

06:07

©1994 г.

## ОБРАТНЫЙ ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В КРИСТАЛЛАХ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

*Ю.Н.Коркишко, В.А.Федоров*

Рассматривается новый метод изготовления планарных и заглубленных световодов в кристаллах  $\text{LiTaO}_3$  — обратный протонный обмен  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}^+$  в расплаве  $\text{LiNO}_3$  при температурах 280–340° С. В результате обратного протонного обмена формируются поверхностные планарные световоды, поддерживающие распространение мод необыкновенного луча и заглубленные световоды для мод обыкновенного луча. Впервые измерено изменение показателя преломления обыкновенного луча в протонообменных световодах в  $\text{LiTaO}_3$ :  $\Delta n_o = -0.034$  при  $\Delta n_e = 0.026$ . Определены диффузионная константа  $D_0$  и энергия активации  $Q$  процесса обратного протонного обмена, составляющие  $2.95 \cdot 10^7$  мкм<sup>2</sup>/ч и 97.66 кДж/моль соответственно.

### Введение

Световоды в танталате лития, изготовленные методом протонного обмена [1–3], находят широкое применение в современной интегральной оптике. Они характеризуются низкими оптическими потерями, малой деградацией электрооптических коэффициентов и высокой стойкостью к оптическому пробую. Улучшение качества структур достигается путем их отжига [4]. Однако профиль показателя преломления в таких отоженных световодах является асимметричным, что затрудняет согласование полей волноводных мод в планарном и волоконном световодах при их стыковке. Очевидно, что формирование световодов с симметричным профилем показателя преломления позволит уменьшить оптические потери на стыке.

Ранее мы сообщали о возможности протекания обратного протонного обмена в кристаллах ниобата лития в расплаве нитрата лития [5,6]. Позднее близкие результаты были получены авторами работы [7], использовавшими расплав  $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ .

В данной работе показана возможность протекания обратного протонного обмена в кристаллах танталата лития для изготовления планарных поверхностных и заглубленных световодов, проведены исследования получаемых структур и параметров процесса.

Профили показателей преломления по глубине определялись по спектрам эффективных показателей преломления волноводных мод по длине волны  $\lambda = 633$  нм, используя алгоритмы, предложенные в работах [8,9]. Для непосредственного измерения изменения показателя преломления обыкновенного луча (*o*-луча) в исходных  $\text{H:LiTaO}_3$  световодах измерялись эффективные показатели преломления ( $n_m$ ) вытекающих мод соответствующей поляризации [10,11]. Так как такие структуры характеризуются практически ступенчатыми профилями показателя преломления, то может быть применено простое интерферрометрическое соотношение [11]. Измеряя  $n_m$  вытекающих мод и построив зависимость  $n_m^2$  от квадрата номера моды  $m^2$

$$n_m^2 = n_0^2 - (\lambda/2h)^2 m^2, \quad (1)$$

легко определяются значения показателя преломления  $n_0$  и толщина слоя  $h$ .

Концентрация протонов на поверхности структур оценивалась методом вторично-ионной масс-спектрометрии (IMS-3F).

Деформации в  $\text{H:LiTaO}_3$  и структурах обратного протонного обмена определялись путем анализа кривых качания от различных плоскостей: (00.12), (118), (108), (018) и {11.12}. Для этого использовался оригинальный метод, изложенный в нашей работе [12]. КК записывались на двухкристальном дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ , монохроматор Si (333)).

