

國立交通大學  
光電工程研究所  
碩士論文

藉由光致變化效應研究矽酸鈹晶體的雜質  
能階及其對光折變效應的影響

Studying on the impurity levels of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystals and the  
effect of photorefractive effect by measuring photochromic effect

研究生：楊謹綱

指導教授：許根玉 教授

林烜輝 教授

中華民國九十三年七月

# 藉由光致變化效應研究矽酸鈹晶體的雜質能階及其對光 折變效應的影響


學生：楊謹綱

指導教授：許根玉 教授

林烜輝 教授

國立交通大學光電工程研究所

## 摘要



本論文將研究鈣、鈷、鐵等元素的摻雜及鈷和鋁元素共同摻雜對矽酸鈹( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ )晶體的光折變效應之影響。基於實際的應用考量，我們希望光折變晶體能在較便宜的半導體雷射波長範圍內作記錄，目前同屬於硫化物結構的鈦酸鈹晶體( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ )已能在長波長 790nm 下記錄光柵，但是因為鈦酸鈹晶體的長晶技術無法做大體積的塊材，因此大大地限制了其應用，因此我們希望能做成大體積塊材的矽酸鈹晶體也能在近紅外光區亦能記錄光柵，為此，我們選擇了幾種元素作為摻雜，希望能夠將矽酸鈹晶體的感光波長往長波長方向移動，我們將藉由一系列量測來跟能階結構的理論相對照，並探討繞射效率對時間的變化關係，來了解這幾種元素的摻雜對於矽酸鈹晶體內光折變效應所產生的影響。

Studying on the impurity levels of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$   
crystals and the effect of photorefractive effect by measuring  
photochromic effect

Student : Chin-Kang Yang

Advisor : Ken-Yuh Hsu  
Shiuan-Huei Lin

**Institute of Electro-Optical Engineering**  
**National Chiao Tung University**



**ABSTRACT**

In this thesis, we investigate the influence of Ru, Co, Os, Co+Al doping on  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystals. Because the semiconductor laser is cheaper than other lasers, We hope we can use this laser to do record. Now the  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  crystals can use wavelength 790nm to do record but it is very hard to increase the volume, this reason limits its application. However,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystals don't have this limit, we want to use them to do record at long wavelength. In order to let them be more sensitive at long wavelength we dope some elements in these crystals. Then we use a series of methods to find their impurity levels and measure the change of diffraction efficiency by time. By this way we can understand the effect of these dopants in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystals.

# 誌 謝

在光電所的兩年裡，感謝所有幫助過我的老師及學長們，尤其是我的指導教授許根玉老師與林烜輝老師在這兩年的諄諄教誨，使我在研究所這段求學過程中，得到的不只是知識上的增長，更學到了面對困難與問題的正確態度。感謝 Vera 這段時間不管是在課業上、生活上或實驗上的關心，都讓我在感到無助時給我最直接的幫助，因為妳的幫忙我的實驗才得以如此順利的完成，謝謝。

感謝所有實驗室的夥伴們：，明朗、男哥、建舜、建成、宏璋、俊華、安澤、百合和俊誌等學長學姐，以及我的好同學博宇，和你們相處真的很愉快、很充實，我第一次知道在繁忙的課業中，生活也可以如此有趣，也因為有你們這兩年的研究生活才能多采多姿，謝謝你們。

最感謝的是我的家人，包括爺爺、奶奶、父母、弟弟、和姑姑，如果沒有你們無微不至的支持和鼓勵，我的人生路不會走得如此順利，也感謝所有在我生命出現過的朋友：國小的紫蘭、雅婷及大學的雅惠和死黨們，是你們豐富了我的人生，讓我脫離了枯燥的人生。

一路走來，途中有艱難，有挑戰，但是更有許多幫助與關懷，心中除了感激還是感激。僅以此文獻給所有愛我及我愛的人，謝謝你們。

# 目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vii
表目錄.....	viii
符號說明.....	x
一、 緒論.....	1
1.1 三維光資訊儲存簡介.....	1
1.2 光折變效應簡介.....	7
1.2.1 光折變晶體及光折變效應.....	7
1.2.2 Kukhtarev 能帶傳輸模型.....	11
1.2.3 雙能階模型與光致色變效應.....	15
1.3 矽酸鈹晶體簡介.....	21
二、 能階結構的量測理論及實驗.....	25
2.1 穿透光譜與光致色變效應.....	26
2.1.1 穿透光譜與能階位置的理論分析.....	26

2.1.2	穿透光譜的量測實驗及結果.....	27
2.2	暗電導率量測理論與結果分析.....	36
2.2.1	暗電導率與能階位置的理論分析.....	36
2.2.2	暗電導率量測實驗裝置.....	37
2.2.3	歐姆接點與電導率量測結果.....	39
2.2.4	熱活化能量測.....	41
2.3	光電導量測理論與結果分析.....	45
2.3.1	光電導率與能階位置.....	45
2.3.2	光電導率實驗裝置.....	47
2.3.3	光電導率量測結果.....	49
三、	繞射效率量測的理論及結果.....	53
3.1	繞射效率量測理論.....	53
3.2	繞射效率的量測與分析.....	58
3.2.1	實驗裝置.....	58
3.2.2	實驗結果與分析.....	61
四、	結論.....	66
	參考文獻.....	69

# 圖目錄

圖 1.1	光折變效應模型(能帶結構).....	12
圖 1.2	二種雜質能階模型能帶示意圖.....	18
圖 1.3	載子重新分佈圖.....	19
圖 1.4	硫化物結構晶體的體心立方晶形結構.....	22
圖 2.1	穿透光譜量測裝置圖.....	28
圖 2.2	矽酸鋇晶體的穿透光譜圖.....	29
圖 2.2a	矽酸鋇晶體的吸收率光譜圖.....	30
圖 2.3	鈦元素摻雜矽酸鋇晶體的穿透光譜圖.....	30
圖 2.3a	鈦元素摻雜矽酸鋇晶體的吸收率光譜圖.....	31
圖 2.4	鐵元素摻雜矽酸鋇晶體的穿透光譜圖.....	31
圖 2.4a	鐵元素摻雜矽酸鋇晶體的吸收率光譜圖.....	32
圖 2.5	鈷元素摻雜矽酸鋇晶體的穿透光譜圖.....	32
圖 2.5a	鈷元素摻雜矽酸鋇晶體的吸收率光譜圖.....	33
圖 2.6	鈷和鋁元素共同摻雜矽酸鋇晶體的穿透光譜圖.....	33
圖 2.6a	鈷和鋁元素共同摻雜矽酸鋇晶體的吸收率光譜圖.....	34
圖 2.7	暗電率量測裝置圖.....	38

圖 2.8	未摻雜及鈦、鈷、鈷及鋁共同摻雜的矽酸鋇晶體歐姆特性量測圖.....	40
圖 2.9	鐵元素摻雜的矽酸鋇晶體歐姆特性量測圖.....	40
圖 2.10	矽酸鋇晶體熱活化能量測關係圖.....	42
圖 2.11	鐵元素摻雜的矽酸鋇晶體熱活化能量測關係圖.....	43
圖 2.12	鈷及鋁元素共同摻雜的矽酸鋇晶體熱活化能量測關係圖.....	43
圖 2.13	鈦元素摻雜的矽酸鋇晶體熱活化能量測關係圖.....	43
圖 2.14	鈷元素摻雜的矽酸鋇晶體熱活化能量測關係圖.....	43
圖 2.15	光電導率量測裝置.....	48
圖 2.16	矽酸鋇晶體光電導率量測結果.....	50
圖 2.17	鈷元素摻雜的矽酸鋇晶體光電導率量測結果.....	50
圖 2.18	鈷及鋁元素共同摻雜的矽酸鋇晶體光電導率量測結果.....	51
圖 2.19	鐵元素摻雜的矽酸鋇晶體光電導率量測結果.....	51
圖 2.20	鈦元素摻雜的矽酸鋇晶體光電導率量測結果.....	52
圖 3.1	繞射效率量測實驗裝置圖.....	60
圖 3.2	矽酸鋇晶體的繞射效率隨時間變化圖.....	63
圖 3.3	鐵元素摻雜的矽酸鋇晶體之繞射效率隨時間變化圖.....	63
圖 3.4	鈷及鋁元素共同摻雜的矽酸鋇晶體之繞射效率隨時間變化圖.....	64



圖 3.5 鈮元素摻雜的矽酸鈹晶體之繞射效率隨時間變化圖 ..... 64



# 表 目 錄

表 1.1	矽酸鈹晶體中各元素的摻雜濃度表 .....	24
表 2.1	不同元素摻雜之矽酸鈹晶體厚度表 .....	29
表 2.2	摻雜不同元素的矽酸鈹晶體之吸數係數 .....	34
表 2.3	各種不同元素摻雜之矽酸鈹晶體的電導率 .....	39
表 2.4	各種不同元素摻雜之矽酸鈹晶體的热活化能值 .....	41
表 3.1	量測繞射效率時的晶體塊材大小 .....	61
表 3.2	各種晶體的折射率變化量 .....	61
表 3.3	各種晶體的光柵形成及衰減時間常數 .....	62



# 符號說明

$N_i$  : 能階  $i$  上的載子數 ( $N_i^- + N_i^0 = N_i$ )

$N_i^-$  : 原本的載子濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]

$N_i^0$  : 空陷濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]

$\beta_i$  : 熱游離率 [ $\text{s}^{-1}$ ]

$q_i$  : 量子效率

$S_i$  : 吸收截面

$r_i$  : 重新結合率

$I$  : 光強度

$N_e$  : 傳導帶上的電子密度

$\alpha$  : 吸收率 [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$\alpha_{li}$  : 光致吸收 ( $\Delta \alpha$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$\tau$  : 時間常數 [s]

$n$  : 折射率

$\lambda$  : 波長 [nm]

$\Lambda$  : 光柵的週期

$\mu$  : 遷移率

$\eta$  : 繞射效率

$r_{14}$  : 電光張量

$\epsilon$  : 介電常數



# 第一章

## 緒論

### 1.1 三維光資訊儲存簡介

所謂“光折變晶體”就是當外界具有光強度變化的光照到這種晶體上時，晶體的折射率會發生變化，形成極為特殊的折射率光柵。憑藉著這種光柵，晶體便可產生種種不可思議的奇妙現象：它可以在很小的體積中儲存上千幅不同的圖像，並可以迅速顯示其中任意一幅；它可以把微弱的圖像之亮度增強 1000 倍；它可以精密地探測出小得只有  $10^{-7}$  毫米的距離改變；它可以使畸變得無法辨認的圖像清晰如初；它還可以濾去靜止不變的圖像，專門跟蹤剛發生的圖像改變；它還可以類比人腦的聯想思維能力！因此，這種奇妙的晶體一經發現，便引起了人們的極大興趣。目前，它已發展成一種新穎的多功能晶體，向人們展示著無限可能的應用前景。

隨著資訊高速公路的建設和電腦科學與技術的迅速發展，信號及影像的儲存量越來越大，對資訊讀取與傳輸速度的要求也越來越高，人們已清楚地認識到，現有的二維儲存介質的光碟與磁片已發展到其最大限度，在新的世紀中它們將無法達到高儲存量及快速讀取的要求，因此，發展新型的大容量、快速資訊存取的記憶元件勢在必行。當今國際上許多大公司（如 IBM、Rockwell 等）其研究部門都在進行新一代記憶元件的開發研究，而且全部都集中在三維的光儲存記憶體上。

採用三維全像儲存介質的光儲存系統，其儲存量的容量在理論上可達到  $10\text{Tbits/cm}^2$  以上，比二維碟片儲存介質上的儲存容量高了一千倍；而採用光具有平行輸入與輸出的特性，可同時寫入多幅和讀出整幅圖像資訊，且訊號的讀取速率高達  $1\text{Gbits/sec.}$ ，比光碟的逐點寫入與輸出方式所能達到的訊號的讀取速率高上幾千倍。此外，它還有成本低、體積小、可重複讀寫的特點。利用光折變晶體的三維晶體全像光資訊儲存是國際上目前用來解決大量記憶體的方案之一。目前，經過國際上各大公司與研究部門的共同努力，已有雛型商品在測試之中。下面我們將大致介紹傳統二維的光碟儲存技術和新的全像三維儲存技術之優、缺點比較及未來的發展方向。

光碟儲存(CD-ROM)由於具有方便、易於複製和可移動性等優點而在資訊儲存領域中擁有優勢。新一代的 DVD 比之前的 CD 又有進步，其儲存容量達 8.5GB，資料傳輸速率為 11Mb/s。而以藍光做為儲存光源的 DVD，更可以將儲存容量提高到 50GB 以上。就目前而言，磁碟儲存，特別是在現代電腦中尚佔有優勢。碟片是發展相當成熟的儲存技術。由於它的儲存容量大(20MB~4GB)、存取時間短(0.1ms)、保存時間長並具可讀寫性等優點，因此短時間內它仍具有競爭的優勢。但隨著技術不斷地改進，碟片儲存已經快達到它的理論極限，目前碟片儲存遇到的兩方面難以解決的困難：一是尺寸限制，一是信號和雜訊比的限制難以克服。二維資料光碟(CD)在儲存密度、儲存壽命等方面已顯示出優勢。新一代光碟(DVD)的密度比 CD 高出許多，因此它很快地成為資料儲存材料的主流。但光碟不可擦除和重寫以及在資料傳輸速率等方面與磁片相比不佔優勢。另一方面，光碟儲存由於受光斑尺寸的限制，密度提高有限，而全像儲存由於其儲存密度高和光資訊存取的平行性，因而具有潛在的競爭力，其儲存密度可達  $10^{13}\text{bit}/\text{cm}^2$ ，資料傳輸率容易達到 1Gbit/s 以上，是磁片的 200 倍，而存取時間則比磁片快兩個量級以上，即在  $10\ \mu\text{s}$  內可讀取 500 個全像圖。同時，由於光全像記錄具有平行性和可實現內容定址等特點，因此在光互連、神經網路及智慧電腦等領域均有廣泛的應用前景。在 21 世紀後，光資訊儲存有望成為一項具有獨等性能的儲存技術。

目前以光作為儲存技術的研究重點將包含以下幾項：

#### 1. 先進的光學儲存材料的探索與研究

儲存材料的優劣是光學儲存技術成敗的最重要的關鍵，目前已有許多材料問世，但他們都有著一些潛在的問題，以致於在實際應用上還有一段需要努力的空間。對於材料的研究上包括了：

##### A 光折變材料及其特性之研究

這方面包括對新材料的探索，成分與結構設計與分析(如光折變晶體之能階模型、感光高分子材料的反應機制及擴散模型等)，而有機光折變材料也有著重要的應用前景，亦值得我們深入研究其光折變機制。

##### B 光折變資訊存取問題

光折變晶體在讀取資訊時會同時抹除原有的資訊，此問題可採取熱的和電的反轉方法解決，近來又發展出二能階的儲存技術，此方法可更有效地解決這個問題，但我們仍需要找到最佳的條件使二能階的儲存技術可發揮最大的功效。

## 2. 對全像儲存技術新方法、新技術的研究與探索

### 位移及角度多工技術研究

在同一塊材料中以不同的角度及微小的位移改變來記錄光柵，這可以在同一個地方記錄多幅光柵，可大幅度增加儲存容量。

由上面的簡介我們不難發現，在發展體積全像資訊處理與儲存的技術當中，最重要的關鍵之一，就是體積全像儲存材料的發展。一般我們對使用材料最大的要求乃是希望能有足夠厚度且光學品質良好的塊材，如此才能執行良好的資訊儲存與處理。其中應用最廣泛的材料乃是即前面所提到的光折變晶體。它的發現可追溯至 1966 年貝爾實驗室的 Ashkin 博士，他發現在鉬酸鋰晶體( $\text{LiNbO}_3$ )和鈦酸鋰晶體( $\text{LiTaO}_3$ )中光可以使晶體的折射率產生非均勻的變化，當時稱之為光學損害(optical damage)[1]；兩年後，也就是 1968 年，貝爾實驗室的 Chen 博士利用光損害之想法，用兩道光使晶體折射率產生週期性改變，而記錄了第一個光折變體積全像，我們將此效應稱為光折變效應(photorefractive effect)，此效應為光折變晶體內形成光柵最重要的因素，我們將在下一小節討論，當時在鉬酸鋰晶體裡記錄了第一張體積全像片[2]。此後，由於各種不同的技術發展和儀器設備的進步，使得我們可以得到更好的光學品質之晶體，也讓我們能夠存入更多的資料。此一儲存技術到了 1990 年代開始大放異彩，元件與材料同時進步而使得傳統概念得以實際實現，逐漸將此領域推向另一個高峰期。

然而，儘管這些發展已有長足的進步，儲存材料的研究還是一個很重要的課題。若能良好掌握材料的各項記錄特性，我們便可以更進一步根據不同的應用來製作材料。例如：在全像記憶體的應用方面，我們需要可以重複抹寫、反應快的材料，以便於快速的儲存和抹除資訊；而在儲存媒體應用方面，我們比較需要的是較大的儲存容量以及可以長期保存記錄資訊的材料。當然可應用於體積全像儲存的材料有很多種，如：光折變晶體(photorefractive crystal)、光感高分子聚合物(photopolymer)、光



折變高分子材料(photorefractive polymer)等等。其中，光折變晶體因發現的時間最早，是目前發展最完全的材料，從最早期的鈮酸鋰( $\text{LiNbO}_3$ )到半導體砷化鎵晶體(GaAs)、磷化銦晶體(InP)、硒化鎘晶體(CdTe)等單晶，以及鈦酸鋇晶體( $\text{BaTiO}_3$ )、鈮酸鉀晶體( $\text{KNbO}_3$ )、(矽, 鍺, 鈦)酸鈹晶體( $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ )(M=Si, Ge, Ti)等等氧化物晶體，都已經被大量地研究及開發。由於感光波長、反應時間、光電係數等晶體特性的不同，各種材料都有其不同的應用領域。例如鐵電八面立方氧化物(Oxygen octahedral ferroelectrics)類的-鈮酸鋰晶體( $\text{LiNbO}_3$ )、鈦酸鋰晶體( $\text{LiTaO}_3$ )、鈮酸鉀晶體( $\text{KNbO}_3$ )、鈦酸鋇晶體( $\text{BaTiO}_3$ )等材料具有高光電係數、較小的暗電導率，因此適合當作長時間保存記錄資訊的媒介，又因其且有繞射效率高的特點，所以亦被使用在相位共軛的相關應用上。而半導體類的砷化鎵晶體(GaAs) 摻雜鉻、磷化銦晶體(InP) 摻雜鐵、，二六族的硒化鎘晶體(CdTe)摻雜釩等晶體，因為載子遷移率高、光電導率都較大，且感光波長在紅外光波段，所以有機會成為在紅外光波長的動態儲存材料。由以上的說明可知，根據應用的不同，我們需要不同光折變特性的材料。然而，我們知道除了不同材料本身會有不同的性質，因此若以不同的比例(如：在鈦酸鈹晶體的長晶過程中， $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  的比例可從 7:1 到 11:1 的變化，會產生不同的性質)所製成的晶體其性質亦不相同，而藉由在氧氣或真空中的退火過程所造成的熱化缺陷(thermal-chemical defect)，亦可改變晶體的性質，另一種更容易改變材料之光折變效應的技術是在晶體中加入摻雜元素，摻雜元素一方面可增加晶體內的缺陷濃度，提高光折變效應作用中心，另一方面，也可改變晶體之物理特性。因此，藉著在材料中摻雜不同的元素，我們可以改變材料的光折變效應的參數(如：感光波長、載子遷移率及載子濃度等等)，所以，如果能了解不同的摻雜元素或是不同的摻雜濃度對晶體特性參數的影響，我們就可以進一步因應不同需求而製造出最適合的光折變晶體。

基於應用上的需求，我們期望記錄晶體的繞射效率要高，反應時間要短，且光源要能夠使用較便宜的半導體雷射，這樣可以大大地降低成本，但是一般的晶體無法在半導體雷射的波長範圍內記錄全像光柵，而目前能夠用在此波長的半導體光折變材料，其繞射效率太底，因此對於應用上的價值不大，所以我們希望找到感光波長較接

近紅光的晶體，再藉由摻雜使其感光波長移動到紅外光區。其中在硫化物結構的晶體中，我們發現鈦酸鉍晶體的感光波長範圍較接近紅光區，且因為硫化物結構的晶體其晶體內載子的遷移率快，因此其反應的時間很快，再加上硫化物結構的晶體其折射率大、電光係數也較大等等的好處，所以我們希望鈦酸鉍晶體能夠使用半導體雷射光源做全像記錄，因此，在之前的研究中，我們藉由摻雜釷元素來改變鈦酸鉍晶體的感光波長，而釷元素的摻雜能使其感光波長由紅光區移動較長波長的近紅外光區，且我們已成功地以 790nm 的雷射光源來記錄光柵。但是因為鈦酸鉍晶體的長晶方法尚未成熟，我們還無法長出大體積的鈦酸鉍晶體塊材，這對於走向實用的工業化量產是一個很大的問題，要解決此一問題除了改進鈦酸鉍晶體的長晶技術外，我們亦找尋其它能夠替代的晶體，我們發現同屬於硫化物結構的矽酸鉍晶體是另一個不錯的選擇，因為目前矽酸鉍晶體能夠輕易長出大體積且光學品質極佳的單晶，且因為和鈦酸鉍晶體同屬硫化物結構，因此矽酸鉍晶體同樣擁有快速的反應時間、高折射率及較高的電光係數，因此我們亦希望能夠藉由一些元素的摻雜來改變矽酸鉍晶體的光折變效應。

因此，本論文將研究幾種不同的摻雜元素對矽酸鉍( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ )晶體的光折變效應之影響，依據過去的研究經驗，我們發現過渡元素對於光折變晶體是很好的催化劑，因為它們的電子組態中，最後幾個電子填在 d 軌域上，這使得這類的元素摻雜可提供足夠的電子及電洞來做為被激發及捕捉的載子，因此一般在選擇摻雜元素時我們多以此為考量，又因為在鈦酸鉍晶體的研究中我們發現釷元素及鈷元素可以將鈦酸鉍晶體的感光波長往長波長方向移動，因此我們選用了電子組態為 3d 的鈷元素及 4d 的釷元素作為摻雜，研究的結果顯示，4d 的釷元素似乎能夠較有效地將感光波長移至長波長區，那麼是否原子序更大的 5d 過渡元素會有更好的反應呢？基於此一原因，我們亦選擇了 5d 的鉨元素做為摻雜，此外，我們也選擇了鈷元素及鋁元素共同摻雜的矽酸鉍晶體來做一個比較。

我們將由光折變效應的基本原理能帶躍遷模型出發，並使用在研究鈦酸鉍晶體時之理論及實驗技巧，來研究這些不同的摻雜元素對晶體能帶內的光折變雜質能階產生及影響，並找到這些雜質能階的位置，並透過全像光柵的繞射效應對時間的變化圖來



