

Планарные протонообменные волноводы в восстановленном ниобате лития

© А.В. Сосунов¹, А.В. Шипицын¹, А.А. Мололкин², М.А. Базалевский², А.П. Буровихин³,
А.Р. Корнилицын¹, И.В. Петухов¹

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

² Университет науки и технологий МИСИС,
Москва, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: avsosunov@psu.ru

Поступила в редакцию 30.05.2025 г.

В окончательной редакции 07.10.2025 г.

Принята к публикации 02.03.2026 г.

Продemonстрирована возможность создания и функционирования планарных протонообменных волноводов в восстановленном ниобате лития с устраненным пироэлектрическим эффектом. Определены основные параметры (профиль, глубина и приращение показателя преломления) планарных волноводов. Показано, что постобменный отжиг приводит к полному восстановлению кристаллической решетки ниобата лития в конкретных заданных режимах его модификации. Полученные результаты являются обещающими для создания интегрально-оптических схем на ниобате лития с повышенной временной и температурной стабильностью характеристик.

Ключевые слова: восстановленный ниобат лития, пироэлектрический эффект, волновод, показатель преломления, профиль.

DOI: 10.61011/OS.2026.04.63024.8208-25

Введение

Ниобат лития (НЛ) является сегнетоэлектриком и пироэлектриком. Это означает, что он обладает спонтанной поляризацией, т. е. ненулевым электрическим дипольным моментом в отсутствие внешнего электрического поля. Общая нейтральность НЛ реализуется компенсацией зарядов на поверхности НЛ зарядами, находящимися в объеме кристалла. Однако при изменении температуры зарядовая компенсация легко нарушается и при подсоединении контактов к граням образца во внешней электрической цепи будет протекать ток. Такое явление называют пироэлектрическим эффектом. Связь между скоростью изменения температуры пироэлектрика и величиной тока, протекающего во внешней электрической цепи, подсоединенной к граням образца, описывается с помощью следующего выражения [1]:

$$I = Ap(T) \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

где I — ток, $p(T)$ — пироэлектрический коэффициент, A — площадь образца, T — температура, t — время. Данный эффект может приносить как положительный, так и отрицательный результаты. В частности, НЛ широко используются при изготовлении модуляторов фазы и амплитуды излучения [2], а также в области сенсорики [3,4] для различных целей оптического приборостроения. При конструировании этих интегрально-оптических

устройств на основе НЛ требуется их высокая температурная стабильность, т. е. отсутствие пироэлектрического эффекта [5–7]. Устранение пироэлектрического эффекта достигается различными технологическими путями, например, замыканием граней кристалла или нанесением на них проводящей пасты [8,9]. Однако эти подходы имеют ряд как технических, так и экономических ограничений.

Другим вариантом снижения пироэлектрического эффекта является применение восстановленного (черного) НЛ. Изменение цвета кристалла связано с появлением центров окраски в связи с испарением O_2 и Li_2O и образованием дефектов Nb_{Li} и 4 электронов, образующихся при разрыве ковалентной связи между ионами Nb и O [10–12]. Существуют различные методы восстановления НЛ: вакуумный отжиг [13], легирование Fe [14], отжиг в водородной или азотной средах [15,16].

Восстановленный НЛ с устраненным пироэлектрическим эффектом является перспективным материалом для интегральной и нелинейной фотоники в тех задачах, где пироэлектрический эффект является одним из ключевых негативных факторов, влияющим на конечные характеристики устройств [17,18]. Интегрально-оптические схемы на основе НЛ для задач навигации, телекоммуникации и сенсорики функционируют с применением оптических волноводов, полученных методом протонного обмена с постобменным отжигом [18]. В связи с этим возникает потребность исследовать функци-

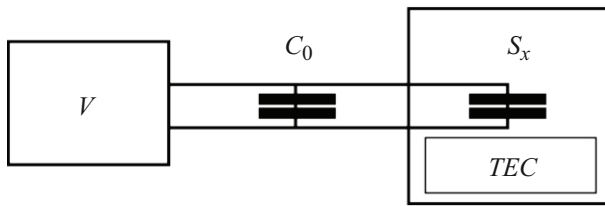


Рис. 1. Схема измерения пьезоэлектрического эффекта квазистатическим методом.

