

УДК 535.2

Н : LiNbO<sub>3</sub> СВЕТОВОДЫ С ВЫСОКИМ УРОВНЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ

Ю. Н. Коркишко, В. А. Ганьшин

Проведена классификация расплавов — источников протонообменной диффузии в кристаллах ниобата лития. Установлено, что легирование ниобата лития в расплавах, где интенсивность  $H^+ \rightleftharpoons Li^+$  обмена высока, приводит к формированию сложных гетероструктур. Состав и число их слоев зависит от ориентации исходного кристалла и от условий получения образцов. Во всех случаях гетероструктуры включают слой или слои с моноклинной фазой LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, или твердых растворов Li<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, не проявляющих анизотропии двухосных кристаллов. Показано, что устойчивость многослойных структур определяется существованием промежуточных слоев с фазой LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и характером возникающих напряжений. При увеличении уровня и глубины сильноокислотного легирования пластин Y-среза сильно анизотропные напряжения в плоскости пластины релаксируют путем деструкции поверхности. На (104)-срезе большие, но практически изотропные напряжения релаксируются дополнительными промежуточными слоями. На Z-срезе можно получать глубокие сильнолегированные слои, поскольку напряжения в них вообще не возникают. Показано, что каждой ориентации пластин ниобата лития соответствует некоторая «своя» диаграмма состояния системы LiNbO<sub>3</sub>—HNbO<sub>3</sub>. Установлено, что световоды, полученные в сильноокислотных расплавах и затем определенным образом отожженные, как правило, имеют такую же структуру, оптические свойства и стабильность, как и световоды, сформированные в расплавах, где интенсивность  $H^+ \rightleftharpoons Li^+$  обмена невысока.

В последнее время опубликовано довольно много работ, посвященных изучению процесса формирования световодных слоев методом протоно—литиевого (ПЛО) обмена [1]. Их анализ показывает, что все известные легирующие расплавы для ПЛО могут быть разделены на два типа. Определим условия разделения. Расплавами типа I будем считать такие, в которых возможны длительная обработка пластин Y-среза кристаллов и формирование световодов Н : LiNbO<sub>3</sub>. К типу II отнесем сильноокислотные расплавы с высокой интенсивностью ПЛО. Непосредственное получение в них световодов на Y-срезе невозможно из-за избыточного насыщения поверхности пластин протонами и ее деструкции [2].

К типу I из числа уже известных расплавов относятся некоторые органические кислоты: пальмитиновая [3], стеариновая [4], лауриновая, миристиновая и др.; расплавы, в которых ионы H<sup>+</sup> высвобождаются за счет гидролиза (системы ZnCl<sub>2</sub>—KCl, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—KNO<sub>3</sub> и др.) в присутствии воды [5], а также смеси бензойной кислоты с бензоатом лития [6]. К типу II относится бензойная кислота [7].

На практике все эти расплавы неудобны. Так, процессы с органическими соединениями необходимо проводить в запаянных откачанных ампулах во избежание возгонки и разложения вещества. Гидролизующиеся расплавы при проведении процессов в открытых тиглях постепенно обедняются, и интенсивность ПЛО с течением времени снижается.

Нами разработаны составы расплавов на основе некоторых солей, представляющие устойчивые на воздухе жидкости с практически неизменной легирующей активностью при проведении ПЛО в открытых тиглях. Однако эти расплавы относятся к числу сильноокислотных, типа II. Это, казалось бы, ограничивает их технологические достоинства, поскольку, во-первых, в них невозможно непосредственно получать световоды Н : Y-LiNbO<sub>3</sub>, а во-вторых, высокая интенсивность ПЛО связана со снижением оптического качества [8], термической стабильности [4] и акустооптических свойств [9] протонообменных световодов.

Цели нашей работы — показать возможность формирования световодов  $H : Y-LiNbO_3$  в расплавах типа II, в частности в бензойной кислоте, и исследовать протекание ПЛО в этих расплавах и свойства световодов на пластинках ниобата лития ориентаций  $Y, Z$  и повернутого среза (104).

### Методы исследования и расчета

Для комплексного исследования свойств легированных слоев в работе применены методы, которые уже описаны нами ранее [10-12]. Ограничимся здесь поэтому лишь необходимыми дополнениями.

Оптическое качество световодов контролировалось оценкой потерь по данным измерения коэффициента пропускания света через двухпризменное устройство ввода—вывода на длине волны  $\lambda=0.633$  мкм. Эффективные показатели преломления мод ЭПП измерялись с помощью однопризменного устройства с призмой из фосфида галлия ( $\lambda=0.633$  мкм).

Профили показателей преломления (ППП) световодов восстанавливались по измеряемым ЭПП до наилучшего их согласования с ЭПП расчетного спектра при варьировании искомыми параметрами.

