

# 國立交通大學

電子物理系碩士班

畢業論文

兩種鐵電性液晶之二次諧波產生特性研究

Study on Second-Harmonic Generation Properties of  
Two Different Ferroelectric Liquid Crystals

研究生：黃昱智

指導教授：趙如蘋 教授

中華民國九十七年七月

# 兩種鐵電性液晶之二次諧波產生特性研究

研究生：黃昱智

指導教授：趙如蘋 博士

國立交通大學電子物理系碩士班

## 摘要



我們以飛秒雷射照射由兩種不同的鐵電性液晶製成之樣品，並在雷射光束的透射方向量測不同入射角之下的二次諧波產生訊號。

藉由觀察置於正交偏振片下的樣品，構思了混何域和隨機域模型及其訊號分析方法。並藉由改變入射光的偏振態並測量不同偏振下的倍頻光訊號。得到了香蕉型鐵電性液晶分子兩個非線性係數的比值，分別是在-1.55至-1.215間和-2.034至-2.931間。

# **Study on Second-Harmonic Generation Properties of Two Different Ferroelectric Liquid Crystals**

Student: Yu-Chih Huang

Advisor: Dr. Ru-Pin Pan

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University



## **ABSTRACT**

We use the femtosecond laser to irradiate the samples made of two different ferroelectric liquid crystals. The transmission second-harmonic generation signals with different angle of incidence, and measured.

We have constructed the models of “mix domain” and “random domain” according to the textures of the sample between crossed polarizer which observed under the microscope and measured data. By changing the polarization of the incidence beam, and measure different polarized double frequency signals, we get the ratio of the two different nonlinear coefficients of banana-like ferroelectric liquid crystal, which are about -1.55 to -1.215 and -2.034 to -2.931 respectively.

## 誌謝

在這兩年的碩士生涯中，首先要感謝的就是我的指導教授趙如蘋老師。無論在論文題目的研究或是自我能力的提升上，老師都是我相當重要的引導者。當我的研究出現瓶頸，或遇到能力上難以解決的問題時。老師都能適時的提供相當寶貴的建議，使我在研究上不會迷失方向，並且也指出了自身能力上尚可加強和改進的地方，使我在研究的方法上朝著正確方向精進，而能夠解決研究上的問題並且完成論文。也感謝潘犀靈教授在我的研究過程中給予的寶貴意見，使我的實驗方向能可以從中得到相當大的助益。



再來感謝實驗室中的學長：卓帆、阿達、家任、穎哥和宇泰，以及光電所的學長Mika。在研究的過程中，你們給了我相當大的協助和指引、也與我分享許多無論在研究和生涯上各式各樣的經驗。還有我的同學：勝嵐、天昱、孟秋和馬妹。無論在修課、實驗和生活上的許多地方，都多虧了你們一路的扶持。也感謝學弟：韋達、阿鈺、哲瑄、政斌和小白熊。雖然我們只相處一年時光，但在這最忙的碩二期間中，各方面都受到了你們相當多的幫助。最後要謝謝我的家人，你們一直是我前進的最大動力，也由於你們的支持，我才可以順利完成我的學業。

謝謝所有幫助過我的每一個人，感謝你們對我的種種付出與關照。沒有你們一路相挺，就不會有現在的我。

# 目 錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
誌謝 .....	iii
目錄 .....	iv
圖表目錄 .....	vi
一、 緒論 .....	1
1-1 液態晶體簡介 .....	1
1-2 非線性光學與二次諧波產生簡介 .....	6
1-3 實驗動機與背景 .....	7
二、 實驗系統與架構 .....	8
2-1 樣品設計 .....	8
2-2 樣品製作 .....	10
2-2-1 玻璃的處理 .....	10
2-2-2 樣品的組合 .....	11
2-3 實驗量測原理與系統 .....	13
2-3-1 樣品間隙量測 .....	13
2-3-2 樣品加熱與加電壓系統 .....	15
2-3-3 訊號量測系統 .....	17
2-3-4 散射效果量測系統 .....	19
三、 實驗原理 .....	21
3-1 二次諧波產生訊號的參數 .....	21
3-2 液晶分子造成的樣品物理特性 .....	25
3-2-1 樣品的等效電路特性 .....	25

3-2-2 樣品中 S12 液晶分子的排列	27
3-2-3 S12 液晶樣品折射率的特性	32
3-2-4 S12 液晶樣品的等效非線性係數	34
3-2-5 混合域與隨機域的比較	38
3-2-6 散射效果的考慮	41
3-3 S12 液晶樣品訊號數據的分析與處理	47
3-3-1 分析 S12 香蕉型鐵電性液晶非線性係數之比值	47
3-3-2 修正散射效果對二次諧波訊號的影響	49
四、 數據結果與分析討論	51
4-1 S12 香蕉型鐵電性液晶的非線性係數比值	51
4-2 S12 液晶樣品在施加不同波形電場下的結果	58
4-3 S12 液晶樣品改變電場條件考慮散射對 SHG 影響	63
4-4 ZLI-4654-000 液晶樣品的實驗結果	68
五、 實驗結論及未來工作	70
5-1 實驗結果討論	70
5-2 未來工作	71
參考文獻	74
論文附錄	75

# 圖 表 目 錄

圖 1-1.1	絲狀液晶的排列.....	2
圖 1-1.2	層狀 A 型液晶排列.....	3
圖 1-1.3	層狀 C 型液晶排列.....	4
圖 1-1.4	旋性層狀 C 型液晶排列.....	4
圖 1-1.5	膽固醇型液晶排列.....	5
圖 2-1.1 (i)	蝕刻出電極的 ITO 玻璃為組合前.....	8
圖 2-1.1 (ii)	組合後上下重疊的玻璃可見電極交會出方形區塊..	8
圖 2-1.2	本實驗所用之鐵電性香蕉狀液晶.....	9
圖 2-2-1.1	摩刷配向機對玻璃表面配向膜作用.....	11
圖 2-2-2.1 (i)	玻璃上下配向方向相反組合.....	12
圖 2-2-2.1 (ii)	組合後銀線的接線方式.....	12
圖 2-3-1.1	雷射光在樣品中的多次反射.....	14
圖 2-3-2.1	鐵氟龍盒與銅製加熱匣.....	16
圖 2-3-2.2	樣品電路圖.....	17
圖 2-3-3.1	二次諧波產生訊號量測系統.....	18
圖 2-3-4.1	樣品散射效果量測系統.....	20
圖 3-1.1	本實驗樣品與入射光、倍頻光之座標關係.....	22
圖 3-1.2	光束穿透樣品的距離與入射角和樣品間隙之關係..	23

圖 3-2-1.1	受三角波電壓驅動之樣品的時變流通電流圖.....	26
圖 3-2-1.2	香蕉型液晶分子群受到外加電場時的變化.....	26
圖 3-2-2.1	由顯微鏡觀察至於正交偏振片中的樣品.....	27
圖 3-2-2.2	香蕉型鐵電性液晶樣品在顯微鏡下的樣圖.....	28
圖 3-2-2.3	單一香蕉型鐵電性液晶分子的折射率分佈.....	29
圖 3-2-2.4	分子與正交偏振片的夾角造成穿透光強度變化.....	29
圖 3-2-2.5	層狀 C 型的層面方向與玻璃面方向垂直示意圖.....	30
圖 3-2-2.6	圓形域的示意圖.....	31
圖 3-2-2.7	隨機域分子排列的示意圖.....	31
圖 3-2-2.8	混合域分子排列的示意圖.....	32
圖 3-2-3.1	以平均的概念解釋隨機域下整個樣品的折射率.....	33
圖 3-2-3.2	討論本實驗座標設定下的等效樣品折射率.....	33
圖 3-2-4.1	樣品座標與液晶分子座標之關係.....	35
圖 3-2-4.2	非線性係數 D 和 d 的作用效果.....	36
圖 3-2-5.1	包含 P-P、S-P、P-S、S-S 的實驗數據圖.....	38
圖 3-2-5.2	混合域與隨機域比較示意圖.....	39
圖 3-2-6.1	液晶態訊號與等相性液態背景訊號比較圖.....	41
圖 3-2-6.2	薄樣品與厚樣品訊號比較圖.....	42
圖 3-2-6.3	層狀 C 型液晶態相對等相性液態的穿透光示意圖	43




圖 3-2-6.4	在穿透液晶層深度 $z$ 後發生 SHG 的示意圖.....	44
圖 3-2-6.5	在液晶層不同深度處均勻發生 SHG 示意圖.....	45
圖 3-2-6.6	液晶層厚度在不同散射因子下的散射項值.....	46
圖 3-2-6.7	液晶層厚度在不同散射因子下的散射項值放大圖..	47
圖 3-3-1.1	根據相位匹配入射角對稱修正數據示意圖.....	48
表 4-1.1	以混合域為模型實驗結果.....	52
表 4-1.2	以隨機域為模型實驗結果.....	53
圖 4-1.1	入射光為 355.11(平方瓦/平方公尺) .....	54
圖 4-1.2	入射光為 511.36(平方瓦/平方公尺) .....	54
圖 4-1.3	入射光為 696.02(平方瓦/平方公尺) .....	55
圖 4-1.4	入射光為 1150.56(平方瓦/平方公尺) .....	55
圖 4-1.5	入射光為 1718.75(平方瓦/平方公尺) .....	56
圖 4-1.6	入射光為 2400.56(平方瓦/平方公尺) .....	56
圖 4-1.7	入射光為 3196.02(平方瓦/平方公尺) .....	57
圖 4-1.8	入射光為 1101.32(平方瓦/平方公尺)(使用透鏡) .....	57
圖 4-1.9	入射光為 4405.28(平方瓦/平方公尺)(使用透鏡) .....	58
圖 4-1.10	峰值訊號的定義示意圖.....	59
圖 4-2.1	P-P 偏振下不同外加場波形下的 SHG 訊號比較圖...	60
圖 4-2.2	S-P 偏振下不同外加場波形下的 SHG 訊號比較圖...	60

圖 4-2.3 (i)	香蕉型液晶在交流電場下在鐵電和反鐵電態變換	61
圖 4-2.3 (ii)	不同波形交流電場造成排列狀態的時域比重不同	61
圖 4-2.4	反鐵電態排列下有一種二階極化相互抵銷	62
圖 4-3.1	P-P 偏振下以不同外加場條件之二次諧波訊號	63
圖 4-3.2	S-P 偏振下以不同外加場條件之二次諧波訊號	64
圖 4-3.3	香蕉型鐵電性液晶在不同電場條件的散射因子 $\alpha$	65
圖 4-3.4	ZLI-4654-000 液晶在不同電場條件的散射因子 $\alpha$	65
圖 4-3.5	還原香蕉型液晶不含散射效果的 P-P SHG 訊號	66
圖 4-3.6	還原香蕉型液晶不含散射效果的 S-P SHG 訊號	66
圖 4-3.7	在時域上對應雷射脈衝的液晶排列態	67
圖 4-4.1	ZLI-4654-000 液晶在 P-P、S-P 偏振下的訊號其一	68
圖 4-4.2	ZLI-4654-000 液晶在 P-P、S-P 偏振下的訊號其二	69
圖 4-4.3	ZLI-4654-000 液晶在 P-P、S-P 偏振下的訊號其三	69
圖 5-2.1	規劃在未來使用的量測系統	71
附錄.A	Merck 的 ZLI-4654-000 鐵電性液晶資料	75
附錄.B	改變外加電場波形量測 SHG 訊號實驗原始數據	76
附錄.C	改變外加電場振幅、頻率量測 SHG 訊號實驗數據	79
附錄.D	改變外加電場振幅、頻率量測雷射散射後的穿透率	85

# 第一章 緒論

在液態晶體(Liquid Crystal, LC)，簡稱液晶，就應用方面的研究上，其光學性質佔了相當大的比重。為了充分了解其光學性質，雷射成了相關實驗上普遍被採用的工具。近來也因雷射光的高強度特性，使得液晶之非線性光學特性可以被進一步的觀察與討論。完整論文所預計進行的，便是有關兩種鐵電性液晶的非線性光學實驗。而在本論文初稿階段，針對目前已經有初步實驗結果的其中一種液晶，在接下來的章節中進行相關的介紹與討論。

## 1-1 液態晶體簡介



液晶相介於固態和液態之間，是一種兼具液體的流動性與晶體的特定規則排列性之材料。西元1888年由奧地利植物學家 F. Reinitzer [1]發現。隔年德國物理學家 O. Lehmann [2]利用一座具有加熱功能的偏光顯微鏡去探討液晶降溫結晶之過程。O. Lehmann 觀察到液晶具有特殊的光學特性，即液晶的介電常數與磁化率具有異向性 (anisotropy)，也就是所謂的雙折射 (birefringence) 性質。

液晶材料與一般材料的最大不同之處，就在於其除了固態，液態，氣態外，更多了所謂的液晶態。而液晶分子也因不同的化學式，而造成不同的分子形狀，如棒狀(Rod-Like)、盤狀(Disk-Like)和香蕉狀(Banana-Like)。且根據液晶分子的種類在不同的溫度下可出現所謂的液晶態，也因此決定

了其在液晶態下的各種排列方式，如向列型液晶(Nematic Crystal, N)、層狀液晶 (Smectic Crystal, S) 與膽固醇型液晶 (Cholesteric Crystal, N\*)，另外香蕉狀液晶由於其對稱性，使其在排列上可以呈現更多種的型態，許多相關的排列方式目前各界尚在研究中。一般來說，液晶態在相變上是界於固態(Crystal)和等相性的液態(Isotropic)間，且有些液晶材料可以在不同的溫度下存在不同的排列型態，且某些型態可能只在降溫時才會出現。也因此實驗中，會先將液晶加溫至等相性液態後再維持在目標型態的溫度，以求能得到實驗所需的排列型態。

排列型態中的向列型液晶又稱絲狀液晶 (見圖1-1.1)，因結構在顯微鏡下像絲線一般而得名；此類液晶分子為長型或圓盤狀，質心位置排列無秩序性，但 director (通常是取液晶分子的對稱軸方向為 director) 有一個平均

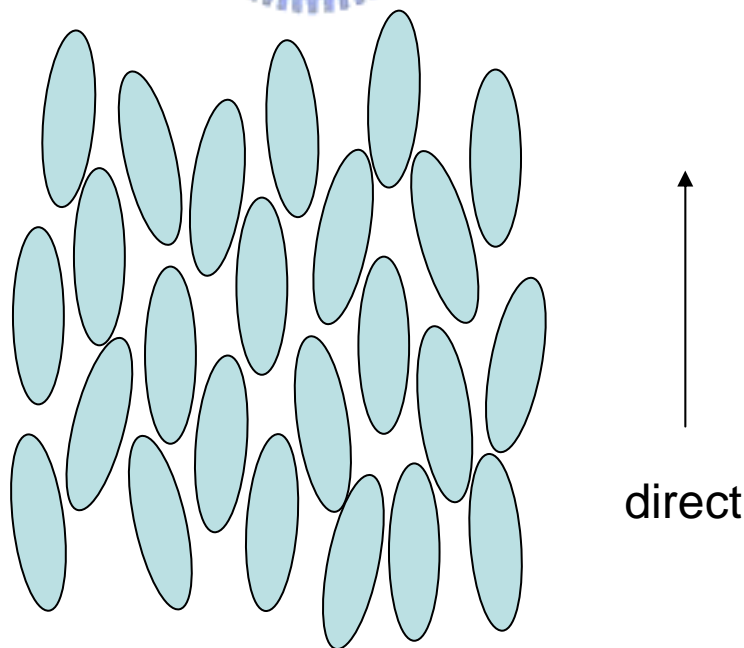


圖 1-1.1 絲狀液晶的排列

的方向性。層狀液晶也稱皂狀液晶，因結構如同肥皂溶液般具有層狀結構而稱之，其單層分子質心位置無秩序性，但同層分子director有特定的平均方向，可視為二維規則排列的物質；且層狀液晶又可分為A型(Semetic A, SmA)和C型(Semetic C, SmC)，兩者不同之處在於層狀A型之分子director垂直層面(見圖1-1.2)，層狀C型之分子director則是與層面具有一定的傾斜角

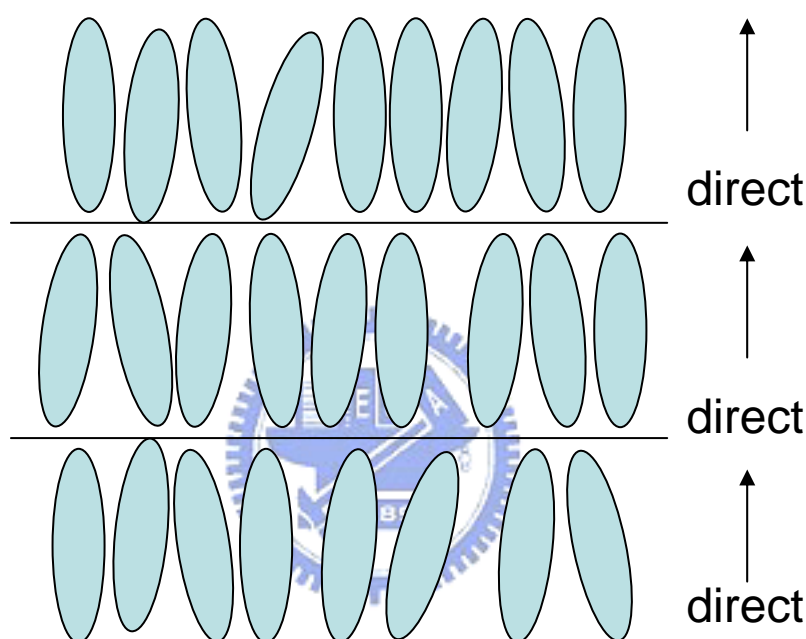


圖 1-1.2 層狀 A 型液晶排列

(見圖1-1.3)。本實驗所使用之液晶即屬層狀C型排列之香蕉狀液晶，又因為其分子具有自發極性，故可稱極化層狀C型排列(SmCP)。而本實驗中使用的另一種液晶ZLI-4654-000(附錄.A)，其在實驗中的排列方式則是旋性層狀C型排列(見圖1-1.4)。膽固型液晶(見圖1-1.5) 因此類液晶為膽固醇的衍生物而命名；液晶分子的排列在局部看來會和向列型液晶相似，但其 director

方向會隨空間某一方向變化，也就是說 director 方向會如同螺紋一般旋轉。本實驗中使用的ZLI-4654-000液晶在特定溫度下亦具有此一排列型態。

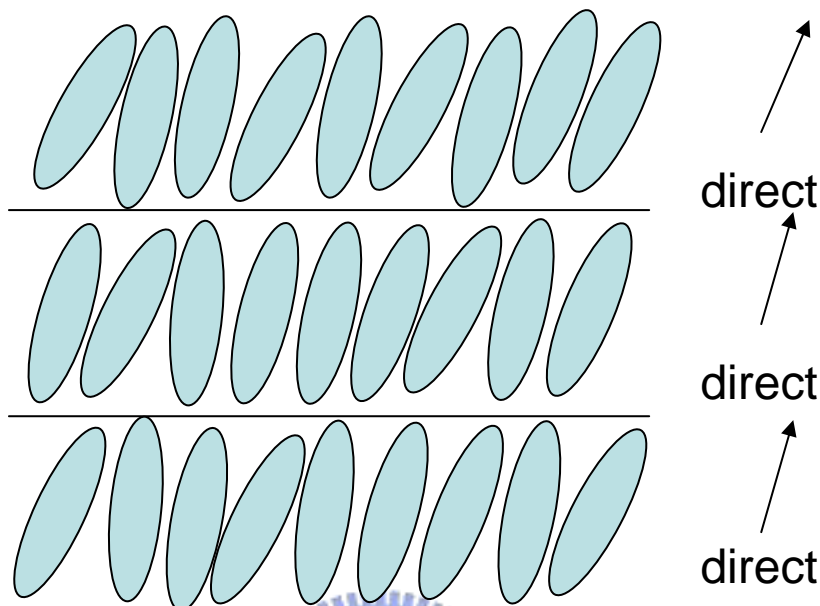


圖 1-1.3 層狀 C 型液晶排列

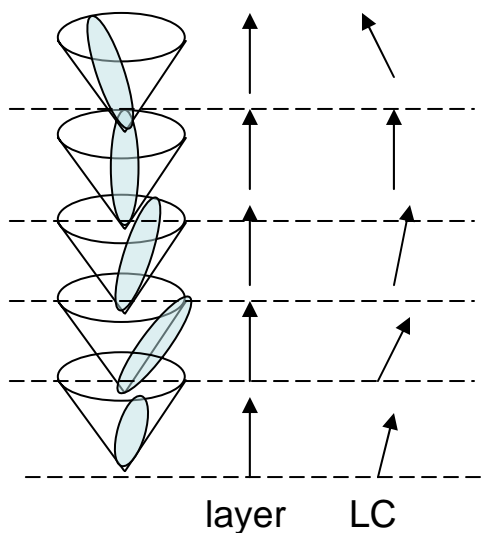


圖 1-1.4 旋性層狀 C 型液晶排列



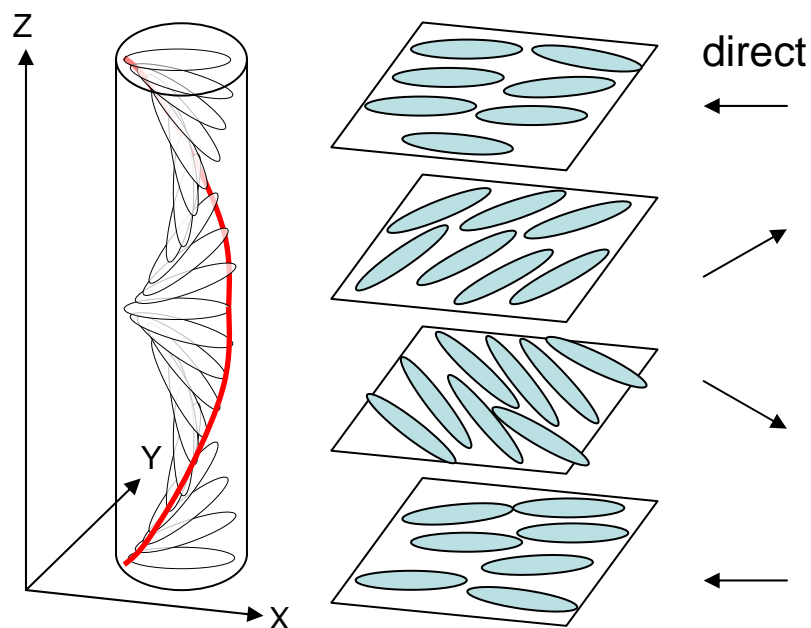


圖 1-1.5 膽固醇型液晶排列，左圖和中圖分別為縱向分佈和切面分佈示意圖。

液晶分子不只具有由於介電常數異向性而造成之折射率異向性，同時也具有介電場數及磁化率之異向性；故可透過外加電場和磁場來改變液晶分子排列方向（因其會往能量較小的方式排列）。且還有部份液晶具有自發性的極性，使其具有鐵電性或反鐵電性的材料性質；本實驗所使用之液晶即屬具自發極性的香蕉狀鐵電性液晶(Banana-Like FLC)及也是具自發極性的ZLI-4654-000鐵電性液晶。

在液晶樣品中，除了利用外加場的方式來造成液晶配向之外，還可藉由處理與液晶分子接觸的表面，來達到讓液晶排列整齊的目的。目前常用的表面處理方式是在表面鍍上配向劑後，利用絨布摩刷表面，讓液晶分子順著或垂直摩刷方向排列。除了使用絨布摩刷之外，還可利用光配向、離

子轟擊基板的方式來達到使液晶分子配向的目的。本實驗中所使用的配向方式是使用外加電場的方式來讓具有極性的液晶分子排列整齊。

## 1-2 非線性光學與二次諧波產生簡介

非線性光學(Nonlinear optics)為現代光學的重要分支，在一般來說，單一光束打在材料上時，由單一入射光束電場所誘發出的極性與入射電場的關係式為：

$$P(t) = \chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots \quad (1-2.1)$$

其中  $\chi^{(1)}E(t)$  為線性項，一般在光強度較弱時此項的貢獻遠較其他高階項來得明顯，也因此在日常生活中所見的光波誘發極性現象多屬此例。而  $\chi^{(2)}E^2(t)$ 、 $\chi^{(3)}E^3(t)$  等為二階、三階和更高階項，則是所謂的非線性項。藉由這些電場高次項的作用，可以產生諸如光學倍頻(Frequency doubling)、混頻(Frequency mixing)等非線性光學效應。當入射光強度相當強大時，這些現象就會較明顯而易觀察，故近代由於雷射之發明對非線性光學研究產生很大的助益。在1961年時Franken [3] 等人就藉由使用紅寶石雷射( $\lambda=6940$  埃)通過石英晶體，並偵測到因二次諧波產生(Second harmonic generation)而出現之紫外光，證實了可見光波段的非線性特性。並開啟了光學界對非線性光學性質進行一系列廣泛實驗和理論研究[4-6]。而利用強度極高的飛秒雷射(Femtosecond laser)，則可更易於觀察到明顯的非線性光學效應；本



實驗所探討的二次諧波產生，即屬使用飛秒雷射所產生的光學倍頻現象。

### 1-3 實驗動機與背景

多年來已有為數眾多關於各類固態晶體的非線性光學研究。而在近代，液晶材料的非線性光學特性也成為了一項許多研究者從事的課題。其中香蕉形液晶與其它型態的液晶相比，屬於較晚被發現的種類。其尚在研究中的各種特性，如折射率異方性，以及在面板樣品中的反應時間等，顯示其應用潛力正被各界所矚目。本人所屬的實驗室及團隊，對於液晶材料光學特性之研究在製程、量測設備及經驗上已有相當的基礎。為了對鐵電性液晶的性質有更進一步的了解。規劃了對Merck的ZLI-4654-000鐵電性液晶和交通大學材料所林宏洲教授實驗室所合成的香蕉型鐵電性液晶，代號：S12，進行二次諧波產生的系列實驗。且在交通大學光電所潘犀靈教授所提供如雷射光源，光學元件等設備的支援下。具備了可得到初步成果的硬體條件，並成功的進行了如下文所討論的數次實驗。

## 第二章 實驗架構

本章將介紹在實驗中所使用之樣品的設計概念及製作過程。其次，再介紹實驗所需的各種觀測、量測系統與量測方法。

### 2-1 樣品設計

實驗所須的樣品，要能放置在體積不大的加熱平台中，以求能在控制樣品溫度的同時，也不造成過大的回轉半徑，而影響光路設計。所以我們設計樣品外觀為  $1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$  的大小，由於樣品不大，也能充分的與加熱銅塊進行熱交換，亦可避免溫度分布不均的問題。

另外為求可控制樣品內的電場，以控制內容液晶的極化方向，故設計樣品由兩片單面鍍上可導電之 ITO (Indium Tin Oxides) 膜之玻璃構成、以形成可製造電場的平行電極。接著在上下玻璃間採矽膠布 (Mylar) 作為墊片，並以 AB 膠黏合固定。其中在玻璃上所鍍之 ITO 膜，為了避免產生額外的電容，故做了蝕刻的處理。(圖 2-1.1 (i)) 使得其上下電極在玻璃平面投影上只交會出 25 平方毫米的方形範圍 (圖 2-1.1 (ii))。而後再灌入交通大學材料所林宏洲教授實驗室所合成的香蕉狀鐵電性液晶：S12 (圖 2-1.2) [7]。

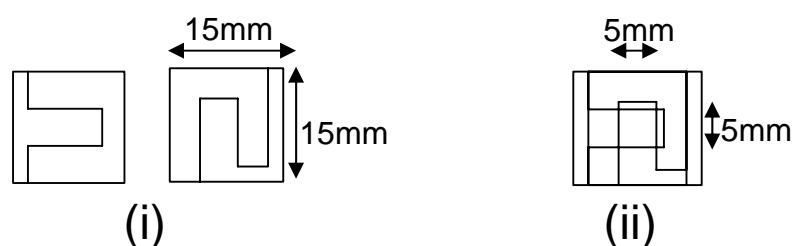


圖 2-1.1 (i) 蝕刻出電極的 ITO 玻璃為組合前  
(ii) 組合後上下重疊的玻璃可見電極交會出方形區塊

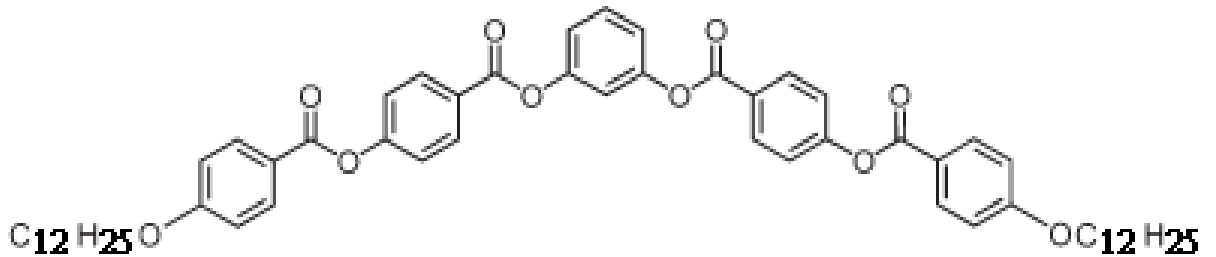


圖 2-1.2 本實驗所用之鐵電性香蕉狀液晶：S12

此香蕉型鐵電性液晶 S12，由[7]中以升溫方式量得的固態至層狀 C 型液晶態相變溫度為 109°C，層狀 C 型液晶態至等向性液態的相變溫度為 119°C。而在本實驗中，採用如 3-2-2 節中的方法，以顯微鏡觀察置於偏振片中不同溫度下的樣品圖形。並佐以(圖 2-3-2.2)中的儀器設置，觀察如 3-2-1 節中所討論的樣品電路特性。再由高溫下以 0.5°C/min 降溫觀察期狀態變化。量得其固態至層狀 C 型液晶態相變溫度為 100°C，層狀 C 型液晶態至等向性液態的相變溫度為 115°C。後續實驗中，便以後者為決定液晶態的溫度標準。

且為了保持加熱平台能在最佳密閉的環境下維持溫度，這裡採用細銀線，以利穿透較小的電線孔而不造成過大的負載電阻。所以採用銀膠在 ITO 電極兩端黏上可供施加電壓用之銀線。製成了可調控垂直於玻璃面電場又便於進行溫度控制之樣品。詳細製作過程會在 2-2 詳述。

