

УДК 533.924
PACS 52.40.Hf

Структура и физико-химические свойства приповерхностных слоев оптических материалов, модифицированных путем обработки в водородной плазме

У. О. Салгаева^{1†}, А. Б. Волынцев², С. С. Мушинский³

¹ ООО «МИП «Пермские нанотехнологии»

² Пермский государственный национальный исследовательский университет

³ Пермская научно-производственная приборостроительная компания»

† ulyanasalgaeva@yandex.ru

Проведено исследование структуры и свойств модифицированных в водородной плазме (Н-плазме) приповерхностных слоев оптических материалов: кварцевого и натрий-кальций-силикатного (НКС) стекла; ниобата лития (НЛ) в состоянии поставки и НЛ после протонного обмена. Для исследования структуры и свойств оптических материалов использовались методы ИК-спектроскопии, Рамановской спектроскопии, дифракционного структурного анализа, атомно-силовой микроскопии, модовой спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, влажного химического травления. Показано внедрение водорода в приповерхностные слои, увеличение количества дефектов структуры материалов. Изменения формы и интенсивности пиков поглощения OH^- -групп и кривых $\theta/2\theta$, снятых с образцов НЛ, подвергшихся воздействию Н-плазмы, не существенны, вероятно, из-за малой толщины модифицированного слоя. Впервые выявлено огромное объемное «распухание» (более 10 %) приповерхностных слоев НЛ и НКС стекла при обработке в Н-плазме. Также впервые показано формирование на поверхности НЛ тонких напряженных слоев после обработки в Н-плазме, описано снижение плотности приповерхностных слоев НЛ, модифицированных в Н-плазме; выявлены признаки блистеринга и флекинга на поверхности НЛ и НКС стекла после их обработки в течение длительного времени (120–150 мин). Впервые выявлено «многослойное» строение приповерхностной области НЛ после обработки в Н-плазме. Предложена модель изменения структуры и свойств НЛ в ходе обработки, объясняющая экспериментальные результаты, полученные в данной работе и опубликованные ранее другими исследовательскими группами. Из-за высокой концентрации в приповерхностных слоях оптических материалов при обработке водород формирует поры и пузыри. В приповерхностной области НЛ после обработки в Н-плазме предположительно происходит формирование соединений системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ с низким содержанием Li. Модификация приповерхностных слоев оптических материалов в водородной плазме может быть использована для формирования элементов интегрально-оптических схем, в частности дифракционных решеток.

Ключевые слова: водородная плазма; ниобат лития; оптические стекла; элементы интегрально-оптических устройств

Поступила в редакцию 24.11.2020; после рецензии 29.01.2021; принята к опубликованию 05.02.2021

Structure, physical and chemical properties of near-surface layers of optical materials modified by treatment in hydrogen plasma

U. O. Salgaeva^{1†}, A. B. Volyntsev², S. S. Mushinsky³

¹ Perm Nanotechnologies LLC

² Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm

³ Perm Scientific-Industrial Instrument Making Company

† ulyanasalgaeva@yandex.ru

The present paper aims to investigate the structure and properties of the near-surface layers of optical materials modified by treatment in hydrogen plasma (H-plasma). For this the quartz and soda-lime glasses, lithium niobate (LN) as delivered and LN after proton exchange were used. The structure and properties of the near-surface layers of optical materials were investigated by IR spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis, atomic force microscopy, mode spectroscopy, scanning electron microscopy, and wet chemical etching. During the treatment in H-plasma the hydrogen penetrated into the near-surface layers and caused increasing the number of defects in the structure of materials. Changes of the shape and intensity of the absorption peaks of OH⁻-groups and the $\theta/2\theta$ -curves recorded from the LN samples processed in H-plasma were inconsequential, probably due to the thin modified layer. For the first time, a huge volume “swelling” (above 10 %) of the near-surface layers of LN and soda-lime glass after the processing in H-plasma was revealed. Also for the first time, the formation of thin strained layers on the surface of the LN after treatment in H-plasma was shown; the density reduction of the near-surface layers of the LN modified in H-plasma was described; the features of blistering and flaking were found on the surface of LN and soda-lime glass after their treatment for a long time (120–150 min). For the first time, the multilayer structure of the near-surface region of the LN was detected after treatment in H-plasma. In this paper we proposed the model of changes the structure and properties of LN after the treatment in H-plasma. The model explains the experimental results obtained in this study and previously published studies of other research groups. Due to the high concentration in the near-surface layers of optical materials after the H-plasma treatment, hydrogen predominantly forms pores and bubbles. Presumably the compounds of the Li₂O–Nb₂O₅ system with a low Li content formed in the near-surface region of LN after the treatment in H-plasma. Modification of near-surface layers of optical materials in hydrogen plasma could be used to form elements of integrated-optical circuits, particularly the diffraction gratings.

Keywords: hydrogen plasma; lithium niobate; optical glasses; integrated optical elements

Received 24.11.2020; revised 29.01.2021; accepted 05.02.2021

doi: 10.17072/1994-3598-2021-1-12-39

1. Введение

Наиболее часто используемыми материалами для создания интегрально-оптических (ИО) устройств являются кварцевое стекло, натрий-кальций-силикатное (НКС) стекло и ниобат лития (НЛ, LiNbO₃). Для создания относительно недорогих ИО схем с частотами управления характеристиками оптического излучения до 1 кГц в качестве материала подложки применяются оптические стекла на основе диоксида кремния (SiO₂). При необходимости создания ИО схем с частотами управления характеристиками оптического сигнала до 40 ГГц используют LiNbO₃ или другие материалы, обладающие электрооптическими свойствами.

Для создания ИО устройств используется набор базовых ИО элементов: волноводов, линз, дифракционных решеток (ДР), зеркал и др. Для создания ИО элементов (волноводов) на поверхности или в приповерхностных слоях подложки из оптического материала создают слой или слои с показателем преломления (ПП), превышающим показатель преломления подложки. Такие слои могут быть созданы, например, путем легирования, диффузии

примеси. Частным случаем диффузии примеси является процесс ионного обмена. Процесс ионного обмена для создания функциональных ИО элементов осуществляют в расплавах солей (в случае силикатных стекол) [1, 2] и расплавах, растворах и смесях кислот (в случае LiNbO₃) [3, 4] при температурах от 100 °С (в зависимости от температур плавления реагентов) в течение длительного времени (обычно 2–4 ч).

В последнее время наблюдается тенденция перехода от методов влажной химической обработки материалов к плазмохимическим («сухим») методам формирования ИО элементов как более технологичным, экологичным и относительно безопасным для персонала процессам. Серьезный интерес для производителей ИО схем на подложках из электрооптических материалов, таких как ниобат лития, танталат лития, представляет замена процесса ионного (протонного) обмена методом «сухой» обработки в водородной плазме (Н-плазме). В случае же оптических стекол, предварительная их обработка в Н-плазме приводит к повышению эффективности последующего лазерного воздействия для формирования оптических элементов [5].

Научными группами Z. Ren [4, 6–8] и H. Turcicova [9–16] была предпринята попытка формирования оптических волноводов с помощью обработки кристалла ниобата лития в водородной и водородно-кислородной плазмах. Для подтверждения возможности формирования оптических волноводов в Н-плазме по аналогии с осуществлением протонного обмена (ПО) в расплавах кислот в [8] приведены следующие оценки. Концентрация свободных ионов H^+ в расплаве бензойной кислоты составляет $3.7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, концентрация ионов Li^+ в стехиометрическом $LiNbO_3$ – около $1.9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Для простоты оценки в [8] принято, что протоны H^+ заменяют ионы Li^+ в соотношении 1:1. Характерная концентрация ионов водорода в ПО слое $0.4 \cdot 10^{21} - 1.29 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. При толщине ПО слоя $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ концентрация H^+ на 1 см^2 будет $0.4 \cdot 10^{17} - 1.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. При этом характерный поток ионов водорода в Н-плазме (по направлению к поверхности подложки) при типичных условиях обработки составляет $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Теоретически, такой поток способен обеспечить нужную концентрацию ионов H^+ для формирования ПО слоя толщиной $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ менее, чем за одну секунду [8].

В [4, 6, 9, 15] показано, что при обработке в Н-плазме происходит внедрение водорода в приповерхностный слой $LiNbO_3$ с помощью методов вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) и ИК-спектропии, предположено формирование α -фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$ в приповерхностном слое. В качестве возможного механизма влияния Н-плазмы на свойства и структуру материала рассматривались ионная имплантация и диффузия водорода, протонный обмен, химическое восстановление ниобата лития. Однако авторами не были продемонстрированы функционирующие оптические волноводы, созданные в НЛ с помощью обработки в Н-плазме. Поэтому вопрос применимости обработки оптических материалов в Н-плазме для формирования интегрально-оптических элементов остается открытым.

Целью данной работы является исследование структуры и свойств модифицированных в Н-плазме приповерхностных слоев оптических материалов и определение применимости данного метода модификации для создания интегрально-оптических элементов – оптических волноводов и дифракционных решеток.

2. Подготовка образцов

Для исследования изменений структуры и физико-химических свойств под влиянием Н-плазмы использовались:

- кварцевое стекло UV Fused Silica (ESCO Optics) $25 \times 25 \times 1 \text{ мм}^3$;
- НКС стекло (Fisherbrand) $26 \times 76 \times 1 \text{ мм}^3$;
- кристаллы НЛ X-среза (CQT, Китай), $15 \times 40 \times 1 \text{ мм}^3$;

– кристаллы НЛ X-среза (CQT, Китай) с протоннообменным планарным волноводом ($POLiNbO_3$) $15 \times 40 \times 1 \text{ мм}^3$. Процесс протонного обмена $LiNbO_3$ проводился в закрытом металлическом реакторе в расплаве бензойной кислоты C_6H_5COOH при температуре $174 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Затем образцы были отожжены на воздухе при температуре $354 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 330 мин.

Поверхности образцов были очищены от органических и неорганических загрязнений. На поверхности нескольких групп образцов из НКС стекла, $LiNbO_3$ и ПО $LiNbO_3$ были созданы области с периодическим топологическим рисунком (маской для ДР) путем нанесения фоторезиста (Microposit, Shipley S1805) на поверхность образцов; проведения интерференционной фотолитографии (He-Cd лазер, $\lambda = 442 \text{ нм}$) и контролируемой проявки созданного в слое фоторезиста рисунка (в проявителе Microposit, Shipley 351). Детальное описание процесса подготовки образцов приведено в [17]. Для создания металлической маски для последующего процесса обработки поверх созданной в фоторезисте топологии напылялся слой алюминия толщиной 200 нм, осуществлялось удаление металлической пленки, находящейся на поверхности фоторезиста, в органическом растворителе.

Для изучения изменений структуры и свойств оптических материалов под воздействием водородной плазмы были созданы «окна» в маскирующих слоях. В данных «окнах» предполагалось формирование планарных оптических волноводов после обработки в Н-плазме. Нерабочая поверхность образца была защищена полиимидной пленкой. Общий вид образцов, подготовленных к обработке в Н-плазме, представлен на рис. 1.

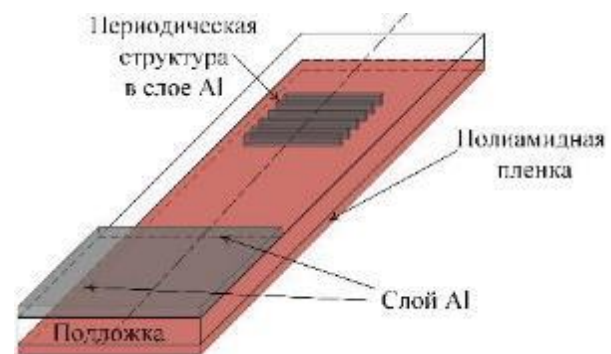


Рис. 1. Образцы с маской из Al, подготовленные к обработке в Н-плазме

3. Обработка в водородной плазме

Обработка в Н-плазме осуществлялась с помощью системы генерации и удержания ёмкостно-связанной плазмы, схематическое изображение которой представлено на рис. 2. Образцы с маской на поверхности, подготовленные к обработке, загружались в реактор (кварцевую трубу диаметром 3.6 см и длиной 120 см, торцы которого присоеди-

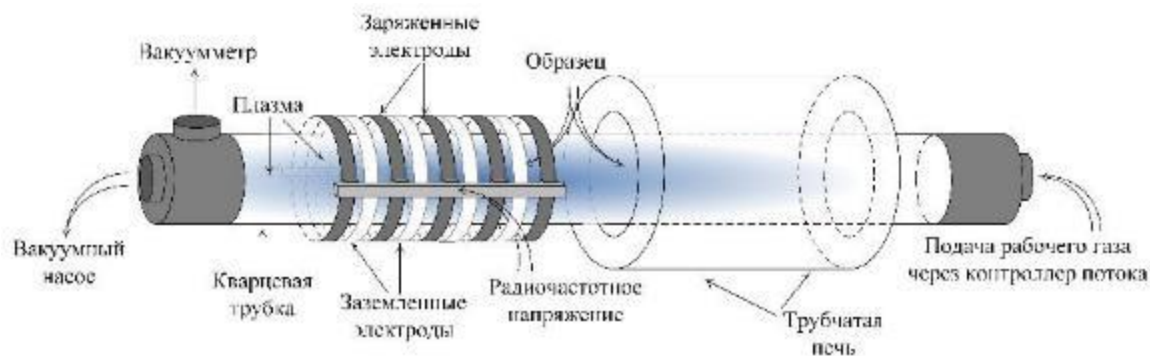


Рис. 2. Схема системы генерации и удержания плазмы, использованной в данной работе

нялись к источнику рабочего газа и вакуумному насосу. Перед напуском рабочего газа из реактора откачивался воздух до давления 0.05 Торр. Поток рабочего газа регулировался с помощью регулятора расхода газа Datametrics 1605. В качестве рабочего газа использовался чистый водород. При проведении экспериментов поток водорода был выбран (15 ± 1) см³/мин. При таком потоке водорода давление в реакторе увеличивалось до 0.3 Торр. Для генерации плазмы на окружающую реактор встречно-штыковую систему электродов (чередующиеся заземленные и подключенные к источнику питания электроды) подавалось переменное напряжение с помощью радиочастотного генератора OEM-12A при рабочей частоте 13.4 МГц; мощность на генераторе варьировалась от 25 до 100 Вт. При осуществлении обработки в Н-плазме образцы помещались в область реактора, окруженную системой электродов, или рядом с ней. Давление в реакторе в ходе генерации плазмы не могло быть измерено корректно. Для обеспечения возможности дополнительного нагрева подложки в ходе обработки плазмой часть реактора располагалась в трубчатой печи (Thermolyne 21100) с регулятором температуры нагрева с точностью поддержания температуры ± 5 °С. Температура дополнительного нагрева образцов с маской из Al варьировалась от 100 до 350 °С. Температура образца при обработке без дополнительного нагрева повышалась до 80 °С за счет взаимодействия с Н-плазмой. Обработка в Н-плазме проводилась в течение 30–300 мин.

Далее будем использовать следующее обозначение режима обработки образца: Н-плазма (мощность с генератора, Вт; температура дополнительного нагрева, °С; время обработки, мин). Для случая обработки в Н-плазме без дополнительного нагрева вместо температуры нагрева использовалось обозначение «б/н».

После обработки в Н-плазме с поверхности образцов удалялась маска. Все исследования структуры и свойств оптических материалов проводились после снятия маски и очистки образцов.

После обработки в Н-плазме наблюдалось изменение цвета участков на поверхности образцов, подвергшихся воздействию плазмы. Обработанные

в Н-плазме области на поверхности образцов из НКС стекла приобретали желтоватый оттенок, а области образцов из LiNbO₃ и PO LiNbO₃ – от сероватого до черного в зависимости от условий и времени обработки. Особенности изменения оптического пропускания образцов после обработки в Н-плазме описаны в [18].

4. Исследования структуры и физико-химических свойств оптических материалов после обработки в водородной плазме

4.1. Исследование ИК-спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния света

Исследования ИК-спектров поглощения проводили с помощью спектрофотометра IFS-66/s Bruker в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹ с разрешением < 1 см⁻¹. Управление ИК-спектрометром и первичная обработка спектров производилась с помощью программного обеспечения Opus (Bruker). Все исследуемые образцы имели одинаковую толщину 1 мм. Измерения проводились в воздухе при $T \approx 20$ °С. Свет падал перпендикулярно к плоскости образца, закрепленного в держателе спектрометра. Записывались спектры поглощения легированного водородом приповерхностного слоя и подложки D(v). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены с помощью системы inVia Raman Microscope (Renishaw), где в качестве источника излучения использовался He-Ne лазер, работающий на длине волны 632 нм. Мощность излучения источника составляла 100 % в ходе всех измерений. Запись спектров происходила при температурах ≈ 20 °С в трёх точках поверхности образцов. Спектры в каждой точке были получены путем накопления результатов 4 сканирования. Исследовались неполяризованные спектры КРС. Исследования спектров КРС НКС стекол не проводилось, т.к. при использовании источника с возбуждающей длиной волны 632 нм в спектре КРС наблюдается в основном сигнал фотолюминесценции [19].

4.2. Проведение рентгенографических исследований монокристалла ниобата лития

Съемка велась на рентгеновском двухкристальном дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении кобальтового анода с использованием длины волны К-серии, β -линии, $\lambda_\beta = 1.62073 \text{ \AA}$. Интенсивность излучения рентгеновской трубки поддерживалась постоянной за счёт использования одних значений напряжения $U = 30 \text{ кВ}$ и тока $I = 10 \text{ мА}$. После монокроматора устанавливались щели: на 1.0 мм для ограничения вертикальных размеров пучка; 0.2 мм для ограничения ширины рентгеновского пучка. Перед счётчиком устанавливалась вертикальная щель шириной 0.05 мм. Интенсивность отражения при определенном брэгговском угле определялась числом импульсов, зарегистрированных счётчиком за 10 с. Каждый монокристалл или исследуемая область монокристалла снимались в нескольких точках поверхности. Результаты в различных точках на поверхности монокристалла при исследовании однородной по поверхности пленки практически не отличались друг от друга.

Регистрация дифракционных линий (дифрактограмм) производилась по точкам при последовательных поворотах образца и счетчика: образец поворачивался последовательно на угол 9 угл. с. , а счетчик – на удвоенные углы (снималась кривая $\theta/2\theta$). Затем при неподвижном образце и счетчике производили подсчет числа импульсов сигнала счетчика, сгенерированного дифрагированными квантами излучения. Измерения проводились при комнатной температуре в воздухе.

