

國立陽明交通大學
電子物理學系
碩士論文

Department of Electrophysics
National Yang Ming Chiao Tung University
Master Thesis

以第一性原理為基礎研究化合物半導體中缺陷對二次諧波
產生效應的影響

First principles studies of second harmonic generation in
defective compound semiconductors

研究生：姚述涵（Yao, Shu-Han）

指導教授：鄭舜仁（Cheng, Shun-Jen）

中華民國 一一四年八月

August 2025

以第一性原理為基礎研究化合物半導體中缺陷對二次諧波
產生效應的影響

First principles studies of second harmonic generation in
defective compound semiconductors

研究 生：姚述涵

指 導 教 授：鄭舜仁 博 士

Student : Yao, Shu-Han

Advisor : Dr. Cheng, Shun-Jen



August 2025
Taiwan, Republic of China

中華民國一一四年八月

國立陽明交通大學

博碩士學位論文電子檔著作權授權書

Authorization to Copyright of ETD(Electronic Thesis/Dissertation)

(請裝訂於紙本論文書名頁之次頁For authors to bind after the title page)

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立陽明交通大學 電子物理學系
 (Department) 電子物理 組(Group)，114 學年度(Academic year)第 1 學期(Semester)取得 碩士 (Master)學位之論文。

論文題目Thesis/Dissertation Title：以第一性原理為基礎研究化合物半導體中缺陷對二次諧波產生效應的影響(First principles studies of second harmonic generation in defective compound semiconductors)
 指導教授Advisor：鄭舜仁

本人授權將本著作以非專屬、無償授權國立陽明交通大學、台灣聯合大學系統圖書館及國家圖書館。

I hereby authorize, non-exclusive and free of charge, the said dissertation to National Yang Ming Chiao Tung University (NYCU), University System of Taiwan (UST) and the National Library.

論文上載網路公開之範圍及時間Electronic Thesis/Dissertation Publish Scope and Time :	
中英文摘要 Abstract (Chinese & English)	■ 中華民國 119 年 9 月 16 日公開 2030/09/16 (YYYY/MM/DD)
論文全文於本校及台灣聯合大學系統區域網路 Full text for NYCU and UST	■ 中華民國 119 年 9 月 16 日公開 2030/09/16 (YYYY/MM/DD)
論文全文於國家圖書館內部網路 Full text for National Central Library intranet	■ 中華民國 119 年 9 月 16 日公開 2030/09/16 (YYYY/MM/DD)
論文全文於校外網際網路 Full text for Internet	■ 中華民國 119 年 9 月 16 日公開 2030/09/16 (YYYY/MM/DD)

說明：

1. 基於推動「資源共享、互惠合作」之理念與回饋社會及學術研究之目的，得不限地域、時間與次數，以紙本、光碟或數位化等各種方式收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行線上檢索、閱覽、下載或列印。
2. 學位論文電子檔為論文的電子版本，內容格式與紙本版本一致。

Note：

1. Based on the concept of "resource sharing, mutual benefit cooperation" and the purpose of giving back to society and academic research, the thesis/dissertation is open. Any reader can search, download or print the thesis/dissertation within the limits permitted by the copyright law.
2. An Electronic Thesis or Dissertation (ETD) is the electronic version of the thesis/Dissertation. ETD is the same as the paper version in content and formatting.

授權人Authorized by: 鄭舜仁 (親筆簽名signature)

中華民國 114 年 9 月 16 日 2025 / 9 / 16 (YYYY/MM/DD)

國立陽明交通大學碩士學位論文審定同意書

_____ 電子物理 _____ 研究所 _____ 姚述涵 _____ 君
所提之論文

題目：(中文) 以第一性原理為基礎研究化合物半導體中缺陷對二次
諧波產生效應的影響

(英文)First principles studies of second harmonic generation
in defective compound semiconductors

經學位考試委員會審查通過，特此證明。

學位考試委員會（簽名）

口試委員： 姚述涵 (召集人)





論文已完成修改

指導教授 鄭錦仁 (簽名)

所長 羅培偉 (簽名)

中華民國 114 年 8 月 7 日

誌 謝

本論文能夠順利完成，首先要感謝的是我的指導教授鄭舜仁老師。在研究室的兩年期間，我有幸接受老師的悉心指導，讓我對物理領域有了更深入的理解，也逐漸建立起清晰的思考方式與做事節奏。每次討論都幫助我釐清原本模糊的問題，也讓我學會如何有條理地整理想法、架構論述。這些累積，對我完成研究工作有很大的幫助。

謹此感謝周武清老師、王嘉業博士與陳京玉博士擔任口試委員。感謝各位在口試中提出深入且中肯的意見，為我的研究提供了多元的視角與建設性的方向。三位委員的指導使我在論述與答辯的過程中獲得更多思考與成長。

特別感謝怡然學長，在我研究遇到困難或瓶頸時，總是耐心地協助我釐清問題、拆解思路，也在我感到低潮時給予鼓勵與支持，讓我重新找回前進的動力。也感謝炳原學長、冠豪學長、震東學長與靖鴻學長，在我卡關的時候，總是願意分享自己的經驗，幫我釐清理論上的問題，讓我少走了不少冤枉路，真的受益良多。感謝與我一同奮鬥的同學們：柏翰與家榮，有你們的陪伴，讓我在這條充滿挑戰的路上不再孤單。也感謝學弟們：人瑩、新驛、坤義、譯民與盛遠，在研究之餘，總能用輕鬆的互動與幽默的談話，讓緊湊的生活多了些笑聲與喘息的空間，也讓我在忙碌中不忘享受這段一起奮鬥的時光。

深深感謝我的家人。在我面對學業壓力與挑戰時，始終給予我最大的理解與包容。即使在情緒低落或感到迷惘時，你們的支持與陪伴不僅是物質上的後盾，更是精神上的依靠，讓我能夠安心投入研究並堅定向前。最後，我想感謝自己。感謝那個在無數次挫折中依然選擇堅持、不斷修正、勇於嘗試的自己。這段旅程雖然不容易，但也讓我學會了耐心與自信，並將這份歷練轉化為迎向未來的力量。這份成長，將成為我人生中最寶貴的財富之一，也將伴隨我邁向下一個階段。

以第一性原理為基礎研究化合物半導體中缺陷對二次諧波產生效應的影響

研 究 生：姚述涵

指 導 教 授：鄭舜仁 博士

國立陽明交通大學電子物理學系 碩士班

中文摘要

化合物半導體，如氮化鎵、氮化矽和碳化矽等材料，因其寬能隙、高熱導率以及優異的電性與光電特性，在矽光子學、功率元件與汽車電子用品等領域變得越趨重要。然而，這些材料在生長與製程中容易形成各類缺陷，缺陷將影響晶體的對稱性與局部應變場，進而改變材料的光電性質，是限制元件良率與可靠度的重要因素。

本研究以第一性原理（First-principles）計算為基礎，探討化合物半導體中缺陷對二次諧波產生效應（Second Harmonic Generation, SHG）的影響。由於 SHG 與晶體的對稱性高度相關，當晶體存在堆疊錯誤或差排等缺陷時，其非線性極化張量與 SHG 訊號的強度將隨之改變。我們以氮化鎵作為研究對象，模擬缺陷結構下的應變分布以及其對 SHG 效應的影響，並分析缺陷導致的晶體對稱性破壞與非線性光學效應之間的關聯。本研究結果有助於理解缺陷如何影響材料性質，進而為非破壞性缺陷檢測方法的發展提供基礎。

關鍵字：化合物半導體，缺陷結構，非線性光學，二次諧波產生理論，第一原理

First principles studies of second harmonic generation in defective compound semiconductors

Student : Yao, Shu-Han

Advisor : Dr. Cheng, Shun-Jen

National Yang Ming Chiao Tung University

Department of Electrophysics

Abstract

Compound semiconductors such as GaN, SiN, and SiC are becoming increasingly important in silicon photonics, power devices, and automotive electronics due to their wide band gap, high thermal conductivity, and excellent optoelectronic properties. However, during growth and processing, these materials are susceptible to defects that disrupt crystal symmetry and local strain fields, thereby altering their properties and limiting device yield and reliability.

In this study, we use first-principles calculations to investigate the influence of defects on second harmonic generation (SHG), a nonlinear optical effect highly sensitive to crystal symmetry. Defects such as stacking faults or dislocations modify the nonlinear polarization tensor and SHG intensity, while strain variations further affect SHG characteristics, making it a promising non-destructive probe for defect analysis. Using GaN as the model system, we simulate strain distributions induced by defect structures, derive the second-order nonlinear susceptibility tensor, and analyze the relationship between defect-induced symmetry breaking and nonlinear optical responses. The results provide useful understanding of defect effects on material properties and support the development of non-destructive defect characterization methods.

Keywords: Compound semiconductor, Defect, Nonlinear Optics, Second harmonic generation, First principle

目 錄

中文摘要	i
Abstract	ii
目錄	iii
圖目錄	v
表目錄	vii
第一章 緒論	1
1.1 研究背景與動機	1
1.2 非線性光學 (Nonlinear optics) 概述	1
1.2.1 晶體缺陷與與 SHG 關係	2
1.3 研究目的與章節概要	3
第二章 理論	4
2.1 二次諧波產生 (Second Harmonic Generation, SHG) 基本理論	4
2.1.1 古典電偶極 (Dipole) 與簡諧振盪 (Harmonic oscillator) 模型	4
2.1.2 簡諧振盪 (Harmonic oscillator) 與線性極化響應	4
2.1.3 非線性極化	5
2.1.4 非線性極化張量及其對稱性	7
2.2 材料結構與缺陷類型	9
2.2.1 晶體中的缺陷	10
2.3 晶體中的應力 (Stress) 與應變 (Strain)	15
2.3.1 應變張量 (Strain tensor)	16
2.4 二次諧波產生效應強度分析	17
2.4.1 費米黃金定則 (Fermi's Golden Rule) 計算 SHG 強度	18
2.4.2 不同偏振與 SHG 強度關係	19
2.5 使用密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 與 Abinit 軟體計算非線性極化率	19
第三章 結果與討論	21
3.1 無缺陷的氮化鎗結構	21
3.2 堆疊錯誤缺陷對 SHG 極化率張量的影響	21
3.3 刀狀差排 (Edge Dislocation) 的應力分布	23
3.3.1 應變與 SHG 張量的變化分析	27
3.4 SHG 強度分析	29
3.4.1 極化向量與 SHG 強度計算	29
3.4.2 堆疊錯誤缺陷的 SHG 訊號強度分析	30
3.4.3 應變結構的 SHG 訊號強度分析	33
第四章 結論與未來展望	37
4.1 結論	37

參考文獻	38
Appendix	40
Appendix.1 依據 Neumann Principle 的極化率張量簡化推導	41
Appendix.2 C_{6v} 點群下的張量分析	42
Appendix.3 極化率張量的對稱性簡化實例	43



圖 目 錄

圖 1.1 (a) 透過拉曼光譜量測繪製出的應力分布圖。(b) 與 (a) 對應區域的 SHG 強度分布圖。[24]	3
圖 1.2 (a) 缺陷 h-BN 的 SHG 強度圖，明顯高於無缺陷結構。(b) 因經由機械 剝離的 h-BN 其缺陷較少，圖中也可觀察到其 SHG 強度較微弱。[25]	3
圖 2.1 在非中心對稱系統的位能。[3]	6
圖 2.2 化合物半導體 SHG 效應示意圖 (a) 單一元素受到隨時變電場 $\mathcal{E}(t)$ 影 響，引發電偶極線性響應震盪。(b) 化合物半導體受到 \mathcal{E} 的電場，因化 合物半導體由不只一種元素組成，原子結構不再保有對稱，在隨時變電場 $\mathcal{E}(t)$ 影響下，因此產生非線性電偶極震盪。[23]	6
圖 2.3 六方最密堆積 (Hexagonal closed packed) 結構的堆疊位置。[29]	10
圖 2.4 氮化鎗結構圖，綠色代表 Ga 原子，灰色代表 N 原子。(a)、(b) 為 GaN 的閃鋅礦結構與其沿著 [111] 方向的堆疊序列。(c)、(d) 為纖鋅礦結構與 其沿著 c 軸 [0001] 的堆疊序列。[30]	10
圖 2.5 晶格中的點缺陷示意圖 [32]	11
圖 2.6 (a) 為在剪應力的作用下刀狀差排 (Edge Dislocation) 的運動過程；(b) 刀狀差排示意圖；(c) 為刀型差排的應力分布示意圖，其中綠色區域為壓 應力，黃色區域為拉應力。[33]	12
圖 2.7 螺旋差排的示意圖。[31, 33]	13
圖 2.8 HRTEM 所看到堆疊層錯的結構圖。此圖是在 GaN 的 $[11\bar{2}0]$ 晶向上的 晶體結構，其發生堆疊錯誤的方向是在 c 軸 [0001] 方向。[36]	14
圖 2.9 堆疊層錯的原子結構。圖 (a) 中 a 為 I_1 型，b 為 I_2 型，c 為 I_3 型堆疊 錯誤。圖 (b) 高解析度 TEM 顯示的 I_1 型堆疊錯誤的影像，其寬度約為 3 奈米。圖 (c) 為 TEM 影像，箭頭所指的區域為基面堆疊錯誤缺陷與點缺 陷的區域。[39]	15
圖 2.10 微小體積元素上的應力分量示意圖 [40]。圖中顯示沿笛卡爾座標軸排 列的矩形元素，標示其各面上的正應力 (σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz}) 與剪應力 (σ_{xy} 、 σ_{yx} 、 σ_{xz} 、 σ_{zx} 、 σ_{yz} 、 σ_{zy})，用以描述材料內部某一點的應力狀態。	16
圖 2.11 光的行進方向與偏振向量在空間中的示意圖。	18
圖 2.12 式 (2.46) 中 n, m, l 示意圖， n, m, l 表示為不同的電子態，對應的能量 為 E_n, E_m, E_l ，其對應的頻率分別為 $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}, \omega_m = \frac{E_m}{\hbar}, \omega_l = \frac{E_l}{\hbar}$ 。	20
圖 3.1 (a) 無缺陷的 GaN 以及在 xy 平面上的晶格向量。(b) 為 C_{6v} 點群由 Neumann principle 推導出的二階極化率非零張量分布。黑色小點為零； 有顏色的圓形為非零，顏色相同為值相同。(c) 為經 Abinit 軟體模擬出的 而階極化率張量絕對值。	21
圖 3.2 氮化鎗晶體堆疊錯誤類型 [36–38]。	22

圖 3.3 氮化鎵不同的堆疊錯誤缺陷類型的 SHG 模擬結果。極化率張量一欄是將模擬結果一欄的數值簡化表示: 正方形表示為會影響 P_x 分量; 三角形表示為會影響 P_y 分量; 圓形表示為會影響 P_z 分量; 黑色的小點表示其值為零。顏色相同表示其絕對值相同。在表格最後一欄為第一原理模擬出的極化率張量 $\chi^{(2)}$ 的絕對值。我們選擇能量為 1.181eV(波長為 1050nm) 作為分析標準，取該能量下的極化率張量分量值進行比較與討論。	23
圖 3.4 刀狀差排結構相對無缺陷結構的原子位移圖。利用 Atomsk 軟體 [51] 設定刀狀差排的差排線 (Dislocation line)[0001]，以及伯格斯向量 (Burgers vector)[11\bar{2}0] 生成 GaN 的刀狀差排結構。綠色透明的部分為完美的 GaN 結構；深紅色為含有刀狀差排的結構；紅色圓圈標示刀狀差排的位置；藍色箭頭為表示超晶胞中的原子因刀狀差排的插入而被向外推擠，產生的位移，箭頭方向表示位移方向，箭頭長度表示位移的大小。	25
圖 3.5 使用 atomsk 軟體 [51] 將刀狀差排插入完美的晶格中，並可用解析的應力公式計算出應力的分布。紅色矩形標示的位置為刀狀差排。(a) 為 σ_{xx} ; (b) 為 σ_{yy} ; (c) 為 σ_{xy} ; (d) 為 σ_{zz} 。	26
圖 3.6 (a) 為 $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ 。顯示在 x 方向與 y 方向應力相減後的分布，可以觀察到整體應力值變化不大，顯示主要貢獻來自 x 方向的應力。(c) 為 $\sigma_{xx} + \sigma_{yy}$ 對應於圖 (3.5)(a) 與 (b) 的疊加結果，可見數值有所增加，但主要貢獻仍為 x 方向，而在差排附近，其數值大致落在 0 至 -5 的範圍內。(b) 為 $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ ，與圖 (3.5) 中的 (a) 與 (d) 相比，可以看出應力仍主要集中在 x 方向。(d) 顯示 $\sigma_{xx} + \sigma_{zz}$ ，其數值確實進一步增加，但主要貢獻還是在 x 方向。綜合比較可知，刀狀差排在在空間中主要引發的應力方向為 x 方向，並且在差排插入附近的區域會形成壓應力 (Compressive stress)。	27
圖 3.7 對氮化鎵晶體作單軸應變，並模擬其二階極化率張量值。極化率張量一欄是將模擬結果一欄的數值簡化表示: 正方形表示為會影響 P_x 分量; 三角形表示為會影響 P_y 分量; 圓形表示為會影響 P_z 分量; 黑色的小點表示其值為零。顏色相同表示其絕對值相同。在表格最後一欄為第一原理模擬出的極化率張量 $\chi^{(2)}$ 的絕對值。	29
圖 3.8 當入射光為垂直入射 $\theta = 0^\circ$ ，不同點群對應的 SHG 強度與方位角 ϕ 的關係。	31
圖 3.9 當入射光為在 xz 平面上斜向入射 $\phi = 0^\circ$ ，不同點群對應的 SHG 強度與 θ 的關係。	32
圖 3.10 堆疊錯誤結構的 SHG 強度與 ϕ 、 θ 角度的關係。當 $\theta = 0^\circ$ ， $\phi \in [0, 2\pi]$ ；當 $\phi = 0^\circ$ ， $\theta \in [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$ 。	33
圖 3.11 無缺陷 GaN 以及應變結構的點群當 $\theta = 0^\circ$ 時，所對應的 SHG 強度與 ϕ 角度的關係， $\phi \in [0, 2\pi]$	34
圖 3.12 無缺陷 GaN 以及應變結構的點群當 $\phi = 0^\circ$ 時，所對應的 SHG 強度與 θ 角度的關係， $\theta \in [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$	35
圖 3.13 當 $\phi = 0^\circ$ ，入射光與出射光皆在 xz 平面，單軸應變結構與於缺陷結構的 SHG 強度與 θ 角度的關係比較。	35
圖 3.14 當 $\phi = 0^\circ$ ，入射光與出射光皆在 xz 平面，雙軸應變結構與於缺陷結構的 SHG 強度與 θ 角度的關係比較。	36

表 目 錄

表 2.1	C_{6v} 點群對稱操作 [27]	8
表 2.2	C_{6v} 點群對稱操作 [28]	9
表 3.1	堆疊錯誤結構的點群對稱性	30
表 A.1	對稱操作 [27]	42
表 A.2	C_{6v} 點群對稱操作 [28]	42



第一章 緒論

1.1 研究背景與動機

隨著電動車、資料中心及高頻通訊等應用市場的蓬勃發展，半導體元件正朝向高頻、高功率與高溫操作的方向發展。在此趨勢下，傳統矽基半導體逐漸難以滿足這些新興應用對性能的要求，使得具有寬能隙 (wide bandgap) 特性的化合物半導體因此備受矚目。以氮化鎗 (GaN)、碳化矽 (SiC) 等第三代半導體材料，因其具備高擊穿電場、高導熱率、高電子遷移率等優異特性，在光電、功率與射頻元件中展現出廣泛應用的潛力。

然而，在化合物半導體的製程與成長過程中，晶體結構中常伴隨各類缺陷的產生，如點缺陷與線缺陷 (差排)。這些缺陷會嚴重影響元件的電性特性，如導致漏電流增加 [1]，進而降低元件的可靠性與生產良率，並使製造成本提高。因此，如何有效檢測並控制這些缺陷，已成為化合物半導體產業發展的主要瓶頸。

目前，檢測化合物半導體缺陷的方法主要可分為兩類：破壞性與非破壞性技術。破壞性方法，如穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 雖具有高解析度，但其樣品製備程序繁瑣、成本高昂且無法保留樣品；非破壞性方法，包括 Photoluminescence(PL)、X 射線繞射 (X-ray Diffraction, XRD) 與二次諧波產生 (Second Harmonic Generation, SHG) 等技術，其中 SHG 具有空間解析能力 [2] 與非破壞性等優勢，成為新興的缺陷檢測工具。

