

# 质子交换光波导生长机理的研究

陈云琳 倪文俊 赵玉强 李世忱

(天津大学精密仪器工程系, 天津 300072)

姚

(天津大学分析中心, 天津 300072)

**摘 要** 对质子交换光波导生长机理进行了研究并给出了波导层厚度的计算公式。

**关键词** 质子交换光波导, 生长机理, 波导层厚度。

## 1 引 言

1982 年, Jackel<sup>[1]</sup>等人首次以苯甲酸为质子源用质子交换技术成功地制备了铌酸锂质子交换光波导。

质子交换铌酸锂光波导在其特性<sup>[2~6]</sup>与应用<sup>[7]</sup>方面都得到广泛而深入的研究, 但对其交换扩散机理方面的研究很少。质子交换过程不仅是一个离子的扩散过程, 实质上是离子的交换过程。过程除了有扩散过程之外, 它还有化学反应过程, 其化学反应式为<sup>[8]</sup>:



由此反应式可以看出, 质子交换铌酸锂光波导实质上是铌酸锂晶体中的  $\text{Li}^+$  离子和质子源中的  $\text{H}^+$  离子进行交换。其交换程度依赖于交换时间、温度和交换离子的浓度。

## 2 质子交换波导生长机理的研究

在对流扩散交换的系统中, 促使离子扩散流动来自于其化学势的变化率, 而化学势中起主要因素的是离子浓度的变化率和电场的变化。当向晶体内扩散的离子与晶体内向外扩散的离子的扩散系数不同时将产生区域电位差, 而此电位差形成一个内电场。由扩散交换区域电荷不平衡所产生的这个电位差将使扩散速率快的离子减速, 其结果使内外扩散速率相等达到离子间相互扩散平衡, 因此可以保持电荷中性。

为了保持电中性, 这两种离子流必须数值相等而方向相反, 所以质子交换光波导的交换过程并不是一种简单的自扩散, 而应该包括浓度梯度和离子迁移过程中建立的内电场作用这两个效应。

离子流  $\Phi$  可以表示为

$$\Phi_{\text{H}} = - D_{\text{H}} \left[ \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial z} - \left( \frac{e}{KT} \right) E C_{\text{H}} \right] \quad (2)$$

$$\Phi_{\text{Li}} = - D_{\text{Li}} \left[ \frac{\partial C_{\text{Li}}}{\partial z} - \left( \frac{e}{KT} \right) E C_{\text{Li}} \right] \quad (3)$$

式中,  $D_{\text{H}}$  和  $D_{\text{Li}}$  分别为  $\text{H}^+$ 、 $\text{Li}^+$  离子在铌酸锂中的自扩散系数;  $C_{\text{H}}$  和  $C_{\text{Li}}$  分别为  $\text{H}^+$ 、 $\text{Li}^+$  离子的浓度;  $E$  为离子流平衡时建立起来的内电场强度。

设  $C_0$  为质子交换前铌酸锂晶体中  $\text{Li}^+$  离子的浓度,  $C_0 = C_{\text{H}} + C_{\text{Li}}$ , 将  $C_{\text{H}}$  和  $C_{\text{Li}}$  归一化:

$$C_1 = \frac{C_{\text{H}}}{C_0}, \quad C_2 = \frac{C_{\text{Li}}}{C_0}, \quad C_1 + C_2 = 1 \quad (4)$$

对于质子交换波导, 由于在一定交换温度和交换时间下,  $\text{H}^+$  离子浓度在波导层的变化很小<sup>[3, 4]</sup>, 所以对于一确定的温度和时间来说,  $C_1$  可以认为是一常量。当互扩散达到平衡时,  $\Phi_{\text{H}} + \Phi_{\text{Li}} = 0$ , 所以

$$E = - \left( \frac{KT}{e} \right) \frac{\alpha}{1 - \alpha C_1} \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial z} \quad (5)$$

$$\alpha = 1 - D_{\text{H}}/D_{\text{Li}}, \quad \Phi_{\text{H}} = - \left[ \frac{D_{\text{H}} D_{\text{Li}} (C_{\text{H}} + C_{\text{Li}})}{D_{\text{H}} C_{\text{H}} + D_{\text{Li}} C_{\text{Li}}} \right] \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial z} \quad (6)$$