Для каждого из образцов X-среза монокристаллов LiNbO_3 и PO LiNbO_3 исходных и после обработки в Н-плазме была получена $\theta/2\theta$ -кривая для 1-го порядка отражения от плоскости (110). Межплоскостное расстояние образцов d соответствует параметру a кристаллической решетки вдоль направления [110] для X-среза. Соответственно, записывались дифракционные спектры отражения для {110} семейства плоскостей, индекс отражения (110).

Один из графиков, представленных в работе, построен в координатах «интенсивность I – межплоскостное расстояние d ». Данная обработка экспериментальных $\theta/2\theta$ -кривых наглядно показывает отличие межплоскостных расстояний, соответствующих различным пикам кривых. Перевод удвоенных углов скольжения 2θ по отношению к атомной плоскости кристалла в межплоскостные расстояния, соответствующие данным углам, был произведен исходя из формулы Вульфа-Брэгга [20]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4.1)$$

где $\lambda = \lambda_\beta$ (Co), $n = 1$.

В данной работе за счет применения особых методов съемки точность определения периодов решетки составляла 0.01–0.001 %. Глубина проникновения излучения с длиной волны $\lambda = 1.62075 \text{ \AA}$ в

НЛ – $\sim 10 \text{ мкм}$. Это значение не является табличным, оно было получено расчетным путем (оценки коэффициента поглощения) и затем подтверждено экспериментально [21].

4.3. Исследование характеристик тонких пленок методом модовой спектроскопии и измерение эффективности дифракции оптического излучения на дифракционных решетках

Исследования характеристик тонких пленок на поверхности оптических материалов, сформированных путем обработки в Н-плазме, осуществлялись с помощью установки модовой спектроскопии Metricon 2010/М (Metricon corp., США). Точность измерения показателя преломления ± 0.0001 (зависит от числа возбуждаемых мод и вида распределения ПП по глубине слоя). Разрешение по ПП составляет ± 0.00005 . Ввод оптического излучения в тонкую пленку осуществляется методом призмного ввода [22, 23]. В качестве источника оптического излучения использовался He-Ne одномодовый лазер с длиной волны излучения $\lambda = 632.8 \text{ нм}$.

Для измерения ПП и толщины пленки на поверхности оптического материала методом модовой спектроскопии в пленке должны выполняться волноводные условия для оптического излучения $\lambda = 632 \text{ нм}$: ПП приповерхностного слоя должен быть выше ПП подложки, и толщина слоя (пленки) должна превышать толщину отсечки. В таблице представлена оценка толщины отсечки $T_{кр}$ для пленки с повышенным, относительно подложки ПП (Δn), на 0.001, 0.01 и 0.15 градиентным профилем изменения ПП. Выбранные значения изменения ПП являются характерными для процесса протонного обмена на X-срезе согласно [24].

Оценка толщины отсечки $T_{кр}$ оптического планарного волновода с различными параметрами

ПП подложки	ПП пленки	$T_{кр}$, мкм
2.203 (LiNbO_3)	2.204 ($\Delta n = 0.001$)	2.849
2.203 (LiNbO_3)	2.213 ($\Delta n = 0.01$)	0.900
2.203 (LiNbO_3)	2.303 ($\Delta n = 0.15$)	0.229
1.522 (НКС стекло)	1.523 ($\Delta n = 0.001$)	3.427
1.522 (НКС стекло)	1.532 ($\Delta n = 0.01$)	1.082
1.522 (НКС стекло)	1.622 ($\Delta n = 0.15$)	0.273

Подтверждение работоспособности и исследование характеристик созданных периодических структур в качестве ДР (с периодом Λ) и измерение эффективности дифракции (ЭД) проводились путем их установки в конфигурации Литтроу так, чтобы дифрагированный отраженный от ДР луч R_{+1} возвращался обратно в источник оптического излучения, т.е. $\theta_m = \theta_0 = \theta_L$ (θ_L – угол Литтроу), тогда уравнение ДР примет вид [25]:

$$2\Lambda \sin \theta_L = \lambda. \quad (4.2)$$

Угол θ_L зависит от порядка дифракции, периода решетки и длины волны источника излучения. Для измерения ЭД в качестве источника оптического излучения использовался He-Ne лазер (632.8 нм), после которого устанавливался поляризатор, выделявший из падающего пучка только ТЕ-моду оптического излучения. Образец с ДР устанавливался на гониометр, по которому осуществлялся отсчет угла. Интенсивности (мощности) падающего и дифрагированных лучей измерялись с помощью измерителя оптической мощности Newport 1830-C.

Эффективность дифракции рассчитывается как процентное отношение мощности оптического излучения дифрагированного прошедшего луча «+1» порядка $P(T_{+1})$ к мощности оптического излучения, падающего на дифракционную решетку P_0 :

$$\text{ЭД} = \frac{P(T_{+1})}{P_0} \cdot 100 \% \quad (4.3)$$

Эффективность дифракции оптического излучения на ДР зависит от: амплитуды модуляции показателя преломления, профиля и периода ДР, длины волны и поляризации падающего излучения. Сравнить ЭД различных ДР можно только при условии, если имеют одинаковый период, изготовлены из одинаковых подложек равной толщины и использовании источника излучения фиксированной длины волны и заданной поляризации [26].

4.4. Исследование микрорельефа поверхности образцов с помощью атомно-силовой микроскопии

Исследования микрорельефа образцов осуществлялись с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Asylum MF3D (Oxford Instruments). При сканировании образцов использовался контактный режим работы. Сканирование осуществлялось в режиме постоянной силы, на воздухе. Использовались кантилеверы ContAl-G (Budget sensors, резонансная частота 13 кГц, константа упругости 0.2 Н/м). Радиус закругления острия зонда – менее 10 нм. Анализ величины шероховатости R_a поверхности образцов до и после обработки в Н-плазме не проводился.

4.5. Исследование поверхности оптических материалов методом сканирующей электронной микроскопии

Исследования поверхности образцов проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Mira 3 LM фирмы Tescan (Чехия). Разрешающая способность микроскопа до 1 нм. Исследование поверхности выполнялось при HV = 5 кВ после напыления проводящего углеродного слоя.

С помощью детекторов вторичных (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE) были получены изображения с топографическим контрастом

(в SE) для исследования рельефа поверхности, и с композиционным контрастом (в BSE) для выявления разности средних атомных номеров Z [27] и, как следствие, плотностей исследуемых элементов рельефа на поверхности оптических материалов.

4.6. Исследование приповерхностного слоя LiNbO_3 с помощью влажного химического травления

Влажное химическое травление образцов LiNbO_3 , модифицированных в Н-плазме, осуществлялось в смеси концентрированных азотной HNO_3 и плавиковой HF кислот, взятых в объемном соотношении 2:1, при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Азотная кислота имела квалификацию “ос.ч.”, концентрацию 70 %; плавиковая кислота имела квалификацию “ос.ч.” (концентрация 47 %). Продолжительность травления составляла 1 и 2 ч. После травления образцы промывали в нескольких порциях деионизованной воды и сушили при комнатной температуре. Для исследования рельефа, выявленного методами влажного химического травления, использовался профилометр New View 5000 (Zygo), в котором в качестве источника белого света использовался светодиод высокой интенсивности со средней длиной волны 550 нм. Разрешающая способность профилометра New View 5000 по оси z менее 0.1 нм; горизонтальное разрешение составляло 0.43 мкм.

5. Результаты проведенных исследований и их обсуждение

5.1. Изменение спектров комбинационного рассеяния света и ИК-спектров поглощения и материалов после обработки в Н-плазме

5.1.1. Кварцевое и натрий-кальций силикатное стекло. В спектрах КРС образцов из кварцевого стекла, подвергшихся воздействию Н-плазмы, наблюдалось размытие характеристических пиков с одновременным увеличением интенсивности детектируемого сигнала во всем исследуемом диапазоне волновых чисел по сравнению со спектром КРС исходного образца (рис. 3, а).

Наиболее вероятно, что изменения в спектрах КРС после обработки кварцевых стекол в Н-плазме связаны с люминесценцией сформировавшихся при обработке дефектов структуры – атомов неоместикового кислорода, для которых характерна красная полоса люминесценции с максимумом на $650 \text{ нм} \approx 439 \text{ см}^{-1}$ (описанная в [28, 29]). Предположительно, при увеличении времени обработки в Н-плазме (при фиксированных значениях прочих параметров процесса) увеличивалось количество сформировавшихся дефектов в материале; степень размытия характеристических пиков и интенсивность сигнала комбинационного рассеяния возрастали.

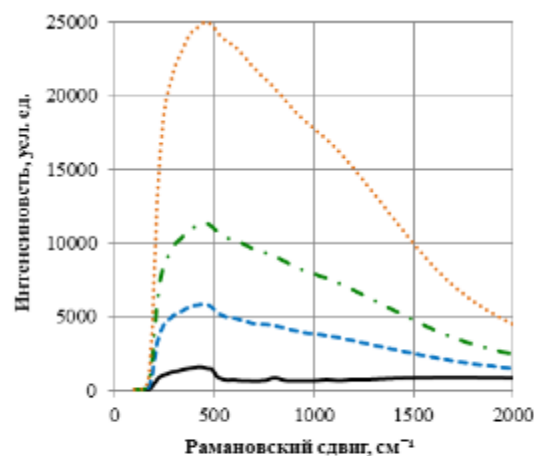
Сглаживание характеристических пиков спектров КРС образцов, подвергшихся воздействию Н-плазмы (рис. 3, а), может быть объяснено в большей степени снижением уровня полезного сигнала КРС на фоне увеличения сигнала люминесценции и в меньшей степени – повышением степени разупорядочения (аморфизации) структуры кварцевого стекла и образования большого количества точечных дефектов по мере увеличения времени обработки, так как существенных изменений в спектрах оптического пропускания в диапазоне 190 – 900 нм кварцевых стекол после обработки в Н-плазме нами ранее не было выявлено.

Необходимо отметить, что после отжига в воздухе в течение 120 мин при 300 °С образцов кварцевого стекла, подвергшихся воздействию Н-плазмы, наблюдается «возврат» их спектров КРС к форме и интенсивности спектра КРС исходного, необработанного образца (рис. 3, б), что наиболее вероятно связано с релаксацией точечных дефектов (снижением люминесценции точечных дефектов) и восстановлением структуры кварцевого стекла, подвергшегося воздействию Н-плазмы, до состояния, близкого к исходному, после проведенного отжига.

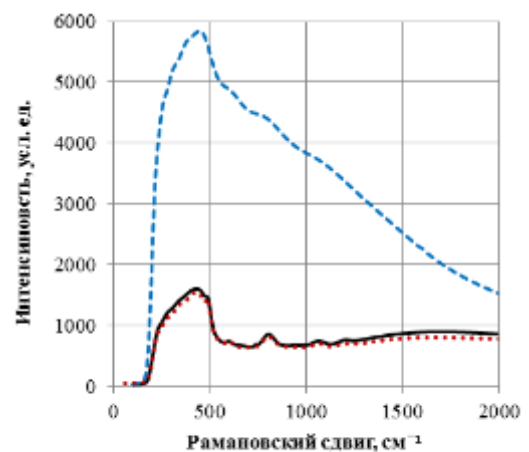
В спектрах ИК-поглощения образцов кварцевого стекла, подвергшихся воздействию Н-плазмы, наблюдается повышение интенсивности пиков поглощения с максимумами на ≈ 2250 и 3670 см^{-1} (рис. 4). Интенсивность пиков поглощения растет с увеличением времени обработки образцов кварцевого стекла в Н-плазме. Повышение интенсивности пика поглощения с максимумом на 3670 см^{-1} может быть объяснено формированием групп Si–OH в материале в ходе обработки. Различные типы колебаний данных силанольных групп имеют полосы поглощения во всем диапазоне $3400\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$ (согласно [29–31]). Также в данном диапазоне наблюдаются полосы поглощения молекулярной воды H_2O (симметричные и ассиметричные валентные колебания с пиком поглощения на $\approx 3450 \text{ см}^{-1}$), как и в [30]. Повышение интенсивности пика поглощения с максимумом около 2250 см^{-1} может быть объяснено формированием $\equiv\text{SiH}$ (согласно [30, 31]) в ходе обработки в Н-плазме кварцевых стекол. Повышение интенсивности поглощения кварцевых стекол с максимумами около 2250 и 3670 см^{-1} также может свидетельствовать о формировании атомов нестикового кислорода в кварцевых стеклах, подвергшихся воздействию Н-плазмы.

В спектрах ИК-поглощения НКС стекол, подвергшихся воздействию Н-плазмы, изменения спектров поглощения после интенсивной обработки в течение 300 мин при дополнительном нагреве 300 °С носят слабовыраженный характер. В исследованных спектрах ИК-поглощения исходного и обработанного НКС стекол наблюдаются два характерных пика поглощения Si–OH групп с максимумами на ≈ 2800 и 3500 см^{-1} . После обра-

ботки в Н-плазме несущественно повышается интенсивность пика на 2800 см^{-1} . Форма и интенсивность пика поглощения на 3500 см^{-1} исходного и подвергшегося воздействию Н-плазмы образцов практически не отличаются. Наблюдаемое изменение спектра ИК-поглощения может быть объяснено тем фактом, что пик поглощения в НКС стеклах на 2800 см^{-1} в большей степени зависит от содержания атомов нестикового кислорода, чем пик поглощения на 3500 см^{-1} (что также описано в [32]).



(а)



(б)

Рис. 3. Изменение спектров КРС кварцевого стекла: а – при увеличении времени обработки в Н-плазме; б – после обработки в Н-плазме и отжига

Более интенсивные изменения в спектрах ИК-поглощения кварцевого стекла, подвергшегося воздействию Н-плазмы, по сравнению с изменениями спектров НКС стекол можно объяснить следующим образом:

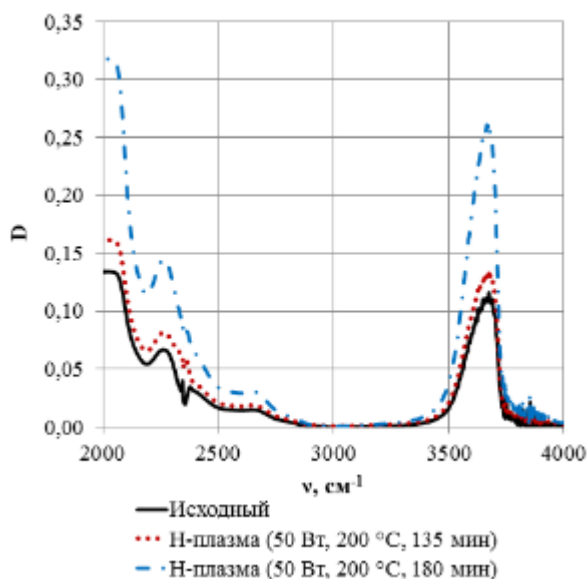


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения образцов кварцевого стекла исходного и подвергшихся воздействию Н-плазмы

1) в исходном кварцевом стекле количество атомов нестикового кислорода мало, и после обработки в Н-плазме их количество существенно повышается, что сказывается на спектрах ИК-поглощения; тогда как в НКС стеклах изначально концентрация атомов нестикового кислорода очень велика (из-за наличия примесей модификаторов), и обработка в Н-плазме, хоть и увеличивает их число, но относительно суммарного количества дефектов данного типа в исходном материале, вносимые изменения несущественны;

2) кварцевое стекло обладает более высокой газопроницаемостью по сравнению с НКС стеклами (согласно [33]).

Приведенные в данной работе изменения спектров КРС и ИК-поглощения кварцевого и НКС стекол после обработки в Н-плазме выявлены впервые. Впервые показан «возврат» формы и интенсивности спектра КРС обработанного в Н-плазме и отожженного образца к форме и интенсивности спектра КРС исходного, необработанного образца кварцевого стекла.

5.1.2. Ниобат лития. После обработки в Н-плазме в спектрах КРС LiNbO_3 и PO LiNbO_3 наблюдается снижение интенсивности пиков на 238, 320, 332, 369, 431, 580 cm^{-1} при одновременном повышении интенсивностей пиков на 255, 276 и 630 cm^{-1} . Выявлено также незначительное (на 1–2 cm^{-1}) смещение пиков в сторону высоких частот (рис. 5).

Наблюдаемые изменения в спектре могут быть связаны с некоторой перестройкой структуры, изменением ее симметрии под влиянием Н-плазмы и ее компонентов (в том числе из-за изменения стехиометрии кристалла в результате обратной диффузии лития [34]).

При исследовании образцов из LiNbO_3 после воздействия водородной плазмы с помощью ИК-

спектроскопии наибольшее внимание уделялось пикам поглощения OH^- -групп около 3300 и 3500 cm^{-1} . Пик около 3300 cm^{-1} не был обнаружен в данной работе и исследованиях других авторских групп. На основе данного экспериментального результата ранее было сделано предположение о том, что при обработке в Н-плазме формируется только α -фаза $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, тогда как β -фазы не формируются [6, 7, 11].

