



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20210114

数字出版日期: 2021-11-12; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20211111.1450.001.html>

近化学计量比和同成分铌酸锂晶体中 质子交换扩散系数的比较

贾晨阳¹, 温旭杰², 张维佳¹, 华平壤³

(1. 天津科技大学电子信息与自动化学院, 天津 300457; 2. 中电科技德清华莹电子有限公司, 湖州 313000;
3. 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)

摘要: 利用不同条件下进行的质子交换和退火技术,在 Z 切近化学计量比和同成分铌酸锂晶体上制作了一系列平面光波导,并计算了相应的交换和退火扩散系数. 实验结果表明,近化学计量比晶片中的退火扩散系数始终比同成分晶片中的值小,而两种材料中交换扩散系数的大小关系要根据交换液质量分数和交换温度而定. 在交换液质量分数为 0、3% 时,交换扩散系数随着温度的增加呈现增加的趋势;在交换温度为 225 °C 时,随着交换液质量分数逐渐增大,交换扩散系数迅速减小. 通过对比近化学计量比和同成分晶片中交换和退火扩散系数的大小关系,总结出两种扩散机制:交换扩散机制和退火扩散机制. 交换扩散机制工作原理是氢离子从外界溶液中不断进入晶体内部,同时锂离子则源源不断地从晶体向溶液中逸出,让出来的 Li 空位逐渐被氢离子占据. 退火扩散机制工作原理是在没有离子进入或逸出晶体的情况下,氢离子只是从晶体表面往内部扩散,与典型的铌酸锂晶体中的钛扩散过程相似,氢离子的运动需要借助 Li 空位. 质子交换过程是这两种扩散机制共同作用的结果. 本文工作为制作高质量的周期性极化铌酸锂波导开辟了一条新的路径.

关键词: 质子交换; 铌酸锂; 扩散系数; 近化学计量比; 同成分

中图分类号: TN252 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2022)01-0070-06

Comparison among Proton Exchange Diffusion Coefficients in Near-Stoichiometric and Congruent Lithium Niobate Crystal

JIA Chenyang¹, WEN Xujie², ZHANG Weijia¹, HUA Pingrang³

(1. College of Electronic Information and Automation, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China;

2. CETC Deqing Huaying Electronics Co., Ltd., Huzhou 313000, China;

3. School of Precision Instrument and Opto-electronic Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A series of planar optical waveguides were fabricated on Z-cut stoichiometric LiNbO₃ crystals by proton exchange and annealing techniques under different conditions, and the corresponding exchange and annealing diffusion coefficients were calculated. The experimental results show that the annealing diffusion coefficient in the near stoichiometric wafer was always smaller than that in the same composition wafer, and the relationship between the exchange diffusion coefficient in the two materials depended on the mass fraction of the exchange solution and the exchange temperature. When the mass fraction of exchange solution was 0 and 3%, the exchange diffusion coefficient increased with the increase of temperature; When the exchange temperature was 225 °C, the exchange diffusion coefficient decreased rapidly when the exchange solution mass fraction increased gradually. By comparing the near stoichiometry and the relationship between the exchange and annealing diffusion coefficients in the same composition wafer, two diffusion mechanisms are summarized: exchange diffu-

收稿日期: 2021-05-07; 修回日期: 2021-09-20

基金项目: 天津市重点研发计划科技支撑项目(19YFZCGX00140)

作者简介: 贾晨阳(1997—), 男, 山西临汾人, 硕士研究生; 通信作者: 张维佳, 讲师, zwj@tust.edu.cn

sion mechanism and annealing diffusion mechanism. The working principle of exchange diffusion mechanism is that hydrogen ions continuously enter the crystal from the external solution, while lithium ions continuously escape from the crystal to the solution, so that the Li vacancy is gradually occupied by H ions. The working principle of annealing diffusion mechanism is that no ions enter or escape from the crystal, and H ions only diffuse from the crystal surface to the inside, which is similar to the diffusion process of titanium in typical lithium niobate crystal. The operation of H ions needs the help of Li vacancy. The proton exchange process is the result of these two diffusion mechanisms. This study opens a new way to fabricate high quality periodically poled lithium niobate waveguides.

