

文章编号: 1005-5630(2015)05-0436-05

硬脂酸高温质子交换 α 相铌酸锂光波导的 制备技术研究

汪昌君, 陈抱雪, 方锦辉, 陈子维

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 采用稀释硬脂酸和高温质子交换技术, 研究了单偏振 α 相铌酸锂光波导的制备工艺。开发了一种高温密闭装置, 通过提高蒸汽压的方法实现了 350 °C 质子交换。波导折射率分布测试采用了棱镜薄膜耦合 m 线技术结合统计迭代法拟合的方法, 晶相分析采用了红外吸收光谱技术。实验结果表明, 掺入 1.1% 硬脂酸锂质量比例的硬脂酸作为缓冲质子源, 经 350 °C/6 h 高温质子交换, 可以形成 α 相铌酸锂光波导, 稀释度为 1.3% 时, 同样的温度/时间条件下, 可以获得 632.8 nm 单模 α 相铌酸锂光波导。

关键词: 导波光学; α 相铌酸锂波导; 高温质子交换; 硬脂酸缓冲质子源

中图分类号: TN 252 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1005-5630.2015.05.012

The study of stearic acid HTPE α -phase LiNbO₃ optical waveguide preparation technology

WANG Changjun, CHEN Baoxue, FANG Jinhui, CHEN Ziwei

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The preparation process of single polarization α -phase LiNbO₃ optical waveguide is studied using dilution of stearic acid and high temperature proton exchange technology. A high temperature sealing device is developed. A method by increasing vapor pressure to achieve the 350 °C proton exchange is proposed. Waveguide refractive index distribution is tested by using prism film coupling m-line technology and the statistical iterative method fitting. Crystal phase is analyzed by testing infrared absorption spectrum technique. The experimental results show that α -phase LiNbO₃ optical waveguide can be produced under the conditions of the stearic acid doped with 1.1% lithium stearate mass proportion as buffer proton source and 350 °C/6 h high temperature proton exchange. Single mode α -phase LiNbO₃ optical waveguide at 632.8 nm wavelength can be produced under the conditions of the same temperature, time and the dilution of 1.3%.

Keywords: guided wave optics; α -phase LiNbO₃ optical waveguide; high temperature proton exchange; stearic acid buffer proton source

收稿日期: 2014-12-05

作者简介: 汪昌君(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事集成光学与光波导工艺方面的研究。E-mail: changjunwang@foxmail.com

引言

α 相铌酸锂光波导具有损耗小、电光效应和非线性光学效应优异等特点,因此铌酸锂波导结构是构造电光效应波导器件的首选。单偏振的铌酸锂波导一般采用质子交换(PE)技术制备,形成的光波导具有 $H_xLi_{1-x}NbO_3$ 的结构,该结构有多种晶相,分别为 β_4 、 β_3 、 β_2 、 β_1 、 κ_2 、 κ_1 和 α 相,其中 κ_2 相和 κ_1 相可通过退火质子交换(APE)制备技术得到^[1]。目前形成 α 相波导的常见工艺有两种,一种是采用低温质子交换后追加高温退火的方法(APE)^[2-3],利用退火过程使质子交换后的多相结构渐化到 α 相。但是有实验报道,这种方法采用的高温过程会破坏铌酸锂晶体的周期性结构,不能得到单纯 α 相波导^[4]。另一种方法是采用软质子交换技术(SPE)^[5],该技术使用稀释后的缓冲质子源,通常是在苯甲酸中加入一定比例的苯甲酸锂,可以得到单纯 α 相光波导。不过由于质子源稀释降低了质子交换反应的平衡常数,交换过程十分缓慢,形成波导需经过很长时间。硬脂酸具有熔点低(69.6℃)、无毒、无腐蚀、不挥发,作为质子源具有安全、无污染、环保等优点。本文采用稀释硬脂酸质子源结合高温环境的软质子交换方法,不仅可以有效减少质子交换时间,而且可以回避多相结构的出现,直接得到高质量 α 相光波导。

