

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

紅外線非線性材料 $CsGeCl_3$ 晶粒合成並晶體生長

The synthesis and growth of IR nonlinear optical crystal of $CsGeCl_3$

計畫編號：NSC 90-2112-M-009-049

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：張振雄

執行機構及單位名稱：國立交通大學光電工程研究所

一、中文摘要

氯銻鉍($CsGeCl_3$)晶體之成長技術與其在紅外線非線性光學應用的潛力愈來愈受到重視。氯銻鉍晶體，在我們的研究結果與近年來文獻的報導中均顯示具有成為優良非線性光學材料的潛力。其特性與晶體之晶相以及電子能態結構直接或間接相關聯，我們除了進行其合成與長晶條件研究外，亦進行相關物性量測與第一原理計算評估。

在晶體生長部分，我們已初步建置恆溫水槽進行溶液長晶法的晶體成長研究。合成之氯銻鉍($CsGeCl_3$)晶體進行光譜量測，探討紅外線非線性光學應用的參數，如：FTIR、PL、XRD 探討其透光譜與晶體鍵結特性等。

此外，我們也在理論上利用第一原理計算評估，計算出三元鹵化物晶體之電子能帶結構，並將計算出之結果與實驗數據作一比較。

關鍵詞：氯銻鉍($CsGeCl_3$)、非線性光學材料、溶液長晶法

Abstract

Recently, the crystal growth techniques and the application of novel infrared nonlinear optical material, $CsGeCl_3$ crystal, have gotten more attention. Besides, $CsGeCl_3$ crystal

has become more valuable. $CsGeCl_3$ is a good infrared nonlinear optical material which fit the following three requirements: a wide and homogeneous transparent spectrum from visible to infrared, a non-vanished $\chi^{(2)}$, and a higher optical damage threshold.

We are dedicated in growing nonlinear crystal for the past few years. This year we hope to synthesize and grow the crystal of $CsGeCl_3$. Except the crystal growth, we also tried to calculate theoretically the electronic band structure by means of the implemented CASTEP program. We compare the calculated properties of the crystal $CsGeCl_3$ with those measured ones.

Keywords: $CsGeCl_3$, Nonlinear optical material, Solution method growth

二、緣由與目的

為擴展雷射光源頻譜有兩類主要且成熟的方法：其一是利用混晶或摻雜質等晶體工程開發新雷射介質來改變電子躍遷能隙值與發光強度；其次為結合現有光源及非線性光學晶體調制雷射光頻率。開發晶體與長晶技術是前述兩類方法的關鍵。穿透譜線較寬之非氧化物非線性光學晶體，如三元鹵化物 $AGeX_3$ (A=Rb, Cs; X=Cl, Br,

I)晶體開發是必須的[1]，其中空間群為R3m的氯銻銻($CsGeCl_3$)晶體具有寬的紅外線穿透光譜以及高的二階非線性係數，使得這晶體在紅外線及可見光頻譜範圍的應用愈來愈受到重視[2-6]。自1965年A. N. Christen首度合成與鈦酸鋇($BaTiO_3$)晶體有離子半徑比例相似之鈣鈦礦結構，發現氯銻銻($CsGeCl_3$)晶體(參圖一(a))與鈦酸鋇晶體鐵電相的相變溫度都在155°C附近[7]，此鈣鈦礦結構晶胞內之 $GeCl_3$ 陰離子團(參圖一(b))即是氯銻銻($CsGeCl_3$)晶體非線性係數的來源；1987年，G. Thiele報導 $CsGeX_3$ (X=Cl, Br, I)各結晶相以及拉曼光譜[8]；1996與1998年，U. Schwarzwg、D.-K. Seo以及G. Thiele等人分別報導：由吸收邊緣光譜研究及理論計算電子能譜得知 $CsGeCl_3$ 晶體其能隙約在3.67eV[9,10]；1997年，由紅外線吸收光譜研究得知其穿透範圍約在0.4 μ m至20 μ m，且報導其二階非線性係數($\chi^{(2)}$)約在5.5pm/V[1]；2000年至2001年，中國大陸山東大學晶體實驗室發表三篇報導溶液法成功長晶至直徑約5mm大小之氯銻銻晶體[3-6]。

