

05;06;07;12

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОТОЖЖЕННЫХ ПРОТОНООБМЕННЫХ СВЕТОВОДОВ В $\text{LiNbO}_3$

© Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров

Московский институт электронной техники (технический университет),  
103498 Москва, Россия  
(Поступило в Редакцию 15 февраля 1995 г.)

Структурные и оптические исследования показали, что на поверхности отоженных протонообменных (ОПО) световодных слоев в кристаллах ниобата лития могут существовать различные кристаллические фазы. Установлено, что кристаллическая структура ОПО  $\text{LiNbO}_3$  световодов, отоженных при температурах ниже  $330^\circ\text{C}$  и выше  $400^\circ\text{C}$  существенно различается, что связано с температурным фазовым переходом. Определены зависимости показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей от параметров кристаллической решетки ненапряженных  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  твердых растворов для каждой из фаз. Обсуждаются различные механизмы приращения показателей преломления.

### Введение

Ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$  является в настоящее время одним из наиболее широко используемых в интегральной оптике кристаллов. Распространенным методом изготовления световодных структур в  $\text{LiNbO}_3$  является протонный обмен [1]. Простота изготовления, высокая стойкость к оптическому пробоему, низкие оптические потери и незначительное уменьшение электрооптических [2] и нелинейных коэффициентов [3] обуславливают широкое распространение отоженных протонообменных (ОПО) световодов [2] в  $\text{LiNbO}_3$ .

Ранее мы сообщали [4,5], что механические напряжения, появляющиеся в протонообменных  $\text{LiNbO}_3$  световодах из-за несоответствия параметров решетки слоя  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  и подложки  $\text{LiNbO}_3$  значительно модифицируют фазовую диаграмму  $\text{HNbO}_3-\text{LiNbO}_3$ , построенную авторами работ [6,7] для порошков. Так, в работе [5] путем оптических и рентгеновских исследований была установлена возможность существования по крайней мере шести различных кристаллических фаз  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \zeta$  и  $\eta$ - $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  в  $\text{H}:\text{LiNbO}_3$  световодных слоях. В зависимости от условий получения световодов они могут содержать одну или

две фазы. В последнем случае  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  фазы оформляются в виде двух слоев.

В данной работе исследуется взаимосвязь параметров кристаллической структуры и показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей для ненапряженных  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  твердых растворов, формирующихся в отожженных протонообменных световодах в  $LiNbO_3$  (в  $\alpha$ -фазе  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ ).

### Изготовление образцов и методы их исследования

В экспериментах использовались пластины  $X$ -,  $Y$ -,  $Z$ - и "повернутых" ( $0k'l'$ )-срезов  $LiNbO_3$ . В качестве расплавов-источников протонного обмена использовались стеариновая кислота, чистая и с добавками бензоата лития бензойная кислота, пиродифосфорная кислота, дигидрофосфат аммония ( $NH_4H_2PO_4$ ) и раствор гидросульфата калия ( $KHSO_4$ ) в глицерине. ОПО  $LiNbO_3$  световоды формировались путем отжига протонообменных структур в температурном интервале от 320 до 400°C.

Профили показателей преломления (ППП) по глубине определялись по спектрам эффективных показателей преломления (ЭПП) волноводных мод на длине волны  $\lambda = 633$  нм, используя алгоритмы, предложенные в работах [8,9].

Для определения шести компонент тензора деформаций использовался оригинальный метод, изложенный в наших работах [10,11]. Метод основан на анализе кривых дифракционного отражения (КДО) от различных кристаллографических плоскостей. КДО записывались на двукристалльном дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $Cu K_{\alpha_1}$ , монохроматор Si (311)).

### Экспериментальные результаты

Исследования показали, что в ОПО  $LiNbO_3$  световодах на  $X$ -,  $Y$ - и  $Z$ -срезах полностью отсутствуют деформации в плоскости пластины. В структурах на  $X$ - и  $Z$ -срезах наблюдается только одна ненулевая компонента  $\epsilon''_{33}$  тензора деформаций в так называемой "технологической" системе координат с осью  $3''$ , перпендикулярной поверхности пластины, и взаимно перпендикулярными осями  $1''$  и  $2''$ , лежащими в ее плоскости. Однако в ОПО световодах на  $Y$ -срезе в этой координатной системе наблюдаются две ненулевые компоненты  $\epsilon''_{33} = \epsilon_{22}$  и  $\epsilon''_{23} = \epsilon_{23}$ . Здесь  $\epsilon_{23}$  появляется вследствие эффекта Пуассона  $\epsilon_{23} = \epsilon_{33} \cdot C_{14}/2C_{44}$ , где  $C_{ij}$  — коэффициенты тензора упругой жесткости образующегося на поверхности твердого раствора  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ . Аналогично в протонообменных структурах на "повернутых срезах" помимо нормальной поверхности пластины деформации  $\epsilon''_{33}$  появляется сдвиговая деформация  $\epsilon''_{23}$ . Это, как будет показано ниже, дает возможность независимого определения параметров решетки  $a$  и  $c$  ненапряженных твердых растворов  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ , такого же как у напряженных волноводных слоев состава.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости продольной деформации  $\epsilon''_{33}$  от приращения показателя преломления необыкновенного луча в отожженных при различных температурах протонообменных  $LiNbO_3$  световодах на  $X$ -,  $Y$ - и  $Z$ -срезах. Видно, что эти

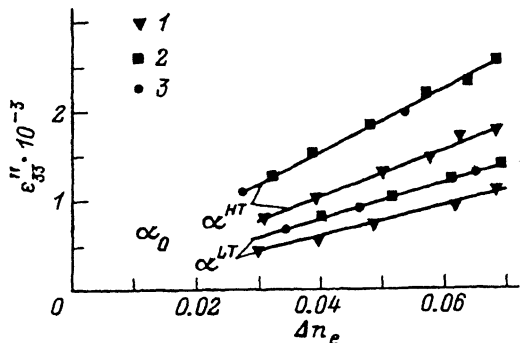


Рис. 1. Зависимости продольной деформации  $\epsilon''_{33}$  от приращения показателя преломления необыкновенного луча в отожженных при различных температурах  $\text{LiNbO}_3$  световодах.

