

乾像和 Se 的光學性質

陳 以 南

隨着社會的進步和複雜化，人們需要把書寫在紙張上的資料迅速地，廣泛地傳播出去。因此文件的複印成了一种很重要的技術。近年來，市面上出現了很多種複印文件的機器，原理個個不同，本文所要介紹的乾像術 [Xerography] 則是其中之一。Xero 在希臘文裏是乾的意思，通常的照像術在定像和顯像的過程中都使用化學藥品溶液，所以是濕的。Xerography 則利用物質的光導電性質 (Photoconductivity) 和靜電吸引的原理，一切過程都是物理變化，所以它不但「乾」淨而且有能迅速重複使用等好處，特別適合於文件的複印。它的原理可以簡單敘述如下：「底片」是一片塗有光導電性物質的接地金屬板，照像前我們先用 Corona discharge 使此底片帶電，因為在黑暗中這個光導電性物質是個絕緣體其表面上的電荷會保存到露光時。(如圖一所示) 現在假定我們的文件上有一個黑十字在此底片上成像，則除了這黑字的像以外的部分都受了強光，使得這一部分的光導電體變成導體，其表面所帶電荷流向金屬板而失去。只留下那黑字的像上面仍帶電荷 (圖二)。如果我們以帶有相反電荷的黑色粉末撒於底片上，則這些粉末將被吸住於那黑字的像上面最後我們以一張白紙覆蓋於此底片上，從上面加以較強的靜電場吸取黑粉末，同時加以微溫使這些以有機高分子製成的黑粉熔化，滲透入紙纖維內，永久附着於紙上則大功告成了。

目前所使用的光導電性物質是硒 (Selenium)。
。硒的結晶有兩種同素異形體。一種是「紅硒」(Red Se) 它的結晶構造是方單斜晶型 (Monoclinic)，是由八個硒原子組成的環狀分子構成的分子結晶。它是絕緣體，在常溫下不穩定而漸轉變成第二種同素異形體，「灰硒」(Grey Se)，這種結晶的構造是三方晶型 (Trigonal)，這是由一串原子組成的三角柱形的鏈構成的結晶 (圖三)。它是半導體。熔點是 220°C ，將液體硒迅速冷卻時可得一種玻璃狀態的無定形硒 (Amorphous Se)，由於最近的赤外線光譜的研究 (註一) 我們證實了這種狀態的硒是由環狀 (Seg) 和鏈狀硒分子所組成。無定形硒的光導電性比結晶硒的良好，所以在 Xerography 上所用的正是這一狀態的硒。

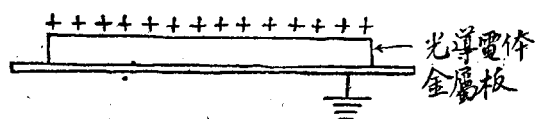


圖 一

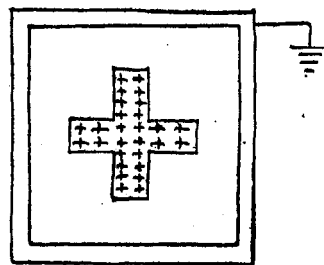


圖 二

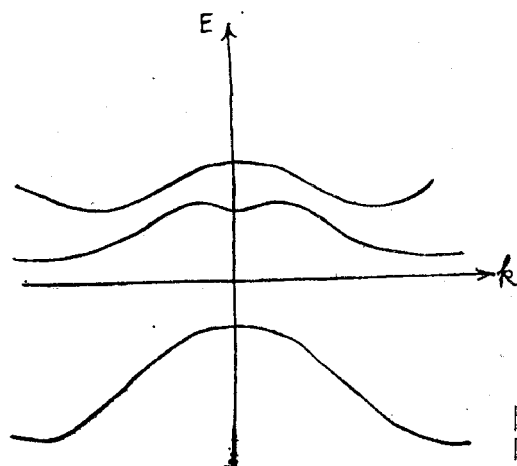


圖 四

硒的光導電性質被發現以來已近百年，應用也頗廣，然而對其根本的瞭解尚頗缺乏，主要原因在於無定形物質不容易給予一個物理學上的定量的規格。舉例說，它的物理性質依它冷卻凝固的速度及溫度而不同。物理學上對一種物質的根本瞭解多始自此物質的單結晶的研究。我們現在已能製造三方晶硒的單結晶 (註二)，最近我們測量這種單結晶的光學性質以期瞭解結晶內電子能量帶 (Energy Band) 的構造。(註三)

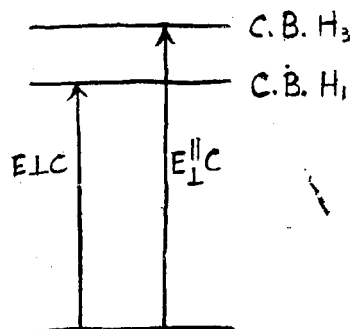
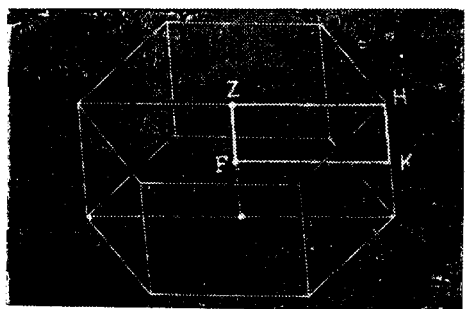


