

УДК 681.7.03; 681.7.036
PACS 42.82.Et; 77.84.Ek

О роли анизотропии и нелинейных диффузионных эффектов при формировании волноводов в кристалле ниобата лития

В. А. Демин^{1†}, М. И. Петухов¹, Р. С. Пономарев^{1,2}, А. В. Топова¹

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет

² Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН

† demin@psu.ru

Проведено численное моделирование процесса диффузионного насыщения протонами монокристалла ниобата лития при создании системы двух канальных волноводов. Расчеты проведены с учетом наличия в технологии производства нескольких стадий, которые включают сначала введение в материал протонов путем обработки рабочей поверхности расплавом бензойной кислоты, а затем процедуру отжига образца. Проанализирован вклад нелинейной диффузии в процесс формирования волноводов. Показано, что существенное влияние на образование ступенчатой границы волновода оказывает процедура отжига монокристалла. Ранее стадия отжига количественно не исследовалась и на ее важную роль при формировании как можно более резкой границы между волноводом и материнской подложкой до сих пор не обращалось должного внимания. На основании экспериментальных данных о наличии на поверхности монокристалла ниобата лития переходного поверхностного слоя с ярко выраженными регулярными мезоструктурными направлениями построена модель анизотропной диффузии в твердом теле. Используя выведенные уравнения, проведено моделирование формы волновода в поперечном сечении для разных значений угла поворота главных осей по отношению к линиям отреза кристалла. Показано, что в области разветвления волновода, когда на этапе протонирования возможно взаимодействие диффузионных потоков, анизотропия диффузии может приводить к нарушению симметрии волноводов, что может сказаться на их оптических свойствах.

Ключевые слова: канальные волноводы, диффузионные процессы, численное моделирование, анизотропия кристалла

Поступила в редакцию 26.01.2021; после рецензии 19.02.2021; принята к опубликованию 19.02.2021

On a role of anisotropy and nonlinear diffusive effects during the construction of waveguides in the lithium niobate

V. A. Demin^{1†}, M. I. Petukhov¹, R. S. Ponomarev^{1,2}, A. V. Topova¹

¹ Perm State University

² Perm Federal Research Center UB RAS

† demin@psu.ru

Direct numerical simulation of a process of hydrogen diffusive intrusion into the lithium niobate monocrystal is fulfilled with reference to the manufacturing two-channel system of waveguides. The calculations were carried out according to the technology of waveguides production, taking

into account the presence of several stages, which at first include the material saturation with the protons by treating the working surface with the melt of benzoic acid, and then annealing the sample. The contribution of the nonlinear diffusion to the process of the waveguide shaping is analyzed. It is shown that the formation of a stepped waveguide boundary is significantly influenced by the procedure of monocrystal annealing. Heretofore, the annealing stage was not quantitatively investigated. It can be emphasized that the attention has not been paid to the possible role of the annealing on formation of the sharper boundary between the waveguide and its mother substrate. A theoretical model of anisotropic diffusion in a solid material is constructed on the basis of experimental data, which indicate the presence of a transitional surface layer with pronounced regular mesostructural directions in the polished lithium niobate monocrystal. Based on the derived equations, the waveguides shape in a cross-section was simulated numerically for different values of inclination angle of the main axes with respect to the cut lines of the crystal. It is demonstrated that in the region of the waveguide bifurcation, when at the stage of protons intrusion the interaction of diffusive fluxes is possible, the diffusion anisotropy can lead to a breakdown of the waveguides symmetry, which can affect their optical properties.

Keywords: two-channel waveguides, diffusive processes, numerical simulation, crystal anisotropy

Received 26.01.2021; revised 19.02.2021; accepted 19.02.2021

doi: 10.17072/1994-3598-2021-1-49-58

1. Введение

Работа цифровой системотехники в своей основе определяется возможностью реализации передачи сигналов в двоичной системе исчисления. Простейшая оптическая схема, с помощью которой получается двоичный сигнал, принципиально представляет собой устройство, состоящее из двух сначала разветвляющихся, а затем соединяющихся волноводов (рис. 1). При прохождении этих волноводов в точке слияния световые импульсы интерферируют и либо усиливают друг друга, давая единственный сигнал, либо, когда они приходят в противофазе, гасят друга, давая ноль.

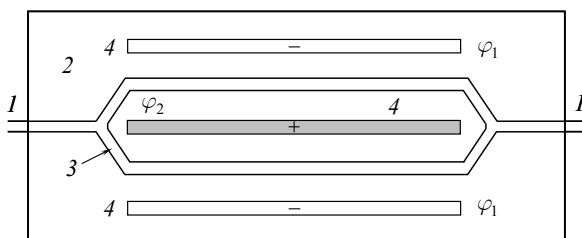


Рис. 1. Конфигурация двух канальных волноводов: 1 – оптоволокно, 2 – подложка, 3 – волноводы, 4 – накладные электроды

Как таковое, оптоволокно изготавливается из высокоочищенного кремниевого сырья (SiO_2), которое в результате вытяжки стеклется и становится прозрачным для света. Однако для производства волноводов в виде интегральных оптических схем, таких как на рис. 1, используется совсем другая методика. Требование надежности и минимизация размеров приводят к тому, что данные устройства изготавливаются на базе монокристалла. В качестве материала подложки, служащей

основанием для волноводов, выступает кристалл ниобата лития (LiNbO_3). Каналы волноводов получают с помощью достаточно трудоемкой и нетривиальной методики диффузионного замещения ионов лития протонами, в результате чего в некоторой области подложки возникает кристаллическая решетка $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Применение этой технологии приводит к изменению химического состава в области, где произошел протонный обмен, и механических напряжений в кристаллической решетке исходного материала, что позволяет управлять показателем преломления среды [1,2]. Процесс формирования волновода в поперечном сечении иллюстрируется на рис. 2 (семейство кривых 4 схематически демонстрирует эволюцию изолиний показателя преломления в процессе замещения ионов лития).

