4.摻鋅鈮酸鋰晶體的 E(TO)電磁偏極子研究

近幾十年來，高速量測技術快速發展，其中之一即為時間解析光學的量測，與超短脈衝雷射的應用，如此可使光學量測達到更高時間解析度與更高的頻率範圍，在最近的研究中, 時間解析激發-探測的技術被應用來偵測單光軸晶體的 E 對稱電磁偏極子的特性 [16-17]，或是用來觀察介電物質、半導體及金屬導體中的聲子行為 [18-20]，在鈮酸鋰晶體的研究中，有人利用此技術來探討鈮酸鋰晶體的低頻電磁偏極子在晶體中的阻尼震盪及傳播特性 [21], 也有研究分析鈮酸鋰晶體的 A_1 與 E 對稱的電磁偏極子，定義 0.1　2 THz 範圍中鈮酸鋰晶體的介電係數 $\varepsilon_z(\omega)$ 與 $\varepsilon_y(\omega)$ [22]。我們先用超短脈衝雷射同調激發出鈮酸鋰晶體中的聲子振動模，配合時間解析的技術，觀察聲子與晶體非線性光學效應所產生的差頻激發光耦合產生的電磁偏極子在晶體中的特性與其強度隨時間衰減的變化，同時利用鎖相放大技術來增加訊號的訊雜比，由於我們所量測為鈮酸鋰晶體中 E 對稱的電磁偏極子行為，電磁偏極子的頻率與 TO 聲子振動頻率相關，所以我們可以由觀測到的電磁偏極子頻率來定義出鈮酸鋰晶體中屬於 E(TO)對稱的聲子振動頻率；另一方面，聲子的半高寬與電磁偏極子的同調時間皆受晶體結構與缺陷的影響，而拉曼散射光譜中的聲子半高寬決定了聲子的半生期，故我們比較鈮酸鋰晶體的 E(TO)聲子半高寬隨與電磁偏極子同調時間隨雜質濃度的變化，即可推論出鈮酸鋰晶體 E(TO)聲子的主要振動模形式與相關的振動原子種類 [23]。

4.1 時間解析激發-探測實驗裝置及原理

4.1.1 實驗原理

時間解析激發-探測實驗可用來量測晶體中快速變化的現象, 實驗中有兩道同步的短脈衝雷射，一道為激發光束(pump beam)，另一道為探測光束(probe beam)，激發光束先進入晶體中，激發晶體使其產生欲觀察的現象，例如使晶體產生光激載子或聲子，而探測光束以固定的延遲時間接著進入晶體中，探測在此延遲時間內晶體所產生的變化，故探測光需可與激發光產生的待測物理性質發生交互作用，例如被激發的物理性質可改變探測光的反射率、穿透率、或是偏振方向等，藉由改變激發光與探測光之間的時間延遲，並量測探測光隨時間的變化，即可得到晶體內被激發的物理性質在每個瞬間的變化 [1]。

本實驗利用短脈衝雷射入射鈮酸鋰晶體，若激發光的脈衝寬短於拉曼活性振動模振盪的週期，則這些振動模會經由受激拉曼散射效應(Impulsive Stimulated Raman Scattering) 被同調地激發，在激發光進入鈮酸鋰晶體中的同時，由於鈮酸鋰晶體本身的非線性極化率 $\chi^{(2)}$，使短脈衝雷射光產生差頻激發光，激發光頻率$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$，當此差頻激發光的頻率及波向量和某個被激發的 TO 聲子接近時，此兩者會耦合成為電磁偏極子(Phonon-Polariton)。在晶體剛被激發時，電磁偏極子與雷射光的電磁場之間仍保有一定的相位關係，稱為同調(Coherent)時區 [1]，此時段非常短且所牽涉的物理過程過於複雜，故很難被分析與探索，如圖(4.1.1)左邊部份所示，同時激發光產生的電磁偏極子會在晶體中前進，且其週期電場會透過電光效應造成晶體折射率的改變, 故當另一道探測光進入晶體後, 晶體會因為電光效應(Electro-optical effect)所形成的折射率光柵而繞射探測光改變透射方向，並為符合相位匹配而改變探測光的偏振方向，而光偵測器則隨著激發光與探測光延遲時間的增長測量透射的探測光強的變化，如在圖(4.1.1)右邊部份，由於電磁偏極子的相位及振動幅度會受系統阻尼以及散射機制等擾動影響，故探測光透射訊號的振盪幅度會隨著時間延遲逐漸變小，同時透射的訊號平均在一個 DC 值上下震盪，此 DC 值是激發光經由折射率光柵繞射後而進入光偵測器所致。

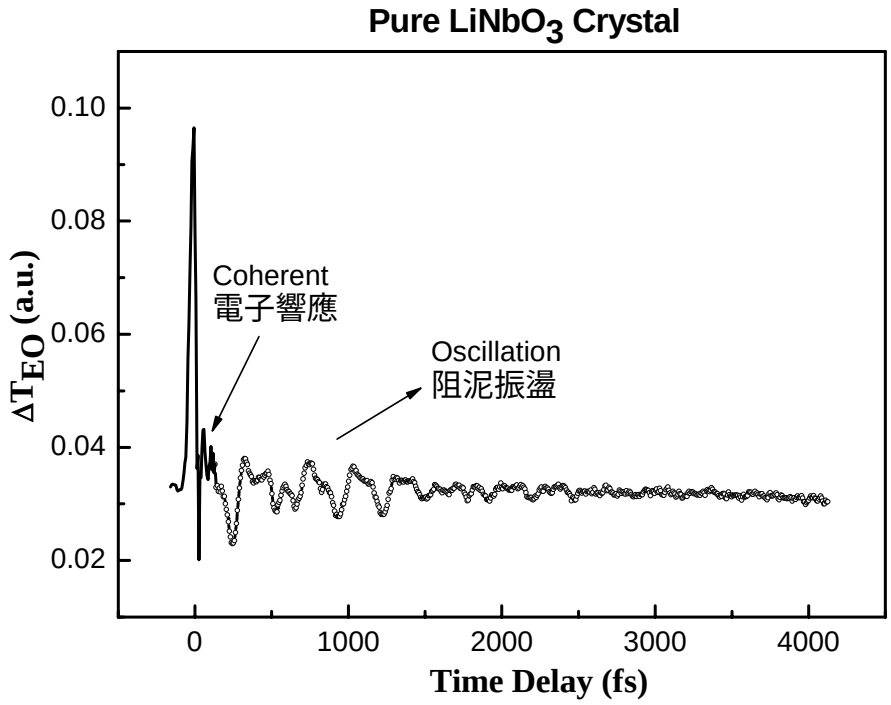

圖 4.1.1 鈮酸鋰晶體時間解析-激發探測實驗的透射光譜圖

4.1.2 樣品

實驗量測的樣品為沿著 c 軸切割、拋光的鈮酸鋰單晶體，不同晶體中摻雜了不同濃度的鋅，樣品資料列表如下：

表 4.1.1 實驗樣品濃度及厚度

編號	**Lz01**	**Lz02**	**Lz04**	**Lz05**	**Lz06**	**Lz07**	**Lz08**	**Lz09**	**Lz10**
Zn 濃度 (mol%)	0	0.8	3.6	5.3	6.1	6.9	7.5	8.1	8.3
厚度 (μm)	315	315	380	280	390	315	300	380	300

4.1.3 實驗裝置

摻鋅鈮酸鋰晶體的時間解析激發-探測實驗裝置如圖(4.1.2)，短脈衝雷射經過 50%分光鏡分成兩道光束，一道為激發光(pump)，另一道為探測光(probe)，利用激發光光路上的平移台改變激發光的路徑，控制兩道光進入樣品的時間差($\Delta\tau$)，接著使用光偵測器量測探測光經過樣品後的透射強度隨延遲時間的變化；激發光的偏振方向沿著晶體<101>方向(與 c 軸呈 45°)，探測光的偏振方向則平行 c 軸，光偵測器收集垂直 c 軸偏振的透射探測光 EO 訊號。

詳細的光學元件及實驗設置介紹如下：

(1) 雷射光源：

本實驗使用克爾透鏡效應鎖模的摻鈦藍寶石雷射(Kerr lens mode-locking Ti-Sapphire femtosecond laser)，並在光路中加入一稜鏡組壓縮雷射脈衝使其更短，雷射中心波長為 800nm，經由二倍頻(auto-correlation)的訊號可知雷射脈衝約為 58±6 fs。

(2) 偏振片與半波片：

利用偏振片(polarization beam splitter)調整激發光與探測光的偏振方向，半波片(half-wave plate)用來改變激發光與探測光的強度，通常會使探測光強度小於激發光，以免對激發光產生的物理機制造成太大的擾動。

(3) 凸透鏡：

因為激發光束在空間為高斯分布，故激發的光激載子亦為高斯分布，會往各方向擴散，因此激發光與探測光需經同一凸透鏡使其光束截面積大約相同，並且聚焦於樣品上同一點。

(4) 光偵測器：

(a) PIN 光電二極管(silicon PIN photodiode)---收集透射的探測光訊號，PIN 光電二極管屬於接合面偵測器的一種，即在 P-N 接合面之間加入一高電阻率的矽基材，當光入射時大部分的光子在本質區中被吸收而產生自由電子-電動對，並加速經過耗損區形成電流，PIN Diode 的負載電阻為 50 Ω。

(b)光電倍增管(Photomultiplier tube, PMT)---偵測二倍頻的訊號，是一種非常靈敏的光偵測器，可用來測量微弱的光訊號並將其訊號放大 10^4 10^5 倍，放大倍率由外加電壓值決定。

(5) 二倍頻測量：

在進行實驗前要先確定激發光與探測光是否在時間及空間上重疊，可利用 CCD 觀看兩道光是否打在樣品上同一點，達到空間的重疊；接著測量樣品二倍頻訊號，若激發光與探測光同頻率且同偏振方向，當兩道光同時到達樣品時會產生非線性光學混波現象，產生二倍頻訊號；藉著調整透鏡及光路，使二倍頻的訊號達到最大值，即可確定時間的重疊。

(6) 透射光訊號的量測：

利用鎖相放大技術(Phase-sensitive lock-in technique)來提高透射光的訊雜比，實驗欲測量探測光在激發光束作用下折射率的改變，因此以截斷器(chopper)給予激發光一個固定頻率的擾動，此擾動頻率與截斷器光耦合元件頻率相同，將截斷器頻率訊號送入鎖相放大器(lock-in amplifier)作為頻率參考訊號，當光偵測器接收經過激發光入射的晶體之探測光透射訊號，鎖相放大器會從透射訊號中取出含有參考頻率訊號的成份，因此減低接收訊號中所包含的雜訊，而鈮酸鋰晶體中的電光效應會改變探測光的極化方向，所以在光偵測器前加入偏振片，只收集垂直 c 軸偏振的探測光透射訊號。

