

05;06;07

ПРОТОНООБМЕННЫЕ СВЕТОВОДЫ В КРИСТАЛЛАХ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ. II. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© Ю.Н.Коркишко, В.А.Федоров

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

Предложен метод расчета ненапряженных параметров решетки протонообменных (ПО) твердых растворов в кристаллах танталата лития путем исследования процессов протонного обмена на повернутых $(0kl)$ срезах LiTaO_3 . Установлено, что в зависимости от условий обмена и отжига и ориентации среза, пять фаз α -, β -, γ -, δ - и η - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ могут существовать в кристаллических протонообменных слоях. Фазовые границы при этом зависят от ориентации пластины и определяются только значением мольной упругой энергии в напряженных ПО слоях. Экспериментально определены взаимозависимости между изменениями показателя преломления и параметров кристаллической решетки в ненапряженных твердых растворах α -, β -, γ - и δ - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$. Изучены закономерности и объяснены различные особенности протонного обмена в кристаллах танталата лития при различных условиях процессов обмена и отжига.

В первой части [1] работы, посвященной структурному и оптическому описанию протонообменных (ПО) световодов в кристаллах танталата лития, нами предложен новый метод независимого определения обоих параметров кристаллической решетки S_a и S_c ненапряженных твердых растворов $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ на основе экспериментальных результатов рентгенодифрактометрических исследований соответствующих напряженных волноводных слоев $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ на повернутых $(Ok'l')$ -срезах LiTaO_3 [1]. В данной работе представлены результаты систематических исследований структурных и оптических свойств волноводных слоев $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ на основе предложенного метода.

На рис. 1,а представлена взаимозависимость сдвиговой деформации ε''_{23} и продольной деформации ε''_{33} в протонообменных структурах на (02.10) -срезе LiTaO_3 (обозначения и сокращения, введенные в работе [1], в дальнейшем используются без пояснений). Подобные зависимости получены также для $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводов на (018) и $(0\bar{1}4)$ повер-

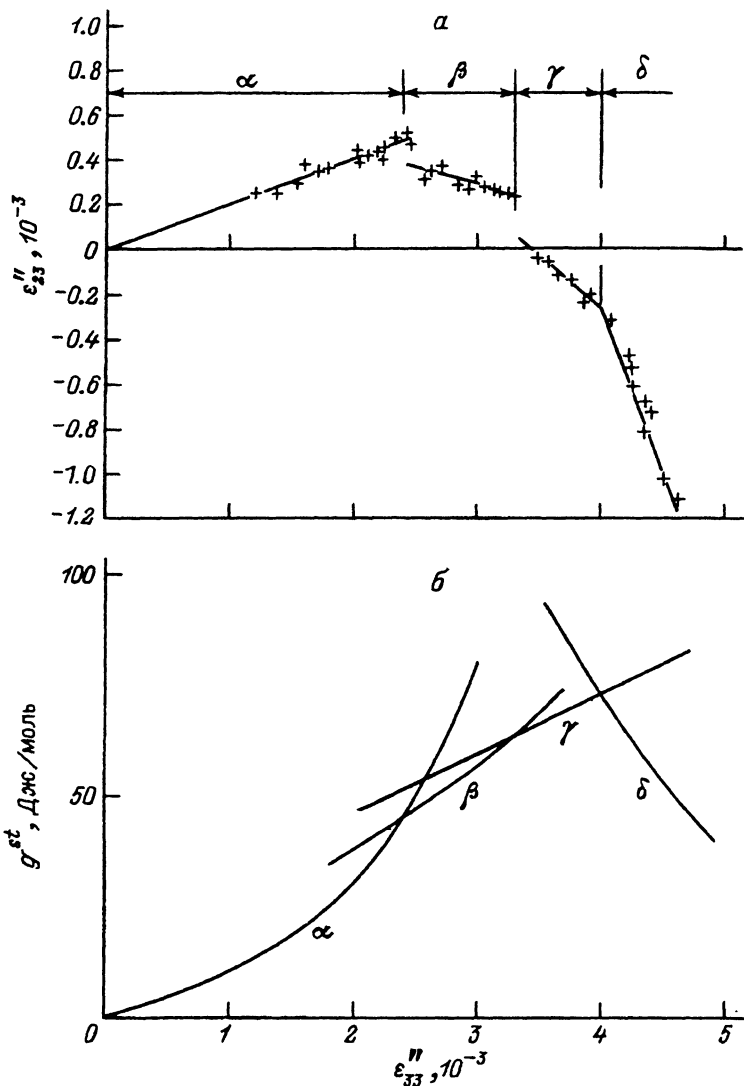


Рис. 1. Зависимости деформации ε''_{23} (а) и мольной упругой энергии (б) от технологической деформации ε''_{33} в протонообменных структурах на (02.10) срезе LiTaO_3 .

нутых срезах. Для каждого среза на этих зависимостях можно выделить четыре различные области, которые, по нашему мнению, соответствуют четырем различным фазам в системе $\text{HTaO}_3\text{-LiTaO}_3$: α -, β -, γ - и δ - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$. Используя полученные экспериментальные зависимости деформаций ε''_{23} и ε''_{33} в ПО слоях на повернутых $(0k'l')$ -срезах LiTaO_3 (рис. 1,а), из системы уравнений (32*) (здесь и в дальнейшем звездочкой обозначены ссылки на формулы и литературу, приведенные в [1]) рассчитаны ненапряженные параметры решетки a и c твердых растворов $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ (рис. 2).

