

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 LiTaO_3 и LiNbO_3 обычно используется диффузионное легирование приповерхностных слоев титаном из предварительной нанесенной пленки Ti или TiO_2 . Температуры диффузии составляют $\sim 1200^\circ\text{C}$ для LiTaO_3 и $\sim 1000^\circ\text{C}$ для LiNbO_3 . Столь высокие температуры, особенно в случае LiTaO_3 , неудобны тем, что приводят к неконтролируемым изменениям скорости диффузии вследствие потери кристаллом лития при нагреве [1].

Недавно предложен метод синтеза волноводов в 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 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 Li_2O находится в пределах $\nu = 0,487 \pm 0,001$ для LiTaO_3 и $\nu = 0,4845 \pm 0,0005$ для LiNbO_3 . Пленки 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 Δn_o и необыкновенного Δn_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 Δn_e и Δn_o от глубины x близки к функции Гаусса. Как показано на рис. 1, Δn_o для обоих исследованных материалов не пропорционально Δn_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.

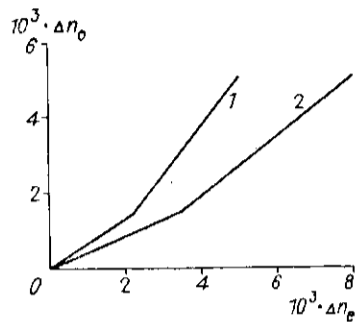


Рис. 1. Зависимость Δn_0 от Δn_e для $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$ (кривая 1) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (кривая 2)

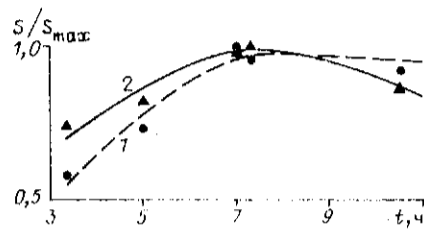


Рис. 2. Зависимость нормированных на максимальное значение S_e (кривая 1) и S_0 (кривая 2) от времени отжига для волноводов $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$

Для выяснения связи Δn_e и Δn_0 с концентрацией диффузанта проведен ряд последовательных отжигов образцов 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 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 Δn_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 LiNbO_3 и 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 LiNbO_3 и в [2, 3] для LiTaO_3 при отжиге в аналогичных условиях. Вычисленные по совокупности результатов значения энергии активации и предэкспоненциального множителя составили соответственно $1,8$ эВ и $1,15 \cdot 10^{-3}$ cm^2/c для LiNbO_3 и $1,75$ эВ и $1,36 \cdot 10^{-4}$ cm^2/c для LiTaO_3 .

Обнаружено, что в 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 Li_2O [8]. В 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-

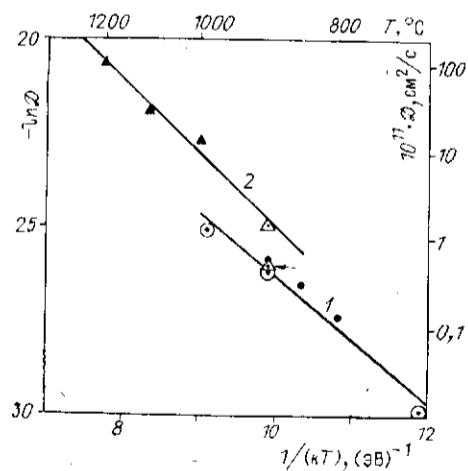


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии \mathcal{D} от температуры: кривая 1 — LiTaO_3 , кривая 2 — LiNbO_3 ; светлые фигуры — данные настоящей работы, темные кружки — результаты [2, 3], темные треугольники — результаты [6]

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 ₃	$t = 7$ ч, СВ	0,11	0,15
	$t = 18$ ч, СВ	0,08	0,15
LiNbO ₃	$t = 7$ 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 $(4,5 - 5) \cdot 10^{-12}$ см²/с.

Установим теперь количественную связь Δn и c , т. е. найдем величину коэффициентов A_c и A_o . Значение A_c определено двумя методами: сопоставлением Δn_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 LiTaO₃ 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 LiNbO₃ 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 LiNbO₃ (ZnO и LiTaO₃ — 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 LiMO₃ — 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]:

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

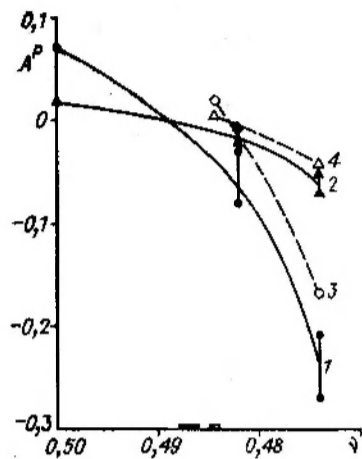


Рис. 4. Зависимость от ν A_e^P (кривая 1) и A_o^P (кривая 2) для системы $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$:

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 ν для LiTaO_3 и LiNbO_3

Здесь V — мольный объем LiNbO_3 или LiTaO_3 , R_{ii}^* и \bar{n}_{ii} — соответственно компоненты тензора рефракции 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 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 LiNbO_3 $R_{11} = 18,70$, $R_{33} = 17,97 \text{ см}^3$ [5], а для 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 ν 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 ν приведены на рис. 4. Видно, что стехиометрия кристаллов очень сильно влияет на характеристики волноводных слоев: при уменьшении ν 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 ν 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 ν A_e^P убывает весьма быстро и для объяснения наблюдаемого исчезновения ТЕ-мод достаточно, чтобы в приповерхностных слоях кристалла молярная доля Li_2O понизилась до значения $\sim 0,477$, т. е. на величину $\sim 0,008$. Сопоставление [17] и [18] показывает, что именно такого порядка уменьшение ν 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 ν 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 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: 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 TiO_2 -doped LiNbO_3 crystals // Ferroelectrics.— 1989.— 100.— P. 261.
6. Boyd G. D., Schmidt R. V., Storz F. G. Characteristics of metal-diffused LiNbO_3 for acoustic devices // J. Appl. Phys.— 1977.— 48, N 7.— P. 2880.
7. Holmes R. J., Smyth D. M. Titanium diffusion into 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 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 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 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 LiNbO_3 solid solution // Mat. Res. Bull.— 1986.— 25.— P. 463.
17. Burns W. K., Bulmer C. H., West E. J. Application of Li_2O compensation techniques to Ti-diffused 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.