1 — Z-срез, 2 — X-срез, 3 — Y-срез.

зависимости линейны в интервале  $\Delta n_e = 0.03-0.07$  и значительно отличаются для структур, отожженных при температурах  $T_a = 320$  и  $400^\circ\text{C}$ . Так, ОПО  $\text{LiNbO}_3$  световоды, полученные отжигом при  $400^\circ\text{C}$  и затем быстро охлажденные до комнатной температуры, характеризуются почти в два раза большими деформациями по сравнению с аналогичными световодами, полученными отжигом при  $320^\circ\text{C}$ . Полученные результаты указывают на существование высокотемпературной и низкотемпературной модификаций  $\alpha$ -фазы. Следует отметить, что фазовый переход из низкотемпературной фазы  $\alpha^{LT}$  в высокотемпературную фазу  $\alpha^{HT}$  недостаточно резок и происходит в достаточно широком интервале температур (рис. 2).

Фазовый переход  $\alpha^{HT} \rightarrow \alpha^{LT}$  можно осуществить путем отжига при  $300^\circ\text{C}$  ОПО  $\text{LiNbO}_3$  световодов, предварительно полученных отжигом при  $400^\circ\text{C}$ . На рис. 3 представлены изменения профилей показателя преломления необыкновенного луча и кривых дифракционного отражения в ОПО световодах, полученных отжигом при  $400^\circ\text{C}$  в процессе термообработки при  $300^\circ\text{C}$ . Учитывая результаты, показанные на рис. 1, можно видеть, что отжиг при  $300^\circ\text{C}$  приводит к фазовому переходу  $\alpha^{HT} \rightarrow \alpha^{LT}$ . Отметим, что при этом возможно аномальное увеличение показателя преломления необыкновенного луча (рис. 3,б).

В наших предыдущих работах [12,13] был предложен и описан новый метод независимого определения параметров решетки  $a$  и  $c$  ненапряженных твердых растворов, имеющих гексагональную или тригональную структуру, на основе анализа кривых дифракционного отра-

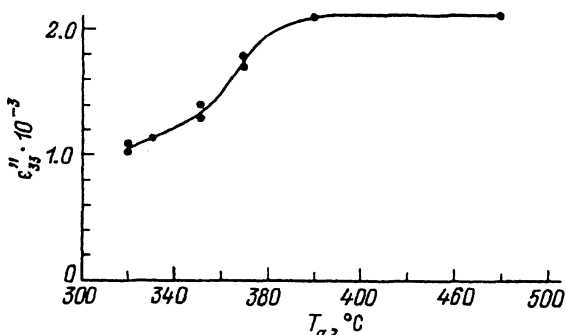


Рис. 2. Зависимость деформации  $\epsilon''_{33}$  в ОПО  $\text{LiNbO}_3$  световодах на X-срезе с  $\Delta n_e = 0.065$  от температуры отжига  $T_a$ .

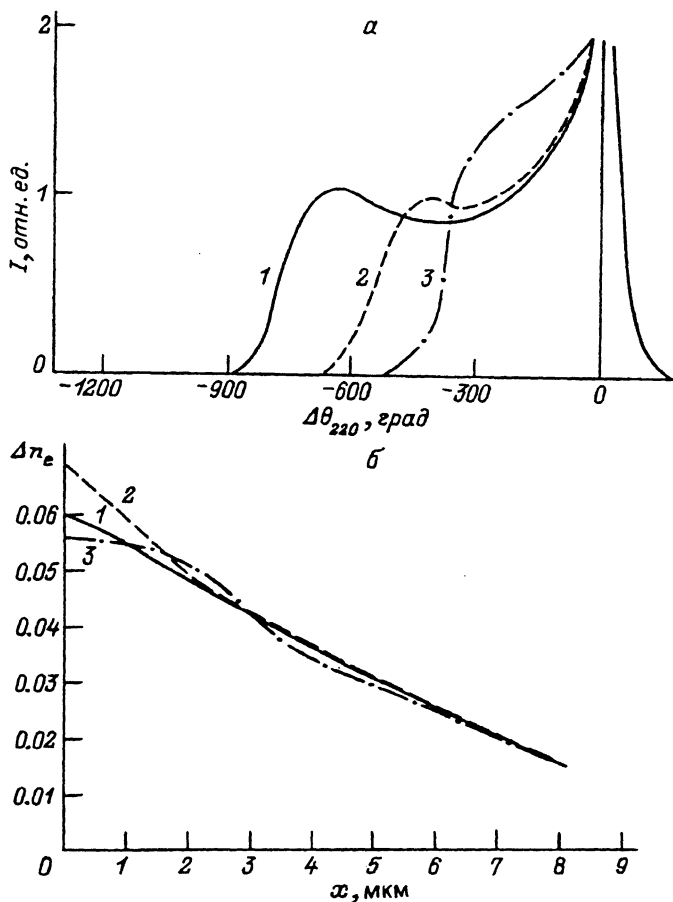


Рис. 3. Изменение кривых качания от плоскостей (220) (а) и профилей показателя преломления необыкновенного луча (б) от времени отжига  $t_a$  для ОПО  $\text{LiNbO}_3$  световода на X-срезе, содержащего  $\alpha^{\text{HT}}$ -фазу.

