

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НИОБАТА ЛИТИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ

© 2020 г. А. В. Сосунов<sup>1,\*</sup>, Р. С. Пономарев<sup>1,2</sup>, С. С. Мушинский<sup>1</sup>, А. Б. Волынцев<sup>1</sup>,  
А. А. Мололкин<sup>3,4</sup>, В. Малежак<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup> Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Пермь, Россия

<sup>3</sup> ОАО “Фомос-Материалс”, Москва, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

<sup>5</sup> Университет г. Нант, Нант, Франция

\*E-mail: alexeisosunov@gmail.com

Поступила в редакцию 23.09.2019 г.

После доработки 25.10.2019 г.

Принята к публикации 11.11.2019 г.

Исследованы структурными и оптическими методами поверхность и приповерхностный слой пластин X-среза ниобата лития конгруэнтного состава производства ОАО “Фомос-Материалс”. Показано, что поверхность исследуемых пластин имеет высокое оптическое качество, сравнимое с иностранными аналогами. Показано наличие дефектного приповерхностного слоя глубиной до 20 мкм, насыщенного кислородом с соответствующей нехваткой атомов ниобия. На основе исследованного кристалла сформированы оптические волноводы методом протонного обмена. Оптические характеристики полученных волноводов сопоставимы с результатами для кристаллов ниобата лития производства Crystal Technology, однако требуется корректировка процессов протонного обмена и отжига. Комплексный анализ исследуемых образцов производства ОАО “Фомос-Материалс” показал возможность их применения для изготовления элементов интегрально-оптических схем для различных целей приборостроения.

DOI: 10.31857/S0023476120050227

### ВВЕДЕНИЕ

Интегрально-оптические схемы (ИОС) есть оптический аналог электронных микросхем. Их достоинствами являются: полная искро-, пожаро- и взрывобезопасность, полная диэлектрическая развязка элементов, возможность размещать пассивные схемы и датчики в диэлектрическом исполнении без элементов питания, защищенность сигнала от электромагнитных помех в случае передачи по волоконным световодам [1]. Интегрально-оптические схемы нашли широкое применение в системах связи для модуляции интенсивности оптического сигнала, передаваемого по волоконным линиям, и в навигации, соединяя в одном устройстве функции делителя луча, модулятора фазы и поляризатора излучения в волоконно-оптических гироскопах [2–4].

Одним из основных элементов ИОС является каналный волновод, формируемый непосредственно под поверхностью подложки, изготовленной из кристалла ниобата лития (НЛ). Благодаря высоким электрооптическим коэффициентам и малым оптическим потерям монокристалл

НЛ является наиболее используемым материалом для создания каналных волноводов ИОС [5, 6]. Формирование волноводов происходит в результате ионного обмена, при котором часть ионов решетки заменяется ионами примеси. При этом за счет упруго-оптического эффекта происходит локальное повышение показателя преломления, достаточное для выполнения условий полного внутреннего отражения [7].

Оптические схемы отбраковываются по таким характеристикам, как оптические потери, числовая апертура каналного волновода, количество распространяющихся на определенной длине волны мод излучения и др. При налаженной технологии производства ИОС все изделия должны удовлетворять установленным допускам. Однако в случае замены производителя подложки ИОС при том же номинальном составе и характеристиках кристаллических пластин резко изменяются выходные параметры волноводов, что требует проведения серии технологических проб для стабилизации технологии в новых условиях. В неко-

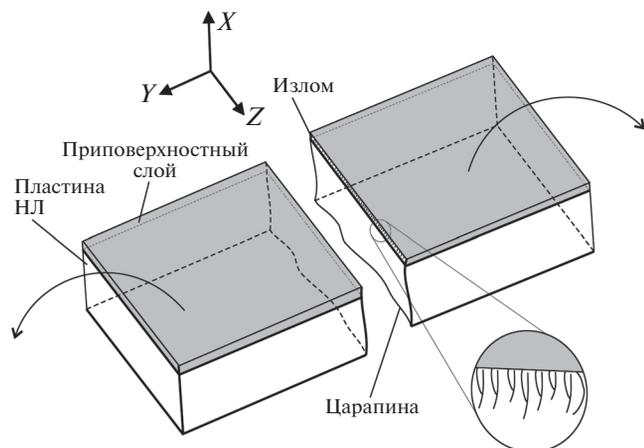


Рис. 1. Модель излома пластины НЛ.