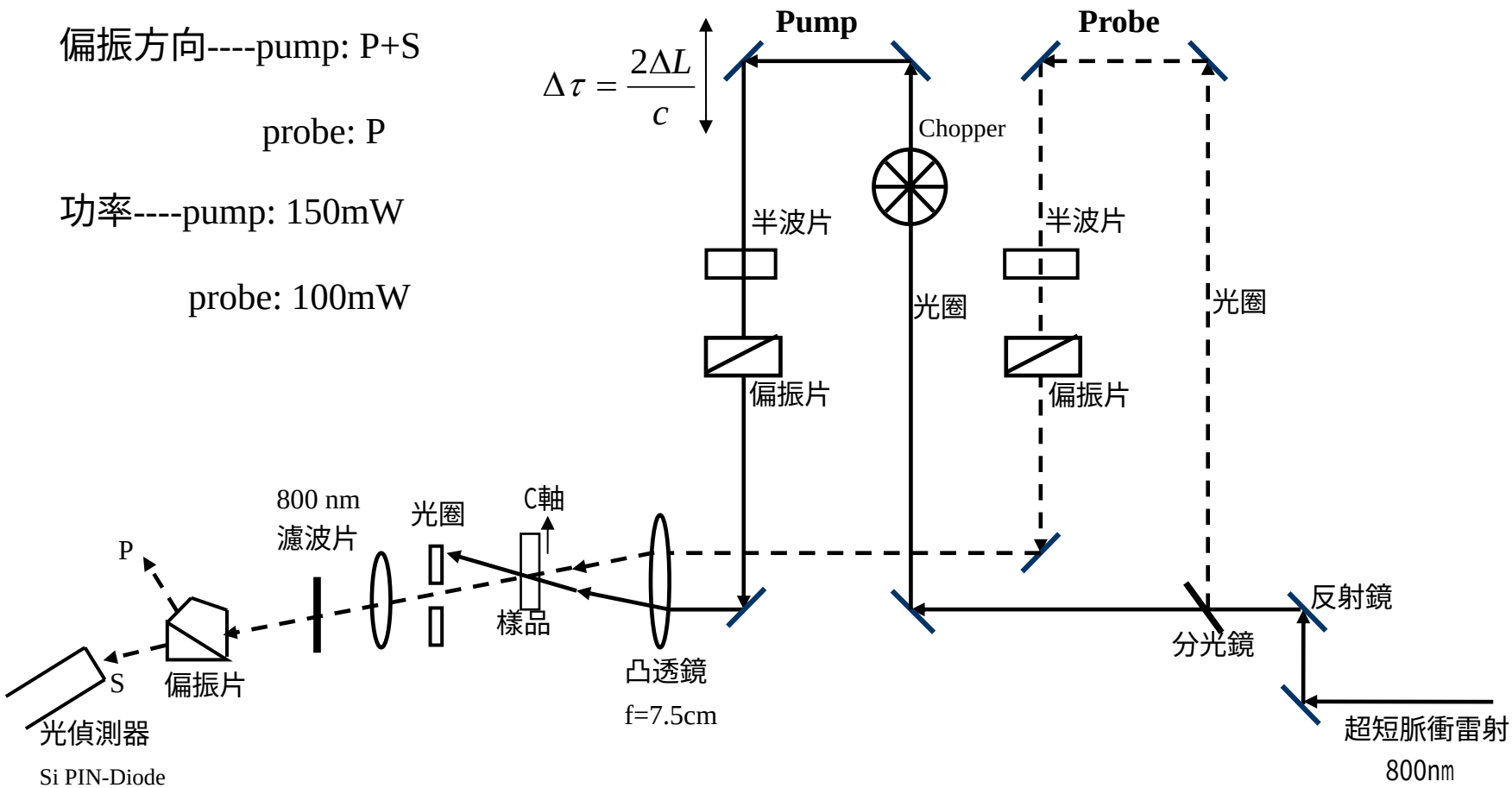

圖 4.1.2 時間解析激發-探測實驗裝置圖

4.2 實驗遵循的物理機制

4.2.1 介質的非線性光學現象

傳統光學認為，除鐵電體與鐵磁體以外，各種介質對外加光場的響應都是線性的，當光通過介質傳播時會引起介質的電極化，電極化強度 P_i 與光的電場強度 E_j 的函數關係可寫成

$$P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j \tag{4.2.1}$$

其中 χ_{ij} 為線性極化係數，i、j=1,2,3。

然而光現象與其他物理現象一樣，應該是非線性的，只有當使用傳統光源，光強度較弱時，介質的極化強度才與光的電場強度呈線性關係，當強激發光出現時，光強度已經可以超越介質極化的線性限度，此時強電場的高次項便對晶體的電極化強度起了重要作用，介質電極化強度與電場之間的關係不再是線性，而必須表示成

$$P_i = \sum \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_1) + \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \sum \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) + \ldots \tag{4.2.2}$$

其中 $\chi_{ij}^{(1)}$ 為晶體的線性極化率，$\chi_{ijk}^{(2)}, \chi_{ijkl}^{(3)}$…分別為二次項、三次項、…的非線性極化率，$\omega_1$、$\omega_2$、$\omega_3$ …為不同頻率電場的角頻率[2]。

通常一般光源的電場強度較小，非線性極化效應太小，可以忽略，故只用式(4.2.2)中的第一項就可以描述晶體的線性光學性質，例如：光的折射、反射、雙折射…等。當激發光的電場增強時，式(2)中的第二、三項等非線性項就產生重要作用，可觀測到不同的非線性光學現象，此時晶體的極化率不再是常數，而是光電場的函數

$$\frac{dP_i}{dE} = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} EE + \ldots \tag{4.2.3}$$

式中，第一項 $\chi_{ij}^{(1)}$ 與晶體的線性光學性質相關，而 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 以上的非線性高次極化項，可引起晶體的非線性光學效應，而其中又以二次項 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 所引起的非線性光學效應最為顯著。

將(3)式中二次項改寫為

$$P_i^{(2)}(\omega_3) = \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \tag{4.2.4}$$

其中，$P_i^{(2)}$ 為二次極化項所產生的非線性電場強度分量，ω_1、ω_2 分別為光的角頻率，E_j、E_k 分別為入射光的電場分量，$\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$，可能產生的非線性光學效應如下：

(a)當$\omega_1 \neq \omega_2$時，若$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$，所產生的二次諧波稱為和頻
　　若$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$，所產生的二次諧波稱為差頻
　和頻與差頻統稱為混頻。

(b)當$\omega_1 = \omega_2 = \omega$時，　若$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 = 2\omega$，則產生倍頻光
　　若$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2 = 0$ 時，光通過晶體產生直流電極化，稱為光整流

以上這些光學現象仍須滿足能量與動量守恆定律[3]。

4.2.2 電磁偏極子的理論色散曲線

當激發光進入鈮酸鋰晶體時，由於鈮酸鋰晶體的二階非線性極化率 $\chi^{(2)}$的作用產生差頻效應，使激發光束產生差頻激發光 $\Delta\vec{k}=\vec{k}_2-\vec{k}_1$，並經由受激拉曼作用(Stimulated Raman Scattering)同調激發出聲子，當此差頻激發光的頻率與波向量與某橫向光學聲子(TO Phonon)幾乎相等時，激發光會與橫向聲子耦合產生電磁偏極子(Polariton)，電磁偏極子即為聲子與光子橫波場耦合的量子，光子-聲子的耦合完全改變了在介質中傳播的特性，電磁偏極子的色散關係可以由介電函數表示，並且與橫向光學聲子(TO Phonon)及電磁波(EM Wave)皆不相同。

由馬克斯威爾方程式，考慮一平面電磁波 $\vec{E}$ 的波動方程

$$\frac{\partial^2\vec{D}}{\partial\, t^2}=c^2\nabla^2\vec{E} \tag{4.2.5}$$

$$\vec{D}=\vec{E}+4\pi\vec{P}=\left(1+4\pi\chi\right)\vec{E}=\varepsilon_r\left(\omega,\vec{k}\right)\vec{E} \tag{4.2.6}$$

將(4.2.6)式代入(4.2.5)式可得

$$\varepsilon_r\left(\omega,\vec{k}\right)\omega^2=c^2q^2 \tag{4.2.7}$$

其中，介電常數 $\varepsilon_r(\omega,\vec{k})$ 與介質電極化 $\vec{P}$ 相關，而介質電極化正比於正負離子的相對位移，故由離子晶體中光學聲子的振動模式所寫成的運動方程式，可將電極化表示為

$$\vec{P}=\frac{n_m e^{*2}}{\mu\omega_T^2\left(1-\dfrac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)}\vec{E} \tag{4.2.8}$$

其中，n_m 為單位體積內的分子數，e^* 為有效電荷(effective charge)，μ 為縮減質量(reduced mass)，ω_T 為橫向光學聲子在 q=0 時的頻率，將(4.2.8)式帶回(4.2.6)式可得相對介電函數為

$$\varepsilon_r\left(\omega\right)=1+\frac{P_e}{\varepsilon_o\varepsilon}+\frac{n_m e^{*2}}{\varepsilon_0\omega_T^2\mu\left(1-\omega^2\big/\omega_T^2\right)} \tag{4.2.9}$$

(4.2.9)式中第二項為電子的貢獻，第三項為離子的貢獻

考慮ω的極限：

(a)當ω<<ω_T，則 $\varepsilon_r(\omega)\cong\varepsilon_r(0)$

$$\varepsilon_r(0) = 1 + \frac{P_e}{\varepsilon_o \varepsilon} + \frac{n_m e^{*2}}{\varepsilon_0 \omega_T^2 \mu} \tag{4.2.10}$$

(b)當ω>>ω_T，則$\varepsilon_r(\omega) \cong \varepsilon_r(\infty)$

$$\varepsilon_r(\infty) = 1 + \frac{P_e}{\varepsilon_o \varepsilon} \tag{4.2.11}$$

(4.2.9)式可以改寫為

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2}\left(\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(\infty)\right) \tag{4.2.12}$$

又由 Lyddane-Sachs-Teller 關係式(LST relation)可得

$$\varepsilon_r(\infty)\omega_T^2 = \varepsilon_r(0)\omega_L^2 \tag{4.2.13}$$

所以將(4.2.12)式改寫成

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{\left(\omega_T^2 - \omega_L^2\right)\varepsilon_r(0)}{\omega_T^2 - \omega^2} \tag{4.2.14}$$

由於實驗量測為電磁偏極子，而前面提過電磁偏極子為聲子與光子橫波場耦合的量子，故實驗只牽涉到 TO 聲子與電場的耦合，因此只考慮 TO 聲子對介電常數的貢獻

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{\omega_T^2 \varepsilon_r(0)}{\omega_T^2 - \omega^2} \tag{4.2.15}$$

將(4.2.15)式帶回(4.2.6)式整理後可得

$$q^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_r(\infty) - \frac{\omega^2}{c^2}\frac{\varepsilon_r(0)\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} = 0 \tag{4.2.16}$$

由(4.2.16)式可知，給定一個波向量 q 會解得兩個ω，即為電磁偏極子的頻率，以ω_p表示，而$\varepsilon_r(0)$為 TO 聲子的靜介電函數，以ε_{st}表示，$\varepsilon_r(\infty)$為電子的介電函數，以ε_{el}表示，若考慮多個 TO 聲子的貢獻，則(4.2.16)式可表示為 [4]

$$\boxed{q^2 - \frac{\omega_p^2}{c^2}\varepsilon_{el} - \sum_{i=1,2,3,4}\frac{\omega_p^2}{c^2}\frac{\varepsilon_{st,i}\omega_{T,i}^2}{\omega_T^2 - \omega^2} = 0} \tag{4.2.17}$$

上式即為鈮酸鋰晶體的電磁偏極子理論色散關係，本實驗量測使用之脈衝雷射中心波長為 800nm，電子的介電函數$\varepsilon_{el} = 5.09$，E(TO)聲子的頻率ω_T取自拉曼散射光譜

的聲子拉曼位移(Raman Shift)，如圖(4.2.1)所示，而各個聲子的靜介電常數取自 A.S.Barker[5] 等人將測量的紅外線光譜資料，經過克拉馬-克羅尼轉換(Kramers-Kronig Transform)後所得到的光學係數，表(4.2.1)為計算時所使用的各個參數，考慮激發脈衝雷射的頻寬限制，因此只計算最低頻的四條色散曲線，圖(4.2.2)為電磁偏極子的理論色散曲線。

i	TO phonon frequency $\omega_{T,i}$ (THz)	$\varepsilon_{st,i}$
1	4.55THz (151.7cm^{-1})	22
2	7.10THz (236.2cm^{-1})	0.8
3	7.87THz (262.3cm^{-1})	5.5
4	9.63THz (321.0cm^{-1})	2.2

