

苯甲酸质子交换 LiTaO_3 波导及其退火性能的研究

卓 壮 邵宗书 陈 军 王继扬

(山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

陈晓军 王 庆 吴仲康

(南开大学物理系, 天津 370001)

提要 报道了在苯甲酸中制作质子交换 LiTaO_3 光波导的方法和波导的退火特性, 给出了退火前后波导层中折射率的分布, 计算了波导层的表面折射率增量和扩散系数, 结果表明波导层表面折射率增量和退火时间与交换时间的比值有关。

关键词 苯甲酸, 质子交换 LiTaO_3 波导, 折射率分布, 表面折射率增量

1 引 言

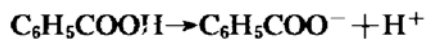
目前, LiNbO_3 晶体由于具有较高的电光系数和非线性光学系数而成为集成光学中最有前途的材料之一, 然而考虑到其抗光损伤阈值较低, 其应用范围受到了限制。此时 LiTaO_3 晶体因其有同 LiNbO_3 等数量级的电、光性能, 更宽的透光波段 ($0.28 \sim 4.5 \mu\text{m}$), 同时 LiTaO_3 质子交换波导的抗光损伤能力是扩 Ti LiNbO_3 波导抗光损伤阈值的二倍以上^[1], 所以在波导调制器和倍频器等方面, LiTaO_3 晶体有可能成为 LiNbO_3 晶体的最佳替代材料。

LiTaO_3 光波导的制备广泛采用质子交换法。苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 由于其价廉, 工艺易操作控制, 故成为一种普遍采用的质子交换源^[2,3]。本文在苯甲酸盐浴中制备了 LiTaO_3 质子交换波导, 并对波导的制备、扩散系数、折射率分布、折射率增量与退火的关系作了仔细的研究。

2 质子交换 LiTaO_3 波导的制备

我们采用的苯甲酸是市场上出售的分析纯药品, LiTaO_3 衬底样品为 Z 切双面抛光的晶体片, 尺寸为 $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。将 LiTaO_3 衬底样品依次放在丙酮和乙醇中超声清洗各 25 min 后, 放入盛有苯甲酸的密闭容器中, 置入设定温度的交换炉, 经过设定的交换时间后迅速从炉中提出晶片, 冷却后清洗干净待测。

在质子交换过程中, 浸没在苯甲酸中的 LiTaO_3 晶体表面发生了如下反应



Li^+ 从晶体内向溶液中扩散, H^+ 则从溶液中向晶体内向扩散, 具体的扩散过程遵循一般的扩散理论。扩散进入 LiTaO_3 中的质子在晶体的内表面形成了一层厚度为微米量级的新结构 $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{TaO}_3$ ^[4], 从而产生了高折射率的波导层。

3 退火前质子交换 LiTaO_3 波导的性能

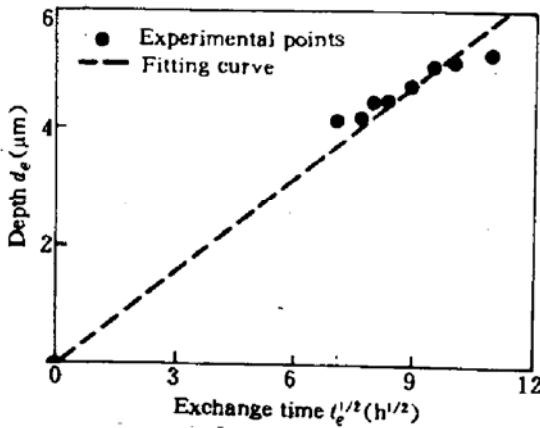


Fig. 1 Dependence of waveguide depth on exchange time for Z-cut LiTaO_3 waveguide proton exchanged at 243 °C