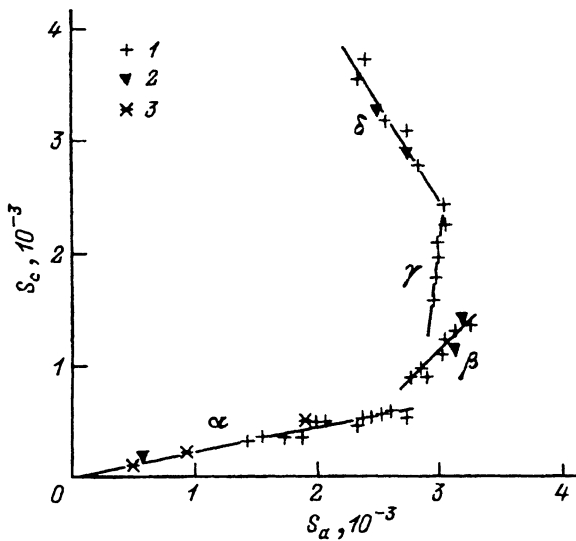


Рис. 2. Взаимозависимости между собственными деформациями параметров кристаллической решетки a и c в твердых растворах $H_xLi_{1-x}TaO_3$. 1 — срез (02.10), 2 — (018), 3 — (0 $\bar{1}$ 4).

Коротко остановимся на используемых в предложенной процедуре вычислений приближениях и оценим их влияние на точность рассчитанных результатов. Исследования распространения поверхностно-акустических волн (ПАВ) в ПО волноводах показали, что протонный обмен в $LiTaO_3$ приводит к снижению как фазовой, так и групповой скоростей ПАВ [2,3], что обычно обуславливается значительным уменьшением соответствующих упругих констант. К сожалению, тензор C_{ij} для протонообменных $H : LiTaO_3$ слоев неизвестен, и в расчетах по уравнениям (30*)–(32*) мы были вынуждены использовать тензор упругой жесткости танталата лития [54*], что, очевидно, может привести к некоторой погрешности вычисления величин S_a и S_c . Попытка оценки изменений упругих констант ПО слоев в $LiTaO_3$ была предпринята авторами [3] путем минимизации разностей измеряемых и рассчитываемых скоростей ПАВ в приближении пропорционального изменения всех упругих констант в протонообменном слое. Отношение коэффициентов жесткости ПО слоя к соответствующим коэффициентам танталата лития было оценено равным 0.594 и 0.582 для ПАВ, распространяющихся вдоль X - и Y -направления соответственно [3]. Отметим, однако, что пропорциональное изменение коэффициентов C_{ij} при образовании протонообменных твердых растворов не влияет на результаты наших вычислений, так как в уравнения (30*)–(32*) входят только безразмерные отношения упругих коэффициентов. При этом необходимо обратить внимание на близость результатов (S_a и S_c), рассчитанных на основе экспериментальных данных (ϵ''_{33} и ϵ''_{23}) для структур, полученных на различных срезах (рис. 2). А поскольку используемые в расчетах по уравнениям (30*)–(32*) упругие параметры C''_{ij} и ν_{ij} зависят для разных срезов от различных сочетаний компонент тензора жесткости, то близость результатов вычислений для различных сре-

Таблица 1. Взаимозависимости между собственными деформациями параметров кристаллической решетки в различных фазах твердых растворов $H_xLi_{1-x}TaO_3$

Фаза	Соотношение
α	$S_c = 0.22 \cdot S_a$
β	$S_c = 1.08 \cdot S_a - 2.14 \cdot 10^{-3}$
γ	$S_c = 7.14 \cdot S_a - 19.57 \cdot 10^{-3}$
δ	$S_c = -1.79 \cdot S_a + 7.85 \cdot 10^{-3}$

зов указывает либо на малое, либо на пропорциональное изменение коэффициентов упругой жесткости в твердых растворах $H_xLi_{1-x}TaO_3$ относительно танталата лития. Таким образом, отмеченная выше возможная погрешность в определении S_a и S_c из-за незнания истинных коэффициентов жесткости для всех фаз в системе $HTaO_3-LiTaO_3$ представляется незначительной. В дальнейшем при наличии информации о тензоре упругой жесткости для каждой фазы $H_xLi_{1-x}TaO_3$, уточненные расчеты могут быть выполнены на основе представленных экспериментальных данных.

Соотношения между ненапряженными параметрами кристаллической решетки в фазах α -, β -, γ - и δ - $H_xLi_{1-x}TaO_3$ систематизированы в табл. 1.

Проведенные ИК спектральные исследования протонообменных структур показали, что только δ -фаза $H_xLi_{1-x}TaO_3$ обнаруживает наличие двух полос поглощения O-H-связей в ИК спектрах: узкого пика поляризованного перпендикулярно c -оси поглощения с максимумом при 3500 см^{-1} и широкой полосы деполаризованного поглощения вблизи 3240 см^{-1} , связываемой авторами [22*,23*] с размещением протонов в междоузлиях кристаллической решетки. В ИК спектрах фаз α -, β - и γ - $H_xLi_{1-x}TaO_3$ наблюдается только один узкий пик строго поляризованного поглощения O-H-связей при 3500 см^{-1} .