由於三元鹵化物，如： $CsGeCl_3$ 晶體，穿透光譜比現有氧化物非線性光學晶體更寬，例如： KH_2PO_4 (KDP)， $LiNbO_3$ ， $KTiOPO_4$ (KTP)， $\beta - BaB_2O_4$ (BBO) 以及 LiB_3O_5 (LBO) 等[11]晶體之有效光譜範圍約 $\leq 5.5\mu m$ ，而GaSe [12]、銀鎵硫($AgGaS_2$) [13]、銀鎵硒($AgGaSe_2$)[14]、 $ZnGeP_2$ [11,15]、 Tl_3AsS_3 [16]以及 Tl_3AsSe_3 [17]等半導體晶體之有效光譜可到約 $\leq 18\mu m$ ，但通常光破壞閾值較低且大多無法穿透可見光而應用受到限制；此外， $CsGeCl_3$ 晶體非線性係數大小與現有非線性光學晶體相當，這些實驗結果顯示三元鹵化物 $AGeX_3$ (A=Rb, Cs; X=Cl, Br, I)晶體開發在未來應用上的重要性。

但因目前三元鹵化物，尤其是 $CsGeCl_3$ 晶體難以成長至更大尺寸，許多重要光學

參數，如：尋常光與異常光之折射率、低頻拉曼譜線、相位匹配角度等目前尚付之闕如，也影響了氯銻銻晶體的應用；其中中國大陸山東大學晶體實驗室報導之氯銻銻晶體並未發現相變溫度亦值得深入探討。所以，將晶體尺寸成長超過現有之極限5mm，以及探討其晶相、光學特性為目前重要課題。

晶體成長部分，本實驗室已經於今年度計劃成功合成小顆粒氯銻銻晶體，目前正積極進行建立溶液生長法及長晶爐生長大顆粒氯銻銻晶體。使用溶液法生長晶體過程中，我們正積極探討其生長參數。

光學特性及晶相探討部分，我們著重於穿透光譜範圍及非線性光學性質，因此我們會針對所合成晶體進行PL、CL、FTIR、Raman等光譜量測，目前在 $CsGeX_3$ (X=Cl, Br, I)各晶相方面僅常(低)溫相不具有反轉對稱中心，(即不為零二階非線性係數($\chi^{(2)}$))。

除了上述的實驗手段，第一原理計算是目前另一個重要的分析方法，理論分析對於晶體相穩定與相變化可提供深入的參考資訊，我們也已具多次有效分析結果與經驗[18]，但過去的研究報導中在 $AGeX_3$ (A=Rb, Cs; X=Cl, Br, I)各晶相方面缺乏系統化的理論探討。

三、研究方法

在確立穩定長晶條件與方法的部分：初結晶過程中過飽和溶液之濃度、持溫溫度與時間、攪拌速率等實驗參數最適條件的探討；重結晶過程中沸騰時間與攪拌速率及降溫速率等實驗參數最適條件的探討。此外，晶體成長溶液之濃度、溫度與長晶速率等實驗參數最適條件的探討。

在結晶相研究的部分：較精細的XRD粉體繞射實驗是必須的，繞射峰值與相對強度在進行相鑑定時十分重要；我們也將

使用適當的計算程式估算其繞射峰位置以及相對強度進行比對。我們也將進行第一原理計算，評估相同化學方程式之晶體在不同晶體結構之單位體積之總能。

在電子態與光學性質探討的方面：分為實驗與理論計算，實驗藉可見光吸收光譜量測，得知其吸收邊緣、藉FTIR光譜量測，得知晶體之透光範圍、量測X-Ray光譜，得知其晶體成份及晶體排列結構、量測低溫螢光光譜，量測材料之能隙大小、量測Raman光譜，找出聲子振動模式以及電性量測。

