

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

產學合作計畫：等化學計量比銻酸鋰單晶區熔提拉製程之開發(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2622-E-002-001-

執行期間：93年11月01日至94年10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

共同主持人：戴怡德，黃衍介

計畫參與人員：徐為哲 蔡淳博

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫為產學合作研究計畫，不提供公開查詢

中 華 民 國 95 年 1 月 24 日

摘要

本產學計畫「等化學計量比鈮酸鋰單晶區熔提拉製程之開發」，於第一年度已完成長晶設備的安裝及修改，並已可用於共熔組成鈮酸鋰單晶的生長，而生長出之鈮酸鋰晶體，其組成偏差小於 6%。然而由於晶體的等徑生長易受溫場影響而使晶體直徑有所變動，我們於第二年度的計畫執行期限開始，便著手研發晶體秤重系統，目前已可實際用於晶體之等徑生長，且晶體之生長程序也完全自動化。我們目前所生長的鈮酸鋰晶體，其直徑變動小於 1mm。

我們並於第二年度計畫中，添購內緣切割機及精密研磨機。所製成之鈮酸鋰晶片，目前已與商業化的晶片表面品質相近。此外，晶片的製成時間也較以往大大的縮短了許多。第二年度的計畫執行重點為生長 1 吋直徑的 SLN 晶體，我們目前已完成 1mol%MgO 摻雜及 2mol%ZnO 摻雜之 SLN 晶體，晶體的直徑約 1 吋、長約 4 吋，且其直徑控制良好，且晶體內無具觀缺陷。而 SLN 晶體的組成及品質分佈，我們也已進行晶片的穿透度量測、cutoff 吸收波長量測、居禮溫度量測及晶體折射率量測，由完成的量測結果來分析，SLN 晶體的組成分佈偏差約在 5% 以下。而經過數次的晶體生長實驗，晶體生長過程，及晶體的性質量測的再現性良好。

第三年度的計畫執行重點為生長兩吋直徑的 SLN 晶體，經過熱場改良，我們已經成功生長出兩吋 1mol%MgO 摻雜及 2mol%ZnO 摻雜之 SLN 晶體，並且利用過量鋰進料方式使晶體成分更趨近於等比計量。此外我們成功生長出單一電疇的 SLN 晶體，省略高電壓反轉步驟，並利用其成功製作 PPSLN 晶片。

整體而言，我們以 ZLCz 法生長 SLN 晶體之程序開發非常成功，可媲美 OXIDE 公司的雙坩堝法，但因可直應用於傳統的單晶堤拉爐上，設備更為低廉簡便。此外我們成功建立起上秤重自動控制系統，並訂出切割、研磨、拋光步驟及晶體評價方式。在晶體的性質量測及組成控制方面都有相當不錯的結果。在初步的應用測試上，已可成功製作出 PPSLN 晶片，對於光電產業上游材料的開發生產，有著非凡的意義。

目錄

摘要	I
目錄	II
圖目錄	V
表目錄	IX
第一章 緒論	1
1.1 簡介	1
1.2 查核點	3
第二章 實驗設備及方法	6
2.1 實驗設備	6
2.1.1 長晶爐	6
2.1.2 晶體定向、切割、研磨設備	8
2.1.2.1 X-Ray 單晶定向儀	8
2.1.2.2 內緣切割機(APD1)	9
2.1.2.3 精密研磨機(PM5)	10
2.1.3 光學量測儀器	10
2.1.3.1 UV-Visible-NIR 光譜儀(UV-Visible-NIR Spectrometer)	10
2.1.3.2 菱鏡耦合儀(Prism Coupler)	11
2.2 實驗方法	12
2.2.1 原料配製步驟	12
2.2.2 原料填裝步驟	13
2.2.3 晶體生長及晶體回火步驟	14
2.2.4 晶體定向步驟	15
2.2.5 晶體切割步驟	16
2.2.6 晶片研磨拋光(lapping & polishing)步驟	17
2.2.7 晶片穿透度、吸收波長量測步驟	18
2.2.8 晶片折射率量測步驟	18
2.2.9 晶體居禮溫度量測步驟	19

2.2.10 晶體晶格常數量測步驟	19
2.2.11 晶體組成量測步驟	20
2.2.12 矯頑電場量測步驟 (清華大學黃衍介老師實驗室)	20
2.2.13 週期性鋰酸鈮晶體製作 (清華大學黃衍介老師實驗室)	21
2.2.13.1 黃光製程	22
2.2.13.2 極化反轉	25
第三章 第一、二年度計畫執行成果	28
3.1 第一年度執行成果	28
3.1.1 CLN 晶體生長	28
3.1.2 晶體評價技術	32
3.1.2.1 晶體後續處理步驟	32
3.1.2.2 晶體定向及切割	32
3.1.2.3 晶片研磨拋光	32
3.1.3 晶體量測	34
3.1.3.1 UV-Visible 量測	34
3.1.3.2 晶片折射率量測	36
3.1.3.3 居禮溫度量測	37
3.1.3.4 粉末 X-Ray 量測	38
3.1.3.5 晶片 Poling 及其 coercive field 量測	40
3.1.3.6 Optical Damage Threshold 量測	43
3.1.3.7 區熔式柴氏法生長晶體之摻雜的軸向分佈與徑向分佈	45
3.1.3.8 PPLN 製作	51
3.2 第二年度執行成果	54
3.2.1 一寸直徑 SLN 晶體生長	54
3.2.1.1 秤重系統開發及晶體直徑控制	54
3.2.1.1.1 秤重系統	54
3.2.1.1.2 晶體直徑控制	56
3.2.1.2 晶體生長之熱場設計	58
3.2.1.2.1 基本熱場	59

3.2.1.2.2 白金遮罩(Pt cover)	61
3.2.1.2.3 內坩堝遮蔽效應	63
3.2.1.2.4 石英遮罩	64
3.2.1.2.5 白金桶	65
3.2.2 晶體評價	68
3.2.2.1 晶片穿透度	68
3.2.2.2 晶片 cutoff 吸收波長	69
3.2.2.3 居禮溫度量測	70
3.2.2.4 晶片折射率量測	74
3.2.2.5 晶體中之組成量測	75
3.2.2.6 晶體徑向均勻度分析	77
3.2.2.7 晶體矯頑電場量測	77
第四章 第三年度計畫執行成果	80
4.1 熱場改良	80
4.1.1 熱場設計	80
4.1.2 四公分直徑 SLN 晶體生長	82
4.1.3 晶體均勻性分析	83
4.2 晶體生長組成之調整	88
4.2.1 Li ₂ O 過量進料組成之溶液生長(solution growth)	88
4.2.2 K ₂ O 助溶劑生長(flux growth)	92
4.3 晶體徑向均勻性分析	98
4.4 兩吋 SLN 晶體生長	100
4.5 PPSLN 製作	102
第五章 結論	104
參考文獻	

圖目錄

圖 2.1-1 長晶爐 (型號: P-ZL-50-F 晶體生長爐)。	6
圖 2.1-2 長晶爐 (型號: J50 晶體生長爐)。	7
圖 2.1-3 X-Ray 單晶定向儀。	9
圖 2.1-4 內緣切割機 APD1。	9
圖 2.1-5 精密研磨機 PM5。	10
圖 2.1-6 JASCO-570 UV-Visible-NIR 光譜儀。	11
圖 2.1-7 菱鏡耦合儀。	11
圖 2.2-1 鋰酸鋯之標準 X-ray 繞射圖譜。	16
圖 2.2-2 矯頑電場量測裝置(黃衍介教授提供)。(a)示意圖;(b)照片。	21
圖 2.2-3 矯頑電場量測中之施加電壓變化(上)及其電流監測結(下)。	21
圖 2.2-4 週期性鋰酸鋯晶體製作過程。	22
圖 2.2-5 Spin coater 光阻旋轉塗佈機台。	23
圖 2.2-6 G-line 曝光機。	23
圖 2.2-7 光學顯微鏡。	24
圖 2.2-8 顯影後光阻圖像。	24
圖 2.2-9 PPSLN 晶體極化過程示意圖。	25
圖 2.2-10 PPSLN 極化系統裝置示意圖。	26
圖 2.2-11 PPSLN 極化系統夾具。	26
圖 2.2-12 矯頑電場測試波形。	27
圖 3.1-1 (a)坩堝整體皆加以保溫,造成熔區過長;(b)僅於熔區部分加以保溫,可有效控制熔區長度。	28
圖 3.1-2 晶體中具有氣泡包覆現象之 CLN 晶體。	29
圖 3.1-3 引入內坩堝設計之熱場設計。(a)固定式內坩堝;(b)沉入式內坩堝。	30
圖 3.1-4 ZLCz 法生長之 CLN 晶體。	31
圖 3.1-5 以液面控制方式所生長之 CLN 晶體。	31
圖 3.1-6 鋰酸鋯晶片之穿透度量測結果。	34
圖 3.1-7 不同組成之鋰酸鋯之 cutoff 變化。	35

圖 3.1-8 MgO 摻雜濃度對鈮酸鋰晶體之 cutoff 的影響。	36
圖 3.1-9 鈮酸鋰晶體之折射率。	37
圖 3.1-10 LN 組成對居里溫度之影響。	38
圖 3.1-11 CLN 中 MgO 濃度對居里溫度之影響。	38
圖 3.1-12 鈮酸鋰的晶格常數 (a) a-axis ; (b) c-axis 。	39
圖 3.1-13 晶片 Poling 裝置及 Poling 示意圖。	40
圖 3.1-14 晶片之 Internal field 。	40
圖 3.1-15 晶片 Poling 前後之電流變化。	41
圖 3.1-16 晶片之 domain 。	42
圖 3.1-17 鈮酸鋰晶體之 coercive field 及 internal field 。	43
圖 3.1-19 Damage Threshold 量測儀器。	44
圖 3.1-20 CLN 晶片之 Damage Threshold 量測結果。	45
圖 3.1-21 (a) 晶體軸向取樣 ; (b) 晶體徑向取樣。	46
圖 3.1-22 晶片穿透度量測。	46
圖 3.1-23 晶體居禮溫度之軸向分佈。	47
圖 3.1-24 晶體折射率之軸向分佈。	47
圖 3.1-25 晶體吸收波長之軸向分佈。	48
圖 3.1-26 晶體中 MgO 摻雜之軸向分佈。	48
圖 3.1-27 晶片折射率之徑向分佈。	49
圖 3.1-28 晶片吸收波長之徑向分佈。	50
圖 3.1-29 晶片中 MgO 摻雜之徑向分佈。	50
圖 3.1-30 高壓 poling 架構圖。	51
圖 3.1-31 晶片極化反轉之電壓、電流圖形。	51
圖 3.1-32 2D 之 PPLN pattern 。	52
圖 3.1-33 1D 之 PPLN pattern 。	53
圖 3.2-1 上秤重回饋控制晶體生長系統之示意圖。	54
圖 3.2-2 鈮酸鋰晶體 (使用重量回饋控制策略)。	55
圖 3.2-3 鈮酸鋰晶體 (使用重量生長速率控制策略)。	56
圖 3.2-4 SLN 晶體生長中之重量控制曲線。	57

圖 3.2-5 生長過程中變形之 SLN 晶體。	58
圖 3.2-6 2mol%ZnO 摻雜之 SLN 晶體。	58
圖 3.2-7 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統中各部之名稱。	59
圖 3.2-8 白金坩堝 (內徑 5cm ; 高度 15.5cm ; 厚 1mm)。	60
圖 3.2-9 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統溫度分佈狀況。	60
圖 3.2-10 白金遮罩 (厚 0.1mm ; 中央開口約 20x20 mm ²)。	61
圖 3.2-11 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統溫度分佈狀況。	62
圖 3.2-12 白金內坩堝 (內徑 4cm ; 高 2cm ; 厚 0.1mm)。	63
圖 3.2-13 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統溫度分佈狀況。	64
圖 3.2-14 石英遮罩 (內徑 2cm ; 外徑 5.5cm ; 厚 2mm)。	64
圖 3.2-15 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統溫度分佈狀況。	65
圖 3.2-16 (a)白金熱遮罩 (b)白金熱遮罩之固定。	66
圖 3.2-17 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統溫度分佈狀況。	67
圖 3.2-18 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體之晶片穿透度。	68
圖 3.2-19 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體之晶片穿透度。	69
圖 3.2-30 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體軸向之 cutoff 吸收波長分佈。	70
圖 3.2-31 晶體生長過程中之溫度變化。	70
圖 3.2-32 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體軸向之吸收波長分佈。	71
圖 3.2-33 不同 MgO 濃度摻雜 SLN 之居禮溫度分佈。	72
圖 3.2-34 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體之軸向居禮溫度分佈。	73
圖 3.2-35 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體之軸向居禮溫度之分佈。	73
圖 3.2-36 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體軸向之折射率分佈。	74
圖 3.2-37 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體軸向之折射率分佈。	75
圖 3.2-38 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體軸向之 Li/Nb 比例及鎂摻濃度分佈。	76
圖 3.2-39 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體軸向之 Li/Nb 比例及鎂摻濃度分佈。	76
圖 3.2-40 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體徑向之 cutoff 吸收波長分佈。	77
圖 3.2-41 給定之極化電場隨時間之增加形式。	78
圖 3.2-42 晶片極化中之電流變化狀況。	79
圖 4.1-1 生長四公分直徑鈮酸鋰晶體之生長系統中各部之名稱。	81

圖 4.1-2 1 mol%鎂摻 SLN 晶體(晶體 1)。	82
圖 4.1-3 1 mol%鎂摻 SLN 晶體(晶體 2)。	83
圖 4.1-4 晶體 1、2 之吸收波長沿晶體軸向之分佈。	84
圖 4.1-5 晶體 1、2 之折射率分佈。(a) n_o 及 n_e ; (b) Δn 及 Δn^2 。	85
圖 4.1-6 晶體 1 之居禮溫度沿晶體軸向之分佈。	86
圖 4.1-7 晶體 1 之軸向 Li/Nb 比及鎂摻濃度之分佈。	87
圖 4.2-1 以 Li_2O 過量之鈮酸鋰進料組成所生長之鎂摻 SLN 晶體。	88
圖 4.2-2 晶體 3 之吸收波長沿晶體軸向分佈, 吸收波長變動較晶體 1、2 小。	89
圖 4.2-3 晶體 3 之軸向折射率分佈。(a) n_o 、 n_e ; (b) Δn 、 Δn^2 。	90
圖 4.2-4 晶體 3 之居禮溫度分佈, 其變動範圍遠較晶體 1 小。	91
圖 4.2-5 晶體 3 中 Li/Nb 及 Mg/Nb 比例沿晶體軸向之分佈。	92
圖 4.2-6 以 K_2O 助溶劑生長之 1 mol% MgO 摻雜 SLN 晶體。	93
圖 4.2-7 晶體 4 中, 晶體長速對應之晶體中巨觀之品質。	94
圖 4.2-8 晶體 4 之 Cutoff 吸收波長沿晶體軸向之分佈, 及其與晶體 1~3 之吸收波長分佈比較。	94
圖 4.2-9 晶體 4 之折射率分佈。(a) n_o 及 n_e ; (b) Δn 及 Δn^2 。	96
圖 4.2-10 晶體 4 之居禮溫度分佈, 及與晶體 1、3 之居禮溫度分佈比較。	97
圖 4.2-11 晶體 4 中 Li/Nb 及 Mg/Nb 沿晶體軸向之分佈。	98
圖 4.3-1 晶體 1~4 之徑向 cutoff 吸收波長分佈(0 點為晶片中心)。	99
圖 4.4-1 生長兩吋直徑鈮酸鋰晶體之熱場圖。	100
圖 4.4-2 無劈裂之 2mol% ZnO-doped SLN crystal 。	101
圖 4.4-3 放肩控制改善之晶體。	102
圖 4.4-4 多電疇晶片(左)及單一電疇晶片(右)。	102
圖 4.4-5 極化電場波形。	103
圖 4.4-6 ZnO-doped PPSLN wafer and pattern 。	103

表目錄

表 3.1 拋光粉優缺點比較。	33
表 3.2 coercive field and internal field 和摻雜之關係。	43
表 3.3 damage threshold 和組成之關係。	45

第一章 緒論

1.1 簡介

可調變波長的雷射光源已經被證實可以用在許多應用領域，中紅外光源可以用在光譜學的研究、氣體遙測，近紅外光源可以用在光通訊、人眼安全軍事用雷射，可見光源可以作為資料儲存、雷射顯示器的光源等等，而利用準相位匹配(Quasi-Phase-matched)技術，來滿足非線性頻率轉換條件，已經被廣泛的利用各個學術領域上，其利用改變晶體週期與晶體溫度，而調整相位匹配的條件，改變輸出波長，同時可以利用最高的非線性係數來達到高轉換效率，可說具備了波長可調並有高功率輸出的優點。而週期性鋰酸鈮晶體(periodic poled lithium niobate)之非線性係數高達 17pm/volt，所以目前為一廣泛使用的準相位匹配晶體，其他常用的準相位匹配晶體包括 LiTaO_3 、 KTiOPO_4 及 RbTiOAsO_4 等等，不同的準相位匹配晶體，有不同的材料特性及優缺點，相對於鋰酸鈮而言， LiTaO_3 在短波常有較佳的穿透率， KTiOPO_4 能承受較大的雷射功率， RbTiOAsO_4 有較低的極化電場。

目前一般市售的鋰酸鈮晶體皆為共熔生長，這種鋰酸鈮晶體稱為共熔鋰酸鈮(congruent lithium niobate, CLN)，其矯頑電場 (coercive field) 相當高，接近 21 kV/mm，其中 Li:Nb 為 48.5:51.5，而 21kV/mm 之高矯頑電場限制了週期性鋰酸鈮晶體的製作厚度(~1mm)，來限制了在商業上的應用價值，而光損傷閾值(optical damage)為數個 kW/cm^2 ；若我們改變晶體成長的條件，使的 Li:Nb 接近 50:50，此時的鋰酸鈮晶體稱為化學當量鋰酸鈮(stoichiometric lithium niobate, SLN)，可以發現矯頑電場 (coercive field)隨著 Li:Nb 比例接近 50:50，而從 21kV/mm 下降到 1kV/mm，而 1kV/mm 之矯頑電場大小，使得製作數個 mm 厚的週期性鋰酸鈮晶體較為容易，但 SLN 的光損傷閾值(optical damage)卻從幾個 kW/cm^2 下降到小於 $0.1 \text{ kW}/\text{cm}^2$ ，這樣的光損傷閾值限制了非線性光學轉換之輸出能量，但添加 MgO 與 ZnO 卻可以大幅提高光損傷閾值(optical admage)到達 $1000\text{kW}/\text{cm}^2$ ，故 MgO:SLN 或是 ZnO:SLN 晶體可以同時擁有低矯頑電場並保有高光損傷閾值之

優點。

在本產學計畫的第一年期計畫中，我們主要在於建構區熔提拉技術，並應用於生長共熔組成(congruent composition)的鈮酸鋰晶體（簡稱 CLN）。此外，我們也針對生長所得的晶體，建構出一系列的晶體定向、切割、研磨等晶體處理程序，並針對所得鈮酸鋰晶片，建構其基本性質的量測方法，目前我們已具備完整的 UV-Visible-NIR 光譜量測技術、XRD 量測技術、折射率量測技術、居禮溫度量測方法、ICP 量測摻雜濃度。在第一年的執行成果中，我們已可成功將晶體中的摻雜濃度變動控制在 6% 以下。

本產學計畫第二年度的計畫執行重點，則為生長一吋直徑之等化學計量比組成(stoichiometric composition)之鈮酸鋰晶體（簡稱 SLN），其中並包含了鎂摻及鋅摻的 SLN 晶體生長。而由於 SLN 晶體的生長速度遠低於 CLN 晶體的生長速度，生長約 10cm 長之晶棒約需要一個星期的時間，為節省人力及增進晶體的直徑控制成果，我們自行研發一套上秤重回饋控制系統，用於回饋控制所生長晶體的直徑，目前這套系統已可成功自動化控制晶體生長程序。此外，針對生長所得晶體的後續加工方面，由於內緣切割機及精密研磨機到位，對於晶片的製作時程可有效的縮短，同時所得到的晶片品質也可大大的提升。在第二年度中的執行成果，我們所生長的一吋直徑 SLN 晶體中的組成變動，其中 Li/Nb 比的變動約在 1% 以下；而摻雜的變動則在 5% 以下。

在第三年度中，計畫執行重點則在於兩吋直徑之鎂摻及鋅摻 SLN 晶體的生長。在第二年度的計畫執行中，生長一吋直徑 SLN 晶體的過程中，我們已發現熔區的長度會隨著生長過程而有變動，進而影響到所生長晶體的組成均勻性，而對於生長兩吋晶體的熱場，此現象會更加明顯，也會明顯造成晶體中的組成差異。所以針對在本年度的計畫執行中，我們除了更進一步的改良熱場設計，並同時調整熔區及固體進料的組成，已可成功生長出組成均勻的 SLN 晶體。晶體中的軸向 Li/Nb 比變動可控制在 0.5% 以下；摻雜的分佈變動則在 5% 以下；而晶體徑向的組成變動更在 0.1% 以下。

本計畫執行成果，我們已成功生長直徑兩吋的 SLN 晶體。在晶片的基礎性質量測方面，我們已全部完成，包括晶體的吸收波長、居禮溫度、折射率及晶體中的組成量測。至於 SLN 晶片極化及製成 PPSLN 的部分，也由本計畫的共同主持人，清大電機系黃衍介教授負責，進行晶片矯頑電場的量測，並製作 PPSLN。

1.2 查核點

執行期限

自 93 年 11 月 1 日起	自 91 年 11 月 1 日起
本年度計畫：	全程計畫：
至 94 年 10 月 31 日止	至 94 年 10 月 31 日止

第三年

計劃完成時間	查核點說明	量化指標	達成與否
93/11	完成兩吋生長之熱場設計	預測之溫場數份	達成
93/11	等計量鈮酸鋰粉末配料	與晶體粉末繞射峰一致	達成
93/11	訂製新白金坩堝及晶桿	10 cmx15 cmx1.5 mm 之白金坩堝	10 cmx12.5 cmx1.5 mm 之白金坩堝
93/12	進料填充方法測試	提出一可行之製備製密進料的方法	達成
93/12	DSC 量測	居禮溫度約 1200°C	達成
94/1	高速生長測試	>1.5 mm/h, 直徑一吋, 長一吋之晶體	長速 0.6 mm/h
94/1	DSC 量測	居禮溫度 1200°C	達成
94/2	晶體定向及切割測試	c 軸(1°以內), 4 mmx 4 mmx5 cm 之 SLN 子晶	達成
94/3	完成 SLN 無摻雜之高速生長(2 mm/h)	直徑一吋, 長二吋, 無巨觀缺陷之無色晶體	長速 0.6 mm/h
94/3	DSC 量測	頭尾居禮溫度 1190±10°C	居禮溫度 1190°C
94/3	計量比量測	Li ₂ O:Nb ₂ O ₅ ~ 49.9:50.1	Li ₂ O:Nb ₂ O ₅ ~ 49.6:50.4
94/3	晶體定向及切割測試	c 軸(1°以內), 4 mmx4 mmx5 cm 之子晶	達成
94/4	完成 SLN 摻雜(1 mol% MgO)生長(2 mm/h)	直徑一吋, 長二吋, 無巨觀缺陷之無色晶體	長速 0.6 mm/h
94/4	SLN 摻雜(1 mol% MgO)生長(1 mm/h)	直徑二吋, 長二吋, 無巨觀缺陷之無色晶體	長速 0.6 mm/h
94/4	計量比量測	Li ₂ O:Nb ₂ O ₅ ~ 49.9:50.1	Li ₂ O:Nb ₂ O ₅ ~ 49.5:50.5

94/6	DSC 量測	居禮溫度 1200±10°C	居禮溫度 1210°C
94/6	晶體切割、研磨、及拋光	可供光學量測之平整鏡面	達成
94/6	UV-Visible 光譜量測	透明區 305~5500 nm	達成
94/6	XRD 量測	晶格常數 $c_0=1.3857$ nm, $a_0=0.5148$ nm	達成
94/6	折射率量測	$n_e=2.1898$, $n_o=2.2865$, birefringence = -0.0967	達成
94/6	Optical damage 量測	Fanning intensity ~ 200 kW/cm ²	未達成
94/7	摻雜生長(1 mol% MgO)	直徑二吋，長四吋，無巨觀缺陷之無色晶體	達成
94/7	DSC 量測	居禮溫度 1200±10°C	達成
94/7	計量比量測	Li ₂ O:Nb ₂ O ₅ ~ 49.9:50.1	Li ₂ O:Nb ₂ O ₅ ~ 49.5:50.5
94/7	晶體切割、研磨、及拋光	可供光學量測之平整鏡面	達成
94/7	UV-Visible 光譜量測	透明區 305~5500 nm	達成
94/7	XRD 量測	晶格常數 $c_0=1.386$ nm, $a_0=0.5148$ nm	達成
94/7	折射率量測	$n_e=2.1898$, $n_o=2.2865$, birefringence = -0.0967	達成
94/7	Optical damage 量測	Fanning intensity >> 200 kW/cm ²	未達成
94/9	摻雜生長(1 mol% ZnO)	直徑二吋，長二吋，無巨觀缺陷之晶體	達成(2 mol% ZnO)
94/9	DSC 量測	居禮溫度 1200±10°C	達成
94/9	計量比量測	Li ₂ O:Nb ₂ O ₅ ~ 49.9:50.1	達成
94/9	晶體切割、研磨、及拋光	可供光學量測之平整鏡面	達成
94/9	UV-Visible 光譜量測	透明區 325~5500 nm	達成
94/9	XRD 量測	晶格常數 $c_0=1.386$ nm, $a_0=0.515$ nm	達成
94/9	折射率量測	$n_e\sim 2.1898$, $n_o\sim 2.287$, birefringence ~ - 0.097	達成
94/9	Optical damage 量測	Fanning intensity > 200 kW/cm ² (predicted)	未達成
94/9	Coercive field 量測	~4 kV/mm	達成

94/9	PPLN 製作	周期 $< 6 \mu\text{m}$ ，藍綠光產生	達成
94/10	摻雜生長(1 mol% ZnO)	直徑二吋，長四吋，無巨觀缺陷之無色晶體 (長速 2 mm/h)	達成(2 mol% ZnO，長速 0.3 mm/h)
94/10	ZnO or MgO 軸向分佈量測	軸向偏析 $< 20\%$	達成
94/10	ZnO or MgO 徑向分佈量測	徑向偏析 $< 10\%$	達成

第三年結束後之產品規格：1. 直徑二吋，長四吋，c 軸無巨觀缺陷之 MgO-doped (1 mol%)無色等化學計量鈮酸鋰單晶。軸向偏析 $< 20\%$ ，徑向偏析 $< 10\%$ 。其它性質規格如表一。註：晶體尺寸受限於坩堝直徑。

2. 二吋直徑，1 mm 厚之均勻等化學計量鈮酸鋰單晶 wafer; (MgO 濃度差 $< 10\%$)。

3. High-power PPLN 晶片(1 mol% MgO and ZnO doped SLN，極化波長 $< 6 \mu\text{m}$)；optical damage $> 300 \text{ kW/cm}^2$ 。(黃衍介教授負責)。

第三年結束後之設備規格：雙坩堝之 ZLCz 提拉爐(爐膛 50 cm)。具備 25 kW RF 高周波供應器，精密晶桿及坩堝升降級旋轉裝置 (拉晶及進料速度 1 mm/h (± 0.1 mm/h)以下，晶體及坩堝轉速：40 rpm 以下(± 1 rpm))。晶桿可移動 30 cm，坩堝可移動 15 cm。可用於二吋以上之等化學計量鈮酸鋰單晶。

第三年結束後之技術規格：生長速度 2 mm/h 以上，cycle time 在兩星期以內。用電功率 15 kW 以內。

第二章 實驗設備及方法

2.1 實驗設備

2.1.1 長晶爐

我們於本產學合作計畫中所添購的長晶爐，於 92 年底已進行安裝及裝備測試，並進行 CLN 晶體的實際生長測試。並於今年度的計畫中，實際用於 SLN 晶體的生長實驗。長晶爐如圖 2.1-1 所示。

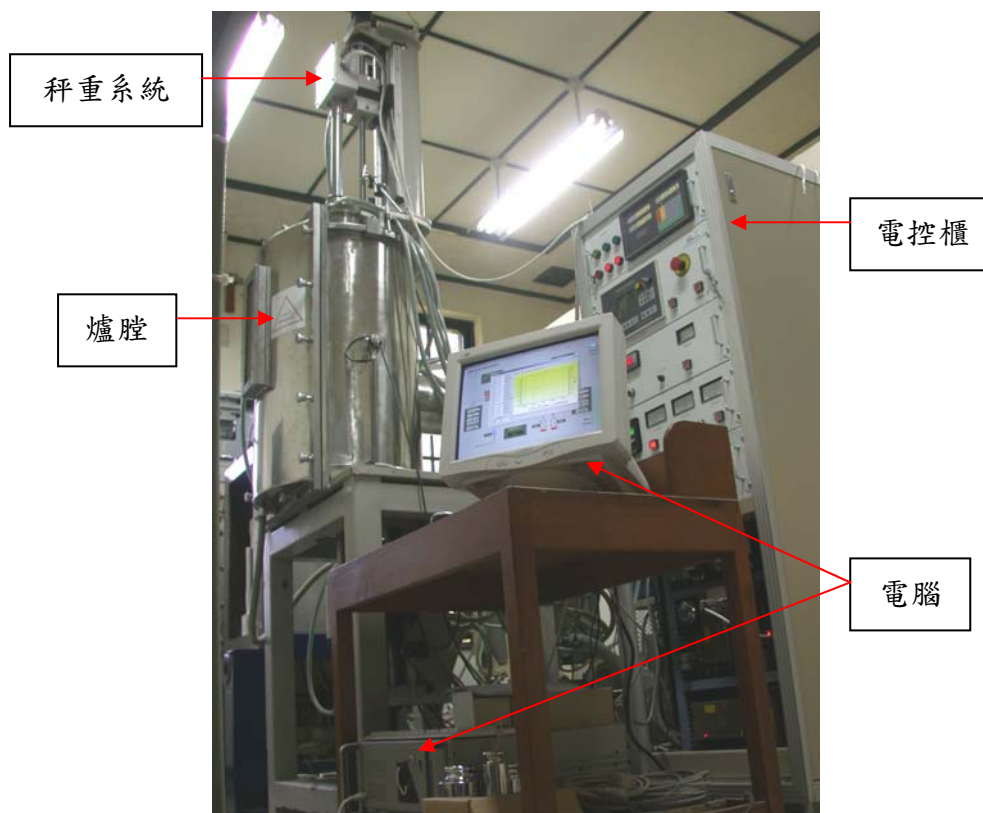


圖 2.1-1 長晶爐（型號：P-ZL-50-F 晶體生長爐）。

長晶爐規格：配備晶體生長爐爐體、中頻加熱電源、晶體生長電控櫃及電腦自動控制系統。

在爐體的部分，並配備有一組真空機組（包含機械泵及擴散泵），使爐內可進行氣氛控制。此外，生長爐爐體也配備有上（晶體提拉）下（坩堝移動）傳動系統，上傳動行程有 600mm；下傳動行程有 300mm，而搭配步進電機使用，可

使其移動速度最慢可達到 0.01mm/h；快則可達到 10mm/h，對於一般氧化物晶體的生長而言，已可達到其生長速度的要求。另外，子晶桿的部位並有加裝秤重傳感器，可用於監測並回饋控制生長的晶體重量或直徑。

生長爐所使用的中頻電源，其電源輸入規格為 380Volts；電流 82 安培；頻率 50Hz，使用最大功率為 50kW。而輸出之中頻電流頻率為 2.5kHz，輸出最大電壓為 450Volts。

晶體生長過程中所使用的電腦自動控制系統，除了步進電機驅動程式是使用商用軟體驅動，另外的秤重訊號回饋控制部分，則由我們自行撰寫程式研發，目前已可成功用於晶體的自動化生長程序。

此外，我們於第一年度計畫執行所使用的長晶爐，也加裝上秤重機構，用於回饋所生長出品體的重量，以進行晶體直徑的控制。長晶爐如圖 2.1-2 所示。

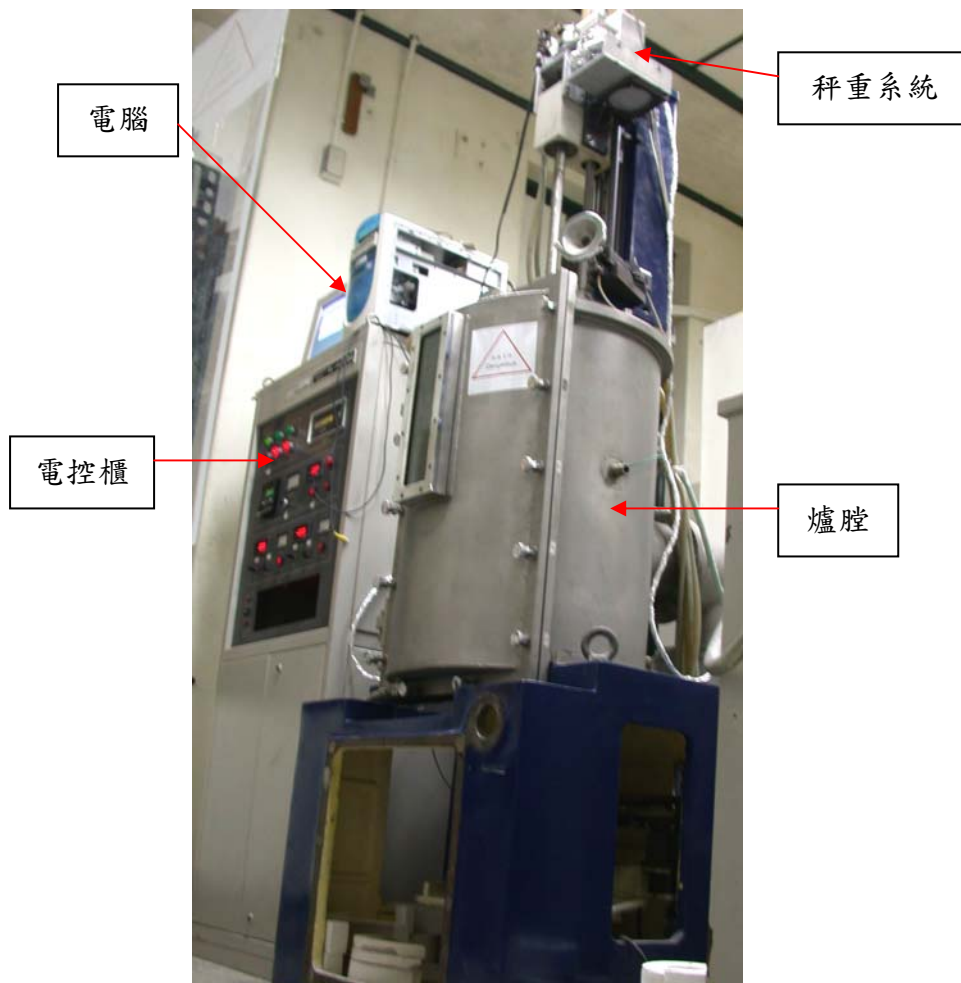


圖 2.1-2 長晶爐（型號：J50 晶體生長爐）。

長晶爐規格：配備晶體生長爐體、中頻加熱電源、晶體生長電控櫃及電腦自動控制系統。

晶體生長爐體裝備有上傳動系統（晶體提拉），總移動行程有 400mm，其使用伺服馬達帶動傳動系統，移動速度最慢為 0.3mm/h，最快為 10mm/h。此外，我們改裝子晶桿的部位，在其上加裝秤重傳感器，以用於監測並回饋控制生長的晶體重量或直徑。而爐體所配備之坩堝升降機構，原本為手動裝置，我們將之改裝為使用步進馬達帶動，使坩堝可順暢的自動上下移動，其移動速度範圍為 0.01mm/h~500mm/h。

晶體生長爐的中頻電源部分，其輸入電源規格為 380Volts；電流 40 安培；頻率 50Hz；使用最大功率為 25kW。而輸出之中頻電流頻率為 2.5kHz，輸出最大電壓為 300Volts。

在電腦的自動控制方面，我們以自行撰寫的程式，使用秤重訊號回饋控制生長所需的溫度，已可成功自動化控制晶體等徑生長。

2.1.2 晶體定向、切割、研磨設備

2.1.2.1 X-Ray 單晶定向儀

我們所用於生長鋰酸鋰晶體的子晶為 CLN 單晶，其生長方向為 c 軸 (<001> 方向)。然而由於切割所造成的方向偏差；或是由於子晶安裝中所造成的方向偏差，常常使得我們生長所得晶體的軸向方向與 c 軸方向有約 1° 以內的誤差，所以生長完的晶體必須經過定向的步驟，再對其進行切割，所得到的晶片才有利用的價值。

我們實驗室所配備的 X-Ray 單晶定向儀（如圖 2.1-3 所示），所用電壓為 220V，最大使用功率為 30kVA。由電子束撞擊銅靶產生低輻射計量的 X-Ray。而機器的量測精準度可達 10arcsec。此外，我們並使用三軸向固定座(Angular Goniometer Mount)來固定晶棒，並用 X-Ray 單晶定向儀定出正確方向後，再使用內緣切割機對晶棒做切片取樣。

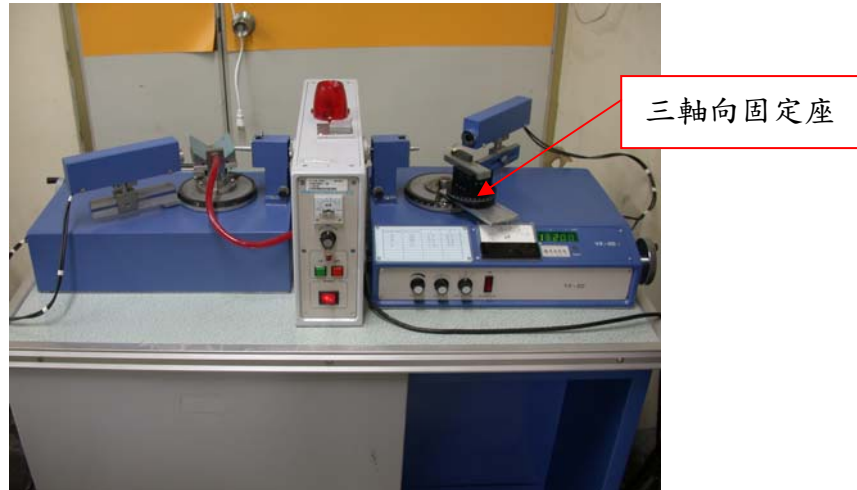


圖 2.1-3 X-Ray 單晶定向儀。

2.1.2.2 內緣切割機(APD1)

內緣切割機（見圖 2.1-4）配備有內緣(Annular)切割片及外緣(Peripheral)切割片，可用於晶棒的切片或晶片的切割。其具備有全自動的進刀設計，可以依據需求設定，在短時間內將晶棒做加工切割。其切割所得晶片單片的厚度差約為 $50\mu\text{m}$ 左右，而切割片的切割深度極限為 2 吋。



圖 2.1-4 內緣切割機 APD1。

2.1.2.3 精密研磨機(PM5)

我們於今年度所添購的晶片研磨機(見圖 2.1-5),已於年初安裝、測試完畢。目前我們研磨鈮酸鋰晶片僅需要兩個步驟,第一步使用鑄鐵盤搭配 $9\mu\text{m}$ 的氧化鋁研磨液對晶片進行研磨,除了消除晶片表面的刮痕,也調整晶片的厚度;第二步則使用拋光盤搭配化學拋光液對晶片進行拋光。目前晶片單面的處理時間,約需4~6個小時,晶片雙面拋光完成後,晶片的平整度約在 $3\sim 4\mu\text{m}$ 以下。



圖 2.1-5 精密研磨機 PM5。

2.1.3 光學量測儀器

對於鈮酸鋰晶體的組成及品質,我們目前自有的量測儀器為 UV-Visible-NIR 光譜儀及菱鏡耦合儀兩種光學量測儀器。以此兩種儀器,我們可快速得知晶體的組成分佈,並可據此對生長程序作改良。

2.1.3.1 UV-Visible-NIR 光譜儀(UV-Visible-NIR Spectrometer)

對於不同的光波長,各種物質皆會有相對應的吸收度。物質對光吸收度的量測,一般則是使用 UV-Visible-NIR 光譜儀或是 FTIR 光譜儀,前者可量紫外光到近紅外光的波長,後者則可量測近紅外光以上的波長。我們使用 UV-Visible-NIR 光譜儀(機型型號:JASCO-570,見圖 2.1-6)來量測鈮酸鋰晶片的穿透度及其

cutoff 吸收波長，其量測範圍可從 190nm (紫外光區) 至 2500nm (近紅外光區)。晶片穿透度的量測可以得知晶體的品質好壞，而晶片的 cutoff 吸收波長則與晶體的組成有密切的關係，可藉由吸收波長的變動來分析晶體中的組成分佈。



