

十八酸质子交换铌酸锂光波导的性能及其退火性能的研究

赵守安

(暨南大学电子工程系, 广州 510632)

潘裕斌 锺宝璇

(香港城市大学电子工程系)

提要 报道了采用十八酸作为质子源制作的铌酸锂光波导的性能及其退火对波导性能的影响, 给出了退火前后波导层中非常光有效折射率的剖面分布, 得出了质子交换的扩散参数和波导层的表面非常光折射率的增量。给出了波导层的表面非常光折射率的增量和扩散深度的增量与退火时间的指数关系。

关键词 十八酸, 质子交换, 铌酸锂, 波导, 有效折射率

1 引言

质子交换技术已广泛地应用于制作铌酸锂和钽酸锂低损耗光波导器件, 并显得日益重要。其主要优点有: 技术简单, 折射率变化大和与标准的钛扩散工艺相比, 其工艺处理温度低, 这一点在制作钽酸锂光波导器件时特别有用。

以往用质子交换技术制作集成光学器件时, 多数采用苯甲酸作质子源^[1-4], 后来, 又有人用无机酸作质子源^[5-7], 然而, 这些质子源或者有毒, 或者有腐蚀性。

用十八酸作为质子源所制备的光波导, 其非常光有效折射率剖面分布近乎阶跃型, 在 $0.6328 \mu\text{m}$ 波长, 光波导的非常光折射率变化 Δn_e 可达 0.118。迄今为止, 我们所得到的质子交换的有效扩散系数是最小的, 这对精细控制工艺参数极为有利。经退火处理后, 表面非常光折射率下降, 折射率剖面分布梯度变缓以及波导的深度增加, 所以退火处理是控制和调节波导特性参数的一种有效的方法。

本文报道了采用无毒无腐蚀性的十八酸作为质子源制备 Z 切铌酸锂光波导, 并对波导的特性及其退火性能作了深入的研究。

2 波导的制备及退火

十八酸 (Stearic Acid, 化学分子式是 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) 是一种硬脂酸, 为弱酸, 其离解常数 $K_{25^\circ\text{C}} = 1.28 \times 10^{-5}$, 熔点为 69.6°C , 沸点为 361°C 。

将已清洗过的铌酸锂晶片浸入熔化了了的十八酸中, 并保持在交换温度 $T = 200 \sim 270^\circ\text{C}$,

交换时间 $t = 15 \text{ min} \sim 10 \text{ h}$, 从而制作出一系列波导样品。质子交换后, 将质子交换样品清洗干净并存放一周以减少测量前折射率的不稳定性。利用标准的棱镜耦合技术测量波导的 TM 模折射率(样品的实验条件和测试结果列于表 1 中)。然后, 用连续折射率算法^[8]算出波导的深度 d_0 和有效折射率的分布。波导的传播损耗则用微机控制的摄像系统进行测量^[9]。

Table 1 Experimental condition and result of proton-exchanged sample in Fig. 2 and Fig. 3

Sample	Proton-exchanged		Extraordinary mode refractive index								Waveguide depth(μm)
	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{h})$									
1	273	7.84	2.3160	2.3090	2.2950	2.2845	2.2666	2.2452	2.2204	3.130	
2	273	5.58	2.3161	2.3060	2.2908	2.2702	2.2438	2.2132		2.546	
3	273	3.25	2.3150	2.3007	2.2781	2.2471	2.2099			2.04	
4	273	2.0	2.3093	2.2867	2.2520	2.2069				1.6	
5	250	9.33	2.3164	2.3066	2.2925	2.2722	2.2474	2.2173		2.604	
6	250	5.58	2.3143	2.2991	2.2755	2.2424	2.2045			1.99	
7	250	2.42	2.3080	2.2771	2.2280					1.318	
8	223	7.84	2.3102	2.2874	2.2506	2.2042				1.563	
9	223	5.58	2.3091	2.2802	2.2356					1.377	
10	203	7.84	2.2991	2.2492						0.985	
11	203	5.0	2.2876	2.2153						0.76	

随后, 质子交换样品在 $T = 350^{\circ}\text{C}$ 进行退火处理, 时间从 $5 \sim 60 \text{ min}$ 。经过退火, 晶体中的质子 H^+ 继续向晶体内部扩散。这样, 使表面附近的质子浓度下降。也就是说, 退火后, 样品的扩散深度 d_0 增加, 表面非常光折射率降低和非常光折射率变化梯度下降。退火后重新测量波导的传播损耗和非常光折射率的分布。