根据离子流的连续性方程:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = - \frac{\partial \Phi_{\text{H}}}{\partial z} \quad (7)$$

由方程(6)和(7)得出

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{D_{\text{H}}}{1 - \alpha C_1} \frac{\partial C_1}{\partial z} \right) \quad (8)$$

令

$$D = \frac{D_{\text{H}}}{1 - \alpha C_1} \quad (9)$$

(9)式变为

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C_1}{\partial z} \right) \quad (10)$$

由阿尔赫尼厄斯方程的固有性质:

$$D_{\text{H}} = D_0 \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right) \quad (11)$$

式中  $D_0$  为质子交换的扩散常数,  $Q$  为交换过程的激活能,  $R$  为普适气体常量。

将(11)式代入到(9)式得

$$D = \frac{D_0 \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right)}{1 - \alpha C_1} \quad (12)$$

目前普遍采用

$$d = 2 \sqrt{D_{(T)} t} \quad (13)$$

式中

$$D_{(T)} = D_0 \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right) \quad (14)$$

这一经验公式用来计算质子交换光波导的生长厚度<sup>[9]</sup>。显然, 质子交换程度仅依赖于交换时

间和交换温度，而与交换离子的浓度无关。但是，从(12)式得出质子交换过程实际上不仅与交换温度和交换时间有关，而且与交换离子的浓度有关。因此对(13)式加以修正得：

$$d' = 2 \sqrt{\frac{D_0 \exp(-Q/RT)}{1 - \alpha C_1} t} \tag{15}$$

在晶体表面离子总数不变的条件下， $\alpha$  在此模型中是唯一的自由参量，并且它决定着两个相反扩散离子的互扩散率。

### 3 讨 论

在上节中对质子交换的整个交换扩散过程进行了分析，指出质子交换过程是一复杂的离子交换过程。在一定的近似条件下，可以求得波导层厚度的计算公式(15)。虽然其形式与(13)式相同，但其物理意义却不同，(15)式中的互扩散系数  $D$  不单纯是  $H^+$  离子的自扩散系数，首先，它不仅与  $H^+$  离子和  $Li^+$  离子的自扩散系数有关，而且是离子浓度的函数，只有在一定的近似条件下才能将其看作常数。质子交换过程是按以下方式进行离子交换的，当  $Z$  切  $LiNbO_3$  晶体放入到苯甲酸的熔融液时， $H^+$  离子的自扩散系数小于  $Li^+$  离子的自扩散系数，酸和晶体中离子浓度变化率很大，因此质子就可以进入到晶体表面。酸中的  $H^+$  离子和  $LiNbO_3$  晶面的  $O^{2-}$  离子发生表面化学反应<sup>[10]</sup>加速离子交换扩散的进程。与此同时，由于  $Li^+$  离子外扩散率较高，相应的  $LiNbO_3$  晶体中  $Li^+$  离子浓度将降低，当  $Li^+$  离子浓度达到一个确定值时， $H^+$  离子的扩散流动将急剧增加从而促使  $H^+$  离子进入到  $LiNbO_3$  晶体，相应地在  $LiNbO_3$  晶体中  $H^+$  离子浓度有所增加。本文通过离子溅射加表面分析的方法可测得一定温度和时间下的  $H^+$  离子浓度  $C_1$ ，并且可分别测得  $H^+$  离子和  $Li^+$  离子的自扩散率。表 1 给出了部分测试值。其测试结果与 Wong<sup>[11]</sup>用二次离子质谱测定质子交换光波导实验结果相一致。

Table 1. The value of  $C_1$ ,  $D_H$  and  $D_{Li}$

$T / ^\circ C$	$t / h$	$C_1$	$D_H / (\mu m^2/h)$	$D_{Li} / (\mu m^2/h)$
200	1	55%	0.081	1.076
220	1	65%	0.207	1.058
240	1	78%	0.642	0.969

