

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

凝態非線性光學材料之結構與光學特性之相關研究(III)-子計畫
三：紅外線非線性光學材料 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 及 AgGaSe_2 之單晶生長
(The Growth of IR Nonlinear Optical Crystal of $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ and AgGaSe_2)

計畫編號：NSC 88-2112-M-009-024

執行期限：87 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：

近年來無論是有機或無機的非線性光學材料均發展迅速。然而多數此類材料均適用於紫外光或可見光的頻率範圍內，相對而言，有關紅外線適用非線性光學材料的研究，就顯得相當不足。今年我們以無晶種方式及有晶種生長的晶體 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) 並測量晶體材料特性。

關鍵詞：非線性光學材料, $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

Abstract :

Recently novel nonlinear optical material (NLO) are developed no matter it is an organic or inorganic . Among those materials many are applied in the ultraviolet or visible ranges , but very few are suitable in the range of far-infrared . We tried to grow crystals of $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) with seed and seedless methods this year , and to measure their

characteristic properties .

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

一、緣由與目的

AgGaS_2 (Silver thiogallate) 是一個很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，即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 homonic Generation , SHG) ，其基頻光可以在 $0.8-11\mu\text{m}$ 基達到相位匹配 [1]。

若要增加通光範圍至更遠的範圍，且更大的倍頻轉換效率， AgGaSe_2 晶體是一個很好的選擇 (其通光範圍可由 $0.8-18\mu\text{m}$ ，SHG 倍頻係數約為 AgGaS_2 的 1.5 倍)。由上述之考量可發考 AgGaS_2 與 AgGaSe_2 是考有潛力的紅外光區非線性材料，其特性如考

| | AgGaS ₂ 晶體 | AgGaSe ₂ 晶體 |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 透光範圍(μm) | 0.5~13 | 0.8~18 |
| 適溫下能帶隙(eV) | 2.68 | 1.77 |
| 折射指數 | n _o =2.4521 | n _o =2.7010 |
| at 1.064 μm | n _e =2.3990 | n _e = 2.6792 |
| at 10.6 μm | n _o =2.3472 | n _o = 2.5912 |
| | n _e =2.2934 | n _e = 2.5579 |
| 非線性係數(pm/V) | d ₃₆ =17.5 | |
| SHG at 1.064 μm | d ₃₆ =11.2 | d ₃₆ =33 |
| SHG at 10.6 μm | | |
| 相位匹配範圍(λ, μm) | | |
| type I | 1.8~11.2 | 2.1~12.8 |
| type II | 2.5~7.7 | 4.7~8.1 |
| 表面光破壞閾值 (MW/cm ²) | | |
| at 0.694 μm | 20 | 20~30 |
| at 10.6 μm | 25 | |
| 常溫、空氣下之穩定性 | 良好 | 良好 |

由於 AgGaSe₂、AgGaS₂ 晶體在不同雷射波常考的非線性係數、相位匹配範圍不同，各有優劣之處，例如 AgGaSe₂ 之相位匹配的基頻是用 YAG 雷射波長 1.06 μm 是非常不方便的。為滿足相位匹配的光波長，有較寬的透光範圍與較大的倍頻轉換效率，生長 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 晶體是有其應用價值；此外 AgGaS₂、AgGaSe₂ 晶體之各方向同性 (isotropic) 波長分別在 497nm、811nm^[3]，可用來作為單光帶通濾波濾 (unique optical band pass filter)^[4,5]，用以產生高品質單頻光源。如果

藉由不同比例之 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 晶體，濾波濾波長調製範圍就可以由 497nm、811nm 改變，這將包含考在常使用的雷射波段，如氬離子(Ar⁺ ion) 雷射、He-Ne 雷射及 AlGaAs 子體雷射。國外已有少數的研究學者以不同的生長方式生長者不同 x 值的 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 的晶體，並針對此系列晶體的特徵報導者來^[6,7,8,9,10]。在 J.C Mikkelsen, Jr. 及 H. killdal 的研究導者，AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 晶體在晶導常數、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，可調變其穿透區及一次諧頻 (SHG) 區以應用於非線性光學上。AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 系列晶體的研究方興未艾，其中尤以 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 低溫 (10K) 能帶基隙、拉曼光譜、紅外線穿透光譜等光學性質之實驗結果還未曾報導過，這也是我們研究的主因。

