

國立交通大學

光電工程學系

碩士論文

體積全像拉曼濾波片之研究

Research on Volume Holographic Raman Filter



研究 生：陳立偉

指 導 教 授：許根玉 教 授

林烜輝 教 授

中華民國九十六年七月

# 體積全像拉曼濾波片之研究

## Research on Volume Holographic Raman Filter

研究 生：陳立偉

Student : Li-Wei Chen

指 導 教 授：許根玉

Advisor : Ken-Yuh Hsu

林 煒 輝

Shiuan Huei Lin

國 立 交 通 大 學



A Thesis

Submitted to the 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 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 六 年 七 月

# 體積全像拉曼濾波片之研究

學生：陳立偉

指導教授：許根玉 教授

林烜輝 教授

國立交通大學



## 摘要

本論文將闡述如何利用穿透式體積全像的技術製作拉曼光譜分析中所需要的窄頻寬濾波片，稱之為拉曼濾波片。首先，在簡單的描述拉曼光譜之後，我們將描述穿透式體積全像片的繞射特性，並以拉曼光譜儀的需求為參考，作為此種濾波片元件的分析指標；接下來我們將說明光學實驗的設計與分析，並利用本實驗室已經趨近成熟的體積全像高分子材料PQ-PMMA製作出拉曼濾波片。之後將以體積全像製作法來進行製作濾波片，測量其繞射效率，並比較理論模擬數值與實驗結果。此研究成果所製作出的濾波片頻寬小於  $1\text{nm}$ ，可以適用於量測拉曼位移量大於  $153.6\text{cm}^{-1}$  信號範圍。

# Research on Volume Holographic Raman Filter

Student : Li-Wei Chen

Advisors : Ken-Yuh Hsu

Shiuan-Huei Lin

**Institute of Electro-Optical Engineering**

**National Chiao Tung University**



This thesis describes how to utilize transmission volume holographic technology to produce a narrow band filter which can be used in Raman spectral analyses. This filter is also referred to as Raman filter. The thesis starts with the introduction of the Raman spectrum, and then describe the diffraction characteristic of transmission type volume hologram which will be applied for designing the Raman filter. We also define some criteria for evaluating performance of the designed Raman filter by consulting the requirements of the Raman spectrometer.

In this study, the designed filter is fabricated by using the photopolymer material PQ-PMMA with the volume holographic method. Following the description of the design of the optical experiment, we measure its diffraction efficiency, and compare experimental results with theoretical simulations. The band of the filter that we produced can achieve smaller than 1nm, and it can be used for measuring the Raman shift whose range is greater than  $153.6\text{cm}^{-1}$ .

# 誌謝

碩士的生涯一下就過去了，也代表學生的生活將要告一段落，從驚訝自己考上交大光電所到畢業的這個研究生生活中，我學到了不只課業上的知識，還有做人處事的道理，這些都是往後在出社會的寶典，而這些寶典都來自於我們和藹可親的許根玉老師，以及面惡心善的林烜輝老師，在他們不斷的訓練傳授下，雖然還沒學到他們的百分之百的功力，但多少也學到一點皮毛，因此在這裡要大大的感謝兩位老師的教導，再加上一群一直幫我打拼的好師兄弟們：男哥、建舜、仁崇、柏霖、俊華以及阿芫，在大伙的大力幫忙下，使我的研究生生活過的很開心也很充實，尤其是柏霖學長的幫忙真的是很大很大，常因為我的疏忽而讓他挨老師罵，真不好意思，在此真的非常的感謝這群好師兄弟們，也期望他們能將我們這個光學計算門派繼續的發揚光大。

再來要感謝我的父母，在他們的關懷支持下，使我的研究生生活無憂無慮，過著衣食無缺的日子，能盡心盡力的完成我的碩士學位，也要感謝一直陪伴在我身邊的美鈴，有著她無時無刻的督促陪伴下，才能順順利利的度過一些難關，最後要感謝的就是一群好同學，以及兩位好室友：奎佐和包包，在他們的鼎力扯後腿，不斷的嘮叨帶壞下，使我更加的努力且愉悅的完成這個學業。

要感謝的人很多可能由遺忘的，所以凡是在我學習期間幫助我，鼓勵我，支持我的有名無名人士們，在此獻上最真誠的感謝，謝謝你們。

みなさん、ありがとうございました！

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 序論.....	1
1-1.    全像術的簡介.....	1
1-2.    體積全像簡介.....	4
1-3.    體積全像拉曼濾波片簡介.....	5
1-3-1.    拉曼光普簡介.....	5
1-3-2.    拉曼光譜的應用.....	8
1-3-3.    拉曼光譜儀系統架構及主要元件.....	8
1-3-4.    市售拉曼濾波片概況.....	10
1-4.    論文架構.....	12
第二章 體積全像拉曼濾波片的原理與設計.....	13
2-1.    體積全像之耦合波理論.....	13
2-1-1.    穿透式體積光柵.....	14
2-1-2.    反射式體積光柵.....	21
2-2.    拉曼濾波片之設計.....	28
2-2-1.    設計參數.....	28
2-2-2.    電腦模擬.....	31

第三章 體積全像拉曼濾波片的製作與量測.....	34
3-1.    體積全像材料(PQ-PMMA)製作.....	34
3-2.    體積全像拉曼濾波片製作及其特性之量測.....	37
3-3.    討論.....	48
第四章 結論.....	51
參考文獻.....	53



## 表目錄

### 第一章

表 1.1 正常結膜以及有症狀結膜的拉曼頻帶位置及其對應的分子 ..... 7

表 1.2 凹槽型濾波器各公司規格比較表 ..... 11

### 第三章

表 3.1 實驗結果與理論計算比較表 ..... 49

表 3.2 圖 3.13(a)(b)理論計算比較表 ..... 50



# 圖目錄

## 第一章

圖 1.1 全像拍攝簡示圖.....	1
圖 1.2 同軸全像.....	2
圖 1.3 離軸全像.....	3
圖 1.4 瑞利散射、史托克散射以及反史托克散射的簡單示意模型圖.....	6
圖 1.5 (a) 正常人的結膜與 (b) 有症狀的結膜的拉曼光譜圖.....	7
圖 1.6 標準的拉曼散射實驗系統.....	9
圖 1.7 拉曼濾波器.....	10

## 第二章

圖 2.1 布拉格繞射表面配置 (a) 穿透式體積全像光柵 (b) 反射式體積全像光柵.....	13
圖 2.2 角度變化向量圖 (A) $\Delta\alpha=0$ (B) $\Delta\alpha\neq0$ .....	18
圖 2.3 波長變化向量圖 (A) $\Delta\alpha=0$ (B) $\Delta\alpha\neq0$ .....	20
圖 2.4 入射角度對 3dB 寬圖.....	26
圖 2.5 典型的凹槽型濾波器之穿透光譜特性曲線.....	29
圖 2.6 穿透式體積全像拉曼濾波器設計示意圖.....	32
圖 2.7 (a) 穿透率對空氣中入射角度變化圖 (b) 穿透率 dB 值對空氣中入射角度變化圖。.....	32
圖 2.8 (a) 穿透率對入射波長變化圖 (b) 穿透率 dB 值對入射波長變化圖.....	32

## 第三章

圖 3.1 清洗玻璃流程圖。.....	34
圖 3.2 模子的製作.....	35
圖 3.3 材料切割.....	36
圖 3.4 繞射效率對曝光時間光路架設圖.....	38
圖 3.5 繞射效率對曝光時間曲線圖。.....	38

圖 3.6 穿透式體積全像光柵利用 514nm 綠光雷射紀錄的光學系統.....	40
圖 3.7 穿透式體積全像光柵利用 514nm 氩離子雷射讀取的光學系統.....	41
圖 3.8 (a) 圖為繞射效率對曝光時間曲線圖 (b) 圖為繞射效率對入射角度變化曲線圖。.....	42
圖 3.9 (a) 圖為繞射效率對曝光時間曲線圖及 (b) 圖為在靜置後繞射效率對入射角度變化曲線圖。.....	44
圖 3.10 (a) 圖為繞射效率對曝光時間曲線圖 (b) 圖為在靜置且調變讀取光強度後繞射效率對入射角度變化曲線圖。.....	46
圖 3.11 (a) 圖為中上位置的材料的繞射效率對曝光時間曲線圖 (b) 圖為在靜置半小時且調變讀取光強度後繞射效率對入射角度變化曲線圖。.....	47
圖 3.12 (a) 實驗數據繞射效率圖形 (b) 模擬計算圖形.....	49
圖 3.13 (a) 改變調變折射率重新計算的理論繞射效率曲線 (b) 改變厚度後重新計算的理論繞射效率曲線.....	49
圖 3.14 繞射效率對入射波長變化圖 (a) 實驗數據圖形 ,(b) 模擬計算圖形.....	50



# 第一章 序論

## 1-1 全像術簡介

全像術(Holography)<sup>(1)</sup>是一種紀錄在二維平面卻能顯示出三維圖像的影像技術。以傳統的影像技術而言，例如：照相術，它是藉由透鏡系統將三維的景象記錄在感光的平面上，更或者簡單利用不反光屏幕上的小針孔將景象紀錄再感光底片上，但是記錄下來的僅僅是原始景象的強度分布，而其他包含景象重要資訊的相位等，則就會喪失掉了。而全像的獨特性質就是它能完整的把一個物體的資訊包含相位以及振幅通通的記錄下來，而因為許多的感光材料只能紀錄強度變化，因此全像必須將相位資訊轉換成強度變化來達成紀錄。全像紀錄時它是利用一個同調光源，會分成參考波以及照射物體後的物體散射波，然後兩者干涉同時照射在紀錄材料上，由圖 1.1(a)所示，經過處理完成紀錄的底片我們會稱其為全像片，而我們要重建讀取時，必須以同樣的參考光源同方向的照射底片，則觀察者在底片的另一面就會看到我們所拍攝的物體好像在原來的地方一樣，如圖 1.1(b)。

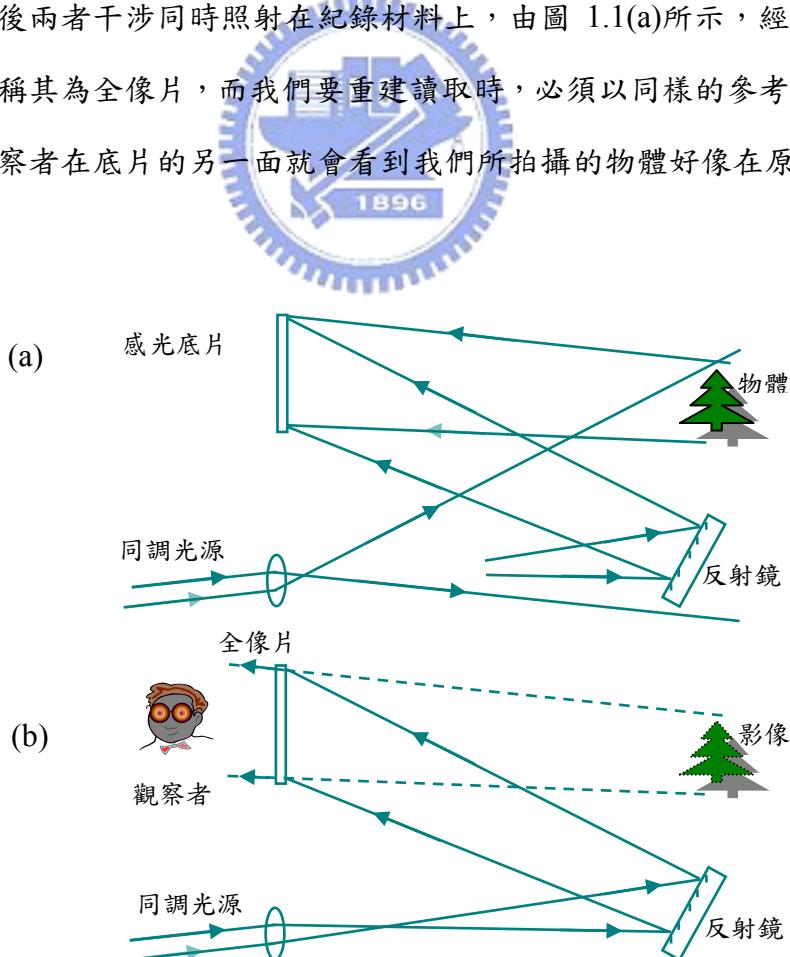


圖 1.1 全像拍攝簡示圖(a) 記錄 (b) 重建

全像術是由蓋伯(Gabor)在 1948 年所提出，當時他是為了提高電子顯微鏡的解析度提出的一個技術，而他也在 1971 年因為這項技術發明而得到了諾貝爾物理獎。全像術(Holography)的名稱是由希臘字而來，Holo 代表著全部(whole)，graphein 代表著記錄(writing)，也就是說全像可以完整的紀錄一個波所有的訊息，包括它的振幅以及相位。可惜這項技術在當時遭遇到兩個困難點，主要的困難點在於沒有適合的高強度同調光源可以用來記錄，另外一個則是不能將影像虛像以及實像分離(稱此為同軸全像如圖 1.2)，因而使得這項技術沉默了許多年，雖然如此，但是蓋伯卻建立了對近代三維影像和全像的基本架構。

一直到了 1960 年代，具有高同調性和高強度的光源：雷射的發明，克服了蓋伯的第一個困難點，爾後，利斯(Leith)和厄普尼克(Upatnieks)利用斜向離軸的概念(稱此為離軸全像，如圖 1.3)，也就是成功的將虛像以及實像分離開來，克服了蓋伯的第二個困難點，進而使得全像術廣泛的被科學家所研究。

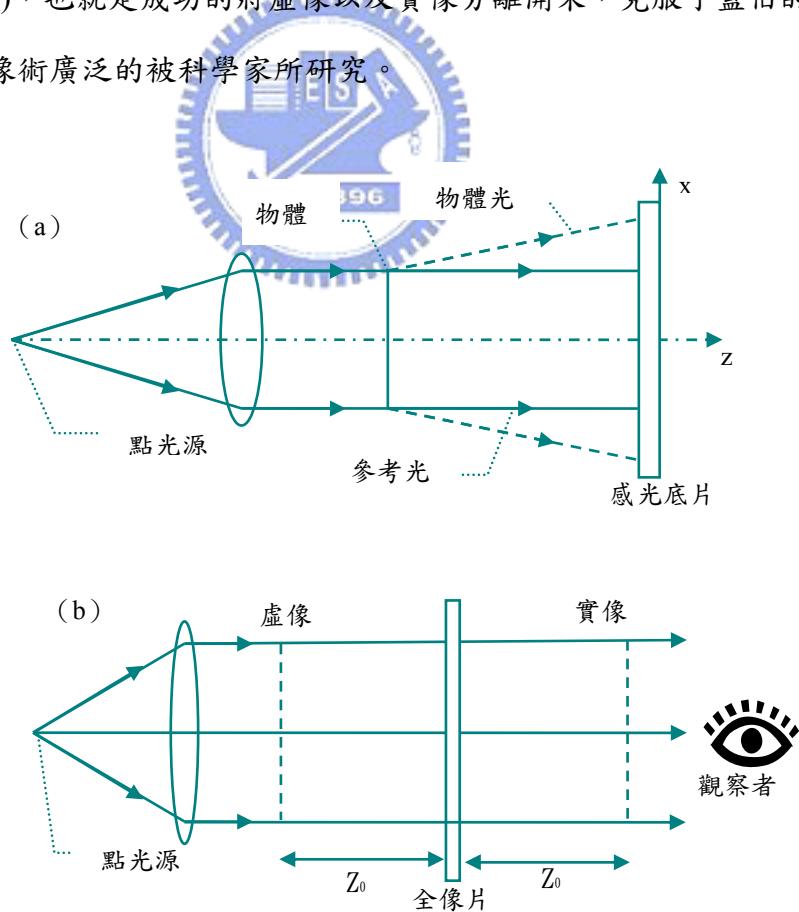


圖 1.2 同軸全像 (a) 紀錄 (b) 重建。

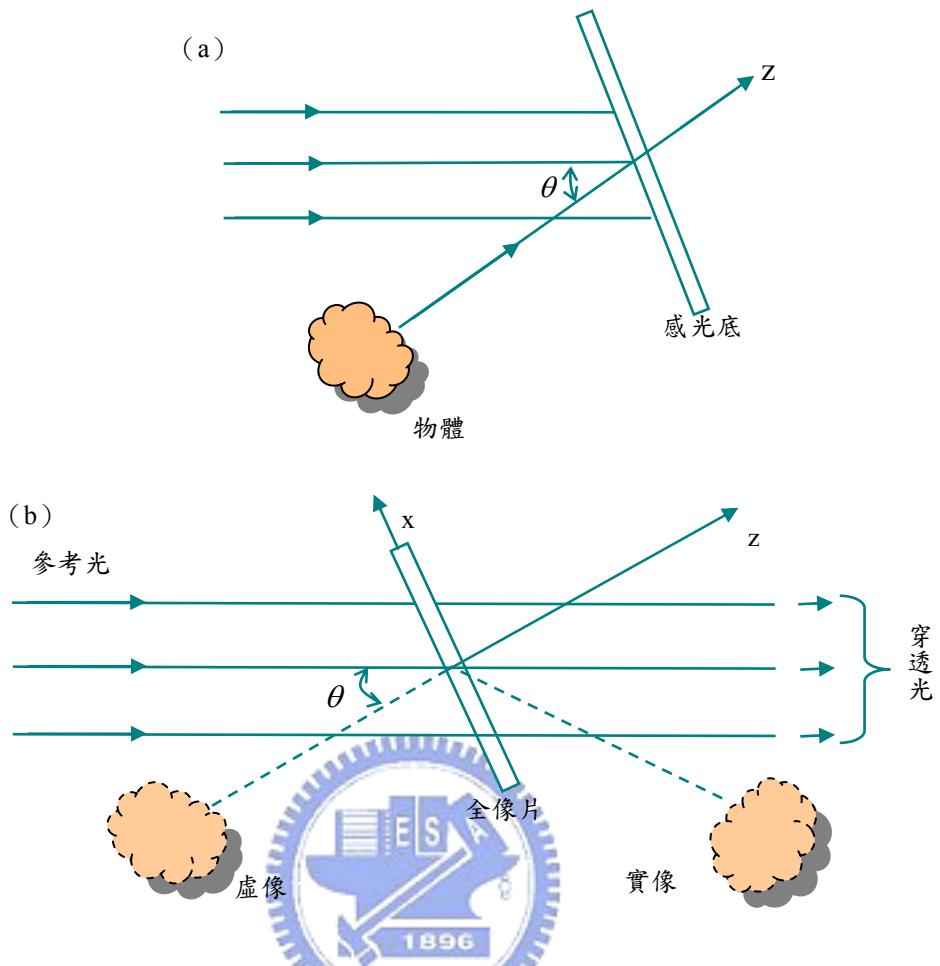


圖 1.3 離軸全像 (a) 記錄 (b) 重建

經由多年來的科學家累積研究經驗之後，全像術目前較廣為應用的範圍有：全像展示(Holography display)、全像干涉儀(Holography Interferometry)、全像儲存、全像光學元件、...等，全像展示大多是作為供人觀賞的作品，全像干涉儀則主要是用在工程測量方面，全像儲存我們也稱作體積全像儲存，是近來有希望取代傳統光碟片的技術，而全像光學元件則是利用其紀錄相位的特性，可將光學元件的相位記錄下來，將原本有固定厚度的光學元件變成厚度較小的光學元件、或是各式各樣形狀的光學元件，因而大大改變我們的光學系統。

