

# 质子交换和热退火 $\text{LiTaO}_3$ 光波导特性\*

李玉善 马少杰 于涛

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

多田邦雄 油原敏哉

(日本东京大学工学部电子工学科)

**摘 要** 本文报道了质子交换  $\text{LiTaO}_3$  光波导层的晶格常数变化、质子浓度分布和折射率分布以及红外吸收谱等的测量方法和结果, 并与热退火后的测量结果进行了比较. 实验结果表明, 热退火处理的光波导其非寻常折射率的增高不依赖于质子浓度.

**关键词**  $\text{LiTaO}_3$  光波导, 热退火, 晶格常数, 质子浓度.

## 1 引 言

$\text{LiTaO}_3$  晶体不仅具有大的电光系数而且也是很好的激光倍频材料. 因此, 在集成光学领域中越来越广泛地作为高光控制机能器件的材料被使用.

最近作者报道的质子交换  $\text{LiTaO}_3$  光波导<sup>[1]</sup>与已报道的  $\text{LiNbO}_3$  质子交换光波导<sup>[2]</sup>相比, 具有光传输损耗低, 电光系数劣变小, 光损伤小等优点. 利用质子交换方法可以制作高质量的  $\text{LiTaO}_3$  光波导器件. 如马赫-陈德尔 (Mach-Zehnder) 型电光调制器<sup>[3,4]</sup>, 定向耦合器<sup>[5]</sup>和激光倍频器<sup>[6]</sup>. 更引起人们极大兴趣的是经过热退火处理的  $\text{LiTaO}_3$  质子交换光波导的非寻常折射率增高<sup>[7,8]</sup>, 这与  $\text{LiNbO}_3$  质子交换光波导, 由于热退火处理使非寻常折射率下降<sup>[9]</sup>的结果截然不同. 也有报道  $\text{LiNbO}_3$  质子交换光波导沿 Z-轴方向上的晶格常数变化是伸长<sup>[10]</sup>. 对于  $\text{LiTaO}_3$  晶体, 有报道在粉末状样品中的晶格常数的变化<sup>[11]</sup>. 然而对于  $\text{LiTaO}_3$  晶体, 由于质子交换引起晶格内部发生的变化以及热退火处理引起折射率增高的原因尚不清楚.

本文阐述了在质子交换  $\text{LiTaO}_3$  光波导和热退火样品中测量的晶格常数的变化, 折射率分布和质子浓度分布以及红外吸收谱等的结果, 并分析了由于热退火处理引起光波导表面非寻常折射率增大的原因.

## 2 晶格常数测量

### 2.1 样品制备

将经过超声波清洗的 Z-切  $\text{LiTaO}_3$  基板浸泡在密封玻璃管内的苯甲酸中, 分别在 225°C、

收稿日期: 1992年11月23日; 收到修改稿日期: 1993年1月11日

\* 国家自然科学基金资助项目; 国际合作共同研究项目.

240°C、245°C、250°C 的交换温度下制作了单模和多模光波导, 交换时间为 1~25 hr. 将这些波导样品截取一半并在空气中 385°C 温度下分别进行热退火 10、15、30、45 min. 热退火工艺中使用了高精度(±0.1°C)微型控温炉, 升温和降温时间各自为 2 min.

使用棱镜耦合器测量了 TM 单模和多模光波导的有效折射率, 采用单模多波长(633 nm, 488 nm)和多模单波长(633 nm)的测量方法, 利用阶跃型分布函数和 WKB 计算方法, 获得了波导膜的最高折射率增量  $\Delta n_e$ .

## 2.2 测量原理及方法

实验上采用的 X 射线双晶衍射测量系统如图 1 所示. 测量中使用了峰值半宽度为 7.4' 的 CuK<sub>α</sub> 射线( $\lambda = 0.15405$  nm), 以 GaAs 晶体的(4 2 2)指数面作为单色器的反射面, 被测的样品面是 LiTaO<sub>3</sub> 的(0 0 12)指数面. X 射线布拉格衍射角  $\theta_B$  由下式表示

