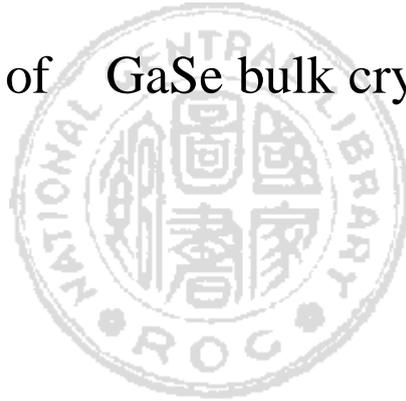


國立交通大學
光電工程研究所
碩士論文

Z-掃描量測硒化鎵晶體之非線性效應

Z-Scan Measurements the nonlinear properties
of GaSe bulk crystal



研 究 生：李 俊 誼

指 導 教 授：謝 文 峰 教 授

中 華 民 國 九 十 一 年 六 月

Z-掃描量測硒化鎵晶體之非線性效應

Z-Scan Measurement of the nonlinear optical properties of GaSe bulk crystal

研究生：李俊誼 student：Chung-Yi Lee

指導教授：謝文峰 Advisor：Wen-Feng Hsieh

國立交通大學

光電工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Electro-Optical Engineering

College of Electrical Engineering and

Computer Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electro-optical Engineering

June 2002

Hsin-chu , Taiwan , Republic of China

中華民國九十一年六月

目錄

中文摘要.....	
英文摘要.....	
誌謝.....	
目錄.....	
表目錄.....	
圖目錄.....	

第一章 序論

1.1 引言.....	1
1.2 晶體特性及應用.....	2
1.3 動機	7

第二章 原理

2.1 Z-Scan.....	8
2.2 光束的自聚焦和自發散.....	9
2.3 理論計算.....	11
2.4 非線性吸收效應.....	15
2.5 高階非線性效應.....	18
2.6 數據處理.....	21

2.7	串連二階過程的等效三階效應.....	22
-----	--------------------	----

第三章 實驗架構與步驟

3.1	Z-掃描量測架構之架設.....	27
-----	------------------	----

3.2	光束半徑及脈衝寬度的測量.....	28
-----	-------------------	----

3.3	實驗步驟.....	30
-----	-----------	----

第四章 實驗結果與討論

4.1	Z掃描	32
-----	-----------	----

4.2	實驗結果.....	33
-----	-----------	----

4.2-1	非線性吸收	34
-------	-------------	----

4.2-2	非線性折射率.....	35
-------	-------------	----

4.2-3	串連二階過程的等效三階效應.....	54
-------	--------------------	----

4.3	光強度增強的變化.....	61
-----	---------------	----

第五章 結論與展望.....63

參考文獻.....	65
-----------	----

表目錄

表 1-1 各種非線性光學晶體參數.....2

表 4-1 $\chi^{(2)}$ 、 Z_0 、 T_{p-v} 對不同入射功率的變化. 51

圖目錄

圖 1-1	光入射角度與產生頻率關係圖	6
圖 1-2	TPA 對轉換係數與歸一化光強度做圖.....	7
圖 2-1	Z-Scan 示意圖	10
圖 2-2	理論計算方波脈衝形式的歸一化穿透率對.....	10
圖 2-3	S=1 時的 Z-掃描穿透圖	15
圖 2-4	入射光能量對雙光子吸收係數關係	17
圖 2-5	ΔT_{p-v} 對強度 I 的關係圖	19
圖 2-6	$\Delta n/I$ 對強度 I 的關係圖	20
圖 3-1	Z-掃描實驗裝置示意圖	28
圖 3-2	自相關器架設圖	29
圖 3-3	自相關器量測圖形	29
圖 4-1	入射光之高斯模態	32
圖 4-2	$I=0.05\text{Gw/cm}^2$ $s=1$	38
圖 4-3	$I=0.05\text{Gw/cm}^2$ $s=0.4$	38
圖 4-4	$I=0.067\text{Gw/cm}^2$ $s=1$	39
圖 4-5	$I=0.067\text{Gw/cm}^2$ $s=0.4$	39
圖 4-6	$I=0.075\text{Gw/cm}^2$ $s=1$	40
圖 4-7	$I=0.075\text{Gw/cm}^2$ $s=0.4$	40

圖 4-8	$I=0.098\text{Gw/cm}^2$	$s=1$	41
圖 4-9	$I=0.098\text{Gw/cm}^2$	$s=0.4$	41
圖 4-10	$I=0.133\text{Gw/cm}^2$	$s=1$	42
圖 4-11	$I=0.133\text{Gw/cm}^2$	$s=0.4$	42
圖 4-12	$I=0.15\text{Gw/cm}^2$	$s=1$	43
圖 4-13	$I=0.15\text{Gw/cm}^2$	$s=0.4$	43
圖 4-14	$I=0.2\text{Gw/cm}^2$	$s=1$	44
圖 4-15	$I=0.2\text{Gw/cm}^2$	$s=0.4$	44
圖 4-16	$I=0.24\text{Gw/cm}^2$	$s=1$	45
圖 4-17	$I=0.24\text{Gw/cm}^2$	$s=0.4$	45
圖 4-18	$I=0.26\text{Gw/cm}^2$	$s=1$	46
圖 4-19	$I=0.26\text{Gw/cm}^2$	$s=0.4$	46
圖 4-20	$I=0.05\text{Gw/cm}^2$	$s=1/s=0.4$	47
圖 4-21	$I=0.067\text{Gw/cm}^2$	$s=1/s=0.4$	47
圖 4-22	$I=0.075\text{Gw/cm}^2$	$s=1/s=0.4$	48
圖 4-23	$I=0.098\text{Gw/cm}^2$	$s=1/s=0.4$	48
圖 4-24	$I=0.133\text{Gw/cm}^2$	$s=1/s=0.4$	49
圖 4-25	$I=0.15\text{Gw/cm}^2$	$s=1/s=0.4$	49
圖 4-26	$I=0.20\text{Gw/cm}^2$	$s=1/s=0.4$	50

圖 4-27	$I=0.24\text{Gw/cm}^2$	$s=1/s=0.4$	50
圖 4-28	$T(0,s=1)$	對 $q(0,0)$	的關係.....	51
圖 4-29	雙光子吸收係數對光強度作圖.....			52
圖 4-30	穿透率變化對入射功率做圖.....			52
圖 4-31	折射率變化對入射強度作圖.....			53
圖 4-32	$I = 0.133\text{GW/cm}^2$	$s=1$	58
圖 4-33	$I = 0.133\text{GW/cm}^2$	$s=0.4$	58
圖 4-34	$I = 0.133\text{GW/cm}^2$	$s=1/s=0.4$	59
圖 4-35	產生機制示意圖			59
圖 4-36	折射率橢球方程式.....			60
圖 4-37	相位匹配角對應非線性折射係數關係圖.....			60
圖 4-38	$I = 0.3\text{Gw/cm}^2$	$s=0.4/s=1$	62
圖 4-39	$I = 0.4\text{G w/cm}^2$	$s=0.4/s=1$	62

Z-掃描量測硒化鎵晶體之非線性效應

Z-Scan measurement of the nonlinear optical properties of GaSe bulk

Student: Chung-Yi Lee Advisor :Prof. Wen-Feng Hsieh

Institute of Electro-Optical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

By using a femtosecond Ti:sapphire laser (wavelength = 820nm) as z-scan light source, we have studied intensity dependent nonlinear refractive index of the GaSe single crystal grown by Vertical Bridgman growth method . We not only measure the two photon absorption coefficient to be $13.28 \pm 0.2 \text{ cm/GW}$, but also the third order nonlinear refraction index coefficient $= - 3.779 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ and the fifth order nonlinear refraction index $= 1.25 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$. By rotating the incident angle of the crystal axis with respect to the optical axis of the laser beam, we verify the negative refraction index at $> 5^\circ$ by cascade ⁽²⁾: ⁽²⁾ process .Furthermore the effective ⁽³⁾ becomes positive for $< 5^\circ$

Z-掃描量測硒化鎵半導體晶體之非線性效應

研究生：李俊誼 指導教授：謝文峰 教授

國立交通大學光電工程研究所

摘要

利用飛秒超短脈衝鈦藍寶石雷射（波長 820nm，脈衝寬度 70 飛秒）從事變化強度 Z-掃描量測技術研究利用垂直布式長晶法所長的相硒化鎵半導體晶體，我們發現此樣品除了量測出非線性雙光子吸收係數 $\chi^{(2)} = 13.28 \pm 0.2 \text{ cm/GW}$ ，並且測出非線性折射率之變化現象，所得出的三階非線性折射係數 $\chi^{(3)} = -3.779 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ ，以及五階非線性折射係數 $\chi^{(5)} = 1.25 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ 。並且改變雷射入射光與晶體的光軸之相對角度 θ ，我們可以證實在 $\theta > 5^\circ$ （ 5° 為相位匹配角）負的非線性折射率是因為串連的二階效應所造成的。此外等效的三階非線性係數在 $\theta < 5^\circ$ 是可以確定的也是因為串連的二階效應所引起的。

第一章 序論

1.1 引言

在光開關的研究中，除了要有大的非線性折射率 n_2 之外， n_2 的響應速度也需要夠快，才能再開關時減少能量的損耗和加速開關動作的完成。要同時具備這兩種特性的材料並不容易尋找。在 1992 年 M. Sheik-Bahae 等人 [1] 完整的描述了由串連的二階效應造成的等效三階效應 (effective ⁽³⁾ due to cascaded ⁽²⁾: ⁽²⁾ process)。在串連的二階過程中，造成的等效 ⁽³⁾ 可以藉著相位不匹配因子 (phase mismatch) 的調變來改變大小及符號，大大提高了材料的應用性，而且串聯過程的響應速度也非常快，足夠勝任光開關的需求 [2] [3]。後來由於可以調變其等效 ⁽³⁾，在鎖模雷射的色散補償上也有很大的應用 [4-6]。

1.2 晶體特性及應用

一個良好的非線性光學材料，在實用上必須具有幾項特性，在可應用的光波段有低散射損失的、較大的非線性效應、較大的通光範圍、較小的吸收係數、好的相位匹配以及適當的機械強度。

符合上述條件的晶體並不多，現在比較常被應用的有 LiNbO₃、KDP、AgGaSe₂、等。以下列出這些晶體的光學特性。

晶體	GaSe	LiNbO ₃	KDP	AgGaSe ₂
非線性折射率 (pm/v)	d ₂₂ 63	D ₃₃ 34	D ₃₆ 0.7	D ₃₆ 43
折射率 n _o (1.06 μm) n _e	2.91 2.57	2.23 2.16	1.49 1.48	2.70 2.68
通光範圍 (μm)	0.62~18	0.4~4.4	0.2~1.5	0.71~18
相位匹配範圍 (μm)	1~20	1.4~4.4	1.957~1.17	3~13

表 1-1 各種非線性光學晶體參數

在中紅外波段的飛秒脈衝雷射($\lambda > 3\mu\text{m}$)所扮演的重要性在於研究分子材料和固體材料的超快動力學。例如：分子材料中的振動能階或者奈米結構的半導體材料中的能帶內部能階均在中紅外波段範圍內。因此如何產生中紅外波段脈衝雷射是現今研究材料基本動力學的重要課題。目前被廣泛採用的方式是利用非線性光學晶體的差頻效應或光學參數振盪方式，將目前發展技術相當成熟的超短脈衝摻鈦藍寶石雷射所產生的近紅外波段

(700-900nm)拓展到中紅外波段，然而由此方式所獲得的中紅外脈衝寬度也可達到 20 飛秒的程度。其中所選擇使用的非線性光學晶體必須考慮它的通光範圍、二階非線性係數 $\chi^{(2)}$ 、光破壞閾值 等等，目前最被常使用的非線性光學晶體有：AgGaS₂、AgGaSe₂、GaSe 等等，在這些非線性光學晶體中，GaSe 晶體的通光範圍(0.62-20 μ m)、二階非線性係數($d_{22}(10.6\mu\text{m})=63\text{pm/V}$)和雙折射係數($\Delta n\sim 0.35$ 在 1 μ m 波長)均較其它的非線性光學晶體來的優勢。因此目前利用 GaSe 晶體來產生中紅外波段的脈衝雷射光源可拓展至 18 μ m。

GaSe 晶體是一 III-VI 族的六角形層狀結構半導體材料，層與層之間是由凡得瓦吸引力鍵結，其能隙大小約是 2eV。大多都是拿來為作為近紅外到中紅外的應用。在成長時會有三種可能的相，我們的樣品是比較多人研究的 相晶體。-GaSe 的對稱群為 D_{3h} 。在 D_{3h} 的對稱性之下，偶極性的躍遷應該是不允許的，(因為電場方向垂直於光軸)。不過由於自旋-軌道角動量的分裂，部份的激子吸收(excitonic absorption)是被允許發生的。因為這些奇特的性質，使得 GaSe 晶體是一個適合在室溫之下來研究非線性特性的材料[7]。

因為 GaSe 是一個雙折射晶體，且屬於一負光軸晶體 ($n_o > n_e$)，有較高的二倍頻係數 $d_{22}=63\text{pm/v}$ (1064nm) 及穩定性。有較大可滿足向為匹配角關係的範圍(Phase matching relation 1~18 μm)，非常適合應用在 SHG，OPO 等非線性光學上。

一般而言，大家利用 Z-Scan 技術所量測的 GaSe 都是量測他的雙光子吸收係數(two-photon absorption coefficient, TPA)利用鎖模 Er,Cr:TSGG Forth-harmonic(FH)光波長 700nm，脈衝寬度 70-ps，重複頻率 3Hz，樣品厚度 7.5mm，得出來的 TPA 係數為 6cm/GW。[8]，在本論文中我們不但得到了 $\chi^{(3)}$ 值，進而量測到了他的非線性折射率的變化 n_2 。我們所得到的 $n_2 > 0$ 。這些都是以前沒有人量測出來的。但是 GaSe 的熱效應很大，所以在實驗中我們採取低功率的量測，以降低其熱效應而影響我們的訊號。因為在高功率時，他的熱效應以及 free-carrier 會對整體的訊號有很大的影響。

最近有關 GaSe 光學性質的研究多數集中在紅外光波長範圍。其主要的應用是以飛秒雷射激發產生寬頻紅外光以及大幅度可調的紅外光脈衝混頻為最多。在德國的 R.Huber 等人[9]他用 10fs 脈衝雷射入射光，再藉由相位匹配的光學整流效應使得 GaSe 產生

50fs 的脈衝雷射的。他們中心頻率連續分佈至一個很大的範圍從 541THz (圖 1-1), 在紅外光波長方面的應用相當的廣泛。

在 Optical parametric oscillators (OPO) 的應用上, 隨著的雙光子吸收係數的增加, 它的 OPO 臨界強度 I_{th} 也跟著增加, 而轉換係數會隨著降低。所以 TPA 係數對於 OPO 有很大的影響, 為了使 OPO 可以有比較低的臨界強度以及轉換係數 (圖 1-2), 我們必須找出有較低的 TPA 係數的材料。利用鈦藍寶石雷射、中心波長 800nm、GaSe 厚度 3mm, 所得出的 $I_{th} = 1.1 \times 10^9 \text{ w/cm}^2$ [10] 較其他的晶體來的低。且 GaSe 可以使得 OPO 的輸出功率在 8.5 μm 時可以達到 2mw。比 AgGaS2 的 1.3mw 來得高 [11]。另外 GaSe 可提供穩定的輸出功率以及波長。

$$I_{th} = \frac{8 \pi^2 \epsilon_0 n_i n_p n_s}{\lambda^2} L^2 d_{eff}^2 \quad (1-1)$$

λ 為訊號與參考波長

$n_i n_p n_s$ 為訊號、參考以及激發的線性折射率

ϵ_0 為真空的阻抗

GaSe 的二倍頻效應很強, 可作為 SHG (Second Harmonic Generation)。利用 Maker fringe method, 使用波長 1579nm 的 CO₂ 雷射, 使得 GaSe 產生二倍頻效應 (789.5nm), 在 798.5nm 所量

到的非線性係數 $d_{22} = (2.0 \pm 0.4)$ esu 對應的 MKS 制為 86 ± 17 pm/v。 [12]

因為 GaSe 有著很大的二倍頻效應以及在 700nm~800nm 他的吸收係數 = 0.1/cm，並且有著可廣泛應用的 TPA 係數與很大的 d_{eff} 係數，所以可以作為 SHG 的應用。有著很寬的光穿透區域 (0.62 20 μm)，可以應用在 OPO 與 THz 上面與紅外光波段，所以我們對於他的非線性效應就更有興趣了。

