

計劃編號：NSC 89-2215-E-002-0-2/

執行期限：88/8/1~89/7/31

主持人：藍崇文 臺灣大學化工系 教授

一、中文摘要：(關鍵字：橢圓鏡爐、FZ法、單晶生長、矽酸鉍)

本計畫中，吾人利用過去所架設之橢圓鏡爐，以懸浮熔區法生長矽酸鉍晶體。

在實驗方面，吾人嘗試以不同燒結條件製作原料棒，期望能得到最佳之原料棒，用來進行晶體生長所用。吾人並改變晶體生長速度，比較在不同長速之下晶體之品質。此外，藉由轉速控制生長界面形狀對生長矽酸鉍單晶更有決定性的影響。

英文摘要:(Keyword :EMF, floating-zone, crystal, bismuth silicate)

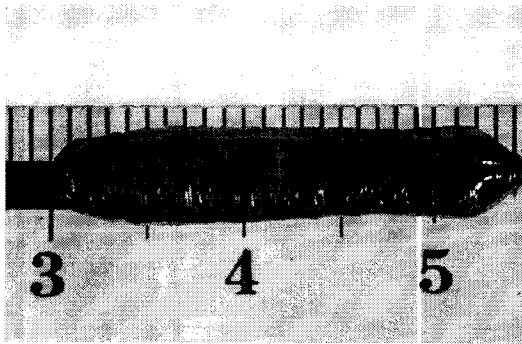
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) single crystals have been grown successfully by the floating-zone (FZ) method using a double-ellipsoid mirror furnace (DEMP). It was found that the preparation of the feeding rod and the control of the interface were crucial to the single crystal growth. Through careful multi-sintering, soaking and the second phase formation could be minimized. The rotation speed was further found effective in the interface control.

二、計劃緣由與目的

BSO 材料具有高的光學活性及壓電性[1]，因此在光學上具有很多的應用。例如用於影像儲存及波混合[2]，在目前的文獻上，BSO 生長大多使用 Cz 法[3,4]，只有極少數人做過 FZ 法之研究[5,6]，其中大多討論其摻雜雜質後之效應[7]，但對於如何控制晶體內部雜質分佈及移除有色核心之研究，卻仍十分缺乏。由於摻雜之雜質在晶體內之分佈影響到晶體之光學性質，因此吾人將著重於生長條件與雜質分佈關係之探討，過去曾有文獻提出在摻雜雜質時，在晶體輻射方向會出現雜質分佈不均之現象[8]，此現象懷疑與固液界面形狀有關，也有文獻提出晶體之品質與晶體生長時之轉速有關[9]，吾人猜測晶體內雜質濃度之分佈與熔區內之流動狀況有關，在無旋轉晶體生長過程中，在軸方向具有較強之對流存在，當提高旋轉速度時，將能藉離心力抵銷軸方向之流動，使得晶體內之雜質在輻射方向有較好之混合，且在旋轉過程中，界面將由凸面變化為較平坦之形狀，有助於單晶之生長。

三、研究方法與成果

吾人以 FZ 法成功生長出矽酸鉍單晶（圖一）。



圖一 矽酸鉍單晶

四、結果與討論

1. 原料棒燒結

我們實驗採用 670°C 燒結 10 小時，燒結完成之原料棒在實驗使用時，發現維持熔區穩定並不容易，尤其是進料部分熔化並不穩定，會有熔化速度忽快忽慢之現象發生。且進料棒由於緻密度不足，熔區中之熔液會藉由毛細作用，經由進料棒之孔隙往上吸收延伸 (Soaking)，造成上方之進料棒在固液界面附近變粗，更加影響了進料之熔化，因此在實驗過程中可觀察到上固液界面不斷地變動，而熔區也會忽胖忽瘦。

當吾人以 813.7°C 燒結，原料棒之緻密度為 93%，其孔隙度比起前一個例子小了許多，以此原料棒來進行晶體生長，成功地克服了過去 Soaking 的問題，但是仍有熔化不穩定之現象，雖然已使熔區較過去穩定，但是仍然無法生長較佳之晶體，此外經由 XRD 之量測，可以發現未反應之氧化鉍含

量仍然很高，因此我們又嘗試了更高溫度之燒結。最後我們採用 840°C 燒結，所得到之原料棒外觀和過去明顯不同，顏色呈深褐色，且燒結過後原料棒直徑明顯變小，由原料棒橫截面來看，原來原料棒中之孔隙幾乎都消除了，其緻密度經測量高達 99% 以上，再經由 XRD 測量，可以發現氧化鉍已完全反應。用這種條件所燒結出來之原料棒來進行晶體生長，可以克服熔區不穩定之現象，進料之熔化過程十分穩定，上固液界面位置也不會隨意變動，生長出來之晶體品質也較好。

然而長時間高溫燒結之結果，雖然能使原料棒中之氧化鉍達到完全反應，但卻會使氧化鉍揮發，氧化鉍的不足造成矽酸鉍以另一種組成產生 ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, PDF No. 33-0215)，第二種矽酸鉍將會影響到晶體之生長，因此吾人又找尋新的燒結方式。由以上經驗推斷，理想之原料棒有三個重要條件：