$$\theta_B = -l\lambda/2c \quad (1)$$

式中  $l = 12$ ,  $c$  为待求的晶格常数. 将实测的波导层的  $\theta_B$  代入(1)式中, 就可以求出光波导层的晶格常数值  $C_w$ . 图 2 中表示由双晶衍射仪描绘出的 LiTaO<sub>3</sub> 基板和波导层的两个衍射峰. 衍射峰在横坐标上所对应的位置就是布拉格衍射角  $\theta_B$  的值. 由于 Z-切 LiTaO<sub>3</sub> 基板的晶格常数  $C$  是已知为 1.3784 nm, 由(1)式计算并确定出基板的布拉格衍射角  $\theta_{BS}$  值, 因此, 由图 2 可以确定波导层的布拉格衍射角  $\theta_{BW}$ . 图 2 中的曲线形状表明, 波导层的衍射峰比基板的钝而且与基板的峰明显地分开, 其峰值半宽度分别为 2.34' 和 1.07' (基板). 说明在基板表面的质子交换层形成了一定的晶格畸变.

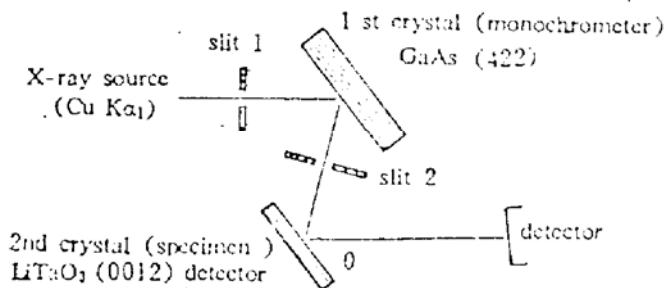


Fig. 1 Setup for X-ray rocking curve analysis

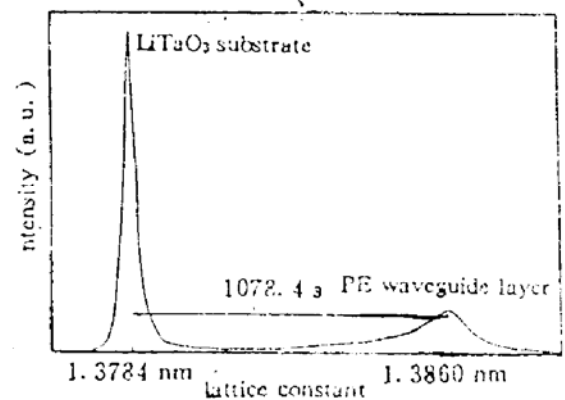


Fig. 2 Typical X-ray rocking curve

晶格常数的变化量  $\Delta C/C$  是由基板和波导层的布拉格衍射角  $\theta_{BS}$  和  $\theta_{BW}$  之差  $\Delta\theta_B$ , 并由下式

$$\Delta C/C = -\Delta\theta_B \text{ctg } \theta_B \quad (2)$$

求得. 显然, 当  $\Delta\theta_B < 0$  时晶格常数的变化是伸长, 而当  $\Delta\theta_B > 0$  时晶格常数的变化是缩小.

## 2.3 测量结果

在表 1 中列举了分别在质子交换和热退火的 LiTaO<sub>3</sub> 光波导样品中所测量的晶格常数的变化量, 热退火条件及表面非寻常折射率增量  $\Delta n_e$ . 表 1 中的结果表明, 分别在不同温度(225°C、240°C、245°C、250°C)中交换的光波导, 沿 z 轴方向上的晶格常数的变化都是伸长, 且其伸长量基本一致 0.56%. 由此说明, 晶格常数的变化与改变交换温度的大小无关. 由于热退火处理使波导层的晶格常数的变化趋于恢复. 在相同温度下随着热退火时间的增加  $\Delta C/C$  值减小, 最后基本保持在 0.42% 附近.

Table 1 Measure results lattice constant and refractive index in proton-exchanged and after annealing

sample	proton-exchanged						Annealing				
	exchanged			$\Delta n_0$	$\Delta \theta_n$ ( $'$ )	$\Delta c/c$ (%)	time (m)	tempra ture( $^{\circ}$ C)	$\Delta n_e$	$\Delta \theta_b$ ( $'$ )	$\Delta c/c$ (%)
	materials	tempra ture( $^{\circ}$ C)	time (h)								
LT-26	benzoic acid	240	8	0.018	-17.5	0.56	10	385	0.033	-15	0.49
LT-16	Benzoic acid	250	1	0.023	-17.5	0.56	15	385	0.031	-14.2	0.46
LT-12	Benzoic acid	250	1	0.023	-17.6	0.56	30	385	0.029	-13.1	0.43
LT-30	Benzoic acid	245	5.5	0.016	-17.4	0.56	45	385	0.026	-12.9	0.41
LT-28	Benzoic acid	225	25	0.014	-17.4	0.56					