了解這些元素的摻雜對晶體的光折變特性之影響(如：折射率的變化量、光柵的形成時間及光柵的衰減時間)。

論文的編排分為四大章，第一章分為三個小節，第一小節簡介三維光資訊儲存的發展和本論文的研究動機與目的，第二小節描述光折變效應，介紹二能階模型(two-center model)及光致色變效應(photochromic effect)，第三小節則介紹我們所使用的矽酸鈹晶體，包括其晶格結構、特性參數及優點。第二章說明量測雜質能階的理論，此章亦分為三個小節，第一小節說明穿透光譜的量測理論及實驗，第二小節則說明暗電導率(dark conductivity)和能階結構的關係及實驗，而第三小節則為光電導率(photo conductivity) 能階結構的關係及實驗。緊接著在第三章中，我們將由以上的能階結構結果，選擇一適合的波長來量測這些晶體的繞射效率對時間的變化，並比較這些摻雜元素對晶體的繞射效率、光柵的形成時間及光柵的衰減時間之影響。第四章為我們的研究結果作一個結論。



## 1.2 光折變效應簡介

### 1.2.1 光折變晶體及光折變效應

光折變效應最早是在非線性晶體及電光晶體中被發現的，現今我們將具有這種特性的材料稱為光折變材料，光折變材料是同時具有光導電性(photoconduction)與光電效應(electro-optic effect)性質的材料。光折變現象是在1966年由貝爾實驗室所發現的。當時Ashkin和他的研究群正在研究LiNbO<sub>3</sub>與LiTaO<sub>3</sub>在光波導上的應用，意外發現LiNbO<sub>3</sub>與LiTaO<sub>3</sub>會在可見光的照射下改變折射率，進而破壞傳導光的波前。此一現象限制了LiNbO<sub>3</sub>與LiTaO<sub>3</sub>在光波導上的應用，因為照光而導致的折射率改變會限制晶體的應用範圍，且折射率改變會使照射到晶體內的雷射光產生散射並破壞其準直性，因此當時將此現象稱為光學損害(optical damage)。後來經由後續研究者的努力，漸漸瞭解光損害現象的成因，最後這樣的材料特性被應用在全像記錄材料上，現在則將這種現象稱為光折變效應(photorefractive effect)。此效應簡單來說就是將具有週期性光強度變化的入射光(如：兩束同調的光相互干涉產生的光)照射在光折變材料上，因為入射光的強度呈週期性分佈，使得能帶上的電子分佈產生不均勻的分佈，電子的不均勻分佈產生電場，此電場再藉由一階電光效應造成材料折射率的改變來記錄折射率光柵。

隨著光折變理論及材料製造的日漸成熟，光折變材料在光資訊應用的研究上，如影像相減、矩陣相乘、關連式記憶及神經網路等應用也蓬勃的發展。為了因應實際應用上的需求，研究者對材料的要求也就越來越多。目前的趨勢是希望找到一個反應速度快、保存資料時間長、繞射效率高且能使用紅外光記錄的光折變材料。

目前在許多晶體中都發現有光折變效應，在這些晶體當中有一些被拿來用在全像記錄的應用上，如：LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、KTa<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>(KTN)、BaTiO<sub>3</sub>、Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>、Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>、KNbO<sub>3</sub>。一般在記錄全像光柵時大多使用可見光波段的雷射(如：Argon、Kr、He-Ne等雷射)，其記錄的時間或經過定影處理的光柵衰減時間由KNbO<sub>3</sub>晶體的幾毫秒到KTN晶體的幾小時，而LiNbO<sub>3</sub>的光柵衰減時間可長到幾個月甚至到幾年。當我們想要抹除所

儲存的資訊時，只需要以足夠能量的均勻光照射記錄的材料，即可將已形成光柵排列的電子重新激發至傳導帶，然後再被能階上的空陷重新捕捉，此時因為入射光的強度是均勻分佈的，因此能階上重新分佈的電子也是均勻的，這樣子原本寫入的光柵就被洗除了。

如果我們使用強度較強的脈衝雷射，就可大幅地縮短記錄及抹除所需的時間，已經有實驗證實使用倍頻的 Nd:YAG 雷射來做折射率光柵的記錄、讀取及抹除，這其中的任何一個步驟所需的時間僅約在幾個奈秒(nano second)。

為了解釋光折變現象，許多研究者紛紛提出各種不同的理論模型。1979 年 Kukhtaver 研究群[3]與1980 年Feinberg 研究群[4]先後提出想法相似的理論模型，統稱為單載子單能階模型(single level with one carrier model)，這個模型成功地解釋了許多當時已經被發現的光折變現象。然而，1985 年Klein 研究群[5]發現，有些鈦酸鋇單晶雙波混合能量增益比的正負號與光柵寬度有關。這個現象無法用之前提出的單載子單能階模型來解釋。因此，在1986 年時，Strohkendl的研究群[6]與Valley 研究群[7]提出了雙載子單能階模型(single level with two carrier model)。此模型雖然解決了這個問題，但仍然有許多光折變現象是此模型無法解釋的，如雙波混合能量增益比與入射光強有關、響應時間(response time)與入射光強度成次線性關係、有效陷阱濃度與波長有關、以及暗衰減呈現兩段式(有兩個衰減係數)。這些問題則在1991 年與1992 年由Tayebati 研究群提出單載子雙能階模型(two level with one carrier model)[8]與雙載子雙能階模型(two level with two carrier model)[9]後獲得解決。而1995 年時，Buse研究群也提出了three-charge state model (或稱為three-valence model)，這個模型亦成功地解釋了單載子雙能階所能解釋的現象。在這些模型中以Kukhtarev的能帶傳輸模型最為簡單，也最為大家所接受，因此我們也使用這個模型來解釋光折變效應。

Kukhtarev 能帶傳輸模型在解釋光從雜質能階激發載子、載子在傳導帶的傳輸以及被雜質能階上的空陷捕捉再結合的過程，其詳細的過程可分為四點說明如下：

1. 光子激發載子：當兩束同調光在晶體內部相交產生干涉時，會在晶體內部形成空

間不均勻的光強度分佈。若入射晶體的光子之能量大於雜質能階到傳導帶之間的能隙大小時，雜質能階上的載子會吸收光子的能量而被激發至傳導帶，在原本載子的停留處則留下空陷。當光的強度越強時(光子的數目越多)，此時可被激發出的載子數目也會越多。因此，隨著干涉條紋在晶體中所產生的光強度分佈不同，晶體內部也會產生一個相對應的載子濃度分佈，在光亮區載子會被激發至傳導帶，而在光暗區，傳導帶上的載子則會被能階上的空陷捕捉而回到能階上。

2. 載子在傳導帶上之傳輸過程：當雜質能階上的載子被光亮區的光子激發至傳導帶後，這些濃度分佈不均勻的載子可透過”擴散”(Diffusion)、“漂移”(Drift)及”光伏效應”(Photovoltaic)這三種機制在傳導帶中移動，當電子移動至光暗區的空陷附近時會被空陷捕捉重新回到雜質能階上，而使光強度較強處因為電子的離開而帶正電，在光強度較暗處因為電子被空陷捕捉而帶負電，形成雜質能階上空間電荷的重新分佈。以下我們簡單介紹載子在傳導帶上移動的三種機制：

擴散：入射光將電子及離子化的受體(ionized donor)激發到導帶上，但在空間的同一個位置上，因為光子對離子化受體及電子的激發率不同，因此有些位置上的電子密度會比離子化受體的密度大，而有些地方則相反，此時，在導帶上電子會藉由擴散效應，以使電子移動到密度大的位置。最後形成了空間電荷的分佈，這個空間電荷的分佈會和入射光的強度有一個相位差，接著，由於空間電荷的分佈而形成一個空間電場  $E_{sc}$ ，但是此空間電場分佈和入射光強度有一個四分之一光柵週期的位移。

漂移：當外加一個穩定的電場時，電子分佈會產生位移。假設離子化受體的激發率正比於  $\cos(qx)$ ，則漂移電子的激發率正比於  $\cos(qx + \phi)$ 。若位移的量很小時，空間電荷密度的分佈會正比於  $\sin(qx)$ ，而其產生的空間電場分佈會正比於  $-\cos(qx)$ ，和擴散產生的電場分佈不同的是，漂移產生的空間電場和入射光強度間沒有位移，但剛好差了一個負號。

光伏效應：在壓電晶體(如  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ )中，即使沒有外加電場，均勻的光照也會產生開路電壓或等值的短路電流來推動電荷，光伏效應所產生的壓

電流密度可寫成：

$$j_i = \sigma_{ij} E_j + \alpha_{ijk} E_j E_k$$

其中， $\sigma$  是電導率張量、 $E_j E_k$  是光波在  $j$  方向及  $k$  方向上的電場強度、而  $\alpha$  是一個三階的光伏張量，若入射光為線性極化光，則此三階張量滿足  $\alpha_{ijk} = \alpha_{ikj}$ ，若要此三階光伏張量有非零項，則晶體的晶格結構不可具有中心對稱的性質。

當晶體產生光伏效應時，能帶的傳輸模型需做如下之修正：

$$\frac{\partial N_D^i}{\partial t} = (N_D - N_D^i)(sI + \beta) - r_R N_D^i N$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial N_D^i}{\partial t} + \frac{1}{q} \frac{\partial j}{\partial z}$$

$$j = q\mu N E + k_B T \mu \frac{\partial N}{\partial z} + pI$$

$$\varepsilon \frac{\partial E}{\partial z} = q(N_D^i - N - N_A)$$

其中， $pI$  為光伏電流密度、 $p$  為光伏常數。

由以上四式，我們可以得到空間電場的解為：

$$E = \frac{I_1}{I_0} E_{sc} \left[ -\cos(Kz + \phi) + \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \cos(Kz + \omega_g t + \phi) \right]$$

$$\text{其中 } E_{sc} = E_q \left[ \frac{(E_0 - E_{ph})^2 + E_d^2}{E_0^2 + (E_d + E_q)^2} \right]^{1/2}$$

因此電荷便可藉此電場在傳導帶上移動。

3. 空間電場之形成：由於雜質能階上空間電荷的重新分佈，破壞了晶體內部各處原有的電中性，由高斯定律可知，空間正負電荷的分佈會產生與光強度分佈對應的空間電場(Space-Charge Field)。
4. 折射率的改變：因為晶體擁有電光性質，因此上述的空間電場會透過一階電光效應(Pockel's Effect)，使折射率會隨著空間電場的分佈產生相對應的空間分佈。因此入射光強度的變化就轉變為晶體內部折射率的變化，最後形成一個因折射率變化而產生的光柵，此即為光折變效應。

接下來我們將使用這個廣為人知的 Kukhtarev 能帶傳輸模型配合數學方程式來說



明光折變晶體的光折變效應。

## 1.2.2 Kukhtarev 能帶傳輸模型

一般而言光折變晶體都具有很大的能帶間隙，可見光波段的光子其能量並無法使能帶上電子游離而產生光電子，但是在晶體中摻雜一些雜質元素後，這些雜質元素會占據晶格結構中的某些位置，使晶格結構產生了一些缺陷，而這些晶格結構的缺陷便在傳導帶及價電帶之間產生了一些能階，我們稱之為雜質能階，這些雜質能階就可作為光激發載子的激發源(稱之為施體能階)。而晶體本身缺陷所產生的本質能階就當作接受光激發載子的陷阱，我們稱之為受體能階。整個能帶結構可使用如圖 1.1 的簡圖來表示，其中， $N_D$  即為施體能階(在後面的方程式推導中我們亦用此符號來代表其濃度)， $N_A$  即為受體能階(同樣的，在後面的方程式推導中我們用此符號來代表濃度)。



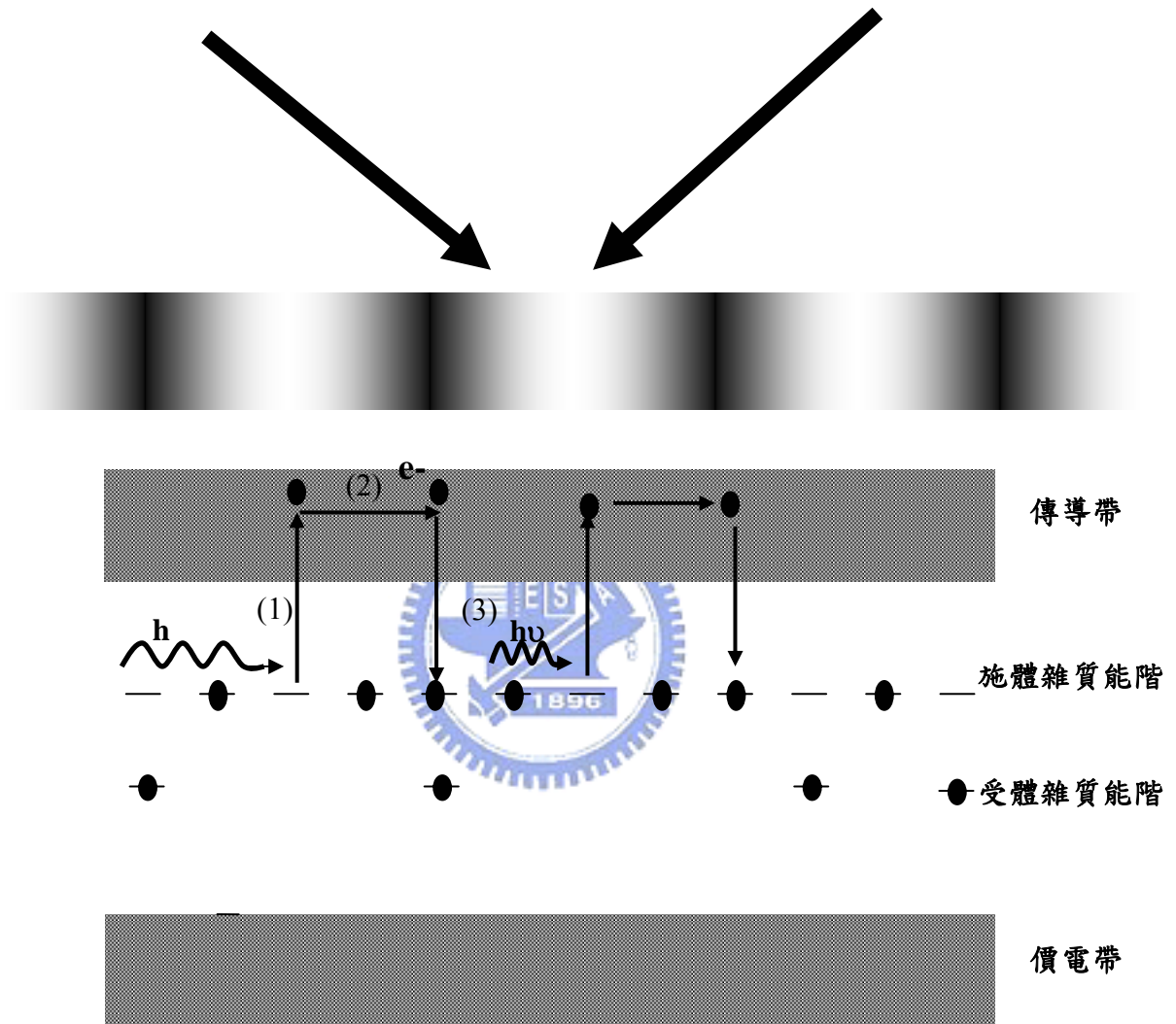


圖 2.1 光折變效應模型(能帶結構)

能帶傳輸模型是描述光照使得載子從施體能階上激發至傳導帶，並在傳導帶上傳輸移動後，再重新被受激發後的施體能階上之空陷所捕捉而回到施體能階上，進而造成晶體內淨電荷隨光照分佈而形成空間電荷分佈之說明模型，詳細的過程說明如下：我們假設圖 1.1 所示的單能階系統是以電子為載子的，當晶體內的雜質能階形成後，一部份的電子便由雜質能階自然掉落至受體能階，並將之填滿。在光折變效應發生的過程中，因為一般受體能階的位置較靠近價電帶(即需要較高能量的光子才能激發其上的載子)，因此受體能階上的載子密度是不會受光照激發而產生改變的，所以受體能階是不參與光折變反應的，只有雜能階上的載子才是光折變反應的主角。

雜質能階上因為載子被激發而形成了載子空陷，這些載子空陷可以當作再捕捉載子的陷阱( $N_{D0}^+$ 即為空陷濃度，且此時 $N_{D0}^+=N_A$ )。空陷濃度在光折變效應中扮演了關鍵的角色，因為有了這些空陷，雜質能階上的載子才有機會在空間中重新排列分佈，形成空間電場，再形成折射率的空間分佈。

我們先假設在此能帶傳輸模型中的載子只有一種，亦即只有電子或電洞會受到光子激發而產生躍遷，為了方便及一般常見的情形考量，我們在以下的數學式子推導中，將我們的載子假設成只有電子。在 Kukhtarev 的能帶傳輸模型中，可用一組非線性的耦合方程式來描述：

(a)載子產生方程式：

能階上的電子可由兩個方式被激發致傳導帶，當入射光子的能量大於能階和傳導帶之間的能隙時，在此能階上的電子會因為吸收光子的能量而躍遷到傳導帶上，此時在原本能階上電子的位置產生了一個可接受電子的空陷，另外，如果晶體所處的環境其溫度夠高時，熱擾動也可以提供足夠的能量使電子被激發，因此，在單位體積下，電子被激發致傳導帶上的比率為 $(N_D - N_D^0)(sI + \beta)$ ，但在此同時會有部分的電子再被能階上的空陷捕捉，而傳導帶上的電子再被能階上的空陷捕捉的比率為 $rN_D^0N_e$ ，其中 $s$ 為光游離常數， $I$ 為光強度， $\beta$ 為熱游離常數， $r$ 為再結合率， $N_D$ 為能階上的電子濃度， $N_D^0$ 為能階上的空陷濃度， $N_e$ 為傳導帶上的電子濃度，因此能階上的空陷濃度可



以下的方程式來描述：

$$\frac{\partial N_D^0}{\partial t} = (N_D - N_D^0)(sI + \beta) - rN_D^0 N_e \quad (1.1)$$

(b) 電荷連續方程式：

在傳導帶上的電子濃度會隨著時間的變化而改變，而在能階上空陷濃度亦會隨著時間的變化而改變，當能階上空陷濃度增加時，就代表了傳導帶上電子的增加，電子在傳導帶上的移動亦會對其濃度隨時間的變化率產生影響，這個影響可用  $\frac{1}{e} \bar{\nabla} \cdot \bar{J}$  這個式子來表示，因此，根據電荷守恆定律，我們需要晶體內的電荷必須滿足下式：

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = \frac{\partial N_D^0}{\partial t} + \frac{1}{e} \bar{\nabla} \cdot \bar{J} \quad (1.2)$$

(C) 電流密度方程式：

因為在光折變效應中，我們以產生干涉的兩束光來照射晶體，因此在晶體內產生亮暗區間的干涉條紋，在光亮區電子被大量激發，而在光暗區則無電子被激發，這樣的結果使得傳導帶上的電子分佈不均勻，因此電子會藉由擴散效應來達到電子的均勻分佈，此時因為電子的移動而產生的電流密度可表示成  $k_B T \mu \bar{\nabla} N_e$ ，其中， $k_B$  是波茲曼常數， $T$  為絕對溫度， $\mu$  是電子移動率，當外加電場時，電子會因為電場而產生漂移，此時形成的電流密度表成  $e \mu N_e \bar{E}$ ，其中， $e$  是基本電荷，最後在某些晶體中具有光伏效應亦會產生電流密度，一般將其寫成  $p I \hat{c}$ ，其中， $p$  為光伏常數，因此我們可以把晶體內的總電流密度寫成上面三個電流密度的和：

$$\bar{J} = e \mu N_e \bar{E} + k_B T \mu \bar{\nabla} N_e + p I \hat{c} \quad (1.3)$$

(D) 電中性方程式：

晶體內的電場和總電荷密度必須滿足 Poisson's 方程式，

$$\bar{\nabla} \cdot (\epsilon \bar{E}) = e(N_D^0 - N_e - N_A) \quad (1.4)$$

其中， $N_D^0$  帶的是正電，而  $N_A$  和  $N_e$  則帶負電。而  $N_A$  是受體能階上的電子濃度，因為一般來說受體能階並不參與反應，因此  $N_A$  為一個定值。

(E)電光效應：

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = r_{ijk} E_k^{SC} \quad (1.5)$$

上式是 Pockel's 效應， $n$  為折射率， $r_{ijk}$  為光電係數，是一個  $3 \times 6$  的張量， $E^{SC}$  是空間電荷場。空間電場透光一階電光係數造成折射率改變，最後形成折射率對應光強度的空間分佈。

方程式 (1.1) 式至 (1.4) 式亦稱之為”能帶傳輸方程式”(Band Transport Equation)，它們的解即可以描述光折變效應的現象。我們可以看出，在此效應中能階上的載子扮演了最重要的角色，這個而控制能階上的載子就與摻雜的元素有關，摻雜元素其決定了雜質能階在能帶結構中的位置，進而決定材料之光折變效應。我們知道不同的摻雜元素具有不同的價電值及電子組態，這些摻雜元素可用來取代晶體中不同元素之位置或占據原本的晶格缺陷處，而形成光折變反應中心。因此，若要更清楚了解光折變效應進而控制反應，我們就必須知道這些雜質能階的位置及其上的載子濃度，才能了解摻雜元素對晶體各項參數之影響，進而藉由(1.1~4)的方程式來控制光折變效應。

在上述的理論中我們只考慮晶體中只存在單能階結構的情形，但是在實際的情況下，有許多晶體內有兩個以上的能階，因此接下來，我們將要介紹要兩個以上的能階結構（即所謂的多能階結構）及其所產生的光致色變效應。

### 1.2.3 雙能階模型與光致色變效應

能帶傳輸模型可以定量地描述光折變效應的物理機制，然而(1.1)式至(1.4)式的耦合微分方程組只描述了最簡單的單一能階系統；也就是只有一個雜質能階參與光折變效應的情形。但是在實際的情形中，絕大部分的光折變晶體在能隙間都有不只一種雜質能階，由於長晶過程的缺陷或是摻雜所造成的雜質能階會使得能帶結構變得十分複雜，因此常常有兩種以上的雜質能階參與反應。此時，(1.1~4)式已不夠用，我們需

要再考慮其它能階上的電子對光折變效應的貢獻，因此(1.1~4)式需要再加上其它能階的光激發載子產生方程式才足以描述這樣的現象。我們先假設晶體中有兩個雜質能階，我們稱這樣的系統為”雙能階系統”，再用同樣的概念推廣致更多能階的情形。

在雙能階系統中，載子的激發及被空陷捕捉的機制和單能階系統大致上非常類似，只不過因為在雙能階系統中必須考慮兩個雜質能階，所以載子產生方程式、電荷連續方程式與電中性方程式必須再加上另一個能階上載子的影響，修正後所得的耦合聯立微分方程式如下：

$$\text{載子產生方程式：} \quad \frac{\partial N_{D1}^+}{\partial t} = (N_{D1} - N_{D1}^+) (S_1 I + \beta_1) - r_1 N_{D1}^+ N_e \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial N_{D2}^+}{\partial t} = (N_{D2} - N_{D2}^+) (S_2 I + \beta_2) - r_2 N_{D2}^+ N_e \quad (1.7)$$