## 2-2 樣品製作

### 2-2-1 玻璃的處理

1. 以拭鏡紙沾乙醇擦拭 ITO 玻璃上的污垢。
2. 將組成樣品用的 ITO 玻璃切割為 1.5mm × 1.5mm。
3. 以博士膜貼在 ITO 面上，並以雕刻刀將電極圖形 (圖 2-1.1 (i))刻上，並剝除欲蝕刻之部份。
4. 將玻璃丟入由 1 克草酸和 100 克去離子水(DI water)配成的溶液中，並維持溶液溫度在 60°C~65°C 下放置 30 分鐘。
5. 取出玻璃後以去離子水沖洗之，剝除博士膜並檢驗殘留於上的 ITO 電極圖型是否完整且測試導電是否正常。
6. 將玻璃立於燒杯內，加入中性玻璃清潔劑及自來水，使水高過玻璃。再將燒杯置入超音波震盪機中清洗 5 分鐘。
7. 取出玻璃以自然水沖洗後，加入丙酮溶液，並超音波震盪 5 分鐘。
8. 取出玻璃後改置於甲醇溶液，再以超音波震盪 5 分鐘。
9. 取出玻璃後改置於去離子水中，再以超音波震盪 5 分鐘。
10. 將取出的玻璃以去離子水沖洗，並以氮氣吹乾殘留水珠，而後至於 100°C 烤箱中烘烤 30 分鐘以去除玻璃表面水分。
11. 烤乾後的玻璃之 ITO 面以 Nissan 的 130B 配向劑作旋轉塗佈，塗佈步

驟為先以 2000rpm 塗佈 15 秒鐘，再以 4000rpm 塗佈 25 秒鐘。

12. 將塗佈配向劑的玻璃置於 60°C 的加熱平台上軟烤 5 分鐘。而後再送入 170°C 的烤箱中進行 1 小時的硬烤。
13. 將硬烤後的玻璃冷卻至室溫，再置入摩刷配向機中進行摩刷配向（圖 2-2-1.1），記錄摩刷滾筒的配向方向後，留待樣品組合時使用。

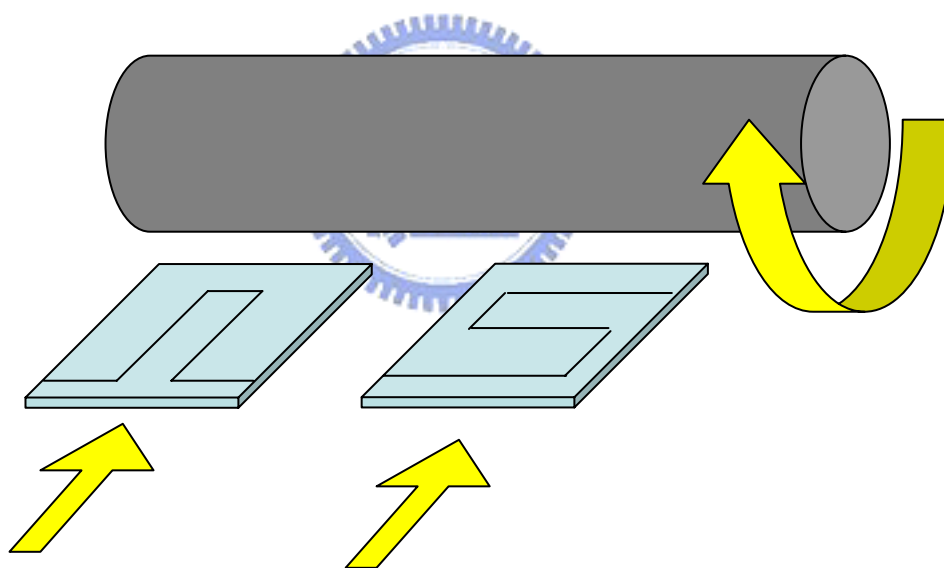
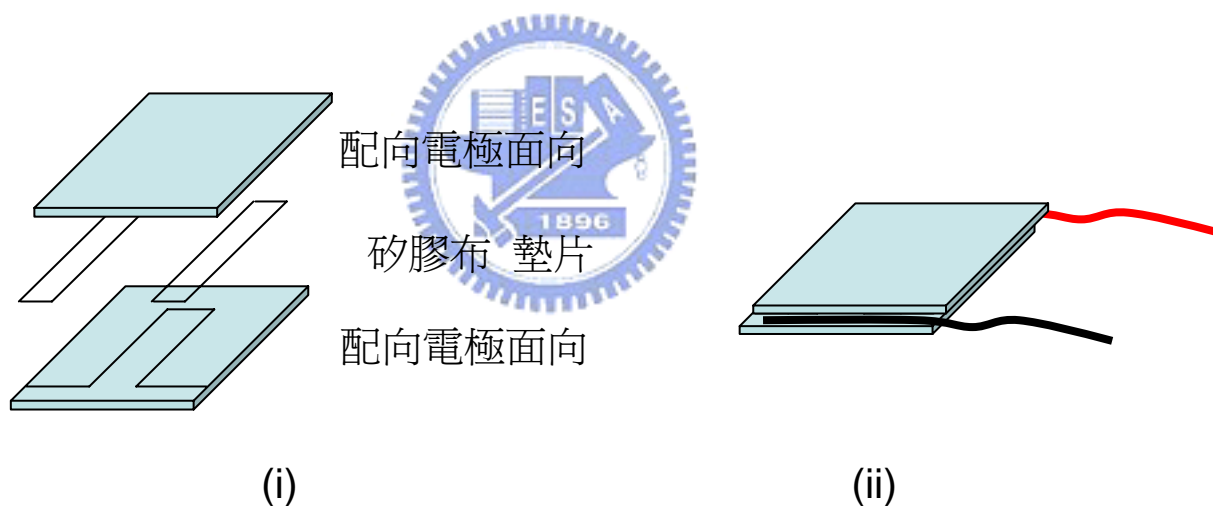


圖 2-2-1.1 摩刷配向機對玻璃表面配向膜作用

### 2-2-2 樣品的組合

1. 將要作為墊片墊在樣品兩片玻璃間的矽膠布以雕刻刀切割，並擺置於欲組合之玻璃間。

2. 將此兩片經摩刷配向的玻璃，配向面朝內、上下玻璃配向方向相反，作平行疊置，將矽膠布夾於其中，並在兩端留出部分帶有 ITO 的平面以利未來接線使用。稱此種樣品為反平行(AP)樣品(圖 2-2-2.1 (i))。
  3. 以燕尾夾固定疊合的樣品，並觀察牛頓環來調整樣品疊合狀況以求樣品有最均勻的間隙。而後再以 AB 膠黏著樣品邊緣，只在兩端留下可供灌入液晶的小孔。
  4. 待 AB 膠風乾後，以雷射測量未灌入液晶之空樣品的間距，並記錄之。
- 詳細內容將於 2-3-1 作說明。



5. 若使用液晶為 S12，以刮勺將常溫為固態之液晶粉末，酌量放在量過間距的樣品開口處，因其等向性液態之熔點溫度約為 120°C 故置入烤箱中加熱至 130°C，使液晶可因毛細作用而被吸入樣品間距中。如使

用的是 ZLI-4654-000 鐵電性液晶，則將空樣品及液晶加熱至  $80^{\circ}\text{C}$  後，再以滴管將其滴在樣品開口，令其以毛細現象擴散至整個樣品間隙中。

6. 接著待液晶被充分吸入樣品內後，緩慢的降低溫度，待其接近室溫時取出烤箱。
7. 將灌入液晶的開口處殘存液晶清除後，以 AB 膠封其中一端開口。風乾後再於另一端開口放置液晶並加熱至  $130^{\circ}\text{C}$  (S12) 或  $80^{\circ}\text{C}$  (ZLI-4654-000) 後，開始抽真空。此步驟為確保樣品內含有最少的殘留氣泡，以利之後的實驗。
8. 緩慢讓氣壓回到常壓下，再緩慢的降低溫度，而後亦以 AB 膠封住另一端口。接著使用銀膠將銀線黏著在兩端玻璃邊緣，待銀膠風乾後再加上 AB 膠補強。完成整個樣品製作(圖 2-2-2.1 (ii))。

## 2-3 實驗量測原理與系統

### 2-3-1 樣品間隙(cell gap)量測[8]

在本實驗中，液晶層的厚度與實驗訊號的強弱息息相關。雖然在樣品製作過程中作為墊片的矽膠布已為已知厚度，但由於玻璃或矽膠布的平整度，或由因毛細現象滲入樣品之 AB 膠的影響，甚至一些微量的灰塵，都可能影響樣品間距的實際厚度。故藉由測得空樣品的實際間距以估算液晶層



之厚度，為實驗中重要的一環。

(如圖 2-3-1.1)入射的雷射光可以看成許多相互平行之光入射，且會在兩片玻璃造成間隙中作多次的反射，並彼此互相干涉。所以藉由旋轉空樣品藉改變雷射光的入射角來改變干涉光之間的光程差，可讓光束進行週期性的建設性和破壞性干涉，並分別對應透射光強度的最大和最小值。藉由樣品旋轉角和光程差的關係式

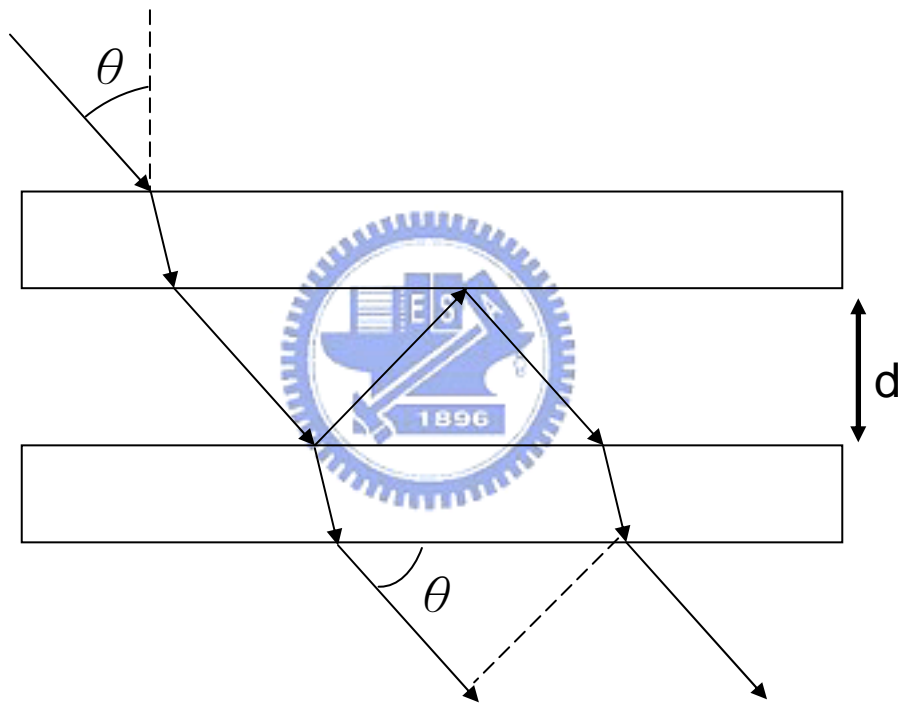


圖 2-3-1.1 雷射光在樣品中的多次反射

$$\begin{aligned}
 \text{光程差 } \delta &= 2 \cdot \frac{d}{\cos \theta} - 2 \cdot \frac{d}{\cos \theta} \cdot \sin^2 \theta \\
 &= 2d \left( \frac{1}{\cos \theta} - \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} \right) \\
 &= 2d \left( \frac{\cos^2 \theta}{\cos \theta} \right) \\
 &= 2d \cos \theta
 \end{aligned} \tag{2-3-1-1}$$

可知，當光程差為波長之整數倍時，可產生建設性干涉。假設兩入射角  $\theta_1$  與



$\theta_2$  具有透光強度的最大值時，則：

$$\begin{cases} 2d \cos \theta_1 = m\lambda \\ 2d \cos \theta_2 = (m+n)\lambda \end{cases} \quad m, n \text{ 均爲整數} \quad (2-3-1-2)$$


若  $\theta_1 < \theta_2$ ，則可知在  $\theta_2$  處為在  $\theta_1$  後第  $n$  次出現建設性干涉的角度。可得

$$(m+n)\lambda - m\lambda = 2d \cos \theta_2 - 2d \cos \theta_1 \quad (2-3-1-3)$$

$$d = \frac{n\lambda}{2(\cos \theta_2 - \cos \theta_1)} \quad (2-3-1-4)$$

故利用(式 2-3-1-4)，分析透光強度對入射角的數據，即可利用對應不同角度度的訊號峰值來計算樣品間隙。

## 2-3-2 樣品加熱與加電壓系統



在本實驗中，為了使樣品 S12 液晶產生實驗所需的層狀 C 型，或 ZLI-4654-000 鐵電性液晶的旋性層狀 C 型狀態，S12 液晶必須加溫到 100 °C~115°C 間，而 ZLI-4654-000 鐵電性液晶雖然室溫下即為所需之排列型態，但仍可使其維持一特定溫度以利於控制溫度的恆定。在維持溫度的考量下，也要讓雷射光可以順利的通過樣品，並且能夠施加電壓於樣品之上。故設計了中間有開孔，且能從前後夾住樣品和加熱器電熱棒之銅製加熱匣，其中並留下小細孔可讓樣品電線通過，亦留下加熱器及數據記錄電腦所用之溫度探針孔。而後再將此銅製加熱匣裝入具有雷射穿透孔的鐵氟龍盒中(如圖 2-3-2.1)。銅製加熱匣與鐵氟龍盒的雷射穿透孔可支援樣品在雷射通過下作正負 40 度旋轉。本實驗使用之加熱器型號為 INSTEC 的 MK1

Version2.52。

樣品電極兩端的電線，則是穿過加熱盒後，一端接在電壓放大器的正極、另一端串接上一個電阻值極大的水泥電阻後接地(見圖 2-3-2.2)。藉由量測跨越電阻兩端的電壓，可估算通過樣品的微小電流，有助於了解樣品中的液晶是否處在實驗所需的層狀 C 型態下。詳細的原理會在 3-2-1 節做進一步解說。

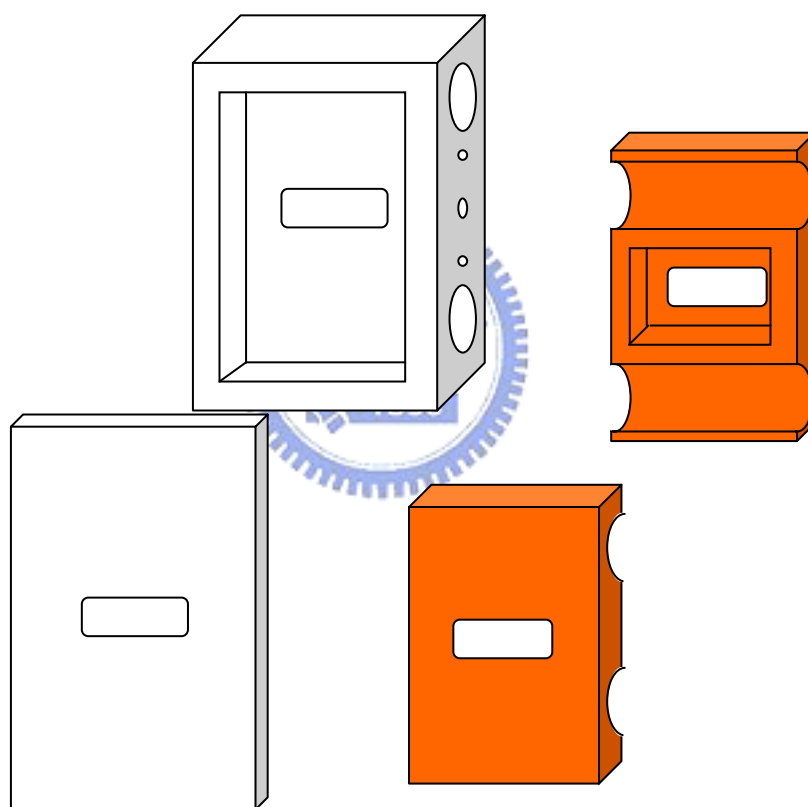


圖 2-3-2.1 鐵氟龍盒與銅製加熱匣

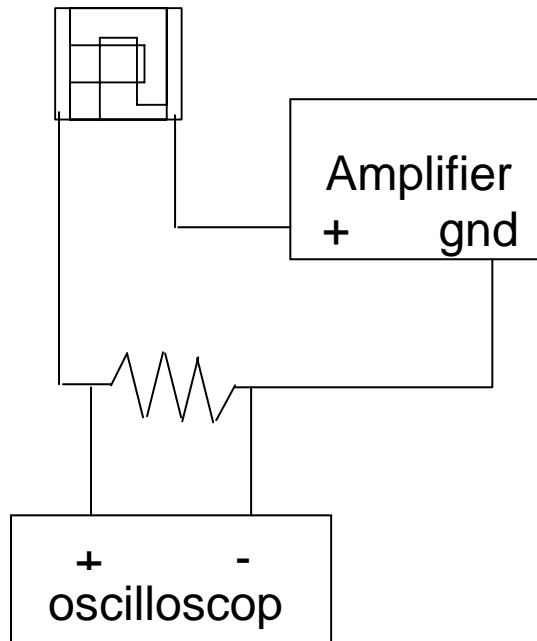


圖 2-3-2.2 樣品電路圖

### 2-3-3 訊號量測系統



作為入射光源使用的是交通大學光電所潘屏靈教授所提供的飛秒雷射，主要波長為 800 奈米，脈衝重複率(Repetition rate)為 1000Hz。並以光電倍增管(PMT)作為訊號偵測器。依序讓光束通過光圈 1(Iris)、半波板(Half-wave plate)、凸透鏡(lens)、樣品、光圈 2、低通濾波器(shortpass filter)、檢偏器(Analyzer)和光電倍增管(PMT) (如圖 2-3-3.1 (i)、(ii))。以下依序介紹光路上的裝置功用和設置意義。

- (A) 其中的入射光偏振方向為垂直桌面，定義其為 S 波，並以中性濾波片 (ND-filter) 來控制其通過之功率。
- (B) 光圈 1 用來調整光束大小(Beamsize)。

- (C) 而半波板其中一光軸方向維持在與桌面夾  $45^\circ$  角，用以將尋常光扭轉  $90^\circ$  偏振方向成為 P 波。
- (D) 在其中的幾次實驗裡，在半波板和樣品間加上焦距為 17.5 釐米的凸透鏡(lens)，用來縮小光束大小以集中光束功率以提高光強度，並設定焦點落於光電倍增管之中(如圖 2-3-3.1 (ii))。透鏡之後的光則是直接打入樣品中。
- (E) 光圈 2 用以遮擋來因環境或因樣品散射而由大入射角打入的雜散光。
- (F) 而濾波器用來濾掉波長為 450 奈米以上的光，並使波長為 450 奈米以下的光能有 50%可通過，如通過樣品但無產生倍頻之原波長透射光，可讓光電倍增管專門接受主要來自二次諧波產生的倍頻訊號。

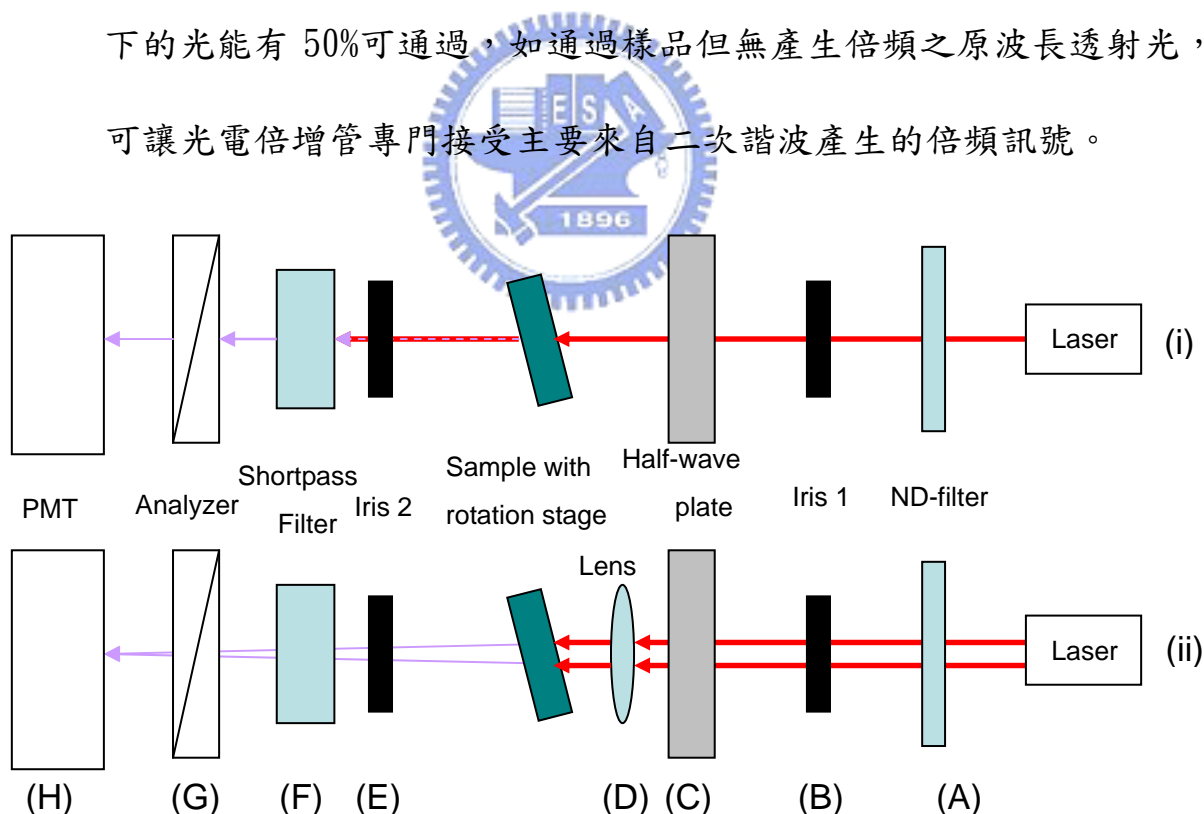


圖 2-3-3.1 二次諧波產生訊號量測系統

- (G) 將倍頻訊號以檢偏器篩選出特定偏振，用於在後探討不同偏振組合下

的二次諧波產生現象。

- (H) 最後由於二次諧波產生的訊號十分小，且易因樣品折射率分佈不均而散射，關於散射效果會在 3-2-6 節做詳細討論，故我們除了盡可能使整個光路系統與外界隔絕外，還需要使用對於光訊號極其敏感的光電倍增管來作為訊號的偵測器。

#### 2-3-4 散射效果量測系統

在實驗中發現，樣品在液晶態下所產生的散射效應，對於訊號的影響佔有相當的分量。為了了解樣品在不同外加電場條件下之液晶態所造成不同的穿透光散射效果。並在假設入射光波長對散射效果影響不大的前提下，以波長為  $632.8 \mu\text{m}$  的氦氖雷射為光源，架設了散射效果的量測系統(如圖 2-3-4.1)。

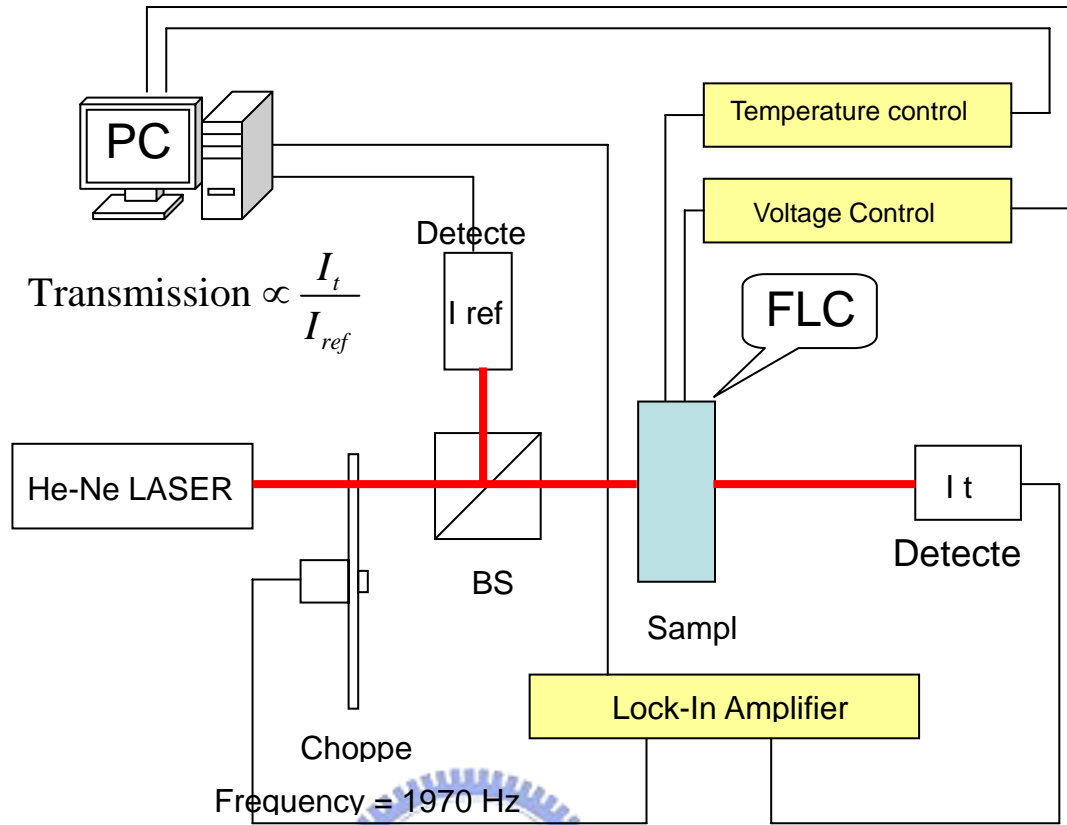


圖 2-3-4.1 樣品散射效果量測系統

其中分光所用分光鏡(BS)是與偏振無關的分光元件，並分別取  $I_t$  和  $I_{ref}$  的比值作為未散射穿透光的強度參考，且不會受到雷射光強度穩定與否的影響。而鎖相(Lock-in)放大器與斬光器(Chopper)則可以降低接受的訊號中背景訊號所佔的比重，從而增強數據的訊噪比。

### 第三章 實驗原理

本章先在第一節中討論二次諧波產生訊號的相關參數，接著在第二節中討論液晶分子對樣品物理特性造成的影響，其中並包含了第一節所討論的參數，在本實驗中的形式。最後在第三節中，綜合一、二節的結果，討論出可藉由實驗訊號而得到液晶分子之非線性係數比值的方法，以及理論上散射效應對實驗造成的影響。

#### 3-1 二次諧波產生訊號的參數

一般在探討二次諧波產生實驗的工作中，習慣以關係式：

$$P_i(2\omega) = \varepsilon_0 d_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (3-1.1)$$

來表示二階極化強度  $P_i(2\omega)$ ，與產生極化的電場  $E_j(\omega)$ 、 $E_k(\omega)$  之關係，其中  $i$ 、 $j$ 、 $k$  角標則是依樣品與光束幾何關係所定義的三維座標，而  $d_{ijk}$  稱為非線性係數 (Nonlinear coefficients)。故以三維狀況討論單一入射光所造成的二階極化時， $d_{ijk}$  可以展開為三列六行的張量表示式：

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (3-1.2)$$

至於非線性係數張量應為何種形式，則是根據樣品的對稱性來考量，對應不同對稱晶體的關係式則可由群論來做相關的推導 [9、10]。且為了方便起

見，根據不同的偏振光在不同的入射角下針對不同方向所產生的二階極化，我們可根據以下關係式定義出等效非線性係數  $d_{eff}$ 。

$$P_{(2\omega)output} \equiv \epsilon_0 \cdot d_{eff} \cdot E_{(\omega)input}^2 \quad (3-1.3)$$

若以(圖3-1.1)本實驗的座標系描述，可以得知本系統入射和透射光在不同偏振組合下，等效非線性係數為入射角的函數，如下：

$$\begin{cases} p-p : d_{eff}(\theta) = 2 \cos^2 \theta \sin \theta d_{15} - 2 \cos \theta \sin^2 \theta d_{35} - \sin^2 \theta \cos \theta d_{13} + \sin^3 \theta d_{33} \\ \quad - \cos^3 \theta d_{11} + \cos^2 \theta \sin \theta d_{31} \\ p-s : d_{eff}(\theta) = \cos^2 \theta d_{21} - 2 \cos \theta \sin \theta d_{25} + \sin^2 \theta d_{23} \\ s-p : d_{eff}(\theta) = \sin \theta d_{32} - \cos \theta d_{12} \\ s-s : d_{eff}(\theta) = d_{22} \end{cases} \quad (3-1.4)$$

其中p-p、p-s、s-p、s-s，p表P波入射、s表S波入射、-p表P波的倍頻訊號、

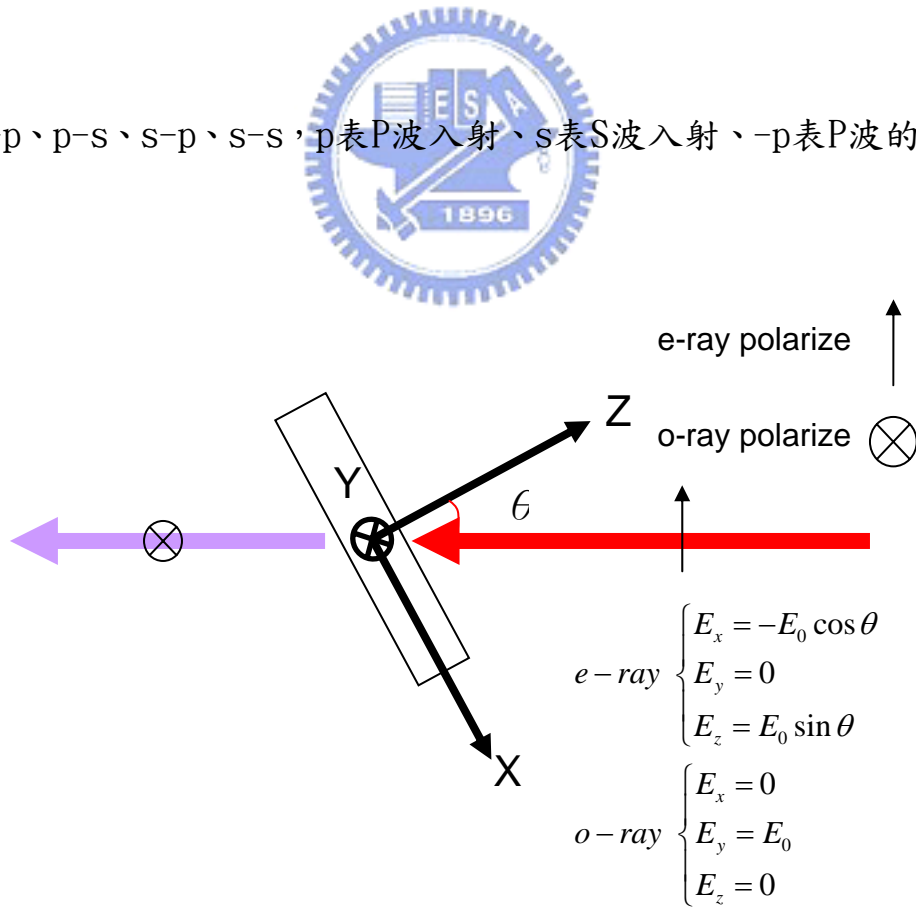


圖 3-1.1 本實驗樣品與入射光、倍頻光之座標關係



-s表S波的倍頻訊號。這裡的P波定義為偏振方向平行桌面，S波則是定義為偏振方向垂直桌面。且根據液晶分子座標和樣品座標的關係，等效非線性係數還可以進一步簡化，這部份會在3-2做詳細的討論。

