

MATERIALS
ADVANCED
TECHNOLOGY

蘇品書 編著

光學物性 · 光電材料

光科學及其材料

復漢出版社 印行

MATERIALS
ADVANCED
TECHNOLOGY

蘇品書 編著

光學物性 · 光電材料



光科學及其材料

復漢出版社 印行

版權所有
翻印必究

中華民國七十八年八月一日出版

光科學及其材料

著者：蘇品書

出版者：復漢出版社

地址：台南市德光街六五一號
郵政劃撥 〇〇三二五九一—三號

發行人：沈岳林

印刷者：國發印刷廠

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

光的時代來臨，活用光的物理性質發展信息傳達、處理技術的現代意義漸獲認識。光的科學史可追溯到牛頓，牛頓磨出天體望遠鏡的透鏡，也是探討光之本質的先驅。古典光學控制光的方法主要利用光與物質相互作用中最單純的光之吸收（吸收係數）與分散（折射率）。直到 Maxwell 電磁學時代，記述電磁波的方程式也只有複介電常數為代表物質的參數。

到雷射時代後，光的科學、工學應用擴大，有必要開發控制光的物質，與雷射工學相關的光物性在 1970 年代以後大規模發展。諸如含稀土元素的固體材料（雷射媒質）、半導體雷射用 III - V 族化合物半導體顯著發展、開發有電氣光學效果、非線形光學效果的電介質結晶、開拓顯示器用液晶材料及其控制技術等。

資訊化的潮流促成產業、生活、文化各方面的大變革，硬體技術也要求革新，為實現新的資訊系統，關鍵在如何控制光，具體的手段是開發承擔光與物質之相互作用的光學材料。

本書不只介紹光物性的現狀，更着重光電材料的開發，全由活躍於第一線的專家執筆。本書若對光科技的發展稍有貢獻，實屬至幸！

1989 年 4 月
編者

目次

第1章 光電材料的展望	1
1.1 前言	1
1.2 全光學邏輯演算的可能性與對非線形光學材料的要求	1
第2章 光纖的新動向	4
2.1 通信用光纖	4
2.1.1 石英系光纖	4
2.1.2 分散平光纖	5
2.1.3 2~10 μm 帶光纖	6
2.1.4 塑膠光纖	7
2.2 光波通信	7
2.3 光纖中的非線形光學效果	9
2.3.1 受激Raman 散射	9
2.3.2 受激Brillouin 散射	10
2.3.3 自相位調變	12
2.3.4 第2次高調波發生	20
2.4 複折射光纖	21
2.5 光纖形光零件	24
2.5.1 光纖耦合器	24
2.5.2 光纖形偏光子	25
2.5.3 光纖形偏波控制元件	27
2.5.4 光纖形光合分波器	28

2.5.5	光纖形消偏振器	30
2.5.6	光纖形共振器	30
2.5.7	光纖形光波長濾光器	33
2.5.8	光纖形非相反元件	35
2.6	光纖感測器	36

第3章 光・電子積體化 38

3.1	前言	38
3.2	OEIC用材料、基本製程	39
3.3	OEIC研究的現狀	41
3.3.1	OEIC基本構造	41
3.3.2	發信用OEIC	42
3.3.3	收信用OEIC	45
3.3.4	其他的OEIC	49
3.4	OEIC化的問題	50

第4章 超格子光物性 52

4.1	超格子構造的基礎	52
4.1.1	從異質構造到超格子	52
4.1.2	各種超格子構造	53
4.2	量子井的光、電子物性	55
4.2.1	量子井構造的電子狀態	55
4.2.2	帶間光遷移	58
4.2.3	伴有激起子狀態的光學遷移	60
4.2.4	量子井的非線形光學效果	62
4.2.5	在量子井的電場效果	64
4.2.6	光 Stark 效果	65
4.3	量子井雷射	67
4.3.1	量子井雷射的發展	67
4.3.2	量子井雷射的材料	67
4.3.3	量子井雷射的分類	68