電荷連續方程式：

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = \frac{\partial N_{D1}^0}{\partial t} + \frac{\partial N_{D2}^0}{\partial t} + \frac{1}{e} \nabla \cdot \vec{J} \quad (1.8)$$

$$\text{電流密度方程式：} \quad \vec{J} = e\mu N_e \vec{E} + k_b T \mu \nabla N_e + pI\hat{c} \quad (1.9)$$

$$\text{電中性方程式：} \quad \nabla \cdot (\epsilon \vec{E}) = e(N_{D1}^0 + N_{D2}^0 - N_e - N_A) \quad (1.10)$$

$$\text{電光效應：} \quad \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_{ij} = r_{ijk} E_k \quad (1.11)$$

其中  $S_1$ 、 $S_2$  分別為雜質能階 1 與雜質能階 2 的光游離常數， $\beta_1$ 、 $\beta_2$  為雜質能階 1 與雜質能階 2 的熱游離常數， $r_1$ 、 $r_2$  為雜質能階 1 與雜質能階 2 的再結合率。其他參數定義同(1.1)式至(1.4)式。經由(1.6)~(1.10)我們可以解出空間電場的分佈，代入(1.11)可以解出折射率隨空間的分佈，再經由耦合波方程式便可以知道當光入射介質後的光強度分佈。

因為晶體內出現多能階結構，會造成晶體的吸收率因為照光而改變，我們將此一

現象稱為光致色變效應。說明如下：

我們看到的晶體顏色來自於晶體對可見光波段光子的吸收情形，如果晶體的能階位置較淺，且能階上的載子數夠多時，可見光波段的光子被大量吸收，此時肉眼看此晶體時，晶體會呈現較深暗的顏色，可是如果晶體的能階位置較深或能階上的載子數不夠多時，可見光波段的光子被吸收較少，此時因可見光穿透的部分較多，因此晶體用肉眼觀察時其顏色較淺，因此能階的位置及能階上的載子數目都會影響晶體吸收光子的情形。

在單一能階模型中，載子因為光照而在空間中重新分佈，但其分佈僅只在此一能階中，因此，並不會改變位於此雜質能階上的載子總數，也就不會改變晶體吸收光的情況。但是在多能階模型中，雖然位於兩個雜質能階上的載子總數是固定的，但是照光後卻有可能造成不同雜質能階上所含的載子數目產生改變。這種變化將會造成晶體對可見光吸收情形的改變，由於深淺能階上的載子數不同，因此對於不同波長的光之吸收將改變，這使得晶體呈現顏色的變化，我們將這種因為照光而造成光的吸收改變之現象稱為光致色變效應(Photochromic Effect)，這樣的效應不一定是在可見光範圍，一般在多能階系統中，因為照光而改變晶體對某一波段的光之吸收率，都將之稱為光致色變效應，且不一定在照光後晶體的顏色會變得較深，這一點會在下面作說明。

考慮一個雙能階系統，能帶結構如圖 1.2 所示，距離導帶較近的兩個能階為摻雜雜質所形成的能階，我們稱之為雜質能階。而這兩個雜質能階中，其中，距離導帶較近的我們稱為”淺能階”(N<sub>S</sub>)，相對的，距離導帶較遠的雜質能階我們就叫做”深能階”(N<sub>D</sub>)。距離導帶最遠的能階是由晶體內的缺陷所造成的，我們稱為受體能階(N<sub>A</sub>)。一般情況下，能階上載子的游離激發可經由兩種機制來達成：一是藉由熱的激發，另一種則是光的激發。當溫度升高時，能階上的載子具有比較大的動能，當動能足夠就可以使得載子由原來的能階躍遷到傳導帶上。光的激發亦然，當入射光子的能量大於載子能階與傳導帶之間的能量差時，載子就會被激發到導帶上。因此，能階距離傳導帶的能隙大小直接決定了這個能階上的載子被熱或光激發的容易與否(當然還有一些其它的參數會影響載子被熱或光激發的程度)。

在未照光前的熱平衡狀態時，因為沒有光的參與，所以只有熱可以激發載子。淺能階的載子因為距離導帶較近，所以在室溫下會因為熱的激發而大量地游離到傳導帶上，造成淺能階上幾乎沒有剩下可供游離的載子。相較之下，深能階由於距離導帶較遠，要激發深能階的載子需要較高的能量，所以在室溫下，相較於淺能階上的載子濃度，深能階幾乎是處於填滿的狀態，如圖 1.3 所示。

當有入射光照射晶體時，若光子的能量較大則可以激發所有位於價電帶與傳導帶之間，能隙小於光子能量的能階上的載子。因此若我們照射能量大(波長短)的光時，同時將淺能階上的載子與深能階的載子激發，使它們離開原來的雜質能階到傳導帶上。隨著入射光持續地照射，能階上的載子不斷地被激發、游離至傳導帶，在傳導帶移動一段距離後再被雜質能階捕捉，如此周而復始一段時間後，最後會達成一個動態平衡。然而，因為導帶上電子在光照之後回到各雜質能階的比率，會因為雜質能階距離導帶能隙的距離及能階上的載子數不同而有不同，造成光照後的載子重新分佈情況，各能階上可供激發之光載子數目和未照光前產生了一些改變，由於晶體材料的吸收與能階上所含的載子濃度有關[即 $\alpha = S(N_D - N_D^+)$ ]，故受光照後材料之吸收光譜將發生改變。這種因為光照而改變載子分佈的效應，將造成光照前和光照後晶體對不同波長的光之吸收率產生改變，我們稱之為光致色變效應。

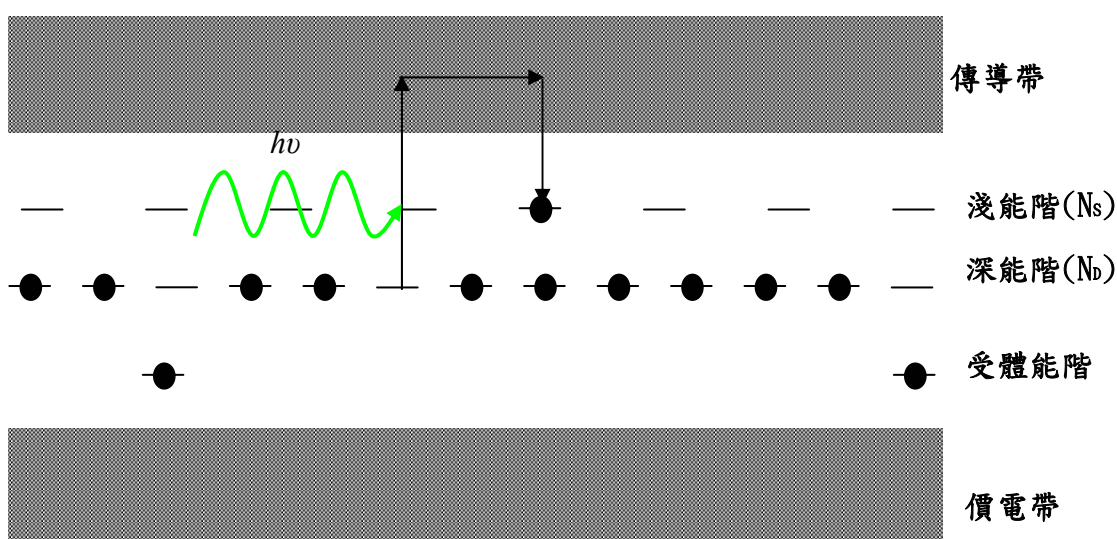


圖 1.2 二種雜質能階模型能帶示意圖



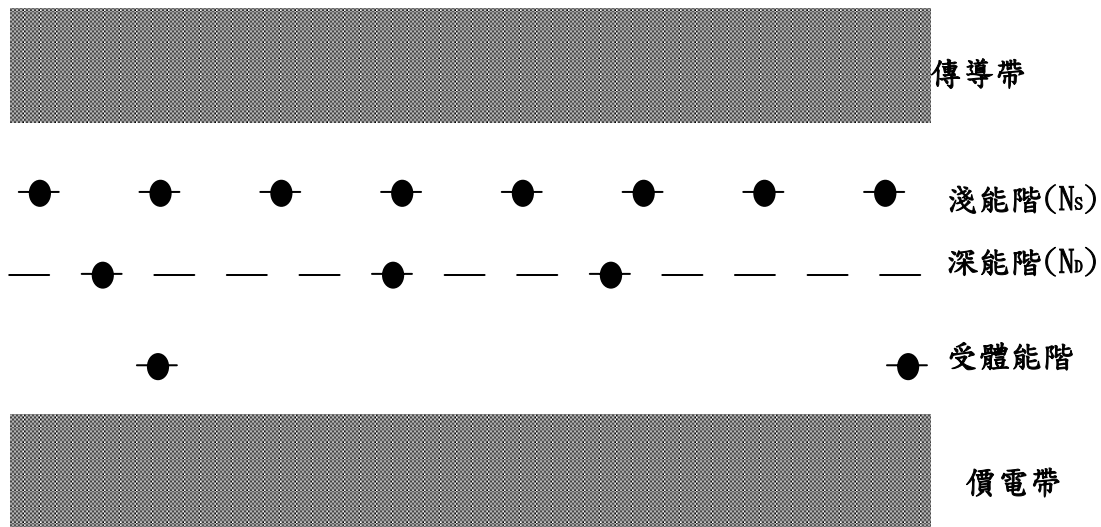


圖 1.3 載子重新分佈

我們注意到光致色變效應是一個可逆的過程，這些因為被光子激發而重新分佈於淺能階的載子，可再因熱的激發而被游離到傳導帶上，再被深能階上的空陷所捕捉，最後又回到原來未照光前的載子分佈情形。雖然淺能階較靠近傳導帶，但是在室溫下熱所能提供的能量並不足夠，因此，載子要靠著室溫所提供的熱能來回到深能階上所需的時間很長，所以我們常常藉著加熱或照射能量較低的光來加速這過程的進行。因為在載子回到深能階後，可見光不會被吸收，因此晶體的顏色看起來比較淺，我們稱此過程為“漂白”，所以藉加熱來回復的過程稱為“熱漂白”(thermal bleaching)，而用照射長波長的光來回復的過程則稱為“光漂白”(optical bleaching)。

光致色變效應中最穩定狀態的載子多分佈於深能階，而只有經過光激發而重新分佈才有機會暫時讓載子在雜質能階上的分佈改變。通常載子處於深能階時，可見光波段的光子能量不足以激發其上的載子，此時晶體因為缺乏可以吸收可見光波段的載子，所以當我們以肉眼來觀察時會覺得晶體的顏色比較淺，我們稱此時晶體處在“漂白態”(Bleached state)；相反的，在照光使載子重新分佈到淺能階上後，因為淺能階上的載子可以吸收可見光波段的光子，所以肉眼看起來顏色較深，我們稱此時晶體處於“變色態”(colored state)。

不過當晶體內可吸收可見光波波光子的能階有兩個以上時，我們尚需考慮到不同

能階上載子被激發的機率，因為不管是熱激發將淺能階上的載子轉移到深能階上，或是光激發將深能階上的載子轉移到淺能階上，都不會將某個能階上的載子完全激發掉，在達到動態平衡後，一定會有部分的載子還留在原來的能階上，此時可見光還是會被吸收，至於吸收的多寡就要看載子被激發的機率了。如果較深能階上的載子被激發的機率較低，這裡我們指的較深的能階是相對於淺能階，而這些較深的能階亦會吸收可見光波段的光子，因此，當我們照光將深能階上的載子轉移到淺能階上後，相較於未照光前大量的載子處於較深能階上不易被激發的情況，此時大量的載子被可見光吸收，使晶體的顏色變得較深，我們稱此為光致吸收效應，即上述的情況。但如果較深能階上的載子被激發的機率較高時，此時可見光波段的光子反而被吸收得較多，當照光後大量的載子被激發至淺能階後，由於淺能階上的載子被激發的機率反而較低，因此，此時可見光波段的光子被吸收的數量減少，使得晶體的顏色看起來反而較淺，我們稱此現象為光致穿透效應。

然而，並不是所有的材料都會有光致色變的現象，由上面的說明我們知道，只有當在導帶與價帶之間至少有兩個以上的雜質能階時，雜質能階上的載子才有機會因為光照而改變分佈，造成吸收的改變。因此，當材料出現會因光的照射而吸收率改變的光致色變情況時，這代表著它至少有兩個以上的雜質能階，所以對晶體材料雜質能階位置量測的第一步為觀察晶體是否有光致色變效應，以決定晶體是否為多能階晶體。然後為了更細部了解摻雜能階在能隙間的位置，我們將由不同狀態下的穿透光譜來了解晶體的光致色變效應，再由暗電導率量測與光電導率量測分別測量晶體中淺能階與深能階的雜質能階位置。我們將在下一章中描述這些量測理論及結果。

### 1.3 矽酸鈹晶體簡介：

我們所使用的矽酸鈹晶體其化學式為  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 。通常把同樣擁有此類結構的晶體與鈦酸鈹( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ )、鍺酸鈹( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )歸類為”硫化物”(Sillenites)結構晶體，因為它們有類似的化學式與結構，其晶體的結構皆屬於體心立方(body-centered cubic)結構，屬於 I23 對稱[10]，結構如圖 1.5 所示，一般可將其寫成  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ，其中 M 可以是 Ti 或 Si 或 Ge 三種不同元素，簡稱為鈦酸鈹、矽酸鈹或鍺酸鈹晶體。

由於長晶技術的進步，我們已經可以製造出大體積且高光學品質的樣品。當沒有外加電場時，硫化物結構晶體是光學同向性的(optically isotropic)，由於它們的 Pockels 係數中有一不為零的數(如：在矽酸鈹晶體中  $r_{41}=3.4\text{pm/V}$ )，因此外加電場後晶體會出現雙折射特性。硫化物結構晶體也具有很強的旋光性(optical activity)(在矽酸鈹晶體中，當入射的光波長為  $\lambda=514.5\text{nm}$  時， $\rho_0=45^\circ\text{mm}^{-1}$ )，因此在硫化物結構的晶體中，入射光、繞射光及散射光的極化狀態都不一樣。由於這類晶體擁有這樣的特點，因此我們可以在繞射影像的平面擺上一個偏光板，藉由適當地調整偏光板的方向，我們便可以降低散射光的強度來提高訊號和雜訊之間的比值。

硫化物結構的晶體其穿透光譜從光學的吸收邊緣(absorption edge)(約在波長 400nm)到紅外光的振動吸收區( $6\mu\text{m}$ )，未摻雜其它元素的純硫化物結構的晶體在其吸收邊緣附近有一個吸收肩(absorption shoulder)，穿透光譜會因為在晶體中摻雜一些元素來改變其吸收帶，硫化物結構的晶體的折射率在可見光區都大於 2.5，而且它們擁有很強的旋光強度(rotatory power)，旋光強度和入射光波的波長有關，鈦酸鈹晶體的旋光強度(rotatory power)比其它的硫化物結構晶體(如：矽酸鈹晶體、鍺酸鈹晶體)還來得小，研究指出旋光性(optical activity)和晶體內的晶格結構、能帶結構及原子的極化方向等因素有關。當我們要量測晶體裡的光穿透、干涉及繞射等效應時，我們就必須要考慮到旋光性的影響。當我們在硫化物結構的晶體上外加電場時，會產生線性雙折射效應(即電光效應)，且旋光性也會跟著改變，這兩個改變是同時出現的，我們很難去分開它們，而晶體內在的旋光性也使得電光實驗的結果變得很難解釋，因此我們一般希望晶體的旋光性不要太大。



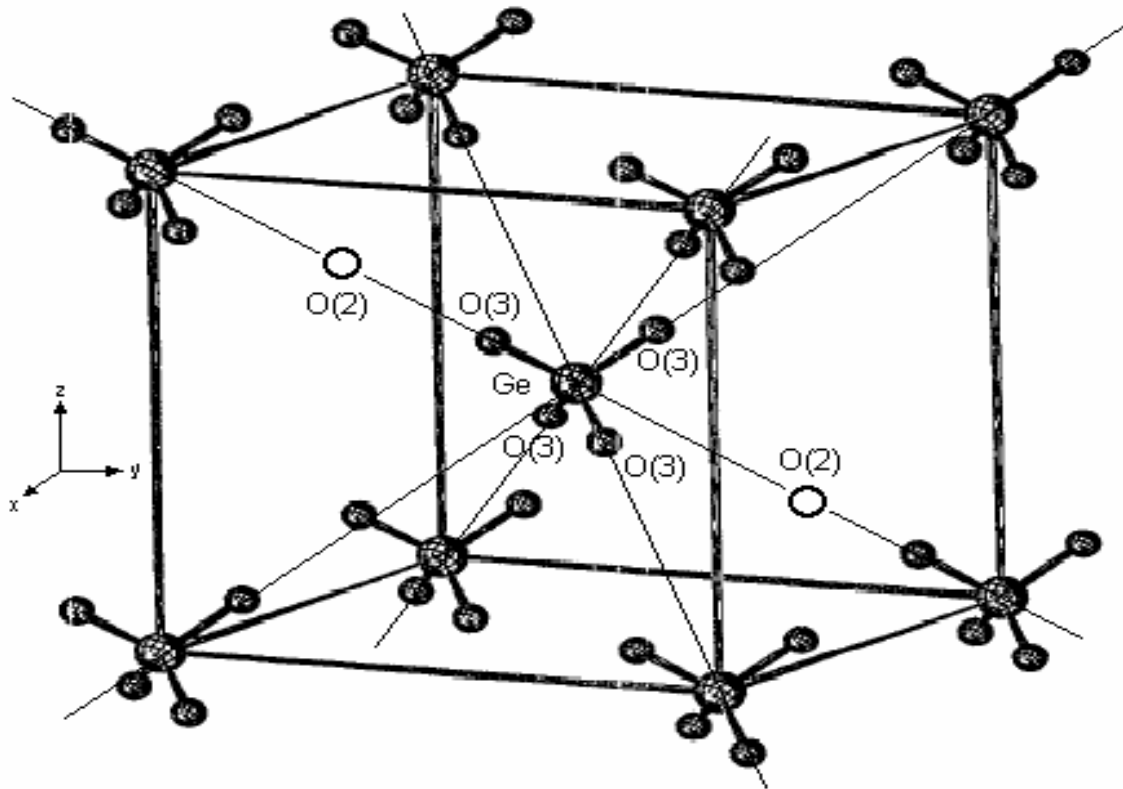


圖 1.4 硫化物結構晶體的體心立方晶形結構

矽酸鈹晶體和鍺酸鈹晶體的長晶方法及晶體的特性參數：

矽酸鈹晶體及鍺酸鈹晶體單晶最早由 Ballman 博士在 1966 年長晶成功，他使用 Czochralski 法將熔溶的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和適當比例的氧以 6:1 的比例混合製成，成功地長出一個  $5\text{cm} \times 2\text{cm}$  大小的單晶，在他成功後，許多研究者想出各種不同的方法，希望能長出體積較大且具有高各向同性及很好的光學品質之單晶樣品。

為了避免不穩定的成長(unstable growth)或因為壓力的改變而產生的爆裂，必須在長晶時加入了一些條件的限制，如：晶體的直徑不可超過 20cm，拉晶的速度(pulling speeds)不可超過  $3\text{mmh}^{-1}$ ，而轉晶的速度(rotation speeds)則不可超過 25r. p. m，且冷卻速率不可快過  $50^\circ\text{Ch}^{-1}$ 。

矽酸鈹的能隙  $E_g=3.25\text{eV}$ ，在吸收譜的圖上有一個很寬廣的吸收肩(absorption

shoulder)，這個吸收來自於矽的空陷，如果我們以電子做為載子的話，這個能階的位置約在傳導帶下距離 2.6eV 處。在波長為 630nm 時，其折射率  $n=2.54$ 、電光係數  $r_{41}=3.4 \times 10^{-12} \text{m/V}$ ，矽酸鈹晶體的熔點約為  $895^{\circ}\text{C}$ 。

我們使用硫化物結構晶體來研究光折變效應的原因是：此類晶體和其他的光折變晶體相比，具有較大的能隙( $E_g = 3.2\text{eV}$ )，這表示我們較容易藉由摻雜而在導電帶與價電帶之間產生一些雜質能階，來改變它們的光折變性質。另外，它們有很高的載子遷移率，所以光折變反應速度很快。(舉例來說，它在全像的記錄與洗去過程比鈦酸鋰晶體快了五個數量級)。這使它們特別適合使用在快速光折變反應的應用上，例如：即時全像(real-time holography)、光學相位共軛器(optical-phase conjugate)、影像處理(image processing)等方面。

而相較於其他的硫化物結構晶體，鈦酸鈹晶體擁有的優點是：它有較高的電光係數以及光電導率、而且它的旋光性較小(optical activity)[11-13]。另外，由之前其他研究者的實驗發現，摻入鈦元素後可讓晶體在近紅光區域之長波長波段有很高的光敏感度，進而使得鈦酸鈹晶體可以使用半導體雷射等比較便宜的雷射作為光源，這可以大大地降低成本，但是因為鈦酸鈹晶體無法長出大體積的塊材，因此對於實際上要量產是很大的困難。因此我們轉而希望也能夠將可以製成大體積塊材的矽酸鈹晶體之反應波長往長波長方向移動，使之亦能夠以較便宜的半導體雷射作為記錄光源。

由於在鈦酸鈹晶體中，鈦元素的摻雜能夠使鈦酸鈹晶體的反應波長往長波長方向移動，其他的研究也發現鈷元素的摻雜亦會使晶體的穿透邊緣往長波長方向移動，此兩種元素皆為過渡性元素，且他們的電子結構皆在 d 軌域上有相同的電子數，因此我們也選擇了在 5d 軌域上有相同電子數占據的鐵元素做為摻雜，比較這三種元素的摻雜對矽酸鈹晶體的影響，另外，因為鋁元素亦常被拿來作為摻雜的元素，因此我們也另外選擇了鈷和鋁共同摻雜的晶體來作一個比較。各元素的摻雜濃度如下表：

晶體樣品	元素摻雜濃度
矽酸鋇晶體	未摻雜
鈮元素摻雜之矽酸鋇晶體	$7 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$
鐵元素摻雜之矽酸鋇晶體	$\sim 10^{18} \text{ atom/cm}^3$
鈷元素摻雜之矽酸鋇晶體	$10^{18} \text{ atom/cm}^3$
鈷及鋁元素共同摻雜之矽酸鋇晶體	$\sim 10^{18} \text{ atom/cm}^3$

表 1.1 矽酸鋇晶體中各元素的摻雜濃度表

因為摻雜元素的濃度亦會影響晶體內的能階位置及其上的載子分佈，因此我們將晶體的摻雜濃度控制在  $10^{18} \text{ atom/cm}^3$ ，以方便我們在實驗時進行比較。



