

05;06;07

ПРОТОНООБМЕННЫЕ СВЕТОВОДЫ
В КРИСТАЛЛАХ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ.
I. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НЕНАПРЯЖЕННЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $H_xLi_{1-x}TaO_3$

© Ю.Н.Коржишко, В.А.Федоров

Московский государственный институт электронной техники
(Технический университет),
106498 Москва, Россия
(Поступило в Редакцию 23 ноября 1994 г.)

Предложен новый метод независимого определения обоих параметров кристаллической решетки ненапряженных твердых растворов $H_xLi_{1-x}TaO_3$ на основе данных рентгенодифракционного анализа соответствующих напряженных волноводных слоев $H:LiTaO_3$. Получены соотношения для расчета параметров кристаллической решетки ненапряженных твердых растворов на основе экспериментальных результатов рентгенодифрактометрических исследований процессов протонного обмена на повернутых ($Ok'l'$)-срезах $LiTaO_3$.

Введение

Протонный обмен ^[1,2] получил широкое распространение в последнее время как эффективный метод изготовления различных элементов и устройств интегральной оптики в кристаллах ниобата и танталата лития. Возможность применения протонного обмена (ПО) для формирования световодов в $LiTaO_3$ была впервые независимо продемонстрирована авторами работ ^[3-5]. Интерес к $H:LiTaO_3$ волноводам все более возрастает в силу ряда их преимуществ, среди которых выделим следующие: *i* — возбуждение и распространение волноводных мод только необыкновенного луча ^[3-5], *ii* — простота и дешевизна технологического процесса протонного обмена, *iii* — малое изменение электрооптических коэффициентов ^[6-10] и высокая стойкость к оптическому пробую $H:LiTaO_3$ волноводов ^[8-11]. На основе протонообменных световодов в кристаллах танталата лития создан целый ряд интегрально-оптических элементов, таких как волоконно-оптический гироскоп ^[12], интегрально-оптические датчики ^[7], интерферометр Маха-Пендера ^[8], 2×2 переключающая матрица ^[8], модулятор ^[13], $Nd:LiTaO_3$ волноводный лазер ^[14] и различные устройства генерации второй гармоники ^[15,16].

За последние несколько лет было опубликовано достаточно много работ, посвященных исследованию процесса протонного обмена в LiTaO_3 и изучению свойств $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводов. Были обнаружены явление аномального увеличения показателя преломления (ПП) необыкновенного луча при отжиге [10,17,18] и наличие неустойчивости ПП при хранении как послеобменных [19], так и отожженных [20] $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводов. Различные волноводно-оптические методы применялись для измерения ПП [5-7,21]. Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) [11,22,23] и метод ядерных реакций [10,24] использовались разными авторами для изучения распределения элементов по глубине ПО волноводов. Проведены исследования оптических характеристик канальных ПО световодов [8,11]. Определен комплекс условий формирования одномодовых слабо поглощающих $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводов [11]. Проведены многочисленные ИК спектроскопические исследования протонообменных волноводов [11,17,18,22-25]. Температурные зависимости коэффициентов диффузии протонов в LiTaO_3 для различных расплавов — источников протонного обмена определены на основе волноводных [6,10,19,21] и ВИМС [11] измерений. Изучен ряд закономерностей и особенностей ПО в LiTaO_3 в зависимости от условий формирования световодов [26].

Однако, несмотря на многочисленность проведенных исследований, остаются невыясненными кристаллическая структура $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ твердых растворов (ТР) и ее связь с оптическими свойствами $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводов. Результаты опубликованных несистематических структурных исследований $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводов достаточно противоречивы. По аналогии с твердыми растворами $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ следует ожидать существования различных кристаллических фаз в системе $\text{HTaO}_3\text{—LiTaO}_3$. Авторы работ [27,28] описали структурные свойства поликристаллических $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ твердых растворов. Рентгеноструктурный анализ позволил идентифицировать три различные ромбоэдрические фазы и построить зависимости параметров кристаллической решетки от состава для каждой из фаз [27,28]. Следует, однако, иметь в виду, что результаты, полученные для ненапряженных поликристаллов (порошков), не всегда могут быть применены для напряженных монокристаллических слоев из-за стабилизирующего влияния подложки. В работе [29] мы определили зависимости параметров решетки от приращения ПП необыкновенного луча в ненапряженных $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ твердых растворах, соответствующих реальным напряженным монокристаллическим $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ волноводам. Как и следовало ожидать, полученные результаты, в частности границы фаз, отличаются от соответствующих данных для порошков [27,28]. Данные о кристаллической структуре как напряженных, так и ненапряженных твердых растворов $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ отсутствуют. В предыдущих работах [22,23,30] нами было установлено только наличие различных кристаллических фаз в протонообменных волноводах в LiTaO_3 .

В данных работах мы предлагаем новый метод определения параметров кристаллической решетки ненапряженных твердых растворов $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ на основе данных рентгенодифракционного анализа соответствующих напряженных волноводных слоев $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ и представляем результаты систематических исследований структурных и оптических волноводных слоев $\text{H}:\text{LiTaO}_3$.

