

6.1、UV/VIS/IR 實驗裝置及原理

6.1.1、光譜儀裝置

圖 6.1.1 所示為 Lambda 900 UV/VIS/NIR 光譜儀的光路圖，依反射、吸收實驗需要更改參數及樣品台的裝置，簡述如下：

- 1.光源：依測量的紅外區域不同時，需使用不同的光源，在可見光及近紅外光區最常見的光源為鎢絲燈，因此種光源能量分佈與溫度相關，所以一般操作溫度在 2870K 時即可釋出紅外光的能量，波長範圍為 350nm~2600nm；在紫外光區最常用的光源為氙燈，氙在低壓下以電激發產生紫外光的連續光譜，其機制是最先形成激發分子物種，接著是激發分子的解離，形成兩個原子物種和紫外光光子，而可得到真正的連續光譜波長範圍為 170nm~375nm。
- 2.偵測器：可見光區和近紅外光區的偵測器是硫化鉛 (PbS)，紫外光區的偵測器是光電倍增管，在實驗過程中水氣的影響，大約在 1400nm 和 800nm 二處，因此實驗前必須通入氮氣使空氣乾燥，避免水氣的雜訊影響樣品訊號。
- 3.單光儀與光路：光源發出的光皆須經過兩個光柵分光，增大角色散而提高系統的解析度，再經分光鏡分成兩道光通過上、下樣品台，不過實驗時只使用下方光路，進行對光、校準、背景量測及樣品量測實驗，最後反射或透射的光再經平面鏡與凹面鏡導入偵測器。
- 4.校準：為了去除樣品表面散射、樣品面積等系統誤差，需先使用鋁鏡作為背景校準標準，再將所測得的反射數據（已除校準鋁鏡的測量值）作以下處理以求得正確反射光譜：

$$R_{out} = \frac{R_{data}}{R_{coated}} \times R_{ref}$$

R_{coated} 為 coated sample， R_{ref} 為 coating 或 reference mirror

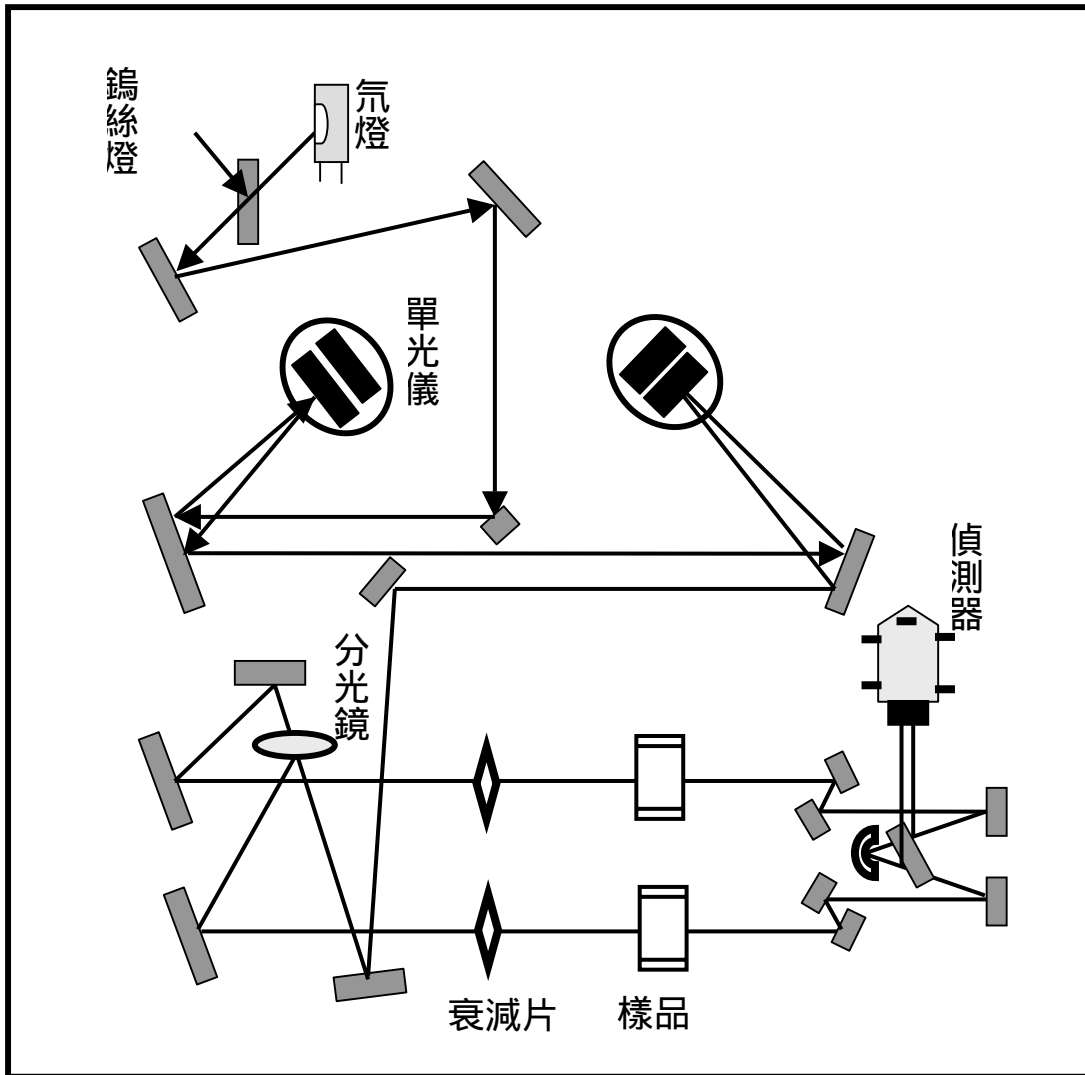


圖 6.1.1 Lambda 900 UV/VIS/NIR 光譜儀光路圖

6.1.2、反射、透射光譜量測原理及光學參數

反射光譜適用於在被測頻率範圍內不透光被且具有光滑表面的樣品，入射光到達樣品反射面後，部分穿透樣品，部分被反射，物質的折射率 n ，在無分子共振吸收的透明區隨頻率的變化是緩慢的，但在分子共振吸收頻率附近會發生突變，而成為複數型式的折射率由 Maxwell 方程、波動方程導出電磁波色散曲線得出)： $\hat{n} = n - ik$ ，其中 k 為衰減係數 (extinction coefficient)，再定義 r 為反射波與入射波電場振幅比，根據 Fresnel 公式得 r 為：

$$R = r \cdot r^* = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (6.1.1)$$

