

05; 06

© 1990 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОТОННОГО ОБМЕНА  
В КРИСТАЛЛАХ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ*В. А. Ганьшин, Ю. Н. Коркишко, Т. В. Морозова, В. В. Сарайкин*

Проведены исследования световодных слоев в кристаллах танталата лития, полученных методом протоно-литиевого обмена. Изучены закономерности физико-химических процессов, протекающих в танталате лития различных ориентаций при протоно-литиевом обмене, проведено их сравнение с аналогичными в ниобате лития. Показано, что процесс протоно-литиевого обмена идет с накоплением деформаций кристаллической решетки. Исследованы оптические свойства световодов.

## Введение

Метод протонолитиевого обмена (ПЛО), широко используемый для получения планарных световодов в кристаллах ниобата лития (НЛ) [1], применим и для кристаллов танталата лития (ТЛ) [2-4].

В опубликованных к настоящему времени работах сообщается, однако, только об исследовании Н : LiTaO<sub>3</sub> световодов на X- и Z-срезах кристаллов. Имеющиеся данные касаются лишь некоторых волноводных свойств изготавливаемых структур. Известно, в частности, что Н : LiTaO<sub>3</sub> световоды характеризуются ступенчатым профилем показателя преломления ППП необыкновенного e-луча с его приращением на поверхности  $\Delta n_e = 0.019$  [3] (соответствующая величина для НЛ составляет  $\sim 0.120$ ).

Целью данной работы является изучение закономерностей физико-химических процессов, протекающих в ТЛ различных ориентаций при ПЛО, их сравнение с аналогичными в НЛ и рассмотрение особенностей проведения специальных методов исследования.

## Методы исследования

Световодные слои Н : LiTaO<sub>3</sub> получали обработкой пластин в расплавах ряда кислот и кислых солей, используя в некоторых случаях также отжиг структур на воздухе. Для обработки в расплавах использовались кварцевые тигли, помещаемые в вертикальную диффузионную печь, со стабилизацией температуры в зоне тигля примерно  $\pm 3^\circ$ .

ППП световодов восстанавливались по значениям эффективных показателей преломления (ЭПП) волноводных мод в ВКБ приближении (для градиентных структур) и решением соответствующих дисперсионных уравнений (для ступенчатых структур). ЭПП измеряли методом призмленного ввода лазерного излучения ( $\lambda = 633$  нм, призма из GaP).

Наряду с методами, использованными нами ранее [5, 6], здесь впервые для исследования состава поверхностного слоя образцов на ТЛ (по Li, Ta, O, H) применена вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) с послойным травлением (установка IMS-3F).

Профили распределения по глубине лития контролировались по его изотопу Li<sup>6+</sup>. Проверка показала, что профили Li, установленные по его изотопам, совпадают. Для снятия заряда на поверхность образца напылялся слой меди

толщиной около 5 нм. Компенсация заряда в области кратера травления производилась потоком электронов с помощью усовершенствованной электронной пушки.

Предварительно в качестве первичных ионов были опробованы ионы  $Ag^+$  и  $O_2^+$ . Оптимальными оказались условия измерения с ионами  $O_2^+$  с энергией 1.9 кэВ. При больших энергиях первичных ионов (8 кэВ и более) поверхностный слой модифицируется в оксид  $Ta_xO_y$ , в котором атомы лития являются быстро диффундирующей примесью. Поэтому в динамическом процессе травления невозможно получить даже близкий к истинному профиль Li. Снижение энергии < 1.9 кэВ приводит к сильной расфокусировке наклонно падающего первичного пучка и к неудовлетворительной компенсации заряда по периферии искаженного кратера травления.

### Основные результаты и их обсуждение

Нами были изучены особенности ПЛО в двух типах расплавов: сильноокислотных (I) и слабоокислотных (II). Классификация легирующих расплавов для ТЛ принята той же, что и для ПЛ [7].