1 高温质子交换的基本原理

质子交换在一定温度的熔融质子源中进行, $LiNbO_3$ 晶体浸没在质子源中,质子源中的 H^+ 质子与 $LiNbO_3$ 晶体表面的 Li^+ 离子在热能和浓度差驱动下相互扩散和置换,发生 $xH^+ + LiNbO_3 \rightarrow H_xLi_{1-x}NbO_3 + xLi^+$ 质子交换,在 $LiNbO_3$ 晶体表面形成一层高折射率的 $H_xLi_{1-x}NbO_3$ 薄层,从而构成光波导结构。通常用作质子源的物质有苯甲酸、焦磷酸、己二酸、硬脂酸以及它们的混合物^[6-7]。

质子交换光波导的折射率分布具有渐变特征,非常光的表面折射率增量 $\Delta n_e > 0$,寻常光的表面折射率增量 $\Delta n_o < 0$,光波导因此呈单偏振特性^[8]。波导表面折射率增量 Δn_e 以及波导层晶相都与波导层中 H^+ 质子的浓度有关,如表1所示, Δn_e 的大小与 H^+ 质子的浓度呈非线性的递增关系,波导晶相依 H^+ 质子的浓度大小呈现 β_4 、 β_3 、 β_2 、 β_1 、 κ_2 、 κ_1 和 α 七种晶相^[9]。其中 κ^{LT} 为温度小于340℃短时间退火形成的晶相, κ^{HT} 为温度大于400℃退火形成的晶相^[10]。由于波导层 $H_xLi_{1-x}NbO_3$ 晶相偏离了 $LiNbO_3$ 本征晶相,质子交换波导的电光特性、非线性光学特性等都发生劣化,劣化程度与晶相偏离程度呈正比例。其中 α 晶相与 $LiNbO_3$ 本征晶相的差异最小,这是 α 相波导得以重视的原因。

表1 质子交换波导晶相及其表面折射率增量 Δn_e 与波导层质子浓度 x 的关系

Tab. 1 The surface refractive index increment and waveguide layer proton concentration of different proton exchange crystalline phase

晶相	β_4	β_3	β_2	β_1	κ_2^{LT}	κ_1^{LT}	κ_2^{HT}	κ_1^{HT}	α
Δn_e	0.145~0.150	0.125~0.145	0.125~0.105	0.105~0.125	0.075~0.105	0.025~0.075	0.075~0.105	0~0.075	0~0.025
x	0.65~0.70	0.52~0.65	0.52~0.65	0.44~0.52	0.34~0.44	0.12~0.34	0.36~0.44	0~0.36	0~0.12

由表1可以看出, α 相波导的特征之一是 H^+ 质子浓度低,相应的折射率增量 Δn_e 小。控制 H^+ 质子浓度是实现 α 相波导的关键,退火质子交换(APE)技术是通过追加高温退火过程来实现 H^+ 质子的二次扩散,伴随二次扩散, H^+ 质子浓度得到稀释,波导晶相由质子交换后的多相结构逐渐转化为 α 相结构。这种演化过程是否能进行的彻底或完善,受到了其它同类实验结果的质疑,有实验表明,退火过程无法消除波导上表层的多相结构^[11]。与退火技术采用的由多相结构演化为 α 相的方法相反的是软质子交换技术(SPE),其是采用缓慢交换的手法直接形成 α 相波导,避开多相结构的生成,减缓交换速率的手段是采用稀释质子源来降低交换反应的平衡常数。这种方法的主要缺点是交换时间非常长,制造成本高^[12]。高温质子交换技术是对软质子交换技术的改进,使用稀释的 H^+ 质子源,交换温度高于或接近于 H^+ 质子源的大气沸点,为了保持交换时质子浓度的稳定,使用密封容器,借助饱和蒸汽压来提高 H^+ 质子源的沸点。这种方法可以用较短的交换时间直接形成 α 相波导,波导基本维持铌酸锂本征的非线性光学特性和电光特性,适于制作高质量的铌酸锂电光调制器^[13]。

