

УДК 539.23 : 539.216

В. В. Атучин, К. К. Зилинг, Д. В. Ибрагимов, И. Саватинова

(Новосибирск, Россия – София, Болгария)

### ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВОЛНОВОДНЫХ СЛОЯХ $H_xLi_{1-x}NbO_3$

Впервые экспериментально исследованы изменения показателя преломления в волноводных слоях  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  при температурах закалки от 20 до 320 °С в концентрационном интервале  $0,44 \leq x \leq 0,48$ . Оценен фазовый состав этих структур. Обнаружено понижение концентрационной границы существования  $\beta$ -фазы в протонно-обменных слоях.

**Введение.** Протонно-обменные слои  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  являются базовыми структурами для реализации ряда элементов интегральной оптики. Перспективы практического использования данных структур во многом определяются стабильностью и воспроизводимостью их оптических параметров. Найдено, что при температурах  $T \sim 20$  °С приращение необыкновенного показателя преломления  $\Delta n$  таких слоев меняется со временем  $t$ . За время от нескольких дней до месяца уменьшение  $\Delta n$  достигает  $(3-10) \cdot 10^{-3}$  [1-5]. Показано также, что величина  $\Delta n$  зависит от скорости охлаждения после термообработок: для быстрого ( $q$ ) и медленного ( $s$ ) охлаждений выполняется соотношение  $\Delta n(q) > \Delta n(s)$  [5, 6] и разница  $\Delta n(q) - \Delta n(s)$  имеет тот же порядок величины, что и изменение  $\Delta n$  при хранении в условиях комнатной температуры.

Для объяснения этих эффектов, наряду с неподтвержденной экспериментально гипотезой о потере слоем части водорода, использовалось предположение о фазовых переходах из стабильных при повышенной температуре фаз в фазы, стабильные при комнатной температуре. В этом случае изменения  $\Delta n$  должны быть непосредственно связаны с видом фазовой диаграммы  $LiNbO_3 - HNbO_3$ . В [4], действительно, обнаружено изменение фазового состава протонно-обменного слоя при релаксации  $\Delta n(q)$  к равновесному значению  $\Delta n(s)$ . В [7] установлено, что в области значений  $x$ , соответствующей  $\beta$ -фазе переменного состава ( $0,56 \leq x \leq 0,76$  [8]), количество экстремумов на зависимости  $\Delta n(q)$  от температуры закалки соответствует количеству известных фазовых переходов [8]. Кроме того, в [7] показано, что разница  $\Delta n(q)$  и  $\Delta n(s)$ , указывающая на наличие метастабильных при  $T \sim 20$  °С фаз, существует и для  $x < 0,56$ , т. е. в области, где данные разных авторов о фазовом составе значительно расходятся [5, 8].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование зависимости  $\Delta n(q)$  от температуры закалки при  $x < 0,56$ , т. е. в концентрационном интервале, где подобные измерения отсутствуют полностью. Предполагается установить количество и температурные интервалы фазовых переходов и выяснить, таким образом, причины неустойчивости показателя преломления волноводных слоев  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  в указанной области  $x$ .

**Постановка эксперимента.** Слои  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  были получены на Z-срезах протонным обменом в бензойной кислоте при  $T = 240$  °С. Изготовлены две серии образцов. Для первой серии обмена составляло 3,5 ч. Далее проведены следующие технологические операции: а) предварительный часовой отжиг при  $T = 275$  °С с последующим медленным охлаждением; б) нагрев до  $T = 220$  °С, выдержка 10 мин и закалка; в) последовательные нагревы с выдержкой 10 мин и закалкой при температурах в интервале  $20 \leq T \leq 220$  °С.

Вторая серия образцов после обмена длительностью 3 ч была подвергнута следующему набору термообработок: а) предварительный отжиг при  $T = 320$  °С в течение часа с медленным охлаждением; б) нагрев до этой же температуры, выдержка 10 мин и последующая закалка; в) нагревы с десятиминутной выдержкой и закалкой при температурах в интервале  $20 \leq T \leq 320$  °С (точные значения  $T$  приведены на рисунках).

Медленное охлаждение до  $T \sim 20$  °С проводилось за 2–3 ч, а быстрое (закалка) – путем выноса образцов из зоны нагрева за 5–7 мин. Непосредственно после охлаждения проведены измерения эффективных показателей мод  $N_m$  с точностью  $\pm 0,0002$  на  $\lambda = 0,633$  мкм. Профили  $\Delta n$  восстанавливались по набору  $N_m$  с использованием обратного ВКБ-метода. Обработка данных показала, что для первой серии профили описываются прямоугольной функцией. Для второй серии использовалась версия обратного ВКБ-метода, предложенная в [9]. Установлено, что внутри этих серий и все профили  $\Delta n$ , и их изменение при термообработках идентичны. В связи с этим дальнейшее изложение материала проведено на примере одного образца каждой серии.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 приведены профили  $\Delta n$  для образцов 1 и 2 после отжига соответственно при  $T = 275$  и  $320$  °С и медленного охлаждения. Видно, что форма обоих профилей близка к прямоугольной, характерной для слоев с отличным от  $\text{LiNbO}_3$  фазовым составом [7, 10]. Сопоставляя значение  $\Delta n$  на поверхности  $\Delta n_*(s) = 0,1124$  для образца 1 и  $\Delta n_*(s) = 0,1042$  для образца 2 с калибровочной зависимостью [11], имеем соответственно  $x_1 \cong 0,48$  и  $x_2 \cong 0,44$ .