### Изготовление образцов и их исследование

В экспериментах использовались пластины *Z*-среза  $\text{LiTaO}_3$  ( $n_e = 2.181$ ,  $n_o = 2.177$ ). В качестве расплавов — источников протонного обмена использовались стеариновая кислота, чистая и с добавками бензоата лития бензойная кислота, пирофосфорная кислота и дигидрофосфат аммония ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ). Последний расплав близок по своей кислотности к широко используемой пирофосфорной кислоте, однако является более стабильным. Для расширения диапазона параметров световодов применялся дополнительный отжиг при  $370^\circ\text{C}$ . Обнаружено, что свойства световодов, полученных в стеариновой и бензойной кислотах с добавками лития (слабокислотные расплавы), значительно отличаются от световодов, полученных в бензойной, пирофосфорной кислотах и в  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . На рис. 1 показана зависимость деформации  $\epsilon_{33}$  вдоль оси *Z* от приращения показателя преломления *e*-луча  $\Delta n_e$  ( $\Delta n_e$  выбирался как средняя величина между значениями, рассчитанными с использованием алгоритмов [8,9]). Расчеты показали, что все другие компоненты тензора деформаций являются практически нулевыми, что указывает на когерентное сопряжение протонообменного слоя и подложки. После короткого отжига световоды, полученные в сильнокислотных расплавах, характеризуются аномальным возрастанием показателя преломления *e*-луча, что находится в соответствии с ранее опубликованными результатами [13,14].

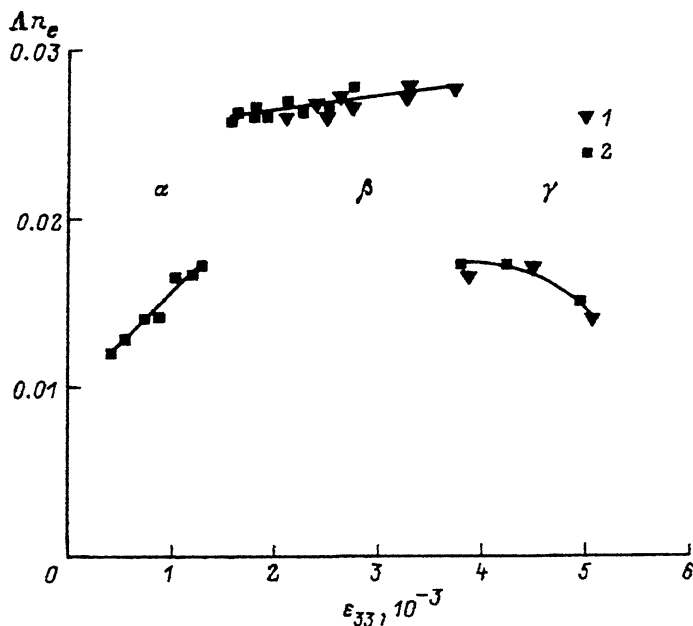


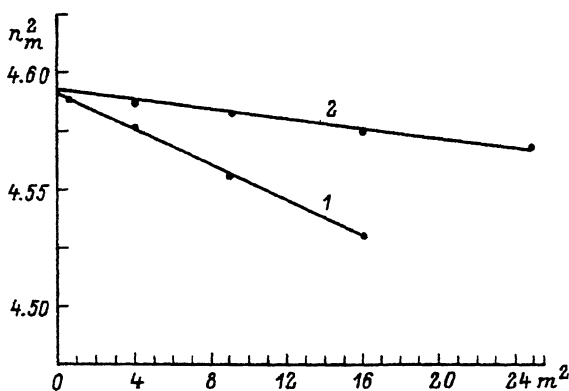
Рис. 1. Зависимость деформации  $\epsilon_{33}$  вдоль оси  $Z$  от приращения ПП необыкновенного луча.

1 — экспериментальные точки для образцов, полученных непосредственно путем ПО в расплавах; 2 — для образцов, подвергавшихся постобъемному отжигу.

На рис. 1 четко выделяются три области, которые, вероятно, соответствуют трем различным фазам  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  твердых растворов  $H_xLi_{1-x}TaO_3$ . В сильноокислотных расплавах формируется только фаза  $\gamma$ - $H_xLi_{1-x}TaO_3$  и толщина протонообменного слоя растет со временем по обычному диффузионному закону  $h = 2 \cdot \sqrt{D \cdot t}$  [15,16]. ПО в слабоокислотных расплавах приводит на первой стадии к формированию фазы  $\beta$ - $H_xLi_{1-x}TaO_3$ . Ранее мы сообщали о samozавершаемости процесса ПО в расплаве стеариновой кислоты [17,18]. Последние исследования показали, что этот термин является не совсем удачным, так как толщина световода не возрастает только в определенное время, когда имеет место фазовое превращение  $\beta \rightarrow \gamma$ . Результаты таких исследований будут опубликованы в нашей следующей работе.