Условия получения образца: протонный обмен в растворе  $\text{KHSO}_4$  в глицерине,  $C = 4.5$  г/л,  $T = 225^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  ч, постобменный отжиг при  $400^\circ\text{C}$  в течение 8 ч; 1 — исходный образец, 2 —  $t_a = 14$  ч, 3 —  $t_a = 50$  ч.

жения от различных плоскостей напряженных слоев такого же состава, сформированных на пластинах "повернутых" срезов ( $0k'l'$ ). С использованием разработанного метода были изучены твердые растворы  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$  [12,13]. В частности, определены зависимости параметров решетки от показателя преломления в каждой из четырех впервые идентифицированных фаз. В настоящей работе метод [12,13] используется для определения параметров решетки ненапряженных твердых растворов  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ , а именно величин

$$S_a = (a_{\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3} - a_{\text{LiNbO}_3}) / a_{\text{LiNbO}_3},$$

$$S_c = (c_{\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3} - c_{\text{LiNbO}_3}) / c_{\text{LiNbO}_3}, \quad (1)$$

реализуемых в отожженных протонообменных световодах.

Было определено [12,13], что  $S_a$  и  $S_c$  определяются как

$$S_a = (\varepsilon''_{33}\nu_{c4} - \varepsilon''_{23}\nu_{c3})/d,$$

$$S_c = (-\varepsilon''_{33}\nu_{a4} + \varepsilon''_{23}\nu_{a3})/d, \quad (2)$$

где

$$d = \nu_{a3}\nu_{c4} - \nu_{a4}\nu_{c3},$$

$$\nu_{a3} = (t_2^2 + t_1^2\nu_{23} + \nu_{13}), \quad \nu_{c3} = (t_1^2 + t_2^2\nu_{23}),$$

$$\nu_{a4} = (t_1t_2 + t_1^2\nu_{24} + \nu_{14}), \quad \nu_{c4} = (-t_1t_2 + t_2^2\nu_{24}),$$

$$\nu_{k3} = (C''_{k3}C''_{44} - C''_{k4}C''_{34})/D, \quad k = 1, 2,$$

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

$$t_1 = \sin \phi = 1/\sqrt{1+T^2}, \quad t_2 = \cos \phi = T/\sqrt{1+T^2},$$

$$T = 2k'/\sqrt{3l'\delta}, \quad \delta = a/c \quad (3).$$

Для (014), (018) и (02.10) срезов  $\text{LiNbO}_3$ , используемых в работе ( $a = 5.1508$ ,  $c = 13.864$  [14],  $\delta = 0.372$ ),  $T = -0.772$ ,  $0.386$  и  $0.617$  соответственно. Здесь  $C''_{ij}$  — тензор коэффициентов упругой жесткости  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ , реализуемых в ОПО световодах в “технологической” системе координат

$$C''_{ijkl} = a_{in}a_{jm}a_{ko}a_{lp}C_{nmop}, \quad (4)$$

$C_{nmop}$  — тензор упругой жесткости  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  в кристаллофизической системе,  $a_{ij}$  — матрица поворота от кристаллофизической к “технологической” системе координат.

К сожалению, значения коэффициентов упругой жесткости твердых растворов  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  неизвестны и в расчетах мы были вынуждены использовать соответствующие коэффициенты ниобата лития [15].

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости сдвиговой деформации  $\varepsilon''_{23}$  от продольной деформации  $\varepsilon''_{33}$  в ОПО  $\text{LiNbO}_3$  световодах на (02.10)-срезе. Аналогичные зависимости были получены для структур на (018)- и (014)-срезах. Основываясь на полученных результатах, по уравнениям (2), (3) были рассчитаны параметры решетки ненапряженных твердых растворов  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ , формируемых в ОПО

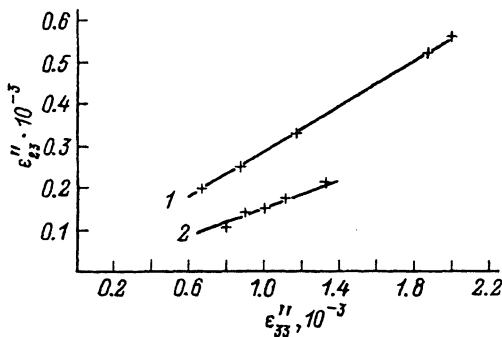


Рис. 4. Зависимости сдвиговой деформации  $\varepsilon''_{23}$  от продольной деформации  $\varepsilon''_{33}$  в ОПО  $\text{LiNbO}_3$  световодах на (02.10)-срезе (1 —  $\alpha^{HT}$ , 2 —  $\alpha^{LT}$ ).

Взаимозависимости между структурными и оптическими свойствами для различных фаз твердых растворов  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ , формируемых в отожженных протонообменных световодах

Фаза	Взаимозависимость
$\alpha^{LT}$	$S_c = 0.65 \cdot S_a$ $S_a = 0.013\Delta n_e, \quad \Delta n_0 = -0.088\Delta n_e + 0.006$ $S_c = 0.009\Delta n_e$
$\alpha^{HT}$	$S_c = 0.40 \cdot S_a$ $S_a = 0.026\Delta n_e, \quad \Delta n_0 = -0.81\Delta n_e$ $S_c = 0.010\Delta n_e$
$\alpha_0$	$\Delta n_0 = -0.89\Delta n_e$

$LiNbO_3$  световодах. Результаты вычислений представлены на рис. 5 и в таблице.