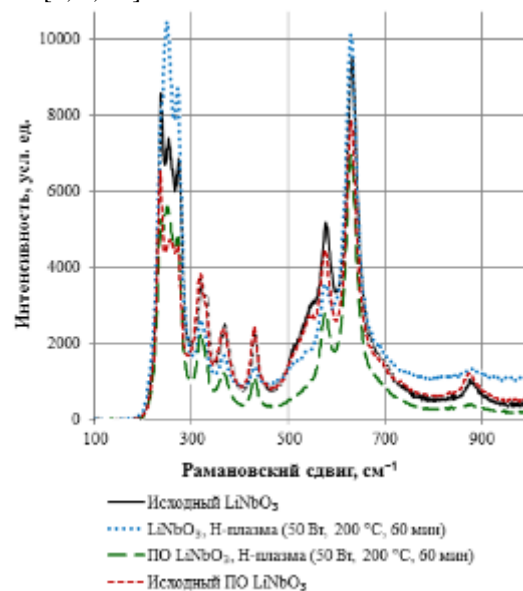


Рис. 5. Неполаризованные спектры КРС образцов LiNbO_3 и ПО LiNbO_3 исходных и подвергшихся воздействию Н-плазмы

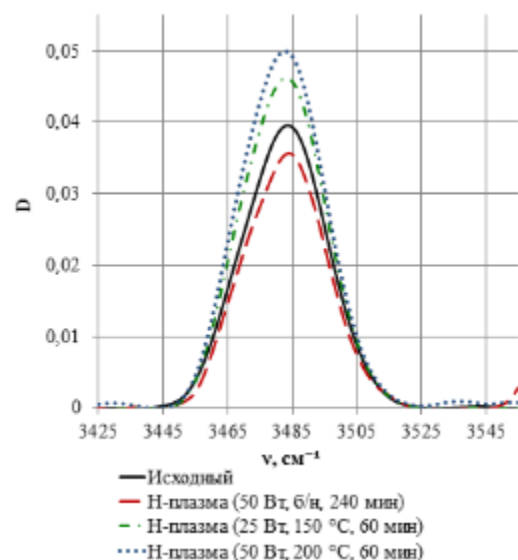


Рис. 6. Пик поглощения OH^- -групп образцов LiNbO_3 исходного и образцов после обработки в водородной плазме

Интенсивность пика около 3500 cm^{-1} (в данной работе на 3485 cm^{-1}) для образцов, обработанных в Н-плазме без дополнительного нагрева, снизилась по сравнению с интенсивностью пика исходного образца (рис. 6). Интенсивность пиков образцов,

обработанных в Н-плазме с дополнительным нагревом до 300 °С включительно, оказалась больше, чем интенсивность пика исходного образца. Более того, можно говорить о слабом смещении на $1 - 2 \text{ см}^{-1}$ пика поглощения в сторону больших частот для образцов, обработанных в плазме с дополнительным нагревом. Повышение интенсивности пика около 3500 см^{-1} говорит о внедрении водорода в приповерхностные слои материала и формировании некоторого количества OH^- групп в ходе обработки. Однако увеличение интенсивности пика поглощения OH^- -групп около 3500 см^{-1} LiNbO_3 после обработки в Н-плазме весьма незначительно (только в 1.25 раз): при осуществлении процесса протонного обмена, интенсивность пика поглощения OH^- -групп около 3500 см^{-1} увеличивается в 2.5 – 6 раз [35]. Возможно, такое несущественное изменение интенсивности пика поглощения OH^- -групп около 3500 см^{-1} может быть объяснено небольшой глубиной проникновения водорода в приповерхностный слой LiNbO_3 , из-за чего в измеренных спектрах преобладает роль сигнала подложки («объема» исходного материала, неподвергнутого воздействию плазмы).

Спектры ИК-поглощения образцов из ПО LiNbO_3 после обработки в Н-плазме не исследовались из-за повышенной концентрации водорода в структуре исходного образца.

Таким образом, выявленные изменения в спектрах КРС, ИК-поглощения оптических материалов, индуцированные воздействием Н-плазмы, подтверждают:

- внедрение водорода в приповерхностные слои материалов в ходе обработки; формирование некоторого количества химических связей элементов, входящих в состав материалов с водородом: Si-OH и $\equiv\text{SiH}$ (в стеклах); OH^- -групп; формирование молекулярной воды;
- формирование дефектов в структуре материалов как за счет образования новых химических связей с водородом (и как следствие атомов нестехиометрического кислорода), так и, возможно, за счет внедрения атомов водорода в межузельные позиции (смещение пиков КРС и ИК-поглощения на $1-2 \text{ см}^{-1}$ в сторону больших частот). Количество сформировавшихся дефектов при этом относительно невелико, так как обработка в Н-плазме не оказывает существенного влияния на оптическое пропускание кварцевого стекла, не приводит к смещению края фундаментального поглощения НКС стекол (как нами показано в [18] на основе результатов исследования спектров оптического поглощения);
- отсутствие существенных признаков аморфизации структуры LiNbO_3 после обработки (не происходит существенного снижения интенсивности характеристических пиков КРС и увеличения их полуширины). Однако не исключены перестройка структуры LiNbO_3 , незначительное изменение ее

симметрии под влиянием Н-плазмы и ее компонентов.

5.2. Рентгенографические исследования структуры приповерхностных слоев LiNbO_3 и протонообменного LiNbO_3 после обработки в Н-плазме

5.2.1. Рентгенографические исследования образцов из LiNbO_3 .

Типичные кривые $\theta/2\theta$, снятые с исходных образцов и образцов LiNbO_3 , подвергшихся обработке в Н-плазме, представлены на рис. 7. Форма кривых $\theta/2\theta$, снятых с образцов, подвергшихся обработке в плазме, существенно не отличается от формы кривых $\theta/2\theta$ исходных образцов: наблюдаются весьма малоинтенсивные подпики на углах дифракции θ , соответствующих увеличению периода решетки d (слева от пика). При этом сохраняется полуширина кривых $\theta/2\theta$. На кривых $\theta/2\theta$ образцов, обработанных в Н-плазме, наблюдается асимметричность пиков, также характерная и для кривой $\theta/2\theta$ исходного образца: присутствуют признаки «размывания» пика на углах дифракции θ , соответствующих увеличению периода решетки d . Кривые $\theta/2\theta$ на рис. 2 ненормированы; наблюдается смещение $\theta/2\theta$ -кривой образца после обработки в Н-плазме в сторону меньших углов. Однако это не связано с воздействием Н-плазмы. Причиной этого является небольшая вариация ($0.003 - 0.004 \text{ \AA}$) параметра решетки в различных точках образца (рис. 8.). Кривые $\theta/2\theta$, снятые для других исходных и обработанных в плазме образцов из LiNbO_3 (при 10 различных режимах), также существенно не отличаются.

Была исследована вариация межплоскостных расстояний, соответствующих пикам кривых $\theta/2\theta$, исходных образцов и образцов, обработанных в Н-плазме при различных режимах. На рис. 8 представлены кривые $\theta/2\theta$, перестроенные в координатных осях «количество импульсов за 10 с I » – «межплоскостное расстояние d » (рассчитанное по (4.1)). Видно, что вариация межплоскостных расстояний образцов в различных точках измерения не превышает 0.003 \AA . Каких-либо закономерностей в вариации межплоскостных расстояний образцов после обработки в Н-плазме по сравнению с вариацией межплоскостных расстояний исходных образцов не выявлено.

Представленная выше вариация межплоскостных расстояний исходных и обработанных в плазме образцов может быть объяснена неоднородностью строения монокристалла: в каждой точке любого образца отношение ионов Li к ионам Nb варьируется и не равно 1. Данная вариация, в свою очередь, является причиной различий параметров решетки в разных точках образца и различий параметров кристаллической решетки ниобата лития нескольких образцов.

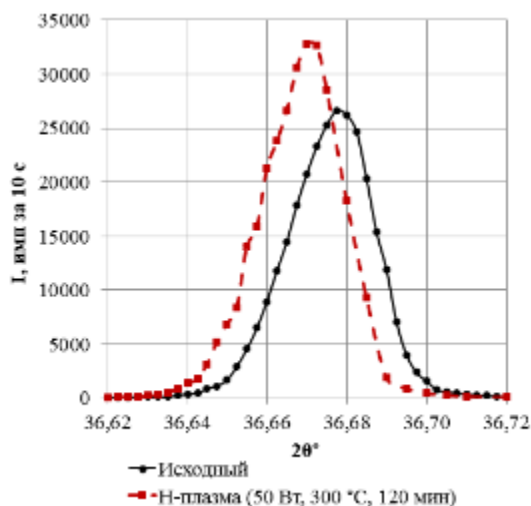


Рис. 7. Кривые $\theta/2\theta$, снятые с исходного образца и образца LiNbO_3 , обработанного в Н-плазме (50 Вт, 300 °С, 120 мин)

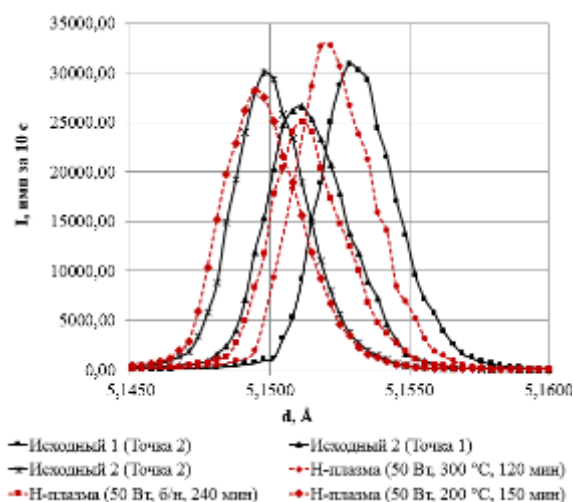


Рис. 8. Кривые $\theta/2\theta$, перестроенные в координатных осях I и d (Å), снятые с исходных образцов из LiNbO_3 в различных точках и образцов из LiNbO_3 , обработанных в Н-плазме

На рис. 7–9 представлены ненормированные кривые $\theta/2\theta$ без совмещения по положению максимума для демонстрации отсутствия снижения интенсивности пиков дифракционных кривых образцов, подвергшихся воздействию Н-плазмы по сравнению с пиками дифракционных кривых набора исходных образцов. Также нами были исследованы кривые $\theta/2\theta$ в диапазоне углов от 20 до 160°, дополнительных пиков на дифракционных кривых LiNbO_3 после обработки в Н-плазме не было выявлено.

5.2.2. Рентгенографические исследования образцов из ПО LiNbO_3 . Типичные кривые $\theta/2\theta$, снятые с исходных образцов из LiNbO_3 , ПО LiNbO_3 и образцов из ПО LiNbO_3 , подвергшегося обработке в Н-плазме, представлены на рис. 9.

Типичные кривые $\theta/2\theta$, снятые с образцов из ПО LiNbO_3 , отличаются от кривых $\theta/2\theta$ образцов

из LiNbO_3 полушириной и более сложной формой пика за счет вклада протонообменной α -фазы. Полуширина кривых $\theta/2\theta$ образцов из $\text{LiNbO}_3 \approx 0,013^\circ$; тогда как полуширина кривых $\theta/2\theta$ образцов из ПО LiNbO_3 составляет $\approx 0,035^\circ$; на углах θ , соответствующих увеличению параметра решетки, кривых $\theta/2\theta$ образцов из ПО LiNbO_3 наблюдаются дополнительные подпики, соответствующие α -фазе $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$.

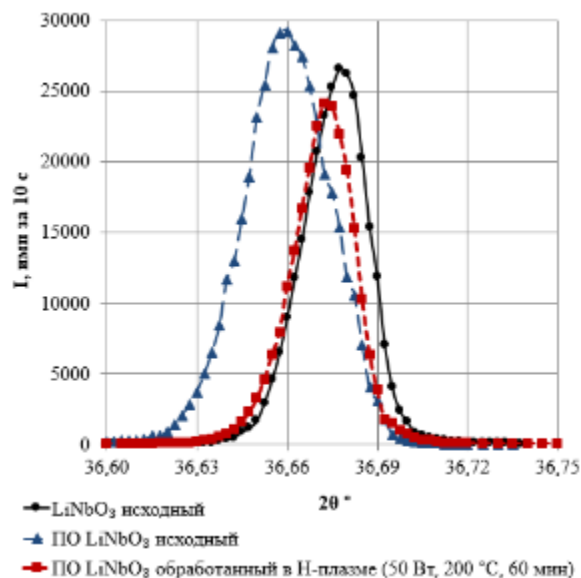


Рис. 9. Кривые $\theta/2\theta$, снятые с исходных образцов из LiNbO_3 и ПО LiNbO_3 , а также образца из ПО LiNbO_3 , обработанного в Н-плазме (50 Вт, 200 °С, 60 мин)

На кривой $\theta/2\theta$ образца из ПО LiNbO_3 , подвергнутого обработке в Н-плазме (50 Вт, 200 °С, 60 мин), наблюдается уменьшение полуширины пика по сравнению с полушириной пика кривой $\theta/2\theta$ исходного образца из ПО LiNbO_3 – до 0.025°. На кривых $\theta/2\theta$, снятых с других обработанных в плазме образцов ПО LiNbO_3 (при 8 различных режимах), также наблюдается уменьшение полуширины пика дифракционной кривой $\theta/2\theta$. Закономерностей в изменении симметрии пика кривых $\theta/2\theta$ после обработки образцов ПО LiNbO_3 в Н-плазме не выявлено.

Факт уменьшения полуширины пика дифракционной $\theta/2\theta$ кривой образцов ПО LiNbO_3 является свидетельством протекания при обработке в Н-плазме процесса упорядочения структуры. Наиболее вероятно, что упорядочение структуры является следствием нагрева образца в ходе обработки.

Таким образом, в ходе проведенных исследований не было выявлено существенных изменений кривых $\theta/2\theta$, снятых с поверхности исходных образцов из LiNbO_3 и образцов из LiNbO_3 , подвергшихся обработке в Н-плазме.

Это может говорить об отсутствии влияния обработки в Н-плазме на размер и разориентировку кристаллитов, существенное изменение симметрии

или параметра решетки на 20–30 % (2–3 мкм) толщины исследуемого материала или всей толщины исследуемого приповерхностного слоя материала (10 мкм). Этот факт также не исключает наличия изменений структуры материала в тонком приповерхностном слое (менее 1 мкм толщиной).

5.3. Исследование функциональных свойств интегрально-оптических элементов, созданных путем обработки материалов в Н-плазме по заранее созданной маске

5.3.1. Исследование приповерхностных слоев оптических материалов после обработки в водородной плазме методом модовой спектроскопии. При проведении исследований обработанных в Н-плазме НКС стекла и LiNbO_3 не удалось сформировать и обнаружить тонкие пленки на поверхности, удовлетворяющие волноводным условиям распространения оптического излучения с длиной волны 632 нм (функционирующие как планарные волноводы). После проведенных измерений образцы с тонкими слоями, модифицированными обработкой в Н-плазме, были дополнительно отожжены на воздухе при температуре 300 °С в течение 120 мин. Такие образцы вновь были исследованы с помощью методов модовой спектроскопии. После отжига приповерхностных слоев, модифицированных в Н-плазме, планарные волноводы также не были обнаружены.

Этот факт можно объяснить следующими возможными характеристиками модифицированных в Н-плазме пленок или их совокупностью:

- 1) малая толщина тонкого модифицированного слоя (менее толщины отсечки);
- 2) показатель преломления пленки, модифицированной обработкой в Н-плазме, не изменился или стал меньше показателя преломления материала подложки.

Таким образом, в результате модификации в Н-плазме приповерхностных слоев НКС стекла и LiNbO_3 в ходе обработки при различных режимах (время обработки в Н-плазме до 360 мин, температура дополнительного нагрева до 250 °С) и последующих отжигах не были сформированы планарные оптические волноводы для $\lambda = 632$ нм.

5.3.2. Изменение ЭД оптического излучения на ДР, созданных с помощью обработки в Н-плазме, с течением времени. Путем обработки в Н-плазме оптических материалов с периодической маской на поверхности (с последующим ее удалением) были созданы дифракционные решетки на образцах из НКС стекла, LiNbO_3 и ПО LiNbO_3 . Описание функциональных характеристик ДР, созданных при различных условиях путем обработки в Н-плазме, приведено в [36].

При наблюдении за изменением рабочих характеристик ДР, созданных в Н-плазме, было выявлено экспоненциальное снижение ЭД с течением времени (рис. 10). ДР выдерживались на воздухе, при

температуре около 18 °С. Наиболее интенсивное снижение ЭД с течением времени наблюдалось на тех ДР, которые были созданы путем модификации поверхности в Н-плазме без дополнительного нагрева.

Эффективность дифракции на ДР, созданных без дополнительного нагрева, снижалась фактически до нуля в течение нескольких месяцев. Например, эффективность дифракции ДР ($\Lambda = 1$ мкм), созданной на поверхности LiNbO_3 при обработке в Н-плазме (75 Вт, б/н, 60 мин), уменьшилась с 0.007 % (в день обработки) до 0.001 % (на 60-й день после обработки). Данная ДР в день изготовления хорошо визуально наблюдалась, по прошествии нескольких месяцев она релаксировала, стала визуально не различима.

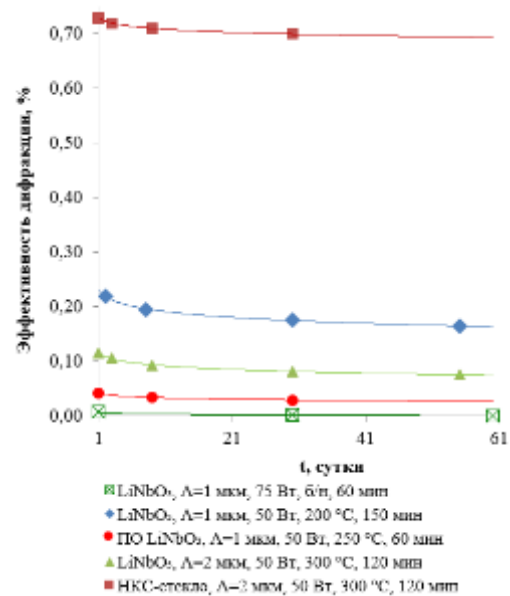


Рис. 10. Изменения эффективности дифракции на ДР со временем на подложках из оптических материалов

Дифракционные решетки, созданные путем модификации в Н-плазме при дополнительном нагреве 150 °С и выше, были более стабильны с течением времени: ЭД в первые 5–10 дней снижалась не более, чем в 2 раза по сравнению со значением, измеренным в день обработки. В последующий период наблюдения ЭД существенно не изменялась. ДР остаются визуально различимы и по прошествии 6 лет после формирования. Необходимо также отметить, что скорость релаксации ДР (уменьшения ЭД) снижается со временем. В работе не исследовалась эволюция эффективности дифракции после отжига.

