

文章编号: 0258-7025(2003)02-0141-04

离子交换玻璃波导的模型分析

黄腾超, 沈亦兵, 侯西云, 侯昌伦, 白 剑

(浙江大学现代光学与仪器国家重点实验室, 浙江大学微系统研究与开发中心, 浙江 杭州 310027)

摘要 对采用BK7玻璃并经过 K^+-Na^+ 二次离子交换法制备的波导,用数值求解分析了一次和二次离子交换所形成的折射率分布,并分析了影响折射率变化的原因。

关键词 导波光学;波导; K^+-Na^+ 离子交换;折射率分布

中图分类号 TN 253;O 435.1 **文献标识码** A

Model Analysis of the Index Change in Ion-exchanged Glass Waveguide

HUANG Teng-chao, SHEN Yi-bing, HOU Xi-yun, HOU Chang-lun, BAI Jian

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University,

Micro System Center for Research and Development, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

Abstract The waveguide manufactured by means of K^+-Na^+ ion-exchange on the substrate of BK7 glass is analysed and its model of the index spread in K^+-Na^+ ion-exchanged glass is analyzed by numerical calculations. A few factors that affect the index change are discussed in detail.

Key words guide-wave optics; waveguide; K^+-Na^+ ion-exchange; refractive index spread

1 引言

离子交换波导器件技术在近几年内发展很快,利用这种技术制造的集成光学器件的性能得到了很大的提高。

在离子交换波导中,单价阳离子氧化物如: Na_2O, K_2O, Li_2O 等一般称为网络修正物,在离子的二次交换过程中,玻璃的基础结构并没有变化,结果只是一种离子被另外一种极化率的离子所代替,从而达到改变玻璃折射率的目的^[1]。

这方面的实验数据虽然很丰富,但是,关于离子交换的实验模拟还远远跟不上技术的需要。其中,从理论上估计玻璃中的折射率分布随时间和空间的变化还远远不足。对于设计者来说,现在有一些经验模型可以采用,但这部分精确的数学模型所估计的折射率变化都在 $\Delta n = 0.1$ 的数量级,而集成光学、单模光纤自适应器件一般折射率变化非常小,只在 $\Delta n = 0.005$ 的数量级,因此,如何精确地估计出

Δn 的变化是非常重要的。

本文阐述的是在一块已知类型的玻璃上,估计出特定离子对交换后玻璃折射率的变化,并就影响折射率变化的几个因素进行了讨论。

2 制作 K^+-Na^+ 二次离子交换波导的方法和理论模型

折射率的变化决定于玻璃表面达到平衡时离子交换的程度,以及二次离子交换时,两种阳离子的半径、极化程度的差别。

2.1 波导的制作

选用BK7玻璃为衬底,在玻璃表面利用蒸发的方法,镀上一层厚度大约500 nm的ITO膜,甩上厚度1.5 μm 左右的Az4620胶,经过光刻,烘烤,将要扩散的图形暴露出来,利用湿法腐蚀,将图形上的ITO膜去除,得到需要的波导扩散窗口。在熔融的 KNO_3 溶液中进行第一次离子交换,形成表面波导

收稿日期:2001-09-25;收到修改稿日期:2001-12-10

基金项目:国家自然科学基金(编号:60077009)和国家教育部博士点基金资助项目。

作者简介:黄腾超,男,博士,主要从事利用MEMS技术开发光通讯器件方面的研究。

(交换温度 T_1 , 交换时间 t_1); 之后去除基片上所有的铝膜, 在熔融温度的溶液中进行第二次离子交换 (交换温度 T_2 , 交换时间 t_2), 进行 Na^+ 反扩散, 通过两次离子交换, 得到不同的离子浓度分布, 改变玻璃内部的折射率分布, 形成所需光波导。

2.2 二次离子交换后离子浓度的变化

在波导形成过程中, 交换离子受到由浓度梯度引起的化学势的作用和受到玻璃基片中由于交换离子运动速度的不同, 形成内建电场和外电场的作用, 从而可以推出交换离子浓度 C 的精确表达式为^[2]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{1 - \alpha \times C} \times \left[\nabla^2 C + \frac{\alpha \times (\nabla C)^2}{1 - \alpha \times C} - \frac{e \times \vec{E} \times \nabla C}{k \times T} \right] \quad (1)$$

其中 D 为离子扩散系数, α 为离子在玻璃基片上的迁移差率, \vec{E} 为外加电场, k 为玻尔兹曼恒量, T 为离子交换的温度。

由于在离子交换过程中, 玻璃基片浸入熔融盐溶液中, 可认为此期间溶液浓度为常量, 可以视为恒定扩散源。与波导窗口的尺寸相比, 玻璃基片可看成无穷大空间。令玻璃基片的表面归一化浓度为 1, 波导处于熔融的盐溶液中, 而基片中远离波导处浓度为零。

