

بررسی ساختاری و خواص نوری بلور نیوبات لیتیم نفوذدهی شده با روی

غلامرضا نبیونی، لیلا عقلی مقدم و اکبر زنده نام

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اراک

علی اکبر فراشینی

گروه مخابرات نوری، مرکز تحقیقات مخابرات ایران، تهران

(دریافت مقاله : ۸۹/۲/۵ - پذیرش مقاله : ۸۹/۸/۱۸)

چکیده

تغییر ضریب شکست نور در نوار باریکی از سطح مواد نوری مناسب، موجبرهای نوری را نتیجه می‌دهد. یکی از مشهورترین روش‌های ساخت این موجبرها، نفوذدهی عناصر فلزی مناسب نظیر روی در نوار باریکی از سطح بلور نیوبات لیتیم است؛ پایداری خواص ویژه نیوبات لیتیم در اثنای دست‌یابی به بهینه شرایط نفوذ، از اهمیت بسیار برخوردار است. اهداف این تحقیق عبارتند از عملی نمودن نفوذ حرارتی روی در زیرلایه نیوبات لیتیم در بهترین شرایط دما و زمان (نسبت به تحقیقات گزارش شده قبلی) و بررسی مکانیزم نفوذ و مطالعه تأثیرات نفوذ بر خواص بلوری، نوری و مورفولوژی سطح بلور پایه نیوبات لیتیم، لذا ابتدا لایه‌ای از روی به ضخامت 150nm به روش کندوپاش مگنترون DC با دمای زیرلایه 127°C بر سطح بلور نیوبات لیتیم لایه‌نشانی شد. سپس به مدت 10min در دمای 450°C در هوای آزاد اکسایش یافت و در نهایت، در بازه‌ای از دما و زمان‌های مختلف به روش حرارتی به درون بلور نیوبات لیتیم نفوذ داده شد. نتایج آنالیزها حاکی از آن بود که با بکارگیری روش کندوپاش مگنترون DC در لایه‌نشانی و اتخاذ تدابیری نظیر افزایش دمای زیرلایه پیش از انباشت و نیز اکسایش لایه‌ی انباشتی پیش از نفوذ، سرانجام تمام مقدار روی، بعد از حرارت‌دهی به مدت 180min در دمای 750°C به درون ساختار بلور نیوبات لیتیم نفوذ کرده که نسبت به دما و زمان‌های گزارش شده در تحقیقات مشابه به مراتب بهتر و عملی‌تر است. از سوی دیگر، بلور نیوبات لیتیم در محدوده دما و زمان‌های بکار رفته از پایداری خوبی در ماهیت بلوری و خواص نوری برخوردار بوده است.

واژه‌های کلیدی: نفوذ حرارتی، نیوبات لیتیم، روی، پس‌پراکندگی راترفورد، اسپکتروفوتومتری.

Optical and Structural Characterization of Zn Diffused Lithium Niobate Crystals

G. Nabiyouni, L. Aghlimoghadam and A. Zنده نام

Department of Physics, Faculty of Science, Arak University, Arak

A. Farashiani

Optical Group, Iran Telecommunication Research Center (ITRC), Tehran

Abstract

One of the most popular and well-established techniques to fabricate low-loss optical waveguides is diffusing of metal ions into Lithium Niobate (LN) crystals. In this work we reported a 3-steps waveguide fabrication process, based on Zn diffusion into LN. First, a layer of Zn with the thickness of 150nm was sputtered on a hot (127°C) LN substrate. Then the Zn atoms were oxidized by annealing the sample at 450°C for 10min . Finally, thermal diffusion of Zn atoms into LN substrate took place in the different annealing temperatures and times. The aim of this work was to find an optimum diffusing temperature and time of Zn into the LN crystal. Structural and optical characterization of the prepared samples were carried out using XRD, RBS combined with channeling, SEM and double beam spectrophotometer.

Our experimental results indicated that almost all of the Zn ions had been diffused into the LN crystal after annealing the sample at 750°C for 180min . The comparative analyses using XRD, RBS combined with channeling and spectrophotometry, revealed a good stability in optical and crystal structure of LN. Optical transmission and band gap energy of the samples were found to vary with the amount of the Zn content, while in the purchased LN crystal, the band gap was about 4eV , it was dropped to around 2.9eV after annealing the sample at 800°C because of diffusing the Zn atoms into the LN crystal. This result promises an improvement on the LN conductivity, therefore an enhancement in its waveguide characteristic.

Keywords: Thermal Diffusion, Lithium Niobate, Zinc, Waveguides, Spectrophotometry.

E-mail of corresponding author: g-nabiyouni@araku.ac.ir

مقدمه

نفوذ فلز روی در نیوبات لیتیم روش نسبتاً جدیدی در ساخت موجبرهای نوری با توانایی هدایت هر دو مد قطبش (الکتریکی و مغناطیسی) است. تاخیر در یکی از این دو مد باعث PMD (پراکندگی مد قطبشی Polarization Mode Dispersion) می شود. با توجه به دارا بودن ضریب نفوذ بالای روی، نفوذ آن در دماهای نسبتاً پایین (در مقایسه با نفوذ تیتانیم در دمای 1000°C ، بعنوان اولین ماده نفوذی در نیوبات لیتیم به منظور ساخت موجبرهای نوری) در حدود $500-900^{\circ}\text{C}$ انجام می شود [۲،۱]. در این بازه دمایی، نیوبات لیتیم خواص بلوری و نوری اولیه خود را حفظ می کند و از سوی دیگر، مقاومت موجبر حاصل در برابر تخریب نورشکستی بالا است [۳]. استفاده از یونهای روی، می تواند توسط نفوذ از منبع روی/اکسید روی، فاز بخار و یا فاز مایع آن رخ دهد. سوارز و همکارانش در سال ۲۰۰۵ نفوذ روی از فاز بخار آن را طی فرآیند دو مرحله ای در نیوبات لیتیم گزارش کردند؛ بدین ترتیب که ابتدا زیرلایه نیوبات لیتیم را به مدت ۲ ساعت در دمای 550°C در محفظه بخار روی قرار داده و سپس نمونه های لایه نشانی شده را به مدت ۱ ساعت در دمای 900°C در اتمسفر هوای آزاد حرارت دادند [۴]. نوادو و همکارانش در سال ۲۰۰۱ فرآیند نفوذ دو مرحله ای را گزارش کردند که در مرحله اول شامل حرارت دهی زیرلایه نیوبات لیتیم در محفظه بخار روی در دمای 550°C به مدت ۲ ساعت و سپس حرارت دهی نمونه های انباشت شده در اتمسفر هوای آزاد به مدت ۸-۴ ساعت در دمای 800°C بود [۵،۱]. مهم ترین جایگزین نفوذ روی از منبع بخار، نفوذ از لایه فلزی روی انباشت شده بر سطح بلور است. این روش توسط لومینگ و همکارانش پس از ۲ ساعت حرارت دهی در دمای 890°C با موفقیت بکار برده شد [۶]. در این راستا، فوجیمورا و همکارانش نیز موجبرهای نیوبات لیتیم روی نفوذی را پس از $0/5$ ساعت حرارت دهی در دمای 890°C از منبع اکسید روی انباشت شده به روش کندوپاش RF ساختند [۷].

