

摻雜質鋯酸鋰光學特性研究

Optical Study of Doped LiNbO₃ Crystals



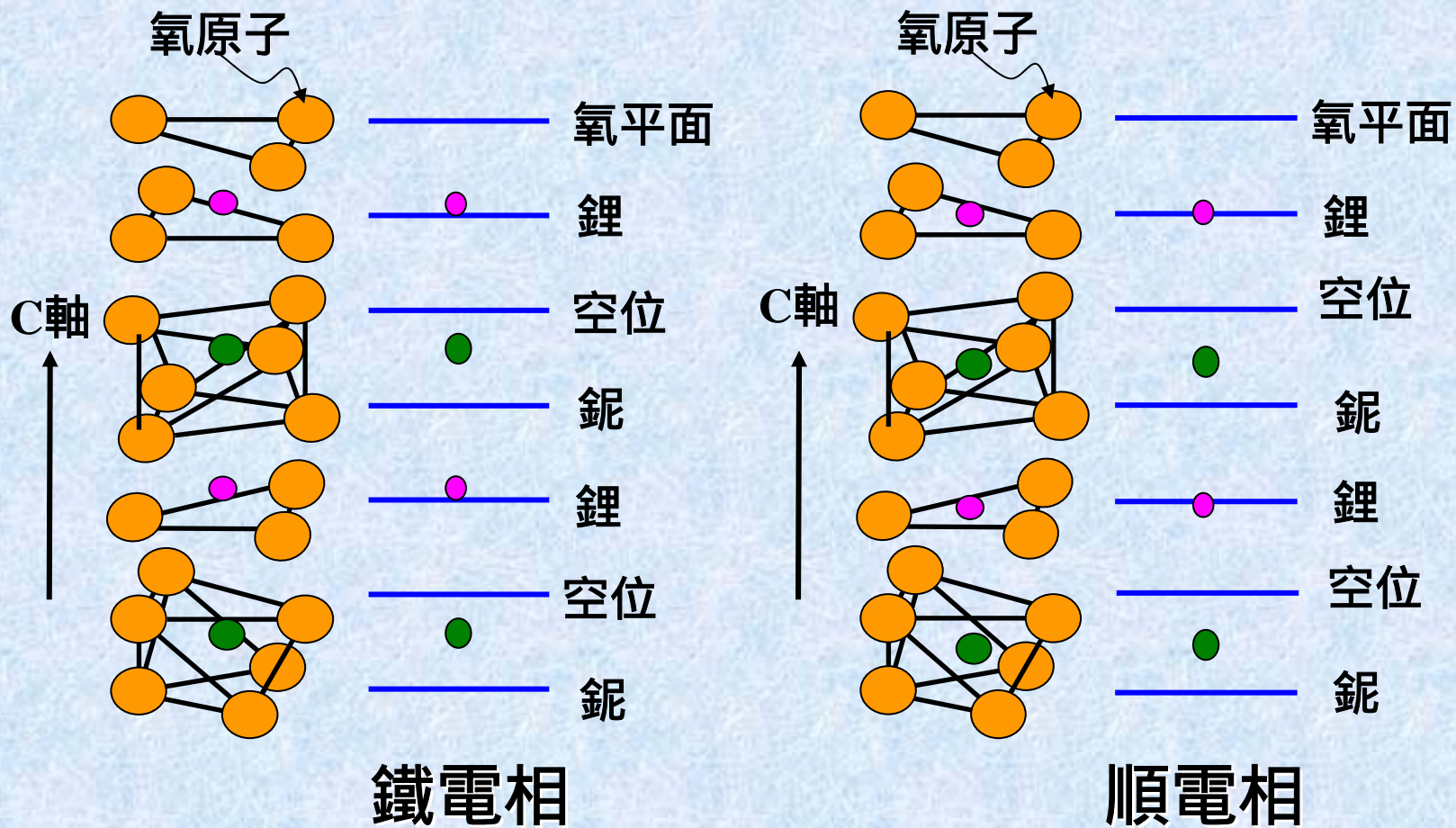
指導教授：賈至達教授

研究生：孫玫蘭

大綱

- 鋰酸鋰晶體結構與光學特性
- 摻鋅鋰酸鋰晶體中OH-振動吸收光譜
- 摻鋅鋰酸鋰晶體的拉曼光譜
- 摻鐵鋰酸鋰的能帶結構與光學性質
- 時間解析激發-探測電磁偏極子
- 結論

鈮酸鋰晶體結構



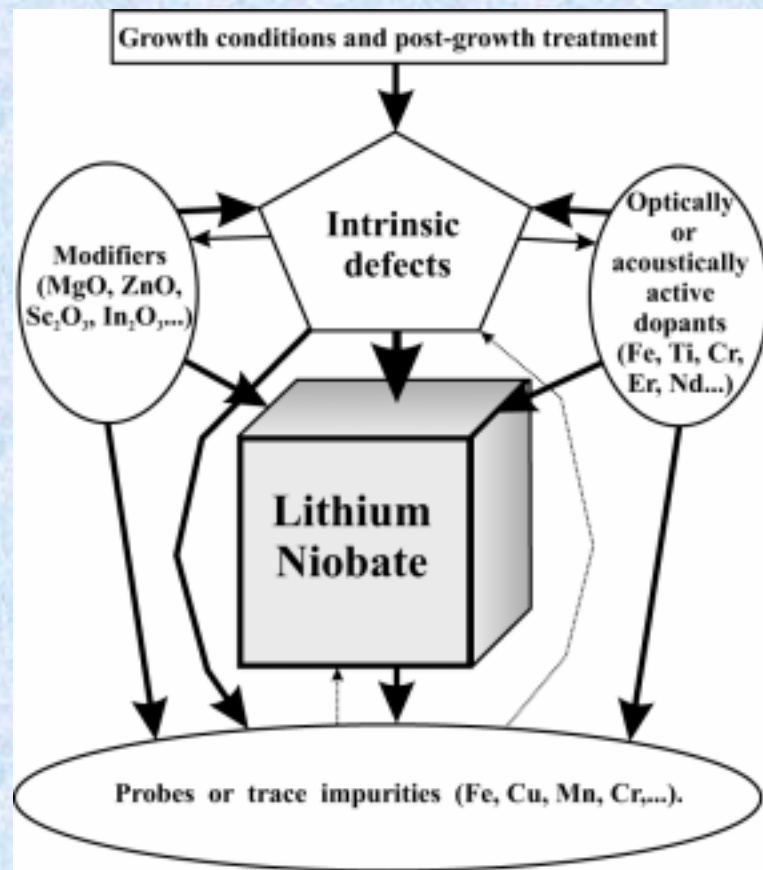
摻雜質鈮酸鋰的製程

★長晶方法：柴式提拉法

★化學組成為 $[\text{Li}_{0.486}\text{Nb}_{0.514}\text{O}_{1.5}]$

★摻Mg,Zn,Sc與In會減低光折變效應（光損害）

★摻Fe,Ti,Cr會增加光折變效應



鋰空缺模型

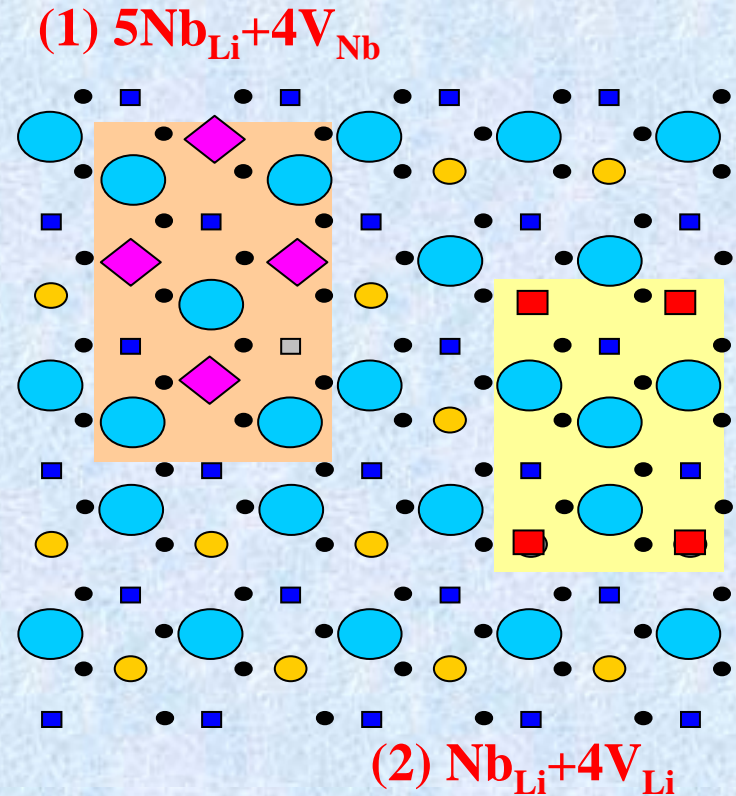


化學組成為 $([\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{x/5}\text{V}_{4x/5}]\text{O}_3)$

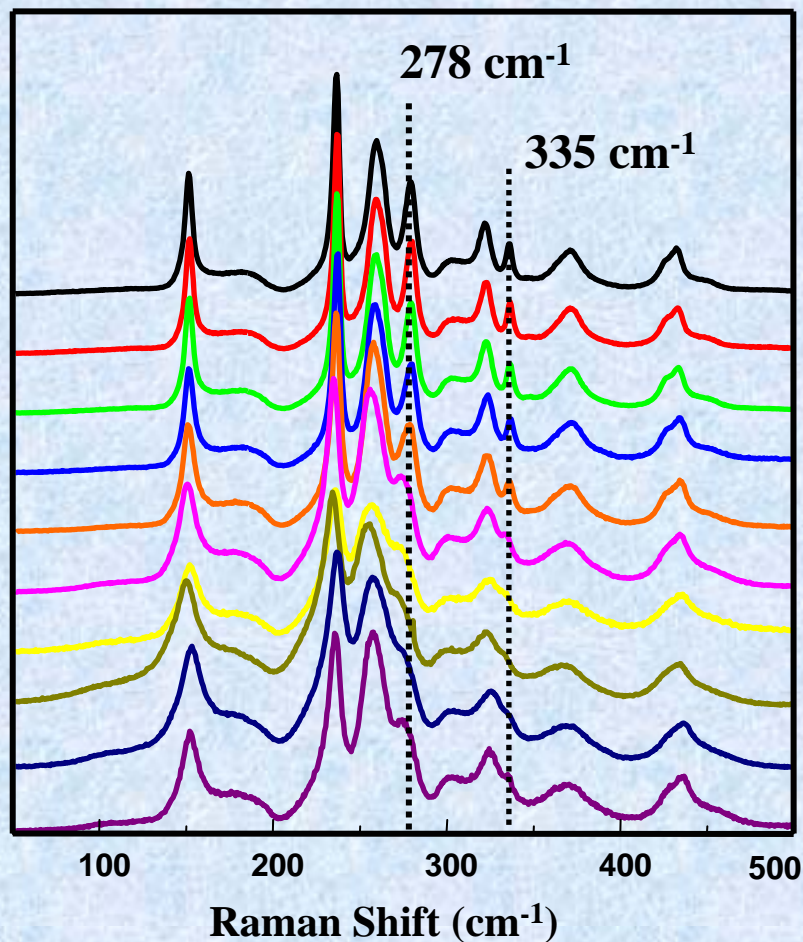
或表示為 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + 4\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$

