

УДК 681.7.068

А.В. Сосунов¹, Е.Д. Савельев², А.Р. Ахматханов², В.Я. Шур²¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Российская Федерация

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С АНОМАЛЬНЫМ РОСТОМ ДОМЕНОВ В ХОДЕ МЯГКОГО ПРОТОННОГО ОБМЕНА

Формирование периодически-поляризованных волноводных структур в кристаллах ниобата лития для нелинейно-оптических преобразований лазерного излучения в телекоммуникационном диапазоне длин волн является важной прикладной задачей. Одним из вариантов формирования волноводов с низкими полями переключения могут быть волноводы, полученные мягким протонным обменом. В данной работе с помощью рентгеноструктурного анализа показано, что anomalously низкие пороги переключения поляризации происходят в слоях с так называемыми промежуточными κ -фазами при вариации времени мягкого протонного обмена, а при вариации концентрации бензоата лития выявлен переход от метастабильной β -фазы к промежуточной κ -фазе. Полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что градиент концентрации протонов приводит к снижению порогового поля для переключения поляризации. Однако высококонцентрационные метастабильные и промежуточные кристаллические фазы приводят к росту оптических потерь и температурной нестабильности волноводов.

Ключевые слова: мягкий протонный обмен, рентгеноструктурный анализ, фаза, ниобат лития, деформации, волновод.

A.V. Sosunov¹, E.D. Savelyev², A.R. Akhmatkhanov², V.Ya. Shur²¹Perm State National Research University, Perm, Russian Federation²Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

RADIOGRAPHIC DESCRIPTION PHASE COMPOSITION OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS WITH ANOMAL GROWTH OF DOMAINS DURING SOFT PROTON EXCHANGE

The formation of periodically polarized waveguide structures in lithium niobate crystals for nonlinear optical transformations of laser radiation in the telecommunications wavelength range is an important applied problem. One of the options for forming waveguides with low switching fields can be waveguides obtained by soft proton exchange. In this work, using X-ray diffraction analysis, it is shown that anomalously low polarization switching thresholds occur in layers with so-called intermediate κ -phases when varying the time of soft proton exchange, and when varying the concentration of lithium benzoate, a transition from the metastable β -phase to the intermediate κ -phase is revealed. The results obtained support the hypothesis that the proton concentration gradient leads to a decrease in the threshold field for polarization switching. However, high-concentration metastable and intermediate crystalline phases lead to an increase in optical losses and temperature instability of waveguides.

Keywords: soft proton exchange, X-ray diffraction analysis, phase, lithium niobate, deformation, waveguide.

Введение

Объёмные кристаллы ниобата лития (НЛ) активно применяются для изготовления модуляторов, сенсоров и нелинейно-оптических преобразований [1] за счет своих уникальных физических свойств: широкое окно прозрачности (3,0–5,5 мкм), высокие нелинейные ($d_{33} = -33$ пм/В) и электрооптические ($r_{33} = 30$ пм/В) коэффициенты, возможность формирования диффузных волноводов различными методами.

В настоящее время, оптические волноводы в кристаллах ниобата лития для различных прикладных задач изготавливают с помощью диффузии Ti [2], мягкого протонного обмена [3], протонного обмена с последующим отжигом [4] и протонного обмена с высоким вакуумом [5]. Все методы обладают своими преимуществами и недостатками. Известно, что эволюция доменной структуры существенно зависит от методики протонного обмена [6]. В работе [7] отмечается, что систематического изучения эволюции доменной кинетики и параметров полосовых доменов в кристаллах НЛ в ходе мягкого протонного обмена не проводилось. Показаны результаты аномального низких пороговых полей, достигающих 3,8 кВ/мм, позволяющих получать протяженные (длина до 100 мкм, глубина до 20 мкм, период – 5 мкм) квазипериодические полосовые домены. Как отмечают авторы, такие аномалии обусловлены градиентом концентрации протонов и могут быть объяснены наличием «встроенного» внутреннего поля, сформированного мягким протонным обменом.

С точки зрения практического применения результатов, представленных в работе [7] и изготовления канальных и планарных волноводов с низкими оптическими потерями, важным является понимание фазового состава образцов. Поэтому в данной работе, являющейся логическим и фактическим продолжением работы [7], ставится целью изучение эволюции фазового состава и деформаций кристаллической решетки НЛ в ходе мягкого протонного обмена методом рентгеноструктурного анализа.