計畫使用化學合成法，首先合成三元的CsGeCl₃粉末或小顆晶粒，並利用成分品質中較好的粉末來生長CsGeCl₃大顆晶體，我們使用溶液長晶法來生長CsGeCl₃晶體。另外，我們會針對晶體本身的特性量測與理論計算做一比較。

四、結果與討論

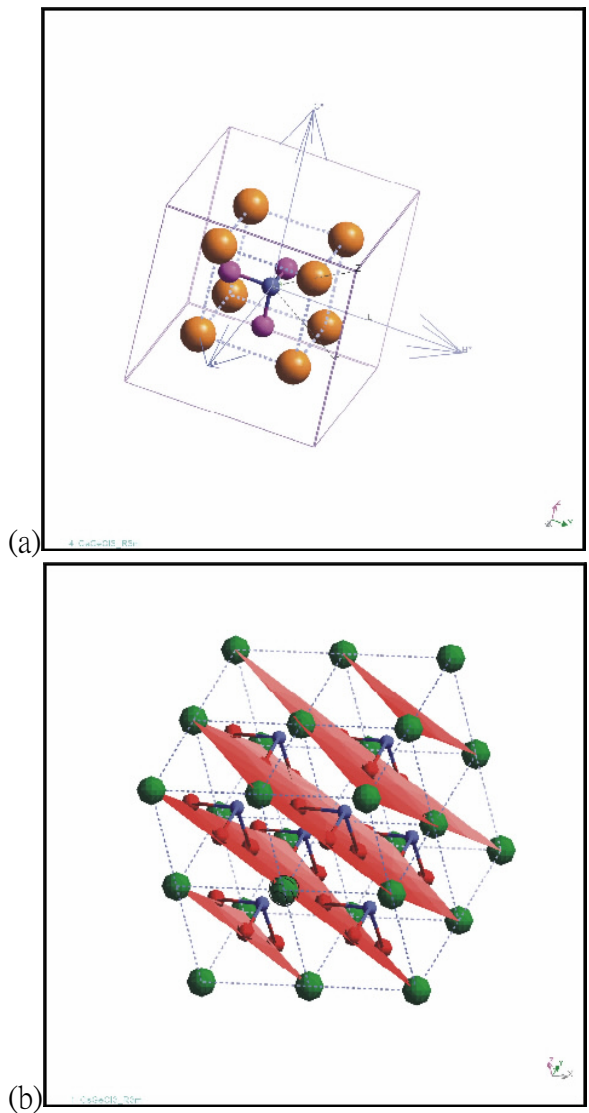
鈣鈦礦結構，空間群為 R3m 的 CsGeCl₃ 晶體其粉體 XRD 繞射譜如圖二所示。圖二(a)為實驗結果，與圖二(b)計算結果比較顯示：本計畫中所合成之重結晶是高溫相空間群為 R3m 的 CsGeCl₃ 晶體，為進一步確定，圖二(c)中我們針對 20-30 度進行較精細的掃描，200 以及 00-2 繞射峰分離顯示如上述的結論；圖三所示為第一原理分析 CsGeCl₃ 晶體電子能帶與態密度分布圖，可顯示計算能隙值約為 2.07 電子伏特，此值低於文獻報導之能隙值約為 3.67 電子伏特或 4.429 電子伏特，這是因為使用密度泛函理論所計算之能隙值通常低於實驗值。紅外範圍吸收光譜計算結果約起於 500cm⁻¹(20μm) (圖四)，這與文獻報導類似且與本計畫中實驗結果符合(圖五)，圖五中 15μm 的吸收是來自粉體的夾具，晶體之穿透譜線大於 15μm。圖六是生長之後的晶體，大小約是 5mm 未經拋光處理。由於尺寸以及數量的考量，待得到更多更大的晶體，我們將進行更多的光學特性量測。

