25THz 間， $\epsilon_r$  隨著頻率的上升而下降。另外，由圖 5-23 可看出 YBCO 薄膜複數介電常數之虛部  $\epsilon_i$ ，在溫度低於超導臨界溫度  $T_c$  時，可觀察到一個峰值，當 THz 輻射頻率於 0.25THz 至 1.25THz 間時，此峰值隨著頻率的上升而下降，而此峰值所出現的溫度並隨著頻率的上升而上升，當 THz 輻射頻率由 0.25THz 至 1.25THz 時，此峰值大小由  $4.8 \times 10^4$  降至約  $7 \times 10^3$ ，而此峰值出現之溫度亦由 75K 上升至 85K，此峰值經由式 (4.31) 計算，將同樣反應在 YBCO 薄膜複數導電率實部  $\sigma_r$  上，我們將在  $\sigma_r$  的討論中

述及此峰值產生的可能原因。

### 複數導電率 $\sigma^*$

利用式 (4.31) 及式 (4.32)，我們可由圖 5-22 及圖 5-23 的結果得出 YBCO 薄膜之複數導電率  $\sigma^*$ ，其實部如圖 5-24 所示，其虛部則如圖 5-25 所示。

由圖 5-24 可看出 YBCO 薄膜複數導電率之實部  $\sigma_r$ ，在溫度低於超導臨界溫度  $T_c$  時，可觀察到一個峰值，由 Bonn 等人的解釋，此峰值之成因是散射時間和正常態載子密度兩者相互競爭的結果：當溫度低於超導臨界溫度  $T_c$  時，隨著溫度的下降，散射時間因超導電子的增加而增加，並使得 YBCO 薄膜複數導電率實部  $\sigma_r$  之部份隨之增加，但溫度下降時，根據二流體模型，正常態載子密度亦隨之下降，使得受其貢獻之 YBCO 薄膜複數導電率實部  $\sigma_r$  亦隨之下降，在兩者的競爭下， $\sigma_r$  對溫度的變化便出現一峰值，在峰值右側  $\sigma_r$  主要為散射時間所主導，而峰值左側  $\sigma_r$  主要受正常態載子密度所主導。當 THz 輻射頻率於 0.25THz 至 1.25THz 間時，此峰值隨著頻率的上升而下降，而此峰值所出現的溫度並隨著頻率的上升而上升，當 THz 輻射頻率由 0.25THz 至 1.25THz 時，此峰值大小由  $6.7 \times 10^5$  降至約  $4.6 \times 10^5$ ，其中在 1.00THz 時誤差值較大，因為此頻率相當靠近最強的水氣吸收峰

1.1THz，雖然我們已有做去水氣的動作，但仍然無法將全數的水氣除去，在 1.00THz 上尚可看到此微小的擾動；另外，此峰值出現之溫度亦由 75K 上升至 85K，R. T. Collins 等人由實驗觀察到當頻率大於 6THz 時，此峰值消失[27]。

由圖 5-25 可看出 YBCO 薄膜在溫度低於超導臨界溫度  $T_c$  時，YBCO 薄膜複數導電率之虛部  $\sigma_i$  隨著溫度的下降而上升，並漸趨穩定，而在 THz 輻射頻率為 0.25~1.25THz 間， $\sigma_i$  隨著頻率的上升而下降。由式 (4.33) 可看出，YBCO 薄膜複數導電率  $\sigma^*$  之實部  $\sigma_r$  完全為正常電子之貢獻，而其虛部  $\sigma_i$  則有正常電子及超導電子兩者之貢獻，當溫度漸漸降低時，YBCO 薄膜內部之正常電子漸漸減少，超導電子則漸漸增加，而實驗分析結果正符合二流體模型之假設，因超導電子的增加，使得 YBCO 薄膜導電率之虛部  $\sigma_i$  因超導電子所貢獻的部份， $\sigma_s$ ，的增加而增加，並因超導電子的增加隨著溫度的下降而漸趨飽和，故  $\sigma_i$  亦隨著溫度的下而漸趨一穩定值，此值幾乎由超導電子所貢獻。

### 倫敦穿透深度 $\lambda$

若將超導電子貢獻於 YBCO 薄膜複數導電率虛部  $\sigma_i$  部份記作  $\sigma_s$ ，則由式 (4.33) 出發，我們有以下之關係： $\sigma_s = \omega\tau\sigma_r$ ，由圖 5-24

及圖 5-25，我們可觀察到 YBCO 薄膜複數導電率  $\sigma^*$  的虛部  $\sigma_i$  約為實部  $\sigma_r$  的 10 倍，由 A. Frenkel 等人及 Maxim A. Khazan 的實驗結果 [28][21] 可得  $\omega\tau \ll 1$ ，故我們可假設在進入超導態後，正常電子對 YBCO 薄膜複數導電率虛部  $\sigma_i$  的貢獻極小，亦即假設  $\sigma_i$  完全由超導電子所貢獻，如此，式 (4.34) 可改寫如下

$$\begin{aligned}\sigma_s(\omega) &= \sigma_i(\omega) - \sigma_{ni}(\omega) \\ &= \sigma_i(\omega) - 0 = \frac{1}{2\pi\mu_0 f \lambda_L^2} \\ \sigma_i(\omega) &= \frac{1}{2\pi\mu_0 f \lambda_L^2}\end{aligned}\quad (5.10)$$

由式(5.10)直接代值求解  $\lambda_L$  或由  $\sigma_i(\omega)$  對  $1/f$  做曲線適配即可求出  $\lambda_L$ 。

圖 5-26 為分析所得之  $\lambda_L$  對溫度之關係，YBCO 薄膜內部的超導電子隨著溫度的下降而增加， $\lambda_L$  的大小亦隨著溫度的下降而下降，當超導電子數目逐漸到達飽和時， $\lambda_L$  的大小亦逐漸趨近一穩定值  $\lambda_0$ ，由圖 5-26 作曲線外插可得  $\lambda_0 \sim 276\text{nm}$ 。

#### 5-3-4 YBCO 薄膜樣品品質對穿透深度值之影響

自 5-3-1 節至 5-3-3 節之分析討論，即自圖 5-16 至圖 5-26 之分析結果，皆為同一片 YBCO/NGO 樣品（稱樣品 A）之數據，其鍍製條

件及基礎樣品性質如表 3-3 及表 3-4 所示，電阻對溫度之量測圖，即 RT 量測圖，如圖 3-9 (c) 所示。

在論文進行的過程中，前面所討論之數據為實驗分析結果最完整之數據，目前所發表的論文之中亦未有自實驗複數穿透率  $T_{\text{exp}}^*(\omega, n_f^*)$  至倫敦穿透深度  $\lambda_L$  之完整分析，其在數據的完整性上有其重要之價值。

但前述之樣品 AYBCO 薄膜，其在絕對零度下之倫敦穿透深度  $\lambda_0$  約為 278nm，而一般 YBCO 單晶之  $\lambda_0$  約在 140nm 附近，顯示此 YBCO 薄膜之超導性離 YBCO 單晶尚有一段距離，事實上，我們亦在相同鍍膜條件下另外製作一片 YBCO/NGO 樣品 (樣品 B)，其 RT 量測圖與樣品 A 共同展示於圖 5-27 中，由圖 5-27 中可看出樣品 B 之超導臨界轉換溫度  $T_c$  略高於樣品 A，而其電阻值在超導臨界轉換溫度上沿金屬線下降之貼合度亦較好，故其薄膜品質應略優於樣品 A。

圖 5-28 為樣品 B 之倫敦穿透深度  $\lambda_L$  對溫度之變化圖，方點為樣品 A 在圖 5-26 之結果，圓點則為樣品 B 之結果，可看出在 70K 時，其  $\lambda_L$  值已降至 187nm，預測其  $\lambda_0$  將非常接近 YBCO 單晶之結果，但十分令人遺憾的是，樣品 B 此樣品在降至 70K 時，量測系統發生意外，此樣品未能完成完整的變溫量測，而樣品亦因為太薄 ( $\sim 30\text{\AA}$ )，短時間內即已變質，故無法重複此未完成之量測。

圖 5-29 為經樣品 B 與經 NGO 基板之實驗複數透射係數比振幅  $|T_{\text{exp}}^*(\omega, n_f)_0|$ ，圖 5-29 為在 295K、90K、80K 和 70K 四個溫度下之量測結果，圖中的灰色線條為實驗數據的引導線。和圖 5-19 比較可發現，在幾乎同樣厚度的條件下，樣品 B 的實驗複數透射係數比振幅比樣品 A 小，在室溫下之量測，樣品 B 的實驗複數透射係數比振幅約為樣品 A 的 60%；另外，兩相比較，樣品 B 不論在溫度大於超導臨界溫度  $T_c$  亦或小於  $T_c$  時，其實驗複數透射係數比振幅隨頻率之變化均較樣品 A 的和緩，溫度大於  $T_c$  時，樣品 B 實驗複數透射係數比振幅不隨頻率變化的穩定度較高，而其在溫度小於  $T_c$  時，對頻率的斜率亦不若樣品 A 之明顯，在溫度為 70K 下，當 THz 頻率由 0.2THz 上升至 1.0THz 時，樣品 A 的實驗複數透射係數比振幅約上升 16%，而樣品 B 的實驗複數透射係數比振幅才約上升 10%。

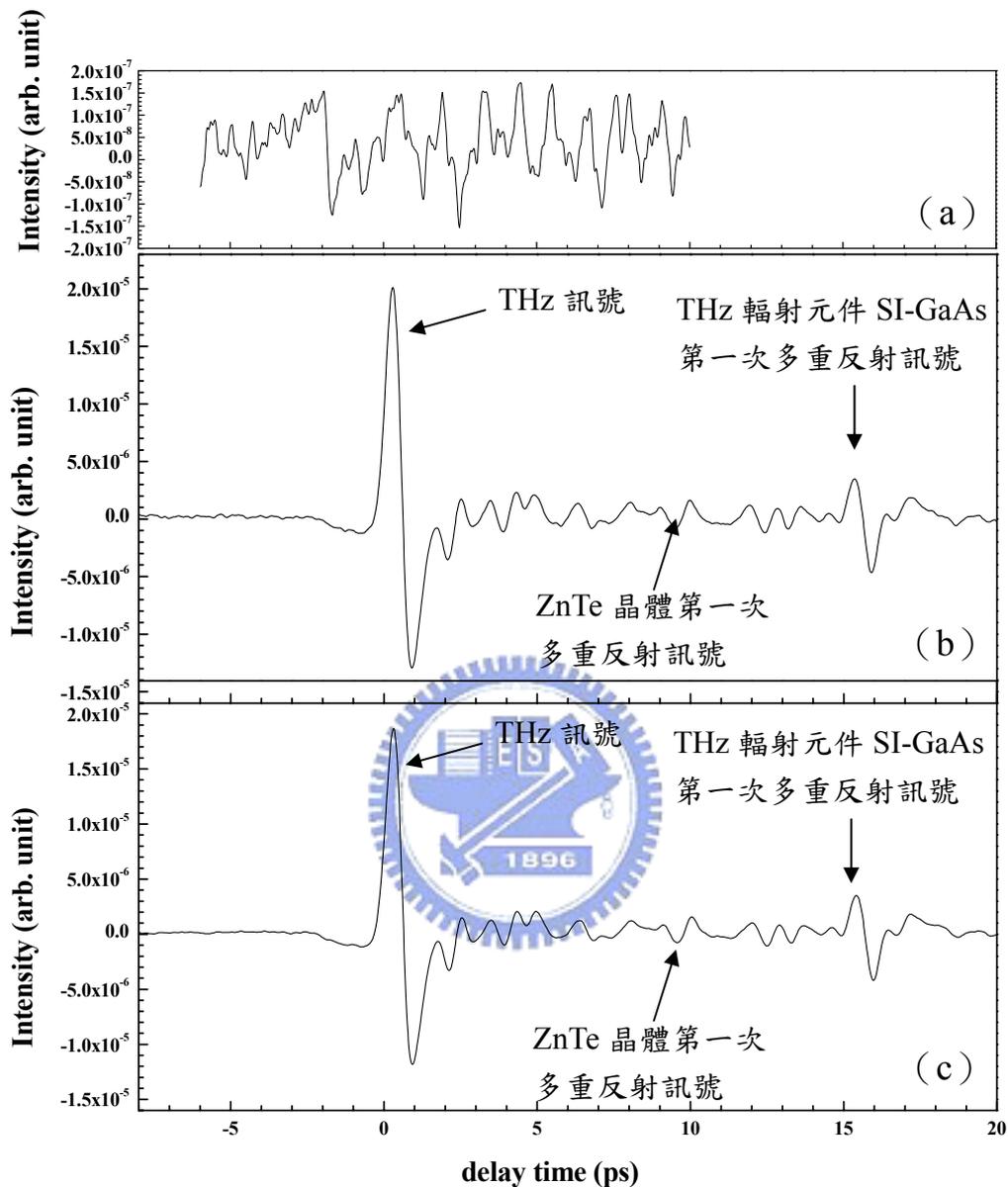
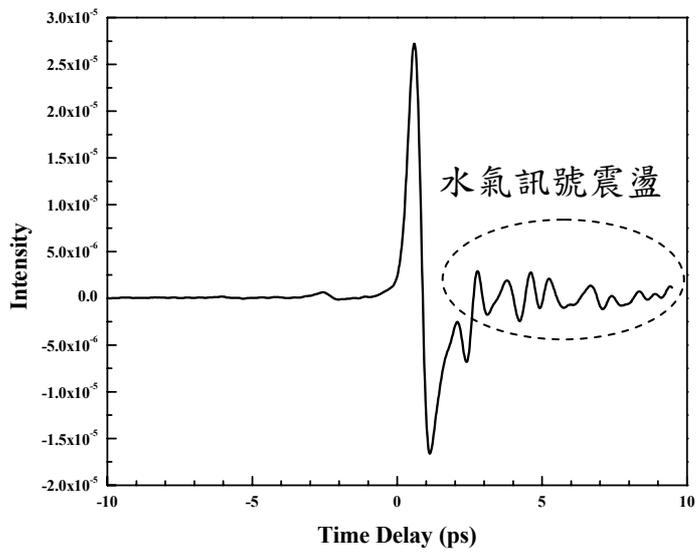


