

ГОДИШНИК НА УНИВЕРСИТЕТА ПО АРХИТЕКТУРА, СТРОИТЕЛСТВО И ГЕОДЕЗИЯ – СОФИЯ

Юбилейна приложна научно-техническа конференция
„65 години Хидротехнически факултет и 15 години немскоезиково обучение”

6–7 ноември 2014
6–7 November 2014

International Jubilee Conference
„65th Anniversary Faculty of Hydraulic Engineering and 15th Anniversary Hydraulic Engineering in German”

ANNUAL OF THE UNIVERSITY OF ARCHITECTURE, CIVIL ENGINEERING AND GEODESY – SOFIA

XLVII ^{ТОМ}
vol.

2014

св.
fasc. I-B

ВИБРАЦИОННА СПЕКТРОСКОПИЯ НА ОПТИЧНИ ВЪЛНОВОДИ, ПОЛУЧЕНИ С ПРОТОНЕН ОБМЕН В LiNbO_3 И LiTaO_3

М. Кънева¹

Ключови думи: вълноводи, фазов състав, спектроскопия, протонен обмен

Научна област: интегрална оптика

РЕЗЮМЕ

Оптичните вълноводи са ключов елемент в съвременните комуникационни системи и в редица датчици като жирографи, термодатчици, устройства за разпознаване на молекули във флуиди и установяване на замърсявания, за интерферометричен контрол на вибрации и отмествания при мостове и сгради и т.н. Една от технологиите за получаване на оптични вълноводи в LiNbO_3 и LiTaO_3 е протонният обмен. Тъй като той е свързан с образуване на хидроксилни групи, инфрачервената и Рамановата спектроскопия са мощни средства за охарактеризиране на получените с протонен обмен вълноводни слоеве. Представеното изследване показва как с помощта на вибрационните спектри може да се направи анализ на фазовия състав на вълноводите и да се даде оценка на тяхното качество и свойства.

1. Увод

Протонният обмен (ПО) е едната от двете основни технологии за получаване на оптични вълноводи в сегнетоелектричните литиев ниобат (ЛН) и литиев танталат (ЛТ) – два синтетични кристала, широко използвани при интегрално-оптичните устройства. Протонният обмен е химична реакция с характер на заместване, която се осъществява в повърхностния слой (на дълбочина от няколко микрометра) на кристална подложка,

¹ Мариана Кънева, доц., ИФТТ – БАН, бул. „Цариградско шосе” № 72, 1784 София,
e-mail: m_kuneva@yahoo.com

когато тя се постави в подходяща по състав и температура стопилка за необходимото време. Протони от стопилката дифундират в кристала и заемат мястото на литиеви йони, които напускат подложката. Образуваните слоеве притежават силен вълноводен ефект и се описват с формулата $Li_{1-x}H_xM_bO_3$ ($M=Nb, Ta$). Стойността на x показва степента на протониране и определя концентрационните граници на различни фази, които могат да се образуват във вълноводния слой (до 7 при ЛН и до 5 при ЛТ) [1, 2].

Всяка фаза образува свой собствен подслой с дебелина до няколкостотин нанометра в протонираната област. Параметрите на решетката се различават при отделните фази. На границата между две фази се извършва скокообразна промяна на показателя на пречупване (Δn_e) и на деформациите, перпендикулярни на повърхността, като в границите на всяка фаза Δn_e е пропорционално на x .

Контролирането на фазовия състав на протонно-обменените слоеве е предмет на задълбочено изследване още от създаването на технологията. За фазовото охарактеризиране на слоевете са използвани редица методи, като вибрационната спектроскопия е един от най-информативните.