Обнаружено, что в структурах, содержащих фазу  $\beta$ , возбуждаются вытекающие моды  $o$ -луча ( $TM$ -поляризации). На рис. 2 представлены результаты, соответствующие двум структурам различной толщины. В обоих образцах с приращением показателя преломления  $e$ -луча  $\Delta n_e = 0.026$  изменение показателя преломления  $o$ -луча отрицательно и равно  $\Delta n_o = -0.034$ . Аналогичные величины были получены и для других структур, содержащих  $\beta$ -фазу, имеющих близкий к ступенчатому профилю показателя преломления  $e$ -луча. Отметим, что в  $\beta$ - $H:LiTaO_3$  отношение  $\Delta n_o/\Delta n_e = -1.3$  существенно отличается от известных значений в  $H:LiNbO_3$  световодах:  $\Delta n_o/\Delta n_e \cong -0.4$  ( $\Delta n_o = -0.40 \cdot \Delta n_e + 0.007$  [11]). В световодах, содержащих фазу  $\gamma$ , вытекающие  $TE$ -моды не наблюдаются, хотя профиль показателя преломления  $e$ -луча близок к ступенчатому. Это согласуется с результатами работы [15], авторы ко-

Рис. 2. Зависимость  $n_m^2$  от  $m^2$  для вытекающих мод обыкновенной поляризации для двух образцов  $\text{H:LiTaO}_3$ , полученных в расплаве бензойной кислоты при  $T = 240^\circ \text{C}$ ,  $t = 18 \text{ ч}$  и затем отожженного при  $320^\circ \text{C}$  в течение 1 ч (1,  $h = 5.1 \text{ мкм}$ ) и в стеариновой кислоте при  $T = 280^\circ \text{C}$ ,  $t = 200 \text{ ч}$  с последующим отжигом при  $320^\circ \text{C}$ ,  $t = 1 \text{ ч}$  (2,  $h = 10.2 \text{ мкм}$ ).



торой не наблюдали вытекающие  $TE$ -моды в световодах, полученных в расплаве бензойной кислоты. По всей видимости, это объясняется тем, что в таких структурах  $\Delta n_0 \cong 0$ . Световоды, содержащие только  $\alpha$ -фазу  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ , могут быть сформированы только с использованием постобменного отжига и имеют градиентный профиль показателя преломления. Поэтому интерференционный анализ (1) для измерения  $\Delta n_0$  не может быть применен.

Значительное снижение показателя преломления  $o$ -луча в  $\beta$ -фазе  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$  позволяет надеяться на успешное применение обратного протонного обмена для формирования поверхностных световодов, поддерживающих распространение мод  $o$ -луча ( $TE$  на  $Z$ -срезе ТЛ).

Процесс протонного обмена проводился в расплаве  $\text{LiNO}_3$  (температура плавления  $253^\circ \text{C}$ ). Обезвоженный нитрат лития помещался в кварцевый тигель и нагревался до температуры процесса ( $280\text{--}340^\circ \text{C}$ ). Структуры обратного протонного обмена формировались путем погружения предварительно изготовленных  $\beta$ - $\text{H:LiTaO}_3$  световодов ( $\Delta n_e = 0.026$ ,  $h = 10.2 \text{ мкм}$ ) в расплав на время 10–170 ч.

## Результаты и их обсуждение

Результаты ВИМС показали, что концентрация протонов в поверхностной области обмена структур не отличается от фоновой в исходном  $\text{LiTaO}_3$ . Это указывает на то, что после процесса обмена на поверхности пластин формируется практически чистый танталат лития. Показатели преломления на поверхности  $n_0^o$ , рассчитанные по измеренным эффективным показателям преломления двумя различными методами [8,9], весьма близки к соответствующему значению исходного танталата лития. Это также указывает на формирование чистого  $\text{LiTaO}_3$  на поверхности пластины. Поэтому профили показателя преломления в обменных структурах рассчитывались по спектру измеренных эффективных показателей преломления световодных мод при фиксированном показателе преломления  $o$ -луча на поверхности пластины  $n_0^o = 2.1770$ .