торых случаях указанные явления наблюдаются без явной смены исходных компонентов процесса.

Отметим, что технические паспорта кристаллов НЛ разных производителей содержат идентичные или очень близкие характеристики по составу и качеству поверхности кристалла. Эти данные надежны, однако они не отражают состава, структуры и свойств той части кристалла, в которой формируется волновод — слоя толщиной 10 мкм, лежащего сразу под поверхностью кристалла.

С точки зрения производства наиболее продуктивной является работа в тесной связи с производителем кристаллов, что невозможно при работе с зарубежными поставщиками, а на территории России в период с 2003 по 2018 г. не существовало полного промышленного производственного цикла по изготовлению пластин из монокристаллов НЛ. В 2018 г. на базе компании ОАО «Фомос-Материалс» был восстановлен полный производственный цикл по изготовлению пластин из монокристаллов НЛ конгруэнтного состава. Сотрудничество с отечественной компанией-производителем позволяет изучить влияние технологических факторов на состояние приповерхностного слоя кристалла на всех этапах его производства — от исходной шихты до финальной химико-механической полировки подложек.

Целью проведенной работы было исследование пластин НЛ отечественного производства конгруэнтного состава для определения их оптических параметров и состояния приповерхностного слоя, а также возможности изготавливать на их основе интегрально-оптические схемы.

### ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Исследуемые образцы изготавливались по следующему стандартному циклу:

- выращивание кристаллов из предварительно синтезированной шихты;
- послеростовая высокотемпературная обработка кристаллов;
- монодоменизация кристаллов;
- резка були на заготовки;
- шлифовка и полировка пластин.

Полученные в результате образцы представляли собой пластины ниобата лития X-среза диаметром 76 мм и толщиной 1 мм конгруэнтного состава. Для проведения структурных исследований пластины нарезали на прямоугольники размером 10 × 15 мм.

Часть образцов предварительно очищали в перекисно-аммиачном растворе (ПАР) для выявления заполированных дефектов по методике, описанной в [8]. Для изучения приповерхностного слоя с торца пластин НЛ часть образцов ломали вручную вдоль прочерченной алмазным индентором царапины (рис. 1).

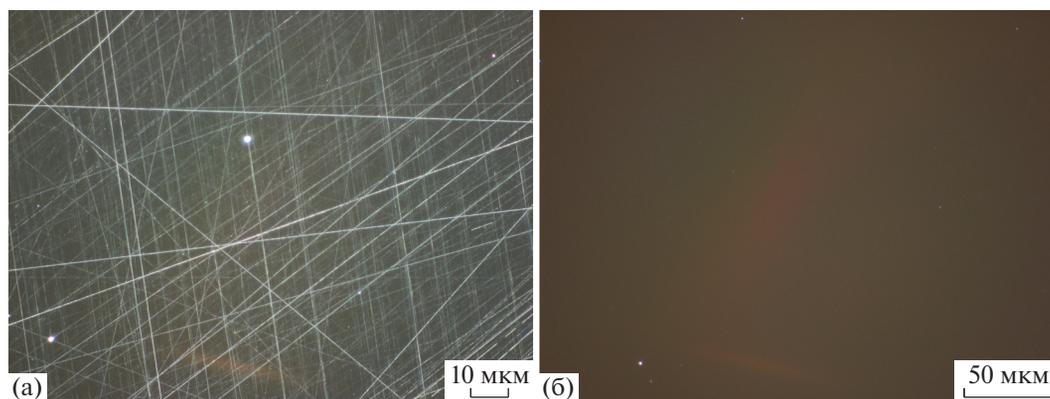
Оставшуюся часть образцов подвергали протонному обмену в закрытом циркониевом реакторе в расплаве бензойной кислоты в течение 120 мин, после чего проводили отжиг в атмосфере воздуха.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценку состояния поверхности пластин НЛ до и после очистки в ПАР проводили методами оптической микроскопии и оптической профилометрии. Оптические измерения проводили на микроскопе Olympus MX-61 в отраженном свете в режиме темного поля при увеличении ×50. Шероховатость поверхности образцов исследовали с использованием прецизионного сканирующего интерферометра New View 7300 (Zygo) в светлом поле и отраженном свете с применением интерференционного объектива Майкельсона с пятикратным увеличением.