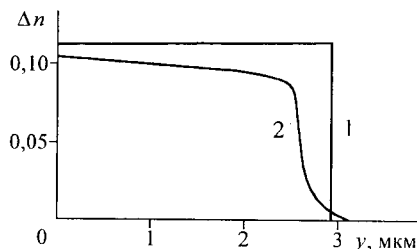


Рис. 1

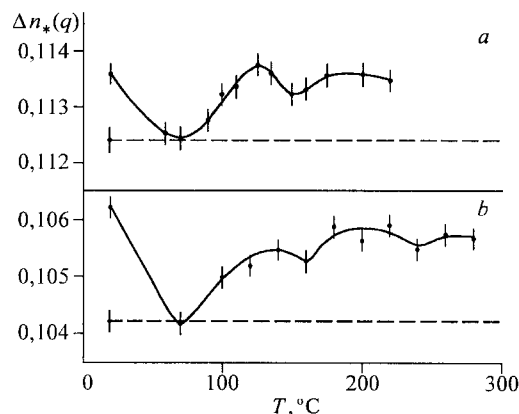


Рис. 2

На рис. 2, *a* представлена зависимость  $\Delta n_*(q)$  от температуры закалки для образца 1. Штриховая линия соответствует значению  $\Delta n_*(s)$ . За начальное состояние образца ( $T = 20$  °С) принято состояние, зафиксированное закалкой с  $T = 220$  °С. Видно, что график может быть разбит на четыре участка. Первый участок  $T \sim 20 - 80$  °С, по-видимому, соответствует переходу из зафиксированного закалкой метастабильного состояния в стабильное с падением  $\Delta n_*(q)$  до значения  $\Delta n_*(s)$  и сохранению этого состояния. Второй участок (рост  $\Delta n_*(q)$ ) заканчивается при  $T \sim 120$  °С, а третий – при  $T \sim 150 - 160$  °С. На четвертом участке  $\Delta n_*(q)$  выходит на насыщение, однако поскольку изменения  $\Delta n$  на этом участке близки к погрешности измерения, его верхняя граница не определена.

На рис. 2, *b* приведена зависимость  $\Delta n_*(q) - T$  для образца 2. Видно, что в температурном интервале  $20 - 220$  °С эти зависимости для образцов 1 и 2 подобны: количество участков изменения  $\Delta n_*(q)$  и их температурные границы совпадают, а абсолютные величины изменений  $\Delta n_*$  близки. При  $T \cong 240$  °С можно предположить существование еще одного минимума. Однако так как величина изменения  $\Delta n_*$  на этом участке соизмерима с погрешностями измерения, нельзя исключить, что наблюдаемый эффект является артефактом.

Для обоих образцов кривые  $\Delta n_*(q) - T$  после повторных закалок достаточно хорошо воспроизводятся, а глубина волноводного слоя остается неизменной. Эти обстоятельства позволяют исключить потерю слоев водорода как причину эволюции  $\Delta n_*(q)$  при изменении температуры закалки.

Сопоставим полученные результаты с данными о фазовом составе соединений  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ . На рис. 3 представлена фазовая диаграмма  $LiNbO_3 - HNbO_3$ , полученная на порошках [8], т. е. в условиях, когда заведомо достигалось термодинамически равновесное состояние системы. При исследовании протонно-обменных слоев обнаружено формирование новых фаз [11], отличных от найденных в [8]. Температурные границы их существования не определены, а концентрационные представлены в верхней части рис. 3. Авторские обозначения фаз сохранены [8, 11]. Все обнаруженные фазы имеют ромбическую решетку с параметрами, близкими к  $LiNbO_3$ , за исключением кубической  $HNbO_3$  и  $\eta$ -фазы с моноклинной решеткой.