Key words: proton exchange; lithium niobate; diffusion coefficient; near-stoichiometric; congruent

质子交换技术是制作铌酸锂(LiNbO₃, LN)光波导和器件的一种非常简单和方便的技术^[1]. 近几十年来,有大量的文献报道了质子交换技术的原理和具体实施过程^[2-5]. 本质上,质子交换技术是一种在单晶铌酸锂和合适的质子源之间的化学反应. 整个化学反应过程普遍被表达为



其中, H⁺在晶体中主要是以氢键 OH 和自由 OH 两种基团形式存在. 单纯利用质子交换,仅通过改变交换温度、交换时间获得波导的过程称质子交换(proton exchange, PE). 在质子交换基础上,在一定温度下退火,被称为退火质子交换(APE)^[6]. 研究 PE 或 APE 过程着手点是研究交换的化学反应速率或退火过程的快慢,对应到具体的参数是扩散系数. 很多文献在提到扩散系数时都默认为折射率扩散系数. 事实上,扩散系数可以分为有效 H⁺的扩散系数、无效 H⁺的扩散系数和折射率扩散系数. 不过波导的光学性能只与有效 H⁺扩散系数相关,且有效 H⁺的扩散系数大部分情况下都等于折射率扩散系数^[7]. 因此,为反映交换的化学反应速率或退火过程的快慢,只需要讨论折射率扩散系数即可. 现有的文献中,质子交换或后期退火过程的扩散系数分别被定义为^[8]

$$D_e(T) = D_0 \exp\left[-\frac{Q_e}{RT}\right] \quad (2)$$

$$D_a(T) = D_0 \exp\left[-\frac{Q_a}{RT}\right] \quad (3)$$

式中: D_e 和 D_a 分别对应交换扩散系数和退火扩散系数; D_0 为扩散常数,只与基底材料有关; Q_e 和 Q_a 分别对应交换过程和退火过程中的激活能; R 为普适气体常数; T 为温度.

由式(2)、式(3)可看出,在同种材料中, D_e 或 D_a 仅与温度有关. 事实上,根据现有结果,在交换过程中除温度外,交换液质量分数也会影响交换扩散系数,因此式(2)、式(3)修正为

$$D'_e(T) = [D_0 \exp(-Q_e/RT)] / (1 - \alpha_1 \rho) \quad (4)$$

$$D'_a(T) = \frac{D_0 \exp(-Q_a/RT)}{1 - \alpha_2 \rho} \quad (5)$$

式中: $\alpha_1 = (1 - RT^2/Q_e)/\rho$, $\alpha_2 = (1 - RT^2/Q_a)/\rho$, ρ 为交换液质量分数. 这里交换液质量分数 ρ 定义为质子源中稀释剂的占比,使用交换液质量分数不为零的交换液进行交换也被称作缓冲质子交换.

就铌酸锂材料而言,影响扩散系数的因素除了温度和交换液质量分数外,还包括晶体本身的切向和基底材料的化学计量比. 特别是近化学计量比(Ns)铌酸锂晶体(近化学计量比铌酸锂晶体是指经过处理后晶体中锂元素和铌元素的比例接近于1的铌酸锂晶体),相比于同成分(congruent, CN)材料(同成分铌酸锂晶体是指晶体中锂元素与铌元素的比例在0.93~0.94之间波动的铌酸锂晶体)具有很多优点,包括更少晶体缺陷,更好的光学均匀性,更强的电光、声光、非线性光学性质^[9]以及更低的畴极化反转电压^[10]. 为进一步在Ns基底上制作高质量的光波导,Alcazar等^[11]比较全面地研究Ns晶体中质子交换特征,得到的一个结论是,在交换温度和交换液质量分数相同情况下,Ns晶体中交换扩散系数明显要比CN材料中的小得多.