Ранее [8] мы сообщали, что при ПЛО в ТЛ со временем происходит последовательное и дискретное накопление деформаций кристаллической решетки. Области состава  $H_xLi_{1-x}TaO_3$  с практически постоянными деформациями являются последовательно формирующимися фазами от менее к более насыщенной протоном. Установлено, что тип фаз и их максимальное количество определяется кристаллическим срезом и кислотностью легирующего расплава.

Рассмотрение начнем с Y-среза. Было изготовлено 5 образцов H : LiTaO<sub>3</sub> структур, условия формирования которых представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1  
Обработка кристаллов ТЛ

Номер образца	Расплав (тип)	Вид обработки
1	Дигидрофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$ (I)	В расплаве $T=190^\circ C$ , $\tau=5$ мин
2	То же	В расплаве $T=190^\circ C$ , $\tau=5$ мин + отжиг = $=280^\circ C$ , $\tau=25$ мин
3	» »	В расплаве $T=190^\circ C$ , $\tau=5$ мин + отжиг $T=280^\circ C$ , $\tau=60$ мин
4	» »	В расплаве $T=200^\circ C$ , $\tau=10$ мин. + 0.5 год. хранения при комнатной температуре
5	Стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ (II)	В расплаве $T=300^\circ C$ , $\tau=5$ ч

Образец 1. На рис. 1, а—д показаны профили изменения ионного тока элементов  $I_E(Y)$  по глубине области легирования. Видно, что  $I_H(Y)$  описывается ступенчатой функцией. Профиль, соответствующий распределению лития, имеет совершенно другой вид и распределения  $I_H(Y)$  и  $I_{Li}(Y)$  несимметричны. Заметим, что  $I_H(Y)$  и  $I_{Li}(Y)$  в H : LiTaO<sub>3</sub> структуре, определенные методом ВИМС, идентичны соответственно профилям серебра и лития в Ag : LiNbO<sub>3</sub> ионно-обменных световодах [9]. Практически идентичная форма профилей H<sup>+</sup> и Li наблюдалась и авторами [10], которые исследовали H : LiNbO<sub>3</sub> структуры методом ядерных реакций. Далее видно, что значения  $I_{Ta}(Y)$  в легированной области выше, чем в нелегированной. Это может быть связано с «матричным эффектом» (в частности, с изменением коэффициента ионизации Ta в ионно-обменной области) и (или) с увеличением концентрации ионов тантала за счет диффузии из глубины кристалла. Для выяснения подлинной причины независимым методом (рентгеновский микроанализ) были проведены сравнительные исследования концентрации Ta на поверхности чистого и легированного кристаллов. Толщина слоя H : LiTaO<sub>3</sub>, подобранного для этого образца, составляла ~2 мкм, что существенно выше, чем у образца 1 (это важно, поскольку

пространственное разрешение микроанализа составляет несколько микрометров). Оказалось, что интенсивности сигналов от Ta в чистом ТЛ и легированном образце практически не отличаются. Отсюда следует, что увеличение

