

© 1992 г.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОТОЖЖЕННЫХ ПРОТОНООБМЕННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

*А. В. Кухарев, А. А. Липовский*

## Введение

Первые протоннообменные волноводы были сформированы при термической обработке образцов ниобата лития в расплаве азотнокислого серебра при  $360^\circ\text{C}$  [1]. При этом автор работы [1] ошибочно полагал, что происходит обмен литий—серебро, но впоследствии выяснилось, что имела место замена лития на водород, присутствовавший в расплаве как примесь. Дальнейшие исследования позволили выбрать бензойную кислоту в качестве реагента, наиболее удобного для формирования высококачественных протоннообменных структур, и определить основные закономерности процесса протонного обмена. Однако ряд проблем, связанных с нетипичным для диффузионных структур изменением характеристик протоннообменных областей при отжиге [2], до настоящего времени остается недостаточно изученным.

Вопрос о влиянии дополнительного отжига на характеристики протоннообменных  $\text{H:LiNbO}_3$  оптических волноводов является существенным. Это связано, во-первых, с нестабильностью параметров таких волноводов [3] и, во-вторых, с деградацией нелинейных и электрооптических коэффициентов  $\text{LiNbO}_3$  в результате протонного обмена [4]. Применение стабилизирующего отжига и отжига, восстанавливающего параметры подложки, известно из литературы [4, 5], однако систематическая информация о влиянии отжига на профили показателя преломления волноводных структур отсутствует.

Для экспериментального исследования были выбраны подложки из ниобата лития конгруэнтного состава. Высокая летучесть бензойной кислоты при рабочих температурах привела к необходимости осуществления протонного обмена в герметичном тигле из нержавеющей стали. Внутри этого тигля помещался второй плотно закрывающийся тefлоновый тигель с реагентом и подвешенным над ним образцом. Погружение образца в расплав и его выемка осуществлялись посредством переворачивания тигля. Это позволило с необходимой точностью контролировать время обработки.

Изготовленные образцы исследовались с помощью ИК спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Кроме того, проводилось измерение спектров эффективных показателей преломления мод сформированных планарных оптических волноводов, после чего для них восстанавливались профили показателя преломления. Далее образцы подвергались дополнительному отжигу, после чего снова проводилось их комплексное исследование.

## Исследование инфракрасных спектров поглощения

Инфракрасные спектры поглощения сформированных протоннообменных структур исследовались в области длин волн 2.8 мкм, так как соответствующие ОН-связям пики поглощения были обнаружены авторами работ [6, 7] на частоте  $\nu = 3484 \text{ см}^{-1}$ . При проведении измерений спектры поглощения подложки, полученные до проведения протонного обмена, вычитались из спектров исследуемых образцов для того, чтобы в явном виде иметь спектр протоннообменной области.

Спектры поглощения, измеренные для протоннообменных структур  $Z = \text{LiNbO}_3$  и  $X = \text{LiNbO}_3$ , представлены на рис. 1 кривыми 1, 2 соответственно. В случае

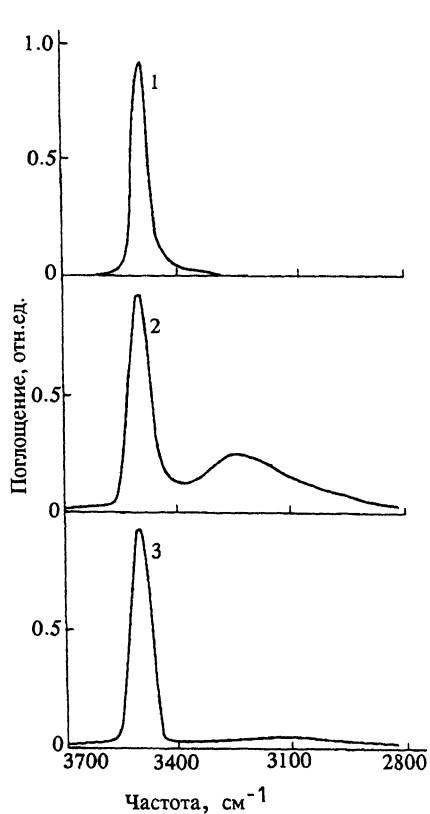


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения протонообменной области для образцов  $\text{LiNbO}_3$ .  
1 — Z-срез, 2 — X-срез, 3 — X-срез после отжига.

