

УДК 681.7.036, 681.7.023.72, 539.211, 539.422

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ
МОНОКРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ
НА ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА
ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ СХЕМ***

А. В. Сосунов, Р. С. Пономарев, В. А. Юрьев, А. Б. Волынцев

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
E-mail: alexeisosunov@gmail.com*

Показано, что приповерхностный слой монокристалла ниобата лития глубиной до 15 мкм значительно отличается от остального объёма материала по составу, структуре и механическим свойствам. Указанные отличия обусловлены воздействием резки, шлифовки и полировки пластин ниобата лития, в результате чего в приповерхностном слое повышается плотность точечных дефектов и дислокаций. Рост плотности структурных дефектов приводит к неконтролируемому изменению условий формирования волноводов и дрейфу характеристик интегрально-оптических схем. Полученные результаты имеют большое значение в производстве интегрально-оптических схем на основе ниобата лития.

Ключевые слова: ниобат лития, приповерхностный слой, плотность дислокации, структурные дефекты, механические свойства, интегрально-оптическая схема.

DOI: 10.15372/AUT20170112

Введение. Монокристалл ниобата лития (НЛ) обладает набором уникальных свойств, которые отличают его от других оптических материалов: высокая температура Кюри, химическая и механическая стабильность, широкое окно прозрачности, высокие электрооптические коэффициенты и возможность микроструктурирования или создания периодических доменных структур.

Монокристалл НЛ широко используется в качестве материала подложки для электрооптических модуляторов и акустооптических фильтров [1], нелинейных оптических устройств преобразования частоты и лазеров [2].

Оптические волноводы, микроструктуры и брэгговские решётки создаются в слое глубиной не более 10 мкм от поверхности пластины. От состава, структуры и свойств этого слоя зависит коэффициент диффузии ионов H^+ или Ti^+ , вносимых в кристалл при формировании волноводов. Коэффициент диффузии ионов определяет итоговый профиль их концентрации в структуре кристалла, т. е. в оптике — это профиль показателя преломления в волноводе, от которого зависят модовый состав на целевой длине волны, дисперсия, числовая апертура и другие параметры волновода.

Кроме того, в работах [3–6] показано, что во время эксплуатации электрооптических модуляторов наблюдается ряд дрейфовых явлений, обусловленных движением точечных заряженных дефектов вблизи волновода. Такое движение приводит к возникновению локального электрооптического эффекта, вызывающего дрейф показателя преломления волновода и необходимость внешней коррекции его параметров.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 02.G25.31.0113 «Разработка базовой технологии и создание производства фотонных интегральных схем для приборов, систем и комплексов оптоэлектронного навигационного приборостроения»).

Несмотря на то что дефектная структура чистых [7, 8] и легированных кристаллов НЛ [9, 10] активно исследуется в последние годы, производители пластин НЛ не отражают состояние приповерхностного слоя в паспорте кристалла. Стандартными параметрами, определяющими свойства пластины, являются состав исходной шихты и шероховатость поверхности после полировки. Однако в [11, 12] показано, что поверхность кристалла имеет скрытые царапины и дефекты даже после химической полировки, которые легко вскрываются с помощью перекисно-аммиачного раствора. При этом дефектный слой не удаляется в ходе обработки кристалла, а лишь заполировывается с сохранением значительной их части [13–18]. Наличие заполированного дефектного слоя приводит к деградации электрооптических коэффициентов при создании оптических волноводов методом протонного обмена [19]. Таким образом, пластины с одинаковыми паспортными характеристиками могут быть разными с точки зрения состояния их приповерхностного слоя.

Данный подход при производстве кристаллов допустим для единичных лабораторных применений. В серийном производстве интегрально-оптических схем разница во внутренних параметрах пластин при одинаковых паспортных характеристиках приводит к отсутствию повторяемости свойств волноводов, отбраковке значительной части изготовленных устройств, различным дрейфовым явлениям и необходимости переналадки технологического процесса, т. е. к большим материальным и временным затратам.

Исходя из вышеизложенного, требуется охарактеризовать особенности строения приповерхностного слоя НЛ, в котором создаются различные микроструктуры типа брэгговских решёток или оптических волноводов. Эффективным методом изучения структуры является наноиндентирование или механическая деформация. Исследование механических свойств НЛ есть необходимое условие для успешного изготовления и эксплуатации высокоэффективных устройств [20]. Тем не менее в некоторых работах сообщалось о несоответствиях в имеющейся информации о твёрдости НЛ. Несмотря на всю важность механических свойств НЛ при серийном производстве интегрально-оптических схем, в данный момент доступно всего несколько публикаций на эту тему [20–22].