則反射率 R 為反射光與入射光強比：

$$r = \frac{1 - \hat{n}}{1 + \hat{n}} \quad (6.1.2)$$

若光進入介質因分子共振吸收使 n 與 k 產生變化，則折射率 R 也會有變化，當然反射光譜還與入射角、反射指數、樣品的吸收係數以及入射光的偏振狀態相關，因此一般反射光譜與透射光譜略有差異，一般透射吸收越強的頻率附近，鏡面反射率也越大，但透射吸收帶與鏡面反射帶不一定完全重合，反射帶往往會向高波數移動，同樣的也可定義 t 為透射波與入射波電場振幅比，根據 Fresnel 公式得 t 為

$$T = t \cdot t^* = \frac{4}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6.1.3)$$

則透射率 R 為透射光與入射光強比：

$$t = \frac{2}{\hat{n} + 1} \quad (6.1.4)$$

一般而言反射光譜比透射光譜靈敏，特別是針對薄膜且應用廣泛。

若一線性無源系統的響應函數是一個複函數，則此複函數實部與虛部間存在一定的內在關係，知道實部便可求出其虛部，反之亦然，此稱為 Kramers-Kronig Transform，若系統響應函數設為 $\varepsilon(\omega) = A(\omega) + iB(\omega)$ ，則 K-K 轉換公式為：

$$\begin{aligned} A(\omega_j) &= \rho \int_0^{\infty} \frac{2\omega B(\omega)}{\pi(\omega^2 - \omega_j^2)} d\omega \\ B(\omega_j) &= \rho \int_0^{\infty} \frac{-2\omega A(\omega)}{\pi(\omega^2 - \omega_j^2)} d\omega \end{aligned} \quad (6.1.5)$$

其中 ρ 表取 Cauchy 積分的主值

由反射強度 R 可求得 r (包含相位關係) 為：

$$\sqrt{R(\omega)}e^{i\phi(\omega)} = r(\omega) = \frac{1 - n - ik}{1 + n + ik}$$

$$\tan \phi(\omega) = -\frac{2k}{1 - n^2 - k^2} \quad (1.6.6)$$

$$\ln r(\omega) = \ln \sqrt{R(\omega)} + i\phi(\omega)$$

其中 ω : 入射光頻率
 $R(\omega)$: 反射光與入射光強度比
 $\phi(\omega)$: 反射光的相位譜

而 $\ln r(\omega)$ 相當於 $\ln \sqrt{R(\omega)}$ 為 $A(\omega)$, $\phi(\omega)$ 為 $B(\omega)$, 代入 K-K 轉換得 :

$$\phi(\omega_j) = \rho \int_0^{\infty} \frac{\omega_j \ln R(\omega)}{\pi(\omega^2 - \omega_j^2)} d\omega \quad (1.6.7)$$

雖然 ω 積分從 $0 \rightarrow \infty$, 不過實際測量必非包含全部頻率範圍 , 但通常分子共振吸收頻率處的 $R(\omega)$ 基本不變 , 只要測出 $\omega_1 \sim \omega_2$ 處的反射光譜 $R(\omega)$, 就可算出相譜 $\phi(\omega)$, 應用 Euler 公式可將 r 寫成 :

$$r = \sqrt{R(\omega)}[\cos \phi(\omega) - i \sin \phi(\omega)] \quad (1.6.8)$$

聯立(1.6.7)與(1.6.8)式 , 即可求出 n 與 k 的方程式 :

$$n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \phi(\omega)} \quad (1.6.9)$$

$$k(\omega) = \frac{2\sqrt{R(\omega)} \sin \phi(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \phi(\omega)}$$

再利用光學參數間的關係求出其他光學參數 :

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (1.6.10)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1.6.11)$$

$$\sigma_2 = \frac{\omega(1 - \varepsilon_1)}{4\pi} \quad (1.6.12)$$

$$\sigma_1 = \frac{\omega\varepsilon_2}{4\pi} \quad (1.6.13)$$

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} \quad (1.6.14)$$

因此我們發現只要測量其樣品的鏡面反射光譜 $R(\omega)$, 就可依序求得樣品的相關光學參數 , 最佳的應用是用於具有平整表面的不透光樣品的測量 , 如一些半導體材料。

6.2、UV/VB/IR 光譜實驗結果與討論

6.2.1、摻鐵鈮酸鋰的能帶結構與光學性質

由於鈮酸鋰晶體的抗激光損害（光折變）閾值較低，所以光折變效應對鈮酸鋰晶體的某些光學應用造成了限制，如減小了它的二次諧波發生的轉換效率，但另一方面也發現這種效應有許多重要的效應^{1,2,3}，如光信息存儲、動態全息、光相位共軛消除光束畸變等.....，因此深入瞭解光折變效應的微觀機制，才能改進和研製高性能的光折變材料。