В случае световодов со ступенчатым распределением показателей преломления (ПП) учитывалось, что, как будет показано, они являются многослойными, минимум двухслойными гетероструктурами, и использовался вариант матричного метода [13]. Выбор конкретных моделей ППП при этом основывался на данных рентгеноструктурного анализа о числе слоев гетероструктуры, деформациях и соответствии их определенным значениям ПП. Принимались во внимание также данные об особенностях спектра мод: характер изменения ЭПП при смене направления распространения, условия отсечки, предельные минимальные ЭПП, угловая ширина  $m$ -линий, поляризация падающего света, которой отвечает максимальная эффективность ввода, и разделение по этим признакам спектра мод на отдельные группы. Принятое допущение в расчетах: одинаковая ориентация соответствующих главных оптических направлений всех слоев.

ПП маломодовых световодов на  $Y$ -срезе кристаллов определялись по измеренным ЭПП мод необыкновенного,  $e$ -луча при распространении его вдоль нескольких различных направлений поворотом образца вокруг точки ввода света.

Компоненты тензоров механических напряжений в  $H : LiNbO_3$  структурах рассчитывались по значениям компонент тензоров деформаций, которые определялись экспериментально с помощью рентгеноструктурных исследований. В расчетах предполагалось, что деформации являются упругими, и использовались коэффициенты тензора упругости чистого ниобата лития [14]. Принималось во внимание, что в площадках, перпендикулярных поверхности пластин, напряжений не возникает, так как в этих направлениях свободные поверхности легированного слоя могут деформироваться беспрепятственно. Методика расчета аналогична изложенной в [15] для термонапряжений в гетероэпитаксиальных слоях.

### Результаты и их обсуждение

Прежде всего отметим один из важных результатов работы [12]. Прямыми рентгеноструктурными исследованиями доказано, что при легировании  $LiNbO_3$  в расплавах I в приповерхностной области кристаллов всегда формируется тонкий слой моноклинной фазы пирониобата лития (ПНЛ) и/или его твердых растворов  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ . Анализ спектров мод световодов позволил установить наиболее вероятное место расположения слоя ПНЛ — по фронту диффузии между областью объемного ниобата лития и слоем  $H : LiNbO_3$ . Факт существования особых мод  $o$ -луча с ЭПП ниже ПП  $o$ -луча  $LiNbO_3$  (минимальные значения ЭПП мод высших порядков по теперь имеющимся данным могут составлять 2.11—2.20) доказывает, что слой с ПНЛ не проявляет заметной анизотропии двухосного кристалла. Наконец, низкая эффективность ввода этих мод объясняется вытеканием их мощности в подложку. Толщина слоя с ПНЛ возрастает с увеличением времени процесса легирования; в среднем ее значения составляют 0.1 мкм по порядку величины.

Исследования образцов, полученных обработкой пластин X-, Y-, Z- и (104)-срезов в сильноокислотных расплавах II, позволили получить совершенно аналогичные качественные результаты. Некоторые имеющиеся различия обсуждаются ниже.

Отметим здесь еще одно общее свойство структур, сформированных в расплавах II: сильное поглощение —O—H группами на частоте  $3240 \text{ см}^{-1}$  в образцах непосредственно после их обработки в расплавах.

В отличие от данных [16] кристаллической фазы метаниобиевой кислоты  $\text{HNbO}_3$  в структурах не обнаружено.

Рассмотрим свойства структур и характер ПЛО в расплавах типа II последовательно для различных ориентаций пластин.

У с р е з. Возможность формирования световодов непосредственно в процессе ПЛО на пластинах Y-среза существенно ограничена из-за деструкции их поверхности. Причина ее, в частности в случае бензойной кислоты, исследована авторами [2] и заключается в возникновении больших растягивающих напряжений. Однако при кратковременной обработке в расплаве (15—18 мин при  $T=180^\circ\text{C}$ ) разрушения поверхности не происходит. Исследование кривых качания от плоскостей (030) и (036) изготовленных таким образом H :  $\text{LiNbO}_3$  структур показывает, что максимальные деформации вдоль оси *a* составляют  $S_y=3\%$ , а вдоль оси *C*  $S_z=0$ . Рассчитанные максимальные напряжения в структурах представлены в табл. 1. Для сравнения в ней приведены также данные

Т а б л и ц а 1

Ориентация пластин	Напряжения в структурах, $10^{-6} \text{ Н/м}^2$					
	расплавы типа I			расплавы типа II		
	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_z$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_z$
Y	12	0	3.6	60	0	18
Z	0	0	0	0	0	0
(104) *	12	15	0	140	150	0

\* Напряжения приведены к технологическим осям.