در کلیه روش های گزارش شده در بالا، علاوه بر سهولت روش ساخت، پایداری خواص ویژه نیوبات لیتیم حین دستیابی به بهینه دما و زمان نفوذ حرارتی روی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. بدین منظور، در این تحقیق از راهکارهای جدیدی در فرآیند لایه نشانی و نفوذ حرارتی استفاده نموده ایم و همچنین کلیه تغییرات احتمالی ایجاد شده در ساختار بلوری و نوری نمونه ها نیز توسط آنالیزهای XRD، RBS، SEM و اسپکتروفوتومتری (Spectrophotometry) مورد مطالعه قرار می گیرد.

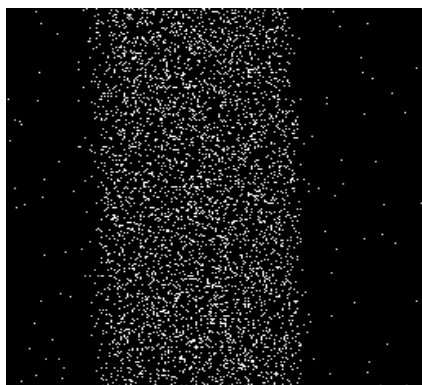
روش تحقیق

در این تحقیق از بلور نیوبات لیتیم (x-cut) با خلوص $99/99\%$ (محصول شرکت چینی Foctek)، ضخامت 1 mm و ابعاد $20 \times 10 \times 2\text{ mm}^2$ استفاده شد که پس از تهیه، با لیزر Nd-YAG به طول موج 1064 \AA برش زده و مساحت آنها به $10 \times 10\text{ mm}^2$ کاهش یافت. زیرلایه ها ابتدا با استن و سپس به مدت 2 min در حمام فراصوتی^۱ با آب جوش و در نهایت با استن و الکل ایزوپروپانل شستشو و با تیغه های فلزی ماسک شدند تا مساحت $10 \times 10\text{ mm}^2$ در آنها ایجاد شود. سپس فلز روی به ضخامت 150 nm به روش کندوپاش مگنترون DC با دمای زیرلایه 127°C لایه نشانی شد^۲. در مرحله بعد به منظور اکسایش روی، نمونه ها در دمای 450°C به مدت 10 min در اتمسفر معمولی حرارت دهی شده و در پایان، نفوذ حرارتی در دماها و زمان های متفاوت مطابق جدول ۱، انجام شد. شایان ذکر است که به منظور بررسی نقش عامل های دما و زمان در ساخت نمونه ها، از روش یک متغیر در هر بار استفاده شده است.

به منظور بررسی نفوذ روی و همچنین کیفیت بلوری نیوبات لیتیم، آزمایش های RBS و کانال زنی [۸] توسط باریکه یون های He^+ با انرژی $1/5$ و 2 MeV حاصل از شتاب دهنده

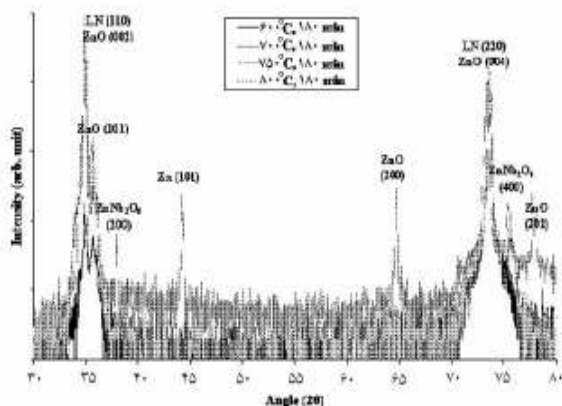
^۱ Ultrasonic bath

^۲ ضخامت لایه انباشت شده بر سطح زیرلایه بایستی به اندازه ای باشد که در مدت زمان و دمای حرارت دهی، کل آن به داخل ساختار بلوری نفوذ کند تا سطح زیرلایه از هر گونه تخریب یا نقص مصون بماند [۷]



شکل ۱. تصویر حاصل از میکروبیکیسی، نشان‌دهنده تجمع روی در کانال حاوی روی در سطح زیرلایه، لایه‌نشانی و اکسید شده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ °C (پهنای کانال حاوی روی، ۱ mm و ابعاد کل نمونه ۲×۲mm است)

زمان‌های متفاوت نفوذدهی شده‌اند، لذا در روال انجام آنالیزها، می‌توان به بررسی نقش دو عامل دما و زمان پرداخت. در ابتدا به منظور بررسی نقش دمای نفوذ بر ساختار بلوری، طیف XRD حاصل از نمونه‌های نفوذدهی شده در دماهای مختلف و زمان یکسان در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، فاز جدید نیوبات روی ZnNb_۲O_۷ توافق با گزارش سایر مراجع [۱۱، ۱۰، ۹] تقریباً در کلیه نمونه‌ها در حدود زاویه ۳۸° مشاهده می‌شود. قله‌های مربوط به نیوبات‌لیتیم و اکسید روی نیز همواره حضور دارند. جابجایی اندک ایجاد شده در محل وقوع قله‌ها در دماهای مختلف را می‌توان ناشی از نفوذ روی به ساختار بلور نیوبات‌لیتیم و ایجاد اعوجاج اندکی در شبکه بلوری دانست.



شکل ۲. طیف XRD، تغییرات زاویه‌ای لگاریتم شدت، مقایسه نمونه‌های نفوذدهی شده در دماهای مختلف و زمان یکسان

جدول ۱. مشخصات دما و زمان نفوذ حرارتی در نمونه‌های ساخته شده.

دما (°C)	زمان (min)		
	۶۰	۱۲۰	۱۸۰
۶۰۰			۱
۷۰۰			۱
۷۵۰		۱	۱
۸۰۰	۱	۱	۱

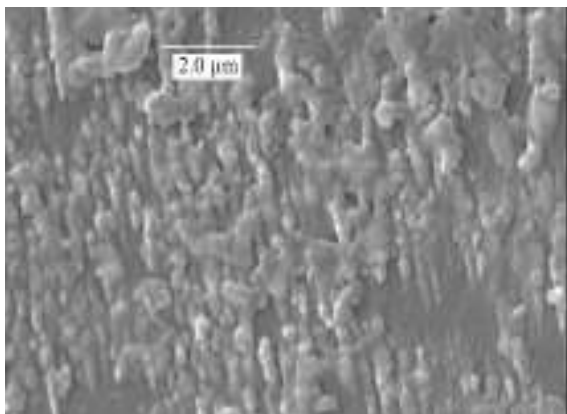
واندوگراف ۳MeV استفاده شد. مطالعه ساختاری نمونه‌های نفوذدهی شده به روش پراش اشعه X-توسط دستگاه ۳۳۷۳ Philips X'pert; PW با تابش K_α به طول موج ۱/۵۴ Å انجام شد. اندازه‌گیری نوری نمونه‌ها توسط تکفام‌گر دو باریکه در محدوده طول موج ۱۱۰۰-۲۰۰ nm انجام شد. به منظور مطالعه مورفولوژی سطح نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S ۳۶۰ مربوط به Cambridge ۱۹۹۰ استفاده شد.

