

- [1] Гликман Л. Г. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 10. С. 1986—1991.
 [2] Доскеев Г. А., Спивак-Лавров И. Ф. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 144—153.
 [3] Гликман Л. Г., Спивак-Лавров И. Ф. // Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат. 1985. № 2. С. 75—83.

Актюбинский педагогический институт

Поступило в Редакцию
 17 марта 1989 г.
 В окончательной редакции
 20 января 1990 г.

06; 07

Журнал технической физики, т. 60, в. 9, 1990

© 1990 г.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАТНОГО ИОННОГО ОБМЕНА В $\text{H} : \text{LiNbO}_3$ СВЕТОВОДАХ

В. А. Ганьшин, Ю. Н. Коркишко

Ранее [1, 2] сообщалось о возможности протекания обратного ионного обмена во всех типах ионообменных структур, в частности процесса $\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$ в протонообменных $\text{H} : \text{LiNbO}_3$ световодах при обработке их в расплаве нитрата лития LiNO_3 . Практическое значение процесса обратного протонного обмена (ОПО) состоит в том, что с его помощью могут быть изготовлены погруженные планарные световоды высокого оптического качества в кристаллах ниобата лития (НЛ). По сравнению с комбинированным процессом легирования НЛ титаном и окисью магния [3] метод ОПО изготовления погруженных структур имеет несомненные технологические преимущества.

В данной работе исследуются особенности протекания ОПО в структурах $\text{H} : \text{LiNbO}_3$ на Z-срезах НЛ. С этой целью определялись и анализировались профили деформаций в структурах (метод кривых качания, дифрактометр ДРОН-0.5, монохроматор Si (333), излучение $\text{Cu K}_{\alpha 1}$, регистрация вблизи угла отражения от плоскости (00.12) НЛ). По известной методике [4] для различных возможных функций распределения деформаций рассчитывались кривые качания (КК), которые затем сопоставлялись с экспериментальными и корректировались до наилучшего их совпадения. Определялись также профили показателя преломления (ППП) о-луча $n(z)$ по глубине по спектру эффективных показателей преломления (ЭПП) TE -мод (ЭПП на длине волны 633 нм измеряли с помощью призм из силиката висмута; ППП восстанавливали кусочно-линейной аппроксимацией в приближении ВКБ [5]).

Исходные структуры $\text{H} : \text{LiNbO}_3$ для последующего ОПО были получены в расплаве дигидрофосфата аммония [6] при температуре 270 °С в течение 5 ч. Структуры поддерживали распространение 18 направляемых TM -мод. Процесс ОПО проводился в расплаве нитрата лития при температуре 270 °С. Для учета влияния сопутствующего обмену отжига одновременно при тех же условиях отжигался образец-спутник.

Расплав $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, согласно [7], является по отношению к НЛ сильнокислотным. В сформированных в нем световодных структурах концентрация протонов высока и часть из них находится в междоузлиях кристаллической решетки. Известно [7], что путем кратковременного отжига можно снизить эту концентрацию и получить световоды со свойствами, присущими образцам после легирования в слабокислотных расплавах, например в стеариновой кислоте. В этом смысле сильнокислотное легирование представляет собой наиболее общий случай протоно-литиевого обмена. Процесс его протекает с участием всех трех важнейших механизмов, а именно: продвижение фазы $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, которая характеризуется определенным параметром деформации решетки НЛ и показателями преломления (ПП) (А); ионообменная диффузия $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$ в этой фазе по механизму замещения (Б1); то же, по межузельному механизму (Б2); ионообменная диффузия $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$ в твердом растворе в самом НЛ (за пределами фазы $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$) по механизму замещения (В).

На рис. 1, а представлены КК образцов после различного времени ОПО, на рис. 1, б — КК образцов-спутников после простого отжига. Видно, что в обоих случаях основной дифракционный пик остается неизменным. Форма же диффузионного пика претерпевает существенные изменения от времени процесса ОПО и отжига.

Сопоставление кривых 1—3 на рисунках показывает, что в течение первых двух часов ОПО протекает только благодаря обмену лития на межзельный водород. Эта стадия заканчивается стабилизацией области «чистой» фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$ с постоянными и характерными для нее деформациями. Очевидно, ОПО здесь протекает с участием механизмов А и Б1, Б2. Полное вымывание межзельного водорода подтверждается также исчезновением полосы поглощения при 3240 см^{-1} на ИК спектрах образцов.