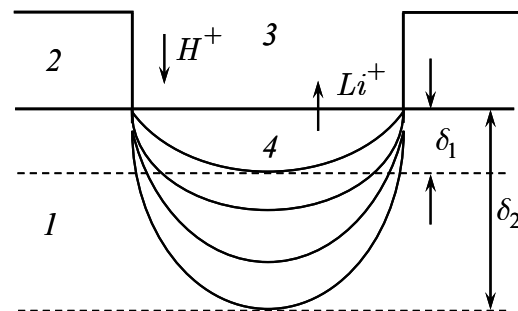


Рис. 2. Схема формирования структуры волновода в поперечном сечении: 1 – исходный кристалл ниобата лития, 2 – защитный слой (маска), 3 – жидкая среда (источник протонов); 4 – формирующийся волновод

Процесс протонирования реализуется при достаточно высокой температуре порядка 200°C . В качестве рабочей жидкости, выступающей в роли

источника протонов, используется расплав бензойной кислоты C_6H_5COOH . Это простейшая органическая кислота ароматического ряда. Толщина модифицированного слоя ниобата лития лежит в интервале от $\delta_1 = 0.5$ мкм ($t = 10$ мин) до $\delta_2 = 3$ мкм ($t = 4$ ч). По мере диффузионного проникновения протонов вглубь подложки ионы лития замещаются, и возникает в определенном смысле новая кристаллическая фаза $H_xLi_{1-x}NbO_3$, которая имеет более высокий показатель преломления. Обозначим показатели преломления волновода и подложки соответственно n_v и n_n . В результате имеем следующее соотношение $n_v > n_n$. Измерения показывают, что приращение показателя преломления составляет $\Delta n = n_v - n_n \approx 0.01 \div 0.15$ [3]. Применение ниобата лития связано с низкими оптическими потерями в данном материале и возможностью создавать на его поверхности оптические волноводы методами фотолитографии. Канальные оптические волноводы поддерживают распространение световых лучей за счет эффекта полного внутреннего отражения.

Известно, что используемый при производстве подложки материал сильно чувствителен к изменениям температуры и внешнего электрического поля [4, 5]. Размеры интегральных оптических схем, как правило, невелики, поэтому в главном порядке точности можно пренебречь неоднородностями температуры в подложке. В результате в первом приближении эффект исследуется в зависимости от общей температуры образца. В рамках рассматриваемых моделей зачастую предполагается, что с ростом температуры в материале имеет место спонтанное возникновение значительного по величине пирозлектрического поля, которое накладывается на поле, создаваемое индукторами. При суммировании этих полей у среды, из которой изготавливаются волноводы, меняется показатель преломления и нарушаются тем самым условия интерференции [6]. Очевидно, что все эти явления зависят от того, как исходно создавались волноводы. Таким образом, первичной и наиболее актуальной, по-прежнему, все же является задача управления процессом диффузионного формирования волноводов в исходном кристалле.

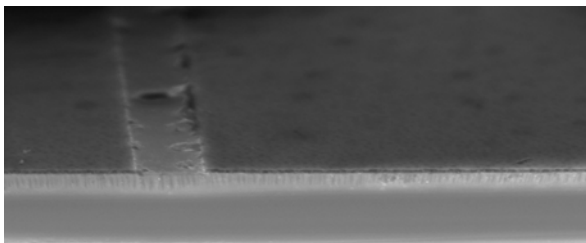


Рис. 3. Микрофотография поверхности кристалла ниобата лития с электронного микроскопа. Показаны маска, окно в ней и приповерхностный слой с локальными

анизотропными свойствами. Сама протонированная область в микроскоп не видна

Несмотря на то, что технологи занимаются этой задачей уже несколько десятилетий, и в этом направлении ими достигнуты заметные успехи, вплоть до создания поминутно отработанной последовательности операций, тем не менее некоторые фундаментальные вопросы о природе рассматриваемых процессов остаются открытыми до сих пор. В частности, отдельный интерес представляет совокупное действие таких механизмов, как нелинейная диффузия и отжиг кристалла. Практика показывает, что наиболее оптимальной для отжига является температура порядка $T = 350$ °С. В дополнение эксперименты [7] показывают наличие существенной анизотропии приповерхностного слоя в монокристалле, которое связывают с предварительным процессом шлифовки (рис. 3). Таким образом, в данной работе проводится прямое численное моделирование синхронного формирования двух волноводов в кристалле ниобата лития с учетом эффекта нелинейной диффузии [8, 9], анизотропии диффузионных свойств и отжига кристалла.

2. Постановка задачи с учетом эффекта нелинейной диффузии

Рассмотрим возможные физические причины нелинейности диффузии в ходе протонирования кристалла ниобата лития. Процесс представляет собой взаимную диффузию положительно заряженных ионов лития и водорода в кристалле при контакте его поверхности с расплавом бензойной кислоты. Далее при выводе кинетического уравнения для концентрации ионов водорода будем следовать работе [9].