о напряжениях в образцах на других срезах после обработки их в расплавах I и II.

В рассматриваемых структурах H :  $\text{LiNbO}_3$  в отдельных случаях удается наблюдать одну моду TE e-луча на пороге отсечки. В направлении вдоль кристаллографической оси X ее ЭПП равен примерно 2.209. При повороте образца вокруг точки ввода света к оси C ЭПП моды растет; при углах поворота  $67-70^\circ$  (счет от оси C) происходит полная отсечка моды. Связать эти факты с существованием подслоя с фазой ПНЛ можно, если предположить, что ПП e-луча его  $n_e^o$  почти не отличается от ПП e-луча  $n_e^o$   $\text{LiNbO}_3$ , а ПП o-луча  $n_o^o$  находится в пределах 2.25—2.29.

Задача определения ПП o- и e-лучей волноводной области и ее толщины  $H^o$  в данном случае решается посредством измерения ЭПП моды  $n_m$  при нескольких значениях угла  $\theta$  поворота образца вокруг точки ввода света. Решение ее дает следующие примерные значения искомых параметров:  $n_e^o=2.34$ ,  $n_o^o=2.24$ ,  $H^o=0.2 \div 0.25$  мкм. Они практически не зависят от толщины  $H^o$  слоя с ПНЛ, что обусловлено близостью ПП его к соответствующим значениям для объемного кристалла.

Исследовано влияние отжига образцов H :  $\text{LiNbO}_3$ , сформированных в условиях до наступления деструкции их поверхности. Во всех случаях при отжиге деформации  $S_y$  снижаются, а  $S_z$  остаются равными нулю. Отжиг при  $T=400^\circ\text{C}$  в течение 1 ч приводит к полному исчезновению поглощения в ИК спектрах образцов на частоте  $3240 \text{ см}^{-1}$ ; величина  $S_y$  снижается до 0.6 %, причем профиль  $S_y(y)$  сохраняет ступенчатую форму. Все отожженные при указанных условиях структуры являются качественными световодами и поддерживают распростра-

нение вдоль  $X$ -оси  $TE$ -моды с коэффициентом затухания  $a \approx 1$  дБ/см (пропускание через двухпризменное устройство 30–35%). Аналогичное описанному выше определению параметров области  $H : LiNbO_3$  дает:  $n_e^w = 2.32$ ,  $n_o^w = 2.26$ ,  $H^w = 0.3 \div 0.35$  мкм; параметры же подслоя с ПНЛ почти не изменяются. Таким образом, после отжига площадь под распределением ПП  $e$ -луча в слое  $H : LiNbO_3$   $\Delta n_e(y) = n_e^w(y) - n_e^*$  увеличивается почти на треть. Очевидно, это вызвано нелинейной зависимостью ПП от концентрации протонов в области сильного легирования. Дальнейший отжиг структур приводит к тем же результатам, что и в случае образцов, полученных при слабокислотном легировании в расплавах типа I.

Итак, свойства световодов  $H : Y-LiNbO_3$ , полученных в расплавах II в условиях до начала деструкции и затем определенным образом отожженных, полностью идентичны свойствам структур, сформированных в расплавах I.

Исследован процесс обратного ПЛО  $Li^+ \rightleftharpoons H^+$  в расплаве нитрата лития в структурах сильноокислотного легирования. На первых этапах обратного ПЛО вблизи поверхности образцов формируется область с деформациями  $S_y = 0.6 \div 0.65$  % и  $S_z = 0$  и в течение некоторого времени сохраняется сильнодеформированная область с  $S_y = 3$  %. Затем наступает момент, когда для всего поверхностного слоя имеет место  $S_y = 0.6$  % и полностью исчезает поглощение на частоте  $3240$  см $^{-1}$ . После этого обратный обмен в  $LiNbO_3$  протекает так же, как и для структур  $H : LiNbO_3$ , полученных в расплавах I, — до полного восстановления структуры и состава ниобата лития.

**Z - с р е з.** Поверхность пластин  $Z$ -среза не подвергается деструкции при обработке их в расплавах II даже в самых жестких условиях, при этом деформации в структурах при любом времени процесса остаются неизменными:  $S_z = 0.4$  %,  $S_y = 0$ , такими же, как и в случае легирования в расплавах I.