В сильнокислотных расплавах $NH_4H_2PO_4$ пирофосфорной и бензойной кислот формируется только фаза δ - $H_xLi_{1-x}TaO_3$ и толщина протонообменных слоев в согласии с известными результатами [10*,11*] изменяется линейно в зависимости от квадратного корня от времени процесса ПО. Протонный обмен в расплавах стеариновой и разбавленной бензойной кислот приводит к формированию фазы β - $H_xLi_{1-x}TaO_3$ на первой стадии процесса ПО и фаз γ - и/или δ - $H_xLi_{1-x}TaO_3$ после продолжительного времени обмена. Это наглядно видно из данных рис. 3, на котором представлены временные зависимости поверхностного показателя преломления, толщины волновода и деформации ϵ_{33} в протонообменных структурах, полученных на Z -срезе $LiTaO_3$ в расплаве стеариновой кислоты. Необходимо отметить, что во избежание деградации источника и изменений условий протонного обмена расплав кислоты обновлялся после каждого этапа измерений. Ранее нами сообщалось о "самозавершаемости" протонного обмена в расплаве стеариновой кислоты [22*,23*,30*]. Настоящие исследования показали, что этот термин не совсем адекватен, так как явление остановки роста толщины волноводов, названное ранее "самозавершаемостью", наблюдается только в периоды времени, когда в поверхностном ПО слое протекают фазовые превращения $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ (рис. 3). В остальное время, когда

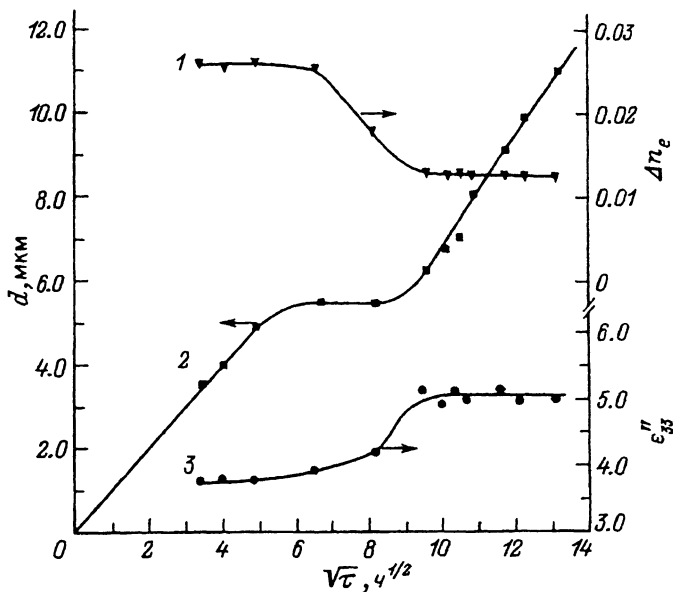


Рис. 3. Временные зависимости поверхностного приращения показателя преломления необыкновенного луча (1), толщина волновода (2) и деформации ϵ_{33} (3) в протонообменных структурах, полученных на Z-срезе LiTaO_3 в расплаве стеариновой кислоты при 280°C .

формирующиеся протонообменные слои, являются однофазными, их толщина изменяется линейно в зависимости от квадратного корня от времени протонного обмена.

Обнаружено, что вытекающие моды o -луча возбуждаются только в ступенчатых волноводах, получаемых при условиях, соответствующих формированию β - и γ -фаз $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ [4]. В работе [4], в которой мы предложили и изучили новый метод изготовления заглубленных и планарных световодов в кристаллах LiTaO_3 (обратный протонный обмен $\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}^+$), фазы β и γ не были разделены и область, включающая обе β - и γ -фазы, была ошибочно названа β -фазой. В γ -фазных $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводах с $\Delta n_e = 0.026$ было впервые измерено изменение показателя преломления обыкновенного луча $\Delta n_o = -0.034$ [4]. Отметим, что отношение приращений показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей в $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводах $\Delta n_o/\Delta n_e = -1.3$ существенно отличается от известных значений в $\text{H}:\text{LiNbO}_3$ световодах $\Delta n_o/\Delta n_e \approx -0.4$ [36*] ($\Delta n_o = -0.40 \cdot \Delta n_e + 0.007$) [37*]. В $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ световодах, содержащих δ -фазу, вытекающие моды o -луча не наблюдаются, хотя ППП e -луча близок к ступенчатому. Это согласуется с результатами авторов [11*], не обнаружившими вытекающие TE -моды в световодах, полученных в расплаве бензойной кислоты. По всей видимости, это объясняется тем, что в таких структурах $\Delta n_o \approx 0$. Световоды, содержащие только α -фазу $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$, могут быть получены только с использованием или послеобменного отжига, или высокотемпературного протонного обмена [26*] и имеют градиентный ППП. Поэтому интерференционный анализ (1*) не может быть применен для измерения Δn_o в $\alpha\text{-H}:\text{LiTaO}_3$ световодах.

Отметим интересную обнаруженную особенность процесса протонного обмена на X- и Y-срезах LiTaO_3 : при увеличении времени обмена в расплаве стеариновой кислоты ПО структуры подвергаются поверхностной деструкции, характеризующейся формированием системы параллельных друг другу микротрещин, перпендикулярных z-оси кристалла. По нашему мнению, причиной этого явления является возрастание анизотропных напряжений во время протекания отмеченных выше (рис. 3) фазовых превращений $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$, сопровождающихся остановкой роста толщины волновода и приводящих к деструкции поверхности волноводов при ПО даже в таких слабокислотных расплавах, как стеариновая кислота [22°, 30°] или смесь бензойной кислоты и бензоата лития [5].