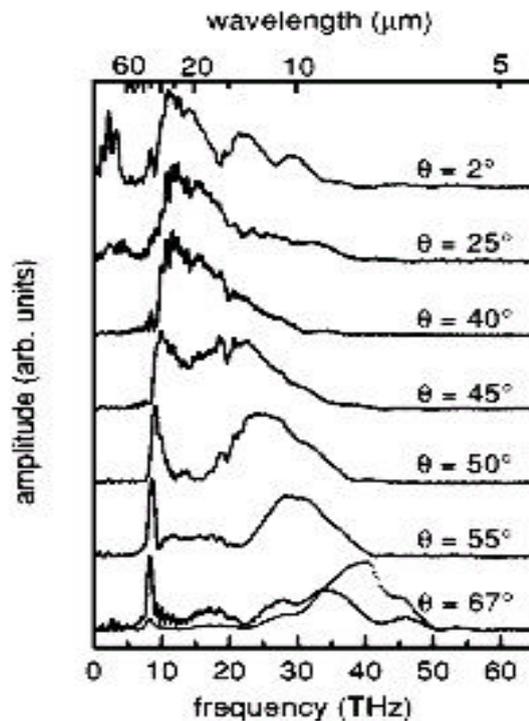


圖 1 - 1 光入射角度與產生頻率關係圖

From Applied APL 2000 [9]

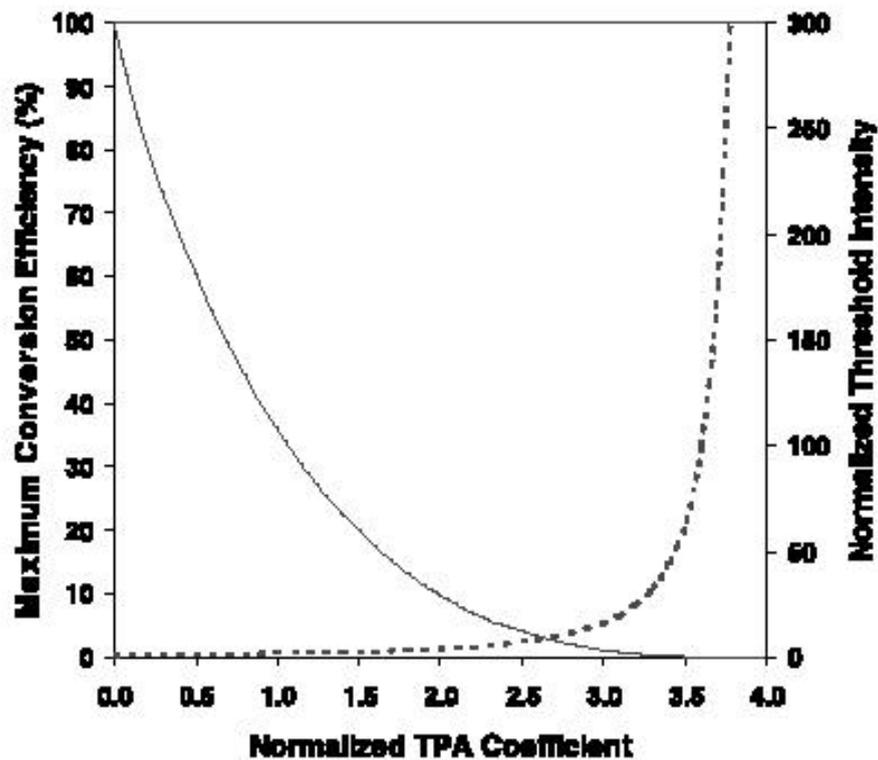


圖 1-2 TPA 對轉換係數與歸一化光強度做圖

From Optics Communications 2001 [10]

1.3 動機

從沒有人在 800nm 這個波段做過 GaSe 的非線性光學量測。所以我們第一次以 800nm 波長來做量測，主要的方向是測量 TPA 係數以及其非線性折射係數的變化。而我們也第一次成功的量出 GaSe 的非線性折射率，並且利用串連二階過程的等效三階效應所造成的效應去解釋，也得到合理的答案。

第一章是簡介，第二章介紹的是實驗原理，第三章我們介紹的是實驗步驟以及架構，第四章是實驗結果與討論，第五章是結論與未來展望。

第二章 實驗原理

2-1 Z-scan

早期量測非線性折射率的方法有非線性干涉儀，簡併四波混頻，近似簡併三波混頻，及光束變形量測等等。這些量測往往需要較為複雜的裝置，費用也較為昂貴，且在分析實驗數據上往往需要繁複的運算。在1990年之後，M. Sheik-Bahae 等人 [13] 發展出一種用單束光即可量測的方法，稱為 Z-掃描。使用 Z-掃描量測不但實驗的架設容易，而且實驗數據不用經過複雜的數學運算，就可以很快的估計出其 n_2 的大小以及其正負值，可以迅速的了解一材料的非線性特性，也因此 Z-掃描已成為目前量測非線性折射率 n_2 的一重要方法。

由於 Z-掃描可以廣泛的用來研究各種材料的非線性效應，因此我們將實驗的重點放在 Z-掃描上面。因為在光強度較強的時候，我們必須將更高階的非線性效應考慮進去，也就是說此時影響非線性效應的機制不只有一個 [14]。因此我們將 Z-掃描實驗操作在不同的光強度之下，再經過理論的計算，將可以區別出不同機制所產生非線性效應的大小 [15]。

2-2 光束的自聚焦與自發散

Z-掃描的技術主要是利用單束光(single beam)來量測非線性折射率及非線性吸收係數。由於光克爾效應(Optical kerr effect)，當一

束強光通過一光學介質時，會有所謂的光束的自聚焦或者是自發散的效應產生。其介電常數 ϵ 將會隨著施加在介質上的電場強度平方而有所改變。如用折射率表示則為

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2}|E|^2 = n_0 + \gamma I \quad (2-1)$$

其中 n_0 為線性的折射率， E 為電場強度， I 為雷射光強度，而 γ 為非線性折射係數。從上式可以看出光學介質的折射率與高斯光束強度 I 有關。其中

$$I = \frac{cn_0}{2p}|E|^2 = \frac{cn_0}{2p}|E_0|^2 \frac{w_0^2}{w^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (2-2)$$

而 n_2 與 γ 的關係式為 $n_2(\text{esu}) = \frac{cn_0}{40\pi} \gamma(\text{m}^2/\text{W})$ 。

假如 n_2 為正，則光學介質的中心處有較高的折射率，而兩旁的折射率則較小。因此光束通過時，光學介質本身就像是個聚焦鏡，即光束通過後有聚焦的作用，也就是所謂的自聚焦作用 (self focusing)。相對地若 n_2 為負，則光學介質的中心處有較低的折射率，而兩旁的折射率則較高。因此光通過時，光學介質本身就像是個發散透鏡，使光發散掉，即我們所謂的自發散作用 (self defocusing)。

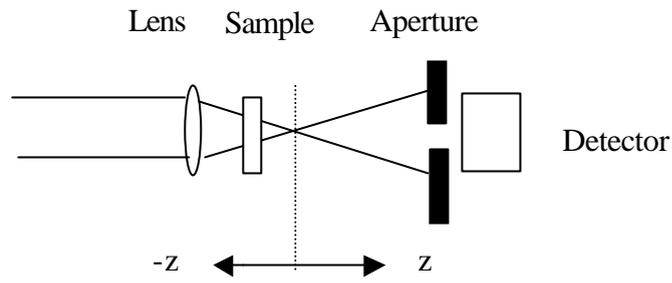


圖 2-1 Z-Scan 示意圖

如圖 2-1 所示，S 代表待測樣品，A 為可調光圈，D 代表偵測器。當一道光束打在樣品上，藉由樣品在 $+z$ 和 $-z$ 方向上的移動，以及光的自聚焦及自發散的作用，我們將可以得到位置 z 對於穿透率的變化圖。

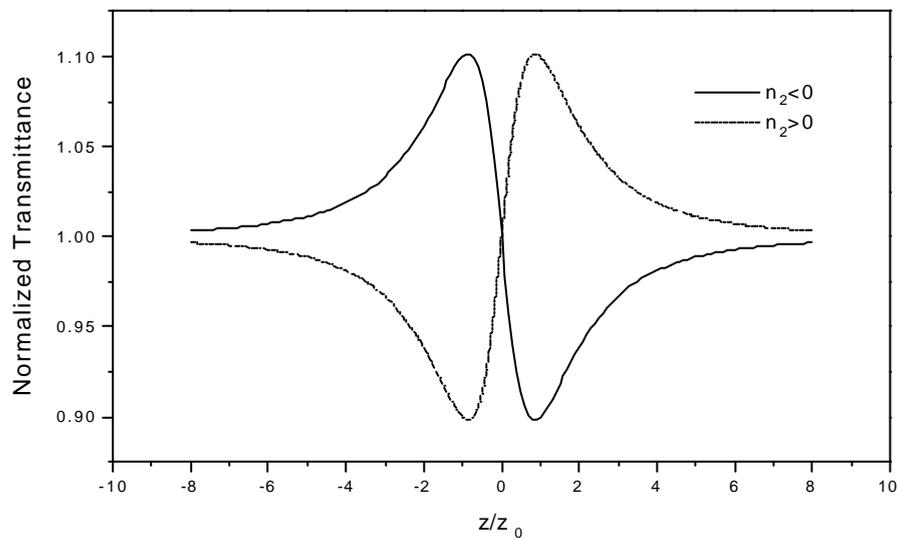


圖 2-2 理論計算方波脈衝形式的歸一化穿透率對 Z/Z_0 的

Z-掃描圖 [摘自 IEEE J Quantum Electron

如圖 2-2 所示，虛線部份代表此材料之非線性折射率為正（自聚焦材料），在 -Z 的位置時，因先經過 S 聚焦，所以在 D 的位置時，光已經發散得比原來還多，量到的強度會比在 Z=0 時量到的還弱。當移到 +Z 時，除了透鏡的聚焦以外，還再經過 S 重新聚焦一次，所以在 D 量到的強度會比在 Z=0 的強度還強。實線部份則代表此材料之非線性折射率為負（自發散材料），在 Z 軸上移動時所表現的效應正好和自聚焦材料完全相反。

2.3 理論計算

假設傳播光束為一 TEM₀₀ 模的高斯光束，傳播方向為 +Z，其電場表示如下：

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr}{2R(z)}\right) e^{-i\Phi(z,t)}, \quad (2-3)$$

其中 w_0 為高斯束的腰寬 (beam waist)， $W^2(Z) = W_0^2(1 + Z^2/Z_0^2)$ 為在位置 Z 上的光束半徑 (beam radius)， $R(z) = z(1 + Z_0^2/z^2)$ 為光束波前在 Z 時的曲率半徑， $z_0 = kw_0^2/2$ 是此光束的繞射長度 (diffraction length 也稱為 Rayleigh length)， $k = 2\pi/\lambda$ 為傳播常數， λ 則是此雷射的波長。 $E_0(t)$ 代表光束在焦點的電場強度， Φ 則代表此光束於傳播時的相位。

如果此樣品的厚度夠薄，也就是 $L \ll z_0$ 時，那麼由於繞射或是非線性折射所造成光束半徑在樣品中的改變將可以忽略。當此光束傳播於

非線性介質中時，相位將會發生改變，而且介質中會有吸收現象，所產生的耦合方程式如下：

$$\begin{cases} \frac{d\Delta\Phi}{dz'} = \Delta n(I)k, \\ \frac{dI}{dz'} = -\mathbf{a}(I)I, \end{cases} \quad (2-4)$$

其中 z' 是在樣品中的傳播深度。要注意 z 與 z' 是不同的。 $\alpha(I)$ 則包括了線性及非線性吸收係數。

如果暫時不考慮非線性吸收係數，由 (2-4) 式可以導得當光束出介質面 ($z' = L$) 時的相位改變為

$$\Delta\Phi(z, r, t) = \Delta\Phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right), \quad (2-5)$$

其中
$$\Delta\Phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (2-6)$$

而
$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{\text{eff}}, \quad (2-7)$$

為在光軸的相位改變量， L_{eff} 為介質等效長度。

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}, \quad (2-8)$$

另外
$$\Delta n_0 = \gamma I_0(t), \quad (2-9)$$

$I_0(t)$ 是在光軸上 ($r=0$) 聚焦鏡焦點處的光強度。則在出射面 ($z' = L$) 的電場表示式即為

$$E_e(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\alpha L/2} e^{j\Delta\Phi}, \quad (2-10)$$

而 $e^{j\Delta\Phi}$ 項可以經由泰勒級數展開為

$$e^{j\Delta\Phi} = \sum \frac{(j\Delta\Phi_0(z,t))^m}{m!} * e^{-2mr^2/w^2(z)} , \quad (2-11)$$

因此電場 E_e 可以做所謂的 "Gaussian decomposition" (GD) 方法，使得有無數個電場的組合。我們可以任意拿一個高斯電場來討論，然後再整個合起來討論。也因此可以經由第零階漢克轉換 (Zeroth-order Hankel transform) 電場 E_e 再經由海更士原理 (Huygen's principle) 來處理繞射問題。最後導得距介質 d 針孔處的電場

$$E_a(r,t) = E(d,r=0,t) e^{-\alpha d/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(j\Delta\Phi_0(d,t))^m}{m!} \cdot \frac{w_{m0}}{w_m} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{jk r^2}{2R_m(d)} + j\theta_m\right) , \quad (2-12)$$

$$\text{其中 } w_{m0}^2 = \frac{w^2(d)}{2m+1} , \quad d_m = \frac{k w_{m0}^2}{2} , \quad w_m^2 = w_{m0}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}\right) ,$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1} , \quad \theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{d/d_m}{g} \right] , \quad g = 1 + d/R(z) .$$

在做 Z-掃描的數學運算時，GD 法相當的有用，因為在(2-12)式中，只要用前幾項的總和即可。且這個方法一樣可以用來計算高階的非線性效應。

當光束傳播到針孔時，穿透的功率 (P_t) 可以藉由電場 E_a 對平面針孔的半徑 r_a 積分而得：

$$P_t = c e_0 n_0 \mathbf{p} \int_0^{r_a} |E_a|^2 r dr , \quad (2-13)$$

其中 n_0 為該物質的線性折射率。假若入射光為高斯脈衝的形式，則歸一化穿透率就還要再對整個時間做積分：

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_t dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i dt} , \quad (2-14)$$

其中 $P_i = \frac{1}{2} \pi w_0^2 I_0(t)$ 入射光的功率， $S = 1 - \exp(-\frac{2r_a^2}{w_a^2})$ 為此光圈的線性穿透率， r_a 為光圈的半徑， w_a 為光束在光圈位置上的亮點大小 (spot size)。若入射光為脈衝的形式，則歸一化穿透率

$$T(z, s) = \frac{P_t}{S \cdot P_i} , \quad (2-15)$$

定義 $\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$ 其中 T_p 、 T_v 分別代表在波峰及波谷的歸一化穿透率。

假若取 $s = \pm 0.25$ ， $S = 0.01$ (即光圈開的很小)。經由計算，我們可以得到

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 |\Delta \Phi_0| , \quad (2-16)$$

但一般來說光圈並不可能關到無限小，所以為了能符合各種不同的光圈孔徑大小，在計算 T_{p-v} 時，必須加上一個修正因子 $(1-S)^{0.25}$ 。此值是經由對各種不同 S 值的數值逼近近似值。所得的式子如下：

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 (1-S)^{0.25} |\Delta \Phi_0| , \quad (2-17)$$

其中 $|\Delta \Phi_0| \leq p$ 。利用實驗所求得的 T_{p-v} 與 (2-7) 及 (2-17) 兩式，我們便可以求得 n_0 。

2.4 非線性吸收效應

造成光學介質吸收的機制有很多種，例如單光子吸收和多個光子吸收。在此，我們只考慮單光子與兩個光子吸收(two-photon absorption)的狀況。在 Z-掃描的實驗當中，可調光圈的開或關，將會有不同的歸一化穿透率出現。當 $S=1$ 時，即光圈開到最大，也就是讓檢測器接收到所有的光；因此不管是有自聚焦或是自發散的效應，全部的能量都被接收到了，所以並不會反映在穿透率的曲線中，此時歸一化穿透率對 Z 的曲線終將出現對 $Z=0$ 對稱的圖形[13]，如圖 2-3 所示。

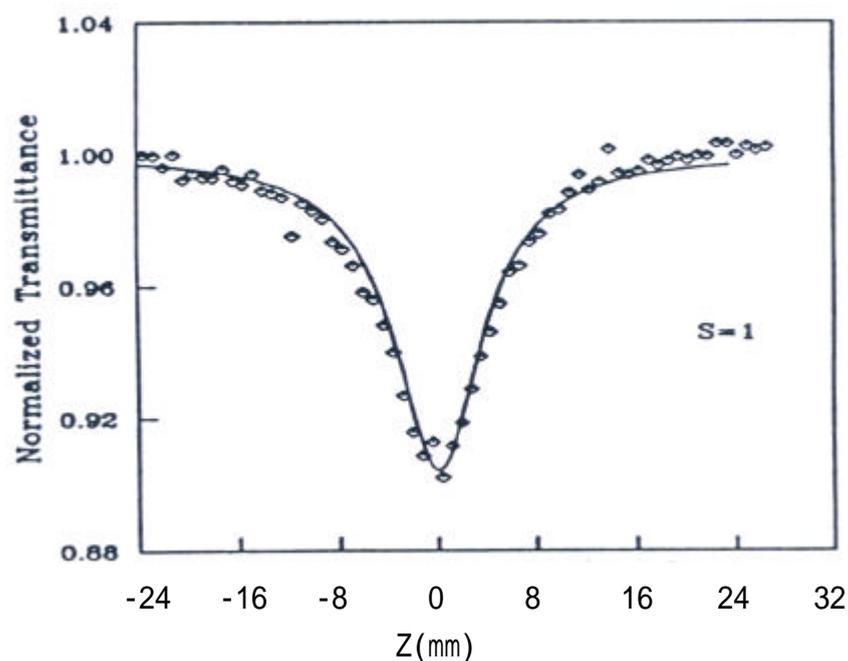


圖 2-3 $S=1$ 時的 Z-掃描穿透圖[摘自 IEEE J Quantum Electron

在雙光子吸收 (two-photon absorption) 的狀況下 , 三階非線性介質極化係數 ⁽³⁾ 就需要同時考慮實數部分 (real part), 及虛數部分 (imaginary part)。

$$\mathbf{c}^{(3)} = \mathbf{c}_r^{(3)} + j\mathbf{c}_i^{(3)} \quad , \quad (2-18)$$

