

К. К. ЗИЛИНГ, Л. Д. ПОКРОВСКИЙ, В. В. ШАШКИН,
Д. П. ШИПИЛОВА

(Новосибирск)

СВЯЗЬ ПРОФИЛЕЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ С КИНЕТИКОЙ ДИФФУЗИИ ТИТАНА В ПЛАНАРНЫХ ВОЛНОВОДАХ НА LiNbO_3

Одним из наиболее эффективных способов создания планарных световых волноводов на кристаллах LiNbO_3 является легирование приповерхностных слоев титаном [1]. Этим методом получены волноводы, обладающие малыми потерями [2], и продемонстрирована возможность создания ряда электрооптических устройств [2—4]. В то же время в литературе отсутствуют работы по исследованию диффузии титана в LiNbO_3 , а также по связи концентрации титана с изменением обыкновенного Δn_0 и необыкновенного Δn_e показателей преломления. В результате условия, необходимые для создания волноводов с заданными профилями $\Delta n_e(x)$ и $\Delta n_0(x)$ и, следовательно, числом ТЕ и ТМ мод, априори не могут быть предсказаны, а подбираются чисто эмпирически.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей диффузии титана в LiNbO_3 , установление связи изменений показателей преломления с концентрацией титана и в конечном итоге нахождение зависимости оптических характеристик волноводов от параметров диффузии и условий получения.

Постановка эксперимента. Эксперимент проведен на пластинах LiNbO_3 с размерами $20 \times 5 \times 0,6$ мм, плоскость которых являлась Y -срезов, а направление продольной оси совпадало с осью X . После полировки и химической очистки пластины проходили отжиг на воздухе при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 6 ч для снятия внутренних напряжений. Пленки титана толщиной 100—130 нм получены термическим испарением йодидного титана в вакууме $(1-5) \cdot 10^{-6}$ тор со скоростью (0,3—0,6) нм/с на подложки, нагретые до 300°C . Диффузия проведена при $T = 1000^\circ\text{C}$. Загонка осуществлялась в течение 40—60 мин в вакууме, разгонка — в течение 4—100 ч на воздухе.

Начальные стадии диффузии исследованы на образцах, прошедших отжиг в вакууме от 5 мин до 4 ч. Изучение проведено в электронографе EF-4 на отражение, а также с помощью оптической микроскопии.

На образцах, прошедших диффузионный отжиг в вакууме и на воздухе, параллельно проведены измерения распределения концентрации титана $c(x)$ по глубине, а также профилей обыкновенного и необыкновенного показателей преломления. Для определения концентрации $c(x)$ применен эмиссионный спектральный анализ (спектрограф ДФС-8 с дифракционной решеткой 1200 штрих/мм и трехлинзовой системой освещения, генератор ГЭУ-1 в дуговом режиме: емкость 40 мкФ, индуктивность 500 мкГ, ток 1,6 А). Концентрация Ti в слое весом ΔP определялась по аналитической паре линий Ti II 307,297 нм — Nb II 307,323 нм, а величина ΔP — по Nb II 318,423 нм — Zr II 318,286 нм. Толщина слоя находилась по ΔP , измеренной площади образца и плотности LiNbO_3 .

Аналізу подверглись растворы, полученные последовательным растворением слоев изучаемой поверхности пластины (толщина слоев 0,05—0,15 мк) в смеси азотной и плавиковой кислоты (2:1) при 100°C . Эти растворы вводились в разряд в виде сухих остатков на торцах угольных электродов. Для учета потерь при переносе растворов на электроды использовался в виде водного раствора $\text{H}_2(\text{ZrF}_4)$. Метод градуирован по эталонным растворам в интервалах $15 \cdot 10^{-6}$ — $12 \cdot 10^{-5}$ г и

0,30—4,0% для веса LiNbO_3 и концентрации Тi соответственно. Химический состав и кислотность анализируемых и эталонных растворов идентичны. Коэффициенты вариации определения Тi и ΔP равны соответственно 9 и 10%. Первый коэффициент определен по результатам анализа последовательных слоев образца, прошедшего длительный отжиг, для которого в интервале 0,8—1,0 мк можно пренебречь изменением концентрации. Средний результат 10 анализов концентрации Тi в этом слое принимался за истинное значение концентрации. Расчеты ошибок проведены для 5 таких интервалов.

Второй коэффициент определен по воспроизводимости разности почернений аналитической пары. Кроме того, величина ΔP контролировалась взвешиванием образца на микроаналитических весах после каждой серии 10 последовательных удалений слоев.

