

УДК 621.372.8: 661.744.1

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙСЯ В БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЕ, НА ПРОЦЕСС ПРОТОННОГО ОБМЕНА, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРОТОНООБМЕННЫХ ВОЛНОВОДОВ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2012 И. В. Петухов, В. И. Кичигин, С. С. Мушинский, А. М. Минкин, Д. И. Шевцов

Пермский государственный университет, ул. Букирева, 15, 614990 Пермь, Россия

Поступила в редакцию: 02.08.2011 г.

Аннотация. Методами модовой спектроскопии, оптической микроскопии, бесконтактной профилометрии изучено влияние контролируемых добавок воды (до 0,5 мас.%) к бензойной кислоте на ход процесса протонного обмена и свойства получаемых планарных протонообменных волноводов на X-срезе кристалла ниобата лития конгруэнтного состава. Установлено, что добавление 0,5 мас.% H₂O к бензойной кислоте увеличивает интенсивность протонного обмена, изменяет фазовый состав и дефектность протонообменного слоя в LiNbO₃.

Ключевые слова: бензойная кислота, ниобат лития, протонный обмен, сорбция воды.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы ниобата лития (НЛ) являются одним из наиболее используемых материалов при создании оптических волноводов для интегральной оптики [1]. Преимущество НЛ заключается в отличных электрооптических, акустооптических и нелинейно-оптических свойствах. Для изготовления интегрально-оптических устройств используются различные срезы монокристалла ниобата лития с кристаллографическими осями X [21̄10], Y [12̄10], Z [0001].

Одним из самых распространенных способов получения волноводов в кристаллах НЛ является протонный обмен (ПО) [2]. Метод ПО использует реакцию между LiNbO₃ и некоторым источником протонов:



где x — степень протонного обмена ($x < 1$).

В результате протонного обмена на поверхности кристалла LiNbO₃ формируется тонкий (толщиной в несколько микрометров) эпитаксиальный слой твердого раствора H_xLi_{1-x}NbO₃ [3—5]. Показатель преломления получаемого после ПО слоя превышает показатель преломления в объеме кристалла, что приводит к возможности распространения светового сигнала в слое в результате полного внутреннего отражения. Волноводные слои в

кристалле НЛ имеют различный фазовый состав в зависимости от условий ПО (источника протонов, температуры и времени) [4, 5]. Было установлено образование 7 различных фаз в протонообменных слоях — α , κ_1 , κ_2 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , для которых значение x изменяется от 0,1 до 0,85 [6], при этом изменение показателя преломления необыкновенного луча изменяется в пределах от 0,01 до 0,14.

Для ПО в ниобате лития можно использовать различные источники протонов, но наиболее часто используется бензойная кислота (БК). Выбор обусловлен тем, что при температурах, наиболее пригодных для ПО (170—200 °С), БК находится в жидком состоянии, но еще в значительном удалении от точки кипения, БК обеспечивает приемлемую интенсивность ПО и получение волноводов с необходимыми оптическими характеристиками. Непосредственно после протонного обмена в расплаве бензойной кислоты формируются волноводные слои, состоящие из одной β -фазы или нескольких, последовательно залегающих слоев β -фаз твердого раствора H_xLi_{1-x}NbO₃ (в данном случае $x=0,4—0,5$) [7]. Оптические характеристики таких волноводов могут изменяться со временем [8, 9]. Для повышения стабильности оптических характеристик волноводов проводится отжиг при температурах 350—400 °С, в процессе которого происходит диффузия протонов в кристаллической решетке ниоба-

та лития, концентрация протонов снижается до $x \leq 0,12$. Формирующаяся при этом α -фаза твердого раствора обладает достаточно стабильными оптическими характеристиками [3, 10].

Для изготовления интегрально-оптических устройств с требуемыми оптическими характеристиками процесс формирования протонообменных волноводов необходимо проводить в строго контролируемых условиях. В данной работе исследовано влияние воды, содержащейся в качестве примеси в бензойной кислоте, на процессы протонного обмена в кристаллах ниобата лития.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения ПО использовалась бензойная кислота квалификации «чда». Протонный обмен проводился на +X-срезе кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава производства Sipat (КНР). Формирование планарных волноводов ПО проводили при температурах 174 и 190 °С в течение 2 ч в циркониевом реакторе закрытого типа. Отжиг протонообменных слоев проводили при температурах 354 и 370 °С в течение 5 и 4 ч соответственно.

