

# 以 LHPG 法生長 Cr;Nd:YAG 之偏析實驗與模擬分析

## Cr;Nd:YAG segregation experiments and simulation analysis by the LHPG method

陳平夷<sup>1</sup> ■ 陶志行<sup>2</sup> ■ 呂全斌<sup>3</sup> ■ 黃瑞齡<sup>4</sup>

一〇一年十一月二日在本會一〇一年年會宣讀之論文

美和科技大學 1 珠寶系助理教授兼系主任 2 資訊管理系副教授兼系主任

3 資訊科技系助理教授兼系主任 4 生物科技系副教授兼系主任

以人工方式生長高品質晶體寶石，是現今材料發展趨勢之一。由於寶石的品質還包括寶石內摻雜離子濃度高低與分布，因此摻雜物濃度探討也是寶石晶體重要課題。為了有效率得到高品質晶體寶石，我們使用融熔生長方式的同時，還必須考慮捨去容器與坩堝所造成的汙染。而浮動熔區生長法無容器之汙染，它具有純化與提升晶體品質之優點。雷射加熱基座法 (LHPG) 結合浮動熔區與基座之優點，廣為一般實驗室與產業所應用。由於浮動熔區亦引發熱毛系對流，以及摻雜物擴散能力的不同使得生長出之晶體內摻雜物濃度分佈差異較大。我們以低濃度釹(Nd) 與鉻(Cr)離子摻雜於鈮鋁石榴石(YAG) 為實驗材料，探討 LHPG 法晶體生長所造成的濃度變化。並配合二維數值模擬分析，來了解相關物理機制。

其數值方法是應用有限體積法，其網格並經體適網格轉換。為了提升模擬的仿真度與呈現更真實的物理涵義，均先行完成熔區形狀與實驗比對。再控制相關參數作為分析依據。由於 Nd 與 Cr 離子偏析係數之差異，使得徑向濃度分布呈現完全相反的分布趨勢。在利用模擬所得驗證了相關物理機制，期望相關的實驗與模擬分析能提供以 LHPG 或類似浮動熔區晶體生長操作之參考，並為提升晶體品質作出貢獻。

**關鍵字：**熱傳、流場、雷射加熱基座法、單晶成長、鈮鋁石榴石、偏析

One of the current trends for material development is manufacturing artificial high-quality crystal jam stones. The controlling factors influencing the quality of the jam stones include the concentration and the distribution of dopants. It is very important to investigate the dopant concentration in crystalline jam stones. In order to produce high-quality crystalline gem stones efficiently, the contaminants coming from crucible must be removed during melting growth. Floating-melting-zone showed the advantage of promoting the crystal quality, because it is devoid of contaminants. Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) having both the advantages of Pedestal Growth and Floating-melting-zone Method was widely used in manufacturing jam stones. The heat-induced capillary flow in the melting zone and the different diffusion rate of the various dopants provided a great difference in dopant concentration distribution. We used low concentration Nd ion and Cr ion as dopant in YAG and investigated the change in concentration in LHPG crystals. Two-dimensional numerical simulation analysis was used to understand those related physical mechanisms.

A finite volume method with non-orthogonal bodyfitting grid system was used to simulate the manufacturing process. We compared the shape of the molten zone depicted from the simulation and that observed from experiments. The radial dopant concentration distribution showed completely opposite tendency between Nd ion and Cr ion. Those related physical mechanisms were verified by the simulation. Results of our experiments and simulation provided detailed conditions of crystal growth by LHPG or similar floating-melting-zone method.

**Key words:** A1. Heat transfer, A1. Fluid flows, A2, Laser heated pedestal growth,, A2, Single crystal growth, B1. Yttrium compounds, B2. segregation

## 一、前言

以人工晶體生長方式製作而成的單晶或多晶質晶體寶石，稱為人工寶石(artificial products)。開發人工寶石之材料與生長技術，已是目前世界材料發展之趨勢。在 2009 年 element 五月份的期刊中，特別對珠寶產業作一專題探討，文中提到至 2009 年初止，珠寶產業產值已達到約每年 150 億美金，世界各國之相關產業亦蓬勃發展，因此涵蓋於人工寶石的種種寶石與優化處理已成為現今產業主流，時至今日 2012 年其產值恐已超越此金額許多，名符其實的『明日之星』，如圖 1。



圖 1 珠寶常使用之五種色光綠色寶石之合成與天然寶石（天然翡翠、人造鈮鋁石榴石、玻璃、螢石、人造翡翠）之比較。(J. elements, 5, 2009)

人工寶石包含了合成寶石(synthetic stones)，以及人造寶石(artificial stones)：它們的應用擴及珠寶飾品與高科技產業，尤其是光電產業。然而一般有色人工寶石的品質與所散發出的美麗色彩與光澤，大多與寶石的摻雜活性離子濃度有關，尤其是各種過渡金屬元素的價電荷離子。有些是有適度需要的，有些是盡量必須去除的。因此藉由多次生長去除雜質，可達成純化晶體增強晶體結構。若目的是為了增加寶石的色澤及改變折射率，則也可藉由物理之高濃度熔液混合與化學之電荷補償等，以多次生長來提升摻雜離子濃度以。目前利用熔融方式(Growth from the melt) 所衍生一系列的晶體生長方法還是較為快速有效率的。但製作過程中因容器污染，融熔不完全等造成晶體當中存在一些殘存內應力所造成之裂縫與雜質存留之包體等，以及製程中為達濃度均勻所伴隨容器旋轉所造成之圓弧狀色帶生長特徵影響寶石晶體品質。由於製程上的差異，在塊材(Bulk)的晶體寶石的摻雜物均勻度與晶纖(Crystal fiber) 寶石內應力消除亦是非常重要課題。改良的 CZ 法中，旋轉容器當中都具備溫控與外加電磁力來達成濃度均勻的目的。

