2.緒論

鈮酸鋰晶體被廣泛地應用在光電技術上，如：光波導[1]、光訊息儲存[2]、光折變應用的資料儲存等…，在這些應用中，摻雜在鈮酸鋰晶體中的外來離子扮演了重要的角色，因為他們是造成晶體光學性質產生變化的主因，如：Ti 離子的摻雜可以改變晶體的折射率，所以在高溫下使 Ti 擴散進入的鈮酸鋰晶體[1]可用於光波導的應用，而有些時候 Mg 離子的摻雜被使用來提高晶體的光損害閥值，另外稀土元素的摻雜則被應用在固態雷射[3]。想要瞭解雜質摻雜所造成的鈮酸鋰晶體光學性質變化，找到雜質在晶格中的位置是很重要的，過去幾年來，有許多研究皆致力於找出雜質在鈮酸鋰晶格中的位置，如：EPR 及 Mossbauer 光譜實驗指出過渡金屬及稀土離子在晶格中具三角對稱性質[4]，推斷雜質的可能取代位置為 Li 原子及 Nb 原子；利用拉塞福散射光譜(RBS)定義出 Fe 及 Hf 離子在一致熔融鈮酸鋰晶體中的位置[5]；利用 EXAFS 定義出雜質 Ti、Hf、Fe 及稀土元素的取代位置；Mn 取代了 Li 原子的位置[6]；Eu 同時取代 Li 及 Nb 原子的位置[7]；Hf 及 Nd 進入了 Li 原子所在的八面體[8]；Ta 取代了 Nb 的位置[9]等….。

近幾年來摻鋅鈮酸鋰晶體的光學特性不斷地被研究，因為 Zn 的摻雜不只提高晶體的光損害閥值，同時隨著 Zn 濃度的增加對於晶體的光學性質也會有不同階段的影響，如：晶體電光係數(γ_c、γ_{22})[10]與介電常數(d_{33})[11]皆隨著 Zn 取代機制的改變產生變化，變化分界點為 6.4 mol%及 7.6 mol%，另外在拉曼散射光譜、UV-VIS 吸收光譜以及 OH^-吸收光譜[12,13]中皆可觀察到光譜隨著 Zn 濃度增加而產生的變化，有些研究者採用鈮空缺模型解釋光譜隨著摻雜濃度增加的變化[20]，認為光譜的變化是由於 Nb 空缺的減少引起，而大部分研究者採用鋰空缺模型，認為光譜的變化與 Li 空缺的減少相關，更有研究團隊提出自補償機制，認為 Zn 在不同濃度時會有不同的取代機制，濃度低時取代 Li 原子位置，到了高濃度時則同時取代 Li 與 Nb 位置，同時晶體中不再有缺陷產生[14]，此二種模型對於光譜變化的解釋各有道理，故到目前為止，Zn 離子在鈮酸鋰晶體中的取代機制尚無定論。

另一方面，鈮酸鋰晶體的振動模形式也是大家研究的重點，由於晶體振動模形式與晶體結構相關，許多研究團隊希望藉著鈮酸鋰晶體振動模的變化來推測晶體的缺陷及雜質進入晶體內的取代機制[15,16]，但是到目前為止，對於鈮酸鋰晶體聲子振動頻率的定義仍有些未解決的問題，由理論推算，鈮酸鋰晶體共有 $4A_1(Z)+9E(X,Y)+5A_2$ 等 19 個振動模，其中 $A_1(Z)$與 $E(X,Y)$是屬於拉曼活性振動模，目

前較多實驗量測到的 $A_1(TO)$聲子振動頻率為 255 cm^{-1}、276 cm^{-1}、332 cm^{-1}、633cm^{-1} 等，*E(TO)聲子*的振動頻率約為 152 cm^{-1}、238 cm^{-1}、263 cm^{-1}、322 cm^{-1}、431 cm^{-1}、582 cm^{-1} 等 [17-19]，但光譜實驗結果與理論計算結果並未完全符合，同時仍有許多實驗觀測到的聲子頻率尚未被定義，如 100cm^{-1} 左右的峰值 [21]，而鈮酸鋰晶體聲子振動頻率與晶體結構的相關性及相關的原子振動形式也是一個尚待解決的問題。

論文中對於摻 Zn 雜質鈮酸鋰晶體的取代機制研究主要分為三大部分：

第一部份：時間解析激發-探測實驗

我們利用時間解析激發-探測實驗定義出與 E(TO)聲子相關的電磁偏極子頻率，同時直接觀察到晶體中電磁偏極子振盪強度隨時間變化的情形，由振盪強度隨時間衰減的變化，可以解析出電偏極子的同調時間，藉著鈮酸鋰晶體電磁偏極子頻率的分析，可以幫助我們確認鈮酸鋰晶體中屬於 E(TO)聲子的振動頻率，另一方面，在 E 對稱電磁偏極子同調時間隨雜質濃度的變化中，亦包含了不同頻率 E(TO)聲子的振動模之間的關係，同時比較 E(TO)聲子半高寬隨雜質濃度的變化，即可找出與三個低頻率相關的 E(TO)聲子振動模形式，進而瞭解 E(TO)聲子振動模的特性。