至於二次諧波產生的強度，在假設穿透率隨角度變化不大時，可簡化為以下的關係[11、12]以利於本實驗所需的數據討論：

$$I_{2\omega} \propto L^2 \cdot d_{eff}^2 \cdot \left( \frac{\sin(\Delta k \cdot L/2)}{\Delta k \cdot L/2} \right)^2 \cdot I_{\omega}^2 \quad (3-1.5)$$

其中  $I_{2\omega}$  和  $I_{\omega}$  分別表示倍頻的透射光強度和原頻率的入射光強度，L則為光束穿過樣品的長度。並根據樣品在本實驗的配置關係(見圖3-1.2)，L為入射角的函數，如下：

$$L(\theta) = \frac{\text{Cell gap}}{\cos \theta} \quad (3-1.6)$$

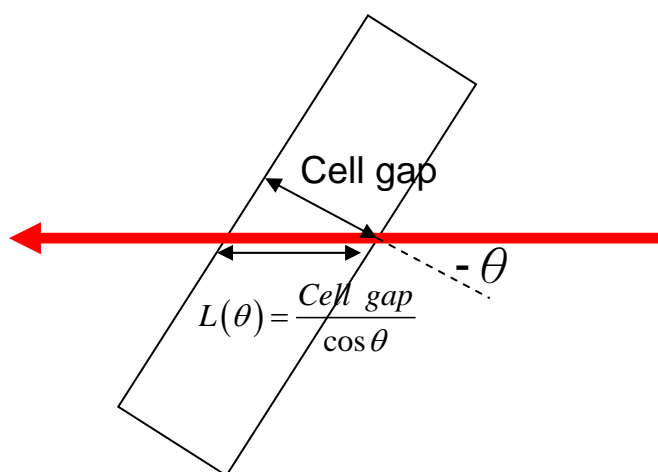



圖 3-1.2 光束穿透樣品的距離與入射角和樣品間隙之關係

而  $\Delta k$  為，入射、透射光子的總波向量差，由於倍頻訊號光子為兩個原頻率的入射光子作用產生，所以其關係式如下[13]：

$$\begin{aligned}
 \Delta k &= k_t - 2k_i \\
 &= \frac{2\pi}{\lambda_{2\omega}} - 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda_\omega} \\
 &= 2\pi \left( \frac{1}{\frac{\lambda_\omega}{2}/n_{2\omega}} - 2 \cdot \frac{1}{\lambda_\omega/n_\omega} \right) \\
 &= \frac{4\pi}{\lambda_\omega} (n_{2\omega} - n_\omega)
 \end{aligned} \tag{3-1.7}$$

其中  $n_\omega$ 、 $n_{2\omega}$  由材料特性決定，分別是入射光和倍頻光的折射率，也分別和其偏振有關。將整個式子置換為偵測器所偵測的數值，即功率的因次，可改寫為以下形式：

$$Power_{2\omega} \propto \frac{L^2 \cdot d_{eff}^2}{A} \cdot \left( \frac{\sin(\Delta k \cdot L/2)}{\Delta k \cdot L/2} \right)^2 \cdot Power_\omega^2 \tag{3-1.8}$$

$$\text{當 } \Delta k \cong 0 \text{ 時 } \left( \frac{\sin(\Delta k \cdot L/2)}{\Delta k \cdot L/2} \right)^2 \cong 1 \tag{3-1.9}$$

故一般來說在最接近相位匹配(Phase match)時，會得到訊號的最大值。且根據相關文獻[11-13]的描述此項對數據趨勢的影響將遠大於其他項的貢獻。故一般來說，可以期望在最接近相位匹配的時候，看到二次諧波產生訊號的峰值。在使用香蕉型鐵電性液晶所做之實驗中的討論，便是由數據上認定出近似相位匹配時的入射角來作進一步的分析。

## 3-2 液晶分子造成的樣品物理特性

### 3-2-1 樣品的等效電路特性[14]

本實驗所使用樣品，在進行實驗時，會藉由控溫使其維持在液晶態下。並且加上三角波或方波交流電場，造成具自發極性的液晶分子隨著電場而排列。(如圖2-3-2.2)，藉由量測水泥電阻兩端的電壓差可估計通過樣品的微小電流，其原理可由整個樣品的巨觀電性來討論。

一個內含鐵電性液晶的樣品，可視為由電阻、電容、和電偶極的併聯電路。故通過樣品的電流，也可視為這三種裝置電流貢獻的疊加，如下：

$$I = I_R + I_C + I_P = \frac{V}{R} + C \frac{dV}{dt} + \frac{dP}{dt} \quad (3-2-1.1)$$

其中V為負載電壓、R為等效電阻、C為等效電容、P為樣品的極性。如樣品內容液晶處於層狀C型下，例如在外加三角波電壓下，可讓電流產生(如圖3-2-1.1)的圖形。原因在於液晶分子的極性在受電場驅動而反轉的瞬間，會產生同電場方向的極化變動電流，直到絕大多數液晶分子極化與電場同向為止(如圖3-2-1.2)。

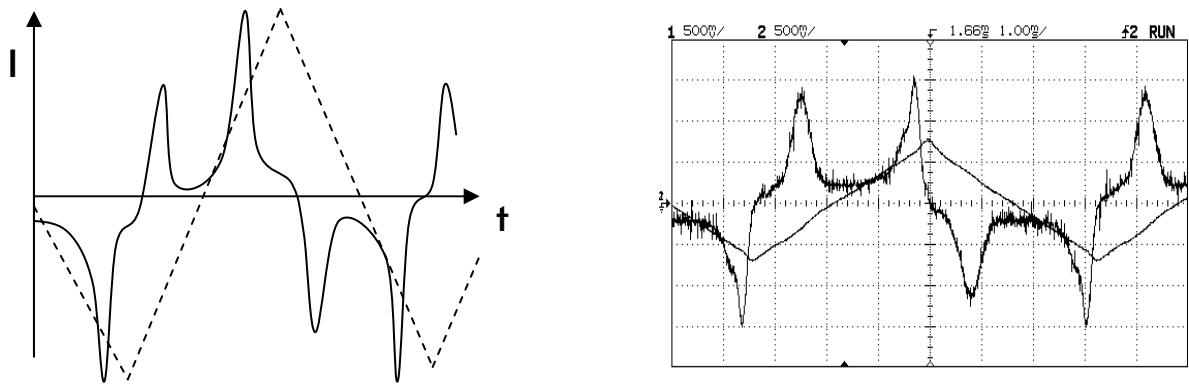


圖 3-2-1.1 受三角波電壓驅動之樣品的時變流通電流示意圖。

左圖實線表流通樣品的電流造成水泥電阻的電壓差，虛線則是對應的三角波電壓(任意單位)圖形。  
右圖則是某次實驗的數據範例。

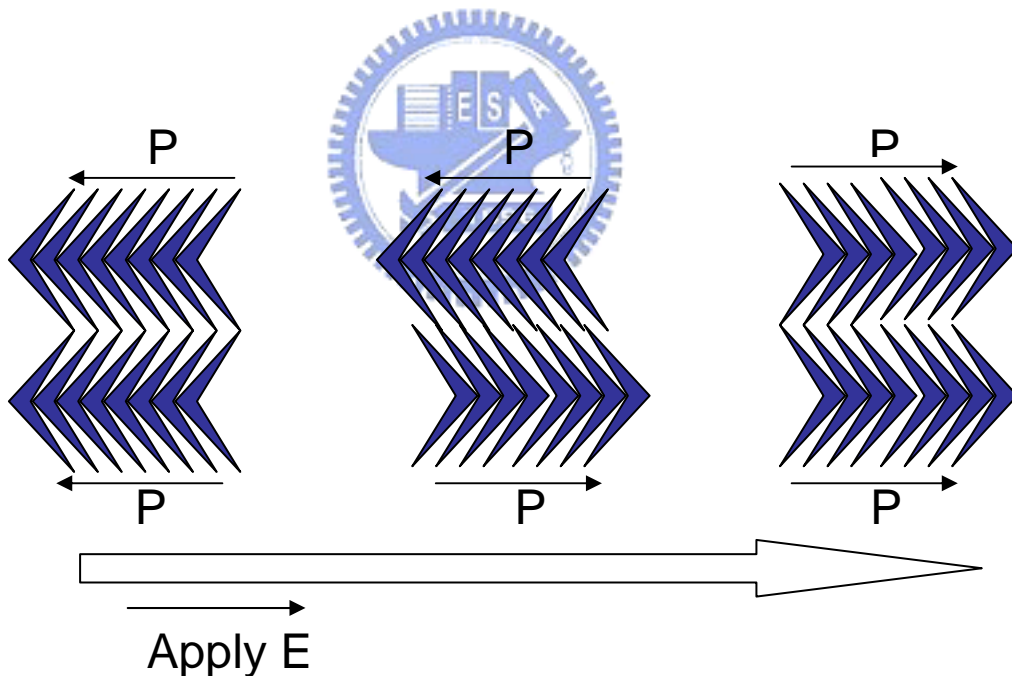


圖 3-2-1.2 原極化向左的香蕉型液晶分子群在受到向右之外加電場時的變化示意圖。

### 3-2-2 樣品中S12液晶分子的排列

本實驗採用反平行配向(AP)的樣品(見圖2-2-2.1)。除了利用通過樣品的電流來確定液晶所在的態外，還可以將樣品置於正交的偏振片中，在顯微鏡下觀察液晶的配向狀況(見圖3-2-2.1)。根據多次的經驗發現，這類樣品在顯微鏡下的圖形多如(圖3-2-2.2 (i)、(ii))中所示。

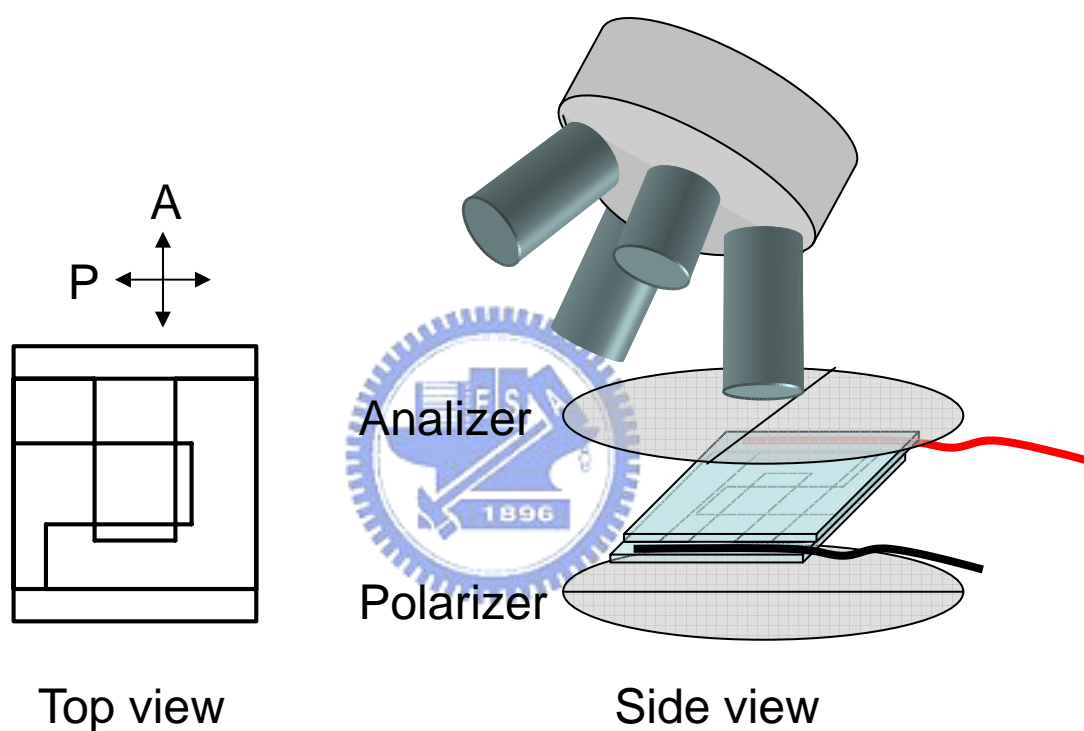


圖 3-2-2.1 由顯微鏡觀察至於正交偏振片中的樣品

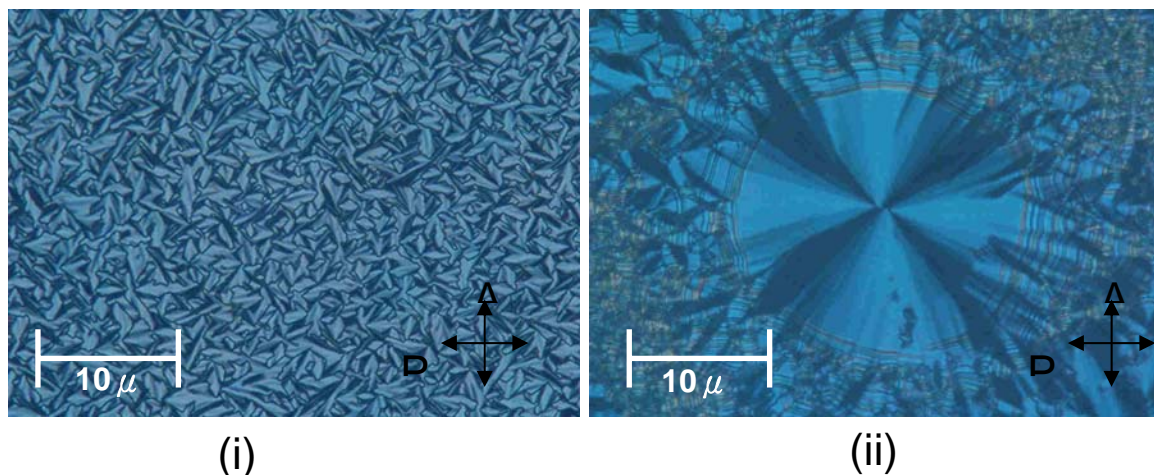


圖 3-2-2.2 過去 S12 樣品在顯微鏡下的樣圖，此樣品之間隙為 4.8 微米  
在降溫到接近 100°C 時的攝影。同樣品上具有不同的排列特徵  
置於正交偏振片中的雙折射特性材料，根據瓊斯矩陣法(Jones Matrix

Method)的推導[15]，雙光軸的香蕉狀液晶分子，在極化方向垂直玻璃的狀況下，折射率在玻璃平面上的分布，如同處理單光軸材料般，也可定義出快軸和慢軸(見圖3-2-2.3)。定義 $\Delta\Phi$ 為以快軸和慢軸方向偏振的電波相位差， $\varphi$ 可定義為快軸或慢軸與兩偏振片其一的方向夾角(見圖3-2-2.4)。可得穿透光線的強度關係式：

$$I \propto \sin^2(2\varphi) \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \quad (3-2-2.1)$$

，所以由分子的長軸方向與偏振片方向夾角若是不同，便可以在顯微鏡下觀測到明暗的變化。例如 $\varphi$ 為0度時，表示快軸或慢軸與其中一偏振片方向同向，此時在影像上就是最暗態。

由一般香蕉型液晶分子的排列特性看來[16]，樣品中液晶分子除了極化方向皆因電場的操作而同向外，但長軸方向分佈並不均勻。若以理論上



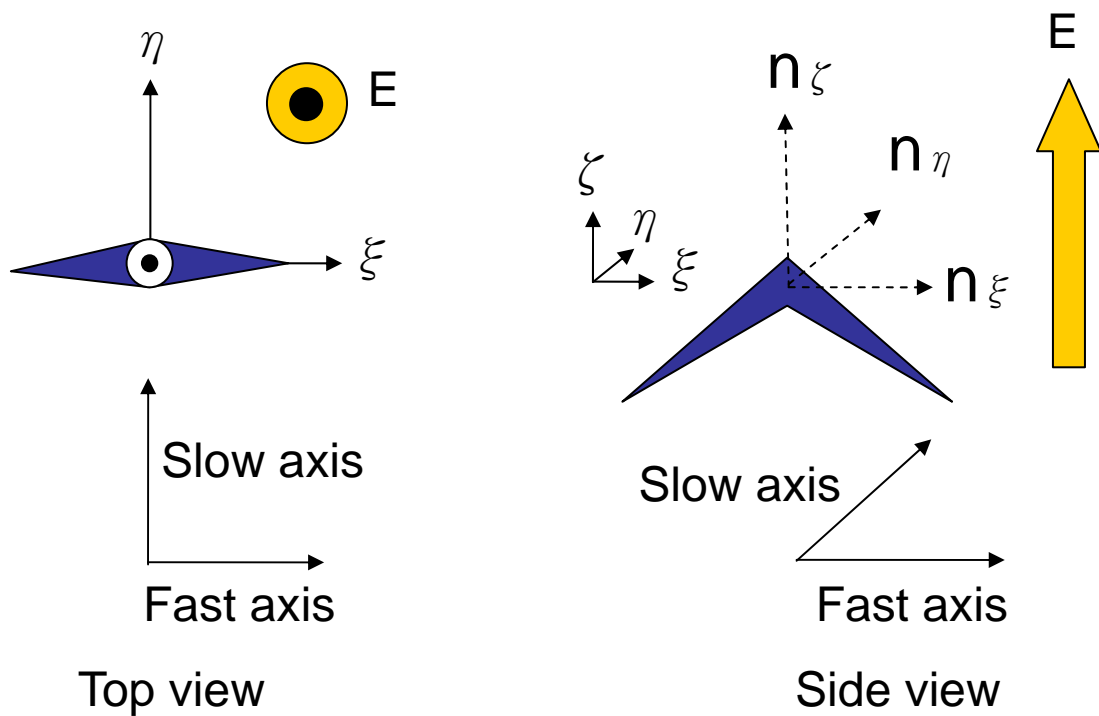


圖 3-2-2.3 示意圖中  $\xi-\eta$  為玻璃平面，由於 ITO 所造成的電場，導致分子極化方向同電場方向、 $\zeta$  方向，而分佈在  $\xi-\eta$  面上的長軸則可定義出快、慢軸(在此折射率未知，快、慢只是假設)。

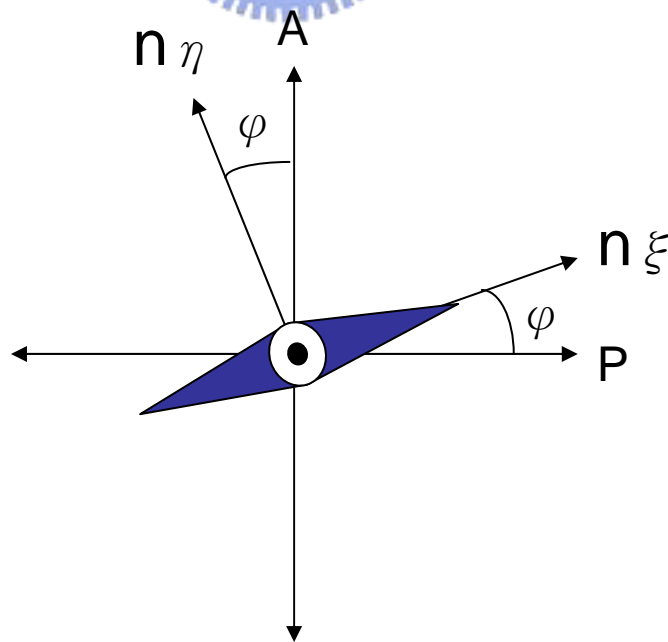


圖 3-2-2.4 由於折射率與正交偏振片組的夾角，可造成穿透光強度變化

看，在確定極化方向為垂直玻璃面的狀況下，分子層面方向與玻璃面方向亦為垂直(圖3-2-2.5)。且若每層皆同向的話，將可以在顯微鏡下觀測到均勻的色塊，但實際的觀測卻如(圖3-2-2.2 (i))中所示，為破碎的分布，故可假定層方向在玻璃面上的分布不但不均勻，甚至缺乏漸呈性。另外，(圖3-2-2.2 (ii))並顯示了樣品中可以存在圓形域(Circular domains)，這是層面以同心圓多層捲曲的結果，其軸心方向垂直於玻璃面(如圖3-2-2.6)。

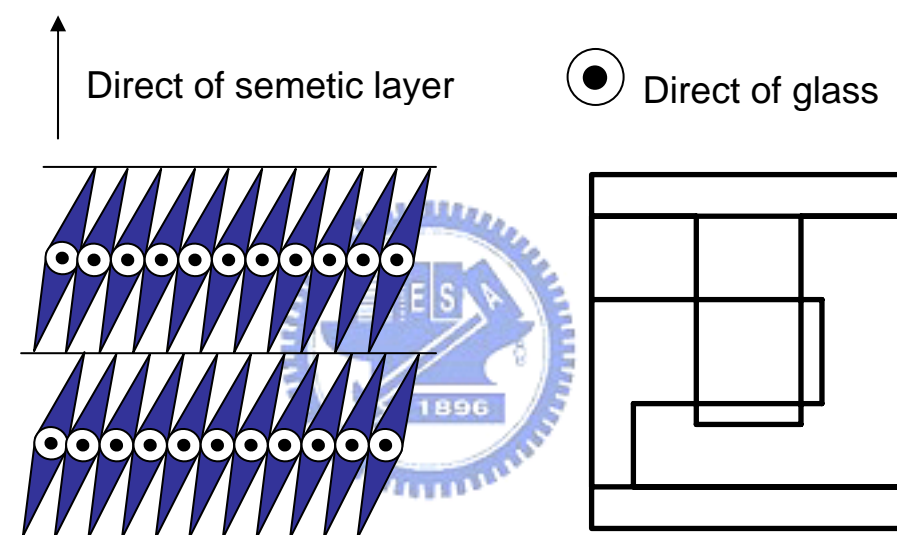


圖 3-2-2.5 層狀 C 型的層面方向與玻璃面方向垂直，故電場可使分子長軸方向(圖 3-2-2.3 的  $\xi$  方向)躺在玻璃平面上

由此可證明，液晶分子長軸方向與樣品玻璃面上參考軸的夾角，可以是 0~360 度分佈。綜合上述結果，整個樣品的液晶排列方式，除了極化方向相同外，其長軸方向可看做以小區域為單位作不同角度排列的隨機域(Random domains) (如圖3-2-2.7)或混合域(Mix domains)(如圖3-2-2.8)，其間差異



會在3-2-5作詳細討論。且此兩種分佈模型都假設分子長軸方向與樣品玻璃面上參考軸的夾角  $\varphi$ ，為0~360度的均勻分佈。

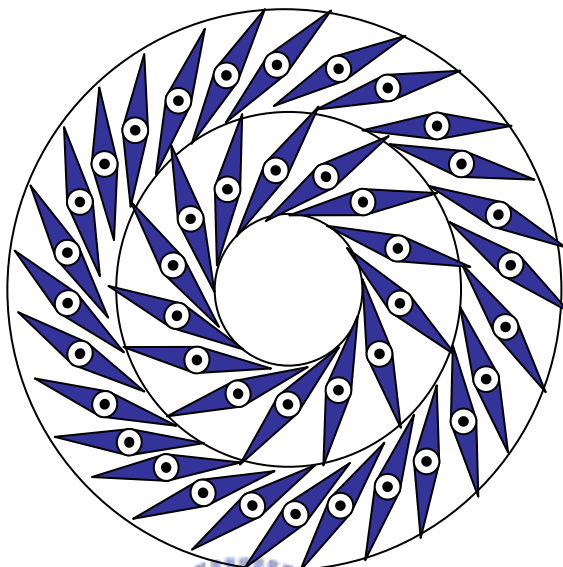


圖 3-2-2.6 當電場為出紙面方向時，可形成如此排列的示意圖的圓形域。

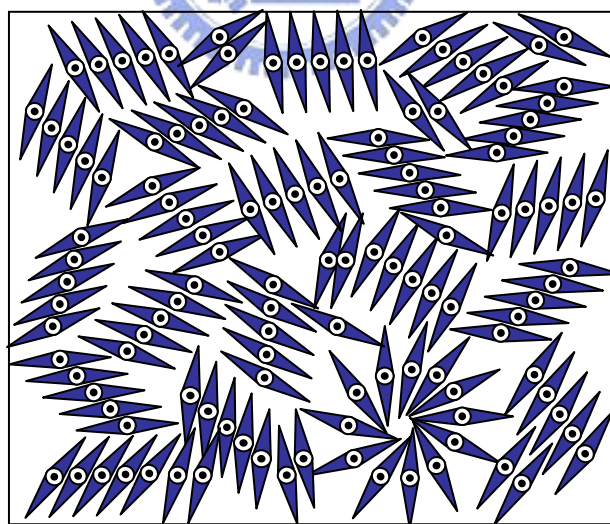


圖 3-2-2.7 隨機域分子排列的示意圖。

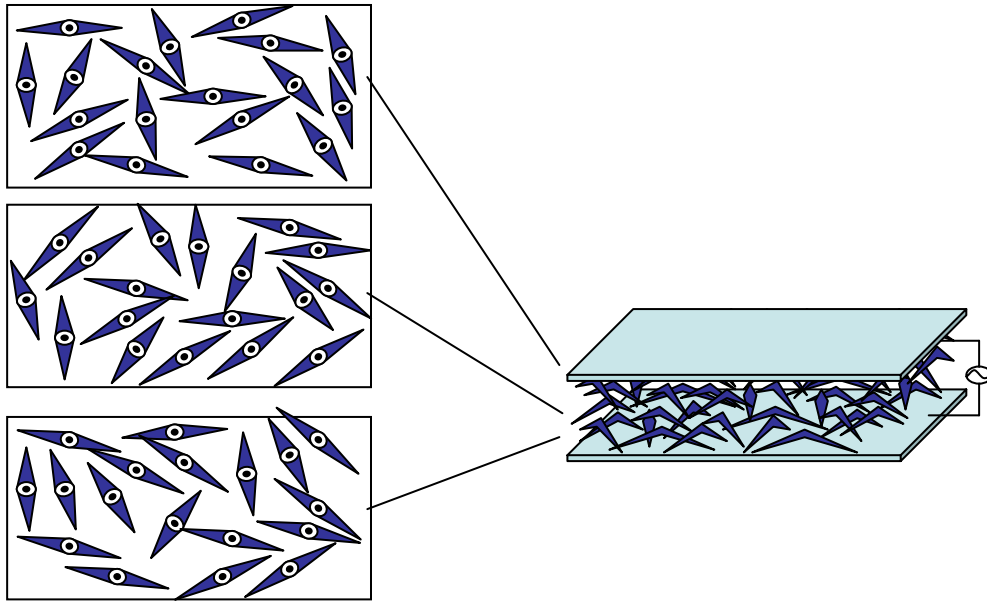


圖 3-2-2.8 混合域分子排列的示意圖。

### 3-2-3 S12液晶樣品折射率的特性

在3-2-2的假設中，我們以隨機域或混合域的方式來討論液晶分子在樣品中的排列。以這種分佈，整個樣品可近似為一個單光軸的晶體來處理(見圖3-2-3.1)，並可以定義出整個樣品在玻璃面上三個垂直方向的折射率 $n_e$ 和 $n_o$ (見圖3-2-3.2)。

在這樣的設定上，考慮樣品的旋轉，P波入射光的等效折射率和P波倍頻光的等效折射率分別如以下二式表示，其中 $\theta$ 為入射角：

$$n_{eff-\omega}(\theta) = \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_{o-\omega}^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_{e-\omega}^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3-2-3.1)$$

$$n_{eff-2\omega}(\theta) = \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_{o-2\omega}^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_{e-2\omega}^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3-2-3.2)$$