用苯甲酸作质子源在 200℃和 220℃的温度下制备了  $Z$  切  $LiNbO_3$  光波导，测量了波导层的厚度。其测量方法是采用 45°金红石等腰直角棱镜作波导耦合器，在 633 nm 的 He-Ne 激光波长下测量各导模的同步角，计算出模有效折射率分布，通过有效折射率与波导深度关系的换算公式，借助于计算机即可得到波导厚度。表 2 给出了在 200℃和 220℃温度下制备  $Z$  切  $LiNbO_3$  光波导测量值和理论值。

Table 2. Growth time and depth of  $LiNbO_3$  waveguides

$T / ^\circ C$		200				220			
time/h		0.50	1.00	1.50	2.00	0.50	1.00	1.50	2.00
depth / $\mu m$	measured	0.568	0.810	0.956	1.143	0.925	1.300	1.597	1.853
	$d$	0.406	0.574	0.704	0.812	0.660	0.933	1.142	1.319
	$d'$	0.574	0.812	0.995	1.148	0.932	1.318	1.615	1.864

从表 2 可以看出波导层厚度的测量值与根据(15)式所计算的值  $d'$  相近。

**结 论** 本文对质子交换光波导离子交换扩散的机理进行了研究, 得出了扩散系数不仅与交换温度、交换时间有关, 而且是离子浓度的函数, 并对波导生长层厚度  $d$  的公式进行了修正。

### 参 考 文 献

- [1] J. L. Jackel, C. E. Rice, J. J. Veselka, Proton-exchanged for high-index waveguides in LiNbO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **41**(7) : 607~ 608
- [2] Toshiya Yuhara, Kunio Tada, Yusha 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.*, 1991, **71**(8) : 3966~ 3974
- [3] C. Canall, A. Camera, G. Della Mea *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] M. Digoneet, M. Fejer, R. Byer, Characterization of proton-exchanged waveguides in MgO · LiNbO<sub>3</sub>. *Opt. Lett.*, 1985, **10**(5) : 235~ 237
- [6] 陈云琳, 阮永丰, 质子交换 LiNbO<sub>3</sub> 光波导中退火的作用. *激光技术*, 1996, **20**(1) : 32
- [7] Kazuhisa Yamamoto, Hiroaki Yamamoto, T. Taniuchi *et al.*, 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
- [8] A. Loni, G. Hay, R. M. De La Rue *et al.*, Proton-exchanged LiNbO<sub>3</sub> waveguides: The effect of post-exchanged annealing and buffered melts as determined by infrared spectroscopy, optical waveguide measurements, and hydrogen isotopic exchange reactions. *J. Lightwave Technol.*, 1989, **7**(6) : 911~ 919
- [9] Edwin Y. B. Pun, Recent development of proton-exchanged waveguides and devices in lithium niobate using phosphoric acid. *Proc. SPIE*, 1990, **1374** : 2~ 13
- [10] W. Bollmann, Diffusion of hydrogen (OH<sup>-</sup> ions) in LiNbO<sub>3</sub> crystals. *Phys. Stat. Sol.*, 1987, **104**(8) : 643~ 647
- [11] K. K. Wong, An experimental study of dilute-melt proton-exchanged waveguides in  $x$ -cut and  $z$ -cut lithium niobate. *GEC J. Res.*, 1985, **3**(4) : 243~ 250

## Growth Mechanism of Proton-Exchanged Waveguides

Chen Yunlin    Ni Wenjun    Zhao Yuqiang    Li Shichen

(Department of Precision Instrument Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Yao Pei

(Analysis Center of Tianjin University, Tianjin 300072)

(Received 22 April 1997; revised 12 September 1997)

**Abstract** The growth mechanism of proton-exchanged waveguides was studied, and the formula for calculating the depth of the waveguides was deduced.

**Key words** proton-exchanged waveguides, growth mechanism, depth of the waveguides.