

Преципитация пластинчатых фаз в H:LiNbO₃-слоях

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

Пермский государственный университет,

614990 Пермь, Россия

E-mail:Shevts@psu.ru

Обнаружены и исследованы структурные дефекты в приповерхностном слое протонообменного волноводного слоя, сформированного на подложке монокристалла ниобата лития X-среза, с помощью сканирующего электронного микроскопа и оптической интерференционной профилометрии совместно с методикой селективного травления. Установлено, что эти ориентированные вдоль кристаллографического направления $[0\ 15\ 1]$ и сопрягающиеся с матрицей (β -фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$) посредством сетки дислокаций несоответствия дефекты являются одной из фаз $H_xLi_{1-x}NbO_3$, выделяющейся в виде пластинчатых областей толщиной ~ 100 nm. Преципитация пластинчатых фаз предшествует растравливанию поверхности протонообменного слоя. Наличие остаточных внутренних напряжений в исходном кристалле LiNbO₃ способствует образованию этих пластинчатых фаз.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НОЦ „Неравновесные переходы в сплошных средах“ (грант АФГИР PE-009-0).

PACS: 77.22.-d, 77.84.Dy, 61.72.Dd, 61.72.Ji

1. Введение

Протонообменные (ПО) слои и каналы на поверхности монокристаллических подложек ниобата лития (НЛ), LiNbO₃, являются перспективной средой для создания ряда интегрально-оптических компонентов благодаря наличию электрооптических и акустооптических свойств [1]. Методами рентгеновской дифракции и модовой спектроскопии в ПО волноводных слоях было обнаружено семь монокристаллических фаз и установлены границы их существования по концентрации [2]. Известно, что при протонном обмене в жестких условиях (например, в чистой бензойной кислоте при 240°C) происходит деструкция поверхности подложек НЛ X- и Y-среза [1,3]. Однако характер, причины и механизмы возникновения данного явления ранее в печати не освещались. Интерес к этим особенностям поведения поверхности монокристаллов НЛ вызван, прежде всего, возможностью получения дополнительной информации о состоянии и структуре волноводных слоев. В настоящей работе исследовались особенности микрорельефа поверхности X-среза монокристалла НЛ при проведении протонного обмена в различных условиях для установления характера изменений морфологии поверхности ПО слоя до наступления деструкции.

2. Методика эксперимента

Анализ микрорельефа поверхности и кристаллической структуры волноводных слоев на НЛ с различной концентрацией водорода проводился методами электронной и оптической микроскопии, оптической интерференционной профилометрии, а также с помощью методики селективного травления поверхности. Для изучения влияния протонирования НЛ на процесс деструкции поверхности волноводного слоя были приготовлены от-

полированные пластины X-среза LiNbO₃ конгруэнтного состава (Li₂O)_{0.486}(Nb₂O₅)_{0.514}. Первая группа образцов содержала остаточные внутренние напряжения (ОВН), образовавшиеся в процессе механической обработки пластин. У второй группы образцов ОВН сняты путем отжига при $T = 1000 \pm 1^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона в течение 2 h с медленным охлаждением. Затем был проведен протонный обмен в расплаве бензойной кислоты (чда) при $T \geq 175^\circ\text{C}$ в течение 1 h и более. После этого часть образцов была подвергнута отжигу при температуре 250–350°C в течение 2 h, а часть — селективному травлению в смеси HF+HNO₃ (1:2) при $T = 20^\circ\text{C}$ в течение 2 h.

Микрорельеф поверхности анализировался на каждом этапе приготовления образцов с помощью оптического профилометра „New View-5000, Zygo“ при увеличении $\times 500 - \times 2000$. Были построены карты градиентов и микропрофили поверхности пластин. Определены геометрические параметры микрорельефа с разрешением $< 0.1\ \mu\text{m}$ в плоскости образца и $< 1\ \text{nm}$ нормально к поверхности образца. Изображения микроструктуры ПО слоев с увеличением до $\times 35\ 000$ получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) „LEO-300, Zeiss“ при детектировании первичных и вторичных электронов с глубины $\sim 1 - 3\ \mu\text{m}$. Модовая спектроскопия и рентгеновская дифрактометрия использовались для идентификации фазового состава слоев и соотнесения условий образования дефектов с профилем показателя преломления и изменением параметра решетки [2].

3. Обсуждение результатов

Анализ методами модовой спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии позволил установить, что исследуемые ПО слои содержали когерентно связанные

