

# 质子交换 $\text{LiNbO}_3$ 光波导的特性研究

符运良<sup>1,3</sup>, 何猛雄<sup>2</sup>, 袁一方<sup>3</sup>

1 海南师范学院物理系, 海南 海口 571158

2 海南师范学院化学系, 海南 海口 571158

3 上海理工大学光学与电子信息工程学院, 上海 200093

**摘要** 采用X射线衍射谱法和红外吸收光谱法对质子交换和退火质子交换  $\text{LiNbO}_3$  光波导的特性进行了研究。研究表明: 在  $\text{LiNbO}_3$  晶体衬底X射线衍射主峰的左侧出现质子交换  $\text{LiNbO}_3$  光波导的伴峰, 则质子交换使光波导层  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  的晶格常数比衬底的晶格常数稍大, 产生垂直于表面的应变, 波导经过退火后, 伴峰向主峰靠近, 应变减少。质子交换波导中的  $\text{OH}^-$  基团的红外吸收光谱在  $3\,500$  和  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处存在特征峰, 波导经过退火后,  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰基本消失, 而  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  处的吸收强度基本不变。实验还表明,  $\text{OH}^-$  在  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  处吸收带的积分面积基本与交换时间的开方呈正比例关系。

**主题词** 质子交换;  $\text{LiNbO}_3$  光波导; X射线谱; 红外吸收光谱

**中图分类号:** TN252 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)12-2346-04

## 引言

$\text{LiNbO}_3$  晶体是一种光学性能优良的晶体材料, 由于它具有高的电光系数和非线性系数及优良的波导光学性能, 而在非线性光学和集成光学领域得到极为广泛的应用。 $\text{LiNbO}_3$  质子交换是制作高质量  $\text{LiNbO}_3$  光波导的一种低温、快速及简单的光波导制作技术<sup>[1]</sup>。质子交换技术是把  $\text{LiNbO}_3$  晶体完全浸入质子源(酸液)中, 在高温下恒温加热, 酸中的质子  $\text{H}^+$  与  $\text{LiNbO}_3$  晶体中的  $\text{Li}^+$  发生相互置换, 交换结束后, 在  $\text{LiNbO}_3$  衬底表面形成独立的光波导层  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  复合物。光波导的光学特性, 如波导的表面折射率变化、波导深度、导模的有效折射率以及波导的晶相等, 均与质子交换的程度有关。质子交换波导可以出现5种不同的晶相结构<sup>[2]</sup>, 即  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ 。 $\beta$ 相的波导经过退火后, 一般可得到  $k_1$  和  $k_2$  相结构。波导的各种晶相形成, 与波导的表面折射率变化相关, 也与波导层  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  中  $\text{H}^+$  的浓度  $x$  相关。质子交换形成光波导后, 光波导层的晶格常数与  $\text{LiNbO}_3$  晶体衬底的晶格常数稍微不同, 由此产生垂直于晶体表面的应变力, 通过波导的X射线衍射谱, 可以分析计算质子交换波导形成的应变力, 由应变力的值得到波导的晶相。波导退火后, 表面折射率变化、波导深度及波导的晶相也相应发生变化, 波导层的X射线衍射谱也发生相应的变

化。

质子交换形成光波导层  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ ,  $\text{H}^+$  部分替代  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  与  $\text{O}^{2-}$  组成  $\text{OH}^-$  基团, 该基团在红外光谱区域有特征峰, 对应于  $\text{OH}^-$  基团的伸缩振动, 但由于分子振动的复杂性, 基团  $\text{OH}^-$  在红外的特征吸收为一个吸收带, 吸收带的积分面积与质子交换的程度, 则与质子交换的条件如时间等波导制作参数有关。定量的研究基团的红外吸收带的积分面积与质子交换时间参数的关系, 这对于确定平面或条形单模波导的深度等参数具有重要的意义。本文研究质子交换波导和退火质子交换波导的X射线衍射谱和红外吸收光谱, 并设法找出  $\text{OH}^-$  基团的红外吸收光谱积分面积与质子交换时间的关系。

