

УДК 621.372.8

Процессы старения и изменения структуры протонообменных волноводов в кристаллах ниобата лития

А.В. Жундриков, В.И. Кичигин, И.В. Петухов, Д.И. Шевцов

Аннотация

Методом модовой спектроскопии изучены изменения показателя преломления протонообменных волноводных слоев на ниобате лития (X-срез) во времени, которые отражают медленно протекающие процессы «старения» (стабилизации) волноводов. Изучены изменения структуры канальных протонообменных волноводов, подвергнутых длительной стабилизации, методом химического травления протонированных слоев в сочетании с 3D-профилометрией высокого разрешения.

Ключевые слова: оптический волновод; ниобат лития; протонный обмен; старение протонообменных волноводов

Введение

В волоконно-оптических гироскопах (ВОГ) навигационного класса точности применяются интегрально-оптические схемы (ИОС), содержащие поляризующие протонообменные канальные волноводы, сформированные в кристаллах ниобата лития LiNbO_3 . 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 в поверхностном слое кристалла частично замещаются на протоны кислоты. Показатель преломления получаемого после ПО слоя отличается от показателя преломления в объеме кристалла, что приводит к возможности распространения светового сигнала в слое в результате полного внутреннего отражения.

Несмотря на то, что рядом компаний освоено производство ИОС с протонообменными волноводами, проблема их длительного использования в рабочем температурном диапазоне, который требуется для навигационных систем различного назначения, не является окончательно решенной. Это обусловлено тем, что протонообменные канальные волноводы могут иметь вариации оптических характеристик

(что влечет за собой нестабильное и нерегулярное поведение сигнала ВОГ) в течение длительного времени после температурного воздействия, что предположительно связано с подвижностью протонов в решетке кристалла.

В данной работе проведено экспериментальное изучение изменений показателя преломления ПО-слоев на ниобате лития на протяжении длительного времени (до 3 лет) при различных температурах «старения» волноводов. Эти результаты сопоставлены с результатами изучения структуры канальных ПО-волноводов, подвергнутых длительной стабилизации, методом химического травления протонированных слоев в сочетании с 3D-профилометрией.

Методика эксперимента

Были использованы монокристаллические образцы ниобата лития (X-срез) конгруэнтного состава. Протонный обмен (ПО) с формированием планарных волноводов проводили в расплаве бензойной кислоты (БК), а также в расплавах БК с добавками бензоатов магния (БМ) и натрия (БН), при 175°C в течение 4 ч. Для всех полученных ПО-образцов ниобата лития, хранившихся при комнатной температуре (21 ± 1 °C), в течение двух-трех лет периодически определяли профили изменения показателя преломления (ПП) необыкновенного луча $n_e(x)$ по глубине волновода. Для определения изменения показателя преломления $n_e(x)$ использовали метод модовой спектроскопии. С помощью метода призмного ввода измеряли эффективные ПП волноводных мод на длине волны $\lambda = 0.633$ μm . Профиль необыкновенного показателя преломления $n_e(x)$ по глубине волноводного слоя восстанавливали с помощью обратного ВКВ-метода [2].

Также были изготовлены образцы с канальными ПО-волноводами; режим ПО такой же, как для планарных волноводов. Часть этих образцов была выдержана 1 год при комнатной температуре, «старение» некоторых образцов продолжалось 3 года. Строение протонообменных слоев на этих образцах было изучено методом химического травления в сочетании с бесконтактной профилометрией (NewView 5000, Zygo). Химическое травление проводили в смеси концентрированных азотной и фтористоводородной кислот марки ос.ч. в соотношении 2 : 1, температура – 21°C. Подробности методики химического травления описаны в работе [3].

Результаты

Профили показателя преломления (ПП) для всех образцов имеют ступенчатый вид (рис.1); изменение показателя преломления $\Delta n_e(0)$ у поверхности планарного волновода

составляет 0,110 – 0,117. При старении волноводов характер профиля $n_e(x)$ не изменяется (рис.1), но величина $\Delta n_e(0)$ несколько снижается во времени, причем величина $\Delta n_e(0)$ у большинства образцов колеблется в пределах 0.001–0.003. Наиболее заметное изменение ПП происходит в период до 6 месяцев, а через 20–30 месяцев ПП для большинства образцов стабилизируется (табл.1).

