

利用第一原理計算 A 位陽離子取代非線性材料  $\text{AGeX}_3$  之光學性質

96-2112-M-009-032-

First principle calculation of optical properties of nonlinear optical material  $\text{AGeX}_3$  substituted with A site cation

唐立權(Li-Chuan Tang)張振雄(Chen-Shiung Chang)

交通大學光電工研究所

新竹市大學路 1001 號工程五館 233 室

摘要：

三元鹵利用第一原理計算在 A 位陽離子取代非線性光學晶體  $\text{AGeX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) 時光學之特性，我們嘗試使用 K, Cs, Rb 陽離子與  $\text{GeX}_3$  陰離子團結合，並藉觀察陽離子取代改變晶體結構，電子能帶結構，二倍頻係數，晶胞基態總能等參數，期望能找出最合適使用之非線性光學晶體。利用化學合成法生長三元鹵化物  $\text{AGeX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ )，甚至是四元鹵化物  $\text{CsRbGeX}_3$ ，並藉 FTIR, Raman 光譜, X 光繞射光譜及二倍頻粉末量測實驗，期望能配合理論計算之結果，能找到設計晶體之最佳組合物 ( $\text{CsGeX}_3$ ,  $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) 晶體。

Abstract:

By substitution of A site cation in a nonlinear crystal  $\text{CsGeCl}_3$  or  $\text{CsGeBr}_3$  we hope to find the property of the new crystal through the first principle calculations.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  are those cations together with anions being formed as the new crystals. Through calculation several parameters of the new crystal such as crystal structure, ground state total energy, bulk modulus, electronic band energy, second order nonlinear coefficients and so on can be found. We hope to obtain some important information from calculation in finding an useful nonlinear crystal. Besides, ternary halide crystal  $\text{AGeX}_3$  ( $A=\text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ ;  $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) or even quaternary halide  $\text{RbxCs}_{1-x}\text{X}_3$  could be obtained if chemical synthetic technique are used. From experimental measurements, FTIR, Raman spectrum, X ray diffraction pattern, powder SHG and absorption spectrum, we can modify our theoretical model and give the correct results.

一、緣由與目的：

二階非線性光學材料的最大用途，在於能夠使雷射透過晶體二階非線性感受率(susceptibility)擴展現有雷射頻譜(或波長範圍)，其中二次諧振波產生(SHG,

second harmonic generation)包括了：倍頻(Double frequency)、和頻(Sum frequency)、差頻(Difference frequency)、光參量放大(OPA)與光參量振盪(OPO)等行為，因為用途廣泛許多研究已投入相當多的人物力，並獲得相當豐碩成果。但截至目前廣泛實用的二階非線性光學材料仍然非常有限，尤其是紅外線波長範圍的二階非線性光學材料相當缺乏[1-4]。

鈣鈦礦結構(Perovskite)之三元鹵化物( $ABX_3$ ，其中A、B代表陽離子，分別為A：(Rb、Cs)及B：(Ge、Sn、Pb)，而X表(Cl、Br、I)等鹵素離子)系列的無機晶體是目前頗受注意的紅外線非線性光學材料，理想鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞示意請參閱圖一，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，a是晶格長度，圖一(a)是A離子在單位晶胞中心之表示法，八個在角落的B離子(與六個陰離子所形成的 $-BX_6$ 八面體陰離子團)圍繞A離子，a是晶格長度；圖一(b)則是B離子在單位晶胞中心之表示法，八個在角落的A離子(與十二配位的陰離子團)圍繞B離子，本報告以下將採用一般常用的B離子在單位晶胞中心之表示法。鈣鈦礦結構是晶體學中非常引人注目的結構，重要的光學及精密陶瓷氧化物如：鈦酸鈣、鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鉛、鈦酸鉛等均屬之。

開發新的非線性光學材料並且要能實用化，須考慮下列幾項條件[5][6]:1. 必須有非零(非中心反轉對稱結構)且較大( $\chi^{(2)} \geq 1\text{pm/V}$ )的非線性感率(susceptibility);2. 較高( $>1\text{GW/cm}^2$ )的光破壞閾值;3. 在所應用的光波波長範圍內要有較高的通光穿透現象;4. 應用在相位匹配時，雙折射效果必須大到可以滿足的程度;5. 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。這些應用的需求通常與晶體結構、化學成份以及電子能態結構性質有直接或間接的關係，此時採用第一原理計算的方法來系統化開發、分析人工合成的二階非線性光學材料則格外有意義，它可以成功節省長晶體成長的成本、提供電性質與光學性質之量測數據分析參考，最重要的是提供未來其他晶體開發的參考準則。

本報告將系統化探討 $CsGeX_3$ 系列晶體在進行(Cl、Br、I)等鹵素離子取代時的電子與光學特性。因為 $CsGeX_3$ 系列晶體包括了：立方(Cubic，空間群(space group)屬於Pm-3m)、正交(Orthorhombic，空間群屬於Pmmm)與菱方(Rhombohedral，空間群屬於R3m)晶系結構，探討方法是以第一原理計算進行各結構與不同鹵素離子取代之晶體系統化的分析與探討，其中電子能態與線性與非線性光學特性是本報告的重點。

目前較常見之應用於紅外線波段非線性光學晶體，有GaSe, AgGaS<sub>2</sub>, ZnGeP<sub>2</sub>.....等，如表1所示[7][8]。由表1歸納，我們由實驗數據可找到一個經驗法則，就是晶體具高的能隙值通常對應到高的光破壞閾值。但是，高能隙值晶體

通常也會對應到低的有效非線性係數，這對於開發新的非線性材料的人而言是一個重要的參考依據。表 1 中所列舉的非線性材料中含有氧原子的材料，因其對 6  $\mu\text{m}$  以上的光源會有強吸收的影響，所以並不適用於中遠紅外波段。而其他的非線性材料雖有相當高的有效倍頻係數，但也都各受其缺點限制。因此，M. Hagemann 等人提出以鹵化物  $\text{CsGeX}_3$  (非氧基) 為中紅外波段非線性光學材料的建議參考方向[4]，目前三元鹵化物的研究成果詳見表 2[9-13]。由表 2 可以得知，雖然  $\text{CsGeCl}_3$  在紅外波段的通光範圍相當寬，光破壞閾值也高，但是有效倍頻係數低為其缺點。而  $\text{CsGeCl}_3$  大，但是因其能隙值低，所以對應到的光破壞閾值會較低。所以，我們提出藉由鹵素原子取代的方式合成出  $\text{CsGe}(\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5})_3$  晶體，希望經調變晶體電子能隙值，相對應提高晶體之光破壞閾值，並且拓寬晶體在中遠紅外波段之通光範圍。同時，獲得良好的有效倍頻係數。

## 二、 研究方法：晶體結構與第一原理計算

以 B 位陽離子晶胞(圖一(b))為例說明，鈣鈦礦結構本身主要有三類的晶胞變異：晶格常數的伸縮與晶軸夾角的改變、B 位陽離子偏離晶胞中心之方向與程度、B 位陽離子與六個陰離子所形成的  $-BX_6$  八面體陰離子團之扭曲，當然，這些變異不一定單獨發生，有時會混合發生，圖二 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( $\text{CsGeX}_3$ ,  $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞變動之一，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。通常，晶體物理學會經由 Goldschmidt tolerance factor

$$t_G = \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X) \cdot \sqrt{2}} \dots\dots\dots(1)$$

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 B 離子在單位晶胞中偏離中心至晶胞中的其中一個對角上。這與三元鹵化物( $\text{CsGeX}_3$ ,  $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )的常溫相結果頗吻合。

鈣鈦礦結構(Perovskite)之三元鹵化物( $\text{CsGeX}_3$ ,  $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 系列材料屬於人工合成而非自然界產物，表一的第一欄是其化學表示式與所屬空間群，空間群  $\text{Pm-3m}$  是立方晶系結構，是  $\text{CsGeCl}_3$  以及  $\text{CsGeBr}_3$  的高溫相結構，空間群  $\text{Pmmm}$  是正交晶系結構，是  $\text{CsGeI}_3$  的高溫相結構，空間群  $\text{R3m}$  是菱方晶系結構，是  $\text{CsGeCl}_3$ 、 $\text{CsGeBr}_3$  以及  $\text{CsGeI}_3$  的常溫相結構，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)，因此，可直接判斷：僅有空間群  $\text{R3m}$  是菱方晶系結構的常溫相三元鹵化物( $\text{CsGeX}_3$ ,  $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )才具有不為零之二階非線性感受率，應該與後來計算的二階非線性感受率結果一致。

表 3 的第二欄是對應的晶格常數實驗值，第三欄是第一原理計算幾何最佳化後的晶格常數，與實驗值相差在 2% 之內，顯示計算結果與分析結果是可接受的，表 3 的第四欄是第一原理計算幾何最佳化後的體模係數(Bulk modulus)，第五欄是第一原理計算幾何最佳化後之晶胞總能，本報告所採用的第一原理計算程式是採用 WIEN2K，本報告的計算結果均直接或間接與 WIEN2K 有關。圖三是本研究採取的第一原理計算與分析的流程圖。

在此所採用之第一原理計算簡單說明，起步就是 Kohn-Sham 方程式

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_{nk} = \varepsilon_{nk} \Psi_{nk} \dots\dots\dots (2)$$