1.2 非線性光學 (Nonlinear optics) 概述

在一般的光學現象中，材料對光場的響應多半被視為線性的，意思是材料的極化向量 \mathbf{P} 與外加電場 \mathcal{E} 是呈現性的關係 $\mathbf{P} = \epsilon_0\chi^{(1)}\mathcal{E}$ ，其中 ϵ_0 為真空中的介電常數， $\chi^{(1)}$ 為線性極化率。然而當入射光的強度達到一定的程度，如使用高強度的雷射光時，材料內部的極化響應便會出現非線性項，可將極化向量表示為多項式的形式

$$\mathbf{P}_i = \epsilon_0\chi_{ij}^{(1)}\mathcal{E}_j + \epsilon_0\chi_{ijk}^{(2)}\mathcal{E}_j\mathcal{E}_k + \epsilon_0\chi_{ijkl}^{(3)}\mathcal{E}_j\mathcal{E}_k\mathcal{E}_l + \dots \quad (1.1)$$

其中 $\chi^{(n)}$ 為 n 階極化率。 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ 分別對應二次、三次非線性光學效應，如二次諧波產生 (Second harmonic generation, SHG) 效應、和頻產生 (Sum frequency generation) 效應等，這些現象不僅依賴材料的非線性係數，也與其結構對稱性有密切的關係。

非線性光學在 1960 年代因雷射的發明後迅速發展，廣泛運用在雷射頻率轉換、光通訊、量子光學及非破壞性材料檢測等領域 [3]。其中，SHG 因具備高靈敏度以及無需螢光標記的特性被廣泛應用於生物醫學領域的非標記活體成像 [4–6] 與三維成像 [2]，以及雷射技術中的波長轉換、光子晶體與非線性光學材料設計、二維材料中的層間交

互與對稱性分析 [7, 8] 等。在材料科學中，SHG 可作為一種對結構對稱性變化與局部結構異常極為敏感的探測工具。特別是在化合物半導體中，SHG 能非破壞性地檢測成長過程中產生的錯位、堆疊錯誤與介面應變等改變材料對稱性的結構缺陷 [9]。在二維材料中，由於單層材料缺乏中心對稱性，會產生強烈的 SHG 訊號，並呈現六重對稱的極化圖樣，因此可用來判斷晶體方向與取向 [10]。此外 SHG 強度會隨層數變化 [11]，且對入射光偏振方向具高度各項異性，使其成為判斷晶向與結構層級的有效工具。

隨著光學顯微技術的進展，SHG 顯微鏡已具深度解析度的二維成像能力，能透過焦點掃描與深度解析，實現對材料內部特定深度位置的結構觀測與晶體定向分析 [12][5]。SHG 對材料的對稱性極為敏感，且屬於非破壞性的線性光學探測技術，能有效揭示因缺陷所導致的局部結構變化，並具備三維解析能力，使其在化合物半導體材料的成長製程監控與缺陷分析等領域展現高度應用潛力。

進一步地，二階非線性光學效應的應用已延伸至材料表面 [9, 13–17]、介面物理 [17–20]，以及超晶體結構 [21, 22] 等多種異質系統，並在 SHG 相關的理論建構與實驗分析方面累積了豐富成果 [3, 23]。綜合而言，SHG 不僅提供高解析度的光學探測手段，更在探索材料微觀結構、對稱性破缺與非線性光學性質方面，扮演著不可或缺的角色。

1.2.1 晶體缺陷與與 SHG 關係

在化合物半導體生長與製程的過程中，常會伴隨著不同類型的缺陷的產生，如點缺陷(如空缺、間隙原子)、線缺陷(如位錯)、面缺陷(如堆疊錯誤)以及摻雜與雜質等。這些缺陷的產生會影響材料結構的完整性，亦會改變材料的電子結構與局部電場分布，進一步會影響材料的光學性質。

而二次諧波產生是一種對材料的對稱性較為敏感的非線性光學效應。僅有缺乏中心對稱的材料能夠產生 SHG 訊號；若是材料具有中心對稱性，則其不會產生 SHG 效應，其 SHG 訊號應為零。然而，若是材料因成長過程中產生的缺陷，導致晶體局部的對稱性被破壞，即使整體晶體仍保有中心對稱性，亦有可能在缺陷的附近會產生局部的 SHG 訊號。此外，某些缺陷如差排 (Dislocation) 或晶界 (Grain boundary) 會引發晶體中局部的應力場與電場的變化，這些因素也可能會增強 SHG 的訊號。

從圖 1.1 中可以觀察到此現象。圖 1.1(a) 顯示的是為在六吋矽基板上成長高電子遷移率電晶體 (HEMT) 氮化鎗薄膜的拉曼光譜圖 [24]，圖中顏色對應於晶體所受的應力分布。可見在晶圓邊緣的應力值較大，中心區域相對較小。圖 1.1(b) 為對應的 SHG 強度圖，顯示出晶圓中心區域的 SHG 強度較高於邊緣的區域，反映出 SHG 強度與應力成正相關。另一方面，圖 1.2 展示了缺陷對 SHG 的影響。圖 1.2(a) 為含有明顯缺陷的 h-BN 材料，其 SHG 強度明顯高於圖 1.2(b) 中所示的缺陷較少、以機械玻璃方式製備的 h-BN 樣品。此結果進一步驗晶體中的缺陷會影響 SHG 響應，並可能增強其訊號強度。因此，晶體中的缺陷與應力場所引發的對稱性破壞與局部電場的變化，皆有可能會對 SHG 訊號有顯著的影響。

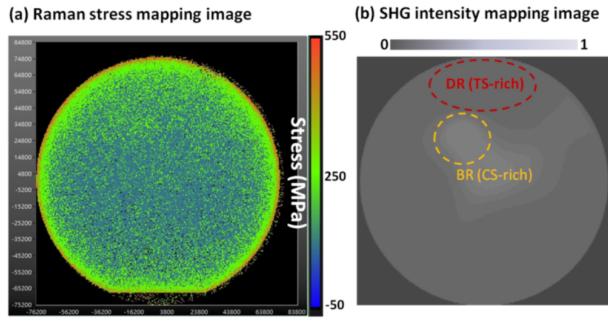


圖 1.1：(a) 透過拉曼光譜量測繪製出的應力分布圖。(b) 與 (a) 對應區域的 SHG 強度分佈圖。[24]

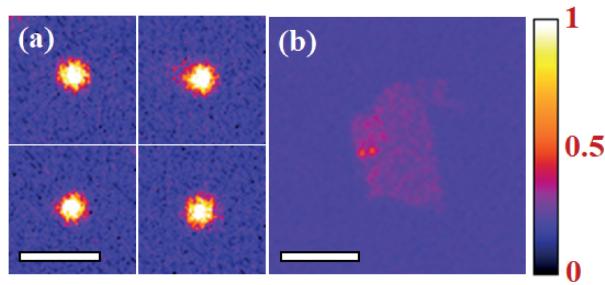


圖 1.2：(a) 缺陷 h-BN 的 SHG 強度圖，明顯高於無缺陷結構。(b) 因經由機械剝離的 h-BN 其缺陷較少，圖中也可觀察到其 SHG 強度較微弱。[25]

1.3 研究目的與章節概要

本研究旨在探討化合物半導體中缺陷對二次諧波產生 (Second Harmonic Generation, SHG) 效應的影響。藉由模擬氮化鎗 (GaN) 晶體中刀型差排 (Edge Dislocation) 缺陷的應力場以及堆疊錯誤 (Stacking Fault) 缺陷，分析其對晶體對稱性及 SHG 訊號強度與方向性的影響。透過比較不同缺陷與應變狀態以及缺陷結構下材料的非線性光學行為，本研究期望藉由模擬分析缺陷所導致的應變與 SHG 響應之間的關係，以建立缺陷與 SHG 效應之間的關聯性，進一步作為預測材料非線性光學行為的依據。

第二章將介紹 SHG 原理、晶體對稱性、缺陷結構以及所採用的模擬方法；第三章呈現模擬結果並探討缺陷與應變對 SHG 強度在空間中分布的影響；最後，第四章將總結研究之成果，並提出未來研究方向與應用展望。

第二章 理論

2.1 二次諧波產生 (Second Harmonic Generation, SHG) 基本理論

2.1.1 古典電偶極 (Dipole) 與簡諧振盪 (Harmonic oscillator) 模型

古典物理中，描述光在介質中傳播的模型是在 19 世紀末以馬克士威 (Maxwell) 的電磁波理論以及偶極振盪的觀念發展而成的。此模型假設材料中有不同形式的振盪子 (oscillator)，每個振盪子都有其特徵的共振頻率，在光學頻率的範圍內，最主要的貢獻是來自原子中束縛電子的振盪。振盪的電偶極會輻射出電磁波，此現象已在 1887 年由 Heinrich Hertz 在實驗室內成功產生並接收到無線電波得到證實。[23]

Henrik Antoon Lorentz 於 1878 年提出將原子視為振盪電偶極的模型。模型中，電子與原子核形成一個電偶極，偶極矩的大小與電子和原子核之間的距離成正比。由於原子核質量遠大於電子，可忽略原子核的運動。電子在簡諧回復力作用下的自然共振頻率為

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K_s}{m_0}} \quad (2.1)$$

其中 K_s 為彈簧常數， m_0 為電子的質量。由於原子有多個能階，必須假設多個振盪子以解釋多種共振頻率。電偶極矩定義為

$$\mathbf{p} = q(\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-) \quad (2.2)$$

其中 q 為電荷量， \mathbf{r}_+ , \mathbf{r}_- 分別為正負電荷的位置。電子位移 $x(t)$ 相對於平衡位置時，偶極矩隨時間變化為

$$p(t) = -ex(t) \quad (2.3)$$

其振盪頻率為 ω_0 ，會輻射出 ω_0 頻率的電磁波。

2.1.2 簡諧振盪 (Harmonic oscillator) 與線性極化響應

考慮電子受到光場的驅動，在阻尼簡諧振盪模型中，電子的位移滿足的運動方程：

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + m_0 \gamma \frac{dx}{dt} + m_0 \omega_0^2 x = -e\mathcal{E}(t) \quad (2.4)$$

其中 γ 為阻尼率， e 為電子的電荷量， $\mathcal{E}(t)$ 是光波的電場。式 (2.4) 中左邊三項依序為加速度項、阻尼項與回復力項；而右邊則是來自光波中隨時變電場的驅動力。假設以

頻率 ω 的光其電場可表示為：

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.5)$$

\mathcal{E}_0 為電場的振幅。此電場將會驅動原子以相同的頻率 ω 發生振盪，因此假設電子的位移為：

$$x(t) = X_0 e^{-i\omega t} \quad (2.6)$$

X_0 為振幅。將式 (2.5) 與式 (2.6) 代入運動方程式 (2.4)：

$$-m_0\omega^2 X_0 e^{-i\omega t} - m_0\gamma\omega X_0 e^{-i\omega t} + m_0\omega_0^2 X_0 e^{-i\omega t} = -e\mathcal{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.7)$$

可以計算出位移振福

$$X_0 = \frac{-e\mathcal{E}_0/m_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.8)$$

電子的振盪位移 $x(t)$ 會產生一個隨時間變化的偶極矩 $p(t) = -ex(t)$ 。若每單位體積中有 N 個原子，則總體極化量為：

$$P(t) = Np(t) = -NeX_0 e^{-i\omega t} = \frac{Ne^2}{m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathcal{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.9)$$

也可簡寫為

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \mathcal{E}(t) \quad (2.10)$$

其中線性極化率為

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.11)$$

由此式可知，只有當光的頻率 ω 皆進系統的共振頻率 ω_0 時，極化率與極化強度才會顯著提升，否則皆相對較小。

2.1.3 非線性極化

我們假設電子是由簡諧的回復力束縛在原子中，當光對系統施加驅動力時，電子的位移與電場會呈線性關係，但此線性關係只有在位移很小時才成立。若該系統受到強雷射光束等強場的驅動時，電子的位移會變得很大，此時位移與電場的關係可能就不再是為線性關係。為了描述這種非線性的效應，我們假設電子是被束縛在一個非簡諧 (anharmonic) 位能中，其形式為

$$U(x) = \frac{1}{2}m_0\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3}m_0C_3 x^3 + \frac{1}{4}m_0C_4 x^4 + \dots \quad (2.12)$$

其中 ω_0 為自然共振頻率，而 $x = 0$ 表示電子的平衡位置。假設 $\omega_0^2 \gg C_3 x \gg C_4 x^2$ ，非線性項相對較小。在這邊我們主要探討二階效應，因此僅保留位能式中與 x^3 項相關的貢獻，因此位能為 $U = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3}m_0C_3 x^3$ ，如圖 (2.1)，電子所到的實際的位能不完全是拋物線形的。可將回復力表示為

$$F(x) = -\frac{dU}{dx} = -(m_0\omega_0^2 x + m_0C_3 x^2) \quad (2.13)$$

由此式可知回復力的大小會與位移的方向有關，電子在正方向位移時受到的回復力比在負方向位移時受到的力大。當電場為正時，由於回復力較強，電子位移較小；反之，電場為負時位移較大，導致偶極與極化出現非對稱響應。這種不對稱性正是非線性極化的來源。這表示極化 P 與電場 \mathcal{E} 之間的關係不再是線性的，而會包含高次項的貢獻。

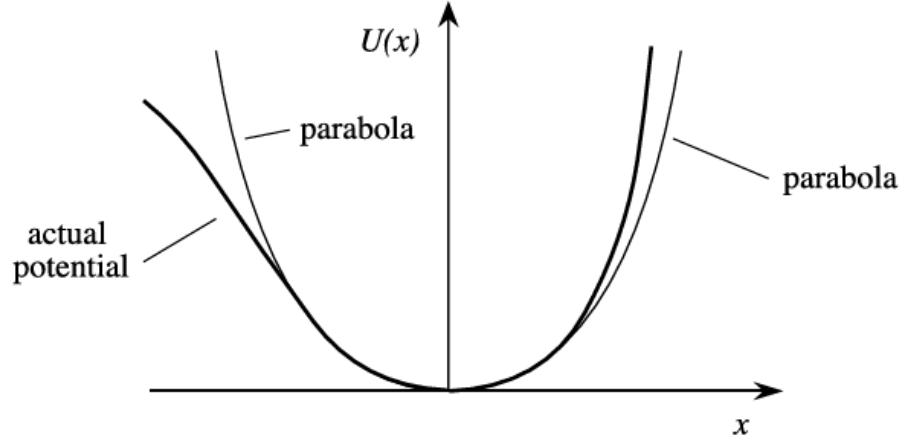


圖 2.1：在非中心對稱系統的位能。[3]

極化向量與電場之間的非線性關係如圖 2.2 所示。當外加電場較微弱時，極化響應與虛線所示的線性關係幾乎一致；然而，當外加電場的強度增加，系統的響應便會變得不對稱，尤其是在電場為負時，電子的位移變大，導致極化與電場不再同步。對非線性材料施加正弦電場時，所得到的響應將會變成失真的波型。[23]

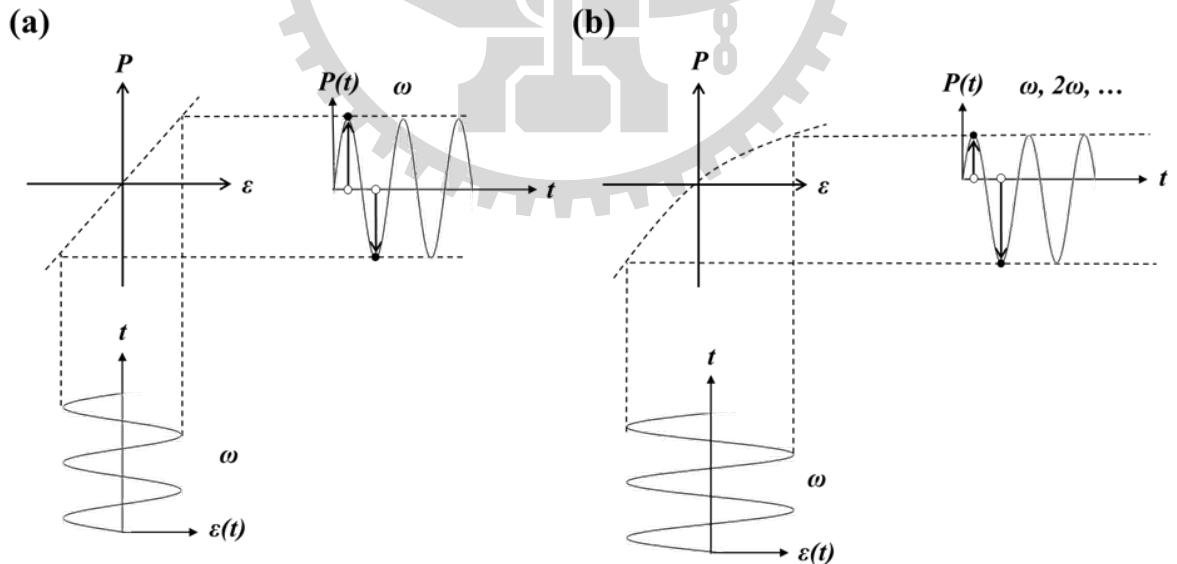


圖 2.2：化合物半導體 SHG 效應示意圖 (a) 單一元素受到隨時變電場 $\mathcal{E}(t)$ 影響，引發電偶極線性響應震盪。(b) 化合物半導體受到 \mathcal{E} 的電場，因化合物半導體由不只一種元素組成，原子結構不再保有對稱，在隨時變電場 $\mathcal{E}(t)$ 影響下，因此產生非線性電偶極震盪。[23]

非線性極化向量

當極化與電場的關係為非線性時，可以利用非線性極化的展開式來描述此現象：

$$\mathbf{P}^{nonlinear} = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (2.14)$$

其中每一階項，可以依據電場強度 \mathcal{E} 展開為：

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} \mathcal{E}_j + \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l + \dots \quad (2.15)$$

其中 P 為非線性極化向量， ϵ_0 為介電常數， $\chi^{(n)}$ 為 n 階極化率。若電場為

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.16)$$

代入二階非線性極化項

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \quad (2.17)$$

可以得到：

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathcal{E}_0^2 \cos^2 \omega t = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathcal{E}_0^2 (1 - \sin 2\omega t) \quad (2.18)$$

若 $\chi^{(2)}$ 不為零，則當介質受到頻率 ω 的驅動時，會產生一個頻率為 2ω 的輸出波。

2.1.4 非線性極化張量及其對稱性

二階非線性極化率 $\chi^{(2)}$ 為三階張量，可將式 (2.17) 展開為：

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zxz}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{E}_x \mathcal{E}_x \\ \mathcal{E}_y \mathcal{E}_y \\ \mathcal{E}_z \mathcal{E}_z \\ 2\mathcal{E}_y \mathcal{E}_z \\ 2\mathcal{E}_z \mathcal{E}_x \\ 2\mathcal{E}_x \mathcal{E}_y \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

透過密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 計算 $\chi^{(2)}$ ，並利用晶體對稱性及群論 (Neumann principle) [26]，可判定 $\chi^{(2)}$ 張量中哪些元素為零或非零，這對材料設計與實驗解析非常重要。

根據 Neumann 原理 [26]，晶體的物理性質必須與晶體的對稱性有一致的對稱操作。換言之，晶體的任何物理量，必須在晶體對稱性操作下保持不變。對於材料的非線性光學係數 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 張量中，只有在符合晶體對稱性限制的張量元可能為非零值。這表示僅有缺乏中心對稱性的晶體才可能出現非零的 $\chi^{(2)}$ ，進而有二次諧波產生效應的發生。張量在對稱性操作下的轉換可以寫為

$$\chi_{ijk}^{(2)'} = a_{il} a_{jm} a_{kn} \chi_{lmn}^{(2)} \quad (2.20)$$

其中 $\chi_{lmn}^{(2)}$ 與 $\chi_{ijk}^{(2)'}$ 為經過對稱性操作前後的二階極化率張量元， a_{il} 、 a_{jm} 、 a_{kn} 表示為對

