

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТИРЕ СВЕТОВОДОВ
В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

В. А. Ганьшин, Ю. Н. Коркишко, В. З. Петрова

Показана возможность формирования ТИРЕ световодов высокого оптического качества на пластинах $У$ -среза ниобата лития путем обработки $Ti : LiNbO_3$ структур в расплаве $KHSO_4$. Проведены комплексные волноводно-оптические, спектральные и структурные исследования формируемых ТИРЕ световодов. Исследовано влияние деформаций кристаллической структуры на приращение показателей преломления и оптические свойства световодов. Установлено, что чрезмерное насыщение поверхностной области ниобата лития протонами приводит к тому, что параметры ТИРЕ световодов деградируют со временем. Отжиг структур или обработка их в расплаве $LiNO_3$ приводит к уменьшению локальной концентрации протонов в световодной области, что существенно увеличивает термическую стабильность параметров ТИРЕ структур. Исследованы некоторые особенности формирования ТИРЕ световодов.

В последнее время в литературе появились сообщения о разработке и успешном применении комбинированного способа изготовления световодов в подложках кристаллов ниобата лития, так называемом ТИРЕ процессе [1]. Он заключается в протообменном легировании предварительно сформированных путем термической диффузии из пленок $Ti : LiNbO_3$ структур. В качестве легирующих расплавов использовались бензойная кислота и ее смеси с бензоатом лития [1, 2]. Благодаря комплексу ценных свойств ТИРЕ световодов на их основе возможно формирование таких высокоэффективных интегрально-оптических элементов, как планарная линза [3, 4], поляризатор [5], акустооптический модулятор [2] и элементы, основанные на генерации второй гармоники [6].

Однако протообменное легирование в расплаве бензойной кислоты или смесей на ее основе требует проведения процессов в запаянных, откачанных ампулах для предотвращения возгонки и разложения расплава [7]. Естественно, что это значительно затрудняет процесс формирования ТИРЕ световодов.

В данной работе ТИРЕ структуры изготавливались в расплаве $KHSO_4$. Этот расплав представляет собой прозрачную, устойчивую на воздухе жидкость, и поэтому в отличие от бензойной кислоты процессы легирования можно проводить в открытых тиглях на воздухе.

Расплав $KHSO_4$, очевидно, имеет большую кислотность по сравнению с бензойной кислотой, так как при обработке в нем пластин X - и $У$ -срезов $LiNbO_3$ происходит деструкция их поверхности. При этом характер деструкции пластин $У$ -среза аналогичен деструкции поверхности в расплаве бензойной кислоты [8]. Однако на пластинах $У$ -среза кристаллов, предварительно легированных титаном, удается сформировать световоды высокого оптического качества.

Процесс изготовления ТИРЕ световодов в расплаве $KHSO_4$ отличается от аналогичного процесса в расплаве бензойной кислоты и ее смесей с бензоатом лития. Поэтому целью данной работы является исследование процесса формирования ТИРЕ световодов на пластинах $У$ -среза ниобата лития в расплаве $KHSO_4$.

Профили показателя преломления (ППП) в световодах восстанавливались по данным измеренных методом призмного ввода эффективных показателей преломления (ПП) волноводных мод ($\lambda = 633$ нм) и восстанавливались методом

кусочно-линейной аппроксимации в ВКБ приближении. Так как, строго говоря, метод ВКБ применим лишь в случае плавного изменения ПП по толщине, а протонообменные световоды характеризуются ступенчатыми ППП, то одновременно контролировались ПП и толщина световодов в пленочном приближении для различных пар мод.

Исследование профилей деформаций в ТИРЕ структурах осуществлялось путем анализа кривых качания, снятых на дифрактометре ДРОН-0.5 (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$), монохроматор Si (333). Контроль фазообразования в легированных слоях осуществлялся путем рентгенофазового анализа на дифрактометре D-2 «Rigaku Denki» (излучение CuK_{α}).

Для исследования степени насыщенности легированных слоев протонами применялась ИК спектроскопия напросвет (спектрофотометр «Specord 75 IR»).

В качестве исходных образцов использовались $\text{Ti} : \text{LiNbO}_3$ световоды, полученные путем диффузии из пленок титана толщиной 300 \AA при $T=980 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Такие световоды поддерживали распространение в X-направлении 2 TE и 1 TM моды с коэффициентом затухания $\alpha < 1 \text{ дБ/см}$.