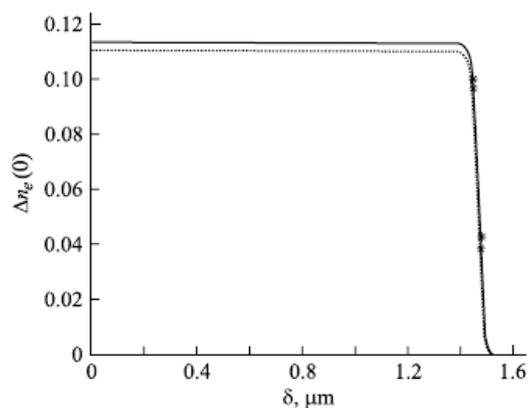


Рис. 1. Профили показателя преломления волноводного слоя, полученного в бензойной кислоте с добавкой 2 мол.% бензоата натрия (ПО, 175°С, 4 ч), сразу после ПО (сплошная линия) и спустя год после него (пунктирная линия)

Таблица 1

Зависимость $n_e(0)$ от времени старения после протонного обмена в чистой БК и в БК с добавками БН или БМ при 175°С в течение 4 ч

Среда ПО	Значения $n_e(0)$ при времени t (мес.) после ПО					
	0	6	9	12	18	24
БК	0,1165	0,1162		0,1163	0,1162	
БК + 1% БН	0,1151	0,1134		0,1136	0,1139	
БК + 2% БН	0,1146		0,1133	0,1127	0,1128	0,1130
БК + 3% БН	0,1132	0,1126		0,1123	0,1127	
БК + 8% БН	0,1164	0,1140 ⁷		0,1144	0,1138	
БК + 16% БН	0,1126	0,1127		0,1122	0,1118	0,1117
БК + 2% БМ	0,1127		0,1109	0,1098	0,1096	0,1096
БК + 8% БМ	0,1142	0,1123		0,1123	0,1122	
БК + 16% БМ	0,1171	0,1147		0,1145	0,1147 ¹⁹	

Примечания:

1. Концентрация добавок БН и БМ указана в мол.%.
7
19

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

Изменение ПП происходит, как и многие процессы релаксации, по экспоненциальному закону (рис.2):

$$\Delta\Delta n = \Delta\Delta n_0 \exp(-t/\tau_n)$$

где τ_n – время релаксации, определяемое по изменению показателя преломления, $\Delta\Delta n = \Delta n - \Delta n_s$, $\Delta\Delta n_0 = \Delta n_0 - \Delta n_s$, Δn – текущее значение изменения показателя преломления, вызванного протонированием; Δn_0 – значение Δn при $t = 0$; Δn_s – стационарное значение Δn при $t \rightarrow \infty$. Величину Δn_s определяли экстраполяцией $\Delta n, 1/t$ -кривой до $1/t = 0$.

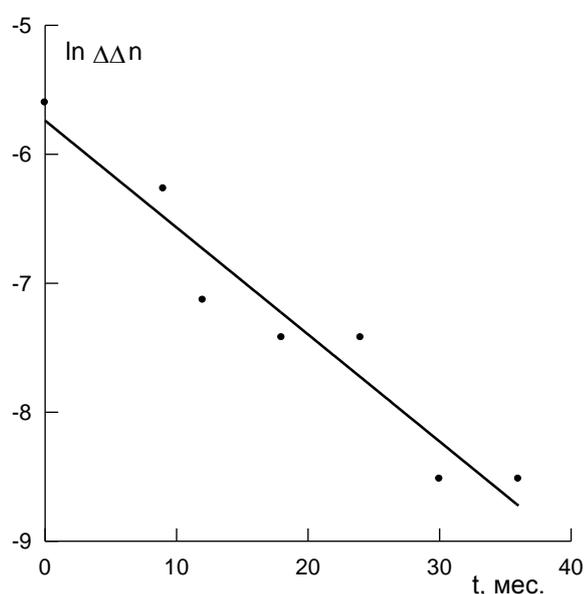


Рис.2. Зависимость $\Delta\Delta n$ от времени стабилизации в полулогарифмических координатах для образца ниобата лития, протонированного в бензойной кислоте с добавкой 2 мол.% бензоата магния при 175°C в течение 4 ч

В некоторых случаях удалось определить время релаксации (табл.2).

