

國立交通大學
光電工程學系 光電工程研究所
碩士論文

合成非線性光學材料 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ 及光學性質之研究

(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)

Synthesis and Optical Properties of Non-Linear
Optical Material $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$

(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)

研究生:王家軒 Chia-Hsuan Wang
指導教授:張振雄 Chen-Shiung Chang

中華民國九十六年七月

合成非線性光學材料 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ 及光學性質之研究

($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Synthesis and Optical Properties of Non-Linear

Optical Material $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$

($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

研究生：王家軒 Student: Chia-Hsuan Wang

指導教授：張振雄 Advisor: Chen-Shiung Chang



A Thesis

Submitted to Institute of Electro-Optical Engineering College of
Electrical Engineering and Computer Engineering National Chiao Tung
University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree
of Master in Electro-Optical Engineering.

July 2007 Hsin-chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

合成非線性光學材料 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ 及光學性質之研究

($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Synthesis and Optical Properties of Non-Linear

Optical Material $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$

($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

研究生：王家軒 Student: Chia-Hsuan Wang

指導教授：張振雄 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(Perovskite)之三元鹵化物是目前頗受注意的紅外線非線性光學材料。我們利用化學合成法成功的合成出非線性材料 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ ($x=0、0.25、0.5、0.75、1$)，並對其進行一系列的的特性量測。

從XRD、EPMA量測鑑定， $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ 晶體在 $x=0$ 以及 $x=1$ 時，確實與文獻上和資料庫或理論模擬的結果相當符合，且在 $x=0.25、0.5、0.75$ 時顯示出結構有漸變的趨勢，且由吸收光譜的結果可知此系列的晶體能隙值也都隨著摻雜的比例不同而改變，藉此可調變晶體能隙值，相對應改善晶體之光破壞閾值。晶體藉著FTIR、拉曼光譜量測結果顯示出通光範圍約為 $2.5\sim 46\mu\text{m}$ ，並由吸收光譜的量測顯示，在 $0.31\mu\text{m}$ 之後的吸收值急劇下降，代表這一系列的晶體確實具有非常寬廣的通光範圍。由粉末二倍頻量測(SHG)得知晶體之有效非線性係數約為 1.4 pm/V ，約為KDP的3~4倍。

另外，在理論上我們也利用第一原理的計算評估，計算出此系列晶體之XRD圖以及部分的電子能帶結構，並將計算出之結果與實驗數據作一比較。

Synthesis and Optical Properties of Non-Linear

Optical Material $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$

($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Student: Chia-Hsuan Wang

Advisor : Chen-Shiung Chang

Institution of Electro-Optical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

We have successfully synthesized the new nonlinear optical material $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) by using the chemical synthesis method.

From the results of XRD and EPMA, we prove that RbGeCl_3 ($x=1$) and CsGeCl_3 ($x=0$) have a perfect match with the results from reference and JCPDS or ab initio (MS Modeling). And the results of $x=0.25, 0.5, 0.75$ reveal that there are different structure in every component. From the results of absorption spectrum, the energy-gap are changed in every component, by this we can adjust the damage threshold of the crystals.

The FTIR, Raman and absorption spectra show that the transparency range of the crystal is from $0.31\sim 46\mu\text{m}$. According to the powder second harmonic generation signals, we obtain the powder nonlinear effective coefficient ($\sim 1.4\text{pm/V}$) and is about 4 times of the KDP.

誌謝

兩年來學習的經驗讓我成長許多，許多歡樂的時間就是這樣過了，一切的一切都留在我最美好的記憶中，但還是要一一點名以示感謝，首先感謝張振雄教授的諄諄教誨，不厭其煩的指導我，不論是學業上或是人生上的大道理，都讓我得到啟發性的思考，同時也感謝謝文峰教授在 meeting 上的指導以及實驗儀器的提供，讓我不論在理論或實作的部分都可以獲得十分充沛的幫助，另外要感謝黃中焄老師提供寶貴的儀器讓我得以完成實驗。

感謝指導我的唐立權學長，在百忙之中還大力幫忙我解決實驗上的問題，另外還有謝文峰老師實驗室的黃董、楊松、國峰、小豪...等學長們給我許多實驗上的建議與幫助。再來是我最親愛的同學們：包括個性老實偏偏又心術不正的大師兄，邏輯好、會不小心臭臉的小昭，可愛伶俐、活潑且充滿爆發力的馨文，行事果斷(衝動?)的猛姜，思想邪惡、愛隱藏自己但對朋友很有義氣的郭晉嘉，很會照顧人且溫柔又 elegant 的明容，感性且天天充滿著開朗朝氣、很關心別人的穎書，作風阿莎力的魅力王--玫丹，感謝你們充實了我的生命，在我水深火熱之時還可以保有一處讓我完全拋卻煩惱的樂土。另外還有從高中、大學時代就一直在我身邊的禿頭 KI、小夫、蛇、亞諭、秀娟、八片以及育德和張平，感謝你們陪我度過我這段人生中

的喜怒哀樂，希望這一段日子所培養出來的默契和友誼可以永遠的發展下去。

最後感謝我最偉大的父母親和老姊，你們的幫忙與照顧以及無形的支持鼓勵，是我完成這個階段的學業並且朝另一個更大階段前進的原動力，我真的十分感謝你們。

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	v
表目錄	viii
圖目錄	ix
第一章 研究背景介紹	1
1.1 概述	1
1.2 非線性材料在紅外線波段運用介紹	1
1.3 研究內容與動機	3
第二章 實驗架設與原理	7
2.1 X光繞射(XRD, X-ray diffraction)	7
2.2 電子微探儀(EPMA)的量測	7
2.3 微差掃描熱卡計(DSC)	7
2.4 紅外光光譜分析(FTIR)	7
2.5 紫外及可見光吸收光譜量測	8
2.6 拉曼散射(Raman scattering)	8

2.6.1	拉曼散射原理	8
2.6.2	拉曼散射光譜儀	10
2.7	結晶粉末的非線性光學原理	11
2.7.1	簡介	11
2.7.2	量測原理	11
2.7.3	結晶粉末之總倍頻效應	12
2.7.4	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	13
2.7.5	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	15
2.7.6	二倍頻實驗設計	19
2.7.7	二倍頻實驗裝置圖	20
第三章	晶體粉末的合成製備	22
3.1	化學合成方法配製晶體粉末	22
第四章	成長 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)晶體的結果與討論	25
4.1	粉末 X-ray 量測結果	25
4.2	電子微探儀(EPMA)量測結果	26
4.3	DSC 量測結果	27

4.4	FTIR 量測結果.....	27
4.5	可見及紫外光吸收光譜量測結果.....	28
4.6	拉曼光譜量測結果.....	28
4.7	二倍頻實驗結果與分析.....	29
4.7.1	總感應倍頻光強度與平均顆粒大小的關係.....	29
4.7.2	計算非線性材料之有效倍頻係數.....	30
第五章	結論.....	49
	參考文獻.....	50



表 目 錄

表 1.1 常見的 IR 非線性光學晶體.....	5
表 1.2 G. Thiele 實驗結果.....	6
表 4.1.1 晶體粉末 X-ray 繞射各峰值對應之晶面.....	32
表 4.1.2 晶體粉末 X-ray 繞射各摻雜比例結構參數表.....	35
表 4.2.1 EPMA.....	36
表 4.4.1 CGC、R14C、R24C、R34C、RGC FTIR.....	39
表 4.5.1 CGC、R14C、R24C、R34C、RGC Bandgap.....	42
表 4.6.1 CsGeCl ₃ 拉曼比較表.....	43
表 4.6.2 晶體粉末拉曼光譜比較表.....	45
表 4.7.1 晶體粉末的光學特性表.....	48

圖目錄

圖 1.1	理想鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞示意圖.....	3
圖 1.2	CsGeCl ₃ 之單位晶胞(R3m)示意圖.....	3
圖 1.3	RbGeCl ₃ 之單位晶胞(P2 ₁ /m)示意圖.....	4
圖 1.4	RbGeCl ₃ 之結晶圖.....	4
圖 2.1	拉曼散射示意圖.....	9
圖 2.2	拉曼散設實驗裝置圖.....	10
圖 2.3	反射式二倍頻量測Bi ₂ TeO ₅ 顆粒大小與總感應倍頻光強度結果.....	12
圖 2.4	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.....	17
圖 2.5	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.....	20
圖 2.6	二倍頻裝置圖.....	21
圖 3.1	初結晶流程圖.....	23
圖 3.2	再結晶流程圖.....	24
圖 4.1.1	CsGeCl ₃ 粉末X-ray繞射結果與理論計算及資料庫比對.....	32
圖 4.1.2	(Rb _{0.25} Cs _{0.75})GeCl ₃ 粉末X-ray繞射結果與理論計算比對.....	33

圖 4.1.3	(Rb _{0.5} Cs _{0.5})GeCl ₃ 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算比對	33
圖 4.1.4	(Rb _{0.75} Cs _{0.25})GeCl ₃ 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算比對	34
圖 4.1.5	RbGeCl ₃ 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算及資料庫比對	34
圖 4.3.1	相變圖	36
圖 4.4.1	CsGeCl ₃ FTIR 穿透光譜	37
圖 4.4.2	(Rb _{0.25} Cs _{0.75})GeCl ₃ FTIR 穿透光譜	37
圖 4.4.3	(Rb _{0.5} Cs _{0.5})GeCl ₃ FTIR 穿透光譜	38
圖 4.4.4	(Rb _{0.75} Cs _{0.25})GeCl ₃ FTIR 穿透光譜	38
圖 4.4.5	RbGeCl ₃ FTIR 穿透光譜	39
圖 4.5.1	CsGeCl ₃ 吸收光譜	40
圖 4.5.2	(Rb _{0.25} Cs _{0.75})GeCl ₃ 吸收光譜	41
圖 4.5.3	(Rb _{0.5} Cs _{0.5})GeCl ₃ 吸收光譜	41
圖 4.5.4	(Rb _{0.75} Cs _{0.25})GeCl ₃ 吸收光譜	42
圖 4.5.5	RbGeCl ₃ 吸收光譜	42
圖 4.5.6	不同摻雜比例的能隙比較圖	42
圖 4.6.1	CsGeCl ₃ 拉曼光譜圖	43
圖 4.6.2	(Rb _{0.25} Cs _{0.75})GeCl ₃ 拉曼光譜圖	44
圖 4.6.3	(Rb _{0.5} Cs _{0.5})GeCl ₃ 拉曼光譜圖	44
圖 4.6.4	(Rb _{0.75} Cs _{0.25})GeCl ₃ 拉曼光譜圖	44

圖 4.6.5 RbGeCl ₃ 拉曼光譜圖.....	45
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.....	46
圖 4.7.2 CsGeCl ₃ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係.....	46
圖 4.7.3 (Rb _{0.25} Cs _{0.75})GeCl ₃ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度 關係.....	47
圖 4.7.3 (Rb _{0.5} Cs _{0.5})GeCl ₃ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度 關係.....	47
圖 4.7.3 (Rb _{0.75} Cs _{0.25})GeCl ₃ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度 關係.....	48



第一章 緒論

1.1 概述：

自從人類發明雷射後，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。

傳統上，對於非線性光學材料的探索是需要耗費相當多的時間和成本，其主要的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。

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 非線性材料在紅外線波段運用介紹：

自 1960 年以來，已先後發現了 KH_2PO_4 (KDP)、 KTiOPO_4 (KTP)、 LiNbO_3 、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (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。

至於尋找在波長 $\lambda > 5 \mu\text{m}$ 的中遠紅外線範圍所使用的非線性材料在設計上就需要不同的考量，首先要考慮該材質對中遠紅外線波長之通光情形。目前，在此段波長範圍內，常用的晶體有 LiGaS_2 、 ZnGeP_2 ^[1]、 CsGeCl_3 ^[2]、 GaSe ^[1]、 LiNbO_3 ^[1]、 KTP ^[1]、 AgGaSe_2 ^[1]與 AgGaS_2 ^[1]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 $\text{AgGaS}_2^{[1]}$ 、 $\text{AgGaSe}_2^{[1]}$ 、 $\text{ZnGeP}_2^{[1]}$ 與 $\text{Tl}_3\text{AsS}_3^{[3]}$ 等三元半導體化合物雖可以穿透紅外光譜(波長 $>10\ \mu\text{m}$)，但雜質與晶格失序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($\leq 25\text{MW}/\text{cm}^2 @ 10\text{-ns pulsewidth}$)而限制了實用價值。因此，在應用於中遠紅外線波段之非線性光學材料的研究亟待開發。

M. Hagemann及H. -J. Weber^[4]於 20 世紀提出以鹵化物 AGeX_3 (非氧基)為中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)類似著名非線性晶體 LiNbO_3 及 BaTaO_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單位晶胞的陰離子團 GeCl_3^- 、 GeBr_3^- 及 GeI_3^- 八面體結構，正如 TiO_3^{2-} 在 BaTaO_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]}：

- a. 須有較大($>1\text{pm}/\text{V}$)的非線性感受率(susceptibility)。
- b. 在所應用的光波波長範圍內要有較高的通光穿透現象。

- c. 應用在相位匹配時，雙折射效果必須大到可以滿足的程度。
- d. 較高($>1\text{GW}/\text{cm}^2$)的光破壞閾值。
- e. 熱性、機械強度適當，且要較易製成大尺寸和光學性質均勻的結晶晶體。

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。B 離子是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(X)團圍繞 B 離子：