→ Nb^{5+} 取代 Li^{1+} , 產生

四個鋰空缺 $\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$



10K 鋰酸鋰粉末拉曼光譜



Undoped

0.8 mol. %

1.6 mol. %

3.6 mol. %

5.3 mol. %

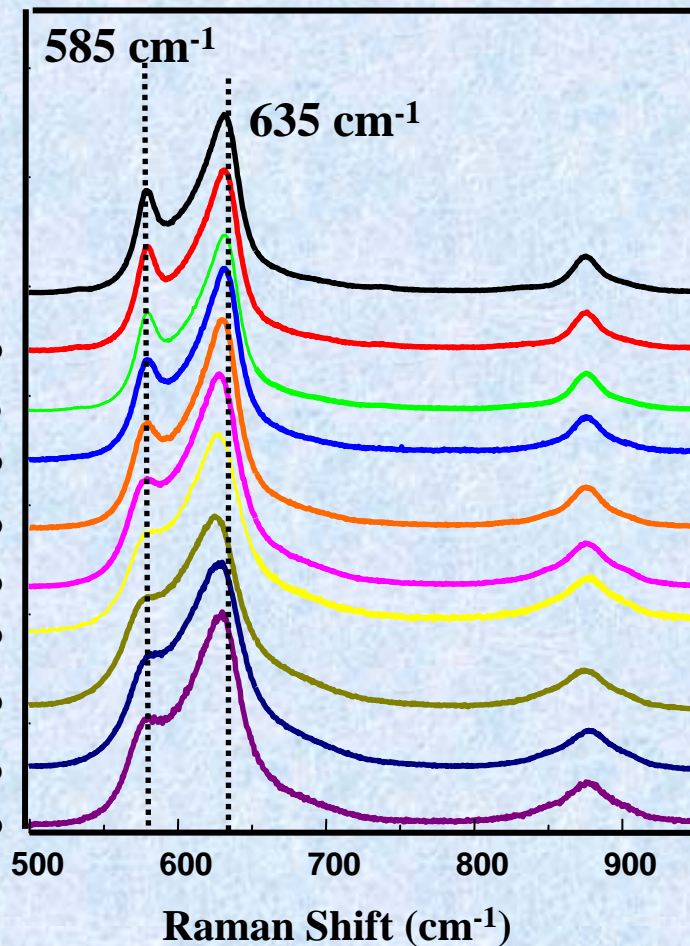
6.2 mol. %

6.9 mol. %

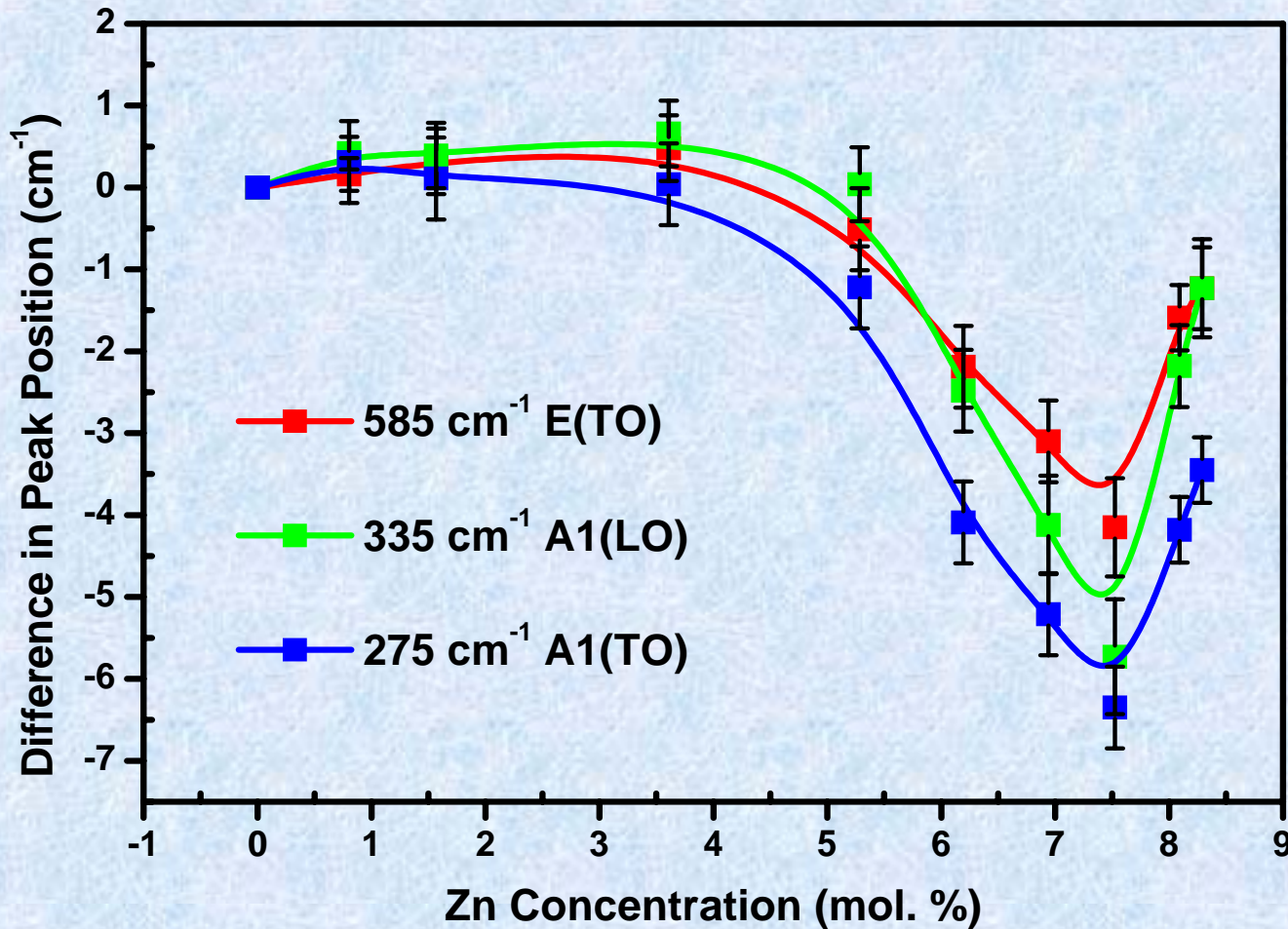
7.5 mol. %

8.1 mol. %

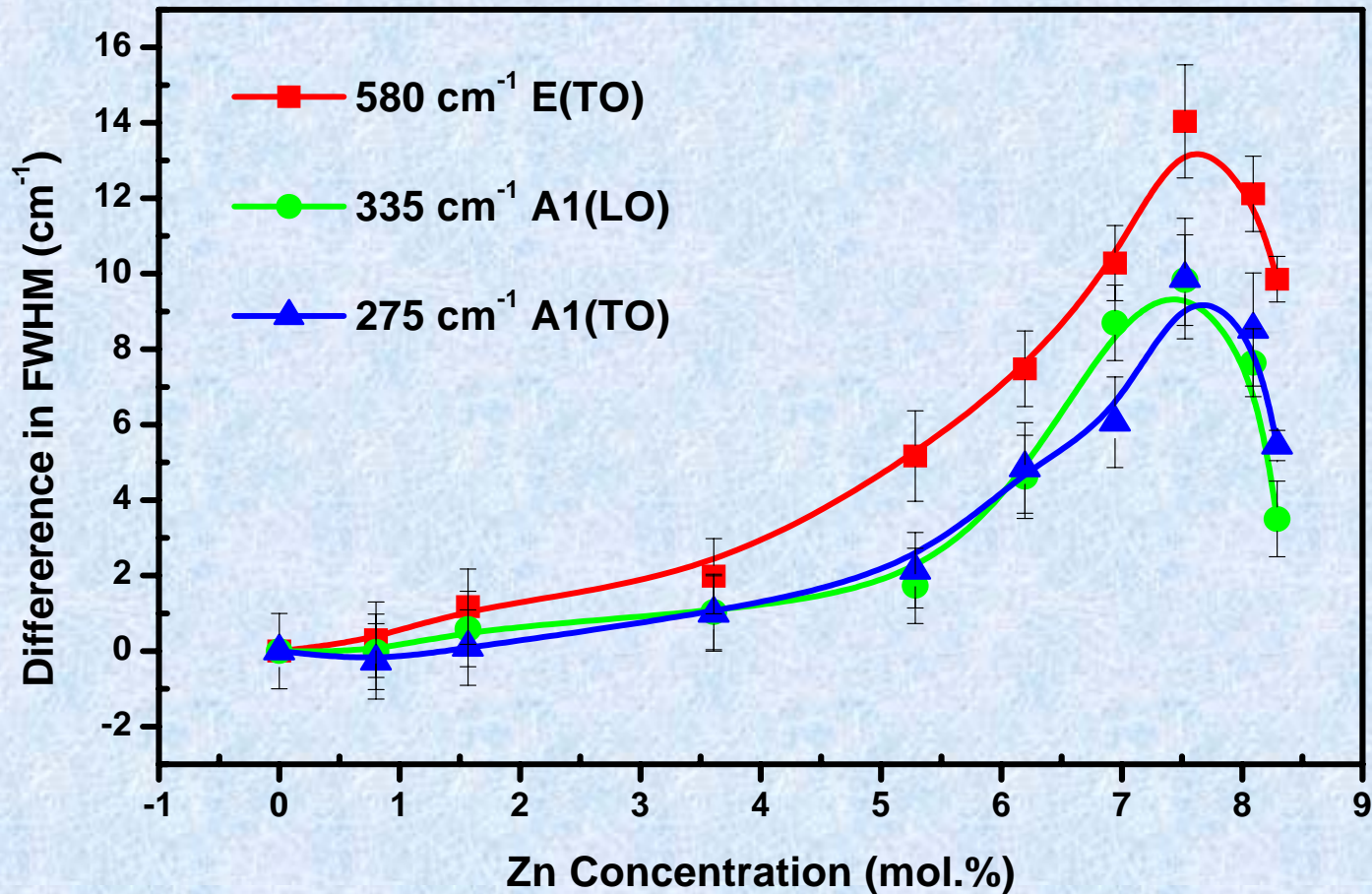
8.3 mol. %



聲子振動模 275cm^{-1} 、 335cm^{-1} 、 585cm^{-1} 頻率相對變化

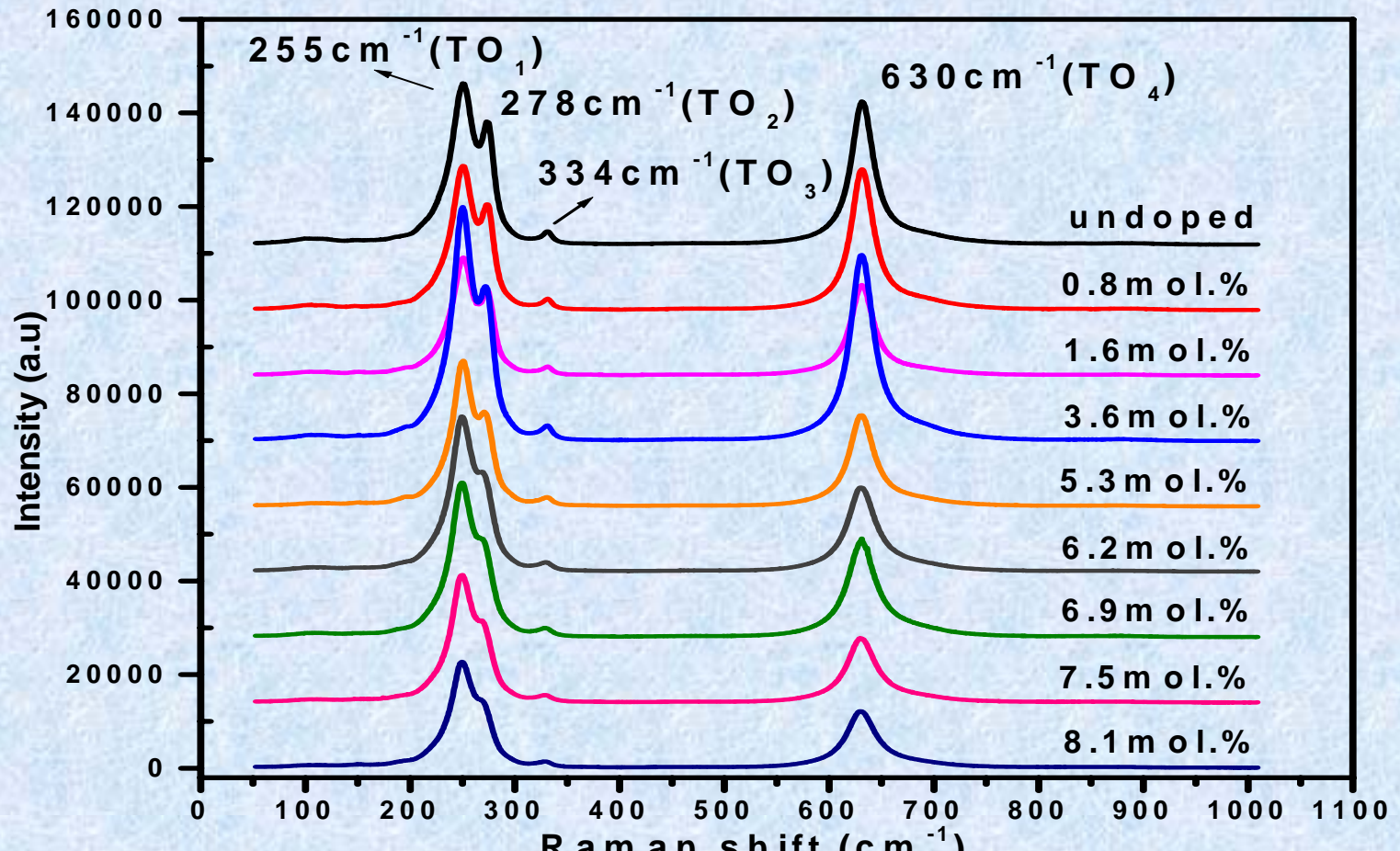


