

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

可視化水平區融法生長非線性光學晶體之應用研究(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2214-E-002-021-

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：藍崇文

計畫參與人員：林育德

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 31 日

可視化水平區熔法生長非線性光學晶體之應用研究(2/2)

計畫類別：■ 個別型計畫 □ 整合型計畫

計畫編號：NSC 93 - 2214 - E - 002 - 021 -

執行期間：93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

計畫主持人：藍崇文 教授

共同主持人：

計畫參與人員：林育德

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：□ 精簡報告 ■ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

□ 涉及專利或其他智慧財產權，□ 一年 □ 二年後可公開查詢

執行單位：台大化工系

中 華 民 國 94 年 10 月 31 日

中文摘要

鋱酸鋰(LiNbO_3)在光學工業應用上是一種重要的材料。典型上，鋱酸鋰是由共熔組成所生長，也就是 $\text{Li/Nb} = 48.4/51.6$ ，而其中由於包含了大的鋰缺陷，因而導致了晶體內部嚴重的本質缺陷，因此吾人發展出一套新穎的製程生長等計量比鋱酸鋰 (SLN) 晶體，是為水平式配合沈入式加熱器的區熔法。加熱器是由白金板所製成，而生長坩堝是由白金箔所製成。由於區熔式的局部加熱，因此大大降低使用功率，經由小心的控制熱環境，可得到凸的生長界面，且生長所得晶體已有大晶粒的產生，就組成和光學性質方面是相當好的。由於熔湯和坩堝的潤濕現象，額外的晶粒容易從坩堝壁上生長出來，所以使得單晶生長依然困難。不過，吾人可利用系統上方的視窗清楚的觀察晶體生長的情形，且提供了有用的資訊可作為製程改善之用。

Abstract

Lithium niobate (LiNbO_3) is an important material in the optics industry for various applications. Typically, the lithium niobate (CLN) crystal grown from its congruent melt, i.e., $\text{Li/Nb} = 48.4/51.6$, contains a large Li-deficiency, which introduces significant intrinsic defects. A novel horizontal immersed-heater zone-leveling process was developed to grow near stoichiometric lithium niobate (SLN) crystals. The heater was made of a platinum plate and crucible was made of a platinum foil. Due to the localized heating, the power consumption was also low. Through a careful control of the thermal environment, a convex growth interface was obtained, and the grown crystal, having large grains, was reasonably good in terms of its composition and optical properties. Due to the wetting of the solution and the crucible, secondary grains were easily induced from the crucible wall, so that the growth of a single crystal was still difficult. Nevertheless, crystal growth could be observed clearly through the top window, and this provided useful information for process improvement.

關鍵字：凹凸生長界面、沈入式加熱器、可視化水平區熔系統、溢流現象

前言

工業應用上，為了得到高品質鋱酸鋰單晶，一般要求完美無裂痕(crack-free)、無氣泡包覆(bubble-free)、均勻直徑控制及摻雜濃度均一之晶體。然而，在一般晶體製程中，幾乎都使用批次製程，若原始材料非單一成分，或晶體能以非等化學計量存在時，由於晶體在生長凝固結晶過程中，受生長偏析(segregation)的影響，導致生長的晶體在軸向濃度分佈並不均勻。基於以上晶體的需求，吾人擬採用區熔的連續製程概念，以期解決生長偏析所造成濃度不均的問題，並利用製程的可視化使得晶體在生長時可由視窗來觀察，此法稱為可視化水平式區熔法(Visual Horizontal Zone-Leveling Method，簡稱 VHZL)，且利用加熱器形狀來控制熔區生長界面以利晶體單晶生長。採用白金片當作材料承載裝置用的坩堝，節省經濟成本。為了節省能源，本製程採用直接沉入白金加熱器來加熱熔區；利用白金片當加熱器，與熔區材料直接接觸，比起感應方式加熱更可以節省能源。本實驗的最終目的在於尋找一個可供觀察、操作方便、低成本的製程做為晶體生長之用，並對晶體生長做一全面性研究。

