

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

紅外線非線性光學材料 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 及 GaSe 之單晶生長並電子結構之理論計算 (The Electronic Structure Calculation and the Growth of IR Nonlinear Optical Crystal of $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ and GaSe)

計畫編號：NSC 89-2112-M-009-068

執行期限：88 年 08 月 01 日至 88 年 7 月 31 日

主持人：張振雄 執行機關：國立交通大學光電工程研究所

一、中文摘要：

今年我們對晶體 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ，(x=0、0.25、0.5、0.75、1.0)之電子能態結構進行第一原理計算並比較量測晶體材料光譜特性之結果。超晶格模型第一原理計算後，進行態密度及投影態密度分析，顯示硒與硫原子之態密度在能隙邊緣的貢獻是相同的。因此，我們也進行了銀鎳硫與銀鎳硒單晶胞模型之等比例縮放之第一原理電子能帶結構分析，能隙計算結果顯示隨單位晶胞之增加而縮小，此與光譜量測結果之趨勢一致，也與硒和硫原子陰電性相近的表現一致。除此之外，我們亦完成硒化鎳晶體成長條件的研究與探討，第一原理計算之結果與實驗結果雷同。

關鍵詞：非線性光學材料, 硒化鎳, 銀鎳硫, 第一原理計算。

Abstract :

We evaluated the electronic structure of various compound of $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0) by the first-principle calculation. The

calculation results reveal that the bandgap is inversely proportional to the component of selenium in the quaternary crystal of $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0). The calculated bandgap variation trend is similar to emission spectrum results.

Keywords : Nonlinear crystal, GaSe , $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, First-principle calculation.

二、緣由與目的：

四元混晶 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 是有潛力的紅外光區的非線性材料，除有較高的二倍頻係數及穩定性，和較高的表面破壞閾值 ($0.694\mu\text{m}$ $20\text{MW}/\text{cm}^2$; $10.6\mu\text{m}$ $25\text{MW}/\text{cm}^2$) 外，在通光範圍 ($0.5-13\mu\text{m}$) 內，有相當大的波長範圍可以達到相位匹配 (phase matched)。如對二倍頻光波的產生 (second harmonic generation, SHG)，其基頻光可以在 $0.8-11\mu\text{m}$ 間達到相位匹配^[1]。

國外已有少數的研究學者以不同的生長方式生長初步同的 x 值的 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 的晶體，並針對此系列

晶體的特徵報導出來^[6,7,8,9,10]。在 J.C. Mikkelsen 及 J.R. Hkilldal 的研究指出, $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 晶體在晶格常數、雙折射率(n_o-n_e)及光的吸收邊緣,隨著組成 x 值有近似線性的變化,因而隨著 x 值的不同,可調變其穿透區及二次諧頻 (SHG)區以應用於非線性光學上。我們今年以第一原理計算研究四元晶體 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ ($x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$)之晶格常數及能帶結構等重要物理量,並希望與過去計劃中所量測過的 XRD、螢光發光譜等數據進行比較,俾了解此一系列非線性晶體的結構與組成如何能經改良並進步成為一理想且符合人們期盼使用的晶體。利用第一原理計算研究晶體,有下列幾個優點:

- (1)可直接探討物理量受影響的原始因素;
- (2)對尚未合成之材可先進行可行性評估;
- (3)對已合成之材料可逐漸修正理論模型之建立。

目前使用這種方法來尋找一合適使用的晶體,將逐漸會成為趨勢。

本計劃除針對 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 的系列晶體作計算以外,另也針對一較成熟發展的非線性晶體 GaSe 作計算。GaSe(硒化鎵)晶體是一負單軸($n_o > n_e$)晶體,除具空間對稱群的結構,它具備了(i)大的通光範圍(0.65-18 μm);(ii)小的吸收係數($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$);(iii)大的非線性係數($d_{22} > = 72 \pm 6 \text{ pm/V}$);(iv)Type I & II 的相位匹配,易於使用於 OPO 及 DFG 等頻率轉換的優點;及(v)沿著 c 軸有較大的熱傳導係數的優點。這晶體也是目前

本實驗室已開發成功的晶體。

三、研究方法:

第一原理的計算是利用英國劍橋大學已開發之 CASTEP 軟體來進行,我們首先計算不同晶體之結構的晶格大小,並進而計算單位晶胞(或超晶胞)中電子的能帶結構。目前 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 系列($x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$)晶體及 GaSe 晶體的晶格常數及能帶結構的計算是我們要報告的。計算中所選擇晶體各元素內層電子之膺勢能,除使用平面波展開最合適的膺勢外,計算中所使用的截止能量約至 500eV,且對每一 k 點計算時所採用之平面波波數也多至 900 個。在倒晶格空間中,沿著不同的軸分別採用 2 至 7 個 k 點(視其長度而有所分別),在計算銀鎵硫硒四元化合物時,我們尤其注意的軸是沿著 $Z[2\pi/a(0,0,1/2)]$ 、 $A[2\pi/a(1/2, 1/2,1/2)]$ 、 $M[2\pi/a(1/2, 1/2,0)]$ 、 $\Gamma[2\pi/a(0, 0,0)]$ 及 $K[2\pi/a(0, 1/2,1/2)]$ 點。而在硒化鎵二元化合物中,則軸是沿著 $\Gamma[2\pi/a(0, 0,0)]$ 、 $A[2\pi/a(0, 0,1/2)]$ 、 $H[2\pi/a(0.3, 0.6,1/2)]$ 、 $K[2\pi/a(0.3, 0.6,0)]$ 、 $M[2\pi/a(0, 1/2,0)]$ 及 $L[2\pi/a(0, 1/2,1/2)]$ 幾個 k 點

計算結果如表 1 所示,晶體中晶格常數大小與實驗之數據比較,誤差均在合理的範圍之內 $\sim \pm 2\%$ 。在計算銀鎵硫硒四元化合物中,我們曾使用單位晶胞及超晶胞(多晶胞)方式分別計算,結果均顯示晶格常數除 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 外 a, b, c 大小隨著硫硒含量不同而呈現線性變化,超晶胞方式算法較為複雜,但其結果也較為接近實驗結果。

至於 GaSe 計算結果也與實驗數據接近，也列於表 1 之內。

圖 1(a)顯示為 AgGaS₂ 能帶結構圖及 1(b)為 AgGaSe₂ 能帶圖。其能隙計算為直接能隙，在Γ點上，對 AgGaSe₂ 能隙大小為 1.07eV 比實驗值 1.77eV 小約 38%，對 AgGaS₂ 能隙大小為 1.68eV 也比實驗數據結果 2.68eV 小約 35%。這是一個合理的結果，因我們計算所使用的方法是 ab-initio 的第一原理方法，其計算出來之能隙值常都比真實的數據結果較小，除非我們是用更精確的膺位能及更多平面波方法來計算，當然使用計算的時間就會多很多。針對直接能隙上的 k 點，我們也觀察到在四元化合物中，導帶底部主要貢獻是來自硫及硒外層電子(及陰離子的貢獻部分)，價帶電子則以 Ga 外層電子為主(及陽離子貢獻部分)，但也包含少量硫及硒外層電子的貢獻。這部分結果是顯示在圖 2 的 PDOS(部分狀態密度函數)對能量作圖中。很奇妙的發現在不同含量的硫及硒化合物中，硫及硒外層電子在價帶及導帶的貢獻居然沒有太明顯的差別(圖 2(a)(b)(c)(d)(e))，我們猜測這與陰離子半徑在比兩者元素中接近(為 1.98Å，為 1.84Å)所致，且在四元化合物中結構上並沒有太多的變化，僅是每單位晶胞體積因硒含量增加，而有線性增加趨勢。根據這一發現我們就大膽推論混晶能隙大小的變化是會與混晶比例不同有很大的關連並不與元素是硫

或硒有太大的關連，而體積大小的變化又取決於硫及硒元素含量的多寡。為求證此推論之可能性，我們就進行一系列的第一原理計算，將銀鎵硫與銀鎵硒之晶體模型進行等比例晶胞體積縮放，觀測能隙大小隨著硫及硒元素含量的變化，圖 3 即是我們計算出來的結果，與實驗結果比較起來上還滿意，誤差約為 35%，且均呈現性變化。