最近,本团队开展了与Alcazar等^[11]类似的工作,同样详细研究Ns晶体中的质子交换和退火过程. 在此过程中,却发现一个不同的现象:相比于CN晶体,Ns晶体中交换扩散系数并不总是小于CN晶体,而这种现象取决于它的交换条件(交换液质量分数与交换温度).

为解释这一不同现象,本文详细研究近化学计量比铌酸锂晶体在不同温度、不同交换液质量分数下的质子交换过程和交换后的退火过程,对Ns和CN晶体中的 D_e 和 D_a 进行了全面的比较. 并提出了质子交换过程中的两种扩散机制,阐明了在两种扩散机制下影响交换快慢的因素,很好地解释了上述矛盾现象,为利用质子交换方法制作Ns铌酸锂光波导提供了重要参考.

1 样品准备

在本工作中,选择在 Z 切 LiNbO₃(LN) 基底上制作了 PE 平面光波导(尺寸: 15 mm × 10 mm × 0.35 mm). 苯甲酸锂(LB)缓冲的苯甲酸(BA)溶液作为质子源. 交换液质量分数定义为 $m_{LB}/(m_{BA} + m_{LB})$, m_{LB} 和 m_{BA} 分别为交换液中苯甲酸锂的质量和苯甲酸的质量. 用于制作缓冲质子交换波导的交换液质量分数为 0 ~ 3%. 质子交换是在一个密封的金属容器中进行的. 质子源是 BA 和 LB 的粉末混合物,它被放置在容器的底部,而 LN 晶片则被放置在容器中;当达到一定温度后, LN 晶片被完全浸没在熔化的交换液中,交换一段时间后取出并冷却. 样品分为 10 组,每一组包括 CN 和 Ns 晶片各一片. 10 组样品的交换温度为 210 ~ 245 °C, 交换时间为 3 ~ 78 h 不等. 部分组别样品还在交换后继续进行退火,退火的过程是在退火炉中进行的,空气氛围,退火温度 300 ~ 376 °C,退火时间 5 ~ 30 h 不等. 具体样品制备实验条件见表 1.

表 1 样品制备条件
Tab. 1 Sample preparation conditions

编号	基底材料	交换液 质量分数/%	实验条件	
			交换	退火
1	CN, Ns	0	3 h, 210 °C	
2	CN, Ns	0	3 h, 225 °C	5.5 h, 360 °C
3	CN, Ns	0	3 h, 236 °C	
4	CN, Ns	0.3	5 h, 225 °C	5 h, 376 °C
5	CN, Ns	0.7	10 h, 225 °C	30 h, 300 °C
6	CN, Ns	1.2	20 h, 225 °C	
7	CN, Ns	2	46 h, 225 °C	
8	CN, Ns	3	78 h, 225 °C	
9	CN, Ns	3	60 h, 210 °C	
10	CN, Ns	3	60 h, 245 °C	

所有样品在交换或退火后,都利用 Metricon 2010 型棱镜耦合仪测量晶片表面形成的平面波导导模的有效折射率^[12],测试波长为 633 nm,并用 IWKB 法拟合得到最终的折射率分布曲线^[13-14].

2 结果与讨论

具有代表性的第 4 组样品在交换液质量分数为 0.3%、交换温度为 225 °C 条件下交换后测试,获得了晶体表面折射率分布,结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出,不论是在 CN 晶片还是 Ns 晶片中,直接质子交换后折射率分布都为阶跃型. 更为重要的是,在相

同交换条件下, Ns 晶体比 CN 晶体中的交换深度更深. 此外, Ns 晶片的 +Z 面交换深度要明显小于 -Z 面的交换深度. 而 CN 晶片的 +Z 和 -Z 面折射率分布几乎重合,没有明显的区别. 除第 4 组样品外,其他各组样品交换后所测得的数据均符合上述特征.