4.3.4	增益特性與閾值電流	69
4.3.5	量子井雷射的微分增益及調變帶寬	74
4.3.6	量子井雷射的量子雜音	79
4.4	用量子井構造的光機能裝置	80
4.4.1	光調變器	81
4.4.2	光雙穩態器件	83
4.4.3	光開關器件	85
4.5	超格子材料的展望	86
4.5.1	超格子材料的新展開	86
4.5.2	量子井細線構造、量子井箱構造的概念	87
4.5.3	量子井細線、量子井箱構造的試作	88
4.5.4	量子井細線雷射、量子井箱雷射	90

第5章 化合物半導體材料探索

5.1	前言	92
5.2	化合物半導體混晶與其材料物性	93
5.2.1	化合物半導體的混晶化	93
5.2.2	III-V族化合物半導體混晶的格子常數	94
5.2.3	III-V族化合物半導體混晶的禁制帶寬	95
5.2.4	異質構造的設計	98
5.3	化合物半導體混晶的熱力學	99
5.3.1	結晶成長系的熱平衡狀態	99
5.3.2	二元化合物的液相-固相平衡	100
5.3.3	三元混晶的液相-固相平衡	102
5.3.4	四元混晶的液相-固相平衡	104
5.3.5	非混合性	106
5.4	化合物半導體混晶的製作	110
5.4.1	外延成長法的概觀	110
5.4.2	液相成長法	110
5.4.3	鹵素輸送氣相成長法	113
5.4.4	有機金屬氣相成長法	116

5.4.5	分子線外延法	119
5.5	化合物半導體材料開發的展望	121
第6章	光子學開關與非線形光學材料	122
6.1	光子學開關	122
6.2	全光學信息處理的概念與光子學開關	122
6.2.1	時分割多重傳輸	123
6.2.2	光交換	124
6.2.3	光計算	129
6.3	光子學開關用材料與非線形光學效果	134
6.3.1	高次非線形分極與非線形光學效果	134
6.3.2	半導體的非線形光學效果	137
6.3.3	有機材料的非線形光學效果	140
6.3.4	其他非線形光學效果	143
6.4	非線形光學材料今後的課題	144
第7章	有機非線形光學	147
7.1	前言	147
7.1.1	非線形光學材料的條件	147
7.1.2	有機分子性結晶的特色	148
7.2	非線形分極	148
7.2.1	決定 β , γ 大小的因子	149
7.2.2	二能階模型的電荷移動效果、共鳴效果	149
7.3	古典非調和振動子模型與米勒指數	150
7.3.1	古典非調和振動子模型	150
7.3.2	米勒指數 (Miller index)	151
7.4	分子分極	154
7.5	受激效果或電荷移動效果所致的分極率變化	156
7.5.1	術語的問題	156
7.5.2	分子的大小與分極率的關係	156
7.5.3	點電荷結合模型	157

7.6	一次元 π 共軛系的中介效果	159
7.6.1	自由電子模型	159
7.6.2	加上表示結合交替效果之周期性勢的模型	160
7.7	微視分子分極率與巨視電氣感率	162
7.7.1	線形分極率的補正因子	162
7.7.2	非線形分極率的補正因子	164
7.8	保持2次非線形性的巨視配置	164
7.8.1	結晶	164
7.8.2	液晶	166
7.8.3	高分子	166
7.8.4	液晶高分子	167
7.9	結晶工學之例：以POM、MAP、NPP爲例	167
7.9.1	使基態的永久偶極效率約略爲零的方法(POM)	168
7.9.2	用旋光性置換基的方法(MAP)	168
7.9.3	利用氫鍵的方法(NPP)	168

第8章 光雙穩態器件及材料 170

8.1	前言	170
8.1.1	光雙穩態的原理	170
8.1.2	用光雙穩態元件的各種機能	171
8.1.3	半導體的非線形光學特性	172
8.2	雙穩態半導體雷射	174
8.2.1	吸收飽和型雙穩態半導體雷射	174
8.2.2	半導體雷射放大器	179
8.2.3	注入同步半導體雷射	183
8.2.4	偏波面雙穩態	184
8.2.5	利用模開關的雙穩態	184
8.2.6	雙穩態半導體雷射的二次元行列化	185
8.3	利用非線形共振器的光雙穩態	186
8.3.1	面型光雙穩態元件	186
8.3.2	光閘與並列信號處理	188