在扩散过程中, α 取 3.6725×10^{-2} , D (扩散系数) 随着离子浓度的变化产生指数性质的变化, 它们的关系式如下

$$D(N_A) = D_0 \exp(KN/N_0) \quad (2)$$

根据经验公式, 在 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 交换过程中, K 取 7.3, 扩散系数 N_0 取 0.1, 扩散系数与离子浓度的关系如图 1 所示。

可以看出, 在扩散后, 离子的浓度降低得非常迅速^[3], 如果离子浓度降低到表面的 20%, 那么扩散系数就只有原来的 1/340。

由于实验采用的是无外加电场的离子扩散法, 所以(1)式包含 \vec{E} 的项为零。

选取波导的纵向横向方向上的点阵, 可得离子交换的差分形式

$$\begin{aligned} \frac{C_{ij}^{k+1} - C_{ij}^k}{\Delta t} = & \frac{D}{h^2 (1 - \alpha C_{ij}^k)} \{ C_{i-1j}^k + C_{i+1j}^k + \\ & C_{i-1j}^k + C_{i+1j}^k - 4C_{ij}^k + \\ & \frac{\alpha}{1 - \alpha C_{ij}^k} [(C_{i+1j}^k - C_{ij}^k)^2 + \\ & (C_{i-1j}^k - C_{ij}^k)^2] \} \quad (3) \end{aligned}$$

i, j 为波导的纵横截面点阵; $i = 2, 3, 4, \dots, 36; j = 2, 3, 4, \dots, 36; k$ 为时间点阵。

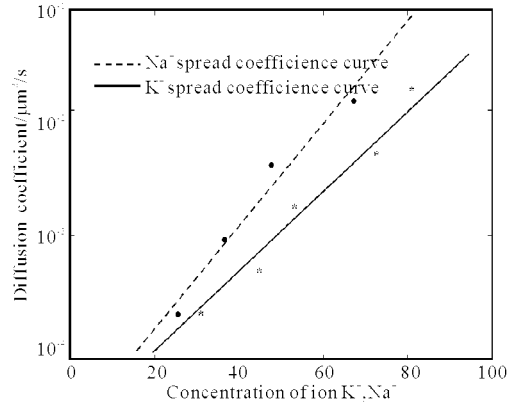


图 1 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 扩散系数与离子浓度的关系

Fig. 1 Relations between the spread coefficient of $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ and ion concentration

在交换过程中, 离子的边界条件和初始条件分别如下:

初始条件: 当 $k = 1$ 时

$$\begin{cases} C_{ij}^k = 1 & (i = 1, \dots, 12; j = 1) \quad (4) \\ C_{ij}^k = 0 & (i = 1, \dots, 12; j = 2, \dots, 36) \quad (5) \\ C_{ij}^k = 0 & (i = 13, \dots, 36; j = 2, \dots, 36) \quad (6) \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_{ij}^k = 1 & (i = 1, \dots, 12; j = 1) \quad (7) \\ C_{ij}^k = 0 & (i = 2, \dots, 35; j = 36) \quad (8) \\ C_{ij}^k = 0 & (i = 36; j = 2, \dots, 36) \quad (9) \end{cases}$$

边界条件: 当 $k = 2, \dots, 12$ 时

(4), (7) 式是玻璃表面归一化浓度为 1; (5), (8) 式为开始玻璃内部没有离子的扩散; (6), (9) 式为远离扩散的地方离子浓度为零。

通过对(3) ~ (9) 式编程计算, 计算出 C_{ij}^k 后拟合就可以求出玻璃的折射率变化分布。

2.3 离子浓度变化影响折射率的理论模型

对于一般的氧化物玻璃, 其折射率分布与 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 离子的浓度成正比例关系

$$\Delta n = S \times \Delta N; \quad S = 0.865$$

即当 $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ 离子浓度变化 2%, 折射率可以改变 0.017, 通常离子浓度的变化都不会超过 5%, 所以通过这种方法设计的波导折射率改变都在 0.04 以下。所以可以直接利用离子的浓度分布变化来表征玻璃折射率的变化。

下面分析离子浓度对扩散内在性质的影响。利用 HS 模型可以计算折射率的变化, 用以下公式表征^[2]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R}{V} \quad (10)$$