Цель предлагаемого исследования — сформировать более полное представление об особенностях кристалла НЛ, важных для серийного производства интегрально-оптических схем на его основе. Задачи работы:

- продемонстрировать разницу свойств приповерхностного слоя НЛ и его объёма;
- показать, что эту разницу следует учитывать при производстве оптических устройств;
- указать возможные методы входного контроля пластин НЛ при серийном производстве интегрально-оптических схем.

Методы исследования. Образцы представляли собой пластины конгруэнтного НЛ X -среза размером $20 \times 10 \times 1$ мм производства фирмы "Crystal Technology" (США). Изучалось поперечное сечение пластин после излома без дополнительной шлифовки и полировки. По одной из сторон пластины с помощью алмазной пирамиды проводили царапину вдоль оси Z и образец вручную ломали на две половинки (рис. 1). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), элементный анализ, атомно-силовую микроскопию (АСМ) и наноиндентирование осуществляли на противоположной стороне поперечного сечения образца: $-X$ (царапина), $+X$ (анализ).

Описание исследуемой структуры происходило с помощью сканирующего электронного микроскопа "Hitachi S3400N" при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме рассеянных электронов. Для получения наиболее правдоподобной структуры исключалось напыление на непроводящую поверхность кристалла, что привело к некоторому снижению качества изображения. Для получения элементного состава образцов применялся энергодисперсионный анализ.

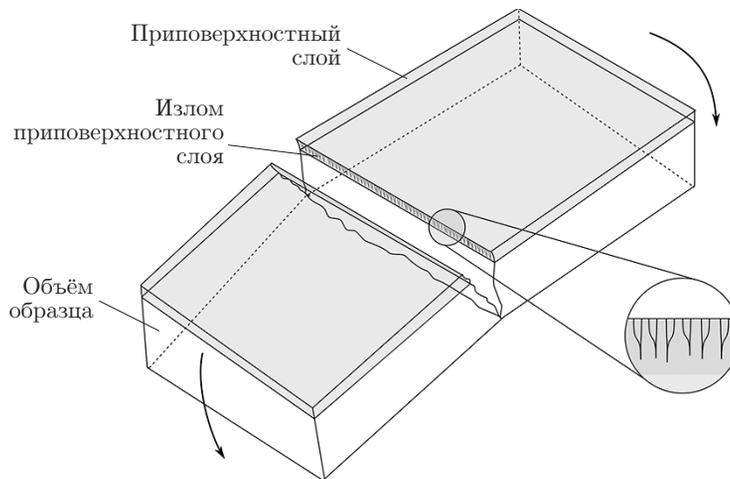


Рис. 1. Схематичное изображение пластины НЛ после излома

Рентгенографические исследования образцов НЛ проводили с помощью двухкристального спектрометра. В качестве монохроматора использовался монокристалл бездислокационного кремния, установленный в положение, соответствующее отражению K_{β} -линии кобальтового излучения от кристаллографической плоскости (111). Измерения осуществлялись при напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА.

Атомно-силовой микроскоп "Bruker Icon" работал в полуконтактном режиме для получения 3D-изображения приповерхностного слоя НЛ после излома (радиус алмазного зонда и жёсткость кантилевера были 50 нм и 440 Н/м), а также для наноиндентирования поверхности исследуемых образцов. Для анализа кривой индентирования не применялись какие-либо модели внедрения. Жёсткость материала вычислялась по величине глубины внедрения алмазного индентора, полученной на обратном ходе кантилевера и заданном значении силы вдавливания 2 мкН. Исследование проводилось на поверхности размером 12×30 мкм с шагом сетки 1,2 мкм по обоим направлениям. Каждая точка на графике — результат осреднения десяти значений соответствующего параметра.

Результаты и обсуждение. Результаты СЭМ показаны на рис. 2. Глубина приповерхностного слоя, имеющего структурные изменения, включая дислокации и точечные дефекты, обусловленные обработкой пластины, составляет около 15 мкм.