Установлено, что существуют такие условия процессов протонного обмена и последующего отжига, при которых на кривых дифракционного отражения формируемых структур наблюдаются два или даже три дополнительных пика [22°, 23°, 30°], соответствующих различным фазам $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$, присутствующим в волноводном слое. Показано, что при прецизионной механической полировке таких образцов эти дополнительные пики исчезают строго последовательно (неодновременно). Это доказывает, что аналогично протонообменным волноводам в LiNbO_3 [29°], сосуществующие фазовые области в слоях $\text{H} : \text{LiTaO}_3$ пространственно разделены в виде двух или трех однофазных слоев, а двухфазные (смесь двух фаз) слои отсутствуют. Действительно, экспериментально установленная когерентность топотаксиальных структур представляется невозможной в области смеси двух или более фаз. В работе [10°] сообщалось, что при отжиге $\text{H} : \text{LiTaO}_3$ световодов рентгенодифракционный пик от ПО слоя на КДО уширяется и сдвигается в направлении пика подложки, у которого при этом наблюдается образование плеча. Это плечо связывалось авторами [10°] с формированием новой кристаллической фазы в протонообменном слое. Наши исследования подтверждают это заключение. Узкий пик на рис. 10 работы [10°], по-видимому, соответствует поверхностному слою $\beta\text{-H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$, а плечо — нижнему градиентному слою $\alpha\text{-H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$. Возможность формирования двухслойных ПО структур обсуждалась также авторами [6], изучавшими процессы протонного обмена в подложках LiTaO_3 различного стехиометрического состава и исследовавшими изменения ИК спектров поглощения —O—H-связей при тонкой полировке образцов, полученных в расплаве бензойной кислоты. Показано, что интенсивность пика поглощения при 3240 см^{-1} уменьшалась в два раза после первого шага полировки, после второй полировки эта полоса поглощения полностью исчезла, однако интенсивность ИК пика поглощения —O—H-связей с максимумом при 3500 см^{-1} при этом оставалась достаточно большой. Основываясь на этих фактах, авторы [6] заключили, что пик поглощения вблизи 3240 см^{-1} соответствует очень тонкому поверхностному ПО слою, в то время как пику при 3500 см^{-1} отвечает более глубоко расположенный протонообменный слой. Существование поверхностного ПО слоя при этом зависело от ориентации образцов. Эти выводы хорошо согласуются с результатами наших предыдущих [30°] и настоящих исследований.

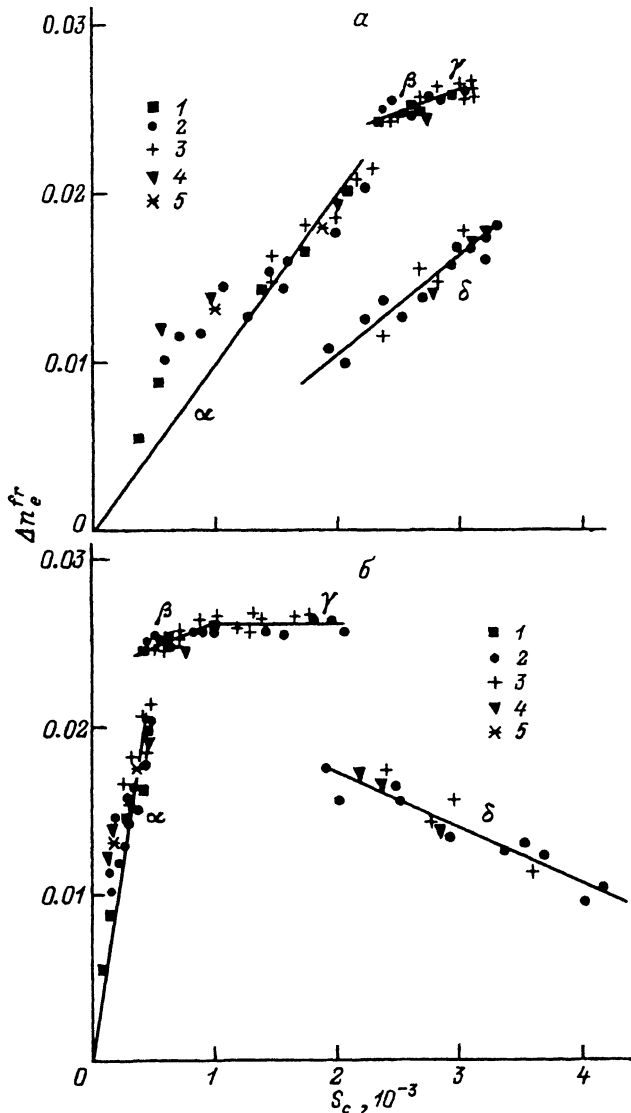


Рис. 4. Зависимости между собственными приращением показателя преломления необыкновенного луча (Δn_e^r) и параметрами решетки S_a (а) и S_c (б) напряженных твердых растворов $H_xLi_{1-x}TaO_3$.

Срезы: 1 — X, Y; 2 — Z; 3 — (02.10); 4 — (018), 5 — (014).

После короткого отжига волноводов, сформированных в сильнокислотных расплавах бензойной и пиррофосфорной кислот и дигидрофосфата аммония, в полном согласии с результатами, полученными ранее авторами [17*, 18*], наблюдается аномальное возрастание поверхностного ПП необыкновенного луча. Очевидно, это явление объясняется фазовым переходом $\delta \rightarrow \gamma$, протекающим в процессе отжига таких волноводов.

Необходимо отметить, что изменения ПП вследствие фотоупругого эффекта будут различны для волноводов, сформированных на различ-

ных кристаллических срезах, и, таким образом, волноводы, полученные на различных срезах и имеющие равные измеренные приращения Δn_e , имеют различный состав и различные структурные и оптические характеристики. Представим изменение показателя преломления напряженного протонообменного слоя в виде суммы двух слагаемых

$$\Delta n_e = \Delta n_e^{fr} + \Delta n_e^{el}, \quad (1)$$

где Δn_e^{fr} — собственное приращение (относительно LiTaO_3) ПП ненапряженного твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$, соответствующего поверхностному составу $\text{H} : \text{LiTaO}_3$ волновода; Δn_e^{el} — изменение ПП вследствие общего фотоупругого эффекта, рассчитываемое по уравнению (17*).