Коротко остановимся на возможных ошибках в используемой процедуре вычислений. К сожалению, тензор упругой жесткости  $C_{ij}$  для твердого раствора  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  неизвестен и в уравнениях (2), (3) мы вынуждены были использовать тензор упругой жесткости  $LiNbO_3$  [15]. Очевидно, что это может привести к ошибке вычислений величин  $S_a$  и  $S_c$ . Отметим, однако, что в случае, когда коэффициенты  $C_{ij}$  при образовании твердого раствора изменяются пропорционально, это не отразится на результатах вычислений, так как в уравнения (2), (3) входят только их отношения. Обратим внимание на близость результатов вычислений величин  $S_a$  и  $S_c$ , рассчитанных на основании экспериментальных данных ( $\epsilon''_{33}$  и  $\epsilon''_{23}$ ) для структур на различных срезах. Поскольку для каждого среза используется определенный, отличный от других набор упругих коэффициентов  $C''_{ij}$ , то близость рассчитанных величин  $S_a$  и  $S_c$  указывает либо на малое изменение тензора упругой жесткости в твердых растворах  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ , реализуемых в ОПО световодах, относительно ниобата лития, либо на то, что все коэффициенты изменяются пропорционально. Таким образом, отмеченная выше

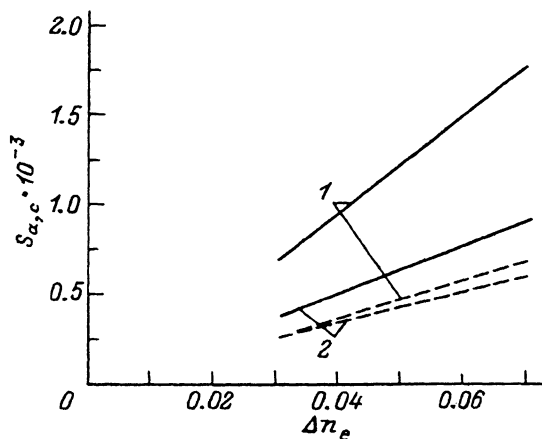


Рис. 5. Зависимости собственных деформаций параметров кристаллической решетки  $a$  и  $c$  в твердых растворах  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ , формируемых в отожженных при различных температурах протонообменных световодах от приращения показателя преломления необыкновенного луча.

1 —  $T_a = 400^\circ C$  —  $\alpha^{HT}$ , 2 —  $T_a = 320^\circ C$  —  $\alpha^{LT}$ ;  $S_a$  — сплошная линия,  $S_c$  — штриховая.

возможная ошибка в определении  $S_a$  и  $S_c$  из-за незнания истинных коэффициентов упругой жесткости будет незначительна.

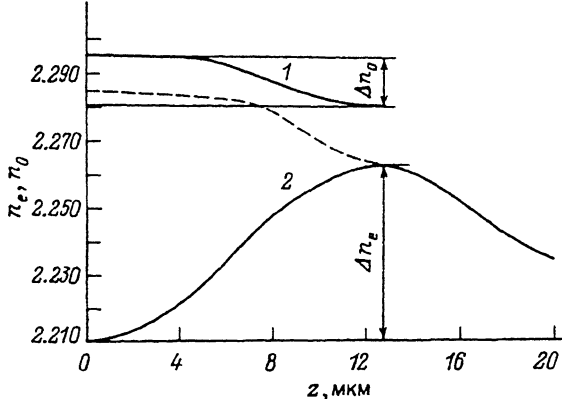
На кривых качания ОПО  $\text{LiNbO}_3$  световодов с приращением показателя преломления на поверхности  $\Delta n_e$  меньше, чем 0.03, деформационный пик не обнаруживается, а наблюдается лишь асимметрия основного пика. Поэтому не представляется возможным определение деформаций и, следовательно, параметров кристаллической ячейки ненапряженных твердых растворов  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ , реализуемых в ОПО световодах с  $\Delta n_e < 0.03$ . Линеинные зависимости, представленные на рис. 1-5, указывают на однофазность  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  твердых растворов в ОПО  $\text{LiNbO}_3$  световодах с приращением показателей преломления  $\Delta n_e = 0.03$  до 0.07. Однако мы не можем сделать какие-либо выводы о наличии или отсутствии новой фазы  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  в структурах с  $\Delta n_e < 0.03$ . Между тем наличие такой фазы представляется весьма вероятным, так как хорошо известно, что непосредственный протонный обмен при температурах 150–250°C (без дополнительного отжига) позволяет формировать волноводы только с  $\Delta n_e < 0.025$  или  $> 0.08$  [16,17]. Волноводы с промежуточными значениями  $\Delta n_e$  формируются только с использованием постобменного отжига. Вероятно, значение  $\Delta n_e = 0.025$  соответствует межфазной границе. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты по обратному протонному обмену в расплаве нитрата лития ( $\text{LiNO}_3$ ). Ранее в работах [18,19] мы предложили использовать метод обратного обмена для формирования заглубленных световодов в структурах, полученных прямым протонным обменом. Позднее этот метод использовался другими исследователями [20,21]. В данной работе метод обратного обмена используется для изучения свойств отожженных протонообменных световодов в  $\text{LiNbO}_3$ .