利用晶纖生長架構保溫與退火方式，亦可盡力消除晶纖寶石之內應力。其中製作高品質晶體

的提拉法與浮動熔區法更爲長晶工業大規模使用，後者因無接觸容器之污染更可作爲晶體提純與強化晶體結構的應用方法<sup>(1-4)</sup>。

雷射(激光) 加熱基座法(Laser-heated Pedestal Growth method; LHPG method) 具有雷射高效率加熱與浮動熔區之無坩堝污染與生長快速之優點。因此被廣泛的被應用於寶石晶體的製程與實驗之中。但我們常常發現以 LHPG 方式生長的晶體摻雜物濃度分部常常不均勻。平均濃度受到偏析(分凝; segregation)影響，有些雜物容易攙入得到濃度提升，有些則不易。同時受到熔區流場內雜質擴散程度與對流影響將造成長晶峰附近摻雜濃度分布不均勻。由於人造寶石之鈮鋁石榴石(yttrium aluminum garnet; YAG)被廣泛使用於光電基材之中，其中摻雜之釹(Nd) 與鉻(Cr) 離子可被作爲雷射與光放大器元件等用途，這是我所選擇當做實驗材料的目的。相類似的長晶方法與材料，若能藉由較真實之長晶數值模式解析其肇始之真正物理機制，俾利能對晶體摻雜技術提升做出貢獻。爲了達成這個目標，我們在 LHPG 爲實驗架構下配合模擬分析結果探討晶體之偏析效應。模擬架構爲二維軸對稱之熱毛系流微浮動熔區模式，是將物理網格系統經由非正交體體適網格轉換之計算系統，並利用有限體積限差分法進行模擬。藉助模擬程式的結果將可有效的分析系統物理機制，探討熔區形狀內部流場分佈與熱傳特性以及摻雜傳送特性。

本文研究方法重點，是將實驗結果做爲模擬結果比對依據，再依據模擬結果分析物理機制。因此，首先兩者在經驗上溫度場分布結果接近一致時，再驗證熔區形狀接近一致，以提升模擬仿真度。有關理論探討均已於相關期刊與研討會發表<sup>(5-10)</sup>。

## 二、實驗與支配方程

YAG 的熔點(melting point)爲 1970°C，摩式硬度(Mohs hardness) 高達 8.5，具有堅硬、穩定、高損壞閾值(damage threshold)等特性，能承擔夠大的內、外應力，比玻璃更適合承受高功率的激發光源。圖 2 爲 Cr:YAG，是我們所使用的主要實驗與模擬材料。它爲 CZ 法生長之低摻雜度(~0.5 mol.%以下) Cr 離子摻雜之 YAG 原棒。另有 Nd 離子摻雜之類似 Nd:YAG 原棒，作爲對比實驗材料。兩者於 YAG 熔液當中偏析係數 Cr<sup>3+</sup> 爲 3.2; Nd<sup>3+</sup> 爲 0.18。Cr:YAG 原棒其直徑約爲 900~500 μm，選取晶軸方向爲<111>，其化學結構如圖 2(a)，晶體結構如圖 2(b)，YAG 爲各向同性(isotropic) 的立方晶格晶體(cubic crystal)，因此具有熱傳導(thermal conductivity) 佳，能將晶體內部產生的熱量傳至其表面，改善散熱效果，熱膨脹係數(thermal expansion coefficient)小。由於 YAG 爲 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 1970°C 高溫下所形成之化合物，當使用特定莫爾比例混合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，會產生共融(congruent) 化合物，YAG 即爲其中一種共融化合物，其共融比例 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3:5。圖 2(c) 爲 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 雙成分化合物之相圖，另外兩種由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所形成的共融化合物爲 YAM 與 YAP，其共融比例分別爲 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2:1 與 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:1。

雷射加熱基座法(LHPG) 是結合基座與浮動熔區之定向單晶生長法，如圖 3(c)爲架設於國立中山大學超快雷射實驗室之架構。圖 3(b) 生長腔內的加熱源爲波長 10.6 微米之二氧化碳雷射(Synrad Firestar V40，功率 40 瓦)，其雷射輸出功率可透過功率衰減器調整。高斯雷射光束在進入生長腔時會先通過一組反射圓錐，而將實心光束轉成環形光束，然後經由傾斜 45 度之平面鏡將雷射光透過拋物面鏡聚焦在原棒頂端。晶體生長時先將源棒(source rod) 或是預型體(preform) 利用下方線性平台移動至 CO<sub>2</sub> 雷射焦點處，再開啓 CO<sub>2</sub> 雷射並且調整至適當功率以在源棒上端形成熔區(molten zone)，如圖 3(a)下方影像圖。接著控制上方線性平台使子晶棒(seed rod) 下降，當子晶棒與源棒上熔區接觸時，由於表面張力現象，子晶棒與源棒