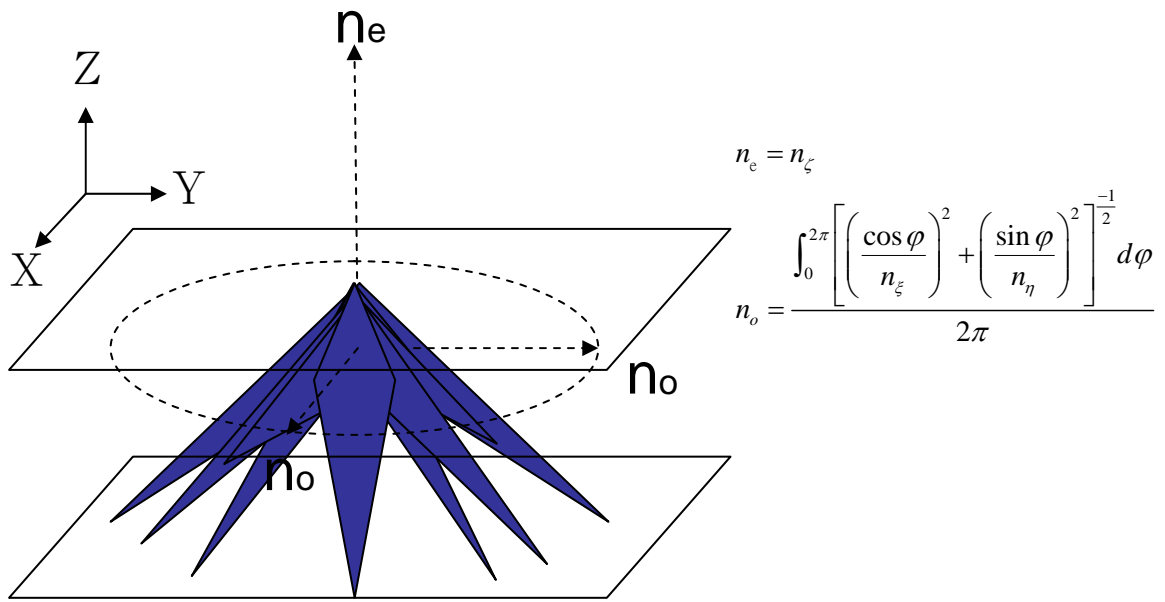


圖 3-2-3.1 以平均的概念解釋隨機域下整個樣品的折射率。

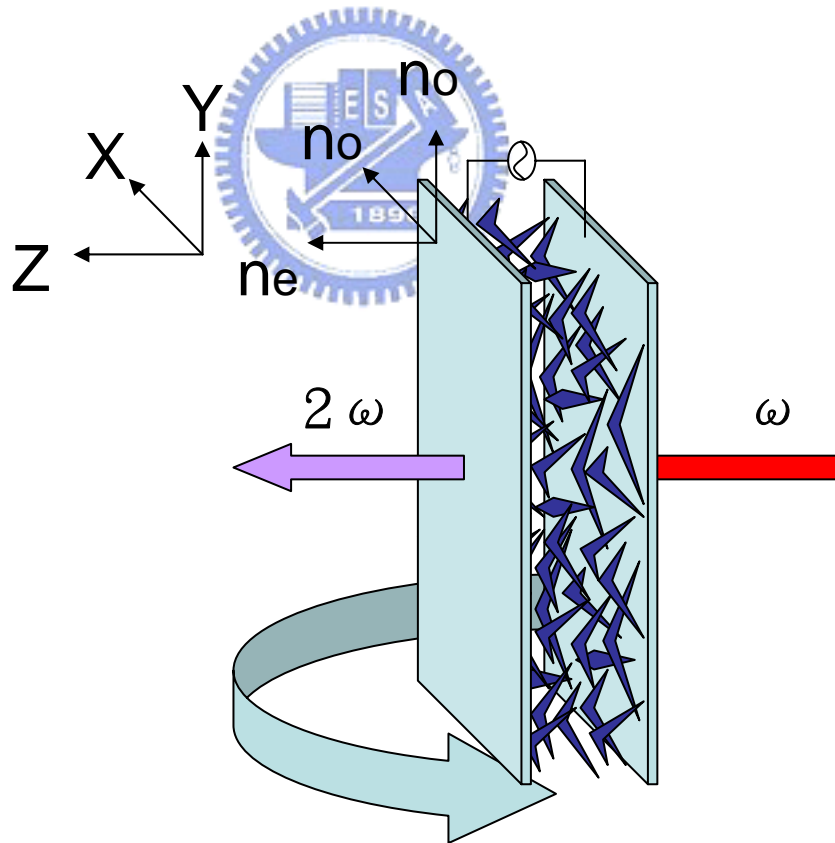


圖 3-2-3.2 討論本實驗座標設定下的等效樣品折射率。

而S波入射光的等效折射率則為 $n_{o-\omega}$ 、S波倍頻光的等效折射率則為 $n_{o-2\omega}$ 。且由(式3-1.7)、(式3-1.9)可知，在入射光和倍頻光折射率相同時具有相位匹配條件。已知S波入射光、S波倍頻光的折射率不為角度的函數，而P波入射光和P波倍頻光的折射率：(式3-2-3.1)、(式3-2-3.2)則是角度的偶函數，所以總波向量差亦為入射角的偶函數，也因此對稱的入射角處皆可出現最接近相位匹配的性質，而得到對入射角對稱的訊號峰值。

### 3-2-4 S12液晶樣品的等效非線性係數

若以單一香蕉型液晶分子的構造討論，可知其屬於 $C_2$ 對稱，又稱點群2。由文獻[17]上可知，在(如圖3-2-4.1)的X Y Z座標設定上，這類分子的非線性係數張量為：

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \sin(\varphi) \cdot \cos(\varphi)D & \cos^2(\varphi)D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sin^2(\varphi)D & \sin(\varphi) \cdot \cos(\varphi)D & 0 \\ \cos^2(\varphi)D & \sin^2(\varphi)D & d & 0 & 0 & \sin(\varphi) \cdot \cos(\varphi)D \end{pmatrix} \quad (3-2-4.1)$$

此矩陣之推導於後介紹，其中

$$D = Nf^3 \beta_{\xi\xi\xi} \quad (3-2-4.2)$$

$$d = Nf^3 \beta_{\zeta\zeta\zeta} \quad (3-2-4.3)$$

$\beta_{\xi\xi\xi}$ 、 $\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ 分別為液晶分子相應座標(圖3-2-4.1)的超極化率(Hyperpolarizability)，N為分子密度(Density of molecules)，f為局部場因子(Local field factor)。

依(圖3-2-4.1)中的座標定義，可視D、d為此分子在巨觀(以理想晶體

排列)時之非線性係數。依其座標以矩陣表示如下：

$$\begin{pmatrix} P_\xi \\ P_\eta \\ P_\zeta \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D & 0 & d & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_\xi^2 \\ E_\eta^2 \\ E_\zeta^2 \\ 2E_\eta E_\zeta \\ 2E_\zeta E_\xi \\ 2E_\xi E_\eta \end{pmatrix} \quad (3-2-4.4)$$

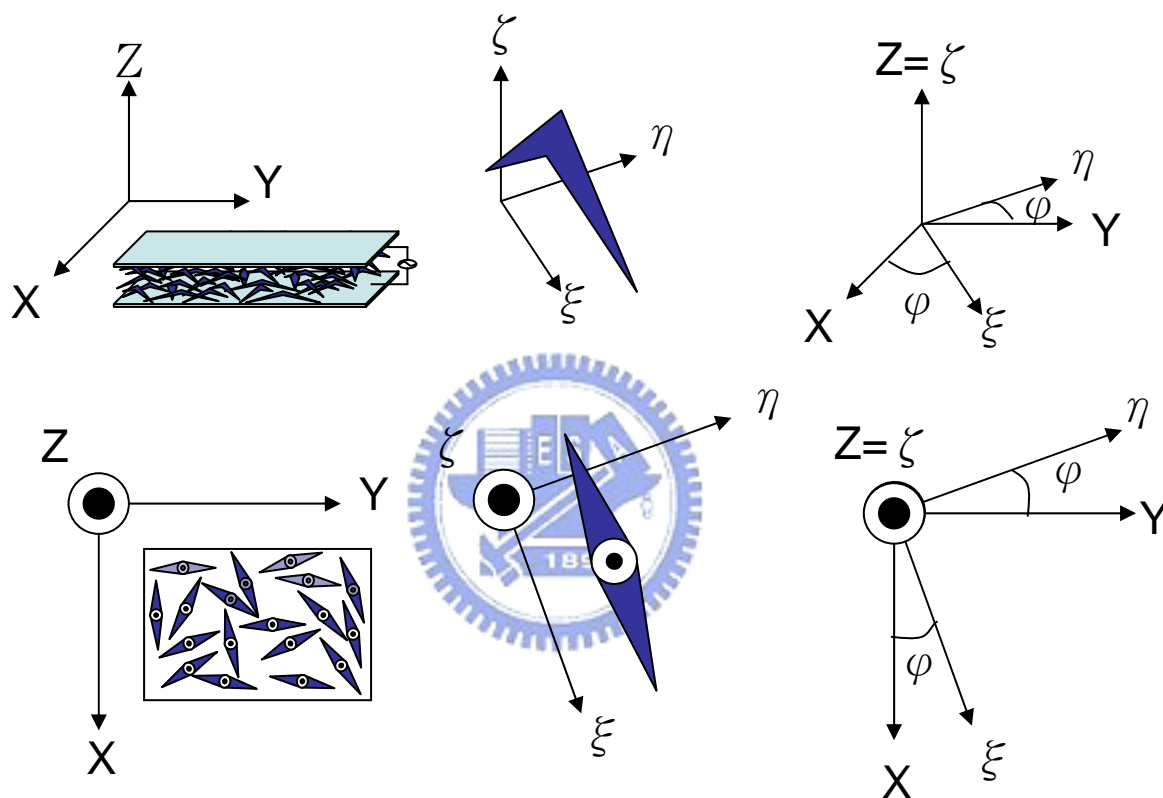


圖 3-2-4.1 樣品座標與液晶分子座標之關係。

在這裡假定此分子之非線性係數色散是可忽略的，則可引用克萊因曼對稱條件(Kleinman Symmetry Condition)，故D值在非線性係數矩陣中除了出現在第三列第一行外，同時也存在於第一列第五行。將矩陣式展開可得：

$$P_\xi = \epsilon_0 \cdot D \cdot 2E_\zeta E_\xi \quad (3-2-4.5)$$

$$P_\zeta = \epsilon_0 \cdot D \cdot E_\xi^2 + \epsilon_0 \cdot d \cdot E_\zeta^2 \quad (3-2-4.6)$$

可將D及d的效果以圖示表示如(圖3-2-4.2)。其中(式3-2-4.4)中的非線性係數矩陣，依照(圖3-2-4.1)中的座標定義，可以座標轉換為實驗中所使用之樣品的XYZ座標(如圖3-1.1)：

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D & 0 & d & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos^2 \varphi & \sin^2 \varphi & 0 & 0 & 0 & \sin \varphi \cdot \cos \varphi \\ \sin^2 \varphi & \cos^2 \varphi & 0 & 0 & 0 & -\sin \varphi \cdot \cos \varphi \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ -\sin \varphi \cdot \cos \varphi & \sin \varphi \cdot \cos \varphi & 0 & 0 & 0 & \frac{\sin^2 \varphi - \cos^2 \varphi}{2} \end{pmatrix} \quad (3-2-4.7)$$

依照上式的座標轉換，即可得到(式3-2-4.1)的結果。

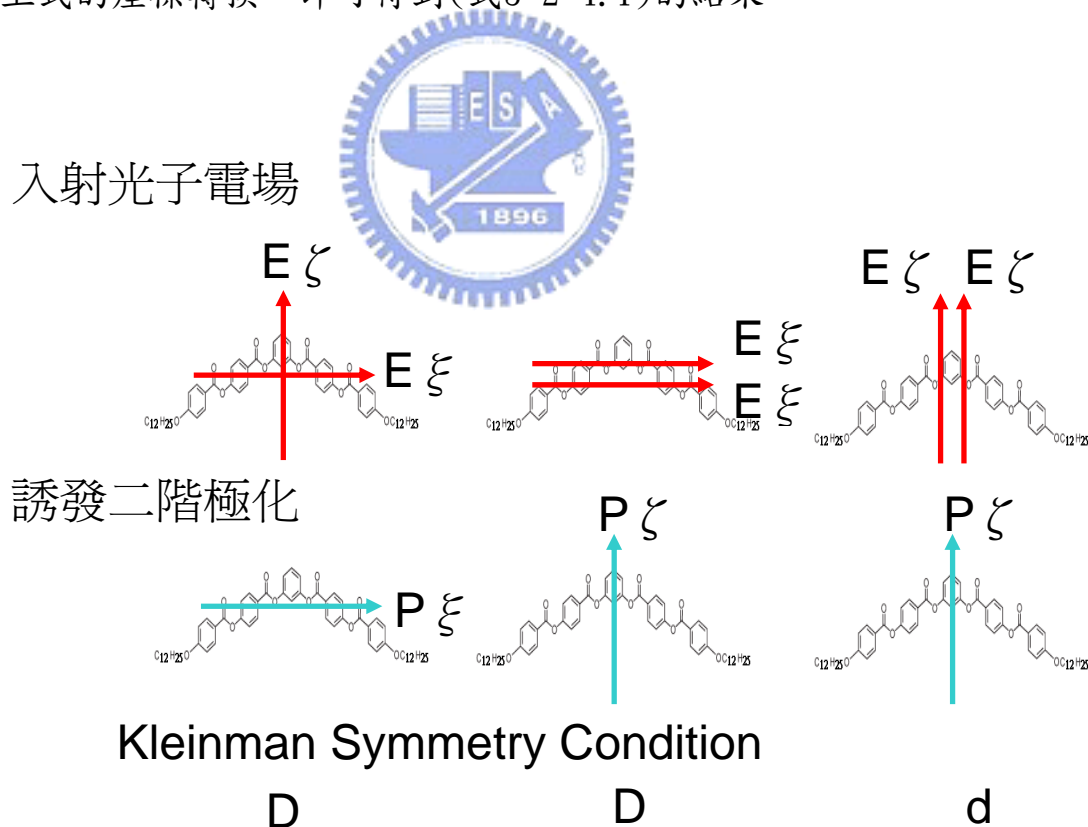


圖 3-2-4.2 非線性係數D和d的作用效果。

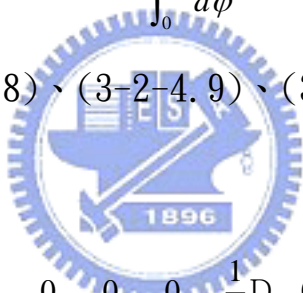
如假定樣品中的液晶分子採混合域分佈。則假設雷射打在樣品上之光點範圍內分子長軸方向和樣品座標的夾角  $\varphi$  為  $0\sim 360$  度的分布，而得到的訊號則為其平均的效果。所以可將非線性係數張量取其平均，成為樣品的等效非線性係數張量。

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} d\varphi} = \frac{1}{2} \quad (3-2-4.8)$$

$$\langle \sin^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} d\varphi} = \frac{1}{2} \quad (3-2-4.9)$$

$$\langle \sin \varphi \cdot \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \sin \varphi \cdot \cos \varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} d\varphi} = 0 \quad (3-2-4.10)$$

由式(3-2-4.1)、(3-2-4.8)、(3-2-4.9)、(3-2-4.10)可得到樣品的等效非線性係數張量為：



$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}D & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}D & \frac{1}{2}D & d & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3-2-4.11)$$

所描述的非線性係數張量屬於  $C_{2v}$  對稱，又稱點群  $mm2$ 。符合隨機域的假設，亦不違背分子極畫方向隨交流電場變換的結果。

接著依造(圖3-1.1)的實驗座標描述，以及(式3-1.4)的結果，計算出本實驗在不同入射光偏振和倍頻光偏振組合下的等效非線性係數。



$$\begin{cases} p-p : d_{eff-pp}(\theta) = \frac{3}{2} D \cos^2 \theta \sin \theta + d \sin^3 \theta \\ p-s : d_{eff-ps}(\theta) = 0 \\ s-p : d_{eff-sp}(\theta) = \frac{1}{2} D \sin \theta \\ s-s : d_{eff-ss}(\theta) = 0 \end{cases} \quad (3-2-4.12)$$

故藉由討論偏振組合P-P和S-P的實驗訊號，可計算得知D和d值的比率關係。

### 3-2-5 混合域與隨機域的比較

在3-2-2和3-2-4的討論中，是以混合域的假設來看待整個樣品的等效非線性性質。但在此假設下，根據(式3-1.5)和(式3-2-4.12)，P-S和S-S偏振模式下，理應無二次諧波訊號。但根據實驗結果(圖3-2-5.1)，發現雖然S-S偏振模式下的訊號極其微小，但在P-S偏振模式下仍有與S-P偏振模式大小相當之訊號。故提出了與混合域模型類似，但等效非線性性質卻不盡相同的隨機域模型(如圖3-2-5.2)。

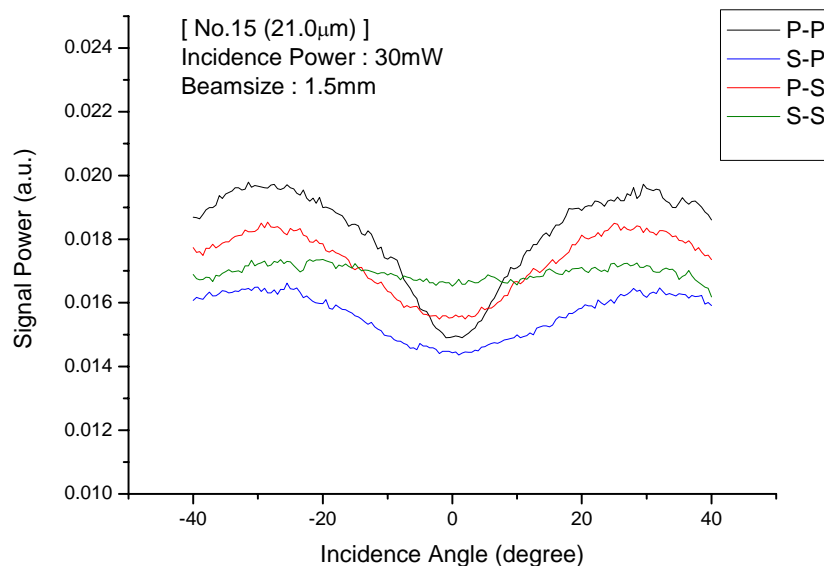


圖 3-2-5.1 包含 P-P、S-P、P-S、S-S 的實驗數據圖。

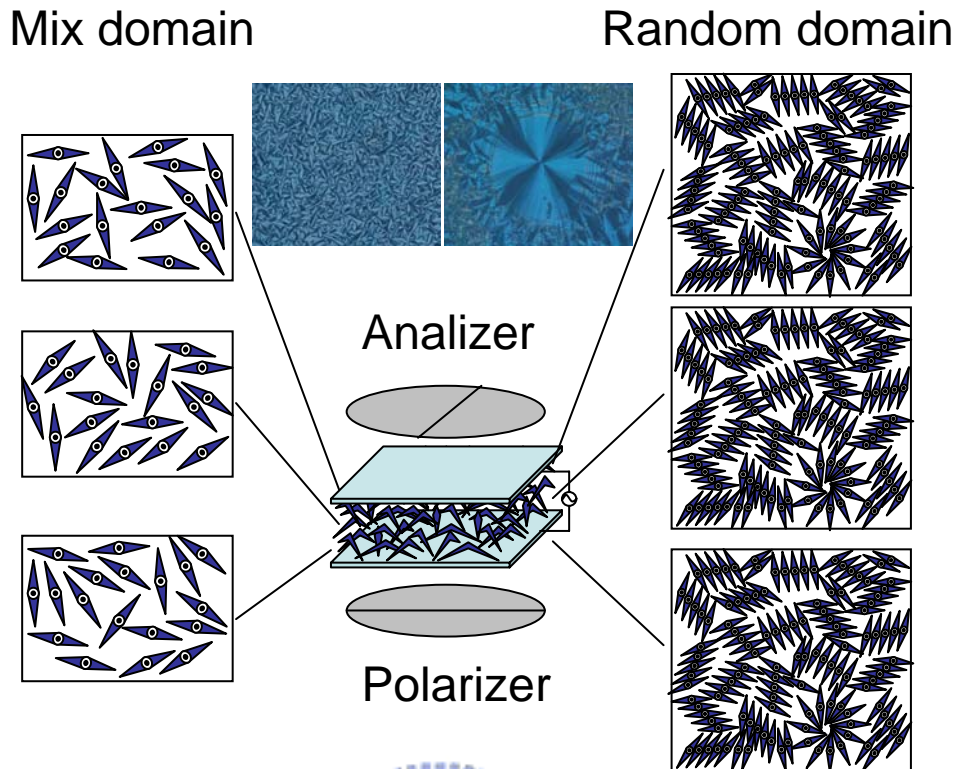


圖 3-2-5.2 混合域與隨機域比較示意圖。

與混合域模型不同的是，隨機域模型假設同方向的液晶分子群，是以較大面積的區塊分布，而非混合域模型假設分子是以隨機方向(除了極化方向外)均勻混合。其在樣品的等效非線性性質之不同之處在於，混合域模型可以平均概念得到一等效的非線性係數矩陣，代表此樣品在不同的位置上會有相同的等效非線性效果。而隨機域模型則是以不同方向之分子群隨機分佈為前提，造成樣品上的不同位置有不同的非線性效果，而二次諧波訊號則是由光點所涵蓋中的不同區塊所共同貢獻的訊號和。故在計算上，每個區塊有各自的非線性係數矩陣：

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \sin(\varphi) \cdot \cos(\varphi)D & \cos^2(\varphi)D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sin^2(\varphi)D & \sin(\varphi) \cdot \cos(\varphi)D & 0 \\ \cos^2(\varphi)D & \sin^2(\varphi)D & d & 0 & 0 & \sin(\varphi) \cdot \cos(\varphi)D \end{pmatrix} \quad (3-2-5.1)$$

以及每區塊獨立的等效非線性係數：

$$\begin{cases} P-P : d_{\text{eff}}(\theta, \varphi) = 3D \cos^2 \theta \sin \theta \cos^2 \varphi + d \sin^3 \theta \\ P-S : d_{\text{eff}}(\theta, \varphi) = 2D \cos \theta \sin \theta \cos \varphi \sin \varphi \\ S-P : d_{\text{eff}}(\theta, \varphi) = D \sin \theta \sin^2 \varphi \\ S-S : d_{\text{eff}}(\theta, \varphi) = 0 \end{cases} \quad (3-2-5.2)$$

每區塊的二次諧波訊號個別正比於等效非線性係數的平方，而所有區塊貢獻的綜合效果，則是各區塊的平均效果，可視為正比於等效非線性係數的平方對  $\varphi$  角的平均結果：

$$\begin{cases} P-P : d_{\text{eff}}(\theta, \varphi)^2 = 9D^2 \cos^4 \theta \sin^2 \theta \cos^4 \varphi + 6Dd \cos^2 \theta \sin^4 \theta \cos^2 \varphi + d^2 \sin^6 \theta \\ P-S : d_{\text{eff}}(\theta, \varphi)^2 = 4D^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi \\ S-P : d_{\text{eff}}(\theta, \varphi)^2 = D^2 \sin^2 \theta \sin^4 \varphi \\ S-S : d_{\text{eff}}(\theta, \varphi)^2 = 0 \end{cases} \quad (3-2-5.3)$$

(3-2-5.3)對 $0 \sim 360^\circ$ 分佈的 $\varphi$ 角取平均，則為：

$$\begin{cases} P-P : \langle d_{\text{eff}}(\theta)^2 \rangle = 3.375D^2 \cos^4 \theta \sin^2 \theta + 3Dd \cos^2 \theta \sin^4 \theta + d^2 \sin^6 \theta \\ P-S : \langle d_{\text{eff}}(\theta)^2 \rangle = 0.5D^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \\ S-P : \langle d_{\text{eff}}(\theta)^2 \rangle = 0.375D^2 \sin^2 \theta \\ S-S : \langle d_{\text{eff}}(\theta)^2 \rangle = 0 \end{cases} \quad (3-2-5.4)$$

可以發現，在S-P模式下，的確有著訊號的存在。

至於實驗數據該採取混合域的模型，或者隨機域的模型。可能跟區塊大小與光波長度的相對關係有關，如有更多不同波長的實驗數據，也許能整理出在不同波長下所該採取何種模型的標準。

### 3-2-6 散射效果的考慮

由於在實驗中發現，等相性液態時的背景訊號值(理論上此時不該有二次諧波產生)，有部份高於液晶態下樣品的訊號值的現象(見圖3-2-6.1)。且根據(式3-1.5)愈厚的樣品，理應有愈大的二次諧波訊號值，但實驗結果並不然(見圖3-2-6.2)。且在樣品處於液晶態時，可由肉眼觀察到明顯的散射現象。故懷疑散射現象會造成訊號衰減的顯著影響。故使用2-3-4中的系統，進行散射效應的量測。

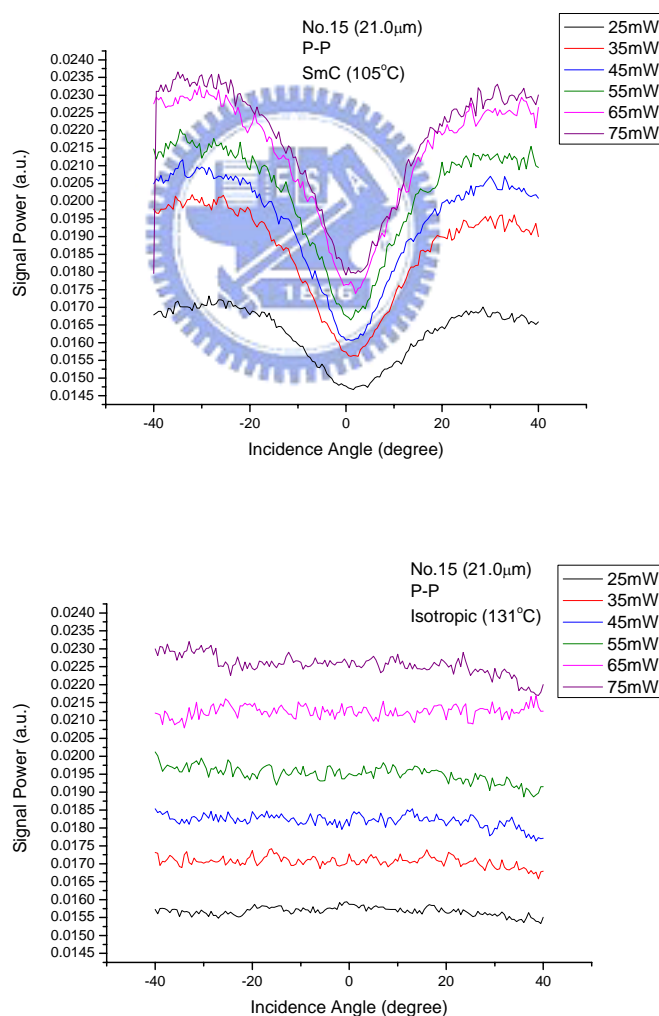


圖 3-2-6.1 液晶態訊號與等向性液態背景訊號比較圖。

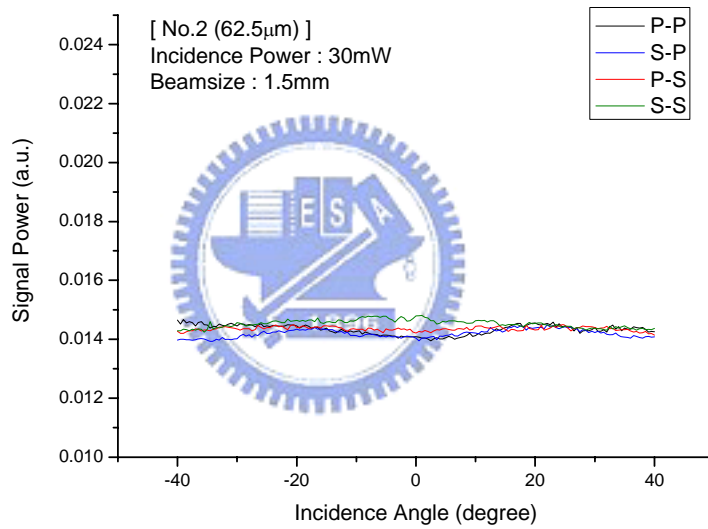
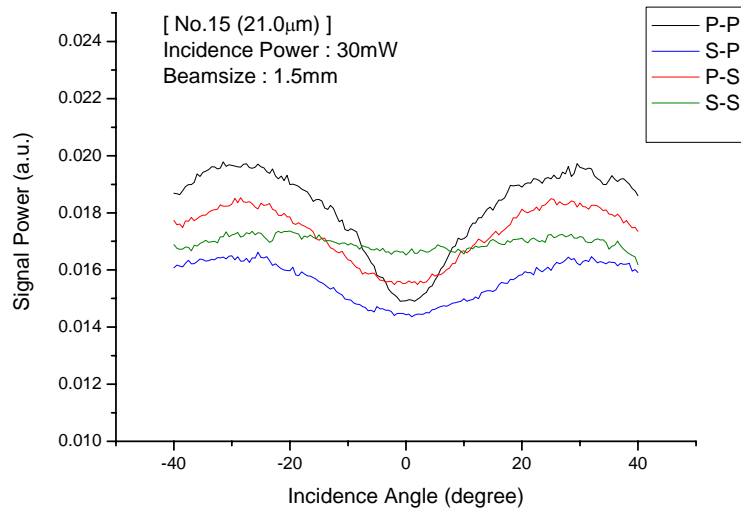


圖 3-2-6.2 薄樣品與厚樣品訊號比較圖。

首先假設樣品在不同波長下散射效應雷同，故在散射效應的量測上使用氬氬雷射作為光源。並假設其透射光因散射造成的衰減量與液晶層厚度呈自然指數的關係，可由下式定義出相對於樣品在等相性液態時的散射因子  $\alpha$ 。(見圖3-2-6.3)

$$I_t^{SmC}{}_{800} \equiv I_t^{ISO}{}_{800} \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (3-2-6.1)$$

其中  $I_t^{SmC}_{800}$  為液晶態下的透射光強度， $I_t^{ISO}_{800}$  為等相性液態時的透射光強度， $d$ 在此指垂直入射時的液晶層的厚度，即樣品間隙。

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_t^{SmC}_{800}}{I_t^{ISO}_{800}}\right) \quad (3-2-6.2)$$

藉由改變施加在樣品上的電場大小及頻率，可以藉由實驗量得不同狀態下的  $\alpha$  值，有助於在二次諧波產生的實驗中，估計散射所造成的影響。

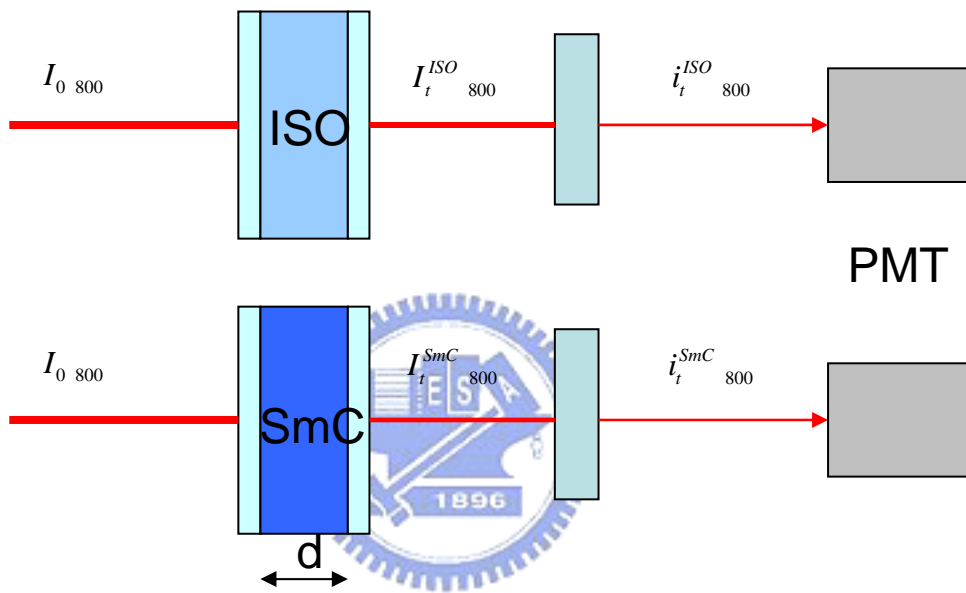


圖 3-2-6.3 層狀 C 型液晶態相對等相性液態的穿透光示意圖。

在二次諧波產生中，由於倍頻光的強度正比於入射光的強度平方，故在考慮散射效應時會更為複雜。考慮一液晶層厚度為  $d$  的樣品(如圖 3-2-6.4)，如圖中所示，假設入射光進入液晶層後  $z$  的距離後，發生了二次諧波產生效應。入射光首先會因散射影響相較於剛進入液晶層時而有所衰減：

$$I_{in}^{(z)}_{800} \propto I_{0\ 800} \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (3-2-6.3)$$