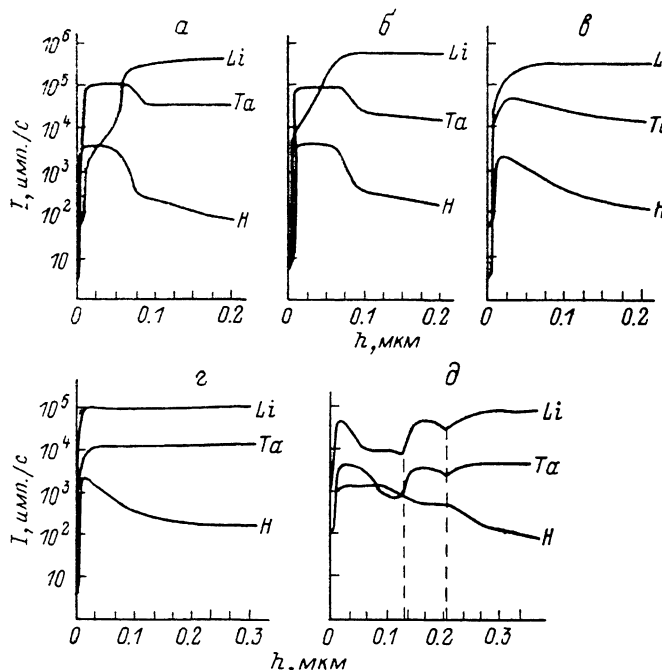


Рис. 1. Профили распределения элементов по глубине в H : LiTaO<sub>3</sub> структурах. а-д — образцы 1—5 соответственно.

$I_{Ta}(Y)$  в поверхностной области связано не с процессом легирования, а с особенностями ионизации при изменении структуры.

На рис. 2, в (кривая 1) представлен ИК спектр пропускания образца 1. Вместе с узким пиком при 3500 см<sup>-1</sup>, соответствующим поглощению поляризо-

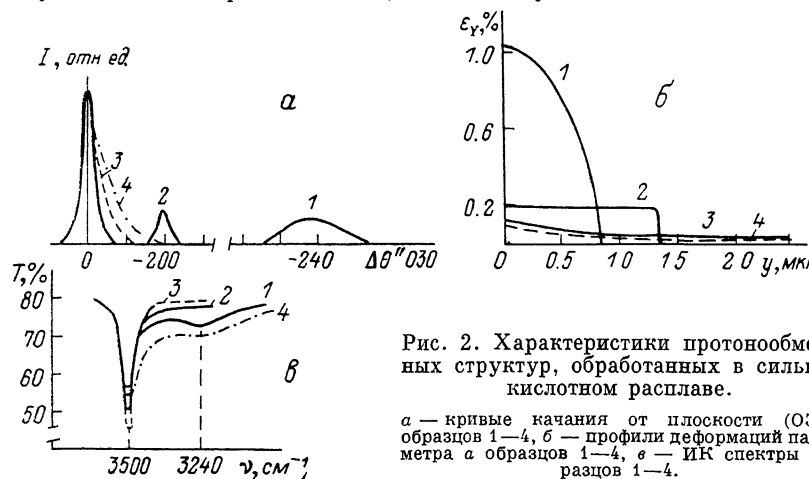


Рис. 2. Характеристики протонообменных структур, обработанных в сильнокислотном расплаве.

а — кривые качения от плоскости (030) образцов 1—4, б — профили деформаций параметра  $\alpha$  образцов 1—4, в — ИК спектры образцов 1—4.

ванной перпендикулярно оптической оси —O—H связи, наблюдается широкая полоса с максимумом при 3240 см<sup>-1</sup> (поглощение деполаризованными —O—H связями). В H : LiTaO<sub>3</sub> с низким уровнем легирования поглощение при 3240 см<sup>-1</sup> отсутствует. Заметим, что точно такими же особенностями характеризуются спектры H : LiNbO<sub>3</sub> структур, полученные при аналогичных условиях.

Пик при 3240 см<sup>-1</sup> связывается с размещением протонов в междоузлиях решетки [12]. Одной из причин появления большого количества H<sup>+</sup> в междо-

узлиях ИЛ и ТЛ после ПЛО в сильноокислотных расплавах может быть смещены ионы Nb или Ta из их равновесных положений. Это доказано методом обратного резерфордского рассеяния (ОРР) ионов при исследовании Н : LiNbO<sub>3</sub> и Н : LiTaO<sub>3</sub>, полученных в бензойной кислоте (сильноокислотный расплав, I) [12, 13].

