

5.1、FTIR 實驗裝置及原理

5.1.1、光譜儀裝置

FTIR 光譜法比傳統的色散光譜法有許多顯著的優點,使得 FTIR 光譜法在應用上具有極大的靈活性,大大提高光譜的質與量,其優點有:1.光通量大、2.信號多路傳輸、3.高測量精度、4.雜散光少、5.高分辨率、6.測量的波段寬等..

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR 光譜儀)的裝置如圖 5.1.1 所示,共可分為四大部分:

- (1) 光源:一般 FTIR 所使用的光源只能發射一定強度及某一波段,因而測量不同的紅外區域時,需換不同的光源,本實驗測量範圍為 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (中紅外區),使用的光源為 globar 光源,此光源也可使用於遠紅外區,而此光源用水冷方式冷卻。
- (2) 干涉儀:干涉儀由光學分束器、探測器以及兩個互成 90° 的平面反射鏡組成,兩個平面鏡一個為定鏡,另外為可平行移動的動鏡,光學分束器與定鏡和動鏡成 45° 用來使分裂光束使之產生干涉,它是在紅外透光的基板上鍍一層極薄(幾十 nm)的半透膜,使光透過 50%,反射 50%,同樣的在不同的紅外區需選用不同材料的膜,本儀器使用的是 KBr 晶體,特點是具有良好的物理特性和合適的波長透過範圍,但因薄膜狀分束器易受外界振動影響噪音大,需採用長時間多次掃描累加技術提高信噪(S/N)比。
- (3) 樣品:基板約 $25\text{ cm}\times 25\text{ cm}$ 大小,樣品台置於基板聚焦鏡的焦點上固定,實驗測量是在真空下進行。
- (4) 偵測器:可分為量子與熱輻射兩大類,檢測器必須靈敏度高、還要有快速的響應,量子式的工作原理為電子接收紅外光的能量,從價帶躍遷到導帶,因此符合此條件但礙於波長範圍及需用液氮冷卻,故還是以熱輻射檢測器普遍,同樣的在不同的紅外區需選用不同的偵測器,本儀器選用氘代 L-丙氨酸 TGS (DLGS) 為偵測器,可用於室溫下,也不需要冷卻系統,當入射光照射 DLGS 導致內部電偶極矩重組排列,使面電荷分佈發生變化從而產生電流輸出電訊號。