В экспериментах использовались пластины кристаллов LiTaO_3 оптического качества базовых (X -, Y - и Z -) и повернутых ((014), (018) и (02.10)) срезов. В качестве источников протонного обмена применялись различные расплавы и растворы: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [30], KHSO_4 [31], чистая [2] бензойная кислота и с добавками бензоата лития [32], стеариновая кислота [23,30] и растворы LiCl и KHSO_4 в глицерине [33]. Широкий диапазон кислотности расплавов и растворов в сочетании с послеобменным отжигом при $t = 380^\circ\text{C}$ позволил формировать световоды с различными значениями приращения показателя преломления необыкновенного луча в интервале 0.006–0.028.

Эффективные показатели преломления (ЭПП) волноводных мод измерялись с помощью стандартного однопризменного устройства связи на длине волны $\lambda = 633$ нм. Профили показателя преломления (ППП) необыкновенного e -луча по глубине и соответствующие приращения показателя преломления e -луча на поверхности волновода Δn_e рассчитывались по спектрам ЭПП с использованием алгоритмов, предложенных в работах [34,35].

Для непосредственного измерения изменения показателя преломления обыкновенного луча в протонообменных световодах измерялись ЭПП вытекающих мод соответствующей поляризации [36,37]. Так как послеобменные и слабоотожженные $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводы характеризуются практически ступенчатыми ППП, то для таких структур может быть применено простое интерферометрическое соотношение [37]

$$n_m^2 = n_0^2 - (\lambda/2h)^2 m^2, \quad (1)$$

позволяющее, измеряя ЭПП n_m вытекающих мод и построив зависимость n_m^2 от квадрата номера моды m^2 , легко определить значения поверхностного ПП n_0 и толщины волноводного слоя h .

Деформированное состояние в протонообменных волноводных слоях определялось на основе экспериментальных данных двухкристальной рентгеновской дифрактометрии согласно оригинальному методу, предложенному в нашей работе [38]. Кривые дифракционного отражения (кривые качания) записывались на двухкристальном дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{Cu } K_{\alpha 1}$, монохроматоры $\text{Si } (333)$ и $\text{Si } (311)$).

Метод анализа деформированного состояния является в поверхностных слоях. В общем случае задачей полного описания деформированного состояния поверхностных слоев является определение всех компонент тензоров деформации и вращения (тензора дисторсии). В работе [38] нами предложен и подробно описан новый метод определения всех шести компонент тензора деформаций и трех (в общем случае) компонент тензора вращения в квазиплочных структурах на поверхности кристаллов произвольной сингонии на основе экспериментальных данных двухкристальной дифрактометрии. Здесь мы воспроизведем лишь основные соотношения.

Двухкристальная рентгеновская дифрактометрия (ДКД) позволяет измерить для каждой отражающей плоскости нарушенного кристалла две прямо связанные с общим полем деформации физические величины. Угловое расстояние $\Delta\Psi$ между рентгенодифракционными максимумами (пиками) на кривых дифракционного отражения (КДО) 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 [39,40], 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),

$$\Delta\theta = (\Delta\Psi^+ + \Delta\Psi^-)/2, \quad \Delta\varphi = (\Delta\Psi^+ - \Delta\Psi^-)/2. \quad (2)$$

Для полного описания деформированного состояния в поверхностных структурах необходимо получить соотношения между экспериментальными данными ДКД ($\Delta\theta$ и $\Delta\varphi$) (2) и общим полем деформации.

Деформированное состояние кристалла полностью определяется заданием во всем объеме кристалла векторного поля смещения $u(r)$ или тензора дисторсии с компонентами $u_{ij} = \partial u_i / \partial x_j$ [41]. 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} ($w_{ij} = -w_{ji}$, $w_{ii} = 0$) [42]

$$u_{ij} = \varepsilon_{ij} + w_{ij}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_{ij} = (u_{ij} + u_{ji})/2, \quad w_{ij} = (u_{ij} - u_{ji})/2. \quad (4)$$

Тензоры u_{ij} , ε_{ij} и w_{ij} , как и все другие тензоры, характеризующие какое-либо физическое поле, записываются в кристаллофизической декартовой системе координат x, y, z . Эта система для тригональных кристаллов танталата лития выбирается согласно международным стандартам следующим образом [43]: ось z выбирается параллельно кристаллографической (и оптической) оси c ; ось x совпадает с любой из эквивалентных кристаллографических осей a ; после этого выбирается ось y так, чтобы базис x, y, z образовывал правую тройку векторов. Для определения полярности кристаллофизических осей используются два метода. Селективное травление в смеси $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:2) позволяет идентифицировать оси z^+ и y^+ , так как скорость травления плоскости z^- существенно выше, чем z^+ [44,45]. Аналогично плоскость y^- травится существенно быстрее, чем y^+ , однако скорости травления поверхностей x^+ и x^- практически одинаковы. Вторым методом определения полярности осей — метод рентгеновской топографии основан на различии структурных амплитуд (интенсивности) рассеяния рентгеновских лучей плоскостями (hkl) и ($h^*k^*l^*$) [46], где векторы $[hkl]$ и $[h^*k^*l^*]$ связаны антидоменным преобразованием $h^* = -h$, $k^* = -h - k$, $l^* = -l$. Например, отношение интенсивностей отражения $I_{hkl}/I_{h^*k^*l^*} = 1.24$ для $\{006\}$ плоскостей LiTaO_3 [47]. Таким образом могут быть легко определены полярности кристаллофизических осей [46,47].

