

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 539.23 : 539.216 : 546.02

В. В. Атучин, С. М. Кострицкий

(Новосибирск — Кемерово)

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ВОЛНОВОДНЫХ СЛОЕВ  $\text{Cu} : \text{H} : \text{LiTaO}_3$

Предложен метод легирования волноводных слоев  $\text{H} : \text{LiTaO}_3$  медью путем дополнительного ионного обмена в расплаве бензойной кислоты с добавкой ацетата меди. Установлено изменение параметров профилей показателя преломления и спектральных характеристик слоев  $\text{Cu} : \text{H} : \text{LiTaO}_3$  в зависимости от времени обработки в медьсодержащем расплаве. По спектрам пропускания установлено, что медь в легированном слое находится в основном в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$ .

В последние годы возник устойчивый интерес к фоторефрактивным (ФР) волноводам, которые могут быть использованы в качестве рабочих сред для построения интегрально-оптических переключателей, датчиков и ячеек памяти [1]. Одним из наиболее перспективных материалов для создания интегрально-оптических элементов для видимой и ближней ИК-области спектра является танталат лития (ТЛ), обладающий высокими электрооптическими коэффициентами ( $r_{33} = 30,5 \cdot 10^{-12}$  м/В) и уникальным сочетанием других физических характеристик [2]. Волноводные слои на ТЛ, так же как и на ниобате лития (НЛ), обычно формируются технологически сложными методами высокотемпературной ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) диффузии металлов или ионной имплантации [3]. В то же время существует более простой метод получения оптических волноводов на указанных материалах с помощью реакции протонного замещения (ПЗ), протекающей в приповерхностных слоях ТЛ или НЛ при обработке в расплавах слабых органических кислот, например бензойной [3]. Особенности данного процесса являются низкая температура обмена ( $T \leq 250^\circ\text{C}$ ) и сравнительно высокое приращение необыкновенного показателя преломления. Следует отметить, что танталат лития имеет важное преимущество перед ниобатом лития, заключающееся в сравнительно слабом снижении электрооптических коэффициентов в ПЗ-слоях [4], тогда как в НЛ при протонном замещении величина  $r_{33}$  падает на порядок [5].

До недавнего времени, однако, применение метода протонного замещения для получения эффективных ФР-волноводов на основе ТЛ и НЛ сдерживалось сильной деградацией (на один—два порядка величины) фоторефрактивной чувствительности (ФРЧ) кристаллов в ПЗ-слоях [6, 7]. Данную проблему в случае ниобата лития позволил решить открытый недавно метод низкотемпературного легирования ПЗ-слоев медью с помощью ионного обмена в медьсодержащих расплавах бензойной кислоты [8], в результате чего ФРЧ в волноводах может быть увеличена более чем на три порядка [8, 9]. Особый интерес указанный метод представляет для танталата лития, так как применение других известных методов для формирования ФР-волноводов крайне затруднено из-за низкой температуры Кюри данного кристалла ( $\sim 620^\circ\text{C}$ ) [9]. В этой связи основной целью нашей работы являлось получение и исследование некоторых характеристик легированных медью ПЗ-волноводов на кристаллах  $\text{LiTaO}_3$ .

Для экспериментальных исследований были использованы монокристаллические пластины z-среза размерами  $7 \times 15 \times 2,5$  мм, вырезанные из одного кристалла ТЛ. Композиционный состав образцов контролировался по величине двулучепреломления, которое для всех пластин составляло  $n_e - n_o = 0,0046 \pm 0,0002$ , что соответствует составу  $\text{Li}_{0,979}\text{Ta}_{1,0058}\text{O}_3$  [10].

Волноводные слои одновременно на всех образцах были сформированы с помощью реакции ионного обмена в расплаве бензойной кислоты при температуре  $240^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Затем для достижения максимально возможного приращения необыкновенного показателя преломления в ПЗ-слое [11] вся партия образцов одновременно была подвергнута серии дополнительных отжигов на воздухе: в течение 1 ч при  $265^\circ\text{C}$ , а затем в течение 45 мин при  $295^\circ\text{C}$ . Сформированные таким образом волноводы после измерения их параметров подвергались обработке в расплаве бензойной кислоты с добавкой ацетата меди, содержащем медь в состояниях  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Соответственно и в расплаве ионы меди находились как в одновалентном, так и в двухвалентном состоянии. Концентрация ацетата меди в расплаве составляла 7 вес. %. Обработка образцов проводилась при  $249^\circ\text{C}$ , длительность процесса варьировалась от 30 до 90 мин. В результате данной процедуры все образцы приобрели характерную светло-желтую окраску, интенсивность которой нарастала по мере увеличения времени выдержки в медьсодержащем расплаве.