會融接起來形成熔區，如圖 3(a) 上方所示。接著藉由適當控制上方平台拉伸速度  $U_c$  與下方

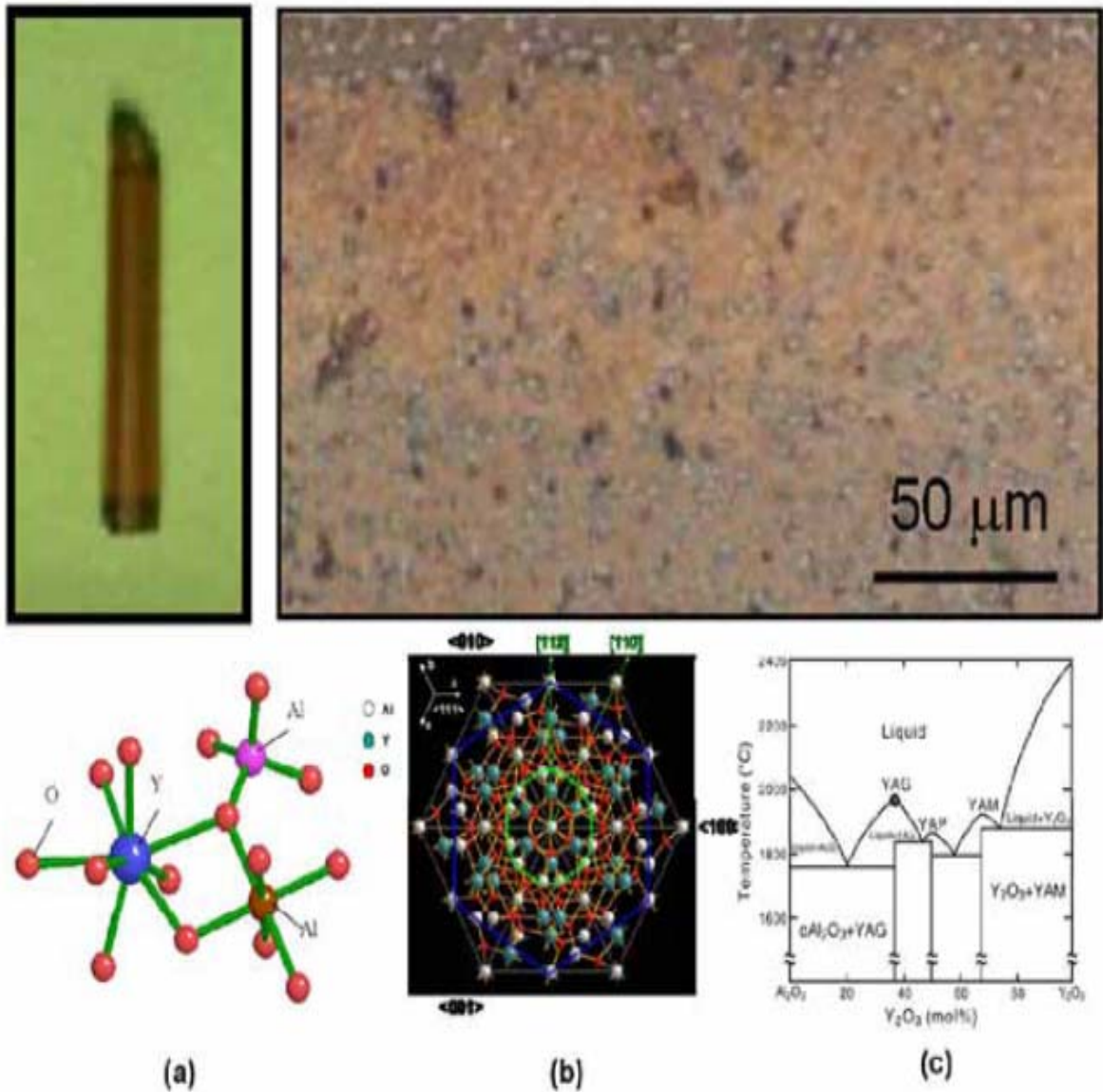


圖2 實驗之低摻雜之Cr:YAG原棒(圖上方)，(a)YAG分子化學結構。(b)YAG晶體結構圖。(c)  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ 雙成分化合物之相圖。

平台餵給速度  $U_f$ ，就可以生長出我們所需的晶體光纖。原棒在經由 LHPG 系統之生長步驟後，可得到直徑小於 500 微米之單晶寶石。此生長出之單晶寶石又可作為原棒放入 LHPG 系統，再生長出直徑更細之單晶寶石。

由於 LHPG 加熱方式是以二氧化碳雷射光束經由一系列光學系統架構後，最後以 39 度環狀投射聚焦於生長腔中心位置。所有以下相關支配方程依據圖 3(a)上方網格分布以二維軸對稱作為 LHPG 長晶數值模擬架構。模擬程式是以 Fortran 程式語言所撰寫，其數值方法是應用有限體積法，其網格並經體適網格轉換。針對雷射加熱方式與縮徑方式等部分修改了 Lan 二維熱毛細流浮動熔區程式。微型熔區的雷射強度分佈近似為一個非對稱高斯分佈，

$$I_x = A_q \exp[-\alpha_a (x/\gamma_a)^2] \quad (1)$$

其中  $A_q$  和  $\gamma_a$  分別為高斯分佈在  $x=0$  位置之振幅及寬度( $1/e^2$ )，而  $\alpha_a$  為光束形狀因子<sup>(5,7)</sup>。我們以鈮鋁石榴石為實驗材料其相關輸入參數與物性參閱相關文獻<sup>(5,6,7)</sup>。無因次變數定義如

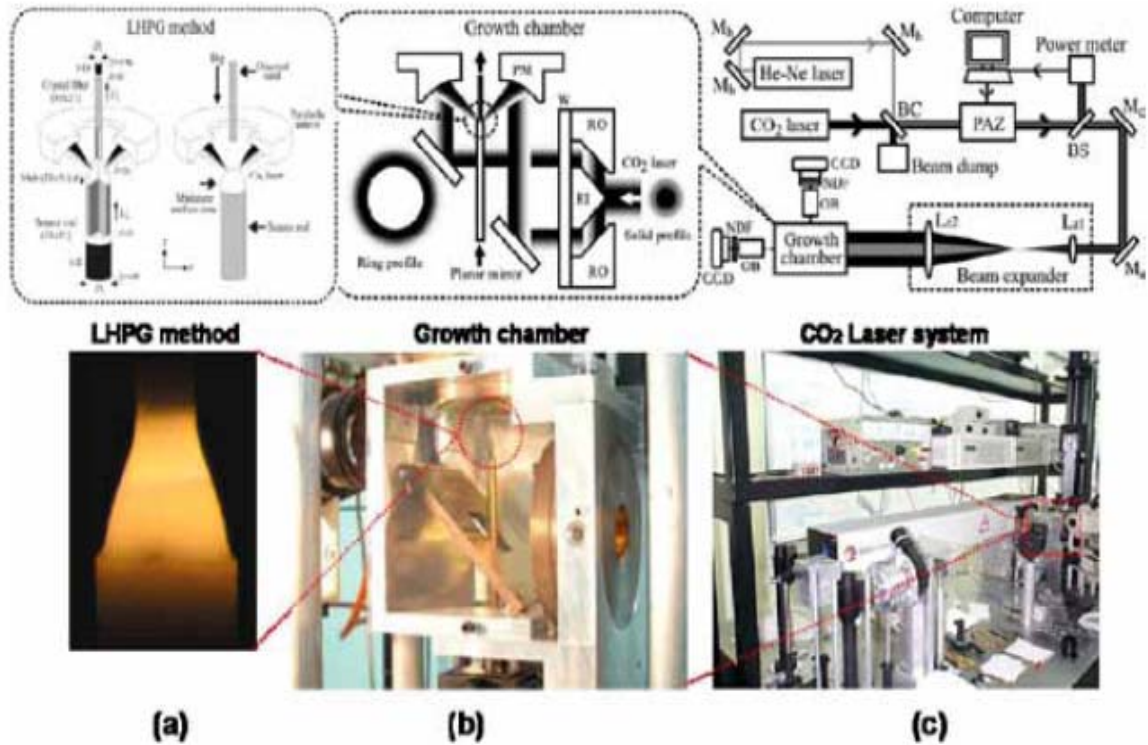


圖3 LHPG實驗與模擬架構，(a)→(c)(尺度由小到大)：(a)上方圖為晶體生長方式以及全域數值網格由三區塊（熔區： $31 \times 41$ +籽晶： $31 \times 21$ +原棒： $31 \times 21$ ）數值網格組成。(a)下方圖為實驗之熔區影像。(b)晶體光纖生長艙，(c)LHPG長晶整體架構。其中 $M_b$ 和 $M_c$ 各為He-Ne、CO<sub>2</sub>雷射光路反射鏡，BC為分色鏡，BS是分光鏡，PAZ是偏光衰減片，Lz1與Lz2是ZnSe鏡片，OB是立體顯微觀測系統，NDF是中性濾光鏡，CCD是電荷耦合器，RI是內圓錐反射器，RO是同軸外圓錐反射器，W是ZnSe窗口，PM是拋物反射鏡， $g$ 是重力場，和 $U_{ic}$ 與 $D_{ic}$ 各如表一所定義。