Состав и глубину приповерхностного слоя НЛ после излома исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S3400N. Снимки были получены в режиме рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для определения элементного состава приповерхностного слоя применяли энергодисперсионный анализ (Oxford Instruments INCA).

Во избежание накопления электростатических зарядов на исследуемую поверхность образцов с помощью магнетронного распылителя SC7620 напыляли тонкий проводящий слой. В качестве мишени применяли сплав золото—палладий. Расчетная толщина проводящего слоя составляла около 2 нм, что обеспечило сохранение деталей структуры и стекание паразитных зарядов с исследуемой поверхности образца.



**Рис. 2.** Поверхность пластин НЛ после очистки в перекисно-аммиачном растворе: а – “Sipat” [8], б – “Фомос-Материалс”.

Структуру приповерхностного слоя пластин НЛ изучали методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Рентгенографические исследования образцов проводили на двухкристальном спектрометре. В качестве монохроматора использовали монокристалл бездислокационного кремния, установленный в положение, соответствующее отражению  $K_{\beta}$ -линии кобальтового излучения ( $\lambda = 1.62075 \text{ \AA}$ ) от кристаллографической плоскости (111). Поверхность исследуемого образца была ориентирована параллельно поверхности монохроматора. Такое расположение является наиболее удобным для исследования степени несовершенства монокристаллов. Все измерения проводили при комнатной температуре, ускоряющем напряжении 30 кВ, анодном токе 10 мА, с щелью шириной 0.05 мм.

Глубина проникновения кобальтового излучения в НЛ составляет  $\sim 10$  мкм, что было определено расчетным путем (по оценке коэффициента поглощения) и затем подтверждено экспериментально при исследовании волноводных слоев с известной толщиной. Относительное изменение периода кристаллической решетки НЛ определяли непосредственно из дифракционных кривых, полученных для различных исследуемых образцов.

Профиль распределения показателя преломления и глубину протонообменных волноводов вычисляли методом модовой спектроскопии. Для вычисления указанных характеристик сначала методом призмного ввода [9] определяли набор эффективных (модовых) показателей преломления ( $N_m$ ) на длине волны  $\lambda_{\text{HeNe}} = 632$  нм. Затем с использованием полученных значений  $N_m$  и обратного ВКБ-метода [10] восстанавливали профиль показателя преломления по глубине протонообменного волноводного слоя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ состояния поверхности пластин НЛ проводили оптическими методами. На рис. 2 представлены результаты оптической микроскопии образцов после очистки в ПАР. По сравнению с пластинами Sipat (Китай) [8] поверхность исследуемых пластин не имеет характерных царапин по всей площади, однако на ней наблюдается несколько незначительных точечных дефектов, оставшихся после полировки образцов, представленных “Фомос-Материалс”. Оптическое качество поверхности исследуемых пластин достаточно высоко и сопоставимо с пластинами производства Crystal Technology, США, что подтверждается результатами оптической профилометрии. Шероховатость поверхности составила  $1.22 \pm 0.06$  и  $0.95 \pm 0.08$  нм до и после очистки в ПАР соответственно. Полученные результаты говорят об отлаженности технологического процесса химико-механической полировки монокристаллических пластин.

