

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

紅外線非線性光學材料 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 及 GaSe 單晶生長 (The Growth of IR Nonlinear Optical Crystal of $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ and GaSe)

計畫編號：NSC 89-2112-M-009-03

執行期限：88 年 08 月 01 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：張振雄 執行機關：國立交通大學光電工程研究所

一、中文摘要：

近年來，由於軍方及民間應用上的需求，科學家們開始注意到發展紅外光譜範圍的雷射，因此使尋找更好的紅外線非線性材料之研究課題，成為一焦點。過去常使用且表現良好的氧化物非線性晶體在中紅外譜線範圍(3~5 μm)及(8~10 μm)有很大的吸收係數，故無法滿足目前的應用。反之，黃銅礦結構(如 AgGaS_2 系列)，含硫之硫化物(GaSe 等)或鹵化物(如 CsGeI_3 、 CsGeCl_3 等)之非線性光學晶體，較能符合目前的需求。我們實驗室今年針對 AgGaS_2 晶體之理論計算及生長 GaSe 晶體上有初步之結果。

關鍵詞：非線性光學材料、

$\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 、

GaSe

Abstract :

Recently, Infrared laser study has attracted many reserchers attentions due to the demand of military and other civil

applications. The research of IR NLO materials becomes a new focus of this topic. Oxide crystals, even though are used quite often and have a good performance in the visible spectrum range, have also shown their limitations in this applications due to the high absorption of light in the infrared (3~5 μm and 8~10 μm) spectrum range. However, new materials such as series of chalcopprite (AgGaS_2 etc.), sulfides (GaSe etc.), and halides(CsGeI_3 、 CsGeCl_3 etc.) are shown good performance in this spectrum range. This year, our laboratory keeps following the track to present the priliminary results of our theoretical calculation in crystal AgGaS_2 and the results in growing crystal GaSe .

Keywords : Nonlinear optical , NLO ,

$\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

GaSe

二、緣由與目的：

過去兩年來，本實驗室都在積極生長 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 的單晶晶體，這部分可參考前兩年的國科會研究計畫成果報告。我們利用三溫區的布氏長晶爐，已成功的生長出 $X=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1.0$ 的四元化合物晶體。針對晶體的本身，我們也使用 X-ray、光學冷激光 (PL)、拉曼光譜、可見光及紅外光譜穿透量測，得知材料的光學特性。今年希望開始針對量測結果，瞭解材料物理特性與材料的結構、元素的選取之間有何關連。因此開始著手於理論的計算，由材料的結構及元素的選取可以計算出晶體的晶格常數，進而找出晶體中單位晶胞內電子（外層）的分佈情形，電子在能帶上的排列密度、能隙大小、介電常數、對光的吸收係數，甚至聲子的振動模式，非線性光學係數的大小都可逐步清楚。這樣的瞭解會提供研究的學者找到適合在紅外譜線範圍的非線性晶體。目前，也已開始針對 AgGaS_2 晶體計算其電子能帶結構，也對四元化合物尋找它們排列（原子間）的結構。針對這部分的計算我們可算是首次嘗試，在過去並沒有發現任何文獻可以參考。

至於為何生長 GaSe 晶體，也是由於這類晶體有下列許多優點[1]。1. GaSe 晶體有很大的通光範圍 ($0.65\sim 18\ \mu\text{m}$)，在此範圍內材料對光的吸收係數均小於 1cm^{-1} 。2. GaSe 具有較大的非線性係數 (如 $d_{22}\sim 72\text{pm/V}$) [2]。3. 晶體很容易達到相位匹配的條件 (Type I & Type

)，適合作 SHG、DFG、OPO [3] 方面的應用。4. 晶體具有自然劈斷面，且沿著 (001) 方向生長，減少另外加工切割晶面。5. 晶體具有大的熱導性質。6. 晶體為一直接能隙材料， $E_g=2.0\text{eV}$ ，可生長薄膜於 SiO_2 [4]、 GaAs [5、6]、即 Si [7] 晶片上。7. 晶體經雷射光 (fs 脈衝光) 照射後，可產生出 41 THz 範圍的脈衝波 [8]。基於晶體具有這許多的特點，我們開始生長 GaSe 晶體，也藉著退火過程改善晶體的光學品質。

三. 研究方法：

在計算 AgGaS_2 晶體外層電子之能帶結構上，我們使用了第一原理計算的 ab initio 計算，也藉著各原子之膺位能，找出化合物在基態時，電子在各個能階（量子化）分佈情形，並同時得到電子（外層）在不同 k 值、不同能階時的波函數。我們在此計算過程中是使用英國劍橋大學所發展的 CASTEP 電腦程式，並結合淡大物理系教授李明憲博士所提供之相關元素的膺位能及內層電子之膺波動方程式來計算的。

