

焦磷酸质子交换 LiTaO_3 光波导

李 玉 善

多田邦雄

(中国科学院长春物理所, 长春 130021)

(日本 东京大学工学部电子工学科)

提 要

本文首次报道了在低于 300°C 的焦磷酸中制备质子交换 LiTaO_3 光波导的方法。通过测量有效扩散系数 D 给出 $D_0=3.91\times 10^6\mu\text{m}^2/\text{h}$ 和激活能 $E_a=0.74\text{eV}$; 并测量了波导参数。实验结果表明: 只有非寻常折射率产生增量 Δn_o , 其中 TM 单模波导的传输损耗低达 $0.1\text{dB}/\text{cm}$ (633nm)。发现, 热退火处理后的波导表面非寻常折射率增大了。

关键词: 焦磷酸, LiTaO_3 质子交换。

一、引 言

LiTaO_3 晶体具有双折射小、光损伤小(比 LiNbO_3 小两个数量级^[1]), 电光系数和声光指数均大等特点。因此, 作为高控制机能的集成光学材料被广泛使用。

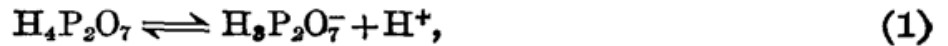
制备 LiTaO_3 光波导的方法有很多, 由于它的居里温度较低 (620°C), 采用高温金属热扩散方法制备光波导时必须进行二次极化。因此, 近年来有很多报道是在低于 600°C 温度下制备的光波导和器件。例如, 有真空 Zn 扩散 y -切和 z -切 LiTaO_3 光波导^[2], 在 595°C 低温下扩散 115~240 小时。也有报道在 550°C 温度下借助附加电场制备了 y -切 LiTaO_3Cu 扩散光波导^[3]。Jacker 等人报道了成功地制备 Ag 离子交换 LiTaO_3 光波导的方法^[4]。作为质子交换方法, 有报道苯甲酸质子交换 LiNbO_3 光波导, 它的光损伤虽小于 Ti 扩散 LiNbO_3 光波导但电光系数劣变较大^[5], 目前采用一种新工艺可作到减小电光系数的劣化^[6,7]。有关 LiTaO_3 材料, 最近报道了苯甲酸质子交换 LiTaO_3 光波导并测量了电光系数^[8], Mach-Zehnder 型电光调制器^[9,10] 和定向耦合器^[11]。

由于焦磷酸在交换温度下挥发量极小, 工艺上可作到易操作和控制, 是一种优良的交换源。本文使用超纯焦磷酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 制备了 LiTaO_3 质子交换光波导, 并对有关光波导的制备、传输损耗、扩散系数、表面折射率增量和热退火关系等问题作了较细的研究。

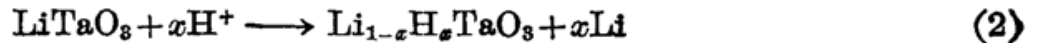
二、光波导的制备

将光学抛光并经过超声清洗的 LiTaO_3 衬底(厚 0.5mm)放入盛有焦磷酸的烧杯中, 把它们置于交换炉在一定温度下加热一定时间, 待降到室温后将样品取出用水冲洗。

质子交换是把 LiTaO_3 基板浸没在焦磷酸溶液中进行。在一定温度下由于焦磷酸溶液离解成:



被浸没在酸溶液中的 LiTaO₃ 晶体表面产生,



反应, Li 离子从晶体溶解出反过来 H⁺ 扩散进晶体表面形成 Li_{1-x}H_xTaO₃ 高折射率层。

实验上把 α 、 γ 、 z -切基板一同放入交换液中, 在同样条件下进行质子交换, 以便观察焦磷酸对不同切向的 LiTaO₃ 表面所产生的化学损伤。用 400× 物镜观察结果, γ -切基板表面由于受化学损伤的影响较大变粗糙呈鳞状, 观察不到光导波传输; α -切基板表面受化学损伤的影响较小呈现轻微的鳞状, 波导模的传输损耗极大; 只有 z -切基板表面几乎观察不到化学损伤, 基本上保留原来的镜面。