5.4. Исследование микрорельефа поверхности оптических материалов после обработки в Н-плазме

Для дальнейшего описания экспериментальных результатов введем обозначения: «А» – для участков (областей) образца, подвергшихся прямому во-

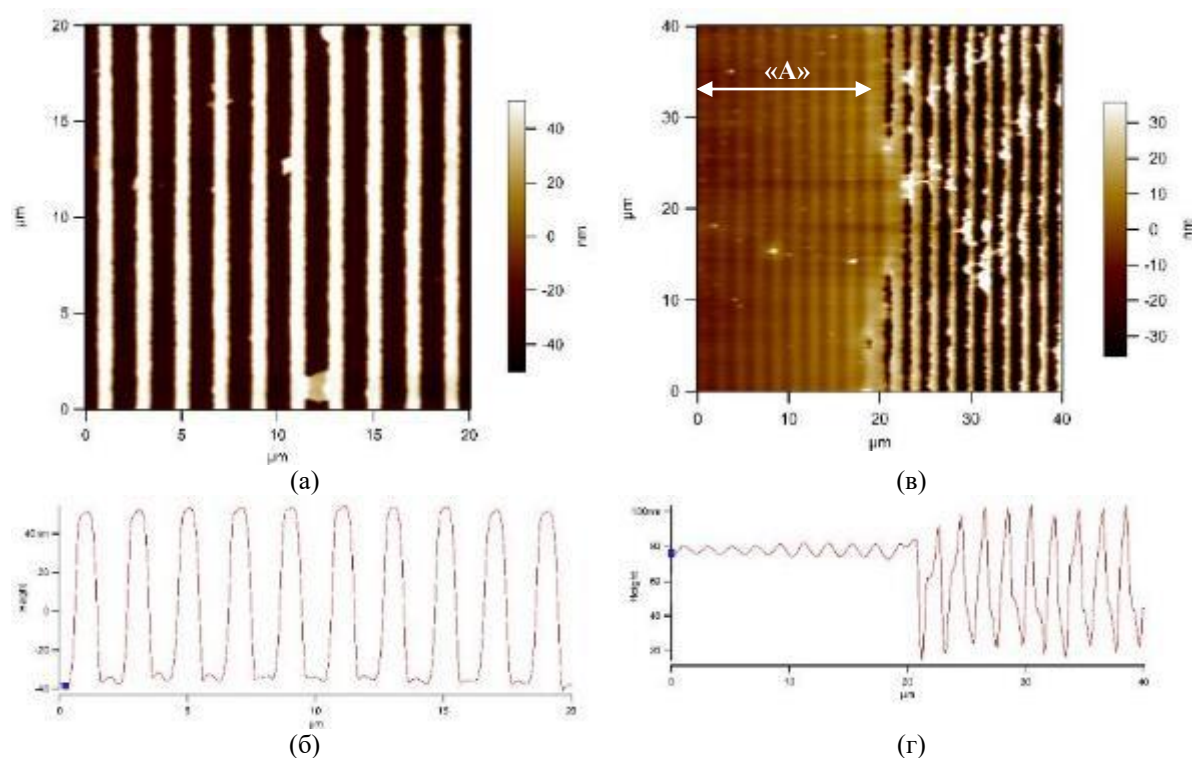


Рис. 11. Микрорельеф поверхности ДР ($\lambda = 2 \mu\text{м}$) на НКС стекле, сформированной в Н-плазме (45 Вт, 300 °С, 120 мин), исследован на АСМ: а – топографическое изображение поверхности ДР; б – поперечное сечение поверхности ДР; в – топографическое изображение края ДР; г – поперечное сечение в области края ДР

действию Н-плазмы и ее компонентов, соответствующих «окнам» использованной при обработке маски; «Б» – для участков (областей) образца, закрытых металлической маской, в ходе обработки. Все исследования проводились на образцах без масок. Такое обозначение нам требуется только для корректного описания экспериментальных результатов.

При исследовании с помощью АСМ поверхности в области ДР на НКС стеклах, LiNbO_3 и ПО LiNbO_3 , сформированных в Н-плазме при различных режимах обработки, выявлено формирование микрорельефа на поверхности: наблюдалось периодическое «поднятие» уровня областей «А» над областями «Б». Разница уровней поверхностей «А» – «Б» составляла от 0.5 до 80 нм в зависимости от режимов обработки. В данной работе приведены результаты исследования микрорельефа образцов с разницей уровней областей «А» – «Б» 30 и 80 нм. Описанное изменение микрорельефа поверхности образцов после воздействия Н-плазмы также показано нами в [36].

5.4.1. Натрий-кальций-силикатное стекло.

Наибольшая выявленная разница уровней «А» и «Б» в области ДР составляла 80 нм (рис. 11). Такой микрорельеф был выявлен на образце после Н-плазмы (45 Вт; 300 °С; 120 мин). Подтверждение корректности тезиса о том, что «поднимаются» именно области «А» над областями «Б», приведено

в ранее опубликованной нами работе [36]. Дополнительные данные приведены ниже.

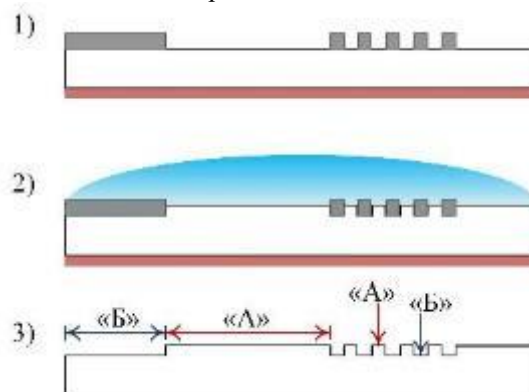


Рис. 12. Схематическое изображение изменения продольного сечения образцов до обработки в Н-плазме и после нее (с металлической маской): 1 – вид продольного сечения исходного образца с маской; 2 – изменение продольного сечения образца в ходе обработки в Н-плазме; 3 – схематическое изображение продольного сечения образца после обработки в Н-плазме, удаления маски и очистки поверхности

В ходе сканирования с помощью АСМ края ДР было выявлено, что область, не закрытая маской при обработке в Н-плазме, расположенная рядом с

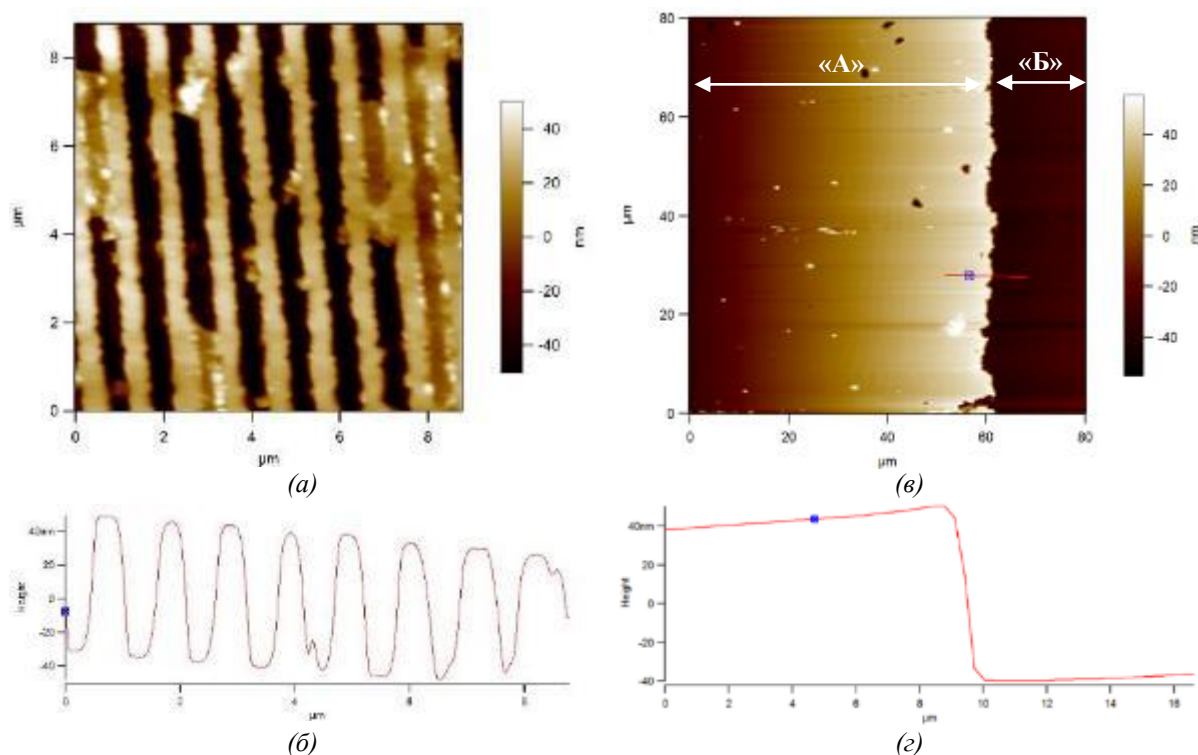


Рис. 13. Микрорельеф поверхности LiNbO_3 после воздействия H -плазмы (50 Вт; 200 °С; 150 мин), исследован на АСМ: а – топографическое изображение поверхности, б – поперечное сечение в области ДР ($\Lambda = 1$ мкм); в – топографическое изображение поверхности, г – поперечное сечение на границе областей «А» и «Б»

ДР (область «А»), также характеризуется «поднятием» уровня над областями «Б», которые были закрыты маской при обработке в H -плазме (рис. 11, в, г). Периодика с небольшой (единицы нанометров) амплитудой, расположенная рядом с краем ДР, на «поднятой» поверхности может быть следствием несовершенства маски. Указанная дефектная периодика наблюдается только на расстоянии 20–25 мкм от края ДР.

Таким образом, в ходе исследования поверхности образцов с помощью АСМ выявлено, что профиль продольного сечения образца изменяется так, как показано на рис. 12: участки поверхности образца в «окнах» маски («А») поднимаются по уровню над областями «Б», закрытыми при обработке металлической маской.

5.4.2. LiNbO_3 и протонообменный LiNbO_3 . Изменения микрорельефа поверхности образцов из LiNbO_3 и ПО LiNbO_3 после обработки в водородной плазме с периодической маской имеют характер, схожий с изменениями микрорельефа поверхности образцов из НКС стекла. После обработки образца в H -плазме (50 Вт; 200 °С; 150 мин) была создана ДР с разностью по высоте между областями «А» и «Б» 75–80 нм (рис. 13, а, б).

Также для подтверждения того, что именно области «А», подвергшиеся прямому воздействию H -плазмы, «поднимаются» над областями «Б», закры-

тыми маской в ходе обработки, было проведено исследование границы между ними на данном образце из LiNbO_3 . В результате был выявлен ступенчатый переход между указанными областями (рис. 13, в, г). Высота выявленной «ступеньки» составляла 80 нм и соответствовала разнице высот между областями «А» и «Б» на ДР.

Новизна и необычность полученных экспериментальных результатов заключается в выявлении экстремального объемного увеличения материала за счет, предположительно, радиационоподобного распухания (псевдораспухания или аналогичного ему эффекта), имеющего место после обработки в H -плазме.

Оценим увеличение объема материала LiNbO_3 и НКС стекла при обработке в H -плазме: объемы модифицированных областей над поверхностью материала и в глубине подложки относятся как амплитуда «распухания» (разность по высоте между областями «А» и «Б») к глубине проникновения водорода.

Максимальные значения по высоте между областями «А» и «Б» в ходе проведенных экспериментов составляли: 80 нм для НКС стекла в области ДР с $\Lambda = 2$ мкм и 80 нм для LiNbO_3 в области ДР с $\Lambda = 1$ мкм.

В данной работе не проводились исследования профиля распределения водорода по нормали к поверхности подложки (вглубь подложки) после об-

работки в Н-плазме. Для оценки толщины модифицированного слоя воспользуемся максимальными значениями глубины проникновения водорода при проведении обработки SiO_2 , LiNbO_3 в Н-плазме из опубликованных ранее экспериментальных данных [5, 6, 8]. Имеем все основания предполагать, что глубина проникновения ионов водорода в проведенных в данной работе экспериментах сравнима с глубиной проникновения водорода при обработке SiO_2 , LiNbO_3 в Н-плазме, измеренной другими научными группами [5, 6, 8]. Результаты, приведенные тремя различными исследовательскими группами, существенно не различаются: измеренная глубина проникновения водорода варьируется в пределах 0.24–0.7 мкм в зависимости от условий обработки. Условия обработки в приведенных в данной работе экспериментах и экспериментах цитируемых научных групп схожи по значениям энергий компонентов Н-плазмы. Примем глубину модифицированной области при обработке в Н-плазме в проведенных нами экспериментах равной максимальной измеренной глубине проникновения водорода из опубликованных источников.

Таким образом, увеличение высоты модифицированных областей, возвышающихся над поверхностью исходного материала (80 нм), по отношению к глубине модифицированного за счет проникновения водорода материала (700 нм) для НКС стекла и LiNbO_3 составляет 11.4 %. Схематическое изображение, в упрощенном виде, поперечного сечения модифицированной в Н-плазме области представлено на рис. 14, а.

Рассмотрим размер возможного распухания LiNbO_3 при осуществлении процесса протонного обмена. Если оценить высоту «поднятия» исходя из предположений, что ПО волновода состоит из β_3 -фазы (характеризующейся максимальными деформациями кристаллической решетки из известных ПО фаз на Х-срезе LiNbO_3) при $x \approx 0.75$ в $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, когда $\epsilon_{33}'' \rightarrow 10^{-2}$, тогда при глубине ПО волновода 1000 нм высота «распухания» будет ≈ 7.5 нм (согласуется с экспериментальными данными [37]). Схематическое изображение, в упрощенном виде, поперечного сечения модифицированной методом протонного обмена области представлено на рис. 14, б. Таким образом, максимальное объемное распухание LiNbO_3 , при протекании процесса ПО, составляет 0.75 %.

Как отмечалось в ранее опубликованных данных [6, 8, 9], при обработке в Н-плазме происходит обратная диффузия Li из приповерхностного слоя. Поэтому среди возможных причин распухания LiNbO_3 при обработке в Н-плазме также может быть увеличение постоянной решетки и объема элементарной ячейки из-за замещения ионов Li^+ ионами Nb^{5+} из-за снижения концентрации Li и, соответственно, снижения соотношения Li/Nb [38, 39]. При этом выявлено, что при изменении со-

отношения Li/Nb с 1.007 до 0.948 объем элементарной ячейки увеличивается с 317.06 \AA^3 до 319.04 \AA^3 [38, 39], что составляет только 0.62 %.

Таким образом, выявленное объемное «распухание» LiNbO_3 при обработке в Н-плазме более 10 % не может быть объяснено только исходя из описанных в литературе данных об изменении параметра решетки в результате протонного обмена или изменения стехиометрии материала. Объемное распухание более 10 % при обработке оптических материалов в Н-плазме выявлено впервые. Такие эффекты не наблюдались ранее при обработке НКС стекол, LiNbO_3 в водородной плазме другими исследовательскими группами.

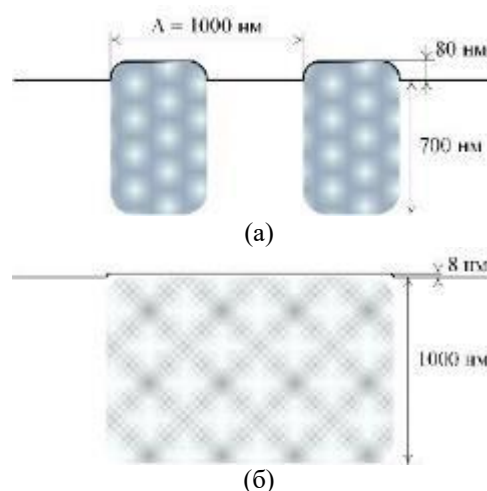


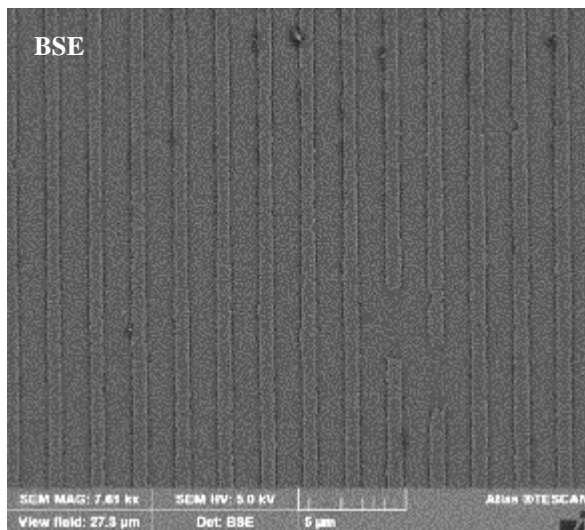
Рис. 14. Схематическое изображение поперечного сечения модифицированных водородом областей в LiNbO_3 : а – с помощью обработки в Н-плазме в области ДР; б – ПО волновода глубиной 1 мкм, состоящего из β_3 -фазы

5.5. Исследование поверхности оптических материалов после обработки в Н-плазме с помощью сканирующей электронной микроскопии

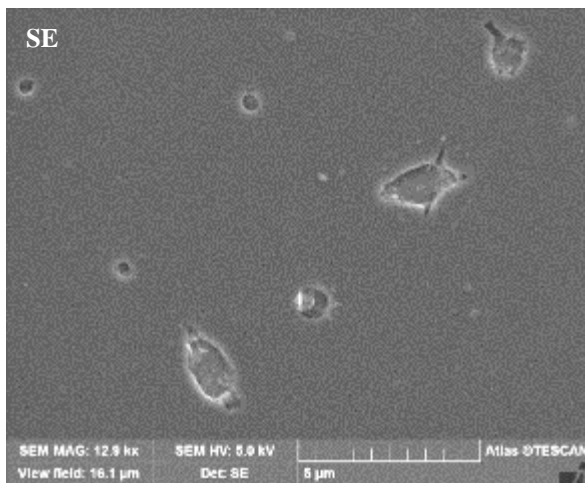
5.5.1. Натрий-кальций-силикатное стекло.

При исследовании поверхности стекла на СЭМ с сформированной с помощью обработки в Н-плазме ДР в BSE контрасте не было выявлено заметной разницы по плотности между областями «А» и «Б» (рис. 15, а): области ДР, возвышающиеся над поверхностью, не отличаются по интенсивности сигнала от областей, расположенных ниже по уровню.

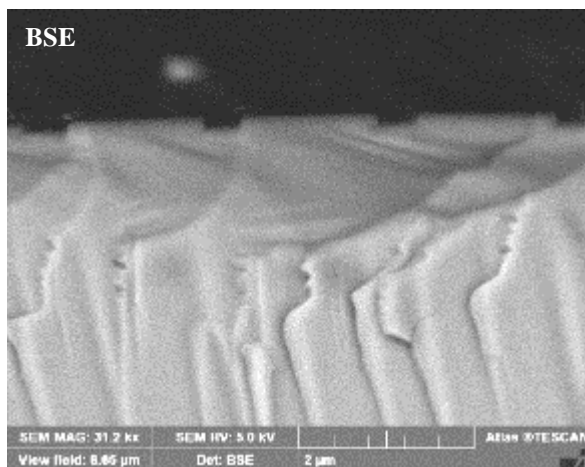
При более тщательном исследовании поверхности образца из НКС стекла после обработки в Н-плазме (45 Вт; 300 °С; 120 мин), в областях «А» были обнаружены участки с рельефом, характерным для явлений блистеринга и флекинга (рис. 15, б). Размер областей блистеринга составляет 0.5–4 мкм. На поверхности НКС стекла выявлено единичное количество участков с признаками блистеринга.