下：進料棒直徑 $D_f$ ，速度 $a_m/D_f$ ，壓力 $\rho_m a_m^2/D_f^2$ ，和熔點溫度 $T_m$ ，其中 $a_m$ 為熱擴散係數而 $\rho_m$ 為熔體密度。描述熔體中的對流和熱傳輸之穩態控制方程式如下：

$$\nabla \cdot \bar{v} = 0 \quad (2)$$

$$\bar{v} \cdot \nabla \bar{v} = -\nabla P + \text{Pr} \nabla^2 \bar{v} - \text{Pr} Ra_T (T-1) \bar{e}_z \quad (3)$$

$$\bar{v} \cdot \nabla T = \nabla^2 T \quad (4)$$

其中 $\bar{v}$ 、 $P$ 和 $T$ 分別為無因次之速度、壓力和溫度。並且， $\text{Pr} = \nu_m / a_m$ 為普朗特數，其中 $\nu_m$ 為運動黏度。重力方向 $\bar{e}_z$ 為重力的單位向量。此外，熔點溫度 $T_m$ 也作為標準化參考溫度。方程式(3)中的相關無因次數 $Ra_T$ 為熱瑞利數，其定義如下：

$$Ra_T = \beta_T g T_m D_f^3 / \nu_m a_m \quad (5)$$

其中 $\beta_T$ 為熱膨脹係數而 $g$ 為重力加速度。在晶體(c)和進料棒(f)，只需考慮熱傳：

$$v_i \bar{e}_x \nabla T = \nabla \cdot k_i \nabla T, i=(c,f) \quad (6)$$

其中 $k_i = a_i T / a_m$ 為進料棒和晶體的無因次熱擴散係數； $a_i$ 為進料棒( $i=f$ )和晶體( $i=c$ )的熱擴散係數。並且， $\bar{e}_x$ 是軸向方向的單位向量。此外，大多單的數氧化物晶體至紅外線波段都相當不吸收，因此，內部輻射不可忽視。我們對晶體選用最簡模型也就是Vizman等人的非滑動



Rosseland 擴散模型<sup>(12)</sup>。因為送料棒通常是由燒結方法取得，所以假設光學距離短且不透明，熔體也假設是不透明。雖然對內部輻射可以考慮一個更好的模型，但它需要更多的運算時間，不是此次研究的主要關注。然而，在同樣計算機碼的基礎上，如有必要我們可以對輻射添加一個更複雜的模型。無滑動條件用於固體邊界的速度上。在自由表面，施加剪切應力平衡：

$$\bar{\tau} : \bar{n}\bar{s} = Ma(\partial T / \partial \bar{s}) \quad (7)$$

其中  $\bar{\tau} : \bar{n}\bar{s}$  為自由表面中  $n$ - $s$  平面上的剪切應力； $\bar{n}$  和  $\bar{s}$  分別為在自由表面的法線和切線單位向量。並且， $Ma$  為 Marangoni 數，定義為：

$$Ma = |\partial \gamma / \partial T| T_m D_f / \rho_m \nu_m \alpha_m \quad (8)$$

其中  $\partial \gamma / \partial T$  為熔體的表面張力溫度係數。兩個切線方向需要考慮應力平衡。此外，在自由表面和法線的應力平衡（楊-拉普拉斯方程式）之運動條件拉（ $\bar{n} \cdot \bar{v} = 0$ ）也要滿足，也就是，

$$\bar{\tau} : \bar{n}\bar{n} = (2H)B_0 + \lambda_0 \quad (9)$$

其中  $2H$  為平均曲率， $B_0 = \gamma / (\rho_m g D_f^2)$  為靜態 Bond 數； $\gamma$  為熔體的表面張力。平均曲率的計算方法詳情可在別處找到<sup>(13)</sup>。此外， $\lambda_0$  是一個必須確定之參考項目，以滿足對穩定成長或固定熔體的總體質量守衡之成長的角度限制。對於穩定成長，成長的角度限制需要滿足熔體 / 氣體 / 晶體三界面，也就是，

$$\bar{n}_m \cdot \bar{n}_c = \cos \phi_0 \quad (10)$$

其中  $\bar{n}_m$  和  $\bar{n}_c$  分別為熔體與晶體表面之單位向量，而三界面線  $\phi_0$  為生長晶體具有固定區域半徑所需要的成長角度。然，靜止而  $\lambda_0$  是 0 用於滿足整體質量守恆， $A_c U_c = A_f U_f$ ，其中  $A_c$  和  $A_f$  分別為晶體和進料棒的截面積。在生長和進料前端的熱邊界條件設定為熱通量平衡：

$$Q_m - Q_i + \gamma_c (\nu_f \bar{x}_f) St \cdot \bar{n} = 0, i = (c, f) \quad (11)$$

其中  $\bar{n}$  為進料或生長界面指向熔體的單位法線向量。 $Q_m$ 、 $Q_c$  和  $Q_f$  為分別於熔體、晶體和進料端之無因次總熱通量。並且， $\gamma_c$  為晶體對熔體的密度比。斯特凡數  $St = \Delta H / C_{pm} T_m$  估計在凝固過程中熔體中的顯熱的熔化熱  $\Delta H$  釋放； $C_{pm}$  為熔體的比熱。

樣品和環境之間的熱傳是根據沿樣品表面的能量平衡並藉由對流和輻射達成，

$$-\bar{n} \cdot k_f \nabla T_i = Bi(T - T_a) + Rad_i(T^4 - T_a^4) - I_a(\bar{n}_m \cdot \bar{b}) f_m \alpha_m, i = (c, m, f) \quad (12)$$