На рис. 2, а, б (кривые 1) представлены кривая качания от плоскости (030) и определенный по ее форме [5] профиль деформаций в образце 1. Были рассчитаны напряжения, возникающие в протонообменных слоях в предположении упругих деформаций [11]. Принималось во внимание, что деформации в направлении, перпендикулярном поверхности пластин, являются свободными. Рассчитанные деформации и напряжения приведены в табл. 2. На Y-срезе ТЛ возникает только максимально деформируемая фаза, а в дальнейшем наступает деструкция поверхности пластин. Поэтому световоды непосредственной обработкой в расплаве сформировать не удастся.

Т а б л и ц а 2  
Деформации и напряжения в Н : LiTaO<sub>3</sub> структурах

Номер образца	Максимальные деформации $\epsilon_Y$ , %	Напряжения, н/м <sup>2</sup>	
		$\sigma_X$	$\sigma_Z$
1	1.07	$-2.65 \cdot 10^9$	$-6.80 \cdot 10^8$
2	0.18	$-4.46 \cdot 10^8$	$-1.14 \cdot 10^8$
3	0.10	$-2.48 \cdot 10^8$	$-6.35 \cdot 10^7$

Сопоставляя все указанные выше данные, следует сделать вывод, что при высоком уровне легирования равновесие между элементами, находящимися в узлах кристаллической решетки и в междоузлиях, нарушается. В результате часть ионов тантала вытесняет протоны из узлов кристаллической решетки, соответствующих ионам лития.

Образец 2. В результате кратковременного отжига образца 1 удается сформировать одномодовый световод, поддерживающий TE-моду и е-луча. Приращения показателей преломления и толщина световодов в зависимости от условий обработки представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3  
Свойства Н : LiTaO<sub>3</sub> структур

Номер образца	Модовый состав	Приращение показателя преломления $\Delta n_e$	Толщина $h$ , мкм
1	—	—	<1.0
2	1TE	0.021	1.29
5	3TE	0.027	3.20*

\* Оценка по поворотной точке последней моды.

Концентрация протонов в поверхностной области уменьшается, однако их профиль сохраняет ступенчатую форму (рис. 1, б). По-прежнему распределения  $I_H(Y)$  и  $I_{Li}(Y)$  несимметричны. Пик поглощения при 3240 см<sup>-1</sup> полностью исчезает (рис. 2, в (кривая 2)), т. е., вероятно, межузельные протоны «рассасываются».

Авторы [14] с помощью ОРР обнаружили, что отжиг Н : LiNbO<sub>3</sub> структур приводит к уменьшению смещения ионов от равновесных положений.

Профиль деформаций, определенный из формы кривых 2 качания на рис. 2, а, б, имеет четко выраженную ступенчатую форму. Величина деформаций  $\epsilon_T = \Delta a/a$  в результате такого отжига уменьшается в 6 раз (табл. 2).

Образец 3. Дальнейший отжиг приводит к трансформации профилей распределения элементов и деформаций, причем они описываются близкими функциями

ям (рис. 1, в; 2, б, кривая 3). Для определения искажений параметра решетки исследовались кривые качания от плоскостей (036) в условиях параллельной и антипараллельной съемок.  $\Delta\Theta_{036}^- \neq \Delta\Theta_{036}^+$  вследствие наклона плоскостей (036) в легированной области на угол  $\beta = (\Delta\Theta_{036}^- - \Delta\Theta_{036}^+)/2$  максимальное значение  $\beta$  составило  $53''$ . Расчет деформаций  $\epsilon_z = \Delta c/c$  (см. [11] для Ti : LiNbO<sub>3</sub> структур) показал, что изменения параметра  $c$  практически не происходит ( $\epsilon_z = 0.01$ ), что находится на уровне погрешности измерений).

Интенсивность пика при  $3500 \text{ см}^{-1}$  на ИК спектре образца 3 (рис. 2, в, кривая 3) увеличивается по сравнению с показанными на рис. 2, в (кривая 2).

Образец 4. Параметры H : LiTaO<sub>3</sub> структур, полученных в сильноокислотных расплавах, деградируют в результате длительного хранения даже при комнатной температуре. На рис. 2, а—б (кривые 4) представлены характеристики образца 1 через полгода после формирования его в сильноокислотном расплаве.

