

ОПТИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ  
ТЕХНОЛОГИИ

УДК 539.23 : 539.216 : 546.02

В. В. АТУЧИН, К. К. ЗИЛИНГ, А. А. КРЕЙМЕР, А. Е. ПЛОТНИКОВ  
(Новосибирск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ  
 $\text{LiTaO}_3 : \text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$

Для создания оптических волноводов в  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  обычно используется диффузионное легирование приповерхностных слоев титаном из предварительной нанесенной пленки Ti или  $\text{TiO}_2$ . Температуры диффузии составляют  $\sim 1200^\circ\text{C}$  для  $\text{LiTaO}_3$  и  $\sim 1000^\circ\text{C}$  для  $\text{LiNbO}_3$ . Столь высокие температуры, особенно в случае  $\text{LiTaO}_3$ , неудобны тем, что приводят к неконтролируемым изменениям скорости диффузии вследствие потери кристаллом лития при нагреве [1].

Недавно предложен метод синтеза волноводов в  $\text{LiTaO}_3$  путем легирования цинком из газовой фазы [2, 3], позволяющий снизить температуру процесса до  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  и получить структуры с потерями порядка 1 дБ/см. Однако свойства указанных волноводов изучены совершенно недостаточно, а сам метод технологически неудобен.

В настоящей работе исследуется возможность получения волноводных структур  $\text{LiTaO}_3 : \text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$  с помощью диффузии из нанесенной на поверхность пленки  $\text{ZnO}$  и находятся параметры, определяющие характеристики этих волноводов.

**Постановка эксперимента.** В работе использованы подложки танталата и ниобата лития Y-среза. Оцененная по величине двулучепреломления молярная доля  $\text{Li}_2\text{O}$  находится в пределах  $\nu = 0,487 \pm 0,001$  для  $\text{LiTaO}_3$  и  $\nu = 0,4845 \pm 0,0005$  для  $\text{LiNbO}_3$ . Пленки  $\text{ZnO}$  толщиной 100—130 нм нанесены с помощью магнетронного распыления в атмосфере из смеси аргона и кислорода в соотношении 4 : 1 при давлении в системе  $(1\text{--}2) \cdot 10^{-3}$  тор. Скорость осаждения 1,2 нм/с. Диффузионный отжиг танталата лития проведен при температурах  $T = 700\text{--}1000^\circ\text{C}$  в атмосфере сухого воздуха. Образцы ниобата лития отжигались при  $T = 900^\circ\text{C}$  в сухом либо влажном воздухе.

Профили показателей преломления полученных волноводов на длине волны  $\lambda = 0,6328$  мкм восстановлены по методу [4] из модовых спектров, найденных в условиях призмного ввода. Приращения обыкновенного  $\Delta n_o$  и необыкновенного  $\Delta n_e$  показателей преломления на поверхности обоих материалов сопоставлены с концентрацией легирующего элемента, определенной с помощью рентгеноспектрального анализа.

**Результаты и обсуждение.** Найдено, что после отжига длительностью  $t = 2\text{--}20$  ч полученные волноводы поддерживали 3—5 мод каждой поляризации, а восстановленные зависимости  $\Delta n_e$  и  $\Delta n_o$  от глубины  $x$  близки к функции Гаусса. Как показано на рис. 1,  $\Delta n_o$  для обоих исследованных материалов не пропорционально  $\Delta n_e$ . Причины данного эффекта в работе не исследовались, однако по аналогии с твердыми растворами  $\text{LiNbO}_3 : \text{TiO}_2$  [5] можно предполагать, что излом на кривых связан с изменением химической формулы обсуждаемых соединений.

