

# 质子交换光波导生长动力学研究\*

牟晓东 岳学锋 何明\*\* 陈军 邵宗书

(山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

**摘 要** 分析了质子交换光波导的生长动力学并给出了波导层厚度与生长时间的计算公式.

**关键词** 质子交换光波导, 对流扩散.

## 1 引 言

质子交换铌酸锂、钽酸锂光波导在其特性<sup>[1~4]</sup>与应用<sup>[5]</sup>方面都得到了广泛而深入的研究, 但对其生长机理的研究却进行得很少. 目前普遍采用:

$$d = 2 \sqrt{Dt}, \quad (1)$$

这一经验公式来计算质子交换光波导的生长厚度<sup>[1]</sup>, 作者在实验中发现(1)式不能很精确的反映波导层的生长厚度. 其实, 质子交换过程是  $\text{Li}^+$  离子和  $\text{H}^+$  离子的对流过程, 它远比一般的扩散过程复杂的多, 因此用(1)式来描述波导层厚度与时间的关系缺乏一定的理论基础. 本文对质子交换光波导的生长动力学进行了研究, 并给出了波导层厚度的公式.

## 2 质子交换波导的生长动力学

质子交换光波导的折射率分布呈近阶跃型, 这与扩散波导的折射率分布存在着很大的差异. 这种差异是由于杂质离子在这两种波导中的浓度分布不同而产生的. 在扩散波导中, 杂质离子的浓度分布是高斯分布<sup>[6]</sup>; 在质子交换光波导中,  $\text{H}^+$  的浓度分布呈近阶跃型<sup>[3,4]</sup>. 造成这种折射率和浓度差异的根本原因是由于这两种波导的生长机制的不同. 质子交换波导的生长过程中除了有扩散过程外, 它还有化学反应过程, 其化学反应式为<sup>[7]</sup>:



这是一个复分解反应, 由此反应式可以看在  $\text{H}^+$  离子向晶体中扩散的同时还将伴随  $\text{Li}^+$  离子向晶体外的扩散, 因此这是一对对流过程, 如图 1 所示. 波导层的生长可以看作是通过下列几个连续步骤完成的:

1)  $\text{H}^+$  由液相内部输运到液体-波导层界面.

$$J_1 = -D_{\text{H}^+}(\partial N_{\text{H}^+}/\partial x). \quad (3)$$

\* 本课题得到国家 863 计划基金的资助. \*\* 山东大学光学系, 济南 250100

收稿日期: 1993 年 9 月 20 日; 收到修改稿日期: 1993 年 11 月 25 日

2)  $H^+$  扩散穿过已经生成的波导层抵达波导层-衬底界面.

$$J_2 = -D_{Hw}(\partial N_{Hw}/\partial x). \tag{4}$$

3) 在波导层-衬底界面处  $H^+$ 、 $Li^+$  发生置换反应.

$$J_3 = K_s N_i \tag{5}$$

4) 反应产生的  $Li^+$  扩散出波导层, 并继续向液相中扩散.

$$J_4 = -D_{Li}(\partial N_{Li}/\partial x). \tag{6}$$

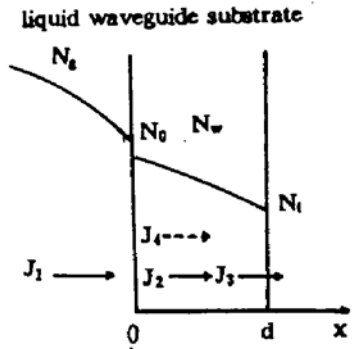


Fig. 1 Proton-exchanged process model

其中  $D_{Hq}$  为  $H^+$  离子在液相中的扩散系数,  $D_{Hw}$  和  $D_{Li}$  分别为  $H^+$  和  $Li^+$  离子在波导层中的有效扩散系数,  $k_s$  为表面置换反应速率常数,  $N_{Hq}$ ,  $N_{Hw}$  表示  $H^+$  在液相和波导中的浓度分布函数,  $N_{Li}$  表示  $Li^+$  在波导中浓度分布函数,  $N_i$  是波导层与衬底界面处的  $H^+$  离子浓度. 在有对流的情况下,  $H^+$  离子的有效传输系数可表示为<sup>[8]</sup>:

$$D_{Hw} = D'_{Hw}N_{Li}(x) + D'_{Li}N_{Hw}(x), \tag{7}$$

$D'_{Hw}$  和  $D'_{Li}$  分别表示两种离子在无对流情况下的自扩散系数, 此时  $D_{Hw}$  将是浓度的函数. 波导中  $H^+$  离子浓度的时间变化率仍由菲克第二定律决定

$$\partial N_{Hw}(x,t)/\partial t = \partial [D_{Hw} \partial N_{Hw}(x,t)/\partial x] / \partial x \tag{8}$$

由于此时  $D_{Hw}$  是浓度的函数, 方程(8)不可能象其它离子扩散方程那样进一步简化, 因而一般不可能得到它的精确的解析解, 但在对流扩散过程中所形成的浓度分布界面与质子交换波导中  $H^+$  离子的浓度分布是十分相似的, 这说明前面对质子交换过程的描述是正确的.