將晶體之晶胞內容輸入，利用平面波展開賈勢法進行總能收斂與幾何最佳化的自適化計算可得其本徵值與本徵波函數，再將總能收斂與幾何最佳化後的單位晶胞進行縮放，再利用 Murnaghan 方程式擬合

$$\varepsilon_{tot} = \frac{B_0 \cdot V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \cdot \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] + \varepsilon_{nk,0} \dots\dots\dots (3)$$

求得晶體之體模(彈性)係數  $B_0$ 。

根據表 3 的計算結果顯示，菱方晶系幾何最佳化後的單位晶胞總能比同樣化學方程式的立方晶系與正交晶系單位晶胞總能要來的低，可推測菱方晶系的三元鹵化物( $\text{CsGeX}_3$ ,  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 是比較穩定存在晶系結構常溫相，這與晶體成長結果是一致的。

### 三、 結果與討論：電子能態結構與二階非線性光學係數

因為電子能態結構與非線性光學材料實用化以及物性量測結果對照有重要關係，本報告在此進行進一步介紹。

先將方程式(2)得到的本徵波函數進行投影至組成原子與電子軌域的投影分析，可表示成

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = \sum_{i \in \{atoms\}} \sum_l \sum_{m=-l}^{m=+l} C_{nk,lm}^{(i)} \cdot \Phi_{lm}^{(i)}(\vec{r}) \dots\dots\dots (4)$$

其中

$$C_{nk,lm}^{(i)} = \int_{V_0} \Psi_{nk}(\vec{r}) \cdot \Phi_{lm}^{(i)*}(\vec{r}) dV \dots\dots\dots(5)$$

之後進行電子能態譜以及電子態密度的分析計算

$$LDOS(\alpha, E) = \sum_n \sum_k \sum_l h_{nk,l}^{(\alpha)} \cdot \delta(E - E_{nk}) \dots\dots\dots(6a)$$

$$PDOS(\alpha, l, E) = \sum_n \sum_k h_{nk,l}^{(\alpha)} \cdot \delta(E - E_{nk}) \dots\dots\dots(6b)$$

計算結果如圖四至圖六所示。

圖四是比較  $CsGeCl_3$  立方晶系(Pm-3m)的之電子能態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布；與菱方晶系(R3m)之電子能態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布計算比較，可發現：一、不論立方晶系(Pm-3m)或是菱方晶系(R3m)的  $CsGeCl_3$  其均為直接能隙；二、能隙位置均不在倒格子空間的  $\Gamma$  點上，而是在倒格子空間的  $Z(1, 1, 1)$  點上(圖四(a)之  $R(1, 1, 1)$  點是另一符號)；三、菱方晶系(R3m)之能隙值大於立方晶系(Pm-3m)的之能隙值。

圖五是比較  $CsGeBr_3$  立方晶系(Pm-3m)的之電子能態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布；與菱方晶系(R3m)之電子能態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布計算比較，可發現：一、不論立方晶系(Pm-3m)或是菱方晶系(R3m)的  $CsGeBr_3$  其均為直接能隙；二、能隙位置均不在倒格子空間的  $\Gamma$  點上，而是在倒格子空間的  $Z(1, 1, 1)$  點上(圖五(a)之  $R(1, 1, 1)$  點是另一符號)；三、菱方晶系(R3m)之能隙值大於立方晶系(Pm-3m)的之能隙值。

圖六是比較  $CsGeI_3$  正交晶系(Pmmm)的之電子能態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布；與菱方晶系(R3m)之電子能態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布計算比較，可發現：一、不論正交晶系(Pmmm)或是菱方晶系(R3m)的  $CsGeI_3$  其均為直接能隙；二、能隙位置均不在倒格子空間的  $\Gamma$  點上，而是在倒格子空間的  $Z(1, 1, 1)$  點上(圖五(a)之  $R(1, 1, 1)$  點是另一符號)；三、菱方晶系(R3m)之能隙值大於正交晶系(Pmmm)之能隙值。

另外，再從鹵元素取代來比較，不論高溫相或是低溫相，能隙值的大小順序是  $CsGeCl_3(2.32eV) > CsGeBr_3(1.67eV) > CsGeI_3(0.84eV)$ ，此值較實驗值低估，但變化趨勢是一致的，低能隙值通常對應低光破壞閾值，這可供晶體選擇做參考。

最後是鈣鈦礦結構(Perovskite)之三元鹵化物( $CsGeX_3$ ,  $X=Cl, Br, I$ )二階非線性光學係數的第一原理計算，由於頻率相關(Frequency-dependent)的

二階非線性光學係數較複雜，且目前應用尚未突顯其必要性，在此僅列出零頻 (Zero-frequency) 的二階非線性光學係數公式如下

$$\chi_{ijk}^{(2)}(0) = \frac{1}{V} \left( \frac{e\hbar}{m} \right)^3 \sum_k \sum_{vc} \left[ \sum_{c'} \frac{1}{E_{c'c} E_{cv} E_{c'v}} (D_{vc'c}^{ijk} + D_{cvc'}^{ijk} + D_{c'cv}^{ijk}) - \dots \dots \dots (7) \right. \\ \left. \sum_{v'} \frac{1}{E_{vv'} E_{cv} E_{c'v}} (D_{v'cv}^{ijk} + D_{vv'c}^{ijk} + D_{cvv'}^{ijk}) \right]$$

其中  $ijk$  是晶軸方向， $c, v$  是位於導帶與價帶的能階引數， $D$  是動量躍遷矩陣元，與電耦極之量子算符及躍遷期望值相關，表 4 列出菱方晶系空間群 R3m 結構的二階非線性光學係數非零張量比較表，結果顯示： $\chi_{333}^{(2)}$  是主要二階非線性效應供需

的來源，此外，與能隙值  $E_g$  變化的驅勢相反，從鹵元素取代來比較，二階非線性光學係數是  $\text{CsGeI}_3 > \text{CsGeBr}_3 > \text{CsGeCl}_3$ 。這在材料選擇上必須有所取捨。

圖 4-6 為第一原理計算之晶體能帶圖，由圖可知其為直接能隙，能隙值約 2.93eV。根據文獻報導[10][11]記載，此系列晶體結構中心的 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、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。反之，當我們從低溫升至高溫時，發光光譜會有藍位移(Blue shift)的現象。將此結果對應到我們變溫 PL 的量測結果相當符合。對照於理論計算結果，晶體能隙值為 2.93eV，而低溫(17K)量測到的發光帶 A、B 其半高寬窄，且由溫度增加後，發光帶 A、B 的變化情形判斷、發光帶 A、B 應該是電子能隙躍遷所產生的發光光譜。而伴隨於其後之發光帶，配合電子微探儀量測結果，研判應為晶體之缺陷或是雜質注入所產生。晶體之缺陷來自於陰離子含量的不足。而雜質注入則是來自於晶體中多於之氧原子與磷原子。我們對其分析，應是由三個發光帶 C、D、E 所構成。

#### 四、 結論：

本報告以第一原理計算方法進行系統化的分析與探討了鈣鈦礦結構(Perovskite)之三元鹵化物( $CsGeX_3$ ,  $X=Cl, Br, I$ )此一新興的紅外線非線性光學材料，它同時有鈣鈦礦晶體結構變異的有趣議題，也有優良的紅外線非線性光學特性。從計算與分析結果顯示，菱方晶系的三元鹵化物晶體具有相當大的二階非線性光學係數，約從 28 pm/V 至 176 pm/V ( $\chi^{(2)} \geq 1\text{pm/V}$ )；電子能態計算結果顯示這系列的晶體具有直接能隙(Direct Band-Gap,  $E_g$ )，但並非在倒格子空間的  $\Gamma$  點上，而是在倒格子空間的  $Z(1,1,1)$  點上；能隙值的大小順序是  $CsGeCl_3(2.32\text{eV}) > CsGeBr_3(1.67\text{eV}) > CsGeI_3(0.84\text{eV})$ ，此值較實驗值(約從 1.5eV 至 3.7eV)低估，但變化趨勢是一致的，低能隙值通常對應低光破壞閾值，此外，與能隙值  $E_g$  變化的驅勢相反，從鹵元素取代來比較，二階非線性光學係數是  $CsGeI_3 > CsGeBr_3 > CsGeCl_3$ 。選用合適菱方晶系的三元鹵化物晶體，必須考慮當時實驗條件如：雷射強度、出射波長等的平衡。

#### 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 Journal of crystal Growth 212 (2000).
- [3] J. D. Feichtner and G. W. Roland, Appl. Opt. 11, 993 (1972).
- [4] M. Hagemann, H.-J. Weber Applied physics A 63.67-74 (1996). M. Hagemann, H.-J. Weber, "Are ternary halides useful materials for nonlinear optical applications", Applied physics A 63. 67-74 (1996)
- [5] W. R. Cooks, Jr. And Ianinni, Final Technical Report, Project No. FY1457-87-03016, AFWAL/MLPO, Wright-Patterson AFB, OH(1987).
- [6] D. H. Auston, et al., Research on NLO materials: an assesment, Appl. Opt. 26, 211 (1986).

