

# Эффект старения протонообменных оптических волноводов на основе кристаллов ниобата лития

© А.В. Жундриков, В.И. Кичигин, И.С. Азанова, Д.И. Шевцов, И.В. Петухов

Пермский государственный университет,  
Пермь, Россия

E-mail: urbanistan@yandex.ru

Оптические характеристики планарных волноводов, получаемых в ходе протонного обмена на кристаллах ниобата лития в различных кислотах (без добавок и с добавками), нестабильны во времени (эффект „старения“). Исследовались эффекты старения оптических  $\text{LiNbO}_3$  волноводов при комнатной и повышенной (50, 60 или  $70^\circ\text{C}$ ) температурах. Во всех случаях у полученных в различных средах волноводов отслеживались изменения показателя преломления волноводного слоя во времени: при комнатной температуре — в течение двух-трех лет, при повышенной температуре — в течение нескольких недель. В ходе экспериментов были найдены зависимости оптических характеристик волноводов от природы источника протонов и условий старения.

PACS: 42.70.Mr, 42.82.Et, 78.20.-e

## 1. Введение

Кристаллы ниобата лития широко применяются в производстве интегрально-оптических устройств. На поверхности этих кристаллов создаются волноводные слои, позволяющие проводить световые сигналы и осуществлять различные манипуляции над ними. Сравнительно простой способ создания таких волноводных слоев — протонный обмен (ПО) [1], представляющий собой ионообменную реакцию между кристаллом ниобата лития и расплавом кислоты (бензойной, янтарной, стеариновой и др.). В ходе реакции ионы лития кристалла частично замещаются на протоны кислоты [1,2]. Показатель преломления получаемых после ПО слоев отличается от показателя преломления в объеме кристалла, что и является причиной распространения волн в слое.

Уже в ранних работах по ПО-волноводам в кристаллах ниобата лития [3] сообщалось, что показатель преломления  $n_e$  ПО-слоев нестабилен во времени (эффект старения волноводов). Изменение  $\Delta n_e(0)$  коррелирует с концентрацией водорода, замещившего литий в решетке ниобата лития [4]. Причина эффекта старения, как полагают, заключается в существующей даже при комнатной температуре подвижности протонов в решетке кристалла.

Нами были изучены изменения показателя преломления на протяжении длительного времени, зависимость этого параметра от условий протонного обмена, температуры среды старения; впервые изучена стабильность волноводов, полученных в производных бензойной кислоты и в бензойной кислоте с добавками бензоатов различных металлов [5].

## 2. Методика эксперимента

В качестве опытных образцов брали пластинки кристаллов ниобата лития ( $X$ -срез) конгруэнтного состава. Они подвергались ПО при различных температурах.

1)  $T = 175^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  h в расплаве: а) бензойной кислоты; б) бензойной кислоты с 2 mol.% бензоата магния; в) бензойной кислоты с 2 mol.% бензоата натрия.

2)  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  h в расплаве: а) бензойной кислоты; б) бензойной кислоты с 2 mol.% бензоата магния; в) бензойной кислоты с 2 mol.% бензоата натрия; г) триметилбензойной кислоты; е) метабромбензойной кислоты.

3)  $T = 225^\circ\text{C}$ ,  $t = 1$  h в расплаве: а) янтарной кислоты; б) янтарной кислоты с 1 mol.% сукцината магния; в) янтарной кислоты с 1 mol.% сукцината натрия.

Для всех полученных ПО-образцов ниобата лития, хранившихся при комнатной температуре ( $21^\circ\text{C}$ ), в течение двух-трех лет периодически определяли профили изменения показателя преломления (ПП)  $\Delta n_e(x)$  по глубине волновода. Часть образцов серии 1а была подвергнута ускоренному старению — сразу же после ПО их термостатировали при температур старения  $T_{\text{age}} = 50, 60$  или  $70^\circ\text{C}$  суммарно в течение 200–700 h, периодически извлекая их из термостата для измерения ПП.

Для определения изменения показателя преломления  $\Delta n_e(x)$  использовали метод модовой спектроскопии. С помощью метода призмного ввода измеряли эффективные ПП волноводных мод на длине волны  $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$ . Профиль необыкновенного показателя преломления  $\Delta n_e(x)$  по глубине волноводного слоя восстанавливали с помощью обратного ВКВ-метода [6].

## 3. Результаты и обсуждение

Данные для образцов, хранившихся при комнатной температуре, сведены в табл. 1. Изучение полученных профилей ПП волноводов (пример профиля ПП приведен на рис. 1) и анализ таблицы позволили прийти к следующим выводам.