其中  $\bar{n}$  為樣品表面朝外的單位法線向量， $Bi = h D_f / k_m$  為 Biot 數，而  $Rad_i = \sigma \epsilon_i T_m^3 D_f / k_m$  為輻射數， $h$  為熱傳係數， $k_m$  為熔體的熱係數， $\sigma$  為斯特凡波茲曼常數，而  $\epsilon_i$  為表面的放射率。 $T_a$  為環境溫度， $\bar{b}$  為雷射入射之單位向量， $f_m$  為等效熔體吸收因子，而  $\alpha_m$  為灰體因子。

非單質溶液必須滿足質量輸送條件：

在送料溶解之固液介面上，

$$D(\bar{n} \cdot \nabla C) = U_f(C - C_f) \bar{n} \cdot \hat{e}_z \quad (13)$$

以及在摻雜溶液長出的晶體在熔區固液介面上

$$D(\bar{n} \cdot \nabla C) = U_c(C - k_0 C_f) \bar{n} \cdot \hat{e}_z \quad (14)$$

式中  $D$  為摻雜溶質之擴散係數。此外我們暫時忽略結晶介面上熱力學條件規範，晶體須於

適當過冷溫度下才能生長。以及對微觀晶面動力等非線性效應。然而這些較細微之物理機制，是我們研究努力之方向。在有摻雜物結晶時，結晶凝固點將隨著摻雜物濃度而升高或降低，此時將形成固與液態混合邊界區。相同凝結溫度下，造成生長出之晶體與液體摻雜濃度差異稱之為偏析。方程式(14) 之  $k_0$  為偏析係數(segregation coefficient)，其定義為  $k_0=C_c/C$ ，且  $C_c$  與  $C$  分別代表長晶界面上晶體與熔液的摻雜濃度。在  $k_0>1$  時，整體平均濃度因為晶體生長而獲得提升；反之， $k_0<1$  時，濃度會下降，利用多次生長的偏析效應我們可以純化晶體或提升晶體摻雜離子濃度。由於在 LHPG 微浮動熔區中，是藉由表面張力支撐熔區。但氣液界面加熱位置處，卻也存在著極大的溫度梯度，引發高強度之熱毛細對流。這是有別於具有容器或矽坩的長晶熔區對流機制。LHPG 熔區內部流場之對流是由熱毛係對流（來自於氣液表面張力）、質傳對流（來自於質量傳輸）、自然對流（來自於密度變化）三個機制所造成。其強度前二者明顯大於自然對流。因而內部流場形成雙渦流結構，基於擴散與對流效應將對生長之固液介面附近造成濃度的變化。也將直接影響單晶寶石的濃度分布。上述控制方程式配合其相關的邊界條件以數值求解並分析<sup>(13-14)</sup>。

### 三、結果與討論

為了提升理論分析的正確性與模擬仿真度的精確性，我們希望能夠結合實驗與模擬分析。積極探討以 LHPG 方法生長晶體對摻雜離子濃度的影響。圖 4 是我們實驗室以自行架設之掃描式共軛焦顯微鏡(Setup of laser scanning confocal microscopy; LSCM)，觀測 YAG 摻雜 Cr 價電荷離子所呈現之螢光分布圖。其中以 Nd:YAG 雷射之 523nm 波長激發 700nm 之螢光量測  $Cr^{+3}$  濃度；以 Yb 晶纖雷射之 1064nm 波長激發 1300nm 以上之螢光量測  $Cr^{+4}$  濃度。實驗基材取以 CZ 法生長所得，直徑約為 500  $\mu m$  之低濃度(~0.5 mol.%)摻雜 Cr:YAG，利用 LHPG 以 1:1 等徑再次生長以及縮徑生長成為 120  $\mu m$  時，所呈現之 Cr 價電荷離子螢光分布變化。圖 4(a) 是 CZ 生長直徑約為 500  $\mu m$  之 Cr:YAG 基材的  $Cr^{+3}$  螢光分布。經過一次縮徑生長後成為直徑 120  $\mu m$  之單晶寶石，受到微觀晶面動力機制影響，內部呈現典型之三葉瓣螢光分布，週遭螢光微弱如圖 4(b)。

這是明顯的高品質 Cr:YAG 單晶寶石結構所呈現的結果。由於過渡金屬 Cr 離子具有多重之正價電荷，其中以+3 與+4 等價電荷為其表徵。在三葉瓣的強螢光分布之中，我們同時檢測 +3 與+4 的螢光光譜分布， $Cr^{+3}$  螢光極大值落於 700nm 波長附近範圍當中，並於 676、689、707、724nm 處有局部峰值出現。而  $Cr^{+4}$  極大值卻落於 1400nm 附近範圍當中，螢光強度明顯低於  $Cr^{+3}$  之強度許多，如圖 4(c)。由於  $Cr^{+4}$  頻譜落於光通訊光載波為 1300~1500nm 之中，我們可藉由 CaO 之  $Ca^{+2}$  以電荷補償方式將  $Cr^{+3}$  轉換以提昇  $Cr^{+4}$  在 YAG 的濃度，增強光通訊元件功能。

在不同縮徑比與送料速度長晶工法當中，探討在 YAG 基材中  $Nd^{+3}$  偏析係數大於 1 與  $Cr^{+3}$  偏析係數小於 1 摻雜離子濃度的影響。可以從圖 5(a) 中發現， $Nd^{+3}$  摻雜離子經過一次生長（縮徑比率 0.25、長晶速度為 1 mm/min）之後成為直徑 250  $\mu m$  之晶體光纖且其  $Nd^{3+}$  離子濃度呈現中間高、外圍低的分佈。之後再經過第二次長晶（縮徑比率 0.11、長晶速度為 3.75 mm/min）成為 85  $\mu m$  之晶纖、第三次長晶（縮徑比率 0.25、長晶速度為 4 mm/min）成 36  $\mu m$  之晶纖後  $Nd^{3+}$  離子濃度分佈又逐漸趨向平坦。除了生長次數的不同會影響  $Nd^{3+}$  離子濃度分佈之外，生長速度的快慢亦會對  $Nd^{3+}$  離子濃度分佈造成影響。從文獻得知，若生長前為濃度分佈均勻的原始晶棒，不同的生長速度也會造成不同的濃度梯度 (concentration