## 1 实验

实验所用的晶体材料为X切  $\text{LiNbO}_3$  晶体,  $\text{LiNbO}_3$  光波导的制作采用质子交换技术,  $\text{LiNbO}_3$  晶体在质子交换之前, 先经过超声波物理清洗, 而后放入特制的U形玻璃管中, 在玻璃管中实现质子交换。本实验分两部分, 第1部分实验采用的质子源为苯甲酸(Benzoic acid)分析纯, 交换温度为  $230\text{ }^\circ\text{C}$ , 交换时间为  $2.5\text{ h}$ , 得到的平面光波导, 采用棱镜耦合法测出各导模的有效折射率<sup>[3]</sup>, 而后采用反WKB法<sup>[4]</sup>模拟并计算出波导的表面折射率变化和深度。光波导的退火

收稿日期: 2005-08-12, 修订日期: 2005-12-22

基金项目: 海南省教育厅高校科研项目(hkj200518)资助

作者简介: 符运良, 1964年生, 海南师范学院物理系副教授

是在退火炉中进行的,退火温度为 370 ℃,退火时间为 2 h。退火前与退火后,用 X 射线衍射仪和红外光谱仪测量波导的 X 射线衍射谱和红外吸收光谱。测量仪器为日本理学公司的 D/max-rB 12 kW 旋转阳极靶全自动 X 射线衍射仪,扫描的 2 倍布拉格角范围为 33°~36°,红外吸收光谱测量是在美国 Nicolet 公司的 FTIR 红外光谱仪上进行的,样品扫描次数为 32,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,波数扫描范围为 3 000~4 000 cm<sup>-1</sup>。第 2 部分实验,采用的质子源是在苯甲酸中掺入苯甲酸锂,苯甲酸锂的摩尔比为 1%,交换温度为 230 ℃,交换时间分别为 1, 10.75 和 16.5 h。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 质子交换与退火质子交换光波导的 X 射线衍射谱

我们对 X 切 LiNbO<sub>3</sub> 晶体进行质子交换,质子源为苯甲酸,交换温度为 230 ℃,交换时间 2.5 h,质子交换制得的 LiNbO<sub>3</sub> 光波导在波长 632.8 nm 时的波导深度为 2.518 μm,表面折射变化为 0.123。根据波导表面折射率的变化值,波导的晶相为 β<sub>1</sub> 相。LiNbO<sub>3</sub> 晶体衬底和波导的 X 射线衍射谱图如图 1 所示。从图 1(a),我们可看出, LiNbO<sub>3</sub> 晶体衬底的 X 射线衍射峰出现 2 个衍射峰, 2 倍布拉格衍射角分别为 34.75° 和 34.85°, 分别对应为 Cu 靶的 κ<sub>01</sub>, κ<sub>02</sub> 射线衍射峰, 波长分别为: κ<sub>01</sub> 为 0.154 051 nm, κ<sub>02</sub> 为 0.154 442 nm。由于

