

质子交换 $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3$ 波导及其镁含量 对波导性能影响的研究 *

卓 壮 王象泰

(山东师范大学物理系, 济南 250014)

孟宪林 王继扬 邵宗书

(山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

徐观峰

(西南技术物理所, 成都 610003)

摘要 报道了不同镁含量质子交换 $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3$ 波导的制备与表征。采用多个测量波长, 测量并计算了不同镁含量的 Z 切质子交换 $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3$ 波导的阶跃式折射率分布, 结果表明多波长测量结果一致。给出了波导层折射率增量的波长色散, 发现了波导层折射率增量和同一温度下波导的扩散系数随晶体中镁含量的增加而减小, 最后讨论了镁含量对波导性能影响的机制。

关键词 质子交换, $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3$ 波导, 镁含量, 折射率增量

1 引 言

自 70 年代以来, LiNbO_3 晶体因其具有较大的电光系数和非线性光学系数, 易生长出大尺寸单晶等优点而被广泛用于制备各种光波导器件, 但是其在可见光区域的光损伤限制了在高光功率密度场合例如波导倍频器^[1,2]等领域的应用。1982 年 J. L. Jackel^[3] 等人提出了质子交换法, 采用该方法制备的质子交换 $\text{LiNbO}_3(\text{PE} : \text{LN})$ 波导, 虽然提高了波导材料的抗光学损伤阈值^[4], 但是对于波导倍频器件来说, 更高的光功率密度(输入功率大于 1 mW)仍是 PE : LN 波导难以承受的。 $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3$ 晶体尤其是高掺镁的 LiNbO_3 晶体不但具有更高的抗光伤阈值^[5], 同时还保持了 LiNbO_3 晶体的优点, 因此质子交换 $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3(\text{PE} : \text{MLN})$ 波导更能适于波导器件高光功率密度承受能力的要求。目前关于 PE : MLN 波导的报道多集中在波导器件设计^[6,7]和制备工艺上, 而对于其基本光学性能研究的报道很少^[8]。为了制备 PE : MLN 波导倍频器, 特别是 Cerenkov 式波导倍频器, 要求 PE : MLN 波导具有较高折射率增量, 这样才可能有较高的转换效率。因此必须研究 PE : MLN 波导的基本光学性能。本文研究了不同掺镁量(0, 5, 7 mol-%) $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3$ 波导的制备, 在不同波长的耦合光条件下, 测量其模式有效折射率, 分析了波导层折射率分布, 模式色散和波长色散, 最后讨论了不同掺镁量 PE : MLN 波导的扩散特征, 为研制 PE : MLN 波导倍频器提供了依据。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1994 年 7 月 25 日; 收到修改稿日期: 1994 年 9 月 26 日

2 不同掺镁量 MgO : LiNbO₃ 质子交换光波导的性能

2.1 波导制备

我们实验所用 MgO : LiNbO₃ 晶体基片的尺寸为 10×5×1 mm³, +Z 面抛光。MgO 的浓度分别为 0, 5 和 7 mol-% 三种, 质子交换源是市场上可直接买到的苯甲酸分析纯试剂。

将作为质子源的苯甲酸投入密封石英玻璃试管内, 置于恒温扩散炉内等温区, 加热至设定的温度后恒温 3 h 左右, 然后将已经超声清洗干净的 MgO : LiNbO₃ 基片放入苯甲酸中。经过设定时间后, 从溶液中迅速提出晶体片, 在空气中自然冷却后用清水冲洗干净, 这样在基片的内表面就形成一层厚度为微米量级的波导层, 其成分为 MgO : Li_{1-x}H_xNbO₃。对于三种不同含镁量的 MgO : LiNbO₃ 基片, 在三个不同的交换温度和三个不同的交换时间下, 我们共制备了不同条件的 9 组 PE : MLN 波导样品, 每组共有三片不同含镁量的波导样品, 其制备条件见表 1。在生长中我们发现长达 9 h 的化学反应并没有腐蚀晶体表面。为了减少波导折射率的短期不稳定性, 将所有波导样品清洗干净在室温下保存两个星期后待测。

Table 1 Fabricating conditions of PE : MLN waveguides (0, 5, 7 mol-%)

