

文章编号: 0258-7025(2005)01-0123-04

利用缓冲质子源制作 LiNbO_3 光波导: 光学特性及稳定性研究

曹霞¹, 金晓峰², 王治国³, 成丽华¹

(浙江大学¹ 光学仪器国家重点实验室,² 信息与电子工程学系, 浙江 杭州 310027)
³ 同济大学物理系, 上海 200092)

摘要 利用缓冲质子源(苯甲酸中掺入一定量的苯甲酸锂)在 Z 切 LiNbO_3 基底上制作了质子交换平面光波导,得到了不同掺杂摩尔分数(0.5%, 1.0% 和 1.5%)的缓冲质子源质子交换波导的有效扩散系数及折射率分布。随着质子源中苯甲酸锂的摩尔含量逐渐增加,质子交换的有效扩散系数呈指数衰减,同时波导表面折射率增量线性递减。研究了有效折射率的稳定性特征,并与用纯苯甲酸制作的光波导进行了比较,发现利用缓冲质子源制作的 LiNbO_3 光波导的稳定性明显优于纯苯甲酸制作的光波导。

关键词 材料; 质子交换光波导; 有效折射率; 稳定性; 铌酸锂; 苯甲酸锂

中图分类号 TN 252 **文献标识码** A

Optical Characterization and Stability Study of LiNbO_3 Optical Waveguides Fabricated by Buffered Acid

CAO Xia¹, JIN Xiao-feng², WANG Zhi-guo³, CHENG Li-hua¹

¹State Key Laboratory for Modern Optical Instrumentation, ²Department of Information Science and Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China
³Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract Proton exchange waveguides were fabricated by buffered acid (benzoic acid doped with a certain amount of lithium benzoate) in Z-cut LiNbO_3 . The effective diffusion coefficients and the index profile were calculated for the waveguides fabricated in buffered benzoic acid with different molar fractions of lithium benzoate with aspect to benzoic acid (0.5%, 1.0% and 1.5%). The effective diffusion coefficient decreases exponentially as the molar fraction of lithium benzoate increases. The surface index increment decreases linearly with the increase of the Li^+ mole percent in the proton source. The stabilities of these fabricated waveguides are studied. The results are compared with those from the waveguides fabricated by pure benzoic acid. The stabilities of LiNbO_3 proton exchange waveguides can be improved by the exchange with buffered benzoic acid.

Key words materials; proton exchange waveguides; effective refractive indices; stabilities; lithium niobate; lithium benzoate

1 引言

光纤通信的广泛应用极大地推动了光波导集成光学与技术的发展。铌酸锂(LiNbO_3)晶体由于具

有较大的电光系数和优良的非线性光学特性,成为光集成器件的首选材料之一,被应用于光调制器和倍频器等波导器件^[1, 2]。目前在 LiNbO_3 晶体上制备光波导主要采用钛扩散法和质子交换法两种。质

收稿日期:2003-09-22; 收到修改稿日期:2003-12-01

基金项目:国家自然科学基金(60377022,60408001)和国家博士后基金资助项目。

作者简介:曹霞(1971—),女,浙江大学光电系博士后,主要从事光波导及纳米微光子学研究。E-mail:cxia@coer.zju.edu.cn

子交换法相对成本低且简单快捷^[3,4]。LiNbO₃ 质子交换波导具有较大的非寻常光折射率增量 (Δn_e 约为 0.12) 和较强的抗光损伤能力等优点^[5,6]。同时也存在着一些缺点,如电光系数下降和折射率分布不稳定等^[6]。实验发现,若采用合适的缓冲质子源(如在苯甲酸中加入适量的苯甲酸锂)或对交换后的波导进行退火处理,可以改善其光学特性^[7]。在空气中高温下退火容易引起材料的脱氧反应,会对波导层的微观结构产生一定的负面影响^[8],而且退火规律较难把握。因此,研究缓冲质子源的波导制作规律及其光学特性对制作高质量的波导及器件具有重要的意义。

本文研究了利用缓冲质子源制作 LiNbO₃ 质子交换光波导的规律,得到了不同质子源浓度时质子交换的有效扩散系数,对不同浓度质子源制作的质子交换波导折射率分布和表面折射率增量等参数进行了表征。实验研究了质子交换波导的稳定性特征,并与用纯苯甲酸制作的质子交换波导的结果进行了比较。

2 质子交换光波导制作

采用缓冲质子源即苯甲酸(B. A.)中掺杂一定量的苯甲酸锂(B. L.),可以减慢交换速度,延长交换时间,提高波导制作的一致性。质子源中 Li⁺ 摩尔分数含量定义为

$$x(\text{Li}^+) = \frac{\text{mol}(\text{B. L.})}{\text{mol}(\text{B. A.}) + \text{mol}(\text{B. L.})} \quad (1)$$