其中 $\mathbf{c}_r^{(3)} = 2n_0^2 \mathbf{e}_0 c \mathbf{g}$ 對應非線性折射 , $\mathbf{c}_i^{(3)} = n_0^2 \mathbf{e}_0 c^2 \mathbf{b} / \omega$ 則對應非線性吸收。而 ω 為入射光的角頻率。

因此 , 我們亦可得到類似前一節的吸收耦合方程式如下 :

$$\begin{cases} \frac{d\Delta\Phi}{dz'} = \Delta n(I)k, \\ \frac{dI}{dz'} = -\mathbf{a}(I)I, \end{cases} \quad (2-19)$$

此時 $\mathbf{a}(I) = \mathbf{a} + \mathbf{b}I$, 而 $n(I) = n_0 + \Delta n(I)$ 。 \mathbf{b} 為雙光子吸收係數。

利用上一節所提到的方法 , 經過運算之後 , 我們可以得到穿透後功率 :

$$P_t = P_i e^{-\mathbf{a}L} \frac{\ln(1 + q_0(z, t))}{q_0(z, t)} \quad , \quad (2-20)$$

其中 $q_0(z, t) = \mathbf{b}I_0 L_{eff} \frac{1}{1 + z^2 / z_0^2}$ 。

因我們假設入射光為一高斯光束 , 所以 , 若是在光圈全開 (S=1) 的情況下 , 則

$$q_0(z, 0) = \mathbf{b}I_0 L_{eff} / (1 + z^2 / z_0^2) \quad , \quad (2-21)$$

$$T(z, S=1) = \frac{1}{\sqrt{\mathbf{p}q(z, 0)}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + q(z, 0)e^{-t^2}) dt \quad , \quad (2-22)$$

由 (2-21) 式可知 $q(z, 0)$ 與 z 有關係 , 但與 t 無關。因此 , 當 $z=0$ 時 (樣

品擺在焦點上)，則

$$T(0, s=1) = \frac{1}{\sqrt{P}q(0,0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + q(0,0)e^{-t^2}) dt, \quad (2-23)$$

所以，若我們由實驗得知 $T(0, S=1)$ 後，便可以利用 2-23 式很快地推算出非線性吸收係數 值。

利用三階能帶模型，並假設自旋軌道分裂能階遠小於能階。所得出的方程式，以及圖

$$\beta = 4\pi \frac{e^4}{\hbar c^2} \frac{P}{n^2 E_g^3} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 f\left(\frac{\hbar\omega}{E_g}\right),$$

$$P = (-i\hbar/m)\langle s|p_z|z\rangle = \hbar c(0.44)^{1/2}/137.03,$$

$$f(\alpha) = \frac{(2\alpha - 1)^2}{\alpha^3} \frac{2}{15} \left[\left(\frac{2}{\alpha} - \frac{1}{3\alpha - 1} \right)^2 \right. \\ \left. \times (4\alpha - 1)(2\alpha)^{3/2} + 2(2\alpha + 1)^{3/2} \right], \quad = \hbar \omega / E_g$$

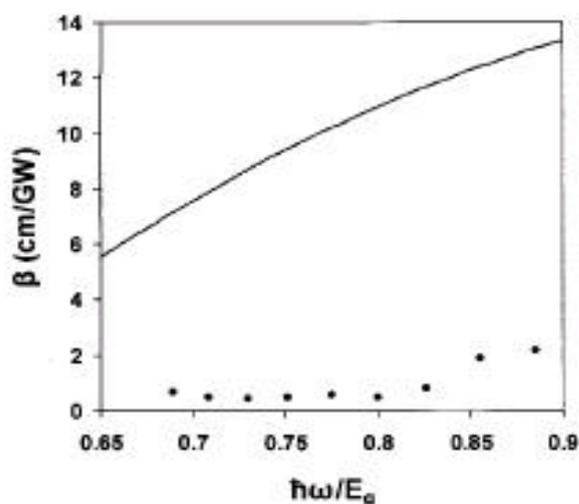


圖 2-4 入射光能量對雙光子吸收係數關係

[選自 Applied Optics 2001]

2.5 高階非線性效應

當入射的光強度愈來愈強的時候，高階項的非線性效應就不能忽略，此時 (2-9) 式就必須修正為：

$$\Delta n_0 = \gamma I_0 + \sigma I_0^2 + \Lambda \quad , \quad (2-24)$$

其中 γ 為三階的非線性係數，由其所產生的折射率改變與光強度的一次方成正比的關係，一般來說是由於束縛電子 (bound electrons) 所造成的；而 σ 則為五階的非線性係數，尤其產生的折射率改變與光強度的二次方成正比，通常是由於雙光子吸收所產生的自由載子 (free carrier) 所造成的效應 [15,16]。而當光強度愈強時，愈高階的效應就必須考慮進來，不能忽略。而從 (2-24) 式可以知道，當 γ 與 σ 同時存在時，入射在樣品上的光強度決定了主要的機制；當光強度較弱的時候，折射率的改變主要是來自於三階效應，而光強度較強時，則折射率的改變主要是來自於五階效應。

為了決定三階及五階的係數，必須在不同的強度下重覆 Z-掃描的實驗，得到一個強度對 ΔT_{p-v} 的關係圖，如圖 2-5 所示，再將 ΔT_{p-v} 除以 $p^{(3)}kL_{\text{eff}}I_0/\sqrt{2}$ ，於是可以得到 [15,16]

$$\Delta n / I_0 = \gamma + \sigma I_0 \quad , \quad (2-25)$$

其中 $p^{(3)} = 0.406 (1 - S)^{0.25}$ ，並畫出 $\Delta n / I_0$ 對強度 I_0 的關係圖，如圖 2-5 所示，所得到的應該是一條直線其中 y 軸的截距即為所求的 γ ，而

其斜率即為 σ 。

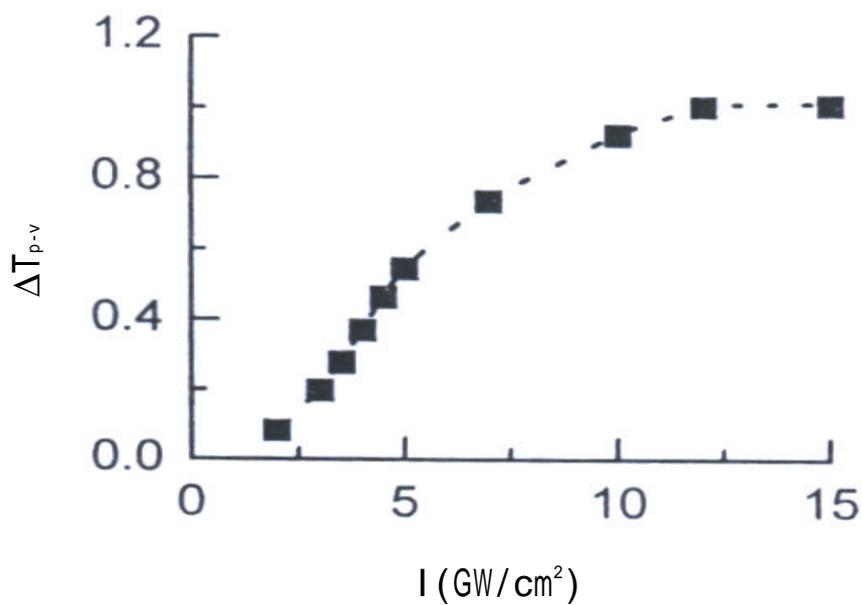


圖 2-5 ΔT_{p-v} 對強度 I 的關係圖[摘自 Opt Commun 1999]

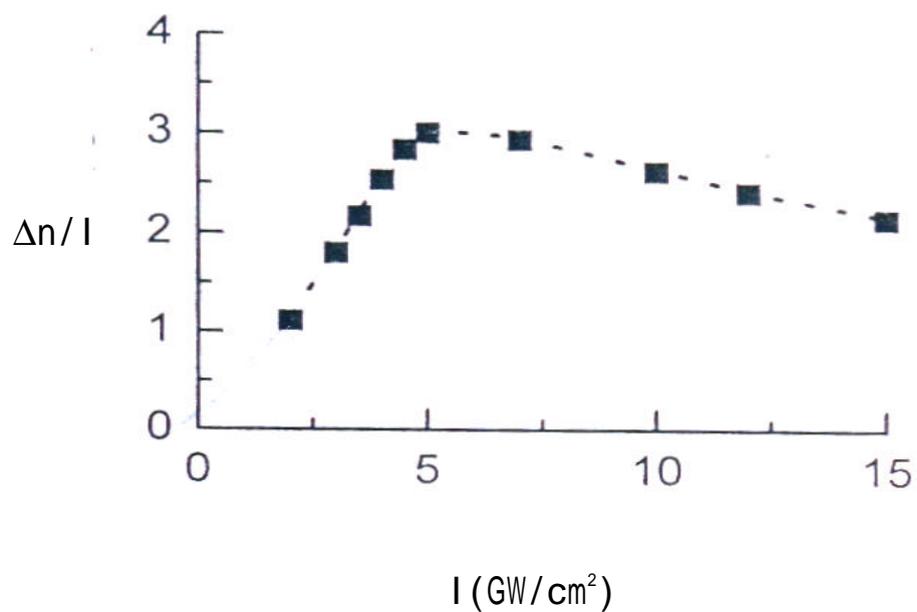


圖 2-6 $\Delta n/I$ 對強度 I 的關係圖[摘自 Opt Commun 1999]

從圖 2-6 可以看出， $\Delta n/l$ 剛開始會隨著強度 I 線性的增加，而在強度高的時候則有飽和的現象出現，於是會有兩條不同斜率的直線。如果我們是採用強度高時的資料來作擬和，那麼我們將會得到一個較大的 γ 值和較小的 σ 值，而這樣的結果可能是不正確的。因此我們為了要避免發生飽和及得到較佳的訊噪比 (signal to noise ratio)，我們必須限制在 $0.1 \leq \Delta T_{p-v} \leq 0.2$ 的範圍內。

2.6 數據處理

接著就對每一張圖做曲線擬合，由於我們假設相位變化很小 ($|\Delta\Phi_0| \ll 1$)，因此可以將歸一化穿透率簡化為

$$T(z, \Delta\Phi_0) = \frac{|E_a(z, r=0, \Delta\Phi_0)|^2}{|E_a(z, r=0, \Delta\Phi_0=0)|^2} = \frac{|(g+id/d_0)^{-1} + i\Delta\Phi_0(g+id/d_0)^{-1}|^2}{|(g+id/d_0)^{-1}|^2}$$

，在滿足遠場的條件之下 ($d \gg z_0$)，我們可以繼續將上式化簡為只

$$\text{和位置 } z \text{ 有關的函數 } T(z, \Delta\Phi_0) \approx 1 - \frac{4\Delta\Phi_0(z/z_0)}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)}$$

中 $\Delta\Phi_0$ 為相位改變量， z_0 為繞射長度，於是我們將使用這個方程式

$$\text{來做曲線擬和。另外，藉由計算 } \frac{dT(z, \Delta\Phi_0)}{dz} = 0 \text{ 這個式子，我}$$

們可以估算出相對峰 (peak) 與谷 (valley) 的位置 z 大約為

$\pm 0.85Z_0$ ，也就是說 $\Delta Z_{p-v} = 1.7Z_0$ ，而其中 $Z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ ，因此我們

可以藉擬和的結果驗證光腰 w_0 的大小是與實驗量測到的值相符合。

接者再將這兩個 z 值代入 $T(z, \Delta\Phi_0)$ 的式子中，即可得到

$$\Delta T_{p-v} = 0.406\Delta\Phi_0。$$

所以 Z-Scan 是一個 double-check 的實驗。更增加了他所做出來的
可靠性。

2.7 串連二階過程的等效三階效應

經過兩次的二階過程來產生的一等效三階非線性過程，我們稱之
為是串連二階過程的等效三階效應(effective ⁽³⁾ due to cascaded
⁽²⁾: ⁽²⁾ process)。這種過程易發生於 ⁽²⁾大的材料上，由串連過程所
激發的等效非線性折射率 n_2 通常會比直接透過三階過程激發的 n_2 來得
要大。

我們可以用一組偶合的馬克士威方程式來描述這種過程的發生：

$$\frac{dE_2}{dz} = -i \frac{w}{2cn_{2w}} c^{(2)}(2w; w, w) E_1 E_1 e^{i\Delta kz} \quad (2-26)$$

$$\frac{dE_1}{dz} = -i \frac{w}{4cn_w} c^{(2)}(w; 2w, -w) E_2 E_1^* e^{-i\Delta kz} \quad (2-27)$$

在上面的兩方程式中使用了緩慢波包變化的近似 (slow varying
amplitude approximation)。 (2-26)描述的是二倍頻電場 $E_2(2w)$ 在樣品

裡的變化, (2-27) 描述的是信號電場 $E_1(\mathbf{w})$ 經由和二倍頻電場產生差頻的偶合方程式。聯立方程式中的 Δk 是相位不匹配因子, 定義為 $\Delta k = k_{2w} - 2k_w = n_{2w} \frac{2\mathbf{w}}{c} - 2n_w \frac{\mathbf{w}}{c}$ 。由非線性極化張量的定義可知 $\mathbf{C}^{(2)}(\mathbf{w}, 2\mathbf{w}, -\mathbf{w}) = 2\mathbf{C}^{(2)*}(2\mathbf{w}, \mathbf{w}, \mathbf{w})$ 。

要求解(2-26)及(2-27), 首先把(2-27)再微分一次可得到

$$\frac{d^2 E_1}{dz^2} = -i \frac{\mathbf{w}}{4cn_w} \mathbf{C}^{(2)}(\mathbf{w}, 2\mathbf{w}, -\mathbf{w}) * \left\{ \frac{dE_2}{dz} E_1^* e^{-i\Delta kz'} + E_2 \frac{dE_1^*}{dz} e^{-i\Delta kz'} - i\Delta k E_2 E_1^* e^{-i\Delta kz'} \right\} \quad (2-28)$$

(2-28) 中大括弧內的第一項以(2-26)的微分代入, 第二項以(2-27)的共軛代入, 而第三不難發現就是(2-27)乘以 $i\Delta k$ 。整理(2-28)後得

$$\frac{d^2 E_1}{dz^2} + i\Delta k \frac{dE_1}{dz} + \frac{w^2 |\mathbf{C}^{(2)}(2\mathbf{w}, \mathbf{w}, \mathbf{w})|^2}{4c^2 n_w} E_1 \left[\frac{|E_1|^2}{n_{2w}} - \frac{|E_2|^2}{n_w} \right] = 0 \quad (2-29)$$

另定義一新參數 $\Gamma = \frac{w |\mathbf{C}^{(2)}(2\mathbf{w}, \mathbf{w}, \mathbf{w}) / 2|}{c\sqrt{n_{2w}n_w}} |E_0| = \frac{w l_{eff}}{c\sqrt{n_{2w}n_w}} |E_0|$ 以及能量守恆關係

$n_{2w}|E_2|^2 + n_w|E_1|^2 = n_w|E_0|^2$, 化簡(2-29)後可以得到一簡單的方程式:

$$\frac{d^2 E_1}{dz^2} + i\Delta k \frac{dE_1}{dz} - \Gamma^2 \left(1 - 2 \frac{|E_1|^2}{E_0^2} \right) E_1 = 0 \quad (2-30)$$

假設二倍頻轉換的效率並非很高, $|E_1| \cong |E_0|$, 所以 E_1 可寫成 $|E_0| \exp[-i\Delta\Phi_{NL}(z)]$ 代入(2-30)求解 $\Delta\Phi_{NL}(z)$, 則

$$\Delta\Phi_{NL}(L) \cong \frac{\Delta k L}{2} \{ 1 - [1 + (\frac{2\Gamma}{\Delta k})^2]^{1/2} \} \quad (2-31)$$

如果相位不匹配因子足夠大 ($|\Delta k| \gg |\Gamma|$), 非線性的相位變化會正比

於入射光強度： $\Delta\Phi_{NL} \cong -\frac{\Gamma^2 L^2}{\Delta k L}$ ，這就是一個等效光克爾效應的現象。和

(2-1)相類比可以得出一等效 n_2 ：

$$n_2^{eff} = -\frac{4\mathbf{p}}{c\mathbf{e}_0} \frac{L}{\mathbf{l}} \frac{d_{eff}^2}{n_{2w}n_w} \frac{1}{\Delta k L} \quad (2-32)$$

