

06;07

©1994 г.

ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОТОНОВ В $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ СВЕТОВОДАХ

Ю.Н.Коркишко, В.А.Федоров

Экспериментально определены зависимости параметров кристаллической решетки ненапряженного твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ от показателя преломления необыкновенного луча. Установлено, что две фазы α' - и β' - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ могут существовать в монокристаллических протонообменных слоях. Их сосуществование возможно только в виде последовательных слоев. На основании полученных экспериментальных данных построены зависимости параметров решетки и показателя преломления необыкновенного луча ненапряженного твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ от концентрации протонов в $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ световодах.

Введение

Протонный обмен [1] уже зарекомендовал себя как простой и эффективный метод изготовления ряда интегрально-оптических элементов в кристаллах ниобата лития, таких как планарные линзы [2,3], поляризаторы [4], волноводные лазеры [5], элементы генерации второй гармоники [6,7], модуляторы [8], дефлекторы [9], интерферометры [10] и ряд других. Протонный обмен позволяет формировать также и каналные акустические волноводы [11]. Ценными свойствами протонообменных световодов являются высокое приращение показателя преломления (III) необыкновенного луча (e -луча) и низкая фоторефрактивная чувствительность.

Несмотря на большое число публикаций, остаются невыясненными вопросы о структуре и составе $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ световодов. Весьма противоречивы данные о зависимости приращения показателя преломления e -луча от концентрации протонов. Большинство исследователей для оценки состава протонообменных структур используют данные работ [12,13], в которых состав порошков ниобата лития, подвергавшихся протонному обмену, определялся в зависимости от условий их формирования. Однако концентрации протонов, полученные для порошков и

монокристаллов, обработанных при одинаковых условиях, могут значительно различаться. Действительно, наши исследования ионообменных равновесий $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ в ZnSe показали, что состав твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ в монокристаллах и порошках, полученных в одинаковых условиях, значительно различаются [14-16]. В работе [14] мы предложили модель, учитывающую влияние возникающих упругих напряжений и дислокаций несоответствия на ионообменное равновесие и позволяющую объяснить этот экспериментальный факт.

Значительные напряжения в $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ световодах также могут приводить к различию равновесных концентраций протонов в волноводах и в соответствующих порошках, а структура монокристаллических протонообменных слоев также может отличаться от равновесной, соответствующей фазовой диаграмме $\text{HNbO}_3\text{-LiNbO}_3$ [12,13].

В данной работе предлагается метод построения зависимостей преломления показателя преломления e -луча Δn_e от параметров решетки a и c ненапряженного твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, соответствующего составу световодного слоя, а также зависимостей Δn_e , a и c от концентрации протонов в структурах.

Изготовление образцов и методы их исследования

В экспериментах использовались пластины X -, Y - и Z -срезов LiNbO_3 . В качестве источников протонного обмена применялись различные расплавы и растворы: раствор LiCl и KHSO_4 в глицерине [17,18] $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [19], KHSO_4 [20], чистая бензойная кислота [1] и с добавками бензоата лития [2], стеариновая кислота [22], расплав смеси $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-KHSO}_4$ [23]. Широкий диапазон кислотности расплавов и растворов в сочетании с послеобменным отжигом при $T = 400^\circ\text{C}$ позволил формировать световоды с различными Δn_e из диапазона 0.01-0.15.

Профили показателей преломления по глубине определялись по спектрам эффективных показателей преломления волноводных мод на длине волны $\lambda = 633$ нм, используя алгоритм [24].

Тензор деформаций в $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ структурах определялся путем анализа кривых качания от различных плоскостей. Для этого использовался оригинальный метод, изложенный в нашей работе [25]. Кривые записывались на двухкристальном дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{Cu } K_{\alpha 1}$, монохроматор $\text{Si} (333)$).

Метод анализа деформированного состояния в поверхностных слоях. В общем случае задача определения деформированного состояния сводится к определению всех компонент тензоров деформации и вращения (тензора дисторсии).

В работе [25] мы предложили и подробно изложили основы нового метода определения всех шести компонент тензора деформаций и трех (в общем случае) компонент тензора вращения в тонких поверхностных слоях на основе данных двухкристальной дифрактометрии. Здесь мы воспроизведем лишь основные соотношения.

Двухкристальная рентгеновская дифрактометрия позволяет измерить для каждой отражающей плоскости нарушенного кристалла две

прямо связанные с общим полем деформации физические величины. Угловое расстояние $\Delta\varphi$ между рентгенодифракционными максимумами (пиками) на кривых качения от двухслойной системы пленка-подложка имеет две составляющие: разность брэгговских углов $\Delta\theta$, вызванную различием межплоскостных расстояний Δd для соответствующих плоскостей слоя и подложки, и разность углов наклона $\Delta\varphi$ отражающих плоскостей слоя и подложки к поверхности кристалла. Вклады от разориентации и изменения межплоскостных расстояний в слое можно разделить по методу, предложенному в работах [26,27], путем съемки для каждой плоскости двух асимметричных отражений в геометриях $\psi^+ = \theta + \varphi$ и $\psi^- = \theta - \varphi$, где θ — угол Брэгга и φ — угол наклона отражающей плоскости к поверхности в недеформированном кристалле (подложке)

$$\Delta\theta = (\Delta\varphi^+ + \Delta\varphi^-)/2 \quad \text{и} \quad \Delta\varphi = (\Delta\varphi^+ - \Delta\varphi^-)/2. \quad (1)$$

Для полного описания деформированного состояния в поверхностных структурах необходимо получить соотношения между экспериментальными данными ($\Delta\theta$ и $\Delta\varphi$) (1) и общим полем деформации.