На рис. 3 представлены профили показателя преломления  $o$ -луча в обменных структурах. Толщина области обратного обмена существенно меньше толщины исходной протонообменной структуры. Из рис. 4 видно, что деформация  $\epsilon_{33}$  в заглубленной  $\text{H:LiTaO}_3$  области

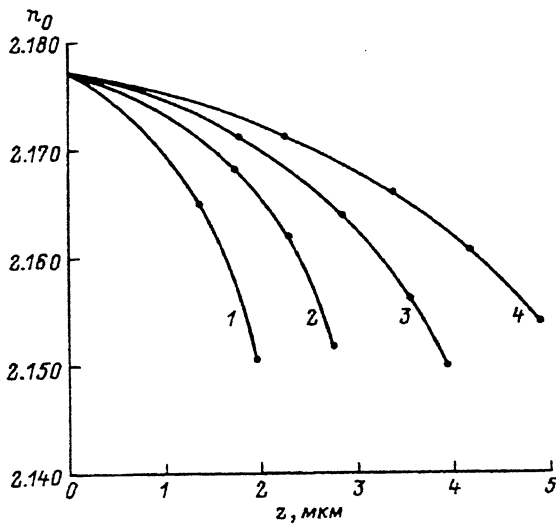


Рис. 3. Профили показателя преломления *o*-луча в структурах, обработанных в расплаве  $\text{LiNO}_3$  при  $300^\circ\text{C}$  в течение различного времени  $t$ .  
 1 —  $t = 20$ , 2 — 42, 3 — 85, 4 — 140 ч.

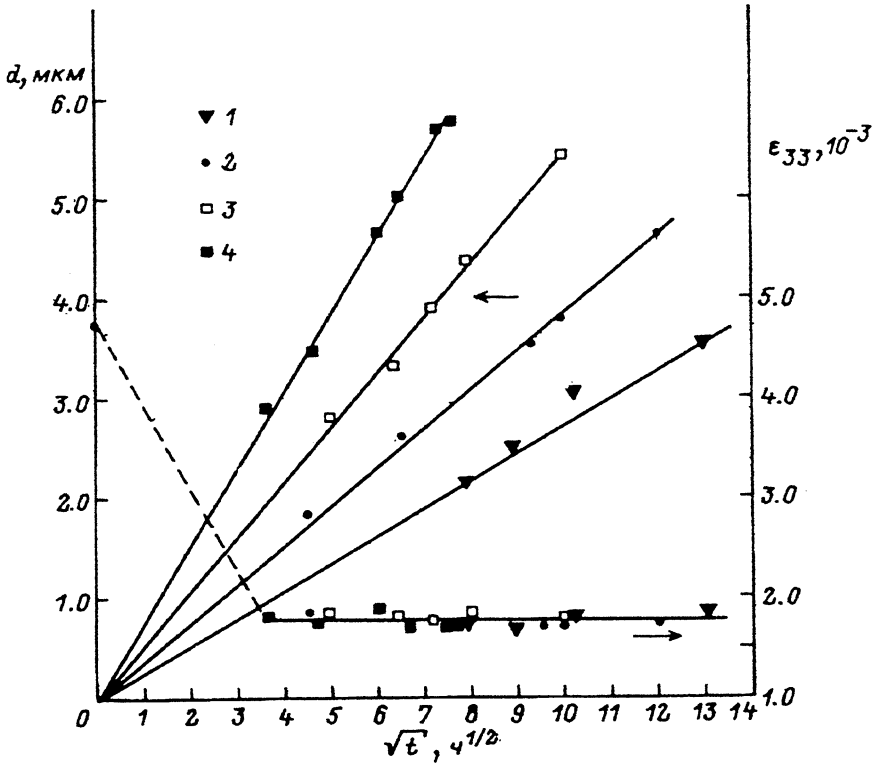


Рис. 4. Зависимости глубины области обратного обмена  $d$  и деформации в протонобменной области  $\epsilon_{33}$  от времени обратного протонного обмена.  
 1 —  $D(340^\circ\text{C}) = 14.06 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}^2/\text{ч}$ , 2 —  $D(320^\circ\text{C}) = 7.25 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}^2/\text{ч}$ , 3 —  $D(300^\circ\text{C}) = 3.69 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}^2/\text{ч}$ , 4 —  $D(280^\circ\text{C}) = 1.92 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}^2/\text{ч}$ .