Профиль показателя преломления рассчитывался прямым методом [5] из уравнения

$$x(\Delta n) = \frac{2}{\pi} \int_{\Delta n(0)}^{\Delta n} \frac{(\partial \chi / \partial \alpha) d\alpha}{\sqrt{\alpha - \Delta n}}, \quad (1)$$

где $\Delta n(x) = n(x) - n_n$ (n_n — показатель преломления подложки); α — переменная интегрирования. Для интегрирования правой части уравнения (1) функцию $\chi(\alpha)$, известную только при дискретных значениях $\alpha = \alpha_i = n_i - n_n$ (n_i — эффективный показатель преломления i -й моды), необходимо доопределить на всю область от $\alpha = 0$ до $\alpha = \Delta n(0)$ гладкой непрерывной функцией $\chi(\alpha)$, такой, чтобы

$$\chi(\alpha_i) = \pi \lambda (i + 0,75) / 2\sqrt{2n_n} \quad (i = 0, 1, \dots, N). \quad (1)$$

Исходя из вида дискретной зависимости $\chi(\alpha_i)$, аппроксимирующая функция $\chi(\alpha)$ выбрана как

$$\chi(\alpha) = c + b\alpha + a\sqrt{\alpha}. \quad (2)$$

Коэффициенты a , b , c определены из системы трех уравнений (1'):

$$\begin{aligned} a &= -\frac{\lambda q}{2\sqrt{2n_n}} \left(\frac{2\alpha_j - \alpha_{j-q} - \alpha_{j+q}}{R} \right); \\ b &= -\frac{\lambda q}{2\sqrt{2n_n}} \left(\frac{\alpha_{j-q}^{1/2} + \alpha_{j+q}^{1/2} - 2\alpha_j^{1/2}}{R} \right); \\ c &= \frac{\lambda q}{2\sqrt{2n_n}} \left\{ \frac{0,75}{q} + \frac{\alpha_{j-q}^{1/2} [\alpha_{j-q}^{1/2} (\alpha_j^{1/2} - \alpha_{j+q}^{1/2}) + 2\alpha_j^{1/2} (\alpha_j^{1/2} - \alpha_{j-q}^{1/2})]}{R} \right\}; \end{aligned} \quad (3)$$

$$R = (\alpha_{j-q}^{1/2} - \alpha_j^{1/2}) (\alpha_j^{1/2} - \alpha_{j+q}^{1/2}) (\alpha_{j+q}^{1/2} - \alpha_{j-q}^{1/2});$$

$$\alpha_j = n_j - n_n, \quad \alpha_{j\pm q} = n_{j\pm q} - n_n;$$

$$N-1 \geq j \geq 1 \text{ либо } N-2 \geq j \geq 2,$$

при этом $q=1$ или $q=2$ соответственно; N — максимальный номер моды в волноводе; n_j — эффективный показатель преломления j -й моды, определяемой с помощью призмного возбуждения светом с $\lambda = 0,633$ мкм через призму из GaP. Значение $q=1,2$ соответствует выбору точек на дискретной зависимости $\chi(\alpha_j)$ последовательно или через одну; $q=2$ выбиралась для волноводов с числом мод $N+1 > 4$ и $q=1$ при $N+1 \leq 4$. Из (2), (3) следует, что $\Delta n(0)$ — корень уравнения $c + b\Delta n(0) + a\sqrt{\Delta n(0)} = 0$.

Интегрируя (1), получаем зависимость $x(\Delta n)$ вида

$$x(\Delta n) = -\frac{4b}{\pi} (\Delta n(0) - \Delta n)^{1/2} - \frac{a}{\pi} \operatorname{arcch} \left(\frac{2\Delta n(0)}{\Delta n} - 1 \right).$$

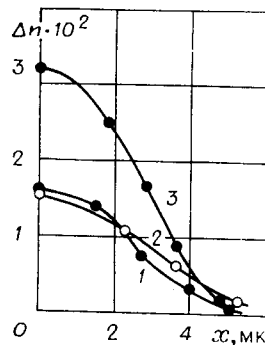
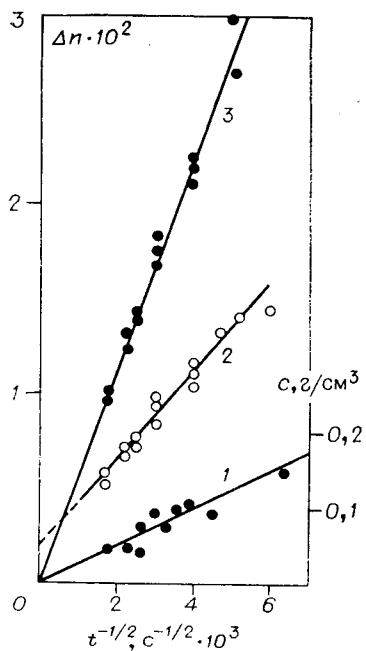


Рис. 1. Зависимость от $t^{-1/2}$ величин:
1 — $c(0, t)$; 2 — $\Delta n_0(0, t)$; 3 — $\Delta n_e(0, t)$.