Деформированное состояние кристалла полностью определяется заданием во всем объеме кристалла векторного поля смещения $u(\tau)$ или тензора дисторсии с компонентами $u_{ij} = \partial u_i / \partial x_j$ [28]. Как и любой вещественный тензор второго ранга, тензор дисторсии можно представить в виде суммы двух тензоров: симметричного тензора (малых деформаций) ε_{ij} ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) и антисимметричного тензора (малых вращений) w_{ij} ($w_{ij} = -w_{ji}$, $w_{ii} = 0$) [29]

$$u_{ij} = \varepsilon_{ij} + w_{ij} \quad (2)$$

и

$$\varepsilon_{ij} = (u_{ij} + u_{ji})/2, \quad w_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/2. \quad (3)$$

Тензоры u_{ij} , ε_{ij} и w_{ij} записываются в кристаллофизической декартовой системе координат. Эта система для тригональной сингонии нитрата лития выбирается следующим стандартным способом [30]. Ось 3 (z) параллельна оптической оси C . Ось 1 (x) совпадает с произвольной кристаллографической осью, лежащей в плоскости перпендикулярной оптической оси. После этого выбирается ось 2 (y) так, чтобы базис образовывал правую тройку. Для определения полярности оптической оси используются два метода. Селективное травление в смеси $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:2) позволяет отличить поверхности y^+ от y^- , а также z^+ от z^- [31,32]. Это возможно, так как скорость травления z^- существенно выше, чем z^+ . Аналогично y^- травится существенно быстрее, чем y^+ , однако скорости травления поверхностей x^+ и x^- практически одинаковы. Второй метод основан на различной отражающей способности рентгеновских лучей плоскостями (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ [33], например отношение интенсивностей отражения $I_{hkl}/I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = 1.25$ для $\{006\}$ и 0.87 для $\{00.12\}$. Таким образом может быть легко определена полярность оптической оси [33,34].

Соотношения между $\Delta\theta$, ε_{ji} и w_{ij} , выведенные в [25] для общего случая триклинного кристалла, существенно упрощаются для тригональной системы ниобата лития

$$-\frac{\Delta\theta \operatorname{ctg} \theta}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} \varepsilon_{11} + \frac{(h+2k)^2}{3 \cdot a^2} \varepsilon_{22} + \frac{l^2}{c^2} \varepsilon_{33} + 2 \frac{h \cdot (h+2k)}{\sqrt{3} \cdot a^2} \varepsilon_{12} + 2 \frac{h \cdot l}{ac} \varepsilon_{13} + 2 \frac{(h+2k) \cdot l}{\sqrt{3} \cdot ac} \varepsilon_{23}, \quad (4)$$

где $1/d^2 = 4(h^2 + k^2 + h \cdot k)/3a^2 + l^2/c^2$; h, k, l — индексы Миллера анализируемой плоскости; a и c — параметры решетки LiNbO_3 .

В общем случае соотношения между $\Delta\varphi$, ε_{ij} и w_{ij} весьма сложны [25]. Однако исследования H:LiNbO_3 световодов на всех срезах показали, что положение РД максимумов на кривых качания от плоскостей, параллельных поверхности пластины не зависит от направления съемки. Это однозначно указывает на отсутствие кристаллографической разориентации в плоскости пластины протонообменного слоя относительно подложки. В этом случае соотношения всушественно упрощаются [25]

$$\Delta\varphi \operatorname{tg} \varphi = \Delta\theta \operatorname{ctg} \theta + \Delta\theta' \operatorname{ctg} \theta' + \frac{2}{v} \left(\frac{h \cdot h'}{a^2} \varepsilon_{11} + \frac{(h+2k)(h'+2k')}{3 \cdot a^2} \varepsilon_{22} + \frac{l \cdot l'}{c^2} \varepsilon_{33} + \frac{h'(h+2k) + h \cdot (h'+2k')}{\sqrt{3} \cdot a^2} \varepsilon_{12} + \frac{h'l + h \cdot l'}{ac} \varepsilon_{13} + \frac{l \cdot (h'+2k) + l'(h+2k)}{\sqrt{3} \cdot ac} \varepsilon_{23} \right), \quad (5)$$

где $v = 4(h \cdot h' + k \cdot k' + \{h \cdot k' + k \cdot h'\}/2)/3a^2 + l \cdot l'/c^2$; h', k', l' — индексы Миллера плоскости, параллельной поверхности пластины.

Таким образом, получена система линейных уравнений (4) и (5), связывающая экспериментальные данные ДКД и компоненты тензора деформаций. Определяя $\Delta\varphi$ и $\Delta\theta$ для N плоскостей и решая систему $2N-1$ уравнений (4) и (5) (шесть из них должны быть линейно независимы), можно независимо определить все шесть компонент тензора деформаций.

Переопределенная система (4) и (5) решалась методом разложения по сингулярным значениям [35]. Метод обеспечивает минимизацию функционала невязки ошибок в смысле наименьших квадратов и обладает высокой устойчивостью получаемых решений к погрешностям экспериментальных данных.

В работе [25] также получены практически полезные соотношения между компонентами тензора деформаций и относительными изменениями кристаллографических параметров (a, b, c и углы между осями α, β и γ). Для тригональной системы ниобата лития получено

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{11}; \quad \varepsilon_b = \varepsilon_{11}/4 + 3\varepsilon_{22}/4 - \sqrt{3}\varepsilon_{12}/2; \quad \varepsilon_0 = \varepsilon_{33};$$

$$\Delta\alpha = \varepsilon_{13} - \sqrt{3}\varepsilon_{23}; \quad \Delta\beta = -2\varepsilon_{13}; \quad \Delta\gamma = \sqrt{3}(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})/4 - 3\varepsilon_{12}/2. \quad (6)$$

Известно, что наблюдаемый тензор деформаций ε_{ij} представляет собой сумму тензоров упругих ε_{ij}^{el} и пластических ε_{ij}^{fr} деформаций (последний возникает из-за имеющегося несоответствия в параметрах решетки венапряженного слоя и подложки)

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{el} + \varepsilon_{ij}^{fr}. \quad (7)$$

Поскольку толщина напряженного слоя пренебрежимо мала по сравнению с толщиной подложки, только деформации в плоскости пластины ε''_{11} , ε''_{22} и ε''_{12} могут приводить к возникновению напряжений [17,18]. Обозначим ε''_{ij} тензор деформаций в "технологической" системе координат с осью $3''$, перпендикулярной плоскости пластины, и взаимно ортогональными осями $1''$ и $2''$, лежащими в этой плоскости,

$$\varepsilon''_{ij} = a_{in} a_{jm} \varepsilon_{nm}, \quad (8)$$

a_{ij} — матрица поворота от кристаллофизической к технологической системе координат

$$X\text{-срез } (a_{ij})^X = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \end{pmatrix};$$

$$Y\text{-срез } (a_{ij})^Y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad Z\text{-срез } (a_{ij})^Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Вследствие поперечного эффекта Пуассона компоненты $\varepsilon''_{11}{}^{el}$, $\varepsilon''_{22}{}^{el}$ и $\varepsilon''_{12}{}^{el}$ должны вызывать упругие деформации и вдоль других осей: $\varepsilon''_{33}{}^{el}$, $\varepsilon''_{13}{}^{el}$ и $\varepsilon''_{23}{}^{el}$, которые могут быть найдены из системы уравнений

$$\sigma''_{3j} = C''_{2jkl} \cdot \varepsilon''_{kl}{}^{el} = 0; \quad j = 1, 2, 3, \quad (10)$$