圖 2.1-6 JASCO-570 UV-Visible-NIR 光譜儀。

2.1.3.2 菱鏡耦合儀(Prism Coupler)

鈮酸鋰晶體具有雙折射(Birefringence)的性質，其中的 n_e (Extraordinary Index) 折射率對於鈮酸鋰晶體的組成，其變動值較為敏感，故可用於判別鈮酸鋰晶體的組成分佈。菱鏡耦合儀的原理，是使用光的全反射原理來量測晶片的折射率。我們使用 TiO_2 菱鏡 (具雙折射率，折射率約為 2.62~2.90)，並使用 He-Ne 雷射作為光源 (雷射光波長 632.8nm)。如圖 2.1-7 所示。



圖 2.1-7 菱鏡耦合儀。

2.2 實驗方法

2.2.1 原料配製步驟

- (i) 將氧化鋯、碳酸鋰及碳酸鉀原料粉末，置入箱型高溫爐中，以 100~110°C 的溫度乾燥 12~24 小時，以去除原料粉末中的水氣。
- (ii) 依據所需 LN 原料組成之不同，將乾燥後的氧化鋯、碳酸鋰及碳酸鉀粉末，各秤量所需重量。
- (iii) 依據所生長 SLN 晶體中需要之摻雜種類及摻雜濃度，秤量摻雜之原料粉末的重量。
- (iv) 將步驟(ii)及(iii)中秤量之粉末依需要混合，並置入適當大小的塑膠桶中，粉末以佔塑膠桶中體積的 1/3 到 1/2 為佳，我們使用 6 升體積的塑膠桶混合原料粉末。塑膠桶放置於乾式球磨機上，以轉速 180 rpm 滾動混合 24 小時以上。
- (v) 將均勻混合的原料粉末分批填裝於洗淨的橡皮袋中，每袋中填裝的粉料約為 160~200 g 左右。將內裝粉料的橡皮袋放入模具中，以油壓機壓錠，所施加壓力為 100 kg/cm²，施壓時間約為 3~5 分鐘，若每袋中所填裝粉料越多，則需要更多時間或更大壓力才能壓錠成形。使用橡皮袋的目的在於隔絕粉料與不銹鋼模具，以避免模具表面被刮傷，亦可避免粉料被污染。當粉料壓錠成形後，便將之退出模具外，將橡皮袋小心剪開即可得完整的塊料。
- (vi) 將步驟(v)中壓錠成形的塊料，置入箱型高溫爐中，升溫至 1000°C 燒結反應 24 小時，同時進行 calcine 及 sintering，則氧化鋯與碳酸鋰粉末便會進行固態反應，放出 CO₂ 並形成鋯酸鋰塊料。我們以此程序所製成的 LN 塊料，其中密度僅約 1.8~2 g/cm³，以鋯酸鋰固體密度 4.63 g/cm³ 看來，燒結塊料中的孔隙度(porosity)超過 50%。使用壓錠後的塊料進行燒結，可一次大量操作，同時不需要盛裝容器，在進行大量的原料配製時，較為方便並且效率較高。

2.2.2 原料填裝步驟

- (i) 架設進行晶體生長實驗所需之熱場，並將感應線圈調整至水平，線圈、白金坩堝及晶桿間調整為同軸，使溫場保持對稱。將白金坩堝調整至溫場中適當位置。
- (ii) 在坩堝中填入適當重量的進料組成之燒結塊料，使坩堝中之固體塊料在完全熔化後之熔液高度可以有 5~6 cm 左右。
- (iii) 使用中頻電源加熱白金坩堝，增加功率直至坩堝中固體塊料完全熔化，維持此加熱功率，並使熔液靜置 1~2 小時，使熔液中的氣泡消失。由於我們燒結的塊料，其緻密度低於 50%，所以填入坩堝中的固體塊料約會有 8~10 cm 高，而熔化之後僅有 5~6 cm 高，而熔液之中也會產生相當多的氣泡，需要時間靜待其消失。
- (iv) 待熔液中氣泡消失的差不多後，繼續維持同樣的加熱功率，同時坩堝以大於 1 cm/h 的速度下降，使熔化的原料以由下往上的方向單向凝固，以得到緻密的固體進料。由於鋰酸鋰的固體密度為 4.63 g/cm^3 ；液體密度則為 3.63 g/cm^3 ，而此相差甚多的密度差，會使得液體在快速凝固的同時，於凝固的固體內部產生許多大空腔，這些空腔在進行晶體生長的同時，會影響到熔液液面的位置及晶體生長中的穩定性，所以我們以單向凝固的方式去除固體進料中可能產生的大空洞。此外，單向凝固所使用的速度亦不可太慢，以避免凝固時發生組成偏析改變固體進料中的組成。
- (v) 待所有原料完全凝固後降溫。製備之固體進料的高度約為 5 公分高。
- (vi) 於白金坩堝中，固體進料的上端，填入適當重量的熔區組成之燒結塊料，使坩堝中之熔區塊料在完全熔化後之熔液高度可以有 4~4.5 cm 左右。
- (vii) 將白金坩堝置於溫場中適當位置，使用中頻電源加熱白金坩堝，增加功率直至坩堝中之熔區塊料完全熔化，維持此加熱功率，並使熔液靜置 1~2 小時，使熔液中的氣泡消失，並使熔液混合均勻。
- (viii) 待熔液中氣泡消失的差不多後，快速降溫使熔區熔液快速冷卻，完成原料填裝的步驟。

2.2.3 晶體生長及晶體回火步驟

- (i) 安裝熱場，並將感應線圈調整至水平，線圈、白金坩堝及晶桿間調整為同軸，使溫場保持對稱。
- (ii) 將白金直桶坩堝置於熱場中適當位置，使其中固體熔化時會從固體上端表面開始熔化。由於鈮酸鋰液體的密度較固體密度小了約 1/5 到 1/4。若坩堝內固體不是從表面開始熔化，則固體熔化時之體積變化極有可能擠壓坩堝，造成坩堝的嚴重變形。
- (iii) 將白金內坩堝安裝於熱場中，並儘量使內外坩堝兩者同軸，以避免直桶坩堝移動時接觸到內坩堝，造成兩者燒結在一起。
- (iv) 將子晶穩固安裝於晶桿上，再將晶桿安裝於熱場中。安裝時必須注意子晶是否垂直生長軸，並且為同軸旋轉(轉速設定為 6~10 rpm)。我們所使用的子晶為 CLN 單晶，子晶方向為 c 軸(即為<001>方向)或是 a 軸(即為<100>方向)。子晶於熱場中的初始位置，需距離晶體生長之設定液面約 8~10 cm，以避免升溫過程中，使子晶破裂或熔化。
- (v) 使用中頻電源加熱白金坩堝，慢慢增加功率，使坩堝中固體從表面開始熔化。維持加熱功率，並開始以 1 cm/h 速度上升白金直桶坩堝，使 LN 熔液漸漸流入內坩堝中，直至熔液與內坩堝上緣齊高時，停止坩堝的上升。
- (vi) 慢慢調降溫度，使熔液液面產生浮晶，再緩慢的增加溫度將浮晶熔化。當浮晶完全熔化時之溫度，則為適合子晶下種的溫度。子晶以 1~3 cm/h 的速度下降並接觸熔液液面，回熔子晶並維持約 30~40 分鐘，使秤重訊號到達穩定。
- (vii) 開始以設定的晶體提拉速度(0.2~0.6 mm/h)提拉晶體，並啟動秤重回饋系統進行晶體的闊肩生長。晶體的肩部生長長度約為 0.5~1 cm，在晶體闊肩生長至肩部長度約 2/3 到 3/4 時，開始將坩堝以設定的進料速度推升(0.05~0.12 mm/h)，進料速度的設定與白金直桶坩堝的尺寸、生長晶體的尺寸及晶體提拉速度有關。
- (viii) 待晶體之闊肩生長完成後，設定進入等徑生長階段。直至晶體生長至足夠長度後，停止坩堝的推升，並開始進入晶體收尾階段。晶體收尾至最後則會脫離熔液液面，這時候的秤重重量訊號會出現突降，此乃因為晶體脫離液

面時，晶體周圍的液體表面張力崩潰所致。當晶體脫離液面後，停止晶體的上升。

- (ix) 以 1~5 mm/h 的速度下降白金直桶坩堝，使白金內坩堝退出 LN 熔液之外。外坩堝總共約需下降 2.5~3 cm 左右。
- (x) 開始進入降溫程序，依據每次生長的條件不同，降溫時間約為 24~30 小時左右。長晶爐最後約可降溫至 250~300°C，之後則必須關閉電源，停止加熱，待系統自然降溫至室溫。
- (xi) 晶體於生長完畢後，為消除生長過程中所累積的熱應力(thermal stress)，需要將晶體進行高溫回火的程序。我們將晶體從晶桿上取下後，置於箱型高溫爐中，以 0.5~1°C/min 的升溫速度，將高溫爐升溫至 1000°C，維持此溫度 16~24 小時，再以 0.5~1°C/min 的降溫速度將高溫爐降回室溫下。待爐內溫度降至室溫下，便可將晶體取出進行後續的處理。
- (xii) 我們於晶體生長完畢後，常可在晶體表面見到白色的沈積物，此有可能為 Li_3NbO_4 的沈積，我們將晶體浸泡於氫氟酸溶液中 12~24 小時，晶體表面的白色沈積物即可自行剝落，同時，將晶體進行酸洗亦可除去晶體表面的缺陷及機械應力，防止晶體於切割時自表面缺陷處往晶體內部劈裂。

2.2.4 晶體定向步驟

- (i) 使用石英標準片，尺寸為 20 mm×20 mm×2 mm，晶片方向為 $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ ，配合三軸向固定座使用，校正 X-ray 定向儀中的角度。
- (ii) 將待測晶體以熱融膠(cement)黏著於方形陶瓷棒上，陶瓷棒的另一側再黏著於不銹鋼棒上，確定三者黏著緊密不會脫落。
- (iii) 將步驟(ii)中的不銹鋼棒側固定於三軸向固定座上，再將三軸向固定座置於 X-ray 定向儀的測量座上。
- (iv) 依據欲量測之晶體方向所對應的繞射角度 θ ，調整 X-ray 感測器至 2θ 的位置。如圖八所示為鈮酸鋰晶體之標準 X-ray 繞射角度圖譜。一般鈮酸鋰晶體需要知道兩個方向，a 軸方向及 c 軸方向。a 軸方向即為 $\langle 100 \rangle$ 方向，為圖 2.2-1 中之(300)面，其 X-ray 繞射角度 θ 為 $31^\circ 11' 58''$ ；而 c 軸方向則為 $\langle 001 \rangle$ 方向，為圖八中之(006)面，其 X-ray 繞射角度 θ 為 $19^\circ 28' 14''$ 。

- (v) 調整晶體的前後位置、水平旋轉角度及垂直仰角，直到得到最大繞射強度的角度為止，即為所求的晶體方向。

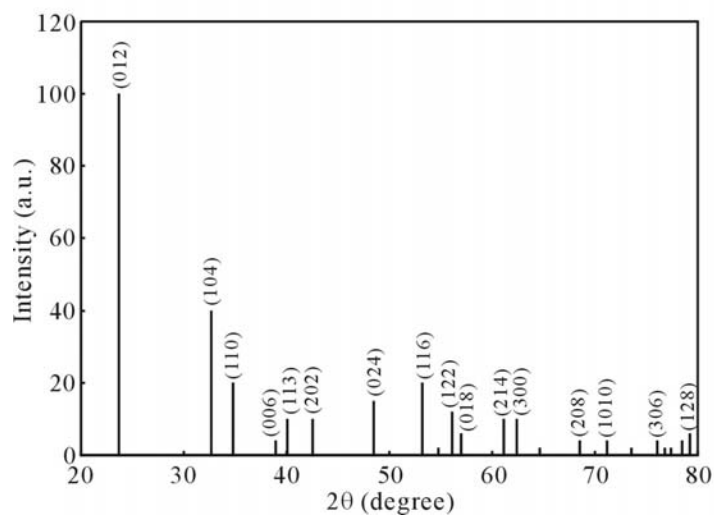


圖 2.2-1 鈮酸鋰之標準 X-ray 繞射圖譜。

2.2.5 晶體切割步驟

- (i) 將定向之晶體，連同三軸向固定座，一起由 X-ray 定向儀上，移至內緣切割機的樣品固定座上。
- (ii) 調整樣品固定座的位置，使晶體調整於切割機中之適當位置。
- (iii) 調整潤滑液的噴嘴，使潤滑液水柱可由上、下兩個角度噴射刀具與晶體接觸的部分。
- (iv) 設定欲切割的晶片深度、厚度、切割刀數、進刀速度及刀具的轉速。每切一刀約需 5~10 分鐘左右。
- (v) 對於切割完畢之晶體、晶片，將之加熱由陶瓷棒上取下，即可得到所需的晶片。殘餘於晶片上的熱融膠，則可用刀片將之刮除，再用丙酮將晶片洗淨。

2.2.6 晶片研磨拋光(lapping & polishing)步驟

- (i) 將切割得到的晶片，以熱融膠黏貼於玻璃片上。黏貼時需注意，晶片與玻璃片間盡量不要有氣泡存在，以避免晶片於研磨時脫落。黏貼完成並冷卻下來後，晶片與玻璃片間的熱融膠厚度約為 5~10 μm 。
- (ii) 將鑄鐵盤放置於 PM5 研磨拋光機的旋轉盤上，使用鑄鐵修整塊搭配粒徑為 9 μm 氧化鋁的研磨液，以 40 rpm 的轉速整平鑄鐵盤，整平後的鑄鐵盤盤面的平整度約在 2 μm 以下。
- (iii) 將步驟(i)中之玻璃片以真空吸引的方式固定在樣品座(jig)上，調整 jig 上的荷重至適當大小，再將 jig 放置於鑄鐵盤上，同樣搭配 9 μm 粒徑的氧化鋁研磨液，以 20~40 rpm 的轉速研磨晶片的厚度及晶片表面的平整度，jig 上具有千分表，可以得知研磨掉的晶片厚度。晶片研磨完畢後，可完全除去先前於切割中所在晶片表面留下的刮痕，而晶片的表面的平整度可達到 2 μm 以下。
- (iv) 晶片研磨完畢後，將鑄鐵盤由 PM5 研磨拋光機上取下，換上 PU 盤面的拋光盤，使用鑽石顆粒修整塊搭配去離子水，以 60 rpm 整平拋光盤，整平後的拋光盤盤面的平整度可達到 2 μm 以下。
- (v) 將研磨完成的晶片連同 jig 一同放置於拋光盤上，搭配 SF1 拋光液，以 30~60 rpm 的轉速拋光晶片，晶片拋光時所用的荷重要比研磨時所用的荷重大。晶片拋光完成後，晶片表面為鏡面，於顯微鏡下應看不到任何缺陷。
- (vi) 將玻璃片加熱以將其上的晶片分開，並換面後再黏貼於玻璃片上。加熱分離晶片與玻璃片前，必須先將拋光完成的晶片表面洗淨，晶片周圍則必須以刀片及丙酮，將玻璃片表面於研磨或拋光時殘留其上的顆粒及髒污清洗去除，以防止晶片換面黏貼時再度刮傷已拋光之晶體表面。
- (vii) 重複步驟(ii)~(v)，將晶片的另一面也進行研磨拋光。當晶片完成雙面拋光後，加熱玻璃片以取下晶片。加熱分離晶片與玻璃片前，也必須先將晶片周圍的玻璃表面清洗乾淨，以防止晶片取下的同時刮傷晶片表面。
- (viii) 雙面拋光完成的晶片，使用丙酮清洗晶片表面，以將晶片上的殘留熱融膠及有機物溶化洗去，隨後使用去離子水清洗晶片表面，再用拭鏡紙擦拭晶體，即完成晶片的製備工作。

2.2.7 晶片穿透度、吸收波長量測步驟

- (i) 使用 UV-Visible-NIR 光譜儀量測晶片的穿透度及吸收度。首先將光譜儀的電源開啟，並熱機 30 分鐘以上，待光源穩定後方可進行量測。
- (ii) 設定進行量測時所需之參數，包含量測波長範圍(range)、量測速度(scanning rate)、量測光寬度(beam size)、量測點間隔(data pitch)等。我們所用於量測的量測光寬度固定為 2 mm×5 mm，而其他參數則隨量測目不同而有所變化。對於晶片穿透度的量測，我們所量測的波長範圍從 300 nm 到 800 nm；量測速度設定為 100 nm/min；量測點間隔則設定為 1 nm。對於晶片吸收度的量測，由於其目的在於觀察晶片吸收波長(cutoff wavelength)的位置，所以量測範圍集中在 300 nm 到 450 nm 之間；量測速度為 20 nm/min；量測點間隔則為 0.1 nm。
- (iii) 參數設定完成後，便進行背景值的校正。校正完畢後的背景值變動應小於 0.5%。
- (iv) 將晶片固定於樣品固定架上，置入光譜儀中，便開始進行量測。量測完畢後，依據量測目的將結果存檔為穿透度數值或吸收度數值。
- (v) 對於 cutoff wavelength 的分析，我們還必須先測得晶片的厚度，然後將光譜儀所量出的吸收度除以晶片厚度，則可得到晶片的吸收係數(absorption coefficient)，藉由定義吸收係數的大小，便可得知相對應的波長值。

2.2.8 晶片折射率量測步驟

- (i) 使用菱鏡耦合儀量測晶片的折射率。首先將 He-Ne 雷射光源打開，並使其熱機 30 分鐘以上，帶光源穩定後方可開始量測。
- (ii) 將 TiO₂ 菱鏡以丙酮及拭鏡紙擦拭乾淨，特別是菱鏡與晶片的貼合面更需注意，不可有任何顆粒或纖維附著於其上，否則將會影響到菱鏡與晶片間的耦合。
- (iii) TiO₂ 菱鏡裝設於菱鏡耦合儀中，調整雷射光入射菱鏡的位置後，開始量測機器的背景值。
- (iv) 將待測晶片表面清洗乾淨，同樣的晶片與菱鏡貼合面上不可有任何顆粒或

纖維附著。使用 45~50 psi 的壓力，將晶片貼合於菱鏡上，越厚的晶片需要越大的壓力，才能夠使晶片與菱鏡耦合。

- (v) 選擇入射光模式(一開始設定為 TE mode，可切換為 TM mode)。開始量測晶片的折射率。TE mode 可量測晶片的正常折射率 n_o ；TM mode 可量測晶片的非正常折射率 n_e 。

2.2.9 晶體居禮溫度量測步驟

- (i) 將晶體依所需量測位置進行切片，晶片切片厚度約為 1~2 mm。將切下的晶片，以研磨機磨去晶片側邊表面約 0.5 mm 的厚度，再將晶片清洗乾淨，隨後以研鉢分別將晶片研磨成粉末。晶體表面於生長完畢後，常可見白色的沈積物分佈於晶體表面上，由於此沈積物可能會影響到晶片的整體組成，所以將之去除。
- (ii) 將晶體粉末送台大貴儀中心熱分析實驗室，進行 HT-DSC 量測。進行量測所使用的坩堝材質為白金，量測時之主要溫度範圍為 1150~1250°C，量測速度(scanning rate)為 5°C/min，在氮氣氣氛下量測。

2.2.10 晶體晶格常數量測步驟

- (i) 將晶體依所需量測位置進行切片，晶片切片厚度約為 1~2 mm。將切下的晶片，以研磨機磨去晶片側邊表面約 0.5 mm 的厚度，再將晶片清洗乾淨，隨後以研鉢分別將晶片研磨成粉末。
- (ii) 我們使用矽粉末作為繞射角度的校正標準，步驟(i)中之晶體粉末與矽粉末以 10:1 的重量比例混合均勻，再進行粉末 XRD 的量測。
- (iii) 使用粉末 XRD 量測鈮酸鋰晶格常數時，所使用的參數為：量測之角度範圍 2θ 從 39° 到 58°；量測速度(scanning rate)為 0.2°/min；量測值取點間隔(data pitch)為 0.002°。
- (iv) 我們將量測的 X-Ray 繞射曲線平移，使矽所造成的繞射峰與文獻值重疊，由此來校正鈮酸鋰晶體粉末的繞射峰角度，使用此校正過的 X-Ray 繞射角度便可換算出晶體的晶格常數。

2.2.11 晶體組成量測步驟

- (i) 將晶體依所需量測位置進行切片，晶片切片厚度約為 1~2 mm。將切下的晶片，以研磨機磨去晶片側邊表面約 0.5 mm 的厚度，再將晶片清洗乾淨，隨後以研鉢分別將晶片研磨成粉末。
- (ii) 將步驟(i)中之鈮酸鋰粉末配製成水溶液，我們使用 fusion method，此方法相較於一般所使用之高壓消化法(acid decomposition under the pressure)，更易於溶解鈮酸鋰固體，且所使用之酸液濃度可大大的減少，可避免因大量酸液所造成之量測誤差。首先將 LN 晶體粉末 100 mg 與 2 g 的硫酸氫銨混合，並加熱升溫至 300°C 以上，以使兩者完全反應成為熔融鹽。
- (iii) 待冷卻後加入 20 ml 的去離子水，溶化步驟(ii)中的熔融鹽，並將之轉移至 100 ml 的量瓶中。接著加入 10 ml 的濃硫酸、1 g 的酒石酸及 1 ml 的雙氧水，再加入去離子水至 100 ml，搖晃量瓶使瓶中液體均勻混合，完成 ICP 溶液的配製。
- (iv) 依照步驟(ii)、(iii)中配製 ICP 溶液的方式，但不加入 LN 晶體粉末。配製背景溶液(blank solution)。由於我們所使用的 ICP 溶液，其中含有高濃度的酸類及其他鹽類，相較於一般的水溶液的背景值，將有明顯的干擾，所以在配製標準溶液(standard solution)的時候，其必須具備相同的背景濃度，才能量出正確的待測濃度。
- (v) 將待測 ICP 溶液及背景溶液送清大貴儀中心，進行溶液中鋰、鈮、鎂或鋅離子濃度的量測。

2.2.12 矯頑電場量測步驟 (清華大學黃衍介老師實驗室)

對於矯頑電場的量測，我們與台大光電所彭隆翰教授及清大電機系黃衍介教授合作量測。量測之方式步驟則如以下所述。

- (i) 將生長之鈮酸鋰晶體依所需方向切片，並進行晶片之雙面研磨、拋光，所需晶片厚度約為 0.5~1 mm。
- (ii) 將晶片的兩面分別接上獨立的電解槽，使用 LiCl 水溶液作為電解液，以電解液銜接電極及晶片，以使晶片得以處於均勻的電場之中，如圖 2.2-2 所示。

(iii) 將晶片兩側通以直流電，並以線性增加的方式，由零開始增加所施加的直流電壓，同時並偵測此回路上的電流大小，當監測之電流發生變化時，所對應的電場大小即為受測鈮酸鋰晶片的反轉電場(如圖 2.2-3 所示)。

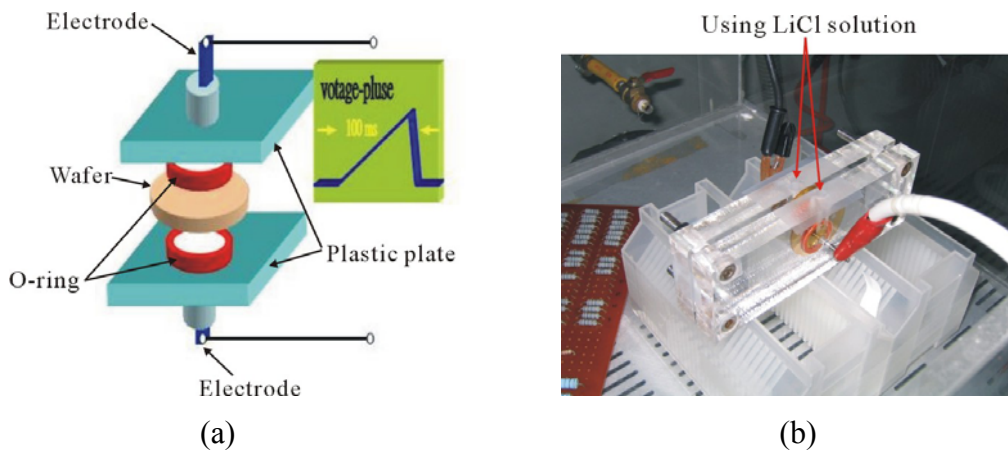


圖 2.2-2 矯頑電場量測裝置(黃衍介教授提供)。(a)示意圖；(b)照片。

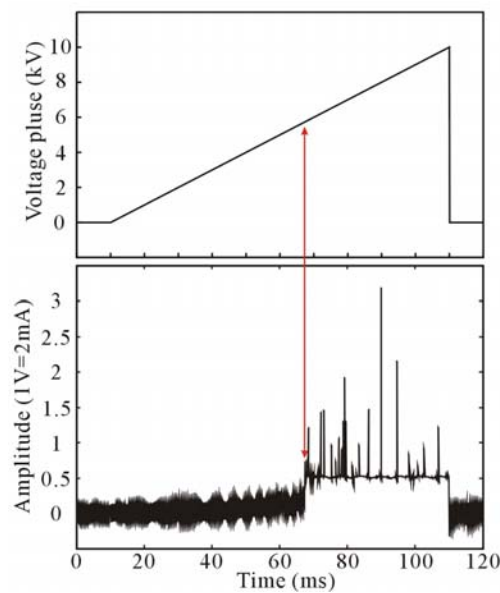


圖 2.2-3 矯頑電場量測中之施加電壓變化(上)及其電流監測結果(下)。雙向箭頭標示處為晶片中極性開始反轉之電壓，電場即為電壓除與晶片之厚度。

2.2.13 週期性鋰酸鈮晶體製作 (清華大學黃衍介老師實驗室)

利用電場極化法製造週期性鋰酸鈮晶體的過程，可分為兩大部分，第一部分利用黃光製程定義極化週期大小，第二部分利用高電壓設備將鋰酸鈮晶體做極化反轉，達成週期性準相位匹配的結構，製作流程如圖 2.2-4 所示。

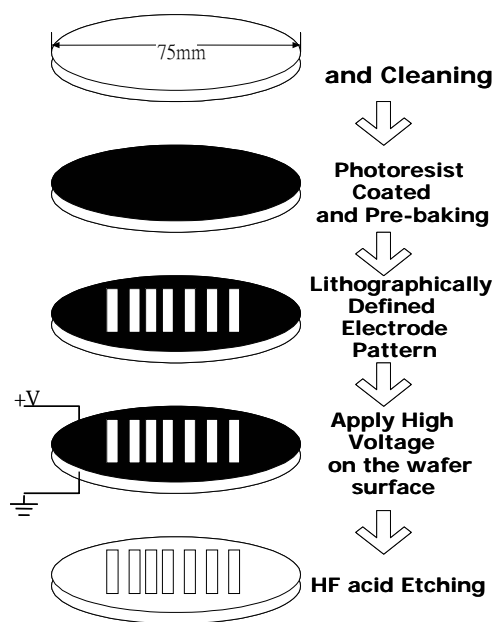


圖 2.2-4 週期性鋰酸鈮晶體製作過程。

2.2.13.1 黃光製程

黃光製程目的主要是定義出極化週期大小，而光阻同時還須有屏蔽電場的功能，故厚光阻是較佳的選擇，我們使用 AZ 4620 光阻，它可以提供 $10\mu\text{m}$ 的光阻厚度，同時具有良好的深寬比。由於在極化過程中會有外擴的現象，而非線性晶體擁有 50/50 區域比例，將會有最佳的非線性轉換效率，故光罩的設計須要考慮這個問題。

上光阻前須先將晶片做完整的清潔處理，除了確保曝光顯影過程可以正常外，若有不潔的顆粒殘留在晶片表面時，可能在高壓極化反轉過程，電場分佈不均，晶片會有碎裂的可能性。完整的清潔晶片表面後，利用圖 2.2-5 spin coater 機台，將 AZ 4620 光阻旋轉塗佈在晶片上，經過 55°C ，3 個半小時的軟烤過程，可以去除光阻內大部分溶劑、並固定光阻在晶片上。



圖 2.2-5 Spin coater 光阻旋轉塗佈機台。

在製作的過程中我們選用週期為 $30\mu\text{m}$ 來作為測試，利用圖 2.2-6 標準的 G-line 曝光機台做曝光動作，將光罩上的圖案轉移到鋰酸鈦晶片上，利用顯影液做一分鐘顯影，並用去離子水做定影的動作後，利用圖 2.2-7 光學式顯微鏡來檢視顯影後，光阻線寬是否與光罩設計相同，而圖 2.2-8 可以看出顯影後光阻圖樣，顏色較深的部分為光阻，顏色較淺的為顯影區域，需要注意光阻不可殘留在曝光區，否則硬烤過後光阻會有塌陷的問題。



圖 2.2-6 G-line 曝光機。



圖 2.2-7 光學顯微鏡。



圖 2.2-8 顯影後光阻圖像。

硬烤為黃光製程最後一個步驟，使的光阻固化更完全，硬烤過程我們加溫至 165°C ，總共時間須費時 16 個小時，軟硬烤的過程，皆使用烤箱，雖然加熱效率較慢，但卻有熱度均勻的優點。在硬烤過後的鈦酸鋰晶體會有電荷累積的現象，也可能發生產生磁性的現象，這些現象會導致極化過程失敗，此時不宜直接進行極化，應採用導電材料將其上累積之電荷移除。為了節省時間，通常在硬烤完畢的自然降溫時段，在晶體表面覆蓋一層導電板，待其自然降溫至室溫後，即可將累積電荷完全移除，其間耗時約 7 小時。

2.2.13.2 極化反轉

施加一外加電場超過鉬酸鋰晶體之矯頑電場，使得極化發生反轉，而形成週期性準相位匹配結構是最後的目標，而由於鉬酸鋰晶體之矯頑電場與 Li:Nb 的比例有關，首先便需找出化學當量鉬酸鋰晶體(SLN)的矯頑電場大小，才能施加正確的外部電場，若外部電場過大，則外擴過於嚴重，會全部合併成同一極化方向，若外加電場太小，則不足以讓極化反轉，由圖 2.2-9 我們可以看到極化過程的示意圖。

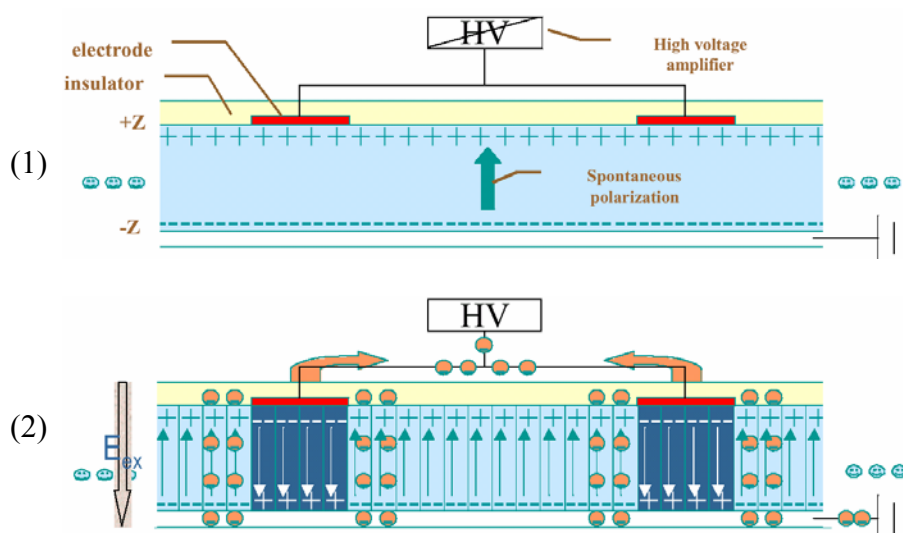


圖 2.2-9 PPSLN 晶體極化過程示意圖。

根據史丹福大學 Byer-Fejer 研究群的成功經驗，用來製作週期 $30\mu\text{m}$ PPSLN 晶體所使用的最佳電極為使用 LiCl 溶液的液態電極，將硬烤過後，光阻線寬正確之晶片，封浸在 LiCl 溶液中，此項工作須使用一特製之壓克力夾具才能達成，此夾具內有兩個 O-ring 防止 LiCl 溢出，並隔絕邊緣之電場躍過晶片，形成短路，而晶體上下側之溶液各接電壓放大器之正極與負極，如圖 2.2-10;11 所示。

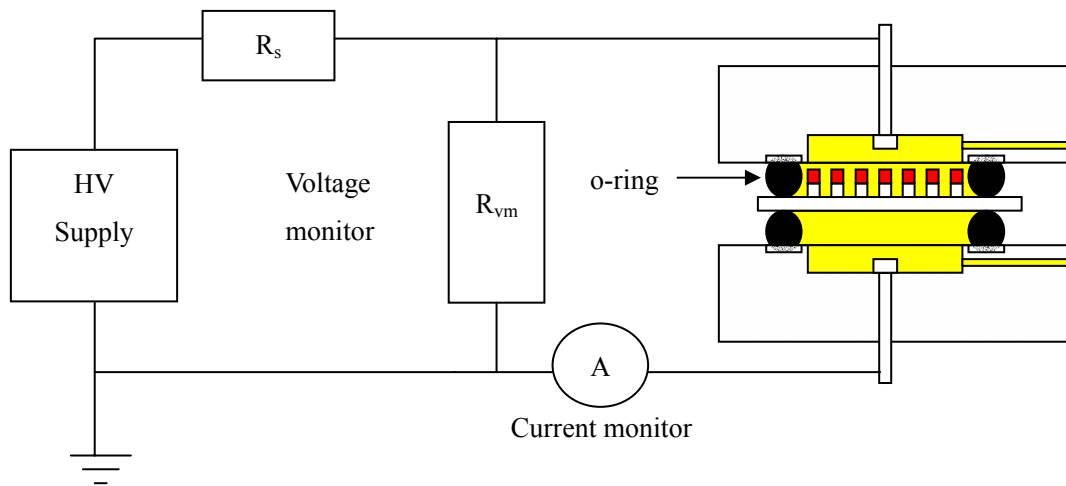


圖 2.2-10 PPSLN 極化系統裝置示意圖。

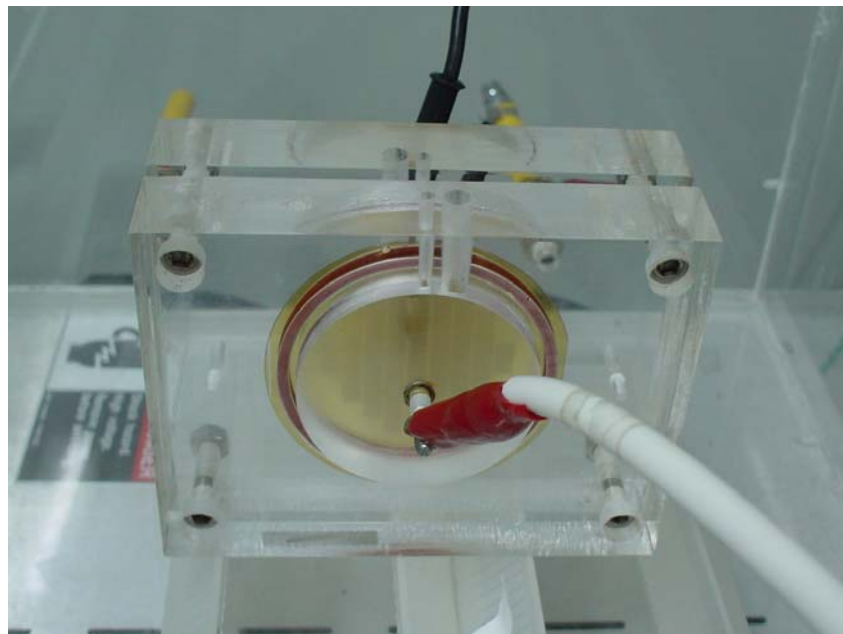


圖 2.2-11 PPSLN 極化系統夾具。

除了必須施加超過 coercive field 的電場之外，極化時所需要的電流也是另一重點，此項輸入電流的大小，必須足夠讓偏極電荷(polarization charge)由晶體的一邊移動到晶片的另一邊，對於鈮酸鋰而言，偏極電荷密度約為 $\sigma_{ps} = 78\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，假如極化面積為 A ，必須傳送的電荷數量為 $Q = 2 \times \sigma_{ps} A$ ，其中的 2 倍是因為必須反轉偏極電荷的符號，利用電流監測圖形對時間做積分，便可監控傳送電荷數量。

製作 PPSLN 時先確認晶體的 coercive field 大小，量測的方法是在鈮酸鋰晶片上加一逐漸增大的反轉電場，當所加電場超過矯頑電場時，我們便可以觀察到由於反轉晶格所產生的電流。在測試矯頑電場時，我們施加一電場如圖 2.2-12 中的紅色曲線，在 50mS 時間內，電場線性的從 0V/mm 上升到 3kV/mm，在 50mS 到 100mS 時間內再從 3kV/mm 回到 0kV/mm，而圖 2.2-12 中的另一條白色的曲線，為通過晶片的電流值大小，我們可以發現，在外加電場為 1.8kV/mm 時會有電流通過晶片，故 1.8kV/mm 為化學當量鈮酸鋰晶體(SLN)的矯頑電場，再來使用此電壓值用於上光阻之晶片用以做 PPSLN。

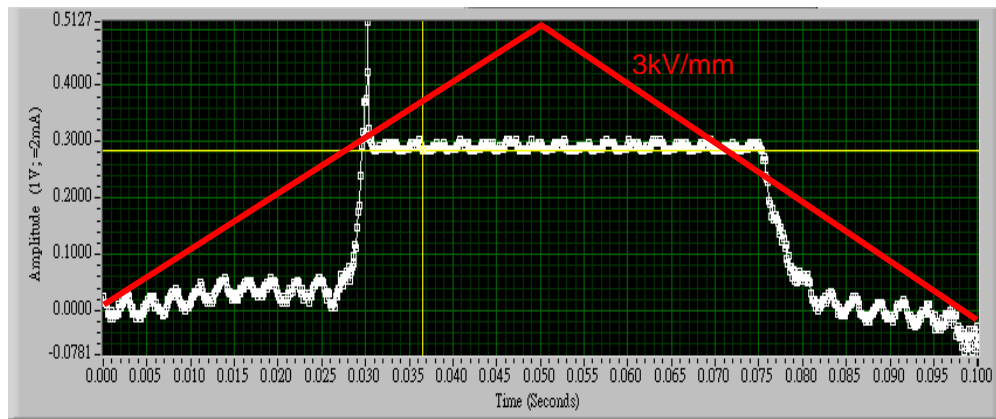


圖 2.2-12 矯頑電場測試波形。

第三章 第一、二年度計畫執行成果

3.1 第一年度執行成果

第一年度之計畫執行重點在於區熔提拉製程的建立，以及基本晶體評價技術的建立。

3.1.1 CLN 晶體生長

第一年度的計畫執行重點之一，在於進行區熔提拉技術的建立，並用於生長 CLN 晶體。由於區熔提拉法所需的熱場設計，相較於傳統柴氏提拉法有相當大的差異，所以在計畫執行之初，我們著重於熱場建構及改進，圖 3.1-1 為不同的熱場設計概念，其中圖 3.1-1(a)的坩堝整體皆有保溫，造成熔區長度過長，此將會造成區熔的組成控制效果較不明顯；圖 3.1-1(b)則僅於熔區周邊加以保溫，以這種熱場設計可有效控制熔區的長度。

