3.鈮酸鋰晶體介紹

3.1 鈮酸鋰晶體製備

鈮酸鋰晶體成長有許多不同的方式，實驗中使用的鈮酸鋰晶體是以目前最快速且最符合經濟效益的晶體成長方法[1-2]：柴式提拉法(Czochralski pulling method) 生長。提拉法為 1918 年 Czochralski 發表[3]，他以提拉方式測量低熔點金屬的結晶速率。1950 年，貝爾實驗室的 Teal 及 Little 以此方法成長 Si 及 Ge[4]。1951 年，Buckly 發表"Crystal Growth"一書[5]，Czochralski 的名稱與提拉法劃上等號，成為公認的稱呼。柴式提拉法是屬於熔体生長的一種方法，熔体生長的過程只涉及固-液相轉變過程，這是熔体在受控制的條件下的定向凝固過程，通過固-液界面的移動逐漸完成對稱性結構的原子堆積，可得到高品質的單晶。

1968 年 Lerner 準確的測量出一致熔融熔液(congruent melting)的組成[21]，其研究顯示鈮酸鋰有很大的固熔範圍，其 Li 的含量可為 44~50.5 mol%，1970 年 Byer 等人[22] 以柴式提拉法在一致熔融組成下(Li_2O:Nb_2O_5=48.6:51.4)，成功的生長出鈮酸鋰單晶，且其折射率非常均勻。此後一致熔融組成比例及柴式提拉法技術便成為典型的鈮酸鋰生長模式。

實驗使用的樣品皆為中研院胡明理先生所提供，使用高週波感應加熱法成長，長晶環境是一個固、液、氣三相平衡的系統，鈮酸鋰晶體成長需要的原料 Li_2CO_3、Nb_2O_5 及 ZnO 等純度皆為 99.99%，依照一致熔融的配料組成，以 Li_2O：Nb_2O_5＝48.6：51.4 的莫耳比例混和，可長出非化學計量(congruent)結構的鈮酸鋰晶體，其 $\frac{[Li]}{[Li]+[Nb]} \approx 48.6$，若偏離此組成，則隨晶體成長時間增加，晶體的組成比例將會偏離一致熔融的組成越遠，而不同的組成比例對鈮酸鋰晶體的特性會有很大影響；晶體長成後還需經過退火、切割、極化及定向等步驟，並依照實驗量測的需要，將晶體沿不同的方向切割成塊狀或片狀，進行研磨及拋光等加工。

晶體中 ZnO 的摻雜是先使莫耳數比 Li_2O：Nb_2O_5＝48.6：51.4 的鈮酸鋰配料進行高壓壓縮，並經過高溫燒結而充分反應成 $LiNbO_3$ 多晶體，再將燒結好的配料在坩鍋中預熔，並在第二次長晶中加入氧化鋅(ZnO)到鈮酸鋰熔融態中成長，長成後即為摻鋅的鈮酸鋰晶體(Zn：$LiNbO_3$)。

熔融態中鋅濃度的計算方式為(ZnO 莫耳數)/($LiNbO_3$ 莫耳數+ZnO 莫耳數) ，

$$C_{melt} = \frac{Xmol\%ZnO}{48.6mol\%Li + 51.4mol\%Nb + Xmol\%ZnO} \quad (3.1.1)$$

再依照 U. Schlarb 提出的經驗公式 [6] 來計算晶體內的 ZnO 濃度，

$$C_{Zn} = 1.649C_{melt} - 0.082C_{melt}^2 \quad (3.1.2)$$

C_{Zn} 及 C_{melt} 分別代表晶體中 Zn 濃度以及熔融態中的 ZnO 濃度，此經驗式在 C_{melt}≦9 mol%時成立，誤差範圍為±0.3~0.5 mol‰ 樣品成長時摻雜的 ZnO 濃度分別為 0、0.5、1、2.5、4、5、6、7、8.5、10 mol%，經由經驗式計算出來 $LiNbO_3$：Zn 晶體內 ZnO 的含量分別為 0.0、0.8、1.6、3.6、5.3、6.2、6.9、7.5、8.1 及 8.3 mol%。