Методика исследования

Исследуемые образцы представляли собой пластины НЛ Z-среза размером 10×10 мм и толщиной 0.5 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси. Мягкий протонный обмен проведен в INPHINI, Ницца, Франция [5], в расплаве бензойной кислоты с добавлением 3,0 %

бензоата лития при температуре 300 °С в течение 12, 24 и 36 ч (серия №1), а также при температуре 300 °С в течение 48 ч. в расплаве бензойной кислоты, но с изменением концентрации бензоата лития 0,5, 1,0, 1,5 и 2,5 % (серия №2).

Рентгенографические исследования проводили методом двухкристального спектрометра. В двухкристальном спектрометре рентгеновские лучи последовательно отражаются от двух плоских монокристаллов, из которых первый – монохроматор, имеет совершенное строение, а второй – исследуемый. В качестве монохроматора применяли монокристалл бездислокационного Si, установленный в положение, соответствующее отражению $K\beta$ -линии кобальтового излучения ($\lambda = 1,62075 \text{ \AA}$) от кристаллографической плоскости (111). Использование β -излучения обусловлено необходимостью устранения наложения друг на друга рентгеновских линий от α -дублета.

Исследуемый образец располагали так, что его поверхность находилась параллельно поверхности монохроматора. В таком положении полуширина дифракционной кривой не зависит от естественной ширины спектральной линии (угловая дисперсия равна нулю), так как определяется только геометрическими и физическими факторами (структурными несовершенствами).

В данной работе деформации кристаллической решетки НЛ, вызванные микронапряжениями II рода (неоднородный нагрев или охлаждение, протонирование, наличие фазовых превращений, остаточные микронапряжения, шлифовка и полировка), рассчитывали по смещению дифракционных кривых.

Формула Вульфа–Брэгга связывает межплоскостное расстояние d и угол падения θ с длиной волны рентгеновского излучения λ и порядком отражения n :

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda. \quad (1)$$

Вычисляя из уравнения (1) d , в случае смещения линий получаем выражение для относительных деформаций ε кристаллической решетки:

$$\varepsilon = \Delta d/d = (d - d_p)/d_p, \quad (2)$$

где d – межплоскостное расстояние исходной структуры НЛ, d_p – межплоскостное расстояние подложки НЛ. Уравнение (2) справедливо для бесконечно малых изменений Δd , т.е. для $\varepsilon \ll 1$.

Результаты и обсуждение

В ходе экспериментальных работ были получены результаты по двум сериям образцов (см. раздел «Методика исследования»). Рассмотрим результаты для образцов серии № 1, представленных на рис. 1. Известно, что в ходе протонного обмена могут образовываться до 7 различных кристаллических фаз: α , κ_1 , κ_2 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 [8]. Каждая фаза характеризуется своими деформациями и параметрами решетки. В таблице представлены параметры исследуемых фаз после деконволюции спектра в зависимости от времени протонного обмена.

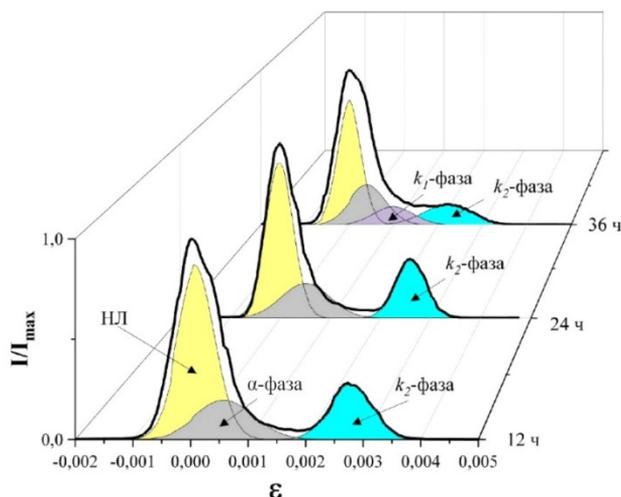


Рис. 1. Эволюция деформационных кривых при изменении времени мягкого протонного обмена в НЛ при отражении от кристаллографической плоскости (006)