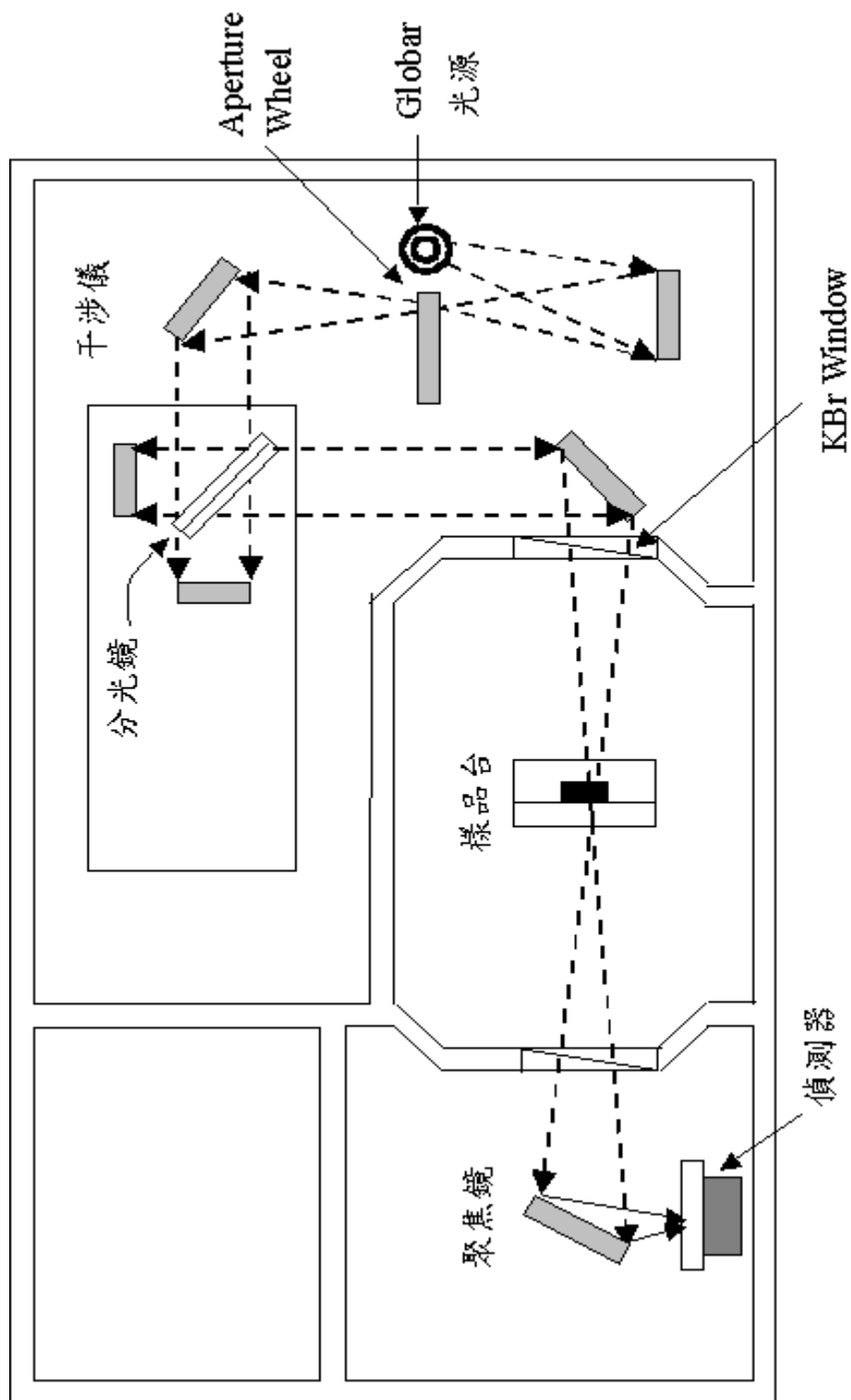


圖 5.1.1 FTIR 光譜儀裝置簡圖

5.1.2、FTIR 光譜量測原理

FTIR 的原理源自邁克生干涉儀，讓光源發出的光經過邁克生干涉儀變成干涉光，再讓干涉光照射樣品，偵測器獲得光源的干涉圖，實際吸收光譜是依據傅立葉轉換函數將干涉圖進行轉換而得到，即將以光程差為函數的干涉圖變成以波長為函數的光譜圖，詳述如下：

光源發出的光經干涉儀的光學發光鏡後能使入射的單色光 50% 通過，50% 反射兩束光，反射光束垂直射到固定反射鏡上（定鏡），而後又再次被反射沿原路回分光鏡，經分光鏡後一半透射過去，最後經過樣品到達偵測器，另一半則反射回光源。而透射過分光鏡射到移動反射鏡（動鏡）的光也再次被反射回分光鏡，之後一半透過返回光源，另一半經樣品射向偵測器，因此兩道光在偵測器會合，但兩者之間已有光程差而成為相干光，當兩道光束的光程差為 $\lambda/2$ 的偶數倍時，干涉光是建設性干涉，產生明線，其相干光的強度有最大值，當光程差為 $\lambda/2$ 的奇數倍時，干涉光是破壞性干涉，產生暗線，其相干光的強度有最小值，因此對於一個單色光，在動鏡連續移動的過程終將得到強度不斷變化的干涉波，這種光強度對應於光程差的光譜，即稱為干涉光譜（Interferogram）。

對於一個單色光，其干涉光強度的變化方程為：

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi\nu x) \quad (5.1.1)$$

式中， $I(x)$ 為干涉圖強度，它是光程差 x 的函數， $B(\nu)$ 為光源的強度，它是光源頻率 ν 的函數，則對於一個有連續波長的多色光，其干涉方程為：

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (5.1.2)$$

此干涉圖是各單色光干涉圖的加合，當零光程差時各單色光強度均為極大值，其餘部分則因相長或相消干涉強弱不同而相互抵消，結果得到一個有中心極大值並向兩邊迅速衰減的對稱圖形，如圖 5.1.2 所示。當然隨這頻率增寬，相加的單色光干涉圖增多，其相干圖零光程差處越強、越銳，兩邊衰減也越快。

干涉圖代表光源的全部頻率與該頻率對應的強度訊息，若將樣品置入干涉儀的光路中，因樣品會吸收掉某些頻率的能量，而使干涉圖強度曲線相對應產生一些變化，為從這些相似的干涉圖去處理各種強度的吸收光譜特徵，可藉由對每個頻率的光強度進行傅立葉轉換（Fourier transform）計算，而得其紅外光譜。由 Fourier 轉換的可逆性，可得出光源的光譜分佈為：

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (5.1.3)$$

基於干涉圖為對稱偶函數，亦可改寫為：

$$B(\nu) = \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (5.1.4)$$

但在實際實驗過程中，干涉儀動鏡移動範圍是有限的，加上儀器的相對誤差，造成干涉圖不對稱，此不對稱干涉圖實際上需應用複數形式表示為：

$$I^*(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \exp(i2\pi\nu x) d\nu \quad (5.1.5)$$

計算過程需對干涉圖進行截斷等處理，並選用適當的相位校正方法，才能進行 Fourier 轉換而得其紅外光譜。

一般，儀器的光譜分辨能力 $\Delta\nu = 1/2L \text{ cm}^{-1}$ ，其中 L 為取決於干涉儀中動鏡的最大移動距離，本實驗使用的精確度為 0.5 cm^{-1} ，測量頻率範圍為 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} 。