Соотношения между $\Delta\theta$, ε_{ij} и w_{ij} , полученные в [38] для общего случая триклинного кристалла, существенно упрощаются для тригональной системы танталата лития:

$$-\frac{\Delta\theta \cdot \operatorname{ctg} \theta}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} \varepsilon_{11} + \frac{(h+2k)^2}{3a^2} \varepsilon_{22} + \frac{l^2}{c^2} \varepsilon_{33} + 2 \frac{h \cdot (h+2k)}{\sqrt{3}a^2} \varepsilon_{12} + 2 \frac{hl}{ac} \varepsilon_{13} + 2 \frac{(h+2k) \cdot l}{\sqrt{3}ac} \varepsilon_{23}, \quad (5)$$

где $1/d^2 = 4 \cdot (h^2 + k^2 + hk)/3a^2 + l^2/c^2$; h, k, l — индексы Миллера анализируемой (отражающей) плоскости; a и c — параметры кристаллической решетки LiTaO_3 .

В общем случае соотношения между $\Delta\varphi$, ε_{ij} и w_{ij} весьма сложны [38]. Однако нами обнаружено, что практически для всех исследованных $\text{H} : \text{LiTaO}_3$ световодов на всех используемых срезах угловое расстояние между пиками на КДО от поверхностной плоскости (плоскости, параллельной поверхности образца) не зависит от направления съемки. Это однозначно указывает на отсутствие кристаллографической разориентации протонообменного слоя относительно подложки в поверхностной плоскости. В этом случае соотношения существенно упрощаются [38]

$$\Delta\varphi \operatorname{tg} \varphi = \Delta\theta \operatorname{ctg} \theta + \Delta\theta' \operatorname{ctg} \theta' + \frac{2}{v} \left(\frac{h \cdot h'}{a^2} \varepsilon_{11} + \frac{(h+2k)(h'+2k')}{3a^2} \varepsilon_{22} + \frac{l \cdot l'}{c^2} \varepsilon_{33} + \frac{h'(h+2k) + h \cdot (h'+2k')}{\sqrt{3}a^2} \varepsilon_{12} + \frac{h'l + h \cdot l'}{ac} \varepsilon_{13} + \frac{l \cdot (h'+2k') + l'(h+2k)}{\sqrt{3}ac} \varepsilon_{23} \right), \quad (6)$$

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 поверхностной плоскости; θ' и $\Delta\theta'$ — угол Брэгга и разность брэгговских углов для поверхностных плоскостей подложки и слоя.

Таким образом, нами получены линейные уравнения (5) и (6) связи экспериментальных данных ДКД и искомым компонент тензора деформации, позволяющие, анализируя КДО от N плоскостей и решая систему $2N - 1$ уравнений (5) и (6) (шесть из них должны быть линейно независимы), определить все шесть компонент тензора деформации. Переопределенная система уравнений (5) и (6) решалась методом разложения по сингулярным значениям [48]. Метод обеспечивает минимизацию функционала невязки ошибок в смысле наименьших квадратов и обладает высокой устойчивостью получаемых решений к погрешностям экспериментальных данных.

В работе [38] также приводятся практически полезные соотношения между компонентами тензора деформаций и относительными изменениями кристаллографических параметров (параметров элементарной ячейки a, b, c и углов между кристаллографическими осями α, β и γ). Для тригональной системы танталата лития получено [38]

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

$$\Delta\alpha = \varepsilon_{13} - \sqrt{3}\varepsilon_{23}; \quad \Delta\beta = -2\varepsilon_{13}; \quad \Delta\gamma = \sqrt{3} \cdot (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})/4 - 3\varepsilon_{12}/2. \quad (7)$$

Известно, что возникающий из-за имеющегося несоответствия параметров решетки ненапряженных слоя и подложки наблюдаемый тензор полных деформаций ε_{ij} напряженного поверхностного слоя относительно подложки представляет собой сумму тензоров упругих деформаций ε_{ij}^{el} слоя относительно его ненапряженного состояния и собственных (пластических) деформаций ε_{ij}^{fr} ненапряженного слоя относительно ненапряженной подложки [49]

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{el} + \varepsilon_{ij}^{fr} \quad (8)$$

и в случае, если ненапряженные твердые растворы $H_xLi_{1-x}TaO_3$ сохраняют тригональную (гексагональную) структуру подложки $LiTaO_3$,

$$\varepsilon_{ij}^{fr} = \begin{pmatrix} S_a & 0 & 0 \\ 0 & S_a & 0 \\ 0 & 0 & S_c \end{pmatrix}, \quad (9)$$

$$S_a = \varepsilon_{11}^{fr} = \varepsilon_{22}^{fr} = (a_{H_xLi_{1-x}TaO_3} - a_{LiTaO_3})/a_{LiTaO_3},$$

$$S_c = \varepsilon_{33}^{fr} = (c_{H_xLi_{1-x}TaO_3} - c_{LiTaO_3})/c_{LiTaO_3}. \quad (10)$$

Согласно условиям равновесия кристаллической пластины в отсутствие внешних сил [49], напряжения на свободных поверхностях (вне плоскости сопряжения слоя и подложки) отсутствуют

$$\sigma''_{3j} = 0, \quad j = 1, 2, 3$$

и только упругие деформации в плоскости пластины ε_{11}^{nel} , ε_{22}^{nel} и ε_{12}^{nel} могут приводить к возникновению напряжений и остальных ε_{3j}^{nel} компонент тензора упругих деформаций [50,51]. Здесь и далее обозначения со штрихами (ε''_{ij} , σ''_{ij} и т.п.) относятся к определяемой ориентацией пластины технологической системе координат с осью 3, перпендикулярной плоскости пластины, и взаимно ортогональными осями 1 и 2, лежащими в этой плоскости. Компоненты тензора деформации в технологической системе координат определяются согласно закону преобразования тензоров второго ранга

$$\varepsilon''_{ij} = a_{in}a_{jm}\varepsilon_{nm}, \quad (11)$$

где a_{ij} — поворотная матрица преобразования от кристаллофизической к технологической системе координат.