第二部分：X 光吸收譜研究

為了確定 Zn 離子進入鈮酸鋰晶體中的取代位置，實驗測量了摻不同濃度 Zn 雜質的鈮酸鋰晶體之 Zn K 層 X 光螢光吸收光譜及 Nb K 層穿透吸收光譜，其中 Zn 離子的摻雜濃度範圍為 0 mol%　8.3 mol%，數據分析包含了兩部分：第一部份為延伸 X 光吸收精細結構光譜(EXAFS)分析，藉著比較 Zn 離子與 Nb 離子周圍的原子排列的幾何結構，並分析其周圍各層原子種類、原子間的距離與配位數，不僅確定了 Zn 離子在鈮酸鋰晶體中所取代的位置，同時也找出雜質濃度的增加對鈮酸鋰晶體幾何結構所造成的影響；第二部分為 X 光吸收近邊緣結構光譜(XANES)的分析，定性的討論 Zn 原子與 Nb 原子的電子結構隨著 Zn 雜質濃度增加而產生的變化。

第三部分：光譜及鐵電性質研究

藉由摻雜質鈮酸鋰晶體的拉曼散射光譜及 OH^-振動吸收光譜隨 Zn 濃度的變化，我們可以推斷 Zn 進入鈮酸鋰晶體中取代機制的各階段變化範圍，同時與鋰空缺模型及 T. Volk 等人所提的取代機制作比較，另外我們利用粉末 X 光繞射實驗結果分析出鈮酸鋰晶體的晶格常數變化，並測量鈮酸鋰晶體的內場及矯頑場隨雜質濃度的變化，比較這兩個實驗結果，我們可以再將 Zn 進入鈮酸鋰晶體中的取代機制變化作更清楚的分析，鈮酸鋰晶體的矯頑場與晶體中的 Nb_{Li}^{4+}數量相關且呈線性關係，而晶體的內場則與晶體中的缺陷相關，所以我們利用光譜實驗結果所得的推論，結合晶體晶格常數及鐵電性質的變化，即可推論出晶體在不同濃度範圍時的雜質取代機

制與晶體中缺陷的變化情形。

2.1 參考資料

[1] M. N. Armenise, C. Canali, M. de Sario, Mater. Chem. Phys. 9 267 (1983)

[2] E. D. L. Staebler and W. Philips, Appl. Opt. 13 788 (1974)

[3] A. Gabriel, F. Dauvergne, G. Rsenbaum, Nucl. Instrum. Methods 152 191 (1978)

[4] K. G. Belabaev, A. A. Kaminskii, and S. E. Sarkisov, Phys. Status Solidi A 28 K17 (1975)

[5] L. Rebouta, J. C. Soares, M. F. da Silva, J. Mater. Res. 7 130 (1992)

[6] C. Zaldo and F. Agullo-Lopez, Solid State Commun. 71 243 (1989)

[7] L. Rebouta, J. C. Soares, M. F. da Silva, Appl. Phys. Lett. 55 120 (1989)

[8] L. Rebouta, J. C. Soares, M. F. da Silva, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 50 428 (1990)

[9] C. Prieto, C. Zaldo, P. Fessler, and H. Dexpert, Phys. Rev. B 43 2594 (1991)

[10] F. Adbi, M. Aillerie, M. Fontana, P. Bourson, Appl. Phys. B 68 795 (1999)

[11] Ki Hyun Kim, Kwang Bo Shim, Keun Ho Auh, Material Letters 55 116 (2002)

[12] X. H. Zhen, L. C. Zhao, Y. H. Xu, Appl. Phys. B 76 655 (2003)

[13] Chih Ta Chia, May Lan Sun, Ming Li Hu, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 6234 (2003)

[14] S. Sulyanov, B. Maximov, T. Volk, H. Boysen, Appl. Phys. A 74 S1031 (2002)

[15] M. L. Hu, C. T. Chia, J. Y. Chang, Mater. Chem. Phys. 78 358 (2002)

[16] Yongfa Kong, Jingiun Xu, Xiaojun Chen, J. Appl. Phys. 87 4410 (2000)

[17] K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, Phys. Rev. B 61 1 272 (2000)

[18] V. Caciuc, A. V. Postnikov, and G. Borstel, Phys. Rev. B 61 13 8806 (2000)

[19] M. Veithen, and Ph. Ghosez, Phys. Rev. B 65 214302 (2002)

[20] Ki Hyun Kim, Kwang Bo Shim, Keun Ho Auh, Materials Letters 55 116 (2002)

[21] N. V. Surovtsev, V. K. Malinovskiĭ, A. M. Pugachev, Phys. of soild state 45 3 534 (2003)