

# 國立交通大學

電子物理系碩士班  
碩士論文

鐵電性液晶 ZLI-4654-000 之近紅外光二倍頻現象研究

Study on Second-Harmonic Generation Properties of  
Ferroelectric Liquid Crystal ZLI-4654-000 in Near Infrared

研究生：吳韋達

指導教授：趙如蘋 教授

中華民國九十八年七月

鐵電性液晶 ZLI-4654-000 之近紅外光二倍頻現象研究

**Study on Second-Harmonic Generation Properties of  
Ferroelectric Liquid Crystal MLI-4654-000 in Near Infrared**

研究生：吳韋達

Student：Wei-Ta Wu

指導教授：趙如蘋 教授

Advisor：Prof. Ru-Pin Pan

國立交通大學

電子物理系研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electrophysics

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 鐵電性液晶 ZLI-4654-000 之 近紅外光二倍頻現象研究

研究生：吳韋達

指導教授：趙如蘋 教授

國立交通大學電子物理系碩士班



為了以鐵電性液晶代替產生兆赫波的差頻晶體，必須對於液晶進行一些非線性現象之研究，因此先進行二倍頻的量測。

以近紅外線高功率飛秒雷射照射鐵電性液晶樣品，藉由旋轉樣品，觀察二倍頻訊號的強弱變化，進而探討其非線性係數，建立 Merck 公司生產 ZLI-4654-000 的非線性張量。

# **Study on Second-Harmonic Generation Properties of Ferroelectric Liquid Crystal MLI-4654-000 in Near Infrared**

Student : Wei-Ta Wu

Advisor : Dr. Ru-Pin Pan

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University



In order to replace THz-producing crystal with the Ferroelectric Liquid Crystal, we must perform some study of the nonlinear phenomenon on the liquid crystal. Therefore, the measurement of SHG is processed first.

Using the Near Infrared femtosecond laser to irradiate the sample of the ferroelectric liquid crystal and observing the change of the SHG signals by rotating the sample help us study the nonlinear coefficient to set up the nonlinear tensor of ZLI-4654-000, manufactured by Merck.

# 誌謝

在這碩士班的兩年中，首先要感謝的就是我的指導教授趙如蘋老師。這段期間，無論學業上或者實驗上的問題，老師都能適時的提供很寶貴的建議。在研究出現瓶頸時，也給予很多很重要的想法與改進方法，讓實驗得以順利進行。老師也時常給予及時的提醒，避免我在研究上迷失方向，讓我避免了很多不必要的錯誤嘗試。感謝潘犀靈教授在於實驗上的耐心指導。

感謝昱智學長之前的努力，讓我在一定的基礎上繼續這實驗。感謝實驗室的學長們：家任、卓帆、穎哥、阿達，給了我實驗與課業方面相當大的幫助。感謝光電所的學長Mika與同學Choppy，在雷射方面的幫忙。我的同學：小白熊、阿鈺、哲瑄、正彬，無論在修課或者生活方面，謝謝你們這一路上的互相扶持。感謝學弟：家圻、志昌、中平、啟元，你們對於實驗是的付出，讓我可以單純的專心於實驗。謝謝我的家人，你們一直是我最大的支柱，謝謝你們對我的支持，也謝謝在天上的爺爺，你給了我一個這麼好的大家庭。

謝謝這一路上幫助過我的人，感謝你們的幫忙與鼓勵。

# 目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖表目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
1-1 液態晶體簡介.....	2
1-1-1 液晶的分類.....	2
1-1-2 液晶的雙折射性.....	4
1-1-3 液晶的介電異向性.....	5
1-2 非線性光學與二倍頻現象.....	6
1-2-1 外加電場與感應電偶極.....	6
1-2-2 非線性係數張量.....	8
1-2-3 二倍頻強度.....	9
1-3 實驗動機與背景介紹.....	9
第二章 實驗儀器.....	11

2-1 樣品設計 .....	11
2-2 樣品製作 .....	12
2-2-1 基板處理 .....	12
2-2-2 樣品組裝 .....	13
2-2-3 樣品檢查 .....	15
2-3 實驗系統原理與架設 .....	15
2-3-1 樣品間隙量測與螺旋測微儀 .....	15
2-3-2 訊號量測系統 .....	16
2-3-3 儀器架設過程的嘗試與改善 .....	17
2-4 兩種不同的樣品裝置 .....	20
第三章 實驗原理 .....	21
3-1 二倍頻訊號各參數比較 .....	21
3-1-1 折射率 .....	21
3-1-2 樣品間隙厚度 .....	22
3-1-3 相位匹配 .....	22
3-1-4 非線性係數張量 .....	23
3-2 樣品裝置的選擇與物理表現 .....	24
3-2-1 裝置一，旋轉軸：LC .....	24
3-2-2 裝置二，旋轉軸：other .....	25

3-3-3 樣品物理特性 .....	28
<b>第四章 實驗結果與討論 .....</b>	<b>29</b>
4-1 入射光的光強度量測 .....	29
4-2 入射光強度與二倍頻強度 .....	29
4-3 二倍頻訊號量測 .....	30
4-3-1 P-P .....	31
4-3-2 P-S .....	31
4-3-3 S-P .....	31
4-4 裝置二的二倍頻訊號量測 .....	32
4-5 MERCK ZLI-4564-000 的非線性係數張量 .....	32
<b>第五章 未來工作 .....</b>	<b>34</b>
5.1 儀器架設 .....	34
5.2 液晶研究與二倍頻現象 .....	34
5.3 兆赫波段的產生 .....	34
<b>參考文獻 .....</b>	<b>36</b>
<b>論文附錄 .....</b>	<b>55</b>

# 圖表目錄

圖 1-2	實驗室座標 XYZ、S 波與 P 波。.....	37
圖 1-3	棒狀、盤狀及香蕉型液晶之實例。.....	38
圖 1-4	向列型液晶示意圖。.....	38
圖 1-5	層狀 A 型液晶示意圖。.....	39
圖 1-6	層狀 C 型液晶示意圖。.....	39
圖 1-7	膽固醇型液晶示意圖。.....	40
圖 1-8	旋性層狀 C 型示意圖。.....	40
圖 1-9	液晶折射率圖。.....	41
圖 2-1	樣品在正交偏振片中旋轉不同角度的明暗變化。.....	42
圖 2-2	雷射光通過樣品間隙示意圖。.....	42
圖 2-3	實驗光路簡圖。.....	43
圖 2-4	低通濾波板穿透率圖與光電倍增管之靈敏度。.....	43
圖 2-5	菱鏡分光。.....	44
圖 2-6	樣品旋轉所造成的光路平移。.....	44
圖 2-7	(A)左圖為光電倍增管量測到的原始訊號。.....	45

(B)右圖為平均後的訊號。 . . . . .	45
圖 2-8 現在的實驗架設。 . . . . .	45
圖 2-9 裝置一的示意圖。 . . . . .	46
圖 2-10 裝置二的示意圖。 . . . . .	46
圖 3-1 5CB 在不同波長光源下的折射率。 . . . . .	47
圖 3-2 樣品旋轉俯視圖。 . . . . .	47
圖 3-3 相位匹配圖。 . . . . .	48
圖 3-4 樣品裝置與實驗室座標。 . . . . .	48
圖 3-5 不同樣品間隙厚度之配向效果。 . . . . .	50
圖 4-1 刀口平移。 . . . . .	51
圖 4-2 入射光強度與二倍頻訊號強度。 . . . . .	51
圖 4-4 裝置一之 P-P 二倍頻訊號。 . . . . .	52
圖 4-5 裝置一之 P-S 二倍頻訊號。 . . . . .	53
圖 4-6 裝置一之 S-P 二倍頻訊號。 . . . . .	53
圖 4-7 裝置二之二倍頻訊號。 . . . . .	54
圖 4-8 入射光電場與誘發極化方向圖。 . . . . .	54

# 第一章 緒論

近年來兆赫波段(THz)的研究變得非常熱門，一般在產生兆赫波的方法是以光導天線(Photoconductive antenna)為主[1-3]，亦或使用雷射激發非線性晶體以差頻方式產生兆赫波。希望利用液態晶體本身的可控制性質，例如外加電場、磁場或溫度控制，進而取代原本之差頻晶體，以獲得在頻譜上更廣域的兆赫波段。

本實驗著重於 Merck 公司所生產的 ZLI-4654-000 鐵電性液晶之二階極化張量研究。非線性研究中，二倍頻(Second harmonic generation)的研究是最重要，也是最基礎的一環；所以要使用液晶材料進行差頻，必先試著對於液晶材料進行二倍頻的量測與研究。要產生二倍頻訊號，必須材料結構有不對稱性，也因此擁有非對稱結構的鐵電性液晶成為首選，加上對於本身液晶材料的穩定性，選用了由 Merck 公司生產的 ZLI-4654-000[附錄.A]。

本實驗是接自本實驗室黃昱智同學之儀器架設，進行部分的實驗裝置改善後，目前已經可量測到有效的二倍頻訊號。

接下來章節將對於實驗內容及原理一一探討；本章內容將簡單概論液晶材料特性、二倍頻現象與實驗的動機及背景；第二章將介紹實驗時所使用的儀器架設與實驗的基本原理；第三章對於介紹實驗分析相關數據所需知的原理；第四章為實驗的結果與討

論；第五章對於未來的實驗工作做了詳細的介紹。

在此先對於本實驗所使用的座標系加以統整定義。所使用的是負型鐵電性液晶，因此對於液晶本身定義，如圖 1-1 所示，液晶長軸方向稱為“LC”，永久偶極方向稱為“dp”，正交於長軸與永久偶極方向稱為“other”；如圖 1-2，而在實驗室座標方面光行進方向為 z，垂直光學桌面為 y，正交於 y 與 z 的方向為 x。另外，入射光與二倍頻訊號的偏振方向垂直桌面稱為 S 波，水平桌面稱為 P 波。

## 1-1 液態晶體簡介

液態晶體是介於液態與固態之間，兼具液態的流動性與晶體的排列特性之材料。西元 1888 年由奧地利植物學家 F. Reinitzer[4] 發現此種特殊材料，隔年德國物理學家 O. Lehmann[5] 利用有加熱功能的偏光顯微鏡觀察此種材料降溫過程中的結晶變化，發現了液晶下具有雙折射性(Birefringence)與介電異向性，也因此造就往來液晶螢幕之發展。以下將介紹液晶在巨觀下的分類及特性。

### 1-1-1 液晶的分類

液晶依照不同的化學式，所造成的不同分子形狀可以再加以細分，好比棒狀、盤狀以及香蕉型，如圖 1-3。而在巨觀角度因為分子間作用力關係，不同的液晶種類在不同溫度下有著不同的

排列方式，例如向列型液晶(Nematic)、層狀液晶(Smectic)和膽固醇型液晶(Cholesteric)等，以下將對於這些液晶態在稍加介紹。

#### (a) 向列型液晶(Nematic, N)

首先介紹的是向列型液晶，因為當初是在偏光顯微鏡下被發現類似於絲狀般的紋路而得名，簡寫為 N；如圖 1-4，此種液晶分子多為棒狀，質心位置無秩序性，分子之平均方向相同，此方向稱為 director。

#### (b) 層狀液晶(Smectic, Sm)

層狀液晶(Smectic)又稱皂狀液晶，因其類似於肥皂具有層狀結構而命名，除了層狀結構，同層的液晶分子質心位置無秩序性，但分子有特定平均方向。相較於向列型液晶，其因層狀結構可以視為一維規則排列的晶體。

一般常見層狀液晶還可以在細分為層狀 A 型(Smectic A, SmA)與層狀 C 型(Smectic C, SmC)。其中的不同之處在於層狀 A 型的液晶長軸與液晶層狀垂直，請參考圖 1-5；而層狀 C 型的液晶長軸則是與層狀之間有傾斜一定的角度，請參考圖 1-6。

#### (c) 膽固醇型液晶(Cholesteric, Ch)

如果液晶本身具有不對稱性，除了原本各種的液晶排列方

式，會再加上旋性的效果。向列型液晶加上旋性(Chiral nematic, N\*)稱為膽固醇液晶(Cholesteric)，名稱由來是因為此類液晶是膽固醇的衍生物；而在結構上，如圖 1-7，其長軸方向隨空間中變化會如同螺紋般的旋轉，其旋轉 360 度之距離稱為節距(pitch)。