1) С течением времени происходит уменьшение изменения показателя преломления  $\Delta n_e(0)$  у поверх-

Таблица 1. Зависимость  $\Delta n_e(0)$  для образцов серий 1–3 от времени  $t$ 

Образец	$t$ , мес.						
	0	6	12	18	24	30	36
1a	0.1165	0.1162	0.1163	0.1162	–	–	–
1b	0.1127	0.1109 <sup>9</sup>	0.1098	0.1096	0.1096	0.1092	0.1092
1c	0.1146	0.1133 <sup>9</sup>	0.1127	0.1128	0.1130	0.1121	0.1123
2a	0.1162	0.1155 <sup>7</sup>	–	0.1147 <sup>17</sup>	0.1148 <sup>25</sup>	–	–
2b	0.1155	0.1133	0.1121 <sup>15</sup>	0.1134 <sup>19</sup>	0.1127	–	–
2c	0.1136	0.1112	0.1118	–	0.1116 <sup>26</sup>	–	–
2d	0.1059	0.1048 <sup>6,5</sup>	0.1042 <sup>14</sup>	0.1035 <sup>20</sup>	–	–	–
2e	0.1155	0.1146 <sup>7</sup>	0.1121	0.1122 <sup>20</sup>	0.1120	–	–
3a	0.1190	0.1178	0.1175	0.1178	–	–	–
3b	0.1175	0.1168	–	0.1169 <sup>20</sup>	–	–	–
3c	0.1177	–	0.1163	0.1164 <sup>19</sup>	–	–	–

Примечание. Надстрочный индекс показывает количество месяцев после ПО в случаях, когда оно отличалось от обозначенного в заголовке столбца.

ности кристалла, причем величина  $\delta\Delta n_e(0)$  у большинства образцов колеблется в пределах 0.001–0.003 ( $1-3\%\Delta n_e(0)$ ).

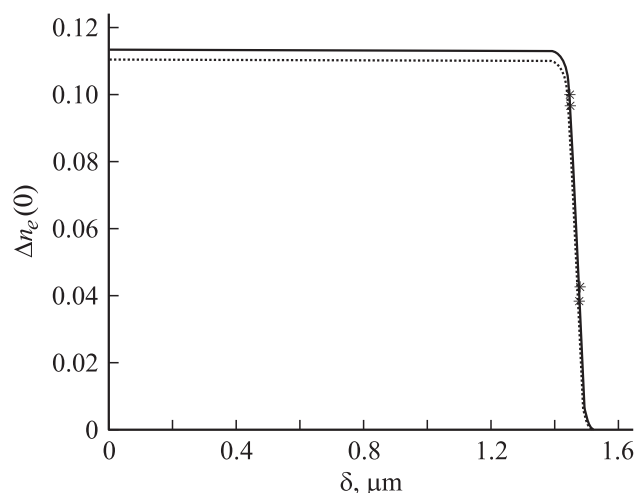


Рис. 1. Профили показателя преломления волноводного слоя, полученного в бензойной кислоте с добавкой 2 mol.% бензоата натрия (ПО, 175°C, 4 h), сразу после ПО (сплошная линия) и спустя год после него (пунктирная линия).

2) Наиболее заметное изменение ПП происходит в период до 6 месяцев, а к 20–30 месяцам ПП для большинства образцов стабилизируется (рис. 2).

3) ПП волноводных слоев, полученных в ПО-средах с добавками металлов (серии 1b, c и 2b, c), менее стабильны, чем у слоев, полученных в чистой кислоте (серии 1a и 2a).

4) Величина  $\Delta n_e(0)$  для ПО-слоев, полученных в производных бензойной кислоты (серии 2d, e) меняется сильнее, чем у ПО-слоев, полученных в чистой бензойной кислоте.

5) Волноводные слои, полученные в янтарной кислоте (серия 3), с добавками и без добавок, характеризуются меньшими, чем в случаях бензойной кислоты с добавками, колебаниями ПП (0.001).

Модовая спектроскопия образцов в условиях ускоренного старения позволила получить результаты, сведенные в табл. 2. Из таблицы следует, что: 1)  $\Delta n_e(0)$  волноводных слоев, полученных в бензойной кислоте, при ускоренном старении изменяется в большей степени, чем при комнатной температуре; 2) при повышенной температуре  $\Delta n_e(0)$  уменьшается на заметные величины 0.001–0.002 в десятки раз быстрее, чем при обычной температуре, а скорость уменьшения  $\Delta n_e(0)$  закономерно увеличивается при повышении температуры.

