

文章编号: 0258-7025(2009)02-0453-05

MeV He⁺ 离子注入氧化锌晶体光波导特性研究

明宪兵¹ 卢 霏¹ 刘汉平¹ 王 磊² 侯东超² 刘祥志¹ 张瑞锋¹

(¹ 山东大学信息科学与工程学院, 山东 济南 250100; ² 山东大学物理学院, 山东 济南 250100)

摘要 用能量为 2.0 MeV 剂量为 2×10^{16} ion/cm² He⁺ 离子室温下注入到 *z* 切的氧化锌晶体中形成光波导。退火前后用棱镜耦合法在 633 nm 激光波长下测量波导的暗模特性,发现在空气中经过适当退火后暗模消失,说明晶格损伤减少,进一步的退火处理有可能使晶格损伤完全恢复。用 TRIM '2003 程序模拟了 2.0 MeV He⁺ 离子注入到氧化锌晶体的过程,得到氧化锌损伤分布与穿透深度的关系曲线,并利用反射计算法重构了离子注入波导的折射率分布,发现在波导区折射率增加,在离子射程的末端有一个折射率降低的光学位垒,结果还显示折射率分布曲线与损伤分布曲线非常相似,这充分说明核碰撞所造成的晶格损伤是形成光波导的主要原因。

关键词 导波光学; 光波导; 折射率分布; 离子注入; 氧化锌

中图分类号 TN252 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093602.0453

Characterization of Optical Waveguide in ZnO Crystal Formed by MeV Helium Ion Implantation

Ming Xianbing¹ Lu Fei¹ Liu Hanping¹ Wang Lei² Hou Dongchao²

Liu Xiangzhi¹ Zhang Ruifeng¹

(¹ School of Information Science and Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)
(² School of Physics, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)

Abstract The waveguide has been fabricated in *z*-cut ZnO crystal by 2.0 MeV He⁺ ion implantation at doses of 2×10^{16} ion/cm² at room temperature. The dark modes of the waveguide were measured by the prism-coupling method with the wavelength 633 nm before and after annealing in air. It is found that there is no dark mode after annealing in air, which means that the lattice damage is considerably reduced, and a completely recovery of lattice structure can be expected by further annealing treatment. TRIM '2003 code was used to simulate the damage profile in ZnO crystal by 2.0 MeV He⁺ ion implantation, and profile of lattice damage versus depth was obtained. The refractive index profiles of the waveguide were reconstructed using reflectivity calculation method. It is found that a positive change of refractive index happens in the guiding region, and an optical "barrier" of low refractive index is formed at the end of the ion track, and also found that the shape of the refractive-index profile are quite similar to that of the damage distribution, which provides a vivid proof that the lattice damage produced by nuclear collisions should be most responsible for fabricating of waveguide.

Key words guided-wave optics; optical waveguide; refractive-index profile; ion implantation; zinc oxide

1 引言

氧化锌(ZnO)晶体是一种重要的II-VI族宽禁带直接带隙($E_g = 3.37$ eV)化合物半导体材料,常温常压下为六角形纤锌矿结构,具有优良的压电特性,较大的光电效应以及非线性光学效应,常温下的晶格常数

为 $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52065$ nm, 激子束缚能为 60 meV^[1~4]。氧化锌作为一种多功能的半导体材料,在很多领域已经得到广泛的研究和应用,如光波导器件、表面声波器件、导电气敏传感器,同时作为一种新型的化合物半导体材料,氧化锌以其优良的光学

收稿日期: 2008-08-08; 收到修改稿日期: 2008-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(10575067)资助课题。

作者简介: 明宪兵(1984—),男,硕士研究生,主要从事离子注入光波导器件方面的研究。E-mail: mxbing115@126.com

导师简介: 卢 霏(1963—),女,教授,博士生导师,主要从事离子注入光波导器件方面的研究。E-mail: lufei@sdu.edu.cn

性能和众多的潜在应用,日益成为研究的热点^[5~8]。

近几年来,对基于波导结构的光电子器件的研究一直是热点之一,其中最基本的内容为采用合适的方式在光电晶体上形成光波导。离子注入的方法在光学材料上形成光波导,为制备波导的一种有效手段。离子注入技术是近 40 年来在国际上蓬勃发展和广泛应用得一种材料表面改性和分析的高新技术,它以粒子与固体的相互作用为基础,已广泛应用到半导体、金属和绝缘体等材料的改性,在大规模集成电路、光电子集成、材料科学和技术的各个领域取得了令人瞩目的成就^[9,10]。通过离子注入形成的波导基本保留了原有材料的基本性质,尤其适合在晶体材料上制备光波导结构。目前有关氧化锌晶体结构、光电特性和表面特性等方面已有大量的理论和实验研究^[11~13],利用薄膜生长的方式形成光波导结构也有报道^[14],但用离子注入的方法在氧化锌晶体上形成光波导的研究未见报道。用 He^+ 离子注入氧化锌晶体形成光波导,并对其的暗模特性、折射率分布以及损伤分布进行了研究。