從(2-32)中可以看出 n_2^{eff} 有以下幾個特性：(1)可以藉著相位不匹配因子的調變來改變 n_2^{eff} 的大小甚至是符號，這個好處可以讓一非線性材料有著更方便的使用。(2) n_2^{eff} 正比 d_{eff}^2 ，若材料的 d_{eff} 大， n_2^{eff} 會被快速的增強。

第三章 實驗架構與步驟

3.1 Z-掃描量測架構之架設

Z-掃描的實驗裝置如圖 3-1，從左側入射一高斯光束，經過一分光鏡分成兩道光束，其中一道為參考光，直接由偵測器 D1 接收，作用在於去除入射光的功率擾動。另一道光束經過聚焦鏡(焦距 5 公分)聚焦後，在距焦點 d 的位置擺放一光圈，在光通過光圈後由偵測器 D2 接收。而待測的晶體置放在焦點的附近，置放的位置以焦點當成原點，沿著 Z 軸方向移動，在不同的的位置座標來作量測，並由 $D2/D1$ 來決定歸一化穿透率。樣品的移動是由步進馬達所控制，步進馬達一步為 $1.25(\mu\text{m})$ ，每次移動 400 步，也就是每個位置相距 $0.5(\text{mm})$ 。

為了能夠量測到更小的訊號以及減少雜訊的影響，我們使用鎖相放大器(Lock-in Amplifier)來讀取檢測器上的訊號。型號是 SR830。鎖相放大器必須有一個參考頻率，故加入一個Chopper以固定頻率(1.3kHz)旋轉。而步進馬達與資料的讀取，則同時由個人電腦自動操作，每一個位置取 5 個值做平均，然後畫出樣品位置 (z) 對穿透功率 (T_{p-v}) 的關係圖。

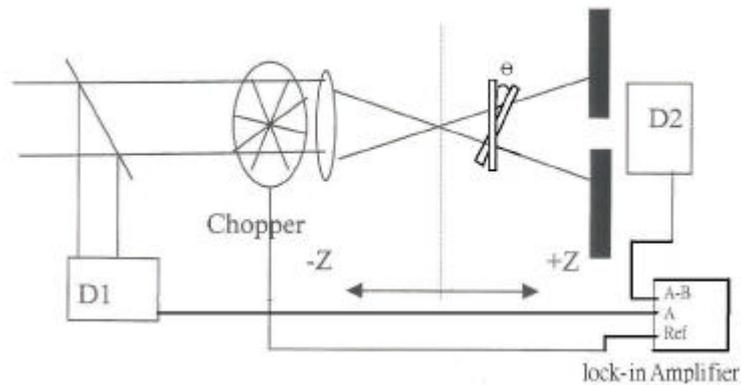


圖 3-1 Z-掃描實驗裝置示意圖

3.2 光束半徑及脈衝寬度的測量

在 Z-Scan 的實驗中，我們需要知道焦點處的光強度，除了用功率計量測光功率（power，單位 W）外，還要知道焦點處的光點大小，才能得到光強度；還有在計算穿透率 S 時，也需要量測在光圈處的光點大小。我們所用的方法是用刀片去橫切雷射光束，首先記下沒有用刀片切時的光功率大小，然後將刀片切到功率只剩一半的位置，則此處就是光束的峰值位置。再繼續切到功率為四分之一的位置，將此兩個位置相減則為光束的半徑。

使用本實驗室自行架設的自相關器 (autocorrelator) (圖 3-2) 量測到的圖形如圖 (3-3)，經過理論模擬後可得出雷射光束脈衝寬度約 70fs。

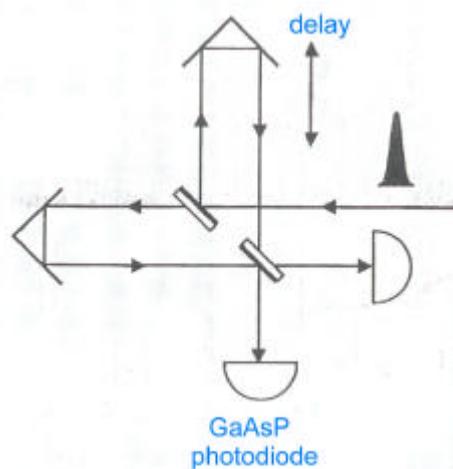


圖 3-2 自相關器架設圖

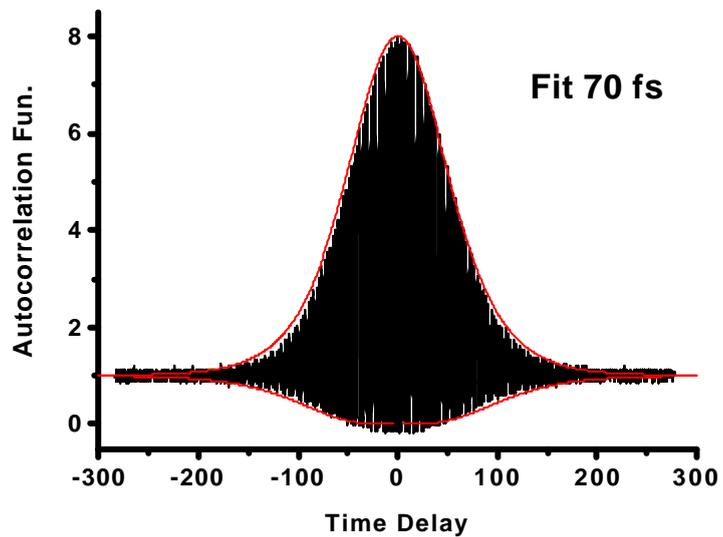


圖 3-3 自相關器量測圖形

3.3 實驗步驟

完成實驗的架設之後，為滿足在第二章理論計算中的假設，於是我們用 CCD 來監看入射光的模態是否為高斯模。接著實驗的第一步要先估算非線性吸收係數的大小。把光圈開到最大後 ($S=1$)，放置樣品在步進馬達上，在 Z 方向上做掃描，檢測器所量測到的為功率的變化，畫出樣品位置 z 及穿透率 T 的關係圖，依此可以估算非線性吸收係數的大小。然後再將光圈關小(約 $S=0.4$)，重複以上的步驟，可以得到另一個位置對穿透率關係圖，其中則包含了非線性吸收及非線性折射的效應。要注意這時入射的光強度為弱光，以避免高階項的非線性效應發生。但是仍要維持良好的 S/N 比，也就是能夠清楚的分出峰(peak)與谷(valley)的差別。為了要得到非線性折射係數，我們將 $S=0.4$ 的資料點除以 $S=1$ 的資料點，之後可以得到一個對稱的曲線。而這樣的曲線就已經把吸收的效應排除掉了，只剩下折射的效應，從此圖可以推算出非線性折射係數的大小。

另外由於樣品表面可能有一些粗糙不平整之處，這些缺陷讓入射光通過樣品之後發生嚴重散射，會使得量測到的歸一化穿透率有一背景雜訊。為了得到實際樣品的訊號，先利用一很低功率的入射光對樣品掃描一次，量到的數據即為背景雜訊。之後把每次測量的結果減去低功率的掃描圖，再重新歸一化就是樣品表現出的非線性折射率。接著就變化

不同的功率及旋轉樣品以改變樣品對光軸的不同角度，重覆上述的步驟，然後藉由曲線擬和決定每一強度下的 ΔT_{p-v} 大小，然後做出光強度對 ΔT_{p-v} 的關係圖。

本實驗中掃描用的雷射光源為鈦藍寶石鎖模雷射，中心波長 820nm (820×10^{-9} 公尺)，脈衝寬度為 70fs (70×10^{-15} 秒)，脈衝重複率為 93.3MHz (93.3×10^6 Hz)。

第四章 結果與討論

4.1 Z-掃描

首先我們從 CCD 中可以看到入射光呈現一個相當均勻的圓形分佈，如圖 4-1。因此確定其接近高斯模態，符合理論推導中的假設。

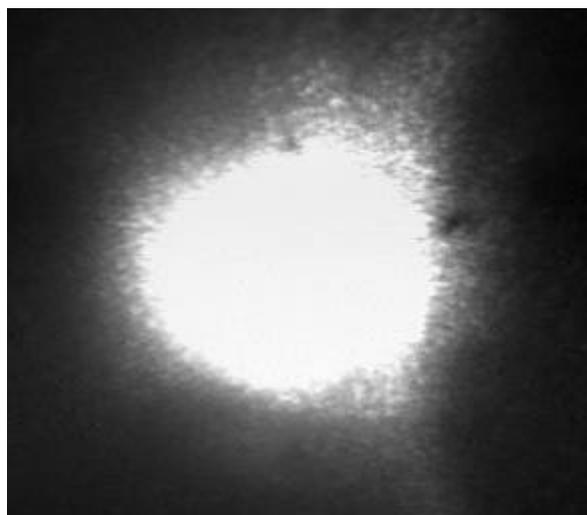


圖 4-1 入射光之高斯模態

接著做光束的量測，光束半徑 w_0 為 $30\mu\text{m}$ ，光束在光圈處的半徑為 w_a 為 0.84mm ，光圈關小時的孔徑為 r_a 為 0.4mm 。然後使用自相關干涉器 (autocorrelation) 量測到的脈衝寬度為 70fs ，脈衝重覆率為 93.3MHz 。我們所 fitting 出來的 Rayleigh length $Z_0 = kw_0^2 = 2.495\text{mm}$ ，換算成 $W_0 = 27\mu\text{m}$ 與量測出來的 $30\mu\text{m}$ 相差 10% 。

我們量測的是 1mm 厚的 GaSe bulk sample (001)，由張振

雄教授實驗室徐裕奎先生利用垂直步氏長晶法 (Vertical Bridgman method) 所長，這種方式較容易長出 相的單晶。GaSe 的能階是 2.02ev，在 0.65 μm ~20 μm 的光波長範圍是可穿透的 [8]，我們實驗中所用的鈦藍寶石雷射中心波長 820nm(1.5ev)，是屬於可穿透區，並且 GaSe 會有雙光子吸收係數。利用鈦藍寶石雷射可以得出雙光子吸收係數以及非線性折射係數。

4.2 實驗結果

實驗數據分為兩類：光圈全開 ($s=1$) 和光圈開至剩原來穿透率的 40% ($s=0.4$)，並改變入射光平均功率所量測的一系列關係圖。

在不同的功率下，我們發現在 $s=1$ 焦點處 ($z=0$)，光穿透率均有明顯下降的情形，由此可知在這些功率下 GaSe 會有非線性的吸收效應。由 (2-23) 式中得知非線性吸收係數 和樣品在焦點處的穿透率有關，把 (2-23) 中焦點處的穿透率對 $q(0, 0)$ 作圖。把低入射功率在焦點處的穿透率所對應的 $q(0, 0)$ 求出後，利用 $\beta = q(0, 0) / I_0 L_{\text{eff}}$ 來算出非線性吸收係數 的大小 (圖 4-28)。我們求出的 $\beta = 13.28 \pm 0.2 \text{cm/GW}$ 。這個數值經過理論計算，以及圖 2-4 所顯示出來的結果 $\beta = 10.05 \text{cm/GW}$ 是相近的。所

以可以判斷我的數值是比較接近理論計算的。

在光圈關小時 ($s=0.4$), 非線性吸收的效應與非線性折射的效應會一起出現, 使得他原有明顯的波峰-波谷值 ($n_2>0$), 或是波谷波峰值 ($n_2<0$) 的趨勢不明顯。所以我們為了消去非線性吸收效應, 就利用 $s=0.4$ 的數值除以 $s=1$ 。整理後的曲線顯示了波谷波峰的趨勢, 表示樣品為一自聚焦的樣品, 非線性折射率 n_2 是正的。

4.2-1 . 非線性吸收

首先我們先看非線性吸收的部分, 在圖 4-2 到圖 4-5 是屬於低入射光強度 ($I=0.05\text{Gw/cm}^2 \sim 0.067\text{Gw/cm}^2$) 的歸一化量測數值。他們吸收的訊號明顯, 但是因為看起來雜訊會比較大, 經過估算出來的雜訊最大的差距大約是 0.025 左右, 而在圖 4-20 與圖 4-21 ($s=0.4/s=1$) 所 fitting 出來的曲線, 他的 T_{p-v} 大約是在 0.08~0.1 左右, 也就是峰值 (或是谷值) 距離中心點有著 0.04~0.05 的差距。所以這是我們所能做的最小光強度照射, 再小的功率會使得雜訊與訊號分不清, 因為一般而言我們想要得到的 S/N ratio 是在 T_{p-v} 0.1, 這會是我們取值的最小範圍 [15]。在圖 4-6 圖 4-17 中, 我們變化功率使得功率提高, 此時入射強度變化是由

$I=0.075\text{Gw/cm}^2 \sim 0.24\text{Gw/cm}^2$, 在其中 $S = 1$ 為非線性吸收係數 , $S = 0.4$ 為非線性吸收與非線性折射的訊號都有。很清楚的他們在焦點附近都會有吸收的趨勢 (因為穿透率慢慢下降) , 在此我先把注意力放在 $S=1$ 光圈全開 , 也就是非線性吸收的地方 , 他的 S/N ratio 都還在正常的範圍 , 表示在此這些入射光強度的範圍 ($I = 0.05 \text{Gw/cm}^2 \sim 0.133 \text{Gw/cm}^2$) 之內 , 我們可以得到很好的非線性吸收係數 , 也就是可以得出雙光子吸收 (TPA) 係數。經過計算與曲線 fitting(圖 4-28) , 我們得出在此的 TPA 係數 $= 13.28 \pm 0.2 \text{cm/GW}$ 。根據理論計算 , 在 800nm 的 $= 10.05 \text{cm/GW}$ 。

4.2-2 . 非線性折射率

非線性折射係數的變化 , 必須先將非線性折射率的部分完全除去非線性吸收率的部分才是我們想要得到的非線性折射係數所以我們利用 $s=0.4 / s=1$ 來得到我們要的數值。經過處理後得出來的曲線 , 才可以去推算折射率變化以及非線性折射係數。同樣的我先看低光入射強度 ($I=0.05\text{Gw/cm}^2 \sim 0.067\text{Gw/cm}^2$) , 我們可以看到他的 Noise ratio 是比較大的 , 所以我們入射光強度不能低於 0.05Gw/cm^2 。同樣的我們想取的最好的 S/N ratio 是在 $T_{p-v} = 0.1$ 時。在 $I=0.005 \text{Gw/cm}^2 \sim 0.24 \text{Gw/cm}^2$ (圖 4-20 ~ 4-27) 入

射光強度下，在這範圍內他的曲線變化是一個先下後上的曲線。就是以透鏡焦點 ($f = 5\text{cm}$) 為零點 ($z=0$)，在焦點前 ($z < 0$) 先出現有波谷，而在焦點後 ($z > 0$) 出現有波峰的曲線，因為是此種趨勢，所以我們可以得知此時我們的非線性折射率 $n_2 > 0$ ，為自聚焦的現象。

接著我們把 $I = 0.05\text{Gw/cm}^2 \sim 0.24 \text{ Gw/cm}^2$ 區分成兩個部分。第一部份我們先把注意力放在比較弱的入射光強度 $I = 0.005 \text{ Gw/cm}^2 \sim 0.133 \text{ Gw/cm}^2$ (圖 4-20 ~ 4-24)，發現在這些光強度範圍內，隨著入射光強度增加，他的 T_{p-v} 值也隨著變大 (0.08 ~ 0.38)，這都是在合理的範圍之內。一般而言在入射光強度變強時，他的 T_{p-v} 也會隨著變大，可是不可能會大到沒有極限，為了取得最好的數據，在 1999 年，K.S. Bindra[15] 等人，做了一連串的研究，發現在 $0.1 < T_{p-v} < 0.4$ 這個範圍內，我們的訊號主要的將是由 bound electronic 的非線性折射係數()的行為所貢獻，也就是主要是由三階的非線性係數 ($\chi^{(3)}$) 所貢獻的值。而隨著光強度再繼續增加， T_{p-v} 也會再持續增加直到飽和 (見圖 2-4)。在 $T_{p-v} > 0.4$ 的時候，非線性的效應將主要是因為雙光子吸收(TPA)引發 free – carriers 的五階的非線性折射係數()，也就是由五階的

非線性係數($\chi^{(5)}$)的值會做出的主要貢獻 (見圖 2-5)。

在 $I=0.133 \text{ Gw/cm}^2 \sim 0.24 \text{ Gw/cm}^2$ (圖 4-25 ~ 4-27) 的範圍 , 我們發現他的 T_{p-v} 並沒有到達飽和 , 反而是隨著入射光強度的增加而減少 , T_{p-v} 由 0.36 \sim 0.24 , 反而變小了 (圖 4-29)。這一系列的變化 , 我們將他列在表 4-1。

我們發現在我們將雙光子吸收係數 (TPA) 對入射光強度 I_0 做圖 (圖 4-29) , 在光強度變強時 , 我們的雙光子吸收係數也跟著降低了 , 所以我們可以由此說明在光強度變強時 ($>I=0.133 \text{ Gw/cm}^2$) , 雙光子吸收會變的飽和造成雙光子吸收係數降低 , 而造成我們的 T_{p-v} 會變小。