где C''_{ijkl} — тензор коэффициентов упругой жесткости LiNbO_3 в "технологической" системе координат

$$C''_{ijkl} = a_{in} a_{jm} a_{ko} a_{lp} C_{nmop}, \quad (11)$$

C_{nmop} — тензор жесткости в кристаллофизических координатах [36].

Возникающие упругие напряжения вследствие фотоупругого эффекта влияют на изменение показателя преломления. Величина такого изменения может быть найдена из связи между тензорами диэлектрической проницаемости ε_{ij} и упругих деформаций ε_{ij}^{el} . В кристаллофизической системе

$$\Delta(\varepsilon)_{ij}^{-1} = (\varepsilon_{ij}^{-1} - (\varepsilon^0)_{ij}^{-1}) = P_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{el}. \quad (12)$$

Здесь P_{ijkl} — тензор фотоупругости ниобата лития [37].

В работах [17,18] мы рассчитали влияние фотоупругого эффекта в H:LiNbO_3 световодах и показали, что они являются оптически двухосными ($\Delta n_{11} \neq \Delta n_{22}$) и в тензоре диэлектрической проницаемости даже в кристаллофизических осях присутствуют ненулевые недиагональные члены. В данной работе нас интересует только изменение показателя преломления e -луча, которое легко находится из соотношения (12),

$$\Delta n_e^{el} = -\frac{1}{2} n_e^3 \cdot \{p_{31} \cdot (\varepsilon_{11}^{ei} + \varepsilon_{22}^{ei}) + p_{33} \cdot \varepsilon_{33}^{ei}\}, \quad (13)$$

где n_e — измеренное значение показателя преломления в H:LiNbO_3 световоде.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кристаллографическая система $R3C$ ниобата лития характеризуется отсутствием отражений от плоскостей $hkil$ (гексагональные индексы Миллера), для которых $-n+k+l \neq 3n$ и $h\bar{h}ol$ при $l = 2n$ [38]. Этот факт и описанные выше методы определения полярности осей позволяют различать кристаллографические плоскости с равными θ и φ [18,25].

Деформированное состояние в световодах исследовалось анализом кривых качания от различных плоскостей для каждого образца: Y -срез — (030), (036), (036), (244), (240), (220), (042); X -срез — (220), (030), (300), (226), (226), (122), (212), (402) и (042); Z -срез — (00.12), (118), (108), (018) и (11.12). Здесь первая указанная плоскость параллельна поверхности пластины (Y, X, Z), остальные плоскости наклонные к поверхности.

В случае совпадения кристаллографических систем слоя и подложки, т.е.

$$(\varepsilon_{ij}^{fr}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix} \quad (14)$$

в соответствии с (4)-(5) и (10) для X - и Z -срезов кривые качания от плоскостей с равными θ и φ должны быть идентичны.

Установлено, что большинство H:LiNbO_3 световодов на X - и Z -срезах имеют только один ненулевой компонент тензора деформаций в технологической системе координат ε_{33}'' . Световоды на Y -срезе в этой системе имеют ненулевые компоненты $\varepsilon_{33}'' = \varepsilon_{22}$ и ε_{23} , последний появляется вследствие поперечного эффекта Пуассона $\varepsilon_{23} = \varepsilon_{23}^{el} = \varepsilon_{22} \times C_{14}/2C_{44}$. Таким образом, протонообменные слои характеризуются когерентным сопряжением с подложкой (отсутствием деформаций в плоскости пластины). Отметим, что незначительные деформации в плоскости пластины (менее чем $1 \cdot 10^{-3}$) появляются при обработке пластин в сильнокислотных расплавах.

Можно показать, что в случае когерентного сопряжения для всех использованных срезов

$$\varepsilon_{33}'' = \Delta \theta_{hkl}'' \operatorname{ctg} \theta_{hkl}'' \quad (15)$$

и должны быть верными следующие соотношения между ДКД данными для параллельной поверхности и наклонных плоскостей для Z-среза:

$$\Delta\theta_{hkl} = \Delta\theta_{00.12} \cdot \text{ctg } \theta_{00.12} / \left(\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{l^2} \right) \frac{c^2}{a^2} + 1 \right) \text{ctg } \theta_{hkl},$$

$$\Delta\varphi_{hkl} = \Delta\theta_{00.12} \cdot \text{ctg } \theta_{00.12} \left[1 / \left(\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{l^2} \right) \frac{c^2}{a^2} + 1 \right) - 1 \right] / \text{tg } \varphi_{hkl}, \quad (16)$$

для X-среза:

$$\Delta\theta_{hkl} = \Delta\theta_{220} \cdot \text{ctg } \theta_{220} (h+k)^2 / \left(\frac{4}{3} (h^2 + h \cdot k + k^2) + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right) \cdot \text{ctg } \theta_{hkl},$$

$$\Delta\varphi_{hkl} = \Delta\theta_{220} \cdot \text{ctg } \theta_{220} \left[(h+k)^2 / \left(\frac{4}{3} (h^2 + h \cdot k + k^2) + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right) - 1 \right] / \text{tg } \varphi_{hkl}, \quad (17)$$

и для Y-среза:

$$\Delta\theta_{hkl} = \Delta\theta_{030} \cdot \text{ctg } \theta_{030} C_Y (h+2k)^2 / \left(4(h^2 + h \cdot k + k^2) + 3l^2 \cdot a^2 / c^2 \right) \cdot \text{ctg } \theta_{hkl},$$

$$\Delta\varphi_{hkl} = \Delta\theta_{030} \cdot \text{ctg } \theta_{030} C_Y \left[(h+2k)^2 / \left(4(h^2 + h \cdot k + k^2) + 3l^2 a^2 / c^2 \right) - 1 \right] / \text{tg } \varphi_{hkl}, \quad (18)$$

где $C_Y = 1 + \sqrt{3} \cdot l \cdot a \cdot C_{14} / (h+2k) \cdot c \cdot C_{44}$.