根據 Chen 提出用以解釋鈮酸鋰晶體光折變現象的理論模型得知⁴，晶體要有大的光折變效應，晶體中必須含有可被激發的雜質中心與缺陷中心，即

- (1) 在 congruent 結構的純鈮酸鋰可存在+4 價的鈮離子，受光激發時兩種價態的離子可以相互轉換： $Nb^{4+} + h\nu \leftrightarrow Nb^{5+} + e^{-}$ ， Nb^{4+} 是激發中心， Nb^{5+} 是缺陷中心
- (2) 在鈮酸鋰晶體中摻入過渡金屬，由於過渡金屬釋放及再捕捉 d 電子能力佳，因此過渡金屬是摻雜鈮酸鋰最優先的選擇，如鐵、錳、銅....等

其中又以摻鐵的鈮酸鋰晶體光折變效應最顯著，鐵離子加入晶體中所扮演的角色為 Fe^{2+} 是激發中心， Fe^{3+} 是缺陷中心，而根據磁性磁化率對摻鐵鈮酸鋰在不同溫度下的測量也可用來計算 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的濃度^{5,6}，這兩種離子的濃度比決定了晶體的光折變行為與光電導大小，光伏特電流的靈敏度隨著 Fe^{2+} 濃度增加而增大，晶體的暗電導率和光電導率正比載流子壽命，而載流子壽命與 Fe^{2+} 離子濃度成反比，對於摻鐵鈮酸鋰晶體，波長 480 nm~500 nm 左右的雷射對激發 Fe^{2+} 特別有效，因為 Fe^{2+} 吸收峰中心位置約為 480 nm 左右，且吸收峰強度最強⁷，滿足如下關係： $Fe^{2+} + h\nu \leftrightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ ，且經由量測折射率變化的實驗中得知，摻鐵雜質濃度越高，折射率隨時間的變化也越大，當然光學吸收係數也隨著變大⁷，這都證明了 Fe^{2+} 在光折變效應中所扮演的重要角色。

在非化學配位（congruent）鈮酸鋰晶體（pure）能帶結構中，最高填滿的價帶是氧的 $2p$ 軌域，導帶是鈮的 d 軌域，且 d 電子軌域是空軌域^{8,9}，當摻入鐵離子時在鈮酸鋰的帶隙（band gap）中形成局部雜質能態，經由電荷傳輸吸收邊緣大約可計算出帶隙 E_g 為 3.72eV，而鐵 d 能帶的位置在導帶之下 0.62eV 處⁶，也有一些實驗證明氧 p 與鈮 d 能帶的中心約相距 5eV^{8,10}，經由標準光譜分析實驗中可得 Fe^{2+} 的譜線在 3021.77Å，Nb 的譜線在 3020.66Å¹¹，而 Fe^{3+} 經由 EPR 偵測則位於 510 MHz^{12,13}，那麼當鐵進入鈮酸鋰晶體中會位於何處呢？經由

XSW 測量，鐵原子在鈮酸鋰中的晶格位置約位在鐵電相時的 Li 位置往順電相時的 Li 位置位移 $0.18 \pm 0.07 \text{ \AA}$ ，且由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 價態的互變，可指出 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 佔據相同位置，即 Li^{1+} 的位置^{7,9,12,13}， Fe^{2+} 只有在摻鐵鈮酸鋰中又摻雜鎂或鋅原子，且超過其光損害閾值時 Fe^{2+} 才會被強迫取代 Nb 的位置。

6.2.2、吸收、反射及光學參數光譜

過去已有研究報告指出鈮酸鋰在含鐵濃度為 10ppm ~ 100ppm 時， Fe^{2+} 在光損害（光折變）過程中為施者（donor）^{12,13}，因為已有許多摻鐵鈮酸鋰的吸收光譜實驗發現在 21500cm^{-1} (2.66eV) 有一吸收峰，且此吸收峰與雷射光損害有關，在摻鐵鈮酸鋰中被認定為是 $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$ （導帶）的價帶電子轉移吸收峰（Intervalence charge transfer band，簡稱 IT band），又稱為金屬到金屬的電荷轉移吸收峰（Metal-to-metal charge transfer band）^{6,14,15} 此種電子轉移所吸收的光，其波長常若在紅外光（Near-IR）區，當所摻雜的鐵濃度增加，此吸收峰強度也越強，但在未摻雜質的鈮酸鋰中，根據鋰空缺模型則會存在許多 Nb_{Li}^{4+} 離子，由參考資料¹⁶ 計算結果及化學上皆認定 Nb_{Li}^{4+} 離子是最有可能的電子接受者（acceptor），因此若摻鐵濃度高於 10ppm 時， Fe^{3+} 和 Nb_{Li}^{4+} 是同時存在晶體中，但 Fe^{3+} 為電子接受者（acceptor）的貢獻是可忽略不計的。

樣品分為切割方向垂直 C 軸及平行 C 軸兩種薄片摻鐵鈮酸鋰晶體，其中垂直 C 軸的 $LiNbO_3$ 有未摻鐵（undoped）和摻鐵濃度依序為 50ppm、100ppm、500ppm、750ppm，而平行 C 軸的 $LiNbO_3$ 也有未摻鐵（undoped）及摻鐵濃度為 100ppm、300ppm、500ppm、750ppm，如圖 6.2.1 所示分別為垂直 C 軸與平行 C 軸的摻鐵雜質鈮酸鋰晶體的吸收光譜圖，圖中有兩個主要的吸收峰，峰值位於 20747cm^{-1} 的吸收峰明顯隨摻鐵雜質濃度增加而變大，尤其是在摻鐵濃度很高時，此吸收峰即為 $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$ （導帶）的價帶電子轉移吸收峰，在未摻雜質的晶體中只有出現電子由價帶邊緣（ $O^{2-} p$ ）跳到導帶（ Nb^{5+} ）的能隙吸收峰，表示能隙能量約為 32258cm^{-1} ($\approx 4.0\text{eV}$)，若所摻鐵雜質為低濃度時，因 Fe^{2+} 在鈮酸鋰晶體能帶結構中形成局部（localized）雜質能態，且因 Fe^{2+} 佔據 Li^{1+} 位置，也會使 Nb_{Li}^{4+} 離子數量減少，因此 $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$ （導帶）的吸收峰強度很弱，當所摻的鐵雜質濃度超過 100ppm 時， Nb_{Li}^{4+} 離子數量雖然減少，但 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的濃度相對的增加，因此光折變效應現象變的更明顯（光束畸變）¹⁷，圖中的吸收峰強度也增強很多，而入射光開始幾乎完全被吸收的能量值，則隨著摻鐵濃度的增加而往低能量位移，可見鐵離子的加入造成鈮酸鋰晶體能帶結構的改變，使晶體更趨向金屬性質，主要是使價帶到導帶之間多出一 Fe^{2+} 的能階，光激發 Fe^{2+} 產生許多電子躍遷到導帶，擴散、飄移後而被 Fe^{3+} 捕獲，即光折變現象的起因⁴。

