

國立交通大學

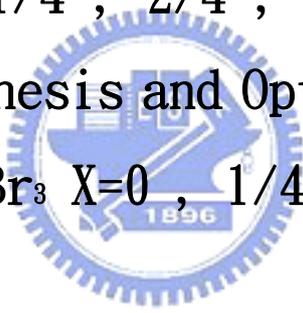
光電工程研究所

碩士論文

$(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeBr}_3$ 粉末合成及光學性質之研究

$X=0, 1/4, 2/4, 3/4, 1$

The Powder Synthesis and Optical Properties
of $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeBr}_3$ $X=0, 1/4, 2/4, 3/4, 1$



研究生: 姜興周

Hsin-Chou Chiang

指導教授: 張振雄

Chen-Shiung Chang

中華民國九十六年七月

(Rb_xCs_{1-x})GeBr₃粉末合成及光學性質之研究

X=0 , 1/4 , 2/4 , 3/4 , 1

The Powder Synthesis and Optical Properties
of (Rb_xCs_{1-x})GeBr₃ X=0 , 1/4 , 2/4 , 3/4 , 1

研究生：姜興周

Student: Hsin-Chou Chiang

指導教授：張振雄

Advisor: Chen-Shiung Chang

國立交通大學

光電工程研究所



A Thesis

Submitted to Department of Photonics & Display Institute
College of Electrical Engineering and Computer Engineering
National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master in Photonics

June 2006 Hsin-chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

$(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeBr}_3$ 粉末合成及光學性質之研究

The Powder Synthesis and Optical Properties of

$(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeBr}_3$, $X = 0, 1/4, 2/4, 3/4, 1$

研究生：姜興周

Student : Hsin-Chou Chiang

指導教授：張振雄 教授

Advisor : Chen-Shiung Chang

國立交通大學光電工程研究所碩士班

摘要



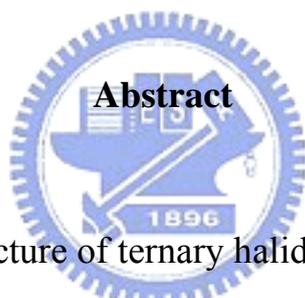
鈣鈦礦結構的三元鹵化物是目前頗受注目的紅外線非線性光學材料。本文是我們利用化學合成的方式合成非線性材料 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeBr}_3$ ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)，並對其進行特性量測。從XRD及EPMA的量測可知在 $x=0$ 及 $x=1$ 時，其量測結果和資料庫及理論模擬相符。晶體藉著紅外線穿透光譜、拉曼光譜量測結果顯示出通光範圍約為 $(0.6 \mu\text{m} \sim 47 \mu\text{m})$ 。由光致發光量測(PL)晶體並估計其能隙。最後利用粉末二倍頻量測得知，在 $x=1$ 時，並未量測到有效非線性係數，其餘晶體之有效非線性係數分別為 4.40、1.96、1.51 和 1.46。

The Powder Synthesis and Optical Properties of $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeBr}_3$, $X = 0, 1/4, 2/4, 3/4, 1$

Student : Hsin-chou Chiang

Advisor : Chen-Shiung Chang

**Department of Photonics
National Chiao Tung University**



Abstract

The Perovskite structure of ternary halides are noticed for nonlinear optical applications in infrared. We have successfully synthesized the new nonlinear materials $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeBr}_3$ ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) by using the chemical synthesis method. From the results of XRD and EPMA, we prove that $x=0$ 及 $x=1$ results have a good agreement with JCPDS and ab initio. The measurements of FTIR、Raman spectrum reveal the transparency range ($0.6\mu\text{m}\sim 47\mu\text{m}$). The measurements of PL spectrum reveal the band gap. According to the powder second harmonic generation signals, we obtain the effective nonlinear coefficient 4.40、1.96、1.51、1.46 and 0.

誌謝

首先誠摯的感謝指導教授張振雄博士，老師細心的教導使我對非線性晶體領域有了更進一步的認識，亦使我在這兩年中獲益匪淺。本論文的完成另外亦得感謝謝文峰教授的大力協助，因為有你的幫忙，使得本論文能夠更完整而嚴謹。感謝唐立權學長不厭其煩的指出我研究中的缺失，且在百忙之中幫我解惑。兩年裡的日子，實驗室裡共同的生活點滴、言不及義的閒扯、熬夜趕作業的革命情感.....，你/妳們的陪伴讓兩年的研究生生活變得更多彩多姿。

最後，謹以此文獻給我摯愛的雙親。



2007年7月 于交大

論文目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
論文目錄	iv
表目錄	vii
圖目錄	viii
第一章 研究背景介紹	1
1.1 概述	1
1.2 在紅外線波段使用之非線性材料之背景介紹	2
1.3 研究內容與動機	4
第二章 實驗架設與原理	9
2.1 結晶粉末的非線性光學原理	9
2.1.1 簡介	9
2.1.2 量測原理	10
2.1.3 結晶粉末之總倍頻效應	10
2.1.4 非相位匹配(non-phase matchable)之非線性光學粉末材料的總感應倍頻光強度	11
2.1.5 可相位匹配(phase-matchable)之非線性光學粉末材料的總	

感應倍頻光強度.....	13
2.1.6 二倍頻實驗設計.....	18
2.1.7 二倍頻實驗裝置圖.....	19
2.2 拉曼散射(Raman scattering).....	20
2.2.1 拉曼散射原理.....	20
2.2.2 拉曼散射光譜儀.....	21
2.3 X光繞射(XRD, X-ray diffraction)	22
2.4 光激發光(Photoluminescence, PL)	23
2.4.1 光激發光原理.....	23
2.4.2 光激發光實驗裝置.....	23
2.5 電子微探儀(EPMA)的量測.....	24
2.6 紅外光光譜分析.....	24
2.7 微差掃描熱卡計(DSC)	25
第三章 晶體粉末的合成製備.....	26
3.1 化學合成方法配製晶體粉末.....	26
第四章 實驗結果與討論.....	29
4.1 粉末 X-ray 量測結果.....	29
4.2 電子微探儀(EPMA)量測結果.....	31
4.3 DSC 量測結果	32

4.4	FTIR 量測結果	32
4.5	拉曼光譜量測結果	33
4.6	變溫光激發光量測	34
4.7	二倍頻實驗結果與分析	36
4.7.1	總感應倍頻光強度與平均顆粒大小的關係	36
4.7.2	計算非線性材料之有效倍頻係數	36
4.7.3	計算非線性光學材料之平均同調長度與基頻光和倍頻光的色散	39
第五章 結論		60
參考文獻		61



表 目 錄

表 1.1 常見的 IR 非線性光學晶體.....	7
表 1.2 三元鹵化物非線性光學晶體.....	7
表 1.3 G.Thiele 實驗結果.....	8
表 4.1.1 晶體粉末 X-ray 繞射各峰值對應之晶面.....	41
表 4.1.2 晶格常數、夾角與中心 Ge 原子位置的理論計算與實驗值相比較.....	44
表 4.2 不同比例的粉末 EPMA 結果比較.....	45
表 4.4 不同成分比例的粉末反射、透射及吸收的比較.....	48
表 4.5.1 CsGeBr ₃ 拉曼比較表.....	49
表 4.5.2 不同成分比例的拉曼比較表.....	52
表 4.7 晶體粉末的光學特性表.....	64

圖目錄

圖 1.1 理想鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞示意圖.....	4
圖 1.2 三元鹵化物(CsGeX_3 , $X=\text{Cl}$ 、 Br 、 I)鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞變動之一之示意圖.....	5
圖 2.1 反射式二倍頻量測 Bi_2TeO_5 顆粒大小與總感應倍頻光強度結果.....	12
圖 2.2 光行進方向與相位匹配角差值和感應倍頻光強度的關係曲線圖.....	16
圖 2.3 正向入射基頻光與粉末顆粒作用所感應出的前向和背向散射倍頻光與 θ_s 關係的示意圖.....	18
圖 2.4 二倍頻裝置圖.....	19
圖 2.5 拉曼散射示意圖.....	20
圖 2.6 拉曼散設實驗裝置圖.....	22
圖 2.7 PL 實驗裝置圖.....	24
圖 3.1 初結晶流程圖.....	27
圖 3.2 再結晶流程圖.....	28
圖 4.1.1 CsGeBr_3 粉末X-ray繞射結果與理論計算及資料庫比對...	40
圖 4.1.2 RbGeBr_3 粉末X-ray繞射結果與理論計算及資料庫比對..	40
圖 4.1.3 $(\text{Rb}_{1/4}\text{Cs}_{3/4})\text{GeBr}_3$ 粉末X-ray繞射結果與理論計算比對...	41

圖 4.1.4	$(\text{Rb}_{1/2}\text{Cs}_{1/2})\text{GeBr}_3$ 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算比對	41
圖 4.1.5	$(\text{Rb}_{3/4}\text{Cs}_{1/4})\text{GeBr}_3$ 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算比對	42
圖 4.1.6	不同比例的粉末 X-ray 繞射結果比較	42
圖 4.3	相變點和分解點	45
圖 4.4.1	CsGeBr_3 FTIR 穿透光譜	46
圖 4.4.2	$(\text{Rb}_{1/4}\text{Cs}_{3/4})\text{GeBr}_3$ FTIR 穿透光譜	46
圖 4.4.3	$(\text{Rb}_{1/2}\text{Cs}_{1/2})\text{GeBr}_3$ FTIR 穿透光譜	47
圖 4.4.4	$(\text{Rb}_{3/4}\text{Cs}_{1/4})\text{GeBr}_3$ FTIR 穿透光譜	47
圖 4.4.5	RbGeBr_3 FTIR 穿透光譜	48
圖 4.5.1	CsGeBr_3 拉曼光譜圖	49
圖 4.5.2	RbGeBr_3 拉曼光譜圖與文獻低、中、溫相相比較	50
圖 4.5.3	不同成分比例下的拉曼光譜圖	51
圖 4.6.1	使用 CASTEP 計算 $\text{CsGeBr}_3(\text{R}3\text{m})$ 電子能帶結構圖	53
圖 4.6.2	使用 CASTEP 計算 $\text{CsGeBr}_3(\text{Pm}\bar{3}\text{m})$ 電子能帶結構圖	53
圖 4.6.3	使用 CASTEP 計算 $\text{RbGeBr}_3(\text{Pn}2_1\text{a})$ 電子能帶結構圖	54
圖 4.6.4	不同成分比例的 PL 量測-15K	54
圖 4.6.5	不同成分比例的 PL 量測-293K	55
圖 4.6.6	Photon Energy 隨溫度變化關係圖	55
圖 4.7.1	KDP 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係	56

圖 4.7.2 CsGeBr_3 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係.....56

圖 4.7.3 $(\text{Rb}_{1/4}\text{Cs}_{3/4})\text{GeBr}_3$ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係.....57

圖 4.7.4 $(\text{Rb}_{1/2}\text{Cs}_{1/2})\text{GeBr}_3$ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係.....57

圖 4.7.5 $(\text{Rb}_{3/4}\text{Cs}_{1/4})\text{GeBr}_3$ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係.....58

圖 4.7.6 Rb 含量與感應倍頻光強度的關係.....58



第一章 研究背景介紹

1.1 概述：

自人類發明雷射以來，雷射輸出波長的擴展成為研究學者主要課題，由於雷射材料在不同發光波長的設計與生長上是相當不容易的，因此利用非線性光學技術來達到雷射輸出波長的轉換是必需的。例如：非線性光學材料可應用在倍頻產生器^[19] (Second Harmonic Generator)、光參量振盪器^[19]和放大器^[19] (Tunable Optical Parametric Oscillator and Amplificator)與電光調制器^[19] (Electro-optic modulator)裝置中。

在對非線性光學材料的探索上是需要耗費相當多的時間和成本，其主要的原



因在於採用純經驗的方法，它是從選擇一系列無中心對稱(Non-centrosymmetric)的化合物著手，藉新材料的非線性光學效應的大小，做初步的篩選。接著再對獲選的材料，進一步利用晶體生長技術求得較大的單晶塊材，最後再對此單晶做各類的光電特性檢測及非線性光學特性量測，以確定此化合物是否具備實用價值。但是此種方法不但研究週期過長，耗費成本也大，而且成功率往往相當的低。

最近，由於固態理論和材料製備的技術不斷的演進，在材料物理的研究領域已逐漸的能藉由理論來指導新材料的研發，許多材料的特性如：電、磁、光學等都與理論預測相差不遠。因此可藉由理論探討來縮短材料的研究週期，並提升材料的研發成功率。“材料設計”(Material-by-design)的基本理念逐漸形成新材料研發的有效工具。非線性光學材料的設計流程，包括五個步驟：

- (1)具潛力之材料資料庫和材料設計法則的建立。
- (2)從固態理論計算中，初步篩選出具潛力之晶體材料。
- (3)從事其粉末樣品之合成與製備。
- (4)經由實驗量測，評估此樣品之光電特性與非線性光學特性。；
- (5)評估最佳之晶體生長技術，以進行單晶塊材和薄膜生長。

晶體粉末樣品的製備遠比單晶塊材來得容易，因此粉末樣品的量測適合做為新材料篩選的第一項步驟。為了達成此目的，我們需要在粉末樣品階段就能提供材料光電特性與非線性光學特性的參數評估方法。

1.2 在紅外線波段使用之非線性材料之背景介紹：

自 1960 年以來，已先後發現了 KH_2PO_4 (KDP)、 KTiOPO_4 (KTP)、 LiNbO_3 、 β - BaB_2O_4 (BBO)和 LiB_3O_5 (LBO)等^[1]非線性光學晶體，這些晶體成功地將近紅外波長或可見光波長之雷射轉換為可見光源以及紫外光源，雖然這些材料無論是在穿透波長範圍、光破壞閾值，與接收角大小都有其缺點存在，但尚都合乎目前需要。

至於尋找波長($\lambda = 10 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$)在中遠紅外線範圍所使用的非線性材料，因這類晶體在設計上需要不同的考量。首先要考慮該材質對中遠紅外線波長之透光情形。目前，在此段波長範圍內非線性光學晶體大體有四類：

(1)由四面體基團構成的二元或三元化合物晶體，特別是半導體結構類型的化合物晶體，如 LiGaS_2 、 CdGeAs_2 、 HgGa_2S_4 、 ZnGeP_2 ^[1]、 AgGaSe_2 ^[1]、 AgGaS_2 ^[1]、 CdS 、 HgS 等。

(2)由 MX_3 三角錐型基團構成的化合物晶體，如 AgAsS_3 、 AgSbS_3 、 TlAsS_3 ^[3]等。

(3)單質晶體，如 Se 、 Te 等。

(4)其它： LiNbO_3 ^[1]、 KTP ^[1](屬於 N_6O_6^- 之陰離子團)等。

但 LiNbO_3 與 KTP 在波長超過 $4.5 \mu\text{m}$ 時轉換效率不佳，主要原因是來自 PO_4^{3-} 、 NbO_6^{-1} 陰離子團對紅外光譜產生吸收，任何含有氧基的化合物對波長 $3 \mu\text{m}$ 以上的光源會有很強的吸收，使得中遠紅外線波段的應用會受到限制。而 AgGaS_2 ^[1]、 AgGaSe_2 ^[1]、 ZnGeP_2 ^[1]與 TlAsS_3 ^[3]雖可以穿透紅外光譜(波長 $>10 \mu\text{m}$)，但雜質與晶格缺陷使得這些晶體的能隙降低，並造成能帶拖尾效應(band tailing effect)，致使得這些晶體的光破壞閾值太低($\leq 25\text{MW}/\text{cm}^2$ @10-ns pulsedwidth)而限制了實用價值。因此，在應用於中紅外線波段之非線性光學材料的研究極待開發。

目前有關紅外波段非線性光學晶體的研究資料，我們蒐集在章節末表 1.1 之中，由表 1.1 列之， LiIO_3 及 LiNbO_3 含有氧原子，所以其通光範圍不超過 $6\ \mu\text{m}$ ，因此不適用在中遠紅外波段範圍。 GaSe 、 AgGaS_2 、 AgGaSe_2 及 ZnGeP_2 雖然其非線性係數高，但是仍有缺點所在，如 GaSe 、 AgGaSe_2 及 ZnGeP_2 光破壞閾值不高， AgGaS_2 紅外通光範圍不寬。而由此表可以歸納出由實驗結果所得之重要概念^[5]，即是大的能隙值通常對應高的光破壞閾值，以及低的非線性係數。對於開發新的非線性材料此為一個重要的參考方針。

西元 1996 年，M. Hagemann及H. -J. Weber^[4]提出以鹵化物 AGeX_3 (非氧基)為中遠紅外波段非線性光學材料的重要參考方向，其化學成份大抵為 ABX_3 系列，其中A, B代表陽離子，它們分別為A: (Rb、Cs) 及B:(Ge、Sn、Pb)和X(Cl、Br、I)等鹵素離子。交大黃中堯教授也曾指出數種使用在紅外波段的非線性材料^[5]，他歸結出材料的結構若屬空間群 $I4mm$ ， $R3m$ 及 $P62m$ 會提供較大的非線性係數。在 $I4mm$ 對稱群中有SnP，GeAs與GeP 三種材料可供考慮，雖然這些材料評估會有較大的二階非線性係數，但它們的能隙較小，此對可見光波長的應用會有限制。最重要的是在生長這類晶體時，會有毒性元素的釋放。在 $P62m$ 對稱群中已有 GaSe 晶體，它已證實有較大的二階非線性係數^[6]，然而它的層狀結構使其不易切割出相位匹配角度的晶體，因此使用時仍受限於晶體之厚度。另外晶體在紅外波段的walk-off角度太大，也不適合使用太厚之晶體長度。至於 $R3m$ 對稱群中的晶體即為M. Hagemann及H. -J. Weber提出之鹵化物 AGeX_3 ，分別為 CsGeCl_3 、 CsGeBr_3 及 CsGeI_3 。此類晶體的結構(鈣鈦礦)類似著名非線性光學晶體 LiNbO_3 及 BaTiO_3 等，它也是一鐵電材料，提供非線性係數的主要因子是來自晶體中的陰離子團 GeCl_3^- 、 GeBr_3^- 及 GeI_3^- 八面體結構，正如 TiO_3^{2-} 在 BaTiO_3 中是一樣的。而且氯、溴、碘的原子量重於氧的原子量，因此它本身因聲子振動而導致的吸收會發生在較長的波長範圍，所以非常適合當作應用於中遠紅外線波段之非線性光學材料。

至於在開發任何新的非線性光學材料並且要能使其實用化時，必須滿足下列幾項條件^{[7] [8]}：

- 具有非中心對稱結構，或無對稱中心。
- 須有較大($>1\text{pm}/\text{V}$)的非線性光學係數。
- 較高($>1\text{GW}/\text{cm}^2$)的光破壞閾值。
- 材料的光學均勻性要好，折射率要處處均勻一致。
- 具有高穿透率和寬的透光波段，對入射基頻光波和各諧頻光波都有良好的穿透率。
- 能實現相位匹配，最好能實現 90° 匹配，這要求材料具有大的雙折射(即 $n_e - n_o$ 大)和小的色散(即 $n_{2\omega} - n_\omega$ 小)。
- 熱性、機械強度適當，且要容易長成尺寸大的透明晶體。

1.3 研究內容與動機：

理想鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞示意請參閱圖 1.1，A 是離子半徑較大之陽離子，B 是離子半徑較小之陽離子，X 則是陰離子，此為 B 離子之位在單位晶胞中心之位置，A 離子位在晶胞的八個角落，且與十二配位的陰離子團圍繞 B 離子：

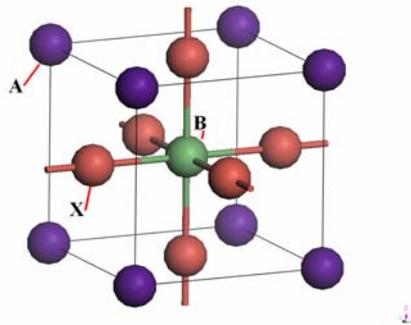


圖 1.1 理想鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞示意圖

鈣鈦礦結構本身也有三類的晶胞變異：隨晶格常數的伸縮與隨晶軸夾角的改變、B 位陽

離子隨偏離晶胞中心之方向與程度、B 位陽離子隨六個陰離子所形成的 BX_6 八面體之扭曲。當然，這些變異不一定只單獨發生，有時會混合發生。

B位陽離子向晶胞的八個對角方向偏離晶胞中心，是三元鹵化物(CsGeX_3)鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞情況，其中Ge離子偏離中心向晶胞中的其中一個對角移動，如圖 1.2：

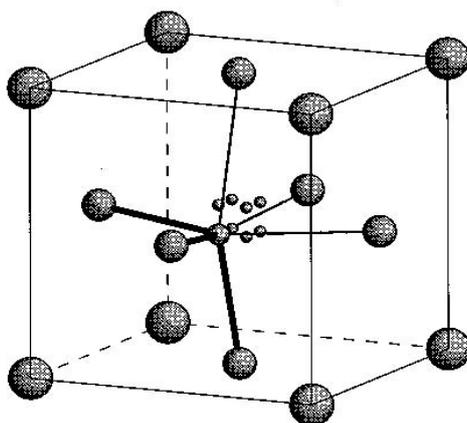


圖 1.2 三元鹵化物(CsGeX_3 , $X=\text{Cl}$ 、 Br 、 I)鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞



一，B 離子在單位晶胞中可偏離中心至晶胞中的任一角落。

晶體物理學會經由 Goldschmidt tolerance factor：

$$t_G = \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X) \cdot \sqrt{2}} \dots\dots\dots(1.1)$$

進行晶體結構初步研判，見圖一， r_A 為外圍八個陽離子的半徑， r_B 為中心陽離子的半徑， r_X 為面心上陰離子的半徑。已知 Cs^+ 、 Ge^{2+} 、 Br^- 之離子半徑分別為 1.67 \AA 、 0.73 \AA 、 $1.96 \text{ \AA}^{[15]}$ ，代入式(1.1)可以得到 CsGeBr_3 之 t_G 為 1.009。而理想鈣鈦礦結構之 t_G 等於 1，所以三元鹵化物 CsGeBr_3 之Ge—X距離比理想值還長，因此中心的 Ge^{2+} 會向晶胞中的其中一個角落方向偏離，這與三元鹵化物(CsGeX_3 , $X=\text{Cl}$ 、 Br 、 I)的常溫相結果頗吻合。因為晶體結構必須不具有中心反轉對稱，才有不為零之二階非線性感受率(susceptibility)，所以，可估計判斷具空間群 $R3m$ 對稱之三

