

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 子計畫二：利用區熔式拉晶法製備新光折變單晶之應用研究

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2215-E-002-016-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：藍崇文

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 31 日

# 結案精簡報告

## 新光折變材料開發及其應用技術之研究 (3/3) —子計畫二： 利用區熔式拉晶法製備新光折變單晶之應用研究

計畫編號：NSC 91-2215-E-002-016

執行期限：91/08/01 92/07/31

主持人：藍崇文 台灣大學化工系 教授

### 一、中文摘要：(關鍵字：區熔式提拉法、鋱酸鋰、晶體生長)

本計畫使用區熔式提拉法生長光折變材料—鋱酸鋰單晶，採用固體連續進料方式填補晶體生長中熔區中所消耗的原料量。我們目前已生長具直徑控制的鐵錳雙摻 (0.075wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.01wt%MnO) 的鋱酸鋰晶體，並對生長過程的熱場進行探討。此外，在固體連續進料所造成的晶體氣泡包覆問題上，我們也加入內坩堝的設計，已可生長出完全不含氣泡包覆的晶體。而針對我們生長的鐵錳雙摻鋱酸鋰晶體，也進行其光折性質的量測，晶體的繞射效率為 26%，雷射光寫入至達到穩定的時間約為 1000 秒。

英文摘要：( keywords: zone-leveling Czochralski method, lithium niobate, crystal growth )

The zone-leveling Czochralski method (ZLCz) was used to grow lithium niobate crystals with the continuous solid feeding. The 0.075wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.01wt% MnO co-doped congruent lithium niobate crystal with

diameter control has been obtained. The problem that the bubble included in the grown crystals has been solved by using inner crucible during the crystal growth. On the other hand, the photorefractive property of the grown crystals was measured. The refractive efficiency was about 26%, and the recording time was about 1000 seconds.

### 二、簡介

非線性光學單晶在光電元件中屬於重要零組件。其中光折變單晶可應用於相位共軛光學元件、光學記憶元件、圖形辨識元件等光電元件，而由於光資訊處理、計算、影像儲存等應用的快速發展及需求，光折變單晶的開發及生長技術也成為相當重要的一項研究領域。

本計畫使用區熔式提拉法生長光折變單晶。藉由固體進料填補晶體生長中所消耗的熔區材料量，使熔區維持於固定之大小。此生長程序在理論上，當系統進入穩定生長狀態時，晶體的直徑可自動控制至等直徑生長，同時藉由雜質偏析及質量平衡的物理現象，晶體內的軸向雜質分佈及晶體

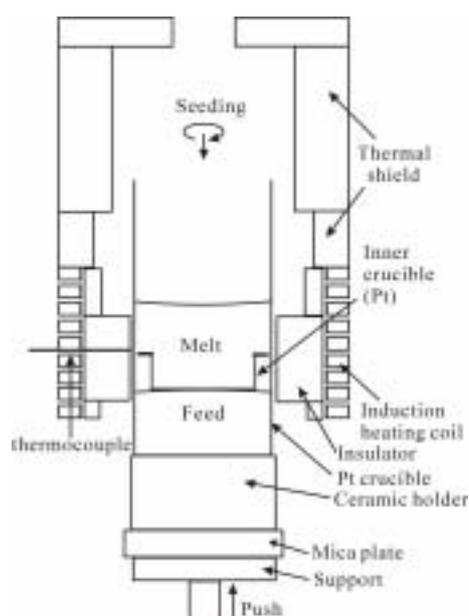
品質將較為均勻。然而固體進料中的氣泡或孔洞常常於生長過程中被包覆進入晶體中，對此我們於生長系統中加入內坩堝的設計，已可完全將晶體中氣泡包覆的問題解決。

我們使用感應加熱系統生長鐵錳雙摻的鈮酸鋰晶體，生長所得的晶體直徑及組成均得到不錯的控制。同時我們也與中央光電所張正陽教授實驗室合作，針對鐵錳雙摻的鈮酸鋰晶體，進行其光折性質的量測，其單晶品質及性質均有不錯的結果。