在計算 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 四元化合物中，由於 S 原子與 Se 原子的相互取代，並不按照一個固定模式，故此部分的計算難度較高，且計算量也較大，當然也會是最有趣的部分。我們在計算中，先找出各種 S 原子與 Se 原子較為可能取代的結構，先加以計算。對於每一種的排列組合都要計算出系統在每一個 k 值的總能量，目的

要使原子間鍵結是穩定的，而且總能量也要成收斂且是較低能量。最後，對較大的單位晶胞 (supercell) 計算，也計算其它可能排列之貢獻，此部分的計算量也較大，資料儲存容量也要大的多，耗時也會最久。

在生長 GaSe 單晶上，我們按照化學成份計量比的 GaSe 粉末置入一真空石英管中，封管後將石英管置入高溫爐 (三溫區) 中生長。粉末先在 938 (熔點位置) 高溫靜置 (持溫) 24hr，待複晶原料完全熔解，並讓熱擾動及長晶管達到穩定狀態後;開啟步進馬達控制長晶管以緩慢恆定的速度下降。在晶體成長的參數中，我們參考了文獻[9]所使用的設定值，使用下降速率為 20mm/天，溫度梯度在 938 附近為 32 /cm，生長一次的時間為 5 天。待晶體完全進入低溫區時，再以 48hr 將長晶爐冷卻至室溫，並取出 GaSe 晶體。長晶時，為防止 Se 原子無法與 Ga 原子充分結合，再另外添加 Se 含量使之過量 1%、5%、10% 及 20% 放置長晶管中，生長 GaSe。

將生長完成之晶體，經切片放置在石英管中，並置入高溫爐進行熱處理的過程。熱處理所使用的條件是溫度設定為 500、600 及 700 三種情況，氣氛在含 Se (重量比) 為 0%、1%、5%、10% 四種情況，時間設定為 72hr。熱處理完成後之晶片以 10hr 降溫至室溫，我們取出晶片並其量測光學性質。X-Ray、EPMA、RAMAN 光譜、PL 光譜、可見光及遠紅外穿透

光譜，及光倍頻量測是我們所量測使用的儀器。

四. 結果與討論：

圖 1 為我們所計算出來的 AgGaS₂ 晶體之電子能帶結構圖。在 -T-N 帶中顯示電子在不同 k 值不同能帶上的分佈。計算能隙的大小約為 1.5eV，比起實驗值 2.6eV 要小，這與使用第一原理 ab initio 計算會有低估能隙的情況是符合的。表一列出我們粗估 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 之晶格常數 a 及 c 之大小，這是我們初步估計之結果，由計算出來的值與實驗值比較，其間的差距小於 2%，這還是可接受的結果。

在 GaSe 晶體生長部分，我們所得之結果為：() 確定相 GaSe 晶體 (由 X-ray 粉末結果分析)，可以沿劈裂面切出光學表面不錯之 (001) 面晶體。() . 由光冷激發光 (PL) 光譜發現再生長晶體時，以 Se 過量 (重量比) 添加 5% 為最好，光譜中顯示晶片中所含缺陷雜質較少。() . 經過熱處理之晶片中，發現以 600、5% Se 氣氛，72 小時退火可大為改善晶體品質。() . 成功的量出 GaSe 將 1.5 μm 波長的光轉換成 0.75 μm 之倍頻光，但仍無法量出倍頻效率為多少。此部分的結果我們以表二列出，GaSe 晶體及經熱處理後的試片編號以 (x-y-z) 3 個數字為代表，x 代表生長晶體時添加 Se 過量之重量百分比 (如 5 表示含 5 % 重量過量 Se)，y 代表退火處理時所使用之溫度 (如 600 表示退火處理之

溫度為 600)，z 代表試片在 Se 氣氛中處理時所添加之重量百分比 (如 5 表示熱處理時添加 5% 重量之 Se 在真空管內) 吸收係數是在 10 μ m 光波波長的數據，X-ray 繞射半高寬是以主峰 (004) 平面來作為標準，螢光強度分室溫及 70K 低溫下量測之結果，本質發光強度是指在 593nm (2.091eV) 發光強度，此冷激光是來自晶片中直接能隙自由激子躍遷產生，非本質發光強度是指在 750nm (1.65eV) 發光強度，冷激光是來自晶片中施體-受體躍遷產生[10，11]。總體來說，以試片 5-600-5 在光學品質上表現最好。我們以此試片進行光倍頻量測實驗，圖 2 (a) 為入射光脈衝(波長為 1.5 μ m)，圖 2 (b) 是光脈衝入射 (θ = 67 °) 至 GaSe 在 Type 相位匹配時所產生的光脈衝，波長為 0.75 μ m。