На начальной стадии обработки в расплавах II формируются маломодовые световоды с параметрами подслоя с фазой ПНЛ:  $n_e^w \approx 2.27 \div 2.29$ ,  $n_o^w = 2.207 \div 2.208$ , а  $n_e^* = 2.33 \div 2.34$ ,  $n_o^* = 0.24$ . Затем после некоторого характерного для каждого расплава времени (для бензойной кислоты  $\tau \approx 30 \div 40$  мин при температуре  $240$  °C) в спектрах световодов кроме обычных мод  $e$ -луча наблюдаются вытекающие моды  $o$ - и  $e$ -луча с предельными ЭПП 2.12–2.15. Это означает, что ПП подслоя с фазой ПНЛ равны примерно:  $n_e^* \approx n_o^* = 2.10 \div 2.11$ . Анализ спектров мод с учетом встроенного слоя с фазой ПНЛ позволил определить ПП области легирования:  $n_e^w = 2.34$ ,  $n_o^w = 2.24$ . Формируемые световоды характеризуются сильной нестабильностью свойств. Их ЭПП деградируют при хранении даже при комнатной температуре примерно так, как описано в [17]. Наконец, в структурах непосредственно после легирования в расплавах II наблюдается сильное поглощение на частоте  $3240$  см $^{-1}$ , причем соотношение интенсивностей поглощения на характерных частотах  $T_{3240} : T_{3500}$  может достигать 7 : 10.

Как и в случае структур  $H : Y-LiNbO_3$ , отжиг сильнолегированных образцов  $H : Z-LiNbO_3$ , при  $400$  °C приводит к постепенному снижению отношения  $T_{3240} : T_{3500}$  вплоть до нуля. Этому моменту соответствует увеличение площади под кривой  $\Delta n_e^w(Z)$  примерно на 30 %, а значения ПП составляют:  $n_e^w = 2.32$ ,  $n_o^w = 2.36$ . Деформации решетки при таком отжиге не меняются. В отожженных структурах после полугода хранения при комнатной температуре изменения ЭПП не происходит.

Таким образом, свойства световодов  $H : LiNbO_3$ , полученных в расплавах II и затем отожженных, полностью идентичны свойствам структур, сформированных в слабокислотных расплавах I.

Процесс обратного ПЛО в сильнолегированных структурах  $H : Z-LiNbO_3$  в расплаве нитрата лития можно разлить на две стадии. Для первой характерно постепенное снижение  $T_{3240}$ . Начиная с момента, когда  $T_{3240} = 0$ , процесс обратного ПЛО протекает точно так же, как и в случае образцов, сформированных в расплавах I, до полного восстановления структуры и свойств чистого ниобата лития. В течение всего процесса обратного ионного обмена деформации  $S_z$  остаются постоянными.

(104) - с р е з. Эта ориентация кристалла является как бы промежуточной по отношению к  $Y$  и  $Z$ . Интерес к срезу (104) вызван характерным для него мак-

симальным коэффициентом электроэлектронической связи. Кристаллы его поэтому широко применяются в акустоэлектронике и перспективны для интегральной оптики.

Далее принята следующая система обозначения технологических осей пластин (104)-среза:  $Z$  — координата нормали к их плоскости, ось  $Y$  совпадает с соответствующей кристаллографической. Оптическая ось  $C$  наклонена к направлению  $Z$  на  $37.75^\circ$  поворотом вокруг оси  $Y$ .

Отметим вначале основные свойства  $H:LiNbO_3$  структур, которые характерны для слабокислотного легирования в расплавах I и не были отражены в работах [11, 12]:  $n_y^o = 2.32$ ,  $n_x^o = 2.26$ ,  $S_y = 0.75\%$ ,  $S_x = 0.25\%$ ,  $T_{3240} = 0$ .

Процесс сильнокислотного легирования пластин данного среза в расплавах II сложнее описанных выше и существенно отличается от легирования в расплавах I. Выделим три его главные стадии. Они идентичны для самых разных расплавов II, но здесь для определенности рассмотрим ПЛО в бензойной кислоте при  $T = 240^\circ C$ .

1. При кратковременном легировании ( $\tau < 40$  мин) на поверхности формируется область  $a$  с большими деформациями решетки:  $S_y = 7.5\%$  и  $S_x = 2.5\%$ . Эти

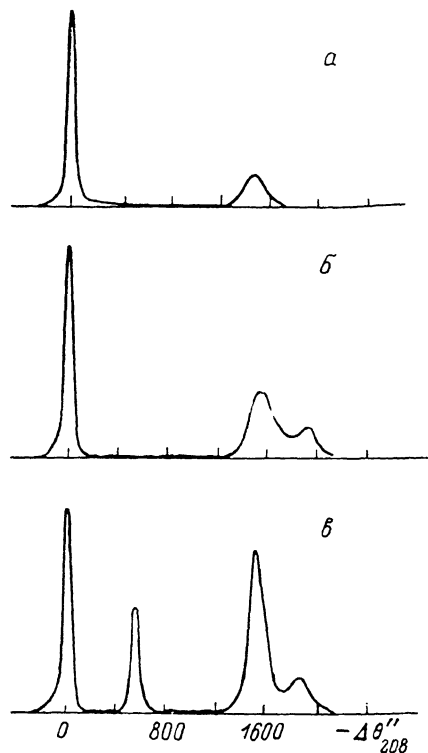


Рис. 1. Характерные кривые качания от плоскостей (208)  $H:LiNbO_3$  структур, полученных на (104)-срезе в расплавах типа II на различных стадиях формирования:  $a$  — 1-я,  $б$  — 2-я,  $в$  — 3-я.