## 1-2 體積全像簡介

全像會因為材料內的干涉條紋週期以及紀錄材料的厚度而有所不同，因此劃分成兩類，一種為體積全像（Volume Hologram）與另一種為薄全像（Thin Hologram），全像是一種光柵，它可因為曝光的條件或者拍攝程序來決定它的干涉條紋分布，因此我們常利用  $Q$  值來判斷是體積全像或者是薄全像，

$$Q = \frac{2\pi\lambda_0 d}{n\Lambda^2} \quad (1-1)$$

$\lambda_0$  代表重建時光在空氣中的波長， $n$  是光柵的折射係數， $\Lambda$  是光柵的週期， $d$  是材料的厚度；定義在  $Q > 1$  時我們稱此全像為體積全像，反之在  $Q < 1$  時我們稱此全像為薄全像。

全像實驗架設方式都是利用兩道光的干涉，然後記錄干涉條紋在感光材料內，體積全像的干涉條紋的間隔可以在微米 ( $\mu\text{m}$ ) 級，並且其繞射效率則是隨著厚度改變的函數，因此我們可以利用厚度改變繞射效率的特性，以及體積全像會因為我們讀取的光源波長偏離原來的參考光源的波長，或者是讀取光源的角度不是原來參考光源入射的角度，而無法重建原來紀錄光的特性。做成體積全像濾波器。

一般而言，體積全像依照紀錄的方式，可以分成穿透式以及反射式體積全像兩種；穿透式體積全像是指，紀錄時訊號光以及參考光由感光材料的同一面入射，讀取時參考光一樣由此面射入，而繞射光則會由另外一面射出，有如光訊號穿透一樣，因此稱此為穿透式體積全像；反射式體積全像則是指，紀錄時訊號光以及參考光由感光材料的不同面入射，讀取時參考光以相同的面射入，繞射光則會在與參考光相同的那一面射出，有如反射一樣，因此稱此為反射式體積全像。

## 1-3. 體積全像拉曼濾波片簡介

### 1-3-1 拉曼光譜的簡介

拉曼效應<sup>(2)</sup>早在 1923 年被 Smekal 提出理論預測，除了常見的瑞利 (Rayleigh) 彈性散射光外，還會有頻率遷移 (shifted) 的非彈性散射光；但是正式被提出來則是在 1928 年由印度科學家拉曼 (Raman) 以及 Krishnan 從實驗所證實。當時實驗架構很簡單，將陽光聚焦以及利用一些濾波器，然後再依靠眼睛觀察散射光的顏色變換所完成，後來拉曼利用一座水銀燈 (mercury lamp) 和一台攝譜儀 (spectrograph)，在 60 幾種液體例如包含苯 (benzene) 和四氯化碳 (carbon tetrachloride) 的液體中，看到了與入射光頻率不同的散射光。但是拉曼效應是很微弱的效應，大概是入射光的  $10^{-8}$  左右，所以實驗需要消耗很多的樣品以及曝光時間要拉很長，並且與當時廣為應用的紅外線光譜相比，光源的穩定性以及強度都差，因此發展空間極為有限。雖然之間曾經改善光源的強度但是仍舊不能有效利用。



直到 1960 年代，雷射的產生使得拉曼光譜重生了，雷射提供了單一波長、具同調性、高強度的平行光源，使得拉曼光譜的研究可以在體積較小的樣品、帶有顏色的樣品、固體、液體、氣體、和在高溫的樣品、被稀釋的溶液、或在真空中以及其他非穩定的條件下所進行，再加上後來微電子技術的快速發展，使得捕捉拉曼光譜的設備更快、更精確也更多功能，有助於許多科學家在許多不同領域的研究。隨著這些技術的進步與改善，因而促使許多科學家投入更多有關拉曼光譜的研究，例如共振拉曼散射 (Resonance Raman scattering)、表面增強拉曼散射 (Surface enhanced Raman scattering)、同調反史托克拉曼散射 (Coherence Anti-Stoke Raman scattering)，激發拉曼增益或損耗光譜學 (Stimulated Raman Gain & Loss spectroscopy)、... 等。

拉曼散射常是因為物質內部分子的振動、轉動或者是電子能量的轉換所產生，而化學家大都主要集中探討振動態的拉曼效應，所以我們通常說拉曼效應就單只是探討振動

態的拉曼效應。拉曼散射又分為兩種，一種為史托克散射（Stoke-scattering）此種拉曼散射光的能量比雷射光能量小，因此波長較雷射光波長還長，而另外一種為反史托克散射（anti-Stoke scattering），此種拉曼散射光的能量比雷射光能量大一點，因此波長較雷射光波長短一點，由圖 1.4 來看，因為分子或原子處於低能階的電子比處於高能階的多，再加上史托克散射是由較低能階躍遷後引起，而反史托克散射則是在較高能階躍遷，所以大部分拉曼散射光，史托克散射光出現的機率比反史托克散射大。

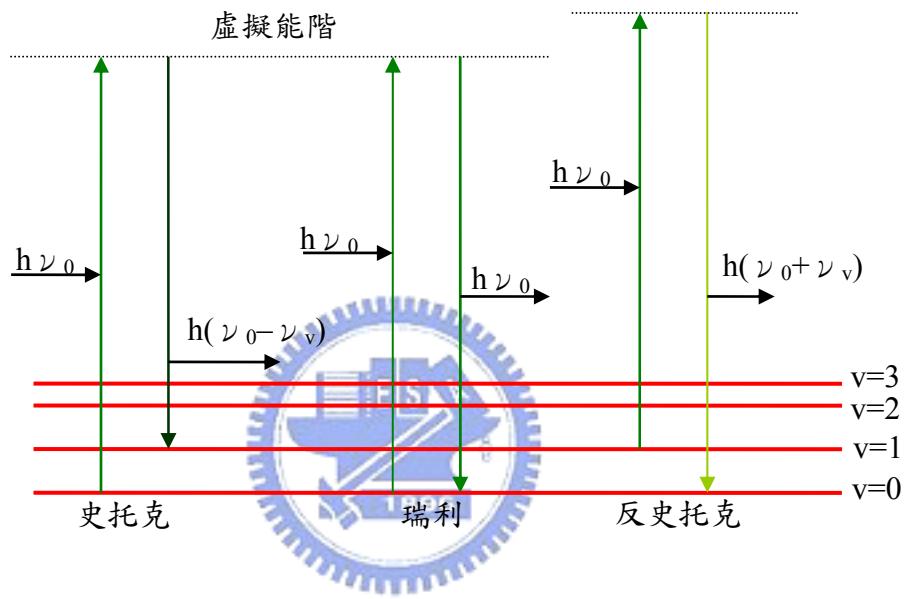


圖 1.4 瑞利散射、史托克散射以及反史托克散射的簡單示意模型圖

在此引進拉曼位移（Raman Shift）公式：

$$\text{Raman Shift } \Delta (\text{cm}^{-1}) = (1/\text{雷射光波長}) - (1/\text{散射光波長}) \quad (1-2)$$

而入射光與拉曼散射光之間的能量差等於分子散射時的振動能量，所以我們看到的拉曼光譜圖為散射光子強度對光子能量的改變量 $\Delta (\text{cm}^{-1})$ 所作的圖（如圖 1.5 所示）。圖中的每一個峰值都代表著此測量物所擁有的某個分子結構，再由這些峰值位置對照一些拉曼位移表（如表 1.1），就可以得知此測量物包含的分子結構是哪些。

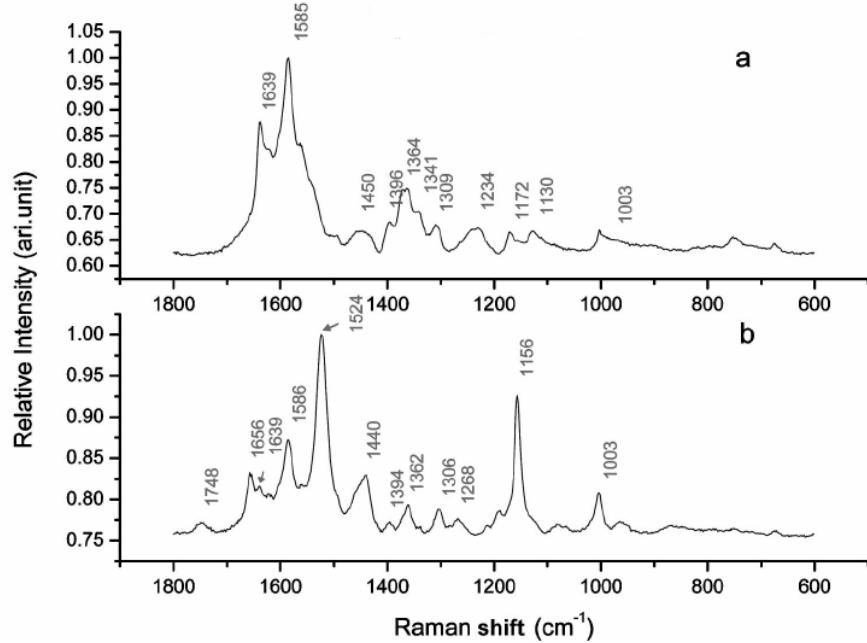


圖 1.5 (a) 正常人的結膜與 (b) 有症狀的結膜的拉曼光譜圖<sup>(3)</sup>

Raman band position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignments
1748	"C=O" stretching vibration
1656	amide I of elastin
1640	amide I of collagen
1585	"C=C" olefinic stretching of lipids
1524	"-C=C-" stretching of carotenoid
1450/1440	d $\text{CH}_2(\text{CH}_3)$
1364	$\text{CH}_3$ symmetrical deformation vibration of lipids
1306/1172	$\text{CH}_2$ twisting and wagging
1220-1250	amide III
1156	"-C-C-" stretching of carotenoid
1005	phenylalanine

表 1.1 正常結膜以及有症狀結膜的拉曼頻帶位置及其對應的分子<sup>(3)~(6)</sup>

### 1-3-2. 拉曼光譜的應用

我們可利用各個分子的振動能量的不同，所導致拉曼光譜的譜線的不同，來判斷出我們所測量的物質是由哪些分子所組成，而這項特點可讓拉曼光譜應用於非常多的領域，如以下所列：

(1) **化學物質**：分析和特性測量 有機物、無機物，包括溶劑、石油化工產品、碳物質、薄膜。(2) **化學過程**：用於檢視高分子配方和聚合過程，即時測量混合物（包括溶劑混合物及水溶液）各組成成分的含量，檢查有機污染物，跟蹤化學反應的中間和末端產物，預測聚合物的型態特徵。(3) **高分子聚合物和塑膠**：質量控制進廠和出廠產品，認定生產過程中的污染物質，即時監測聚合反應過程，利用多變量分析/化學計量學方法預測雙折射、晶狀性、結晶溫度等物理特性。(4) **藥物**：認定和分析藥物成分、關鍵添加劑、填充劑、毒品；對藥物的純度和質量進行質量控制。(5) **刑事檢測**：檢測易燃易爆物，毒品藥品，生物武器試劑，墨水及文件。(6) **生物和醫學**：測量血液和血清中總蛋白質及生物溶質含量，決定新陳代謝產物的濃度，測量血液和組織的含氧量，在對癌症分子（如子宮癌、肺癌等）和心血管疾病（如動脈硬化）進行診斷。(7) **食品**：測量食物油中脂肪酸的不飽和度，檢測食品中的污染物如細菌，認定營養品和果品飲料中的添加藥物。(8) **礦物或珠寶**：鑑定和分析真假寶石（如鑽石，石英，紅寶石，綠寶石等）以及對珍珠、玉石及其他珠寶產品進行分類。(9) **材料，半導體，地質，考古，環境等。**

### 1-3-3. 拉曼光譜儀系統架構及主要元件

拉曼光譜儀的基本架構包含了四個部份（如圖 1.6 所示）：(1) **雷射光源** 目前最常用的雷射光源為 514nm 氩離子綠光雷射，也有其他波段光源如：632nm 氦氖雷射、或更長波段運用在生物醫學的紅外線雷射。(2) **待測物質平台** 即我們想要偵測的有機化學物質例如高分子聚合物，或者是其他無機物質例如矽晶圓等放置在此平台上面。

(3) 拉曼濾波片 主要用來濾掉某些我們不需要的物質散射光源，例如瑞利散射光。以及 (4) 光譜儀 目的是將散射光中所包含的不同分子所產生的拉曼散射波長能夠有效得分開，使得偵測器能夠確實測得我們所要的訊號，裡頭包含了分光儀以及 CCD。然後再經由電腦軟體的輸出，得到我們所需要的拉曼光譜圖。

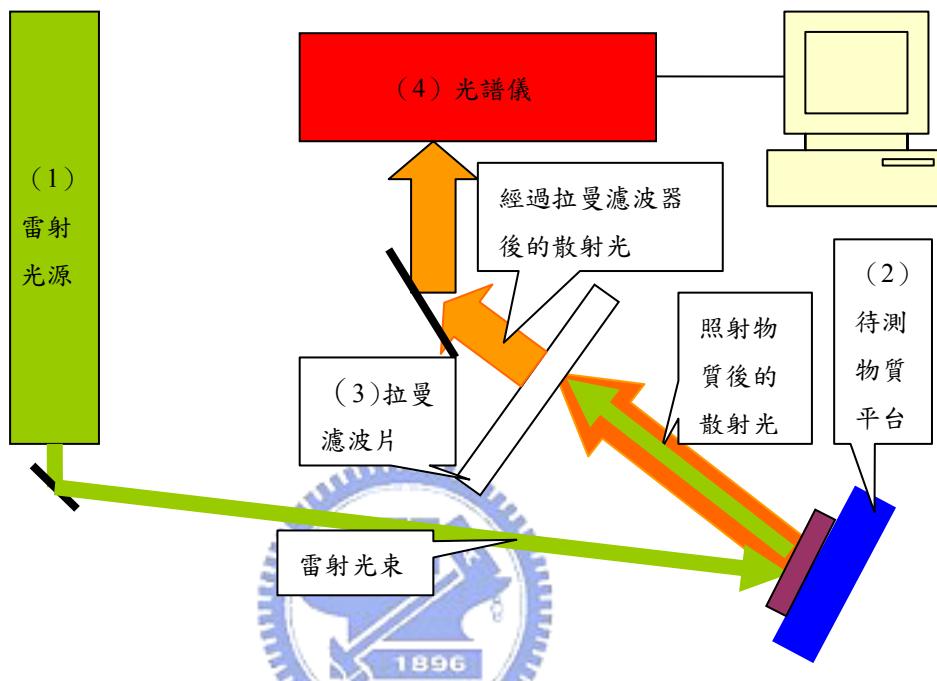


圖 1.6 標準的拉曼散射實驗系統

在主要元件方面，裡頭有一種濾波片是拉曼光譜儀所不可缺少的，我們稱之為拉曼濾波器，其功能是用來阻擋瑞利散射光（與雷射光同波長的光源），使得只有拉曼散射光能夠通過，而拉曼濾波片大概分為三種：（一）邊緣型濾波器（edge filter）、（二）凹槽型濾波片（Notch filter）、（三）雷射光濾波片（laser-line filter），如圖 1.7 所示。邊緣型濾波器可分為兩種：圖 1.7 (a) 表示長通邊緣型濾波片（long-pass edge filter），而把雷射光以及比雷射光波長還短的反史托克散射光濾掉，只通過比雷射光波長還長的拉曼訊號光。圖 1.7 (b) 表示短通邊緣型濾波片（short-pass edge filter），只通過比雷射光波長還短的拉曼訊號光，而把雷射光以及比雷射光波長還長的史托克散射光濾掉。圖 1.7 (c) 表示凹槽型濾波片，其功能是把雷射光波長濾掉，而使得拉曼訊號光可以全部通過。圖 1.7 (d) 表示雷射光濾波片，其功能則跟凹槽型濾波片相反，只讓雷射光通

過，而把拉曼訊號光濾掉。

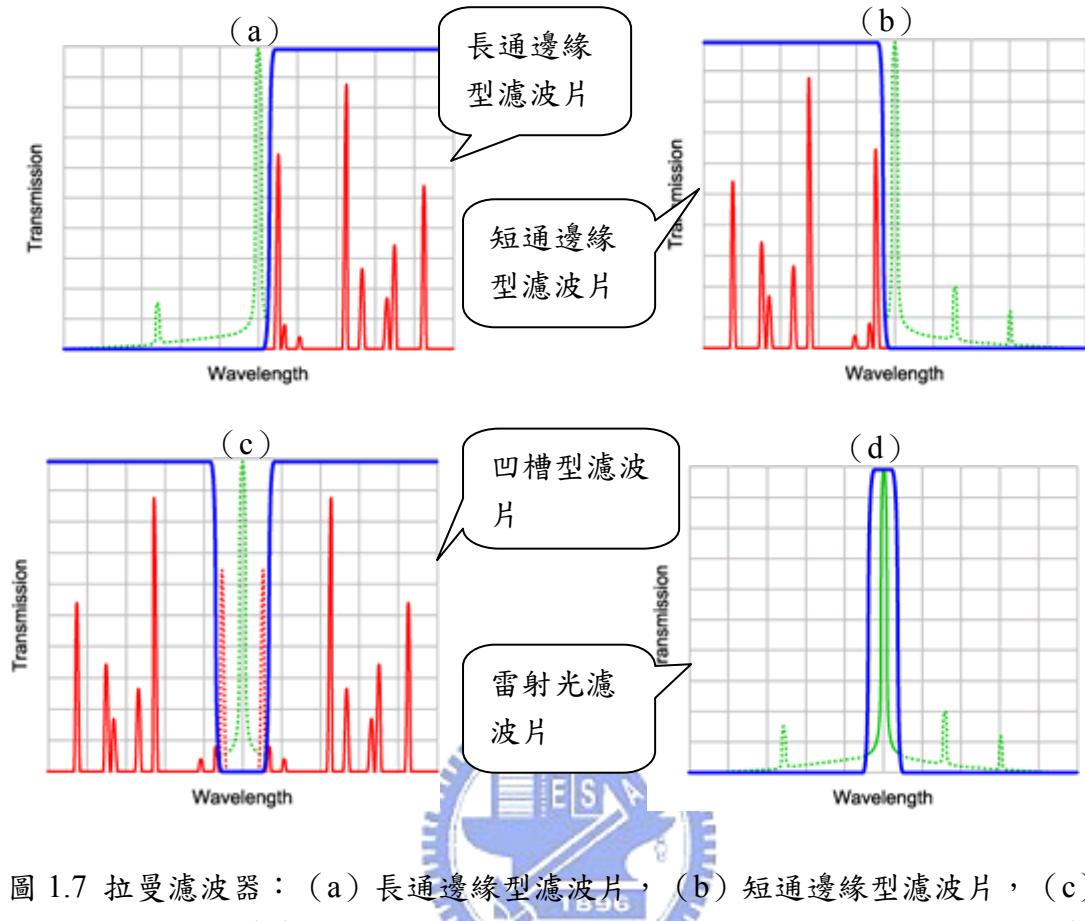


圖 1.7 拉曼濾波器：(a) 長通邊緣型濾波片，(b) 短通邊緣型濾波片，(c) 凹槽型濾波片，(d) 雷射光濾波片。藍線表示濾波片可穿透的光譜，綠實（虛）線表示雷射光譜，紅實（虛）線表示拉曼光譜，而在雷射波長左右的譜線則分別代表著反史托克散射光譜以及史托克散射光譜。

