

05;07;12

Зависимости показателей преломления от концентрации протонов в $H_xLi_{1-x}NbO_3$ волноводах

© Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров

Московский институт электронной техники (Технический университет),
103498 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 24 января 1997 г. В окончательной редакции 4 августа 1997 г.)

Протонообменные оптические волноводы в кристаллах ниобата лития проявляют сложное структурно-фазовое многообразие. Установлено, что семь кристаллических фаз $H_xLi_{1-x}NbO_3$ со структурой ниобата лития могут формироваться при различных условиях протонного обмена и постобменного отжига. Предлагается метод определения концентрации протонов в различных идентифицированных фазах. Установлены зависимости между структурными параметрами, концентрацией протонов, а также показателями преломления обыкновенного и необыкновенного лучей для различных кристаллических фаз $H_xLi_{1-x}NbO_3$. Полученные результаты позволяют объяснить ряд наблюдаемых в протонообменных световодах оптических явлений и прогнозировать характеристики световодных структур.

Введение

Ниобат лития $LiNbO_3$ является широко используемым в интегральной оптике и акустоэлектронике сегнетоэлектриком. Одним из основных методов изготовления оптических волноводов в этих кристаллах, наряду с диффузией титана из пленок, является протонный обмен (ПО) [1]. Авторы работ [2,3] подробно исследовали твердые растворы $H_xLi_{1-x}NbO_3$, реализуемые протонным обменом в порошках, и построили фазовую диаграмму $LiNbO_3-HNbO_3$. Установлено наличие двух ромбоэдрических фаз и одной моноклинной фазы в этой системе. Были получены зависимости между параметрами кристаллической решетки и концентрацией протонов

в изоструктурных с ниобатом лития ненапряженных ромбоэдрических фазах α - и β - $H_xLi_{1-x}NbO_3$ [2,3]. В частности, с помощью термогравиметрического анализа было установлено, что $x \leq 0.12$ для α -фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$, в то время как β -фаза реализуется в концентрационном интервале $0.55 \leq x \leq 0.75$. Однако следует отметить, что результаты, полученные для порошков, не могут быть перенесены однозначно на используемые на практике напряженные твердые растворы такого же состава. Действительно, напряжения, возникающие на границе протонообменный слой-подложка вследствие несоответствия их параметров решетки, могут значительно модифицировать равновесную фазовую диаграмму, построенную для по-

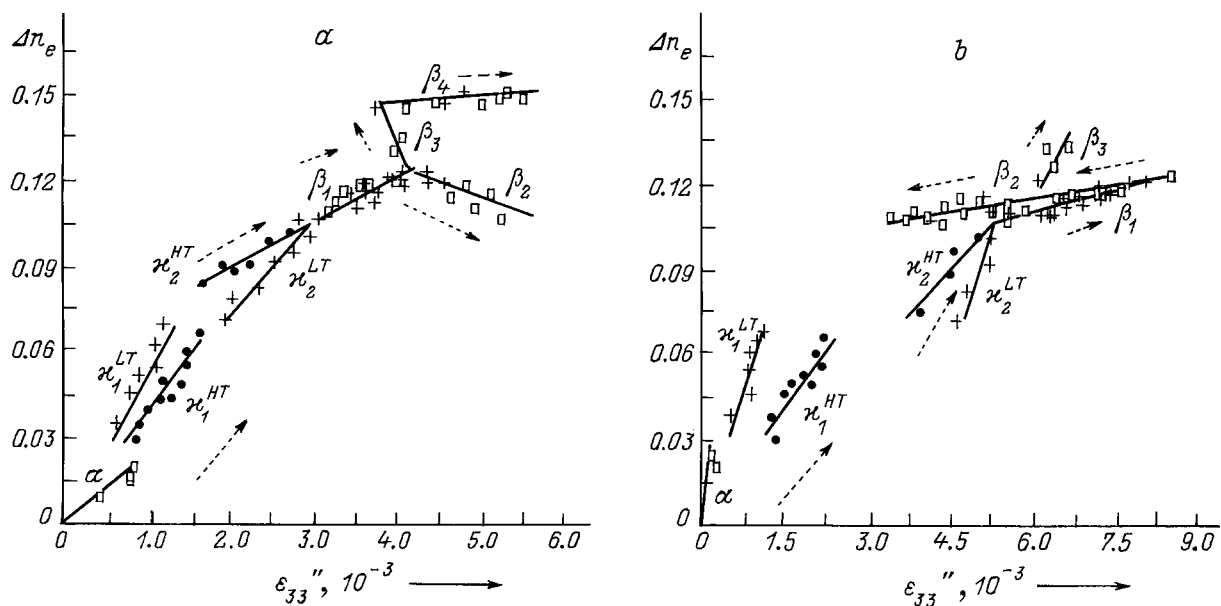


Рис. 1. Структурно-фазовая диаграмма протонообменных волноводных слоев $H_xLi_{1-x}NbO_3$ на Z- на (a) и X-срезах (b): стрелки указывают направления увеличения концентрации протонов; □ — прямой обмен, $T = 200-300^\circ C$; ●, + — отжиг при $300, 400^\circ C$ соответственно.

Таблица 1. Условия протонного обмена, приводящие к формированию различных $H_xLi_{1-x}NbO_3$ фаз

Фаза на поверхности	Срез $LiNbO_3$	Бензойная кислота + бензоат лития, wt% (300°C) [11,14]	Раствор $KHSO_4$ в глицерине (220°C)	Другие источники протонного обмена
α	X, Y, Z	> 2.5		
β_1	X, Y, Z	1–2.5	0–1 g/l	Стеариновая, пальмитиновая, олеиновая кислоты
β_2	X, Z	0	2–4 g/l	Миристиновая кислота
β_3	X, Z		8–15 g/l	Лауриновая кислота
β_4	Z		> 20 g/l	Пирофосфорная кислоты, дигидрофосфат аммония, гидросульфат калия
κ_2^{HT}	X, Y, Z	–	–	$ZnSO_4-K_2SO_4-Na_2SO_4-KHSO_4$ ($C_{KHSO_4} = 0.04-0.07$ mol/kg)
κ_1^{HT}	X, Y, Z	–	–	$ZnSO_4-K_2SO_4-Na_2SO_4-KHSO_4$ ($C_{KHSO_4} = 0.01-0.04$ mol/kg)
η	(0 $\bar{1}$ 4)	0	> 2 g/l	Пирофосфорная, серная кислоты, дигидрофосфат аммония, гидросульфат калия

рошков. Недавние исследования протонообменных световодов в изоморфном ниобате лития кристалле танталата лития ($LiTaO_3$) показали наличие сложного структурно-фазового многообразия [4–6].

Наши предшествующие работы [7–13] позволили идентифицировать семь различных кристаллических фаз $H_xLi_{1-x}NbO_3$: α , κ_1 , κ_2 , β_1 , β_2 , β_3 и β_4 , которые могут быть сформированы в протонообменных слоях (рис. 1). При определенных условиях ПО и постобменного отжига одна, две или даже три различные кристаллические фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$, реализуемые в виде отдельных тонких слоев, могут формироваться в ПО $LiNbO_3$ оптических волноводах.

Из табл. 1 видно, что увеличение концентрации протонов в расплавах-источниках протонного обмена приводит к следующим фазовым превращениям: $\alpha \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_3 \rightarrow \beta_4$. Только на Z-срезе $LiNbO_3$ возможно формирование всех пяти фаз, в то время как на X-срезе могут быть реализованы только четыре фазы (α , β_1 , β_2 и β_3), а на Y-срезе ниобата лития — только две (α и β_1). Волноводы, содержащие α -фазу, характеризуются градиентным профилем показателя преломления (ППП) и малым приращением показателя преломления (ПП) необыкновенного луча на поверхности $\Delta n_e < 0.03$. Эта кристаллическая фаза, которая, по всей видимости, соответствует равновесной α -фазе, идентифицированной в работах [2,3], может быть сформирована протонным обменом в слабокислотном расплаве, например в расплаве бензойной кислоты, содержащей от 2.5 до 3.5 mol% бензоата лития при температуре процесса от 200 до 350°C [14].