文獻回顧

鋱酸鋰(Lithium Niobate)，在 1928 年由 Zachariasen 等人[1]所合成，被認為具有自發極化(spontaneous polarization)的特性。1966 年，Abrahams 等人[2]以 x-ray 及 neutron method

指出於室溫下鈮酸鋰晶格為 Hexagonal，單位晶格為 Rhombohedral，具有壓電性質。另一方面，鈮酸鋰晶體是熱敏感的材料，所以對於系統熱場，溫度梯度相當敏感，很容易因為溫度而造成晶體之劈裂，有鑑於此，在 1977 年，Brice[3]等人特別針對矽酸鈮 BSO 和鈮酸鋰 LN 的劈裂情形做一個探討，指出系統溫度梯度和晶體直徑對於劈裂的關係。基於此，吾人藉以設計適當的熱場改善溫梯達到系統的最佳化。在鈮酸鋰製作的製程中，傳統上較常採用柴式法(Czochralski method)來生長，多用於生長共熔組成(congruent composition)之鈮酸鋰(簡稱 CLN)。在共熔組成中，鋰的含量約在 47~51 mol%間，然而鈮原子較鋰原子更容易和氧原子鍵結，取代鋰的位置，而形成對位缺陷(anti-site defects)。此外偏化學計量比的鈮酸鋰的本質缺陷較多，而且過多鈮離子佔據鋰的位置造成較強之內建電場，在應用上有些缺點，如 DC 漂移(DC drift)、光折效應過強而導致之光損傷[2]。而吾人所要生長的等化學計量比鈮酸鋰(SLN)，在熱力學上較為穩定。相較於 SLN，CLN 在高溫下(在 800 °C 回火或還原處理)，容易生成 LiNb_3O_8 ，使晶體內散射增加，透明度降低。C 軸方向生長的 SLN，由於生長溫度(1160 °C 左右)低於居里溫度(1200 °C)，一般可得鐵電性單域(single domain)的晶體，對光學應用而言，無須再利用 poling 改變 domain，應用上較方便。目前 SLN 晶體生長方式，主要有四種。1992 年，Kitamura[4]等人發展出雙坩堝柴式法(Double Crucible Cz Method，簡稱 DCCz)成功生長出 SLN 晶體，改良柴式法不能連續進料的缺點，在熔區中，採用 Li_2O 過量(約 58-60mol%)，並使用鈮鋰比 1:1 的鈮酸鋰粉末作為進料，採秤重回饋進料的方式來維持熔區濃度，缺點是採粉體進料，精準度難以準確控制，且秤重回饋系統儀器成本過高。1993 年，Malovichko[5]等人以三相系統 $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 利用柴式法直接生長 SLN 晶體，利用 K_2O 作為助溶劑，進行晶體之生長，不利用秤重回饋進料來控制濃區濃度，少了精準度難以控制和儀器貴重的問題但缺點是晶體長速必須很慢，約 0.1 ~ 0.2 mm/hr，以避免溶劑包覆的現象發生。2004 年，Ni 等人[6]使用金屬帶加熱區熔法(Metal Strip-Heated Zone Melting technique，簡稱 MSHZM)，以金屬加熱帶當作加熱熔區用的加熱原件，利用區熔的方式成功生長出 SLN 晶體，優點是使用沈入式加熱器的方式，使材料和加熱器直接接觸節省熔化材料所需能量且溫度梯度很大晶體可以較大的長速生長，但缺點是相較於所生長的晶體長度而言，熔區過小，必須要生長較長的晶體後，熔區和晶體內濃度才會達到穩定。2005 年，Tsai 等人[7]將傳統的柴式法改良和區熔法做結合，發展出區熔提拉法(簡稱 ZLCz)，成功生長出 SLN 晶體並有效的控制了摻雜濃度分佈和生長偏析的問題。