Рис. 2. Профили:
1 — концентрации; 2 — $\Delta n_0(x)$; 3 — $\Delta n_e(x)$. Время отжига 7 ч.

Таким образом, профиль показателя преломления представляется суммой параболы и профиля Эпштейна, параметры которых находятся из уравнения (3).

Функция $\chi(\alpha)$, построенная по трем экспериментальным точкам $\chi(\alpha_{j \pm q})$, является достаточно хорошим приближением, так как все остальные значения $\chi(\alpha_i)$ при $i \neq j$, $j \pm q$ попадают на кривую $\chi(\alpha)$ с точностью до погрешности измерения.

Результаты. Электронографически установлено, что в процессе диффузии пленки, первоначально имеющие структуру α -титана, могут менять фазовый состав в результате взаимодействия с остаточными газами, а также, по-видимому, с кислородом самого кристалла. В отдельных случаях зафиксировано появление линий TiO и TiO₂. Кроме того, в процессе загонки пленки распадаются на отдельные островки, постепенно исчезающие с увеличением длительности отжига. В связи с этим математическая модель диффузии из слоя конечной толщины оказывается неприемлемой.

Электронографически и с помощью оптической микроскопии найдено, что основная масса титана из пленок толщиной 100—130 нм диффундирует в подложку за время $t_0 \leq 20$ мин. Для описания процесса диффузии при $t \gg t_0$ в работе использована модель диффузии из мгновенного поверхностного источника. В случае, если единственной причиной диффузии является градиент концентрации, модель дает распределение концентрации $c(x, t)$ в виде

$$c(x, t) = (M/\sqrt{\pi Dt}) \exp(-x^2/4Dt), \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии; M — удельная масса диффузанта. Справедливость данного выражения для настоящего случая проверена экспериментально. На рис. 1 (кривая 1) представлена зависимость $c(0, t)$ от $t^{-1/2}$, построенная по измерениям на различных образцах. Видно, что точки удовлетворительно ложатся на прямую в соответствии с (4). На рис. 2 и 3, а (кривые 1) представлены концентрационные профили, полученные соответственно для малых (7 ч) и больших (96 ч) времен диффузионного отжига. Кривые хорошо описываются

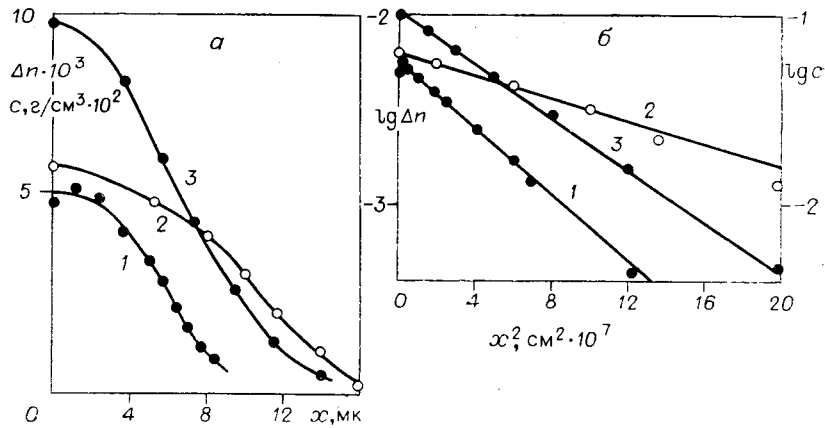


Рис. 3. Профили:
 1 — $c(x)$; 2 — $\Delta n_0(x)$; 3 — $\Delta n_e(x)$ (время отжига 96 ч): а — в зависимости от x ;
 б — в полулогарифмических координатах.

выражением (4), что иллюстрируется линейной зависимостью $\lg c$ от x^2 на рис. 3, б.