Первоначально формировались глубокие световоды (толщиной более 5 мкм) путем длительного протонного обмена. После этого образцы отжигались при температурах от  $T_a = 320$  до 400°C вплоть до достижения приращения показателя преломления на поверхности  $\Delta n_e = 0.070$ , соответствующего верхней границе обеих модификаций  $\alpha\text{-H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  фазы [4,5]. Затем каждый образец разрезался на две части. Одна часть помещалась в расплав нитрата лития при температуре 300°C (в дальнейшем будем называть ее “образец”), где проводился обратный обмен, а вторая отжигалась при той же температуре в течение точно такого же времени (“образец-спутник”). После обработки в расплаве  $\text{LiNO}_3$ , в результате которой протекает обменная реакция  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}^+$ , поверхностная область обедняется протонами по сравнению с глубинной частью. Известно [22], что замена протонами лития приводит к повышению показателя преломления необыкновенного луча и снижению показателя преломления обыкновенного. Поэтому после частичного обратного обмена  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}^+$  поверхностная область имеет больший показатель преломления обыкновенного луча по сравнению с глубинной частью и может являться световодом для мод обыкновенной поляризации.

Измерялись эффективные показатели преломления мод обыкновенной поляризации в “образце” и необыкновенной поляризации в “образце-спутнике” и восстанавливались соответствующие профили показателей преломления (рис. 6). Из них определялась поворотная

Рис. 6. Профили показателя преломления обыкновенного (1) и необыкновенного (2) лучей в структурах, полученных обработкой в расплаве  $\text{LiNO}_3$  ОПО световодов на Z-срезе  $\text{LiNbO}_3$ .

Условия получения: протонный обмен в расплаве дигидрофосфата аммония при  $T = 220^\circ\text{C}$ ,  $t = 14$  ч; отжиг:  $T = 330^\circ\text{C}$ ,  $t = 110$  ч; обратный обмен:  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $t = 100$  ч. Штриховая кривая — профиль показателя преломления необыкновенного луча в “образце-спутнике”, сформированном при тех же, что и образец, условиях и отжигавшегося при температуре обратного обмена в течение 100 ч.



точка последней моды обыкновенного луча в “образце” и на этой же глубине из профиля в “образце-спутнике” определялся показатель преломления необыкновенного луча. На рис. 7 представлена зависимость приращения эффективного показателя преломления последней моды обыкновенного луча в “образце” относительно подложки от соответствующего приращения показателя преломления необыкновенного луча в “образце-спутнике”. Так как оба профиля достаточно неоднородны, то представленные на рис. 7 зависимости отражают фундаментальную взаимосвязь между показателями преломления обыкновенного и необыкновенного лучей в различных температурных модификациях  $\alpha$ -фазы  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ .

Из рис. 7 видно, что зависимость  $\Delta n_o$  от  $\Delta n_e$  для световодов, отожженных при  $330^\circ\text{C}$  ( $\alpha^{LT}$ -фазах), претерпевает разрыв вблизи  $\Delta n_e = 0.025$ , что указывает на существование новой  $\alpha_0$ -фазы в области значений  $\Delta n_e$  менее  $330^\circ\text{C}$ . Для структур, отожженных при  $400^\circ\text{C}$ , подобное поведение зависимости  $\Delta n_o$  от  $\Delta n_e$  не наблюдается (рис. 7). Существование только одной  $\alpha^{HT}$ -фазы в области значений  $\Delta n_e = 0, \dots, 0.07$  подтверждается и тем фактом, что при температуре  $400^\circ$  непосредственным протонным обменом в расплаве  $\text{ZnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-KHSO}_4$  удается непрерывно изменять приращение показателя преломления на поверхности световодов путем изменения концентрации протонов [23]. Отметим, что зависимость  $\Delta n_o$  от

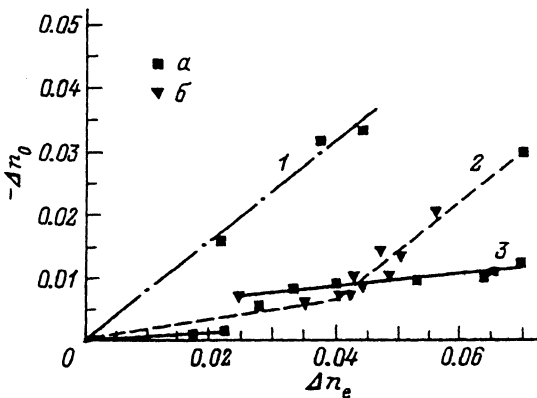


Рис. 7. Взаимозависимость между приращениями показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей в отожженных при различных температурах протонообменных световодах.

$T_a$ ,  $^\circ\text{C}$ : 1 — 400, 2 — 355, 3 — 330; а — X-срез, б — Z-срез.



$\Delta n_e$  для ОПО световодов, отожженных при температуре 355°C (промежуточное состояние), имеет излом вблизи  $\Delta n_e = 0.04$ .

Полученные зависимости, отражающие взаимосвязь между оптическими и структурными свойствами отожженных протонообменных световодов в  $\text{LiNbO}_3$ , представлены в таблице.

### Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные механизмы приращения показателя преломления в ОПО световодах в  $\text{LiNbO}_3$ .

Первым возможным механизмом является изменение показателей преломления вследствие изменения поляризуемости ионов или, пользуясь другой терминологией, молекулярной рефракции ( $\Delta n_{e,0}^R$ ). Второй причиной может быть изменение спонтанной поляризации сегнетоэлектрика ( $\Delta n_{e,0}^p$ ). И наконец, определенный вклад вносит фотоупругий эффект ( $\Delta n_{e,0}^{el}$ ). Таким образом, общее изменение ПП можно представить в виде [24,25]

$$\Delta n_{e,0} = \Delta n_{e,0}^R + \Delta n_{e,0}^p + \Delta n_{e,0}^{el}. \quad (5)$$

Так как в результате образования  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$   $\text{Li}_2\text{O}$  частично замещается на  $\text{H}_2\text{O}$ , то из соотношения Лоренца-Лоренца получаем

$$\Delta n_{e,0}^R = \frac{(n_{e,0}^2 + 2)(n_{e,0}^2 - 1)}{6n_{e,0}} \left( \frac{R_{(\text{H}_2\text{O})} - R_{(\text{Li}_2\text{O})}}{R_{(\text{Li}_2\text{O})}} x - \frac{\Delta V}{V} \right), \quad (6)$$

где  $V$  — мольный объем  $\text{LiNbO}_3$ ,  $R$  — мольные рефракции соответствующих оксидов [26],  $\Delta V = V(2S_a + S_c)$  — изменение мольного объема вследствие протонного обмена.