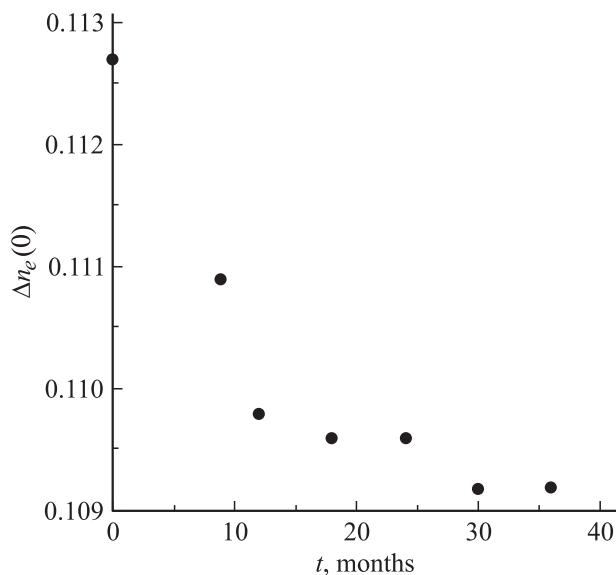


Рис. 2. Зависимость изменения показателя преломления волноводного слоя, полученного в бензойной кислоте с добавкой 2 mol.% бензоата магния (ПО, 175°C, 4 h), от времени.

**Таблица 2.** Зависимость  $\Delta n_e(0)$  для образцов серии 1а от времени  $t$  и температуры  $T_{\text{age}}$  ускоренного старения

$T_{\text{age}}, ^\circ\text{C}$	$t, \text{h}$	$\Delta n_e(0)$
50	0	0.1084
	194	0.1078
	364	0.1074
	534	0.1067
	700	0.1067
60	0	0.1160
	24	0.1147
	52	0.1150
	100	0.1146
	150	0.1141
	200	0.1143
70	0	0.1114
	50	0.1099
	125	0.1103
	152	0.1097
	180	0.1097

Причиной оптической нестабильности, как уже упоминалось, можно считать заметную подвижность протонов в кристаллической решетке ниобата лития. Возможно, что сразу же после протонного обмена они занимают в решетке не характерные для себя места и затем медленно диффундируют в равновесные положения, стремясь к упорядочению протонной подсистемы. Диффузионное перераспределение протонов косвенно подтверждается тем, что изменение ПП происходит, как и многие процессы релаксации, по экспоненциальному закону и сильно зависит от температуры. Также причиной изменения  $\Delta n_e(0)$  волноводного слоя, возможно, является протекающий обмен веществом между поверхностью кристалла ниобата лития и окружающей средой, в котором также принимают участие протоны. О влиянии на стабильность ПП тонкого поверхностного слоя говорит тот факт, что ПП волноводных слоев, полученных при ПО в бензойной кислоте с добавками солей Na и Mg, менее стабильны, чем у слоев, полученных в чистой кислоте (табл. 1). Ранее нами были получены данные [5] о малой глубине проникновения ионов натрия и магния в поверхностный слой ниобата лития в процессе ПО.

Более заметное изменение показателя преломления при ускоренном старении волноводов, полученных в чистой бензойной кислоте, возможно, связано с тем, что при повышенных температурах протонная подсистема для достижения стабильности испытывает более радикальную перестройку.

## 4. Заключение

Таким образом, оптическая стабильность волноводных слоев кристаллов ниобата лития зависит от температурных условий и среды, в которой проводится ПО, а также от температурного режима старения. Повышенные температуры протонирования, равно как и присутствие добавок в протонообменных средах, формируют менее стабильные волноводы. Переход волноводов из нестабильного состояния в стабильное предположительно связан с перераспределением протонов, внедренных в решетку ниобата лития.

## Список литературы

- [1] J. Jackel, C.E. Rice, J.J. Veselka. Appl. Phys. Lett. **41**, 7, 607 (1982).
- [2] F. Laurell, J. Webjorn, G. Arvidsson, J.J. Holmberg. Lightwave Technol. **10**, 11, 1606 (1992).
- [3] Y. Yi-Yan. Appl. Phys. Lett. **42**, 8, 633 (1983).
- [4] S.T. Vohra, A.R. Mickelson, S.E. Asher. J. Appl. Phys. **66**, 11, 5161 (1989).
- [5] А.Б. Волынцев, А.В. Жундирков, В.И. Кичигин, И.В. Петухов, И.Ф. Тайсин. Вестн. Перм. ун-та. Физика **1(6)**, 92 (2007).
- [6] Е.А. Колосовский, Д.В. Петров, А.В. Царев. Квантовая электрон. **8**, 12, 2557 (1981).