5.2、OH 振動模吸收光譜實驗結果與討論

5.2.1、鈮酸鋰中 OH 振動模的物理特性

氫通常存在於長成的 LiNbO_3 晶體中，長久以來已經有許多關於摻雜各種不同離子 (Na , Mg , Zn , Fe , Cr , In) 的鈮酸鋰晶體的 OH 振動模吸收光譜研究^{1,2,3,4,5}，近來發現 OH 振動吸收光譜可用來研究鈮酸鋰的缺陷結構及雜質，因為 OH 吸收峰值受圍繞在其周遭的原子空缺與雜質的影響很顯著⁶，同時 OH 吸收光譜中主要的兩個吸收峰的相對強度也與 Li/Nb 的比值有關⁶，還有當所摻雜的外來雜質濃度超過其光學閾值 (optical damage threshold) 時，OH 吸收峰值都會因晶格結構顯著的改變而往高頻位移很多，例如摻鎂雜質的鈮酸鋰中鎂原子將使得 O-H 鍵的方向與 C 軸呈 14° 角傾斜^{7,8}，所以 OH 吸收光譜能夠用來當作探測雜質的工具。

過去的許多研究發現 OH 的振動方向主要是垂直於 LiNbO_3 的 C 軸，而且氫原子位在最靠近 Li 的氧平面上的 O-O 鍵結的中間^{2,9}，已知 LiNbO_3 晶體結構的氧平面共有三種大小，相當於三種 O-O 鍵長，分別為 272 pm (Nb 所在的氧平面) 288 pm (氧平面中間不存在任何原子) 336 pm (Li 所在的氧平面)，近來透過 NMR 的實驗技術已得知 "rigid protons" (氫原子) 只能位於最長的 O-O 鍵長 (336 pm)，即最大的氧平面，也就是 Li 所在的氧平面上，一般認為 H^+ 會位在鈮酸鋰為鐵電相時，Li 原子所在真正位置的上或下方 0.02 nm 處¹⁰。

在吸收光譜圖中究竟有多少不同的 OH 振動模式存在呢？不同的 OH 振動模式表示 H^+ 所在的原子環境有所改變，因此不論是兩個吸收峰、三個吸收峰、四個吸收峰或五個吸收峰的模式都已陸續被提出^{11,12,13,14}，最近的研究發表為 OH 振動模的吸收峰共有三處¹⁵，其中位於 3466 cm^{-1} 的吸收峰被認為是 H^+ 直接取代 Li^+ 所造成， 3481 cm^{-1} 、 3488 cm^{-1} 是 H^+ 佔據 Li 的空缺，而此 Li 原子的空缺是因 Nb 取代 Li 位置時，基於電荷補償所產生的 Li 的空缺，這也意味 OH 振動模吸收峰與 Li 的空缺及晶格缺陷結構有關，因此鈮酸鋰摻鋅雜質而造成 Li 空缺的改變將會影響 OH 振動模¹²。

5.2.2、吸收光譜圖

圖 5.2.1 是各種不同摻鋅濃度的鈮酸鋰的 OH 振動吸收光譜圖，由圖中發現除摻鋅濃度最高的樣品外，在靠近 3481 cm^{-1} 處皆有一主要的吸收峰，當摻鋅濃度低於 7.5 mol. \% 時，有幾個較弱的吸收峰，例如吸收峰在 3467 cm^{-1} 、很明顯被覆蓋在 3481 cm^{-1} 吸收峰的訊號之下。而當摻鋅濃度增加，特別是 6.2 mol. \% 和 7.5 mol. \% 時， 3481 cm^{-1} 的吸收峰的位置會往高頻率位移；隨著摻鋅濃度的增加，吸收峰在 3467 cm^{-1} 的強度減弱，但 3481 cm^{-1} 的強度相對並沒很大的變化。若摻鋅濃度超過光損害閾值 (optical damage threshold)，即當鋅濃度為 8.1 mol. \% 時，光譜圖中出現兩個新的吸收峰分別在 3506 cm^{-1} 、 3530 cm^{-1} ，而這兩個吸收峰的強度明顯比其他濃度樣品弱很多。