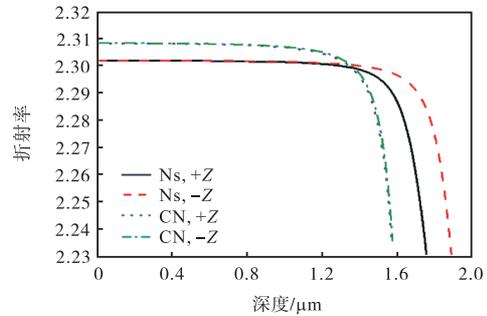


图 1 质子交换后制作的波导折射率分布

Fig. 1 Refractive index distribution of waveguide fabricated after proton exchange

为了更好地比较不同交换液质量分数下的交换情况,根据交换扩散深度,利用式(6)进一步算出交换扩散系数^[15].

$$D_e(T) = d^2/4t \tag{6}$$

式中: d 为扩散深度, t 为扩散时间.

在 225 °C 时交换扩散系数随交换液质量分数变化趋势如图 2 所示,两者关系与式(2)相吻合.

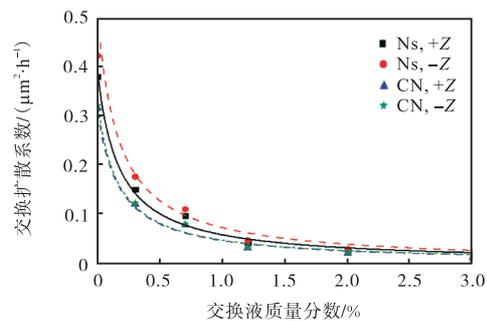


图 2 225 °C 时不同交换液质量分数得到的波导交换扩散系数

Fig. 2 Waveguide exchange diffusion coefficients at 225 °C with different exchange solution mass fraction

从图 2 中可以看出:在任何交换液质量分数下, Ns 晶片 -Z 面的 D_e 要大于 +Z 面的,且它们都明显大于 CN 晶片中的 D_e . 在纯苯甲酸中交换时, D_e 最大,分别为 $0.422 \mu\text{m}^2/\text{h}$ (Ns, -Z 面)、 $0.383 \mu\text{m}^2/\text{h}$ (Ns, +Z 面) 和 $0.305 \mu\text{m}^2/\text{h}$ (CN, 两面). 随着交换液质量分数逐渐增加, D_e 迅速减小. 交换液质量分数在升高到 3% 时, Ns 和 CN 晶片中的 D_e 分别降为 $0.021 \mu\text{m}^2/\text{h}$

和 $0.019 \mu\text{m}^2/\text{h}$. 此时, 两种组分晶片的 D_e 已经较为接近, 但依然是 Ns 晶片中的 D_e 大于 CN 晶片中的数值.

第 4 组样品在交换后, 继续进行退火, 退火时间和温度分别为 5 h 和 376°C , 退火后的折射率分布如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 波导区域的折射率分布由交换后的阶跃型转变为高斯型. 与交换过程明显不同的是, 退火后 CN 晶片中的扩散深度要明显大于 Ns 晶片中的扩散深度, 扩散深度指的是折射率降低至基底折射率 (铌酸锂本身的折射率) 时的深度. 并且, 退火后 +Z 和 -Z 面的折射率分布也基本相同. 利用总的扩散深度, 减去交换后的扩散深度, 最终计算出的 Ns 晶片中 D_a 为 $0.602 \mu\text{m}^2/\text{h}$, 小于 CN 晶片中的 $0.998 \mu\text{m}^2/\text{h}$. 这里需要说明的是, 退火过程中晶片外界氛围是一致的, 因此有理由相信 D_a 大小只取决于材料本身和退火温度, 而与交换液质量分数无关. 在这一前提下, 另选择了第 2 组、第 4 组和第 5 组样品, 分别在 360°C 、 376°C 和 300°C 下进行退火, 并计算出相应的 D_a . 最终, 拟合出符合公式 (3) 中退火扩散系数随温度变化关系的直线, 如图 4(a) 所示, 可以看出, $210 \sim 376^\circ\text{C}$ 时 Ns 晶片中的 D_a 始终比 CN 晶片中的小. 这里需要再次详细说明一下, Alcazar 等^[11]获得结论的实验条件是交换温度为 300°C , 交换