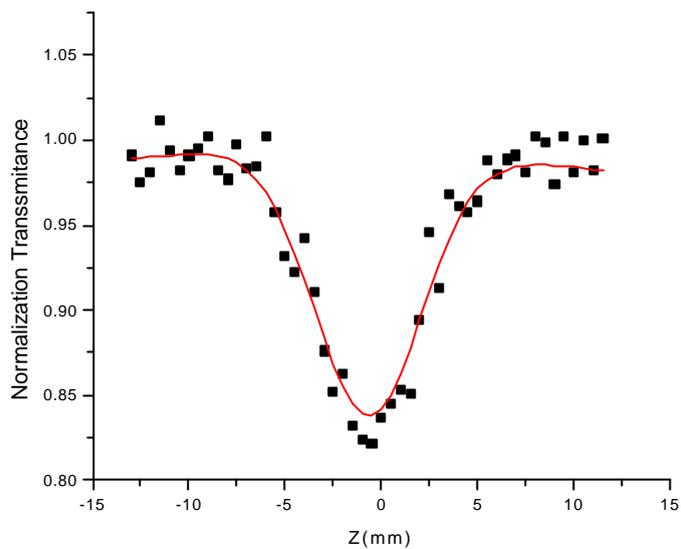


圖 4-2 $I=0.05Gw/cm^2$ $s=1$

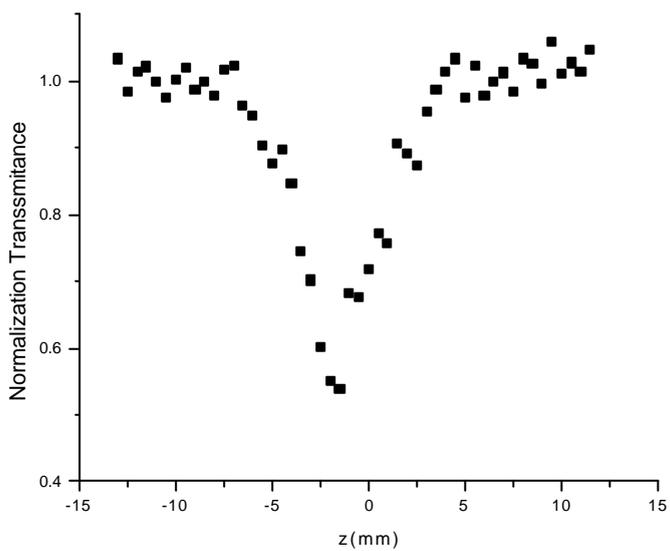


圖 4-3 $I=0.05Gw/cm^2$ $s=0.4$

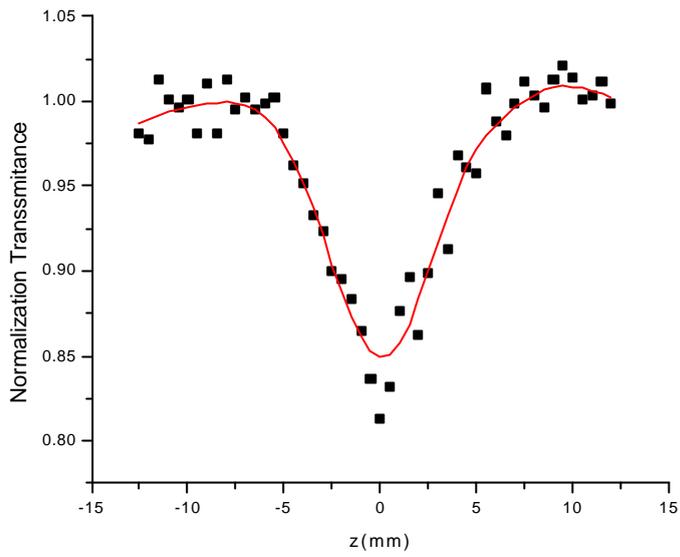


圖 4-4 $I=0.067Gw/cm^2$ $s=1$

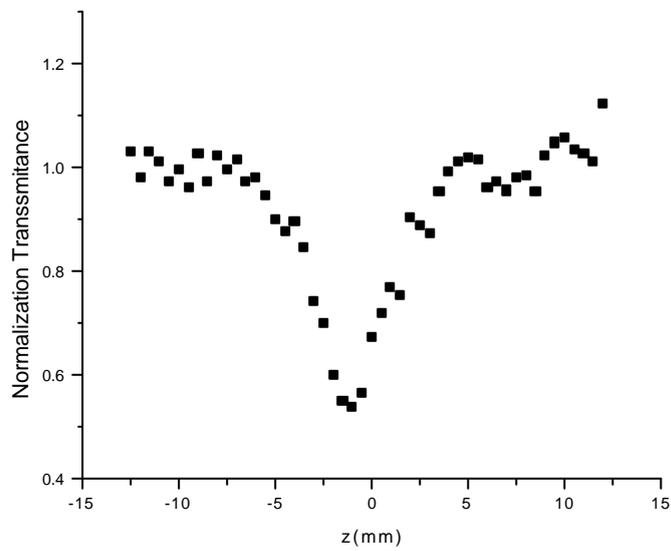


圖 4-5 $I=0.067Gw/cm^2$ $s=0.4$

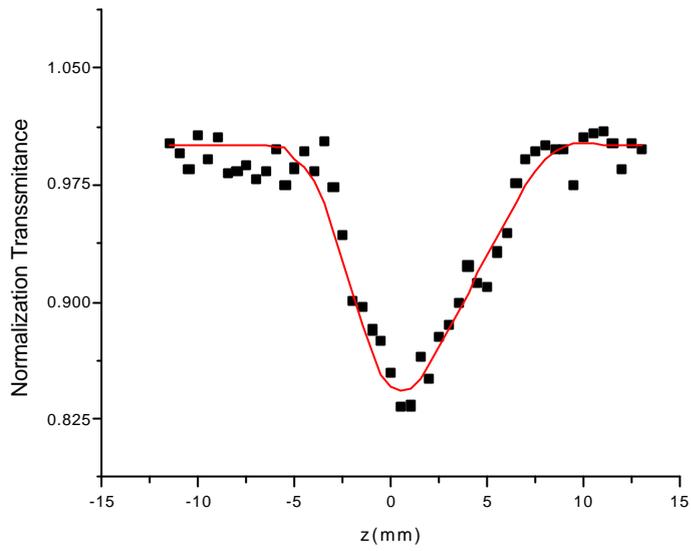


圖 4-6 $I=0.075Gw/cm^2$ $s=1$

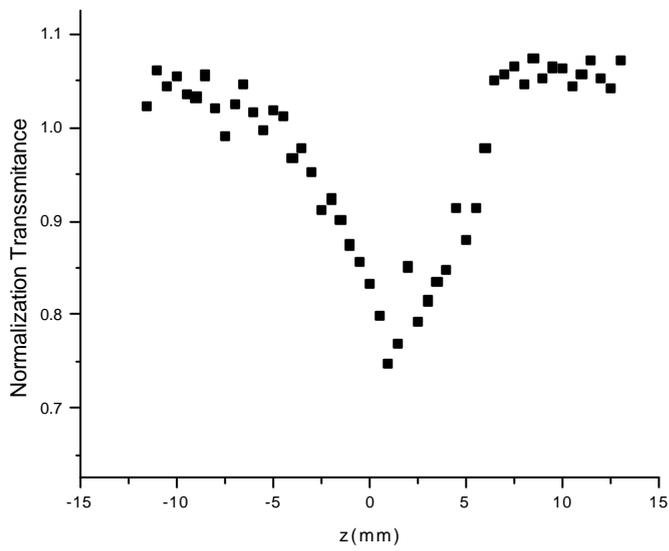


圖 4-7 $I=0.075Gw/cm^2$ $s=0.4$

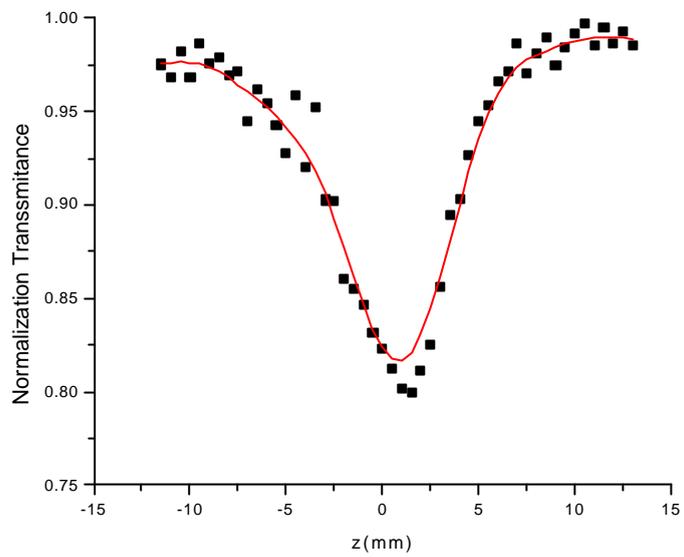


圖 4-8 $I=0.098Gw/cm^2$ $s=1$

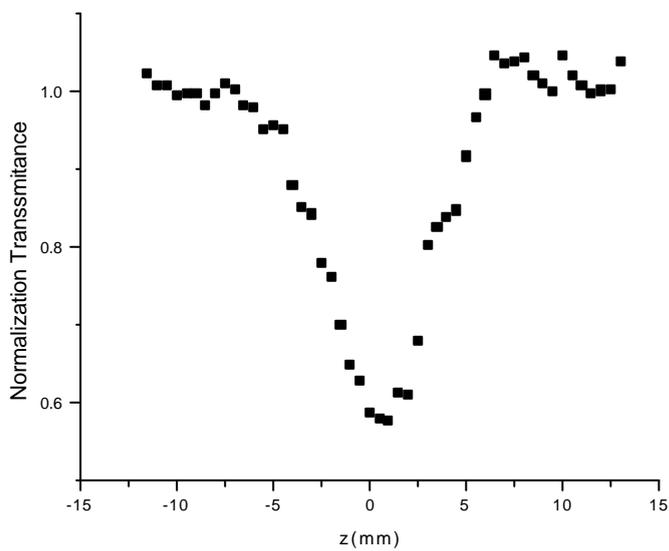
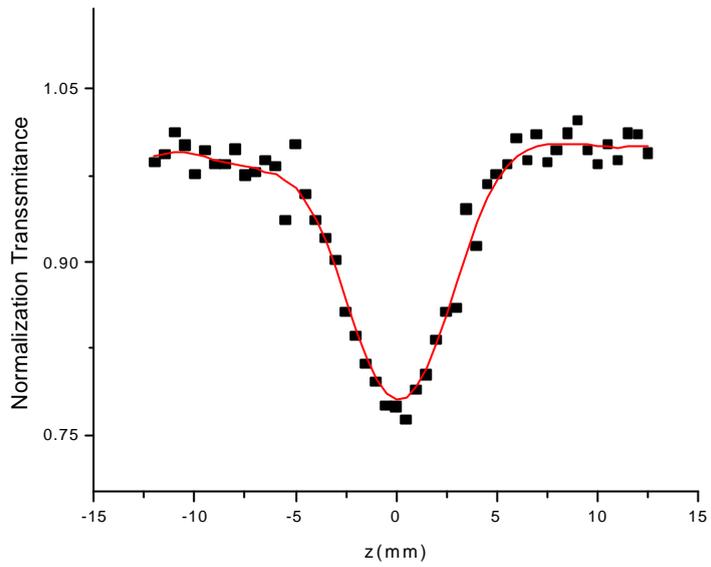
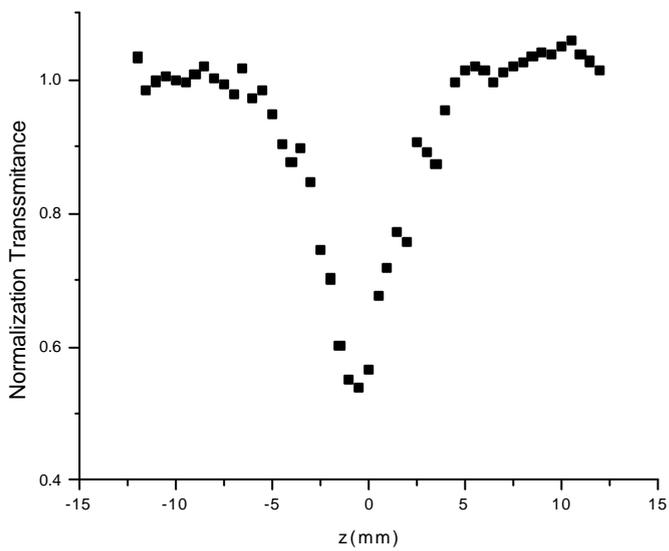