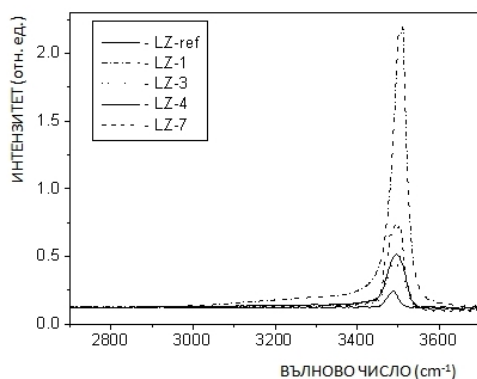
2. Инфрочервена абсорбционна спектроскопия

При дифузия на протон в кристалната решетка и фиксирането му на мястото на литиев йон при ПО или пък като дефект при израстването на кристала, той образува ОН-група със съответен кислороден йон. Именно замената на литиеви с водородни йони, образувачи ОН-групи с кислородните йони в решетката, предизвиква силния вълноводен ефект на дифундираните слоеве, тъй като тази замяна предизвиква промяна на спонтанната поляризация, на молекулната рефракция и въвеждане на еластични деформации – трите фактора, определящи промяната на показателя на пречупване.

ИЧ абсорбционна спектроскопия обикновено се използва за детектиране и наблюдаване на ОН-групите, които се образуват в ЛН и ЛТ при протонния обмен. Както е известно, ОН-групи съществуват и в непротонираните кристали, вследствие на остатъчна вода при израстването им, с основна честота около 3480 cm^{-1} , като О-Н връзките са разположени перпендикулярно на оптичната ос на кристала. Структурата на спектъра показва наличието на три компонента в ИЧ спектър на изходните кристали, като съотношението между интензитетите на отделните компоненти зависи от стехиометрията на кристала, определяща различно обкръжение на ОН-групите. Тъй като при по-бедните на литий кристали се получава по-малка промяна на показателя на пречупване при равни други условия на протониране, очевидно е, че за да има повторимост на резултатите, стехиометрията на подложките е от голямо значение. Необходима е стехиометрична еднородност както от проба до проба, така и в рамките на един кристал. Затова ИЧ-спектрите са един важен инструмент за изследване на подложките, използвани за ПО.

След протонен обмен и при двата кристала се наблюдават два типа ОН-групи, съответстващи на две абсорбционни ивици с различна форма и поляризационно поведение (фиг. 1): силна и тясна ивица, поляризирана перпендикулярно на оптичната ос с основна честота при $3500\text{--}3510\text{ cm}^{-1}$ и широка неполяризирана ивица с максимум при около 3280 cm^{-1} [3, 4, 5]. Асиметрията на първата ивица предполага наличието на повече от един вид ОН-групи, разположени в кислородните равнини на кристалната решетка [6], докато втората ивица показва наличието на свързани с водородна връзка ОН-групи и интерстициално разположени протони [3, 7]. Хаотичното ориентиране на ОН-връзките в този случай е индикация за начало на аморфизация, което състояние се

характеризира с висока степен на безпорядък. По-ниската честота на ОН-връзките означава по-голяма подвижност на водорода, което може да доведе до нестабилност на параметрите на тези вълноводи.



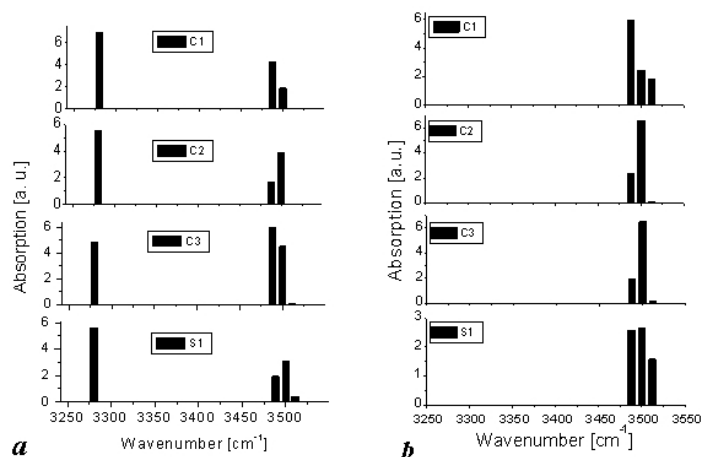
Фиг. 1. ИЧ абсорбционни спектри на ПО вълноводи в Z-срез ЛН с различен фазов състав (получени при различни технологични условия) и спектър на нетретиран кристал (LZ-ref)