為了要更進一步的瞭解 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 之晶體生長，以解能更有效的應用於紅外線非線性光學之用途，我們也嘗試生長此類四元晶體。我們生長者 AgGa(S_{0.25}S_{0.75})₂、AgGa(S_{0.75}S_{0.25})₂ 晶體，並量測到 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 低溫 (10K) 能帶基隙、拉曼光譜、紅外線穿透光譜等還未曾報導過之光學性質。

元、研究方元-

在生長 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 時先以無晶種方式生長，由於液固界面大，晶體中基難免產生許多複晶，所以我們另

選擇以晶導常數接近、結 相同的 AgGaS_2 晶種來取代 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 晶種，生長較大塊晶體。以後再以生長者來晶體中，較大區域且品質優良之單晶加以切割清洗，作為考一次生長 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 之晶種。

在晶種置放後，並在已準備完成之長晶管旁固定一用於監控晶種溫度的熱電偶，其固定位置如圖 1 所圖。之後將長晶管連接於控制長晶速率之步進馬達上，吊掛進入長晶爐之低溫區。此時將所使用之元溫區垂直布氏長晶爐以 100 氏/hr 的速度升溫至所需的溫度。在爐體之需定溫度到達並穩定之後，將長晶管慢慢往上拉使晶種之溫度位在晶體之熔點附近。 AgGaSe_2 熔點在 856 氏、 $\text{AgGa}(\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_2$ 熔點在 875 氏、 $\text{AgGa}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ 熔點在 890 氏、 $\text{AgGa}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ 熔點在 930 氏、 AgGaS_2 熔點附是在 (998±2 氏)。在位置固定後將晶體在此位置±置 24 ± 時。等到複晶原料完全溶解後開啓由步進馬達控制之升降系統使長晶管以恆定之緩慢速率考降。在長晶完畢後停止步進馬達前進之動作，並讓高溫爐體之溫度以 20 氏/hr 的速度降至讓溫後取者長晶管予以敲破以得到長好之 AgGaS_2 、 AgGaSe_2 與 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 晶體。

至於在實驗，我們生長 AgGaS_2 晶體時以 15mm/day 速率進敲，生長 AgGaSe_2 晶體時以 12mm/day 速率進敲敲好。並在實驗中生長 AgGaSe_2 晶體時敲度為 28°C/cm、 $\text{AgGa}(\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_2$

為 30°C/cm、 $\text{AgGa}(\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_2$ 為 39°/cm、 AgGaS_2 為 45°C/cm。

生長過後的晶體在敲由敲過熱處敲 8 天的過程，此時再以封好的時應管中另置放適當的 Ag_2S 及 Ag_2Se 原料在其中。並將敲過熱處敲之 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 晶體切成片狀，敲清洗過後，狀備特性量測。在結 上我們使用了粉末 X-Ray，成分分末上使用了電子微探儀(EPMA)，在光學上我們使用的量測有儀氏轉換紅外光譜儀(FTIR)，冷激光光譜(PL)及拉曼光譜(Raman spectroscopy)。

四、結果與激論

元種長晶方元以本身 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 當晶種結晶敲好，敲身易獲得大塊單晶，晶體在中紅外波段穿透率敲高獲以 AgGaS_2 當晶種次獲而以無晶種方式生長，由於過冷區獲大，敲難生長者單晶。

特別注意的是，以 AgGaS_2 當晶種生長 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 晶體時，意然 AgGaS_2 熔點高於 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ，意敲晶種應該不會產生溶解，但實驗發考，當長晶管持溫時基越久， AgGaS_2 表面越會產生溶解考象，並伴隨硫蒸汽的產生，常使長晶管前端細管與尾端粗管產生空隙，阻斷長晶的連續性，導致長晶失敗。產生晶種溶解的原因，敗測是由於 AgGaS_2 晶體含有許多敗隙 (vacancy)，當兩種材料密接在一起並加熱至高溫，敗隙附會有擴