表 4.2.1 鈮酸鋰的四個低頻 E(TO)聲子振動模的頻率與靜介電常數

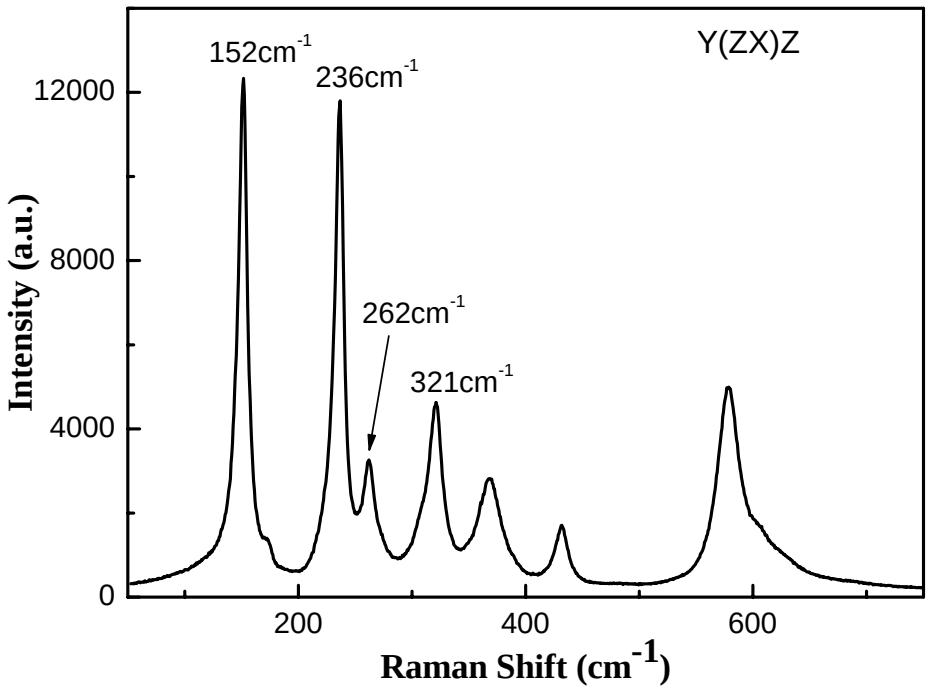

圖 4.2.1 未摻雜質鈮酸鋰晶體的 E(TO)拉曼光譜

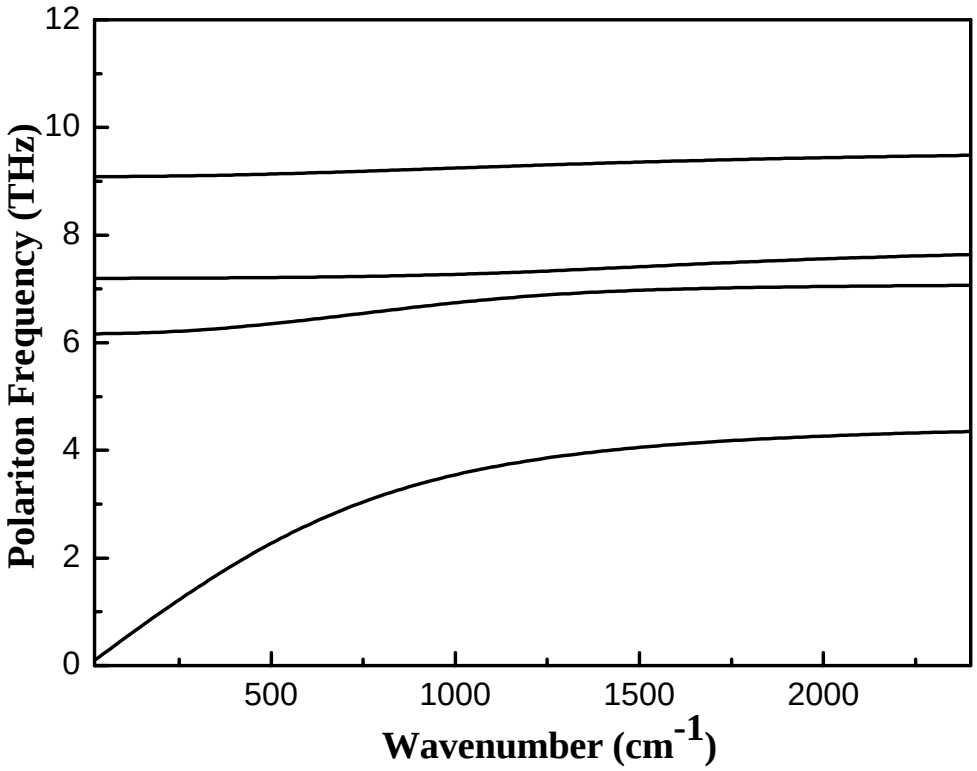

圖 4.2.2 鈮酸鋰晶體的電磁偏極子色散曲線

4.2.3 電磁偏極子的波向量分布

本實驗與一般激發-探測實驗[6-10]最大的不同處在於只利用一道超短脈衝雷射當作激發光進入晶體，因此所能激發的物理現象與脈衝頻率、脈衝偏振以及實驗的幾何設置相關，實驗的幾何裝置如圖(4.2.3)所示：

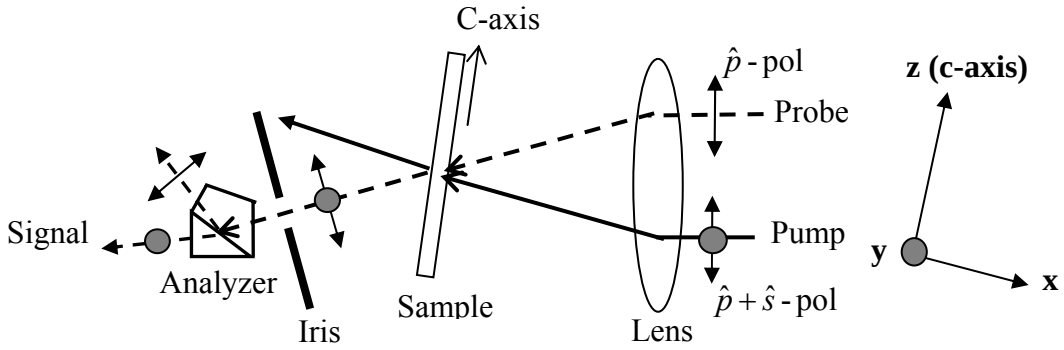

圖 4.2.3 激發-探測實驗的幾何裝置

激發光(Pump)入射方向約為 x 方向垂直入射(與鈮酸鋰晶體 C 軸垂直)，電場偏振方向為 yz 方向(與 C 軸夾 45 度角)，激發光進入鈮酸鋰晶體後所產生的機制為受激拉曼散射(Impulsive Stimulated Raman Scattering)，由於激發光的脈衝持續時間短於欲研究的聲子振盪週期，故拉曼活性聲子振動模受到激發光衝力以及突然的強迫力作用，造成晶體中的原子開始與激發光相位同調運動(Phase-Coherent)，由實驗設置可知，偏振方向為 45°的激發光可以激發出所有的聲子振動模，包含 A_1(TO)、A_1(LO)、E(TO)及 E(LO)，這些振動模的拉曼張量(Raman Tensor)分別為

$$A_1(z)=\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \qquad E(x)=\begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad E(y)=\begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}$$

所以激發光進入晶體後會先激發出鈮酸鋰晶體中所有的拉曼活性振動模，但實驗中探測光以平行 c 軸偏振方向進入晶體，偵測器接收垂直 c 軸偏振的透射探測光訊號，經過計算：

$$E(x):\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}=-d$$

$$E(y):\begin{bmatrix}1 & 1 & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}c & 0 & 0\\ 0 & -c & d\\ 0 & d & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\ 0\\ 1\end{bmatrix}=d$$

$$A_1(z):\begin{bmatrix}1 & 1 & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a & 0 & 0\\ 0 & a & 0\\ 0 & 0 & b\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\ 0\\ 1\end{bmatrix}=0$$

可知本實驗設置所探測到的是與 E(TO)聲子振動模相關的訊號，而其中並沒有 A_1 聲子的貢獻。

由於鈮酸鋰晶體為非線性光學晶體，當激發光進入晶體後因為二階非線性極化率 $\chi^{(2)}$ 的作用，產生差頻效應(二階非線性效應中的一種)，即兩道頻率分別為 ω_1 及 ω_2 的光進入晶體後產生交互作用，激發出另一道頻率為 ω_3 的光($\omega_3=\omega_1-\omega_2$)，而二階非線性效應還包含了和頻($\omega_3=\omega_1+\omega_2$)及倍頻($\omega_3=2\omega$)現象，現象的產生取決於作用光波間的相位匹配關係(Phase matching condition)、動量守恆條件 (The law of conservation of momentum)以及介質的非線性光學特性。

實驗使用中心波長為 800nm 的激發光，脈衝寬約為 58fs，經過透鏡聚焦在樣品上，因為激發光波向量在空間中為高斯分布，所以可將激發光束看成是由許多不同波向量的光所組成，因此其中任兩個頻率的光即可經由鈮酸鋰晶體的二階非線性極化效應產生另一道頻率為前兩者頻率差的光，其電場強度的振幅正比於第一道光電場與第二道光共軛電場的乘積($\propto E_1E_2^*$)，圖(4.2.4)為激發光在空間中的波向量分布：

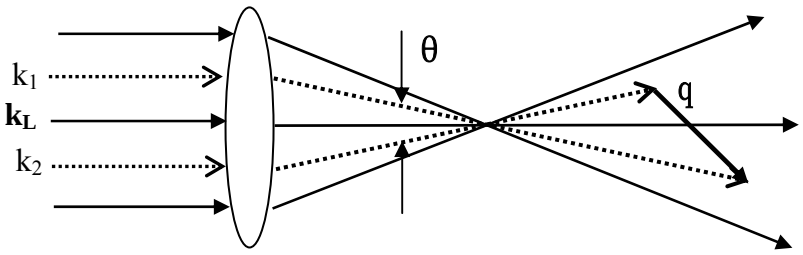

圖 4.2.4 激發光波向量的空間分布

圖(4.2.4)中，k_L 為激發光中心波長 800nm 的波向量，k_1、k_2 分別為第一道光與第二道光的波向量，θ 為兩道光在符合相位匹配時的夾角，q 為兩道光在符合動量守恆時所產生另一道光的波向量($q=k_1-k_2$)。由於鈮酸鋰為各向異性的晶體($n_o>n_e$)，故欲產生差頻現象需符合的條件如下圖(4.2.5)：

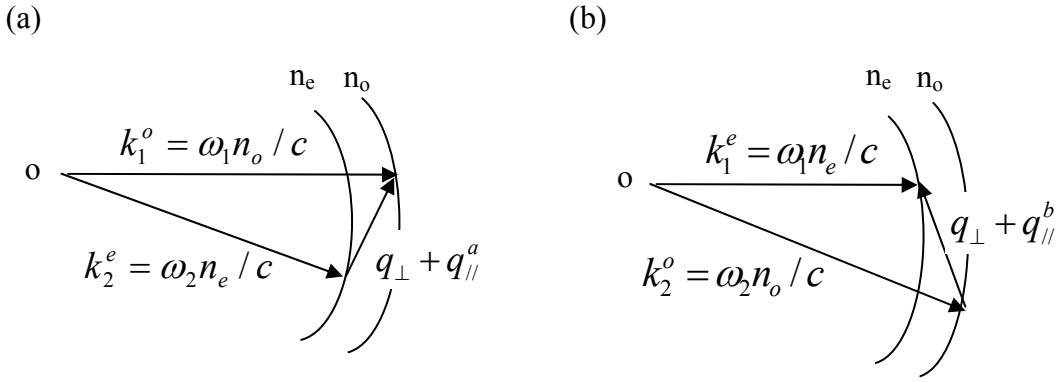

圖 4.2.5 相位匹配圖

當差頻現象產生的激發光波向量 q 與某個被激發出來的橫向光學聲子的波向量Ω相等時，兩者會耦合成一個新的激發波，即為電磁偏極子，電磁偏極子的波向量與激發光波向量的空間分布以及彼此之間的相位匹配與動量守恆相關，圖(4.2.6)為激發光波向量分布中，波向量 k_1 及 k_2 的兩道光在夾角為θ時，恰可與頻率為Ω的橫向光學聲子耦合的幾何關係圖：

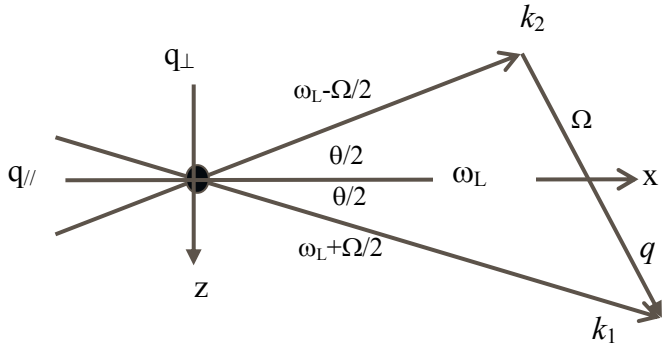

圖 4.2.6 恰可與聲子作用的激發光波向量幾何關係

圖(4.2.6)中，將光的波向量 q 相對激發光的前進方向分為 $q_{//}$ 與 $q_\perp$ 分量，並且令波向量 k_1 的光頻率為 $\omega_L + \frac{\Omega}{2}$，波向量 k_2 的光頻率為 $\omega_L - \frac{\Omega}{2}$， ω_L 為激發光的中心頻率，$\frac{\theta}{2}$ 為兩道光與頻率 ω_L 的光之間的夾角，k_1、k_2 符合相位匹配條件限制的情形分兩種，如圖(4.2.5)所示：

(a) 取波向量 k_1 的光垂直 C 軸的分量，則波向量為 k_2 的光需取平行 C 軸的分量，此時 k_1、k_2 可表示成 $k_1^o = \omega_1 n_o / c$ 與 $k_2^o = \omega_2 n_e / c$，在此條件下得出的 $q_{//}$ 分量記為 $q_{//}^a$

(b) 取波向量 k_1 的光平行 C 軸的分量，則波向量為 k_2 的光需取垂直 C 軸的分量，此時 k_1、k_2 可表示成 $k_1^e = \omega_1 n_e / c$ 與 $k_2^o = \omega_2 n_o / c$，在此條件下得出的 $q_{//}$ 分量記為 $q_{//}^b$

n_o、n_e 分別為鈮酸鋰晶體的尋常(Ordinary)折射率及非尋常(Extraordinary)折射率。
最後求出的 $q_\perp$ 與 $q_{//}$ 分量可分別表示如下 [11-12]：

$$q_\perp = (\omega_L + \Omega/2)\sin(\theta/2) + (\omega_L - \Omega/2)\sin(\theta/2) = 2w_L \sin(\theta/2) \quad (4.2.18)$$

$$\begin{cases} q_{//}^a = \left\{ (\omega_L + \Omega/2)\left[n_o^2 - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]^{1/2} - (\omega_L - \Omega/2)\left[n_e^2 - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]^{1/2} \right\} & (4.2.19) \\ q_{//}^b = \left\{ (\omega_L - \Omega/2)\left[n_o^2 - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]^{1/2} - (\omega_L + \Omega/2)\left[n_e^2 - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]^{1/2} \right\} & (4.2.20) \end{cases}$$

$$\Rightarrow q = \sqrt{q_\perp^2 + q_{//}^{a,b^2}} \quad (4.2.21)$$

若考慮所有情況，在激發脈衝光的脈衝寬度中存在著無數對符合上述條件的光，兩道交互作用之後皆可與頻率為Ω的 TO 聲子耦合，故積分所有可能的激發光頻率，同時考慮激發光的本身的空間分布為高斯分布，則可得波向量 $q_{//}^{a,b}$ 與Ω及θ的關係式為：

$$q_{//}^{a,b}(\Omega,\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{A^2 e^{-2\{(\omega+\Omega/2-\omega_L)^2+(\omega-\Omega/2-\omega_L)^2\}/\Delta\omega^2}}{A^2 e^{-2\{(\omega_L+\Omega/2-\omega_L)^2+(\omega_L-\Omega/2-\omega_L)^2\}/\Delta\omega^2}}$$
$$*\{(\omega \pm \frac{\Omega}{2})[n_o^2 - \sin^2(\frac{\theta}{2})]^{1/2} - (\omega \mp \frac{\Omega}{2})[n_e^2 - \sin^2(\frac{\theta}{2})]^{1/2}\}$$
$$= (\omega_L \pm \frac{\Omega}{2})[n_o^2 - \sin^2(\frac{\theta}{2})]^{1/2} - (\omega_L \mp \frac{\Omega}{2})[n_e^2 - \sin^2(\frac{\theta}{2})]^{1/2} \quad (4.2.22)$$