Така, до известна степен наличието или липсата на рамо в ИЧ спектър може да служи като критерий за стабилността и качеството на вълновода. Слой, който е причина за тази ивица, обикновено е дебел около 0,1–0,2 μm , разположен е на повърхността на вълноводния слой и може да се отстрани чрез отполиране, след което и рамото в спектъра изчезва. ПО и провежданото отгряване след него влияят върху интензитета на тези две ивици по различен начин в зависимост от набора технологични параметри [7]. Тъй като интегралният интензитет на ивиците е пропорционален на квадратен корен от продължителността на ПО, ИЧ спектри могат да бъдат използвани и за определяне на дебелината на протонирания слой [8].

Спектрите могат да бъдат разложени на компоненти със съответна програма, като най-добро приближение до изходния спектър се получава при разлагане на Гаусови компоненти, тъй като вибрационните спектри на неподреденото състояние, каквото е характерно за ПО-слоеве, са с Гаусова форма. Всяка една от компонентите може да се свърже с присъствието на определена фаза, а чрез построяване на хистограми може да се онагледят присъствието на различни фази, както и техните квоти в протонирания слой [9]. Например при ЛН е установено следното съответствие между компонентите в спектъра и фазите, съществуващи в ПО-слой: 3488 cm^{-1} – α -фаза; 3500 cm^{-1} – β_1 -фаза; 3512 cm^{-1} – β_4 -фаза; $3250\text{--}3280\text{ cm}^{-1}$ – β_i -фаза ($i = 2\text{--}4$) – силно напрегната решетка, хаотично ориентирани ОН-връзки; $3488\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ – κ_1/κ_2 – спектроскопично неразличими. Поляризираната ивица при 3512 cm^{-1} е индикация за скъсяване на някои от ОН-връзките, лежащи в кислородните равнини, поради по-силно деформираната решетка.

Една друга възможност, която предлага ИЧ спектроскопия, е проследяването на стабилността на вълноводите във времето. На фиг. 2 са показани хистограмите на образци от ЛН веднага след получаването на вълноводите и след 11-годишен период. При сравнението им се вижда, че през този период е налице известно преливане на интензитети от една ивица в друга, т.е. има някакво преразпределение на протони в рамките на вълноводния слой. Приносът на α -фазата и на κ -фазите се повишава за сметка на фазите с по-висока стойност на x . Вероятно това е свързано с дифузия на по-слабо свързаните водородни йони, на които се дължи неполяризираната ивица – след 11 години тя силно намалява. Тъй като преразпределението оказва влияние върху

оптичния профил, това означава, че и разпределението на оптичното поле се променя, а оттам – и параметрите на вълновода, т.е. многофазовите вълноводи стареят. Еднофазовите демонстрират доста по-добра стабилност на параметрите.



Фиг. 2. Хистограми, получени от разлагането на ИЧ спектри на вълноводни слоеве в Y-срез ЛН след получаването им (а) и 11 години по-късно (б)

Една интересна възможност за оценка на дебелините на отделните монофазни подслоеве в един фазов многослойник, какъвто всъщност представлява в най-общия случай един ПО-слой, може да се направи при известна дебелина на вълноводния слой, определяща се най-често с помощта на модова спектроскопия. Инфрачервената спектроскопия (след разлагане на спектъра на компоненти) дава относителния дял на всяка от ивиците в целия спектър. Тъй като всяка ивица се отнася към определена фаза, по този начин се оценяват дебелините на монофазните подслоеве [9].