為了要分析出包含在吸收峰 3481 cm^{-1} 之下的其他不同形式的 OH 振動模，我們將原始的吸收光譜圖 (圖 5.2.1) 做了二次微分的處理，結果如圖 5.2.2 所示，經微分後發現摻鋅濃度在 5.3 mol. \% 之下的樣品皆有四個吸收峰存在，即有四種不同形式的 OH 振動模，峰值分別位於 3467 cm^{-1} 、 3481 cm^{-1} 、 3489 cm^{-1} 、 3501 cm^{-1} ，其中 3467 cm^{-1} 、 3489 cm^{-1} 、 3501 cm^{-1} 吸收峰的強度皆隨著摻鋅濃度增加而減弱，且最後消失於摻鋅濃度很高的樣品 (光學閾值濃度 7.5 mol. \%)，而主要的吸收峰 3481 cm^{-1} 在 5.3 mol. \% 到 7.5 mol. \% 的摻鋅濃度之間，不但峰值位置會往高頻位移，吸收峰形狀也會變寬、變的不對稱。而摻鋅濃度為 8.1 時，主要只含兩種形式的 OH 振動模的吸收峰。

對於未摻雜質的鈮酸鋰的 OH 振動吸收峰可分成兩種類型¹²，不過 OH 振動方向皆位於 xy 平面上，且所有的型態皆與 Li 被 H 取代有關¹³。第一種 (OH_{Li^-}) 是 H 原子直接取代 Li 原子而與其他本質缺陷無關，第二種的取代則與本質缺陷及雜質相關¹²，又我們所採用的缺陷模型是鋰缺陷模型 ($\text{Nb}_{\text{Li}^{4+}} + 4\text{V}_{\text{Li}^-}$)^{14,15,16}，因此 OH 振動模則與缺陷 $\text{Nb}_{\text{Li}^{4+}}$ 與鋰空缺相關，也記為 $\text{OH}_{\text{V}_{\text{Li}^-}}$ 。

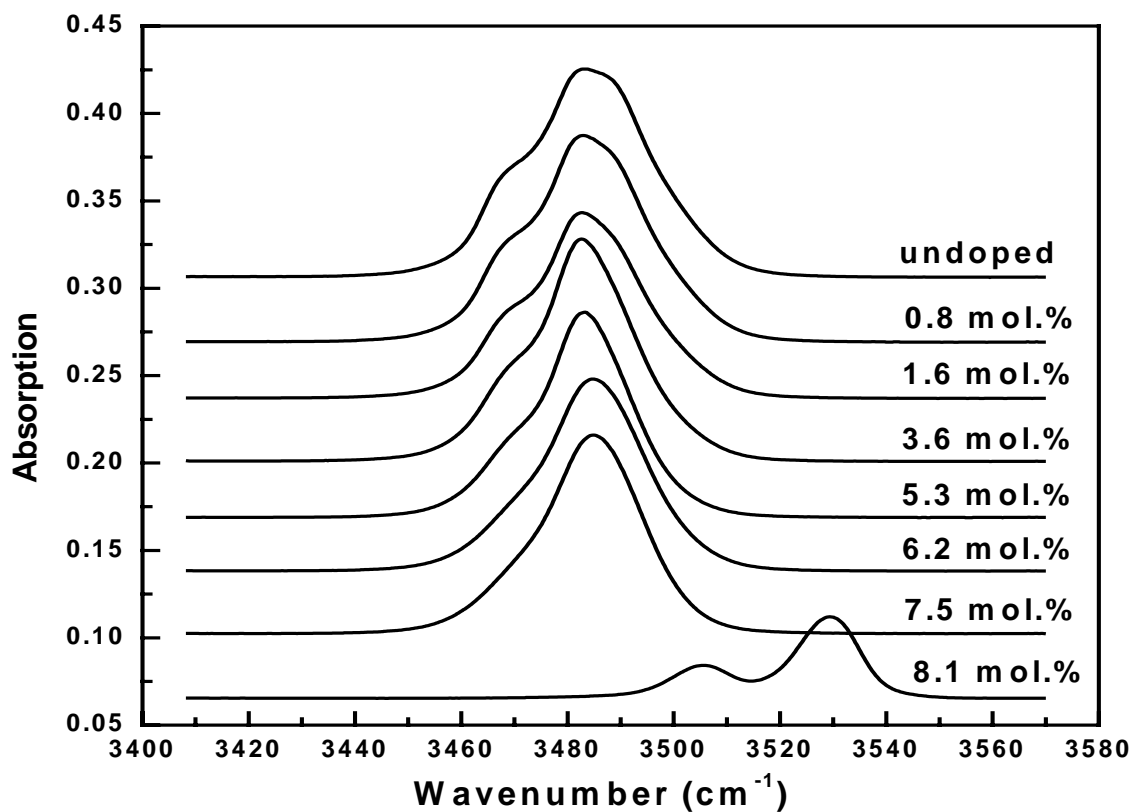
其中， 3467 cm^{-1} 吸收峰被歸類為 OH_{Li^-} 振動模，與 Li 空缺無關¹²，當 Zn 原子開始取代 Li 原子時，H 取代 Li 位置的機會減小，因此，吸收峰的強度會隨摻鋅濃度增加而變小，如圖 5.2.1、5.2.2 所示。而當摻鋅濃度大於閾值濃度 (7.6 mol. \%)，許多研究指出此時 Zn 原子開始取代 Nb 位置^{17,18}，這意味著 Li 被外來雜質取代的總量已達到飽和，也就不會再有其他雜質原子可取代 Li 位置，相對的 H 取代 Li 的機會也非常渺茫，所以 3467 cm^{-1} 吸收峰在摻鋅濃度為 8.1 mol. \% 時強度幾乎為零。我們利用高斯函數擬合 3467 cm^{-1} 吸收峰的強度，如圖 5.2.3(a)，吸收峰強度隨鋅濃度變化就如以上所述。