稱性操作矩陣 a 的矩陣元。若晶體具有此對稱元素，則其張量會在該對稱性操作下必須保持不變，即

$$\chi_{ijk}^{(2)'} = \chi_{ijk}^{(2)} \quad (2.21)$$

以具中心對稱性的晶體為例，其須滿足反演操作 \hat{I} (Inversion Symmetry)，即對所有空間座標相對原點進行反向對稱。其矩陣形式如下

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

在此對稱操作下，非線性極化張量 $\chi^{(2)}$ 經對稱性轉換後值必須與原張量元一致，但同時由於反演操作會使極化張量中的每一個張量元發生符號反轉，但依據 Neumann 原理，張量元在經過對稱性操作後應保持不變。此處以 $\chi_{111}^{(2)}$ 為例，帶入式 (2.20)，可得

$$\chi_{111}^{(2)'} = a_{11}a_{11}a_{11}\chi_{111}^{(2)} = -\chi_{111}^{(2)} \quad (2.23)$$

然而，根據 Neumann 原理 $\chi_{111}^{(2)'} = \chi_{111}^{(2)}$ ，綜合式 (2.23) 可知

$$\chi_{111}^{(2)} = -\chi_{111}^{(2)} \Rightarrow \chi_{111}^{(2)} = 0 \quad (2.24)$$

由此可知，當晶體具有中心對稱性時，其二階極化率張量中所有的分量皆必須為零。因此無法產生二次諧波產生效應。這也近一步說明，SHG 效應僅可能發生於缺乏中心對稱性的晶體結構中。

本文以氮化鎵 (GaN) 為主要模擬材料，其常見的結構為纖鋅礦結構，屬於六方晶系並且不具有中心對稱性的 C_{6v} 點群。而 C_{6v} 點群的對稱性操作總共有十二種， $C_{6v} = \{\hat{E}, \hat{C}_6, \hat{C}_6^{-1}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^{-1}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_{d1}, \hat{\sigma}_{d2}, \hat{\sigma}_{d3}, \hat{\sigma}_{v1}, \hat{\sigma}_{v2}, \hat{\sigma}_{v3}\}$ [27]，表 2.1 為各個對稱性操作的說明 [26][27]。並透過表 2.2 中的對稱性操作的矩陣形式，對二階極化張量 $\chi^{(2)}$ 進行這些對稱性轉換，即可推導出符合該點群對稱性限制的非零張量元分布，作為模擬結果的理論依據。

對稱操作	說明
恆等操作 \hat{E}	不做任何行為或是旋轉 360°
(逆) 旋轉操作 $\hat{C}_6, \hat{C}_3, \hat{C}_2$ $(\hat{C}_6^{-1}, \hat{C}_3^{-1})$	繞主軸 Z 軸旋轉 $60^\circ, 120^\circ, 180^\circ (-60^\circ, -120^\circ)$
垂直鏡射操作 $\hat{\sigma}_v(\theta)$	對與主軸 Z 軸平行的垂直鏡面 ($\theta = 30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$) 鏡射
等分鏡射操作 $\hat{\sigma}_d(\theta)$	對通過主軸並平分兩個副軸夾角的鏡面 ($\theta = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$) 鏡射

表 2.1 : C_{6v} 點群對稱操作 [27]

對稱操作的矩陣形式 $[a_{ij}]$		
\hat{E}	\hat{C}_6	\hat{C}_6^{-1}
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
\hat{C}_3	\hat{C}_3^{-1}	\hat{C}_2
$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\hat{\sigma}_{v1}(30^\circ)$	$\hat{\sigma}_{v2}(150^\circ)$	$\hat{\sigma}_{v3}(270^\circ)$
$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\hat{\sigma}_{d1}(0^\circ)$	$\hat{\sigma}_{d2}(120^\circ)$	$\hat{\sigma}_{d3}(240^\circ)$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

表 2.2 : C_{6v} 點群對稱操作 [28]

2.2 材料結構與缺陷類型

氮化鎵 (GaN) 是一種 III-V 族化合物半導體，具有寬能隙、高熱穩定性、高崩潰電壓等特性，廣泛應用於高功率電子元件與光電元件如 LED、LD、HEMT 等。GaN 晶體在不同的成長條件下，可能形成兩種主要的晶體結構：六方的纖鋅礦 (wurtzite) 結構與立方的閃鋅礦 (zinc blende) 結構。因六方最密堆積結構會因為不同的堆疊周期而形成不同的結構，而如何定義閃鋅礦與纖鋅礦結構，按照每一層原子的堆疊位置所定義。按照圖 (2.3) 中所標示的 A、B、C 的位置，若第一層定義為 A，第二層原子堆疊的位置為 B，而最大的差別便是第三層，若第三層原子堆疊在 C 位置，那麼此結構的堆疊週期將會是 ABCABC 週期，這樣子的結構稱為閃鋅礦結構；而若是第三層原子堆疊在 A 位置，則期週期為 ABABAB，便會形成纖鋅礦結構 [29]。如圖 2.4，(c) 和 (d) 中大寫的 A、B 和 C 代表鎵原子 (Ga)，小寫的 a、b 和 c 代表氮原子 (N)，因此閃鋅礦結構的堆疊續列為 AaBbCcAaBbCc，而纖鋅礦的堆疊續列為 AaBbAaBb。為了簡化，將 GaN 分子視為一個堆疊的單元，將小寫字母省略，因此兩種結構的堆疊序列可分別表示為 ABCABC、ABABAB，用大寫字母代表 Ga-N 原子雙層。其中，六方的纖鋅礦結構為較常見且穩定的結構，屬於 $P6_3mc$ 空間群，不具有中心對稱性 (Centrosymmetry)，具備能產生 SHG 效應的條件。其晶格常數為 $a = 3.189 \text{ \AA}$, $c = 5.185 \text{ \AA}$ 。

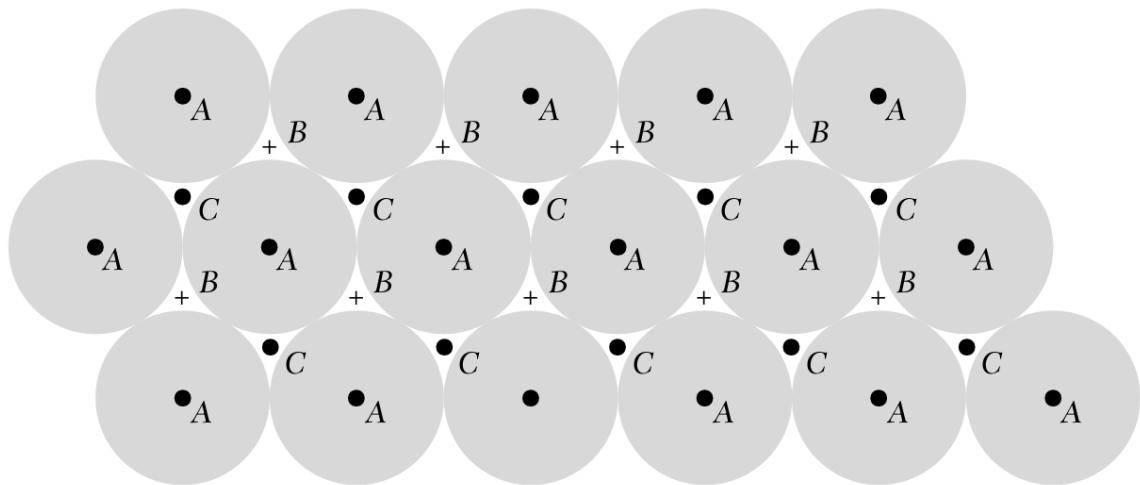


圖 2.3：六方最密堆積 (Hexagonal closed packed) 結構的堆疊位置。[29]

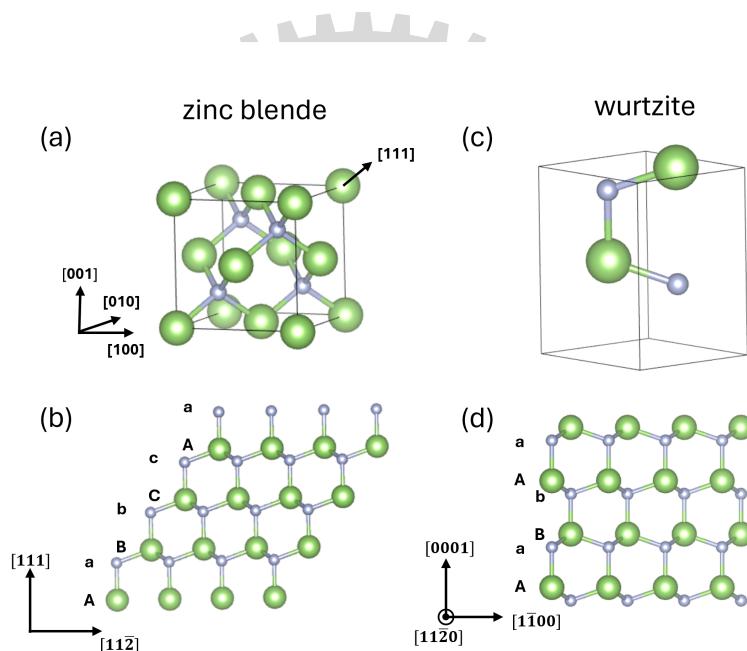


圖 2.4：氮化鎗結構圖，綠色代表 Ga 原子，灰色代表 N 原子。(a)、(b) 為 GaN 的閃鋅礦結構與其沿著 [111] 方向的堆疊序列。(c)、(d) 為纖鋅礦結構與其沿著 c 軸 [0001] 的堆疊序列。[30]

2.2.1 晶體中的缺陷

化合物半導體的晶體在生長與製程過程中，難以完全避免缺陷的產生。這些缺陷根據其幾何型態與空間分布特性，可大致分類為三種類型：點缺陷 (Point Defects)、線缺陷 (Line Defects) 以及面缺陷 (Planar Defects)。不同類型的缺陷對材料的物理性質與元件性能皆會有影響，理解這些缺陷的性質與形成機制，對於材料品質控制與元件可靠性評估具有關鍵意義 [31]

點缺陷 (Point Defects)

點缺陷為最基本的缺陷類型，通常會發生於單一晶格上，包含空缺 (Vacancy): 原子的缺失；間隙原子 (Interstitial): 額外原子進入晶格間隙的位置；置換原子 (Substitutional Defect): 由不同的種類的原子佔據晶格原本位置；以及反位原子 (Antisite Defect): 晶格中的兩種不同原子互換位置，常見於化合物半導體材料中 [32]。這些點缺陷會局部地改變材料中的電荷分布以及晶體的對稱性，進而影響材料的載子濃度、遷移率以及光學性質。

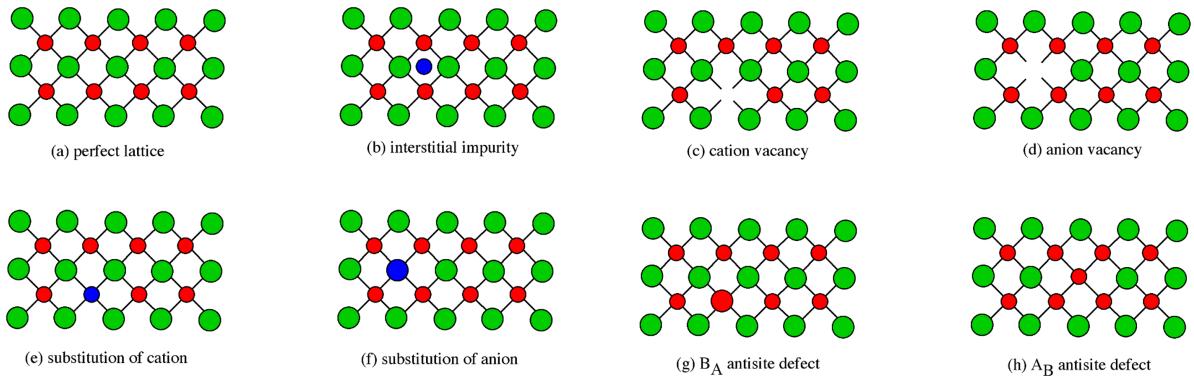


圖 2.5：晶格中的點缺陷示意圖 [32]

線缺陷-差排 (Dislocation)

差排 (Dislocation) 是一種常見的沿著一維方向延伸的晶體缺陷。在理想無缺陷的晶體中，沿任一封閉路徑 (伯格斯路徑，Burgers circuit) 回到起點位置。但當差排存在時，該路徑會因晶格錯位而無法閉合，而將此迴路閉合而額外加上的向量稱為伯格斯向量 (Burgers vector)，用來描述差排的大小以及方向。差排主要分為兩種，一種為螺旋差排 (Screw Dislocation)，一種為刃狀差排 (Edge Dislocation)。螺旋形差排的差排線 (Dislocation Line) 與伯格斯向量平行 (圖 2.7)，原子排列會在空間中呈現螺旋型的分布。沿著伯格斯路徑繞一圈時，晶體會沿著差排線方向前進一個晶格間距，就像螺絲旋轉推進一樣 [31]；刃型差排是最常見的差排類型之一，其形成是在晶體中額外插入了一排原子，這一排原子造成了局部晶格的擠壓，使得晶體上半部分的原子距離縮短，產生壓應力 (Compressive stress)，而在下方的原子間距被拉大，產生拉應力 (Tensile stress)，如圖 2.6。在刃狀差排中，差排線會與伯格向量相互垂直。

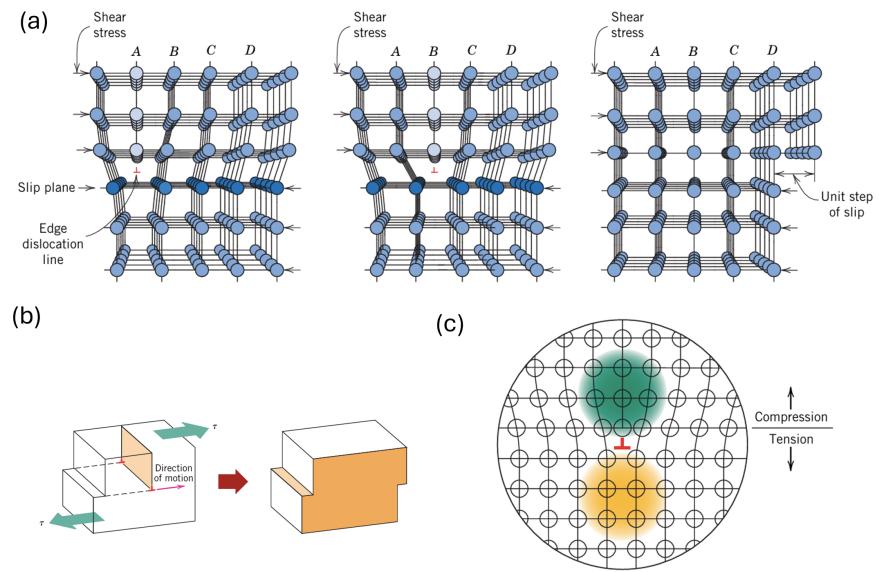


圖 2.6：(a) 為在剪應力的作用下刀狀差排 (Edge Dislocation) 的運動過程；(b) 刀狀差排示意圖；(c) 為刀型差排的應力分布示意圖，其中綠色區域為壓應力，黃色區域為拉應力。[33]

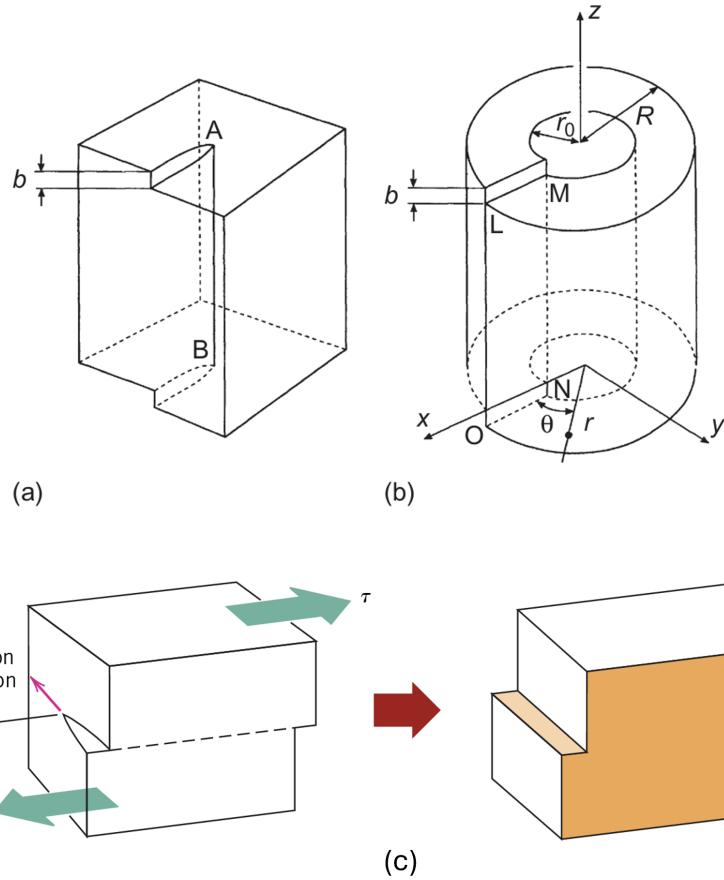


圖 2.7：螺旋差排的示意圖。[31, 33]

針對刀狀差排在晶體中造成的位移場，在等向性材料與平面應變 (plane strain) 的條件下，可以表示為 [31, 34, 35]

$$u_x = \frac{b}{2\pi} \left[\arctan\left(\frac{y}{x}\right) + \frac{xy}{2(1-\nu)(x^2+y^2)} \right] \quad (2.25)$$

$$u_y = -\frac{b}{2\pi} \left[\frac{1-2\nu}{4(1-\nu)} \ln(x^2+y^2) + \frac{x^2-y^2}{4(1-\nu)(x^2+y^2)} \right] \quad (2.26)$$

其中 u_x 、 u_y 為分別在 x 、 y 方向的位移場， b 為伯格斯向量 (Burgers vector)， ν 為材料的蒲松比 (Poisson's ratio)。將上述位移場式 (2.2.1) 與式 (2.26) 對空間座標進行一次偏微分以求得應變，並結合彈性理論的應變應力關係，可導出以下經典的刃型差排的應

力場分布公式 [31]:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} &= -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{yy} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\
 \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} &= 0
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

其中 G 為剪切模量 (Shear modulus)。在氮化鎗 (GaN) 晶體中，常見的刀型差排的柏格斯向量為 $\vec{b} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ ，晶格常數為 $a = 3.189 \text{ \AA}$ ，以及剪切模量 $G = 110 \text{ GPa}$ 。帶入式 (2.27) 即可計算出刀型差排的應力分布。

面缺陷

面缺陷為晶格在特定平面上的結構不連續，常見的形式包括堆疊錯誤 (Stacking Faults)(如圖 2.8) 多發生於層狀堆疊結構中，因堆疊順序錯誤而產生。晶界 (Grain Boundaries) 則存在於多晶材料中，不同晶粒間的晶格方向不一致，造成的介面結構不連續。堆疊錯誤會發生在層狀堆疊的結構中，當晶格的排列順序出現錯誤時，便形成堆疊錯誤；晶界則會存在多晶的材料當中，因不同的晶粒，其晶格方向不一致，使界面處會產生結構不連續的現象。面缺陷可能會影響材料的機械強度與熱穩定性。

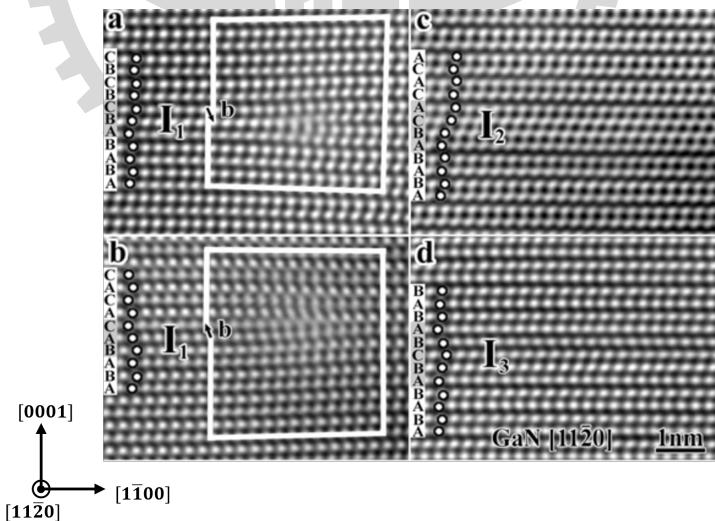


圖 2.8：HRTEM 所看到堆疊層錯的結構圖。此圖是在 GaN 的 $[11\bar{2}0]$ 晶向上的晶體結構，其發生堆疊錯誤的方向是在 c 軸 $[0001]$ 方向。[36]