在设定摄氏温度 243 °C, 不同的交换时间下, 制作了质子交换 LiTaO_3 波导, 用金红石作耦合棱镜在高精度的 M 线光谱仪上测量了其波导模^[5], 结果表明只有 TM 模被耦合进波导而没有观测到 TE 模, 这说明和质子交换 LiNbO_3 波导的情况类似^[6,7], LiTaO_3 波导仅支持 TM 模式, 即波导层只产生异常光折射率增量 Δn_e 。在 0.6328 μm 的 He-Ne 激光波长下测量了波导中各个导模的有效折射率, 并根据 J. M. White 提出的 IWKB 法^[8]编制了计算程序, 模拟出了质子交换波导层折射率的分布, 如图 2。从图 2 中可发现波导层折射率分布具有阶跃型的特点。同时表 1 中列出了

了波导的制备条件、波导层折射率增量 Δn_e 和厚度 d_e 的计算值。表中 #18 波导样品由于其交换厚度太浅, 仅能支持一个波导模式, 故无法计算其波导层的折射率和交换厚度。

Table 1 Fabricating condition and the measuring result of proton-exchanged LiTaO_3 waveguide

Sample number	Exchange temperature T_e (°C)	Exchange time t_e (h)	Index increment Δn_e	Waveguide depth d_e (μm)	Diffusion coefficient D_e ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)
# 18	243	2	—	—	—
# 17	243	50	0.015	4.16	0.08653
# 26	243	58	0.014	4.17	0.07495
# 23	243	64	0.013	4.45	0.07735
# 24	243	70	0.013	4.47	0.07136
# 25	243	80	0.014	4.73	0.06992
# 27	243	90	0.0135	5.07	0.07140
# 15	243	100	0.014	5.15	0.06631
# 16	243	120	0.012	5.28	0.05808

从扩散动力学的角度来说, 质子交换反应既然是扩散过程, 我们就可以用扩散系数 $D_e(T)$ 描述扩散速率的大小。据定义得

$$D_e(T) = d_e^2/4t_e \quad (1)$$

式中, d_e 是波导深度, t_e 是质子交换时间。利用上式可以计算不同温度下的扩散系数。图 1 给出

了波导深度和交换时间的关系,从该图中可以看出波导的交换深度和交换时间的平方根成正比,但随着交换时间的增加,交换深度存在着饱和的趋势,这可能是由于波导的交换过程是一个自完成的过程^[4]。根据(1)式和表1可得扩散系数的拟合值 $D_e(243^\circ\text{C}) = 0.06972 (\mu\text{m}^2/\text{h})$ 。由此可以通过控制波导的生长温度和交换时间来估计波导的交换厚度。

4 退火对质子交换 LiTaO₃ 波导的影响

将上述 Z 切 LiTaO₃ 波导样品 #17 和 #18 分成多份,在空气中 400 °C 温度下,不同的退火时间分别进行热处理,利用 M 线法测量了 0.6328 μm 下各波导导模的有效折射率,并根据 IWKB 法计算了退火后波导层中折射率的分布。结果示于图 2 和图 3。

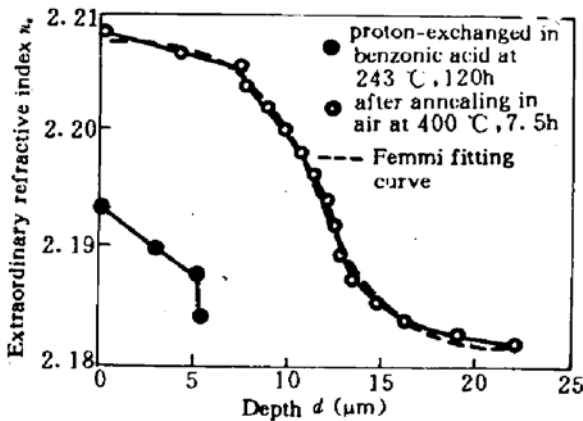


Fig. 2 Refractive index profiles for Z-cut proton-exchanged LiTaO₃ waveguide measured at 0.6328 μm before and after annealing ($a = 1.95, d = 11.47$)