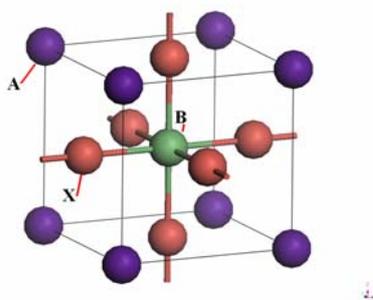


圖 1.1 理想鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞示意圖

晶體結構須不具有中心反轉對稱，才有不為零之二階非線性感受率，所以，可直接判斷具空間群 $R\bar{3}m$ 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。目前 CsGeCl_3 已被成功製造出晶體^{[9][10]}，空間點群屬於 $R\bar{3}m$ 結構，如圖 1.2 所示，而且其粉末的二倍頻係數已被證實是KDP晶體的 5 倍，並具有寬的通光範圍($0.4\ \mu\text{m} \leq \lambda \leq 20\ \mu\text{m}$)和較高的光破壞閾值 ($200\text{MW}/\text{cm}^2$ ~大於黃銅礦(chalcopyrite)結構)：

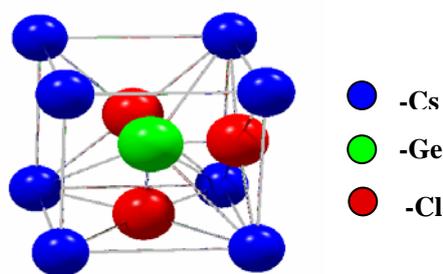


圖 1.2 CsGeCl_3 之單位晶胞($R\bar{3}m$)示意圖

RbGeCl₃系列材料屬於人工合成而非自然界產物，結構為單斜結構P2₁/m($a \neq b \neq c$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$)^[11]，如圖 1.3 所示：

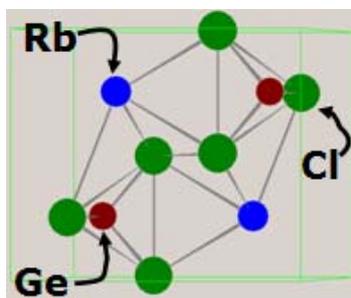


圖 1.3 RbGeCl₃之單位晶胞(P2₁/m)示意圖

且由實驗室姚瑞賢學長合成RbGeCl₃晶體結果^[12]，RbGeCl₃具有高的能隙值(3.88eV)，且具有良好的結晶性，如圖 1.4 所示：

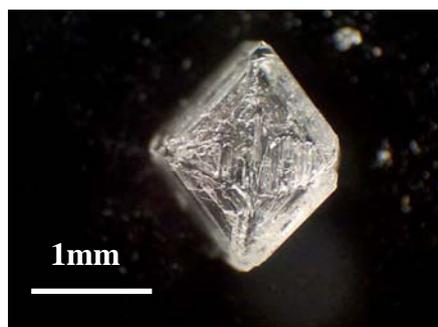


圖 1.4 RbGeCl₃之結晶圖，晶體為稜形~放大為 30 倍

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 及表 1.2 之中，由表 1.1 列之，LiIO₃及LiNbO₃含有氧原子，所以其通光範圍不超過 6 μ m，因此不適用在中遠紅外波段範圍。GaSe、AgGaS₂、AgGaSe₂及ZnGeP₂雖然其非線性係數高，但是仍有缺點所在，如GaSe、AgGaSe₂及ZnGeP₂光破壞閾值不高，AgGaS₂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，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。

所以我們提出生長 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ 新的非線性晶體，並預期晶體將具有下列優良特性：

1. 可提高非線性係數(有高於 CsGeCl_3 的可能-因結構上使中心對稱更不易形成)。
2. 紅外波段通光範圍至少可至 $22.5\ \mu\text{m}$ 波長範圍。
3. 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)。
4. 可提高光破壞閾值(希望只比 RbGeCl_3 稍低一些)。

除了生長 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ 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。FTIR光譜量測，得知不同成分晶體之通光範圍。Absorption spectrum測量能隙的變化，對應變化的光破壞閾值。在不同成分之晶體中量測粉末的有效二倍頻係數 d_{eff} 。量測Raman光譜，在不同晶體中找出聲子振動模式。

至於理論模擬之計算，我們也希望藉著設計一良好晶體結構在第一原理的計算中，由計算出相對應之晶體非線性係數、電子能帶結構與其能隙、聲子震動模態等資訊，固而能尋找出一有價值、能實現之非線性光學晶體。藉由理論與實驗的結合，會更有助於早日實現此一目標。

晶體	通光範圍 (μm)	能隙大小 (eV)	d 值大小 (pm/V)	光破壞閾值 (MW/cm ²)
GaSe	0.65~18	2	d ₂₂ =63~72	28
AgGaS ₂	0.53~13	2.7	d ₃₆ =13~31	100
AgGaSe ₂	0.73~18	1.68	d ₃₆ =33~43	25
ZnGeP ₂	0.74~12	2.2	d ₃₆ =111	60
LiIO ₃	0.3~0.6	4.1	d ₁₅ =5.53	250
LiNbO ₃	0.33~5.5	3.8	d ₁₅ =5.53 d ₂₂ =2.76	104

表 1.1 常見的 IR 非線性光學晶體

低溫相	CsGeCl ₃	CsGeBr ₃	CsGeI ₃
空間群	R3m	R3m	R3m
分子量	311.85	445.22	586.21
晶格常數(20°C, Å)	a=5.434(2) α=89.72(3)°	a=5.635(9) α=88.74(4)°	a=5.983(3) α=88.61(3)°
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)	ρ _{cal} =3.226 ρ _{exp} =3.15	ρ _{cal} =4.137 ρ _{exp} =4.03	ρ _{cal} =4.551 ρ _{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	CsGeCl ₃	CsGeBr ₃	CsGeI ₃
空間群	Pmmm	Pmmm	Pmmm
晶格常數(Å)	a=5.47(1) α=90°	a=5.69(1) α=90°	a=6.05(1) α=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 1.2 G. Thiele 實驗結果^[13]

第二章 實驗架設與原理

2.1 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所產生的特性X光。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)。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。

2.2 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。

2.3 熱差分析(DTA)：

熱重分析儀(TGA, Thermogravimetric analyzer)是紀錄物質受熱後的重量變化行為。而微差掃描熱卡計(DSC, 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。

2.4 紅外光光譜分析(FTIR)^[3]：

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, $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$)，因為大部份有機分子鏈結的振動吸收帶 (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。

2.5 紫外及可見光吸收光譜的量測

將挑選過的晶體，以氬燈及鎢絲燈為光源觀察其在紫外光區 (250nm~400nm) 及可見光區 (400nm ~800nm) 的穿透光譜，並觀察其能帶吸收邊緣，以理論及實驗訂定此晶體為直接吸收或間接吸收的能隙，及其吸收來判定晶體品質。

2.6 拉曼散射 (Raman scattering)：

2.6.1 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『雷利

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』(Stokes side)。反之，若分子失去能量，則屬於『反史托克斯側』(Anti-Stokes side)。如圖2.1所示：

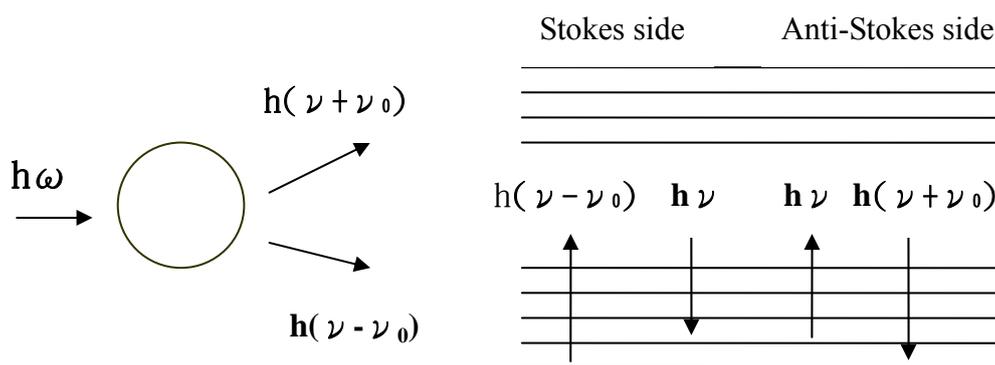


圖 2.1 拉曼散射示意圖

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：

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

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：

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

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

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)。

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

2.6.2 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 2.2 所示：

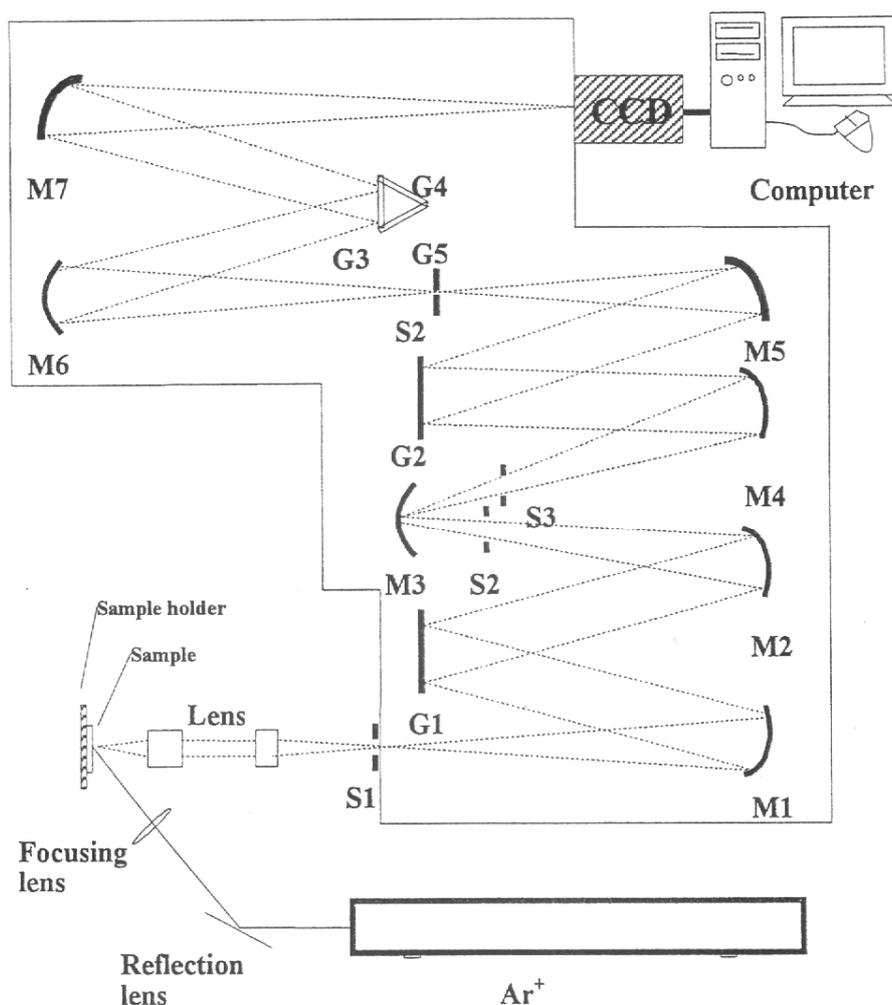


圖 2.2 拉曼散設實驗裝置圖

2.7 結晶粉末的非線性光學原理：

2.7.1 簡介：

量測結晶材料的巨觀二階非線性光學的特性方式，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，由於新材料的製作費時很長，因此複雜的量測並不適合在新材料研發的初期階段中使用。

1968 年 S. K Kurtz 與 T. T. Perry^[1]發明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。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^[2]，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 $\langle d_{\text{eff}} \rangle$ ，來做為判斷是否要持續研究將粉末材料生長為晶體之依據。

2.7.2 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)不予與考慮。

(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) 利用單晶平行板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。

2.7.3 結晶粉末之總倍頻效應：

利用正向入射單晶平行板的感應倍頻光強度公式：

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

此處 \bar{r} 為單晶平行板厚度， 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，其總感應倍頻光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。

2.7.4 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：

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

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：

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

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 2.3 所示：

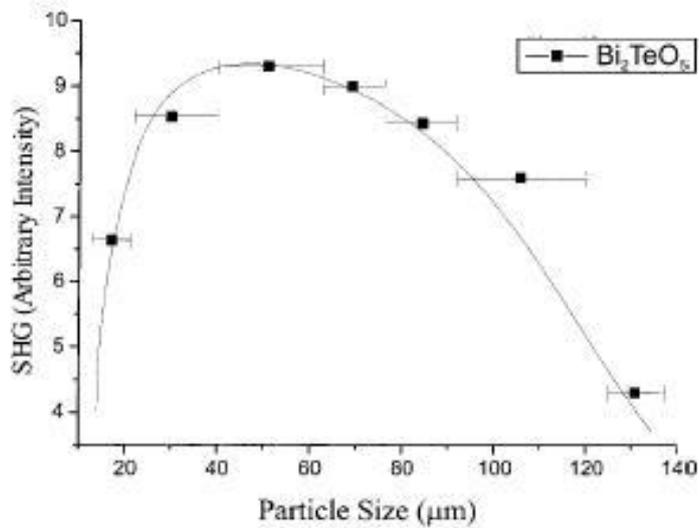


圖 2.3 反射式二倍頻量測 Bi_2TeO_5 顆粒大小與總感應倍頻光強度結果

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。

(1) 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。

(2) 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 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。

(3) 當 $\bar{r} \ll l_c$ 時：

$\sin^2\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\bar{r}}{l_c}\right)\right]$ 近似於 $\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{\bar{r}}{l_c}\right)\right]^2$ ，此範圍內 $I^{2\omega}$ 隨 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：

