

Деформационные эффекты в $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ монокристаллических слоях

© И.С. Азанова, Д.И. Шевцов, И.Ф. Тайсин, А.Б. Волынцев

Пермский государственный университет,
614990 Пермь, Россия

E-mail: Shevts@psu.ru

Проведен сравнительный анализ характеристик протонообменных волноводных слоев $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ и слоев с двойным легированием $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ методами рентгеновской дифрактометрии и оптической модовой спектроскопии. Установлено, что изменение параметра решетки в гибридных $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ слоях существенно ниже, чем в протонообменных $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ слоях, сформированных в тех же условиях протонного обмена. Изучалось поведение оптических и структурных параметров в широком диапазоне концентраций водорода в $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ слоях.

PACS: 77.22.-d, 77.84.Dy, 78.20.Ci, 61.10.Nz

1. Введение

Гибридные $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ волноводные слои на подложках монокристаллов ниобата лития LiNbO_3 обладают рядом преимуществ по сравнению с протонообменными $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ - и титанодиффузными $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ -волноводами, что весьма существенно для производства ряда базовых элементов интегральной оптики. Показано, что $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ -волноводы обладают более высокой температурной и временной стабильностью приращения показателя преломления Δn_e по сравнению с $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ -волноводами [1,2]. В работе [3] было экспериментально установлено существенное снижение скорости реакции протонного обмена (ПО) в $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ (коэффициент диффузии протонов снижается на $\sim 20\text{--}30\%$). Авторами [1] установлено, что в волноводах, сформированных на Y -срезе LiNbO_3 с помощью обработки $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ -слоя в расплаве KHSO_4 , не образуются новые фазы кроме известных $\text{H}_y\text{Li}_{1-y}\text{NbO}_3$ фаз со структурой LiNbO_3 и LiNb_3O_8 . При этом деформация кристаллической решетки в $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ волноводах, возникающая при протонном обмене, имеет меньшее значение по сравнению с величиной деформации в протонированных слоях без предварительного легирования титаном [1]. В настоящей работе исследовались деформационные эффекты, возникающие при формировании гибридных слоев на подложке X -среза LiNbO_3 . Изучалось поведение оптических и структурных параметров в $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ -слоях. При этом был проведен сравнительный анализ с $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ волноводами, полученными в тех же условиях протонного обмена.

2. Методика эксперимента

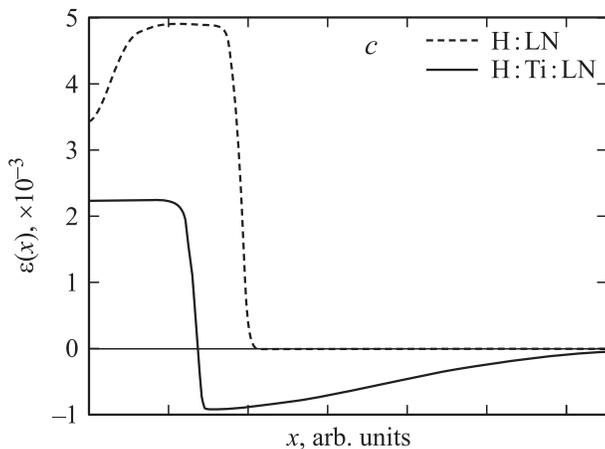
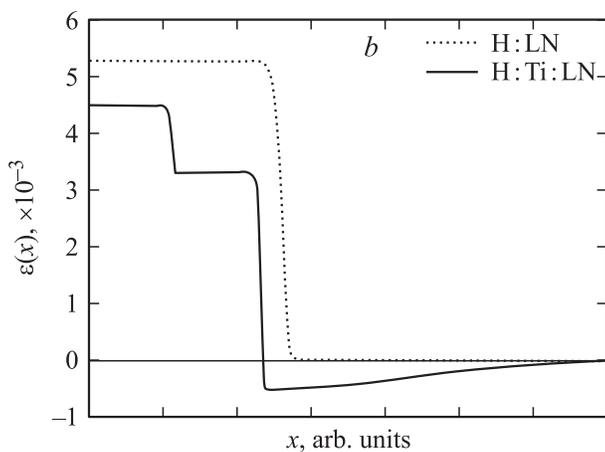
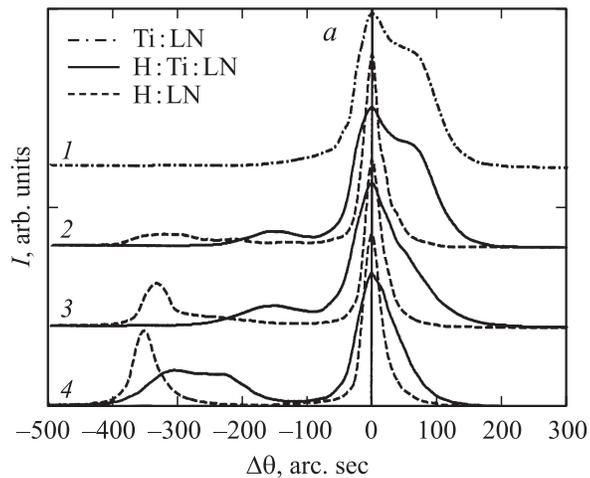
Для исследования деформационных эффектов в $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ -слоях были приготовлены образцы размером $10 \times 15 \times 1$ мм из одной и той же отполированной пластины X -среза LiNbO_3 . Титанодиффузные волноводы были сформированы путем электронно-вакуумного осаждения слоя металлического Ti толщи-