Определение содержания воды в бензойной кислоте проводилось гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 2119.1-75.

Для определения профиля показателя преломления (ПП) необыкновенного луча $n_e(x)$ использовали метод модовой спектроскопии. С помощью метода призмного ввода измеряли эффективные ПП волноводных мод на длине волны $\lambda = 0,633$ мкм. Профиль необыкновенного ПП $n_e(x)$ по глубине волноводного слоя восстанавливали с помощью обратного ВКБ-метода [11].

Изменения, происходящие на поверхности кристаллов НЛ в ходе протонного обмена, выявляли с помощью оптической микроскопии (микроскоп Olympus VX51) и бесконтактной 3D-профилографии (New View 5000, Zygo).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Протолирующие свойства бензойной кислоты несколько изменяются в процессе ее длительного хранения. Результаты измерений изменения показателя преломления на поверхности ($\Delta n_e(0)$) относительно n_e непротолированного НЛ и эффективных толщин волноводных слоев (δ) методом модовой спектроскопии образцов после ПО и отжига представлены в табл. 1. Протонный обмен и отжиг проводился при следующих условиях: ПО — температура 174 °С, время 120 мин.; отжиг — температура 354 °С, время 300 мин.

Таблица 1. Характеристики планарных волноводов, полученных в бензойной кислоте

Характеристики	Длительность хранения БК с момента изготовления	
	5 лет	5 месяцев
$\Delta n_e(0)$	0,0268	0,0242
δ , мкм	4,15	4,42

Получаемые волноводы имели разную глубину и отличающиеся значения $\Delta n_e(0)$. Возможными причинами различий оптических характеристик волноводов может быть содержащаяся в БК или адсорбированная в процессе хранения вода, а также различный состав примесей, присутствующих в образцах бензойной кислоты из различных партий. Было установлено, что в БК, хранившейся в течение 5 лет, присутствует вода, содержание которой составило $(3,5 \pm 0,6) \times 10^{-2}$ %.

Для более однозначного установления влияния воды на процессы протонного обмена бензойная кислота выдерживалась в условиях 100%-ной влажности воздуха в течение 2 суток либо в навеску бензойной кислоты намеренно вводилось небольшое количество воды (0,5 масс.%). После этого данные образцы БК использовались для проведения ПО при температуре 190 °С.

Профили ПП для данных образцов приведены на рис. 1. Неотожженные планарные волноводы имеют ступенчатый профиль Δn_e (рис. 1а), поддерживают распространение двух мод. Отожженные волноводы имеют пологий профиль Δn_e (рис. 1б), поддерживают распространение пяти мод.

В табл. 2 представлены значения $\Delta n_e(0)$ и δ для волноводов, полученных при ПО в различных образцах БК. Как для неотожженных, так и для отоженных волноводов наблюдается следующая закономерность: в ряду исходная БК — БК, выдержанная в условиях 100%-ной влажности, — БК с добавкой воды (0,5 масс.%) величина $\Delta n_e(0)$ увеличивается, а величина δ уменьшается. Изменение оптических характеристик волноводов, полученных с использованием бензойной кислоты, хранившейся в течение длительного времени (табл. 1), возможно, также связано с сорбцией воды в процессе хранения.