3.2 鈮酸鋰晶體特性

3.2.1 鈮酸鋰晶體的結構

鈮酸鋰晶體($LiNbO_3$)是一種多功能晶體，具有非線性光學(non-linear optics)性質，以及良好的鐵電(Ferroelectric)、壓電(Piezoelectric)、、聲光(Acousto-optic)等性質，同時也是一種電光(Electric-Optic)晶體，現已成為重要的光波導(waveguide)材料，近三十年來不斷的有新的應用及發現，如光隔離器、光折變應用的資料儲存、光學倍頻器(Second harmonic generator)、雷射用 Q-switch 等，應用相當廣泛。

鈮酸鋰是目前已知自發極化最大(室溫時約 0.70C/m^2)和居里溫度最高(1210±10 ℃) 的鐵電晶體，鈮酸鋰晶體的居里溫度會受晶體組成而影響 [7-8]，隨著 Li/Nb 的比例增加而增加，若為一致熔融(congruent)的鈮酸鋰晶體，其非化學計量成份的莫耳比例 Li/Nb＝0.946，居里溫度約為 1140±3℃，故可以居里溫度高低來判斷晶體的組成。

鈮酸鋰晶體的結構對稱轉變如下：

(1) 居里溫度以下至室溫，晶體屬於一維鐵電相(Ferroelectric phase)，空間群為 $R3c\left(C_{3v}^6\right)$，Li^+和 Nb^{5+}離子相對於氧原子產生向上或向下的位移，Nb^{5+}偏離氧八面體中心約 0.026*nm* ，Li^+偏離氧平面 0.044*nm*，由於正負電荷重心偏離 c 軸，於是產生自發性極化，晶體的自發極化方向與離子的位移方向一致，並且與 c 軸重合，由於晶體不具有中心對稱，因此呈現明顯的非線性光學性質 [9]。晶體結構如

下圖(3.2.1)，鈮酸鋰晶體是由歪斜的氧八面體緊密堆積而成，氧八面體的空隙有1/3 為 Li 原子佔據、1/3 為 Nb 原子佔據，其餘 1/3 為空隙，沿著 c 軸上依照 Li、Nb、V、Li、Nb、V、Nb….之順序排列，圖(3.2.2)為鐵電相與順電相的比較。

(2) 居里溫度以上，晶體為順電相(Paraelectric phase)，空間群為 $R\bar{3}c\left(D_{3d}^{6}\right)$，$Li^{+}$和 Nb^{5+} 離子分別在氧平面跟氧八面體的中心，具有中心對稱，且 c 軸不具極性。