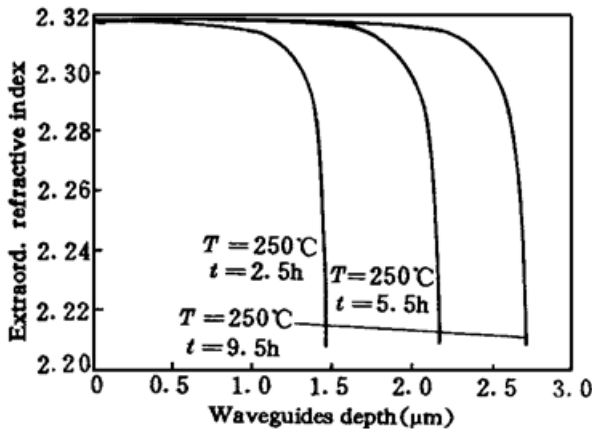


Fig. 1 Index profile of refraction of proton-exchanged waveguides using stearic acid

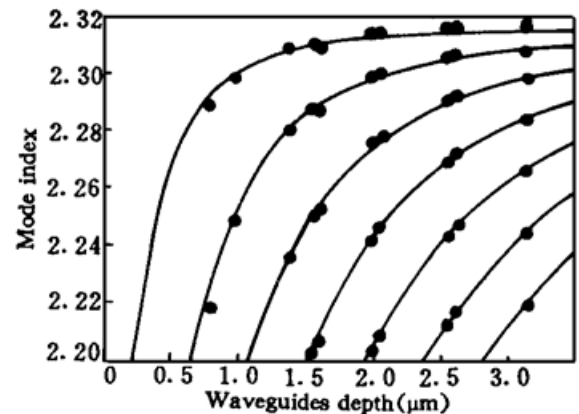


Fig. 2 Theoretical dispersion curves using a step index profile of refraction ($\Delta n_e = 0.118$) and experimental data

3 退火前质子交换光波导的性能

用十八酸作为质子源所制备的铌酸锂光波导的损耗典型值约 1.5 dB/cm , 此值和用别的质子源所得的结果相近。图1是所得到的非常光有效折射率的分布, 图2给出了 $\Delta n_e = 0.118$ 时, 阶跃式非常光有效折射率分布的色散曲线。这表明用十八酸作为质子源所制作的铌酸锂光波

导其非常光有效折射率分布是阶跃式的。从图中我们很容易得出质子交换光波导的扩散深度 d_0 。由此, 可用下式算出有效扩散系数 $D(T)$

$$D(T) = d^2/t \quad (1)$$

式中 d 是波导的深度 (μm), t 是交换时间 (h)。

Table 2 Values of effective diffusion coefficient $D(T)$ at various exchange temperatures

T ($^{\circ}\text{C}$)	$D(T)$ ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	$D(T)$ ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	$D(T)$ ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	$D(T)$ ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)
203	0.12	223	0.30	250	0.69	273	1.18

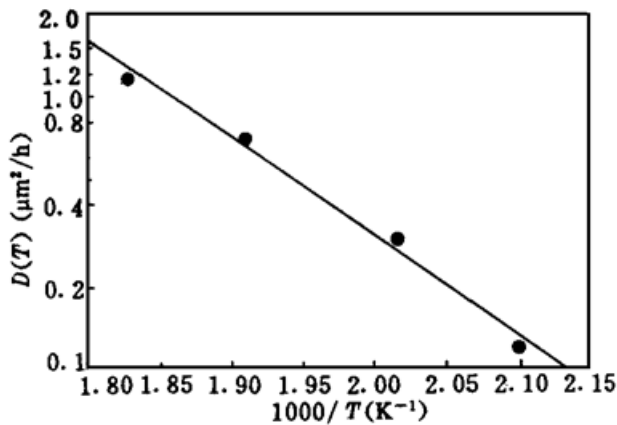


Fig. 3 Plot of $\ln [D(T)]$ versus $1/T$

表2总结了在不同温度下所测量的有效扩散系数 $D(T)$ 。 $D(T)$ 对温度的依赖关系是指数关系, 并服从 Arrhenius 定律

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

式中 D_0 是质子交换过程的扩散常数, Q 是激活能, R 是气体常数。图3给出了有效扩散系数 $D(T)$ 与温度 $T(K)$ 之间关系的测试结果, 从图中求出 D_0 和 Q 的值分别为 $5 \times 10^6 \mu\text{m}^2/\text{h}$ 和 69 kJ/mol 。因此, 用十八酸的质子交换波导的深度 d 可表示为:

$$d = 2.23 \times 10^3 t^{1/2} \exp(-4.15 \times 10^3/T) \quad (3)$$

表3总结了用十八酸、苯甲酸和磷酸作质子源的质子交换波导的参数, 可以看出, 用十八酸作为质子源的扩散常数 D_0 至少比其它两种质子源低两个数量级, 且具有最低的激活能和最低的扩散速率。因此, 使用十八酸作为质子交换源可以很方便地控制质子交换波导的参数, 这在非线形波导器件制作的工艺控制尤为有用。

Table 3 Comparison of proton-exchanged waveguide parameters for benzoic^[3], phosphoric^[10] and stearic acids

	Benzoic acid	Phosphoric acid	Stearic acid
Index profile	step	graded	step
Δn	0.12	0.145	0.118
Q (kJ/mol)	94	82.94	69
D_0 ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	7.36×10^9	0.64×10^9	5.0×10^6

4 退火后质子交换光波导的性能

质子交换光波导的传播损耗随退火时间的增长而变小。当退火温度为 350°C , 退火时间为 4h 时, 对交换温度为 250°C , 交换时间为 15 min 的波导样品, 退火后的传播损耗约为 0.3 dB/cm , 比退火前降低 80%。图4是波导非常光有效折射率剖面分布随退火时间的变化, 可以看出, 阶跃式非常光有效折射率剖面分布在 1 h 退火后逐步变化成为准高斯分布型, 而且在波导与衬底的边界形成折射率拖尾现象。

图 5(a) 和图 5(b) 分别给出表面非常光折射率的改变 Δn_s 和波导深度的改变 Δd 随退火时间的变化, 其变化规律可表示为

$$\Delta n_s = C_1 t_a^p \quad \Delta d = d - d_0 = C_2 t_a^q$$

式中 C_1, C_2, p 和 q 是常数, 表 4 总结了本实验的退火参数, 可以看出不同的样品, 其参数略有差异, 这一差异是由于初始的质子交换时间不同所引起的。从数据的分析可知, 调整退火温度和时间可以很方便地控制质子交换波导的深度和表面的非常光有效折射率。