上式表示在某個θ角時，激發光進入晶體所能產生的最大到最小的波向量分布。
另一方面，我們可以將激發光所產生的兩個反向前進波表示為 $P_1 = A_1 \exp[i(q_{//}^a x + q_\perp z)]$ 與 $P_2 = A_2 \exp[i(q_{//}^b x + q_\perp z)]$，這兩個波相互作用(疊加)的結

果可表示為 $P = 2A\exp[i(q_{//}x + q_{\perp}z)]\cos\Delta qx$，其中 $\Delta q = \frac{1}{2}(q_{//}^{a} - q_{//}^{b})$，$q_{//} = \frac{1}{2}(q_{//}^{a} + q_{//}^{b})$ 相當於波向量平行分量的平均，與 TO 聲子頻率Ω完全不相關，因此可得知不同頻率的電磁偏極子可在相同的θ角被激發，並可擁有相同的波向量 $q = \sqrt{q_{\perp}^{2} + q_{//}^{2}}$ 。

(4.2.22)式中所使用的θ角度的最大值取決於激發光束的寬度以及聚焦透鏡的焦距，實驗中使用的短脈衝雷射光束的寬度為 1.2315mm，而使用的聚焦透鏡焦距為 7.5cm，故可推得激發光束中任兩個波向量所夾的最大角度為 0.96°，而所夾的最小角度則接近 0°，圖(4.2.7)即為實驗設置中，激發光所能產生的波向量範圍分布，包含了由θ=0°時的 q^{b} 到θ=0.96°時的 q^{a} 之間所夾的區域，但是由激發光的空間分布及公式(4.2.22)推算可知，激發光所能產生數量最多而且強度最強的波向量差大多是由接近激發光中心頻率的波向量所產生，圖(4.2.7)中的θ=0°及θ=0.96°直線之間即為激發光所產生數量最多及強度最強的波向量 q 範圍，因此在實驗中激發出的電磁偏極子頻率大多為激發光中心頻率附近的波長產生的向量差 q 與 TO 聲子耦合而成。

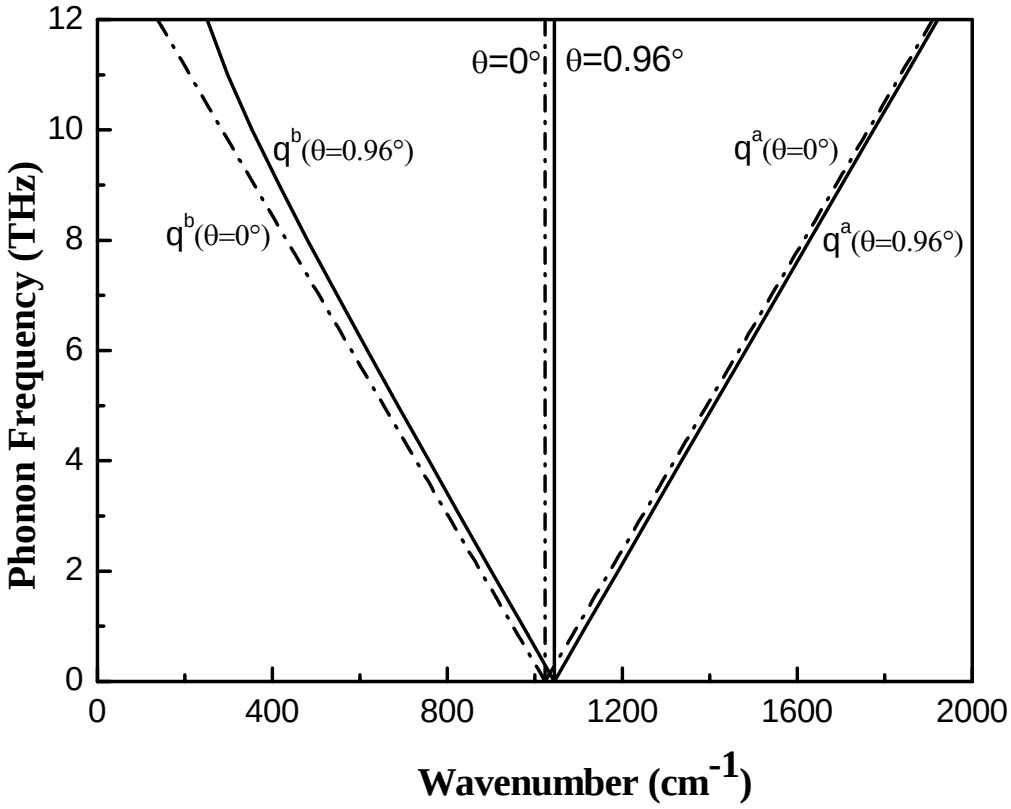

圖 4.2.7 激發光所產生的波向量分佈圖

4.3 數據處理與理論分析

4.3.1 數據處理步驟

(1) 去除電子響應：在時間零點附近的訊號是電子的響應，接下來的週期阻尼振盪則是電磁波與聲子耦合所產生電磁偏極子的表現，隨著延遲時間的增加，阻尼變大而振幅變小。取適當的範圍並去除背景訊號之後，所得光譜即為電磁偏極子隨著激發光與探測光之延遲時間增加的振盪強度變化。

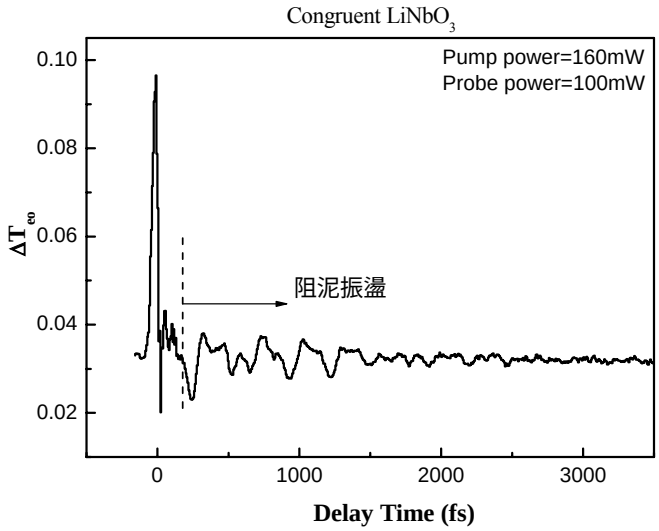

圖 4.3.1 不摻雜質鈮酸鋰之透射探測光訊號隨著時間延遲的強度變化

(2) 歸一化：T_0 定義為延遲時間小於零時所測得的透射光總訊號，將去除背景後所得的振盪訊號ΔT_{eo} 除以 T_0，如此便得到我們所用來分析比較的振盪數據。

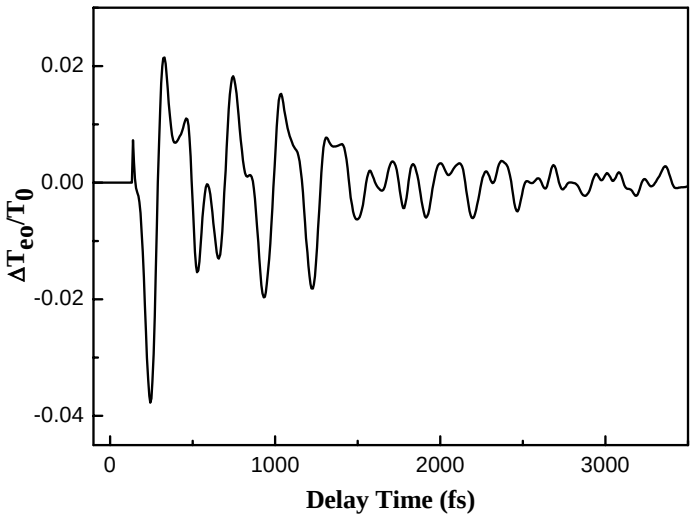

圖 4.3.2 透射光訊號隨時間延遲的振盪

(3) 傅立葉轉換：將步驟二所得的振盪圖形作傅立葉轉換，便可解析出透射光訊號中所含有的振盪頻率。

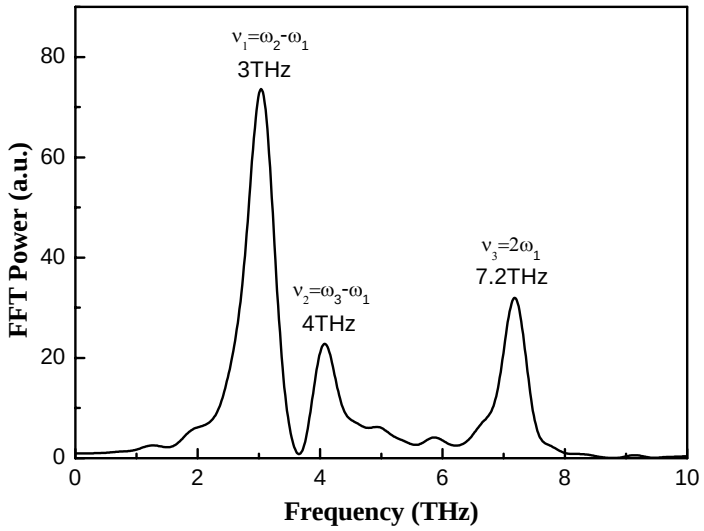

圖 4.3.3 透射光訊號的傅立葉轉換光譜

(4) 訊號的擬合：直接將訊號表示為電磁偏極子線性組合的振盪疊加，利用擬合的方式找出每個不同頻率振盪的同調時間。

4.3.2 電磁偏極子頻率分析

(1) 本實驗中激發光的偏振沿著<101>的方向(與 z 軸夾 45°)，探測光的偏振方向沿著 z 軸，而光偵測器收集沿 y 軸偏振的透射光訊號，此種測量幾何設置符合相位匹配條件，並決定了我們所觀測是與 E(TO)聲子振動模相關的電磁偏極子。

實驗量測的訊號強度正比於激發光進入晶體後所誘發極化改變的平方，故時間相關的訊號強度可表示為 [13]：

$$S(t) \propto \left[A\exp(-t/\tau) + \sum_{i=1,2,3} A_i \exp(-t/\tau_i)\sin(\omega_i t + \varphi_i) \right]^2 \qquad (4.3.1)$$

上式中的第一項為電子的響應，第二項則為電磁偏極子的阻尼振盪貢獻，由於實驗中所使用的雷射脈衝寬度限制，故只考慮三個最低頻的電磁偏極子貢獻，假設此三個電磁偏極子的頻率分別為ω_1、ω_2 及ω_3，振幅為 A_1、A_2 與 A_3，時間常數為τ_1、τ_2 與τ_3，並假設相位差為ϕ_1、ϕ_2 與ϕ_3，最後求得透射訊號的強度表示式為：

$$S(t) \propto \left[Ae^{-t/\tau} + A_1 e^{-t/\tau_1} \sin(\omega_1 t + \phi_1) + A_2{}^{-t/\tau_2} \sin(\omega_2 t + \phi_2) + A_3 e^{-t/\tau_3} \sin(\omega_3 t + \phi_3) \right]^2 \quad (4.3.2)$$

$$\propto \left[\begin{array}{l} A^2 e^{-2t/\tau} + \frac{1}{2} A_1^2 e^{-2t/\tau_1} + \frac{1}{2} A_2^2 e^{-2t/\tau_2} + \frac{1}{2} A_3^2 e^{-2t/\tau_3} \\ +2AA_1 e^{-t/\tau - t/\tau_1} \sin(\omega_1 t + \phi_1) + 2AA_2 e^{-t/\tau - t/\tau_2} \sin(\omega_2 t + \phi_2) + 2AA_3 e^{-t/\tau - t/\tau_3} \sin(\omega_3 t + \phi_3) \\ -\frac{1}{2} A_1^2 e^{-2t/\tau_1} \cos(2\omega_1 t + 2\phi_1) - \frac{1}{2} A_2^2 e^{-2t/\tau_2} \cos(2\omega_2 t + 2\phi_2) + \frac{1}{2} A_3^2 e^{-2t/\tau_3} \cos(2\omega_3 t + 2\phi_3) \\ +A_1 A_2 e^{-t/\tau_1 - t/\tau_2} \cos((\omega_1 - \omega_2) + \phi_1 - \phi_2) - A_1 A_2 e^{-t/\tau_1 - t/\tau_2} \cos((\omega_1 + \omega_2) + \phi_1 + \phi_2) \\ +A_1 A_3 e^{-t/\tau_1 - t/\tau_3} \cos((\omega_1 - \omega_3) + \phi_1 - \phi_3) - A_1 A_3 e^{-t/\tau_1 - t/\tau_3} \cos((\omega_1 + \omega_3) + \phi_1 + \phi_3) \\ +A_2 A_3 e^{-t/\tau_2 - t/\tau_3} \cos((\omega_2 - \omega_3) + \phi_2 - \phi_3) - A_2 A_3 e^{-t/\tau_2 - t/\tau_3} \cos((\omega_2 + \omega_3) + \phi_2 + \phi_3) \end{array} \right] \quad (4.3.3)$$