Двулучепреломление кристаллов, количество и эффективные показатели преломления волноводных мод  $N_m$  в ПЗ-слоях определялись в условиях призматического ввода света [12] на  $\lambda = 632,8$  нм. До и после обработки в медьсодержащем расплаве волноводы поддерживали только по две моды. В этой связи для восстановления профилей приращения необыкновенного показателя преломления  $\Delta n_e(z)$  применялся обратный ВКБ-метод в приближении прямоугольного профиля [12]. Профили  $\Delta n_e(z)$  в волноводах до и после обработки в медьсодержащих расплавах представлены на рис. 1. Видно, что в результате такой обработки заметно изменяется как толщина волновода, так и величина приращения  $\Delta n_e$  в слое. Увеличение глубины волновода по мере роста времени выдержки в медьсодержащем расплаве связано, по-видимому, с дополнительной диффузией протонов из расплава в глубь кристалла. Величина  $\Delta n_e$  в зависимости от времени обработки изменяется немонотонно. Указать причины такого поведения  $\Delta n_e$  в настоящее время не представляется возможным из-за недостатка экспериментальных данных.

Спектры поглощения легированных слоев в видимом и ближнем УФ-диапазонах измерялись с помощью спектрометра "Shimadzu UV 3100". Идентичность оптических характеристик ПЗ-слоев перед обработкой в медьсодержащем расплаве позволила измерить дифференциальные спектры при сравнении образцов с различной окраской. Измерения спектров ИК-поглощения и отражения в области частот валентных колебаний ОН-групп были выполнены на спектрометре "Specord M 80".

Сравнение представленных на рис. 2 спектров поглощения образцов, обработанных в течение различного времени в медьсодержащем расплаве, со спектром образца без такой обработки показывает, что в результате взаимодействия кристалла с расплавом формируется новая полоса поглощения в диапазоне от 280 до 490 нм. Данная полоса состоит из двух компонент с максимумами около 315 и 360 нм. Оптическая плотность  $D$

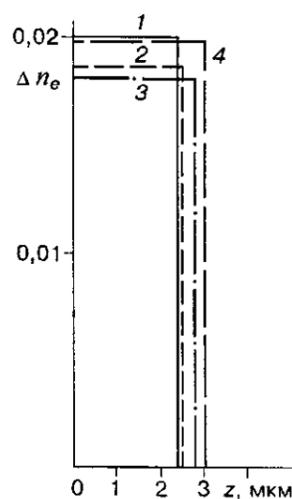


Рис. 1. Профили  $\Delta n_e(z)$ :

1 — образец без обработки в медьсодержащем расплаве; 2 — образец с выдержкой 30 мин; 3 — образец с выдержкой 60 мин; 4 — образец с выдержкой 90 мин

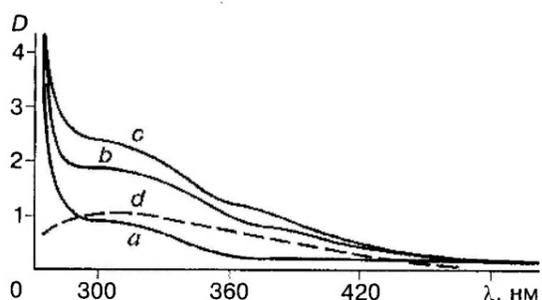


Рис. 2. Спектры оптического поглощения:  
*a* — образец 1; *b* — 2; *c* — 4; *d* — дифференциальный спектр образца 4 по сравнению с 1

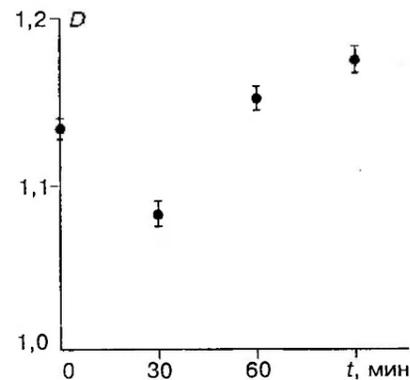
образцов на этих длинах волн нарастает при увеличении времени выдержки в медьсодержащем расплаве, что сходно с эффектом, наблюдаемым для ПЗ-слоев на ниобате лития [8, 9]. В то же время прямые измерения, проведенные ранее методами масс-спектрометрии вторичных ионов, ЭПР [8] и РФЭС [9], показали, что обработка ПЗ-слоев на ниобате лития в медьсодержащих расплавах бензойной кислоты приводит к внедрению меди в протонированные волноводные слои, вызывая характерные изменения оптических спектров. Таким образом, учитывая кристаллохимическое сходство [2] НЛ и ТЛ, можно предполагать, что наблюдаемые изменения в спектрах образцов танталата лития также обусловлены внедрением ионов меди в приповерхностные ПЗ-слои.