онирование планарных протонообменных волноводов в восстановленном НЛ путем оценки их основных параметров (приращение показателя преломления, профиль волновода, глубина волновода, деформации кристаллической решетки) для создания интегрально-оптических схем.

Материалы и методы

В качестве исследуемых материалов выступали образцы конгруэнтного НЛ Z-среза производства Фомос-Материалы (Россия) размером $10 \times 15 \times 1$ mm, восстановленные с помощью вакуумного отжига при температурах 550°C в течение 1 h и давлении остаточных газов не более 10^{-3} Pa.

Планарные волноводы были сформированы путем протонного обмена (ПО) в закрытом циркониевом реакторе в расплаве бензойной кислоты при температуре 190°C в течение 2 h с последующим отжигом на воздухе при температуре 370°C в течение 5 h. Режим ПО подбирали таким образом, чтобы существовало 3–4 моды на длине волны $0.63 \mu\text{m}$ для возможности восстановления профиля показателя преломления с помощью обратного метода Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна [19]. Также имелись образцы для сравнительного анализа: исходный НЛ и исходный с ПО и отжигом.

Пьезоэлектрические коэффициенты определяли с помощью подачи постоянного теплового потока на образцы и детектированием получаемого пироотклика (рис. 1).

Исследуемые образцы S_x помещали в измерительную ячейку с нагревательным элементом Пельтье (ТЕС). С помощью элемента Пельтье образцы нагревались (температура нагрева измерялась четырехзондовым методом). Не скомпенсированные электрические заряды на поверхности образцов детектировались с помощью вольтметра (V). В цепи также присутствовал эталонный конденсатор $C_0 = 1 \mu\text{F}$ для стабилизации общей электрической емкости. Электропроводящие контакты на поверхности образцов изготавливали из серебряной пасты L100.

Пьезоэлектрический коэффициент p выражается как изменение поляризации при изменении температуры ($p = dP/dT$), а для плоскопараллельных образцов изменение поляризации можно выразить через изменение

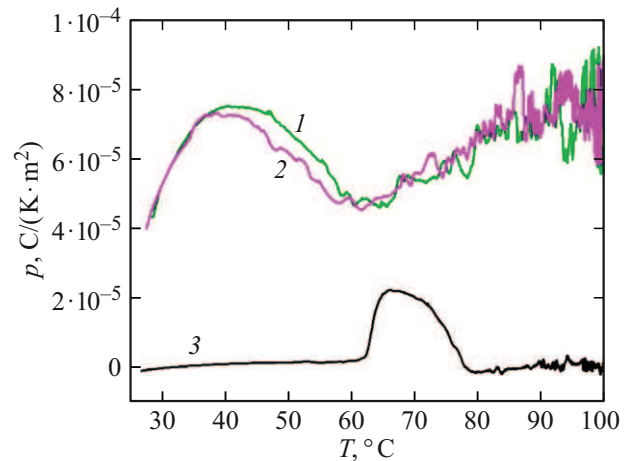


Рис. 2. Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента НЛ: 1 — исходный образец, 2 — ПО волновод в исходном НЛ, 3 — ПО волновод в восстановленном НЛ.

заряда на определенной площади ($dP = dq/S$), таким образом (с учетом $q = CU$) можно получить следующее выражение:

$$p = \frac{C_0}{S} \frac{\partial U}{\partial T}. \quad (2)$$

Рентгенографические исследования образцов проводили с помощью двухкристального спектрометра. В качестве монохроматора использовали монокристалл бездислокационного кремния, установленный в положение, соответствующее отражению K_β -линии кобальтового излучения ($\lambda = 1.62075 \text{ \AA}$) от кристаллографической плоскости (111). Кристаллографическая плоскость отражения для НЛ Z-среза — (006). Относительные деформации кристаллической решетки НЛ после протонного обмена рассчитывали по изменению межплоскостного расстояния d из уравнения Вульфа–Брэгга:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (3)$$

где θ — брэгговский угол отражения.