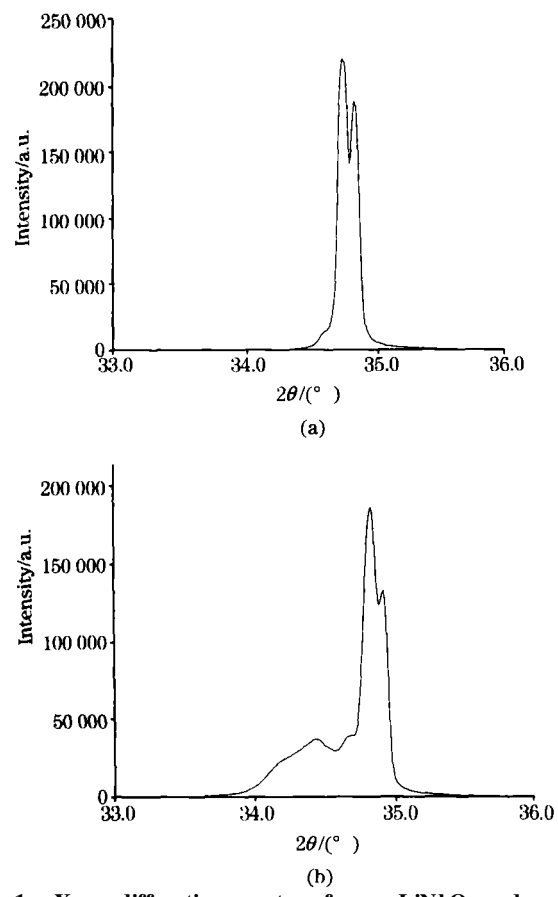


Fig 1 X ray diffraction spectra of pure LiNbO<sub>3</sub> and optical waveguide (a) pure LiNbO<sub>3</sub> (b) optical waveguide

κ<sub>02</sub> 比 κ<sub>01</sub> 的波长长,故 κ<sub>02</sub> 比 κ<sub>01</sub> 的衍射角度大,但 κ<sub>01</sub> 比 κ<sub>02</sub> 的衍射强度大。因此,我们主要分析 κ<sub>01</sub> 的衍射峰。由衍射角可知 LiNbO<sub>3</sub> 晶体衬底的晶格常数为 0.257 94 nm,查表得到晶体的衍射面指数(hkl)=(110)。

图 1(b)为 Li<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> 的 X 射线衍射谱,我们看到,在晶体衬底 LiNbO<sub>3</sub> 的主峰的左侧出现了 2 个低矮的衍射峰, 1 个对应的 2 倍布拉格衍射角为 34.44°, 晶格常数为 0.260 19 nm,由应变  $\epsilon''_{33} = \Delta d/d^{[5]}$ ,可计算出垂直于表面的应变  $\epsilon''_{33} = 10.6 \times 10^{-3}$ ,对应的晶相 β<sub>4</sub> 相(其相应的表面折射率变化量为 0.145 < Δn<sub>e</sub> < 0.150)。靠近主峰的低矮衍射峰的 2 倍布拉格衍射角为 34.66°, 晶格常数为 0.258 59 nm,我们可计算得到晶体衍射面的应变  $\epsilon''_{33} = 4.5 \times 10^{-3}$ ,对应的相结构为 β<sub>1</sub> 相(0.105 < Δn<sub>e</sub> < 0.125)。在我们的实验中,由于交换制作光波导的时间关系,在很薄的厚度层中存在着质子浓度较高的 β<sub>4</sub> 相,因此, X 射线衍射得到这一较大的晶格畸变和应变,但由于其厚度很薄,没有测得其相应的折射率变化。

对前述的波导样品进行退火实验,退火温度为 370 ℃,退火时间为 2 h,测得在 632.8 nm 波长的波导深度为 4.530 μm,表面折射率变化为 0.101,晶相为 κ<sub>2</sub> 相。上述实验表明,波导退火后,表面折射率变化减少,波导深度增加,晶相变为 κ<sub>2</sub> 相。退火波导的 X 射线衍射谱如图 2 所示。波导峰对应的 2 倍布拉格衍射角为 34.61°,衬底主峰对应的 2 倍布拉格衍射角为 34.72°, 2 倍角间距为 0.11°。计算得到波导的应变为 3.06 × 10<sup>-3</sup> (κ<sub>2</sub> 相)。波导退火后,波导层中高浓度区的 H<sup>+</sup> 向波导深度方向扩散,表面的 H<sup>+</sup> 浓度减少,波导晶相结构由 β 相向 κ 相转变,质子交换层的应变有所缓解,依我们的实验,衬底和波导衍射峰的 2 倍布拉格角间距由退火前的 0.16° 缩小到退火后的 0.11°,以至于波导退后出现波导层衍射峰与衬底衍射峰发生重叠,应变由退火前的 4.5 × 10<sup>-3</sup> (β<sub>1</sub> 相)变为退火后的 3.06 × 10<sup>-3</sup> (κ<sub>2</sub> 相)。结果如表 1 所示。