Легко показать, что изменение спонтанной поляризации вследствие электрооптического эффекта Керра приводит к следующим изменениям показателей преломления:

$$\Delta n_e^{p_s} = -n_e^3 g_{33} P \Delta P,$$

$$\Delta n_0^{p_s} = -n_0^3 g_{13} P \Delta P, \quad (7)$$

где  $g_{ij}$  — квадратичные электрооптические коэффициенты.

Значения  $g_{ij}$  для формируемых твердых растворов  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  неизвестны, однако для большинства перовскитов они практически одинаковы [27] и мы использовали соответствующие коэффициенты  $\text{LiNbO}_3$ :  $g_{13} = 0.043 \text{ м}^4/\text{К}^2$ ,  $g_{33} = 0.16 \text{ м}^4/\text{К}$  [28];  $P = 0.50 \text{ К}^2/\text{м}$  — спонтанная поляризация ниобата лития [29].

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

$$\sigma_{3j}'' = \sigma_{3jkl}'' \epsilon_{kl}^{el} = 0, \quad j = 1, 2, 3. \quad (8)$$

Возникающие упругие деформации (напряжения) вследствие фотоупругого эффекта вызывают изменения показателей преломления. Обладая значительным пьезоэффектом, ниобат лития и его твердые растворы в своем фотоупругом поведении проявляют ряд особенностей, свойственных оптически анизотропным пьезоэлектрическим кристаллам. Согласно общей теории, фотоупругость таких сред описывается уравнением связи между тензорами диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ij}$  и упругих деформаций  $\varepsilon_{ij}^e$  в кристаллофизической системе координат [30]

$$\Delta(\mathcal{E})_{ij}^{-1} = (\mathcal{E})_{ij}^{-1} - (\mathcal{E}^0)_{ij}^{-1} = p_{ijkl}^{ef} \varepsilon_{kl}^e, \quad (9)$$

где эффективный фотоупругий тензор  $p_{ijkl}^{ef}$  состоит из трех слагаемых, учитывающих как прямой фотоупругий эффект, обусловленный локальной и вращательной деформацией среды, так и вторичный (обратный) эффект, обусловленный последовательным действием пьезоэлектрического и электрооптического эффектов [30],

$$p_{ijkl}^{ef} = p_{(ij)(kl)} + p_{(ij)[kl]} + p_{ijkl}^{ind}. \quad (10)$$

Здесь  $p_{(ij)(kl)}$  — симметричная часть “истинного” тензора фотоупругости, не возмущенного электрооптическим воздействием;  $p_{(ij)[kl]}$  — антисимметричная часть обобщенного фотоупругого тензора [30]; третий член — поправка на вторичный фотоупругий эффект, вызванный статическим полем деформаций (напряжений),

$$p_{ijkl}^{ind} = \frac{r_{ijm}^t e_{mkl}}{\mathcal{E}_0(\mathcal{E}_{mm}^t - 1)}, \quad (11)$$

где  $e_{tkl}$  и  $r_{ijr}^t$  — пьезоэлектрический и линейный электрооптический тензора свободного кристалла соответственно;  $\mathcal{E}_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума.

В работе [31] показано, что в сильных пьезоэлектриках, в частности в кристаллах ниобата лития, игнорирование вклада и анизотропии вторичного эффекта приводит к существенным ошибкам при расчете фотоупругих свойств. Значения компонент эффективного фотоупругого тензора для твердых растворов  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ , к сожалению, неизвестны, так что в наших расчетах мы были вынуждены использовать соответствующие фотоупругие коэффициенты ниобата лития [32]. Однако, как представляется, это не приведет к значительной ошибке. Действительно, протонный обмен приводит к значительной, почти на порядок, деградации электрооптических коэффициентов [33]. В ряде работ (см., например, [34]) указывалось на значительное изменение скорости распространения ПАВ в протонообменных слоях. Однако постобменный отжиг практически полностью восстанавливает электрооптические коэффициенты [2,33]. Вероятно, также ведут себя и фотоупругие коэффициенты.

Методика расчетов влияния фотоупругого эффекта подробно изложена в наших работах [35,36]. Отметим, что фотоупругий эффект при-

водит к снижению оптической симметрии кристалла, который из одноосного переходит в двухосный [36–38]. Для  $\Delta n_e^{el} = \Delta n_{33}^{el}$ ,  $\Delta n_{11}^{el}$  и  $\Delta n_{22}^{el}$  из уравнения (9) мы имеем

$$\begin{aligned}\Delta n_e^{el} &= -\frac{1}{2}n_e^3 \left\{ p_{31}^{ef} (\varepsilon_{11}^{el} + \varepsilon_{22}^{el}) + p_{33}^{ef} \varepsilon_{33}^{el} \right\}, \\ \Delta n_{11}^{el} &= -\frac{1}{2}n_0^3 \left\{ p_{11}^{ef} \varepsilon_{11}^{el} + p_{12}^{ef} \varepsilon_{22}^{el} + p_{13}^{ef} \varepsilon_{33}^{el} + 2p_{14}^{ef} \varepsilon_{23}^{el} \right\}, \\ \Delta n_{22}^{el} &= -\frac{1}{2}n_0^3 \left\{ p_{12}^{ef} \varepsilon_{11}^{el} + p_{11}^{ef} \varepsilon_{22}^{el} + p_{13}^{ef} \varepsilon_{33}^{el} - 2p_{14}^{ef} \varepsilon_{23}^{el} \right\},\end{aligned}\quad (12)$$

где  $n_e$  и  $n_0$  — измеренные значения ПП необыкновенного и обыкновенного лучей на поверхности ОПО  $\text{LiNbO}_3$  световода.