Основные параметры планарных волноводов (приращение показателя преломления, глубину и профиль) определяли с помощью метода призмного ввода излучения. Для этого сначала определяли число и распределение мод N_m оптического волновода на длине волны $\lambda_{\text{HeNe}} = 632 \text{ nm}$. Затем на основе полученных значений N_m восстанавливали профиль волноводного слоя по глубине с помощью обратного метода Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна [19]. Для данного метода точность измерения показателя преломления составляет ± 0.0002 .

Результаты и обсуждение

Результаты измерений температурных зависимостей пьезоэлектрических коэффициентов представлены

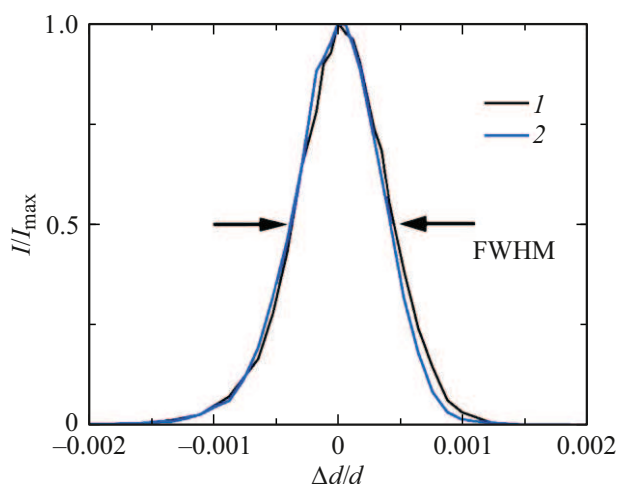


Рис. 3. Нормированные кривые относительного изменения межплоскостного расстояния (деформаций) $\Delta d/d$ образцов: 1 — ПО волновод в исходном НЛ, 2 — ПО волновод в восстановленном НЛ.

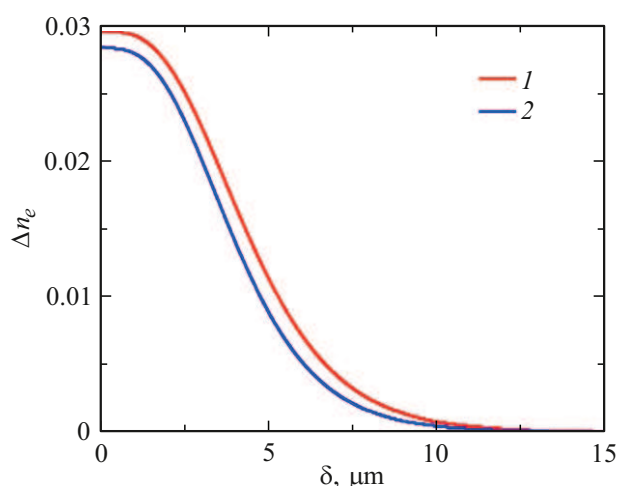


Рис. 4. Профили ПО волноводов: 1 — ПО волновод в исходном НЛ, 2 — ПО волновод в восстановленном НЛ.