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

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

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

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

$l_c = \frac{\lambda}{4[n_{e,2\omega}(\theta) - n_{o,\omega}]}$ 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($n_o > n_e$)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：

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

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。

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

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 2.4)：

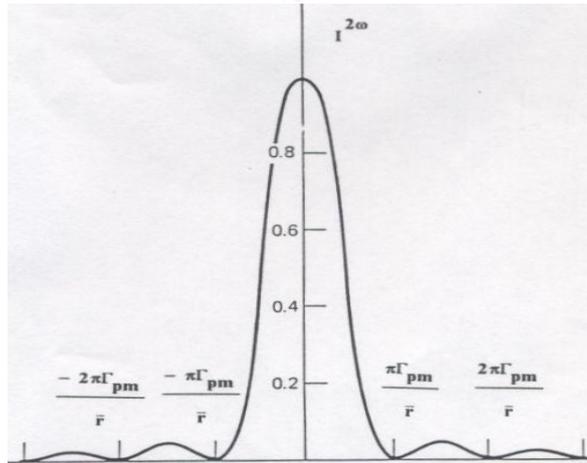


圖 2.4 光行進方向與相位匹配角差值和感應倍頻光強度的關係曲線圖

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。

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

此處：

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

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。

$$I^{2\omega}(\bar{r}) = \frac{8\pi^2 I_{\omega}^2}{\varepsilon_0 c n_{\omega}^2 n_{2\omega} \lambda^2} \cdot L \Gamma_{pm} \cdot (d_{eff})^2 \quad (\bar{r} \gg \Gamma_{pm}) \quad (2.18)$$

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，而不一直增加。

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到粉末樣品的總感應倍頻光強度。

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

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^[3]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。

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

2.7.6 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2.5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。

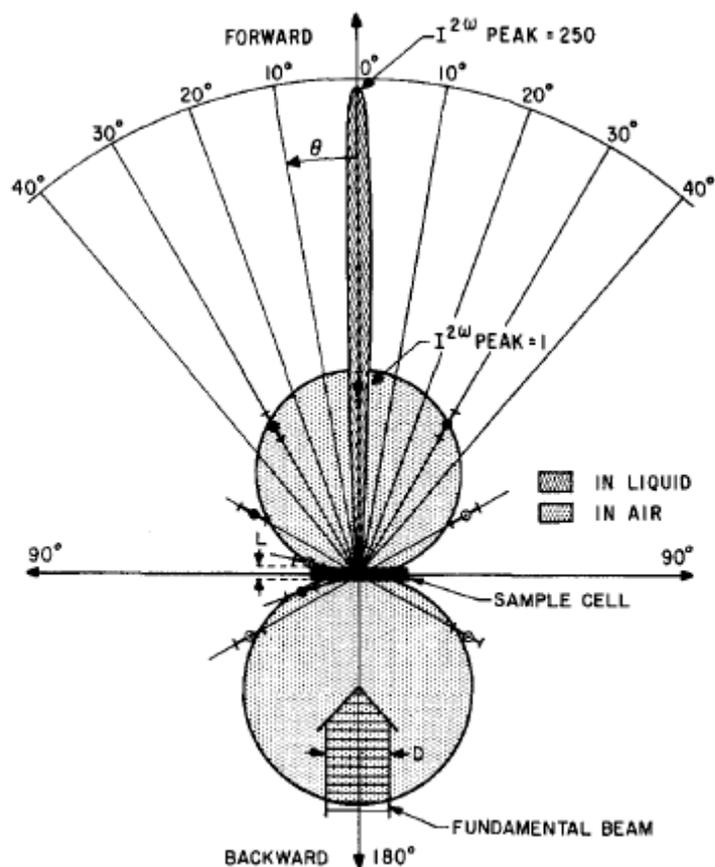


圖 2.5 正向入射基頻光與粉末顆粒作用所感應出的前向和背向散射倍頻光與 θ_s 關係的示意圖。

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。

2.7.7 二倍頻實驗裝置圖：

粉末二倍頻的裝置圖如圖 2.6 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: 180-250mW) 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效應產生 (Second Harmonic Generation, SHG)，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。

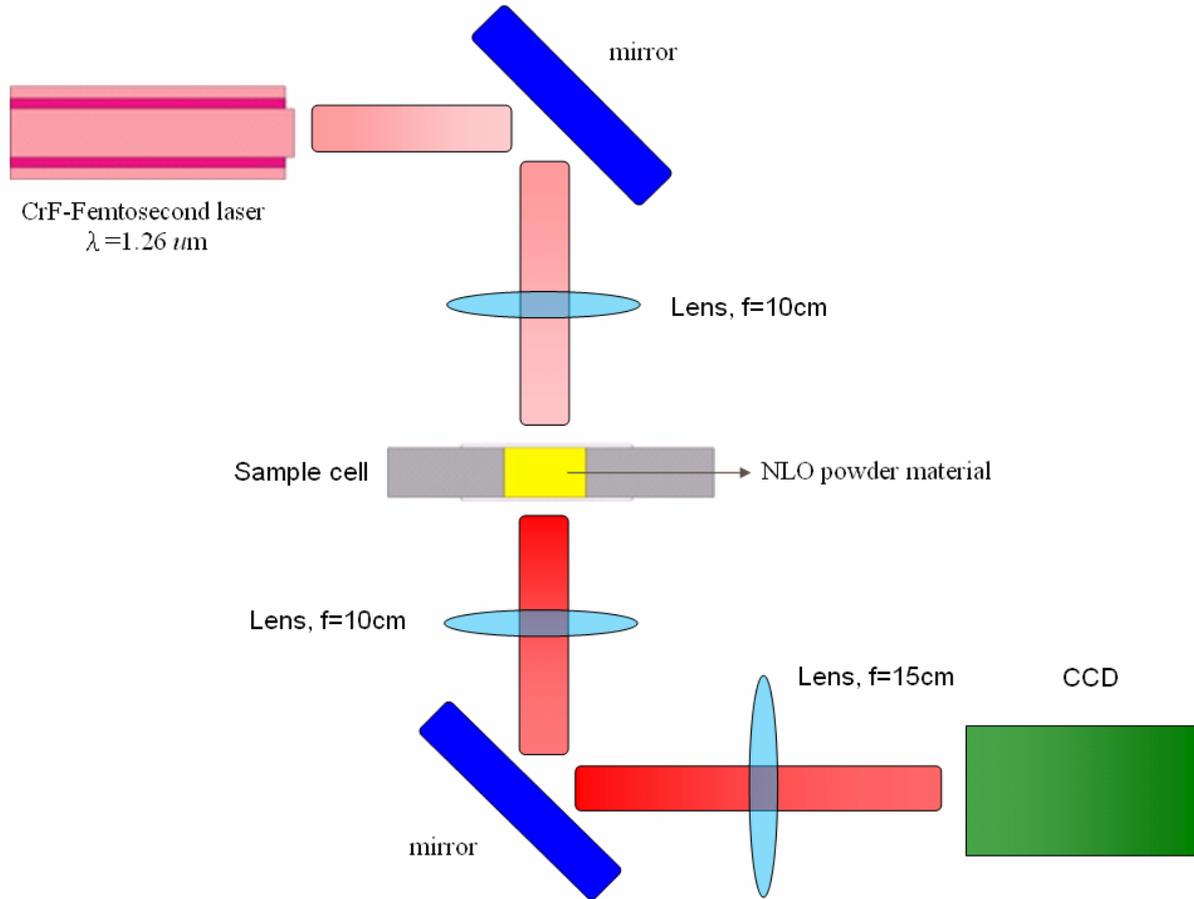


圖 2.6 二倍頻裝置圖

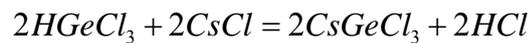
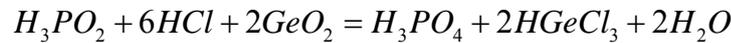
第三章 晶體粉末的合成製備

3.1 化學合成方法配製晶體粉末：

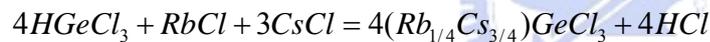
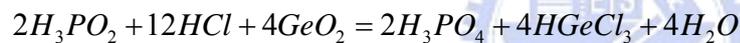
首先依據化學合成CsGeCl₃粉末晶體的方法^[9]，藉由相似的化學合成法得到(Rb_xCs_{1-x})GeCl₃，x=0、0.25、0.5、0.75、1之粉末晶體，再將粉末晶體倒入含有HCl(37%)與C₂H₅OH(99%)的溶液中，形成過飽和溶液，藉由再結晶過程純化(Rb_xCs_{1-x})GeCl₃。

不同之成分的Rb_xCs_{1-x}GeCl₃是藉下面化學合成反應式所合成：

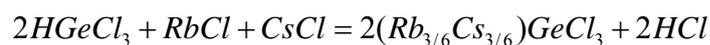
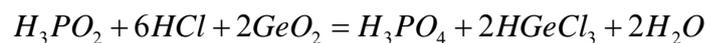
CsGeCl₃：(簡稱CGC, x=0)



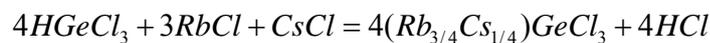
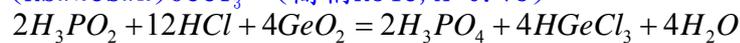
(Rb_{0.25}Cs_{0.75})GeCl₃：(簡稱R14C, x=0.25)



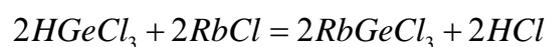
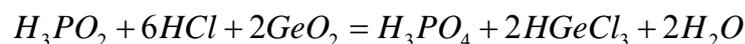
(Rb_{0.5}Cs_{0.5})GeCl₃：(簡稱R24C, x=0.5)



(Rb_{0.75}Cs_{0.25})GeCl₃：(簡稱R34C, x=0.75)



RbGeCl₃：(簡稱RGC, x=1)



一. 初結晶：(以CsGeCl₃為例，流程圖參考圖(3.1))

1. 用電子天平(誤差 < 0.005g)量秤出GeO₂ (純度 > 99.999%) 2.46g放入經過清洗烘乾的三口燒瓶中。
2. 依序將 10ml的去離子水(去離子水為 18MΩ的阻值)、5.84ml的鹽酸溶液(HCl, 濃度 37%)和 5.84ml的次磷酸溶液(H₃PO₂, 濃度 50%)緩緩加入三口燒瓶中。
3. 將攪拌磁子放入三口燒瓶中，並在瓶口上塞矽膠及熱電偶，再以程控加熱器配合加熱包加熱，過程輔以旋轉器使攪拌磁子旋轉，讓溫度得以均勻上升，加熱至 95°C 後持溫 5 小時。
4. 將三口燒瓶取下後，靜置到室溫(冷卻即可)，用濾紙過濾後倒入燒杯中，再加入 CsCl 粉末 3.96g，並在燒杯口加上蓋子，以加熱攪拌器加熱至沸騰後持續沸騰約五分鐘，然後靜置到室溫，等待晶體自行析出後倒掉溶液，即可得到初結晶。

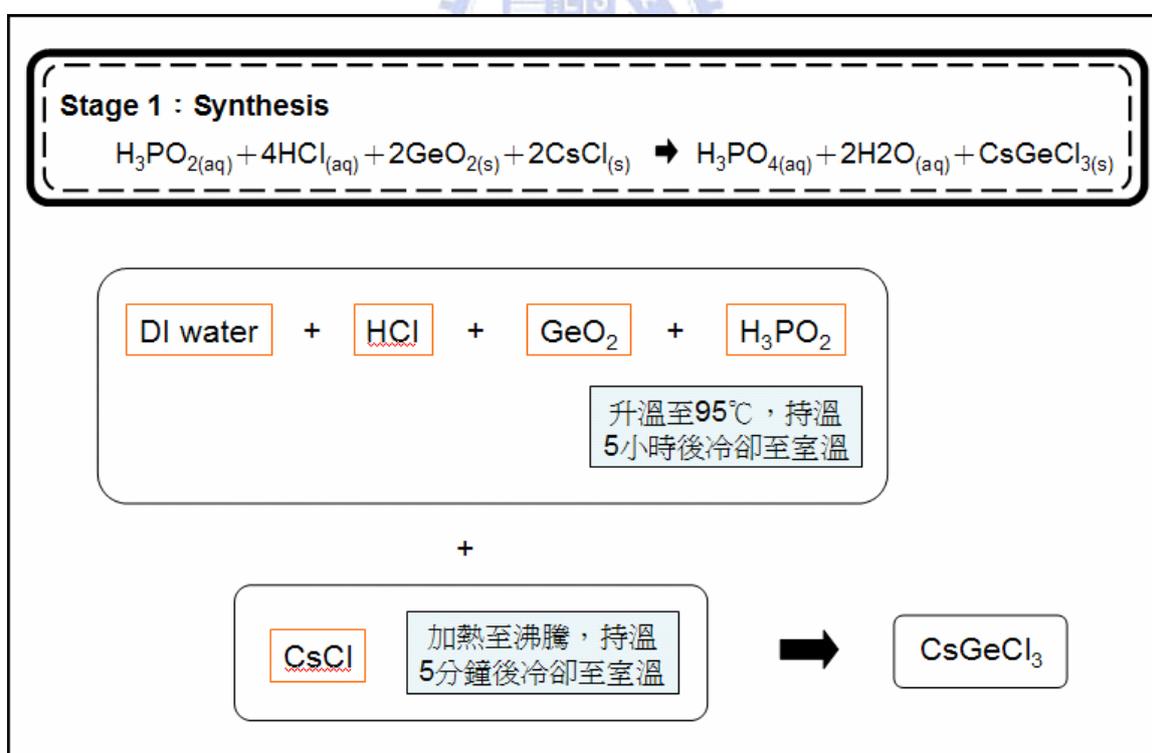


圖 3.1 初結晶流程圖

二. 再結晶(純化)：(流程圖參考圖(3.2))