Эволюция параметров κ_2 -фазы при увеличении температуры протонного обмена

Параметр	κ_2 -фаза		
	12 ч	24 ч	36 ч
Полуширина, 10^{-4}	8,7	7,2	12,8
Площадь, 10^{-4}	2,6	2,6	1,8
Высота	0,2	0,3	0,1

Установлено, что в ходе протонного обмена образуются α и κ_2 -фазы согласно фазовой диаграмме для НЛ [8]. В данной работе все образующиеся фазы, отличные от α -фазы, мы будем считать высококонцентрационными. В соответствии с фазовой диаграммой [8]

концентрационные границы фаз x в $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ определены следующим образом: α [$0,1$], k_1-k_2 [$0,1-0,4$], β_1 [$0,4-0,5$]. С увеличением времени протонного обмена происходят изменения в структуре k_2 -фазы: 1) происходит снижение относительных деформаций кристаллической решетки (рис. 2); 2) относительная интенсивность k_2 -фазы сначала увеличивается одновременно со снижением её полуширины и постоянством интегральной интенсивности, что свидетельствует о том, что происходит релаксация структуры с переходом протонов из промежуточной k_2 -фазы в стабильную α -фазу. При дальнейшем увеличении времени протонного обмена (с 24 до 36 ч) происходит фазовый переход из k_2 - в k_1 -фазу. Снижаются интегральная и нормированная интенсивности k_2 -фазы, увеличивается беспорядок её структуры, т.е. её полуширина. Таким образом, эволюция деформационных кривых во временной области демонстрирует наличие в структуре НЛ переходных фаз. Известно, что такие фазы выделяются в объеме и на поверхности кристалла в виде модулированных частиц, приводящих к разрыву в структуре и, соответственно, повышенным оптическим потерям при изготовлении волноводов при конструировании интегрально-оптических схем [9].

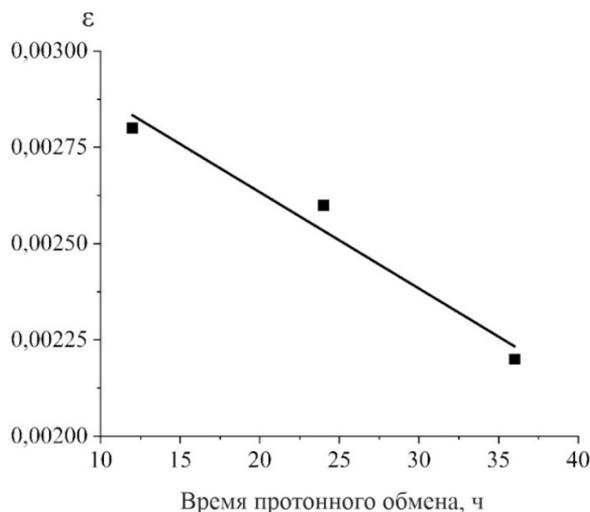


Рис. 2. Зависимость деформаций кристаллической решетки НЛ от времени мягкого протонного обмена

Далее рассмотрим результаты для образцов серии № 2, представленных на рис. 3. При изменении концентрации бензоата лития наблюдается несколько иная картина образования фаз. Известно, что для

прямого протонного обмена в НЛ характерно наличие двух фаз β_1 и β_2 [8]. Это означает, что при малых концентрациях бензоата лития 0,5 % с высокой вероятностью должны образовываться метастабильные β -фазы, что мы и наблюдаем в эксперименте. Происходит формирование β_1 -фазы. При дальнейшем увеличении концентрации бензоата лития наблюдается образование уже менее напряженных, переходных фаз, описанных выше. Деформации кристаллической решетки имеют линейную зависимость независимо от вариации времени протонного обмена или концентрации бензоата лития (рис. 2, 4).