（圖形取自於[http://www.semrock.com/Catalog/Raman\\_filtertypes.htm](http://www.semrock.com/Catalog/Raman_filtertypes.htm)）<sup>(7)</sup>

### 1-3-4. 市售拉曼濾波片概況

市面上目前有許多家公司在製作拉曼濾波器，例如：Semrock、Kaiser、...等公司，製作的方式也不同，如應用薄膜的方式，或者是利用全像的原理製作，主要的規格有雷射衰減值（laser attenuation）、雷射在 50% 穿透率時的頻譜寬、入射角度、可穿透的頻譜範圍（passband）等，而大部分的規格值相差不遠，主要相差於雷射光的穿透度和可通過的頻寬大小，表 1 列舉三家公司的凹槽型濾波片的幾項規格做比較。表中光學密度值（optical density）與穿透率有關，其定義為  $OD=-\log[T]$ 。50% 溝槽寬（notch width）是只穿透率在下降到 50% 的頻譜寬，有些規格表會寫雷射衰減值為千分之一（OD=3）

的地方。

公司	Semrock	Iridian	Kaiser
波長	532nm	532nm	532nm
光學密度值	>6	6	>6
50% 溝槽寬	17nm	17nm	<20nm
入射角度	0±5°	0°	未標明
頻譜範圍(nm)	400~710	未標明	350~1400
外徑	~25mm	~25mm	>20mm
厚度	~3.5mm	~3mm	~6mm
孔徑大小	>22mm	20mm	~10mm

表 1.2 四槽型濾波片各公司規格比較表



我們知道拉曼散射的產生，是由一道雷射光打在一待測物體上，然後散射出來的光再利用偵測器所接收，但是散射光波長大多與雷射光波長等長，而這並不是我們要的，我們要的是那少部分與雷射光波長不一樣的訊號，但是相較之下這類的訊號微小許多，因此我們希望利用一個濾波器把其散射光扣掉雷射波長的訊號，然後只有拉曼波段的訊號可以通過濾波器，拉曼濾波器的製作法有很多種，例如：染料或金屬薄膜法、光學多層鍍膜法...等許多種，就單一片而言，有些儀器操作比較複雜，或者是得不到良好的效果，而利用體積全像法則製作較簡單，且體積全像濾波片它具有良好的波長選擇性，可利用厚度以及其他條件來控制，使得想要拉曼散射訊號光通過以及不想要瑞利散射訊號光反射（可利用反射式體積全像製作），或者是相反（可利用穿透式體積全像製作），進而得到我們所需要的訊號光。

#### 1-4. 論文架構

本論文主要探討的是凹槽型拉曼濾波片，進行設計並以電腦模擬來進行數值模擬，然後利用本實驗室所具備的全像材料來進行實驗。第一章簡介全像以及體積全像濾波片和凹槽型拉曼濾波片規格；第二章說明體積全像拉曼濾波片的原理與設計；第三章則是體積全像拉曼濾波片的製作與量測；第四章是結論。



## 第二章 體積全像拉曼濾波片的設計原理

### 2-1. 體積全像之耦合波理論

體積全像之耦合波理論<sup>(8)</sup>主要是解決以及探討光經過一個以建立的全像光柵後所產生的繞射光強度及其振幅；因此我們首先考慮一個已建立好的光柵其折射係數成週期性分佈（如圖 2.1）

$$n = n_0 + n_1 \cos Kz \quad (2-1)$$

$n_0$ 、 $n_1$ 是常數， $K$ 是光柵波數

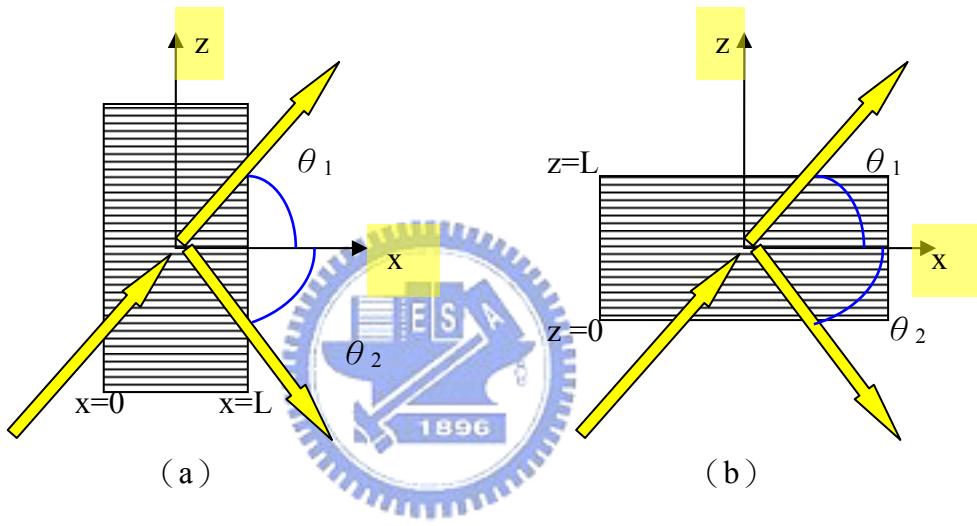


圖 2.1 布拉格繞射表面配置 (a) 穿透式體積全像光柵 (b) 反射式體積全像光柵

假設入射到光柵的光和經由光柵所繞射的光的電場可寫成如下

$$E = A_1 \exp[i(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r})] + A_2 \exp[i(\omega t - \vec{k}_2 \cdot \vec{r})] \quad (2-2)$$

在此我們假設電場極化方向在 y 軸(稱其 S-wave 因為電場向量垂直入射平面)

而(2-2)式其實為波方程在此介質的解，因此波向量與角頻率有

$$|k_1| = |k_2| = n_0 \omega / c \quad (2-3)$$

的關係，所以假設兩波在此介質中被耦合且振幅  $A_1, A_2$  為位置函數，且 x-z 平面為入射平面(由  $k_1$  和  $K$  所形成)則依照動量守衡， $k_2$  也在此平面上，所以電場可寫成

$$E = A_1 \exp[i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)] + A_2 \exp[i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)] \quad (2-4)$$

$\beta_1$ 、 $\beta_2$  是  $k_1$ 、 $k_2$  在 z 方向分量

$\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 是 $k_1$ 、 $k_2$ 在x方向分量  
(即平行光柵波前的部份)

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \cos \theta_1 & \beta_1 &= \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_1 \\ \alpha_2 &= \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \cos \theta_2 & \beta_2 &= \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_2\end{aligned}\quad (2-5)$$

$\theta_1$ 為入射角， $\theta_2$ 為繞射角，而 $A_1$ ， $A_2$ 則就是x，z的函數

## 2-1-1. 穿透式體積全像光柵

在穿透式全像體積光柵中，我們假設光柵間距( $\Lambda$ )遠大於波長( $\lambda$ )，而入射光與光柵的波前之間的角度要夠小( $\theta < 60^\circ$ )，此為強耦合所需的布拉格條件；因為雷射光入射感光材料大都是由左右入射，上下較少而且光束的大小比材料大小很多，所以為了簡化分析，我們假設光柵再z分向是無限，所以振幅 $A_1$ 和 $A_2$ 為x函數。

在以上假設之，我們將電場(2-4)式，帶入波方程式中

$$\left( \nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} n^2 \right) E = 0$$



n為(2-1)式帶入運算求解

$$\begin{aligned}\nabla E &= \frac{\partial}{\partial x} E + \frac{\partial}{\partial z} E, \quad \nabla^2 E = \frac{\partial^2}{\partial x^2} E + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E \\ \frac{\partial}{\partial x} E &= \left( \frac{\partial}{\partial x} A_1 \right) e^{i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)} + \left( \frac{\partial}{\partial x} A_2 \right) e^{i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)} + (-i\alpha_1 A_1) A_1 e^{i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)} + (-i\alpha_2 A_2) A_2 e^{i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)} \\ \frac{\partial}{\partial z} E &= \left( \frac{\partial}{\partial z} A_1 \right) e^{i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)} + \left( \frac{\partial}{\partial z} A_2 \right) e^{i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)} + (-i\beta_1 A_1) A_1 e^{i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)} + (-i\beta_2 A_2) A_2 e^{i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)} \\ \text{又 } \frac{\partial}{\partial z} A_1 &= \frac{\partial}{\partial z} A_2 = 0 \\ \therefore \frac{\partial}{\partial z} E &= (-i\beta_1 A_1) e^{i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)} + (-i\beta_2 A_2) e^{i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)} \\ \frac{\partial^2}{\partial z^2} E &= (-\beta_1^2 A_1) e^{i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)} + (-\beta_2^2 A_2) e^{i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)} \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} E &= \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2i\alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} \right) A_1 e^{i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)} + \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2i\alpha_2 \frac{\partial}{\partial x} \right) A_2 e^{i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)} \\ &+ (-\alpha_1^2 A_1) e^{i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)} + (-\alpha_2^2 A_2) e^{i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)}\end{aligned}$$

所以

$$\nabla^2 E = \left( \frac{d^2}{dx^2} - 2i\alpha_1 \frac{d}{dx} \right) A_1 e^{i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)} + \left( \frac{d^2}{dx^2} - 2i\alpha_2 \frac{d}{dx} \right) A_2 e^{i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)} - (\alpha_1^2 + \beta_1^2) A_1 e^{i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)} - (\alpha_2^2 + \beta_2^2) A_2 e^{i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)} \quad (2-6a)$$

且

$$-\frac{\omega^2}{c^2} n^2 E = -\frac{\omega^2}{c^2} (n_0^2 + n_1^2 \cos^2 Kz + 2n_0 n_1 \cos Kz) E \quad (2-6b)$$

以及

$$\alpha_1^2 + \beta_1^2 = |k_1|^2, \quad \alpha_2^2 + \beta_2^2 = |k_2|^2$$

由(2-3)式可知  $|k_1| = |k_2| = \frac{\omega}{c} n_0$ ，且  $n_1^2 \ll 2n_0 n_1$

$\therefore \nabla^2 E = -\frac{\omega^2}{c^2} n^2 E$  將式子 (2-6a) 和 (2-6b) 代入

$$\sum_{j=1,2} \left( \frac{d^2}{dx^2} - 2i\alpha_j \frac{d}{dx} \right) A_j e^{i(\omega t - \alpha_j x - \beta_j z)} = -\frac{\omega^2}{c^2} 2n_0 n_1 \cos Kz \sum_{j=1,2} A_j e^{i(\omega t - \alpha_j x - \beta_j z)} \quad (2-7)$$

假設  $\frac{d^2}{dx^2} A_j$  變化緩慢在此忽略，同時移除共有項  $e^{i\omega t}$ ，則(2-7)式可簡化成

$$\begin{aligned} & -2i\alpha_1 \frac{dA_1}{dx} e^{(-i\alpha_1 x - i\beta_1 z)} - 2i\alpha_2 \frac{dA_2}{dx} e^{(-i\alpha_2 x - i\beta_2 z)} \\ & = -i \frac{\omega^2}{c^2} n_0 n_1 (e^{-iKz} + e^{iKz}) (A_1 e^{(-i\alpha_1 x - i\beta_1 z)} + A_2 e^{(-i\alpha_2 x - i\beta_2 z)}) \end{aligned} \quad (2-8)$$

兩邊同乘  $e^{i\alpha_1 x + i\beta_1 z}$  或  $e^{i\alpha_2 x + i\beta_2 z}$  在對 z 積分，整理過後可得耦合方程式

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} A_1 &= -i\kappa_{12} A_2 e^{-i\Delta\alpha x} \\ \frac{d}{dx} A_2 &= i\kappa_{21} A_1 e^{i\Delta\alpha x} \end{aligned} \quad (2-9)$$

$$\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 (\cos\theta_2 - \cos\theta_1) \quad (2-10)$$

$$\kappa_{12} = \frac{\pi n_1}{\lambda \cos\theta_1}, \quad \kappa_{21} = \frac{\pi n_1}{\lambda \cos\theta_2} \quad (2-11)$$

而在得到耦合方程式中，我們必須導入

$$\beta_2 = \beta_1 \pm K \quad (2-12)$$

公式，此為布拉格條件，若沒有在此條件下將不會得到耦合方程式。

由 (2-5) 式則 (2-12) 式可變為

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_1 \pm K$$

同除  $2\pi/\lambda$

$$\sin \theta_2 = \sin \theta_1 \pm \frac{K\lambda}{2\pi n_0} = \sin \theta_1 \pm \frac{\lambda}{n_0 \Lambda} \quad \left( K = \frac{2\pi}{\Lambda} \right) \quad (2-13)$$

由此可知，在  $z$  方向  $K$  向量必須有此關係才有繞射，否則等於 0

在 (2-9) (2-10) 兩式中， $\Delta\alpha$  代表相位偏差，其關係著耦合以及波之間的能量交換，因此我們考慮兩種情況，一為 (A)  $\Delta\alpha=0$ ，另一為 (B)  $\Delta\alpha\neq0$ ；

(A)  $\Delta\alpha=0$  無相位偏差

由 (2-10) 式可知，要  $\Delta\alpha=0$  則要  $\cos \theta_2 = \cos \theta_1$ ，此時有兩種情形的解

$\theta_2 = \theta_1$ ，此為非散射光，不加以考慮

$\theta_2 \neq \theta_1$ ，若要滿足  $\cos \theta_2 = \cos \theta_1$ ，則可知  $\theta_2 = -\theta_1$

把  $\theta_2 = -\theta_1$  代入 (2-12) 式

$$\begin{aligned} \sin \theta_2 &= \sin \theta_1 \pm \frac{\lambda}{n_0 \Lambda} \Rightarrow -\sin \theta_1 &= \sin \theta_1 \pm \frac{\lambda}{n_0 \Lambda} \\ \theta_1 &= \sin^{-1} \left( \pm \frac{\lambda}{2n_0 \Lambda} \right) = -\theta_2 \end{aligned} \quad (2-14)$$

$$\text{此角稱之為布拉格角 } \theta_B = \sin^{-1} \left( \frac{\lambda}{2n_0 \Lambda} \right) \quad (2-15)$$

在布拉格角入射下耦合方程式 (2-9) 式變成

$$\frac{d}{dx} A_1 = -i\kappa A_2 \quad (2-16a)$$

$$\frac{d}{dx} A_2 = i\kappa A_1 \quad (2-16b)$$

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda \cos \theta_B} = \kappa_{12} = \kappa_{21} \quad (2-17)$$

(2-16) 耦合方程式之解

$$\frac{d}{dx} A_1 = -i\kappa A_2, A_2 = \frac{1}{-i\kappa} \frac{dA_1}{dx}$$

將上式代入 (2-16b)，則

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{dx^2} A_1 &= -\kappa^2 A_1 \\ A_1(x) &= c_1 \cos \kappa x + c_2 \sin \kappa x \\ A_2(x) &= -ic_1 \sin \kappa x + ic_2 \cos \kappa x \\ A_1(0) &= c_1, A_2(0) = ic_2, c_2 = -iA_2(0)\end{aligned}$$

因此得到一個通解

$$\begin{aligned}A_1(x) &= A_1(0) \cos \kappa x - iA_2(0) \sin \kappa x \\ A_2(x) &= A_2(0) \cos \kappa x - iA_1(0) \sin \kappa x\end{aligned}\quad (2-18)$$

若在  $x=0$  的地方，入射光只有一道，即  $A_2(0)=0$ ，則解 (2-18) 式會變成

$$\begin{aligned}A_1(x) &= A_1(0) \cos \kappa x \\ A_2(x) &= -iA_1(0) \sin \kappa x\end{aligned}\quad (2-19)$$

所以

$$|A_1(x)|^2 + |A_2(x)|^2 = |A_1(0)|^2 \cos^2 \kappa x + |A_2(0)|^2 \sin^2 \kappa x = |A_1(0)|^2 \quad (2-20)$$

此即為能量守衡，若體積全像材料的厚度  $L$  在滿足  $\kappa L = \pi/2$ ，則入射能量會完全的轉換成繞射能量。在此定義繞射效率在無相位偏差下 ( $\Delta\alpha=0$ ) 為

$$\eta = \frac{I_{\text{繞射}}}{I_{\text{入射}}} = \frac{|A_2(L)|^2}{|A_1(0)|^2} = \sin^2 \kappa L \quad (2-21)$$

(B)  $\Delta\alpha \neq 0$  有相位偏差

發生在入射光不是以布拉格角入射，小小的偏離了  $\Delta\theta$ ，即入射角  $\theta_1 = \theta_B + \Delta\theta$ ；因為

$$\theta_B = \sin^{-1} \left( \frac{\lambda}{2n_0 \Lambda} \right) \text{ 且要滿足 (2-11) 式，則 } \theta_2 = \theta_B + \Delta\theta.$$

因此代入 (2-10) 式，我們可以得到

$$\begin{aligned}\Delta\alpha &= \alpha_2 - \alpha_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 (\cos \theta_2 - \cos \theta_1) \approx \frac{2\pi}{\lambda} n_0 (-2 \sin \theta_B \Delta\theta) \\ &= -2k\Delta\theta \sin \theta_B = -K\Delta\theta\end{aligned}\quad (2-22)$$

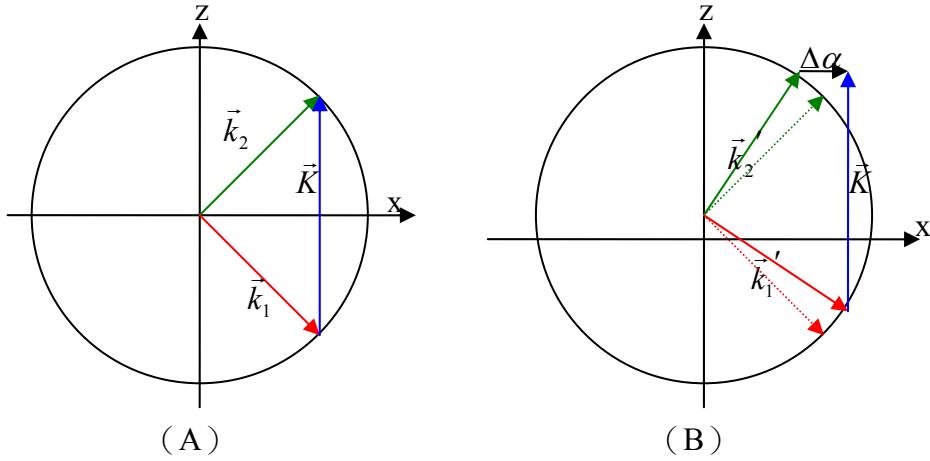


圖 2.2. 角度變化向量圖 (A)  $\Delta\alpha=0$  (B)  $\Delta\alpha\neq0$

解 (2-9) 式耦合方程

$$\frac{d}{dx} A_1 = -i\kappa_{12} A_2 e^{-i\Delta\alpha x}, A_2 = \frac{1}{-i\kappa_{12}} e^{i\Delta\alpha x} \frac{dA_1}{dx}$$

$$\frac{d}{dx} A_2 = -i\kappa_{21} A_1 e^{i\Delta\alpha x}$$

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{1}{-i\kappa_{12}} e^{i\Delta\alpha x} \frac{dA_1}{dx} \right) = -i\kappa_{21} A_1 e^{i\Delta\alpha x}$$