Дальнейшая обработка образцов в расплаве нитрата лития (второй этап процесса) приводит к все более заметному вкладу в кинетику ОПО механизма В — обмена в восстановлен-

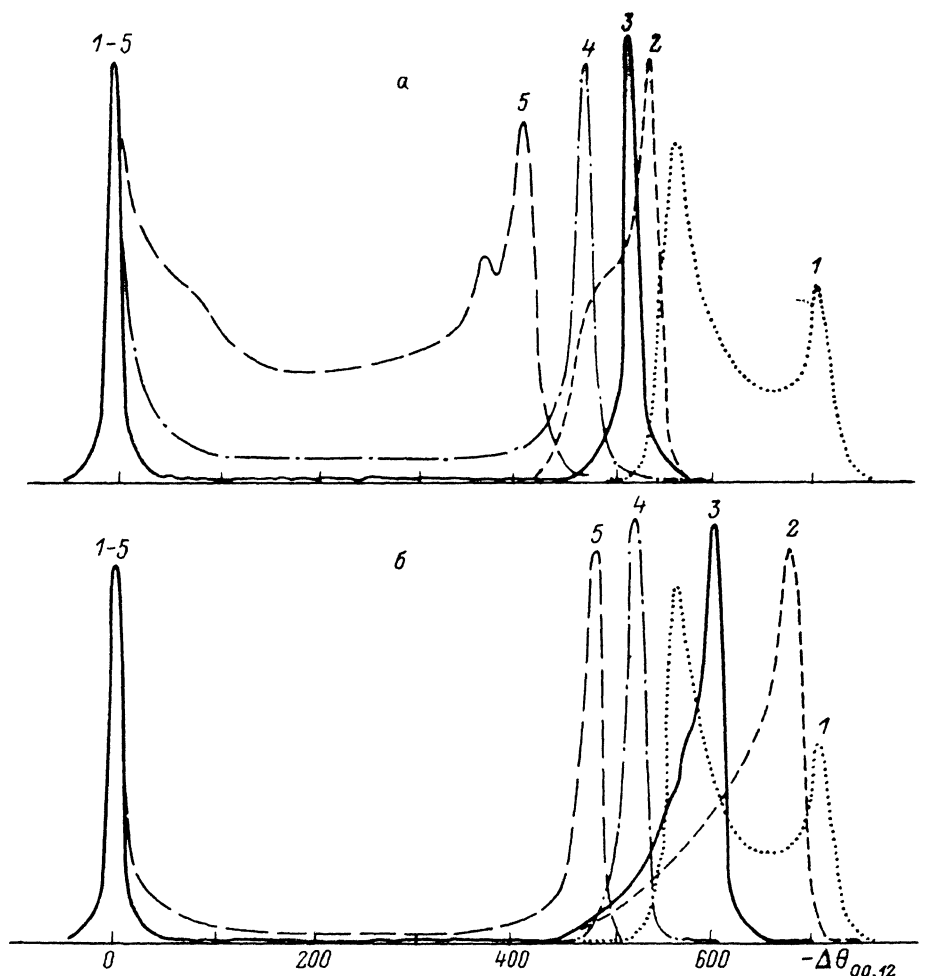


Рис. 1. Кривые качания от плоскостей (00.12) $H : LiNbO_3$ структур после различных видов обработки при температуре 270°C .

a — обработка в $LiNO_3$, *б* — отжиг на воздухе при тех же условиях; 1 — исходный образец $H : LiNbO_3$; 2—5 — время обработки 0,6, 2, 9, 30 ч соответственно.

ном кристалле, область которого постепенно нарастает вблизи поверхности. По КК 4, 5 видно, что максимальные деформации в образцах после ОПО снижаются в значительно большей степени, чем после отжига. Вместе с механизмом В действует также и Б2. Особо следует отметить, что последний не нарушает ступенчатое одноуровневое распределение деформаций параметра решетки C .