величины определены из анализа кривых качания от плоскостей (104) и (1.0.10). Характерная кривая качания показана на рис. 1,  $a$ . Рассчитанные напряжения в структуре представлены в табл. 1. Видно, что в отличие от струк-

Таблица 2

Стадия процесса	Поляризация наблюдаемых мод	Количество мод		Интервал ЭПП	
		в напр. $Y$	в напр. $X$	в напр. $Y$	в напр. $X$
1	$e$	1—2	1—2	2.28—2.21	2.28—2.21
2	$o$	1	1	2.29—2.26	2.29—2.26
	$o^*$	1—3	1—3	2.26—2.21	2.26—2.20
	$e$	1—2	2—3	2.31—2.29	2.31—2.26
	$e^*$	1—3	1—2	2.27—2.21	2.26—2.21
	$e$	3—4	—	2.28—2.23	—
3	$e^*$	1—2	—	2.23—2.18	—
	$o$	2	2	2.29—2.26	2.29—2.26
	$o^*$	2	2	2.26—2.18	2.26—2.18
	$e$	3	5	2.32—2.29	2.32—2.26
	$e^*$	1—2	1—2	2.28—2.21	2.26—2.21
	$e$	5	—	2.29—2.21	—
	$e^*$	5	—	2.28—2.15	2.23—2.15
$e^*$	3	3	2.21—2.15	2.21—2.15	

\* Вытекающие моды.

тур Н : Y-LiNbO<sub>3</sub> они практически изотропны. Данные о спектре мод в световодах на (104)-срезе приведены в табл. 2.

Восстановить значения  $n_o^w$  и  $n_e^w$  с учетом существующего подслоя с фазой ПНЛ в данном случае не удается. Ясно, однако, что  $n_e^w > 2.29$  и что значения ПП  $n_e^p$  составляют примерно 2.19–2.20.