## 第二章

# 能階結構的量測理論及實驗

由上一章所介紹的光折變效應中，我們知道影響光折變效應的主角為晶體中那些雜質能階上的載子，而控制這些雜質能階上的載子的方法就是在晶體中摻雜一些元素，為了了解不同的摻雜元素對光折變晶體的光折變效應之影響，進而進一步地控制光折變效應，我們希望能找到這些雜質能階的位置，本章將介紹我們用來量測能階的三個方法及實驗的量測結果。在此需特別指出，在晶體內不論是晶體本身缺陷所產生的本質能階或是由摻雜所產生的雜質能階，其數目可能很多，絕對不是單單只有一個兩個存在於晶體內，但是在我們的能階模型及接下來我們要量測的能階結構中，我們只考慮那些對光折變效应有顯著影響的能階，事實上我們的量測方法也只能量到那些擁有許多可被激發載子的能階，而它們亦是在光折變效應中參與反應的能階，因此我們的量測方法只能大致看出能階位移的趨勢，但無法找出晶體中所有存在的能階並精確地指出其位置。



## 2.1 穿透光譜與光致色變效應

### 2.1.1 穿透光譜與能階位置的理論分析

穿透光譜是量測不同波長的光子穿透晶體的穿透率。我們將穿透率定義為入射光強度  $I_0$  除以光偵測器所量到的光強度  $I_t$ ，即  $T = \frac{I_t}{I_0}$ 。因此，實驗時我們先量測未擺晶體之前的光強度，也就是  $I_0$ ，接著再量測擺上晶體後的光強度  $I_t$ ，將晶體擺上後所量得的穿透光強度除以未擺晶體前所量得的光強度分佈(即對沒有晶體所得的光譜強度分佈做歸一化(normalized)校正，即得穿透率  $T(\lambda) = I_t(\lambda)/I_0$ 。再透過電腦將穿透率對波長作圖，即可得到晶體的穿透光譜。

由上一章光致色變效應的理論可知，若我們分別量測晶體在漂白態與變色態的穿透光譜，並比較兩者的穿透率之改變，則可以知道晶體是否產生光致色變效應，進而確定晶體是否因摻雜產生多個雜質能階。另外，因為不同的雜質能階會造成晶體對特定波長的吸收率增加，所以由未摻雜與已摻雜晶體，以及漂白態與變色態的穿透光譜比較，可以從吸收率改變的特性峰值，大略的推測摻雜物產生雜質能階的位置。再者，穿透光譜的穿透起始波長(一般稱之為穿透邊緣(Transmission edge))，代表能帶的本質能階，意即在此能階上有大量的載子可供激發故吸收極大。而穿透光譜的穿透肩(absorption shoulder)則表示晶體的雜質能階，藉由穿透肩的移動，我們可以大略地看出晶體能階可能出現的位置，也可了解晶體能階會往長波長或短波長方向移動，而穿透光譜中穿透率有明顯變化的波段亦代表可能有能階出現的位置。綜合上述這些特性，穿透光譜的量測為光折變材料對不同波長的光之吸收特性檢測的第一步，藉由此一量測結果，我們可以知道雜質能階大略的特性，然後我們以暗電導及光電導等量測來定出較準確的能階位置。

## 2.1.2 穿透光譜的量測實驗及結果

我們先量測晶體在”漂白態”及”變態”時的穿透光譜來觀測晶體是否具有光致色變效應，如果晶體具有光致色變效應則表示其具有多能階結構，並且從穿透光譜的穿透情形大略了解晶體之能帶結構。

### 實驗裝置

穿透光譜的實驗裝置如圖 2.1 所示。其中，白光光源為 250 瓦的鹵素燈源(型號：Oriol 公司的 QTH source)；將此光大略平行擴束後，送入單光儀(型號：Oriol 公司的 MS257™ 單光儀)，經過單光儀內部的光柵分光後再用輸出狹縫篩選出單色光，單色光經過柱狀透鏡匯聚後，投射在晶體樣品上，通過晶體樣品的光再被其後的光電倍增管接收，收集並量測穿透光的強度。在量測之前，我們先將晶體樣品雙面拋光，這樣做可以減少因表面不均勻而產生的散射，因為這些散射光會影響我們的量測結果。我們選用的 250 瓦之鹵素燈源當其光由單光儀出射時，其光強度很小( $\sim\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )，這可避免晶體因為我們在量測穿透光譜時，因為照光而使晶體的狀態產生改變，但因為偵測的光其強度非常弱，因此我們使用光電倍增管當做穿透率量測的光偵測器，來放大此微弱之光訊號，將它放置在通過晶體的光路正後方，並以黑色屏幕覆蓋以減少外界雜訊光的干擾。光電倍增管在量測到訊號後，會再送入一個功率器(power meter, 型號：Oriol 公司之 MODEL 70310)量測所得到的數值，最後傳送到電腦記錄下來。在量測的過程中，我們使用電腦軟體(型號：Oriol 公司之 MODEL Tracq32)來控制輸出波長之掃描以及同步擷取光強度，最後我們即可得到晶體樣品的穿透光譜。



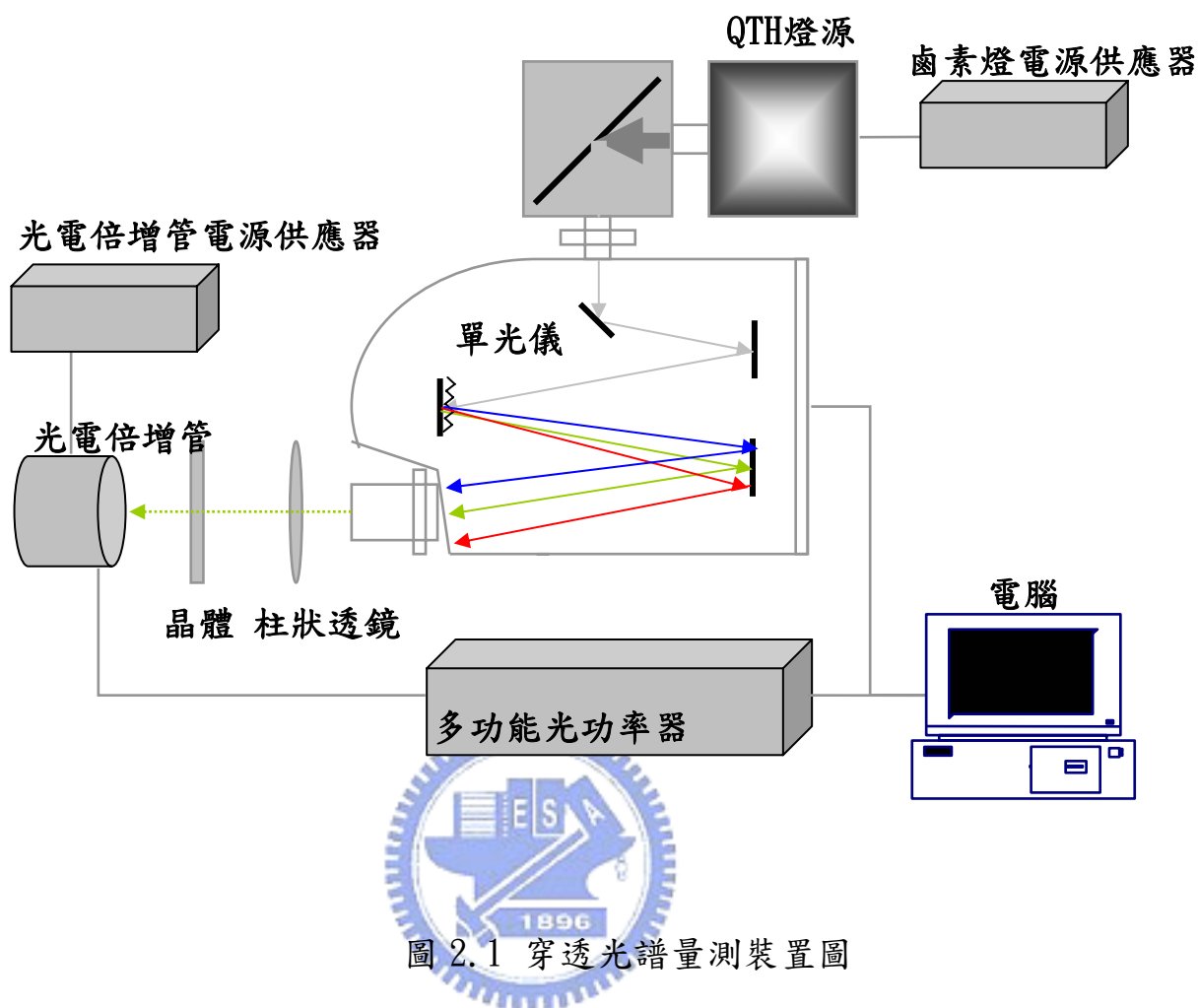


圖 2.1 穿透光譜量測裝置圖

### 實驗結果分析

因為我們所使用的矽酸鈹晶體具有光致色變效應，因此，我們必須確定晶體在我們每次量測時都在同一個狀態下，因此我們將晶體放在可加熱致  $200^{\circ}\text{C}$  的烤箱中，在加熱 1 小時後置於室溫下，讓晶體緩緩降溫，晶體在經過這樣的退火過程後達到漂白態，由之前的晶體介紹可知道，因為我們的晶體其能隙約為  $3.2\text{eV}$ ，因此，我們以紫外光燈源照射晶體 1 個小時後，晶體的顏色變得較深，此時晶體達到變色態，接著，我們分別量測晶體在這兩個狀態下的穿透光譜，我們量測的波長範圍為  $790\text{nm}$  到  $450\text{nm}$ ，以  $2\text{nm}$  的間隔做掃描，選取這個範圍一方面是因為我們的晶體感光波長在此範圍內，一方面也因為我們儀器的限制(如：光偵測器的操作範圍及單光儀的光柵所能選取的單色光)。

我們將量測的結果以圖 2.2~2.6 表示，因為晶體本身的缺陷或一些因素會散射入射光子，且在量測繞射效率時我們需要考慮晶體的吸收係數，所以我們也將穿透率以公式  $T = \frac{(1 - R^2) \exp(-\alpha d)}{1 + R^2 \exp(-2\alpha d)}$  換算成晶體的吸收係數，再以吸收係數對入射光的波長作圖，而為了了解不同波長對晶體的光致色變效應的影響，我們將晶體處在漂白態及色變態下之吸收率的差對入射光的波長作圖。

我們用來量測穿透光譜的晶體材料，其厚度如下表：

晶體樣品	晶體厚度
矽酸鋇晶體	1.8mm
鈦元素摻雜之矽酸鋇晶體	1.1mm
鐵元素摻雜之矽酸鋇晶體	1.6mm
鈷元素摻雜之矽酸鋇晶體	0.65mm
鈷及鋁元素共同摻雜之矽酸鋇晶體	1.25mm