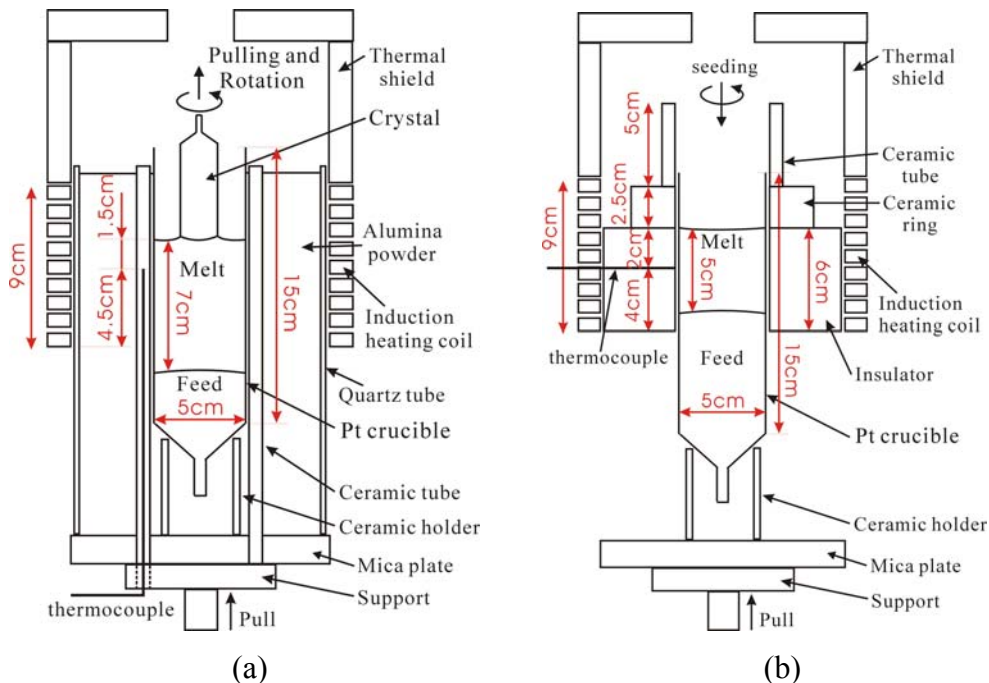


圖 3.1-1 (a)坩堝整體皆加以保溫，造成熔區過長；(b)僅於熔區部分加以保溫，可有效控制熔區長度。

在使用區熔提拉法生長 CLN 晶體的過程中，我們發現，固體進料的製備方式會影響到晶體生長過程中的熔區穩定性。若所製備的固體進料中含有大型孔洞，則當這個孔洞於晶體生長過程中進入熔區時，則會對液位造成影響，使液位發生突降，或者此氣泡被包覆進入晶體中。所以我們選擇使用單向凝固的方式，將坩堝中熔融的鈮酸鋰原料由底部向上單向的凝固，以製備更為緻密的固體進料。然而儘管固體進料中已無大型的孔洞或是氣泡，但當固體進料融化進入熔區中時，仍會產生許多微小的氣泡，當這些氣泡接觸到晶體生長界面，則會被包覆進入晶體中，如圖 3.1-2 所示，我們可以發現，晶體的內部聚集了許多的微小氣泡，可見得固體進料在經過單向凝固後，其中雖沒有大型孔洞，但仍有許多的微小孔洞分佈於固體進料中，並隨著坩堝上升進入熔區中，最後被帶到晶體與熔液的固液界面而被包覆進入晶體中。另外由於氣泡都是集中在晶體的中間部位，晶體表面則非常平滑，所以晶體與熔液之固液界面應該凹向固體，所以氣泡才會被包入固體中。於是我們在晶體生長系統中，引入了內坩堝的設計，如圖 3.1-3 所示。

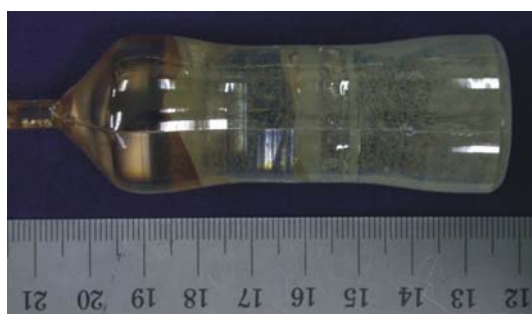


圖 3.1-2 晶體中具有氣泡包覆現象之 CLN 晶體。

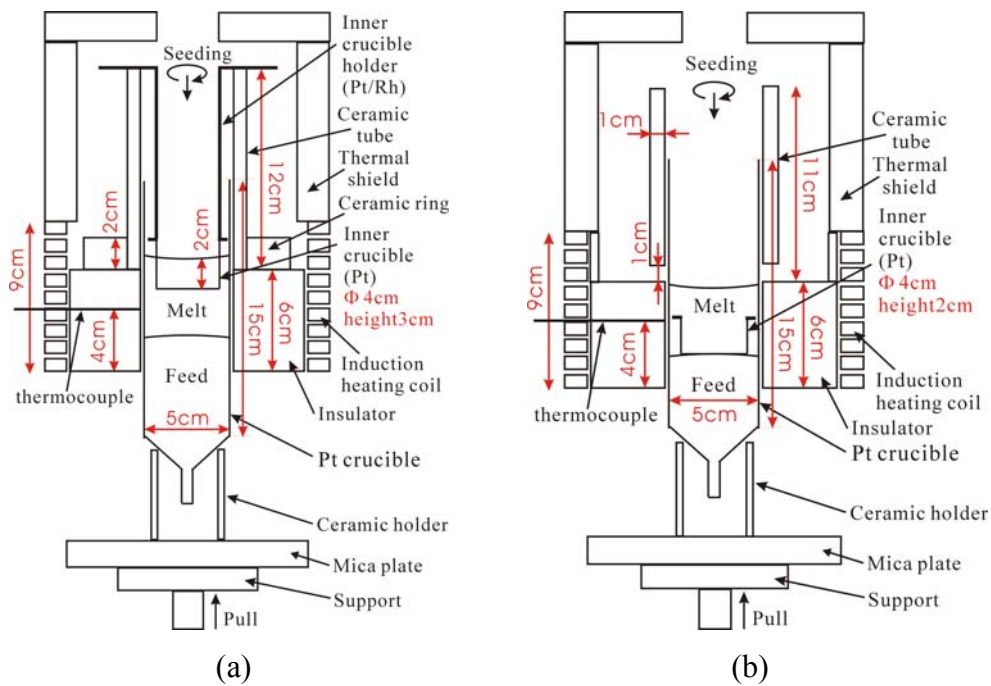


圖 3.1-3 引入內坩堝設計之熱場設計。(a)固定式內坩堝；(b)沉入式內坩堝。

比較固定式及沉入式兩種內坩堝設計，首先在固定式的設計方面，由晶體生長實驗的結果，我們可以知道，內坩堝壁突出液面的部分會影響到晶體的生長，當晶體直徑縮小時，晶體的直徑並不會隨著液面的上升而變大，直到液面蓋過內坩堝之後，液面的溫場改變，而液面又過高導致溫度過低，所以晶體便突然的快速長大。由晶體生長實驗的結果，我們可以確認，固定式的內坩堝確實會影響到生長過程的溫場變化。而對於沈入式的內坩堝，雖內坩堝本體不會影響到溫場的分布變化，然而在晶體生長完畢後，如何取出沈在熔液中的內坩堝則是另一個需要考慮的問題，此外，沈入式內坩堝在生長實驗開始時，其沈入熔液中的過程中容易偏移，特別是對較大的坩堝時，影響更是明顯。所以在評估兩種內坩堝形式的優劣後，我們決定使用固定式內坩堝。

如同上一段所述，固定式內坩堝會影響到晶體生長過程中的溫度分佈變動，因而我們必須針對熱場設計，不斷的進行修正及試誤，以控制所生長之晶體的直徑。對於晶體的直徑控制所需的溫場分布，則需增加在生長界面處之溫度梯度，而由熱場的改良及適當的起始生長液面位置，晶體的直徑變動確可有效的降低。然而由於此適當的生長條件並不容易確實達到，包括溫場的安裝、起始液面位置的調整，在不同的晶體生長實驗中，往往都會有些許的差異，而這些差異即足以影響到晶體的直徑控制成果。圖 3.1-4 即為 ZLCz 法所生長之 CLN 晶體，我們可

以發現，所生長晶體的直徑幾乎皆呈現一路縮小的趨勢，若要單靠熱場設計控制晶體直徑較為不易，且隨著晶體的直徑發生明顯變動，晶體生長的液面位置也看的出有明顯的變動。為此，我們也嘗試使用固定生長液面的方式生長 CLN 晶體，我們可以發現，當熔液液面位置變動幅度僅有 2 mm 時，晶體的直徑變動幅度約在 6 mm 左右，如圖 3.1-5 所示，即為以控制生長液面位置之控制方式所生長之 CLN 晶體。

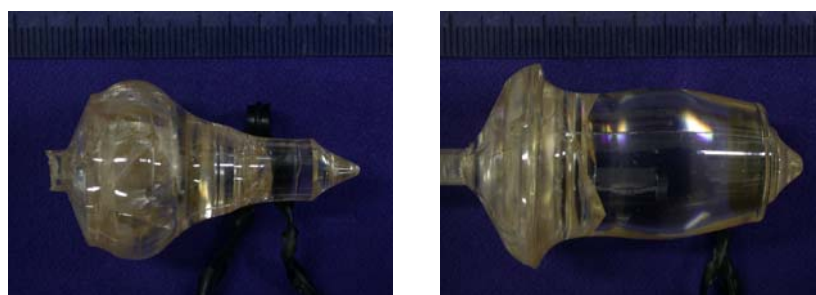


圖 3.1-4 ZLCz 法生長之 CLN 晶體。

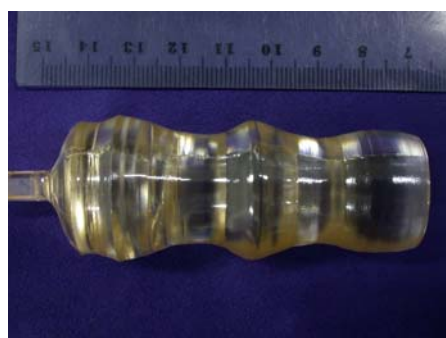


圖 3.1-5 以液面控制方式所生長之 CLN 晶體。

就晶體生長技術，我們進行溫場的設計及實驗，經由不斷的修改及試誤，我們針對系統中最大的問題--氣泡包覆的問題，使用單向凝固製備進料，並加入內坩堝以阻隔氣泡進入晶體。而針對熱場的設計，若單以溫場控制，對於完全等徑的生長仍有一段距離。其最主要的問題在於，坩堝本身為加熱源，所以隨著晶體的生長，坩堝本身生成的熱不易散掉，導致熱場的設計更為困難。對於晶體的直徑控制方面，我們則進一步使用秤重系統來輔助生長，藉由晶體重量變化的監測，可直接反映出晶體的直徑變化，我們更進一步將此重量訊號變動，用於回饋控制晶體的生長，以達到晶體等徑生長及晶體生長程序自動化的目的，使用秤重

訊號控制晶體生長之初步生長結果，晶體直徑 1 吋、長度 4 吋，晶體的直徑變動大小約為 4 mm。在進行生長實驗的時候，我們也發現，為了避免晶體於降溫的過程中發生劈裂，而將生長系統的保溫加強之後，晶體的外型常常會在晶體生長一段時間之後，由圓形變為橢圓或是略為成三角形的形狀，當這種狀況一旦發生，則晶體形狀將不會再恢復成圓形，而且晶體實驗常常需因此終止，對於這個問題，往後我們也必須在生長系統的保溫設計與生長的溫梯設計間取得一個平衡點。

3.1.2 晶體評價技術

3.1.2.1 晶體後續處理步驟

於第一年度計畫執行時，我們所用於進行晶體切割之設備為線切割機，而晶片之研磨則使用晶片研磨機，並嘗試使用不同之研磨步驟進行晶片研磨。

3.1.2.2 晶體定向及切割

我們所生長的鈮酸鋰晶體其方向為 c 軸方向（即 $\langle 001 \rangle$ 方向），然而由於子晶的安裝常會有些許的偏差，使得生長的晶體會有約 1° 左右的偏差。所以生長完的晶體需要重新定向再做切割，切出來的晶片才有利用的價值。

我們使用 X-Ray 定向儀將晶體 c 軸方向定出，再使用線切割機對晶體做精密切割。我們使用不鏽鋼裸線（線徑 0.05"）搭配氧化鋁粉（粒徑 $9\ \mu\text{m}$ ）配製的切割液切割晶體，1"直徑的晶體其切割速度約為 30 min/刀，一條切割線約可切 5 刀（切割 1"直徑的晶體）。切割所得的晶片方向偏差在 0.01° 左右。

3.1.2.3 晶片研磨拋光

晶體表面的平整度會直接反映在光學性質及介電性質的量測上，所以拋光品質的優劣影響實驗數據甚巨。為了能夠快速製備可供量測的晶體，研磨拋光有兩個主要的改良方向。第一，如何將表面粗糙度降到可供量測的範圍；第二，如何

在最短的時間內，製備晶體樣品。

由過去的經驗，我們首先使用研磨拋光機及拋光專用砂紙，搭配鑽石膏、甘油及拋光布。先利用#100、#320 砂紙將晶體拋薄至所需的厚度，再用#600、#1200、#2000、#4000 砂紙拋光晶體表面。再利用鑽石膏拋光至可供光學量測的粗糙度，即可製備所需的晶體樣品。但是，這樣的流程曠日廢時，平均一片晶體樣品需要 7 個工作天。於是如何將研磨拋光所需的時間縮短，就是主要的改進目標。針對砂紙拋光的缺點，我們提出三點看法：第一，砂紙表面上的顆粒在拋光半個小時內就被晶體刮起，接下來的時間，晶體在失去效用的砂紙上空轉；第二，砂紙顆粒粗細均勻度不夠或紙面不夠平整，容易造成深度較深的大刮痕，影響表面品質；第三，對於#1200 以上的砂紙，用觸覺不易判斷砂紙是否仍有功用，影響更換砂紙的時機。以上缺點造成研磨拋光的時間大為增長，工作效率降低，此皆由於砂紙造成。所以必須提出另一種替代品方能解決問題，改善製備流程。

我們提出的對策如下，使用微米及次微米大小的氧化鋁粉混合甘油和水，製備拋光液。再引入鑄鐵盤，在鑄鐵盤上使用適量的拋光液可以進行快速的拋薄及拋光。使用的氧化鋁粉有 $9\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 等。每次使用一種粗細大小的氧化鋁粉混合甘油及適量的水。視拋光的情況而定，約兩個小時可更換另一更小的氧化鋁粉。利用此種方式，可以大大的縮減拋光的流程，且表面品質足供量測。很明顯的，利用氧化鋁粉可以克服砂紙的三項缺點。

前後方法比較如下：

	砂紙	鑽石膏	拋光液(氧化鋁粉)
表面品質	容易出現大刮痕	良好	良好
潤滑液	水	甘油	甘油與水
操作簡易度	簡單	簡單	繁瑣
機械操作	可機械化	人工	可機械化
花費	較低	較高	較高
拋薄時間	12-13 hr		2-3 hr
拋光時間	8 hr/#砂紙	2 hr/#鑽石膏	2 hr/# μm 氧化鋁粉
總共製備時間	約一週(搭配使用)		約兩天

表 3.1 拋光粉優缺點比較。

在經過以上的物理研磨拋光程序後，我們最後使用化學拋光液進行化學機械研磨，將晶片表面做最後的處理。

3.1.3 晶體量測

3.1.3.1 UV-Visible 量測

我們使用 JASCO-570 UV-Visible-NIR 來量測晶體的穿透度及 cutoff。

■ 穿透度

晶體的品質分析，其最簡單的方法就是使用晶體的透光程度來判斷，當晶體可以一眼望穿且其後面的影相清晰可辨，而內部無肉眼可見的明顯巨觀缺陷，則其具有一定水準的品質。

我們將生長的晶體切成晶片，將之研磨拋光到厚度為 2 mm，研磨顆粒使用至 0.3 μm ，使用 JASCO-570 來量測晶片的穿透度，圖 3.1-6 為純 CLN、含 1 mol% MgO 摻雜 CLN、含 5 mol% MgO 摻雜 CLN 晶片的穿透度量測結果。

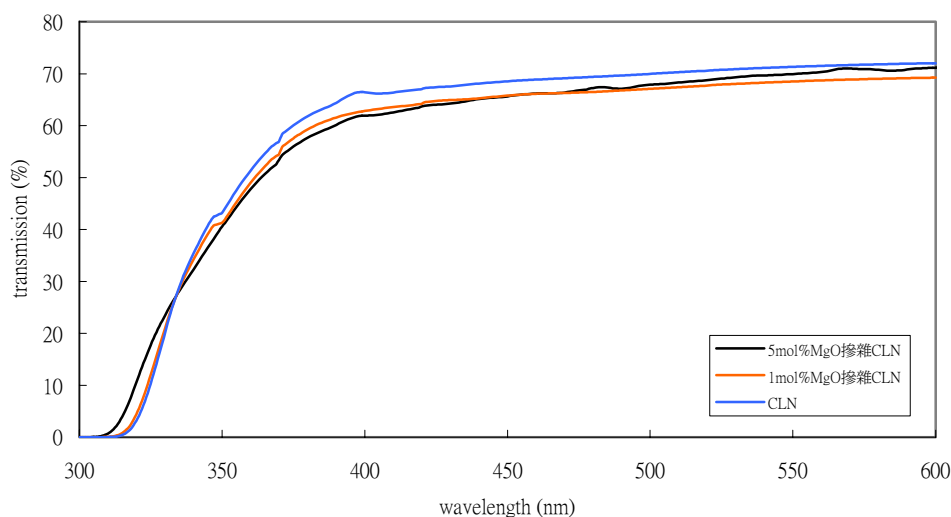


圖 3.1-6 鈮酸鋰晶片之穿透度量測結果。

在圖 3.1-6 中，我們可以看出 CLN 晶片(純的、MgO 摻雜的)的穿透度都在 70%附近，與文獻比較值約在 70~72%相差不多。

■ Cutoff

在文獻中所發表的 cutoff 波長值，是使用晶片在吸收係數(absorption coefficient)為 20 cm^{-1} 時對應的光波長為其 cutoff 值。在 JASCO-570 機器中，其吸收度背景值約為 4，所以欲得到吸收係數在 20 cm^{-1} 處對應的光波長，必須將受測晶片的厚度減小至 2 mm 以下。所以我們用來量測 cutoff 的晶片厚度為 1.5 mm。

圖 3.1-7 為鈮酸鋰晶體中 Li_2O 含量變化對 cutoff 的影響。圖 3.1-8 則為 MgO 摻雜濃度對於 cutoff 的影響。

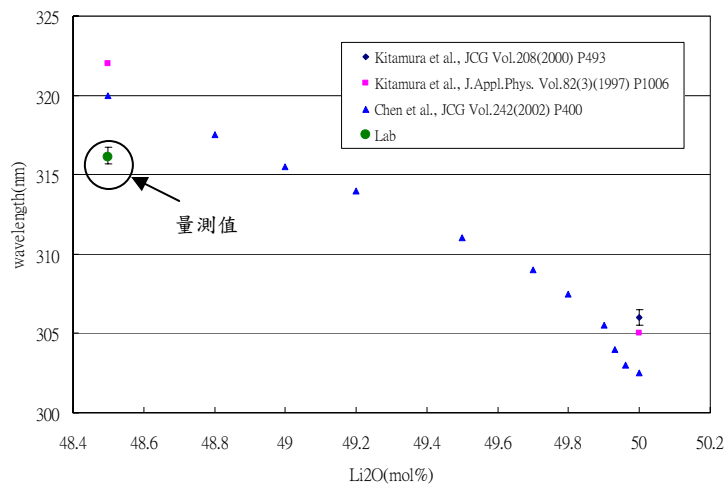


圖 3.1-7 不同組成之鈮酸鋰之 cutoff 變化。

當鈮酸鋰組成由 CLN 偏移至 SLN 時，cutoff 將會由 316nm 逐漸降低至 305 nm。我們的純 CLN 晶體的 cutoff 在 316.1 nm 與文獻值一致，而當加入 MgO 摻雜時，cutoff 會漸漸地降低，1 mol% MgO 之 CLN 為 315.1 nm；5 mol% 之 MgO 為 309.3 nm。

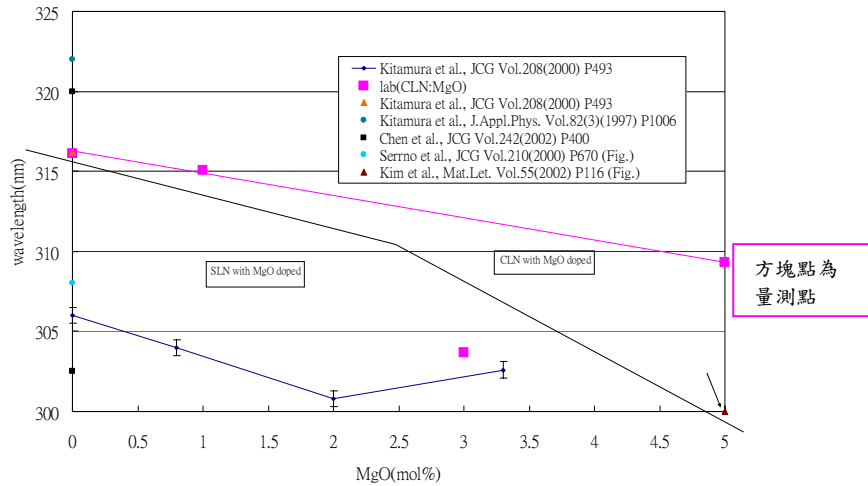


圖 3.1-8 MgO 摻雜濃度對鈮酸鋰晶體之 cutoff 的影響。

3.1.3.2 晶片折射率量測

我們使用菱鏡耦合儀（prism coupler）量測鈮酸鋰晶片的折射率，鈮酸鋰晶體經過切割、研磨、拋光後，便可使用菱鏡耦合儀來量測晶體的折射率。

菱鏡耦合儀的基本原理，是使用全反射的原理，當光從高折射率物質中進入低折射率物質中時，在全反射發生的角度前後所量測的訊號值會有明顯的變化，藉此來計算待測樣品的折射率。

鈮酸鋰晶體具有雙折射的性質，即其 n_o （ordinary refractive index）及 n_e （extraordinary refractive index）不同，其中 n_e 對於晶體中鈮鋰比的變化會有較明顯的改變，而 n_o 的變化則較不明顯，另外，隨著晶體中摻雜種類及濃度的改變，也會影響晶體的折射率。而且由於此方法所需要的量測時間較短，一個讀值約需 30~60 sec 的時間，而且量測點很小，所以我們可以量測同一晶片上不同的位置而可以知道晶體中徑向組成分佈的均勻性。只是由於使用菱鏡耦合儀時，對於晶片表面的平坦度要求較高，所以在準備晶片時必須較為注意。圖 3.1-9 即為我們所生長的鈮酸鋰晶體的折射率量測值與文獻值的比較。

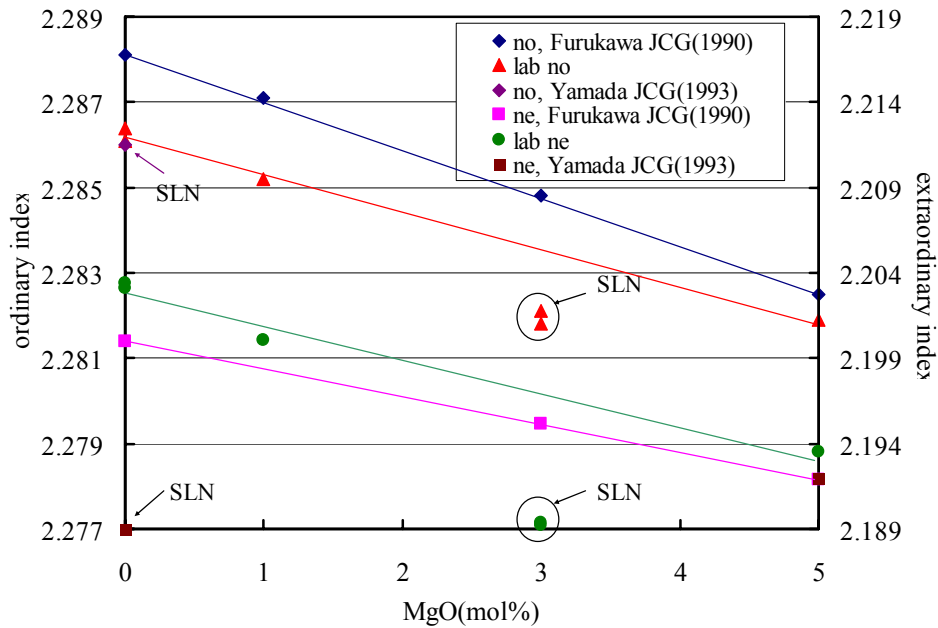


圖 3.1-9 鈮酸鋰晶體之折射率。

3.1.3.3 居禮溫度量測

鈮酸鋰在常溫下的晶格結構是 trigonal，所以在常溫時鈮酸鋰會具有不對稱中心及非線性光學性質，然而將鈮酸鋰加熱到其居里溫度以上時，晶體結構將會轉變為 cubic 而喪失其自身極化及非線性光學性質。

我們將所生長的鈮酸鋰晶體，取部分研磨成粉末，送台大貴儀中心做高溫 DSC 量測，量取鈮酸鋰的相轉變溫度。

鈮酸鋰的居里溫度(Curie temperature)會隨著組成中的鈮、鋰比的不同，或其中摻雜濃度的不同，而明顯地改變。當鈮酸鋰中的 Li_2O 含量增加，其居里溫度會隨著增加；而當摻雜(如 MgO 、 ZnO)的濃度增加時，則其居里溫度也會跟著增加。圖 3.1-10 為純鈮酸鋰的居里溫度隨 Li_2O 含量之變化。圖 3.1-11 為 CLN 中 MgO 含量對於居里溫度之影響。

以居里溫度計算純鈮酸鋰中之組成，其最常使用的公式就是 O'Bryan equation，我們所生長的 5 顆純 CLN 晶體，量測居里溫度後換算所得的組成皆高於原本預計的 48.5 mol% Li_2O ，但若將 DSC 量測的誤差及不同文獻間的差異一起考量，則我們的量測值仍算合理，與文獻值相比也很一致。

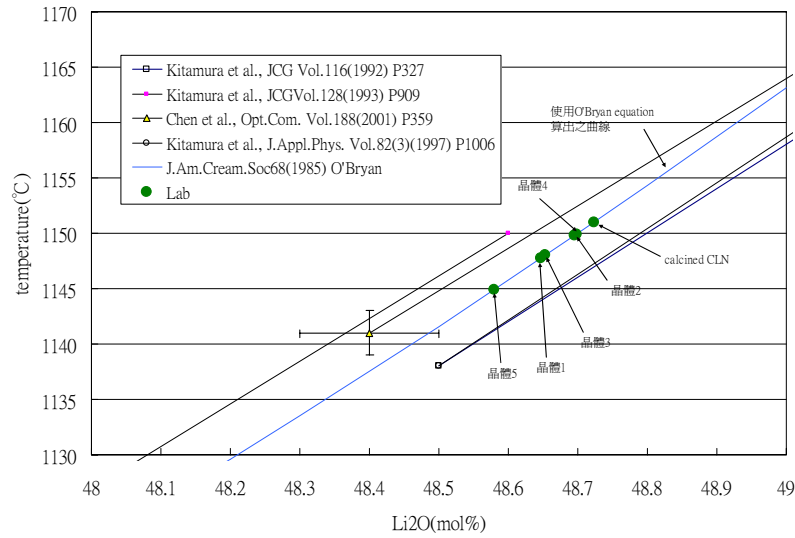


圖 3.1-10 LN 組成對居里溫度之影響。

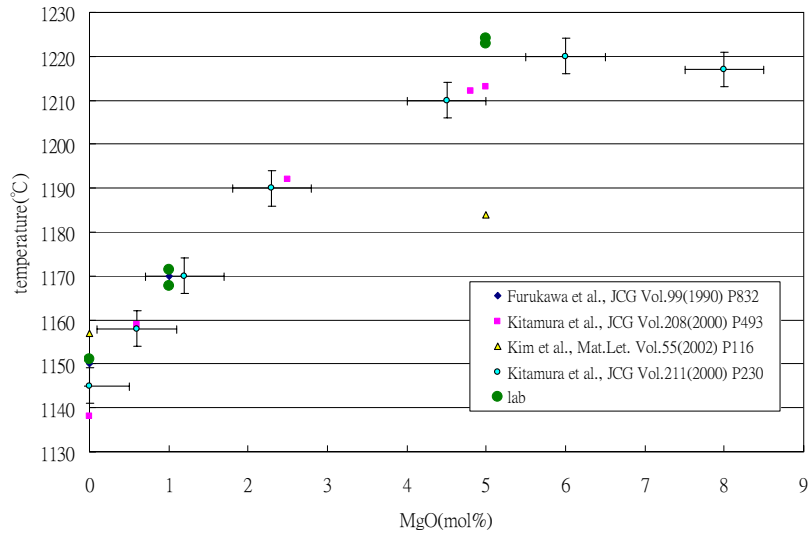


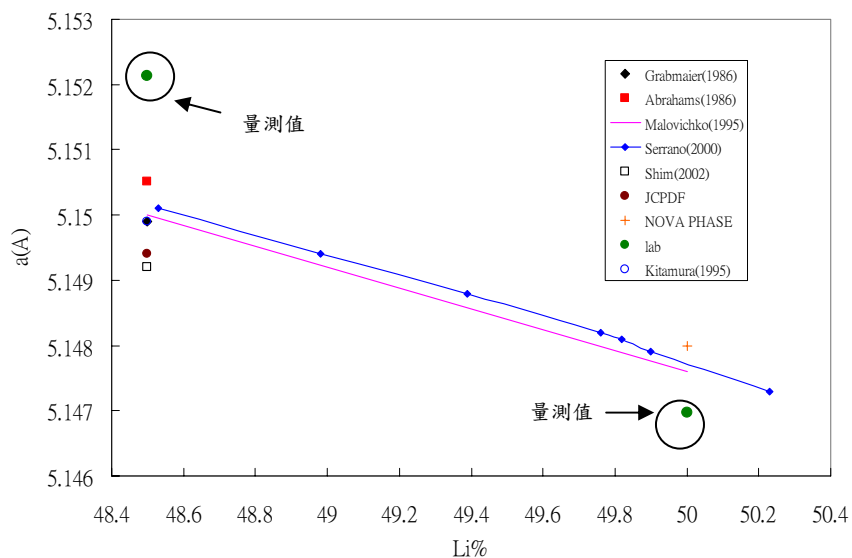
圖 3.1-11 CLN 中 MgO 濃度對居里溫度之影響。

3.1.3.4 粉末 X-Ray 量測

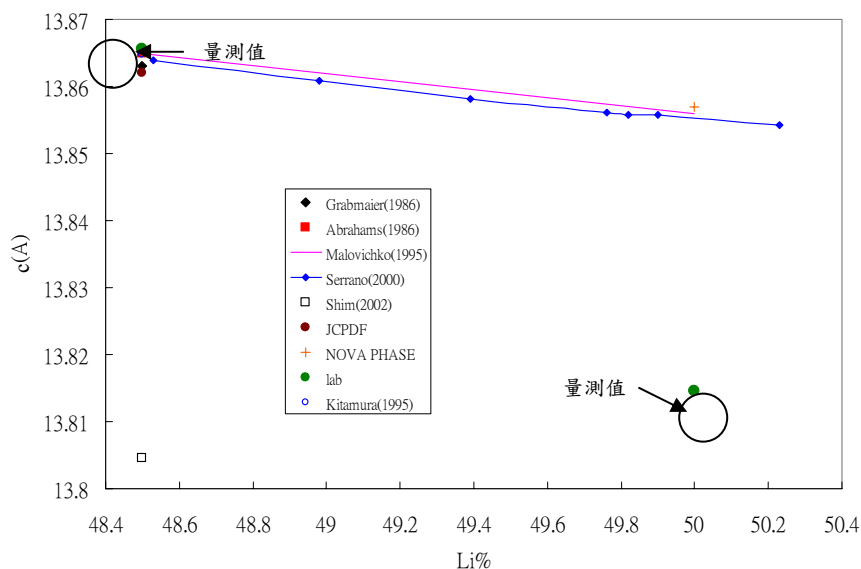
鈮酸鋰晶體的晶格常數會隨著晶體本身的組成的改變而有微小的變化，在文獻上也常常有人使用晶格常數來分析鈮酸鋰晶體中的組成變化。文獻中純 CLN 晶體的晶格常數 $a = 5.1499\text{\AA}$ ； $c = 13.864\text{\AA}$ ，而純 SLN 晶體的晶格常數 $a = 5.1482\text{\AA}$ ； $c = 13.857\text{\AA}$ 。晶格常數的量測，我們是使用粉末 XRD (powder X-Ray Diffraction) 來量測晶體粉末的繞射角度。

我們使用矽粉末作為繞射角度的矯正標準，將待測粉末與矽粉末以 10 : 1

的重量比例混合均勻，再進行 XRD 的量測。我們將量測的 X-Ray 繞射曲線平移，使矽所造成的繞射峰與文獻值重疊，由此來校正鈮酸鋰的繞射峰角度，使用 X-Ray 的繞射峰角度便可換算出晶體的晶格常數。



(a)



(b)

圖 3.1-12 鈮酸鋰的晶格常數 (a) a-axis ; (b) c-axis。

然而，當使用來計算晶格常數的繞射峰數目不同時，所運算出的晶格常數常會有些微的變動，在不同的研究團隊間所得到的結果也常有很大的差距，所以目前晶格常數的量測並不適合用來判斷晶體的組成成分。

3.1.3.5 晶片 Poling 及其 coercive field 量測

晶片 Poling 之裝置如圖 3.1-13 所示，取兩面拋光之 0.5 mm 晶片，夾在兩塊鐵氟龍液態電極中間，以飽和食鹽水為電解液，接上高電壓作區域的極化反轉，由給定電壓和偵測到電流的關係來計算矯頑電場（Coercive field）及內建電場（Internal field）。

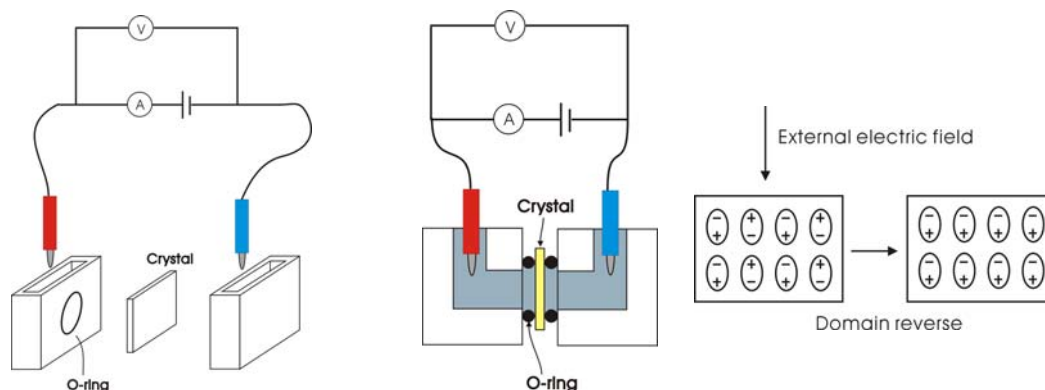


圖 3.1-13 晶片 Poling 裝置及 Poling 示意圖。

由於我們的晶體大部分是 multi-domain，因此要量測 Coercive field 前，需先任取一面做一次 poling，確定先將電極範圍內的區域全部變成 single domain，才能正式開始量測。這個步驟所得到的並不是晶體的正向或反向反轉電場，其值的大小會隨 poling 區域內兩個不同 domain 所佔有的面積而改變。

由於我們的晶體在生長過程中並沒有作極化處理，所使用子晶的極化方向也未定向，切割下來的晶片只能知道是在 Z 軸上，但是哪一面是 +Z 或 -Z 並不知道。如要藉由 poling 來求得 Coercive field，需要將同一片晶片兩面方向都做一次 poling，最後得到兩個反轉電場，大的值為正向反轉電場，即 Coercive field，小的值為反向反轉電場，由兩個的差即可算出晶片的 Internal field 圖 3.1-14。

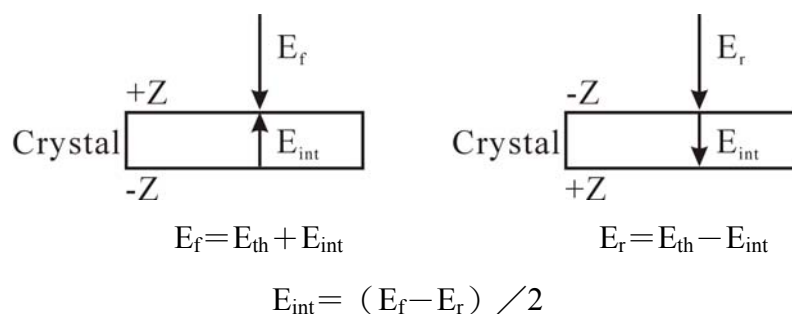
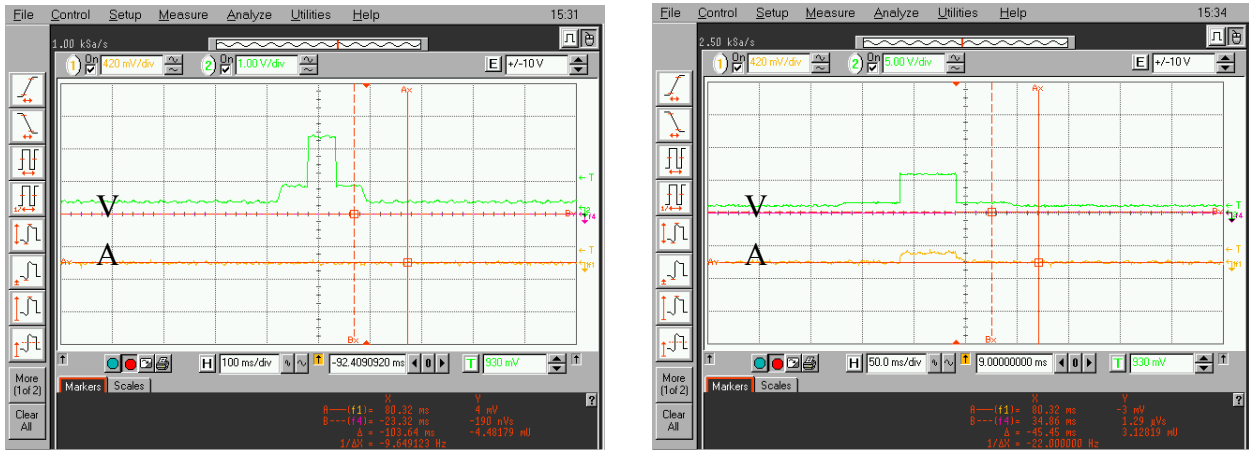


圖 3.1-14 晶片之 Internal field。

在量測過程中，一開始給定一電壓並不會有電流產生，當我們持續增加電壓到某一臨界狀態時，會出現微弱的電流見圖 3.1-15，此時代表晶片內開始有部分區域被極化，隨著電壓的增加，產生的電流也會跟著增加，固定的電壓提供了固定的電荷，所能極化的區域也是固定的。當晶片極化完成度愈大時，能再受電壓影響的範圍會減少，因此會觀察到電流開始變小，當晶片不再受給定電壓影響電流消失時，代表整個晶片 poling 的區域已經全部反轉完畢（變成 single domain）。

