

ZnO:LiNbO₃ 质子交换光波导层内应变的测定

张道昌 侯卫星

(新加坡国立大学, 电气工程系, 新加坡 119260)

摘 要 报道了利用 X 射线双晶衍射法精确测定 ZnO:LiNbO₃ 质子交换光波导的晶格常数变化。结果表明, 波导层内含有均匀分布的三维应变场, 晶格常数的变化随着波导取向的不同而呈现各向异性特点。

关键词 质子交换, 双晶衍射, 应变。

1 引 言

掺镁铌酸锂(Mg:LiNbO₃)晶体因其优异的高抗光损伤特性, 而被视为理想的集成光学波导材料。但是 MgO:LiNbO₃ 晶体在强光辐照下易产生“黑化”效应^[1], 从而导致晶体的透过率下降。1990年 Volk^[2], 等人成功地生长出高掺 ZnO:LiNbO₃ 晶体, 并且发现 Zn²⁺ 离子掺入晶格后, 不但改善了“黑化”的缺点, 而且在抗光损伤能力方面表现出类似于 MgO:LiNbO₃ 晶体的特点。因此, ZnO:LiNbO₃ 有望成为新的铁电波导材料。

作者曾报道了利用质子交换技术制备 6 mol% ZnO:LiNbO₃ 平面光波导^[3]。由于质子交换反应所形成的波导层的晶格常数与衬底略有差异, 导致波导层内部存在相当程度的应变和机械应力^[4]。另一方面, LiNbO₃ 晶体本身是个良好的压电材料, 因此这种应力将直接通过压电效应影响到波导的传输性能。所以测定和分析质子交换 ZnO:LiNbO₃ 光波导的应变及其特性是十分重要的。

2 实验方法

2.1 样品制备

*x*切割、*y*切割和 z 切割 6 mol% ZnO:LiNbO₃ 晶体经过光学级抛光后作为衬底材料。实验采用浓度为 99% 的己二酸(adipic acid)作为质子源, 适量的酸放在玻璃烧杯中, 加热到 220℃ 后保持恒温, 然后浸入样品。经过半小时的交换后, 取出样品, 并用酒精反复超声清洗。

2.2 X 射线双晶衍射测量

X 射线双晶衍射仪包括一个近完整的标准晶体和样品晶体。在实验中, Si 单晶作为标准晶体, 对于铜靶 K_{α1} 辐射($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$), 它的(400)晶面对称衍射布拉格角度为 34.5°。由

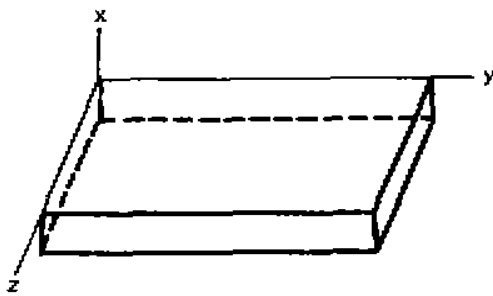


Fig. 1 Schematic structure of x-cut waveguide

于波导层通常是极薄的, 因此主要考虑的是三个沿着主轴的应变分量。以 x 切割波导为例, 如图 1 所示, 沿 x 方向的应变 S_x , 可以通过平行晶面对称衍射获得:

$$S_x = \left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{x_i} = -\cot \theta_{220} \times \Delta \theta_{220} \quad (1)$$

式中 θ_{220} 为 (220) 晶面的对称布拉格角度, $\Delta \theta_{220}$ 为衬底和波导的布拉格衍射角差, a 为 $\text{ZnO}:\text{LiNbO}_3$ 质子交换层的 x 方向的晶格常数。

位于样品表面的二个主应变则必须通过倾斜晶面的非对称衍射而获得。考虑到晶格畸变的影响, 波导和衬底分别对应的同一组倾斜晶面的布拉格角度是略有差异的, 因此应变的测量需通过平行和反平行非对称衍射两种操作来达到目的。

对于沿着 y 轴的应变 S_y , 有

$$S_y = \left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{y_i} = -\cot \theta_{410} \times \overline{\Delta \theta}_{410} \quad (2)$$

$$\overline{\Delta \theta}_{410} = (\Delta \theta_{410}^+ + \Delta \theta_{410}^-) / 2 \quad (3)$$

式中 $\Delta \theta_{410}^+$ 和 $\Delta \theta_{410}^-$ 分别是平行与反平行非对称 (410) 晶面衍射的布拉格角度差。