- [7] J.Y. Huang, NSC 86-2112-M-009-018 (1997)
- [8] J.Y. Huang, NSC 85-2112-M-009-030 (1996)
- [9] Q. Gu et al., “New wide-band nonlinear optics CsGeCl<sub>3</sub> crystal”, Journal of crystal growth 225 501-504 (2001)
- [10] D.K. Seo et al. “Pressure-Induced Changes in the Structure and Band Gap of CsGeX<sub>3</sub> (X=Cl, Br) Studied by Electronic Band Structure Calculations”, Inorg. Chem. 37, 407-410 (1998)
- [11] U. Schwarz et al. “Effect of pressure on the optical-absorption edges of CsGeBr<sub>3</sub>”, Physical review B53, 12544 (1996)
- [12] L C Tang et al. “New infrared nonlinear optical crystal CsGeBr<sub>3</sub>: Synthesis, structure and powder second-harmonic generation properties”, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 7275-7286
- [13] L C Tang et al. “Electronic structure and optical properties of rhombohedral CsGeI<sub>3</sub> crystal” J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 9129-9143
- [14] G. Thiele et al. Anorg. Allg. Chem. 545, 148 (1987)



晶體	GaSe	AgGaS <sub>2</sub>	AgGaSe <sub>2</sub>	ZnGeP <sub>2</sub>	LiIO <sub>3</sub>	LiNbO <sub>3</sub>
通光範圍 ( $\mu\text{m}$ )	0.65~18	0.53~13	0.73~18	0.74~12	0.3~0.6	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)	d22=63~72	d36=13~31	d36=33~43	d36=111	d15=5.53	d15=5.53 d22=2.76
破壞閾值 (M W/cm <sup>2</sup> )	28	100	25	60	250	104

表 1 常見的 IR 非線性光學晶體參數表

晶體	通光範圍 ( $\mu\text{m}$ )	能隙大小 (eV)	d 值大小 (pm/V)	破壞閾值 (M W/cm <sup>2</sup> )
CsGeCl <sub>3</sub>	0.4~20	3.67	2	200
CsGeBr <sub>3</sub>	0.6~22.5	2.32	3.85	

表 2 三元鹵化物非線性光學晶體參數表

表 3、三元鹵化物( $\text{CsGeX}_3$ , X=Cl, Br, I)的化學表示式、所屬空間群以及對應的物理參數。

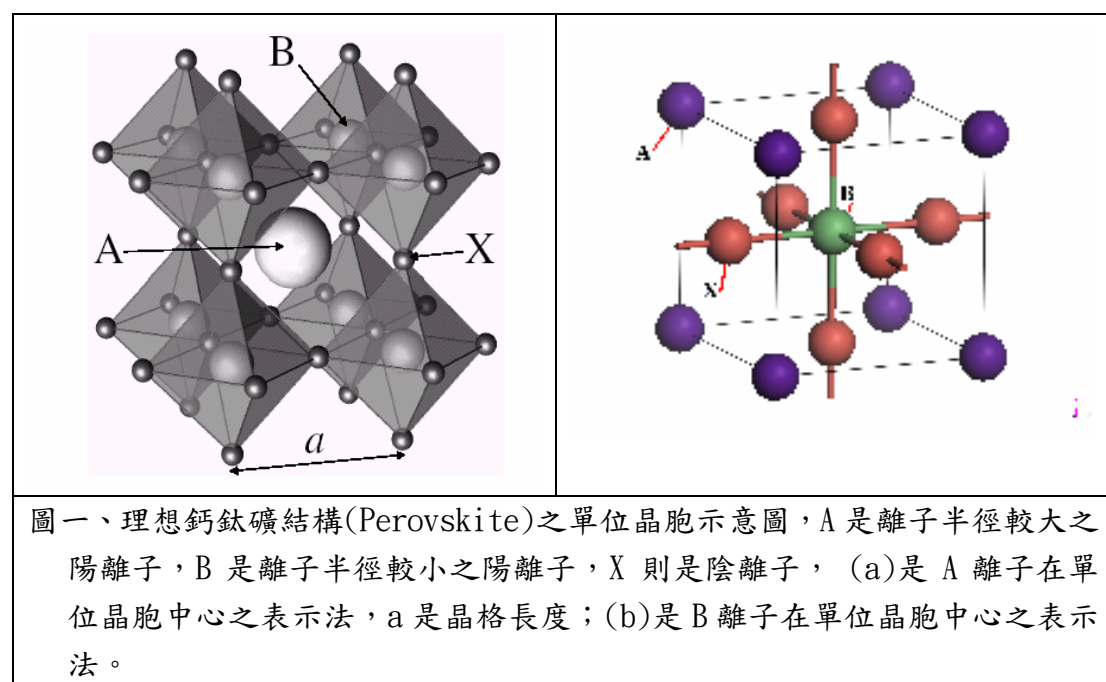
三元鹵化物	晶格常數( $\text{\AA}$ ) 值	實驗晶格常數( $\text{\AA}$ ) 值	計算體模係數 B (GPa)	晶胞總能 (eV)
<b>CsGeCl<sub>3</sub></b> <b>(Pm-3m)</b>	$a=b=c=4.265$ ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )	$a=b=c=5.2455$ ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )	29.75325	-1896.876 78
<b>CsGeBr<sub>3</sub></b> <b>(Pm-3m)</b>	$a=b=c=5.362$ ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )	$a=b=c=5.5036$ ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )	23.17362	-1772.094 26
<b>CsGeI<sub>3</sub></b> <b>(Pmmm)</b>	$a=5.9267$ $b=5.9716$ $c=6.0889$ ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )	$a=5.8646$ $b=5.8671$ $c=5.8645$ ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )	20.21824	-1615.989 12
<b>CsGeCl<sub>3</sub></b> <b>(R3m)</b>	$a=b=c=5.444$ ( $\alpha=\beta=\gamma=89.63^\circ$ )	$a=b=c=5.5101$ ( $\alpha=\beta=\gamma=89.121^\circ$ )	7.05452	-1897.122 68

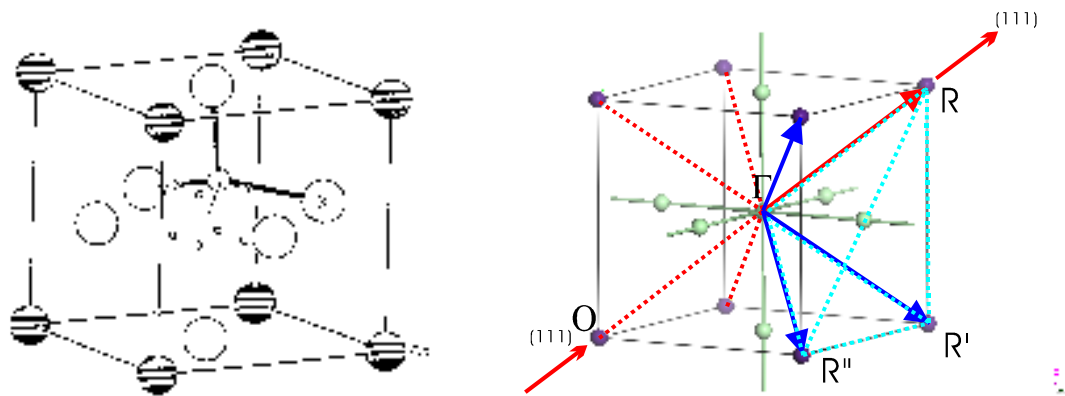
<b>CsGeBr<sub>3</sub></b> <b>(R3m)</b>	$a=b=c=5.635$ $(\alpha=\beta=\gamma=89.74^\circ)$	$a=b=c=5.6885$ $(\alpha=\beta=\gamma=88.297^\circ)$	7.44647	-1772.256 22
<b>CsGeI<sub>3</sub></b> <b>(R3m)</b>	$a=b=c=5.983$ $(\alpha=\beta=\gamma=88.61^\circ)$	$a=b=c=5.9985$ $(\alpha=\beta=\gamma=87.655^\circ)$	0.70632	-1616.068 29