五.參考文獻：

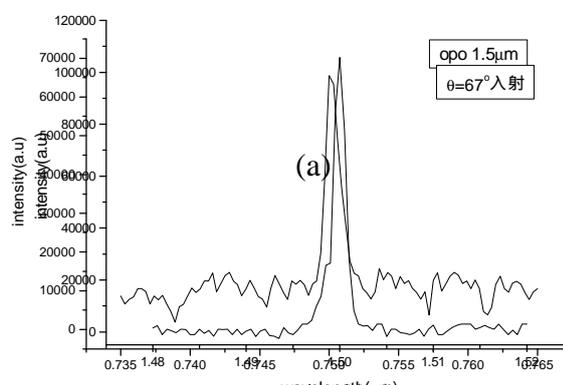
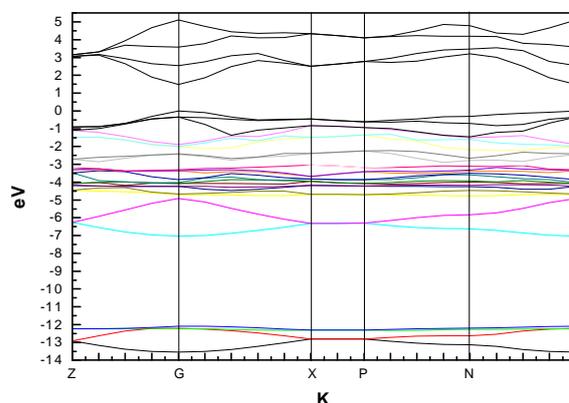
1. N.C. Fernelius: prog. crystal growth charact. 28, pp.275-, 1994
2. L. Kador, M. Braum, K.R. Allakhverdier, E. Yu. Salave: optics comm. 143,pp.62-66, 1997
3. Vodophanov KL, JOSA-B 16(9), pp.1579-1586, 1999
4. N. Kambe, JAP 69 (4), pp.2697-2699, 1991
5. R.Rudolph, Y.Tomm, C. Pettenkofer, A. Klein, W.Jaegermann: APL 76(9) pp.1101-1103, 2000
6. Rumaner LE, Olnstead MA, Ohuchi

FS: T. Vac. Sci. & Tech. B 16(3), pp.977-988,1998

7. N. Jedrecy, R. Pinchaux, M. Eddrief : Physica B 248, pp.67-73, 1998
8. P. Huber, A. Brodschelm, F. Tauser, A. Leitenstorfer: APL 76(22), pp.3191-3193, 2000
9. N.B.Singh et al.:prog. crystal growth and charact. 37, pp.47-102, 1998
10. Yu. P. Gnatenko, P. A. Skubenko, Z. D. Kovalyuk and V. M.Kaminskii : sov. Phys. Semicond.18(7), pp.812~814, 1984
11. V.Capozzi: physical review b, 23(2), pp.836-840, 1981

六.圖表：

圖一. AgGaS₂ 電子能帶結構計算結果



(b)

圖二.以 GaSe 晶體產生倍頻光結果

10-0-0	6.49	0.1573	0.80	12.1	37.81
20-0-0	200	Ga ₂ Se ₃	0.39	2.39	3.09
5-500-0	9.37	0.16848	1.59	25.57	5.00
5-600-0	10.34	0.12341	2.63	35.7	1.38
5-700-0	1.54	0.16133	1.39	21.59	5.13
5-500-1	4.98	0.13014	2.93	35.13	100.37
5-600-1	4.53	0.11537	3.27	37.34	103.72
5-700-1	9.95	0.16810	1.20	9.65	14.5
5-500-5	5.43	0.11531	3.62	50.66	65.79
5-600-5	2.60	0.10449	4.35	59.75	239.00
5-700-5	12.12	0.12380	1.80	11.52	46.08
5-500-10	10.57	0.14065	0.99	8.93	1.21
5-600-10	7.71	0.12960	2.78	34.15	18.46
5-700-10	13.13	0.19129	0.44	1.85	0.62
1-600-5	4.30	0.11160	2.56	31.00	103.33
10-600-5	2.70	0.11856	3.37	45.3	129.03

表二.GaSe 晶片 X-Ray 紅外光譜穿透
及 PL 量測結果分析

	a(理論)⊕	a(實驗)⊕	c(理論)⊕	c(實驗)⊕
AgGaS ₂	5.632	5.743	10.178	10.26
AgGa(S _{0.75} Se _{0.25}) ₂	5.726	5.8005	10.43	10.415
AgGa(S _{0.5} Se _{0.5}) ₂	5.781	5.858	10.405	10.57
AgGa(S _{0.25} Se _{0.75}) ₂	5.85	5.9155	10.517	10.725
AgGaSe ₂	5.867	5.973	10.783	10.88

表一. AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 之晶格常數理論計
算與實驗結果

試片	吸收 係數 (cm ⁻¹)	X-Ray 繞射 (004)面半 高寬 (FWHM)	螢光強 度(室 溫) (a.u)	本質發 光強度 (70K) (a.u)	本質發光/ 非本質發 光 (70K)
0-0-0	13.96		0.43	7.92	7.84
1-0-0	11.93	0.15188	0.70	6.19	8.84
5-0-0	5.51	0.12032	2.50	33.6	67.2