Все полученные экспериментальные результаты удовлетворяют этим простым соотношениям, которые могут использоваться для контроля когерентности слоев и для определения компонент тензора деформаций.

Основным предположением для построения зависимостей параметров решетки и показателя преломления от концентрации протонов в $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ световодах является то, что структуры на различных срезах с равными Δn_e (после корректировки на влияние фотоупругого эффекта) имеют одинаковый состав.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости $\epsilon''_{33}(\Delta n_e)$ для различных срезов. Можно выделить две области, соответствующие, вероятно, двум фазам $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Назовем их α' и β' (по аналогии с равновесными α и β $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ фазами [12,13]). Установлено, что эти фазы могут сосуществовать только в виде двух слоев в отожженных световодах, как показано на рис. 2. На это же указывает и прецизионная полировка отожженных структур: на поверхности пластин образуется фаза β' , а в глубине — фаза α' . Двухфазных областей $\alpha' + \beta'$ в $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ световодах не обнаружено. Подчеркнем, что ошибочное положение о существовании двухфазных областей в протонообменных структурах, справедливое для равновесной системы $\text{HNbO}_3\text{--LiNbO}_3$ [12,13], используется многими исследователями (см., например, [39]).

Из рис. 1 видно, что разрыва на оси Δn_e практически нет, следовательно, фазы α' и β' имеют практически одинаковый граничный состав.

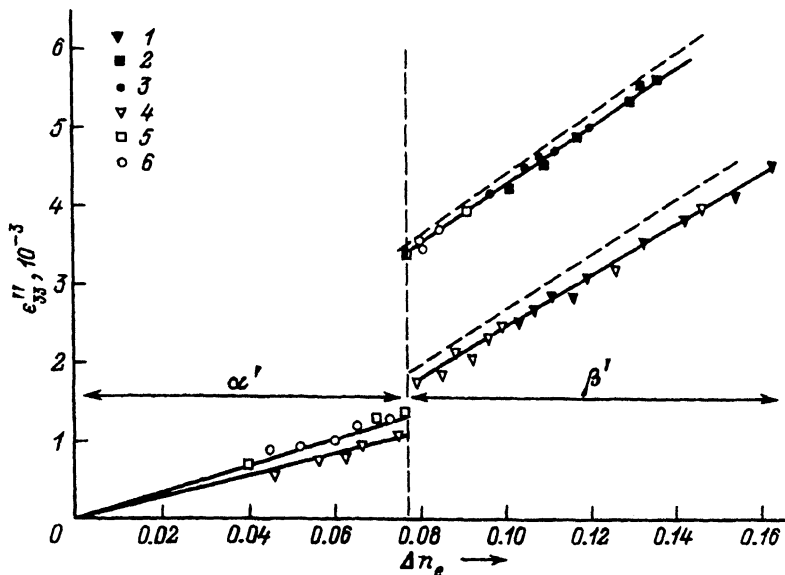


Рис. 1. Зависимость деформации ε''_{33} от измеренного Δn_e (сплошная линия) и скорректированного на величину фотоупругого эффекта Δn_e^{fr} (пунктир) приращения показателя преломления ε -луча в H:LiNbO_3 световодах, полученных непосредственной обработкой в расплавах (1-3) и затем отожженных (4-6). 4,1 — Z-срез; 5,2 — X-срез; 6,3 — Y-срез.

В случае когерентного сопряжения деформации параметров решетки ненапряженного твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ могут быть рассчитаны из следующих соотношений:

$$\varepsilon_a = \frac{\Delta a}{a} = \frac{\varepsilon''_{33}{}^{x,y} - \nu_2 \cdot \varepsilon''_{33}{}^z}{(1 + \nu_1) - \nu_2 \cdot \nu_3}; \quad \varepsilon_c = \frac{\Delta c}{c} = \frac{\varepsilon''_{33}{}^z \cdot (1 + \nu_1) - \nu_3 \cdot \varepsilon''_{33}{}^{x,y}}{(1 + \nu_1) - \nu_2 \cdot \nu_3}, \quad (19)$$

где

$$\nu_1 = \frac{C_{12} \cdot C_{44} + C_{14}^2}{C_{11} \cdot C_{44} - C_{14}^2}; \quad \nu_2 = \frac{C_{13} \cdot C_{44}}{C_{11} \cdot C_{44} - C_{14}^2}; \quad \nu_3 = \frac{2C_{13}}{C_{33}}$$

$\varepsilon''_{33}{}^{x,y,z}$ — деформации в "технологической" системе координат на поверхности H:LiNbO_3 световодов на X-, Y- и Z-срезах, имеющих одинаковые Δn_e . В общем случае когда имеет место некогерентное срастание, $\varepsilon''_{33}{}^{x,y,z}$ в (19) должно быть заменены на выражения

$$\varepsilon''_{33}{}^z = \varepsilon''_{33} + \nu_3 \cdot (\varepsilon''_{11} + \varepsilon''_{22})/2;$$

$$\varepsilon''_{33}{}^{xy} = \varepsilon''_{33} + \nu_1 \cdot \varepsilon''_{11} + \nu_2 \cdot \varepsilon''_{22} \quad \text{и} \quad \varepsilon''_{33}{}^{xz} = \varepsilon''_{33} + \nu_2 \cdot \varepsilon''_{11} + \nu_1 \cdot \varepsilon''_{22}. \quad (20)$$

Отметим, что величина фотоупругого эффекта на различных срезах различна, поэтому световоды с одинаковыми измеренными Δn_e имеют различную концентрацию протонов. Запишем $\Delta n_e = \Delta n_e^{fr} + \Delta n_e^{el}$, где Δn_e^{fr} — приращение ПП в ненапряженном $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ такого же, как у световода, состава, Δn_e^{el} — изменение показателя преломления вследствие фотоупругого эффекта. Так как $\Delta n_e^{el} \ll \Delta n_e$, то достаточно