表一的第二欄是對應的晶格常數實驗值

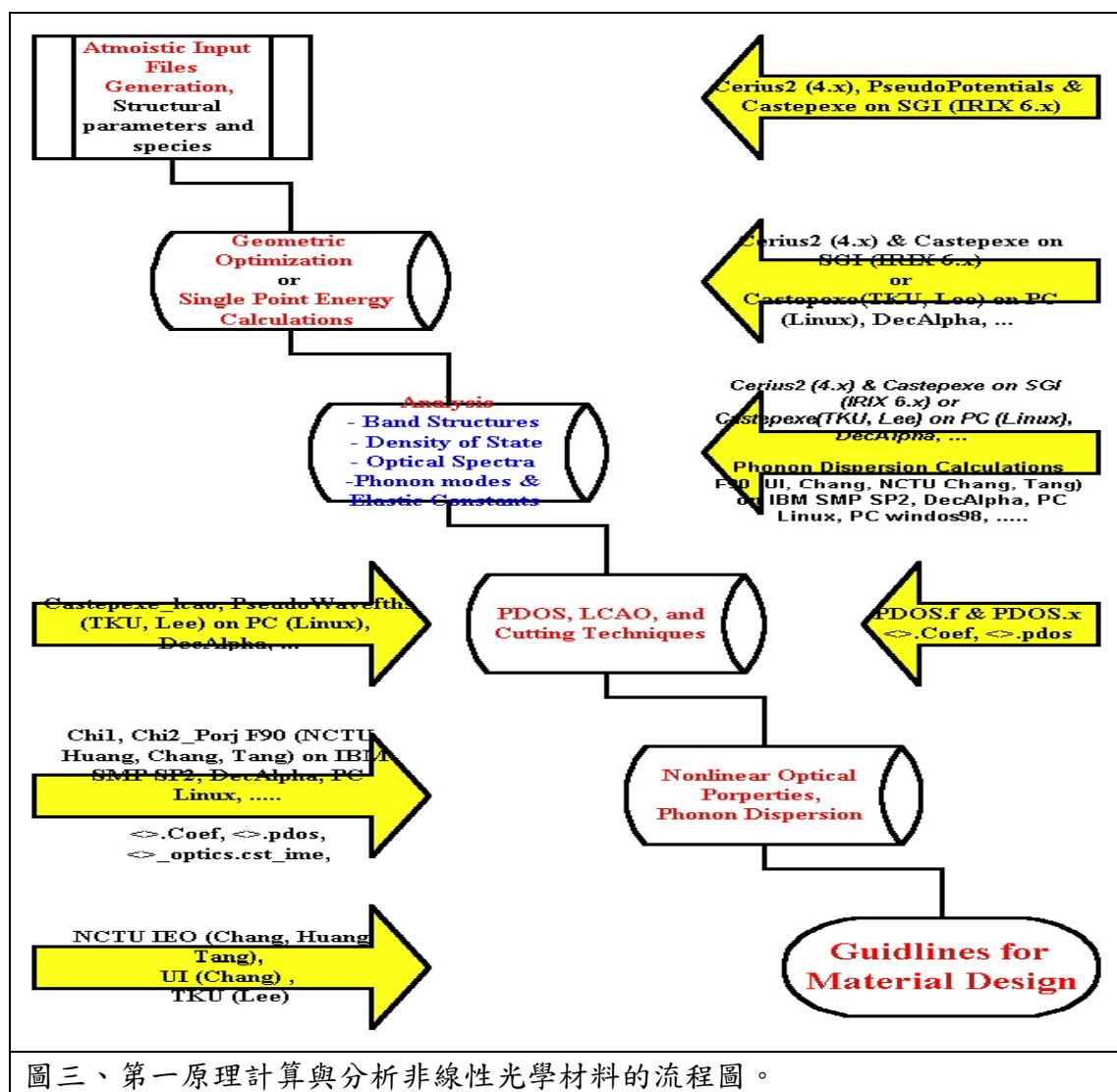
表 4、菱方晶系三元鹵化物( $CsGeX_3$ , X=Cl, Br, I)的二階非線性光學係數比較表。

三元鹵化物	$\chi_{333}^{(2)}$ (pm/V)	$\chi_{223}^{(2)}$ (pm/V)	$\chi_{113}^{(2)}$ (pm/V)	實驗能隙值 $E_g$ (eV)
<b>CsGeCl<sub>3</sub> (R3m)</b>	-28.568	-3.897	-3.894	3.67
<b>CsGeBr<sub>3</sub> (R3m)</b>	-51.910	-14.849	-14.856	2.32
<b>CsGeI<sub>3</sub> (R3m)</b>	-176.444	-213.355	-213.363	1.51

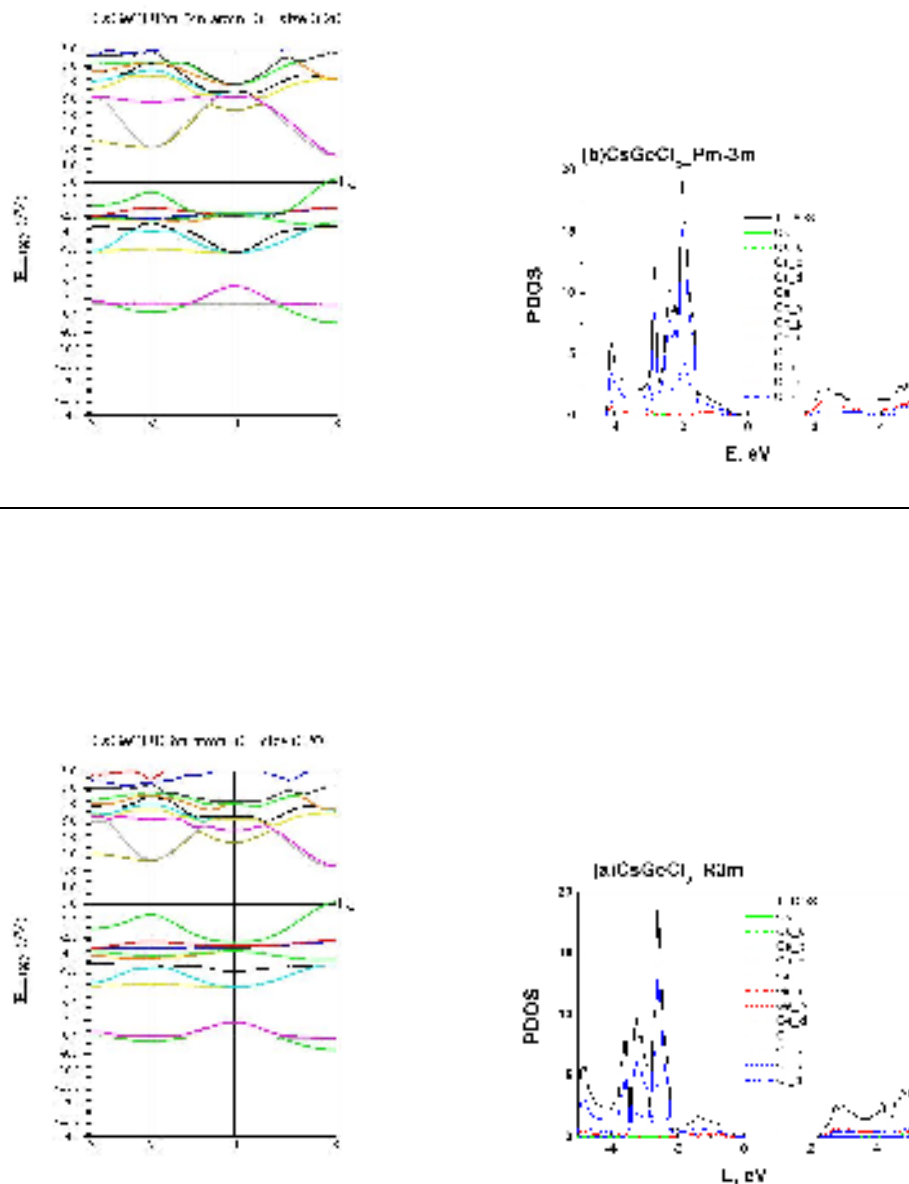




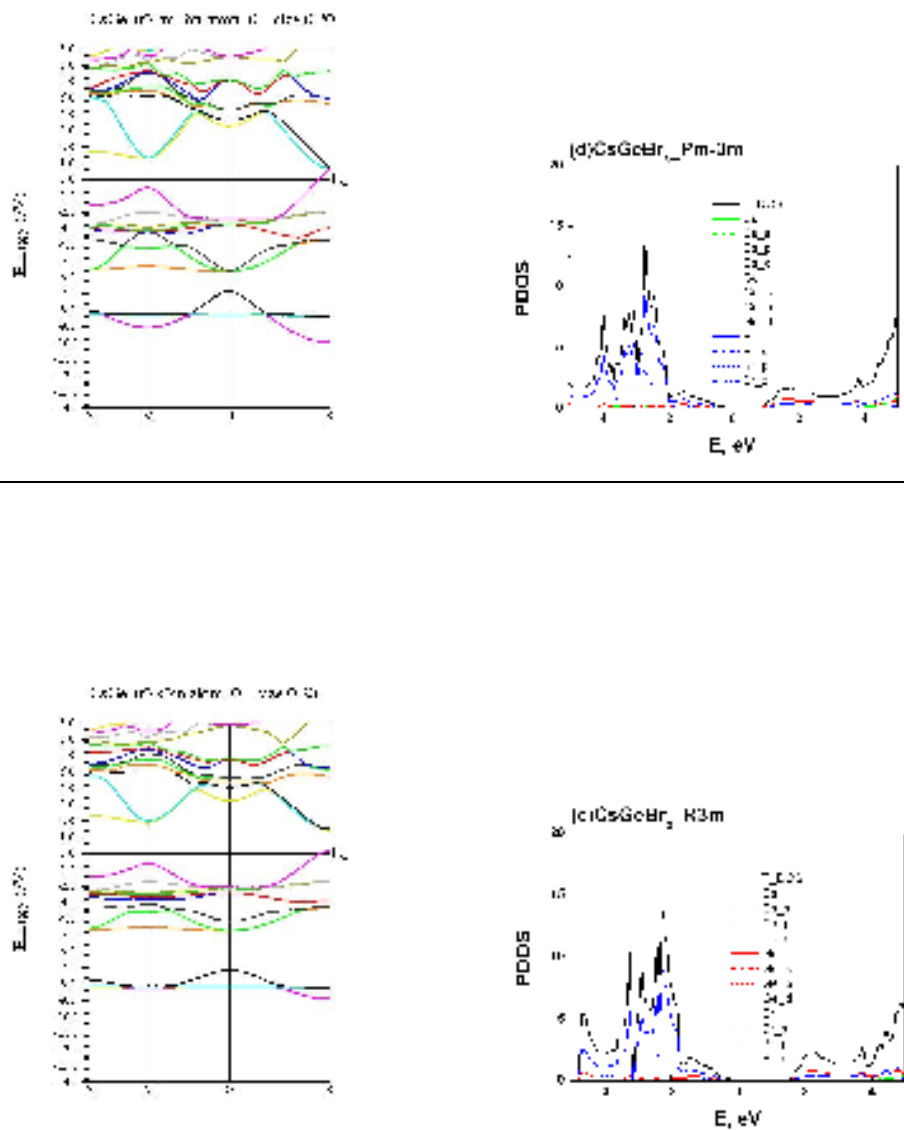
圖二、三元鹵化物( $\text{CsGeX}_3$ ,  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞變動之一，B 離子在單位晶胞中可偏離中心至晶胞中的任一角落。