圖 6.2.2 所示為分別為垂直 C 軸與平行 C 軸的摻鐵雜質鈮酸鋰晶體的反射光譜圖，圖中則清楚顯示吸收光譜中入射光開始完全被吸收的高能附近的能帶結構，為將吸收光譜與反射光譜相互比較，先將反射光譜經 K-K 轉換後再求其光學參數 ε_2 ，如圖 6.2.3 所示為垂直 C 軸與平行 C 軸的摻鐵雜質鈮酸鋰晶體的光學參數 ε_2 圖，光學參數 ε_2 在物理意義上相當於吸收係數，因此可與吸收光譜對照，

在摻雜質鈮酸鋰晶體的光學參數 ε_2 的光譜上，同樣也有 $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$ (導帶) 的價帶電子轉移吸收峰隨鐵濃度增加而強度變大的效應，特別的是偏高能的能帶結構，未摻雜質鈮酸鋰晶體中峰值在 30303 cm^{-1} 的吸收峰相當於是 $O^{2+} p\pi \rightarrow Nb^{5+}$ 帶隙的電荷轉移吸收峰⁶，而峰值在 5eV 以上的吸收峰相當是 zone center ($k \sim 0$) 附近的價帶 ($O^{2+} p\pi$) 到導帶 (Nb^{5+}) 的電荷轉移吸收峰^{8,10}，當鐵離子加入晶體後，其能帶結構為在價帶和導帶之間多出因 Fe^{2+} 產生的中間雜質態，在光譜上比未摻雜質鈮酸鋰多出兩個與 Fe^{2+} 態相關的吸收峰，一為峰值在 20747 cm^{-1} 的 $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$ 價帶電子轉移吸收峰，另一為峰值在 25000 附近的 $O p\pi \rightarrow Fe^{2+}$ 電荷轉移吸收峰⁶，此吸收峰明顯隨摻鐵濃度增加而往低頻位移，這是因為鐵濃度增加使鐵雜質態也增多，也提高自由電子數，使晶體更傾向金屬性質，因此整個吸收峰都有往低頻位移的趨勢。

接下來我們注意到吸收峰的強度也隨著鐵的濃度也不同，尤其是峰值在 25000cm^{-1} 的吸收峰，這是因為當 Fe_2O_3 加入 $LiNbO_3$ 熔融態形成 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 時，兩者的濃度比例影響晶體的光折變行為，而也反應在吸收光譜中，當開始有鐵原子加入形成 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 後，電子經光激發時會先由價帶跳到 Fe^{3+} 雜質態，但 Fe^{3+} 得到一個電子立刻跑到 Fe^{2+} 雜質態，再經光激發 Fe^{2+} 使電子躍遷到導帶，因此一開始鐵離子加入，電子由價帶到 Fe^{3+} 的量變多，此吸收強度就變強，但是一但 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 增加很多時電子由價帶到 Fe^{3+} 的機會變小 (這過程與 Fe^{2+} 能階的電子多寡成反比，因 Fe^{3+} 得到電子要變成 Fe^{2+})，因為 Fe^{2+} 能階的電子變多 (第一是 Fe^{2+} 量變多，第二是在導帶的電子會被 Fe^{3+} 捕獲變成 Fe^{2+})，使得的電子無法吸收能量跳到 Fe^{3+} 雜質態而跑到 Fe^{2+} 雜質態，因此此吸收峰在鐵離子剛加入時 (50ppm , 100ppm) 時吸收強度變強，但當鐵離子加入更多時 (500ppm , 750ppm)，吸收強度會變小許多，相反的 20500cm^{-1} 附近的吸收峰的強度則是與 Fe^{2+} 的濃度成正比，所以鐵濃度越高吸收強度越強。