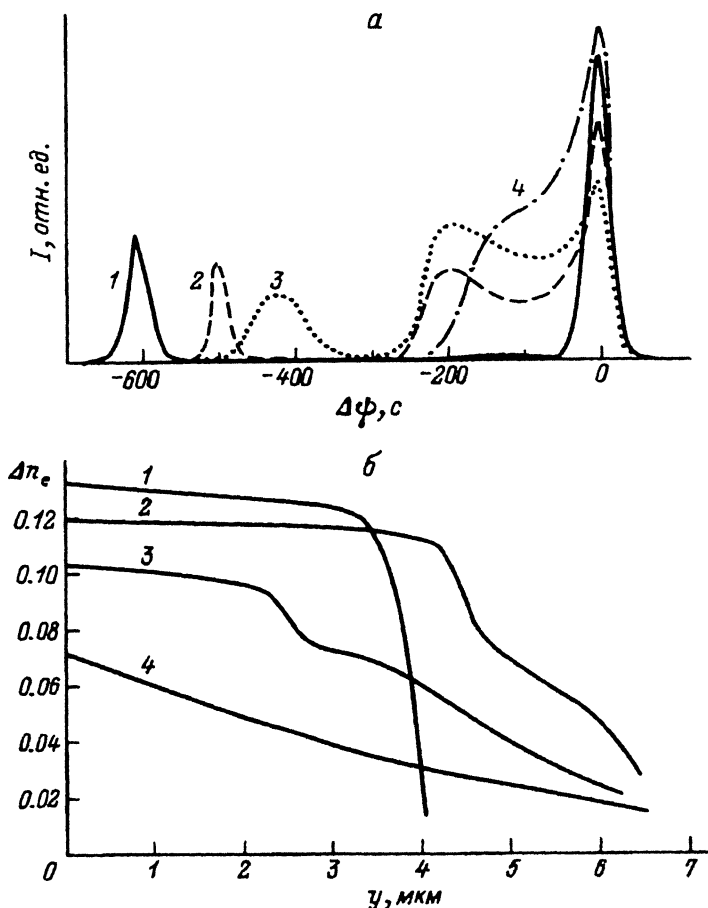


Рис. 2. Характеристики световодов, полученных на Y -срезе НЛ в распаде стеариновой кислоты ($T = 270^\circ\text{C}$, $\tau = 12$ ч) и отожженных на воздухе при 400°C . a — кривые качания от плоскостей (030); b — профили показателя преломления e -луча; 1 — исходный световод; 2-4 — после отжига в течение 3, 6, 10 ч соответственно.

одной итерации для определения Δn_e^{el} (и соответственно Δn_e^{fr}). Вначале из значений $\varepsilon_{33}^{||z}$ и $\varepsilon_{33}^{||x,y}$, соответствующих одинаковым измеренным Δn_e , определяются ε_a' и ε_c' . После этого из (6)–(8) и (13)–(14) определяются все компоненты тензора упругих деформаций и значение Δn_e^{el} . Затем ε_a и ε_c пересчитываются по (19) из значений $\varepsilon_{33}^{||z}$ и $\varepsilon_{33}^{||x,y}$ соответствующих равным $\Delta n_e^{fr} = \Delta n_e - \Delta n_e^{el}$.

Остановимся коротко на ограничениях предложенной схемы вычислений. Известно, что протонный обмен приводит к существенному изменению тензора упругой жесткости, причем различные его компоненты изменяются по-разному [40–42]. Например, по оценке авторов работы [40], упругие коэффициенты в H:LiNbO_3 на Y -срезе могут уменьшаться до 40%. К сожалению, тензор C_{ijkl} для протонообменных слоев неизвестен, поэтому в соотношениях (10) и (19) мы были вынуждены использовать соответствующий тензор ниобата лития. Очевидно, что

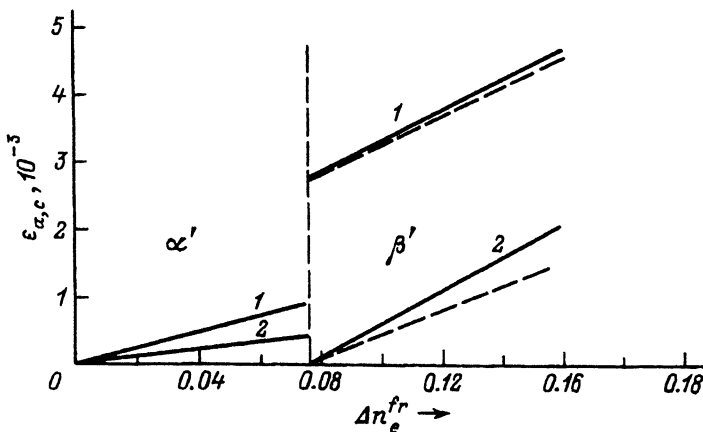


Рис. 3. Зависимости деформаций параметров решетки от приращения показателя преломления ϵ -луча в ненапряженном монокристаллическом твердом растворе $H_xLi_{1-x}NbO_3$, рассчитанные с учетом коррекции на фотоупругость (сплошная линия) и без этого учета (пунктир).
1 — ϵ_a , 2 — ϵ_c .

это приводит к некоторой ошибке в определении параметров ϵ_a и ϵ_c . Еще одним источником погрешностей является то, что фотоупругие коэффициенты в протонообменных слоях уменьшаются [43,44]. Однако величина этого изменения неизвестна, и в расчетах (13) мы были вынуждены использовать P_{ijkl} ниобата лития. На рис. 3 представлены два варианта вычислений ϵ_a и ϵ_c с учетом и без учета коррекции на величину фотоупругого эффекта. Отметим, что расчеты по обоим вариантам дают очень близкие результаты для величины ϵ_a .

Заметим, что наблюдаемые значения ϵ_a в β' -фазе существенно ниже граничного значения $\epsilon_a = 4.47 \cdot 10^{-3}$ для β -фазы в ненапряженном твердом растворе $H_xLi_{1-x}NbO_3$ [13]. Такое значение может быть достигнуто только на Z -срезе путем обработки в сильноокислотных расплавах. Отметим также, что в отличие от данных работ [12,13] $\epsilon_c \neq 0$ и может достигать значений $1.5 \cdot 10^{-3}$ (вычисления без коррекции на фотоупругость) или $2.3 \cdot 10^{-3}$ (с коррекцией). Различие этих результатов может быть объяснено существенно более высокой точностью метода ДКД по сравнению с порошковой дифрактометрией.