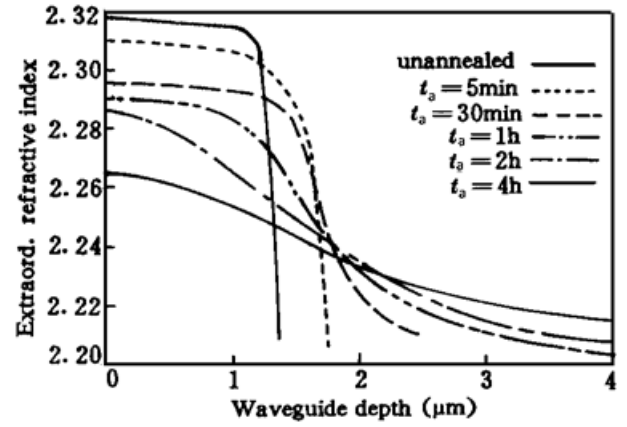


Fig. 4 Variation of index of refractive profile with annealing time

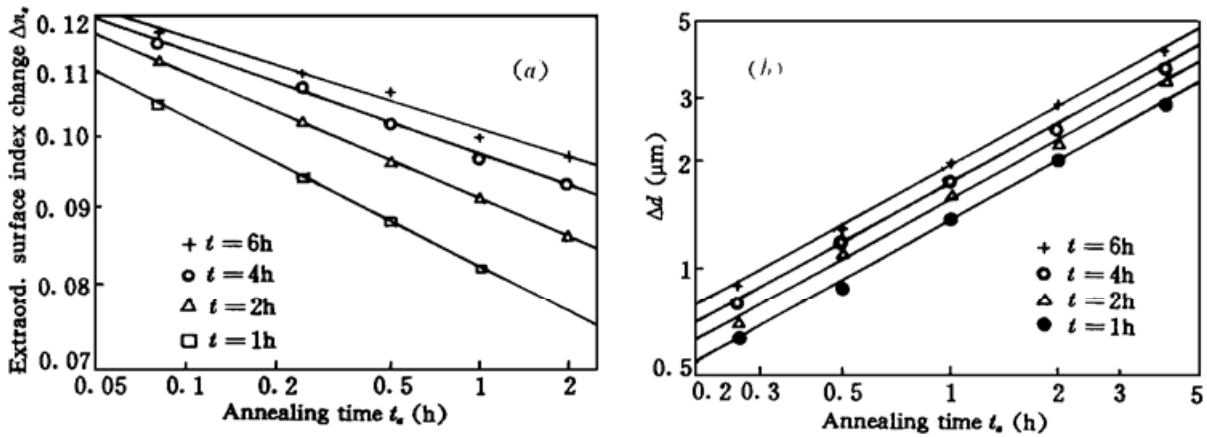


Fig. 5

- (a) Variation of surface index of refractive change with annealing time;
 (b) Variation of waveguide depth change with annealing time

Table 4 Annealing parameters of PE waveguides fabricated using stearic acid ($T_a = 350^\circ\text{C}$)

Sample	Exchange time(h)	c_1	p	c_2	q
1	1	0.082	-0.1	1.38	0.57
2	2	0.091	-0.083	1.55	0.56
3	4	0.097	-0.068	1.74	0.56
4	6	0.101	-0.060	1.94	0.56

5 结 论

对用十八酸作为质子源制备的质子交换铌酸锂光波导在退火前后的性能进行了深入的研究。退火后, 质子交换光波导的非常光有效折射率分布由阶跃型向高斯型变化, 表面非常光折射率的改变和波导深度的改变服从指数关系式, 而且使光波导的传播损耗大为降低。在质子交换光波导器件制作时, 退火技术可以使波导更加稳定, 而且可以很方便地调节波导的特性参数。

参 考 文 献

- 1 J. L. Jackel, K. E. Rice, J. J. Veselka. Proton exchange in LiNbO₃. *Ferroelectrics*, 1983, **50** ·165~ 170
- 2 E. Y. B. Pun, K. K. Wong, I. Andonovic *et al.*. Efficient waveguide Bragg-deflection grating on LiNbO₃. *Electr. Lett.*, 1982, **18** ·740~ 741
- 3 D. F. Clark, A. C. G. Nutt, K. K. Wong *et al.*. Characterization of proton-exchange slab optical waveguides in LiNbO₃. *J. Appl. Phys.*, 1983, **54** ·6218~ 6220
- 4 卓 壮, 邵宗书, 陈 军. 苯甲酸质子交换 LiTaO₃波导及其退火性能的研究. *中国激光*, 1994, **A21**(7) ·517~ 520
- 5 J. T. Cargo, A. J. Filo, M. C. Hughes *et al.*. Characterization of sulfuric acid proton-exchange lithium niobate. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67** ·627~ 633
- 6 N. Goto, G. L. Yip. Characterization of proton-exchange and annealed LiNbO₃ waveguide using pyrophosphoric acid. *Appl. Opt.*, 1989, **28** ·60~ 65
- 7 A. Loni, R. W. Keys, R. M. De La Rue *et al.*. Optical characterization of *z*-cut proton-exchanged LiNbO₃ waveguides fabricated using orthophosphoric acid. *IEE Proc. J.*, 1989, **136** ·297~ 300
- 8 K. S. Chiang. Construction of refractive-index profile of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes. *J. Lightwave Technol.*, 1985, **LT-3** ·385~ 391
- 9 Y. Okamura, S. Yoshinaka, S. Yamamoto. Measuring mode propagation losses of integrated optical waveguide: A simple method. *Appl. Opt.*, 1983, **22** ·3892~ 3894

Effect of Annealing on Proton-exchanged LiNbO₃ Waveguides Fabricated Using Stearic Acid

Zhao Souan

(*Department of Electronic Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632*)

E. Y. B. Pun P. S. Chung

(*Department of Electronic Engineering, City University of Hong Kong*)

Abstract Characterization of proton-exchanged optical planar waveguides in *z*-cut LiNbO₃ fabricated using stearic acid and effects of annealing on the index profile, the waveguide depth, the surface index changed and propagation loss have been studied systematically. Waveguide propagation losses decrease with annealing time and the variation in the surface refractive index and waveguide depth with annealing time follows a power law relationship. The annealing process is shown to be an effective means of improving and modifying waveguide properties.

Key words stearic acid, proton-exchange, lithium niobate, waveguide, refractive index