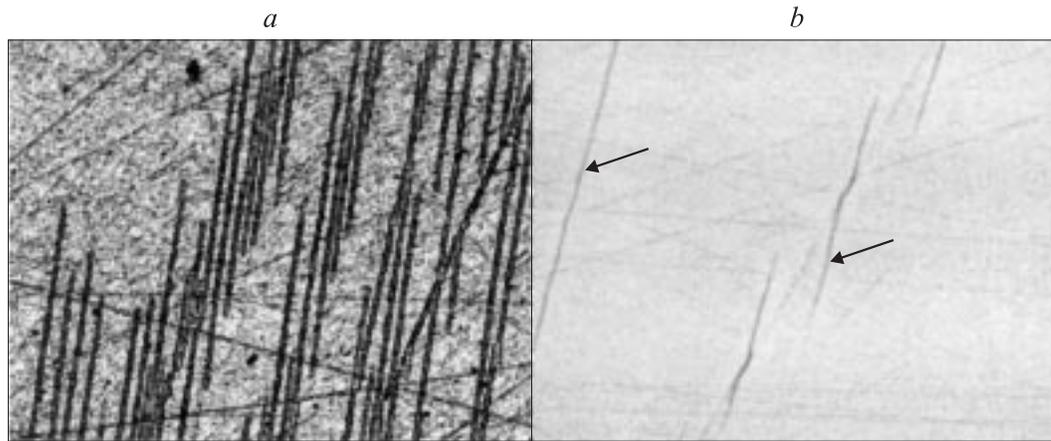


Рис. 1. Микроструктура поверхности НЛ после протонного обмена (185°C , 1 h): *a* — карта градиентов, метод оптической профилометрии ($\times 400$), *b* — СЭМ ($\times 8710$), стрелками указаны дефекты.

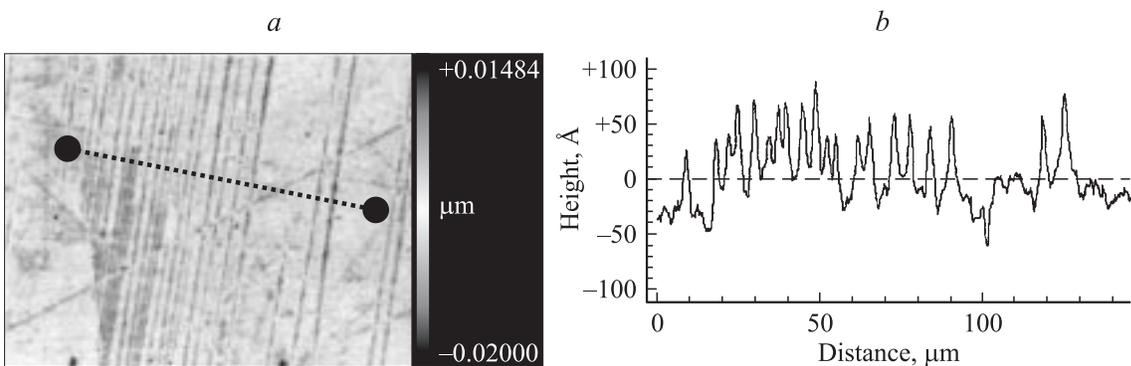


Рис. 2. Оптическая профилометрия НЛ после протонного обмена (185°C , 1 h, $\times 400$): *a* — топографическая карта высот, *b* — микропрофиль вдоль штриховой линии на части *a*.

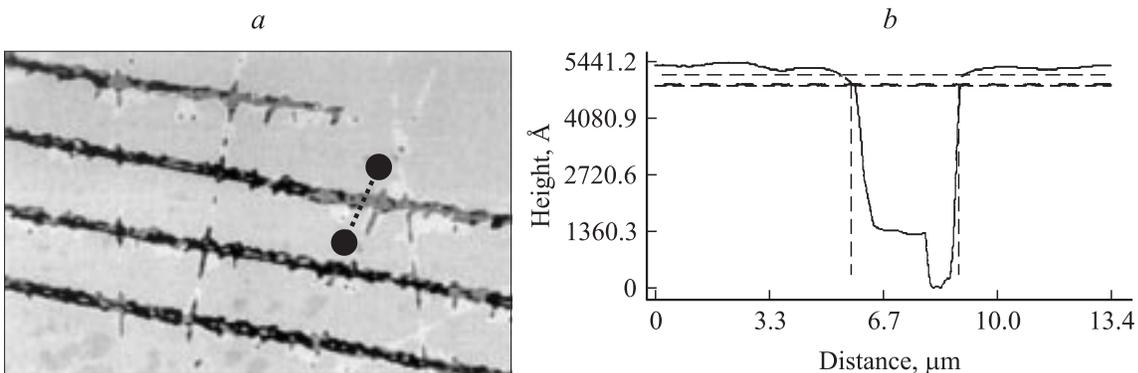


Рис. 3. Оптическая профилометрия после травления ($\times 2000$): *a* — топографическая карта высот, *b* — микропрофиль вдоль штриховой линии на части *a*.