#### (d) 旋性層狀 C 型(Chiral Smectic C, SmC\*)

層狀 C 型液晶加上旋性，層狀 C 型液晶本身長軸方向與層狀夾固定角度，加上旋性則層與層間液晶會沿著錐狀旋轉，如圖 1-8。本實驗所使用的 Merck ZLI-4654-000 在 $-10^{\circ}\text{C}$ 到 $65^{\circ}\text{C}$ 就是旋性層狀 C 型液晶，而為了有良好的配向，將樣品厚度縮小到小於一個節距，可產生解旋(Unwound)的效果[6]；解旋後的旋性層狀 C 型液晶長軸排列只能有兩種狀態，如圖 1-8，當電場方向與原本相反時，液晶會偏轉到層狀垂直軸的另一側，利用此特性可以製作表面穩定鐵電性液晶(Surface-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal, SSFLC)之結構。

### 1-1-2 液晶的雙折射性

液晶的雙折射性是本實驗中必須注意的性質之一。我們常見的液晶是一個長鏈分子，一般而言由剛硬部分與柔軟部分組成：剛硬部分常由苯環或者環狀分子構成，不可扭曲旋轉；柔軟部分

大都是長鏈狀，例如烷類等可以有限度彎曲旋轉單鍵分子。其中柔軟部分決定了光學性質，因為長鏈狀的結構進而造成雙折射率的效果。

如圖 1-9，不同偏振方向的光通過液晶會有不同的折射率。光行進方向垂直液晶長軸，偏振方向平行於液晶長軸，此時的液晶折射率為  $n_e$ ；當偏振方向也垂直液晶長軸，定義折射率為  $n_o$ 。

本實驗所使用的鐵電性液晶有永久偶極的存在，所以在三個不同方向會有不同折射率，其方向分別為液晶長軸(LC)、永久偶極(dp)和 other；不過為了簡化問題，以後會忽略此特性，都依照單光軸討論，其假設條件  $n_e = n_{LC}$ 、 $n_o = n_{other} = n_{dp}$ 。

### 1-1-3 液晶的介電異向性

當有外加電場，液晶分子會產生感應的電偶極，而造成液晶排列因外加電場改變。如果產生的感應偶極平行於液晶長軸方向，即是  $\epsilon_{//} > \epsilon_{\perp}$ ，液晶會順著電場方向排列，稱此液晶為正型液晶；反之，液晶會垂直電場方向排列，稱之為負型液晶(Negative Liquid Crystal, NLC)；另外，當液晶有永久偶極存在，就稱為鐵電性液晶，本實驗所使用之液晶為負型的鐵電性液晶。

## 1-2 非線性光學與二倍頻現象

由於雷射的發明，在 1961 年時 Franken[7] 等人藉由紅寶石雷射通過石英晶體，偵測到二倍頻的紫外光，開啟了一系列非線性光學的研究[8-10]。雷射功率越高，倍頻現象會越明顯，因此本實驗所使用的雷射是潘犀靈教授(現任職清華大學物理系)在交通大學光電所實驗室的近紅外光飛秒雷射。

定性而言，當光經過液晶，光的電場讓液晶產生感應偶極，而電偶極在衰退的過程產生電磁波，造成不同介電質中光速會不同的效果，除了這個一階的效應，其實還會有更高階的現象產生。

### 1-2-1 外加電場與感應電偶極

從古典力學的角度，我們假設偏離平衡點的電子在液晶分子中是受到恢復力(Restoring force,  $F(x)$ )，恢復力可以用泰勒級數(Taylor series)展開

$$\begin{aligned} F_{restoring}(x) &= F_0 + \left(\frac{dF}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2F}{dx^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3F}{dx^3}\right)_0 x^3 + \dots \\ &= \sum_n g_n x^n \end{aligned}$$

電子在平衡點位置時，所受合力  $F_0 = 0$ ，線性的部分，類似於彈簧模型，令  $\frac{dF}{dx} = -k$ ；鐵電性液晶內部的永久偶極所造成的不對稱，會造成二階非線性的部分，令  $\frac{d^2F}{dx^2} = -k'$ ，若  $x$  遠小於 1，

所以其他更高階非線性項都先忽略不計，所以可以寫成

$$F = -kx + -k'x^2$$

所以電子會被困在一個位能井  $U$  中，可以寫成

$$U = -\frac{1}{2}kx^2 + -\frac{1}{3}k'x^3 + c.c.$$

電子的運動方程式可以寫成

$$m\ddot{x} + b\dot{x} + kx + k'x^2 = -eE_0e^{-i\omega t}$$

其中  $m$  是電子質量， $b/2m$  是阻尼係數(Damping parameter)，

$-eEe^{-i\omega t}$  是入射光電場對電子的驅動力(Driving force)

使用微擾理論(Perturbation)解運動方程式

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots = \sum \lambda^n x^{(n)}$$

解的部分可以分成第一階(First order)和第二階(Second order)，其餘更高階可以忽略，可以重新寫成不同階的方程式

First order  $\langle \lambda \rangle$

$$m\ddot{x}^{(1)} + b\dot{x}^{(1)} + kx^{(1)} = eE_0e^{-i\omega t}$$

可解出  $x$

$$x^{(1)}(t) = -\frac{e}{m} \frac{E_0}{D(\omega)} e^{-i\omega t}$$

其中  $D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega \frac{b}{2m}$

Second order  $\langle \lambda^2 \rangle$

$$m\ddot{x}^{(2)} + b\dot{x}^{(2)} + kx^{(2)} + k'(x^{(1)})^2 = 0$$

將第一階的解代入第二階方程式，第二階的解為

$$x^{(2)}(t) = -\frac{k'(e^2/m^3)E_0^2}{D(2\omega)D^2(\omega)}e^{-2i\omega t}$$

從偶極的角度著手，第一階的解可以

$$P^{(1)}(\omega) = qd = \varepsilon_0\chi^{(1)}(\omega)E(\omega)$$

$$x^{(1)}(t) = -\frac{e}{m} \frac{E_0}{D(\omega)} e^{-i\omega t} = -\frac{e}{mD(\omega)} E(t)$$

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{N(e^2/m)}{\varepsilon_0 D(\omega)}$$

而第二階的偶極

$$P^{(2)}(2\omega) = qd = \varepsilon_0\chi^{(2)}E^2(\omega)$$

$$\begin{aligned} x^{(2)}(t) &= -\frac{a(e^2/m^2)E_0^2}{D(2\omega)D^2(\omega)}e^{-2i\omega t} \\ &= -\frac{a(e^2/m^2)}{D(2\omega)D^2(\omega)}E^2(\omega) \end{aligned}$$

$$\chi^{(2)}(2\omega, \omega) = \frac{Na(e^3/m^2)}{\varepsilon_0 D(2\omega)D^2(\omega)}$$

將偶極表示式整理，只討論到第二階，忽略其他更高階

$$\begin{aligned} P(\omega) &= P^{(1)}(\omega) + P^{(2)}(2\omega) \\ &= \varepsilon_0\chi^{(1)}E(\omega) + \varepsilon_0\chi^{(2)}E^2(\omega) \end{aligned}$$

### 1-2-2 非線性係數張量(Nonlinear coefficients tensor, $d$ tensor)

二階的偶極  $P^{(2)}(2\omega)$  跟電場平方有關，若在三維空間， $\chi^{(2)}$  所

對應的  $E^2(\omega)$  則有六種組合，分別為

$$E_x^2, E_y^2, E_z^2, 2E_x E_y, 2E_y E_z, 2E_z E_x$$

一般就會用非線性係數張量( $d$  tensor)來表示所對應的 $\chi^{(2)}$

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}$$

依照鐵電性液晶座標可以表示成

$$\begin{pmatrix} P_{other} \\ P_{LC} \\ P_{dp} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{other}^2 \\ E_{LC}^2 \\ E_{dp}^2 \\ 2E_{other}E_{LC} \\ 2E_{LC}E_{dp} \\ 2E_{dp}E_{other} \end{pmatrix}$$

### 1-2-3 二倍頻強度

至於二倍頻產生的強度，在假設光穿透率與樣品折射率不受角度影響下，可以寫成[11,12]

$$I_{2\omega} \propto d_{eff}^2 L^2 \sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) I_{\omega}^2$$

其中 $I_{\omega}$ 和 $I_{2\omega}$ 分別表示入射光與二倍頻的光強度， $L$ 代表光穿過樣品的長度， $d_{eff}$ 是非線性係數。

### 1-3 實驗動機與背景介紹

香蕉型液晶是較晚被發現的一種液晶種類，其結構上又比以往的鐵電性液晶更為不對稱，深信會是更好的非線性材料。交通大學材料所林宏洲教授提供了該實驗室合成的香蕉型液晶(S12)，但是因為製程上的問題，還無法產生良好的配向，目前還

在探索當中；因此，本實驗把研究重點擺放在 Merck 公司生產的 ZLI-4654-000 鐵電性液晶。

樣品部分使用 Nissan 公司生產的 130B 當表面配向劑，配合摩刷，可以製作出反平行(AP)樣品。實驗溫度設定在 35°C，此時 ZLI-4654-000 是旋性層狀 C 型(SmC\*)，樣品會因為旋性無法有良好配向，因此將樣品厚度設計為 50 $\mu\text{m}$ ，小於一個節距(60 $\mu\text{m}$ )的長度，以產生解旋效果，進而得到良好配向。

目前之實驗裝置已大致完成，雷射光源是使用清華大學物理系潘犀靈教授在交通大學光電所實驗室中的近紅外光高功率飛秒雷射。目前已經可以準確的偵測到 ZLI-4654-000 產生的二倍頻訊號，並著手進行一系列的實驗量測。

## 第二章 實驗儀器

本章將介紹在實驗中所使用之樣品的設計與製作過程，還有實驗的量測系統、原理與方法。

實驗儀器主要是承接自之前黃昱智學長，而樣品流程是按照本實驗室的標準流程，以及為了一些特殊需求而做的更改。

### 2-1 樣品設計

本實驗因為需使用溫控系統，為了能充分與加熱系統進行熱交換，因此樣品不可以太大。不影響光路下，樣品都大約為 15mm × 15mm 的大小，確切大小會隨著不同實驗設計有所差異。

所使用的玻璃基板上鍍有 ITO (Indium Tin Oxides) 膜，以做為加電壓控制液晶極化方向之用途，配上蝕刻不同的圖案，可以做出平行電場與垂直電場。

在上下玻璃基板之間使用矽膠布(Mylar)作為墊片，以預留空間灌入液晶材料，基板周圍用 AB 膠黏合固定；為了放進加熱平台，封盒後，在兩端加電壓位置用銀膠黏上導線，因此導線可以藉由加熱平台上預留的小孔穿出，進而控制玻璃面的電場。

## 2-2 樣品製作

樣品製作主要分成兩部份，基板處理包括清洗與表面配向，樣品組裝包含組裝的詳細過程。

### 2-2-1 基板處理

為了讓液晶在玻璃基本間有排列的一致性，會在玻璃表面塗佈配向劑；而為了讓配向劑有良好的附著，玻璃必須先經過清洗，詳細的清潔過程如下。

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 15mm × 15mm 或特定大小。
3. 本實驗中垂直電場樣品並沒有蝕刻圖型，所以省略。
4. 以自然水沖洗玻璃後，將其立於燒杯內，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並以氮氣吹乾，置入丙酮溶液中，並超音波震盪 5 分鐘。
8. 取出玻璃以丙酮沖洗並以氮氣吹乾，改置於甲醇溶液，再以超音波震盪 5 分鐘。
9. 取出玻璃以甲醇沖洗並以氮氣吹乾，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 60 分鐘，以去除玻璃表面水分。
- 11.烤乾後的玻璃置放於室溫下回溫，回溫後，將玻璃 ITO 面以 Nissan 的 130B 配向劑作旋轉塗佈，塗佈步驟為先以 2000rpm 旋轉塗佈 15 秒鐘，再以 4000rpm 旋轉塗佈 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，記錄摩刷滾筒的配向方向後，留待樣品組合時使用。

## 2-2-2 樣品組裝

樣品所需的玻璃製備完成後，將進行封裝，以矽膠布當作間隙物夾在上下玻璃基板之間，除了要灌製液晶的側邊，其他地方以 AB 膠封住，先進行厚度量測，並加以記錄，量測完成後灌入液晶並以 AB 膠封住側邊。詳細步驟如下：

1. 切割特殊厚度的矽膠布以符合需要的樣式，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 ITO 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樣品。
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，測量未灌入液晶之空樣品的間距，並記錄之。
5. 使用的液晶是 Merck 公司生產的 ZLI-4654-000 鐵電性液晶，該液晶清亮點是  $76^{\circ}\text{C}$ ；將空樣品、滴管及液晶加熱至  $80^{\circ}\text{C}$  後，再以滴管將液晶滴在樣品開口，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，關閉加熱系統，緩慢回溫。
7. 待其接近室溫時，將灌入液晶的開口處殘存液晶清除後，以 AB 膠封住灌液晶的缺口。