Оптические волноводы, содержащие три другие фазы β_1 , β_2 и β_3 , которые могут быть сформированы прямым низкотемпературным протонным обменом, характеризуются ступенчатым PPP с $\Delta n_e \geq 0.09$. Однако

волноводы, содержащие β_4 -фазу, характеризуются сложным профилем показателя преломления. В диапазоне $0.12 \leq \Delta n_e \leq 0.15$ PPP является градиентным, а при меньших значениях Δn_e наблюдается резкий спад приращения показателя преломления [12,13].

Следует особо подчеркнуть, что ПО, содержащие различные кристаллические фазы, могут иметь практически одинаковые PPP, однако другие важные параметры структур, такие как электрооптические и нелинейные коэффициенты, оптические потери, стабильность параметров и ряд других, могут существенно различаться. Это объясняет значительные различия в свойствах интегрально-оптических приборов, изготовленных на основе волноводов, имеющих одинаковые PPP, что привело некоторых исследователей к заключению, что ПО является невоспроизводимым методом. На самом деле волноводы с одинаковыми PPP могут принадлежать к различным кристаллическим фазам и, следовательно, проявлять различные физические свойства.

Только β_1 - $H_xLi_{1-x}NbO_3$ фаза самостоятельно присутствует на поверхности пластин, тогда как β_2 - и β_3 -фазы могут существовать только вместе с β_1 , которая реализуется в виде отдельного слоя, расположенного под поверхностной фазой [10,12–15]. Фаза β_4 может реализоваться только в сочетании с залегающими в глубине слоями фаз β_3 и β_1 [10,13].

Постобменный отжиг позволяет формировать новые фазы κ_1 и κ_2 , которые имеют низкотемпературные (κ_i^{LT}) и высокотемпературные модификации (κ_i^{HT}) [9,10,13,15]. Низкотемпературные модификации формируются отжигом при температурах $T < 340^\circ C$, тогда как высокотемпературные — при $T > 400^\circ C$. Особенностью существования этих фаз является то, что они кроме (κ_1^{HT}) занимают только часть волноводной области: фаза с большей концентрацией протонов располагается бли-

Таблица 2. Данные о концентрации протонов в различных $H_xLi_{1-x}NbO_3$ фазах

Срез	Источник ПО	Температура отжига, °C	$H_xLi_{1-x}NbO_3$ фаза	Δn_e	x	Метод определения	Литературная ссылка
Z	BA	—	β_2	—	0.4–0.5	ВИМС	[18]
		275	β_1	0.11	0.32		
X	BA	—	β_2	0.12	0.85*	ВИМС	[19]
Z	BA	400	от κ_2^{HT} до κ_1^{HT}	—	< 0.22	ВИМС	[20]
Z	BA	—	β_2	—	0.3	ВИМС	[21]
		400	β_1		0.26		
			κ_1^{HT}		< 0.2		
Z	BA	275	β_1	0.11	0.32	ВИМС	[22]
		400	κ_1^{HT}	0.047	0.14		
Z, X	BA	400	β_2	0.11	0.65–0.75	ЯАА	[23]
			β_1	0.105	0.6		
			κ_1^{HT}	0.07	0.4		
			κ_1^{HT}	0.02	0.15		
Z, X	BA	—	β_2	—	0.65–0.75	ЯАА	[24]
Z	BA	—	β_2	—	0.75	ААА	[25]
Z	BA	—	β_2	—	0.33	ААА	[26]
X	BA+1%LB	300	κ_2^{LT}	0.081	0.315	САО	[27]
		320	κ_1^{LT}	0.039	0.315		
		340	α или κ_1^{LT}	0.039	0.275		
		400	κ_1^{HT}	0.0035	0.020		
Z	BA	300–370	α	0–0.02	0–0.12	САО	[17]
			$\kappa_1^{LT} + \kappa_1^{HT}$	0.02–0.075	0.12–0.4		
			$\kappa_2^{LT} + \kappa_2^{HT}$	0.075–0.105	0.4–0.55		
			β_1	~ 0.11	0.55–0.65		
			β_2	~ 0.11	0.65–0.8		
Z	PA	—	β_4	0.132	0.68	КР	[28]
		200	β_4 или β_3	0.124	0.68		
		260	β_1	0.114	0.65		
		280	β_1	0.113	0.64		
		300	β_1	0.110	0.55		
		320	β_1	0.104	0.55		
		340	κ_2^{LT}	0.099	0.51		
		360	$\kappa_2^{LT} + \kappa_2^{HT}$	0.092	0.41		
Z	PA	—	β_4	0.148	0.75	КР	[29]
		250	β_3 или β_1	0.12	0.66		
Z	PA	—	β_4	> 0.14	0.9	САО	[30]
		300	β_3 или β_1	—	0.5		
		300	β_1	—	0.4		

Примечание. * Определялась только концентрация Li, BA — бензойная кислота, LB — бензоат лития, PA — пиррофосфорная кислота, ВИМС — вторично-ионная масс-спектрометрия, САО — спектроскопия атомов отдачи, ААА — атомно-абсорбционный анализ, КР — комбинационное рассеяние света, ЯАА — ядерно-активационный анализ.

же к поверхности. При отжиге оказывается возможной ситуация, когда образуется четырехслойная структура с еще не полностью исчезнувшей с поверхности фазой β_1 и фазами κ_2 , κ_1 и α , последовательно расположенными в виде отдельных градиентных слоев. Дальнейший отжиг при температурах менее 340°C приводит к последовательному исчезновению фаз β_1 , κ_2^{LT} и κ_1^{LT} , и в конечном итоге в волноводе остается только фаза α . Соответственно при высокотемпературном отжиге ($T > 400^\circ\text{C}$) последовательно исчезают β_1 , κ_2^{HT} и κ_1^{HT} -фазы.

Не только тригональные $H_xLi_{1-x}NbO_3$ фазы могут быть сформированы в ПО волноводных слоях в $LiNbO_3$. При проведении протонного обмена на (014)-срезе

$LiNbO_3$ в расплавах бензойной или пиррофосфорной кислоты, или дигидрофосфата аммония формируется моноклинная η -фаза [8,15–17].

Экспериментальные исследования зависимости приращения показателя преломления Δn_e от концентрации протонов в ПО $LiNbO_3$ оптических волноводах проводились многими исследователями с использованием различных методов анализа. Известные опубликованные результаты представлены в табл. 2. Хотя большинство авторов сообщает о нелинейной зависимости между Δn_e и концентрацией, полученные численные значения концентрации водорода для структур, полученных даже при идентичных условиях, сильно различаются в различных

работах. Это не удивительно, так как при этих исследованиях не принималось во внимание существование различных кристаллических фаз по ПО LiNbO_3 волноводах. Очевидно, что матричный эффект, проявляющийся во всех используемых инструментальных методах анализа, различен для различных фаз, что затрудняет сравнение амплитуд анализируемых сигналов с эталоном и ограничивает определение концентрации протонов.

В настоящей работе предлагается метод определения зависимости Δn_e от концентрации протонов в различных кристаллических фазах, формируемых в протонообменных волноводах в ниобате лития. Метод основан на анализе изменения площади под кривой ППП $\Delta n_e(z)$ в течение отжига.

Методы изготовления и исследования ПО волнопроводов подробно описаны в наших предыдущих работах [8–13].