圖 5-1：背景雜訊及 THz 經空氣之訊號

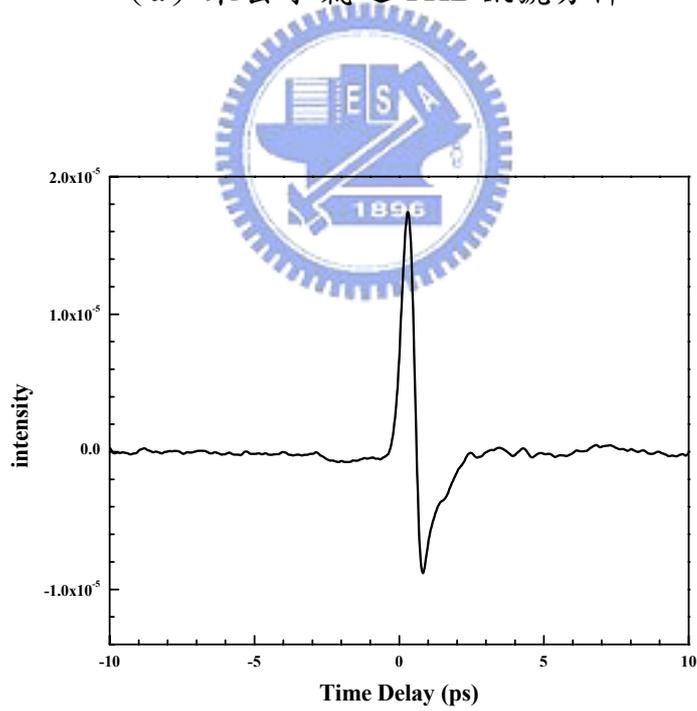
(a) 背景雜訊

(b) THz 經空氣之訊號，A.O. modulator 頻率為 2KHz

(c) THz 經空氣之訊號，A.O. modulator 頻率為 100KHz

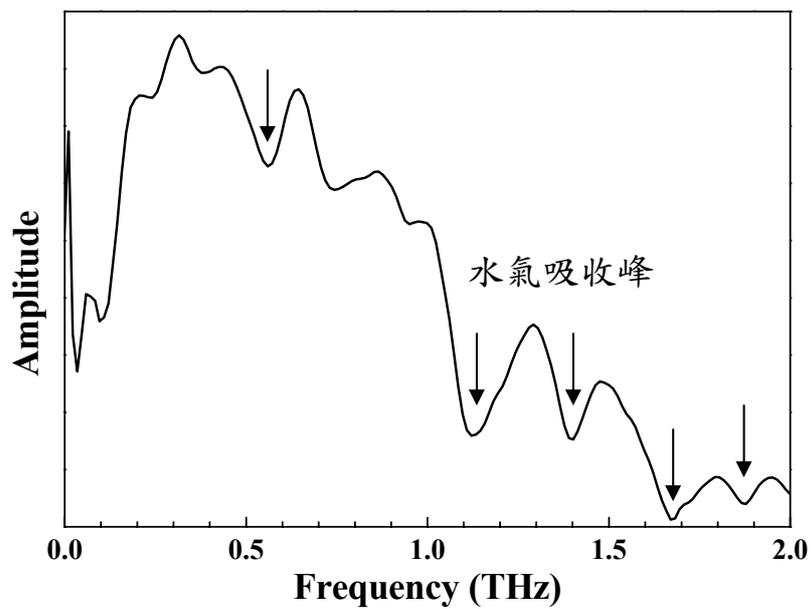


(a) 未去水氣之 THz 訊號分佈

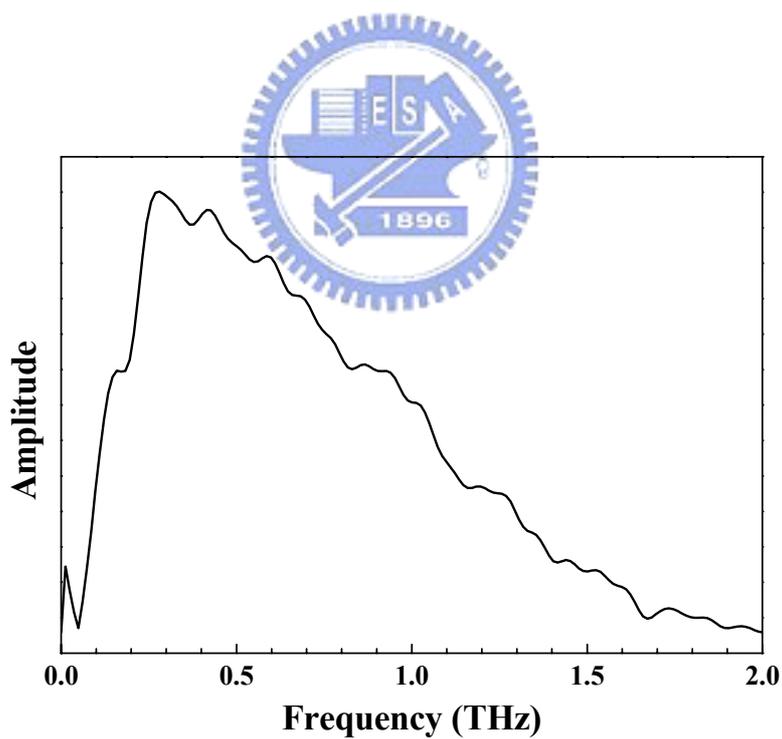


(b) 去水氣之 THz 訊號分佈

圖 5-2：室溫下量測未去水氣及去水氣之 THz 訊號分佈比較



(a) 未去水氣時之譜域訊號分佈



(b) 去水氣後之譜域訊號分佈

圖 5-3 經空氣之頻域訊號分佈

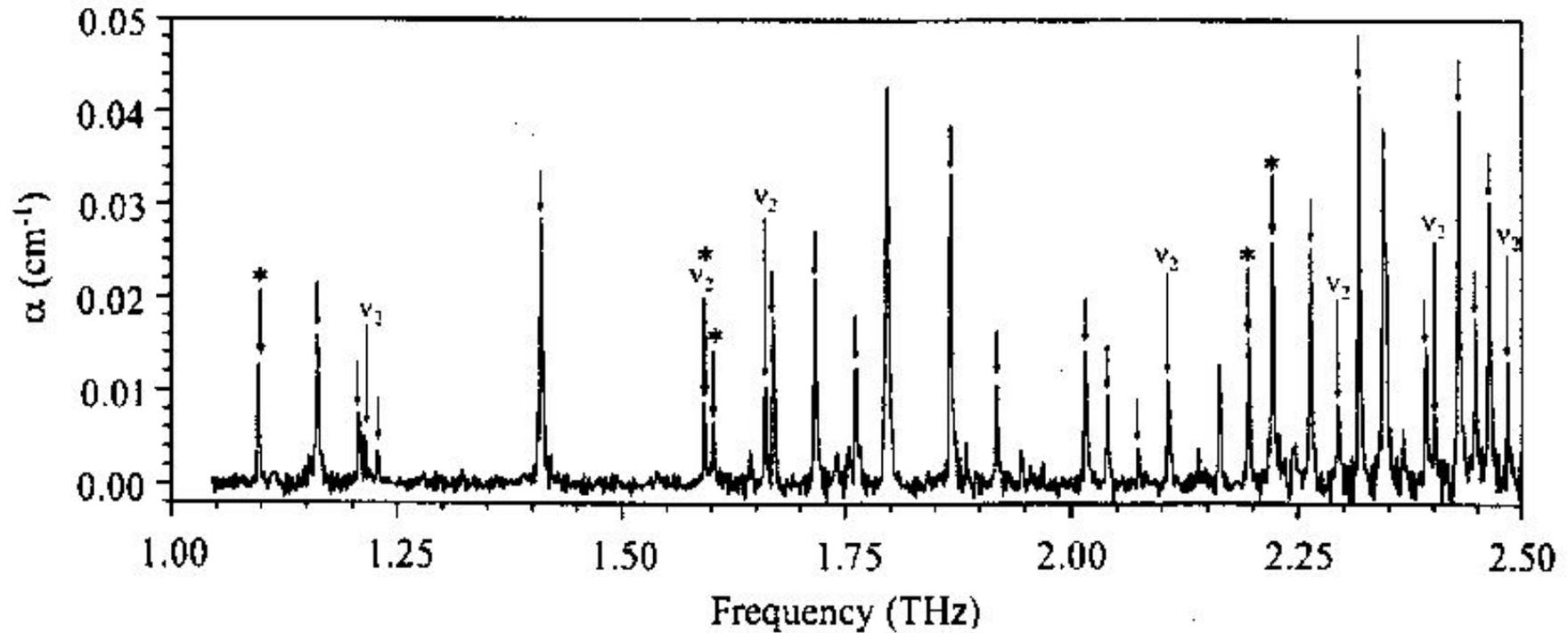
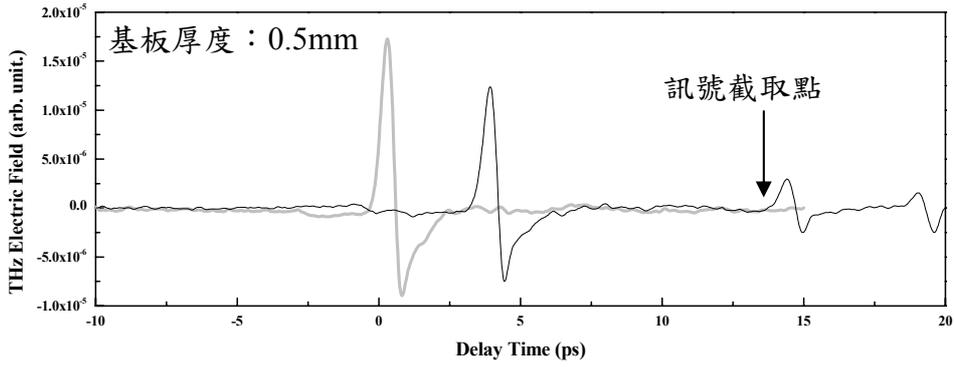
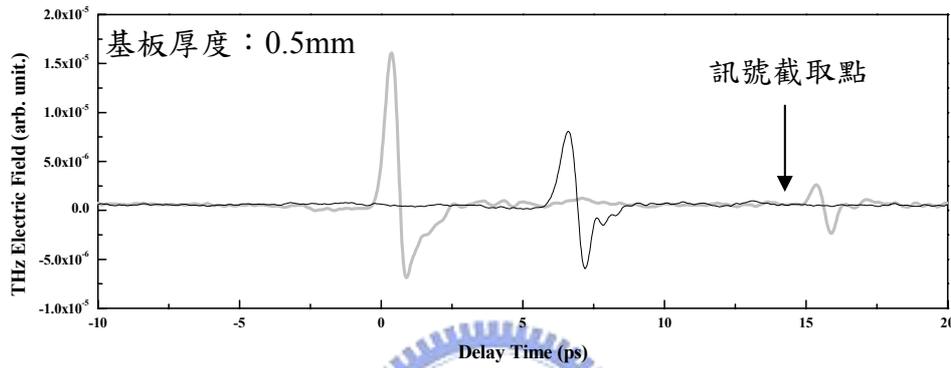


Fig. 2. Measured power absorption coefficient of active flame region. Lines marked with arrows are those for which linewidth was determined. Lines in the  $\nu_2 = 1$  vibrational state are marked with  $\nu_2$  and longer arrows. Numerical fits from Eq. (3) (solid curve) and the measured data (dots) for one individual line and two pairs of lines, marked with an asterisk, appear in upper panels.

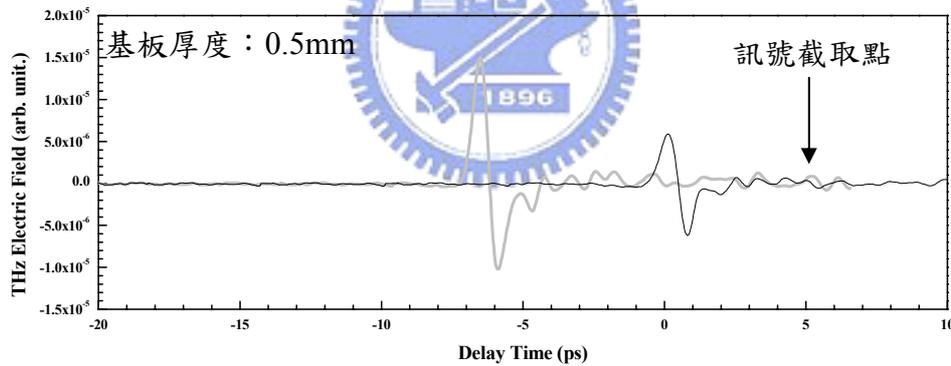
圖 5-4：THz 水氣吸收頻譜[P]



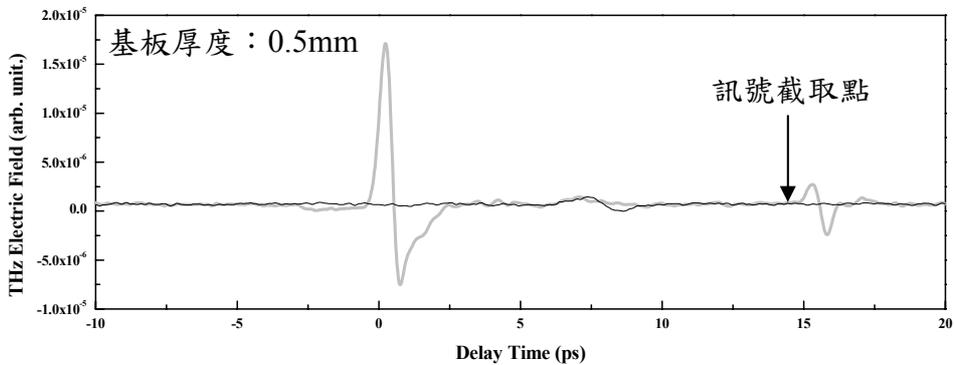
(a) MgO 基板之 THz 時域空間訊號



(b) NGO 基板之 THz 時域空間訊號



(c) LAO 基板之 THz 時域空間訊號



(d) STO 基板之 THz 時域空間訊號

圖 5-5：四種微波元件常用到基板材料之 THz 時域訊號分佈

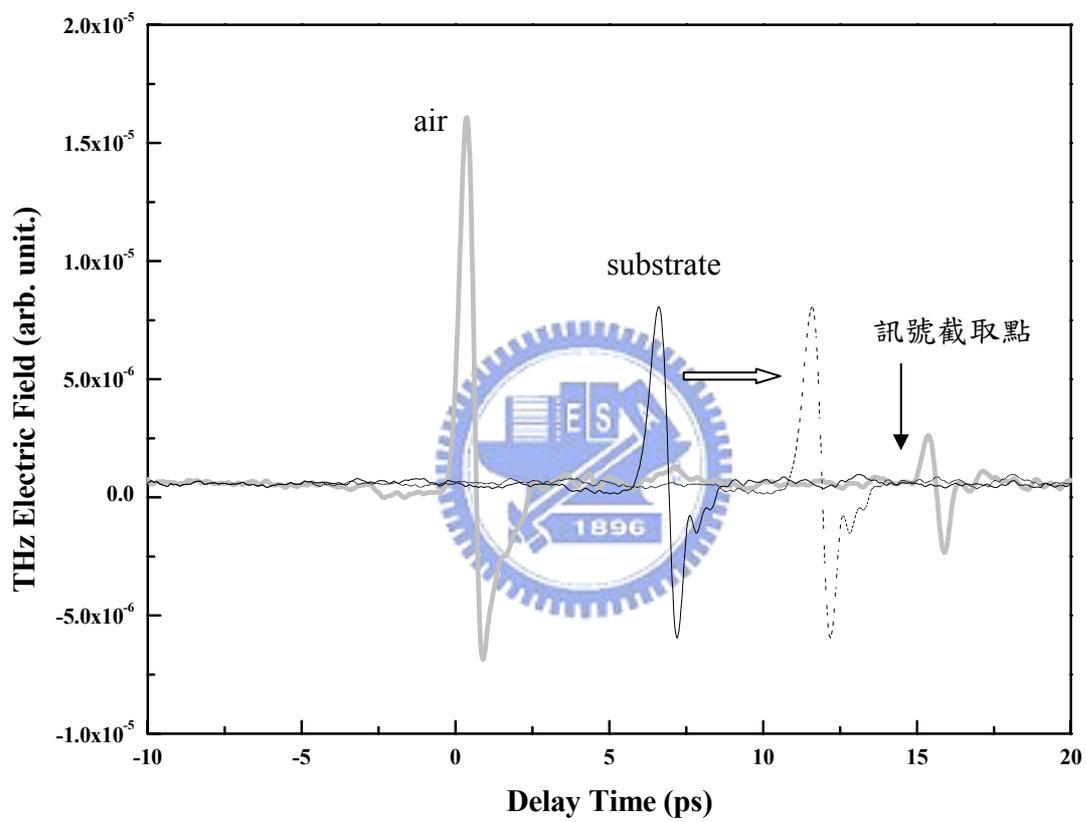
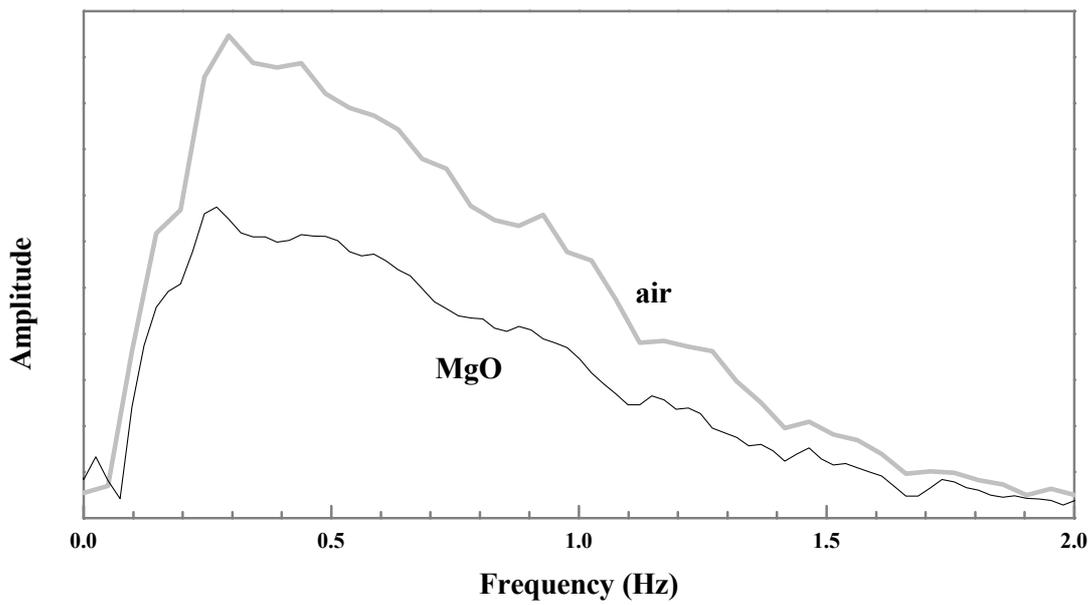
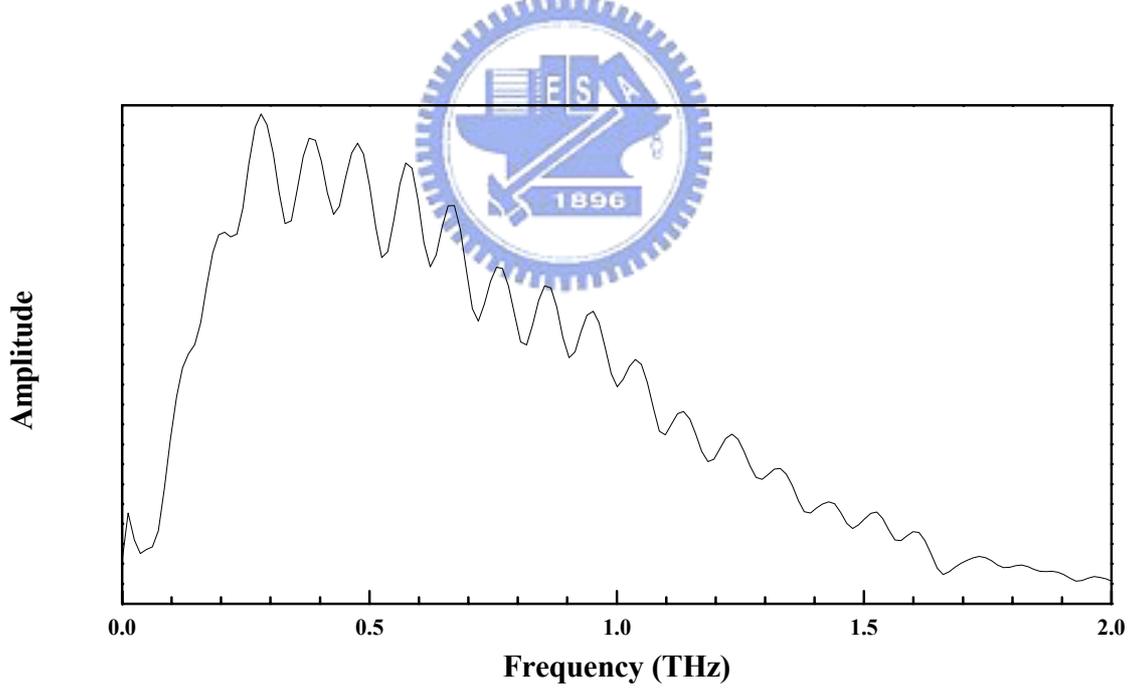