堆疊錯誤 (Stacking Fault)，在纖鋅礦 (Wurtzite) 結構的 GaN 中的堆疊錯誤是指在 $[0001]$ 方向上的堆疊序列發生錯誤，使得原本應為 ABABAB 的堆疊順序，局部轉變為包含閃鋅礦 (Zinc blende) 結構的堆疊順序，從而在基面 (Basal plane (0001) 面) 上形成基面堆疊錯誤 (Basal Stacking Fault, BSF)。根據堆疊序列與形成原因的不同，可以將堆疊

錯誤分為三種類型： I_1 型、 I_2 型以及 I_3 型，如圖 2.8 與圖 2.9 所示。其中 I_1 型堆疊錯誤的堆疊順序可表示為 ABABABCBCBC，包含一段 ABC 堆疊區域。形成原因是被移除或插入了一層基面原子後，缺陷上方或下方的晶體沿著 $\frac{1}{3}[1\bar{1}00]$ 或 $\frac{1}{3}[\bar{1}100]$ 的方向滑移，其伯格斯向量為 $\mathbf{b} = \frac{1}{6}[2\bar{2}03]$ 或 $\mathbf{b} = \frac{1}{6}[\bar{2}20\bar{3}]$ ； I_2 型的堆疊序列為 ABABABCACA，對應於 Shockley 部分差排 (Shockley Partial Dislocation)，由完美晶體沿著 $\frac{1}{3}[1\bar{1}00]$ 方向滑移形成，伯格斯向量 $\mathbf{b} = \frac{1}{3}[1\bar{1}00]$ ； I_3 型則為 ABABCBABAB 的堆疊順序，此中堆疊錯誤可以視為在原本應為 A 或是 B 堆疊的位置被錯誤地替換為 C，造成堆疊順序的改變，形成一種較少見的堆疊錯誤類型 [36–39]。這些堆疊錯誤破壞了晶體原有的結構對稱性，進而對材料的電子結構與光學性質產生顯著影響。

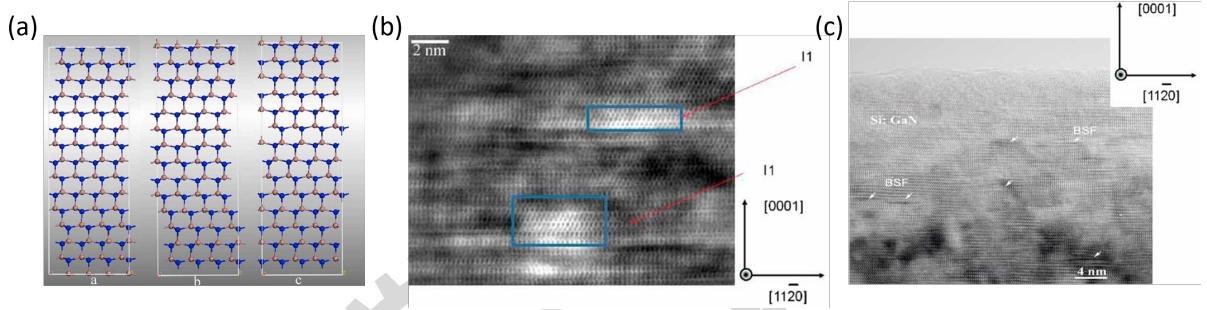


圖 2.9：堆疊層錯的原子結構。圖 (a) 中 a 為 I_1 型，b 為 I_2 型，c 為 I_3 型堆疊錯誤。圖 (b) 高解析度 TEM 顯示的 I_1 型堆疊錯誤的影像，其寬度約為 3 奈米。圖 (c) 為 TEM 影像，箭頭所指的區域為基面堆疊錯誤缺陷與點缺陷的區域。[39]

2.3 晶體中的應力 (Stress) 與應變 (Strain)

在晶體中，缺陷如刃狀差排會造成局部晶格的扭曲與變形，進而產生非均勻的應力場。這些應力分布可透過連續介質力學中的應力張量來描述，並進一步轉換為應變張量，以模擬晶體結構的形變行為。應力是指單位面積上所承受的力，其在三維空間中可以表示為：

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

其中 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} 為正向應力 (normal stress)，其方向垂直於作用面；其餘分量 σ_{xy} 、 σ_{yx} 、 σ_{xz} 、 σ_{zx} 、 σ_{yz} 、 σ_{zy} 則為剪應力 (shear stress)，方向平行於作用面。

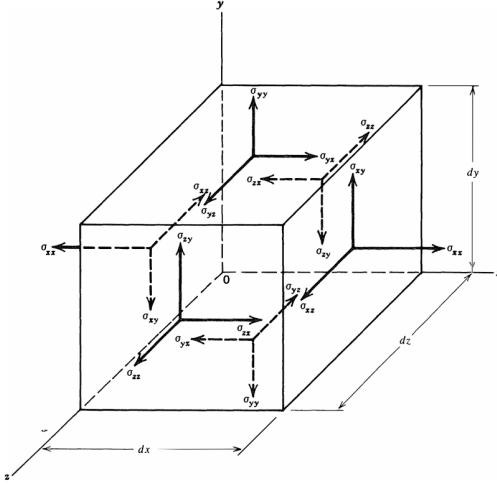


圖 2.10：微小體積元素上的應力分量示意圖 [40]。圖中顯示沿笛卡爾座標軸排列的矩形元素，標示其各面上的正應力 (σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz}) 與剪應力 (σ_{xy} 、 σ_{yx} 、 σ_{xz} 、 σ_{zx} 、 σ_{yz} 、 σ_{zy})，用以描述材料內部某一點的應力狀態。

在本研究中，我們首先計算出刀狀差排所造成的應力分布，並透過材料的彈性常數矩陣 (C_{ij}) 將其轉換為應變張量後，便能以應變場形式作用於晶格，以利後續電子結構與光學性質的模擬。對於六方晶系 (wurtzite 結構)，其應力-應變關係可簡化為：

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

其中 σ 為應力張量分量， ε 為應變張量分量， C_{ij} 為材料的彈性常數。若已知應力分量，則可透過彈性常數矩陣的反矩陣求得對應的應變分量。

2.3.1 應變張量 (Strain tensor)

應變是描述材料形變的幾何量，定義為：

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (2.30)$$

其中 u_i 為位移分量， x_j 為座標方向。將上式積分後可得位移場：

$$u_i = \sum_j \varepsilon_{ij} x_j + \text{const.} \quad (2.31)$$

在此我們排除材料旋轉效應，並假設應變張量為對稱形式 ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$)，且質心不發生平移 ($u_i(\mathbf{R}_0) = 0$)，則位移場可簡化為：

$$u_i = \sum_j \varepsilon_{ij} x_j \quad (2.32)$$

三維應變張量可表示為：

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

若僅沿某一晶軸（如 z 軸）施加應力，則可視為單軸應變，其應變張量簡化為：

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

其中 $\varepsilon_{zz} > 0$ 表示拉伸， $\varepsilon_{zz} < 0$ 表示壓縮 [40]。單軸應變會破壞晶體原始的對稱性，改變晶格常數，進而影響其電子結構與光學性質。在模擬二次諧波產生（SHG）效應時，單軸應變會改變非線性光學張量的值與非零分量分布。因此，考量缺陷所引起的局部應變對晶體結構與對稱性的影響，有助於理解其對 SHG 效應的調控機制。

2.4 二次諧波產生效應強度分析

由式 (2.19) 可知，影響 SHG 極化向量的不僅是材料本身的極化率張量，入射光的電場方向與強度也會影響極化向量 \mathbf{P} 的大小與方向。因此，我們可以針對不同入射光的偏振方向進行分析。為了描述入射光的行進方向，我們使用球座標中的極角 (polar angle, θ) 與方位角 (azimuthal angle, ϕ) 來表示其單位波向量 $\hat{\mathbf{q}}$ (如圖 2.11)，定義如下：

$$\hat{\mathbf{q}}(\theta, \phi) = \sin \theta (\cos \phi \hat{x} + \sin \phi \hat{y}) + \cos \theta \hat{z} \quad (2.35)$$

$\hat{\mathbf{q}}$ 為入射光的單位波向量，表示光在三維空間中的傳播方向，其中 θ 為從 z 軸起算的夾角 (及偏離垂直方向的角度)， ϕ 為在 xy 平面上從 x 軸起算的方位角。由此，我們可以定義在與入射光垂直的平面上的兩個相互正交的偏振基底向量，分別為 S 偏振與 P 偏振，以 $\hat{\varepsilon}_S$ 、 $\hat{\varepsilon}_P$ 表示。 S 偏振向量定義為垂直入射面 (由 z 軸與 $\hat{\mathbf{q}}$ 所張成的平面) 的單位向量，其表達式為：

$$\hat{\varepsilon}_S(\theta, \phi) = \frac{\hat{\mathbf{z}} \times \hat{\mathbf{q}}(\theta, \phi)}{|\hat{\mathbf{z}} \times \hat{\mathbf{q}}(\theta, \phi)|} = (-\sin \phi, \cos \phi, 0) \quad (2.36)$$

\mathbf{P} 偏振定義為與 \mathbf{S} 偏振垂直，且與入射方向垂直的向量，即

$$\hat{\varepsilon}_P(\theta, \phi) = \hat{\varepsilon}_S(\theta, \phi) \times \hat{\mathbf{q}}(\theta, \phi) = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \cos \theta) \quad (2.37)$$

我們可以利用這兩個相互正交的偏振基底向量描述各種入射偏振條件，並可以進一步計算對應的二階極化向量與分析 SHG 強度。

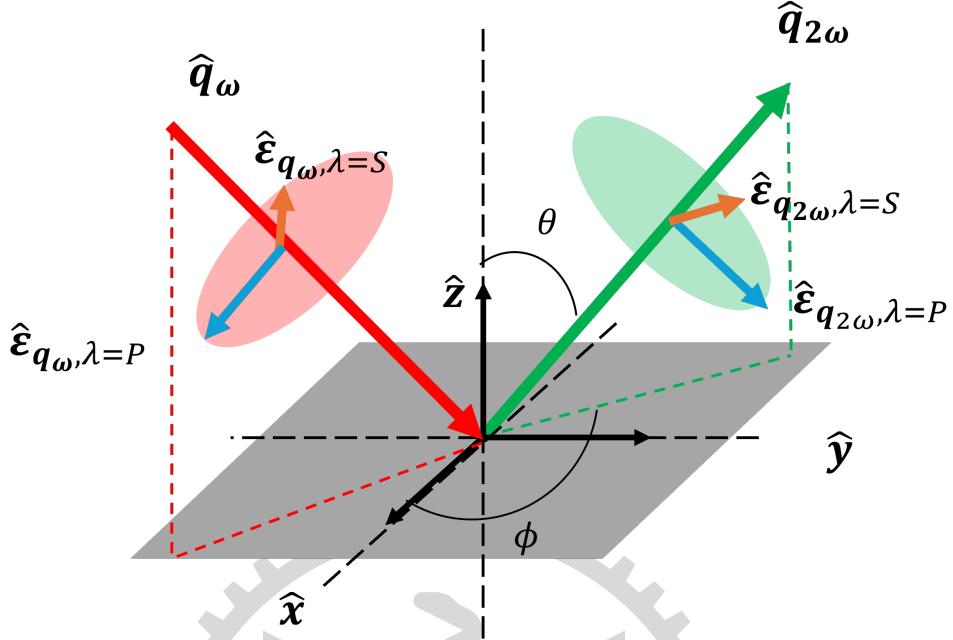


圖 2.11：光的行進方向與偏振向量在空間中的示意圖。

2.4.1 費米黃金定則 (Fermi's Golden Rule) 計算 SHG 強度

在二次諧波產生過程中，材料受到入射光場的微擾後，會產生頻率加倍的躍遷。此現象可以透過費米黃金定則來描述其躍遷的機率 (Transition rate)。將光場微擾的哈密頓量 (Hamiltonian) 表示為

$$H^* = \frac{e}{2m_0} \mathbf{A}_{0,\mathbf{q},\lambda}^* \cdot \mathbf{p} \quad (2.38)$$

帶入費米黃金定則公式，其中 $\mathbf{A}_{0,\mathbf{q},\lambda}^*$ 為入射光的向量勢，動量算符定義為 $\mathbf{p} = \frac{i\hbar\omega}{\hbar}[H_0, \mathbf{r}]$ 。未受擾動的哈密頓量 H_0 滿足 $H_0|i\rangle = \epsilon_i|i\rangle$, $H_0|f\rangle = \epsilon_f|f\rangle$ ，其中 ϵ_i 與 ϵ_f 分別為系統之初態與末態的能量。躍遷機率公式可以寫為

$$\Gamma_{\lambda,\mathbf{q}} = \frac{-2\pi e^2 (\epsilon_f - \epsilon_i)^2 A_0^2}{\hbar^3} \left| \langle i | \hat{\epsilon}_{\mathbf{q},\lambda}^* \cdot \mathbf{r} | f \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_i - \epsilon_f - \hbar\omega) \quad (2.39)$$

另一方面，材料在光場的作用下，產生的極化期望值與偶極矩有關，可以表示為 $\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{qN}{V} \langle i | \mathbf{r} | f \rangle \propto (P_x(2\omega)\hat{x} + P_y(2\omega)\hat{y} + P_z(2\omega)\hat{z})$ 其中 $\mathbf{P} = P_x(2\omega)\hat{x} + P_y(2\omega)\hat{y} + P_z(2\omega)\hat{z}$ 為 SHG 的極化向量，因此可以將躍遷機率公式改寫為

$$\Gamma_{\lambda,\mathbf{q}} \propto \frac{-2\pi e^2 (-\hbar\omega_0)^2 A_0^2}{\hbar^3} \left| \hat{\epsilon}_{\mathbf{q},\lambda}^* \cdot (P_x(2\omega)\hat{x} + P_y(2\omega)\hat{y} + P_z(2\omega)\hat{z}) \right|^2 \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega) \quad (2.40)$$

$$\rightarrow I_{\lambda,\mathbf{q}} \propto \left| \hat{\epsilon}_{\mathbf{q},\lambda}^* \cdot \mathbf{P} \right|^2 \quad (2.41)$$

其中， Γ 為躍遷機率， \mathbf{q} 為出射光的波向量， $\hat{\varepsilon}_{\mathbf{q},\lambda}^*$ 為出射光的偏振方向的單位向量， $I_{\lambda,\mathbf{q}}$ 為對應的 SHG 強度。通過此公式的推導，我們可以利用費米黃金定則計算 SHG 過程中的躍遷機率，並進一步了解材料在入射光場的微擾下產生的 SHG 訊號強度。

2.4.2 不同偏振與 SHG 強度關係

可以藉由二階極化向量與 SHG 強度計算公式，分析在不同的入射方向與偏振條件，計算對應的的極化向量 $\mathbf{P}^{(2)}$ ，再投影至觀察方向上的偏振向量，分析 SHG 強度的變化。

在了解了二階極化向量 $\mathbf{P}(2\omega)$ 的產生機制後，我們可進一步探討實際可觀測的 SHG 強度。由於 SHG 訊號的強度取決於 $\mathbf{P}(2\omega)$ 在觀察方向偏振分量上的投影大小，因此，對任一入射與出射偏振組合，其 SHG 強度可表示為：

$$I_{\lambda\lambda'} \propto |\hat{\varepsilon}_{\lambda'} \cdot \mathbf{P}_{\lambda}(2\omega)|^2 \quad (2.42)$$

其中， $\hat{\varepsilon}_{\lambda'}$ 表示我們在探測時選擇要測量的偏振方向，就是探測器所接收的光在某個特定方向上的偏振分量。 $\mathbf{P}(2\omega)$ 為由入射偏振產生的非線性極化向量。根據入射與出射偏振方向的不同組合，SHG 強度可區分為以下四種：

PP 組合：入射與出射光皆為 P 偏振 $I_{PP} \propto |\hat{\varepsilon}_P(\theta, \phi) \cdot \mathbf{P}_P(2\omega)|^2$

PS 組合：入射光為 P 偏振，出射光為 S 偏振 $I_{PS} \propto |\hat{\varepsilon}_P(\theta, \phi) \cdot \mathbf{P}_S(2\omega)|^2$

SP 組合：入射光為 S 偏振，出射光為 P 偏振 $I_{SP} \propto |\hat{\varepsilon}_S(\theta, \phi) \cdot \mathbf{P}_P(2\omega)|^2$

SS 組合：入射與出射光皆為 S 偏振 $I_{SS} \propto |\hat{\varepsilon}_S(\theta, \phi) \cdot \mathbf{P}_S(2\omega)|^2$

其中 $\mathbf{P}_S(2\omega)$ 與 $\mathbf{P}_P(2\omega)$ 分別為入射光為 S 或 P 偏振時所激發的二階極化向量。這些極化向量皆可由非線性極化率張量與對應入射電場分量計算而得。

由於 $\hat{\varepsilon}_S(\theta, \phi)$ 與 $\hat{\varepsilon}_P(\theta, \phi)$ 均可依據入射光方向 $\hat{\mathbf{q}}(\theta, \phi)$ 明確定義，因此在特定入射角 (θ, ϕ) 下，可完整推導出各偏振組合的 SHG 強度隨角度變化的表現。這些理論推導提供後續模擬與實驗比對的依據，並有助於分析晶體對稱性、材料結構與缺陷等對 SHG 偏振響應的影響。

2.5 使用密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 與 Abinit 軟體計算非線性極化率

在本研究中，我們使用基於密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 的 Abinit 軟體模擬材料的二階非線性光學響應 (SHG)[41–43]。DFT 是描述多體電子系統基態性質的理論，其基本變數為電子密度 $n(\mathbf{r})$ ，由 Kohn-Sham 波函數 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 所建構：

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.43)$$

Kohn-Sham 波函數需滿足以下方程式 [44, 45] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.44)$$

其中 V_{eff} 為包含電子與電子間的庫倫作用力、電子與離子間的交互作用以及交換相關的位能。

為進一步預測材料在 SHG 過程中的非線性光學響應，我們利用 Abinit 中的光學模組計算二階非線性極化率 $\chi^{(2)}$ 。該模組基於獨立粒子近似 (independent particle approximation)，並以速度算符形式處理光與物質的交互作用，結合從 DFT 計算所得的能帶結構與波函數資訊。材料在入射電場作用下的二階非線性極化響應可表示如下：

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \mathcal{E}_j(\omega) \mathcal{E}_k(\omega), \quad (2.45)$$

在 Abinit 中， $\chi^{(2)}$ 的計算係基於 Kohn-Sham 波函數 $\psi_{n\mathbf{k}}$ ，藉由評估能帶間的耦合強度來獲得。這些耦合強度透過位置算符或速度算符的矩陣元素表示，反映電子在外加電場激發下的躍遷行為，並進一步決定材料的非線性光學性質 [46, 47] 具體而言，二階非線性極化率 $\chi^{(2)}$ 可寫為布里淵區 (Brillouin Zone) 中的積分形式 [46–48]:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{nml} \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{r_{nm}^i r_{ml}^j r_{ln}^k}{\omega_{ln} - \omega_{ml}} \left[\frac{2f_{nm}}{\omega_{mn} - 2\omega} + \frac{f_{ml}}{\omega_{ml} - \omega} + \frac{f_{ln}}{\omega_{ln} - \omega} \right] \quad (2.46)$$

其中， $r_{nm}^i(\mathbf{k}) = \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \hat{r}^i | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle$ 為方向 i 上的波函數耦合強度，即位置算符的矩陣元； $f_{nm} = f_n - f_m$ 為態 n 與 m 間的費米佔據數差，用以判斷躍遷是否允許； $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$ 為能帶間能量差 [48]。如圖 2.12 所示， n, m, l 表示不同的電子態，對應能量分別為 E_n, E_m, E_l ，其頻率可表示為 $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}, \omega_m = \frac{E_m}{\hbar}, \omega_l = \frac{E_l}{\hbar}$ 。