元鹵化物(CsGeX_3 , $X=\text{Cl}$ 、 Br 、 I)具有不為零之二階非線性感受率。

由表 1.2、1.3 所列： CsGeBr_3 有較大的通光範圍($0.6 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 22.5 \mu\text{m}$)，好的非線性係數(約是KDP晶體的 9 倍)，但不易長成大顆晶體，且因晶體容易潮解，能隙值也較低，因此對應到較低的光破壞閾值皆為其缺點^[10]。

自M. Hagemann及H. -J. Weber^[4]提出以鹵化物 AGeX_3 (非氧基)為中遠紅外波段非線性光學材料以來，很多論文在探討陰離子團如何影響材料的性質，所以我們提出對 CsGeBr_3 進行A-site的陽離子取代，我們可藉由觀察得知鈣鈦礦結構受外圍A-site陽離子的影響巨大，而結構又是影響材料性質的一個重要參考，例如 RbGeBr_3 和 CsGeBr_3 僅僅A-site陽離子不同，但卻造就截然不同的晶體結構。反觀 CsGeCl_3 、 CsGeBr_3 、 CsGeI_3 這些晶體雖然陰離子團完全不同但卻具有相同的結構。此外會選擇Rb來做陽離子取代的另一原因為，其陽離子半徑比非常近似於已有人成功合成的 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ 晶體等，所以 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeBr}_3$ 是很有機會成功合成的。並預期 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeBr}_3$ 晶體將具有下列優良特性：

1. 紅外波段通光範圍至少可至 $22.5 \mu\text{m}$ 波長範圍。
2. 機械性質會優於層狀結構的 GaSe 晶體(角度可以沿任意方向切割，方便使用)。
3. 降低晶體處於空氣中之潮解性質。
4. 較 CsGeBr_3 更容易長成尺寸大的透明晶體。

除了生長 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeBr}_3$ 之晶體外，我們希望能繼續對晶體之材料特性做更深入的研究。藉XRD量測，得知不同成分晶體之晶格結構。EPMA量測，得知不同晶體元素成分比例以及是否有析出物形成。DSC量測，分析晶體的熔點與相變點。FTIR光譜量測，得知不同成分晶體之通光範圍。量測低溫螢光光譜，量測不同材料之能隙大小或DAP(施子-受子對)放射光譜。在不同成分之晶體中量測粉末的有效二倍頻係數 $\chi^{(2)}$ 。量測Raman光譜，在不同晶體中找出聲子振動模式。

晶體	GaSe	AgGaS ₂	AgGaSe ₂	ZnGeP ₂	LiIO ₃	LiNbO ₃
通光範圍 (μm)	0.65~18	0.53~13	0.73~18	0.74~12	0.3~6.0	0.33~5.5
能隙大小 (eV)	2.0	2.7	1.68	2.2	4.1	3.8
d 值大小 (pm/V)	d ₂₂ =63~72	d ₃₆ =13~31	d ₃₆ =33~43	d ₃₆ =111	d ₁₅ =5.53	d ₁₅ =5.53 d ₂₂ =2.76
破壞閾值 (MW/cm ²)	28	100	25	60	250	104

表 1.1 常見的 IR 非線性光學晶體

晶體	通光範圍 (μm)	能隙大小 (eV)	d 值大小 (pm/V)	破壞閾值 (MW/cm ²)
CsGeCl ₃	0.4~20	3.67	2	200
CsGeBr ₃	0.6~22.5	2.32	3.85	

表 1.2 常見的 IR 非線性光學晶體

	CsGeCl ₃	CsGeBr ₃	CsGeI ₃
低溫相	R3m	R3m	R3m
分子量	311.85	445.22	586.21

晶格常數 (20°C, Å)	a=5.434(2) $\alpha=89.72(3)^\circ$	a=5.635(9) $\alpha=88.74(4)^\circ$	a=5.983(3) $\alpha=88.61(3)^\circ$
晶胞體積 (Z=1, Å ³)	160.4	178.6	213.8
拉曼譜(cm ⁻¹)	290(s), 237(1s), 200(vs), 145(m), 120(w), 77(vw), 57(m)	210(s), 160(1s), 139(vs), 91(s), 77(m), 49(w)	220(s) 290(vs) 105(vw) 151(w)
相變溫度	155	238 - 242	290
密度 (g/cm ³)	$\rho_{cal}=3.226$ $\rho_{exp}=3.15$	$\rho_{cal}=4.137$ $\rho_{exp}=4.03$	$\rho_{cal}=4.551$ $\rho_{exp}=4.45$
Bandgap(eV)	3.67	2.32	1.5
FTIR(μm)	0.38~20	---	2~12
d _{eff}	5.5pm/V	---	---
高溫相 (點群)	Pmmm	Pmmm	Pmmm
晶格常數(Å)	a=5.47(1) =90°	a=5.69(1) =90°	a=6.05(1) =90°
溫度	170	270	300
晶胞體積(Å ³)	163.7	184.2	221.4
拉曼譜(cm ⁻¹)	251(1s), 204(vs), 151(w), 125(w)	162(1s), 142(vs) 91(w), 65(w)	---
熔點(°C)	no congruent melting point	390	434
分解點	325		451

表 1.3 G. Thiele 實驗結果^[9]

第二章 實驗架設與原理

2.1 結晶粉末的非線性光學原理：

2.1.1 簡介

量測結晶材料的巨觀二階非線性光學特性的方式，可分為下列兩種。

- (1) 相位匹配法(phase matching method);
- (2) Maker 干涉條紋法(Maker fringe method)。

上述兩法可用於精確決定晶體非線性係數，不過待測的晶體事前必須經過嚴格的光學處理，如拋光、前後表面互相平行，和精確的晶體定向，由於新材料之製做需費時很長，因此複雜的量測並不適合在新材料研發初期階段中使用。

西元 1968 年 S. K. Kurtz 與 T. T. Perry 找到一種非線性光學晶體粉末診斷方式，現稱為 Kurtz 粉末二倍頻測試法^[11]。此種方法可以量測結晶粉末材料之有效二倍頻係數的方向平均值 $\langle d_{\text{eff}} \rangle$ ，可據以評估該材料的非線性光學效應。此外，亦可提供此材料是否可以相位匹配和基頻光與倍頻光的色散(dispersion)等重要資料。許多非中心對稱(non-centrosymmetric)晶體粉末，可依其是否達到相位匹配與匹配的轉換效應的大小，將晶體分成五大類：

- (1) 可達相位匹配且非線性係數大於石英晶體(crystalline quartz)。
- (2) 可達相位匹配且非線性係數小於石英晶體。
- (3) 不可達相位匹配且非線性係數大於石英晶體者。
- (4) 不可達相位匹配且非線性係數小於石英晶體。
- (5) 中心對稱(centrosymmetric)晶體，非線性係數為零者。

我們選用 KDP 作為此量測的標準樣品，利用經過改良之 Kurtz 粉末二倍頻測量法^[12]，量測粉末樣品是否為非中心對稱的材料及此材料是否可相位匹配，以及藉由與 KDP 比較求得有效倍頻係數的方向平均值 $\langle d_{\text{eff}} \rangle$ ，來據以判斷是否要持續研究將粉末材料生長為晶體之依據。

2.1.2 量測原理^[12]：

量測的非線性光學材料是屬於結晶粉末狀，為了簡化理論分析的複雜性，我

們做了合理的假設與半定量性(semi-quantitative)的解釋:

- (1) 粉末的顆粒大小近似相等，顆粒與顆粒間為緊密堆積。
- (2) 每個粉末顆粒都是單晶結構。對於多晶結構(polycrystalline)或非晶狀結構(amorphous)不予考慮。
- (3) 每個顆粒的光軸都是隨意排列，但視基頻光正向入射於每個粉末顆粒，且基頻光在粉末內為一平行光束。
- (4) 與入射基頻光作用顆粒數夠多，其條件為 $\bar{r} \ll L \ll D$
 \bar{r} : 粉末之平均顆粒大小, L: 光與粉末物質作用的總長度, D: 為入射光束直徑。
- (5) 利用單晶平行版結構的非線性光學理論模型，來計算單一粉末顆粒的感應倍頻光強度。

2.1.3 結晶粉末之總倍頻效應：

利用正向入射單晶平行版的感應倍頻光強度公式：

$$I^{2\omega} = \frac{8\pi^2 d_{\text{eff}}^2 I_{\omega}^2 \bar{r}^{-2}}{\epsilon_0 c n_{\omega}^2 n_{2\omega} \lambda_{\omega}^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{\Delta k \bar{r}}{2} \right]}{\left[\frac{\Delta k \bar{r}}{2} \right]^2} \quad (2.1)$$

此處 \bar{r} 為單晶平行版厚度， I_{ω} 為基頻光強度， d_{eff} 為材料之有效倍頻係數， λ_{ω} 為基頻光波長， n_{ω} 為材料基頻光折射率， $n_{2\omega}$ 為材料倍頻光折射率， Δk 為基頻光與倍頻光波向量之差值 ($\Delta k = k_2 - 2k_1$)， ϵ_0 ：真空介電常數和 c 為光速。粉末由許多顆粒組成，其總感應之倍頻光是考慮每個顆粒之非線性光學效應的總和。

對於不同顆粒而言，入射基頻光之行進方向與光軸的夾角不盡相同，此行進角度的差異性反應在 d_{eff} 上，因為 d_{eff} 為入射基頻光與光軸夾角 θ 的函數。粉末的顆粒大小會影響感應的倍頻光彼此相位是否具有相位關連性 (phase-correlated or un-correlated)。如果粉末的平均顆粒大小大於平均同調長度 \bar{l}_c 。則可以假設所有顆粒感應的倍頻光彼此相位是不具關連性的。因此總

倍頻光強度可由個別顆粒的倍頻光強度相加獲得。反之，如果粉末的平均顆粒大小 \bar{r} 小於平均同調長度 \bar{l}_c 。則粉末顆粒感應的倍頻光彼此相位是具有相位關連性的，因此必須考慮所有粉末顆粒所感應之倍頻光彼此的交互作用。由於此交互作用力相當複雜難以計算，所以，對於這部分我們將只做半定量的分析。另外，與基頻光作用的粉末顆粒總數也直接影響總感應倍頻光的強度，因此假設光在粉末樣品內總共通過 L/\bar{r} 個粉末顆粒。

由以上的假設與說明，我們利用(2.1)式可以計算顆粒的總感應倍頻光強度。由於每個顆粒的光軸方向都視為隨機排列(random orientation)的。亦即對於入射基頻光而言，遇到任何光軸晶體顆粒的機率是相等的。假設與基頻光作用的顆粒數足夠多，利用統計方式將(2.1)式做角度 θ 的平均值(入射基頻光與晶體光軸的夾角， $\pi/2 \geq \theta \geq -\pi/2$)再乘上總顆粒數 L/\bar{r} ，即是粉末材料的總感應倍頻光強度值。



2.1.4 非相位匹配(non-phase matchable)之非線性光學粉末材料的總感應倍頻光強度：

對於非相位匹配的材料來說，入射基頻光與光軸的夾角角度的變化對於倍頻轉換效率的影響，主要是反映在有效倍頻係數 d_{eff} 上。對於同調長度 \bar{l}_c 的改變不大，因為非相位匹配的材料基頻光折射率(n_ω)與倍頻光折射率($n_{2\omega}$)的差值，不會隨著光行進的角度而有明顯的差異，因此定一平均同調長度 \bar{l}_c 來代表：

$$\bar{l}_c = \left\langle \frac{\lambda_{2\omega}}{4(n_{2\omega} - n_\omega)} \right\rangle_{av} \quad (2.2)$$

所以，方程式(2.1)的角度平均值，可簡化為計算有效倍數係數 d_{eff}^2 的角度平均值 $\langle (d^{2\omega})^2 \rangle$ 即可。再乘以粉末的總顆粒數 L/\bar{r} ，就是非相位匹配之粉末材料感應總倍頻光強度與平均顆粒大小 r 的關係：

$$I_{total}^{2\omega}(\bar{r}) = \frac{32\pi^2 l_c^2 I_\omega^2}{\epsilon_0 c n_\omega^2 n_{2\omega} \lambda^2} \langle (d^{2\omega})^2 \rangle \times \frac{L}{r} \sin^2\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\bar{r}}{l_c}\right)\right] \quad (2.3)$$

在實驗上，我們無法篩選出單一大小的顆粒樣品。意味著粉末顆粒大小具有一分佈範圍，所以量測出來的總感應倍頻光強度為粉末顆粒大小分佈範圍內顆粒感應的總貢獻。所以量測到的實驗值並無法與理論值完全的契合，但是大致上可以反映出總倍頻效應隨著顆粒大小變化的趨勢。如圖 2.1 所示：

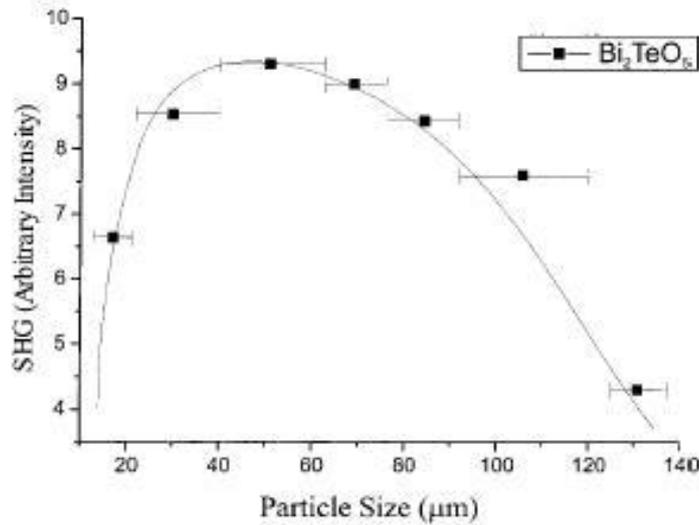


圖 2.1 反射式二倍頻量測Bi₂TeO₅顆粒大小與總感應倍頻光強度結果

我們分別討論三種不同平均顆粒大小範圍 ($\bar{r} \gg l_c$, $5l_c \text{ to } 3l_c \geq \bar{r} \geq l_c$, $\bar{r} \ll l_c$) 對總倍頻效應的影響程度和半定量的推導其總倍頻效應公式。

當 $\bar{r} \gg l_c$ 時，總感應倍頻光強度 $I_{2\omega}$ 隨著平均顆粒大小 \bar{r} 作振盪變化的量值

為 $\frac{L}{r} \sin^2\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\bar{r}}{l_c}\right)\right]$ ，由於 $\frac{L}{r}$ 比 $\sin^2\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\bar{r}}{l_c}\right)\right]$ 變化來的顯著，而且顆粒大小具

有一分佈範圍，因此 $\sin^2\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\bar{r}}{l_c}\right)\right]$ 會近似等於 1/2 (此項一週期平均值等於

1/2)。所以當 $\bar{r} \gg l_c$ 時， $I_{2\omega}$ 會隨著 \bar{r} 的增加而作線性的遞減。

當 $5l_c \text{ to } 3l_c \geq \bar{r} \geq l_c$ 時， $\frac{L}{r}$ 與 $\sin^2\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\bar{r}}{l_c}\right)\right]$ 項的影響是同等重要的。因此，

$I_{2\omega}$ 會隨著 \bar{r} 呈振盪且遞減變化，而在 \bar{r} 等於 $2l_c$ 和 $4l_c$ 時有極小值出現。

當 $\bar{r} \ll l_c$ ， $\sin^2\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\bar{r}}{l_c}\right)\right]$ 近似於 $\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\bar{r}}{l_c}\right)\right]^2$ ，此範圍內 $I_{2\omega}$ 隨 \bar{r} 的增加而呈線

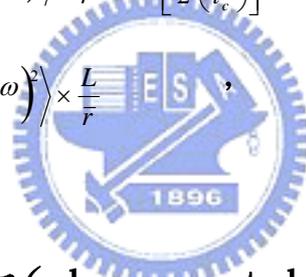
性的遞增。

依上面所述，我們可以將非相位匹配的結晶粉末材料的總感應倍頻光強度歸納如下：

$$I_{total}^{2\omega}(\bar{r}) \cong \frac{8\pi^4 I_\omega^2}{\epsilon_0^2 c n_\omega^2 n_{2\omega}^2 \lambda^2} \langle (d^{2\omega})^2 \rangle L \times \bar{r}, \quad \bar{r} \ll l_c \quad (2.4)$$

$$I_{total}^{2\omega}(\bar{r}) \cong \frac{32\pi^2 l_c^2 I_\omega^2}{\epsilon_0^2 c n_\omega^2 n_{2\omega}^2 \lambda^2} \langle (d^{2\omega})^2 \rangle \times \frac{L}{\bar{r}} \sin^2\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\bar{r}}{l_c}\right)\right], \quad 5l_c \text{ to } 3l_c \geq \bar{r} \geq l_c \quad (2.5)$$

$$I_{total}^{2\omega}(\bar{r}) \cong \frac{16\pi^2 l_c^2 I_\omega^2}{\epsilon_0^2 c n_\omega^2 n_{2\omega}^2 \lambda^2} \langle (d^{2\omega})^2 \rangle \times \frac{L}{\bar{r}}, \quad \bar{r} \gg l_c \quad (2.6)$$



2.1.5 可相位匹配(phase-matchable)之非線性光學粉末材料的總感應倍頻光強度：

對於可相位匹配的非線性光學材料(主要可分成單軸(uniaxial)和雙軸(biaxial)晶體兩種)而言，基頻光會在晶體內特定行進方向與倍頻光達到彼此相位匹配的情形，此時入射基頻光與光軸夾角 θ_{pm} ，稱為相位匹配角(phase-matching angle)。例如：就負單軸晶體的第一類倍頻產生而言，於其晶體內尋常(ordinary)基頻光與非尋常(extraordinary)倍頻光之相位匹配發生在 $n_{e,2\omega}(\theta_{pm}) = n_{o,\omega}$ 的情況，在此條件下，會造成基頻光與倍頻光的相位差 $\Delta k =$

$$0(\Delta k = \frac{4\pi}{\lambda} [n_{e,2\omega}(\theta) - n_{o,\omega}]), \text{ 亦表示同調長度 } l_c = \frac{\lambda}{4[n_{e,2\omega}(\theta) - n_{o,\omega}]} \text{ 逼近無窮大}$$

值，而且可達相位匹配的角度寬 $\Delta\theta$ 相當小，意謂著行進角度 θ 大於 $\theta_{pm}\pm\Delta\theta$ 時， l_c 的值會迅速遞減，而造成倍頻轉換效率迅速減少。因此，對於可達相位匹配的材料而言， $I^{2\omega}$ 隨著 l_c 改變造成的變化是相當顯著的，相對於有效倍頻係數 d_{eff} 隨行進角度的變化造成對 $I^{2\omega}$ 的影響可忽略不計。

現在考慮負單軸晶體的第一類倍頻產生之情形，基頻光與倍頻光之相位差 Δk 表示為：

$$\Delta k = k^{2\omega} - 2k^\omega = \frac{4\pi}{\lambda} [n_{e,2\omega}(\theta) - n_{o,\omega}] \quad (2.7)$$

為了討論任意行進方向角度 θ 與相位匹配角 θ_{pm} 差值 $\delta\theta$ 和 Δk 的關係，我們利用泰勒展開式，將 Δk 對 θ 展開。

$$\Delta k = \Delta k \Big|_{\theta=\theta_{pm}} + \frac{\partial \Delta k}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\theta_{pm}} \delta\theta + \dots, \quad (\delta\theta = \theta - \theta_{pm}) \quad (2.8)$$

因此 Δk 可寫成：

$$\Delta k = \frac{4\pi}{\lambda} \left[\frac{\partial n_{e,2\omega}(\theta)}{\partial \theta} \right] \Big|_{\theta=\theta_{pm}} \delta\theta \quad (2.9)$$

其中，非尋常(extraordinary)倍頻光折射率為行進角度的函數：

$$\frac{1}{n_{e,2\omega}^2(\theta)} = \frac{\cos^2(\theta)}{n_{o,2\omega}^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_{e,2\omega}^2} \quad (2.10)$$

將方程式(2.10)代入(2.9)可得：

$$\Delta k = \frac{2\pi}{\lambda} n_{o,2\omega}^3 \left[\frac{1}{n_{e,2\omega}^2} - \frac{1}{n_{o,2\omega}^2} \right] \times \sin 2\theta_{pm} \times \delta\theta \quad (2.11)$$

對於大部分非線性光學材料而言，雙折射(birefringence)效應與色散關係程度都很小，滿足下列的近似條件：

$$\frac{n_{e,2\omega} - n_{o,2\omega}}{n_{o,2\omega}} \ll 1, \quad \frac{n_{2\omega} - n_\omega}{n_{2\omega}} \ll 1$$

因此，方程式可簡化為：

$$\Delta k = \frac{4\pi}{\lambda} (n_{e,2\omega} - n_{o,\omega}) \sin 2\theta_{pm} \cdot \delta\theta \quad (2.12)$$

亦可表示同調長度為：

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} \cong \frac{\lambda}{4(n_{e,2\omega} - n_{o,\omega})(\sin 2\theta_{pm})(\theta - \theta_{pm})} \quad (2.13)$$

將(2.12)式代入式(2.1)，可得單一相位匹配粉末顆粒之感應倍頻光強度與行進方向的關係：

$$I^{2\omega}(\bar{r}, \theta) = \frac{8\pi^2 d_{eff}^2 I_{\omega}^2 \bar{r}^{-2}}{\varepsilon_0 c n_{\omega}^2 n_{2\omega} \lambda^2} \cdot \frac{\sin^2\left[\frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}}(\theta - \theta_{pm})\right]}{\left[\frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}}(\theta - \theta_{pm})\right]^2} \quad (2.14)$$

其中：

$$\Gamma_{pm} = \frac{\lambda}{2\pi(n_{2\omega}^e - n_{\omega}^o) \sin 2\theta_{pm}} \quad (2.15)$$

Γ_{pm} 值近似於平均同調長度 \bar{l}_c (如方程式(2.2)所示)，對於大部分可相位匹配材料而言(dispersion 很小)，此值約為 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ ，(如 BBO $\sim 13 \mu\text{m}$ 、KDP $\sim 14 \mu\text{m}$)。