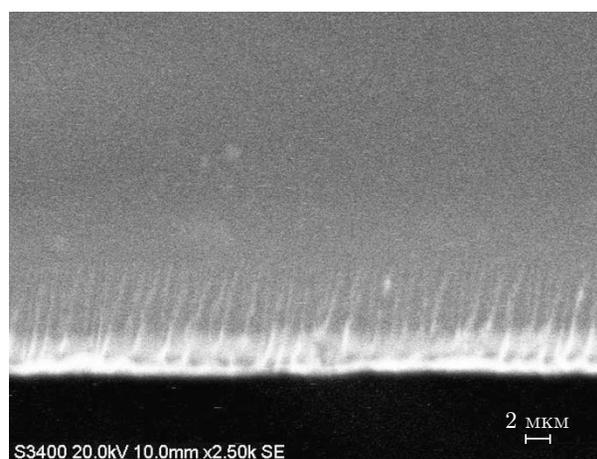


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения НЛ после излома

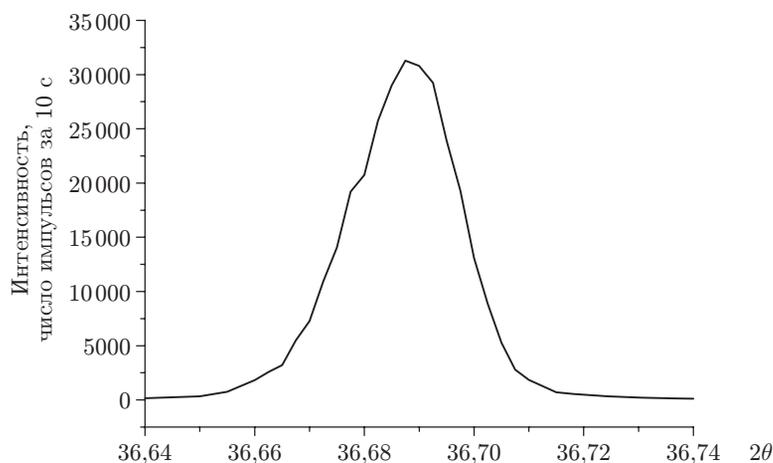


Рис. 3. Кривая $\theta/2\theta$ монокристалла НЛ

На сколах монокристаллов НЛ в их приповерхностном слое постоянно обнаруживаются области множественного скользящего излома поверхности. Вместо одной главной плоскости скола, которая наблюдается практически по всему поперечному сечению пластины НЛ, появляется узкая полоса толщиной до 20 мкм на сколе множества плоскостей. Это проявляется в виде изломов поверхности в тех местах, где происходит изменение направления скола. Между линиями изменения направления скола имеются узкие полосы. Множественные изменения направления скола связаны с наличием дислокаций [23], отклоняющих поверхность скола при её столкновении с дислокационным сгустком в процессе хрупкого разрушения кристалла. Полагаем, что на формирование множественных полос скола влияют дислокационные эффекты в приповерхностном слое монокристалла НЛ.

Глубина проникновения Со-излучения в НЛ составляет около 10 мкм. Таким образом, рентгеновские лучи взаимодействуют с изменённой (дефектной) структурой приповерхностного слоя НЛ. На рис. 3 представлена кривая $\theta/2\theta$ кристаллической структуры НЛ. Асимметричный вид кривой указывает на несовершенную структуру приповерхностного слоя НЛ с элементами фрагментации. Фрагментация проявляется преимущественно на малых углах, что свидетельствует об увеличении постоянной решётки по отношению к исходной структуре.

На рис. 4 показан результат атомно-силовой микроскопии приповерхностного слоя НЛ. Структурные различия между приповерхностным слоем и остальным материалом образца