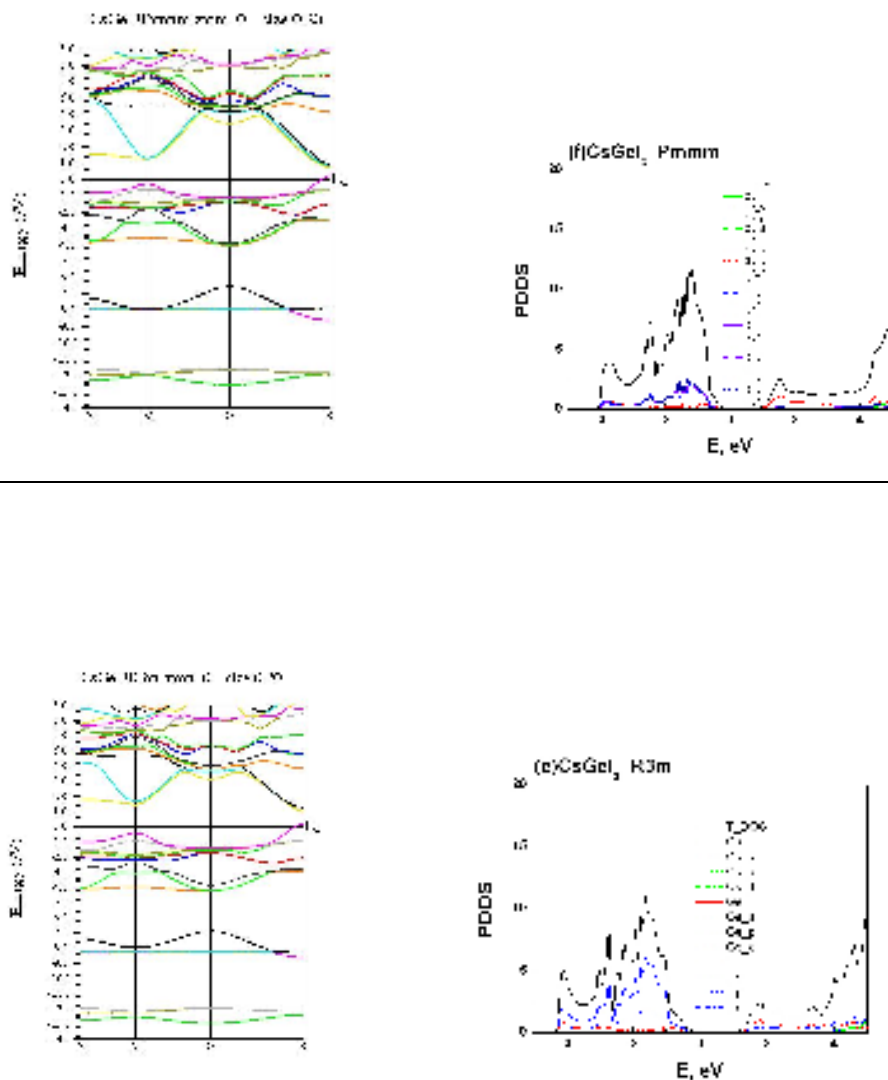
圖三、第一原理計算與分析非線性光學材料的流程圖。



圖四、(a)立方晶系( $\text{Pm-3m}$ )的 $\text{CsGeCl}_3$ 之電子能態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布；(b)菱方晶系( $\text{R3m}$ )的 $\text{CsGeCl}_3$ 之電子能態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布 The density of state analysis of  $\text{CsGeX}_3$  in rhombohedral, cubic, and tetragonal symmetries is shown in the following figure. The contributions of s-, p-, and d-orbital of the specimens Cs (green), Ge (red), and halides (blue) were also deduced.

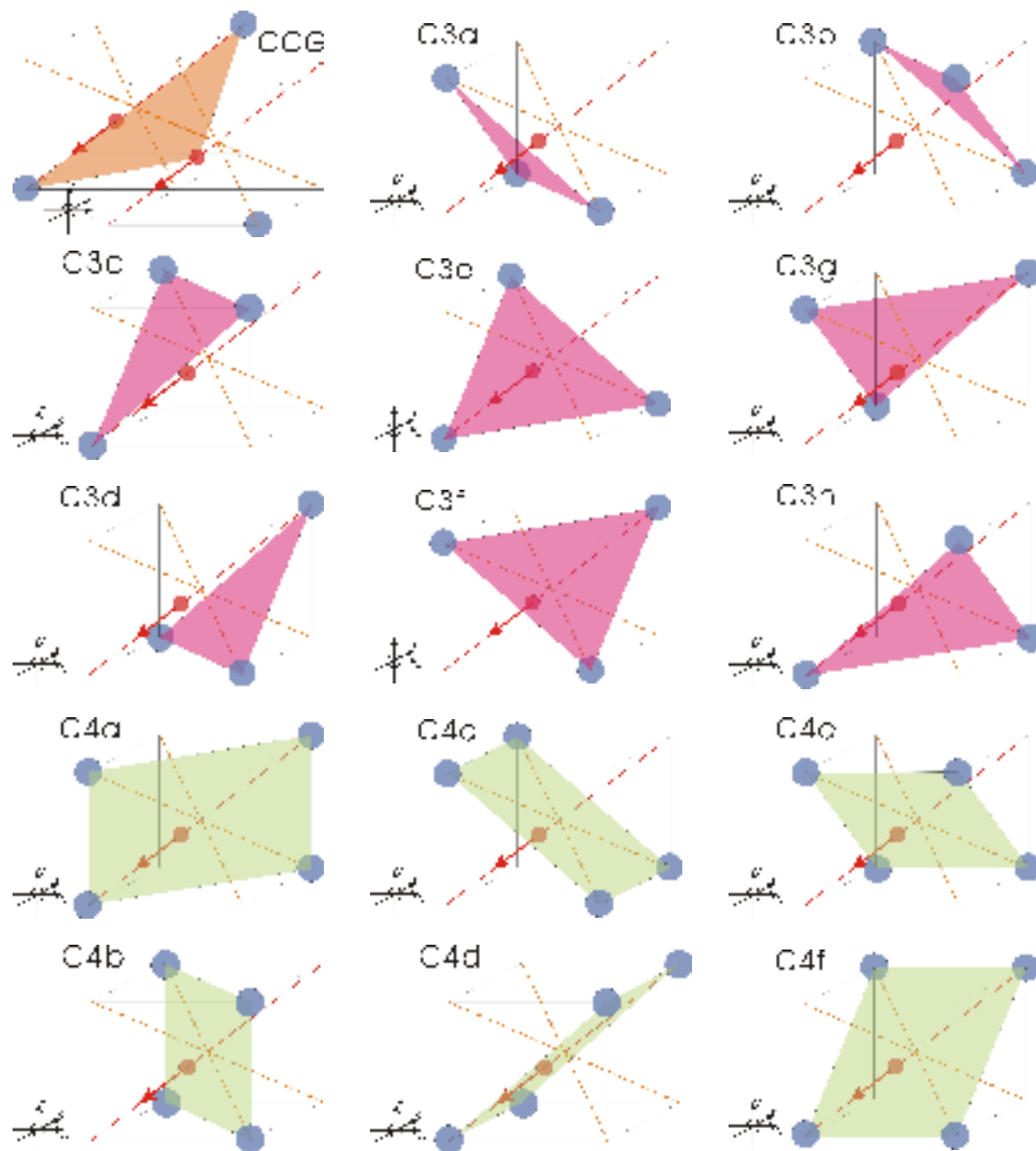


圖五、(a)立方晶系(Pm-3m)的 $CsGeBr_3$ 之電子能態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布；(b)菱方晶系(R3m)的 $CsGeBr_3$ 之電子能態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布 The density of state analysis of  $CsGeX_3$  in rhombohedral, cubic, and tetragonal symmetries is shown in the following figure. The contributions of s-, p-, and d-orbital of the specimens Cs (green), Ge (red), and halides (blue) were also deduced.

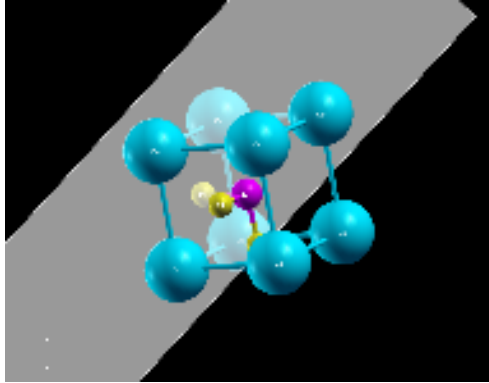


圖六、(a)正交晶系(Pmmm)的 $\text{CsGeI}_3$ 之電子態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布；(b)菱方晶系(R3m)的 $\text{CsGeI}_3$ 之電子態譜以及投影電子態密度(PDOS)分布 The density of state analysis of  $\text{CsGeX}_3$  in rhombohedral, cubic, and tetragonal symmetries is shown in the following figure. The contributions of s-, p-, and d-orbital of the specimens Cs (green), Ge (red), and halides (blue) were also deduced.