gradient)。我們選用 CZ 生長邊長為  $480 \times 480 \mu\text{m}^2$  的原始方棒以 0.167 的縮徑比率分別在 0.25 mm/min、0.75 mm/min、1.25 mm/min 以及 1.5 mm/min 的生長速度之下生長成直徑  $220 \mu\text{m}$  之晶體光纖，其  $\text{Nd}^{3+}$  離子濃度分佈如圖 5(b) 所示。由圖 5(b) 得知，生長速度為 0.25 mm/min 時，整體濃度分佈極為平坦，且平均濃度只有 0.7 atm.%。隨著生長速度逐漸增加， $\text{Nd}^{3+}$  離子呈現逐漸向晶纖中間集中的情況晶纖中央部份的濃度峰值逐漸提升，直到生長速度達到 1.25 mm/min 時有最高的峰值濃度。我們繼續加快生長速度至 1.5 mm/min，濃度分佈再度趨於平坦。因此我們發現一個有趣的現象：對於一次生長的晶體光纖而言，濃度梯度的最大值會發生在一個特定的生長速度上，生長速度無論是過慢或是過慢均無法得到濃度梯度最大的晶體光纖。

此外，對於  $\text{Cr}^{3+}$  摻雜於 YAG 的長晶實驗，圖 6(a) 為多次生長 Cr:YAG 晶體光纖之後  $\text{Cr}^{3+}$  離子以所激發螢光 707nm 附近波長取點之反推  $\text{Cr}^{3+}$  離子強度分布曲線。為能更加驗證反推濃度之精確以  $\text{Cr}^{3+}$  離子的分布為例，我們選取直徑  $530 \mu\text{m}$  之  $\text{Cr}^{3+}$  之 707nm 波長螢光反推強度分布特徵曲線再以電子微探儀 (Electron probe micro-analyzer; EPMA) 之  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  濃度實驗作比對分析，由圖 6(b) 顯示其分布趨勢是相當接近一致的。生長 Cr:YAG 與 Nd:YAG 相同的是隨著長晶次數越來越多，濃度曲線分佈有越來越趨於平緩的趨勢。至於 Nd:YAG 中  $\text{Nd}^{3+}$  離子分佈呈現內高外低，但 Cr:YAG 中  $\text{Cr}^{3+}$  離子卻呈現內低外高的分佈。而這些現象我們需要藉助以下的模擬結果來了解與分析物理機制。

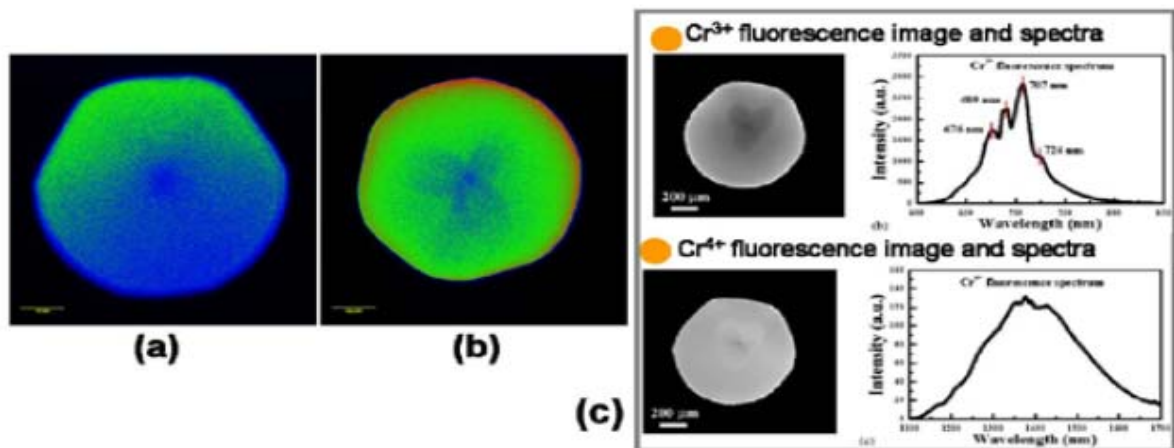


圖 4 以共軛焦顯微鏡觀測 Cr:YAG 單晶寶石內  $\text{Cr}^{3+}$  螢光分布，螢光強度由紅→綠→藍增加。(a) 為 CZ 生長之基材原棒直徑  $530 \mu\text{m}$  之  $\text{Cr}^{3+}$  濃度螢光分布，(b) 經 LHPG 縮徑生長成為直徑  $120 \mu\text{m}$  後所呈現三葉瓣之  $\text{Cr}^{3+}$  濃度螢光分布。(c)  $\text{Cr}$  價電荷 +3 (上方) 與 +4 (下方) 離子濃度之螢光強度 (左方) 與光譜 (右方)。

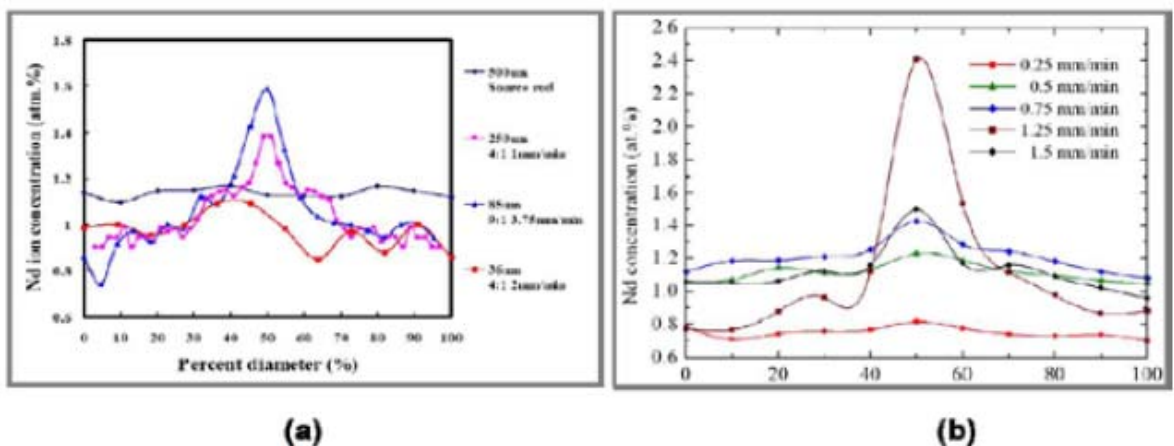


圖 5 由 EPMA 量測  $\text{Nd}^{3+}$  離子之分佈。(a) 經不同生長次數後之 Nd:YAG 晶體光纖  $\text{Nd}^{3+}$  離子分佈。(b) 不同生長速度生長 Nd:YAG 下  $\text{Nd}^{3+}$  離子之分佈。