2 实 验

样品为 \approx 切氧化锌晶体,大小为 $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$,样品表面为光学抛光面。用能量为 2.0 MeV ,注入剂量为 $2 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ 的 He^+ 离子在室温下真空环境中注入到光学抛光面。在注入过程中,样品表面法线方向与入射离子束方向呈 7° 角,以避免沟道效应,注入束流限制在 100 nA 内以防止注入过程中引起的热效应,样品注入是在北京大学重离子实验室的 1.7 MV 的串联加速器上进行的。

在离子注入前对单晶氧化锌晶体的折射率进行了测量。离子注入完成后,用美国 Metricon 公司生产的 Model 2010 型棱镜耦合仪对样品的波导性能进行了测试,如波导的暗模分布和每个导模对应的有效折射率,测量所采用的为一个 0.6 mW 的 He-Ne 激光器。此后选取不同的退火条件对样品在空气中进行退火处理,然后重复以上的测试,用以研究离子注入氧化锌晶体光波导在退火前后的变化。

3 结果与讨论

高能量的 He^+ 离子进入氧化锌晶体后,在向晶体深处前进的路径中,会经历电子能量和核能量损失。初期注入离子主要的能量损失为电子能量损

失,其结果是在晶体中产生点缺陷,如色心等。而在离子射程的末端则主要是核能量损失,因为减速的注入离子会与材料原子核发生碰撞并最终停下来,其结果是使材料的原子发生移位,从而导致晶格损伤。由于注入离子集中分布在这个区域,使得原材料的密度降低,因而形成一个折射率低于氧化锌衬底折射率的低折射率层——光学位垒。在适当条件下,当光在氧化锌表面层传播时,由于光学位垒和样品表面(空气)的折射率都低于材料本身的折射率,所以光就会被限制在材料表面与光学位垒之间传播,也就形成了光波导结构。

对于 \approx 切的氧化锌单晶,注入前在 633 nm 波长下的折射率测量值分别为 $n_{\text{TM}} = 2.0045$, $n_{\text{TE}} = 1.9878$ 。离子注入后用棱镜耦合法测得的反射光强度与有效折射率的关系如图 1 所示。被激发的模式中尖锐的下降峰代表被激发的波导模,表明光进入波导区,并在其中传播。对于 TE 光,共有三个暗模被激发,第一个下降峰的有效折射率大于衬底折射率(1.9878),这表明在氧化锌晶体中形成折射率增加的区域。第二、三个下降峰的有效折射率都小于衬底折射率,这表明高能量的 He^+ 离子注入氧化锌晶体不仅在表面产生折射率增加的区域,同时也在离子射程的末端产生折射率降低的光学位垒。对于 TM 光,只测到两个下降峰,第一个下降峰的有效折射率大于衬底折射率(2.0045),第二个下降峰的有效折射率小于衬底折射率。通过比较 TE 光和 TM 光的暗模曲线,发现两条暗模曲线有相似之处,被激发的模式中,波导模式序数较低时,下降峰比较尖锐,随着波导模式序数的增加,下降峰的宽度逐渐变宽,此时表明波导对高阶导模的限制越来越差,这与

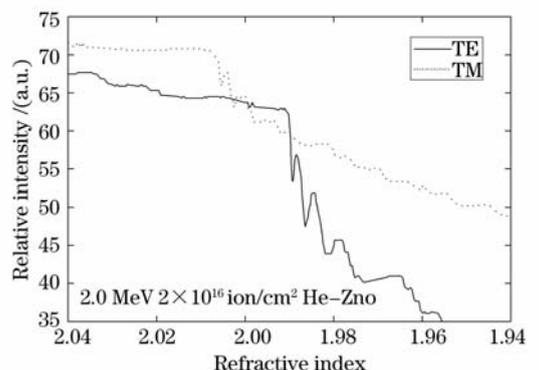


图 1 2.0 MeV , $2 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ He^+ 离子注入氧化锌晶体波导暗模特性图

Fig. 1 Dark-mode profile of ZnO waveguide formed by 2.0 MeV He^+ implantation at the dose of $2 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$