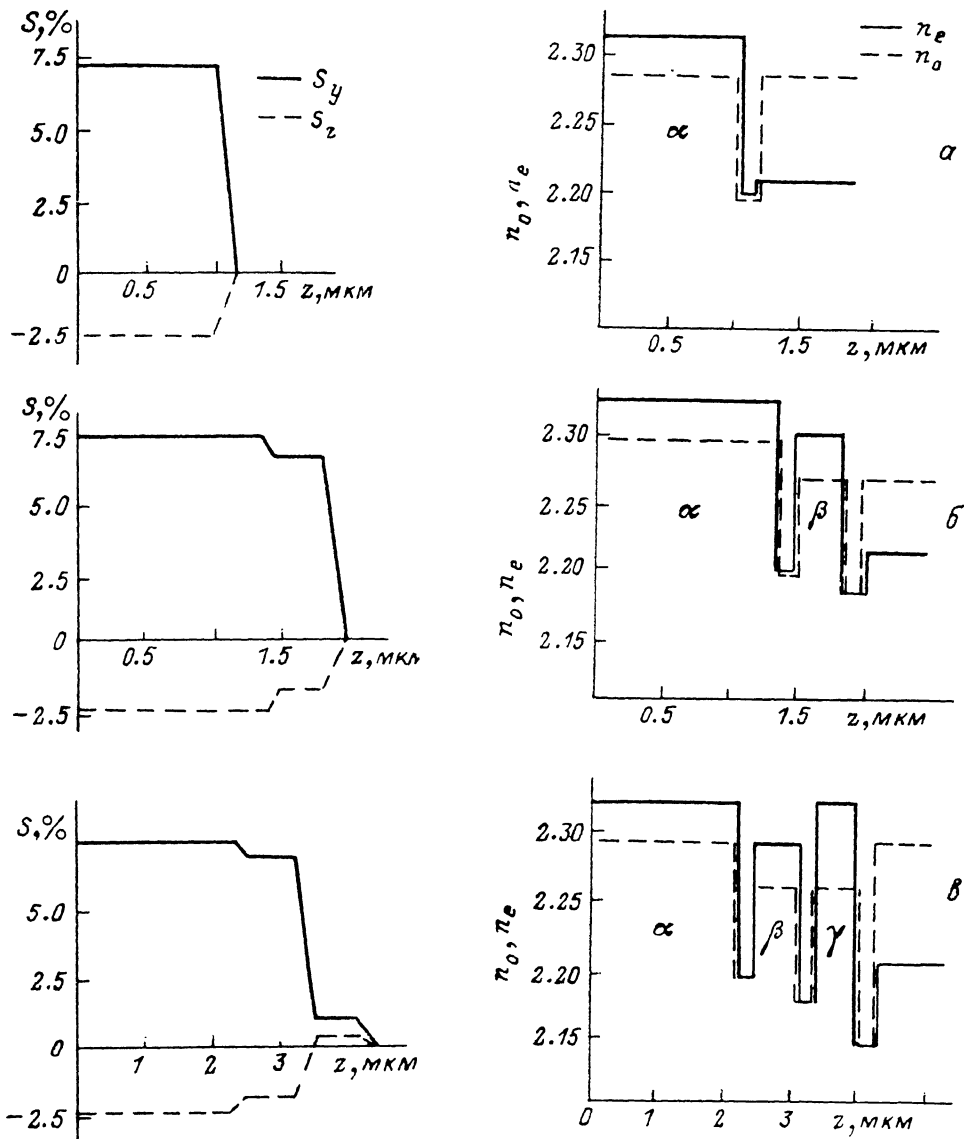


Рис. 2. Профили деформаций и показателей преломления в H : LiNbO<sub>3</sub> структурах на (104)-срезе, полученных в расплавах типа II на различных стадиях: а — 1-я, б — 2-я, в — 3-я.

2. При увеличении времени легирования ( $\tau=40 \div 180$  мин) характер деформированного состояния и оптические свойства световодов существенно изменяются. По кривой качания от плоскости (208) (рис. 1, б) видно, что в структурах возникает еще одна область деформаций: назовем ее  $\beta$ . Судя по соотношению площадей под пиками на кривых качания для различных порядков отражения от плоскостей (104) и (208), область  $\beta$  лежит в глубине кристалла под областью  $\alpha$ . Согласно расчету, в зоне  $\beta$   $S_y=6.8\%$  и  $S_z=-1.9\%$ .

Данные о модовом спектре световодов представлены в табл. 2. Отметим существование двух групп вытекающих мод  $e$ -луча, что указывает на наличие

двух промежуточных слоев с фазой ПНЛ. Первый из них, наиболее вероятно, размещается между областями  $\alpha$  и  $\beta$  и, судя по предельным значениям ЭПП, его ПП  $n_p^{\alpha}(\alpha/\beta) \approx 2.20$  и  $n_p^{\beta}(\alpha/\beta) \approx 2.20$ . Другой слой разделяет области  $\beta$  и объема  $\text{LiNbO}_3$ , его ПП  $n_p^{\beta}(\beta/\text{LiNbO}_3) \approx 2.17$ .

3. Дальнейшее увеличение времени и глубины легирования приводит к появлению еще одной области деформаций, что отчетливо видно по кривой качания (рис. 1,  $\epsilon$ ). Эта третья область  $\gamma$ , как следует из анализа различных порядков отражения, лежит под областью  $\beta$ . Соответствующие деформации для  $\gamma$ -области:  $S_y = 0.75\%$ ,  $S_z = 0.25\%$ , т. е. как и в световодах, полученных в расплавах I на пластинах данного кристаллического среза.

В спектре мод световодов (табл. 2) отметим наличие трех групп вытекающих мод, что указывает на существование трех промежуточных слоев с фазой ПНЛ. В силу изложенного выше наиболее вероятным является размещение их между  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  и между  $\gamma$  и объемом ниобата лития (рис. 2). Значения ПП  $e$ -луча этих слоев соответственно составляют:  $\sim 2.20$ ,  $2.17-2.18$  и  $2.13-2.14$ .

Профили ПП и деформаций в гетероструктурах на разных стадиях их формирования представлены на рис. 2. Типичные значения ПП составили: для области  $\alpha$   $n_x^{\alpha} = 2.31-2.32$ ,  $n_z^{\alpha} = 2.26$ ; для области  $\beta$   $n_x^{\beta} = 2.29$ ,  $n_z^{\beta} = 2.26$ ; для области  $\gamma$   $n_x^{\gamma} = 2.32-2.33$ ,  $n_z^{\gamma} = 2.30$ .

Учитывая полученные данные, рассмотрим схему процесса ПЛО на пластинах (104)-среза в расплавах II.

На поверхности кристаллов по мере насыщения ее протонами могут существовать три фазы состава  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  —  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , — несколько различающиеся параметрами решетки. Известно, что коэффициент взаимодиффузии сильно зависит от концентрации протонов, поэтому можно записать

$$D_{\alpha} \gg D_{\beta} \gg D_{\gamma}, \quad (1)$$

где  $D_{\alpha}$ ,  $D_{\beta}$ ,  $D_{\gamma}$  — соответствующие фазам коэффициенты взаимодиффузии.