將方程式(2.14)做行進角度 θ 的平均值 ($\pi/2 \geq \theta \geq -\pi/2$)，再乘以總顆粒數 $\frac{L}{r}$ ，即可得總感應倍頻強度。

$$I_{total}^{2\omega}(\bar{r}) = \frac{L}{r} \times \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} I^{2\omega}(\bar{r}, \theta) d\theta \quad (2.16)$$

假設平均顆粒大小 \bar{r} 遠大於 Γ_{pm} ，由 $I_{2\omega}(\bar{r}, \theta)$ 與 $\theta - \theta_{pm}$ 的關係圖(如圖 2.2)：

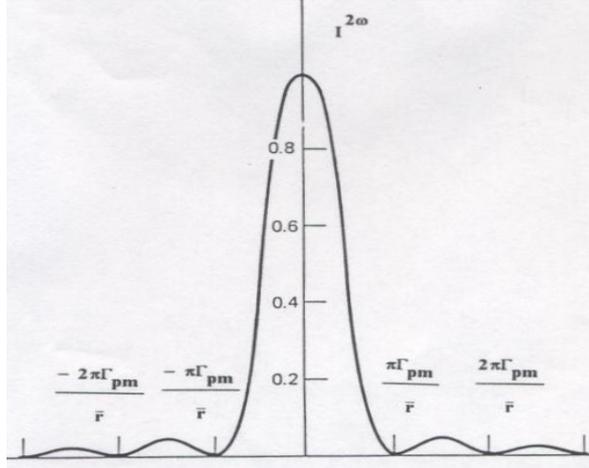


圖 2.2 光行進方向與相位匹配角差值和感應倍頻光強度的關係曲線圖

可將方程式(2.16)中對行進角度 θ 從 $-\pi/2$ 到 $\pi/2$ 積分，可近似對 $\delta\theta$ 從 $-\infty$ 到 ∞ 積分。

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\sin^2\left[\frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}}(\theta - \theta_{pm})\right]}{\left[\frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}}(\theta - \theta_{pm})\right]^2} d\theta \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\left[\frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}}\delta\theta\right]}{\left[\frac{\bar{r}}{\Gamma_{pm}}\delta\theta\right]^2} d(\delta\theta) = \frac{\pi\Gamma_{pm}}{\bar{r}} \quad (2.17)$$

此處：

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\sin^2(px)}{(px)^2} dx = \frac{\pi}{p}$$

由上述方程式(2.14、15、16、17)即可看近似得到當 $\bar{r} \gg \Gamma_{pm}$ 時，可相位匹配的非線性光學晶體粉末其總感應倍頻光強度與平均顆粒大小無關。

$$I^{2\omega}(\bar{r}) = \frac{8\pi^2 I_{\omega}^2}{\epsilon_0 c n_{\omega}^2 n_{2\omega} \lambda^2} \cdot L \Gamma_{pm} \cdot (d_{eff})^2 \quad (\bar{r} \gg \Gamma_{pm}) \quad (2.18)$$

原因在於對單一可相位匹配的粉末顆粒而言，感應倍頻光強度與顆粒大小平方有正比關係，但因為粉末顆粒容積固定，以致於平均顆粒越大的樣品，在相同容積內顆粒數就會變少，以致於平均顆粒大小超過某值後，總感應的倍頻光強度即為持在一定值，而不一增加。

當平均顆粒大小 \bar{r} 遠小於 Γ_{pm} 時，不同顆粒所感應的倍頻光彼此相位具有關連性，因此無法用方程式的近似推導方式，只能做半定量的討論。假設粉末與基

頻光作用的長度為 L ，是由許多平均同調長度 \bar{l}_c 的區間所組成，共有 L/\bar{l}_c 區間，在每個區間內有 N' ($N' = \bar{l}_c / \bar{r}$) 個粉末顆粒，然而這些顆粒之感應倍頻光相位具有相關連性，因此我們可利用一維的 random-walk 理論得此一區間的淨感應倍頻光強度：

$$I^{2\omega} \propto \frac{\langle (d^{2\omega}) \rangle}{N},$$

這是因為顆粒感應倍頻光相位彼此的關連性，導致淨倍頻光強度的衰減，此衰減程度會隨著區間內顆粒數增加而成線性的遞減。對於每一區間彼此而言，因為區間長度大於等於平均同調長度，所以我們可以假設其倍頻光強度彼此並沒有關連性，故可將每個區間的淨倍頻光強度疊加而得倒粉末樣品的總感應倍頻光強度。

$$I_{total}^{2\omega}(\bar{r}) \propto \frac{L}{\bar{l}_c^2} \langle (d^{2\omega})^2 \rangle \times \bar{r} \quad r \ll \Gamma_{pm} \quad (2.19)$$

因此，當平均顆粒大小 \bar{r} 遠小於 Γ_{pm} 時，總感應倍頻光強度與平均顆粒大小成正比的關係。

鄭竹明先生利用 BBO、KDP 等相位匹配晶體在其改良式 Kurtz 二倍頻測試法的實驗中得到一總感應倍頻光強度的經驗方程式來描述此兩極端平均顆粒大小情形：

$$I_{total}^{2\omega} = I_o \times \sqrt{1 - \exp\left[-\left(\frac{\bar{r}}{A}\right)^2\right]} \quad (2.20)$$

其中 A 為一比例常數，且與平均同調長度 \bar{l}_c 有關。

$$I_o = \frac{8\pi(I^\omega)^2}{\epsilon_o c n_\omega^2 n_{2\omega} \lambda^2} L \Gamma_{pm} \times (d_{eff})^2 \quad (2.21)$$

2.1.6 二倍頻實驗設計：粉末樣品之散射倍頻光與散射角的關係：

當入射的正向基頻光照射於樣品與粉末顆粒作用，感應出前向與背向倍頻光的強度，近似於 $-\cos \theta_s$ 的函數， θ_s 為散射光與晶體試片表面之法線的夾角，示意圖如圖 2.3 所示。此關係稱為 Lambert cosine 定律：

$$I(\theta_s, \phi_s) = I_o \cos \theta_s \quad (2.22)$$

I_o 為法線方向的光強度，但是前向與背向散色光強度是不相同； ϕ_s 為與法線相交之平面和水平面的夾角，由於粉末樣品表面的顆粒排列無方向性，所以散射圖形與 ϕ_s 無關。觀察相同粉末材料但平均顆粒大小不同的散射圖，發現粉末樣品顆粒越小，背向散射光越強。其原因為越小顆粒的樣品其層數越多，以致於大部分入射光經過數十層介面後就多重散射掉了。

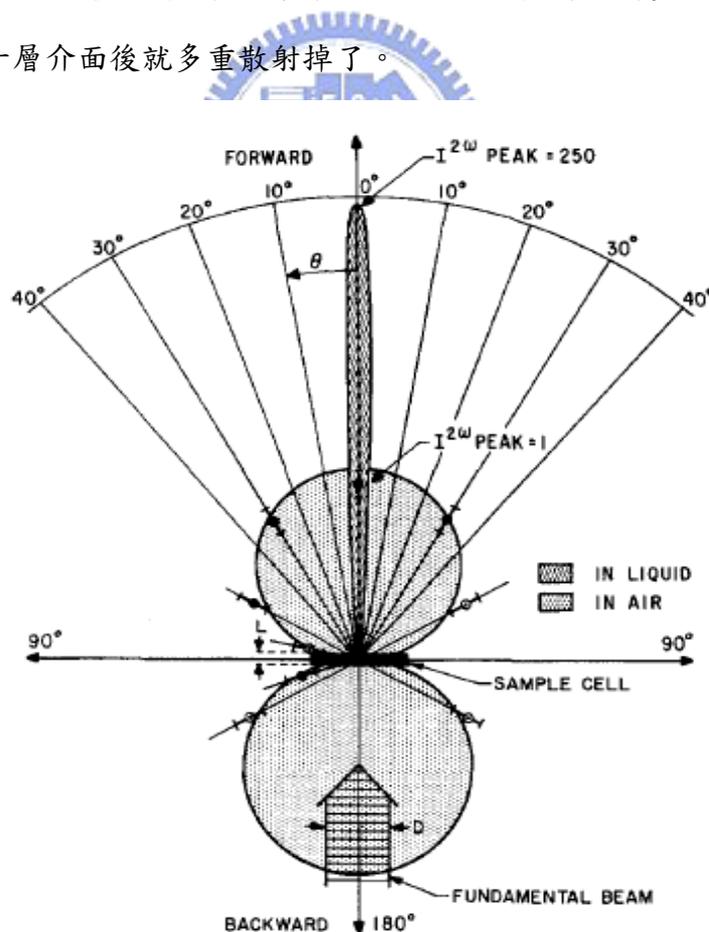


圖 2.3 正向入射基頻光與粉末顆粒作用所感應出的前向和背向散射倍頻光與 θ_s 關係的示意圖。

但是在實驗上，我們則只使用聚焦透鏡有效地幾乎將試片所產生的全部穿透式感應倍頻光收集起來，利用公式求得前向散射倍頻光之擬合曲線。此部分我們沒有量測背向散射感應倍頻光，其理由為：若晶體為相位匹配，則不論前向或背向散射光均在晶體顆粒大小達到一個值時須達至飽和值，而且我們是與 KDP 晶體相互做比較，因此，可以選擇只量測前向散射光。

2.1.7 二倍頻實驗裝置圖：

粉末二倍頻的裝置圖如圖 2.4 所示，我們以波長 $1.26 \mu\text{m}$ 的脈衝雷射(CrF-Femtosecond Laser, Pulse duration $< 70 \text{ fs}$, Output power: $180\text{--}250\text{mW}$)入射，然後利用聚焦透鏡($f=10 \text{ cm}$)將光束聚焦至試片上，此時試片的二次諧振波產生(Second Harmonic Generation, SHG)效應產生感應倍頻光，此感應倍頻光在光行進的前向(穿透式)方向與背向(反射式)方向均可觀察到，我們使用聚焦透鏡($f=10 \text{ cm}$)有效地幾乎將所有試片產生的穿透式感應倍頻光收集起來，再經由另一個聚焦透鏡($f=15\text{cm}$)將倍頻光導入 CCD 中，讓 CCD 僅記錄倍頻光波長 $0.63 \mu\text{m}$ 訊號。

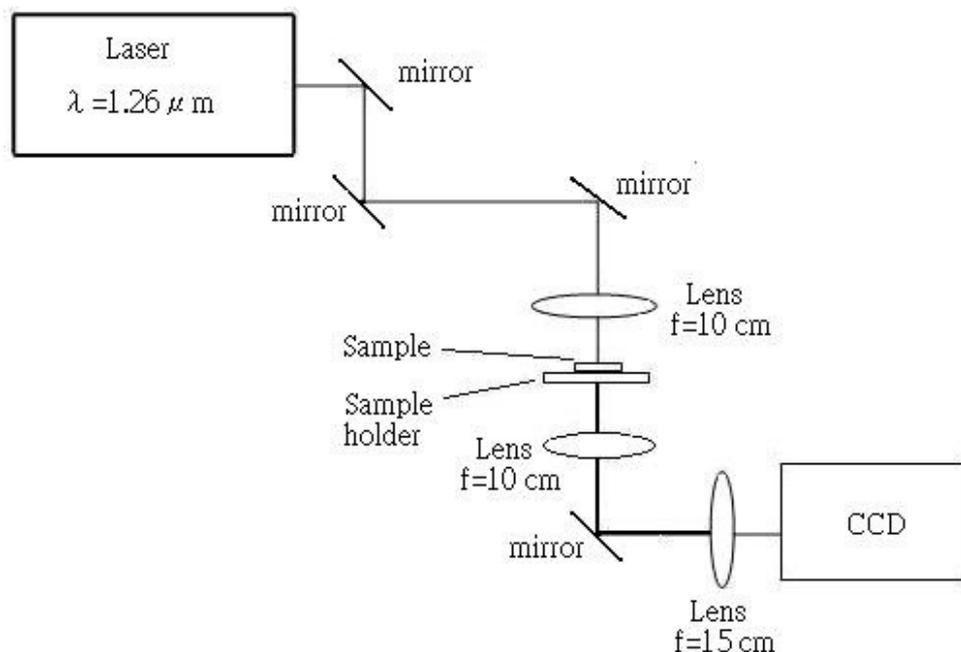


圖 2.4 二倍頻裝置圖

2.2 拉曼散射(Raman scattering)：

2.2.1 拉曼散射原理：

拉曼散射是一利用光散射現象來測定分子振動的光譜學。當光束入射到一個樣品時，光子會與樣品內的分子碰撞，若此碰撞為彈性碰撞，表示光子只有動量改變，即光子的行徑方向發生變化，而能量部分維持不變，也就是光的頻率不變，此稱之為『瑞立散射』(Reyleigh scattering)。但若發生了非彈性碰撞，即光子與分子之間有了能量的交換，造成分子振動的動能有所增減，使得光的頻率降低或升高，這就稱為『拉曼散射』(Raman scattering)。它是一種非常微弱的物理現象，相較於入射光子的強度，約只有 10^{-6} 到 10^{-7} 會產生拉曼散射。當光子發生非彈性碰撞時，若使分子得到能量，則屬於『史托克斯側』(Sokes side)。反之，若分子失去能量，則屬於『反史托克斯側』(Anti-Stokes side)。如圖2.5所示：

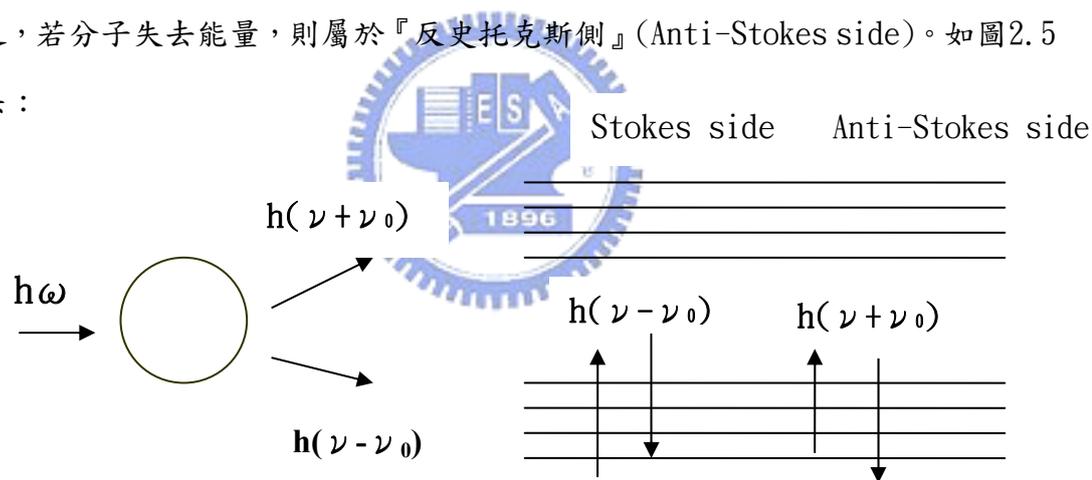


圖 2.5 拉曼散射示意圖

由波茲曼(Boltzmann)分布，在基態中的粒子數會比在激發態中的粒子數多，所以史托克斯散射發生的機率會比反史托克斯大，其強度的比值為：

$$\frac{I_{anti-stokes}}{I_{stokes}} \approx \exp\left(-\frac{h\omega}{kT}\right) \quad (2.23)$$

所以一般的拉曼實驗以觀測史托克斯散射為多。

在散射過程中遵守能量守恆與動量守恆定律：

$$h\omega_s = h\omega_i \pm h\nu_o \quad (2.24)$$

$$h\vec{q}_s = h\vec{q}_i \pm h\vec{K} \quad (2.25)$$

其中 ω_i 、 ω_s 為入射和散射光頻率； \vec{q}_i 、 \vec{q}_s 為入射和散射光子的波向量； ν_o 和 \vec{K} 為聲子的頻率和波向量。

我們收集散射光子可以得到一光譜圖，一般包含了瑞立和拉曼散射。拉曼散射只測量光子能量的改變，所以通常以波數(wave number，單位 cm^{-1})的改變來表示之，也就是能階差，亦即拉曼位移(Raman shift)。

$$\text{Raman shift } \Delta \omega (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\text{雷射光波長}(\text{cm})} - \frac{1}{\text{散射光波長}(\text{cm})} = \frac{\Delta E}{h \cdot c} \quad (2.26)$$

2.2.2 拉曼散射光譜儀：

以波長為 488nm 之氬離子雷射為光源，其輸出之功率為 10mw，經過適當光路導引至樣品表面上，入射光經樣品散射後再由單光儀收集及 CCD 偵測，訊號之強弱可由積分時間來控制。從拉曼光譜分析，可測得材料的原子晶格振動情形，實驗裝置圖如圖 2.6 所示：

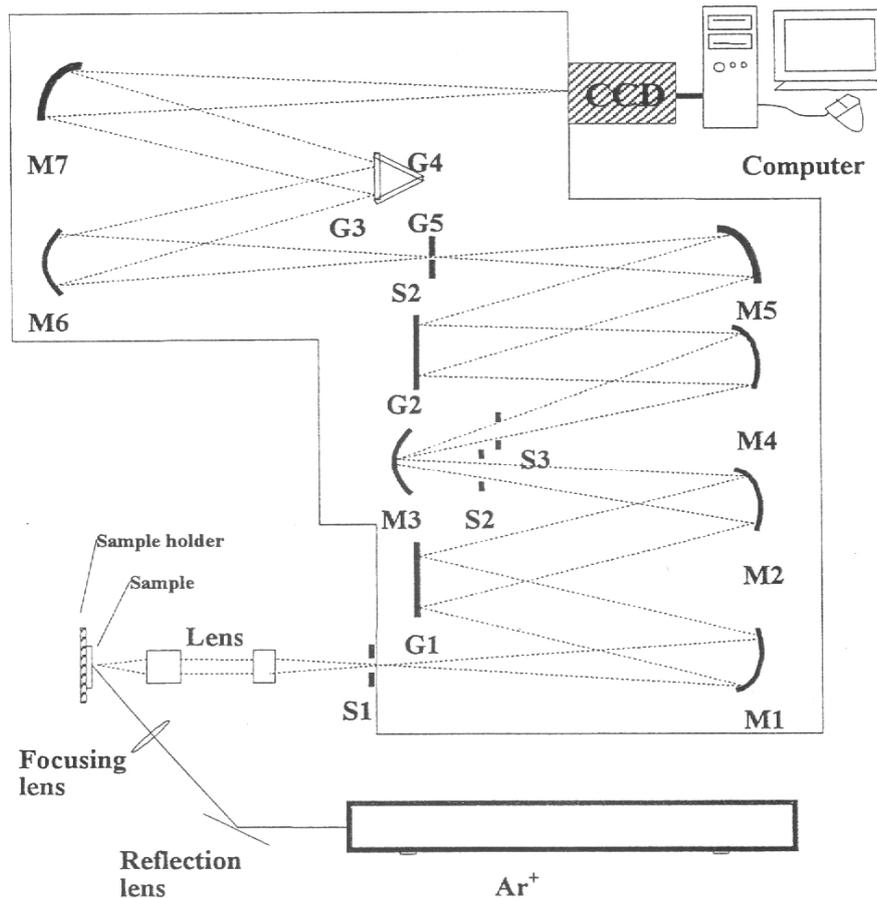


圖 2.6 拉曼散設實驗裝置圖

2.3 X 光繞射(XRD, X-ray diffraction) :

X光繞射光源乃以高能電子束撞擊金屬靶(入射光源為銅靶 $K\alpha$ ， $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)，所產生的特性X光以 $\theta - 2\theta$ 與入射角度 1° 之模式做連續掃描，由每分鐘4度之速度掃描 $10 \sim 70$ 度的範圍。X光打在晶體上，若滿足Bragg定律(Bragg law)及晶體的結構因子(structure factor)，則將產生X繞射圖案。理想上一固定方向的X光繞射圖案是只有一條線(恰滿足Bragg定律)，而由於實際上一束會聚(convergent)的X光打在樣品上，並不是全部皆恰滿足Bragg定律，所以會造成訊號寬化(broadening)^[20]。經由理論推導，我們可以由峰值的半高寬得到物質結晶顆粒的大小，即所謂的施勒公式(Scherrer's formula) $t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$ 其中t為晶粒大小， λ 為入射光的波長，適用於粉末(powder)樣品。

2.4 光激發光(Photoluminescence, PL)：

2.4.1 光激發光原理^[13]：

光激發光(Photoluminescence, PL)對半導體材料而言，是一種非常有用的非破壞性光學檢測工具。當一入射光源的能量被材料吸收後會產生三個步驟：

1. 光子將價帶的電子激發至導帶。
2. 在導帶與價帶中形成了電子電洞對。
3. 這些電子電洞對可能再結合。

然而，結合的過程又可以分為非放射性覆合路徑(non-radiative recombination paths)及放射性覆合路徑(radiative recombination paths)。而我們能夠偵測到的訊號，即為放射覆合路徑部份。為了得到發光訊號，激發光源要在材料表面附近產生大量的電子電洞對，這和材料對激發光源波長的吸收深度(absorption length)有關。另一方面，在室溫時 PL 波峰較寬且能量略高於其能帶間隙，隨著溫度的降低，PL 波峰會變的比較窄，而且非放射覆合路徑會減少，也能使得光激發光訊號增強。而激發光也可以分成：

- (1)本質的(intrinsic)、基本的、或邊際放射(edge emission)激發光。
- (2)非本質的(extrinsic)、被激發的(activated)、或特性激發(characteristic emission)激發光。本質的激發是由原有的固體內部能階轉換而來。非本質的激發是由一些雜質或缺陷所引起，所以稱為非本質的，非本質的激發光之光強在室溫往往比本質的激發光強很多。

因此，藉由光激發光，可以量測出半導體材料內的缺陷以及所摻雜的雜質的特徵光譜，換句話說，可以藉由光激發光光譜中，找出該半導體摻雜雜質的種類。

2.4.2 光激發光實驗裝置：

PL 量測是以氦鎘雷射(波長 325nm)為激發光源，以焦距 5cm 的透鏡來聚焦

光束，來激發待測試片，試片置放在變溫系統裡，溫度變化從 15K 至 293K，而量測試片所放射之螢光光譜範圍從 330nm~850nm。實驗裝置圖如圖 2.7 所示：