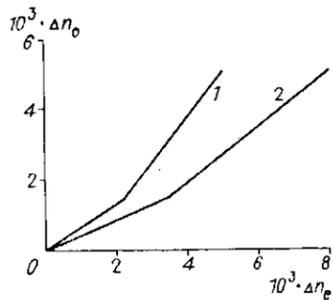


Рис. 1. Зависимость  $\Delta n_0$  от  $\Delta n_e$  для  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  (кривая 1) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (кривая 2)

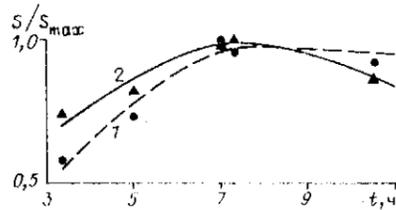


Рис. 2. Зависимость нормированных на максимальное значение  $S_e$  (кривая 1) и  $S_0$  (кривая 2) от времени отжига для волноводов  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$

Для выяснения связи  $\Delta n_e$  и  $\Delta n_0$  с концентрацией диффузанта проведен ряд последовательных отжигов образцов  $\text{LiTaO}_3$  при  $T = 900^\circ\text{C}$  и на рис. 2 представлены зависимости  $S_e(t)$  и  $S_0(t)$ , где  $S_e(t)$  и  $S_0(t)$  — площади под кривыми  $\Delta n_e(x, t)$  и  $\Delta n_0(x, t)$ . Видно, что на начальном участке  $S_e(t)$  и  $S_0(t)$  возрастают. Микроскопическое изучение поверхности показало, что этот рост связан с вхождением в кристалле остатков пленки  $\text{ZnO}$ . При дальнейшем возрастании  $t$  величина  $S_e$  в пределах точности измерений ( $\sim 7\%$ ) остается постоянной, что указывает на зависимость вида  $\Delta n_e(c) \approx A_e c$ , где  $c$  — мольная доля цинка;  $A_e$  — коэффициент пропорциональности. Некоторое изменение  $S_0$  при росте  $t$  свидетельствует о том, что предположение о пропорциональности  $\Delta n_0$  и  $c$  не выполняется. Исходя из рис. 1, можно допустить, что эта зависимость является билинейной с изменением коэффициента пропорциональности  $A_0$  при концентрации  $c_0$ , соответствующей точке излома.

На рис. 3 представлены значения коэффициентов диффузии  $\mathcal{D}$  цинка в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ . Отжиг проведен в сухом воздухе. Величины  $\mathcal{D}$  рассчитаны из значений  $t$  и наклона графиков  $\ln \Delta n_e(x) - x^2$ . На этом же рисунке приведены данные, полученные в [6] для  $\text{LiNbO}_3$  и в [2, 3] для  $\text{LiTaO}_3$  при отжиге в аналогичных условиях. Вычисленные по совокупности результатов значения энергии активации и предэкспоненциального множителя составили соответственно  $1,8$  эВ и  $1,15 \cdot 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{c}$  для  $\text{LiNbO}_3$  и  $1,75$  эВ и  $1,36 \cdot 10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{c}$  для  $\text{LiTaO}_3$ .

Обнаружено, что в  $\text{LiNbO}_3$  скорость диффузии цинка существенным образом зависит от состава кристаллов. Так, отжиг образцов во влажном воздухе, предотвращающий потерю лития за счет испарения, приводит к понижению  $\mathcal{D}$  в 2–2,5 раза (см. фигуру на рис. 3, помеченную стрелкой). Как и в случае диффузии титана [7], наблюдаемый эффект может быть объяснен образованием дополнительных катионных вакансий при уменьшении мольной доли  $\text{Li}_2\text{O}$  [8]. В  $\text{LiTaO}_3$  при  $T \sim 900^\circ\text{C}$  условия отжига оказывают гораздо меньшее влияние на скорость диффузии. Так, отжиг в сухом воздухе в интервале  $t = 2-12$  ч не приводит к из-