並且已知產生的二次諧波強度與產生處的單頻光強度平方呈正比：

$$I_{SHG\ 400}^{(z)} \propto (I_{in\ 800}^{(z)})^2 \quad (3-2-6.4)$$

將(式3-2-6.3)帶入(3-2-6.4)可得以下關係：

$$I_{SHG\ 400}^{(z)} \propto (I_{0\ 800})^2 \cdot e^{-2\alpha \cdot z} \quad (3-2-6.5)$$

而在z處產生的倍頻光，仍需在液晶層中行經d-z的距離，且其間所產生的散射效果，使得透射出的倍頻光具有以下的關係：

$$I_t^{(z)}{}_{400} \propto I_{SHG\ 400}^{(z)} \cdot e^{-\alpha \cdot (d-z)} \quad (3-2-6.6)$$

整合(3-2-6.6)和(3-2-6.5)可得散射後的透射倍頻光與入射光之關係如：

$$I_t^{(z)}{}_{400} \propto (I_{0\ 800})^2 \cdot e^{-\alpha \cdot (d+z)} \quad (3-2-6.7)$$

式子中的  $I_t^{(z)}{}_{400}$  表入射光進入液晶層距離z後，發生二次諧波產生所的倍頻光經散設透射出樣品時的光強度。

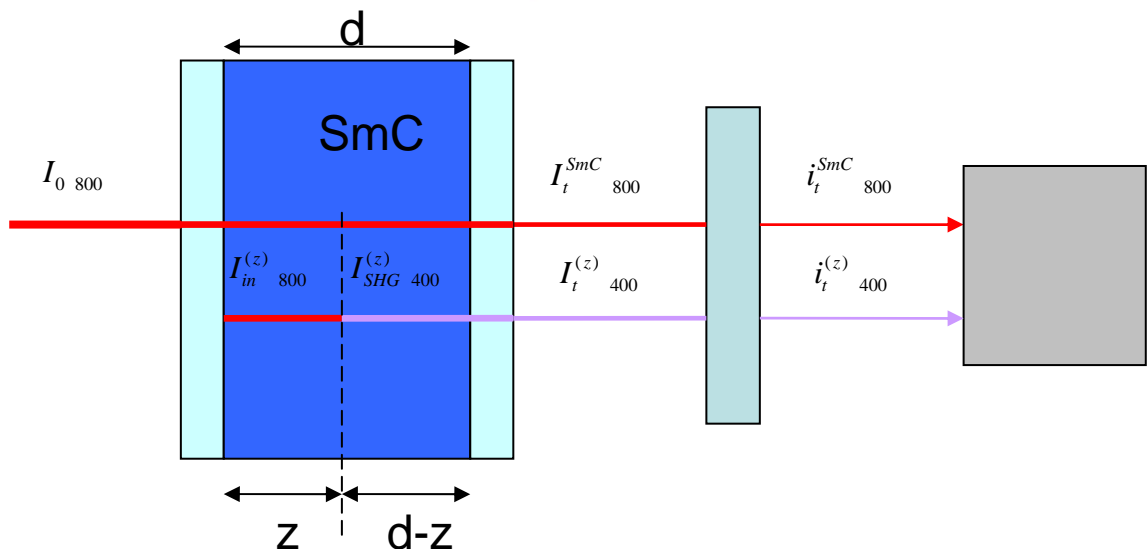


圖 3-2-6.4 液晶態下雷射光穿透深度 z 的液晶層後發生 SHG，再穿透 d-z 距離的液晶層之過程示意圖。



再假設二次諧波產生的位置，是均勻分布在樣品的各個深度中，故式子(3-2-6.7)需進一步考慮其發生深度 $z$ 均勻分布在 $0$ 至 $d$ 的狀況，如(圖3-2-6.5)其效果如下式：

$$\langle I_t^{(z)} \rangle_z = \frac{\int_0^d I_t^{(z)} dz}{\int_0^d dz} \quad (3-2-6.8)$$

連同考慮(3-2-6.7)的關係，可得：

$$\langle I_t^{(z)} \rangle_z \propto (I_{0800})^2 \cdot \frac{e^{-\alpha d} \cdot (1 - e^{-\alpha d})}{d \cdot \alpha} \quad (3-2-6.9)$$

故  $\frac{e^{-\alpha d} \cdot (1 - e^{-\alpha d})}{d \cdot \alpha}$  為二次諧波產生在考慮散射影響下，與其倍頻訊號所正比的散射項。

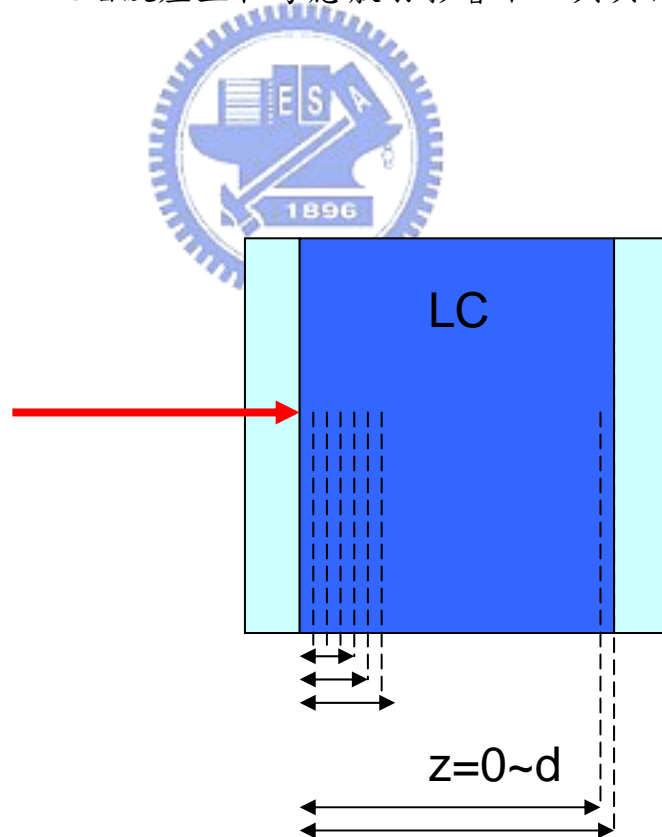


圖 3-2-6.5 入射光在液晶層中不同深度處均勻地發生 SHG 示意圖。

將(式3-2-6.9)中的散射項，連同(式3-1.5)一起考慮，可以將關於液晶層厚度 $d$ 及散射因子 $\alpha$ 的影響整理成一和二次諧波訊號正比的關聯項：

$$SHG \text{ Signal Power } (d, \alpha) \propto \frac{d \cdot (e^{-\alpha d} - e^{-2\alpha d})}{\alpha} \quad (3-2-6.10)$$

將此散射關聯項，在不同的 $\alpha$ 下做圖(見圖3-2-6.6、圖3-2-6.7)。可知其在不同的外加電場條件(不同的 $\alpha$ )下，散射對二次諧波訊號產生的影響隨著不同的液晶層厚度而有所變化。知道此散射效應與訊號的關係，有助於未來在樣品設計上厚度選擇的參考。

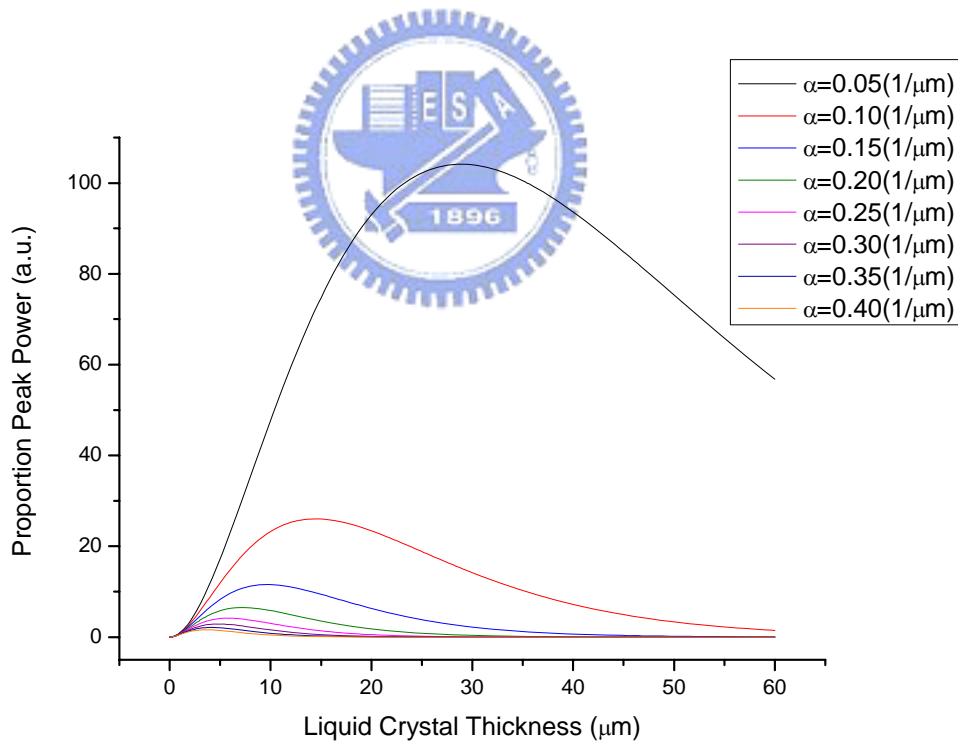


圖 3-2-6.6 圖中橫座標為液晶層厚度(微米)，縱座標為散射項  
分別對應不同的散射因子 $\alpha$ (1/微米)。

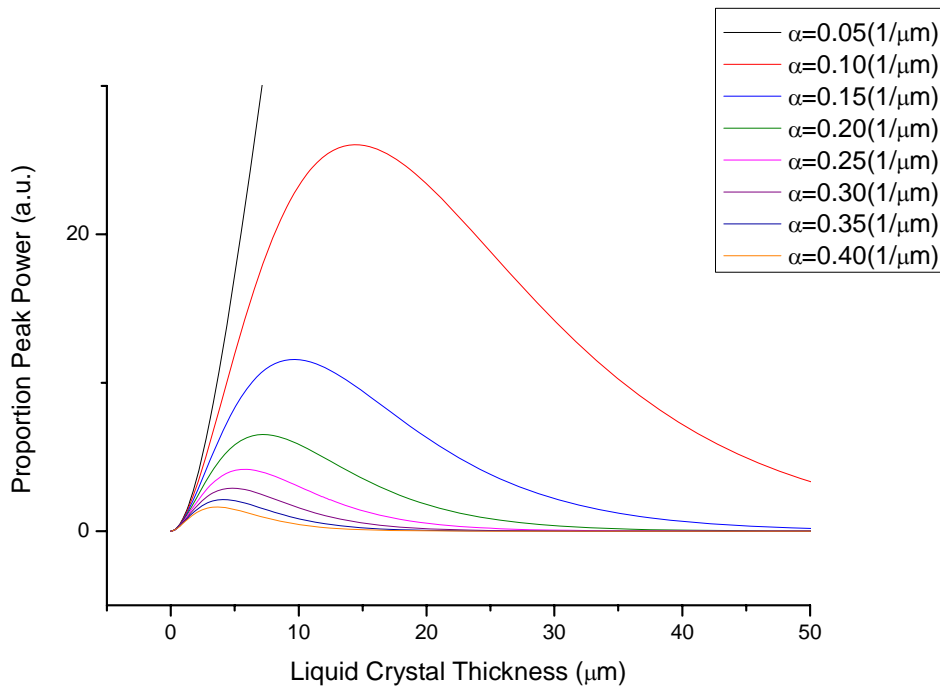


圖 3-2-6.7 (圖 3-2-6.6)的局部放大圖，橫座標為液晶層厚度(微米)，縱座標為散射項，分別對應不同的散射因子 $\alpha$ (1/微米)。

### 3-3 S12液晶樣品訊號數據的分析與處理

#### 3-3-1 分析S12香蕉型鐵電性液晶非線性係數之比值

在3-2-3的討論中，估計會隨著旋轉樣品，而在對稱的入射角處出現近似相位匹配的訊號峰值。換言之，訊號對角度的做圖，將會看見峰值在對稱的位置上。在考慮樣品、加熱盒、和旋轉平台的角誤差下，如(圖3-3-1.1)所示意，將實驗中最接近相位匹配處(鋒值處)的正角度和負角度取絕對值後平均，作為數據中的鋒值出現角度。且入射光與倍頻光在不同的偏振組

合下，可能在不同的角度下出現訊號峯值，也就是不同的偏振組合對應不同的峯值出現角，將由數據中找出，並在分析時利用。

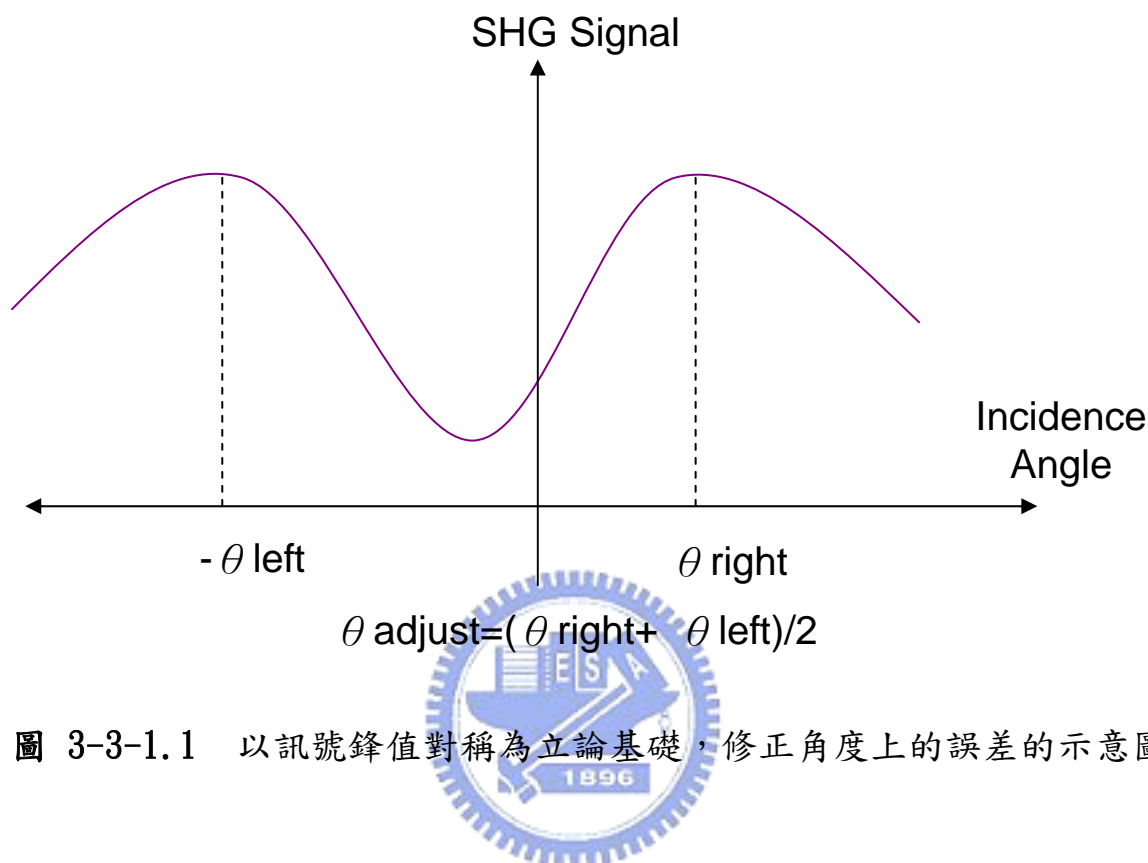


圖 3-3-1.1 以訊號峯值對稱為立論基礎，修正角度上的誤差的示意圖。

在3-2-4的討論中，由(式3-2-4.12)可預估，可以在P波入射時得到P波的倍頻訊號(p-p)，以及在S波入射時得到P波的倍頻訊號(s-p)。定義p-p的峯值出現角為 $\theta_{p-p}$ 、s-p的峯值出現角為 $\theta_{s-p}$ 。考慮濾波器微小露光所造成的背景訊號也對訊號數據有貢獻，故本實驗中將數據中峰值與最低值的差距，作為近似相位匹配時的倍頻訊號功率值。並藉由比較在固定入射功率下，p-p與s-p的倍頻訊號，來計算D與d的比值。

根據(式3-1.1)，將p-p在最接近相位匹配時的訊號值除以s-p在最接近相位匹配時的訊號值，並考慮(式3-1.6)厚度與入射角的關係，可得：

$$\frac{Power_{2\omega-pp}}{Power_{2\omega-sp}} = \frac{\cos^2 \theta_{s-p}}{\cos^2 \theta_{p-p}} \cdot \left( \frac{d_{eff-pp}(\theta_{p-p})}{d_{eff-sp}(\theta_{s-p})} \right)^2 \quad (3-3-1.1)$$

如以混合域模型考慮，則可將(3-2-4.12)式的結果代入(3-3-1.1)式中，並以代數 $\gamma$ 定義d:D的比值，可得：

$$\gamma \equiv \frac{d}{D} \quad (3-3-1.2)$$

$$\frac{Power_{2\omega-pp}}{Power_{2\omega-sp}} = \frac{\cos^2 \theta_{s-p}}{\cos^2 \theta_{p-p}} \cdot \left( \frac{3 \cos^2 \theta_{p-p} \sin \theta_{p-p}}{\sin \theta_{s-p}} + \frac{2\gamma \sin^3 \theta_{p-p}}{\sin \theta_{s-p}} \right)^2 \quad (3-3-1.3)$$

若以隨機域模型考慮，則是改以(3-2-5.4)式的結果帶入(3-3-1.1)式中。

可得下式：

$$\frac{Power_{2\omega-pp}}{Power_{2\omega-sp}} = \frac{\cos^2 \theta_{s-p}}{\cos^2 \theta_{p-p}} \cdot \left( \frac{3.375 \cos^4 \theta_{p-p} \sin^2 \theta_{p-p}}{0.375 \sin^2 \theta_{s-p}} + \frac{3\gamma \cos^2 \theta_{p-p} \sin^4 \theta_{p-p}}{0.375 \sin^2 \theta_{s-p}} + \frac{\gamma^2 \sin^6 \theta_{p-p}}{0.375 \sin^2 \theta_{s-p}} \right) \quad (3-3-1.4)$$

藉由(3-3-1.3)和(3-3-1.4)式，代入p-p和s-p的訊號比值，和個別的訊號峰值角，再以數學軟體Mathcad求最接近實根得實數 $\gamma$ 值，便為到此香蕉型鐵電性液晶分子之非線性係數d和D的比率關係。

### 3-3-2 修正散射效果對二次諧波訊號的影響

由3-2-6的討論中可知，實驗中散射效應會對光電倍增管所接收的倍頻訊號強度產生影響，其效果如(式3-2-6.9)所示。訊號正比於 $\frac{e^{-\alpha d} \cdot (1 - e^{-\alpha d})}{d \cdot \alpha}$ 項，此項的效果受到樣品厚度和不同外加場條件的影響。由(式3-1.5)和(式3-2-6.9)可整理出整個實驗中所能操控的變數，對實驗的影響：

$$I_{2\omega} \propto L^2 \cdot d_{eff}^2 \cdot \left( \frac{\sin(\Delta k \cdot L/2)}{\Delta k \cdot L/2} \right)^2 \cdot \left[ \frac{e^{-\alpha d} \cdot (1 - e^{-\alpha d})}{d \cdot \alpha} \right] \cdot I_{\omega}^2 \quad (3-3-2.1)$$

根據式子(3-1.6)和(3-1.9)若考慮在固定入射角下近似相位匹配情形時(訊號峰值處)，並維持固定入射的光強度，可得：

$$\left[ \frac{I_{2\omega}}{e^{-\alpha d} \cdot (1 - e^{-\alpha d})} \right] \propto d_{eff}^2 \quad (3-3-2.2)$$

故同一樣品(相同厚度d)，在不同的電壓條件(不同的散射因子 $\alpha$ )下，會有不同的散射效果項，以接收到的訊號除與此效果項，則可觀察到純粹為非線性係數所影響的效果。



## 第四章 數據結果與分析討論

本章將陳列出以第二章的實驗裝置所進行之實驗數據，並以第三章所提出的理論分析方法來對 S12 香蕉型鐵電性液晶在二次諧波產生上的各種現象進行相關的討論。

### 4-1 S12 香蕉型鐵電性液晶的非線性係數比值

以一樣品間隙 21.0 微米的 AP 樣品。內容液晶為(圖 2-1.2)所示。由於(式 3-1.8)的關係可知，偵測到的二次諧波產生訊號功率，理論上正比於入射光功率的平方再除以落在樣品上的光點面積。其單位為平方瓦每平方公尺，將在以下作為實驗數據的入射光等級參數。而實驗並裝置如(圖 2-3-3.1(i)、(ii))所示(差別在透鏡的使用與否)，在以下的數據陳列中，將分類為(i)和(ii)類，來表示所使用的系統。

實驗中的離散數據，藉由數學軟體 TableCurve 2D v5.01 fitting 出的連續趨勢圖來輔助找出訊號的相位匹配點。而 p-p 及 s-p 在相位匹配時的訊號大小，將會由左右峰值取其平均。並且如 3-3-1 所討論的，以下所列出的 s-p 及 p-p 相位匹配角，皆經過(圖 3-3.1)所示意的方式作過角度平移的修正，但未修正的原始數據會置於(圖 4-1.1~4-1.9)中。最後在將找出的參數以 3-3-1 中最後討論的方法，以數學軟體 Mathcad 14 找出最接近的  $d/D$  值。並分別列出採混合域和隨機域模型所計算得到的結果，如(表



4-1.1)、(表 4-1.2)所示。

表 4-1.1 採混合域模型的分析結果 (訊號值為任意單位之功率)

系統(i) (圖 2-3-3.1(i))						
入射光 ( $W^2/m^2$ )	p-p 平均 訊號值	修正後 $\theta_{p-p}$	s-p 平均 訊號值	修正後 $\theta_{s-p}$	d/D 比值	原始數據(圖)
355.11	0.002288	27.43°	0.00087	30.40°	-1.248	(圖 4-1.1)
511.36	0.004598	27.75°	0.00197	30.15°	-1.529	(圖 4-1.2)
696.02	0.004081	29.77°	0.00201	30.98°	-1.55	(圖 4-1.3)
1150.56	0.004673	32.40°	0.00246	32.73°	-1.292	(圖 4-1.4)
1718.75	0.004802	32.47°	0.00277	31.87°	-1.474	(圖 4-1.5)
2400.56	0.005505	32.75°	0.00323	34.31°	-1.257	(圖 4-1.6)
3196.02	0.005287	30.77°	0.00333	36.65°	-1.225	(圖 4-1.7)
系統(ii) (圖 2-3-3.1(ii))						
入射光 ( $W^2/m^2$ )	p-p 平均 訊號值	修正後 $\theta_{p-p}$	s-p 平均 訊號值	修正後 $\theta_{s-p}$	d/D 比值	原始數據(圖)
1101.32	0.002888	29.64°	0.00121	31.36°	-1.251	(圖 4-1.8)
4405.28	0.005695	33.50°	0.00275	31.75°	-1.215	(圖 4-1.9)

表 4-1.2 採隨機域模型分析結果(訊號值為任意單位之功率)

系統(i) (圖 2-3-3.1(i))						
入射光 ( $W^2/m^2$ )	p-p 平均 訊號值	修正後 $\theta_{p-p}$	s-p 平均 訊號值	修正後 $\theta_{s-p}$	d/D 比值	原始數據(圖)
355.11	0.002288	27.43°	0.00087	30.40°	-2.034	(圖 4-1.1)
511.36	0.004598	27.75°	0.00197	30.15°	-2.588	(圖 4-1.2)
696.02	0.004081	29.77°	0.00201	30.98°	-2.767	(圖 4-1.3)
1150.56	0.004673	32.40°	0.00246	32.73°	-2.333	(圖 4-1.4)
1718.75	0.004802	32.47°	0.00277	31.87°	-2.931	(圖 4-1.5)
2400.56	0.005505	32.75°	0.00323	34.31°	-2.268	(圖 4-1.6)
3196.02	0.005287	30.77°	0.00333	36.65°	-2.085	(圖 4-1.7)
系統(ii) (圖 2-3-3.1(ii))						
入射光 ( $W^2/m^2$ )	p-p 平均 訊號值	修正後 $\theta_{p-p}$	s-p 平均 訊號值	修正後 $\theta_{s-p}$	d/D 比值	原始數據(圖)
1101.32	0.002888	29.64°	0.00121	31.36°	-2.098	(圖 4-1.8)
4405.28	0.005695	33.50°	0.00275	31.75°	-2.217	(圖 4-1.9)

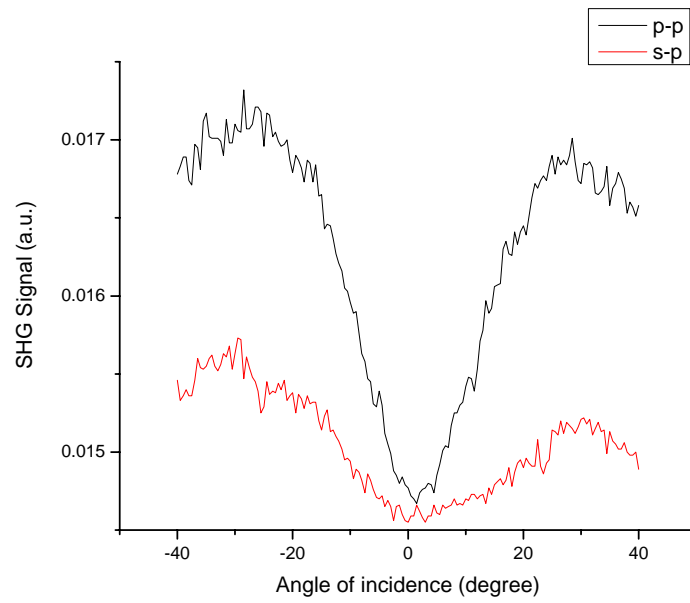


圖 4-1.1 單位面積入射光功率平方為 355.11(平方瓦/平方公尺)

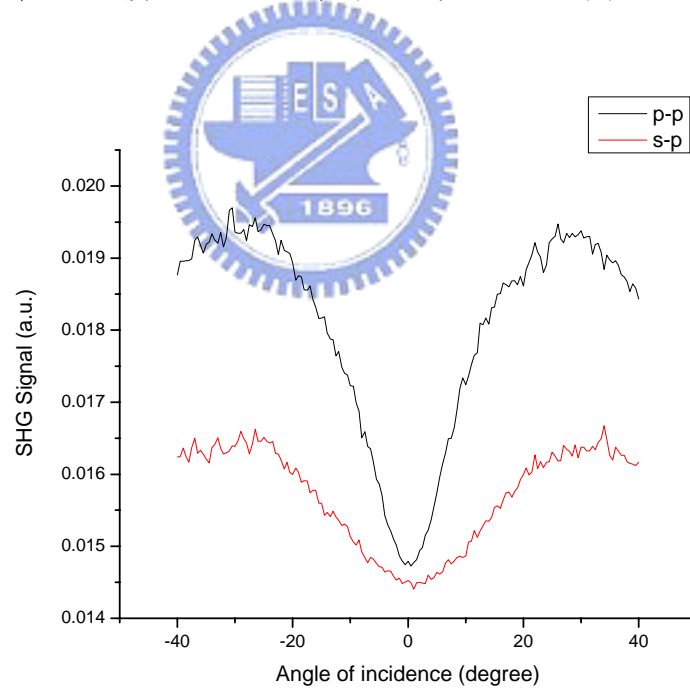


圖 4-1.2 單位面積入射光功率平方為 511.36(平方瓦/平方公尺)

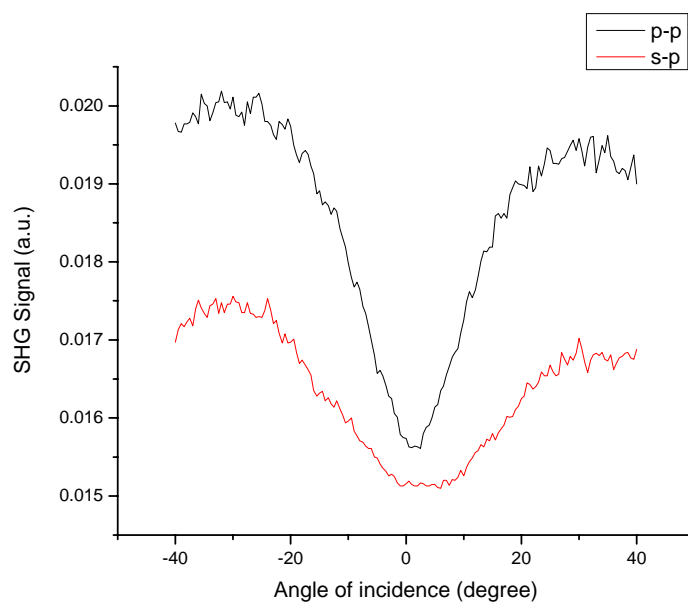


圖 4-1.3 單位面積入射光功率平方為 696.02(平方瓦/平方公尺)

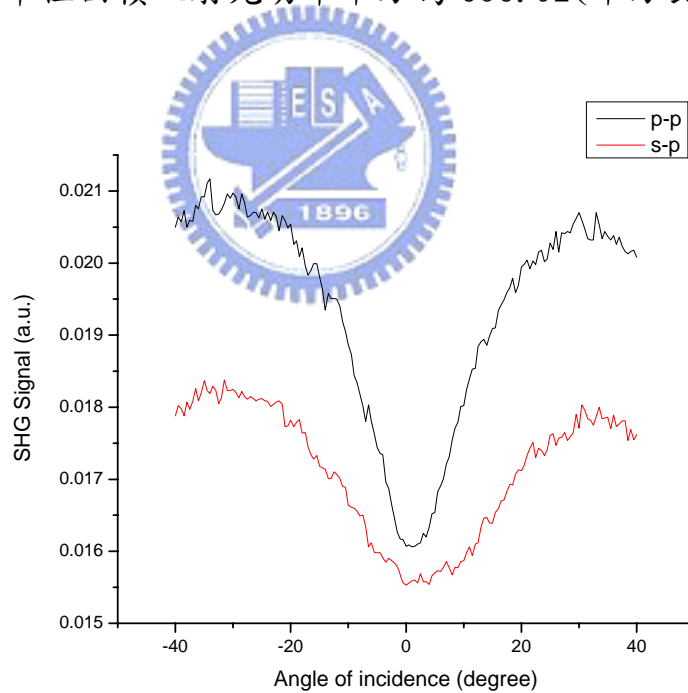


圖 4-1.4 單位面積入射光功率平方為 1150.56(平方瓦/平方公尺)