В общем случае ($h'k'l'$) ориентации подложки $\{(h'k'l')\text{-срез}\}$ матрица преобразования для кристаллов тригональной сингонии записывается

$$(a_{ij})^{(h'k'l')} = \begin{pmatrix} 1/p & \{ h' + 2k' & -\sqrt{3}h' & 0 \} \\ 1/pq & \{ \sqrt{3}h'l'\delta & (h' + 2k')l'\delta & -p^2/\sqrt{3} \} \\ 1/q & \{ h' & (h' + 2k')/\sqrt{3} & l'\delta \} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где $\delta = a/c$, $q = \sqrt{4(h'^2 + k'^2 + h'k')/3 + l'^2\delta^2}$ и $p = 2\sqrt{h'^2 + k'^2 + h'k'}$.

Это выражение существенно упрощается для базовых $\{X-(110), Y-(010)$ и $Z-(001)\}$ срезов:

$$\begin{array}{ccc} X\text{-cut} & Y\text{-cut} & Z\text{-cut} \\ (a_{ij})^X = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \end{pmatrix}; & (a_{ij})^Y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; & (a_{ij})^Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{array}$$

Для $(Ok'l')$ -среза $\{Y$ -срез, повернутый на $\phi^0\}$ матрица преобразования

$$(a_{ij})^{(Ok'l')} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & t_1 & -t_2 \\ 0 & t_2 & t_1 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

где $t_1 = \sin \phi = 1/\sqrt{1+T^2}$, $t_2 = \cos \phi = T/\sqrt{1+T^2}$ и $T = 2k'/\sqrt{3}l'\delta$.

Для используемых в данной работе $(0\bar{1}4)$, (018) и (02.10) повернутых срезов LiTaO_3 ($a = 5.1543$ [47], $c = 13.7835$ [47], $\delta = 0.374$) $T = -0.772$, 0.386 и 0.617 соответственно.

Вследствие поперечного эффекта Пуассона три компоненты тензора упругой деформации в плоскости пластины ε_{11}^{el} , ε_{22}^{el} и ε_{12}^{el} вызывают упругие деформации и вне поверхностной плоскости — ε_{13}^{el} , ε_{23}^{el} и ε_{33}^{el} , которые могут быть найдены из системы трех уравнений обобщенного закона Гука, записанных для свободных поверхностей,

$$\sigma_{3j}'' = C_{3jkl}'' \varepsilon_{kl}^{el} = 0, \quad j = 1, 2, 3, \quad (14)$$

где σ_{ij}'' — тензор напряжений, C_{ijkl}'' — тензор коэффициентов упругой жесткости $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ в технологической системе координат

$$C_{ijkl} = a_{in} a_{jm} a_{ko} a_{lp} C_{nmpo}, \quad (15)$$

C_{nmpo} — тензор упругой жесткости $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ в кристаллофизической системе.

К сожалению, значения коэффициентов упругой жесткости в протонообменных слоях неизвестны, и мы были вынуждены использовать в расчетах соответствующие коэффициенты танталата лития [52].

Возникающие упругие деформации (напряжения) вследствие фотоупругого эффекта вызывают изменения показателей преломления. Обладая значительным пьезоэффектом, танталат лития и его твердые растворы в своем фотоупругом поведении проявляют ряд особенностей, свойственных оптически анизотропным пьезоэлектрическим кристаллам. Согласно общей теории, фотоупругость таких сред описывается уравнением связи между тензорами диэлектрической проницаемости ε_{ij} и упругих деформаций ε_{ij}^{el} в кристаллофизической системе [53]

$$\Delta(\varepsilon)_{ij}^{-1} = (\varepsilon)_{ij}^{-1} - (\varepsilon^0)_{ij}^{-1} = p_{ijkl}^{ef} \varepsilon_{kl}^{el}, \quad (16)$$

где эффективный фотоупругий тензор p_{ijkl}^{ef} состоит из трех слагаемых, учитывающих как прямой фотоупругий эффект, обусловленный локальной и вращательной деформацией среды, так и вторичный (обратный) эффект, обусловленный последовательным действием пьезоэлектрического и электрооптического эффектов [53],

$$p_{ijkl}^{ef} = \dot{p}_{(ij)(kl)} + p_{(ij)[kl]} + p_{ijkl}^{ind}. \quad (17)$$

Здесь $p_{(ij)(kl)}$ — симметричная часть “истинного” тензора фотоупругости, не возмущенного электрооптическим воздействием; $p_{(ij)[kl]}$ — антисимметричная часть обобщенного фотоупругого тензора [53]; третий член — поправка на вторичный фотоупругий эффект, вызванный статическим полем деформаций (напряжений)

$$p_{ijkl}^{ind} = \frac{r_{ijm}^t e_{mkl}}{\epsilon_0(\epsilon_{mm}^t - 1)}, \quad (18)$$