Результаты и их обсуждение

Интересно отметить, что площадь под кривой распределения приращения ПП необыкновенного луча не остается постоянной в течение отжига. Различные авторы (см., например, [17,31—33]) ссылались на изменение этой площади как на доказательство нелинейной зависимости между приращением показателя преломления и концентрацией протонов в ПО LiNbO_3 волноводах.

Наиболее значительное изменение площади под зависимостью $\Delta n_e(z)$ наблюдается для волнопроводов, первоначально содержащих β_2 - и β_4 -фазы. Известно, что β_2 -, β_3 - и β_4 -фазы содержат междуузельные протоны, что проявляется в наличии деполаризованной $-\text{O}-\text{H}$ связи в ИК спектрах при 3240 см^{-1} . При отжиге протоны покидают междуузельные позиции, оказывающие малое влияние на изменение показателей преломления [20,21], и занимают "активные" с точки зрения воздействия на изменение ПП места в кислородных плоскостях [20,21]. В результате площадь под распределением $\Delta n_e(z)$ существенно увеличивается. На рис. 2 представлены зависимости площади под ППП преломления необыкновенного луча от времени отжига для ПО LiNbO_3 волновода, содержащего первоначально β_4 -фазу на поверхности.

Очевидно, что зависимости между Δn_e и концентрацией водорода x различны для различных кристаллических фаз. Однако, как мы увидим, оказывается возможным определить концентрацию водорода во всех фазах, если известна зависимость $\Delta n_e(x)$ для хотя бы одной фазы.

Мы сделали три предположения, которые, на наш взгляд, вполне оправданы.

1. Предполагается, что приращение показателя преломления Δn_e в каждой кристаллической фазе, не содержащей междуузельного водорода (α -, κ_1 -, κ_2 - и β_1 - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$), линейно зависит от концентрации протонов C_H .

$$C_H^i = A(i) \cdot \Delta n_e^i + E(i) \quad \text{или} \quad x = B(i) \cdot \Delta n_e^i + D(i), \quad (1)$$

где $A(i)$, $B(i)$, $E(i)$ и $D(i)$ — константы для каждой i - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ фазы.

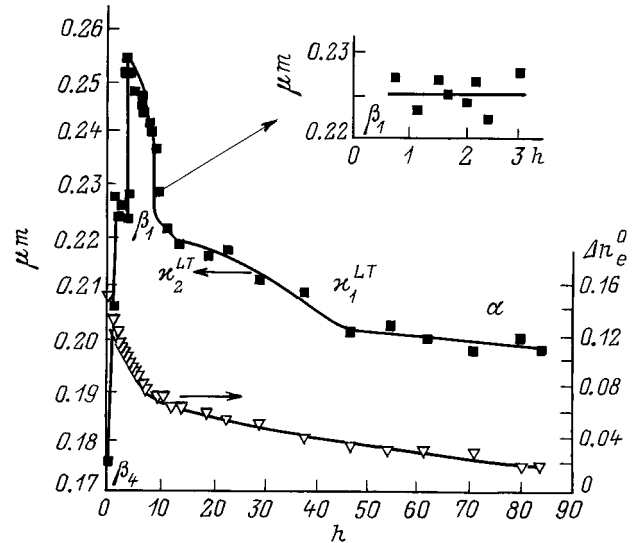


Рис. 2. Зависимости площади под распределением $\Delta n_e(z)$ и приращения показателя преломления на поверхности Δn_e^0 от времени отжига при $T = 340^\circ\text{C}$. Исходный образец — Z-срез LiNbO_3 , обработка в расплаве дигидрофосфата аммония при 220°C в течение 3 h (фаза β_4 - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ на поверхности).

2. Второе предположение заключается в том, что общее количество водорода Q не меняется при отжиге в сухой атмосфере. При этом происходит лишь перераспределение протонов по глубине волноводного слоя. Отметим, однако, что авторы работы [21] сообщали, что в результате отжига протонообменных волнопроводов во влажной атмосфере происходит увеличение общего содержания водорода в поверхностном слое вследствие газовой диффузии, однако наши эксперименты проводились в сухой атмосфере. Было обнаружено, что при отжиге образцов, содержащих $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ фазы (β_1 , κ_1 , κ_2 или α), без междуузельного водорода площадь под пиком ИК поглощения вблизи 3500 см^{-1} остается неизменной, что указывает на справедливость выданного предположения. Таким образом, можно записать

$$Q = S \int_0^\infty C_H(z) dz = S \sum_i^N \int_{z_{i-1}}^{z_i} (A(i) \cdot \Delta n_e^i(z) + E(i)) dz, \quad (2)$$

где $i = 1, \dots, N$ обозначает кристаллическую фазу без междуузельного водорода ($N_{\text{max}} = 4$), реализуемую в протонообменных волноводах в виде отдельного слоя; z_{i-1} и z_i — координаты верхней и нижней концентрационных границ i -фазы соответственно ($z_0 = 0$ для α -фазы $z_i = \infty$); $S = \text{const}$ — площадь поверхности образца.

Волноводы, содержащие β_1 -фазу характеризуются ступенчатым ППП (рис. 3) и

$$Q = S \cdot C_H \cdot h, \quad (3)$$

где h — глубина волновода.

Экспериментально было обнаружено, что площадь под кривой $\Delta n_e(z)$ сохраняется постоянной на тех стадиях

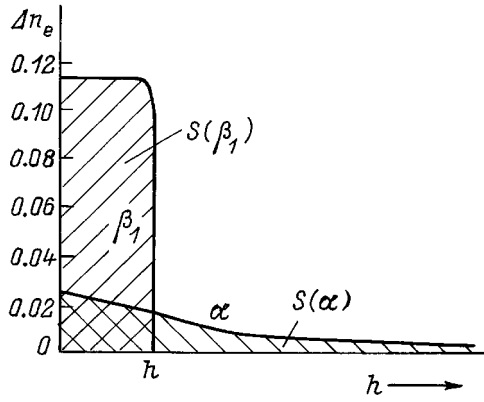


Рис. 3. Трансформация профиля показателя преломления при отжиге β_1 - $H_xLi_{1-x}NbO_3$ волновода.

отжига, когда в волноводе присутствует β_1 -фаза (вставка на рис. 2). Так как $Q = \text{const}$, то можно записать

$$\int_0^h \left(B(\beta_1) \cdot \Delta n_e^{\beta_1}(z) + D(\beta_1) \right) dz = B(\beta_1) \int_0^h \Delta n_e^{\beta_1}(z) dz + D(\beta_1) \cdot h = \text{const}, \quad (4)$$

что может выполняться только при условии $E(\beta_1) = 0$ и $D(\beta_1) = 0$.

ПО $LiNbO_3$ волноводы, содержащие α -фазу, имеют наименьшую концентрацию водорода и, следовательно, для них наблюдается наименьший матричный эффект при определении концентрации протонов различными инструментальными методами анализа (ВИМС, САО и т.д.). Большинство исследований указывает на то, что в α -фазе $x \leq 0.12$ при $\Delta n_e \leq 0.025$ (табл. 2), что находится в хорошем соответствии с работами [2,3]. Основываясь на этих рассуждениях, выбираем $B(\alpha) = 0.12/0.025 = 4.8$. Очевидно, что $D(\alpha) = 0$.

После того как стала известна зависимость Δn_e от x для α -фазы, оказывается возможным путем сравнения площадей под экспериментальными профилями $\Delta n_e(z)$, полученными для одного и того же образца на различных стадиях отжига определить зависимости Δn_e от x для всех фаз без междоузельных протонов. Действительно, если исходный ПО $LiNbO_3$ волновод содержал β_1 -фазу, то длительным отжигом при $T \leq 340^\circ\text{C}$ его можно перевести в α -фазу (рис. 3)

$$B(\beta_1) \int_0^h \Delta n_e^{\beta_1}(z) dz = B(\alpha) \int_0^\infty \Delta n_e^\alpha(z) dz. \quad (5)$$

Исследования большого количества образцов показали, что площадь под профилем $\Delta n_e(z)$ для волновода, содержащего β_1 -фазу, на $17 \pm 2\%$ больше, чем соответствующая площадь для этого же образца, отожженного до α -фазы. Поэтому получаем $B(\beta_1) = 4.15$.