液质量分数为 3%. 为了更直接地比较, 把研究目标集中在质量分数为 3% 的交换液中交换扩散系数随温度的变化关系. 实验没有直接选择在 300°C 下交换, 由于实验室设备的限制, 交换的温度未能达到 300°C , 而是选取了 210°C 、 225°C 和 245°C 这 3 个温度点进行交换, 再通过拟合获得 $210 \sim 376^\circ\text{C}$ 的交换扩散系数随温度变化的关系, 如图 4(b) 所示. 由图 4(b) 可知: 两条虚线在 250°C 附近存在交叉. 这意味着当温度低于 250°C 时, Ns 晶片中的 D_e 大于 CN 晶片中的, 与前面的实验结果一致. 但当温度高于 250°C 时, Ns 晶片中的 D_e 开始比 CN 晶片中的小. 特别是在 300°C 时, Ns 晶片中的 D_e 明显小于 CN 晶片中的, 这与 Alcazar 等^[11]的结论相一致.

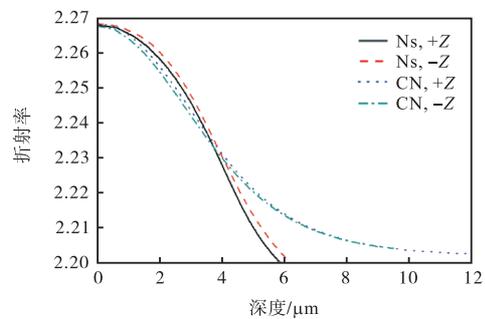


图 3 退火后波导折射率分布

Fig. 3 Refractive index distribution of annealed waveguide

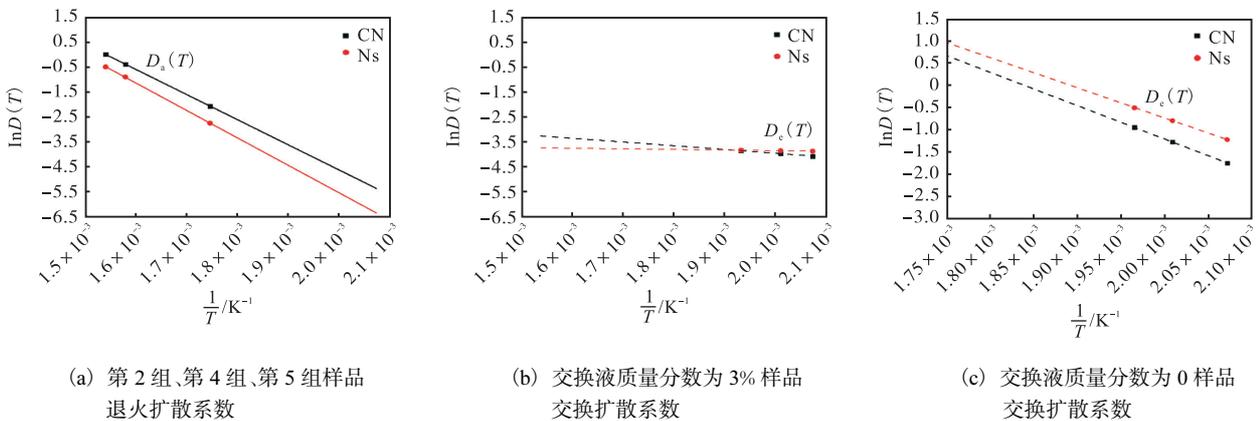


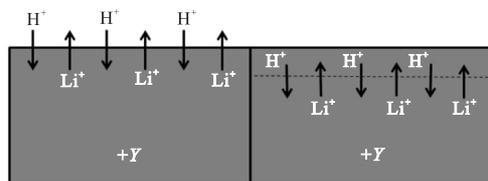
图 4 温度对交换扩散系数(虚线)和退火扩散系数(实线)的影响

Fig. 4 Effect of temperature on exchange diffusion coefficient (dotted line) and annealing diffusion coefficient (solid line)

通过上述讨论可知: 对于 D_a 而言, Ns 晶片中的始终比 CN 晶片中的小; 但 D_e 在两种材料中的大小关系要根据交换液质量分数和交换温度而定. 要解释 D_e 和 D_a 在 Ns 和 CN 晶片中表现出的不同特征, 需要确定交换和退火过程中的 H^+ 和 Li^+ 的扩散运动机制. 为此, 提出了如图 5 所示的交换和退火两种不同的扩散机制.

在图 5(a) 所示交换扩散机制中, H^+ 从外界溶液中不断进入晶体内部, 同时 Li^+ 则源源不断地从晶体向溶液中逸出, 让出来的 Li 空位逐渐被 H^+ 占据. 无论是 Li^+ 从晶体内部逸出, 还是 H^+ 进入晶体都需要受两个因素影响. 一是电荷平衡, 进入和移出晶体内部的电荷数应该相等, 保持晶片的电中性. 二是铌酸锂是极化晶体, 晶体内部的自发极化强度矢量