研究方法

本研究中吾人建立一套可視化水平區熔系統，配合鈮鋰比 1:1 的進料和鈮鋰比 60:40 的熔區組成或在熔區中加入助溶劑等兩種方式進行單晶之生長，利用系統之可視化觀察並記錄單晶生長之情形，並改變加熱器(長為 17 cm 寬為 1 cm 高為 1 mm)形狀和溫場設定，使生長界面形成利於單晶生長之凸界面，實驗系統如圖 1 所示，並利用區熔的概念使得晶體之組成和摻雜分佈達到均一性。研究中，晶體劈裂情形嚴重，我們利用改變溫度梯度、加熱器沈入位置、加熱器拉脫速度來改善之。另外，針對晶體生長過程中，會發生影響晶體穩定生長之因素，如溢流現象、毛細現象、白金揮發現象等吾人分別使用降低加熱器沈入速度、增加白金坩堝延伸部分、置換白金加熱器的方式來達到改善。

結果與討論

本實驗中，吾人建立一套可視化水平區熔系統，利用該可提供一可觀察的視窗，進行晶體生長過程中的觀察，可判別加熱器和熱場是否可形成一利於單晶生長之凸或平界面如圖 2 所示。晶體生長製程上，要長出完美單晶，最好是將界面控制成凸界面或平界面，依

定義而言，凹凸界面指晶體和白金的接觸面而言，若接觸的角度為銳角，稱之為凹界面，若為鈍角稱之為凸界面，吾人利用不同的加熱器形狀來控制界面形狀，如圖 3 所示，利用不同加熱器形狀所造成的熔區，藉以控制出單晶生長之凸界面。對於使用可視化水平區熔系統所生長出來的晶體由於鉬酸鋰晶體是熱敏感物質所以容易受溫場或熱環境的影響而造成晶體之劈裂以下分別就晶體劈裂的因素作一探討。分為溫度梯度、加熱器沈入位置、加熱器拉脫速度三方面，首先就溫度梯度而言，由文獻[3]得知我們所生長的鉬酸鋰尺寸(寬 2 cm、高 1 cm)溫梯以不超過 20 °/cm 為佳，因此，我們改良系統之溫場設計，圖 4(a)為未改良前之溫場 Case() (溫梯 20 °/cm)所生長出的晶體，圖 4(b)為改良後溫場 Case()，溫梯降為 12 °/cm 的溫場所生長出的晶體，可以發現晶體劈裂情形較為改善有明顯的大晶粒出現。由於本製程是先使加熱器加熱，當達一定溫度時再沈入熔區中，所以容易造成在沈入的過程中由於溫度變化過大導致子晶產生劈裂，因此於子晶前加入一進料粉塊作為緩衝熱量的裝置，配合相圖其組成為鉬鋰比 1:1 的成分，實驗後發現改善子晶劈裂的情形，如圖 5 所示。晶體劈裂影響之另一重要因素為晶體生長完成之後進行加熱器和熔區之拉脫速度，如圖 6(a)、(b)所示，吾人使用不同拉脫速度時，造成的晶體劈裂情形，發現拉脫速度越慢對於晶體劈裂情形有較為明顯的改善。