上式為激發光進入晶體中所產生的振盪強度變化，包含的振盪頻率分別為ω_1、ω_2、ω_3、$2\omega_1$、$2\omega_2$、$2\omega_3$、$\omega_1+\omega_2$、$\omega_1-\omega_2$、$\omega_1+\omega_3$、$\omega_1-\omega_3$、$\omega_2+\omega_3$、$\omega_2-\omega_3$，相當是ω_1、ω_2及ω_3頻率的線性組合。

考慮實驗所用雷射脈衝寬度約為 58±6 fs，此脈衝寬度限制了實驗可以測量到的最大訊號頻率約為 10THz，故實驗只量測到三個低頻振盪的訊號，分別為$\omega_2-\omega_1$、$\omega_3-\omega_1$及$2\omega_1$，其餘高頻訊號如$\omega_1+\omega_2$、$\omega_1+\omega_3$、$2\omega_2$、$2\omega_3$等皆無法測量。

實驗測得訊號中所含之振盪頻率為ν_1、ν_2 及ν_3，這些振盪頻率可直接由傅立葉轉換光譜中得到，且與電磁偏極子頻率之關係式分別為$\nu_1=\omega_2-\omega_1$、$\nu_2=\omega_3-\omega_1$ 及$\nu_3=2\omega_1$，所以由實驗觀測到的頻率ν_1、ν_2 及ν_3，即可求得與 E(TO)振動模相關的電磁偏極子的頻率ω_1、ω_2及ω_3。

(2) 預測實驗中可量測到的電磁偏極子頻率

由 4.2 節中所討論之電磁偏極子的色散曲線及電磁偏極子的波向量分布中，我們可以得到同時符合這兩個條件的電磁偏極子頻率，如圖(4.3.4)

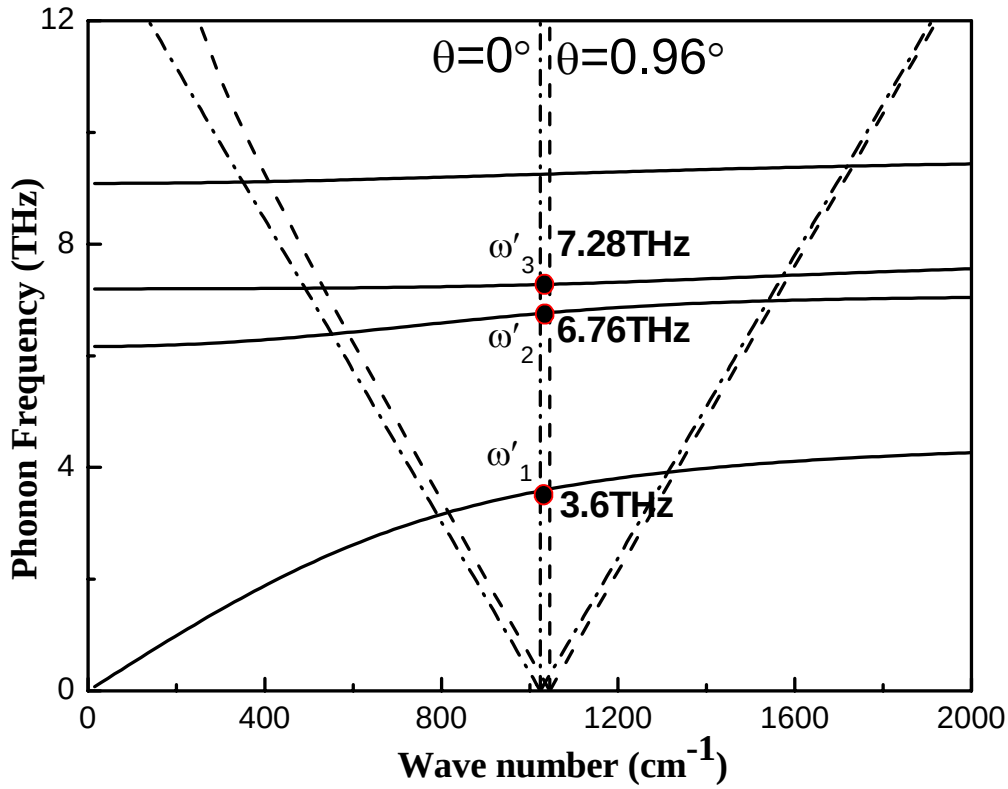

圖 4.3.4 電磁偏極子的色散曲線及激發光的波向量差分布

在圖(4.3.4)中，電磁偏極子色散曲線與激發光產生的波向量差分布之中心波向量的交點，即為實驗中所能產生的最多及較強的三個最低頻率之電磁偏極子ω_1、ω_2及ω_3，其頻率分別為ω'_1＝3.6THz、ω'_2＝6.76THz 及ω'_3＝7.28THz。

4.3.3 電磁偏極子同調時間分析

若我們只考慮實驗測量到的阻尼振盪而不考慮電子的響應，並去除與頻率無關的項，最後用來對實驗數據進行擬合的式子可簡化為：

$$s(t) \propto \begin{bmatrix} B_1 \exp\left(-t/T_1\right)\sin\left(\nu_1 t+\varphi_1\right) \\ +B_2 \exp\left(-t/T_2\right)\sin\left(\nu_2 t+\varphi_2\right) \\ +B_3 \exp\left(-t/T_3\right)\sin\left(\nu_3 t+\varphi_3\right) \end{bmatrix} \tag{4.3.4}$$

其中，ν_1、ν_2、ν_3 為透射光訊號中所含振盪頻率，可由振盪訊號之傅立葉轉換光譜求得，而 B_1、B_2 與 B_3 為阻尼振盪振幅，T_1、T_2 與 T_3 為同調時間，φ_1、φ_2 與 φ_3 為相位差。