Расчеты показали, что наблюдаемые экспериментально КК 4, 5 лучше всего соответствуют профилю деформаций вида

$$\Delta\epsilon_z(\epsilon_f - \epsilon_s) = \epsilon_f \cdot \exp(-z^2/2\sqrt{D}t) \quad (1)$$

с $a > 1.1$. Здесь t — время процесса ОПО; ϵ_f — величина деформаций, характерная для фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$. Знаменатель в показателе экспоненты имеет вид характерного параметра диффузионного процесса с коэффициентом D . Величину последнего естественно связать

с коэффициентом взаимодиффузии ионов, который входит в уравнение протонообменного процесса [8]

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C_1}{\partial z} \right), \quad (2)$$

где D определяется соотношением

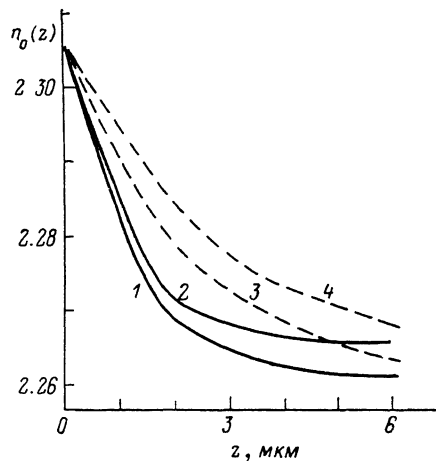
$$D = \frac{D_1 \cdot D_2}{D_1 \cdot C_1 + D_2 \cdot C_2}. \quad (3)$$

Здесь C_1, C_2 — относительные концентрации входящего и выходящего ионов соответственно, D_1 и D_2 — коэффициенты их самодиффузии. В решение (2) обычно закладывается условие $C_2 + C_1 = 1$.

Известно [1, 9], что в прямом процессе $H^+ \rightleftharpoons Li^+$ ПП необыкновенного луча повышается, а обыкновенного — понижается. Очевидно, при ОПО имеет место обратное. На рис. 2 представлены ППП о-луча двух образцов после ОПО при различных температурах. Установлено, что все ППП с высокой точностью аппроксимируются функцией типа (1), в которой вместо $\Delta \varepsilon_z$ и ε_f следует подставлять приращение $\Delta n(z) = n(z) - n_s$

Рис. 2. Профили показателя преломления о-луча в H: LiNbO₃ структурах после обратного обмена в расплаве LiNO₃.

1, 2 — 270 (температура процесса); 3, 4 — 315 °C; 1 — 85, 2 — 125, 3 — 22, 4 — 41 ч.



и максимальное его значение Δn_0 соответственно; n_s — ПП о-луча подложки, роль которой по отношению к области ОПО выполняет фаза твердого раствора. С увеличением времени обработки n_s увеличивается, что объясняется уменьшением концентрации протонов в фазе. Анализ КК и величина ПП n_0 на поверхности указывают на то, что область ОПО является по составу практически чистым НЛ.

Параметры, при которых достигается наилучшая аппроксимация ППП, следующие: $a=1.6$, $D=2.1 \cdot 10^{-14}$ см²/с при 270 °C и $a=1.2$, $D=1.6 \cdot 10^{-13}$ см²/с при 315 °C.

В предположении пропорциональности ППП и $C(z)$ численно решалось уравнение (2) при различных значениях D_1 и D_2 и рассчитанная функция $C(z)$ сравнивалась с экспериментальной. Наилучшее соответствие наблюдалось при $D=4.0 \cdot 10^{-15}$, $2.0 \cdot 10^{-14}$ см²/с при 270 °C и $D=3.2 \cdot 10^{-13}$, $1.6 \cdot 10^{-13}$ см²/с при 315 °C. Исходя из обычно принимаемого соотношения Аррениуса $D=D_0 \exp(-Q/RT)$ рассчитана энергия активации Q и размерные параметры D_0 для протонов и лития в твердом растворе на основе НЛ (внд фазы): 122 кДж/моль, 0.012 см²/с и 258 кДж/моль, $2.9 \cdot 10^{10}$ см²/с. На основании этих данных следует ожидать, что при температуре около 300 °C коэффициенты самодиффузии водорода и лития будут в указанном твердом растворе примерно равными. Соответственно ППП $n(z)$ должен описываться до-полнительной функцией ошибок.

Кроме представленных результатов, нами установлено также, что процесс ОПО в структурах H: LiNbO₃, полученных в слабокислотных расплавах, протекает как вторая стадия описанного выше.