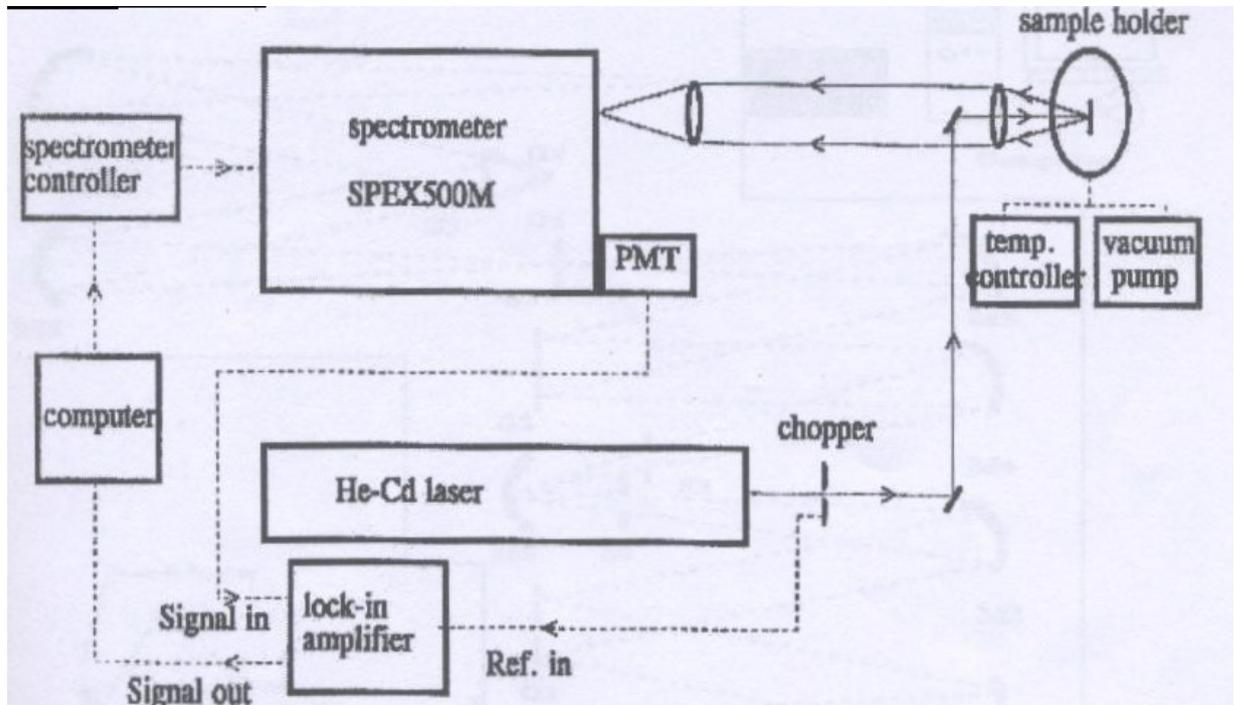


圖 2.7 PL 實驗裝置圖

2.5 電子微探儀(EPMA)的量測：

挑選平整的晶體，在晶體上任意選取五點作定性及定量分析，得到各部位晶體所含的元素成份及其所佔的百分比，藉此瞭解晶體內部各成分之含量值是否如預期的均勻，或呈現某種趨勢。

2.6 紅外光光譜分析^[13]：

紅外光的能量較紫外光、可見光來的弱，無法偵測電子躍遷的光譜，因此紅外光的吸收基本上侷限於分子內不同振動能階 (vibrational levels) 間的躍遷。一般分子振動可分為幾種類型，可以簡單的簡諧震盪來描述，包括伸縮振動 (stretching vibration) 和彎曲振動 (bending vibration)，其中伸縮振動又可分為對稱、非對稱振動，是在分子鏈結的軸向運動；彎曲振動則為非軸向的

相對運動，依方向性分為同平面或不同平面。由於不同的官能基，有其特定之吸收頻率，因此紅外光吸收頻譜的分析，可作為判斷樣品所含之官能基種類的工具。目前最商業上廣泛應用的紅外光光譜儀便是傅立葉轉換紅外光光譜儀（FTIR），其乃利用傅立葉數學處理方法，將吸收強度—時間關係轉換成吸收強度—頻率關係圖，亦即頻率範圍光譜（frequency-domain spectrum）。

多數的IR 光譜分析皆集中在中紅外光線範圍（mid-infrared, 4000-650 cm^{-1} ），因為大部份有機分子鍵結的振動吸收帶（absorption band）多半出現在此範圍內。而典型的紅外光分析儀依擷取樣品吸收頻譜方式不同，約可分為穿透（transmission）、反射（reflection），全反射（total reflection）等三種類型，針對樣品的特性，如透光程度、吸收光程度等等，選擇合適的類型來進行測試。

2.7 微差掃描熱卡計(DSC)：

微差掃描熱卡計(Differential scanning calorimeter)是紀錄吸熱、放熱定量焓值。將合成好的粉末作為DSC觀察材料，當材料受熱後，觀察其相變化、分解行為，可藉此判斷出其相變點、熔點與分解點溫度。

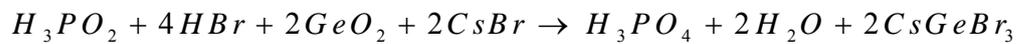
第三章 晶體粉末的合成製備

3.1 化學合成方法配製晶體粉末：

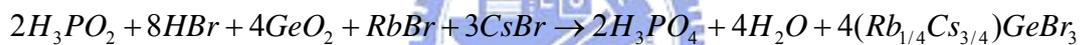
首先依據化學合成CsGeBr₃粉末的方法^[2]，藉由相似的化學方法合成得到(Rb_xCs_{1-x})GeBr₃，x=0、1/4、2/4、3/4、1的晶體粉末。

不同成分的(Rb_xCs_{1-x})GeBr₃是藉下面化學合成之反應式：

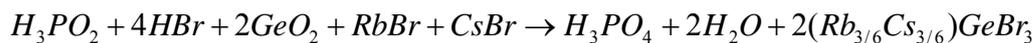
*CsGeBr*₃：(簡稱 CGB)



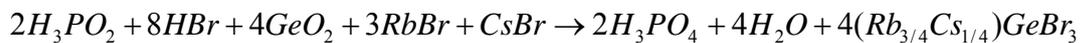
*Rb*_{1/4}*Cs*_{3/4}*GeBr*₃：



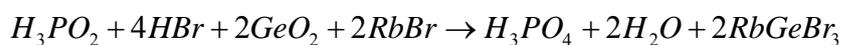
*Rb*_{1/2}*Cs*_{1/2}*GeBr*₃：



*Rb*_{3/4}*Cs*_{1/4}*GeBr*₃：



*RbGeBr*₃：(簡稱 RGB)



一. 初結晶(nuclei formation)，以CsGeBr₃為例，見下圖 3.1：

1. 先將 10ml 的去離子水(去離子水為 18MΩ 的阻值)倒入乾淨的三口圓底瓶中，接著加入 50% H₃PO₂次磷酸 9.606ml，最後置入濃度為 48% 的溴酸(HBr)9.606ml。
2. 用電子天平(誤差 < 0.005g)量秤出GeO₂ (純度 > 99.999%) 2.458g，放入三口圓底瓶中。
3. 將攪拌磁石放入三口圓底瓶中，並在瓶口塞矽塞及溫度計再以溫控器加熱，至 95°C 並持溫 5 小時。
4. 取下三口圓底瓶後靜置到室溫(冷卻)，將瓶內溶液倒入 100ml 燒杯中，再加入 CsBr(純度 > 99.9%)粉末 5g(先除去底下沉澱物後再加入)，並在燒杯口加蓋表玻璃，再次加熱攪拌至沸騰(約 3min，然後靜置燒杯溶液至室溫，容易開始結晶出黃色 CGB 晶體，經過濾紙過濾，取得初結晶)。

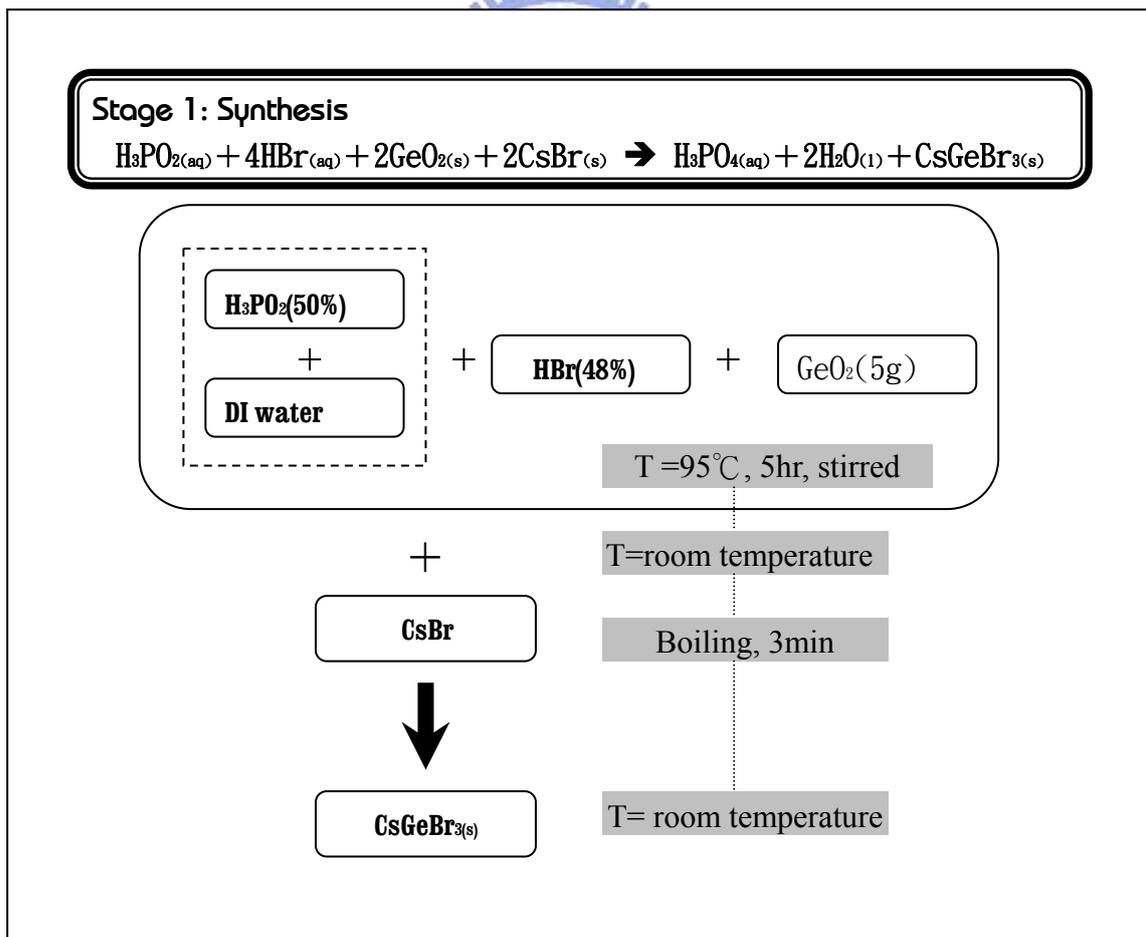


圖 3.1 初結晶流程圖

二. 再結晶(recrystallization) 純化，見下圖 3.2：

1. 使用HBr和C₂H₅OH純化最重要目的為去除反應未完全的GeO₂、H₃PO₂等雜質^[2]，用量筒取出 25ml 溴酸(48% HBr)及 25ml 無水酒精(99.9% C₂H₅OH)，混和後將溶液倒入初結晶中，加熱至沸騰(持溫 3min)，然後靜置燒杯溶液至室溫，直至再結晶形成(黃色)，倒掉溶液及殘存H₃PO₄，可得到純化後之CsGeBr₃粉末。

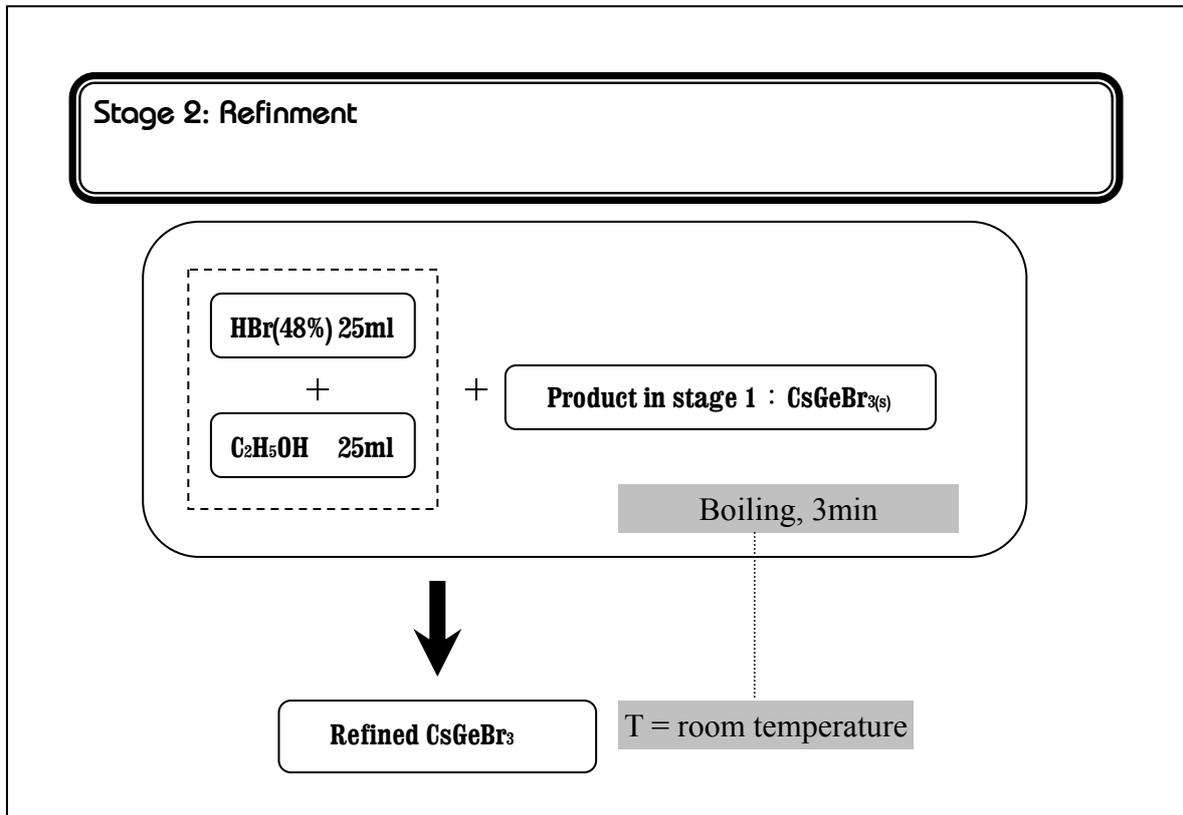


圖 3.2 再結晶流程圖

第四章 實驗結果與討論

由粉末量測得之晶體的 X-ray 繞射結果可以得知晶體的結構及其結構參數。EPMA 量測結果可以得之晶體中各個成分含量的比例，對於我們在分析光激發光譜時，可以有個參考的憑據。DSC 量測結果可以提供我們在對晶體做退火處理時，溫度的取決之依據，以及晶體在應用上溫度的控制範圍。霍氏轉換光譜量測可以得知晶體在應用上可以使用的紅外波段範圍為何。拉曼光譜除了可以得知晶體結構的振動模態外，也可以藉由其量測結果判斷晶體在紅外波段之通光範圍最遠可至何處。光激螢光光譜、以及二倍頻等實驗結果，除了探討晶體的能隙及發光特性以及非線性光學特性外，也可以藉此與前述之各個量測作個統整比較。

4.1 粉末 X-ray 量測結果：

我們觀察合成出的晶體粉末 X-ray 繞射結果，首先討論 CsGeBr₃，量測結果顯示最強繞射峰分別位在 31.76 度、27.66 度、26.86 度、22.60 度、22.10 度、15.76 度，見圖 4.1.1、表 4.1.1。而從圖 4.1.1 可以看出，量測的結果比對 CASTEP 理論計算及資料庫 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction) 後非常相符合。六個晶體的最強繞射峰值分別對應 (200)、(1-11)、(111)、(1-10)、(110)、(100) 面，見表 4.1。因此我們可以確認，成長出的晶體 CsGeBr₃ 具有菱方晶型 (rhombohedral) 對稱，其空間點群為 R3m 點群，晶體之晶格常數 $a=b=c=5.63(3)$ ，且晶軸夾角 $\alpha=\beta=\gamma=88.73^\circ$ 。

至於 RbGeBr₃ 量測結果顯示出最強繞射峰分別位在 33.20 度、31.79 度、28.29 度、27.04 度、22.48 度、15.94 度。圖 4.1.2 顯示經由比對資料庫 JCPDS 和 CASTEP 計算之結果，發現實驗圖形中在 15.94 度並未觀察到繞射峰的存在，其餘與實驗量測大都符合，六個晶體的最強繞射峰值分別對應 (202)、(040)、(022)、(112)、(121)、(101) 面，見表 4.1.1。因此我們可以確認，成長出的晶

體RbGeBr₃具有斜方晶型(Orthorhombic)對稱，其空間點群為P_{na}2₁點群，晶體之晶格常數a=8.12(9) b=11.24(9) c=7.61(1)，且晶軸夾角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

對(Rb_{1/4}Cs_{3/4})GeBr₃ (R14B)，由圖 4.1.3、表 4.1.1 可以看出最強的繞射峰分別位在 31.72 度、27.69 度、26.86 度、22.46 度、21.98 度、15.66 度，因為此成分並無資料庫可以比對，所以我們與CASTEP計算之結果比較後相符合，六個晶體的最強繞射峰值也分別對應(200)、(1-11)、(111)、(1-10)、(110)、(100)面。晶體之晶格常數a=b=c=5.63(2)，且晶軸夾角 $\alpha = \beta = \gamma = 88.32^\circ$ 。

對(Rb_{1/2}Cs_{1/2})GeBr₃ (R24B)，最強的繞射峰分別位在 31.70 度、27.70 度、26.90 度、22.52 度、22.04 度、15.50 度，見圖 4.1.4、表 4.1.1，與CASTEP計算之結果比對後也相符合，六個晶體的最強繞射峰值也分別對應(200)、(1-11)、(111)、(1-10)、(110)、(100)，晶體之晶格常數a=b=c=5.59(1)，且晶軸夾角 $\alpha = \beta = \gamma = 88.76^\circ$ 。

對(Rb_{3/4}Cs_{1/4})GeBr₃ (R34B)，最強的繞射峰分別位在 31.62 度、27.89 度、27.12 度、23.03 度、22.25 度、15.36 度，見圖 4.1.5、表 4.1.1，與CASTEP計算之結果比對後也相符合，六個晶體的最強繞射峰值也分別對應(200)、(1-11)、(111)、(1-10)、(110)、(100)，晶體之晶格常數a=b=c=5.51(2)，且晶軸夾角 $\alpha = \beta = \gamma = 89.10^\circ$ 。

經體物理學會經由 Goldschmidt tolerance factor

$$t_G = \frac{(r_A + r_x)}{(r_B + r_x) * \sqrt{2}}$$

進行初步研判， $0.97 \leq t_G \leq 1.03$ 範圍的離子半徑組合會傾向立方結構， $t_G \geq 1.03$ 範圍的離子半徑組合會傾向六方結構， $t_G \leq 0.97$ 範圍的離子半徑組合會造成Ge離子，在單位晶胞中偏離中心至晶胞中的其中一個對角上。已知Rb⁺、Cs⁺、Ge²⁺、Br⁻之離子半徑分別為 1.52 Å、1.67 Å、0.73 Å、1.96 Å^[15]，代入 Goldschmidt tolerance factor 中可以得到CsGeBr₃為 1.0094 和RbGeBr₃為 0.9673

由圖 4.1.6 也可以看出一個重要的現象，即Rb取代Cs在 50%以內時，其結

構是比較傾向CGB晶體所具有的結構，而參雜達 75%時，似乎有一過渡相的產生，進而達到RbGeBr₃的最終相P_n2₁a。而從實驗結果發現，在Rb參雜 25%、50%、75%之各晶面的角度與模擬計算的角度位置略有差異，造成此差異的原因可能來自於化學合成出的晶體，其成分比例無法真正達到我們預設的值，所以實驗結果與模擬計算會產生些微的差異，也或許在計算上並沒有達到幾何最佳化收斂出來之結果，此與起初設定原子位置有關。

另外，由X-ray量測仍可以看到GeO₂、CsBr、RbBr等雜質相的存在，氧的存在對應用於中遠紅外線的非線性晶體而言是一大傷害，見圖 4.1.1 至 4.1.5。所以為了使晶體品質更好，多次純化是有必要的。

4.2 電子微探儀(EPMA)量測結果：

為了瞭解成長的晶體是否接近理想的化學劑量，我們利用電子微探儀來進行晶體的定性定量分析。表 4.2 分別為CsGeBr₃、Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃、Rb_{1/2}Cs_{1/2}GeBr₃、Rb_{3/4}Cs_{1/4}GeBr₃、RbGeBr₃的結果，我們在試片上任取五點量測，並取其平均值。

從表中可以看出，雖然經過純化的步驟，但在晶體中仍可以發現到少許氧的含量，推測其發生原因為在化學合成品體時，主要原料GeO₂，其反應是將Ge由四價還原成兩價，過程中多少會有些GeO₂反應不完全，且鹵素離子沒有置換掉氧離子，這就會造成殘留的氧原子與Ge原子鍵結在一起，雖然我們在經過純化過程後，並由X-ray繞射量測結果得知雜質相的存在已不明顯，但是仍有可能有些微的GeO₂殘留，所以量測結果仍有些微氧的存在，且氧在紅外波段會產生劇烈的吸收，導致紅外穿透光譜的穿透率下降，因此降低氧在晶體中的比例，對應用於中遠紅外線的晶體而言時極為迫切的。而磷的成分則應該是在將Ge由四價還原成兩價時，H₃PO₂與總反應式之中間產物GeBr₄反應不完全所造成。