Выпишем выражения для плотности потоков обоих типов ионов. Указанные плотности потоков определяются классической диффузией и локальными изменениями электрического потенциала, создаваемыми этими потоками:

$$\vec{J}_H = -D_H \left(\nabla C_H + C_H \frac{F}{RT} \nabla \varphi \right), \quad (1)$$

$$\vec{J}_{Li} = -D_{Li} \left(\nabla C_{Li} + C_{Li} \frac{F}{RT} \nabla \varphi \right). \quad (2)$$

Здесь C – концентрация, φ – электрический потенциал, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, D_H , D_{Li} – коэффициенты диффузии. Индексы H и Li обозначают соответственно водород и литий. Будем предполагать, что в процессе протонирования система находится в стационарном электронейтральном состоянии. Таким образом, суммарная плотность потока локально в каждой точке должна быть равна нулю:

$$\bar{J}_H + \bar{J}_{Li} = 0. \quad (3)$$

Ионы лития и водорода имеют одинаковый электрический заряд, в результате из условия локальной электронейтральности кристалла вытекает еще один закон сохранения

$$C_H + C_{Li} = C_0 = const. \quad (4)$$

Иными словами, вакантные места, освобождаемые ионами лития, сразу занимают ионы водорода. Уравнения (3) и (4) дают равенства

$$\bar{J}_H = -\bar{J}_{Li}, \quad \nabla C_H = -\nabla C_{Li}. \quad (5)$$

Сначала из формул (1), (2) исключим градиент электрического потенциала, а затем, используя соотношения (5), выразим плотность потока ионов водорода через градиент соответствующей концентрации

$$\bar{J}_H = -\frac{D_H D_{Li} (C_H + C_{Li})}{D_{Li} C_{Li} + D_H C_H} \nabla C_H. \quad (6)$$

В теории диффузионных процессов параметр, стоящий перед градиентом концентрации, называется коэффициентом взаимной диффузии. Подставим выражение для потока (6) в уравнение непрерывности

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = -\operatorname{div}(\bar{J}_H).$$

Исключая концентрацию лития в формуле для плотности потока (6) с помощью закона сохранения (4), окончательно получаем нелинейное уравнение для концентрации в обобщенной форме

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \left(\frac{D_{H^+}}{1 - \psi C} \nabla C \right). \quad (7)$$

Здесь введено обозначение $C = C_H / C_0$. Коэффициент ψ является мерой интенсивности нелинейного диффузионного транспорта в системе. В конечном счете, взаимная диффузия зависит от скорости переноса ионов лития в бензойную кислоту и протонов в кристалл ниобата лития, т.е. от граничных условий на открытых участках. Коэффициент ψ выражается формулой

$$\psi = 1 - D_H / D_{Li}. \quad (8)$$

В рамках физической модели (1) – (4) для прохождения процесса протонирования необходимо, чтобы выполнялось условие $D_{Li^+} > D_{H^+}$. Ионы лития тяжелее и крупнее ионов водорода, поэтому при нагреве кристалла именно они начинают образовывать вакансии, которые затем с той или иной степенью вероятности заполняются ионами водорода. В предельном случае $D_{Li^+} = D_{H^+}$ выполняется условие $\psi = 0$ и имеет место переход к линейной диффузии. Для расчетов и анализа транспортных процессов в системе удобнее представить правую часть уравнения (7) в виде двух слагаемых:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\psi D_{H^+}}{(1 - \psi C)^2} (\nabla C)^2 + \frac{D_{H^+}}{1 - \psi C} \Delta C. \quad (9)$$

3. Анизотропия диффузионных свойств приповерхностного слоя

В дополнение учтем возможную анизотропию физических свойств кристалла. Возьмем прямоугольный кристалл, главные оси которого повернуты по отношению к боковым сторонам под углом α (рис. 4). Положение точки относительно главных осей в кристалле определяется координатами, обозначенными штрихом. С позиций решаемой задачи интересующим нас следствием анизотропии является существенное различие в диффузионных свойствах вдоль главных осей. Очевидно, что в штрихованной системе координат тензор второго ранга, описывающий диффузионные свойства кристалла, по определению должен иметь диагональный вид:

$$\bar{D}' = \begin{pmatrix} D'_{11} & 0 \\ 0 & D'_{22} \end{pmatrix}.$$

Перейдем в систему координат (x, y) , оси которой ориентированы вдоль линий отреза кристалла.

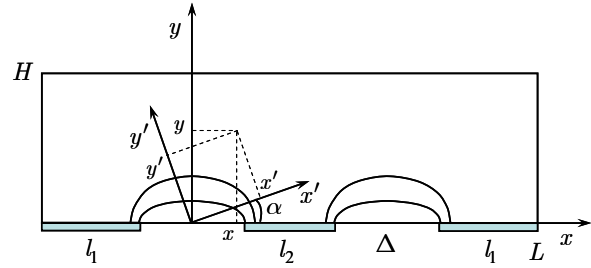


Рис. 4. Геометрия расчетной области при учете анизотропии кристалла

Как известно [10], при повороте осей координаты преобразуются по формулам

$$\begin{aligned} x &= a_{11}x' + a_{12}y', & x &= \cos \alpha x' - \sin \alpha y', \\ y &= a_{21}x' + a_{22}y', & y &= \sin \alpha x' + \cos \alpha y', \end{aligned} \quad (10)$$

где набор элементов

$$\gamma_{ik} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

представляет собой матрицу поворота. В матричной форме преобразования координат записываются следующим образом:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$$