具有较高沸点的质子源在同样温度下产生较低的蒸汽压,有利于高温软质子交换的控制。苯甲酸的

沸点为 249 °C,硬脂酸的沸点为 374 °C,苯甲酸的蒸汽压在 200~400 °C 的密闭氛围中高于硬脂酸的蒸汽压^[14]。另外,硬脂酸作为质子源的 APE 工艺制作的 X 切和 Z 切铌酸锂光波导的实验表明,硬脂酸光波导具有较低的传播损耗^[15-16]。这些特点是选用硬脂酸质子源的原因。

2 实验和结果

实验使用的铌酸锂基板是 X 切 Y 传晶片,依照中性洗剂→丙酮→无水乙醇→纯水的程序超声清洗,高纯度氮气吹拂 120 °C/30 min 干燥。硬脂酸质子源采用硬脂酸锂稀释,表征稀释程度的质量比 ρ 定义为 $\rho = \text{硬脂酸锂质量} / (\text{硬脂酸锂质量} + \text{硬脂酸质量}) \times 100\%$ 。该缓冲质子源的大气沸点在 360 °C 左右,实验使用的石英容器置于密闭金属容器中,通过饱和蒸汽压来提高沸点,达到在质子交换过程中保持熔融液质子浓度稳定的效果。实验容器的基本结构如图 1 所示,上下两个石英容器通过一块石英开孔板分为上下两层,上层放置铌酸锂样品,下层放稀释硬脂酸。石英容器放置于带盖的金属罐中,通过螺栓紧固实现密闭效果。密闭装置置于恒温箱中,加热达 350 °C 时,稳定 10 min 后,将密闭装置上下翻转,铌酸锂样品落于上层石英容器底部,稀释硬脂酸熔融液流过隔板浸没铌酸锂样品,质子交换计时开始。350 °C 恒温 6 h 质子交换后,计时结束,再次上下翻转密闭装置,滤出铌酸锂样品,自然降温达室温后取出样品。

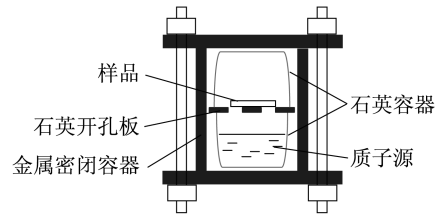


图 1 实验容器

Fig. 1 Experimental container

实验中取硬脂酸质子源的稀释质量比 ρ 分别为 0.5%、0.7%、0.8%、0.9%、1.1% 和 1.3% 的 6 种样品(标记为 No. 1~No. 6),制备的波导样品支持单偏振 TE 模,导模数量和有效折射率 N_m 采用棱镜薄膜耦合技术测试,测试波长是 632.8 nm,结果见表 2。

表 2 各样品的导模数量和有效折射率的实测结果

Tab. 2 Number of guided modes and the measured effective refractive index(TE mode)of each sample

样品	TE 导模有效折射率							
	N_0	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6	N_7
No. 1	2.295 9	2.289 1	2.277 3	2.261 2	2.240 6	2.222 7	2.214 1	2.209 8
No. 2	2.245 8	2.225 9	2.215 2	2.209 8	—	—	—	—
No. 3	2.222 7	2.214 1	2.209 8	—	—	—	—	—
No. 4	2.220 5	2.212 0	2.208 7	—	—	—	—	—
No. 5	2.215 2	2.209 8	—	—	—	—	—	—
No. 6	2.210 9	—	—	—	—	—	—	—

质子交换技术制备的光波导具有渐变折射率分布的特征,直接测试波导截面的折射率分布是十分困难的,通常采用拟合测试的方法。本工作采用了优化的统计迭代的方法^[17],依据样品实测的导模有效折射率,使用指数分布、费米分布、高斯分布以及余误差分布等函数来拟合折射率分布。样品 No. 1~No. 5 的折射率拟合结果见图 2,图中离散标记是实测的导模有效折射率,实线是拟合得到的折射率分布。用稀释度较低的质子源制备的样品 1 的折射率分布接近费米函数分布,用提高了稀释度的质子源制备的样品 No. 2~No. 5 的折射率分布呈现指数分布的特征。由拟合得到的折射率分布推出了各样品波导的表面折射率增量 Δn_e 和等效厚度 h ,归纳于表 3。由表 3 的数据可以看出,当质子源稀释度 $\rho \geq 1.1\%$ 时,波导表面折射率增量在 0.025 以下,反映了 α 相铌酸锂光波导的特点。