聲子振動模 275cm^{-1} 、 335cm^{-1} 、 585cm^{-1} 半高寬相對變化



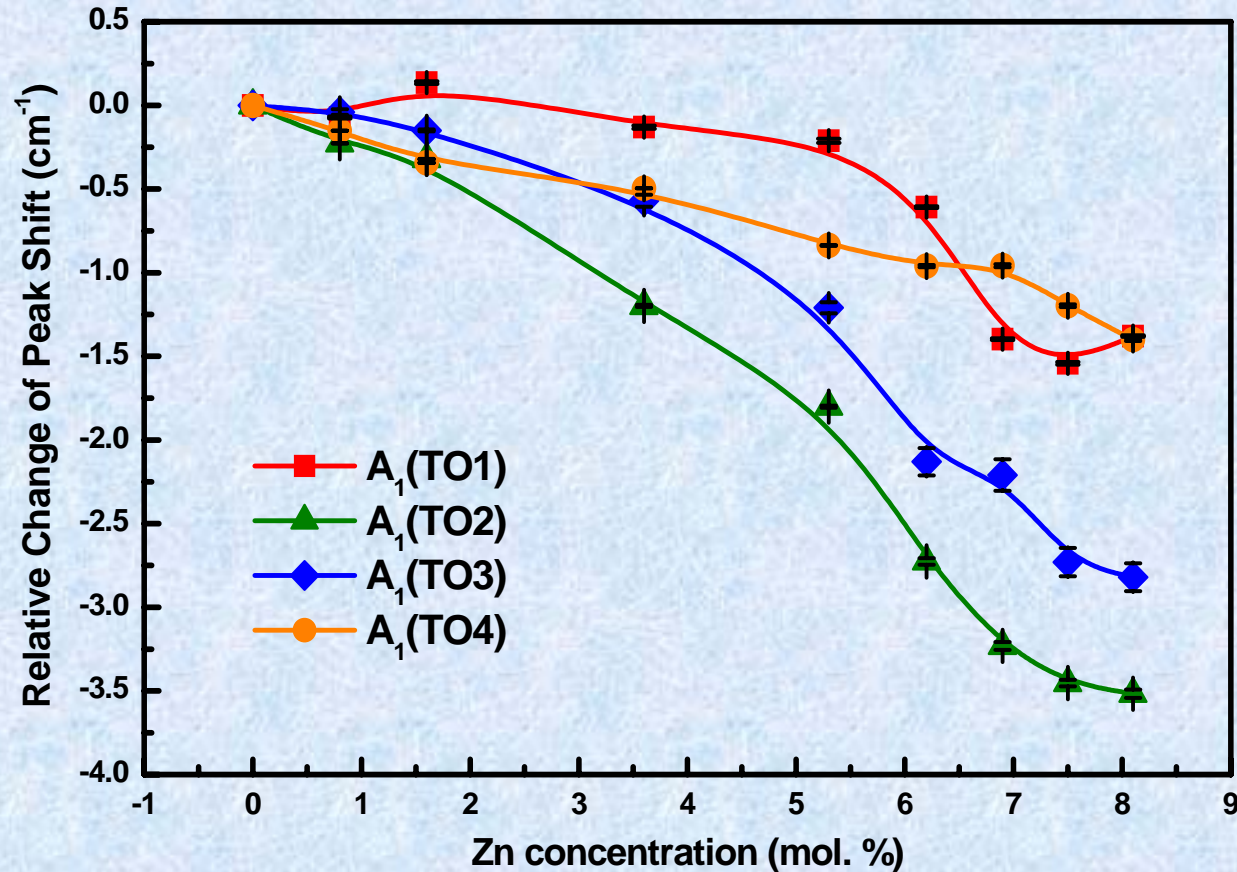
室溫摻鋅鋯酸鋰晶體 A_1 (TO) 聲子振動模之拉曼光譜

雷射波長 514.5nm , $x(zz)y$



$A_1(TO)$ 聲子振動模之拉曼位移的相對變化

雷射波長 $514.5nm$, $x(zz)y$



(a)、 TO_1 (255 cm^{-1})
1) : O相對Nb的位移

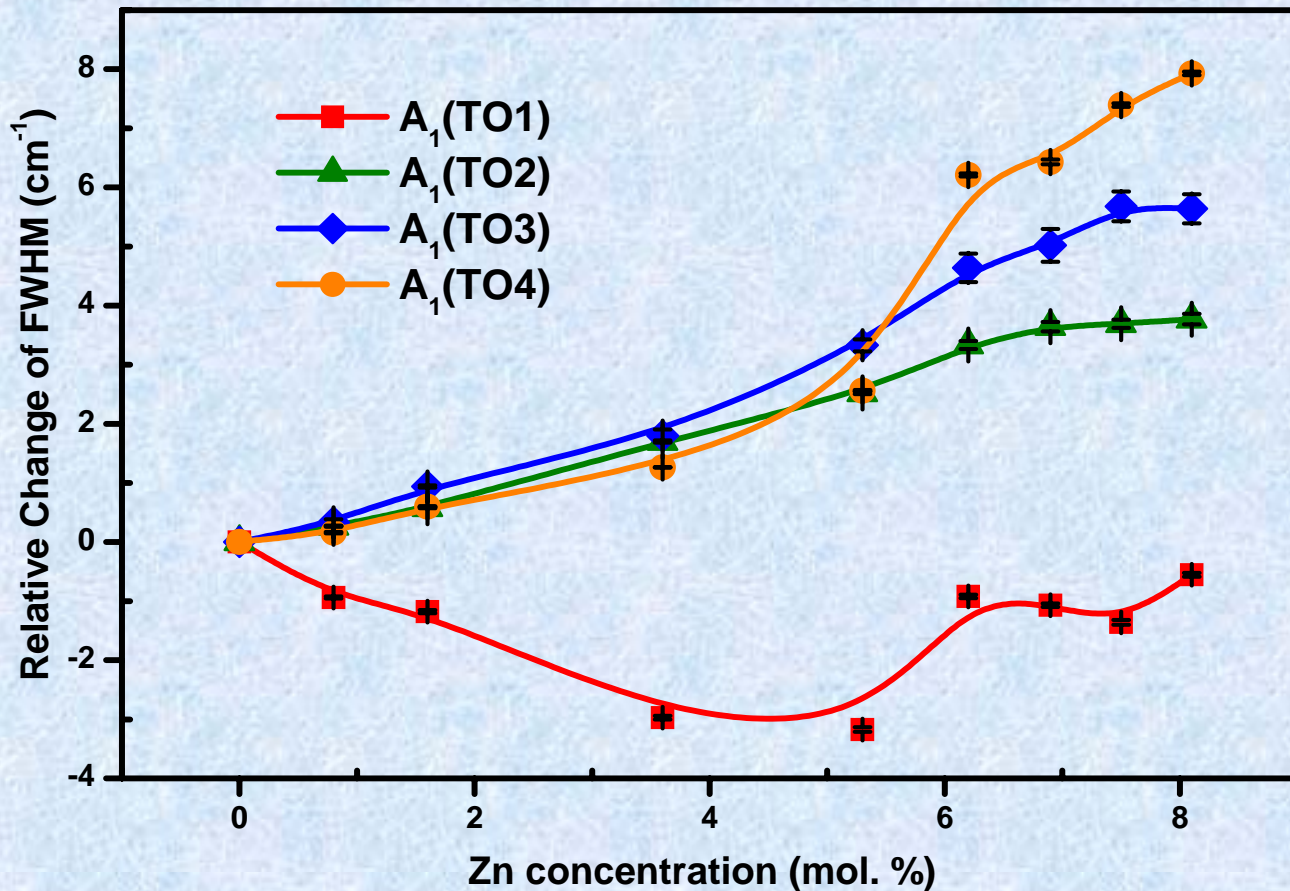
(b)、 TO_2 (276 cm^{-1})
1) : Li與O的相對位移

(c)、 TO_3 (334 cm^{-1})
1) : 與Li位移相關

(d)、 TO_4 (630 cm^{-1})