В штрихованной системе координат, связанной с главными осями кристалла, вектор диффузионного потока выражается формулой:

$$J'_i = D'_{ik} \nabla'_k C.$$

Здесь $C(x', y')$ – поле концентрации ионов водорода (протонов). С точки зрения технологии производства оптических волноводов интерес представляет расчет распределения концентрации в случае произвольно ориентированных главных осей к линиям отреза кристалла, а именно, относительно системы координат, связанной с гранями. На практике направления главных осей кристалла могут не совпадать с плоскостями отреза. Переход в систему координат, связанную с гранями, дает

$$J_i = \gamma_{ij} J'_j = \gamma_{ij} D'_{jk} \nabla'_k C.$$

Таким образом, в индексной форме имеем

$$J_i = \gamma_{ik} J'_k.$$

Компоненты градиента преобразуются по закону:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial x'} &= \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x'} + \frac{\partial C}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x'} = \\ &= \cos \alpha \frac{\partial C}{\partial x} - \sin \alpha \frac{\partial C}{\partial y}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial y'} &= \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial y'} + \frac{\partial C}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial y'} = \\ &= \sin \alpha \frac{\partial C}{\partial x} + \cos \alpha \frac{\partial C}{\partial y}. \end{aligned} \quad (12)$$

Введем тензор

$$D_{ik} = \gamma_{ij} D'_{jk} = \begin{pmatrix} \cos \alpha D'_{11} & -\sin \alpha D'_{22} \\ \sin \alpha D'_{11} & \cos \alpha D'_{22} \end{pmatrix}.$$

В результате выпишем в явном виде компоненты диффузионного потока в нештрихованной системе координат:

$$J_1 = D_{1k} \nabla'_k C = D_{11} \frac{\partial C}{\partial x'} + D_{12} \frac{\partial C}{\partial y'}, \quad (13)$$

$$J_2 = D_{2k} \nabla'_k C = D_{21} \frac{\partial C}{\partial x'} + D_{22} \frac{\partial C}{\partial y'}. \quad (14)$$

Подставляя соотношения (11), (12) в выражения для компонент потока (13), (14), получаем

$$\begin{aligned} J_1 &= D_{1k} \nabla'_k C = \\ &= \cos \alpha D'_{11} \left(\cos \alpha \frac{\partial C}{\partial x} - \sin \alpha \frac{\partial C}{\partial y} \right) - \\ &- \sin \alpha D'_{22} \left(\sin \alpha \frac{\partial C}{\partial x} + \cos \alpha \frac{\partial C}{\partial y} \right) = \\ &= \left(\cos^2 \alpha D'_{11} + \sin^2 \alpha D'_{22} \right) \frac{\partial C}{\partial x} + \\ &+ \sin \alpha \cos \alpha (D'_{11} - D'_{22}) \frac{\partial C}{\partial y}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} J_2 &= D_{2k} \nabla'_k C = \\ &= \sin \alpha D'_{11} \left(\cos \alpha \frac{\partial C}{\partial x} + \sin \alpha \frac{\partial C}{\partial y} \right) - \\ &- \cos \alpha D'_{22} \left(-\sin \alpha \frac{\partial C}{\partial x} + \cos \alpha \frac{\partial C}{\partial y} \right) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \sin \alpha \cos \alpha (D'_{11} - D'_{22}) \frac{\partial C}{\partial x} + \\ &+ \left(\sin^2 \alpha D'_{11} + \cos^2 \alpha D'_{22} \right) \frac{\partial C}{\partial y}. \end{aligned} \quad (16)$$

Для анизотропных диффузионных процессов справедливо следующее обобщенное уравнение для концентрации примеси:

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} D_{ij}(C, \vec{r}) \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial x_j}. \quad (17)$$

После подстановки соотношений (15), (16) в уравнение (17) получаем применительно к двумерной задаче

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} &= \frac{\partial J_1}{\partial x} + \frac{\partial J_2}{\partial y} = \\ &= \left(D'_{11} \cos^2 \alpha + D'_{22} \sin^2 \alpha \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \\ &+ 2 \sin \alpha \cos \alpha (D'_{11} - D'_{22}) \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial y} + \\ &+ \left(D'_{11} \sin^2 \alpha + D'_{22} \cos^2 \alpha \right) \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

Так как расстояния между образующими плоскостями в кристалле ниобата лития соотносятся в перпендикулярных направлениях как один к двум, разумно предположить, что отношение диагональных элементов в тензоре диффузии имеет тот же порядок. Пусть для определенности $D_{11}/D_{22} \sim 1/2$.

Заметим, что в двух предельных случаях $\alpha = 0^\circ$ и $\alpha = 90^\circ$ получаем верные правила вычисления компонент диффузионного потока. При такого рода поворотах одна ось переходит в другую, а член с перекрестной производной пропадает. В результате имеем уравнение диффузии с анизотропией вдоль главных осей, которые совпадают с гранями кристалла.

Еще один важный предельный случай отвечает вырождению анизотропии, когда $D_{11}' = D_{22}'$. Здесь слагаемое с перекрестной производной тоже пропадает, тензор диффузии становится шаровым, и (18), очевидно, переходит в классическое уравнение диффузии.

4. Методика решения и оценка параметров

Все расчеты производились с помощью авторского вычислительного кода методом конечных разностей в соответствии с явной схемой по времени [11]. Компьютерный код был написан на языке программирования Fortran-90. Помимо расчета поля концентрации на каждом шаге по времени выводилось суммарное значение потока протонов через входные участки. В рассматриваемой задаче эта характеристика с точностью до множителя представляет собой диффузионный поток

массы протонов, проходящий за единицу времени через единицу площади сечения:

$$J_n|_{\Gamma} = \frac{D_{H^+}}{1-\psi C} \frac{\partial C}{\partial \vec{n}}.$$

В предельном случае $\psi = 0$ диффузионный поток становится линейным.