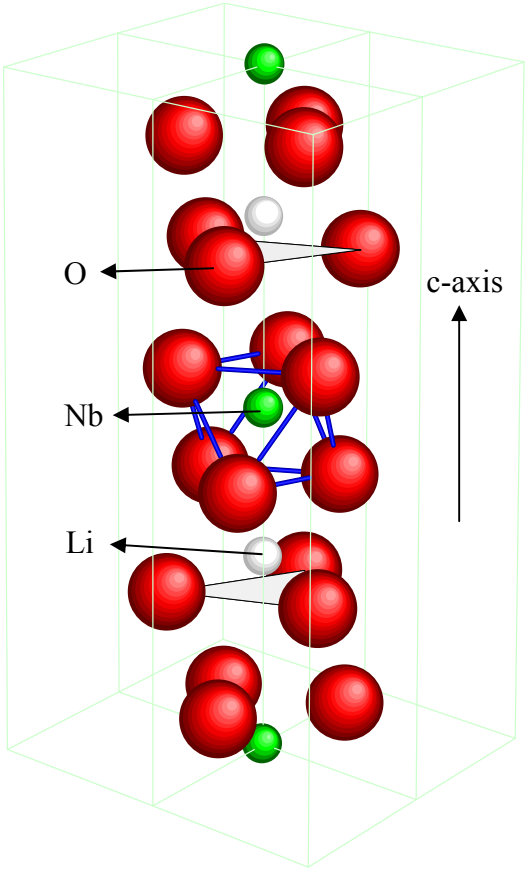

圖 3.2.1 鈮酸鋰晶體結構

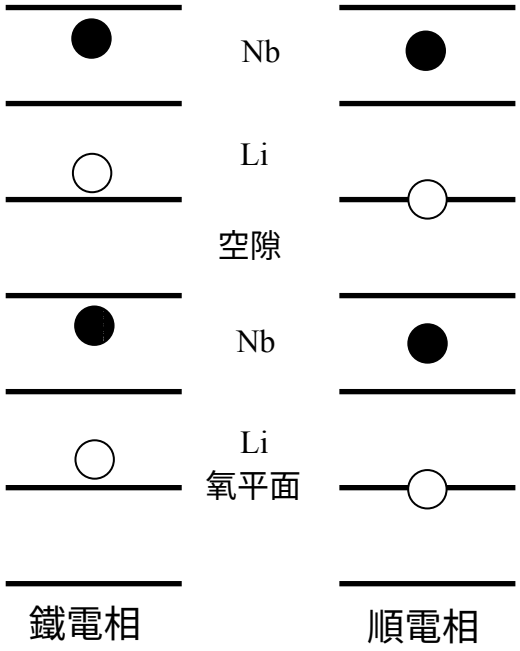

圖 3.2.2 順電相與鐵電相的原子排列及相對位移

3.2.2 鈮酸鋰晶體的物理性質

鈮酸鋰在室溫下為非均向性(an-isotropic)且不具有中心對稱的單晶軸晶體，其重要物理性質為[10]：

(1) 固體密度為 $4.646\times10^{3}\,kg/m^{3}$ ；

(2) 莫式硬度為 5，容易加工且機械性質穩定；

(3) 透光波段為 0.35　5.5 μm；

(4) 負光性單軸晶體($n_o > n_e$)，在室溫下使用波長 632.8 nm 光照射時，n_o=2.2866(ordinary refractive index)、n_e=2.2028(extra-ordinary refractive index)，其折射率為波長跟溫度的函數，折射率色散關係可表示為[11](λ=(μm)，T=(K))

$$n_o^2 = 4.9130 + \frac{0.1173 + 1.65\times10^{-8}T^2}{\lambda^2 - \left(0.212 + 2.7\times10^{-8}T^2\right)^2} - 2.78\times10^{-2}\lambda^2$$

$$n_e^2 = 4.5567 + 2.605\times10^{-7}T^2 + \frac{0.097 + 2.7\times10^{-8}T^2}{\lambda^2 - \left(0.201 + 5.4\times10^{-8}T^2\right)^2} - 2.24\times10^{-2}\lambda^2$$

(5) 雙折射 Δn＝(n_e-n_o)隨著溫度的升高而減小。

3.2.3 摻雜質鈮酸鋰晶體

由於一致熔融鈮酸鋰晶體特殊的結構及非化學計量之組成比例 Li/Nb=0.945，在晶體結構中存在著許多本質的缺陷，許多離子均可藉由不同的方式進入晶體結構中，且可容許的摻雜濃度亦非常高，如 MgO≦25 mol%[12]，ZnO≦10 mol%[13]。不同的雜質進入晶體會有不同的取代方式，不僅改變晶體的缺陷，也使鈮酸鋰晶體產生不同的特性：

(1) MgO、ZnO、In_2O_3 的摻雜可提高晶體抗光損害閥值(提高抗光強度)[15-17]。

(2) Fe、Fe 與 Mn 雙摻雜、Cr 與 Cu 的雙摻雜等，皆可改善鈮酸鋰晶體的光折變效應[18]。

(3)稀土元素的摻雜可應用於晶體的自倍頻(Self frequency doubling)，藉由稀土元素在鈮酸鋰晶體中的能階分布，以強光或電激發的方式來獲得不同波長的輸出[19-20]。

(4) Mg、Ni、Zn、Co 等雜質擴散的摻雜，藉著改變鈮酸鋰晶體的組成，使鈮酸鋰晶體折射率改變，一般使用於光波導的製作。

3.3 鈮酸鋰晶體缺陷模型

由於鈮酸鋰一致熔融組成為 Li:Nb=48.6:51.4，使得鈮酸鋰晶體的化學組成為非化學計量(non- stoichiometric)比例 $Li_{0.972}Nb_{1.028}O_{3.056}$，因為 Nb 含量的增多與 Li 含量的減少，在晶體結構中造成原子的取代(substitution)同時產生許多的空缺(vacancy)。不僅鈮酸鋰晶體的本質缺陷(Intrinsic defect) 影響了晶體的物理性質，同時亦因為本質缺陷的存在，使鈮酸鋰可以容納許多外來的雜質，當雜質進入鈮酸鋰晶體結構中，便形成多樣性的取代機制，在改變了晶體的缺陷性質(Extrinsic defect)的同時，更產生了各種不同應用的新型鈮酸鋰晶體。鈮酸鋰的缺陷模型(defect model) 一直是令人注目的課題，許多研究團隊根據晶體的物理特性變化以及電荷守恆的原則來推論晶體的缺陷變化 [23-25]，但到目前為止各方的說法仍不一致，尚無確切的結論產生。