Экспериментально было установлено, что площадь под распределением $\Delta n_e(z)$ для волноводов, содержащих κ_1^{LT} - и κ_2^{LT} -фазы, меняется в процессе отжига и зависит от приращения показателя преломления на поверхности структуры Δn_e^0 . Обозначим $S(\kappa_2^{LT})$, $S(\kappa_1^{LT})$ и $S(\alpha)$ площади под кривыми $\Delta n_e(z)$ для волноводов, на поверхности которых сформированы κ_2^{LT} -, κ_1^{LT} - и α -фазы соответственно. Очевидно, что отжиг ведет к следующим фазовым превращениям $\kappa_2^{LT} \rightarrow \kappa_1^{LT} \rightarrow \alpha$. Эксперименты показали, что отношение площадей под профилями $\Delta n_e(z)$ для одного и того же образца $K(\kappa_2^{LT}) = S(\alpha)/S(\kappa_2^{LT})$ зависит от глубины исходного волновода, в то время как $K(\kappa_1^{LT}) = S(\alpha)/S(\kappa_1^{LT})$ зависит только от приращения показателя преломления на поверхности образца. Причем $K(\kappa_1^{LT}) = 0.9$ на верхней границе κ_1^{LT} -фазы, где $\Delta n_e^0 = 0.075$ и $K(\kappa_1^{LT}) = 1$ на нижней границе ($\Delta n_e^0 = 0.025$).

3. Третье предположение заключается в отсутствии концентрационных скачков на границах кристаллических фаз, т.е. на границах α - κ_1^{LT} -, κ_1^{LT} -, κ_2^{LT} - и κ_2^{LT} - β_1 -фаз. Данное предположение вполне оправдано вследствие того, что отсутствуют скачки Δn_e на этих фазовых границах [10,12,13,15]. Используя данное допущение, можно определить зависимость Δn_e от x в κ_1^{LT} -фазе путем сравнения площадей под $\Delta n_e(z)$ для одного и того же образца, отожженного до состояний, когда κ_1^{LT} , а затем и α -фаза формируется на поверхности ПО $LiNbO_3$ волновода (рис. 4, а). В этом случае материальный баланс может быть записан следующим образом:

$$\left[B(\kappa_1^{LT}) \int_0^{z_1} \Delta n_e^{\kappa_1^{LT}}(z) dz + D(\kappa_1^{LT}) \cdot z_1 + B(\alpha) \int_{z_1}^\infty \Delta n_e^\alpha(z) dz \right]_{\kappa_1^{LT}/\alpha} = \left[B(\alpha) \int_0^\infty \Delta n_e^\alpha(z) dz \right]_\alpha. \quad (6)$$

Здесь z_1 — координата фазовой границы α - κ_1^{LT} (рис. 5, а), которая, так же как и площадь под зависимостью $\Delta n_e(z)$, легко определяется из экспериментального ППП. Учитывая экспериментальный факт, что

$$\left[\int_0^\infty \Delta n_e^\alpha(z) dz \right]_\alpha = K \left[\int_0^{z_1} \Delta n_e^{\kappa_1^{LT}}(z) dz + \int_{z_1}^\infty \Delta n_e^\alpha(z) dz \right]_{\kappa_1^{LT}/\alpha}, \quad (7)$$

для двухслойной κ_1^{LT}/α структуры получаем (рис. 4, а)

$$\left(B(\kappa_1^{LT}) - K \cdot B(\alpha) \right) \int_0^{z_1} \Delta n_e^{\kappa_1^{LT}}(z) dz + B(\alpha)(1 - K) \times \int_{z_1}^\infty \Delta n_e^\alpha(z) dz + D(\kappa_1^{LT})z_1 = 0. \quad (8)$$

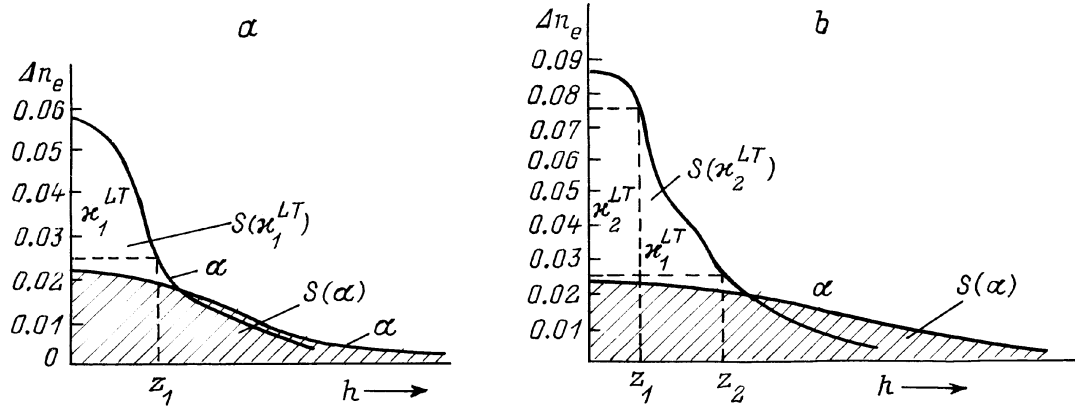


Рис. 4. Профили показателей преломления для ПО LiNbO₃ волноводов с κ_1^{LT} - (a) и κ_2^{LT} - фазами (b) на поверхности: $S(\kappa_1^{LT})$ и $S(\kappa_2^{LT})$ — площади под ППП; $S(\alpha)$ — площади под ППП для этих же образцов, отожженных до появления на поверхности α -фазы.

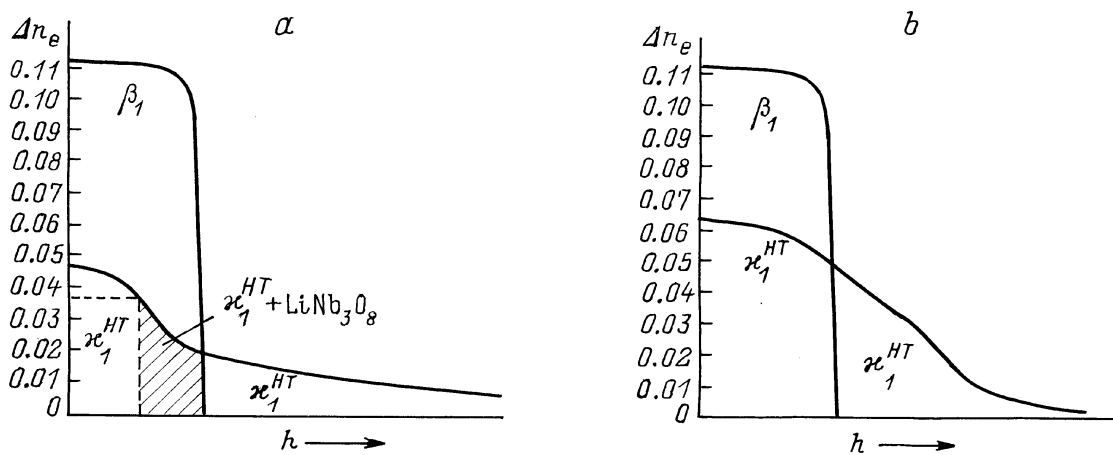


Рис. 5. Профили показателей преломления для отожженных при 400°C ПО LiNbO₃ волноводов: a — случай формирования LiNb₃O₈ фазы, b — LiNb₃O₈ не формируется.