Sample (group)	Exchange temperature(°C)	Exchange time(h)	Sample (group)	Exchange temperature(°C)	Exchange time(h)	Sample (group)	Exchange temperature(°C)	Exchange time(h)
#1	223.5	5.5	#4	233.5	4	#7	243	6
#2	223.5	9.33	#5	233.5	6	#8	243	4
#3	223.5	6.33	#6	233.5	6.33	#9	243	9

2.2 PE : MLN 波导表征

对于上述制备的 9 组 3 种不同含镁量的 MgO : LiNbO₃ 波导片, 采用金红石等腰直角棱镜作耦合器, 根据 *M* 线光谱法, 我们在 488 nm, 514.5 nm, 532 nm, 632.8 nm 和 1064 nm 不同波长的耦合光下, 测量了各个波导导模的同步角 θ , 代入公式(1) 即可求出各导模有效折射率

$$n = \sin\theta \cos\alpha + (n_o^2 - \sin^2\theta)^{1/2} \sin\alpha \quad (1)$$

式中 n_o 为金红石晶体寻常光折射率值, $\alpha = 45^\circ 4' 2''$ 为棱镜底角。

测量结果表明不同含镁量的 MgO : LiNbO₃ 晶体基片经过质子交换后, 波导层仅有异光折射率增加, 而寻常光的折射率基本不变, 该结果和有关文献报道一致^[8]。

我们根据 J. M. White 的^[9] IWKB 法, 利用计算机模拟了波导层的折射率分布, 如图 1 和图 2 所示, 图 1 为 #5 组中含镁量 5 mol-% 的 PE : MLN 波导在各个波长下的折射率分布。由图中可看出不同波长测量结果彼此符合得很好, 并且波导层折射率分布为阶跃式。由此可求出不同波长下 PE : MLN 波导层的表面折射率增量, 如表 2。

从表 2 可以看出, 在相同的交换温度和时间下, 波导的深度和折射率增量都随着 MgO 含量的增加而减少。图 2 则更明确地反应了这个特点, 并清楚地表明了晶体中 MgO 的存在并没有改变 PE : MLN 波导的近似阶梯型折射率分布的特点。

2.3 PE : MLN 波导的色散

由表 2 可以看出对于不同含镁量的 PE : MLN 波导, 表面折射率的增量不同, 随着晶体中镁含量增加, 表面折射率增量减少, 其中 PE : LN 和 5 mol-% PE : MLN 波导层表面折射率增量相差较小, 而 7 mol-% PE : MLN 波导层表面折射率增量的减小较大。这可能是由于晶体中

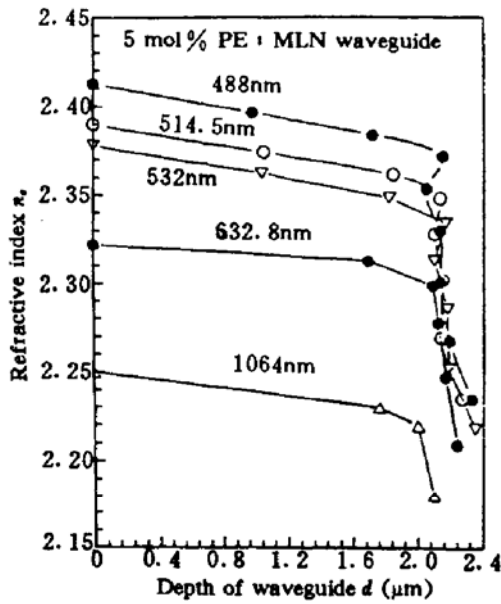


Fig. 1 Refractive index profiles of 5 mol-% PE : MLN waveguides for # 5 group sample