Table 1 Optical properties and  $\epsilon''_{33}$  of the exchanged and annealed exchanged optical waveguide

| Ta/℃ | Ta/h | d <sub>w</sub> /μm | Δn <sub>e</sub> | Crystal phase  | $\epsilon''_{33}$ |
|------|------|--------------------|-----------------|----------------|-------------------|
| -    | -    | 2.518              | 0.123           | β <sub>1</sub> | 0.45%             |
| 370  | 2    | 4.530              | 0.101           | κ <sub>2</sub> | 0.31%             |

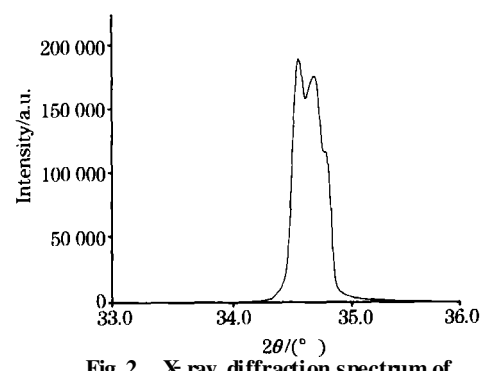


Fig 2 X ray diffraction spectrum of annealed optical waveguide

## 2.2 质子交换和退火质子交换 $\text{LiNbO}_3$ 光波导的红外吸收光谱

红外吸收光谱是由于分子的振动能级(同时伴有转动)间的跃迁而产生的,当一定频率的红外光照射分子时,如果分子中某个基团的振动频率和红外辐射的频率一致时,便产生振动吸收。 $\text{OH}^-$ 基团在红外振动区域的  $3\,500$  和  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处的吸收增加<sup>[6,7]</sup>。对前述的 X 切质子交换  $\text{LiNbO}_3$  光波导进行红外吸收光谱测量,红外吸收光谱如图 3 所示。图 4 为  $\text{LiNbO}_3$  衬底的红外吸收光谱。从图 4 中,我们看到在  $3\,500$  和  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{OH}^-$  吸收带,光谱线基本是平的,即纯  $\text{LiNbO}_3$  晶体内只有极其少量的  $\text{H}^+$ 。从图 3 中,我们看出,波导在  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  处为窄带的吸收,对应于游离的  $\text{OH}^-$  羟基在 X-Y 面上的伸缩振动吸收,在  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处为宽带的强吸收,对应于  $\text{OH}^-$  的缔合基团的振动吸收。在  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处的吸收强度很强,表明波导层中存在着局部的高质子浓度区域,而且产生晶格结构大的畸变。由此,红外吸收光谱实验结论和前述的 X 射线衍射实验结论是相符合的。

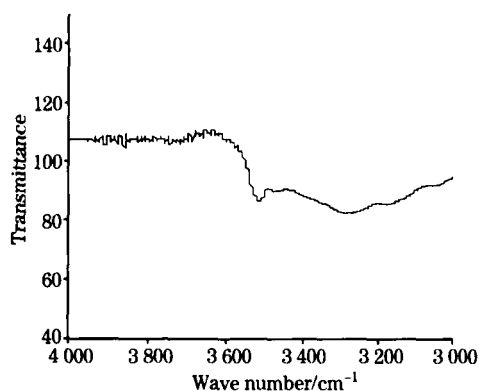


Fig 3 Infrared absorption spectrum of proton exchanged waveguide

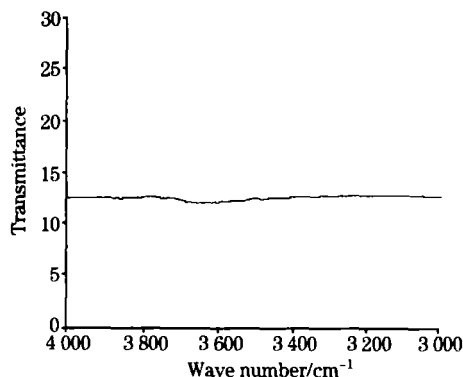


Fig 4 Infrared absorption spectrum of pure  $\text{LiNbO}_3$  waveguide

我们还对前述的波导样品的退火波导进行红外吸收光谱实验,其红外吸收光谱如图 5 所示。由图 5 我们可以看出,波导退火前,在  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处有很强的吸收,退火后,  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失。而  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  处的吸收强度几乎不变,或略微减弱。由于退火使高质子浓度区域的质子向波导深度方向扩散,引起波导深度加深,高质子浓度区域消失;