(spontaneous polarization, Ps)^[16-17]会影响到越过界面离子的运动性. Ns 晶体中 Li^+ 含量比 CN 晶体的更高, 与 Ps 密切相关的矫顽场也低得多, 其 Li^+ 自然更容易逸出晶体表面, 作为能够保持电荷平衡的 H^+ 也就更容易进入晶体内部. 因此, 在交换扩散机制下, H^+ 能够更快地进入 Ns 晶体中是非常合理的. 此外, 作为阳离子, H^+ 顺着 Ps 方向或反方向进入晶体时表现出的动能应该是有差异的, 只是在 Ns 晶体中的低矫顽场下, 这种差异更明显. 更详细的定量分析还需要另行讨论, 这里只进行定性分析. 在图 5(b) 所示的退火扩散机制中, 没有离子进入或逸出晶体的情况, H^+ 只是从晶体表面往内部扩散, 与典型的铌酸锂晶体中的钛扩散过程类似, H^+ 的运行需要借助 Li 空位. 为了保持电荷中性^[18], 在整个 PE 过程中, H^+ 的扩散速率应等于 Li^+ 的扩散速率. 此外, Li^+ 的扩散速率随着 Li_2O 含量的降低而降低^[19-20]. 换言之, Li 空位的多少影响扩散运动的快慢. Ns 晶体中的 Li 空位显然要比 CN 晶体中的更少, H^+ 的运动也就更慢, 因此 Ns 晶体中的 D_a 始终较小.



(a) 交换扩散机制 (b) 退火扩散机制

图 5 交换扩散机制与退火扩散机制

Fig. 5 Exchange diffusion mechanism and annealing diffusion mechanism

这里要特别说明的是, 在任何一个看似单纯的交换过程中(包括 PE 和 APE, APE 是在 PE 的基础上进行的), 也必然包含上述两种扩散机制. 事实上, 图 4(b) 所示的 D_e 变化趋势就是在退火扩散机制和交换扩散机制共同作用下的结果. 因此, 只能选择利用较低温度下交换获得的数据去拟合, 这样得到的结果只能近似体现出交换机制单独作用下的扩散系数变化趋势. 然而, 在目前实验室条件下还无法完全剥离退火扩散机制的作用, 所以最终产生图 4(a) 和图 4(b) 中拟合数据呈现出的结果, 在温度较低的情况下, 例如在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 图 4(a) 中 D_a 也明显小于图 4(b) 中交换液质量分数为 3% 下的 D_e , 可以认为此时交换扩散机制起主导作用, 使得 Ns 晶体中的 D_e 较 CN 晶体中数值大. 但当温度升高, 超过 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, D_a 升高