质子交换光波导制作工艺过程如下:将清洗并烘干好的基片放入清洁干燥的石英容器,加入称量好的质子源粉末,然后将容器密封,放入高温交换炉加热,直至熔融;当炉内的温度达到设定温度并保持稳定时,开始计时。按照设定时间交换完成后,将容器倒置使基片和反应酸液脱离并逐渐冷却。取出晶片并用无水乙醇清洗晶片及容器,再用去离子水冲洗并风干基片。采用的交换温度为 240℃,高温交换炉在加热过程初期的升温速率为 5℃/min,在接近交换温度时,实际升温速率下降直至稳定。

选用 Z 切 LiNbO₃ 单晶为基底(尺寸为 20 mm × 10 mm × 1.5 mm),选取四个交换浓度的摩尔分数(0%, 0.5%, 1.0% 和 1.5%),各交换不同的时间,制作缓冲质子源质子交换波导。质子交换只引起非寻常光折射率 n_e 的增加,因此 Z 切 LiNbO₃ 质子交换光波导只传导 TM 模。利用棱镜耦合法测

量所制作的质子交换波导各导模的有效折射率 ($\lambda = 0.650 \mu\text{m}$),根据 IWKB 法对波导折射率分布、表面折射率增量、波导深度等波导参数进行表征。

3 结果与分析

3.1 折射率分布

图 1 是在相同交换温度(240℃)、不同质子源浓度的摩尔分数(分别为 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%)下制作的 Z 切 LiNbO₃ 波导折射率分布图。由图可见,质子源浓度的摩尔分数 $\leq 1.5\%$ 时,折射率仍保持为阶跃型分布。由于 IWKB 法在计算低模数波导的表面折射率方面存在一定的局限性^[9],我们从阶跃型折射率分布的色散方程出发,优化波导表面折射率,使有效折射率的测量值和理论值达到最佳吻合。结果波导表面折射率增量随质子源中苯甲酸锂含量的增加而降低,两者呈线性递减关系,如图 2 所示。可以看到,质子源中 Li⁺ 摩尔分数含量从 0% 增加到 1.5%,表面折射率从最高值 (Δn_e 约为 0.12) 降低到了 0.103。

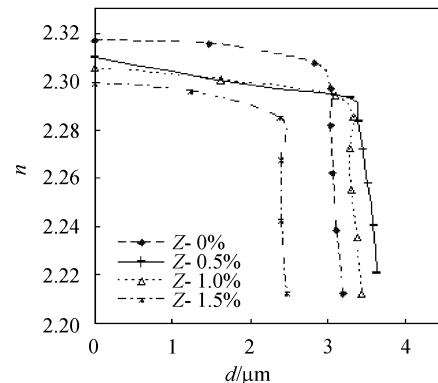


图 1 不同 Li⁺ 摩尔分数浓度的质子源制作的波导折射率分布

Fig. 1 Index profiles of the waveguides fabricated with different Li⁺ mole percent in the proton source ($T_e = 240^\circ\text{C}$)

3.2 质子交换扩散规律

不同浓度质子源制作的波导深度 d_e 与交换时间 $t_e^{1/2}$ 的关系如图 3 所示。采用缓冲质子源制作的波导的深度 d_e 与 $t_e^{1/2}$ 之间仍为线性关系

$$d_e = 2 \sqrt{t_e \times D(T_e)}, \quad (2)$$

$D(T_e)$ 为质子交换在温度 T_e 时的有效扩散系数(本实验 $T_e = 240^\circ\text{C}$)。由图 3 的各直线斜率得到有效扩散系数 D 的值如表 1 所示,图 4 为质子交换有效

扩散系数与质子源中 Li⁺ 浓度摩尔分数的关系,发现质子交换的有效扩散系数与质子源中 Li⁺ 摩尔分数浓度存在指数衰减关系。

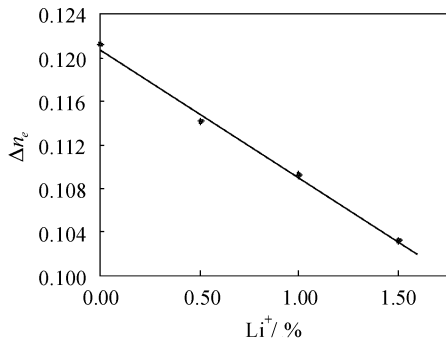


图 2 缓冲质子源质子交换波导表面折射率增量 Δn_e 与质子源中 Li⁺ 浓度摩尔分数的关系

Fig.2 Surface index increment Δn_e of the proton exchanged waveguides as a function of Li⁺ mole percent in the proton source ($T_e = 240^\circ\text{C}$)