經過初步合成出來的晶體，常含有不希望存在的氧、磷等雜質，所以必須倚賴純化的步驟將這些雜質去除。

1. 用吸管取出25ml的鹽酸(HCl，濃度37%)及25ml的無水酒精(C₂H₅OH，濃度99%)，兩者先混合之後倒入裝有初結晶的燒杯中，以加熱攪拌器配合攪拌磁子加熱至沸騰後，靜置至室溫，等待晶體自行析出後倒掉溶液，即可得重結晶(純化過)。此時必須將其放入真空烘箱中進行乾燥，之後立即將粉末晶體取出存放在真空保存箱中保存，以備後續量測。

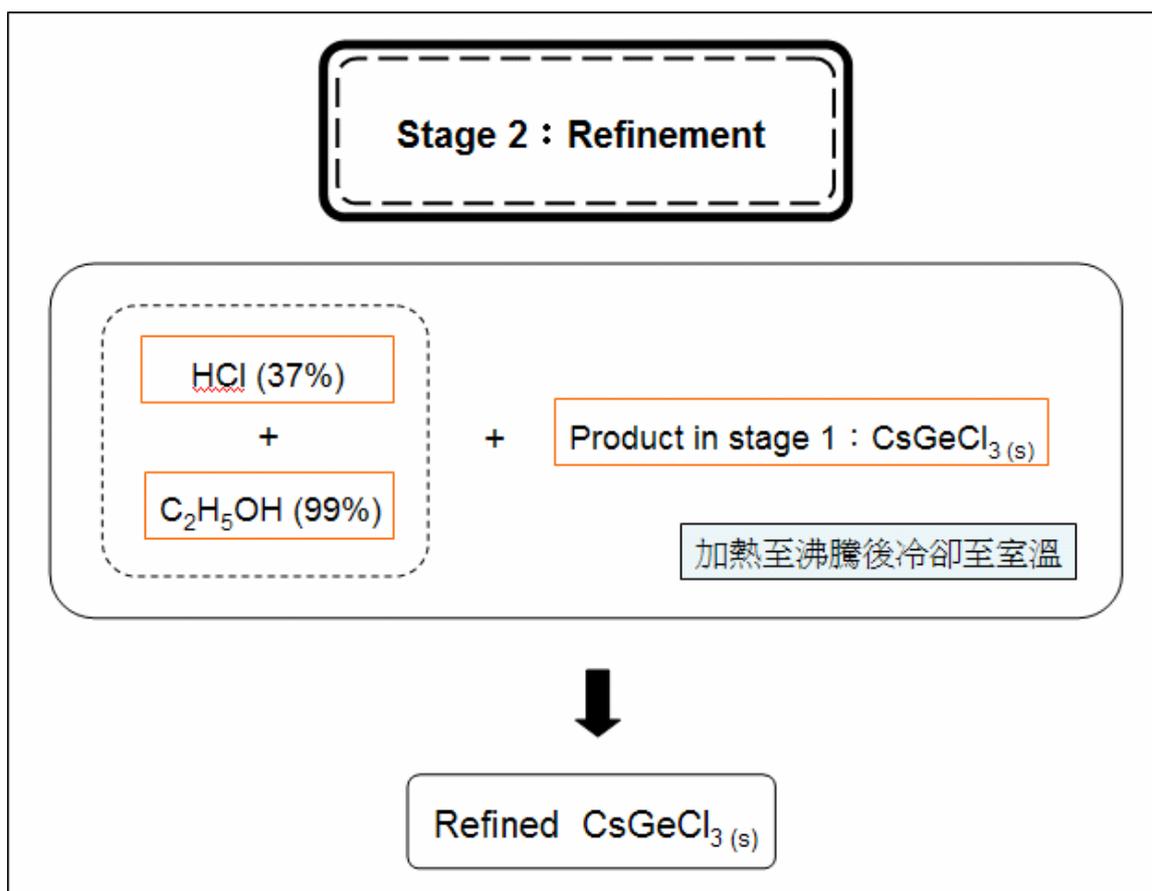


圖 3.2 再結晶流程圖

第四章 成長 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

晶體的結果與討論

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。DTA 量測結果可以提供晶體在應用上溫度的控制範圍。EPMA 量測結果可以得知晶體中各個成分含量的比例。FTIR 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透光範圍最遠可至何處。吸收光譜、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。此章節提及之理論計算部份皆由實驗室唐立權學長教導並提供使用軟體所計算得之。

4.1 粉末 X-ray 量測結果：

觀察晶體的粉末 X-Ray 光譜量測結果，畫出各個譜線，見圖 4.1.1~4.1.5，並將其整理成表 4.1.1、4.1.2。

我們觀察合成出的晶體粉末 XRD 結果，首先討論 CsGeCl_3 的部份，量測結果顯示最強峰值發生在 33.61 度、29.16 度、28.91 度、23.90 度、23.65 度，見圖 4.1.1、表 4.1.1。而從圖 4.1.1 可以看出，量測的結果比對理論計算及資料庫 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction) 後非常相符合。五個晶體的最強繞射峰值分別對應 (200)、(1-11)、(111)、(1-10)、(110) 面，見表 4.1.1。因此我們可以確認，成長出的晶體 CsGeCl_3 具有菱方晶型 (rhombohedral) 對稱，其空間點群為 $R\bar{3}m$ 點群。而經由計算，晶體之晶格常數 $a=b=c=5.408(\text{\AA})$ ，且晶軸夾角 $\alpha = \beta = \gamma = 89.705$ 度。

同樣的，對於 RbGeCl_3 量測結果顯示出最強繞射峰值分別位在 20.62 度、21.33 度、25.64 度、30.45 度、33.47 度。圖 4.1.5 顯示經由比對第一原理理論計算之結果，與實驗量測非常符合，五個晶體的最強繞射峰值分別對應 (011)、(-111)、(020)、(-102)、(121) 面，見表 4.1.1。因此我們可以確認，成長出的晶體 RbGeCl_3 具有空間點

群 $P2_1/m$ 點群，而經由理論計算，晶體之晶格常數 $a=8.176$ 、 $b=7.022$ 、 $c=5.877$ ， $\alpha = \gamma = 90$ 度、 $\beta = 106.15$ 度，與文獻^[11]所提及的結果十分符合。

關於摻雜部分的 $Rb_{0.25}Cs_{0.75}GeCl_3$ (R14C)、 $Rb_{0.5}Cs_{0.5}GeCl_3$ (R24C)、 $Rb_{0.75}Cs_{0.25}GeCl_3$ (R34C)，由圖 4.1.2~4.1.4 可以觀察到，結果所顯示出摻雜部分的晶體結果雖然不完全屬於 $R3m$ ，但是十分接近於 $R3m$ 結構，所以我們將這部份的繞射峰值以 $R3m$ 的結構分析之，結果顯示R14C最強的五個繞射峰值分別在 23.87 度、24.10 度、29.23 度、29.46 度、34.04 度，R24C最強的五個繞射峰值分別在 23.76 度、23.97 度、29.17 度、29.39 度、34.4 度，R34C最強的五個繞射峰值分別在 22.88 度、23.04 度、27.78 度、28.05 度、33.21 度，以上各成份的五個最強繞射峰值皆分別對應於相同的(110)、(1-10)、(111)、(1-11)、(200)面，見表 4.1.1。

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。從表 4.2.1 中可以得知合成出來的晶體粉末所含的化學劑量比例。

從表中可以看出，經過多次純化之後，在晶體中仍可以發現到些微氧的含量，推測其發生原因，可能是因為在化學合成品體時，主要的原料為 GeO_2 ，而反應主要是將Ge由四價還原成兩價，所以會有一些 GeO_2 反應不完全，若鹵素離子沒有置換掉氧離子就會造成殘留的氧原子與Ge原子鍵結在一起。另一個原因則是 GeO_2 的殘留物，雖然我們在經過多的純化過程後，由X-ray繞射量測結果已經看不到雜質相的存在，但是仍有可能有些微的 GeO_2 殘留，所以量測結果有些微氧的含量存在。而磷的成分則應該是在將Ge由四價還原成兩價時， H_3PO_2 與總反應式之中間產物 $GeCl_4$ 反應不完全所造成。O、P之存在對晶體之穿透光譜(FTIR)之結果多少會產生影響，至於影響有多大取決於雜質的含量比，此也可以由穿透光譜略知一二。

4.3 DTA 量測結果：

將長好的晶體在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發生，但此時總質量是不發生變化。如果材料發生成分改變的化學變化時，例如分解時，除了吸、放熱為特徵外還有跟隨著質量變化。由量測結果可以得知：CsGeCl₃(CGC)在 156.34°C 有一個相變點，312.29°C 為其熔點。(Rb_{0.25}Cs_{0.75})GeCl₃(R14C)在 232.82°C 有一個相變點，310.59°C 為其熔點。(Rb_{0.5}Cs_{0.5})GeCl₃(R24C) 在 227.64°C 有一個相變點，307.82°C 為其熔點。(Rb_{0.25}Cs_{0.75})GeCl₃(R34C)在 220.12°C 有一個相變點，298.49°C 為其熔點。RbGeCl₃(RGC)在 168.52°C 有一個相變點，222.79°C 為其熔點。將其整理成圖 4.3.1。

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。

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 1:10 的比例壓片製作，並以純的 KBr 壓片當作背景，置於 FT-IR 光譜儀中觀察。觀察近紅外範圍如圖 4.4.1 ~ 4.4.5、表 4.4.1 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 2.5 μm ~ 22.5 μm 的穿透率除了 RGC 較低(67%)，其餘都分布在 72% ~ 77% 之間。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造成的穿透率降低。已知各晶體的折射率約為 2.4，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 17%，所以晶體的穿透率大約在 88% ~ 94%，顯示在紅外波段晶體是幾乎不吸收的。依正常情況而言，我們量測的晶體在此波段上穿透率應該幾乎都可達到 100%。但是，由成份分析的結果顯示，晶體中有些微氧原子的含量，所以，在

量測的結果上會因吸收導致穿透率有些微降低。

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 $22.5\ \mu\text{m}$ ，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 吸收光譜量測結果：

觀察吸收光譜之量測結果，將數據以圖畫的型式表示，見圖 4.5.1~4.5.5，並將結果整理成表 4.5.1 以及圖 4.5.6。

從測量結果可以得知當波長超過 310nm 後，材料的吸收急劇的下降，而從圖可知合成出來的材料為直接能隙的材料，根據公式 $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ ，可以從中擬合出正確的能係值。我們從圖 4.5.6 中可知，從 CsGeCl_3 到 RbGeCl_3 能隙變化有逐漸攀升的趨勢 ($3.57\text{eV} \rightarrow 3.9\text{eV}$)，另外從其他材料的比較趨勢，由於能隙較大，不但有具有較高的光破壞閾值潛力，更具有較長的通光範圍，從 RbGeCl_3 的較高能隙中我們也預計有此特性，從紫外截止波段也可預期 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ 這一系列的晶體將比許多黃銅礦結構的非線性晶體有更寬的應用通光範圍。

4.6 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 4.6.1 至 4.6.5，並將之整理成表 4.6.1。

首先討論 CsGeCl_3 ，由圖 4.6.1 顯示，較強的峰值在 199.3cm^{-1} 、 236.7cm^{-1} 、 289.1cm^{-1} ，則紅外光穿透範圍可以至 $34\ \mu\text{m}$ ，所量測到的 Raman 譜線的六個峰值依序為 289.1cm^{-1} 、 236.7cm^{-1} 、 199.3cm^{-1} 、 144.2cm^{-1} 、 119.2cm^{-1} 、 57.8cm^{-1} 。其中 119.2cm^{-1} 、 144.2cm^{-1} 、 199.3cm^{-1} 、 289.1cm^{-1} 分別為 GeCl_3^{-1} 陰離子團的 stretched 及 anti-stretched modes，且由學長的研究結果可以得知 289.1cm^{-1} 應是來自於晶體中的 Cl 原子，此與文獻報導結果^[13] 相符合，見表 4.6.2。同樣的， 57.8cm^{-1} 是來自於晶體結構中，外框 Cs 與 Cs 原子間的鍵結，見表 4.6.1。而 236.7cm^{-1} 為 57.8cm^{-1} 倍頻模態，主要是來自於較小顆粒

的晶體。

對於R14C、R24C、R34C，見圖 4.6.2 至圖 4.6.4，可以估計紅外光的穿透範圍同樣可以到達 $34\ \mu\text{m}$ 左右。R14C之峰值 $117.5\ \text{cm}^{-1}$ ， $143.5\ \text{cm}^{-1}$ ， $199\ \text{cm}^{-1}$ ， $288.7\ \text{cm}^{-1}$ ，R24C之峰值 $115.8\ \text{cm}^{-1}$ ， $142.9\ \text{cm}^{-1}$ ， $198.5\ \text{cm}^{-1}$ ， $288.4\ \text{cm}^{-1}$ 以及R34C之峰值 $115.1\ \text{cm}^{-1}$ ， $142.3\ \text{cm}^{-1}$ ， $198\ \text{cm}^{-1}$ ， $288\ \text{cm}^{-1}$ 分別為 GeCl_3^{-1} 陰離子團的 stretched 及 anti-stretched modes，且 $288.7\ \text{cm}^{-1}$ 、 $288.4\ \text{cm}^{-1}$ 、 $288\ \text{cm}^{-1}$ 應是來自於晶體中的 Cl 原子。