另一方面,空气环境中的退火,使表面的缔合态  $\text{OH}^-$  在退火加热时,分解为表面的氧气和水,水变为水蒸气离开晶体。因此波导退火后,其在  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处的红外吸收峰消失或减弱。

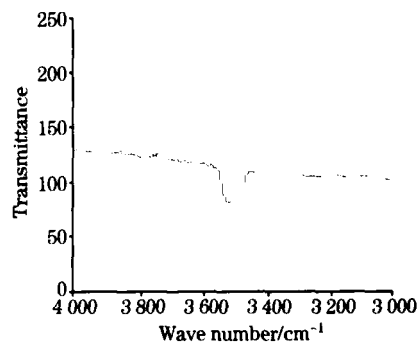


Fig 5 Infrared absorption spectrum of annealed waveguide

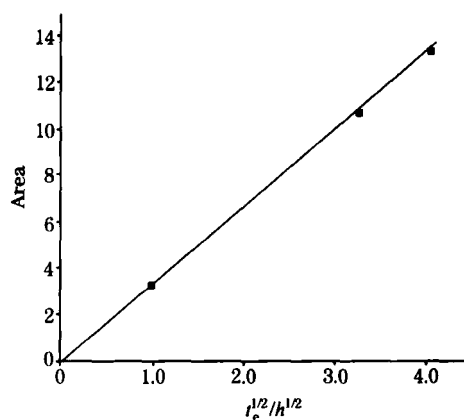


Fig 6 The relationship between absorption area and exchange time

为了研究光波导的红外吸收光谱在  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  处的吸收情况与波导制作条件之间的关系,我们以在苯甲酸中掺入摩尔比为 1% 的苯甲酸锂作为质子源,交换时间分别为 1 h, 10.75 和 16.5 h 交换制得的 3 个波导进行红外吸收光谱测量。由于苯甲酸中加入了苯甲酸锂,导致质子交换的速度大幅度下降,波导表面质子浓度降低,则高质子浓度区域基本不存在,因此,它们在  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失。对 3 个波导样品在  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  吸收带的面积进行积分(积分范围为  $3\,460.4\sim 3\,560.7\text{ cm}^{-1}$ ),分别为 3.288, 10.713 和 13.352。我们用棱镜耦合法和 IWKB 法计算得交换时间较长的 2 个波导样品的深度分别  $2\,842.5$  和  $3\,469.4\text{ }\mu\text{m}$ 。对交换时间进行开方,实验得的结果如表 2 所示。由表 2,积分面积  $A_{\text{abs}}$  与交换时间的开方  $\sqrt{t_e}$  的关系如图 6 所示。从图 6,我们可看出,积分面积与交换时间的开方基本成线性比例关系。

根据简单扩散理论,波导深度与交换时间的关系为  $d = 2\sqrt{D(T_e)t_e}$ ,波导深度与交换时间的开方成正比,而由前述,波导中  $\text{OH}^-$  在  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  吸收带的积分面积与交换时间的开方也基本成线性比例关系,因此,波导深度也应与积

分面积成正比, 只要已知一系列波导的深度和一系列波导的积分面积, 我们可以对波导的深度进行定标, 然后, 对于任何一个已知积分面积的波导, 由定标直线可求出其对应的深度。这研究特别对单模波导的深度测量具有重要的意义。