表 2.1 不同元素摻雜之矽酸鋇晶體厚度表

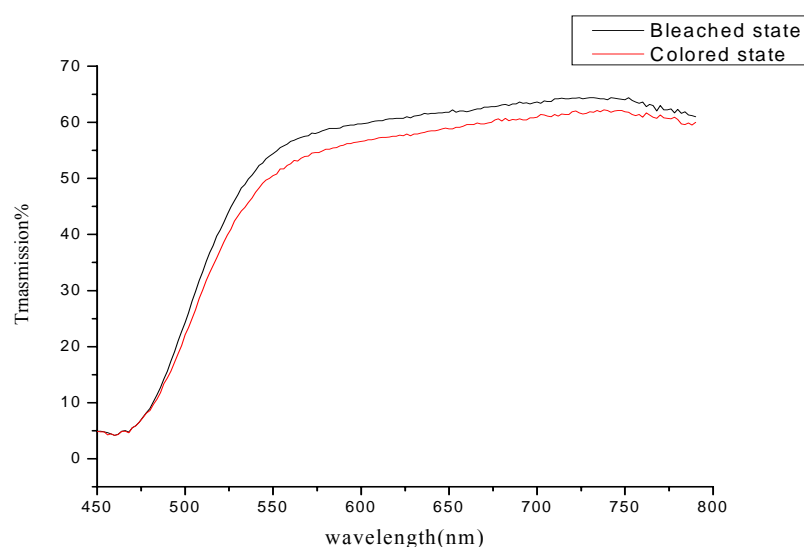


圖 2.2 矽酸鋇晶體的穿透光譜圖



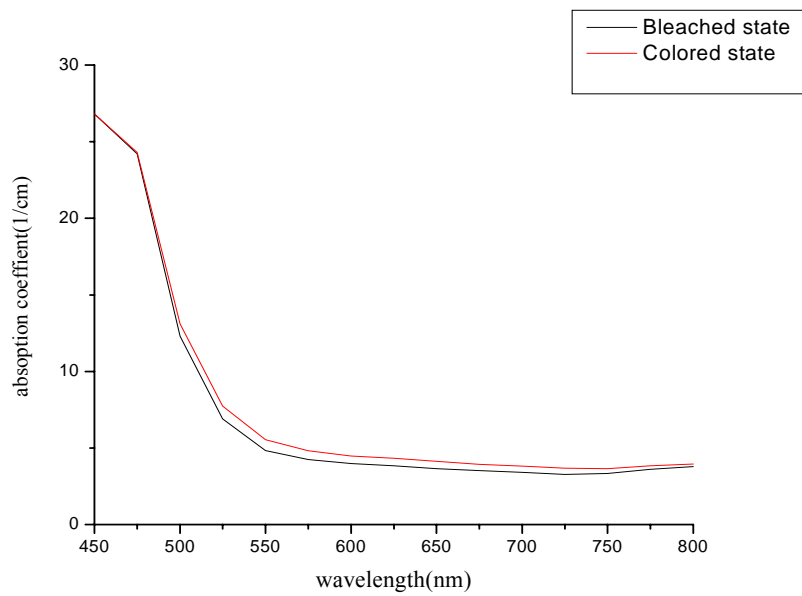


圖 2.2a 矽酸鈹晶體的吸收率光譜圖

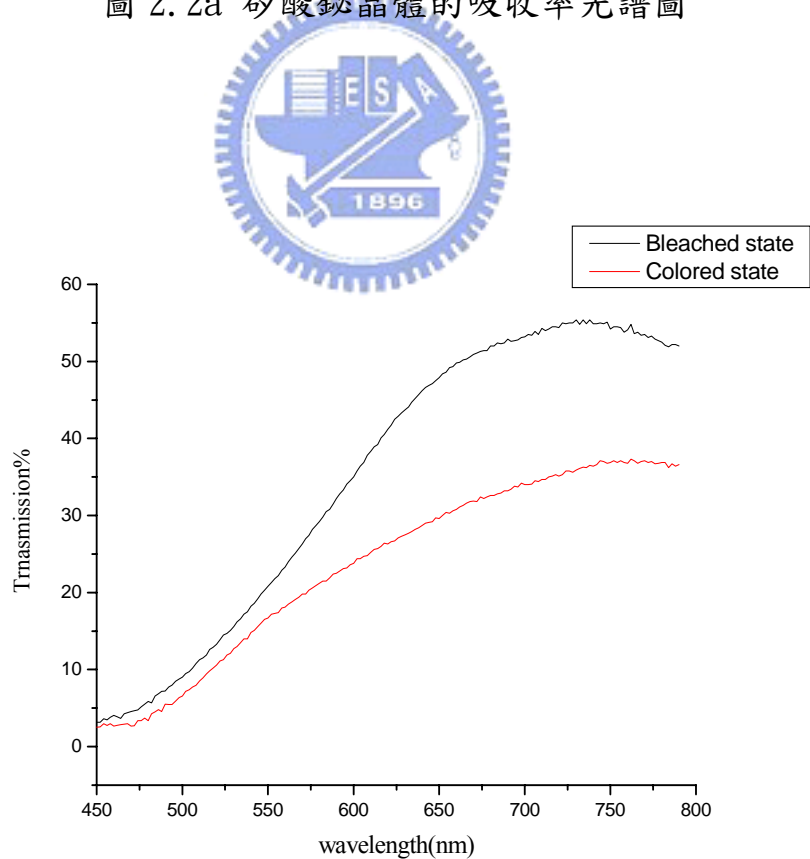


圖 2.3 鈦元素摻雜矽酸鈹晶體的穿透光譜圖

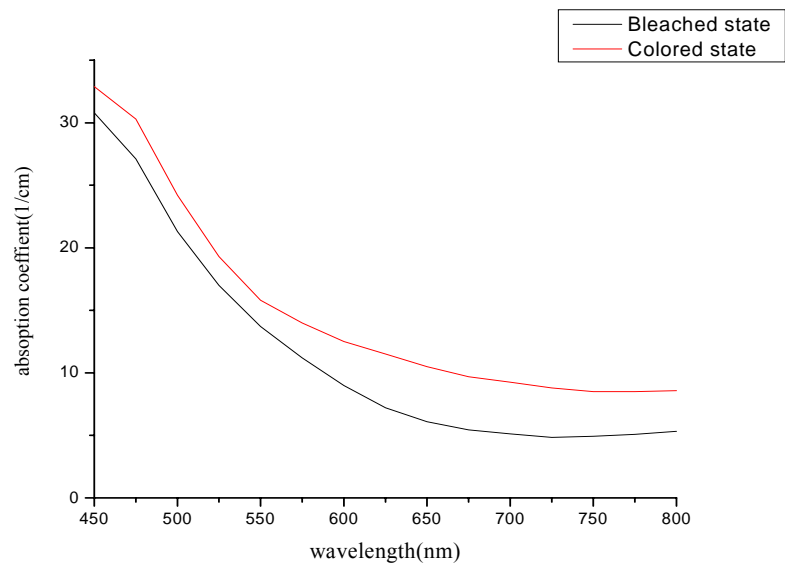


圖 2.3a 鈮元素摻雜矽酸鈦晶體的吸收率光譜圖

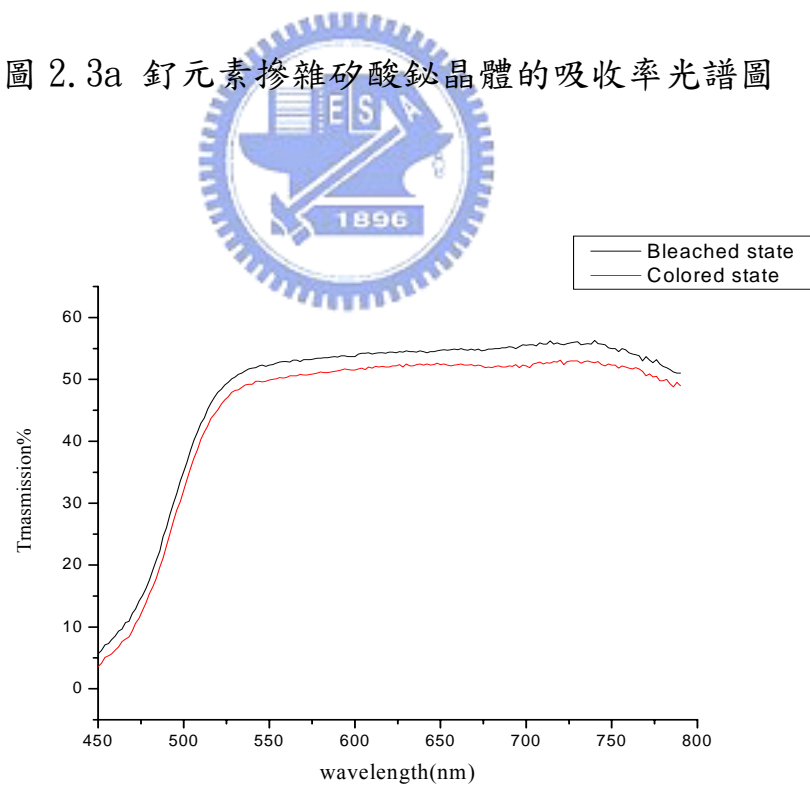


圖 2.4 鈮元素摻雜矽酸鈦晶體的穿透光譜圖

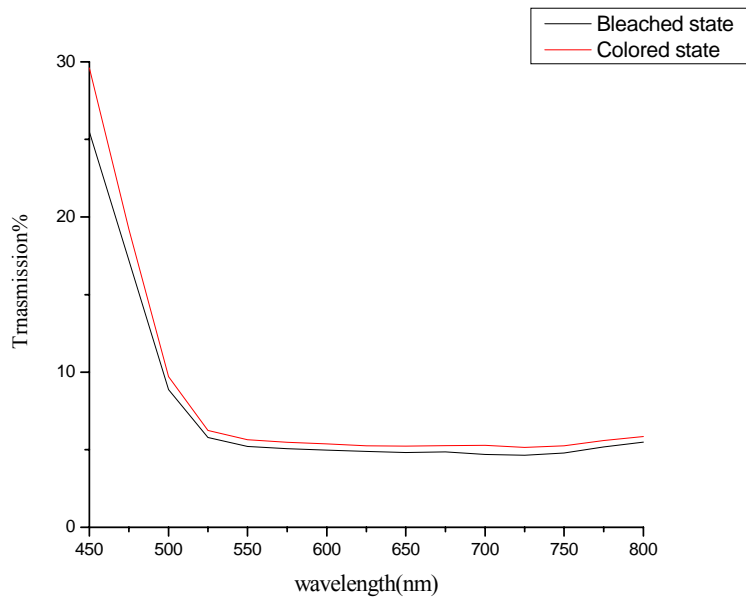


圖 2.4a 鐵元素摻雜矽酸鈣晶體的吸收率光譜圖

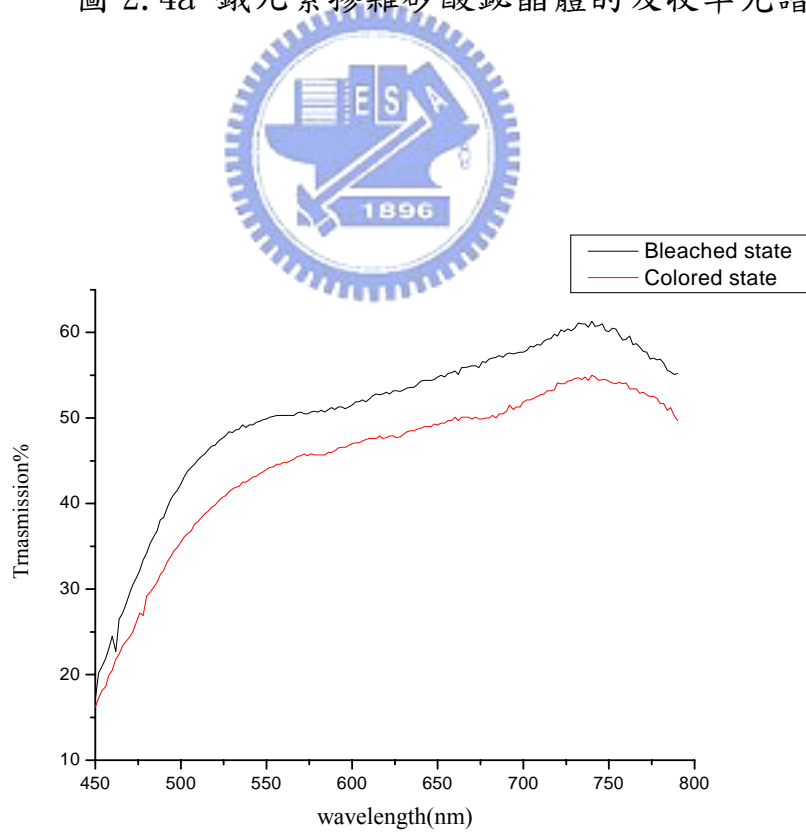


圖 2.5 鈷元素摻雜矽酸鈣晶體的穿透光譜圖

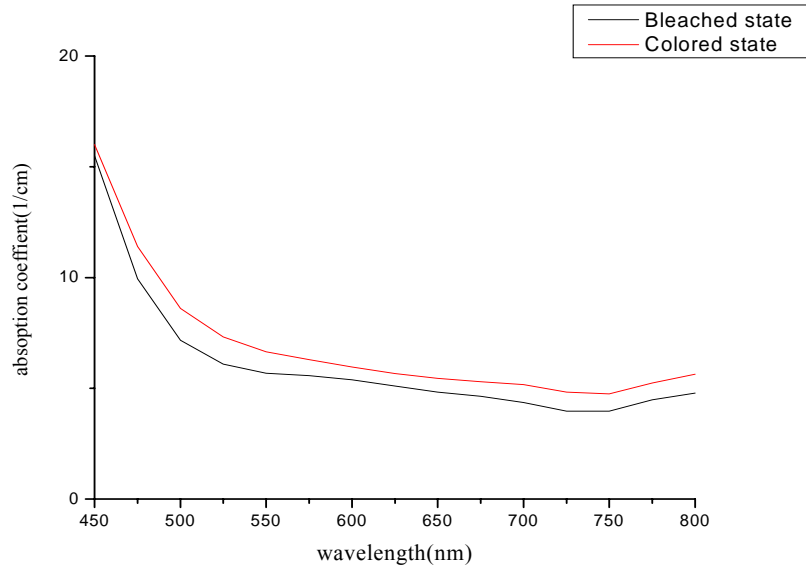


圖 2.5a 鈷元素摻雜矽酸鈦晶體的吸收率光譜圖

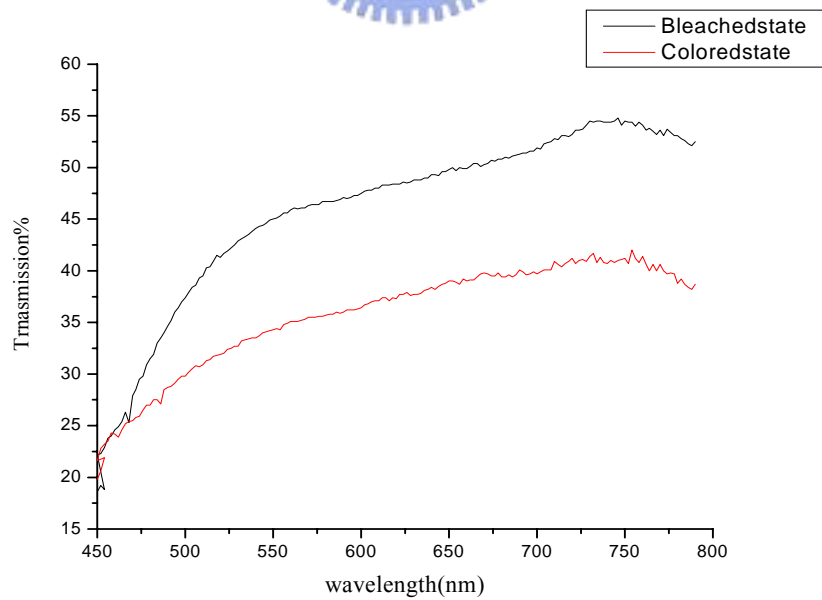


圖 2.6 鈷和鋁元素共同摻雜矽酸鈦晶體的穿透光譜圖

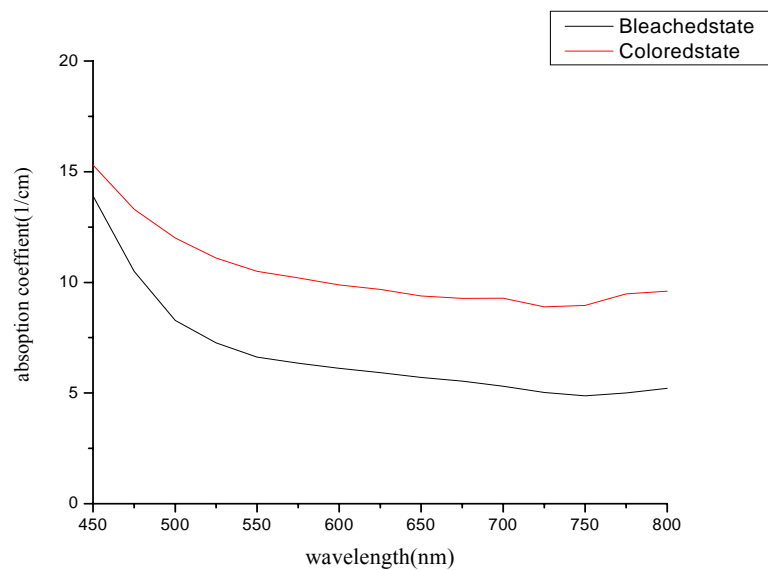


圖 2.6a 鈷和鋁元素共同摻雜矽酸鈹晶體的吸收率光譜圖

從透光譜的分析我們可以發現，未摻雜的矽酸鈹晶體約在 460nm 波長之後開始會穿過晶體，我們把此一特性波長稱之為穿透邊緣(transmission edge)，可以發現鐵、鈷及鈷及鋁共同摻雜的摻雜會將矽酸鈹晶體的穿透邊緣往短波長的方向移動，而鈦元素的摻雜則產生相反的效應，它會將矽酸鈹晶體的穿透邊緣往長波長的方向移動。接著從漂白態跟吸收態的透光譜圖上我們發現，不論未摻雜或是摻雜鐵、鈷、鈷及鋁共同摻雜、鈦等晶體都出現了光致色變效應，在鈦元素摻雜的晶體中，波長越長的地方其光致色變效應越明顯，這和鈦酸鈹晶體在摻雜鈦元素之後的行為相似，因此我們認為鈦元素可以使晶體的吸收往長波長方向移動，而且鈦元素摻雜的晶體光致色變效應也比其它四個晶體來得明顯。我們也可以將以上的結果和同樣摻雜這些元素的鈦酸鈹晶體作一個比較[14]、[15]，在鈦酸鈹晶體中，鈦元素的摻雜亦將晶體的吸收肩往長波長方向移動，而且隨著摻雜濃度的增加，吸收肩越往長波長方向移動，不過因為我們並沒有其它鈦元素濃度摻雜的晶體，因此我們無法比較是否不同鈦元素的濃度摻雜會對矽酸鈹晶體產生同樣的影響。至於比較鈷元素的摻雜對兩個晶體的影響我們發現，在兩個晶體中鈷元素的摻雜對兩個晶體透光譜的特性有類似的行為表現，其穿

透光譜的曲線非常相似，但在鈦酸鋇晶體中鈷元素的摻雜將其穿透邊緣往長波長方向移動，而在矽酸鋇晶體中鈷元素的摻雜反而將其穿透邊緣往短波長方向移動。我們亦把這幾個晶體在幾個重要波長下的吸收係數以下表表示出來，不過因為我們的反射率是每隔 25nm 的波長量一次的，因此我們的吸收係數將取和幾個重要波長相近的波長之值，因為在鄰近的波長附近，反射率的值相當接近，幾乎為一定值，因此這樣的取法是可以被接受的：

晶體樣品	吸收係數 (475nm)	吸收係數 (525nm)	吸收係數 (625nm)	吸收係數 (650nm)	吸收係數 (800nm)
矽酸鋇晶體	24.2	6.89	3.83	3.66	3.79
鈦元素摻雜之 矽酸鋇晶體	27.1	17	7.21	6.09	5.34
鐵元素摻雜之 矽酸鋇晶體	25.5	5.78	4.88	4.82	5.49
鈷元素摻雜之 矽酸鋇晶體	15.5	6.1	5.1	4.83	4.78
鈷及鋁元素共 同摻雜之矽酸 鋇晶體	13.9	7.26	5.92	5.7	5.21

單位： $\text{cm}^{-1}$

表 2.2 摻雜不同元素的矽酸鋇晶體之吸收係數



## 2.2 暗電導率量測理論與結果分析

在經過穿透光譜的分析後，我們已經大略知道晶體的能階結構，但實際上的能階位置我們還無法確定，因此，接下來我們要藉由暗電導率的量測與結果的分析，來找到晶體中熱致淺能階的位置。

雜質能階的載子可經由熱或光的激發而游離到傳導帶，造成傳導電的載子濃度產生改變，而晶體電導率( $\sigma$ )也隨之而變，但是我們知道：只有當激發能量大於或是等於雜質能階與傳導帶之能隙時，載子才會被游離至傳導帶，因此改變溫度或激發光的波長將會影響晶體的導電率，故量測不同溫度或光照條件下晶體的電導率，將可推測出雜質能階位置。

### 2.2.1 暗電導率與能階位置的理論分析

晶體未照光時其電導率只受到熱的影響。即晶體中載子的激發只受到熱的作用，我們將其稱為暗電導率(dark conductivity)。在熱平衡狀態下，傳導帶的電子濃度與雜質能階的電子濃度的比值將滿足波茲曼分佈，與兩者的能隙  $E_a$  以及晶體的溫度  $T$  有關，故傳導帶的電子密度  $n_e$  為

$$n_e = n_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

其中， $n_0$  為雜質能階上可貢獻的載子總數目(以密度表示)，將(2.1)式代入材料的電導率( $\sigma$ )公式，可將之表示成：

$$\sigma = q\mu n_e = q\mu n_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

其中， $q$  為電子電量， $\mu$  為電子遷移率， $\sigma_0 = q\mu n_0$  表示電導係數之常數值。從式(2.2)中我們可以看到  $E_a$  可以表示成載子濃度受溫度影響程度的一個參數，所以又將  $E_a$  稱為熱活化能。從上面的方程式中可以看出： $E_a$  越大，代表電導率受溫度改變的變化率越顯著。換一個角度來看，在同樣的溫度下，當熱活化能  $E_a$  越大時，晶體的電導率越小，這就表示晶體內能階上被熱所激發的載子數目就越少。接著我們從能帶結構的角度來看熱活化能  $E_a$  所代表的意義：熱活化能  $E_a$  所對應的能階位置，代表在我們量測的

溫度範圍內，能階上載子濃度足夠大而可提供較多激發載子的能階之位置。我們知道當溫度相同時，距離導帶越近的能階，其載子越容易受熱激發而游離，但是那些載子濃度太低的能階，即使因為熱而被大量地激發至傳導帶，但是由於能階上的載子數目太少，即使全部被激發至傳導帶上，也很難對晶體的電導率造成顯著的影響，而較深層能階雖然即使具有很高的載子濃度，但因其和導帶能隙差所造成的熱活化能比淺層能階來得大，比較不易受到熱所激發，所以對電導率的貢獻也比不上淺能階，因此，我們認為暗電導率的量測可讓我們了解那些有足以對光折變效應產生影響的淺能階之位置。

我們實驗的量測方法如下：由(2.2)的關係式可以知道：若在不同溫度下量測晶體的電阻，再藉由換算將電阻換成晶體的電導率，接著將所得到的電導率取負的自然對數，最後再對溫度的倒數做圖，如下圖所示，將此圖上所得的曲線由曲線擬合得出其斜率，把得到的斜率乘上波茲曼常數  $k_B$ ，我們就可以得到此晶體的熱活化能  $E_a$ 。如果在晶體中有兩個淺能階參與反應，那麼我們在圖上將會看到在低溫下由其中一個較淺的能階來主導，可得出一個斜率，而在高溫時，另一個相對較深的能階將會主導此時的特性，我們亦可從圖上得出另一個斜率，因此有兩個淺能階時，我們可從圖上擬合出兩個斜率，分別將這兩個斜率乘上波茲曼常數，我們即可得到這兩個淺能階的位置。



### 2.2.2 暗電導率量測實驗裝置

為了量測晶體的電導率，我們先在晶體的某一個面上，利用銀膠做出兩個約等面積的電極(這兩個電極的面積大小約在  $\text{cm}^2$  的等級)，並控制讓兩電極之間的距離約為 1mm(由理論可知，兩個電極間的距離越近所得到的光電流越大，對我們的量測越有利，但是距離太近會使得光照的面積變小，因此我們選擇較為折衷的 1mm 做為兩電極間的距離)。待銀膠稍微乾燥後，再將晶體放至烘箱之中，加熱至  $200^\circ\text{C}$ ，烘烤一個鐘頭使電極穩固。然後，我們就可以進行電導率之量測，實驗裝置如圖 2.7 所示。在實驗系統中，我們使用 Keithley 公司所出產的型號為 6487 之量測儀器，它可以同時提供偏壓及量測電流，我們將其電壓源之正端接到晶體樣品的某一個電極，偏壓跨過晶體後，晶體的另一個電極則串聯到電流計的信號端，並將電流計信號端的負極連接到電壓源

的接地端形成迴路。如此，我們便可以由電壓源之偏壓大小與電流計之電流讀數求出樣品電阻。為了確保我們量測的晶體都在同一個原始狀態下，因此在所有的量測前我們先將晶體經過退火過程。

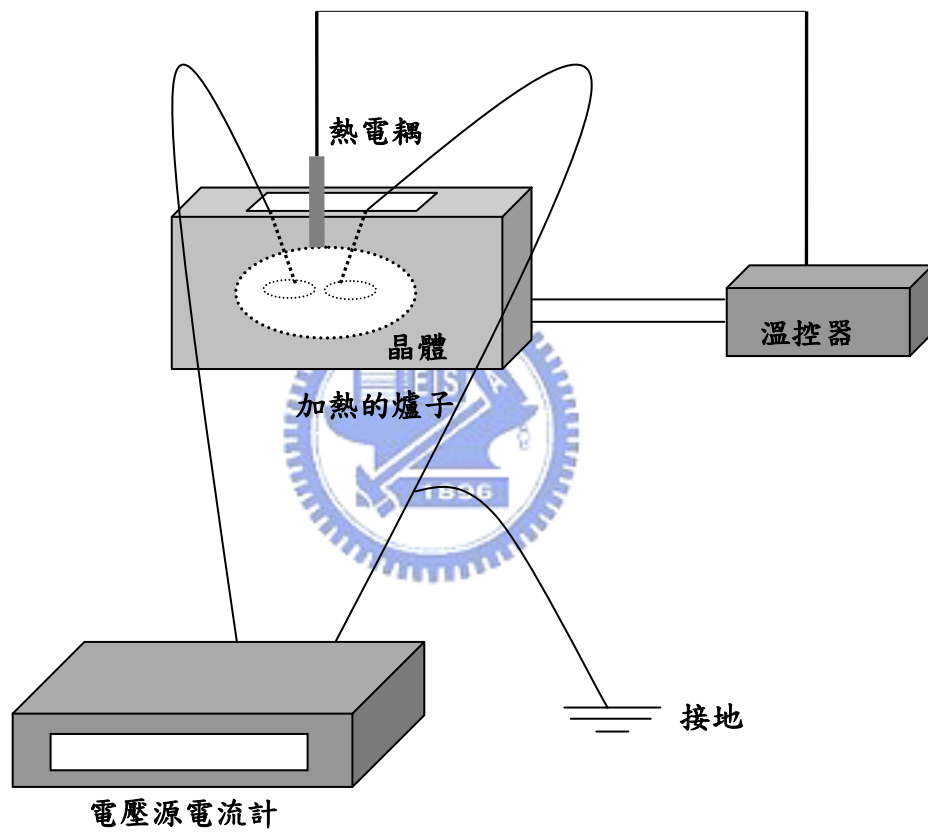


圖 2.7 暗電率量測裝置圖

### 2.2.3 歐姆接點與電導率量測結果

由於我們是利用歐姆定律進行量測，因此，在我們做好電極之後，必須先確定我們所做的電極是否為歐姆接點，這樣才能確定樣品之電導率不會因為所加偏壓的不同而有變化。量測方法如下：我們將電壓源的偏壓逐漸增加，並同時量測流經樣品電流，並將電流(I)對電壓(V)的關係作圖，由於歐姆定律為  $V=IR$ ，故我們可以從圖上電流電壓的關係是否為線性關係來判斷接點是否為歐姆接點，故我們可以從圖上電流電壓的關係是否為線性關係來判斷接點是否為歐姆接點，且由歐姆定律可知，圖上的斜率即為樣品之電阻。圖 2.8 和 2.9 中所示為未摻雜的矽酸鋇晶體與鈮、鐵、鈷元素摻雜及鈷和鋁共同摻雜的矽酸鋇晶體電流與電壓關係曲線，我們可以看出這五個晶體樣品的電流電壓特性曲線皆為線性，意即滿足歐姆接點。所以，經過計算我們可以得到各晶體的電導率，整理如下表：



晶體樣品	電導率( $\Omega\text{mm}$ ) <sup>-1</sup>
矽酸鋇晶體	$5 \times 10^{-14}$
鈮元素摻雜之矽酸鋇晶體	$6.22 \times 10^{-14}$
鐵元素摻雜之矽酸鋇晶體	$9.2 \times 10^{-11}$
鈷元素摻雜之矽酸鋇晶體	$2.2 \times 10^{-15}$
鈷及鋁元素共同摻雜之矽酸鋇晶體	$4.14 \times 10^{-15}$

表 2.3 各種不同元素摻雜之矽酸鋇晶體的電導率

上表中，我們可以發現電導率的大小在鈷和鈷及鋁共同摻雜元素摻雜的晶體中都在同一等級，而未摻雜的矽酸鋇晶體和鈮元素摻雜的晶體其電導率的大小則比他們略大一個等級，但鐵元素摻雜的晶體其電導率卻比其他的晶體大了三個等級以上。猜測這應該是因為鐵元素摻雜的晶體其淺能階位置較靠近傳導帶，因此在常溫下有較多的電子被激發，因此其電導率較高。

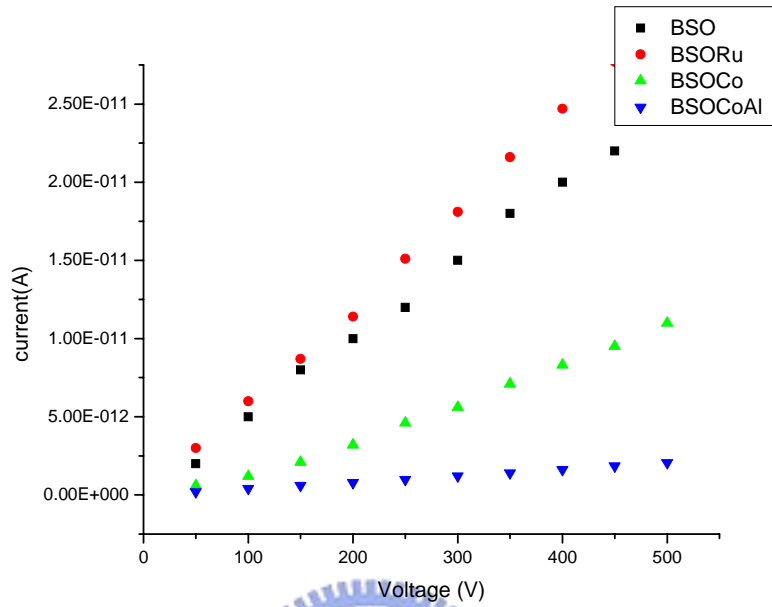


圖 2.8 未摻雜及鈦、鈷、鈷及鋁共同摻雜的矽酸鋇晶體歐姆特性量測圖

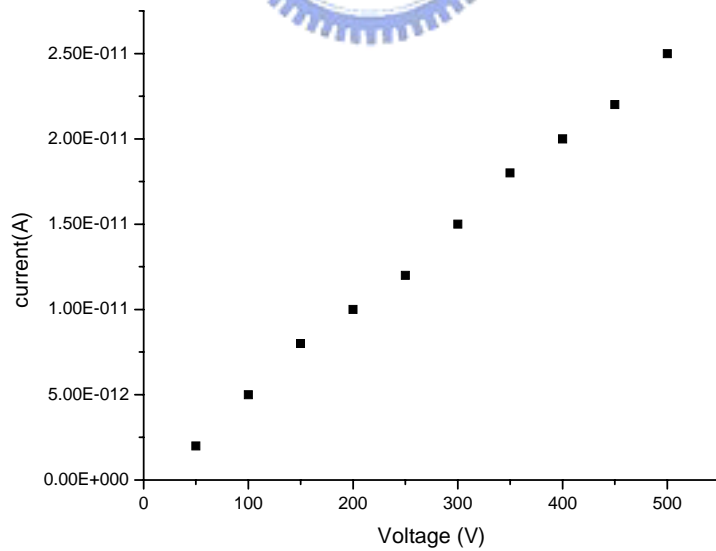


圖 2.9 鐵元素摻雜的矽酸鋇晶體歐姆特性量測圖

## 2.2.4 熱活化能量測

接下來，我們就可以進行不同溫度下的電導率量測，來求出晶體淺能階熱之活化能  $E_a$ ，而得到晶體的能階位置。此時我們將晶體放入一個烤箱中，並藉著溫度控制器來控制晶體樣品的溫度。另一方面，為了避免在高溫時因為載子大量被激發躍遷至傳導帶後所產生的大電流會對晶體造成損害，所以在量測時將提供的電壓偏壓減小，在實驗中我們選擇為 250 伏特。然後，我們在未照光的情形下，從室溫開始量測晶體樣品之電阻值，接著以每  $10^{\circ}\text{C}$  的間隔改變溫度並量測不同溫度下晶體樣品的電阻值。再由公式計算出不同溫度下樣品的電導率  $\sigma$ ，然後取其對數  $(-\ln\sigma)$  並作出其與溫度倒數  $(1/T)$  的關係圖，實驗結果如圖 2.10~2.14 所示，我們以五張圖分別表示未摻雜的矽酸鋇晶體及鈉、鈷、鈷及鋁共同摻雜及鐵元素摻雜的矽酸鋇晶體其電導率的負對數對溫度倒數作圖。以電腦擬合圖中曲線的斜率，再以此斜率乘上波茲曼常數，我們即可得各個樣品的熱活化能  $E_a$ 。晶體在低溫下由於熱激發的能量不夠，因此可被激發的載子太少，這使得我們的實驗在低溫下的行為和理論不太相符，因此我們在做曲線擬合時只選擇高溫區呈線性的部分，因此選擇  $120^{\circ}\text{C}$  到  $230^{\circ}\text{C}$  的實驗結果，將這部分的結果整理如下表：

晶體樣品	熱活化能 $E_a(\text{eV})$
矽酸鋇晶體	1.003
鈉元素摻雜之矽酸鋇晶體	0.855
鐵元素摻雜之矽酸鋇晶體	0.645
鈷元素摻雜之矽酸鋇晶體	0.953
鈷及鋁元素共同摻雜之矽酸鋇晶體	0.896