На рис. 4 представлены зависимости между собственными приращением показателя преломления необыкновенного луча Δn_e^{fr} и параметрами решетки ненапряженных твердых растворов $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$, рассчитанными по экспериментальным данным, полученным на различных срезах (Δn_e выбирались как среднее между значениями, рассчитанными с использованием двух различных методик [34*, 35*]).

Рассчитаем технологические деформации ε_{33}'' , которые должны наблюдаться на базовых X -, Y - и Z -срезах при формировании протонообменных структур твердых растворов $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ с параметрами решетки S_a и S_c , рассчитанными по данным ПО процессов на повернутых ($0k'l'$)-срезах (рис. 2),

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33}''^{x,y} &= (1 + \nu_1) \cdot S_a + \nu_2 \cdot S_c, \\ \varepsilon_{33}^z &= 2\nu_3 \cdot S_a + S_c, \end{aligned} \quad (2)$$

где

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

Зависимость приращения ПП вследствие фотоупругого эффекта Δn_e^{el} от изменений параметров решетки рассчитывается для базовых срезов по уравнениям (8*)-(11*), (14*) и (17*) для Z -среза

$$\Delta n_e^{el} = n_e^3 \cdot S_a \cdot (p_{31}^{ef} - p_{33}^{ef} \cdot \nu_3), \quad (3)$$

для X - и Y -срезов

$$\Delta n_e^{el} = n_e^3 \cdot (S_a \cdot p_{31}^{ef} \cdot (1 - \nu_1) + S_c \cdot (p_{33}^{ef} - p_{31}^{ef} \cdot \nu_2)) / 2.$$

На рис. 5,а и 6,а показаны экспериментальные и рассчитанные по (1)–(3) зависимости Δn_e от технологической деформации ε_{33}'' для Z -, X - и Y -срезов. Видно, что экспериментальные и рассчитанные зависимости очень близки, что подтверждает достоверность предложенного метода определения и полученных результатов расчета ненапряженных параметров решетки твердых растворов $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$. Экспериментальные зависимости Δn_e от ε_{33}'' для Z -, X - и Y -срезов обобщены в табл. 2. Рассчитанные по уравнениям (1) и (17*) зависимости Δn_e^{fr} от ненапряженных параметров решетки $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ приведены в табл. 3.

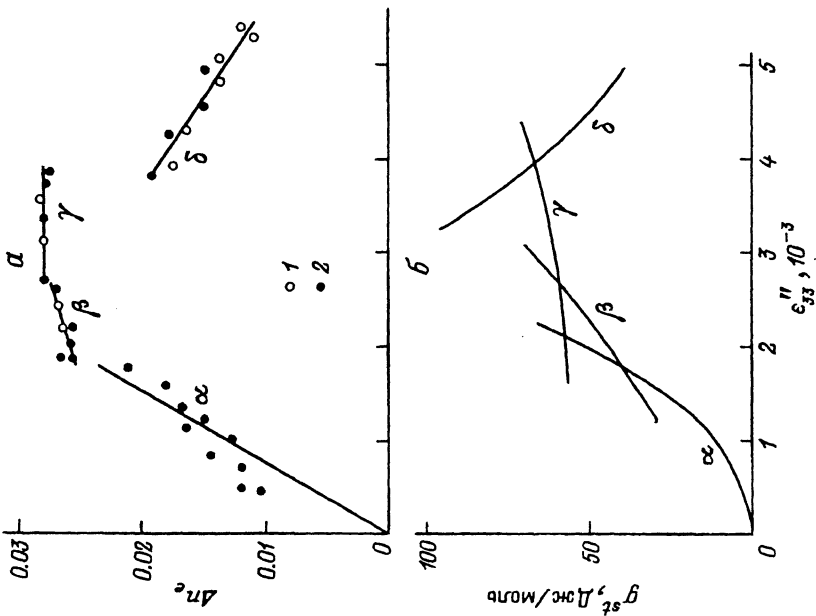


Рис. 5. Экспериментальные и рассчитанные (сплошная линия) зависимости приращения показателя преломления необыкновенного луча Δn_e (а) и мольной упругой энергии (б) от технологической деформации ϵ''_{33} в послеобменных (1) и отожженных (2) $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ световодах на Z-срезе.

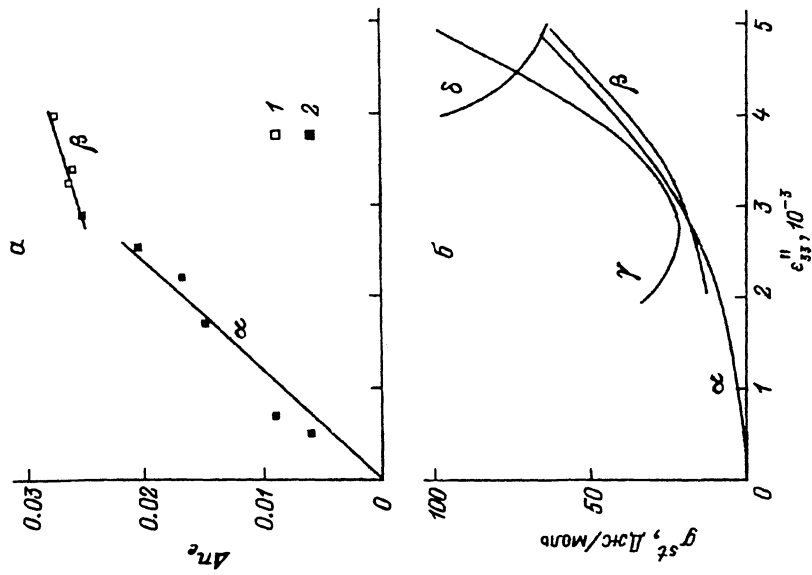


Рис. 6. Экспериментальные и рассчитанные (сплошная линия) зависимости приращения показателя преломления необыкновенного луча Δn_e (а) и мольной упругой энергии (б) от технологической деформации ϵ''_{33} в послеобменных (1) и отожженных (2) $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ световодах на X- и Y-срезе.