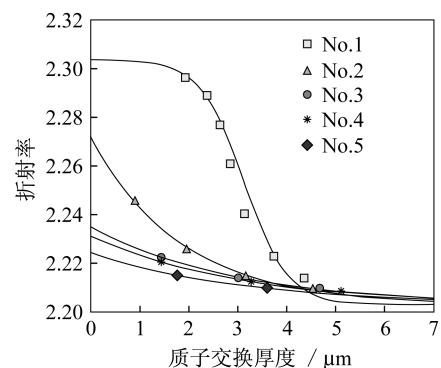


图 2 折射率拟合结果

Fig. 2 The fitting results of the refractive index of each sample

红外透射吸收光谱测量是评价铌酸锂波导晶相的方法之一^[18],使用美国 NICOLET 公司的 FT-IR 红外光谱仪对质子交换前的铌酸锂晶片和若干质子交换波导样品做了红外透射吸收光谱测量,图 3 给出了归一化的测试结果。图 3(a)的测试结果显示,质子交换前的纯铌酸锂晶片在波数 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$

处仅有少量的 OH^- 羟基振动吸收,在波数 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 附近看不到吸收,表明纯铌酸锂晶片内几乎没有 H^+ 质子。图 3(b)是无稀释 ρ 为 0% 硬脂酸质子源制备的样品的红外透射吸收谱,在波数 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现显著的窄带吸收,对应于游离的 OH^- 羟基在铌酸锂 X-Y 面上的伸缩振动吸收,与替代质子相关,吸收强度可反映替代质子的浓度。在波数 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处出现宽带的吸收,对应于 OH^- 的缔合基团的振动吸收,与填充质子相关。表明波导层中存在着局部的高质子浓度区域,高质子浓度一般伴有较大的晶格畸变,在质子浓度最高的表面附近会形成 HNbO_3 相(β_1 相)。图 3(c)是低稀释度 ρ 为 0.5% 的质子源制备的样品 1 的红外透射吸收谱, $3300\ \text{cm}^{-1}$ 处仍然出现宽吸收峰,但相对图 3(b) 吸收峰有所减弱。表明波导层中

表 3 各样品波导的表面折射率增量和等效厚度

Tab. 3 The surface refractive index increment and effective thickness of each sample

样品	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
稀释度 ρ	0.5%	0.7%	0.8%	0.9%	1.1%
表面折射率增量 Δn_e	0.100 8	0.068 9	0.032 1	0.028 3	0.021 5
等效厚度 h/mm	3.13	1.84	2.89	3.03	3.13