Table 2 Infrared absorption area of proton exchanged waveguide

| Samples | $T_e/^\circ\text{C}$ | $\sqrt{t_e}/\text{h}^{1/2}$ | $A_{\text{abs}}$ | $d_e/\mu\text{m}$ |
|---------|----------------------|-----------------------------|------------------|-------------------|
| 1       | 230                  | 1                           | 3 288            | —                 |
| 2       | 230                  | 3 278                       | 10 713           | 2 842 5           |
| 3       | 230                  | 4 062                       | 13 352           | 3 469 4           |

3 结 论

质子交换的波导层  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  可出现几种不同的晶

相结构, X 射线衍射实验表明, 不同的晶相结构对应于不同的衍射峰, 各个晶相的衍射峰位于衬底衍射主峰对应的衍射布拉格角的负偏移角方向, 表明质子交换引起的晶格畸变是膨大的, 即质子交换波导层的晶格常数大于衬底层的晶格常数。光波导经过退火后, 波导衍射峰向衬底主峰靠拢, 衬底与波导的衍射峰的布拉格衍射角间距缩小, 以至于衍射峰与衬底峰发生重叠, 质子交换层的应变有所缓解。光波导层的红外吸收光谱在  $3\,500$  和  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处出现特征峰, 为  $\text{OH}^-$  基团的特征峰, 波导经过退火后,  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰基本消失, 而  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰的强度基本不变。研究还表明,  $\text{OH}^-$  在  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  的吸收带的积分面积与质子交换的时间的平方基本呈正比例关系。

参 考 文 献

[1] Jackel J L, Rice C R, Veselke J J. Appl. Phys. Lett., 1982, 41(7): 607.  
[2] Korkishko Y N, Fedorov V A, Micheli M P, et al. Opt. Mater., 1996, 5: 175.  
[3] Schmiot R V, Cross P S, Glass A M. J. Appl. Phys., 1979, 51: 90.  
[4] Tohmon G, Ohyal J, Yamamoto K, et al. IEEE. Photon. Technol. Lett., 1990, 2: 629.  
[5] Minakata M, Kumagai K, Kawakami S. Appl. Phys. Lett., 1986, 49(16): 992.  
[6] WANG Yair ji, SONG Zeng fu(王彦吉, 宋增福). Spectral and Chromatographic Analysis(光谱分析与色谱分析). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1995.  
[7] FU Yuur liang, JIN Guo liang, YU AN Yi fang, et al(符运良, 金国良, 袁一方, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 303.

Studies on Characteristics of Proton Exchanged  $\text{LiNbO}_3$  Optical Waveguides by X-Ray Diffraction and Infrared Absorption Spectroscopy

FU Yuur liang<sup>1, 2</sup>, HE Meng xiong<sup>2</sup>, YUAN Yi fang<sup>3</sup>

1. Department of Physics, Hainan Normal University, Haikou 571158, China
2. Department of Chemistry, Hainan Normal University, Haikou 571158, China
3. College of Optics and Electron Information Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

**Abstract** The characteristics of proton exchanged and annealed proton exchanged  $\text{LiNbO}_3$  optical waveguides were studied by X-ray diffraction and infrared absorption spectroscopy. The X-ray diffraction experiments show that there are diffraction peaks of  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  on the left of the main peak of the  $\text{LiNbO}_3$  crystal substrate. This result means that the crystal lattice constant of the layer  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  is little larger than that of the  $\text{LiNbO}_3$  crystal substrate, resulting in a stress. After annealing, the X-ray diffraction peaks of the waveguide layer move towards the main peak of the  $\text{LiNbO}_3$  crystal substrate, and the stress decreases. The infrared absorption spectroscopy experiments show that there are absorption peaks of  $\text{OH}^-$  at  $3\,500$  and  $3\,300\text{ cm}^{-1}$ , and after annealing, the intensity of the absorption peak at  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  decreases or disappears, while the intensity of the absorption at  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  remains almost invariable. Experiments also show that the integral area of the absorption at  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  is proportional to  $\sqrt{t_e}$ .

**Keywords** Proton exchanged;  $\text{LiNbO}_3$  optical waveguide; X-ray diffraction; Infrared absorption spectrum