在未摻雜質鈮酸鋰中， $\text{OH}_{\text{V}_{\text{Li}}}$ 形式的振動模有三個，如圖 5.2.2，但之前 Kong 等人的研究卻只發現兩個振動模存在¹⁹，主要是他們所使用的樣品是 congruent 和幾近 stoichiometric 的鈮酸鋰，沒發現另外有一吸收峰位於 3501 cm^{-1} ，我們認為此吸收峰屬於 $\text{OH}_{\text{V}_{\text{Li}}}$ 形式的振動模，因為它的強度隨摻鋅濃度增加而減少。因此 $\text{OH}_{\text{V}_{\text{Li}}}$ 形式的吸收峰分別位在 3481 cm^{-1} 、 3489 cm^{-1} 、 3501 cm^{-1} 。

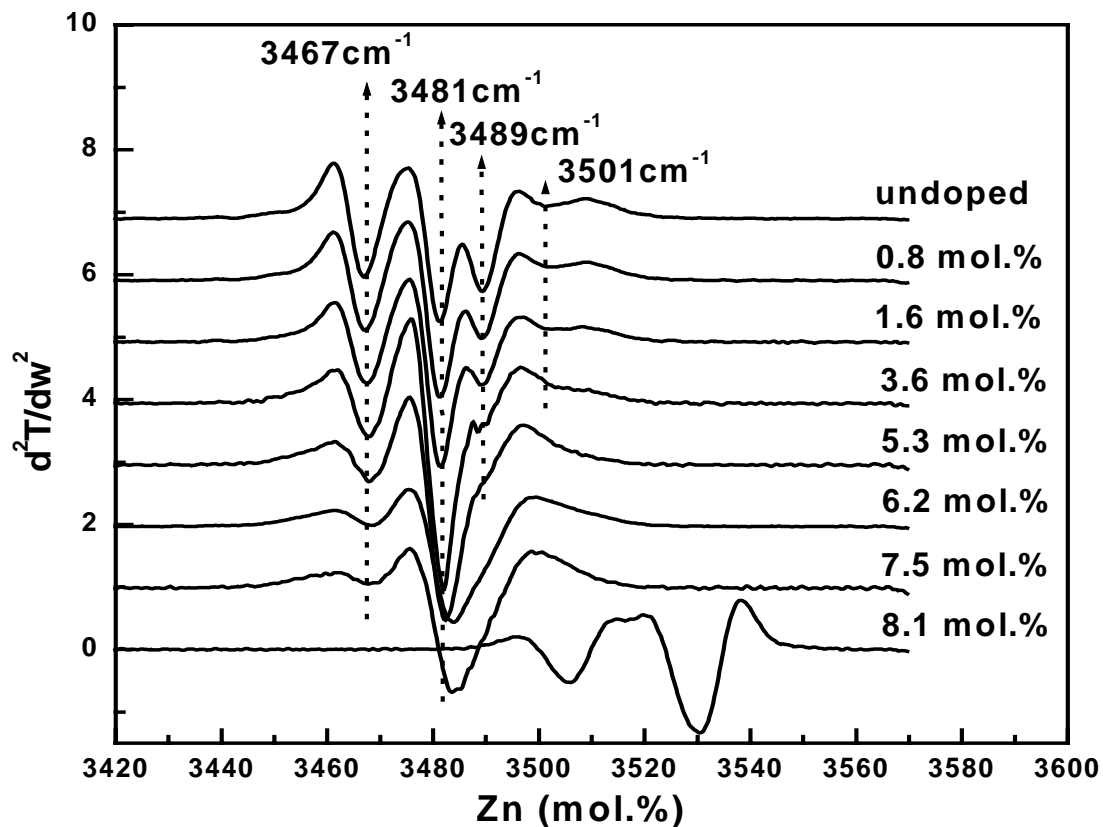
當摻鋅濃度小於 5.3 mol. % 時，吸收峰為 3489 cm^{-1} 、 3501 cm^{-1} 的強度明顯受摻鋅濃度影響，實驗已證實摻鋅濃度小於 5 mol. % 時，Zn 取代 Li 而使 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 減少²⁰，相對的 Li 空缺也跟著減少，所以 $\text{OH}_{\text{V}_{\text{Li}}}$ 形式的吸收峰強度也跟著減少，結果是吻合的。然而 3481 cm^{-1} 的吸收峰應該也受摻鋅濃度影響，但它的強度卻沒減少且形狀也變寬這是因為此吸收峰與 Zn 取代 Li 所產生的 Li 空缺相關，其高斯函數擬合強度曲線如 5.2.3(b) 所示，強度隨著鋅濃度增加而增加。