晶體生長製程中，晶體是否穩定生長對於單晶生長和晶體品質有極大的影響，以下吾人就晶體生長過程中所會發生的影響穩定生長之因素作一探討，包含溢流現象、毛細現象、白金揮發現象。晶體生長時，若加熱器沈入熔區的速度過快，抑或是加熱器沈入時溫度過高造成熔區過大，皆會導致熔湯流出白金坩堝之外，稱之為溢流現象。此時，由於熔湯流失，造成生長液面降低，形成進料熔化不完全，在進料端上方會出現未熔完成的薄殼，影響進料穩定，如圖 7(a)所示，因此吾人將白金坩堝側邊加高並將材料降低 1 mm 且於實驗中隨時控制熔區大小避免溢流現象再度發生。圖 7(b)為克服溢流現象所生長之晶體，達穩定生長且出現較大塊晶粒。使用沉入式加熱器，做為加熱原件，優點是達到節省能源的目的，但白金加熱器和白金坩堝距離很近，約 2 mm，在晶體生長的過程中會出現毛細現象，造成熔湯被向上吸，一旦上升後，熔湯凝固，表面出現晶粒導致粗糙表面，當下熔湯會沿著晶粒間的空隙持續上升造成生長液面的持續下降，同樣會造成進料熔化的不完全，可能需要加大白金加熱器和白金坩堝的距離，並額外在坩堝側邊加入加熱原件避免坩堝側邊原料的熔化不完全而形成凹界面的產生。圖 8(a)為熔湯受毛細現象而被向上吸的情形，圖 8(b)為晶體受毛細現象而造成液面下凹的情形。

使用可視化水平區熔生長法進行單晶生長過程中，當側向溫度不夠時會造成在坩堝側邊熔化未完全，而形成凹生長界面，與坩堝中心的凸生長界面形成競爭性生長，會導致多晶的產生，圖 9 所示。因此在製程上需額外再加上加熱原件以熔化側邊材料，以創造出穩定的生長凸界面。另外，凸界面不止於在徑向，要生長出完美單晶尚需在垂直徑向的方向也要為凸界面，一旦系統下保溫不足時就會在晶體垂直徑向的方向形成凹界面，如圖 10 所示。因此吾人加強下方保溫，得到凸界面的產生。在晶體組成均勻度和性質分析方面，我們使用兩種生長 SLN 的方式，一為熔區組成為鉬鋰比 60:40 的組成生長(Method)，另一為使用鉬鋰比 1:1 加上 16 mol% 的 K_2O 作為熔區組成來生長(Method)，在穿透度方面，我們利用 UV-Visible-NIR 光譜儀量測晶體不同位置的穿透度，(Method)吾人所使用的晶片厚度為 0.7 mm，在 800 nm 波長之下的穿透度量測結果約在 71 ~ 75%之間，相較於文獻上，大都使用 1 ~ 2mm 厚度，穿透度約在 75%，吾人所量測的穿透度明顯較差，這是由於在晶片有裂痕和氣泡的影響造成晶體的散射導致穿透度的降低，圖 11 為我們所量測的穿透度。