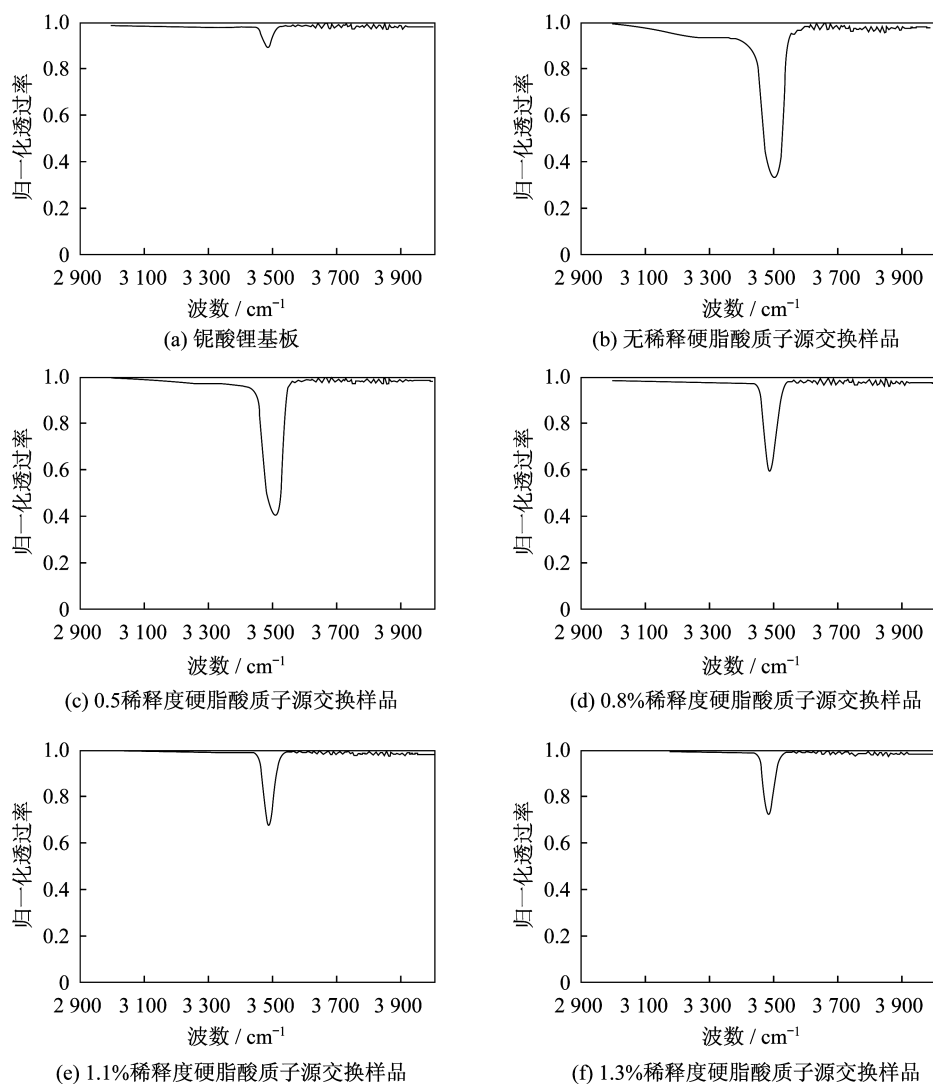


图 3 红外透射吸收光谱测量结果

Fig. 3 The IR transmittance spectrum of each sample

填充质子有所减少。图 3(d)是稀释度 ρ 为 0.8% 的质子源制备的样品 3 的红外透射吸收谱, $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰基本消失, 表明波导层中几乎不存在填充质子。图 3(e)、(f)是稀释度 ρ 为 1.1% 和 1.3% 的质子源制备的样品 5、6 的红外透射吸收谱 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰完全消失, 表明波导层中不存在填充质子。仅存 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处的窄带吸收, 是来自于替代质子的吸收, 谱线与图 3(a)给出的纯铌酸锂晶片的十分接近。这个现象是充分稀释的缓冲质子源中, 低交换反应常数下的有序质子交换的结果, 是 α 相铌酸锂波导的特征之一。考虑到上述表面折射率增量的测试结果也得到了相同的结论, 可以认为, 采用稀释度 $\rho \geq 1.1\%$ 的缓冲硬脂酸质子源, 在 $325\ ^\circ\text{C}$ 高温密闭环境中恒温交换 6 h, 可以形成单一 α 相的单偏振铌酸锂光波导。

3 结 论

本文采用稀释硬脂酸和高温质子交换技术, 实验研究了一种单偏振 α 相铌酸锂光波导的制备技术, 系列实验样品的折射率分布测试和红外吸收光谱测试的结果显示, 使用稀释度 $\rho \geq 1.1\%$ 的缓冲质子源, 在 $350\ ^\circ\text{C}$ 高温密闭环境中恒温交换 6 h, 可以形成单一 α 相铌酸锂单偏振光波导。 $\rho = 1.3\%$ 时, 同样的温度/时间条件下, 可以获得 $632.8\ \text{nm}$ 单模 α 相铌酸锂光波导。这些实验数据为后续制备 α 相铌酸锂单模条波导提供了重要数据基础。高温质子交换技术将会为快速制备高质量铌酸锂电光调制器和其他铌酸锂光波导器件提供一个有效的技术平台。