當摻鋅濃度高於 5.3 mol. % 時，因為 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 已不存在²¹，所以 3489 cm^{-1} 、 3501 cm^{-1} 的吸收峰幾乎不見，而只有較寬且較不對稱的吸收峰 3483 cm^{-1} 存在，它是由 3481 cm^{-1} 吸收峰位移而來，可見與原 $\text{OH}_{\text{V}_{\text{Li}}}$ 形式的吸收峰相關的缺陷模型已改變，並且可推知此吸收峰也只與 Zn 取代 Li 產生的一個 Li 空缺相關^{20,21}，同時也有研究指出當鋅濃度在 5.3 mol. % 和 7.5 mol. % 之間時，Zn 單純只取代 Li ($\text{Zn}_{\text{Li}}^{1+}$)，因此如圖 5.2.3(b) 所示，此濃度範圍吸收峰強度增加是與 Zn 取代 Li 所產生的 Li 空缺 ($\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$) 有關。

在 OH 振動光譜圖中最令人注意的是當摻鋅濃度高於 7.5 mol. %，出現兩個與 $\text{Zn}_{\text{Li}}^{1+}$ 與 $\text{Zn}_{\text{Nb}}^{3-}$ 相關的吸收峰¹⁷，分別為 3508 cm^{-1} 、 3530 cm^{-1} ，之前一些研究也已證實當摻鋅濃度超過閾值 (7.6 mol. %) 時，Zn 開始取代 Nb 位置^{17,20,22}，並且經由 Volk 等人提出一個 Zn 取代自補償機制 (self-compensation)¹¹，此機制說明 Zn 取代過程中會因要達到自補償而減少 Li 空缺的數量 ($\text{Zn}_{\text{Nb}}^{3-} + 3\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$)，因此由摻鋅濃度為 8.1 mol. % 的吸收峰明顯的位移且強度減弱也可得知 Zn 取代機制已改變。