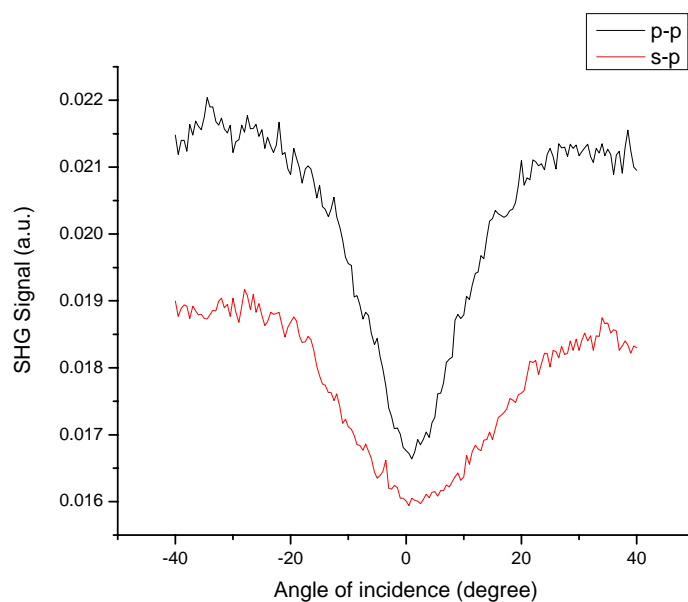


圖 4-1.5 單位面積入射光功率平方為 1718.75(平方瓦/平方公尺)

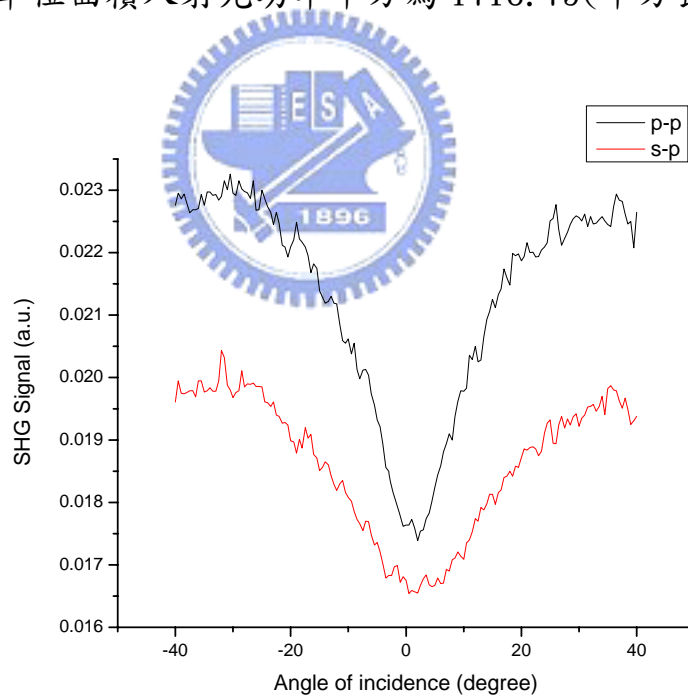


圖 4-1.6 單位面積入射光功率平方為 2400.56(平方瓦/平方公尺)

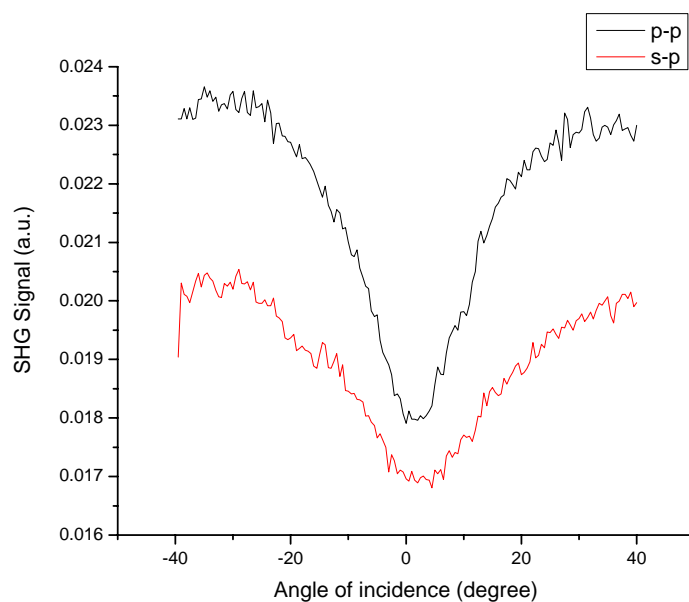


圖 4-1.7 單位面積入射光功率平方為 3196.02(平方瓦/平方公尺)

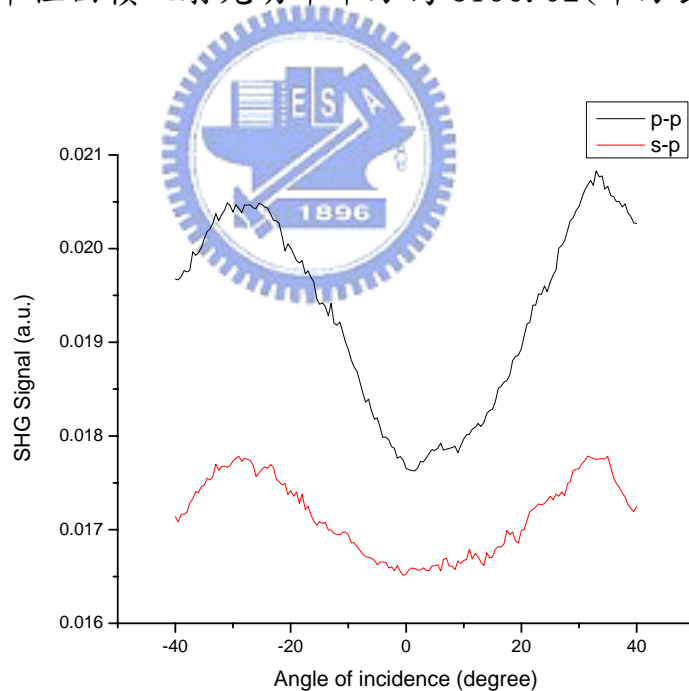


圖 4-1.8 單位面積入射光功率平方為 1101.32(平方瓦/平方公尺)

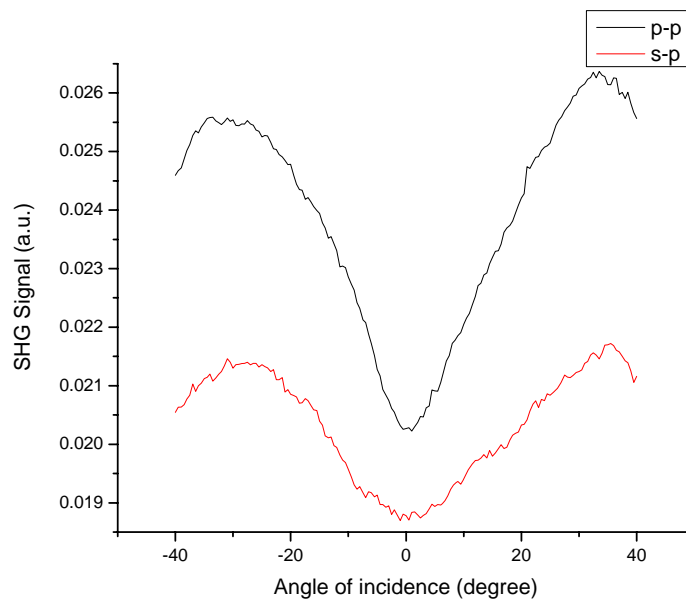


圖 4-1.9 單位面積入射光功率平方為 4405.28(平方瓦/平方公尺)

#### 4-2 S12 液晶樣品在施加不同波形電場下的結果

在二次諧波產生的實驗中，為了能讓訊號有最大的輸出，故希望能知道在不同波形的外加電場下，是否會影響二次諧波產生的訊號大小。實驗以單一香蕉型鐵電性液晶樣品，固定施加的電場振幅  $15\text{V}/\mu\text{m}$ ，頻率為 40Hz、80Hz、120Hz，並採用了 P-P 和 S-P 兩種偏振模式進行。並分析訊號在方波、三角波、弦波的電場下，訊號峰值大小的關係，整理出結果如(圖 4-2.1)、(圖 4-2.2)。其原始數據將收錄在(附錄.B)中，而訊號峰值的取法如(圖 4-1.10)所示：



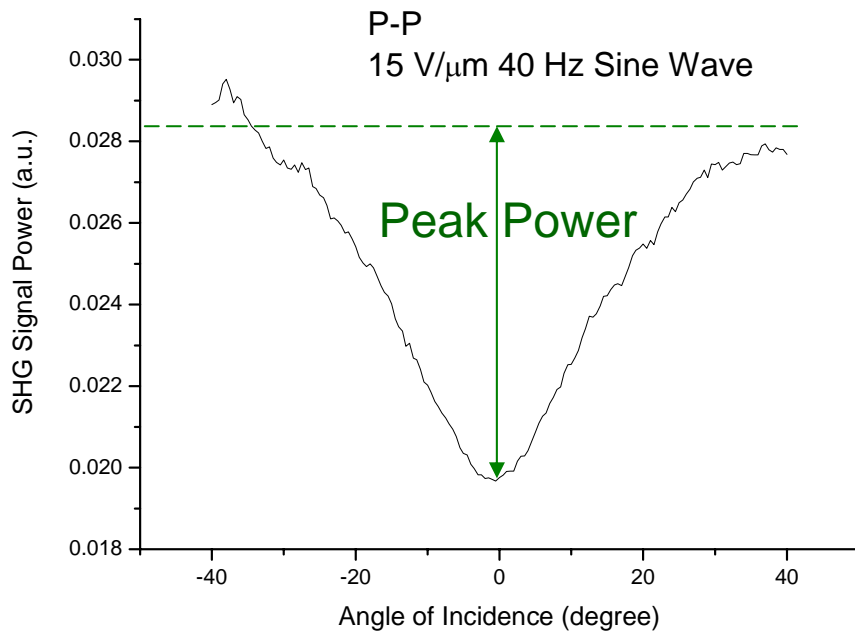


圖 4-1.10 P-P 偏振，振幅為  $15\text{V}/\mu\text{m}$  頻率為  $40\text{Hz}$  之弦波外加電場之實驗訊號圖。定義左右訊號峰值的平均值為此數據之鋒值訊號大小，並做出了如（圖 4-2.1）、（圖 4-2.2）等圖的數據呈列方式。

由實驗結果可以發現，無論在哪種條件下，訊號由大到小的排列皆為：方波、弦波、三角波。根據 3-2-1 中的討論，鐵電性液晶分子由於自發性極性的緣故，會順應著外加電場在鐵電型排列和反鐵電型排列間震盪。且合理假設施加的電場超過一臨界值時，液晶分子會呈極化方向與電場方向相同的鐵電型排列，而當電場未到此一臨界值時，分子採最低能量的反鐵電型排列方式(如圖 4-2.3 (i))。

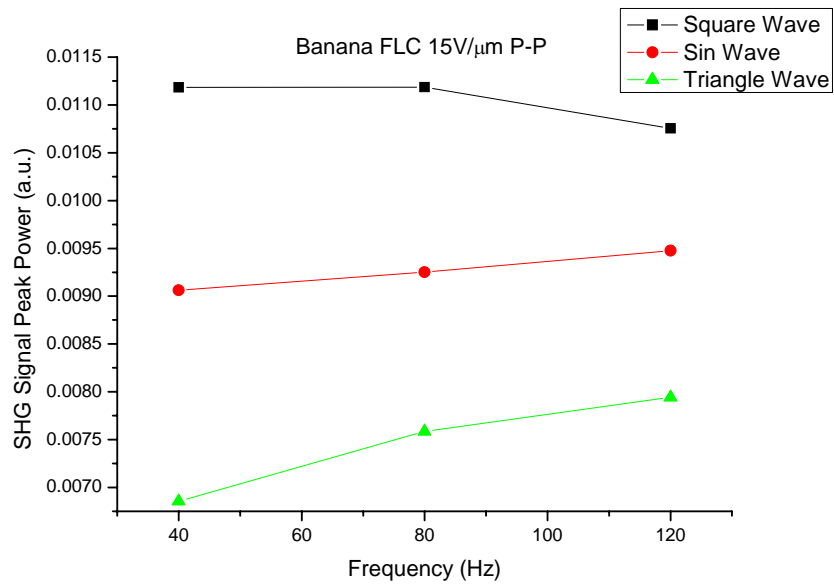


圖 4-2.1 P-P 偏振模式不同外加電場波形下的 SHG 訊號比較圖。

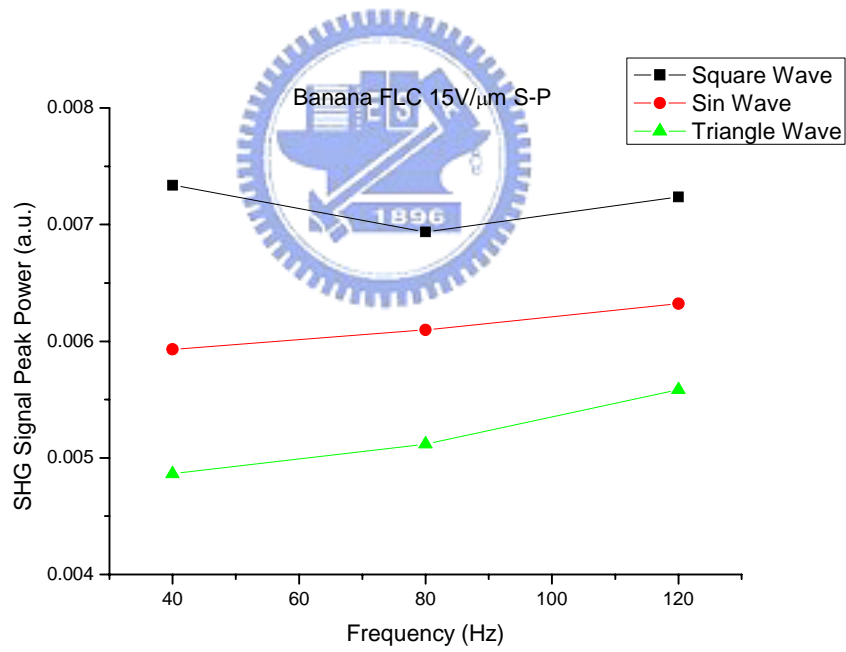


圖 4-2.2 S-P 偏振模式不同外加電場波形下的 SHG 訊號比較圖。

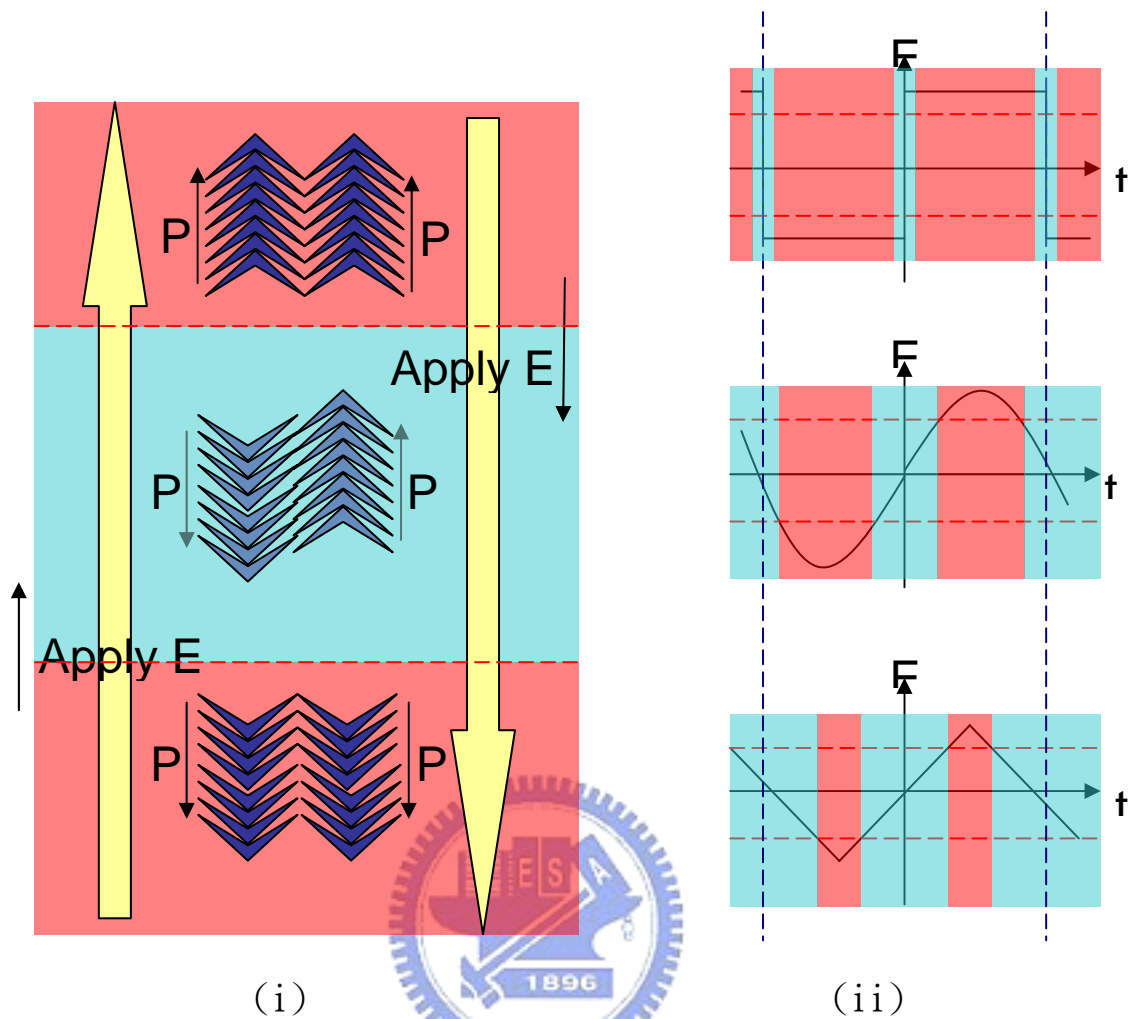


圖 4-2.3 (i)香蕉型液晶分子在交流電場下在鐵電態和反鐵電態間變換。  
(ii)不同波形的交流電場下造成排列狀態在時域上有不同比重

因此根據在不同的外加電場波形下，在一週期中，鐵電態和反鐵電態排列所佔的時間比率亦有所不同(如圖 4-2.3 (ii))。其中鐵電態排列所佔時間比率由大到小排列，依序為：方波、弦波、三角波。其結果與二次諧波訊號大小的關係相同。故可進一步認為，鐵電態排列在施加的交流電場週期中所佔之比率與二次諧波產生訊號具有正相關性。

如根據 3-2-4 中的討論可知，單一香蕉型鐵電性液晶分子的非線性係

數  $D$  和  $d$  分別對應不同的入射光和倍頻光偏振關係(如圖 3-2-4.2)。且在不同的排列態下，其輸出的倍頻光有可能因彼此干涉而互相抵銷(見圖 4-2.4)。可知在反鐵電態排列時，對應非線性係數  $D$  的其中一種偏振光輸出，因分子的排列方式而互相抵消，導致此種排列下的倍頻光總輸出訊號，相對於鐵電態排列時要來得弱。也解釋了實驗中觀察到的結果。

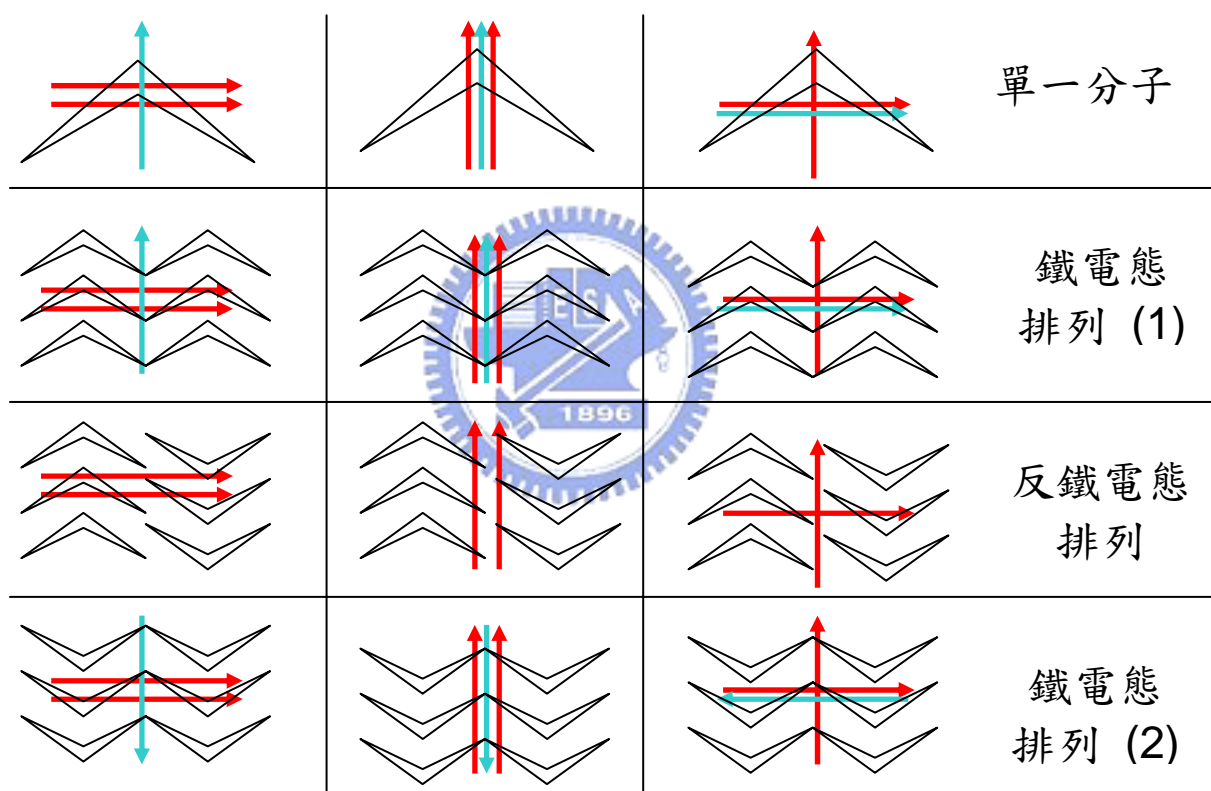


圖 4-2.4 鐵電態和反鐵電態排列下的不同入射光偏振方向(紅色向量)對應產生的二階極化方向(淺藍向量)。其中在反鐵電態排列下二階極化會因分子排列所產生相互抵銷的效果而不存在。

### 4-3 S12 液晶樣品改變電場條件考慮散射對 SHG 影響

根據 4-2 的結果，對樣品施加方波電場會有較好的二次諧波訊號。所以使用方波的電場，以不同的振幅、頻率，來觀察對二次諧波產生之訊號的影響。以香蕉型鐵電性液晶樣品，在 S-P、P-P 偏振下，進行振幅為： $10\text{V}/\mu\text{m}$ 、 $20\text{V}/\mu\text{m}$ 、 $30\text{V}/\mu\text{m}$ 、 $40\text{V}/\mu\text{m}$ 、 $50\text{V}/\mu\text{m}$ 、 $60\text{V}/\mu\text{m}$ ，以及頻率為： $25\text{Hz}$ 、 $75\text{Hz}$ 、 $125\text{Hz}$ 、 $175\text{Hz}$ 、 $225\text{Hz}$ 、 $275\text{Hz}$ 、 $325\text{Hz}$ 、 $375\text{Hz}$  的外加電場實驗。其二次諧波訊號之變化如(圖 4-3.1)、(圖 4-3.2)所示。其訊號的取法與 4-2 相同。其原始數據將收錄在(附錄.C)

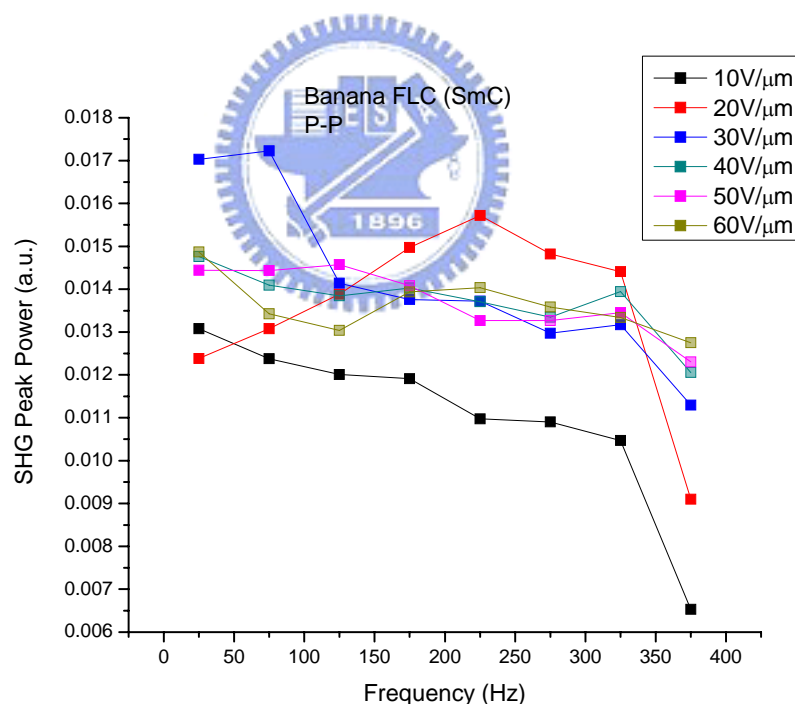


圖 4-3.1 P-P 偏振下外加方波電場在不同振幅、頻率下之二次諧波訊號。

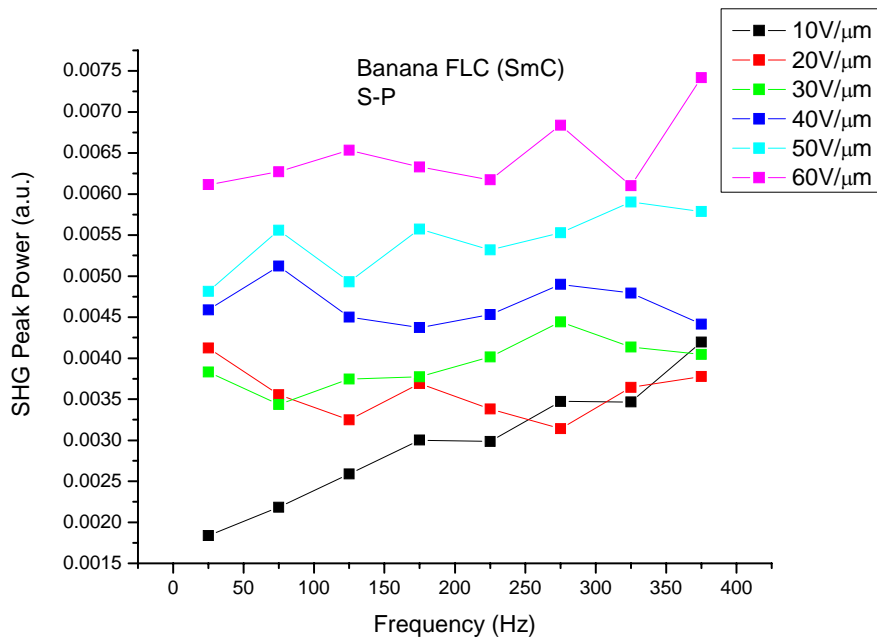


圖 4-3.2 S-P 偏振下外加方波電場在不同振幅、頻率下之二次諧波訊號。



如考慮不同電場條件下的散射效果，則先以 2-3-4 中的系統進行散射效果的量測，並以量測結果計算出 3-2-6 中所定義的散射因子  $\alpha$ ，結果如(圖 4-3.3)。另外也對 ZLI-4654-000 鐵電性液晶進行了散色因子的量測，以備日後使用(見圖 4-3.4)，其原始數據將收錄在(附錄.D)。最後再以 3-3-2 中所討論的方法，將原始訊號除以  $\frac{e^{-\alpha d} \cdot (1 - e^{-\alpha d})}{d \cdot \alpha}$  項，以還原出不含散射影響的二次諧波產生效果，如(圖 4-3.5)、(圖 4-3.6)。