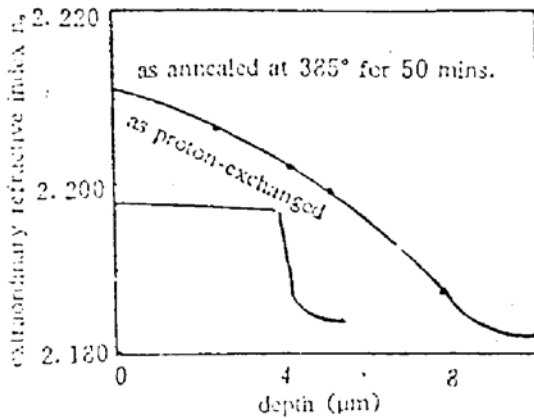


Fig. 3 Index profile estimated by the inverse WKB method

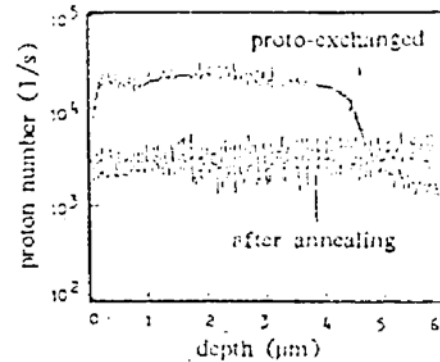


Fig. 4 Proton concentration profile

### 3 折射率分布和质子浓度分布

把具有 TM 多模的质子交换  $\text{LiTaO}_3$  光波导样品 LT-35 截取一半,并在空气中  $385^{\circ}\text{C}$  下热退火处理 50 min,然后分别测量了这两种样品的非寻常折射率分布和质子浓度分布,如图 3 和图 4 所示.比较图 3 和图 4 的结果表明,未经热退火处理的波导层的折射率分布和质子浓度分布,它们的形状都呈阶跃型,有明显的界面,波导层的深度基本在  $4.5 \mu\text{m}$  处左右,这就是说不论其分布形状,波导界面状况还是波导层的深度基本都相似,热退火处理的波导层的折射率分布和质子浓度分布却截然不同,膜的表面非寻常折射率增高很大,分布形状由阶跃型趋向高斯型,其折射率分布区的面积几乎是热退火前的 3 倍.然而质子浓度分布却与此相反地由热退火前的阶跃型变成直线,高度下降很大,质子在深度方向上扩散得很深而且完全消逝.

通过实验发现,在空气中  $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  温度下适当控制退火时间,都可以使质子交换  $\text{LiTaO}_3$  光波导的非寻常折射率增大但与质子浓度无关.

## 4 红外吸收谱

实验使用  $x$ -切 LiTaO<sub>3</sub> 质子交换和热退火的光波导样品, 以及用未进行任何处理的  $x$ -切 LiTaO<sub>3</sub> 基板, 分别测量了 3500 cm<sup>-1</sup> 附近的红外吸收谱, 如图 5 所示. 这种红外吸收峰是由于 OH<sup>-1</sup> 根的存在而产生的. 由图 5 清楚地看到, 在 3240 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是由于热退火而消失, 但在 3500 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰是因热退火反而变得更强, 没有 H<sup>+</sup> 质子交换的基板由于没有 OH<sup>-1</sup> 根所以没有形成吸收峰. 由此测量结果可以认为, 在热退火过程中, 不仅使 H<sup>+</sup> 离子和 Li 离子产生相互交换, 而且已结合的 OH<sup>-1</sup> 根的状态及单位晶格内的质子的位置发生变化, 因而与 Z 轴垂直的氧平面存在的质子数也增加了.