8.3.3	導波路形光雙穩態元件	189
8.4	其他的光雙穩態元件	189
8.4.1	外部回饋型光雙穩態元件	189
8.4.2	利用吸收增加的雙穩態	191
8.5	光雙穩態元件的應用例	192
8.5.1	時分割光交換用記憶體	192
8.5.2	全光型光中繼器	193
8.5.3	邁向光計算	193
8.5.4	光雙穩態元件的邏輯界限	194
8.6	今後的展望	195
8.6.1	超高速動作光雙穩態	195
8.6.2	利用半導體微小結晶的光雙穩態	197
8.7	結語	199

第9章 光相位共軛媒質 200

9.1	前言	200
9.2	相位共軛波的原理	201
9.3	相位共軛波的發生法	202
9.4	相位共軛波發生材料與特性	208
9.5	相位共軛波對光信息處理的應用	213
9.5.1	實時間全息術	214
9.5.2	相位共軛反射鏡的應用與相位共軛共振器	215
9.5.3	應變媒質中的脈衝再生傳播	217
9.5.4	光畫像信息傳輸	220
9.5.5	光畫像相關演算	222
9.5.6	光邏輯演算	222
9.5.7	光矩陣—矩陣乘算	223
9.5.8	光聯想記憶法	223
9.6	結語	224

術語解說 225

第 1 章 光電材料的展望

1-1 前言

在 1970 年到 1980 年代的電子工學發展中，光電分野也顯著成長。自然界不存在的 3 元～4 元 III - V 族化合物半導體單結晶或其組合混晶異質構造化合物半導體作成的半導體雷射、光電二極體實用為光纖通信系統、雷射光碟、雷射唱片裝置的核心光零件。引發資訊革命的光纖傳輸系統肇端於 C. 卡歐博士對玻璃光學吸收性的詳細分析。預言除去金屬離子不純物即可實現極高透明度的光傳輸媒體，其實驗研究產生今天的超低損失（約 0.1 dB / km）光纜。

縱觀電子工學發展史，可知新素材探索、開發對系統研究造成大衝擊。現代的材料技術者探究支配目的物質群特性的要因，與過去的實驗、理論研究報告資料庫對照，建立研究指針，再憑某種直覺選定須深入研究的對象，也算一種賭注。

各位研究者賭注的集大成即為各分野的材料開發史，其外插未必成為確實的指針，但總可為下一世代提供有力的指針。

材料開發上的另一指針適用分野、器件的明確需求，材料的供需雙方宜密切合作。

1-2 全光學邏輯演算的可能性與對非線形光學材料的要求

P. W. Smith 認為只要完全依賴電子學信號處理，信號處理速度增加到 10 Gbit / s 附近就開始有飽和傾向，欲達 100 ~ 1000 Gbit / s 時，利用光子的處理技術必不可缺，預估會在 1990 年代實現。光 = 光

控制元件如圖 1.1 所示，為有三個光輸入出口的光 3 端子元件，作用物質的光學性質因控制光輸入而變化，光輸入與光輸出的關係會變化。

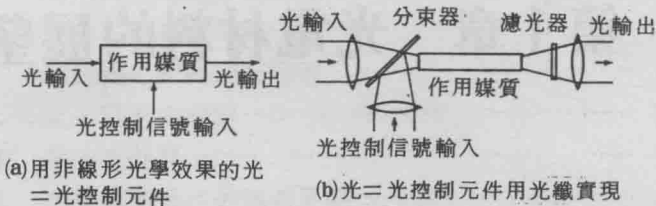


圖 1-1 光=光控制元件

光學性質有吸收係數、增益係數、折射率（的異方性）、散射斷面積等，可依器件構造的幾何學構造分為透過型、反射型、振盪器型等。動作模式有結合導波路的結合常數控制型、偏光狀態控制型等。支配它們性能的是作用物質內的光=光相互作用強度。

以利用光 Kerr 效果（特定偏波方向折射率張量成分因控制光輸入而變化）的控制元件為例，此相互作用的素過程為 3 光子過程，折射率張量因強控制光的兩個光子而受攝動，激起的異方性效果成為出射光偏光度的變化或通過檢光子後的光強度變化被檢出。與利用電光學效果的調變器評價同樣，求相位差成 90° 的條件，則

$$\Delta\phi = \left(\frac{n^{(1)}\omega}{c_0} \right) \frac{\chi^{(3)}}{2} \epsilon_0 \underbrace{E^2}_{\sim} \cdot L = \frac{\pi}{2} \quad (1.1)$$