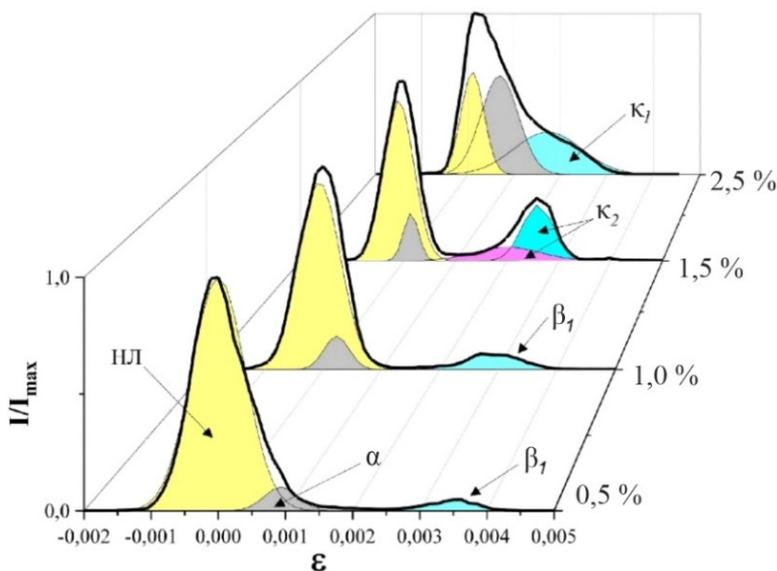


Рис. 3. Эволюция деформационных кривых при изменении концентрации бензоата лития в ходе мягкого протонного обмена в НЛ при отражении от кристаллографической плоскости (006)

К настоящему моменту однозначные концентрационные границы фаз не определены. Однако известно, что концентрация протонов в слое увеличивается с увеличением деформаций кристаллической решетки [10]. Это означает, что наблюдаемое снижение порогового поля переключения поляризации, действительно, обусловлено высоким градиентом концентрации протонов. В то же время высокая концентрация протонов вне кислородных октаэдров приводит к их самодиффузии и, как следствие, дрейфу показателя преломления оптических волноводов [11], что также может существенно отражаться на стабильности волноводных и доменных структур.

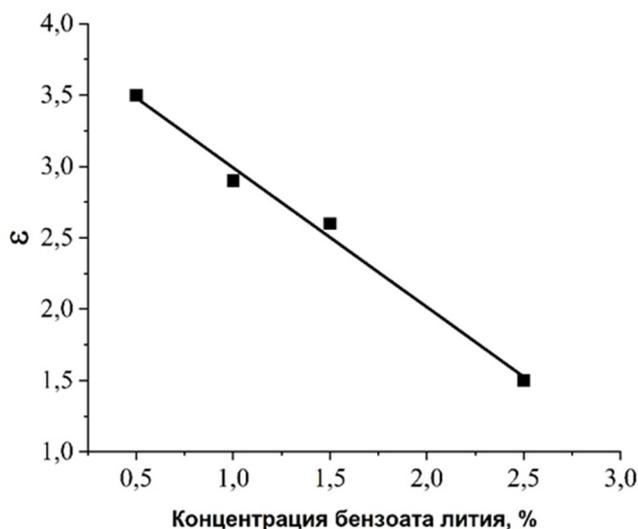


Рис. 4. Зависимость деформаций кристаллической решетки НЛ от концентрации бензоата лития в ходе мягкого протонного обмена

Заключение

В данной работе проведен анализ фазового состава образцов ниобата лития с мягким протонным обменом при изменении его длительности и концентрации добавки бензоата лития к расплаву бензойной кислоты (источнику протонов).

Показано:

1. Вариация времени протонного обмена приводит к формированию структуры с промежуточной κ_2 -фазой и снижением деформаций кристаллической решетки. Дано полное описание эволюции характеристик κ_2 -фазы.

2. Вариация концентрации бензоата лития приводит к формированию метастабильной β_1 -фазы, переходящей в промежуточные κ_2 -и κ_1 -фазы. Дано полное описание эволюции характеристик наблюдаемых фаз.

Полученные результаты позволяют провести оценку возможности практического применения исследуемых режимов мягкого протонного обмена в ниобате лития для создания периодически-поляризованных волноводов с субмикронным периодом и внести дополнительные корректировки для усовершенствования фазового состава волноводов.