到一定数值, 退火扩散机制开始起主导作用, 此时 CN 晶体中的 D_e 开始超过 Ns 晶体中的数值. 可以肯定的是, 在忽略退火扩散机制作用下得到的 D_e , 一定是 Ns 晶体中的大于 CN 晶体中的. 例如在纯苯甲酸(交换液质量分数为 0)中进行的质子交换, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的 D_e 远大于 D_a , 退火扩散机制作用可以忽略不计, 此时得到的 D_e 与温度的关系如图 4(c) 所示. 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, Ns 晶体中 D_e 始终大于 CN 晶体中的; 但在高质量分数交换液(交换液质量分数 $>2.6\%$) 中, 较高交换温度 ($>250\text{ }^\circ\text{C}$) 下进行的质子交换, 退火扩散机制起主导作用.

通过实验研究表明, 一个质子交换过程是由退火扩散机制和交换扩散机制这两种扩散机制共同作用下的结果. 一个简单的退火过程只有退火扩散机制起作用, 这种作用下得到的折射率分布是理想的高斯分布. 两种机制共同作用下的交换过程形成的折射率分布可以是阶跃型, 也可以是指数型, 具体情况要视交换条件而定^[21]. 在制作周期性极化铌酸锂波导中常用的交换条件为缓冲质子源质量分数 3%、交换温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 此时折射率分布为指数分布, 而非理想的高斯分布. 从拟合的近似结果可以看出: 在交换液质量分数为 3% 交换液中, 仅考虑交换扩散机制作用下的交换扩散系数随温度变化并不明显, 此时 H^+ 进入铌酸锂晶体的快慢受温度影响较小, 那么完全可以考虑在低温下进行质子交换, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行退火的方式制作周期性极化铌酸锂波导, 这样既能最大程度地保护波导区域的畴结构, 又能获得理想的高斯折射率分布. 经过上述方法制作的平面波导+Z 面依然保持抗腐蚀特性, 表面折射率分布为理想的高斯型. 这一定程度上说明了该方法的可行性.

3 结 语

本文提出使用缓冲质子交换制作波导, 不仅可以使铌酸锂的畴结构不易发生反转, 而且可获得折射率稳定的波导; 此外, 铌酸锂本身就具有很强的矫顽场, 而 Ns 晶体的矫顽场比 CN 晶体低很多, 更低的极化电压可以提高周期极化的成功率. 因此, 这些优点有利于周期性极化铌酸锂器件的制备. 综上所述, 本文的工作能够克服目前周期性极化铌酸锂光波导制备过程中存在的问题, 具有重要的研究意义及应用价值, 为制作高质量的周期性极化铌酸锂波导开辟了一条新的路径.

参考文献:

- [1] JACKEL J L. Proton exchange: past, present, and future[C]//Proceedings of SPIE 1583. Boston: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1991: 54–63.
- [2] PASSARO V M N, ARMENISE M N, NESHEVA D, et al. LiNbO₃ optical waveguides formed in a new proton source[J]. Journal of lightwave technology, 2002, 20(1): 71–77.
- [3] CASTALDINI D, BASSI P, TASCU S, et al. Soft-proton-exchange tapers for low insertion-loss LiNbO₃ devices[J]. Journal of lightwave technology, 2007, 25(6): 1588–1593.
- [4] LONI A, HAY G, DE LA RUE R M, et al. Proton-exchanged LiNbO₃ waveguides: the effects of post-exchange annealing and buffered melts as determined by infrared spectroscopy, optical waveguide measurements, and hydrogen isotopic exchange reactions[J]. Journal of lightwave technology, 1989, 7(6): 911–919.
- [5] STEPANENKO O, QUILLIER E, TRONCHE H, et al. Crystallographic and optical properties of Z-cut high index soft proton exchange (HISoPE) LiNbO₃ waveguides[J]. Journal of lightwave technology, 2016, 34(9): 2206–2212.
- [6] CHANVILLARD L, ASCHIERI P, BALDI P, et al. Soft proton exchange on periodically poled LiNbO₃: a simple waveguide fabrication process for highly efficient nonlinear interactions[J]. Applied physics letters, 2000, 76(9): 1089–1091.
- [7] ZAVADA J M, CASEY JR H C, STATES R J, et al. Correlation of substitutional hydrogen to refractive index profiles in annealed proton exchanged Z and X cut LiNbO₃[J]. Journal of applied physics, 1995, 77(6): 2697–2708.
- [8] KORKISHKO Y N, FEDOROV V A, BARANOV E A, et al. Characterization of α -phase soft proton-exchanged LiNbO₃ optical waveguides[J]. Journal of the optical society of America A, 2001, 18(5): 1186–1191.
- [9] FUJIWARA T, TAKAHASHI M, OHAMA M, et al. Comparison of electro-optic effect between stoichiometric and congruent LiNbO₃[J]. Electronics letters, 1999, 35(6): 499–501.
- [10] GOPALAN V, MITCHELL T E, FURUKAWA Y, et al. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO₃ crystals[J]. Applied physics letters, 1998, 72(16): 1981–1983.
- [11] ALCAZAR D V A, RAMS J, CABRERA J M, et al. Proton exchange of quasistoichiometric LiNbO₃[J]. Journal of applied physics, 1997, 82(10): 4752–4757.
- [12] TIEN P K, ULRICH R, MARTIN R J. Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films[J]. Applied physics letters, 1969, 14(9): 291–294.
- [13] WHITE J M, HEIDRICH P F. Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis[J]. Applied optics, 1976, 15(1): 151–155.
- [14] CHIANG K. Construction of refractive-index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes[J]. Journal of lightwave technology, 1985, 3(2): 385–391.
- [15] JACKEL J L, RICE C E, VESELKA J J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃[J]. Applied physics letters, 1982, 41(7): 607–608.
- [16] ZHANG D L, HUA P R, PUN E Y B. Near-stoichiometric Ti: LiNbO₃ strip waveguides fabricated by standard Ti diffusion and post-VTE[J]. IEEE Photonics technology letters, 2009, 21(22): 1665–1667.
- [17] HOLMES R J, SMYTH D M. Titanium diffusion into LiNbO₃ as a function of stoichiometry[J]. Journal of applied physics, 1984, 55(10): 3531–3535.
- [18] HUA P R, DONG J J, REN K, et al. Erasure of ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguide by Li-rich vapor-transport equilibration[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 626: 203–207.
- [19] JUNDT D H, FEJER M M, NORWOOD R G, et al. Composition dependence of lithium diffusivity in lithium niobate at high temperature[J]. Journal of applied physics, 1992, 72(8): 3468–3473.
- [20] Zhang D L, Chen B, Hua P R, et al. Thermodynamic study on Li poor chemical vapor transport equilibration in MgO-doped LiNbO₃ crystal[J]. Materials chemistry and physics, 2013, 139(2/3): 811–816.
- [21] EL HADI K, SUNDHEIMER M, ASCHIERI P, et al. Quasi-phase-matched parametric interactions in proton-exchanged lithium niobate waveguides[J]. Journal of the optical society of America B, 1997, 14(11): 3197–3203.

责任编辑: 周建军