При аппроксимации производных по времени и производных по координатам использовались, соответственно, односторонние и центральные разности. Шаг по времени выбирался из соображений устойчивости численной процедуры.

Задача решалась в размерных единицах с целью прямого сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными. Предполагалось, что на входных участках в начальный момент времени концентрация протонов лежит в интервале $C_0 = 0.2 \div 0.5$ в массовых долях. Это условие приводит к важному отличию полученных результатов расчетов от представленных в [9]. Сделаем серьезное замечание в адрес упомянутой работы. В ней при учете эффекта нелинейной диффузии на входных участках ставилось на первый взгляд безобидное условие $C_0 = 1$ на концентрацию протонов. Но тогда согласно закону сохранения (4) вдоль этих границ концентрация лития должна быть равна нулю. В то же время из постановки задачи следует, что через эти участки обязательно должны быть потоки массы: в кристалл диффундируют ионы водорода, а обратно выходят ионы лития. Очевидно, что, если концентрация лития на открытых участках равна нулю, то поток этих ионов через границу не может быть отличным от нуля.

На изолированных границах кристаллического массива ставится условие непроницаемости

$$\frac{\partial C}{\partial \vec{n}}|_{\Gamma} = 0. \quad (19)$$

Так как с самого начала в окрестности входных участков вдоль нижней непроницаемой границы начинает распространяться концентрационный фронт, условие отсутствия потока вещества при $y = 0$ вычислялось по многоточечной схеме.

Расчеты проводились на прямоугольной сетке с количеством узлов 135:45. Длина кристаллической пластины в поперечном сечении составляла $L = 4.02$ мм, высота $H = 1.32$ мм. Закрытые участки имели размеры $l_1 = 0.9$ мм, $l_2 = 1.32$ мм. Размер входного участка был равен $\Delta = 0.45$ мм.

5. Обсуждение результатов

Как уже упоминалось ранее, одной из важнейших характеристик процесса протонирования является величина плотности потока вещества. Зависимость нормальной компоненты потока через входные участки для разных значений параметра ψ показана на рис. 5. На нем приведены результа-

ты численного моделирования без учета анизотропии при $D_H = 2 \cdot 10^{-10}$ м²/с. На первый взгляд, может показаться удивительным, что расчеты на основе линейного и нелинейного уравнений диффузии дают приблизительно одинаковую динамику насыщения протонами кристалла. При $\psi = 0.99$ и концентрации на входе порядка 0.5 эффективный коэффициент диффузии увеличивается примерно вдвое. Логично ожидать, что поток массы тоже должен вырасти в два раза. Однако ничего подобного в действительности не наблюдается. Вне зависимости от ψ кривые, иллюстрирующие поток ионов водорода в отсутствие и при наличии нелинейности, ведут себя примерно одинаково. Технически причина подобного поведения заключается в том, что на фоне увеличения эффективного коэффициента диффузии, при учете нелинейности на входе примерно в той же мере уменьшается градиент концентрации.

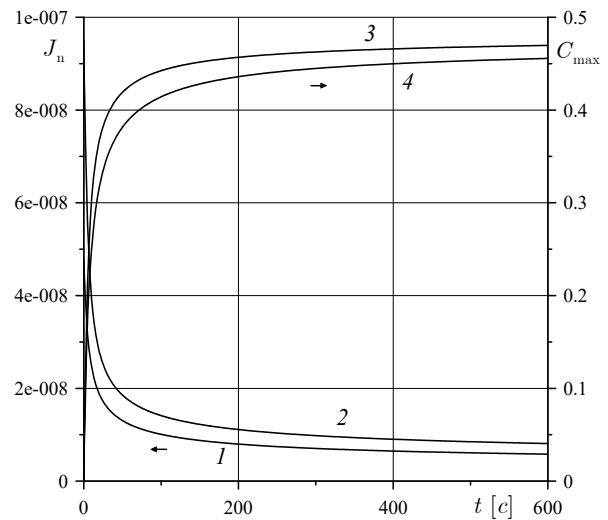


Рис. 5. Поток ионов водорода и максимум концентрации вблизи входных участков в зависимости от времени. Кривые 1, 2 отвечают величине потока, кривые 3, 4 — максимуму концентрации при $\psi = 0$ и 0.99 , соответственно

Если в уравнении (9) сравнить слагаемые с лапласианом и квадратом градиента концентрации, отвечающие за прирост концентрации в точке, то можно увидеть, что их отношение для $C_0 \sim 0.5$ и $\psi = 0.99$ по порядку величины составляет

$$\frac{\left| \frac{\psi D_{H^+}}{(1-\psi C)^2} (\nabla C)^2 \right|}{\left| \frac{D_{H^+}}{1-\psi C} \Delta C \right|} \sim \frac{\psi C}{1-\psi C} \sim 1.$$

Иными словами, концентрация в соседней точке рядом с границей раздела прирастает за счет нелинейности в два раза быстрее. Это означает, что

градиент концентрации становится во столько же раз меньше. В итоге имеем примерно одинаковое поведение потока массы на входе в зависимости от времени. Именно по этой причине в работе [9] желаемое ступенчатое распределение концентрации получается только в пределе $\psi \rightarrow 1$ ($\psi = 0.999$) и на достаточно больших временах порядка 6 ч. Физического обоснования, почему параметр ψ может принимать такое нереалистичное значение, в работе [9] не дается.