其中, $R = 1/(3\epsilon_0) N_\alpha$ 称为玻璃的摩尔折射率, α 为

分子极化率, N 为阿佛加得罗常数, V 为摩尔体积, ϵ_0 为真空电容率。

对(10)式取微分,可以得到如下公式

$$\Delta n_p = \left(\frac{\partial n}{\partial R}\right)_V \Delta R + \left(\frac{\partial n}{\partial V}\right)_R \Delta V \quad (11)$$

即
$$\Delta n_p = \frac{(n^2 + 2)^2}{6nV} \left(\Delta R - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \Delta V\right) \quad (12)$$

由此可以看出 Δn_p 与分子的极化率以及材料的体积变化有关,通过控制离子扩散时的时间及温度,改变玻璃内部离子的浓度比例,从而将材料内部的分子极化率和体积改变了,而总的折射率变化是各个成分折射率变化的线性叠加。所以玻璃折射率变化分布可以通过离子浓度的改变来表征,并且都是线性叠加,形成关系式中的正比例系数 S 。

3 分析结果与讨论

3.1 结果分析

3.1.1 离子浓度随时间、深度的变化

通过(3)~(9)式编程计算,得出的是关于扩

散深度、扩散时间的收敛函数,所以为了更好地将离子浓度变化表示出来,将离子的浓度进行归一化,就可以得出如图 2 所示的离子浓度分布图。其中 T_1 , T_2 分别表示在 KNO_3 和 $NaNO_3$ 中的交换时间,图中曲线 1~6 表示不同 T_1, T_2 条件下的折射率随扩散深度的变化情况。由于第一次离子扩散后,距离玻璃表面的离子浓度最大,随着扩散深度的不断增大,扩散离子的浓度就不断减小,而且,扩散系数随离子浓度呈指数变化,所以离子有一段很陡峭的下降轮廓。二次离子扩散后,离子浓度有了重新分布,靠近表面的地方由于 Na^+ 的反扩散, Na^+ 的扩散系数较大,所以能在较短时间内使原有表面的 K^+ 浓度有较大减小。由图 2 可见,第一次离子交换时,交换时间越长,离子浓度变化越大,扩散的深度也更深。但是如果二次离子交换的时间太长,则离子的浓度差异就较小,很难达到满意的折射率变化。并且由离子的浓度曲线可以看出,有一段陡峭的轮廓,这一轮廓表明 K^+ 离子的扩散系数取决于扩散离子的浓度,并且呈变化很大的指数关系。

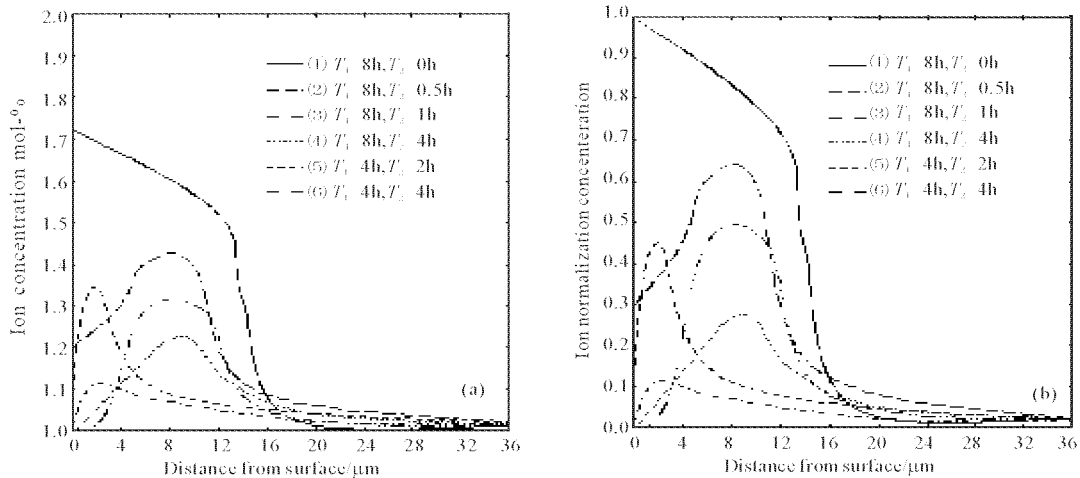


图 2 交换不同时间离子浓度随时间、深度的变化

(a) K^+-Na^+ 交换后 K^+ 离子浓度分布; (b) K^+ 离子归一化浓度分布

Fig. 2 Ion concentration variation with the exchange time and depth

(a) K^+ ion concentration spread after the exchange of K^+-Na^+ ; (b) K^+ normalization refractive index spread