3.3.1 本質缺陷(Intrinsic defect models)

(1) 氧空缺模型(Oxygen vacancy model)[26-27]：

1968 年 H. Fay 提出氧空缺模型，其化學式表示為 $[Li_{1-2x}V_{2x}][Nb][O_{3-x}V_x]$，並且預測晶體密度會隨著 Li_2O 濃度的增加而減少；由於此推測與 X 光繞射實驗數據矛盾，於是逐漸被淘汰，已無人採用。

(2) 陽離子取代模型：

(a) 鈮空缺模型(Nb vacancy model)[28-29]：

鈮空缺模型是 1994 年之前較被大家採信的模型，為 1972 年 G. E. Peterson 提出 [30]，經由 ^{93}Nb NMR 的分析，發現 Nb 原子佔據 Li 原子位置的訊號，故推測當 Nb 原子佔據 Li 原子位置的同時會產生 Nb 原子的空缺，其後有許多實驗結果支持此模型 [29, 31-32]，如：1986 年 S. C. Abrahams 利用鈮空缺模型解釋其 X-ray 實驗繞射結果以及 1990 年 Q. Zhang 等人用鈮空缺模型解釋 Mg 離子進入鈮酸鋰晶體中的取代等。

此模型的化學式可表示為 $[Li_{1-5x}Nb_{5x}][Nb_{1-4x}V_{4x}][O_3]$，指晶體中多出的 Nb^{5+}原子取代了缺少的 Li^+位置，在形成 Nb_{Li}^{4+}的同時，晶體中產生 Nb 的空缺(V_{Nb}^{5-})作為電荷補償，以達到電荷守恆原則。如圖(3.3.1(a))所示，5 個 Nb^{5+} 取代 Li^+變成 Nb_{Li}^{4+}，產生了 4 個 V_{Nb}^{5-}。

(b) 鋰空缺模型(Li vacancy model)：

此模型為近年來普遍被各個研究團隊採用的空缺模型，由 1968 年 P. Lerner 提出[21]，推測過量的 Nb 原子會取代 Li 原子的位置，同時產生 Li 原子的空缺，其實驗亦顯示鈮酸鋰晶體密度會隨著 Li 原子含量的增加而增加，此結果指出了氧空缺模型的矛盾，之後 1992 年 N. Iyi[8]、1993 年 A. P. Wilkinson[33]，以及 1994 年 N. Zotov[34]等人，利用 X-ray 與中子繞射實驗分析結果，指出鋰空缺模型比鈮空缺模型更適合用來描述非化學計量的鈮酸鋰缺陷結構。

此模型的化學式可表示為 $[Li_{1-5x}Nb_xV_{4x}][Nb][O_3]$，指晶體中多出的 Nb^{5+} 原子取代了缺少的 Li^+位置，產生了 Nb_{Li}^{4+}的同時產生 Li 的空缺(V_{Li}^-)作為電荷補償，以達到電荷守恆原則。如圖(3.3.1(b))所示，1 個 Nb^{5+}取代 Li^+變成 Nb_{Li}^{4+}，產生了 4 個 V_{Li}^-。