Причиной оптической нестабильности можно считать заметную подвижность межузельных протонов в кристаллической решетке ниобата лития. Известно, что при протонном обмене в ниобате лития образуется несколько фаз $H:LiNbO_3$ [4, 5], причем в фазах с более высоким содержанием водорода протоны занимают как определенные положения в кислородных плоскостях кристаллической решетки, так и межузельные позиции [4 - 6].

Возможно, что после протонного обмена межузельные протоны медленно диффундируют в равновесные положения, стремясь к упорядочению протонной подсистемы.

Таблица 2

Значения времени релаксации τ_n , определяемого по изменению показателя преломления необыкновенного луча

Источник протонов	τ_n , мес.
БК	< 6
БК + 2% БМ	12,1
БК + 2% БН	15,4

Замедление процесса стабилизации оптических характеристик волноводов, полученных в БК + БМ и БК + БН, может быть связано с проникновением ионов натрия и магния в поверхностный слой ниобата лития в процессе ПО [7]. Присутствие ионов магния или натрия в кристаллической решетке ниобата лития, в том числе в межузельном пространстве, затрудняет диффузию протонов, имеющую место в процессе стабилизации волноводных слоев.

Значительно меньшее время требуется для стабилизации волноводов при повышенной температуре (табл.3), что связано с увеличением диффузионной подвижности протонов.

Таблица 3

Изменение показателя преломления при 60°C после ПО в БК при 175°C в течение 4 ч

t , ч	$\Delta n_e(0)$
0	0,1160
24	0,1147
52	0,1150
100	0,1146
150	0,1141
200	0,1143

Ранее было показано [3, 8], что наглядным и эффективным методом изучения структуры волноводных слоев является метод химического травления. Данный метод

позволяет по скорости травления идентифицировать протонообменные фазы, а по точкам излома на кривых «глубина вытравленного слоя – время травления» определять толщину слоев каждой из фаз, образующих волновод. Данный метод был использован для изучения структуры состаренных ПО-волноводов.

Следует отметить, что над неотожженным каналным волноводом в исходном состоянии (до травления) имеется возвышение 7 – 9 нм над плоскостью поверхности непротонированного ниобата лития (рис.3), что обусловлено деформацией решетки при внедрении в нее протонов.

При воздействии смеси кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ протонированные слои растворяются, а непротонированный ниобат лития практически не растворяется [3], что позволяет определить действительную скорость травления ПО-канала, используя непротонированную поверхность в качестве уровня, относительно которого отсчитывается глубина h вытравленной области. Пример профиля ПО-канала после химического травления показан на рис.4.