نتایج و بحث

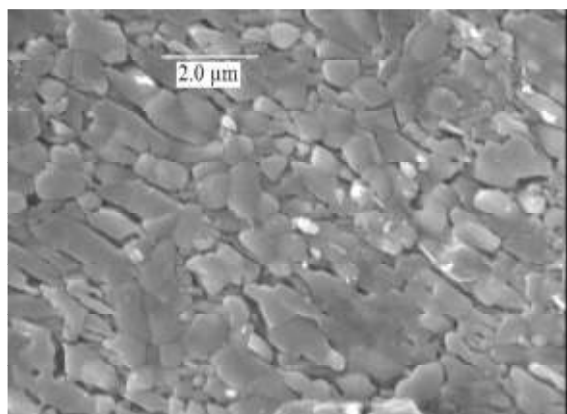
پس از تمیزسازی اولیه زیرلایه‌ها، لایه‌نشانی به روش کندوپاش مگنترون DC در باریکه به پهنای ۱mm صورت گرفت که به منظور بررسی کیفیت انباشت روی، تجمع روی در کانال و نیز ماسک بکار رفته، تصویر حاصل از آنالیز میکروبیکیسی مربوط به نمونه لایه‌نشانی و اکسید شده در شکل ۱ آورده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، عمل لایه‌نشانی در کانال مدنظر با دقت و ظرافت خوبی انجام شده و عملاً توزیع منظم و همگنی از روی در محل کانال مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است که با توجه به قطر باریکه He⁺ در این آنالیز که معادل ۵μm می‌باشد، تفکیک و مشاهده یکایک اتم‌ها غیرممکن است و بنابراین نقاط سفید رنگ، اجتماعی از اتم‌های روی هستند.

پس از لایه‌نشانی و اکسایش، نفوذ حرارتی و ساخت نمونه‌ها طبق جدول ۱ صورت گرفت. همان‌طور که از جدول مشاهده می‌شود، نمونه‌های موجود در ستون آخر جدول در دماهای مختلف و زمان یکسان، حرارت و نفوذدهی شده‌اند، همچنین نمونه‌های موجود در سطر آخر جدول در دمای یکسان و

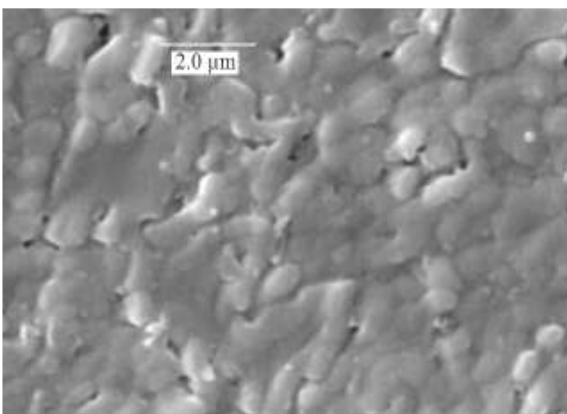
به منظور مطالعه مکانیزم نفوذ و بررسی تاثیر دما بر آن، طیف حاصل از آنالیز پس پراکندگی راترفورد حاصل از نمونه‌ها در دماهای مختلف و زمان یکسان، در شکل ۳ آورده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود طبق انتظار با افزایش دمای نفوذ، از میزان روی در لایه کاسته شده و در نتیجه مقدار بیشتری از آن به داخل ساختار نفوذ کرده است (قله موجود در سطح، نشان‌دهنده مقدار زیاد روی است که با افزایش دما ناپدید می‌شود یعنی پخش روی در زیرلایه صورت گرفته است). همچنین با افزایش دما، شیب منحنی افزایش یافته که گویای افزایش گرادیان غلظت روی در زیرلایه است، به‌گونه‌ای که در دماهای پایین‌تر فلز روی فقط در سطح زیرلایه نفوذ کرده اما از دمای ۷۵۰ °C، به اعماق بیشتری از زیرلایه رسیده و در آن پخش بهتری دارد.



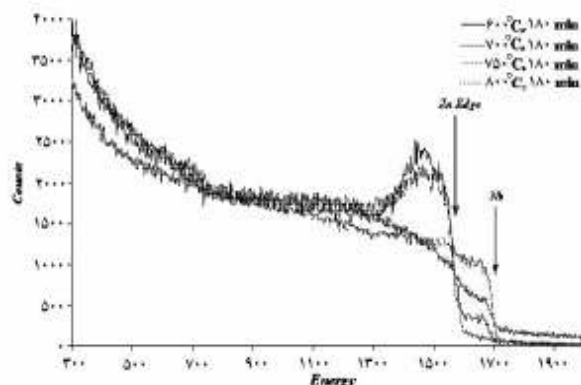
شکل ۴. تصویر SEM، سطح نمونه‌ی نفوذدهی شده، دما ۷۰۰°C، زمان ۱۸۰min



شکل ۵. تصویر SEM، سطح نمونه نفوذدهی شده، دما ۷۵۰ °C، زمان ۱۸۰min



شکل ۶. تصویر SEM، سطح نمونه نفوذدهی شده، دما ۸۰۰ °C، زمان ۱۸۰min



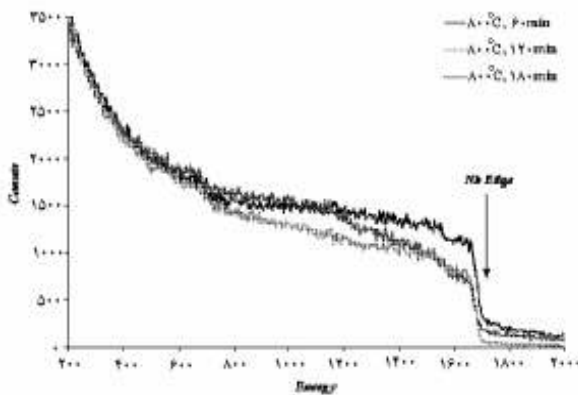
شکل ۳. طیف پس پراکندگی راترفورد نمونه‌های نفوذدهی شده در دماهای مختلف و زمان یکسان. آنالیز توسط ذرات He^+ و انرژی ۲MeV در زاویه پراکندگی ۱۶۵°

برای مطالعه نقش دمای نفوذ بر تغییرات مورفولوژی سطح، تصاویر تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل از کانال روی، به ترتیب در شکل‌های ۴ تا ۶ گزارش شده و مورد بررسی قرار می‌گیرند. کلیه تصاویر با بزرگنمایی ۱۰،۰۰۰ گرفته شده‌اند.

آنچه در روال افزایش دما مشاهده می‌شود، ایجاد بهبود در ساختار لایه است؛ در ابتدا جزیره‌هایی بر سطح تشکیل شده که با افزایش دما به هم پیوسته‌تر می‌شوند.

اجتماع جزیره‌ها به نوعی نشان‌دهنده‌ی ریزتر شدن ذرات روی و اکسید روی و در نتیجه وقوع سریع‌تر نفوذ به درون ساختار

زیرلایه است. در واقع این نتیجه با نتایج برآمده از طیف‌های RBS مبنی بر تسهیل و یا تسریع نفوذ با افزایش دما در توافق است.



شکل ۸. طیف پس پراکندگی راترفورد، نمونه‌های نفوذدهی شده در دمای یکسان ۸۰۰ °C و زمان‌های متفاوت ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ min. آنالیز RBS توسط ذرات فرودی He^+ و انرژی ۲ MeV انجام شده است.