Из сопоставления рис. 2 и 3 видно, что при  $T \leq 220$  °С для образцов 1 и 2 области второго и третьего температурных интервалов достаточно хорошо

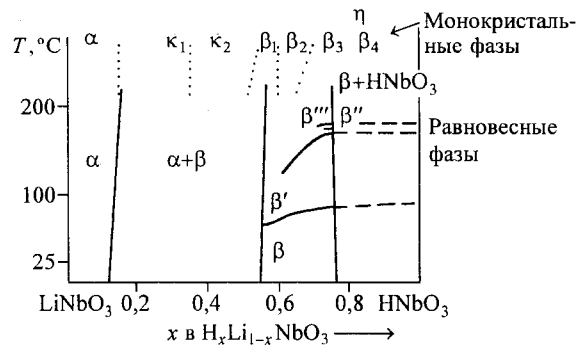


Рис. 3

соответствуют температурам фазовых переходов  $\beta \rightarrow \beta'$  и  $\beta' \rightarrow \beta''$ , а общее количество интервалов – общему количеству  $\beta$ -фаз, зафиксированных в [8]. Соответствие зависимостей  $\Delta n_*(q) - T$  при  $T \leq 220$  °C указывает на идентичность фазового состава образцов 1 и 2, а количество и температурные интервалы изменений  $\Delta n_*(q)$  – на соответствие их структуры  $\beta$ -фазе [8]. Оба образца по значениям  $x$  находятся вне области  $\beta$ -фазы, т. е. в концентрационном интервале, где по данным [8] наблюдается смесь  $\beta$ -фазы и  $\alpha$ -твердого раствора водорода в ниобате лития. Следовательно, либо нижняя граница области  $\beta$ -фазы в [8] определена недостаточно точно, либо особенности формирования слоев приводят к изменению фазовой диаграммы.

Рассмотрим теперь экспериментальные результаты с точки зрения данных [11], полученных на протонно-обменных слоях. Состав обоих образцов находится в области существования  $\beta_1$ -фазы ( $0,44 \leq x \leq 0,52$ ), причем образец 2 – на нижней границе этой области. Тогда совпадение количества и температурных интервалов изменения  $\Delta n_*(q)$  с количеством и температурами изменений фазового состава на диаграмме [8] указывает, по-видимому, на то, что  $\beta$ -фаза в [8] и  $\beta_1$ -фаза в [11] являются одной и той же фазой и, следовательно, нижняя граница существования  $\beta$ -фазы в протонно-обменных слоях понижается, по крайней мере, до  $x \cong 0,44$ .

**Заключение.** Приведенные результаты показывают, что нижняя концентрационная граница существования  $\beta$ -фазы в протонно-обменных волноводных слоях ( $x \sim 0,44$ ) сдвинута к более низким концентрациям по сравнению с установленной при исследовании протонно-обменных порошков, а возникающие при фазовых переходах изменения  $n$  являются причиной нестабильности показателя преломления протонно-обменных волноводов  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Yi-Yan A.** Index instabilities in proton-exchanged  $LiNbO_3$  waveguides // Appl. Phys. Lett. 1983. **42**. P. 633.
2. **Wong K. K.** An experimental study of dilute melt proton exchange waveguides in X- and Z-cut lithium niobate // Geophys. Res. 1985. **3**. P. 243.
3. **Richter R., Bremer T., Hertel P., Krätzig E.** Refractive index and concentration profiles of proton-exchanged  $LiNbO_3$  waveguides // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. **114**. P. 765.
4. **Maciak T.**  $LiNbO_3$  optical waveguides obtained by proton exchange in oleic acid // Int. Journ. Optoelect. 1990. **5**. P. 227.

5. **Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., De Micheli M. P. et al.** Relation between structural and optical properties of proton-exchanged waveguides on Z-cut lithium niobate // Appl. Opt. 1996. **35**. P. 7056.
6. **Savatinova I., Tonchev S., Todorov R. et al.** Electro-optic effect in proton exchanged LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> waveguides // Journ. Lightwave Techn. 1996. **14**. P. 403.
7. **Savatinova I., Ziling C. C., Atuchin V. V.** Metastable states in proton exchanged layers H : LiMO<sub>3</sub> (M = Nb, Ta) // Opt. Mater. 1999. **12**. P. 157.
8. **Rice C. E.** The structure and properties of Li<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> // Journ. Sol. State Chem. 1986. **64**. P. 188.
9. **Панькин В. П., Пчелкин В. Ю., Шашкин В. В.** Применение ВКБ-метода для восстановления профилей показателей преломления планарных диффузионных волноводов // Квантовая электрон. 1977. **4**. С. 1497.
10. **Ziling C., Pokrovskii L., Terpugov V. et al.** Optical and structural properties of annealed PE : LiNbO<sub>3</sub> waveguides formed with pyrophosphoric and benzoic acids // Journ. Appl. Phys. 1993. **73**. P. 3125.
11. **Korkishko Yu. N., Fedorov V. A.** Relation between refractive indices and hydrogen concentration in proton exchanged LiNbO<sub>3</sub> waveguides // Journ. Appl. Phys. 1997. **82**. P. 397.

*Институт физики  
полупроводников СО РАН*

*Поступило в редакцию  
31 мая 1999 г.*

*Новосибирский государственный  
технический университет*

*Институт физики  
твёрдого тела (Болгария)*

---

**Реклама продукции в нашем журнале – залог Вашего успеха!**