### 三、研究方法與成果

#### 3.1 晶體生長系統

我們使用感應加熱系統融化原料並製作出適當的熔區長度。藉由調整感應線圈的高度及保溫材料的設計，我們可以得到適合進行區熔式提拉法生長的溫場分佈（如圖一所示）。



圖一 區熔式提拉法生長系統示意圖。

晶體生長中所使用的坩堝為內徑 8cm；長 16.5cm；厚 1mm 的白金坩堝，同時於系統中所加入的內坩堝，其厚度為 0.3mm；直徑則略小於外坩堝內徑，以不接觸外坩堝又可有效隔絕氣泡進入生長的晶體中為原則。

#### 3.2 原料製備

我們使用純度 99.99% 的氧化鈮及 99.99% 的碳酸鋰粉末，以莫耳比例 (molar ratio) Nb : Li = 51.5 : 48.5 的比例混合兩者粉末，同時並秤適量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999%) 及  $\text{MnO}$  (99.99%)，加入混合之原料粉末中。將原料粉末均勻混合後，壓塊製成直徑 8cm；高度約 5cm 之原料塊。以 1000 燒結原料塊 24 小時使原料粉末得以反應為 0.075 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 0.01 wt%  $\text{MnO}$  雙摻的共熔組成鈮酸鋰原料。

#### 3.3 鈮酸鋰晶體

圖二為我們所生長的 0.075 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 0.01 wt%  $\text{MnO}$  雙摻的鈮酸鋰晶體。在進行晶體生長的前置步驟，我們必須先於生長坩堝中製備緻密的固體進料，將燒結完成的鈮酸鋰原料塊置於坩堝中將之融化，再以較快的速度將熔融的鈮酸鋰熔液由下往上進行單向凝固，如此便準備好生長晶體中所需的固體進料。

我們所使用的鈮酸鋰子晶為 (001) 方向的共熔組成鈮酸鋰單晶，尺寸為 5mm × 5mm × 3cm。晶體生長中所使用的參數設定，晶體長速為 5mm/hr；坩堝上推速度為 1.25mm/hr；晶體旋轉速度為 6rpm。



(a)



(b)

圖二 0.075wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.01wt%MnO  
雙摻之鈮酸鋰晶體；(a)鈮酸鋰  
單晶；(b)直徑控制成果。

#### 四、結果與討論

##### 4.1 晶體生長之熱場探討

使用感應加熱系統進行區熔式提拉法的晶體生長程序，相較於使用電阻式加熱器（用於之前我們以區熔式提拉法生長矽酸鋇晶體），其所造成的溫場非常容易隨著生長條件的改變而變化。

在多次的生長實驗之下，我們可以歸納出幾點主要的控制條件：首先在熔區大小的控制方面，藉由感應線圈的高度及坩堝周圍保溫材料的高度及厚度，可以製作出適當的熱場條件，使熔區可以限制在一定的區域之內，而熔區的高度越小則越容易達到穩定的生長條件。

第二則為熔區以上的溫場設計，區熔式提拉法得以達到穩定條件，必須增加熔區以上的溫度梯度分佈，而這點必須修改上部保溫材料的設計。

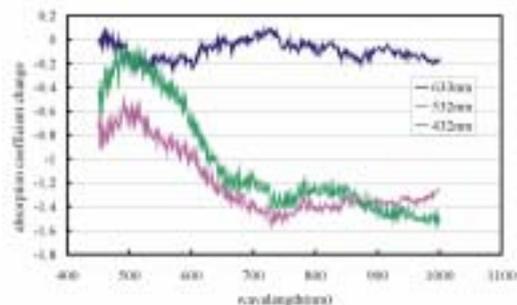
第三點為晶體的後段保溫設計，在增加溫場梯度分佈之後，生長所得的晶體發生劈裂的機會就增加許多，所以第二點與第三點間的平衡調整必須整合考慮。