8.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，以避免樣品經由加熱銅塊短路。完成整個樣品製作。

### 2-2-3 樣品檢查

樣品製作完成後，必須檢查樣品製作是否成功。水平樣品檢測方法是在正交的偏振片中轉動角度，觀察樣品明暗變化，圖 2-1 是反平行樣品，厚度  $50\mu\text{m}$ ，表面配向劑是 Nissan 生產的 130B，可以發現此樣品有良好的配向效果。

## 2-3 實驗系統原理與架設

介紹完樣品製做，接著討論實驗的系統架設與其原理。

### 2-3-1 樣品間隙量測[13]與螺旋測微儀

樣品厚度在實驗中是一個非常重要的參數，因此在樣品封盒後到灌液晶之前，會先進行厚度量測。量測方法有兩種， $50\mu\text{m}$  為分界，當樣品厚度小於此時，使用旋轉空樣品量測穿透率分析方法，反之，使用螺旋測微儀量測。

首先先簡單介紹如何旋轉空樣品量測穿透率分析求得樣品

厚度的方法與原理。如圖 2-2，雷射光入射會在兩片玻璃之間多次反射，而達到干涉的效果。藉由旋轉空樣品以改變雷射入射角來改變干涉光之間的光程差，光束可產生週期性的建設性和破壞性干涉，檢測穿透光強度則可以得到週期性的震盪。依照樣品旋轉角和光程差的關係式可知，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  $\theta_2$  具有穿透光強度的最大值時， $d$  為樣品厚度，則：

$$\begin{cases} 2d \cos \theta_1 = m\lambda \\ 2d \cos \theta_2 = (m+n)\lambda \end{cases} \quad m, n \text{ 均為整數}$$

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

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

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

故由上式，分析穿透光強度對入射角的數據，即可利用對應不同角度的訊號峰值來計算樣品間隙  $d$ 。

### 2-3-2 訊號量測系統

如先前定義實驗室座標，光行進為  $z$  軸，垂直桌面方向  $[y$

軸〕的偏振光稱為 S 波，平行桌面〔x 軸〕偏振的稱為 P 波。

實驗裝置簡圖如圖 2-3，所使用的雷射是清華大學物理系潘犀靈教授位於交通大學光電所實驗室的近紅外光飛秒雷射，光中心波長是 800nm，脈衝時間 50fs，重複率 1kHz；在光路最開始擺設一個中性濾波片(ND filter)，以調整入射光的強度；因為原始雷射的偏振方向是垂直桌面，即為 S 波，因此在樣品前端裝上一個可開關的二分之一波長板，即可依照實驗需求更改入射光偏振方向為 P 波或 S 波；接著加上一面凸透鏡，可使用不同的焦距與樣品擺放位置來放大功率。

樣品裝置在一個可溫控的旋轉平台上，溫控範圍可以從室溫至 130°C，可轉動角度約-45°~45°，接著光再通過一個偏振片，以選擇二倍頻訊號的檢偏方向；分別再加上截止波長為 450nm 的低通濾波(Low pass filter)，其穿透率如圖 2-4，與通過之中心波長為 400nm 和半高寬為 70nm 的濾波板以擋掉非二倍頻的光，最後用光電倍增管加上示波器取 1000 次平均以檢測二倍頻訊號，光電倍增管對不同波長的靈敏度請參考圖 2-4。

### 2-3-3 儀器架設過程的嘗試與改善

為了讓訊噪比提升，嘗試了幾種儀器的架設方法的架設過

程，在此稍微介紹各種儀器架設的優缺點。

#### (a) 使用光檢測器

一開始用於測量二倍頻訊號的接受器是使用光檢測器(Photo detector)，主要是因為價格便宜，也不容易損壞，但是因為對於紅外線反應較為敏感，最後還是改用 400nm 專用的光電倍增管。

#### (b) 使用菱鏡分光

如示意圖 2-5，通過樣品所產生的二倍頻訊號會與原本穿透的光混在一起，使用濾波板可以濾掉原本的光，但是仍會有部分穿透；當二倍頻訊號非常弱的時候，訊噪比非常小，所以無法有效的偵測二倍頻訊號。因此想到利用菱鏡分光，利用菱鏡色散，把原本同一條光路上 400nm 與 800nm 的光分開，再使用光圈將 800nm 的光擋住，即可有效的擷取二倍頻訊號。

如圖 2-6，經過測試發現樣品旋轉時，相較於原本光路，光會有一小段平移，再經過菱鏡，光點會有大幅度的偏移進而離開偵測範圍；所以必須利用電動平移台，讓偵測器跟著移動以量測訊號，必須等所有光路確定，樣品厚度確定才能架設，因此，目前暫時沒有架設菱鏡。

#### (c) Boxcar 的架設

初始的架設是使用三用電表來接收光電倍增管所轉換的電訊號，因為我們所使用的雷射脈衝寬度是 50fs，重複率 1kHz，只有在那 50fs 是有用的訊號，其他時間所量測到的都是雜訊。因此，改用示波器觀測，如圖 2-7(a)，將時間尺度大約調整到光電倍增管的反應時間，可以看到一個明顯的脈衝訊號。

雷射本身並不是每個脈衝都是一樣的功率，如圖 2-7(a)，在示波器上會看到脈衝大小變化震盪，所以使用示波器取一千次訊號的平均為量取的標準，如圖 2-7(b)。

有兩種量取電壓的方法，第一種是量測電壓以雷射本身的觸發(Trigger)延遲數秒(依照實驗狀況不同個別設定)為準；第二種是記錄所量到的最大值減去最小值(Peak to Peak)。高功率雷射會對樣品造成損害，因此以第二種方法為主，以縮短樣品照射時間減少損害。

目前數據的整理必須用人工判讀，每個角度加以記錄，最好的方法是可以架設 Boxcar，可以根據雷射的重複率與延遲時間，積分某段時間內所量測的訊號，可以更有效率與精準的量測，因為目前還處於儀器架設階段，尚未裝置。

#### (d) 縮束

目前還在嘗試階段，加上訊號微弱，主要只有簡易以凸透鏡

聚焦縮小光點大小，以增加功率，最完整的方法還是必須增加透鏡組縮束，圖 2-8 以確保光路上，光強度的一致性。

## 2-4 兩種不同的樣品裝置

經由樣品的配向與外加電場，依照液晶不同的排列方向，加上旋轉軸的選定，可以分成兩種簡化的裝置討論，依照實驗室座標，光沿著  $z$  軸前進，樣品以  $y$  為旋轉軸。

### (a) 裝置一

製作為反平行(AP)樣品，使用 Nissan 130B 為配向膜，配合絨布摩刷，讓液晶長軸有秩序性地平躺於玻璃基板；加上垂直於玻璃的電場，使液晶永久偶極垂直玻璃基板，以液晶長軸為旋轉軸。如圖 2-9。

### (b) 裝置二

同裝置一，將樣品旋轉 90 度，以  $x$  方向為旋轉軸。如圖 2-10。

## 第三章 實驗原理

本章節著重於二倍頻訊號的詳細分析比較與樣品配向比較。至於液晶特性或二倍頻基本原理等，因為第一章有所介紹，此章將不再重複敘述。

### 3-1 二倍頻訊號各參數比較

根據章節 1-2 對於二倍頻的介紹，已經可以知道二倍頻訊號的強度跟幾個變因有關係，都將在此章節稍做介紹與討論。以下依序分別探討旋轉樣品對折射率  $n$ 、樣品厚度  $L$ 、相位匹配、非線性系數  $d$  等之影響。

#### 3-1-1 折射率

液晶折射率對波長的變化有一個關係式

$$n_{e,o} = A_{e,o} + \frac{B_{e,o}}{\lambda^2} + \frac{C_{e,o}}{\lambda^4} + \dots$$

如圖 3-1[14]，是 5CB 在不同波長光源下折射率的變化，大部分的液晶都是這種形式。

$n_{eff}$  只能控制在  $n_e \sim n_o$  之間，因此旋轉樣品時，折射率(不包括後面所提的相位匹配)的變化對二倍頻的強度影響不大。

### 3-1-2 樣品間隙厚度

如圖 3-2， $L = \frac{d}{\cos\theta}$ ， $d$  為樣品間隙厚度，根據儀器架設，旋轉平台只能旋轉  $-45^\circ \sim 45^\circ$ ， $L$  的變化大約從樣品間隙厚度的 1 到 1.4 倍，平方後大約是 1 到 2 倍，相較於其他項可以發現變化不算太大。因此，旋轉樣品所造成的樣品厚度變化，對二倍頻訊號沒有太大影響。

### 3-1-3 相位匹配

參考圖 3-3，很明顯的看到在  $\Delta k = 0$  時，可以找到最大值 1；而當  $\Delta k$  遠離 0 時， $\text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)$  遠小於 1，此項影響非常大。

$\Delta k = k_t - 2k_i = 0$  在物理上的意義就是兩個入射光子的動量完全轉移到激發產生的二倍頻光子，過程的動量損失為零。將其轉換為折射率可以推導出。

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

$n_\omega, n_{2\omega}$  是入射光與二倍頻光對於液晶的折射率， $\lambda_\omega$  是入射光的波長；為了得到最大的二倍頻訊號強度，必須要找出  $\Delta k = 0$ ，

即是找到所謂的相位匹配。因此最好找到折射率  $\Delta n = n_{2\omega} - n_{\omega} = 0$ 。

可以粗略估計相位匹配的影響，圖 3-3 中橫軸是  $\frac{\Delta kL}{2}$ ，縱軸是  $\text{sinc}^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)$ ，可以發現其半高寬約為 2，也就是當  $\frac{\Delta kL}{2}$  超過 2，訊號就會衰退一半。以中心波長 800nm 的雷射光入射，樣品間隙厚度 50 $\mu\text{m}$  為例，經過換算  $\Delta n > 0.0051$  後，二倍頻強度就會衰弱一半，因此要盡量找出  $n_{2\omega} - n_{\omega}$  的值越小越好。

但是本實驗著重於非線性係數張量的建立，因此必須盡量將相位匹配的影響減小，所以會選擇遠離相位匹配點進行量測，以簡化本實驗的變因。

#### 3-1-4 非線性係數張量

為了除去其他變因進而簡化實驗，選擇裝置一，選擇原因可以參考章節 3-2。如圖 3-4，以液晶長軸為旋轉軸，如同之前定義的液晶座標，液晶長軸方向為”LC”，液晶永久偶極方向為”dp”，液晶長軸外積永久偶極的方向定義為”other”。而實驗室座標入射光是沿著 z 軸方向前進，偏振方向垂直桌面為 S 波，水平桌面為 P 波。所以可以將原本的非線性係數張量可以分別簡化成表示 P-P、P-S、S-P、S-S，前者表示入射偏振方向，後者表示訊號的檢偏方向，P 代表 P 波，S 代表 S 波。

$$P-P: d_{eff}(\theta) = \cos^3 \theta(-d_{11}) + \cos^2 \theta \sin \theta(2d_{15} + d_{31}) + \cos \theta \sin^2 \theta(-2d_{35} - d_{13}) + \sin^3 \theta(d_{33})$$

$$P-S: d_{eff}(\theta) = \cos^2 \theta(d_{21}) + \cos \theta \sin \theta(-2d_{25}) + \sin^2 \theta(d_{23})$$

$$S-P: d_{eff}(\theta) = \sin \theta(d_{32}) + \cos \theta(d_{12})$$

$$S-S: d_{eff}(\theta) = d_{22}$$

因此，我們可以依照不同入射光與檢測偏振方向加以討論，進而探討不同軸或結構的二倍頻現象。另外注意到 S-S 並不會隨著樣品旋轉而有二倍頻的變化。

### 3-2 樣品裝置的選擇與物理表現

此節依照不同樣品裝置分別討論相位匹配對二倍頻訊號的影響。



#### 3-2-1 裝置一，旋轉軸：LC

因為  $d_{eff}$  只有 P-P、P-S 與 S-P 會隨角度旋轉，而看到二倍頻訊號的變化，因此只討論這三種狀況。

##### (a) P-P

不管角度怎樣旋轉，入射光的折射率都是  $n_o(\omega)$ ，二倍頻訊號的折射率都是  $n_o(2\omega)$ ，可以得到。

$$\begin{aligned} \Delta n &= n_o(\omega) - n_o(2\omega) \\ &\approx \frac{3B_o}{\lambda^2} + \frac{15C_o}{\lambda^4} \end{aligned}$$