对于 z -切 LiTaO₃ 基板, 在交换温度 (245°C~290°C) 下恒温 1~8.5 小时, 制备了单模和多模平面光波导。用金红石棱镜耦合器测量了波导模, 结果只观察到 TM 导模即只有非寻常折射率产生增量 Δn_o 。对于多模波导在 632.8 nm 波长下测量了有效折射率, 采用阶梯型分布计算了波导层的最高折射率增量 Δn_o 和厚度 d , 由关系式

$$d = 2\sqrt{D(T)t}, \quad (3)$$

计算了有效扩散系数 $D(T)$ 。表 1 中列举了实验条件和测量结果。由表 1 中的结果表明: 波导层的最高折射率增量 Δn_o 随着交换温度 t 的升高而趋于减小, 这与已报道的 Ag 离子交换 LiTaO₃ 光波导^[4]、苯甲酸质子交换 LiTaO₃ 光波导^[8] 的实验现象是一致的。图 1 表示由有效交换系数 D 与温度 T^{-1} 的函数关系 $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$ 拟合的最佳曲线, 并给出 $D_0 = 3.91 \times 10^6 \mu\text{m}^2/\text{h}$, $E_a = 0.74 \text{ eV}$ 。

Table 1 Summary of data on extraordinary index increase Δn_o , exchange depth d , and exchange coefficient D .

Exchange Temperature (°C)	Time (h)	Δn_o	d (μm)	D ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)
245	8.5	0.020	2.9	0.25
265	5.0	0.015	3.4	0.58
285	5.0	0.014	3.8	0.72
290	8.5	0.012	6.1	1.10

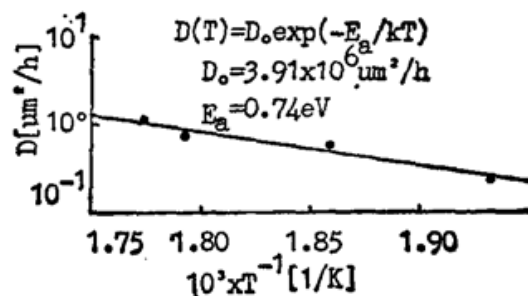


Fig. 1 Measured effective diffusion coefficients D plotted as a function of T^{-1} , where T is the exchange temperature. Solid line represents a best-fit to data

三、光波导的传输损耗

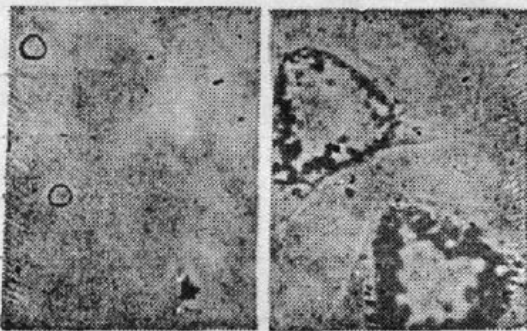
将 TM 偏振 He-Ne 激光束 (633 nm) 由分束器分成二路, 其中一路直接由探测器接收作为功率监控信号。利用双棱镜耦合方法将另一路光由输入棱镜耦合进波导中, 传输一定距离后再由输出棱镜耦合输出, 由另一支探测器接收作为测量信号。测量时输出棱镜和波导之间滴入适量的折射率匹配液, 使导波光功率 100% 地耦合输出, 同时使输出棱镜耦合器始终保持在一定的耦合间隙下移动, 以此减少测量误差。

由探测器接收的输出棱镜耦合器的输出信号 I 和相对输入棱镜耦合器的距离 d 得

$$\alpha = -10 \lg [I_0 - I_n] / d_0 - d_n, \quad (4)$$

式中 I_0 和 d_0 分别为输出信号和棱镜距离的初始值, I_n 和 d_n 分别为移动输出棱镜耦合器时所对应的输出信号和距离 ($n=1, 2, 3, 4$)。图 2 表示直接由计算机描绘出的光波导传输损耗曲线。测得 α 为 0.1~0.24 dB/cm, 并且与作者已报道^[8]的苯甲酸质子交换 LiTaO_3 光波导的传输损耗 0.7~1.8 dB/cm 作了比较。很显然, 由于交换源的不同, 尽管采用同样表面的 LiTaO_3 衬底却损耗差别较大。为了弄清其原因, 做了观察波导底面(波导层与衬底交界处)微观形貌的实验。

将分别在两种交换源(苯甲酸和焦磷酸)中交换的 z -切 LiTaO_3 单模波导样品, 一并放入 $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:2$ 的腐蚀液中, 按预先测量的波导层的厚度值和



(a) (b)

Fig. 3 Micrograph for the +c surface after completely etching the protonexchanged LiTaO_3 waveguide fabricated in (a) pyrophosphoric acid and (b) benzoic acid