吾人使用(Method)所生長的晶體穿透度量測，如圖 12，吾人使用的晶片厚度約 1

mm，穿透度約在 75%，與文獻報導值相近，在巨觀上有一定的水準。在晶體吸收波長的量測方面，因為晶體吸收波長對於晶體中組成成分相當敏感，文獻[8, 9]上指出，若鋱酸鋰晶體中 Li/Nb 比例增加，晶體的吸收波長(cutoff wavelength)降低，另有文獻[10]指出，摻雜濃度的增加，如 MgO，也會使得晶體的吸收波長下降。圖 13、14 所示，為吾人使用 UV-Visible-NIR 光譜儀所量測摻雜 1 mol% MgO 的 SLN 晶體以兩種不同熔區組成(Method 、Method)的方法在吸收係數 20 cm^{-1} 時，不同位置的吸收波長。對(Method)而言，晶體沿生長方向的吸收波長約在 $303.7 \pm 0.2 \text{ nm}$ ，鋱鋰比約 0.97 ± 0.001 相較於文獻，本實驗室所使用的水平區熔法生長之 SLN 其吸收波長介於文獻[10-12]之中，且在圖 13 中可以看到我們所生長的 SLN 其吸收波長震盪很小，可知晶體的鋱鋰比均勻性不錯，沿生長方向的組成偏差很小。對(Method)而言，沿生長方向的吸收波長約在 $303.7 \pm 0.2 \text{ nm}$ ，且在晶體生長的中後半段(35 mm、40 mm 處)晶體組成呈穩定分佈，皆在 305 nm，整體鋱鋰比約在 0.97 ± 0.001 。組成相當均一。在晶體組成量測方面，除吸收波長量測方法外，尚可利用感應耦合電漿質譜分析儀(ICP-AES)量測晶體中組成和摻雜分佈，和先前量測結果交互比對。針對(Method)的方法來說，圖 15 可知，晶體中的鋱鋰比約在 0.969 ± 0.004 左右，與先前使用光譜儀量測的吸收波長對應的鋱鋰比數值相近且各位置的變動趨勢也相同，確定了量測的準確性，而在鎂摻分佈方面晶體沿生長方向的 Mg/Nb 比例約在 $1.3 \pm 0.1 \text{ mol\%}$ 左右，與設定值 1 mol%相較略微偏高，這是由於在生長過程中由於是使用手動控溫，造成熔區大小的不穩定而略微影響了 Mg/Nb 的值。於(Method)的方法來說，圖 16 可知，晶體整體的鋱鋰比約在 0.970 ± 0.002 左右，與吸收波長量測結果相近，可知除量測準確外，在晶體組成之生長方向分佈也很均一；鎂摻濃度約為 $1.12 \pm 0.02 \text{ mol\%}$ ，在摻雜分佈量測上，也較以往為佳，分佈相當均一。

因此，吾人利用可視化水平區熔法生長等化學計量比鋱酸鋰晶體，在界面控制上有不錯的成果，在晶體劈裂上找出較為合適的溫場設計和拉拖速度，也找出多晶產生的原因，並利用降低長速(0.18 mm/h)和加大坩堝側邊溫度使得單晶生長更為順利。在晶體穿透度上也達一定標準。組成分析上，使用兩種不同的方式作為熔區生長，在組成分佈和摻雜分佈上都有不錯的結果和均一性。

參考文獻

- [1]W. H. Zachariasen, Mat. Naturv. **No.4** (1928)
- [2]S.C. Abrahams, H.J. Levinstein, The Journal of Physics and Chemistry of Solids, **27**(1966) pp997-1012
- [3]J.C. Brice, Journal of Crystal Growth, **42** (1977) pp427-430
- [4]K. Kitamura, J.K. Yamamoto, Journal of Crystal Growth, **116** (1992) pp327-332
- [5]G.I. Malovichko, V.G. Grachev, E.P. Kokanyan, Applied Physics A , **56** (1993) pp103-108
- [6]D.Q.Ni, W.Y.Wang, D.F.Zhang, X.Wu, Journal of Crystal Growth **263** (2004) pp421-426
- [7]C.B.Tsai, Y.T.Hsia, M.D.Shih, C.W.Lan, Journal of Crystal Growth **275** (2005) pp504-511
- [8] Y.L. Chen , J. P. Wen , Y. F. Kong , Journal of Crystal Growth , **242**(2002)pp400-404
- [9] L.Kovacs, G. Ruschhaupt, Applied Physics Letter, **70** n21 (1997) pp2801-2803
- [10] K.Niwa, Y. Furukawa, S. Takekawa, Journal of Crystal Growth **208**(2000) pp493-500
- [11] Y.Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, Optics Letters, **23** n24 (1998) pp1892-1894
- [12] H.Wang, Y. Hang, L.Zhang, J.Xu, M.He, S.Zhu, Y.Zhu and S.Zhou, Journal of Crystal Growth **262** (2004) pp313-316

