

УДК 539.23 : 539.216

В. В. Атучин, К. К. Зилинг, Т. И. Григорьева, И. Е. Калабин

(Новосибирск)

**МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗЫ И ИЗМЕНЕНИЯ Δn_e
В СЛОЯХ $H_xLi_{1-x}TaO_3$ ПРИ МАЛОМ СОДЕРЖАНИИ ВОДОРОДА**

На основе исследований изменения показателя преломления Δn_e волноводных слоев $H_xLi_{1-x}TaO_3$ при закалке в температурном интервале 20–400 °С впервые в концентрационной области α -фазы обнаружено формирование метастабильной при комнатной температуре α^* -фазы с повышенным необыкновенным показателем преломления n_e . Определены температурные интервалы фазового перехода, величины скачков n_e и времена перехода $\alpha^* \rightarrow \alpha$ при температурах 20 и 100 °С. Сделан вывод, что образование метастабильной α^* -фазы возможно как при получении волноводов, так и в процессе эксплуатации интегрально-оптических устройств. При этом фазовый переход $\alpha^* \rightarrow \alpha$ является причиной нестабильности рабочих характеристик волноводных структур.

Введение. Танталат лития ($LiTaO_3$) является одним из перспективных материалов для создания волноводных слоев, используемых в интегральной оптике. Подобно ниобату лития, танталат лития обладает высокими электрооптическими коэффициентами, широкой областью прозрачности и низкими оптическими потерями [1]. Основным преимуществом $LiTaO_3$ по сравнению с ниобатом лития является повышенная стойкость к оптическим повреждениям, что позволяет создавать интегрально-оптические устройства, способные пропускать излучение с большой плотностью мощности (~ 15 кВт/см²) [2]. В настоящее время наиболее перспективной технологией получения волноводных слоев на подложках $LiTaO_3$ является метод протонного обмена, т. е. частичное замещение ионов Li^+ ионами H^+ в приповерхностных слоях кристалла [3], приводящее к увеличению необыкновенного показателя преломления n_e на величину Δn_e . Для проведения обмена обычно используются расплавы легкоплавких (температура плавления 200–300 °С) органических кислот. Получаемые таким способом волноводные слои $H:LiTaO_3$ селективны по поляризации света и обладают электрооптическим эффектом при достаточно низком уровне легирования подложек водородом. В [4] продемонстрирована возможность реализации интегрально-оптических устройств на основе протонно-обменных слоев на подложках $LiTaO_3$. Однако практическое применение таких устройств лимитируется нестабильностью Δn_e . Так, в [5–7] было показано, что в слоях $H:LiTaO_3$ значение Δn_e может уменьшаться на $\sim (1-3) \cdot 10^{-3}$ ($\lambda = 0,6328$ мкм) за время от не-

скольких дней до двух месяцев. Резкое изменение параметров волноводного слоя в результате кратковременных термообработок обнаружено в [8]. В [9] было установлено, что величина Δn_e в слоях H:LiTaO_3 зависит от скорости охлаждения образца после цикла термообработок при температурах закалки $T = 265 - 420$ °C в широком интервале значений Δn_e .

В [10, 11] показано, что отмеченные вариации значений Δn_e в слоях H:LiTaO_3 связаны с существованием метастабильных при комнатной температуре фаз, переход которых в стабильное состояние и определяет изменение Δn_e со временем. Существование таких фаз, температурные интервалы фазовых переходов в соответствующую стабильную при комнатной температуре фазу и время жизни метастабильной фазы определены только для высоких концентраций водорода, т. е. в области β -фазы. Практически важная область низких концентраций водорода не исследовалась. Цель настоящей работы состоит в нахождении метастабильных состояний (фаз) в соединениях $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ вне области β -фазы, установлении температурных границ фазовых переходов и оценке соответствующих изменений Δn_e .

Методика эксперимента. Исследовались образцы танталата лития Z -среза, вырезанные из одного кристалла и имеющие форму параллелепипеда со сторонами $20 \times 10 \times 1,5$ мм. Соотношение $\text{Li}/(\text{Li} + \text{Ta})$ в кристалле оценено по величине двулучепреломления, равного $0,0026 \pm 0,0002$ ($\lambda = 0,6328$ мкм) [12]. Определенная таким образом мольная доля Li составляет $49,52 - 49,65$ % в зависимости от используемой калибровки между температурой Кюри и мольной долей Li в кристалле [13, 14].