5.2.1 摻鋅雜質鈮酸鋰晶體的 OH 振動吸收光譜圖



5.2.2 摻鋅雜質鈮酸鋰晶體的 OH 振動吸收光譜圖的二次微分圖

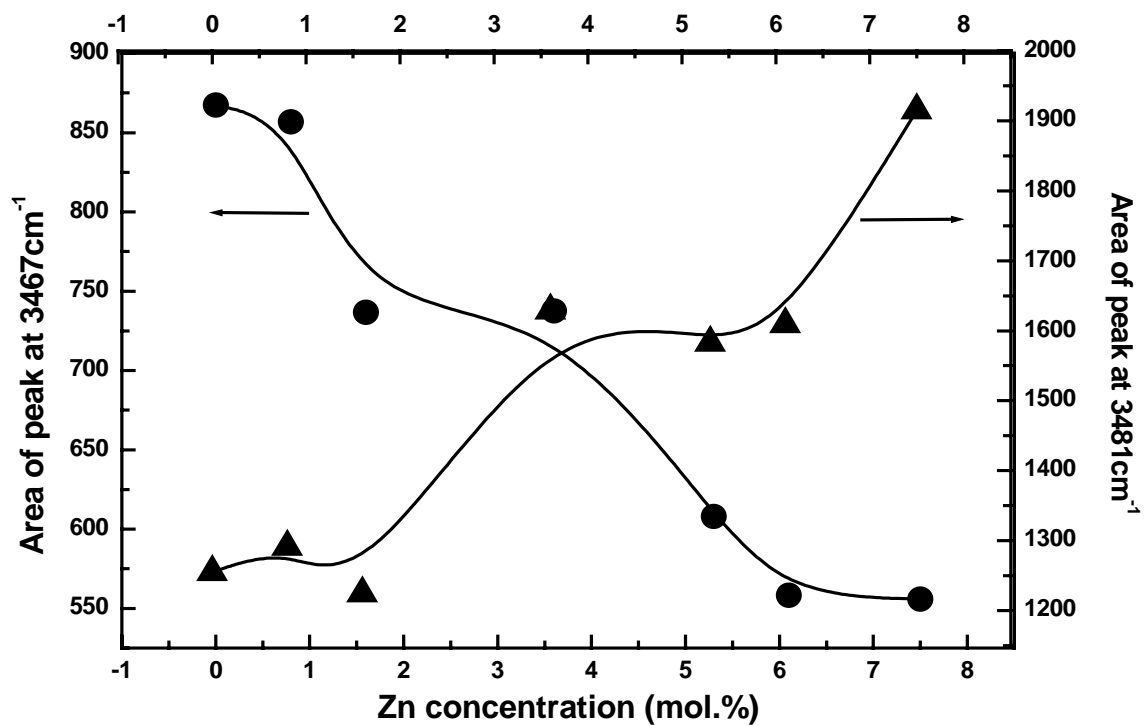


圖 5.2.3 吸收峰值在 3467 cm^{-1} 與 3481 cm^{-1} 的強度與摻鋅濃度關係圖

5.2.3、氫原子取代鋰原子模型

上章已提過與缺陷結構相關的 $\text{OH}_{\text{V}_{\text{Li}}^{1-}}$ 振動吸收峰共有三個，分別位在 3481 cm^{-1} 、 3489 cm^{-1} 、 3501 cm^{-1} ，造成此種形式的振動模是因由 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 所產生的四個 Li 空缺 ($\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$) 的排列造成 OH 周遭環境不同。

首先，在未摻鋅鈮酸鋰中，根據 Li 空缺模型，一個 Nb 原子取代 Li 位置後，將在其周圍產生四個 Li 空缺 ($\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$)，由鈮酸鋰晶體結構計算發現，距離 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 最近的 Li 的位置有兩個，分別位在 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 的上下兩側，而距離 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 第二近的 Li 位置共有四個，如圖 5.2.4(a) 所示，假設距離 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 最近且位其上下兩側的 Li 位置必形成 Li 空缺 ($\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$) 是合理的，那麼其餘的四個 Li 位置有兩個是 Li 空缺，有兩個則與 H^+ 離子有關， $\text{OH}_{\text{V}_{\text{Li}}^{1-}}$ 振動吸收峰主要也受這些空缺影響。

圖 5.2.4 (b)、(c)、(d) 是這些空缺 ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + 4\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$) 與 H^+ 離子的排列結構，為簡單說明模型結構起見，在每個 Li 原子周圍的氧平面都未表示出，圖 5.2.4 (b) 表示兩個 Li 空缺位於距離 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 最近的 Li 位置，另外兩個 Li 空缺則位在距 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 第二近的 Li 位置，並且分別位在上下兩側，剩下的兩個距 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 第二近的 Li 位置，則是 H^+ 離子取代 Li 的位置，很顯然此結構對 OH-振動模而言是最對稱的，也是最有可能形成的 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + 4\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$ 和 H^+ 的空缺結構，因此 OH-振動模的能量是最低的，與此空缺結構相關的 $\text{OH}_{\text{V}_{\text{Li}}^{1-}}$ 振動模相當於是能量最低且面積最大的 3481 cm^{-1} 吸收峰。

相當於 3501 cm^{-1} 吸收峰的空缺結構表示如 5.2.4 (d)，表示除兩個距 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 最近的 Li 空缺，另外兩個 Li 空缺位距 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 第二近、上下但同測且平行 C 軸的同一平面上的 Li 位置，而 H^+ 則位在另一側的 Li 位置，此種 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + 4\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$ 和 H^+ 的空缺結構將在 xy 平面產生極化，使得原本振動方向就垂直 C 軸的 OH 振動模的 O-H 鍵長縮短、能量增加。

圖 5.2.4 (c) 所示相當於是 3489 cm^{-1} 吸收峰的空缺結構，兩個距 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 最近的 Li 空缺，另外兩個 Li 空缺位距 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 第二近且同側的 xy 平面的 Li 位置，而 H^+ 則位在另一側的 Li 位置，此種 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + 4\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$ 和 H^+ 的空缺結構將在 C 軸產生極化 (即自發極化方向)，與 OH 振動模原本的振動方向垂直，而使能量介於最高與最低兩者之間。