表 2.4 各種不同元素摻雜之矽酸鋇晶體的熱活化能值

從上表中我們看到未摻雜的矽酸鋇晶體其熱活化能最大，其值為  $1.003\text{eV}$ ，其次為鈷及鋁元素共同摻雜元素摻雜的晶體  $0.953\text{eV}$ ，接著是鈷元素摻雜的晶體  $0.896\text{eV}$ 、



而鈮元素摻雜的晶體的熱活化能則較小，只有 0.855eV，至於鐵元素摻雜的晶體更小到只有 0.645eV，我們知道熱活化能的位置會影響記錄光柵的暗衰減速度，熱活化能越小時，表示淺能階的位置越靠近傳導帶，因此在此能階上的電子越容易被激發至傳導帶，也因此其暗衰減的速率就越快，這一點我們可以在後面的繞射效率對時間變化的量測實驗中來做一個驗證。

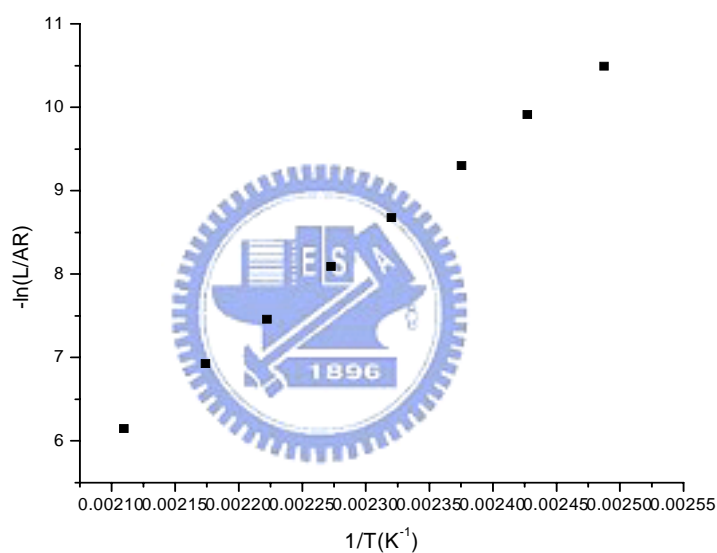


圖 2.10 矽酸鈹晶體熱活化能量測關係圖

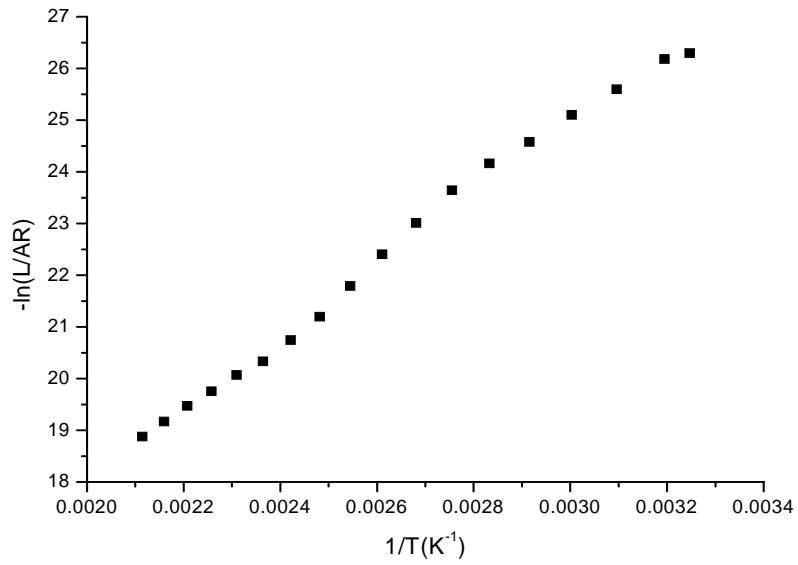


圖 2.11 鐵元素摻雜的矽酸鈣晶體熱活化能量測關係圖

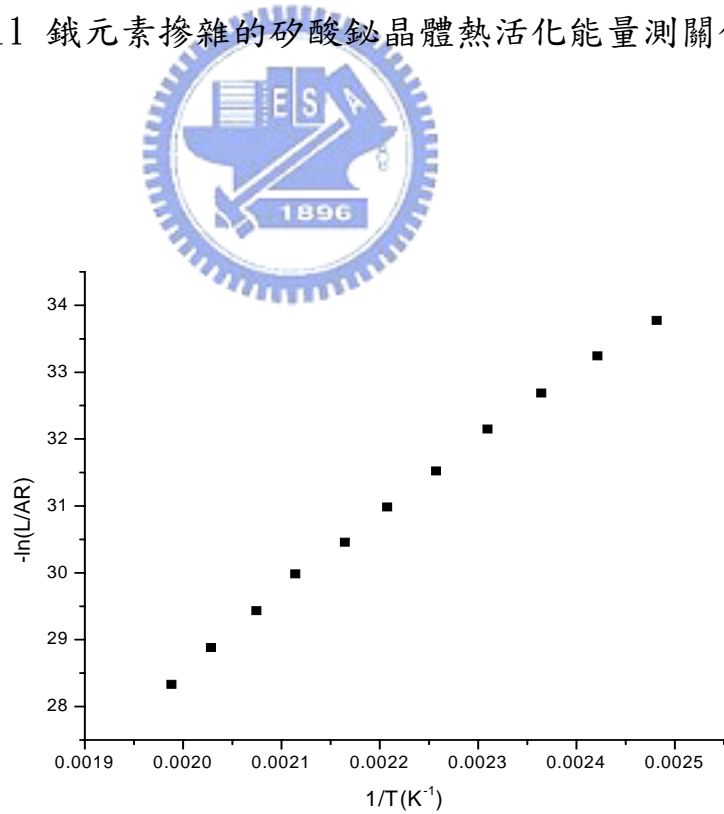


圖 2.12 鈷及鋁元素共同摻雜的矽酸鈣晶體熱活化能量測關係圖

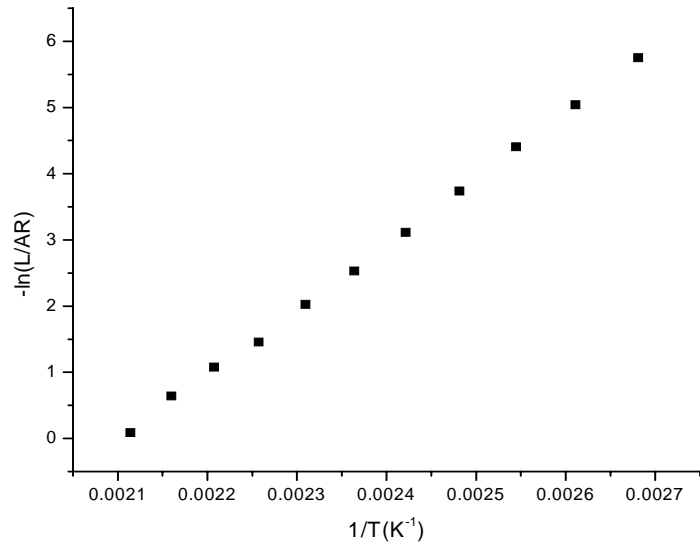


圖 2.13 鈮元素摻雜的矽酸鈦晶體熱活化能量測關係圖

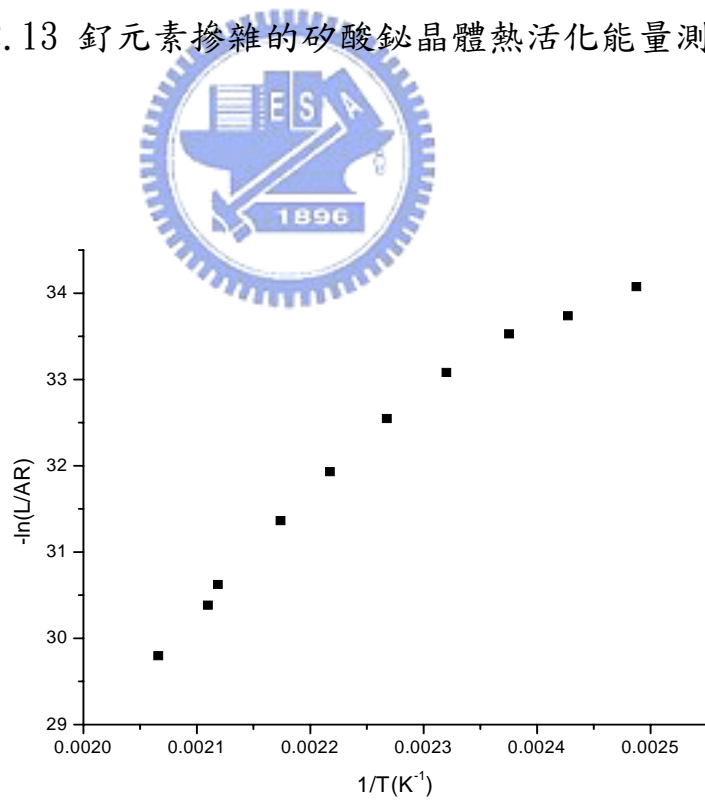


圖 2.14 鈷元素摻雜的矽酸鈦晶體熱活化能量測關係圖

## 2.3 光電導量測理論與結果分析

由上一節的暗電導率量測，我們已經找到了這幾個晶體的淺能階位置，接下來，我們將由下面的理論說明在光電導率頻譜圖中，出現電導率突增的光子能量代表著雜質能階的位置。現在，我們即希望藉著量測各晶體的光電導率頻譜來找出這些晶體的深能階位置。

### 2.3.1 光電導率與能階位置

接著說明光照對光折變晶體內的能階之影響。此時雜質能階上的載子之激發將受到入射光子能量的影響，由量子物理我們知道只有當光子能量大於或等於雜質能階與傳導帶之能隙時，光子的能量才足以激發載子，此時傳導帶上的載子數目會增加，由 Fermi 黃金定則(此定則會在 2.3.1a 中作解釋)可知，當入射光子的能量繼續增加時，這個能階上的電子被激發的機率會隨著能量的增加而減少，因此在光電導的頻譜上造成晶體電導率突增的現象。因此，若我們將白光光源藉由單光儀篩選出不同波長的光子照射在晶體上，然後測量不同波長的光照射下晶體的電導率，再由電導率對入射光波長作圖，可以得到晶體之光電導率對波長的關係圖，稱之光電導頻譜圖(photoconductivity spectroscopy)。由於我們使用的白光光源在不同的波長下其光強度有些許的不同，因此我們必須對不同波長的光強度做歸一化來排除這個影響。在光電導頻譜圖上，應可看到在某些特定波長處，晶體的光電導率會突增，這些波長對應的光子能量就是恰好可以激發某個雜質能階上的載子到傳導帶的能量，大量的載子被激發至傳導帶，使得傳導帶上的載子數目突然增加，載子數目的增加相對的使電導率突然增加。換言之，此時入射光的光子能量就對應著雜質能階與傳導帶之間的能隙之能量差，也就是光可激發較深層的雜質能階之位置。當然光也可以激發淺層雜質能階上的載子，但因為淺層雜質能階上的載子會受到熱的激發，而造成載子濃度的改變，此時我們量測到的能階可能是由熱激發產生的，而不是在一般狀態下晶體主要參與光折變反應的能階。

## Fermi 黃金定則

假設我們的系統可以用哈密爾頓量(Hamiltonian) $H$  來表示，並且滿足量子力學中的薛丁格方程：

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \dots\dots\dots(1)$$

且  $H = H_0 + H'$ ，

$H_0$ ：非微擾項的哈密爾頓量，且其波函數  $\psi_n$  已知，滿足：

$$H_0\psi_n = E_n\psi_n \text{ 及 } \langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab} \dots\dots\dots(2)$$

$H'$ ：含時間的微擾項之哈密爾頓量。

在解(1)式的薛丁格方程之前，我們可以先假設其解的波函數如下：

$$\psi(t) = \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \dots\dots\dots(3)$$

將(3)式假設的解代入(1)式中，並使用(2)式的正交性，我們可以得到：

$$i\hbar \frac{da_k(t)}{dt} = \sum_n H'_{kn} a_n(t) e^{i\omega_{kn}t} \dots\dots\dots(4)$$

其中， $H'_{kn} \equiv \langle \psi_k | H'(t) | \psi_n \rangle$ 、 $\hbar\omega_{kn} \equiv E_k - E_n$

在簡單的系統中(如二能階的系統)，那(4)式可容易地解出，一般將解寫成微擾展開形式，其中第  $p+1$  項的近似可以由第  $p$  項的解得出：

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_k^{(p+1)}(t) \approx \sum_n H'_{kn} a_n^{(p)}(t) e^{i\omega_{kn}t} \dots\dots\dots(5)$$

在第一項的近似中，我們先假設系統在初始時處在  $m$  態，因此  $da_k^{(0)}(t)/dt = 0$ ，此式表示  $a_k^{(0)}$  不隨時間改變，為一常數，再將(5)式積分可得：

$$i\hbar a_k^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^t dt' H'_{km}(t') e^{i\omega_{km}t'} \dots\dots\dots(6)$$

接著假設在  $t=0$  時微擾的力加入系統中，且在  $0 \leq t' \leq t$  的時間內為常數，式(6)可積出結果：

$$i\hbar a_k^{(1)}(t) \approx 2H'_{km} e^{i\omega_{km}t/2} \left( \frac{\sin \omega_{km} t/2}{\omega_{km}} \right)$$

因此，在能態  $m$  躍遷到能態  $k$  的機率  $P_k(t)$

$$P_k(t) = |a_k(t)|^2 \approx \frac{4|H'_{km}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \omega_{km} t/2}{\omega_{km}^2} \dots\dots\dots(7)$$

由上式正比於  $\text{sinc}^2 \omega_{km}$ ，因為 sinc 函數在變數為零時有最大值，因此當  $\omega_{km} = 0$ ，兩能態間的躍遷機率最大，也就是說，只有當入射光子的能量剛好等於兩能階之間的能量差時，此電子吸收光子能量躍遷到導帶上的機率最大，所以隨著入射光子的能量增加，光電流的大小也會相對減少，因此在光電導率的譜圖上我們可以看到有突增的峰值，而這些峰值所對應的能量位置就是能階的位置。

### 2.3.2 光電導率實驗裝置

光電導率量測的實驗裝置如圖 2.15 所示，在實驗中，因為我們希望能得到較高的光電流，以減少因為外界的擾動所產生的電流所帶來的誤差，因此我們使用功率較高的氬氣燈(型號：Oriel 公司的 300 瓦之 arc lamp)作為光源，接著讓氬氣燈發出的光通過單光儀，藉由單光儀的波長選擇功能來產生不同波長的單色光，將由單光儀狹縫出來的單色光照射我們的晶體樣品，並使用與暗電導率相同裝置來量測不同波長的光所導致的電導率變化。此時，由於入射光的強度較弱，被激發的載子數較少，因此我們提高晶體樣品的電極兩端所加的偏壓到 500 伏特。我們實驗量測的波長由 790nm 到 450nm，量測的間隔為 5nm，並且由長波長的方向往短波長方向量，這可避免因較高能量的短波長光照射而改變了晶體的狀態，而選擇這一段可見光附近的波長做量測是因為矽酸鈹晶體之感光波長約在綠光 532nm 附近，事實上我們一般所使用的雷射光源也多在可見光的波段中，並且也有一部分原因來自我們儀器的限制。



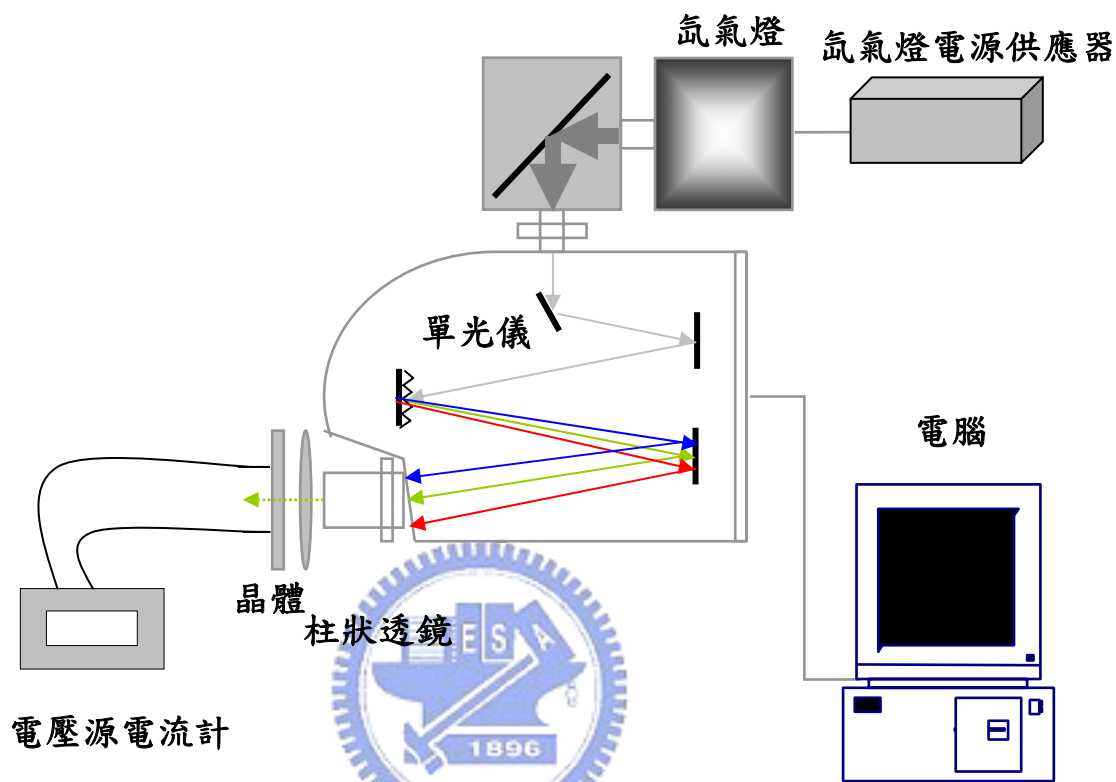


圖 2.15 光電導率量測裝置

### 2.3.3 光電導率量測結果

我們將照光時所量得的電流減去未照光時的電流，並將此差值對單光儀的輸出做均一化，可得光電流對波長的分佈圖。再代入電導率的計算公式可算得圖 2.16 到 2.20 的實驗結果，圖中分別為未摻雜的矽酸鈹晶體及鈦、鈷、鐵、鈷及鋁共同摻雜等元素摻雜的矽酸鈹晶體光電導頻譜。這些結果可與穿透光譜配合來進一步了解能帶結構。

由光電導率的頻譜圖上我們可以發現，在 470nm 位置的地方光電導率都出現了突增值值，也就是它們在距離傳導帶約 2.638eV 的地方有一個能階，所以這個能階應該是矽酸鈹晶體本身的本質雜質能階，和其它元素的摻雜並沒有關係，而這個位置有本質雜質能階的存在，在鈦酸鈹晶體也曾出現，因此我們推斷這個能階可能是硫化物結構晶體的特性。

另外，矽酸鈹晶體在 765nm 波長的地方還有一個能階，而鈷及鋁共同摻雜元素摻雜的晶體中則在 750nm 處還有一個能階，鈷元素摻雜的晶體則在 755nm 處出現另一個能階，鐵元素摻雜的晶體則在 780nm 處還有另一個能階，至於鈦元素摻雜的晶體則在更長波長 790nm 處有另一個能階的存在。我們可以發現鐵及鈦元素的摻雜使得深能階的位置往較長波長方向移動，而鈷及鈷及鋁共同摻雜元素的摻雜則反使深能階的位置往短波長方向移動，由這些能階出現的位置我們可以決定我們要量測繞射效率時所使用的波長，因為這些能階出現的位置都在較長波長處，因此我們使用 633nm 波長的 He-Ne 雷射。