Список литературы

1. Bazzan, M. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications / M. Bazzan, C. Sada // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – Vol. 2, № 4. – P. 040603–040624.
2. Ti diffusion in Ti: LiNbO₃ planar and channel optical waveguides / W.K. Burns [et al.] // *Journal of Applied Physics.* – 1979. – Vol. 50, № 10. – P. 6175–6182.
3. Crystallographic and optical properties of Z-cut high index soft proton exchange (HISoPE) LiNbO₃ waveguides / O. Stepanenko, E. Quillier, H. Tronche, P. Baldi, M. De Micheli // *J. Lightwave Technol.* – 2016. – Vol. 34. – P. 2206–2212.
4. Jackel, J.L. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃ / J.L. Jackel, C.E. Rice, J.J. Veselka // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. – Vol. 41, № 7. – P. 607.
5. Analysis of high-index contrast lithium niobate waveguides fabricated by high vacuum proton exchange / A.P. Rambu, A.M. Apetrei, F. Doutre, H. Tronche, M. De Micheli, S. Tascu // *J. Lightwave Technol.* – 2018. – Vol. 36. – P. 2675–2684.
6. Investigation of domain kinetics in congruent lithium niobate modified by proton exchange / M.M. Neradovskiy, V.Y. Shur, E.A. Mingaliev, P.S. Zelenovskiy, E.S. Ushakova, H. Tronche, P. Baldi, M.P. De Micheli // *Ferroelectrics.* – 2016. – Vol. 496. – P. 110–119.
7. Abnormal domain growth during polarization reversal in lithium niobate crystal modified by proton exchange / E. Savelyev, A. Akhmatkhanov, M. Kosobokov, H. Tronche, F. Doutre, T. Lunghi, P. Baldi, V. Shur // *Crystals.* – 2023. – Vol. 13. – P. 72.
8. Коркишко, Ю.Н. Зависимости показателей преломления от концентрации протонов в H:LiNbO₃ волноводах / Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров // *Физика твердого тела.* – 1999. – Т. 69, № 3. – С. 47–57.
9. Visualization of κ₁-phase in proton-exchange waveguides on the surface of lithium niobate crystal / I.V. Petukhov, A.V. Sosunov, V.I. Kichigin, S.S. Mushinsky, B.N. Slautin // *Ferroelectrics.* – 2023. – Vol. 605, № 1. – P. 67–72.
10. Метастабильные фазы в протонообменных волноводах на X-срезе ниобата лития / Д.И. Шевцов [и др.] // *Физика твердого тела.* – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 996–1000.
11. Reduction in DC-drift in LiNbO₃-based electro-optical modulators / A. Sosunov, R. Ponomarev, A. Zhuravlev, S. Mushinsky, M. Kuneva // *Photonics.* – 2021. – Vol. 8, № 12. – P. 571.

References

1. Bazzan M., Sada C. Optical waveguides in lithium niobate: recent developments and applications. *Appl. Phys. Rev*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 040603-040624.
2. Burns W.K. et al. Ti diffusion in Ti: LiNbO₃ planar and channel optical waveguides. *Journal of Applied Physics*, 1979, vol. 50, no. 10, pp. 6175-6182.
3. Stepanenko O., Quillier E., Tronche H., Baldi P., Micheli M. Crystallographic and optical properties of Z-cut high index soft proton exchange (HISoPE) LiNbO₃ waveguides. *J. Lightwave Technol.*, 2016, vol. 34, pp. 2206-2212.
4. Jackel J.L., Rice C.E., Veselka J.J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, vol. 41, no. 7, p. 607.
5. Rambu A.P., Apetrei A.M., Doutre F., Tronche H., Micheli M., Tascu S. Analysis of high-index contrast lithium niobate waveguides fabricated by high vacuum proton exchange. *J. Lightwave Technol.*, 2018, vol. 36, pp. 2675-2684.
6. Neradovskiy M.M., Shur V.Y., Mingaliev E.A., Zelenovskiy P.S., Ushakova E.S., Tronche H., Baldi P., Micheli M.P. Investigation of domain kinetics in congruent lithium niobate modified by proton exchange. *Ferroelectrics*, 2016, vol. 496, pp. 110-119.
7. Savelyev E., Akhmatkhanov A., Kosobokov M., Tronche H., Doutre F., Lunghi T., Baldi P., Shur V. Abnormal domain growth during polarization reversal in lithium niobate crystal modified by proton exchange. *Crystals*, 2023, vol. 13, p. 72.
8. Korkishko Iu.N., Fedorov V.A. Zavisimosti pokazatelei prelomleniia ot kontsentratsii protonov v H:LiNbO₃ volnovodakh [Dependences of refractive indices on proton concentration in H:LiNbO₃ waveguides]. *Physics of the Solid State*, 1999, vol. 69, no. 3, pp. 47-57.
9. Petukhov I.V., Sosunov A.V., Kichigin V.I., Mushinsky S.S., Slautin B.N. Visualization of κ_1 -phase in proton-exchange waveguides on the surface of lithium niobate crystal. *Ferroelectrics*, 2023, vol. 605, no. 1, p. 67-72.
10. Shevtsov D.I. et al. Metastabil'nye fazy v protonoobmennyykh volnovodakh na X-sreze niobata litiia [Metastable phases in proton-exchange waveguides on X-section of lithium niobate]. *Physics of the Solid State*, 2006, vol. 48, no. 6, pp. 996-1000.
11. Sosunov A., Ponomarev R., Zhuravlev A., Mushinsky S., Kuneva M. Reduction in DC-drift in LiNbO₃-based electro-optical modulators. *Photonics*, 2021, vol. 8, no. 12, p. 571.