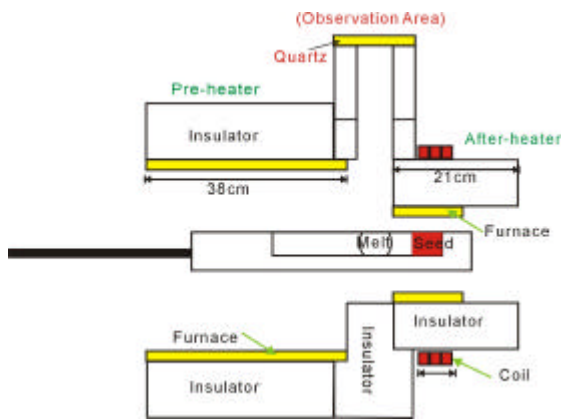


圖 1 可視化水平區熔系統

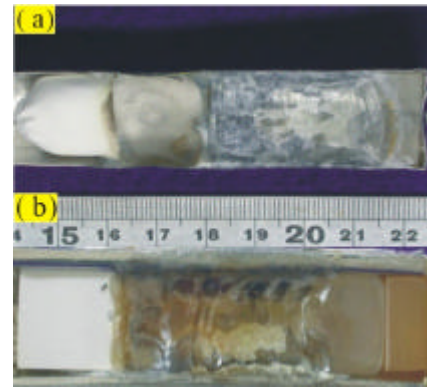


圖 4 不同溫場條件下生長之晶體。(a) Case() ; (b) Case(II)