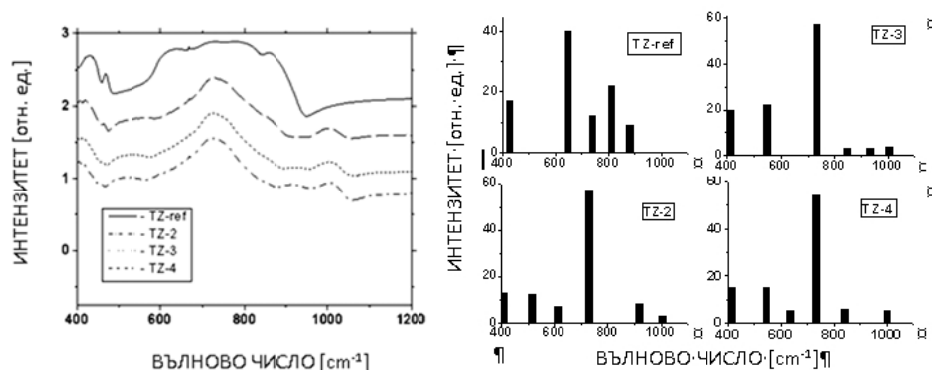
3. Инфрачервена отражателна спектроскопия

Инфрачервената отражателна спектроскопия, също както и Рамановата спектроскопия, дава пряка информация за фонния спектър, свързана със структурата и химичните връзки на дадена кристална фаза на повърхността на кристала на дълбочина, сравнима с дебелината на вълноводния слой. В някои случаи тя е по-информативна от абсорбционната спектроскопия, особено при изследване на многослойни структури, каквито са многофазовите ПО-слоеве. Най-видими са измененията, които протонният обмен предизвиква в отражателните спектри, при използване на поляризирана успоредно на оптичната ос светлина [10].

Отражателните спектри, показани на фиг. 3, са регистрирани под ъгъл на падане 70° спрямо нормалата към повърхността. Ъгълът се избира голям, за да може да се получи отражение от по-малка дълбочина и да се избегне влиянието на повече от един монофазен слой. Установено е, че когато дебелината на ПО-слой е голяма (над $12 \mu\text{m}$), става възможно да се отдели напълно спектъра на ПО-слой от този на подложката.

ПО променя силно вибрационния спектър на кристалната решетка. Отражателните спектри на протонно-обменените слоеве в ЛН имат нови ивици в сравнение със спектъра на подложката, намиращи се в диапазона $890\text{--}1010 \text{ cm}^{-1}$, като всяка фаза се

характеризира със свой собствен спектър [10]. Информацията, идваща от тези спектри, позволява да се определи коя е фазата, формираща най-горния слой на вълновода по доминиращия компонент в спектъра. В много случаи отражателните спектри дават информация и за фазовия състав на целия слой, ако той се състои от една или две фази с по-ниски стойности на x , тъй като поделят с най-висока стойност на x е разположен най-отгоре. Новите ивици, които могат да се свържат с наличието на конкретни фази, са: 975 cm^{-1} – β_1 -фаза; 980 cm^{-1} – β_2 - и β_3 -фази; 970 cm^{-1} – β_4 -фаза [11].



Фиг. 3. Отражателни ИЧ спектри на протонно-обменени ЛТ (а) и хистограми на същите спектри след разлагането им на компоненти (б)

При ЛТ основните промени в отражателните спектри са в областта $850\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$. Промяната в линиите при 899 , 952 и 985 cm^{-1} се дължи на β -фази (899 cm^{-1} – β_1 , 952 cm^{-1} – β_2 , 985 cm^{-1} – β_3), а тази при 1000 cm^{-1} – на δ -фаза [10]. Това е доминиращата линия в спектъра от фиг. 3, т.е. на повърхността имаме δ -фаза и това се отнася за всичките образци ПО ЛТ от фигурата, тъй като спектрите им са почти еднакви.