1) : Nb存在的 NbO_6 的antisymmetric stretching

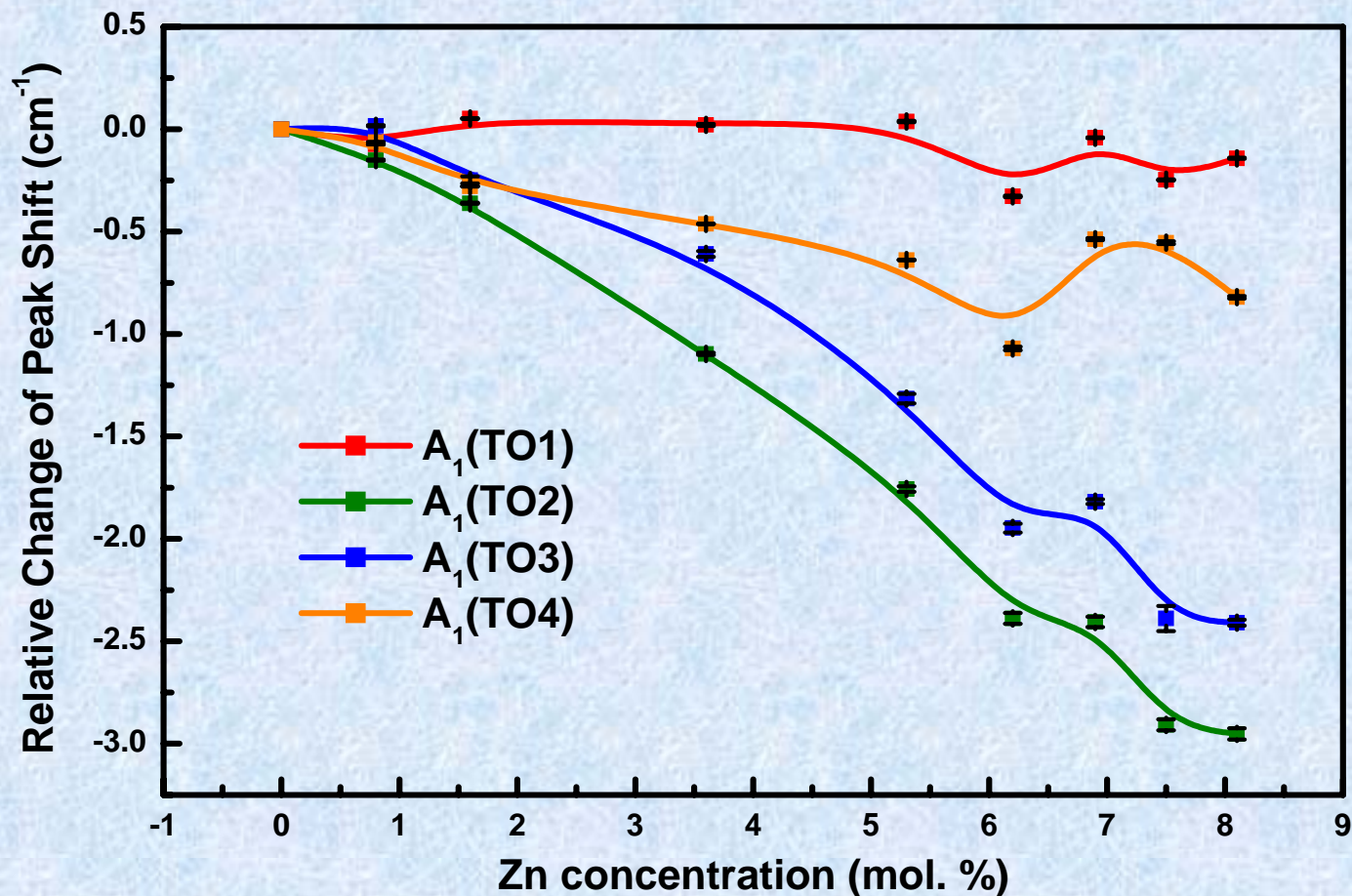
$A_1(\text{TO})$ 聲子振動模半高寬 (FWHM) 的相對變化

雷射波長 514.5nm , $x(\text{zz})y$



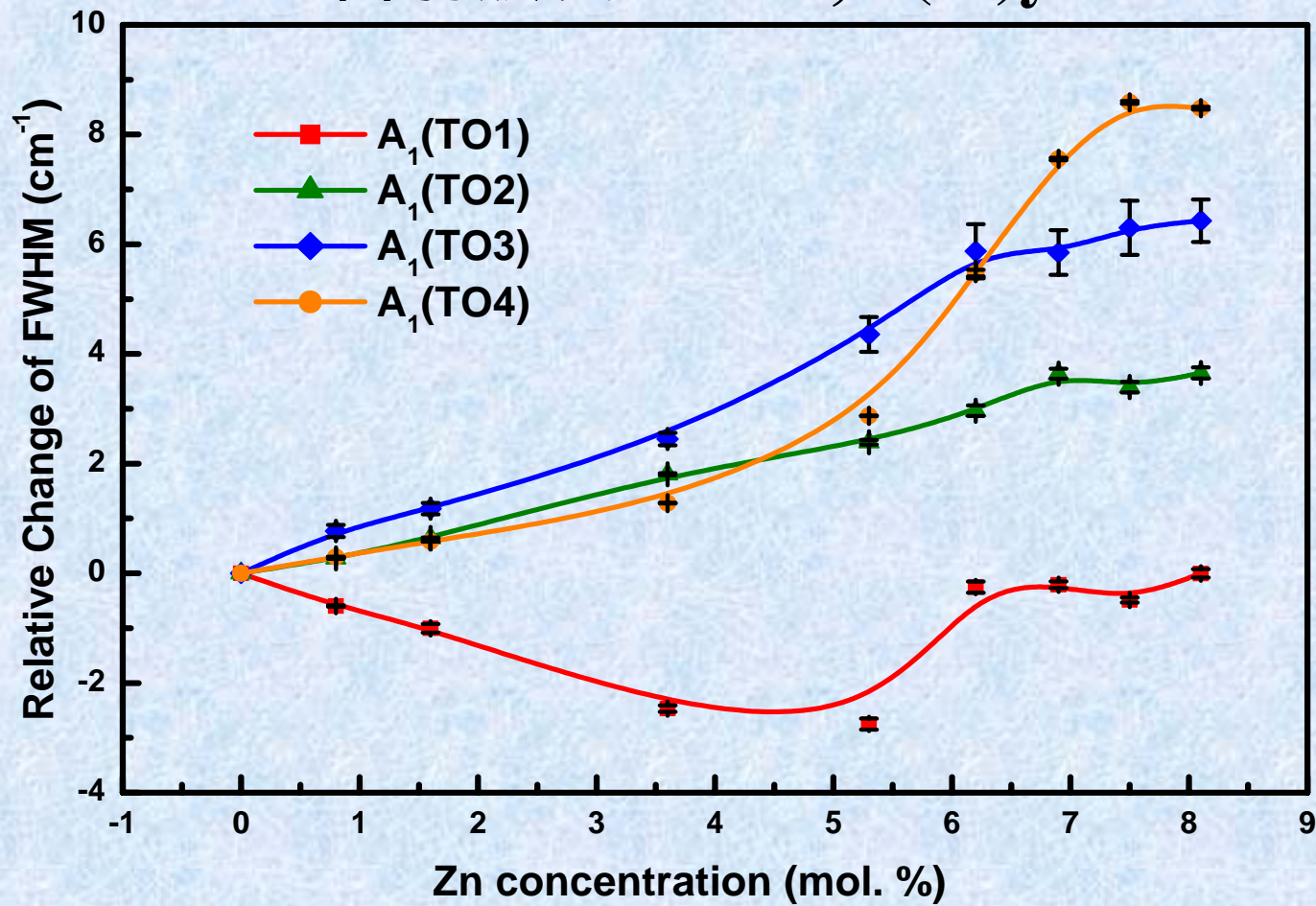
$A_1(\text{TO})$ 聲子振動模之拉曼位移的相對變化

雷射波長 632nm , $x(\text{zz})y$

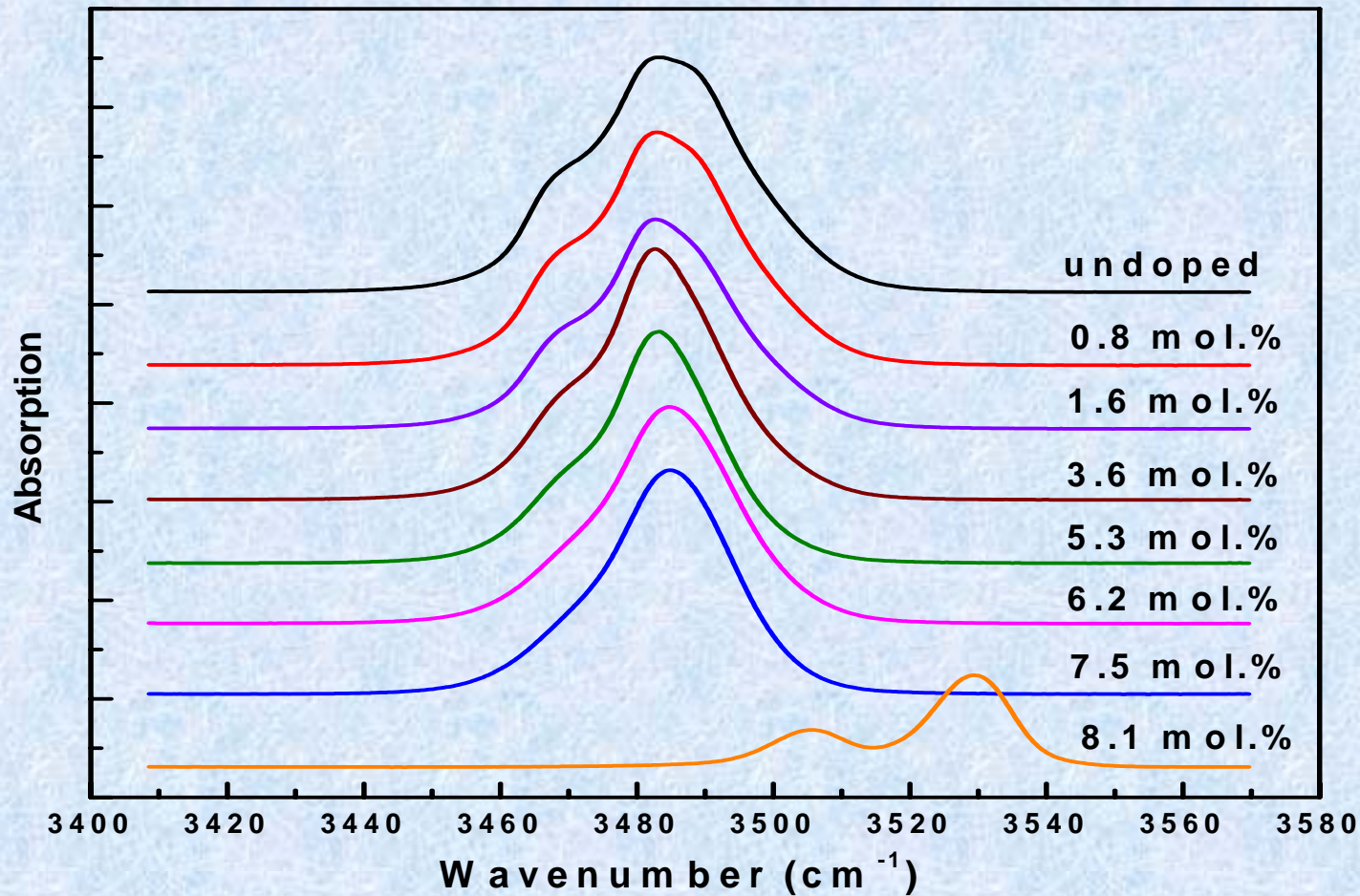


$A_1(\text{TO})$ 聲子振動模半高寬 (FWHM) 的相對變化

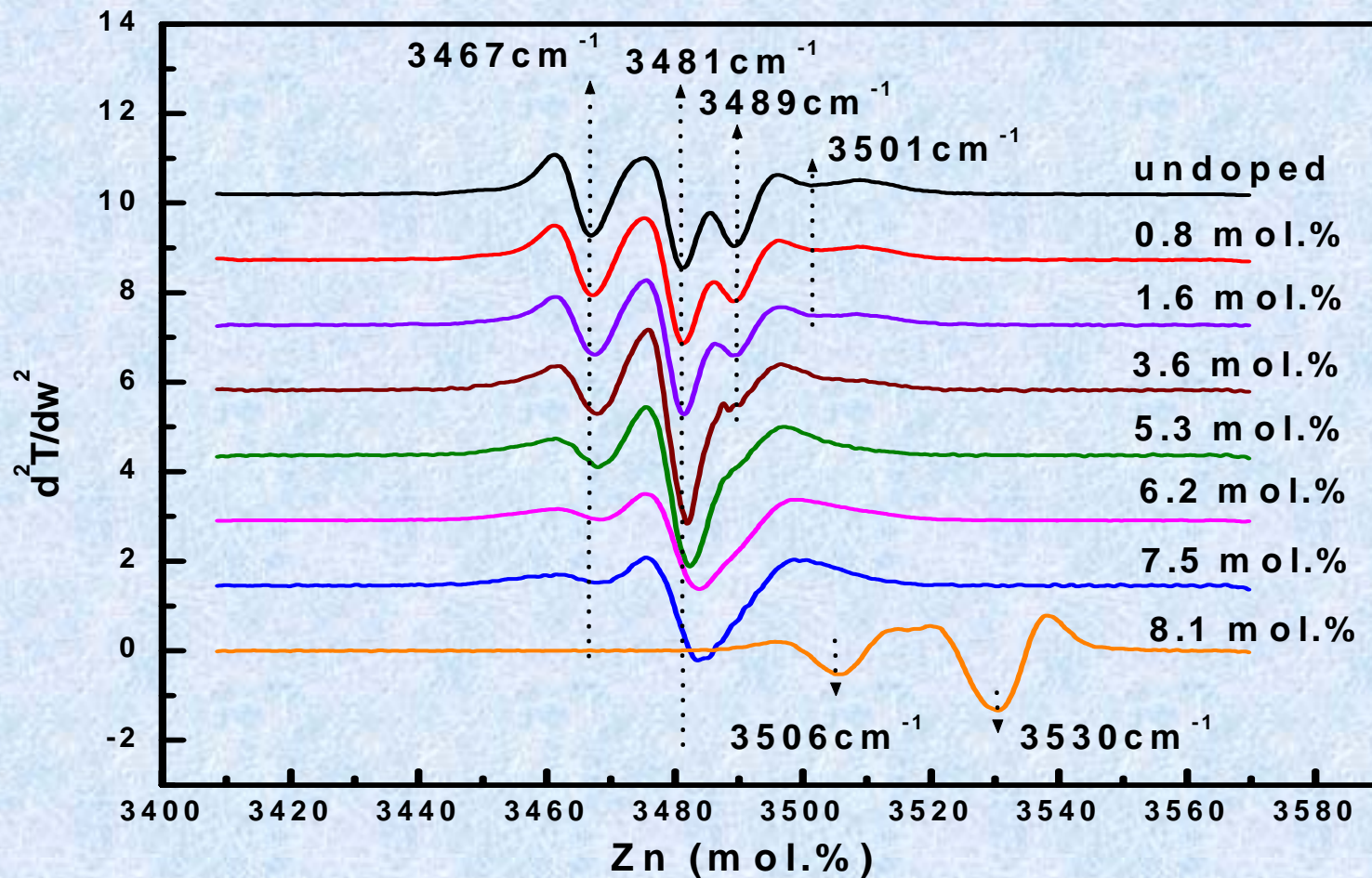
雷射波長 632nm , $x(\text{zz})\text{y}$