$n^{(1)}$ 為折射率， $\chi^{(3)}$ 為 3 次非線形光學常數， E 為控制光電場強度， L 為相互作用長。用此效果的控制元件感度有下示的基準化數值例：入射光強度 1 W 、入射斷面積 $1 \mu\text{m}^2$ 時，電場強度 $E \approx 650 \text{ cgsesu}$ 。若 3 次的非線形光學常數為 $\chi^{(3)} = 1 \times 10^{-2} \text{ cgsesu}$ ，則此時折光率變化成為

$$\Delta n = \frac{1}{2} \chi^{(3)} E(\omega_2)^2 = 2 \times 10^{-7} \quad (1.2)$$

設相互作用長為 $L = 1 \text{ cm}$ ，則相位角變化為 0.01 radian ，欲產生

90°的相位變化時，器件參數之一須增2位數，例如，(1)相互作用媒質用光纖，使相互作用長達1 m，(2)用控制光強度約尖峯功率100 W的脈衝雷射，(3)用非線形光學感受率為 10^{-10} 的物質。目前尚無有光學均質性而且非線形響應係數大的材料，但在特定的波長領域，對有機鏈狀高分子材料 polydiacetylene 測定 $\chi^{(3)}$ 為 10^{-9} 。若改善材料的加工性而供實用的話，或有助於實現全光學型資訊處理。

由以上的討論可知探索、開發非線形光學材料的重要性，若用 N. Bloembergen 的非線形響應係數攝動理論，可表成

$$\chi^{(3)} = \sum_i \sum_j \sum_k \frac{N e^4 \hbar^{-3} \eta^2 x_{0i} x_{ij} x_{jk} x_{k0}}{(\omega - \omega_i)(\omega - \omega_j)(\omega - \omega_k)} \quad (1.3)$$

N 為活性原子密度， x_{ij} 為電偶極矩的非對角行列要素， ω_i 為對應於中間狀態 E_i 與基態 E_0 間能量差的光子角周波數。探索非線形感受率大之物質的一般方針為(A)偶極矩大，(B)有發生共鳴假想遷移的中間狀態。有大空間擴展的局限狀態間之容許遷移可望滿足此要求。傳導電子封閉於量子位井 (potential well) 中的狀態在非線形光學的觀點也是極有希望的物質群。目前由此觀點受注目的物質有①封閉於Ⅲ-V族化合物半導體量子井構造中的激子 (exciton) 狀態，②有機共軛高分子內的量子細線量子狀態，③在固相使半導體超微粒子浮游的半導體摻雜玻璃中的量子盒量子狀態等。

在開發新材料的同時，須選擇適切的器件動作原理，力求器件構造的最適設計。目前尚未完成兼具超高速性、低功率動作、縱型連接可能性、扇出 (fan-out) 特性的光邏輯元件，須以有遠見的國家規模進行周到的研究計劃。

第 2 章 光纖的新動向

1985 年 2 月從北海道到九州的 NTT (日本電信電話(株)) 日本縱貫光通信回線 (全長 3400km、最大中繼間隔 40km) 開始服役。上述方式的信號傳輸速度 400Mbit/s (電話換算 5760 回線), 光源用波長 $1.31\mu\text{m}$ 的 InGaAs / InP 雷射, 光纖用零分散波長 $1.31\mu\text{m}$ 的單模光纖。在 $1.3\mu\text{m}$ 帶光纖通信已達實用化階段的今天, 光纖研究開發上的重點在(1) $1.55\mu\text{m}$ 帶用低損失、低分散光纖, (2) $2\sim 10\mu\text{m}$ 帶紅外光纖, (3) 光波通信, (4) 光纖中的非線形光學效果, (5) 複折射光纖, (6) 光纖形光零件, (7) 光纖感測器等。