從量測的結果也可以看出晶體之陰離子比例普遍都不足 60%，而中心的 Ge 原子也稍微超出 20%的標準，所以多次的純化是有必要的，亦可使晶體更接近

理想的比例。

4.3 DSC 及 TGA 量測結果：

將合成的粉末，重量約 30mg，升溫速度約每分鐘 10°C/min，置於充滿氮氣的環境觀察材料的受熱狀態，如果材料發生結晶或相變化時，由於鍵結能量和結晶形式發生變化，使得材料會有吸、放熱的現象，但此時質量不發生變化。如果材料發生成份改變的化學變化時，例如分解時，除了吸、放熱為特徵外還有跟隨著質量的變化。由量測結果可以得知： CsGeBr_3 在 255.53°C 及 352.43°C 為相變點，387.33°C 為其分解點。 $(\text{Rb}_{0.25}\text{Cs}_{0.75})\text{GeBr}_3$ 在 255.02°C 有一個相變點，381.68°C 為分解點。 $(\text{Rb}_{0.5}\text{Cs}_{0.5})\text{GeBr}_3$ 在 248.31°C 有一個相變點，380.67°C 為其分解點。 $(\text{Rb}_{0.75}\text{Cs}_{0.25})\text{GeBr}_3$ 在 231.13°C 有一個相變點，376.12°C 為其分解點。 RbGeBr_3 (RGB) 在 93.93°C、230.01°C 為相變點，268.39°C 為其分解點。將其整理成圖 4.3。從圖 4.3 也可看出，在 Rb 參雜 25%、50%、75% 時之分解點與相變點皆和 CGB 相近，此與 X-ray 繞射結果在結構上偏向 CGB 有符合之處。

由上敘述可知，晶體中 Rb 的含量愈高，晶體的分解點所在的溫度就會愈低，此外由過去的論文記載^[21]， RbGeBr_3 晶體在 273°C 時亦有一相變點，但我並未量測到，此還需更進一步的確認此處是否真有像變點的存在。

由此量測結果，我們可以知道晶體在應用上，適當的操作溫度範圍，也就是必須控制在相變點之下，才能維持原本的晶體結構；而量測到的分解點溫度，在我們對晶體做熱處理時，熱處理溫度的選擇也有一個判斷依據。

4.4 FTIR 量測結果：

FTIR 量測方面，所採用試片是將晶體粉末與 KBr 粉末以 1:100 的比例壓片製作，並以純的 KBr 壓片當作背景，置於 FTIR 光譜儀中觀察。觀察近紅外範圍如圖 (4.4.1) 至圖 (4.4.4) 所示，實驗結果得知，在考慮到因反射造成的能量損失導致穿透率下降時，從 0.7 μm ~ 22.5 μm 的穿透率大約都在 76% ~ 79%。若我們不考

慮因反射造成穿透率降低的情況下，我們必須修正因反射所造成的穿透率降低。以CsGeBr₃為例其折射率為 2.402，在大氣中進行量測，入射介質折射率約為 1，由反射率公式：

$$R = \left(\frac{n_t - n_i}{n_t + n_i} \right)^2 ; \quad n_i \text{ 為入射介質的折射率，} n_t \text{ 為晶體之折射率}$$

計算後得到反射率約為 16.98%，所以晶體的穿透率大約在 93%~96%，顯示在紅外波段晶體是幾乎不吸收的(完整數據比較見表 4.4.1)。依正常情況而言，晶體在此波段上穿透率應該幾乎都可達到 100%，但由 EPMA 的結果顯示，晶體中有些微氧原子的含量，以至於在量測的結果上會因吸收或導致穿透率有些微降低。此外量測樣品表面的不平整，導致光的散射，亦是穿透率下降的原因。

受限於實驗儀器上的問題，所以我們量測的紅外波段通光範圍只到 22.5 μm，之後，我們藉由後續的 Raman 的量測，判斷晶體在紅外波段上的通光範圍之最遠處。



4.5 拉曼光譜量測結果：

觀察晶體的拉曼光譜量測結果，將拉曼光譜圖做擬合，畫出各個譜線，見圖 4.5.1 至 4.5.3，並將之整理成表 4.5.2。

首先討論CsGeBr₃，由圖 4.5.1 顯示，最強的兩個峰值在 137.51cm⁻¹、208.76cm⁻¹，若只考慮較強峰值造成的影響，估計紅外光穿透範圍可以至 47 μm。量測到的Raman譜線的六個峰值依序為 208.76cm⁻¹、158.03cm⁻¹、137.51cm⁻¹、90.463cm⁻¹、79.01cm⁻¹、50.1cm⁻¹。其中 158.03cm⁻¹、137.51cm⁻¹、90.463cm⁻¹、79.01cm⁻¹分別為(GeBr₃)⁻¹陰離子團的stretched 及anti-stretched modes，且由表 4.5.1 中可以看出 158.03cm⁻¹應是來自於晶體中的Br原子。而 50.1cm⁻¹是來自於晶體結構中，外框Cs與Cs原子間的鍵結，見圖 1.1。此外 208.76cm⁻¹應為 50.1cm⁻¹的倍頻模態，此譜線應是來自於晶體的尺寸影響，因為量測拉曼光譜圖時，是以

粉末去量測，每個晶體粉末大小不一，倍頻模態便是來自於較小顆粒的晶體粉末所產生，見表 4.5.2。

對於RbGeBr₃，由圖 4.5.2 顯示，由於其在常溫下的模態並不明顯，我們將其與文獻記載的三種結構進行比較， $T < 93^\circ\text{C}$ (P_n2₁a) 、 $93^\circ\text{C} < T < 230^\circ\text{C}$ (R3m) 、 $230^\circ\text{C} < T < 293^\circ\text{C}$ (Pm-3m)，比對結果發現其振動模態最相似於低溫相P_n2₁a，但亦有一些R3m相的存在，推測這是因為RbGeBr₃的第一相變點只有 93°C 的緣故，因此當雷射打到樣品上，熱效應導致局部相變所造成的。

對於R14B、R24B及R34B，見表 4.5.2，可以估計紅外光的穿透範圍可以到達 47 μm 左右。R14B之峰值 79.402 cm⁻¹，90.068 cm⁻¹，137.56 cm⁻¹，158.58 cm⁻¹，R24B之峰值 78.942 cm⁻¹，90.359 cm⁻¹，137.56 cm⁻¹，158.59 cm⁻¹，R34B之峰值 79.007 cm⁻¹，90.068 cm⁻¹，137.4 cm⁻¹，158.08 cm⁻¹，分別為(GeBr₃)⁻¹陰離子團的stretched 及anti-stretched modes。

由表 4.5.2 可知Rb參雜Cs達 25%、50%、75%所量測到的拉曼振動模態相當接近CGB晶體，甚至可能具有相同的數值，可見其外圍的Rb和Cs原子對振動模態的影響不大，這也意謂著Rb參雜Cs在 75%以內可能和CsGeBr₃晶體具有相同的結構。由圖 4.5.4 可知隨著Rb的參雜，拉曼模態的強度會不斷的減弱，最主要的原因在於其晶格角度愈來愈趨向 90° 的緣故，導致原子間的作用力互相抵消。

對於陽離子取代下的拉曼光譜目前並無文獻可供比較，理論計算也相當困難，所以只報告量測之結果。

4.6 變溫光激發光量測：

由文獻報導^{[15] [16]}中提及，CsGeBr₃在室溫下的能隙值為 2.32(5)eV。為了更進一步的探討晶體的光激發光現象，我們這次對晶體做了變溫的PL量測，量測方面，所採用的試片是將晶體粉末壓片製作，模擬部分採用Accelery公司的Material Studio軟體，CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)

計算模式進行能帶結構的理論計算，結果將如下所述。

圖 4.6.1 至圖 4.6.3 為理論計算CsGeBr₃(R3m & Pm-3m)、RbGeBr₃(P₁2₁a)能帶結構之結果。其能隙值分別為 1.49(1)eV、0.49(9)eV、2.10(8)eV。

圖 4.6.6 為發光光譜隨溫度變化的關係圖，可以看出隨著溫度漸漸增加，發光光譜會有藍位移(Blue Shift)的現象，因此我推測此晶體其膨脹係數有可能為負的，此還需更進一步的驗證。根據文獻報導^[15]記載，有人利用加壓的方式和我做出雷同的結果，因此我們將其加壓的過程類比成我們降溫的過程，試圖解釋此一現象發生之原因，晶體結構中心的Ge原子與周圍的鹵素原子之鍵結是由Ge的s軌域電子與每一個鹵素原子p軌域電子形成反鍵結，此稱為s* level(此為價帶頂端的成因)，以及Ge的p軌域電子與兩個鹵素原子s軌域電子形成反鍵結，此稱為p* level(此為導帶底端的成因)。能隙的產生便是當s* level低於p* level時所造成，而s* level要低於p* level的條件，即是Ge的4s軌域與4p軌域能量差異要足夠大，由文獻提供的資料顯示Ge之4s、4p軌域能量差約為7eV，符合此條件，所以此晶體材料會有能帶隙的產生。文獻中也提及，當晶體受到外在因素影響(如：溫度降低、受到壓力等)，導致晶格常數變小時，s* level與p* level能量皆會提升，但是因為Ge原子與周圍之鹵素原子之s* level反鍵結數目比p* level多，所以s* level提升的能量會比p* level來的多，導致晶體能隙縮小，也就是說，隨著溫度的降低或是施加額外的壓力時，能隙值將會變小。將此結果對應到我們變溫PL的量測結果相當符合，且參考文獻^[16]中也有提及CGB在晶格常數變小的過程中，晶體顏色會從淡黃色變為暗色，在我們的實驗中的確也觀察到此現象。

對於晶體的PL發光機制由參考文獻所講述的原理，無法完全正確的解釋其發光現象，所以仍有待進一步的求證當中。

4.7 二倍頻實驗結果與分析：

我們把晶體置於真空烘箱中加熱烘乾，溫度維持在大約室溫 80° C 左右，

將烘乾後的晶體粉末取出，用研鉢稍微研磨後，將粉末倒入篩網中過篩，篩網的篩選顆粒分別為 12、20、40、70、140mesh 等五種大小分佈，其平均顆粒大小為 0.315mm、0.1575mm、0.0895mm、0.0555mm、0.02775mm。將投影片中間打洞其厚度為 0.31mm，此為填裝粉末樣品的容器，投影片兩邊分別以蓋玻片覆蓋，然後使用光學膠封裝，以減少實驗進行中與空氣接觸的機會，而造成粉末的變質。

4.7.1 總感應倍頻光強度與平均顆粒大小的關係：

將晶體粉末不同顆粒大小對其感應倍頻光強度做圖，如章節末之圖(4.7.1)至(4.7.5)所示，當我們量測之晶體粉末顆粒大於一定程度時，感應倍頻光強度為趨近一飽和值，此與公式(2.18)符合，即可相位匹配之粉末樣品在平均顆粒遠大於平均同調長度時，總感應倍頻光強度與平均顆粒無關。

而對於平均顆粒小於上述範圍時，總感應倍頻光強度會隨著顆粒增加而成線性遞增，這是與公式(2.19)相符，即可相位匹配之粉末樣品在平均顆粒大小遠小於平均同調長度時，總感應倍頻光強度與平均顆粒大小成正比關係。

4.7.2 計算非線性材料之有效倍頻係數：

由總感應倍頻光強度與粉末平均顆粒大小關係的實驗結果，可以計算出各種非線性材料之相對的有效倍頻係數 d_{eff} 。經由可相位匹配粉末材料之不同平均顆粒大小 \bar{r} 與其相對應的總感應倍頻光強度 $I_{total}^{2\omega}$ 的關係圖的結果，利用經驗公式(2.20、2.21)，將 I_o 與 A 當作兩未知變數，作平均顆粒大小與其相對總感應倍頻光強度關係的擬合曲線(fitting curve)。由此，可得到兩個重要參數：(1) I_o ：此參數為當 $\bar{r} \gg \bar{l}_c$ 時，感應倍頻光強度的飽和值。(2) A：與感應倍頻光強度在多大的平均顆粒大小位置達到飽和值有關。

以下就粉末平均顆粒大小 $\bar{r} \gg \bar{l}_c$ 和 $\bar{r} \ll \bar{l}_c$ 的情形分別討論之：

(1) 當 $\bar{r} \gg \bar{l}_c$ 時：

對於不同非線性材料，在相同的實驗條件下，即可調整基頻光強度 I^ω ，倍頻光波長 $\lambda_{2\omega}$ ，平均顆粒大小 \bar{r} 和粉末樣品總長度等參數為相同的。對於大部分材料而言 Γ_{pm} 值是相當接近的，因此可視為一定值。所以比較不同材料的倍頻效應時，可將公式(2.18)簡化為：

$$I_{total}^{2\omega} \propto \frac{1}{n_\omega^2 n_{2\omega}} \cdot (d_{eff})^2, \quad \bar{r} \gg \bar{l}_c \quad (4.1)$$

(2) 當 $\bar{r} \ll \bar{l}_c$ 時：

比照 $\bar{r} \gg \bar{l}_c$ 時的處理方法，可以經由在相同的實驗條件下，基頻光強度 I^ω 、倍頻光波長 $\lambda_{2\omega}$ ，平均顆粒大小 \bar{r} 和粉末樣品總長度等參數可視為相同，將方程式(2.19)簡化為：

$$I_{total}^{2\omega} \propto \frac{1}{n_\omega^2 n_{2\omega}} \cdot (d_{eff})^2 \cdot \bar{r}, \quad \text{當 } \bar{r} \ll \bar{l}_c \quad (4.2)$$

將粉末材料之總感應倍頻光強度 $I_{total}^{2\omega}$ 與其相對應的平均顆粒大小 \bar{r} 做圖，之後再利用線性方程式 $y=cx$ ， c 為此方程式之斜率，也是未知的變數，做此實驗的擬合曲線，得到最佳化的斜率值： $\frac{1}{n_\omega^2 n_{2\omega}} \cdot (d_{eff})^2$ 。

對大部分非線性光學材料而言，可假設材料之色散(dispersion)程度很小。所以比較不同材料的倍頻效應時，可將公式(4.1)簡化為

$$I_{total}^{2\omega} \propto \frac{1}{n_\omega^2 n_{2\omega}} \cdot (d_{eff})^2 \approx \frac{1}{n^3} \cdot (d_{eff})^2, \quad \text{當 } \bar{r} \gg \bar{l}_c \quad (4.3)$$

由實驗得知CGB、R14B、R24B、R34B晶體具有二倍頻非線性效應且可達相位匹配，至於RGB晶體沒有觀察到二倍頻非線性效應，見圖 4.7.1 至圖 4.7.5。將

標準試片KDP與CsGeBr₃、Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃、Rb_{1/2}Cs_{1/2}GeBr₃、Rb_{3/4}Cs_{1/4}GeBr₃及RbGeBr₃晶體做比較，利用公式(2.20)作擬合曲線，得到 I_o ：倍頻光飽和值，再利用公式(4.3)計算出材料的有效倍頻係數 d_{eff} 比值，此時由PL可以量測出CsGeBr₃、Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃、Rb_{1/2}Cs_{1/2}GeBr₃、Rb_{3/4}Cs_{1/4}GeBr₃及RbGeBr₃晶體在630nm的倍頻光波長上會產生吸收，所以我們量測到的值為實際總感應倍頻光乘上一個吸收項，即 $I=I_o \cdot e^{-\alpha z}$ ； I 為實際量測到的倍頻光飽和值， I_o 為不考慮吸收、散色下所量測到的總感應倍頻光強度， z 為試片厚度。因此我們除了量測厚度為0.31mm之試片外，再對CsGeBr₃、Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃、Rb_{1/2}Cs_{1/2}GeBr₃、Rb_{3/4}Cs_{1/4}GeBr₃及RbGeBr₃作了試片厚度為0.62mm的二倍頻量測，由兩種不同厚度之試片量測結果，藉此將吸收效應修正回來。經過修正後得到CGB的 α 值約為0.1324(1/mm)，R14B的 α 值約為0.1721(1/mm)，R24B的 α 值約為0.2767(1/mm)，R34B的 α 值約為0.2641(1/mm)。

再分別從已知各材料的折射率，經過計算後得到各個晶體的有效倍頻係數，見表4.1。CGB的有效倍頻係數約為KDP的11.29倍，即約為4.403(pm/v)。R14B的有效倍頻係數約為KDP的5.02倍，即約為1.958(pm/v)。R24B的有效倍頻係數約為KDP的3.86倍，即約為1.505(pm/v)。R34B的有效倍頻係數約為KDP的3.74倍，即約為1.459(pm/v)。

由粉末二倍頻的量測結果可得知，但是CGB的有效倍頻係數比文獻^[10]報導還大，顯示出我們合成之CGB的晶體其品質比文獻報導的還要好。而R14B、R24B與R34B之有效倍頻係數雖然遠低於CGB但比KDP好上許多了。至於RGB粉末晶體，雖然由Goldschmidt tolerance factor理論預測其存在有效倍頻係數，但也許倍頻效應太小，以致於在實驗過程中並未量測到。將此部分的量測結果與PL量測比較，對於有效倍頻係數而言：CsGeBr₃ > Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃ > Rb_{1/2}Cs_{1/2}GeBr₃ > Rb_{3/4}Cs_{1/4}GeBr₃ > RbGeBr₃，而對於能隙值：CsGeBr₃ > Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃ > Rb_{1/2}Cs_{1/2}GeBr₃ > Rb_{3/4}Cs_{1/4}GeBr₃ > RbGeBr₃，由上可知對於此系列的材料能隙值越高通常對應到較

高的非線性係數。

從圖 4.7.6 可看出，總感應倍頻光強度隨著 Rb 摻雜大約呈現反比下降的趨勢，這亦可做為評估此一晶體性質的一個參考

4.7.3 計算非線性光學材料之平均同調長度與基頻光和倍頻光的色散：

經由平均顆粒大小與相對應之總感應倍頻光強度關係的擬合曲線(fitting curve)可得到 A 值(此與感應倍頻光強度會在多大的平均顆粒大小位置達到飽和值有關)，見圖 4.7.1 至圖 4.7.5，此值與材料的平均同調長度(與色散)有關。一般而言，此值大約為同調長度的 7 倍($A=7 \times l_c$)。經由計算得到同調長度之值後，再利用非線性光學粉末材料之平均同調長度的定義(公式 2.2)，可以計算出基頻光($1.260 \mu\text{m}$)與倍頻光($0.630 \mu\text{m}$)的色散(dispersion)關係，結果附於表 4.7。

註^[18]：

二次非線性極化率 χ_{ijk} 與二次非線性光學係數 d_{ijk} 之關係： $d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}$ 。

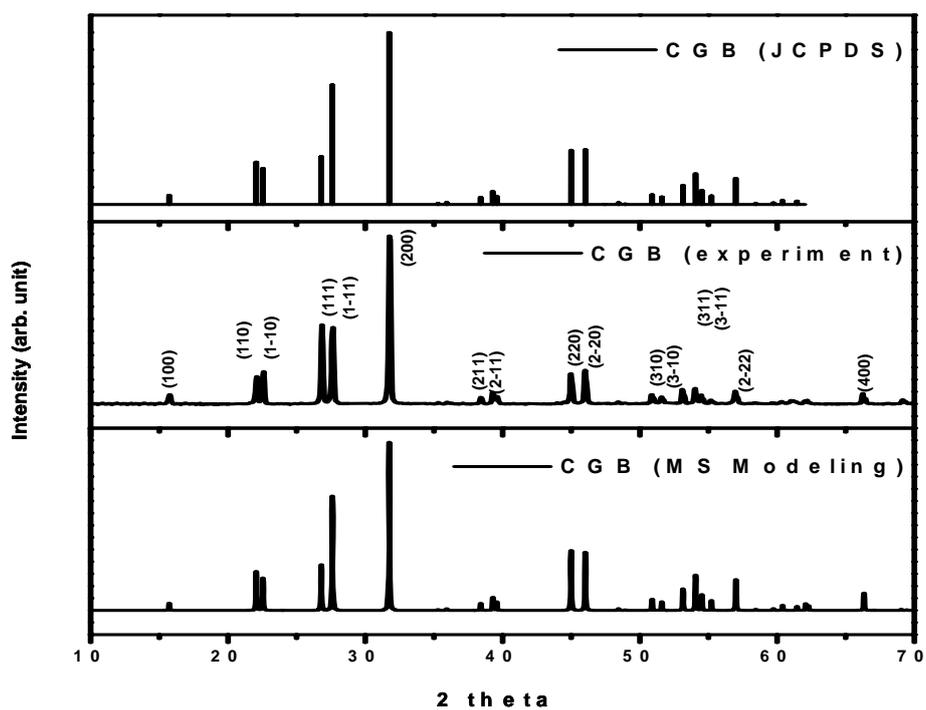


圖 4.1.1 CsGeBr₃粉末X-ray繞射結果與理論計算及資料庫比對

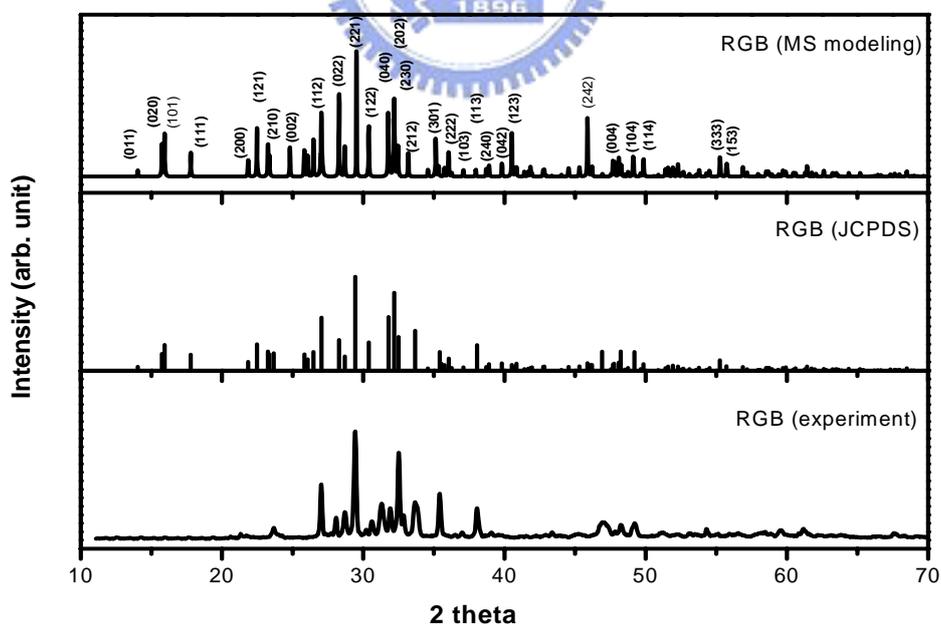


圖 4.1.2 RbGeBr₃粉末X-ray繞射結果與理論計算及資料庫比對

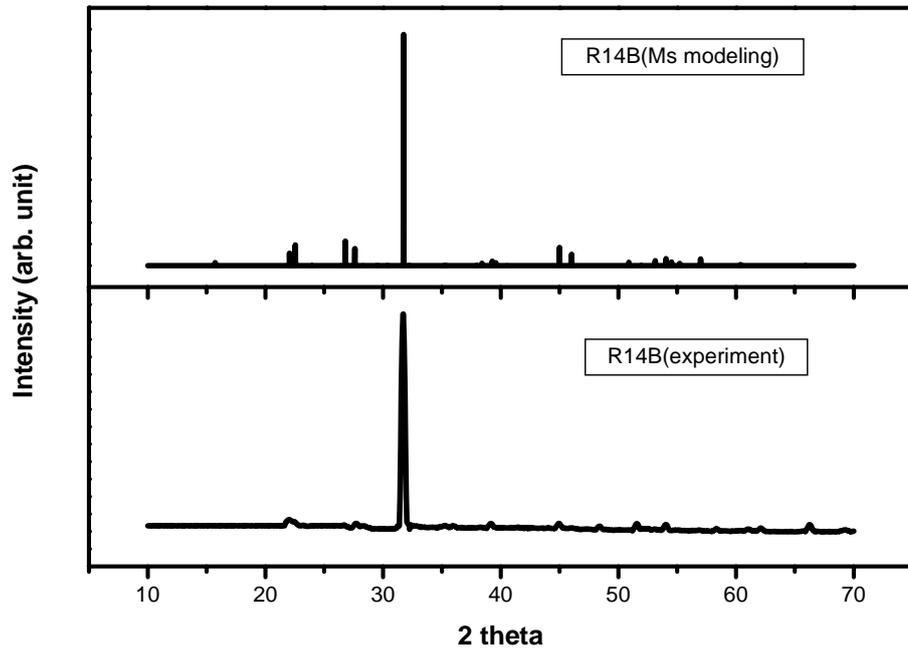


圖 4.1.3 $(\text{Rb}_{1/4}\text{Cs}_{3/4})\text{GeBr}_3$ 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算比對