- (1) 緻密度高。
- (2) 原料反應完全
- (3) 氧化鉍與氧化矽比例正確。

2. 長速之影響

本實驗中利用生長不同長速之晶體，來比較生長速度對晶體之影響。當使用 820°C 燒結之原料棒，當長速為 10mm/h 時，可生長出約 5mm 單晶，而當長速大於 10mm/h 時，生長出來之晶體則均為多晶，可見如欲生長單晶，10mm/h 以下長速是較佳之選擇。至於晶體直徑控制方面，越慢長速所生長之晶體其直徑波動越大，而高長

速之晶體直徑就明顯的較均勻，其原因可能是由於 820°C 燒結之原料棒孔隙度仍然很大，當作進料時在熔化過程中仍伴隨著氣泡的生成。此時如果以慢速度生長，由於熔區會慢慢累積氣泡，影響熔區熱穩定性；導致熔區會忽胖忽瘦，生長出來之晶體在直徑上會不均勻。因此雖然生長初期能得到透明之單晶，但是一旦熔區熔液量開始變化時，晶體則開始生長成多晶；當晶體以高速度生長時，氣泡尚未累積就被包覆在晶體中，因此生長過程中氣泡不會大量累積，生長出來之晶體直徑較均勻，但由於長速過快，超過了臨界生長速度，造成組成過冷，因此生長出來之晶體無法得到單晶。

當吾人使用 840°C 燒結原料棒生長晶體之縱切面，其長速最先由 3mm/h 再增加成 5mm/h，最後增加為 10mm/h。由晶體之切面來看，當生長速度為 3mm/h 時，晶體仍能有不少的結晶型態，當長速變為 5mm/h 時，晶體只有在靠近外圍的部分尚有較大顆粒的結晶，在晶體中央部分則是不規則的多晶，至於以 10mm/h 生長部分，可以發現晶體中央有許多晶粒。吾人將晶體分三段取樣，研磨後以 XRD 測量其結構，發現當長速為 3mm/h 時，所生長之晶體為 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ，當長速增加為 5mm/h 時，晶體以 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 及 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 兩種組成生長，當長速為 10mm/h 時，仍然是兩種組成生長。

此外由晶體之橫截面吾人發現 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 集中於晶體中央，其原因可能是晶體生長過程中，下固液界面是凹向熔區，而 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 則累積於熔液底部，在晶體漸漸成長時，被包覆入

晶體中，因此晶粒集中於晶體中央。另一個原因可能為熔區表面之熱毛細流向下流動，熱毛細流將 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 帶往晶體中央沈積，導致 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 集中於晶體中央。

至於為何燒結不完全之原料棒，其臨界生長速度卻高於燒結完全之原料棒，吾人推測其原因可能是源自於燒結過程中氧化鉍之揮發。在使用 813.6°C 燒結原料棒所做實驗中，吾人能生長出透明不含 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 之晶體，可見生長過程中氧化鉍揮發量不至於大到影響熔區中之組成。反觀以 840°C 長時間燒結時，氧化鉍在燒結過程中大量揮發，燒結過後原料棒質量減輕 3%~8.5%，原料組成由原來氧化鉍：氧化矽=6：1 變成 5.8：1~5.4：1，使得氧化鉍與氧化矽在燒結過程中產生第二種比例之矽酸鉍，假設原料在燒結過程中能達到完全反應，則 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 在原料棒中將佔 1~4 mol %。當進料部分有兩種比例之矽酸鉍時，大大減低了臨界生長速度，因此只有在低長速時 (3mm/h)， $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 由於偏析而排出於熔液中，才能生長出 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶體。當長速增加時，由於生長速度過快，造成熔液組成過冷， $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 無法藉由偏析而排除，生長出來之晶體會同時含有 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 及 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 。

3. 轉速之影響

在生長晶體時，我們施加不同的轉速於晶體上。在低轉速時，界面容易凸向液體；而轉速越高則界面越容易形成凹面。並藉由轉速來控制生長界面的形狀。當吾人以 1rpm 旋轉晶體

時，可發現生長的晶體越容易形成單晶；而當以 5rpm 旋轉晶體時，則得到的晶體較容易為多晶。

五、參考文獻

1. D. A. Seery, M. H. Garrett and A. R. Tanguay, *J. Crystal Growth* **1** (1967) 37.
2. J. P. Huignard, J. P. Herriau and T. Valevtin, *Appl. Opt.* **16** (1977) 2786.
3. M. D. Aggarwal, W. S. Wang, J. Choi, J. C. Cochrane and Z. Y. Wang, *J. Crystal Growth* **137** (1994) 132.
4. J. C. Roji, C. Martin, J. J. Derby and E. Diequez, *J. Crystal Growth* **183** (1998) 604.
5. S. Fu and H. Ozoe, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 5968.
6. S. Fu and H. Ozoe, *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996) 1269.
7. D. Petrova and M. Gospodinov, *Ceramics International* **22** (1996) 45.
8. X. Xu, J. Liao, B. Shen, P. Shao, X. Chen and C. He, *J. Crystal Growth* **133** (1993) 267.
9. K. Kitamura, S. Kimura and S. Hosoya, *J. Crystal Growth* **48** (1980) 469.