В случае неотожженных волноводов наблюдается существенное возрастание ПП у поверхности при проведении ПО в БК с добавкой 0,5 масс.% воды, что, вероятно, свидетельствует об образова-

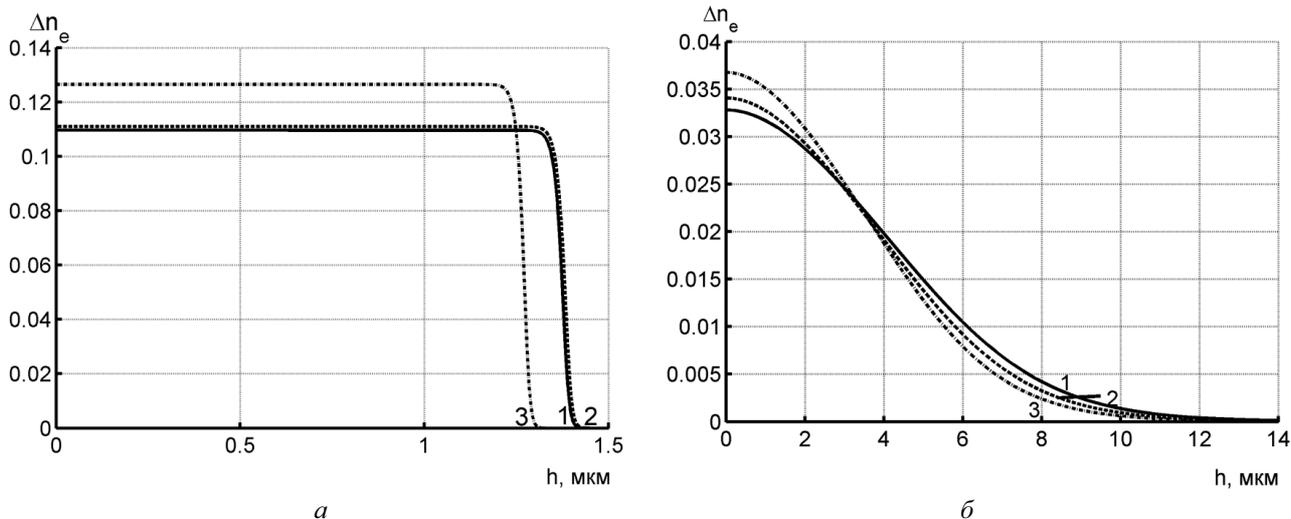


Рис. 1. Профили показателя преломления необыкновенного луча в планарных волноводах, полученных протонным обменом при 190 °С в течение 2 ч с использованием БК с различным содержанием воды (а) и последующим отжигом при 370 °С в течение 4 ч (б): 1 — ПО в исходной БК, 2 — ПО в БК, выдержанной в течение 2 суток при влажности 100%, 3 — ПО в бензойной кислоте с искусственно добавленной водой (0,5%)

нии новой фазы в ПО-слое. Волноводные моды в слое, полученном при ПО в БК с добавкой воды, являются очень слабыми, что, очевидно, связано с высоким уровнем оптических потерь, которые, в свою очередь, обусловлены усилением дефектности протонообменного слоя.

Дефектность ПО-слоя, полученного в БК + 0,5% H₂O, выражается, прежде всего, в образовании системы параллельных полос (рис. 2, 3), расположенных под небольшим углом к Y-оси, вдоль которой распространяется свет в волноводе. Эти полосы по результатам бесконтактной профилометрии представляют собой возвышения над поверхностью образца в среднем на 12—15 нм (рис. 3). Ширина возвышений у их основания составляет около 10 мкм.

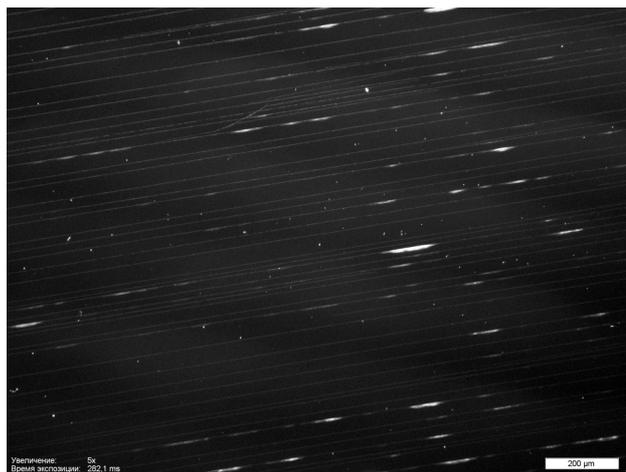
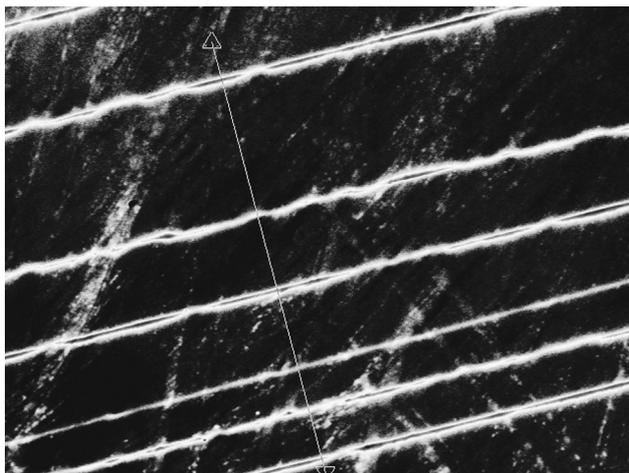