в процессе дополнительной диффузионной обработки. Общая площадь под кривой поглощения по мере увеличения времени основной диффузии увеличивалась линейно в зависимости от корня квадратного из времени диффузии

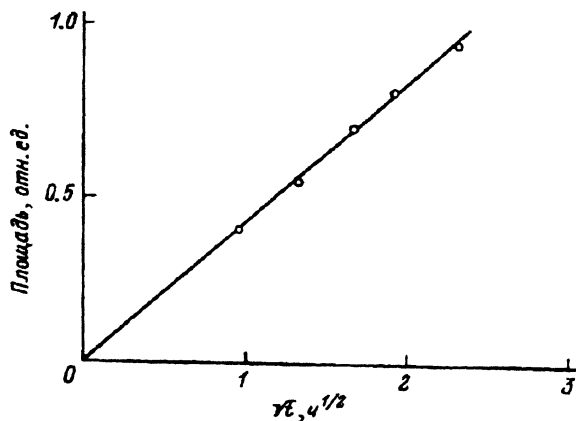


Рис. 2. Суммарная площадь под кривой  $\text{OH}^-$ -поглощения для образцов X =  $\text{LiNbO}_3$  в зависимости от  $t^{1/2}$ .

X-среза присутствуют 2 пика поглощения ( $3504$  и  $3250$   $\text{см}^{-1}$  — широкий пик), в случае Z-среза — только узкий пик на  $3504$   $\text{см}^{-1}$ . Очевидно, на Z-срезе  $\text{LiNbO}_3$  поляризация падающего излучения, перпендикулярная оптической оси кристалла, не может возбудить колебания, соответствующие широкому пику, что говорит о совпадении направления  $\text{OH}$ -связи с направлением оптической оси.

При проверке этого предположения было обнаружено, что поляризации двух пиков поглощения, наблюдаемых на X-срезе, ортогональны. Это позволило сделать вывод о том, что колебания  $\text{OH}$ -групп, соответствующих узкому пику, происходят в плоскости, перпендикулярной оптической оси кристалла.

Аналогичные исследования для образцов ниобата лития, подвергнутых дополнительной отжигу, показали, что при температуре отжига до  $275^\circ\text{C}$  пик поглощения, соответствующий частоте  $\nu = 3504$   $\text{см}^{-1}$ , не изменяется, в то время как поглощение на  $\nu = 3250$   $\text{см}^{-1}$  уменьшается. Это говорит о перестройке структуры диффузионного слоя в процессе отжига и переориентации  $\text{OH}$ -связей между Z-направлением и плоскостью XY кристалла ниобата лития. Трансформация спектра при отжиге иллюстрируется рис. 1 (кривая 3), где представлена спектрограмма для того же образца X-среза после постдиффузионного отжига.

Исследование временной зависимости отношения амплитуд пиков поглощения на  $3250$   $\text{см}^{-1}$  и  $3504$   $\text{см}^{-1}$  позволило сделать вывод о перераспределении  $\text{OH}$ -групп в образце

(рис. 2). Таким образом, можно утверждать, что в процессе протонного обмена и отжига происходит конкуренция между двумя процессами, характеризующимися образованием ОН-связей, параллельных и перпендикулярных оси Z кристалла ниобата лития. Видимо, это может объяснить ряд эффектов, наблюдавшихся в отожженных после проведения протонного обмена образцах ниобата лития, о которых речь пойдет ниже.

### Дифракционные и рентгено-дифракционные измерения

Помимо ИК спектров исследовалась трансформация при отжиге оптических характеристик протонообменных слоев. Для этого был использован дифракционный метод [8]. В этом случае на поверхности образца была сформирована маска, представляющая собой периодическую структуру, состоящую из щелей шириной 10 мкм с зазором между ними 60 мкм. Такое значение зазора позволило пренебречь влиянием процесса боковой диффузии при отжиге и протонном обмене, что существенно для интерпретации результатов измерений. Далее, через эту маску, выполненную из пленки титана, был проведен протонный обмен, после чего была измерена эффективность дифракции излучения гелий-неонового лазера на сформированной диффузионной дифракционной решетке.

Следует заметить, что дифракционные измерения в этом случае проводились только в режиме дифракции «на просвет», поскольку при протонном обмене, как показали результаты эксперимента, поверхностный рельеф не возникает, а дополнительная амплитудная модуляция, вносимая за счет периодической неоднородности коэффициента отражения, связанной с отличием показателей преломления свободных участков поверхности и участков с протонным обменом, крайне незначительна.

По результатам измерений определялось значение индекса фазовой модуляции проходящего излучения дифракционной решеткой. В рассматриваемом случае индекс фазовой модуляции пропорционален значению интеграла от функции, описывающей изменение показателя преломления, по глубине диффузии.