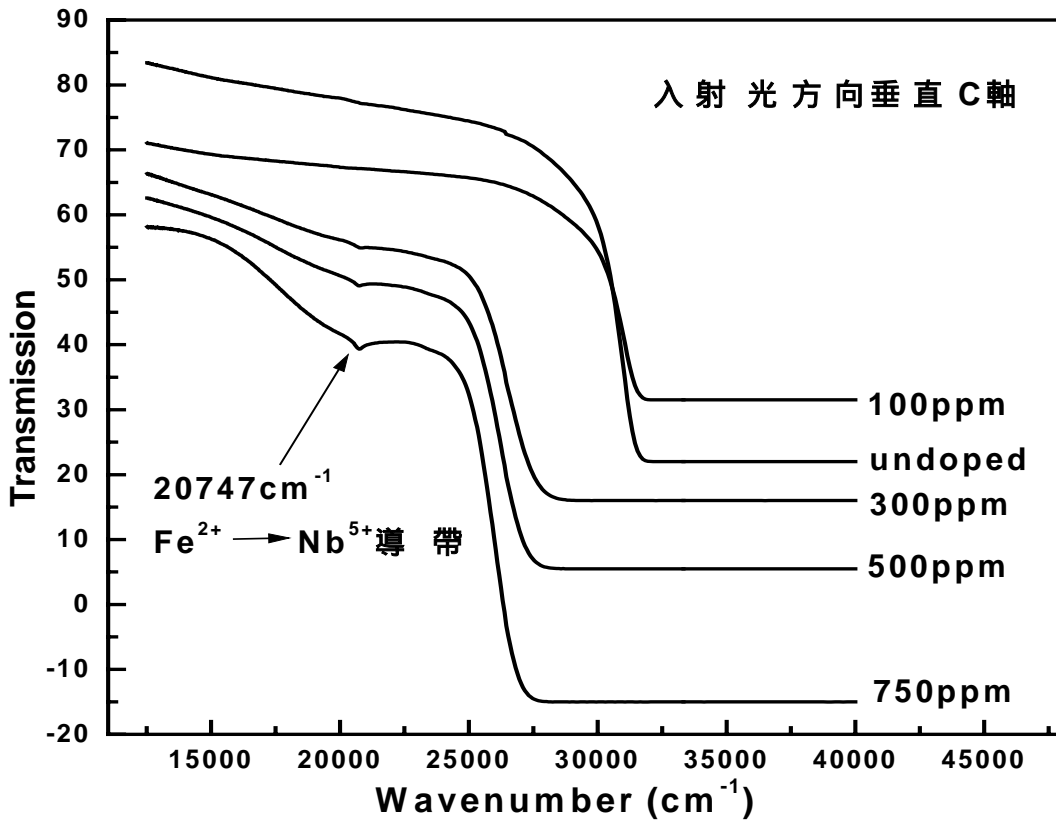
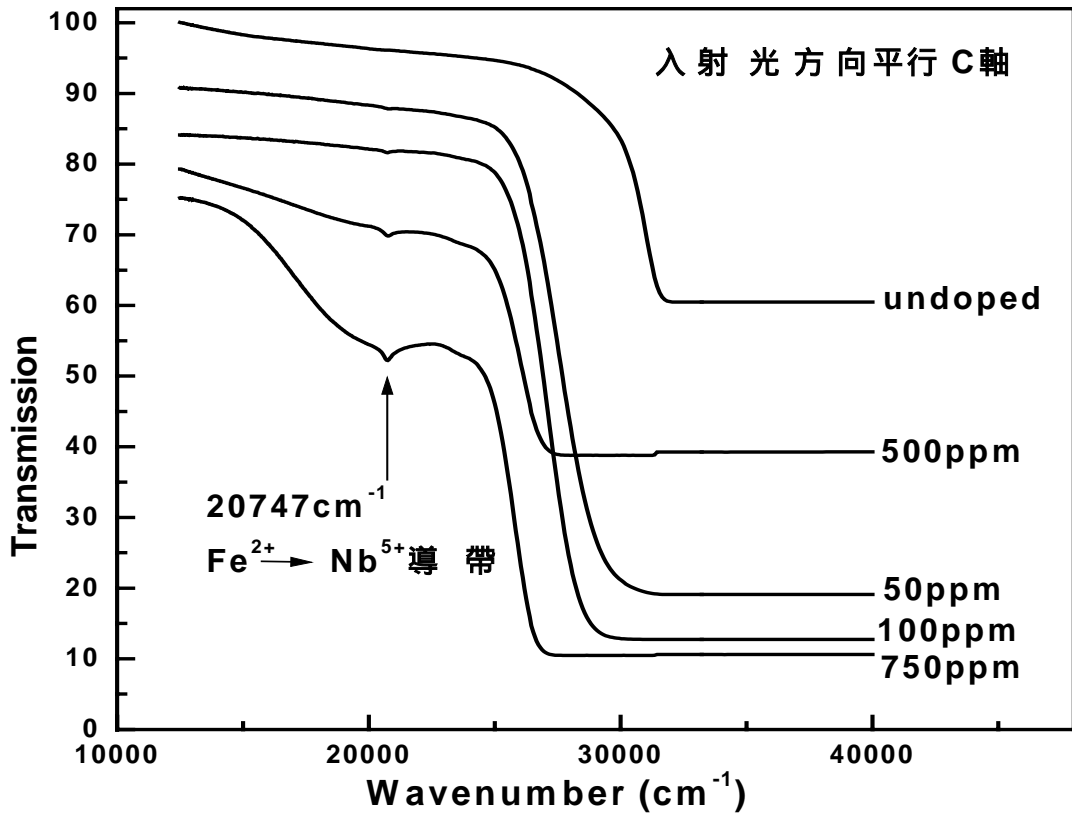