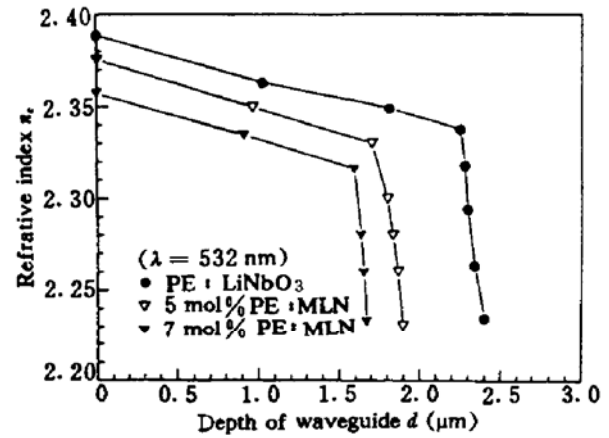


Fig. 2 Refractive index profiles of proton exchanged waveguides of MgO : LiNbO₃ doped with different contents of MgO at 532 nm in the same group

MgO 含量过高所致。我们拟合了表 2 中折射率增量和波长的关系,从而求出不同镁含量 PE : MLN 波导的波长色散关系如下

$$\begin{aligned}
 \text{PE : LN;} \quad \Delta n^2(\lambda) &= 0.011687 + 0.001788/(\lambda^2 - 0.149376) \\
 5 \text{ mol-}\% \text{ PE : MLN;} \quad \Delta n^2(\lambda) &= 0.002804 + 0.006151/(\lambda^2 + 0.002698) \\
 7 \text{ mol-}\% \text{ PE : MLN;} \quad \Delta n^2(\lambda) &= 0.000413 + 0.007676/(\lambda^2 + 0.119369)
 \end{aligned} \tag{2}$$

Table 2 Measured results of several typical PE : MLN waveguides

Sample	Refractive index increment					Depth (μm)
	488 (nm)	514.5 (nm)	532 (nm)	632.8 (nm)	1064 (nm)	
# 3 LN	0.178	0.167	0.158	0.135	0.115	2.29
5 mol-% MLN	0.169	0.160	0.155	0.130	0.110	1.82
7 mol-% MLN	0.150	0.145	0.138	0.121	0.080	1.63
# 5 LN	0.177	0.167	0.156	0.134	0.114	2.61
5 mol-% MLN	0.170	0.159	0.155	0.130	0.100	2.18
7 mol-% MLN	0.149	0.144	0.137	0.119	0.080	1.89
# 7 LN	0.178	0.166	0.157	0.134	0.114	3.15
5 mol-% MLN	0.169	0.161	0.154	0.129	0.110	2.52
7 mol-% MLN	0.150	0.145	0.13	0.120	0.079	2.24

对于 PE : MLN 波导,根据各向异性阶跃式折射率分布平板波导的模式色散方程^[10],我们以 5 mol-% PE : MLN 的波导为例,计算了波导的模式色散曲线,发现计算结果和实验数据相符,进一步说明了质子交换 MgO : LiNbO₃ 波导阶跃式折射率分布的特点。