將上式展開

$$\frac{d^2 A_1}{dx^2} + i\Delta\alpha \frac{dA_1}{dx} + \kappa^2 A_1 = 0 \quad (2-23)$$

$$\kappa^2 = \kappa_{12} \kappa_{21} = \left( \frac{\pi n_1}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{\cos \theta_1 \cos \theta_2} \quad (2-24)$$

則 (2-23) 式之通解為

$$A_1(x) = e^{-\frac{i\Delta\alpha}{2}x} (c_1 \sin sx + c_2 \cos sx) \quad (2-25)$$

$$s^2 = \kappa^2 + \left( \frac{\Delta\alpha}{2} \right)^2 \quad (2-26)$$

$$A_2(x) = \frac{1}{-i\kappa_{12}} \frac{dA_1}{dx} e^{i\Delta\alpha x} = e^{i\frac{\Delta\alpha}{2}x} \left[ \left( \frac{\Delta\alpha}{2\kappa_{12}} c_1 - \frac{is}{\kappa_{12}} c_2 \right) \sin sx + \left( \frac{is}{\kappa_{12}} c_1 + \frac{\Delta\alpha}{2\kappa_{12}} c_2 \right) \cos sx \right]$$

利用邊界條件  $A_2(0) = 0$  解  $c_1, c_2$

$$A_1(0) = c_2$$

$$A_2(0) = 0 = \frac{is}{\kappa_{12}} c_1 + \frac{\Delta\alpha}{2\kappa_{12}} c_2$$

$$c_1 = \frac{i\Delta\alpha}{2s}; c_2 = \frac{i\Delta\alpha}{2s} A_1(0) \quad (2-27)$$

$$A_1(x) = A_1(0) e^{-\frac{i\Delta\alpha}{2}x} \left( \frac{i\Delta\alpha}{2s} \sin sx + \cos sx \right) \quad (2-28)$$

$$A_2(x) = \frac{-i}{s\kappa_{12}} A_1(0) e^{\frac{i\Delta\alpha}{2}x} \left[ s^2 - \left( \frac{\Delta\alpha}{2} \right)^2 \right] \sin sx = \frac{-i\kappa_{21}}{s} A_1(0) e^{\frac{i\Delta\alpha}{2}x} \sin sx \quad (2-29)$$

則

$$\begin{aligned} & |A_1(x)|^2 \cos \theta_1 + |A_2(x)|^2 \cos \theta_2 \\ &= A_1^2(0) \left[ \left( \frac{\Delta\alpha}{2s} \right)^2 \sin^2 sx + \cos^2 sx \right] \cos \theta_1 + \left[ A_1^2(0) \left( \frac{\kappa_{21}}{s} \right)^2 \sin^2 sx \right] \cos \theta_2 \\ & \text{又} \left( \frac{\Delta\alpha}{2s} \right)^2 \cos \theta_1 + \left( \frac{\kappa_{21}}{s} \right)^2 \cos \theta_2 = \frac{\cos \theta_1}{s^2} \left[ \left( \frac{\Delta\alpha}{2} \right)^2 + \kappa_{21} \frac{\pi n_1}{\lambda \cos \theta_2} \frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1} \right] = \cos \theta_1 \\ & \therefore |A_1(x)|^2 \cos \theta_1 + |A_2(x)|^2 \cos \theta_2 = |A_1(0)|^2 \cos \theta_1 \end{aligned} \quad (2-30)$$

上式意謂著在 x 方向能量是守衡的，並且  $\cos \theta_1 \neq \cos \theta_2$  (因為兩個波延著不同方向傳播)。

在此定義當  $\Delta\alpha \neq 0$  時的繞射效率

$$\eta = \frac{|A_2(L)|^2 \cos \theta_2}{|A_1(0)|^2 \cos \theta_1} \quad (2-31)$$

根據 (2-29) (2-24) (2-9) 式代入 (2-31)

$$\eta = \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + \left( \frac{\Delta\alpha}{2} \right)^2} \sin^2 \left[ L \left( \kappa^2 + \left( \frac{\Delta\alpha}{2} \right)^2 \right)^{1/2} \right] \quad (2-32)$$

從 (2-32) 式可知當  $\Delta\alpha \neq 0$  時，不能得到百分百的繞射效率，即能量並不能百分百變成繞射能量，因此我們可得最大繞射效率  $\eta_{\max}$

$$\eta_{\max} = \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + \left( \frac{\Delta\alpha}{2} \right)^2} = \frac{1}{1 + \left( \frac{\Delta\alpha}{2\kappa} \right)^2} = \frac{1}{1 + \left( \frac{K\Delta\theta}{2\kappa} \right)^2} \quad (2-33)$$

所以當  $\eta_{\max} = 1/2$  時，角度偏離  $\Delta\theta_{1/2}$

$$\frac{K\Delta\theta}{2\kappa} = 1 \Rightarrow \Delta\theta_{1/2} = \frac{2\kappa}{K} = \frac{\kappa\Lambda}{\pi} \quad (2-34)$$

此為布拉格繞的角度孔徑（或可以稱為角度偏差的3dB寬）

另外相位偏差也有可能因為波長的偏差所造成，我們將入射角固定在

$$\theta_1 = -\theta_B = \sin^{-1}\left(\frac{\lambda_0}{2n_0\Lambda}\right) \quad (2-35)$$

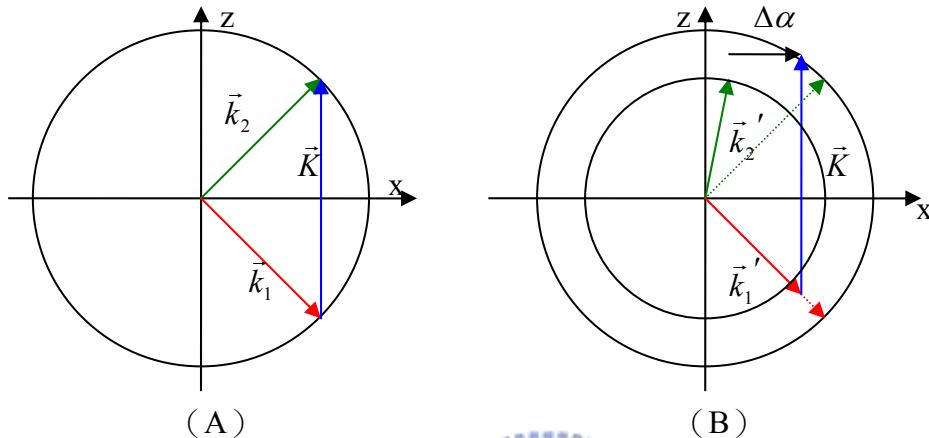


圖 2.3 波長變化向量圖 (A)  $\Delta\alpha=0$  (B)  $\Delta\alpha\neq0$

若入射角波長稍微偏離原來所入射的波長 $\lambda_0$ 約 $\Delta\lambda$ ，則繞射角將不是布拉格角，而由(2-12)式可知 $\theta_2$ 變成

$$\sin\theta_2 = -\frac{\lambda_0}{2n_0\Lambda} + \frac{\lambda}{n_0\Lambda} \quad (2-36)$$

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda \quad (2-37)$$

$$\therefore \sin\theta_2 = \frac{\lambda_0}{2n_0\Lambda} + \frac{\Delta\lambda}{n_0\Lambda} \quad (2-38)$$

$$\text{假設 } \Delta\lambda \ll \lambda_0 \Rightarrow \theta_2 = \theta_B + \frac{\Delta\lambda}{n_0\Lambda \cos\theta_B} \quad (2-39)$$

因為波長有偏離，而導致相位偏差  $\Delta\alpha\neq0$

$$\therefore \Delta\alpha = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_0 (\cos\theta_2 - \cos\theta_1) = -\frac{K}{2} \Delta\theta = -\frac{\pi}{\Lambda} \frac{\Delta\lambda}{n_0\Lambda \cos\theta_B} \quad (2-40)$$

由此可知，波長的變化對繞射效率也會有影響，根據(2-32)式

$$\eta_{\max} = \frac{1}{2} \text{ 得 } |\Delta\alpha| = 2\kappa \quad \text{與(2-40)比較可得 } \Delta\lambda_{1/2} = \frac{2\kappa\Lambda}{\pi} n_0\Lambda \cos\theta_B \quad (2-41)$$

此為光譜頻光的尺寸（即為波長偏差的3dB寬）

## 2-1-2. 反射式體積全像光柵

在反射式光柵中，我們假設介質在x，y方向均勻分布（即折射率不變），所以振幅 $A_1$ 與 $A_2$ 為z的函數，又因為折射率是具週期性的，會有類似玻璃的反射效果，因而我們有一邊界條件 $\alpha_2 = \alpha_1$ ，因此我們將電場改寫成

$$E = \{A_1 \exp[i(\omega t - \beta_1 z)] + A_2 \exp[i(\omega t - \beta_2 z)]\} e^{-i\alpha x} \quad (2-42)$$

$\beta_1$ 、 $\beta_2$ 是 $k_1$ 、 $k_2$ 在z方向分量

$\alpha$  ( $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ ) 是 $k_1$ 、 $k_2$ 在x方向分量

根據 (2-5) 式以及  $\alpha_2 = \alpha_1$  可得知  $\theta_2 = -\theta_1$ ，

（註： $\theta_1$  為入射波與干涉條紋的夾角，又此時干涉條紋在 x 軸上，所以在這即為入射波與 x 軸夾角）

將 (2-42) 式帶入波方程式中

$$\left( \nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} n^2 \right) E = 0$$

n 為(2-1)式帶入運算求解



電場微分

$$\begin{aligned} \nabla E &= \frac{\partial}{\partial x} E + \frac{\partial}{\partial z} E, \quad \nabla^2 E = \frac{\partial^2}{\partial x^2} E + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E \\ \frac{\partial}{\partial x} E &= \left( \frac{\partial}{\partial x} A_1 \right) e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_1 z)} + \left( \frac{\partial}{\partial x} A_2 \right) e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_2 z)} + (-i\alpha A_1) A_1 e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_1 z)} + (-i\alpha A_2) A_2 e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_2 z)} \\ \frac{\partial}{\partial z} E &= \left( \frac{\partial}{\partial z} A_1 \right) e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_1 z)} + \left( \frac{\partial}{\partial z} A_2 \right) e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_2 z)} + (-i\beta_1 A_1) A_1 e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_1 z)} + (-i\beta_2 A_2) A_2 e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_2 z)} \\ \text{又 } \frac{\partial}{\partial x} A_1 &= \frac{\partial}{\partial x} A_2 = 0 \\ \therefore \frac{\partial}{\partial x} E &= (-i\alpha A_1) e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_1 z)} + (-i\alpha A_2) e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_2 z)} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} E = (-\alpha^2 A_1) e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_1 z)} + (-\alpha^2 A_2) e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_2 z)}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial z^2} E &= \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - 2i\beta_1 \frac{\partial}{\partial z} \right) A_1 e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_1 z)} + \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - 2i\beta_2 \frac{\partial}{\partial z} \right) A_2 e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_2 z)} \\ &+ (-\beta_1^2 A_1) e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_1 z)} + (-\beta_2^2 A_2) e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_2 z)} \end{aligned}$$

所以

$$\nabla^2 E = \left( \frac{d^2}{dz^2} - 2i\beta_1 \frac{d}{dz} \right) A_1 e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_1 z)} + \left( \frac{d^2}{dz^2} - 2i\beta_2 \frac{d}{dz} \right) A_2 e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_2 z)} - (\alpha^2 + \beta_1^2) A_1 e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_1 z)} - (\alpha^2 + \beta_2^2) A_2 e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_2 z)}$$

且

$$-\frac{\omega^2}{c^2} n^2 E = -\frac{\omega^2}{c^2} (n_0^2 + n_1^2 \cos^2 Kz + 2n_0 n_1 \cos Kz) E$$

以及

$$\alpha^2 + \beta_1^2 = |k_1|^2, \quad \alpha^2 + \beta_2^2 = |k_2|^2$$

由(2-3)式可知  $|k_1| = |k_2| = \frac{\omega}{c} n_0$ ，且  $n_1^2 \ll 2n_0 n_1$

$$\therefore \nabla^2 E = -\frac{\omega^2}{c^2} n^2 E$$

$$\sum_{j=1,2} \left( \frac{d^2}{dz^2} - 2i\beta_j \frac{d}{dz} \right) A_j e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_j z)} = -\frac{\omega^2}{c^2} 2n_0 n_1 \cos Kz \sum_{j=1,2} A_j e^{i(\omega t - \alpha x - \beta_j z)} \quad (2-43)$$

假設  $\frac{d^2}{dz^2} A_j$  變化緩慢在此忽略，同時移除共有項  $e^{i\omega t}$  和  $e^{-i\alpha x}$ ，則(2-43)式可簡化成

$$\begin{aligned} & -2i\beta_1 \frac{dA_1}{dz} e^{(-i\beta_1 z)} - 2i\beta_2 \frac{dA_2}{dz} e^{(-i\beta_2 z)} \\ & = -i \frac{\omega^2}{c^2} n_0 n_1 (e^{-iKz} + e^{iKz}) (A_1 e^{(-i\beta_1 z)} + A_2 e^{(-i\beta_2 z)}) \end{aligned} \quad (2-44)$$

兩邊同乘  $e^{i\beta_1 z}$  或  $e^{i\beta_2 z}$  在對  $z$  積分，可得耦合方程式

$$\frac{d}{dz} A_1 = -i\kappa A_2 e^{-i\Delta\beta z} \quad (2-45a)$$

$$\frac{d}{dz} A_2 = i\kappa A_1 e^{i\Delta\beta z} \quad (2-45b)$$

$$\Delta\beta = \beta_2 - \beta_1 \pm K \quad (2-46)$$

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda \sin \theta_1} \quad (2-47)$$

要得到 (2-45) 式，則  $\beta_2 = \beta_1 \pm K$  是必要的條件，否則不會有耦合方程。

利用  $\theta_2 = -\theta_1$  且將 (2-5) 式代入運算

$$\beta_2 = \beta_1 \pm K, \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_1 \pm K, \frac{4\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_1 = \pm K \quad (2-48)$$

$\Delta\beta$  代表相位偏差 (phase mismatch)，其關係著耦合波之間的能量交換，現在考慮兩種情況，一為 (A)  $\Delta\beta=0$ ，(B) 另一為  $\Delta\beta\neq0$ 。

(A)  $\Delta\beta=0$  無相位偏差

耦合方程變成

$$\frac{d}{dz} A_1 = -i\kappa A_2 \quad (2-49a)$$

$$\frac{d}{dz} A_2 = i\kappa A_1 \quad (2-49b)$$

$$\kappa = \frac{2\pi n_1 n_0 \Lambda}{\lambda^2} \quad (2-50)$$

從 (2-49b) 式，

$$A_2 = -i\kappa \frac{d}{dz} A_1 \text{ 帶入 (2-49a) 式}$$

$$\frac{d^2}{dz^2} A_1 = \kappa^2 A_1$$

解上式微分方程得到



$$A_1(z) = C_1 e^{-\kappa z} + C_2 e^{\kappa z}$$

$$A_2(z) = -iC_1 e^{-\kappa z} + iC_2 e^{\kappa z}$$

帶入邊界條件  $A_2(L) = 0$

$$A_1(0) = C_1 + C_2$$

$$A_2(L) = 0 = -iC_1 e^{-\kappa L} + iC_2 e^{\kappa L}$$

因此  $C_1 = C_2 e^{2\kappa L}$

$$\begin{aligned} \therefore C_2 &= \frac{A_1(0)}{1 + e^{2\kappa L}}, C_1 = \frac{e^{2\kappa L}}{1 + e^{2\kappa L}} A_1(0) \\ \therefore A_1(z) &= \left( \frac{e^{2\kappa L}}{1 + e^{2\kappa L}} e^{-\kappa z} + \frac{1}{1 + e^{2\kappa L}} e^{\kappa z} \right) A_1(0) \\ &= A_1(0) \frac{\cosh \kappa(z - L)}{\cosh \kappa L} \end{aligned} \quad (2-51)$$

$$\begin{aligned} \therefore A_2(z) &= -\frac{1}{i\kappa} \frac{d}{dz} A_1(z) \\ &= iA_1(0) \frac{\sinh \kappa(z - L)}{\cosh \kappa L} \end{aligned} \quad (2-52)$$

$$\begin{aligned}
|A_1(z)|^2 - |A_2(z)|^2 &= A_1^2(0) \frac{\cosh^2 \kappa(z-L)}{\cosh^2 \kappa L} - A_1^2(0) \frac{\sinh^2 \kappa(z-L)}{\cosh^2 \kappa L} \\
&= \frac{|A_1(0)|^2}{\cosh^2 \kappa L}
\end{aligned} \tag{2-53}$$

此表示能量在  $z$  方向守衡，而當  $\Delta\beta=0$  時，定義此時的繞射效率  $\eta$

$$\eta = \frac{|A_2(0)|^2}{|A_1(0)|^2} = \frac{|iA_1(0)\sinh \kappa(-L)|^2}{|A_1(0)\cosh \kappa L|^2} = \tanh^2 \kappa L \tag{2-54}$$

(B)  $\Delta\beta \neq 0$  有相位偏差

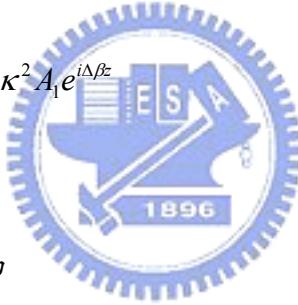
由 (2-45b) 式子可得  $A_2 = \frac{1}{-i\kappa} \frac{d}{dz} A_1 e^{i\Delta\beta z}$

將之代入 (2-45a) 得到

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{1}{-i\kappa} \frac{d}{dz} A_1 e^{i\Delta\beta z} \right) = i\kappa A_1 e^{i\Delta\beta z}$$

展開整理後變成

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dz^2} A_1 e^{i\Delta\beta z} + i\Delta\beta \frac{d}{dz} A_1 e^{i\Delta\beta z} &= \kappa^2 A_1 e^{i\Delta\beta z} \\
\left( \frac{d^2}{dz^2} + i\Delta\beta - \kappa^2 \right) A_1 &= 0
\end{aligned}$$



將上式微分方程展開可得解為

$$A_1(z) = C_1 e^{\left(-\frac{i\Delta\beta+s}{2}\right)z} + C_2 e^{\left(-\frac{i\Delta\beta-s}{2}\right)z} \quad s^2 = \kappa^2 - \left(\frac{\Delta\beta}{2}\right)^2$$

$$\begin{aligned}
A_2(z) &= \frac{1}{-i\kappa} \frac{d}{dz} A_1(z) e^{i\Delta\beta z} \\
&= \left( \frac{\Delta\beta}{2\kappa} - \frac{s}{i\kappa} \right) C_1 e^{\left(\frac{i\Delta\beta+s}{2}\right)z} + \left( \frac{\Delta\beta}{2\kappa} + \frac{s}{i\kappa} \right) C_2 e^{\left(\frac{i\Delta\beta-s}{2}\right)z}
\end{aligned}$$