虽然(8)式不可能得到  $H^+$  离子的浓度分布, 但在一定的近似下, 可以利用(4)式方便地求出波导层厚与生长时间的关系. 分析前面的四个输运过程可以看出, 对于第一步由于在液相中传输, 因此其传输系数要远大于离子在晶体中的传输系数, 可忽略它们对置换反应速率的影响. 根据电荷守恒原则有  $N_{Li}(x) + N_{Hw}(x) = 1$ , 同时由(7)式可以看出在波导层中两种离子的有效传输系数是相等的, 因此(4)式和(6)式是等价的, 可舍去一个. 这样决定反应快慢的只有二、三两步. 对质子交换波导  $H^+$  离子的浓度分布是阶跃型的<sup>[3,4]</sup>, 在波导层在其浓度分布可近似看线性分布, 此时(4)式可以改写成:

$$J_2 = (N_0 - N_i)/d, \tag{9}$$

$N_0$  为波导表面处  $H^+$  离子浓度. 在稳定状态下有  $J_2 = J_3$ , 经运算后可得:

$$N_i = D_{Hw}N_0 / (D_{Hw} + k_s d). \tag{10}$$

将(10)式代入(9)式后得

$$J = N_0 k_s / [1 + (k_s / D_{Hw})d] \tag{11}$$

设  $N_i$  为形成单位体积波导层所需的  $H^+$  的离子数, 波导层的生长速率为

$$dd/dt = J/N_i = N_0 k_s \{ N_i [1 + (k_s / D_{Hw})d] \} \tag{12}$$

根据前面浓度分布的线性假设, 这里  $N_i$  和  $D_{Hw}$  都将是与时间无关的函数, 求解(12)式可得

$$d^2 + Ad = B(t + t^*). \tag{13}$$

其中  $A = 2D_{Hw}/k_s$ ;  $B = 2D_{Hw}(N_0/N_i)$ , 称抛物线系数;  $t^*$  为积分常数. 一般情况下(13)式的解为

$$d = \frac{A}{2} \left[ \sqrt{1 + \frac{(t + t^*)}{A^2/(4B)}} - 1 \right]. \tag{14}$$

考虑到在低温下, 离子扩散系数比较小, 波导层生长的快慢主要是由离子扩散的快慢来决定, 此时(13)式的解可进一步简化为:

$$d = \sqrt{B(t + t^*)} \quad (15)$$

对质子交换波导, 可以看出  $H^+$  离子浓度在波导层的变化不大<sup>[3,4]</sup>, 系数  $B$  可近似看成一常数, 因此波导的厚度将近似与时间的平方根成正比.

### 3 讨 论

前面已分析了质子交换的整个过程, 指出质子交换过程是一对流过程, 在通常情况下无法给出其浓度分布的解析式, 但在一定的近似下, 可以求得波导层厚度的计算公式(15). 虽然其形式与(1)式基本相同, 但所代表的物理意义存在很大的差别. 首先, (15)式中的系数  $B$  是由  $H^+$  和  $Li^+$  离子自扩散系数的加权平均值决定的, 不单纯是  $H^+$  离子的自扩散系数; 其次, 系数  $B$  是浓度的函数, 只有在一定的近似下才能将其看作常数; 另外, 在(15)式中还引入了时间常数  $t^*$ , 这是因为在一般情况下,  $H^+$  离子的扩散系数要比  $Li$  离子大, 在反应刚开始时, 两种离子的扩散并不平衡,  $H^+$  离子有一个比较快的扩散过程并逐渐在波导层中建立起空间电荷场, 这一电场将减弱  $H^+$  离子向液相中的扩散和加速  $Li^+$  向衬底中输运, 最后两者达到平衡. 为了推导的方便, 可以将反应开始时  $H^+$  离子的快速扩散过程等价成在反应开始前衬底中已经形成了一定的初始波导层厚度, 在(15)式中可以通过时间常数  $t^*$  来表示, 从下面的实验分析可以看出这是十分必要的.