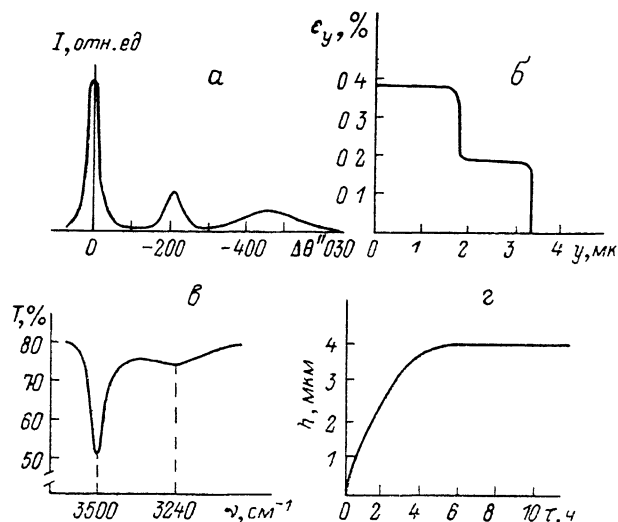


Рис. 3. Характеристики образца H : LiTaO<sub>3</sub>, обработанного в слабоокислотном расплаве. а — кривая качания от плоскости (030), б — профиль деформаций параметра а, в — ИК спектр, г — зависимость толщины световода от времени обработки.

Видно, что профили распределения деформаций (рис. 2, б, кривая 4) и  $I_H(Y)$  (рис. 1, г) описываются вогнутыми функциями. Увеличения  $I_{Ta}$  на поверхностной области по сравнению с подложкой не обнаружено. В то же время ИК спектры структур практически не меняются: по-прежнему наблюдаются два пика поглощения —O—H связей при  $3500$  и  $3240 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии межузельного водорода. Вероятно, деградация параметров структуры связана с миграцией протонов, находящихся в междоузлиях кристаллической структуры. Отметим, что образцы 2 и 3, в которых не наблюдается пика поглощения при  $3240 \text{ см}^{-1}$ , не претерпевают никаких изменений, при хранении при комнатной температуре.

Образец 5. На рис. 3, а—г представлены характеристики образца Y-срезы ТЛ при обработке в слабоокислотном расплаве (II). Из кривой качания (рис. 3, а) видно, что на поверхности сформированы две фазы, изменения параметров решетки в которых относительно ТЛ составляют  $\epsilon_y = 0.18\%$  и  $\epsilon_y = 0.37\%$ . При кратковременной обработке формируется только одна минимально деформируемая фаза ( $\epsilon_y = 0.18\%$ ), а при увеличении времени легирования на грани деформации максимально деформируемая фаза —  $\epsilon_y = 2.10\%$ . Одновременно с образованием второй фазы на ИК спектрах появляется пик поглощения при  $3240 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которого при дальнейшей обработке увеличивается. Это указывает на наличие межузельного водорода в структуре. При механической полировке пик поглощения при  $3240 \text{ см}^{-1}$  последовательно уменьшается и полностью исчезает, только когда в слое H : LiTaO<sub>3</sub> остается фаза с наименьшими деформациями. Таким образом, анализ кривых качания и ИК спектров

показывает, что межузельные протоны существуют только в фазах с наибольшими деформациями, прилежащих к поверхности кристалла.

Процесс ПЛО на X-срезе во многом идентичен ПЛО на Y-срезе. Отличие состоит только в более длительной обработке для формирования световодных структур и величине деформаций последовательно формирующихся фаз [8].

Нами установлена возможность формирования на Z-срезе ТЛ многомодовых структур в сильноокислотных расплавах. Например, при обработке в  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  за 12 ч удается получить 5-модовые световоды, приращение показателя преломления  $\Delta n_e = 0.02$  (ТМ-моды), толщина  $h \sim 4$  мкм.