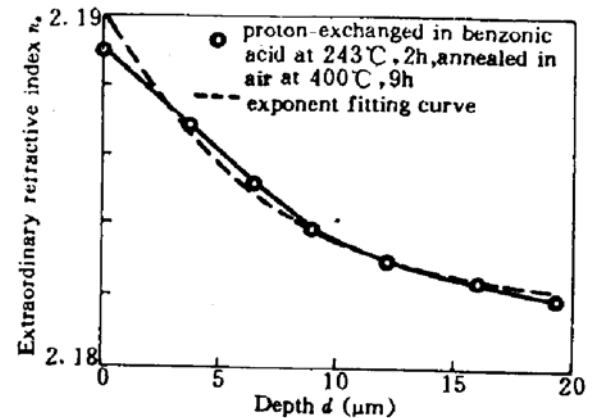


Fig. 3 Refractive index profiles for Z-cut proton-exchanged LiTaO₃ waveguide measured at 0.6328 μm after annealing. ($d = 6.75$)

定义 Q 表征在一定的交换温度和退火温度下,波导退火程度的强弱

$$Q = (t_a/t_e)^{1/2} \quad (2)$$

式中, t_a 为波导的退火时间, t_e 为波导的交换时间。 Q 值的大小直接决定了波导层折射率的分布。在各波导导模有效折射率的测量值基础上,根据文献[9,10]中的最小二乘法定义,我们拟合了各波导层折射率的分布,结果表明:在弱退火的条件下 ($Q < 0.6$),波导层折射率为费米型分布如图 2;在强退火的条件下 ($Q > 0.6$),波导层折射率为指数型分布如图 3。图 2 和图 3 中退火后波导折射率分布的拟合公式分别为

$$n_e(x) = n_{ob} + \frac{n_{os} - n_{ob}}{1 + \exp[(x - d)/a]} \quad (Q < 0.6) \quad (3)$$

$$n_e(x) = n_{ob} + (n_{os} - n_{ob})\exp(-x/d) \quad (Q > 0.6) \quad (4)$$

其中, n_{ob} 为衬底折射率, n_{os} 为波导表面折射率, d 和 a 为折射率的拟合参量,但 d 具有波导深度的物理意义。

从上两图中可看出退火后波导层的深度变大了,弱退火后波导表面折射率相对退火前增大了,而强退火后波导表面的折射率相对退火前减小并且随着退火时间的增加有饱和的趋势,这一特点在图 4 中更加明显。

图 4 中给出了波导表面的折射率增量随着 Q 的变化情况。我们看到质子交换 LiTaO₃ 波导

的退火性能和质子交换 LiNbO_3 波导并不相同,但在较强程度的退火条件下,二种波导的退火性能趋近^[7]。我们初步认为这两种波导退火性能的差异可能和这两种晶体的内部缺陷的多寡以及 H^+ 和 Li^+ 在晶体中的扩散性能有关。详细的讨论结果将另文发表。

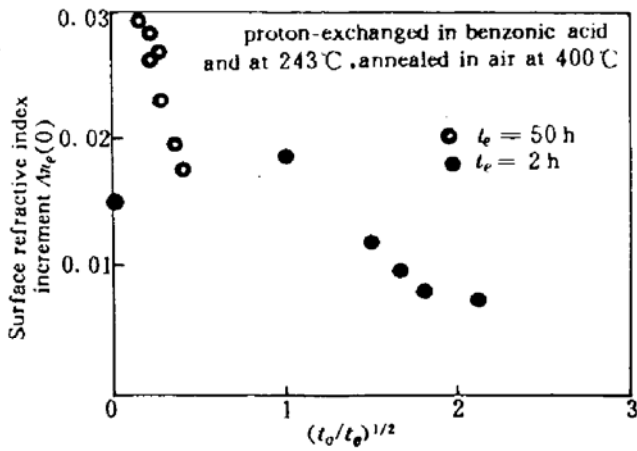


Fig. 4 Surface refractive index increment vs $Q = (t_a/t_e)^{1/2}$ for Z-cut LiTaO_3 waveguide measured at $0.6328 \mu\text{m}$