Сведения об авторах

СОСУНОВ А.В.

e-mail: *avsosunov@psu.ru*

Кандидат технических наук, доцент кафедры нанотехнологий и микросистемной техники Пермского государственного национального исследовательского университета, научный сотрудник молодежной лаборатории интегральной фотоники, г. Пермь, Российская Федерация.

САВЕЛЬЕВ Е.Д.

e-mail: *vevgeny.savelyev@urfu.ru*

Кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики Уральского федерального университета, г. Екатеринбург, Российская Федерация.

АХМАТХАНОВ А.Р.

e-mail: *andrey.akhmatkhanov@urfu.ru*

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики Уральского федерального университета, г. Екатеринбург, Российская Федерация.

About the authors

A.V. SOSUNOV

e-mail: *avsosunov@psu.ru*

Ph.D., Perm State University, Researcher of Integrated Photonics Laboratory, Perm, Russian Federation.

E.D. SAVELYEV

e-mail: *vevgeny.savelyev@urfu.ru*

Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences, junior researcher, department of optoelectronics and semiconductor technique SSI Physics and applied mathematics, Institute of natural sciences and mathematics, Ural federal university, Ekaterinburg, Russian Federation.

A.R. AKHMATKHANOV

e-mail: *andrey.akhmatkhanov@urfu.ru*

Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences, senior researcher, department of optoelectronics and semiconductor technique SSI Physics and applied mathematics, Institute of natural sciences and mathematics, Ural federal university, Ekaterinburg, Russian Federation.

ШУР В.С.

e-mail: vladimir.shur@urfu.ru

V.S. SHUR

e-mail: vladimir.shur@urfu.ru

Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики Уральского федерального университета, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences, chief researcher, department of optoelectronics and semiconductor technique SSI Physics and applied mathematics, Institute of natural sciences and mathematics, Ural federal university, Ekaterinburg, Russian Federation.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № FSNF-2024-0001.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов равноценен.

Получена: 16.02.2024

Одобрена: 18.02.2024

Принята к публикации: 21.02.2024

Financing. The work was carried out with the financial support of state assignment No. FSNF-2024-0001

Conflict of Interest. The authors declare no conflict of interest.

The contribution of the authors is equal.

Received: 16/02/2024

Approved: 18/02/2024

Accepted for publication: 21/02/2024

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом: Рентгенографическое описание фазового состава кристаллов ниобата лития с аномальным ростом доменов в ходе мягкого протонного обмена / А.В. Сосунов, Е.Д. Савельев, А.Р. Ахматханов, В.Я. Шур // Прикладная фотоника. – 2024. – Т. 11, № 1. – С. 99–109.

Please cite this article in English as: Sosunov A.V., Savelyev E.D., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Ya. Radiographic description phase composition of lithium niobate crystals with anomal growth of domains during soft proton exchange. *Applied photonics*, 2024, vol. 11, no. 1, pp. 99-109.