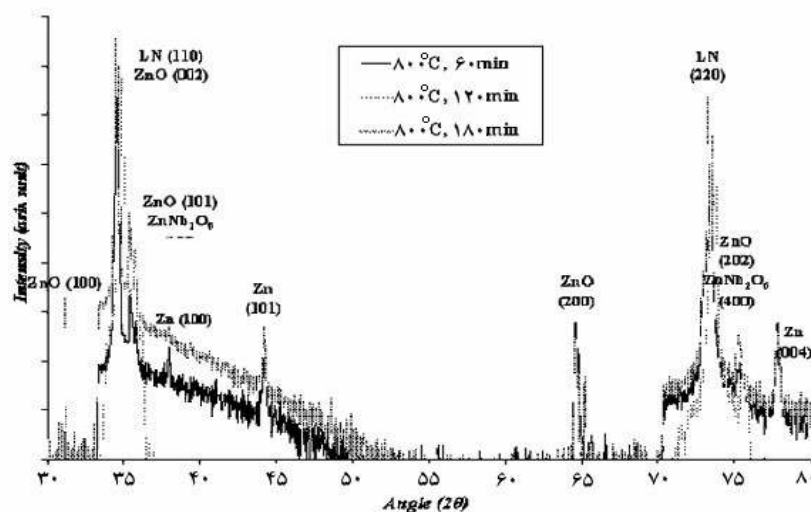
در دماهای پایین‌تر از ۸۰۰°C است. همچنین ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان نفوذ، کاهش منظمی در مقدار نئوبیم موجود ایجاد شده است. گرا دیان غلظت عنصر روی موجود در سطح زیرلایه نیز با افزایش زمان، افزایش یافته که نشان‌دهنده پخش بیشتر و بهتر آن در ساختار زیرلایه است. برای بررسی نقش زمان نفوذ بر تغییرات مورفولوژی سطح، تصاویر تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل از کانال روی، به ترتیب در شکل‌های ۹ تا ۱۱ گزارش شده و مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

در مرحله دوم برای بررسی نقش زمان نفوذ در ساختار بلوری، طیف‌های حاصل از پراش اشعه-X نمونه‌های نفوذدهی شده در دمای یکسان و زمان‌های مختلف، در شکل ۷، آورده شده‌اند.

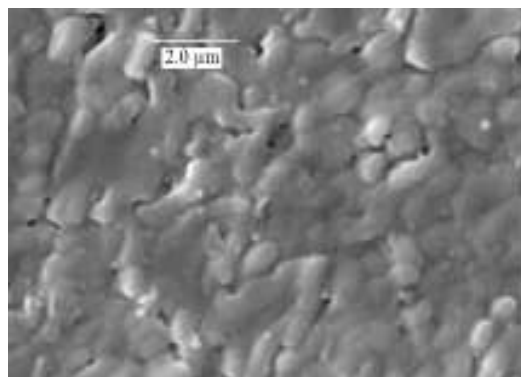
همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، محل وقوع قله‌ها در نمونه‌های نفوذدهی شده در زمان‌های ۶۰ min و ۱۲۰ min از شباهت زیادی با یکدیگر برخوردارند. به نظر می‌رسد تا این زمان، فاز جدید نیوبات روی همچنان بر سطح زیرلایه حضور دارد و اکسید روی نیز در هر دو زمان در راستاهای مشابهی، بر سطح زیرلایه رشد کرده است. اما در نمونه نفوذدهی شده در زمان ۱۸۰ min فاز نیوبات روی ناپدید شده و در ضمن برخی راستاهای رشد اکسید روی نیز مشاهده نمی‌شود. این تفاوت می‌تواند ناشی از آن باشد که در زمان ۱۸۰ min، نفوذ کامل روی به درون ساختار زیرلایه رخ داده و عملاً مقدار بسیار ناچیزی از فازهای جدید بر سطح باقی مانده است.

به منظور مطالعه مکانیزم نفوذ و بررسی تاثیر زمان در آن، طیف حاصل از آنالیز پس پراکندگی راترفورد با باریکه‌ای از یونهای He^+ با انرژی ۲ MeV مربوط به نمونه‌های نفوذدهی شده در دمای یکسان و زمان‌های متفاوت، در شکل ۸ آورده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود در کلیه این نمونه‌ها اثری از قله روی در سطح، مشاهده نمی‌شود و این در توافق با آنالیز روی



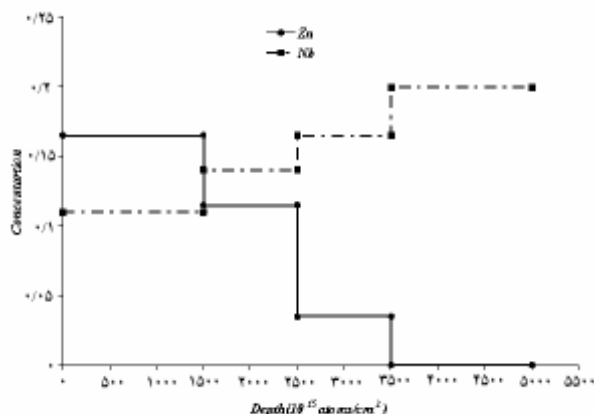
شکل ۷. منحنی تغییرات زاویه‌ای لگاریتم شدت حاصل از مقایسه نمونه‌های نفوذدهی شده در دمای ثابت و زمان‌های مختلف



شکل ۱۱. تصویر SEM، سطح نمونه‌ی نفوذدهی شده، دما ۸۰۰°C، زمان ۱۸۰min

در این نمونه با توجه به پایین بودن دمای اعمال شده به نمونه، انتظار می‌رود که عملاً نفوذ روی به اعماق ساختار شبکه نیوبات لیتیم رخ نداده و مقدار زیادی از آن، نفوذ نکرده باقی مانده باشد. همان‌گونه که از منحنی نیز ملاحظه می‌شود با پیش‌روی به عمق ساختار و فاصله گرفتن از سطح، به مرور از میزان روی کاسته و به نئوبیم و لیتیم موجود (با فرض شباهت رفتاری این دو عنصر [۱۱،۱۲]) افزوده شده است. تابع رفتاری عنصر روی به صورت شماتیکی نیمه گوسی به‌دست آمده که در توافق خوبی با نتیجه تحقیق انجام شده توسط لیفانته و همکارانش می‌باشد [۱۳،۱۴،۱۵].

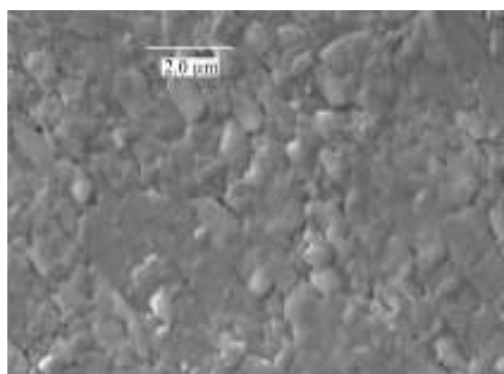
برای نمونه نفوذدهی شده به مدت ۱۲۰min در دمای ۸۰۰°C نیز طبق منحنی ۱۳ مشاهده می‌شود که در سطح نمونه هر سه عنصر روی، نئوبیم و لیتیم (با فرض شباهت رفتاری لیتیم و



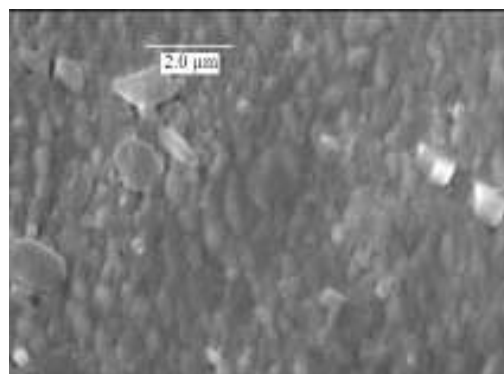
شکل ۱۲. نیم‌رخ غلظت، نمونه‌ی انباشت و اکسید شده، دما ۴۵۰°C، زمان ۱۰min

ابتدا در شکل ۹ به نظر می‌رسد که ساختار، مرحله گذاری را طی کرده، رو به پیوستگی بیشتر می‌رود. حالت جزیره‌ای ساختار به وضوح پیوسته‌تر شده و نواحی بزرگ‌تری در حال تشکیل است. با دقت در شکل ۱۰ ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان نفوذ به ۱۲۰min، روال پیوستگی و ریزدانه شدن ساختار تداوم یافته تا اینکه در زمان ۱۸۰min طبق شکل ۱۱ از پیوستگی و یکنواختی ساختار، (نسبت به شکل ۱۰) کاسته شده و دوباره رو به جزیره‌ای شدن پیش می‌رود که شاید تاثیر زمان طولانی مکث در دمای ۸۰۰°C باشد.