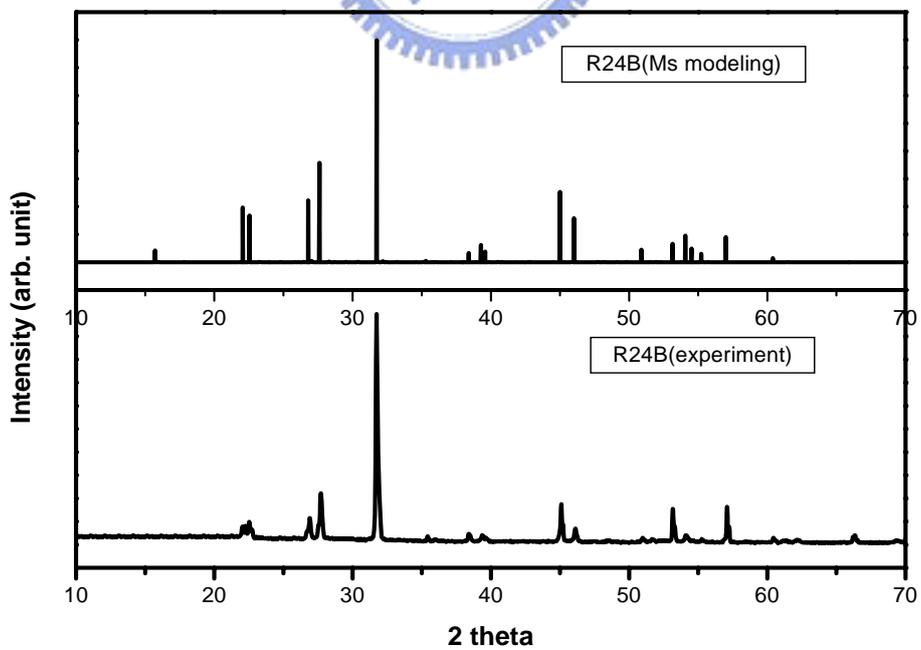


圖 4.1.4 $(\text{Rb}_{1/2}\text{Cs}_{1/2})\text{GeBr}_3$ 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算比對

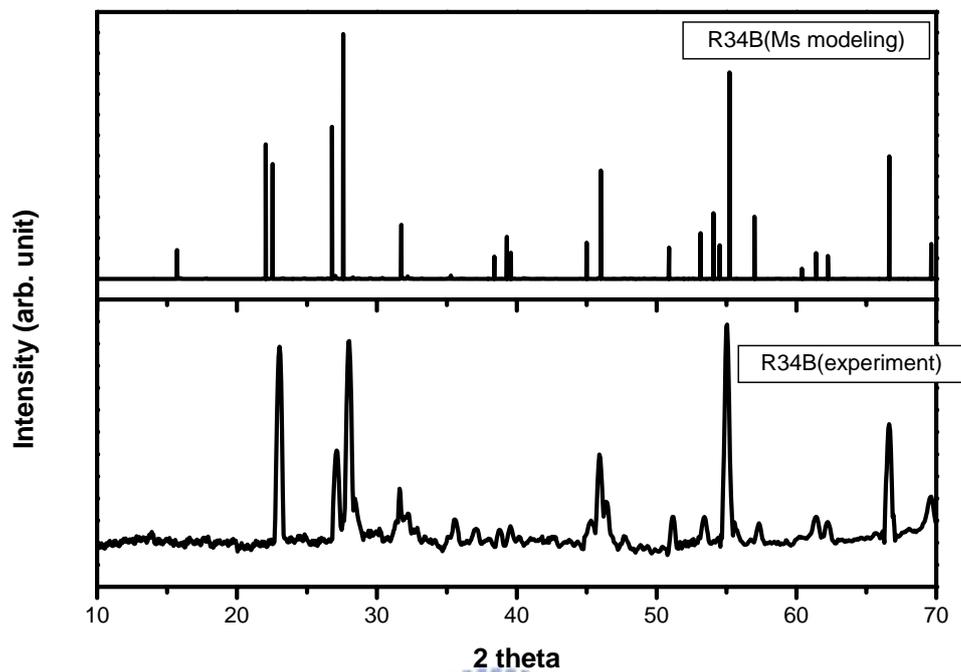


圖 4.1.5 $(\text{Rb}_{3/4}\text{Cs}_{1/4})\text{GeBr}_3$ 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算比對

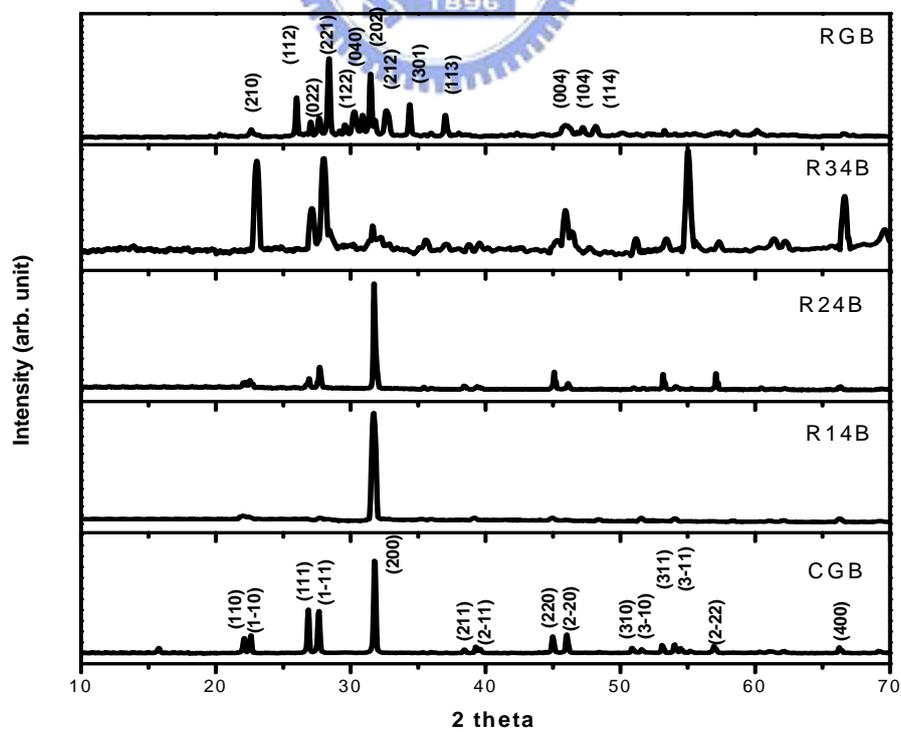


圖 4.1.6 不同比例的粉末 X-ray 繞射結果比較

peaks formula	(200)	(1-11)	(111)	(1-10)	(110)	(100)
CsGeBr₃ (CGB)	31.76	27.66	26.86	22.60	22.10	15.76
Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃	31.72	27.69	26.86	22.46	21.98	15.66
Rb_{1/2}Cs_{1/2}GeBr₃	31.70	27.70	26.90	22.52	22.04	15.50
Rb_{3/4}Ge_{1/4}Br₃	31.62	27.89	27.12	23.03	22.25	15.36
	(202)	(040)	(221)	(022)	(121)	(101)
RbGeBr₃ (RGB)	32.20	31.79	28.86	28.29	22.48	15.94

表 4.1.1 晶體粉末 X-ray 繞射各峰值對應之晶面

	CsGeBr ₃		Rb _{1/4} Cs _{3/4} GeBr ₃		Rb _{1/2} Cs _{1/2} GeBr ₃		Rb _{3/4} Cs _{1/4} GeBr ₃		RbGeBr ₃	
	Theor.	Expt.	Theor.	Expt.	Theor.	Expt.	Theor.	Expt.	Theor.	Expt.
a	5.688(R3m) 5.504(Pm3m)	5.633	5.483	5.632	5.466	5.591	5.456	5.512	8.418	8.129
b	5.688 5.504	5.633	5.483	5.632	5.468	5.591	5.456	5.512	11.388	11.249
c	5.688 5.504	5.633	5.483	5.632	5.468	5.591	5.456	5.512	7.638	7.611
α	88.30 90	88.73	88.98	88.75	90	88.76	90	89.10	90	90
β	88.30 90	88.73	88.98	88.75	89.99	88.76	90	89.10	90	90
γ	88.30 90	88.73	88.98	88.75	89.99	88.76	89.99	89.10	90	90
Ge	(0.471,0.471,0.471)		(0.495,0.497,0.493)		(0.498,0.498,0.497)		(0.500,0.499,0.499)		(0.471,0.519,0.514)	

表 4.1.2 晶格常數、夾角與中心 Ge 原子位置的理論計算與實驗值相比較

Type \ Element	Rb	Cs	Ge	Br	O	P	Total
CsGeBr ₃	0	20.32	20.51	58.17	0.46	0.54	100
Rb _{1/4} Cs _{3/4} GeBr ₃	5.1	14.5	20.04	60.02	0.22	0.12	100
Rb _{1/2} Cs _{1/2} GeBr ₃	10.03	9.23	20.07	59.76	0.46	0.45	100
Rb _{3/4} Cs _{1/4} GeBr ₃	15.06	4.59	20.18	59.42	0.41	0.34	100
RbGeBr ₃	20.16	0	20.56	58.54	0.35	0.39	100

表 4.2 不同比例的粉末 EPMA 結果比較

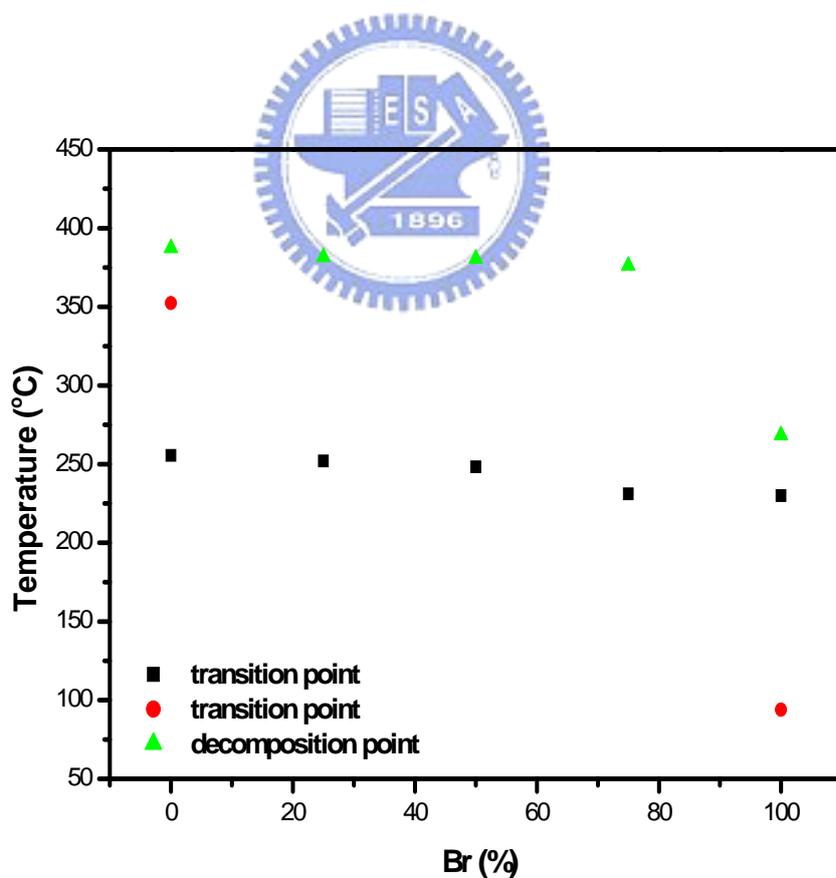


圖 4.3 相變點和分解點

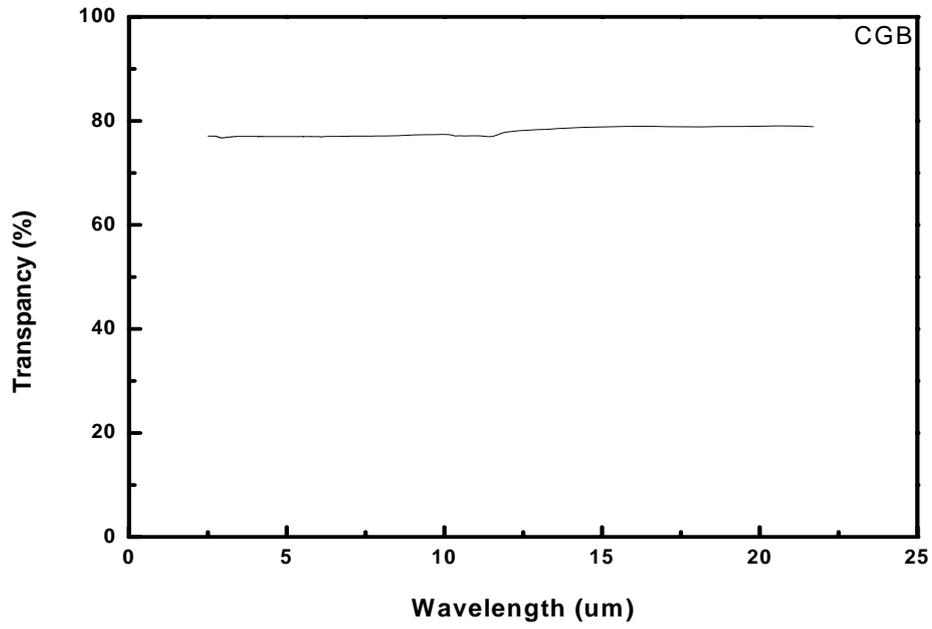


圖 4.4.1 CsGeBr₃ FTIR 穿透光譜

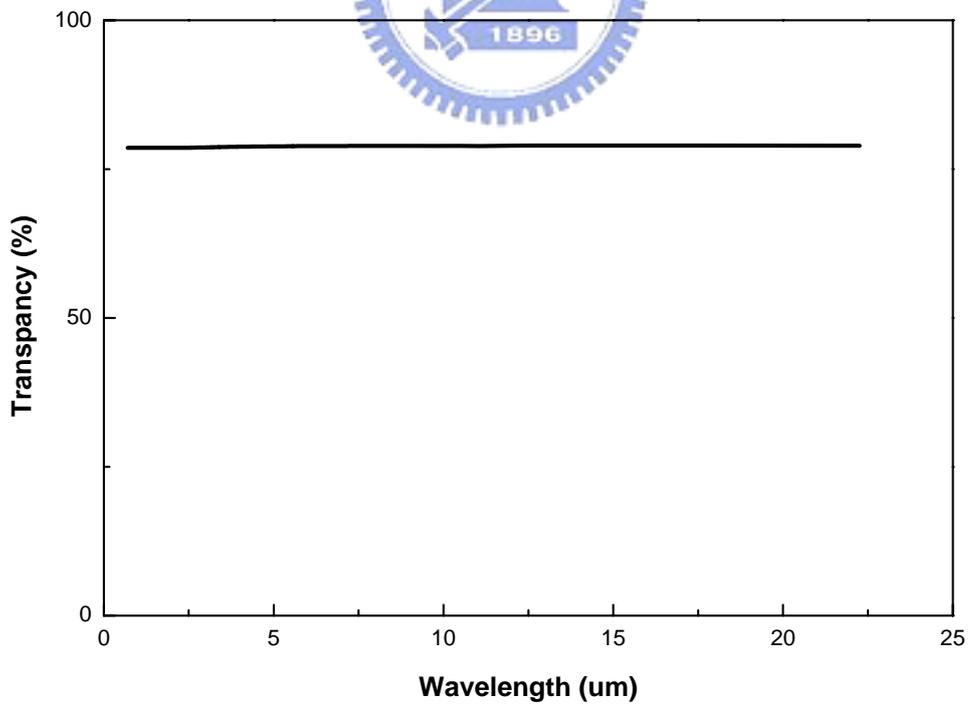


圖 4.4.2 Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃ FTIR 穿透光譜

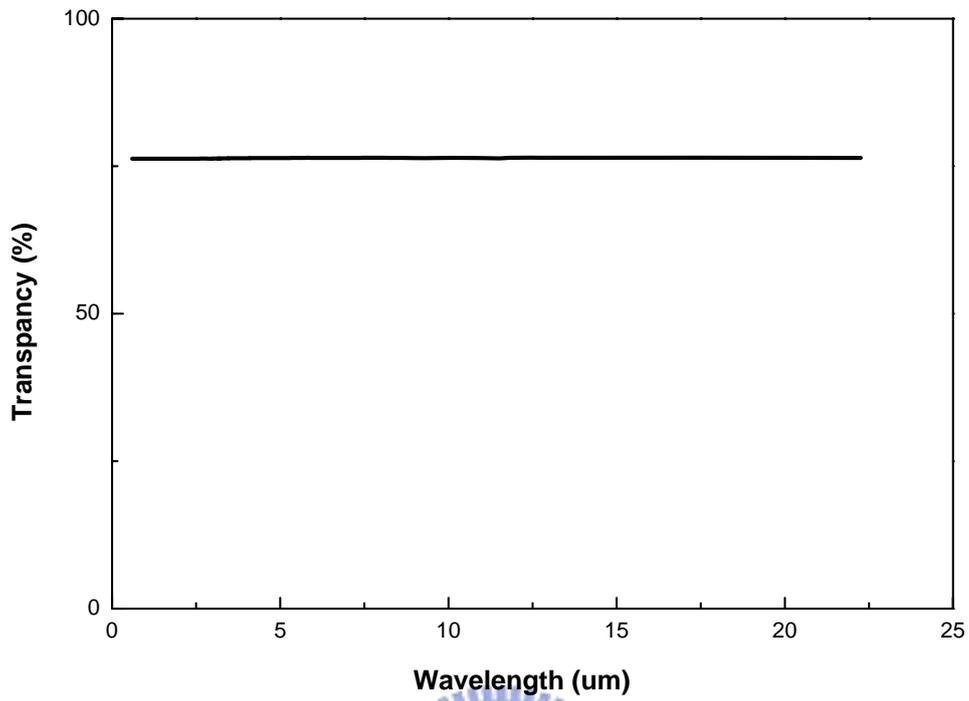


圖 4.4.3 $\text{Rb}_{1/2}\text{Cs}_{1/2}\text{GeBr}_3$ FTIR 穿透光譜

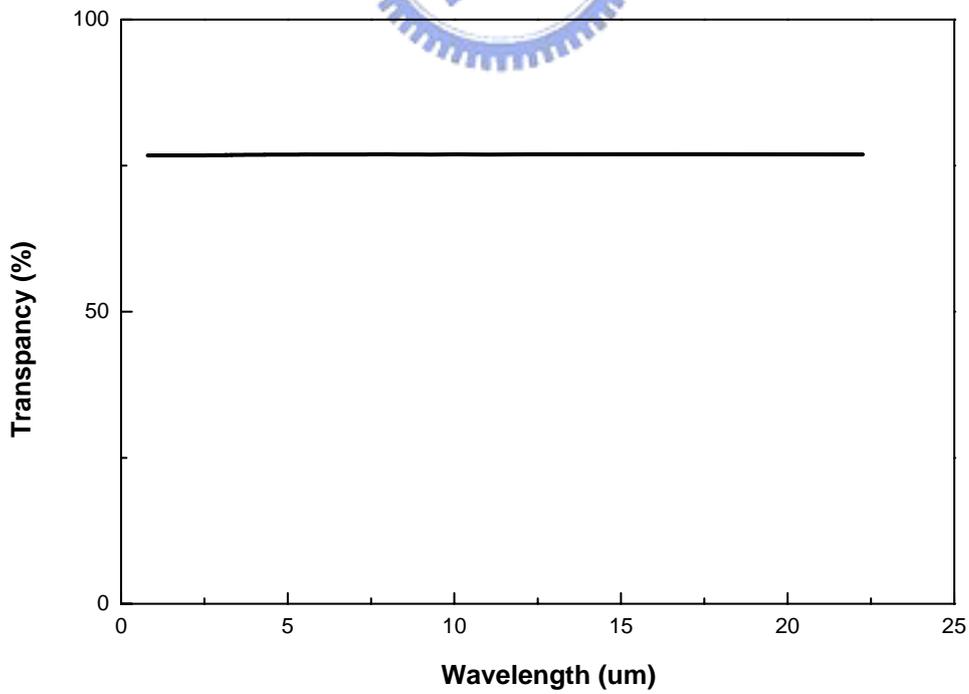


圖 4.4.4 $\text{Rb}_{3/4}\text{Cs}_{1/4}\text{GeBr}_3$ FTIR 穿透光譜

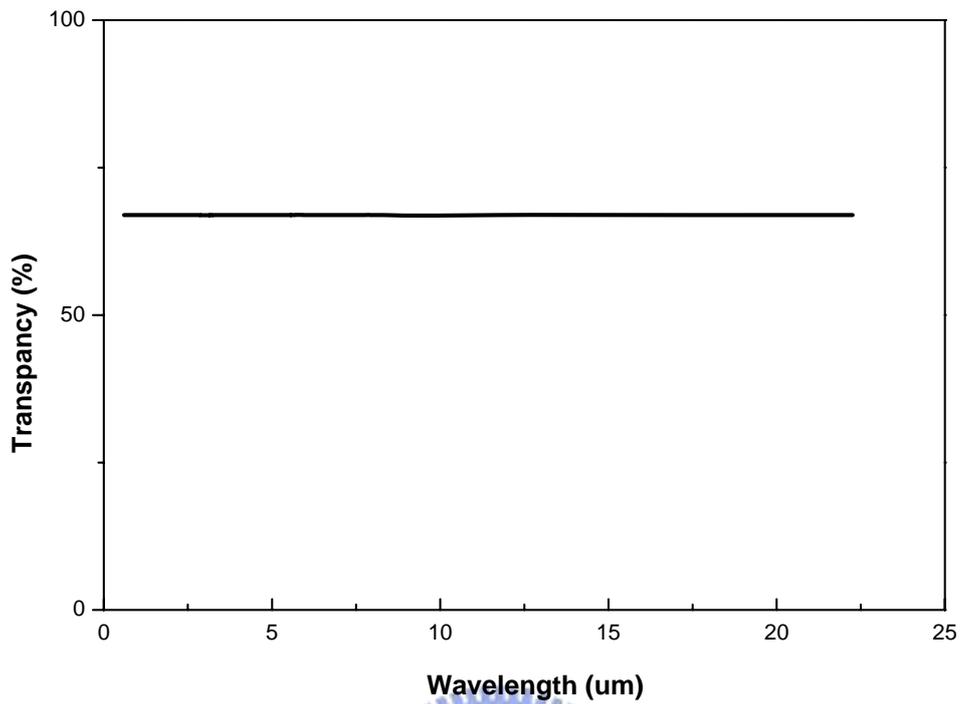


圖 4. 4. 5 RbGeBr₃ FTIR 穿透光譜

	$n_2 \omega$ (at 630nm)	R	T	R+T	吸收
CsGeBr₃	2.402	16.98%	76.5%-79%	93.48%-95.98%	4.02%-6.52%
Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃	2.306	15.61%	78.90%	94.51%	5.49%
Rb_{1/2}Cs_{1/2}GeBr₃	2.291	15.39%	76.39%	91.78%	8.22%
Rb_{3/4}Cs_{1/4}GeBr₃	2.277	15.19%	76.95%	92.14%	7.86%
RbGeBr₃	1.948	10.34%	66.96%	77.30%	22.70%