圖 6.2.1 入射光方向垂直 C 軸與平行 C 軸的摻鐵雜質鉬酸鋰晶體的透射吸收光譜圖

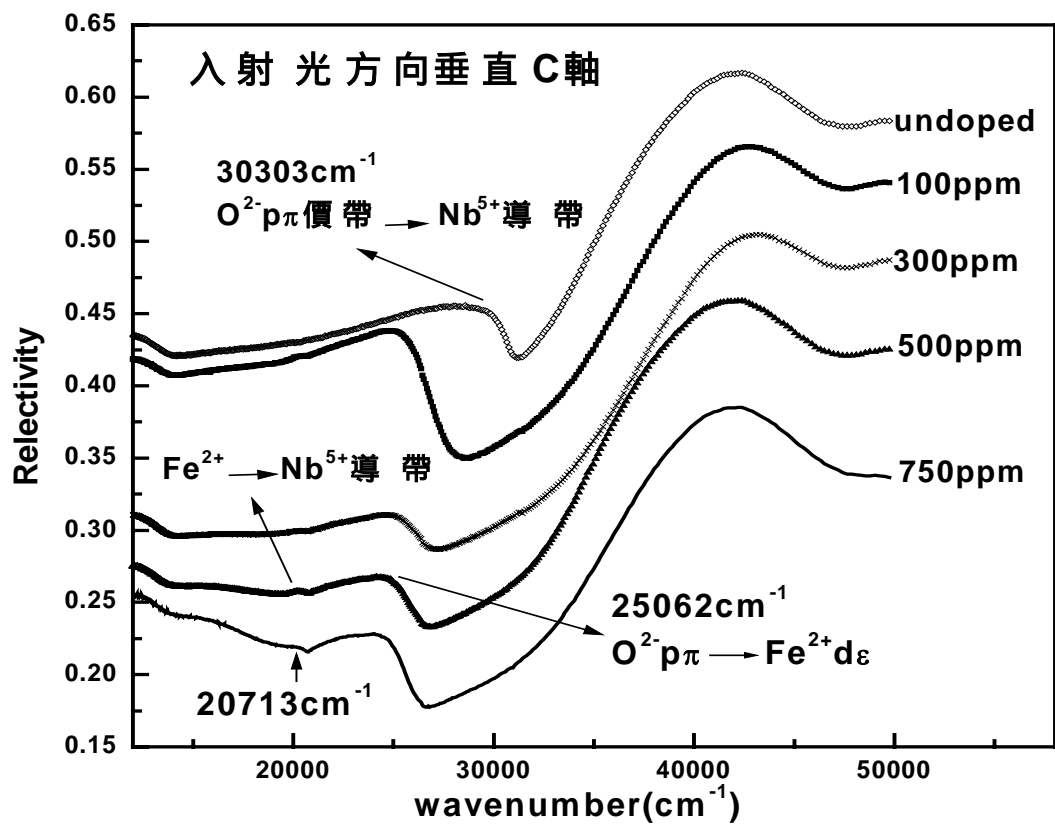
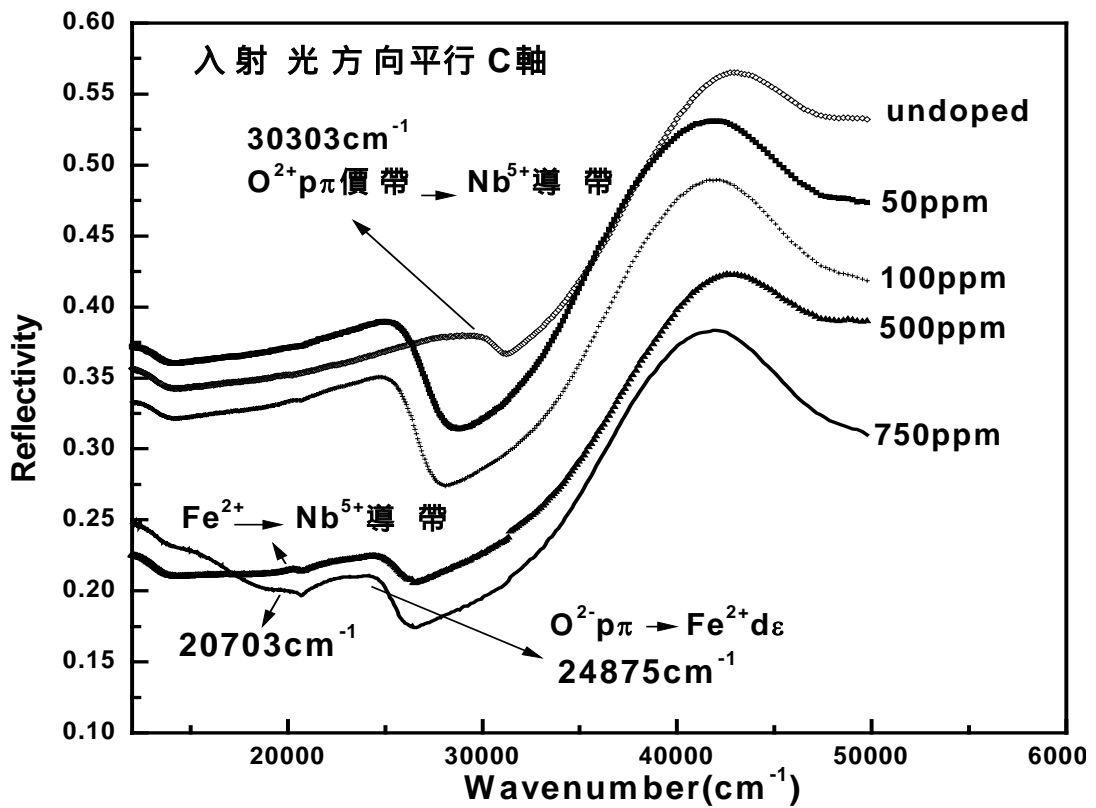