Еще одной важной особенностью процесса протонирования, которую можно увидеть из рис. 5, является довольно быстрое убывание потока за достаточно короткое (порядка 10 мин) время. В течение этого промежутка времени поток массы уменьшается практически в 10 раз вне зависимости от того, учитываем ли мы эффект нелинейной диффузии или нет. С уменьшением потока массы синхронно растет максимум концентрации водорода в массиве (рис. 5, кривые 3, 4). За это время концентрация достигает некоторого асимптотического значения близкого соответствующей величине на входе. Конечно, подобное поведение плотности потока в зависимости от времени необходимо учитывать в ходе реального технологического процесса.

Характерный вид поля концентрации для времени $t = 10$ мин представлен на рис. 6. Глядя на этот профиль, можно сделать вывод, что для разумных значений концентрации на входе при коэффициенте нелинейности $\psi = 0.99$ за указанное время ступенчатое распределение концентрации протонов в массиве не достигается. Интенсивное насыщение протонами имеет место в области, приграничной к открытым участкам. Возникает естественный вопрос, как же формируется в реальном технологическом процессе ступенчатая форма волновода? Опыт показывает, что действительно в кристалле наблюдается достаточно выраженная граница между волноводом и материнским массивом.

По показателю преломления однозначно можно сделать вывод, что распределение водорода в кристалле напоминает ступенчатое. Обоснованное заключение в отношении этого парадокса можно сделать, включив в наше рассмотрение вторую стадию технологического процесса. А именно, добавим в модель последующий отжиг кристалла. Возьмем в качестве начального условия распределение концентрации, приведенное на рис. 6. Отжиг происходит при более высокой температуре, нежели обработка кристалла бензойной кислотой, поэтому дальнейший расчет проведем, приняв коэффициент диффузии в два раза больше по сравнению с тем, что был на предыдущем этапе. Отметим, что небольшое варьирование коэффициента диффузии в ходе численного моделирования качественно не меняет результата. Единственное требование, которого имеет смысл придерживаться в отношении второй стадии, это следовать физически осмысленному условию, согласно которому при увеличении температуры коэффициент диффузии должен расти.

На втором этапе источник протонов на входе удаляется, и численное моделирование производится с измененным граничным условием на открытых участках. Теперь на всех внешних границах на поле концентрации накладывается условие непроницаемости (19). Для времени отжига $t = 10$ мин профиль концентрации представлен на рис. 7. Вне зависимости от того, учитывается нелинейность или нет, за счет диффузии максимум концентрации, сформировавшийся изначально на входе, начинает размываться. Так как количество примеси теперь сохраняется, и она может перераспределяться только вглубь образца, то образуется концентрационный фронт, в результате чего возникает ожидаемое распределение водорода, близкое к ступенчатому.

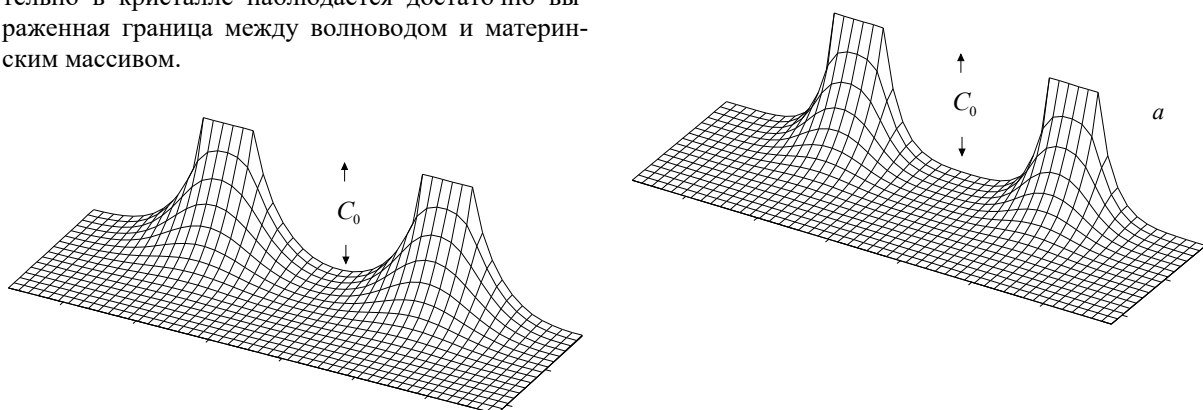


Рис. 6. Распределение ионов водорода в кристалле после наводороживания (до отжига). Расчет с учетом взаимной диффузии при $C_0 = 0.5$

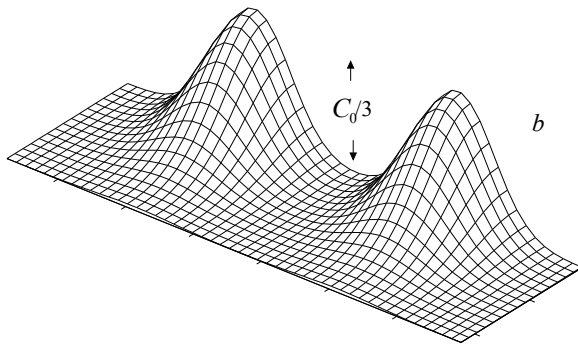


Рис. 7. Распределение ионов водорода в кристалле: *a* – до отжига; *b* – после; $C_0 = 0.5$. Расчет без учета взаимной диффузии

Как уже отмечалось ранее, реальный монокристалл характеризуется наличием тонкого приповерхностного слоя с упорядоченными плотно упакованными дефектами структуры, которые обладают планарной симметрией (рис. 3). Толщина этого слоя составляет не менее 6 мкм, что сопоставимо с толщиной волновода. Дефекты структуры типично заглубляются в объем кристалла параллельно друг другу под некоторым углом и образуют протяженные однослойные кластеры, задавая тем самым главные оси для диффузионных направлений. Это означает, что в ходе численного моделирования процесса формирования волноводов необходимо учитывать анизотропию кристалла.