上述公式說明了材料的非線性極化響應是來自不同能代之間的量子躍遷與耦合，且其結果會與 Kohn-Sham 波函數的準確性以及布里淵區積分的數值精度高度相關。Abinit 藉由考慮晶體對稱性與高效的數值積分 [41, 47]，提升了 $\chi^{(2)}$ 的計算效率與精確度。最終得到的 $\chi^{(2)}$ 資料可用於模擬非線性光學實驗或缺陷效應分析的基礎。

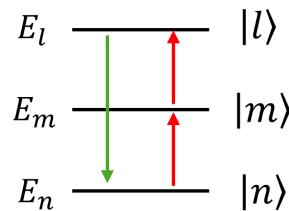


圖 2.12：式 (2.46) 中 n, m, l 示意圖， n, m, l 表示為不同的電子態，對應的能量為 E_n, E_m, E_l ，其對應的頻率分別為 $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}, \omega_m = \frac{E_m}{\hbar}, \omega_l = \frac{E_l}{\hbar}$ 。

第三章 結果與討論

在本研究中，我們利用密度泛函理論 (Density functional theory, DFT)，是以電子密度取代波函數作為研究的基本量的方法。利用 DFT 我們可以通過第一原理計算軟體進行自洽計算，獲得系統的本徵能量，從而瞭解材料的電子結構和響應性質。本研究將利用第一原理計算軟體 Abinit 中所提供的密度泛函理論的光學模組 [49]，包含以獨立粒子近似法為基礎的 SHG 光譜計算模組，進而計算二階極化率，定量地描述 SHG 響應。

3.1 無缺陷的氮化鎵結構

無缺陷的纖鋅礦氮化鎵 (GaN) 結構，其點群對稱性為 C_{6v} ，而此點群因不具有中心對稱性，因此 GaN 材料具有可產生 SHG 效應的條件。我們先對無缺陷的 GaN 結構進行 SHG 模擬，可以得到

3.2 堆疊錯誤缺陷對 SHG 極化率張量的影響

在氮化鎵晶體的成長過程中，除了理想的纖鋅礦 (Wurtzite) 結構外，常常伴隨著不同缺陷結構的產生，其中之一為堆疊錯誤 (Stacking Fault, SF)。纖鋅礦結構的堆疊順序為 ABABAB...，然而在實際成長過程中，可能會因為應變、雜質或介面效應而導致局部區域的堆疊方式改變，使得晶體出現與閃鋅礦結構 (Zinc blende) 類似的 ABCABC... 堆疊的片段，如圖 3.2 所示。

根據文獻 [36, 37]，堆疊錯誤可以分為三種類型，差異主要是在局部的原子層排列的改變。我們利用可視化晶格結構的軟體 VESTA[50] 建構出這三種堆疊錯誤的模型，

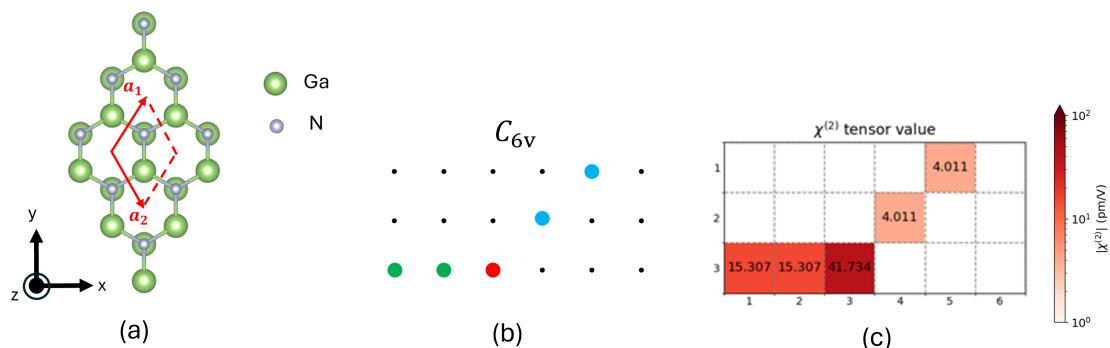


圖 3.1：(a) 無缺陷的 GaN 以及在 xy 平面上的晶格向量。(b) 為 C_{6v} 點群由 Neumann principle 推導出的二階極化率非零張量分布。黑色小點為零；有顏色的圓形為非零，顏色相同為值相同。(c) 為經 Abinit 軟體模擬出的二階極化率張量絕對值。

如圖 (3.2)，並進一步透過第一原理計算軟體模擬其 SHG 的二階極化率張量 ($\chi^{(2)}$)。透過比較缺陷結構與完美的鐵鋅礦結構的 SHG 響應，我們可以探討堆疊錯誤對材料非線性光學效應的影響。

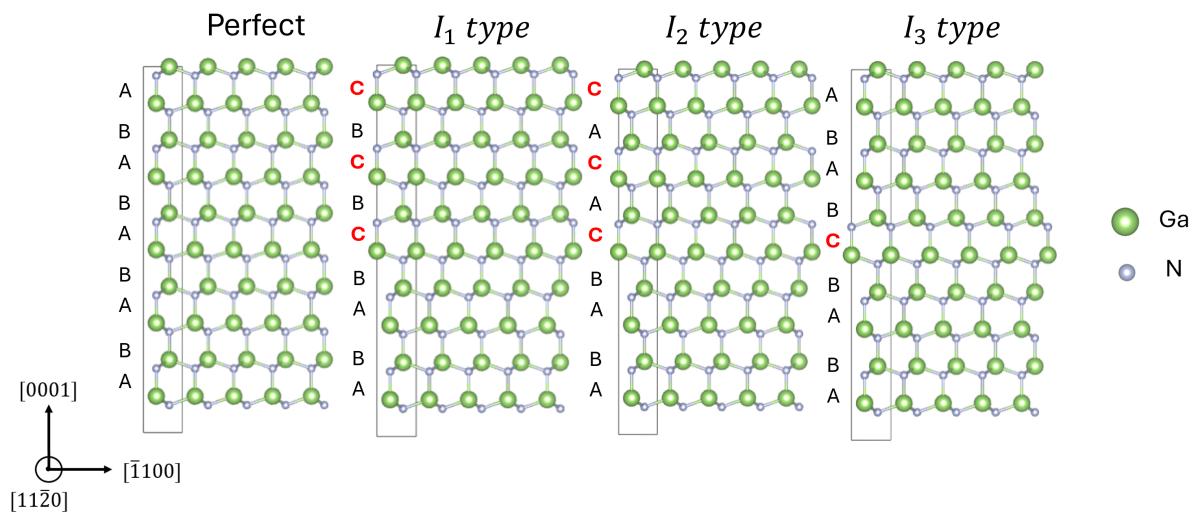
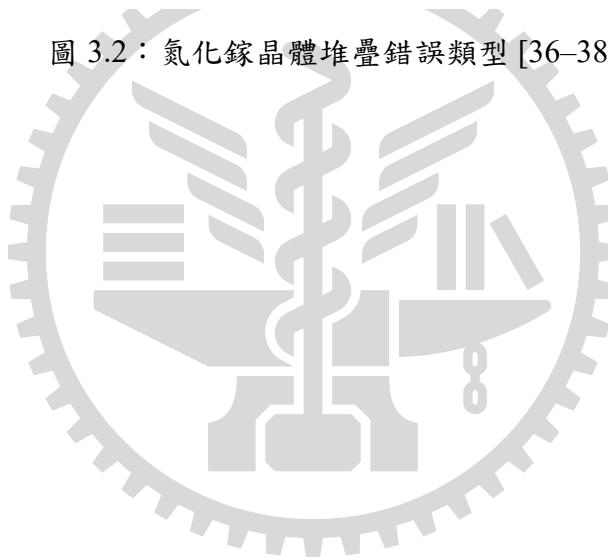


圖 3.2：氮化鎵晶體堆疊錯誤類型 [36–38]。



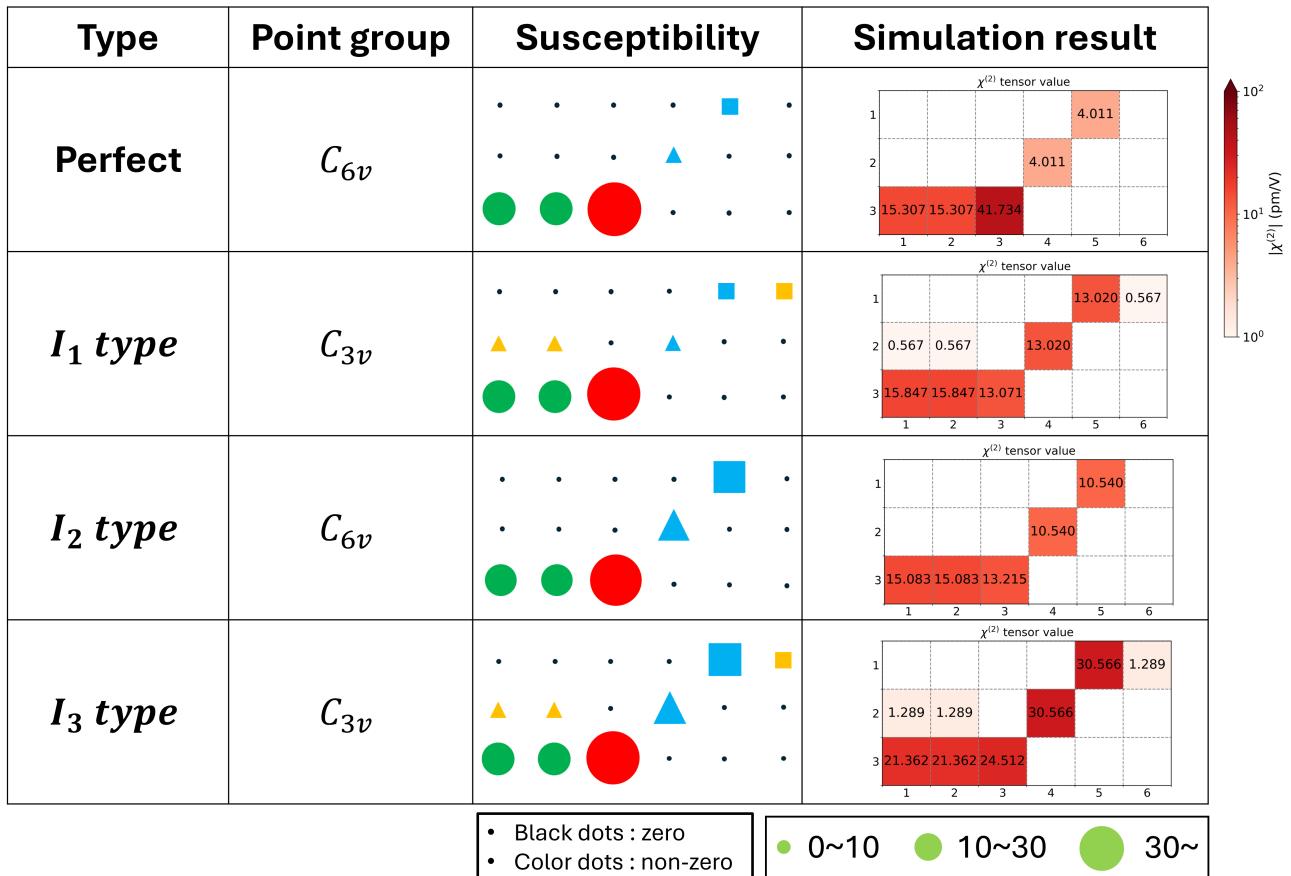


圖 3.3：氮化鎵不同的堆疊錯誤缺陷類型的 SHG 模擬結果。極化率張量一欄是將模擬結果一欄的數值簡化表示：正方形表示為會影響 P_x 分量；三角形表示為會影響 P_y 分量；圓形表示為會影響 P_z 分量；黑色的小點表示其值為零。顏色相同表示其絕對值相同。在表格最後一欄為第一原理模擬出的極化率張量 $\chi^{(2)}$ 的絕對值。我們選擇能量為 1.181eV(波長為 1050nm) 作為分析標準，取該能量下的極化率張量分量值進行比較與討論。

如圖 3.3 所示，氮化鎵中不同類型的堆疊錯層 (Stacking Fault, SF) 相較於無缺陷的結構有不同的點群對稱性。無缺陷的結構具有六重對稱性，其點群為 C_{6v} ，對應的二階極化率張量 (Second-order susceptibility tensor) 具有高對稱性的分量限制。然而， I_1 與 I_3 型堆疊錯誤破壞了六重對稱性，其點群降低為 C_{3v} ，使得更多非零的張量分量出現。 I_2 型則雖然維持在 C_{6v} 對稱性，但非零的張量元值會有改變。

3.3 刀狀差排 (Edge Dislocation) 的應力分布

實際氮化鎵材料中，刀狀差排 (Edge Dislocation) 的大小大約是微米等級，因此若是我們要建構實際大小的刀狀差排結構進行 SHG 模擬，所需要建立的超晶胞中可能需要包含幾千幾萬顆原子。而當實空間中的晶格向量變大時，其對應的倒空間的晶格向量將會變小，使得布里淵區的範圍縮小，刀狀差排會破壞晶體的平移對稱性，因此需要使用足夠大的超晶胞，才能夠有效捕捉刀狀差排造成晶體的局部改變對 SHG 的影響。

然而，隨著晶胞內的原子數量增加，進行第一原理計算所需要的資源與時間成本也會大幅提升，使得直接模擬大型的缺陷結構變得較為困難。為了降低計算成本，且同時能探討缺陷對 SHG 訊號的影響，我們透過了解刀狀差排對晶體造成的應力，來簡化 SHG 的模擬。由於實際的刀狀差排尺寸較大，為了清楚呈現其對晶胞內原子位移的影響，我們先建立較小的超晶胞，並利用 Atomsk 軟體 [51]，透過設定伯格向量 (Burgers vector) $[11\bar{2}0]$ ，以及差排線 (Dislocation line) $[0001]$ 建構出含有刀狀差排的 GaN 結構，如圖 3.4 中，紅色圓圈所標示的位置為刀狀差排的位置，也就是額外插入的一排原子；綠色透明的原子代表無缺陷的 GaN 結構；褐色的原子則代表含有刀狀差排的 GaN 結構。藍色箭頭表示當結構中存在刀狀差排時，原子的位移方向，而箭頭長度則對應位移的大小。可以觀察到，靠近刀狀差排核心的原原子位移量較大，隨著距離中心逐漸增加，位移量也逐漸減小。這樣的位移分布可以看到，在刀狀差排插入的區域，原子之間的距離縮短，因而形成局部的壓縮應變。此圖可以幫助我們了解在完美的 GaN 結構中引入刀狀差排缺陷後，晶胞內的原子所產生的位移與晶格應變的現象。並且此軟體可以利用解析的應力公式，式 (2.27)，計算出含有刀狀差排結構的應力分布，如圖 3.5。



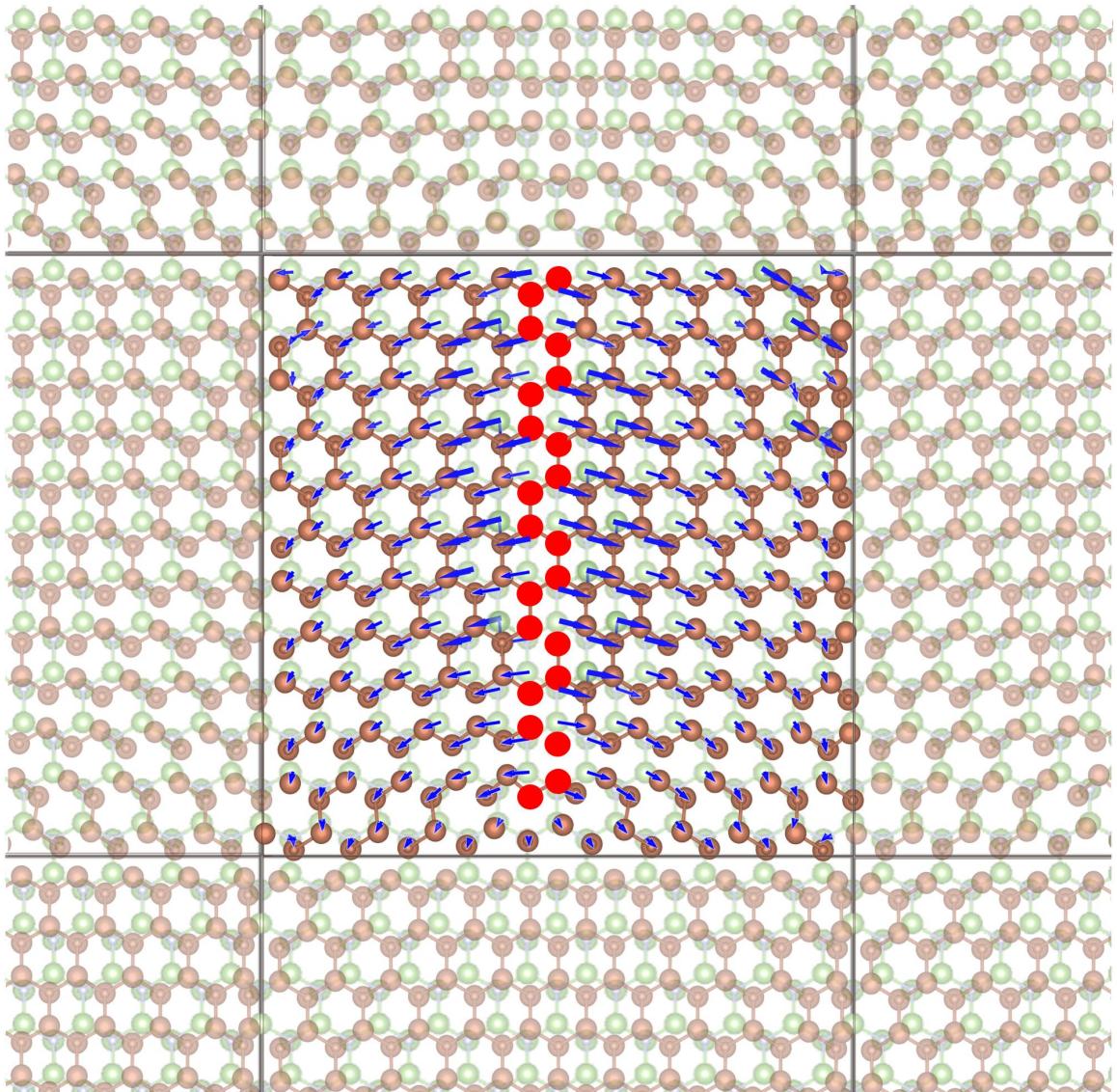


圖 3.4：刀狀差排結構相對無缺陷結構的原子位移圖。利用 Atomsk 軟體 [51] 設定刀狀差排的差排線 (Dislocation line)[0001]，以及伯格斯向量 (Burgers vector)[$11\bar{2}0$] 生成 GaN 的刀狀差排結構。綠色透明的部分為完美的 GaN 結構；深紅色為含有刀狀差排的結構；紅色圓圈標示刀狀差排的位置；藍色箭頭為表示超晶胞中的原子因刀狀差排的插入而向外推擠，產生的位移，箭頭方向表示位移方向，箭頭長度表示位移的大小。