下圖(4.3.5)為實驗數據擬合圖形，空心圓點為實驗數據，而連續的實線為擬合的結果，數據擬合結果與實驗數據十分吻合。

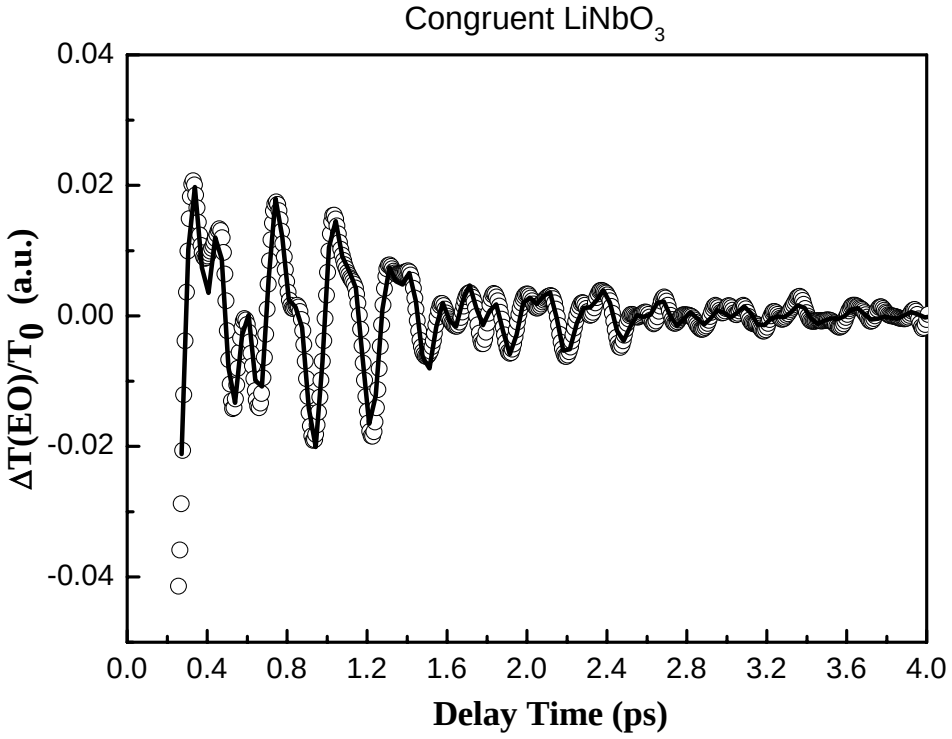

圖 4.3.5 時間解析激發-探測實驗振盪圖形的擬合

4.4 實驗結果與討論

4.4.1 電磁偏極子頻率的變化

(1) 改變雜質濃度

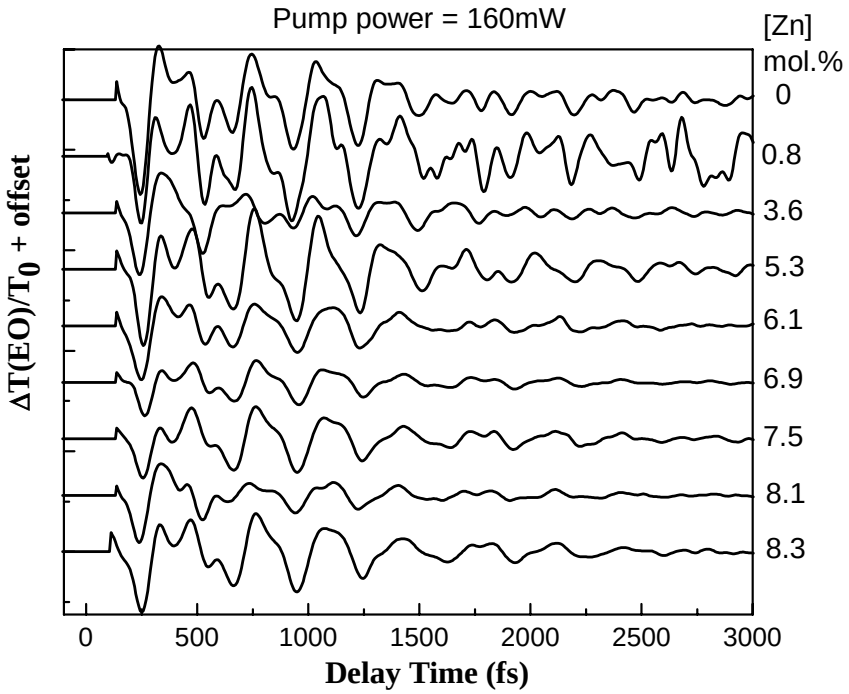

圖 4.4.1 摻不同濃度雜質鈮酸鋰晶體的時間解析激發實驗圖

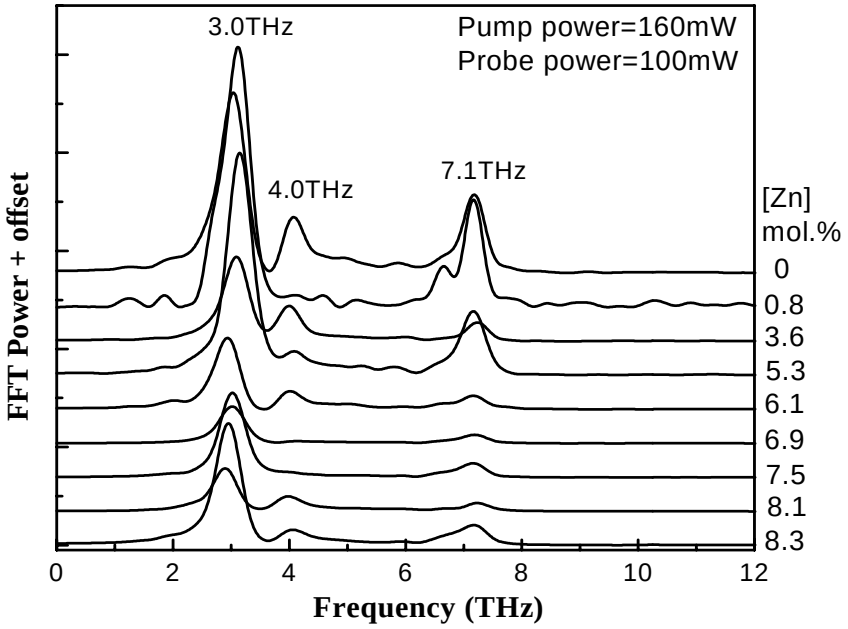

圖 4.4.2 摻不同濃度雜質鈮酸鋰晶體的傅立葉轉換光譜

(a) 對振盪頻率的影響

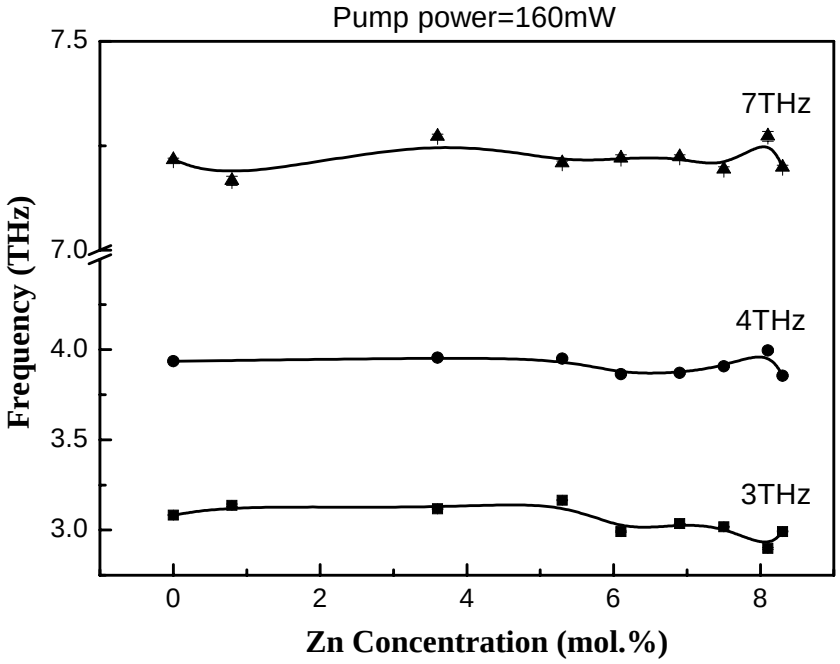

圖 4.4.3 透射光訊號中所含振盪頻率隨 Zn 濃度的變化

⇒在相同的實驗條件之下，Zn 雜質濃度對電磁偏極子的頻率沒有影響

(2) 改變激發光的功率

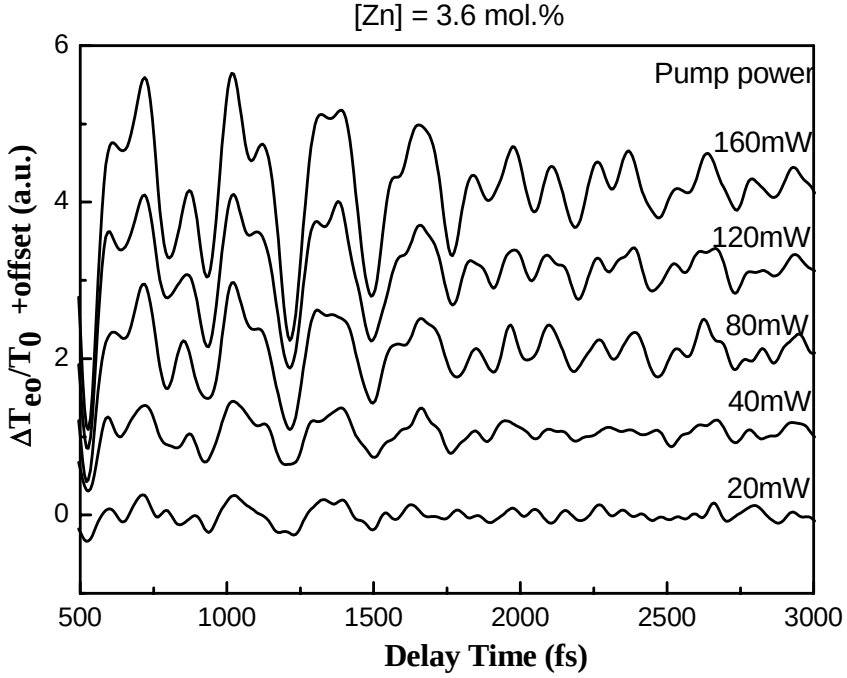

圖 4.4.4 摻 Zn 鈮酸鋰晶體在不同激發光功率下的時間解析激發實驗圖

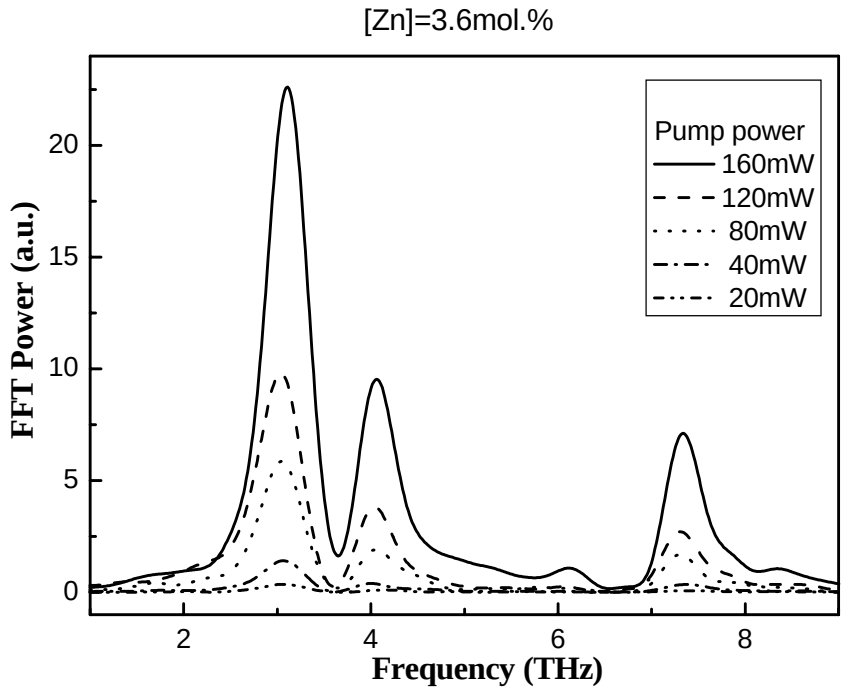

圖 4.4.5 不同激發光功率下的摻雜質鈮酸鋰晶體的傅立葉轉換光譜

(a) 對振盪頻率的影響

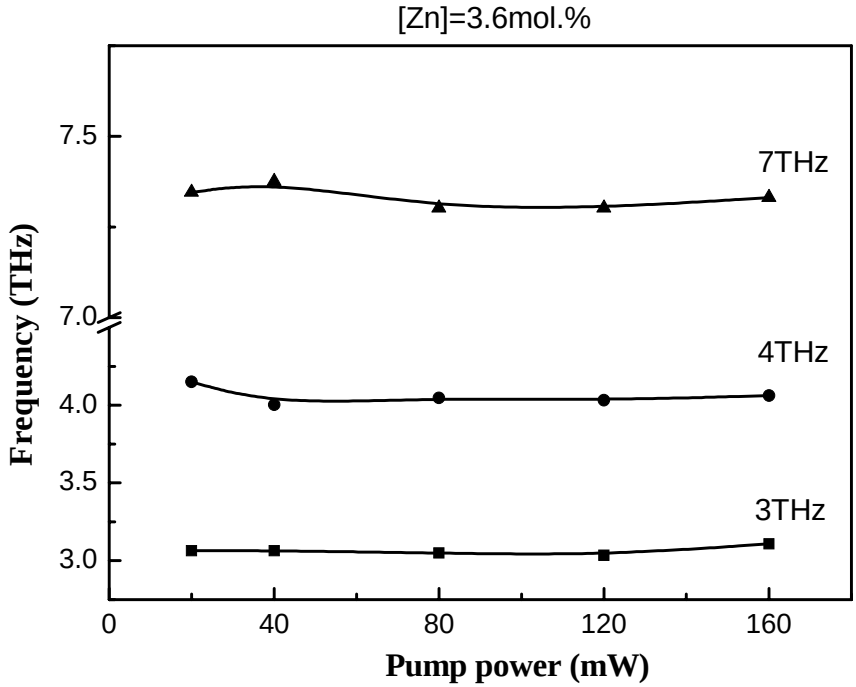

圖 4.4.6 透射光訊號中所含振盪頻率隨激發光功率的變化

(b) 對振盪強度的影響

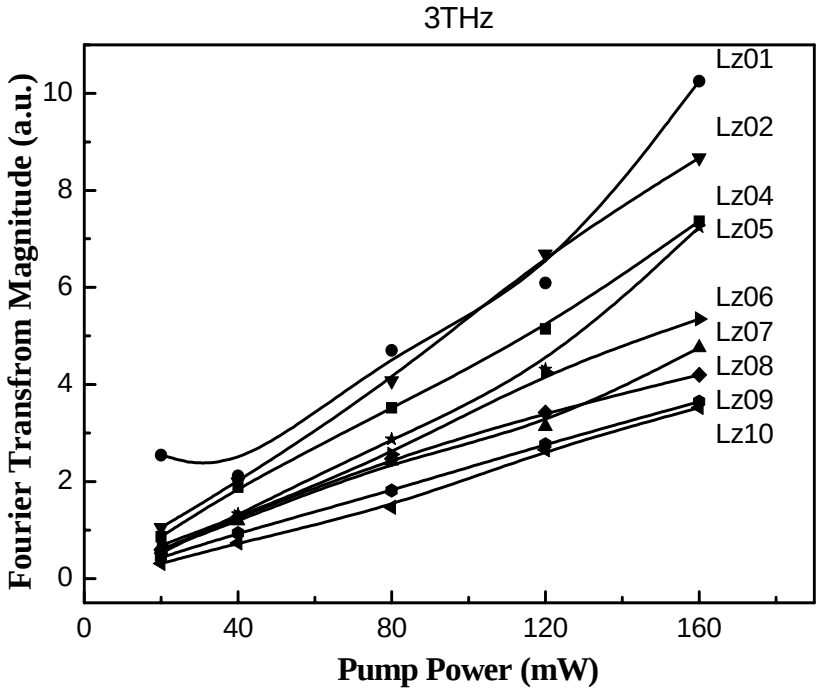

圖 4.4.7 頻率為 3THz 的振盪強度隨激發光功率的變化

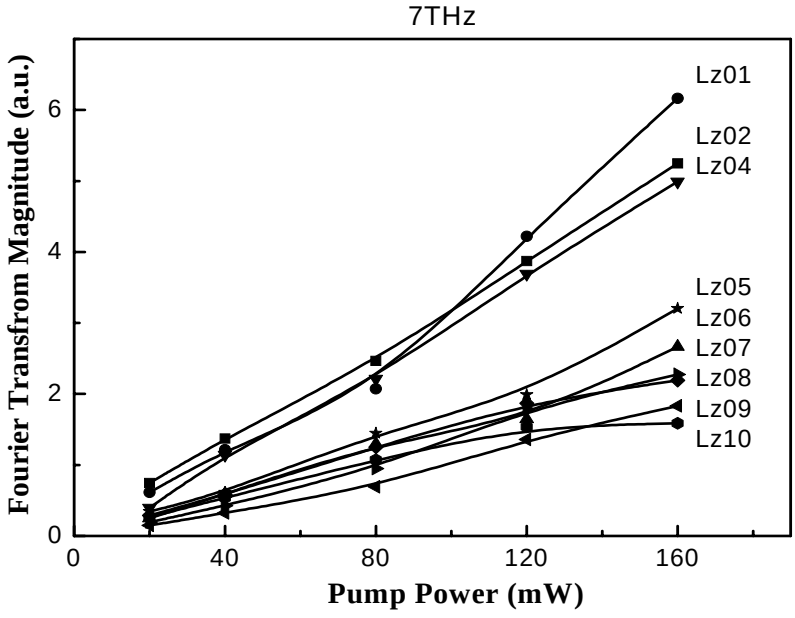

圖 4.4.8 頻率為 7THz 的振盪強度隨激發光功率的變化

⇒由傅立葉轉換光譜圖觀察及(a)、(b)分析可知，對同一個樣品而言，激發光功率的大小只改變透射光訊號的功率，而對振盪的頻率沒有影響。

(3)討論：

(a) 由理論推導及實驗結果可得，激發光的功率與摻入晶體中的 Zn 雜質濃度皆不影響電磁偏極子的頻率，激發光進入晶體後所能激發的電磁偏極子頻率，主要是取決於激發光因為非線性光學效應而產生的波向量分布、電磁偏極子的色散曲線及聚焦透鏡的最大角分布 [13]；而實驗可以觀測到的線性組合頻率，則受探測光的脈衝寬度與時間解析度所限制；同時我們由實驗結果可發現，並不是每個可以被量測到的線性組合頻率皆可以被清楚觀測，如頻率為 4 THz 的訊號在某些樣品中即因為訊號很弱而無法被清楚解析出來，這是因為量測到訊號的強度同時受實驗光路准直度、激發光與探測光聚焦程度、激發光與探測光的重疊性及夾角等因素所影響。