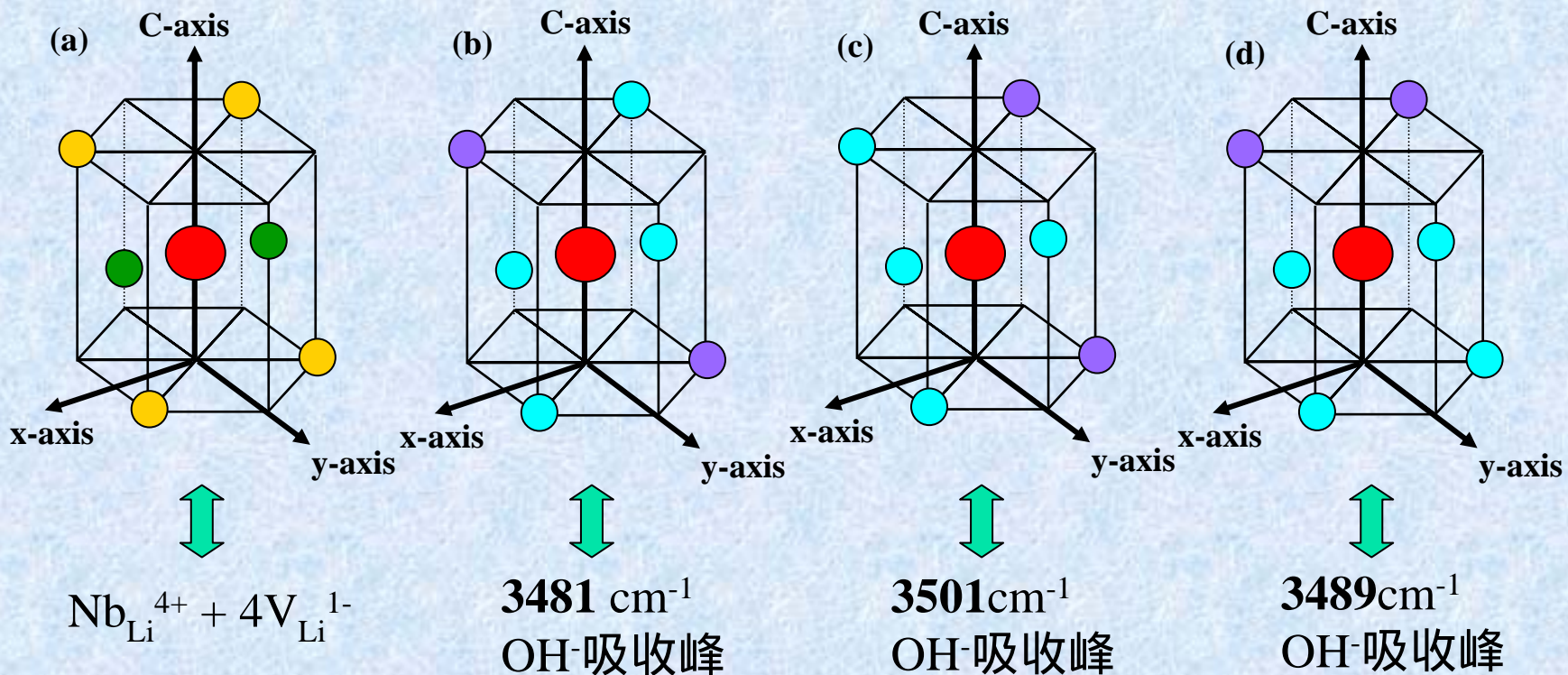
摻鋅雜質鋰酸鋰晶體的OH-振動吸收光譜



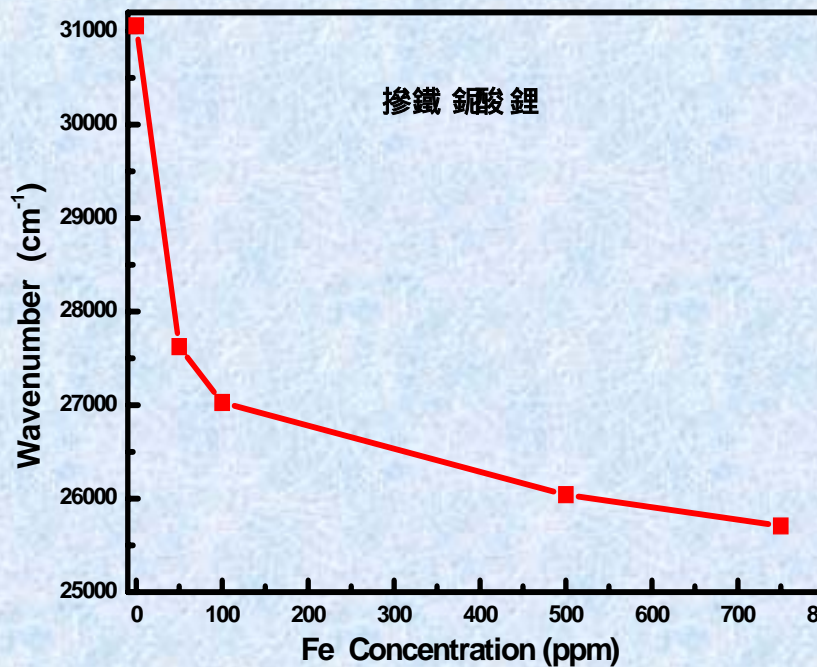
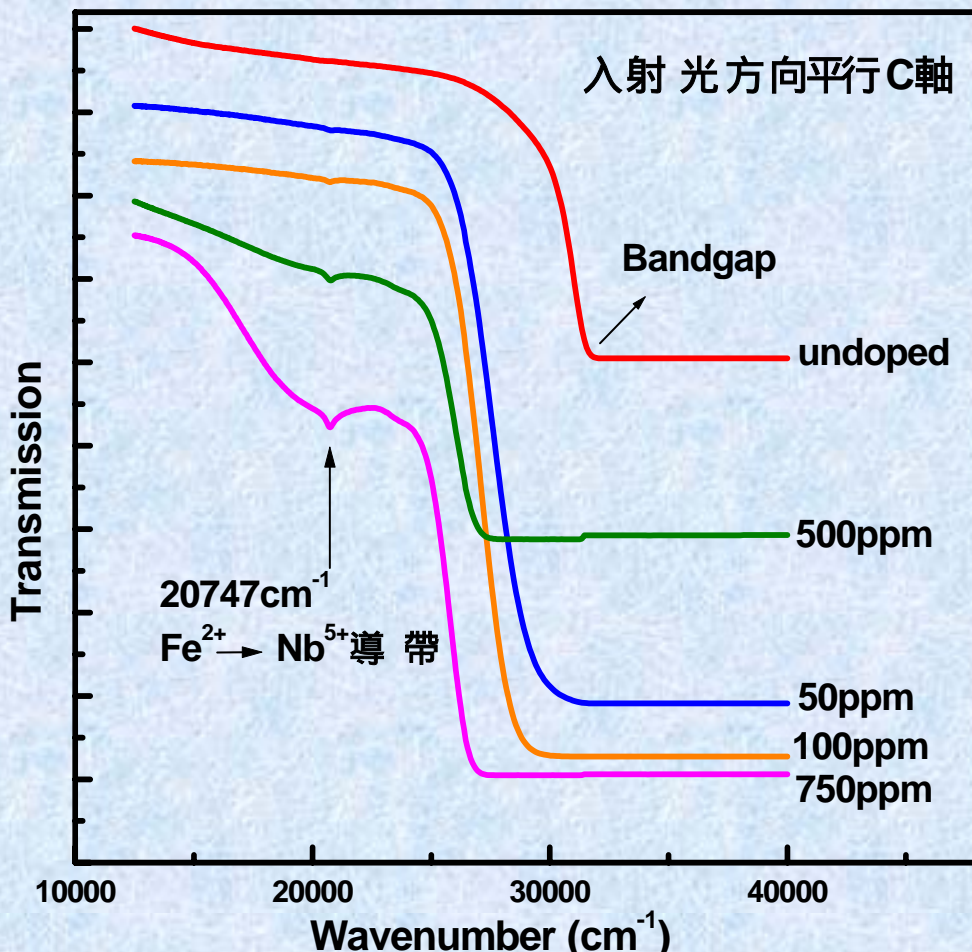
OH-吸收光譜之二次微分圖



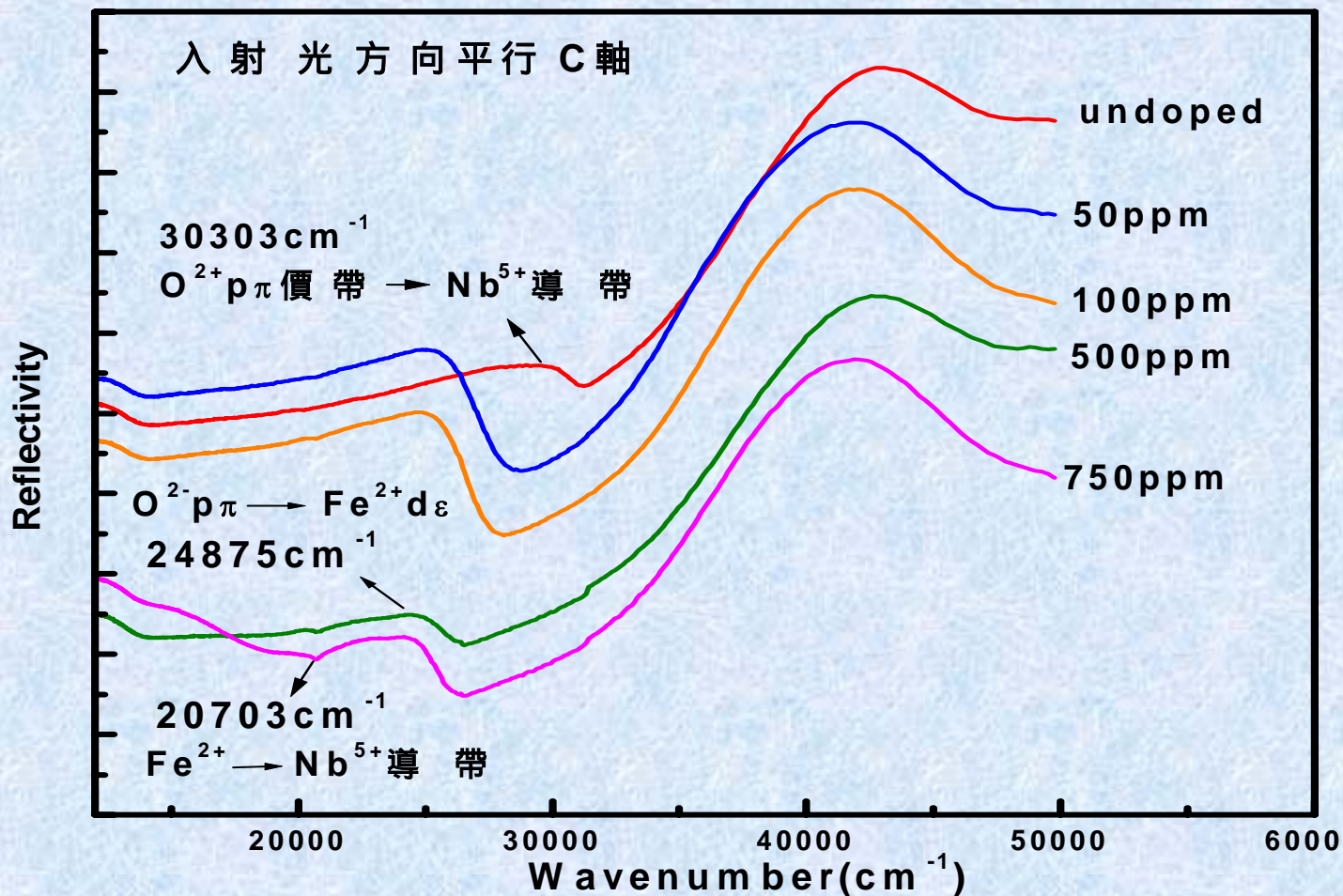
$\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - 4\text{V}_{\text{Li}}^{-}$ 模型



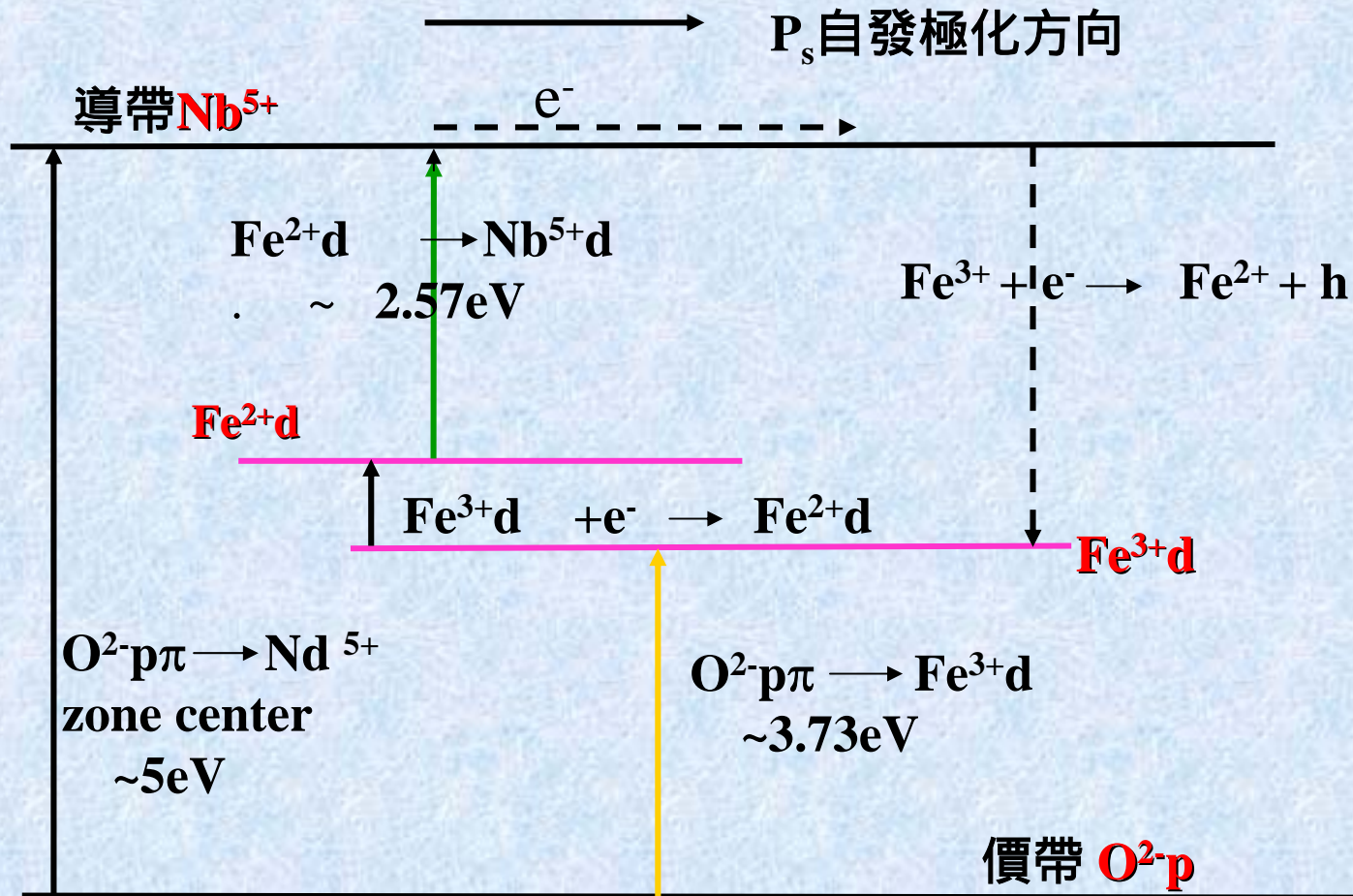
摻鐵鈮酸鋰的吸收光譜



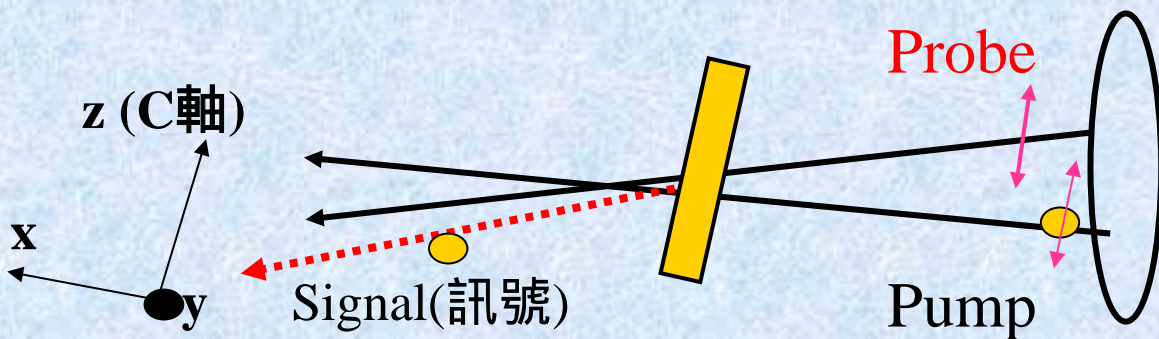
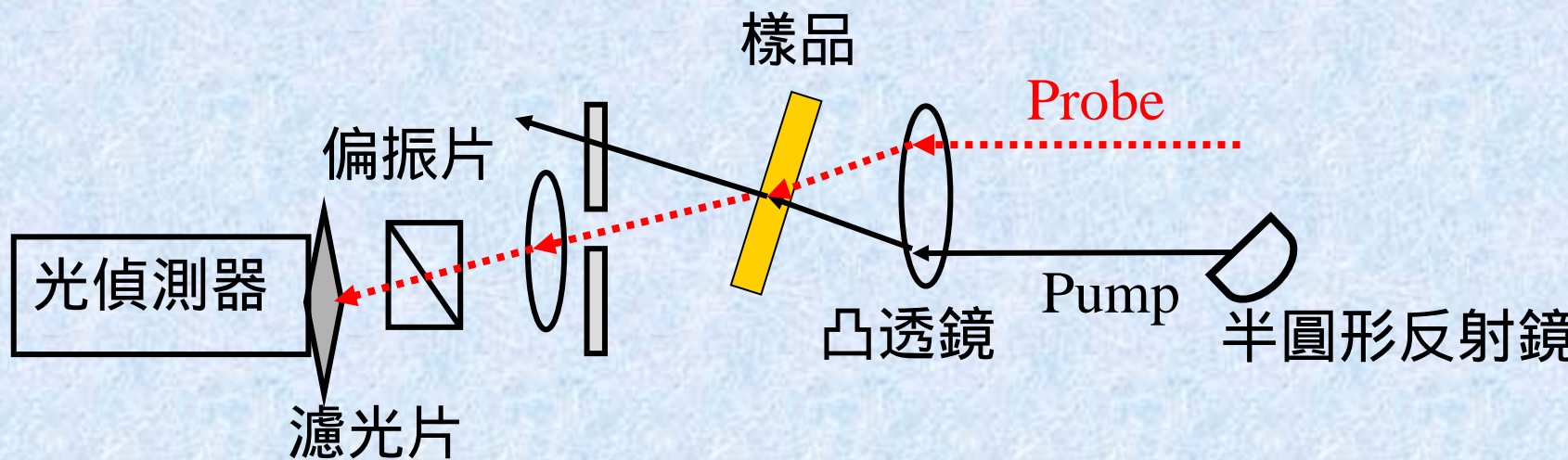
摻鐵鈮酸鋰的反射光譜