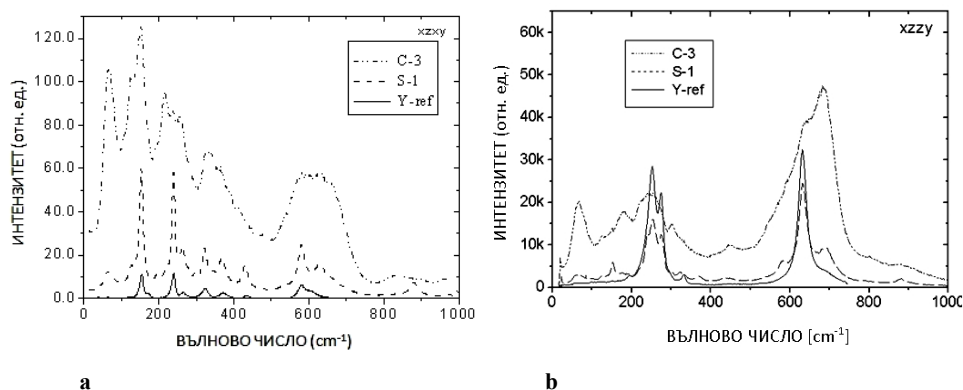
4. Раманова спектроскопия

Рамановата спектроскопия е един мощен метод за изследване на структурните фазови преходи в твърдите тела, който дава информация за деформациите в кристалната решетка и промяната в разположението на атомите в нея. Особено ценен за изследването на ПО вълноводи е методът на вълноводната Раманова спектроскопия [12]. При него светлината се въвежда във вълноводен мод и се разпространява във вълновода. За количествена оценка е необходимо да се получат Рамановите спектри при възбуждане на вълноводни модове от по-нисък ред, за да бъде сигурно, че оптичната енергия е съсредоточена изцяло във вълноводния слой. Ако се възбуждат модове от по-висок ред, част от оптичното поле прониква в непротонираната подложка, което трябва да се има предвид. Пример за така регистрирани Раманови спектри на ПО ЛН при въвеждане на светлина в нулевия мод, е фиг. 4.

При използваните геометрии за Раманово разсейване фононният спектър на чистия ЛН съдържа четири $A_1(TO)$ фонона (с честоти 254 , 275 , 332 и 632 cm^{-1}), поляризирани по оптичната ос Z и седем $E(LO)$ фонона (с честоти 152 , 236 , 263 , 332 , 370 , 431 и 578 cm^{-1}), поляризирани по оста X или Y [13].

Протонният обмен оказва влияние и върху двата типа трептения в Рамановия спектър $A_1(TO)$ и $E(LO)$, като предизвиква намаляване на интензитета на някои от

ивиците в спектъра на непротонираните подложки, възникване на нови линии, както и на широки ивици, дължащи се на нарушаване на подредеността на кристалната решетка. Най-силно отслабване на линиите се наблюдава при образци с най-висока степен на безпорядък, т.е. при най-силно протонираните. Този безпорядък нарушава правилата на подбор и може да активира нови типове трептения, забранени за нормалната решетка на ЛН. Деформациите на решетката са причина в спектъра с едната поляризация да присъстват и компоненти, характерни за другата поляризация. По-изразителни са A1(TO) спектрите (фиг. 4).



Фиг. 4. Вълноводни Раманови спектри на протонирани слоеве в Y-срез ЛН за двата вида фонони: A1(TO) (a) и E(LO) (b)

Най-информативните и силни ивици се намират в областта 0–900 cm^{-1} [14]. Всички спектри съдържат тесните ивици, които се наблюдават и в спектъра на подложката, но повечето от тях са наложени върху значително по-широки ивици (при около 155, 250, 350 и 610 cm^{-1}). Възниква нова силна ивица с централна честота 69 cm^{-1} [15] и друга, по-слаба – при 690 cm^{-1} . Линията при 878 cm^{-1} идва от другата поляризация (E(LO) фонон) в резултат от деформациите на решетката и показва, че стойността на x е висока. Групата тесни ивици в Рамановите спектри също означава висока стойност на x и наличие на β_i -фази ($i = 1-3$) [16]. Изцяло новата ивица, която не присъства в спектрите на ЛН нито в сегнетоелектрична, нито в параелектрична фаза, а се дължи само на ПО, е тази при 69 cm^{-1} .