Полученные зависимости параметров решетки ненапряженного слоя $H_xLi_{1-x}NbO_3$ от приращения показателя преломления ϵ -луча могут быть использованы для оценки концентрации протонов в $H:LiNbO_3$ световодах. Известно, что большинство твердых растворов замещения подчиняются правилу Вегарда. К тому же экспериментальные зависимости $\epsilon_a(X)$ и $\epsilon_c(X)$ для порошков $H_xLi_{1-x}NbO_3$ практически линейны [12], что указывает на выполнимость правила Вегарда. Следовательно, параметры решетки в фазе β' - $H_xLi_{1-x}NbO_3$ можно представить в виде

$$\epsilon_a = A \cdot X + B, \quad \epsilon_c = C \cdot X + D,$$

а в α' - $H_xLi_{1-x}NbO_3$

$$\epsilon_a = F \cdot X, \quad \epsilon_c = E \cdot X.$$

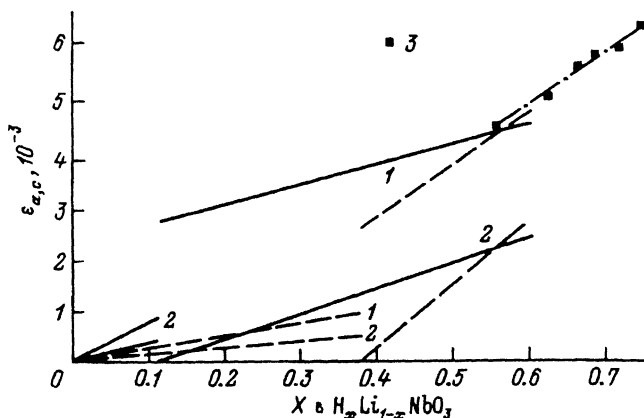


Рис. 4. Рассчитанные зависимости деформаций кристаллической решетки от концентрации протонов в ненапряженном монокристаллическом твердом растворе $H_xLi_{1-x}NbO_3$.

Спрлошная линия — расчет по варианту 1, пунктир — по варианту 2; 1 — ϵ_a ; 2 — ϵ_c ; 3 — данные ϵ_a для фазы β , полученные авторами работы [13] для порошков.

Принимая во внимание близость концентрированных границ фаз α' и β' , для определения констант A, B, C, D, E и F необходимо знание только двух точек на зависимостях $\epsilon_{a,c}(X)$.

К сожалению, современные методы инструментального анализа не позволяют достаточно надежно определять концентрацию протонов в тонких поверхностных слоях. Известные из литературы данные о концентрации протонов в $H:LiNbO_3$ световодах весьма противоречивы. Так, авторы [45] методом ядерных реакций определили $X = 0.75$ в структурах, полученных в бензойной кислоте. Это согласуется с данными [12] для порошков. Существенно другой результат получен в работе [46]. Ее авторы методом атомно-адсорбционного анализа лития в расплаве бензойной кислоты после процессов ПО получили $X = 0.1-0.33$. В работе [47] методом ВИМС определено, что $0.4 < X < 0.5$. Близкий результат получен и авторами [48]: $X = 0.50$. В работе [49] сообщается о существенно отличающихся значениях (так, в структурах, сформированных в расплаве бензойной кислоты, $X = 0.78$). Здесь же на основании данных работы [13] о концентрации протонов в порошках и данных [49,50] о приращении показателя преломления в световодах, изготовленных в идентичных условиях, построена зависимость Δn_e от X (рис. 4). Показано, что эти и полученные в [48] данные хорошо согласуются при $X \leq 0.18$ и $0.58 \leq X \leq 0.8$. Еще большее значение концентрации протонов ($X = 0.85$) получено в работе [51] методом ВИМС.

Высокие значения концентрации протонов в структурах вызывают большое сомнение, так как определенные значения деформации ϵ_a в β' -фазе существенно меньше соответствующего граничного значения для $\beta-H_xLi_{1-x}NbO_3$, где концентрация протонов составляет всего $X = 0.56$ [13]. Результаты измерений параметров структуры и концентрации протонов в порошках $H_xLi_{1-x}NbO_3$ [12,13] являются наиболее

лее достоверными, так как эти исследования осуществлялись прямыми методами в отличие от количественного анализа протонообменных монокристаллических слоев, использующего не вполне адекватные модели. Поэтому для нахождения необходимых двух точек $\{\varepsilon_{a,c}, X\}$ мы использовали данные для порошков $H_xLi_{1-x}NbO_3$ [12,13]. Первая точка $\{\varepsilon_{a,c}(1), C(1)\}$ соответствует нижней границе β -фазы: $\varepsilon_a = 4.47 \cdot 10^{-3}$ при $X = 0.56$ [12,13]. Экстраполяцией зависимости $\varepsilon_a(\Delta n_e^{fr})$ до этого ε_a имеем $\Delta n_e^{fr} = 0.15$. Такой состав достигается только на Z-срезе НЛ; поверхность Y- и X-срезов подвергается деструкции при меньших X.

Предлагается два варианта выбора второй точки $\{\varepsilon_{a,c}(2), X(2)\}$.

В а р и а н т 1. Вторая точка соответствует границе α' -фазы. Фазы α' и α характеризуются низкими деформациями и соответственно напряжениями (рис. 1 и [12,13]). Упругая энергия в слоях α' - $H_xLi_{1-x}NbO_3$ весьма низка (менее чем 10 Дж/моль). Поэтому можно предположить, что граничные составы напряженной и равновесной фаз (α - и α' - $H_xLi_{1-x}NbO_3$) близки и составляют $X = 0.12$ [12,13].

В а р и а н т 2. Согласно этому варианту, вторая точка $\{\varepsilon_{a,c}(2), X(2)\}$ также соответствует границе α -фазы, однако определяется по-другому. Согласно многочисленным публикациям, непосредственно в процессах протонного обмена (без отжига) удается формировать световоды только с $\Delta n_e > 0.09$ и $\Delta n_e < 0.025$ [50,52,53]. Вероятно, значение $\Delta n_e = 0.025$ (и соответствующее ему $\varepsilon_{a,c}$ (рис. 3)) соответствует верхней границе фазы равновесной фазы α , т.е. $X = 0.12$. Эти значения и выбираем в качестве второй точки. Отметим, что этот вариант предполагает, что при отжиге протонообменных слоев изменяются границы обеих напряженных фаз. В этом случае верхней границе фазы α' соответствует $X(2) = 0.37$ (рис. 3).