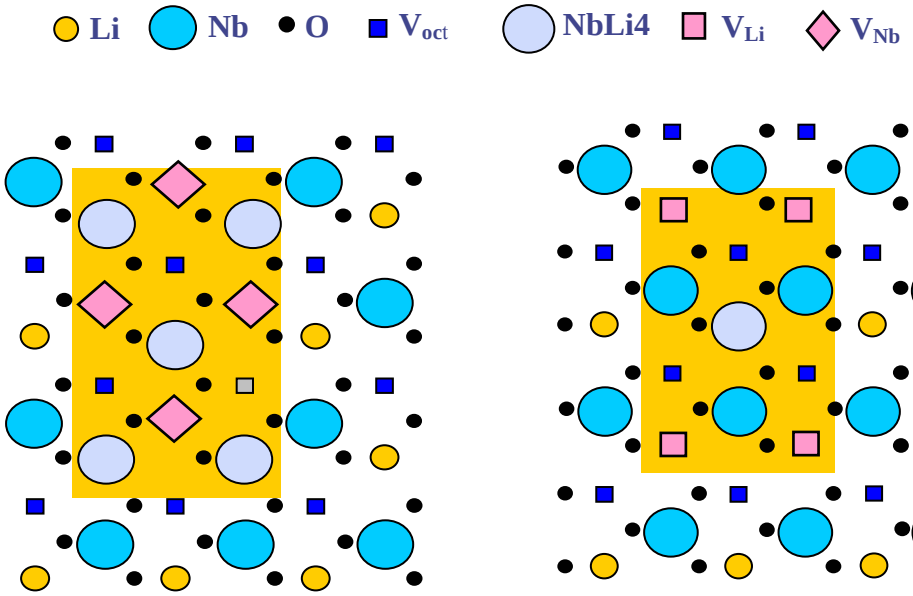

圖3.3.1(a) 鈮空缺模型 ($5Nb_{Li}^{4+}+4V_{Nb}^{5-}$)

圖3.3.1(b) 鋰空缺模型 ($Nb_{Li}^{4+}+4V_{Li}^{-}$)

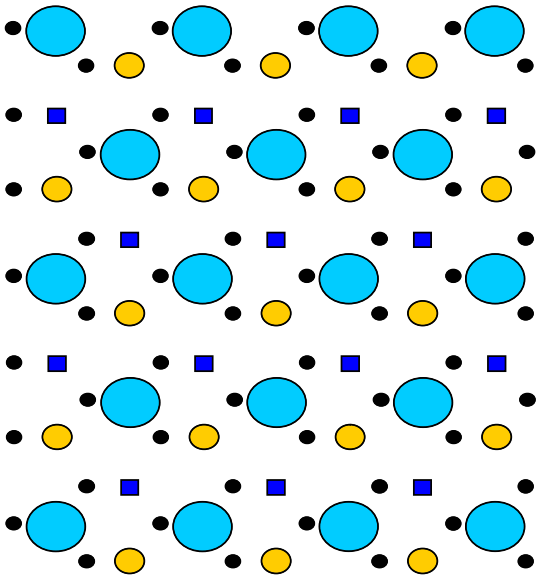

圖 3.3.1(c) 理想無缺陷鈮酸鋰結構模型

3.3.2 外來雜質的取代(Extrinsic defect models)

(1) Mg 雜質的取代：

1994 年以前，$MgO:LiNbO_3$ 的取代機制都是以鈮空缺模型(Nb vacancy model)來解釋，Mg 離子的取代可分為三個階段 [35-38]：

(a) [Mg]≦3 mol%，Mg^{2+}取代 Nb_{Li}^{4+}形成 Mg_{Li}^{+}，減少鈮空缺 V_{Nb}^{5-}。

(b) 3 mol% ≦ [Mg] ≦ 8 mol%，Mg^{2+}開始取代 Li_{Li}^{+}，此時仍然有 Nb_{Li}^{4+}存在，但是 V_{Nb}^{5-}繼續減少，直到[Mg] =8 mol%，V_{Nb}^{5-}完全消失。

(c)當[Mg] ≧ 8 mol%，Mg^{2+}開始取代 Nb_{Nb}^{5+}，而此時空缺的產生轉變成 V_{Li}^{-}。此種取代機制的問題在於無法清楚解釋為何在 Nb_{Li}^{4+}還存在時 Mg^{2+}就開始取代 Li_{Li}^{+}的位置，而且對於空缺形式由 V_{Nb}^{5-}轉變為 V_{Li}^{-}的現象亦無合理的機制。

1994 年之後，許多的實驗結果便偏向於鋰空缺模型(Li vacancy model)的解釋，在此種取代機制中，所有電荷補償皆由鋰空缺 V_{Li}^{-}來完成，Mg 離子的取代機制為 [24]：

(a) [Mg]≦1.5 mol%，Mg^{2+}取代 Nb_{Li}^{4+}的位置產生 Mg_{Li}^{+}，同時減少了 V_{Li}^{-}的數量。

(b) 1.5 mol% ≦ [Mg] ≦ 5 mol%，Mg^{2+}在取代 Nb_{Li}^{4+}的同時亦開始取代 Li_{Li}^{+}，並且使得 V_{Li}^{-}數量增加，當[Mg] =5 mol%，Nb_{Li}^{4+}完全消失。