有限的光学位垒厚度及折射率减小有关。光波导由介质中不同区域的折射率差异形成,导波模式与波导结构及激发波长有关。波导的结构主要与光波导的厚度(光学位垒的深度)及位垒的高度(光学位垒折射率的减小量)有关。光学位垒的深度由注入离子的能量决定,能量越高位垒的深度就越深;位垒的高度与注入离子的剂量相关,剂量越大位垒就越高。因此当光学位垒的深度与激发波长一定时,激发的导模随着注入离子剂量而增加;同样,对于确定的光波导通常是由其归一化常数 V 来描述,归一化宽度决定形成的波导中可以存在传播模式的数量^[15],其一般表达式

$$V = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2},$$

式中 λ 为传播光的波长, d 为波导的厚度, n_1 和 n_2 分别为波导和衬底的折射率。归一化宽度 V 越大,形成的波导所能承载的导波模式就越多。因此对于一个波导来说,波长越长,它所激发的模式就越少,或者不存在。

光波导由介质中不同区域的折射率差异而形成,光波导的折射率分布决定了导波模式等导波特性的,同时也对波导的非线性特性有重要的影响,因此探讨光波导中折射率分布不但是研究波导特性的基础,也为光波导器件的设计与制备提供理论基础。光波导中折射率分布的直接测试比较困难,有时需要破坏光波导的结构。但是,因为光波导的波导模式是由光波导的折射率分布决定的,通过对波导中的波导模式测试,可以反演计算来拟合波导中的折射率分布。为了确定波导中的折射率分布,科学家提出了一些方法,例如 Wentzel 等^[16] 提出的 WKB

表 1 暗模有效折射率的实验值与反射计算法拟合计算值的比较

Table 1 Comparison of the measured refractive index of dark mode and calculated refractive index based on reflectivity calculation method

Mode number	Refractive index (n_{TE})			Refractive index (n_{TM})		
	Exp.	Cal.	Error	Exp.	Cal.	Error
1	1.9893	1.989215	0.000085	2.0052	2.005187	0.000013
2	1.9864	1.986299	0.000101	2.0024	2.002370	0.000030
3	1.9811	1.981213	-0.000113			

用 SRIM '2003^[19] 程序模拟了能量为 2.0 MeV 的 He⁺ 离子注入到氧化锌晶体的过程,得到了损伤分布随离子穿透深度的关系,如图 3 所示。从图 3 可知,He⁺ 离子注入造成的损伤大部分集中在 4.5 μm 左右,在样品表面区域几乎没有造成损伤,而在射程末端核阻止起主要作用造成晶格损伤。比较图 2 和图 3 发现,折射率分布曲线和空位分布曲线的形状

法以及衍生出来的 iWKB 法;由 Fluck 等^[17] 提出的参数折射率分布重构法(PIPR)等,这些方法适应于一些特定的折射率分布,并得到了很好的应用。但对于离子注入所形成的光波导,由于有光学位垒的存在,利用棱镜耦合所测试的光波导暗模存在非稳定模式(漏模)。该漏模不是在波导中传输的波导模式,而可能是光波在波导表面和光学位垒之间的多次反射的结果,由于漏模的存在,这些方法并不完全适合离子注入光波导的折射率分布拟合。由于用反射光的暗模法测试具有光学位垒的光波导的同时,可以测量到波导模式和漏模,1986 年 Chandler 和 Lama 提出了一种计算波导折射率分布的方法,称为反射计算法(RCM)^[18]。RCM 可以用来重构波导层的折射率分布,被认为是描述离子注入波导中折射率分布的最有效方法。

用 RCM 方法重构在 633 nm 下 TE 光折射率 n_{TE} 和 TM 光折射率 n_{TM} 的分布情况,如图 2 所示。结果显示对 TE 偏振光,波导区的折射率有 0.12% 的增高,在离子束射程的末端形成了折射率降低的光学位垒,光学位垒的位置在晶体表面下约 4.70 μm ,光学位垒处的峰值折射率降低约为材料折射率的 1.36%;对于 TM 偏振光,折射率在波导区增加了约 0.07%,在光学位垒区折射率降低的最大值约为 0.3%,光学位垒的位置在晶体表面下约 4.75 μm 。表 1 给出了每条模有效折射率的 RCM 计算值与实验测量值的比较,可以看出拟合计算所得的波导模有效折射率值与实验测量值非常接近。用 RCM 拟合的结果还表明,对应的 TE 和 TM 光的暗模有效折射率都大于位垒的折射率,是被限制在位垒与空气之间的波导模。

非常相似,光学位垒在距离样品表面 4.7 μm 处,损伤峰在距离表面 4.5 μm 处,二者相差约 4%,考虑到拟合过程中本身的计算误差,可以认为光学位垒与损伤峰的位置基本重合,充分说明,对于高能的 He⁺ 离子注入,由于核碰撞所造成的晶格损伤,是形成光波导的主要原因。