Отметим, что различие между  $\Delta n_{11}^{el}$  и  $\Delta n_{22}^{el}$  крайне мало (не превышает 0.001) и поэтому приближенно можно считать, что

$$\Delta n_0^{el} = (\Delta n_{11}^{el} + \Delta n_{22}^{el}) / 2 = -\frac{1}{4}n_0^3 \left\{ (p_{11}^{ef} + p_{12}^{ef}) (\varepsilon_{11}^{el} + \varepsilon_{22}^{el}) + 2p_{13}^{ef} \varepsilon_{33}^{el} \right\}.\quad (13)$$

С учетом ранее отмеченного факта когерентности протонообменного слоя и подложки приращение показателей преломления вследствие фотоупругого эффекта  $\Delta n_{e,0}^{el}$  от изменений параметров решетки рассчитывается для базовых срезов по следующим соотношениям: для Z-среза

$$\begin{aligned}\Delta n_e^{el} &= n_e^3 S_a \left( p_{31}^{ef} - p_{33}^{ef} \nu_3 \right), \\ \Delta n_0^{el} &= n_0^3 S_a \left( p_{11} + p_{12} - 2p_{13} \nu_3 \right) / 2\end{aligned}\quad (14)$$

для X- и Y-срезов

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

$$\Delta n_0^{el} = n_e^3 \left\{ \left( p_{11}^{ef} + p_{12} \right) (1 - \nu_1) S_a + \left( 2p_{13}^{ef} - \left( p_{11}^{ef} + p_{12} \right) \nu_2 \right) S_c \right\} / 4, \quad (15)$$

где

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

Решая систему двух уравнений (5) с учетом экспериментально полученных зависимостей  $\Delta n_e^{el}$  от  $\Delta n_0^{el}$  определялись состав  $x$  и изменение спонтанной поляризации  $\Delta P/P$  в различных фазах твердого раствора  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ , реализуемых в отожженных протонообменных световодах.

На рис. 8 представлены расчетные зависимости концентрации протонов  $x$  (рис. 8,а) и относительного уменьшения спонтанной поляризации  $\Delta P/P$  (рис. 8,б) от приращения показателей преломления необыкновенного луча для каждой из модификаций  $\alpha$ -фазы.

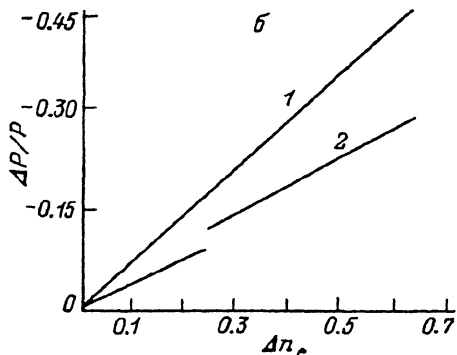
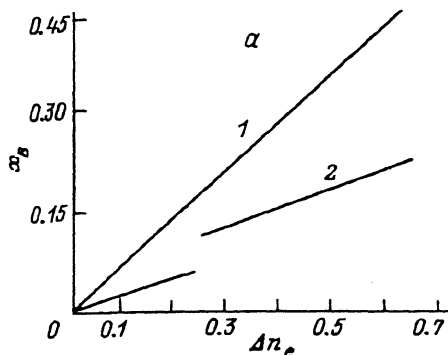


Рис. 8. Расчетные зависимости изменения состава (а) и спонтанной поляризации (б) твердого раствора  $H_xLi_{1-x}NbO_3$ , формируемого в отожженных протонообменных световодах от экспериментального измеряемого приращения показателя преломления необыкновенного луча.

$T_a$ , °C: 1 — 400, 2 — 320.

Отметим, что уменьшение спонтанной поляризации в  $\alpha_0$ -фазе не превышает 10%. Это находится в соответствии с данными о малой деградации электрооптических коэффициентов ( $r_{ij}$ ) в отожженных протонообменных световодах в  $LiNbO_3$  [2,33], так как эти величины пропорциональны  $r_{ij}/r_{ij}^0 = P/P^0$ .

Коротко остановимся на причинах, вызывающих различия между высокотемпературной и низкотемпературной  $\alpha$ -фазами.

В работе [39] мы исследовали процесс образования обедненной по оксиду лития фазы  $LiNb_3O_8$  в процессе отжига протонообменных  $LiNbO_3$  световодов при температурах выше 400°C. Причиной ее образования и, как следствие этого, деструкции поверхности образцов является испарение  $Li_2O$  из области первоначального протонного обмена. Однако эта фаза не образуется в процессе отжига при температурах ниже 330°C. Отметим, что  $LiNb_3O_8$  имеет текстурированную структуру с углом текстуры около 1° и поэтому обнаруживается только методами однокристалльной рентгеновской дифрактометрии.