目前我們所使用的系統設計，在熔區大小比例上約為 3 : 4 5 : 8 (高度 : 坩堝內徑)，而溫度梯度的設計約為 20 40 /cm。

##### 4.2 鐵錳雙摻鈮酸鋰晶體之光折性質

###### 4.2.1 光致吸收光譜

圖三為使用 633nm、532nm、432nm 三種不同雷射光，強度皆為 500μW 照射之前後，所量測晶體之吸收係數對量測波長的改變。

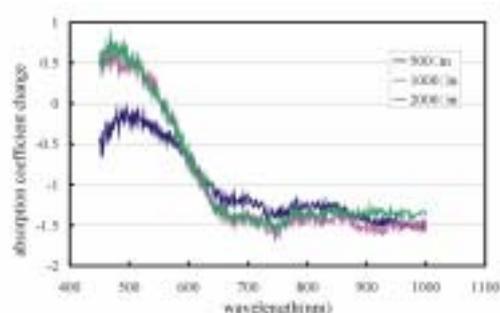


圖三 不同波長雷射光照射所造成吸收係數的改變。

比較三種雷射光波長所造成的吸收係數改變幅度，波長為 633nm 的雷射光照射前後的吸收係數並沒有多大的改變，而波長 532nm 及 432nm 的雷射光造成的吸收係數改變量則明顯增加許多。這也說明了，以波長較短的

雷射光照射晶體，較容易造成晶體中電荷的轉移(charge transfer)，這也是造成光致變色的主因。此外，使用波長為 532nm 或 432nm 的雷射光對晶體進行資料的寫入動作也會得到較好干涉光柵結構。

圖四則為使用波長為 432nm 的雷射光，以不同的功率強度照射晶體後所得的晶體吸收係數的改變。

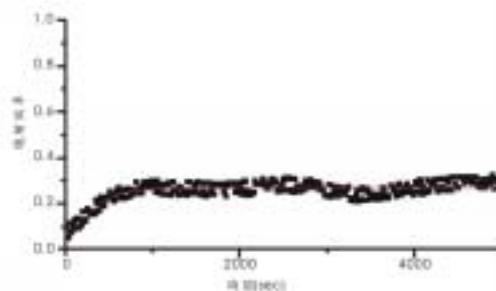


圖四 不同雷射強度照射所造成之吸收係數的改變。

比較不同強度雷射光照射所造成吸收係數的變化，當雷射光功率提高至 1000 $\mu$ W 以上，則吸收係數的變化明顯較低功率時為大。所以若以光儲存的應用觀點來看，以較大功率的寫入光進行寫入，其效果會明顯比低功率寫入光好很多。

#### 4.2.2 繞射效率

晶體的繞射效率量測方面，我們使用波長 532nm；總強度 700mW/cm<sup>2</sup> 之 o-ray 雷射光寫入晶體，並以波長 633nm 的雷射光量測繞射效率隨時間的變化。



圖五 晶體繞射效率隨時間之變化。

由圖五所計算之時間常數(time constant)為 238 秒，晶體繞射效率為 26%，而從雷射開始寫入到繞射效率穩定的時間約為 1000 秒。相比於文獻中發表的繞射效率或寫入資料的時間，依據使用的雷射光波長、種類或強度的不同，繞射效率可以由 5%到 55%，而寫入時間則可由數百秒到數百分鐘不等。我們所測得的數據與文獻中之數據相比，可知我們所生長的晶體其品質相較於文獻中之晶體樣品並不遜色。

#### 參考文獻

- [1] Barlic, J. J., *J. Sci. Instrum.* **42** (1965) 361.
- [2] Kitamura, K., K. Yamamoto and I. S. Kimura, *J. Crystal Growth* **116** (1992) 327.
- [3] Berben, D., K. Buse and S. Wevering, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 1034.
- [4] Lee, M., S. Takekawa, Y. Furukawa and K. Kitamura, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 1291.
- [5] Buse, K., A. Adibi and D. Psaltis, *Nature* **393** (1998) 665.
- [6] Liu, Y., K. Kitamura, S. Takekawa and M. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4218.
- [7] Adibi, A., K. Buse and D. Psaltis, *Opt. Lett.* **24** (1999) 652.