Параметры ПО волноводов

| Образец | Вид профиля | Δn_e | $\delta, \mu\text{m}$ |
|---------|-------------|---------------------|-----------------------|
| 1 | Градиентный | 0.0292 ± 0.0002 | 5.0 |
| 2 | Градиентный | 0.0283 ± 0.0002 | 4.6 |

на рис. 2. Сравнивая исходный 1 и протонированный 2 образцы, можно сделать заключение, что ПО и отжиг образцов практически не влияют на пироэлектрический коэффициент $p = 4 \cdot 10^{-5} \text{ C}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$ [1]. Образцы 1 и 2 имеют практически совпадающие результаты во всем температурном диапазоне. При этом восстановленный НЛ демонстрирует снижение пироэлектрического коэффициента до двух порядков $p = 6 \cdot 10^{-7} \text{ C}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$, что практически приводит к его устранению. Имеется некоторая аномалия в диапазоне от 60 до 80 °С, которая требует проведения дополнительных исследований.

Что касается „дребезжащего“ характера температурных зависимостей пирокоэффициентов в правой части рисунка, то они объясняются тем, что при подаче на образцы постоянного теплового потока система постепенно приходила в тепловое равновесие, и скорость нагрева уменьшалась. Соответственно уменьшалось значение пироэлектрического отклика, а влияние шумов при расчете пироэлектрического коэффициента становилось более заметным.

Деформации ПО волноводов оценивали по уширению дифракционных кривых на полувысоте FWHM (рис. 3). Исследуемые образцы дают практически идентичные результаты при заданном режиме формирования волноводов, что говорит о полном восстановлении кристаллической решетки НЛ в ходе постобменного отжига для функционирования волноводов в режиме стабильной α -фазы [18].

Профиль, глубина δ и приращение необыкновенного показателя преломления Δn_e были определены для сформированных ПО волноводов. Результаты измерений представлены на рис. 4 и в таблице. Формирование ПО волноводов в восстановленном НЛ происходит с меньшей глубиной и приращением показателя преломления. Профили волноводов являются градиентными. Полученные результаты демонстрируют, что каких-то особенностей в диффузии протонов не наблюдается. Процесс является весьма стабильным. Полученные параметры достаточно близки, но наблюдается снижение приращения показателя преломления и глубины волновода. Меньшая площадь под кривой 2 по сравнению с кривой 1 свидетельствует о меньшей концентрации протонов в слое, что является благоприятным фактором для создания стабильных волноводов. Однако при создании канальных волноводов потребуются дополнительный подбор режимов протонного обмена, чтобы обеспечить требуемую глубину, модовый состав и оптические потери под конкретный режим модификации образцов НЛ и планируемое применение.

Заключение

Впервые показана не только возможность создания, но и функционирование планарных протонообменных волноводов в восстановленном НЛ. Отсутствие пироэлектрических свойств сохраняется практически во всем температурном диапазоне независимо от процесса протонного обмена и постобменного отжига. Наблюдается некоторая аномалия свойств в интервале температур 60–80 °С. Это требует проведения дополнительных исследований. Однако режим работы интегрально-оптических схем обычно ограничен сверху 60 °С, что вполне удовлетворяет техническим условиям.

Определены основные интегрально-оптические свойства планарных протонообменных волноводов в восста-