五、參考文獻

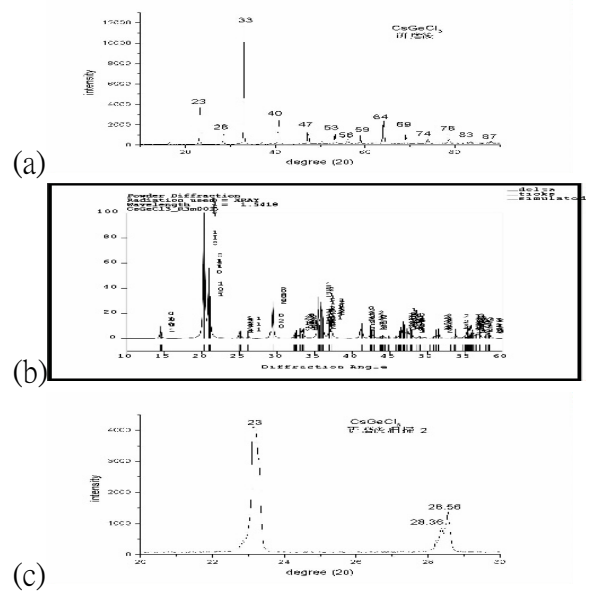
- 1 M. Hagemann, H. -J. Weber, Appl. Phys. A 63, 67 (1996).
- 2 M. D. Ewbank, P. Cunningham, R. Borwick, M. J. Rosker, P. Gunter: CLEO'97, 462, CFA7 (1997).
- 3 **CsGeCl₃: A New IR Nonlinear Material:** QingTian G.; QiWei P.; Wei S.; Xun S.; ChangShui F., Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 6 January 2000, vol. 40, no. 1, pp. 89-95(7) Elsevier Science
- 4 **Study on a new IR nonlinear optics crystal CsGeCl₃:** Gu Q.; Pan Q.; Wu X.; Shi W.; Fang C. Journal of Crystal Growth, May 2000, vol. 212, no. 3, pp. 605-607(3) Elsevier Science
- 5 **GROWTH AND PROPERTIES OF CsGeCl₃ SINGLE CRYSTAL:** Qing-Tian, G.; Chang-Shui, F.; Yong-Sheng, L.; Xiang-Wen, W.; Qi-Wei, P.; Wei, S., Integrated Ferroelectrics, 2001, vol. 35, no. 1/4, pp. 41-46
- 6 **New wide-band nonlinear optics CsGeCl₃ crystal:** Qing-Tian G.; Chang-Shui F.; Wei S.; Xiang-Wen W.; Qi-Wei P. Journal of Crystal Growth, May 2001, vol. 225, no. 2, pp. 501-504(4) Elsevier Science
- 7 A. N. Christensen, S. E. Rasmussen: Acta Chem. Scan. 19, 421 (1965).
- 8 G. Thiele, H. W. Rotter, K. D. Schmidt : Z. anorg. Allg. Chem. 545,148-156 (1987)
- 9 Schwarz, U.; Wagner, F.; Hillebrecht, H. Physical review b, 1996, vol. 53, no. 19, pp. 12545
- 10 Seo, D.-K.; Gupta, N.; Thiele, G. Inorganic chemistry, 1998, vol. 37, no. 3, pp. 407
- 11 G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer in Optical Sciences Vol. 64 (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- 12 K. Cenzual, L. M. Gelato, M. Penzo, and E. Parthe, Acta Crystallographica B47, 433 (1991); L. D. Boyd, E. Buechler, and F. G. Storz, Appl. Phys. Lett. 18, 301 (1971).
- 13 P. J. Kupecek, C.A. Schwartz, and D. S. Chemla, IEEE J. QE-10, 540(1974); G. C. Bhar and R. C. Smith, IEEE J. QE-10, 546(1974); J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B29, 1882(1984). Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Chap. 2 (John Wiley and Sons, New York, 1984).

14 H. Komine, J. M. Fukumoto, W. H. Long, E. A. Stappaerts, CLEO'94 Technical Digest, paper CPD 14-1/31.
 15 P. D. Mason, D. J. Jackson, E. K. Gorton, Opt. Commun. 110, 163(1994).
 16 J. D. Feichtner and G. W. Roland, Appl. Opt. 11, 993 (1972).
 17 D. R. Suhre, Appl. Phys. B52, 367(1991).
 18 L.C. Tang, C.S. Chang, and J.Y. Huang, J. Phys.: Condens. Matter. 12(2000). 9129-9143.