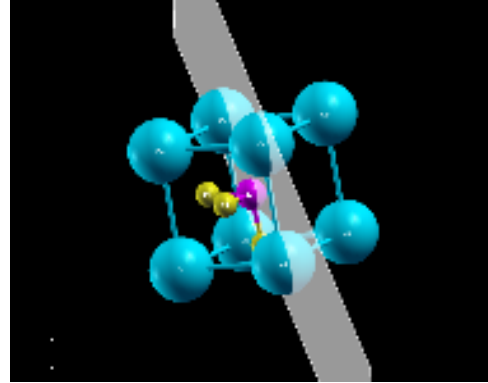
There are a special, six different  $[110]$ , eight various  $[111]$  planes. They are CCG, C3a, C3b, C3c, C3d, C3e, C3f, C3g, C3h, C4a, C4b, C4c, C4d, C4e, and C4f sliced plane.



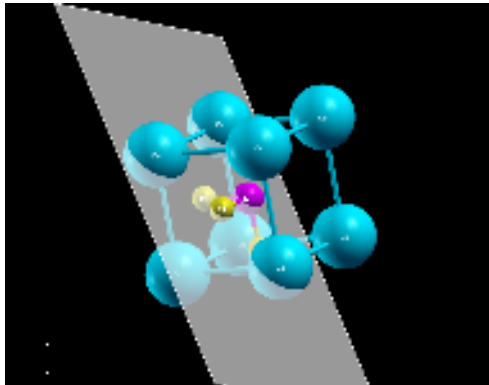
There are six different  $[110]$  planes. They are C4a, C4b, C4c, C4d, C4e, and C4f in rhombohedral lattice representation.



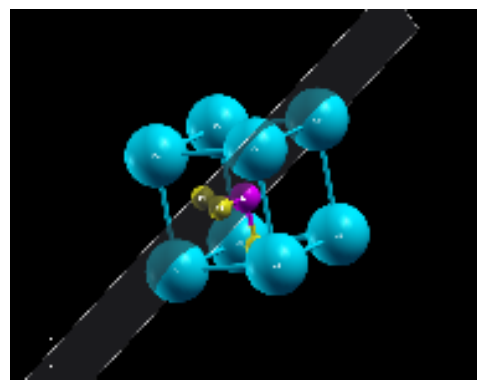
C4a



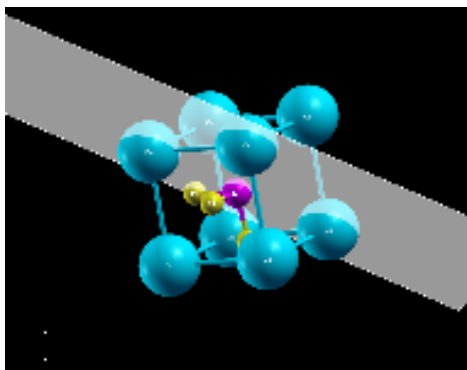
C4b



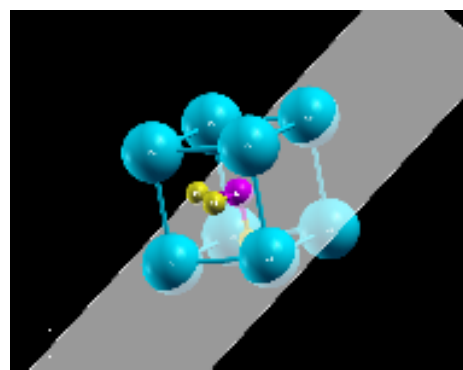
C4c



C4d



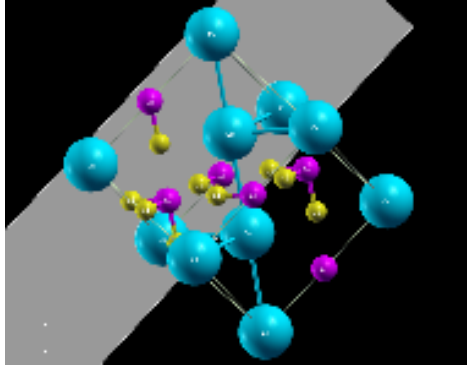
C4e



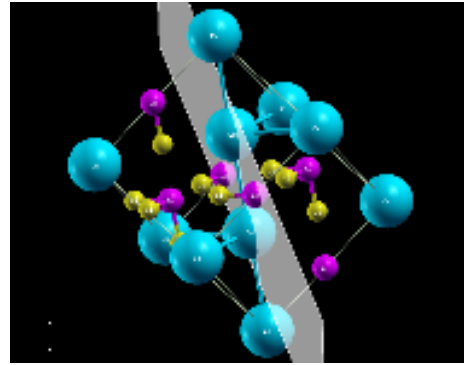
C4f



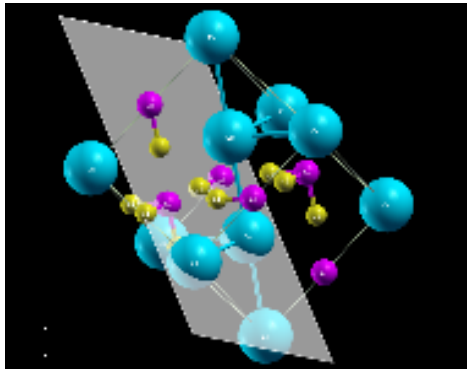
There are six different  $[110]$  planes. They are C4a, C4b, C4c, C4d, C4e, and C4f in hexagonal lattice representation.



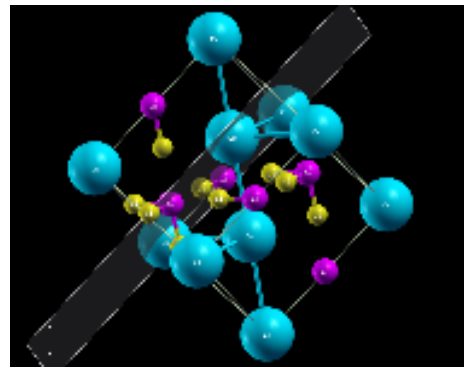
C4a



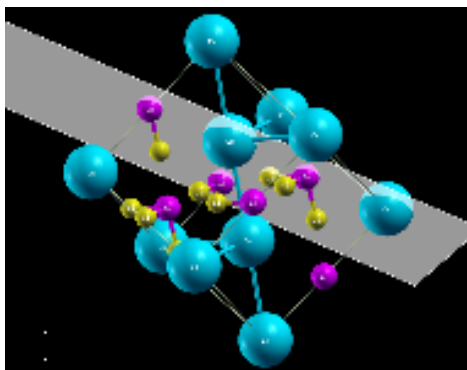
C4b



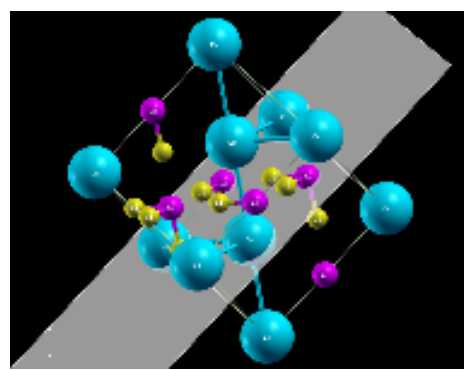
C4c



C4d

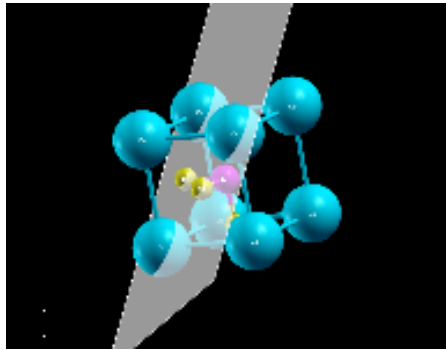


C4e

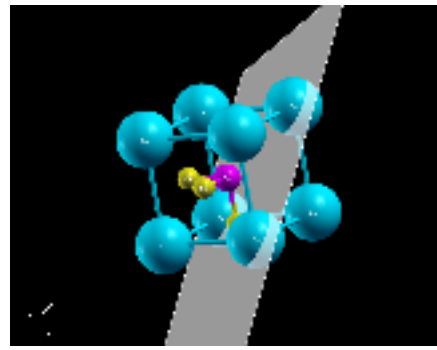


C4f

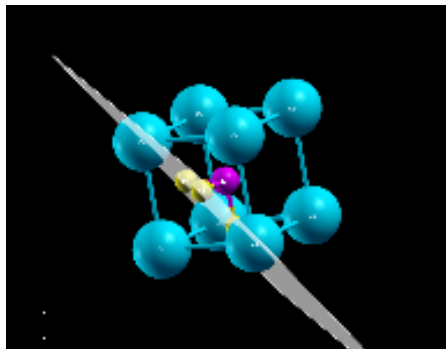
There are eight various  $[111]$  planes which are perpendicular to four diagonal axes. They are C3a, C3b, C3c, C3d, C3e, C3f, C3g, and C3h in rhombohedral lattice representation.