Константы A, B, C, D, E и F вычисляются из соотношений

$$B = \frac{\varepsilon_a(2) \cdot X(1) - \varepsilon_a(1) \cdot X(2)}{X(1) - X(2)}, \quad A = \frac{\varepsilon_a(1) - \varepsilon_a(2)}{X(1) - X(2)},$$

$$D = \frac{\varepsilon_c(2) \cdot X(1) - \varepsilon_c(1) \cdot X(2)}{X(1) - X(2)}, \quad C = \frac{\varepsilon_c(1) - \varepsilon_c(2)}{X(1) - X(2)},$$

$$F = \frac{\varepsilon_a(2)}{X(2)}, \quad E = \frac{\varepsilon_c(2)}{X(2)}. \quad (21)$$

Таким образом, определяются зависимости $\varepsilon_a(X), \varepsilon_c(X)$ (рис. 4) и $\Delta n_e(X)$ (рис. 5) (см. таблицу).

Подчеркнем, что зависимость $\varepsilon_a(X)$, рассчитанная по второму варианту, в областях, соответствующих равновесным α - и β -фазам, хорошо согласуется в соответствующими зависимостями для порошков [12,13] (рис. 4). Полученные значения концентрации протонов в $H:LiNbO_3$ световодах, сформированных в расплаве бензойной кислоты, существенно отличаются от результатов работ [39,45,51], однако достаточно хорошо согласуются с исследованиями авторов [46-48]. Отметим также, что зависимость $\Delta n_e(X)$, рассчитанная по второму варианту в области малых концентраций, близка к соответствующей зависимости авторов [39].

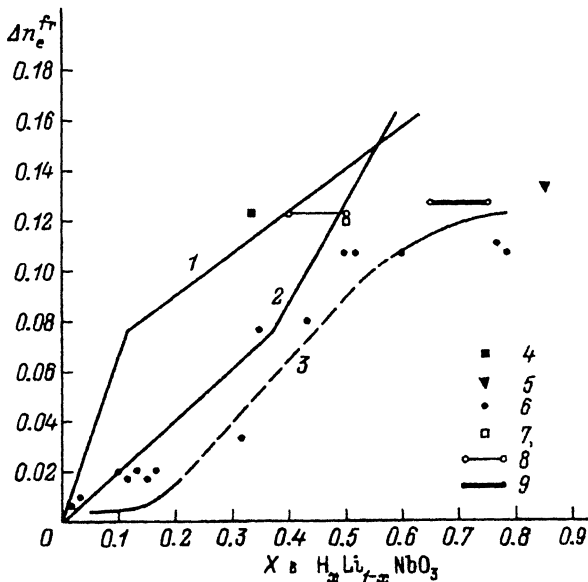


Рис. 5. Приращение показателя Δn_e^{fr} от концентрации протонов X в твердом растворе $H_xLi_{1-x}NbO_3$.

1 — вариант 1, 2 — вариант 2, 3 — расчет авторов [39] по порошкам; 4 — [46], 5 — [51], 6 — [39], 7 — [48], 8 — [47], 9 — [45].

Соотношения между деформациями кристаллической решетки, приращением показателя преломления (относительно ниобата лития) и концентрацией протонов в ненапряженном твердом растворе $H_xLi_{1-x}NbO_3$

Зависимость	$\alpha'-H_xLi_{1-x}NbO_3$				$\beta'-H_xLi_{1-x}NbO_3$			
	$\Delta n_e^* = \Delta n_e^{fr}$		$\Delta n_e^* = \Delta n_e$		$\Delta n_e^* = \Delta n_e^{fr}$		$\Delta n_e^* = \Delta n_e$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
$\epsilon_a = A \cdot \Delta n_e^* + B, 10^{-3}$	13.33	0.0	13.25	0.0	24.62	0.78	23.87	0.81
$\epsilon_c = A \cdot \Delta n_e^* + B, 10^{-3}$	6.10	0.0	6.05	0.0	25.75	-1.93	16.25	-1.03
После коррекции на Δn_e^{el}	Вариант 1		Вариант 2		Вариант 1		Вариант 2	
	A	B	A	B	A	B	A	B
$\epsilon_a = A \cdot X + B, 10^{-3}$	8.33	0.0	2.70	0.0	4.02	2.22	9.32	-0.75
$\epsilon_c = A \cdot X + B, 10^{-3}$	3.75	0.0	1.22	0.0	5.30	-0.63	12.26	-4.54
$\Delta n_e^{fr} = A \cdot X + B$	0.63	0.0	0.20	0.0	0.170	0.054	0.395	-0.071

Заклучение

Предложен метод построения взаимозависимостей параметров решетки, приращения показателя преломления и концентрации водорода в $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ световодах. Установлена возможность существования двух напряженных фаз α' - и β - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, область существования которых отличается от равновесных фаз α и β [12,13]. Определены зависимости параметров решетки, соответствующие ненапряженным твердым растворам от приращения показателей преломления в каждой фазе. На их основе построены зависимости параметров решетки и показателя преломления от концентрации протонов в $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ световодах.

Разработанная методика определения зависимостей показателя преломления и параметров решетки ненапряженных ТР $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ от их состава позволяет в дальнейшем уточнить зависимости $\Delta n_e(x)$, $\varepsilon_a(x)$ и $\varepsilon_c(x)$. Для этого достаточно точно определить концентрацию протонов в двух различных протонообменных световодах.