對於此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。由表 4.6.1 顯示，R14C、R24C、R34C 量測到之拉曼光譜都相當類似 CGC 晶體，這顯示出晶體在經過離子取代後，基本上仍與 CGC 的晶體結構相近，所以，拉曼位移變化的量不明顯。

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，此是粉末的製備為著量測二倍頻的轉換係數。

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 4.7.1~4.7.5 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：

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

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

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

由實驗得知 CGC、R14C、R24C、R34C 晶體確實具有二倍頻非線性效應且可達相位匹配，見圖 4.7.2 至圖 4.7.5。將標準試片 KDP 與 CGC、R14C、R24C、R34C 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。

再分別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 4.7.1 及圖 4.7.6。CGC 的有效倍頻係數約為 KDP 的 3.72 倍，即約為 1.45(pm/v)。R14C 的有效倍頻係數約為 KDP 的 3.66 倍，即約為 1.43(pm/v)。而 R24C 的有效倍頻係數約為 KDP 的 3.58 倍，即約為 1.4(pm/v)。而 R34C 的有效倍頻係數約為 KDP 的 3.43 倍，即約為 1.34(pm/v)。

peaks formula	(110)	(1-10)	(111)	(1-11)	(200)
CsGeCl ₃ (CGC)	23.65	23.90	28.91	29.16	33.61
Rb _{0.25} Cs _{0.75} GeCl ₃ (R14C)	23.87	24.10	29.23	29.46	34.04
Rb _{0.5} Cs _{0.5} GeCl ₃ (R24C)	23.76	23.97	29.17	29.39	34.4
Rb _{0.75} Cs _{0.25} GeCl ₃ (R34C)	22.88	23.04	27.78	28.05	33.21
peaks formula	(011)	(-111)	(020)	(-102)	(121)
RbGeCl ₃ (RGC)	20.62	21.33	25.64	30.45	33.47

表 4.1.1 晶體粉末 X-ray 繞射各峰值對應之晶面

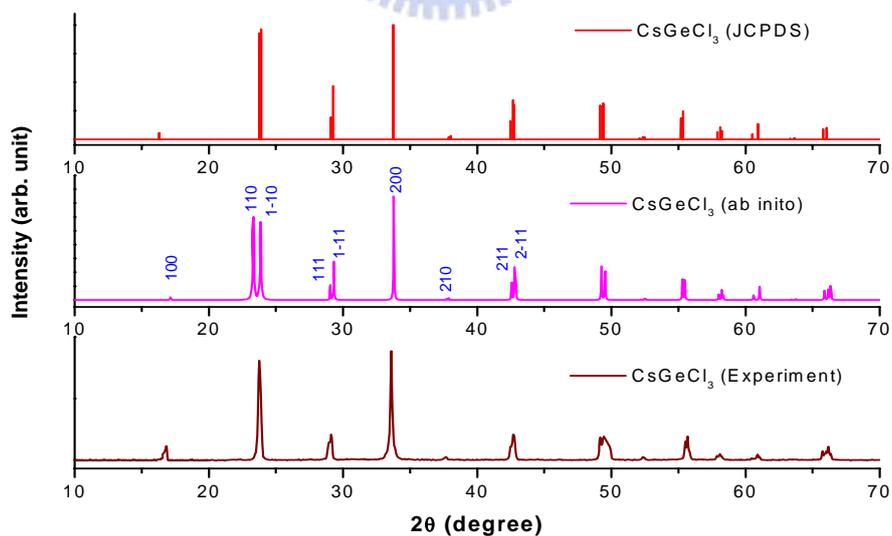


圖 4.1.1 CsGeCl₃ 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算及資料庫比對

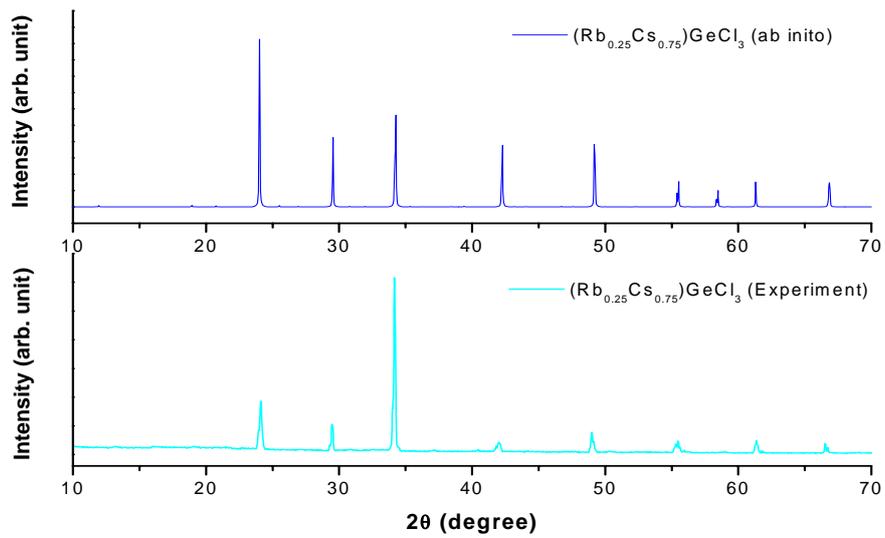


圖 4.1.2 (Rb_{0.25}Cs_{0.75})GeCl₃粉末X-ray繞射結果與理論計算比對

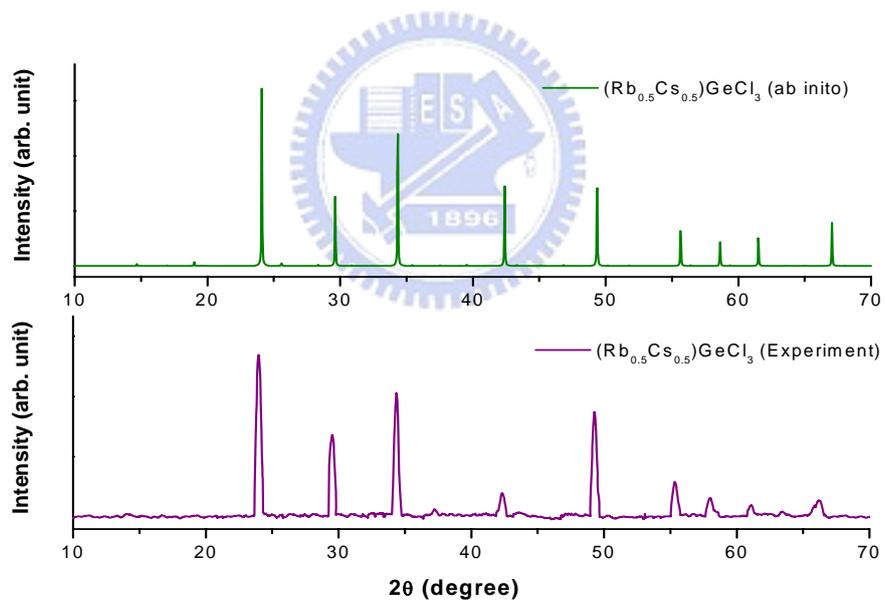


圖 4.1.3 (Rb_{0.5}Cs_{0.5})GeCl₃粉末X-ray繞射結果與理論計算比對

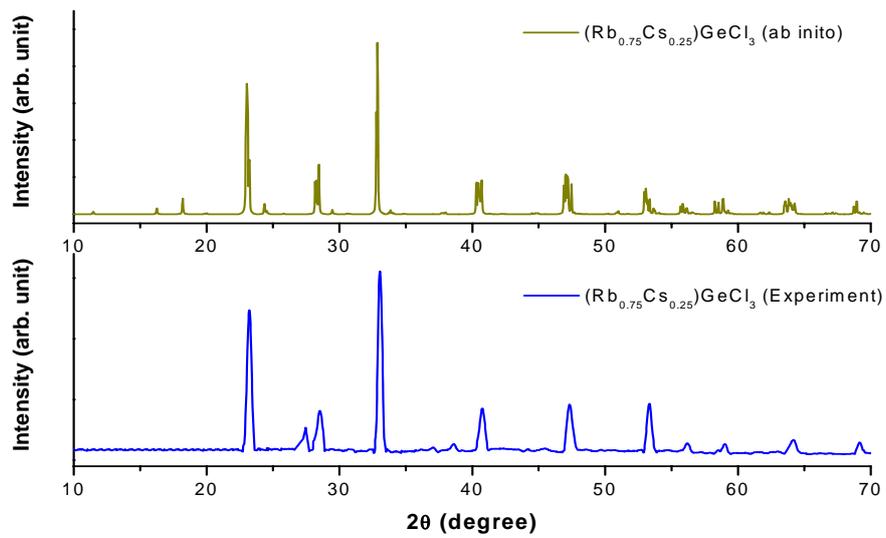


圖 4.1.4 $(\text{Rb}_{0.75}\text{Cs}_{0.25})\text{GeCl}_3$ 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算比對

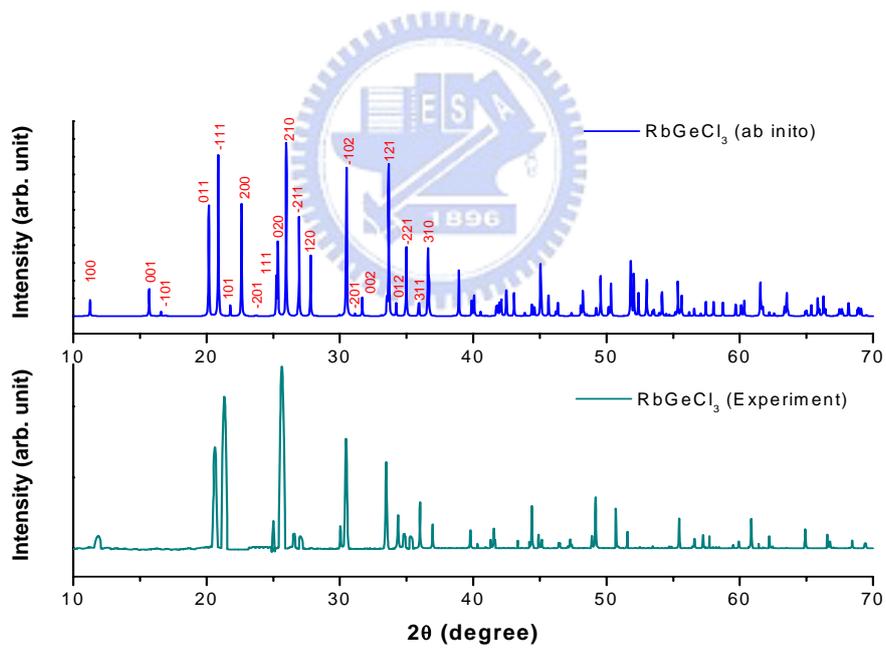


圖 4.1.5 RbGeCl_3 粉末 X-ray 繞射結果與理論計算比對

Sample		SG	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	Ge(x,y,z)
CsGeCl ₃	ab initio	R3m	5.511	5.511	5.511	89.121	89.121	89.121	(0.479,0.479,0.479)
	Exp.		5.408	5.408	5.408	89.705	89.705	89.705	
Rb _{0.25} Cs _{0.75} GeCl ₃	ab initio	P4/mmm	5.448	5.447	5.448	89.379	89.381	89.377	(0.49,0.492,0.493)
	Exp.	R3m-like	5.421	5.421	5.421	89.507	89.507	89.507	
	ab initio	Pm-3m	5.476	5.474	5.478	89.422	89.427	89.418	(0.494,0.493,0.495)
Rb _{0.5} Cs _{0.5} GeCl ₃	Exp.	R3m-like	5.432	5.432	5.432	89.713	89.713	89.713	
	ab initio	P-1	5.483	5.487	5.488	89.78	89.783	89.783	(0.496,0.494,0.497)
Rb _{0.75} Cs _{0.25} GeCl ₃	Exp.	R3m-like	5.624	5.624	5.624	89.573	89.573	89.573	
	ab initio	P2 ₁ /m	8.176	7.022	5.877	90	106.15	90	
RbGeCl ₃	Exp.								