2-1 通信用光纖

2-1-1 石英系光纖

光纖徹底低損失化的結果, 石英系光纖的最低損失已接近取決於 Rayleigh 散射與 Si-O 結合之紅外吸收的理論界限。但 GeO_2 芯的 Rayleigh 散射係數為 $0.90\text{dB}/\text{km}\cdot\mu\text{m}^{-4}$ ($\lambda = 1.55\mu\text{m}$)。SiO₂ 芯 / 摻氟包層是 $0.75\text{dB}/\text{km}\cdot\mu\text{m}^{-4}$, 可更低損失化。圖 2.1 為 VAD 法製純石英芯光纖的損失譜, 最低損失在波長 $1.55\mu\text{m}$ 為 $0.154\text{dB}/\text{km}$, 在 $1.3\mu\text{m}$ 也得 $0.291\text{dB}/\text{km}$ 的損失值。

但是, 比折射率差約 $\Delta = 0.3\%$ 的單模光纖之分散如圖 2.2 曲線 A 所示, 在 $1.55\mu\text{m}$ 帶約 $-15\text{ps}/\text{km}\cdot\text{nm}$, 大容量傳輸時, 分散會限制傳輸距離。為解決此點, 開發把零分散波長移位到 $1.55\mu\text{m}$ 帶的分散移位光纖。如圖 2.2 的曲線 B 所示, 欲把分散移位到 $1.55\mu\text{m}$ 帶時, 須使比折射率差成 $\Delta > 0.7\%$, 圖 2.3 是藉 GeO_2 芯 ($\Delta^+ = 0.43\%$)

/ 摻氟 ($\Delta^- = 0.32\%$) 構造所製 $\Delta = \Delta^+ + \Delta^- = 0.75\%$ 之 $1.55\mu\text{m}$ 帶零散光纖的損失譜, 在 $1.55\mu\text{m}$ 的最低損失為 0.20dB/km 。

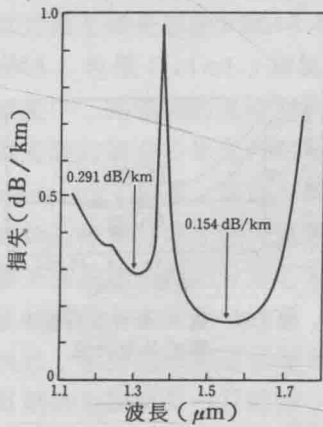


圖 2-1 SiO_2 芯 / 摻氟包層光纖的損失譜

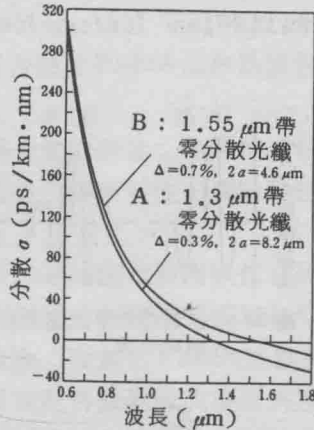
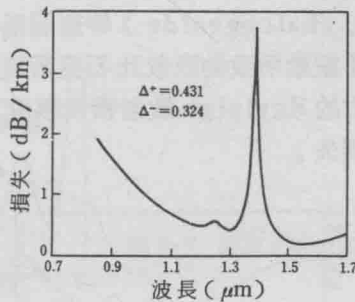


圖 2-2 階躍形光纖的波長分散特性

圖 2-3 $1.55\mu\text{m}$ 帶零分散光纖的損失譜



2-1-2 分散平光纖

不只把零分散波長移到 $1.55\mu\text{m}$ 帶, 也積極研究在廣範圍波長領域減小分散的分散平形光纖。圖 2.4 的 DC (Double-clad) 型為初期分散平光纖的折射率分佈, 其分散如圖 2.5 的虛線所示, 在 $\lambda = 1.45 \sim 1.7\mu\text{m}$ 為 $\pm 1\text{ps/km}\cdot\text{nm}$ 以下。圖 2.4 的 QC (Quadruple-clad) 型光纖是擴大低分散領域, 並抑制微彎 (microbending) 損失等的

增加。圖 2.5 的實線表示 QC 光纖的分散特性，在 $\lambda = 1.28 \sim 1.65 \mu\text{m}$ 可得低分散。1985 年 CNET 發表的分散平光纖是損失只 0.2 dB/km ($\lambda = 1.53 \mu\text{m}$)，在 $\lambda = 1.45 \sim 1.65 \mu\text{m}$ 的範圍，分散為 $\pm 1.5 \text{ ps/km}\cdot\text{nm}$ 以下。