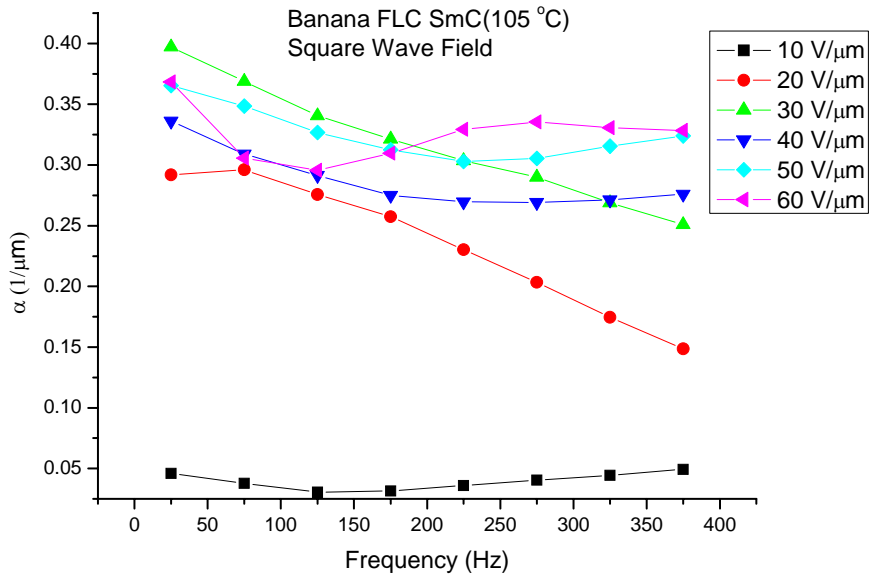


圖 4-3.3 香蕉型鐵電性液晶對應不同電場條件下的散射因子  $\alpha$ 。

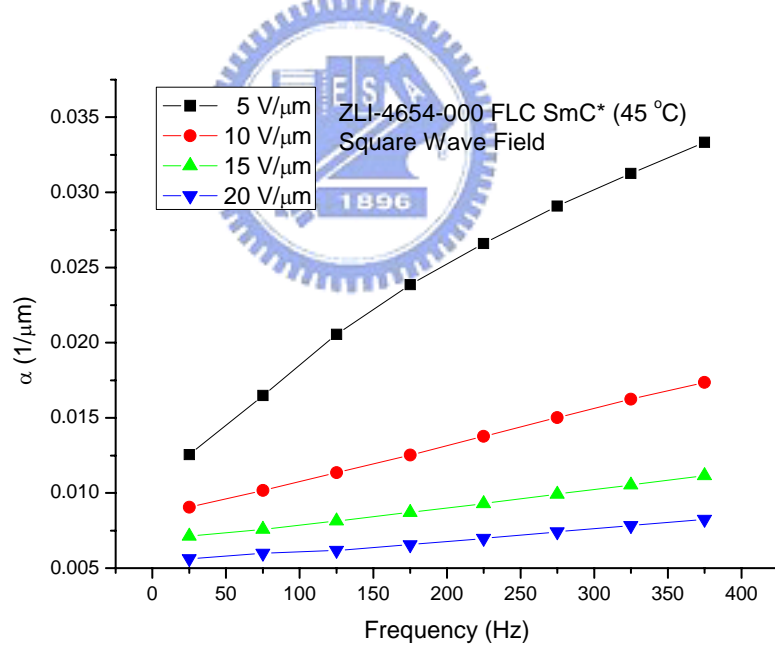


圖 4-3.4 ZLI-4654-000 鐵電性液晶對應不同電場條件下的散射因子  $\alpha$ 。

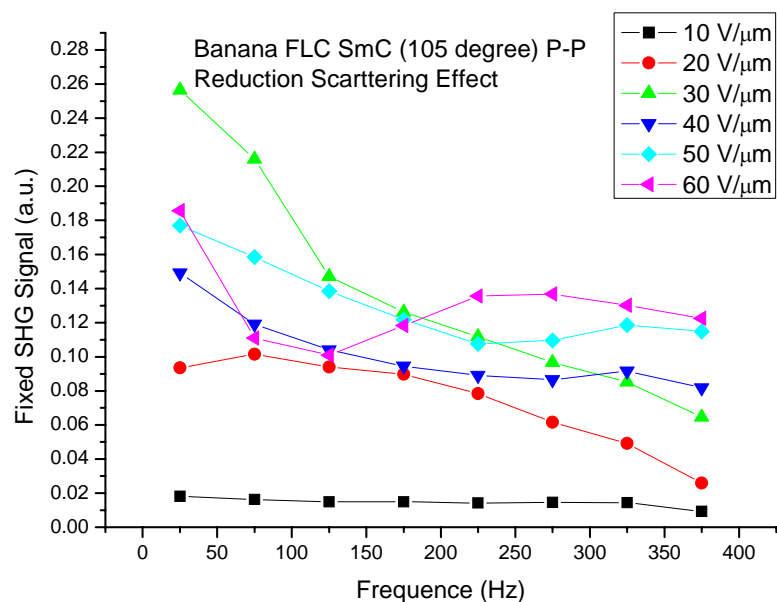


圖 4-3.5 還原香蕉型鐵電性液晶在不同電場條件下不含散射效果的 P-P 二次諧波產生訊號。

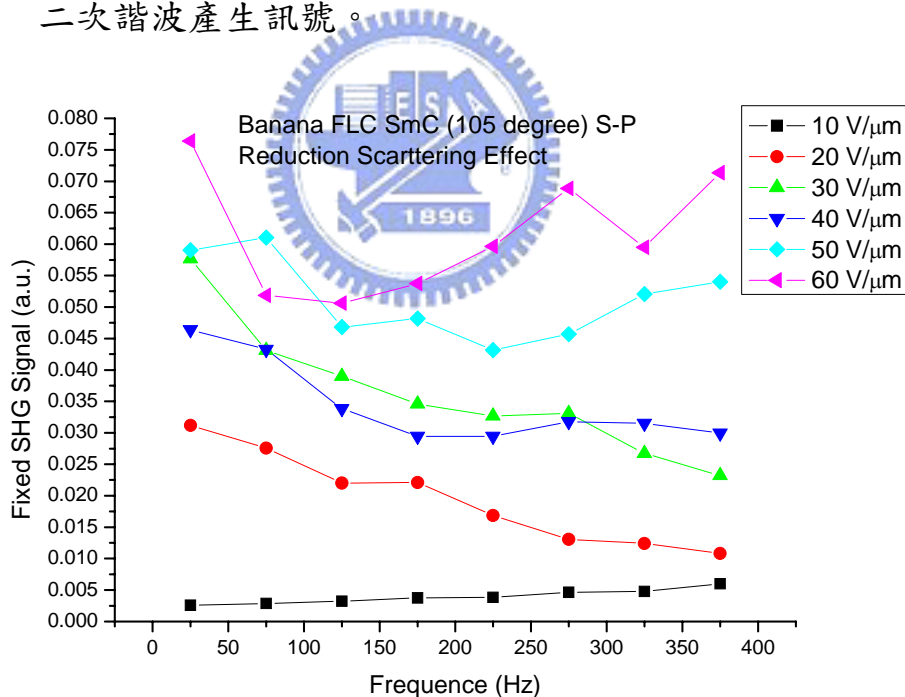


圖 4-3.6 還原香蕉型鐵電性液晶在不同電場條件下不含散射效果的 S-P 二次諧波產生訊號。

由還原散射效果前的二次諧波訊號對各電場條件的趨勢圖，可觀察到大多數狀況下，隨著電場頻率增高，訊號效果會出現變弱的趨勢。造成此



種效應的原因，可能是由於交流電場使液晶分子在兩種不同方向(電極兩端)的鐵電態排列間切換時，液晶分子會以反鐵電態排列。而隨著交流電場頻率增高，當雷射脈衝打到樣品上時，液晶正處於反鐵電態排列的機率增加(如圖 4-3.7)。如同 4-2 中的討論，導致二次諧波產生的總訊號相對於外加低頻電場時為低。且同此理，愈大的電場振幅下，作用在液晶分子上的電力越強，故加強了使液晶分子極化方向順應電的方向的鐵電態排列效果。故在(圖 4-3.5)、(圖 4-3.6)中，也能發現大多數情況下隨著電場振幅增大，訊號也隨之增強的現象。

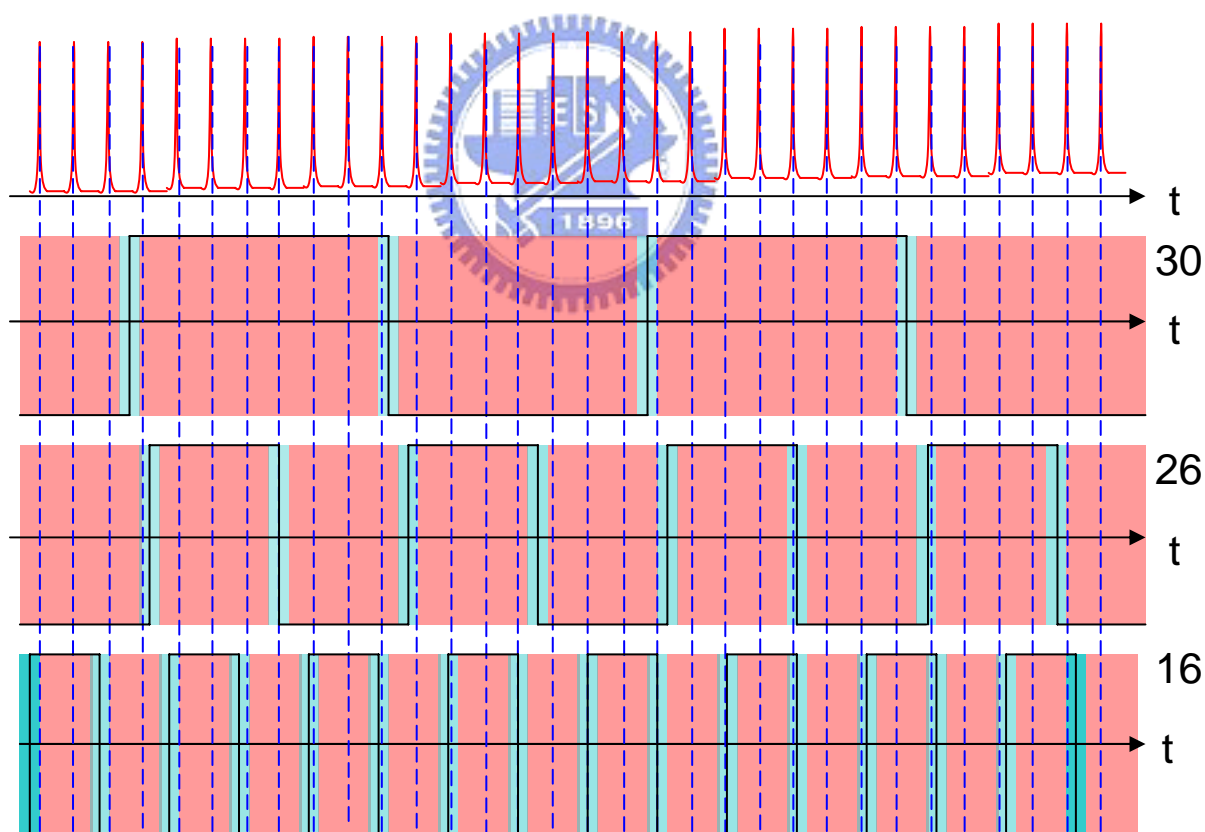


圖 4-3.7 不同外加場頻率下對應雷射脈衝的樣品液晶，在鐵電態排列(粉紅色)和反鐵電態排列(淺藍色)在時域上的分布圖。右側數字代表在圖示中的時間內，落在鐵電態排列時的脈衝數。

#### 4-4 ZLI-4654-000 液晶樣品的實驗結果

以相同於香蕉型鐵電性液晶樣品的實驗操作，將溫度維持在  $45^{\circ}\text{C}$  下，使其處於旋性層狀 C 型排列下。並採用振幅為  $10\text{V}/\mu\text{m}$ ， $120\text{Hz}$  的三角波交流電場。使樣品產生如(圖 3-2-1.1)所示之圖形，以確定液晶有順應電場排列。並進行 P-P、S-P 偏振的實驗。結果如(圖 4-4.1、圖 4-4.2、圖 4-4.3)所示，並不見明顯的訊號變化趨勢。故目前無法如香蕉型鐵電性液晶般，進行更深入的分析。

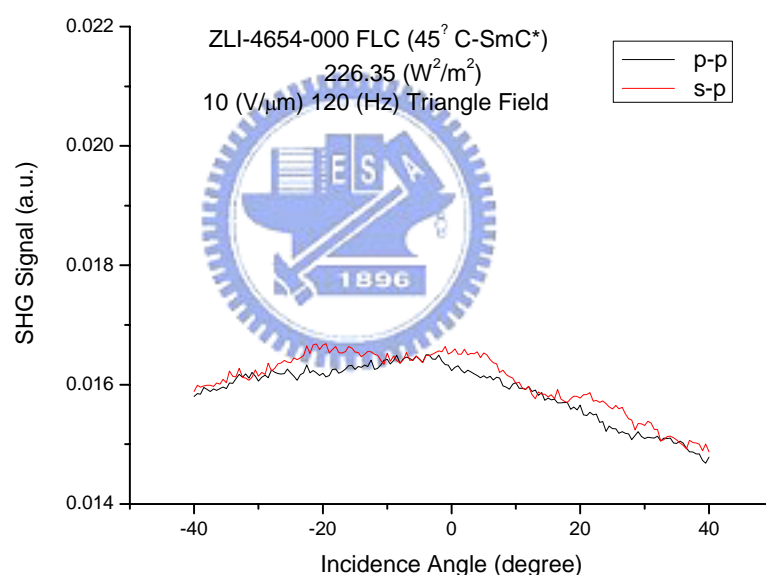


圖 4-4.1 ZLI-4654-000 鐵電性液晶樣品在 P-P、S-P 偏振下的訊號其一。

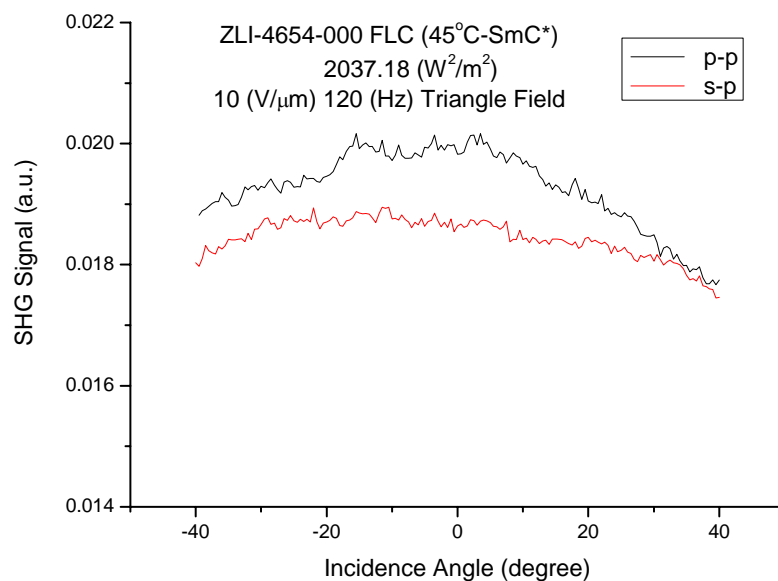


圖 4-4.2 ZLI-4654-000 鐵電性液晶樣品在 P-P、S-P 偏振下的訊號其二。

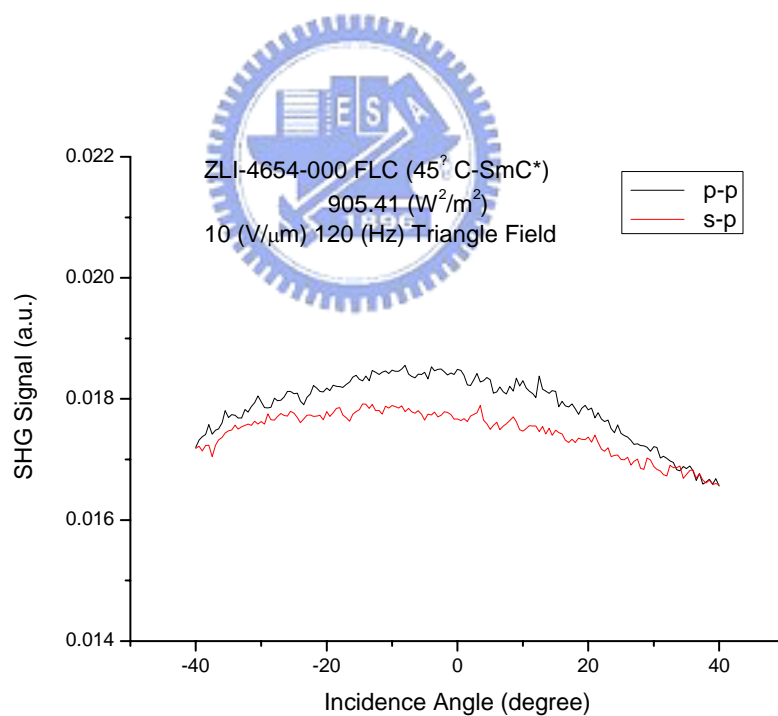


圖 4-4.3 ZLI-4654-000 鐵電性液晶樣品在 P-P、S-P 偏振下的訊號其三。

## 第五章 實驗結論及未來工作

### 5-1 實驗結果討論

由(列表4-1.1)及(列表4-1.2)的結果，和3-2-4中所討論的參數涵義。由(式3-2-4.2)和(式3-2-4.3)可知，d和D的比值等於超極化率 $\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ 和 $\beta_{\xi\xi\xi}$ 的比值。非線性係數d和D的比值經由多次實驗的結果數據計算，如採用混合域模型，約分佈在-1.529至-1.215間，如採用隨機域模型則約分佈在-2.034至-2.931。

也從實驗中知道，外加在樣品上的電場最好採取方波，不要使用太高的頻率，且盡量提高外加的電場大小，可以得到較佳的實驗訊號。並且根據理論推導，如此的電場條件下，液晶在反鐵電態排列較為整齊，在交流電場周期中所佔的比率也較高。因此得到的數據，在計算及分析非線性係數時也會較為準確。

但根據實驗經驗，依照第二章中所設計的樣品，無論厚度大小，在外加電壓超過500V時，容易使得電極交會區的液晶焦黑變質，同時也令樣品呈現短路狀態。此種現象對樣品的傷害是永久性的，會造成樣品無法繼續進行分析，故在實驗上應極力避免。

另一方面，透過對樣品進行散射效果的探討與理論計算。可以估算出在不同的施加電壓的條件下，有最大訊號之樣品的厚度。故未來在進行樣品製作時，可考量使液晶分子能受到最大外加場的前提下，既不毀壞樣品，又能降低散射效果的是當厚度。對未來實驗的進行，是有相當的助益。

最後，在對ZLI-4654-000鐵電型液晶的二次諧波產生之量測上，尚未得到明顯的訊號對入射角之變化。如不是此液晶本身的二階非線性效果微弱所致，則希望透過未來改進量測系統，強化產生二次諧波的條件，以其能對此種液晶的二次諧波特性和進一步的分析與探討。

## 5-2 未來工作

以目前的系統架設(圖2-3-3.1)，尚存在進步空間，故規劃了如(圖5-2.1)的系統改進。

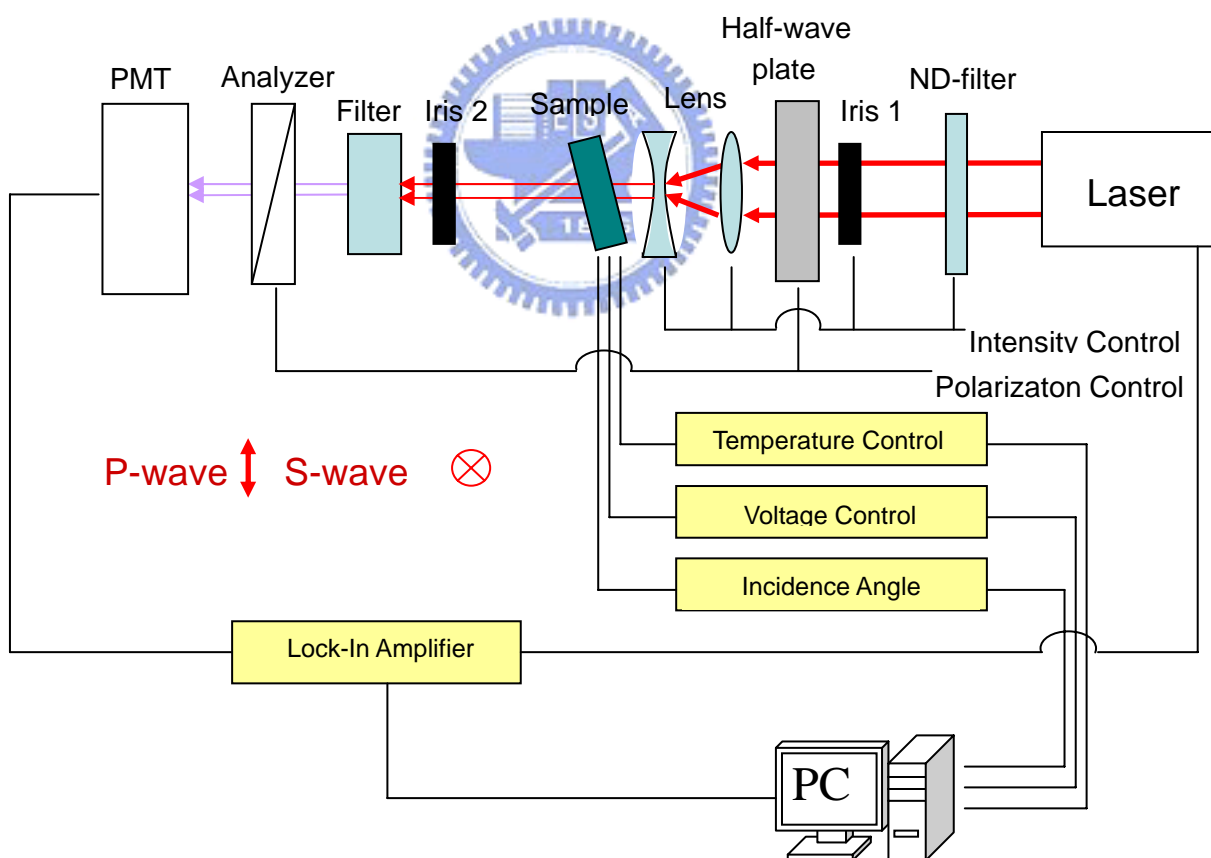


圖 5-2.1 規劃在未來使用的量測系統。

在原系統之下，若凸透鏡將雷射光在空氣中聚焦，會產生電漿，並隨之發出白光並通過濾波器造成嚴重訊號干擾。而若是雷射光直接聚焦在光學元件(如濾波器)或樣品上，皆會對其造成嚴重損害。故目前做法是以凸透鏡，使光點縮小，而光束是在濾波器後才聚焦在光電倍增管中，此時聚焦的是倍頻光束。這種設置一方面使得光束具有微小的收斂角，此狀況是否影響二次諧波產生效果不得而知。另一方面也不清楚光電倍增管對在其中聚焦的倍頻光偵測條件是否如同平行光束。

而原系統不加透鏡的模式下，則需仰賴光圈來控制入射光點大小。一來在光點不能太大的前提下，會浪費許多雷射功率，使得入射光強度受限。二來越小的光圈孔徑，造成的繞射現象就越強。在一定程度上會讓入射光束的條件變得較為複雜而難以控制。

在改進的系統中，原系統中的單一凸透鏡，改以一組包含凸透鏡和凹透鏡的透鏡組。此透鏡組的目的在於讓雷射光縮束，透過匹配的焦點和相對距離，可以使得縮束後的雷射光趨近於平行光束。此種設置的好處在於在光路中不會有任合焦點，導致光路上物件的受損或對數據產生未知的影響。另外在降低光點大小的同時也讓雷射功率能得到充分的利用，因而有效提升入射光強度的上限。並且在此設定上，光圈只用來修飾原始雷射光點型狀，而非用來限制光點面積。故可保持較大的孔徑，從而避免產生明顯的繞射現象。

在訊號的擷取方面，原系統使用萬用電表來讀取來自光電倍增管的訊號。但由於光電倍增管所接收的倍頻光，在時域上的分布是同入射雷射的脈衝分佈。由於入射雷射的脈衝重複率為1000Hz，而背景雜訊則是均勻分佈在整個時域上的。就原系統的設置，萬用電表所取得的訊號值，為倍頻訊號參雜背景雜訊在時域上的平均值。由於倍頻訊號在時域上的分布相對雜訊要來得小，所以從理論看來，此設置下的訊噪比還有相當大的進步空間。

在改進的系統中，改由鎖相放大器代替萬用電表來接收來自光電倍增管的訊號，其中鎖相放大器的參考訊號則是取自雷射的脈衝訊號。鎖相放大器可自動分析雷射脈衝的頻率來鎖定光電倍增管在時域上的主要訊號（倍頻訊號）。如此一來，除了跟雷射脈衝同步的主訊號一同出現的雜訊，其餘時域上的雜訊則一概不計入。相信如此所得的訊號值，將會具有較原系統更佳的訊噪比。

從量測系統強化訊號的生成和擷取條件後，預計可以再對ZLI-4654-000鐵電性液晶進行二次諧波產生的實驗。並希望如果存在原本因量測條件而無法量得的二階非線性光學性質，能夠因此被觀察到。而過去的經驗，使未來在香蕉型鐵電性液晶樣品的製作上，可以透過厚度的選擇再加強訊號的強度，搭配比原實驗更好的外加電場條件，相信還能進一步提升實驗數據的精準度。



## 參考文獻

- [1] F. Reinitzer, Z. Phys. Chem., 9, 241 (1888)
- [2] O. Lehmann, Z. Phys. Chem., 4, 262 (1889)
- [3] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich, Phys. Rev. Letters., 7, 118 (1961)
- [4] P.A. Franken and J.F. Ward, Rev. Mod. Phys., 35, 23 (1963)
- [5] N. Bloembergen, Proc. IEEE., 51, 124 (1963)
- [6] P.S. Pershan, and E. Wolf, *Progress in Optics vol.5*, (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1966)
- [7] M.W. Schroder, S. Diele, G. Pelzl, and W. Weissflog, Chem. Phys. Chem., 5, 99, (2004)
- [8] K.H. Yang, J. Appl. Phys., 64, 4780, (1988)
- [9] J.S. Lomont, *Applications of finit Groups*, (Academic Press, New York, 1959)
- [10] P.N. Butcher, *Nonlinear Optical Phenomena*, (Ohio State Uni. Press, Columbus, 1965)
- [11] J. Ortega, C.L. Folcia, J. Etxebarria, M.B. Ros, and J.A. Miguel, Liquid. Crystals., 23, 285, (1997)
- [12] J.A. Gallastegui, C.L. Folcia, and J. Etxebarria, J. Appl. Phys., 98, 083501, (2005)
- [13] N. Pereda, C.L. Folcia, J. Etxebarria, J. Ortega, and M.B. Ros, Liquid. Crystals, 24, 451, (1998)
- [14] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, and E. Kuze, Jap. J. Appl. Phys., 22, 661, (1983)
- [15] P. Yeh, and C. Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays*, (A Wiley Interscience Publication, New York, 1999)
- [16] R.A. Reddy, and C. Tschierske, J. Mater. Chem., 16, 907, (2006)
- [17] J. Ortega, N. Pereda, C.L. Folcia, and J. Etxebattia, Phys. Rev. E., 63, 011702, (2000)



# 論文附錄

附錄.A MERCK 的 ZLI-4654-000 鐵電性液晶資料

MERCK		E. Merck Darmstadt							
EXPERIMENTAL FERROELECTRIC CHIRAL SMECTIC C LIQUID CRYSTAL MIXTURES		I Mon Aug 31 1992							
Mixture:	SCE8	SCE13	ZLI-4237-000	ZLI-4137-100	ZLI-4654-000	ZLI-4654-100	ZLI-4655-000	ZLI-4655-100	
$K \rightarrow S_C^*$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	<-20	<0	<-20	<-20	<-10	<-10	<-10	<-10	
$S_C^* \rightarrow S_A^*$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	58	61	63	61	65	61	60	61	
$S_A^* \rightarrow \text{Ch}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	78	86	72	73	69	65	69	72	
$\text{Ch} \rightarrow \text{I}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	98	103	79	83	76	74	72	76	
Spon. polar. [ $\text{nC cm}^{-2}$ ](20 $^{\circ}\text{C}$ )	+6.5	+30.6	-7.0	-20.0	+7.2	+13.8	+7.0	+22.6	
Tilt angle [ $^{\circ}$ ] (20 $^{\circ}\text{C}$ )	23.5	29	25.0	24.5	23.5	25.5	23.0	25.0	
Pitch [ $\mu\text{m}$ ] (chol.)	+25	+20	-29	-11	+60	>+55	>+40	+28	
Pitch [ $\mu\text{m}$ ] (20 $^{\circ}\text{C}$ )	-	-	ca.40	10	-	-	-	14	
Switching time [ $\mu\text{s}$ ] (20 $^{\circ}\text{C}$ )	196	66	90	40	100	67	81	42	
$\Delta n$ (589nm, 20 $^{\circ}\text{C}$ )	0.15	0.15	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	
$\Delta\epsilon$ (7.5 kHz, 20 $^{\circ}\text{C}$ )	-1.7	-1.5	-0.5	-1.2	-1.3	-1.4	-0.8	-1.7	
Rot. visc. $\gamma$ [ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ] (20 $^{\circ}\text{C}$ )	678	1006	154	185	170	170	120	160	
Spec. resistivity [ $\Omega\cdot\text{cm}$ ](20 $^{\circ}\text{C}$ )	>1E10	>1E10	>1E10	>1E10	>1E10	>1E10	>1E10	>1E10	

format: D

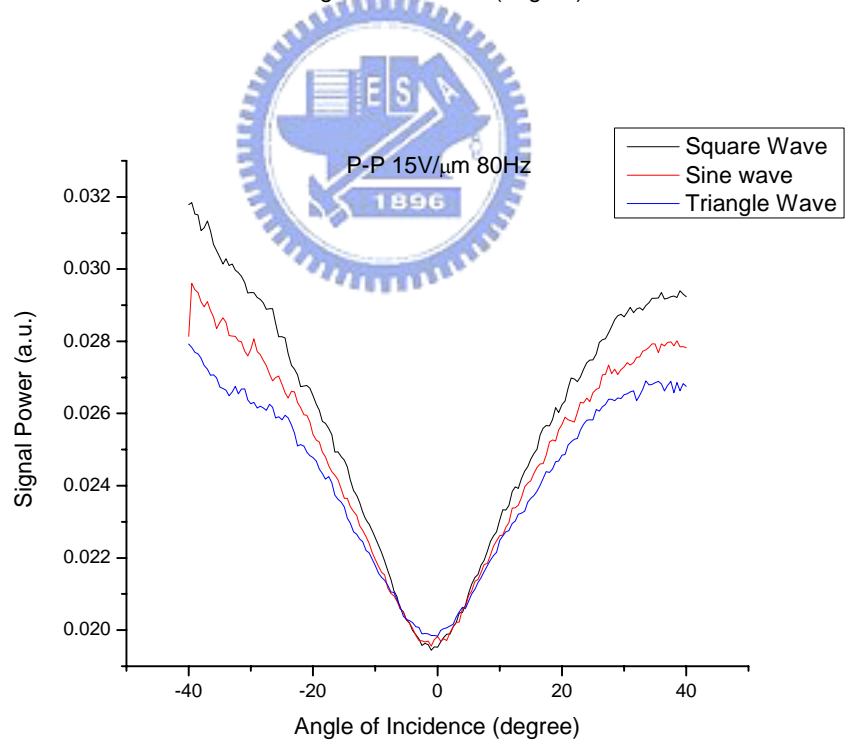
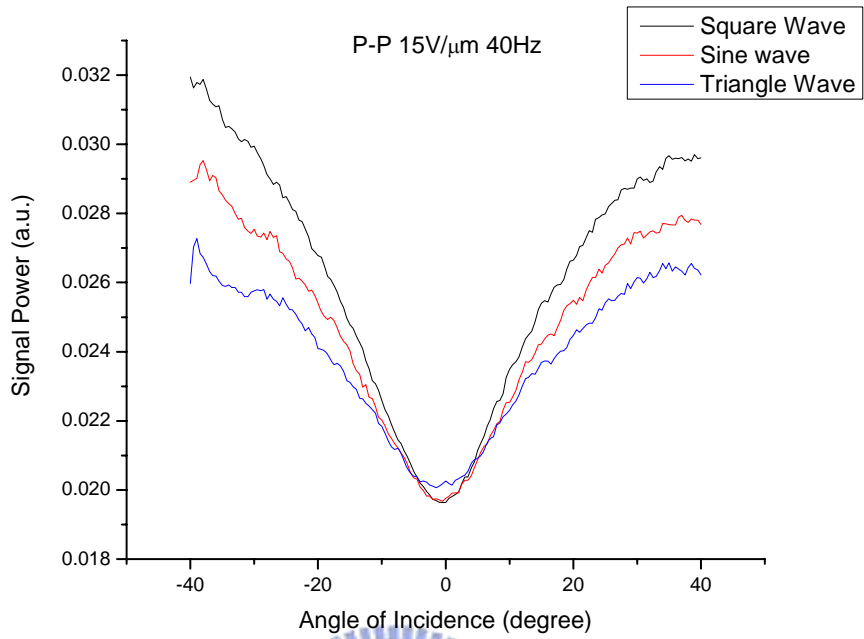
預估 2V/ $\mu\text{m}$  有 PS 圈