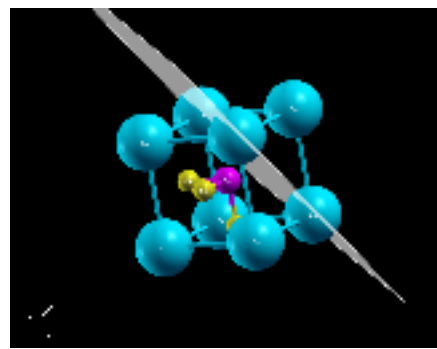
C3a



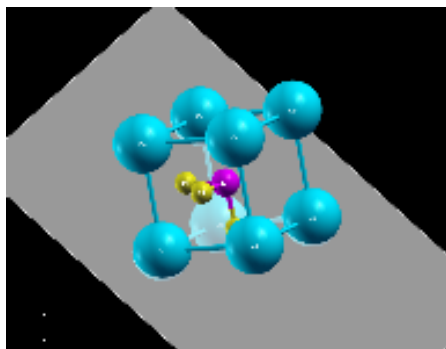
C3b



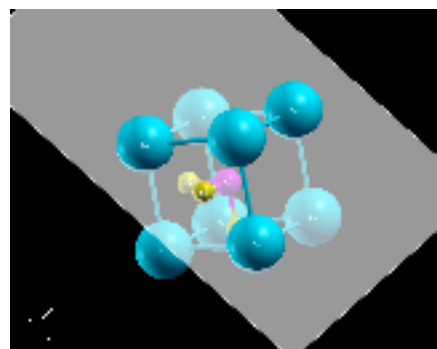
C3c



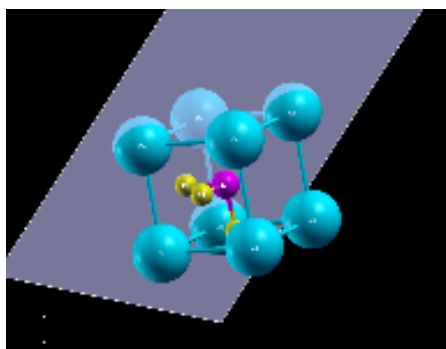
C3d



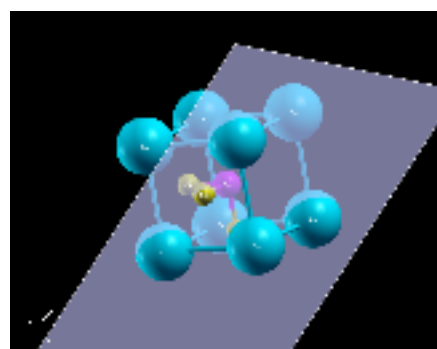
C3e



C3f

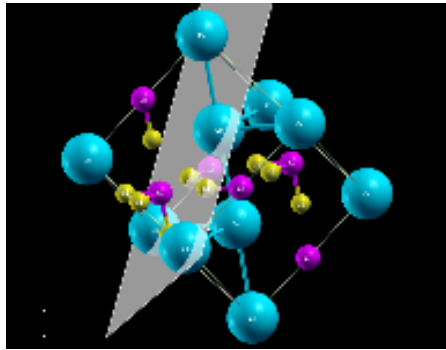


C3g

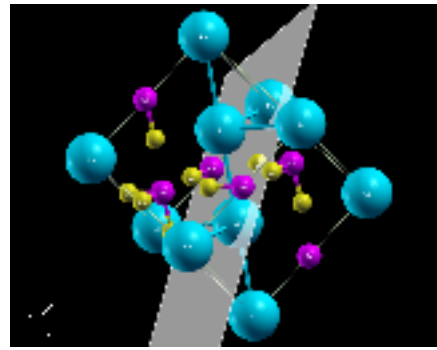


C3h

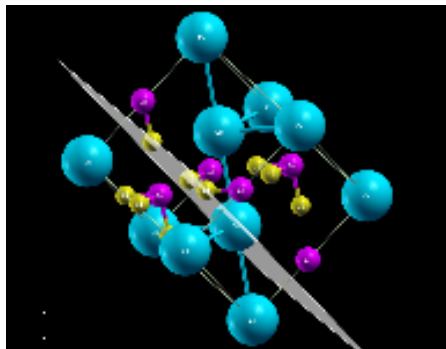
There are eight various  $[111]$  planes which are perpendicular to four diagonal axes. They are C3a, C3b, C3c, C3d, C3e, C3f, C3g, and C3h in hexagonal lattice representation.



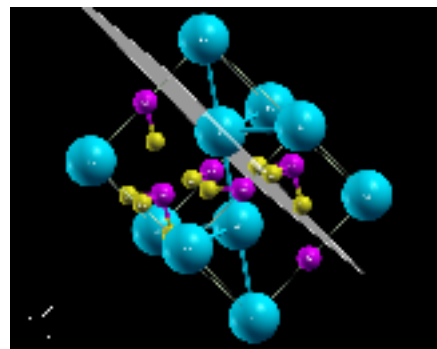
C3a



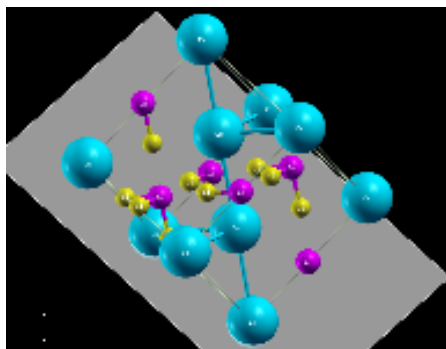
C3b



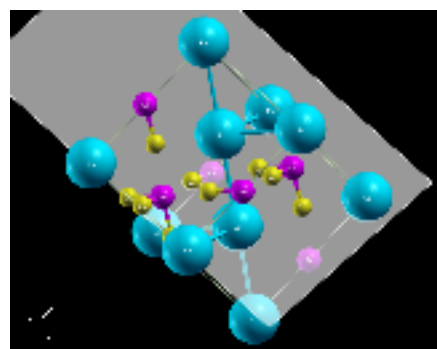
C3c



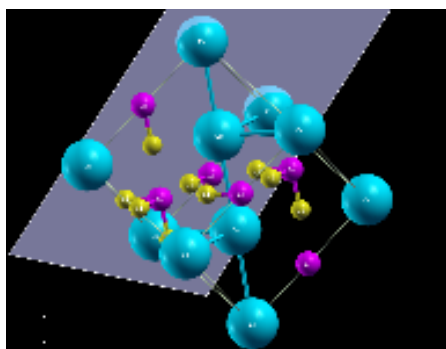
C3d



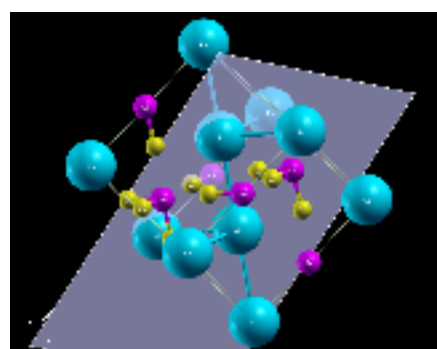
C3e



C3f

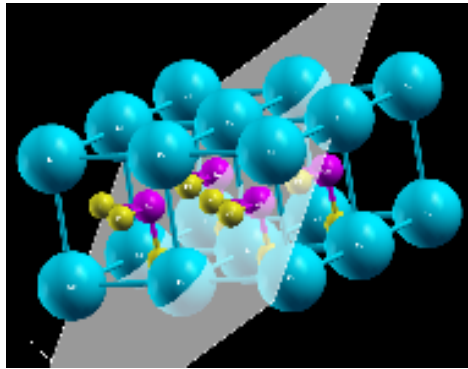


C3g

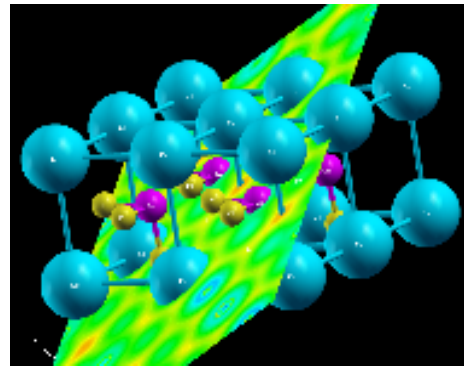


C3h

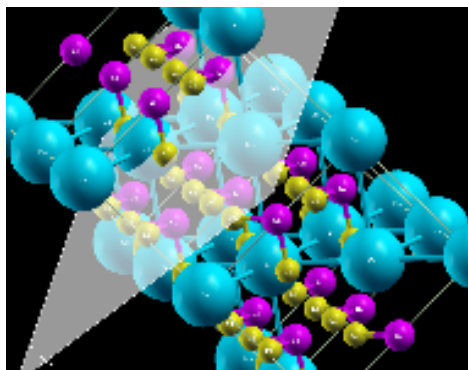
There is a significant slice plane which is perpendicular to  $[-1 -1 0]$  plane. The halides are not located on this plane. Here are the electron density analyses of rhombohedral and cubic  $\text{CsGeCl}_3$  in both rhombohedral and hexagonal lattice representation.