(а)



(б)



(в)

Рис. 15. Изображение с СЭМ в SE и BSE контрастах образца из НКС стекла, обработанного в Н-плазме (45 Вт; 300 °С; 120 мин): а – поверхность ДР ($\Lambda = 2000$ нм); б – поверхность образца в области «А», подвергшейся прямому воздействию Н-плазмы; в – торец скола ДР

Предположительно, при заданной температуре обработки, за счет большой концентрации водорода в приповерхностном слое и его высокой подвижности в ходе обработки в Н-плазме, сформировались поры, которые скопились в узкой зоне НКС стекла под поверхностью; их последующий рост и соединение привели к образованию пузырей. Также на представленном изображении поверхности наблюдаются трещины (до 1 мкм) по краю области отслаивания, которые могли образоваться из-за напряжений между пузырями. Напряжения возникли потому, что пузыри не находятся в равновесии. Таким образом, давление за счет газа в пузыре не было уравновешено поверхностным натяжением, в результате чего на пузыре возникли радиально-направленные и боковые напряжения, сформировались блистеры с последующим их отслоением от поверхности. Ниже обсудим формирование пузырей газа и блистеров при обработке в Н-плазме на поверхности оптических материалов более подробно.

Для исследования поперечного сечения образец с ДР ($\Lambda = 2000$ нм), сформированной на поверхности НКС стекла при обработке в Н-плазме (45 Вт; 300 °С; 120 мин), был расколот. Характерный вид торца скола данной ДР представлен на рис. 15, в. На изображении торца ДР в BSE контрасте не наблюдалось различных вариаций по средней плотности между областями «А» и «Б». Также при исследовании торца скола ДР, сформированной на поверхности НКС стекла, не было выявлено сформировавшихся под поверхностью материала, наблюдаемых с помощью СЭМ пор или трещин (с размерами, превышающими 5–10 нм).

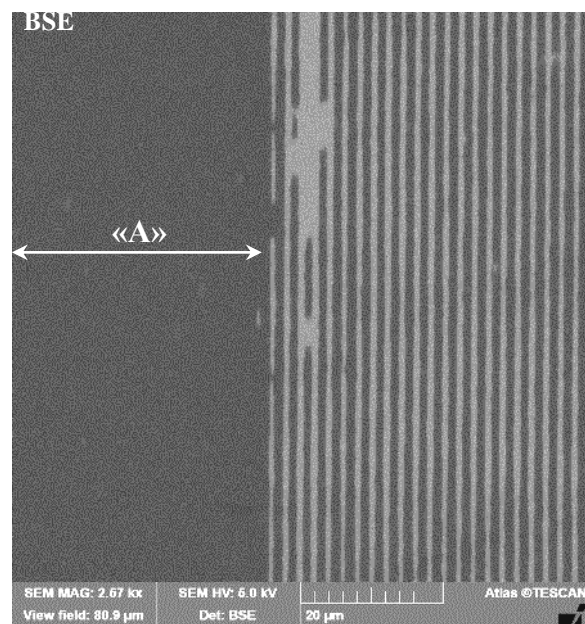


Рис. 16. Изображение с BSE детектора СЭМ. Представлен край ДР на поверхности LiNbO_3 ($\Lambda = 2000$ нм), сформированной с помощью обработки в Н-плазме (50 Вт; 300 °С; 120 мин)

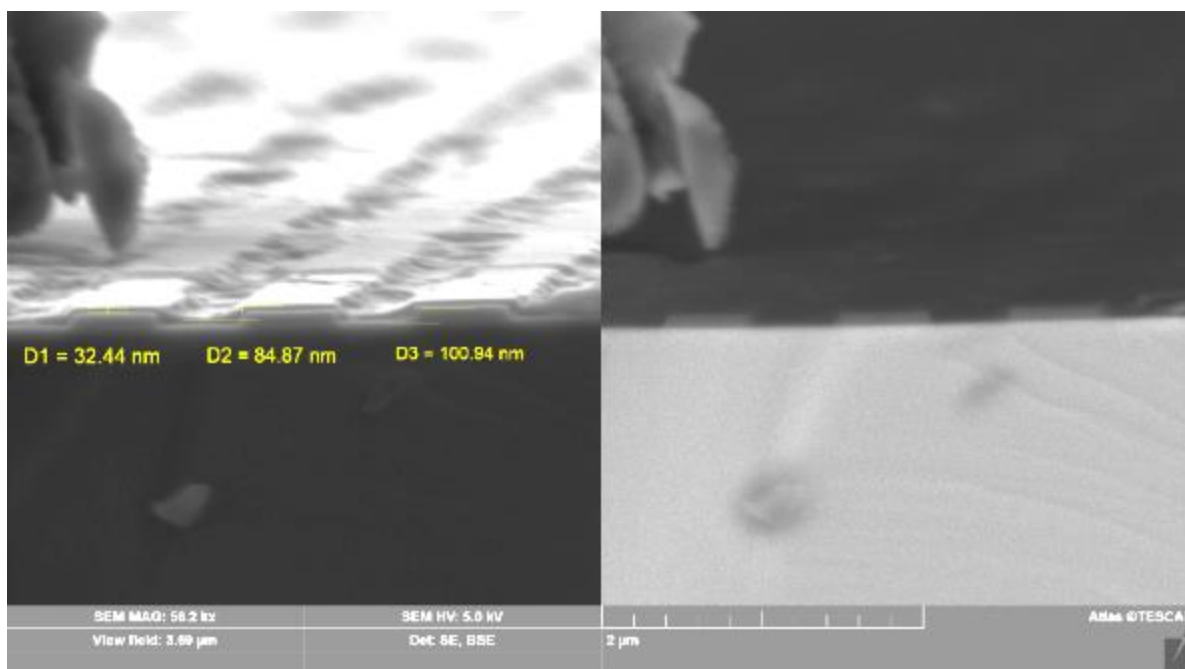


Рис. 17. Изображения, полученные с помощью SE и BSE детекторов СЭМ, торца ДР ($\Lambda = 1000$ нм), сформированной на поверхности LiNbO_3 при обработке в Н-плазме (50 Вт; 200 °С; 150 мин)

5.5.2. LiNbO_3 и протонообменный LiNbO_3 . С помощью СЭМ были проведены исследования образцов после обработки в Н-плазме. На рис. 16 представлено изображение поверхности образца LiNbO_3 после воздействия Н-плазмы (50 Вт; 300 °С; 120 мин). Исследование проводилось с использованием BSE детектора для получения изображения с контрастом по атомному номеру Z. Было выявлено, что часть поверхности образца, которая подвергалась прямому воздействию Н-плазмы («А»), имеет меньшую интенсивность сигнала (она темнее) на изображении, следовательно, имеет меньшую плотность, чем области «Б» (светлые полосы в правой части изображения). Поверхности других образцов из LiNbO_3 с ДР, исследованные с помощью СЭМ в BSE контрасте, выглядели сходным образом после обработки в Н-плазме.

Известно, что плотность окрашенных (с радиационно индуцированными центрами окраски) кристаллов ниже, чем таковая неокрашенных. При этом после обработки в Н-плазме происходит снижение оптического пропускания LiNbO_3 и ПО LiNbO_3 (материал приобретает окраску) [18], и его плотность (как здесь показано) также снижается. Можно провести некоторую параллель между данными явлениями. Только в отличие от описанных в литературе «классических» воздействий ионизирующего излучения в данной работе причиной «окрашивания» материала является комплексное воздействие на его структуру и свойства водородной плазмы. Подробное обсуждение изменения плотности приповерхностных слоев LiNbO_3 , подвергшихся воздействию Н-плазмы, приведено ниже.

Для исследования поперечного сечения образцов с ДР ($\Lambda = 1000$ нм), сформированной на поверхности LiNbO_3 при обработке в Н-плазме (50 Вт; 200 °С; 150 мин), был расколот. Характерный вид торца скола данной ДР представлен на рис. 17.

На изображениях торца скола ДР, сформированной на поверхности LiNbO_3 , выявлены следующие особенности:

1) области «А» материала, подвергшиеся прямому воздействию Н-плазмы (возвышающиеся над поверхностью), на изображении в BSE контрасте имеют меньшую интенсивность и, следовательно, меньшую плотность по сравнению с областями «Б» и материалом в глубине подложки;

2) в SE и BSE контрастах наблюдается, что и в областях «А», и областях «Б» формируется некоторый общий приповерхностный «покровный» слой толщиной около 30 нм, имеющий плотность, сопоставимую или меньшую, чем плотность материала в областях «А»;

3) в SE и BSE контрастах не было выявлено сформировавшихся под поверхностью материала наблюдаемых с помощью СЭМ пор или трещин (с размерами, превышающими 5–10 нм).

Вид сверху скола ДР ($\Lambda = 1000$ нм), сформированной на поверхности LiNbO_3 при обработке в Н-плазме (50 Вт; 200 °С; 150 мин), представлен на рис. 18. На рисунке наблюдается 3–4 тонких пленки на поверхности материала, формирующих в том числе ДР. Данные пленки, согласно изображению с BSE детектора, имеют различные плотности, при этом, чем ближе наблюдаемая пленка находится к поверхности, тем ее плотность меньше (тем она темнее на изображении в BSE контрасте). Таким

образом, впервые выявлено «многослойное» строение приповерхностной области LiNbO_3 после обработки в Н-плазме.

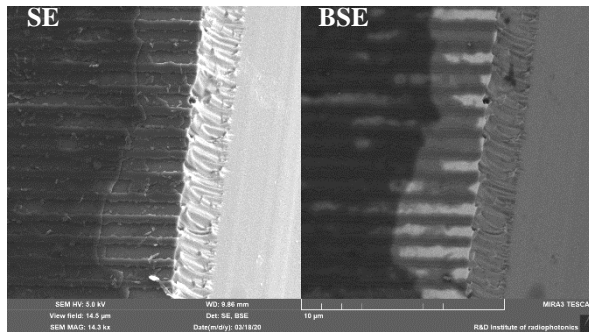
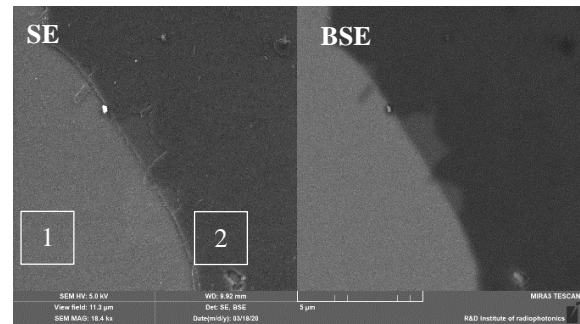


Рис. 18. Изображения, полученные с помощью SE и BSE детекторов СЭМ, скола ДР ($\Lambda = 1000$ нм) (вид сверху), сформированной на поверхности LiNbO_3 при обработке в Н-плазме (50 Вт; 200 °С; 150 мин)

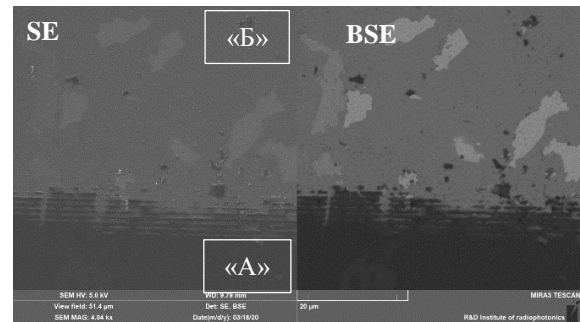
После выявления «многослойного» строения в области ДР было проведено тейп-тестирование адгезии модифицированного в Н-плазме слоя рядом с ДР: на поверхность образца, обработанного в Н-плазме, наносился углеродный скотч с высокой степенью адгезии к поверхности, затем он механически удалялся. Визуально наблюдалось, что потемневший в Н-плазме (50 Вт; 200 °С; 150 мин) слой был частично удален с поверхности образца вместе с углеродным скотчем. Поверхность данного образца была исследована на СЭМ (рис. 19).

На изображении поверхности после тейп-тестирования (рис. 19, а) наглядно видно наличие двух областей: область 1, где произошло отделение приповерхностного слоя LiNbO_3 при тейп-тесте; область 2, которая представляет собой неповрежденный при тейп-тесте участок с приповерхностными слоями более низкой плотности (более темными при исследовании в BSE контрасте). Необходимо отметить, что большая часть поверхности LiNbO_3 в области 1 имеет низкую шероховатость: не наблюдаются язычки скола, ямки, фасетки, поверхность практически гладкая. В области 1 также наблюдаются участки с признаками флекинга и вскрытия нижележащих слоев с более высокой плотностью (по всей видимости, при тейп-тестировании вместе с углеродным скотчем с поверхности LiNbO_3 был удален не весь модифицированный в Н-плазме слой, а только его отдельные составляющие). При детальном исследовании границы областей 1 и 2 (рис. 19, а) в области ступеньки скола также наблюдается «многослойное» строение области 2.

Интересен также тот факт, что в области «Б» образца из LiNbO_3 , закрытой маской в ходе обработки в Н-плазме (рис. 19, б), после ее удаления и при исследовании с помощью СЭМ наблюдались признаки флекинга («отшелушивания») до трех слоев: на приведенном рисунке на изображении области «Б» в BSE контрасте наблюдаются участки трех интенсивностей окраски (трех различных слоев).



(а)



(б)

Рис. 19. Изображения, полученные с помощью SE и BSE детекторов СЭМ, поверхности LiNbO_3 , обработанного в Н-плазме (50 Вт; 200 °С; 150 мин), после тейп-тестирования: а – общий вид границы между областями, где произошло отделение приповерхностного слоя при тейп-тесте (область 1), и неповрежденный при тейп-тесте участок (область 2); б – граница между областью «Б», закрытой маской из Al в ходе обработки в Н-плазме, и областью «А», подвергшейся прямому воздействию в Н-плазмы

Обнаружение сложного, «многослойного» строения областей на поверхности LiNbO_3 , закрытых маской в ходе обработки в Н-плазме, говорит о том, что данные области также подверглись модификации составляющими Н-плазмы. Хотя, принято считать, что в большинстве случаев низкоэнергетичные электроны и ионы не способны проникать через слой металла толщиной 100–200 нм [40], однако ранее также наблюдалось формирование пузырьков под пленкой из Au толщиной 100 нм на кремнии после обработки в Н-плазме в течение 1 ч [41]. По всей видимости, большое время обработки (150 мин) и дополнительный нагрев образца до 200 °С в Н-плазме привели к тому, что компоненты Н-плазмы смогли проникнуть через созданную на поверхности образца маску из Al толщиной 200 нм и модифицировать приповерхностные слои LiNbO_3 . Аналогичный эффект наблюдается в и области ДР: в участках решетки, закрытых маской при обработке, наблюдается также «отшелушивание» приповерхностного слоя. Возможно также, что и формирование общего «покровного» слоя, наблюдаемого на рис. 17 и в областях «А», и в областях «Б», может быть объяснено проникновением

компонентов Н-плазмы под маску и модификацией нижележащего приповерхностного слоя оптического материала.

5.6. Исследование приповерхностного слоя LiNbO_3 после обработки в Н-плазме с помощью методов жидкостного травления

Для исследования тонкого приповерхностного слоя, модифицированного при обработке в Н-плазме, с помощью методов жидкостного травления, образец из LiNbO_3 после воздействия Н-плазмы (50 Вт; 300 °С; 120 мин) и удаления маски из Al был разделён вдоль с помощью дисковой резки на три части так, что на каждой из трёх частей сохранялись все области исходного образца (рис. 20). Часть образца I оставлялась в качестве исходной, не подвергавшейся травлению. Две другие (II и III) подвергались травлению в смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот ($\text{HF}:\text{HNO}_3=1:2$) при комнатной температуре: часть II – в течение 1 ч, часть III – в течение 2 ч.

При исследовании частей II и III после травления на оптическом микроскопе отмечено удаление потемневшего при обработке в Н-плазме приповерхностного слоя.

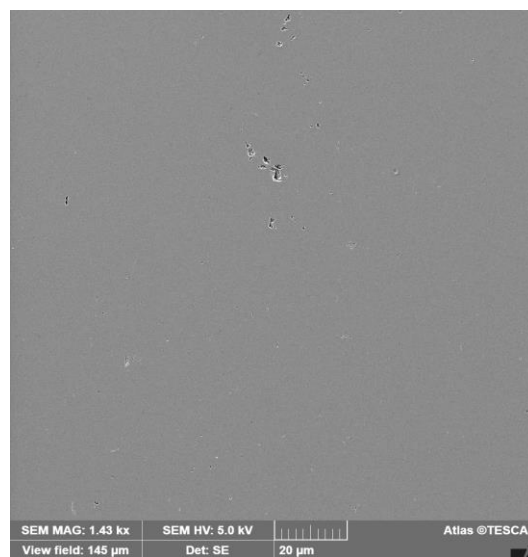


Рис. 20. Схема разделения образца на части, линии резов показаны синей пунктирной линией

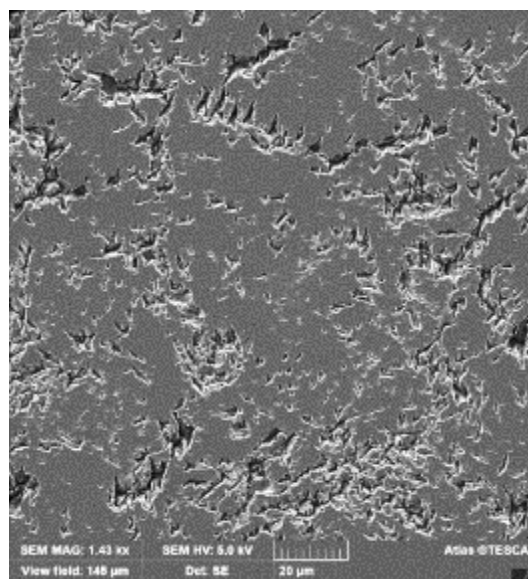
При более детальном исследовании части II (после 1 ч травления) с помощью СЭМ на поверхности были выявлены характерные по форме для НЛ ямки травления с типичными размерами от 100 до 500 нм (рис. 21, а). На части III (после 2 ч травления) также с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии было подтверждено стравливание тонкого приповерхностного слоя, модифицированного обработкой в Н-плазме, и выявлены характерные по форме для НЛ ямки травления с размерами от 100 нм до 10 мкм (рис. 21, б). Наличие ямок и фигур травления на поверхности части III образца также подтверждено методами бесконтактной оптической профилометрии.