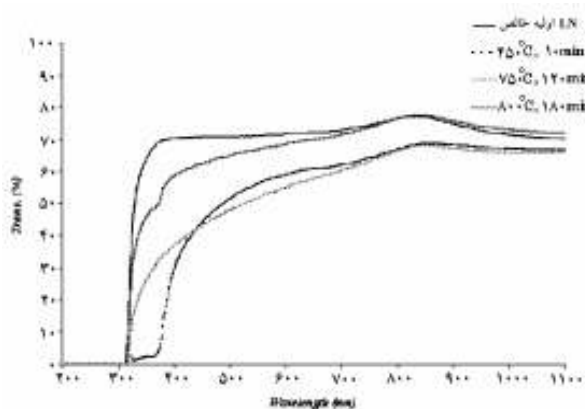
برای مطالعه مکانیزم نفوذ روی در بلور نیوبات لیتیم، به کمک آنالیز پس‌پراکندگی راترفورد برای دو نمونه اکسید شده در دمای ۴۵۰°C در مدت ۱۰min و دیگری نمونه نفوذدهی شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۱۲۰min، نیم‌رخ غلظت عناصر موجود در ساختار، به‌دست آمد که به ترتیب در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ گزارش می‌شوند.



شکل ۹. تصویر SEM، سطح نمونه‌ی نفوذدهی شده، دما ۸۰۰°C، زمان ۶۰min



شکل ۱۰. تصویر SEM، سطح نمونه‌ی نفوذدهی شده، دما ۸۰۰°C، زمان ۱۲۰min



شکل ۱۴. طیف عبوردهی، مقایسه‌ی نمونه‌های بدون پوشش و نفوذدهی شده در دماهای مختلف

با توجه به ساختار نیوبات لیتیم و نوع گذار مستقیم در آن، ضریب جذب توسط رابطه (۱) بیان می‌شود [۱۶].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

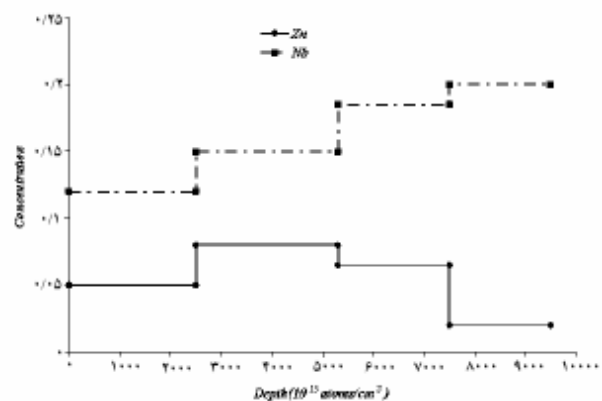
که در آن مقدار ثابت، $h\nu$ انرژی فوتون و E_g گاف انرژی است. مقدار α نیز تابعی از درصد عبوردهی لایه بوده و از رابطه (۲) به دست می‌آید.

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2)$$

در رابطه (۲)، T میزان عبوردهی لایه انباشتی و زیرلایه، T_0 میزان عبوردهی زیرلایه بدون انباشت و t ضخامت لایه است که معمولاً بر حسب cm بیان می‌شود. طبق رابطه (۱) اگر منحنی ترسیم شود، محل تلاقی خط مماس بر منحنی با محور افقی، اندازه گاف نواری را خواهد داد. بر همین اساس، اندازه گاف نواری برای چهار نمونه: نیوبات لیتیم خام اولیه، نمونه لایه نشانی و اکسید شده در دمای 450°C و زمان 10 min ، نمونه‌های نفوذدهی در دماهای 750°C و 800°C و مدت زمان‌های 120 min و 180 min ، توسط منحنی ترسیم شده $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ به دست آمد که به ترتیب در شکل‌های ۱۵ تا ۱۸ گزارش می‌شوند.

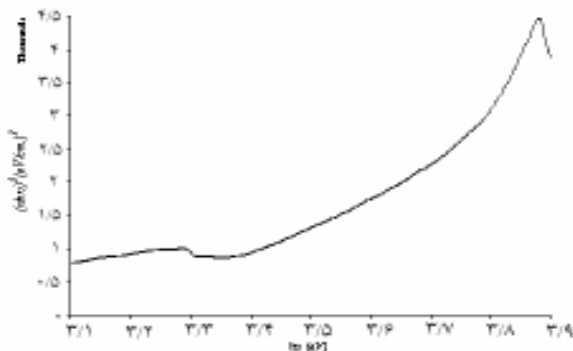
اندازه گاف نواری در نیوبات لیتیم خام اولیه حاصل از شکل ۱۵ حدوداً معادل $3/95\text{ eV}$ به دست می‌آید که در توافق بسیار خوبی با نتایج گزارش شده برای اندازه گاف نواری نیوبات لیتیم در کتب و مراجع است [۱۷].

نتیجیم) وجود دارند اگر چه مقدار روی به مراتب کمتر است. با پیش‌روی در عمق نمونه، در ناحیه‌ای مقدار روی به بیشینه‌ای می‌رسد و سپس دوباره از مقدار آن کاسته می‌شود. به عبارتی نیم‌رخ غلظت روی، دارای رفتار شبه گوسی است و این نحوه رفتار با گزارش نوادو و همکارانش در تحقیقی مشابه سازگار است [۵].



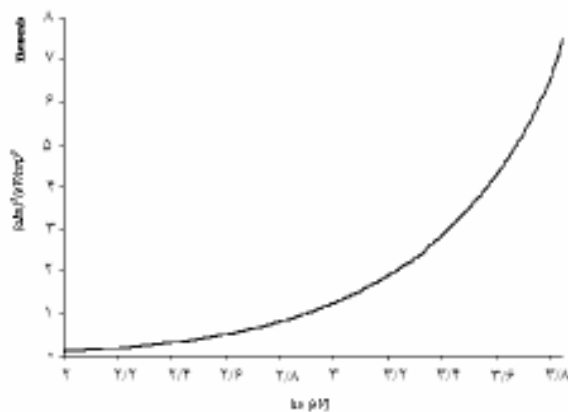
شکل ۱۳. نیم‌رخ غلظت، نمونه نفوذدهی شده، دما 800°C ، زمان 120 min