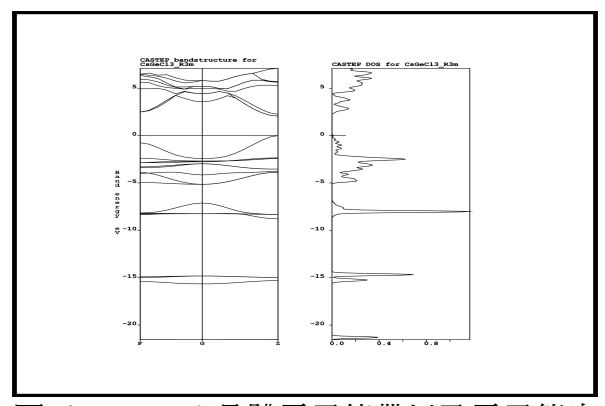
六、圖表



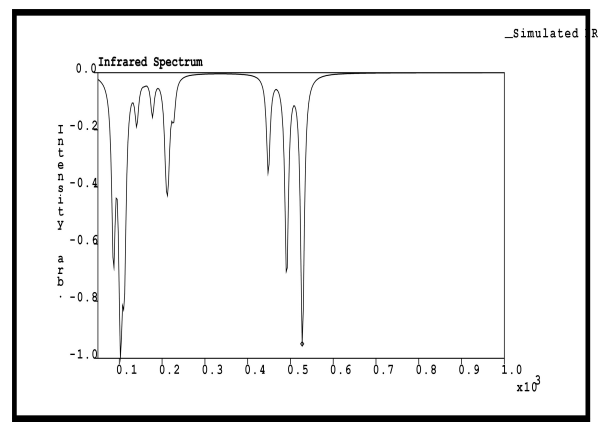
圖一：CsGeCl3 晶體結構



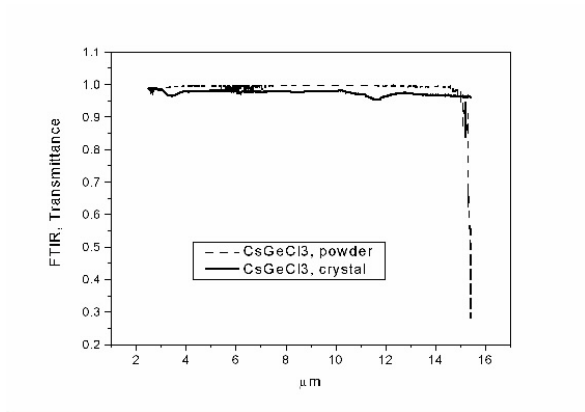
圖二：(a) CsGeCl3 晶體 XRD 量測結果 (b) CsGeCl3 晶體 XRD 計算結果 (c) CsGeCl3 晶體，粉末 XRD，20-30 度量測結果



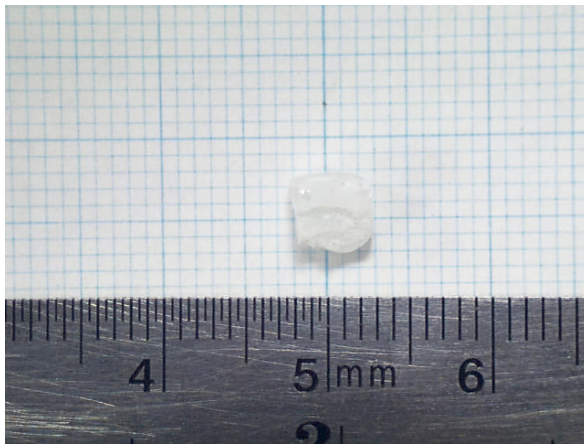
圖三：CsGeCl3 晶體電子能帶以及電子態密度計算結果



圖四：CsGeCl3 晶體紅外穿透光譜計算結果



圖五：CsGeCl₃晶體 FTIR 量測結果



圖六：CsGeCl₃晶體照片