Электронно-микроскопические исследования проводили на свежих сколах образцов монокристаллических пластин НЛ. Выбор методики (рис. 1) обусловлен тем, что свежий скол образца дает дополнительную информацию о состоянии материала, поскольку он образуется за счет трещины, которая движется в соответствии с минимальными энергозатратами и в ходе формирования скола дробится на множество ответвлений. Этот эффект, несомненно, связан с наличием в приповерхностном слое материала с повышенной по сравнению с объемом вещества концентрацией дефектов, в том числе повышенной плотностью дислокаций. Результаты СЭМ исходных пластин НЛ представлены на рис. 3.

Максимальная глубина залегания дефектного приповерхностного слоя для исследуемых образцов не превышает 20 мкм, при этом толщина данного слоя варьируется вдоль всего поперечного

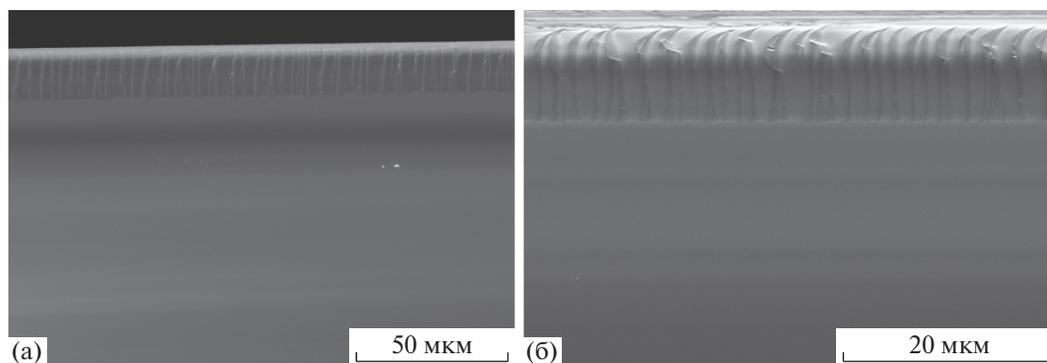


Рис. 3. Структура излома образцов НЛ.

сечения пластины. Дефектные полосы представляют собой результат дробления плоской поверхности скола в глубине кристалла на отдельные участки различной ориентации вблизи его границы. Вероятно, это обусловлено наличием сетки дислокаций в приповерхностном нарушенном слое. Следует ожидать, что чем ярче выражено дробление поверхности скола вдоль внешней границы кристалла, тем гуще сетка дислокаций у поверхности кристалла и тем сильнее деформированы его приповерхностные слои.

Стоит обратить особое внимание на основные технологические параметры обработки пластин, которые непосредственно влияют на глубину и структуру нарушенного слоя: шлифовка, полировка, химико-механическая полировка. В [11] показано влияние размера алмазного абразива на глубину нарушенного слоя после шлифовки алмазными пастами, однако нет информации о технологических параметрах обработки, а именно: материале шлифовального диска, абразивном материале, размере абразива, удельном давлении, скорости вращения шлифовального диска, смазывающей охлаждающей жидкости и т.д. Эти параметры непосредственно влияют на глубину нарушенного слоя, который необходимо удалить при полировке и химико-механической полировке. Полученные в [11] результаты о глубине нарушенного слоя в 20 мкм указывают на необходимость более детального изучения влияния технологических факторов — процесса шлифовки и полировки — на глубину нарушенного слоя. В данной работе исследуемые пластины изготавливались по стандартной технологии: шлифовка карбидом кремния зеленым (дисперсность абразива F 800) при низких удельных давлениях на чугунном притире, полировка электрокорундом (дисперсность абразива F 1200) и финишная химико-механическая полировка суспензией коллоидного кремнезема (дисперсность абразива 50 нм). Стоит обратить внимание, что данный технологический цикл позволяет получить поверхность пластины шероховатостью менее 1 нм и чистотой