Известно, что процесс диффузии титана характеризуется гауссовым распределением концентрации титана, показателя преломления и деформаций кристаллической структуры. По эффективным ПП TE мод были определены ПП необыкновенного (e) луча на поверхности световода $n_e=2.2334$ и параметр $D=2.1 \text{ мкм}$ в соотношении

$$n_e(y) = (n_e - n_e^*) \exp(-(y/D)^2) + n_e^*,$$

где n_e^* — ПП e-луча чистого ниобата лития.

Знание D позволило определить ПП обыкновенного (o) луча на поверхности пластины из эффективного ПП TM моды в предположении, что ППП o-луча описывается той же функцией, что и ПП e-луча. Рассчитанные значения составляет $n_o=2.3076$.

Была рассчитана теоретическая кривая качания в предположении, что деформации параметра решетки a описываются соотношением

$$\varepsilon_y(y) = \varepsilon_0 \exp(-(y/2.1)^2)$$

аналогично тому, как это сделано авторами [9]. Здесь ε_0 — деформации на поверхности кристалла. Расчет показал, что теоретическая кривая качания очень близка к экспериментально наблюдаемой. Это указывает на то, что профили ПП и деформаций описываются идентичными функциями.

В расплаве KHSO_4 удастся сформировать световоды высокого оптического качества только в том случае, когда их толщина меньше некоторой критической величины. При превышении ее происходит деструкция поверхности пластин. Ее характер полностью идентичен деструкции поверхности пластин нелегированного У-среза LiNbO_3 при обработке его в расплавах бензойной кислоты или KHSO_4 . На рис. 1 показаны зависимости толщины световодов от времени их формирования при $T=275$ (1), 260 (2) и $245 \text{ }^\circ\text{C}$ (3). Штриховкой отмечена область, соответствующая деструкции поверхности пластин.

Авторы [8] на основании рентгеновских исследований показали, что причиной деструкции поверхности пластин У-среза ниобата лития при обработке их в расплаве бензойной кислоты являются большие растягивающие напряжения в поверхностном слое кристаллов, возникающие за счет высокой концентрации протонов в нем. Очевидно, что деструкция поверхности ТИРЕ структур в расплаве KHSO_4 вызвана этими же причинами, когда фронт протонообменной диф-

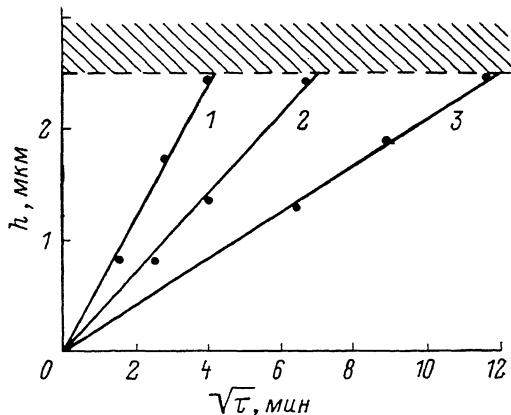


Рис. 1. Зависимости толщины ТИРЕ световодов от времени их формирования.

фузии продвигается в область, практически не легированный титаном, где большие растягивающие напряжения уже не могут быть частично скомпенсированы сжимающими напряжениями, вызываемыми диффузией титана. Действительно, исследование кривых качания от плоскостей (ОЗО) ТИРЕ структур, подверженных деструкции поверхности, показало наличие больших деформаций кристаллической решетки ($\epsilon_y = \Delta a/a$ достигает 1.5 %), примерно аналогичных тем, которые возникают при деструкции поверхности У-среза LiNbO_3 в расплаве бензойной кислоты [8].