Перейдем к установлению связи показателей преломления с концентрацией титана. Предварительно рассмотрим профили $\Delta n_e(x)$ и $\Delta n_0(x)$, представленные на рис. 2,3. Видно, что при малых временах диффузионного отжига участки кривых $\Delta n_e(x)$ и $\Delta n_0(x)$, соответствующие большим концентрациям в первом приближении, подобны, в то время как для малых концентраций такое подобие отсутствует. При больших временах отжига кривые даже пересекаются. На рис. 4 представлена общая для всех исследованных образцов зависимость Δn_0 от Δn_e . Размер прямоугольников на графике соответствует погрешности измерения. Видно, что график не является прямой и, следовательно, Δn_e и Δn_0 не могут одновременно быть пропорциональны концентрации легирующего элемента, как это предполагалось в [1].

На рис. 5 представлены зависимости от концентрации обыкновенного и необыкновенного показателей преломления, построенные как путем сопоставления $\Delta n(0, t)$ и $c(0, t)$ для различных образцов (кружки), так и путем сравнения профилей показателей преломления с про-

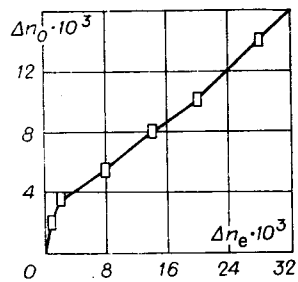


Рис. 4. Зависимость Δn_0 от Δn_e .

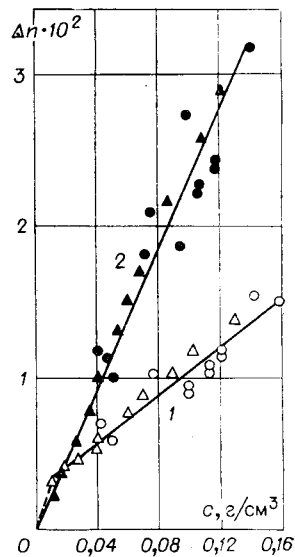


Рис. 5. Зависимость от концентрации:
 1 — Δn_0 , 2 — Δn_e .

филями концентрации (треугольники). Видно, что вплоть до концентраций $0,15 \text{ г/см}^3$ изменения Δn_e с точностью до погрешностей измерения пропорциональны концентрации

$$\Delta n_e = A_e c. \quad (5)$$

Для Δn_0 такая зависимость отсутствует. Указанный результат подтверждается следующими экспериментальными данными.

1. Из рис. 3, б видно, что профиль концентрации пропорционален профилю Δn_e , а не n_0 .

2. Зависимость $c(0, t)$ от $t^{-1/2}$ подобна соответствующей зависимости для $\Delta n_e(0, t)$.

3. В случае, если изменения коэффициентов преломления пропорциональны c , площади под соответствующими кривыми пропорциональны M и, учитывая низкую летучесть титана и его окислов, не должны зависеть от времени. Измерения на одной из партий образцов показали, что при увеличении длительности отжига от 10 до 60 ч площадь под кривыми $\Delta n_e(x, t)$ меняется не более чем на 6—7%, в то время как соответствующая площадь для $\Delta n_0(x, t)$ возрастает более чем на 20%.

Из рис. 5 видно, что график зависимости Δn_0 от c может быть условно разделен на два участка. Переход от первого участка ко второму соответствует $c_1 \approx 10^{-2} \text{ г/см}^3$ и сопровождается изменением наклона $\Delta n_0(c)$. Однозначное физическое истолкование полученных зависимостей затруднительно вследствие крайне ограниченного количества данных о механизме диффузии и положении атомов титана в решетке LiNbO_3 . Авторами работы [6] найдено, что при малых концентрациях, соответствующих массовой доле титана по отношению к ниобию ($\approx 0,3\%$), четырехвалентный ион титана замещает ниобий. Можно предполагать, что различный наклон кривой на графике $\Delta n_0(c)$ связан с существующими в решетке ниобата лития двумя возможными положениями либо титана, либо замещенного им ниобия.

По наклону прямых, построенных в координатах $\lg c - x^2$ и $\lg \Delta n_e - x^2$, определен коэффициент диффузии титана в LiNbO_3 . Найдено, что значения D для исследованных образцов лежат в интервале $(5-9) \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ и в пределах точности измерений не зависят от времени отжига.

По экспериментальным данным определен также коэффициент пропорциональности в выражении (5). Найдено, что $A_e \approx 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$. При $c > 0,05 \text{ г/см}^3$ в качестве первого грубого приближения можно допустить выполнение равенства (5) и для Δn_0 . В этом случае $A_0 \approx 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$.