При сравнении топологий поверхности частей образцов II (1 ч травления) и III (2 ч травления)

видно, что количество фигур и ямок травления после 2 часов травления существенно увеличилось, также увеличился размер характерных фигур травления.



(а)



(б)

Рис. 21. Изображение с СЭМ (SE) поверхности частей образцов (поле наблюдения 145 мкм): а – часть II (после 1 ч жидкостного травления); б – часть III (после 2 ч жидкостного травления)

В использованной нами смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот ($\text{HF}:\text{HNO}_3=1:2$) не поддается травлению бездефектный НЛ X-среза [37]. Следовательно, наблюдаемые нами ямки травления свидетельствуют о том, что в ходе обработки в Н-плазме в приповерхностном слое сформировались дефекты структуры, дефектный напряженный слой. Можно предположить, что в ходе первого часа травления происходит стравливание некоторой части отмеченного дефектного слоя,

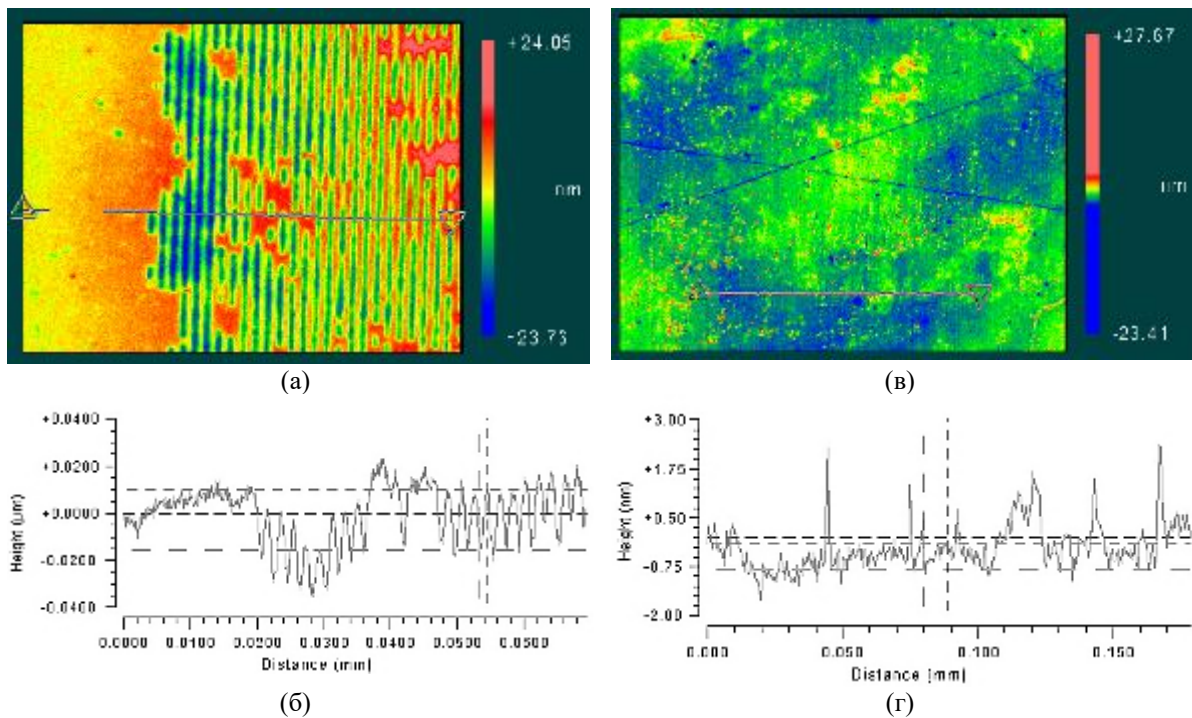


Рис. 22. Исследование поверхности частей I и II образца LiNbO_3 (50 Вт; 300 °С; 120 мин) с помощью оптического профилометра New View 5000 (Zygo): а – топографическое изображение, б – поперечное сечение части I образца в области ДР, не подвергавшейся травлению; в – топографическое изображение, г – поперечное сечение части II образца в области ДР после жидкостного травления

вскрывается часть дефектов структуры. При продолжении травления уже выявленные дефекты увеличиваются в размерах, и при этом продолжают выявляться новые дефекты по мере травления материала.

Поверхности частей I, II и III были исследованы с помощью бесконтактной профилометрии. На рис. 22 представлены топографические изображения поверхности и поперечные сечения микрорельефа частей I и II описываемого образца LiNbO_3 в области ДР.

В области ДР на части образца I была подтверждена разница высоты областей «А» и «Б», равная 20 – 30 нм (рис. 22, а, б). На части II образца в области ДР после жидкостного травления не ясно выражена разница высот областей: она только угадывается на топографическом изображении поверхности (рис. 22, в), на профиле поперечного сечения изменение высот областей не превышает 1 нм (рис. 22, г), при этом в ходе исследования не удалось определить, области с какой высотой (выше или ниже по уровню) соответствуют областям «А». На части образца III в области ДР после жидкостного травления не наблюдалась какая-либо остаточная разница по высоте рельефа, сформированного обработкой в Н-плазме.

Примечателен тот факт, что фигуры и ямки травления наблюдались на всей площади частей II и III, не было выявлено различия по количеству и размеру ямок травления между областями «А» и

«Б». Если бы материал в области «Б» не был модифицирован при обработке в Н-плазме, то он бы не подвергался травлению, в области «Б» отсутствовали бы ямки травления. Следовательно, модификация поверхности в Н-плазме при больших временах обработки происходит в том числе и под маской из Al (в области «Б»), что согласуется с результатами исследования поверхности LiNbO_3 , приведенными выше.

Представленные результаты исследования показывают, что тонкий приповерхностный слой LiNbO_3 , модифицированный обработкой в Н-плазме, подвергается травлению. Этот факт даёт основания полагать, что обработка в Н-плазме приводит к формированию тонкого напряжённого приповерхностного слоя на поверхности LiNbO_3 .

6. Модель изменений структуры и свойств оптических материалов после обработки в Н-плазме

При обработке в Н-плазме низкоэнергетичные ионы и атомы водорода H , H^+ , H^- , H_2 , H_2^+ , H_3^+ бомбардируют поверхность оптических материалов, **формируется ионно-имплантированный слой**. Исходя из того, что энергия ионов водорода в Н-плазме не превышает 100 эВ, толщина ионно-имплантированного слоя на поверхности LiNbO_3 согласно оценкам [8], составляет не более 10 нм. Формирование ионно-имплантированного слоя

происходит на поверхности оптических материалов – в «окнах» маски (в области «А») и на поверхности маски (закрывающей область «Б»).

За счет высокой подвижности и нагрева подложки в ходе обработки водород диффундирует вглубь подложки и маски, но, предположительно, не более, чем на 1 мкм. Данное предположение подтверждается экспериментальными данными по исследованию профиля концентрации водорода по глубине LiNbO_3 , обработанного в Н-плазме, и опубликованными другими исследовательскими группами [6, 8, 9]. При этом, как показано в данной работе, также имеет место довольно интенсивная диффузия ионов водорода через слой маски, что приводит к существенной модификации поверхности оптических материалов, находящейся под маской (из области «Б»).

Согласно [42, 43], водород в структуре LiNbO_3 может находиться в виде примеси замещения и в виде примеси внедрения. Водород в виде примеси замещения способен заместить литий и сформировать связь с кислородом. Атомы водорода в виде примеси внедрения в структуре LiNbO_3 не формируют химических связей с элементами кристаллической решетки. При этом коэффициент диффузии водорода в виде примеси внедрения больше коэффициента диффузии водорода в виде примеси замещения примерно в три раза [43].

Построим модель изменения структуры и свойств LiNbO_3 после обработки в Н-плазме (рис. 23). Для этого воспользуемся профилями изменения относительных концентраций (отн. С) элементов Н и Li, О и Nb по глубине приповерхностного слоя LiNbO_3 , обработанного в Н-плазме, из работ [6, 8]. Данные профили изменения относительных концентраций были получены с помощью вторичной ионной масс-спектроскопии (ВИМС).

Для схематического представления модели нами были выбраны профили изменения отн. С(Н, Li) и отн. С(О, Nb) с глубиной (h), снятые с приповерхностного слоя образца LiNbO_3 , подвергнутого воздействию Н-плазмы в течение 2 ч из [6]. Данные профили представлены в верхней части рис. 23. По оси абсцисс (в нижней части рис. 23) отложено расстояние от поверхности вглубь подложки материала ($h = 0$ соответствует поверхности образца). В нижней части схемы представлен возможный состав слоев, отвечающих различным профилям относительных концентраций элементов, а также возможный профиль изменения ПП с глубиной слоя.

Выделим 4 участка на данных профилях. Будем использовать обозначение относительной концентрации элементов в следующем виде отн. $C_{\text{участок}}$ (хим. элемент).

1. Участок IV: отн. $C_{\text{IV}}(\text{O}, \text{Nb}) \approx \text{const}$ и отн. $C_{\text{IV}}(\text{H}, \text{Li}) \approx \text{const}$, при этом отн. $C_{\text{IV}}(\text{H}) \ll$ отн. $C_{\text{IV}}(\text{Li})$ – качественно соответствуют относительным концентрациям данных химических элементов в исходном конгруэнтном LiNbO_3 . Участок

IV соответствует исходному LiNbO_3 , не подвергнутому какому-либо воздействию. Показатель преломления на данном участке $n_e \approx 2.20$.

2. Участок III: отн. $C_{\text{III}}(\text{O}, \text{Nb}) \approx$ отн. $C_{\text{IV}}(\text{O}, \text{Nb}) \approx \text{const}$; профили относительных концентраций Н и Li изменяются ступенчато. Характер изменения относительных концентраций элементов на участке III с глубиной схож с изменением концентраций данных элементов по глубине ПО слоя [3]. Можно предположить, что на данном участке происходит формирование ПО фаз $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, при этом ПО фазы сосуществуют с исходным LiNbO_3 . Предположительно, средний показатель преломления n_e на участке III больше показателя преломления исходного LiNbO_3 на 0.01–0.15 из-за формирования ПО фаз.

3. Участок II: отн. $C_{\text{II}}(\text{O}, \text{Nb}) \approx \text{const}$, но отн. $C_{\text{II}}(\text{O}, \text{Nb}) >$ отн. $C_{\text{III}}(\text{O}, \text{Nb})$ и отн. $C_{\text{II}}(\text{Nb}) >$ отн. $C_{\text{II}}(\text{Li})$. Из такого поведения профилей относительных концентраций Nb и Li, следует, что на участке II существенно снизилось соотношение Li/Nb, следовательно, в пределах данного слоя могла сформироваться обеденная по оксиду лития фаза LiNb_3O_8 . Не исключено, что в пределах участка II фаза LiNb_3O_8 сосуществует с LiNbO_3 . К сожалению, у нас нет точных данных о величине ПП LiNb_3O_8 , однако, есть основания полагать, что в связи с формированием фазы LiNb_3O_8 показатель преломления на участке II несколько ниже показателя преломления исходного LiNbO_3 . С другой стороны, отн. $C_{\text{II}}(\text{H}, \text{Li}) \approx \text{const}$, отн. $C_{\text{II}}(\text{H}) >$ отн. $C_{\text{II}}(\text{Li})$ и отн. $C_{\text{II}}(\text{H}) >$ отн. $C_{\text{IV}}(\text{Li})$. То есть наблюдается высокая концентрация водорода на участке II, поэтому можно предположить возможность протекания процесса формирования мелких пор, заполненных водородом.

Формирование пор в приповерхностных слоях оптических материалов при обработке в Н-плазме может происходить путем гомогенного (из-за пересыщения вакансиями); гетерогенного (местах нахождения водорода); параллельного протекания процессов гомогенного и гетерогенного зарождения и роста пор в обрабатываемых материалах. Наиболее вероятно, что ведущая роль в процессах формировании пор в материалах при обработке в Н-плазме принадлежит именно гетерогенному формированию пор, так как известно, что газовые атомы в поре снижают энергетический барьер зарождения ниже энергетического уровня формирования безгазовых пор при их гомогенном зарождении. Влияние газовых атомов на существенное увеличение скорости образования пор заключается в понижении критического радиуса устойчивого зародыша поры ниже уровня зародыша поры без газа [44]. При этом водород в порах кристаллической решетки может находиться как в атомарном, так и в молекулярном виде [45]. Молекулярный водород обладает более низкой подвижностью в структуре материалов по сравнению с вакансиями или межузельными атомами.

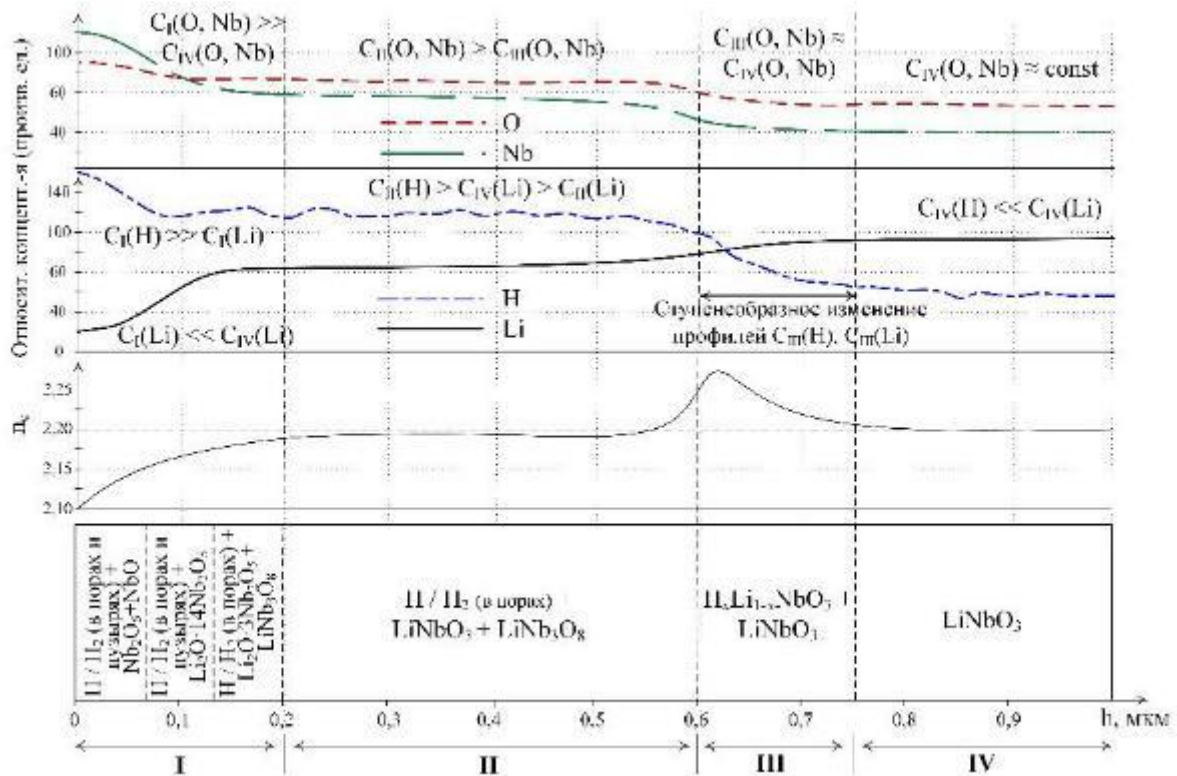


Рис. 23. Возможные изменения структуры и свойств приповерхностных слоев LiNbO_3 после обработки в Н-плазме на примере изменения профилей относительных концентраций Н и Li, Nb и O из [6] с глубиной приповерхностного слоя LiNbO_3 после 2 ч обработки в Н-плазме

4. Участок I: профили отн. $C_1(\text{O}, \text{Nb})$ и отн. $C_1(\text{H}, \text{Li})$ изменяются ступенеобразно. При $h \rightarrow 0$ (при приближении к поверхности материала): отн. $C_1(\text{H}) \gg$ отн. $C_1(\text{Li})$, отн. $C_1(\text{Li}) \ll$ отн. $C_{IV}(\text{Li})$ и отн. $C_1(\text{H}) \gg$ отн. $C_{IV}(\text{H})$; отн. $C_1(\text{O}, \text{Nb}) \gg$ отн. $C_{IV}(\text{O}, \text{Nb})$ и отн. $C_1(\text{Nb}) \gg$ отн. $C_1(\text{Li})$. Есть основания предполагать, что на поверхности образца в ходе обработки в Н-плазме формируются NbO , Nb_2O_5 и/или другие соединения системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ с низким содержанием Li, в том числе $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 14\text{Nb}_2\text{O}_5$ (также подтверждается данными из [6, 10, 11, 15]). Ниобий и его оксиды характеризуются «сверхпроницаемостью» по отношению к водороду (согласно [45]), вследствие чего водород из Н-плазмы может внедряться в приповерхностный слой LiNbO_3 в очень больших количествах.

Мы предполагаем, что участок I частично состоит из «вытокнутого из объема» материала в результате его объемного увеличения при обработке в Н-плазме. Водород в приповерхностном слое, соответствующем участку I, наиболее вероятно находится преимущественно в порах и даже в пузырьках из-за его большой концентрации. При этом изменения комплексного показателя преломления на участке I может иметь сложный характер: действительная часть ПП может быть несколько ниже показателя преломления исходного LiNbO_3 (подтверждается данными из [11]), комплексная часть ПП (коэффициент абсорбции) может быть существенно

выше значения, характерного для исходного материала. Повышение коэффициента абсорбции может происходить вследствие формирования как дефектов в структуре кристалла, так и NbO на поверхности после обработки LiNbO_3 в Н-плазме.