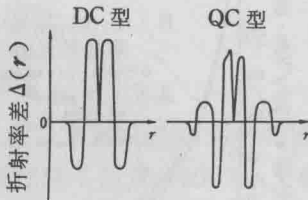


圖 2-4 已製分散平光纖的折射率分佈

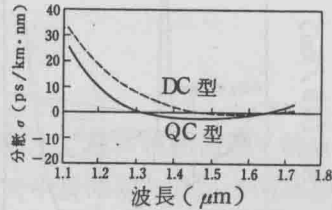


圖 2-5 圖 2.4 所示分散平光纖的分散特性

2-1-3 2 ~ 10 μm 帶光纖

在 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 帶的紅外波長域，可低損失化的光纖有氟化物玻璃、硫屬玻璃 (chalcogenide) 等玻璃系與鹵化物結晶。在這些材料，紅外光因分子振動所致的吸收比石英系玻璃移到長波長部，所以，反比於波長 4 次方的 Rayleigh 散射損失減少，理論上，可得 0.01 dB/km 以下的最低損失。

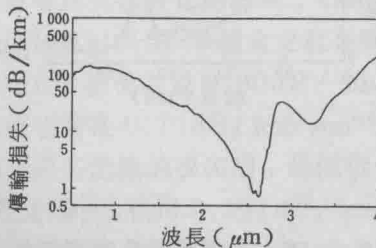


圖 2-6 氟化物玻璃光纖的損失譜 (測定光纖長 30 m ，測定誤差約 $\pm 0.6 \text{ dB/km}$)

氟化物玻璃光纖通常在坩堝熔融，鑄造母材後，抽線成光纖。增加光纖傳輸損失的要因有加工中產生的微結晶或分相所致的散射、不純物所致的吸收。圖 2.6 是減低微結晶所致的損失，在波長 $2.63 \mu\text{m}$ 實現 0.7 dB/km 損失值的光纖損失譜。此值離理論值尚遠，今後須使材料

超高純度化，並徹底除去微結晶。

2-1-4 塑膠光纖

塑膠光纖主要是芯用PMMA (polymethyl methacrylate) 或重氫化PMMA，包層 (clad) 用氟聚合物。PMMA為非晶質性，側鏈的異方性效果小，為優秀的光學材料。

塑膠光纖的製造法是先行芯用聚合物的聚合，包層是在抽線時以覆面法 (coating) 包覆。塑膠光纖為改善伸度特性、屈曲特性，在抽線後，以延伸法等施行分子配向處理。

塑膠光纖的損失要因分為芯材料本身的固有要因與依存於聚合技術或光纖化技術的外在要因。通常，有機聚合物在紅外領域有C-H的分子振動吸收，紫外領域有電子遷移吸收。重氫化PMMA光纖把PMMA的C-H結合全變成C-D結合，將其紅外振動吸收移到長波長部，如圖2.7所示，從可視域到近紅外域的損失大幅降低。外在損失要因是聚合、抽線過程，從外部混入或熱分解發生的不純物、氣泡所致的散射損失，也有芯包層界面不整、延伸等所產生配向複折射等構造不整所致的散射損失。

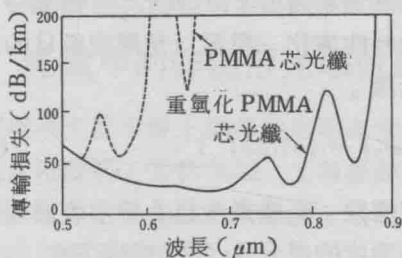


圖 2-7 塑膠光纖的損失譜

2-2 光波通信

光波通信是用周波數 (頻率)、相位十分安定的光為載波，在發信部調變其振幅、周波數或相位，送出信息，在收信部以光外差或零差 (homodyne) 檢波進行高感度收信。利用光外差·零差檢波，使光波通信方式的收信感度比現行的強度調變、直接檢波方式大幅改善，可擴大中繼間隔。圖 2.8 為以直接檢波達成的最佳收信感度 (Δ)、FSK 外