由于注入过程产生的点缺陷会使波导中的散射

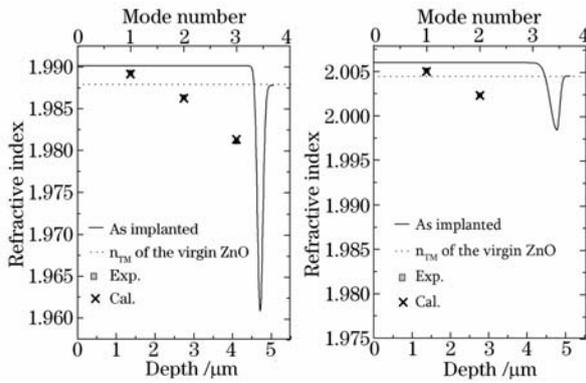


图2 用反射计算法拟合的 2.0 MeV , $2 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ 的 He^+ 离子注入氧化锌晶体形成的波导折射率的分布
Fig.2 Refractive-index profile (n_{TE} and n_{TM}) in ZnO waveguide formed by 2.0 MeV He^+ implantation at the dose of $2 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ based on reflectivity calculation method

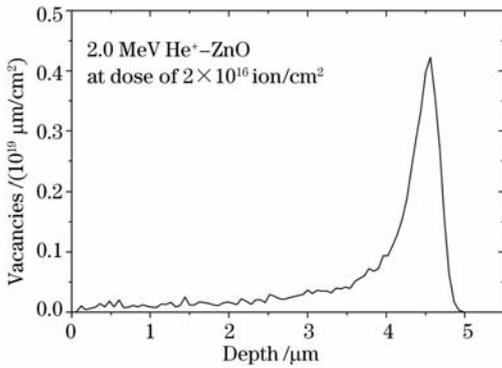


图3 2.0 MeV He^+ 离子注入氧化锌晶体产生的损伤分布
Fig.3 Damage profile in ZnO caused by 2.0 MeV He^+ implantation

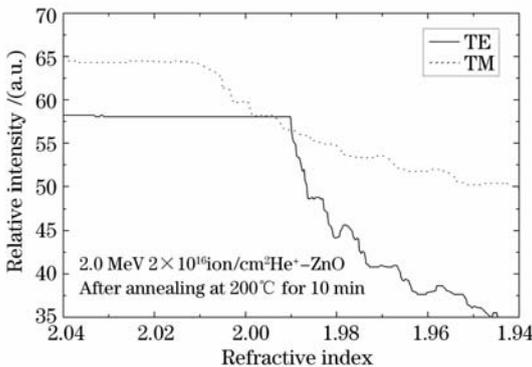


图4 He^+ 离子注入氧化锌晶体 200°C 10 min 退火的波导暗模特性图

Fig.4 Dark-mode profile of ZnO waveguide formed He^+ implantation after annealing at 200°C for 10 min

和吸收损耗增加,因此注入后的退火处理是减小波导损耗的有效方法。为研究氧化锌光波导与退火条件的关系,对氧化锌样品分别进行了 200°C

10 min , 300°C 10 min 的退火。图4所示的不经过 200°C 10 min 退火后的暗模特性图,发现退火后暗模几乎消失,这表明经此条件退火后,晶格中的光学位垒已经无法有效地限制光的传输,同时也说明随着注入离子的扩散,晶格的损伤得到了一定程度的修复。再经 300°C 10 min 退火后,则暗模曲线更加平滑,表明晶体损伤已基本消除。

4 结 论

用能量为 2.0 MeV 剂量为 $2 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ He^+ 离子室温下注入到 z 切的氧化锌晶体中形成波导区折射率增加的位垒型光波导。用棱镜耦合的方法测量波导的暗模特性,得到了反射光强度与测得的对应用于入射 TE 光、TM 光的有效折射率的关系,并研究了退火前后波导暗模分布的变化。采用 RCM 方法拟合 He^+ 离子注入氧化锌晶体光波导的折射率分布,发现在波导区折射率增加,在离子射程末端折射率减小的结果。利用 TRIM'2003 程序模拟 2.0 MeV He^+ 离子注入氧化锌晶体过程,得到了氧化锌损伤分布与穿透深度的关系曲线,认为核能量损失对于 He^+ 离子注入对氧化锌波导的折射率分布起主要作用。分析显示,在 633 nm 激光波长下,三个 TE 模式场和两个 TM 模式场能很好地限制在波导区,这说明用离子注入方法在氧化锌晶体上形成没有漏模的光波导。