ной $(20\text{--}30) \pm 2$ нм с последующим отжигом при температуре 980°C в течение $4\text{--}8$ ч на воздухе. Диффузия Ti в этих условиях приводит к градиентному распределению Ti по глубине. Образцы с $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ -слоями непосредственно погружались в расплав бензойной кислоты (БК) с добавлением $2 \text{ mol.}\%$ бензоата лития (БЛ) при температуре от 200 до 240°C в течение $4\text{--}8$ ч. Часть образцов гибридных слоев была получена при ПО в расплаве чистой БК при $T = 240^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Все образцы имели образцы-свидетели, приготовленные в тех же условиях ПО, но без предварительного легирования титаном.

Относительные изменения периода кристаллической решетки ε ПО слоев в направлении, нормальном к поверхности слоя, были измерены с помощью двухкристального рентгеновского спектрометра на базе дифрактометра ДРОН-УМ1 (Со, K -серия, β_1 -линия). Измерения постоянных распространения в ПО волноводном слое на длине волны $\lambda = 632.8$ нм проводились с помощью метода модовой спектроскопии с последующим восстановлением распределения показателя преломления $\Delta n_e(x)$ в слое [4].

3. Обсуждение результатов эксперимента

Методом модовой спектроскопии установлено, что исходные титанодиффузные волноводы поддерживали распространение двух ТЕ и двух ТМ поляризационных мод. Профиль $\Delta n_e(x)$ хорошо аппроксимировался функцией Гаусса. По известной калибровочной зависимости между n_e и концентрацией Ti [5] была определена концентрация Ti на поверхности $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ волноводных слоев, которая находилась в интервале от 6 до $8 \text{ mol.}\%$ для различных образцов. Кривые дифракционного отражения для слоев $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ (кривая 1 на части а) имели вид, характерный для гауссова распределения деформации [6]. Деформация кристаллической решетки на поверхности слоя $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ $\varepsilon_{\text{Ti}}(0)$ составила от



Структурные характеристики гибридных и протонообменных волноводных слоев. Кривые качания (a): 1 — исходный $\text{Ti}:\text{LN}$ (6 mol.% Ti), 2 — ПО при 200°C в БК + БЛ (2 mol.%) в течение 8 h, 3 — ПО при 240°C в расплаве БК + БЛ (2 mol.%) в течение 4 h, 4 — ПО при 240°C в расплаве БК при 240°C в течение 1 h. b, c — профили деформаций в слоях, соответствующих кривым качания 3 и 4.

$-0.8 \cdot 10^{-3}$ до $-1.3 \cdot 10^{-3}$ для образцов с различным содержанием Ti , причем $\varepsilon_{\text{Ti}}(0)$ увеличивалась с ростом концентрации Ti в слое.