где e_{mkl} и r_{ijm}^t — пьезоэлектрический и линейный электрооптический тензоры свободного кристалла соответственно; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

В работе [55] показано, что в сильных пьезоэлектриках, в частности в кристаллах ниобата и танталата лития, игнорирование вклада и анизотропии вторичного эффекта приводит к существенным ошибкам при расчете фотоупругих свойств. Значения компонент эффективно-го фотоупругого тензора для твердых растворов $N_xLi_{1-x}TaO_3$, к сожалению, неизвестны, так что в наших расчетах мы были вынуждены использовать соответствующие фотоупругие коэффициенты танталата лития [56]. Методика расчетов подробно изложена в наших работах [50,51]. Для Δn_e^{el} из уравнения (16) мы имеем

$$\Delta n_e^{el} = -\frac{1}{2} n_e^3 \cdot \left\{ p_{31}^{ef} \cdot (\epsilon_{11}^{el} + \epsilon_{22}^{el}) + p_{33}^{ef} \cdot \epsilon_{33}^{el} \right\}, \quad (19)$$

где n_e — измеренное значение ПП необыкновенного луча на поверхности $N:LiTaO_3$ волновода.

Метод расчета параметров кристаллической решетки ненапряженных твердых растворов $N_xLi_{1-x}TaO_3$. Пространственная группа симметрии $R3C$ танталата лития характеризуется отсутствием рентгеновских отражений от плоскостей $hkil$, для которых $-h+k+l \neq 3n$, и $h\bar{h}0l$ при $l = 2n$ [56], что вместе с описанными выше методами определения полярности кристаллофизических осей позволяет различить и однозначно идентифицировать кристаллографические плоскости с равными θ и φ [38].

Деформированное состояние в $N:LiTaO_3$ волноводных слоях исследовалось анализом КДО от различных плоскостей для каждого образца.

Y-срез: (030), (03 $\bar{6}$), (036), (244), ($\bar{2}40$), (220) и (042).

X-срез: (220), (030), (300), (226), (22 $\bar{6}$), (122), (21 $\bar{2}$), (40 $\bar{2}$) и (042).

Z-срез: (00.12), ($\bar{1}\bar{1}8$), ($\bar{1}08$), (018) и (11.12).

(014)-срез: (028), (036), (00.12), (044), ($\bar{2}\bar{2}6$), ($2\bar{1}.12$) и ($\bar{1}26$).

(018)-срез: (018), (02.10), (036), (00.12), ($\bar{1}26$) и (01.14).

(02.10)-срез: (02.10), (036), (018), (00.12), (01.14) и ($\bar{1}38$).

Здесь первая указанная плоскость параллельна поверхности пластины, остальные плоскости наклонные к поверхности.

Установлено, что в большинстве случаев формируемые $H : LiTaO_3$ световоды на X- и Z-срезах имеют только одну ненулевую компоненту тензора деформаций в технологической системе координат ε''_{33} . Световоды на Y- и повернутых ($Ok'l'$)-срезах в этой системе имеют только две ненулевые компоненты ε''_{33} и ε''_{23} . Таким образом, формируемые топотаксиальные протонообменные слои характеризуются когерентным сопряжением с подложкой (отсутствием деформаций ε''_{11} , ε''_{22} и ε''_{12} в плоскости пластины). Отметим, что в структурах, полученных обработкой в сильнокислотных расплавах дигидрофосфата аммония и пирофосфорной кислоты, наблюдаются малые ($< 1 \cdot 10^{-3}$) деформации в плоскости пластины. Короткий отжиг таких волноводов приводит к исчезновению деформаций в плоскости пластины и малому увеличению деформации ε''_{33} , после чего ε''_{33} монотонно уменьшается с увеличением времени отжига. Например, при коротком отжиге $H : LiTaO_3$ световодов на Z-срезе при исчезновении наблюдаемых деформаций (и соответствующем увеличении упругих деформаций) в плоскости пластины деформация ε''_{33} возрастает вследствие эффекта Пуассона с $5.1 \cdot 10^{-3}$ до $5.5 \cdot 10^{-3}$. В волноводах, сформированных на Z-срезе $LiTaO_3$ в расплаве бензойной кислоты, $\varepsilon_{33} = 5.5 \cdot 10^{-3}$ и деформации в плоскости пренебрежимо малы. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными работы [24], в которой определены деформации кристаллической решетки вдоль оси c (ε_{33}) в волноводах, полученных в пирофосфорной и бензойной кислотах: 0.52 и 0.56% соответственно.

Из уравнений (5), (6) и (11) получено, что в случае когерентности топотаксиальных структур для всех использованных срезов должны выполняться следующие соотношения между данными ДКД для поверхностной плоскости

$$\varepsilon''_{33} = \Delta\theta_{h'k'l'} \cdot \text{ctg} \theta_{h'k'l'} \quad (20)$$

и для наклонных плоскостей

$$\Delta\varphi/\Delta\theta = H = (1 - F) \cdot \text{ctg} \theta / \text{tg} \varphi, \quad (21a)$$

$$\Delta\Psi^+/\Delta\Psi^- = (1 + H)/(1 - H), \quad (21b)$$

где для ($Ok'l'$)-срезов, включая Y- и Z-срезы,

$$F = \frac{(l^2 \cdot \delta^2 + \{h^2 + hk + k^2\} \cdot 4/3) \cdot (l'^2 \cdot \delta^2 + k'^2 \cdot 4/3)}{(l \cdot l' \delta^2 + \{h + 2k\} \cdot k' \cdot 2/3)^2}, \quad (22a)$$