和在两种酸中的腐蚀速率控制腐蚀时间。已报道^[12]的实验结果表明, 质子交换 LiTaO_3 光波导的 +c (z -切向的正面) 表面的腐蚀畴呈现三角丘, 这和 LiTaO_3 衬底的 +c 表面的腐蚀畴呈现小坑的现象完全不同, 另外波导层的腐蚀速率远大于衬底(约 20:1)。采用适当的工艺使腐蚀到波导层和衬底的交界处时, 将样品取出在显微镜下观察其 +c 表面, 波导底面的微观照片如图 3 所示。由图 3 清楚地看到, 在两种不同的交换源中交换的波导底面的光滑度截然不同。照片 3(a) 很光滑而照片 3(b) 却布满粗糙的裂纹。由此可以说明, 在苯甲酸中质子交换光波导的传输损耗比在焦磷酸中的大, 这可能是由于它的光波导底面比较粗糙产生较大的散射源的缘故之一。

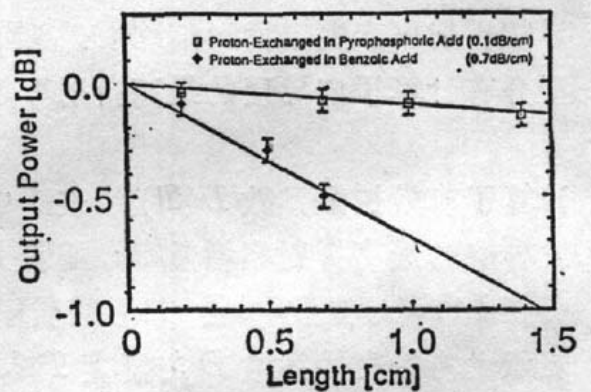


Fig. 2 Optical propagation loss in the LiTaO_3 waveguides proton-exchanged in pyrophosphoric acid and benzoic acid

四、表面折射率和热退火

将 z -切 LiTaO_3 质子交换单模和多模波导样品, 用不同的退火温度 (200~385°C) 和不同的退火时间 (0.5~2 hr.), 在空气气氛中进行热退火处理 (由室温 \rightleftharpoons 385°C 升温 and 降温

时间分别为 4、3 分)。利用金红石棱镜测量了导模的有效折射率,使用反 WKB 方法计算获得了热退火前和后的折射率分布。把具有四阶模式的 LT-62 样品分割成两部分。将它们在 385°C 温度下分别热退火 0.5 和 1.5 hr. 所得到的折射率分布如图 4 所示。由图 4 表明。质子交换 LiTaO₃ 光波导的模折射率分布呈阶跃型,经过热退火处理后由阶跃型分布趋于高斯型但表面非寻常折射率增大了。而已报道的质子交换 LiNbO₃ 光波导^[18], 经过热退火处理后表面非寻常折射率减小。

表 2 中列举了质子交换波导层的热退火特性。表中的样品 LT-64 是在与交换温度 (290°C) 下热退火处理 1 hr., 结果它的模式数目和最高折射率增量都没有发生变化。对于单模波导样品 LT-41 和 LT-65, 把它们分别切割成 3 份和 2 份, 再按表 2 中的条件一一进行热退火处理。测量结果表明, 在低于 250°C 下热退火处理 0.5 hr. 的样品, 保持了热退火前的单模波导, 同时表面非寻常折射率增大了。对于刚好在 250°C 下热退火处理 0.5 hr. 的样品, 在波导的表面非寻常折射率增大的同时模式数也增加了 1 个。由表 2 中的结果, 初步地确立了既保持单模波导又使表面非寻常折射率增大的热退火工艺条件, 有助于集成光波导器件的设计和制作。

Table 2 Characteristics of proton-exchange and annealing

Sample	proton-exchanged layer				Annealing layer				
	Model number	Temperature (°C)	Time (h)	Δn_e	Annealing	Temperature (°C)	Time (h)	mode number	Δn_{ea}
LT-64	3	290	8	0.011	-A	290	1	3	0.011
LT-41	1	265	1	0.017	-A ₁	250	0.5	2	0.034
					-A ₂	220	0.5	1	0.022
					-A ₃	200	0.5	1	0.023
LT-65	1	265	1	0.016	-A ₁	240	0.5	1	0.023
					-A ₂	230	1	1	0.022