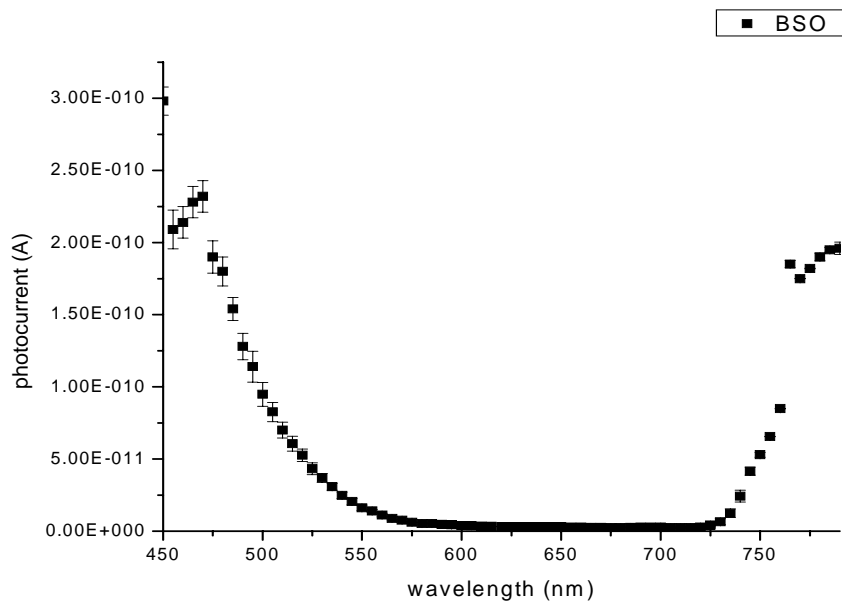


圖 2.16 矽酸鋇晶體光電導率量測結果

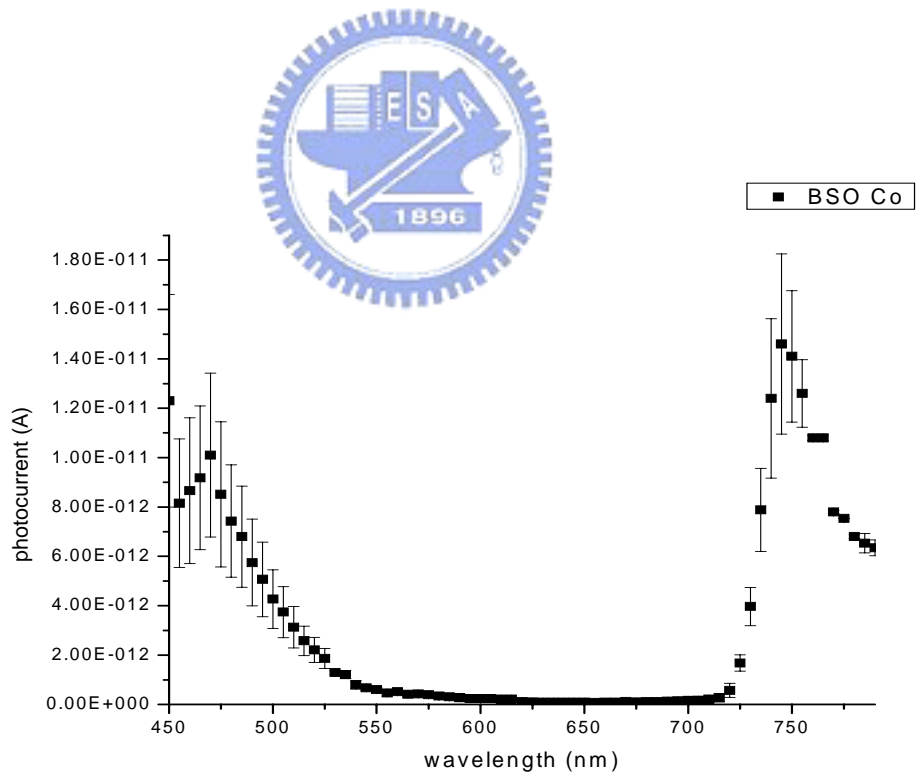


圖 2.17 鈷元素摻雜的矽酸鋇晶體光電導率量測結果

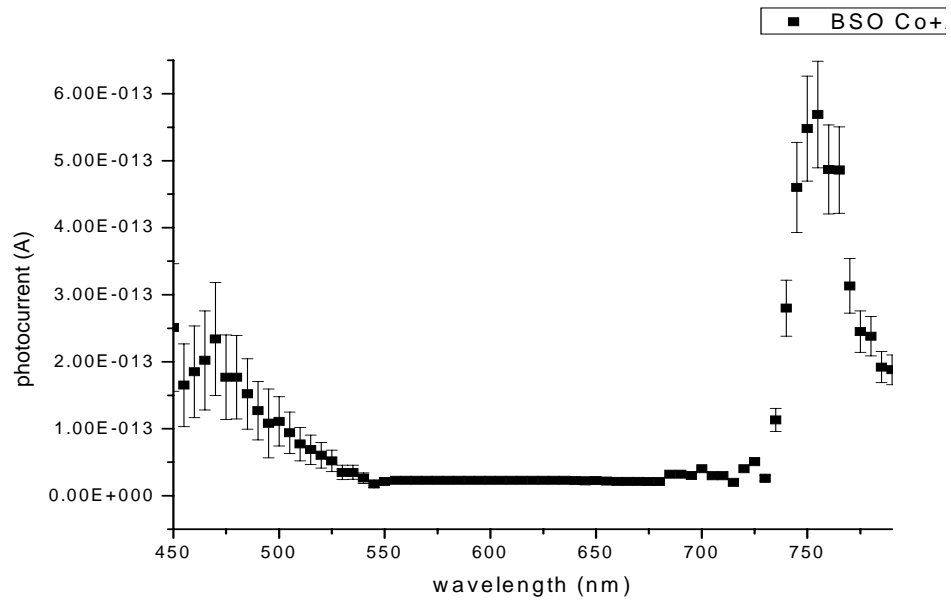


圖 2.18 鈷及鋁元素共同摻雜的矽酸鈹晶體光電導率量測結果

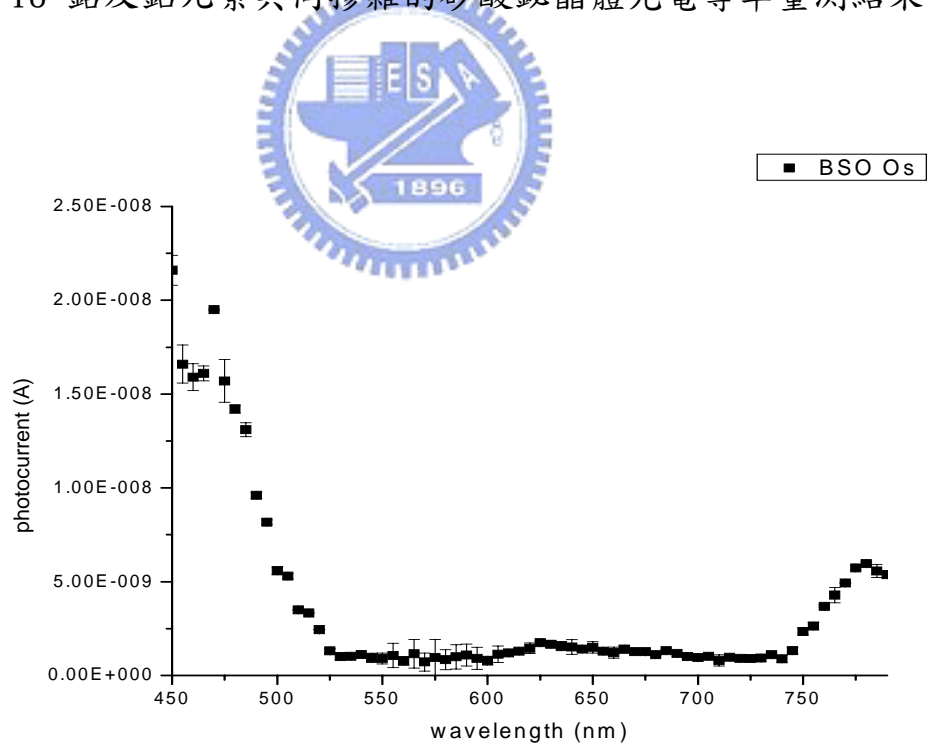


圖 2.19 鐵元素摻雜的矽酸鈹晶體光電導率量測結果

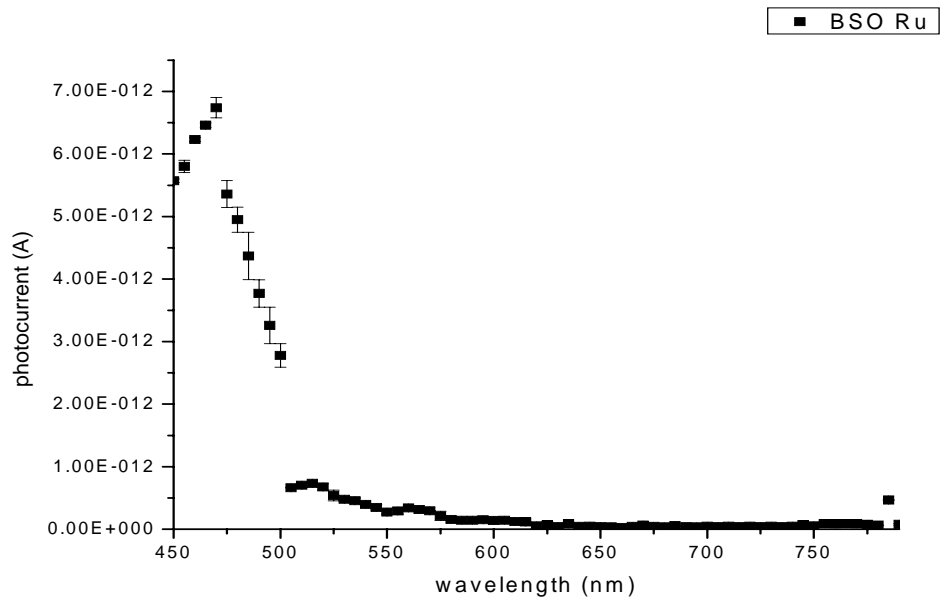


圖 2.20 鈦元素摻雜的矽酸鈹晶體光電導率量測結果



# 第三章

## 繞射效率量測的理論及結果

### 3.1 繞射效率量測理論

在繞射效率的量測實驗中，我們使用的是穿透式的全像儲存方式，其兩束光的入射方向及一些參數如下圖所示，因為我們的光柵是藉由折射率的變化而形成，因此我們儲存的是一個穿透式的相位光柵。在此，我們將直接由兩波耦合的公式出發來推導穿透式體積全像片的繞射效率公式。

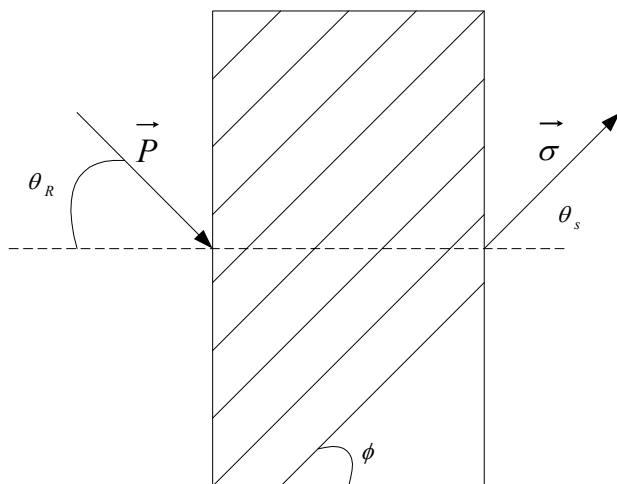
$$\begin{cases} C_R \frac{dR(z)}{dz} + \alpha_o R(z) = -j\kappa S(z) \\ C_S \frac{dS(z)}{dz} + (\alpha_o + j\mathcal{G})S(z) = -j\kappa R(z) \end{cases} \dots\dots\dots (3.1)$$

此處  $C_R = \cos \theta_R$

$$C_S = \cos(2\phi - \theta_R)$$

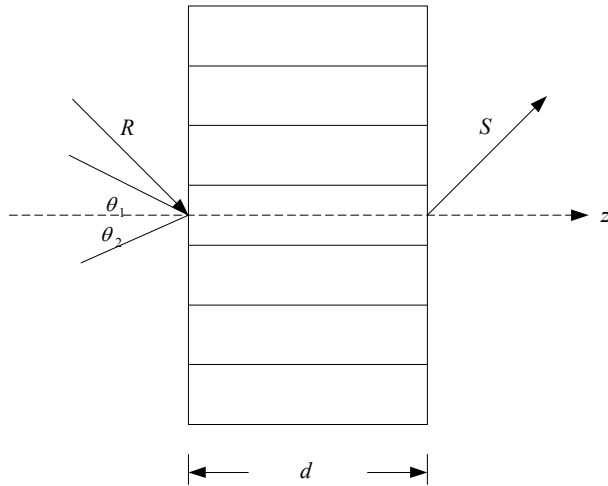
$$\mathcal{G} = \frac{\beta^2 - |\vec{\sigma}|^2}{2\beta}$$

$$\kappa = \frac{1}{2} K_0 n + j\alpha$$



在穿透式的相位光柵中：





我們考慮以下的情況：

$$\alpha_0 = \alpha_1 = 0$$

且光柵條紋垂直入射面

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta \Rightarrow \phi = 0^\circ \quad \theta_B = \theta$$

根據以上的假設，我們可以把 (3.1) 式改寫成：

$$\Rightarrow \begin{cases} C_R \frac{dR(z)}{dz} = -j\kappa S(z) \\ C_S \frac{dS(z)}{dz} + j\mathcal{G}S(z) = -j\kappa R(z) \end{cases} \quad (3.2)$$

此時  $C_R = \cos \theta$

$$C_S = \cos \theta$$

$$\mathcal{G} = \frac{\beta^2 - |\sigma|^2}{2\beta}$$

$$\kappa = \frac{1}{2} K_0 n$$

接著我們把 (32) 式中的第二式再對 Z 微分，然後把第一式帶入

$$\begin{aligned} \therefore C_S \frac{d^2 S(z)}{dz^2} + j\mathcal{G} \frac{dS(z)}{dz} &= -j\kappa \frac{dR(z)}{dz} = j\kappa \frac{j\kappa}{C_R} S(z) = \frac{-\kappa^2 S(z)}{C_R} \\ \Rightarrow C_S \frac{d^2 S(z)}{dz^2} + j\mathcal{G} \frac{dS(z)}{dz} + \frac{\kappa^2 S(z)}{C_R} &= 0 \quad \dots\dots\dots (3.3) \end{aligned}$$

一般這樣的方程式其解為指數形式，因此我們可作如下的假設

$$S(z) = C_1 e^{rz} + C_2 e^{-rz} \dots\dots\dots (3.4)$$

將此解代入 (3.3) 式中，可得

$$C_s r^2 e^{rz} + j\mathcal{G} r e^{rz} + \frac{\kappa^2 e^{rz}}{C_R} = 0$$

將指數項提出來

$$e^{rz} (C_s r^2 + j\mathcal{G} r + \frac{\kappa^2}{C_R}) = 0$$

因為指數項不為零，所以括號中的方程式必須為零，可解得

$$r = \frac{-j\mathcal{G} \pm \sqrt{-\mathcal{G}^2 - 4C_s \frac{\kappa^2}{C_R}}}{2C_s}$$

將上式的解代回 (3.4) 式，可解得 S 如下

$$S(z) = C_1 \exp\left[\left(\frac{-j\mathcal{G} - \sqrt{-\mathcal{G}^2 - 4C_s \frac{\kappa^2}{C_R}}}{2C_s}\right)z\right] + C_2 \exp\left[\left(\frac{-j\mathcal{G} + \sqrt{-\mathcal{G}^2 - 4C_s \frac{\kappa^2}{C_R}}}{2C_s}\right)z\right]$$

接著我們令其中的係數為

$$C_1 = \frac{1}{2\sqrt{1 + \frac{\mathcal{G}}{Kn}}}, \quad C_2 = \frac{-1}{2\sqrt{1 + \frac{\mathcal{G}}{Kn}}}$$

將上式代回解中，將解改寫成：

$$S(z) = \frac{-je^{\frac{-j\mathcal{G}z}{2C_s}}}{\sqrt{1 + \frac{\mathcal{G}}{Kn}}} \sin\left(\sqrt{\frac{-\mathcal{G}^2 - 4C_s \kappa^2}{C_R}} z\right)$$

$$= \frac{je^{\frac{-j\mathcal{G}z}{2C_s}}}{\sqrt{1 + \frac{\mathcal{G}}{Kn}}} \sin\left(\sqrt{\frac{\mathcal{G}^2 z^2}{4C_s^2} + \frac{4C_s \kappa^2 z^2}{4C_R C_s^2}}\right)$$

$$= \frac{je^{\frac{-j\mathcal{G}z}{2\cos\theta}}}{\sqrt{1+\frac{\mathcal{G}}{Kn}}} \sin\left(\sqrt{\frac{\mathcal{G}^2 z^2}{4\cos^2\theta} + \frac{\cos(\frac{1}{2}K_0 n)^2 z^2}{\cos^3\theta}}\right)$$

上式中  $K_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$

接著我們再作如下的假設

$$\Phi = \frac{\pi nd}{\lambda \cos\theta}, \quad \chi = \frac{-\mathcal{G}d}{2\cos\theta}$$

因此其解又可改寫成

$$S(d) = je^{j\chi} \frac{\sin\sqrt{\Phi^2 + \chi^2}}{\sqrt{1+(\frac{\chi}{\Phi})^2}}$$

$$= je^{j\chi} \frac{\sin\Phi\sqrt{1+(\frac{\chi}{\Phi})^2}}{\sqrt{1+(\frac{\chi}{\Phi})^2}}$$



最後我們定義繞射效率為穿透的光強度除以入射的光強度，因此可得繞射效率為（為方便，我們假設入射光的光強度為1）：

$$\eta = \frac{|S(d)|^2}{|R(0)|^2} = \frac{\sin^2\{\Phi\sqrt{1+(\frac{\chi}{\Phi})^2}\}}{1+(\frac{\chi}{\Phi})^2}$$

當我們讀取光柵時，我們以記錄全像光柵時所使用的相同波長之雷射光源來讀取資料，並且以符合佈拉格角(Bragg angle)的入射角度來讀取，此時  $\Delta\lambda = \Delta\theta = 0$ ，亦即  $\chi=0$ ，因此我們可以將繞射效率改寫成  $\eta_b = \sin^2\Phi = \sin^2\left(\frac{\pi nd}{\lambda \cos\theta}\right)$ 。由上式可以發現，因

為繞射效率的值为正弦函数的平方，因此繞射效率會隨著晶體厚度的改變產生顯著的改變，開始時繞射效率可能先隨著晶體的厚度增加而增加，當增加到 100%後，又會隨著晶體厚度的增加而減少，減少到 0%後，再次隨晶體厚度增加而增加，如此呈現一個隨晶體厚度產生具週期性改變的特性。因此如果我們希望晶體繞射效率可到達最大值

時，我們就必須考慮在正弦函數中的這些參數，要正弦函數能夠到最大值，明顯地必須讓 $\Phi = \pi/2$ ，亦即，入射光的角度、入射光的波長、晶體的厚度及折射率的改率這四個參數間必須滿足 $\frac{d}{\cos\theta} = \frac{\lambda}{2n}$  這個關係式。

上面的推導過程中我們並沒有考慮光在晶體被吸收的影響，這些吸收的成因可能來自晶體表面的污點或晶體內部本身對讀取光的一些本質吸收特性，當考慮晶體的吸收影響時，繞射效率需加入因吸收產生的修改項：

$$\eta_b = \exp\left(\frac{-\alpha d}{\cos\theta}\right) \sin^2\left(\frac{\pi n d}{\lambda \cos\theta}\right)$$

上式即著名的 Kogelnik's 公式，其中  $\alpha$  為晶體的吸收係數、 $n$  是晶體的折射率變化、 $d$  為晶體的厚度、而  $\theta$  則為記錄光和參考光之間的夾角。



## 3.2 繞射效率的量測與分析

在我們實際做應用時，我們會在晶體內部記錄全像光柵，在記錄完成後便是要讀取我們已儲存的資料，此時晶體的繞射效率便很重要，因為它決定了我們在讀取時所讀到的光強度，若繞射效率過低，那麼我們的光偵測器便無法讀取到繞射光，也使得我們無法重新讀取到已記錄的資料。從繞射效率對時間的變化關係圖上，我們可以藉由曲線擬合(curve fitting)來計算出晶體的光柵形成時間常數(build-up time constant)及光柵衰減的時間常數(decay time constant)。

### 3.2.1 實驗裝置

我們使用如圖 3.1 的裝置來量測晶體的繞射效率，由之前的能階結構量測之結果，我們發現我們所使用的五個晶體其較深能階的位置都出現在較長波長約 750nm 以上，因此我們可以使用波長為 633nm 的 He-Ne 雷射做為光源來做量測，而因為矽酸鈹晶體的反應時間很快，我們必須使用反應時間較快的光偵器來偵測晶體的繞射光，而為了完整記錄晶體的光柵形成及衰減的行為，我們使用了即時全像光柵讀取方式。

在裝置圖中，He-Ne 雷射的光源由雷射出射後，先經過  $\lambda/2$  玻片(此玻片可用來調整稍後在經過偏極化分光器後所分開的兩束光  $I_S$  及  $I_R$  的光強度)，接著再經過具有偏極化功能的分光器，此分光器將入射光束分成兩束，由偏極化分光器的特性可知，從偏極化分光器測面出射的光其偏極化方向為 S 偏極化，而直接穿透偏極化分光器的光束則為 P 偏極化，但我們在記錄光柵時，需要使用兩束相同偏極化方向的光來記錄(理論上只要兩束光的偏極化方向不是互相垂直即可，但若兩束光的偏極化方向相同時，光束的強度不會再被衰減)，因此我們在直接通過偏極化分光器的光束再加上另一個  $\lambda/2$  玻片，藉由調整這個  $\lambda/2$  玻片的方向我們即可使這束光的偏極化方向變成 S 偏極化，為了控制記錄及讀取光柵，我們在這束光後面加上一個光遮蔽器，然後再使通過偏極化分光器的這兩束光交會在我們的晶體中，藉由光折變效應來記錄光柵。在記錄完成後。我們使用另一台同樣為 633nm 波長的 He-Ne 雷射作為讀取光源來讀取已記錄好的

光柵，我們將此讀取光以平行  $I_s$  光束的方向來讀取光柵，此時繞射光產生在  $I_s$  光束的路徑上，因此，我們在  $I_s$  光的路徑上再擺上一個分光鏡(這個鏡可使垂直入射的光通過，而傾斜入射的光束則會以相同於入射角的反射角度反射)，最後再以光偵測器偵測此反射光的強度。其中光遮蔽器的開或關由其控制器作機械式的控制，而光偵測器測得的數據存取則由電腦來控制。因為我們使用的光偵測器在電腦取值時，需經過類比-數位的轉換，因此，我們在電腦上讀到的值需再轉換成繞射效率。

從理論的推導中我們知道，兩束光的記錄夾角會影響晶體的繞射效率，但是因為這些摻雜的晶體尚未被大量地研究，因此我們對於這些晶體內的一些參數還不是很了解，所以我們只能大略地推估矽酸鋇晶體的最大繞射效率約出現在兩束光的夾角約為  $15^0$  時，因此在我們的繞射效率量測實驗中，為了方便比較各晶體的繞射效率，我們皆使用這個角度做為兩束光的記錄夾角。



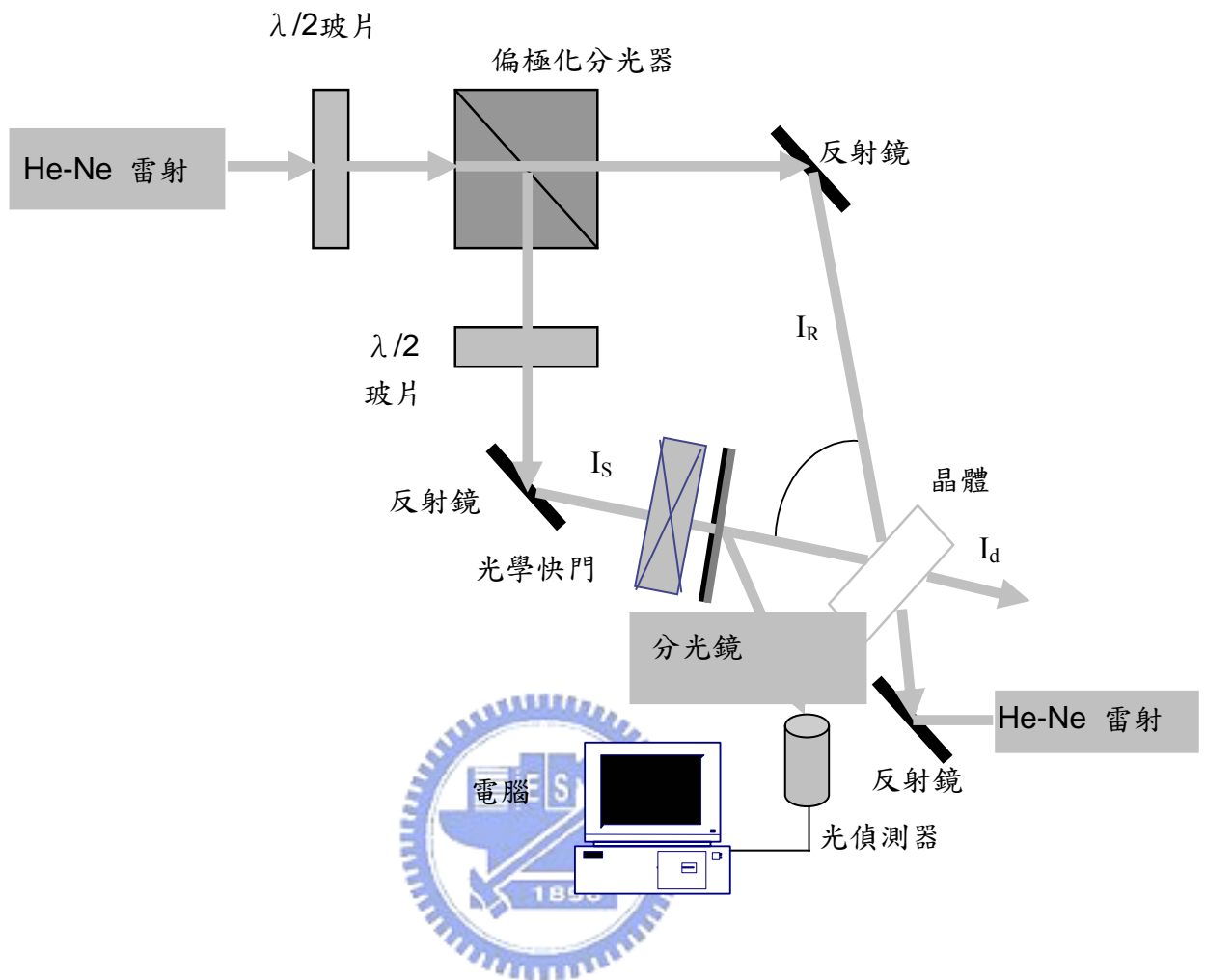


圖 3.1 繞射效率量測實驗裝置圖



### 3.2.2 繞射效率的量測結果及分析

在量測繞射效率時，我們以晶體塊材作為量測的材料，其大小如下表所示：

晶體樣品	晶體的大小
矽酸鈹晶體	1cm×0.95cm×1.13cm
鈦元素摻雜之矽酸鈹晶體	0.634cm×1.134cm×0.92cm
鐵元素摻雜之矽酸鈹晶體	0.635cm×0.565cm×1.055cm
鈷及鋁元素共同摻雜之矽酸鈹晶體	0.706cm×0.672cm×0.582cm