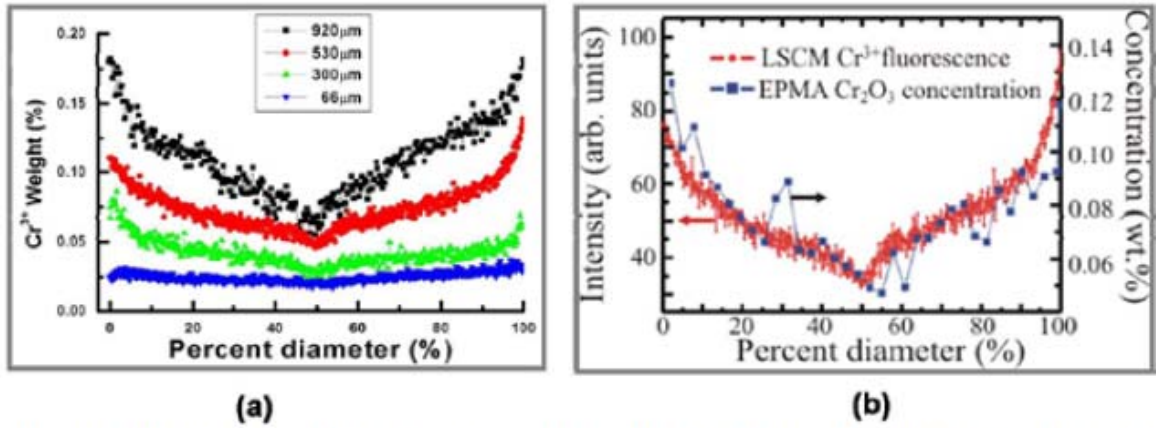


圖6 (a)選取 $\text{Cr}^{3+}$ 之707nm特徵螢光波長，反推在不同生長次數後Cr:YAG晶體光纖 $\text{Cr}^{3+}$ 離子濃度分布。(b)選取(a)圖中530 $\mu\text{m}$ 之特徵曲線與EPMA量測 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 濃度之比對圖。

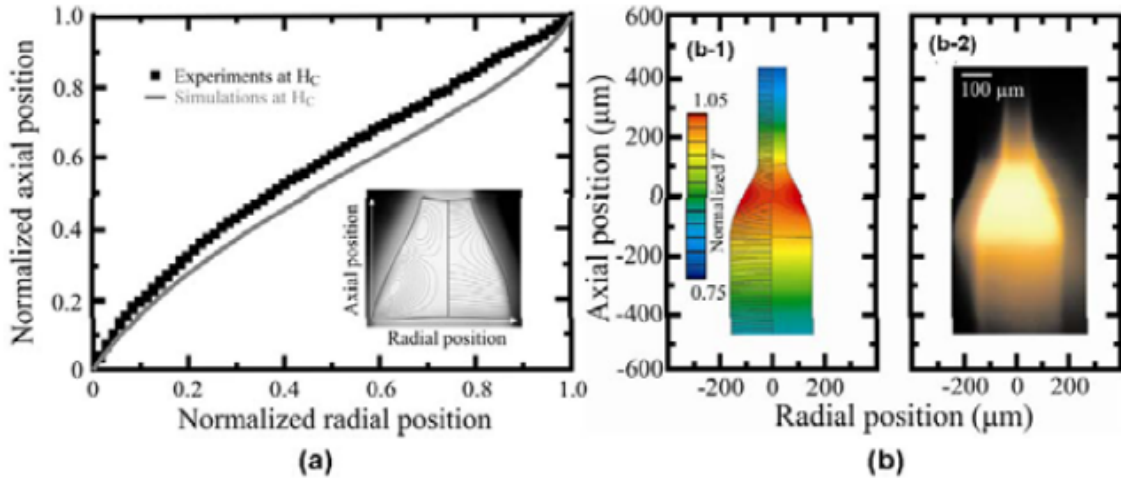


圖7 以0.35縮徑比率生長時，(a)圖熔區氣液介面實驗與模擬比對，插圖左半部呈現雙渦度流場分布，右半部為溫度場分布圖。(b)圖左半部為全域溫度場模擬分佈，右半部為熔區影像圖。雷射入射位置為最高溫點，兩者均呈現標準之瓶頭形態。

我們的理論分析基礎，是將模擬結果經由實驗比對後，在得到接近一致的條件下，控制輸入參數所探討。其研究與結果均已發表於相關期刊與研討會論文之中。圖7(a)為熔區氣液介面形狀之實驗與模擬比對結果。圖7(a)附圖中，右半部呈現對稱雙渦度之流場分布，左半部則為溫度場等位線分布。這些結果都與一些文獻報導相吻合的。溫度場可藉由圖7(b-1)得知熔區氣液介面受熱點位置為最高溫，因為系統微小，熱流主要還是以熱傳導方式由熔區轉向兩端軸向傳導散熱。由於所有長晶材料物性均需滿足系統的能量與質量守恆。表徵於熔區形狀與溫度場的分布。在溫度場滿足合理的經驗條件下，比對圖7(b-2)熔區影像圖時，熔區形狀的一致，是可以用來說明模擬系統的仿真度是否已達到一定的精確性。

有了以上的熔區形狀與相關實驗與模擬比對趨於一致性條件下，我們也針對 $\text{Cr}^{3+}$ 濃度分布，選取圖6(a)實驗所得66 $\mu\text{m}$ 之 $\text{Cr}^{3+}$ 螢光分布(圖8(a-1))與輸入高功率條件下模擬結果(圖8(a-2))做比對分析。其分布趨勢是接近一致的。然而隨著輸入功率降低，熔區長度縮減以及長晶峰固液介面更加凸出使得濃度分布趨勢區向水平，甚至微微上凸。中心部份因受到上渦流逆時針流場向下影響，始終呈現一個小凹槽。為了能更加了解不同縮徑條件下所造成的濃度變化，以及高低輸入功率差異下所造成的濃度改變，我們選擇了1、0.35、0.25三個不同縮徑比率在極限高低功率下之濃度模擬結果分析探討。圖8(b)之各圖上方為高功率下方為低功率，熔區左圖為流場分布，熔區右一為濃度分布，熔區右二為溫度場分布圖。8(b-1)圖為縮徑比率1之等徑生長，8(b-2)圖為縮徑比率0.35之等徑生長，8(b-3)圖為縮徑比率0.25