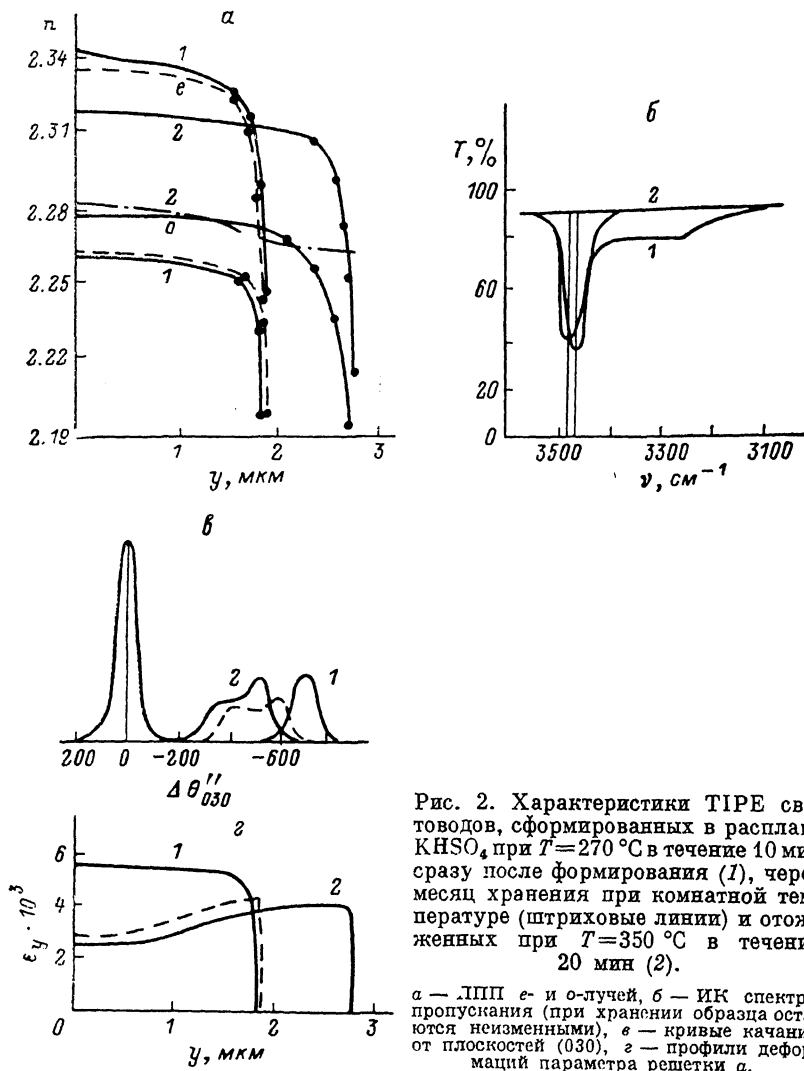


Рис. 2. Характеристики ТИРЕ световодов, сформированных в расплаве KHSO_4 при $T=270^\circ\text{C}$ в течение 10 мин сразу после формирования (1), через месяц хранения при комнатной температуре (штриховые линии) и отожженных при $T=350^\circ\text{C}$ в течение 20 мин (2).

a — ЛПП e - и o -лучей, b — ИК спектры пропускания (при хранении образца остаются неизменными), ϵ — кривые качания от плоскостей (ОЗО), δ — профили деформаций параметра решетки a .

На рис. 2, a представлены ЛПП e - и o -лучей в ТИРЕ световоде сразу после его формирования в расплаве KHSO_4 при $T=270^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Отметим, что ЛПП o -луча построен по данным эффективных ЛП так называемых «фазовых» TM мод, возникающих за счет формирования на фронте диффузии тонкого слоя моноклинного LiNbO_3 [10]. Рентгенофазовый анализ показал, что эта фаза в ТИРЕ световодах формируется также, как и в $\text{H} : \text{LiNbO}_3$, т. е. $(404) \text{LiNbO}_3 // (030) \text{LiNbO}_3$. Оптические свойства полученного ТИРЕ световода отличаются от свойств аналогичных структур, формируемых в расплавах на основе бензойной кислоты. Во-первых, в нашем случае не наблюдается волноводного распространения TM моды с низким затуханием оптического сигнала и, во-вторых, приращение ЛП e -луча на поверхности $\Delta n_e = 0.13$ (в ТИРЕ структурах, сформированных в расплаве бензойной кислоты, это приращение не превышает 0.11 [1]).

На рис. 2, b представлен ИК спектр пропускания этой ТИРЕ структуры.