На первой стадии ионного обмена на поверхности кристалла формируется только тонкий слой фазы  $\alpha$ . Параметры решетки в фазе и подложке существенно различаются, что приводит к возникновению значительных напряжений. Накопленная при этом упругая энергия растет с увеличением толщины слоя до некоторой величины, которая соответствует критической толщине слоя. Начиная с этого момента напряжения релаксируются посредством образования новой области легирования — фазы  $\beta$ . Такой двухслойной структуре также соответствует некоторая критическая толщина, после превышения которой между  $\beta$  и подложкой формируется еще одна область  $\text{H} : \text{LiNbPO}_3$  — фаза  $\gamma$ .

Исследовано влияние отжига при температурах порядка  $400^\circ\text{C}$  на свойства  $\text{H} : \text{LiNbO}_3$  структур. Вначале при отжиге (стадия I) происходит постепенное увеличение соотношения  $T_{3500} : T_{3240}$ . Окончание этой стадии характеризуется исчезновением поглощения  $-\text{O}-\text{H}$  связей при  $3240\text{ см}^{-1}$ .

После этого (стадия II) наблюдается незначительное смещение линии поглощения  $-\text{O}-\text{H}$  связей при  $3500\text{ см}^{-1}$  в сторону больших длин волн.

Т а б л и ц а 3

Фазовый состав	Стадия отжига	Фазовые превращения	$\delta_1$ *	$\delta_2$ *
$\alpha$	I	$\alpha \rightarrow \gamma$	0	0
	II	$\gamma \rightarrow \text{LiNbO}_3$	0	0
$\alpha + \beta$	I	$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	0	$45^\circ$
	II	$\gamma \rightarrow \text{LiNbO}_3$	0	0
$\alpha + \beta + \gamma$	I	$\alpha + \beta + \gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$	$5'$	$50'$
	II	$\gamma \rightarrow \text{LiNbO}_3$	$5'$	$50'$

\*  $\delta_1$  — угол разориентации плоскостей (104) поверхностной области относительно соответствующих плоскостей подложки в направлении оси Y;  $\delta_2$  — угол соответствующей разориентации в перпендикулярном направлении X.

Процессы, протекающие при отжиге  $\text{H} : \text{LiNbO}_3$  при  $T \approx 400^\circ \text{C}$  световодов на (104)-срезе, различаются в зависимости от фазового состава световодов. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Характерно, что при отжиге структур, содержащих две или три фазы, происходит разориентация плоскостей поверхностной области относительно подложки. Причем если в структурах, содержащих фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , наклон плоскостей исчезает на второй стадии отжига, то в трехслойных структурах этого не происходит. В них даже при очень длительном отжиге разориентация плоскостей не уменьшается, хотя деформации кристаллической структуры практически равны нулю. Это видно из кривых качания (рис. 3).

Очевидно, причина разориентации плоскостей поверхностной области относительно подложки связана с условием (1), в силу которого при отжиге фаза  $\alpha$  «поглощает» остальные фазы. При этом толщина сильно деформированного слоя уве-

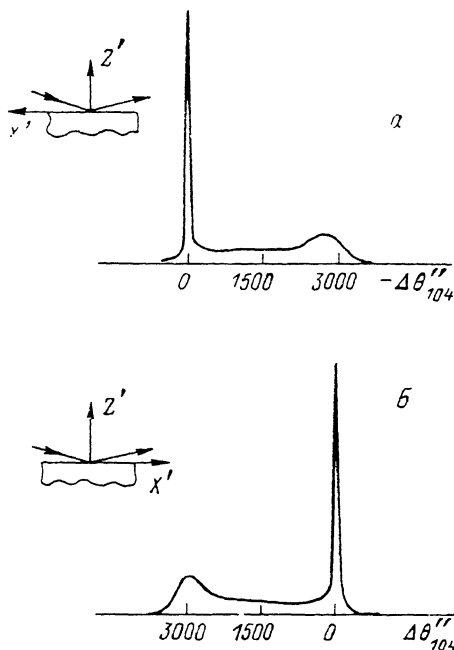


Рис. 3. Кривые качания от плоскостей (104)  $\text{H} : \text{LiNbO}_3$  структуры, полученной на (104)-срезе на 3-й стадии и затем отожженной при  $T=450^\circ \text{C}$  в течение 15 ч. а — съемка в направлении  $X$ , б — в противоположном направлении.

личивается, что соответствует значительному росту упругой энергии. Возникающие напряжения релаксируются посредством разориентации плоскостей поверхностной области относительно подложки. Из табл. 3 видно, что углы разориентации в двухслойных структурах существенно меньше, чем в трехслойных.