圖 4-9 $I=0.098Gw/cm^2$ $s=0.4$



4-10 $I=0.133 \text{ Gw/cm}^2$ $s=1$



4-11 $I=0.133 \text{ Gw/cm}^2$ $s=0.4$

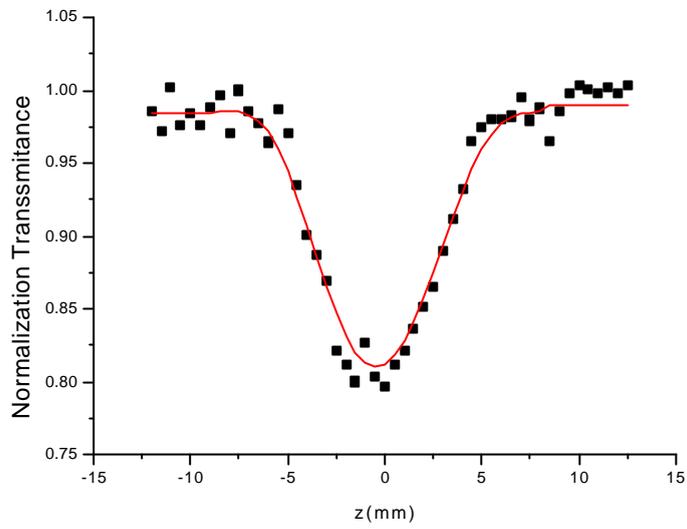


圖 4-12 $I=0.15 \text{ Gw/cm}^2$ $s=1$

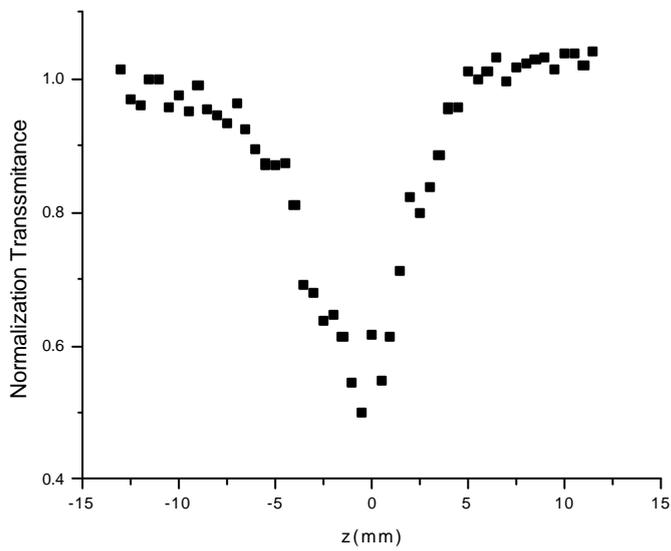


圖 4-13 $I=0.15 \text{ Gw/cm}^2$ $s=0.4$



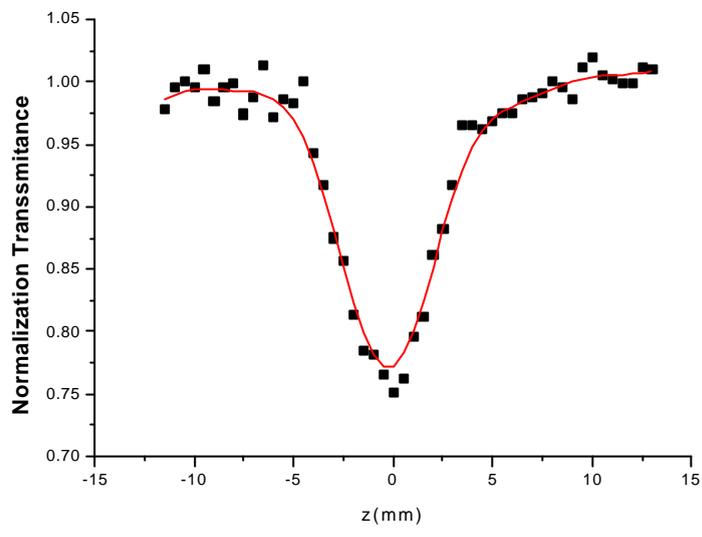


圖 4-14 $I=0.2 \text{ Gw/cm}^2$ $s=1$

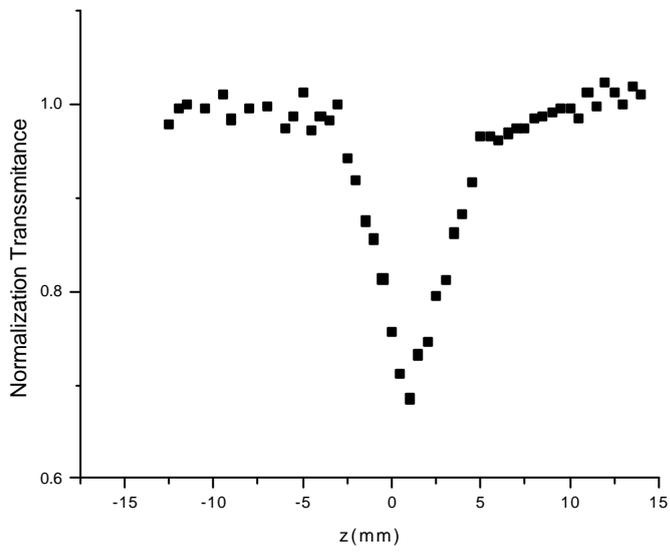


圖 4-15 $I=0.2 \text{ Gw/cm}^2$ $s=0.4$

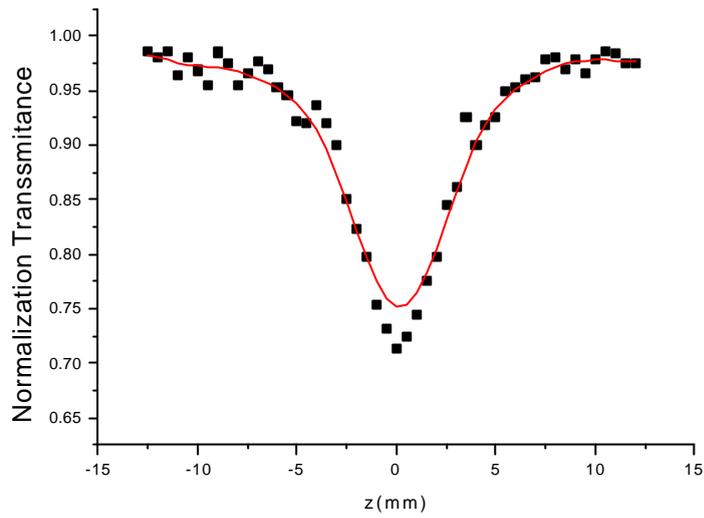


圖 4-16 $I=0.24 \text{ Gw/cm}^2$ $s=1$

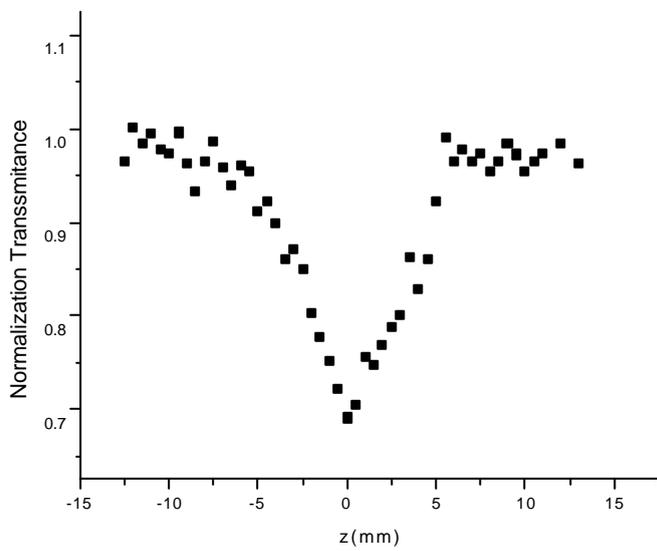


圖 4-17 $I=0.24 \text{ Gw/cm}^2$ $s=0.4$

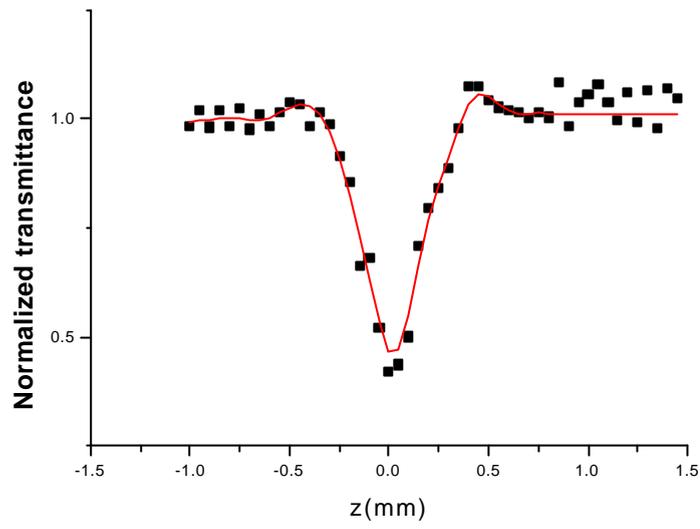


图 4-18 $I = 0.267 \text{ Gw/cm}^2$ $s = 1$

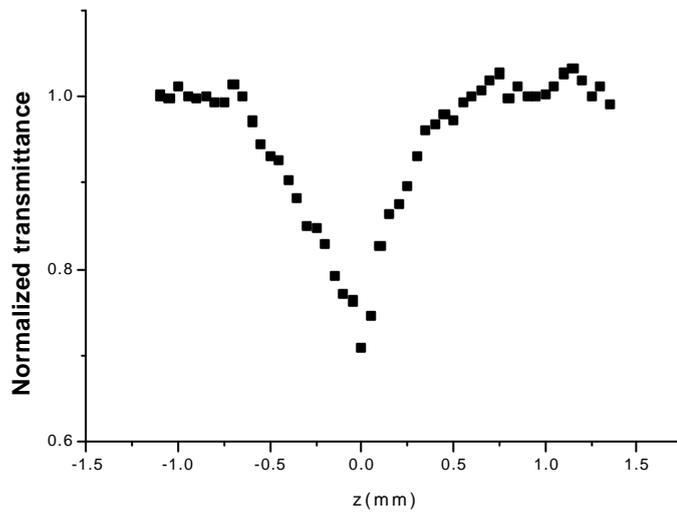


图 4-19 $I = 0.267 \text{ Gw/cm}^2$ $s = 0.4$

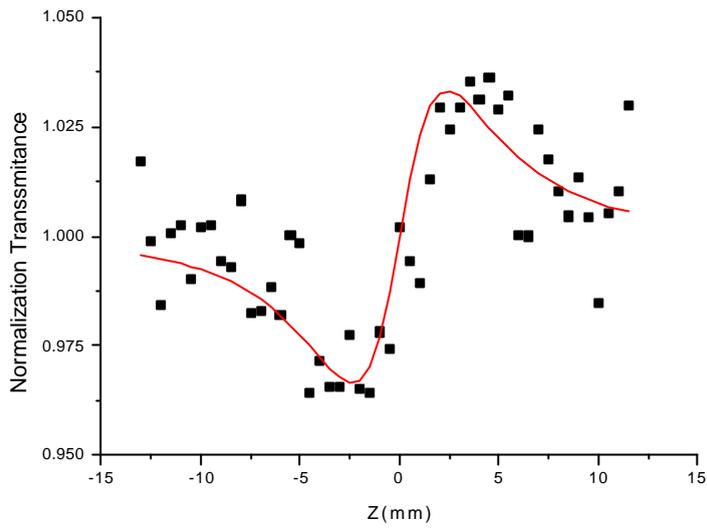


圖 4-20 $I = 0.05 \text{ Gw/cm}^2$

$= -0.15102$, $Z_0 = 2.75$

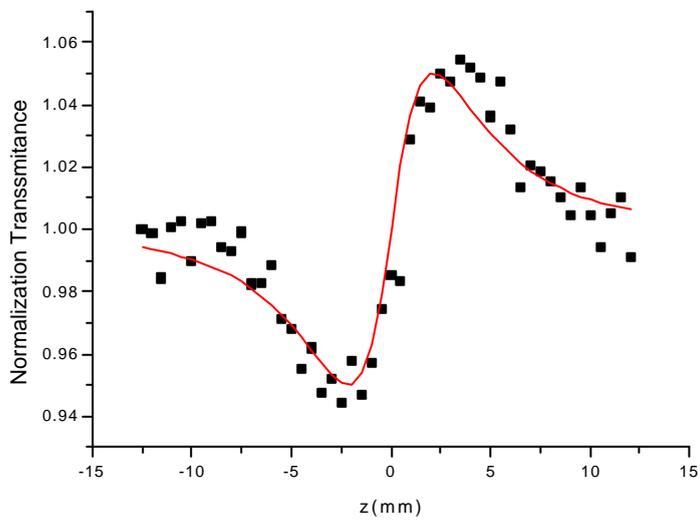


圖 4-21 $I = 0.067 \text{ Gw/cm}^2$

$= -0.24575$, $Z_0 = 2.57$

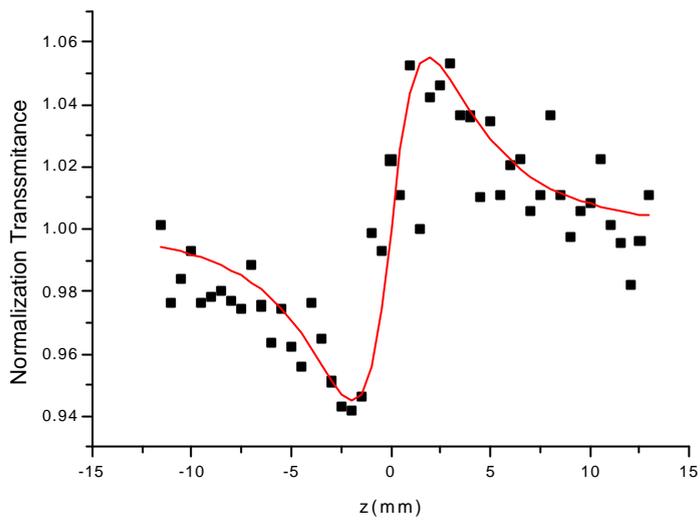


圖 4-22 $I = 0.075 \text{ Gw/cm}^2$

$= -0.26312$, $Z_0 = 2.5$

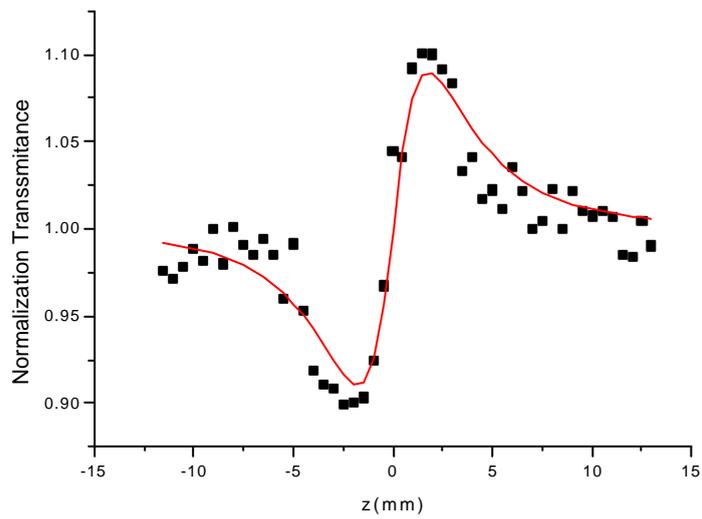


圖 4-23 $I = 0.098 \text{ Gw/cm}^2$

$= -0.42876$, $Z_0 = 2.2$

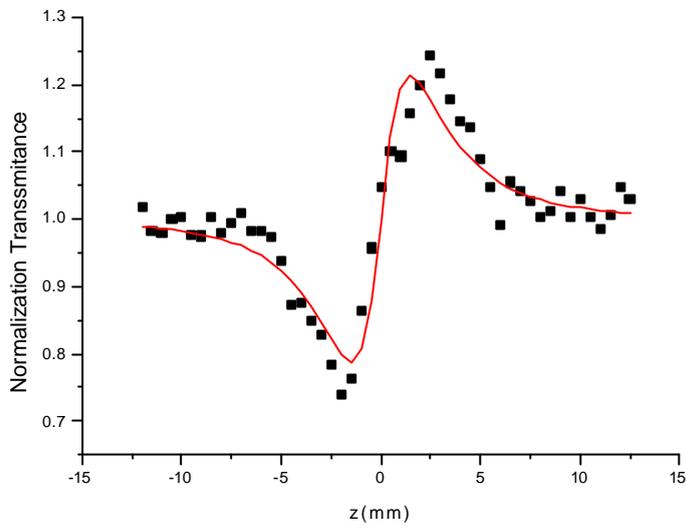


圖 4-24 $I = 0.133 \text{ Gw/cm}^2$
 $= -0.99088$, $Z_0 = 2.1$

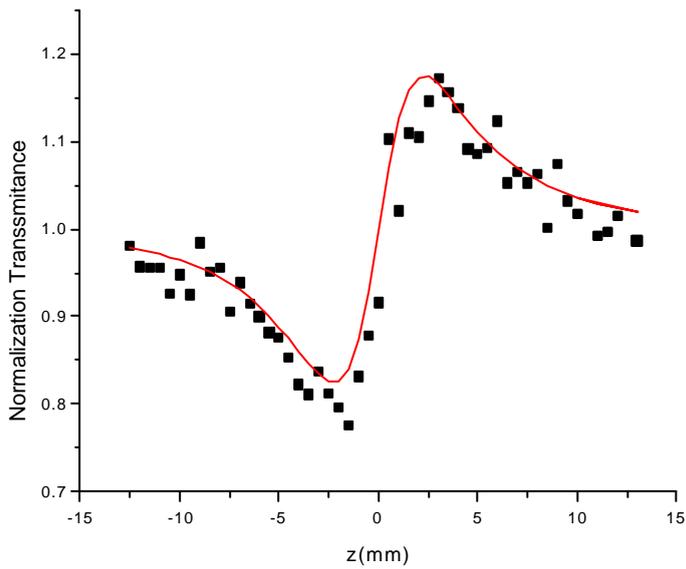


圖 4-25 $I = 0.15 \text{ Gw/cm}^2$
 $= -0.85603$, $Z_0 = 2.49$

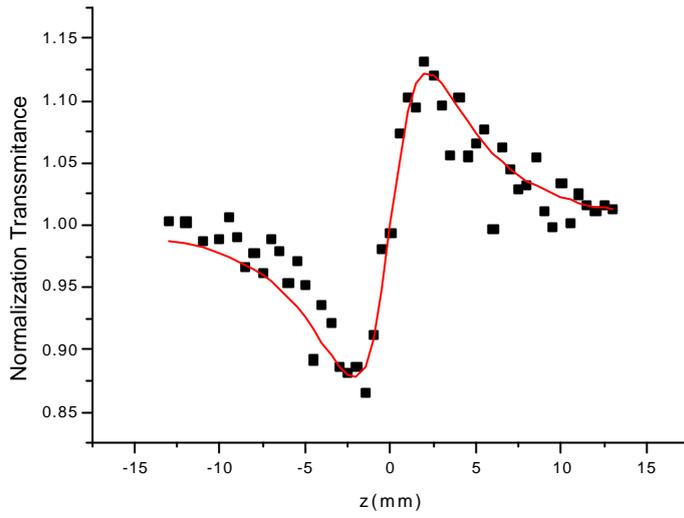


圖 4-26 $I = 0.2 \text{ Gw/cm}^2$
 $= -0.57954$, $Z_0 = 2.15$

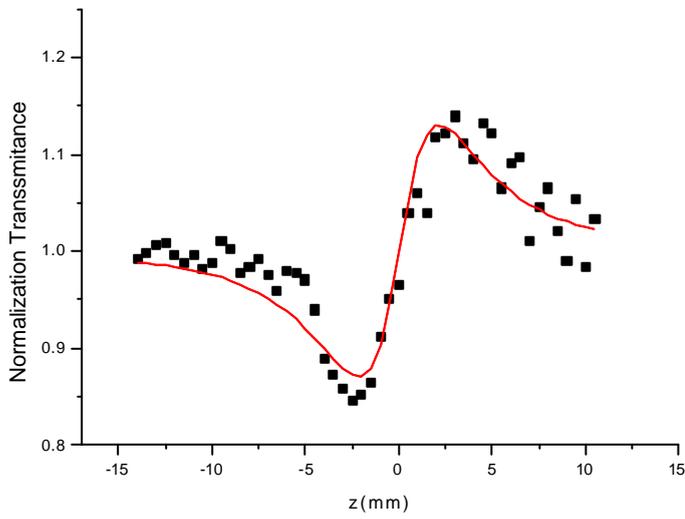


圖 4-27 $I = 0.24 \text{ Gw/cm}^2$
 $= -0.52257$, $Z_0 = 2.6$

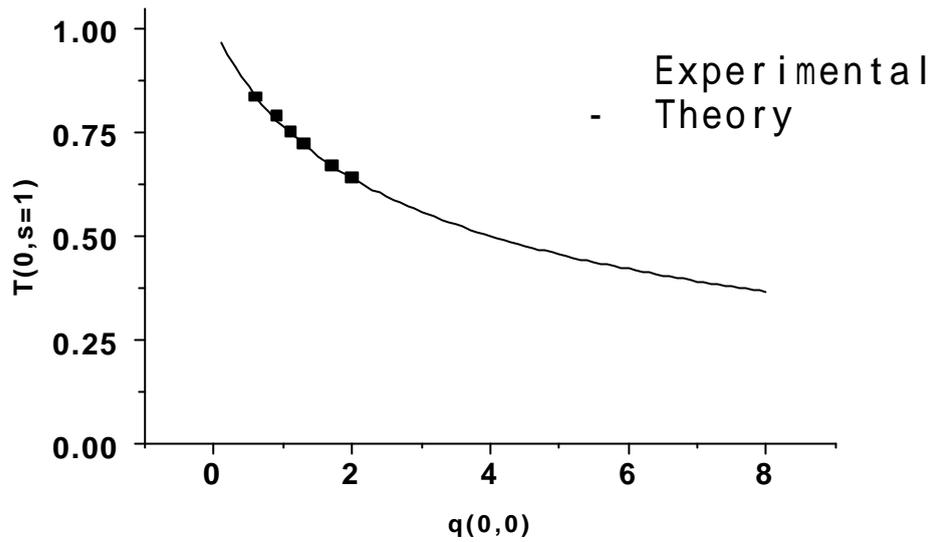


圖 4-28 $T(0, s=1)$ 對 $q(0, 0)$ 的關係

入射光強度 (Gw/cm^2)		Z_0 (mm)	T_{p-v}	n/I_0 (10^{-3})
0.05	-0.15102	2.75	0.08	0.51457
0.067	-0.24575	2.57	0.1	0.56412
0.075	-0.26312	2.5	0.14	0.60034
0.098	-0.42876	2.2	0.2	0.65634
0.133	-0.99088	2.1	0.36	0.87052
0.15	-0.85603	2.49	0.32	0.6861
0.2	-0.57954	2.15	0.26	0.43417
0.24	-0.52257	2.6	0.24	0.32161
平均		$2.495 \pm$ 0.00352		