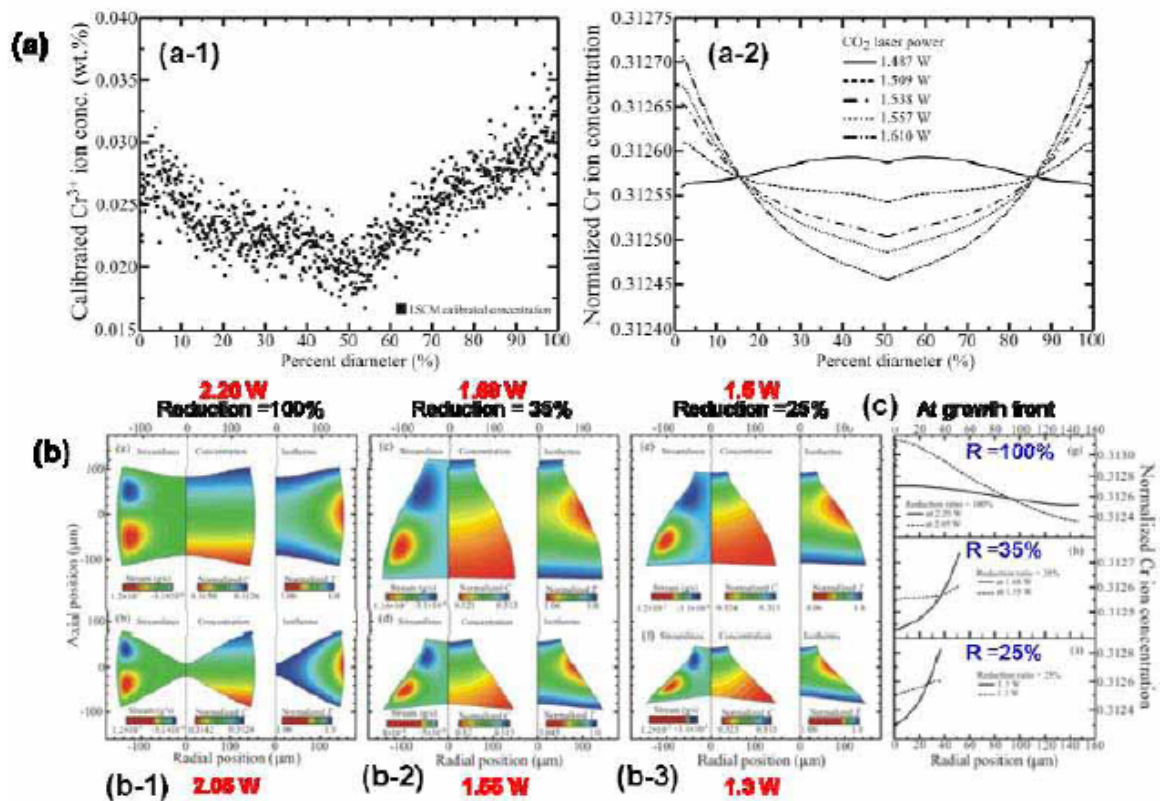


圖 8 (a)實驗與模擬在晶體直徑與縮徑比率接近情況下比較濃度分布：圖(a-1)為選取圖5(a)圖中66 $\mu\text{m}$ 之特徵曲線放大圖與圖(a-2)不同輸入功率下濃度分布模擬圖。(b)為縮徑比率各為1、0.35、0.25之熔區模擬圖，左半部為流場分布，右一為Cr<sup>+3</sup>濃度分布，以及右二為溫度場分布。(c)為三種縮徑比率下長晶峰之濃度分布圖。

之等徑生長。由於偏析效應 Cr<sup>+3</sup> 離子大部份均被攝入生成晶體當中，使得熔區濃度分布呈現下方熔解晶體位置濃度高於上方晶體結晶位置濃度結果。然而這種質傳現象似乎告訴我們 Cr<sup>+3</sup> 在 YAG 溶劑當中，擴散效應是明顯大於對流效應。由圖 8(c)得知當縮徑比越小時，中心與周圍濃度高低差異性越大。相同縮徑比率下，高功率輸入更甚於低功率。然而當以等徑生長(縮徑比率 1) 卻有明顯之反差。這些結果是值得我們以 LHPG 生長晶體時之參考。

### 感謝

這項工作經費部分是由國家科學委員會所補助，計畫編號為 NSC-96-2221-E-019-021、NSC-101-2218-E-276-001、NSC-101-2632-M-276-001。

### 參考文獻

- (1) R. S. Feigelson, Journal of Crystal Growth 79 (1986) 669.
- (2) R. E. Green, Journal of Applied Physics 35 (1964) 1297.
- (3) C. W. Lan, Journal of Crystal Growth 247 (2003) 597.
- (4) J. C. Chen, C. Hu, Journal of Crystal Growth 149 (1995) 87.
- (5) P. Y. Chen, C. L. Chang, K. Y. Huang, C. W. Lan, W. H. Cheng, S. L. Huang, Journal of Applied Crystallography 42 (2009) 553.
- (6) C. L. Chang, S. L. Huang, C. Y. Lo, K. Y. Huang, C. W. Lan, W. H. Cheng, P. Y. Chen, Journal of Crystal Growth 318 (2011) 674.
- (7) P. Y. Chen, C. L. Chang, K. Y. Huang, C. W. Lan, W. H. Cheng, S. L. Huang, Japanese Journal

- of Applied Physics 48 (2009) 115504.
- (8) C. Y. Lo, P. Y. Chen, International Conference on Materials for Advanced Technologies, paper DD3-6, Suntec, Singapore (2011).
  - (9) C. W. Lan, B. C. Yeh, Journal of Crystal Growth 262 (2004) 59.
  - (10) C. W. Lan, J. H. Chian, Journal of Crystal Growth 230 (2001) 172.
  - (11) C. W. Lan, C. Y. Tu, Journal of Crystal Growth 223 (2001) 523.
  - (12) D. Vizman, I. Nicoara, G. Muller, Journal of Crystal Growth 212 (2000) 334.
  - (13) C. W. Lan, M. C. Liang, International Journal for Numerical Methods in Engineering 40 (1997) 621.
  - (14) C. W. Lan, M. C. Liang, Journal of Computational Physics 152 (1999) 55.