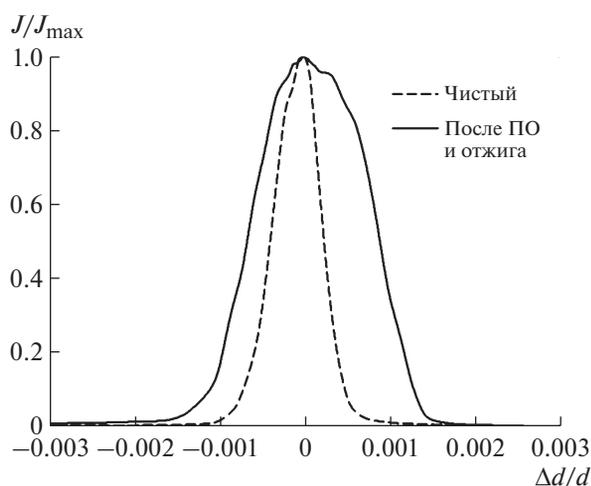
поверхности  $0\bar{1}0$  в соответствии с ГОСТ 11141-84, однако полученные данные указывают на наличие заполированного слоя, средняя глубина которого составляет 10 мкм. Учитывая технологические параметры обработки, можно предположить, что данный слой возник при полировке электрокорундом и не был полностью удален химико-механической полировкой.

При создании протонообменных волноводов необходима поправка на структурные особенности приповерхностного слоя НЛ. Дефекты приповерхностного слоя НЛ в конечном счете неизбежно приводят к повышению брака при производстве ИОС, т.е. к плохой повторяемости результатов при постоянстве технологии, повышению нестабильности показателя преломления и электрооптических коэффициентов.

Результаты элементного анализа приповерхностных слоев исходных монокристаллических пластин НЛ после излома представлены в табл. 1. Из данных таблицы следует, что элементный состав образцов существенно зависит от глубины слоя. Приповерхностный дефектный слой глубиной до 20 мкм обогащен кислородом, и чем ближе к поверхности, тем больше его концентрация и соответствующая нехватка ниобия. Отметим, что эти результаты получены на свежих изломах, поверхность которых в минимальной степени подвергалась внешним воздействиям и качественно отображает зависимость распределения элементов в глубине материала до излома. Особенно-

Таблица 1. Элементный анализ приповерхностного слоя НЛ

Глубина, мкм	Nb/O, ат. %	Nb/O, отн. ед. и.
0–5	15.9/84.1	0.19
5–10	17.6/82.4	0.22
10–20	22.7/77.3	0.29
20–100	24.3/75.7	0.32

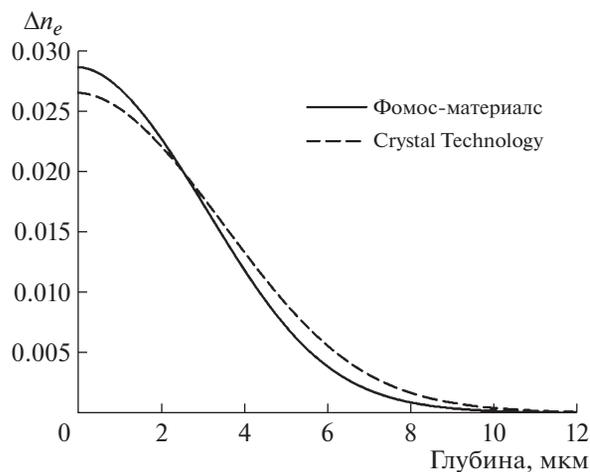


**Рис. 4.** Относительное изменение интенсивности ( $J/J_{\max}$ ) в зависимости от относительного изменения межплоскостного расстояния ( $\Delta d/d$ ).