帶入邊界條件  $A_2(L) = 0$

$$\begin{aligned}
0 &= \left( \frac{\Delta\beta}{2\kappa} - \frac{s}{i\kappa} \right) C_1 e^{\left(\frac{i\Delta\beta+s}{2}\right)L} + \left( \frac{\Delta\beta}{2\kappa} + \frac{s}{i\kappa} \right) C_2 e^{\left(\frac{i\Delta\beta-s}{2}\right)L} \\
C_2 &= - \frac{\left( \frac{\Delta\beta}{2\kappa} - \frac{s}{i\kappa} \right)}{\left( \frac{\Delta\beta}{2\kappa} + \frac{s}{i\kappa} \right)} C_1 e^{2sL} = - \left( \frac{\Delta\beta + 2is}{\Delta\beta - 2is} \right) C_1 e^{2sL}
\end{aligned}$$

$$A_1(0) = C_1 + C_2 = C_1 \left[ 1 - \left( \frac{\Delta\beta + 2is}{\Delta\beta - 2is} \right) e^{2sL} \right]$$

$$C_1 = \frac{1}{1 - \left( \frac{\Delta\beta + 2is}{\Delta\beta - 2is} \right) e^{2sL}} A_1(0)$$

$$C_2 = - \left( \frac{\Delta\beta + 2is}{\Delta\beta - 2is} \right) \frac{e^{2sL}}{1 - \left( \frac{\Delta\beta + 2is}{\Delta\beta - 2is} \right) e^{2sL}} A_1(0)$$

我們得到一組通解

$$A_1(z) = \frac{1}{1 - \left( \frac{\Delta\beta + 2is}{\Delta\beta - 2is} \right) e^{2sL}} A_1(0) e^{\left( -\frac{i\Delta\beta}{2} + s \right) z} + \frac{- \left( \frac{\Delta\beta + 2is}{\Delta\beta - 2is} \right) e^{2sL}}{1 - \left( \frac{\Delta\beta + 2is}{\Delta\beta - 2is} \right) e^{2sL}} A_1(0) e^{\left( -\frac{i\Delta\beta}{2} - s \right) z} \quad (2-55)$$

$$= A_1(0) e^{-\frac{i\Delta\beta}{2} z} \frac{s \cosh s(L-z) - \frac{i\Delta\beta}{2} \sinh s(L-z)}{s \cosh sL - \frac{i\Delta\beta}{2} \sinh sL}$$

$$A_2(z) = -\frac{1}{i\kappa} \frac{d}{dz} A_1(z) e^{i\Delta\beta z} \quad (2-56)$$

$$= A_1(0) e^{\frac{i\Delta\beta}{2} z} \frac{-i\kappa \sinh s(L-z)}{s \cosh sL - i \frac{\Delta\beta}{2} \sinh sL}$$

$$s^2 = |\kappa|^2 - \left( \frac{\Delta\beta}{2} \right)^2 \quad (2-57)$$

定義在  $\Delta\beta \neq 0$  (有相位偏差) 的繞射效率  $\eta$

$$\eta = \frac{|A_2(0)|^2}{|A_1(0)|^2} = \frac{\kappa^2 \sinh^2 sL}{s^2 \cosh^2 sL + \left( \frac{\Delta\beta}{2} \right)^2 \sinh^2 sL} \quad (2-58)$$

利用  $\beta_2 = \beta_1 \pm K$  和  $\theta_2 = -\theta_1$  我們可以得到動量偏差值  $\Delta\beta = -2\beta_1 \pm K$ ；當  $2\beta_1 = K$  在  $\theta_1 > 0$  時，無相位偏差，且  $\Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} - \frac{4\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_1$ 。

動量偏差有可能是因為波長或者角度微小變化所引起，反射式體積全像光柵的頻寬

可利用  $\Delta\beta = \pm 2\kappa$  所決定，而若小於此頻寬即  $|\Delta\beta| < 2\kappa$  則入射光會在光柵中衰減很快，

此區域稱為截止頻寬 (stop band)。假設我們將入射角固定在布拉格角，則

$$\Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} - \frac{4\pi}{\lambda_0} n_0 \sin \theta_B = 0 \quad (2-59)$$

$\lambda_0$ 為中心波長，當波長偏離 $\lambda_0$ 到 $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda$ 時，可利用截止頻寬 $\Delta\beta = \pm 2\kappa$ 推得出光譜頻寬，即

$$\Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} - \frac{4\pi}{\lambda_0 + \Delta\lambda} n_0 \sin \theta_1 = \pm 2\kappa$$

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda_0 \sin \theta_B}$$

$$\text{所以 } \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{n_1}{2n_0 \sin^2 \theta_B} = \pm \frac{2n_0 n_1 \Lambda^2}{\lambda_0^2} = \pm \frac{\kappa \Lambda}{\pi} \text{ 此為光譜頻寬} \quad (2-60)$$

因此當 $|\Delta\lambda| < \frac{\kappa \Lambda}{\pi} \lambda_0$ 時，則會使得光源全部反射；另外我們也可以固定波長來探討角度的頻寬

$$\Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} - \frac{4\pi}{\lambda_0} n_0 \sin(\theta_B + \Delta\theta) = \pm 2\kappa$$

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda_0 \sin \theta_B}$$

$$\Delta\theta \approx \pm \frac{n_1}{2n_0 \cos \theta_B \sin \theta_B} \text{ 此即為角度頻寬} \quad (2-61)$$

因此我們比較一下穿透式以及反射式體積全像光柵的3dB寬，在同樣的入射角以及同樣的材料的條件下，所得到的結果如圖 2.4：

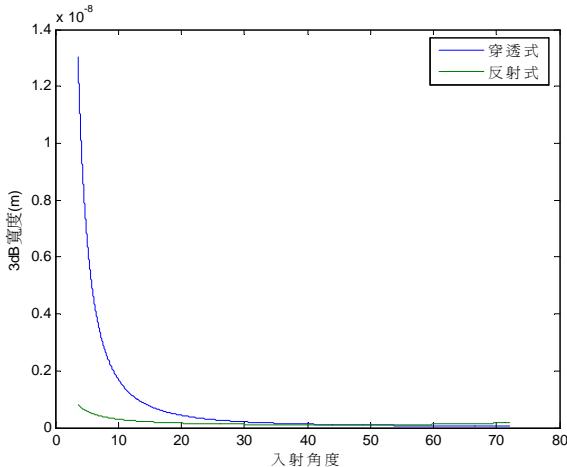


圖 2.4. 入射角度對 3dB 寬圖

由圖 2.4 觀察得知，反射式在大約在小於  $45^\circ$  角入射下的 3dB 寬較穿透式窄許多，但是在大於  $45^\circ$  角入射時則是穿透式比反射式的 3dB 寬較窄一點，但是相差並不大。



## 2-2. 拉曼濾波片之設計

### 2-2-1. 設計參數

凹槽型拉曼濾波片的製作我們可以利用穿透式體積全像或者是反射式體積全像來製作，前者我們可讓瑞利散射光穿透，然後收集未穿透的反射拉曼訊號光，後者則是讓瑞利散射光反射而我們則收集穿透的拉曼訊號光。所以前提是我們必須要把瑞利散射光能確實的去除掉，並且又不會散失太多的拉曼訊號光，而由上節最後的結論得知，反射式的體積全像光柵在小於  $45^\circ$  角入射下可得到較窄的 3dB 寬，也就是我們可以較準確的收集拉曼訊號光而不會遺漏太多，且大部分濾波片也是利用反射式體積全像製作。雖然如此，但是我們想試著利用穿透式體積全像製作法來看是否能製作出拉曼濾波器。

首先我們定義幾個重要特徵作為製作的參考指標(參照圖 2.5)；(a) 光學密度值 (optical density, OD)；定義為  $OD = -\log T$ ，其中，T為濾波器凹槽穿透截止帶中央的光波穿透率，藉以說明此濾波器的過濾背景光的能力，實際的拉曼濾波器之OD值需要大於 4 以上，以有效的濾掉瑞利散射光；(b) 凹槽寬 (notch width,  $\Delta\lambda$ )：定義為濾波器凹槽穿透截止頻帶的頻譜寬，用以說明此濾波器的濾波分辨能力及可觀察到拉曼位移之起始範圍；(c) 過渡帶寬(transition region,  $\delta k$ )：定義為從截止帶邊緣到穿透率接近 100% 之間的波長差，一般以拉曼光譜分析常用之波數形式來寫， $\delta k = \left| \frac{2\pi}{\lambda_1} - \frac{2\pi}{\lambda_2} \right|$ ，單位為  $\text{cm}^{-1}$ ，

此處  $\lambda_1$  與  $\lambda_2$  分別為截止帶邊緣的波長及穿透率接近 100% 時的波長。這個參數在說明實際可用來觀察拉曼位移的起始點之位置；(d) 平坦度(flatness,  $\delta T$ )：定義為濾波器穿透帶之最大與最小穿透率之差值，用以說明濾波器通過頻帶變化震盪的情形。

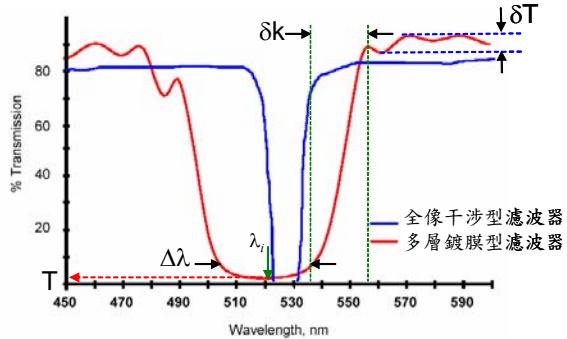


圖 2.5 典型的凹槽型濾波片之穿透光譜特性曲線<sup>(10)</sup>

我們分別將以上四個參數利用繞射效率公式的運算條件，則我們可以得到：

在  $\Delta\alpha=0$  時，繞射效率為最大值，這個條件可以給予我們 OD 值，

$$OD = -\log T = -\log(1-\eta) = -\log(1-\sin^2 \kappa L) \quad (2-62)$$

而在  $\Delta\alpha \neq 0$  時，繞射效率將會變小，在此條件下我們定義  $|\Delta\alpha| < 2\kappa$  為濾波器的槽溝寬，

我們可以寫成  $\Delta\lambda = 2\frac{\kappa\Lambda}{\pi} n_0 \Lambda \cos \theta_B$   (2-63)

對應的繞射效率近似為  $\eta = \frac{1}{2}$

當  $\Delta\alpha$  繼續增加時，光柵繞射效率將會呈現震盪變化，其零點發生在

$\Delta\alpha < 2\sqrt{\kappa^2 + (m\pi/L)^2}$  (此處  $m$  為整數)。由此我們就可以推得過度帶寬，即：

$$\delta k = \left| \frac{2\pi}{\lambda_1} - \frac{2\pi}{\lambda_2} \right| = \left| \frac{2\pi}{\lambda_0 + \Delta\lambda_1} - \frac{2\pi}{\lambda_0 + \Delta\lambda_2} \right|$$

$\Delta\lambda_1$  與  $\Delta\lambda_2$  分別為截止帶邊緣的波長及反射率接近 100% 時的波長與原入射波長  $\lambda_0$  的差值。因此我們可得到

$$\delta k = \left| 2\pi \left( \frac{\Delta\lambda_2 - \Delta\lambda_1}{\lambda_0^2 + \lambda_0(\Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2) + \Delta\lambda_1\Delta\lambda_2} \right) \right|$$

而又在  $\Delta\lambda_1$  與  $\Delta\lambda_2$  比  $\lambda_0$  小很多的情況下，我們可將式子簡化成：

$$\delta k = \left| 2\pi \left( \frac{\Delta\lambda_2 - \Delta\lambda_1}{\lambda_0^2} \right) \right|$$

接著我們利用波長與角度的關係，將 $\Delta\lambda_1$ 與 $\Delta\lambda_2$ 轉換成 $\Delta\theta_1$ 與 $\Delta\theta_2$ ，又因為 $\Delta\alpha$ 在小波長近似可寫成

$$\Delta\alpha = -K\Delta\theta$$

因此 $\Delta\theta_1 = \frac{\kappa\Lambda}{\pi}$  ；  $\Delta\theta_2 = \frac{-\Lambda}{2\pi} 2\sqrt{\kappa^2 + \left(\frac{m\pi}{L}\right)^2}$ ，則過渡帶寬就可以寫成：

$$\delta k = \left| \frac{2\pi}{\lambda_0^2} 2\Lambda n_0 \cos\theta_B \left( \frac{-\Lambda}{2\pi} 2\sqrt{\kappa^2 + \left(\frac{m\pi}{L}\right)^2} - \frac{\kappa\Lambda}{\pi} \right) \right|$$

$$\delta k = \left| -\frac{2\Lambda^2}{\lambda_0^2} n_0 \cos\theta_B \left( \sqrt{\kappa^2 + \left(\frac{m\pi}{L}\right)^2} + \kappa \right) \right| \quad (2-64)$$

通常，接近截止帶附近，光柵穿透率會有很強的震盪，因此，為了減少濾波器反射帶的震盪，我們可以定義  $m=8$  以上為濾波器可以適用的起始頻譜點，所以濾波器之過渡帶寬可以寫成：

$$\delta k = \left| -\frac{2\Lambda^2}{\lambda_0^2} n_0 \cos\theta_B \left( \sqrt{\kappa^2 + \left(\frac{64\pi}{L}\right)^2} + \kappa \right) \right| \quad (2-65)$$

若我們定義  $m=8$  為起始頻譜點，則此時繞射效率為零，意即反射率為 1，我們由平坦度的定義可知，平坦度為濾波器穿透帶之最大與最小穿透率之差值，則我們有最大反射率 1，而最小反射率值則發生在下個震盪的鋒值即  $m=17/2$ ，此時的相位偏差值為

$$\Delta\alpha = 2\sqrt{\kappa^2 + (17\pi/2L)^2} \text{，因此平坦度則為：}$$

$$\delta T = T_{\max} - T_{\min} = 1 - T_{\min} = 1 - \left( 1 - \eta_{\Delta\alpha=2\sqrt{\kappa^2+(17\pi/2L)^2}} \right)$$

$$\delta T = \eta_{\Delta\alpha=2\sqrt{\kappa^2+(17\pi/2L)^2}} = \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + \left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right)^2} \sin^2 sL$$

$$s^2 = \left| \kappa \right|^2 + \left( \frac{\Delta\alpha}{2} \right)^2 = 2\kappa^2 + \left( \frac{17\pi}{2L} \right)^2$$

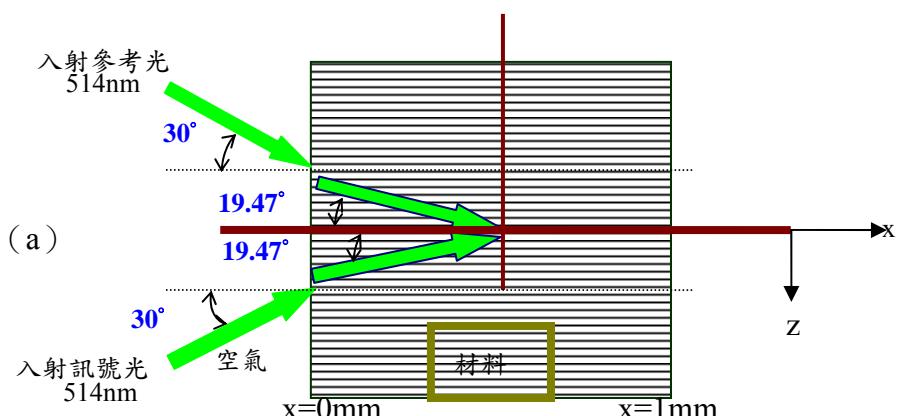
$$\delta T = \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + \left( \frac{17\pi}{2L} \right)^2} \sin^2 L \left( 2\kappa^2 + \left( \frac{17\pi}{2L} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-66)$$

(2-66)式即為穿透式體積全像拉曼濾波片的平坦度。

而由(2-62)、(2-63)、(2-65)和(2-66)式將給予我們設計穿透式體積全像拉曼濾波片之規範，又假使我們要測量一個單晶矽晶片，在我們已經事先知道單晶矽在 514nm 氩離子雷射光照射下，大約出現的位置位於  $522\text{cm}^{-1}$  的位置，也就是拉曼光譜圖中與中心波長 514nm 相距大約有 14nm 的位置會有一個峰值，若我們以這個為目標，則我們的所做的體積全像濾波片的槽溝寬必須小於這個數值，否則這個訊號將被我們濾掉。接著我們將舉一個實例來說明數值分析結果。

## 2-2-2. 數值模擬

我們試著利用穿透式體積全像製作拉曼濾波片，我們假設材料厚度參數為 1 公厘，材料折射率為 1.5，調變折射率約為  $3 \times 10^{-4}$ ，以 514nm 氩離子綠光雷射波長寫入，入射角與光柵條紋夾角為 19.47 度（如示意圖 2.6a，此角度為材料內的角度，經過介面空氣中的入射角度約為 30 度），利用布拉格公式計算大約計算光柵的波數周期（grating period）約為 514nm。紀錄完之後我們繼續已 514nm 氩離子綠光雷射波長讀取，將以上的條件以及穿透式體積全像繞射效率的公式，在固定的角度範圍下，利用數學軟體進行運算模擬，則可以得到如圖 2.7 所示。