圖 5-6：訊號擷取示意圖



(a) 不含多重反射之譜域空間訊號



(b) 含多重反射之譜域空間訊號

圖 5-7：經 MgO 之頻域空間訊號

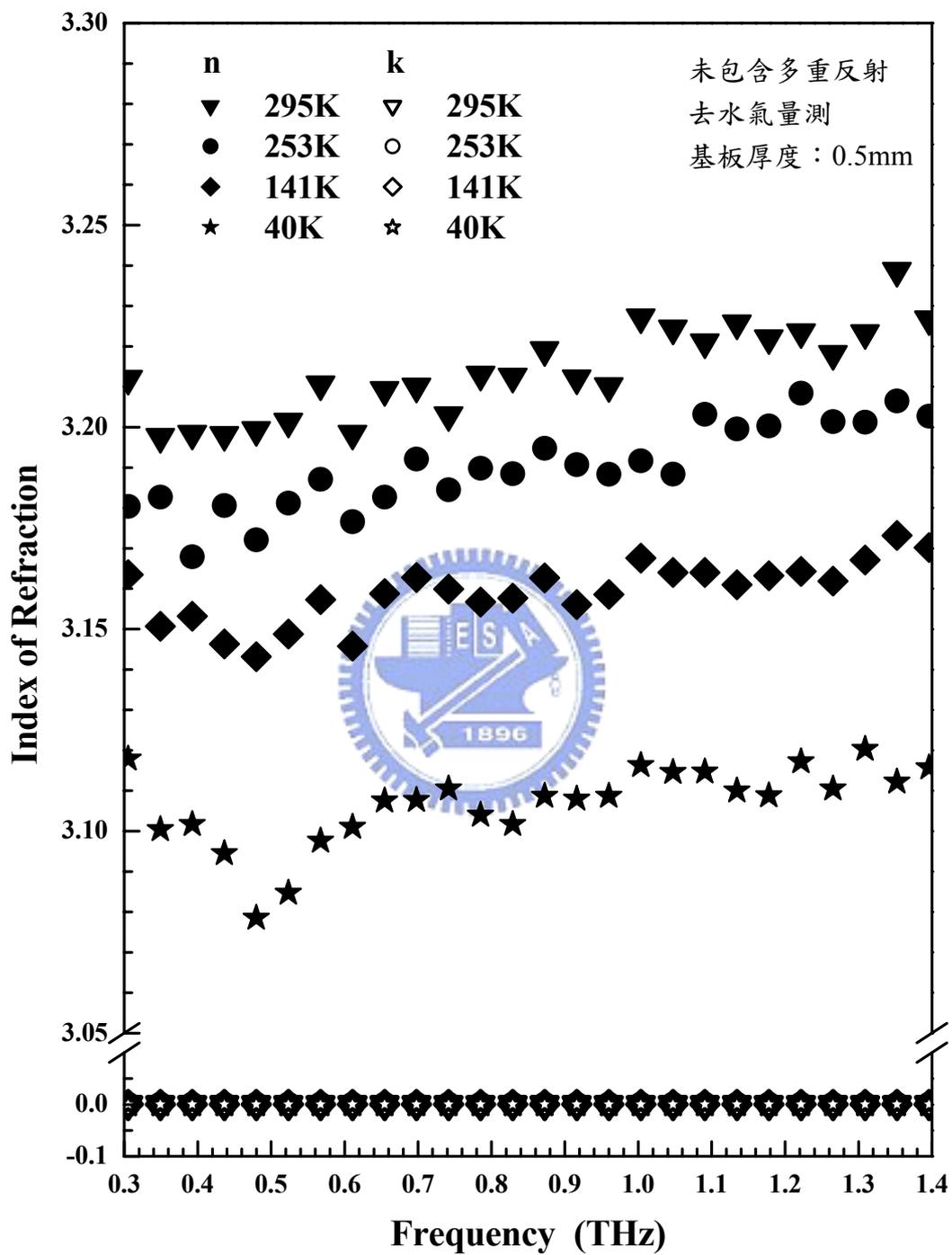


圖 5-8：經 MgO 基板之複數折射率  $n^*$  量測結果

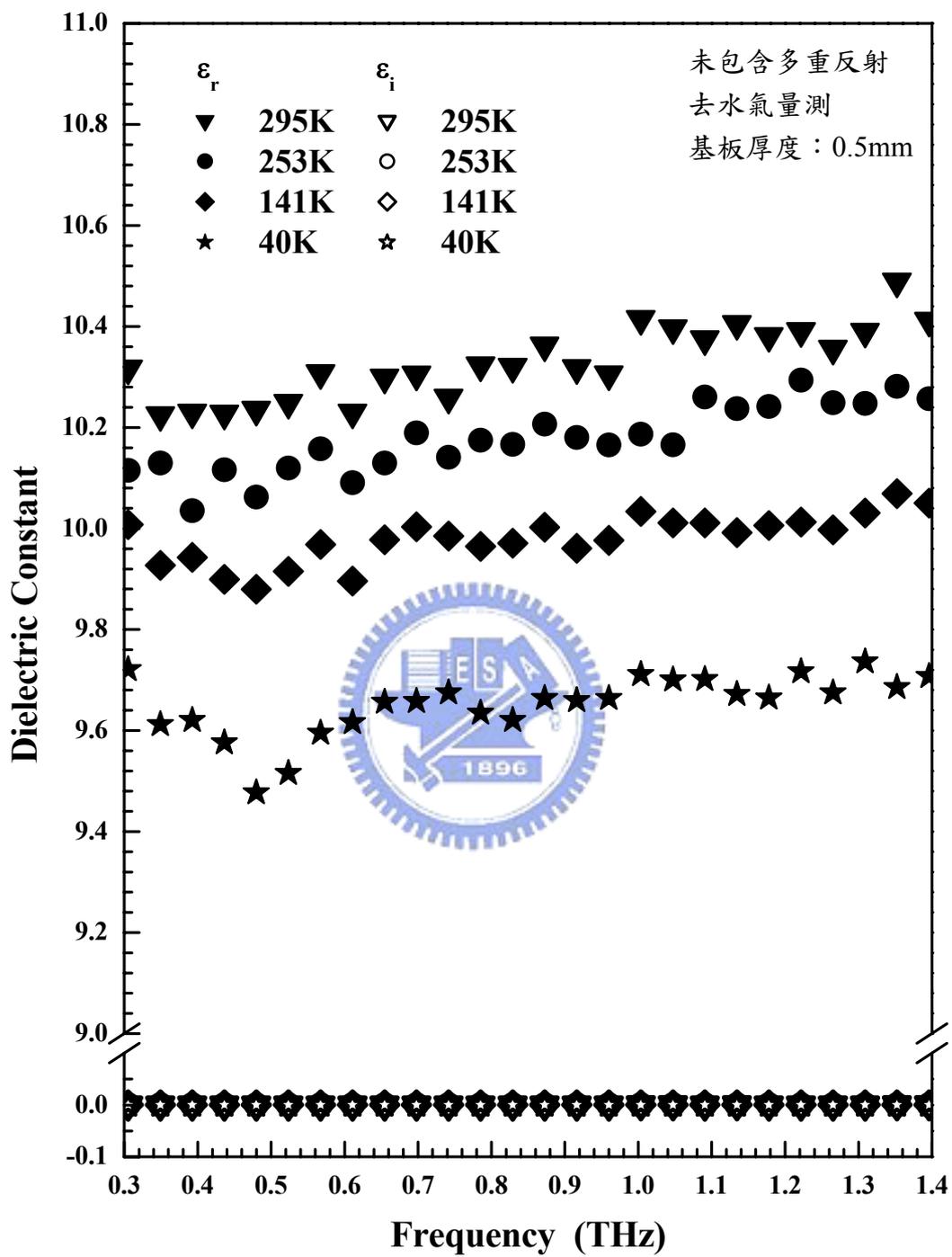


圖 5-9：經 MgO 基板之複數介電常數  $\epsilon^*$  量測結果

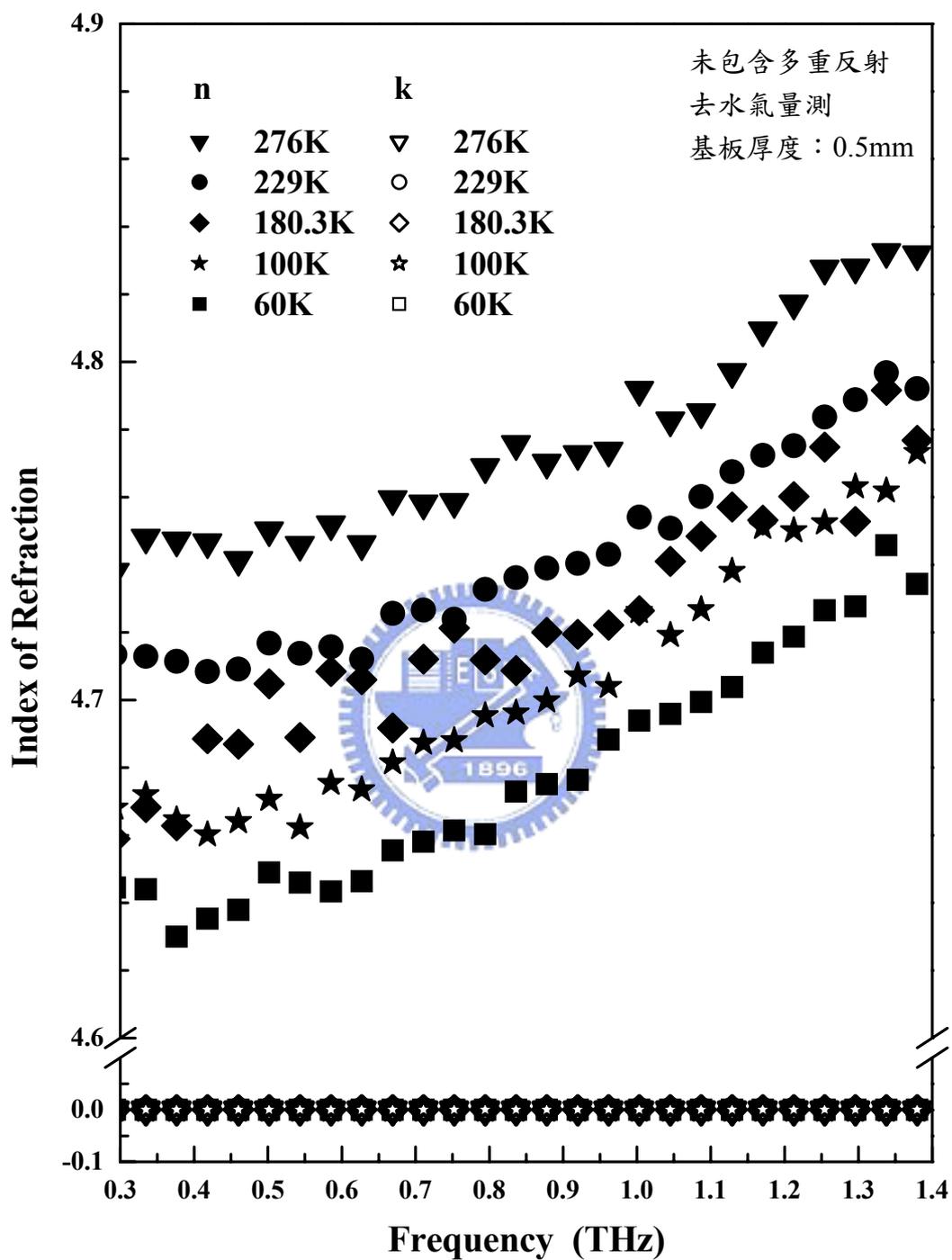


圖 5-10：經 NGO 基板之複數折射率  $n^*$  量測結果

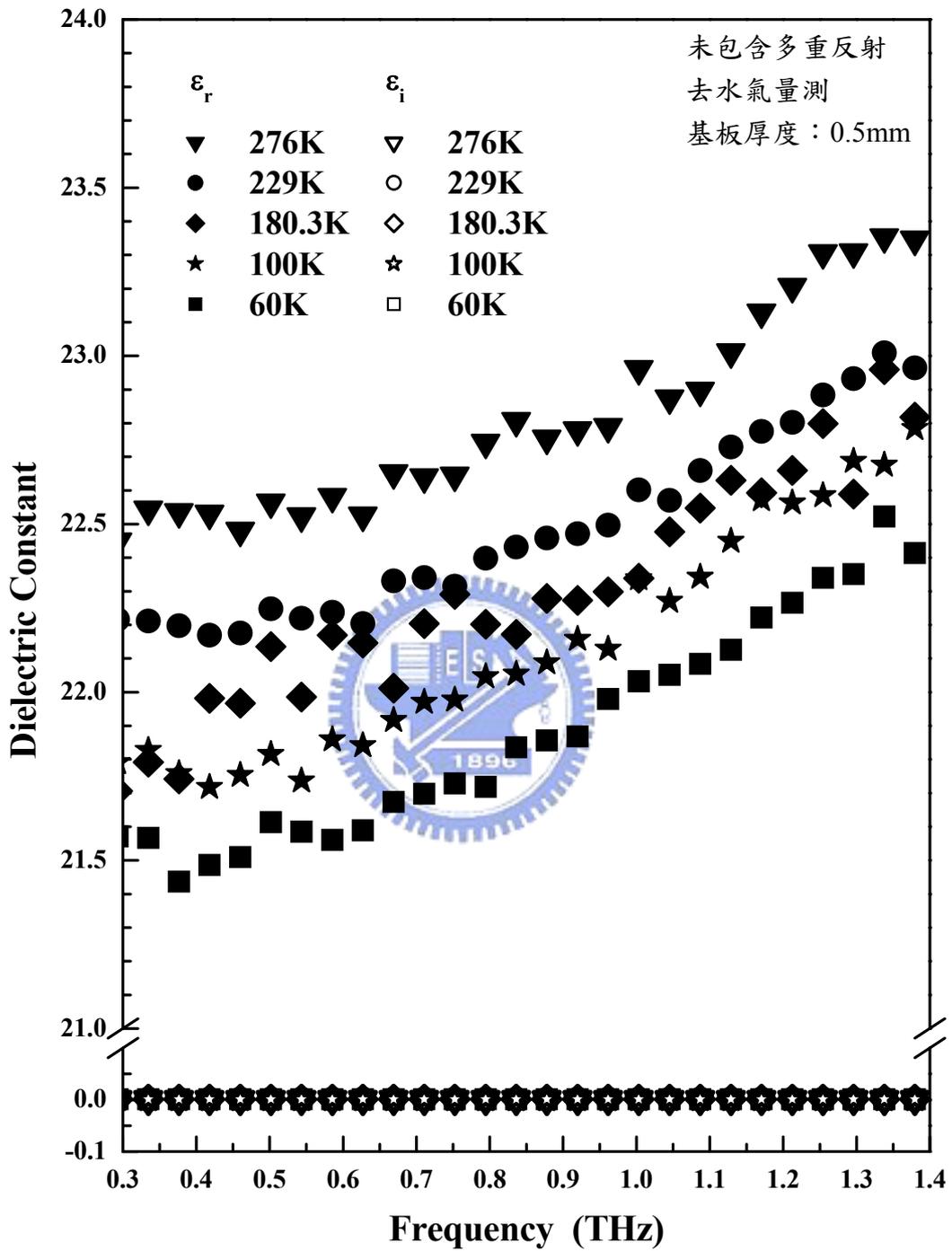


圖 5-11：經 NGO 基板之複數介電常數  $\epsilon^*$  量測結果

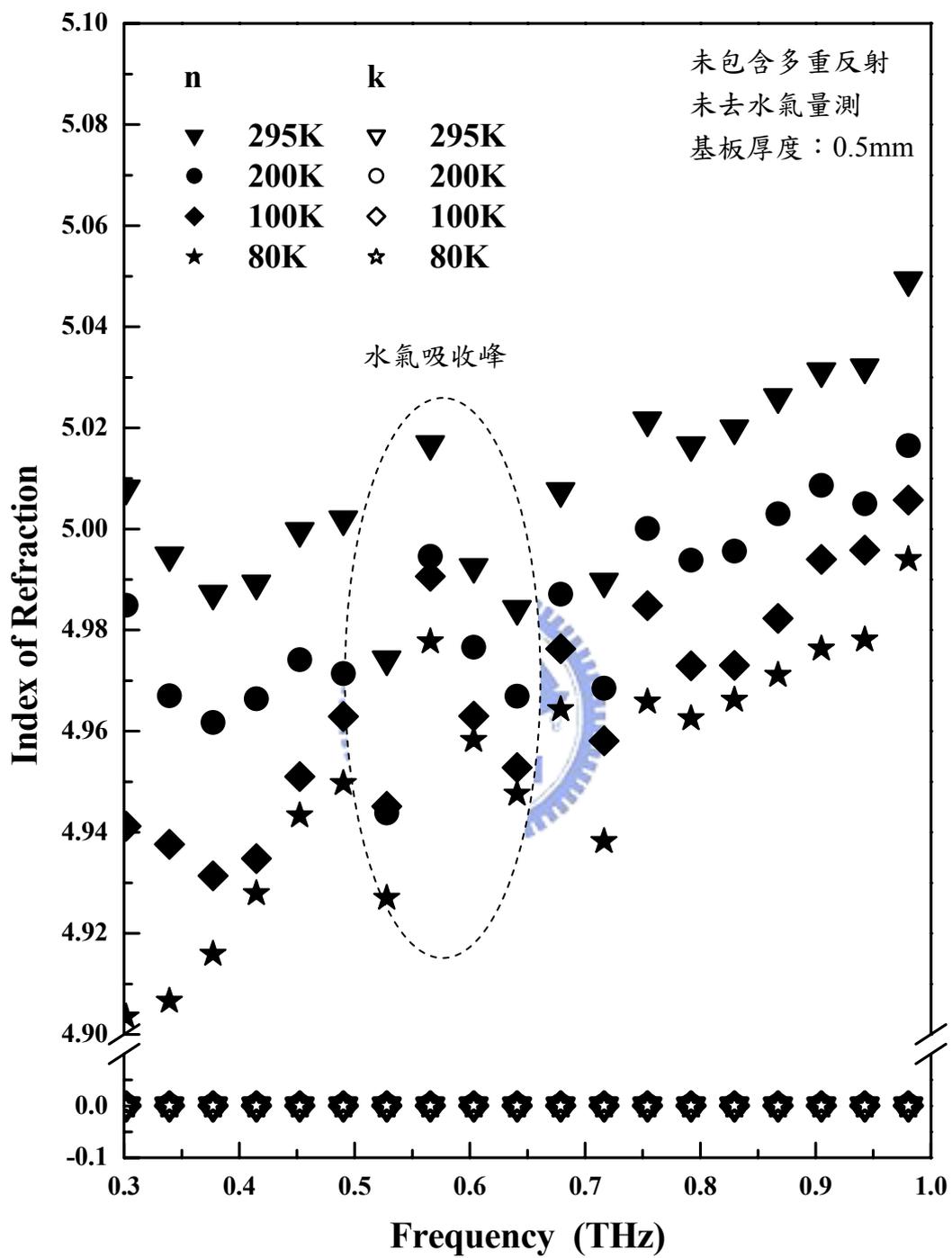