可以發現， $\Delta n$  與旋轉角度無關皆為定值。因此，無法藉由旋轉樣品找出相位匹配。

(b) P-S

不管角度怎樣旋轉，入射光的折射率都是  $n_o(\omega)$ ，二倍頻訊號的折射率都是  $n_e(2\omega)$ 。 $\Delta n = n_o(\omega) - n_e(2\omega)$  會是定值，所以  $\Delta n$  與旋轉角度無關皆為定值。因此，無法藉由旋轉樣品找出相位匹配。

(c) S-P

可以寫出  $\Delta n = n_e(\omega) - n_o(2\omega)$ ，同樣地， $\Delta n$  與旋轉角度無關為定值，因此，無法藉由旋轉樣品找出相位匹配。

由以上分析，在裝置一中，不管樣品怎樣旋轉都無法找到有相位匹配點。

### 3-2-2 裝置二，旋轉軸：other

因為  $d_{eff}$  只有 P-P、P-S 與 S-P 會隨角度旋轉，而看到二倍頻訊號的變化，因此只討論這三種狀況。

(a) P-P

先做一個假設  $n_e = \nu n_o$

$$\begin{aligned}
\Delta n &= n_{\text{eff}}(\omega) - n_{\text{eff}}(2\omega) \\
&= \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_e^2(\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_o^2(\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_e^2(2\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_o^2(2\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left( \frac{\cos^2 \theta}{v^2 n_o^2(\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_o^2(\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{\cos^2 \theta}{v^2 n_o^2(2\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_o^2(2\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left( \frac{\cos^2 \theta + v^2 \sin^2 \theta}{v^2 n_o^2(\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{\cos^2 \theta + v^2 \sin^2 \theta}{v^2 n_o^2(2\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \sqrt{\frac{v^2 n_o^2(\omega)}{\cos^2 \theta + v^2 \sin^2 \theta}} - \sqrt{\frac{v^2 n_o^2(2\omega)}{\cos^2 \theta + v^2 \sin^2 \theta}} \\
&= [n_o(\omega) - n_o(2\omega)] \sqrt{\frac{v^2}{\cos^2 \theta + v^2 \sin^2 \theta}} \\
&= \Delta n_o \sqrt{\frac{v^2}{\cos^2 \theta + v^2 \sin^2 \theta}}
\end{aligned}$$

經由上列推導， $\Delta n$  只能介於  $\Delta n_{e,\omega}$  到  $\Delta n_{o,\omega}$  之間，無法趨近於

0，因此，無法藉由旋轉樣品找出相位匹配。

### (b) P-S

同樣先做一個假設  $n_e = v n_o$

$$\begin{aligned}
\Delta n &= n_{\text{eff}}(\omega) - n_o(2\omega) \\
&= \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_e^2(\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_o^2(\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} - n_o(2\omega) \\
&= \left( \frac{\cos^2 \theta}{v^2 n_o^2(\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_o^2(\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} - n_o(2\omega) \\
&= \sqrt{\frac{v^2 n_o^2(\omega)}{\cos^2 \theta + v^2 \sin^2 \theta}} - n_o(2\omega) \\
&= n_o(\omega) \sqrt{\frac{v^2}{\cos^2 \theta + v^2 \sin^2 \theta}} - n_o(2\omega)
\end{aligned}$$

一般而言， $n_o(\omega) < n_o(2\omega) < n_e(\omega)$ ， $n_o \sqrt{\frac{v^2}{\cos^2 \theta + \sin^2 \theta}}$  也介於  $n_o(\omega)$

到  $n_e(\omega)$  之間，兩者相減會隨著樣品角度旋轉得到 0。所以可以找

到相位匹配的狀況。

(c) S-P

同樣先假設  $n_e = v n_o$

$$\begin{aligned}\Delta n &= n_o(\omega) - n_{eff}(2\omega) \\ &= n_o(\omega) - \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_e^2(2\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_o^2(2\omega)} \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &= n_o(\omega) - \left( \frac{\cos^2 \theta}{v^2 n_o^2(2\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_o^2(2\omega)} \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &= n_o(\omega) - \sqrt{\frac{v^2 n_o^2(2\omega)}{\cos^2 \theta + v^2 \sin^2 \theta}} \\ &= n_o(\omega) - n_o(2\omega) \sqrt{\frac{v^2}{\cos^2 \theta + v^2 \sin^2 \theta}}\end{aligned}$$

一般而言， $n_o \sqrt{\frac{v^2}{\cos^2 \theta + \sin^2 \theta}} < n_o(\omega) < n_o(2\omega) < n_e(\omega)$ ，所以不會

遇到有相位匹配的狀況。

依照前面的推算，只有在裝置二的 P-S 中會出現相位匹配，但是加入相位匹配的考量會讓數據更難以分析；因此，我最後選定使用裝置一，把相位匹配的影響調為最低，以利觀察非線性係數張量。

### 3-3-3 樣品物理特性

二倍頻訊號強度與樣品厚度平方成正比，所以為了得到最好的訊號，必須儘可能的增加樣品的厚度。但是樣品厚度越厚，配向效果越差，尤其厚度超過節距，會有旋性破壞配向。因此做了一系列樣品，進而選擇出可接受配向效果的最厚樣品。

反平行樣品要檢查配向效果，一般會將樣品放在正交偏振片中旋轉，以觀察其明暗變化。良好配向的液晶樣品，液晶長軸與起偏器平行時，會呈現暗態；而液晶長軸與起偏器夾  $45^\circ$  時，會呈現亮態。

由圖 3-5，可以看出間隙厚度  $50\mu\text{m}$  以內之樣品都有良好的配向效果，因此本實驗選定樣品間隙厚度為  $50\mu\text{m}$ 。

## 第四章 實驗結果與討論

雖然相位匹配也會受樣品厚度的影響，但裝置一的  $\Delta n$  不隨角度變化而改變，可以簡化問題，將相位匹配影響縮小，所以本實驗主要以裝置一為主；在分析二倍頻訊號之前，本章將先簡單介紹一下系列實驗中入射光的光強度實驗，接著藉由實驗證明二倍頻訊號的可性度；最後量測二倍頻訊號，以推論 Merck ZLI-4654-000 的非線性係數張量。

### 4-1 入射光的光強度量測

依照前面介紹的實驗架設，雷射於樣品位置所量測到的光平均功率為 10mW，所以壓縮至 50fs 後的功率為  $2 \times 10^8 \text{W}$ 。使用刀口掃描法，訊號對刀口移動的位置做微分，可以得到圖 4-1 雷射光束大小的量測圖。

使用 table curve 2D 耦合高斯分布，可得半高寬為 0.098mm，所以脈衝強度可以換算成強度  $6.63 \times 10^{12} \text{W/m}^2$ 。

### 4-2 入射光強度與二倍頻強度

二倍頻訊號強度與入射光強度平方成正比，因此做了一個簡

易的實驗驗證。樣品厚度為  $50\mu\text{m}$ ，旋轉至  $35^\circ$ ，溫度控制在  $35^\circ\text{C}$ ，光電倍增管增益值為 600；改變入射光強度，紀錄二倍頻強度訊號。實驗數據如圖 4-2，橫軸為入射光強度，縱軸為二倍頻訊號強度，黑色是實驗量測的值，紅色是用入射光強度平方擬合出來，分析後可以看出非常吻合，因此可以驗證所量測的二倍頻訊號來自樣品。

### 4-3 二倍頻訊號量測

以  $50\mu\text{m}$  厚度的反平行(AP)樣品，裝置在旋轉平台上，以液晶長軸為旋轉軸，旋轉角度從  $-45^\circ$  到  $45^\circ$ ，溫度控制在  $35^\circ\text{C}$ ；旋轉樣品量測二倍頻訊號，訊號擷取是示波器 1000 次平均，訊號最大值減去最小值加以紀錄；得到的訊號如圖 4-3，橫軸是樣品轉動的角度，縱軸是二倍頻的訊號，不同顏色代表不同入射偏振與檢偏方向。

從定性上可以發現 S-S 如預期的沒有二倍頻訊號，而 P-P、P-S 及 S-P 之二倍頻訊號都會隨角度增加而增加。因為儀器架設關係，二倍頻訊號強度只要是與非線性係數的平方有關，底下將一一分析討論。

### 4-3-1 P-P

P-P 所對應的非線性係數

$$d_{eff}(\theta) = \cos^3 \theta(-d_{11}) + \cos^2 \theta \sin \theta(2d_{15} + d_{31}) + \cos \theta \sin^2 \theta(-2d_{35} - d_{13}) + \sin^3 \theta(d_{33})$$

此項全部是由於永久偶極與 other 方向混合組成。

根據實驗結果，如圖 4-4，黑線是實驗的訊號，紅線是用  $\cos^4 \theta \sin^2 \theta$  耦合出來的圖形，可以發現 P-P 的訊號是與  $\cos^2 \theta \sin \theta(2d_{15} + d_{31})$  有高度相關性。

### 4-3-2 P-S

P-S 所對應的非線性係數

$$d_{eff}(\theta) = \cos^2 \theta(d_{21}) + \cos \theta \sin \theta(-2d_{25}) + \sin^2 \theta(d_{23})$$

圖 4-5 為黑線是實驗的訊號，紅線是用  $\sin^4 \theta$  耦合出來之圖形，P-S 的訊號是與  $\sin^2 \theta(d_{23})$  有高度相關性。其二倍頻訊號是由兩個偏振永久偶極方向光子激發出液晶長軸偏振的二倍頻訊號。

### 4-3-3 S-P

S-P 所對應的二倍頻係數

$$d_{eff}(\theta) = \sin \theta(d_{32}) + \cos \theta(d_{12})$$

圖 4-6 為黑線是實驗的訊號，紅線是用  $\sin^2 \theta$  耦合的圖形，S-P

的訊號是與  $\sin\theta(d_{32})$  有高度相關性。是由液晶長軸偏振的光子激發出永久偶極偏振的二倍頻訊號。

基本上，要有二倍頻訊號一定要結構的不對稱性，要有永久偶極方向的參與，目前為止所量測的物理現象都穩合。

#### 4-4 裝置二的二倍頻訊號量測

另外做了一次裝置二的量測，訊號如圖 4-7，相較於裝置一，在同樣的實驗條件下，裝置二的訊號非常的弱。可以發現，在裝置二下，S-P 與 S-S 可以視為沒有訊號。

#### 4-5 Merck ZLI-4564-000 的非線性係數張量

綜合裝置一與裝置二的實驗結果，假定 ZLI-4564-000 的非線性係數色散是可忽略的，引用克萊因曼對稱條件(Kleinman Symmetry Condition)，其非線性係數張量可以定性整理成下式。

$$\begin{pmatrix} P_{other} \\ P_{LC} \\ P_{dp} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_\beta & d_\gamma & 0 & 0 \\ 0 & d_\gamma & 0 & d_\beta & d_\alpha & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{other}^2 \\ E_{LC}^2 \\ E_{dp}^2 \\ E_{dp}E_{LC} \\ E_{dp}E_{LC} \\ E_{other}E_{LC} \end{pmatrix}$$

依照液晶分子結構，可以將上式表示入射光電場與誘發極化方向，如圖 4-8，箭頭代表光子入射之偏振方向， $d_\alpha$  是由兩個永

久偶極方向產生 other 方向二倍頻，與永久偶極與 other 方向產生永久偶極方向二倍頻； $d_{\beta}$  是由兩個永久偶極方向產生液晶長軸方向二倍頻，與永久偶極與液晶長軸方向產生永久偶極方向二倍頻； $d_{\gamma}$  是由兩個液晶長軸方向產生永久偶極方向二倍頻，與永久偶極與液晶長軸方向產生液晶長軸方向二倍頻。



# 第五章 未來工作

對於未來要繼續進行的工作，主要近程是以儀器架設完整為主；中程目標設定於研究液晶特性與二倍頻現象；最終目標則是兆赫波段的產生。以下依不同目標分類分別說明。

## 5.1 儀器架設

目前儀器裝置已經可以量測到二倍頻訊號，在裝置方面，將會加上縮束的裝置，以確保光路上雷射強度的一致性。另外，還會裝置 boxcar，限定時域上的積分，可以更有效的量測二倍頻訊號，也可以讓儀器自動化，以增加量測的效率。

## 5.2 液晶研究與二倍頻現象

目前主要是使用 Merck 公司生產的 ZLI-4654-000，為了取得更大的非線性現象，使用香蕉型液晶會是更好的選擇；因此，先把重點放在香蕉型液晶的樣品製程上，可以先嘗試使用磁性物質配向，已得到初步的訊號；進而研究其非線性的特性，以達到有效的應用。