для X-срезов

$$F_X = (l^2 \cdot \delta^2 + (h^2 + h \cdot k + k^2) \cdot 4/3) / (h + k)^2. \quad (22b)$$

Также должны соблюдаться следующие взаимосоотношения между данными ДКД от поверхностной и наклонных плоскостей для базовых X -, Y - и Z -срезов:

$$\delta\theta_{hkl} = \Delta\theta_{h'k'l'} \operatorname{ctg} \theta_{h'k'l'} \cdot (1 + P) / F \operatorname{ctg} \theta_{hkl}, \quad (23)$$

где

$$P = \begin{cases} 0 & \text{для } X\text{- и } Z\text{-срезов} \\ \sqrt{3} \cdot \delta \cdot l \cdot C_{14} / (h + 2k) \cdot C_{44} & \text{для } Y\text{-среза.} \end{cases} \quad (24)$$

Полученные экспериментальные результаты удовлетворяют этим простым соотношениям, которые могут быть использованы для быстрого контроля когерентности структур и определения компонент тензора деформаций.

Ранее, в работе [29], нами был предложен метод расчета обоих параметров a и c решетки ненапряженных твердых растворов $H_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, соответствующих поверхностным составам исследованных $H : \text{LiNbO}_3$ волноводов. В предположении, что волноводы, сформированные на разных срезах и имеющие равные приращения ПП Δn_e (с учетом вклада от фотоупругого эффекта), имеют равный состав и равные параметры кристаллической решетки, используя деформации в ПО волноводах на Z - и X - (или Y -) срезах с равными скорректированными Δn_e , рассчитывались параметры кристаллической решетки ненапряженных твердых растворов $H_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Этот метод позволил впервые определить зависимость ненапряженных параметров решетки от приращения ПП необыкновенного луча и концентрации протонов в ПО волноводах в кристаллах LiNbO_3 [29]. Однако предложенный метод имеет некоторые ограничения: точность определения приращения ПП волноводно-оптическим методом ниже точности двухкристалльных дифрактометрических измерений, к тому же дополнительная ошибка может быть вызвана возможным изменением фотоупругих констант в протонообменных слоях, обнаруженным экспериментально в $H : \text{LiNbO}_3$ световодах [57].

В данной работе мы предлагаем более точный и совершенный метод независимого определения обоих параметров решетки a и c ненапряженных твердых растворов $H_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$, основанный на использовании результатов исследования протонообменных процессов на повернутых ($Ok'l'$)-срезах LiTaO_3 . В дальнейшем вместо параметров a и c мы будем использовать связанные с ними величины S_a и S_c .

Принимая во внимание когерентность протонообменных слоев, из (5), (6), (11) и (13) нами получены следующие уравнения связи компонент тензора деформации в технологической системе координат и данных ДКД от различных плоскостей структур на повернутых ($Ok'l'$)-срезах

$$\Delta\theta \operatorname{ctg} \theta = -(\varepsilon''_{33} + \varepsilon''_{23} \cdot G) / F, \quad (25a)$$

$$\Delta\varphi \operatorname{tg} \varphi = (\varepsilon''_{33} + \varepsilon''_{23} \cdot G) \cdot (F - 1) / F, \quad (25b)$$

где

$$G = 2\delta \cdot (\{h + 2k\} \cdot l' - 2k'l) / \sqrt{3} \cdot (l \cdot l' \cdot \delta^2 + \{h + 2k\} \cdot k' \cdot 2/3), \quad (26)$$

которые позволяют, анализируя кривые дифракционного отражения от различных плоскостей $H:LiTaO_3$ волноводов, сформированных на повернутых (Ok'')-срезах, определить две ненулевые компоненты тензора деформации ε''_{33} и ε''_{23} .

Выведем далее уравнения, связывающие экспериментальные деформации ε''_{33} и ε''_{23} и искомые ненапряженные параметры решетки S_a и S_c .

Тензор собственных деформаций в технологической системе координат повернутого Y -среза определяется из (9), (11) и (13)

$$\varepsilon''_{ij}{}^{fr} = \begin{pmatrix} S_a & 0 & 0 \\ S_a \cdot t_1^2 + S_c \cdot t_2^2 & (S_a - S_c) \cdot t_1 t_2 & \\ S_a \cdot t_2^2 + S_c \cdot t_1^2 & & \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Упругие деформации в плоскости пластины в случае когерентности ($\varepsilon''_{11} = \varepsilon''_{22} = \varepsilon''_{12} = 0$) протонообменных структур определяются согласно (8) и (25) как $\varepsilon''_{ij}{}^{el} = \varepsilon''_{ij} - \varepsilon''_{ij}{}^{fr}$ и соответственно

$$\varepsilon''_{11}{}^{el} = -S_a, \quad \varepsilon''_{22}{}^{el} = -(S_a \cdot t_1^2 + S_c \cdot t_2^2) \text{ и } \varepsilon''_{12}{}^{el} = 0. \quad (28)$$