表 4. 4 不同成分比例的粉末反射、透射及吸收的比較

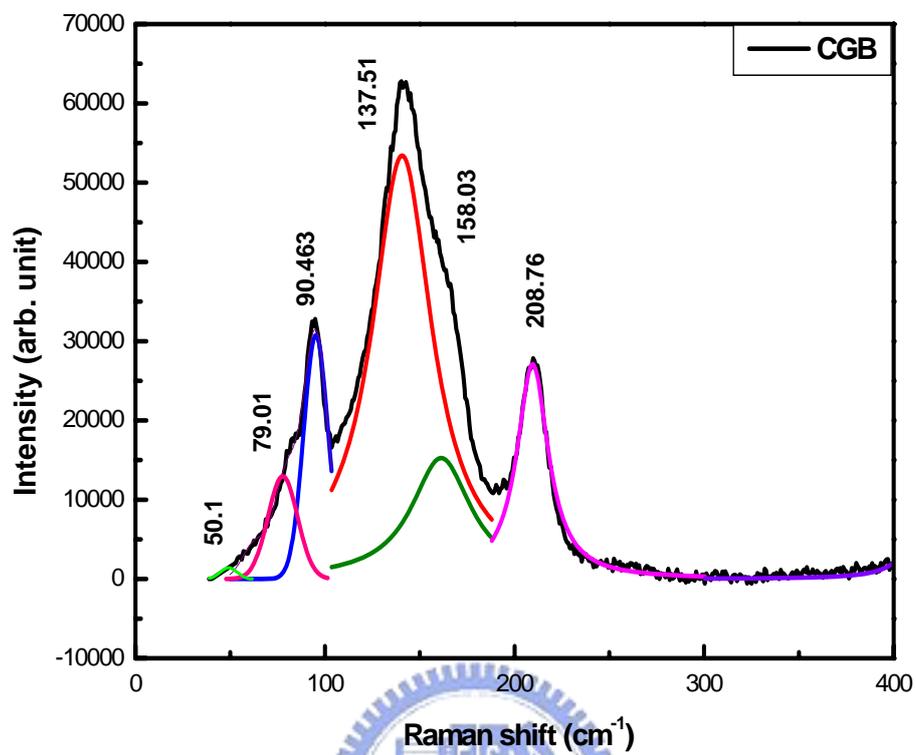
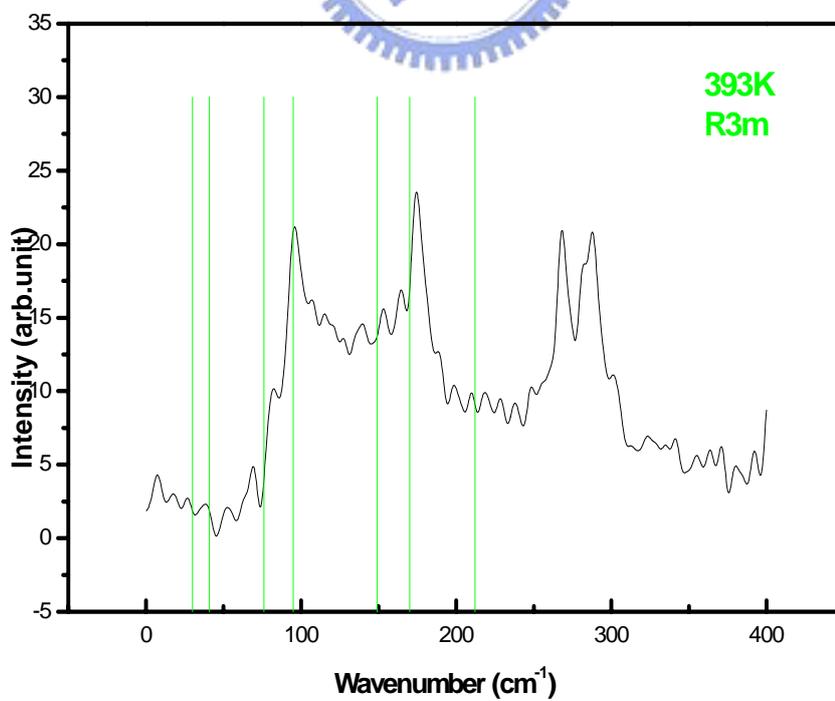
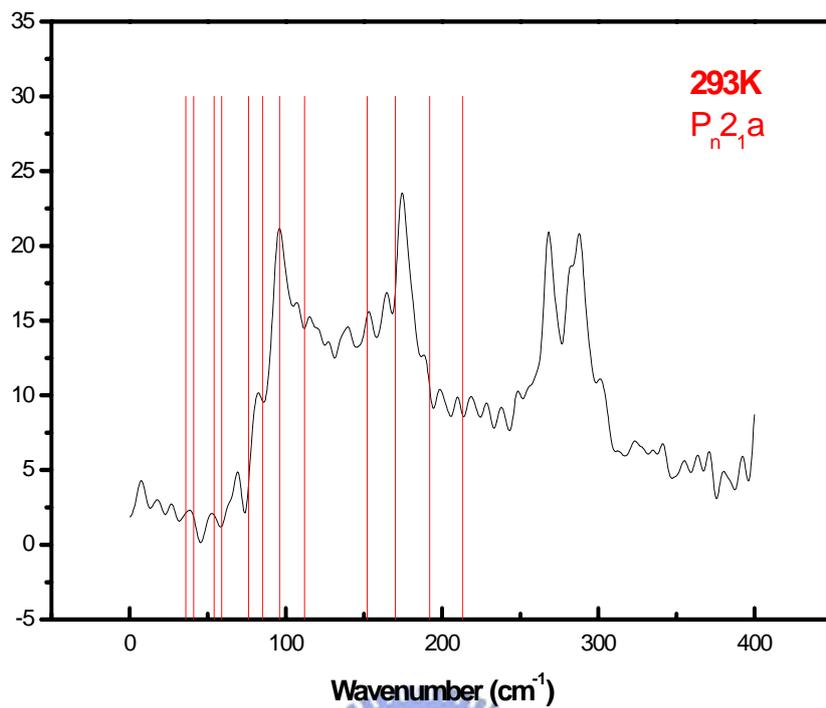


圖 4.5.1 CsGeBr₃ 拉曼光譜圖

Experiment	Ref(7)
50.1	49(w)
79.01	77(m)
90.46	91(s)
137.51	139(vs)
158.03	160(1s)
208.76	210(s)

表 4.5.1 CsGeBr₃ 拉曼比較表



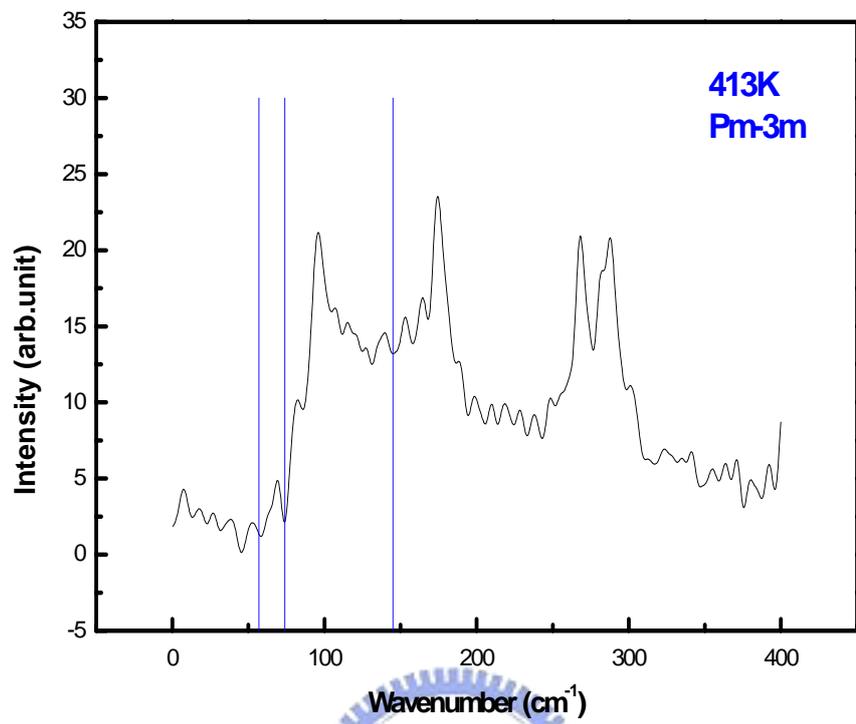


圖 4.5.2 RbGeBr₃ 拉曼光譜圖與文獻低、中、溫相相比較

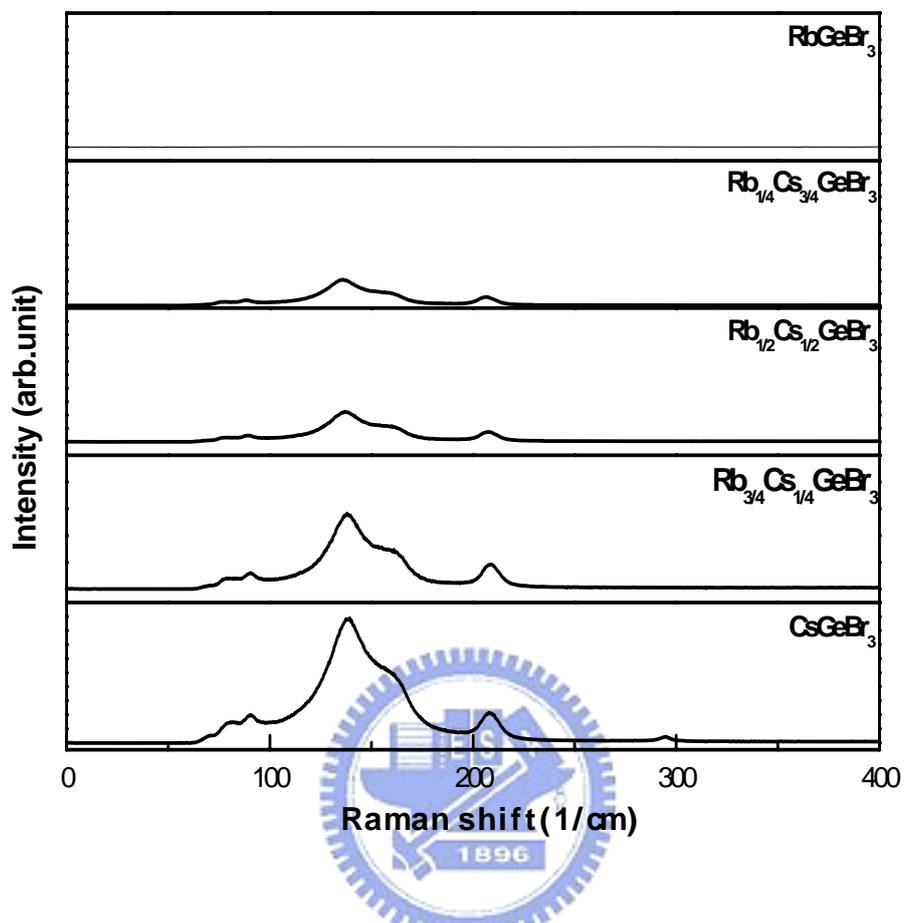


圖 4.5.3 不同成分比例下的拉曼光譜圖

	A	B	Vs	Br	E	E
CsGeBr_3	79.007	90.463	137.51	158.03	208.76	50.1
$\text{Rb}_{1/4}\text{Cs}_{3/4}\text{GeBr}_3$	79.402	90.068	137.59	158.18	208.74	50.22
$\text{Rb}_{1/2}\text{Cs}_{1/2}\text{GeBr}_3$	78.942	90.359	137.58	158.19	208.77	50.27
$\text{Rb}_{3/4}\text{Cs}_{1/4}\text{GeBr}_3$	79.007	90.068	137.4	158.08	208.64	50.33
RbGeBr_3						