至於 GaSe 晶體計算結果，圖 4 顯示 GaSe 計算的能帶結構。其能隙並非直接能隙，在 點上有價帶之最高點，但在 L 點確有導帶之低點，估計能隙大小為 0.43eV 比實驗數據 1.9eV 小了許多。誤差來源可能有 Ga 原子之膺勢能及 DFT 理論之限制。在 點上的直接能隙大小為 1eV，也比實驗數據 2.0eV 小。這部分的理論計算工作還需要再加強努力。

五、參考文獻

- [1]R.S.Feigelson,R.K.Route, J.Optical Engineering, Vol.26(1987),426.
- [2]D.A.Roberts, IEEE J. Quantum Electron, 28(1992),2057.
- [3]G.D.Boyd, H.M.Kasper,J.H. McFee and F.G.Storz, IEEE J. Quantum Electron. QE8(1972),900.
- [4]M.Susaki, N.Yamamoto, H.Horinaka, W.Z.Huang and Y.Cho, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.33(1994),1561.
- [5]T.Yamamoto, H.Takehara,

H.Sononmura and T.Miyauchi : Jap. J. Appl. Phys. 25(1986),1397.

[6]J.C.Mikkelsen, Jr. and H.Kidal, J. Appl. Phys. 49,No.1(1978),426.

[7]H.Matsushita, O.Shiono, S.Endo and T.Irie, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34(1995),5546.

[8]N.Yamamoto, A.Mouri, M.Seyoyama and H.Horinaka, Jpn. J. Appl. Phys. 28, No.12(1989),2513.

[9]K.Balakrishnan, B.Vengatesan, P.Ramasamy, Journal of Materials Science 29(1994),1879.

[10]M. Robbins and V.G.Lambrecht, Mater. Res. Bull. 8(1973),703.

六、圖表

表一

	AgGaS ₂	AgGa(Sn _{0.75} Se _{0.25}) ₂	AgGa(Sn _{0.5} Se _{0.5}) ₂	AgGa(Sn _{0.25} Se _{0.75}) ₂	AgGaSe ₂	GaSe
實驗數據	5.743	5.8005	5.858	5.9155	5.973	3.68
a=b (Å)						
實驗數據	10.26	10.415	10.57	10.725	10.88	15.95
c (Å)						
計算(單晶胞)	5.63	5.73	5.81	5.89	5.87	---
a=b (Å)						
計算(多晶胞)	5.63	5.66	5.77	5.893	5.87	3.743
a=b (Å)						
計算(單晶胞)	10.17	10.15	10.25	10.32	10.78	15.919
c (Å)						
計算(多晶胞)	10.021	10.094	10.243	10.579	10.642	---
c (Å)						