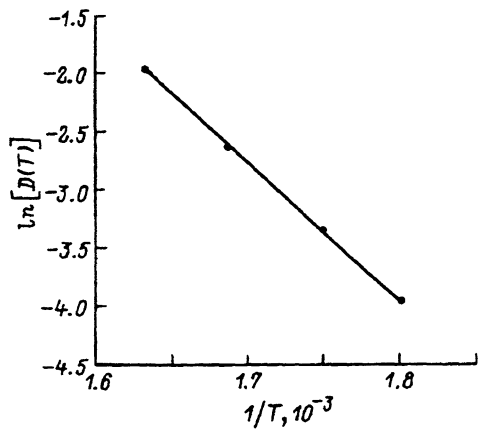


Рис. 5. Зависимость  $\ln[D(T)]$  от  $1/T$ .

(все другие  $\varepsilon_{ij}$ , как и в случае протонообменных структур, равны нулю) практически не меняется со временем процесса и остается равной  $1.6 \cdot 10^{-3}$ . Это значение соответствует  $\Delta n_e = 0.025$  в  $\text{H:LiTaO}_3$  области (рис. 1). На этом основании можно заключить, что в процессе формируются заглубленные световоды с приращением показателя преломления  $e$ -луча в сердцевине  $\Delta n_e = 0.025$ , поддерживающие распространение мод  $TM$ -поляризации.

Расчеты с использованием метода наименьших квадратов показали, что профиль показателя преломления  $o$ -луча в обратнообменных структурах аппроксимируются функцией вида

$$\Delta n_0 = \Delta n_0^s \cdot \exp\left(-\left(\frac{z}{2\sqrt{D_e \cdot t}}\right)^3\right), \quad (2)$$

где  $D_e$  — эффективный коэффициент взаимодиффузии,  $\Delta n_0^s$  — приращение показателя преломления  $o$ -луча на поверхности относительно области квазиподложки  $\text{H:LiTaO}_3$ .

Отметим, что наблюдаемые профили показателей преломления в обратнообменных структурах в танталате лития описываются существенно более выпуклой функцией по сравнению с аналогичными структурами в ниобате лития [6].

На рис. 4 показаны зависимости толщины  $d$  области обратного обмена, определяемой по спаду  $\Delta n_0$  в  $e$  раз, от времени процесса при различных температурах. Эффективный коэффициент взаимодиффузии может быть также рассчитан как

$$D(T) = \frac{d^2}{4t}. \quad (3)$$

Значения коэффициентов взаимодиффузии, определенные различными методами (2) и (3), очень близки:  $D_e \cong D(T)$ . Исходя из обычно принимаемого соотношения Аррениуса  $D(T) = D_0 \exp(-Q/RT)$  из зависимости  $\ln D(T) - 1/T$  (рис. 5) рассчитаны энергия активации и диффузионная константа процесса ОПО:  $Q = 97.66$  кДж/моль и  $D_0 = 2.95 \cdot 10^7$  мкм<sup>2</sup>/ч.