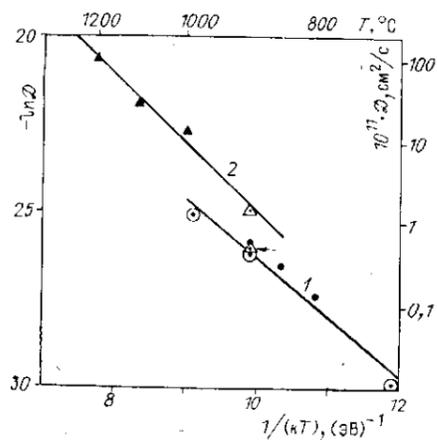


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии  $\mathcal{D}$  от температуры: кривая 1 —  $\text{LiTaO}_3$ , кривая 2 —  $\text{LiNbO}_3$ ; светлые фигуры — данные настоящей работы, темные кружки — результаты [2, 3], темные треугольники — результаты [6]

Значения  $A_c$  и  $A_o$  в зависимости от времени отжига при  $T = 900^\circ\text{C}$  в сухой (СВ) или влажной (ВВ) атмосфере

Материал	Режим отжига	$A_c$	$A_o$
LiTaO <sub>3</sub>	$t = 7$ ч, СВ	0,11	0,15
	$t = 18$ ч, СВ	0,08	0,15
LiNbO <sub>3</sub>	$t = 7$ ч, ВВ	0,16	0,12
	$t = 7$ ч, ВВ + $t = 2$ ч, СВ	0,12	0,11
	$t = 7$ ч, СВ	--	0,10

меряемому изменению  $\mathcal{D}$ , и только увеличение длительности до 18 ч и более повышает значение  $\mathcal{D}$  от  $(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$  до  $(4,5 - 5) \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с.

Установим теперь количественную связь  $\Delta n$  и  $c$ , т. е. найдем величину коэффициентов  $A_c$  и  $A_o$ . Значение  $A_c$  определено двумя методами: сопоставлением  $\Delta n_c$  на поверхности с концентрацией, найденной рентгеноспектральным анализом, либо сопоставлением  $\mathcal{D}_c$  с удельной массой цинка в пленке. Оба метода дали близкие результаты. Коэффициенты  $A_c$  для  $c \geq c_o$  определены по известным  $A_c$  и  $c$  с учетом зависимостей, приведенных на рис. 1.

Результаты представлены в таблице. Видно, что в LiTaO<sub>3</sub>  $A_c$  практически не зависит от условий диффузионного отжига, а  $A_o$  слегка падает при длительной выдержке, когда можно предположить обеднение поверхности литием. Для кристаллов LiNbO<sub>3</sub> эффекты, связанные с изменением состава, гораздо более существенны. Как видно из таблицы, уже двухчасовой дополнительный отжиг в сухом воздухе приводит к заметному падению  $A_c$  по сравнению с величиной, полученной при диффузии во влажной атмосфере. Если отжиг с самого начала проводить в сухом воздухе, то за время 2—3 ч образуется волновод, поддерживающий 2—3 моды каждой поляризации. При увеличении  $t$  до 7 ч ТЕ моды исчезают вообще, а величина  $A_o$  составляет  $\sim 0,10$ , т. е. уменьшается на 20 %.

Для того чтобы понять причины обнаруженных эффектов, рассмотрим физические механизмы, ответственные за формирование волноводных слоев при легировании. Известно [5], что приращение показателей преломления в сегнетоэлектрике может быть представлено в виде суммы трех членов

$$\Delta n_{o,e} = A_{o,e} c = (A_{o,e}^R + A_{o,e}^P + A_{o,e}^E) c,$$

где  $A^R$ ,  $A^P$  и  $A^E$  отражают соответственно вклад за счет изменения молекулярной рефракции  $R$  при легировании, вклад за счет изменения спонтанной поляризации  $P_s$  (либо связанной с ней температуры Кюри  $T_c$ ) и упругооптический эффект. Как показывают оценки, выполненные на основе литературных данных о параметрах решетки в системах LiNbO<sub>3</sub> (ZnO и LiTaO<sub>3</sub> — ZnO, упругооптический эффект в этих твердых растворах не играет существенной роли. Таким образом,  $\Delta n_{o,e} \simeq (A_{o,e}^R + A_{o,e}^P) c$ .