(b) 下表(4.4.1)為所有樣品的實驗量測訊號中所含振盪頻率整理表，表(4.4.2)為利用振盪頻率與電磁偏極子頻率關係式求得之電磁偏極子的頻率

(c) 實驗量測的透射光訊號中所含振盪頻率分別為$\nu_1=\omega_2-\omega_1=3.04\pm0.091$ THz、$\nu_2=\omega_3-\omega_1=4.02\pm0.078$ THz 及$\nu_3=2\omega_1=7.24\pm0.062$ THz，由此可求得鈮酸鋰晶體內被激發的電磁偏極子頻率為$\omega_1=3.62\pm0.031$ THz、$\omega_2=6.66\pm0.083$ THz、$\omega_3=7.48\pm0.89$ THz，與圖(4.3.4)中計算所得到之電磁偏極子頻率$\omega'_1=3.6$THz、$\omega'_2=6.76$THz 及$\omega'_3=7.28$THz 相符合。

表 4.4.1 實驗量測訊號中的振盪頻率(THz)，其中$\nu_1=\omega_2-\omega_1$、$\nu_2=\omega_3-\omega_1$及$\nu_3=2\omega_1$

[Zn] / pump power		**0 mol.%**	**0.8 mol.%**	**3.6 mol.%**	**5.3 mol.%**	**6.1 mol.%**	**6.9 mol.%**	**7.5 mol.%**	**8.1 mol.%**	**8.3 mol.%**
160mW	ν_1	3.08	3.15	3.11	3.18	2.93	3.05	3.06	2.85	3.01
	ν_2	4.11		4.06		3.97			3.91	4.25
	ν_3	7.24	7.21	7.33	7.21	7.23	7.23	7.21	7.34	7.26
120mW	ν_1	3.06	3.08	3.04	3.15	2.95	3.05	3.05	2.88	2.99
	ν_2	4.03		4.03		4.03			4.01	
	ν_3	7.24	7.24	7.30	7.20	7.27	7.24	7.20	7.31	7.21
80mW	ν_1	3.05	3.08	3.05	3.15	2.98	3.04	3.05	2.89	2.99
	ν_2	4.03		4.05		4.06			3.97	
	ν_3	7.23	7.20	7.30	7.23	7.26	7.23	7.17	7.31	7.23
40mW	ν_1	3.06	3.27	3.06	3.17	2.98	3.02	3.04	2.88	2.98
	ν_2	3.93		4.00		4.00			4.00	
	ν_3	7.23	7.17	7.38	7.18	7.26	7.24	7.20	7.31	7.23
20mW	ν_1	3.08	3.14	3.06	3.17	3.01	2.99	3.08	2.86	2.92
	ν_2	3.92		4.15		4.05			3.96	
	ν_3	7.23	6.99	7.35	7.23	7.23	7.23	7.17	7.27	7.20

表 4.4.2 由振盪頻率推得實驗量測到的電磁偏極子的頻率(THz)

[Zn] / pump power		**0 mol.%**	**0.8 mol.%**	**3.6 mol.%**	**5.3 mol.%**	**6.1 mol.%**	**6.9 mol.%**	**7.5 mol.%**	**8.1 mol.%**	**8.3 mol.%**
160mW	ω_1	3.62	3.61	3.67	3.61	3.61	3.61	3.61	3.67	3.63
	ω_2	6.70	6.76	6.77	6.79	6.55	6.66	6.67	6.52	6.63
	ω_3	7.73		7.73		7.59			7.58	7.88
120mW	ω_1	3.62	3.62	3.65	3.60	3.64	3.62	3.60	3.65	3.61
	ω_2	6.69	6.70	6.69	6.75	6.58	6.67	6.65	6.53	6.60
	ω_3	7.65		7.68		7.67			7.66	
80mW	ω_1	3.61	3.60	3.65	3.61	3.63	3.61	3.59	3.66	3.61
	ω_2	6.66	6.68	6.70	6.77	6.61	6.65	6.63	6.54	6.61
	ω_3	7.65		7.70		7.69			7.63	
40mW	ω_1	3.61	3.59	3.69	3.59	3.63	3.62	3.60	3.66	3.61
	ω_2	6.68	6.85	6.75	6.76	6.61	6.64	6.63	6.54	6.59
	ω_3	7.54		7.69		7.63	3.62		7.66	
20mW	ω_1	3.61	3.50	3.67	3.61	3.61	3.61	3.59	3.63	3.60
	ω_2	6.69	6.63	6.74	6.78	6.62	6.61	6.66	6.49	6.52
	ω_3	7.53		7.82		7.66		3.59	7.60	

4.4.2 電磁偏極子同調時間的變化

(1) 實驗測得的振盪同調時間分析

利用公式(4.3.4)對實驗數據擬合的結果，可得到探測光中不同頻率振盪的同調時間隨摻雜質濃度的變化，擬合結果如下圖(4.4.9)

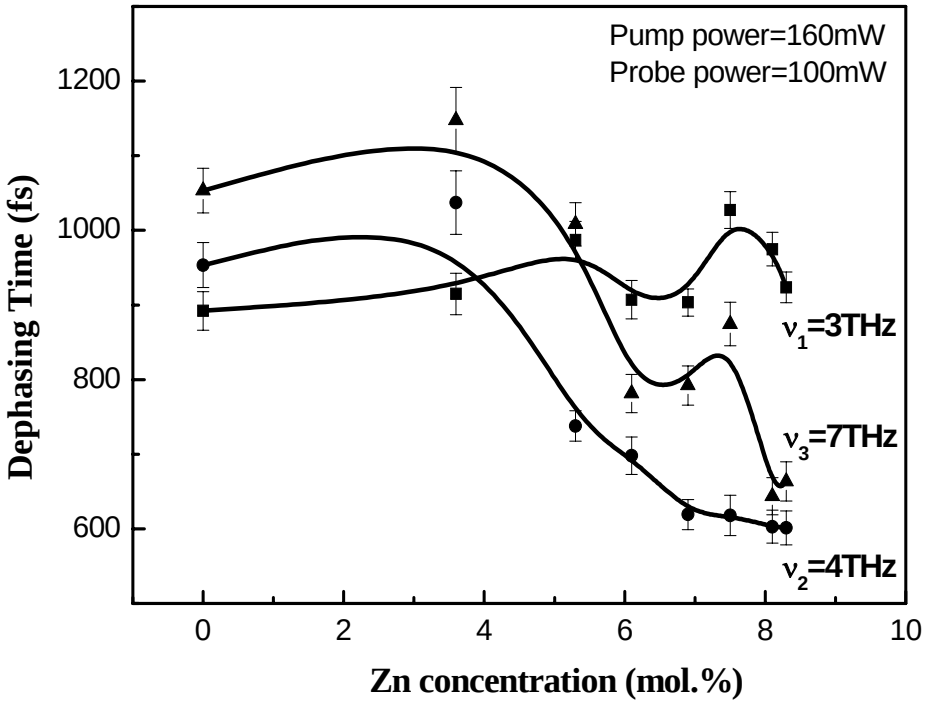

圖 4.4.9 振盪同調時間隨 Zn 濃度的變化

⇒ 頻率 3.0 THz 的振盪為頻率ω_1、ω_2 的電磁偏極子的線性組合，關係式為$\nu_1=\omega_2-\omega_1$，其中ω_1、ω_2 是分別與 $E(TO_1)$ 與 $E(TO_2)$聲子振動模相關的電磁偏極子頻率，由數據擬合結果可知頻率$\nu_1=3.0$ THz 的振盪同調時間 $T_1=0.95\pm0.05$ ps，並且隨著 Zn 雜質濃度的增加並沒有太大的變化。

頻率 4.0 THz 的振盪為頻率ω_1、ω_2 的電磁偏極子的線性組合，關係式為$\nu_2=\omega_3-\omega_1$，其中ω_1、ω_3 是分別與 $E(TO_1)$ 與 $E(TO_3)$聲子振動模相關的電磁偏極子頻率，隨著 Zn 雜質濃度由 0 mol% 增加到 8.3 mol% 時，頻率$\nu_2=4.0$ THz 的振盪同調時間 T_2 約由 0.9 ps 減少到 0.6 ps。

頻率 7.2 THz 的振盪只與頻率ω_1 的電磁偏極子相關，關係式為$\nu_3=2\omega_1$，其中ω_1 是與 $E(TO_1)$聲子振動模相關的電磁偏極子頻率，隨著 Zn 雜質濃度由 0 mol% 增加到 8.3 mol% 時，頻率$\nu_2=7.2$ THz 的振盪同調時間 T_3 約由 1.1 ps 減少到 0.7 ps，與 4.0 THz 的振盪有相同的變化趨勢，但同調時間的變化略大於 4.0 THz 的振盪。

(2) 鈮酸鋰晶體 E(TO)拉曼光譜分析

由於實驗所測量到的是與 E(TO)聲子振動模相關的電磁偏極子，故為了討論實驗結果所獲得的電磁偏極子同調時間隨 Zn 雜質濃度的變化，我們也測量了摻入不同濃度雜質鈮酸鋰晶體 E(TO)拉曼光譜，並且分析了三個最低頻的聲子 $E(TO_1)$＝$152cm^{-1}$、$E(TO_2)$＝$236cm^{-1}$ 及 $E(TO_3)$＝$262cm^{-1}$ 隨 Zn 濃度增加的變化，圖(4.4.11)為三個低頻 E(TO)聲子隨著雜質 Zn 濃度增加的半高寬變化