表 4.1.2 晶體粉末 X-ray 繞射各摻雜比例結構參數表

element	RbGeCl ₃	R34C	R24C	R14C	CsGeCl ₃
Rb	19.39	15.15	10.05	5.09	0
Cs	0	4.45	9.20	14.10	20.56
Ge	20.51	20.70	20.61	20.26	20.66
Cl	59.10	59.09	59.21	60.01	58.04
O	0.46	0.25	0.35	0.28	0.45
P	0.54	0.36	0.58	0.26	0.29
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 4.2.1 RbGeCl₃、R34C、R24C、R14C、CsGeCl₃ EPMA

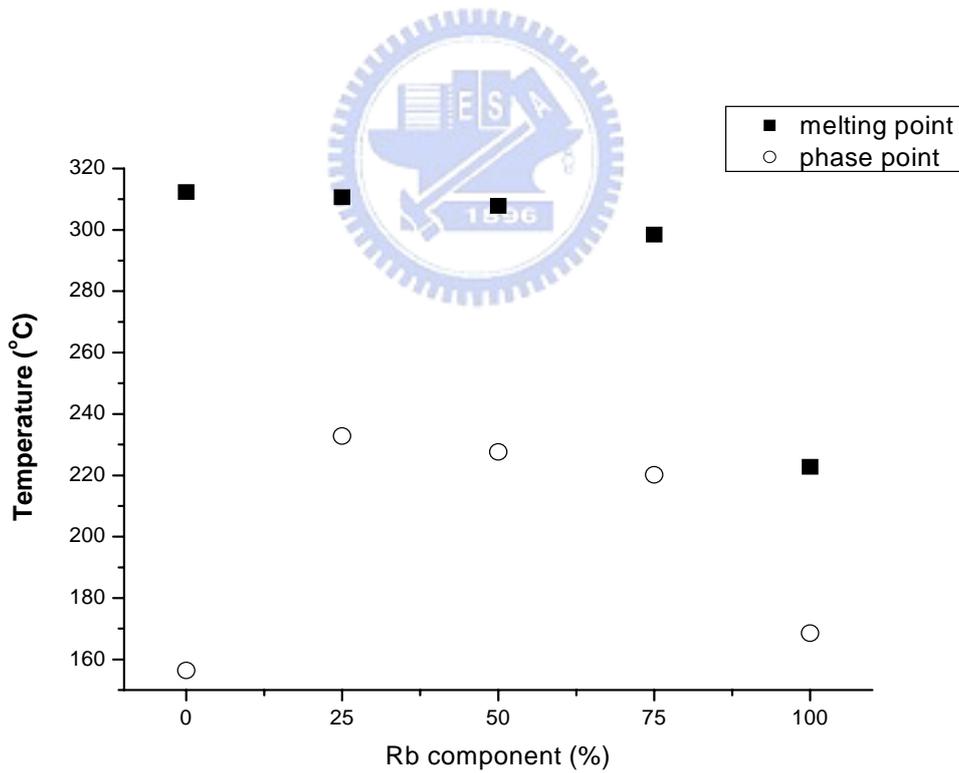


圖 4.3.1 相變圖

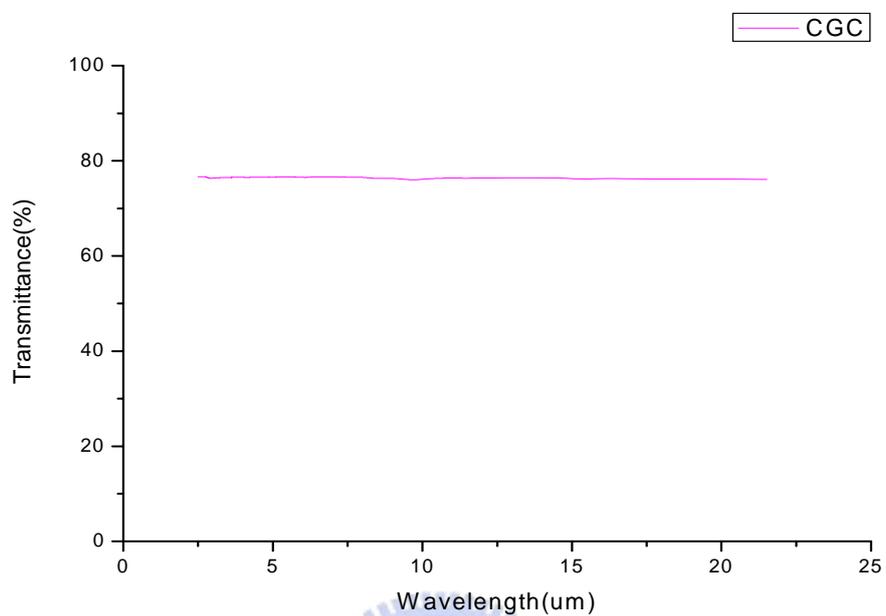


圖 4.4.1 CsGeCl₃ FTIR

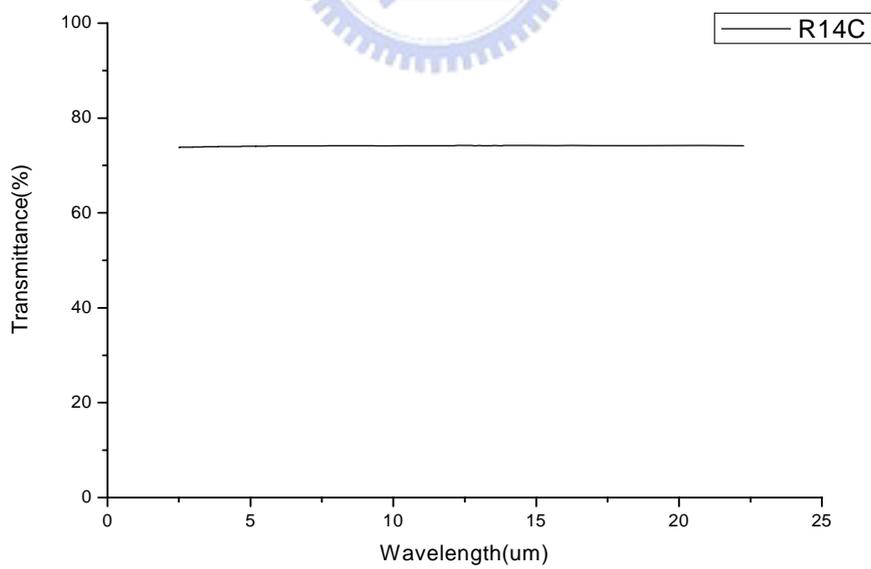


圖 4.4.2 (Rb_{0.25}Cs_{0.75})GeCl₃ FTIR

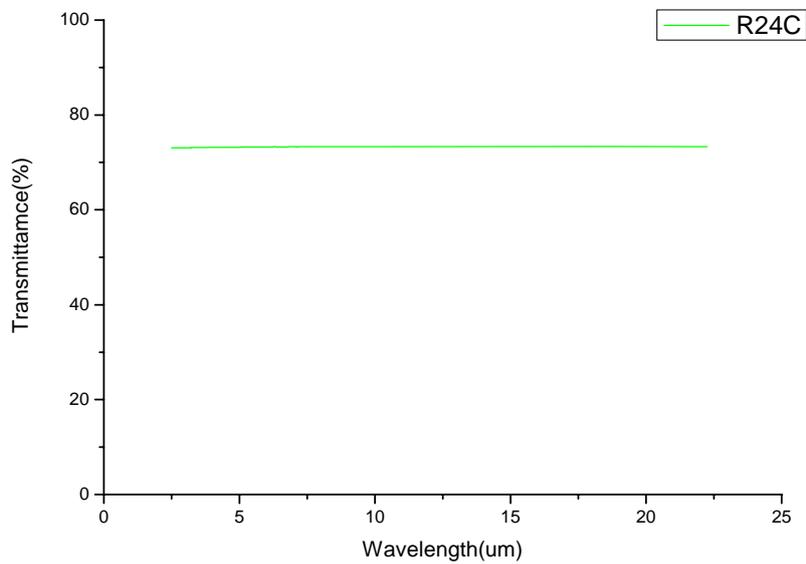


圖 4.4.3 $(\text{Rb}_{0.5}\text{Cs}_{0.5})\text{GeCl}_3$ FTIR

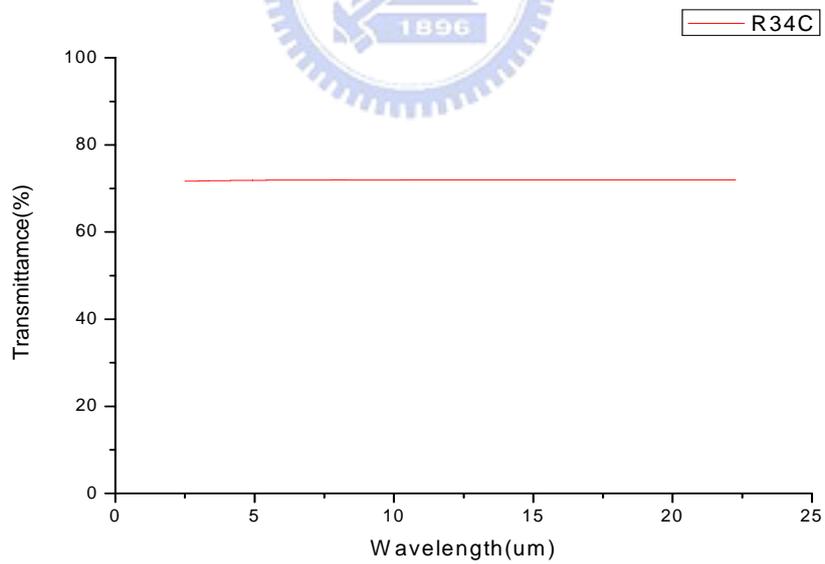


圖 4.4.4 $(\text{Rb}_{0.75}\text{Cs}_{0.25})\text{GeCl}_3$ FTIR

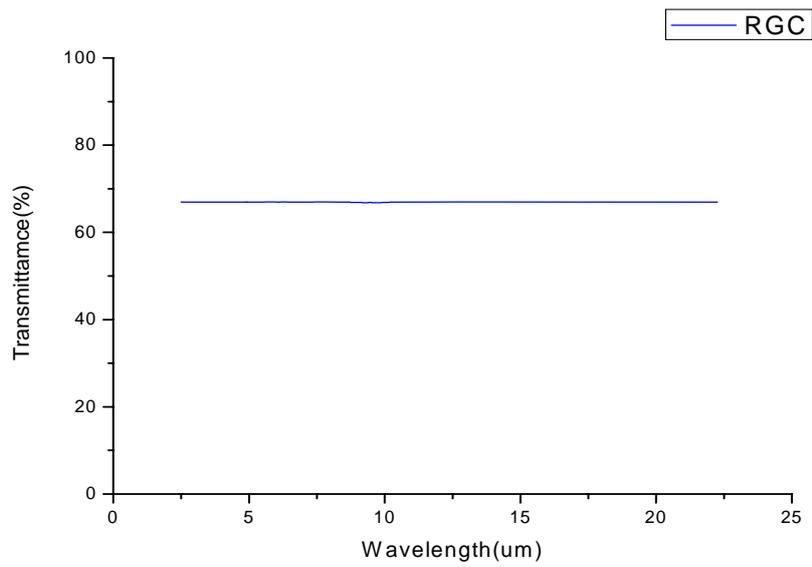


圖 4.4.5 RbGeCl₃ FTIR

Sample	CGC	R14C	R24C	R34C	RGC
Transmittance(%)	77	73.5	73	72	67
n-value (λ=630nm)	2.21	2.31	2.21	2.27	2.42
Reflection(%)	14.2	15.7	14.2	15.1	17.2
Absorption(%)	8.8	10.8	12.8	12.9	15.8