Упругие деформации вне плоскости пластины находятся решением системы двух уравнений обобщенного закона Гука (14) для σ''_{33} и σ''_{23}

$$\varepsilon''_{33}{}^{el} = -\varepsilon''_{11}{}^{el} \nu_{13} - \varepsilon''_{22}{}^{el} \nu_{23} \text{ и } \varepsilon''_{23}{}^{el} = -\varepsilon''_{11}{}^{el} \nu_{14} - \varepsilon''_{22}{}^{el} \nu_{24}, \quad (29)$$

где

$$\nu_{k3} = (C''_{k3} \cdot C''_{44} - C''_{k4} \cdot C''_{34}) / D, \quad k = 1, 2, \\ \nu_{k4} = (C''_{k4} \cdot C''_{33} - C''_{k3} \cdot C''_{34}) / 2D \text{ и } D = C''_{33} \cdot C''_{44} - C''_{34}{}^2. \quad (30)$$

Таким образом, наблюдаемые (экспериментальные) деформации связаны с ненапряженными параметрами решетки поверхностного твердого раствора соотношениями

$$\varepsilon''_{33} = S_a \cdot (t_2^2 + t_1^2 \cdot \nu_{23} + \nu_{13}) + S_c \cdot (t_1^2 + t_2^2 \cdot \nu_{23}) = S_a \cdot \nu_{a3} + S_c \cdot \nu_{c3}, \\ \varepsilon''_{23} = S_a \cdot (t_1 t_2 + t_1^2 \cdot \nu_{24} + \nu_{14}) + S_c \cdot (-t_1 t_2 + t_2^2 \cdot \nu_{24}) = S_a \cdot \nu_{a4} + S_c \cdot \nu_{c4}. \quad (31)$$

Решением этой системы мы можем независимо определить оба параметра решетки ненапряженного твердого раствора $H_xLi_{1-x}TaO_3$, состав которого равен составу на поверхности исследуемого $H:LiTaO_3$ волновода,

$$S_a = (\varepsilon''_{33} \cdot \nu_{c4} - \varepsilon''_{23} \cdot \nu_{c3}) / d, \\ S_c = (-\varepsilon''_{33} \cdot \nu_{a4} + \varepsilon''_{23} \cdot \nu_{a3}) / d, \quad (32)$$

где $d = \nu_{a3} \cdot \nu_{c4} - \nu_{a4} \cdot \nu_{c3}$.

Полученные соотношения (32) составляют основу предложенного метода определения параметров кристаллической решетки ненапряженных твердых растворов на основе экспериментальных результатов рентгенодифрактометрических исследований процессов протонного обмена на повернутых (Ok'')-срезах $LiTaO_3$. Результаты систематических исследований структурных и оптических свойств волноводных слоев $H:LiTaO_3$ на основе предложенного метода и обсуждение полученных результатов представлены во второй части работы.