Используя обычное допущение об отсутствии в кристаллах анионных вакансий, из условия электронейтральности при движении по линии LiMO<sub>3</sub> — ZnO фазовой диаграммы имеем следующую формулу твердого раствора:  $(\text{LiM})_{1-\nu/3}\text{Zn}_\nu\text{O}_3$ , где M — Nb или Ta. В этом случае коэффициенты  $A^R$  могут быть записаны следующим образом [5]:

$$A_o^R = \frac{(n_o^2 + 2)^2}{6n_o V} (R_{11}^* - R_{11}/3); \quad A_e^R = \frac{(n_e^2 + 2)^2}{6n_e V} (R_{33}^* - R_{33}/3). \quad (1)$$

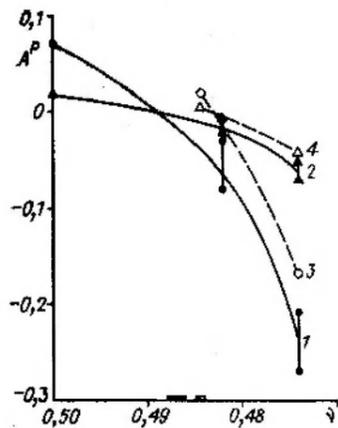


Рис. 4. Зависимость от  $\nu$   $A_e^P$  (кривая 1) и  $A_o^P$  (кривая 2) для системы  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$ :

приведенная погрешность соответствует разбросу в определении  $T_c$ ; кривые 3, 4 — приближенный вид аналогичных зависимостей для системы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ; темные и светлые прямоугольники на горизонтальной оси — экспериментальные интервалы  $\nu$  для  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$

Здесь  $V$  — мольный объем  $\text{LiNbO}_3$  или  $\text{LiTaO}_3$ ,  $R_{ii}^*$  и  $\bar{n}_{ii}$  — соответственно компоненты тензора рефракции  $\text{ZnO}$  и кристалла-подложки.

Выражения для  $A^P$  имеют вид

$$A_o^P = -\frac{n_o^3 g_{13}}{2B} \frac{\Delta T_c}{\Delta c}, \quad A_e^P = -\frac{n_e^3 g_{33}}{2B} \frac{\Delta T_c}{\Delta c}, \quad (2)$$

где  $g_{ij}$  — квадратичные электрооптические коэффициенты;  $B$  — численный коэффициент.

Для оценки  $A^R$  примем, что  $R_{11}^* = R_{33}^* = R^*$ , т. е. рефракция  $\text{ZnO}$  изотропна. Используя для окиси цинка табличные значения  $n_o = 1,990$ ,  $n_e = 2,0072$  и  $V = 14,429 \text{ см}^3$  [9], из формулы Лорентц — Лоренца имеем  $R^* = 7,22 \text{ см}^3$ . Аналогичные оценки дают для  $\text{LiNbO}_3$   $R_{11} = 18,70$ ,  $R_{33} = 17,97 \text{ см}^3$  [5], а для  $\text{LiTaO}_3$   $R_{11} \approx R_{33} = 17,57 \text{ см}^3$  [10]. Подставляя полученные величины в (1), имеем для  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  значения  $A_o^R = 0,118 \approx 0,12$  и  $A_e^R = 0,137 \approx 0,14$ , а для  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$   $A_o^R \approx A_e^R = 0,15$ . Видно, что вычисленные  $A_o^R$  близки к наблюдаемым экспериментально величинам  $A_o$ . Однако изменение рефракции при легировании не может объяснить ни наблюдаемых значений  $A_e$ , ни их уменьшения при обеднении кристаллов литием.