表 4.4.1 CGC、R14C、R24C、R34C、RGC FTIR

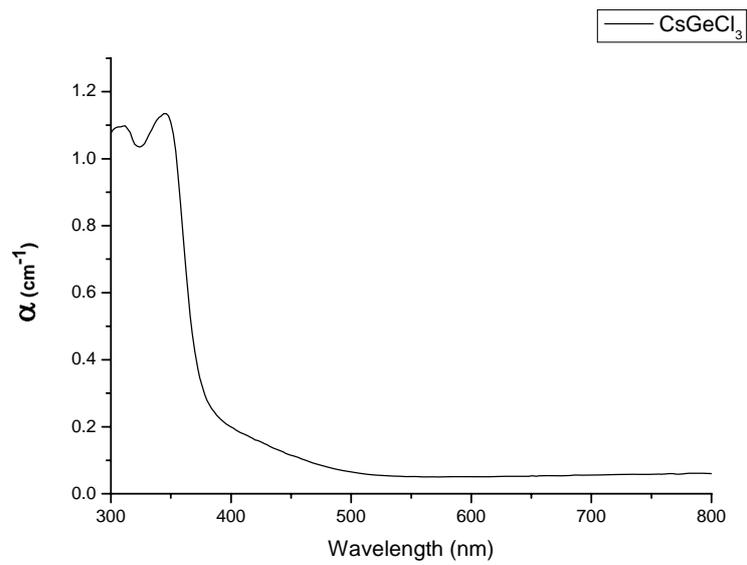


圖 4.5.1 CsGeCl_3 吸收光譜

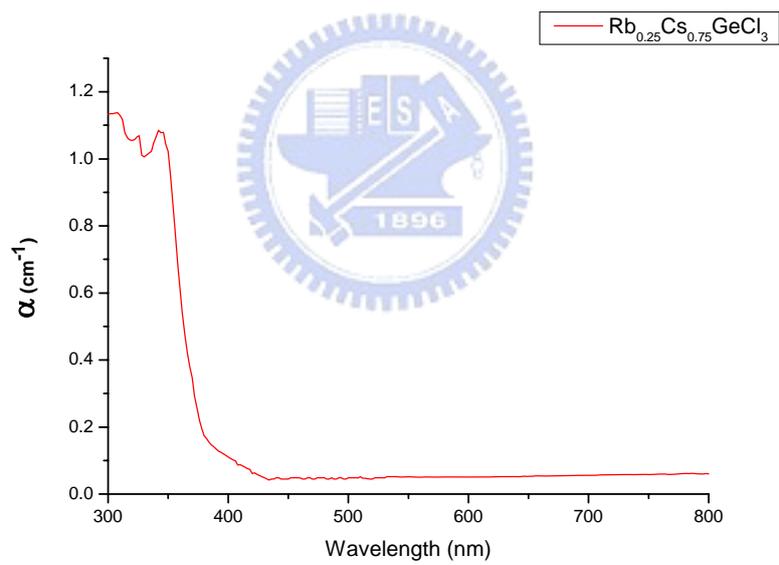


圖 4.5.2 $(\text{Rb}_{0.25}\text{Cs}_{0.75})\text{GeCl}_3$ 吸收光譜

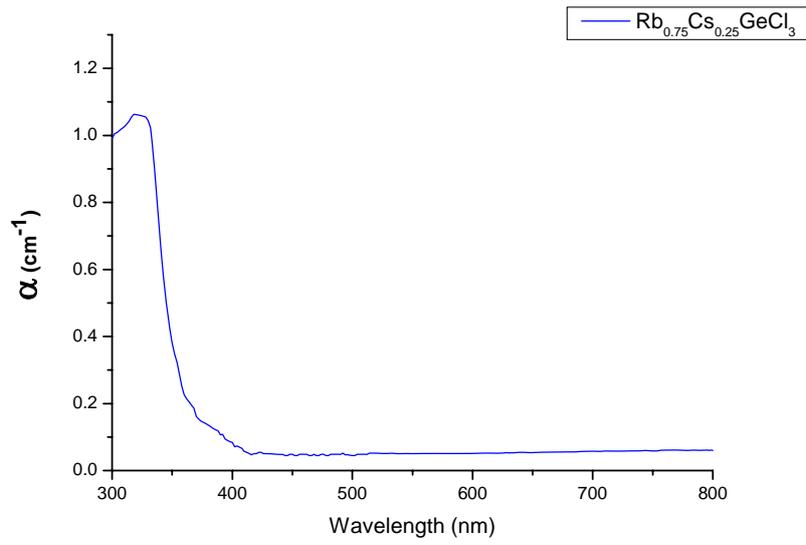


圖 4.5.3 $(\text{Rb}_{0.5}\text{Cs}_{0.5})\text{GeCl}_3$ 吸收光譜

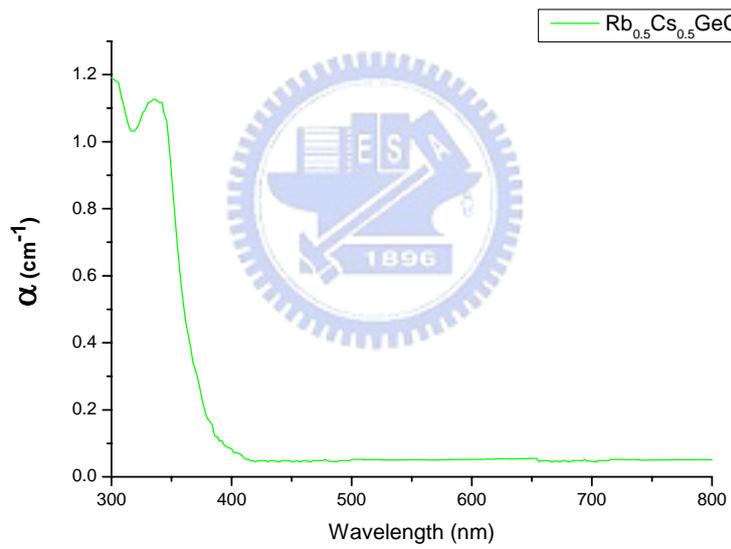


圖 4.5.4 $(\text{Rb}_{0.75}\text{Cs}_{0.25})\text{GeCl}_3$ 吸收光譜

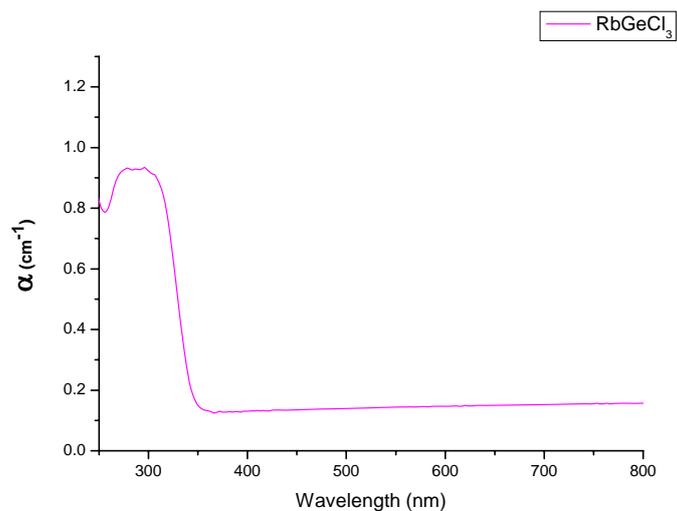


圖 4.5.5 RbGeCl₃ 吸收光譜

Sample	Band Gap	Reference
CsGeCl ₃	3.57 (eV)	3.67 (eV)
(Rb _{0.25} Cs _{0.75})GeCl ₃	3.63 (eV)	
(Rb _{0.5} Cs _{0.5})GeCl ₃	3.69 (eV)	
(Rb _{0.75} Cs _{0.25})GeCl ₃	3.76 (eV)	
RbGeCl ₃	3.9 (eV)	3.88 (eV)

表 4.5.1 CGC、R14C、R24C、R34C、RGC Bandgap

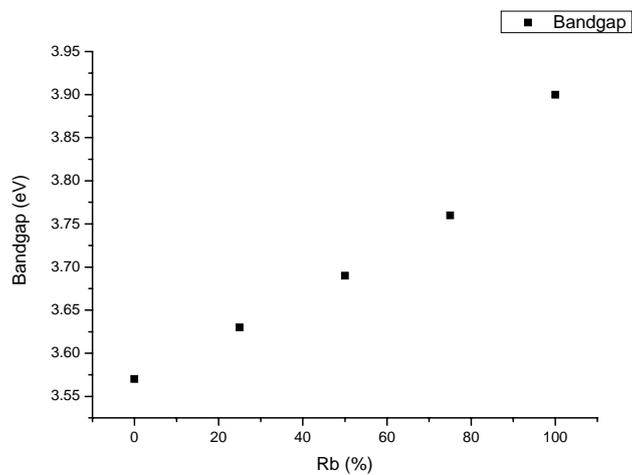


圖 4.5.6 不同摻雜比例的能隙比較圖

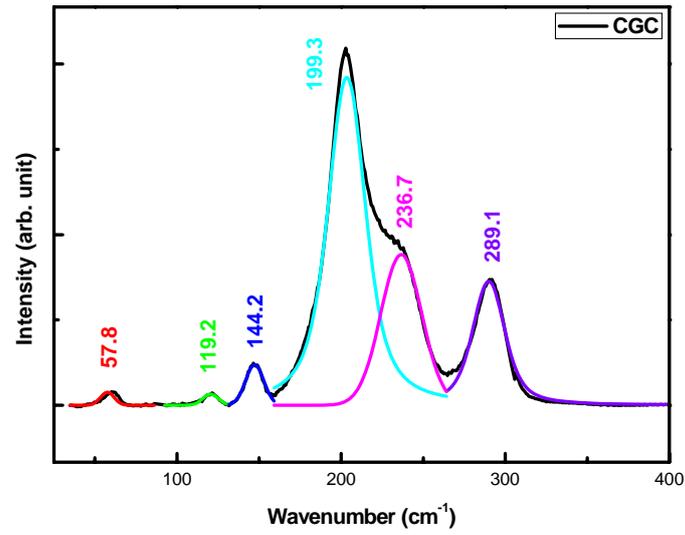


圖 4.6.1 CsGeCl₃ Raman

Experiment	Ref.[13]
57.8	57(m)
	77(vw)
119.2	120(w)
144.2	145(m)
199.3	200(vs)
236.7	237(ls)
289.1	290(s)

表 4.6.1 CsGeCl₃ 拉曼比較表

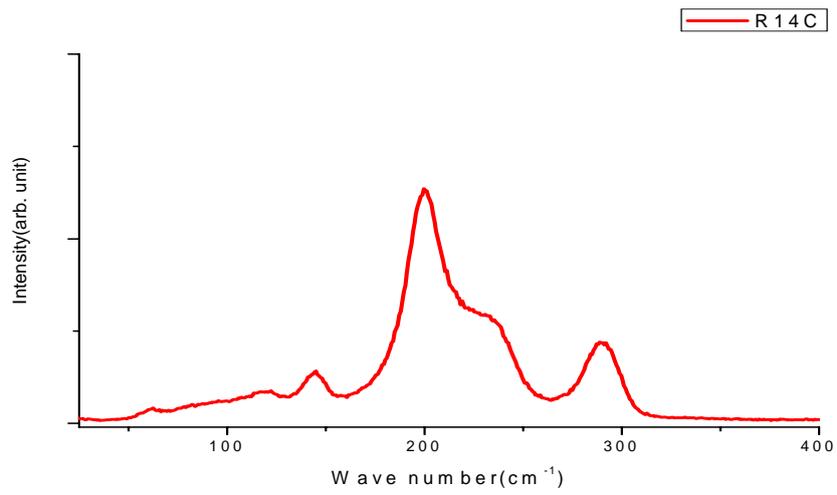


圖 4.6.2 $(\text{Rb}_{1/4}\text{Cs}_{3/4})\text{GeCl}_3$ Raman

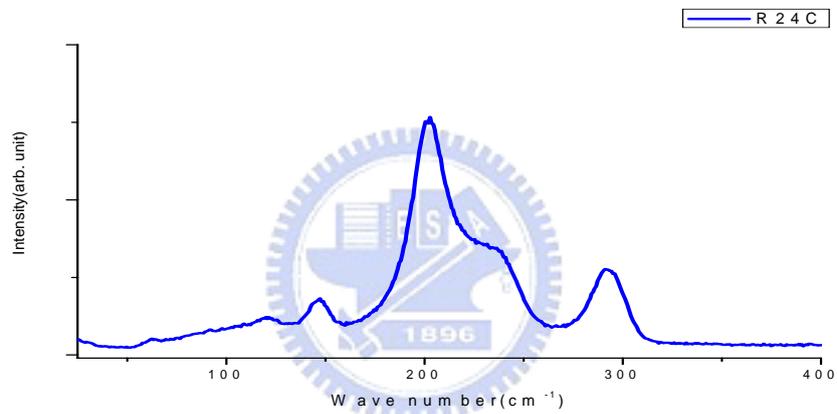


圖 4.6.3 $(\text{Rb}_{2/4}\text{Cs}_{2/4})\text{GeCl}_3$ Raman

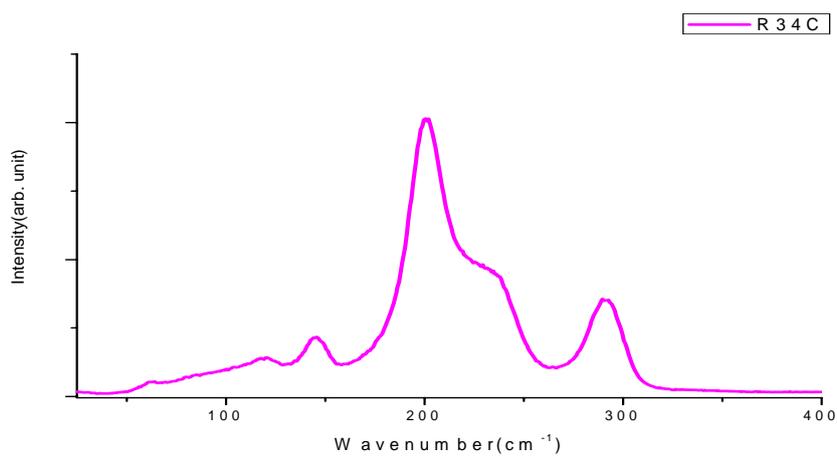


圖 4.6.4 $(\text{Rb}_{3/4}\text{Cs}_{1/4})\text{GeCl}_3$ Raman

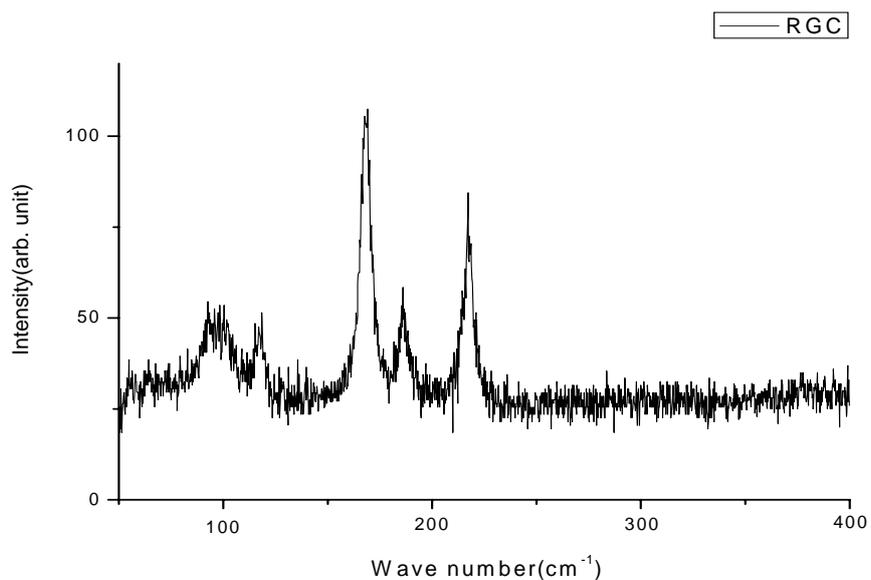


圖 4.6.5 RbGeCl₃ Raman

Sample	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6
CGC	57.8	119.2	144.2	199.3	236.7	289.1
R14C	56.1	117.5	143.5	199	235.7	288.7
R24C	54.2	115.8	142.9	198.5	233.4	288.4
R34C	53.9	115.1	142.3	198	233.2	288