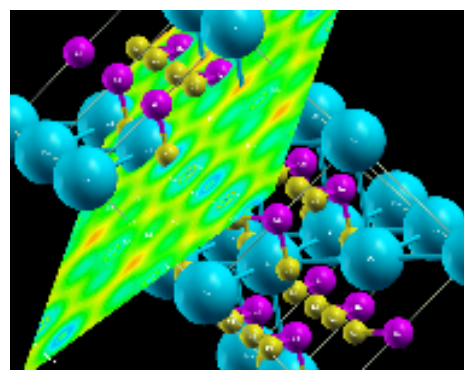
CsGeCl3CGC160R0.png



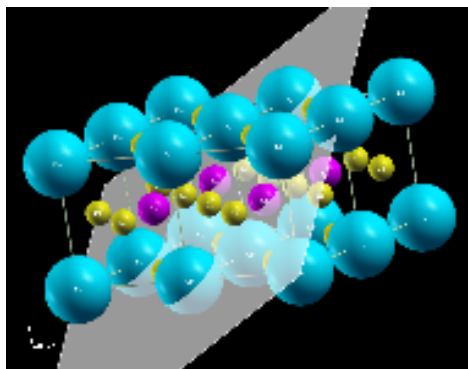
CsGeCl3CGC160R.png



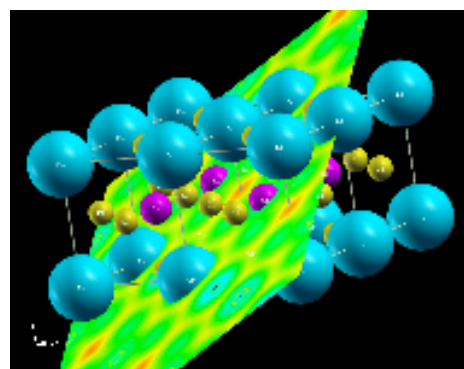
CsGeCl3CGC160H0.png



CsGeCl3CGC160H.png

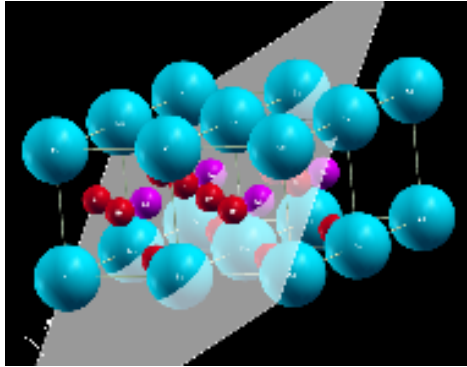


CsGeCl3CCG221C0.png

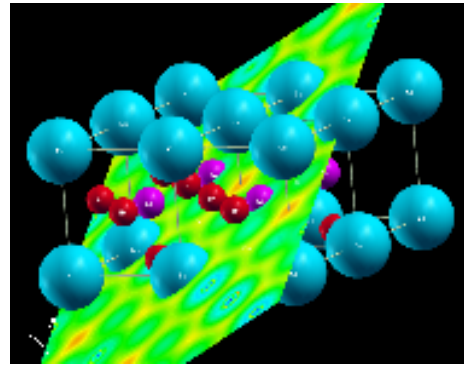


CsGeCl3CCG221C.png

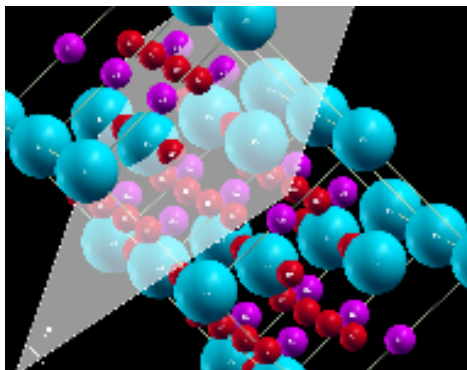
There is a significant slice plane which is perpendicular to  $[-1 -1 0]$  plane. The halides are not located on this plane. Here are the electron density analyses of rhombohedral and cubic  $\text{CsGeBr}_3$  in both rhombohedral and hexagonal lattice representation.



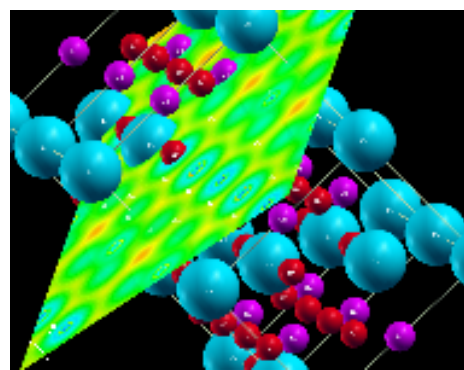
CsGeBr3CGC160R0.png



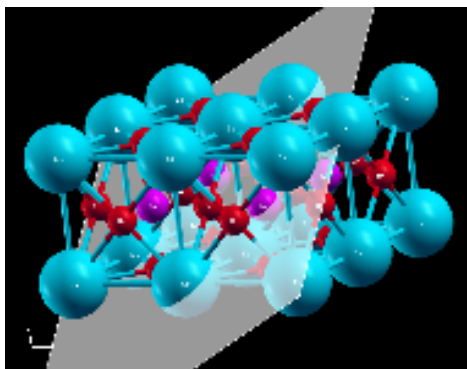
CsGeBr3CGC160R.png



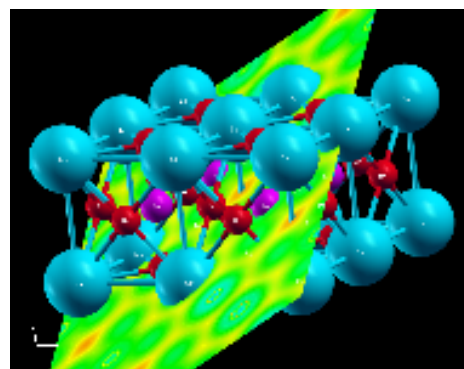
CsGeBr3CGC160H0.png



CsGeBr3CGC160H.png



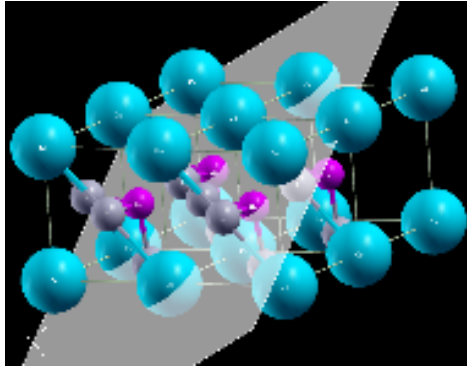
CsGeBr3CCG221C0.png



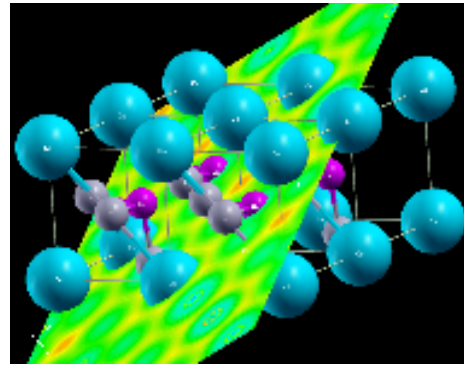
CsGeBr3CCG221C.png



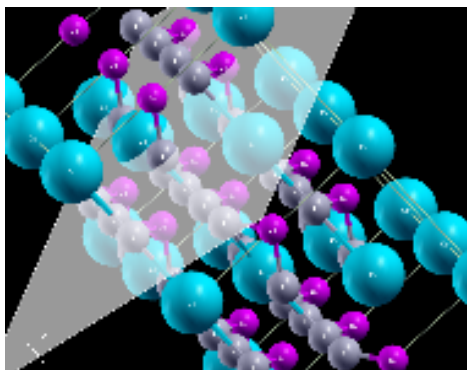
There is a significant slice plane which is perpendicular to  $[-1 -1 0]$  plane. The halides are not located on this plane. Here are the electron density analyses of rhombohedral and tetragonal CsGeI<sub>3</sub> in both rhombohedral and hexagonal lattice representation.



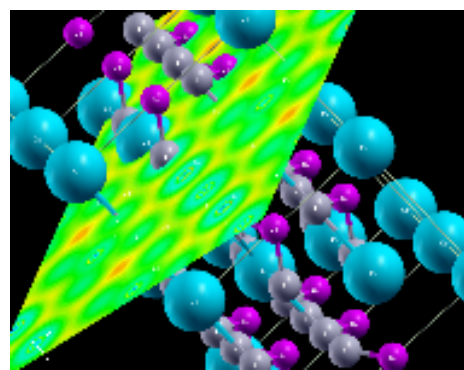
CsGeI<sub>3</sub>CGC160R0.png



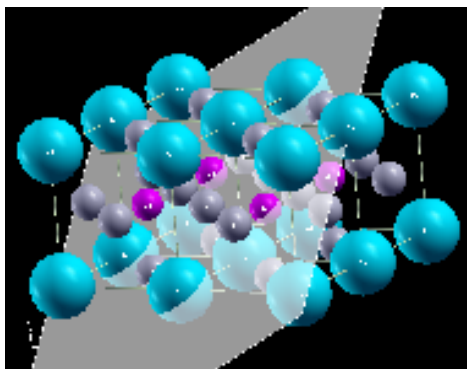
CsGeI<sub>3</sub>CGC160R.png



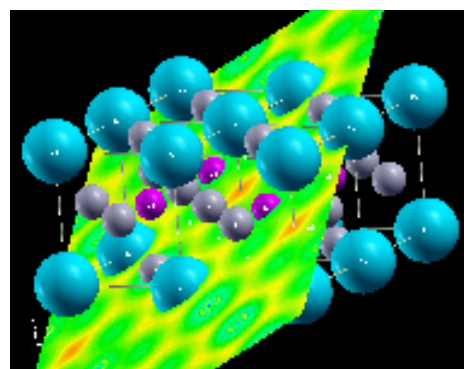
CsGeI<sub>3</sub>CGC160H0.png



CsGeI<sub>3</sub>CGC160H.png



CsGeI<sub>3</sub>CCG47T0.png



CsGeI<sub>3</sub>CCG47T.png