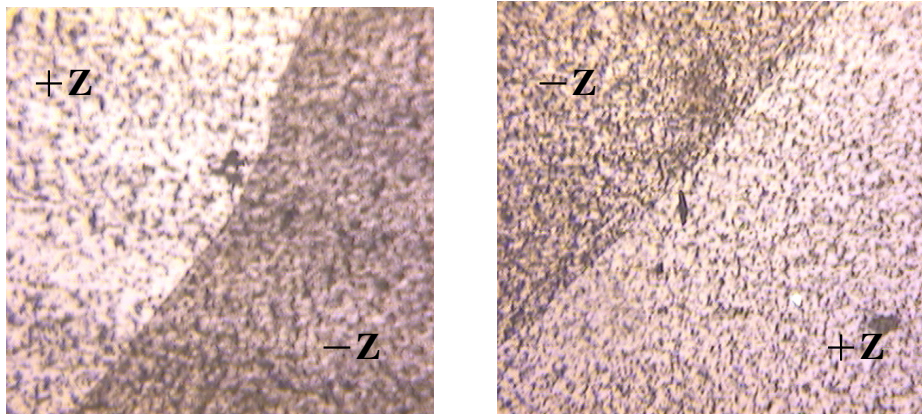


domain 反轉前：沒有電流產生

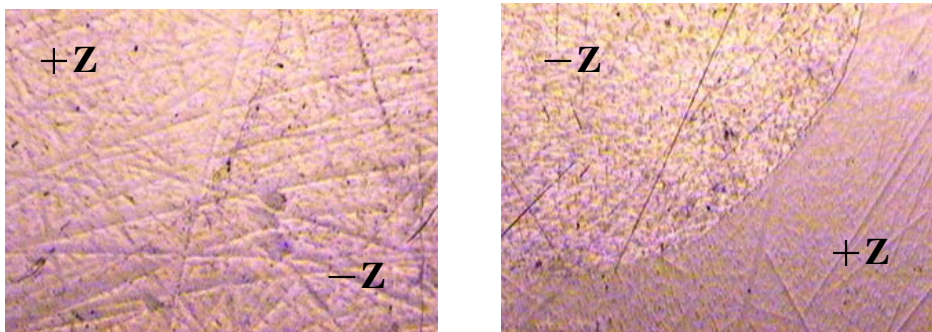
domain 反轉：有電流產生

圖 3.1-15 晶片 Poling 前後之電流變化。

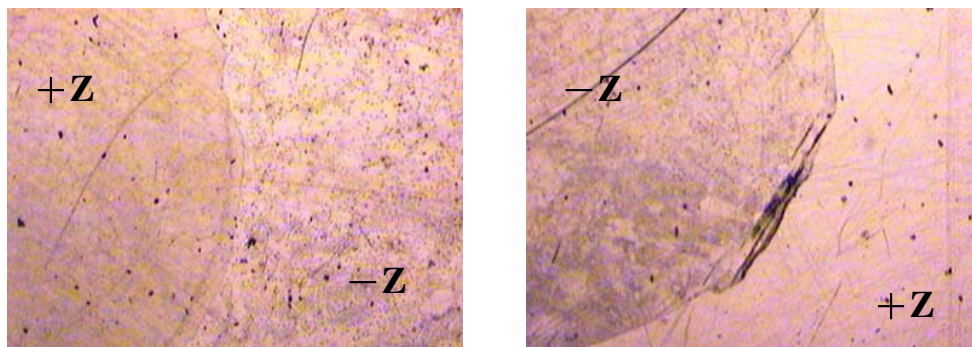
晶片經過 poling 後，將晶片以 HF 蝕刻，再用偏極光觀察，確定晶片有因為 poling 而發生 domain 反轉。在顯微鏡下可以明顯的看到未反轉區域與反轉區域中間的 domain boundary 圖 3.1-16。（下列圖中左圖為-Z 平面，右圖為+Z 平面）



(a) Undoped CLN



(b) 1mol% Mg doped CLN



(c) 5mol% Mg doped CLN

圖 3.1-16 晶片之 domain。

我們量測結果如下

	Coercive field (kV/mm)	Internal field (kV/mm)
CLN	20.24	2.11
1%Mg CLN	6.421	1.131
5%Mg CLN	5.448	1.171

表 3-2 coercive field and internal field 和摻雜之關係

將我們結果與文獻值比較，鈮酸鋰的 Coercive field 與大部分文獻值相當接近，摻雜時，Coercive field 也會隨著摻雜濃度的增加而降低圖 3.1-17。在量測過程中我們發現 5%Mg CLN 晶片本身是 single domain，這是合理的情況，因為這個晶體生長溫度比量測出來的 Curie Temperature 低，晶體在生長過程中沒有經過相轉變，理論上是可以得到 single domain 的晶體。

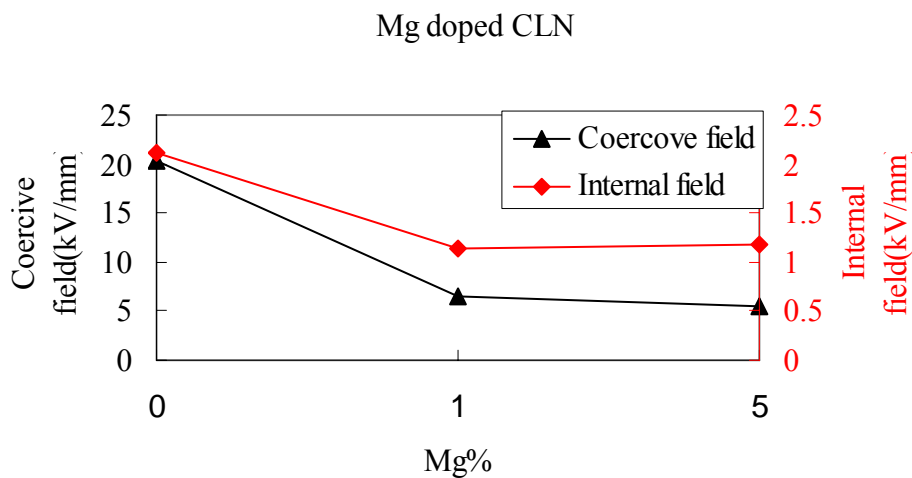


圖 3.1-17 鈮酸鋰晶體之 coercive field 及 internal field。

3.1.3.6 Optical Damage Threshold 量測

晶體 Optical Damage Threshold 的量測原理是利用 plus 型態的雷射光給於晶體表面一固定方向 high energy flux 並造成晶體的傷害，紀錄能造成 Damage 最低的 energy flux，就可以得知晶體的 Damage Threshold。造成晶體傷害的原因有兩

種。第一，瞬時的能量密度太大；第二，晶體吸收雷射的能量，散熱不及，造成晶體的傷害。由此方法造成的傷害，大多集中在表面。(圖 3.1-18)。

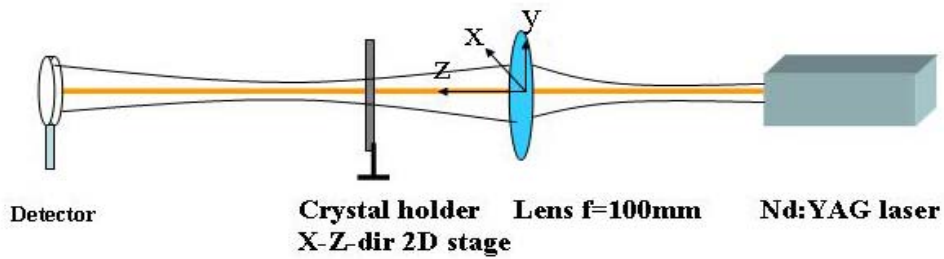


圖 3.1-18 Damage Threshold 量測示意圖。

我們與中研院原分所研究員孔慶昌博士合作量測 Damage Threshold，所使用裝置為 Nd:YAG 雷射(圖 3.1-19)。

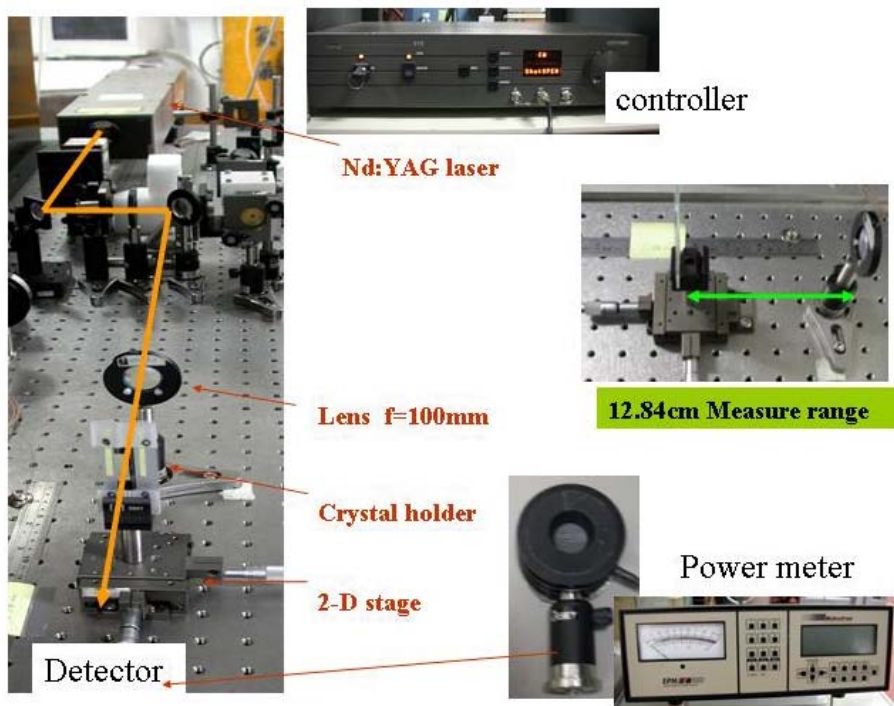


圖 3.1-19 Damage Threshold 量測儀器。Q-switched Nd:YAG laser；model：611-12 LIGHTWAVE； $\lambda = 1064\text{nm}$ ； $I = 19.00\text{A}$ ；Power <5W (CW model)。

先經由 knife edge 的量測確定雷射光的面積大小沿 Z 軸的分佈，將晶體由雷射面積大的一側，移動到面積小的一側，使用能量較低的 CW model 確認晶體受到 Damage 與否，並用能量較高的 Burst model 對晶體造成傷害，記錄傷害的位置，經由計算可以得知 Damage Threshold 的大小。我們並同時量測商業化鈮酸

鋰晶片以和我們所生長的晶體做比較。

Composition	Damage Threshold (MW/cm ²)
Pure CLN	93.23
1% MgO CLN	138.97
5% MgO CLN	164
Pure CLN (CTI)	149.436
8% ZnO CLN (浙江光學)	278.31

表 3.3 damage threshold 和組成之關係。

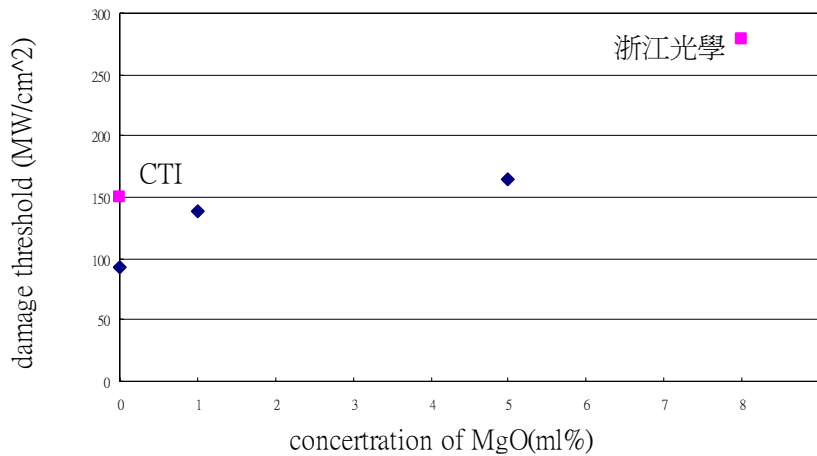


圖 3.1-20 CLN 晶片之 Damage Threshold 量測結果。

我們的晶體和商業化的晶體有相同數量級(order)的 Damage Threshold，由量測數據也可以發現晶體的 Damage Threshold 隨著 MgO 的摻雜濃度增加而增加。(圖 3.1-20)。

3.1.3.7 區熔式柴氏法生長所得晶體之摻雜的軸向分佈與徑向分佈

我們以區熔式柴氏法生長的含 1mol%MgO 摻雜的鈮酸鋰晶體，將之沿軸向取四個不同位置的晶體樣品 (圖 3.1-21(a))，量測晶體軸向摻雜分佈及性質。其中再選取 Middle-1 樣品，量測晶體的徑向摻雜及性質差異 (圖 3.1-21(b))。

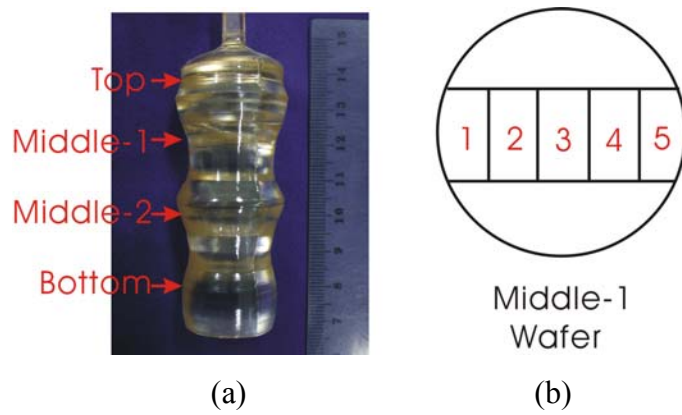


圖 3.1-21 (a) 晶體軸向取樣；(b) 晶體徑向取樣。

■ 軸向分佈

晶體的軸向分佈量測方面，我們依圖 3.1-21(a)在晶體四個不同位置各取 2 片晶片（厚度各為 2mm 及 0.5mm），用於量測晶片的穿透度、吸收波長及晶片折射率量測。此外，我們也在這四個位置各取一片晶體，將之研磨成粉末，用於量測晶體的居禮溫度及 MgO 摻雜的含量（使用 ICP 量測）。

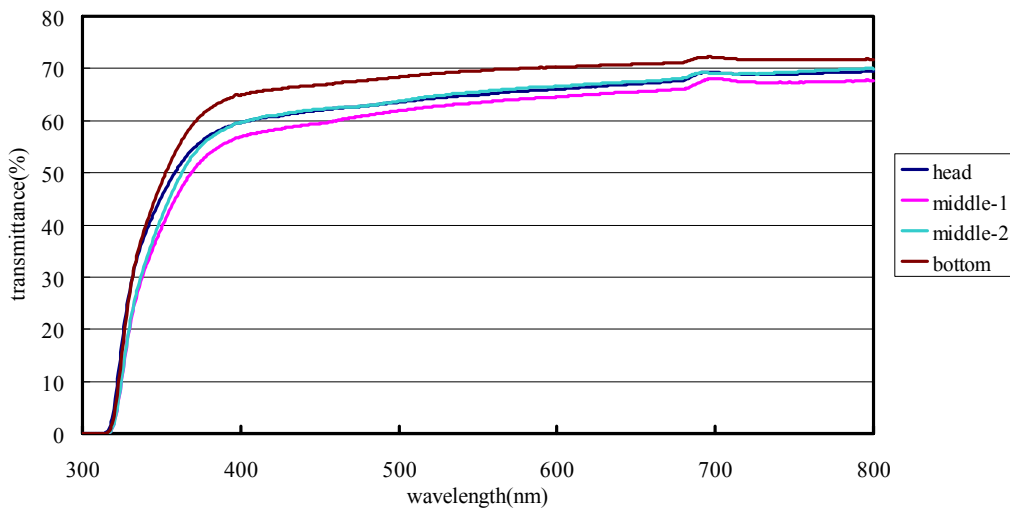


圖 3.1-22 晶片穿透度量測。

我們使用 2mm 厚之晶片量測穿透度，如圖 3.1-22 中晶體的頭、中、尾四個部分的穿透度在 800nm 波長的穿透度約為 70%，在圖中穿透度的差異，則是由於晶片的表面及厚度的差異所造成。

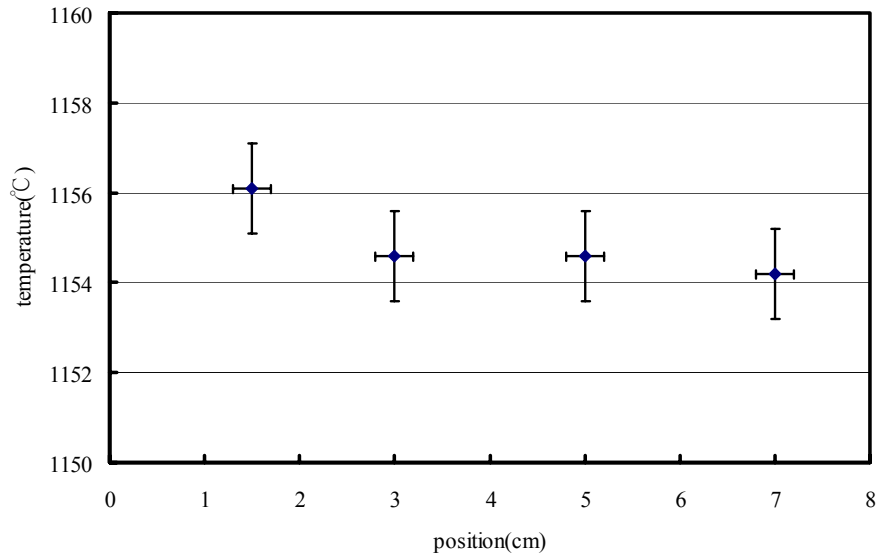


圖 3.1-23 晶體居禮溫度之軸向分佈。

使用 DSC 量測，其誤差範圍約為 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。在我們的量測結果中，居禮溫度的差異小於 2°C ，可知我們的晶體的居禮溫度之軸向分佈相差不多，都在誤差範圍之內。(圖 3.1-23)。

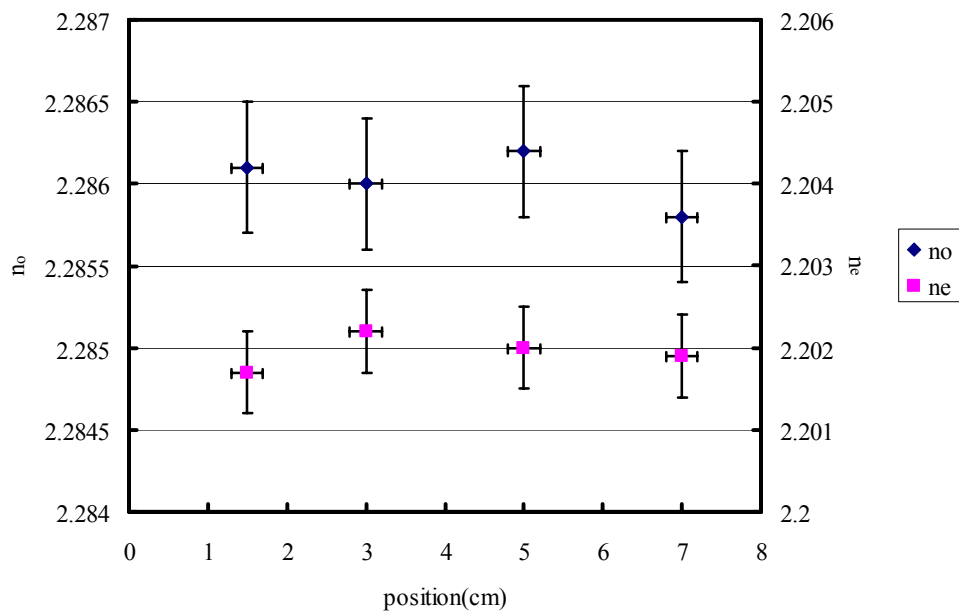


圖 3.1-24 晶體折射率之軸向分佈。

量測晶體的折射率，可能的誤差範圍約為 0.0008 ，相較於我們的量測值分佈範圍，晶體的均一性也不錯。(圖 3.1-24)。

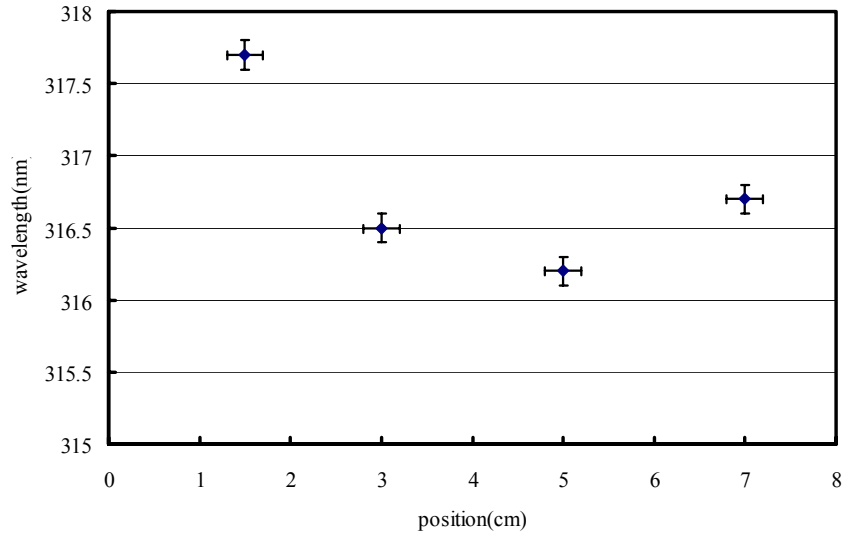


圖 3.1-25 晶體吸收波長之軸向分佈。

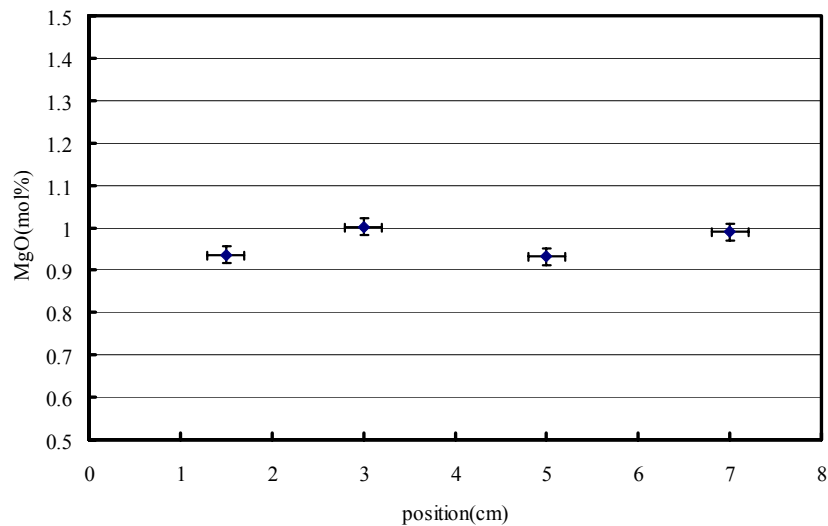


圖 3.1-26 晶體中 MgO 摻雜之軸向分佈。

晶體的吸收波長（圖 3.1-25）相較於其他的量測結果，其分佈範圍明顯較量測誤差來的大，然而若將吸收波長換算為晶體中的 MgO 摻雜濃度分佈，晶體中 MgO 摻雜的差異約為 5%，相較我們使用 ICP 直接量測的 MgO 濃度（圖 3.1-26，約 6% 差異），結果仍然一致。我們用於量測的晶體，其直徑的波動約為 6mm，相較於 MgO 摻雜的濃度變動約為 6%，所以我們可以預期，若晶體的直徑可控制在 2mm 的變動範圍內，則其中摻雜濃度的變動將可少於 1%。這部分在系統加入上秤重裝置後，晶體的直徑變動範圍將可更為縮小。

■ 徑向分佈

晶體的徑向分佈量測方面，我們選取 Middle-1 晶片（厚度為 0.5mm），用於量測晶片的吸收波長及晶片折射率量測。此外，我們也在 Middle-1 的位置取一片晶體，將之依圖 3.1-21(b)取樣並研磨成粉末，用於量測晶體的 MgO 摻雜的含量（使用 ICP 量測）。

如同晶體軸向分佈的量測，晶體的徑向分佈的量測方面，在折射率（圖 3.1-27）及吸收波長（圖 3.1-28）方面，我們的量測值皆落於量測的誤差範圍之間，所以晶體的性質在徑向的分佈還算均勻。而由 ICP 直接量測 MgO 摻雜的濃度分佈（圖 3.1-29），在晶體中心部位的變動大約為 5%。至於晶體兩側的濃度明顯較低，有可能是因為其包含了晶體表面部分，因而造成其量測值與晶體中間部分有明顯的差異，只是這部分必須再加以確定。關於徑向濃度變動的問題，我們則必須由溫場的設計及生長中晶體旋轉的速度，來改變生長界面的形狀，以減少偏析的發生。

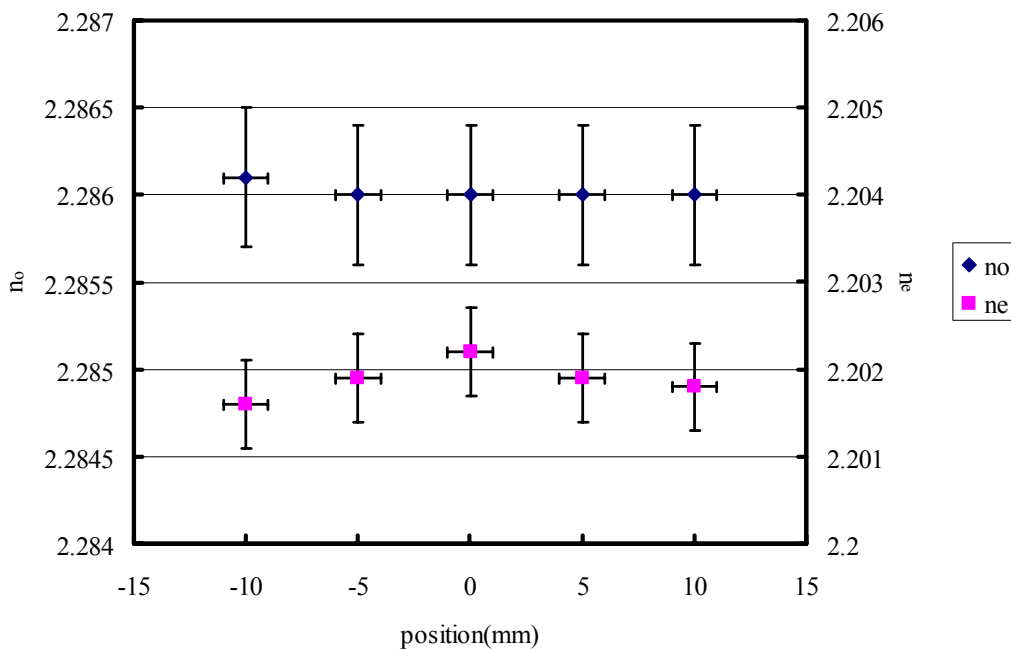


圖 3.1-27 晶片折射率之徑向分佈。

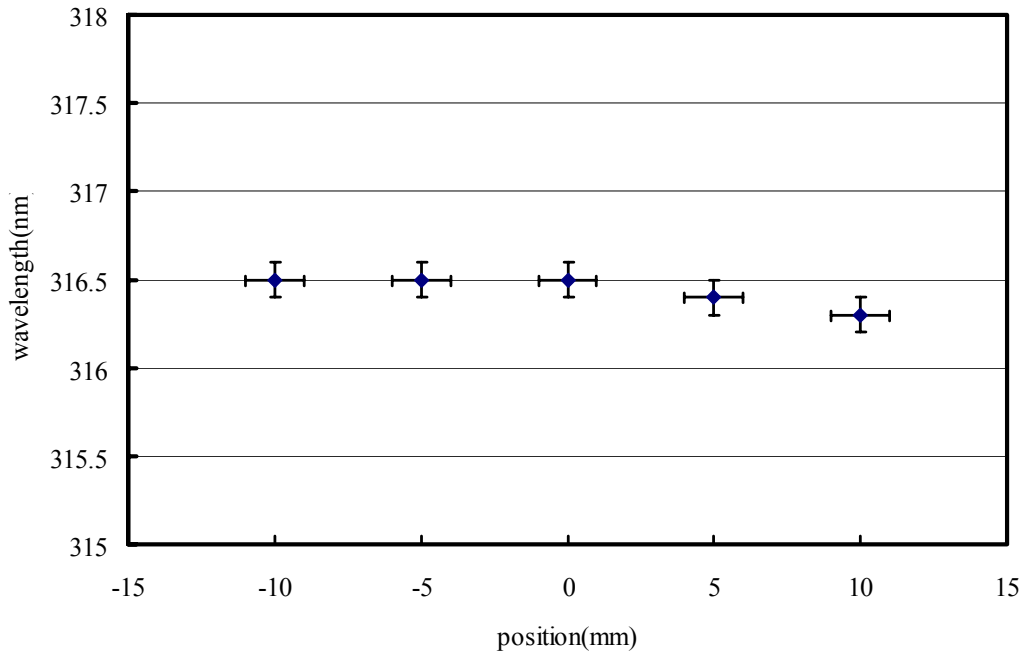


圖 3.1-28 晶片吸收波長之徑向分佈。

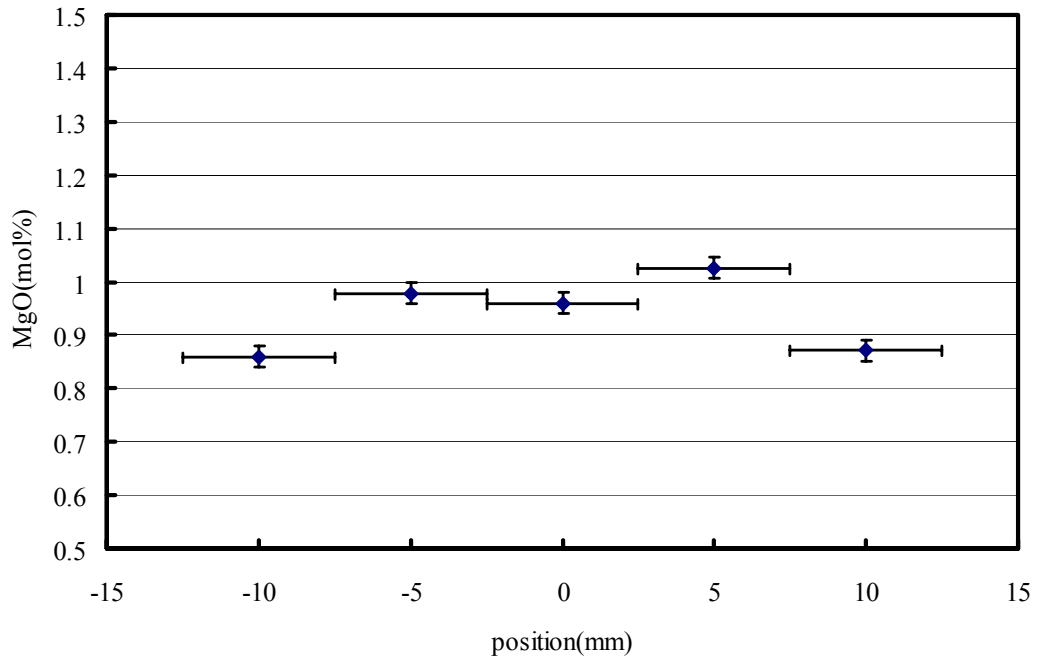


圖 3.1-29 晶片中 MgO 摻雜之徑向分佈。

3.1.3.8 PPLN 製作

■ 高壓 poling 架構

電腦送訊號至 trek 20/20A 放大 2000 倍，加電壓至 sample 上，避免使電流過大，加一電阻 R_f 為 $9.25\text{M}\Omega$ ，限制 poling 電流。並接上一個取樣電阻 $5\text{k}\Omega$ ，接至示波器，計算反轉的電流與電荷總量。(圖 3.1-30)

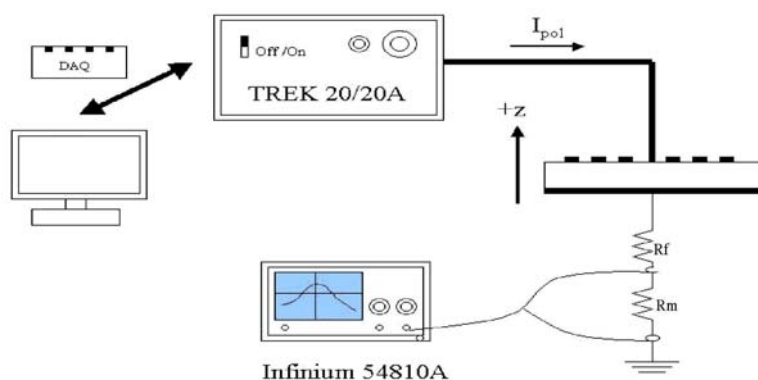


圖 3.1-30 高壓 poling 架構圖。

■ PPLN 的製作流程

在晶體+Z 面上鋪上光阻並曝光顯影完成，經過硬烤後再將其使用高壓 poling，圖 3.1-31 是 poling 的電壓、電流圖形。

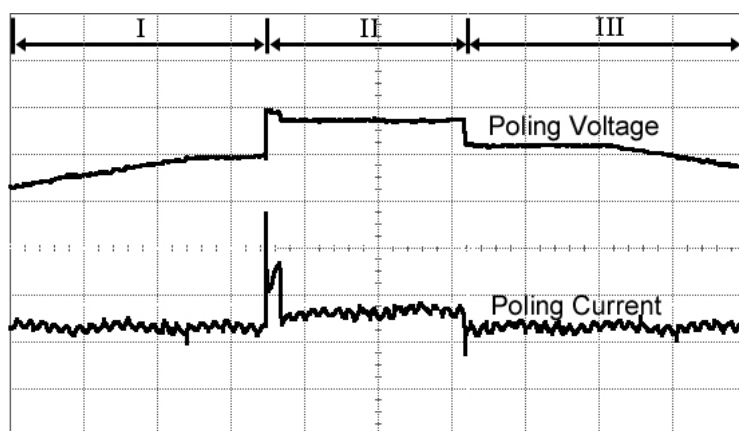


圖 3.1-31 晶片極化反轉之電壓、電流圖形。

step I. 是預 poling 階段：

電壓緩慢的上升至接近但不超過反轉電壓的等級。

step II. 是 poling 極化反轉的階段：

電壓高於極化反轉所需電壓，其中前面一小段電壓較大，是為了讓在晶體表面有更多的成核點，利於反轉區域均勻。

step III. 是 poling 完成後的穩定階段：

電壓接近但不超過反轉電壓，可避免先前已反轉的區域反轉回去。

至於 poling 完成後 domain 的觀測，是先將晶體置於 HF 中蝕刻後，便可觀察其 domain 分佈情形。

圖 3.1-32 為二維之 PPLN 在顯微鏡下之照片，其極化週期為 $29.5\mu\text{m} \times 29.5\mu\text{m}$ 。poling 時之反轉電壓 5.9kV。step I 之穩定電壓為 4kV。step II 前段 6.8kV 10ms，後段 6.6kV 150ms。step III 穩定電壓為 4kV。反轉總電荷量為 $17.31\mu\text{C}$ 。

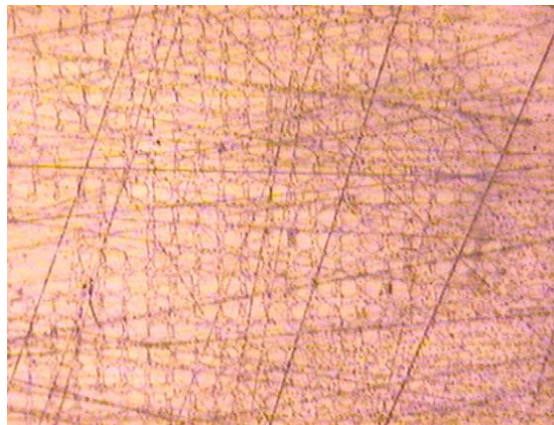


圖 3.1-32 2D 之 PPLN pattern。

圖 3.2-28 為一維之 PPLN 在顯微鏡下之照片，其極化週期為 $20\mu\text{m}$ 。在本次實驗中使用之晶片，反轉電壓為 5.6kV。step I 中電壓上升的速率為 0.1kV/ms，穩定於 4kV，時間 30ms。step II 中，前段電壓為 6.7kV 時間為 4ms，後段電壓 6.5kV，時間 26ms。step III 中，穩定於 4kV 30ms，再以 0.1kV/ms 的速率下降。最後所得到的電荷總量為 $2.53\mu\text{C}$ 。

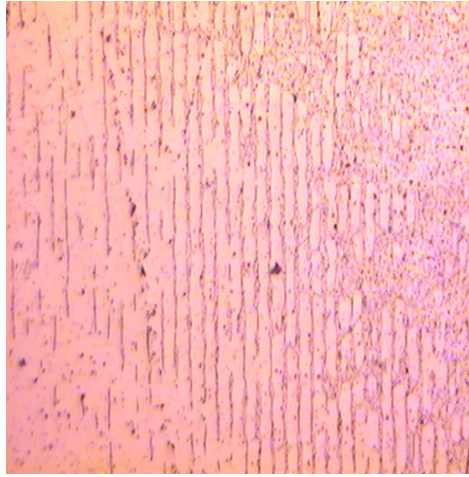


圖 3.1-33 1D 之 PPLN pattern。

在進行 PPLN 製作前，必須先將晶片本身的表面拋光，使晶片表面的缺陷或刮痕遠小於極化的週期；同時晶片的 y 軸方向必須確定，所製作的 PPLN pattern 會比較漂亮，不會出現斷斷續續的狀況（如圖 3.1-33 所示）。我們針對晶片表面的處理再做加強；同時在晶體的定向上，我們除了晶體 c-axis (z-axis) 的定向外，也增加 y-axis 的定向。如此在往後的 PPLN 製作上將會更容易。

在晶體的品質及組成方面的量測，我們也已建立了一系列的晶體後續處理程序及量測方法及步驟。在晶體定向切割後，進行研磨、拋光或者製備晶體粉末以進行後續不同的量測。在晶體的組成方面，我們可以用 X-Ray 繞射儀來量測晶格常數；使用 DSC 來量測晶體的居禮溫度；量測晶片的折射率，這些都可以藉由與文獻值的比較來得知晶體中的組成。而最為直接的量測方法，則是使用 ICP 來量測晶體中的鈮鋰比或者晶體中的摻雜的濃度。目前我們已可使用 ICP 來量測晶體中的摻雜濃度。鈮酸鋰晶體的 coercive field 及 internal field 量測技術，第一年度中，我們與台大光電所彭隆翰教授實驗室合作量測。此外，PPLN 的製作也由台大光電所彭隆翰教授實驗室負責製作，目前已可在鈮酸鋰晶片上做出一維或二維的 PPLN pattern。至於晶體的 optical damage 量測，我們也已建立標準化的量測方式。

晶體的均勻性方面，我們除了可以用晶體中的組成變化來分析，也可以用 UV-Visible 光譜儀來量測晶體的穿透度，藉由不同位置的穿透度，我們可以看出晶體的軸向及徑向的均勻性。

3.2 第二年度執行成果

第二年度的計畫執行重點在於一寸直徑 SLN 晶體之生長及組成控制。

3.2.1 一寸直徑 SLN 晶體生長

3.2.1.1 秤重系統開發及晶體直徑控制

3.2.1.1.1 秤重系統

在去年度進行晶體生長時，我們著重於生長熱場的開發，並試圖使用區熔法的自適控制(self-control)機制進行晶體的等徑生長。然而，使用感應加熱系統所造成的溫度分佈，常常會隨著晶體的生長，或是坩堝的推升而有所變化，所以常常造成所生長的晶體，其等徑控制不易達成。同時，隨著溫場設計的改變，生長系統中的溫度分佈也隨著改變，這也常常影響到隨後的晶體直徑控制的成果。

有鑑於晶體直徑控制易受環境溫場的影響，我們於今年度的計畫中，首先著重於上秤重回饋控制晶體生長系統的開發。晶體生長爐的基本控制方式，為使用熱電偶量測系統中特定點的溫度，進而回饋控制系統中的加熱功率。我們則於子晶桿上連接一秤重傳感器(loadcell)，用於感測生長出之晶體的重量，並將量測所得的重量訊號連接至電腦，使用電腦運算生長系統中所需要的設定溫度，進而控制晶體生長中的系統溫度，以控制晶體直徑。這屬於一種階層控制系統(cascade control，如圖 3.2-1 所示)。

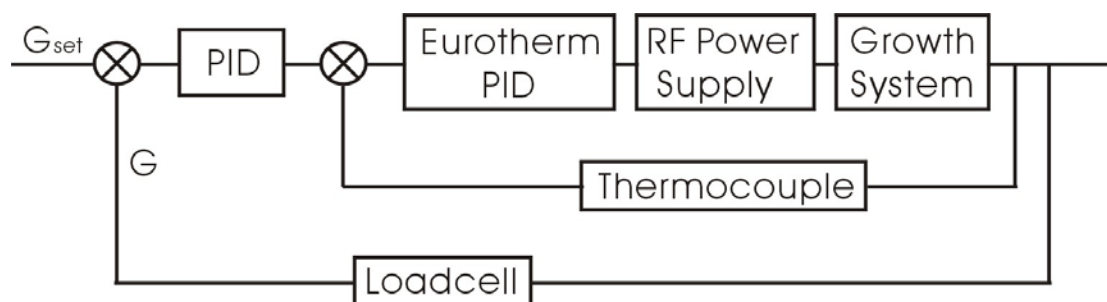


圖 3.2-1 上秤重回饋控制晶體生長系統之示意圖。

目前，我們所使用的秤重控制系統，已可成功用於晶體的放肩生長、等徑生長及晶體的收尾步驟。而子晶的下種及生長完畢後晶體的拉脫程序，則仍需要人為控制的輔助。撇開生長的起始及結尾步驟，晶體生長的主要程序已可交由電腦來控制，這對人力的節省有很大的幫助；此外，由電腦控制所得到的晶體直徑也有良好的控制成果。