Список литературы

- [1] Jackel J.L., Rice C.E., Veselka J.J. // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 7. N 7. P. 607-608.
- [2] Zang D.Y. // Opt. Commun. 1983. Vol. 47. N 4. P. 248-250.
- [3] Волков В.А., Ганьшин В.А., Кваша М.Ю. и др. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 8. С. 64-66.
- [4] Pindacty T., Chen B. // Electron. Lett. 1984. Vol. 20. N 3. P. 128-129.
- [5] Lallier E., Pocholle J.-P., Papuchon M. et al. // Electron. Lett. 1991. Vol. 27. N 11. P. 936-937.
- [6] Keys R.W., Loni A., De La Rue R.M. // J. Mod. Opt. 1990. Vol. 37. N 4. P. 545-553.
- [7] De Micheli M. // J. Opt. Commun. 1983. Vol. 4. N 1. P. 25-31.
- [8] Chen R., Tsai C.S. // Opt. Lett. 1986. Vol. 11. N 8. P. 546-548.
- [9] Miyawaki M., Ogura Sh. // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 47. N 9. P. 918-920.
- [10] Haruna M., Nakajima H., Nishihara H. // Appl. Opt. 1985. Vol. 24. N 16. P. 2483-2484.
- [11] Hinkov V. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. N 9. P. 3573-3578.
- [12] Rice C.R., Jackel J.L. // Mat. Res. Bull. 1984. Vol. 19. N 5. P. 591-597.
- [13] Rice C.E. // J. Sol. St. Chem. 1986. Vol. 64. P. 188-199.
- [14] Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N. // J. Cryst. Growth. 1991. Vol. 112. N 4. P. 781-790.
- [15] Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N. // Mat. Res. Bull. 1992. Vol. 27. N 7. P. 877-884.
- [16] Aleksanyan A.O., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N., Fedorov V.A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. Vol. 161. N 2. P. 629-635.
- [17] Ganshin V.A., Korkishko Yu.N. // J. Opt. Commun. 1992. Vol. 13. N 1. P. 2-7.
- [18] Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N. // Opt. Commun. 1993. Vol. 92. N 5. P. 1201-1215.
- [19] Ganshin V.A., Korkishko Yu.N., Morozova T.M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. Vol. 110. N 1. P. 397-402.
- [20] Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н., Петрова В.З. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 6. С. 1122-1127.
- [21] De Micheli M., Botineau J., Neveu S. et al. // Opt. Lett. 1983. Vol. 8. N 2. P. 114-115.
- [22] Pun E.Y.B., Zhao S.A., Loi K.K., Ghung P.S. // Photon. Technol. Lett. 1991. Vol. 3. N 14. P. 1282-1283.
- [23] Ganshin V.A., Korkishko Yu.N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. Vol. 119. N 1. P. 11-25.
- [24] White J.M., Heidrich P.F. // Appl. Opt. 1976. Vol. 15. N 1. P. 151-155.
- [25] Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. Vol. 135. N 2. P. 493-505.
- [26] Bonse U. // Z. Physik. 1958. Vol. 153. N 3. P. 278-298.
- [27] Bonse U. // Direct Observation of Imperfection in Crystals / Ed. by J.B.Wenkirk, J.H.Wernick. New York: Interscience, 1962. P. 431.
- [28] Kosevich A.M. // Dislocations in Solids / Ed. by F.R.N.Nabarro. Amsterdam: North-Holland, 1979. Vol. 2.

- [29] *Nye J.F.* // Physical Properties of Crystals. Oxford, 1966.
- [30] IRE Standards of Piezoelectric Crystals. Proc. IRE. 1961. Vol. 49. P. 1162-1190.
- [31] *Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27. N 4. P. 983-997.
- [32] *Niizeki N., Yamada T., Toyoda H.* // Japan. J. Appl. Phys. 1967. Vol. 6. N 3. P. 318-327.
- [33] *Kräusslich J., Mohrig H.* // Kristall und Technik. 1974. Vol. 9. N 7. P. 811-815.
- [34] *Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L.* // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27. N 4. P. 997-1012.
- [35] *Forsythe C.E., Malcolm M.A., Moler C.B.* // Computer Methods for Mathematical Computations. Prentice-Hall, 1977.
- [36] *Smith R.T., Welsh F.S.* // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. N 6. P. 2219-2231.
- [37] *O'Brien R.J., Rosasco G.J., Weder A.* // J. Opt. Soc. Amer. 1970. Vol. 60. N 5. P. 716-720.
- [38] *Bailey P.* // Thesis. Bristol. 1952. Quoted by H.D. Megaw. Acta Crystallogr, 1952. Vol. 7. N 2. P. 187-190.
- [39] *Howerton M.M., Burns K., Skeath P.R., Greenblat A.S.* // IEEE J. Quantum Electron. 1991. Vol. 27. N 3. P. 593-601.
- [40] *Hinkov V., Ise E.* // J. Phys. D. 1985. Vol. 18. N 1. P. L31-L34.
- [41] *Hinkov V., Barth W., Dransfeld K.* // Appl. Phys. 1985. Vol. A38. N 2. P. 269-273.
- [42] *Burnett P.J., Briggs G.A.D., Al-Shukri S.M. et al.* // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. N 7. P. 2517-2522.
- [43] *Handa Yu., Miyawaki M., Oguro Sh.* // Proc. SPIE. 1984. Vol. 460. P. 101-106.
- [44] *Miyawaki M., Oguro Sh.* // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 47. N 9. P. 918-920.
- [45] *Canali C., Carnera A., Della Mea G. et al.* // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 59. N 8. P. 2643-2649.
- [46] *Loni A., De La Rue R.M., Foad M.A., Winfield J.M.* // Top Meeting on Integrated and Guided Wave Optics. Paper MCC5-1. Houston. TX, 1989. P. 258-260.
- [47] *Wilson R.G., Novak S.M., Zavada J.M. et al.* // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. N 12. P. 6055-6064.
- [48] *Arnold G.W., Garnera A., Mazzi G., Mazzoldi P.* // Res. Soc. Symp. Proc. 1988. Vol. 101. P. 453-457.
- [49] *Suchoski P.G., Findakly T.K., Leonberger F.J.* // Opt. Lett. 1988. Vol. 13. N 11. P. 1050-1052.
- [50] *Jackel J.L., Rice C.E.* // Proc. SPIE. 1984. Vol. 460. P. 43-47.
- [51] *Richter R., Bremer T., Hertel P., Krätzig E.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. Vol. 114. N 2. P. 765-774.
- [52] *Li M.J., De Micheli M.P., Ostrowsky D.B., Papuchon M.* // J. Optics. 1987. Vol. 18. N 3. P. 139-143.
- [53] *Li M.J., De Micheli M.P., Ostrowsky D.B., Papuchon M.* // Opt. Commun. 1987. Vol. 62. N 1. P. 17-20.

Московский институт электронной техники

Поступило в Редакцию
28 июня 1993 г.