Сравнение представленных на рис. 2 спектров с известными данными [13] об оптических спектрах легированных медью массивных кристаллов ТЛ дополнительно подтверждает правильность нашего предположения, а также указывает на то, что медь находится в волноводе преимущественно в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$ , так как в полученных нами спектрах практически отсутствуют компоненты, характерные, согласно [13], для поглощения на ионах  $\text{Cu}^{+}$  в кристаллах ТЛ. Учитывая возможную погрешность фотометрических измерений, получим, что для всех волноводных слоев, подвергнутых выдержке в медьсодержащем расплаве, выполняется соотношение  $[\text{Cu}^{+}]/[\text{Cu}^{2+}] \leq 0,05$ . Очевидно, что в этом случае положение и форма полосы, появляющейся в спектрах после обработки в медьсодержащем расплаве, идентичны соответствующим параметрам оптических спектров объемно-легированных медью кристаллов ТЛ, подвергнутых сильному окислительному отжигу.

Как было установлено ранее [8, 9], приповерхностное легирование медью ПЗ-волноводов на НЛ сопровождается существенным уменьшением содержания протонов в приповерхностном слое. Относительное изменение содержания протонов легко устанавливается по изменению интенсивности полосы поглощения на частоте  $\sim 3495 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям ОН-групп в решетке ТЛ. Проведенные нами измерения показали, что для слоев на ТЛ связь между внедрением ионов меди и изменением интенсивности ОН-полосы сложнее, чем в случае НЛ. Так, если при малых длительностях обработки ( $< 30$  мин) внедрение меди сопровождается значительным уменьшением интенсивности ОН-полосы, то при более продолжительных обработках наблюдается рост интенсивности ИК-поглощения (рис. 3), т. е. увеличение количества протонов в волноводном слое.

Из спектров ИК-отражения следует, что глубина проникновения меди меньше полной глубины ПЗ-слоя и имеется четкая физическая граница для легированной медью области волноводного слоя. Об этом свидетельствует в соответствии с моделью дисперсии поверхностных волноводных поляритонов в многослойных структурах [14] уменьшение разности частот максимумов ОН-полосы между спектрами ИК-отражения и ИК-поглощения, представлен-

Рис. 3. Зависимость оптической плотности на частоте валентных колебаний ОН-групп от времени обработки образцов в медьсодержащем расплаве



ных на рис. 4. Так, если в исходных ПЗ-волноводах максимумы контура ОН-полосы в спектрах ИК-поглощения и ИК-отражения наблюдаются на частотах 3496 и 3512 см<sup>-1</sup>, то после легирования медью — на частотах 3494 и 3504 см<sup>-1</sup> соответственно. Такие значительные изменения возможны только в случае появления внутри волноводного слоя границы с резким скачком действительной части показателя преломления в среднем ИК-диапазоне. Эту границу естественно связать с наличием меди в ПЗ-слое, возможно, с образованием новой фазы. Отметим, что возможность ситуации, когда медь присутствует только в части волноводного слоя, была установлена ранее [8, 9] для слоев на основе НЛ.

Обнаружить наличие скачка необыкновенного показателя преломления внутри легированных медью ПЗ-волноводов на ТЛ в видимой области спектра не удалось в первую очередь из-за малого количества волноводных мод.

Измерение фоторефрактивного отклика волноводных слоев методами спектроскопии комбинационного рассеяния света [8] и голографической интерферометрии [9] показало, что легирование медью не привело к заметному росту его амплитуды. При использовании излучения с  $\lambda = 441,6$  и 632,8 нм интенсивностью  $\leq 10^2$  Вт/см<sup>2</sup> величина фотоиндуцированного изменения двулучепреломления (т. е. амплитуда ФР-отклика) в полученных волноводах не превышала  $2 \cdot 10^{-5}$ . По этой причине установить связь между амплитудой ФР-отклика и временем обработки образцов в медьсодержащем растворе не удалось. Известно, что в случае ПЗ-волноводов на НЛ внедрение меди вызывает рост амплитуды ФР-отклика в 35 [8] — 80 [9] раз, что связывается с вкладом в ФР-эффект, обусловленным фотовозбуждением дефектных комплексов, содержащих ионы  $\text{Cu}^+$ . Так как амплитуда ФР-отклика в легированных медью волноводах на НЛ резко увеличивается [8, 9] с ростом отношения  $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ , то следует ожидать роста ФРЧ легированных медью ПЗ-волноводов и на ТЛ при использовании дополнительных обработок, приводящих к восстановлению ионов меди до состояния  $\text{Cu}^+$ . Однако по нашим предварительным данным применение методов восстановительного отжига в водороде либо вакууме, эффективных для ПЗ-волноводов на НЛ [9, 15], приводит к разрушению волноводного слоя на танталате лития, в этой связи для создания ФР-волноводов на ТЛ необходим поиск методов повышения соотношения  $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$  с помощью низкотемпературных химических обработок, не приводящих к потере оптического качества волноводных слоев.