使用上秤重系統控制晶體的直徑，基本上可以有許多的控制策略，例如晶體絕對重量的控制，或是晶體生長速率的控制。我們於上秤重系統的開發初期是採用晶體絕對重量的控制策略，在這種控制方式下，生長的晶體必須具有良好的直徑控制，生長系統的控制才能穩定，否則將隨著晶體的直徑的變化，系統極易趨於發散而失去控制。如圖 3.2-2 即為使用晶體絕對重量控制下所得到的鈮酸鋰晶體，其直徑的變動震幅只會越來越大，最後則失去控制。



圖 3.2-2 鈮酸鋰晶體（使用重量回饋控制策略）。

經由之前控制的失敗經驗，我們改採用晶體生長速率的控制策略。在這種控制方式下，晶體生長系統較不易發散，而且一旦系統有突發干擾產生時，系統也可在短時間內回復到穩定狀態，一般國外現有的上秤重系統多半採用這種控制方式。圖 3.2-3 為採用晶體生長速率控制策略下所得到的鈮酸鋰晶體，其直徑控制已有相當不錯的成果。而圖 3.2-3 中晶體尾端的彎曲，主要是因為當晶體生長較長，使得晶體的重量增加至 500g 以上後，則鈮酸鋰子晶受荷重後，其軸心與子晶桿的軸心會有些微的位移旋轉，使晶體生長方向傾斜。關於晶體生長過重會彎曲的問題，我們使用鈮酸鋰粉末填充鈮酸鋰子晶與晶桿上子晶座間的空隙，以可成功解決這項問題。



圖 3.2-3 鈮酸鋰晶體（使用重量生長速率控制策略）。

目前我們已可成功使用上秤重系統控制生長 CLN 及 SLN 晶體，晶體長速由 10mm/h 至 0.3mm/h 皆可得到不錯的晶體直徑控制成果。我們所使用的秤重傳感器之最大量測重量為 10kg，其量測重量的精度可達到 0.1g。而量測出的生長速率的背景值則可控制在 $\pm 0.05\text{g/min}$ 到 $\pm 0.003\text{g/min}$ 之間，其大小由重量值取樣之時間長短來決定，取樣的時間越長，則背景值的跳動可以越小。

3.2.1.1.2 晶體直徑控制

藉由秤重系統的輔助，我們可以由晶體重量的增加速率來判定晶體的直徑大小。同時，由秤重訊號的回饋控制，生長系統可以控制晶體的重量增加速率於任何設定值，所以晶體的生長過程中是完全的自動控制。然而，在這之前，我們必須先調整控制參數至適當大小，在系統自動控制所增加的晶體重量才能緊緊跟隨著我們所給定的設定值。

我們所使用的電腦控制軟體為自行開發之 PID 控制系統，其中的程序與傳統的 PID 方程式有些許的不同，以符合我們的重量取樣方式及取樣值的運算方式。下式為我們目前所使用的 PID 運算方程式。

$$\Delta T = \text{Gain} \times \left[P_r \times \Delta G + I_r \times \frac{\sum \Delta G}{n} + D_r \times \frac{\sum \Delta(\Delta G)}{m} \right]$$

其中 ΔG 為晶體重量增加速率 G 與設定重量增加速率 G_{set} 的差值， P_r 、 I_r 及 D_r 用於調整 PID 三項的控制比重，而 $Gain$ 為一換算比值，將 PID 的運算值轉換為溫度的控制量 ΔT ， n 、 m 則分別為積分項及微分項的取樣時間長度。

一般而言，比例項(proportional)為最基本之控制項。積分項(integral)則用於消除 offset。而微分項(differential)的比重佔越大，則 PID 的控制越穩定，可避免突發的訊號干擾。而整體的 PID 控制反應量則由 $Gain$ 調整，此參數決定了系統達到穩定的時間長短，以及是否會控制發散。藉由適當的參數調整，我們可以得到非常好的重量控制曲線及晶體直徑控制成果（如圖 3.2-4 所示）。

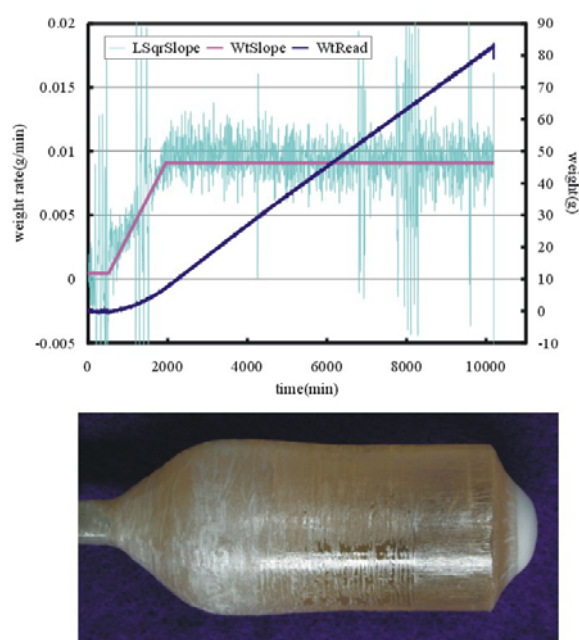


圖 3.2-4 SLN 晶體生長中之重量控制曲線。

然而，我們在進行 SLN 晶體生長時，當晶體生長到達一定長度後，晶體的形狀慢慢變形。如圖 3.2-5 中，為我們生長的 1mol%MgO 摻雜之 SLN 晶體，在晶體生長的前 6cm 中，晶體的形狀為圓形，而在 6cm 後則開始漸漸變形，其中一邊開始漸漸退縮，而為了維持晶體重量的增加速度，於是另外一邊則漸漸的往外突出。而這點，在晶體生長的重量控制曲線中則完全看不出有這種變化的跡象。我們研判，晶體的形狀改變，應與熔液液面的溫度梯度大小有關，可能在晶體生長至一定長度後，熔液液面的溫梯變的過小，使晶體形狀改變。



圖 3.2-5 生長過程中變形之 SLN 晶體。

針對晶體變形的問題，我們稍微調整熱場的設計，使熔液液面的散熱增加，防止晶體生長過長時，會因為晶體的遮蔽效應阻擋液面的熱散失，以維持熔液液面的溫度梯度。圖 3.2-6 為我們所生長 2mol%ZnO 摻雜之 SLN 晶體，其晶體直徑 2cm，長度 10cm，晶體直徑均勻且無變形。



圖 3.2-6 2mol%ZnO 摻雜之 SLN 晶體。

3.2.1.2 晶體生長之熱場設計

在我們成功開發了秤重系統，並將之用於晶體生長的直徑控制之後，對於溫場的設計及改良便不再有綁手綁腳的顧慮。於是熱場的設計(圖 3.2-7)，在於單純的改進生長完後晶體的劈裂問題。我們可藉由生長系統中軸向溫度分佈的量測，來分析熱場的改進方向。

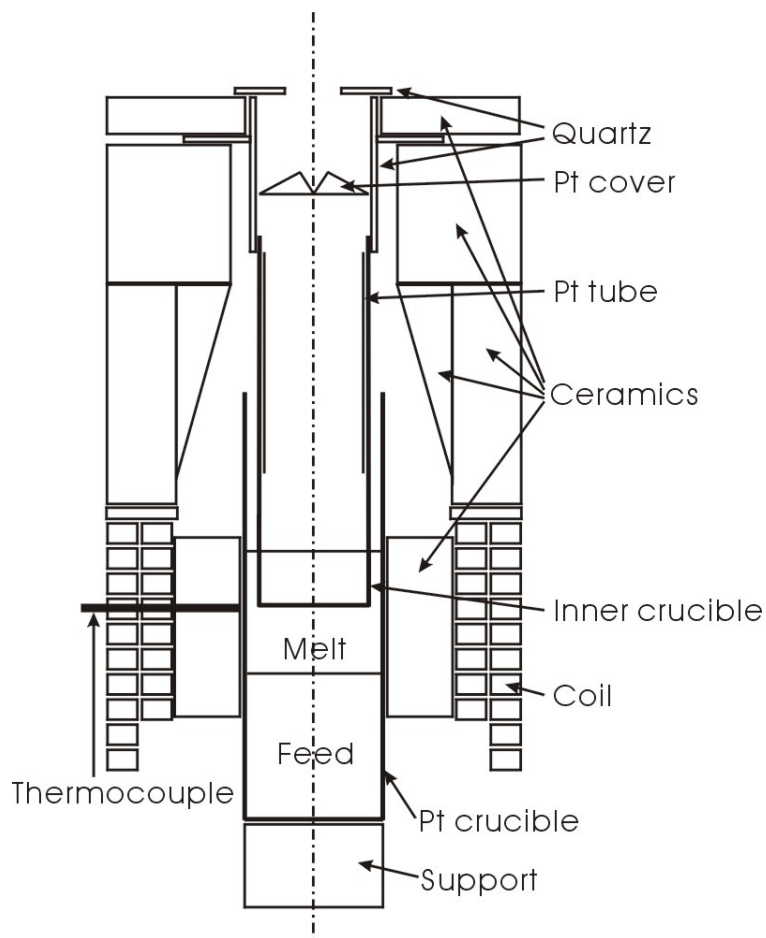


圖 3.2-7 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統中各部之名稱。

3.2.1.2.1 基本熱場

圖 3.2-8 為生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體所使用之白金直桶坩堝，圖 3.2-9 為其熱場的基本設計，我們僅量測熔液液面以上十公分間的溫度分佈狀況，並將之轉換為溫度梯度的分佈以進行分析。在圖 3.2-9 的溫場下，其中的熱對流明顯影響到溫度量測的穩定度，以致於在溫度梯度的分佈中會形成較不穩定的鋸齒狀跳動分佈。然而整體而言，除坩堝內部的溫度梯度約在 $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 左右或以下，在熔液液面以上約 4cm 處開始溫度梯度便開始增加，直到液面以上 8cm 處之溫度梯度達到最大的 $50\sim 60^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 。在這種型態的熱場下所生長的鈮酸鋰晶體常常具有嚴重的劈裂。



圖 3.2-8 白金坩堝（內徑 5cm；高度 15.5cm；厚 1mm）。

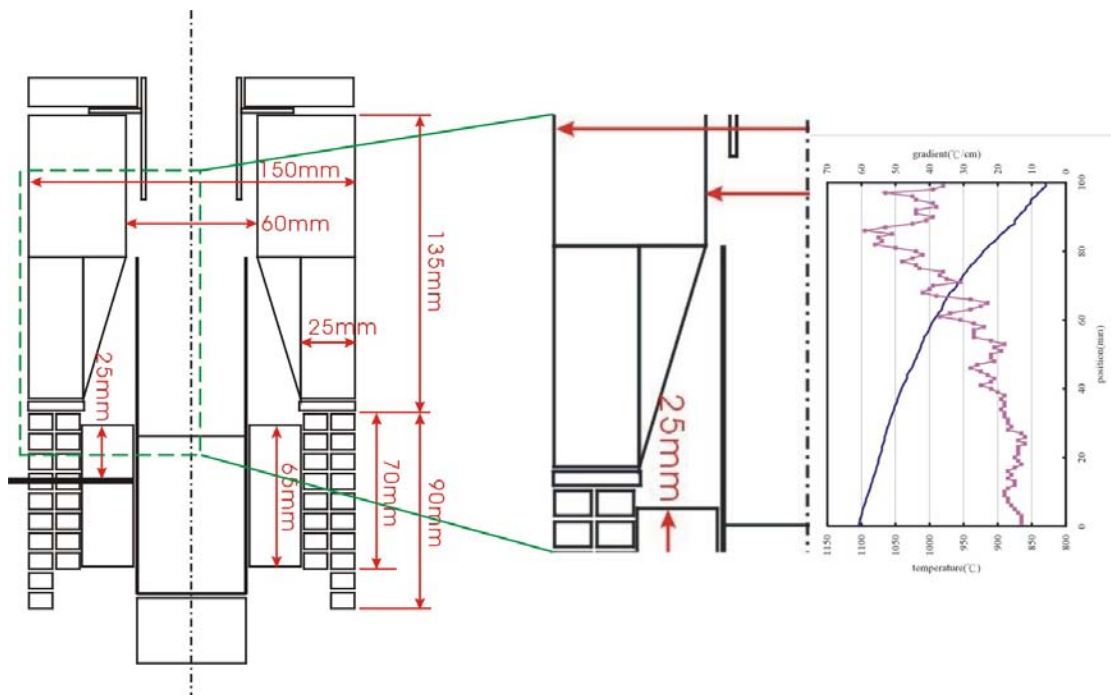


圖 3.2-9 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統溫度分佈狀況。(基本熱場)

3.2.1.2.2 白金遮罩(Pt cover)

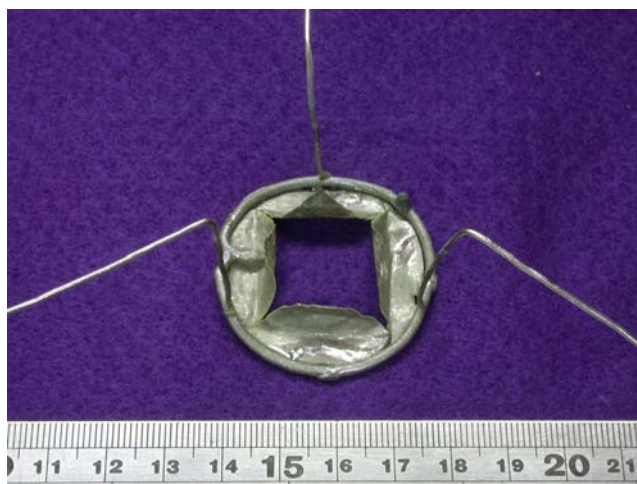


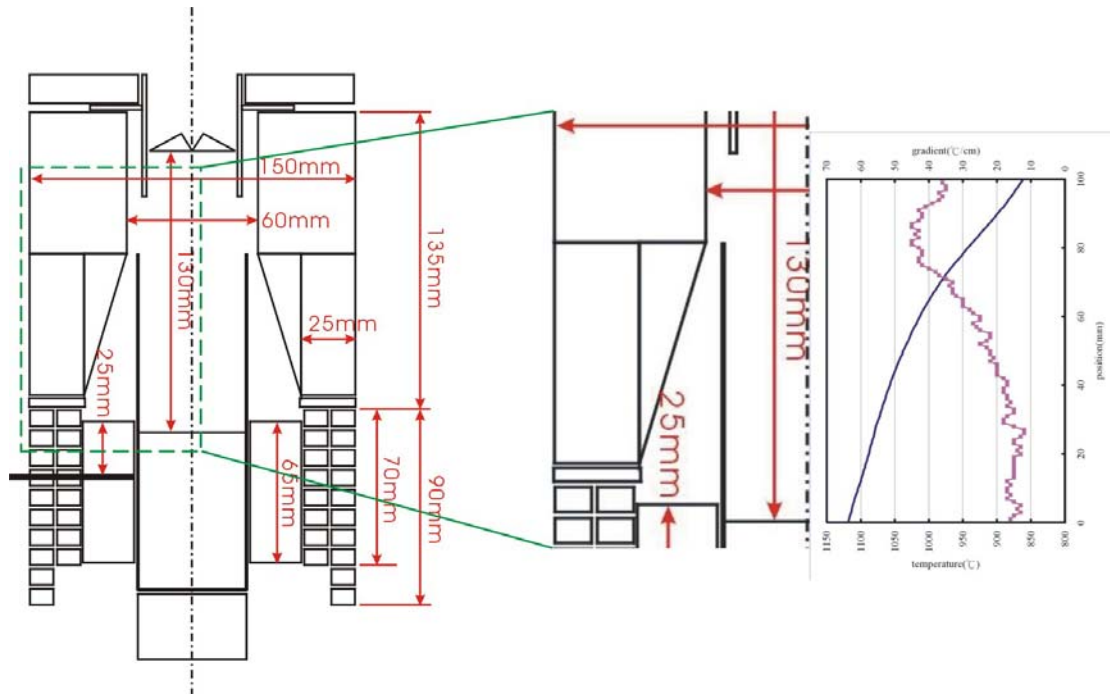
圖 3.2-10 白金遮罩（厚 0.1mm；中央開口約 20×20 mm²）。

我們在圖 3.2-9 的熱場設計中加入一片白金遮罩（如圖 3.2-10 所示），安裝位置如圖 3.2-11 所示。白金遮罩的主要功用在於反射輻射熱，以降低生長系統中的溫度梯度，同時其也具有抑制熱對流的效果。

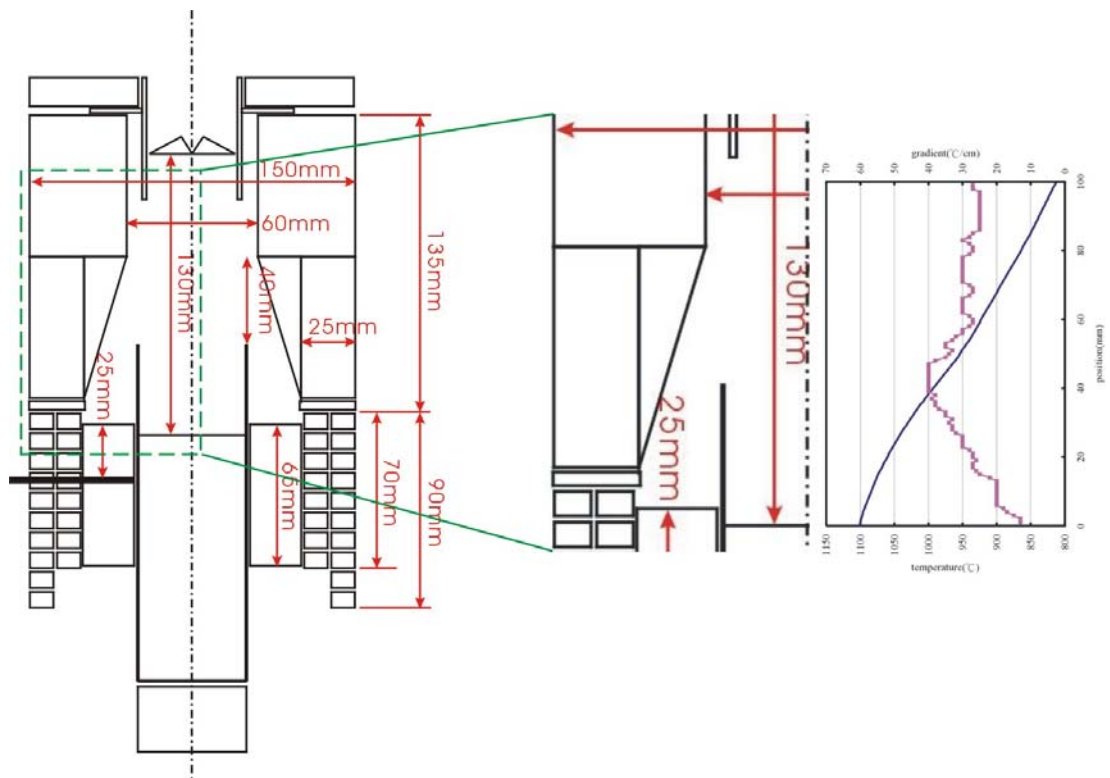
在此熱場條件的溫度量測中，溫度的擾動已明顯降低，其溫度梯度的分佈也顯的平滑許多。同時，整體的溫度梯度分佈明顯的降低，其中熔液液面以上 4cm 內的溫度梯度降低至約 15°C/cm 左右，而溫度梯度的最大值也降低至約 40~45 °C/cm 的大小。（見圖 3.2-11(a)）

在圖 3.2-11 中，我們調整坩堝位置並進行溫度分佈的量測。由量測結果可以很明顯的發現，熱場中溫度梯度的最大值隨著坩堝口的不同而跟著移動，於是我們可以確定，在坩堝口附近會有最大的溫度梯度值集中區域，而遠離坩堝口的溫度梯度則可降低至 30°C/cm 或更低。（見圖 3.2-11(b)）

由這層發現，我們也可以瞭解，在生長實驗中所得到的鉬酸鋰晶體，長度較短的晶體在生長完畢後仍存在坩堝內部，所以往往沒有劈裂的問題發生；而長度超過 5cm 的晶體則因為一定會超出坩堝外，以致於常常有劈裂發生，而且晶體劈裂的位置常常都集中在坩堝口附近。



(a)



(b)

圖 3.2-11 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統溫度分佈狀況。(加入白金遮罩)

其中(a)、(b)中之坩堝位置相差 4cm 高。

3.2.1.2.3 內坩堝遮蔽效應

在圖 3.2-11(b)中加入內坩堝(圖 3.2-12)後之溫場及其溫度分佈量測結果如圖 3.2-13 所示。比較圖 3.2-11(b)及圖 3.2-13，我們可以發現整體的溫度分佈下降約 20~40°C，其中又以預設熔液液面位置以上 1~2cm 的範圍內，溫度下降最多，此處為晶體生長完畢後，晶體尾端所在位置。所以在晶體生長完畢後，降下外坩堝以將內坩堝退出熔液外的步驟時，必須以緩慢的速度進行，以防止晶體尾端的溫度變化過劇，造成晶體尾端的劈裂。

此外，觀察生長系統中的溫度梯度分佈，內坩堝以上的溫度梯度明顯下降至 5°C/cm 以下，這對晶體的降溫過程中，防止晶體尾端劈裂有正面的幫助；然而外坩堝口以上，溫度梯度大過 40°C/cm 的範圍反而延伸了約 2cm 高，這對於長度較長的晶體而言，降溫中所存在的晶體劈裂問題是不可避免的。

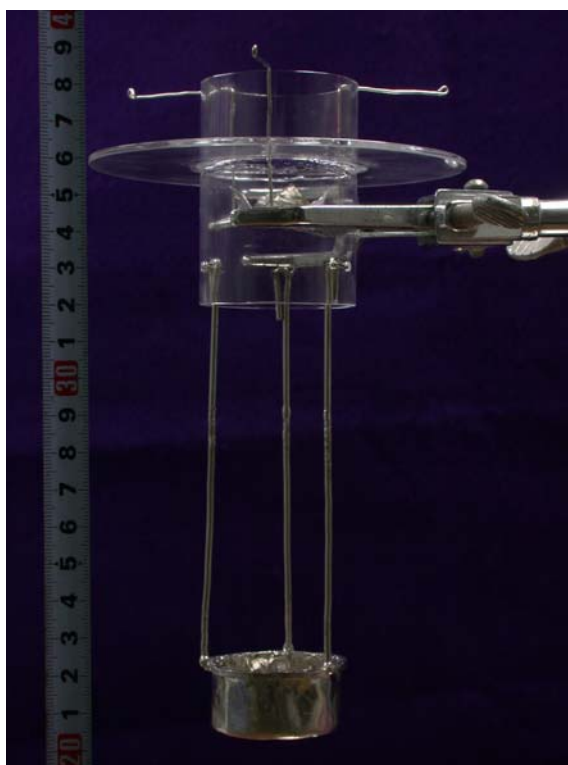


圖 3.2-12 白金內坩堝 (內徑 4cm；高 2cm；厚 0.1mm)。

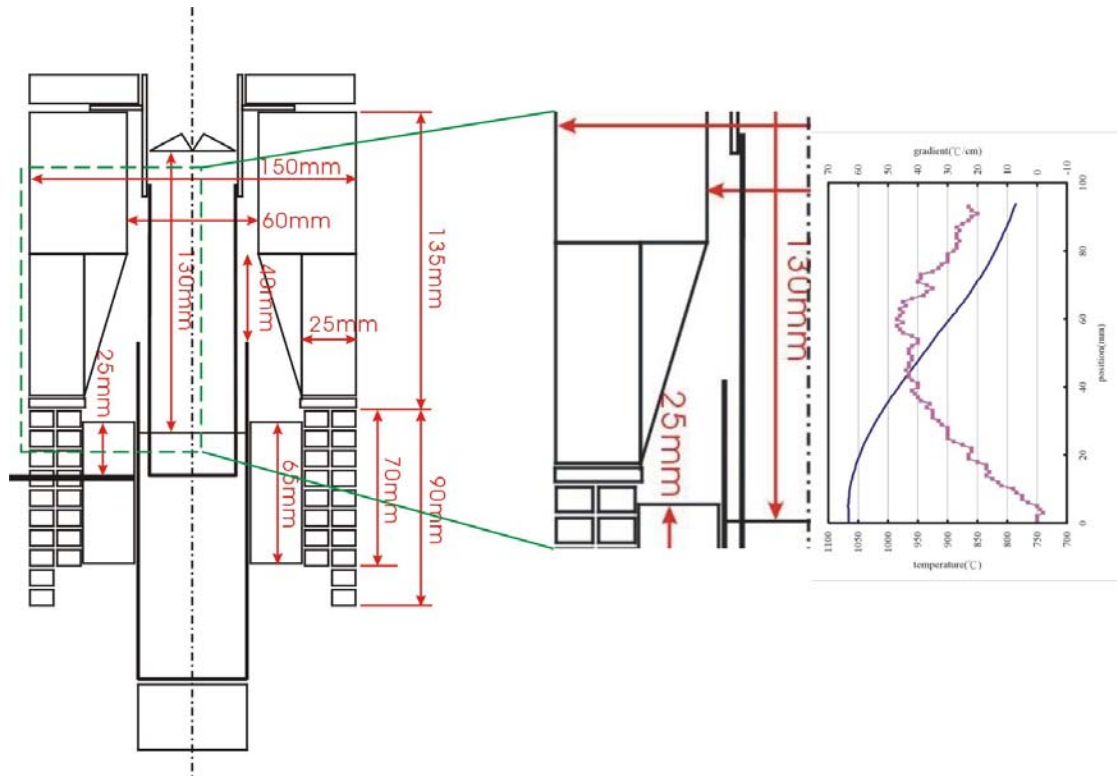


圖 3.2-13 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統溫度分佈狀況。
(基本熱場+白金遮罩+內坩堝)

3.2.1.2.4 石英遮罩

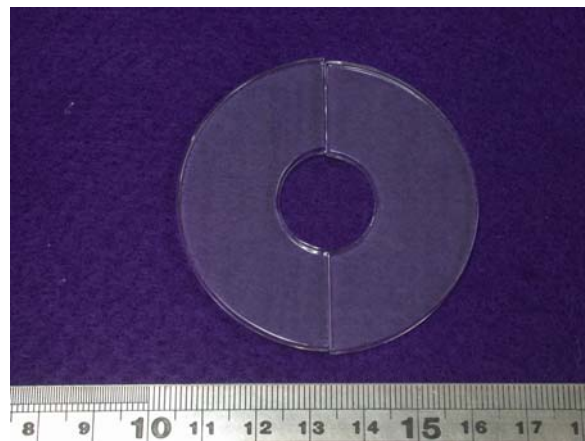


圖 3.2-14 石英遮罩 (內徑 2cm；外徑 5.5cm；厚 2mm)。

我們在圖 3.2-13 的熱場中加入石英遮罩 (如圖 3.2-14 所示)，安裝位置如圖 3.2-15 所示。石英遮罩的功用主要是在降低生長系統中的熱對流，阻擋熱對流所造成的熱散失。而在溫度分佈的量測結果中，我們也可發現，在加入石英遮罩後，

系統中的溫度整體提升了2~10°C，其中溫度增加最多的部分集中在預設熔液液面以上5~10cm範圍內，連帶的也使得系統中的溫度梯度的最大值降低了約5°C/cm左右。對於坩堝內部的溫度梯度影響則不明顯。

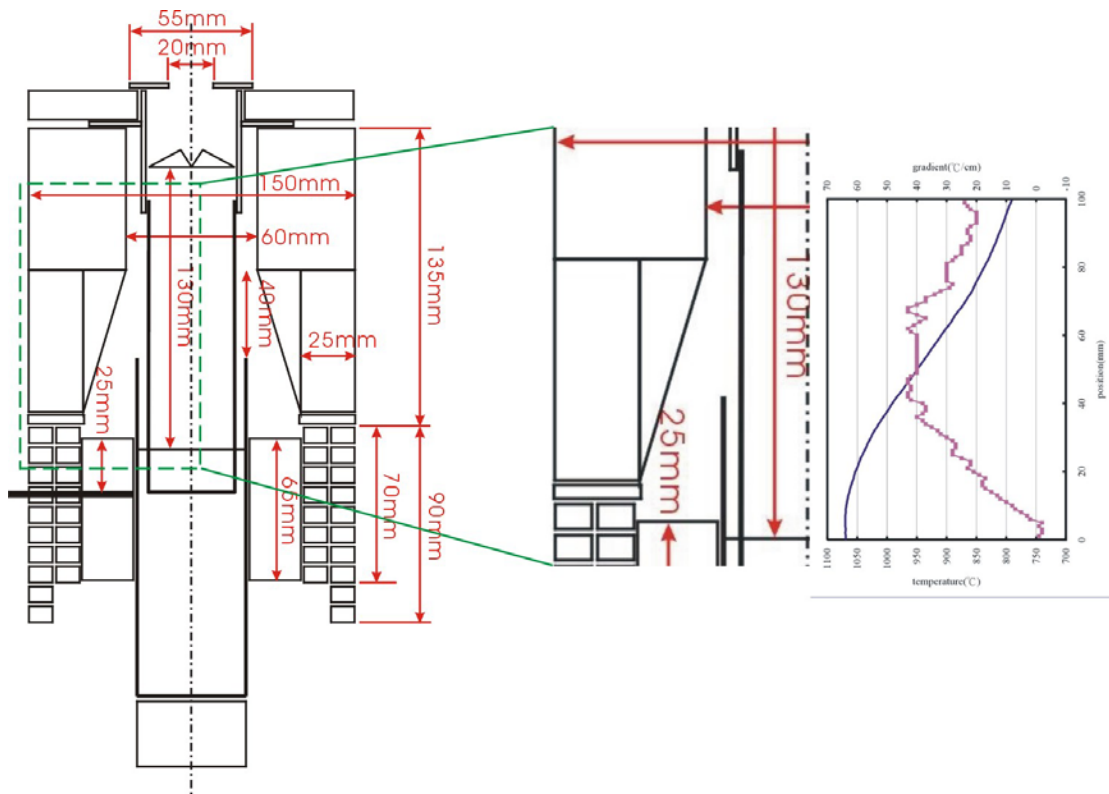


圖 3.2-15 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統溫度分佈狀況。

(基本熱場+白金遮罩+內坩堝+石英遮罩)

總和以上的溫場量測結果，我們可以歸納出幾點結論：

- (1) 溫度梯度的最大值集中在坩堝口附近，所以造成晶體生長完後，於降溫過程中在這段區域附近造成劈裂。
- (2) 使用白金遮罩及石英遮罩有助於減低溫度梯度，減少晶體嚴重劈裂的程度。
- (3) 在內坩堝退出熔液的過程中，會造成輻射遮蔽的效果，使晶體尾端的溫度明顯下降。

3.2.1.2.5 白金桶

所以我們針對以上以點結論，改進晶體生長的溫場。第一、白金遮罩及石英

遮罩的加入有其必要性，可有效減低系統中的溫度梯度及熱散失；第二、必須消除外坩堝口的效應，我們訂製了一個白金桶（Pt tube，見圖 3.2-16）作為熱遮罩 (thermal shield)，其效果如同外坩堝的延伸（如圖 3.2-17 所示），使得溫度梯度的最大值移動至白金桶上端，則所生長的晶體可存在於溫度梯度僅有 $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 以下的區域內降溫，應可解決晶體劈裂的問題。第三、內坩堝退出熔液的過程必須足夠緩慢，以防晶體尾端因為溫度變動而劈裂。



(a)



(b)

圖 3.2-16 (a)白金熱遮罩（內徑 39.8mm；高 80mm；厚 0.2mm）。

(b)白金熱遮罩之固定。

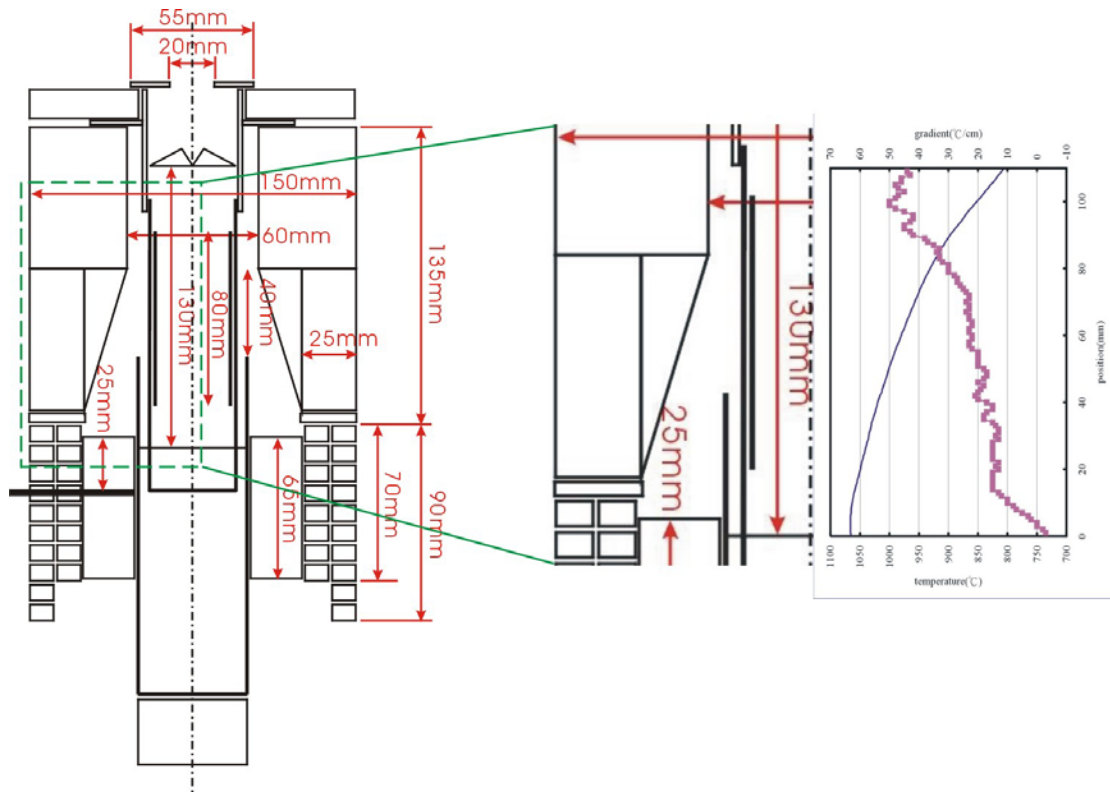


圖 3.2-17 生長 1 吋直徑鈮酸鋰晶體之生長系統溫度分佈狀況。
 (基本熱場+白金遮罩+內坩堝+石英遮罩+白金桶)

由圖 3.2-17，我們可以發現藉由白金桶的使用，我們可以將原本坩堝口附近的效應消除，使此位置的溫度梯度由 40~50°C/cm 降至 20°C/cm 左右。使用此改良溫場，目前我們已可成功生長出直徑約 1 吋、長度約 4 吋之 SLN 晶體，其直徑控制均勻，直徑的變動約在 1mm 以下，同時晶體內無明顯的巨觀缺陷（見圖 3.2-16）。

3.2.2 晶體評價

第二年度產學合作計畫的執行重點，在於開發直徑 1 吋、長度 4 吋的 SLN 晶體的生長技術，其中並包含了晶體內的摻雜控制。針對我們所生長的 SLN 晶體，我們對其進行軸向分佈的切片取樣，以分析晶體的組成分佈及品質。

3.2.2.1 晶片穿透度

晶體的生長過程中，有許多的生長參數會影響最後所得到的晶體，包括了熱場環境中的溫度梯度、晶體生長速度、系統生長完後之降溫速度等。而其中所造成的晶體外觀上的缺陷，主要有晶體的劈裂、晶體中溶劑包覆、或是晶體中有孔洞或氣泡，這些缺陷都會使晶體的品質及利用率降低。

我們使用 UV-Visible-NIR 光譜儀量測晶體各個部位所取得晶片的穿透度，若晶體中有溶劑包覆或是氣泡孔洞等缺陷，我們所量測到的晶片穿透度，則會因為光散射而大大的降低。此外，若是晶體內部的微觀缺陷，如對位缺陷(anti-site defect)、差排(dislocation)等點、線缺陷過多，則晶體的穿透度也會有一定程度的下降。

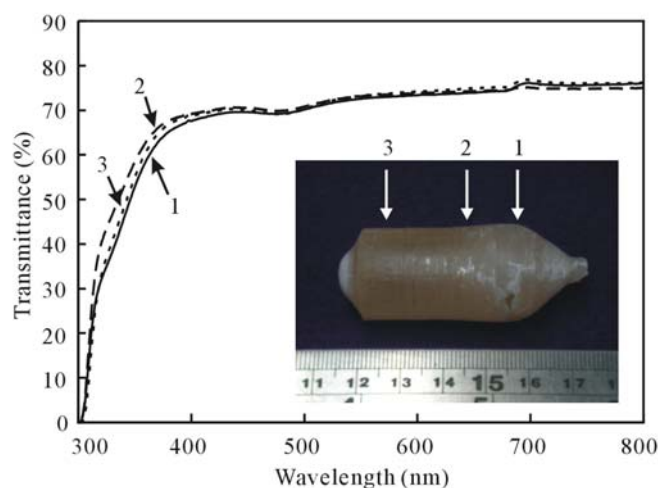


圖 3.2-18 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體之晶片穿透度。

圖 3.2-18 為我們所生長的 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體的穿透度量測結果，圖 3.2-19 為 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體的穿透度量測結果。我們所取的晶片厚度約

為 1mm，而晶片在 800nm 波長下的穿透度約為 75%，相較於文獻中的量測值約在 70~75%，我們的晶體應該具有不錯且均一的品質。

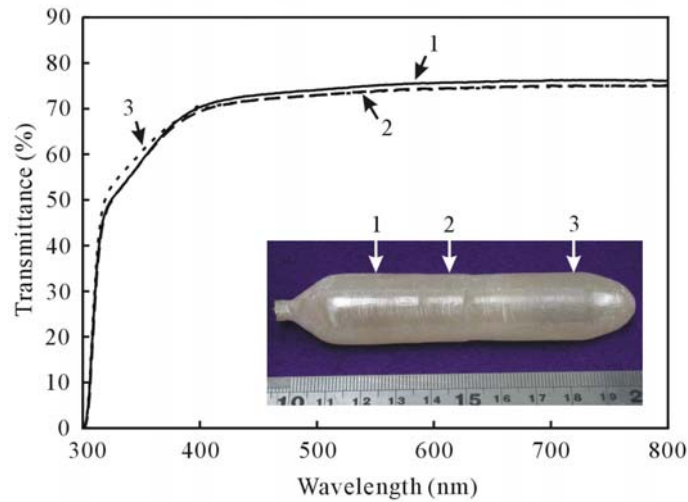


圖 3.2-19 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體之晶片穿透度。

3.2.2.2 晶片 cutoff 吸收波長

鈮酸鋰晶體的 cutoff 吸收波長對於其組成成分的變化非常敏感，也因此 cutoff 吸收波長的量測，為判定鈮酸鋰晶體組成的一種簡便的方法。

我們使用 UV-Visible-NIR 光譜儀量測晶體各個部位所取得晶片的 cutoff 吸收波長，所取晶片的厚度約在 1.5mm 至 0.5mm 之間，在吸收係數為 20cm^{-1} 時，所量得 1mol%MgO 摻雜之 SLN 晶體的 cutoff 吸收波長約為 $302.8\pm 0.3\text{nm}$ ，此結果與文獻中所報導的數值相近。此外，針對我們進行數次生長實驗所得到的 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體，我們也對其 cutoff 吸收波長的分佈進行比較，如圖 3.2-30 所示。

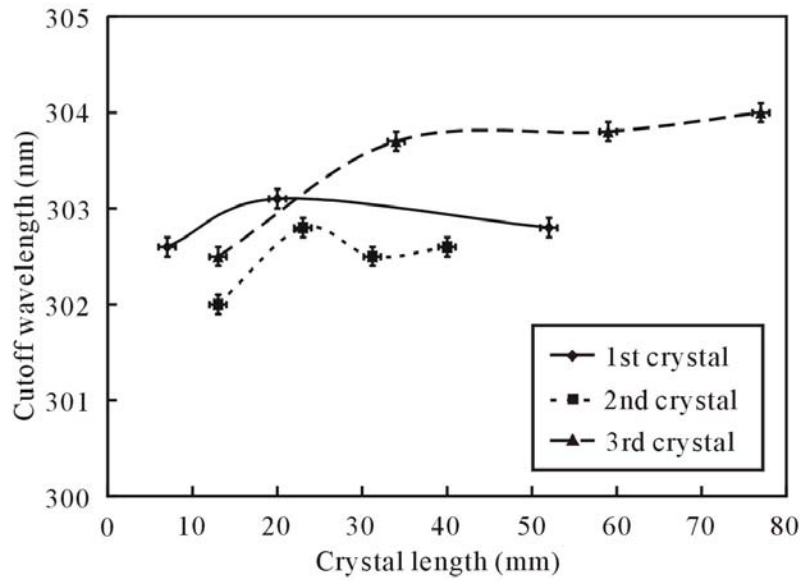


圖 3.2-30 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體軸向之 cutoff 吸收波長分佈。