Представим результаты расчета концентрации протонов в кристалле ниобата лития на основе уравнения (18). Вычисления производились для модельных параметров $D_{11} = 2.5 \cdot 10^{-10}$ м²/с, $D_{22} = 1.0 \cdot 10^{-10}$ м²/с. На рис. 8 представлены изолинии полей концентрации до и после отжига для угла наклона главных осей $\alpha = 30^\circ$.

Как видно из рис. 8, до и после отжига волноводы одинаково наклонены в соответствии с поворотом главных осей кристалла. Они не совсем симметричны по отношению к граням кристалла и неодинаковы по форме. Иными словами, после отжига кристалла, несмотря на то, что неоднородности по идее должны сгладиться, можно получить достаточно серьезные последствия в плане нарушения симметрии между волноводами. В рассматриваемом случае волноводы находятся на небольшом расстоянии друг от друга. Подобная ситуация имеет место при разветвлении волновода или в области слияния двух волноводов в один. В этой области диффузионные потоки начинают взаимодействовать друг с другом.

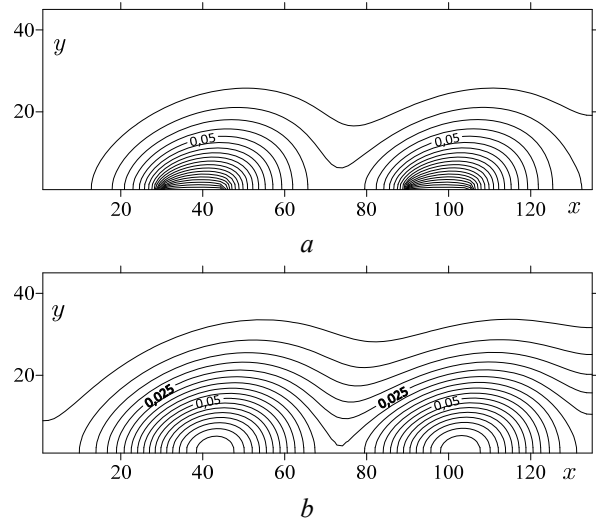


Рис. 8. Изолинии концентрации ионов водорода: *a* – до отжига; *b* – после; $C_0 = 0.5$. Расчет без учета взаимной диффузии

За счет неодинаковости коэффициентов диффузии D_{11} и D_{22} , а также наклона главных осей относительно граней кристалла часть протонов, попавшая в кристалл через левое окно, начинает участвовать в формировании правого волновода. Как следствие, волноводы становятся разными по концентрации примеси и неодинаковыми по форме. На рис. 8, *a* изображено поле концентрации водорода до отжига. На этом этапе отличие между максимумами концентрации в левом и правом окнах составляет порядка одного процента. Эта количественная разница вполне может привести к отличиям в показателях преломления волноводов, что должно сказаться на их оптических свойствах.

6. Заключение

Проанализировано совместное действие нескольких механизмов, актуальных в ходе протонирования монокристалла ниобата лития и формирования волноводов при производстве интегральных оптических схем. Численное моделирование включает описание двух стадий: обработку поверхности расплавом бензойной кислоты и последующий отжиг кристалла. Показано, что для реалистичных значений коэффициента диффузии при введении водорода в материал путем контакта обрабатываемой поверхности с расплавом бензойной кислоты, рабочего времени недостаточно, чтобы организовать перенос водорода на нужную глубину и его перераспределение близкое к ступенчатому. Прямое численное моделирование без учета эффекта нелинейной диффузии показывает, что требуемый результат может быть достигнут на второй стадии производства интегральной схемы – этапе отжига. Несмотря на отлаженность технологии, при производстве интегральных оптических схем до настоящего времени иногда имеет место непредвиденный брак, который в каче-

стве причины может иметь несоответствие технологического процесса фундаментальным физическим принципам. Одним из таких новых факторов, который необходимо учитывать при производстве интегральных оптических схем, является наличие на поверхности монокристалла ярко выраженного тонкого переходного слоя с предположительно сильной анизотропией диффузионных свойств. Результаты численного моделирования при учете подобной анизотропии показывают возможность образования дефектов в области разветвления канала в виде нарушения симметрии между волноводами. Количественно это выражается в виде разных концентраций протонов в волноводах и площади протонированных областей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-42-596001.