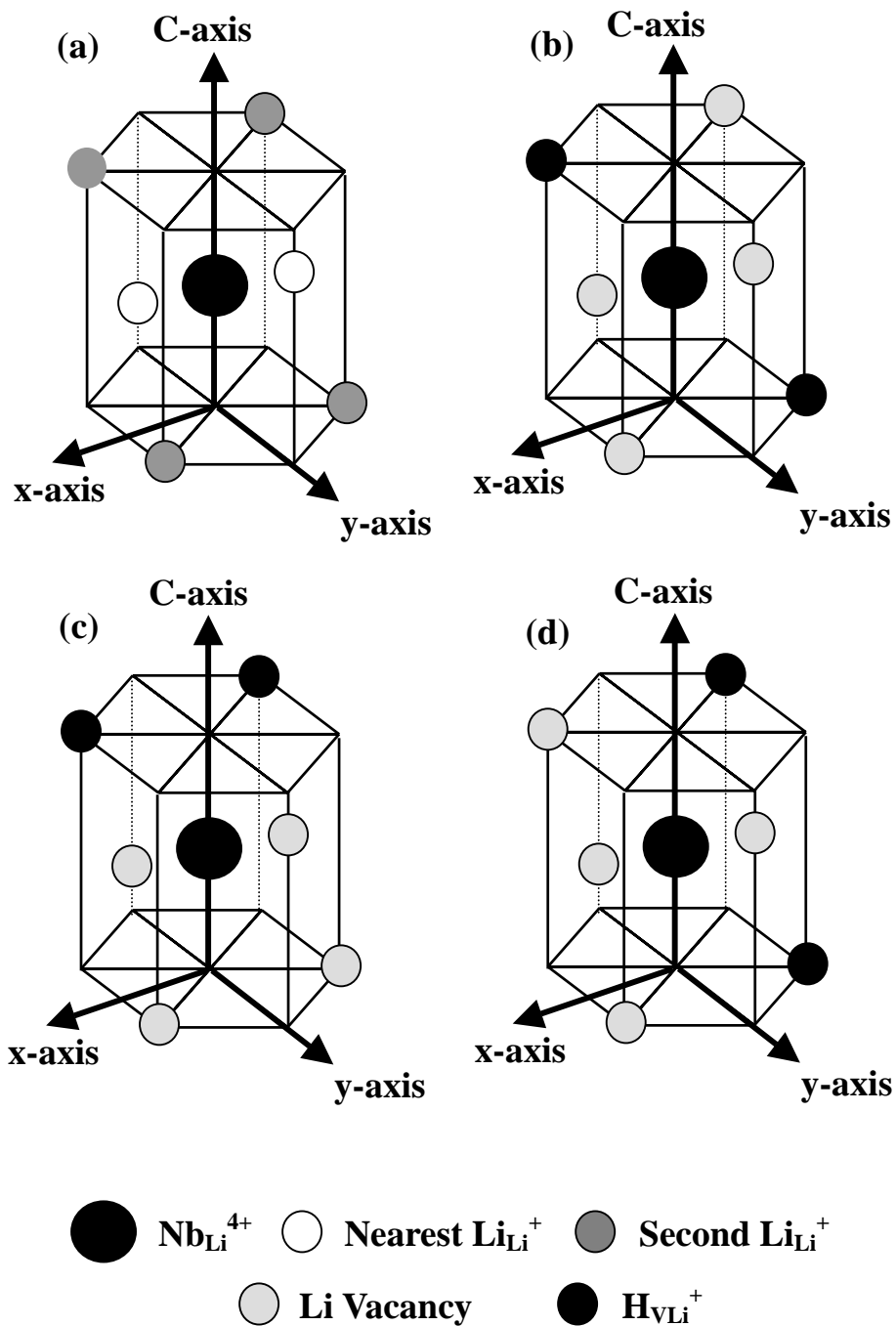


圖 5.2.4(a) (b) (c) (d) $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + 4\text{V}_{\text{Li}}^{1-}$ 和 H^{1+} 的空缺結構

5.3、結論

由摻鋅鋰酸鋰晶體的 OH 吸收光譜測量的結果清楚顯示，摻鋅濃度從 0 mol. % 到 8.1 mol. % 之間，OH 光譜吸收峰的強度與峰值變化依採用 Li 空缺模型解釋可略分為三個階段：

- (1) 當摻鋅濃度在 5.3 mol. % 之下時，有四個 OH 吸收峰存在，且判斷此時雜質 Zn 原子主要是取代 Li 位置，並使 Nb_{Li}^{4+} 數量隨摻鋅濃度增加而減少，當然鋰的空缺也跟著減少，因此與 V_{Li}^{1-} 相關的 OH 吸收峰及與 Li 原子相關的吸收峰強度會減弱。
- (2) 當摻鋅濃度在 5 mol. % 到 7.5 mol. % 之間時，我們認為 Zn 原子直接取代 Li 位置，而且 Nb_{Li}^{4+} 也不存在晶體中了，所以與 V_{Li}^{1-} 相關的 OH 吸收峰主要只有一個，因為 Zn 取代 Li 只產生一個 Li 空缺，OH 所在的環境開始變的較單純，主要是受到 Zn_{Li}^{1+} 與 V_{Li}^{1-} 的影響，同時吸收峰值往高頻位移，吸收峰形狀也變的不對稱。
- (3) 當摻鋅濃度高於 7.5 mol. % (光損害閥值濃度) 時，OH 吸收光譜有很大改變，這是因為 Zn 原子開始取代 Nb 原子並且伴隨自補償機制 (self-compensation mechanism) 使 Li 空缺快速減少，因此與 Li 原子相關的吸收峰不見了，而與 V_{Li}^{1-} 相關的 OH 吸收峰強度也變的較弱，此時 OH 主要受到 Zn_{Nb}^{3-} 與 Zn_{Li}^{1+} 影響，導致 OH 吸收光譜中只有兩個吸收峰，而且鋅原子對 O-H 鍵的影響與摻鎂雜質鋰酸鋰中的鎂原子相同，因此吸收峰值往高頻位移很多。