Установлено методом модовой спектроскопии, что в гибридных волноводах распространялись 2–3 моды ТЕ поляризации; моды ТМ поляризации не возбуждались при длительности протонного обмена более 4 h ($T = 240^\circ\text{C}$, 2 mol.% БЛ). Экспериментальные кривые дифракционного отражения и результат моделирования $\varepsilon(x)$ для типичных образцов волноводов с двойным легированием и их образцов-свидетелей (без Ti) приведены на рисунке (кривые 2–4) в порядке возрастания концентрации водорода в волноводном слое. Гибридные волноводы с низкой концентрацией протонов (2 mol.% БЛ, $T = 200^\circ\text{C}$, 8 h или $T = 240^\circ\text{C}$, 4 h) содержали одну монокристаллическую фазу с $\varepsilon \sim 2.2 \cdot 10^{-3}$, а соответствующие волноводы на образцах-свидетелях содержали две фазы (кривые 2 и 3 на части a рисунка) с $\varepsilon \sim (4.7-5.0) \cdot 10^{-3}$ (β_1 -фаза [7]) и $\varepsilon \sim (3.0-3.5) \cdot 10^{-3}$ (β_2 -фаза [7]). При увеличении концентрации протонов в волноводных слоях (без добавления БЛ, $T = 240^\circ\text{C}$, 1 h) образовались две гибридные фазы с деформациями $\varepsilon \sim (4.5-5.4) \cdot 10^{-3}$ и $\varepsilon \sim (3.4-3.7) \cdot 10^{-3}$ (кривая 4). Эти значения ε соответствуют β_1 - и β_2 -фазам твердого раствора $\text{H}_y\text{Li}_{1-y}\text{NbO}_3$. При этом образец-свидетель имел волноводный слой, содержащий только β_1 -фазу. Следует отметить anomальное поведение β_2 -фазы $\text{H}_y\text{Li}_{1-y}\text{NbO}_3$, образующейся на поверхности пластин X-среза LiNbO_3 , которая имеет значение ε меньше, чем у β_1 -фазы, залегающей под ней, и убывающую зависимость $\Delta n_e(0)$ от y [7]. В случае гибридных слоев на поверхности образовалась фаза с более высоким значением ε . Это означает, что свойства таких гибридных слоев качественно отличаются от протонообменных слоев. Количественные отличия, связанные с существенно меньшими значениями $\varepsilon(x)$ у гибридных слоев, могут быть объяснены частичной компенсацией положительной деформации, вызванной протонированием, и отрицательной деформацией, вызванной предварительной диффузией Ti [1], поскольку эти слои когерентно связаны с подложкой LiNbO_3 [7]. Кроме того, следует учитывать снижение коэффициента диффузии протонов при протонировании [3]. Следует отметить, что зависимость $\Delta n_e(0) - \varepsilon$ [7] и $\Delta n_e(0) - y$ [8], полученные для фаз $\text{H}_y\text{Li}_{1-y}\text{NbO}_3$, не пригодны для описания фаз в слое $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ с градиентом распределения титана по глубине. На это указывает совокупность полученных в данной работе экспериментальных данных.

Интересно сравнить характеристики слоев $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ с имеющимися данными для другой волноводной системы $\text{H}:\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ с двойным легированием. Приведенная в [9] структурно-фазовая диаграмма для $\text{MgO}:\text{H}_y\text{Li}_{1-y}\text{NbO}_3$ -фаз совершенно отличается от соответствующей диаграммы для $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ -слоев. При этом фазовые переходы в $\text{MgO}:\text{H}_y\text{Li}_{1-y}\text{NbO}_3$ -волноводах не выявлены из-за монотонного характера

этой зависимости [9]. Поэтому есть основания предположить, что в $\text{H}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ слоях, возможно, также отсутствуют четкие концентрационные границы между фазами. Аномальное поведение ε у гибридных фаз, характерное для β_2 -фазы $\text{H}_y\text{Li}_{1-y}\text{NbO}_3$ на X -срезе НЛ [7], обнаружено не было, что также свидетельствует в пользу последнего предположения.

4. Заключение

Исследованы деформационные эффекты, возникающие в гибридных волноводных слоях, образованных при легировании водородом титаниодиффузных волноводов с концентрацией атомов титана в интервале $\sim 6\text{--}8\text{ mol.}\%$. На основе экспериментальных данных, полученных методами рентгеновской дифрактометрии и метода восстановления профилей деформации кристаллической решетки, показано наличие качественных и количественных отличий гибридных и протонообменных волноводных слоев.

Список литературы

- [1] В.А. Ганьшин, Ю.Н. Коркишко, В.З. Петрова. ЖТФ **58**, 6, 1122 (1988).
- [2] I.E. Kalabin, T.I. Grigorieva, L.D. Pokrovskii, D.V. Sheglov, D.I. Shevtsov, V.V. Atuchin. Proc. of SPIE. **4944**, 146 (2003).
- [3] M. De Micheli, J. Botineau, P. Sibillot, D.P. Ostrowsky. Optics Commun. **2**, 101 (1982).
- [4] Е.А. Колосовский, Д.В. Петров. Квантовая электрон. **8**, 12, 2557 (1981).
- [5] V.V. Atuchin, C.C. Ziling, D.P. Shipilova, N.F. Beizel. Ferroelectrics **100**, 1, 261 (1989).
- [6] K. Sugii, M. Fukuma, H. Iwasaki. J. Mat. Sci. **13**, 523 (1978).
- [7] Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov. IEEE J. Of Select. Topics In Quant. Electr. **2**, 187 (1996).
- [8] Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov. J. Appl. Phys. **82**, 2, 171 (1997).
- [9] Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров, С.М. Кострицкий, Е.И. Масленников, А.Н. Алкаев, М.В. Фролова, Ч. Сада, Н. Аргио-лас, М. Баззан. Изв. вузов. Электроника **2**, 8 (2003).