## 5.3 兆赫波段的產生

此為本研究的最終也是最重要的目標，讓液晶取代以往兆赫

波的轉換介質，並且利用液晶的可調性，產生比以往在頻域上更  
廣泛的兆赫波。



## 參考文獻

- [1] X.-C. Zhang, *J. Luminescence* **66/67**, 488(1996).
- [2] Ch Fattering, D Grischowsky, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1480(1988).
- [3] M. van Exteer, D Grischowsky, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **38**, 1684(1990).
- [4] F.Reniitzer, *Z. Phys. Chem.* **9**, 241 (1888)
- [5] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 262 (1889)
- [6] Clark, N. A., Lagerwall, S. T., *Appl. Phys. Lett.* **36**, 899(1980).
- [7] P. A. Franken, A. E.Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Letters.* **7** 118(1961)
- [8] P.A. Franken and J.F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 23 (1963)
- [9] N. Bloembergen, *Proc. IEEE* **51**, 124 (1963)
- [10] P.S. Pershan, and E. Wolf, “*Progress in Optics vol.5*”,  
(North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1966)
- [11] J.Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, M. B. Ros, and J. A. Miquel,  
*Liquid Crystal* **23**, 285(1997)
- [12] J.A. Gallasteqyi, C. L. Folcia, and J. Etxebarria,, *J. Appl. Phys* **98**.  
083501(2005)
- [13] K. H. Yang, *J. Appl. Phys* **64**. 4780(1988)
- [14] Jun Li, and Shin-Tson Wu, *J. Appl. Phys* **95**. 3(2004)

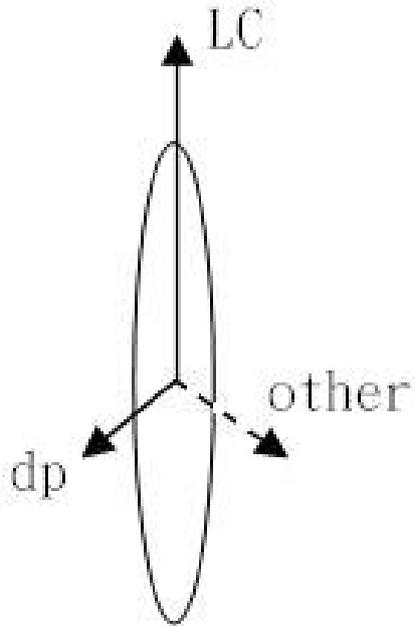


圖 1-1 圖中橢圓為液晶，長軸方向稱為”LC”，永久偶極方向稱為”dp”，與其兩軸正交方向為”other”。

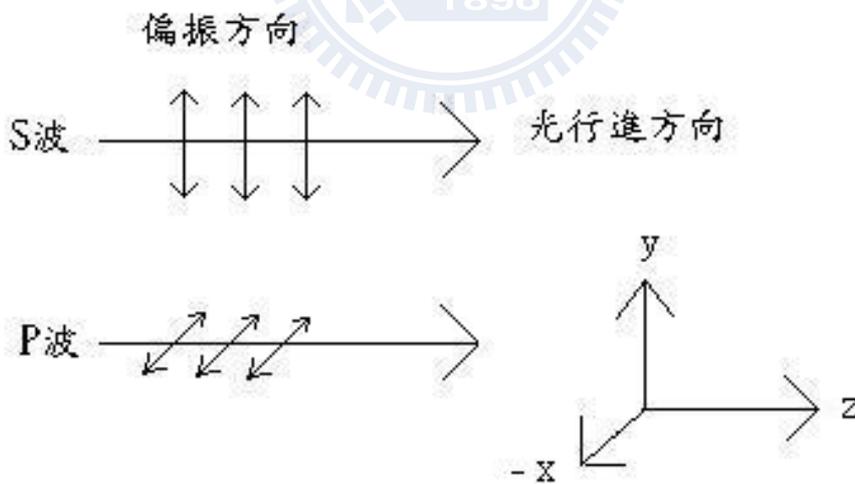


圖 1-2 定義實驗室座標  $xyz$ ，雷射光沿著  $Z$  軸行進，其偏振方向垂直桌面稱為  $S$  波，也就是  $y$  軸方向；偏振方向水平桌面稱為  $P$  波，也就是  $x$  軸方向。