Хорошо известно, что оптические волноводы, содержащие κ_1^{LT} -фазу, на поверхности имеют ППП, описываемый функцией Гаусса

$$\Delta n_e = \Delta n_e^0 \exp\left(-\frac{z^2}{d^2}\right). \quad (9)$$

Поэтому глубина фазовой границы κ_1^{LT} - α определяется как $z_1 = d\sqrt{\ln(\Delta n_e^0/\Delta n_e^0(\alpha))}$, где $\Delta n_e^0(\alpha) = 0.025$ — приращение показателя преломления на верхней границе α -фазы. Тогда

$$\int_0^{z_1} \Delta n_e dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Delta n_e d \operatorname{erf} \sqrt{\ln(\Delta n_e^0/\Delta n_e^0(\alpha))}, \quad (10)$$

$$\int_{z_1}^{\infty} \Delta n_e dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Delta n_e \left(1 - \operatorname{erf} \sqrt{\ln(\Delta n_e^0/\Delta n_e^0(\alpha))}\right). \quad (11)$$

Подставляя (9), (10), (11) в (8), получаем

$$\begin{aligned} & B(\kappa_1^{LT}) \operatorname{erf} \sqrt{\ln(\Delta n_e^0/\Delta n_e^0(\alpha))} \\ & + D(\kappa_1^{LT}) \frac{2}{\Delta n_e^0 \sqrt{\pi}} \sqrt{\ln(\Delta n_e^0/\Delta n_e^0(\alpha))} \\ & = B(\alpha) \left((K-1) + \operatorname{erf} \sqrt{\ln(\Delta n_e^0/\Delta n_e^0(\alpha))} \right). \quad (12) \end{aligned}$$

Путем решения системы уравнений (12) для экспериментальных профилей были найдены константы для κ_1^{LT} -фазы: $B(\kappa_1^{LT}) = 4.56$ и $D(\kappa_1^{LT}) = 0.003$. Когда известны константы $B(\alpha)$, $B(\kappa_1^{LT})$ и $D(\kappa_1^{LT})$, становится возможным повторить описанную процедуру для одного и того же образца, определяя $\Delta n_e(z)$ на стадиях отжига, когда на поверхности волновода образуются κ_2^{LT} - и α -фазы соответственно. Используя высказанное ранее предположение, что $B(\kappa_1^{LT}) \cdot \Delta n_e + D(\kappa_1^{LT}) = B(\kappa_2^{LT}) \cdot \Delta n_e + D(\kappa_2^{LT})$ на верхней границе κ_1^{LT} -фазы (или нижней границе κ_2^{LT} -фазы), где $\Delta n_e = 0.075$ [9,12,13,15], определяются

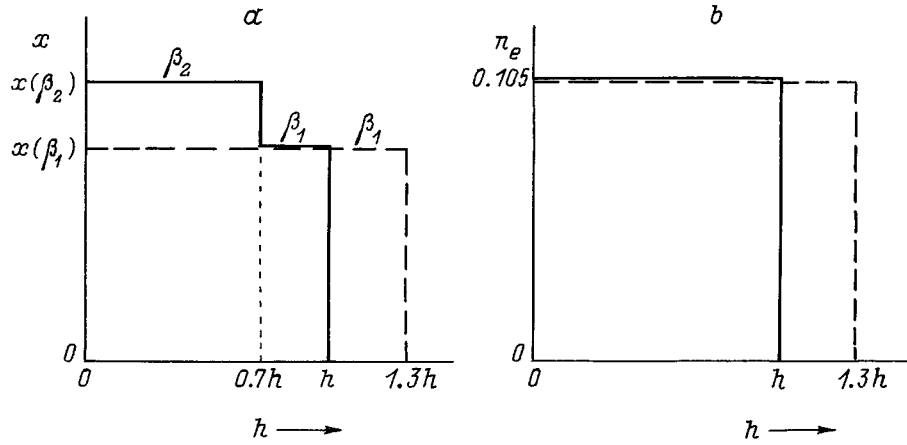


Рис. 6. Трансформация профиля концентрации протонов (а) и профиля показателя преломления (b) со временем отжига для β_2/β_1 ПО LiNbO₃ волновода.

константы $B(\kappa_2^{LT})$ и $D(\kappa_2^{LT})$ путем численного решения следующего уравнения материального баланса:

$$\begin{aligned} & \left(\int_0^{z_1} (B(\kappa_2^{LT}) \cdot \Delta n_e^{\kappa_2^{LT}}(z) + D(\kappa_2^{LT})) dz \right. \\ & + \int_{z_1}^{z_2} (B(\kappa_1^{LT}) \cdot \Delta n_e^{\kappa_1^{LT}}(z) + D(\kappa_1^{LT})) dz \\ & + \left. \int_{z_2}^{\infty} B(\alpha) \cdot \Delta n_e^{\alpha}(z) dz \right)_{\kappa_2^{LT}} \\ & = \left(\int_0^{\infty} B(\alpha) \cdot \Delta n_e^{\alpha}(z) dz \right)_{\alpha}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь z_1 и z_2 — координаты фазовых границ $\kappa_2^{LT} - \kappa_1^{LT}$ и $\kappa_1^{LT} - \alpha$ соответственно (рис. 4, b). Эти значения определяются из экспериментальных ППП при условиях $\Delta n_e(z_1) = 0.075$ и $\Delta n_e(z_2) = 0.025$. Аналогичный подход использовался для определения концентрации водорода в высокотемпературных модификациях κ_1 - и κ_2 -фаз: κ_1^{HT} и κ_2^{HT} . Отметим лишь некоторые особенности. Ранее в работе [34] мы показали, что в процессе отжига протонообменных волнопроводов при температурах более 400°C происходит испарение оксида лития с поверхности пластин и, как результат, образуется обедненная по оксиду лития фаза LiNb₃O₈ в области первоначального волновода, где $\Delta n_e < 0.037$ (рис. 5, a). При этом длительный отжиг приводит к появлению LiNb₃O₈ на поверхности пластины, что вызывает разрушение поверхности [34]. Однако в областях с $\Delta n_e > 0.037$ LiNb₃O₈ не образуется даже в образцах, отожженных при $T > 400^\circ\text{C}$ (рис. 5, b) [34]. Эта фаза не образуется также в ОПО LiNbO₃ волноводах, отожженных при температурах ниже 340°C. Такие ПО LiNbO₃ волноводы с $\Delta n_e < 0.075$ являются однородными и содержат только

κ_1^{HT} -фазу (рис. 5, b). Отметим, что в отличие от κ_1^{LT} -, κ_1^{HT} -фаза является фазой с наименьшей концентрацией протонов, поэтому $D(\kappa_1^{HT}) = 0$ и для κ_1^{HT} -фазы можно записать $x = B(\kappa_1^{HT}) \cdot \Delta n_e$.

Эксперименты показывают, что площадь под профилем $\Delta n_e(z)$ начинает резко уменьшаться с момента появления моноклинной фазы LiNb₃O₈ в образце. Однако для случаев, когда волновод, содержащий изначально β_1 -H_xLi_{1-x}NbO₃ фазу, отжигается при $T > 400^\circ\text{C}$ до пока еще однофазного κ_1^{HT} -H_xLi_{1-x}NbO₃ волновода, в котором $\Delta n_e > 0.037$ во всей области, занимаемой первоначально β_1 -фазой, может быть записано следующее условие материального баланса:

$$B(\beta_1) \cdot S(\beta_1) = B(\kappa_1^{HT}) \cdot S(\kappa_1^{HT}), \quad (14)$$

где $S(\beta_1)$ и $S(\kappa_1^{HT})$ — площади под профилями $\Delta n_e(z)$ для одного и того же образца, измеренные на стадиях отжига, когда β_1 - и κ_1^{HT} -фазы формируются на поверхности волновода соответственно.