圖 5-12：經 LAO 基板之複數折射率  $n^*$  量測結果

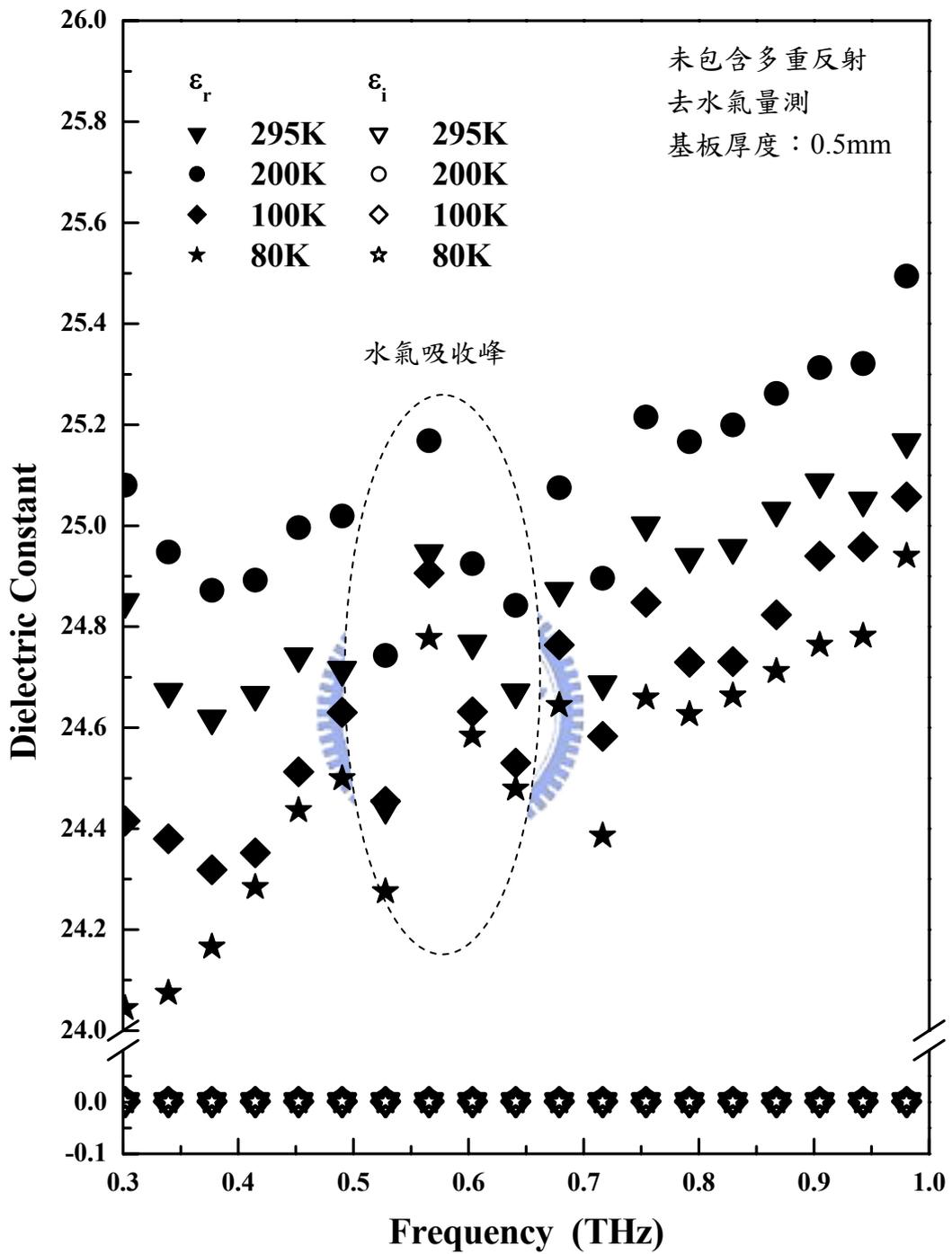
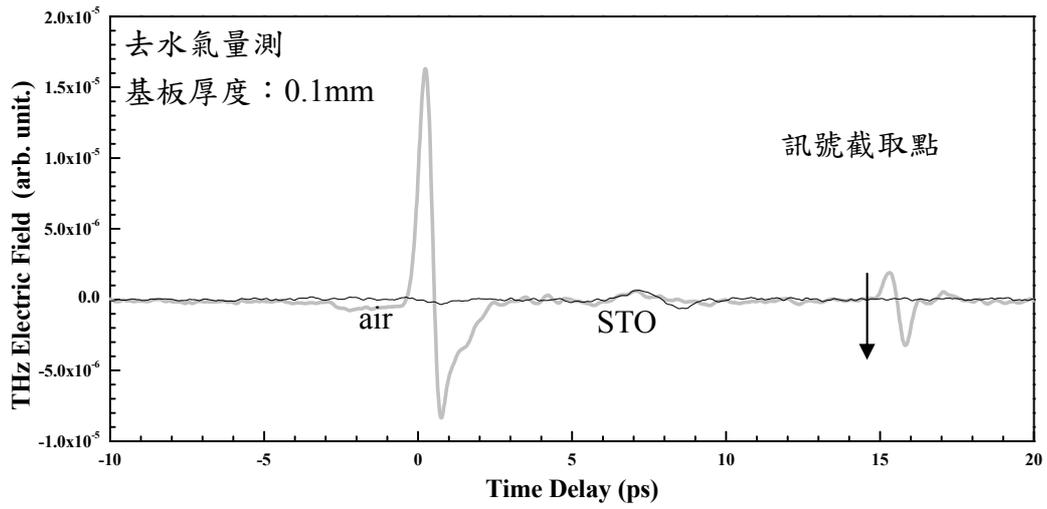
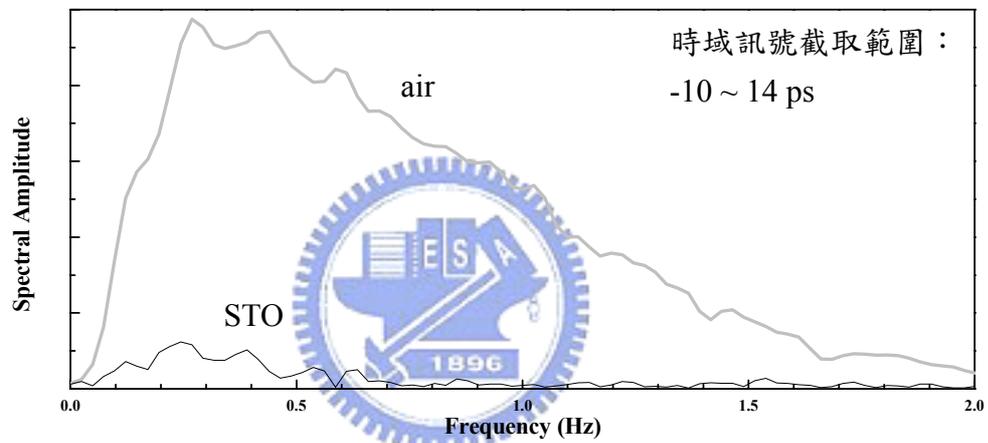


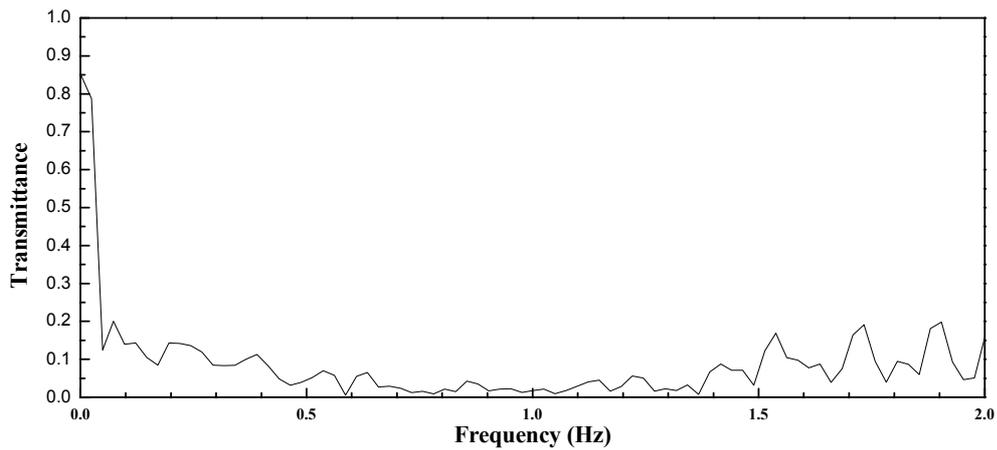
圖 5-13：經 LAO 基板之複數介電常數  $\epsilon^*$  量測結果



(a) 時域訊號分佈



(b) 頻域訊號分佈



(c) 實驗複數透射比強度

圖 5-14：室溫下經空氣及經 STO 基板之時域、頻域訊號及實驗複數透射比強度

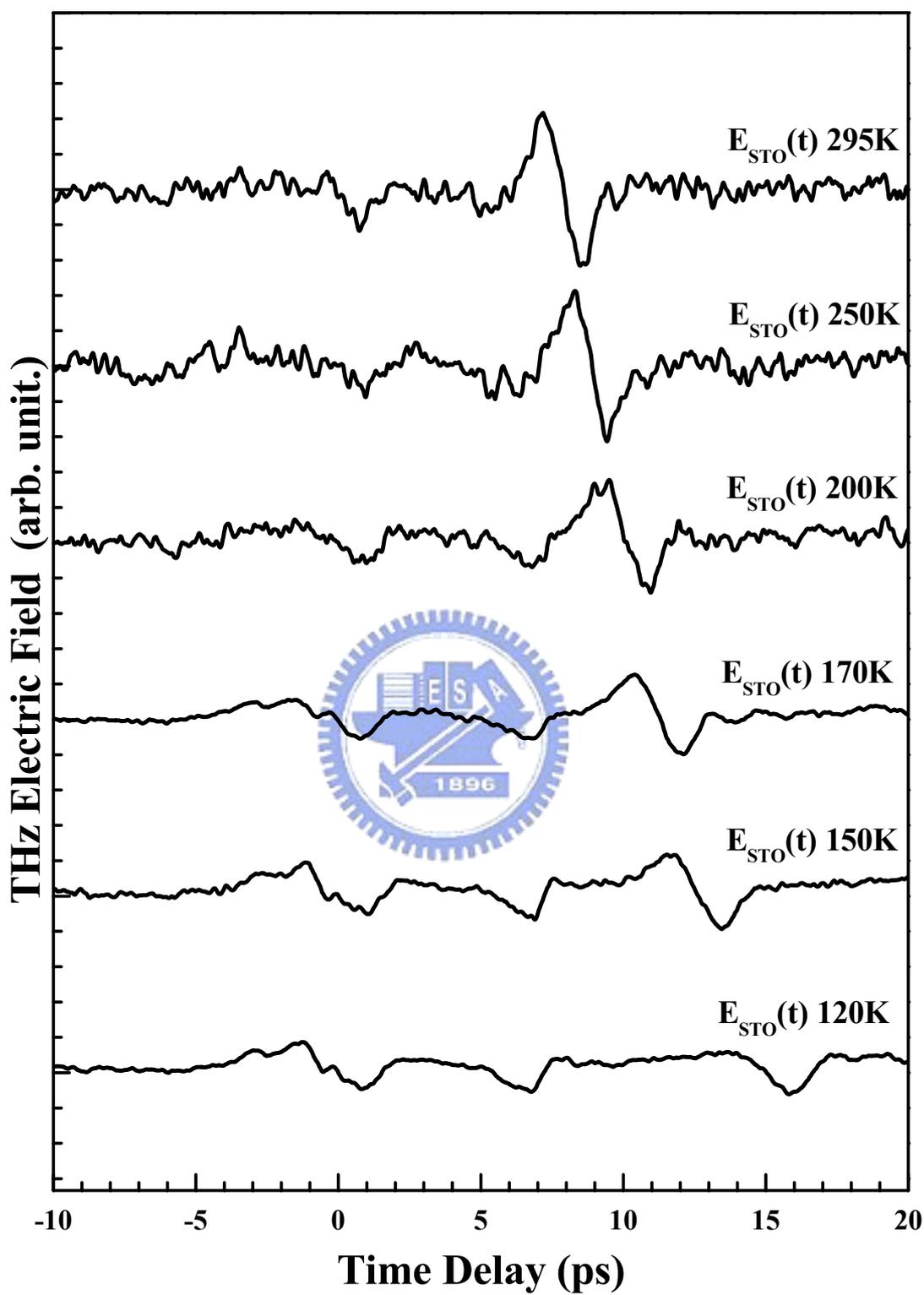
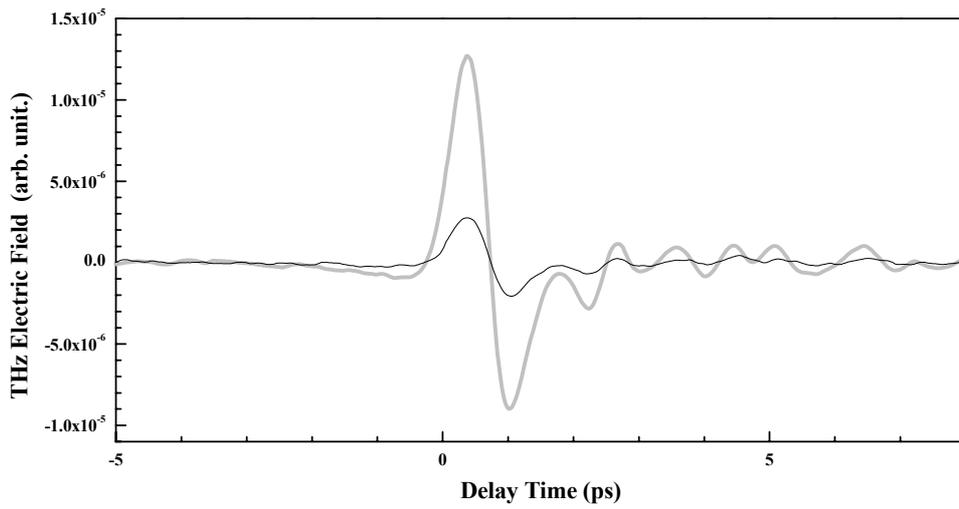
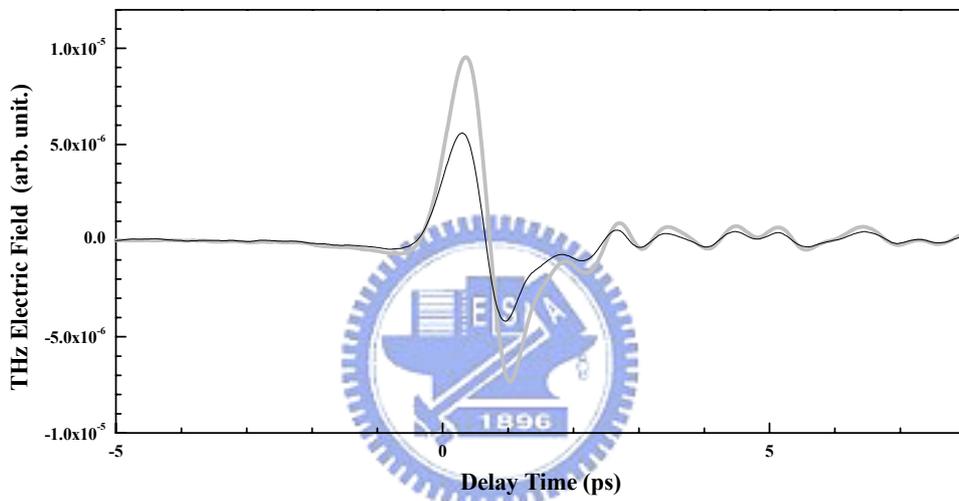