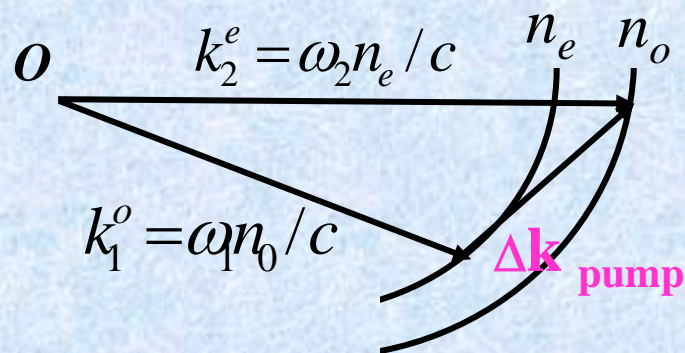
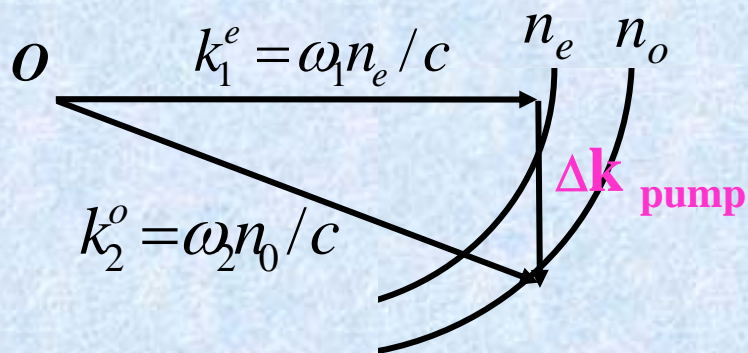
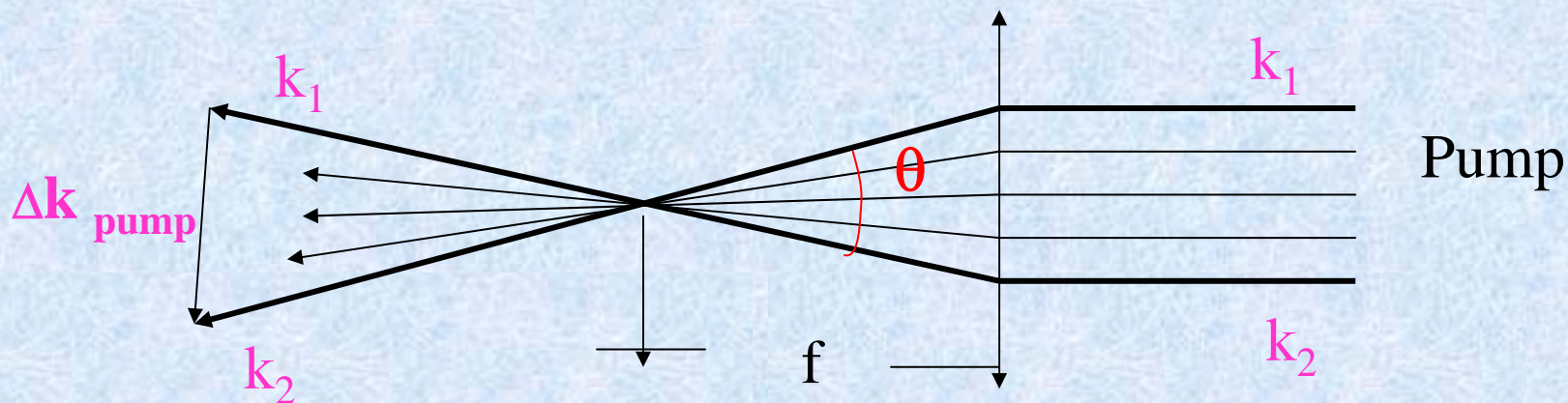
摻鐵雜質鈮酸鋰晶體能帶結構



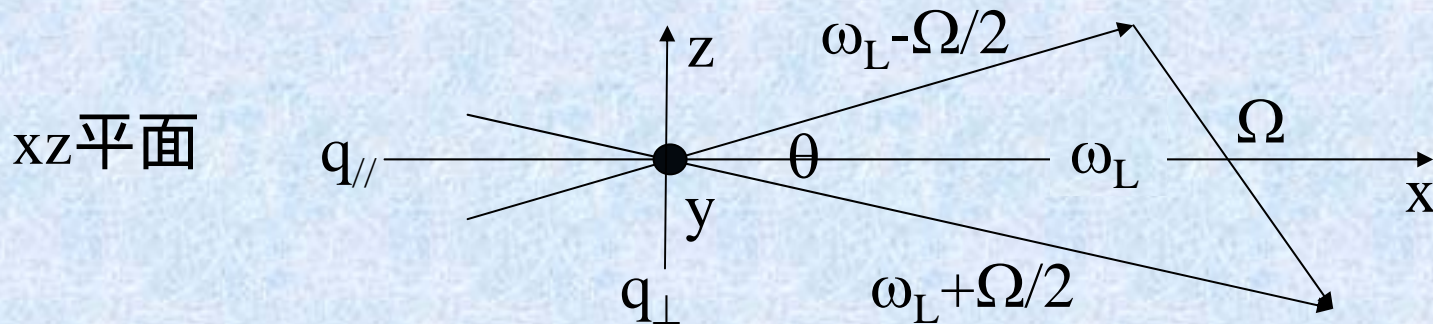
時間解析激發-探測實驗裝置



激發光的差頻效應與相位匹配



Polariton 波向量 q



$$q_{\perp} = 2\omega_L \sin(\theta / 2)$$

$$q_{//}^a = \left\{ \left(\omega_L + \frac{\Omega}{2} \right) \left[n_o^2 \left(\omega_L + \frac{\Omega}{2} \right) - \sin^2(\theta/2) \right]^{1/2} - \left(\omega_L - \frac{\Omega}{2} \right) \left[n_e^2 \left(\omega_L - \frac{\Omega}{2} \right) - \sin^2(\theta/2) \right]^{1/2} \right\}$$

$$q_{//}^b = \left\{ \left(\omega_L - \frac{\Omega}{2} \right) \left[n_o^2 \left(\omega_L - \frac{\Omega}{2} \right) - \sin^2(\theta/2) \right]^{1/2} - \left(\omega_L + \frac{\Omega}{2} \right) \left[n_e^2 \left(\omega_L + \frac{\Omega}{2} \right) - \sin^2(\theta/2) \right]^{1/2} \right\}$$

$$q = \sqrt{q_{\perp}^2 + q_{//}^2}$$

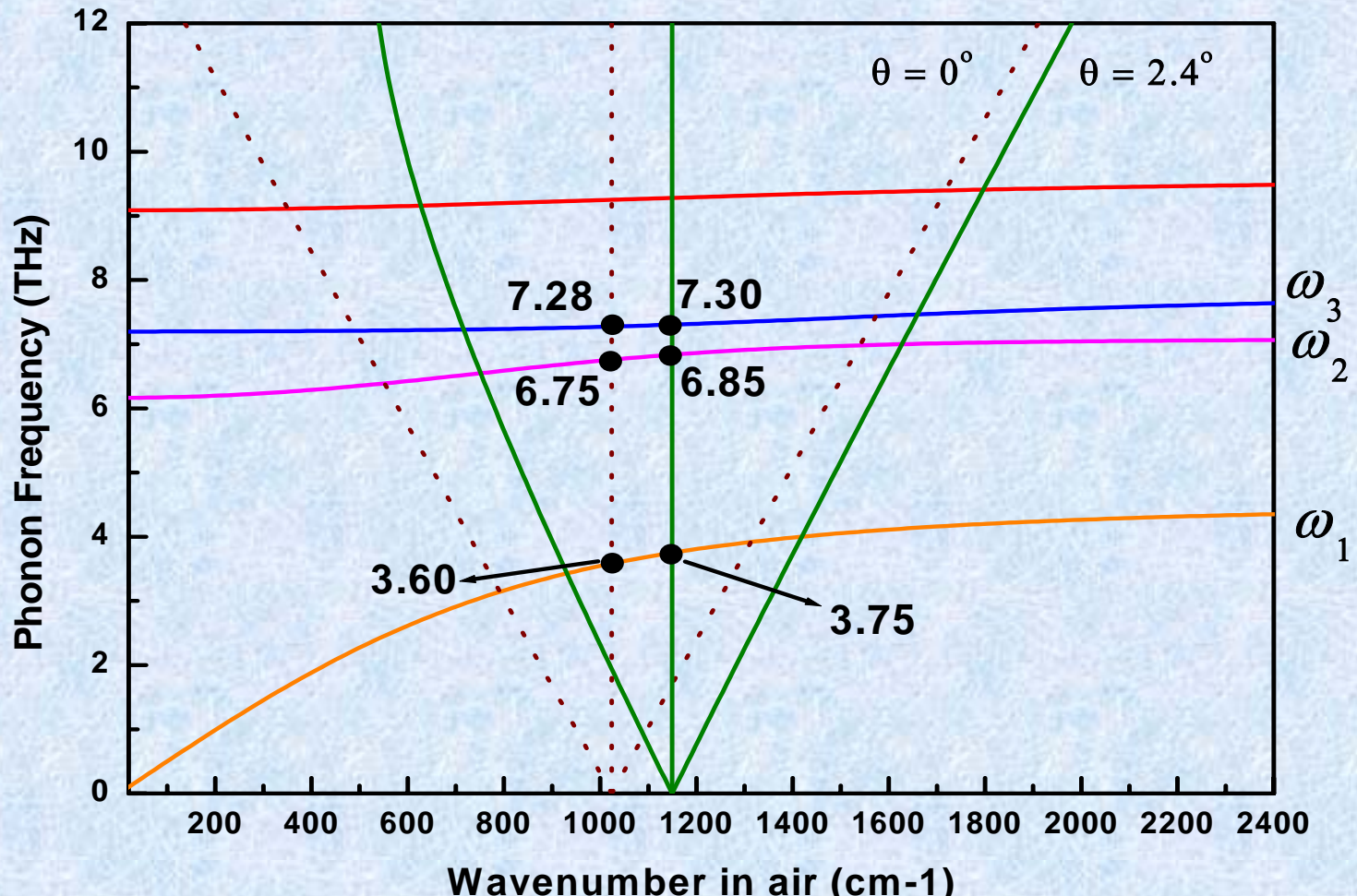
鋰酸鋰的色散關係

$$q^2 - \frac{\omega_p^2}{c^2} \epsilon_{el} - \sum_{i=1} \frac{\omega_p^2}{c^2} \frac{\epsilon_{st,i} \omega_{T,i}^2}{\omega_T^2 - \omega^2} = 0$$

i	TO聲子頻率 $\omega_{T,i}$ (THz)	靜介電函數 $\epsilon_{st,i}$
1	4.55	22
2	7.1	0.8
3	7.87	5.5
4	9.63	2.2

1A. S. Barker, Jr., and R. Loudon, Physical Review 158 433 (1967)