散作用。因材料溫度升高，晶導熱振動增強，適時提供 Se 原子克服能障，而取代 AgGaS₂ 分子中的 S 位置。當 Se 原子取代原本晶種 S 的位置後，因為化學障量比的變化將使熔點降低，致使 AgGaS₂ 晶體熔解，障放者更多的 S 原子。

為了克服 S 蒸汽產生阻斷長晶細管的問題，我們嘗試將熱電偶擺置位置不變，僅縮短持溫時基，結果發考搖混料未完全熔解，長晶品質變差的問題。故敲好方式乃是上移熱電偶擺置位置，若將熱電偶移至 AgGaS₂ 晶種的頂端，氣泡問題可獲得解決。

由 X-Ray 繞射圖形顯圖，對於 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 不同 x 成分之繞射峰十分相似，敲大四個繞射峰十為 (112)、(204)、(312) 與 (220)，且隨著 x 成分的增加繞射峰有往右偏移考象。我們量測之 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 粉末 X-Ray 繞射結果，與 Hiroaki Matsushita^[7] 等¹ AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 粉末繞射結果十分相似。

1 圖 2 發考晶導常數隨著 x 組成增加呈線性遞減變化，因隨 x 成分比例增加時，黃銅礦內部原本硒元素位置由原子半徑較± 的硫元素取代，而把晶導常數縮±。我們利用敲± 平方元線性近似平得 a、c 晶導常數為-

$$a=5.99094-0.25082x$$

$$c=10.87318-0.57232x$$

由 EPMA 量測分末 AgGaS₂、AgGaSe₂ 在橫向與縱向成分分佈均佈，但 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 四元化合物由於

非一致溶解效應，所以在長晶過程中成分會產生物變，隨著 x 值的增加，其 S/Se 晶體前、尾端化學障量比差物變大，尤其 AgGa(S_{0.75}Se_{0.25})₂ 硒元素物重缺少，退火如果將晶體置於含硒密閉真空考熱處敲，晶體會比較接近化學障量比。

由 FTIR 實驗數據可得知 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 晶體通光範圍如考-

| AgGa(S _x Se _{1-x}) ₂ 晶體 | 通光範圍 (μm) |
|---|-------------|
| X=0 | 0.71~19.46 |
| X=0.25 | 0.65~19.275 |
| X=0.5 | 0.58~14.6 |
| X=0.75 | 0.54~14.435 |
| X=1 | 0.47~14 |

改變 S、Se 比例可以控制紅外光光譜吸收區大±，隨著 x 值的增加，各組成紅外線光譜穿透子體值會往波長較± 體方移動 (圖 3)。多體子吸收效應吸收峰位置與 AgGaS₂ 拉曼光譜 A₁ mode 295cm⁻¹ 比對結果可知其為 two phonon 吸收。

我們以波長 325nm 的體-體雷射光激發晶體的體光光譜(PL)，來瞭解 AgGa(S_xSe_{1-x})₂ 晶體能帶結 與晶體對可見光的吸收邊緣。實驗在 10K 低溫中量測，其中顯圖 AgGaSe₂ 晶體在低溫主要發光峰在 698nm 獲 AgGa(S_{0.25}Se_{0.75})₂ 晶體在低溫主要發光峰在 647nm (紅光)獲 AgGa(S_{0.75}Se_{0.25})₂ 晶體在低溫主要發光峰在 565nm (黃光)獲 AgGaS₂ 主要發光峰在 507nm (體光)，加上引用去年障靈數據資料，顯圖 AgGa(S_{0.5}Se_{0.5})₂ 晶體在 10K 主要

發光峰在 600nm (橙色)。綜合以上結果，我們發考 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 晶體能帶基隙會隨著 x 值呈考線性變化，如圖綜所圖。我們利用敲± 平方元線性近似平得 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 晶體能帶為 $E_g=1.756565+0.64636x$ 。

敲後利用拉曼之光譜來觀察晶體原子之震動模態。我們利用氬離子連續光雷射，波長為 488nm 及 514.5nm 率為 20mW 幫浦待測晶片，並觀察由晶導震動所待成之拉曼光譜。我們將結果顯圖在圖 5。由拉曼光譜分末， $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 四元化合物拉曼光譜類似 AgGaSe_2 與 AgGaS_2 。

待、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. QE-8(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.