圖 6.2.2 入射光方向垂直 C 軸與平行 C 軸的摻鐵雜質鈮酸鋰晶體的反射光譜圖

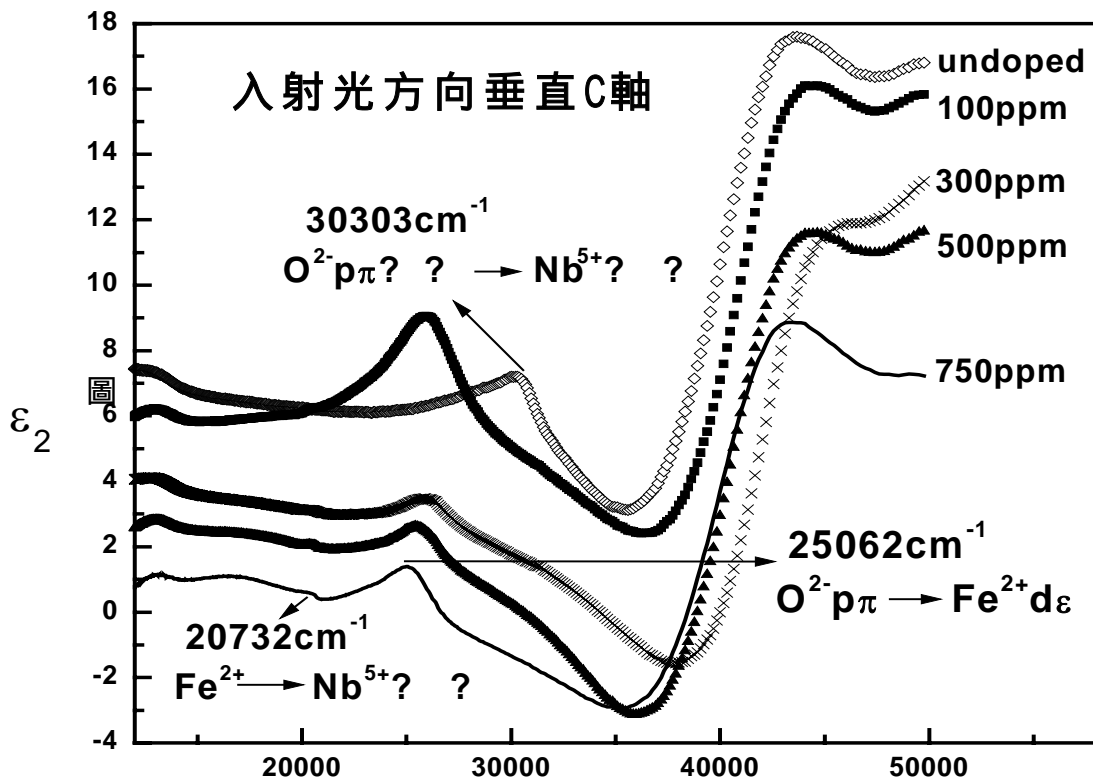
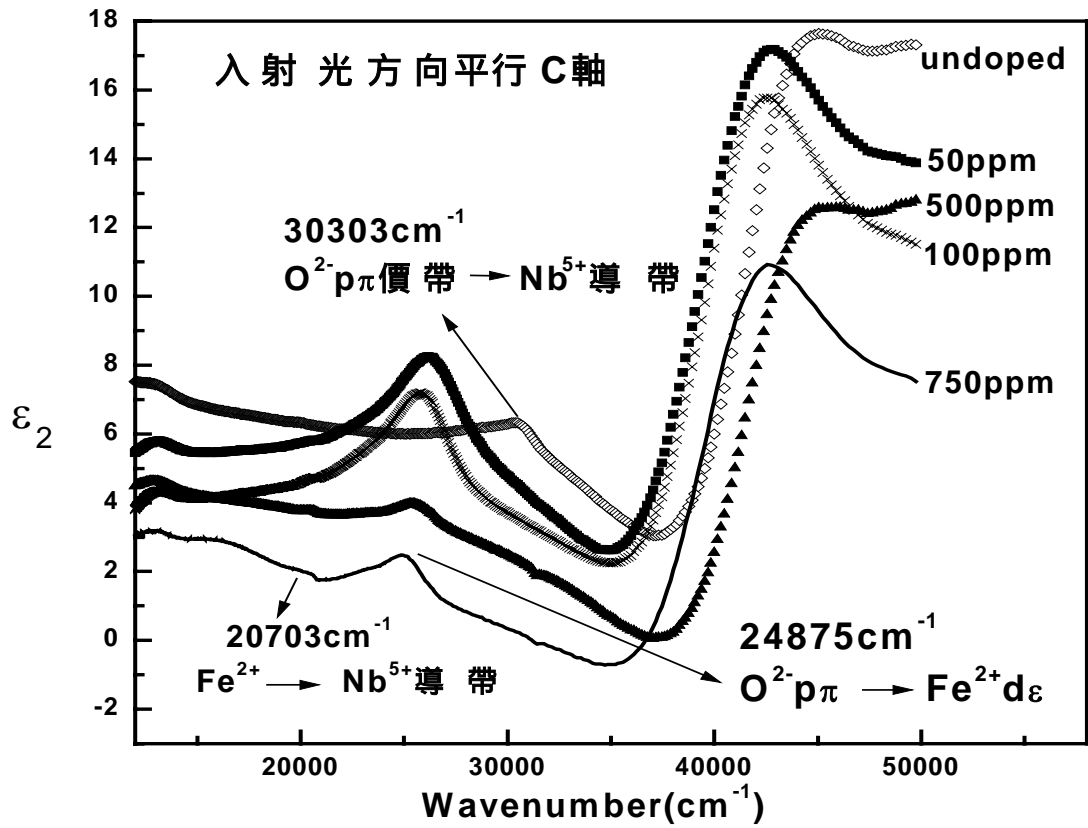


圖 6.2.3 入射光方向垂直 C 軸與平行 C 軸的摻鐵雜質鉬酸鋰晶體的反射光譜經 K-K 轉換所得之光學參數 ϵ_2

6.2.3、摻鐵雜質鈮酸鋰晶體能帶躍遷機制

經由 UV/VIS/NIR 之吸收、反射光譜可歸納其摻鐵鈮酸鋰的能帶結構，如圖 6.2.4 所示，在未摻雜質鈮酸鋰中並不存在 Fe 雜質態，其帶隙 (Band gap) 能量約 30303 cm^{-1} (3.76 eV)⁶，而在 zone center ($k\sim 0$) 的能帶大小約 42918.5 cm^{-1} (5.32 eV)^{8,10}，因此在未摻雜質鈮酸鋰中以波長 514.5 nm 的雷射光入射晶體，並未出現明顯光折變現象，當鐵離子加入鈮酸鋰晶體，開始在導帶與價帶之間產生一鐵離子的雜質態，增加電子躍遷到導帶成為自由電子的機會，其中能量為 20747 cm^{-1} (2.57 eV) 相當於 $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$ (導帶) 的價帶電子轉移吸收能量，也是與光折變效應最相關的，能量為 24875 cm^{-1} (3.08 eV) 則相當於 $O^{2+} p\pi \rightarrow Fe^{2+}$ 帶隙的電荷轉移吸收能量，依 Chen 解釋光折變效應的模型⁴，光入射激發鐵離子雜質態，使電子躍遷到導帶成為自由電子，因此二價鐵相當於電子的提供者 (Donor)，電子在導帶經擴散、飄移後被三價鐵捕獲，而使三價鐵變成二價鐵，因此三價鐵相當於電子的受者 (Acceptor)，此過程使得空間電荷重新分佈，造成空間電場而改變折射率。