鋰酸鋁的理論色散曲線 與電磁偏極子的頻率



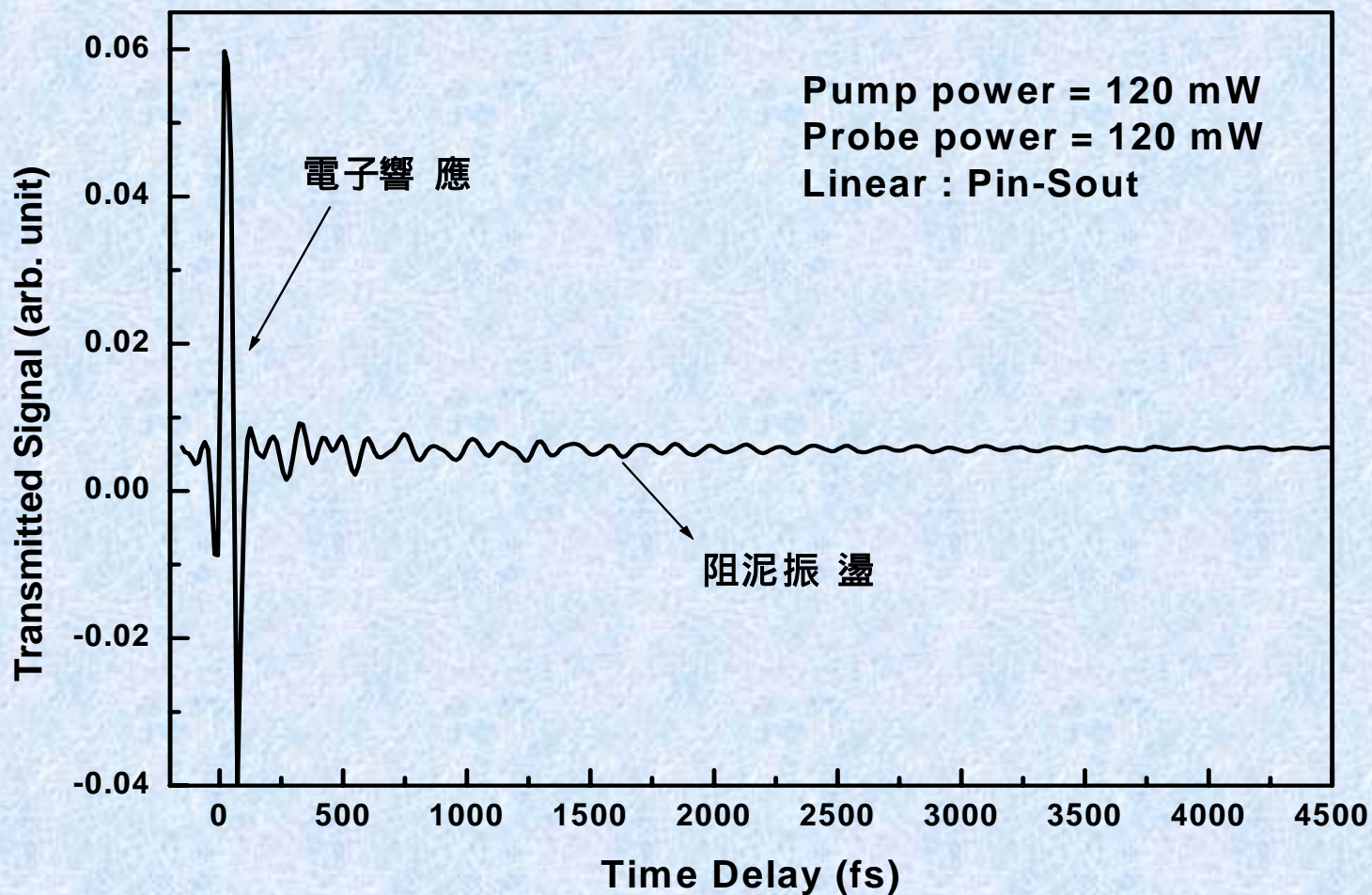
訊號強度與測量結果

★ 訊號強度

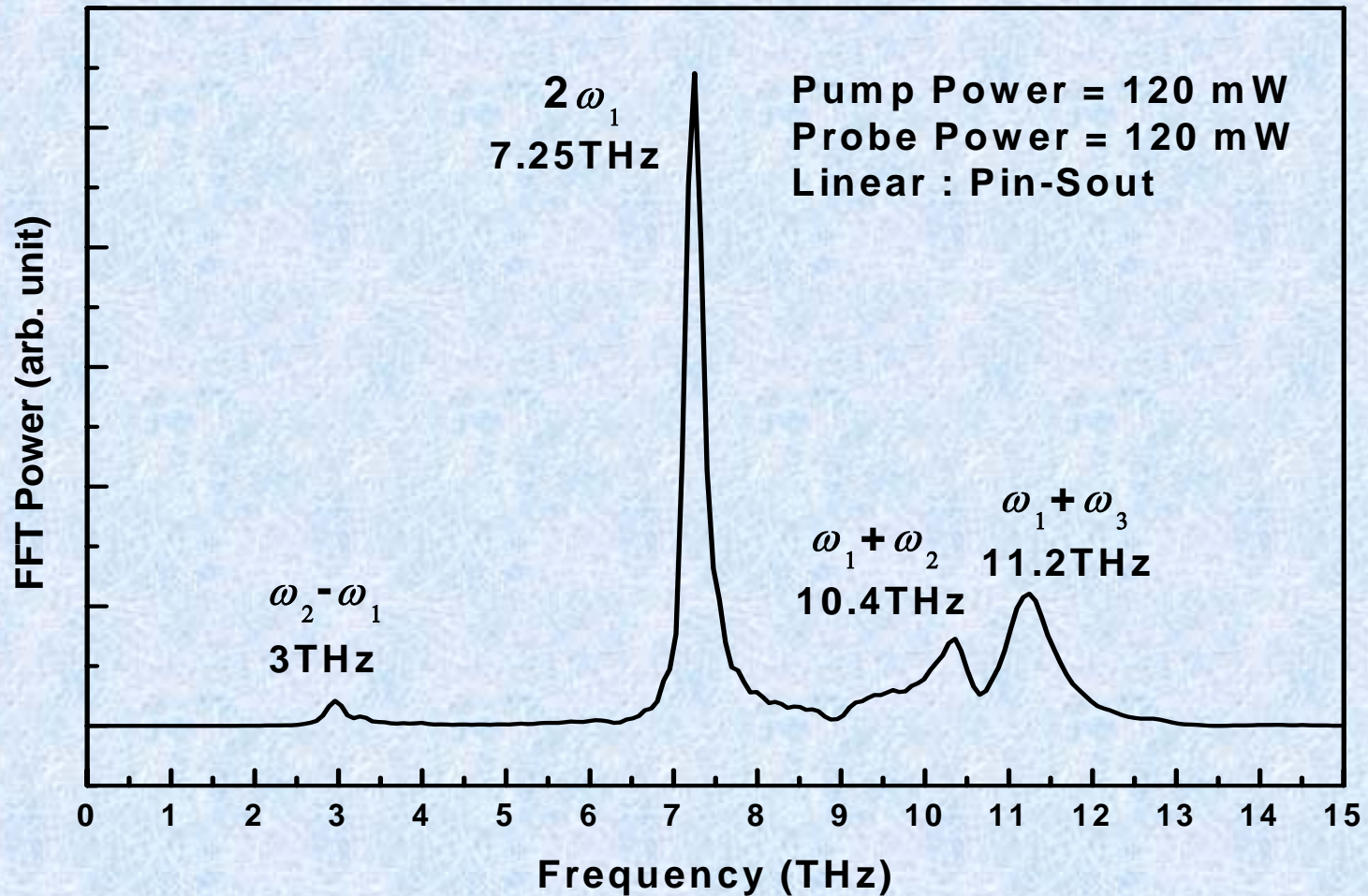
$$S(t) \propto \left[A \exp(-t/\tau) + A_1 \exp(-t/\tau_1) \cos(\omega_1 t + \phi_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \cos(\omega_2 t + \phi_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3) \cos(\omega_3 t + \phi_3) \right]^2$$

★ 訊號組成的頻率為： ω_1 、 ω_2 、 ω_3 、 $2\omega_1$ 、 $2\omega_2$ 、 $2\omega_3$ 、 $\omega_1 + \omega_2$ 、 $\omega_1 - \omega_2$ 、 $\omega_1 + \omega_3$ 、 $\omega_1 - \omega_3$ 、 $\omega_2 + \omega_3$ 、 $\omega_2 - \omega_3$