Протонный обмен проведен в расплаве бензойной кислоты при температуре 240 °C в течение 8 ч. Известно, что при данных условиях формируются слои, представляющие собой β -фазу (область высоких концентраций водорода). Атомная доля водорода x_0 , соответствующая нижней концентрационной границе β -фазы, точно не определена, однако по оценкам [8, 15] $x_0 \sim 0,3$. Как установлено в [16], при $x < x_0$ в слоях $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ на Z -срезе танталата лития существуют две равновесные фазы: при $0 < \Delta n_e < 0,004$ – α' -фаза, при $0,0045 < \Delta n_e < 0,020$ – α -фаза [16]. Таким образом, критерием достижения необходимого фазового состава являлось соответствующее значение Δn_e . В настоящей работе понижение уровня легирования до области α -фазы достигнуто отжигами на воздухе за счет диффузии примеси в глубь образца. Наличие метастабильных фаз фиксировалось по изменению показателя преломления на поверхности легированного слоя ($\Delta n_e(0)$) в зависимости от температуры закалки. Закалка представляла собой нагрев до определенной температуры, выдержку в течение 10 мин и охлаждение до комнатной температуры за $5 - 7$ мин. Были проведены последовательные закалки образцов в интервале температур $60 - 400$ °C с шагом 20 °.

Профили Δn_e по глубине определены по спектрам эффективных показателей преломления волноводных мод N_m , измеренных в условиях призматического ввода света с погрешностью не более $\pm 0,0002$. Восстановление профилей выполнено с помощью варианта обратного ВКБ-метода, предложенного в [17].

После цикла закалок было проверено совокупное влияние данных термообработок на распределение примеси водорода по глубине. С этой целью после последней закалки проведен дополнительный нагрев до 400 °C в течение 10 мин с последующим медленным охлаждением в течение 1 ч для перевода легированного слоя в первоначальное стабильное состояние (α -фазу).

Профиль Δn_e совпал с тем, который был до цикла закалок. Данное обстоятельство позволяет заключить, что при использованных временах и температурах воздействие совокупности закалок на профиль распределения примеси пренебрежимо мало и эффект изменения Δn_e при закалках является полностью обратимым.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены зависимости величины $\Delta n_e(0)$ от температуры закалки для образцов *S1* и *S2* с исходными значениями $\Delta n_e(0)$ соответственно $7 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$. Согласно [16] оба протонно-обменных слоя находятся в концентрационном интервале, соответствующем α -фазе. Видно, что при $T \approx 150$ °С на обеих зависимостях наблюдается скачок $\Delta n_e(0)$, характерный для фазовых переходов в системах Н:LiTaO₃ [10, 11]. В качестве физической причины увеличения $\Delta n_e(0)$ в [10, 11] рассмотрены уменьшение спонтанной поляризации слоя при фазовом переходе и (или) упругооптический эффект при изменении параметров решетки.

Обозначим фазу, образующуюся при повышенных температурах и метастабильную при комнатной температуре, как α^* -фазу. Тогда области постоянства $\Delta n_e(0)$ будут соответствовать температурным интервалам существования α - и α^* -фаз. Видно, что для образца *S1* область существования α -фазы простирается до ~ 100 °С, а область существования α^* -фазы заключена в диапазоне температур от ~ 200 до 400 °С и, возможно, выше. Для данного образца величина скачка $\Delta n_e(0)$ равна $\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$, а температурный интервал фазового перехода $\alpha \rightarrow \alpha^*$ составляет 100–200 °С.

При переходе к образцу *S2*, т. е. при понижении концентрации водорода в слое, величина скачка уменьшается до $\sim 1,4 \cdot 10^{-3}$, а образование α^* -фазы ста-