Дифракционные измерения, проведенные для сформированных протонным обменом дифракционных решеток большого периода показали, что результатом отжига является увеличение индекса фазовой модуляции. В соответствии с данными инфракрасной спектроскопии при отжиге имеет место перераспределение гидроксильных групп в протонообменном слое. Таким образом, можно утверждать, что преимущественное влияние на показатель преломления оказывают гидроксильные группы, ответственные за узкий пик поглощения (рис. 1). Максимальное относительное увеличение индекса фазовой модуляции, пересчитанное в увеличение площади под кривой  $\Delta n(x)$ , составило для этих измерений 1.35. Это увеличение достигало своего максимума при сравнительно низкотемпературном отжиге (при температурах изготовления и выше вплоть до 275 °C) за короткое время и оставалось практически постоянным при увеличении длитель-

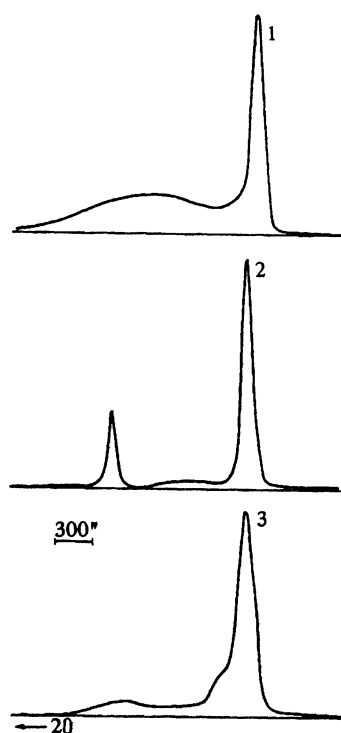


Рис. 3. Диффрактограммы для протонообменного ниобата лития.

1 — до отжига, 2 — после низкотемпературного отжига, 3 — после высокотемпературного отжига.

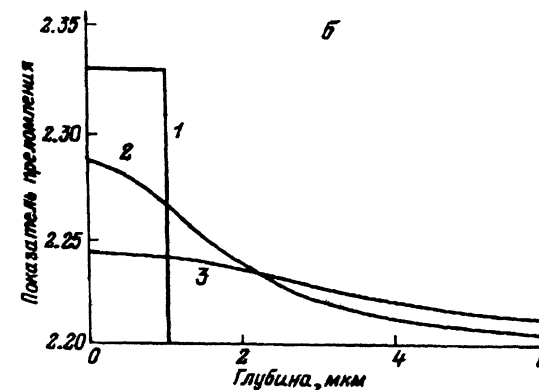
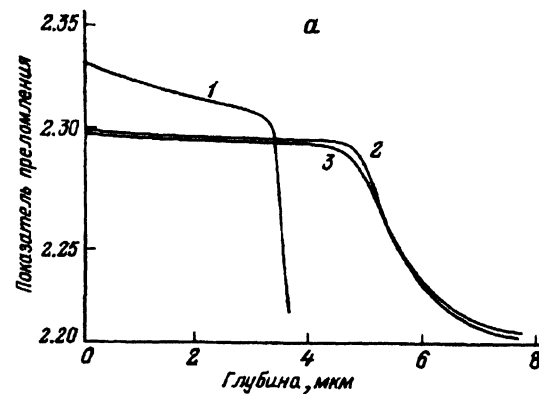
пературном отжиге (при температурах изготовления и выше вплоть до 275 °C) за короткое время и оставалось практически постоянным при увеличении длитель-

ности отжига. Это говорит о том, что после упорядочивания структура переходит в более стабильное состояние, мало подверженное влиянию отжига.

Дифрактометрические исследования отожженных образцов показали, что в процессе отжига широкий боковой максимум (плечо напряжений) слева от основного пика (рис. 3) трансформируется в ярко выраженный узкий боковой максимум, который при высокотемпературном отжиге в свою очередь трансформируется в плечо основного максимума. Это свидетельствует о формировании стабильного слоя с измененным параметром кристаллической решетки и упорядочении его структуры при отжиге. Эти данные хорошо согласуются с данными инфракрасной спектроскопии. При высокотемпературном отжиге слой переходит в градиентную область и рассасывается за счет термической диффузии. Интересным является тот факт, что положение левого плеча в наших экспериментах зависело от условий низкотемпературного отжига. Это говорит о том, что величина деформации и соответственно напряжений различается, но структура сохраняет свой «пленочный» характер. Полученные результаты качественно совпадают с результатами, полученными авторами работы [9].