Список литературы

- [1] *Jackel J.L., Rice C.E.* // *Ferroelectrics*. 1981. Vol. 38. N 1-4. P. 801-804.
- [2] *Jackel J.L., Rice C.E., Veselka J.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1982. Vol. 7. N 7. P. 607-608.
- [3] *Spillman W.B., Sanford N.A., Soref R.A.* // *Opt. Lett.* 1983. Vol. 8. N 9. P. 497-498.
- [4] *Копылов Ю.Л., Кравченко В.В., Миргородская Е.Н., Бобылев А.В.* // *Письма в ЖТФ*. 1983. Т. 9. Вып. 10. С. 601-604.
- [5] *Атучин В.В., Захарьяш Т.И.* // *ЖТФ*. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 977-979.
- [6] *Li Y., Tada K., Murai T., Yuhara T.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 28. N 2. P. L263-L265.
- [7] *Wong K.K., Palanisamy T.G., Dimitrov-Kuhl K.P., van de Vaart H.* // *Proc. SPIE*. 1989. Vol. 1177. P. 40-47.
- [8] *Findakly T., Suchoski P., Leonberger F.* // *Opt. Lett.* 1988. Vol. 13. N 9. P. 797-799.
- [9] *Howerton M.M., Burns W.K.* // *Proc. Topical Meeting on Integrated Photonics Research*. Opt. Soc. Am. Washington D.C., 1991. Paper MO3. Vol. 5. P. 61-62.
- [10] *Yuhara T., Tada K., Li Yu.S.* // *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 71. N 8. P. 3966-3974.
- [11] *Matthews P.J., Mickelson A.R., Novak S.W.* // *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 72. N 7. P. 2562-2574.
- [12] *Wong K.K., Killian K.M., Dimitrov-Kuhl K.P. et al.* // *Proc. SPIE*. 1990. Vol. 1374. P. 278-286.
- [13] *Burns W.K., McWright M., Moeller R.P.* // *J. Lightwave Technol.* 1992. Vol. 10. N 10. P. 1403-1408.
- [14] *Nouh S., Baldi P., de Micheli M. et al.* // *Electron. Lett.* 1992. Vol. 28. N 25. P. 2337-2338.
- [15] *Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T.* // *Appl. Phys. Lett.* 1991. Vol. 58. N 24. P. 2732-2734.
- [16] *Yamamoto K., Mizuuchi K., Kitaoka Y., Kato M.* // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62. N 21. P. 2599-2601.
- [17] *Li Yu.S., Yuhara T., Tada K., Sakaguchi Y.* // *Technical Digest of 1st Topical Meeting on Integrated Photonics Research*. Opt. Soc. Am. Washington D.C., 1990. Paper WE3. P. 141-142.
- [18] *Ziling C.C., Atuchin V.V., Savatinova I., Kuneva M.* // *Intern. J. Optoelectron.* 1992. Vol. 7. N 4. P. 519-532.
- [19] *Maciak T.* // *Intern. J. Optoelectron.* 1992. Vol. 7. N 4. P. 557-563.
- [20] *Matthews P.J., Mickelson A.R.* // *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 71. N 11. P. 5310-5317.
- [21] *Tada K., Murai T., Nakabayashi T. et al.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 26. N 3. P. 503-504.
- [22] *Ganshin V.A., Korkishko Yu.N., Morozova T.V., Saraikin V.V.* // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1989. Vol. 114. N 2. P. 457-465.
- [23] *Ганшин В.А., Коркишко Ю.Н., Морозова Т.В., Сарайкин В.В.* // *ЖТФ*. 1990. Т. 60. Вып. 3. С. 146-152.
- [24] *Yuhara T., Li Yu.S., Tada K.* // *Technical Digest of 2nd Topical Meeting on Integrated Photonics Research*. Opt. Soc. Am. Washington D.C., 1991. Paper WC4. Vol. 8. P. 62-63.
- [25] *Ганшин В.А., Коркишко Ю.Н., Морозова Т.В., Петрова В.З.* // *ЖТФ*. 1989. Т. 59. Вып. 8. С. 69-71.
- [26] *Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1990. Vol. 119. N 1. P. 11-25.
- [27] *Rice C.E., Jackel J.L.* // *Mat. Res. Bull.* 1984. Vol. 19. N 5. P. 591-597.
- [28] *Rice C.E.* // *J. Solid State Chem.* 1986. Vol. 64. N 1. P. 188-199.
- [29] *Коркишко Ю.Н., Федоров В.А.* // *ЖТФ*. 1994. Т. 64. Вып. 2. С. 122-136.
- [30] *Ganshin V.A., Korkishko Yu.N., Morozova T.V.* // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1988. Vol. 110. N 1. P. 397-401.
- [31] *Коркишко Ю.Н., Ганшин В.А.* // *ЖТФ*. 1988. Т. 58. Вып. 4. С. 692-700.
- [32] *De Micheli M., Botineau J., Neveu S. et al.* // *Opt. Lett.* 1983. Vol. 8. N 2. P. 114-115.
- [33] *Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // *J. Opt. Commun.* 1992. Vol. 13. N 1. P. 2-7.
- [34] *White J.M., Heidrich P.F.* // *Appl. Opt.* 1976. Vol. 15. N 1. P. 151-155.
- [35] *Chiang K.S.* // *J. Lightwave Techn.* 1985. Vol. 3. N 2. P. 385-391.
- [36] *Ганшин В.А., Коркишко Ю.Н., Петрова В.З.* // *ЖТФ*. 1985. Т. 55. Вып. 11. С. 2224-2227.
- [37] *Olivares J., Diaz-García M.A., Cabrera J.M.* // *Opt. Commun.* 1992. Vol. 92. N 1. P. 40-44.
- [38] *Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1993. Vol. 135. N 2. P. 493-505.
- [39] *Bonse U.* // *Z. Physik*. 1958. Vol. 153. N 3. P. 278-298.

- [40] *Bonse U.* // Direct Observation of Imperfection in Crystals / Ed. J.B. Wenkirk, J.H. Wernick. New York: Interscience, 1962. P. 431.
- [41] *Kosevich A.M.* // Dislocations in Solids / Ed. F.R.N. Nabarro. Amsterdam: North Holland, 1979. Vol. 2.
- [42] *Най Дж.* // Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967.
- [43] IRE Standards of Piezoelectric Crystals // Proc. IRE. 1961. Vol. 49. P. 1162-1190.
- [44] *Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27. N 4. P. 983-997.
- [45] *Niizeki N., Yamada T., Toyoda H.* // Jap. J. Appl. Phys. 1967. Vol. 6. N 3. P. 318-327.
- [46] *Kräusslich J., Mohrig H.* // Kristall und Technik. 1974. Vol. 9. N 7. P. 811-815.
- [47] *Abrahams S.C., Bernstein J.L.* // J. Phys. Chem. Solids. 1967. Vol. 28. N 9. P. 1685-1692.
- [48] *Форсайт Дж., Малькольм М., Муллер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 279 с.
- [49] *Инденбом В.Л., Альшиц В.И., Чернов В.М.* Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. Л.: Наука, 1980. С. 23.
- [50] *Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н., Морозова Т.В., Федоров В.А.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 6. С. 166-178.
- [51] *Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // Proc. SPIE. 1993. Vol. 1932. P. 123-135.
- [52] *Smith R.T., Welsh F.S.* // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. N 6. P. 2219-2231.
- [53] *Nelson D.F., Lax M.* // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 3. N 8. P. 2778-2794.
- [54] *Авакянц Л.П., Киселев Д.Ф., Фирсова М.М.* Оптика анизотропных сред. М.: 1987. С. 140-142.
- [55] *Авакянц Л.П., Киселев Д.Ф., Щитов Н.Н.* // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 7. С. 2129-2130.
- [56] *Bailey P.* // Thesis. Bristol. 1952. Quoted by H.D. Megaw. Acta Crystallogr. 1952. Vol. 7. N 2. P. 187-190.
- [57] *Saiga N., Ichioka Y.* // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61. N 3. P. 1230-1333.
-