новленном НЛ. Результаты сопоставимы с данными для стандартных образцов НЛ без каких-либо обработок. С практической точки зрения полученные результаты важны для создания и проектирования интегрально-оптических схем на основе НЛ с устраненным пирозлектрическим эффектом для датчиков и систем навигации. В дальнейшем требуется поиск оптимального режима формирования волноводного слоя в зависимости от степени модификации пластин НЛ, а также сборка и тестирование опытных образцов интегрально-оптических схем для конкретных приложений.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания FSNF-2024-0001 (основная часть) и госзадания № FSME-2023-0003 (подготовка экспериментальных образцов восстановленного ниобата лития).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Chen, N. Li, J. Da Ng, Hong-Lin Lin, Y. Zhou, Y.H. Fu, L.Y.T. Lee, Yu Yu, Ai-Qun Liu, A.J. Danner. *Adv. Photon.*, **4** (3), 034003 (2022). DOI: 10.1117/1.AP.4.3.034003
- [2] В.М. Петров, П.М. Агрозов, В.В. Лебедев, И.В. Ильичев, А.В. Шамрай. *УФН*, **191**, 760 (2021). DOI: 10.3367/UFNr.2020.11.038871
- [3] S. Toroghi, P. Rabiei. *Rev. Sci. Instrum.*, **93** (3), 034702 (2022). DOI: 10.1063/5.0080504
- [4] И.В. Кузнецов, А.С. Перин, А.А. Журавлев. *Опт. и спектр.*, **132** (11), 1160 (2024). DOI: 10.61011/OS.2024.11.59505.6493-24
- [5] B. Brickeen, C. Shanta. *Optical Engineering*, **49** (12), 124201 (2010). DOI: 10.1117/1.3520053
- [6] F. Thiele, T. Hummel, N.A. Lange, F. Dreher, M. Protte, F. Bruch, S. Lengeling, H. Herrmann, C. Eigner, C. Silberhorn. *Mater. Quantum. Technol.*, **4**, 015402 (2024). DOI: 10.1088/2633-4356/ad207d
- [7] A.L. Pointel, F. Devaux, J. Hauden. *Appl. Optics*, **59** (36), 11209 (2020). DOI: 10.1364/AO.405982
- [8] Blackening method for lithium tantalate or lithium niobate crystal substrate. Patent CN106048735A 2016. [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/CN106048735A/en>
- [9] K.W. Shafer, H.C. Abbink, J.P. Rahn, C.E. Geosling, G.A. Zimmerman. Integrated optics chip with reduced thermal errors due to pyroelectric effects. Patent US6044184A 1998. [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/US6044184A/en>
- [10] K.L. Sweeney, L.E. Halliburton. *Appl. Phys. Lett.*, **43** (4), 336 (1983). DOI: 10.1063/1.94347
- [11] A. Dhar, N. Singh, R.K. Singh, R. Singh. *J. Physics and Chemistry of Solids*, **74** (1), 146 (2013). DOI: 10.1016/j.jpcs.2012.08.011.
- [12] A. García-Cabaes, J.A. Sanz-García, J.M. Cabrera, F. Agulló-López, C. Zaldo, R. Pareja, K. Polgár, K. Raksányi, I. Fölvári. *Phys. Rev. B*, **37** (11), 6085 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.37.6085
- [13] А.С. Шпортенко, И.В. Кубасов, А.М. Кислюк, А.В. Турутин, М.Д. Малинкович, Ю.Н. Пархоменко. *Изв. вузов. Материалы электронной техники*, **24** (3), 199 (2021). DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-199-210
- [14] M. Esseling, A. Zaltron, N. Argiolas, G. Nava, J. Imbrock, I. Cristiani, C. Sada, C. Denz. *Appl. Phys. B*, **113**, 191 (2013). DOI: 10.1007/s00340-013-5456-8
- [15] P.F. Bordui, D.H. Jundt, E.M. Standifer, R.G. Norwood, R.L. Sawin, J.D. Galipeau. *J. Appl. Phys.*, **85** (7), 3766 (1999). DOI: 10.1063/1.369775
- [16] А.В. Яценко, А.С. Притуленко, С.В. Ягупов, Д.Ю. Сугак, И.М. Сольский. *ФТТ*, **60** (3), 521 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45556.290
- [17] J.P. Salvestrini, L. Guilbert, M. Fontana, M. Abarkan, S. Gille. *J. Lightwave Technol.*, **29** (10), 1522 (2011). DOI: 10.1109/JLT.2011.2136322
- [18] А.В. Сосунов, А.В. Шипицын, И.В. Петухов, А.А. Молодкин, М.А. Базалевский. *Письма ЖТФ*, **52** (3), 33 (2026) DOI: 10.61011/PJTF.2026.03.62180.20470
- [19] H. Onodera, I. Awai, J. Ikenoue. *Appl. Opt.*, **22**, 1194 (1983). DOI: 10.1364/AO.22.001194