Наличие или отсутствие фазы  $LiNb_3O_8$  в протонообменных световодах, отожженных при различных температурах, позволяет объяснить наблюдаемые различия между  $\alpha^{HT}$ - и  $\alpha^{LT}$ -фазами. Действительно, вследствие испарения  $Li_2O$  при высоких температурах стехиометрия поверхностной области меняется в сторону обогащения ниобием. Когда  $y$  в  $(Li_2O + H_2O)_y(Nb_2O_5)_{1-y}$  достигает некоторого критического значения ( $y \cong 0.48$  для чистого  $LiNbO_3$  [40]), образуется моноклинная фаза  $LiNb_3O_8$ . Вероятно, причиной различия между  $\alpha^{HT}$ - и  $\alpha^{LT}$ -фазами является их различная стехиометрия: в  $\alpha^{LT}$ -фазе отношение  $(Li_2O + H_2O)/(Nb_2O_5)$  больше, чем в  $\alpha^{HT}$ .

Измерения показали, что протонообменные световоды, отожженные при температурах выше 350°C, характеризуются существенно более высокими оптическими потерями (более 2 дБ/см) по сравнению с аналогичными структурами, отожженными при более низких температурах.

Для практического применения в интегральной оптике можно рекомендовать постобменный отжиг при температурах ниже 330°C до достижения приращения показателя преломления на поверхности ниже,

чем 0.025, приводящей к образованию однофазных, содержащих только  $\alpha_0\text{-H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  фазу, структур. В таких световодах коэффициент оптических потерь не превышает 0.5 дБ/см.

### Список литературы

- [1] *Jackel J.L., Rice C.E., Veselka J.J.* // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 41. P. 607-608.
- [2] *Suchoski P.C., Findakly T.K., Leonberger F.J.* // Opt. Lett. 1988. Vol. 13. P. 1050-1052.
- [3] *Keys R.W., Loni A., De La Rue R.M.* // Electron. Lett. 1990. Vol. 26. P. 625-626.
- [4] *Коркишко Ю.Н., Федоров В.А.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 2. С. 122-136.
- [5] *Fedorov V.A., Korkishko Yu.N.* // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2291. P. 243-254.
- [6] *Rice C.E., Jackel J.L.* // Mat. Res. Bull. 1984. Vol. 19. N 5. P. 591-597.
- [7] *Rice C.E.* // J. Sol. St. Chem. 1986. Vol. 64. N 1. P. 188-199.
- [8] *White J.M., Heidrich P.F.* // Appl. Opt. 1976. Vol. 15. N 1. P. 151-155.
- [9] *Chiang K.S.* // J. Lightwave Techn. 1985. Vol. 3. N 2. P. 385-391.
- [10] *Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. Vol. 135. N 2. P. 493-505.
- [11] *Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н., Федоров В.А.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. Вып. 2. С. 131-140.
- [12] *Fedorov V.A., Korkishko Yu.N.* // Ferroelectrics. 1994. Vol. 142. N 3/4. P. 223-247.
- [13] *Fedorov V.A., Korkishko Yu.N.* // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2150. P. 333-344.
- [14] *Кузьминов Ю.С.* Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
- [15] *Smith R.T., Welsh F.S.* // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. N 6. P. 2219-2231.
- [16] *Li M.J., de Micheli M.P., Ostrowsky D.B., Papuchon M.* // J. Optics. 1987. Vol. 18. P. 139-143.
- [17] *Jackel J.L., Rice C.E.* // Proc. SPIE. 1984. Vol. 460. P. 43-48.
- [18] *Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н., Петрова В.З.* // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 6. С. 1168-1170.
- [19] *Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н.* // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 9. С. 153-156.
- [20] *Jackel J.L., Johnson J.J.* // Electr. Lett. 1991. Vol. 27. N 15. P. 1360-1361.
- [21] *Olivares J., Cabrera J.M.* // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. N 20. С. 2468-2470.
- [22] *De Micheli M., Boteneau J., Neveu S., Sibillot P., Ostrowsky D.B.* // Opt. Commun. 1982. Vol. 42. N 2. P. 101-103.
- [23] *Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. Vol. 119. N 1. P. 11-25.
- [24] *Sugii K., Fucuma M., Iwasaki H.* // J. Mat. Sci. 1978. Vol. 13. P. 523-533.
- [25] *Atuchin V.V., Ziling C.C., Shipilova D.P., Beizel N.F.* // Ferroelectrics. 1989. Vol. 100. P. 261-268.
- [26] *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
- [27] *Кузьминов Ю.С.* Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
- [28] *Iwasaki H., Yamada T., Niizeki N., Toyoda H.* // Rev. ECL. 1968. Vol. 16. P. 385-393.
- [29] *Savage A.* // J. Appl. Phys. 1966. Vol. 37. P. 3071-3078.
- [30] *Nelson D.F., Lax M.* // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 3. N 8. P. 2778-2794.
- [31] *Авакянц Л.П., Киселев Д.Ф., Фирсова М.М.* Оптика анизотропных сред. М.: Наука, 1987. С. 140-142.
- [32] *Авакянц Л.П., Киселев Д.Ф., Шумов Н.Н.* // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 7. С. 2129-2130.
- [33] *Rottschalk M., Rasch A., Karthe W.* // J. Opt. Commun. 1988. Vol. 9. N 1. P. 19-28.
- [34] *Burnett P.J., Briggs G.A.D., Al-Shukri S.M. et al.* // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. N 7. P. 2517-2522.
- [35] *Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н., Морозова Т.М., Федоров В.А.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 6. С. 166-178.
- [36] *Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // Proc. SPIE. 1993. Vol. 1932. P. 123-135.
- [37] *Ганьшин В.А., Коркишко Ю.Н.* // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 98-107.
- [38] *Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // J. Opt. Commun. 1991. Vol. 13. N 1. P. 2-7.
- [39] *Ganshin V.A., Korkishko Yu.N.* // Opt. Commun. 1991. Vol. 86. N 6. P. 523-530.
- [40] *Svaasand L.O., Ericrud M., Nakken G., Mo F.* // J. Crystal Growth. 1974. Vol. 18. P. 179-184.