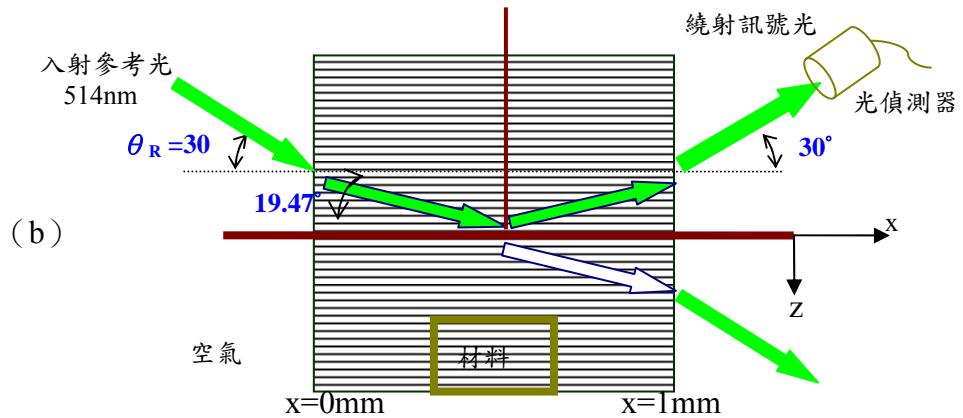


圖 2.6 穿透式體積全像拉曼濾波片設計示意圖 (a) 穿透式全像光柵建立的示意圖，  
(b) 穿透式全像光柵讀取時的示意圖

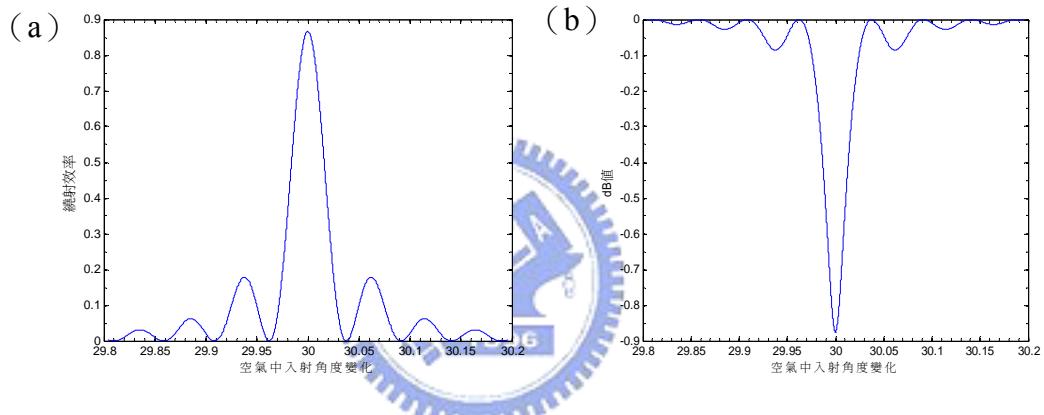


圖 2.7 (a) 穿透率對空氣中入射角度變化圖 (b) 穿透率 dB 值對空氣中入射角度變化圖。

再利用角度對波長的關係式，將其變換成繞射效率對入射波長變化作圖，如圖 2.8 所示。

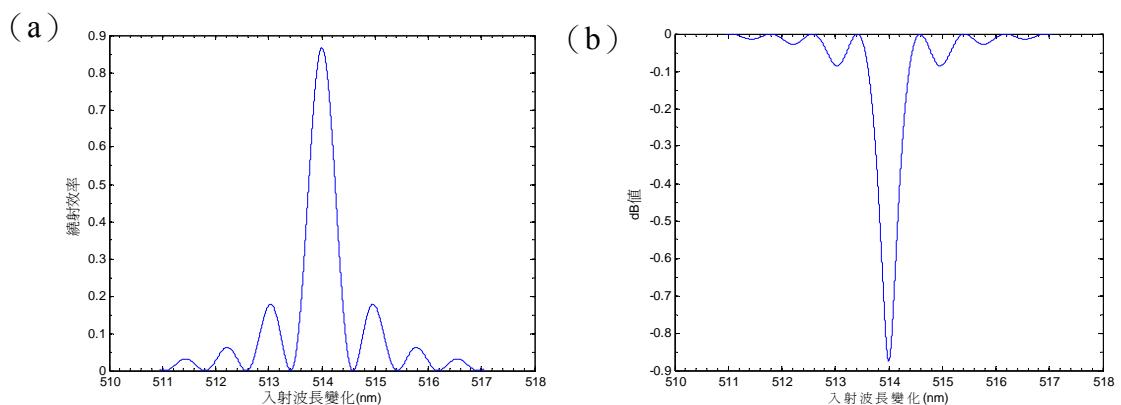


圖 2.8 (a) 穿透率對入射波長變化圖 (b) 穿透率 dB 值對入射波長變化圖

由圖 2.8 來看，此濾波片凹槽寬大約小於 0.2nm，利用四個特徵參數公式計算來證實，我們得到濾波片的特徵參數分別為： $OD = 0.8745$ 、 $\Delta\lambda = 0.925\text{nm}$ 、 $\delta k = 153.6\text{ cm}^{-1}$ 、 $\delta T = 0.51\%$ 。此為以穿透式體積全像製作拉曼濾波器所得到的數值結果。由我們設計出的濾波片的槽溝寬來看，若我們利用 514nm 雷射光照射在矽晶片上，其所散射出的單晶矽拉曼訊號光，是可以完整通過。

有了以上的模擬數值結果，接著我們就開始架設光學系統來製作我們的體積全像拉曼濾波器，因此下一章節就是我們的實驗製作以及實驗結果。



### 第三章 體積全像拉曼濾波片的製作與量測

#### 3-1. 體積全像材料(PQ-PMMA)<sup>(11)</sup>製作

體積全像材料我們選取的是感光高分子材料，感光高分子具有較高的折射率變化及感光度、容易參雜不同感光分子、製作容易、製作時間短且可製作成任意形狀等優點，而我們所選擇的材料為我們實驗室已趨近成熟的感光高分子材料 PQ-PMMA。

首先我們將需用到的器皿清洗乾淨，尤其是最後用到的玻璃瓶以及當玻璃片和鐵氟龍夾層片，而清洗玻璃片的過程如圖 3-1 所示：

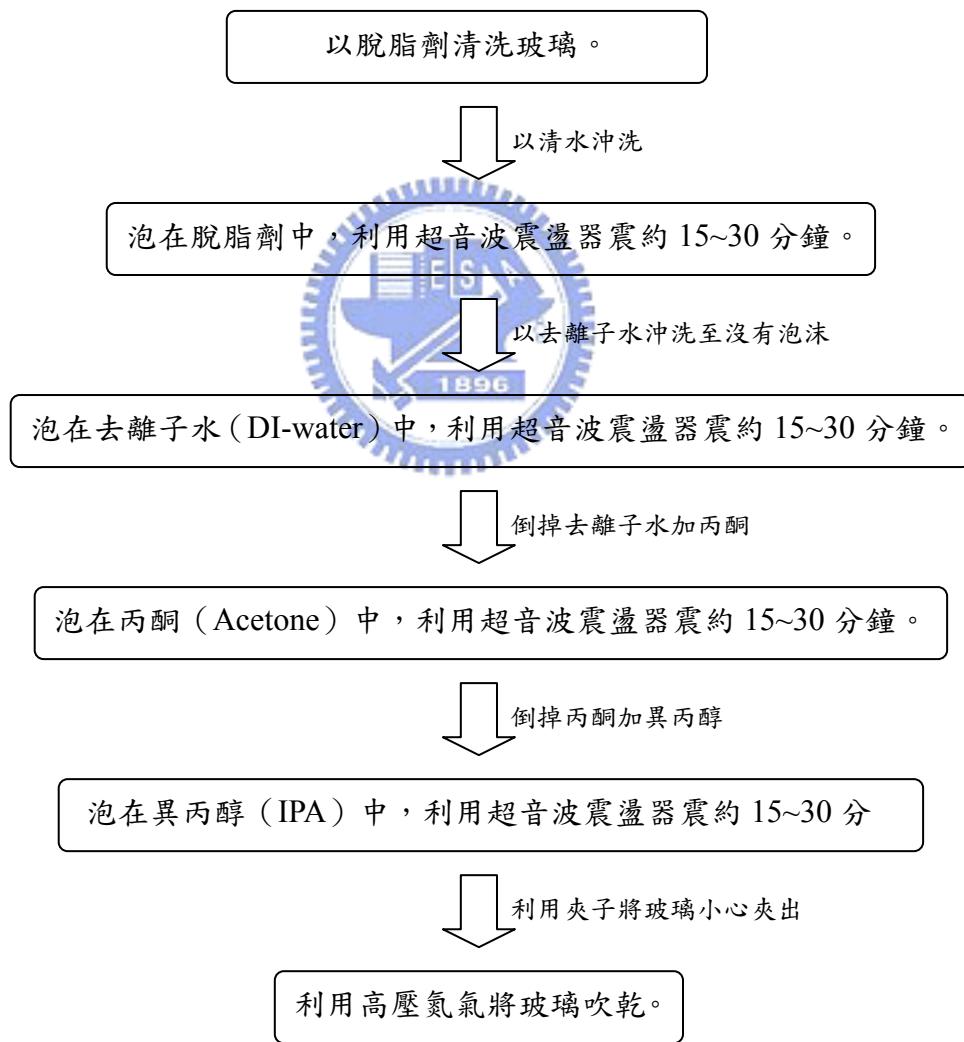
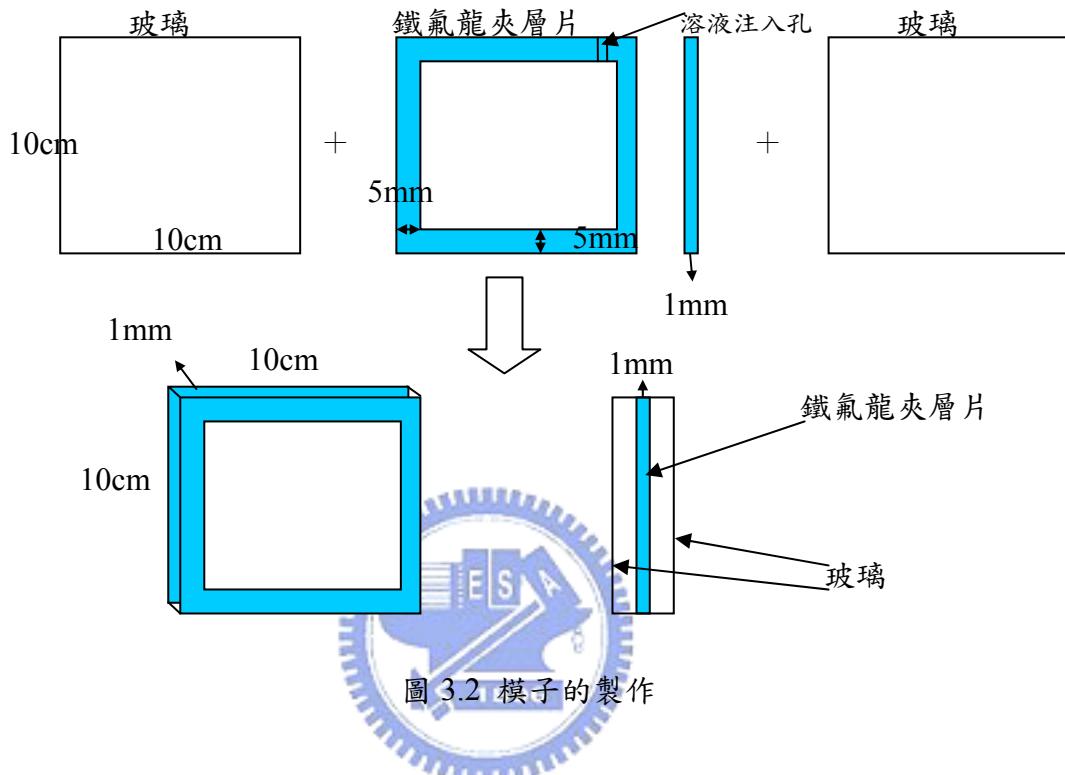


圖 3.1 清洗玻璃流程圖。

若是玻璃片清洗不乾淨，則我們做出來的材料將會非常的不均勻，材料表面會有霧狀出現，並且會有類似波浪狀的漸層，使得整塊材料就不能用，因此清洗玻璃一定要加以注意其清潔度。接著我們將清洗乾淨的玻璃以及鐵氟龍夾層片製作成我們所需要的模組，如圖 3-2 所示：



將模組製作好之後在四個邊塗上白膠，確保玻璃與鐵氟龍夾層片能確實的密合，但要小心溶液注入孔，不能被白膠掩蓋以免不能注入溶液。塗好之後我們將其放入真空烤箱烘烤大約一至兩天左右，使得白膠乾掉並且模子裡頭的空氣能盡量抽乾淨，以免後續灌溶液時產生氣泡。

而我們所選取的溶液材料為本實驗室已經趨近成熟的體積全像感光分子材料 PQ-PMMA，在製備上它是使用光起始劑PQ(9,10-phenanthrenequinone)粉末，熱起始劑 AIBN(Azobisisobutyronitrile)粉末，以及MMA(Methyl methacrylate)液體製備而成的。其製備反應機制可以參考參考資料<sup>(11)</sup>。

而材料的製備流程如下：

- (1) 將會用到的玻璃器皿以及填充針筒徹底的沖洗乾淨，尤其會接觸到 PQ-PMMA 的容器更要清洗乾淨。

(2) 依照所需要的材料厚度來衡量溶液材料的需求，以 PQ : AIBN : MMA=0.7 : 1 : 98.3 的比例調配。一開始我們將 PQ 粉末加入含有 MMA 液體的玻璃罐中，然後逐漸加熱，使得 PQ 粉末完全溶解於 MMA 液體中，接著就再加入純化過的 AIBN 使其溶解於含有 PQ 的 MMA 液體中，開始聚合反應，最後會就形成液態狀的高分子聚合物 PO-PMMA。

(3) 為了避免有懸浮粒子等雜物，我們將注射筒前端裝上過濾器，將 PO-PMMA 倒入注射筒，使其注入到另外一瓶乾淨的玻璃罐內。

(4) 將此瓶過濾過的 PO-PMMA 液體放置恆溫恆溼箱內的旋轉平台上，使其均勻的攪拌，溫度大約 35 度上下，然後依照材料所配的多寡決定其攪拌的時間，假使要做 2mm 的大約需要八小時左右。(註)攪拌時要將旋轉平台的轉速開最大，但盡量不要碰到瓶口，攪拌過程中會有漩渦，等到漩渦不見時，表示溶液變的有黏滯性了，此時大約就可以了。

(5) 將黏滯的溶液利用針筒灌入我們作好的模子中，然後將灌好的模子放入真空烘箱中，溫度約 40 度上下，等待 3 天左右。

(6) 從真空烘箱拿出已經幾乎硬化的 PQ-PMMA 材料模子，將兩面玻璃與做好的材料分離，再將材料如圖 3.3 切割。

(7) 將切割好的材料利用高壓氮氣吹乾淨表面，再利用拭鏡紙包起來，外層再用鋁箔紙包一次，即完成我們的材料製備。

以上製備過程需在暗房完成，或者只有微弱的紅光下，因為材料對紅光較不會敏感。

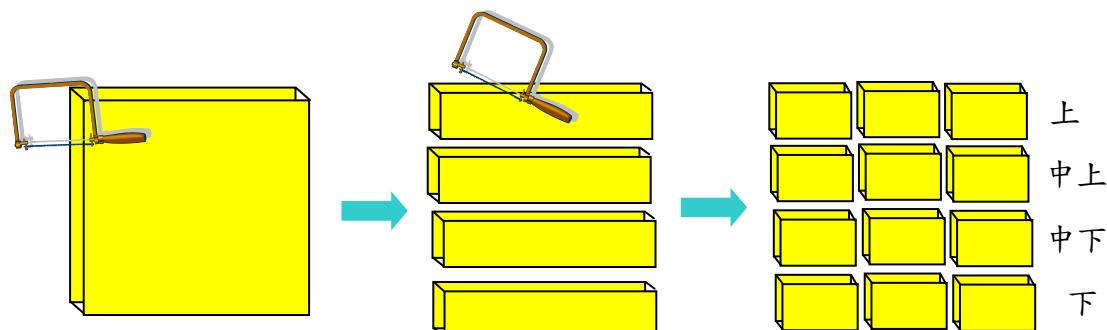


圖 3.3 材料切割

### 3-2. 拉曼濾波片製作及其特性之量測

一開始為了要先知道 PQ-PMMA 的曝光條件，才能知道當曝光能量多少時，可以得到較大的繞射效率，因此安排的實驗架設如圖 3.4，此為穿透式體積全像紀錄光路系統，我們將材料由一大塊分成大約上、中上、中下、下四個部份，對每一個部份分別做出繞射效率對曝光能量的關係曲線圖。我們的實驗條件為以 514nm 氩離子雷射紀錄及讀取，雷射光能量每道光 11.1mw，入射角為 30 度，並且將兩個光偵測器如圖放置，利用這兩個偵測器來測量穿透光的強度以及繞射光的強度，而我們的繞射效率利用下式來計算：

$$\eta = \frac{\text{光強度1}}{\text{光強度1} + \text{光強度2}} \times 100\% \quad (3-1)$$

光強度 1 為光偵測器 1 所測量得到，光強度 2 為光偵測器 2 所測量得到。在此我們將材料的吸收性忽略掉，只針對經過材料後出來的穿透光以及繞射光加以討論。

將材料放至平台上，我們曝光時間設定為每次間隔 2 秒鐘就會關閉其中一道光取一次繞射效率，取大約 200 組，然後做出繞射效率對 曝光時間(或曝光能量)的曲線圖，從而判定當我們在做體積全像濾波器時所需要的適當時間。

由實驗測量的結果所做出來的繞射效率對曝光時間的曲線圖如圖 3.5。由圖我們可以看到幾乎每個部份做出來的曲線圖都不相同，這或許說明了每塊材料在每個位置的特性都不盡相同，我們也就無法得到說哪一個點才是我們的最佳曝光時間，因此我們退而求其次，我們由圖上找出這些位置曝光時間的共同點，而由圖上觀察得到大約在曝光時間 100 秒之前的繞射效率曲線是呈現趨近於線性的上昇，所以我們就取大約在此段曝光時間內的一個適當時間點作為我們的實驗條件。

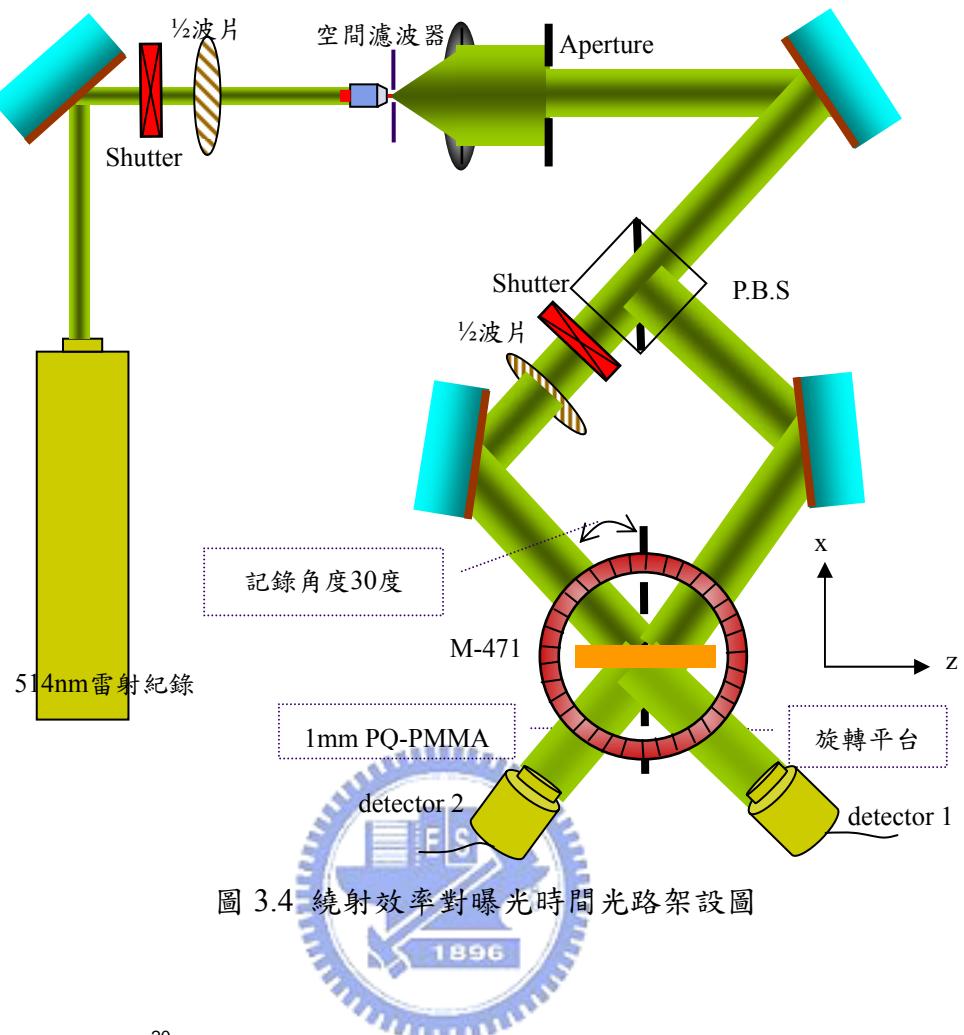


圖 3.4 繞射效率對曝光時間光路架設圖

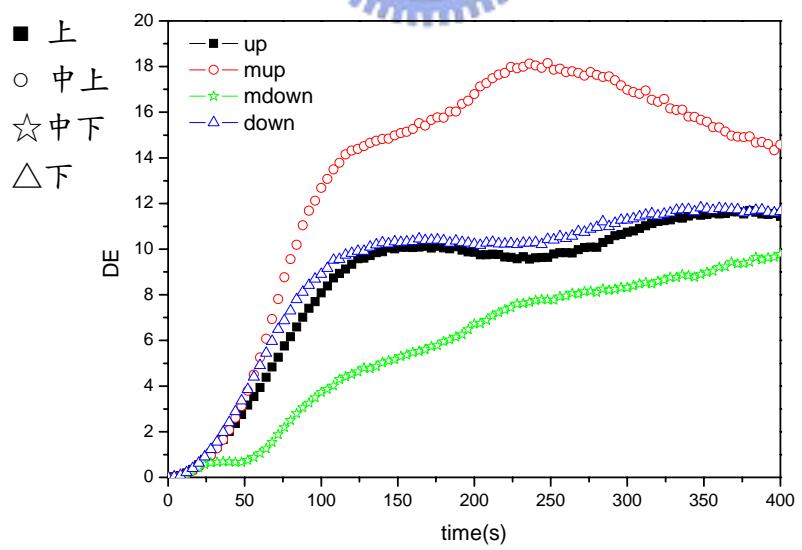


圖 3.5 繞射效率對曝光時間曲線圖。

得到了繞射效率對曝光時間的曲線圖之後，我們就可以進行製作穿透式的體積全像拉曼濾波器的實驗，而實驗的光學系統安排如圖 3.6 所示，我們所架設的是穿透式體積全像光柵的紀錄光學系統，利用 514nm 氩離子雷射紀錄，而我們挑選的旋轉平台為紐波特(Newport)M-471 系列旋轉平台，將材料放置在這個旋轉平台上，然後將雷射光經由分光鏡分成兩道光之後，利用反射鏡將這兩道雷射光導向我們所計算紀錄的角度，且分別入射在材料的同一側，接著依照我們之前所得到的曝光時間（曝光能量）曲線圖選定適當的曝光時間開始紀錄。紀錄好之後，我們把紀錄好的光柵放在原位置不動，遮住其中一道紀錄光讀取，而讀取的光學系統如圖 3.7 所示，我們還是利用反射鏡將雷射光導向我們所計算出的讀取角度，然後開始轉動旋轉平台，每次轉動角度大約 0.01 度，將其每次轉動後的繞射效率紀錄下來，利用電腦作出繞射效率對入射角度變化曲線圖。