2.4 PE : MLN 波导的扩散特性

根据扩散动力学的一般理论,质子交换反应可以看作是一个扩散过程,可以采用扩散系数

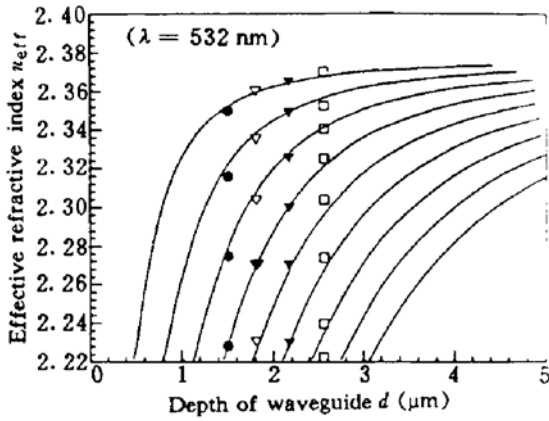


Fig. 3 The mode dispersive curves of 5 mol-% PE : MLN waveguides at 532 nm

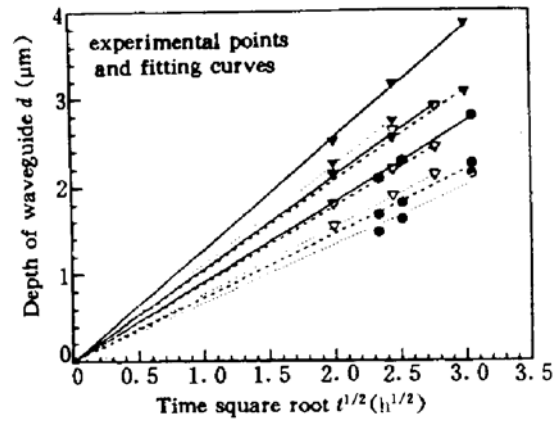


Fig. 4 Diffusion characteristic curves of PE : MLN waveguides. Solid, dash and dash-dot lines denote LiNbO₃, 5 mol-% MgO : MLN and 7 mol-% MgO : MLN waveguides respectively; filled, white triangle and filled circles represent MLN waveguides exchanged at 243 °C, 233.5 °C and 223.5 °C

$D(T)$ 来描述在温度 T 条件下质子交换反应的快慢。据定义有下列近似式成立

$$D(T) = d^2/4t \quad (3)$$

式中 d 为波导深度, t 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, 分析本实验中 9 组 27 个样品的波导深度和交换时间的关系, 我们发现波导深度和时间平方根成正比, 理论和实验基本相符, 如图 4 所示, 图中各个拟合直线的斜率给出了 9 组不同制备条件下波导的扩散系数见表 3。

Table 3 Diffusion coefficients at different temperatures of PE : MLN waveguides

Sample	223.5 (°C)	233.5 (°C)	243 (°C)
LiNbO ₃	0.206	0.278	0.406
5 mol-% MLN	0.133	0.195	0.265
7 mol-% MLN	0.111	0.147	0.208

由表 3 可看出随着交换温度的升高, 扩散系数增大, 其系数遵循 Arrhenius 定律

$$D(T) = D_0 \exp(-E_T/kT) \quad (4)$$

式中 D_0 为扩散常数, E_T 为质子交换能, T 为溶液的绝对温度, k 为玻耳兹曼常数。按照上式, 我们拟合了表 3 中的数据, 从而得到了不同温度下 PE : MLN 波导的扩散系数如下

$$\begin{aligned} \text{PE : LN: } & D(T) = 2.72142 \times 10^7 \exp(-9303.37096/T) \\ 5 \text{ mol-% PE : MLN: } & D(T) = 1.02074 \times 10^7 \exp(-9010.38016/T) \\ 7 \text{ mol-% PE : MLN: } & D(T) = 3.22075 \times 10^6 \exp(-8548.20395/T) \end{aligned} \quad (5)$$

由上述分析可知, 在同一交换温度下, 随着晶体中 MgO 含量的增加 PE : MLN 波导的扩散系数减少, 波导层表面折射率增量则减小。我们认为对于不同镁含量的 Z 切 PE : MLN 波导来说, 这种结论可以采用 MgO : LiNbO₃ 晶体的缺陷模型来解释。在不掺杂的纯 LiNbO₃ 晶体中, 晶格上 Li⁺ 位置中 5.9% 的位置为 Nb⁵⁺ 占据, 同时形成铌空位 V_{Nb}^{\ominus} 。为了保持晶体中电荷平衡, 每一个错占位的 V_{Nb}^{\ominus} 势必产生 4 个 Li⁺ 空位, 从而中和 V_{Nb}^{\ominus} 所引起的电荷不平衡, 这种错

占位的 Nb⁵⁺ 不仅在 Nb⁵⁺ 亚晶格中留下空位 V_{Nb}⁵⁺, 而且还显著地增加了 Li⁺ 亚晶格中的空位。根据 Smyth^[11] 提出的复合缺陷模型, 该空位的存在对于质子的扩散是极为有利的。因此晶体中空位数目的多少直接影响了 PE : MLN 波导的扩散系数的大小。当 MgO 进入晶体后, Mg²⁺ 首先占据 Li⁺ 位, 并将原来占据 Li 位的 Nb⁵⁺ 赶回 Nb 位, 这样随着晶体中 MgO 的掺入和 MgO 含量的增加, 空位数目 V_{Nb}⁵⁺ 开始减少, 影响了空位的交换几率。由于 PE : MLN 波导中不但存在与 Li⁺ 交换的 H⁺, 而且还存在填隙质子, 因此空位的减少影响 PE : MLN 波导中质子的浓度和 PE : MLN 波导的扩散系数, 宏观上则表现为随着 MgO 含量的增加, PE : MLN 波导扩散系数减小和波导内质子浓度减小, Li⁺ 离子浓度相对减小, 从而导致 PE : MLN 波导表面折射率增量的减小。