Описанные четыре участка наблюдаются на всех профилях изменения относительных концентраций Н и Li, O и Nb с глубиной, полученных с помощью ВИМС с образцов LiNbO_3 , подвергшихся воздействию Н-плазмы [6, 8]. Изменяются лишь характерные глубины существования данных участков в зависимости от времени и условий обработки в Н-плазме. Для образца LiNbO_3 , обработанного в Н-плазме в течение 2 ч (рис. 23), глубины существования участков I–IV следующие:

- 1) участок IV: $h > 0.75$ мкм;
- 2) участок III: 0.60 мкм $< h < 0.75$ мкм;
- 3) участок II: 0.20 мкм $< h < 0.60$ мкм;
- 4) участок I: $h < 0.20$ мкм.

Предлагаемая нами модель изменений структуры и свойств отличается от ранее опубликованных предложений о механизме протекания процесса взаимодействия LiNbO_3 с компонентами Н-плазмы, тем, что:

– ранее при анализе профилей изменения относительных концентраций элементов с глубиной в [6, 8] наибольшее внимание уделялось ступенеобразному характеру изменения профилей относительных концентраций Н и Li. В этих работах не

было описано, по какой причине профили относительных концентраций O и Nb изменяются с глубиной так же ступенчато. В данной работе предполагается изменение стехиометрии приповерхностного слоя материала и формирование LiNb_3O_8 и других соединения системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ с низким содержанием Li;

– ранее считалось, что протонообменный слой, сформировавшийся в LiNbO_3 после обработки в Н-плазме, характеризуется глубиной от $d = 0$ до нижней границы участка III (т.е. существует в пределах участков I, II и III). В данной работе мы предполагаем, что протонообменный слой существует преимущественно только в пределах участка III;

– опубликованные ранее предложения о механизме процесса взаимодействия LiNbO_3 с компонентами Н-плазмы не способны объяснить выявленные нами экспериментальные факты огромного объемного набухания материала и многослойного строения приповерхностной области после обработки в Н-плазме.

В данных отличиях предлагаемой нами модели заключается новизна подхода к описанию измененной структуры и свойств LiNbO_3 после обработки в Н-плазме.

Максимальная концентрация водорода в протонообменных фазах образцов LiNbO_3 с характерными кристаллическими α -, β - и κ -фазами составляет $1.9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (при условии замены всех атомов Li на протоны в стехиометрическом LiNbO_3) [8] и, согласно фазовой диаграмме, кристаллические протонообменные фазы LiNbO_3 характеризуются довольно узкими областями составов, описываемыми различными концентрациями водорода. Согласно же экспериментальным данным концентрация водорода в приповерхностных слоях образцов после обработки в Н-плазме составляет $(2.0 - 5.0) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [9]. Возможно, такая концентрация водорода превышает пороговую (которая могла бы «раствориться» в приповерхностном слое LiNbO_3 с образованием кристаллических фаз).

В таком случае можно предположить, что за счет изменения химического состава приповерхностного слоя LiNbO_3 при обработке в Н-плазме формируется состав сильно отличный от состава равновесных α -, β - и κ -фаз LiNbO_3 . При условии отсутствия сильной химической движущей силы для осуществления существенного перемещения атомов (например, давления и температуры как при процессе протонного обмена в расплавах кислот), формирование новой кристаллической фазы может быть задержано с одновременным накоплением дефектов по мере обработки в Н-плазме. Можно предположить, что ионы водорода при обработке в Н-плазме в большей степени инициируют формирование точечных дефектов и в меньшей – способствуют образованию кристаллических фаз. **Повышение дефектности приповерхностного слоя** образца соответствует повышению свободной энергии этого слоя. При достижении некоторой

критической концентрации дефектов в ходе обработки в Н-плазме и, соответственно, критического уровня свободной энергии, энергия приповерхностного слоя должна снизиться до более низкого уровня свободной энергии за счет перехода материала в аморфное состояние. В данной работе признаков существенной аморфизации приповерхностного слоя LiNbO_3 не выявлено: не наблюдалось существенного увеличения полуширины характеристических пиков и снижения их интенсивностей в спектрах КРС, ИК-поглощения, на дифракционных кривых. Возможно, что в ходе процесса происходит аморфизация только тонкого приповерхностного слоя, и снимаемый с него сигнал не оказывает существенного влияния на вид спектров.

Выявленное нами огромное объемное увеличение оптических материалов, подвергшихся влиянию компонентов Н-плазмы, наиболее вероятно, и в первую очередь связано с зарождением и ростом пор и, возможно, пузырей. Также незначительный вклад в объемное увеличение материала могут дать: 1) повышение степени разупорядочения структуры (в случае НКС стекол и LiNbO_3) под воздействием Н-плазмы; 2) деформации решетки из-за процесса протонного обмена, а также из-за изменения стехиометрии приповерхностного слоя материала (в случае LiNbO_3), в том числе из-за деформаций и разрушений исходной структуры LiNbO_3 в результате формирования оксидов ниобия и других соединений системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Рассмотрим возможные **причины отсутствия волноводного слоя** в приповерхностной области LiNbO_3 после обработки в Н-плазме. После обработки в Н-плазме, а также при последующих отжигах нами и другими группами не был сформирован модифицированный слой, способный функционировать в качестве планарного оптического волновода для $\lambda = 632.8 \text{ нм}$. Для функционирования модифицированного слоя в качестве оптического волновода его ПП должен быть выше ПП подложки, и толщина слоя с данным ПП должна превышать толщину отсечки. В таблице приведены оценки толщины отсечки волновода с максимальной и минимально возможным увеличением ПП, индуцированным процессом протонного обмена (согласно данным из [24]). Наименьшая толщина отсечки соответствует волноводу с $\Delta n_e = 0.15$ относительно ПП LiNbO_3 и равна 0.23 мкм . Для функционирования оптического волновода с минимальной толщиной 0.23 мкм требуется, чтобы слой имел однородный ПП с минимальным $\Delta n_e = 0.15$ относительно подложки по всей толщине слоя. Мы предполагаем, что повышение ПП модифицированного слоя относительно ПП подложки происходит преимущественно в пределах участка III. Видимо, в пределах данного слоя не выполняются описанные выше волноводные условия для распространения оптического излучения для $\lambda = 632.8 \text{ нм}$.

Объясним также другие представленные нами экспериментальные результаты:

1. В ходе процесса обработки в Н-плазме происходят **рост пор и увеличение объема («распухание») материала**. В данной работе после воздействия Н-плазмы в течение длительного времени на поверхностях НКС-стекла и LiNbO_3 **выявлены признаки блистеринга и флекинга** (отслаивания). Блистеринг и флекинг наиболее вероятно проявляются вследствие газового нагружения большой дозой и наличия в приповерхностных слоях материалов большого количества пор и пузырей.

При этом необходимо обратить внимание на то, что эффекты флекинга после воздействия Н-плазмы проявляются на глубине, превышающей толщину ионно-имплантированного слоя (или длину пробега ионов водорода в материалах), равную ≈ 10 нм: на изображениях с СЭМ (рис. 17) видно, что в результате обработки в Н-плазме на поверхности LiNbO_3 формируется «слоистая» структура толщиной более 100 нм. По всей видимости, поры и пустоты формировались преимущественно не на глубине формирования имплантированного слоя (10 нм), а на глубинах проникновения ионов водорода вглубь подложки вследствие процессов диффузии. Аналогичный эффект ранее наблюдали в [46] при блистеринге стали, облученной импульсами Н-плазмы, где толщина крышки блистера существенно превышала длину свободного пробега ионов.

В структуре материала водород мог находиться в атомарном и молекулярном состояниях и в случае обработки в Н-плазме Х-среза LiNbO_3 мог быть захвачен протяженными дефектами семейства плоскостей $\{110\}$, параллельных поверхности образца. При нагреве или релаксационных процессах при долгой выдержке образцов могло происходить разрастание пор анизотропно и преимущественно в направлениях, параллельных поверхности образцов, при одновременном повышении давления в таких порах, и в результате чего могло происходить наблюдаемое в данной работе расслаивание поверхности образцов, аналогичное блистерингу или флекингу. Возможно, что такое расслаивание происходит не вдоль одной кристаллографической плоскости, а по многим участкам плоскостей. Для выяснения этого требуется исследовать микрошероховатость поверхности с помощью АСМ.

Аналогичные эффекты «расслаивания» приповерхностного слоя в направлениях, параллельных поверхности образцов НКС стекол после обработки в Н-плазме, не наблюдаются в данной работе из-за, предположительно, его аморфного строения. В результате обработки в Н-плазме НКС стекла водород, проникающий в приповерхностный слой, также, как и в случае LiNbO_3 , способствует формированию пор, распуханию материала, но разрастание данных пор происходит в большей степени изотропно, не имеет выделенных направлений из-за отсутствия дальнего порядка в структуре НКС сте-

кол, что, в свою очередь, приводит к формированию небольшого количества участков с признаками блистеринга.

Возможно, аморфной структурой НКС стекла и проникновением компонентов Н-плазмы под маску также и объясняется отсутствие наблюдаемой на СЭМ в BSE контрасте разности плотностей материалов в области ДР. Если данная разница плотности и присутствует, но она выражена в существенно меньшей степени, чем это наблюдается при исследовании ДР на поверхности монокристалла LiNbO_3 в BSE контрасте.

2. Еще одной причиной наблюдаемого нами **многослойного строения приповерхностной области** LiNbO_3 после тейп-тестирования может быть существенное изменение соотношения Li/Nb в результате обработки в Н-плазме. В пределах участка I могут формироваться различного состава и строения соединения системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ с низким содержанием Li . Данные соединения системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ могут формировать слои, параллельные плоскости образца. Глубина залегания таких слоев и их толщина, предположительно, определяются степенью изменения соотношения Li/Nb по глубине и зависят от условий обработки в Н-плазме. На границах различных слоев системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ могут концентрироваться точечные дефекты, наблюдаться деформации кристаллической решетки, напряжения. Наблюдаемое в данной работе расслоение LiNbO_3 после тейп-тестирования может происходить из-за высоких напряжений между слоями различного состава и строения системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ с низким содержанием Li .

Согласно экспериментальным данным из [6, 11, 15, 16], на поверхности LiNbO_3 , после обработки в Н-плазме формируются соединения NbO и Nb_2O_5 . **Снижение оптического пропускания** LiNbO_3 после обработки в Н-плазме также частично может быть связано с формированием NbO в приповерхностном слое.

Плотность оксидов ниобия и других соединений системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ с низким содержанием Li больше плотности LiNbO_3 . Однако при исследованиях образцов LiNbO_3 с помощью BSE детектора СЭМ нами было выявлено снижение плотности приповерхностных слоев после обработки в Н-плазме. Данный экспериментальный факт может быть объяснен тем, что приповерхностные слои оксидов ниобия и других соединений системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ могут иметь «рыхлую» структуру, сформированную в результате перестройки структуры исходного LiNbO_3 под влиянием компонентов Н-плазмы, а так же высокой степени насыщения водородом.

3. В данной работе мы предполагаем, что в приповерхностной области LiNbO_3 в ходе обработки в Н-плазме могут формироваться протонообменные фазы $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, соединения системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ с низким содержанием Li . Однако при исследовании

довании приповерхностного слоя LiNbO_3 после обработки в Н-плазме не наблюдается признаков изменения структуры (изменения параметра решетки), возникновения кристаллических фаз (не выявлены существенные изменения формы, положения и интенсивности пиков рентгеновских кривых $\theta/2\theta$). Это может быть связано с тем, что глубина проникновения излучения с длиной волны $\lambda = 1.62075 \text{ \AA}$ в LiNbO_3 составляет ~ 10 мкм. То есть при рентгенографических исследованиях мы получаем «данные» о структуре слоя толщиной около 10 мкм. Описываемые в работе области существования протонообменных фаз $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, соединений системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ с низким содержанием Li имеют малую толщину 0.1–0.2 мкм. Мы предполагаем, что «данные» о структуре и строении описываемых слоев «размываются», имеют малую интенсивность на фоне «сигнала» подложки, снимаемого со слоя толщиной 10 мкм.

7. Заключение

Обработка в Н-плазме оказывает комплексное влияние на структуру и свойства приповерхностных слоев оптических материалов. Из-за большого потока ионов и атомов водорода в ходе обработки, в приповерхностной области материала формируется тонкий (до 1 мкм) слой с концентрацией водорода, наиболее вероятно превышающей критическую, способную раствориться в материале. Из-за высокой концентрации в приповерхностных слоях оптических материалов, водород формирует поры и пузыри, в которых он может находиться как в атомарном и молекулярном виде.

Вследствие формирования пор и пузырей наблюдается огромное объемное «распухание» (более 10 %) приповерхностных слоев оптических материалов после их обработки в Н-плазме в течение длительного времени (120–150 мин). В результате роста пор и пузырей на поверхности оптических материалов происходят блистеринг, флекинг.

Структура и свойства LiNbO_3 при обработке в Н-плазме изменяются комплексным образом: помимо внедрения водорода в огромной концентрации, также происходит изменение стехиометрии приповерхностных слоев. Предположительно параллельно плоскости образца формируются соединения системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ с низким содержанием Li. Возможно, напряжения и деформации кристаллической решетки на границах этих слоев являются причинами того, что водород мог быть захвачен протяженными дефектами, параллельными поверхности образца. При нагреве или релаксационных процессах при долгой выдержке образцов могло происходить разрастание пор анизотропно и преимущественно в направлениях, параллельных поверхности образца, при одновременном повышении давления в таких порах, и в результате чего могло происходить наблюдаемое в данной работе

расслаивание приповерхностных слоев материала, аналогичное блистерингу или флекингу.

Метод обработки оптических материалов в Н-плазме, как показано в данной работе, может быть применен для модификации поверхности по заранее созданной маске для создания дифракционных решеток или других интегрально-оптических элементов.

8. Благодарности

Авторы выражают благодарность факультету физики и астрономии Университета Луисвилля (США), Пермскому государственному национальному исследовательскому университету (ПГНИУ), Публичному акционерному обществу «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» (ПАО «ПНППК») и лично профессору Сергию Б. Мендесу (Sergio B. Mendes); профессору Гамини Суманасекера (Gamini Sumanasekera); доценту кафедры физической химии, к. х. н. И. В. Петухову; начальнику лаборатории ПАО «ПНППК» А. М. Минкину за оказанную помощь при проведении данного исследования.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Пермского края (С-26/004.02), а также в рамках Программы государственной поддержки компаний-лидеров, разрабатывающих и обеспечивающих внедрение продуктов, сервисов и платформенных решений преимущественно на основе технологий и решений для цифровой трансформации приоритетных отраслей экономики в ходе реализации проекта «Разработка и создание технологии и производства миниатюрного резонансного оптического гироскопа широкого назначения» (Договор № 2/549/2020 от 23.07.2020 г).

Список литературы

1. Немилев С. В. Оптическое материаловедение. Оптические стекла. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2011. 175 с.
2. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // Journal of Physics E: Scientific Instruments. 1983. Vol. 16. № 12. P. 1214–1222. DOI: 10.1088/0022-3735/16/12/023
3. Cabrera J. M., Olivares J., et al. Hydrogen in lithium niobate // Advances in Physics. 1996. Vol. 45. № 5. P. 349–392. DOI: 10.1080/00018739600101517
4. Ren Z., Heard P. J., et al. Etching characteristics of LiNbO_3 in reactive ion etching and inductively coupled plasma // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103, 034109. DOI: 10.1063/1.2838180
5. Gerhard C., Tasche D., et al. Near-surface modification of optical properties of fused silica by low-temperature hydrogenous atmospheric pressure plasma // Optical Letters. 2012. Vol. 37. № 4. P. 566–568. DOI: 10.1364/OL.37.000566