参考文献:

- [1] KORKISHKO Y N, FEDOROV V A. Structural phase diagram of $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ waveguides: The correlation between optical and structural properties [J]. IEEE Journal of selected Topics in Quantum Electronics, 1996, 2(2): 187-196.
- [2] 夏翔, 袁一方, 朱琦莹, 等. 退火质子交换 LiNbO_3 光波导的工艺研究[J]. 光学仪器, 2002, 24(2): 27-31.
- [3] 符运良, 陈抱雪, 傅军, 等. X 切 LiNbO_3 晶体退火质子交换光波导特性研究[J]. 海南师范学院学报: 自然科学版, 2004, 17(2): 133-136.
- [4] BORTZ M L, EYRES L A, FEJER M M. Depth profiling of the d_{33} nonlinear coefficient in annealed proton exchanged LiNbO_3 waveguides[J]. Applied Physical Letters, 1993, 62(17): 2012.
- [5] 曹霞, 金晓峰, 王治国, 等. 利用缓冲质子源制作 LiNbO_3 波导: 光学特性及稳定性研究[J]. 中国激光, 2005, 32(1): 123-126.
- [6] 武继江, 石邦任, 孟庆超. H: LiNbO_3 光波导[J]. 光机电信息, 2005 (12): 20-27.
- [7] 赵明璐, 王定理, 马卫东. 铌酸锂光波导制作工艺进展[J]. 光通信研究, 2012(2): 35-38.
- [8] JACKEL J L, RICE C E, VESELKA J J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO_3 [J]. Applied Physics Letters, 1982, 41(7): 607.
- [9] 张德龙, 丁桂兰, 崔宇明, 等. 质子交换 LiNbO_3 光波导[J]. 物理学进展, 2001, 21(1): 45-65.
- [10] KIRJUSGJI Y N, FEDOROV V A. Dependences of the refractive indices on the proton concentration in H: LiNbO_3 waveguides [J]. Technical Physics, 1999, 44(3): 307-316.
- [11] KORKISHKO Y N, FEDOROV V A, FEOKTISTOVA O Y. LiNbO_3 optical waveguide fabrication by high-temperature proton exchange [J]. Journal of lightwave technology, 2000, 18(4): 562-568.
- [12] KORKISHKO Y N, FEDOROV V A, et al. Characterization of α -phase soft proton-exchanged LiNbO_3 optical waveguides [J]. Journal of the Optical Society of America A, 2001, 18(5): 1186-1191.
- [13] KORKISHKO Y N, FEDOROV V A, KOSTRITSKII S, et al. Integrated optical chip for fiber optical gyroscope fabricated by high temperature proton exchange [C]//CLEO/Pacific Rim 2003. The 5th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Taipei, Taiwan; IEEE, 2003.
- [14] STULL D R. Vapor pressure of pure substances organic and inorganic compounds [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1947, 39(4): 517-540.
- [15] 陈硕, 刘占元, 刘鹏飞, 等. 硬脂酸质子交换 X 切 LiNbO_3 光波导的制备技术研究[J]. 半导体光电, 2014, 35(1): 65-68, 148.
- [16] 赵守安, 潘裕斌, 鍾宝璇, 等. 十八酸质子交换铌酸锂光波导的性能及其退火性能的研究[J]. 中国激光, 1996, 23(9): 806-810.
- [17] 梁东波, 唐杰, 矾守, 等. 统计优化迭代法测量质子交换波导折射率分布[J]. 光学学报, 2002, 22(6): 670-673.
- [18] 符运良, 金国良, 袁一方, 等. 质子交换铌酸锂光波导的红外吸收光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(3): 303-304.

(编辑: 张 磊)