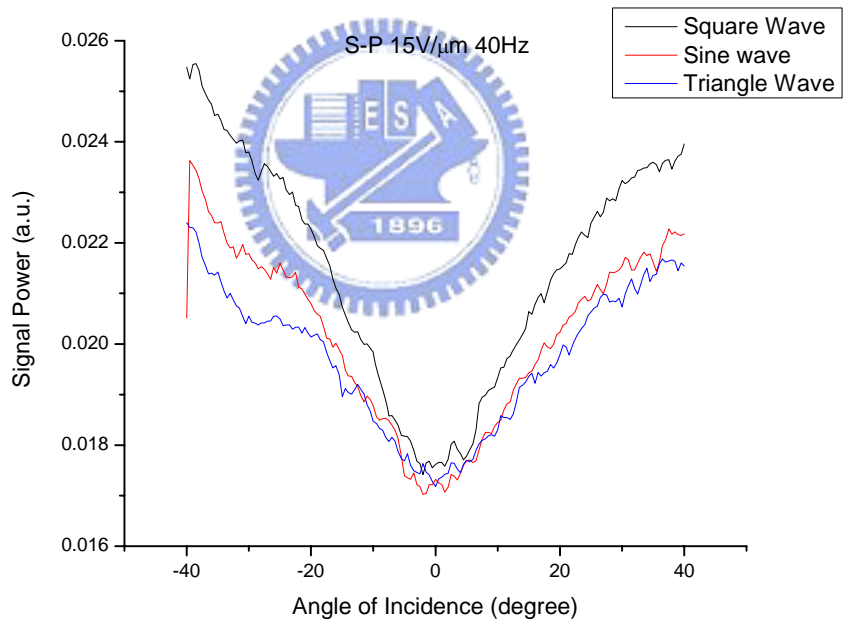
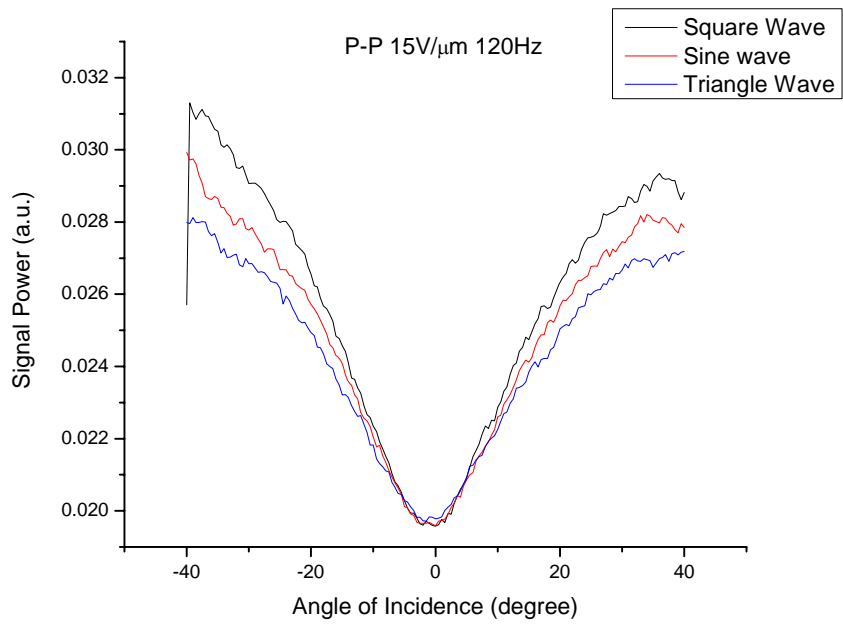
Chiral Smectic C ( $S_C^*$ ) mixtures are contained in tables 25 and 26. These all exhibit outstanding properties such as:

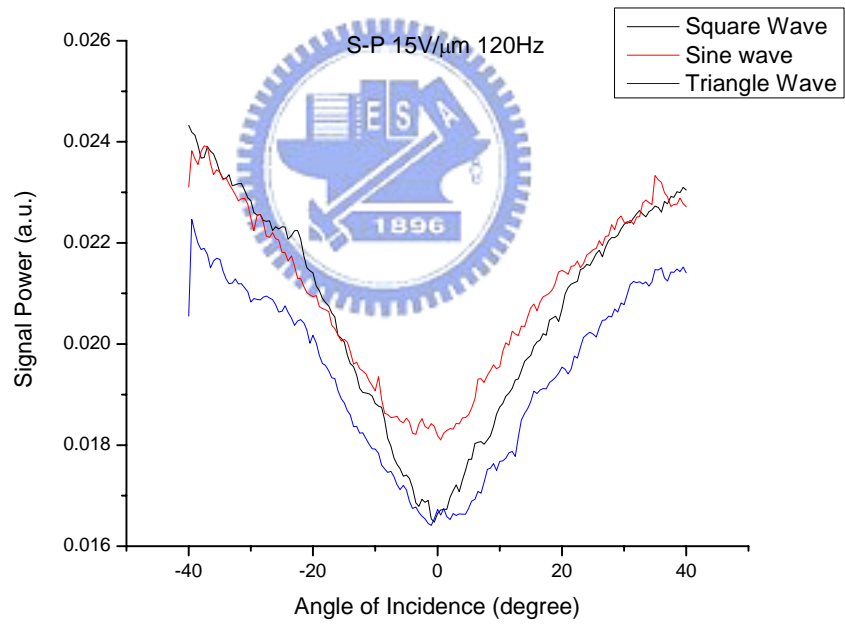
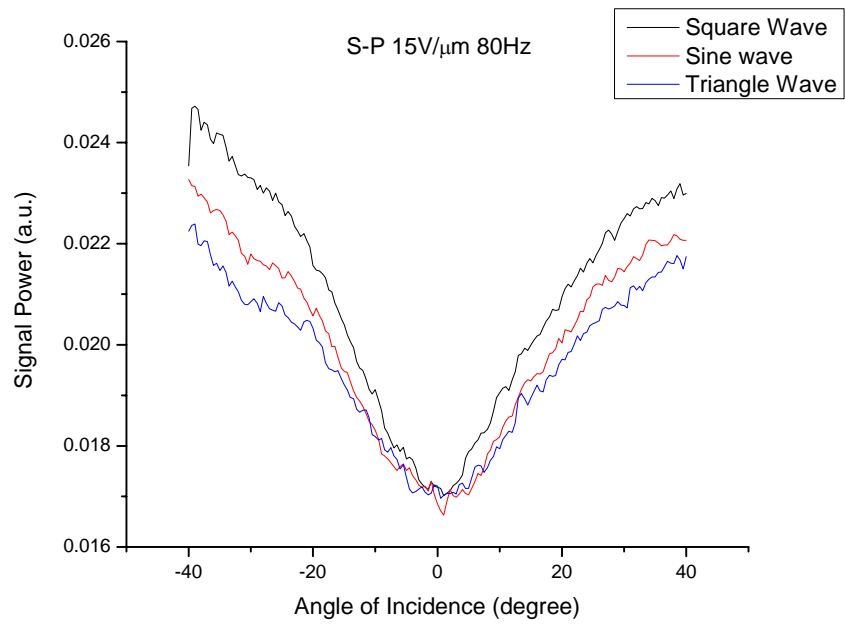
- good chemical, thermal and photochemical stability
- a broad smectic C\* phase range and appropriate phase sequence, in particular
- the presence of a smectic A phase and a compensated cholesteric pitch for easy orientation
- a low birefringence of 0.13 to 0.15 for use in 2  $\mu\text{m}$  cells
- a negative delta epsilon for dielectric stabilization
- fast switching times.

Most of the mixtures form '2 bottle systems' with adjustable spontaneous polarization.

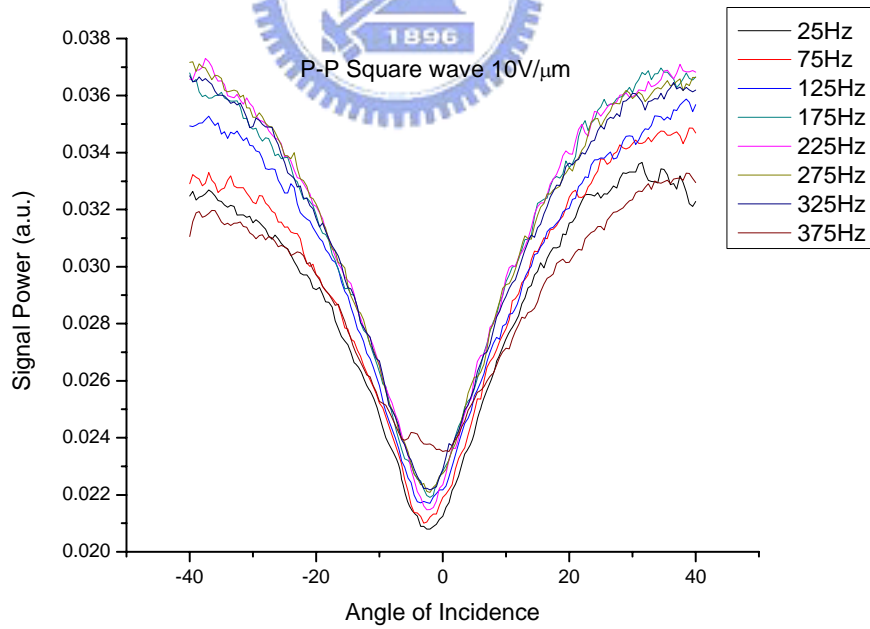
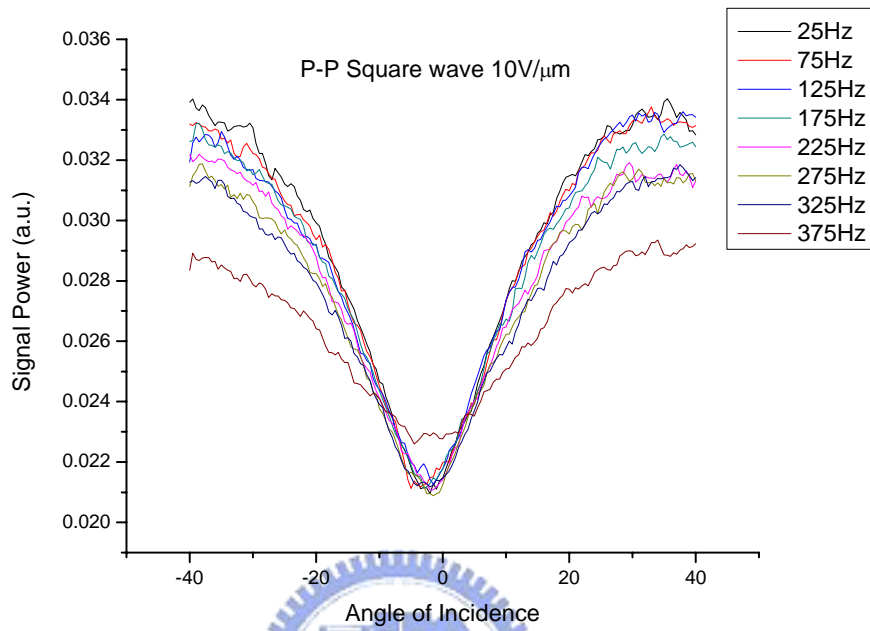
附錄.B 改變外加電場波形量測 SHG 訊號實驗原始數據

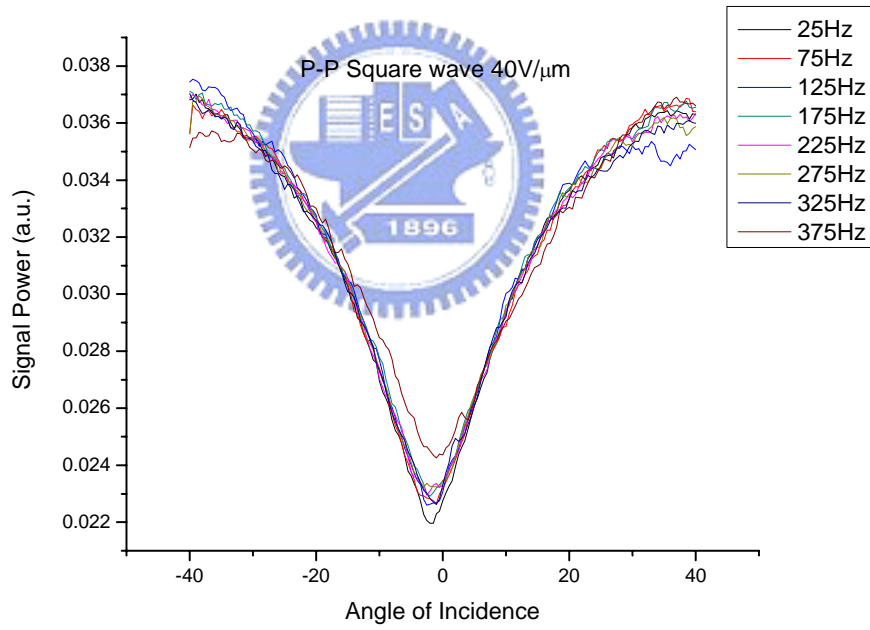
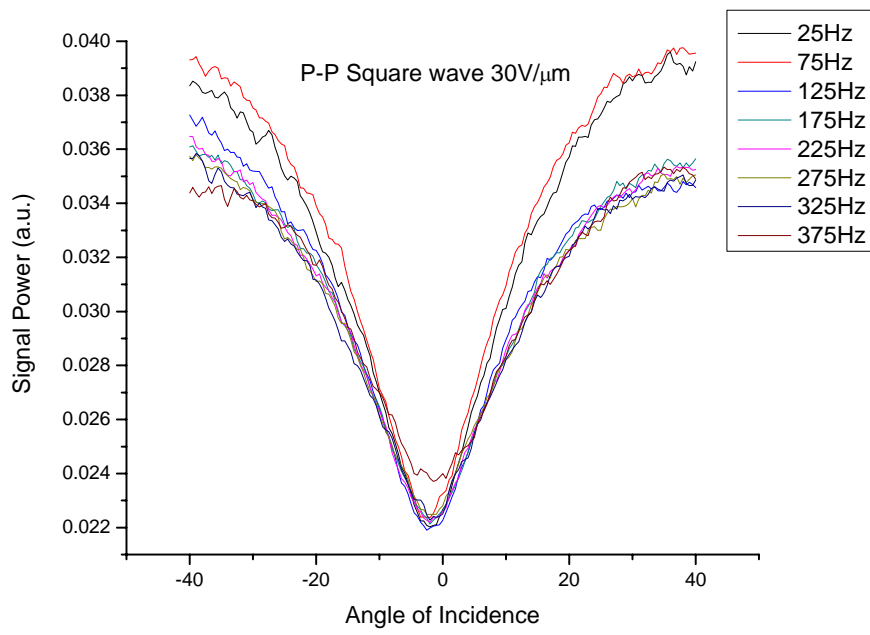


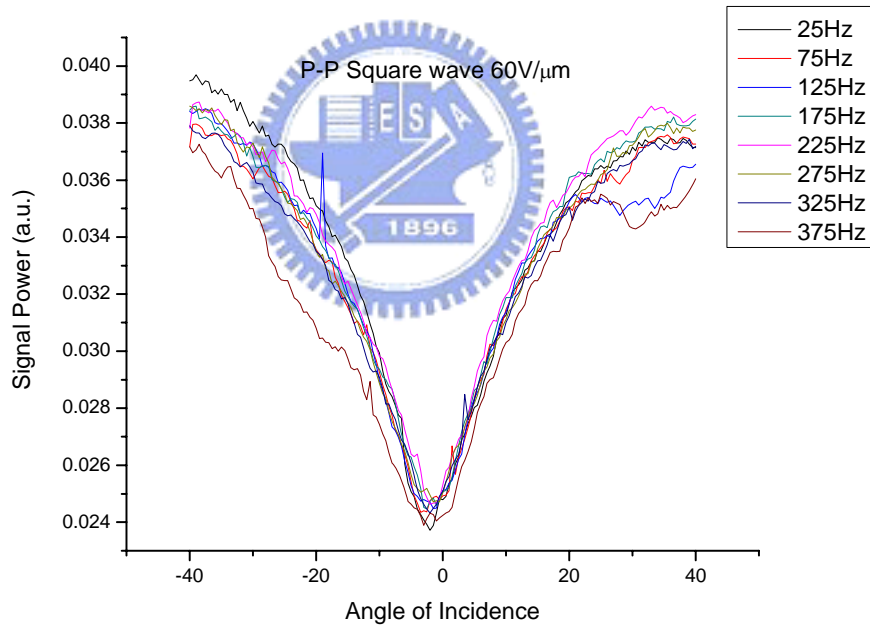
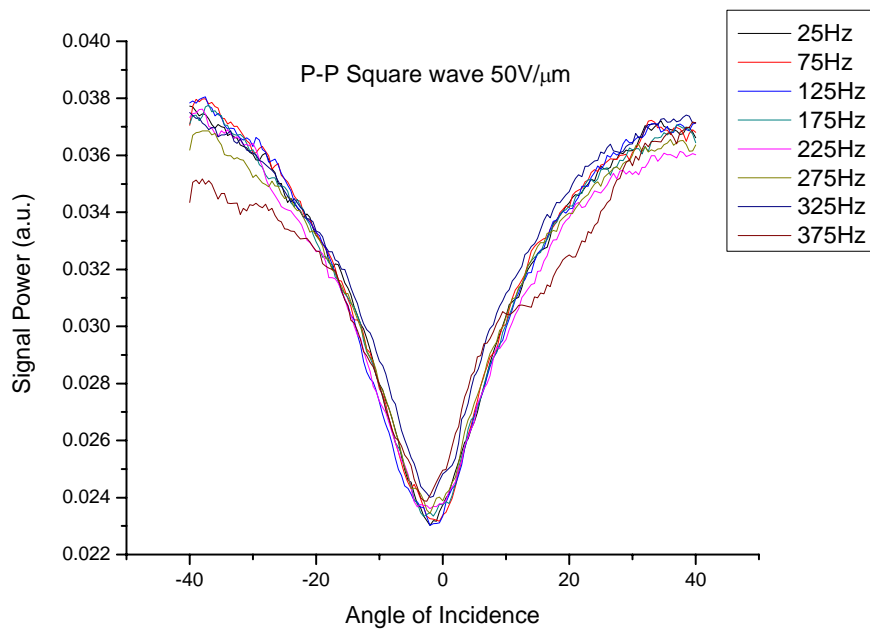


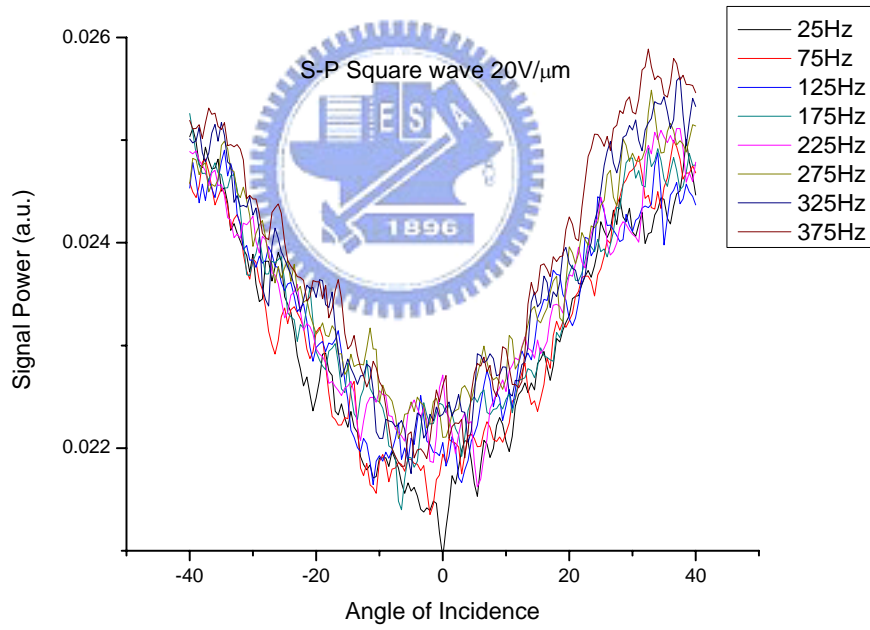
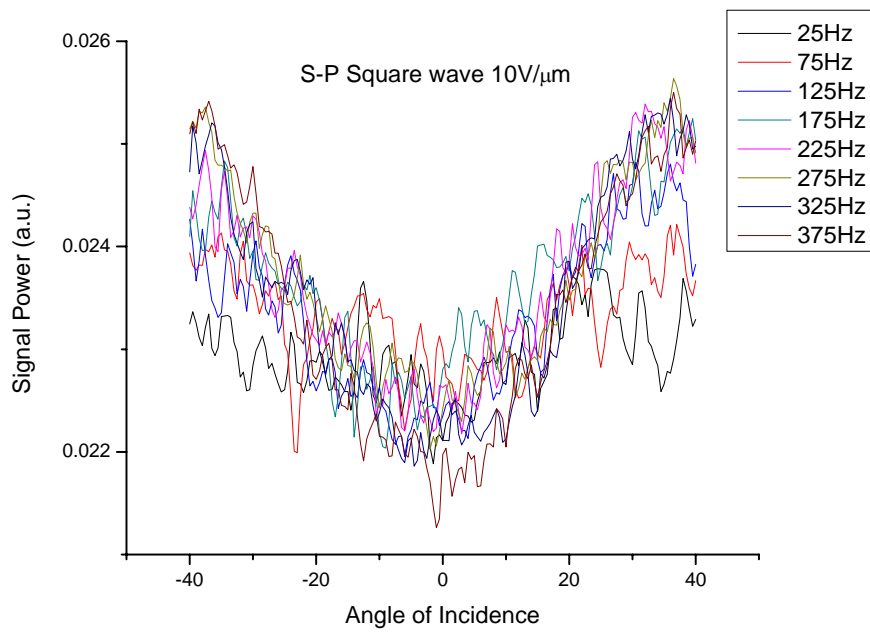


附錄.C 改變外加電場振幅、頻率量測 SHG 訊號實驗原始數據

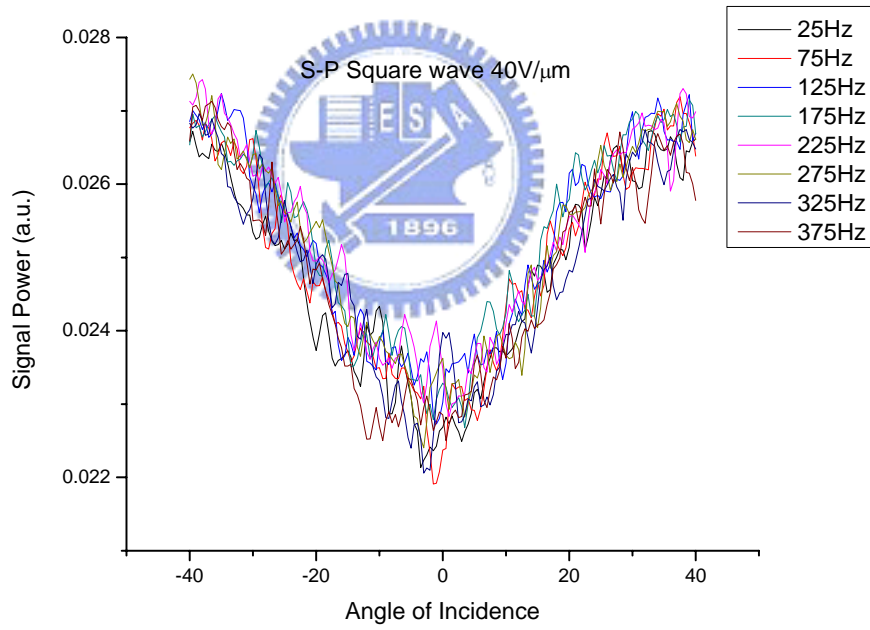
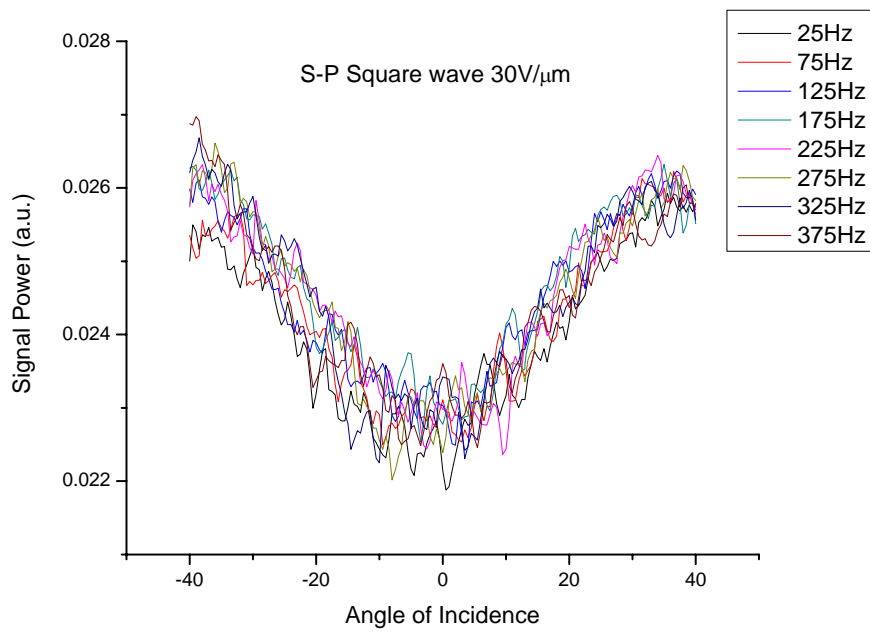


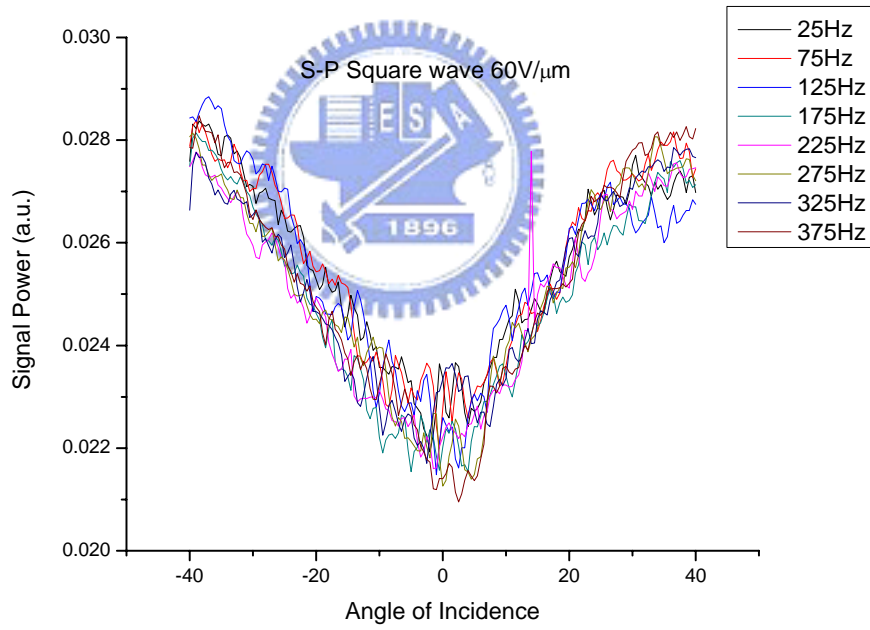
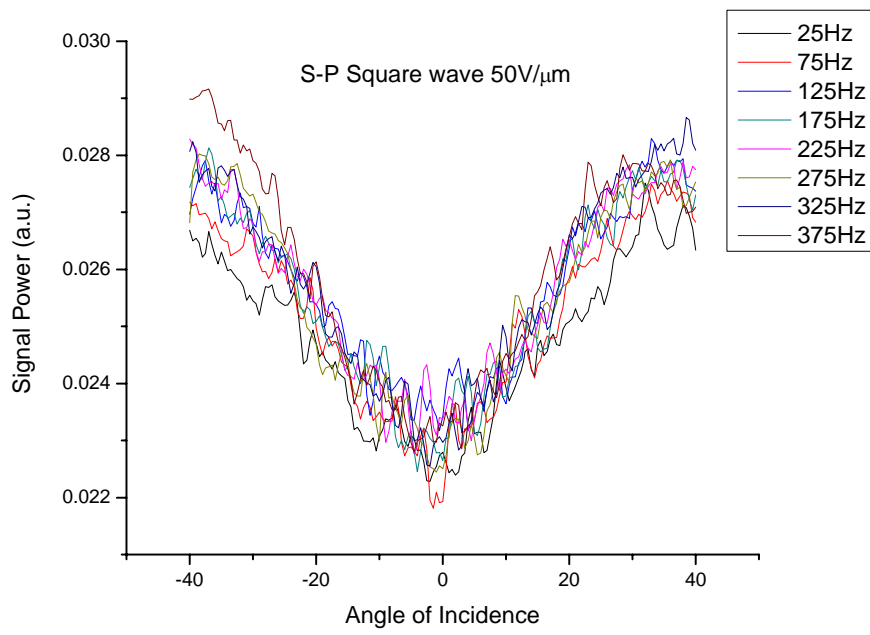












附錄.D 改變外加電場振幅、頻率量測雷射散射後的穿透率