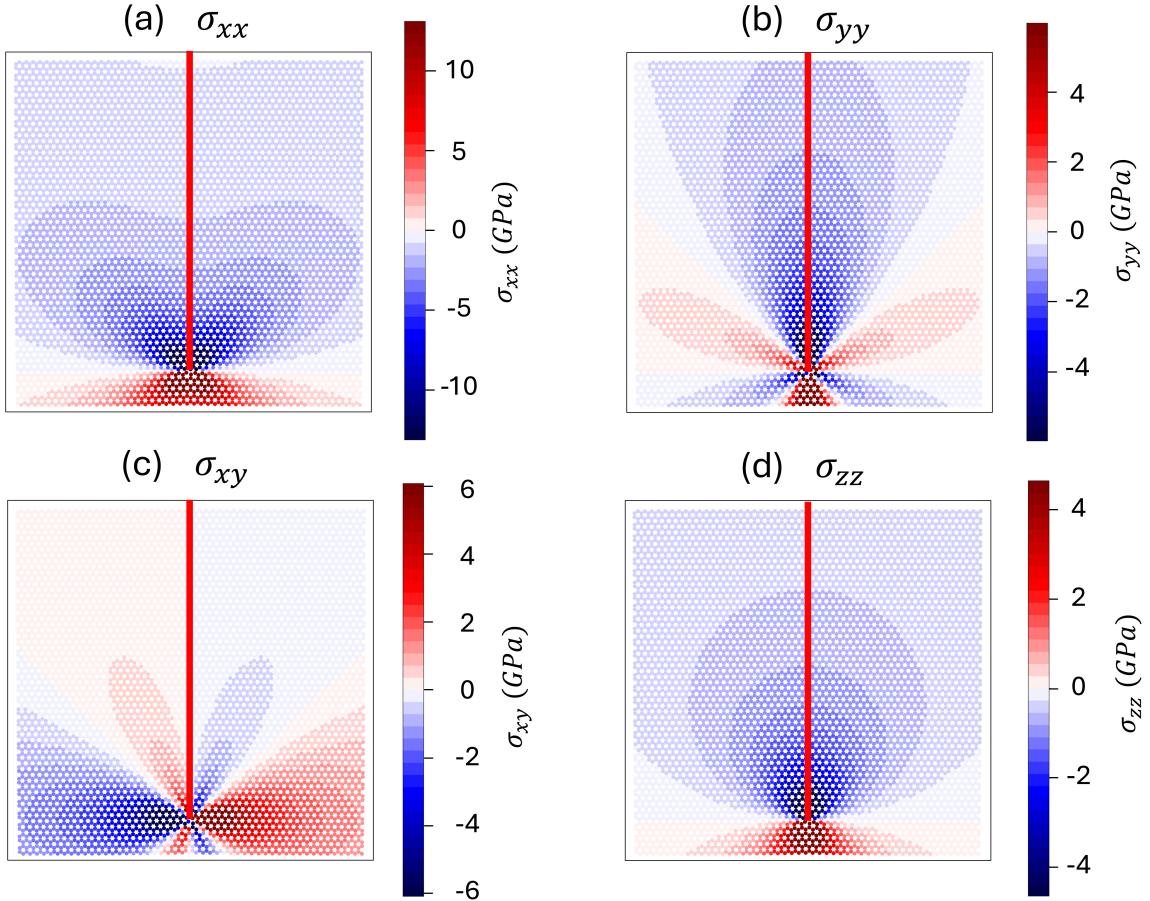


圖 3.5：使用 atomsk 軟體 [51] 將刀狀差排插入完美的晶格中，並可用解析的應力公式計算出應力的分布。紅色矩形標示的位置為刀狀差排。(a) 為 σ_{xx} ；(b) 為 σ_{yy} ；(c) 為 σ_{xy} ；(d) 為 σ_{zz} 。

在圖 3.6(a) 中， $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ 顯示在 x 方向與 y 方向應力相減後的分布，可以觀察到整體應力值變化不大，顯示主要貢獻來自 x 方向的應力；在靠近差排的位置，應力趨近於零。而在圖 3.6(c) 中， $\sigma_{xx} + \sigma_{yy}$ 對應於圖 3.5(a) 與 (b) 的疊加結果，可見數值有所增加，但主要貢獻仍為 x 方向，而在差排附近，其數值大致落在 0 至 -5 的範圍內。綜合而言，在 xy 平面內，主要平面應力來自 x 方向，而在差排核心區域，雖然 x 與 y 方向的應力皆有貢獻，因此可將此區域視為有 x 方向與 y 方向的雙軸 (Biaxial) 壓應力。此外，圖 3.6(b) 為 $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ ，與圖 3.5 中的 (a) 與 (d) 相比，可以看出應力仍主要集中在 x 方向；圖 3.6(d) 顯示 $\sigma_{xx} + \sigma_{zz}$ ，其數值確實進一步增加。綜合圖 3.6 的比較可知，刀狀差排在空間中主要引發的應力方向為 x 方向的單軸應力 (Uniaxial stress)，並且在差排附近的區域會形成壓應力 (Compressive stress)。

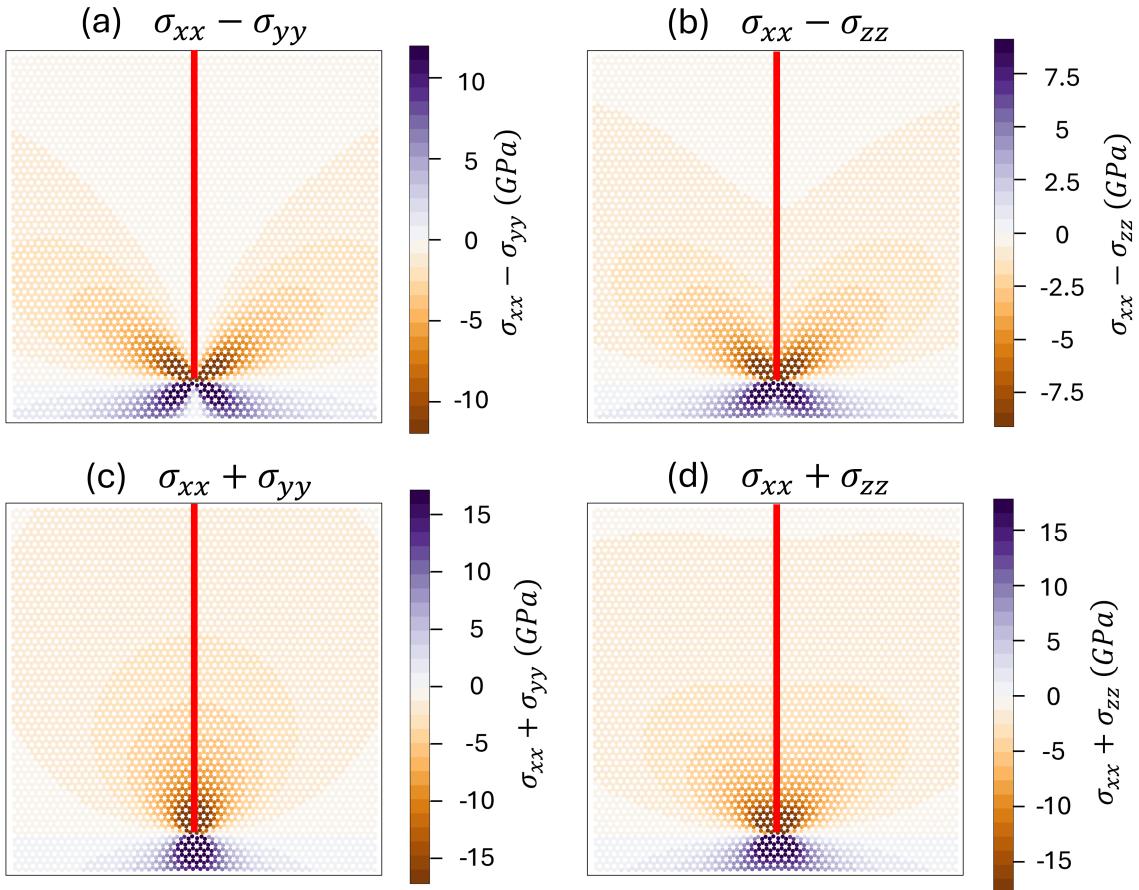


圖 3.6：(a) 為 $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ 。顯示在 x 方向與 y 方向應力相減後的分布，可以觀察到整體應力值變化不大，顯示主要貢獻來自 x 方向的應力。(c) 為 $\sigma_{xx} + \sigma_{yy}$ 對應於圖 (3.5)(a) 與 (b) 的疊加結果，可見數值有所增加，但主要貢獻仍為 x 方向，而在差排附近，其數值大致落在 0 至 -5 的範圍內。(b) 為 $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ ，與圖 (3.5) 中的 (a) 與 (d) 相比，可以看出應力仍主要集中在 x 方向。(d) 顯示 $\sigma_{xx} + \sigma_{zz}$ ，其數值確實進一步增加，但主要貢獻還是在 x 方向。綜合比較可知，刃狀差排在在空間中主要引發的應力方向為 x 方向，並且在差排插入附近的區域會形成壓應力 (Compressive stress)。

3.3.1 應變與 SHG 張量的變化分析

本研究中是將應力轉變為應變後，利用應變張量對晶體結構作用，且不進行鬆弛計算 (relaxation)，觀察在晶體中施加應力對其 SHG 響應的影響。應力-應變轉換公式 [52]

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

其中 C_{ij} 是彈性係數，GaN 的彈性係數為 $C_{11} = 390\text{GPa}$ ， $C_{12} = 145\text{GPa}$ ， $C_{13} = 106\text{GPa}$ ， $C_{33} = 398\text{GPa}$ ， $C_{44} = 105\text{GPa}$ ， $C_{66} = 122.5\text{GPa}$ [53][54]。若是要將應力轉換成應變，可利用彈性常數矩陣的反矩陣進行轉換

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^6 S_{ij} \sigma_j \quad (3.2)$$

其中 $i, j = 1, 2, \dots, 6$ ，對應的分量為， $1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = xz, 6 = xy$ 。藉由式 (3.2) 可以將計算出的 edge dislocation 的應力場轉為應變，再將應變場作用在晶體結構中。

藉由前一小節得知，刀狀差排的插入會使得晶體有 x 方向的單軸應變 (Uniaxial strain) 以及在 x 、 y 方向的雙軸應變 (Biaxial strain)，因此我們利用對晶體施加應變使其對稱性改變，且不進行鬆弛計算 (relaxation)，並利用 Abinit 軟體進行二階極化張量 (Second-order susceptibility tensor) 計算。我們先對 GaN 材料施加單軸應變，沿著 x 方向 ($[11\bar{2}0]$) 施加 ± 0.01 的應變量 (對應於 1% 的拉伸或壓縮)，如圖 3.1(a)，利用式 3.3 對晶體進行 x 方向的單軸應變。

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \pm 0.01 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

以及針對 x 、 y 軸進行雙軸施加 ± 0.01 的應變量，如式 3.4，並將應變後的晶格結構進行 SHG 效應的模擬分析。

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \pm 0.01 & 0 & 0 \\ 0 & \pm 0.01 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

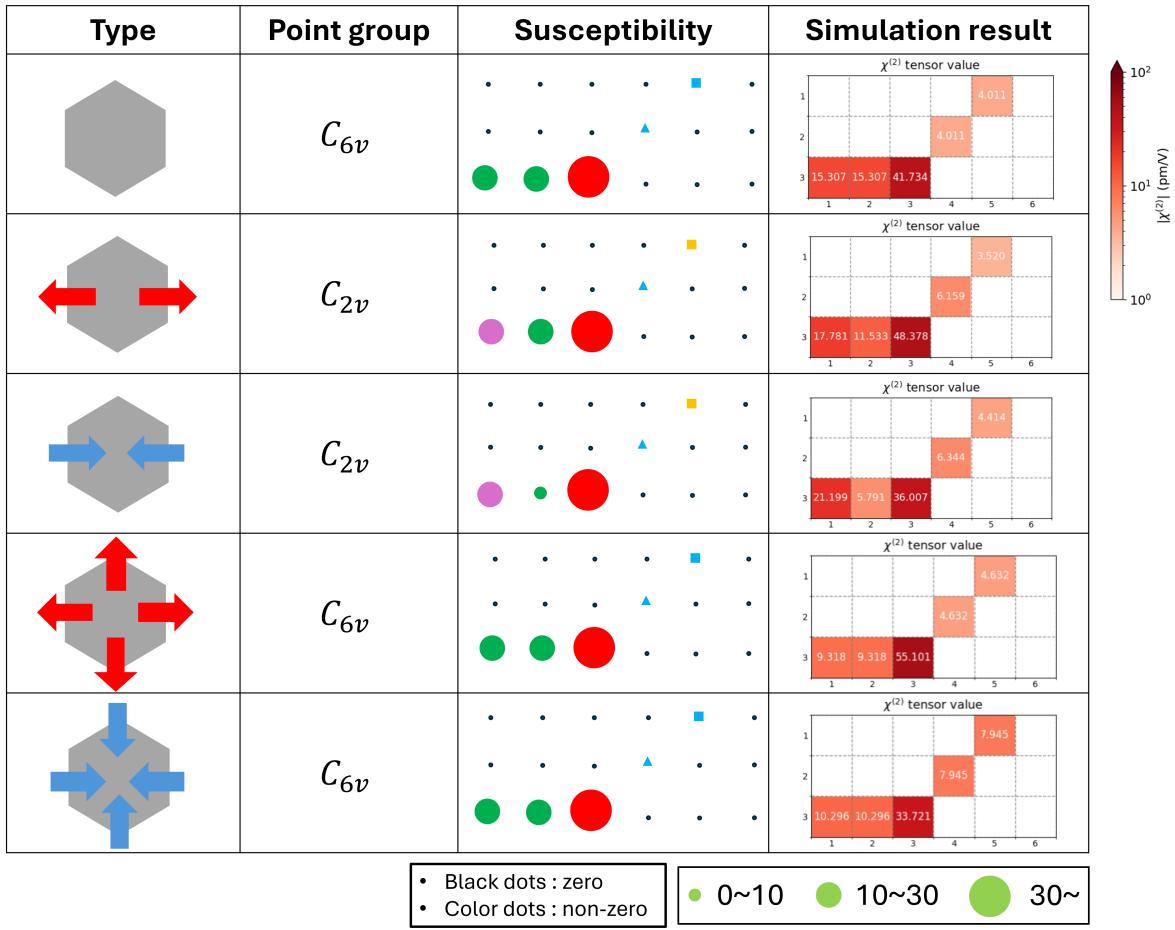


圖 3.7：對氯化鎢晶體作單軸應變，並模擬其二階極化率張量值。極化率張量一欄是將模擬結果一欄的數值簡化表示：正方形表示為會影響 P_x 分量；三角形表示為會影響 P_y 分量；圓形表示為會影響 P_z 分量；黑色的小點表示其值為零。顏色相同表示其絕對值相同。在表格最後一欄為第一原理模擬出的極化率張量 $\chi^{(2)}$ 的絕對值。

3.4 SHG 強度分析

3.4.1 極化向量與 SHG 強度計算

在本節中，我們探討不同晶體結構在各種入射與偏振條件下的 SHG 強度分布。根據前述理論推導，SHG 強度與入射光的偏振方向、入射角度 θ 及方位角 ϕ 密切相關。

入射光的行進方向 $\hat{\mathbf{q}}$ 與偏振基底向量 $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_P$ 與 $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_S$ 分別為：

$$\hat{\mathbf{q}} = \sin \theta (\cos \phi \hat{x} + \sin \phi \hat{y}) + \cos \theta \hat{z} \quad (3.5)$$

$$\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_P = \cos \theta (\cos \phi \hat{x} + \sin \phi \hat{y}) - \sin \theta \hat{z} \quad (3.6)$$

$$\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_S = -\sin \phi \hat{x} + \cos \phi \hat{y} \quad (3.7)$$

其中， $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_P$ 表示在入射面內的偏振（P 偏振）， $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_S$ 為垂直於入射面的偏振（S 偏振）。

分別假設入射光的偏振為 S 偏振與 P 偏振，並將 S 、 P 偏振的單位向量帶入式(2.19)可以得到不同入射偏振所對應的極化向量 P_P 及 P_S 。將極化向量代入 SHG 強度的計算公式：

$$I_{\lambda\lambda'} \propto |\hat{\epsilon}_{\lambda'} \cdot \mathbf{P}_{\lambda}(2\omega)|^2 \quad (3.8)$$

其中 λ 與 λ' 分別代表入射與出射光的偏振方向，若皆為 P 偏振，則為 I_{PP} 。

3.4.2 堆疊錯誤缺陷的 SHG 訊號強度分析

三種堆疊錯誤缺陷結構的點群對稱性分別為：藉由知道不同缺陷結構的點群對稱

Type	Point group
Perfect	C_{6v}
I_1 type	C_{3v}
I_2 type	C_{6v}
I_3 type	C_{3v}

表 3.1：堆疊錯誤結構的點群對稱性

性，我們可以推得對應的極化率張量中的非零元。無缺陷的 GaN 與 I_2 type 的堆疊錯誤結構的點群對稱性為 C_{6v} ，其非零的二階極化率張量元如下：

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{yyz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

其中滿足 $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$ ， $\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$ 。分別將入射偏振為 S 、 P 的極化向量寫為：

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_P(2\omega) = & -\epsilon_0 \chi_{xxz}^{(2)} \cos \phi \sin(2\theta) \hat{x} - \epsilon_0 \chi_{xxz}^{(2)} \sin \phi \sin(2\theta) \hat{y} \\ & + \epsilon_0 (\chi_{zxx}^{(2)} \cos^2 \theta \cos^2 \phi + \chi_{zzz}^{(2)} \sin^2 \theta) \hat{z} \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\mathbf{P}_S(2\omega) = (\epsilon_0 \chi_{zxx}^{(2)}) \hat{z} \quad (3.11)$$

依照式 (3.8) 可計算對應的 SHG 強度可寫為：

$$I_{PP} \propto \left| -\epsilon_0 (\chi_{xxz}^{(2)} \sin(2\theta) \cos \theta + \chi_{zxx}^{(2)} \cos^2 \theta \sin \theta + \chi_{zzz}^{(2)} \sin^3 \theta) \right|^2 \quad (3.12)$$

$$I_{PS} \propto \left| \epsilon_0 (\chi_{xxz}^{(2)} \sin(2\theta) \cos \phi \sin \phi - \chi_{yyz}^{(2)} \sin(2\theta) \cos \phi \sin \phi) \right|^2 = 0 \quad (3.13)$$

$$I_{SP} \propto \left| -\epsilon_0 \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta \right|^2 \quad (3.14)$$

$$I_{SS} \propto 0 \quad (3.15)$$

而 I_1 、 I_3 type 的堆疊錯誤結構的點群對稱為 C_{3v} ，其對應的二階極化率張量：

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & 0 & \chi_{yyz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

其中 $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$ ， $\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$ ， $\chi_{xxy}^{(2)} = \chi_{yxx}^{(2)} = -\chi_{yyz}^{(2)}$ 。分別將入射偏振為 S 、 P 的極化向量寫為：

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_P(2\omega) &= [-\epsilon_0 \chi_{xxz}^{(2)} \cos \phi \sin(2\theta) - \epsilon_0 \chi_{yyz}^{(2)} \cos^2 \theta \sin(2\phi)] \hat{x} \\ &+ [-\epsilon_0 \chi_{yyz}^{(2)} \cos^2 \theta \cos 2\phi - \epsilon_0 \chi_{xxz}^{(2)} \sin \phi \sin(2\theta)] \hat{y} \\ &+ [\epsilon_0 \chi_{zxx}^{(2)} \cos^2 \theta + \chi_{zzz}^{(2)} \sin^2 \theta] \hat{z} \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\mathbf{P}_S(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{yyy}^{(2)} \sin(2\phi) \hat{x} + \epsilon_0 \chi_{yyy}^{(2)} \cos(2\phi) \hat{y} + \epsilon_0 \chi_{zxx}^{(2)} \sin^2 \phi \hat{z} \quad (3.18)$$

可計算出對應的 SHG 強度：

$$I_{PP} \propto \left| -\epsilon_0 (\chi_{xxz}^{(2)} \sin(2\theta) \cos \theta + \chi_{yyz}^{(2)} \cos^3 \theta \sin(3\phi) \right. \\ \left. + \chi_{zxx}^{(2)} \cos^2 \theta \sin \theta + \chi_{zzz}^{(2)} \sin^3 \theta) \right|^2 \quad (3.19)$$

$$I_{PS} \propto \left| -\epsilon_0 \chi_{yyz}^{(2)} \cos(3\phi) \cos^2 \theta \right|^2 \quad (3.20)$$

$$I_{SP} \propto \left| \epsilon_0 (\chi_{yyz}^{(2)} \cos \theta \sin(3\phi) - \epsilon_0 \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta) \right|^2 \quad (3.21)$$

$$I_{SS} \propto \left| \epsilon_0 \chi_{yyz}^{(2)} \cos(3\phi) \right|^2 \quad (3.22)$$

當入射光為垂直入射

我們已知不同點群對稱性所計算出的 SHG 強度與角度的關係，我們可以將入射光分為垂直入射與斜向入射進行討論，觀察 SHG 訊號強度與角度的關係。首先我們假設入射光為垂直入射 $\theta = 0^\circ$ ，我們可以得到 C_{6v} 與 C_{3v} 點群分別對應的 SHG 強度為：