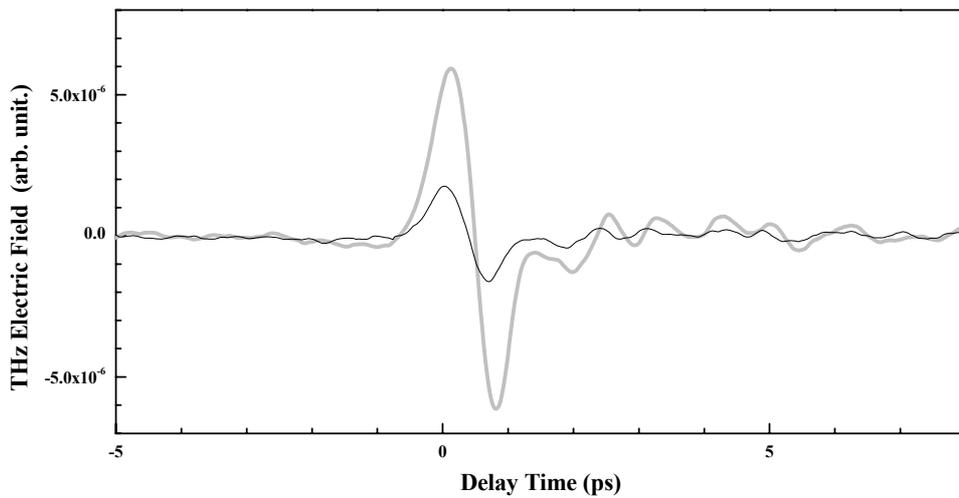
圖 5-15：不同溫度下經 STO 基板之時域頻譜分佈



(a) YBCO/MgO 之 THz 輻射時域訊號分佈



(b) YBCO/NGO 之 THz 輻射時域訊號分佈



(c) YBCO/LAO 之 THz 輻射時域訊號分佈

圖 5-16：經 YBCO 薄膜之 THz 輻射時域訊號分佈

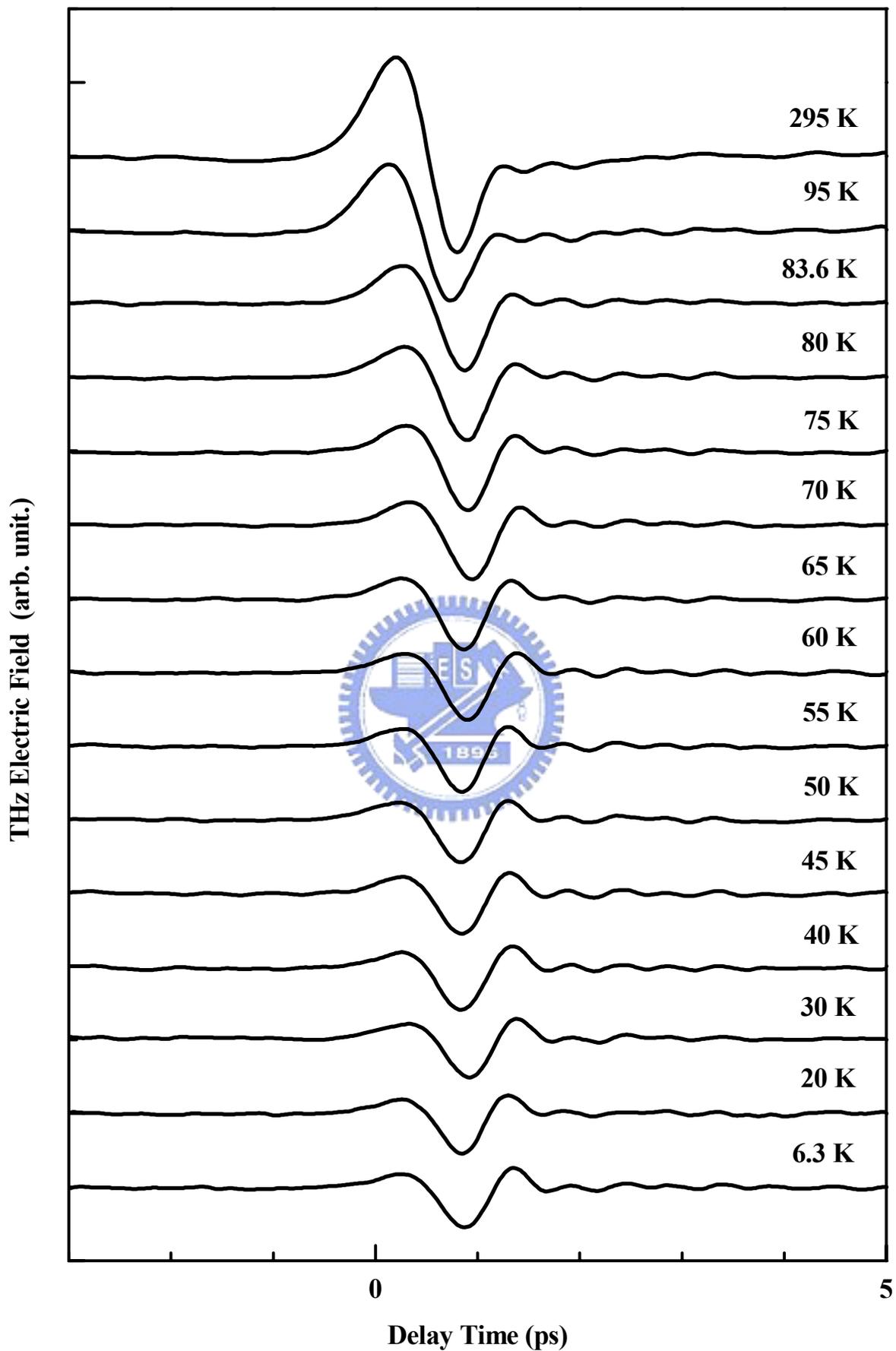


圖 5-17：YBCO/NGO 之 THz 時域訊號變溫分佈

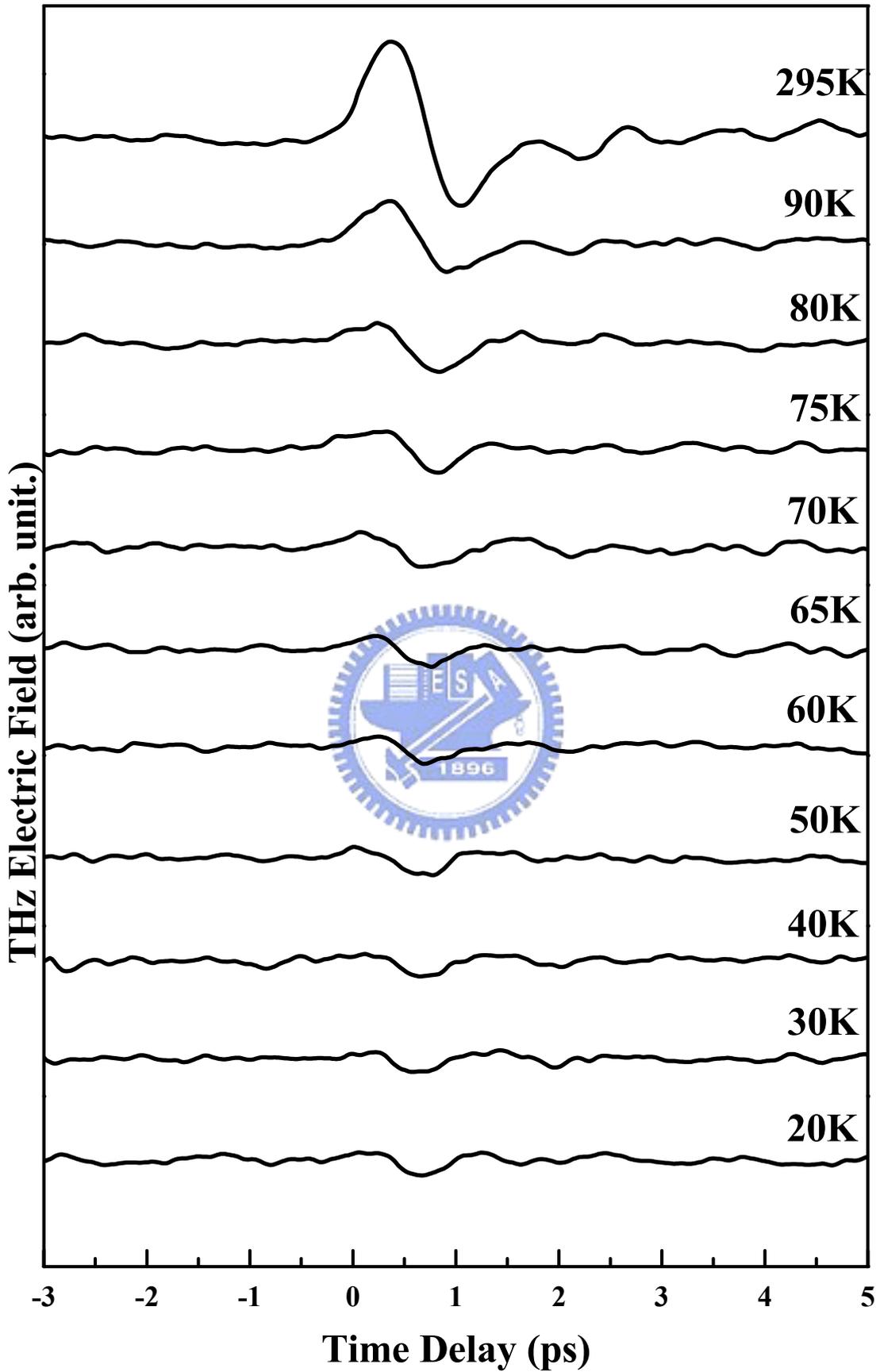


圖 5-18 : YBCO/MgO 之 THz 時域訊號變溫分佈