Широката ивица в интервала 520–750 cm^{-1} и ивицата с честота 690 cm^{-1} се дължат на параелектрична фаза и показват висока степен на протониране (β_i , $i=1-3$), което предполага промяна на ниобиевия октаедър към неполяризирано състояние, квазиаморфизация, загуба на анизотропията и на електрооптичните свойства. Ивицата с честота 690 cm^{-1} е характерна за спектъра на непротониран, но в параелектрично състояние ЛН. Тя присъства и в двете геометрии, представени на фиг. 4. Тъй като деформираната решетка е причина за едновременно възбуждане на E(TO) и A1(TO) трептения, наличието на тази широка ивица може да се разглежда като доказателство за присъствие на фази с най-висока стойност на x , каквито са β_4 за Z-срез образци, β_3 за X-срез или β_1 за образци Y-срез.

Рамановите спектри могат да се използват за проследяване на кинетиката на фазовите преходи в ПО ЛН вълноводни слоеве при отгряване [17]. По този начин са получени важни резултати за междинни фазови състояния като β_i - и $(\alpha+\beta_i)$ - фази, както и за равновесни и неравновесни състояния при стайна температура при силно протонираните фази. Наличието или отсъствието на Рамановите линии с честоти 127,

194 и 214 cm^{-1} и зависимостта на интензитета на ивицата при 69 cm^{-1} , дължаща се единствено на ПО, прави възможно да се оцени степента на заместването на Li^+ с H^+ ($x/1-x$) след разлагане на Рамановия спектър на сегнетоелектрични и параелектрични компоненти. За спектъра от фиг. 4 например, могат да се използват сегнетоелектричните компоненти с честоти 151 и 234 cm^{-1} и техните параелектрични дублиращи с честоти около 136 и 214 cm^{-1} . Техните интегрални интензитети се отнасят, както $x/1-x$.