Видно, что вместе с поглощением при $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ наблюдается и заметное поглощение в широком интервале $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$, которое в отличие от пика при 3500 см^{-1} не зависит от поляризации падающего ИК излучения. Авторы [7] связывают такое поглощение $\text{H} : \text{LiNbO}_3$ структурами с формированием вблизи поверхности кристалла некоторой второй фазы.

Рентгенофазовый анализ не обнаружил формирования в ТИРЕ структурах никаких новых фаз, кроме ранее известных в $\text{H} : \text{LiNbO}_3$ ($\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ со структурой метаниобата лития и LiNb_3O_8 на фронте диффузии).

Наиболее вероятно, что поглощение при $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ вызвано формированием в поверхностной области кристалла фаз типа β и γ , имеющих структуру ниобата лития [11]. По-видимому, концентрация протонов в них столь высока, что формируются не только связи $-\text{O}-\text{H}$, но также и связи типа $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, которые и поглощают в достаточно широком интервале длин волн.

Последовательная механическая полировка поверхности ТИРЕ световода и снятие ИК спектров пропускания показали, что исчезновению поглощения в диапазоне $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ соответствует уменьшение поглощения при $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$, вызванное протонным обменом, в два раза. Следовательно, фазы с высокой концентрацией протонов формируются не во всем объеме световодного слоя, а вблизи его поверхности.

На рис. 2, в представлена кривая качания от плоскости (ОЗО) ТИРЕ структуры. Ее форма однозначно указывает на ступенчатый характер профиля деформаций в световоде (рис. 2, г).

Чрезмерное насыщение поверхностной области кристалла протонами приводит к тому, что параметры ТИРЕ структур деградируют со временем. Характер изменения эффективных ПП от времени хранения при комнатной температуре в целом аналогичен соответствующим зависимостям для $\text{H} : \text{LiNbO}_3$ световодов, полученных на пластинах X- и Z-срезов кристаллов в расплаве бензойной кислоты [7, 12]. Очевидно, что и причины деградации ТИРЕ структур, сформированных в расплаве KHSO_4 , те же, что и у указанных $\text{H} : \text{LiNbO}_3$ световодов. Это прежде всего высокий коэффициент диффузии протонов даже при комнатной температуре и процессы, вызванные фазовыми превращениями в структурах. Возможность таких фазовых превращений показана авторами [11], исследовавшими процесс протонного обмена в поликристаллическом LiNbO_3 . Однако результатами этой работы следует пользоваться с достаточной осторожностью, так как вполне возможно, что процессы, протекающие при легировании поликристаллов, отличаются от соответствующих процессов в монокристаллических слоях.

На рис. 2 штриховыми линиями представлены характеристики ранее описанного ТИРЕ световода через месяц после его формирования (образец хранился при комнатной температуре). ПП е-луча на поверхности пластины несколько уменьшился, однако по-прежнему не наблюдается распространения TM мод с низким затуханием. При этом глубина световода практически не изменяется. Форма диффузионного пика на кривой качания от плоскости (ОЗО) целиком повторяет кривую качания исходного $\text{Ti} : \text{LiNbO}_3$ световода. Это указывает на то, что профиль деформаций в такой структуре имеет форму, представленную на рис. 2, г (штриховая кривая). Он получается путем вычитания из ступенчатого профиля, соответствующего $\text{H} : \text{LiNbO}_3$ световоду [10], профиля деформаций $\text{Ti} : \text{LiNbO}_3$, описываемого функцией Гаусса.

Известно, что зависимости между ППП и профилем деформаций в $\text{Ti} : \text{LiNbO}_3$ и $\text{H} : \text{LiNbO}_3$ структурах, полученных в расплавах $\text{ZnCl}_2\text{--KCl}$, линейные [9, 10]. Однако для исследуемой ТИРЕ структуры такого сказать нельзя. Действительно, если бы изменения ПП, вносимые протонами и титаном, складывались линейно, то в таком ТИРЕ световоде возбуждалась бы TM мода с низким затуханием. Однако в данном образце возбуждаются лишь «фазовые» TM моды.

Очевидно, что нелинейность между ППП и профилем деформаций вызвана тем же, что и поглощение в диапазоне $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$, а именно формированием обогащенных протонами фаз β и γ . Так как в течение месяца хранения глубина световодов не меняется, то, очевидно, «старение» ТИРЕ структур вызвано фазовыми превращениями в них (вероятно, процессами $\beta \rightarrow \gamma$ [11]) или перестройкой положения протонов в кристаллической структуре.