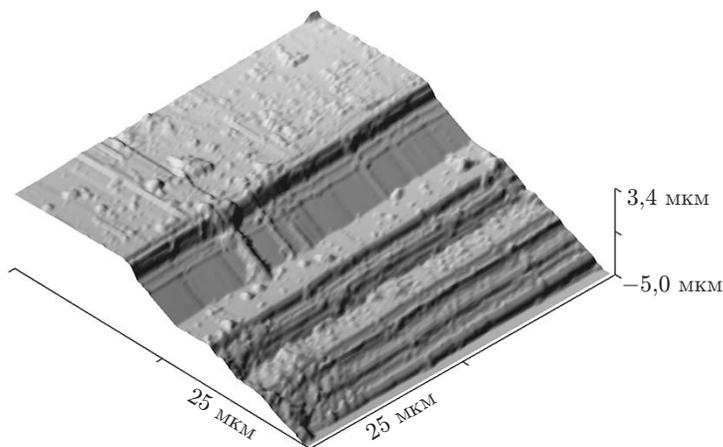


Рис. 4. 3D-изображение приповерхностного слоя НЛ

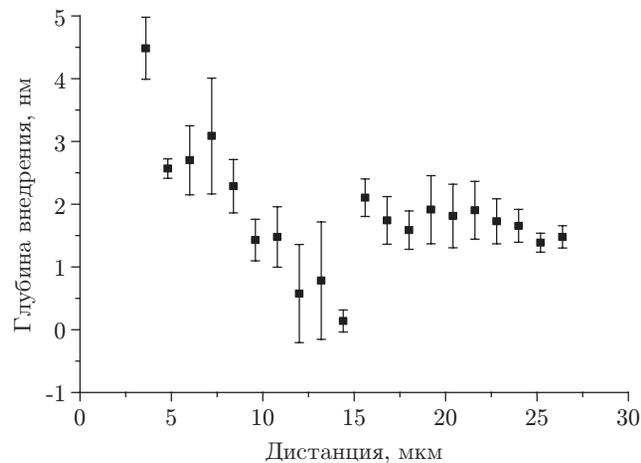


Рис. 5. Механические свойства приповерхностного слоя НЛ

хорошо заметны. Толщина дефектного приповерхностного слоя идентична результатам СЭМ и равна 15 мкм.

На рис. 5 приведена зависимость глубины проникновения индентора от расстояния до поверхности образца, полученная вдоль поперечного сечения после излома. На расстоянии порядка 15 мкм от поверхности образца наблюдается небольшое уменьшение, а затем резкое увеличение глубины проникновения индентора при приближении к поверхности пластины, что свидетельствует о повышенной плотности дислокаций в приповерхностном слое. Плотность дислокаций растёт при обработке поверхности кристалла: резке, шлифовке и полировке. Чёткая граница разделяет образец на две части: с повышенной плотностью дислокаций в приповерхностном слое и собственной дефектной структурой остального материала НЛ. Структура и механические свойства приповерхностного слоя существенно отличаются от объёмных свойств кристалла.

Заключение. Процессы резки, шлифовки и полировки пластин НЛ приводят к росту плотности дислокаций и точечных дефектов в приповерхностном слое кристалла. Повышение плотности дислокаций в приповерхностном слое кристалла увеличивает скорость движения ионов в решётке, глубину их проникновения и концентрацию в области волновода в ходе его создания. Изменение концентрации протонов в волноводе меняет профиль показателя преломления волноводов и его оптические свойства. Таким образом, весьма вероятным является получение волноводов с разными свойствами при одинаковых параметрах протонного обмена на кристаллах с одинаковыми паспортными данными.

Для создания одинаковых волноводов на разных кристаллах необходимо изменять параметры процесса их формирования в соответствии с дефектной структурой приповерхностного слоя кристалла. Такое требование к технологии возможно почти во всех случаях, но в настоящий момент нет методик, которые позволяли бы по параметрам приповерхностного слоя скорректировать параметры протонного обмена или диффузии титана. Следует особо отметить тот факт, что характеристики кристалла, которые указываются в его паспорте (шероховатость, число царапин и пр.), никак не отражают состояние приповерхностного слоя и плотность дефектов в нём.

Повышенная плотность дислокаций в области оптических волноводов, полученных методом протонного обмена в НЛ, будет приводить к увеличению подвижности заряженных дефектов при приложении электрического поля или изменении температуры. Подвижность заряженных дефектов, в свою очередь, влияет на дрейф показателя преломления модуляторов как на коротких, так и на длительных временных интервалах.

Таким образом, повышенная плотность дислокаций в приповерхностном слое НЛ воздействует на оптические характеристики интегрально-оптических схем. Она должна отслеживаться, контролироваться и минимизироваться при формировании оптических волноводов.

В настоящее время остаётся открытым вопрос о распределении толщины приповерхностного слоя и плотности дислокаций на всей поверхности пластины. Кроме того, полагаем реальной выработку методик входного контроля для кристаллов НЛ и расширение списка паспортных параметров, а также построение теории, связывающей эти параметры с характеристиками волновода.