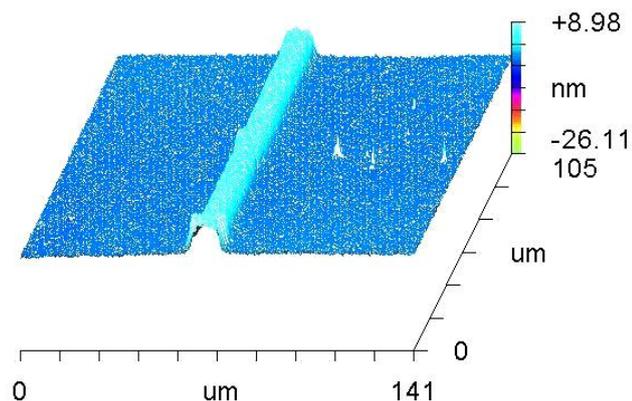


Рис.3. Рельеф поверхности в области неотожженного каналного ПО-волновода

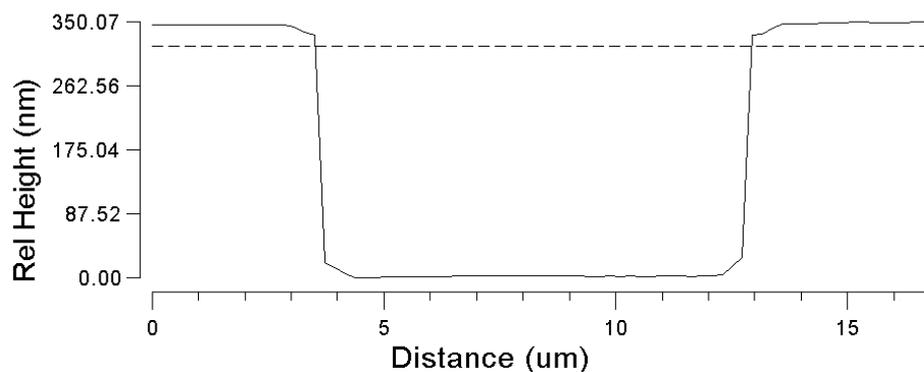


Рис.4. Профиль ПО-канала (старение 3 года), полученного при ПО в БК

(175°C, 4 ч), после химического травления в течение 50 мин

По результатам химического травления ПО-каналов в течение различного времени была построена кривая травления (рис.5), которая состоит из двух прямолинейных участков, после которых глубина вытравленной области выходит на предел (полное вытравливание ПО-слоев). Постоянная скорость травления на каждом из прямолинейных участков соответствует постоянству состава фаз $H_xLi_{1-x}NbO_3$, т.е. можно сделать вывод, что ПО-канал содержит слои двух фаз с различным содержанием x протонов. В сочетании с рентгеноструктурными исследованиями эти фазы были идентифицированы [3] как β_1 - и β_2 -фазы системы $H:LiNbO_3$ [4].

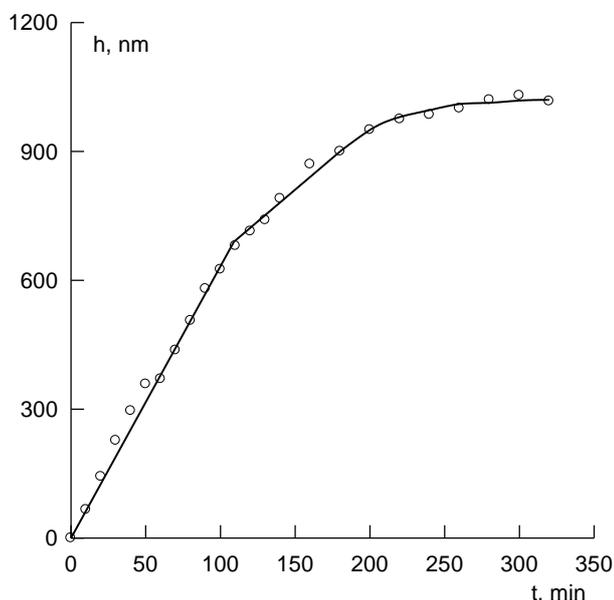


Рис.5. Кривая травления протонообменного канального волновода, полученного в БК (175°C, 4 ч) и «состаренного» в течение 3 лет

Кривая травления состаренного канального волновода имеет качественно такой же вид, как кривая травления несостаренного волновода, однако изменяется положение точки излома: для несостаренного волновода она находится при глубине травления 570-580 нм [3], а для волновода, состаренного в течение 3 лет, – при 690-700 нм. Таким образом, при длительной стабилизации неотожженного ПО-волновода происходит некоторое увеличение толщины верхнего слоя с более высокой концентрацией протонов (β_2 -фаза) и уменьшение толщины нижнего слоя с меньшей концентрацией протонов (β_1 -фаза).