表 3.1 量測繞射效率時的晶體塊材大小

我們分別將各個晶體的繞射效率以圖 3.2 到圖 3.5 來表示，從圖中我們可以看到似乎未摻雜的矽酸鈹晶體其繞射效率最大，但是由繞射效率的計算公式中我們知道，晶體的繞射效率和晶體的厚度有關，因此我們必排除晶體厚度的影響，所以我們使用前面理論中提到的繞射效率計算公式  $\eta_b = \exp\left(\frac{-\alpha d}{\cos\theta}\right) \sin^2\left(\frac{\pi nd}{\lambda \cos\theta}\right)$ ，將繞射效率換算成晶體的折射率變化，以排除晶體厚度的對繞射效率之影響，將其表示於下表中：

晶體樣品	折射率的變化量
矽酸鈹晶體	6.05E-06
鈦元素摻雜之矽酸鈹晶體	1.33E-05
鐵元素摻雜之矽酸鈹晶體	6.14E-06
鈷及鋁元素共同摻雜之矽酸鈹晶體	8.94E-06

表 3.2 各種晶體的折射率變化量

從上表我們可清楚地看到，鈦元素摻雜的矽酸鈹晶體其折射率的改變量最大，其值為 1.33E-05，而鈷及鋁元素共同摻雜的矽酸鈹晶體其折射率的改變量次之，其值為 8.94E-06，接著為鐵元素摻雜的矽酸鈹晶體其折射率的改變量為 6.14E-06，而未摻雜


的矽酸鈹晶體其折射率的改變量最小，只有  $6.05E-06$ ，這表示這些摻雜可以增加矽酸鈹晶體內能階上的載子濃度，使得參與反應的載子數增加，而參與反應的載子數增加時，空間電場的強度也隨之增加，當然在通過一階電光效應後所產生的折射率改變也相對地增加了。

由前面的理論說明可知，我們可由繞射效率對時間的變化圖中，藉由曲線擬合 (curve fitting) 來計算出晶體的光柵形成時間常數 (build-up time constant) 及光柵衰減的時間常數 (decay time constant)。其中擬合光柵形成時間常數時我們使用如下的指數函數

$$\eta \sim A \left( 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_b}\right) \right), \tau_b \text{ 即為光柵形成時間常數, 類似地, 在擬合光柵衰減時間常數時}$$

我們使用如下的指數函數  $\eta \sim A \left( \exp\left(\frac{-t}{\tau_d}\right) \right)$ ,  $\tau_d$  即為光柵衰減時間常數，將此結果整理

如下表：



晶體樣品	光柵形成時間常數 $\tau_b$ (s)	光柵衰減時間常數 $\tau_d$ (s)
矽酸鈹晶體	3.608	0.722
鈦元素摻雜之矽酸鈹晶體	0.08	0.019
鐵元素摻雜之矽酸鈹晶體	0.457	6.817
鈷及鋁元素共同摻雜之矽酸鈹晶體	0.305	0.065

表 3.3 各種晶體的光柵形成及衰減時間常數

由上表中容易對四個晶體做一個比較，我們看到鈦元素摻雜的矽酸鈹晶體其光柵形成時間常數及光柵衰減的時間常數皆為四個晶體中最快的，其值分別為  $\tau_b=0.08$ (s)、 $\tau_d=0.019$ (s)，而鈦元素摻雜的矽酸鈹晶體其光柵形成時間常數及光柵衰減的時間常數居次，其值分別為  $\tau_b=0.305$  (s)、 $\tau_d=0.065$  (s)，至於接下來的鐵元素摻雜的矽酸鈹晶體，從其繞射效率對時間的變化圖上看來，其表現出來的行為明顯地異於其它的晶體，

當我們在記錄光柵時，其繞射效率隨著時間增加，但在達到一個極大值後開始隨著時間的增加而減少，當我們關掉記錄光用讀取光來讀取時，其繞射效率會突然快速增加，然後再降到零。這樣的一個特性非常的特別，猜想可能是因為晶體中的電子—電洞競爭(electron-hole competition)，或是因為晶體中的光致色變效應所記錄的振幅光柵的影響，這部分需要再作電子及電洞在此晶體中的行為量測（如：電子及電洞的遷移），我們才能知道在此晶體中電子及電洞對晶體在記錄光柵時的影響。

因此在鐵元素摻雜的矽酸鈹晶體中我們只選擇了在記錄時繞射效率上的曲線及讀取時繞射效率下降的曲線來作曲線擬合，所得到的結果為  $\tau_b=0.457$  (s)、 $\tau_d=6.817$  (s)，最後未摻雜的矽酸鈹晶體其結果為  $\tau_b=3.608$  (s)、 $\tau_d=0.722$  (s)，為四個晶體中反應時間最長的，因此這些摻雜都增加了矽酸鈹晶體的折射率變化量及其反應時間，而這些摻雜中又以鈦元素的摻雜使矽酸鈹晶體的折射率變化最大且其反應時間也快了許多。

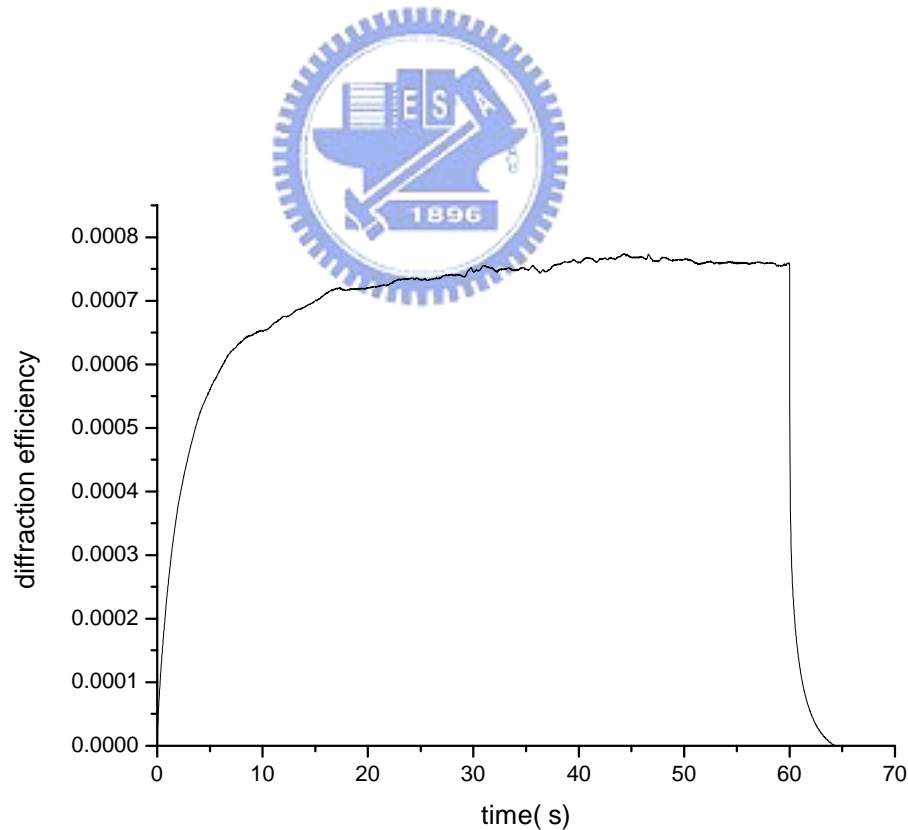


圖 3.2 矽酸鈹晶體的繞射效率隨時間變化圖

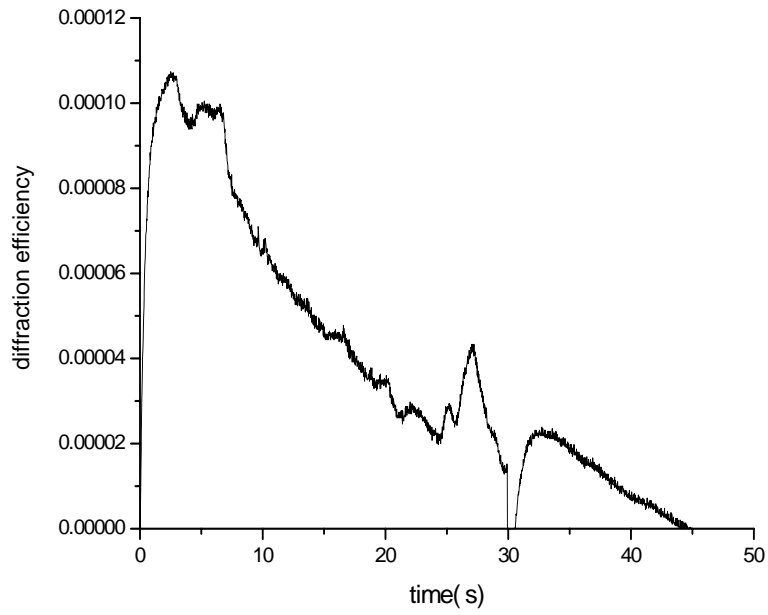


圖 3.3 鐵元素摻雜的矽酸鈹晶體之繞射效率隨時間變化圖

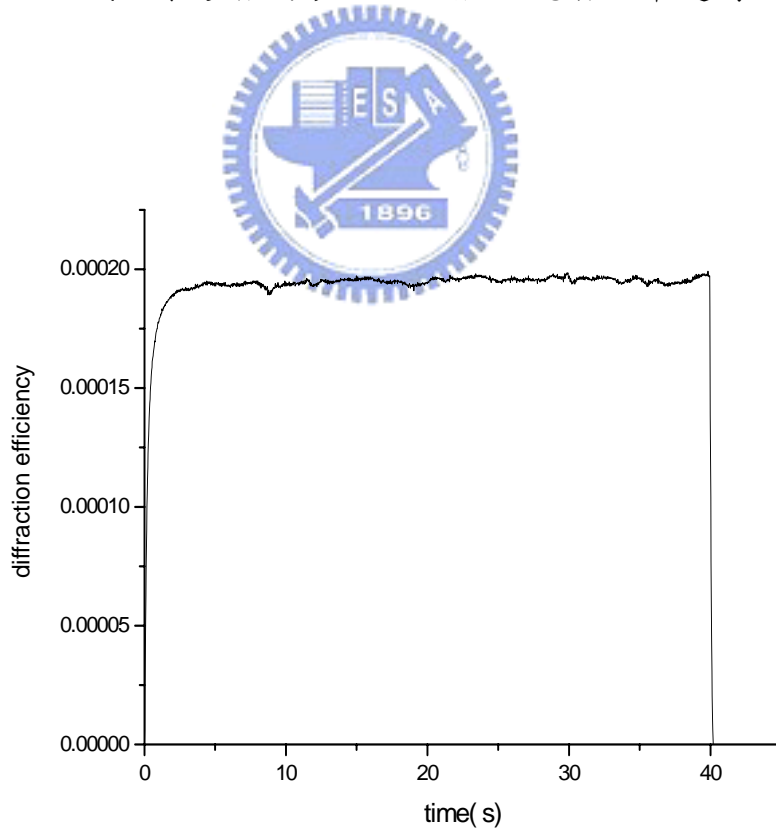


圖 3.4 鈷及鋁元素共同摻雜的矽酸鈹晶體之繞射效率隨時間變化圖

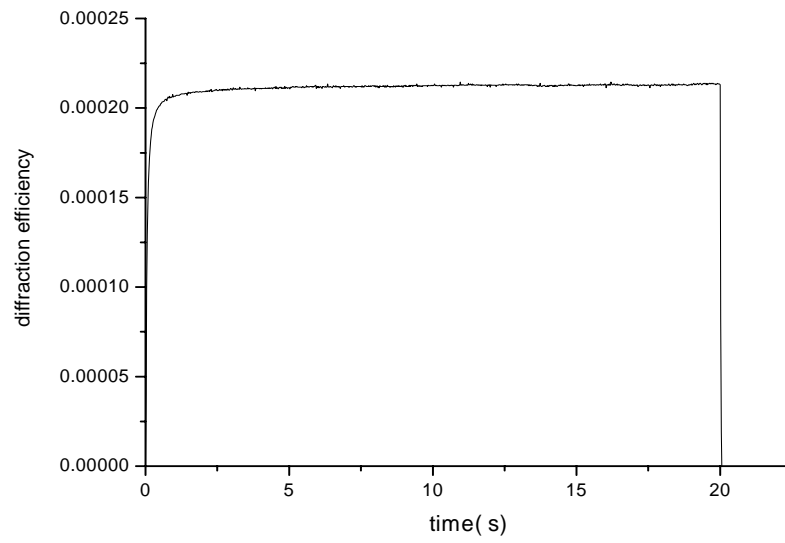


圖 3.5 鈣元素摻雜的矽酸鈣晶體之繞射效率隨時間變化圖



# 第四章

## 結論

使用體積全像來儲存資訊的方法，運用了光學平行處理的特點，可以一次存取大範圍的二維資料，並且可在同一塊區域內重複儲存多組資料使資料密度提高，因此，這樣的儲存方法擁有高資訊傳輸速度，以及高儲存密度。因此體積全像資料儲存成為當前資訊儲存研究領域中，被視為極具潛力的一項技術。根據不同的應用，我們需要具有不同光折變特性的材料。藉著在材料中摻雜不同的元素，我們可以改變材料的特性，諸如感光波長、電子遷移率等等，所以，如果能了解不同的摻雜元素或是不同的摻雜濃度對晶體特性的影響，我們就可以進一步應應不同需求而製造出最佳化的光折變晶體。

之前的研究已發現在鈦酸鋇晶體中摻雜釷元素，可以使雜質能階往長波長方向移動，但是由於鈦酸鋇晶體無法長出大體積的塊材，因此本論文另外選擇了未摻雜的矽酸鋇晶體及摻雜過渡元素的矽酸鋇晶體來作為研究的對象，希望藉由研究其能階結構找出這些能階的位置對於我們記錄全像光柵時的影響，也希望能使雜質能階的位置往長波長方向移動，並且若能夠找到合適的摻雜元素及甚至這些元素的摻雜對光折變效應的參數之影響，那麼我們便可根據不同的應用需要選擇我們要使用的晶體及元素的摻雜。

藉著穿透光譜的量測與分析，我們可以粗略的知道摻雜對晶體所造成的可能的能階位置；而熱活化能的量測可以讓我們知道淺能階的位置，這些淺能階的位置是影響全像光柵的暗衰減時間常數的重要因素。在光電導率量測實驗中，由光電導率由突增的位置我們可以比較精確的指出雜質能階的位置，進而推論摻雜對雜質能階生成的影響，而這些雜質能階上的載子則是形成光柵最重要的因素。最後我們再藉由繞射效率對時間變化情形的量測，了解這些能階對我們記錄全像光柵的影響，我們將這些量測的結果整理如下：

1. 所有摻雜的矽酸鋇晶體其穿透率都降低了，其中鐵、鈷及鈷和鋁共同摻雜的晶體會



將矽酸鋇的穿透肩往短波長方向移動，而鈦元素摻雜的晶體則將穿透肩往長波長方向移動。

2. 在比較這些晶體在漂白態及變色態的穿透率之後，發現所有的晶體都出現了光致色變效應，這顯示他們都具有至少兩個能階以上，這一點也在後面的暗電導率及光電導率的量測實驗中，我們量到了不只一個能階而得到了證實。
3. 在熱活化能的實驗中，我們發現在低溫(室溫到 80°C 之間)，電導率的對數與溫度倒數之間並不是呈現線性關係，我們推測是因為在室溫下熱沒有辦法激發淺能階上的載子，只有在比較高溫的時候，熱活化能能階上的載子才會被激發，而主宰整個溫度和電導率的變化。換句話說，當熱活化能越大，則熱活化能能階開始主宰電導率變化的溫度也就越高。這一點在暗電導率的實驗上我們可以獲得證實，發現在鈦及鐵元素摻雜的矽酸鋇晶體中，因其熱活化能較低，所以它們的電導率之對數與溫度倒數之間的線性關係一直從高溫延續到室溫，而熱活化能較高的鈷元素及鈷和鋁元素共同摻雜及完全未摻雜的矽酸鋇晶體其電導率之對數與溫度倒數之間的關係只在較高溫時符合線性關係，也因此我們在做曲線擬合時，只取這幾個晶體在較高溫度下所呈現的線性關係部分而已。
4. 從熱活化能的量測實驗，可看到摻雜會使熱活化能減小，其中鈦元素及鐵元素的摻雜有較明顯的變化。
5. 而在光電導的頻譜圖中我們發現，除了在 470nm 處五個晶體都有能階存在外，在長波長 750nm 附近也都看到這些晶體有能階的存在，這也使用我們在接下來的繞射效率實驗中選用較便宜的 He-Ne 雷射作為光源。
6. 最後在繞射效率對時間變化的量測實驗中，我們看到了淺能階對光柵讀取時的影響，當淺能階位置越靠近傳導帶時，光柵的衰減速度越快。
7. 我們也在繞射效率對時間變化的量測實驗中發現了鐵元素摻雜的矽酸鋇晶體其特殊的行為，這個特別的行為值得我們深入再探討，初步認為這個行為的產生原因為晶體中電子-電洞的競爭或是由於光致色變效應所產生的振幅光柵所引起的，不過這一部分需要再做一些實驗才能得到證實。



8. 從全像光柵的繞射效率實驗中，也可看到摻雜會增加晶體的折射率變化量，其中又以鈦元素摻雜的晶體其折射率的變化量最大。

由以上的實驗結果，我們發現矽酸鈹晶體亦有可能使用鈦元素及鐵元素的摻雜來使其感光波長往長波長方向移動，但是鐵元素摻雜的晶體在記錄全像光柵時，在記錄一段時間後繞射效率會降低，這樣的特性並不是我們希望的，因此鐵元素的摻雜不如鈦元素摻雜的晶體來得好，而且最大的折射率變化量及最快反應時間也在摻雜鈦元素的晶體中出現，因此鈦元素的摻雜能使矽酸鈹晶體產生我們所期望的改變，若我們能夠進一步知道鈦元素的摻雜濃度增加時，矽酸鈹晶體的雜質能階出現位置是否會像鈦酸鈹晶體一樣往更長波長方向移動，這樣我們就可以藉由調整鈦元素的摻雜濃度來控制我們希望的感光波長位置，如此一來，我們就可以使用更便宜的半導體雷射作為光源，並使用可製做成大體積塊材的矽酸鈹晶體做為商業化量產的材料。



## 參 考 文 獻

- [1] A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, "Optically induced refractive index inhomogeneities in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ ," Appl. Phys. Lett., vol9, pp.72-74, 1966.
- [2] F.S. Chen, J.T. LaMacchia, D.B. Fraser, "Holographic storage in Lithium Niobate" Appl. Phys. Lett. 13, 223(1968)
- [3] N. V. Kukhtarve, V. B. Markov, S. G. Odoulov, M. S. Soskin, and V. Vinetskii, "Holographic storage in electropic crystals. I. steady state", Ferroelectrics, Vol.22, P.949, 1979.
- [4] J. Feinberg, D. Heiman, A. R. Tanguary, Jr., and R. Hellwarth, "Photorefractive effects and light-induced charge migration in barium titanate", J. Appl. Phys., Vol.51, P.1297, 1980.
- [5] M. B. Klein and G. C. Valley, "Beam coupling in  $\text{BaTiO}_3$  at 442nm", J. Appl. Phys., Vol.57, P.4901, 1985.
- [6] F. P. Strohkendl, J. M. C. Jonathan, and R. W. Hellwarth, "Hole-electron competition in photorefractive gratings", Opt. Lett., Vol.11, P.312, 1986.
- [7] G. C. Valley, "Simultaneous electron/hole transport in photorefractive materials", J. Appl. Phys., Vol.57, P.3363, 1986.

- [8] P. Tayebati and D. Mahgerefreh, "Theory of the photorefractive effect for  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  and  $\text{BaTiO}_3$  with shallow traps", J. Appl. Phys., Vol.5, P.4082, 1991.
- [9] P. Tayebati, "Effect of shallow traps on electron-hole competition in semi-insulating photorefractive materials", J. Opt. Soc. Am. B, Vol.3, P.415, 1992.
- [10] K.H. Jürgen Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, and S. Mahajan (eds.) "Bismuth Germanate, Titanate, and Silicate." Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp.637-642 (2001)
- [11] K.H. Jürgen Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, and S. Mahajan (eds.) "Photorefractive Materials." Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp.6955-6960 (2001)
- [12] L. Arizmendi, J.M. Cabrera, and F. Agulló-López: "Material properties and photorefractive behaviour of BSO family crystals" Int. J Optoelectronics 7 149-180 (1992)
- [13] S. Riehemann, F. Rickermann, V.V. Volkov, A.V. Egorysheva, G. Von Bally, "Optical and Photorefractive Characterization of BTO crystals doped with Cd, Ca, Ga, and V" J. Nonlinear Opt. Phys. & Mat., Vol. 6, No. 2 235-249 (1997)
- [14] V. Marinova, " Optical Properties of photorefractive  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  single crystals doped with Al, P, Ag, Cu, Co and Al + P ", VACUUM, vol.58, pp.408-414, 2000.
- [15] V. Marinova, S H Lin, V Sainov, M Gospodinov and K Y Hsu, " Light-induced properties of Ru-doped  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  crystals ", Journal of Applied Physics, vol.89, no. 5, 2001.