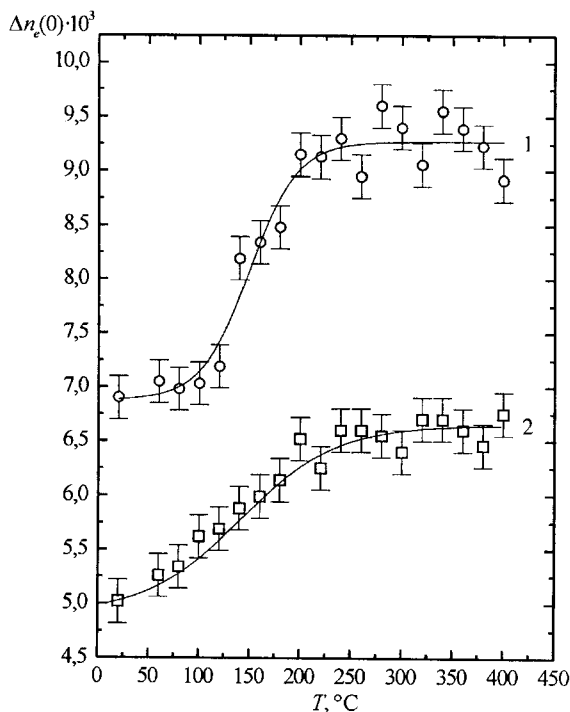


Рис. 1. Зависимость $\Delta n_e(0)$ от температуры закалки: 1 – образец *S1*; 2 – образец *S2*

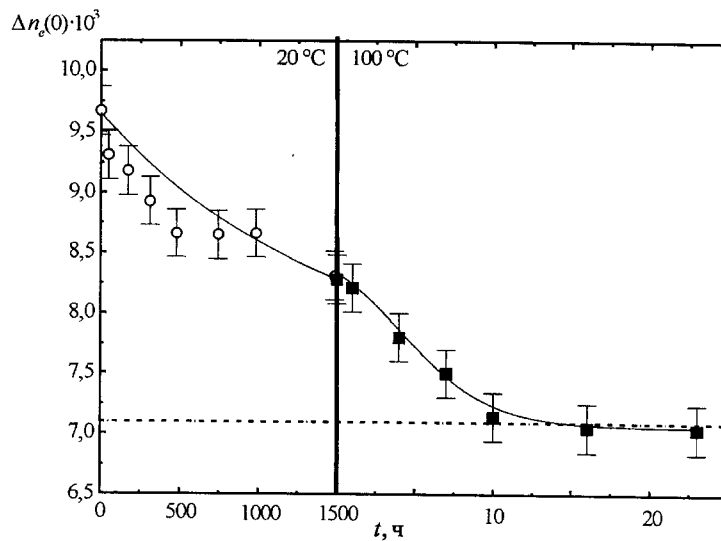


Рис. 2. Релаксация $\Delta n_e(0)$ в волноводном слое образца $S1$, подвергнутого закалке при $T = 300^\circ\text{C}$. Штриховой линией показан уровень $\Delta n_e(0)$, соответствующий стабильной при $T = 20^\circ\text{C}$ α -фазе

новится возможным при температурах, слегка превышающих комнатную. Отметим, что в этом случае температура начала фазового перехода соответствует стандартным рабочим температурам интегрально-оптических модуляторов $\sim 50\text{--}65^\circ\text{C}$, используемых в настоящее время [18]. Следовательно, при недостаточной термостабилизации указанных приборов формирование α^* -фазы возможно в пределах рабочего диапазона температур.

Существенный интерес представляет время жизни метастабильной α^* -фазы при комнатной температуре. Для определения данного параметра образец $S1$ подвергли закалке при $T = 300^\circ\text{C}$, после чего была прослежена кривая релаксации $\Delta n_e(0)$ в волноводном слое при $T = 20$ и 100°C . На рис. 2 представлена кривая изменения $\Delta n_e(0)$ во времени, иллюстрирующая распад α^* -фазы. Видно, что при комнатных условиях время полураспада метастабильной фазы весьма велико и близко к 1500 ч. При $T \approx 100^\circ\text{C}$ процесс фазового перехода $\alpha \rightarrow \alpha^*$ существенно ускоряется и время распада снижается до 10 ч. Отметим, что полученные оценки времен распада α^* -фазы вполне сопоставимы с величинами, ранее полученными для метастабильной β' -фазы соединений $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ [10].

Таким образом, в результате проведенного исследования получены следующие результаты.

1. Впервые обнаружена метастабильная при комнатной температуре α^* -фаза, обладающая более высоким показателем преломления, чем соответствующая стабильная α -фаза соединений $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$.
2. Установлено, что разность показателей преломления двух упомянутых фаз уменьшается по мере снижения концентрации водорода.
3. Определены температурные интервалы фазового перехода $\alpha \rightarrow \alpha^*$ при двух значениях $\Delta n_e(0)$. В частности, для $\Delta n_e(0) = 0,005$ данный интервал простирается от 20 до 200°C , что заметно шире соответствующего интервала, оцененного в [8].