(c)當[Mg] ≧ 5 mol%，Mg^{2+}開始同時取代 Li_{Li}^{+}以及 Nb_{Nb}^{5+}產生 Mg_{Li}^{+}及 Mg_{Nb}^{3-}，此時 V_{Li}^{-}的數量再度減少。

(2) Zn 雜質的取代：

鈮酸鋰的晶體特性隨摻 Zn 濃度的變化而影響，大部分的文獻皆採用鋰空缺模型來解釋實驗結果，他們認為是因為 Zn 雜質進入鈮酸鋰晶體中的取代機制改變影響晶體的缺陷，進而改變了鈮酸鋰晶體的光學性質，如：1999 年 Abdi 等人 [39] 藉 X-ray 繞射結果及電光係數(EO Coefficient)隨 Zn 濃度的變化，推測 Zn 的取代應該與 Mg 的取代機制相似：

(a) [Zn]≦3 mol%之前，Zn 進入 Li 的位置，並取代 Nb_{Li}^{4+}形成 Zn_{Li}^{+}，則 V_{Li}^{-}數量減少

(b) 3 mol% ≦[Zn]≦6.4 mol%，Zn 取代 Li 的位置時，此時由 V_{Li}^{-}來作電荷補償，故 V_{Li}^{-}數量會增加，所以在[Zn]=3mol%時，晶體中的 V_{Li}^{-}數量達到最小值。

(c) [Zn]＝7.6mol%，8.16mol%時，Zn 同時進入 Li 及 Nb 的位置，大約有 60%的 Zn 在 Nb 的位置，其餘則取代 Li 位置，此時的 V_{Li}^{-}數量將會再度減少，此區域的取代可表示成 $3ZnO+[V_{Li}]^{-}+LiNbO_3 \rightarrow 2[Zn_{Li}]^{+}+[Zn_{Nb}]^{3-}+LiNbO_3$

2001 年 T. Volk 提出自補償機制(Self Compensation Mechanism)[40] 來解釋 Zn^{2+}雜質進入鈮酸鋰晶體的取代，依照鋰空缺模型(Li vacancy model)，Nb^{5+}取代 Li^{+}位置產生 Nb_{Li}^{4+}並由 4 個鋰空缺 V_{Li}^{-}完成電荷補償，而當 Zn^{2+}站在 Li^{+}位置時，產生的 Zn_{Li}^{+}則由 1 個 V_{Li}^{-}補償，Zn^{2+}的取代機制為：

(a) [Zn]≦ 5 at.%，Zn 取代 Li^{+}的位置，化學式表示為$[Li_{1-5x-y}Nb_xZn_yV_{4x+y}][Nb]O_3$

(b) [Zn]　5 at.%，Nb_{Li}^{4+}完全被取代完畢，化學式表示為$[Li_{1-2y}Zn_yV_y][Nb]O_3$

(c) [Zn]≧ 7 at.%，Zn^{2+}以 3：1 的同時比例取代鋰及鈮的位置，此時晶體中已經沒有任何空缺存在，化學式為$[Li_{1-3y}Zn_{3y}][Nb_{1-y}Zn_y]O_3$

目前許多研究都是採用鋰空缺模型以及自補償機制來解釋實驗結果隨 Zn 雜質濃度的變化[41-44]，其中包含 UV-Vis 吸收光譜的變化、OH^{-}吸收光譜的變化、光導率的變化(σ_{ph} photoconductivity)等，但是這也只是一種理論模型，實際上到目前為止，尚未有實驗結果證實出 Zn 進入鈮酸鋰晶體中實際所佔據的位置。

3.4 參考資料

[1]張克從、張樂憓，晶体生長，科學出版社 (1981)

[2] Brian R. Pamplin ed., “Crystal Growth” 2nd edition,Pergamon Press Ltd. (1980)

[3] Jan Czochralski, Z. Phys. Chemie. 92 219 (1918)

[4] G. K. Teal and J. B. Little, Phys. Rev. 78 647 (1950)

[5] Donald T. J. Hurle, Crystal pulling from the melt, Springer-Verlag (1993)

[6] U. Schlarb, M. Wöhlecke, B. Gather, A.Reichert, Optical Materials 4 791 (1995)