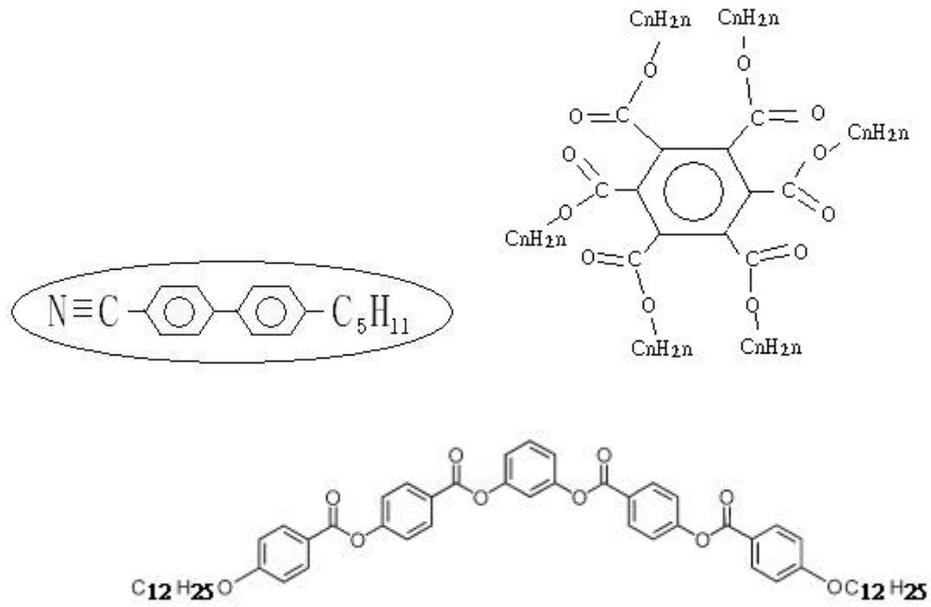


圖 1-3 由左上至下分別是棒狀、盤狀及香蕉型液晶之實例。棒狀為 5CB 的分子式，香蕉型為交大材料林宏洲教授提供之液晶 S12 的分子式。

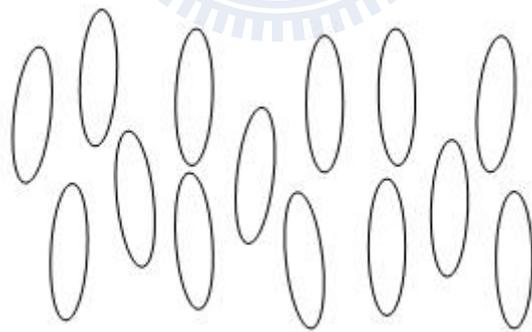


圖 1-4 向列型液晶示意圖。質心無秩序性，液晶長軸大致朝向同一方向。

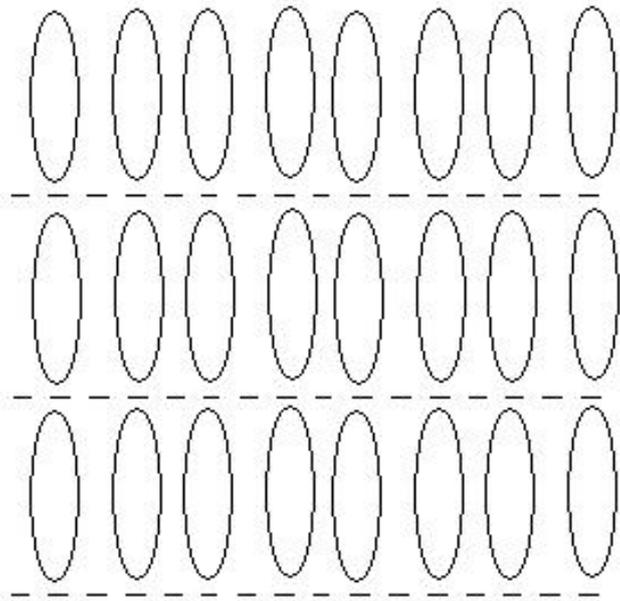


圖 1-5 層狀 A 型液晶示意圖。層狀 A 型液晶之長軸方向與層狀垂直。

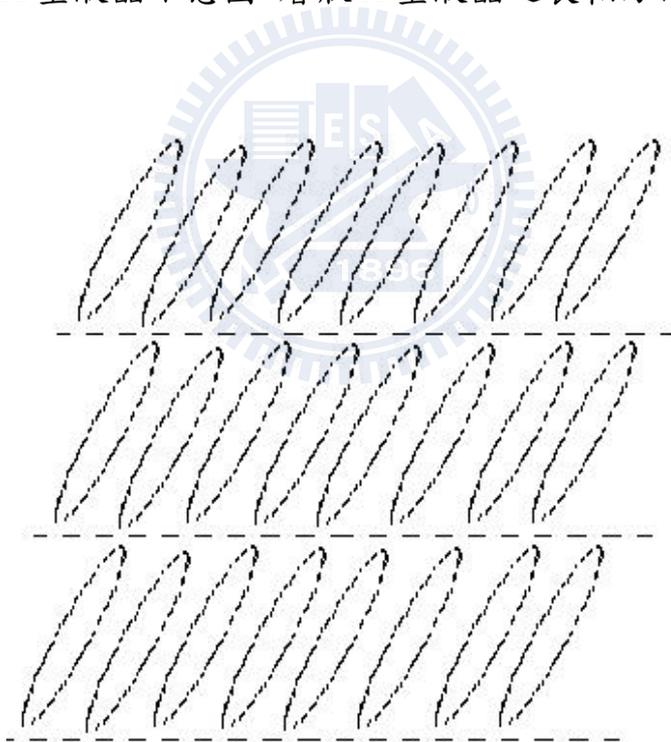


圖 1-6 層狀 C 型液晶示意圖。

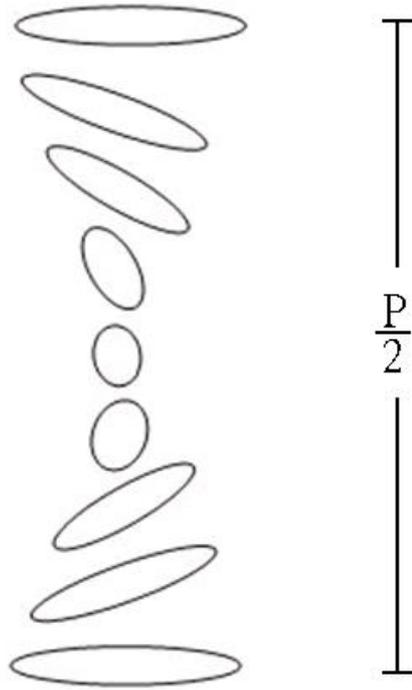


圖 1-7 膽固醇型液晶示意圖。液晶長軸方向隨空間變化會如同螺紋般旋轉。



圖 1-8 旋性層狀 C 型示意圖。液晶長軸與層狀夾固定角度，層與層間液晶會延著錐狀旋轉。

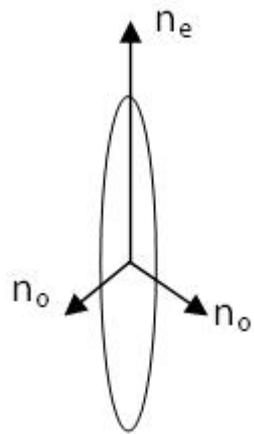


圖 1-9 液晶折射率圖。光偏振方向平行長軸時，折射率為  $n_e$ ；光偏振方向垂直長軸時，折射率為  $n_o$ 。



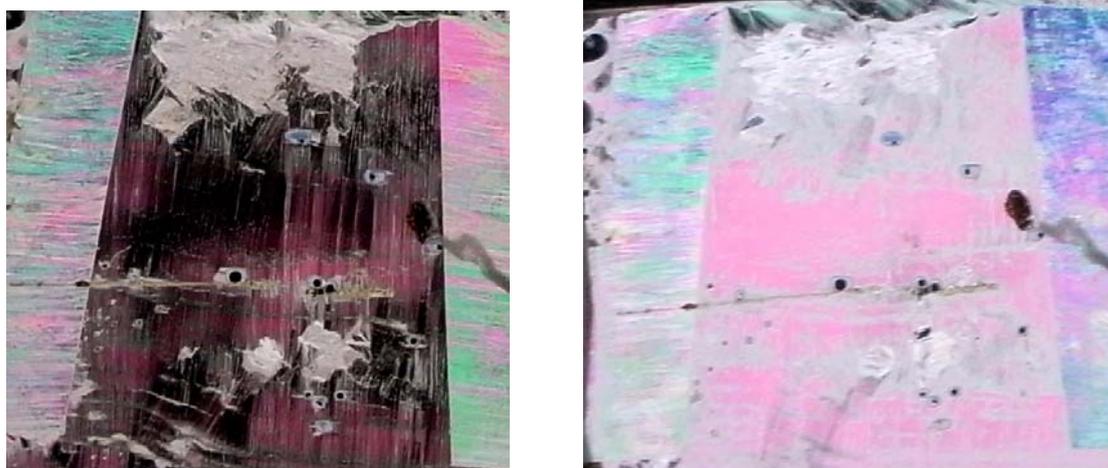


圖 2-1 樣品厚度  $50\mu\text{m}$ ，在正交偏振片中旋轉不同角度的明暗變化。

左圖液晶長軸與偏振片平行，右圖液晶長軸與偏振片夾  $45^\circ$ 。

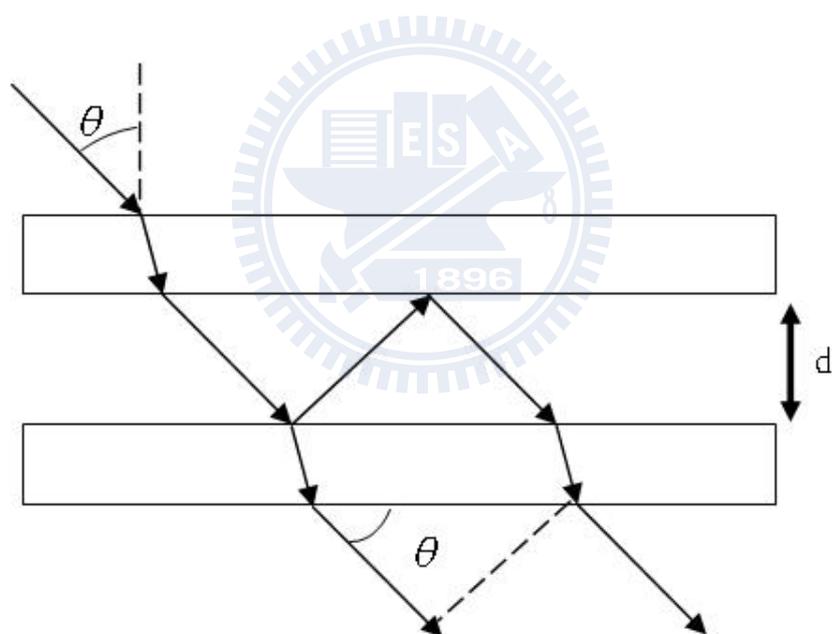


圖 2-2 雷射光通過樣品間隙示意圖。當反射光與原本光同相位時，

會有建設性干涉。

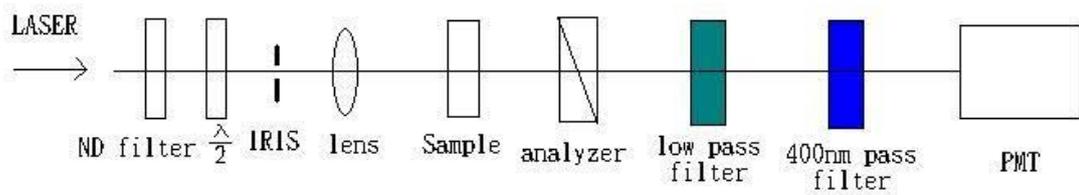


圖 2-3 實驗光路簡圖。所使用的雷射是 Spectra-Physics 的 Spitfire，中心波長 800nm，脈衝寬度 50fs，重複率 1kHz；凸透鏡焦距是 15cm，樣品是擺置在離透鏡 12cm。

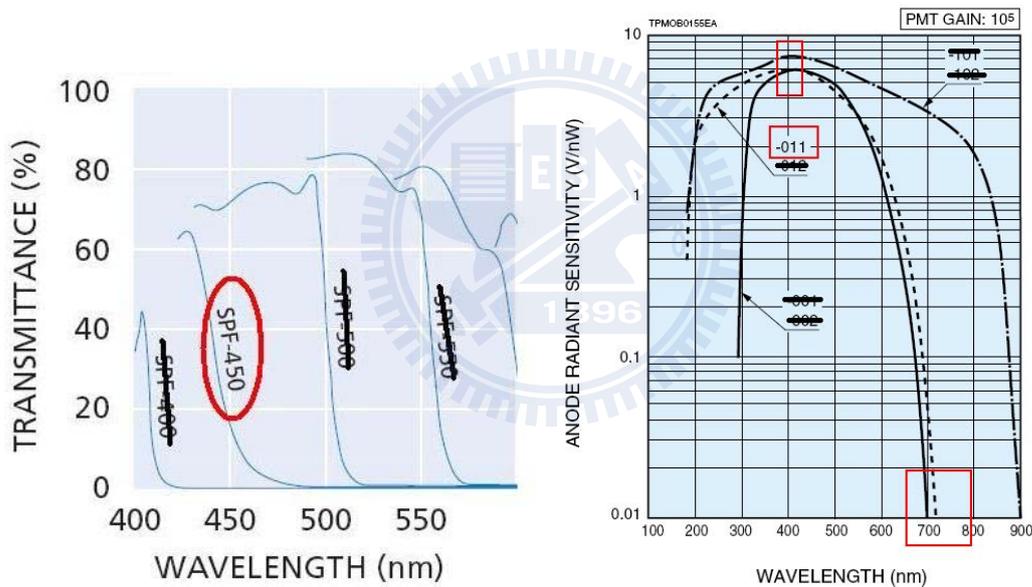


圖 2-4 左圖是低通濾波板之穿透率圖，右圖是光電倍增管對不同波長之靈敏度。右圖可發現光電倍增管最靈敏波長為 400nm，截止波長在 700nm，所以可以有效擋去原本的雷射光。

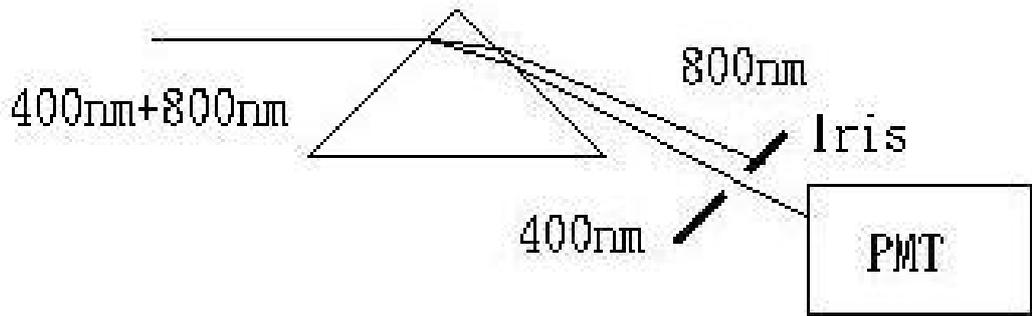


圖 2-5 利用菱鏡分光擋掉原本的雷射光。光經過菱鏡色散，不同波長的光會被分開，在光電倍增管前加上光圈，以阻擋住  $800\text{nm}$  的雷射光，只讓  $400\text{nm}$  的二倍頻訊號通過。

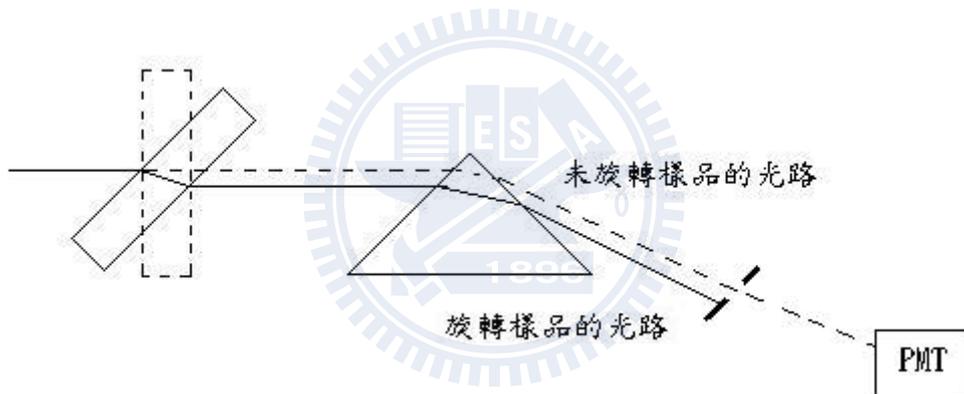


圖 2-6 樣品旋轉所造成的光路平移。可以發現樣品旋轉一個角度後，光路會稍微平移，而經過菱鏡，會讓原本被光圈擋住的雷射光偏移一段進入光電倍增管，而失去原本分光的效果。