Исследования показали, что существенно повысить термическую стабильность ТИРЕ световодов можно путем их отжига. На рис. 2 (образец 2) представлены характеристики ТИРЕ световода, изготовленного в условиях, аналогичных предыдущим, и отожженного при $T=350^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Видно, что ППП e - и o -лучей существенно трансформируются, при этом площадь под кривой $\Delta n_e(y)$ увеличилась на 25%. Отметим, однако, что форма ППП продолжает оставаться ступенчатой. Коэффициент затухания оптического сигнала в световоде для всех TE мод $\alpha < 1$ дБ/см.

Спектр пропускания показывает отсутствие поглощения в диапазоне 3200—3400 cm^{-1} (рис. 2, б). Форма кривой качания указывает на то, что профили деформаций, вносимые протонами и титаном, складываются линейно (рис. 2, а).

В данном световоде возбуждается TM мода с низким затуханием ($\alpha \approx 1$ дБ/см). Это указывает на аддитивность изменений ПП, вызываемых диффузией протонов и титана. На рис. 2, а штрихпунктирной линией показан ППП o -луча в предположении, что он описывается функцией Гаусса. Подложкой для такой TM моды является область $H: \text{LiNbO}_3$ с $n_0^2 = 2.26$.

Исследования показали, что профили ПП и деформаций в такой отожженной ТИРЕ структуре не меняются в течение полугода хранения при комнатной температуре и в течение 250 ч при $T=200^\circ\text{C}$.

Таким образом, ясно, что при отжиге концентрация протонов в поверхностном слое кристаллов уменьшается. Это приводит к тому, что обогащенная протонами вторая фаза полностью исчезает. Вместе с тем уменьшение локальной

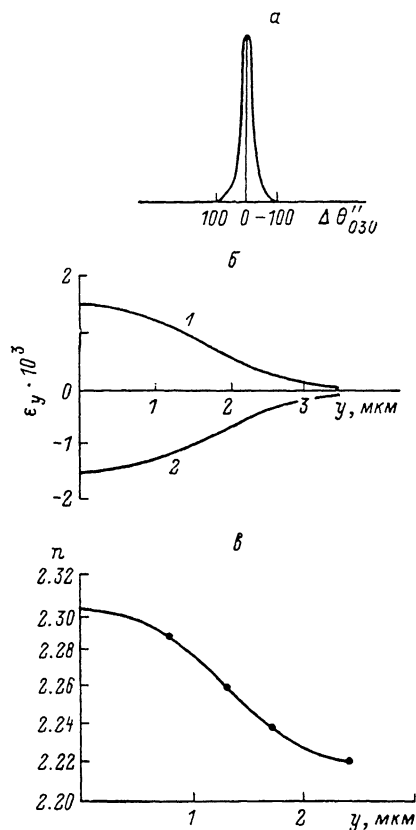


Рис. 3. Характеристики ТИРЕ световода, сформированного в расплаве KHSO_4 при $T=270^\circ\text{C}$, $\tau=1$ мин и затем отожженного при $T=350^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

а — кривая качания от плоскости (030); б — профили деформаций, вызванные диффузией протонов (1) и титана (2); в — ППП e -луча.

концентрации протонов приводит к существенному снижению их коэффициента диффузии [7, 10, 13]. Все это приводит к тому, что отожженные ТИРЕ световоды обладают высокой термической стабильностью.

Показана и другая возможность повышения термостабильности ТИРЕ структур, сформированных в расплаве KHSO_4 . Она заключается в обработке световодов в расплаве LiNO_3 . При этом на поверхности кристалла протекает $\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$ обмен и концентрация протонов в поверхностной области кристалла уменьшается. Это приводит к некоторому снижению ПП e -луча на поверхности световода и к возбуждению TM моды с низким затуханием. В ТИРЕ световоде, обработанном в расплаве при $T=320^\circ\text{C}$ в течение 10 мин, не наблюдается поглощения —O—H связей в диапазоне 3200—3400 cm^{-1} . Отметим, что этот образец характеризуется профилем деформаций, идентичным показанному штрихом на рис. 2, г. Следовательно, как и в случае отожженных ТИРЕ структур, такие световоды, обработанные в расплаве LiNO_3 , характеризуются аддитивностью профилей ПП и деформаций, вносимых протонами и титаном в отдельности. Отличие состоит в том, что при такой обработке не происходит увеличения глубины световода.