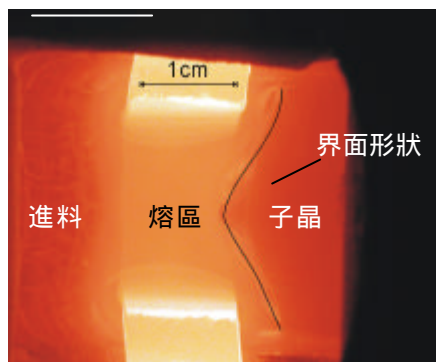


圖 2 晶體接種時界面之形狀

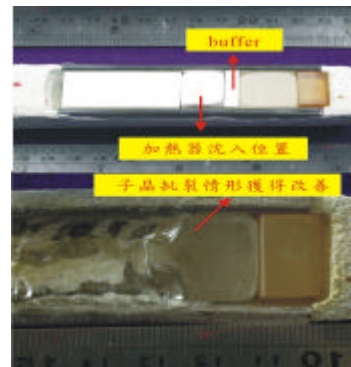


圖 5 加入 buffer 部分, 子晶劈裂改善情形。

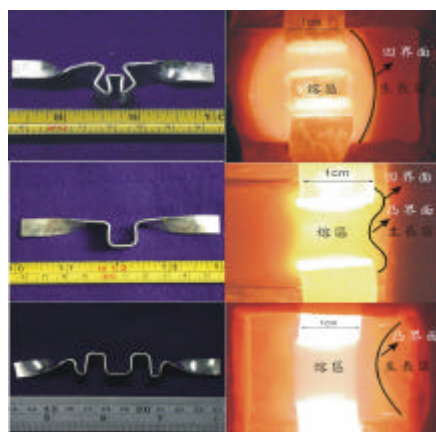


圖 3 不同加熱器形狀所造成的熔區。

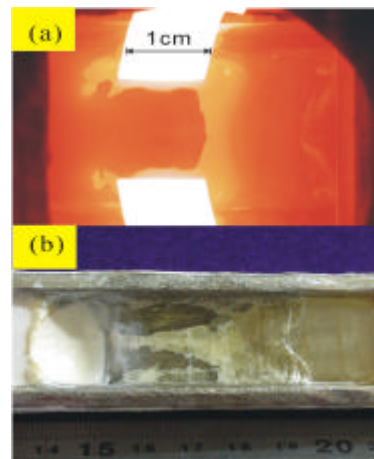


圖 7 (a) 液高不足, 造成進料之熔化不完全。
(b) 穩定生長液面之晶體。

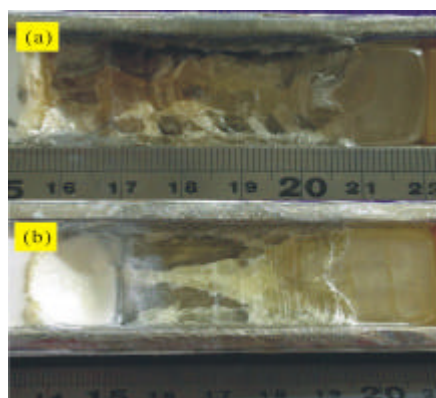


圖 6 以不同速度拉脫加熱器所得之晶體。
(a) 2 mm/h ; (b) 1 mm/h。

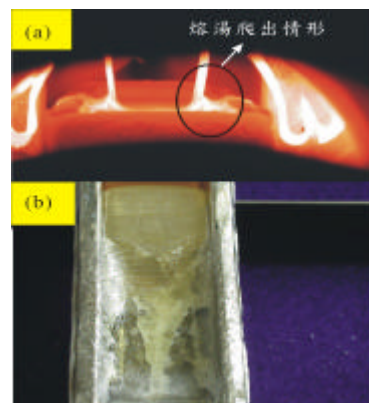


圖 8 (a) 熔湯受毛細現象而被向上吸的情形。
(b) 毛細現象造成晶體液面下凹的情形。

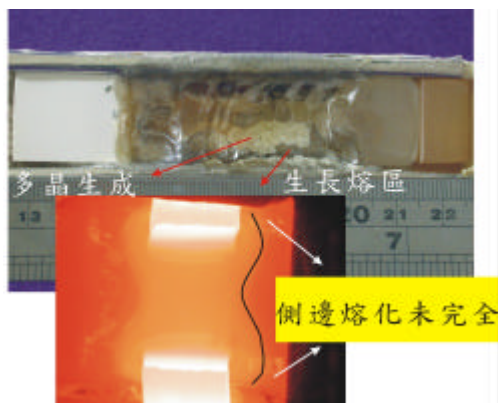


圖 9 側邊熔化未完全而產生多晶之情形。

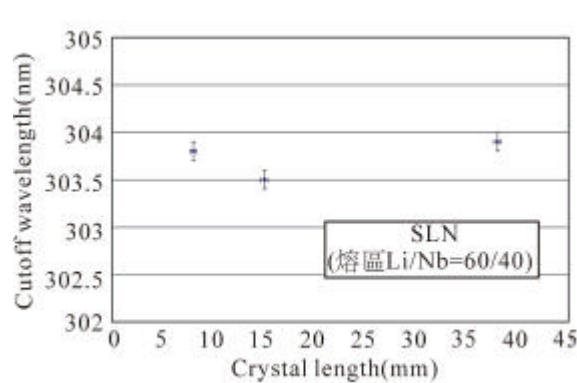