表 4-1 Z_0 、 T_{p-v} 對不同入射功率的變化

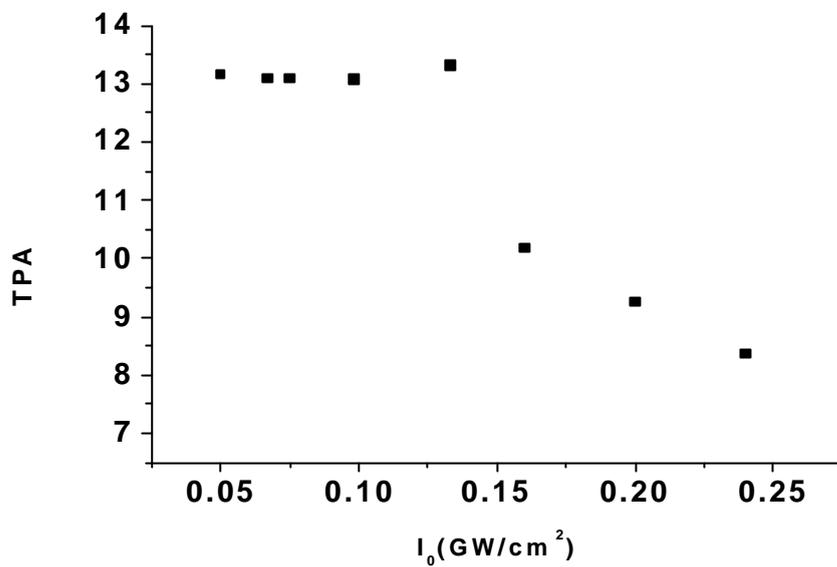


圖 4 - 29 雙光子吸收係數對光強度作圖

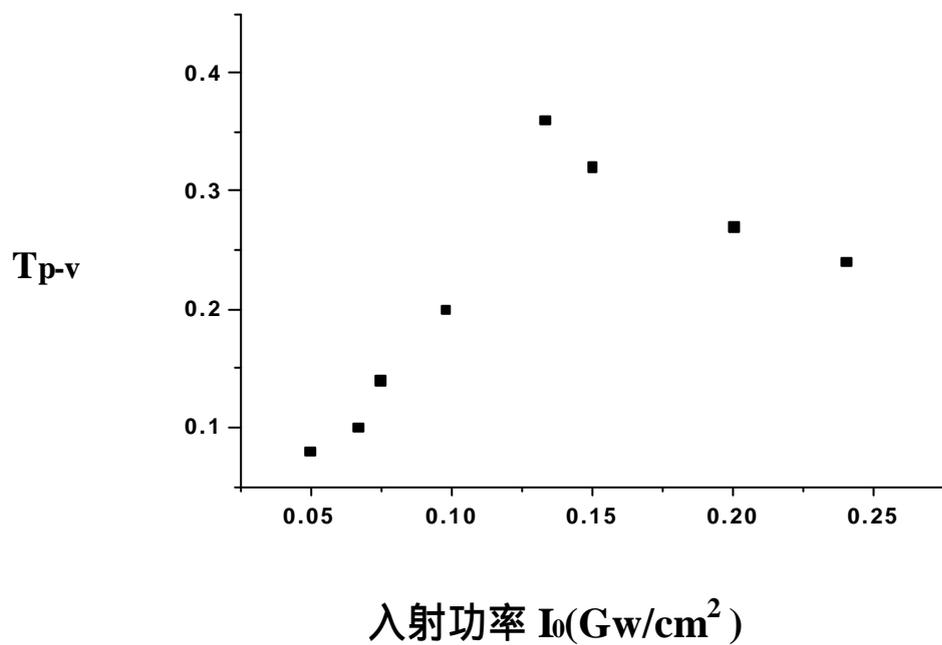


圖 4 - 30 穿透率變化對入射功率做圖

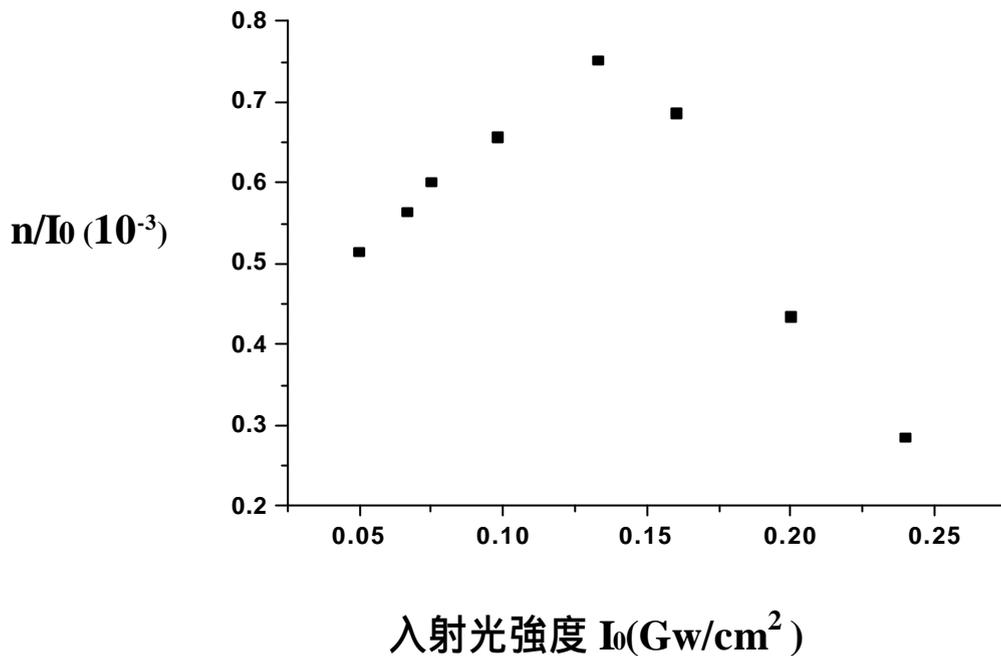


圖 4-31 折射率變化對入射強度作圖

在光強度高的時候，我們必須考慮高階項的非線性效應，但是因為在曲線擬和時所考慮的方程式只有三階的效應，所以從擬和的結果中只能得到三階的係數($\chi^{(3)}$)，無法直接得到五階或更高階的係數。因此我們把擬合之 除以 $\frac{kL_{eff}}{\sqrt{2}} I_0$ 再對 I_0 作圖，(雙光子吸收現象造成的高階效應)。因為雙光子吸收到使得五階的係數($\chi^{(5)}$)更加明顯。

在文獻[15]中，我們發現在入射光增加時， T_{p-v} 也隨著增加，在 $0.1 < T_{p-v} < 0.4$ 時，他的非線性主要是由三階非線性的係數($\chi^{(3)}$)做主要的貢獻，而在 $T_{p-v} > 0.4$ 飽和之後，非線性效

應主要就被雙光子吸收所造成的五階的非線性折射係數 ($\chi^{(5)}$) 所取代，變成五階的非線性折射係數 ($\chi^{(5)}$) 做出最主要的貢獻，然後整個圖就會產生反轉的圖形 (圖 4-31)。發現在入射光強度 $I = 0.133 \text{ Gw/cm}^2$ 之後 (也就是 $T_{p-v} = 0.4$) 他的變化跟圖 1-1 具有相同的趨勢。在反轉之後，我們會得到較大的 $\chi^{(5)}$ 值，以及較小的 $\chi^{(3)}$ 值，這是不正確的，因為此時已經是飽和的現象了，所以我們必須要限制在 $0.1 < T_{p-v} < 0.4$ 的範圍內，此時 $\frac{\Delta n}{I_0}$ 會隨著強度 I_0 成線性增加。

擬合的直線截距 $= 3.779 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ ，斜率 $= 2.855 \times 10^{-3} \text{ 1}/(\text{GW})^2$ 。配合 (2-25)， $\frac{\Delta n}{I_0} \cong g + C S_r I_0$ ($C = 0.23 \frac{b}{\eta w}$)，可估算出 $= 3.779 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ ， $r = 1.25 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ 。

4.2-3 . 串連二階過程的等效三階效應

我們推斷他的非線性折射率是來自於串連二階過程的等效三階效應 (effective ⁽³⁾ due to cascaded ⁽²⁾: ⁽²⁾ process)。

這是需要 d_{eff} 大的晶體，才有可能會有串連的效應，而 GaSe 就是 d_{eff} 很大的晶體，所以我們會有串連的效應。

因為通常當入射光子能量是介於一半能隙和能隙之間時

$$c^{(3)} = \frac{2N\eta(e/m)^4}{3Ve_0(\eta w)^4} \mathbf{\hat{a}}_{abc} p_{va} p_{ab} p_{bc} p_{cv} \left[\frac{1}{(\mathbf{w}_{av} - w)(\mathbf{w}_{bv} - 2w)(\mathbf{w}_{cv} - w)} + \right. \\ \left. \left(\frac{1}{2} E_g < \eta w < E_g \right) \right], \text{ 由於雙光子吸收是允許的, 所以可能會發生雙} \\ \text{光子的非線性吸收, 並伴隨著負的非線性折射率 [13].}$$

(other similar terms)] (4-1)

(4-1)式為一雙光子能量接近共振的情形。當 $\frac{1}{2} E_g < \eta w < E_g$ 時, (4-1)式中的第二個能量分母是負的, 使得整個 $\chi^{(3)}$ 也受到影響而成為負號。但我們的實驗數據顯示 GaSe 在 1.5eV 的入射光子下, 有雙光子吸收卻又是一自聚焦特性材料, 和一般的理論預測不符合。對於這結果, 我們利用 (effective ⁽³⁾ due to cascaded ⁽²⁾: ⁽²⁾ process) 去解釋並且印證他們的數值是很接近的, 所以我們可以推斷, 他的自聚焦特性是由串連二階過程的等效三階效應所造成的。

首先看我們的產生機制的示意圖 (圖 4-35), 相對於我們的入射光與樣品的光軸夾了一個角度, 我們藉由旋轉角度, 找出角度對 n_2^{eff} 的變化。從圖 4-32 到 4-34 我們可以看出, 在入射光強度 $0.133\text{GW}/\text{cm}^2$, 角度變化時所得到的 GaSe 的非線性折射率變成負值, 而且具有左右不對稱的情形, 這是因為 GaSe 本身是一

個 $\chi^{(3)} < 0$ 的特性，所以在我們量出他的 $n_2^{\text{eff}} < 0$ 時他本身的 $\chi^{(3)} < 0$ 的特性也參與在其中，所以造成了左右不對稱的情形發生。而由圖 4-35 中我們可以看出，入射光的偏極化方向相對於我們的材料是以 O-ray 的形式存在，所以我們發生的機制是：

$$\mathbf{o} + \mathbf{o} \quad \mathbf{e} + \mathbf{o} \quad \mathbf{e} \quad (4-1)$$

2

其中第一個箭頭的左邊是 SHG 的 Type 的形式，而右邊是 DFG 的 Type 的形式。利用上式的機制我們可以畫出一個折射率橢球以及圓球（圖 4-36）來清楚的表達我們的意思。由折射率橢球的公式：

$$\frac{1}{n(\mathbf{q})_{e,2w}^2} = \frac{\cos^2}{n_{o,2w}^2} + \frac{\sin^2}{n_{e,2w}^2} \quad (4-2)$$

由 4-2 式我們可以得知 $n(\mathbf{q})_{e,2w}$ 的值會隨著入射光角度而變，也因為我的 $n(\mathbf{q})_{e,2w}$ 會有變化，使得相位不匹配因子 k 也會產生正負號的變化，使得 n_2^{eff} 會在相位匹配角附近會產生有正負值的變化。在圖 4-36 中我們發現，在小於 θ_c 角時，我們的相位不匹配因子 $k < 0$ ，此時我們的 $n_2^{\text{eff}} < 0$ ，而當我們入射角大於 θ_c 角時，我們的相位不匹配因子 $k > 0$ ，此時 $n_2^{\text{eff}} < 0$ 。所以我們可以利用不同的入射光角度去找出不同的 n_2^{eff} 。而我們

可以利用 4-2 式做圖，我們可以得到圖 4-37，在圖 4-37 我們可以發現大約在 5° 左右是 GaSe 的相位匹配角，而在相位匹配角附近移動，我們可以得到不同的非線性三階折射係數。我們以入射光強度 $I = 0.133 \text{ Gw/cm}^2$ 在相位匹配角附近移動我們可以得到正負的 n_2^{eff} 數值，我們分別得到 $n_2^{\text{eff}} = 3.779 \times 10^{-17} (\text{m}^2/\text{W})$ 以及 $-3.337 \times 10^{-17} (\text{m}^2/\text{W})$ 所對應的關係我們將他畫在圖 4-37 發現，他分別的角度大約是在相位匹配角 (5°) 的附近。

GaSe 在 800nm 附近的時候的折射率， $n_{o,w} = 3.25604$ ， $n_{e,w} = 2.76042$ ，在 400nm 時 $n_{e,2w} = 2.76312$ ， $n_{o,2w} = 3.26085$ ， $d_{\text{eff}} = 86 \text{ pm/v}$ [12] 帶入 4-2 式，再將所得到的 $n_{e,2w}$ 帶入 2-32 式就可以得到我們所要求的 n_2^{eff} 值。所以我們推斷他的非線性折射率是來自於串連二階過程的等效三階效應 (effective⁽³⁾ due to cascaded⁽²⁾:⁽²⁾ process)。而且會有正負值的變化。