参 考 文 献

- 1 R. Thangavel, V. Sabarinathan, S. Ramasamy *et al.*. Investigations on the growth of zinc oxide crystals from molten hydrous KOH solution and on the impedance analysis of zinc oxide crystals[J]. *Materials Lett.*, 2007, **61**(19): 4090~4093
- 2 E. Alves, E. Rita, U. Wahl *et al.*. Lattice site location and optical activity of Er implanted ZnO[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, **206**:1047~1051
- 3 Song Ci, Hang Yin, Xu Jun. Research progress of ZnO single crystal[J]. *J. Synthetic Crystals*, 2004, **33**(1): 81~87
宋 词,杭 寅,徐 军. 氧化锌晶体的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2004, **33**(1): 81~87
- 4 Yang Yifa, Long Hua, Yang Guang *et al.*. Effect of temperature on structure and properties of femtosecond laser deposited silicon based zinc oxide thin films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9): 116~120
杨 义 发,龙 华,杨 光 等. 温度对飞秒激光沉积 ZnO/Si 薄膜的结构和性能的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9): 116~120
- 5 Koudelkal Horakj. Morphology of polycrystalline ZnO and its physical properties[J]. *J. Mater. Sci.*, 1994, **29**: 1497~1499
- 6 N. Mails, J. P. Reithmaier, A. Forchel *et al.*. Er doped nanocrystalline ZnO planar waveguide structures for $1.55 \mu\text{m}$ amplifier applications[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 2005~2007
- 7 Liu Yaodong, Zhao Lei. Preparation of ZnO thin films by pulsed

- laser deposition[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 534~537
- 刘耀东, 赵磊. 脉冲激光沉积法制备氧化锌薄膜[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 534~537
- 8 Zheng Dingwei, Ni Sheng, Zhao Qiang *et al.*. Structure and optical properties of ZnO films DC reactively sputtered at different oxygen partial pressure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4): 739~743 郑丁威, 倪晟, 赵强等. 不同氧分压下直流反应溅射 ZnO 薄膜的结构和光学特性[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4): 739~743
- 9 Dai Dahuang, Zhou kesong. *Surface Technology Science of Modern Materials* [M]. Beijing: Metallurgy Technology Press, 2004. 277~279
戴达煌, 周克菘, 袁振海. 现代材料表面技术科学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 277~279
- 10 Wang Yihua, Hu Zhengqiong. *Ion Implantation and Analysis Basic* [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 1992. 1~3
王贻华, 胡正琼. 离子注入与分析基础[M]. 北京: 航空工业出版社, 1992. 1~3
- 11 Edit Pál, Imre Dékány. Structural, optical and photoelectric properties of indium-doped zinc oxide nanoparticles prepared in dimethyl sulphoxide [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, **318**(1~3): 141~150
- 12 Wantae Lim, V. Craciun, K. Siebein *et al.*. Surface and bulk thermal annealing effects on ZnO crystals[J]. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(8): 239~240
- 13 Chen Chuanxiang, Qi Hongxia. Influence of annealing on ZnO films and ZnO/p-Si heterojunctions [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1411~1414
陈传祥, 齐红霞. 退火对 ZnO 薄膜晶体结构和 ZnO/p-Si 异质结光电性质的影响 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(7): 1411~1414
- 14 Chuan-Lei Jia, Ke-Ming Wang, Xue-Lin Wang *et al.*. Formation of c-axis oriented ZnO optical waveguides by radio-frequency magnetron sputtering[J]. *Optics Express*, 2005, **13**(13): 5093~5099
- 15 Liang-ling Wang, Xue-lin Wang, Feng Chen. Optical properties of $KTa_xNb_{1-x}O_3$ waveguides formed by carbon and proton implantation[J]. *Japanese J. Applied Physics*, 2007, **46**: 5885~5888
- 16 P. Hertel, H. P. Menzler. Improved inverse WKB procedure to reconstruct refractive index profiles of dielectric planar waveguides[J]. *Appl. Phys. B*, 1987, **44**: 75~80
- 17 D. Fluck, D. HJundt, P. Günter *et al.*. Modeling of refractive index profiles of He⁺ ion-implanted KNbO₃ waveguides based on the irradiation parameters[J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**: 6023
- 18 P. J. Chandler, F. L. Lama. A new approach to the determination of planar waveguide profiles by means of a non-stationary mode index calculation[J]. *Opt. Acta*, 1986, **33**: 127~143
- 19 J. F. Ziegler, J. P. Biesack, U. Littmark. *Stopping and Ranges of Ion in Matter*[M]. New York: Pergamon, 1985