В  $\text{H} : \text{LiTaO}_3$  структурах Z-среза, полученных путем длительного легирования, обнаруживаются ТЕ- и ТМ-моды, ЭПП которых существенно ниже соответствующих ПП ТЛ ( $n_{o,e} = 2.14 - 2.17$ ). Это указывает на то, что где-то в глубине кристалла, вероятно, на фронте ионного обмена, формируется тонкий слой с пониженным относительно ТЛ показателем преломления. Аналогичное явление наблюдается и в  $\text{H} : \text{LiNbO}_3$  структурах, где слой с пониженным ПП представляет собой твердый раствор насыщенных протонами ниобата и пиро-ниобата лития [5].

Вероятно, уменьшение  $I_{L1}(Y)$  (рис. 1,  $\partial$ ) на границах между фазами и на фронте ионного обмена связано с формированием обедненной по литию фазы  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ .

Вытекающие моды обнаружены только в  $\text{H} : \text{LiTaO}_3$  структурах на Z-срезе.

Как сообщалось нами в [8], при легировании X- и Y-срезов даже в слабосплотных расплавах происходит накопление деформаций кристаллической структуры, что приводит к деструкции поверхности пластин. Непосредственной обработкой в расплаве удается получать не более чем трехмодовые световоды. На Z-срезе ТЛ удается получать более глубокие структуры, что и позволяет наблюдать вытекающие моды. Причиной того, что на Z-срезе ТЛ при длительном легировании не наступает деструкции, является отсутствие механических напряжений в легированной области. В  $\text{H} : \text{LiTaO}_3$  структурах на Z-срезе  $\epsilon_z = -0.28\%$ ,  $\epsilon_y = 0$ , и поэтому все деформации являются свободными. Вместе с тем, как на X- и Y-срезах [8], на Z-срезе процесс ПЛО является самозавершающимся, что видно из рис. 3, г. Самозавершаемость процесса ПЛО связана, очевидно, с блокировкой диффузии ионов лития из глубины кристалла к поверхности.

Ранее в работах [5, 6] на основании комплекса косвенных исследований показано, что в протонообменных структурах в НЛ на фронте ионного обмена, а также на границе между фазами формируется тонкий слой, содержащий пиро-ниобат лития  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ .

Рентгенофазовый анализ  $\text{H} : \text{LiTaO}_3$  структур на X-, Y- и Z-срезах ТЛ показал наличие пиков, соответствующих  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ , которые приведены в табл. 4.

Таблица 4  
Ориентация  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  и  $\text{H} : \text{LiTaO}_3$  структурах

Наблюдаемые пики	Ориентация кристалла	$\text{LiTa}_3\text{O}_8$	
		$d, \text{Å}$	$hkl$
2.884	110 (X)	2.881	202
1.436		1.441	404
2.619	030 (Y)	2.617	511, 412
2.429		2.430	303, 600
2.353	006 (Z)	2.353	602
1.176		1.176	1204

В литературе имеются данные о существовании фазы  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$   $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций, имеющих различный тип кристаллической решетки. Рентгеноструктурные исследования показали, что межплоскостные расстояния наблюдаемых пиков на всех срезах кристалла наиболее согласуются с формированием триклинной  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  ( $\alpha$ ).