6. Ren Z., Heard P. J., et al. Fabrication and characterizations of proton-exchanged LiNbO₃ waveguides fabricated by inductively coupled plasma technique // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 88, 142905. DOI: 10.1063/1.2191704
7. Ren Z., Heard P. J., Yu S. Novel fabrication technique of proton exchanged waveguide based on LiNbO₃ using inductively coupled plasma / European Conference on Lasers and Electro-Optics and the International Quantum Electronics Conference – Munich, 2007 // Optical Society of America. 2007, CE_1.
8. Ren Z., Heard P. J., Yu S. Proton exchange and diffusion in LiNbO₃ using inductance coupled high density plasma // Journal of Vacuum Science and Technology B. 2007. Vol. 25. № 4. P. 1161–1165. DOI: 10.1116/1.2746052
9. Budnar M., Zorko B., et al. ERDA study of H⁺ incorporated into lithium niobate optical layers // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2000. Vol. 161–163. P. 568–572. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00996-9
10. Turcicova H., Arend H., Jarolimek O. A low-resistance layer on LiNbO₃ produced in hydrogen RF discharge // Solid State Communications. 1995. Vol. 93. № 12. P. 979–981. DOI: 10.1016/0038-1098(94)00918-X
11. Turcicova H., Perina V., et al. Plasma processing of LiNbO₃ in a hydrogen/oxygen radio-frequency discharge // Journal of Physics D: Applied Physics. 1998. Vol. 31. P. 1052–1059. DOI: 10.1088/0022-3727/31/9/004
12. Turcicova H., Pracharova J., et al. Sheet resistance of LiNbO₃ wafers processed in radio-frequency plasma of hydrogen / 19 th Symp. on Plasma Physics and Technology – Prague, 2000 // Czechoslovak Journal of Physics. 2000. Vol. 5(S3). P. 461–465. DOI: 10.1007/BF03165930
13. Turcicova H., Preucil S., et al. Li depth anomaly after radio-frequency hydrogen plasma processing of single crystal LiNbO₃ // Ferroelectrics. 2000. Vol. 239. P. 313–320. DOI: 10.1080/00150190008213337
14. Turcicova H., Vacik J., et al. LiNbO₃ exposed to radio-frequency plasma // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1998. Vol. 141. P. 494–497. DOI: 10.1016/S0168-583X(98)00195-5
15. Turcicova H., Zemek J., et al. Surface analysis of LiNbO₃ single crystals modified by radio-frequency hydrogen plasma // Surface and Interface Analysis. 2000. Vol. 29. P. 260–264. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(200004)29:4<260::AID-SIA737>3.0.CO;2-O
16. Turcicova H., Zemek J., et al. Single-crystal LiNbO₃ surfaces processed in low-temperature hydrogen plasma: XPS, REELS and AFM study // Surface and Interface Analysis. 2002. Vol. 34. P. 468–471. DOI: 10.1002/sia.1340
17. Hayes C. M., Pereira M. B., et al. Sub-micron integrated grating couplers for single-mode planar optical waveguides / 17th Biennial University/Government/Industry Micro/Nano Symposium. Louisville, 2008. P. 227–232. DOI: 10.1109/UGIM.2008.67
18. Салгаева У. О., Волынец А. Б. Модификация структуры и свойств оптических материалов в водородной плазме. Особенности изменения оптического поглощения // Фотон-экспресс. 2019. № 6 (158). С. 312–313. DOI: 10.24411/2308-6920-2019-16163
19. Tuschel D. Selecting an excitation wavelength for raman spectroscopy // Spectroscopy. 2016. Vol. 31. № 3. P. 14–23.
20. James R. W. The optical principles of the diffraction of X-rays. London, Great Britain: Bell, 1948. 624 p.
21. Шевцов Д. И. Структурные и оптические свойства метастабильных фаз в протонообменных волноводных слоях на монокристалле ниобата лития: дис. на соиск. учён. степ. к.ф.-м.н. Пермь: изд-во Пермского ун-та, 2005. 167 с.
22. Onodera H., Awai I., Ikenoue J. Refractive index measurement of bulk materials prism coupling method // Applied Optics. 1983. Vol. 22. P. 1194–1198. DOI: 10.1364/AO.22.001194
23. Ulrich R., Torge R. Measurement of thin film parameters with a prism coupler // Applied Optics. 1973. Vol. 12. № 12. P. 2901–2908. DOI: 10.1364/AO.12.002901
24. Коркишко Ю. Н., Федоров В. А. Зависимости показателей преломления от концентрации протонов в H:LiNbO₃ волноводах // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. № 3. С. 47–57.
25. Grating Tutorial [Электронный ресурс]. URL: <https://www.thorlabs.com/tutorials.cfm?tabID=0CA9A8BD-2332-48F8-B01A-7F8BF0C03D4E> (дата обращения: 15.05.2020)
26. Palmer C. Diffraction grating handbook. New York, USA: Thermo RGL, 2002. 204 p.
27. Howell P. G. T., Davy K. M. W., Boyde A. Mean atomic number and backscattered electron coefficient calculations for some materials with low mean atomic number // Scanning. 1998. Vol. 20. P. 35–40. DOI: 10.1002/sca.1998.4950200105
28. Мисюра И. Н., Кононенко С. И. и др. Люминесценция кварцевого стекла, индуцированная рентгеновским излучением // Журнал физики и инженерии поверхности. 2016. Т. 1. № 3. С. 282–288.
29. Barannik E., Kalantaryan O. Time dependence of silica optical properties during the implantation of fast hydrogen ions: theory // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2015. Vol. 362. P. 182–186. DOI: 10.1016/j.nimb.2015.09.080
30. Davis K. M., Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. Vol. 201. P. 177–198. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00631-1

31. *Davis K. M., Tomozawa M.* Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995. Vol. 185. P. 203–220. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00015-1
32. *Amma S., Kim S., Pantano C.* Analysis of water and hydroxyl species in soda-lime glass surfaces using attenuated total reflection (ATR)-IR Spectroscopy // *Journal of the America Ceramic Society*. 2016. Vol. 99. № 1. P. 128–134. DOI: 10.1111/jace.13856
33. *Казьмина О. В.* Химическая технология стекла и ситаллов. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2011. 170 с.
34. *Ridah A., Bourson P., et al.* The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO₃ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997. Vol. 9. № 44. P. 9687–9693. DOI: 10.1088/0953-8984/9/44/022
35. *Шевцов Д. И., Азанова И. С. и др.* Метастабильные фазы в протонообменных волноводах на X-срезе ниобата лития // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. № 6. С. 996–1000.
36. *Salgaeva U. O., Volyncev A. B., Mendes S. B.* Surface modification of optical materials with hydrogen plasma for fabrication of Bragg gratings // *Applied Optics*. 2016. Vol. 55. № 3. P. 485–490. DOI: 10.1364/AO.55.000485
37. *Azanova I. S., Shevtsov D. I., et al.* Chemical etching technique for investigations of a structure of annealed and unannealed proton exchange channel LiNbO₃ waveguides // *Ferroelectrics*. 2008. Vol. 374. № 1. P. 110–121. DOI: 10.1080/00150190802427234
38. *Bachiri A., Bennani F., Bousselamti M.* Dielectric and electrical properties of LiNbO₃ ceramics // *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2016. Vol. 4. № 1. P. 46–54. DOI: 10.1016/j.jascer.2015.11.006
39. *Fan Y., Li H., Zhao L.* Investigation on structure and photorefractive properties of Mg:Ce:Cu:LiNbO₃ crystals with various [Li/Nb] ratios // *Optical Materials*. 2007. Vol. 30. P. 492–496. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.12.015
40. *Nazarov A. N., Lysenko V. S., Nazarova T. M.* Hydrogen plasma treatment of silicon thin-film structures and nanostructured layers // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2008. Vol. 11. № 2. P. 101–123. DOI: 10.1088/1468-6996/13/4/045004
41. *Eren B., Marot L., et al.* Hydrogen-induced buckling of gold films // *Journal of Applied Physics D: Applied Physics*. 2014. Vol. 47. № 2, 025302. DOI: 10.1088/0022-3727/47/2/025302
42. *Giri P. K., Biswas A., Mandal M. K.* The relaxation time of OH bond for hydrogen impurity in LiNbO₃ [Электронный ресурс] // arXiv: 1810.01959. *Materials Science*. 2018. n. p. URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1810/1810.01959.pdf> (дата обращения 03.11.2020)
43. *Casey Jr. H. C., ChangoHo C., et al.* Analysis of hydrogen diffusion from protonexchanged layers in LiNbO₃ // *Applied Physics Letters*. 1993. Vol. 63. P. 718–720. DOI: 10.1063/1.109938
44. *Was G. S.* Fundamentals of radiation materials science. Metals and alloys. Berlin, Germany: Springer, 2007. 827 p. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0
45. *Спицын А. В.* Проникновение водорода из плазмы через поликристаллические материалы и графит: дис. на соиск. учён. степ. к.ф.-м.н. М.: Российский научный центр «Курчатовский институт». 2007. 153 с.
46. *Жолнин А. Г., Залужный А. Г. и др.* О механизме блистеринга под воздействием водородной плазмы // *Атомная энергия*. 1986. Т. 60. С. 408–409.

References

1. *Nemilov S.V.* Opticheskoe materialovedenie. Opticheskie stekla (Optical materials science. Optical glasses). St. Petersburg: ITMO University, 2011. 175 p. (In Russian).
2. *Swanepoel R.* Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1983, vol. 16, no. 12, pp. 1214-1222. DOI: 10.1088/0022-3735/16/12/023
3. *Cabrera J. M., Olivares J., et al.* Hydrogen in lithium niobate. *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, no. 5, pp. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517
4. *Ren Z., Heard P. J., et al.* Etching characteristics of LiNbO₃ in reactive ion etching and inductively coupled plasma. *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 103, p. 034109. DOI: 10.1063/1.2838180
5. *Gerhard C., Tasche D., et al.* Near-surface modification of optical properties of fused silica by low-temperature hydrogenous atmospheric pressure plasma. *Optical Letters*, 2012, vol. 37, no. 4, pp. 566-568. DOI: 10.1364/OL.37.000566
6. *Ren Z., Heard P. J., et al.* Fabrication and characterizations of proton-exchanged LiNbO₃ waveguides fabricated by inductively coupled plasma technique. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 88, p. 142905. DOI: 10.1063/1.2191704
7. *Ren Z., Heard P. J., Yu S.* Novel fabrication technique of Proton exchanged Waveguide Based on LiNbO₃ Using Inductively Coupled Plasma. Proc. of European Conference on Lasers and Electro-Optics and the International Quantum Electronics Conference – 2007. Munich: Optical Society of America, 2007, P. CE_1.
8. *Ren Z., Heard P. J., Yu S.* Proton exchange and diffusion in LiNbO₃ using inductance coupled high density plasma. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2007, vol. 25, no. 4, pp. 1161-1165. DOI: 10.1116/1.2746052
9. *Budnar M., Zorko B., et al.* ERDA study of H⁺ incorporated into lithium niobate optical layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2000, vol. 161–163, pp. 568-572. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00996-9

10. *Turcicova H., Arend H., Jarolimek O.* A low-resistance layer on LiNbO₃ produced in hydrogen RF discharge. *Solid State Communications*, 1995, vol. 93, no. 12, pp. 979-981. DOI: 10.1016/0038-1098(94)00918-X
11. *Turcicova H., Perina V., et al.* Plasma processing of LiNbO₃ in a hydrogen/oxygen radio-frequency discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1998, vol. 31, pp. 1052-1059. DOI: 10.1088/0022-3727/31/9/004
12. *Turcicova H., Pracharova J., et al.* Sheet Resistance of LiNbO₃ Wafers Processed in Radio-Frequency Plasma of Hydrogen. *Proc. of 19 th Symp. on Plasma Physics and Technology – 2000*. Prague: Czechoslovak Journal of Physics, 2000, vol. 5(S3), pp. 461-465. DOI: 10.1007/BF03165930
13. *Turcicova H., Preucil S., et al.* Li Depth Anomaly after Radio-Frequency Hydrogen Plasma Processing of Single Crystal LiNbO₃. *Ferroelectrics*, 2000, vol. 239, pp. 313-320. DOI: 10.1080/00150190008213337
14. *Turcicova H., Vacik J., et al.* LiNbO₃ exposed to radio-frequency plasma. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1998, vol. 141, pp. 494-497. DOI: 10.1016/S0168-583X(98)00195-5
15. *Turcicova H., Zemek J., et al.* Surface analysis of LiNbO₃ single crystals modified by radio-frequency hydrogen plasma. *Surface and Interface Analysis*, 2000, vol. 29, pp. 260-264. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(200004)29:4<260::AID-SIA737>3.0.CO;2-O
16. *Turcicova H., Zemek J., et al.* Single-crystal LiNbO₃ surfaces processed in low-temperature hydrogen plasma: XPS, REELS and AFM study. *Surface and Interface Analysis*, 2002, vol. 34, pp. 468-471. DOI: 10.1002/sia.1340
17. *Hayes C. M., Pereira M. B., et al.* Sub-micron integrated grating couplers for single-mode planar optical waveguides. *Proc. of 17th Biennial University/Government/Industry Micro/Nano Symposium – 2008*. Louisville, 2008, pp. 227-232. DOI: 10.1109/UGIM.2008.67
18. *Salgaeva U. O., Volyntsev A. B.* Modification of the structure and properties of optical materials in hydrogen plasma. Features of change of the optical absorption. *Photon-express*, 2019, no. 6 (158), pp. 312-313 (In Russian). DOI: 10.24411/2308-6920-2019-16163
19. *Tuschel D.* Selecting an excitation wavelength for Raman spectroscopy. *Spectroscopy*, 2016, vol. 31, no. 3, pp. 14-23.
20. *James R. W.* The optical principles of the Diffraction of X-rays. London, Great Britain: Bell, 1948. 624 p.
21. *Shevtsov D. I.* Strukturnye i opticheskie svoistva metastabil'nykh faz v protonoobmennykh volnovodnykh sloiakh na monokristalle niobata litiia (Structural and optical properties of metastable phases in proton-exchange waveguide layers on a lithium niobate single crystal). PhD Thesis, Perm: Perm State University, 2005, 167 p (In Russian).
22. *Onodera H., Awai I., Ikenoue J.* Refractive index measurement of bulk materials prism coupling method. *Applied Optics*, 1983, vol. 22, pp. 1194-1198. DOI: 10.1364/AO.22.001194
23. *Ulrich R., Torge R.* Measurement of thin film parameters with a prism coupler. *Applied Optics*, 1973, vol. 12, no. 12, pp. 2901-2908. DOI: 10.1364/AO.12.002901
24. *Korkishko Yu. N., Fedorov V. A.* Relationship between refractive indices and hydrogen concentration in proton exchanged LiNbO₃ waveguides. *Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 82, no. 3, pp. 1010-1017. DOI: 10.1063/1.365864
25. Grating Tutorial. URL: <https://www.thorlabs.com/tutorials.cfm?tabID=0CA9A8BD-2332-48F8-B01A-7F8BF0C03D4E>
26. *Palmer C.* Diffraction grating handbook. New York, USA: Thermo RGL, 2002. 204 p.
27. *Howell P. G. T., Davy K. M. W., Boyde A.* Mean atomic number and backscattered electron coefficient calculations for some materials with low mean atomic number. *Scanning*, 1998, vol. 20, pp. 35-40. DOI: 10.1002/sca.1998.4950200105
28. *Mysiura I., Kalantaryan O., et al.* Luminescence of quartz glass induced by X-rays. *Journal of Surface Physics and Engineering*, 2016, vol. 1, no. 3, pp. 282-288
29. *Barannik E., Kalantaryan O.* Time dependence of silica optical properties during the implantation of fast hydrogen ions: Theory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2015, vol. 362, pp. 182-186. DOI: 10.1016/j.nimb.2015.09.080
30. *Davis K. M., Tomozawa M.* An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 201, pp. 177-198. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00631-1
31. *Davis K. M., Tomozawa M.* Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, vol. 185, pp. 203-220. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00015-1
32. *Amma S., Kim S., Pantano C.* analysis of water and hydroxyl species in soda-lime glass surfaces using attenuated total reflection (ATR)-IR spectroscopy. *Journal of the America Ceramic Society*, 2016, vol. 99, no. 1, pp. 128-134. DOI: 10.1111/jace.13856
33. *Kaz'mina O. V.* Khimicheskaiia tekhnologiia stekla i sitallov (Chemical technology of glass and sitalls). Tomsk, Russia: Tomsk Polytechnic University, 2011. 170 p. (In Russian).
34. *Ridah A., Bourson P., et al.* The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, vol. 9, no. 44, pp. 9687-9693. DOI: 10.1088/0953-8984/9/44/022
35. *Shevtsov D. I., Azanova I. S., et al.* Metastable phases in proton-exchanged waveguides on an X-cut of lithium niobate. *Physics of Solid State*, 2006, vol. 48, pp. 1059-1063.

36. Salgaeva U. O., Volynceva A. B., Mendes S. B. Surface modification of optical materials with hydrogen plasma for fabrication of Bragg gratings. *Applied Optics*, 2016, vol. 55, no. 3, pp. 485-490. DOI: 10.1364/AO.55.000485
37. Azanova I. S., Shevtsov D. I., et al. Chemical etching technique for investigations of a structure of annealed and unannealed proton exchange channel LiNbO₃ waveguides. *Ferroelectrics*, 2008, vol. 374, no. 1, pp. 110–121. DOI: 10.1080/00150190802427234
38. Bachiri A., Bennani F., Bousselamti M. Dielectric and electrical properties of LiNbO₃ ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 46-54. DOI: 10.1016/j.jascer.2015.11.006
39. Fan Y., Li H., Zhao L. Investigation on structure and photorefractive properties of Mg:Ce:Cu:LiNbO₃ crystals with various [Li/Nb] ratios. *Optical Materials*, 2007, vol. 30, pp. 492-496. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.12.015
40. Nazarov A. N., Lysenko V. S., Nazarova T. M. Hydrogen plasma treatment of silicon thin-film structures and nanostructured layers. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2008, vol. 11, no. 2, pp. 101-123. DOI: 10.1088/1468-6996/13/4/045004
41. Eren B., Marot L., et al. Hydrogen-induced buckling of gold films. *Journal of Applied Physics D: Applied Physics*, 2014, vol. 47, no. 2, pp. 025302-025302-7. DOI: 10.1088/0022-3727/47/2/025302
42. Giri P. K., Biswas A., Mandal M. K. The relaxation time of OH bond for hydrogen impurity in LiNbO₃. arXiv: 1810.01959, *Materials Science*, 2018, n. p., URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1810/1810.01959.pdf>
43. Casey Jr. H. C., ChangoHo C., et al. Analysis of hydrogen diffusion from protonexchanged layers in LiNbO₃. *Applied Physics Letters*, 1993, vol. 63, pp. 718-720. DOI: 10.1063/1.109938
44. Was G. S. *Fundamentals of Radiation Materials Science. Metals and Alloys*. Berlin, Germany: Springer, 2007. 827 p. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0
45. Spitsyn A.V. Pronikновение vodoroda iz plazmy cherez po-likristallicheskie materialy i grafit (Penetration of hydrogen from plasma through polycrystalline materials and graphite). PhD Thesis, Moscow: National Research Center “Kurchatov Institute”, 2007, 153 p (In Russian).
46. Zholnin A. G., Zaluzhnyi A. G., et al. Composition of the gas in the blisters which develop when a hydrogen or deuterium plasma acts upon austenitic steels. *Soviet Atomic energy*, 1986, vol. 60, pp. 428-430.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Салгаева У. О., Волинцев А. Б., Мушинский С. С. Структура и физико-химические свойства приповерхностных слоев оптических материалов, модифицированных путем обработки в водородной плазме // Вестник Пермского университета. Физика. 2021. № 1. С. 12–39. doi: 10.17072/1994-3598-2021-1-12-39

Please cite this article in English as:

Salgaeva U. O., Volynceva A. B., Mushinsky S. S. Structure, physical and chemical properties of near-surface layers of optical materials modified by treatment in hydrogen plasma. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2021, no. 1, pp. 12–39. doi: 10.17072/1994-3598-2021-1-12-39

Сведения об авторах

1. Ульяна Олеговна Салгаева, заместитель директора по общим вопросам, ООО «МИП «Пермские нанотехнологии», ул. Букирева, 15, Пермь, 614990
2. Анатолий Борисович Волинцев, д-р. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой Нанотехнологий и микросистемной техники, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990
3. Сергей Сергеевич Мушинский, начальник отдела, ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» ул. 25 Октября, 106, Пермь, 614990

Author information

1. Uliana O. Salgaeva, Deputy Director for general issues, «Perm Nanotechnologies» LLC, Bukireva St. 15, 614990, Perm, Russia
2. Anatolii B. Volynceva, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of Department of Nanotechnologies and Microsystems, Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm, Russia
3. Sergei S. Mushinsky, Head of Department, PJSC “Perm Scientific-Industrial Instrument Making Company”, 25th October St. 106, 614990, Perm, Russia