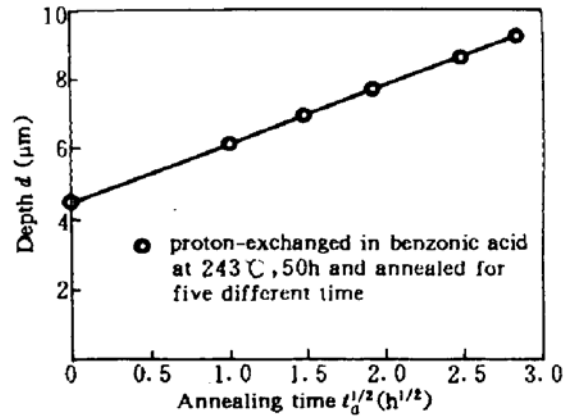


Fig. 5 Dependence of the total depth on $t_a^{1/2}$ for Z-cut LiTaO_3 waveguide

由于波导的退火过程遵循一般的扩散动力学原理,我们完全可以假设退火过程中质子的扩散是从一已知交换深度为 d_e 的波导层有限源向晶体中的热扩散运动。由于退火引起的扩散深度 d_a 定义为

$$d_a = 2 \sqrt{D_s(T)t_a} \quad (5)$$

所以退火后波导的深度 d 为

$$d = d_e + d_a \quad (6)$$

由(5),(6)两式,波导深度和退火时间的平方根成正比,如图5。据图5我们可以求出波导退火的扩散系数 $D_s(400^\circ\text{C}) = 0.7239 \mu\text{m}^2/\text{h}$,根据已经求得的 D_e 和 D_s ,我们完全可以估计波导深度,从而生长出所期望的波导。

致谢 在本实验的整个过程中始终得到了我所孟宪林老师的帮助,作者对此深表感谢。

参 考 文 献

- 1 T. Findakly, J. Farina, P. Suchoschi *et al.* in Technical Digest of 10th Topical Meeting on Integrated and Guided-Wave Optics, Optical Society of America, Washington DC., 1989. paper WCC2
- 2 K. Tada, T. Murrai. *Jpn. Appl. Phys.*, 1987, 6(3): 503
- 3 M. L. Bortz, M. M. Fejer. *Opt. Lett.*, 1991, 16(23): 1844
- 4 T. Yuhara, K. Tada, Yu-shan Li. *J. Appl. Phys.*, 1992, 71(8): 3966
- 5 G. E. Peterson, S. R. Lunt. *Ferroelectrics*, 1987, 75: 99
- 6 K. Yamamoto, T. Taniuchi. *J. Appl. Phys.*, 1991, 70(11): 6663
- 7 J. L. Jackel, C. E. Rice, J. J. Veselka. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 41: 607
- 8 J. M. White, P. F. Heidrich. *Appl. Opt.*, 1976, 15: 151
- 9 R. Ulrich, R. Torge. *Appl. Opt.*, 1973, 12(12): 2901
- 10 T. Shiozawa, H. Miyamoto, H. Ohta *et al.* *J. Lightwave Technol.*, 1987, LT-5: 700

Study of the Proton-exchanged LiTaO_3 Waveguide in Benzoic Acid and Its Annealing Property

Zhuo Zhuang Shao Zongshu Chen Jun Wang Jiyang

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Xu Xiaojun Wang Qing Wu Zhongkang

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 370001)

Abstract The fabricating method and the annealing properties of the proton-exchanged LiTaO_3 waveguide are reported in this paper. The refractive index profiles of the waveguide layer before and after annealing are given, and the surface refractive index increment and the diffusion coefficients are calculated. It is show that the refractive index increment of the waveguide correlates with the ratio between the annealing time and the exchanging time.

Key words bezonic acid, proton-exchanged LiTaO_3 waveguide, refractive index profile, surface refractive index increment