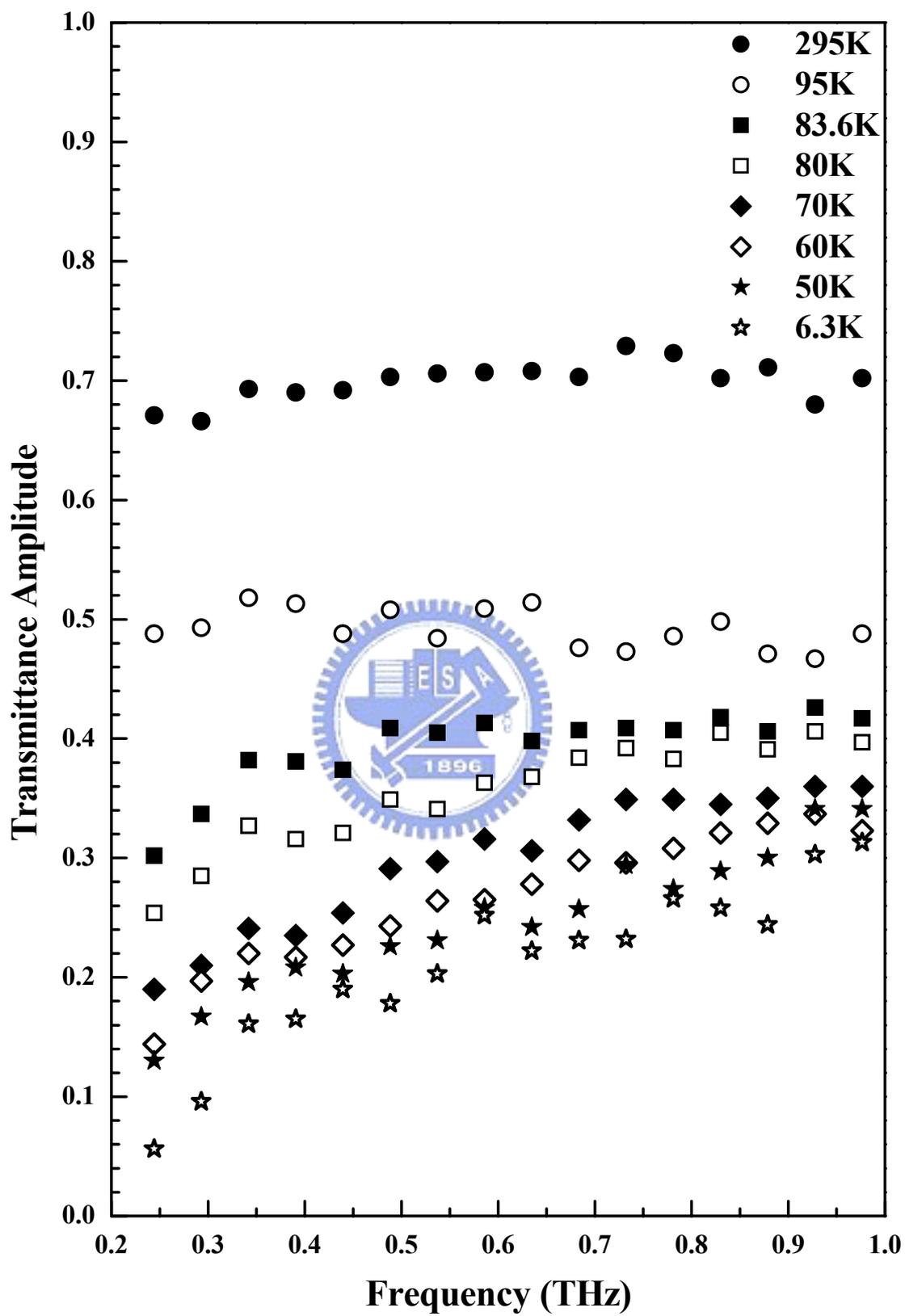


圖 5-19：YBCO/NGO 之實驗透射係數比

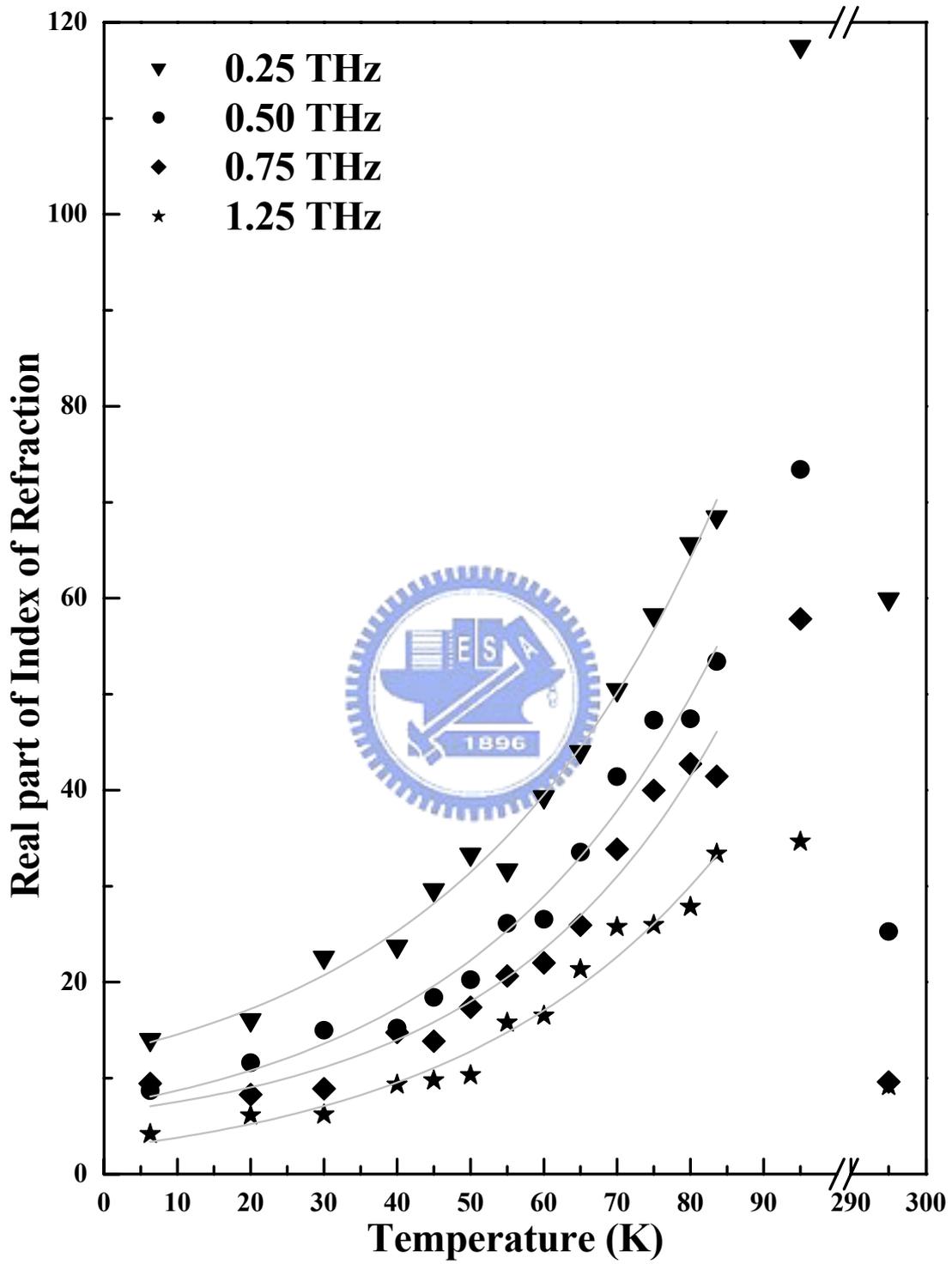


圖 5-20：YBCO 薄膜之複數折射率  $n^*$  實部

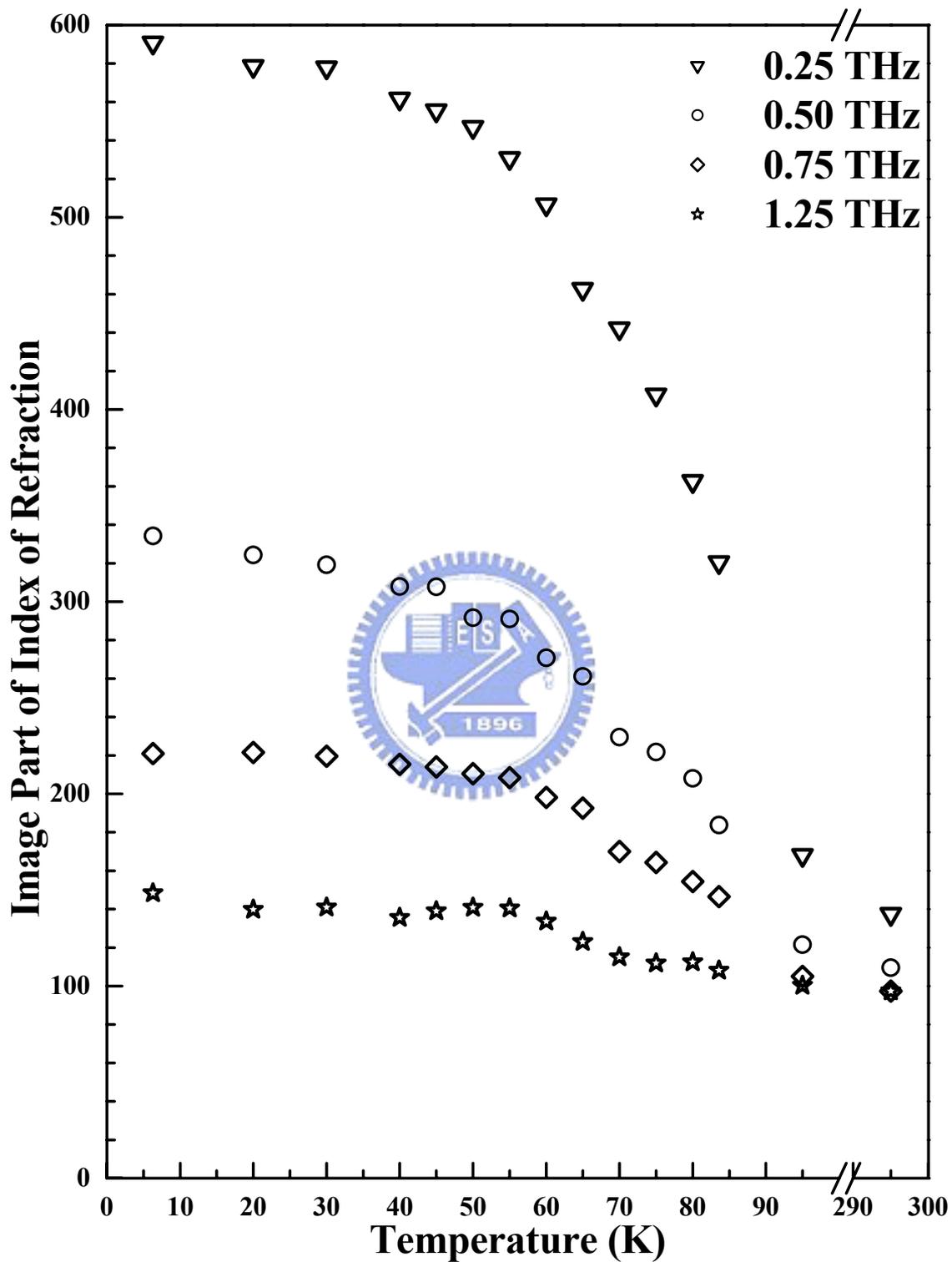


圖 5-21：YBCO 薄膜之複數折射率  $n^*$  虛部

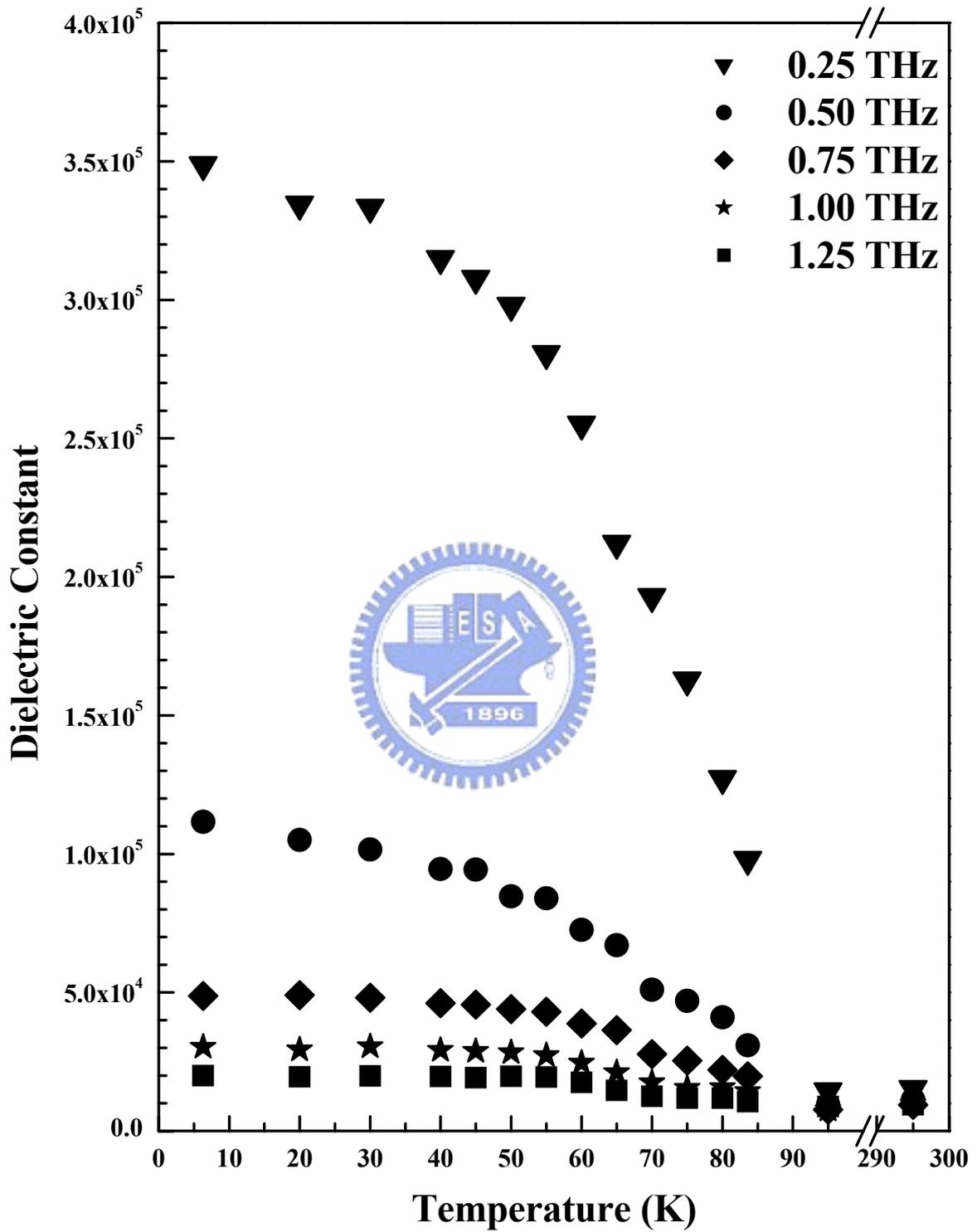


圖 5-22：YBCO 薄膜之複數介電係數  $\epsilon^*$  實部

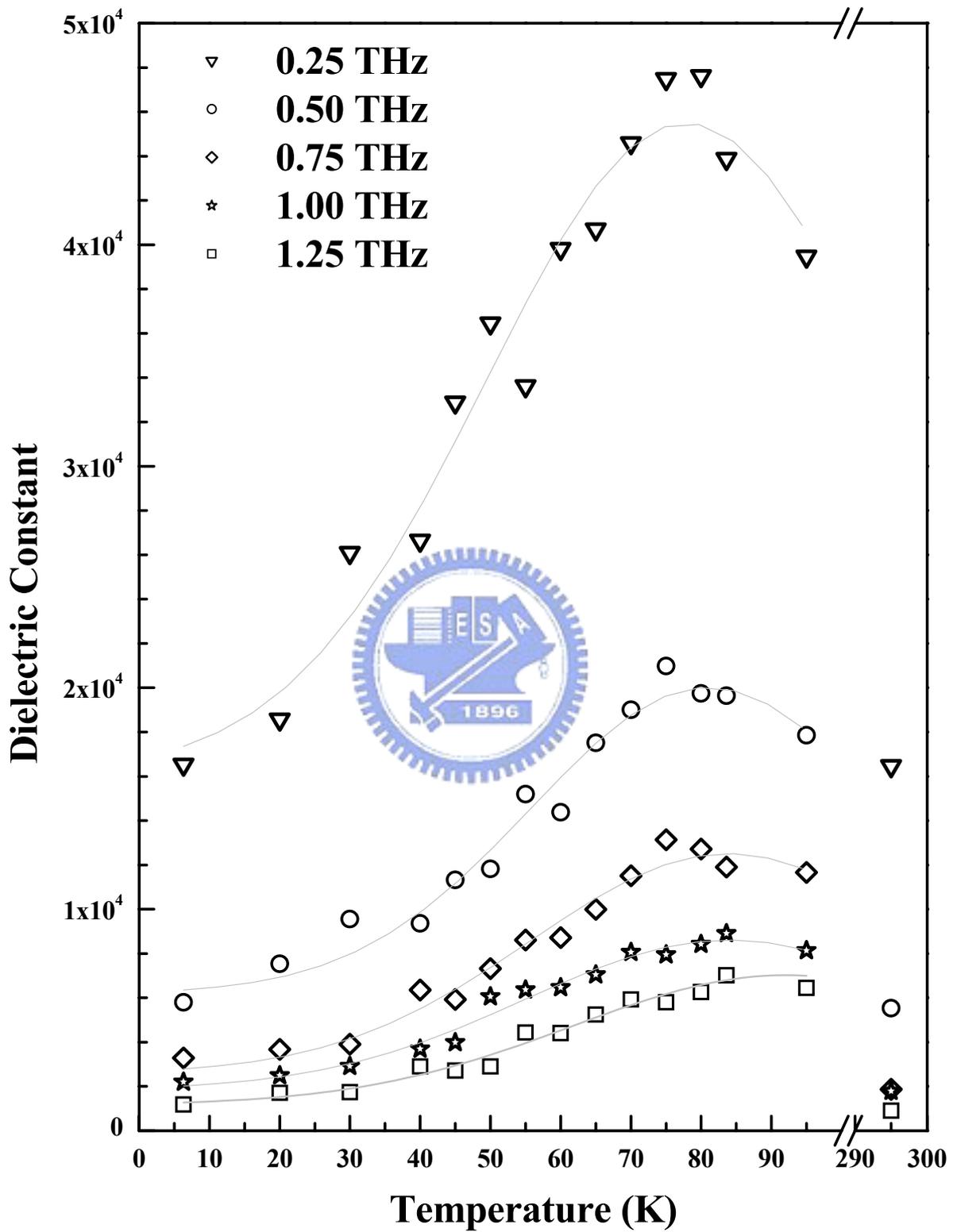


圖 5-23：YBCO 薄膜之複數介電係數  $\epsilon^*$  虛部