Таким образом, впервые получены волноводные слои  $\text{Cu} : \text{H} : \text{LiTaO}_3$  путем ионного обмена в медьсодержащих расплавах

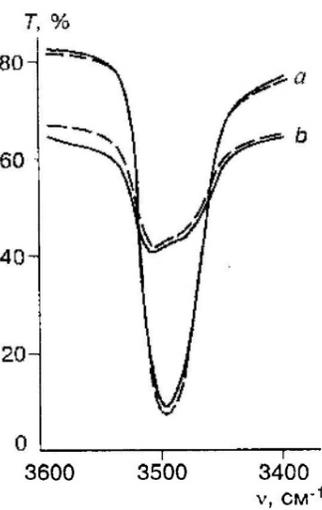


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения (a) и ИК-отражения (b) для образцов 1 (сплошная кривая) и 4 (штриховая)

бензойной кислоты. Исследованы характеристики профилей показателя преломления, спектры оптического поглощения в видимой и ИК-области спектра, а также фоторефрактивный отклик в зависимости от времени обмена.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Younden K. E., James S. W., Eason R. W. et al. Photorefractive planar waveguides in BaTiO<sub>3</sub> fabricated by ion-beam implantation // *Opt. Lett.* 1992. 17. P. 1509.
2. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития. М.: Наука, 1975.
3. Волноводная оптоэлектроника /Под ред. Т. Тамира. М.: Мир, 1991.
4. Li Y., Tada K., Murai T., Yahara T. Electrooptic coefficient  $r_{33}$  in proton-exchanged z-cut LiTaO<sub>3</sub> waveguides // *Jap. J. Appl. Phys.* 1989. 28. P. 1263.
5. Rottschalk M., Rasch A., Karthe W. Electrooptic behaviour of proton exchanged LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides // *J. Opt. Commun.* 1988. 9. P. 19.
6. Becker R. A. Methods of characterizing photorefractive susceptibility of LiNbO<sub>3</sub> waveguides // *Proc. SPIE.* 1985. 578. P. 12.
7. Howerton M. M., Burns W. K. Photorefractive effects in proton exchanged LiTaO<sub>3</sub> optical waveguides // *J. Lightwave Technol.* 1992. 10. P. 142.
8. Kostritskii S. M., Kolesnikov O. M. Photoinduced light scattering in copper-doped Li<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> photorefractive waveguides // *JOSA.* 1994. 11. P. 1674.
9. Rickermann F., Kip D., Gather B., Kratzig E. Characterization of photorefractive LiNbO<sub>3</sub> waveguides fabricated by combined proton and copper exchange // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1995. 150. P. 763.
10. Атучин В. В. Зависимость показателей преломления LiTaO<sub>3</sub> от состава кристалла // *Оптика и спектроскопия.* 1989. 67. С. 1309.
11. Ziling C. C., Atuchin V. V., Savatinova I., Kuneva M. Proton exchanged and post-exchange annealed LiTaO<sub>3</sub> waveguides // *Int. J. Optoelect.* 1992. 7. P. 519.
12. Onodera H., Awai I., Ikenoue J. Refractive-index measurement of bulk materials: prism coupling method // *Appl. Opt.* 1983. 22. P. 1194.
13. Bobrov Yu. F., Ganshin V. A., Ivanov V. Sh. et al. Formation of ion exchanged Cu : LiTaO<sub>3</sub> waveguides and their investigations // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1991. 123. P. 317.
14. Кострицкий С. М., Колесников О. М. Особенности спектров ИК-отражения протонзамещенных кристаллов ниобата лития // *Оптика и спектроскопия.* 1993. 74. С. 305.
15. Сутулин С. Н., Сергеев С. Н., Иголинская М. А. и др. Приповерхностное легирование кристаллов LiNbO<sub>3</sub> медью из протонсодержащих расплавов // *Изв. РАН. Сер. Неорг. материалы.* 1992. 28. С. 1749.

Поступила в редакцию 24 декабря 1996 г.