Можно предположить, что в процессе стабилизации волноводов происходит диффузия межзельных протонов, имеющих в слое β_2 -фазы [5], в слой β_1 -фазы, что сопровождается увеличением концентрации протонов в слое β_1 -фазы и превращением ее в β_2 -фазу вблизи исходной границы между β_1 - и β_2 -фазами. Этим и обусловлено увеличение толщины слоя β_2 -фазы. Поскольку различие между концентрационными интервалами существования β_1 - и β_2 -фаз невелико [5] и прирост слоя β_2 -фазы при стабилизации ПО-волновода мал ($\sim 100 - 120$ нм), указанное перераспределение протонов не приводит к качественному изменению фазового состава волноводного слоя.

Концентрация межзельных протонов, вероятно, оказывает значительно меньшее влияние на скорость травления протонообменных слоев, по сравнению с концентрацией протонов, находящихся в кислородных плоскостях кристаллической решетки твердого раствора H:LiNbO_3 . По этой причине уход части межзельных протонов из верхнего слоя β_2 -фазы существенно не изменяет скорость ее химического травления.

Таким образом, стабилизация неотожженных протонообменных волноводов в кристаллах ниобата лития, по-видимому, сопровождается перераспределением межзельных протонов между слоями β_1 - и β_2 -фаз без качественного изменения фазового состава волноводов.

Данная работа выполнена в рамках Программы государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства, договор № 13.G25.31.0004.

Библиографический список

1. Jackel J., Rice C.E., Veselka J.J.. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO_3 . Appl. Phys. Lett. 1982. V.41. № 7. P.607-608.
2. Колосовский Е.А., Петров Д.В., Царев А.В.. Численный метод восстановления профиля показателя преломления диффузных волноводов. Квантовая электроника. 1981. Т.8. № 12. С.2557-2568.
3. Azanova I.S., Shevtsov D.I., Zhundrikov A.V., Kichigin V.I., Petukhov I.V., Volyntsev A.B. Chemical etching technique for investigation of a structure of annealed and un-annealed proton exchange channel LiNbO_3 waveguides. Ferroelectrics. 2008. V.374. № 1. P.110-121.

4. Коркишко Ю.Н., Федоров В.А. Структурно-фазовая диаграмма протонообменных $H_xLi_{1-x}NbO_3$ волноводов в кристаллах ниобата лития. Кристаллография. 1999. Т.44. № 2. С.237-246.
5. Коркишко Ю.Н., Федоров В.А.. Зависимость показателя преломления от концентрации протонов в $H:LiNbO_3$ волноводах. Ж. техн. физики. 1999. Т.69. № 3. С.47 – 57.
6. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Dieguez E.. Hydrogen in lithium niobate. Advance in Physics. 1996. V.45. № 5. P.349 – 392.
7. Волынцев А.Б., Жундриков А.В., Кичигин В.И., Петухов И.В., Тайсин И.Ф. Исследование структурных и оптических свойств волноводных слоев на $LiNbO_3$, полученных в расплаве бензойной кислоты с добавлением бензоатов Li, Mg, Na. Вестн. Перм. ун-та. 2007. Вып.1. Физика. С.92-101.
8. F. Laurell, J. Webjorn, G. Arvidsson, J. Holmberg. Wet etching of proton-exchanged lithium niobate - A novel processing technique. J. Lightwave Technol. 1992. V.10. № 11. P.1606 - 1609.

Сведения об авторах

Жундриков Алексей Викторович, аспирант Пермского государственного университета
614990, г.Пермь, ул. Букирева, 15
Пермский государственный университет
e-mail: urbanistan@yandex.ru

Кичигин Владимир Иванович, ведущий научный сотрудник Естественного института
Пермского государственного университета, кхн.
614990, г.Пермь, ул. Букирева, 15
Пермский государственный университет
Тел. (342)2396452; e-mail: kichigin@psu.ru

Петухов Игорь Валентинович, доцент Пермского государственного университета, кхн.
614990, г.Пермь, ул. Букирева, 15
Пермский университет
Тел. (342)2396671;
e-mail: petukhov-309@yandex.ru

Шевцов Денис Игоревич, ассистент Пермского государственного университета, кфмн.
614990, г.Пермь, ул. Букирева, 15
Пермский университет
Тел. (342)2396410;
e-mail: shevtsov@psu.ru