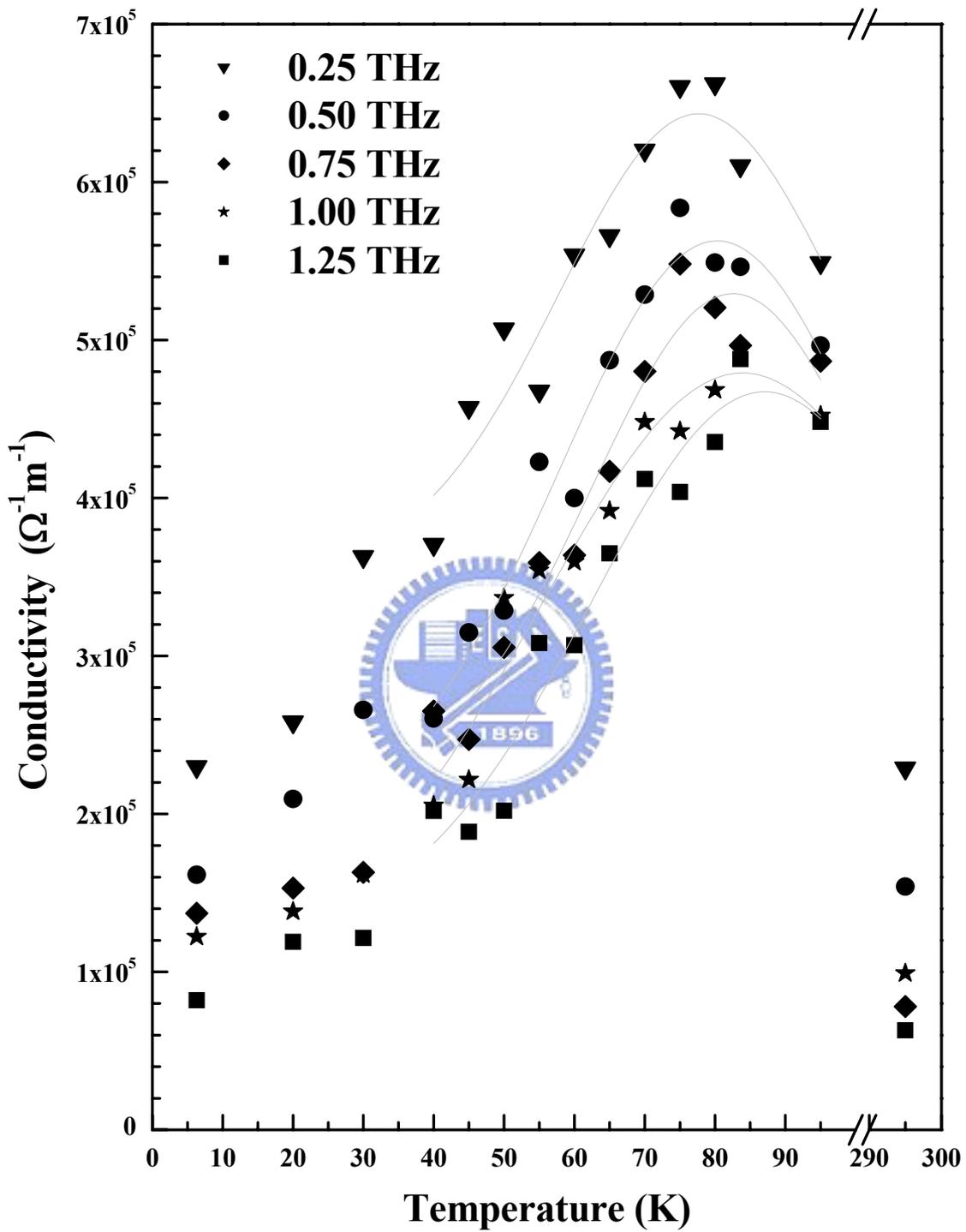


圖 5-24：YBCO 薄膜之複數導電率  $\sigma^*$  實部

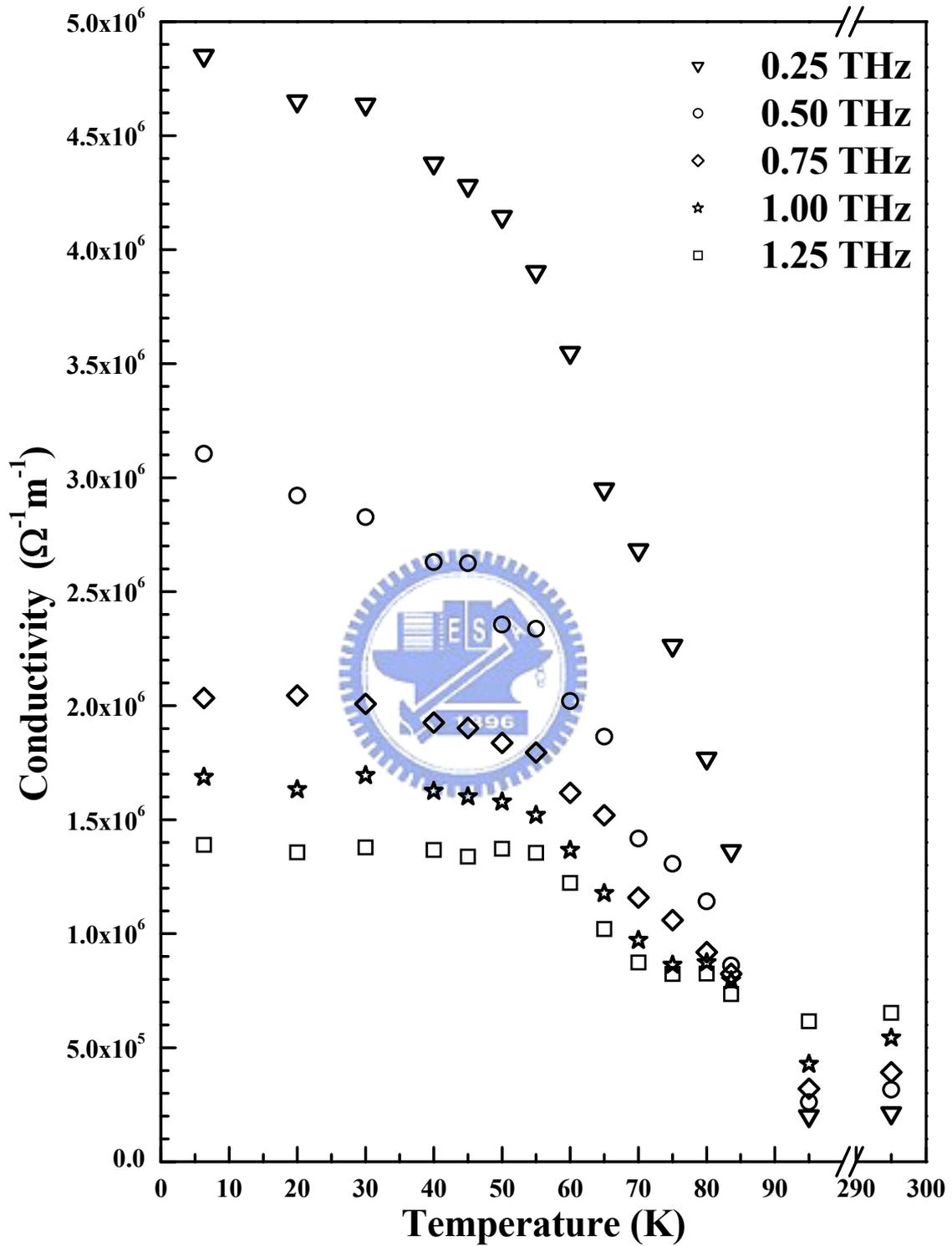


圖 5-25：YBCO 薄膜之複數導電率  $\sigma^*$  虛部

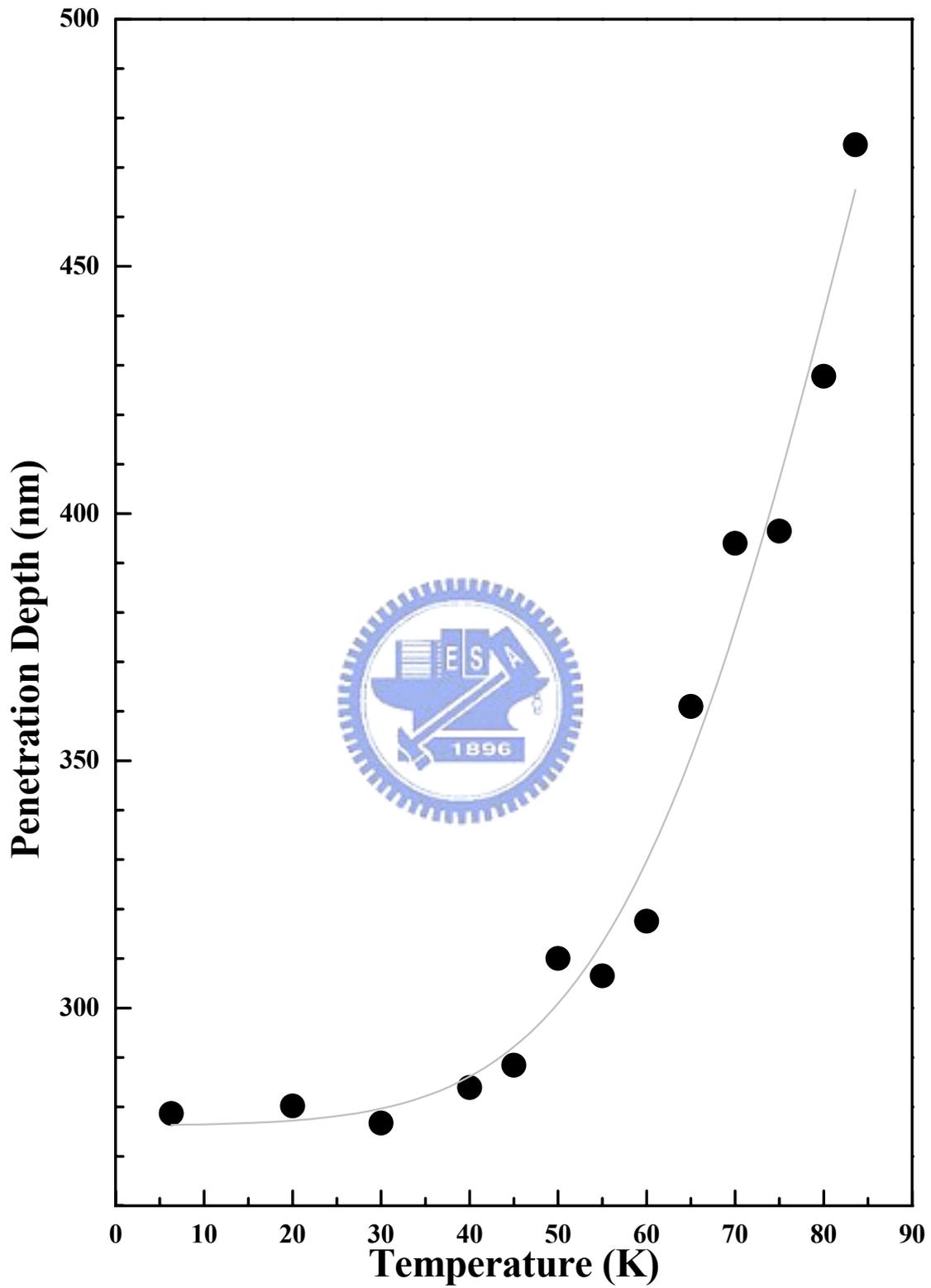
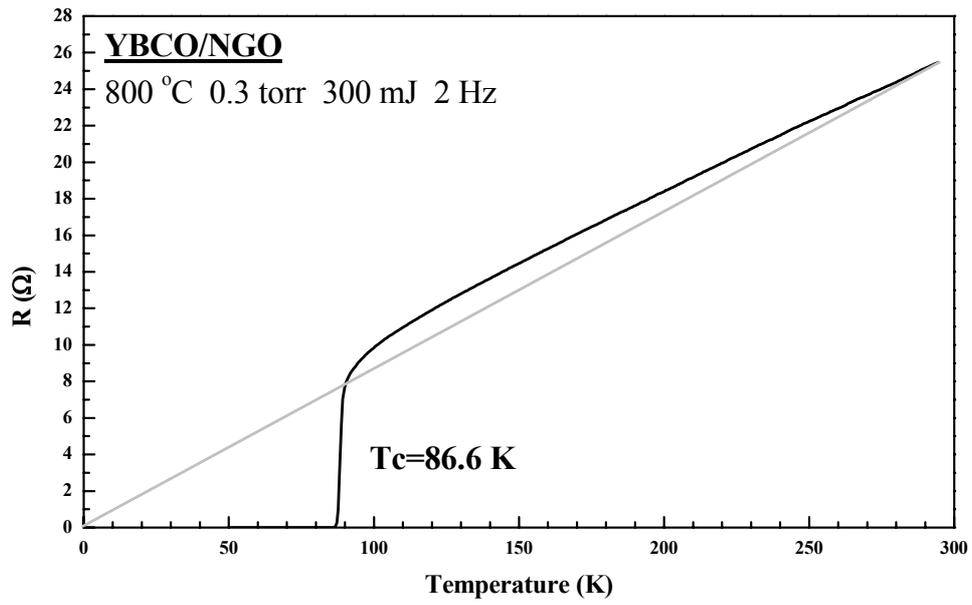
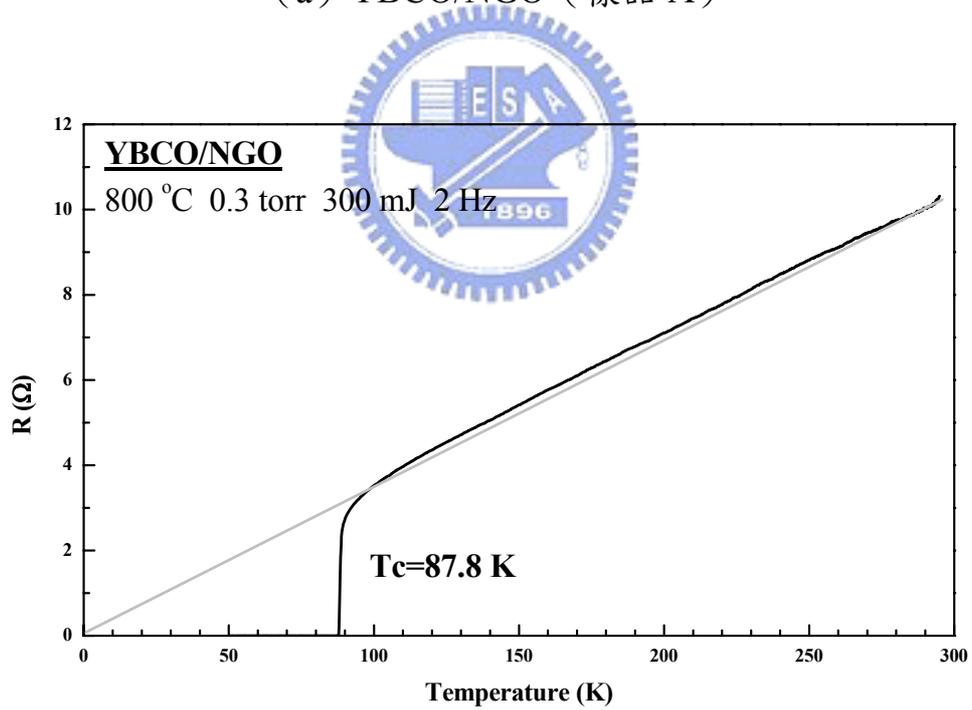


圖 5-26：YBCO 薄膜之倫敦穿透深度



(a) YBCO/NGO (樣品 A)



(b) YBCO/NGO (樣品 B)