Результаты работы могут быть полезны при проведении процессов стабилизации параметров протонообменных световодов [10], при изготовлении заглубленных структур, а также при отработке процессов прямого и обратного протоно-литиевого обмена, поскольку впервые получены данные об энергии активации и параметрах самодиффузии ионов водорода и лития.

Список литературы

- [1] Ганьшин В. А., Иванов В. Ш., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 7. С. 1354—1362.
- [2] Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 6. С. 1168—1170.
- [3] Komatsu K., Yamazaki S., Kondo M., Ohta Y. // J. Lightwave Technology. Vol. LT-5. N 9. P. 1239—1245.
- [4] Sugii K., Fukuma M., Iwasaki H. J. // J. Mat. Sci. 1978. Vol. 13. P. 523—533.

- [5] White J. M., Hedrich P. F. // Appl. Optics. 1976. Vol. 15. N 1. P. 151—155.
 [6] Ganshin V. A., Korkishko Yu. N., Morozova T. V. // Phys. St. Sol. (a). 1988. Vol. 110. P. 397—402.
 [7] Коркишко Ю. Н., Ганьшин В. А. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 4. С. 692—700.
 [8] Begun G. M., Fletcher W. H. // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28. N 3. P. 418—425.
 [9] Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 11. С. 2224—2227.
 [10] Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Петрова В. З. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 6. С. 1122—1127.

Московский институт
электронной техники

Поступило в Редакцию
7 апреля 1989 г.

04; 05

Журнал технической физики, т. 60, в. 9, 1990

© 1990 г.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО РЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

С. В. Зайцев, А. Л. Суворов

Использование острых катодов на основе автоэлектронной эмиссии в широком классе современных приборов и технических устройств [1, 2] стимулирует детальное изучение их эксплуатационных и других свойств и параметров различными экспериментальными методами. Наиболее логичным здесь признано применение методов автоэлектронной и автоионной микроскопии [3], дополненных зондовыми анализами эмиссионных свойств и химического состава поверхности [4, 5]. В автоэлектронных микроскопах исследуются, как известно, процессы поверхностной диффузии, термополевой перестройки, формирование пленок, зависимость эмиссионных свойств от различных параметров, стабильность автоэлектронной эмиссии (ее шумы), долговечность катодов и т. п. В автоионных микроскопах на атомном уровне изучаются структура поверхности острий, тип и параметры присутствующих в них дефектов, влияние на структуру сильных электрических полей, различного рода облучения температуры и т. п. Одним из перспективных направлений автоионно-микроскопических исследований стал особенно в последние годы детальный анализ механических свойств острий, выяснение микромеханизмов их разрушения под действием пондеромоторных сил действующего в приборе электрического поля. Так, в [6] было впервые обращено внимание на то, что предпологаемая поверхность разрушения оплавлена и даже, возможно, аморфизирована. Там же высказано предположение, что в процессе нагружения острия некоторая зона деформируемого материала может расплавляться, в результате чего фиксируемое затупление острия является следствием эмиссии зарядов («микрокапелек») с поверхности проводящей жидкости, а не разрушение материала в традиционном смысле [7].

Вопрос этот до сих пор остается открытым, а приводимые ниже новые результаты, помимо прочего, открывают, на наш взгляд, еще одно весьма плодотворное направление в подобных исследованиях.

Прежде чем перейти к ним, отметим следующее обстоятельство. Как показывает практика, острые катоды (так же, как и эквивалентные им образцы в автоэлектронном или автоионном микроскопе) могут прийти в негодность (разрушиться) в результате разряда во внутренней цепи — между острием и экраном микроскопа. Результат такого действия может быть в принципе различным в зависимости от мощности разряда. Разряды малой мощности (микроразряды) генерируют в приповерхностных слоях острий структурные дефекты, такие как точечные, небольшие дислокационные петли и т. п. [8]. Более мощные разряды обуславливают существенное затупление острий — удаление с их поверхности значительных объемов материала. Возможный механизм такого затупления мы и обсуждаем в настоящей работе.

И еще одно предварительное замечание. В принципе для исследования высокоскоростной деформации острия можно нагружать пондеромоторными силами электрического поля, импульсно повышая потенциал. В свою очередь это повышение можно осуществлять за счет, например, разряда во внешней цепи микроскопа. При этом такой внешний разряд может