между собой и подложкой фазы с высокой концентрацией протонов ($x \sim 0.5$ [4]), такие как β_1 - и β_2 -фазы [2], общей толщиной не менее $\sim 0.8 \mu\text{m}$. Методом оптической микроскопии были обнаружены структурные дефекты на поверхности ПО волноводов, сформированных на подложках НЛ в расплаве чистой бензойной кислоты. Установлено, что в процессе протонного обмена на

поверхности образцов, содержащих ОВН, дефекты образовывались при $T = 185\text{--}190^{\circ}\text{C}$, а на образцах, подвергнутых отжигу для снятия ОВН, при $T = 240^{\circ}\text{C}$. Анализ образцов при увеличении $\times 800$ показал образование на поверхности четко ориентированных относительно кристаллографических осей монокристалла линейных дефектов, похожих на „царапины“. Более контрастное

изображение дефектов получено при построении карты градиентов микрорельефа (рис. 1, *a*). Данные дефекты в плоскости X -среза примерно ориентированы вдоль кристаллографического направления $[0\ 15\ 1]$. Дефекты группируются в области. Такой вид дефектов характерен для напряженных поверхностей кристаллов [5]. Протонный обмен в смеси бензойной кислоты и некоторого количества ($< 1\text{ mol}\%$) бензоата лития не приводил к образованию дефектов. Это можно объяснить снижением скорости реакции протонного обмена и, следовательно, концентрации водорода в слое. Кроме того, обнаруженные структурные дефекты исчезают после термообработки при $T \geq 250^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Следовательно, именно наличие ОВН в подложках НЛ способствует образованию этих структурных дефектов в процессе эпитаксиального наращивания ПО слоя. Анализ изображений СЭМ (рис. 1, *b*) показал, что обнаруженные структурные дефекты представляют собой пластинчатые области толщиной $\sim 100\text{ nm}$ (определенно при увеличении $\times 35800$), которые распространяются на глубину $1\text{--}2\ \mu\text{m}$, т.е. практически на всю толщину волноводного слоя. Измерения образцов методом оптической профилометрии ($\times 400\text{--}\times 2000$) показали следующие особенности: длина дефектов от 2 до $300\ \mu\text{m}$ (рис. 2, *a*), дефекты выступают над поверхностью на высоту $4\text{--}9\ \text{nm}$, их ширина на полувысоте $\sim 2\ \mu\text{m}$, ширина у основания $5\ \mu\text{m}$, профиль сечения этих дефектов симметричный (рис. 2, *b*). Несмотря на образование пластинчатых выделений, шероховатость поверхности подложки существенно не изменилась ($R_a \sim 1\ \text{nm}$). Существенное отличие размеров вспучивания из-за выхода пластинчатых выделений на поверхность от их размеров в глубине ПО слоя, по-видимому, связано с тем, что эти области сопрягаются с матрицей (β -фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$) посредством сетки дислокаций несоответствия. На это указывают и результаты селективного травления. Травление образцов первой группы с протонообменным слоем в $\text{HF}+\text{HNO}_3$ происходит избирательно таким образом, что области вспученности, выдавленные пластинчатыми выделениями другой фазы, подвергаются максимальному травлению, на их месте образуются канавки глубиной $400\text{--}700\ \text{nm}$ и шириной $2.0\text{--}2.5\ \mu\text{m}$ с вертикальными стенками и горизонтальным дном (рис. 3). Крутизна стенок объясняется наличием сетки дислокаций несоответствия, отделяющих обнаруженные пластинчатые области от другой фазы. Обнаруженные пластинчатые области предположительно содержат одну из фаз твердого раствора $H_xLi_{1-x}NbO_3$. Определение фазы твердого раствора в этой пластинчатой области затруднено из-за ее малого объема. Однако эта фаза должна иметь более высокую концентрацию ионов водорода, поскольку существует зависимость между скоростью травления фазы и концентрацией водорода в ней. Возможно, это моноклинная η -фаза, обнаруженная в [2] на $(0\bar{1}4)$ -срезе кристалла $LiNbO_3$ с концентрацией протонов $x \sim 0.76$. В пользу этого предположения свидетельствует факт исчезновения пластинчатых обла-

стей при относительно низкой температуре $T \sim 250^\circ\text{C}$. Возможно, это связано с фазовым переходом, который был вызван диффузией междуузельных протонов из этих областей в окружающий их твердый раствор, поскольку известно, что фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$ с высокой концентрацией протонов, такие как $\beta_{2,3,4}$ - и η -фазы, кроме протонов замещения содержат протоны внедрения [2].

4. Заключение

Обнаружены микродефекты на поверхности монокристаллических пластин X -среза НЛ при протонировании в бензойной кислоте при температуре выше 175°C . Проведенный комплекс исследований позволяет заключить, что эти дефекты, скорее всего, вызваны преципитацией одной из фаз в виде пластинчатых областей с более высоким содержанием протонов. Остаточные внутренние напряжения, имевшиеся в пластине НЛ до протонного обмена, способствуют формированию обнаруженных пластинчатых областей, содержащих фазу с более высоким параметром кристаллической решетки. Обнаруженное явление предшествует растравливанию поверхности протонообменного слоя при дальнейшем увеличении длительности протонного обмена.

Список литературы

- [1] K.R. Parameswaran, M. Fujimura, M.H. Chou, M.M. Feier. IEEE Photon. Techn. Lett. **12**, 6, 654 (2000).
- [2] Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров. Кристаллография **44**, 2, 271 (1999).
- [3] А.Н. Сергеев, С.Н. Сутулин, В.И. Верещагин. Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы **26**, 9, 1923 (1990).
- [4] Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov. J. Appl. Phys. **82**, 2, 171 (1997).
- [5] Ю.П. Пшеничников. Выявление тонкой структуры кристаллов. Металлургия, М. (1974).