به منظور بررسی و مقایسه عبوردهی نوری، طیف‌های حاصل از چهار نمونه: نیوبات لیتیم اولیه، نمونه لایه نشانی و اکسید شده در دمای 450°C و زمان 10 min و دماهای 750°C و 800°C و زمان‌های 120 min و 180 min در شکل ۱۴ آورده شده‌اند. ملاحظه می‌شود که میزان عبوردهی برای تمام نمونه‌های نفوذدهی شده نسبت به نیوبات لیتیم خام اولیه، کاهش یافته است که این کاهش می‌تواند به علت وجود روی بر سطح و یا داخل ساختار بلور در نمونه‌های غیر خام باشد. همچنین جذب در ناحیه فرابنفش نور (محدوده طول موج $320\text{--}380\text{ nm}$)، تنها در نمونه اکسایش یافته در دمای 450°C (حاوی اکسید روی) ملاحظه می‌شود و در سایر نمونه‌ها، جذب در این ناحیه غیر صفر است. همین امر یعنی جذب در ناحیه مضر نور مرئی، یکی از عمده‌ترین دلایل کاربرد فراوان اکسید روی بر شیشه‌های هواپیما، عینک‌های آفتابی و نیز کرم‌های ضد آفتاب است. به کمک داده‌های حاصل از منحنی‌های میزان عبوردهی و روابط ۱ و ۲، می‌توان اندازه گاف نواری را در هر یک از نمونه‌ها محاسبه نمود.



شکل ۱۷. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ ، نمونه نفوذدهی شده، دما 750°C ، زمان 120 min

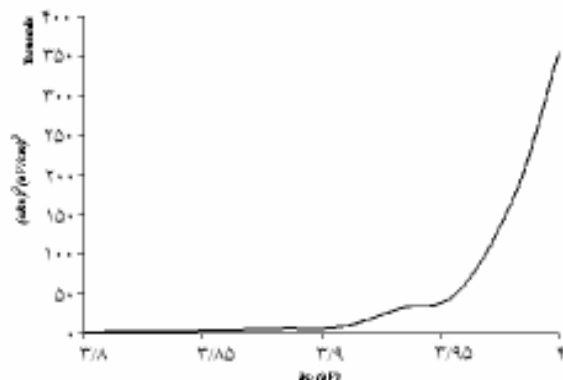
سرانجام در نمونه نفوذدهی شده در دمای 800°C و مدت زمان 180 min که نسبت به تمام نمونه‌ها، حاوی بیشترین مقدار روی و در نتیجه دارای ساختار رساناتری می‌باشد، به کمترین مقدار تقریبی خود یعنی 3 eV تقلیل خواهد یافت (طبق شکل ۱۸). جدول ۲ مقادیر حدودی به دست آمده برای اندازه گاف نواری نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۱۸. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ ، نمونه نفوذدهی شده، دما 800°C ، زمان 180 min

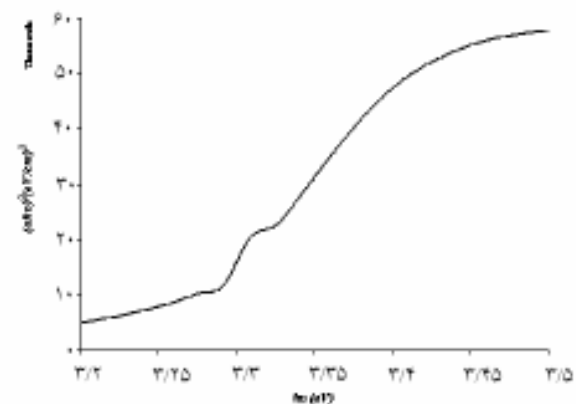
جدول ۲. گزارش اندازه گاف نواری در نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت روی.

شرایط نمونه	نیوبات لیتیم خام	نمونه انباشت و اکسید شده	نفوذ در 750°C ، 120 min	نفوذ در 800°C ، 180 min
اندازه گاف نواری (eV)	۳/۹۶	۳/۲۷	۳/۲۰	۳



شکل ۱۵. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ ، نیوبات لیتیم خام، دمای معمولی

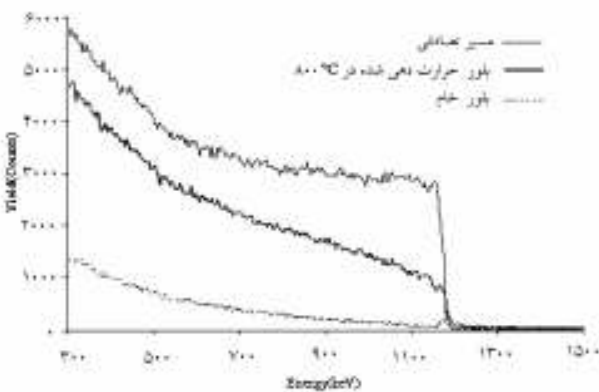
در شکل ۱۶ که مربوط به نمونه لایه‌نشانی و اکسایش یافته است، اندازه گاف نواری حدوداً معادل $3/27\text{ eV}$ به دست می‌آید که نزدیک به اندازه مشخصه نیمه‌رسانای اکسید روی است [۱۸].



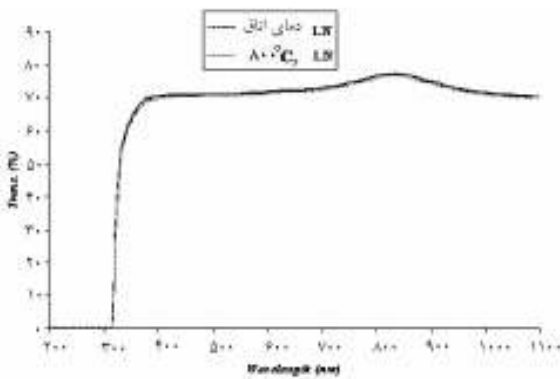
شکل ۱۶. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ ، بلور انباشتی با روی، اکسید شده، دما 450°C ، زمان 10 min

اندازه گاف نواری در نمونه نفوذدهی شده به مدت 120 min در دمای 750°C طبق شکل ۱۷ حدوداً برابر با $3/27\text{ eV}$ به دست می‌آید که نسبت به نیوبات لیتیم خام به مراتب کاهش یافته است. این امر می‌تواند ناشی از حضور یون‌های رساناتری روی در ساختار دی‌الکتریک نیوبات لیتیم و در نتیجه، کاهش اندازه گاف نواری ساختار باشد.

شده است. طبق شکل ۲۰ پایداری در ماهیت بلوری و عدم انسداد کانال‌های نیوبات‌لیتیم، پس از حرارت‌دهی در دمای °C ۸۰۰ و مدت زمان ۱۸۰ min نیز تداوم دارد. افزایش بهره به دلیل اثر حرارت بر سطح بلور است. در شکل ۲۱ طیف حاصل از آنالیز اسپکتروفوتومتری انجام شده بر نمونه‌های نیوبات‌لیتیم در دمای اتاق (°C ۲۳) و دمای (°C ۸۰۰) آورده شده است.