表 4.6.2 CGC、R14C、R24C、R34C Raman

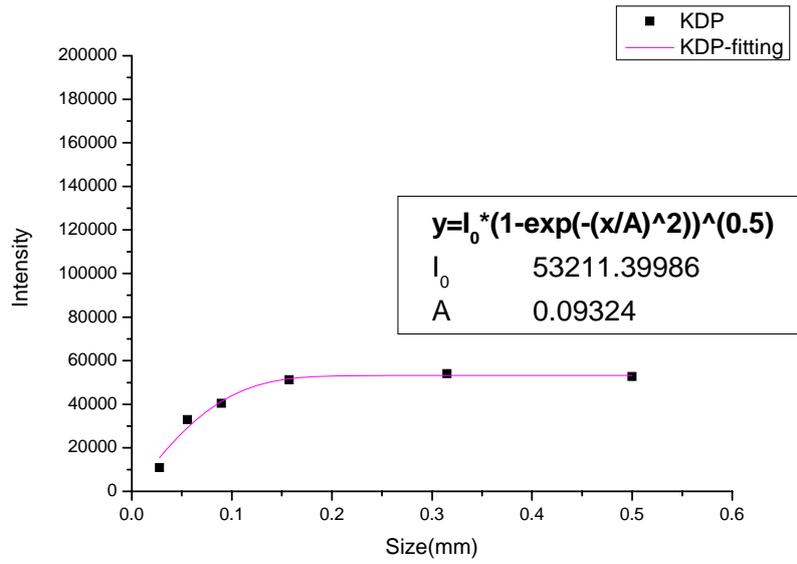


圖 4.7.1 KDP 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係

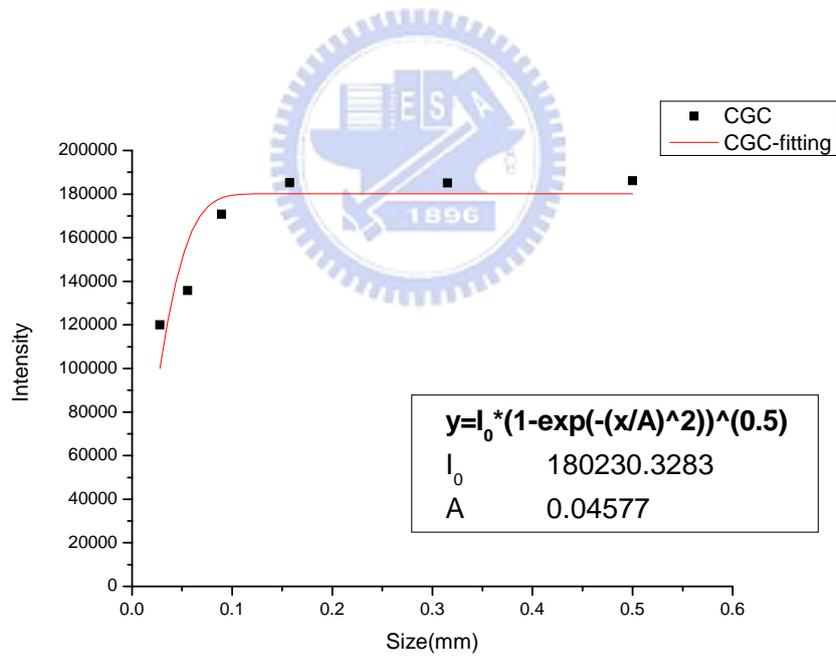


圖 4.7.2 CsGeCl₃晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係

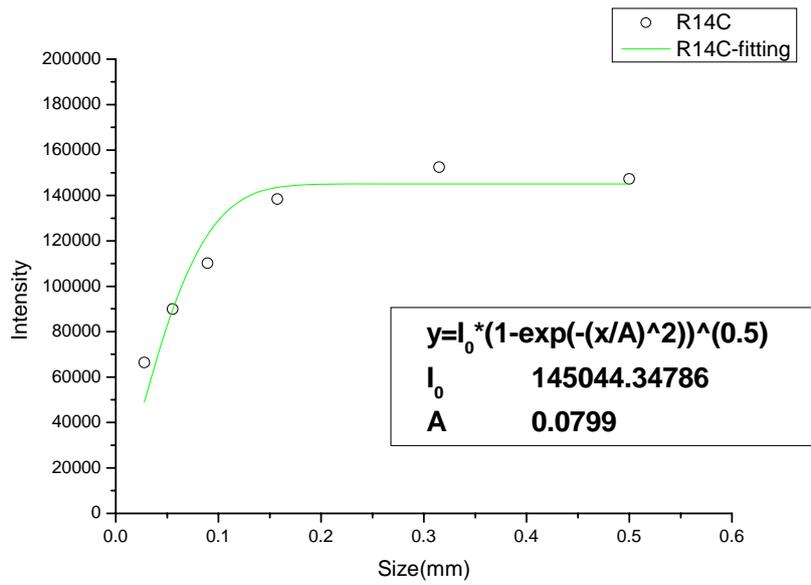


圖 4.7.3 $(\text{Rb}_{0.25}\text{Cs}_{0.75})\text{GeCl}_3$ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係

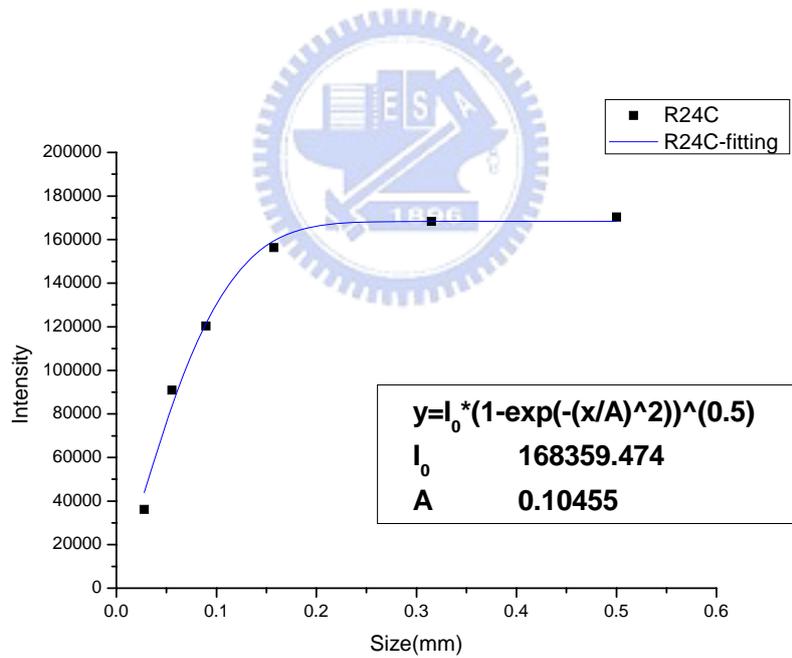


圖 4.7.4 $(\text{Rb}_{0.5}\text{Cs}_{0.5})\text{GeCl}_3$ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係

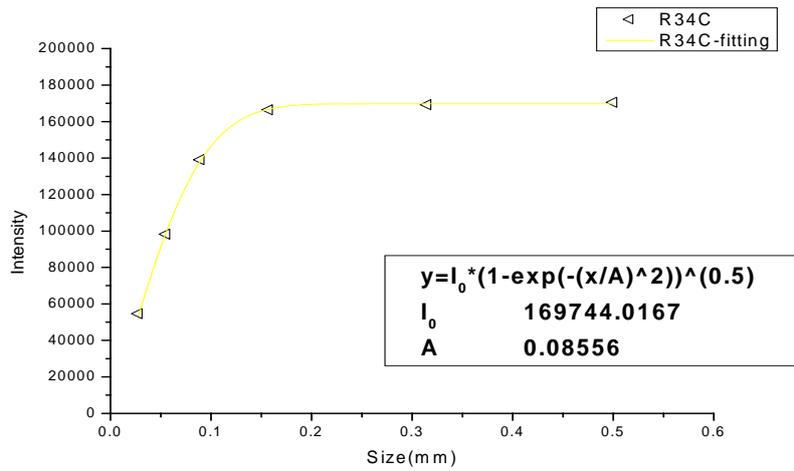


圖 4.7.5 (Rb_{0.75}Cs_{0.25})GeCl₃ 晶體平均顆粒大小與相對應之感應倍頻光強度關係

	CGC	R14C	R24C	R34C	KDP
Intensity	180230.33	169744.02	168359.47	145044.35	53211.40
A(mm)	0.0458	0.0856	0.1046	0.0799	0.0932
n-value (λ= 630nm)	2.4	2.42	2.39	2.44	1.5
d _{eff} /d _{KDP}	3.72	3.66	3.58	3.43	1
d _{eff} (pm/v)	1.45	1.43	1.4	1.34	0.39

表 4.7.1 晶體粉末的光學特性表

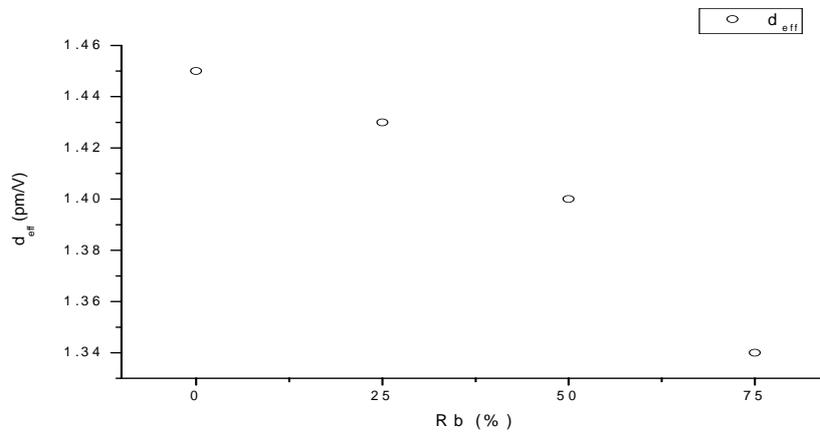


圖 4.7.6 不同摻雜比例的有效倍頻係數比較圖

第五章 結論

本實驗以化學反應法成功合成出 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 晶體，並將晶體研磨成粉末，量測出其有效倍頻光係數以及其它的光學性質。

經由第四章的結果與討論得到以下幾點結論：

1. 經由XRD的結果可知，晶體從 $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ 這一系列的變化過程中，確實顯示出結構有漸變的趨勢，從 CsGeCl_3 的 $R3m$ 結構慢慢演變成 RbGeCl_3 的 $P2_1/m$ 結構，代表陽離子取代會對結構產生重大的影響。
2. 由紫外、可見光吸收光譜得知，此系列的晶體能隙值隨著陽離子 Rb^+ 取代比例的提高，能隙會從 3.57eV 升高到 3.9eV ，藉此可調變晶體能隙值，相對應改善晶體之光破壞閾值。
3. 根據紫外、可見光吸收光譜及紅外光的穿透光譜我們得知晶體在 310nm 之後的吸收係數會急劇的下降，而紅外光穿透範圍可由 800nm 一直到 $20\mu\text{m}$ 甚至更遠，且扣除反射影響之後的穿透率可達 $90\sim 95\%$ ，代表這一系列的晶體確實具有非常寬廣的通光範圍。
4. 由二倍頻的量測結果，我們得知 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ ， $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ 的材料有效倍頻係數分別為KDP的 3.72 、 3.66 、 3.58 、 3.43 倍。

由上述的結果顯示，我們所合成的 $(\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x})\text{GeCl}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 這一系列粉末晶體，從陽離子取代的結果顯示，我們不但能夠在合成之後保有非線性係數，且更進一步的提升了其能隙值，相對應的改善了晶體之光破壞閾值，並具有相當寬廣的通光範圍。我們也預測經過陽離子取代之後，可以較易成長出單晶晶體，所以未來可以嘗試去成長出單晶晶體，並深入的研究探討晶體的各種特性。

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] C. T. Chen, Y. Wang, Y. Xia, B. Wu, and D. Tang, J. Appl. Phys. 77, 2268 (1995); Y. Xia, C. T. Chen, D. Tang, and B. Wu, Adv. Mater. 7, 79 (1995).
- [3] W. R. Cooks, Jr. And Ianinni, Final Technical Report, Project, No. FY1457-87-03016, AFWAL/MLPO, Wright-Patterson AFB, OH (1987).
- [4] D. H. Auston, et al., Research on NLO materials: an assesment, Appl. Opt. 26, 211 (1986).
- [5] Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Chap. 2 (John Wiley and Sons, New York, 1984).
- [6] J. D. Feichtner and G. W. Roland, Appl. Opt. 11, 993 (1972).
- [7] 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).
- [8] M. Hagemann · H.-J. Weber Applied physics A 63.67-74 (1996)
- [9] Qingtian Cu, Qiwei Pan, Xiangwen Wu, Wei Shi, Changshui Fang Journal of crystal Growth 212, 605 (2000)
- [10] Journal of crystal growth, 225, 2001, 501-504
- [11] Z. Naturforsch. 33b, 366-369, 1978

- [12] 姚瑞賢，合成 RbGeCl_3 晶體及光學量測之研究，交通大學光電所 92 年碩士論文
- [13] G. Thiele, H.W. Rotter, K.D. Schmidt, Z. anorg. Allg. Chem. 545, 148(1987)
- [14] S. K. Kurtz, T. T. perry, "A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials", J. Appl. Phys. 39,3798(1968)
- [15] 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-O_6 perovskite structure in $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ", journal of physics and chemistry of solids 61, 969-977 (2000)
- [16] 鄭竹明，改良式 Kurtz 粉末二倍頻測試法研究結晶鈦酸鋇鋇粉末之線性與非線性光學特，交通大學光電所八十五年碩士論文
- [17] 汪建銘主編,材料分析,第三版, 出版, 中國材料學會