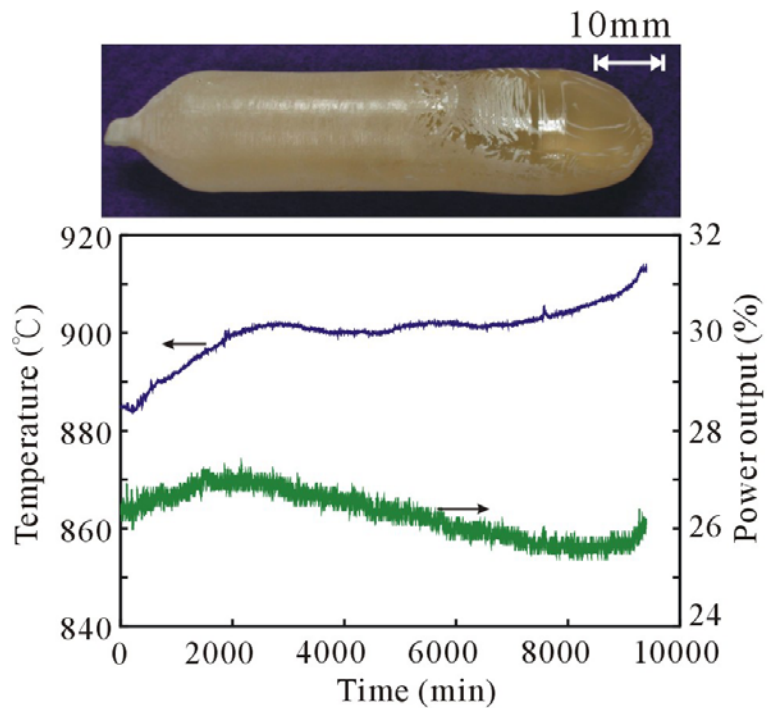


圖 3.2-31 晶體生長過程中之溫度變化。

由圖 3.2-30，我們可以發現 SLN 晶體的前 2~2.5cm 的量測結果與晶體後段的量測結果差異較大，這也代表晶體前段的組成隨著晶體的生長而漸漸的調整，整個生長程序約略需要 2~2.5cm 的調整過程，隨後則進入穩定的生長階段。我

們也可由晶體生長中的溫度變化過程發現(圖 3.2-31)，整個生長過程約需經過 2~2.5cm 的生長後，會開始進入恆溫生長過程，而在這個階段所生長的晶體，其組成分佈均勻。

比較圖 3.2-30 中，三根 SLN 晶體的量測結果，我們可以發現其中第三根晶體的吸收波長量測值較其他兩根晶體的結果，高出約 1nm 左右。此乃由於此晶體為同一熔區第三次生長，其進料的高度約只剩下 3cm 左右，其坩堝位置相對於之前的晶體生長操作位置，相對的較高，所以坩堝下部的散熱較為不足，造成進料端的固液界面下移，使得熔區中的鋇/鋰比由 40:60 往 50:50 偏移，進而造成所生長出的晶體組成偏移，使之與先前的晶體量測結果不同。藉由文獻的比較，當鋇酸鋰晶片所量測出的 cutoff 吸收波長偏移增加 1nm 時，則晶體中鋰的含量約偏移減少 0.1mol%。

圖 3.2-32 為 2mol%ZnO 摻雜之 SLN 晶體，其軸向之 cutoff 吸收波長的分佈狀況，吸收波長量測值約為 $303.0\pm 0.2\text{nm}$ 。在目前所發表的文獻中，鋅摻之 SLN 晶體的性質數據並不多，所以我們的量測值與文獻無從比較，然而從量測值的分佈，我們仍可觀察所生長晶體中的晶體品質及組成的均勻性，若在鋅摻濃度分佈均勻的假設下，則晶體中的 Li 含量變動低於 0.02mol%。

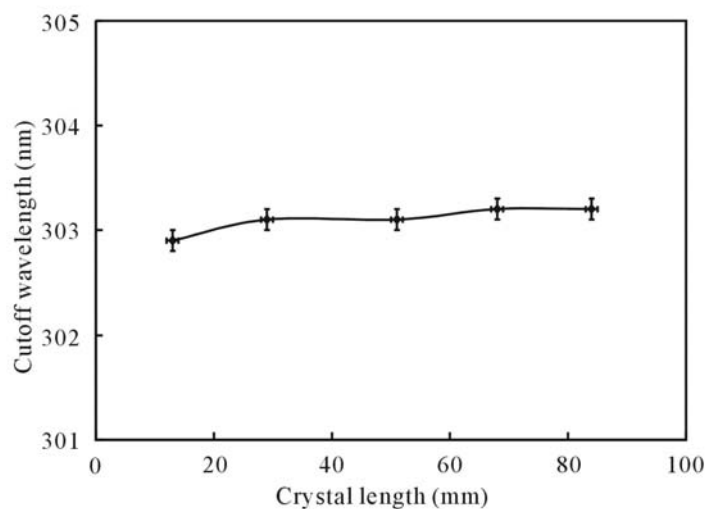


圖 3.2-32 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體軸向之吸收波長分佈。

3.2.2.3 居禮溫度量測

隨著鈮酸鋰晶體組成的變化，其居禮溫度也會相對於組成而有相對應的升降。目前市面上已量產的 CLN 晶體，一般皆用居禮溫度來確認其組成的正確與否。我們對於我們所生長的 1mol%MgO 摻雜之 SLN 晶體進行切片取樣，並將晶片研磨成粉末後，使用高溫示差掃描熱卡計(HT-DSC)量測其相轉變溫度。量測出之 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體的居禮溫度約為 $1209.8 \pm 1^\circ\text{C}$ ，與 Kitamura 等人於 2000 年所發表的居禮溫度分佈趨勢吻合（見圖 3.2-33）。

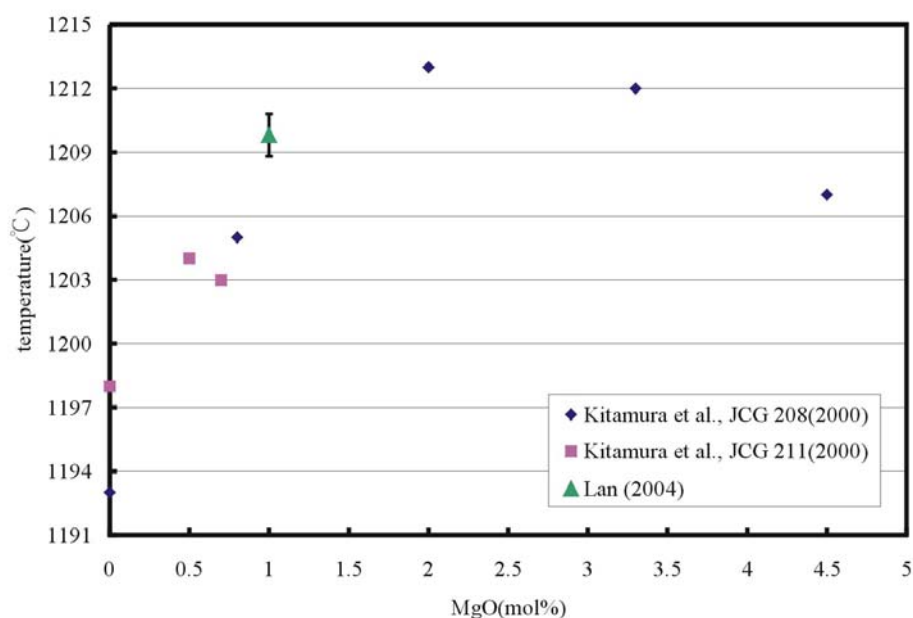


圖 3.2-33 不同 MgO 濃度摻雜 SLN 之居禮溫度分佈。

而我們所取樣的鈮酸鋰晶體粉末，在晶體軸向的居禮溫度分佈，則於圖 3.2-34 中。除晶體的前段居禮溫度較高之外，晶體後段則較為均勻。而與晶體的 cutoff 吸收波長之結果相比較，兩者的趨勢也相吻合。當鈮酸鋰晶體的 cutoff 吸收波長偏低時，代表其鎂摻的含量偏高，而此時其居禮溫度則會偏高。而當晶體中的鋰含量偏移減少 0.05mol%時，則其居禮溫度約減少 1°C ，於圖 3.2-34 中的量測結果，晶體三的量測結果明顯較晶體一為低，此結果趨勢與 cutoff 吸收波長的量測趨勢一致。

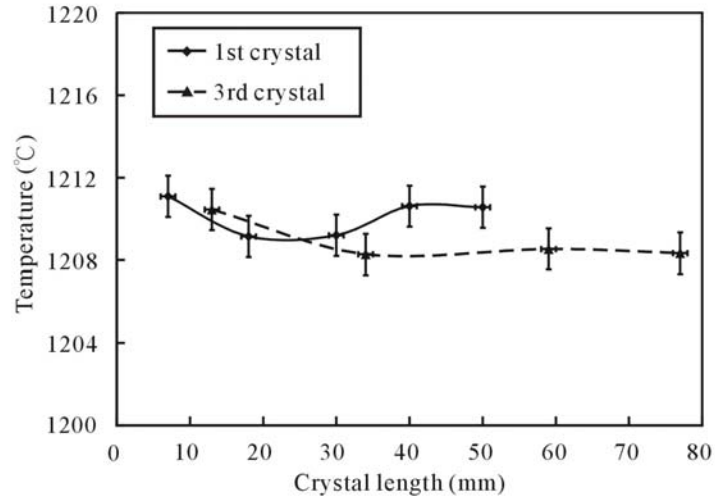


圖 3.2-34 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體之軸向居禮溫度分佈。

圖 3.2-35 則為鋅摻之 SLN 晶體的軸向居禮溫度的分佈狀況，晶體的居禮溫度約為 $1201.4 \pm 0.8^\circ\text{C}$ ，若假設晶體中之鋅摻濃度均一，則晶體中的鋰含量變動約在 0.1mol% 以下。

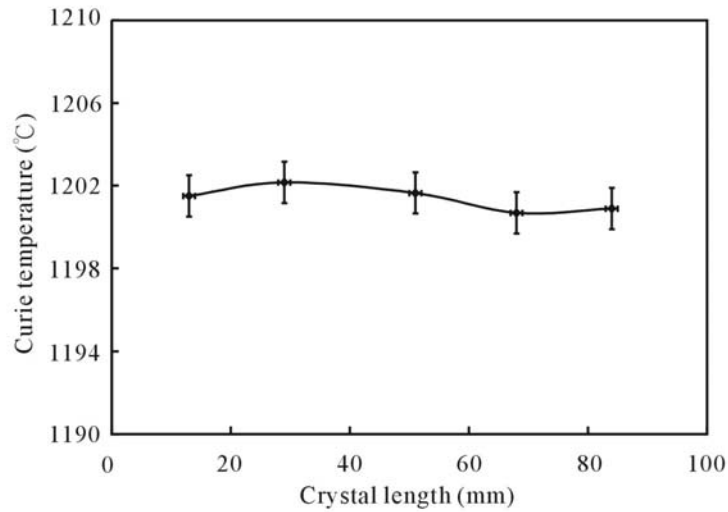


圖 3.2-35 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體之軸向居禮溫度之分佈。

3.2.2.4 晶片折射率量測

鈮酸鋰晶體的折射率中， n_o 隨著晶體組成的變化較不明顯，而 n_e 隨著晶體組成的變化相對上就較為明顯，所以 n_e 也常成為分析鈮酸鋰晶體組成的工具之一。同時，藉由調整晶體的組成，也可改變鈮酸鋰晶體的雙折射率(birefringence) $\Delta n (=n_e - n_o)$ 。

我們使用菱鏡耦合儀量測鈮酸鋰晶體的折射率時，由於其量測誤差約為 ± 0.0008 ，相較於晶體折射率分佈的變動值而言，可算是較大的誤差範圍。所以晶體折射率的量測結果，常常不如使用 cutoff 吸收波長或是居禮溫度所得到的結果敏感。然而，晶體折射率的量測仍可作為晶體組成分析的依據之一，特別是當晶體組成有明顯差異的時候。圖 3.2-36 為我們進行數次生長實驗所得到的 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體的折射率分佈比較，其中 n_o 約為 2.2860 ± 0.0005 ； n_e 則約為 2.1890 ± 0.0007 ，也與文獻中發表之數值相近。此結果也可說明我們所生長的 SLN 晶體組成均勻，且實驗的再現性非常好，與 cutoff 吸收波長的量測結果一致。另一方面，圖 3.2-37 則為 2mol%ZnO 摻雜之 SLN 晶體中的折射率分佈，其中 n_o 約為 2.2890 ± 0.0004 ； n_e 約為 2.1925 ± 0.0004 。

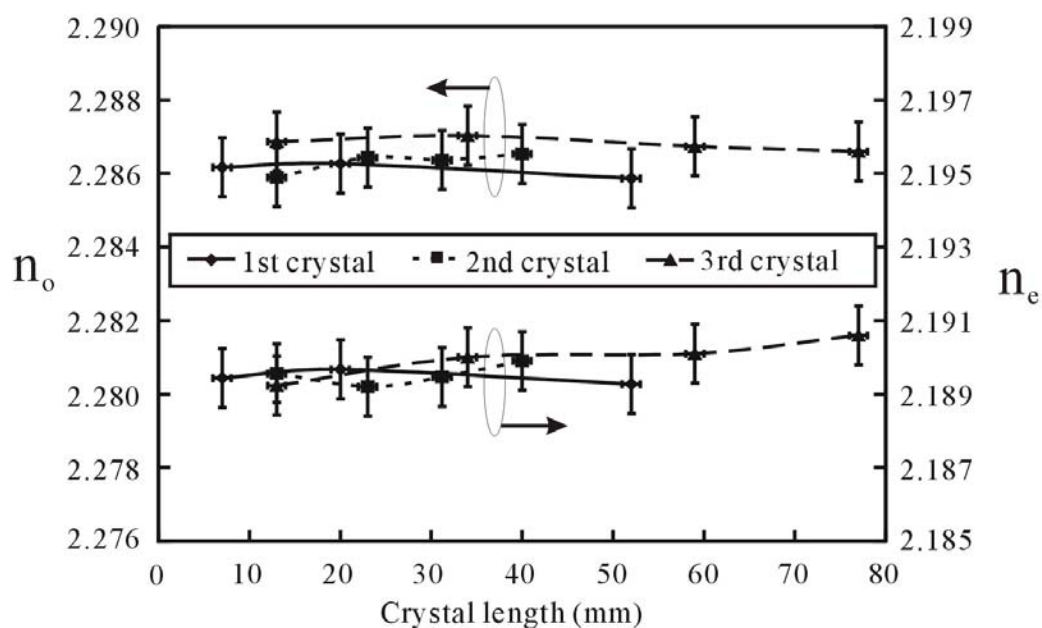


圖 3.2-36 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體軸向之折射率分佈。

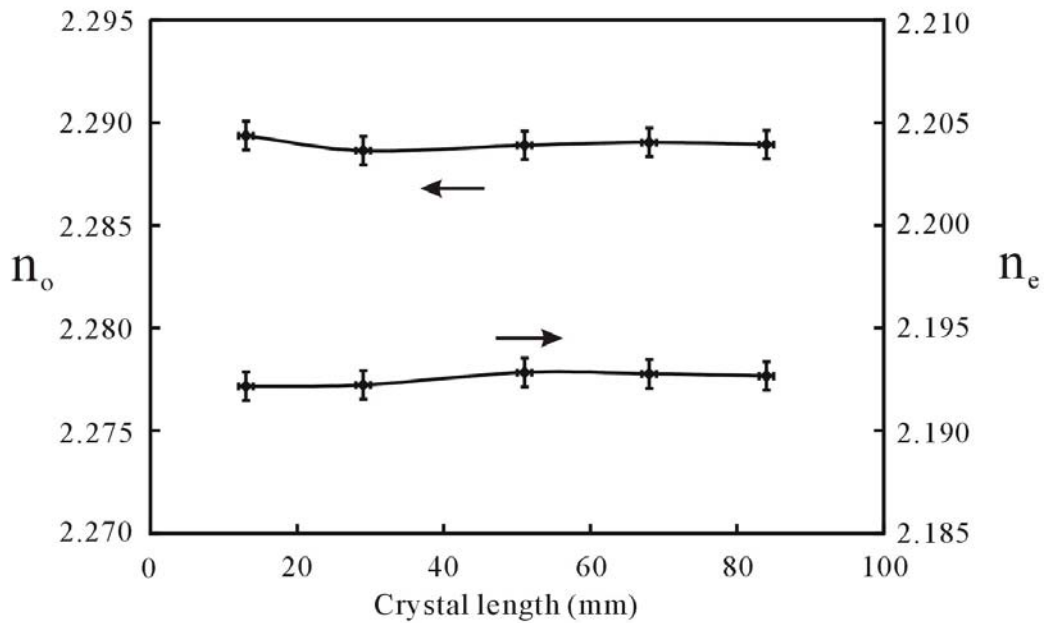


圖 3.2-37 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體軸向之折射率分佈。

3.2.2.5 晶體中之組成量測

由鈮酸鋰晶體的性質量測，我們可以分析所生長晶體中的均勻性，也可由量測數值反推晶體中的組成分佈。然而，最直接得知晶體中組成的方法，仍然是將晶體配製成溶液，直接使用 ICP 量測溶液中的離子濃度，進而得知晶體中的組成比例。圖 3.2-38 為 1mol%MgO 摻雜之 SLN 晶體中之 Li/Nb 比例及晶體中之鎂摻濃度沿晶體軸向之分佈，晶體中之 Li/Nb 比約為 0.975 ± 0.005 ；而其中之鎂摻濃度則約為 $1.07 \pm 0.02 \text{ mol\%}$ 。由組成的量測結果，我們可以發現晶體中的鎂摻濃度分佈均勻，所以晶體中的性質偏差主要應來自於晶體中的 Li/Nb 比變動。而晶體中的 Li/Nb 比僅約 0.975，與等化學計量比仍有一段偏差，這個現象也在文獻中有發表，當鈮酸鋰晶體中加入鎂摻，則於低濃度摻雜時，鎂離子會取代晶格中鈮佔鋰的對位缺陷位置，所以原本晶格中鋰離子所該佔有的位置，其中部分會被鎂離子佔據，造成晶體中 Li/Nb 比的下降，若以鎂摻缺陷模型 $\text{Li}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{NbO}_3$ 來分析，則鎂摻濃度為 1mol%時，晶體中的 Li/Nb 比例為 0.98，也與我們所測得的晶體中的 Li/Nb 比相近。圖 3.2-39 則為 ZnO 摻雜之 SLN 晶體中之 Li/Nb 比例及晶體中之鎂摻濃度沿晶體軸向之分佈，晶體中之 Li/Nb 比約為 0.970 ± 0.008 ；而其

中之鋅摻濃度則約為 $1.23 \pm 0.10 \text{ mol\%}$ 。由於鋅摻於鈮酸鋰中的偏析係數約為 0.6，所以在使用 ZLCz 法生長鋅摻 SLN 晶體時，當熔區中的鋅摻濃度與固體進料中之鋅摻濃度相同時，則由於偏析，熔區中的鋅摻濃度會一直升高，直到熔區中鋅摻濃度到達(預設濃度/0.6)為止，而圖 3.2-39 中晶體的鋅摻濃度上升趨勢也與理論計算值相近。也由於晶體中的鋅摻濃度變化較大，所以在之前的性質量測方面，不同量測的量測值沿晶體軸向的變動並沒有完全一致，這是因為 Li/Nb 比或晶體中鋅摻的濃度的升降，對於不同量測值的影響並非都是一致的升或降，也有可能是兩者相反，造成影響力的相消。

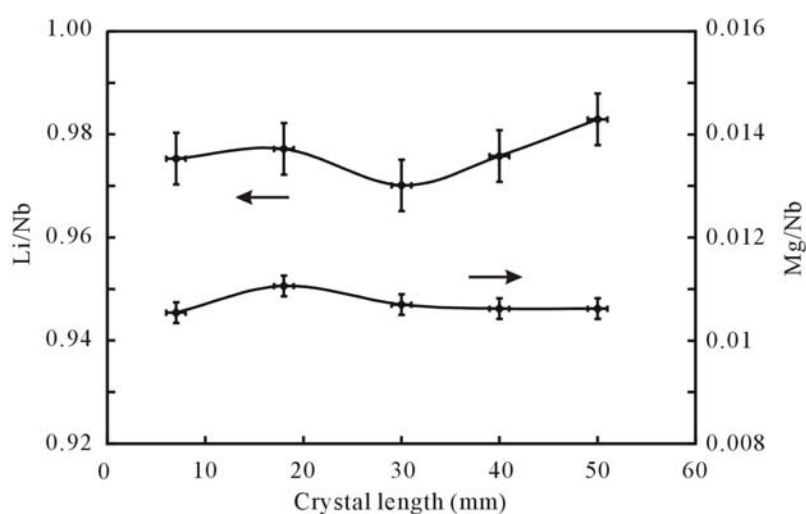


圖 3.2-38 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體軸向之 Li/Nb 比例及鎂摻濃度分佈。

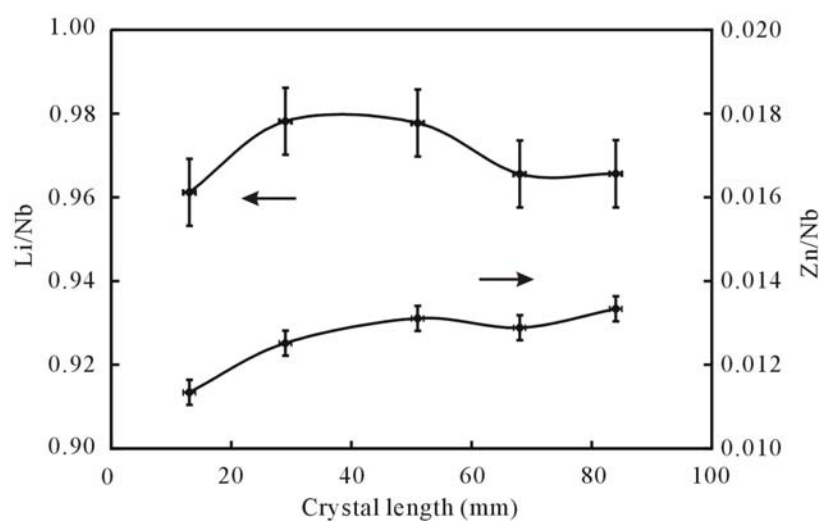


圖 3.2-39 2mol%ZnO 摻雜 SLN 晶體軸向之 Li/Nb 比例及鎂摻濃度分佈。

3.2.2.6 晶體徑向均勻度分析

對於晶體的徑向組成分佈的均勻性，我們使用 cutoff 吸收波長的量測來分析，量測結果於圖 3.2-40 中。由圖中，吸收波長分佈為 $302.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ ，所以在晶體的徑向方向的組成分佈很均勻，而換算成晶體中組成濃度的變動值約在 1% 左右。由於我們目前所生長的晶體直徑約在 20~22mm，在晶體徑向方向的均勻度較不會有問題，而在明年度計畫，生長 2 吋直徑 SLN 晶體時，徑向組成的分佈將可能變動會較大，屆時晶體徑向組成的控制將也是需要探討的問題之一。

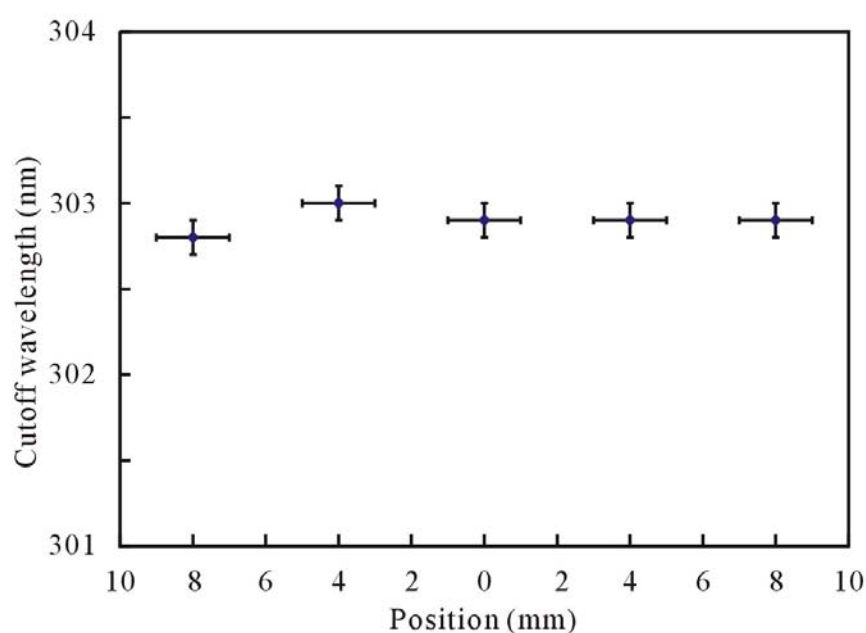


圖 3.2-40 1mol%MgO 摻雜 SLN 晶體徑向之 cutoff 吸收波長分佈。

(0 點位置為晶片中心)

3.2.2.7 晶體矯頑電場量測

SLN 晶體的矯頑電場量測工作，我們與台大光電所彭隆翰教授及清大光電所黃衍介教授合作進行。矯頑電場的量測方式，以如圖九所示之裝置進行 SLN 晶片的極化反轉，所給定的電場強度則以如圖 3.2-41 之形式，在一定的時間內以線性的方式增加電場強度，並於晶片極化的同時進行電流的監測，當所監測的電

流發生變化時，如圖 3.2-42 所示，則可由電流發生變化之時間推定所測晶片之矯頑電場強度。在我們所生長之鎂摻 SLN 晶片，所量測之矯頑電場強度，約為 7kV/mm，而鋅摻之 SLN 晶片，其矯頑電場強度則約為 3~8kV/mm。在量測矯頑電場的過程中，我們發現所得到的量測值，會出現浮動的狀況，同一晶片進行數次的矯頑電場量測，會得到不同的量測值，而在這種狀況下則無法進行 PPLN 的製作。有幾種原因可能導致矯頑電場的浮動，包括晶片為 multi-domain、晶片組成不均、晶片缺陷過多等。我們以不同的晶片進行矯頑電場量測，最後以鋅摻 SLN 晶片之矯頑電場量測值，可穩定維持在 5.7~6.7kV/min，而能夠進行 PPLN 的製作。另一方面，矯頑電場的量測值雖較文獻中所發表的 SLN 晶片的矯頑電場值高出一些，但也相差不遠，且由於摻雜造成晶體中的 Li/Nb 比降低，也會造成晶體中的矯頑電場值上升。

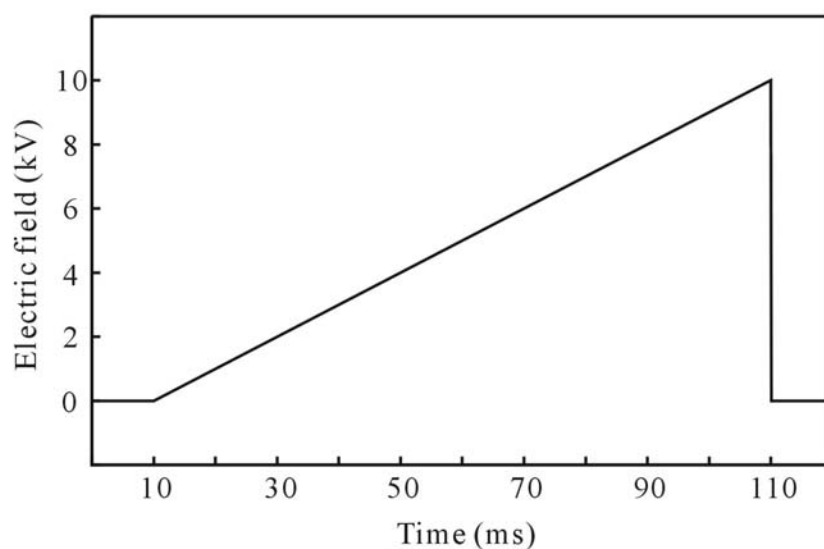


圖 3.2-41 給定之極化電場隨時間之增加形式。

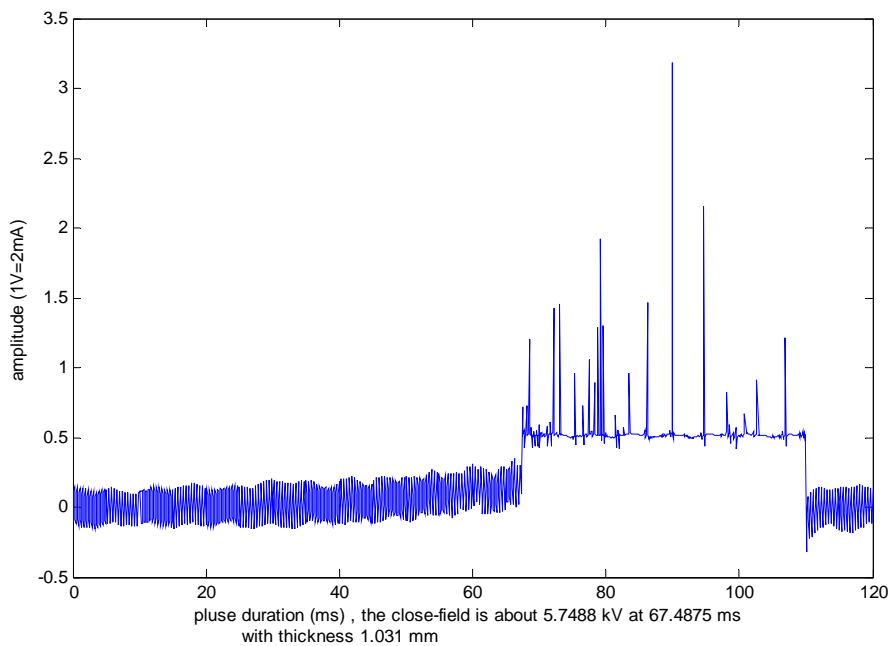


圖 3.2-42 晶片極化中之電流變化狀況。

在晶體的分析部分，由量測結果看來，除晶體頭部的量測值，相較於晶體其他部位的量測較為不同，此乃肇因於區熔程序中濃度的自適調整，晶體中段以後的組成分佈則非常均勻，估計其中的組成偏差不超過 5%，且實驗之再現性良好。此外，在晶體的徑向組成分佈方面，由吸收波長的量測結果看來，徑向組成的偏差應小於 1%。而所生長 SLN 晶體中的 Li/Nb 比約為 0.970~0.975，與文獻中所發表的含摻雜 SLN 晶體的 Li/Nb 比相近。

在 SLN 晶片的元件製作方面，即 PPSLN 的製作，我們改與清大電機系黃衍介教授實驗室合作，量測晶片的矯頑電場並製作 PPSLN。在經過數個月的努力，所得到的晶片矯頑電場量測值約為 5.7~6.7kV/mm，且不會發生合作初期矯頑電場量測值浮動的狀況，並可用於製作 PPSLN 晶片。

第四章 第三年度計畫執行成果

4.1 熱場改良

4.1.1 熱場設計

由第三章中之熱場分析，我們已針對一吋晶體之生長熱場中之各個組件，分析其對於溫場之貢獻。而對於兩吋直徑晶體的生長熱場設計，基本上與生長一吋直徑之晶體的熱場相近，同樣具備有熱遮罩，包括白金遮罩、白金桶、石英遮罩，而其中之溫場量測，於熔液表面以上的溫度梯度，可控制在 $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 之下。

生長四公分直徑晶體之熱場示意圖如圖 4.1-1 所示，熔區以上之熱場設計，主要目的在降低垂直方向的溫度梯度。而在熔區部位以下的熱場設計，則與原本的構想有些許的出入，熔區下端的熱場設計，主要目的在於控制熔區與固體進料間的固液界面的位置，我們預計以極大的溫度梯度，控制界面的位置，如圖 4.1-1 之熱場所示，位於熔區以下之白金坩堝外壁，直接裸露於大氣之中而無保溫絕熱之設計，此設計用於一吋直徑之 SLN 晶體的生長熱場，由於其所需的熔區較小，相對上所需的加熱功率也較少，則為維持進料端固液界面位置，而由熔區以下坩堝壁散熱之所需散熱量也較少，所以在生長一吋直徑之 SLN 晶體時，在維持界面位置上，並沒有什麼大問題。而對於生長四公分直徑 SLN 晶體的熱場，同樣的設計概念則不見得適用，由於四公分直徑之 SLN 晶體的生長熱場，其所需的熔區較大，相對上也需要較大的加熱功率，而為維持進料端固液界面位置，則相對上由熔區以下坩堝壁散熱之所需散熱量也增加不少，若以粗略的估計方式分析，為維持進料端固液界面位置所需的散熱量以直徑倍數的平方等級增加，而熔區以下坩堝壁的散熱量僅以直徑倍數等級增加，所以若要以熔區以下坩堝壁自由散熱的方式控制進料端固液界面位置，則熔區以下坩堝壁的長度必須加長，使得投資於坩堝上的成本增加，也使所需的鈮酸鋰原料增加，大大降低 ZLCz 晶體提拉技術的應用價值。

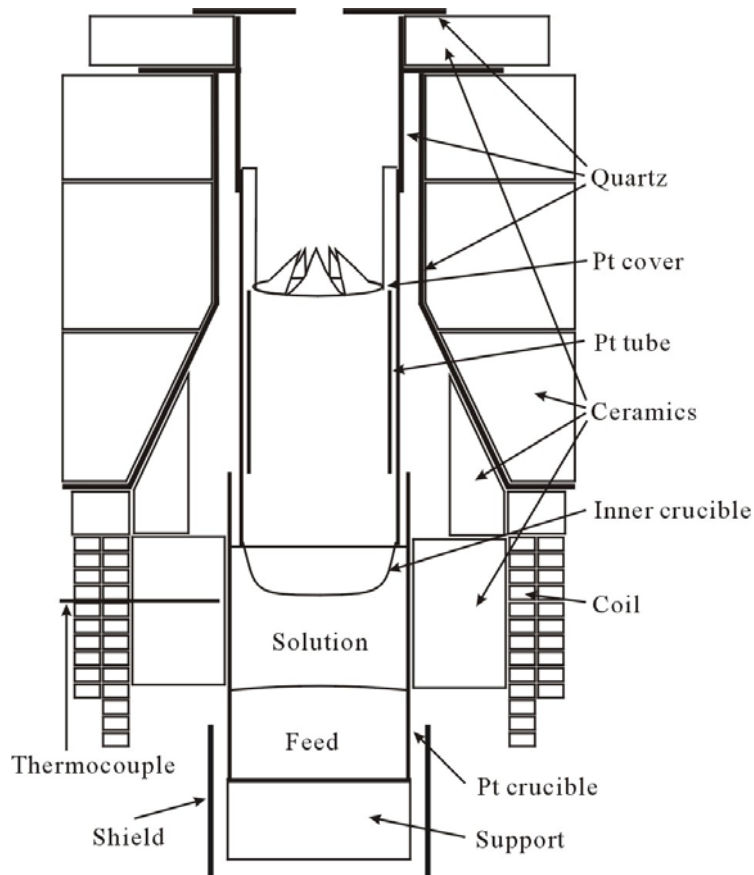


圖 4.1-1 生長四公分直徑鈮酸鋰晶體之生長系統中各部之名稱。

對於生長四公分直徑 SLN 晶體的熱場，我們做了兩點改進：第一、我們增加了熔區的高度，使得熔區底部固液界面位置得以接近甚至低於熔區絕熱材的底部，如圖 4.1-1 所示，以增加固液界面處的溫度梯度。第二、我們在熔區以下坩堝壁旁增加了一個熱遮罩(radiation shield)，以熱遮罩來限制坩堝壁的輻射散熱面積(見圖 4.1-1)，則隨著晶體生長中，外坩堝的上推進料，其坩堝壁的散熱面積就不會發生變化，若於晶體生長前，界面位置已達到穩定，即界面處的熱通量(heat flux)已達到穩定，則於晶體生長中，散熱量並沒有發生改變，於是界面的位置也得以維持。radiation shield 的位置則可視需要調整位置，目前我們所設定的架設位置，將熔區下外坩堝壁之裸露長度設定為 1.5 cm，即晶體生長至最後，固體進料約還剩下 1.5 cm 高。

4.1.2 四公分直徑 SLN 晶體生長

對於大直徑之 SLN 晶體生長，我們首先使用熔區為 1 mol% MgO 摻雜之鋰過量(60 mol% Li_2O)鈮酸鋰原料，搭配之固體進料為 1 mol% MgO 摻雜之等化學計量比鈮酸鋰原料進行晶體生長。而晶體生長之熱場則近似於圖 4.1-1，然而此次的生長並無使用 radiation shield，同時所設定的熔區高度約為 4.5~5 cm 高。我們以 c 軸之子晶生長鎂摻之 SLN 晶體(晶體 1, Crystal 1)，晶體提拉速度為 0.6 mm/h，晶轉速度為 6 rpm，配合外坩堝上升之進料速度為 0.154 mm/h，生長直徑為 4 cm 之 SLN 晶體(見圖 4.1-2)。



圖 4.1-2 1 mol%鎂摻 SLN 晶體(晶體 1)。

我們可發現晶體上也有一層白色的 Li_3NbO_4 沈積，沈積的部位主要在晶體的前半段，晶體的後半段則為透明的晶體。由此一狀況，我們可以判斷，在晶體生長過程中，熔區的組成可能隨著生長的過程而改變，其中的鋰含量漸漸的減少，直至鋰含量低於共析點之組成，則 Li_3NbO_4 不再出現。而這個現象，主要則是肇因於晶體生長過程中，隨著固體進料的推升，外坩堝上移造成熔區以下的坩堝壁散熱面積減小，在整個晶體生長過程中，熱輻射的散熱量甚至可減少達 60%，因而造成熔區的下固液界面下移，造成過多的等化學計量比之鈮酸鋰進料溶解進入熔區中，才有可能造成熔區組成有這麼大的偏移，進而影響到晶體的組成。

為了克服晶體生長過程中，熔區高度會發生變化的問題，於是我們在熱場中加入了 radiation shield，同時並加長熔區高度至 5.5~6 cm (如圖 4.1-1 之熱場所

示)，以較大的固液界面溫度梯度及固定的熱輻射散熱面積，減少熔區變化的幅度。晶體 2 (Crystal 2，見圖 4.1-3)即為此改進之熱場下所生長之晶體。晶體 2 之生長所使用之熔區則為 1 mol% MgO 摻雜之鋰過量(59 mol% Li₂O)鈮酸鋰原料，固體進料為 1 mol% MgO 摻雜之等化學計量比鈮酸鋰原料，其生長方向為 a 軸方向，晶體提拉速度為 0.6 mm/h，晶轉速度為 6 rpm，配合外坩堝上升之進料速度為 0.154 mm/h，而預設之生長直徑則為 4 cm。



圖 4.1-3 1 mol%鎂摻 SLN 晶體(晶體 2)。

我們觀察晶體 2 的表面，仍有明顯的 Li₃NbO₄ 白色沈積物附著其上，而 Li₃NbO₄ 的分佈延伸至晶體的中段以後，相較於晶體 1 的晶體前後表面有明顯的差異，大大的不同，由此，我們也可以判斷，晶體 2 的軸向性質應較晶體 1 為均勻，這點在後續的晶體性質分析也可明顯看的出來。

4.1.3 晶體均勻性分析

對於我們所生長的大尺寸 1 mol%鎂摻 SLN 晶體，我們也以其基本光學及物理性質之量測，分析晶體之組成成分及晶體軸向之均勻性。圖 4.1-4 為晶體 1 及晶體 2 之晶體軸向吸收波長之分佈，其中晶體 1 之吸收波長約為 304.5~305.5 nm，且隨著晶體的生長，其吸收波長也漸漸的增加，若僅就頭尾量測點間差距約為 1 nm，則晶體中之 Li/Nb 比變動在 0.5%以上，由吸收波長的量測，我們也得以驗證，在上一小節中就晶體頭尾外觀(圖 4.1-2)上的不同，我們對晶體中組成變動所做的預測。晶體 2 之吸收波長則約為 302.9±0.2 nm，其軸向分佈明顯較晶