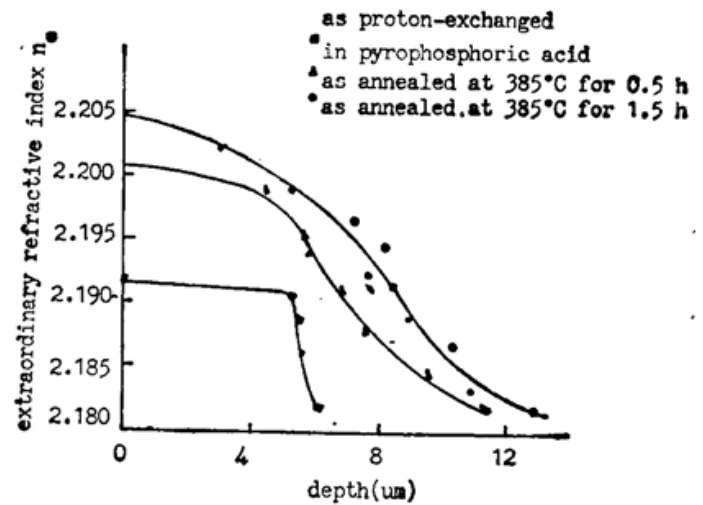


Fig 4. Index profile estimated by the inverse WKB method.

用三个切向的 LiTaO₃ 衬底进行焦磷酸质子交换的光波导, 化学损伤最大者为 y -切表面, 它不适宜直接采用这种工艺制备光波导。其次则为 x -切表面。对于 z -切表面几乎观察不到化学损伤。并获得具有以下几个特点的高质量的光波导。(1) TM 单模波导的传输损耗极低 0.1~0.24 dB/cm (633 nm); (2) 只有非寻常折射率产生增量 $\Delta n_e = 0.02$; (3) 在空气气氛中热退火处理后波导的表面非寻常折射率增高了, 最高折射率增量 Δn_{ea} 比热退火前的 Δn_e 增加了约 $\Delta n_{ea} - \Delta n_e = 0.007$ (保持单模)。

综上所述。在低于 300°C 下制作焦磷酸质子交换 LiTaO₃ 光波导。具有制作工艺简单

易操作和控制,光波导的传输损耗低、光损伤小、电光系数劣变小等优点,以及热退火处理后其表面非寻常折射率增高的特点。作者认为,热退火后的光波导表面非寻常折射率的增高,主要和掺杂质子层的晶体结构的某种变化有关而与质子浓度的关系不大。对此,正在作进一步探讨和研究。

今后工作的方向是进一步减少在质子交换 LiTaO_3 光波导的光学损伤,热退火处理使光波导更低损耗化,以及三维光波导的特性和器件等方面的研究。

参 考 文 献

- [1] G. L. Tangonan *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **30**, No. 5 (Mar), 238.
- [2] D. W. Yoon *et al.*; «*Technical Digest of 9th Topical Meeting on Integrated & Guided-wave Optics*, Santa, 1988», (Optical Society of America, Washington, D. O., 1988), TuD2.
- [3] J. Noda *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **25**, No. 5 (Sep), 308.
- [4] J. L. Jackel; *Appl. Opt.* 1980, **19**, No. 12 (Sep), 1996.
- [5] K. A. Backer; *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**, No. 2 (Jul), 131.
- [6] A. Loni *et al.*; «*Technical Digest of 9th Topical Meeting on Integrated & Guided-wave Optics*, Santa, 1988», (Optical Society of America, Washington, D. O., 1988), MD3.
- [7] P. G. Suchoski *et al.*; *ibid*, MD.4
- [8] Yu-Shan Li *et al.*; *Japan J. Appl. Phys.*, 1989, **28**, No. 2 (Feb), L263.
- [9] K. K. Wong *et al.*; *Proc. of ECIO'87*, 1987, 123.
- [10] T. Findakly *et al.*; *Opt. Lett.*, 1988, **10**, No. 9 (Sep), 797.
- [11] K. K. Wong *et al.*; *Proc. SPIE*, 1989, Vol. 1177, 40.
- [12] 李玉善等;«*吉林大学自然科学学报*»,1990,特刊(Aug),199.
- [13] J. L. Jackel *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **41**, No. 7 (Oct), 609.

Proton-exchanged LiTaO_3 optical waveguides in pyrophosphoric acid

LI YUSHAN

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021)

TADA KUNIO

(Department of Electronic Engineering University of Tokyo, Japan)

(Received 16 January 1991; revised 21 March 1991)

Abstract

Method for fabricating proton-exchanged LiTaO_3 optical waveguides in pyrophosphoric acid below 300°C was reported for the first time. The effective diffusion coefficient is measured as $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$ with D_0 of $3.91 \times 10^6 \mu\text{m}^2/\text{h}$ and the activation energy E_a of 0.74 V, and waveguide parameters were also measured. The experimental results show that only the extraordinary index is increased and the propagation loss in the TM single-mode waveguides as low as 0.1 dB/cm at 633 nm. It is found that the surface extraordinary index is increased after annealing.

Key words: Pyrophosphoric acid, Proton-exchanged LiTaO_3 ,