4. Из представленных результатов следует, что при изготовлении волноводных структур на основе α -фазы соединений $H_xLi_{1-x}TaO_3$ и вариациях температурных параметров функционирования интегрально-оптических приборов на их основе возможно образование метастабильной α^* -фазы и, как следствие, длительная нестабильность параметров волноводов. Данное обстоятельство следует учитывать при создании и эксплуатации приборных структур на основе волноводов указанного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития. М.: Наука, 1975.
2. Tangonan G. L., Barnoski M. K., Lotspeich J. F., Lee A. High optical power capabilities of Ti-diffused $LiTaO_3$ waveguide modulator structures // Appl. Phys. Lett. 1977. **30**, N 5. P. 238.
3. Spillman W. B. Jr., Sanford N. A., Soref R. A. Optical waveguides in $LiTaO_3$ formed by proton exchange // Opt. Lett. 1983. **8**, N 9. P. 497.
4. Findakly T., Suchoski P., Leonberger F. High-quality $LiTaO_3$ integrated-optical waveguides and devices fabricated by the annealed-proton-exchange technique // Opt. Lett. 1988. **13**, N 9. P. 797.
5. Maciak T. Characterization of proton exchange optical waveguides in Z-cut $LiTaO_3$ // Intern. Journ. Optoelect. 1992. **7**, N 4. P. 557.
6. Matthews P. J., Mickelson A. R. Instabilities in annealed proton exchanged waveguides in lithium tantalate // Journ. Appl. Phys. 1992. **71**, N 11. P. 5310.
7. Ahlfeldt H., Laurell F. Drift of phasematching wavelength for quasi-phasematching $LiTaO_3$ waveguides // Elect. Lett. 1995. **9**. P. 750.
8. Ahlfeldt H., Webjörn J., Laurell F., Arvidsson G. Postfabrication changes and dependence on hydrogen concentration of the refractive index of proton-exchanged lithium tantalate waveguides // Journ. Appl. Phys. 1994. **75**, N 2. P. 717.
9. Savatinova I., Tonchev S., Todorov R. et al. Electro-optic effect in proton exchanged $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ waveguides // Journ. Lightwave Technol. 1996. **14**, N 3. P. 403.
10. Atuchin V. V., Savatinova I., Ziling C. C. High refractive index metastable phases in proton exchange H: $LiTaO_3$ optical waveguides // Mater. Lett. 2000. **46**, N 4. P. 189.
11. Savatinova I., Ziling C. C., Atuchin V. V. Metastable states in proton exchanged layers H: $LiMO_3$ (M = Nb, Ta) // Opt. Mater. 1999. **12**. P. 157.
12. Атучин В. В. Зависимость показателей преломления $LiTaO_3$ от состава кристалла // Оптика и спектроскопия. 1989. **67**, № 6. С. 1309.
13. Barns R. L., Carruthers J. R. Lithium tantalate single crystal stoichiometry // Journ. Appl. Cryst. 1970. **3**, N 5. P. 395.
14. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макаров Д. В. и др. Температура Кюри ниобата и танталата лития различного химического состава // Тр. 4-й Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС, 1999. Т. 1. С. 524.
15. Ziling C. C., Atuchin V. V., Savatinova I., Kuneva M. Proton exchanged and post-exchange annealed $LiTaO_3$ waveguides // Intern. Journ. Optoelect. 1992. **7**, N 4. P. 519.
16. Hadi K. E., Baldi P., De Micheli M. P. et al. Ordinary and extraordinary waveguides realized by reverse proton exchange on $LiTaO_3$ // Opt. Commun. 1997. **140**, N 23–26.
17. Панькин В. Г., Пчелкин В. Ю., Шашкин В. В. О применении ВКБ-метода для определения профиля показателя преломления в плоских диффузионных волноводах // Квантовая электрон. 1977. **4**, № 7. С. 1497.
18. Nagata H. Activation energy of Dc-Drift of X-cut $LiNbO_3$ optical intensity modulators // IEEE Phot. Technol. Lett. 2000. **12**, N 4. P. 386.

*Институт физики полупроводников СО РАН,
Новосибирский государственный
технический университет,
E-mail: atuchin@thermo.isp.nsc.ru*

*Поступила в редакцию
21 марта 2001 г.*