### Интегрально-оптические измерения

Для определения диффузионных профилей протонобменных структур использовалась интегрально-оптическая методика. При этом методом призмного ввода измерялся спектр эффективных показателей преломления волноводных мод ( $TE$  для X- и Y-среза,  $TM$  для Z-среза ниобата лития), после чего по спектру мод проводилось восстановление профиля показателя преломления структуры [10].



15

Рис. 4. Профили показателя преломления отожженных при 295 (а) и 350°C (б) структур, восстановленные по спектрам эффективных показателей преломления волноводных мод.

1 — до отжига, 2 — после однократного отжига, 3 — после двукратного отжига.

Результаты восстановления профилей изменения показателя преломления по спектрам эффективных показателей преломления волноводных мод для ряда протонообменных структур представлены на рис. 4, а, б. Поскольку дополнительный отжиг стабилизировал структуру и делал ее по достижении критического времени отжига практически нечувствительной ко вторичному нагреву, его измерения проводились на различных образцах (кривые 2, 3 на рис. 4, а). Видно, что при «мягком» отжиге (рис. 4, а) структура стремится сохранить свой ступенчатый характер (это соответствует дополнительному пику на кривых качания рис. 3) и уменьшает высоту «ступеньки», одновременно расширяясь в глубь подложки. При «жестком» высокотемпературном отжиге (рис. 4, б) формируется структура градиентного типа, что соответствует плечу на кривой качания. При увеличении времени отжига структура вначале приобретает профиль, близкий к дополнительной функции ошибок, которая при дальнейшем отжиге переходит в гауссову кривую, типичную для случая диффузии из ограниченного источника. Трансформация ИК спектра поглощения происходит одновременно с формированием резкого плеча на кривой качания. На основании восстановленных по волноводным измерениям профилей показателя преломления можно сделать вывод о том, что при этом происходит увеличение общей площади под кривой  $\Delta n(x)$ , т.е. гидроксильные группы перестраиваются и начинают вносить вклад в изменение показателя преломления — структура приповерхностного слоя упорядочивается.

Максимально достигнутое увеличение площади под кривой  $\Delta n(x)$  составило 40%, отжиг в потоке увлажненного воздуха приводил к еще большему увеличению площади, однако при отжиге подложек, протонный обмен в которые не проводился, в таких же условиях оптический волновод не формировался. Отсюда можно заключить, что в процессе дополнительного отжига имеет место эффузия водорода, которая может быть частично или полностью подавлена при проведении отжига во влажной атмосфере подобно тому, как введение паров окиси лития при формировании титан-диффузионных  $\text{LiNbO}_3$  структур подавляет обратную диффузию окиси лития. Скорее всего, существование ОН-групп, не дающих вклада в изменение показателя преломления, возможно лишь в структуре, которая характеризуется достаточным количеством гидроксильных групп, дающих вклад в  $\Delta n$ . Далее, по мере уменьшения их концентрации при отжиге происходит переход групп ОН в состояние, характеризующееся направлением ОН-связей вдоль оси X кристалла. Сильное влияние обратной диффузии из подложек ранее затрудняло интерпретацию процессов, протекающих при отжиге.

Таким образом, в результате проведенных исследований предложена интерпретация процессов, протекающих при постдиффузионном отжиге протонообменных структур на основе ниобата лития.

### Список литературы

- [1] *Shah M.L.* // Appl. Phys. Lett. 1975. Vol. 26. N 9. P. 652–653.
- [2] *Wong K.K.* // Proc. SPIE. 1988. Vol. 933. P. 13–22.
- [3] *A. Yi-Yan* // Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 42. N 9. P. 633–634.
- [4] *Minakata M., Kumagai K., Kawakami S.* // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 49. N 16. P. 992–994.
- [5] *Arvidsson G., Laurell F., Jaskorzynska B. et al.* // Proc. of Topical Meet. on Nonlinear Guidedwave Phenomena. Physics and Applications. Houston (Texas), 1989. P. 1–4.
- [6] *Herrington J.R., Dischler B., Rauber A. et al.* // Sol.-St. Commun. 1973. Vol. 12. N 4. P. 351–357.
- [7] *Kovacs L., Szalay V., Capeletti R.* // Sci. St. Commun. 1984. Vol. 52. N 12. P. 1029–1034.
- [8] *Arvidsson G., Lipovskii A.A.* // J. Opt. Commun. 1987. Vol. 8. N 1. P. 12–18.
- [9] *Коркишко Ю.Н., Ганьшин В.А.* // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 4. С. 692–700.
- [10] *White J.M., Heidrich P.F.* // Appl. Opt. 1976. Vol. 15. N 1. P. 151–155.