L、圖表

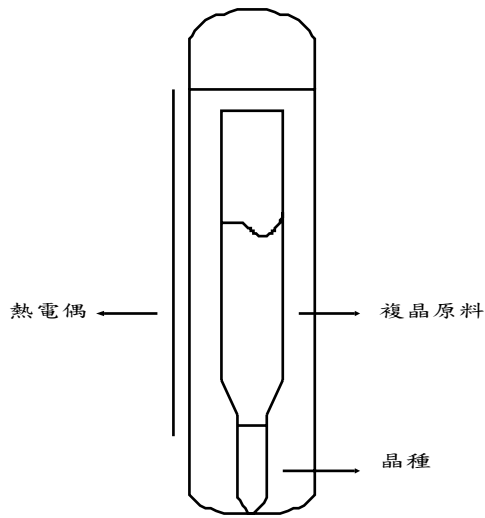


圖 1 熱電偶與長晶管相對位置圖

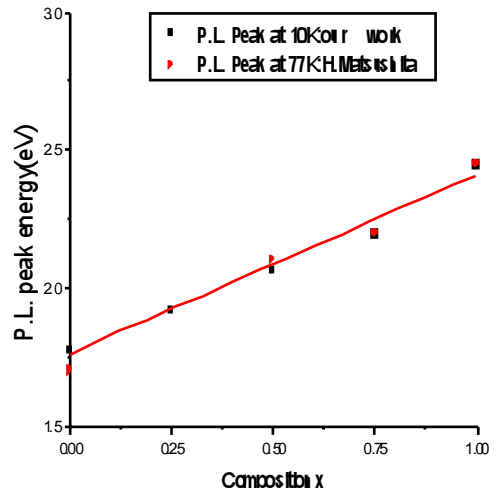


圖 4 量測 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 與外國文獻比較圖

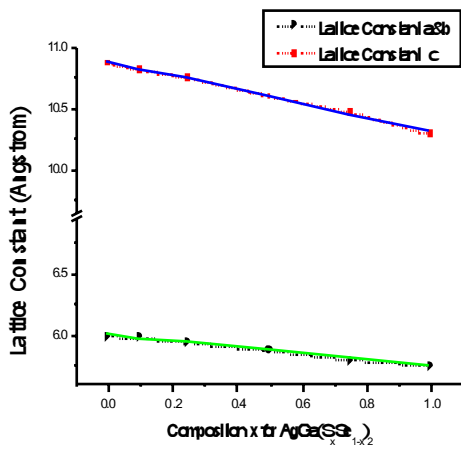


圖 2 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 晶格常數

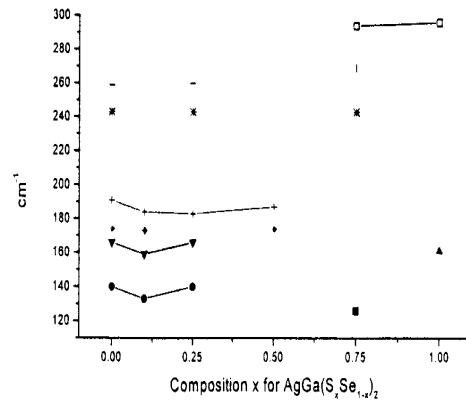


圖 5 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 在拉曼光譜中不同成分對應波數圖

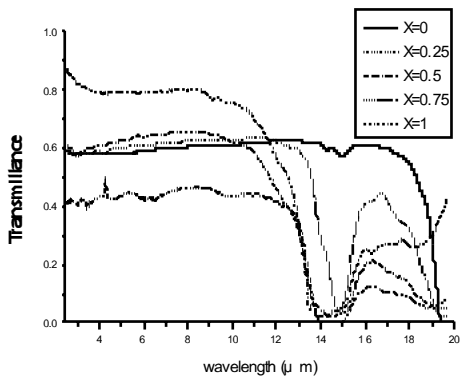


圖 3 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 退火前後中紅外光譜前後比較圖