Список литературы

1. *Abouelleil M. M., Leonberger F. J.* Waveguides in lithium niobate // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 72. N. 8. P. 1311–1321.
2. *Paz-Pujalt G. R., Tuschel D. D.* Depth profiling of proton exchanged LiNbO₃ waveguides by micro-Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62. N. 26. P. 3411–3413.
3. *Korkishko Yu. N., Fedorov V. A.* Structural phase diagram of H_xLi_{1-x}NbO₃ waveguides: the correlation between optical and structural properties // *IEEE J. Select. Topics Quant. Electronics.* 1996. Vol. 2. N. 2. P. 187–196.
4. *Пономарев Р. С.* Структурная модель дрейфовых явлений в интегрально-оптических схемах на основе H_xLi_{1-x}NbO₃ канальных волноводов: автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2014. 16 с.
5. *Пономарев Р. С.* Структурная модель дрейфовых явлений в интегрально-оптических схемах на основе H_xLi_{1-x}NbO₃ канальных волноводов: дис. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2014. 148 с.
6. *Вобликов Е. Д., Вольтцев А. Б., Журавлев А. А., Кичанов А. В., Пономарев Р. С., Шевцов Д. И.* Интегрально-оптический модулятор на основе интерферометра Маха-Цендера с асимметричной топологией волноводов // *Электронный журнал «Труды МАИ».* 2011. Вып. 46. 12 с. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=25992> (дата обращения: 10.03.2021)
7. *Sosunov A., Ponomarev R., Semenova O., Petukhov I., Volyntsev A.* Effect of pre-annealing of lithium niobate on the structure and optical characteristics of proton-exchanged waveguides // *Optical Materials.* 2019. Vol. 88. P. 176–180.
8. *Пермякова Э. В., Самойлова А. Е.* Моделирование протонного обмена в кристалле ниобата лития // *Мат. регион. н.-практ. конф. «Физика для Пермского края».* Вып. 12. Пермь, 2019. С. 95–100.
9. *Vohra S. T., Mickelson A. R., Asher S. E.* Diffusion characteristics and waveguiding properties of proton exchanged and annealed LiNbO₃ channel waveguides // *J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 66. N. 11. P. 5161–5174. DOI: 10.1063/1.343751.
10. *Гантмахер Ф. П.* Теория матриц. М.: Наука, 1988. 582 с.
11. *Ferziger J. H., Peric M.* Computational methods for fluid dynamics. New York: Springer, 2002. 423 p.

References

1. *Abouelleil M. M., Leonberger F. J.* Waveguides in lithium niobate. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1989, vol. 72, no. 8, pp. 1311–1321.
2. *Paz-Pujalt G. R., Tuschel D. D.* Depth profiling of proton exchanged LiNbO₃ waveguides by micro-Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 62, no. 26, P. 3411–3413.
3. *Korkishko Yu. N., Fedorov V. A.* Structural phase diagram of H_xLi_{1-x}NbO₃ waveguides: the correlation between optical and structural properties. *IEEE J. Select. Topics Quant. Electronics*, 1996, vol. 2, no. 2, pp. 187–196.
4. *Ponomarev R. S.* *Structural model of drift phenomena in optical microcircuit on the base of H_xLi_{1-x}NbO₃ waveguides.* Abstract of PhD thesis. Perm: Perm State University, 2014, 16 p. (In Russian).
5. *Ponomarev R. S.* *Structural model of drift phenomena in optical microcircuit on the base of H_xLi_{1-x}NbO₃ waveguides.* PhD thesis. Perm: Perm State University, 2014, 148 p. (In Russian).
6. *Voblikov E. D., Volyntsev A. B., Zhuravlev A.A., Kichanov A. V., Ponomarev R. S., Shevtsov D. I.* Integrated optical modulator based on the Mach-Zehnder interferometer with an asymmetric waveguides topology. *Trudy MAI*, 2011, no. 46, 12 p. (Electronic resource) URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=25992> (Access date: 10.03.2021)
7. *Sosunov A., Ponomarev R., Semenova O., Petukhov I., Volyntsev A.* Effect of pre-annealing of lithium niobate on the structure and optical characteristics of proton-exchanged waveguides. *Optical Materials*, 2019, vol. 88, pp. 176–180.
8. *Permyakova E. V., Samoilova A. E.* Modeling of the proton exchange in lithium niobate. *Proc. of "Physics for Perm Region"*, 2019, vol. 12, pp. 95–100.
9. *Vohra S. T., Mickelson A. R., Asher S. E.* Diffusion characteristics and waveguiding properties of proton exchanged and annealed LiNbO₃

- channel waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1989, vol. 66, no. 11, pp. 5161–5174. DOI: 10.1063/1.343751.
10. Gantmakher F. R. *The theory of matrices*. Chelsea Publ., 1960. 374 p.
11. Ferziger J. H., Peric M. *Computational methods for fluid dynamics*. New York: Springer, 2002, 423 p.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Демин В. А., Петухов М. И., Пономарев Р. С., Топова А. В. О роли анизотропии и нелинейных диффузионных эффектов при формировании волноводов в кристалле ниобата лития // Вестник Пермского университета. Физика. 2021. № 1. С. 49–58. doi: 10.17072/1994-3598-2021-1-49-58

Please cite this article in English as:

Demin V. A., Petukhov M. I., Ponomarev R. S., Topova A. V. On a role of anisotropy and nonlinear diffusive effects during the construction of waveguides in the lithium niobate. *Bulletin of Perm University. Physics*. 2021, no. 1, pp. 49–58. doi: 10.17072/1994-3598-2021-1-49-58

Сведения об авторах

1. *Виталий Анатольевич Демин*, д-р. физ.-мат. наук, заведующий кафедрой, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, д. 15, Пермь, 614990
2. *Максим Иванович Петухов*, канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, д. 15, Пермь, 614990
3. *Роман Сергеевич Пономарев*, канд. физ.-мат. наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, д. 15, Пермь, 614990
4. *Анастасия Валерьевна Топова*, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, д. 15, Пермь, 614990

Author information

1. *Vitaliy A. Demin*, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Department, Perm State University, Bukireva str, 15, 614990, Perm, Russia
2. *Maxim Ivanovich Petukhov*, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Lecturer, Perm State University, Bukireva str, 15, 614990, Perm, Russia
3. *Roman S. Ponomarev*, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor Assistant, Perm State University, Bukireva str, 15, 614990, Perm, Russia
4. *Anastasia V. Topova*, student, Perm State University, Bukireva str, 15, 614990, Perm, Russia