В течение полугода хранения при комнатной температуре профили ПП и деформаций в ТИРЕ световоде, обработанном в расплаве LiNO_3 при условиях,

обеспечивающих волноводное распространение TM моды с низким затуханием и исчезновение поглощения в диапазоне $3200-3400 \text{ см}^{-1}$, остаются без изменения.

Отметим, что TM мода с низким затуханием возбуждается только в случае, если глубина световода больше, чем координата поворотной точки TM моды в исходных $Ti : LiNbO_3$ световодах (в наших образцах $y_m \approx 1.5 \text{ мкм}$). Исследования отожженных и обработанных в расплаве $LiNO_3$ ТИРЕ световодов, имеющих меньшую глубину, показали, что такие TM моды в них не возбуждаются. В остальном все свойства таких «мелких» световодов идентичны «глубоким».

В заключение остановимся на одной интересной особенности формирования ТИРЕ световодов. Кратковременная обработка в расплаве $KHSO_4 Ti : LiNbO_3$ структур и последующий отжиг их приводит к формированию световода, в котором поверхностные деформации кристаллической структуры, вызванные диффузией примесей, отсутствуют. На это указывает форма кривой качания, снятой от плоскости (ОЗО) (рис. 3, а). Отсутствие деформаций, очевидно, связано с тем, что соответствующие профили в $Ti : LiNbO_3$ [9] и отожженных $H : LiNbO_3$ [10] световодах описываются функциями Гаусса, однако имеют противоположные знаки (рис. 3, б; здесь профиль 2 построен на основе анализа кривой качания от плоскости (ОЗО) исходного $Ti : LiNbO_3$ световода). Так как эти профили аддитивны, то результирующие деформации равны нулю. Однако приращение ПП в такой ТИРЕ структуре ненулевое. ППП в ней описывается функцией, близкой к функции Гаусса (рис. 3, в). Вероятно, такой профиль формируется за счет сложения изменений ПП, вносимых протонами и титаном в отдельности.

Таким образом, проведенные комплексные исследования позволили разделить тонкие физико-химические процессы при формировании ТИРЕ световодов в кристаллах ниобата лития и выяснить важные практические особенности их формирования.

Литература

- [1] *De Micheli M., Botineau J., Sibillot P. et al. Opt. Commun.*, 1982, v. 42, N 2, p. 101—103.
- [2] *Miyawaki M., Ogura Sh. Appl. Phys. Lett.*, 1985, v. 47, N 9, p. 918—920.
- [3] *Zang D. Y. Opt. Commun.*, 1983, v. 47, N 4, p. 248—250.
- [4] *Zang D. Y., Tsai C. S. Appl. Phys. Lett.*, 1985, v. 46, N 8, p. 703—705.
- [5] *Findakly T., Chen B. Elektroniks Lett.*, 1984, v. 20, N 3, p. 128—129.
- [6] *De Micheli M. J. Opt. Commun.*, 1983, v. 4, N 1, p. 25—31.
- [7] *Jackel J. L., Rice C. E. Proc. SPIE*, 1984, v. 460, p. 43—48.
- [8] *Compari A., Ferrari C., Mazzi G. et al. J. Appl. Phys.*, 1985, v. 58, N 12, p. 4521—4524.
- [9] *Sugii K., Fukuma M., Iwasaki H. J. Mat. Science*, 1978, v. 13, p. 523—533.
- [10] *Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. ЖТФ*, 1985, т. 55, № 11, с. 2224—2227.
- [11] *Rice C. E., Jackel J. L. Mat. Res. Bull.*, 1984, v. 19, N 5, p. 591—597.
- [12] *Yi-Yan A. Appl. Phys. Lett.*, 1983, v. 42, N 8, p. 633—635.
- [13] *Rice C. E., Jackel J. L., Brown W. L. J. Appl. Phys.*, 1985, v. 57, N 9, p. 4437—4440.

Московский институт
электронной техники

Поступило в Редакцию
11 апреля 1986 г.