شکل ۲۰. طیف حاصل از کانال‌زنی، نیوبات‌لیتیم حرارت‌دهی شده، دما °C ۸۰۰، زمان ۱۸۰ min. آنالیز توسط ذرات He^+ و انرژی ۱/۵MeV در زاویه پراکندگی ۱۶۵°



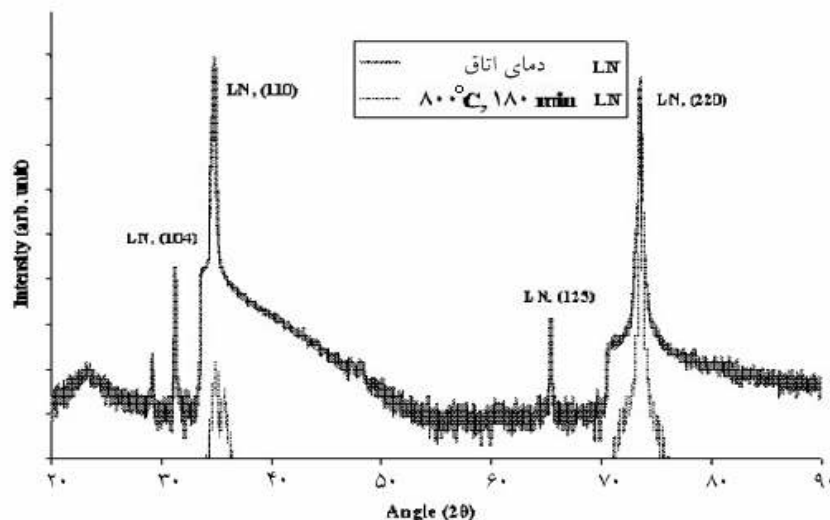
شکل ۲۱. طیف حاصل از کانال‌زنی، نیوبات‌لیتیم حرارت‌دهی شده، دما °C ۸۰۰، زمان ۱۸۰ min. آنالیز توسط ذرات He^+ و انرژی ۱/۵MeV در زاویه پراکندگی ۱۶۵°

همان‌طور که ملاحظه می‌شود تغییر محسوسی در میزان عبوردهی نیوبات‌لیتیم ایجاد نشده و عملاً دو طیف بر هم منطبق هستند. با توجه به ارتباط موجود بین میزان عبوردهی و اندازه گاف نواری ساختار طبق روابط ذکر شده در بالا

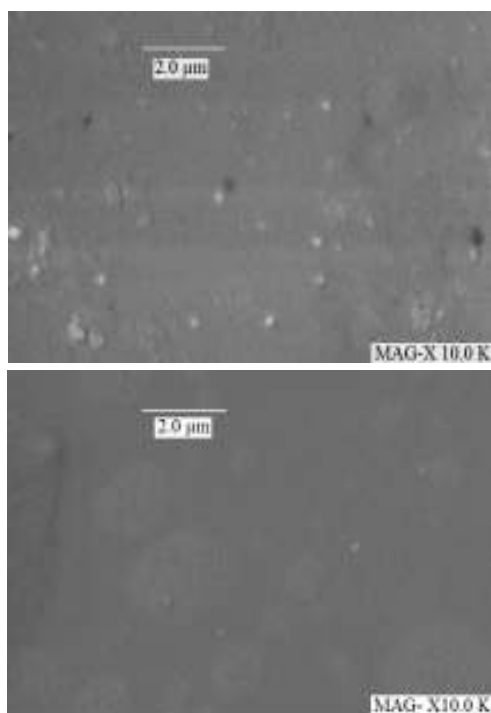
در پایان با توجه به اهمیت پایداری خواص ویژه بلوری، نوری و مورفولوژی سطح نیوبات‌لیتیم در اثنای نفوذ حرارتی و در بازه دماها و زمان‌های اعمال شده، آنالیزهای پراش اشعه-X، کانال‌زنی، اسپکتروفوتومتری و تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بر یک نمونه خام اولیه و نمونه نیوبات‌لیتیم نفوذدهی شده در دمای °C ۸۰۰ انجام شد که به ترتیب گزارش می‌شوند.

طیف‌های حاصل از پراش اشعه-X مربوط به نیوبات‌لیتیم در دو دمای اتاق (°C ۲۳) و نهایی (°C ۸۰۰) در شکل ۱ آورده شده است. در هر دو منحنی، شدت قله‌های مربوط به راستاهای رشد (۱۱۰) و (۲۲۰) بلور نیوبات‌لیتیم در زوایای $2\theta = 34/7^\circ$ و $2\theta = 73/4^\circ$ بیشتر است. اما قله‌های کم شدت (۱۰۴) و (۱۲۵) پس از حرارت‌دهی از بین رفته‌اند. علل احتمالی این امر علاوه بر تفاوت در نحوه قرار گرفتن نمونه در برابر پرتو-X (با توجه به غیر پودری بودن نمونه)، می‌تواند به ضعیف بودن بیش از حد این قله‌ها نسبت به دو راستای مرجح (۱۱۰) و (۲۲۰) باشد. در هر صورت راستای رشد جدیدی مبنی بر تشکیل فاز اضافی در سطح مشاهده نمی‌شود. این امر نشانه‌ای از پایداری ساختار بلوری در اثر حرارت‌دهی است و با گزارش مراجع [۲۰، ۱۹، ۵]، مبنی بر پایداری و دمای بحرانی بالای بلور نیوبات‌لیتیم در توافق می‌باشد.

طیف حاصل از کانال‌زنی بلور خام نیوبات‌لیتیم بدون بازپخت و حرارت داده شده در دمای °C ۸۰۰ در شکل ۲۰ آورده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که ساختار نیوبات‌لیتیم خام در دمای معمولی دارای ماهیت بلوری بسیار خوب می‌باشد و گستردگی بازه انرژی (ناشی از عدم اتلاف)، نشان‌دهنده پیش‌روی باریکه تا اعماق زیاد در کانال‌ها و عاری بودن آنها از هر گونه نواقص و ناخالصی است. همچنین مقایسه ذرات برگشتی شمارش شده در طیف کاتوره‌ای با طیف کانالی نشان می‌دهد که کاهش ذرات شمارش شده بیش از ده مرتبه است بنحوی که این درصد کاهش ذرات در راستای بلوری، نشانه‌ای از کیفیت بسیار خوب بلور است. به منظور مقایسه طیف کانالی مربوط به بلور حرارت داده نشده نیز نشان داده



شکل ۱۹. طیف XRD، تغییرات زاویه‌ای لگاریتم شدت، نیوبات لیتیم در دمای معمولی و حرارت‌دهی شده، دما ۸۰۰°C، زمان ۱۸۰ min



شکل ۲۱. تصویر SEM، سطح نیوبات لیتیم (چپ) در دمای معمولی؛ (راست) حرارت‌دهی شده به مدت ۱۸۰ min و در دمای ۸۰۰°C

پرداخته شد. آنالیزهای پراش اشعه-X، کانال‌زنی، اسپکتروفوتومتری و همچنین تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی که بر بلور پایه نیوبات لیتیم انجام شد، نشان‌دهنده پایداری خواص بلوری، نوری و مورفولوژی آن در محدوده دماهای به کار رفته برای نفوذ بود. نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه-X به منظور بررسی نقش دما و زمان بر

روابط (۱) و (۲) - می‌توان به ثبات اندازه گاف نواری ساختار بلور نیوبات لیتیم در اثر حرارت‌دهی در بازه دمایی به کار رفته در این تحقیق پی برد. این امر در توافق با گزارش مراجع [۲۱] نشان‌دهنده پایداری نوری بلور نیوبات لیتیم و مبنی بر بالا بودن دمای بحرانی نیوبات لیتیم (بین ۱۱۰۰ تا ۱۱۸۰°C) است. در شکل ۲۲، تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی ۱۰،۰۰۰ از بلور نیوبات لیتیم خام در دمای معمولی و حرارت‌دهی شده در دمای ۸۰۰°C آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح بلور پس از حرارت‌دهی نیز دارای دانه‌بندی کاملاً ریز و یکنواخت است. نقاط سفید رنگی که در تصاویر ملاحظه می‌شود، مربوط به آلودگی‌ها و مواد به‌جامانده از مراحل آماده‌سازی نمونه شامل سونش^۱ و براق‌سازی^۲ است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای به‌دست آوردن بهینه دما و زمان نفوذ کامل روی در زیرلایه نیوبات لیتیم و همچنین مطالعه مکانیزم نفوذ و اثرات آن بر خواص بلوری، نوری و مورفولوژی بلور پایه، به بررسی عملی نفوذ حرارتی روی در زیرلایه نیوبات لیتیم