Полученные результаты дают возможность приближенного расчета эффективных показателей преломления мод n_m на основе известных параметров t , A и M . При значениях $(n(x) - n_n)$, намного меньших единицы, квазиклассическое уравнение для ТЕ мод имеет вид

$$\int_0^{x_m} (\Delta n_e(x) - \Delta n_m)^{1/2} dx = \frac{\lambda}{2\sqrt{2n_n}} \left(m + \frac{3}{4} \right). \quad (6)$$

С учетом (4) и (5) выражение (6) можно представить в виде

$$\int_0^{x_m} \left(\frac{A_e M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \Delta n_m \right)^{1/2} dx = \frac{\lambda}{2\sqrt{2n_n}} \left(m + \frac{3}{4} \right). \quad (7)$$

Численное интегрирование уравнения (7) позволяет построить номограммы для определения n_m при заданном номере моды m в координатах, например M и t .

На рис. 6 приведены результаты решения одной из обратных задач, а именно определения $A_e M n_n$ и Dt при $\Delta n_m = 0$. Кривые 0, 1, 2... ог-

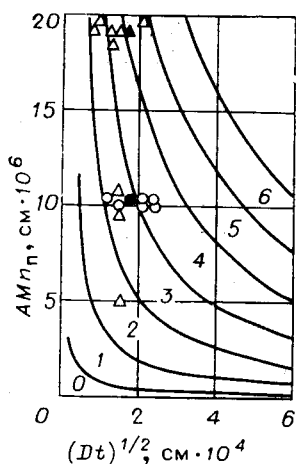


Рис. 6. Области в координатах $AMn_n - (Dt)^{1/2}$, соответствующие заданному числу m мод волновода.

раничивают области в координатах $A_e Mn_n$ и $(Dt)^{1/2}$, определяемые неравенством

$$(1/\sqrt{\pi}) [0,25\lambda(m+0,75)]^2 \geq n_n MA_e (Dt)^{1/2}, \quad (8)$$

т. е. области значений $A_e Mn_n$ и $(Dt)^{1/2}$, при которых число ТЕ мод в волноводе не более m . Аналогичные результаты могут быть получены и для Δn_0 .

Проведено сопоставление результатов расчета по неравенству (8) с экспериментальными данными. Треугольники соответствуют измерениям количества ТЕ мод, кружки — ТМ мод. При несовпадении количества мод с расчетным фигуры зачернены.

Следует отметить, что сопоставление проведено только для образцов, прошедших диффузионный отжиг 30 ч или менее, поскольку при больших длительностях отжига угловое расстояние между последними модами меньше предела разрешения ($5 \cdot 10^{-4}$).

Видно, что расчет и эксперимент хорошо совпадают. Имеющиеся два случая несовпадения относятся к точкам вблизи границ областей и могут быть связаны с небольшим изменением экспериментальных параметров по сравнению с расчетными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmidt R. V., Kaminow I. P. Metall-diffused optical waveguides in LiNbO_3 .—“Appl. Phys. Lett.”, 1974, vol. 25, N 8, p. 458.
2. Ермолаев В. М., Логачев Ф. А., Лындин Л. М., Мешков Б. Б., Прохоров А. М., Сыгучов В. А., Шипуло Г. П. Диффузионные волноводы в LiNbO_3 и электрооптическая модуляция света в них.— «Квантовая электроника», 1976, № 9, вып. 3, с. 2074.
3. Kaminow I. P., Stutz L. M., Turner E. H. Efficient strip-waveguide modulator.— “Appl. Phys. Lett.”, 1975, vol. 27, N 10, p. 555.
4. Gfeller F. R. LiNbO_3 electro-optic modulator and switch.— “Appl. Phys. Lett.”, 1976, vol. 29, N 10, p. 655.
5. Vassel M. O. Direct technique for calculating dielectric permittivity profiles from the distribution of mode indices in waveguides.— “JOSA”, 1975, vol. 65, N 9, p. 1019.
6. Pearsall T. P., Ching S., Schmidt R. W. Study of titanium diffusion in LiNbO_3 low-loss optical waveguides by X-ray photoelectron spectroscopy.— “J. Appl. Phys.”, 1976, vol. 47, N 11, p. 4794.

Поступила в редакцию 7 июня 1977 г.

УДК 621.396.535.8

В. В. ВОЛКОВ, Н. С. КАРАСЕВА, Л. П. ЛУКАСЕВИЧ,
Е. В. ПОТАПОВ, А. В. РАКОВ

(Москва)

ЛИНЕЙНЫЙ ТРАНСПАРАНТ НА ОСНОВЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

Развитие оптических и голографических запоминающих устройств (ЗУ) вызывает необходимость создания управляемого оптического транспаранта для ввода информации в ЗУ. В зависимости от принципиаль-