Point group	$I_{PP}(\phi)$	$I_{PS}(\phi)$	$I_{SP}(\phi)$	$I_{SS}(\phi)$
C_{6v}	0	0	0	0
C_{3v}	$ \epsilon_0 \chi_{yyz}^{(2)} \sin 3\phi ^2$	$ \epsilon_0 \chi_{yyz}^{(2)} \cos 3\phi ^2$	$ \epsilon_0 \chi_{yyz}^{(2)} \sin 3\phi ^2$	$ \epsilon_0 \chi_{yyz}^{(2)} \cos 3\phi ^2$

圖 3.8：當入射光為垂直入射 $\theta = 0^\circ$ ，不同點群對應的 SHG 強度與方位角 ϕ 的關係。

可以得到 SHG 訊號強度與方位角 ϕ 之間的關係，並畫出分布圖，圖 3.10。在圖中可以看到只有點群為 C_{3v} 的結構 (I_1 、 I_3 type) 的 SHG 訊號強度會與方位角的變化有關，因為在入射光為垂直入射時，極化向量會包含 x、y、z 三個方向的分量，因此當收光方向在 z 方向，因此只探測 xy 平面上的偏振時，使可以接收到 SHG 訊號的，並可以將其強度與方位角的關係畫出，如圖 3.10 中 $\theta = 0^\circ$ 一欄的橘色與綠色線。而點群為 C_{6v} 的無缺陷結構以及 I_2 type 的堆疊錯誤在入射光為垂直入射的情況下，因為極化率張量的

非零值的分布使得極化向量只會有 z 方向的分量，因此當收光方向是在 z 方向時，是不會接收到 SHG 訊號的，便不會有 SHG 訊號強度與方位角的分布。

當入射光為斜向入射

當入射光為斜向入射，並我們假設入射光在 xz 平面 $\phi = 0^\circ$ ，我們可以得到 C_{6v} 與 C_{3v} 點群分別對應的 SHG 強度為：

Point group	$I_{PP}(\theta)$	$I_{PS}(\theta)$	$I_{SP}(\theta)$	$I_{SS}(\theta)$
C_{6v}	$ - \epsilon_0 (\chi_{xxz}^{(2)} \sin 2\theta \cos \theta + \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta \cos^2 \theta + \chi_{zzz}^{(2)} \sin^3 \theta) ^2$	0	$ \epsilon_0 \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta ^2$	0
C_{3v}	$ - \epsilon_0 (\chi_{xxz}^{(2)} \sin 2\theta \cos \theta + \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta \cos^2 \theta + \chi_{zzz}^{(2)} \sin^3 \theta) ^2$	$ \epsilon_0 \chi_{yyy}^{(2)} \cos^2 \theta ^2$	$ \epsilon_0 \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta ^2$	$ \epsilon_0 \chi_{yyy}^{(2)} ^2$

圖 3.9：當入射光為在 xz 平面上斜向入射 $\phi = 0^\circ$ ，不同點群對應的 SHG 強度與 θ 的關係。

可以由此表格中的 θ 與 SHG 強度的關係，畫出強度與角度的分布圖，圖 3.10。由於 P 偏振向量 $\hat{\epsilon}_P = \cos \theta (\cos \phi \hat{x} + \sin \phi \hat{y}) - \sin \theta \hat{z}$ 是含有 z 方向的分量，因此當我們在收光端選擇 P 偏振時，便可以探測到極化向量的 z 方向分量。這一特性在圖 3.10 中的 $I_{PP}(\theta)$ 、 $I_{SP}(\theta)$ 的分布圖中表現的較為明顯：因極化向量含有 z 分量，因此所產生的 SHG 主要是沿著平行樣品的表面的方向輻射，因此 SHG 強度會集中在平行樣品（靠近 90° ）的區域。相對地，S 偏振向量 $\hat{\epsilon}_S = -\sin \phi \hat{x} + \cos \phi \hat{y}$ 僅有 x、y 分量，因此在 $I_{PS}(\theta)$ 與 θ 角的分布圖中，強度多集中在垂直樣品方向，在平行方向上幾乎無訊號。

進一步觀察 $I_{PP}(\theta)$ 的分布圖，可以清楚看出堆疊錯誤缺陷結構與完美結構之間的 SHG 強度差異。由於缺陷導致晶體點群改變，進而改變極化率張量的形式（式（3.16）、式（3.9）），因此 SHG 強度的角度分布也隨之改變。以 I_3 型堆疊錯誤為例，其 SHG 強度（綠色線）在 $30^\circ \sim 60^\circ$ 之間達到最大值；而完美結構（藍色線）則主要集中在接近 90° 的方向。這顯示缺陷不僅會改變 SHG 的總強度，也會改變其輻射方向性，反映出晶體對稱性與非線性響應間的關係。

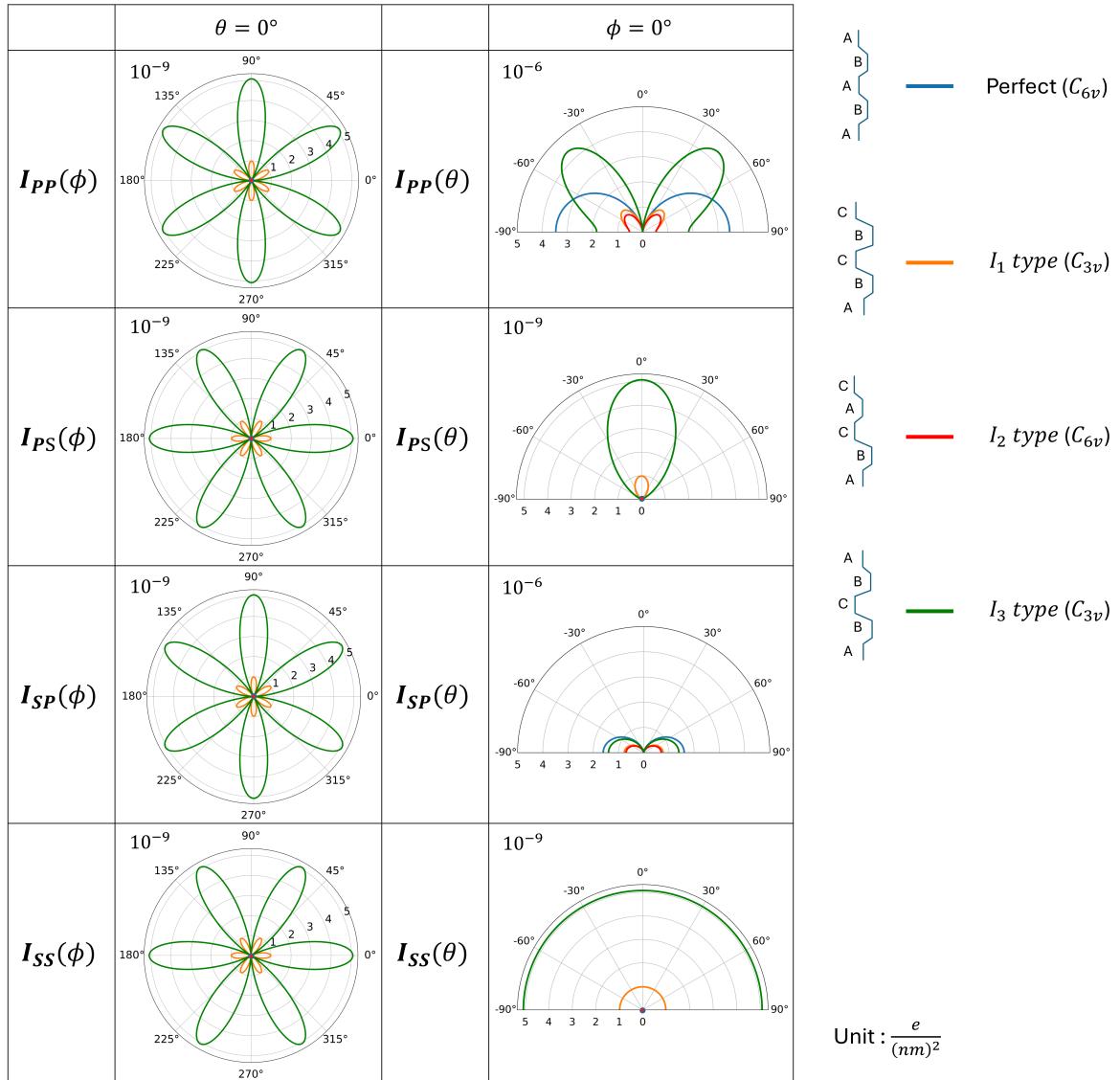


圖 3.10：堆疊錯誤結構的 SHG 強度與 ϕ 、 θ 角度的關係。當 $\theta = 0^\circ$ ， $\phi \in [0, 2\pi]$ ；當 $\phi = 0^\circ$ ， $\theta \in [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$ 。

3.4.3 應變結構的 SHG 訊號強度分析

在單軸與雙軸應變的結構中，可以看到只有單軸應變會改變結構的點群對稱，而雙軸應變不會改變結構的點群對稱。依照單軸應變結構的點群對稱 C_{2v} 的極化率張量非零值的分布：

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{yyz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

且五個非零值皆不相同。分別將入射偏振為 S 、 P 的極化向量寫為：

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_P(2\omega) = & -\epsilon_0 \chi_{xxz}^{(2)} \cos \phi \sin(2\theta) \hat{x} - \epsilon_0 \chi_{yyz}^{(2)} \sin \phi \sin(2\theta) \hat{y} \\ & + \epsilon_0 (\chi_{zxx}^{(2)} \cos^2 \theta \cos^2 \phi + \chi_{zyy}^{(2)} \cos^2 \theta \sin^2 \phi + \chi_{zzz}^{(2)} \sin^2 \theta) \hat{z} \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\mathbf{P}_S(2\omega) = \epsilon_0(\chi_{zxx}^{(2)} \sin^2 \phi + \chi_{zyy}^{(2)} \cos^2 \phi)\hat{z} \quad (3.25)$$

可計算出對應的 SHG 強度：

$$I_{PP} \propto \left| -\epsilon_0(\chi_{xxz}^{(2)} \sin(2\theta) \cos \theta \cos^2 \phi + \chi_{yyz}^{(2)} \sin(2\theta) \cos \theta \sin^2 \phi + \chi_{zxx}^{(2)} \cos^2 \theta \sin \theta \cos^2 \phi + \chi_{zyy}^{(2)} \cos^2 \theta \sin \theta \sin^2 \phi + \chi_{zzz}^{(2)} \sin^3 \theta) \right|^2 \quad (3.26)$$

$$I_{PS} \propto \left| -\epsilon_0(\chi_{xxz}^{(2)} \sin(2\theta) \cos \phi \sin \phi + \chi_{yyz}^{(2)} \sin(2\theta) \sin \phi \cos \phi) \right|^2 \quad (3.27)$$

$$I_{SP} \propto \left| -\epsilon_0(\chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta \sin^2 \phi + \chi_{zyy}^{(2)} \sin \theta \cos^2 \phi) \right|^2 \quad (3.28)$$

$$I_{SS} \propto 0 \quad (3.29)$$

當入射光為垂直入射

當入射光以及收光方向皆為垂直樣品 $\theta = 0^\circ$ 時，由式 3.24 以及式 3.25 可以得知極化向量只剩下 z 分量存在，而垂直出射的光其偏振只會在 xy 平面上，因此不管是觀察 S 偏振或是 P 偏振的收光，皆不會有 SHG 訊號。因此可以看到圖 (3.11) 中不管是有沒有施加應變的結構，在不同的入射及收光偏振下，其 SHG 強度皆為零。

Point group	$I_{PP}(\phi)$	$I_{PS}(\phi)$	$I_{SP}(\phi)$	$I_{SS}(\phi)$
C_{6v}	0	0	0	0
C_{2v}	0	0	0	0

圖 3.11：無缺陷 GaN 以及應變結構的點群當 $\theta = 0^\circ$ 時，所對應的 SHG 強度與 ϕ 角度的關係， $\phi \in [0, 2\pi]$

當入射光為斜向入射

當假設入射光在 xz 平面 $\phi = 0^\circ$ 時，極化向量的分量主要分布在 x 與 z 方向。可以由圖 3.13 看到，在 x 方向單軸應變的結構，其 SHG 訊號的強度主要分布在靠近樣品的區域，意味著其二階極化向量主要是在 z 方向，因此其幅射出的光強度為在平行樣品的方向。可以看到在圖 3.13 中當入射光偏振不同（分別為 P 和 S 偏振）且收光偏振都相同為 P 偏振時，會改變其 SHG 訊號的強度，且拉伸與壓縮應變的強度也會有所改變。當入射光為 P 偏振時，壓縮應變的 SHG 強度大於拉伸應變；當入射光為 S 偏振時，拉伸應變的 SHG 強度大於壓縮應變。雖然不管是拉伸或是壓縮的單軸應變，其 SHG 訊號的強度相較於無缺陷的結構皆較微弱，但是在 x 方向上不同的應變還是會改變 SHG 訊號的強度。

Point group	$I_{PP}(\theta)$	$I_{PS}(\theta)$	$I_{SP}(\theta)$	$I_{SS}(\theta)$
C_{6v}	$\left -\epsilon_0 (\chi_{xxz}^{(2)} \sin 2\theta \cos \theta + \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta \cos^2 \theta + \chi_{zzz}^{(2)} \sin^3 \theta) \right ^2$	0	$\left -\epsilon_0 \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta \right ^2$	0
C_{2v}	$\left -\epsilon_0 (\chi_{xxz}^{(2)} \sin 2\theta \cos \theta + \chi_{zxx}^{(2)} \sin \theta \cos^2 \theta + \chi_{zzz}^{(2)} \sin^3 \theta) \right ^2$	0	$\left -\epsilon_0 \chi_{zyy}^{(2)} \sin \theta \right ^2$	0

圖 3.12：無缺陷 GaN 以及應變結構的點群當 $\phi = 0^\circ$ 時，所對應的 SHG 強度與 θ 角度的關係， $\theta \in [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$

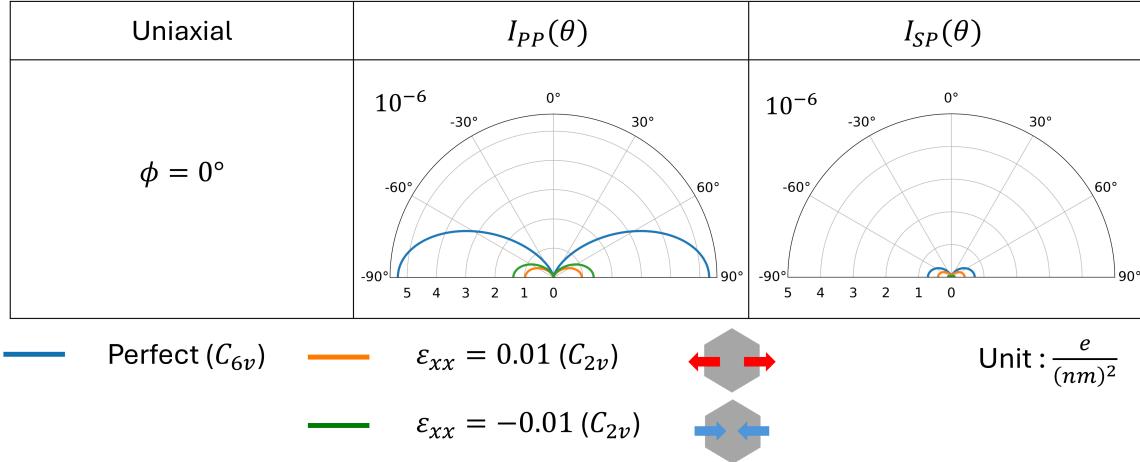


圖 3.13：當 $\phi = 0^\circ$ ，入射光與出射光皆在 xz 平面，單軸應變結構與於缺陷結構的 SHG 強度與 θ 角度的關係比較。

在雙軸應變的結構中，因雙軸應變不會改變結構的點群對稱性，因此其極化率張量的非零值分布以及滿足的形式皆與無應變的 GaN 結構相同，皆為 C_{6v} 。但可以從圖 (3.14) 中看到，在入射光為 P 偏振的情況下，雙軸拉伸應變結構的 SHG 強度明顯大於無缺陷結構，而雙軸壓縮應變相較於無缺陷結構較小；在入射光為 S 偏振時，拉伸與壓縮的雙軸應變結構 SHG 強度皆較無缺陷結構弱。可以明顯看到入射光的偏振對於 SHG 強度的影響程度，入射 S 偏振的光，其 SHG 結構皆會較入射 P 偏振光的強度弱。

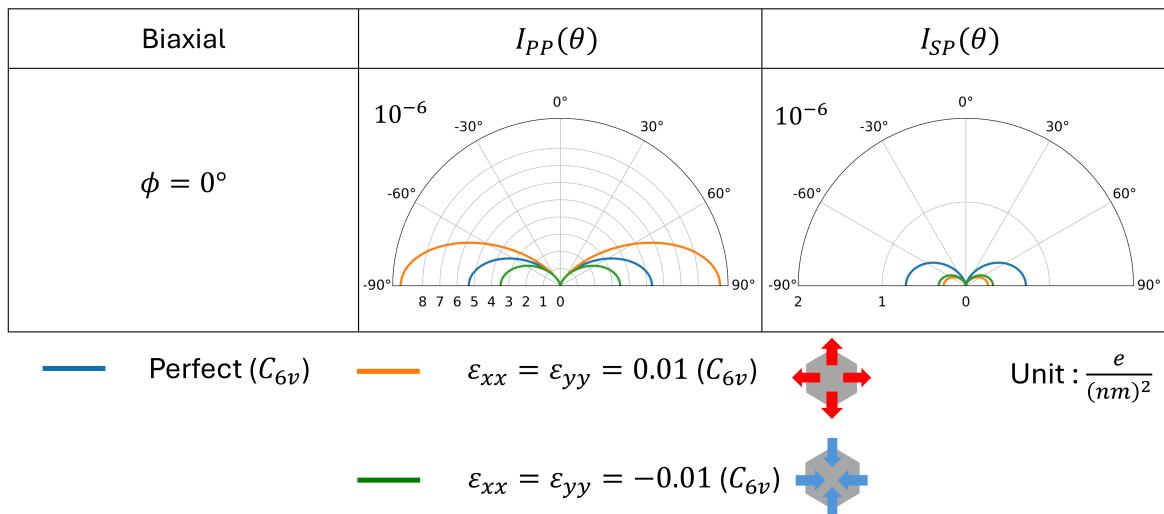


圖 3.14：當 $\phi = 0^\circ$ ，入射光與出射光皆在 xz 平面，雙軸應變結構與於缺陷結構的 SHG 強度與 θ 角度的關係比較。



第四章 結論與未來展望

4.1 結論

本研究利用第一原理模擬方法，探討了氮化鎗（GaN）在不同缺陷結構下的二次諧波產生（Second Harmonic Generation, SHG）效應，並分析了入射光偏振態、入射角度 θ 與方位角 ϕ 對SHG響應的影響。藉由比較完美晶體、堆疊錯誤缺陷與刃狀差排所造成的應變結構，本研究說明了晶體對稱性與缺陷對非線性光學響應的影響。

在完美的 C_{6v} 對稱GaN晶體中，SHG僅能在斜向入射條件下被觀測到，而垂直入射時則幾乎完全消失。這顯示在高對稱性的晶體中，SHG響應受到嚴格限制，其非線性光學特性高度依賴於入射角與偏振條件。

相較之下，堆疊錯誤缺陷（ I_1 與 I_3 型）使晶體對稱性由 C_{6v} 降為 C_{3v} ，不僅使原本為零的張量元成為非零，還在垂直入射條件下引入顯著的方位角 ϕ 依賴性。SHG強度呈現六重對稱分布，反映出缺陷結構對非線性響應的敏感影響。這說明堆疊錯誤是能夠有效改變並放大SHG響應的重要缺陷類型，亦提供了一個可藉由偏振分布特徵來識別的實用途徑。

另一方面，刃狀差排所引起的應變結構會將對稱性降為 C_{2v} ，使張量元之間的關係被打破，進而影響SHG響應。然而，此影響主要表現在入射角與偏振組合的細微差異上，整體強度改變有限，且在垂直入射下依然無法產生明顯信號。應變雖然能改變SHG行為，但影響程度有限，其靈敏度不及堆疊錯誤對SHG強度造成的影響。