对于沿着 z 轴的应变 S_z , 则有

$$S_z = \left. \frac{\Delta C}{C} \right|_{z_i} = \frac{C^2}{l^2} \left[\frac{1}{d_{223}^2} \left. \frac{\Delta d}{d} \right|_{223} - \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{z_i} \right] \quad (4)$$

$$\left. \frac{\Delta d}{d} \right|_{223} = -\cot \theta_{223} \times \overline{\Delta \theta}_{223}, \quad \overline{\Delta \theta}_{223} = (\Delta \theta_{223}^+ + \Delta \theta_{223}^-) / 2 \quad (5)$$

式中 h, k, l 取 2, 2, 3。 d_{223} 为 (223) 晶面面间距, C 为 $\text{ZnO}:\text{LiNbO}_3$ 质子交换层的 z 方向的晶格常数。同样, 对于 y 切割和 z 切割样品的应变计算类似于 (1) 式~(5) 式。表 1 中给出了实验所用的晶面指数及其对应的布拉格角度。

具体操作时, 先将样品旋转至布拉格角位置, 然后用 X 射线探测器记录下衬底的衍射峰, 接着使样品在布拉格角的正反方向作小范围 ($< 1^\circ$) 旋转。当波导层的衍射条件得到满足时, 探测器能测到强度相对较弱的波导层衍射峰, 通过这两个衍射峰的角度差, 便能确定相应的应变。

Table 1. Plane indices and corresponding Bragg angles for x-cut, y-cut and z-cut proton exchanged $\text{ZnO}:\text{LiNbO}_3$ waveguides

orientation	(hkl)	Bragg angle (deg)
x-cut	(220)	18.33
	(041)	52.31
	(223)	38.39
y-cut	(030)	31.20
	(042)	44.40
	(220)	36.75
z-cut	(006)	19.47
	(1112)	46.96
	(018)	28.49

3 结果与讨论

图 2 给出了典型的双晶 X 射线摆动曲线, 这是 y 切割波导 (030) 晶面的对称衍射谱。右侧较尖锐的峰代表衬底的布拉格对称衍射峰, 左侧较宽的峰则来自波导层的衍射。作者通过所有获得的双晶衍射摆动曲线发现, 在衬底峰负角度方向均有一个完整的波导衍射峰, 说

明 ZnO:LiNbO₃ 波导层内的应变是均匀分布的, 而且波导层是由单一晶格结构组成。这与 MgO:LiNbO₃ 质子交换波导的结果不同, 根据侯卫星^[6]的报道, MgO:LiNbO₃ 波导由双层结构组成, 这种结构在室温下是不稳定的, 而且会导致很大的光传输损耗。由此可见, 用己二酸制备的 ZnO:LiNbO₃ 波导结构较均匀和稳定, 损耗低。事实上, 作者已测出 0.633 μm 波长传输损耗特性平均为 0.3 dB/cm, 对于平面波导而言, 这是个非常好的结果。

表 2 给出了三种切割的 ZnO:LiNbO₃ 波导的对称与非对称双晶衍射的布拉格角差测量值。根据这些值, 并利用(1)式~(5)式, 求得了全部的应变值(见表 3)。很显然, 正应变表示晶格膨胀, 负应变则表示晶格收缩。因此, 不同切割方向波导的晶格常数变化有很大的不同。对于 *x* 切割和 *y* 切割而言, 均呈现正应变, 而且晶格常数 *a* 的变化相近。但是 *y* 切割波导中晶格常数 *c* 的变化约 *x* 切割的三倍。对于 *z* 切割波导而言, *z* 方向和 *x* 方向的晶格常数变化一致, 而沿 *y* 方向的变化是相反的, 这表明晶格常数的变化表现出很大的各向异性。对于粉末晶体的质子交换反应, 由于晶粒本身不受束缚, 晶格常数的变化是自由的, 而在波导结构中, 晶格的变化必须受到衬底的制约, 从而呈现各向异性的特点。很显然, 波导中应变的存在对波导光学性能是不利的, 因此必须最大限度地降低应变数量。人们提出的退火技术^[6]、稀释质子浓度^[7]等方法都有明显的改善作用。

Table 2. Bragg angle shifts from double-crystal X-ray symmetric and asymmetric rocking curves obtained on *x*-cut, *y*-cut and *z*-cut ZnO:LiNbO₃ waveguides proton exchanged

orientation	(<i>hkl</i>)	Bragg angle shift (s)
<i>z</i> -cut	(220)	-720
	(223) ⁺	-960
	(223) ⁻	-468
	(041) ⁺	-1400
	(041) ⁻	-790
<i>y</i> -cut	(030)	-680
	(042) ⁺	-1200
	(042) ⁻	-850
	(220) ⁺	-1130
	(220) ⁻	-150
<i>x</i> -cut	(006)	-284
	(018) ⁺	-628
	(018) ⁻	-100
	(1112) ⁺	-1050
	(1112) ⁻	-416