3.1.2 折射率随时间、深度的变化

根据前面的离子浓度变化情况,由浓度差异引起的折射率变化可以用图 3,图 4 表示。

由此可见,利用 K^+-Na^+ 交换,可以使折射率的改变达到 0.04 左右,并且可以较为精确地控制折射率的改变,第一次 K^+-Na^+ 的离子交换时间在 8 h 左右,离子交换比较充分,而且得到的折射率分布比较理想。折射率的分布与二次离子扩散的时间也有

很大关系,二次 K^+-Na^+ 离子扩散的时间过长,离子浓度引起的折射率变化就不够大,时间过短则离子浓度的变化深度得不到保证,所以将扩散控制在如曲线 1 的状态是比较好的。

3.2 影响折射率变化的几个因素

由式(11)可以知道,离子交换折射率变化主要和 ΔR 及 ΔV 有关,离子浓度改变了,离子的极化程度也发生了很大变化,显然 K^+ 比 Na^+ 离子的半径

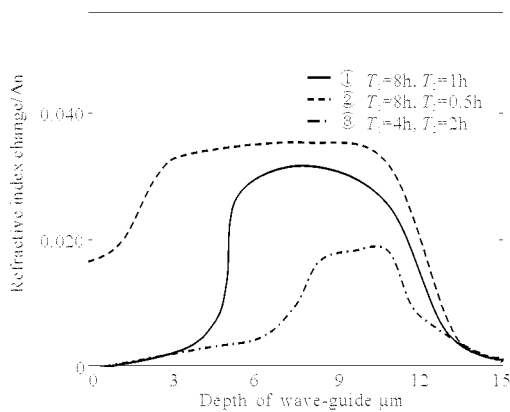


图3 波导折射率随不同扩散时间、深度的变化
Fig. 3 Refractive index change of waveguide with the diffusion time and depth

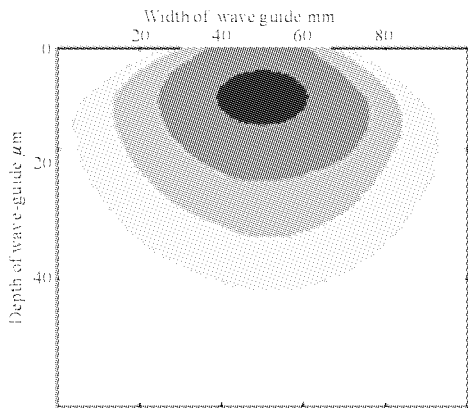


图4 波导折射率分布
Fig. 4 Refractive index spread of waveguide

要大,极化率比 Na^+ 要高。如果要增加折射率的差值,则选用离子极化率相差较大的离子对进行交换,会有更好的效果。

影响折射率改变的另外一个因素是体积改变,由于离子交换时玻璃的网格结构不是平衡结构,估

计体积改变是非常困难的,要计算出离子交换后的体积变化,就必须详细知道玻璃中各种氧化物的比例^[3],分别计算出交换后体积的变化,然后求和。但是离子交换的玻璃膨胀的体积从没达到过预计的程度。这两种体积的差别的原因就是内部应力。

二次离子交换时,材料温度要比应力松弛时的温度低,所以离子交换时自由扩散一般只发生在基底法线方向的表面^[4],因为基底较厚,没有表面弯曲,在横向上就不能自由膨胀。这就导致在基底和离子交换层有应力产生。实验证明,因为体积增加,导致利用 H-S 模型计算出来的 K^+-Na^+ 交换后的折射率变化 Δn_p 比实际测量到的要小得多,所以我们采用以下方法进行近似

$$\Delta V_r = \left(\frac{2}{3}\right) \times \Delta V$$

其中, ΔV_r 表示实际计算中所用的数据, ΔV 表示用 H-S 模型算出来的结果。

如果离子扩散发生在较薄的基底表面,在改变介质折射率分布的同时,也会引起局部膨胀。在平面波导中,可以采用磨平技术将膨胀部分磨掉,但如果通过点扩散技术,利用这些膨胀部分,则可以制得高数值孔径的膨胀平面微透镜。

参 考 文 献

- 1 S. D. Fantone. Refractive index and spectral models for gradient-index materials [J]. *Appl. Opt.*, 1983, **22**(3): 432~440
- 2 Amalia N. Miliou, Ramakant Srivastava, Ramu V. Ramaswamy. Modeling of the index change in K^+-Na^+ ion exchanged glass [J]. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(6): 674~681
- 3 H. M. Garfinkel. Ion-exchange equilibria between glass and molten salts [J]. *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**: 4175~4181
- 4 T. Tamior. *Integrated Optics* [M]. Beijing: Chinese Science Publishing House, 1981