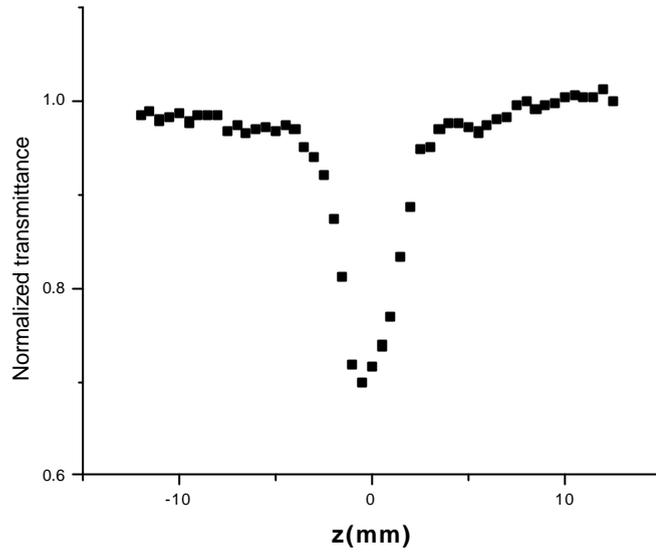


图 4-32 $I = 0.133 \text{GW/cm}^2$ $s=1$

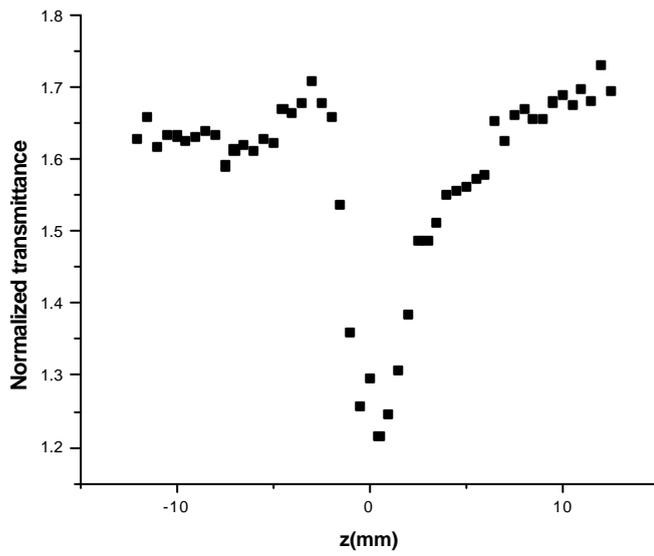


图 4-33 $I = 0.133 \text{GW/cm}^2$ $s=0.4$

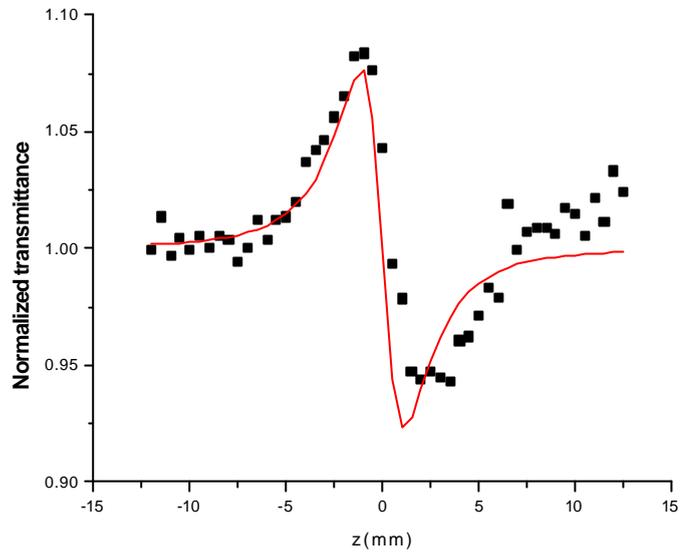


圖 4-34 $I = 0.133\text{GW/cm}^2$ $s=0.4/s=1$

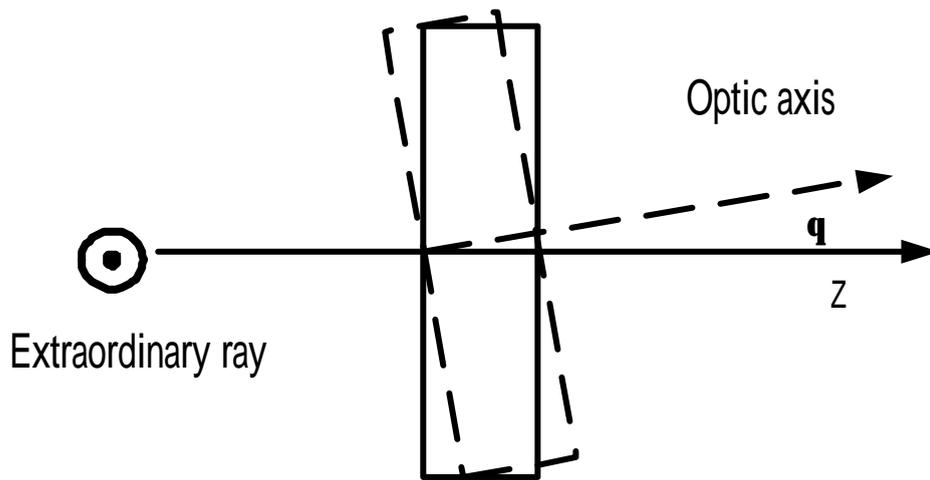


圖 4-35 產生機制示意圖

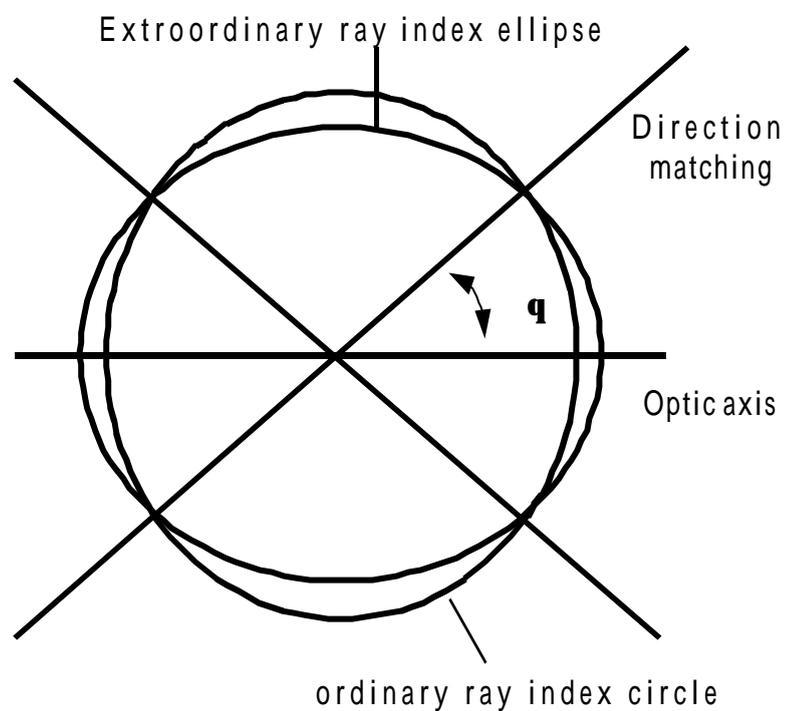


圖 4-36 折射率橢球方程式

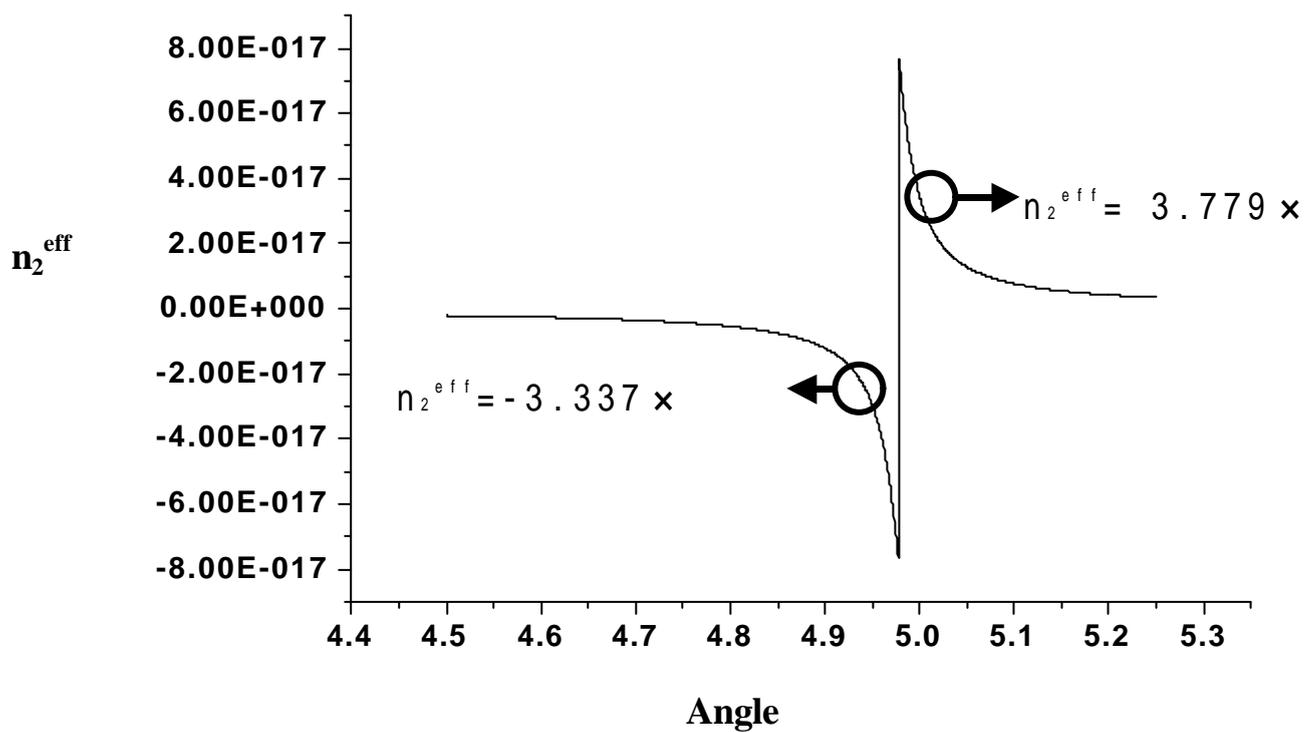


圖 4-37 相位匹配角對應非線性折射係數

光強度增強的變化

接下來我們看更強的入射光強度時的變化，當我們使用入射光強度 $I = 0.267\text{Gw/cm}^2$ $I = 0.4\text{Gw/cm}^2$ 圖 4-39、4-40，我們發現在高強度時變成非線性折射率 $n_2 < 0$ 自發散的特性，而且變成左右更不對稱的情形，強度越高越明顯，判斷是由熱效應以及高階的效應所造成的，因為 GaSe 本身的熱效應很大，所以在高強度時，熱效應將會更明顯。所以會造成雜訊很大以及不對稱的現象。

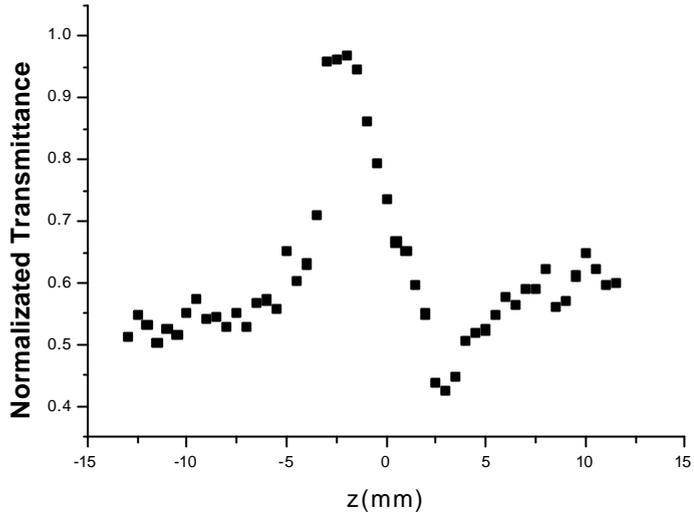


圖 4 - 38 $I = 0.3 \text{Gw/cm}^2$ $s=0.4/s=1$

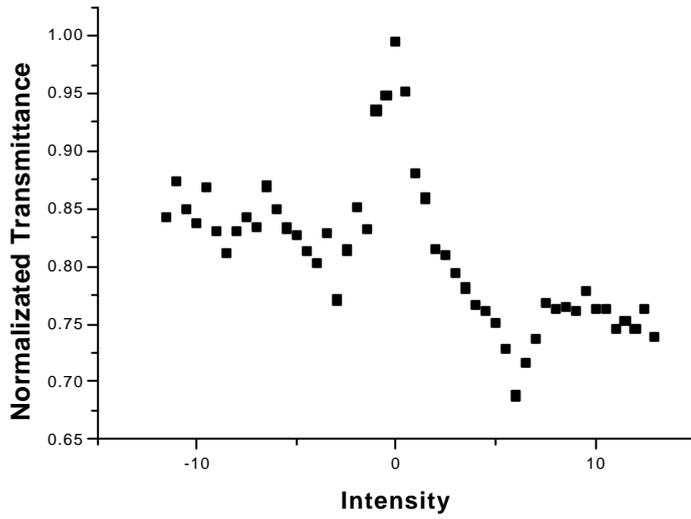


圖 4 - 39 $I = 0.4 \text{G w/cm}^2$ $s=0.4/s=1$

第五章 結論與展望

我們成功的以Z-掃描方法量測GaSe以鈦藍寶石鎖模雷射，波長(820nm)所量出的非線性吸收係數 $13.28\text{GW}/\text{cm}^2$ ，並且第一次成功的測量出非線性折射率，並計算出由於雙光子吸收所產生自由載子造成的光克爾效應係數，在不同的角度下我們所量到的 n_2^{eff} 分別是 $3.779 \times 10^{-17}(\text{m}^2/\text{W})$ 以及 $-3.337 \times 10^{-17}(\text{m}^2/\text{W})$ 。量出的非線性折射係數我們成功的利用引發串連二階過程的等效三階效應 (effective ⁽³⁾ due to cascaded ⁽²⁾: ⁽²⁾ process)的理論可以去印證。

既然我們所用的 GaSe 可以量出三階效應，那麼摻 Er 的 GaSe 應該可以量出更高的三階效應，甚至更高階的非線性的效應的變化。

未來希望能利用此 Z-掃描的實驗系統及分析方法，去量測更多其他具有高的非線性效應之材料。並且架設一套激發-探測(pump and probe)的時析 Z-掃描系統，以了解非線性效應的響應速度。

Reference

- [1] R. DeSalvo, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, G. Stegeman, E. W. Van Stryland, and H. Vanherzeele, "Self-focusing and self-defocusing by cascaded second-order effects in KTP", *Opt. Lett.* Vol 17(1) 28-30 1992.
- [2] Hecht J, "Optical limiter attenuates intense laser pulses", *LASER FOCUS WORLD* 32: (11) 37-38 NOV 1996.
- [3] G. Assanto, A. Laureti-Palma, C. Sibilìa, and M. Bertolotti, "All-optical switching via second harmonic generation in a nonlinearly asymmetric directional coupler", *Opt. Commun.* Vol 110 599-603 1994
- [4] R. Schiek, "All-optical switching in the directional coupler caused by nonlinear refraction due to cascaded second-order nonlinearity", *Optical and Quantum Electronics* Vol 26 415-431 1994
- [5] M. Zavelani-Rossi, G. Cerullo, and V. Magni, "Mode Locking by Cascading of Second-Order Nonlinearities", *IEEE J. Quantum Electronics* Vol 34(1):61-70 1998
- [6] V. Magni, and M. Zavelani-Rossi, "Nd:YVO₄ laser mode locked by cascading of second order nonlinearities", *Opt. Commun.* Vol 152 45-48 1998
- [7] Marie May, Solange Debrus, Katarzyna Zakrzewska, and Henri Benisty, "Room-temperature optical nonlinearities in bulk GaSe", *J. Opt. Soc. Am. B* vol.14:(5) 1048-1056 1997
- [8] K.L. Vodopyanov, S.B. Mirov, V.G. Voevodin and P.G. Schunemann. "Two-photon absorption in GaSe and CdGeAs₂" *Optics communication* 155(1998) 47-50.
- [9] R. Huber, A. Brodschelm, F. Tauser, and A. Leitenstorfer, "Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz", *Appl. Phys. Lett.* Vol 76(22):3191-3193 2000
- [10] Ioulia B. Zotova and Yujie J. Ding, "Optical parametric oscillation in the presence of strong two-photon absorption for extended applications of nonlinear optical materials", *Optical communication* 198 (2001) 453-458.
- [11] S. Ehret, H. Schneider "Generation of subpicosecond infrared tunable between 5.2 μ m and 18 μ m at a repetition of 76MHz," *Appl Phys B* 66. 27-30 (1998)
- [12] L. Kador, M. Braun, K.R. Allakhverdiev and E.

- Yu.Salaev ,”Second-harmonic generation in GaSe crystals investigated with Maker fringe technique,” *Optical Communications* 143 (1997) 62-66.
- [13] Mansodr Sheik-Bahae, Ali A. Said, Tai-Huei Wei, David J. Hagan and E. W. Van Stryland, “Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam”, *IEEE J. Quantum Electronics* vol 26:(4) 760-769 1990
- [14] Marie May, Solange Debrus, Katarzyna Zakrzewska, and Henri Benisty, “Room-temperature optical nonlinearities in bulk GaSe”, *J. Opt. Soc. Am. B* vol.14:(5) 1048-1056 1997
- [15] K. S. Bindra, S. M. Oka and K. C. Rustagi, “Intensity dependence of z-scan in semiconductor-doped glasses for separation of third and fifth order contributions in the below band gap region”, *Opt. Commun.* Vol 168, 219-225 1999
- [16] RD. Cotter, M. G. Burt, and R. J. Manning, “Below-Band-Gap Third-Order Optical Nonlinearitiy of nanometer-Size Semiconductor Crystallites”, *Phy. Rev. Lett.* Vol 68:(8) 1200-1203 1992
- [17] H. P. Li, C. H. Kam, Y. L. Lam, and W. Ji, “Femtosecond Z-scan measurements of nonlinear refraction in nonlinear optical crystals”, *Opt. Materials* vol 15, 237-242 2001
- [18] M. Kalafi, H. Bidadi, H. Tajalli, and V. Salmanov, “Nonlinear light absorption in GaSe crystals at fundamental absorption”, *Optical Material* 6 (1996) 117-120.
- [19] M. Zavelani-Rossi, G. Cerullo, and V. Magni, “Mode Locking by Cascading of Second-Order Nonlinearities”, *IEEE J. Quantum Electronics* Vol 34(1):61-70 1998
- [20] R.A. Jaindl, F. Eickemeyer, M. Woerner, and T. Elasaesser, “Broadband phase-matched difference frequency mixing of femtosecond pulses in GaSe : Experiment and theory, “ *Appl Phys Letters* Vol.75 No.8 , 23 Aug 1999 1060-1062.
- [21] M. Kalafi, H. Bidadi, H. Tajalli, and V. Salmanov, “Nonlinear light absorption in GaSe crystals at fundamta; absorption”, *Optical Material* 6 (1996) 117-120.
- [22] Ioulia B. Zotova and Yujie J. Ding , “Spectral measurement of two-photon absorption for CdSe and GaSe crystals”, *Applied optics* vol.40 No.36 20 Dec 2001.