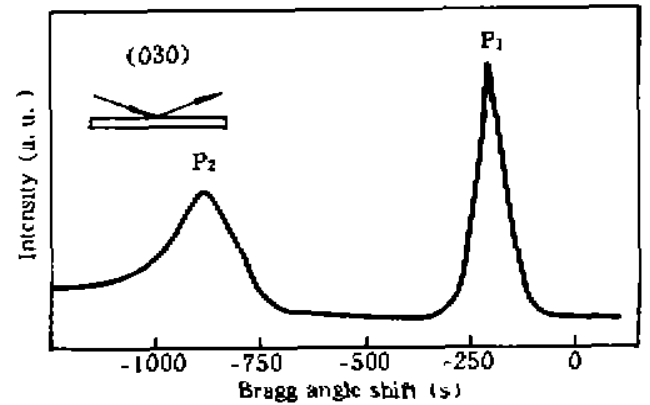


Fig. 2 Double-crystal X-ray symmetric rocking curve from (030) diffraction on *y*-cut ZnO:LiNbO₃ waveguide
P₁, substrate peak, P₂, waveguide peak

Table 3. Strains in x - cut, y - cut and z - cut ZnO:LiNbO₃ proton exchanged optical waveguides measured using double crystal x-ray diffraction

orientation	$(\frac{\Delta a}{a})_x \times 10^{-3}$	$(\frac{\Delta a}{a})_y \times 10^{-3}$	$(\frac{\Delta a}{a})_z \times 10^{-3}$
x - cut	4.7	4.1	1.09
y - cut	4.15	5.44	4.8
z - cut	0.452	-0.995	3.9

结 论 利用 X 射线双晶衍射法精确测定了 x 切割、 y 切割和 z 切割 ZnO:LiNbO₃ 质子交换波导的晶格常数变化。结果表明, 相对于 MgO:LiNbO₃ 质子交换波导而言, ZnO:LiNbO₃ 质子交换波导具有结构均匀、传输损耗低的特点。晶格常数的变化随着不同切割方向的波导出现各向异性的特点。

致谢 中国科学院上海冶金研究所的陈京一先生提供了样品测试服务, 作者表示感谢。

参 考 文 献

- [1] A. M. Glass, Optical damage in pure LiNbO₃. *Opt. Eng.*, 1978, 17(2): 470~474
- [2] T. R. Volk, V. I. Pryalkin, N. M. Rubiniina, Optical-damage-resistant LiNbO₃:Zn crystal. *Opt. Lett.*, 1990, 15(18): 996~998
- [3] W. X. Hou, T. C. Chong, Characterization of proton-exchanged optical waveguides in ZnO:LiNbO₃. accepted for publication in *Ferroelectrics Lett.*, 1996
- [4] V. A. Gan'shin, Y. N. Korkishko, Stress and strain in H:LiNbO₃ optical waveguides. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 1992, 37(1): 49~53
- [5] W. X. Hou, W. X. Hua, Y. X. Zhang *et al.*, Investigation of strains of proton-exchanged waveguides in MgO:LiNbO₃. *Ferroelectrics*, 1991, 119(1): 1~7
- [6] P. G. Suchoski, T. K. Finclakly, F. J. Leonberger, Stable low-loss proton exchanged LiNbO₃ waveguides devices with no electro-optic degradation. *Opt. Lett.*, 1990, 13(11): 1050~1052
- [7] K. K. Wang, N. J. Parsons, A. R. Oldroyd *et al.*, High quality optical waveguides in LiNbO₃ by dilute melt proton |exchange. *IOOC/ECOE'85*, Venice, Italy, 1985, 1: 59~62

Determination of Strains in ZnO-Doped LiNbO₃ Proton Exchanged Optical Waveguides

T. C. Chong W. X. Hou

(Department of Electrical Engineering, National University of Singapore, Singapore 119260)

(Received 31 August 1995; revised 2 January 1996)

Abstract Precise determination of strains in ZnO-doped LiNbO₃ proton exchanged optical waveguide using double crystal X-ray diffraction is reported in this paper. It is found that the waveguide layer contains uniformly distributed three-dimensional strains and the variation of lattice constants in the waveguide depends closely on the waveguide orientation.

Key words proton exchange, double-crystal diffraction, strain.