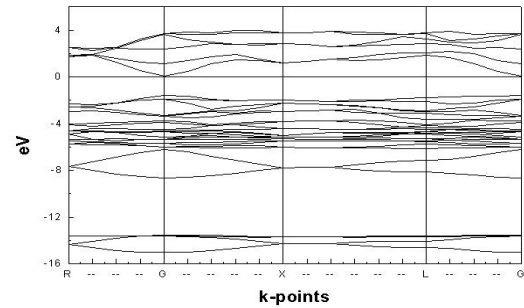


圖 1a AgGaS₂ 能帶結構理論計算

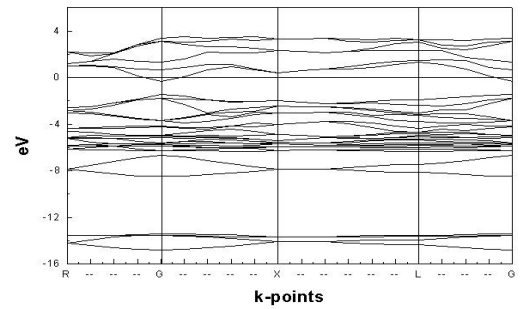


圖 1b AgGaSe₂ 能帶結構理論計算

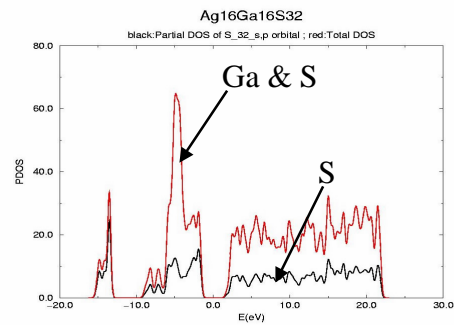


圖 2a AgGaS₂ 之部分狀態密度函數理論計算

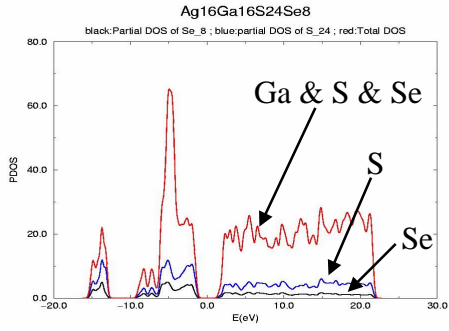


圖 2b $\text{AgGa}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ 之部分狀態密度函數理論計算

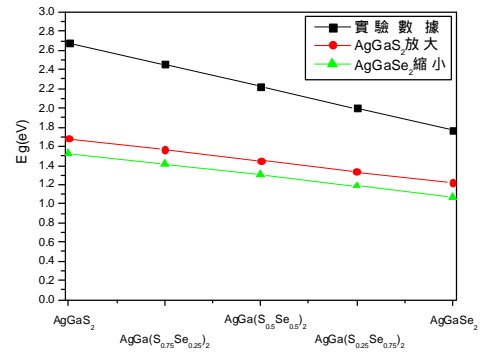


圖 3 銀銻硫硒理論計算之能隙值

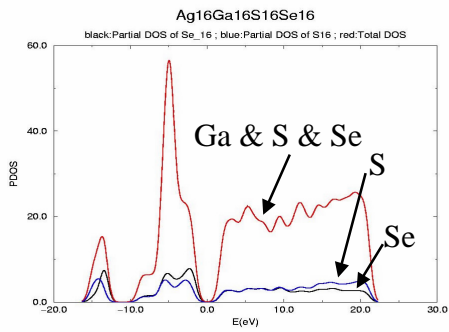


圖 2c $\text{AgGa}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ 之部分狀態密度函數理論計算

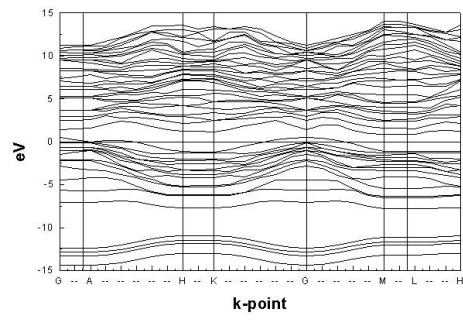


圖 4 GaSe 能帶結構理論計算

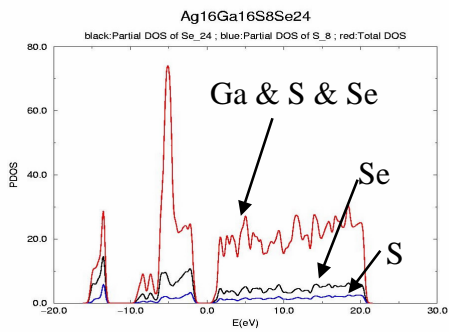


圖 2d $\text{AgGa}(\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_2$ 之部分狀態密度函數理論計算

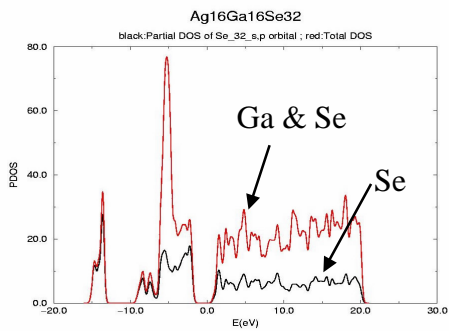


圖 2e AgGaSe_2 之部分狀態密度函數理論計算