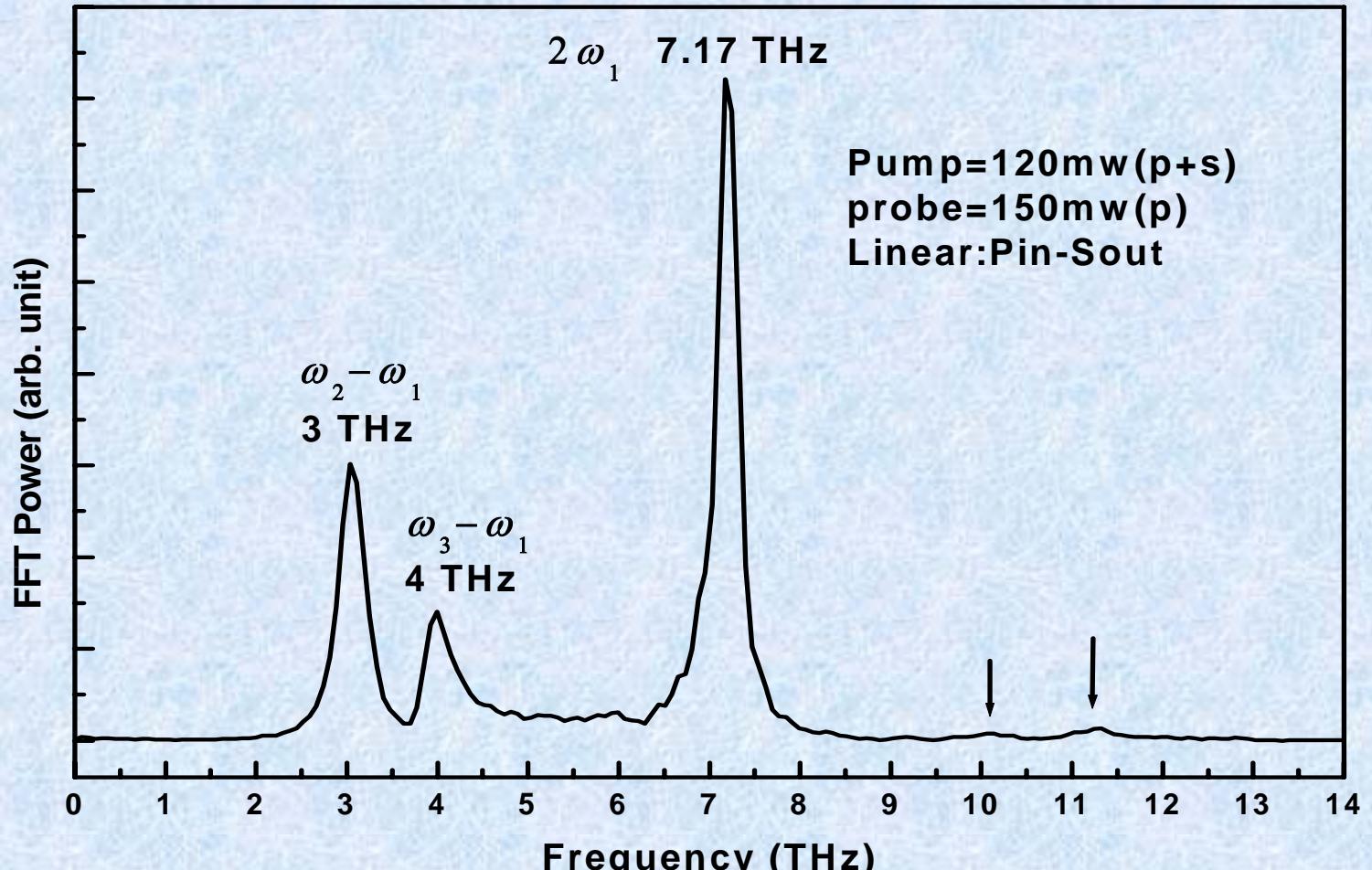
時間解析探測光透射光譜圖



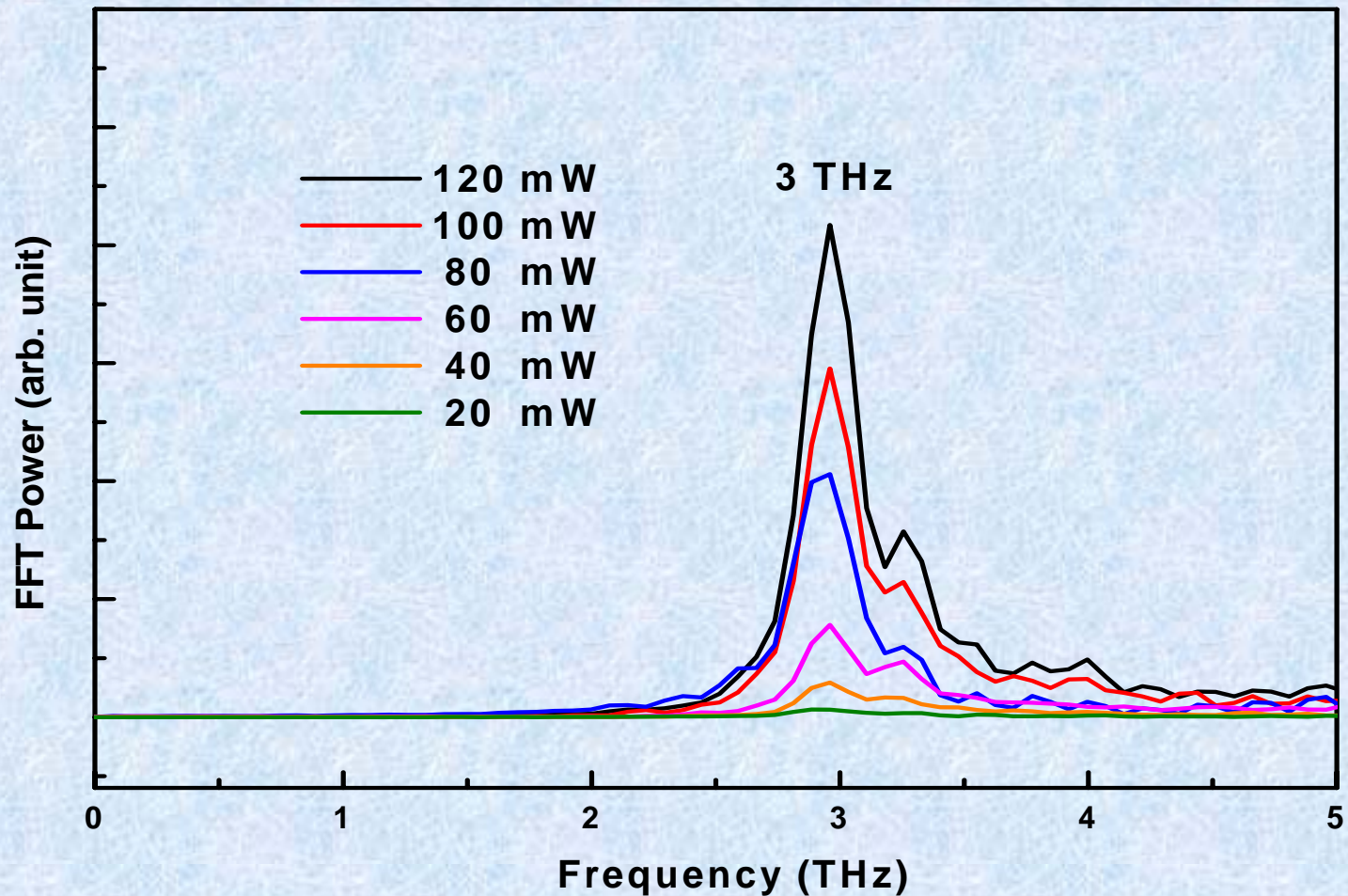
時間解析探測光透射FFT 光譜圖 $\theta = 2.4^\circ$



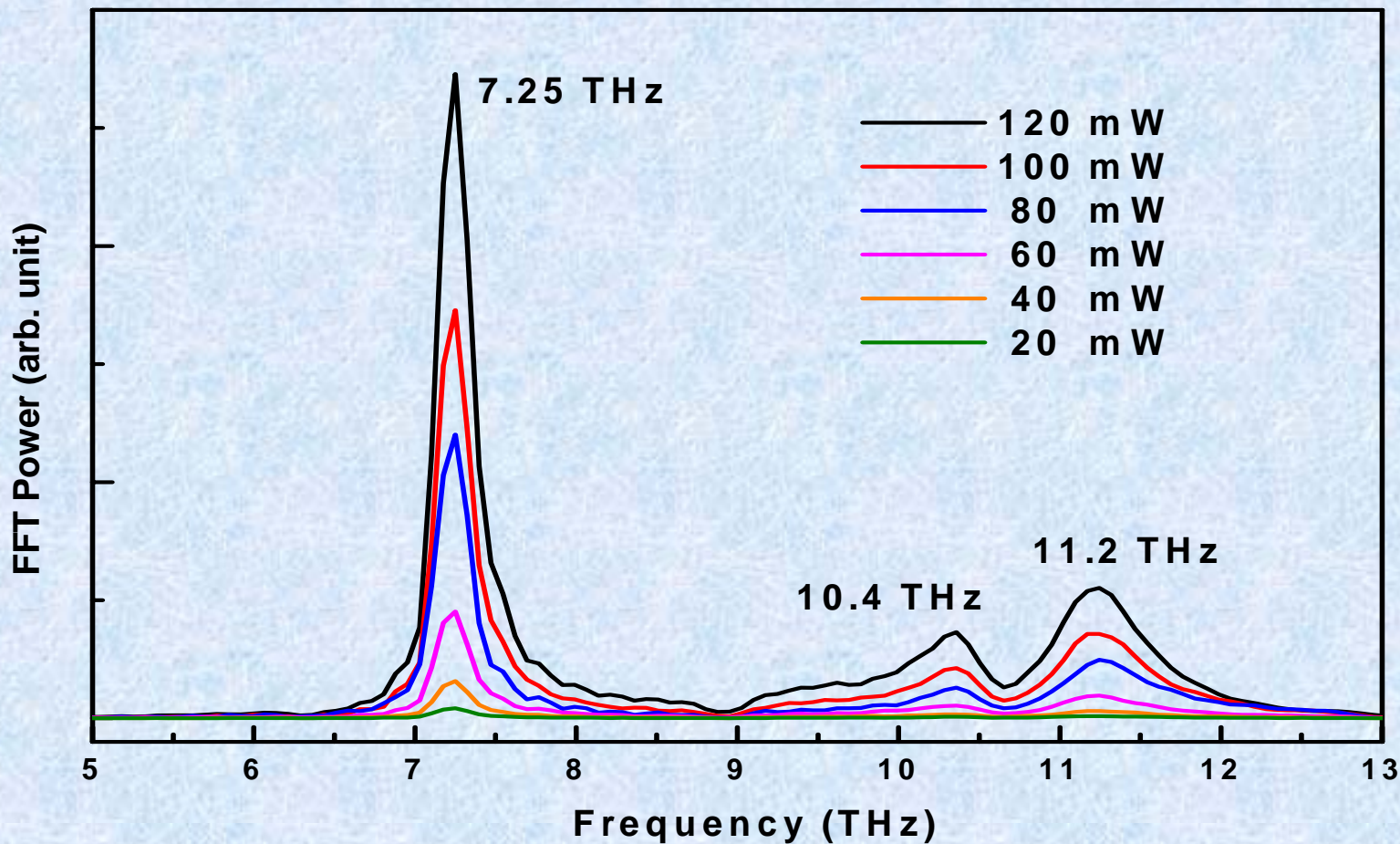
時間解析探測光透射FFT 光譜圖 $\theta = 0.95^\circ$



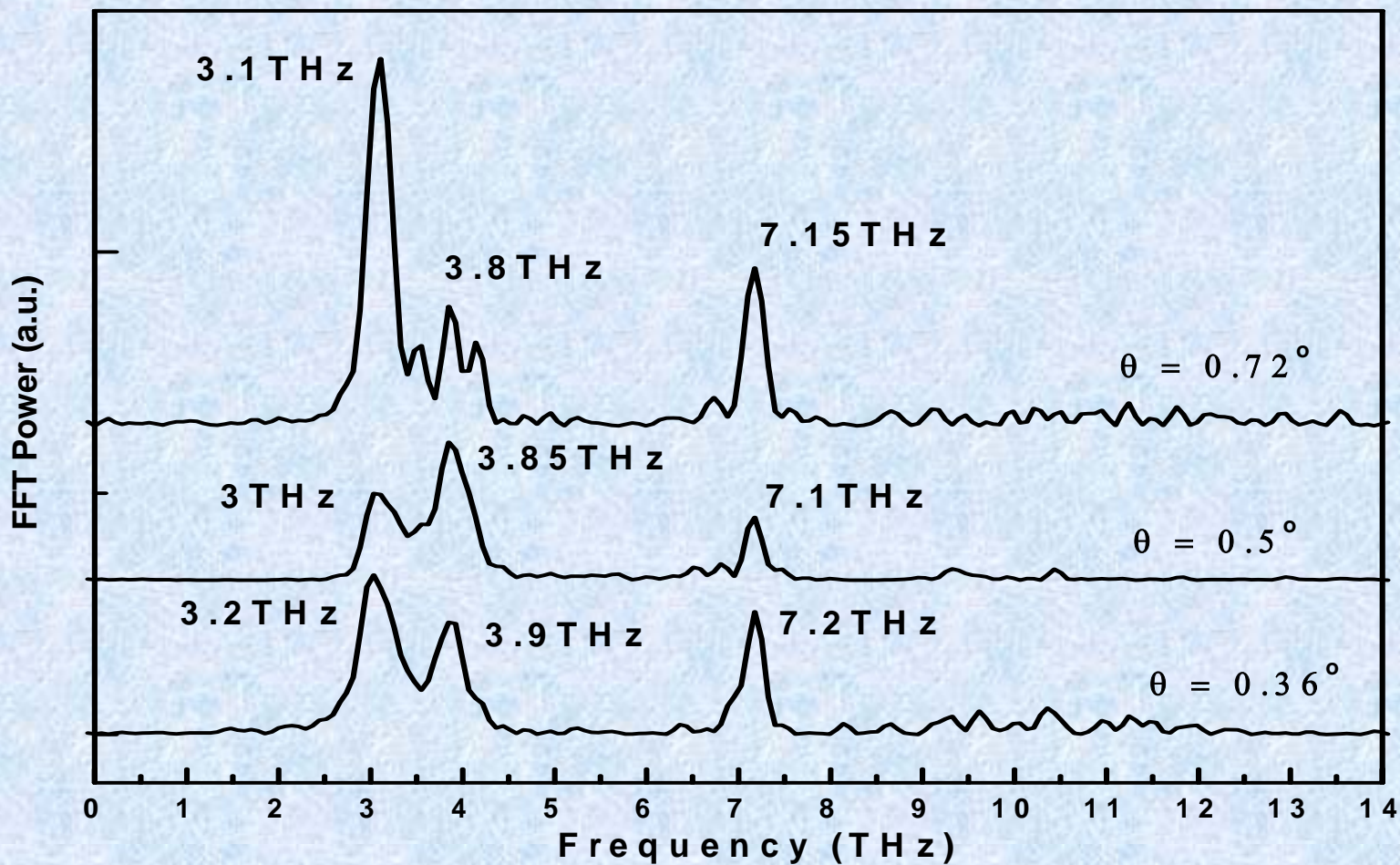
FFT光譜隨激發光強度變化圖



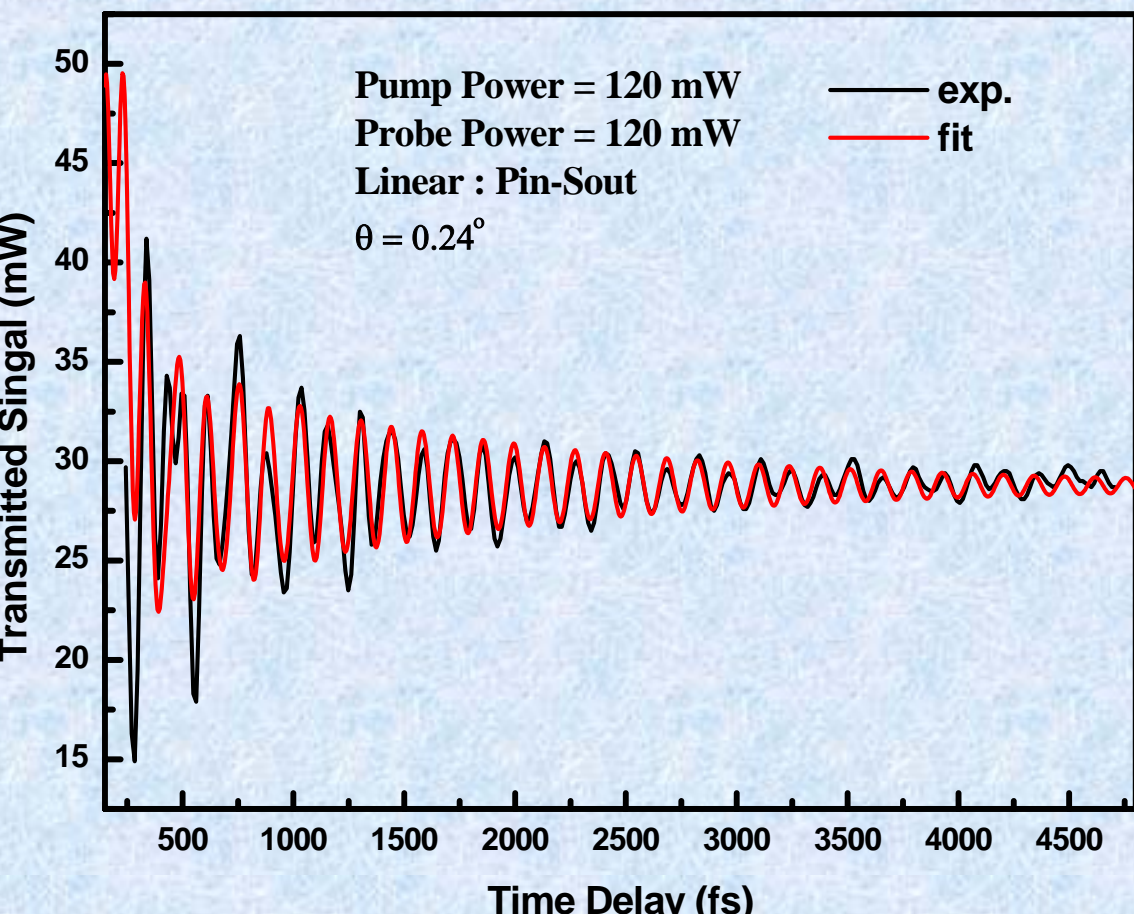
FFT光譜隨激發光強度變化圖



不同 θ 角時的FFT光譜圖



擬和同調時間 (dephasing time)



電磁偏極子頻率 (TH)	同調時間 (fs)	相位差 (rad.)
3.6	3225.8	8.8
6.9	207.5	-69.7
7.2	186.2	228.0

結論

- (1) 摻鋅濃度低於 5.3 mol. % : 鋅原子取代 Li 原子 , Nb_{Li}^{4+} 的總數目減少。
- (2) 摻鋅濃度在 5 與 7.5 mol. % 之間 : 鋅原子只取代 Li 原子 , Nb_{Li}^{4+} 幾乎不存在。
- (3) 摻鋅濃度在 7.5 mol. % 以上 : 鋅原子取代 Nb 原子。
- (4) 鐵雜質濃度增加 , $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$ (導帶) 吸收峰強度增加 , 鈮酸鋰晶體更趨向金屬性。
- (5) FFT 譜線頻率為鈮酸鋰 3 個 E(TO) 聲子頻率的線性組合 , 訊號強度正比於激發光強度。

(6)