圖 5-27：YBCO/NGO 之 RT 量測結果圖

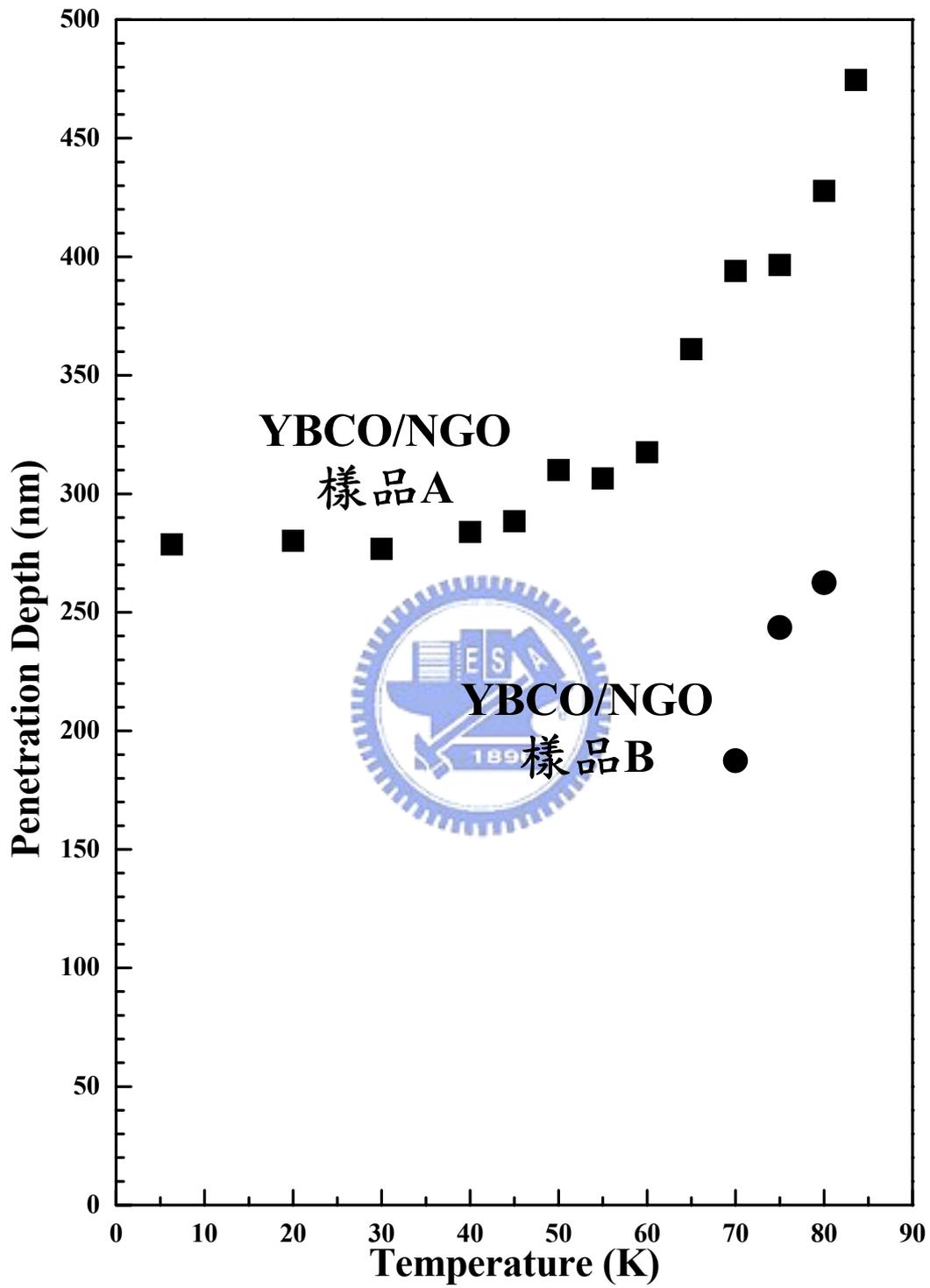


圖 5-28：YBCO/NGO（樣品 B）之倫敦穿透深度

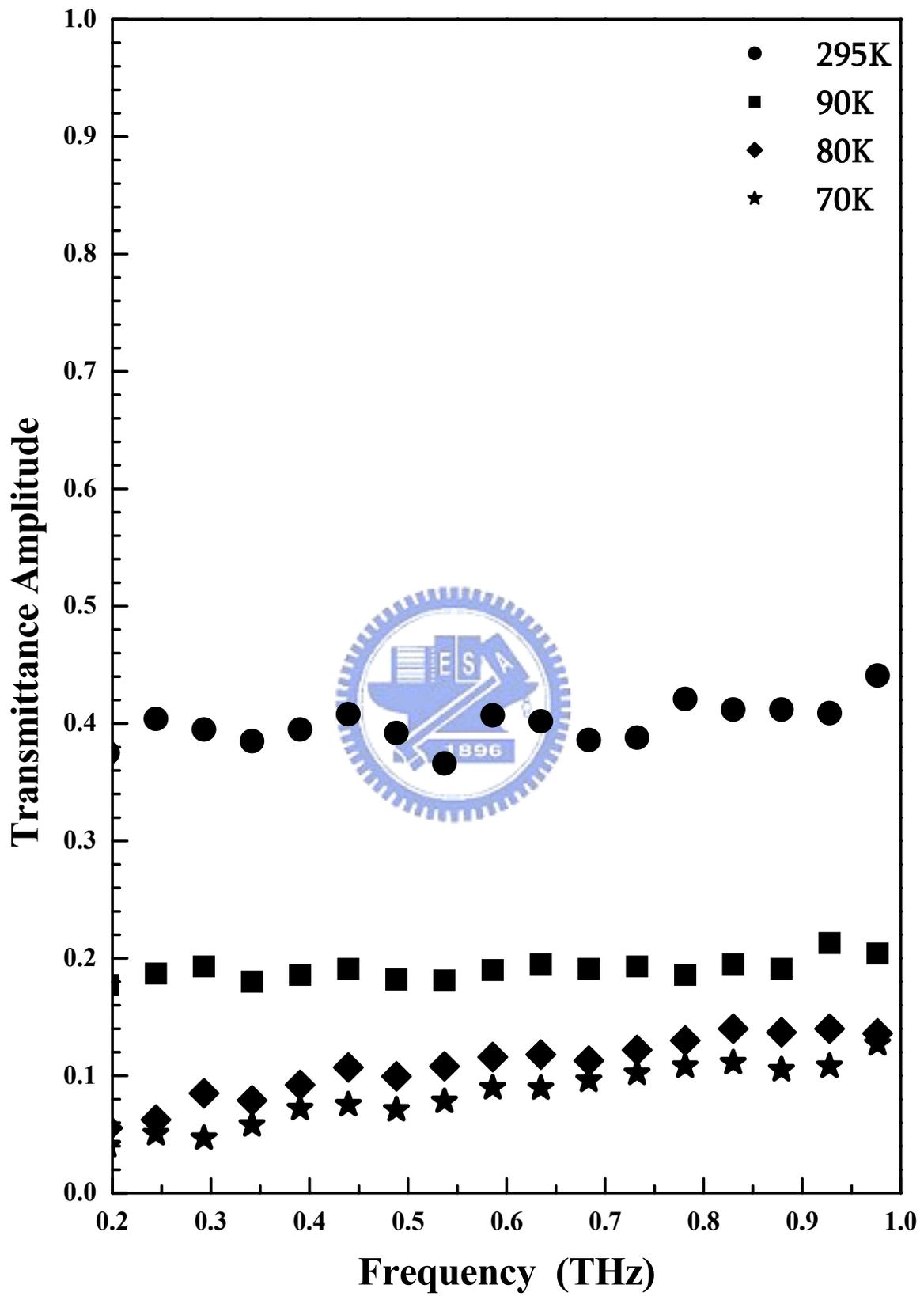


圖 5-29：YBCO/NGO（樣品 B）之實驗透射係數比

## 第六章

### 結論與未來工作

1. 利用本實驗室自行架設之 THz 輻射產生源及量測光學系統，我們成功地於本實驗室發展 THz-TDS 量測分析技術，包括時域訊號量取、頻譜轉換及分析、去水氣裝置架設、理論計算、程式撰寫、計算結果分析及討論....等。
2. 在 THz-TDS 對基板的量測上，我們已成功地分析 MgO、NGO、LAO 三種基板的高頻介電性質：



- A. MgO 基板複數折射率實部  $n$  呈現基礎線性色散性質，室溫下隨頻率由 0.3THz 上升至 1.4THz， $n$  值由 3.2 上升至 3.24，當溫度下降至 40K 時，此變化趨勢不變，但值較室溫時均勻下降 0.1 左右，而其複數折射率虛部  $k$  則趨近於零。
- B. NGO 基板複數折射率實部  $n$  亦呈現基礎線性色散性質，室溫下隨頻率由 0.3THz 上升至 1.4THz 時， $n$  值由 4.74 上升至 4.84，當溫度下降至 60K 時，此變化趨勢不變，但值較室溫時均勻下降 0.1 左右，而其複數折射率虛部亦趨近於零。
- C. LAO 基板複數折射率實部  $n$  亦呈現基礎線性色散性質，室溫下隨頻率由 0.3THz 上升至 1.0THz 時， $n$  值由 4.99 上升至

5.05，當溫度下降至 80K 時，此變化趨勢不變，但值較室溫時均勻下降 0.08 左右，而其複數折射率虛部趨近於零。在此量測中可看到水氣對 THz 頻段分析結果之影響。

3. 在 THz-TDS 對 STO 基板的量測上，STO 基板厚度雖已研磨至 0.1mm，但 THz 輻射的穿透強度依然十分薄弱，無法做完整的計算與分析，但藉由時域頻譜的變化，我們依然可見其在變溫量測中複數折射率  $n^*$  實部  $n$  隨溫度之下降而變大，而其複數折射率  $n^*$  虛部  $k$  明顯不為零，和 MgO、NGO 和 LAO 三種基板不同。

4. 對 YBCO 薄膜之量測上，我們在高薄膜品質與高 THz 穿透率的考量上，於 YBCO 薄膜/MgO 基板、YBCO 薄膜/LAO 基板及 YBCO 薄膜/NGO 基板三種薄膜製備中，選擇超導臨界溫度  $T_c = 86.6K$ 、THz 室溫穿透率 26.48% 之 YBCO 薄膜/NGO 基板進行完整的量測分析，而其量測結果如下：

A. 複數折射率  $n^*$  之實部  $n$  隨頻率之上升而下降，在溫度低至超導臨界溫度時，隨溫度之下降而下降，並趨近於一穩定值，室溫下其值在 0.25THz 上升至 1.25THz 時，由約 12 下降至 3；複數折射率  $n^*$  之虛部  $k$ ，隨頻率之上升而下降，在溫度低至超導臨界溫度時，隨溫度之下降而上升，並趨近於一穩

定值，室溫下其值在 0.25THz 上升至 1.25THz 時，由約 600 下降至 150。

B. 複數介電常數  $\epsilon^*$  之實部  $\epsilon_r$  隨頻率之上升而下降，在溫度低至超導臨界溫度時，隨溫度之下降而上升，並趨近於一穩定值，其值在 0.25THz 上升至 1.25THz 時，由約  $3.5 \times 10^5$  下降至  $2.0 \times 10^4$ ；複數介電常數  $\epsilon^*$  之虛部  $\epsilon_i$ ，隨頻率之上升而下降，在溫度低至超導臨界溫度時，可看到一峰值，當 THz 輻射頻率由 0.25THz 增至 1.25THz 時，此峰值大小由  $4.8 \times 10^4$  降至約  $7 \times 10^3$ ，而此峰值出現之溫度亦由 75K 上升至 85K，此峰值並反應在複數導電率  $\sigma^*$  實部  $\sigma_r$  上。

C. 複數導電率  $\sigma^*$  實部  $\sigma_r$  可在其溫度之變化上觀察到一峰值，此峰值在頻率為 0.25 ~ 1.25THz 間，隨頻率之上升而下降，由  $6.7 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  下降至  $4.6 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ，且其峰值出現溫度隨頻率之上升而上升，由 75K 上升至 85K 左右，其峰值由散射時間及正常態載子密度的競爭而來；複數導電率  $\sigma^*$  虛部  $\sigma_i$  隨頻率之上升而下降，在溫度低至超導臨界溫度時，隨溫度之下降而上升，並趨近於一穩定值，其值在 0.25THz 上升至 1.25THz 時，由約  $4.9 \times 10^6$  下降至  $1.4 \times 10^6$ 。

D. 倫敦穿透深度  $\lambda_L$  對溫度的量測中，可外插而得  $\lambda_0 \sim 287 \text{ nm}$ 。

5. 由同製程、同製備條件，但樣品品質不同之 YBCO/NGO 樣品互相比較，發現 YBCO 薄膜超導性較好時，其  $\lambda_L$  在 70K 時可至 187 nm，且其實驗複數透射係數比在室溫下較小，約為 40%，且在溫度低於超導臨界溫度  $T_c$  時，其對頻率之斜率較小。

6. 未來工作：

我們已成功建立 THz-TDS 量測分析技術，並完成三種陶瓷基板及 YBCO 薄膜之分析研究，未來尚可利用此技術分析研究過摻雜 (overdoped) 及未足摻雜 (underdoped) YBCO 薄膜的高頻介電性質和穿透深度等，這些對 YBCO 之超導機制研究和製成高溫超導電子元件之特性極具參考價值。



## 参考文献

- [1] Max Khazan, Ingrid Wilke, and Christopher Stevens, "Surface Impedance of Tl-2212 Thin Films at THz-Frequencies," IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **11** (2001) 1
- [2] F. Gao, G. L. Carr, C. D. Porter, Tanner, S. Etemad, T. Venkatesan, A. Inam, B. Dutta, X. D. Wu, G. P. Williams and C. J. Hirschmugl, "Far-infrared Transmittance and Reflectance Studies of Oriented  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Thin Films," Physical Review B, **43** (1991) 10 383
- [3] Tae-In Jeon and D. Grischkowsky, Phys. Rev. Lett., "Nature of Conduction in Doped Silicon," **78** (1997) 1106
- [4] Martin van Exter and D. Grischkowsky, "Optical and Electronic Properties of Doped Silicon from 0.1 to 2 THz," Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 1694
- [5] Seizi Nishizawa, Naoki Tsumura, Hideaki Kitahara, Mitsuo Wada Takeda and Seiji Kojima., "New Application of Terahertz Time-Domain Spectroscopy (THz-TDS) to the Phonon-Polariton Observation on Ferroelectric Crystals," Phys. Med. Biol., **47** (2002) 3771.
- [6] Tae-In Jeon, Keun-Ju Kin, Chul Kang, Seung-Jae Oh, Joo-Hiuk Son, Kay Hyeok An, Dong Jae Bae, and Young Hee Lee, "Terahertz Conductivity of Anisotropic Single Walled Carbon Nanotube Films," Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 3403
- [7] B M Fischer, M Walther, and P Uhd Jepsen, "Far-infrared Vibrational Modes of DNA Components Studied by Terahertz Time-Domain Spectroscopy," Phys. Med. Biol. **47** (2002) 3807
- [8] Matthew T. Reiten, Stacey A. Harmon, and Richard Alan

- Cheville, "Terahertz Beam Propagation Measured Through Three-dimensional Amplitude Profile Determination," *J. Opt. Soc. Am. B*, **20** (2003) 2215
- [9] D. M. Mittleman R. H. Jacobsen, and M. C. Nuss, "T-ray Imaging," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **2** (1996) 679
- [10] Po-Iem Lin, Shyh-Feng Chen, Kaung-Hsiung Wu, Jenh-Yih Juang, Tseng-Ming Uen, and Yih-Shung Gou, "Characteristics of Photogenerated Bipolar Terahertz Radiation in Biased Photoconductive Switches," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) L1158
- [11] 『利用飛秒脈衝雷射激發鈦鋇銅氧高溫超導薄膜產生泰拉赫茲輻射之研究』，劉新山，國立交通大學電子物理研究所碩士論文 (2002)。
- [12] Po-Iem Lin, K. H. Wu, J. Y. Juang, J. -Y. Lin, T. M. Uen, and Y. S. Gou, "Free-Space Electrooptic Sampling of Terahertz Radiation from Optically Excited Superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Thin Films," *IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY*, **13** (2003) 20
- [13] H. K. Zeng, K. H. Wu, J. Y. Juang, T. M. Uen, and Y. S. Gou, "High-Q YBCO Microwave Ring Oscillators," *Physica B*, **284** (2000) 2079
- [14] K. H. Wu, S. P. Chen, J. Y. Juang, T. M. Uen, and Y. S. Gou, "Investigation of The Evolution of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Films Deposited by Scanning Pulsed Laser Deposition on Different Substrates," *Physica C*, **289** (1997) 230
- [15] 『微小型高溫超導微波濾波器之設計與製作』，陳錡楓，國立交通大學電子物理研究所 92 年碩士論文。
- [16] 『精緻型耦合方形迴路與髮夾梳型高溫超導微波帶通濾波器』，蕭安廷，國立交通大學電子物理研究所 92 年碩士論文。
- [17] Yet-Ming Chiang, Dunbar P. Birnie III, W. David Kingery, "Physical

Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering,” Joh Wiley & Sons, Inc., 1997.

- [18] Walter, J. Merz, “The Electric and Optical Behavior of BaTiO<sub>3</sub> Single-Domain Crystals,” *Physical Review*, **76** (1949) 1221.
- [19] 『氧化鎂基板處理條件對鈮銀銅氧薄膜品質之影響』，許景誌，國立交通大學電子物理研究所碩士論文(1996)。
- [20] B. H. Moeckly, S. E. Russek, D. K. Lathrop, R. A. Buhrman, J. Li and J. W. Mayer, “”*Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1687.
- [21] “Time-Domain Terahertz Spectroscopy and Its Application to The Study of High-T<sub>c</sub> Superconductor Thin Films,” Maxim A. Khazan, Dissertation zure Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Physik der Universität Hamburg (2002)
- [22] Martin van Exter, Gh. Fattinger, and D. Grischkowsky., “Terahertz Time-domain Spectroscopy of water vapor,” *Optics Letters*, **14** (1989) 1128.
- [23] R. A. Cheville and D. Grischkowsk., “Far-infrared Foreign and Self-broadened Rotational linewidths of High-temperature Water Vapor,” *J. Opt. Soc. Am. B*, **16** (1999) 317.
- [24] D. Grischkowsky and Soren Keiding, “THz Time-Domain Spectroscopy of High T<sub>c</sub> Substrates,” *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1055.
- [25] S. D. Brorson, R. Buhleier, J. O. White, I. E> Trofimov, H. –U. Habermeier and J. Kuhl, “Kinetic Inductance and Penetration Depth of Thin Superconducting Films Measured by THz-Pulse Spectroscopy,” *Physical Review B*, **49** (1994) 6185
- [26] I. Wilke, M. Khazan, C. T. Rieck, P. Kuzel, T. Kaiser, C. Jaekel and H. Kurz, “Terahertz Surface Resistance of High Temperature

Superconducting Thin Films,” J. Appl. Phys., **87** (2000) 2984

[27] R. T. Collins, Z. Schlesinger, F. Holtzberg, C. Field, U. Welp, G. W. Crabtree, J. Z. Liu and Y. Fang, Phys. Rev. B, **43** (1991) 8701

[28] A. Frenkel, F. Gao, Y. Liu, J. F. Whitaker and C. Uher, “Conductivity Peak, Relaxation Dynamics, and Superconducting Gap of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Studied by Terahertz and Femtosecond Optical Spectroscopies,” Phys. Rev. B, **54** (1996) 1355