стью данного анализа является необходимость в подготовке гладкой поверхности (шлифа) для получения максимально точного количественного результата. В связи с этим возможен разброс результатов вычислений, полученных для разных точек поверхности.

Также стоит обратить внимание, что соотношение металл/кислород мало изучено главным образом потому, что конгруэнтные кристаллы НЛ имеют тенденцию расти без кислородных вакансий, а анионная подрешетка полностью занята. В [12, 13] на качественном уровне выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе НЛ в зависимости от состава. Энергетически выгодной является структура, близкая к структуре конгруэнтного состава, а наименее упорядоченной является структура кластера в направлении полярной оси  $Z$ , где наблюдается наибольший разброс в соотношении  $[\text{Li}/\text{Nb}]$ . Эти результаты необходимо учитывать при формировании протонообменных волноводов, так как при их термической или химической обработке, а также при воздействии локальных электрических полей может происходить неконтролируемое перемещение заряженных дефектов вдоль дислокаций и вертикальных дорожек, что приводит к нежелательным дрейфам характеристик ИОС.

Структуру приповерхностного слоя исследовали с помощью двухкристального спектрометра. На рис. 4 представлены нормированные результаты РСА исходных образцов НЛ и образцов, прошедших процедуру протонного обмена и отжига. Пик исходного образца слегка несимметричен, что говорит о наличии разориентировки бло-



**Рис. 5.** Профили распределения приращения необыкновенного показателя преломления планарных волноводов.

ков в приповерхностном слое и подтверждает результаты СЭМ, так как глубина проникновения Со-излучения в НЛ не превышает 10 мкм. После проведения отжига полуширина пика существенно увеличена, что характерно для неполного восстановления кристаллической решетки после процесса протонирования. Проведенный расчет поперечных деформаций по уширению пиков для исходных пластин показал идентичные результаты с пластинами Crystal Technology —  $55.9 \times 10^{-3}$  к  $55.7 \times 10^{-3}$  соответственно [14].

Для планарных протонообменных волноводов определен профиль необыкновенного показателя преломления  $\Delta n_e$  методом модовой спектроскопии. На рис. 5 и в табл. 2 представлены результаты измерения приращения показателя преломления и глубины протонообменного слоя образцов ОАО «Фомос-Материалс» (Россия) и Crystal Technology (США). Профиль распределения приращения показателя преломления волноводного слоя для обоих производителей является градиентным. Глубина протонообменного слоя образцов Фомос-Материалс выше, чем у иностранных аналогов, что свидетельствует о более высокой концентрации протонов внутри кристалла. Обогащенный протонами слой образуется частично за счет топотактической реакции ионного обмена  $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  между ионами лития приповерхностного слоя кристалла и протонами, образующимися за счет термической диссоциации воды при полировке образцов. Разница в содержании протонов внутри исследуемых кристаллов связана с процессом протонного обмена, а он, в свою очередь, — со структурой приповерхностного слоя. При этом технологией изготовления является одинаковой (длительность, температура, выдержка и т.д.). После отжига происходят процессы релаксации кристал-

Таблица 2. Результаты модовой спектроскопии

Производитель	Глубина протонообменного слоя, мкм		$\Delta n_e$	Профиль
	до отжига	после отжига		
Фомос-Материалс	0.75	4.6	0.0285	градиентный
Crystal Technology	0.65	4.9	0.0265	градиентный

лической решетки НЛ (восстановление структуры и электрооптических коэффициентов НЛ). Протоны распространяются в глубь материала. Приращение показателя преломления ( $\Delta n_e$ ) планарных волноводов на поверхности исследуемых образцов выше по сравнению с иностранным аналогом. Данный результат является весьма ожидаемым, так как изначально процесс протонного обмена шел более интенсивно. Слегка различные параметры волноводных структур исследуемых образцов (при постоянстве технологии), скорее всего, связаны с чуть более развитой дефектной структурой приповерхностного слоя (увеличенным числом дорожек (рис. 3) и дислокаций, которые заполняются протонами в ходе протонного обмена).