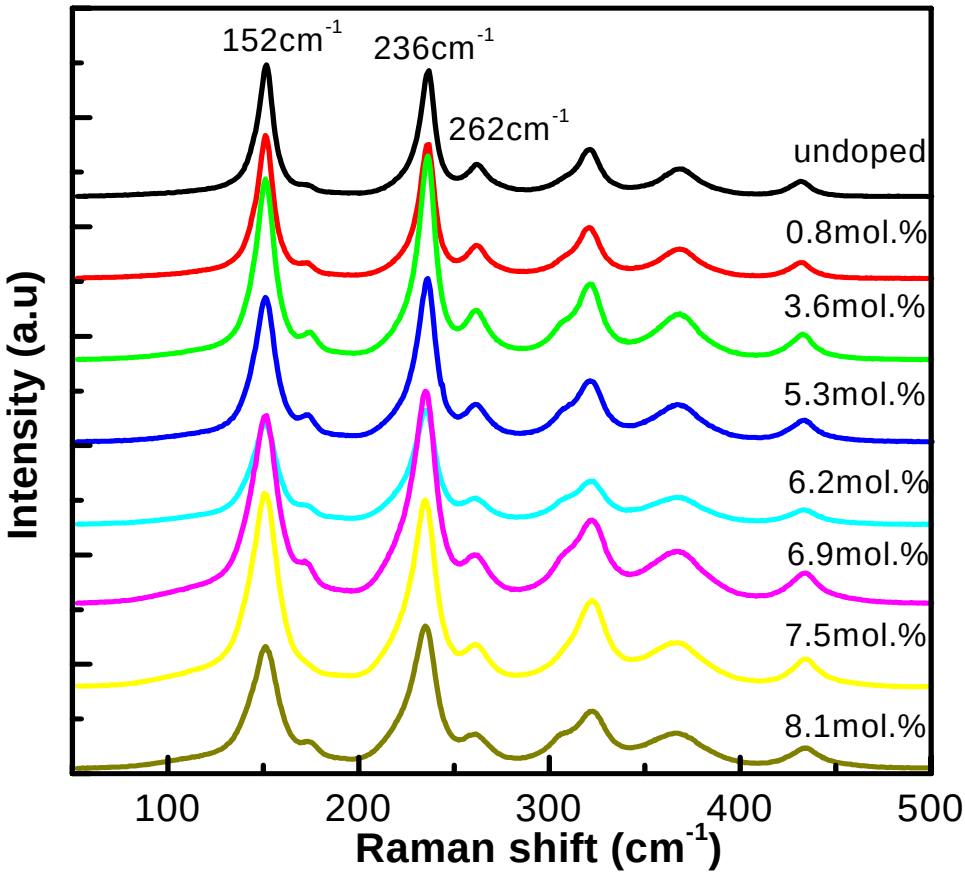

圖 4.4.10 鈮酸鋰晶體的 E(TO)拉曼光譜

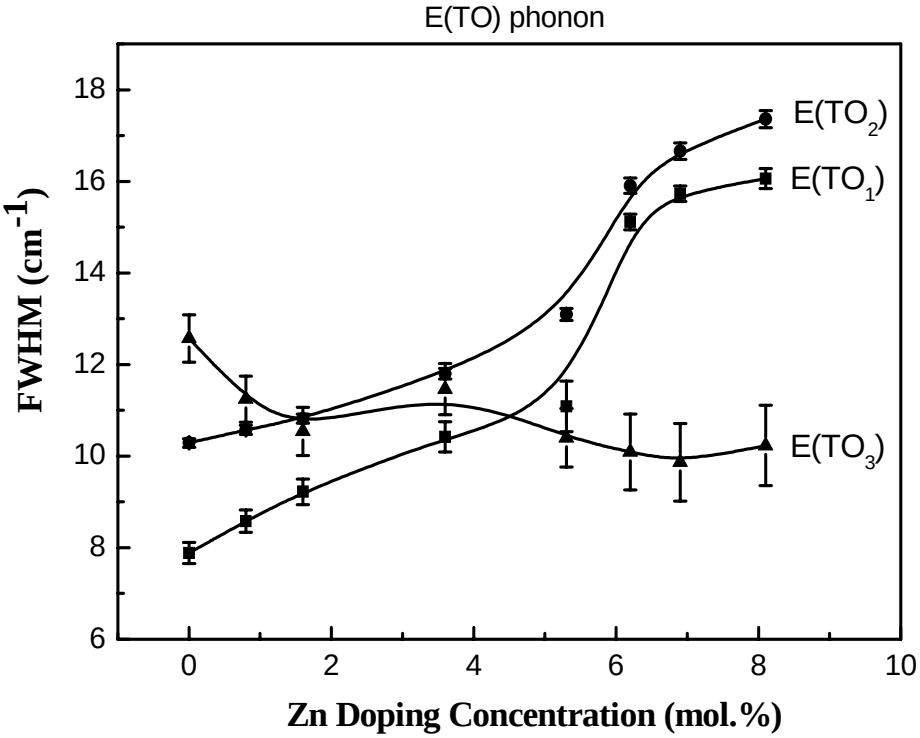

圖 4.4.11 三個低頻的 E(TO)聲子半高寬隨 Zn 濃度的變化

$E(TO_3)$聲子的半高寬隨著 Zn 雜質濃度增加，而呈現減小的趨勢，當 Zn 雜質濃度由 0 mol% 增加到 8.3 mol% 時，$E(TO_3)$聲子半高寬由 12.6cm^{-1} 減少到 10.2 cm^{-1}；依照鋰空缺模型，當 Zn 進入鈮酸鋰晶體中時，Zn^{2+}會站在 Li^{+}的位置，並且將 Nb_{Li}^{4+} 取代而產生 Zn_{Li}^{2+}，為了達到電荷平衡的要求，故每產生一個 Zn_{Li}^{2+}時，晶體內便會減少 3 個鋰空缺(V_{Li}^{-})，由於晶體中缺陷的減少，使得晶體結構變得更加緊密，而 $E(TO_3)$聲子半高寬隨雜質濃度的增加而減少，便是暗示著晶體結構的緊密特性，故我們認為 $E(TO_3)$聲子的特性與 Li 原子位置的振動相關，而 $E(TO_3)$聲子的半高寬的變化便是受晶體缺陷的減少所影響。

$E(TO_1)$與 $E(TO_2)$聲子的半高寬變化與 $E(TO_3)$聲子的變化明顯不同，並且變化較為劇烈，$E(TO_1)$聲子與 $E(TO_2)$聲子的半高寬皆隨著 Zn 濃度的增加而變大，當 Zn 雜質濃度由 0 mol% 增加到 8.3 mol% 時，$E(TO_1)$聲子半高寬由 7.9 cm^{-1} 與增加到 16.1 cm^{-1}，而 $E(TO_2)$聲子半高寬則由 10.3 cm^{-1} 增加到 17.4 cm^{-1}，由 $E(TO_1)$聲子與 $E(TO_2)$聲子半高寬變化趨勢與 $E(TO_3)$聲子半高寬變化趨勢的相異性以及上一段的討論，我們可以推測，$E(TO_1)$與 $E(TO_2)$聲子的特性與 Li 原子的振動較不相關，相對的與 Nb 及 O 原子相關，而 $E(TO_1)$與 $E(TO_2)$聲子的半高寬的增加則是受晶體中雜質濃度的增加所影響。

由 V. Caciuc 及 Y. Repelin[14-15] 等人的理論計算得知，$E(TO_1)$與 $E(TO_2)$聲子振動主要與 NbO_6 的八面體相關，同時也會受 Nb-O 及 O-Nb-O 之間的振動所影響，而 $E(TO_3)$聲子振動模主要與 Li 原子的振動相關，這些理論計算的結果符合我們上面的推論。

(3) 討論

(a) 頻率為 7.2 THz＝ν_3＝$2\omega_1$ 的振盪, 只受頻率為ω_1 的電磁偏極子影響, 故 7.2 THz 的振盪與 $E(TO_1)$有相同的影響因素，即與 NbO_6 的八面體、Nb-O 及 O-Nb-O 之間的振動相關，故隨著 Zn 濃度的增加，7 THz 的振盪同調時間變化與 $E(TO_1)$聲子的半高寬變化有直接的相關性，一般而言，聲子半高寬越寬則電磁偏極子的同調時間越短，如圖(4.4.9)所示，當 $E(TO_1)$聲子半高寬隨 Zn 濃度而增加時，頻率ν_2＝7.2 THz 的振盪同調時間由 1.1 ps 減少到 0.7 ps。

(b) 頻率為 4.0 THz＝ν_2＝$\omega_3-\omega_1$ 的振盪，與頻率為ω_1 及ω_3 的電磁偏極子皆相關，故 4.0 THz 的振盪不僅與 Nb 和 O 原子振動的相關，同時還會受到晶體缺陷的影響，這也解釋了 4 THz 振盪同調時間與 3 THz 振盪同調時間有相同的變化趨勢，但 4.0 THz 振盪同調時間卻短於 3 THz 振盪同調時間的原因。

(c) 頻率為 3.0 THz＝ν_1＝$\omega_2-\omega_1$ 的振盪，與頻率為ω_1 及ω_2 的電磁偏極子相關，故 3.0 THz 振盪的同調時間同時受 $E(TO_1)$與 $E(TO_2)$電磁偏極子的影響，$E(TO_1)$與 $E(TO_2)$聲子皆與 NbO_6 的八面體、Nb-O 及 O-Nb-O 之間的振動相關，並且其半高寬有相同的變化趨勢，所以我們推測 $E(TO_1)$與 $E(TO_2)$聲子有相同的振動形式，而使得 3.0 THz 振盪的同調時間不隨著 Zn 濃度的增加而改變。

4.5 結論

(1) 由改變 Zn 雜質濃度及激發光功率的時間解析激發-探測實驗結果可知，鈮酸鋰晶體中被激發的電磁偏極子頻率不因為 Zn 的濃度由 0 mol%增加到 8.3 mol%而改變，而激發光的功率只影響實驗所測訊號的強度，換句話說，實驗訊號中所含振盪的幅度隨著激發光功率的降低而減小，但是激發光功率的改變並不影響訊號中所含振盪的頻率。

(2) 在摻不同 Zn 濃度的鈮酸鋰晶體的時間解析激發-探測實驗中，所測得訊號中所含有的振盪頻率分別為ν_1＝3.04±0.091 THz、ν_2＝4.02±0.078 THz 及ν_3＝7.24±0.062 THz，這些振盪頻率來自於頻率為ω_1、ω_2及ω_3的電磁偏極子的線性組合，其關係式分別為$\nu_1=\omega_2-\omega_1$、$\nu_2=\omega_3-\omega_1$、$\nu_3=2\omega_1$，由此關係式可求得在鈮酸鋰晶體內被激發與 E(TO)振動模相關的電磁偏極子頻率為ω_1＝3.62±0.031 THz、ω_2＝6.66±0.083 THz、ω_3＝7.48±0.89 THz，與理論推算的結果相符合。

(3) 訊號中所含振盪的同調時間隨著摻 Zn 雜質的改變而有不同的變化，頻率為 4.0 THz ($\omega_2 = \nu_3 - \nu_1$) 及 7.2 THz ($\omega_3 = 2\nu_1$) 振盪的同調時間 T_2 及 T_1 隨著鈮酸鋰晶體中 Zn 濃度由 0 mol%增加到 8.3 mol%，由 1.0±0.05 ps 減少到 0.65±0.05 ps, 而頻率為 3.0 THz 振盪的同調時間 T_3 相對地不隨著晶體中 Zn 的濃度增加而改變，其值約為 0.95±0.05 ps, 這些振盪同調時間隨著雜質濃度的變化與拉曼散射光譜的 E(TO)聲子半高寬變化的結果一致, 而我們由 E(TO)聲子半高寬及振盪同調時間隨 Zn 雜質濃度的變化推測，E(TO_1)聲子與 E(TO_2)聲子的振動形式相似，皆與 Nb 及 O 原子的振動相關，而 E(TO_3)聲子的振動形式與 Li 原子振動及晶體中的缺陷相關。

(4) 我們結合拉曼光譜量測以及時間解析激發-探測實驗的結果, 不僅可以由電磁偏極子的頻率來定義出不同頻率聲子的對稱形式，如：實驗量測到 E(TO)電磁偏極子頻率為 3.62THz、6.66THz 以及 7.48THz, 則可確認出鈮酸鋰晶體三個最低頻的 E(TO)聲子分別為 151.7cm^{-1}、236.2 cm^{-1} 以及 262.3 cm^{-1}，另外藉由比較聲子半高寬隨雜質濃度的變化以及與電磁偏極子相關震盪的同調時間隨雜質的變化趨勢，可以幫助我們定義出與鈮酸鋰晶體聲子相關的振動模形式，而另一方面，電磁偏極子同調時間的變化也提供了晶體中缺陷及雜質取代機制變化的訊息。

(5) 由於本實驗量測到為 E(TO)電磁偏極子的線性組合震盪, 而不是直接量到 E(TO)電偏極子的個別訊號，故雖然可以準確推算出 E(TO)電磁偏極子的頻率，但是除了

$E(TO_1)$電磁偏極子外，對於 $E(TO_2)$及 $E(TO_3)$電磁偏極子同調時間的準確值尚無法求得，只能歸納出其變化的趨勢，另一方面由於雷射脈衝寬度的限制，無法量測到較高頻率的訊號，只能得到最低頻率的三個訊號，如果可以量測到高頻率的訊號，如 $2\nu_2$ 及 $2\nu_3$ 等訊號，即可將 $E(TO_2)$及 $E(TO_3)$電磁偏極子的同調時間直接解析出來，如此不僅可以更加確認出與 E(TO)聲子相關的振動模形式，同時對雜質濃度的增加對晶體結構所造成的影響或是雜質進入晶體時的取代機制也可以有進一步的分析。

4.6 參考資料

[1]洪勝富、齊正中，物理雙月刊，25 卷 5 期 553 (1998)

[2]張克從、王希敏，非線性光學晶體材料學 第一章， 科學出版社 (1996)

[3]卓崇培，非線性物理學 第三篇，天津科學技術出版社 (1996)

[4] P. C. M. Planken, L. D. Noordam, Physical Review B 45 13 (1992) 7106

[5] A. S. Barker, Jr., and R. Loudon, Phys. Rev. 158 (1967) 433

[6] H. J. Bakker, S. Hunsche, H. Kurz, Physical Review B 50 2 (1994) 914

[7] P. D. Thomas, P. W. Gary, A. N. Keith, H. G. Mark, and P J. Hans, Physical Review B **50** 8996 (1994)

[8] Q. Tiequn, T. Torsten, and M. Max, Optics Communications **119** 149 (1995)

[9] H. J. Bakker, S. Hunsche, and H. Kurz, Review of Modern Physics, **70** 523 (1998)

[10] P. C. M. Planken, L. D. Noordam, J. T. M. Kennis, and A. Lagendijk, Physical Review B **45** 7016 (1992)

[11] O. Albert, M. Duijser, J. C. Loulergue, J. Opt. Soc. Am. B 13 1 (1996) 29

[12] O. Albert, C. A. Gautier, J. C. Loulergue, Solid State Communications 107 10 (1998) 567

[13] J. C. Loulergue, J. Etchepare, Physical Review B 52 21 (1995) 15160

[14] Y. Repelin, E. Husson, F. Bennani, J. Phys. Chem. Solids 60 (1999) 819

[15] V. Caciuc, A. V. Postnikov, G. Borstel, Physical Review B 61 13 (2000) 8806

[16] J. C. Loulergue, J. Etchepare, Physical Review B 52 21 15160 (1995)

[17] C.A. Gautier, M. Měrian, J. Etchepare, J. Phys.: Condens. Matter 12 7175 (2000)

[18] D. H. Auston, N. Nuss, IEEE J. Quantum Electron 24 184 (1988)

[19] K. P. Cheung, D. H. Auston, Phys. Rev. Lett. 55 2152 (1985)

[20] G. G. Cho, W. Kûtt, H. Kurz, Phys. Rev. Lett 65 764 (1990)

[21] Tiequn Qiu, and Max Maier, Phys. Rev. B 56 10 R5717 (1997)

[22] Seiji Kojima, Naoki Tsumura, and Hideaki Kitahara, J. J. Appl. Phys. 41 7033 (2002)

[23] C. C. Lee, C. T. Chia, Y. M. Chang, and M. L. Sun, J. J. Appl. Phys. (2004) 28-E-4