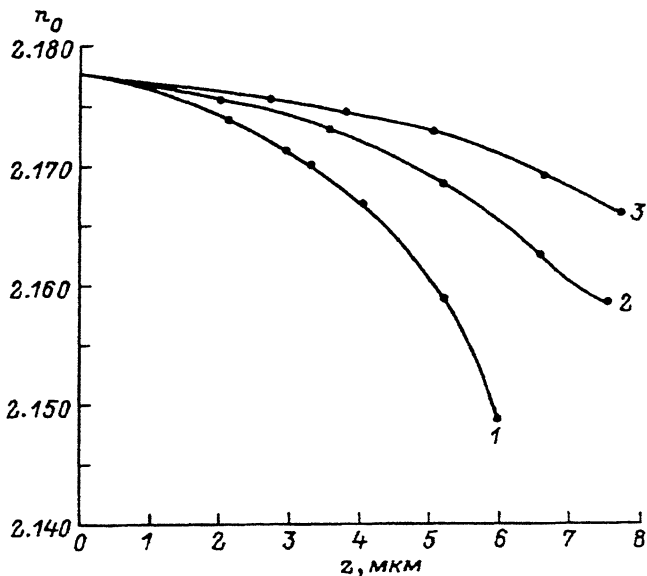


Рис. 6. Изменение профилей показателя преломления  $o$ -луча в ОПО структурах при их отжиге при  $380^\circ\text{C}$  на воздухе.

1 — исходный световод ( $\beta = \text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{TaO}_3$ ,  $h = 10.2$  мкм, ОПО в  $\text{LiNO}_3$  при  $320^\circ\text{C}$  в течение 100 ч); 2, 3 — после 6 и 28 ч отжига соответственно.

На рис. 6 показано изменение профиля показателя преломления  $o$ -луча в структуре обратного протонного обмена после отжига. Эта дополнительная процедура может использоваться для корректировки распределения интенсивности полей мод в поверхностном и заглубленном световодах.

### Заключение

Подводя итог, отметим, что в работе продемонстрирована возможность одновременного формирования поверхностного и заглубленного световода в кристаллах  $Z$ -среза танталата лития, поддерживающих распространение мод противоположных поляризаций. Аналогичные структуры получены и на  $X$ - и  $Y$ -срезах.

Работа выполнялась в рамках комплексной программы Министерства науки и Высшей школы РФ «Университеты России».

### Список литературы

- [1] Jackel J.L., Rice C.E., Veselka J.J. // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 41. N 7. P. 607-608.
- [2] Копылов Ю.Л., Кравченко В.В., Миргородская Е.Н., Бобылев А.В. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. Вып. 10. С. 601-604.
- [3] Spilman W.B., Sanford N.A., Soret R.A. // Opt. Lett. 1983. Vol. 8. N 9. P. 497-498.
- [4] Findakly T., Suchoski P., Leonberger F. // Opt. Lett. 1988. Vol. 13. N 9. P. 797-799.
- [5] Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н., Петрова В.З. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 6. С. 1168-1170.
- [6] Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 9. С. 153-156.
- [7] Jackel J.L., Johnson J.J. // Electr. Lett. 1991. Vol. 27. N 15. P. 1360-1361.
- [8] White J.M., Heidrich P.F. // Appl. Opt. 1978. Vol. 15. N 1. P. 151-155.
- [9] Chiang K.S. // J. Lightwave Techn. 1985. Vol. 3. N 2. P. 385-391.

- [10] Ганшин В.А., Кorkishko Ю.Н., Петрова В.З. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 11. С. 2224-2227.
- [11] Olivares J., Diaz-Garsia M.A., J.M.Cabrera // Opt. Commun. 1992. Vol. 92. N 1. P. 40-44.
- [12] Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. Vol. 135. N 2. P. 493-505.
- [13] Li Y.S., Yuhara T., Tada K., Sakaguchi Y. // Technical Digest of Integrated Photonics Research. Opt. Soc. Am., Washington, D.C. 1990. Paper WE3.
- [14] Атучин В.В., Зиллинг К.К. Препринт Института физики полупроводников СО АН СССР. № 8. Новосибирск, 1990. 19 с.
- [15] Matthewa P.J., Michelson A.R., Novak S.W. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 72. N 7. P. 2562-2574.
- [16] Yuhara T., Tada K., Li Yu.S. // Appl. Phys. 1992. Vol. 71. N 8. P. 3966-3974.
- [17] Ganshin V.A., Korkishko Yu.N., Morozova T.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. Vol. 110. N 1. P. 397-401.
- [18] Ganshin V.A., Korkishko Yu.N., Morozova T.V., Saraikin V.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. Vol. 114. N 2. P. 457-465.

Московский институт  
электронной техники

Поступило в Редакцию  
28 июня 1993 г.