При ЛТ промените в спектъра са аналогични, но при други честоти, макар и много близки на тези при ЛН, и анализът се прави по същия начин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Korkishko, Yu., V. Fedorov.* Structural Phase Diagram of $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ Waveguides: The correlation Between Optical and Structural Properties. IEEE J. Select. Top. Quant. El., **2**, 187, 1996.
2. *Korkishko, Yu., V. A. Fedorov.* Correlation between ordinary and extraordinary refractive indices and structural parameters of $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ and of $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ waveguides. Proc. SPIE, **2700**, 186, 1996.
3. *Canali, C., A. Carnera, G. Della Mea, P. Mazzoldi, S. M. Al Shukri, A. C. G. Nutt, R. M. De La Rue.* Structural characterization of proton exchanged LiNbO_3 optical waveguides. J. Appl. Phys. **59**, 2643, 1986.
4. *Jackel, J., C. E. Rice.* Topotactic LiNbO_3 to cubic perovskite structural transformation in LiNbO_3 and LiTaO_3 . Ferroelectrics, **38**, 801, 1981.
5. *Bollmann, W.,* Diffusion of Hydrogen (OH^- Ions) in LiNbO_3 Crystals. Phys. Stat. Sol. (a), **104**, 643, 1987.
6. *Kovács, L., V. Szalay, R. Capelletti.* Stoichiometry dependence of the OH⁻ absorption band in LiNbO_3 crystal. Solid State Communications, **52**, 1029, 1984.
7. *De Micheli, M., D. B. Ostrowsky, J. P. Baretty, C. Canali, A. Carnera, G. Mazzi, M. Papuchon.* Crystalline and Optical Quality of Proton Exchanged Waveguides. J. Lightwave Technology, **LT-4**, 743, 1986.
8. *Cargo, J. T., A. J. Filo, M. C. Hughes, V. C. Kannan, F. A. Stevie, J. A. Taylor.* Characterization of sulfuric acid proton-exchanged lithium niobate. J. Appl. Phys. **67**, 627, 1990.
9. *Kuneva, M., K. Christova, S. Tonchev.* LiNbO_3 proton-exchanged waveguide layers: Phase composition and stress. EPL, **95**, 67005, 2011.
10. *Kostritskii, S., Yu. Korkishko, V. Fedorov, D. Maring, R. Tavlykaev, R. Ramaswamy.* Phonon spectra and electro-optic properties of crystalline phases in proton-exchanged LiTaO_3 wave guides. J. Appl. Phys., **91**, 930, 2002.
11. *Kostritskii, S., O. M. Kolesnikov.* IR reflection spectra characteristics of proton exchanged LiNbO_3 crystals. Optics and Spectroscopy (in Russian), **74**, 305, 1993.
12. *Savatinova, I., S. Tonchev, E. Popov, E. Liarokapis, C. Raptis.* Raman scattering of proton exchanged LiNbO_3 waveguides. J. Phys. D: Appl. Phys. **25**, 106, 1992.
13. *Yang, X., G. Lan, B. Li, H. Wang.* Raman Spectra and Directional Dispersion in LiNbO_3 and LiTaO_3 . Phys. Stat. Sol (b), **141**, 287, 1987.
14. *Savatinova, I., M. Kuneva, E. Liarokapis.* Proton exchanged LiNbO_3 optical waveguides. Proc. SPIE, **1274** (Electro-optic and Magneto-optic Materials II), 66, 1990.
15. *Ziling, C., L. Pokrovskii, N. Terpugov, I. Savatinova, M. Kuneva, S. Tonchev, M. N. Armenize, V. M. N. Passaro.* Optical and structural properties of annealed PE: LiNbO_3 waveguides formed with pyrophosphoric and benzoic acids. J. App. Phys. **73**, 3125, 1993.

16. Wu, X.-L., M.-S. Zhang, F. Yan, D. Feng. Raman Spectroscopic Studies of Proton-Exchanged LiTaO₃ crystals. Phys. Stat. Sol. (a), **153**, 233, 1996.

17. Savatinova, I., S. Tonchev, M. Kuneva, E. Liarokapis. Raman Scattering and phase State of H:LiTaO₃ Waveguide Thin Films. Appl. Phys. A, **58**, 481, 1994.

VIBRATION SPECTROSCOPY OF OPTICAL WAVEGUIDES OBTAINED IN LiNbO₃ AND LiTaO₃ VIA PROTON EXCHANGE

M. Kuneva¹

Keywords: waveguides, phase composition, spectroscopy, proton exchange

Research area: integrated optics

ABSTRACT

Optical waveguides are key elements in contemporary communication systems and in a number of sensors like gyroscopes, thermosensors, devices for molecule recognition in fluids and detection of contaminations, for interferometric control of vibrations and displacements in bridges and buildings, etc. One of the technologies for obtaining optical waveguides in LiNbO₃ and LiTaO₃ is the proton exchange. Since it leads to formation of hydroxyl groups, infrared and Raman spectroscopy offer powerful means for characterization of proton-exchanged waveguide layers. The present study shows how vibration spectra could be used for analysis of the phase composition of waveguides and hence, for evaluation of their quality and properties.

¹ Mariana Kuneva, Assoc. Prof. Dr., Institute of Solid State Physics, Bulgarian Academy of Sciences, 72 Tzarigradsko Chaussee Blvd., Sofia 1784, e-mail: m_kuneva@yahoo.com