體 1 為均勻，若不考慮晶體中鎂摻分佈的影響，則晶體中 Li/Nb 比的變動約在 0.2% 以下。

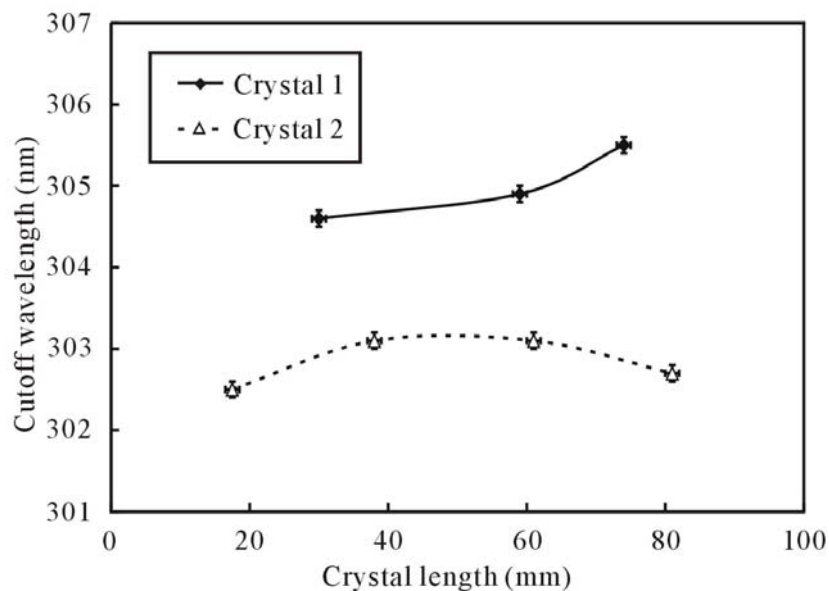
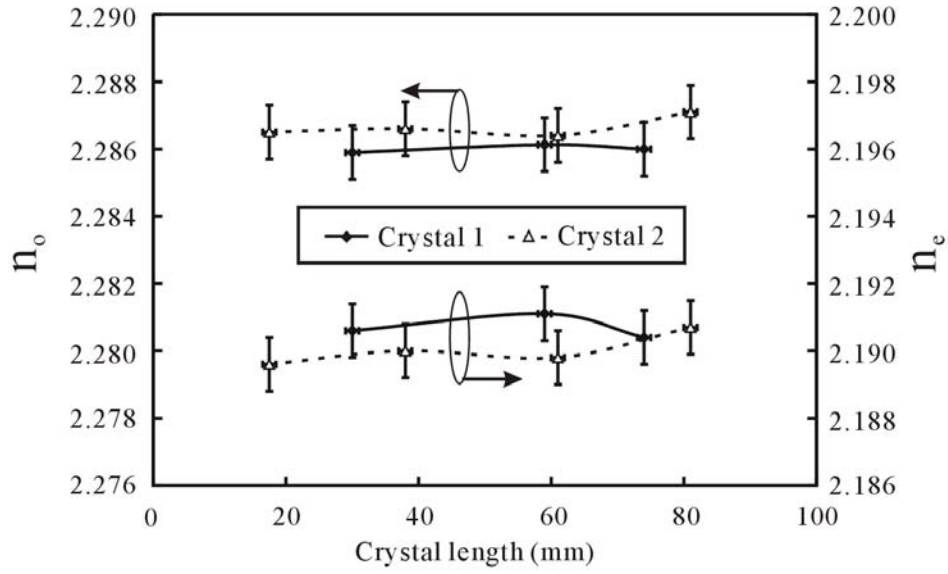
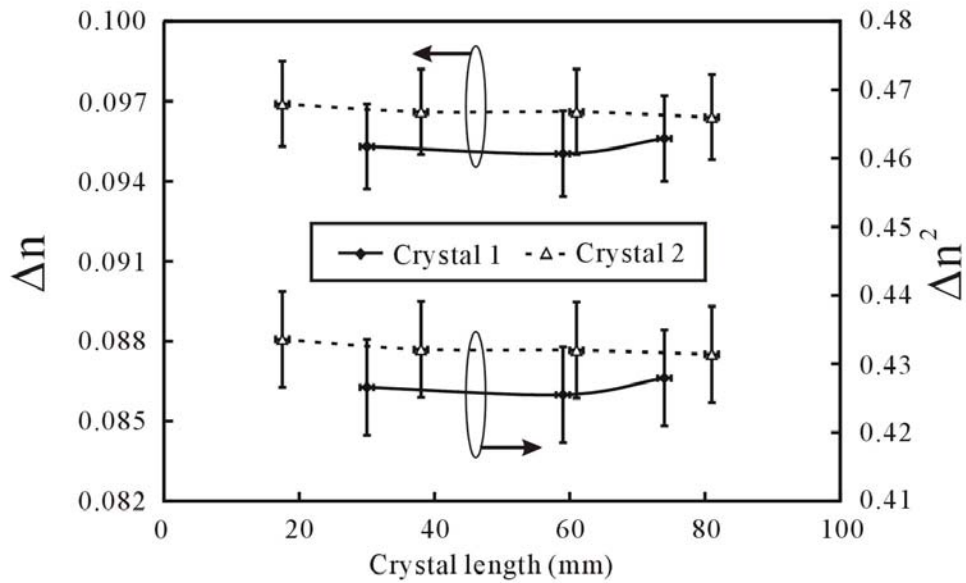


圖 4.1-4 晶體 1、2 之吸收波長沿晶體軸向之分佈。

另外，我們比較晶體 1 及晶體 2 間的吸收波長差異，雖晶體 2 為 a 軸生長之 SLN 晶體，但對於鈮酸鋰晶體之 cutoff 吸收波長，此性質為等向性(isotropic)，在不同晶向所量測之數值並不會有所差異，量測值僅與晶體中組成所造成的吸收度差異、晶片兩面之平行度有關，由晶體 1 較晶體 2 高出約為 2 nm，則代表了晶體 2 中之 Li/Nb 比較晶體 1 高出約 1%。而由圖 4.1-4 中，晶體 1 的吸收波長明顯偏高許多，即便在晶體的前端的量測值，亦較晶體 2 高出 1.5~2 nm，由此可知，在晶體 1 的生長最初，熔區中的組成已被固體進料稀釋，造成晶體 1 中的 Li/Nb 比均較晶體 2 偏低許多。



(a)



(b)

圖 4.1-5 晶體 1、2 之折射率分佈。(a) n_o 及 n_e ；(b) Δn 及 Δn^2 。

圖 4.1-5 則為晶體 1、2 之折射率沿晶體軸向之量測分佈。在折射率 n_o 及 n_e 上，兩晶體之量測數值相近， n_o 約為 2.2865 ± 0.0006 ；而 n_e 則約為 2.1903 ± 0.0007 。圖 4.1-5 (b) 所顯現之雙折射率分佈，則明顯可看出兩晶體間之差異，晶體 1 之 Δn 約為 0.0953； Δn^2 約為 0.4267，晶體 2 之 Δn 約為 0.0966； Δn^2 約為 0.432，由兩晶體間之雙折射率差距，及晶體中之 Li/Nb 比例相差約為 0.5~0.6%。而由光學性

質之量測結果推算，晶體 2 中之 Li/Nb 比應約為 0.975，鎂摻濃度應接近 1 mol%。

圖 4.1-6 則為晶體 1 之居禮溫度分佈狀況。由圖中，於晶體 1 之前半段，其居禮溫度平均約為 1205~1206°C，而最後一個量測點則降至 1201°C。若以一吋直徑之鎂摻 SLN (第二年度計畫所生長之晶體) 的居禮溫度之量測結果(1210°C)作為比較之參考，則晶體 1 前段的 Li/Nb 比約下降了 0.5~0.6%，而晶體 1 本身前後段之居禮溫度變化，相對應於其 Li/Nb 比之變化，則也有約 0.5~0.6% 的差距。

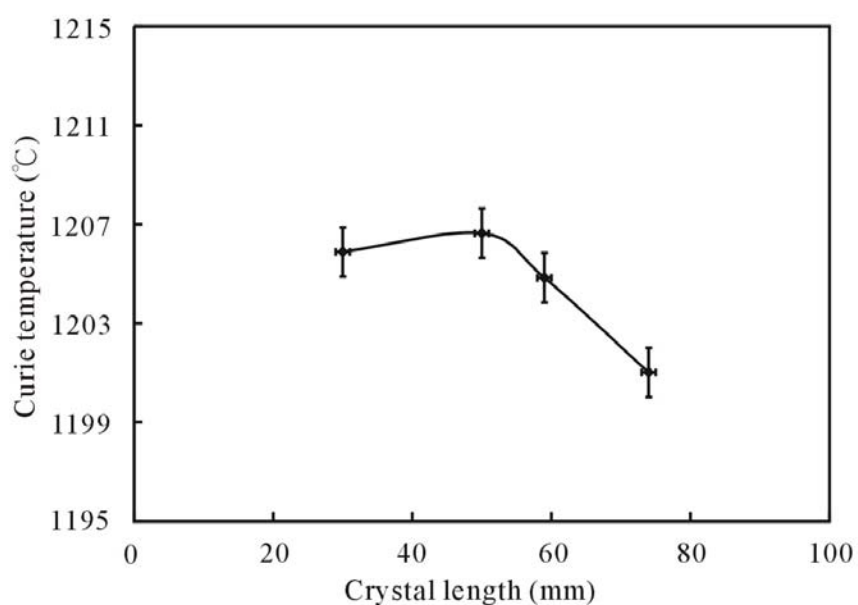


圖 4.1-6 晶體 1 之居禮溫度沿晶體軸向之分佈。

圖 4.1-7 為晶體 1 中，其 Li/Nb 比及鎂摻之軸向分佈狀況，其中 Li/Nb 比約為 0.966~0.959，而晶體中之鎂摻濃度分佈，以 Mg/Nb 比例表示則約為 1.055 ± 0.035 mol%，在晶體中之鎂摻濃度非常接近的情況下，則晶體中之性質變化僅與 Li/Nb 比有關。由圖 4.1-7，在晶體 1 中段之前的 Li/Nb 比例，平均約為 0.964，若與一吋直徑之鎂摻 SLN 之 0.975 相比，約降低了 1%，而由晶體 1 之吸收波長約為 302.8 nm，與圖 4.1-4 中，晶體 1 前段之吸收波長約為 304.6 nm 相比，此吸收波長的差距所對應之 Li/Nb 比的變動也約為 1%，另外，由一吋直徑之鎂摻 SLN 之居禮溫度及晶體 1 前段之居禮溫度，所得到的 Li/Nb 比變動也相近，由不同量測相互比較的結果所顯現的一致性，我們可以確認量測數據的正確性。此外，晶體 1 後段之 Li/Nb 比則下降了約 0.5%，此變動也與吸收波長及居禮溫度量測中

所顯現的變動幅度一致。而由晶體 1 前段之 Li:Nb 僅約為 49.1:50.9，其生長之起始熔區中之鋰含量可能低於 58 mol%，由於晶體 8 之起始熔區設定高度僅約 4.5~5 cm，過短的熔區將造成熔區不易穩定，使得固體進料過度溶解進入熔區中，造成熔區中之鋰含量濃度大幅降低，使生長出之晶體更偏離計量比組成。而由此起始熔區中鋰含量之推測，我們也得以判斷生長大直徑 SLN 晶體之熱場，其熔區設定高度需為 5.5~6 cm，方能維持穩定熔區大小。

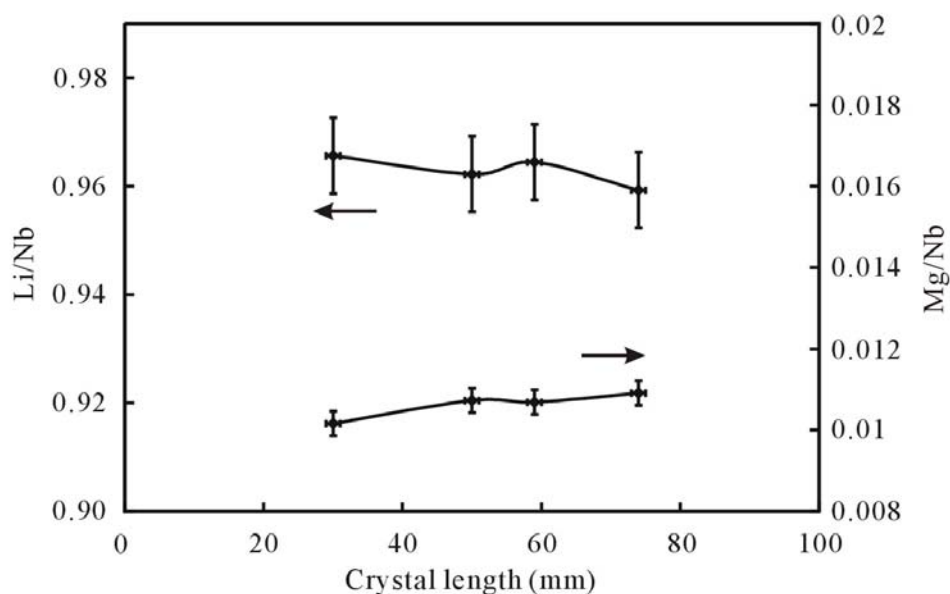


圖 4.1-7 晶體 1 之軸向 Li/Nb 比及鎂摻濃度之分佈。

對於晶體 1，我們並量測其矯頑電場大小，以與其他的量測結果交互比對。晶體 1 之矯頑電場值約為 11~13 kV/mm，則晶體 1 之 Li/Nb 比約在 0.95~0.96 間，相較於圖 4.1-7 中 ICP 量測之 Li/Nb 比例雖稍微偏低，兩數值範圍仍相近且在可接受之誤差範圍之內。

儘管藉由熱場的改進，所生長 SLN 晶體的均勻性已可明顯的提升，然而由晶體性質的量測結果，晶體 2 中的 Li/Nb 比例仍只達到 0.975，相較於理論上 1 mol% 鎂摻 SLN 晶體所能達到的 Li/Nb 比極限值(約 0.98)仍有一小段差距，所以於下一節中，我們將進一步調整所使用之熔區或進料組成，以提升所生長晶體中之 Li/Nb 比及晶體中之組成均勻性。

4.2 晶體生長組成之調整

4.2.1 Li_2O 過量進料組成之溶液生長(solution growth)

在區熔提拉法中，其主要的概念便是以質量平衡，使得所生長的晶體中的組成成分與固體進料中的成分相同。在此概念下，我們調整固體進料中的 Li/Nb 比例，將 Li:Nb 由 50:50 調整為 51:49，在進料鋰含量較高的狀況下，可使得熔區中永遠保持鋰濃度過高的組成，過多的鋰則形成 Li_3NbO_4 。在此實驗條件下所生長的 SLN 晶體，其中的 Li/Nb 比應可逼近理論上應有的極限值。而也由於熔區中之鋰濃度永遠保持過高的狀態，則熔區中之組成隨熔區高度變化的幅度，也可大幅的降低，因此我們也可預期，所生長出之 SLN 晶體中的組成均勻性，應可有效提升。

圖 4.2-1 即為使用區熔提拉法，其中進料組成之鋰含量些微過量(51 mol% Li_2O)，並由 60 mol% Li_2O 之鋰過量熔區所生長的 SLN 晶體(以晶體 3 (Crystal 3) 簡稱之)，其生長之提拉速度為 0.6 mm/h，晶體轉速為 6 rpm，預定之生長直徑為 4 cm。而如先前所生長之 SLN 晶體，晶體表面也附著一層白色的 Li_3NbO_4 沈積，且附著的位置也以晶體前段之擴肩部分較為明顯，晶體等徑部分之表面則較不明顯。由於 Li_3NbO_4 之熔點遠較 SLN 晶體之生長溫度高，其可能以固體狀態懸浮於熔液液面，因而造成晶體的肩部有著較多的 Li_3NbO_4 沈積，然而隨著進料的推升，熔區中所新生成的 Li_3NbO_4 則因為內坩堝的阻隔，而無法接近並附著於晶體表面，使得晶體主體的表面無明顯白色沈積物附著。而晶體表面之 Li_3NbO_4 沈積物，可使用 HF 溶液將之除去，表面洗淨之晶體則呈現透明帶黃色之外觀。



圖 4.2-1 以 Li_2O 過量之鈮酸鋰進料組成所生長之鎂摻 SLN 晶體。

圖 4.2-2 及圖 4.2-3 為晶體 3 之基本光學性質量測沿晶體軸向的分佈情形，包括吸收波長分佈及折射率分佈。晶體 3 之吸收波長量測值約為 302.2~302.3 nm，跳動幅度約為 0.1 nm，遠小於晶體 1、2 的吸收波長變動(見圖 4.2-2 中之比較)，此極小的量測值跳動也說明了晶體中的組成均勻性極佳。由圖 4.2-2 中，晶體 3 的吸收波長數值也較晶體 1、2 為低，說明了晶體 3 具有較高的 Li/Nb 比。而若與一寸直徑之鎂摻 SLN 相比較，則由晶體 3 之吸收波長量測值，所推算之晶體中 Li/Nb 比約為 0.978。另外，在折射率的量測結果上看來，晶體 3 之折射率 n_o 約為 2.2859 ± 0.0003 ; n_e 約為 2.1888 ± 0.0003 ，而晶體之雙折射率 Δn 約為 0.0973 ± 0.0002 ; Δn^2 則約為 0.4350 ± 0.0007 。由晶體軸向之折射率分佈看來，其量測值的變動在量測誤差以下，也說明了此晶體有著很好的組成均勻性。

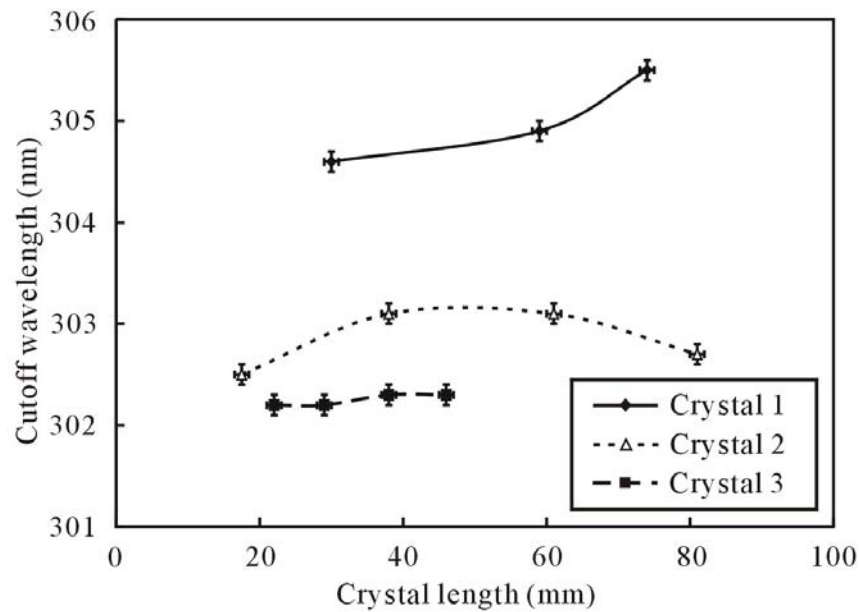
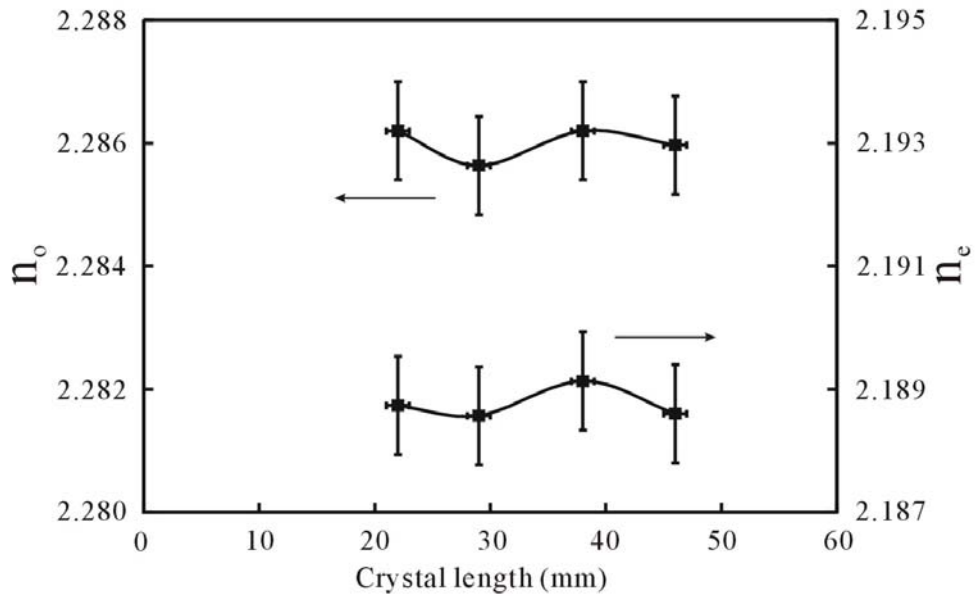
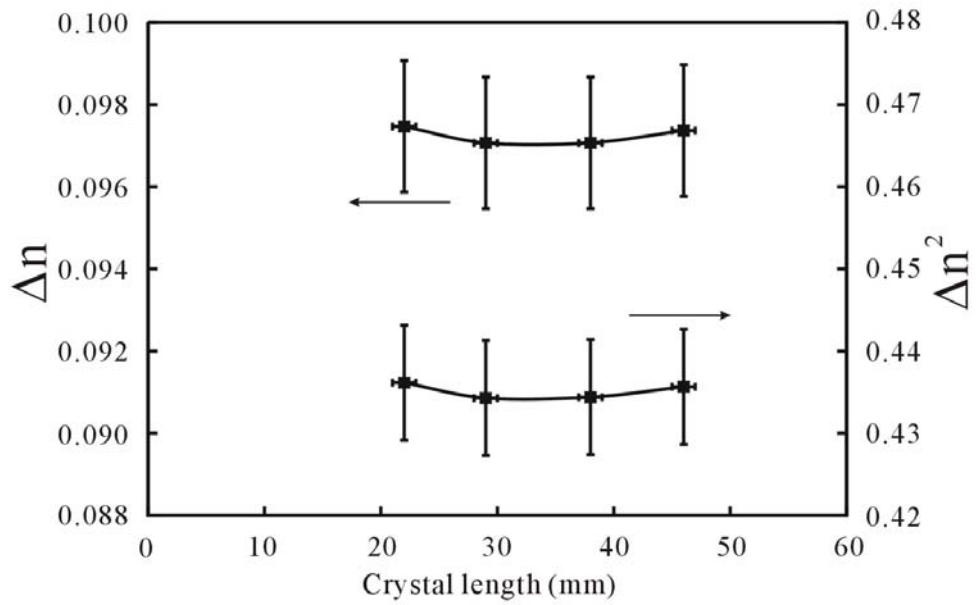


圖 4.2-2 晶體 3 之吸收波長沿晶體軸向之分佈，吸收波長變動遠較晶體 1、2 小。



(a)



(b)

圖 4.2-3 晶體 3 之軸向折射率分佈。(a) n_o 、 n_e ；(b) Δn 、 Δn^2 。

圖 4.2-4 為晶體 3 之居禮溫度沿晶體軸向之分佈，其平均之居禮溫度約為 1212.4 °C，偏差幅度約為 $\pm 0.8^{\circ}\text{C}$ 。由晶體本身之居禮溫度變化大小，則其 Li/Nb 比變化約為 0.2~0.3%，雖較先前之光學量測結果之推論偏大一些，但此偏差幅度也在量測誤差範圍之內，應屬合理之接受範圍。且與晶體 1 相比，晶體 3 的居禮溫度變動明顯小了許多，也代表了晶體 3 的均勻性較晶體 1 為佳。而若與一吋直徑之鎂摻 SLN 相比，晶體 3 之居禮溫度明顯提高約 2°C ，在其 Li/Nb 比的變化上，晶體 3 約提高 0.2~0.3%，其 Li/Nb 比之估計值約為 0.977~0.978。

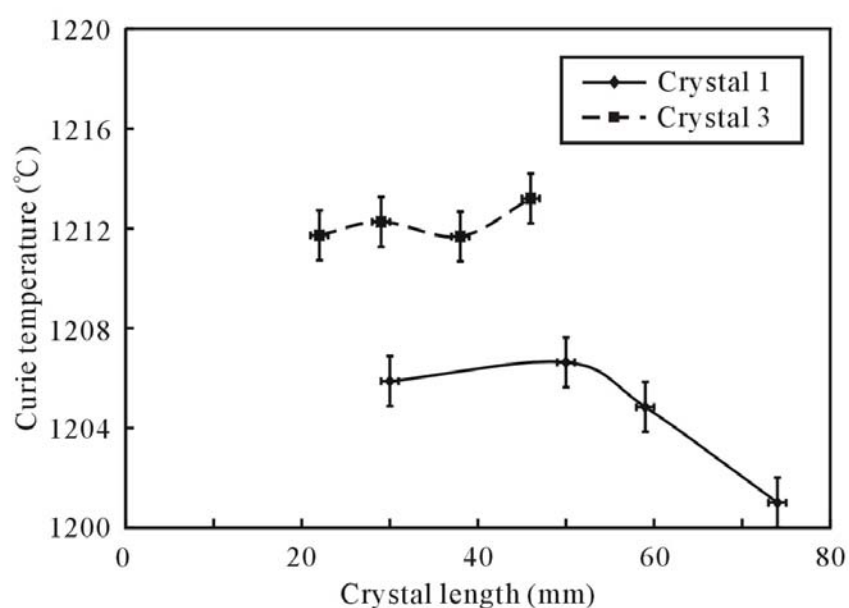


圖 4.2-4 晶體 3 之居禮溫度分佈，其變動範圍遠較晶體 1 小。

同樣的，我們也針對晶體 3，進行其晶體軸向之組成分佈量測。圖 4.2-5 為晶體 3 中之 Li/Nb 比及鎂摻濃度分佈，晶體中之 Li/Nb 比約為 0.979 ± 0.002 ，同時其鎂摻濃度則約為 $1.060 \pm 0.046 \text{ mol}\%$ 。在晶體的軸向均勻度方面，組成量測結果與先前的性質量測結果，均指出晶體 3 具有極佳軸向均勻性，可見得我們以鋰些微過量之進料組成，補充熔區中所消耗的原料重量，此一策略相當的有效，此方式除了可以補充晶體提拉後所損失的原料重量，亦可補充因熔湯表面因氧化鋰微量揮發所造成的鋰含量減少。此外，由量測結果可以發現，晶體 3 之 Li/Nb 比相較於先前之鎂摻 SLN 晶體，更為接近計量比組成。

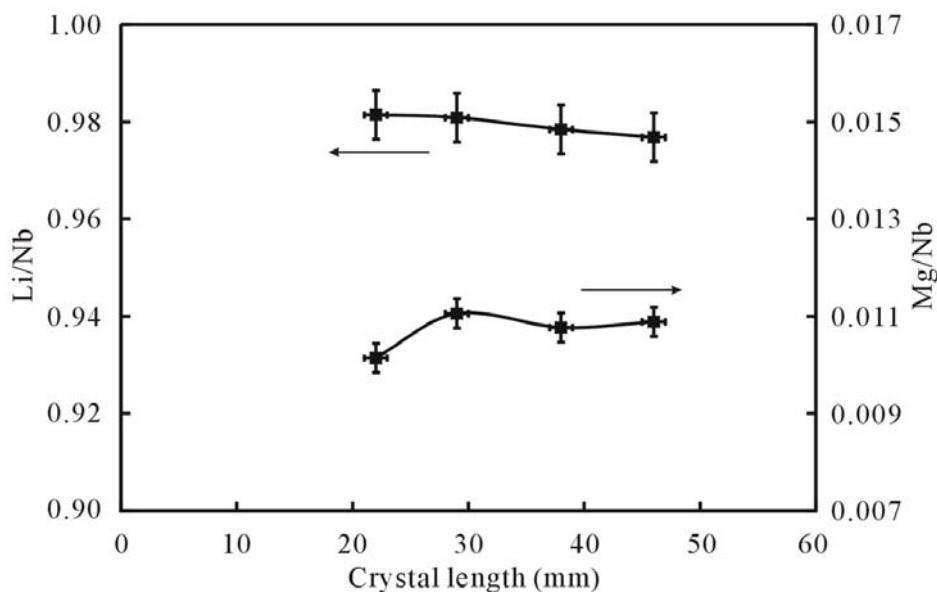


圖 4.2-5 晶體 3 中 Li/Nb 及 Mg/Nb 比例沿晶體軸向之分佈。

4.2.2 K₂O 助溶劑生長(flux growth)

一般若要使用晶體生長技術得到 SLN 晶體，則必須為連續式操作的晶體生長技術方能達成，例如雙坩堝柴氏法、懸浮熔區法、區熔提拉法等。Malovichko 等人則提出另外一種溶劑生長的方法，利用 K₂O-Li₂O-Nb₂O₅ 三相系統相圖，在鈮酸鋰熔湯中加入 K₂O 助溶劑，使生長出的鈮酸鋰晶體的 Li/Nb 比例接近等化學計量比組成。Niwa 等人在 2000 年在等化學計量比之鈮酸鋰原料中加入 10.6 mol% K₂O 溶劑，生長鎂摻之 SLN 晶體，所得到的晶體中，當鎂摻濃度為 0.78 mol% 時，則其 Li/Nb 比為 0.99；當鎂摻濃度為 1.98 mol% 時，則 Li/Nb 比為 0.97。Polgar 等人在 1997 年，以 K/Nb 為 0.38；Li/Nb 為 1 之比例的熔液組成，成功生長出 Li/Nb 比例為 1 的 SLN 晶體。另一方面，Polgar 等人亦於 2000 年提出，在鈮酸鋰熔湯中加入 K₂O 的量，與所生長之鈮酸鋰晶體中的 Li₂O 含量的關係圖，指出當熔湯中 K₂O/LiNbO₃ 之比例在 0.16~0.195 間時，所生長的鈮酸鋰晶體中 Li/Nb 的計量比為 1。

因此，我們也試著改變熔區的組成，在熔區中加入 K₂O 助溶劑，使用 flux growth 生長法生長鎂摻的 SLN 晶體，試著提高所生長晶體中的 Li/Nb 比。而另

一方面，由於 K_2O 助溶劑生長法的特性，當熔區中 K_2O 之含量在一定比例之間，所生長之 SLN 晶體中的 Li/Nb 比會趨近於一定值，所以我們可以預期，即便使用 ZLCz 法生長 SLN 晶體中，其熔區高度隨生長而改變，但由於熔區中加入 K_2O 後之 SLN 晶體生長的特性，使用 K_2O 助溶劑生長法所得到之 SLN 晶體中，其組成均勻度也可提升。

圖 4.2-6 為使用 16 mol% K_2O 助溶劑之鈮酸鋰熔區所生長之 1 mol% 鎂摻之 SLN 晶體，我們以晶體 4 (Crystal 4) 稱呼之，晶體的長速以 0.2、0.4 及 0.6 mm/h 漸進式的增加(如圖 4.2-6 所示)，晶體轉速為 10 rpm，預設之晶體生長直徑為 4 cm。由晶體外觀，我們可以發現以 K_2O 助溶劑生長的 SLN 晶體，相較於鋰過量熔區所生長的 SLN 晶體，其表面幾乎沒有白色的 Li_3NbO_4 沈積物，僅有晶體的肩部表面有些許白色沈積物，而晶體的主體部分則為透明的晶體表面，由 K_2O - Li_2O - Nb_2O_5 三成分相圖，晶體表面的白色沈積物應該也是 Li_3NbO_4 ，而由白色沈積物的累積量看來，我們所使用的熔區組成中的鋰含量應也有些微過量。此外，我們以不同晶體提拉速度，測試以 K_2O 助溶劑生長鈮酸鋰晶體的提拉速度與晶體品質間的關係。由所生長晶體的品質，我們可以發現當長速僅為 0.2 mm/h 時，晶體於放肩完成之後，晶體中就已有微小的溶劑包覆出現，然而其尺寸較小；當長速增為 0.4 mm/h 時，溶劑包覆的顆粒明顯加大；而當長速再提升到 0.6 mm/h 時，則可發現到晶體中之溶劑包覆情況更嚴重，其溶劑包覆的顆粒相連在一起，如圖 4.2-7 所示。

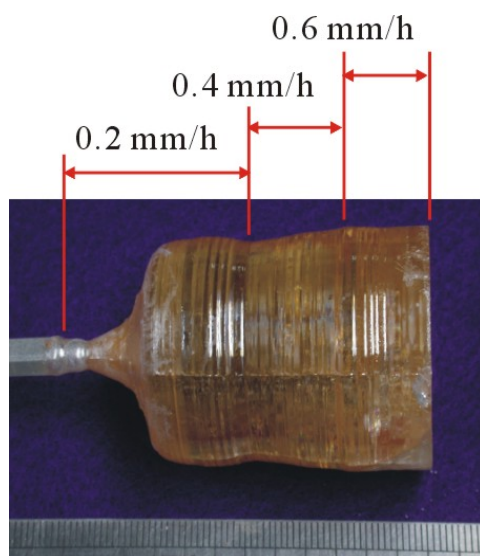


圖 4.2-6 以 K_2O 助溶劑生長之 1 mol% MgO 摻雜 SLN 晶體。

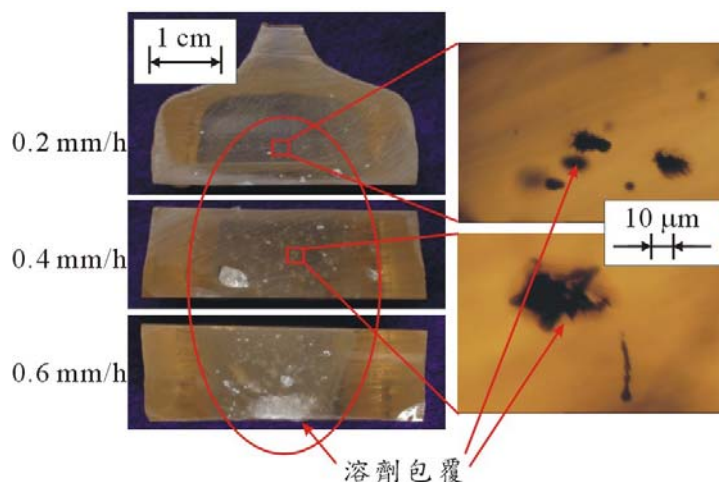


圖 4.2-7 晶體 4 中，晶體長速對應之晶體中巨觀之品質。

對於晶體 4，我們亦沿其軸向切片取樣，除分析晶體性質沿晶體軸向的分佈情況及均勻性，亦可觀察不同晶體長速下，是否會對以 K_2O 助溶劑生長之晶體的性質及組成造成影響。圖 4.2-8 為晶體 4 中，其吸收波長沿晶體軸向之分佈狀況，我們可以發現，其量測值約為 303.2~303.3 nm，跳動幅度僅約為 0.1 nm。另一方面，我們所取樣之晶片位置，分別為不同之晶體提拉速度下所生長的晶體部位，由圖 4.2-8 中，我們可以看出，在不同的長速，對於晶體的 cutoff 吸收波長並沒有明顯的影響。

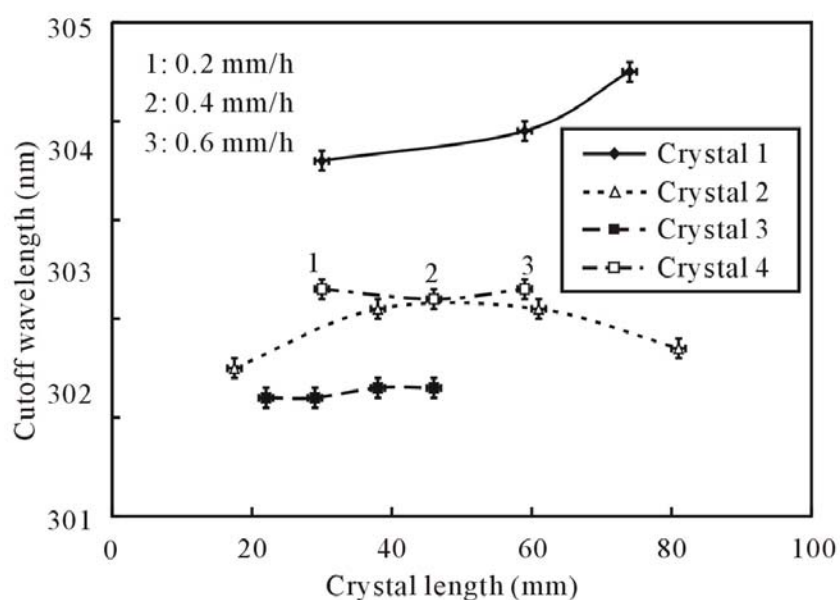
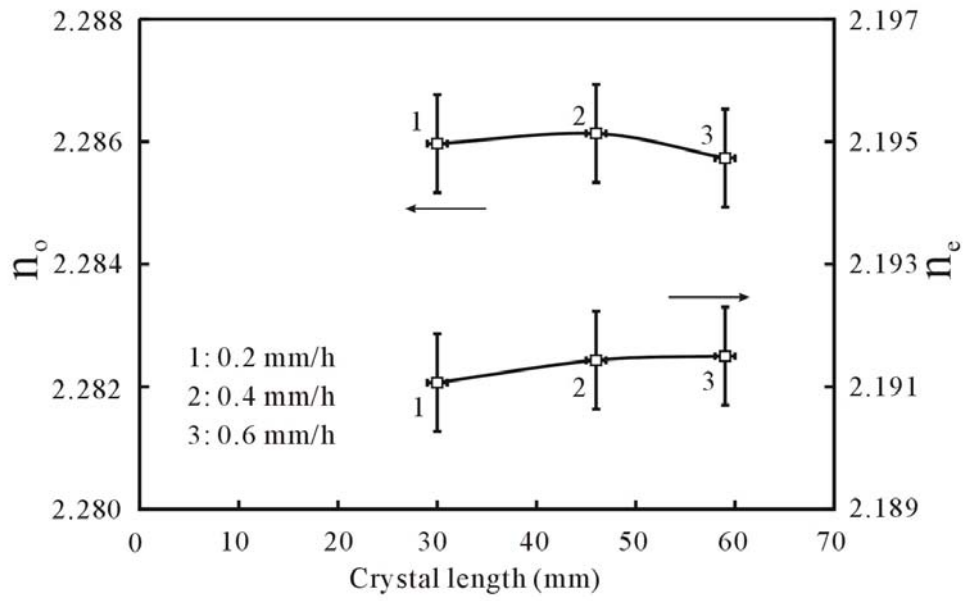


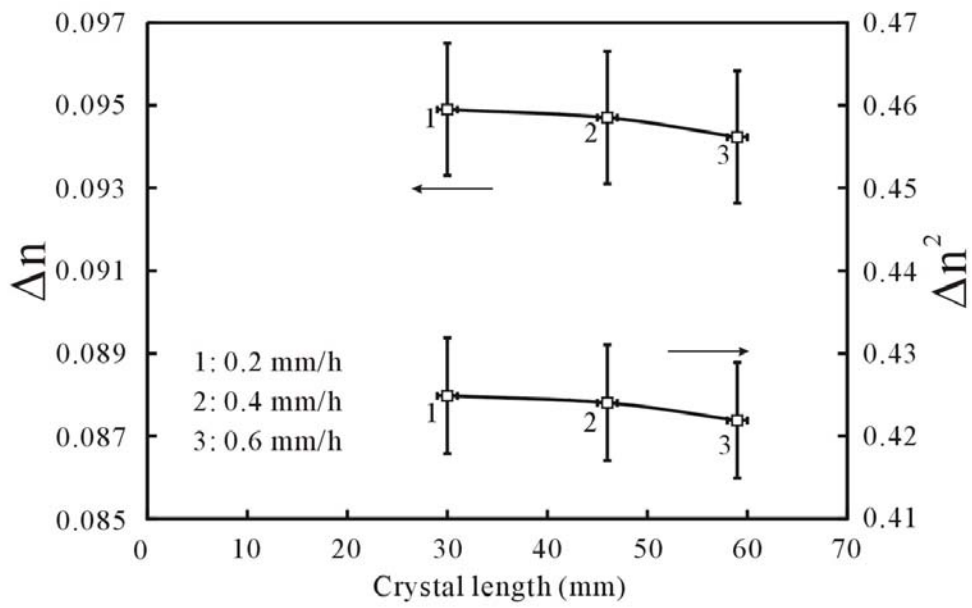
圖 4.2-8 晶體 4 之 Cutoff 吸收波長沿晶體軸向之分佈，及其與晶體 1~3 之吸收波長分佈比較。