Таблица 2. Зависимости приращения показателя преломления необыкновенного луча от технологической деформации ϵ''_{33} в $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводах на базовых срезах

Срез	Фаза	
	α	β
X, Y	$\Delta n_e = 8.3 \cdot \epsilon''_{33}$	$\Delta n_e = 2.5 \cdot \epsilon''_{33} + 0.0178$
Z	$\Delta n_e = 13.1 \cdot \epsilon_{33}$	$\Delta n_e = 2.1 \cdot \epsilon_{33} + 0.0218$
	γ	δ
Z	$\Delta n_e = 0.028$	$\Delta n_e = -5.1 \cdot \epsilon_{33} + 0.0385$

Таблица 3. Взаимозависимости между собственными приращением показателя преломления необыкновенного луча и параметрами кристаллической решетки в различных фазах системы $\text{HTaO}_3\text{-LiTaO}_3$

Фаза	Соотношение
α	$\Delta n_e^{fr} = 10.0 \cdot S_a = 45.0 \cdot S_c$
β	$\Delta n_e^{fr} = 3.0 \cdot S_a + 0.0172 = 2.8 \cdot S_c + 0.0232$
γ	$\Delta n_e^{fr} = 0.028$
δ	$\Delta n_e^{fr} = 5.7 \cdot S_a - 0.0011 = -3.2 \cdot S_c + 0.0239$

Таблица 4. Граничные параметры кристаллической решетки и технологические деформации в фазах $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ на различных срезах LiTaO_3

Срез, $S_{a,c},$ ϵ''_{33}	Границы фаз, 10^{-3}								
	α		β		γ		δ		
	нижняя	верхняя	нижняя	верхняя	нижняя	верхняя	нижняя	верхняя	
X, Y	S_a	0.0	2.10	2.20	3.05				
	S_c	0.0	0.45	0.25	1.15				
	ϵ''_{33}	0.0	2.70	2.70	4.00				
Z	S_a	0.0	2.35	2.40	2.90	2.90	3.05	3.25	≤ 1.95
	S_c	0.0	0.50	0.45	1.00	1.00	2.10	2.00	≥ 4.35
	ϵ''_{33}	0.0	1.85	1.85	2.70	2.70	3.90	3.90	≥ 5.50
(02.10)	S_a	0.0	2.75	2.65	3.20	2.97	3.08	3.10	≤ 2.30
	S_c	0.0	0.60	0.70	1.35	1.55	2.35	2.31	≥ 3.75
	ϵ''_{33}	0.0	2.40	2.40	3.30	3.30	4.00	4.00	≥ 4.60

Используя экспериментальные данные ϵ''_{33} , соответствующие границам фаз на различных срезах (рис. 1, 5 и 6), определены граничные параметры решетки для каждой фазы на различных срезах (табл. 4).

Все четыре протонобменные фазы могут быть получены на пластинах Z -среза LiTaO_3 в зависимости от условий обмена и отжига. Основываясь только на экспериментальной зависимости Δn_e от ϵ_{33} для

Таблица 5. Напряжения в H:LiTaO_3 структурах на базовых срезах

Срез	Интервал напряжений σ_{ij} (Н/мм ²) в различных фазах			
	α		β	
	$-\sigma''_{11}$	$-\sigma''_{22}$	$-\sigma''_{11}$	$-\sigma''_{22}$
X	0...260	0...500	210...490	510...750
Y	0...500	0...260	510...750	210...490
Z	0...530	0...530	540...660	540...660
	γ		δ	
Z	660...690	660...690	740...440	740...440

протонообменных волноводов на Z-срезе, в нашей предыдущей работе [4] мы предположили существование трех различных фаз в системе $\text{HTaO}_3\text{-LiTaO}_3$. Однако, как сейчас очевидно, средняя часть на рис. 5, а содержит две фазы: β - и γ - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$.

На пластинах X- и Y-среза исследованы и детально описаны только две низкоконцентрационные фазы α - и β - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ (рис. 6, а). В структурах, полученных при условиях, близких к поверхности деструкции, на этих срезах также обнаружена некогерентная δ - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ фаза. В ИК спектрах таких образцов наблюдается полоса поглощения -O-H- связей вблизи 3240 см^{-1} [22*, 6]. Рост толщины δ -фазы при увеличении времени обмена, по-видимому, и приводит к деструкции поверхности ПО структур на X- и Y-срезах.

Интервалы напряжений, возникающих во всех фазах $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ на X-, Y- и Z-срезах, суммированы в табл. 5.