Аналогичная процедура использовалась и для определения $B(\kappa_2^{HT})$ и $D(\kappa_2^{HT})$. Знание зависимости Δn_e от Δn_0 для всех фаз [13,15] позволяет построить и зависимости Δn_0 от x .

В описанном подходе предполагалась линейная зависимость между приращением показателя преломления необыкновенного луча и концентрацией протонов в фазах, не содержащих междоузельных протонов α -, κ_1 -, κ_2 - и β_1 -H_xLi_{1-x}NbO₃. Данное предположение выглядит вполне оправданным, так как все протоны являются "оптически активными" [21]. Однако в β_2 -, β_3 - и β_4 -H_xLi_{1-x}NbO₃ фазах протоны занимают как "оптически активные" позиции в кислородных плоскостях, так и "оптически неактивные" междоузельные положения. В этом случае зависимость Δn_e от x , очевидно, является нелинейной даже в пределах одной фазы. Однако вследствие узости концентрационного интервала существования фаз использование в качестве приближения линейной зависимости Δn_e от x не приведет к большим ошибкам.

Рассмотрим волновод, сформированный в расплаве бензойной кислоты и, следовательно, содержащий β_2 -фазу на поверхности, где $\Delta n_e^0 = 0.11$. Отжиг при 330°C в течение нескольких минут приводит к фазовому превращению $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ и увеличению Δn_e^0 [35–37]. Дальнейший отжиг приводит к тому, что после полного $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ фазового превращения Δn_e^0 в однородной β_1 -фазе начинает снижаться и волновод с $\Delta n_e^0 = 0.011$ соответствует увеличению площади под профилем $\Delta n_e(z)$ (и соответственно глубины волновода, так как ППП продолжает оставаться ступенчатым) на 30%. Последовательное снятие кривых качания с использованием прецизионной полировки исходного β_2/β_1 образца показывает, что β_2 -фаза занимает приблизительно 70% общей глубины волновода (остальные 30% занимает β_1 -фаза) (рис. 6). Аналогичный результат получен и из оптических измерений. Действительно, в достаточно глубокой ($h \geq 3 \mu\text{m}$) β_2/β_1 двухслойной структуре на X- и Z-срезах LiNbO_3 помимо волноводных мод необыкновенной поляризации возбуждаются и моды обыкновенной поляризации (TE на X-срезе и TM на Z-срезе) с $n_{\text{eff}} \approx 2.25$, что существенно меньше показателя преломления обыкновенного луча подложки LiNbO_3 [38,39]. Позднее аналогичные моды в волноводах на X-срезе LiNbO_3 , полученных в расплаве бензойной кислоты, наблюдали и авторы работы [40]. Отмечалось, что данные моды характеризуются очень высоким коэффициентом поглощения ($\alpha > 2 \text{mm}^{-1}$) [40]. Факт существования мод обыкновенной поляризации легко объясняется тем, что в двухслойной структуре при $\Delta n_e(\beta_1) = \Delta n_e(\beta_2)$ выполняется условие $n_0(\beta_2) > n_0(\beta_1)$, хотя $n_0(\beta_2) < n_0(\text{LiNbO}_3)$ и $n_0(\beta_1) < n_0(\text{LiNbO}_3)$ [13,15]. В этом случае слой β_1 -фазы выполняет роль подложки для моды обыкновенной поляризации (рис. 7). Большие оптические потери вызваны "вытеканием" моды в подложку из-за малой толщины слоя β_1 -фазы.

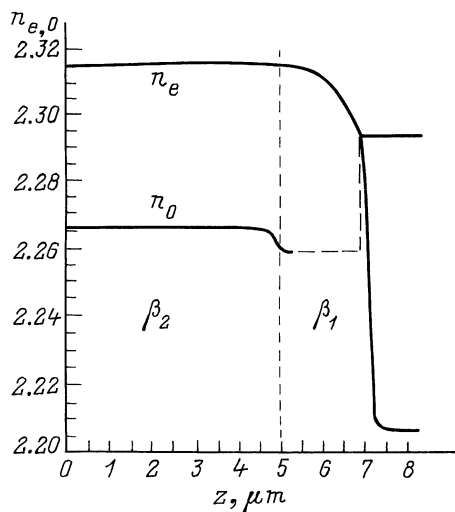


Рис. 7. Профили показателя преломления необыкновенного и обыкновенного лучей в двухслойной β_2/β_1 - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ волноводной структуре, полученной в растворе KHSO_4 в глицерине (4 г/л) при $T = 215^\circ\text{C}$ в течение 80 ч.

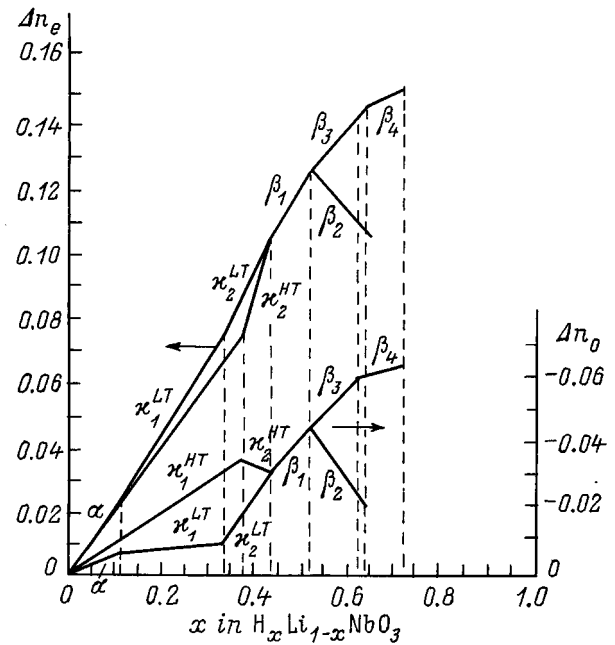


Рис. 8. Зависимости показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей от концентрации протонов в различных $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ фазах.

В β_2/β_1 -двухслойном волноводе на Z-срезе общей толщиной $7 \mu\text{m}$ наблюдаются три TE -моды. Восстановленный по их измеренным эффективным показателям преломления ППП является ступенчатым с глубиной "ступеньки" $5 \mu\text{m}$ (рис. 7), что составляет $\approx 70\%$ от общей глубины волновода. Таким образом, оптические измерения подтверждают данные о глубине слоев, полученные с использованием прецизионной полировки, сопровождаемой снятием кривых качания. Теперь мы располагаем информацией, необходимой для записи уравнения материального баланса:

$$x(\beta_2)0.7h + x(\beta_1)0.3h = x(\beta_1)1.3h \quad (15)$$

или $x(\beta_2) = 1.43x(\beta_1)$ для $\Delta n_e^0(\beta_2) = 0.11$. Очевидно, что $x(\beta_2) = x(\beta_1)$ для $\Delta n_e^0 = 0.125$. Мы получили две крайние точки на зависимости Δn_e от x для β_2 -фазы. Соединяя их прямой, получаем приближенную зависимость показателя преломления от общей концентрации протонов для β_2 -фазы (рис. 8).