Углы между плоскостями в  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ 

Углы между плоскостями в $\text{LiTaO}_3$ различных срезах		Углы между соответствующими плоскостями в $\text{LiTa}_3\text{O}_8$	
$(\text{H}_1\text{K}_1\text{L}_1)/(\text{H}_2\text{K}_2\text{L}_2)$	$\varphi$ , град	$(\text{H}_1\text{K}_1\text{L}_1)/(\text{H}_2\text{K}_2\text{L}_2)$	$\varphi$ , град
(110)/(030)	30	(202)/(30 $\bar{3}$ ); (202)/(600) (202)/(51 $\bar{1}$ ); (202)/(4 $\bar{1}$ 2)	129, 26; 50, 73 76, 94; 103, 05
(110)/(006)	90	(20 $\bar{2}$ )/(60 $\bar{2}$ )	89, 99
(030)/(006)	90	(30 $\bar{3}$ )/(60 $\bar{2}$ ); (600)/(60 $\bar{2}$ ) (51 $\bar{1}$ )/(60 $\bar{2}$ ); (4 $\bar{1}$ 2)/(60 $\bar{2}$ )	39, 27; 39, 26 32, 63; 34, 37

Необходимо отметить, что ориентация  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  ( $\alpha$ ) в ТЛ аналогична ориентации  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  в НЛ только на Z-срезе кристалла. В табл. 5 представлены углы между плоскостями  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ . Видно, что они отличаются от углов между соответствующими плоскостями исходного ТЛ, кроме угла между плоскостями X- и Z-срезов.

В НЛ углы между плоскостями моноклинной фазы  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  близки к углам между плоскостями исходного НЛ [5]. Вероятно, именно различная ориентация фаз  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  и  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  является причиной блокировки диффузии в кристаллах ТЛ и отсутствия ее в кристаллах НЛ.

Учитывая близость структур и составов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ , на основании результатов собственных исследований и литературных данных можно предположить следующее.

1. В тонком поверхностном слое кристалла, непосредственно примыкающем к его границе, протекает реакция  $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$ .

Процесс ПЛО идет с накоплением деформаций кристаллической решетки и продолжается до тех пор, пока нарастающие напряжения не релаксируются путем деструкции поверхности (в случае X- и Y-срезов). Зарождению и последующему формированию фазы  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  отвечает определенное соотношение концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{Li}^+$  в легированной области. С наибольшей вероятностью это соотношение достигается на фронте ионного обмена.

2. При отжиге  $\text{H} : \text{LiTaO}_3$  световодов происходит размытие профилей концентрации ионов и толщина области, в которой возможно формирование новой фазы, увеличивается.

Учитывая все эти особенности, можно выбирать оптимальные режимы изготовления световодов в кристаллах ТЛ с требуемыми характеристиками.

## Список литературы

- [1] Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. Обзоры по электронной технике. Сер. II. Лазерная техника и оптоэлектроника. 1986. № 2. 56 с.
- [2] Копьялов Ю. Л., Кравченко В. Б., Миргородская Е. Н., Бобылев А. В. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. Вып. 10. С. 601—604.
- [3] Атучин В. В., Захарьяш Т. И. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 977—979.
- [4] Spillman W. B., Sanford N. A., Soref R. A. // Opt. Lett. 1983. Vol. 8. N 9. P. 497—498.
- [5] Ганьшин В. А., Иванов В. Ш., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 7. С. 1354—1362.
- [6] Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 11. С. 2224—2227.
- [7] Коркишко Ю. Н., Ганьшин В. А. ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 4. С. 692—700.
- [8] Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Морозова Т. В. // Матер. II Всесоюз. научно-техн. конф. по функциональной оптоэлектронике. Винница, 1987. С. 401—403.
- [9] Ганьшин В. А., Иванов В. Ш., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 10. С. 2070—2072.
- [10] Canali C., Carnera A., Della Mea G. et al. // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 59. N 8. P. 2643—2649.
- [11] Sugie K., Fukuma M., Iwasaki H. // J. Mat. Sci. 1978. Vol. 13. P. 523—533.
- [12] De Micheli M., Ostrowdki D. B., Baretty J. P. et al. // J. Lichwave. Techn. 1986. Vol. 4. N 7. P. 2585—2586.
- [13] ECOS Glasgow. 1987. P. 48—53.
- [14] Canali C., Carnera A., Mazzoldi P. et al. // Proc. SPIE. 1984. Vol. 517. P. 119—127.