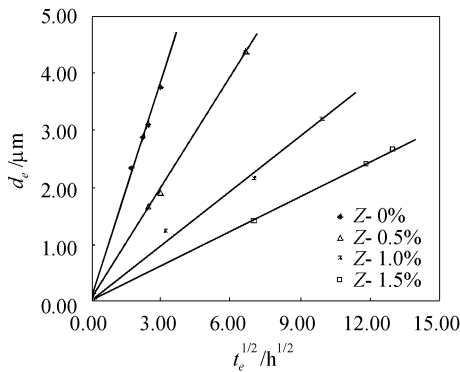


图 3 不同质子源摩尔分数下制作的波导深度 d_e 与质子交换时间平方根 $t_e^{1/2}$ 的关系

Fig.3 Plots of guiding depth d_e versus (exchange time $t_e^{1/2}$) for proton exchange waveguides fabricated with different Li⁺ mole percent in the proton source ($T_e = 240^\circ\text{C}$)

表 1 交换温度为 240℃ 时各交换摩尔分数下的质子交换扩散系数

Table 1 Effective diffusion coefficients for proton exchange at different Li⁺ mole percents in the proton source ($T_e = 240^\circ\text{C}$)

Li ⁺ mole percent /%	0	0.5	1.0	1.5
$D / (\mu\text{m}^2/\text{h})$	1.275	0.654	0.322	0.205

3.3 波导稳定性

采用定期测量波导有效折射率的方法研究 LiNbO₃ 质子交换光波导的不稳定性。从波导制成之日开始,在第一周的每一天和之后的每一周或数

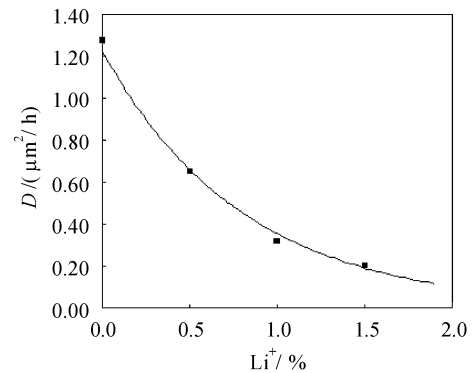


图 4 质子交换有效扩散系数与质子源中 Li⁺ 浓度摩尔分数的关系

Fig.4 Effective diffusion coefficient D versus Li⁺ mole percent in the proton source for proton exchange waveguides ($T_e = 240^\circ\text{C}$)

周用棱镜耦合仪测量光波导的有效折射率,并通过 IWKB 法模拟折射率分布和计算波导深度,分析经不同存放时间后的光波导参数变化规律。通过多次连续测量同一光波导样品,得到有效折射率的测量误差在小数点后第四位,即 0.0001 的量级上。

图 5(a)和(b)分别是质子源中 Li⁺ 摩尔分数含量为 0% (纯苯甲酸) 和 0.5% 时制作的两波导样品的有效折射率随放置时间的变化情况。纯苯甲酸中制作的波导有效折射率变化主要在 0.002~0.005 范围内(图 5(a)),远超过测量误差值,表明纯苯甲酸质子交换波导确实存在着不稳定性。其导模的有效折射率是以一个函数的叠加而顺序变化,其中一个数为随时间缓慢衰减的函数,另一个为周期不定的振荡函数。这种变化在光波导制作完成后的第一周内最为明显。造成这种不稳定的原因,与质子交换层中较高的 H⁺ 浓度和质子交换所形成的 Li_{1-x}H_xNbO₃ 多相成分有关^[10,11],由此导致的 H⁺ 的迁移和复杂相变将使波导呈现出折射率及光学特性的不稳定。从图 5 可以看到,这种不稳定性对高阶模的影响比低阶模更明显,这与文献^[12]的报道是一致的。其原因是高阶模处于波导层和衬底层的交界处附近,对折射率分布的不稳定表现得更为敏感。

为减小和消除这种不稳定因素,需降低质子交换层中的质子浓度。在纯苯甲酸中加入一定浓度的苯甲酸锂进行质子交换,可以抑制交换进 LiNbO₃ 的 H⁺ 数量。图 5(b)为质子源中 Li⁺ 含量摩尔分数为 0.5% 时所制作的光波导在制成后一周内的有效折射率变化。变化范围主要在 0.001~0.003 范围