Аналогичная процедура использовалась для оценки концентрации протонов в фазах β_4 и β_3 . Пространственное расположение слоев фаз определялось прецизионной полировкой и записью кривых качания после каждого шага полировки. Полировка волновода с $\Delta n_e^0 = 0.15$, полученного в расплаве дигидрофосфата аммония, сопровождаемая снятием кривых качания, показала, что β_4 -фаза занимает приблизительно 60% общей глубины волновода, фаза β_3 занимает 20%, а остальные 20% заполняет β_1 -фаза (рис. 9, a, b). Полировка показывает также, что область, занимаемая фазой β_4 , является практически однородной, так как и Δn_e , и деформации ε_{33}'' не

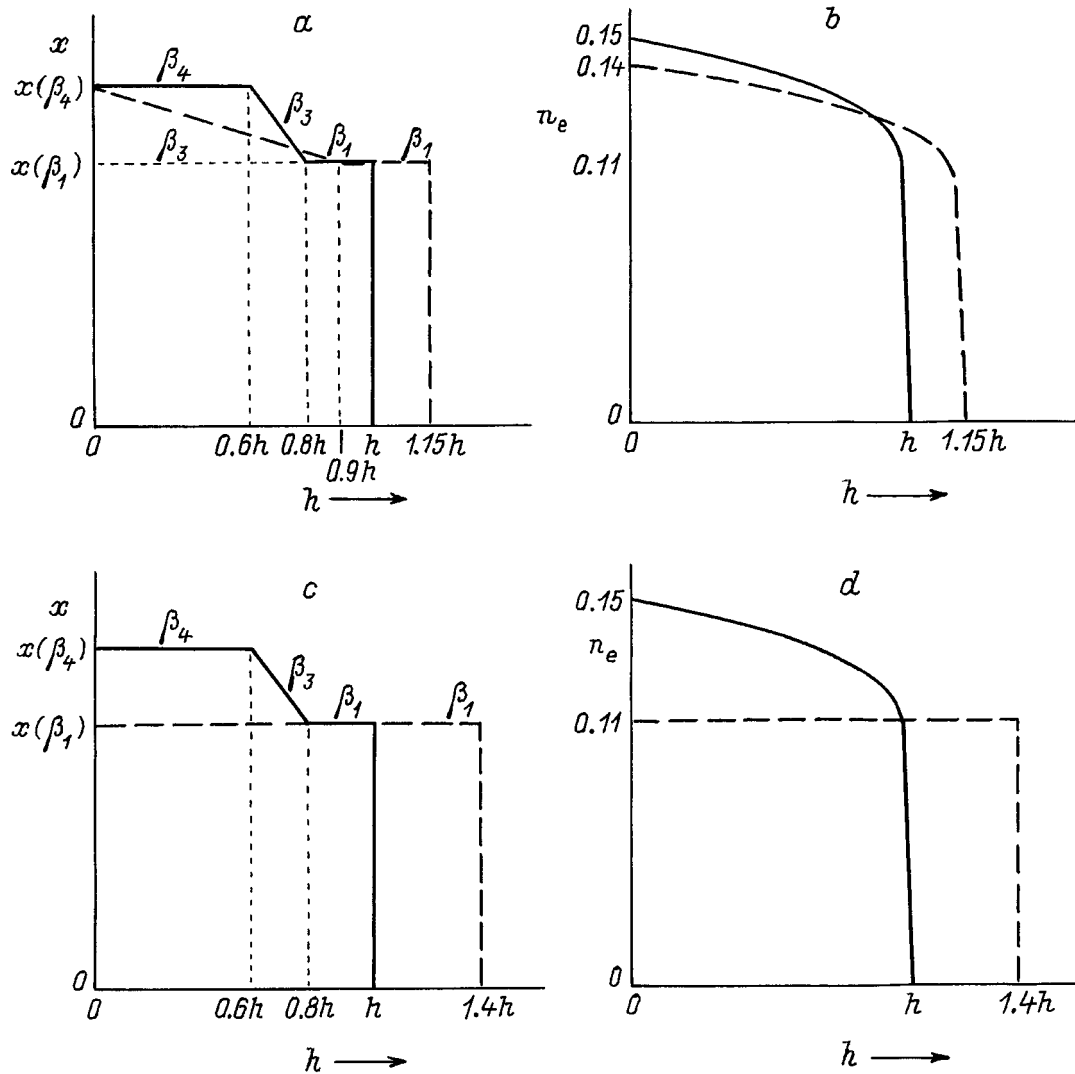


Рис. 9. Трансформация профилей концентрации протонов (*a, c*) и профиля показателя преломления (*b, d*) со временем отжига для $\beta_4/\beta_3/\beta_1$ ПО $LiNbO_3$ волновода; *a, b* — первый отжиг; *c, d* — второй.

претерпевают изменений при полировке до тех пор, пока на поверхности остается β_4 -фаза. Область, занимаемая фазой β_1 является также однородной, однако в области β_3 -фазы показатель преломления и соответственно концентрация протонов изменяются. В качестве первого приближения предположим, что функции $\Delta n_e(z)$ и $x(z)$ являются линейными в фазе β_3 .

Отжиг полученного волновода до полного исчезновения фазы β_4 приводит к увеличению толщины волновода на 15% (рис. 9, *a, b*). В этом случае фаза β_3 занимает приблизительно 80% общей глубины (рис. 9, *a, b*). Следовательно, уравнение материального баланса может быть записано следующим образом:

$$x(\beta_4)0.6h + \frac{x(\beta_4) + x(\beta_1)}{2} 0.2h + x(\beta_1)0.2h = 1.15 \left(\frac{x(\beta_3) + x(\beta_1)}{2} 0.8h + x(\beta_1)0.2h \right). \quad (16)$$

Дальнейший отжиг до формирования однофазного β_1 волновода с $\Delta n_e^0 = 0.11$ приводит к увеличению толщины волновода на 40% по сравнению с исходным (рис. 9, *c, d*). Уравнение материального баланса выглядит так:

$$x(\beta_4)0.6h + \frac{x(\beta_4) + x(\beta_1)}{2} 0.2h + x(\beta_1)0.2h = 1.4x(\beta_1)h, \quad (17)$$

и для β_4 -фазы с $\Delta n_e = 0.15$ получаем $x = 0.71$. Из уравнения (16) получаем $x(\beta_3) = 0.66$ для $\Delta n_e = 0.145$.

Соединяя полученные точки прямыми линиями, получаем приближенную зависимость показателя преломления необыкновенного луча от концентрации протонов для β_2 -, β_3 - и β_4 -фаз, содержащих междоузельные протоны (рис. 8). Знание зависимости Δn_e от Δn_0 [13,15] позволяет построить и зависимости Δn_0 от x (рис. 8).

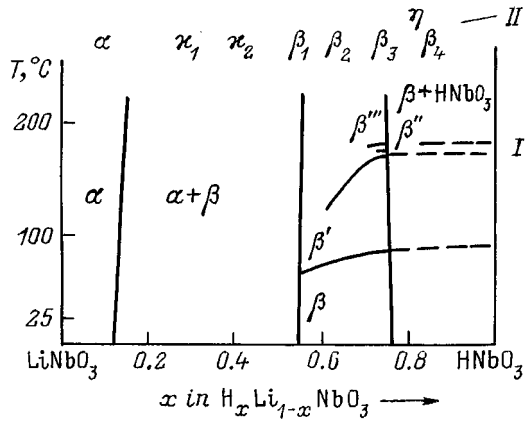


Рис. 10. Фазовые диаграммы равновесных I [3] и напряженных II $H_xLi_{1-x}NbO_3$ твердых растворов.

Наблюдаемое фазовое многообразие можно объяснить тем, что вследствие реализации когерентного сопряжения образующихся протонообменных слоев и подложки ниобата лития и различия их параметров решетки возникает избыточная по сравнению с равновесным состоянием упругая энергия, которая приводит к делению равновесной β -фазы, исследованной для порошков в работах [2,3] на четыре различные фазы — β_1 , β_2 , β_3 и β_4 (рис. 10). Отличие параметров решетки равновесной α - $H_xLi_{1-x}NbO_3$ фазы от $LiNbO_3$ крайне незначительно, следовательно, можно предположить, что реализуемая в протонообменных волноводах α -фаза и есть равновесная α -фаза, изученная в работах [2,3]. В концентрационном интервале, соответствующем смеси фаз ($\alpha + \beta$) в равновесной ненапряженной системе (в порошках), в напряженных волноводных слоях реализуются фазы κ_1 и κ_2 , имеющие различные температурные модификации (рис. 10).