表 4.5.2 不同成分比例的拉曼比較表

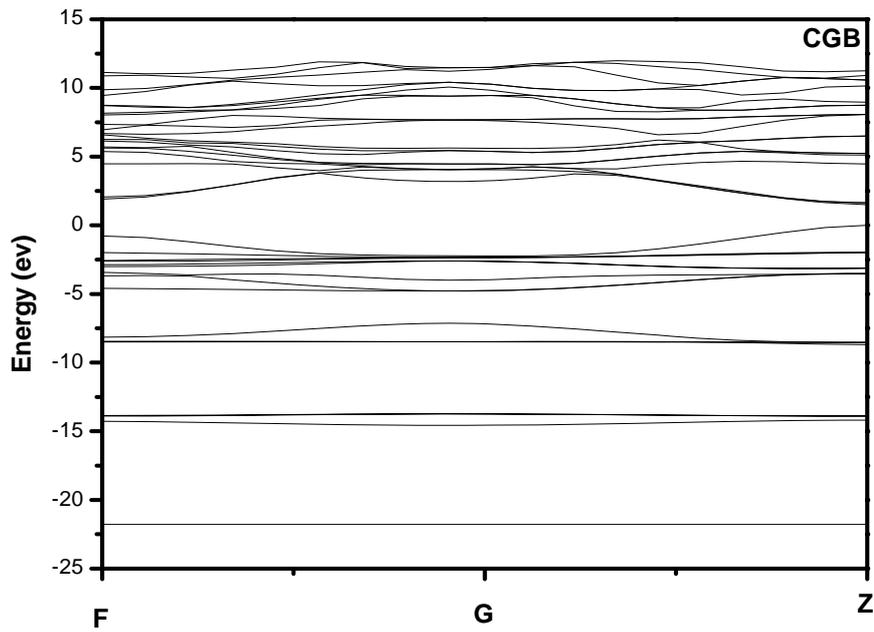


圖 4.6.1 使用CASTEP計算CsGeBr₃(R3m)電子能帶結構圖

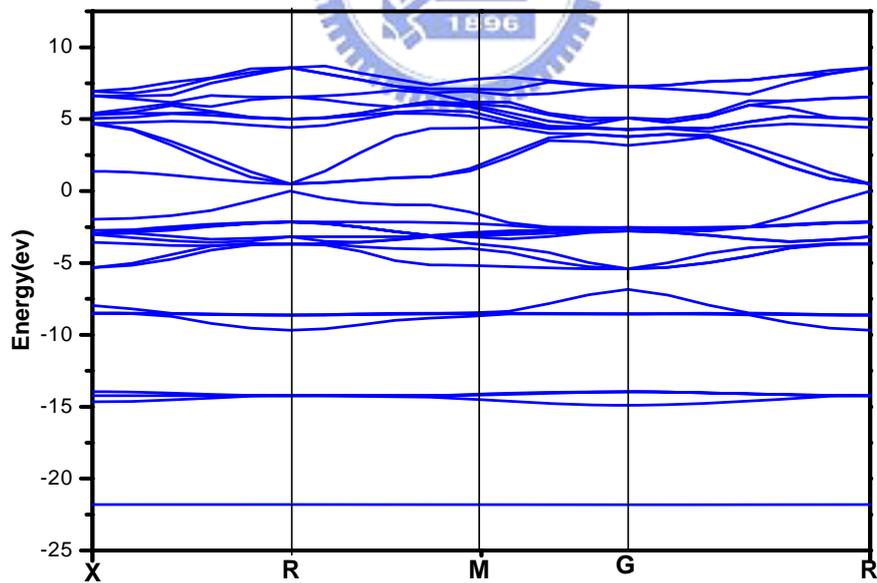


圖 4.6.2 使用CASTEP計算CsGeBr₃(Pm-3m)電子能帶結構圖

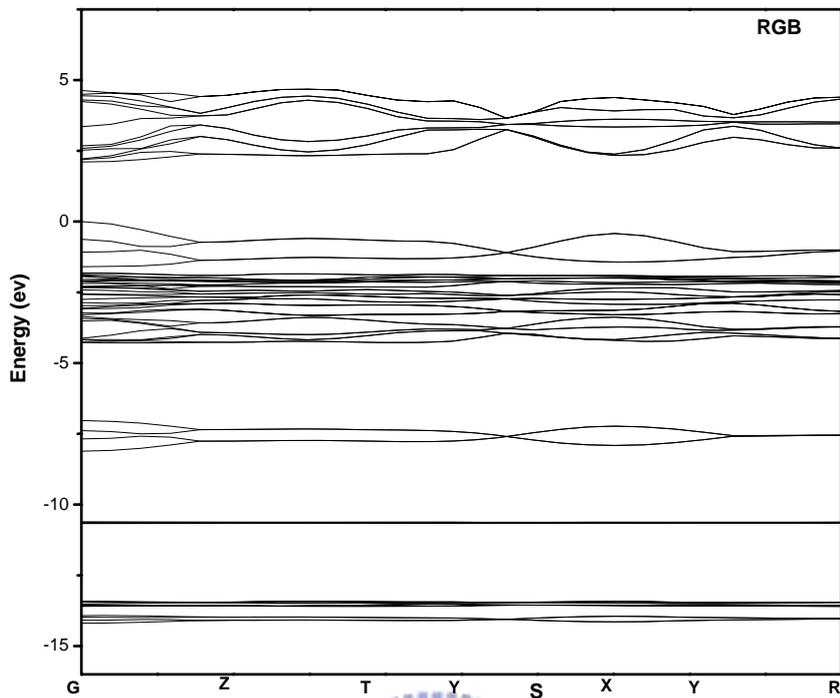


圖 4.6.3 使用CASTEP計算RbGeBr₃(Pn21a)電子能帶結構圖

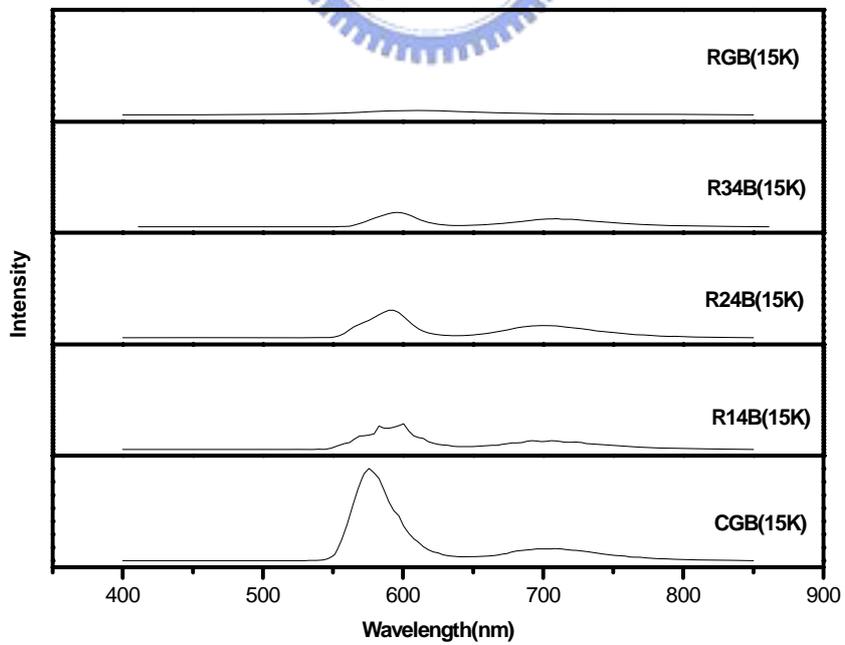


圖 4.6.4 不同成分比例的 PL 量測-15K

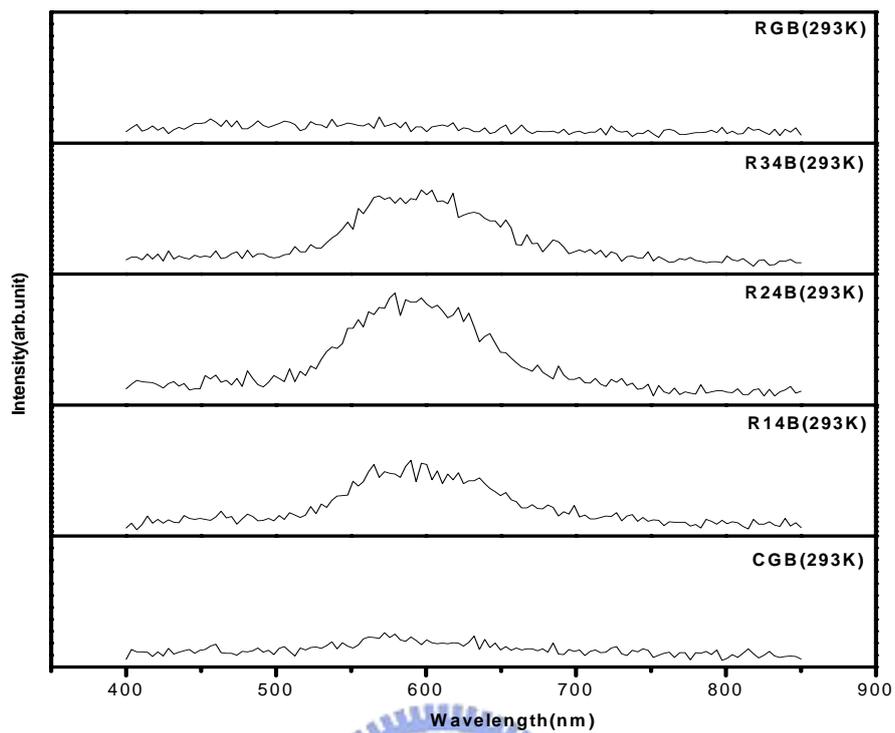


圖 4.6.5 不同成分比例的 PL 量測-293K

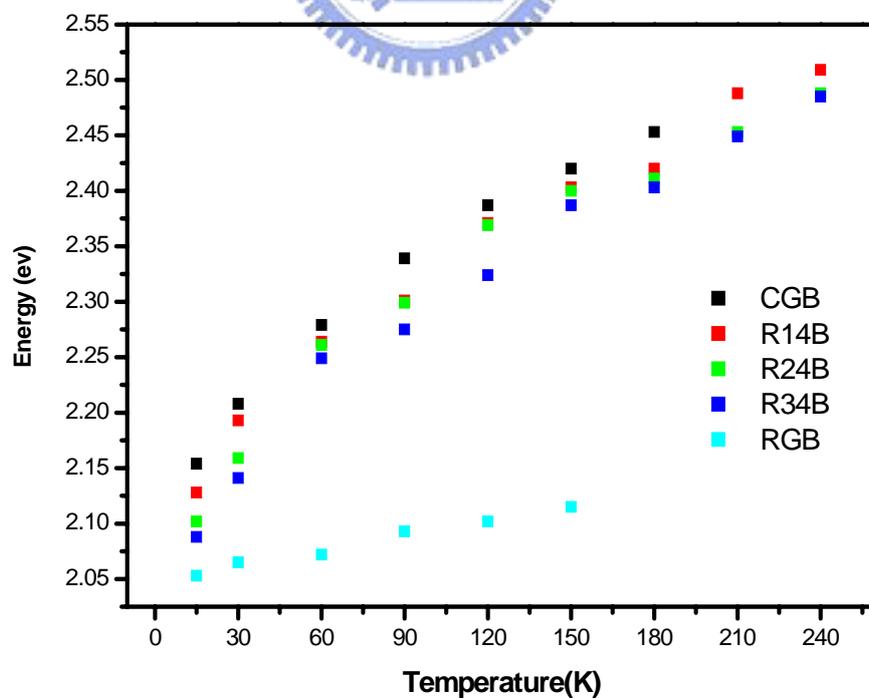


圖 4.6.6 Photon Energy 隨溫度變化關係圖

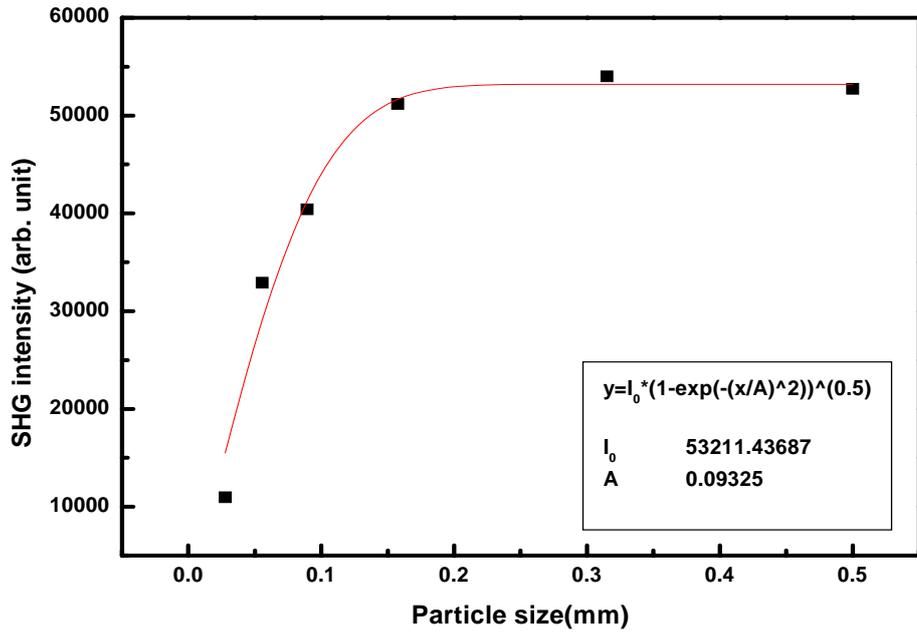


圖 4.7.1 KDP 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係

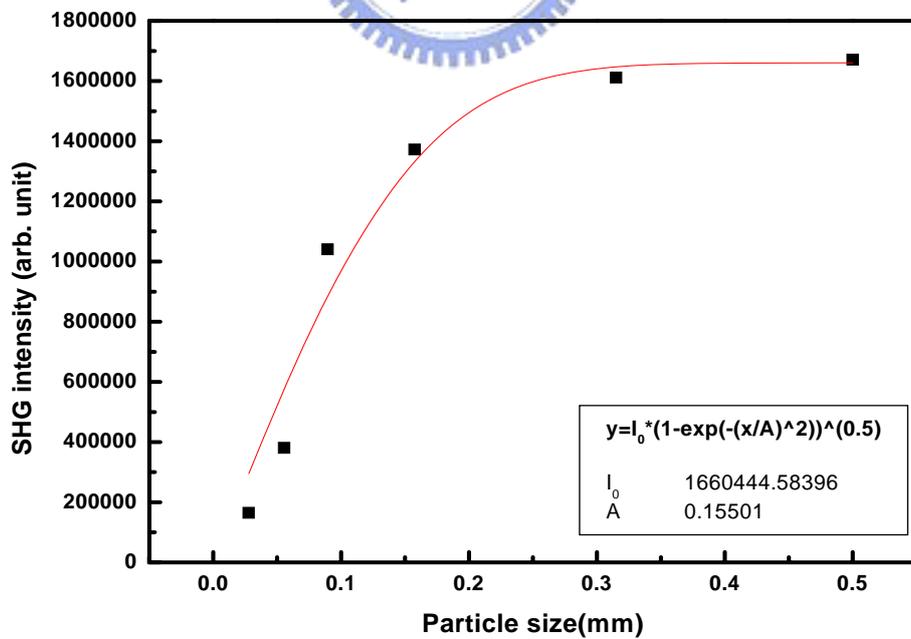


圖 4.7.2 CsGeBr₃ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係

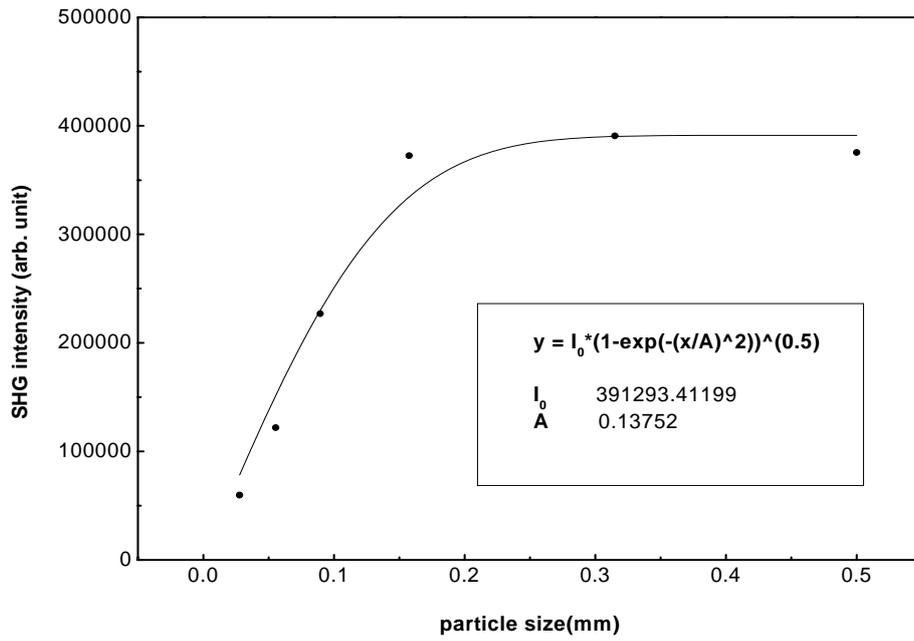


圖 4.7.3 Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係

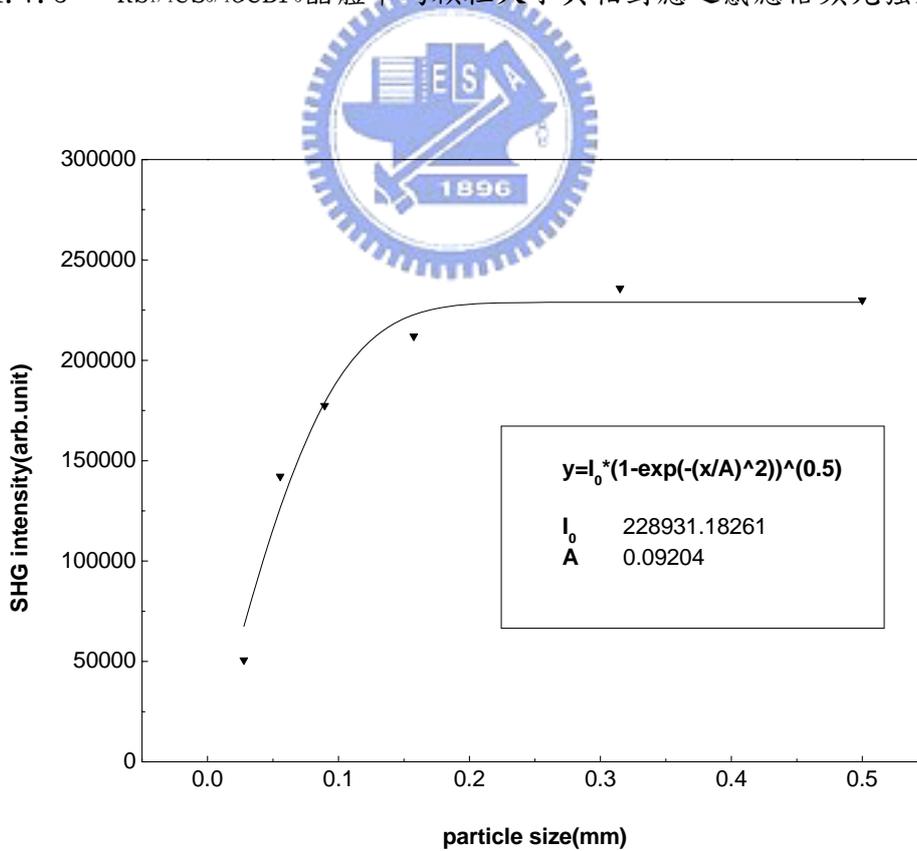


圖 4.7.4 Rb_{1/2}Cs_{1/2}GeBr₃ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係

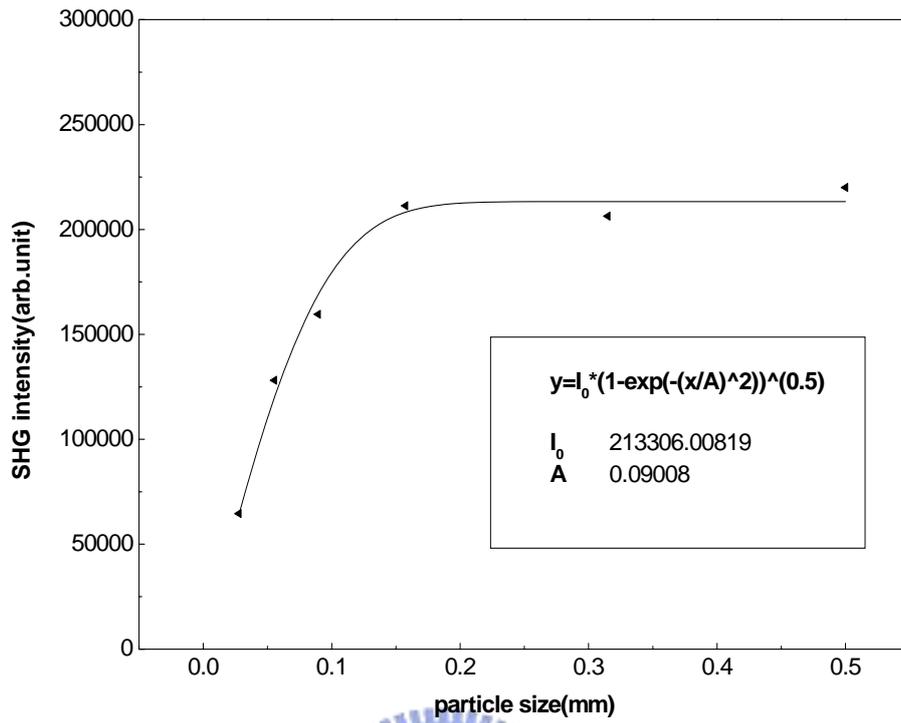


圖 4.7.5 $\text{Rb}_{3/4}\text{Cs}_{1/4}\text{GeBr}_3$ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係

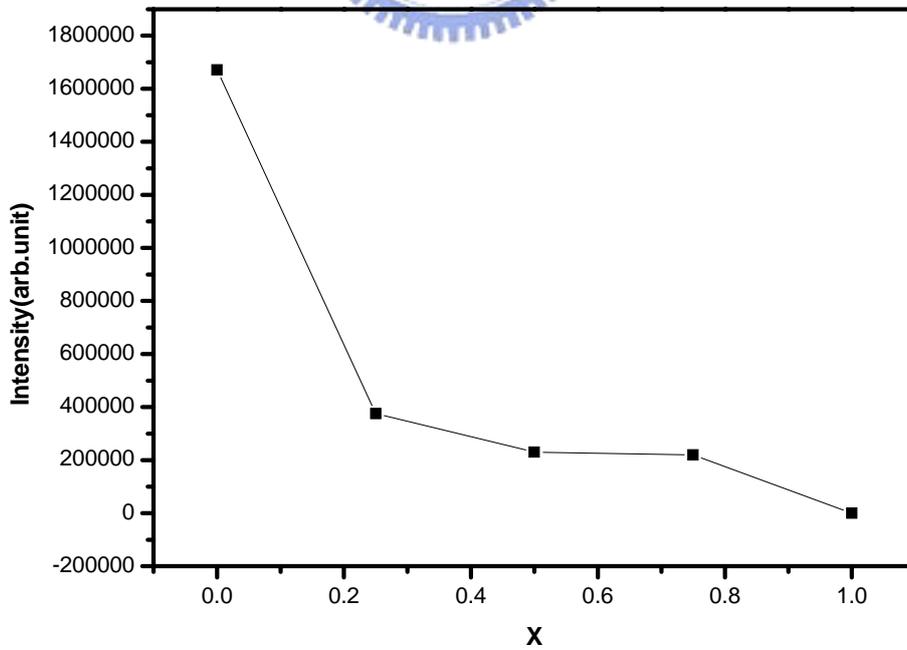


圖 4.7.6 Rb 含量與感應倍頻光強度的關係

	$n(\lambda = 630\text{nm})$	α (1/mm)	d _{eff} /dKDP	d _{eff} (pm/V)	l _c (mm)
KDP	1.5		1	0.39	0.01332
CsGeBr₃	2.402	0.1324	11.29	4.403	0.02214
Rb_{1/4}Cs_{3/4}GeBr₃	2.306	0.1721	5.02	1.958	0.01965
Rb_{1/2}Cs_{1/2}GeBr₃	2.291	0.2767	3.86	1.505	0.01315
Rb_{3/4}Cs_{1/4}GeBr₃	2.277	0.2641	3.74	1.459	0.01287
RbGeBr₃	1.948				

表 4.7 晶體粉末的光學特性表



第五章 結論

近來，CsGeBr₃是一個被研究用在紅外光倍頻的材料，本實驗以化學反應法成功使用Rb進行陽離子取代並合成出晶體，並將晶體研磨成粉末，量測出其有效倍頻光轉換係數。經由第三章及第四章的結果與討論得到以下幾點結論：

1. 由 X-ray 及 EPMA 的分析可知，實驗成功的合成品體。
2. 由粉末二倍頻量測，我們得知(Rb_xCs_{1-x})GeBr₃，X = 0、0.25、0.5、0.75、1。材料有效倍頻光轉換係數大約是 KDP 的 11.29 倍、5.02 倍、3.86 倍及 3.74 倍，且是可相位匹配之晶體，而RbGeBr₃並未量測到有效倍頻光轉換係數。
3. (Rb_xCs_{1-x})GeBr₃，X = 0、0.25、0.5、0.75 的紅外光穿透範圍可由 0.7μm 一直到 22.5μm 甚至更遠且穿透率可達 80%，而RbGeBr₃由 0.7μm 一直到 22.5μm 的穿透率約 68%。
4. 由 DSC、TGA 的資料可以知道晶體之分解點和相變點，拉曼光譜可以觀察到陰離子團的 stretched 及 anti-stretched modes。

從上述的檢測當中我們可以發現，對CsGeBr₃進行陽離子取代，晶體可以保有相當大的倍頻係數(>1pm/v)，而且在紅外光區也有相當大的穿透率。我們也預測經過Rb原子取代後，可以較容易成長出單晶晶體，並改善CsGeBr₃易潮解的特性，所以未來我們可以嘗試去成長出單晶晶體，並且再深入研究晶體的發光特性，對其發光機制能夠有更深入的見解，以期待能夠完整正確的說明其物理特性。

參考文獻

- [1] G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer in Optical Sciences Vol.64 (Springer-Verlag, Berlin, 1991)
- [2] Qingtian Cu, Qiwei Pan, Xiangwen Wu, Wei Shi, Changshui Fang, "Study on a new IR nonlinear optics crystal CsGeCl₃", Journal of Crystal Growth 212, 605 (2000)
- [3] J. D. Feichtner and G. W. Roland, Appl. Opt. 11, 993 (1972)
- [4] M. Hagemann, H.-J. Weber, "Are ternary halides useful materials for nonlinear optical applications", Applied physics A 63.67-74(1996)
- [5] J. Y. Huang, Molecular Engineering Studies of Nonlinear Optical Materials: Design and Characterization, NSC 85-2112-M-009-030 (1996), NSC 86-2112-M-009-018 (1997)
- [6] N.C. Fernelius, progr. Crystal growth characterization 28, 275(1994)
- [7] D. H. Auston, et al., Research on NLO materials: an assesment, Appl. Opt. 26, 211 (1986).
- [8] W. R. Cooks, Jr. And Ianinni, Final Technical Report, Project No. FY1457-87-03016, AFWAL/MLPO, Wright-Patterson AFB, OH(1987).
- [9] G. Thiele, H.W. Rotter, K.D. Schmidt, Z. anorg. Allg. Chem. 545, 148(1987)
- [10] L.C. Tang, J.Y. Huang, C.S. Chang, M.H. Lee, L.Q. Liu, "New infrared nonlinear optical crystal CsGeBr₃ : Synthesis, structure and powder second-harmonic generation properties", J. Phys.: Condens. Matter 17, 7275 (2005)

- [11] S. K. Kurtz, T. T. perry, "A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials", *J. Appl. Phys.* 39,3798(1968)
- [12] W. K. Chen, C. M. Cheng, J. Y. Huang, W. F. Hsieh, T. Y. Tseng, "Study of linear and nonlinear optical properties of distorted Ti-O₆ perovskite structure in Ba_xSr_{1-x}TiO₃", *journal of physics and chemistry of solids* 61, 969-977 (2000)
- [13] 汪建銘主編,材料分析,第三版, 出版, 中國材料學會
- [14] U. SchWarz, H. Hillebrecht, M. Kaupp, K. Syassen, H. G. von Schnering, "Pressure-Induced Phase Transition in CsGeBr₃ Studied by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy", *Journal of solid state chemistry* 118,20-27 (1995)
- [15] D. K. Seo, N. Gupta, M. H. Wangbo, H. Hillebrecht, G. Thiele, "Pressure-Induced Changes in the Structure and Band Gap of CsGeX₃ (X = Cl, Br) Studied by Electronic Band Structure Calculations", *Inorg. Chem.* 37, 407-410 (1998)
- [16] U. SchWarz, F. Wanger, K. Syassen, H. Hillebrecht, "Effect of pressure on the optical-absorption edges of CsGeBr₃", *Physical Review B* 53, 19 (1996)
- [17] 陳嘉雄, 交通大學光電工程研究所 93 學年度碩士論文
"Optical Properties of the New Infrared Nonlinear Optical Crystal CsGeBr₃"
- [18] 電子與光電子材料 朱建國編著
- [19] 光電子技術基礎 彭江浔 編著 儒林出版社

- [20] 王耀堂, 交通大學光電工程研究所 95 學年度碩士論文
The Optical Properties of Nonlinear Optical Crystal
 $\text{CsGe}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$
- [21] G. THIELE , H. W. RPTTER und K. D. SCHMIDT Die Kristallstrukturen
und Phasetransformation von RbGeBr_3 Z. anorg. Chem. 559(1988)
7-16