因此我們所選擇的實驗條件為：每道雷射光的紀錄光強度大約為 11.1mw，紀錄角度為 30 度，一樣每次間隔兩秒取一組數據，總共取 40 組也就相當於曝光時間為 80 秒，然後將其中的一道雷射光遮住，開始轉動角度，每次大約轉 0.01 度，總共取大約 25 組數據，所繪成的曲線圖如圖 3.8。分別對中上、中下、下作量測。



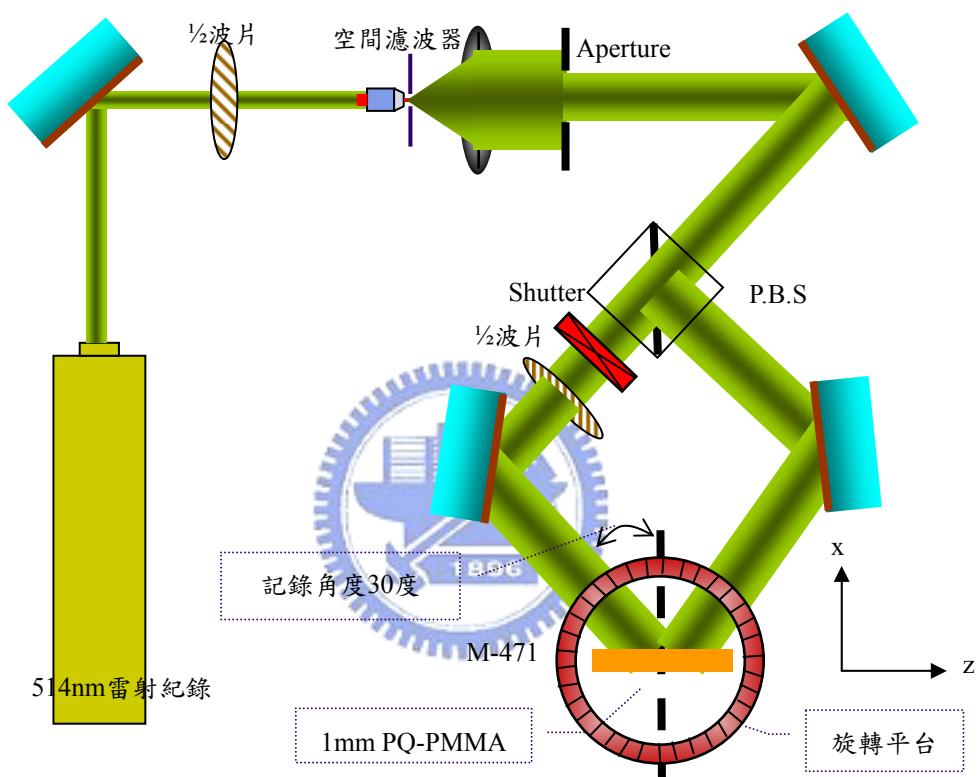


圖 3.6 穿透式體積全像光柵利用 514nm 綠光雷射紀錄的光學系統

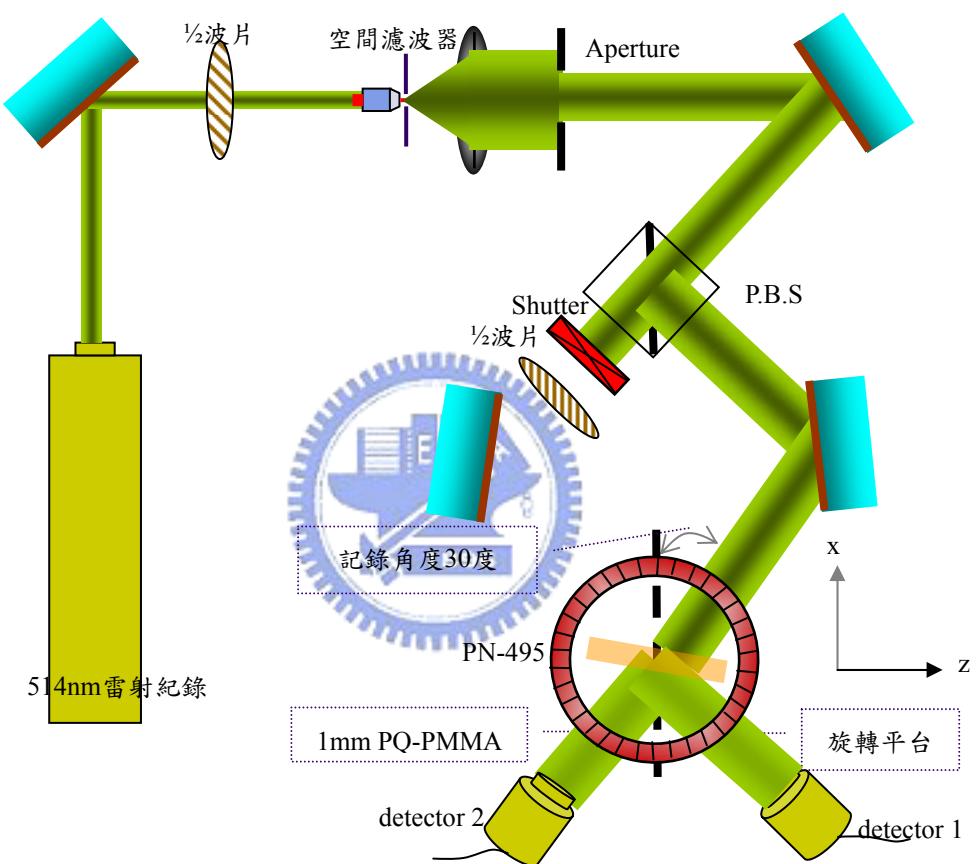


圖 3.7 穿透式體積全像光柵利用 514nm 氩離子雷射讀取的光學系統

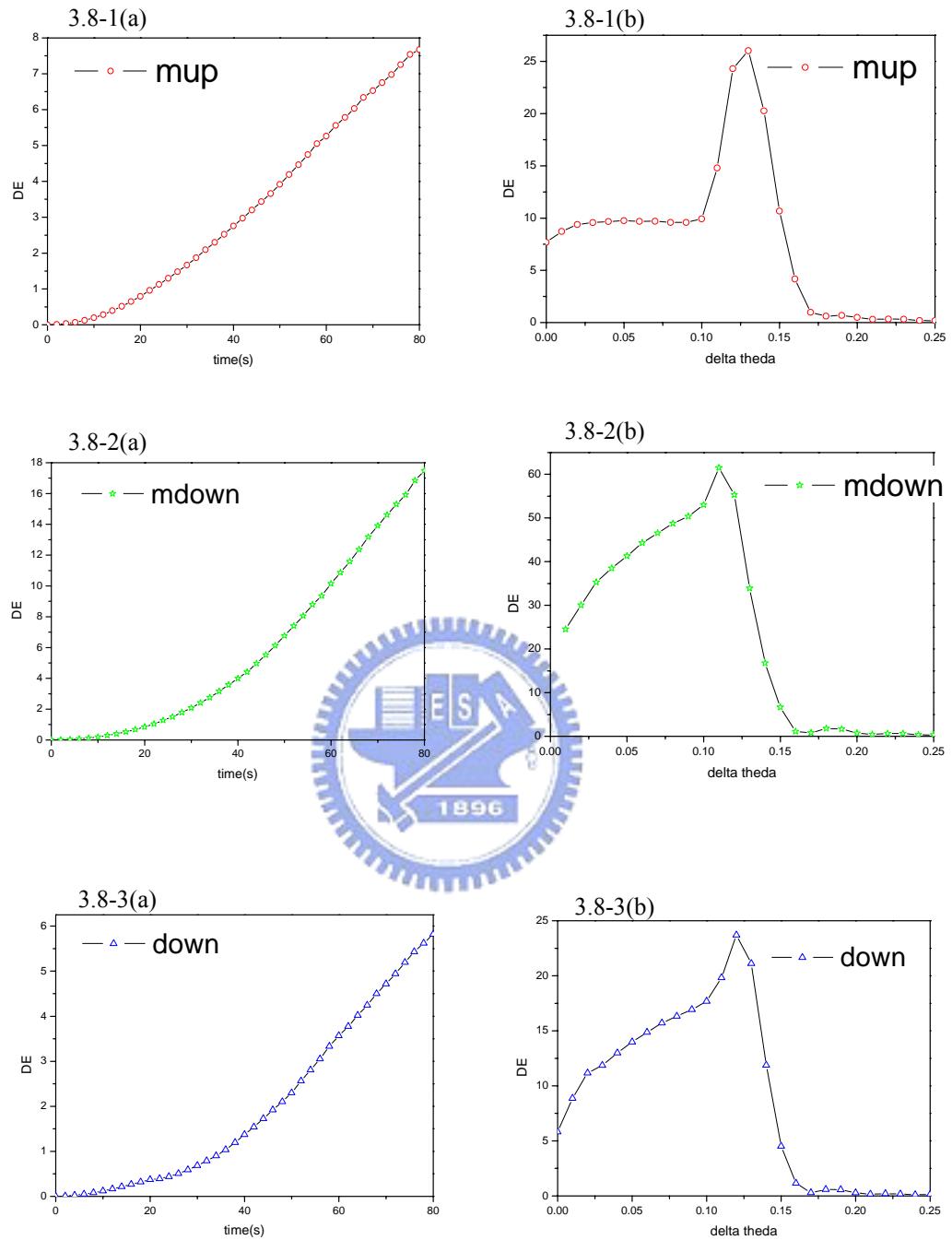


圖 3.8 (a) 圖為繞射效率對曝光時間曲線圖 (b) 圖為繞射效率對入射角度變化曲線圖。  
 (3.8-1、3.8-2、3.8-3 分別代表材料中上、中下、下的位置)

由圖 3.8 可看出我們取的曝光時間大致上還呈現類似線性上升的曲線，而在之後我們所做的轉動入射角度來測量繞射效率變化的關係曲線上，呈現與我們所預期的不大相同，我們所期望的是它能呈現  $\text{sinc}$  函數，但是所做出來的曲線卻是先上升到某一個峰值後再類似  $\text{sinc}$  函數下降的曲線，而其中的原因我們假設可能性有兩種：

### (一) 材料的暗反應

當我們建立好光柵之後，感光分子或許還在反應漂移中，沒有很穩定的存在亮暗區域，因此我們在讀取中繞射效率會隨著光柵漸漸的穩定狀態而上升，等光柵穩定後才開始繞射效率才開始對入射角度變化有所反應。

### (二) 讀取光的強度

當讀取光與紀錄光的強度一樣時，因為我們紀錄時材料或許未到飽和值，材料在讀取過程中可能還會繼續反應，或許有可能會破壞之前所建立好的光柵，而導致所測量的數據有所誤差，因此我們將讀取光的強度調弱一點，使得當我們讀取時雖還是會有一點反應，但是可減弱他的影響性。因此我們針對這兩個可能性進行實驗。

首先我們就暗反應進行實驗及討論，而我們的實驗條件為：每道雷射光的紀錄光強度大約為 11.1mw，紀錄角度為 30 度，一樣每次間隔兩秒取一組數據，總共取 40 組也就相當於曝光時間為 80 秒，然後將其中的一道雷射光遮住，先全部靜置大約 10 分鐘左右，再開始轉動角度進行量測，而每次轉動的角度同樣是 0.01 度，總共取大約 25 組數據，所繪成的曲線圖如圖 3.9。也分別對中上、中下、下材料位置作量測。

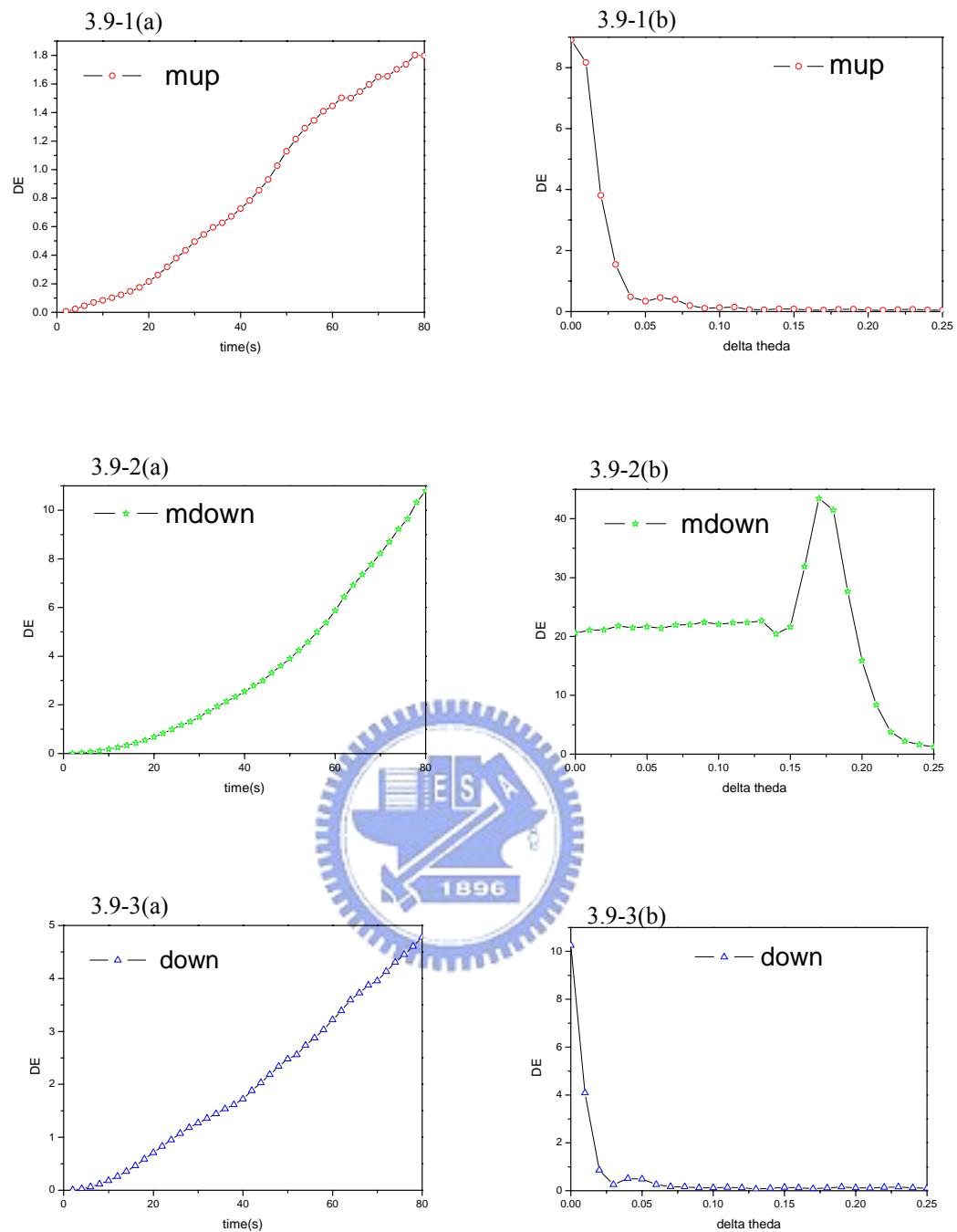


圖 3.9 (a) 圖為繞射效率對曝光時間曲線圖及 (b) 圖為在靜置後繞射效率對入射角度變化曲線圖。(3.9-1、3.9-2、3.9-3 分別代表材料中上、中下、下的位置)

由圖可以看出當我們經過靜置一段時間之後，似乎有一點效果，繞射效率會隨著入射角度的轉動，開始呈現 sinc 函數的曲線變化，但是材料中下部分還是跟之前一樣，會有先上升後下降的情形，因此我們就接者進行改變讀取光強度，而我們的實驗條件為：每道雷射光的紀錄光強度大約為 11.1mw，紀錄角度為 30 度，一樣每次間隔兩秒取一組數據，總共取 40 組也就相當於曝光時間為 80 秒，然後將其中的一道雷射光遮住，並且將沒有遮住的另一道光使其光強度減弱 10 倍，也就是大約 1mw，同樣我們還是先全部靜置大約 10 分鐘左右，再開始轉動角度進行量測，而每次轉動的角度同樣是 0.01 度，總共取大約 25 組數據，所繪成的曲線圖如圖 3.10。也分別對中上、中下、下材料位置作量測。