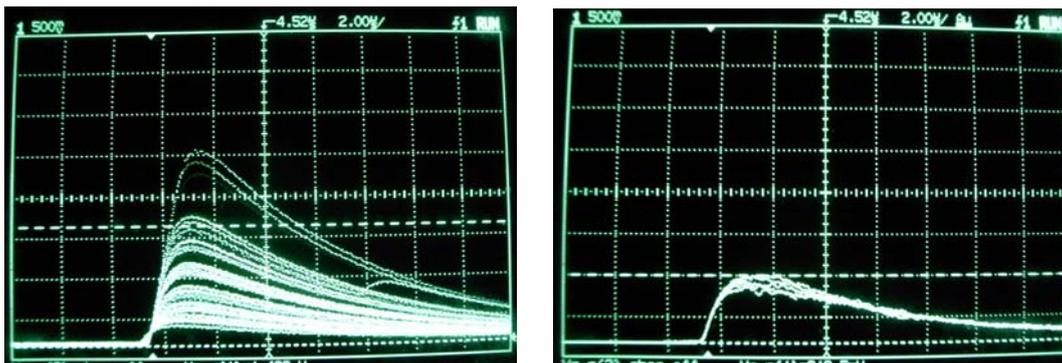


圖 2-7 (a)左圖為光電倍增管量測到的原始訊號。

(b)右圖為平均後的訊號(此圖是取 256 次平均)。

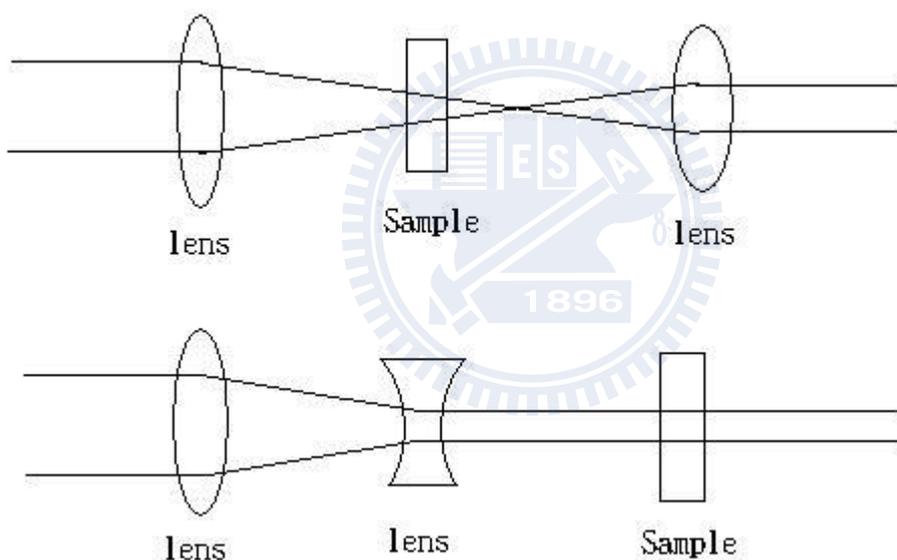


圖 2-8 上圖為現在的實驗架設，光通過第一個凸透鏡後聚焦於樣品後方，第二個凸透鏡在將散射的光集中。下圖為縮束裝置，利用透鏡組將光束變小。

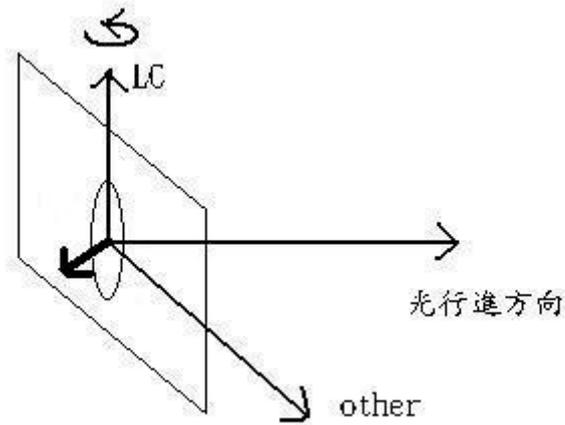


圖 2-9 裝置一的示意圖。粗的箭頭是液晶的永久偶極，樣品以液晶長軸為旋轉軸。

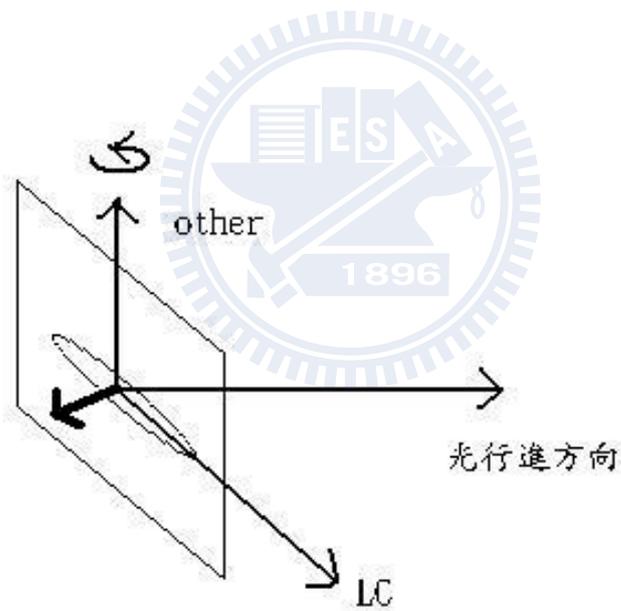


圖 2-10 裝置二的示意圖。粗的箭頭是液晶的永久偶極，樣品以 other 方向為旋轉軸。

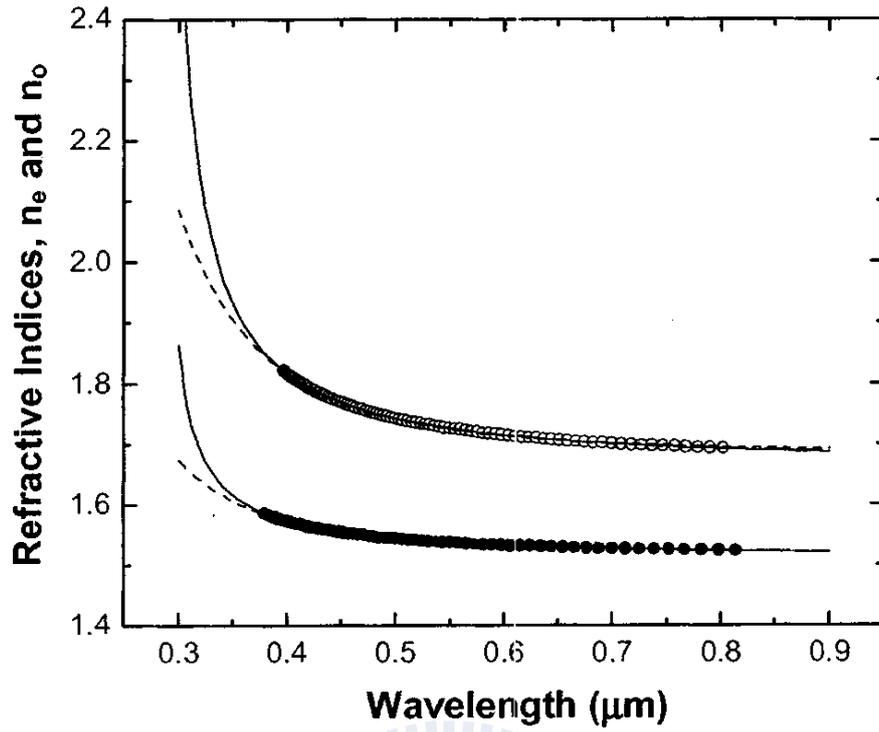


圖 3-1 5CB 在不同波長光源下的折射率。液晶溫度為 25°C。

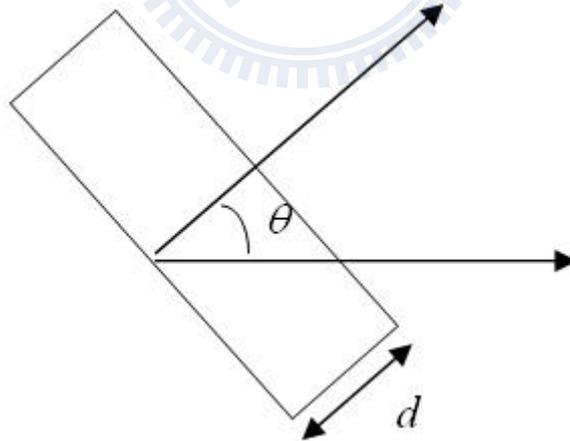


圖 3-2 樣品旋轉俯視圖。樣品間隙厚度為  $d$ ，轉動角度  $\theta$ 。

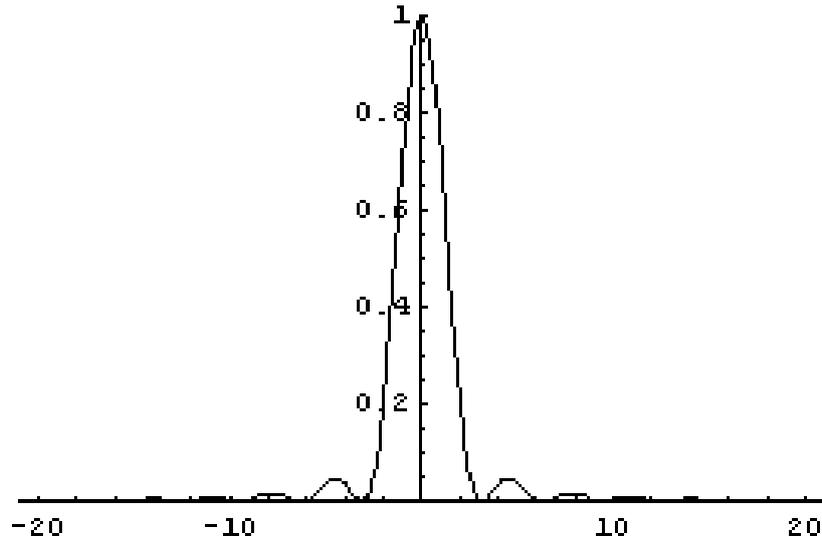


圖 3-3 相位匹配圖。縱軸為  $\text{sinc}(\frac{\Delta kL}{2})$ ，橫軸為  $\frac{\Delta kL}{2}$ ，半高寬大約為 2。

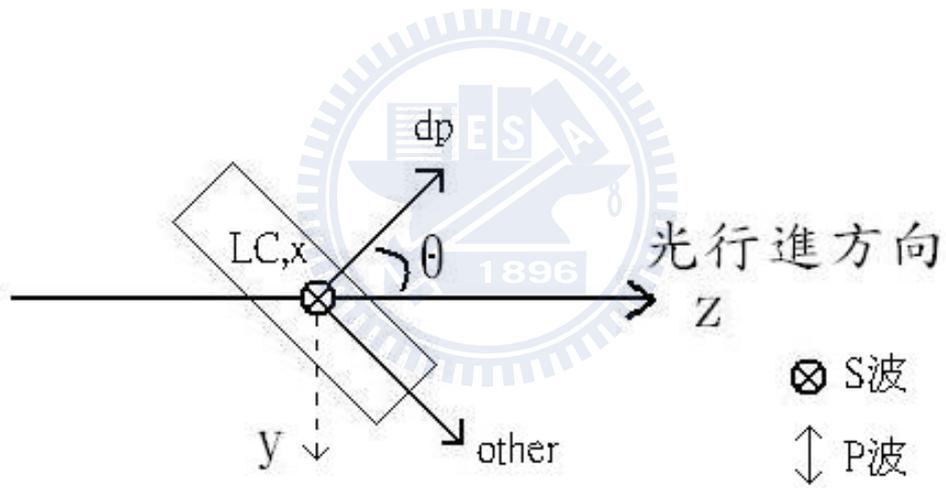


圖 3-4 樣品裝置與實驗室座標。

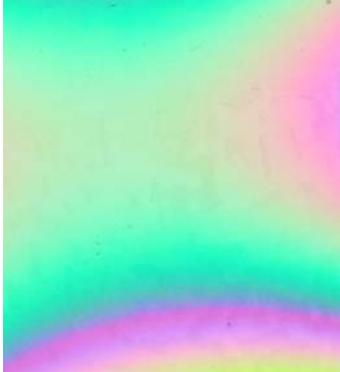
樣品間隙 厚度( $\mu\text{m}$ )	0°(亮態)	45°(暗態)
4		
23		
50		
125		



圖 3-5 不同樣品間隙厚度之配向效果。可以明顯發現樣品間隙厚度超過節距  $60\mu\text{m}$  後，會失去配向效果。

以上這些照片是不同間隙厚度樣品在正交偏振片下觀察之照片；第一行為樣品厚度，第二行是樣品摩刷方向與偏振片平行之暗態紋路，第三行是樣品摩刷方向與偏振片夾  $45^\circ$  之亮態紋路。