Обнаружено, что в H:LiTaO_3 структурах на $(0\bar{1}4)$ срезе, полученных обменом в сильноокислотных расплавах (бензойная и пирофосфорная кислоты, дигидрофосфат аммония), формируется некогерентная фаза

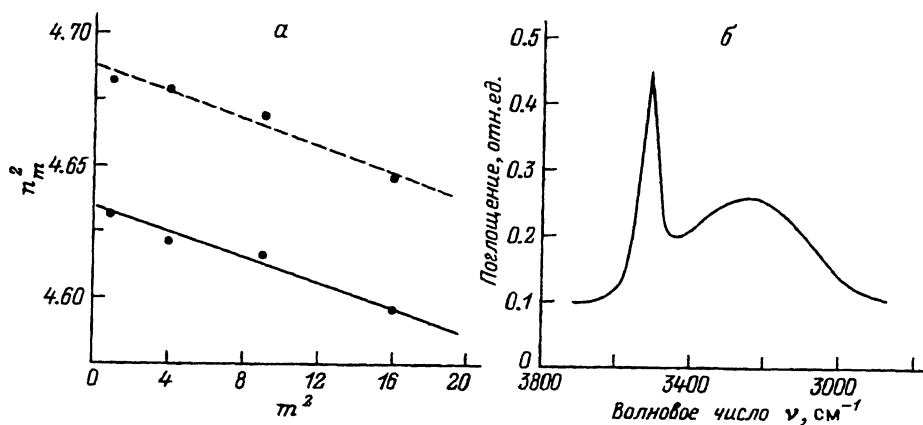


Рис. 7. Характеристики образца, полученного на $(0\bar{1}4)$ срезе в расплаве дигидрофосфата аммония при $t = 240^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ ч.

а — зависимость n_m^2 от квадрата номера моды m^2 для чистых обыкновенной (сплошная линия) и необыкновенной (штриховая) поляризаций; б — спектр ИК поглощения.

$\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ с аномально большими деформациями параметров решетки ($\epsilon''_{33} = 12.7 \cdot 10^{-3}$). Аналогичные результаты получены и на $(0\bar{1}4)$ срезе LiNbO_3 [$30^\circ, 31^\circ$]. Обозначим эту фазу $\eta\text{-H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$. В этих структурах возбуждаются только вытекающие моды обеих поляризадий. На рис. 7,а представлены зависимости (1^*) квадрата эффективных показателей преломления n_m^2 вытекающих мод обыкновенной и необыкновенной поляризадий от квадрата номера моды m^2 : для данного образца рассчитаны приращения ПП $\Delta n_o = -0.024$ и $\Delta n_e = -0.016$. Аналогично δ -фазе в ИК спектрах $\eta\text{-H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ наблюдаются два пика O-H-поглощения; однако, ширина деполяризованного пика значительно больше (рис. 7,б). В отличие от α -, β -, γ - и δ -фазных структур при отжиге η -фазных структур наблюдается значительная разориентация (около 1°) поверхностной плоскости.

В заключение отметим, что в данной работе мы рассматривали только фазы $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$, существующие в протонообменных волноводных структурах в кристаллах танталата лития. Однако, как сообщалось ранее [$22^\circ, 23^\circ$], однокристалльный (без монохроматора) рентгенодифракционный анализ показал наличие в отожженных $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводах фазы LiTa_3O_8 , обедненной по оксиду лития. Дифракционные пики, соответствующие этой фазе, являются диффузными и не могут быть обнаружены, как полагали авторы [10°], двухкристалльной дифрактометрией.

Обсуждение экспериментальных результатов

По нашему мнению, существует однозначное соотношение между технологической деформацией ϵ''_{33} и концентрацией протонов в $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводах, поскольку, как показано выше, ϵ''_{33} в когерентных топотаксиальных структурах монотонно уменьшается с увеличением времени отжига и, более того, как сообщалось в [7], деформация ϵ''_{33} в ПО структурах на Z-срезе снижается монотонно с разбавлением источника протонного обмена.

Так как параметры кристаллической решетки образующихся твердых растворов $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ и подложки LiTaO_3 значительно различаются, то процесс получения протонообменных структур должен сопровождаться возникновением упругих деформаций и напряжений и/или частичной или полной их релаксацией с образованием системы дислокаций несоответствия.

В общем случае общая избыточная мольная энергия Гиббса напряженного поверхностного слоя складывается из трех компонент [$8-10$]

$$g = g^{ex} + g^{st} + g^{dis}, \quad (4)$$

где g^{ex} — избыточная мольная энергия Гиббса ненапряженного твердого раствора данного состава, g^{st} — мольная упругая энергия напряженного поверхностного слоя, g^{dis} — мольная энергия дислокаций несоответствия.

Как показано выше, протонный обмен в танталате лития является когерентным топотаксиальным процессом, таким образом, при ПО дислокации несоответствия не генерируются и $g^{dis} = 0$.

Мольная упругая энергия напряженного кристалла, согласно линейной теории упругости [11], равна

$$g^{st} = C''_{ijkl} \cdot \varepsilon''_{ij}{}^{el} \cdot \varepsilon''_{kl}{}^{el} \cdot V_m/2, \quad (5)$$

где $V_m = N_a/6 \cdot a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3}/2$ — мольный объем поверхностного твердого раствора.