Интегрально-оптические модуляторы фазы излучения, изготовленные на основе пластин отечественного производства, показали тот же уровень оптических потерь ( $\sim 1$  дБ/см), что и известные зарубежные аналоги. В ходе сборки и испытаний ИОС не выявлено значимых различий в образцах, изготовленных на основе пластин разных производителей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами оптической микроскопии и профилометрии выявлено, что исследуемые образцы имеют высокое оптическое качество поверхности, сопоставимое с лучшими иностранными аналогами.

Структурными методами исследованы глубина, состав и структура приповерхностного слоя образцов. Установлено, что существует дефектный приповерхностный слой глубиной до 20 мкм с повышенной плотностью дислокаций, в котором наблюдаются избыток ионов кислорода и нехватка ниобия. Не до конца изученным остается процесс влияния технологических параметров обработки монокристаллических пластин ниобата лития на глубину нарушенного слоя и его состояние.

Указанные структурные особенности приповерхностного слоя влияют на оптические параметры волноводных структур, формируемых в ходе протонного обмена. Глубина и приращение показателя преломления протонообменных волноводов исследуемых образцов отличаются от характерных значений иностранных аналогов. Эти особенности необходимо учитывать и вводить технологические корректировки при изготовлении элементов интегрально-оптических схем.

Кроме того, для большинства оптических материалов требуется входной контроль, так как производители не акцентируют внимание на таких важных параметрах, как состав и структура приповерхностного слоя, которые являются весьма существенными при изготовлении ИОС.

В результате проведенных исследований образцов монокристалла НЛ производства ОАО «Фомос-Материалс» установлено, что данные пластины могут применяться в качестве подложек для изготовления элементов ИОС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-43-590309).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wooten E., Kissa K., Yi-Yan A. // *Sel. Top. Quantum Electron.* 2000. V. 6. P. 69.
2. Armenise M.N., Ciminelli C., Dell'Olio F., Passaro V.M.N. *Advances in Gyroscope Technologies.* Berlin; Heidelberg: Springer, 2011. 150 p.
3. Lefevre H.C. *The Fiber-Optic Gyroscope.* London: Artech House, 1993. 332 p.
4. Lefèvre H.C. // *Opt. Rev.* 1997. V. 4. P. A20. <https://doi.org/10.1007/BF02935984>
5. Wong K.K. *Properties of lithium niobate.* London: The Institution of Engineering and Technology, 2002. 432 p.
6. Korkishko Y.N., Federov V.A., Baranov E.A. et al. // *J. Opt. Soc. Am. A.* 2001. V. 18. P. 1186. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.18.001186>
7. Minakata M. // *Electron. Commun. Jpn.* 1994. V. 77. P. 37. <https://doi.org/10.1002/ecjb.4420771104>
8. Sosunov A.V., Ponomarev R.S., Mushinsky S.S. et al. // *Ferroelectrics.* 2016. V. 494. P. 131. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1142333>
9. Onodera H., Awai I., Ikenoue J. // *Appl. Opt.* 1983. V. 22. P. 1194. <https://doi.org/10.1364/AO.22.001194>
10. White J.M., Heidrich P.F. // *Appl. Opt.* 1976. V. 15. P. 151. <https://doi.org/10.1364/AO.15.000151>
11. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
12. Воскресенский В.М., Стародуб О.П., Сидоров Н.В. и др. // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 2. С. 246.
13. Воскресенский В.М., Стародуб О.П., Сидоров Н.В. и др. // *Кристаллография.* 2017. Т. 62. С. 213.
14. Sosunov A., Ponomarev R., Semenova O. et al. // *Opt. Mater.* 2019. V. 88. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.optmat>