Помимо ромбоэдрических $H_xLi_{1-x}NbO_3$ фаз была проведена оценка концентрации протонов и в моноклинной η -фазе, реализуемой на поверхности (014)-среза $LiNbO_3$ при обработке в сильнокислотных расплавах, таких как пиррофосфорная кислота или дигидрофосфат аммония. На первой стадии протонного обмена в таких расплавах (когда толщина волновода менее $1.5 \mu m$) кривые качания обнаруживают только один дополнительный пик, соответствующий однородному протонообменному слою, содержащему только η -фазу. При увеличении времени протонного обмена напряжения на границе слой-подложка начинают релаксироваться путем образования подслоя, состоящего из β_1 -фазы [16].

Для оценки протонной концентрации мы формировали однородный волновод содержащий только η -фазу ($h = 1.4 \mu m$). Отжиг такой структуры при $220^\circ C$ в течение 15 h приводит к полному фазовому превращению $\eta \rightarrow \beta_1$, и уравнение баланса в этом случае следующее

$$x(\eta)h(\eta) = A(\beta_1)S(\beta_1), \quad (18)$$

где $h(\eta)$ — глубина исходного волновода, $S(\beta_1)$ — площадь под кривой $\Delta n_e(z)$ для отожженного до β_1 -фазы образца.

Здесь мы использовали столь низкую температуру отжига, поскольку при отжиге волноводов на (014)-срезе, содержащих η -фазу, при более высокой температуре происходит, по неизвестным пока причинам, значительный разворот кристаллографических плоскостей [16].

Эксперименты, выполненные для 10 образцов, полученных в расплавах дигидрофосфата аммония и пиррофосфорной кислоты, дают $x(\eta) = 0.65 \pm 0.02$. Обратим внимание, что это значение ниже концентрации водорода в ромбоэдрической β_4 -фазе.

Заключение

В заключение отметим, что предлагаемый метод определения концентрации протонов в различных $H_xLi_{1-x}NbO_3$ фазах, реализуемых в протонообменных оптических волноводах в кристаллах ниобата лития, позволил впервые определить концентрационные границы фаз и установить концентрационную зависимость показателей преломления в различных кристаллических фазах. Знание структурно-фазовой диаграммы волноводных слоев позволяет предсказывать свойства интегрально-оптических приборов на основе ПО $LiNbO_3$ волноводов.

Список литературы

- [1] Jackel J.L., Rice C.E., Veselka J.J. // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 41. N 7. P. 607–608.
- [2] Rice C.E., Jackel J.L. // Mat. Res. Bull. 1984. Vol. 19. P. 591–597.
- [3] Rice C.E. // J. Solid St. Chem. 1986. Vol. 64. P. 188–199.
- [4] Fedorov V.A., Korkishko Yu.N. // Ferroelectrics. 1994. Vol. 160. P. 185–208.
- [5] Fedorov V.A., Korkishko Yu.N. // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2150. P. 333–344.
- [6] El Hadi K., Baldi P., Nouh S. et al. // Opt. Lett. 1995. Vol. 20. N 16. P. 1698–1700.
- [7] Fedorov V.A., Korkishko Yu.N. // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2291. P. 243–255.
- [8] Korkishko Yu.N., Fedorov V.A. // IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics. 1996. Vol. 2. N 2. P. 187–196.
- [9] Korkishko Yu.N., Fedorov V.A. // Optical Materials. 1996. Vol. 5. P. 175–191.
- [10] Korkishko Yu.N., Fedorov V.A., De Micheli M.P. et al. // Appl. Optics. 1996. Vol. 35. P. 7056–7060.
- [11] De Micheli M.P., Ostrowsky D.B., Korkishko Yu.N., Bassi P. // Insulating Materials for Optoelectronics. World Scientific, 1995. Ch. 12. P. 329–366.
- [12] Korkishko Yu.N., Fedorov V.A. // Ferroelectrics. 1996. Vol. 183. P. 245–254.
- [13] Korkishko Yu.N., Fedorov V.A. // Proc. SPIE. 1996. Vol. 2700. P. 186–195.
- [14] Chen S., Baldi P., De Micheli M.P. et al. // IEEE J. Lightwave Techn. 1994. Vol. 12. N 5. P. 862–871.

- [15] *Korkishko Yu.N., Fedorov V.A.* Ion Exchange in Single Crystals for Integrated Optics and Optoelectronics. Cambridge Intern. Sci. Publ., 1996.
- [16] *Коркишко Ю.Н., Ганьшин В.А.* // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 4. С. 692–700.
- [17] *Howerton M., Burns W.K., Skeath P.R., Greenblatt A.S.* // IEEE J. Quant. Electron. 1991. Vol. QE-27. P. 593–601.
- [18] *Wilson S.W., Novak S.W., Zavada J.M.* et al. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. P. 6055–6064.
- [19] *Richter R., Bremer T., Hertel P., Kratzig E.* // Phys. St. Sol. (a). 1989. Vol. 114. P. 765–774.
- [20] *Zavada J.M., Casey H.C., Jr., Chen Ch.Ho., Loni A.* // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. P. 2769–2771.
- [21] *Zavada J.M., Casey H.C., States R.J.* et al. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77. P. 2697–2708.
- [22] *Loni A., De La Rue R.M., Zavada J.M., Wilson S.W.* // Electron. Lett. 1991. Vol. 27. P. 1245–1246.
- [23] *Ito K., Kawamoto K.* // Jap. J. Appl. Phys. 1992. Vol. 31. P. 3882–3887.
- [24] *Canali C., Carnera A., Della Mea G.* et al. // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 59. P. 2643–2649.
- [25] *Loni A., De La Rue R.M., Winfield J.M.* // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61. P. 64–67.
- [26] *Loni A., De La Rue R.M., Foad M.A., Winfield J.M.* // Proc. IGWO. 1989. P. 258–262.
- [27] *Rottschalk M., Bachmann T., Witzmann A.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1991. Vol. B61. P. 91–93.
- [28] *Savatinova I., Tonchev S., Kuneva M.* // Appl. Phys. A. 1993. Vol. A56. P. 81–86.
- [29] *Ziling C., Pokrovski L., Terpugov N.* et al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. P. 3125–3132.
- [30] *Paz-Pujalt G.R., Tuschel D.D., Braunstein G.* et al. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. P. 3981–3987.
- [31] *Vohra S.T., Mickelson A.R., Asher S.E.* // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 65. P. 1429–1437.
- [32] *Nikolopoulos J., Yip G.L.* // Proc. SPIE. 1991. Vol. 1583. P. 71–81.
- [33] *Nikolopoulos J., Yip G.L.* // IEEE J. Lightwave Techn. 1991. Vol. LT-9. P. 864–869.
- [34] *Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // Opt. Commun. 1991. Vol. 86. N 6. P. 523–530.
- [35] *Korkishko Yu.N., Fedorov V.A., De Micheli M.P.* // Electron. Lett. 1995. Vol. 31. P. 1603–1604.
- [36] *Коркишко Ю.Н., Федоров В.А.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 18. С. 61–64.
- [37] *Atuchin V.V., Ziling C.C., Savatinova I., Armenise M.N., Passaro V.M.N.* // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 6936–6939.
- [38] *Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // J. Opt. Commun. 1991. Vol. 13. N 1. P. 2–7.
- [39] *Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н.* // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 98–107.
- [40] *Rickerman F., Dip D., Gather B., Krätzig E.* // Phys. St. Sol. (a). 1995. Vol. 150. P. 763–769.