而由圖 4.2-8 之吸收波長變動僅約 0.1 nm，則晶體 4 中之 Li/Nb 比變動也非常的小，其變動程度與晶體 3 相近，而與晶體 1 及晶體 2 相較，則組成均勻性也提升許多。由文獻中所發表之鈮酸鋰中 Li/Nb 比對吸收波長之影響關係，晶體 4 中之 Li/Nb 比例的變動則在 0.1% 以下。更進一步的，若以一吋直徑之鎂摻 SLN (1 mol% MgO 摻雜 SLN 晶體) 之 Li/Nb 比量測及其吸收波長為比較基準，可發現晶體 4 之吸收波長約高出 0.3~0.4 nm，則此偏差值對應於兩者晶體中之 Li/Nb 比，晶體 4 則偏低了約 0.1~0.2% 左右。

圖 4.2-9 則為晶體 4 之折射率分佈情形，其 n_o 約為 2.2859 ± 0.0002 ； n_e 則約為 2.1913 ± 0.0002 ，如圖 4.2-9 (a) 所示。而由圖 4.2-9 (b) 中，晶體的雙折射率 Δn 則約為 0.0946 ± 0.0003 ； Δn^2 約為 0.4234 ± 0.0015 ，由文獻中， Δn 及 Δn^2 之變動量相對應於晶體中 Li/Nb 比的跳動程度，則晶體 4 中之 Li/Nb 比變動也約在 0.1% 以下，與吸收波長之量測結果相近。



(a)



(b)

圖 4.2-9 晶體 4 之折射率分佈。(a) n_o 及 n_e ；(b) Δn 及 Δn^2 。

圖 4.2-10 為晶體 4 中之居禮溫度分佈狀況，其居禮溫度約為 $1210.8 \pm 0.6^\circ\text{C}$ ，由偏差幅度約為 1.2°C ，則其晶體中之 Li/Nb 比變化約為 0.1~0.2%，亦與晶體 3 之居禮溫度變動幅度相近。而與晶體 1 相較，晶體 4 之居禮溫度分佈也明顯較為均勻。而若與晶體 1 之居禮溫度相比，晶體 4 與一寸直徑之鎂摻 SLN 之居禮溫度相近，所以兩者間之 Li/Nb 比也應相近。

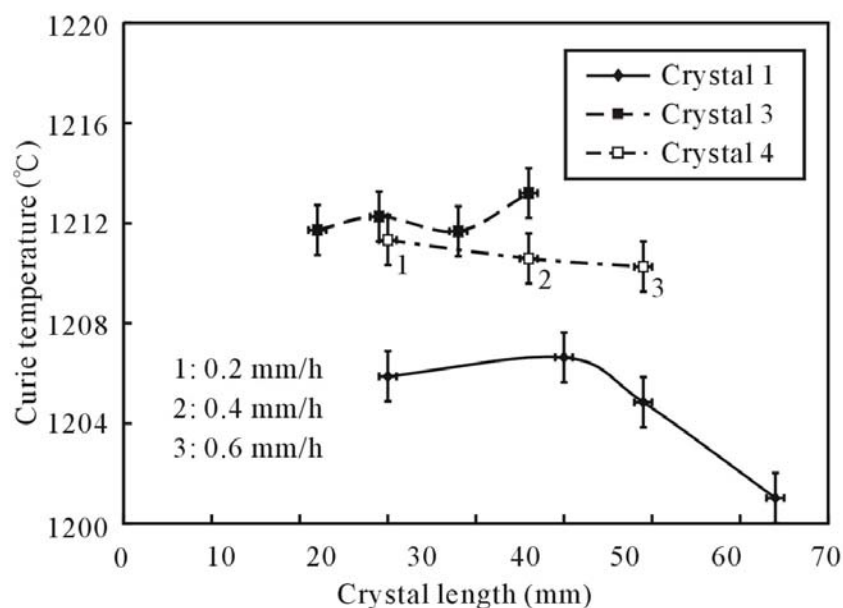


圖 4.2-10 晶體 4 之居禮溫度分佈，及與晶體 1、3 之居禮溫度分佈比較。

對於晶體 4，我們也對其進行組成量測，其 Li/Nb 比及鎂摻濃度於晶體軸向之分佈如圖 4.2-11 所示，其中之 Li/Nb 比約為 0.974 ± 0.003 ；鎂摻濃度約為 $0.94 \pm 0.03 \text{ mol}\%$ ，其組成之軸向分佈相較於晶體 1、2，均勻性有明顯的提升，在其吸收波長、折射率及居禮溫度之軸向分佈也顯現出其均勻性。就晶體的均勻性看來，晶體 4 與晶體 3 相當，其晶體中之組成變動皆非常小，然而，就晶體中之 Li/Nb 比探討，晶體 4 僅與一寸直徑之鎂摻 SLN 相當，兩者之 Li/Nb 比相近(約為 0.974~0.975)，但相較於晶體 3 之 Li/Nb 比(0.979)，則稍微偏低。因此，儘管 Polgar 等人提出，由加入 K_2O 助溶劑之鈮酸鋰熔湯中所提拉之純 SLN 晶體，可得到最接近計量比之 Li/Nb 比組成，但對於鎂摻之 SLN 晶體，或許 Polgar 等人所發表的 K_2O 助溶劑之加入濃度並非是最佳值。

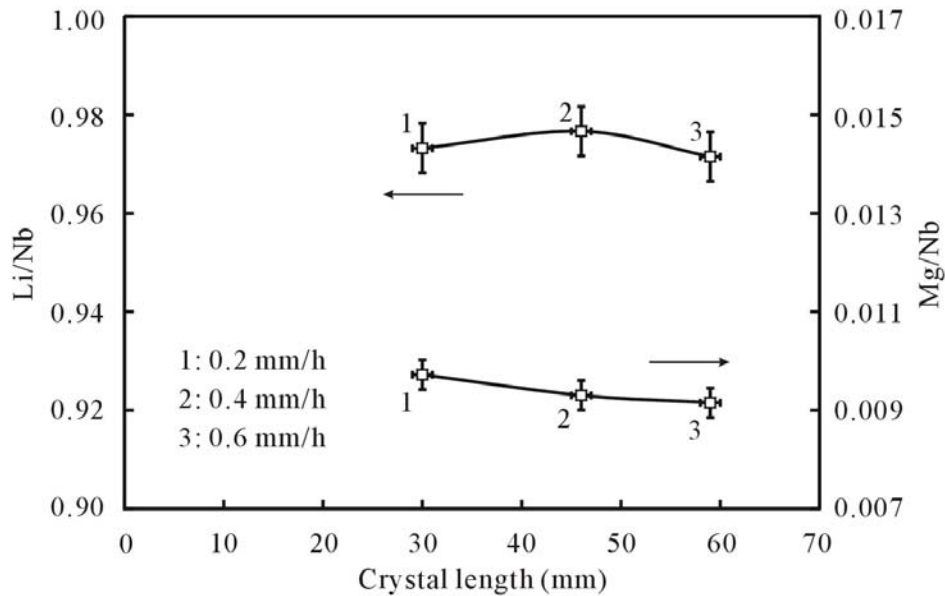


圖 4.2-11 晶體 4 中 Li/Nb 及 Mg/Nb 沿晶體軸向之分佈。

4.3 晶體徑向均勻性分析

對於大直徑之 SLN 晶體，相對於小尺寸之晶體，晶體之徑向組成控制則相對上顯得重要許多，影響晶體徑向均勻度的成因有許多，其中最重要的幾項因素為晶體生長界面形狀、溫場之對稱狀況等條件。在軸向輻射對稱之生長系統中，對稱之溫場分佈並不難達成，所以在使用 ZLCz 生長 SLN 晶體時，晶體生長界面的形狀控制，則為影響所生長晶體中組成均勻性最重要的因素。控制晶體生長界面的三個主要因素為溫度梯度、晶體提拉速度及晶體旋轉速度，溫度梯度影響散熱速度，此主要由熱場設計決定系統中之溫梯大小；晶體提拉速度則影響生長界面凝固熱的累積速度，一般而言，長速越快則界面形狀較易呈現凹界面；而晶體旋轉速度則影響到熔湯中的對流狀況，當晶體沒有旋轉或轉速較慢時，生長界面形狀受自然對流影響，易呈現凸界面，而當轉速漸漸增加，則界面形狀會漸漸變平甚至變成凹界面。所以在我們使用 ZLCz 法生長 SLN 晶體時，熱場及晶體長速變化不大，我們多使用晶轉速度控制晶體生長界面的形狀，由於 ZLCz 法中使用了內坩堝，其主要目的在於阻絕熔湯中的氣泡，而其還有另外一個作用，便是減小內坩堝中熔湯的自然對流，所以我們僅以 6~10 rpm 的晶轉速度，便可將

晶體之生長界面控制成平界面或微凸界面，在平或微凸界面下生長晶體，則可避免晶體因 facet 生長方向不同，所造成晶體中摻雜濃度的分佈。

圖 4.3-1 為晶體 1~4 之徑向吸收波長分佈狀況，我們可以發現，儘管晶體 1 的軸向性質分佈偏差較大，但在晶體徑向的吸收波長變動僅有 0.1 nm，所以在生長界面控制得宜的狀況下，晶體的徑向組成及性質仍可有效控制。而晶體 2~4 中，晶體的徑向吸收波長分佈亦皆在 0.2 nm 以下，說明了晶體徑向組成的均勻性。

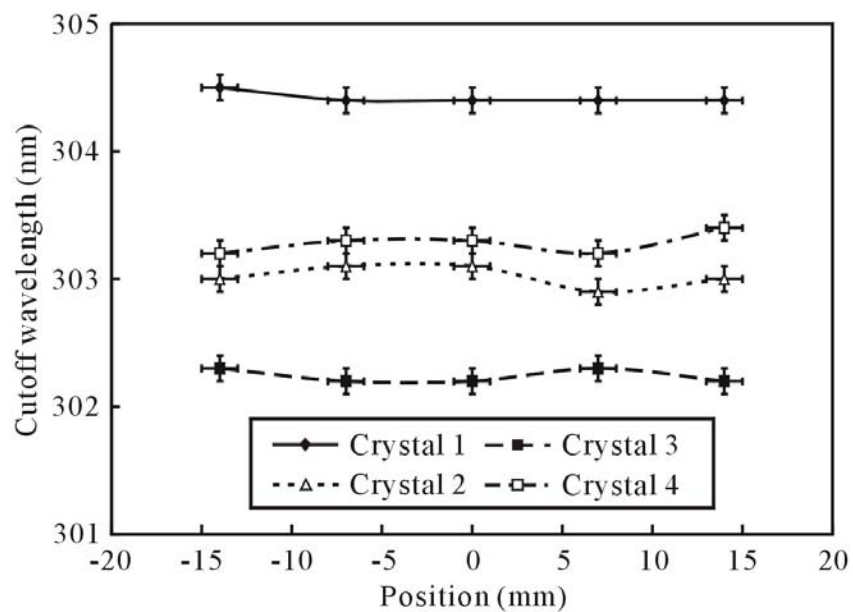


圖 4.3-1 晶體 1~4 之徑向 cutoff 吸收波長分佈(0 點為晶片中心)。

我們使用上述之熱場設計成功生長出直徑二吋，長度 7 公分的無劈裂 2mol% ZnO-doped SLN 晶體(圖 4.4-2) ，因為將內坩堝上的鉑銼環使用白金環取代，晶體外觀呈現淡黃色，較先前晶體顏色淡，晶體肩部也因使用白金片阻隔掉落物故無污染物質附著於其上，晶體上端處則和先前晶體相同，附著一層 Li_3NbO_4 的白色沉澱物，並隨著晶體的生長而消失。在晶體直控方面，由外觀可看出擴肩時有 overshooting 的現象，此現象和生長時的 PID 參數有關，靠著將參數調整至正確的數值便得到良好的直徑控制，如圖 4.4-3 所示。

待晶體退火完畢後，我們將晶片(圖 4.4-4)研磨拋光後並使用 HF 蝕刻 10 分鐘，我們能明顯看出左方晶片(MgO doped)有同心圓圖形，此為多電疇結構，而右方的晶片(ZnO doped)為單一電疇，故此晶片可直接做 PPSLN，無須再施以外加電場。



圖 4.4-2 無劈裂之 2mol% ZnO-doped SLN crystal。



圖 4.4-3 放肩控制改善之晶體。

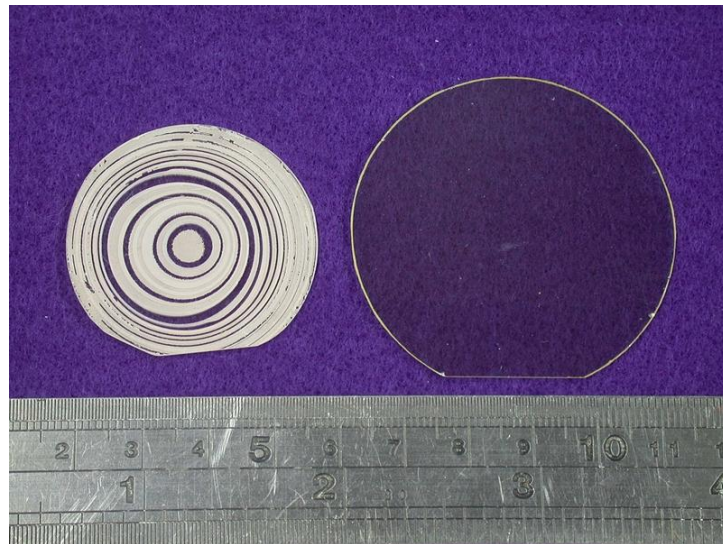


圖 4.4-4 多電疇晶片(左)及單一電疇晶片(右)。

4.5 PPSLN 製作

將一片厚度為 $538\mu\text{m}$ 之 $2\text{mol}\%$ ZnO doped 晶片上完光阻後，設計一大小為 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 、極化週期為 $30\mu\text{m}$ 圖案並進行極化實驗，設計施加的極化電場波型如圖 4.4-5，在 50ms 內電場從 $0\text{V}/\text{mm}$ 上升到 $1.8\text{kV}/\text{mm}$ ，在 50ms 內降到 0V ，重複施加相同電場波形，直到累積傳送電荷數量足夠後，將晶片從壓克力夾具取下後，使用氫氟酸腐蝕晶片的正 Z、負 Z 面，由於負 Z 極化方向之腐蝕速率較正 Z 方向快，故可觀察極化反轉的情形。

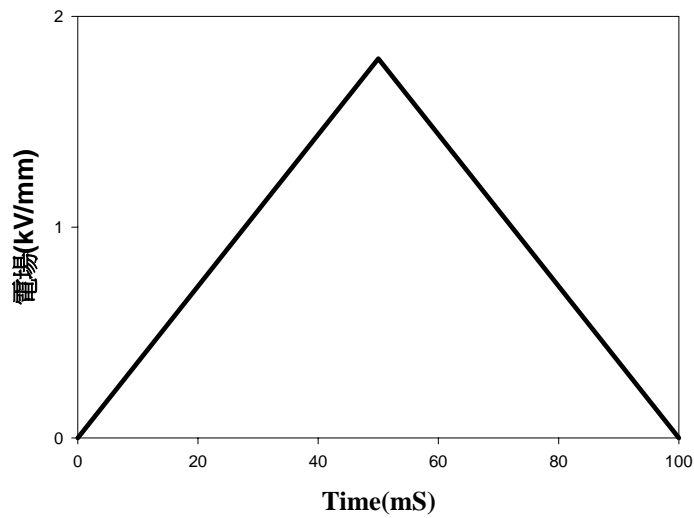


圖 4.4-5 極化電場波形。

利用氫氟酸腐蝕晶片 10 分鐘後，在光學顯微鏡觀察晶片之正 Z、負 Z 面，極化結果如圖 4.4-6 所示，利用低於 2kV/mm 極化電場，已經成功製造出週期為 30 μ m 準相位匹配結構，不過極化外擴過程似乎超過預期，使的-Z 與+Z 極化區域比為 70:30 而非 50:50，此現象可藉著調整光阻週期來解決。

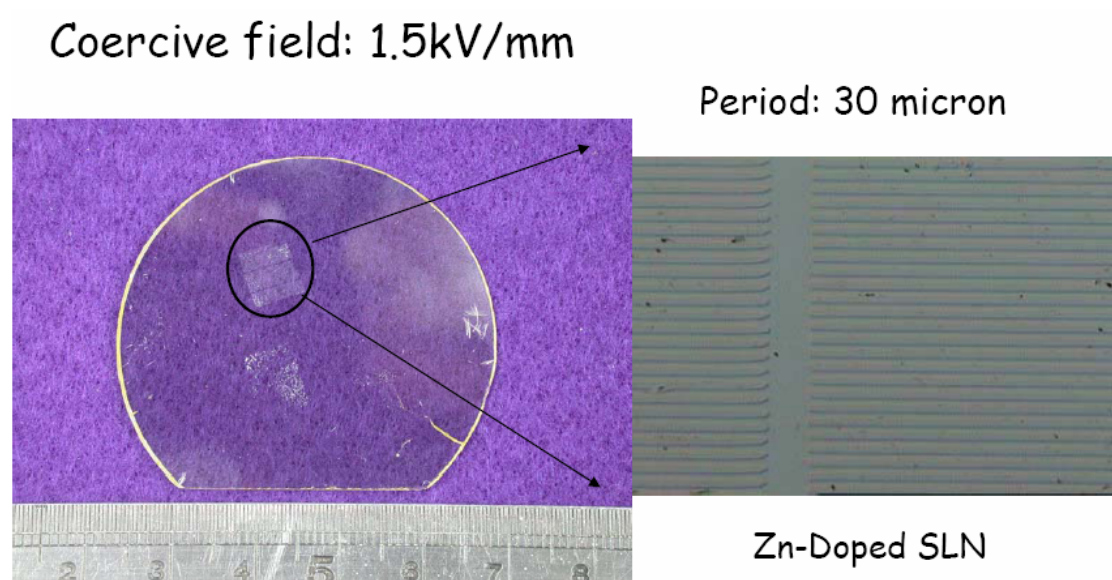


圖 4.4-6 ZnO-doped PPSLN wafer and pattern。

第五章 結論

本產學計畫「等化學計量比鈮酸鋰單晶區熔提拉製程之開發」之三年期計畫，至今已完全執行完畢，計畫之目的在於開發區熔提拉製程，用於生長 SLN 等非線性光學晶體，並進行組成控制。計畫之執行，於第一年度已建立基本之提拉系統設計、基礎之晶片處理程序及晶體評價技術。第二年度則進行晶體生長之上秤重系統開發，生長一吋直徑之 SLN 晶體，並進行組成控制，晶體中之 Li/Nb 比組成變動已可控制在 1% 以下；摻雜組成變動則控制在 5% 以下。

產學計畫的第三年度計畫，則將所生長之晶體直徑增加至兩吋。對於生長較大直徑之晶體，我們進行了熱場的修改及組成的調整，以控制晶體中之組成成分。對於直徑近兩吋之 SLN 晶體，晶體的軸向 Li/Nb 比變動可控制在 0.5% 以下；摻雜變動則在 10% 以下，而晶體之徑向組成變動則約在 0.1% 以下。此外也可得到兩吋單一電疇之晶片，並於黃衍介老師實驗室中成功製作 PPSLN 晶片。

關於計畫的查核項目，晶體生長及評價部分，我們已完全執行完畢。晶體之長速約為 0.3~0.6 mm/h，此長速受限於生長系統之溫度梯度，過小的溫梯則必須配合較小的長速，以避免溶液包覆；而過大的溫度梯度，則會造成晶體劈裂。晶體生長之 cycle time 在兩個星期以內，其中實際生長的時程約需一個星期。

本實驗室所開發之 ZLCz 法程序相當成功，可媲美日本 Oxide 公司的雙坩堝法，但因可直接應用在傳統的單晶提拉爐上，設備更為低廉簡便。對於 SLN 晶體的生長，就晶體的量測數據分析，我們所生長的 SLN 晶體，在基礎光學及物理性質上，皆與文獻上發表、或是市面上販售的 SLN 晶片數據相近，而所生長之 SLN 晶體亦已可用於 PPSLN 倍頻晶片的製作應用。此技術更可應用在其他均勻組成要求高的晶體製造，對於光電產業上游材料的開發生產，有著非凡的意義。

具體的成果如下：

1. 計量比鈮酸鋰單晶的製程技術已成功開發(US Patents 6916371, etc)，並生長 2" 鎂、鋅摻的 SLN 單鐵電域單晶。所生長的 SLN 具相當均勻的光學性質，也與商品文獻值比較，有相當好的一致性。
2. 我們開發的上秤重等徑秤重系統，精確的完成下種，放肩，等徑，與收尾的

過程。重量生長控制達0.0075g/min。可完全自動的生長SLN單晶。

3. 使用鋰過量進料以提高晶體中鋰鈮的比例，並使用內坩堝排除 Li_3NbO_4 。
 4. 晶體的定向切割，研磨拋光技術建立，晶片已可滿足PPSLN的製作。
 5. 晶體組成有均勻的軸向、徑向分佈，其矯頑場電壓穩定，並可成功製作PPSLN。
 6. 晶體評價技術已建立完成。
 7. 此計畫為國內光電材料自主與本土技術開發奠定良好的典範，打破日本Oxide Inc.的SLN材料壟斷。
 8. 可技轉的技術：
 - 上秤重自動控制系統及其軟硬體系統。
 - 鈮酸鋰及鉭酸鋰單晶生長技術。
 9. 研討會及文章發表：
 - 3 USA patents (1 pending)。
 - **C.W. Lan**, 增拉晶體提拉長度與組成均勻性的拉晶方法及裝置field (ROC,USA), 2004
 - **C.W. Lan**, Apparatus for Growing Stoichiometric Lithium Niobate Crystals and Method of Growth the same, US 6,916,371 B2, US 6,926,771 B2 USA, 2005.
 - 2 ROC patents (1 pending)。
 - **藍崇文**,製備等化學計量比之鈮酸鋰與鉭酸鋰單晶的方法與裝置,新型第 216892 (ROC),2002
 - 3 Journal papers (2 in J. of Crystal Growth)。
 - C.B. Tsai, Y.T. Hsia, M.D. Shih, C.Y. Tai, W.C. Hsu, W.C. Hsu, C.W. Lan,“Zone-levelling Czochralski growth of MgO-doped near-stoichiometric lithium niobate single crystals” J. crystal growth 275 (2005) 504-511.
 - C.B. Tsai, W.T. Hsu, M.D. Shih, C.Y. Tai, C.K. Hsieh, W.C. Hsu, R.T. Hsu, C.W. Lan “Improvements of uniformity and stoichiometry for zone-leveling Czochralski growth of MgO-doped LiNbO_3 crystals” Materials Science and Engineering B. (2006) in press.
 - C.B. Tsai, W.T. Hsu, M.D. Shih, Y.Y. Lin, Y.C. Huang, C.K. Hsieh, W.C. Hsu, R.T. Hsu, C.W. Lan “Growth and characterizations of ZnO-doped near-stoichiometric LiNbO_3 crystals by zone-leveling Czochralski method” J. crystal growth (2006) in press.
- More than 10 conference presentations。
- 5 Invited talks (one in Japan)。

參考文獻

1. Assanto, G. and I. Torelli, “*Cascading Effects in Type II Second-harmonic Generation: Applications to All-optical Processing*”, Optics Communications, **119** (1995) pp143-148.
2. Kang, H., C. X. Yang, G. G. Mu and Z. K. Wu, “*Real-Time Holographic Associative Memory Using Doped LiNbO₃ in a Phase-Conjugating Resonator*”, Optics Letters, **15** (1990) pp637-639.
3. Heanue, J. F., M. C. Bashaw and L. Hesselink, “*Volume Holographic Storage and Retrieval of Digital Data*”, Science, **265** (1994) pp749-752.
4. Nakamura, M., S. Takekawa, S. Kurimura, K. Kitamura and H. Nakajima, “*Crystal Growth and Characterization of Titanium-Doped Near-Stoichiometric LiNbO₃*”, Journal of Crystal Growth, **264** (2004) pp339-345.
5. Barlic, J. J., “*Single Crystal Pulling without Temperature Programming*”, Journal of Scientific Instruments, **42** (1965) pp361-362.
6. Abrahams, S. C., H. J. Levinstein and J. M. Reddy, “*Ferroelectric Lithium Niobate. 3. Single Crystal X-Ray Diffraction*”, The Journal of Physics and Chemistry of Solids, **27** (1966) pp997-1012.
7. Niizeki, N., T. Yamada and H. Toyoda, “*Growth Ridges, Etched Hillocks, and Crystal Structure of Lithium Niobate*”, Japanese Journal of Applied Physics, **6** n3 (1967) pp318-327.
8. Xue, D. and K. Betzler, “*Influence of Optical-Damage-Resistant Dopants on the Nonlinear Optical Properties of Lithium Niobate*”, Applied Physics B, **72** (2001) pp641-645.
9. Lerner, P., C. Legras and J. P. Dumas, “*Stoechiometrie Des Monocristaux De Metaniobate De Lithium*”, Journal of Crystal Growth, **3, 4** (1968) pp231-235.
10. Svaasand, L. O., M. Eriksrud, G. Nakken and A. P. Grande, “*Solid-Solution Range of LiNbO₃*”, Journal of Crystal Growth, **22** (1974) pp230-232.
11. Levin, E. M. and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement, (American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1975) p86.
12. Bordui, P. F., R. G. Norwood, C. D. Bird and G. D. Calvert, “*Compositional Uniformity in Growth and Poling of Large-Diameter Lithium Niobate Crystals*”, Journal of Crystal Growth, **113** (1991) pp61-68.

13. Matthias, B. T. and J. P. Remeika, “*Ferroelectricity in the Ilmenite Structure*”, Physical Review, **76** (1949) pp1886-1887.
14. Nassau, K., H. J. Levinstein and G. M. Loiacono, “*Ferroelectric Lithium Niobate. 1. Growth, Domain Structure, Dislocations and Etching*”, The Journal of Physical Chemistry of Solids, **27** (1966) pp983-989.
15. Nassau, K., H. J. Levinstein and G. M. Loiacono, “*Ferroelectric Lithium Niobate. 2. Preparation of Single Domain Crystals*”, The Journal of Physical Chemistry of Solids, **27** (1966) pp989-992.
16. Boyd, G. D., W. L. Bond and H. L. Carter, “*Refractive Index as a Function of Temperature in LiNbO₃*”, Journal of Applied Physics, **38** n4 (1967) pp1941-1943.
17. Boyd, G. D., R. C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond and A. Savage, “*LiNbO₃: an Efficient Phase Matchable Nonlinear Optical Material*”, Applied Physics Letter, **5** n11 (1964) pp234-236.
18. O’Bryan, H. M., P. K. Gallagher and C. D. Brandle, “*Congruent Composition and Li-Rich Phase Boundary of LiNbO₃*”, Journal of American Ceramic Society, **68** n9 (1985) pp493-496.
19. Niwa, K., Y. Furukawa, S. Takekawa and K. Kitamura, “*Growth and Characterization of MgO Doped Near Stoichiometric LiNbO₃ Crystals as a New Nonlinear Optical Material*”, Journal of Crystal Growth, **208** (2000) pp493-500.
20. Grabmaier, B. C. and F. Otto, “*Growth and Investigation of MgO-Doped LiNbO₃*”, Journal of Crystal Growth, **79** (1986) pp682-688.
21. Furukawa, Y., K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa, Y. Yajima, N. Iyi, I. Mnushkina, P. Guggenheim and J. M. Martin, “*The Correlation of MgO-Doped Near-Stoichiometric LiNbO₃ Composition to the Defect Structure*”, Journal of Crystal Growth, **211** (2000) pp230-236.
22. Nakamura, M., S. Higuchi, S. Takekawa, K. Terabe, Y. Furukawa and K. Kitamura, “*Optical Damage Resistance and Refractive Indices in Near-Stoichiometric MgO-Doped LiNbO₃*”, Japanese Journal of Applied Physics, **41** (2002) ppL49-L51.
23. Bryan, D. A., R. Gerson and H. E. Tomaschke, “*Increased Optical Damage Resistance in Lithium Niobate*”, Applied Physics Letters, **44** n9 (1984) pp847-849.
24. Volk, T., N. Rubinina and V. Pryalkin, “*Optical-Damage-Resistant LiNbO₃:Zn Crystal*”, Optical Letter, **15** (1990) pp996-998.
25. Armstrong, A., N. Blombergen, J. Ducuing and P. S. Pershan, “*Interaction*

- between Light Waves in a Nonlinear Dielectric*”, Physical Review, **127** (1962) pp1918-1939.
26. Yamada, M., N. Nada, M. Saitoh and K. Watanabe, “*First-order Quasi-phase Matched LiNbO₃ Waveguide Periodically Poled by Applying an External Field for Efficient Blue Second-harmonic Generation*”, Applied Physics Letters, **62** n5 (1993) pp435-436.
 27. Gopalan, V., T. E. Mitchell, Y. Furukawa and K. Kitamura, “*The Role of Nonstoichiometry in 180 ° Domain Switching of LiNbO₃ Crystals*”, Applied Physics Letters, **72** n16 (1998) pp1981-1983.
 28. Grisard, A., E. Lallier, K. Polgar and A. Peter, “*Low Electric Field Periodic Poling of Thick Stoichiometric Lithium Niobate*”, Electronics Letters, **36** n12 (2000) pp1043-1044.
 29. Kukhtarev, N. V., V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin and V. L. Vinetskii, “*Holographic Storage in Electrooptic Crystals EM DASH 1. Steady State*”, Ferroelectrics, **22** n3-4 (1979) pp949-960.
 30. Kitamura, K., Y. Furukawa, Y. Ji, M. Zgonik, C. Medrano, G. Montemezzani and P. Gunter, “*Photorefractive Effect in LiNbO₃ Crystals Enhanced by Stoichiometry Control*”, Journal of Applied Physics, **82** (1997) pp1006-1009.
 31. Furukawa, Y., K. Kitamura and S. Takekawa, “*Improved Properties of Stoichiometric LiNbO₃ for Electro-Optic Applications*”, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **10** (1999) pp470-475.
 32. Hesselink, L., Sergei S. Orlov, A. Liu, A. Akella, D. Lande and Ratnakar R. Neurgaonkar, “*Photorefractive Materials for Nonvolatile Volume Holographic Data Storage*”, Science, **282** (1998) pp1098-1094.
 33. Lee, M., S. Takekawa, Y. Furukawa, K. Kitamura and H. Hatano, “*Quasinondestructive Holographic Recording in Photochromic LiNbO₃*”, Physical Review Letters, **84** n5 (2000) pp875-878.
 34. Lee, M., S. Takekawa, Y. Furukawa, K. Kitamura, H. Hatano and S. Tao, “*Angle-multiplexed Hologram Storage in LiNbO₃:Tb, Fe*”, Optics Letters, **25** n18 (2000) pp1337-1339.
 35. Chen, Y. L., J. P. Wen, Y. F. Kong, S. L. Chen, W. L. Zhang, J. J. Xu and G. Y. Zhang, “*Effect of Li Diffusion on the Composition of LiNbO₃ at High Temperature*”, Journal of Crystal Growth, **242** (2002) pp400-404.

36. Serrano, M. D., V. Bermudez, L. Arizmendi and E. Dieguez, “*Determination of the Li/Nb Ratio in LiNbO₃ Crystals Grown by Czochralski Method with K₂O Added to The Melt*”, Journal of Crystal Growth, **210** (2000) pp670-676.
37. Carruthers, J. R., G. E. Peterson and M. Grasso, “*Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate*”, Journal of Applied Physics, **42** (1971) pp1846-1851.
38. Kitamura, K., J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura and T. Hayashi, “*Stoichiometric LiNbO₃ Single Crystal Growth by Double Crucible Czochralski Method Using Automatic Powder Supply System*”, Journal of Crystal Growth, **116** (1992) pp327-332.
39. Kan, S., M. Sakamoto, Y. Okano, K. Hoshikawa and T. Fukuda, “*LiNbO₃ Single Crystal Growth by the Continuous Charging Czochralski Method with Li/Nb Ratio Control*”, Journal of Crystal Growth, **119** (1992) pp215-220.
40. Kan, S., M. Sakamoto, Y. Okano, K. Hoshikawa and T. Fukuda, “*LiNbO₃ Single Crystal Growth from Li-rich Melts by the Continuous Charging and Double Crucible Czochralski Methods*”, Journal of Crystal Growth, **128** (1993) pp915-919.
41. Malovichko, G. I., V. G. Grachev, L. P. Yurchenko, V. Ya. Proshko, E. P. Kokanyan and V. T. Gabrielyan, “*Improvement of LiNbO₃ Microstructure by Crystal- Growth with Potassium*”, Physica Status Solidi A, **133** (1992) ppK29-K32.
42. Malovichko, G. I., V. G. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb and M. Wohlecke, “*Characterization of Stoichiometric LiNbO₃ Grown from Melts Containing K₂O*”, Applied Physics A, **56** (1993) pp103-108.
43. Polgar, K., A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi and Zs. Szaller, “*Growth of Stoichiometric LiNbO₃ Single Crystals by Top Seeded Solution Growth Mehtod*”, Journal of Crystal Growth, **117** (1997) pp211-216.
44. Polgar, K., A. Peter, I. Foldvari and Zs. Szaller, “*Structural Defects in Flux-Growth Stoichiometric LiNbO₃ Single Crystals*”, Journal of Crystal Growth, **218** (2000) pp327-333.
45. Tamada, H., A. Yamada and M. Saioh, “*LiNbO₃ Thin-Film Optical Waveguide Grown by Liquid Phase Epitaxy and Its Application to Second-Harmonic Generation*”, Journal of Applied Physics, **70** (1991) pp2536-2541.
46. Ni, D. Q., W. Y. Wang, D. F. Zhang, X. Wu, X. L. Chen and K. Q. Lu, “*Near-Stoichiometric LiNbO₃ Single-Crystal Growth by Metal Strip-Heated Zone*

- Melting Technique*”, Journal of Crystal Growth, **263** (2004) pp421-426.
47. Holman, R. L., “*Novel Uses of Gravimetry in the Processing of Crystalline Ceramics*”, Processing of Crystalline Ceramics, edited by H. Palmour III, R. F. Davis and T. M. Hare (Plenum, New York, 1978) pp343-358.
 48. Bordui, P. F., R. G. Norwood, D. H. Jundt and M. M. Fejer, “*Preparation and Characterization of Off-congruent Lithium Niobate Crystals*”, Journal of Applied Physics, **71** n2 (1992) pp875-879.
 49. Chen, Y., C. Lou, J. Xu, S. Chen, Y. Kong, G. Zhang and J. Wen, “*Domain Switching Characteristics of the Near Stoichiometric LiNbO₃ Doped with MgO*”, Journal of Applied Physics, **94** n5 (2003) pp3350-3352.
 50. Schiller, F., B. Herreros and G. Lifante, “*Optical Characterization of Vapor Zn-Diffusion Waveguides in Lithium Niobate*”, The Journal of Optical Society of America A, **14** n2 (1997) pp425-429.
 51. Fedorov, V. A., Yu. N. Korkishko, F. Vereda, G. Lifante and F. Cusso, “*Structural Characterization of Vapour Zn-Diffused Waveguides in Lithium Niobate*”, Journal of Crystal Growth, **194** (1998) pp94-100.
 52. Polgar, K., A. Peter, L. Poppl, M. Ferriol and I. Foldvari, “*Chemical and Thermal Conditions for the Formation of Stoichiometric LiNbO₃*”, Journal of Crystal Growth, **237-239** (2002) pp682-686.
 53. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Version 2.15, Newtown Square, PA 19073, U. S. A., 1987-1994.
 54. Ashino, T. and K. Takada, “*Determination of Lithium and Niobium in Lithium Niobate by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Fusion with Ammonium Hydrogensulfate*”, Analytical Sciences, **9** (1993) pp737-739.
 55. Kitamura, K., Y. Furukawa, S. Takekawa and S. Kimura, “*Single Crystal of Lithium Niobate or Tantalate and Its Optical Element, and Process and Apparatus for Producing an Oxide Single Crystal*”, US patent no. 6673330 (2004).
 56. Sun, D., J. Xiao, L. Zhang, Y. Hang, S. Zhu, A. Wang and S. Yin, “*Study on the Growth Facets and Ferroelectric Domains in Near-stoichiometric LiNbO₃ Crystals*”, Journal of Crystal Growth, **262** (2004) pp240-245.
 57. Wohlecke, M., G. Corradi and K. Betzler, “*Optical Methods to Characterize the Composition and Homogeneity of Lithium Niobate Single Crystals*”, Applied Physics B, **63** (1996) pp323-330.

58. Kovacs, L., G. Ruschhaupt, K. Polgar, G. Corradi and M. Wohlecke, “*Composition Dependence of the Ultraviolet Absorption Edge in Lithium Niobate*”, Applied Physics Letters, **70** n21 (1997) pp2801-2803.
59. Furukawa, Y., K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa and H. Hatano, “*Stoichiometric Mg:LiNbO₃ as an Effective Material for Nonlinear Optics*”, Optics Letters, **23** n24 (1998) pp1892-1894.
60. Wang, H., Y. Hang, L. Zhang, J. Xu, M. He, S. Zhu, Y. Zhu and S. Zhou, “*Growth and Characterization of Mg-doped Near Stoichiometric LiNbO₃ Crystal*”, Journal of Crystal Growth, **262** (2004) pp313-316.
61. Yamada, A., H. Tamada and M. Saitoh, “*Liquid Phase Epitaxial Growth of LiNbO₃ Thin Film Using Li₂O-B₂O₃ Flux System*”, Journal of Crystal Growth, **132** (1993) pp48-60.
62. Furukawa, Y., M. Sato, F. Nitanda and K. Ito, “*Growth and Characterization of MgO-doped LiNbO₃ for Electro-optic Devices*”, Journal of Crystal Growth, **99** (1990) pp832-836.
63. Jundt, D. H., M. M. Fejer and R. L. Byer, “*Optical Properties of Lithium-rich Lithium Niobate Fabricated by Vapor Transport Equilibration*”, IEEE Journal of Quantum Electronics, **26** n1 (1990) pp135-138.
64. Iyi, N., K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, “*Defect Structure Model of MgO-doped LiNbO₃*”, Journal of Solid State Chemistry, **118** (1995) pp148-152.
65. Megaw, H. D., “*Ferroelectricity and Crystal Structure. II*”, Acta Crystallographica, **7** (1954) pp187-194.
66. Chen, Y. L., J. Guo, C. B. Lou, J. W. Yuan, W. L. Zhang, S. L. Chen, Z. H. Huang and G. Y. Zhang, “*Crystal Growth and Characteristics of 6.5 mol% MgO-doped LiNbO₃*”, Journal of Crystal Growth, **263** (2004) pp427-430.
67. Peng, L. H., Y. C. Zhang and Y. C. Lin, “*Zinc Oxide Doping Effects in Polarization Switching of Lithium Niobate*”, Applied Physics Letters, **78** n1 (2001) pp4-6.
68. Chen, Y. L., J. J. Xu, X. J. Chen, Y. F. Kong and G. Y. Zhang, “*Domain Reversion Process in Near-stoichiometric LiNbO₃ Crystals*”, Optics Communication, **188** (2001) pp359-364.
69. Redfield, D. and W. J. Burke, “*Optical Absorption Edge of LiNbO₃*”, Journal of Applied Physics, **45** n10 (1974) pp4566-4571.

70. Malovichko, G., O. Cerclier, J. Estienne, V. Grachev, E. Kokanyan and C. Boulesteix, "*Lattice Constants of K- and Mg-doped LiNbO₃ Composition with Nonstoichiometric Lithium Niobate*", The Journal of Physics and Chemistry of Solids, **56** n9 (1995) pp1285-1289.
71. Abdi, E., M. Aillerie, M. Fontana, P. Bourson, T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, N. Rubinina and M. Wohlecke, "*Influence of Zn Doping on Electrooptical Properties and Structure Parameters of Lithium Niobate Crystals*", Applied Physics B, **68** (1999) pp795-799.
72. Kim, K. H., K. B. Shim and K. H. Auh, "*The Effect of ZnO Additions on the Characteristics of LiNbO₃ Single Crystals*", Materials Letters, **55** (2002) pp116-120.
73. Azaroff, L. V. and M. J. Buerger, "*Analytical Methods for Indexing Powder Photographs*", The Powder Method in X-ray Crystallography, (McGraw-Hill, New York, 1958) pp82-83.
74. Grabmaier, B. C., W. Wersing and W. Koestler, "*Properties of Undoped and MgO-doped LiNbO₃; Correlation to the Defect Structure*", Journal of Crystal Growth, **110** (1991) pp339-347.
75. Lee, S. H., Y. J. Kim, S. H. Cho and E. P. Yoon, "*The Influence of the Czochralski Growth Parameters on the Growth of Lithium Niobate Single Crystals*", Journal of Crystal Growth, **125** (1992) pp175-180.