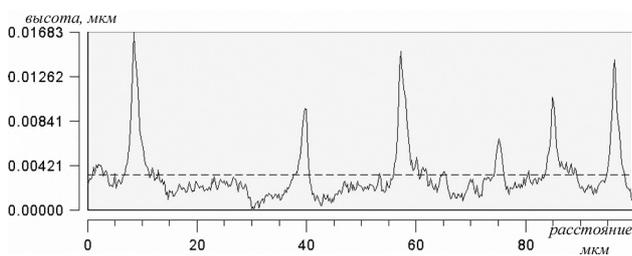
Рис. 2. Поверхность НЛ после ПО в БК + 0,5% H₂O (темнопольное изображение)

Таблица 2. Сравнение характеристик протонообменных слоев, полученных на X-срезе кристалла НЛ (ПО: 190 °С, 2 часа; отжиг: 370 °С, 4 часа)

Характеристика	Отжиг	БК	БК, выдержанная в условиях 100%-ной влажности	БК с добавкой воды (0,5 масс.%)
$\Delta n_e(0)$	—	0,1091	0,1109	0,1265
	+	0,0328	0,0341	0,0369
δ , мкм	—	1,38	1,38	1,27
	+	5,62	5,28	4,97



а



б

Рис. 3. Поверхность НЛ после ПО в БК + 0,5% H₂O (а) и профилограмма вдоль выделенного направления (б)

Аналогичные пластинчатые образования, формирующиеся при достаточно интенсивных условиях ПО в БК без добавления воды, описаны в [12]. Они имеют толщину ~100 нм и распространяются на глубину 1-2 мкм, т.е. на всю толщину волноводного слоя [12]. Эти пластинчатые области выходят на поверхность подложки из глубины волноводного слоя H_xLi_{1-x}NbO₃ и, вероятно, представляют собой фазу с повышенным содержанием протонов. Процесс зародышеобразования данной фазы протекает вдоль определенных кристаллографических направлений, поэтому данные образования располагаются параллельно. Гетерогенному зародышеобразованию в твердой фазе способствует наличие дефектов кристаллического строения (дислокаций, точечных и групповых дефектов), а также макродефектов образца в виде царапин. Присутствие пластинчатых выделений вызывает интенсивное рассеяние света, следствием чего являются высокие оптические потери в волноводе и сложность обнаружения волноводных мод.

Образование возвышений над поверхностью образца, вероятно, связано с возникновением высоких внутренних напряжений в обогащенной

водородом фазе, образующей пластинчатые выделения. Аналогичные возвышения (высотой до 8 нм) над плоскостью непротонированного кристалла ниобата лития наблюдались при формировании протонообменных канальных волноводов шириной 5—7 мкм [13]. Эти возвышения исчезали при последующем отжиге.