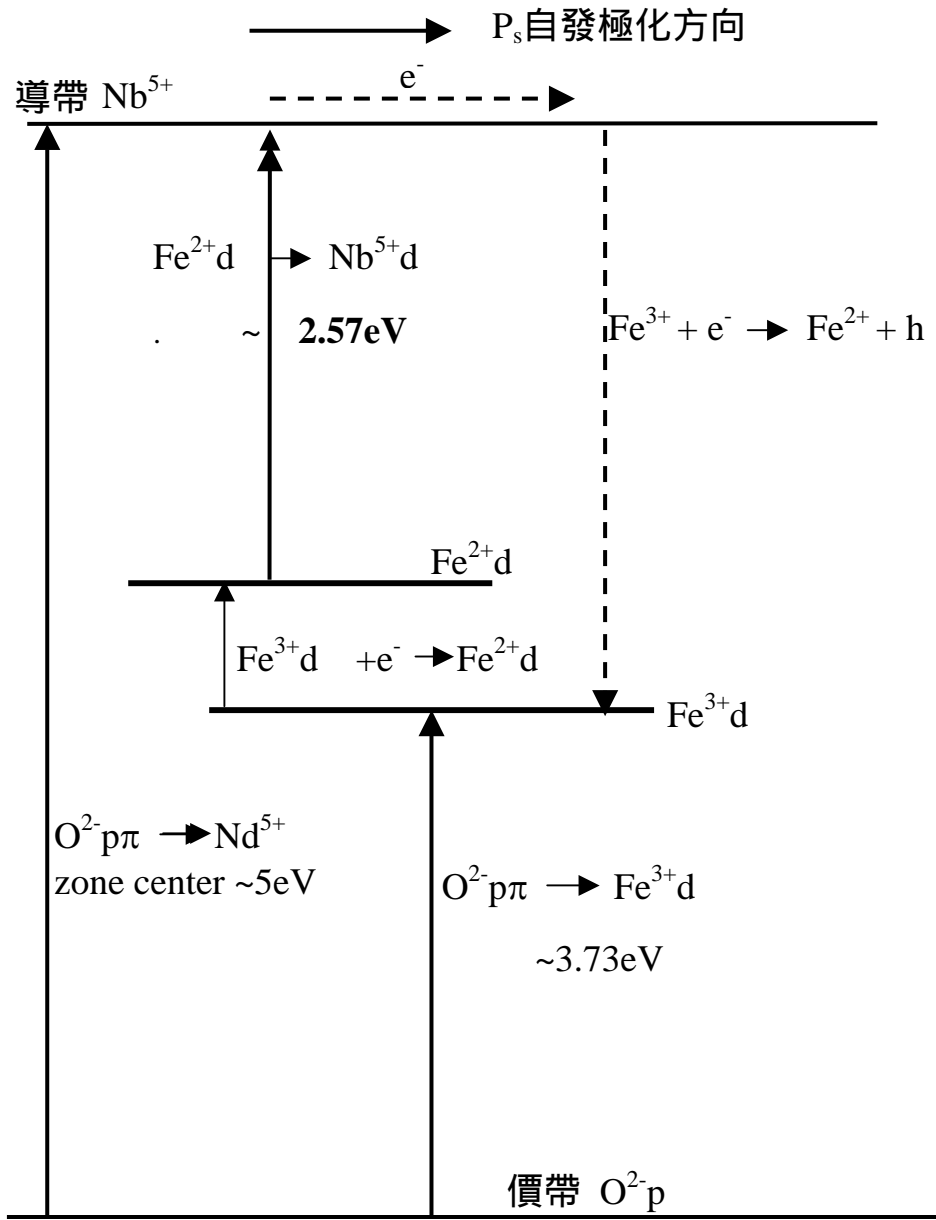


圖 6.2.4 摻鐵雜質鈮酸鋰晶體能帶結構

6.3、結論

由摻鐵鈮酸鋰的 UV/VIS/NIR 吸收、反射光譜圖可知，當鐵加入鈮酸鋰晶體後會在價帶與導帶之間形成雜質態，因此在光譜圖中可觀察到相當是 $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$ (導帶) 的價帶電子轉移吸收峰 (Intervalence Charge Transfer Band, 簡稱 IT band), 又稱為金屬到金屬的電荷轉移吸收峰, 能量約 20747cm^{-1} (2.57eV), 此吸收峰與光折變效應關係密切, 因此隨著鐵雜質濃度增加, 吸收峰強度增強且光折變現象更明顯 (光束畸變更厲害), 鐵雜質的增加也使得鈮酸鋰晶體帶隙 (Band gap) 減小, 這是因為鐵二價離子經光激發後可提供更多自由電子, 而鐵三價離子則會再次捕獲電子, 不但形成空間電場造成折射率變化, 還使晶體更趨向金屬性質, 鐵雜質態所造成的另一吸收峰能量為 24875cm^{-1} (3.08eV) 則相當於 (價帶) $O^{2+} p\pi \rightarrow Fe^{2+}$ (雜質態) 的電荷轉移吸收峰, 在此實驗中配合吸收及反射光譜清楚表示出 congruent 鈮酸鋰與摻鐵鈮酸鋰晶體的能帶結構, 與 Clark 等人所提出的 pure 和 impure 鈮酸鋰的電子吸收光譜相符合⁴。