圖 八

我們知道在結晶裏面，電子能位是 Wave Vector k 的函數，如圖四所示，由於結晶的週期性構造，我們只須考慮 k 空間裏的一部分體積，所謂 Brillouin Zone 裏面的 k 值，三方晶石的 Brillouin Zone 示於圖五，電子和外界電磁波場相互作用，引起其能位的變遷時，如其 k 值不變，則稱之謂「直接變遷 (Direct transtion)」，反之如其 k 值變化，則稱之謂「間接變遷 (Indirect transiton)」，後者須同時產生格子波場 (Phonon field) 之變遷以維持動量不減律，其可能率比較前者甚小。本文以後只討論前者。



量子力學的計算告訴我們，在變遷前後兩能位的 Joint density of states 大時，直接變遷的可能率也大。Joint density of states 是和 $\text{grad } k$ ($E_c - E_v$) 的倒數成比的。這式中 E_v 和 E_c 各指變遷前後的能位 (k 的函數)。換句話說，在變遷前後的能位對於 k 的斜度 (Slope) 相同之處，如圖四中 O.A.B 等點，變遷的可能率特別大。羣論的分析告訴我們，這種 k 值多半出現在 Brillouin Zone 中高度對稱 (High symmetry) 之點，如圖五中 Γ, Z, H, K 等點。

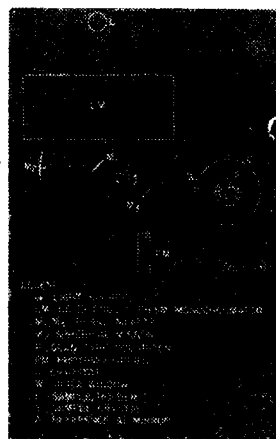
我們以示於圖六之裝置，測定三方晶石的反射率 (Reflectivity) 三方晶石係不等方晶體，其光軸在三角柱形鏈的軸方向，通稱為 C 軸，當入射光的 Polarization 平行於 C 軸時和垂直於 C 軸時各得不同之結果，示於圖七。此圖中之頂峯各相當於一直接變遷，在 $E \perp C$ 曲線上第一個極尖銳的峯，由其 Temperature dependence 可斷定係一 Exciton。此 Exciton 之只出現於 $E \perp C$ 曲線而不出現在 $E \parallel C$ 曲線，對決定三方晶石之能帶構造 (Band Structure) 甚有幫助。三方晶石之能帶構造曾由 Olechna and Knox 兩人 (註四) 及 Sondrock and Treusch (註五) 兩人計算，前者用 Tight binding 法計算，結果預測最小之 Band Gap 在於 Brillouin Zone 中心頂點 Z (圖五)，且在此點 Valence Band (V.B.) 及 Conduction Band (C.B.) 則變遷前後之能位) 之對稱性 (則其 Irreducible Representation) 均為 Z_3 ，據羣論分析 Z_1 與 Z_3 之間的變遷對於 $E \parallel C$ 和 $E \perp C$ 兩種 Polarization 都是容許的，因此此計算之結果顯與實驗結果不符。Sandrock 等之計算採用 Green function 法，結果預測最小 Band Gap 在 H 點，其 V.B. 及 C.B. 之對稱性各為 H_3 及 H_1 且在 $H_1 C.B.$ 之上有另一 C.B. 屬

於 H_3 ，如圖八所示， H_3 至 H_1 之變遷只許於 $E \perp C$ 之 Polarization， H_3 至 H_3 之變遷則兩種 Polarization 均容許。因此，此計算之結果與實驗結果在此 Band Gap 附近 qualitatively 互相符合。但是 qnantitatively 講，兩個 C.B. 之能量差據 Sandrock 等之計算約與 Band Gap 相同，實驗的結果則僅約 Band Gap 之一成，0.2eV。其他高能變遷中計算結果和實驗結果出入尚多，我們曾以羣論方法分析三方晶石的結晶構造，並對反射度曲線上的每一個峯，指定其可能的變遷種類 (則 k 值)。此工作已鼓勵了很多理論家作更精密的三方晶石的能帶構造計算。

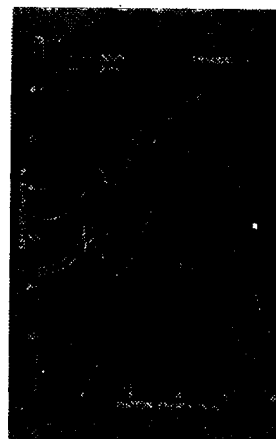
硯與其他重要半導體最大不同之點，在於其結晶內原子間之結合力，部分屬於 Vanderwaals 力。頗類似有機分子結晶。筆者認為過去能帶構造計算之弱點，在於沒有重視此一事實。如何在計算中處置此一事實之問題，將不只是瞭解硯之物理的重要關鍵，且是對日漸重要的有機半導體的瞭解也有莫大的關係。

(五十六年十二月十九日在台大物理學會演講)

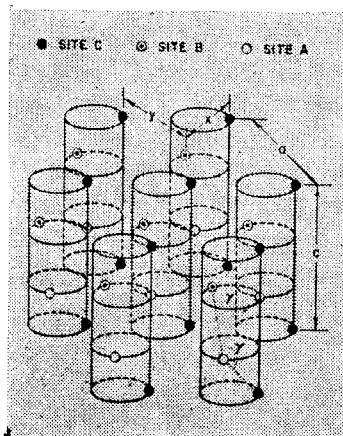
- 註一：G. Lucovsky 等，Solid State Comm. 5, 113, (1967)
 註二：R. C. Keezer and J. W. Moody, Appl. Phys. Letters 8, 233 (1966)
 註三：S. Tutihasi and I. Chen, Phys. Rev 158, 623, (1967)
 註四：D. Olechna and R. Knox, Phys. Rev. 140, A986 (1965)
 註五：R. Sandrock and J. Treusch, Phys. Status Solidi 16, 487 (1960)



圖六



圖七



圖三