¹ Etch
² Polish

منابع

1. R. Nevado, C. Seda, F. Segato, F. Caccavale, A. Kling, J.C. Soares, E. Cantelar, F. Cusso and G. Lifante, *Compositional characterization of Zn-diffused lithium niobate waveguides*, Applied Physics B, 73(2001)555-558.
2. L. Arizmendi, *Photonic applications of lithium niobate crystals*, Physica Status Solidi A, 201, No. 2, (2004) 253-283.
3. T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, N. Rubinina and M. Wohlecke, *Optical Materials* 23(2003)229. Jia-Ming Liu, *Photonic Devices*, Cambridge University Press, (2005).
4. H. Yamamoto, N. Saiga, K. Nishimori, *ZnO thin films deposited on various LiNbO3 substrates by RF-sputtering*, Applied Surface Science, 169-170(2001)517-520.
5. I. Suarez, R. Matesanz, I. Aguirre de Carcer, P.L. Pernas, F. Jaque, R. Blasco and G. Lifante, *Antibody binding on LiNbO3:Zn waveguides for biosensor applications*, Sens. Actuators B, 107(2005)88-92.
6. R. Nevado and G. Lifante, *Low-Loss, Damage-Resistant Optical Waveguides in Zn-Diffused LiNbO3 by a Two-Step Procedure*, Applied Physics A, 72 (2001) 725-728.
7. L. Ming, C.B.E. Gawith, K. Gallo, M.V. O'Connor, G.D. Emmer- son and P.G.R. Smith, *High conversion efficiency single-pass second harmonic generation in a zinc-diffused periodically poled lithium niobate waveguide*, Opt. Express, 13(2005)4862-4868.
8. T. Suhara, M. Fujimura and M. Uemukai, *Waveguide Nonlinear-Optic Wavelength Conversion evinces and Their Applications, Photonics Based on Wavelength Integration and Manipulation*. IPAP Books, 2(2005)137-150.
9. C. Cohen and D. Dauvergne, *High energy ion channeling. Principles and typical applications*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 225(2004)40-71.
10. V.A. Fedorov, Yu.N. Korkishko, G. Lifante and F. Cusso, *Optical and structural haracterization of Zinc vapour diffused waveguides in LiNbO3 crystals*, Journal of the European Ceramic Society 19(1999)1563-1567.
11. I. Sayago, M. Aleixandre, L. Ares, M.J. Fernandez, J.P. Santos, J. Gutierrez and M.C. Horrillo, *The effect of the oxygen concentration and the rf power on the zinc oxide films*

نفوذ، گویای تشکیل فازهای جدید و ناپایدار سطحی بر بلور نیوبات لیتیم بوده، همچنین تغییرات اندکی در مکان قله‌ها ایجاد شد که می‌توان آن را به جاگیر شدن روی در شبکه بلوری و اعوجاج اندک آن (طبق رابطه شرر-دبای) منتسب نمود. آنالیز پس‌پراکندگی راترفورد نیز نشان داد که در دمای 750°C و مدت زمان 180min نفوذ کامل روی در نیوبات لیتیم رخ می‌دهد که نسبت به دماهای گزارش شده تاکنون، به مراتب پایین‌تر و مطلوب‌تر است. همچنین با افزایش دما و زمان نفوذ از میزان نئوبیم و لیتیم موجود در ساختار بلور کاسته شده و بر گرادیان غلظت روی افزوده می‌شود. تخمین عمق نفوذ در دو نمونه حرارت‌دهی شده در دماهای 450°C و 800°C نشان‌دهنده نیم‌رخ شبه گاوسی و در توافق با گزارشات مشابه است. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز گویای آن است که با افزایش دما و زمان حرارت‌دهی، ابتدا ساختار ناحیه حاوی روی رو به بهبود، یکنواختی و ریز دانه شدن می‌گذارد اما این روال تا پایان تداوم نداشته و پس از رسیدن به دما و زمان خاصی متوقف می‌شود. بررسی‌های نوری انجام شده بر نمونه‌ها و محاسبه اندازه گاف نواری نیز کاهش اندازه گاف نواری ساختار را با افزایش میزان روی موجود نشان می‌دهد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق به کمک حمایت‌های مادی و معنوی مرکز تحقیقات مخابرات ایران (ITRC) انجام شده است. از زحمات دست اندرکاران در پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده علوم هسته‌ای نیز تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

properties deposited by magnetron sputtering, Applied Surface Science, 245(2005)273-280.

12. Y. Wang, H. Wang, S. Li, S. Zhou, Y. Hang, J. Xu, J. Ye, S. Gu and R. Zhang, *Annealing effect on properties of ZnO thin films grown on LiNbO3 substrates by MOCVD*, Journal of Crystal Growth, 284(2005)319-323.
13. R. Nevado, C. Sada, F. Segato, F. Caccavale, A. Kling, J.C. Soares, E. Cantelar, F. Cusso, G. Lifante, *Compositional characterization of Zn-diffused lithium niobate waveguides*, Applied Physics B, 73(2001)555-558.

14. M. Quintanill, E. M. Rodríguez, E. Cantelar, F. Cussí, C. Domingo, *Micro-Raman characterization of Zn-diffused channel waveguides in Tm^{3+} :LiNbO₃*, Optics Express, 18(2010)5449-5458.
15. R. Nevado, C. Sada, F. Segato, F. Caccavale, A. Kling, J.C. Soares, E. Cantelar, F. Cusso, G. Lifante, *Compositional characterization of Zn-diffused lithium niobate waveguides*, Applied Physics B, 73(2001)555-558.
16. L. Zhao, X. Wang, B. Wang, W. Wen and T.Y. Zhang, *ZnO-doped LiNbO₃ single crystals studied by X-ray and density measurements*, Applied Physics B, 78(2004)769-774.
17. Y. Caglar, S. Ilcan, M. Caglar and F. Yakuphanoglu, *Effects of In, Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 67, Issues 3-4, (2007)1113-1119.
18. O. Beyer, D. Maxein, K. Buse, B. Sturman, H. T. Hsieh and D. Psaltis, *Femtosecond time-resolved absorption processes in lithium niobate crystals*, Optics Letters, Vol. 30, Issue, 11 (2005)1366-1368.
19. M.H. Aslan, A.Y. Oral, E. Mensur, A. Gul and E. Basaran, *Preparation of c-axis-oriented zinc-oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 82(2004)543-552.
20. M. Pollnau and Y. E. Romanyuk, *Optical waveguides in laser crystals*, Comptes Rendus Physique, 8(2007)123-137.
21. E. L. Wooten, K. M. Kissa, A. Yi-Yan, J. Murphy, D. A. Lafaw, F. Hallemeier, D. Maack, D. V. Attanasio, D. J. Fritz, G. J. McBrien and D. E. Bossi, *A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems*, IEEE Journal. of Selected Topics in Quantum Electronics, 6(2000)69-82.