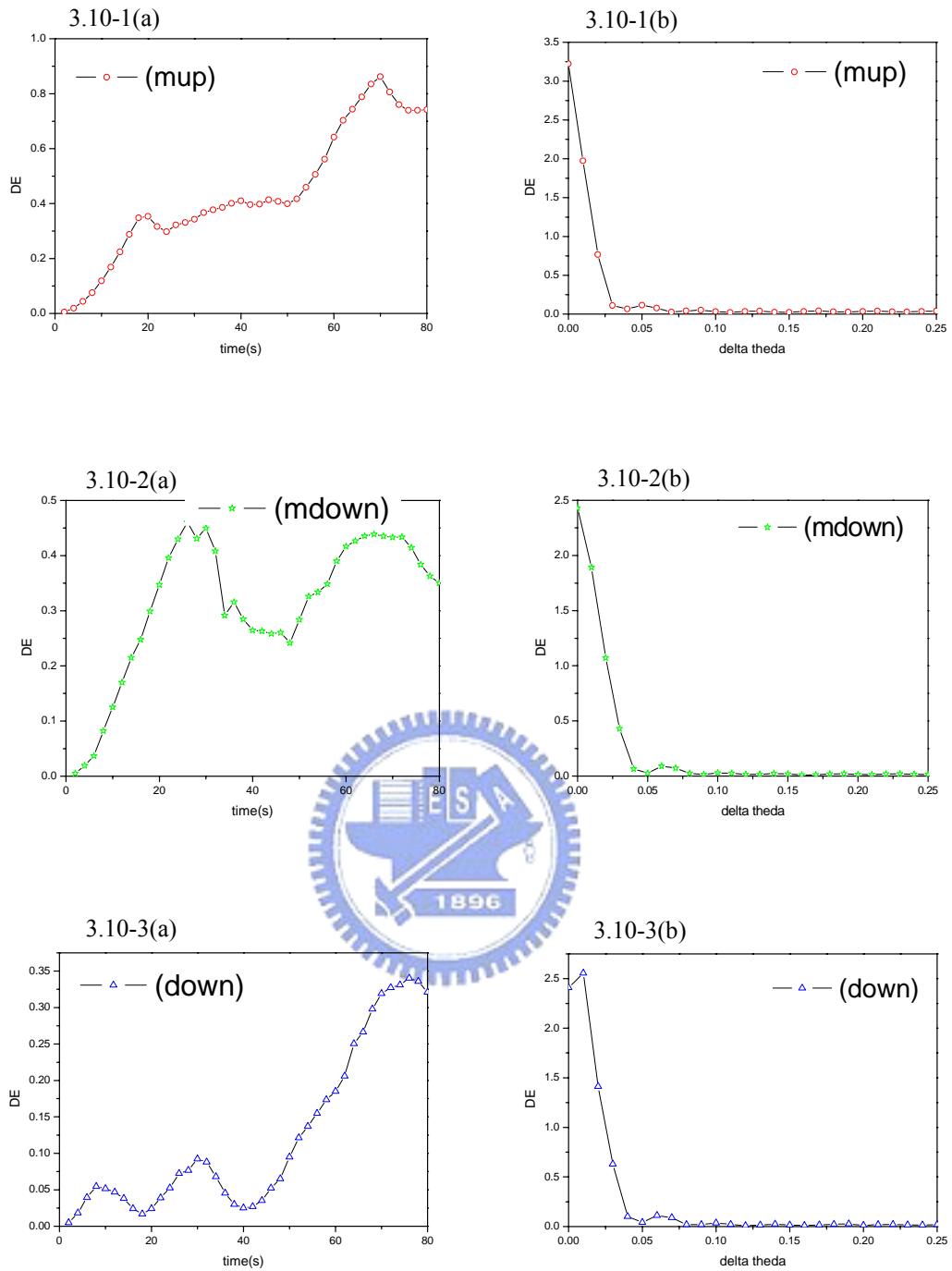


圖 3.10 (a) 圖為繞射效率對曝光時間曲線圖 (b) 圖為在靜置且調變讀取光強度後繞射效率對入射角度變化曲線圖。

(3.10-1、3.10-2、3.10-3 分別代表材料中上、中下、下的位置)

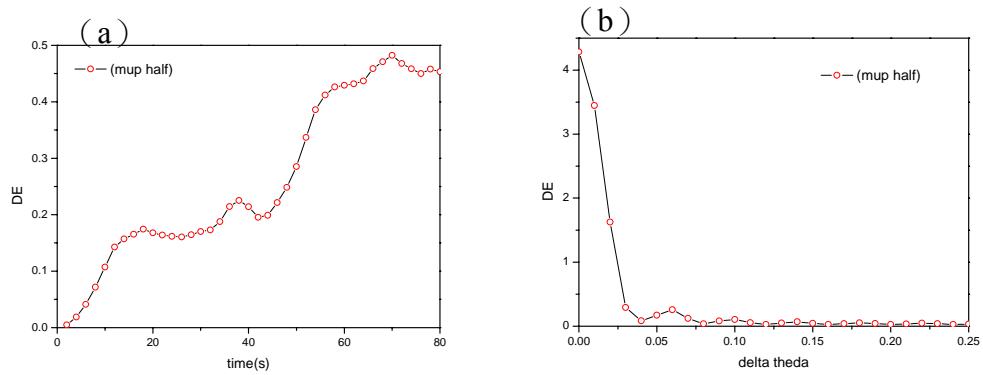


圖 3.11 (a) 圖為中上位置的材料的繞射效率對曝光時間曲線圖 (b) 圖為在靜置半小時且調變讀取光強度後繞射效率對入射角度變化曲線圖。

由圖 3.10 我們看到，繞射效率對曝光時間出現很不尋常的曲線，每組曲線都會上下起伏的震盪，這有可能是因為我們的雷射是採取水冷式，若是冷卻水不夠穩定，雷射光的光強度輸出就不是很穩，因而導致我們在紀錄過程中會有不規則的震盪變化，但是這似乎不太影響我們所進行的入射角變化實驗，因為由圖 3.10 右列的每張繞射效率對入射角度變化曲線圖還是能得到良好的 sinc 函數曲線圖，並且不會出現先上升後下降的情形，因而我們可解釋為若是調弱讀取光的強度，則我們可以在不破壞光柵的情況下得到我們所要的數值。而我們由圖發現每個第一次低點位於 0.04 度與 0.05 度附近，在加上上一組未變換讀取光強度的實驗也是同樣的，這與我們在模擬計算所得到的差不多，說明了我們所建立的光柵似乎可以符合我們模擬計算所得到的。

### 3-3 討論

由實驗結果可以得到，當我們建立好光柵的時候，我們需要將其靜置一段時間，使材料內部的感光分子穩定之後，再繼續角度變換的實驗，可以得到較佳的結果，但時間的長短目前還不明確何時是最好的，因為若我們在相同的實驗條件下加長靜置的時間，我們得到圖 3.11，由曲線觀察似乎比我們靜置短時間時來的更好， $\text{sinc}$ 函數的曲線也更明顯，因此這個情形需要進一步的探討才能確定。然後我們將此組較佳假設轉動反方向也可得到同樣對稱的情形時，得到如圖 3.12a的曲線，將其與模擬計算得到的曲線（圖 3.12b）列表（表 3.1）比較一下，兩者的第一個低點都位於大約 30 度正負 0.04 度的位置，且兩者的半寬腰非常接近，大約在正負 0.01 度到 0.02 度之間，而兩者的最大的差別就在於繞射效率的高低，由實驗所得到的結果是比較小的，與模擬計算的繞射效率有段差距，可能原因在於我們沒有將材料記錄到能量飽和點，有可能因此造成繞射效率的差別，若我們由實驗所得的繞射效率換算出我們所記錄材料的調變折射率 $n_1$ ，則所得數值大約是  $3.2 \times 10^{-5}$  左右，若我們將這個數值在帶入我們的數值模擬重新運算一次，則我們由圖 3.13 可看到，兩者的曲線非常的接近，但是由數值計算所得到的角度 3dB值(大約 0.0038 度)卻跟我們圖形所顯示的有段差距，因此我們重新勘查一下我們的體積全像理論的 3dB寬的定義，我們發現原本的定義是只考慮在繞射效率公式(2-32)前面的分數項，而沒有考慮 $\sin$ 這一項，因此我們若將 $\sin$ 項考慮進去，則我們由新的數值計算所得的角度 3dB寬為 0.042 度，這個值與我們的曲線圖型較為相似，並且也跟我們的實驗相符合。若我們希望能改變我們較低的繞射效率，在不改變角度的情形下，就必須改變我們的厚度，我們將厚度提高到大約 7.5mm左右，則繞射效率會增加到接近百分之百，我們換算得到OD值大約為 3.5 左右，並且角度的 3dB寬隨之變的更小了，大約可以小到 0.0052 度，這說明了我們可以利用厚度的增加提高我們對雷射波長的濾波功效，並且更小的 3dB寬更可以使得我們將雷射波長附近的拉曼散射光收集到，但是這是材料本身不吸收的情況下，若是考慮到材料的吸收性、內部的散射干涉，以及讀取時會有介面反射和二次反射的問題，則我們所得到的實際繞射效率則有可能會不如預期。

我們再利用波長對角度的關係是轉換成繞射效率對入射波長變化的曲線（圖 3.13）。而由圖 3.13 來看，實驗所做出的 3dB 寬度也就是槽溝寬，與我們理論計算所得的槽溝寬度 0.925nm 很接近，因而若我們要測量單晶矽晶片的話，利用我們所製作的

濾波片做濾波的話，它所出現的拉曼位移位置（約 528nm 處），將會在我們的槽溝寬外，但因為我們的繞射效率不夠高，也就是不能有效降低中心波長的能量，還是有可能量測不到。

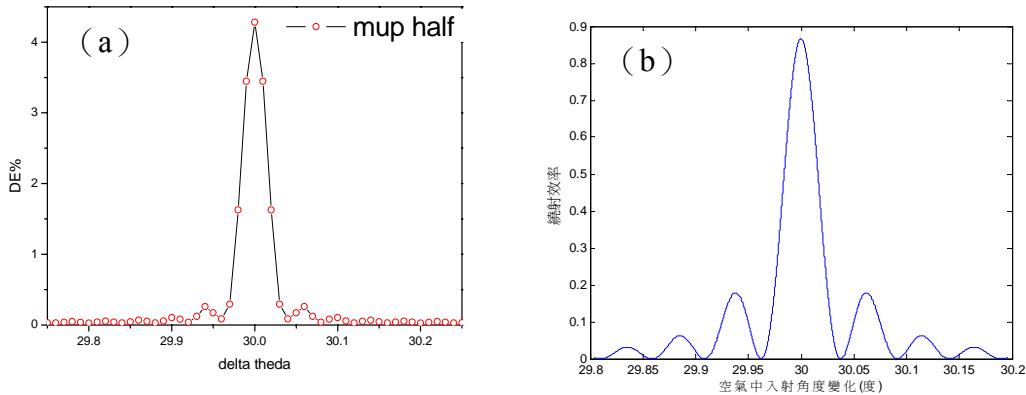


圖 3.12 (a) 實驗數據繞射效率圖形，(b) 模擬計算圖形

	實驗結果	理論計算
繞射效率最大值	4.28%	87%
3dB 寬度	0.03°左右	0.0364°
調變折射率值	$3.2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$
平均折射率值	1.498	1.5

表 3.1 實驗結果與理論計算比較表

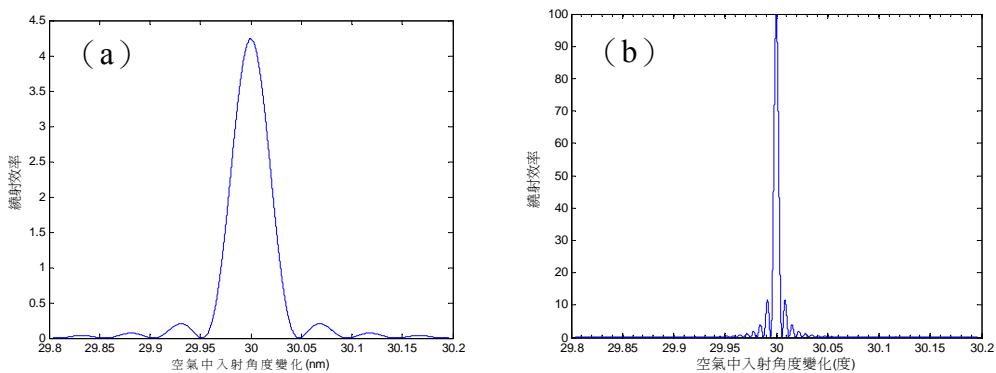


圖 3.13 (a) 改變調變折射率重新計算的理論繞射效率曲線 (b) 改變厚度後重新計算的理論繞射效率曲線

	理論計算(1mm)	理論計算 II(7.5mm)
繞射效率最大值	4.24%	接近 100% (OD=3.5 左右)
3dB 寬度	0.042°左右	0.0051°
調變折射率值	$3.2 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-5}$
平均折射率值	1.498	1.498

表 3.2 圖 3.13 (a) (b) 理論計算比較表

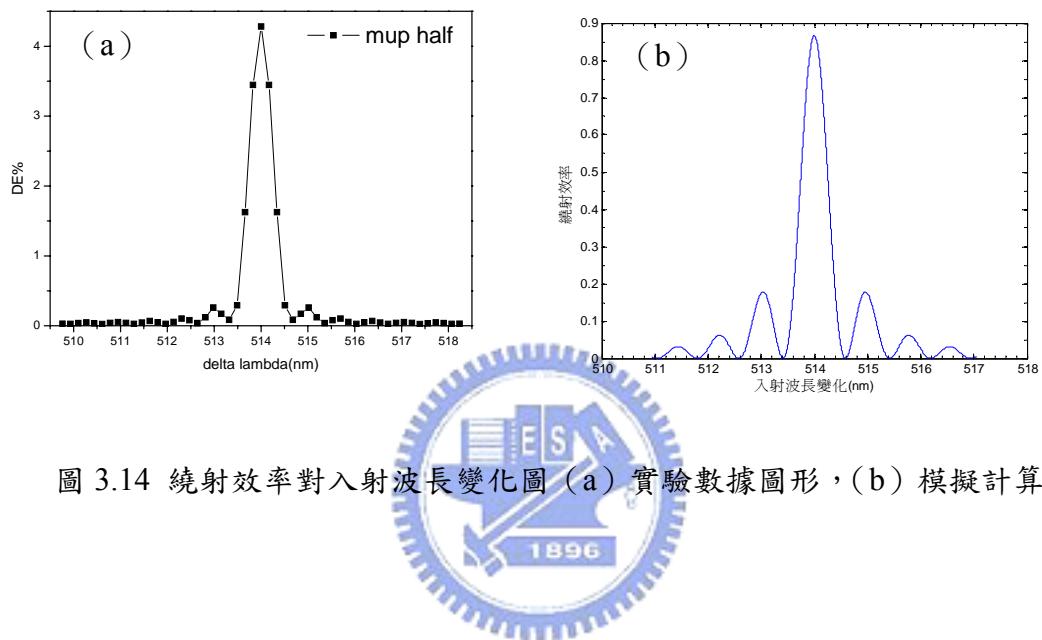


圖 3.14 繞射效率對入射波長變化圖 (a) 實驗數據圖形，(b) 模擬計算圖形



## 第四章 結論

由第一章節我們知道了，拉曼濾波器是用來過濾非拉曼訊號光源（如：瑞利訊號光），因此製作一個好的凹槽拉曼濾波片它需要擁有較佳的光學密度（optical density），以及在雷射波長附近頻寬能越窄越好，而體積全像濾波片剛好可以達到這種的需求，因為我們可藉由厚度以及入射角度的控制來達到這個目的。

然後由第二章節我們利用耦合波理論探討體積全像在對稱入射時的行為，推導了一下在這種行為下的公式，並且由這些公式試著建立一個全像光柵來進行模擬，我們利用1mm厚度以及在空氣中的入射角度為30度來進行運算，模擬出來的結果如第二章所列出，我們得到的光學密度值大約是1左右，不是很好，因為商業上大多可達到6左右，但是我們的槽溝寬（半腰寬）可以達到1nm左右，算是不錯的，商業上大多在10nm左右，而為什麼光學密度值比較低的原因可能是因為厚度比較薄一點的關係，若是厚一點的話可能就可以達到商業上規格。



而在第三章節實驗的結果與我們模擬的結果雖然不是相同，但是很接近，這表示我們是可以利用我們的材料PQ-PMMA來製作體積全像拉曼濾波片的，若能確切的掌控其特性，則應該可以做出我們所需要的拉曼濾波器，再由結果來看，一塊PQ-PMMA材料較佳的運用範圍可能在中間部分，因為我們在此部份會得到較佳的實驗結果，並且當我們建立好光柵時需要等待一段時間，使其穩定後再進行量測會更好，而為了不破壞我們建立好的光柵，可以將讀取光的光強度減弱來測量，以免光柵在讀取的過程中因為均勻高強度光的照射，使得光柵消失。由實驗結果我們的繞射效率並不高，若是要增加繞射效率的話，若是我們不改變入射的紀錄角度，則必須提高厚度，但是厚度增加材料的吸收性、內部的散射也可能相對的增強，因而大大的降低我們所預期的繞射效率值。

總結來說，雖然我們沒有確切的做出一個體積全像拉曼濾波器，但是我們初步了解了如何製作出體積全像拉曼濾波器，而在將來我們希望可藉由控制厚度或者是入射角

度，使得我們的拉曼濾波片達到商業規格並且能更好，再加上本實驗室的體積全像感光高分子材料 PQ-PMMA 可以依照所製作模子的形狀做成任何的形狀，這有助於將來廣泛的應用在各類偵測拉曼訊號光的儀器上，而不需侷限於單一種儀器。



## 參考文獻

1. P. Hariharan ,”*Optical Holography*” ,ambridge University Press 1996
2. D.J. Gardiner, P.R. Graves ,“*Practical Raman Spectroscopy*”, Ch1. Introduction to Raman Scattering ,Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1989
3. Aiguo Shen, Yong Ye, Xiaohua Wang, Changchun Chen , Hanbin Zhang, Jiming Hu, “Raman scattering properties of human pterygium tissue”, *Journal of Biomedical Optics* 10(2), 024036 (March/April 2005)
4. M. J. Anita and R. K. Rebecca, “Raman spectroscopy for the detection of cancers and precancers,” *J. Biomed. Opt.* **1**, 31–70 (1996).
5. M. G. Shim and B. C. Wilson, “The effect of ex vivo handling procedures on the near-infrared Raman spectra of normal mammalian tissues,” *Photochem. Photobiol.* **63**, 662–671 (1996)
6. J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, “*Handbook of vibrational spectroscopy: theory and instrumentation*” ,Chap. 5 in Application in Life, Pharmaceutical and Natural Sciences, pp. 3426–3447, John Wiley & Sons, Chichester (2002)
7. [http://www.semrock.com/Catalog/Raman\\_filtertypes.htm](http://www.semrock.com/Catalog/Raman_filtertypes.htm)
8. Pochi Yeh “*Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics* ” A Wiley-Interscience Publication
9. [http://www.lambdasolutions.com/RamanTechNote\\_Chinese.pdf](http://www.lambdasolutions.com/RamanTechNote_Chinese.pdf)
10. <http://www.kosi.com>.
11. 張博宇 ”*PQ:PMMA 高分子全像片之製作與全像儲存特性的研究*”,國立交通大學,碩士論文,民國 93 年。
12. Joseph W. Goodman “*Introduction to Fourier Optics*” McGraw-Hill International Editions
13. 林俊華 “*PQ:PMMA 感光高分子的體積全像儲存特性的研究*”,國立交通大學,碩士論文, 民國 92 年。