[7] P. F. Bordui, R. G. Norwood, C. D. Bird and J. T. Carella, J. Appl. Phys. 78 4647 (1995)

[8] N. Iyi,K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura, J. Sol. State Chem, 101 340 (1992)

[9] A. Yariv and P. C. Yeh, Optical Waves in Crystals, John Wiley & Sons, Inc. (1984)

[10] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford (1957)

[11] A. M. Prokhorov and Yu S. Kuz’minov, Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate, chapter 6, Adam Hilger (1990)

[12] B. C. Grabmaier, and F. Otto, J. Crystal Growth 79 682 (1986)

[13] T. R. Volk, N. M. Rubinina, V. L. Pryalkin , V. V. Krasnikov and V. V. Volkov, Ferroelectrics 109 345 (1990)

[15] T. Volk, M. Wöhlecke and N Rubinina, Ferroelectrics 183 291 (1996)

[16] M.D. Serrano, V. Bermúdez, L. Arizmendi and E. Diéguez, J. Crystal Growth 210n 670 (2000)

[17] Y. J. Lai, J. C. Chen and K. C. Liao, J. Crystal Growth 198/199 531 (1999)

[18] K. Buse, Adibi and Psaltis, Nature 393 665 (1998)

[19] V. Bermúdez, M. D. Serrano and E. Diéguez, J. Crystal Growth 200 185 (1999)

[20] E. Cantelar, R. Nevado, G. Martín, J. A. Sanz-García, G. Lifante, F. Cussó, M. J. Hernádez and P. L. Pernas, J. of Luminescence 87-89 1096 (2000)

[21] Lerner, C. Legras et J. P. Duman, J. Crystal Growth 3/4 231 (1968)

[22] R. L. Byer, J. F. Young and F. S. Feigelson, J. Appl. Phys. 41 2320 (1970)

[23] T. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wöhlecke and V. Simonov, Appl. Phys. B72 647 (2001)

[24] N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, J. Phys. Chem. Solids 118 148 (1995)

[25] G. Kh. Kitaeva, K. A. Kuznetsov, A. N. Penin and A. V. Shepelev, Phys. Rev. B65

54304 (2002)
[26] H. Fay, W. J. Alford and H. M. Dess, Appl. Phys. Lett. 12 89 (1968)
[27] Gary G. DeLeo, Joel L. Doboson, Physical Review B 37 14 8394 (1988)
[28] S. C. Abrahams, H. J. Levinstein and J. M. Reddy, J. Phys. Chem. Solids 27 1019 (1966)
[29] S. C. Abrahams and P. Marsh, Acta Cryst. B42 61-68 (1986)
[30] G. E. Peterson and A. Carnevale, J. Chem. Phys 56 4848 (1971)
[31] Q. Zhang and X. Feng, Phys. Stat. Sol. (a) 121 429 (1990)
[32] B. C. Grabmaier and F. Otto, J. Crystal Growth 79 682 (1986)
[33] A. P. Wilkinson and A. K. Cheetham, J. Appl. Phys. 74 3080 (1993)
[34] N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, and E. Born, J. Phys. Chem. Solids 55 145 (1994)
[35] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, S. R. A Catlow and O. F. Schirmer, Phys. Rev. B 40 11909 (1989)
[36] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, S. R. A Catlow and O. F. Schirmer, Phys. Rev. B 44 4877 (1991)
[37] Grabmaier B. C., T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, and S. Kimura, J. Phys.: Condens. Matter 7 3627 (1995)
[38] T. Volk, N. Rubinina, M. Wöhlecke, J. Opt. Soc. Am B 11 9 1681 (1994)
[39] F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana, T. Volk, Appl. Phys. B 68 795 (1999)
[40] T. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wöhlecke and V. Simonov, Appl. Phys. B72 647 (2001)
[41] Y. Zhang, Y. H. Xu, M.H. Li and Y. Q. Zhao, Journal of Crystal Growth 233 537 (2001)
[42] T. S. Chernaya, B. A. Maksimov, T. R. Volk, JETP Letters 73 2 103 (2001)
[43] S. Sulyanov, B. Maximov, T. Volk, H. Boysen, Appl. Phys. A 74 S1031 (2002)
[44] T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, N. Rubinina, Optical Materials 23 229 (2003)