Отжиг при  $T > 500^\circ \text{C}$  всех типов световодов, полученных в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  в расплавах типа II, приводит к деструкции их поверхности, характер которой такой же, как и деструкции при соответствующем отжиге световодов, сформированных в расплавах типа I.

## Выводы

1. В дополнение к полученным ранее результатам показано, что непосредственное легирование ниобата лития в сильноокислотных расплавах приводит к формированию сложных гетероструктур. Состав и число их слоев зависят от ориентации исходного кристалла и от условий получения образцов. Во всех случаях гетероструктуры включают слой или слои с моноклинной фазой  $\text{LiNb}_3\text{O}_9$  или твердых растворов  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_9$ , не проявляющих анизотропии двухосных кристаллов.

2. С физико-химической точки зрения устойчивость многослойных структур определяется существованием промежуточных слоев с фазой ПЛ и характером возникающих напряжений. При увеличении уровня и глубины сильноокислотного легирования пластин  $Y$ -среза сильно анизотропные напряжения в плоскости релаксируют путем деструкции поверхности. На (104)-срезе большие, но практически изотропные напряжения релаксируются дополнительными промежуточными слоями. На  $Z$ -срезе можно получать глубокие сильнолегированные слои, поскольку напряжения в них вообще не возникают.

Отсюда, в частности, следует, что диаграмма состояния системы  $\text{LiNbO}_3 - \text{HNbO}_3$  в [18] для случая ПЛО в поликристалле неприемлема для ПЛО в моно-



кристалле. Каждой ориентации пластин соответствует «своя» диаграмма состояния, которая определяется указанными выше факторами.

3. Световоды, полученные в сильноокислотных расплавах и затем определенным образом отожженные, имеют такую же структуру, оптические свойства и стабильность, как и световоды, сформированные в расплавах I. С большой достоверностью можно утверждать, что и другие свойства сравниваемых световодов, в частности электрооптические и акустооптические, идентичны. Данный вывод имеет большое практическое значение, так как означает возможность существенного расширения числа используемых расплавов и совершенствования процессов изготовления элементов интегральной оптики.

Авторы выражают искреннюю благодарность Э. М. Кирову за помощь в работе и участие в обсуждении результатов.

#### Литература

- [1] Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. Обзоры по электронной технике, сер. II. Лазерная техника и оптоэлектроника. 1986, в. 2. 56 с.
- [2] Campari A., Ferrari C., Mazzi G. et al. J. Appl. Phys., 1985, v. 58, N 12, p. 4521—4524.
- [3] De Micheli M., Botineau J., Neveu S. et al. Optics Lett., 1983, v. 8, N 2, p. 114—115.
- [4] Jackel J. L., Rice C. E. Proc. SPIE, 1984, v. 460, p. 43—47.
- [5] Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. Письма в ЖТФ, 1983, т. 9, № 19, с. 1197—1200.
- [6] Jackel J. L., Rice C. E., Veselka J. J. Electronics Lett., 1983, v. 19, N 10, p. 387—388.
- [7] Jackel J. L., Rice C. E., Veselka J. J. Appl. Phys. Lett., 1982, v. 41, N 7, p. 607—608.
- [8] Jackel J. L., Rice C. E., Veselka J. J. Ferroelectrics, 1983, v. 50, N 1/4, p. 165—170.
- [9] Miyawaki M., Ogura Sh. Appl. Phys. Lett., 1985, v. 47, N 9, p. 918—920.
- [10] Бойко Т. М., Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н. ЖТФ, 1985, т. 55, № 7, с. 1441—1444.
- [11] Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. ЖТФ, 1985, т. 55, № 11, с. 2224—2227.
- [12] Ганьшин В. А., Иванов В. Ш., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. ЖТФ, 1986, т. 56, № 7, с. 1354—1362.
- [13] Гончаренко А. М., Карпенко В. А. Основы теории оптических волноводов. Минск: Наука и техника, 1983. 237 с.
- [14] Warner A. W., Onoe M., Coquin G. A. J. Acoust. Soc. Am., 1967, v. 42, N 6, p. 1223—1231.
- [15] Гулидов Д. Н. Дефекты кристаллической структуры, возникающие на различных технологических операциях. М., 1980. 132 с.
- [16] Jackel J. L., Rice C. E. Ferroelectrics, 1981, v. 38, N 1/4, p. 801—804.
- [17] Yi-Yan. Appl. Phys. Lett., 1983, v. 42, N 8, p. 633—635.
- [18] Rice C. E., Jackel J. L. Mat. Res. Bull., 1984, v. 19, N 5, p. 591—597.

Московский институт  
электронной техники

Поступило в Редакцию  
28 января 1987 г.  
В окончательной редакции  
31 марта 1987 г.