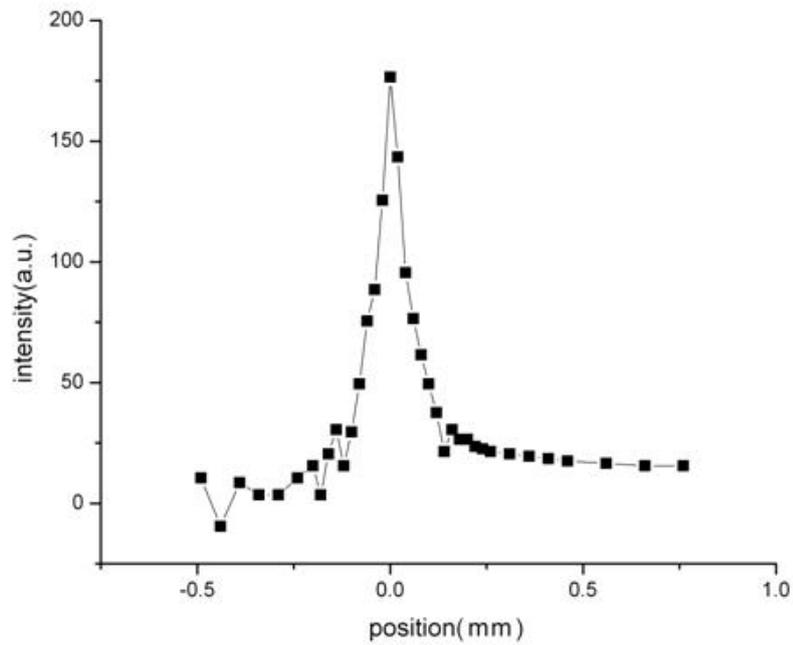


圖 4-1 x 軸為刀口平移的位置，y 軸為雷射的強度。可以大約看出光束大小約為 0.1mm。

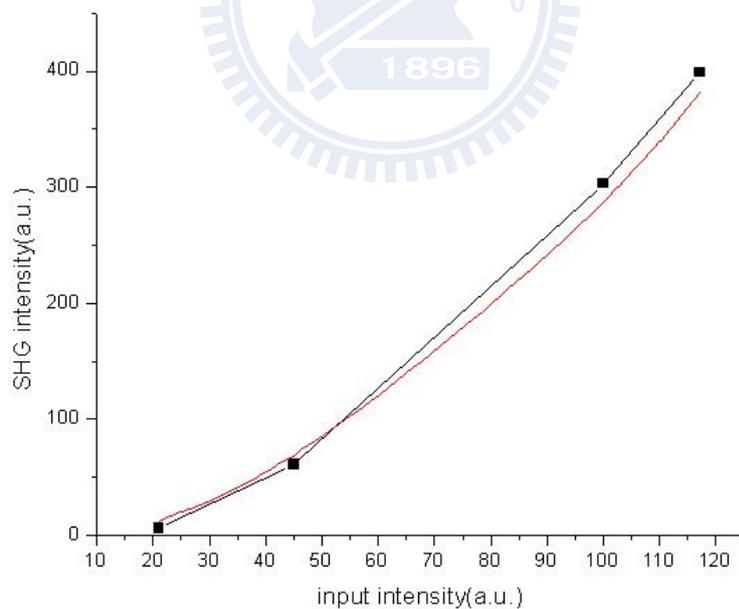


圖 4-2 入射光強度與二倍頻訊號強度。橫軸是入射光強度，縱軸是二倍頻訊號強度，黑色點是實驗量測到的二倍頻訊號，紅色線是入射光強度平方的耦合。

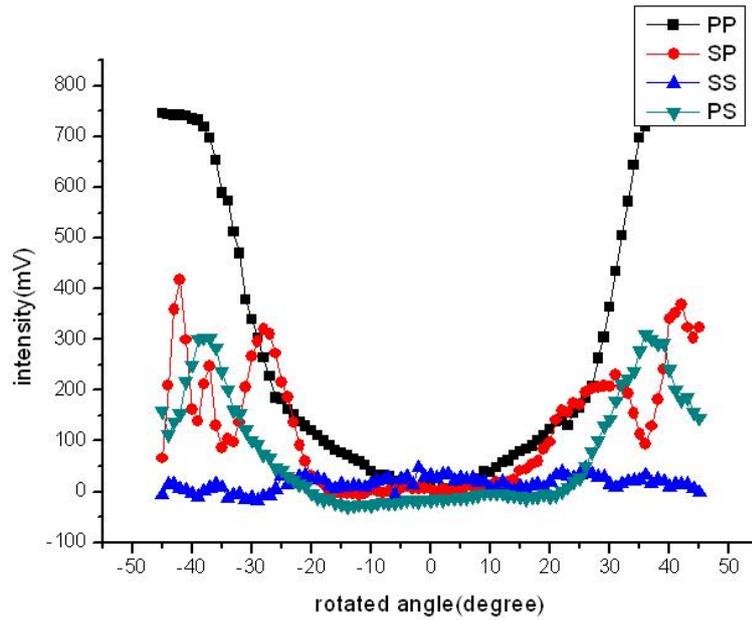


圖 4-3 裝置一旋轉樣品所量到之二倍頻訊號。如右上所表示，不同顏色及形狀代表不同入射偏振方向與檢偏方向。

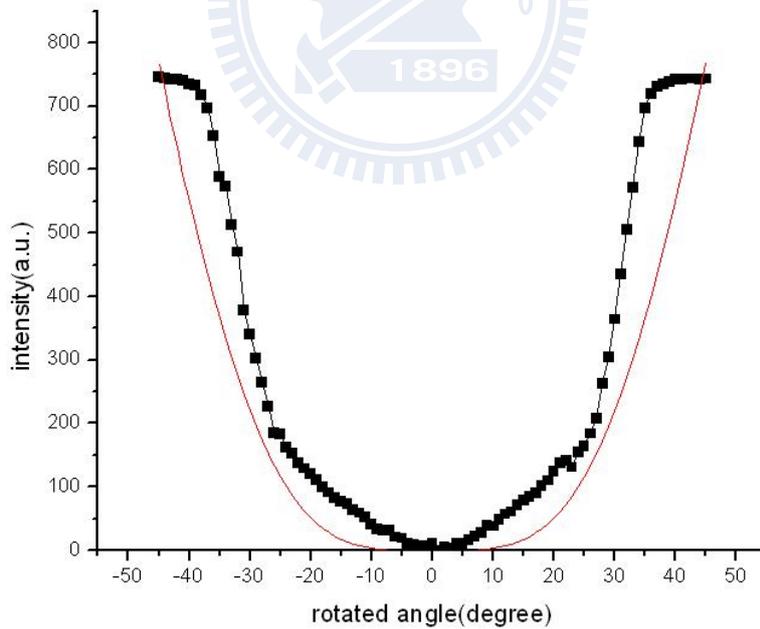


圖 4-4 裝置一旋轉樣品所量到之 P-P 二倍頻訊號。黑線是實驗的訊號，紅線是用  $\cos^4 \theta \sin^2 \theta$  耦合出來的圖形。

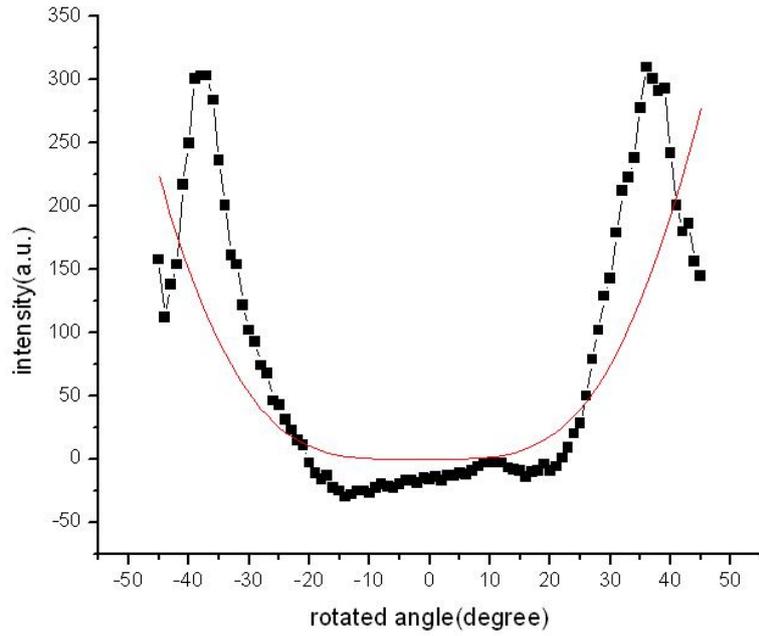


圖 4-5 裝置一旋轉樣品所量到之 P-S 二倍頻訊號。黑線是實驗的訊號，紅線是用  $\sin^4 \theta$  耦合出來之圖形。

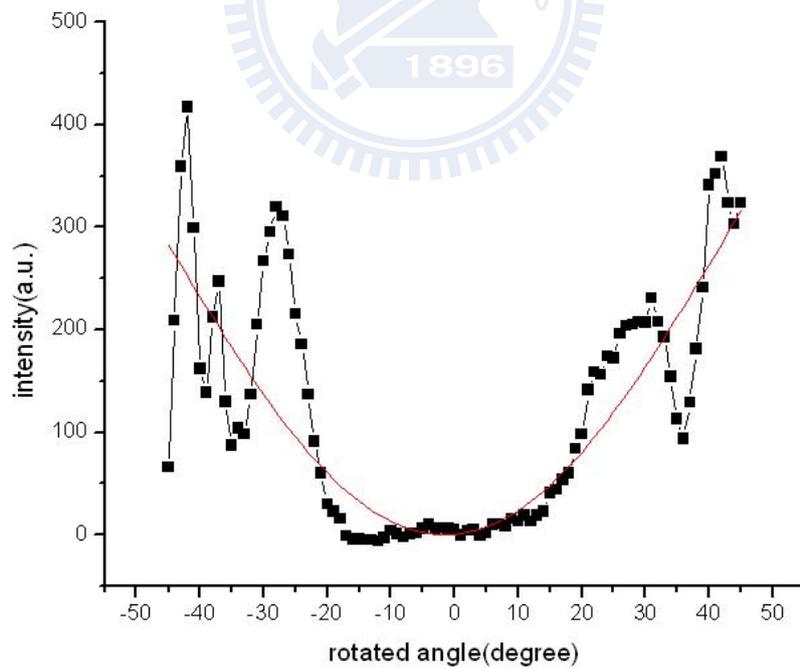


圖 4-6 裝置一旋轉樣品所量到之 S-P 二倍頻訊號。黑線是實驗的訊號，紅線是用  $\sin^2 \theta$  耦合出來之圖形。

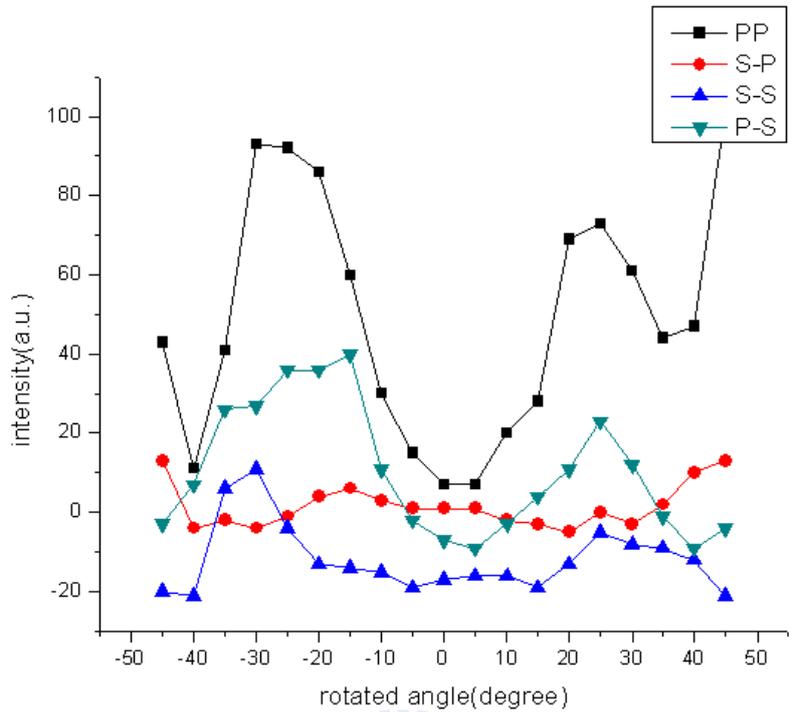


圖 4-7 裝置二旋轉樣品所量到之二倍頻訊號。如右上所表示，不同顏色及形狀代表不同入射偏振方向與檢偏方向。

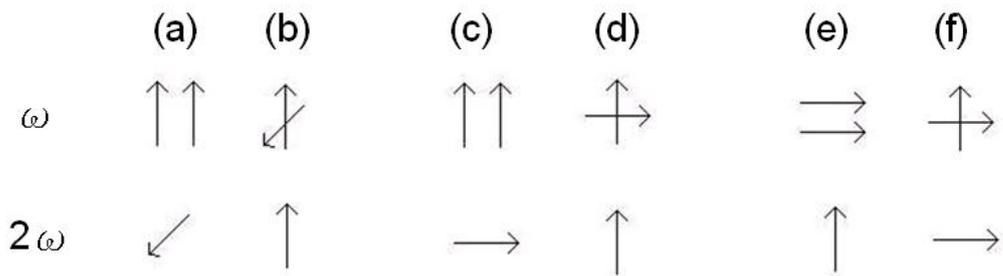
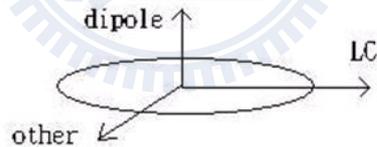


圖 4-8 入射光電場與誘發極化方向圖。圖中箭頭代表光偏振方向，第一排箭頭是入射光偏振方向，第二排是二倍頻訊號偏振方向。

# 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-4237-100	ZLI-4654-000	ZLI-4654-100	ZLI-4655-000	ZLI-4655-100
K → S <sub>C</sub> <sup>*</sup> [°C]	<-20	<0	<-20	<-20	<-10	<-10	<-10	<-10
S <sub>C</sub> <sup>*</sup> → S <sub>A</sub> <sup>*</sup> [°C]	58	61	63	61	65	61	60	61
S <sub>A</sub> <sup>*</sup> → Ch [°C]	78	86	73	73	69	65	69	73
Ch → I [°C]	98	103	79	83	76	74	73	76
Spon. polar. [nC cm <sup>-2</sup> ](20 °C)	+6.5	+30.6	-7.0	-20.0	+7.2	+13.8	+7.0	+23.6
Tilt angle [°] (20 °C)	23.5	29	25.0	24.5	23.5	25.5	23.0	25.0
Pitch [μm] (chol.)	+25	+20	-29	-11	+60	>+55	>+40	+28
Pitch [μm] (20 °C)	-	-	ca.40	10	-	-	-	14
Switching time [μs] (20 °C)	196	66	90	40	100	67	81	42
Δn (589nm, 20 °C)	0.15	0.15	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13
Δε (7.5 kHz, 20 °C)	-1.7	-1.5	-0.5	-1.2	-1.3	-1.4	-0.8	-1.7
Rot. visc. γ [mPa·s] (20 °C)	678	1006	154	185	170	170	120	160
Spec. resistivity [Ω·cm] (20 °C)	>1E10	>1E10	>1E10	>1E10	>1E10	>1E10	>1E10	>1E10

format: D

預估 2V/μm 有 PS 圖

Chiral Smectic C (S<sub>C</sub><sup>\*</sup>) 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 μm cells
- a negative delta epsilon for dielectric stabilization
- fast switching times.

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