Рассмотрим вклад за счет изменения  $P_e$  (или  $T_c$ ), используя при расчетах  $A^P$  значение  $B$ , определенное в [11]. Фигурирующие в (2) величины  $\Delta T_c/\Delta c$  для системы  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  при различных  $\nu$  могут быть получены из совокупности работ [12—14]. Учитывая погрешности в определении  $T_c$  и некоторое различие полученных разными авторами данных, для  $\nu = 0,50$ ;  $0,482$  и  $0,474$  имеем  $\Delta T_c/\Delta c$  соответственно  $-460$ ,  $+(180-520)$  и  $+(1360-1760)^\circ\text{C}$ . Вычисленные по этим данным коэффициенты  $A_e^P$  и  $A_o^P$  в функции  $\nu$  приведены на рис. 4. Видно, что стехиометрия кристаллов очень сильно влияет на характеристики волноводных слоев: при уменьшении  $\nu$  меняется не только абсолютная величина коэффициентов  $A_e^P$  и  $A_o^P$ , но и их знак.

Для использованного в работе состава образцов танталата лития из приведенных на графиках зависимостей имеем  $A_o^P \approx 0$ ,  $A_e^P \approx -0,02$ . Таким образом,  $A_o \approx A_o^R + A_o^P \approx 0,15$  и  $A_e \approx A_e^R + A_e^P \approx 0,13$ , что достаточно близко к экспериментальным данным, полученным при малых временах отжига. Этот результат подтверждает вывод работы [3] об отсутствии существенного обеднения литием в условиях отжига при  $T = 800-900^\circ\text{C}$  и  $t = 6-7$  ч. При увеличении  $t$  до  $18-20$  ч изменение  $A_e$  на  $0,03$  свидетельствует об уменьшении  $\nu$  приблизительно на  $0,003-0,004$ .

Для ниобата лития из имеющихся литературных данных [15, 16] может быть определено надежно только значение  $\Delta T_c/\Delta c \approx +1100^\circ$  при  $\nu = 0,474$ . Предполагая, что влажная атмосфера полностью предо-

храняет состав от изменения, значение  $A_e^P$  для  $\nu = 0,485$  может быть найдено, как разность между экспериментальным  $A_e$  и расчетной величиной  $A_e^R$ :  $A_e^P \simeq A_e - A_e^R \simeq 0,02$ . Полученный из этих данных приближенный вид зависимостей  $A_e^P(\nu)$  и  $A_o^P(\nu)$  показан на рис. 4 штриховыми линиями. Видно, что при уменьшении  $\nu$   $A_e^P$  убывает весьма быстро и для объяснения наблюдаемого исчезновения ТЕ-мод достаточно, чтобы в приповерхностных слоях кристалла молярная доля  $\text{Li}_2\text{O}$  понизилась до значения  $\sim 0,477$ , т. е. на величину  $\sim 0,008$ . Сопоставление [17] и [18] показывает, что именно такого порядка уменьшение  $\nu$  экспериментально наблюдается в ниобате лития при отжиге в сопоставимых условиях.