Таким образом, добавление небольшого количества воды к бензойной кислоте, используемой при ПО, приводит к тому, что выделение пластинчатых образований происходит в менее жестких условиях протонного обмена по сравнению с БК без добавок воды. Ранее проведенные исследования расплавов БК методами измерения электропроводности и ИК-спектроскопии указывают на то, что при температурах, используемых нами для проведения ПО, бензойная кислота (без добавок воды) находится в практически недиссоциированном состоянии. Добавление воды усиливает диссоциацию БК, что вызывает повышение концентрации протонов в расплаве и увеличивает интенсивность реакции ПО в поверхностном слое НЛ. Увеличение интенсивности ПО приводит к повышению концентрации протонов в поверхностном слое НЛ, вследствие чего возрастает дефектность слоя и несколько снижается коэффициент твердофазной диффузии протонов. С этим можно связать наблюдаемое уменьшение толщины ПО-слоя, формируемого в БК с добавкой воды (табл. 2).

При отжиге (370 °С, 4 ч) образца с пластинчатыми выделениями в ПО-слое поверхность образца становится менее дефектной, пластинчатые выделения практически исчезают, вследствие чего оптические потери в ПО-волноводе снижаются.

ВЫВОДЫ

1. Протонирующие свойства бензойной кислоты несколько изменяются в процессе ее длительного хранения, что, вероятно, обусловлено сорбцией воды в процессе хранения.

2. Добавление небольшого количества воды к бензойной кислоте, используемой при протонном обмене, приводит к изменению фазового состава протонообменных слоев, увеличению $\Delta n_e(0)$ и уменьшению эффективной толщины волновода.

Данная работа выполнена в рамках Программы государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства, договор № 13.G25.31.0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Jackel J., Rice C. E., Veselka J. J. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 41. № 7. P. 607.
3. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., et al. // Advances in Physics. 1996. V. 45. № 5. P. 349—392.
4. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. // IEEE J. Select. Topics Quant. Electronics. 1996. V. 2. № 2. P. 187—196.
5. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. // Crystallography Reports. 1999. V. 44. № 2. P. 237—246.
6. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. № 2. P. 171—183.
7. Коркишко Ю. Н., Федоров В. А. // Ж. техн. физики. 1999. Т. 69. Вып. 3. С.47—57.
8. Yi-Yan Y. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. № 8. P. 633.
9. Жундриков А. В., Кичигин В. И., Азанова И. С. и др. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 151—153.
10. Rice C. E., Jackel J. L. // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. № 5. P. 591—597.
11. Колосовский Е. А., Петров Д. В., Царев А. В. // Квантовая электроника. 1981. Т. 8. Вып. 12. С. 2557—2568.
12. Шевцов Д. И., Азанова И. С., Тайсин И. Ф. и др. // Материаловедение. 2005. Вып. 6. С. 32—37.
13. Azanova I. S., Shevtsov D. I., Zhundrikov A. V., et al. // Ferroelectrics. 2008. V. 374. № 1. P. 110—121.

Петухов Игорь Валентинович — к.х.н., доцент кафедры физической химии Пермского госуниверситета; тел.: (342) 2396671, e-mail: Petukhov-309@yandex.ru

Petukhov Igor V. — PhD (chemistry science), associate professor of physical chemistry department, Perm State University; tel.: (342) 2396671, e-mail: Petukhov-309@yandex.ru

Кичигин Владимир Иванович — ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимии и коррозии ЕНИ Пермского госуниверситета, тел.: (342) 2396452, e-mail: kichigin@psu.ru

Kichigin Vladimir I. — senior researcher of Natural Science Institute, Perm State University; tel.: (342) 2396452, e-mail: kichigin@psu.ru

Мушинский Сергей Сергеевич — инженер кафедры физической химии Пермского госуниверситета; тел.: (905) 8610502, e-mail: chem86@mail.ru

Mushinsky Sergey S. — engineer of physical chemistry department, Perm State University; tel.: (905) 8610502, e-mail: chem86@mail.ru

Минкин Александр Михайлович — студент кафедры физической химии Пермского госуниверситета

Minkin Alexander M. — student of physical chemistry department, Perm State University.

Шевцов Денис Игоревич — к.ф.-м.н., преподаватель кафедры физики твердого тела Пермского госуниверситета; тел.: (342) 2396410, e-mail: Shevtsov@psu.ru

Shevtsov Denis I. — PhD (physical and mathematical science), lecturer of department of solid state physics, Perm State University; tel.: (342) 2396410, e-mail: Shevtsov@psu.ru