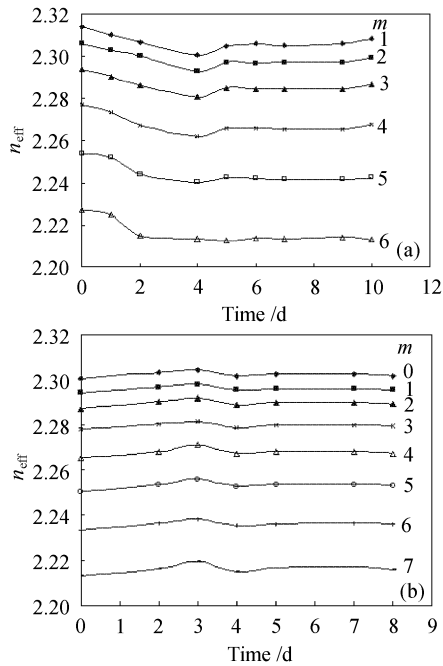


图5 质子交换光波导有效折射率随放置时间的变化
质子源中 Li^+ 浓度摩尔分数为:(a) 0%;(b) 0.5%

Fig.5 Variation of the effective indices as a function of time for waveguides fabricated with Li^+ mole percent of (a) 0%; (b) 0.5%

内,其波导不稳定性较纯苯甲酸交换时有明显改善。继续增加质子源中 Li^+ 摩尔分数,将会更好地稳定质子交换波导的有效折射率及折射率分布等特性,同时交换速率呈指数衰减,波导表面折射率增量 Δn_e 的降低和折射率分布有可能出现渐变特征^[13]。

4 结 论

在不同 Li^+ 浓度摩尔分数(0.5%, 1.0% 和 1.5%)质子源条件下制作了 LiNbO_3 质子交换光波导,得到了质子交换波导的扩散速率,其有效扩散系数随质子源 Li^+ 浓度摩尔分数的增加而指数衰减,波导折射率分布仍保持阶跃型特征,表面折射率增量随质子源中 Li^+ 浓度摩尔分数线性递减,通过实验研究缓冲质子源质子交换波导的稳定性,发现掺杂苯甲酸锂的缓冲质子源可改善铌酸锂质子交换光波导的不稳定性。

参 考 文 献

- 1 Ed. L. Wooten, K. M. Kissa, A. Y. Yan *et al.*. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2000, **6** (1):69~81
- 2 Xiaofan Cao, R. Srivastava, R. V. Ramaswamy. Efficient quasi-phase-matched blue second-harmonic generation in LiNbO_3 channel waveguides by a second-order grating [J]. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(8):592~594
- 3 J. L. Jackel, C. E. Rice, J. J. Veselka. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO_3 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **41**(7):607~608
- 4 Fu Yunliang, Yuan Yifang, Jin Guoliang *et al.*. Z-cut LiNbO_3 optical waveguides formed in a new proton source [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(9):1041~1044
符运良,袁一方,金国良等.新的质子源质子交换制作的Z切 LiNbO_3 光波导特性[J].中国激光,2004,**31**(9):1041~1044
- 5 Cao Xia, Xia Yuxing, Yang Yi *et al.*. Characterization of annealed proton exchanged optical waveguides in Z-cut LiNbO_3 [J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(11):1499~1503
曹霞,夏宇兴,杨艺等.Z切 LiNbO_3 晶体中退火质子交换光波导特性的研究[J].光学学报,2000,**20**(11):1499~1503
- 6 Zhao Wei, Wang Kuiru, Yu Guoxian. Optical damage of lithium niobate channel waveguide [J]. *Chinese J. Lasers*, 1994, **A21**(12):940~944
赵薇,王葵如,余国贤. LiNbO_3 条波导的光损伤[J].中国激光,1994,**A21**(12):940~944
- 7 A. Loni, G. Hay, R. M. De La Rue *et al.*. Proton-exchanged LiNbO_3 waveguides; the effects of post-exchange annealing and buffered melts as determined by infrared spectroscopy, optical waveguide measurements, and hydrogen isotopic exchange reactions [J]. *J. Lightwave Technol.*, 1989, **7**(6):911~919
- 8 W. E. Lee, N. A. Sanford, A. H. Heuer. Direct observation of structural phase changes in proton-exchanged LiNbO_3 waveguides using transmission electron microscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**(8):2629~2633
- 9 A. Loni, R. W. Keys, R. M. De La Rue *et al.*. Optical characterisation of Z-cut proton-exchanged LiNbO_3 waveguides fabricated using orthophosphoric and pyrophosphoric acid [J]. *IEE Proc.*, 1989, **136**(6):297~300
- 10 Y. N. Korkishko, V. A. Fedorov, V. V. Nosikov *et al.*. The phase diagram of $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ optical waveguides [C]. *SPIE*, 1997, **2997**:188~200
- 11 T. Mukaide, T. Yagi, N. Miyajima *et al.*. High pressure and high temperature phase transformations in LiNbO_3 [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(7):3852~3858
- 12 A. Yi.-Yan. Index instabilities in proton-exchanged LiNbO_3 waveguides [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **42**(8):633~635
- 13 K. E. Hadi, V. Rastogi, M. R. Shenoy *et al.*. Spectral measurement of the film-substrate index difference in proton-exchanged LiNbO_3 waveguides [J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37** (27):6463~6467