Как известно, условием существования фаз в квазибинарной системе при постоянной температуре является минимум общей мольной энергии Гиббса и химические потенциалы каждого компонента (HTaO_3 и LiTaO_3) в равновесных сосуществующих фазах равны [12]. Например, для α - и β -фаз

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad \text{и} \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta. \quad (6)$$

Здесь и ниже индексы 1 и 2 относятся к LiTaO_3 и HTaO_3 соответственно. Используя известные соотношения $\mu_1 = g - x \cdot (\partial g/\partial x)$ и $\mu_2 = g + (1 - x) \cdot (\partial g/\partial x)$, могут быть получены следующие уравнения

$$\mu_1^{\alpha,ex} + g_\alpha^{st} - x(\partial g_\alpha^{st}/\partial x) = \mu_1^{\beta,ex} + g_\beta^{st} - x(\partial g_\beta^{st}/\partial x),$$

$$\mu_2^{\alpha,ex} + g_\alpha^{st} + (1-x) \cdot (\partial g_\alpha^{st}/\partial x) = \mu_2^{\beta,ex} + g_\beta^{st} + (1-x) \cdot (\partial g_\beta^{st}/\partial x). \quad (7)$$

На рис. 1,б, 5,б и 6,б представлены зависимости мольной упругой энергии в протонообменных слоях на различных срезах LiTaO_3 от технологической деформации ε''_{33} . Видно, что в реальных ПО структурах на каждом срезе (1,а, 5,а и 7,а) для данного состава ε''_{33} существует фаза с минимальной упругой энергией и фазовые превращения происходят при составах, для которых мольные упругие энергии соседних фаз равны. Таким образом, можно заключить, что члены μ^{ex} и $(\partial g^{st}/\partial x)$ в уравнениях (5), вероятно, близки в обеих сосуществующих фазах и условием существования и критерием стабильности любой фазы $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ на различных срезах танталата лития является достижение минимума упругой энергии напряженного ПО слоя данного состава.

Возможность существования различных фаз в системе HTaO_3 – LiTaO_3 может также объяснить ступенчатость профиля распределения протонов в $\text{H}:\text{LiTaO}_3$ волноводах. Можно ожидать, что аналогично подобным фазам $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ [13,14] коэффициенты диффузии протонов в различных фазах $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ существенно различаются. В зависимости от кислотности источника протонного обмена на поверхности LiTaO_3 возникает соответствующая ПО фаза, диффузия протонов в которой происходит значительно быстрее, чем в соседней фазе с меньшей концентрацией протонов в кристалле. В результате низкоконтрационная фаза (фазы) не формируется и на границе ПО слой–подложка наблюдается резкий спад концентрации (ступенька). Градиентные же профили могут быть получены только в очень слабокислотных расплавах [26]. Сейчас очевидно, что в этом случае на поверхности кристалла LiTaO_3 формируется фаза $\alpha\text{-H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$.

В работах [19*, 20*] сообщалось, что профиль показателя преломления как послеобменных [19*], так и отожженных [20*] $\text{H} : \text{LiTaO}_3$ волноводов нестабилен и претерпевает непрерывные изменения даже после значительных времен отжига [20*]. Как показано выше, существуют такие условия обмена и последующего отжига, при которых две или более фаз присутствуют в волноводе в виде двух или более последовательных слоев. Вероятно, нестабильность оптических свойств $\text{H} : \text{LiTaO}_3$ волноводов может быть объяснена нестабильностью границы между сосуществующими ПО слоями, на которой протекают фазовые превращения. Мы думаем, что нестабильность можно избежать выбором условий процесса, соответствующих формированию однофазных волноводных слоев. По крайней мере в α -фазных $\text{H} : \text{LiTaO}_3$ волноводах нестабильность может быть преодолена.

Заключение

Предложен и разработан метод расчета ненапряженных параметров решетки протонообменных твердых растворов $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ путем исследования процессов протонного обмена на повернутых $(0k'l')$ -срезах LiTaO_3 . Обнаружено сложное структурное поведение в системе $\text{HTaO}_3\text{-LiTaO}_3$. Установлено, что в зависимости от условий обмена и отжига и ориентации среза пять фаз α -, β -, γ -, δ - и η - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ могут существовать в кристаллических протонообменных слоях. Фазовые границы при этом зависят от ориентации пластины и определяются только значением мольной упругой энергии в напряженных ПО слоях. Экспериментально определены взаимозависимости между изменениями показателя преломления и параметров кристаллической решетки в ненапряженных твердых растворах α -, β -, γ - и δ - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$.

Список литературы

- [1] Коркишко Ю.Н., Федоров В.А. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 1. С. 124–136.
- [2] Hano K., Chubachi N., Sannomiya T. // Electron. Lett. 1992. Vol. 28. N 25. P. 2306–2308.
- [3] Hirabayashi M., Yamasaki T., Komatsu Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. N 5B. P. 2355–2358.
- [4] Коркишко Ю.Н., Федоров В.А. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 3. С. 92–99.
- [5] Duffy J.F., All-Shukri S.M., De La Rue R.M. // Electron. Lett. 1987. Vol. 23. N 16. P. 849–850.
- [6] Savatinova I., Kuneva M., Levi Z. et al. // Proc. SPIE. 1990. Vol. 1374. P. 37–46.
- [7] Yuhara T., Tada K., Li Yu. S. // Technical Digest of Microoptic Conf. (MOC'91). Yokohama, 1991. P. 147–150.
- [8] Bhattacharya P.K., Srinivasa S. // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54. N 9. P. 5090–5095.
- [9] Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N. // J. Cryst. Growth. 1991. Vol. 112. N 4. P. 781–790.
- [10] Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N. // Phys. St. Sol. (a). 1993. Vol. 139. N 1. P. 9–65.
- [11] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
- [12] Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 560 с.
- [13] Jackel J.L., Rice C.E. // Proc. SPIE. 1984. Vol. 460. P. 43–47.
- [14] Li M.J., De Micheli M.P., Ostrowsky D.B., Papuchon M. // Opt. Commun. 1987. Vol. 62. N 1. P. 17–20.