圖 13 摻雜 1mol%MgO SLN 晶體晶片吸收波長, (Method)。

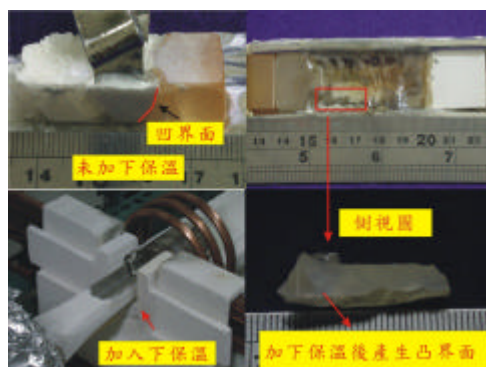


圖 10 加入下保溫產生凸界面之情形。

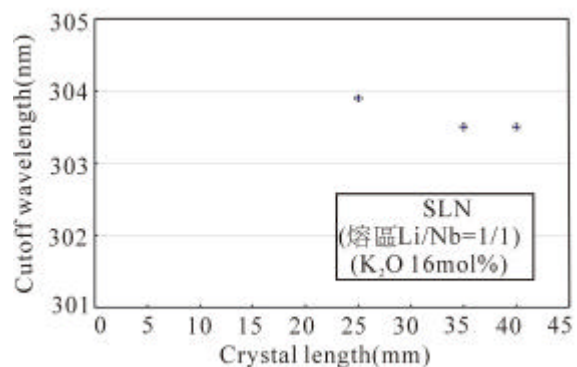


圖 14 摻雜 1mol%MgO SLN 晶體晶片吸收波長, (Method)。

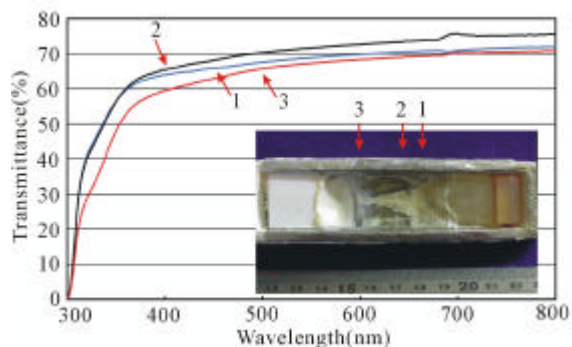


圖 11 摻雜 1mol%MgO SLN 晶片穿透度, (Method)。

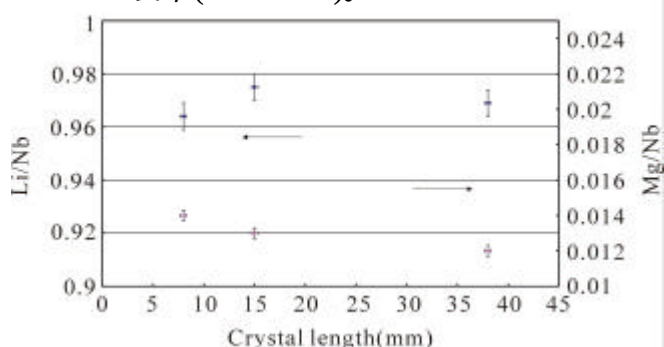


圖 15 摻雜 1mol%MgO SLN 晶體晶片 ICP 量測, (Method)。

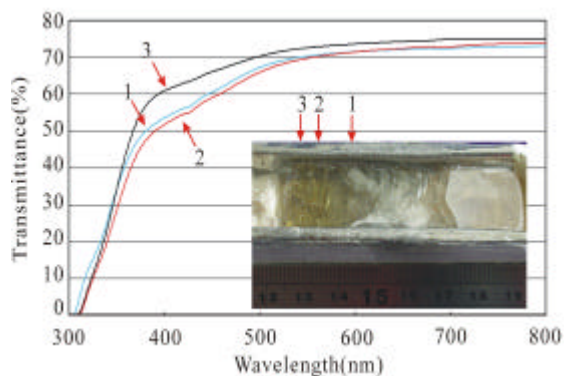


圖 12 摻雜 1mol%MgO SLN 晶片穿透度, (Method)。

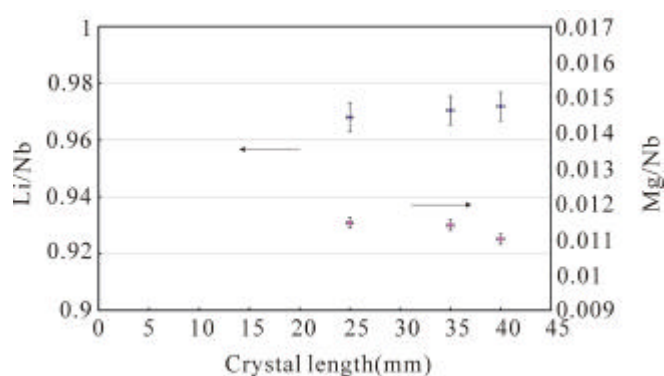


圖 16 摻雜 1mol%MgO SLN 晶體晶片 ICP 量測, (Method)。