用苯甲酸在 235 和 240°C 的温度下生长了 z-切 PE-MgO : LiNbO<sub>3</sub> 光波导, 测量了波导层的厚度, 其值列于表 1 中.

Table 1 Growth time and depth of PE-MgO : LiNbO<sub>3</sub> waveguides

T/°C	235				240			
time (h)	0.633	0.850	2.000	6.000	0.417	0.500	0.733	4.000
depth (μm)	0.670	0.741	0.974	1.651	0.521	0.656	0.730	1.620

Table 2 The value of  $B$  and  $t^*$

T (°C)	$B$ (μm <sup>2</sup> /h)	$t^*$ (h)
235	0.435	0.08
240	0.645	0.08

根据表 1 可绘出波导层厚度与生长时间平方根的关系曲线, 如图 2 所示. 从图中可以看出波导层厚度与生长时间平方根的正比关系, 同时也可清楚地看到生长曲线不通过坐标原点, 而是相交在时间坐标轴负半轴的一点, 类似情况在其它文献中也出现过<sup>[4]</sup>. 因此(15)式中时间常数  $t^*$  的存在可使上述现象得到合理的解释, 同时也可大大提高波导层厚度的计算精度. 表 2 中列出了两种温度下的系数  $B$  和时间常数  $t^*$ .

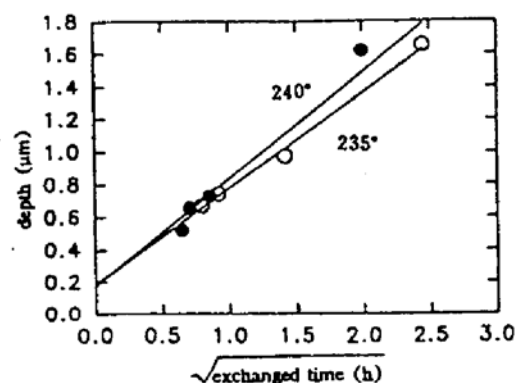


Fig. 2 The relation between waveguide depth and exchanged time

最后讨论温度对生长速度的影响. 由(7)式可知, 抛物线系数  $B$  是由两种离子的浓度分布

的自扩散系数决定的, 考虑到离子的浓度随温度的变化比较小, 因此系数  $B$  随温度的变化情况将主要由两种离子自扩散系数随温度的变化情况来决定, 即  $B$  将正比于  $\exp(-E/kT)$ , 这一结论同实际情况<sup>[4]</sup>是符合的.

### 参 考 文 献

- [1] M. Digonnet, M. Fejer, R. Byer, Characterization of proton-exchanged waveguides in MgO:LiNbO<sub>3</sub>. *Opt. Lett.*, 1985, 10(5): 235~237
- [2] Toshiya Yuhara, Kunio Tada, Yushan LI, Anomalous refractive index change and recovery of electro-optic coefficient  $r_{33}$  in proton-exchanged LiTaO<sub>3</sub> optical waveguides after annealing. *J. Appl. Phys.*, 1992, 71(8): 3966~3974
- [3] C. Canali, A. Camera *et al.*, Structural characterization of proton exchanged LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1986, 59(8): 2643~2649
- [4] Paul J. Matthews, Alan R. Mickelson, Steven W. Novak, Properties of proton exchange waveguides in lithium tantalate. *J. Appl. Phys.*, 1992, 72(7): 2562~2563
- [5] Kazuhisa Yamamoto, Hiroaki Yamamoto, Tetsuo Tanuchi, Simultaneous sum-frequency and second-harmonic generation from a proton-exchanged MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58(12): 1277~1299
- [6] Makoto Minakata, Shoichi Satito *et al.*, Precise determination of refractive-index changes in Ti-diffused LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1978, 49(9): 4677~4682
- [7] Marta McWright Howerton, Walliam K. Burns, Perry R. Skeath *et al.*, Dependence of refractive index on hydrogen concentration in proton exchanged LiNbO<sub>3</sub>. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1991, QE-27(3): 593~600
- [8] J. M. 波特, K. N. 杜, J. W. 迈耶等著, 张永康译, 薄膜的相互扩散和反应, 北京, 国防工业出版社, 1983

## Growth Dynamics of Proton-Exchanged Waveguides

Mu Xiaodong    Yue Xuefeng    He Ming    Chen Jun    Shao Zongshu

(*Institute of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250100*)

(Received 20 September 1993; revised 25 November 1993)

**Abstract** In this paper, we studied the growth dynamics of proton-exchanged waveguides, and deduced the formula for calculating the depth of the waveguides.

**Key words** proton-exchanged waveguide, convection diffusion.