Результаты данной работы актуальны для всех оптических кристаллов, которые подвергаются механическому воздействию и на поверхности которых формируются оптические волноводы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Wooten E. L., Kissa K. M., Yi-Yan A. et al.** A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems // *IEEE Journ. Sel. Top. Quant. Electron.* 2000. **6**, N 1. P. 69–82.
2. **Arizmendi L.** Photonic applications of lithium niobate crystals // *Phys. Status Solidi.* 2004. **201**, N 2. P. 253–283.
3. **Nagata H., Li Y., Bosenberg W. R., Reiff G. L.** DC drift of x-cut LiNbO₃ modulators // *IEEE Photon. Technol. Lett.* 2004. **16**, N 10. P. 2233–2235.
4. **Nagata H., Li Y., Finch A., Voisine K. R.** Bias point thermal shift growth in z-cut LiNbO₃ modulators // *IEEE Photon. Technol. Lett.* 2005. **17**, N 6. P. 1184–1186.
5. **Nagata H.** Long-term DC drift in x-cut LiNbO₃ modulators without oxide buffer layer // *IEE Proc. Optoelectronics.* 2000. **147**, N 5. P. 350–354.
6. **Chen A., Murphy E.** *Broadband Optical Modulators: Science, Technology, and Applications.* Boca Raton, USA: CRC Press, 2011. 568 p.
7. **Mushinsky S. S., Minkin A. M., Petukhov I. V. et al.** Water effect on proton exchange of X-cut lithium niobate in the melt of benzoic acid // *Ferroelectrics.* 2015. **476**, Is. 1. P. 84–93.
8. **Köhler T., Mehner E., Hanzig J. et al.** Real structure influencing the hydrogen defect chemistry in congruent LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Journ. Solid State Chem.* 2016. **244**. P. 108–115.
9. **Строганова Е. В., Галуцкий В. В., Судариков К. В. и др.** Определение центрального состава градиентно активированных кристаллов ниобата лития с примесью магния и хрома // *Автометрия.* 2016. **52**, № 2. С. 73–80.
10. **Noguchi Y., Inoue R., Miyayama M.** Electronic origin of defect states in Fe-doped LiNbO₃ ferroelectrics // *Adv. Condensed Matter. Phys.* 2016. Is. 4. P. 1–10.
11. **Zhong Z. W.** Recent advances in polishing of advanced materials // *Mater. and Manuf. Process.* 2008. **23**, Is. 5. P. 449–456.
12. **Jeong S., Lee H., Cho H. et al.** Effect of additives for higher removal rate in lithium niobate chemical mechanical planarization // *Appl. Surf. Sci.* 2010. **256**, Is. 6. P. 1683–1688.
13. **Galinetto P., Marinone M., Grando D. et al.** Micro-Raman analysis on LiNbO₃ substrates and surfaces: Compositional homogeneity and effects of etching and polishing processes on structural properties // *Opt. and Lasers in Eng.* 2007. **45**, Is. 3. P. 380–384.
14. **Кострицкий С. М., Новомлинцев А. В.** Композиционная неоднородность приповерхностных нарушенных слоев в монокристаллах LiNbO₃ // *Физика твердого тела.* 1996. **38**, вып. 5. С. 1613–1616.

15. **Townsend P. D.** Detection and removal of surface defects in optical materials // Radiat. Effects and Defects in Solids. 1999. **150**, Is. 1–4. P. 127–140.
16. **Malovichko G., Grachev V., Kokanyan E., Schirmer O.** EPR, NMR and ENDOR study of intrinsic and extrinsic defects in disordered and regularly ordered lithium niobate crystals // Ferroelectrics. 2000. **239**, Is. 1. P. 357–366.
17. **Caccavale F., Morbiato A., Properzi M. et al.** MicroRaman investigation of optical quality lithium niobate wafers // Proc. SPIE. 2004. **5451**. P. 67–73.
18. **Sosunov A. V., Ponomarev R. S., Mushinsky S. S. et al.** Influence of lithium niobate sublayer structure to refractive index of optical waveguides // Ferroelectrics. 2016. **494**, Is. 1. P. 131–137.
19. **Kostritskii S. M., Korkishko Y. N., Fedorov V. A. et al.** Subsurface disorder and electro-optical properties of proton-exchanged LiNbO₃ waveguides produced by different techniques // Journ. Europ. Opt. Soc. Rapid Publ. 2014. **9**. P. 14055–14059.
20. **Basu S., Zhou A., Barsoum M.** Reversible dislocation motion under contact loading in LiNbO₃ single crystal // Journ. Mater. Res. 2008. **23**, Is. 5. P. 1334–1338.
21. **Zhang Z., Yang S., Xu C. et al.** Deformation and stress at pop-in of lithium niobate induced by nanoindentation // Scripta Mater. 2014. **77**. P. 56–59.
22. **Bhagavat S., Kao I.** Nanoindentation of lithium niobate: hardness anisotropy and pop-in phenomenon // Mater. Sci. and Eng. A. 2005. **393**, Is. 1–2. P. 327–331.
23. **Levinstein H. J., Capio C. D.** Decorated dislocations in LiNbO₃ and LiTaO₃ // Journ. Appl. Phys. 1967. **38**, N 7. P. 2761–2765.

Поступила в редакцию 7 июня 2016 г.