3 结 论

本文采用苯甲酸作为质子源, 制备了不同掺镁量 Z 切 PE : MLN 光波导, 采用 M 线法, 分析了其折射率分布。在多个波长的耦合光下, 测量并计算了不同镁含量 Z 切 PE : MLN 波导的折射率分布, 结果表明: 多波长测量结果一致, 波导层折射率分布为阶跃型, 并采用模式色散进一步证明了该结论。在此基础上给出 PE : MLN 波导层折射率增量的波长色散关系, 并发现不同镁含量 Z 切 PE : MLN 波导表面折射率增量和在同一交换温度下 PE : MLN 波导的扩散系数均随着晶体中 MgO 含量增加而减小。最后我们讨论了 PE : MLN 波导的扩散特性及晶体中 MgO 含量对 PE : MLN 波导的表面折射率增量和扩散系数的影响, 为我们制备波导倍频器打下了基础。

参 考 文 献

- 1 Y. Ishigame, T. Suhara, H. Nishihara. LiNbO₃ waveguides second-harmonic generation device phase matched with a fan-out domain-inverted grating. *Opt. Lett.*, 1991, 16(6) : 375
- 2 N. A. Sanford, J. M. Conners. Optimization of the Cerenkov sum-frequency generation in proton-exchanged MgO : LiNbO₃ channel waveguide. *J. Appl. Phys.*, 1989, 65(4) : 1429
- 3 J. L. Jackel, C. E. Rice, J. J. Veselka. Proton-exchange effect in annealed proton exchanged LiNbO₃ waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 38 : 607
- 4 T. Fujiwara, Cao Xiaofan, R. Srivastava et al.. Photorefractive effects in annealed protonexchanged LiNbO₃ waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61(7) : 743
- 5 D. A. Bryan, R. Gerson, H. E. Tomaschke. Increased optical damage resistance in Lithium Niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, 44 : 847
- 6 K. Yamamoto, H. Yamamoto, T. Taniuchi. Simultaneous sum-frequency and second harmonic generation from a proton-exchanged MgO-doped LiNbO₃ waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58(12) : 1227
- 7 D. Z. Zhang, C. S. Tsai. Titanium indiffused proton-exchanged waveguide lenses in LiNbO₃ for optical formation processing. *Appl. Opt.*, 1989, 25 : 2264
- 8 E. Y. B. Pun, K. K. Loi, C. F. Mak et al.. High-index proton-exchange MgO- LiNbO₃ waveguides in LiNbO₃. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73(6) : 662
- 9 J. M. White, P. F. Heidrich. Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis. *Appl. Opt.*, 1976, 15(1) : 151
- 10 M. S. Kharus. Uniaxial and Biaxial anisotropy in thin film optical waveguide. *J. Opt. Soc. Am.*, 1974, 64(1) : 27
- 11 D. M. Smyth. in proceeding of 6th IEEE international symposium on applied ferroelectrics. Lehigh, USA, June, 1986. 8~11 : 115

Study on Proton-exchanged MgO : LiNbO₃ Waveguides and the Effects of MgO on Their Properties

Zhuo Zhuang Wang Xiangtai

(*Department of Physics, Shandong Teachers' University, Jinan 250014*)

Meng Xianlin Wang Jiyang Shao Zongshu

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

Xu Guanfeng

(*Southwest Institute of Technology and Physics, Chengdu 610003*)

Abstract Fabrication and characterization of proton-exchanged waveguides of MgO : LiNbO₃ doped with different contents of MgO are reported. The step-like refractive index profiles are measured and calculated for Z-cut MgO : LiNbO₃ waveguides at different wavelengths and the experimental results are shown consistent with each other. The dispersive relation of refractive index increments is given, and it is shown that the index increments and the diffusion coefficients at the same temperature decrease with the content of MgO in the crystal increased. The mechanisms of the effects of MgO on waveguide properties are discussed finally.

Key words proton exchange, MgO : LiNbO₃ waveguide, content of MgO refractive, index increment