綜合而言，本研究建立了從晶體對稱性出發，結合偏振條件與第一原理模擬的分析，說明了不同缺陷類型對GaN晶體SHG特性的影響。這些結果不僅深化了對化合物半導體非線性光學行為的理解，也為發展非破壞性的缺陷檢測方法提供了理論依據。未來，這樣的研究可進一步延伸至其他化合物半導體材料（如SiC、SiN等材料），及不同類型的缺陷結構，以探討不同缺陷及材料對SHG的影響。同時，結合實驗量測與模擬的比對，將有助於建立更精準的缺陷探測技術。此外，若能將SHG對缺陷的靈敏度應用於半導體製程品質控管與新型光電元件設計，將有助於在非線性光學與先進半導體技術之間建立更緊密的連結。

References

- (1) Meneghini, M. et al. GaN-based power devices: Physics, reliability, and perspectives. *Journal of Applied Physics* **2021**, *130*, 181101.
- (2) Campbell, K. et al. 3D second harmonic generation imaging tomography by multi-view excitation. *Optica* **2017**, *4*, 1171–1179.
- (3) Boyd, R.; Gaeta, A.; Giese, E. *Nonlinear optics*; Springer: 2008.
- (4) Aghigh, A. et al. Second harmonic generation microscopy: a powerful tool for bio-imaging. *Biophysical Reviews* **2023**, *15*, 43–70.
- (5) Campagnola, P.; Loew, L. Second-harmonic imaging microscopy for visualizing biomolecular arrays in cells, tissues and organisms. *Nature biotechnology* **2003**, *21*, 1356–1360.
- (6) Esquibel, C. et al. Second harmonic generation imaging of collagen in chronically implantable electrodes in brain tissue. *Frontiers in Neuroscience* **2020**, *14*, 95.
- (7) Ma, H. et al. Rich information on 2D materials revealed by optical second harmonic generation. *Nanoscale* **2020**, *12*, 22891–22903.
- (8) Ribeiro-Soares, J. et al. Second harmonic generation in WSe₂. *2D Materials* **2015**, *2*, 045015.
- (9) Shi, H. et al. Surface and bulk contributions to the second-harmonic generation in Bi₂Se₃. *Physical Review B* **2016**, *94*, 205307.
- (10) Kumar, N. et al. Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂. *Physical Review B* **2013**, *87*, 161403.
- (11) Li, Y. et al. Probing symmetry properties of few-layer MoS₂ and h-BN by optical second-harmonic generation. *Nano Letters* **2013**, *13*, 3329–3333.
- (12) Plotnikov, S. et al. Characterization of the myosin-based source for second-harmonic generation from muscle sarcomeres. *Biophysical journal* **2006**, *90*, 693–703.
- (13) Downer, M.; Mendoza, B.; Gavrilenko, V. Optical second harmonic spectroscopy of semiconductor surfaces: advances in microscopic understanding. *Surface and Interface Analysis* **2001**, *31*, 966–986.
- (14) Wang, F. et al. Surface and bulk contributions to the second-order nonlinear optical response of a gold film. *Physical Review B* **2009**, *80*, 233402.
- (15) Yang, S. et al. Second harmonic generation from tetragonal centrosymmetric crystals. *Physical Review B* **2009**, *80*, 165306.
- (16) Lefkidis, G.; Hübner, W. Ab initio treatment of optical second harmonic generation in NiO. *Physical review letters* **2005**, *95*, 077401.

- (17) Kauranen, M. et al. Second-harmonic generation from chiral surfaces. *The Journal of chemical physics* **1994**, *101*, 8193–8199.
- (18) Shen, Y. Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. *Nature* **1989**, *337*, 519–525.
- (19) Gavrilenko, V. Differential reflectance and second-harmonic generation of the Si/SiO₂ interface from first principles. *Physical Review B* **2008**, *77*, 155311.
- (20) Savoia, A. et al. Polar catastrophe and electronic reconstructions at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface: Evidence from optical second harmonic generation. *Physical Review B* **2009**, *80*, 075110.
- (21) Fluegel, B. et al. Second harmonic generation in ordered Ga_{1-x}In_xP. *Physical Review B* **1998**, *57*, R6787.
- (22) Sharma, S.; Dewhurst, J.; Ambrosch-Draxl, C. Linear and second-order optical response of III-V monolayer superlattices. *Physical Review B* **2003**, *67*, 165332.
- (23) Fox, M. *Optical properties of solids*; Oxford university press: 2010; Vol. 3.
- (24) Chiang, S.-E. et al. Dislocation characterization in c-plane GaN epitaxial layers on 6 inch Si wafer with a fast second-harmonic generation intensity mapping technique. *Nanotechnology* **2023**, *34*, 155704.
- (25) Cunha, R. et al. Second harmonic generation in defective hexagonal boron nitride. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2020**, *32*, 19LT01.
- (26) Newnham, R. *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure*; Oxford university press: 2004.
- (27) Bradley, C.; Cracknell, A. *The mathematical theory of symmetry in solids: representation theory for point groups and space groups*; Oxford University Press: 2009.
- (28) Koster, G. et al. Properties of the thirty-two point groups. **1963**.
- (29) Kittel, C.; McEuen, P. *Introduction to solid state physics*; John Wiley & Sons: 2018.
- (30) Frentrup, M. et al. X-ray diffraction analysis of cubic zincblende III-nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2017**, *50*, 433002.
- (31) Hull, D.; Bacon, D. *Introduction to dislocations*; Elsevier: 2011; Vol. 37.
- (32) Raja, P.; Barron, A. Physical Methods in Chemistry and Nano Science. *Rice University, USA* **2020**.
- (33) Jr., W. D. C.; Rethwisch, D. *Materials science and engineering: an introduction*; John wiley & sons: 2020.
- (34) Zhao, C. et al. Experimental examination of displacement and strain fields in an edge dislocation core. *Acta materialia* **2008**, *56*, 2570–2575.
- (35) Anderson, P.; Hirth, J.; Lothe, J. *Theory of dislocations*; Cambridge University Press: 2017.
- (36) Zakharov, D. et al. Structural TEM study of nonpolar *a*-plane gallium nitride grown on (11̄20) 4H-SiC by organometallic vapor phase epitaxy. *Physical Review B* **2005**, *71*, 235334.

- (37) Liliental-Weber, Z. Structural defects in GaN revealed by transmission electron microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics* **2014**, *53*, 100205.
- (38) Komninou, P. et al. Partial dislocations in wurtzite GaN. *physica status solidi (a)* **2005**, *202*, 2888–2899.
- (39) Batyrev, I. et al. Dislocations and stacking faults in hexagonal GaN. *physica status solidi (a)* **2011**, *208*, 1566–1568.
- (40) Boresi, A.; Schmidt, R. *Advanced mechanics of materials*; John Wiley & Sons: 2002.
- (41) Gonze, X. et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications* **2009**, *180*, 2582–2615.
- (42) Gonze, X. et al. The ABINIT project: Impact, environment and recent developments. *Computer Physics Communications* **2020**, *248*, 107042.
- (43) Romer, A. et al. ABINIT: Overview and focus on selected capabilities. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 124102.
- (44) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review* **1964**, *136*, B864.
- (45) Kohn, W.; Sham, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* **1965**, *140*, A1133.
- (46) Sipe, J.; Ghahramani, E. Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation. *Physical Review B* **1993**, *48*, 11705.
- (47) Aversa, C.; Sipe, J. Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors: Results with a length-gauge analysis. *Physical Review B* **1995**, *52*, 14636.
- (48) Hughes, J.; Sipe, J. Calculation of second-order optical response in semiconductors. *Physical Review B* **1996**, *53*, 10751.
- (49) Veithen, M.; Gonze, X.; Ghosez, P. Nonlinear optical susceptibilities, Raman efficiencies, and electro-optic tensors from first-principles density functional perturbation theory. *Physical Review B* **2005**, *71*, 125107.
- (50) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Applied Crystallography* **2011**, *44*, 1272–1276.
- (51) Hirel, P. Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files. *Computer Physics Communications* **2015**, *197*, 212–219.
- (52) Jong, M. D. et al. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. *Scientific data* **2015**, *2*, 1–13.
- (53) Vurgaftman, I.; Meyer, J. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of applied physics* **2003**, *94*, 3675–3696.
- (54) Polian, A.; Grimsditch, M.; Grzegory, I. Elastic constants of gallium nitride. *Journal of Applied Physics* **1996**, *79*.

Appendix

Appendix.1 依據 Neumann Principle 的極化率張量簡化推導

根據 Neumann principle，晶體的物理性質在晶體的對稱性操作下應不會改變。我們可以根據此定理推導出極化率張量 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 在晶體對稱性下的限制條件，進而簡化原本具有 18 個獨立分量的三階張量至僅有部分非零分量。極化率張量在對稱性操作下的轉換可以寫為：

$$\chi_{ijk}^{(2)'} = a_{il}a_{jm}a_{kn}\chi_{lmn}^{(2)} = \chi_{lmn}^{(2)} \quad (\text{A.1.1})$$

a_{il}, a_{jm}, a_{kn} 表示為對稱性操作矩陣元。此式表示原極化率張量 $\chi_{lmn}^{(2)}$ 再經由 a 對稱性操作矩陣轉換後應與轉換前相同 $\chi_{ijk}^{(2)'} = \chi_{lmn}^{(2)}$ ，由此我們便可以推導出在該對稱性操作下，極化率張量元需滿足的限制條件，進而確定其對應的非零元的分布。

在進行張量對稱性分析時，我們需先定義對稱性操作所對應的線性轉換矩陣 [28]。假設 R 為某對稱操作所對應的線性轉換 (linear transformation)，其在基底向量 \hat{e}_μ 上的作用可以比表示為：

$$R\hat{e}_\mu = \sum_\nu \hat{e}_\nu D_{\nu\mu}(R) \quad (\text{A.1.2})$$

其中， \hat{e}_μ 為作用前的基底向量， \hat{e}_ν 為作用後的展開基底， $D_{\nu\mu}$ 為線性轉換所對應的轉換矩陣元。解由此定義，我們便可以推導出不同對稱性操作所對應的矩陣表示，進而將其作用於極化率張量，以判斷在各種對稱性操作下張量元應滿足的限制條件，已確定不同點群所允許的非零張量元分布。以 \hat{C}_2 對稱操作為例，若定義其為在直角坐標系中以 z 軸為主軸逆時針旋轉 180° ，則三個基底向量的轉換為：

$$R\hat{e}_x = (-1)\hat{e}_x + (0)\hat{e}_y + (0)\hat{e}_z \quad (\text{A.1.3})$$

$$R\hat{e}_y = (0)\hat{e}_x + (-1)\hat{e}_y + (0)\hat{e}_z \quad (\text{A.1.4})$$

$$R\hat{e}_z = (0)\hat{e}_x + (0)\hat{e}_y + (1)\hat{e}_z \quad (\text{A.1.5})$$

根據上述展開，可以得到線性轉換矩陣為：

$$D_{\nu\mu}(\hat{C}_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.6})$$

透過此方式便可以定義所有點群對稱性操作的轉換矩陣，並進行 SHG 二階極化率張量的對稱性分析。

Appendix.2 C_{6v} 點群下的張量分析

以本研究中所使用的材料氮化鎵所屬的 C_{6v} 點群為例， C_{6v} 點群中包含了十二種對稱性操作 $C_{6v} = \{\hat{E}, \hat{C}_6, \hat{C}_6^{-1}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^{-1}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_{d1}, \hat{\sigma}_{d2}, \hat{\sigma}_{d3}, \hat{\sigma}_{v1}, \hat{\sigma}_{v2}, \hat{\sigma}_{v3}\}$ [27]。我們可以根據對稱性操作的定義如表 A.1，將此對稱性操作的矩陣形式寫下如表 A.2。

對稱操作	說明
恆等操作 \hat{E}	不做任何行為或是旋轉 360°
(逆) 旋轉操作 $\hat{C}_6, \hat{C}_3, \hat{C}_2$ $(\hat{C}_6^{-1}, \hat{C}_3^{-1})$	繞主軸 z 軸旋轉 $60^\circ, 120^\circ, 180^\circ (-60^\circ, -120^\circ)$
垂直鏡射操作 $\hat{\sigma}_v(\theta)$	對與主軸 z 軸平行的垂直鏡面 ($\theta = 30^\circ, 150^\circ, 270^\circ$) 鏡射
等分鏡射操作 $\hat{\sigma}_d(\theta)$	對通過主軸並平分兩個副軸夾角的鏡面 ($\theta = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$) 鏡射
垂直鏡射操作 $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y$	對與主軸 z 軸平行的垂直鏡面鏡射，xz 平面與 yz 平面

表 A.1：對稱操作 [27]

對稱操作的矩陣形式		
\hat{E}	\hat{C}_6	\hat{C}_6^{-1}
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
\hat{C}_3	\hat{C}_3^{-1}	\hat{C}_2
$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\hat{\sigma}_{v1}(30^\circ)$	$\hat{\sigma}_{v2}(150^\circ)$	$\hat{\sigma}_{v3}(270^\circ)$
$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\hat{\sigma}_{d1}(0^\circ)$	$\hat{\sigma}_{d2}(120^\circ)$	$\hat{\sigma}_{d3}(240^\circ)$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

表 A.2： C_{6v} 點群對稱操作 [28]

Appendix.3 極化率張量的對稱性簡化實例

我們以 Neumann principle 針對 \hat{C}_2 操作進行推導。三階極化率張量表示為

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{111}^{(2)} & \chi_{122}^{(2)} & \chi_{133}^{(2)} & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{113}^{(2)} & \chi_{112}^{(2)} \\ \chi_{211}^{(2)} & \chi_{222}^{(2)} & \chi_{233}^{(2)} & \chi_{223}^{(2)} & \chi_{213}^{(2)} & \chi_{212}^{(2)} \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & \chi_{323}^{(2)} & \chi_{313}^{(2)} & \chi_{312}^{(2)} \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.1})$$

使用 \hat{C}_2 操作矩陣 (式 (A.1.6))，並將此線性轉換矩陣元帶入式 (A.1.1)，且 $a_{11} = -1, a_{22} = -1, a_{33} = 1, a_{12} = a_{21} = a_{13} = a_{31} = a_{23} = a_{32} = 0$ ：

$$\chi_{111}^{(2)'} = a_{11}a_{11}a_{11}\chi_{111}^{(2)} = \chi_{111}^{(2)} \quad (\text{A.3.2})$$

以此式計算可以得到

$$\chi_{111}^{(2)'} = -\chi_{111}^{(2)} \quad (\text{A.3.3})$$

由此可知 $\chi_{111}^{(2)} = 0$ 。

$$\chi_{113}^{(2)'} = a_{11}a_{11}a_{33}\chi_{113}^{(2)} = \chi_{113}^{(2)} \quad (\text{A.3.4})$$

可得 $\chi_{113}^{(2)'} = \chi_{113}^{(2)}$ 。

$$\chi_{123}^{(2)'} = a_{11}a_{22}a_{33}\chi_{123}^{(2)} = \chi_{123}^{(2)} \quad (\text{A.3.5})$$

可得 $\chi_{123}^{(2)'} = \chi_{123}^{(2)}$ 。

$$\chi_{311}^{(2)'} = a_{33}a_{11}a_{11}\chi_{311}^{(2)} = \chi_{311}^{(2)} \quad (\text{A.3.6})$$

可得 $\chi_{311}^{(2)'} = \chi_{311}^{(2)}$ 。

$$\chi_{322}^{(2)'} = a_{33}a_{22}a_{22}\chi_{322}^{(2)} = \chi_{322}^{(2)} \quad (\text{A.3.7})$$

可得 $\chi_{322}^{(2)'} = \chi_{322}^{(2)}$ 。

$$\chi_{333}^{(2)'} = a_{33}a_{33}a_{33}\chi_{333}^{(2)} = \chi_{333}^{(2)} \quad (\text{A.3.8})$$

可得 $\chi_{333}^{(2)'} = \chi_{333}^{(2)}$ 。由上述計算，我們可以得到在 \hat{C}_2 對稱性操作轉換下，所得到的極化率張量非零元的分布為：

$$\hat{C}_2 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{131}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{123}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.9})$$

由此方法我們可以計算出在該點群中，在其他對稱性操作下的極化率張量，並且將在不同對稱性操作後的所得出的非零分量取交集，便可以得到最終符合在該點群對稱性下所符合的非零張量分布。如氮化鎵材料，其點群為 C_{6v} ，將對稱性操作後所得到的非零極化率張量元表示：

$$\hat{C}_6 \rightarrow \begin{pmatrix} \chi_{111}^{(2)} & \chi_{122}^{(2)} & 0 & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{223}^{(2)} & \chi_{112}^{(2)} \\ \chi_{211}^{(2)} & \chi_{222}^{(2)} & 0 & \chi_{223}^{(2)} & -\chi_{123}^{(2)} & \chi_{212}^{(2)} \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & 0 & 0 & \chi_{312}^{(2)} \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.10})$$

$$\hat{C}_3 \rightarrow \begin{pmatrix} \chi_{111}^{(2)} & \chi_{122}^{(2)} & 0 & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{131}^{(2)} & \chi_{112}^{(2)} \\ \chi_{211}^{(2)} & \chi_{222}^{(2)} & 0 & \chi_{223}^{(2)} & \chi_{231}^{(2)} & \chi_{212}^{(2)} \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.11})$$

$$\hat{\sigma}_{v3}(270^\circ) \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{131}^{(2)} & \chi_{112}^{(2)} \\ \chi_{211}^{(2)} & \chi_{222}^{(2)} & \chi_{233}^{(2)} & \chi_{223}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.12})$$

$$\hat{\sigma}_{d1}(0^\circ) \rightarrow \begin{pmatrix} \chi_{111}^{(2)} & \chi_{122}^{(2)} & \chi_{133}^{(2)} & 0 & \chi_{131}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{223}^{(2)} & 0 & \chi_{212}^{(2)} \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & 0 & \chi_{331}^{(2)} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.13})$$

$$\hat{\sigma}_{v3}(270^\circ) \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & \chi_{133}^{(2)} & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{131}^{(2)} & \chi_{112}^{(2)} \\ \chi_{211}^{(2)} & \chi_{222}^{(2)} & \chi_{233}^{(2)} & \chi_{223}^{(2)} & 0 & \chi_{212}^{(2)} \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & \chi_{323}^{(2)} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.14})$$

最終得到的結果為：

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\hat{C}_{6v}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{123}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{223}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.15})$$

而 $\hat{C}_{2v} = \{\hat{E}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y\}$ 以及 $\hat{C}_{3v} = \{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^{-1}, \hat{\sigma}_{d1}, \hat{\sigma}_{d2}, \hat{\sigma}_{d3}\}$ 也依照此方式，可以推得在此兩種點群下的極化率張量非零元的分布：

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\hat{C}_{2v}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{123}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{223}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.16})$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\hat{C}_{3v}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{112}^{(2)} \\ \chi_{211}^{(2)} & \chi_{222}^{(2)} & 0 & \chi_{223}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3.17})$$

國立陽明交通大學學位論文發表形式確認書

本人姚述涵依據「國立陽明交通大學著作彙編之學位論文應行注意事項」第四點第一項規定，於 114 年 7 月 10 日與指導教授討論並取得論文發表形式之共識，本人學位論文為：

第一部分：是否採用著作彙編之學位論文

- 是，採用著作彙編形式：本人學位論文包含已公開發表或已接受刊登之著作，遵守學校訂定著作彙編學位論文應行注意事項與獲得學位採認準則，並覈實填寫「著作彙編之學位論文資訊及彙編學術著作之共同作者貢獻聲明書」。
- 否，不採用著作彙編形式：本人學位論文考試前，學位論文任何部份均未公開發表或被接受。

第二部分：學位論文部份或全部包含在投稿中

- 本人於學位論文考試前，學位論文有部份或全部進行投稿，尚未取得接受通知，並覈實填寫「國立陽明交通大學學位論文使用投稿中學術著作聲明書」。

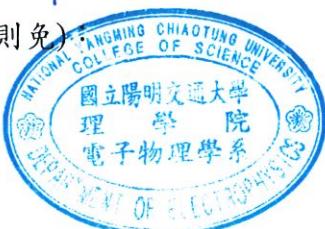
本人簽名：姚述涵

學號：312651071

指導教授簽名：鄭鶯紅

共同指導教授簽名(無則免)

系所單位戳章：



中華民國

114 年

7 月

10

日