В заключение заметим, что величины  $A_{o,e}$ , определенные в литературе для ряда твердых растворов на основе ниобата и танталата лития, обычно рассматриваются как константы, а несовпадение значений, полученных различными авторами, никак не анализируется. Обнаруженная в настоящей работе сильная зависимость  $A^P$  от  $\nu$  для систем  $\text{LiTaO}_3 : \text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$  и ее описание на основе данных о виде функции  $T_e(c, \nu)$ , во-первых, дают возможность предсказать вид  $A(\nu)$  и для других систем и, во-вторых, приводят к пониманию того, что стехиометрия исходных кристаллов и ее изменение в процессе синтеза являются важным фактором, обеспечивающим воспроизводимость параметров волноводных слоев.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атучин В. В., Зилинг К. К., Плотников А. Е., Шипилова Д. П. Исследование оптических волноводов, полученных диффузией титана в  $\text{LiTaO}_3$  // Интегральная оптика. Физические основы. Приложения.— Новосибирск: Наука, 1986.
2. Екноуан О., Yoon D. W., Taylor H. F. Low-loss optical waveguides in lithium tantalate by vapor diffusion // Appl. Phys. Lett.— 1987.— 51.— P. 384.
3. Yoon D. W., Екноуан О. Characterization of vapor diffused Zn:  $\text{LiTaO}_3$  optical waveguides // J. Lightwave Techn.— 1988.— 5, N 6.— P. 877.
4. Панькин В. Г., Пчелкин В. Ю., Шашкин В. В. О применении ВКБ-метода для определения профили показателя преломления в плоских диффузионных волноводах // Квантовая электрон.— 1977.— 4, № 7.
5. Atuchin V. V., Ziling C. C., Shipilova D. P., Beizel N. F. Crystallographic, ferroelectric and optical properties of  $\text{TiO}_2$ -doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals // Ferroelectrics.— 1989.— 100.— P. 261.
6. Boyd G. D., Schmidt R. V., Storz F. G. Characteristics of metal-diffused  $\text{LiNbO}_3$  for acoustic devices // J. Appl. Phys.— 1977.— 48, N 7.— P. 2880.
7. Holmes R. J., Smyth D. M. Titanium diffusion into  $\text{LiNbO}_3$  as a function of stoichiometry // J. Appl. Phys.— 1984.— 55, N 10.— P. 3531.
8. Holmes R. J., Minford W. J. The effects of boule to boule compositional variations on the properties of  $\text{LiNbO}_3$  electro-optic devices and interpretation from defect chemistry studies // Ferroelectrics.— 1987.— 75.— P. 63.
9. Акустические кристаллы.— М.: Наука, 1982.
10. Атучин В. В., Зилинг К. К., Клишко А. Т. Оптические волноводы  $\text{LiTaO}_3 : \text{Zr}$  и  $\text{LiTaO}_3 : \text{Hf}$  // Автометрия.— 1983.— № 5.
11. Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для контроля лазерного излучения.— М.: Наука, 1982.
12. Burns R. L., Garruthers J. R. Lithium tantalate single crystal stoichiometry // J. Appl. Cryst.— 1970.— 3.— P. 395.
13. Gi-Tae Joo, Senegas J., Ravez J., Hagemuller P. Magnesium and zinc cation distributions and correlation with Curie temperature in some  $\text{LiTaO}_3$ -based ferroelectric ceramics // J. Sol. State Chem.— 1987.— 68.— P. 247.
14. Yasuyoshi Torii, Tadashi Sekiya, Tetsuo Yamamoto e. a. Preparation and properties of  $\text{LiTaO}_3$ -based solid solutions with cation vacancies // Mat. Res. Bull.— 1983.— 18.— P. 1569.
15. Guenais B., Baudet M., Miner M., Le Gun M. Phase equilibria and Curie temperature in the  $\text{LiNbO}_3 - x\text{TiO}_2$  system, investigated by DTA and X-ray diffraction // Mat. Res. Bull.— 1981.— 16.— P. 643.
16. Kawakami S., Ishii E., Tsuzuku A. e. a. Some properties and crystal growth of Zn-substituted  $\text{LiNbO}_3$  solid solution // Mat. Res. Bull.— 1986.— 25.— P. 463.
17. Burns W. K., Bulmer C. H., West E. J. Application of  $\text{Li}_2\text{O}$  compensation techniques to Ti-diffused  $\text{LiNbO}_3$  planar and channel waveguides // Appl. Phys. Lett.— 1978.— 33, N 1.— P. 70.
18. Carruthers J. R., Peterson G. E., Grasso M. Nonstoichiometry and crystal growth of lithium niobate // J. Appl. Phys.— 1971.— 42, N 5.— P. 1846.

Поступила в редакцию 19 февраля 1990 г.