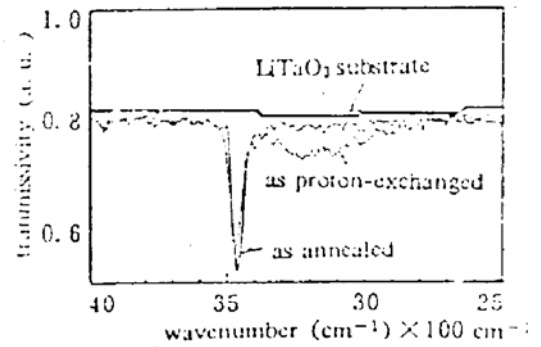


Fig. 5 Infrared absorption spectrum

## 5 结束语

对于质子交换和热退火的  $Z$ -切 LiTaO<sub>3</sub> 光波导样品, 测量了波导层的晶格常数变化, 非寻常折射率分布和质子浓度分布以及红外吸收谱. 由测量结果总结得出如下几点:

- 1) 苯甲酸质子交换 LiTaO<sub>3</sub> 光波导层的晶格常数沿  $Z$ -轴方向上的变化是伸长, 其变化量为  $\Delta c/c = 0.56\%$ ;
- 2) 在本文中的交换条件下晶格常数的变化值是与交换温度和交换时间的大小无关的一定数值;
- 3) 经过热退火处理使光波导层的晶格常数的变化趋于恢复;
- 4) 热退火处理使光波导层的质子浓度下降很大, 而非寻常折射率却增大并促使 H<sup>+</sup> 质子的位置发生变化.

综上所述, 作者认为在适当条件下, 经过热退火处理的质子交换 LiTaO<sub>3</sub> 光波导, 其非寻常折射率的增大与质子浓度无关, 而是否与在晶格内部的 H<sup>+</sup> 的位置发生变化有关, 对此, 作者正在进一步进行探讨之中.

## 参 考 文 献

- [1] Y. S. Li, K. Tada, T. Murai *et al.*, Electrooptic coefficient  $r_{33}$  in proton-exchanged  $Z$ -cut LiTaO<sub>3</sub> waveguide. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, 28(2): 236
- [2] R. A. Becker, Comparison of guided-wave interferometric modulators fabricated on LiNbO<sub>3</sub> via Ti indiffusion and proton exchange. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, 43(2): 131
- [3] K. K. Wong, A. C. O'Donnell, I. Awood *et al.*, Integrated optical Mach-Zehnder interferometers in LiTaO<sub>3</sub> fabricated by proton exchange. *Proc. of the Fourth European Conference on Integrated Optics, Glasgow, Scotland*, 1987, : 123
- [4] T. Findakly, P. Suchoski, F. Leonberger, High-quality LiTaO<sub>3</sub> integrated optical waveguides and devices fabricated by the annealed-proton-exchange technique. *Opt. Lett.*, 1988, 13(9): 797
- [5] K. K. Wong, T. G. Palanisamy, K. P. Dimitro-kuhi *et al.*, High performance proton-exchange LiTaO<sub>3</sub> devices for integrated optical sensor applications. To be published In-tegrated optical and optoelectronics, *Proc. SPIE* 1177, 1990

: 40

- [6] K. Mizuoch, K. Yamamoto, T. Taniuchi, Second-harmonic generation of blue light in a LiTaO<sub>3</sub> waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(24) : 2732
- [7] Yushan Li, T. Yuhara, K. Tada *et al.*, Characteristics of low-propagation-loss LiTaO<sub>3</sub> optical waveguides proton-exchanged in pyrophosphoric acid. in Technical Digest on integrated photonics researchs, south carolina, 1990, **WE3** : 142
- [8] 李玉善, 多田邦雄, 焦磷酸质子交换 LiTaO<sub>3</sub> 光波导, 光学学报, 1991, **11**(11) : 1016
- [9] 谷越贞夫, 藤田阳一, Ti 扩散イオン交換 LiNbO<sub>3</sub> 导波路, 光损伤特性. 信学技报, 1985, **84317** : 33
- [10] M. Minakata, K. Kumagai, S. Kawakami, Lattice constant changes and electro-optic effects in proton-exchanged LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**(16) : 992
- [11] C. E. Rice, J. L. Jackel, HNbO<sub>3</sub> and HTaO<sub>3</sub>; new cubic provskites prepared from LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> via ion exchange. *J. Solid State Chem.*, 1982, **41**(3) : 308

## Characteristics in Proton-Exchanged LiTaO<sub>3</sub> Optical Waveguides and Annealing

Li Yushan      Ma Saoje      Yu Tao

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

Tada Kunio      Yuhara Toshiya

(*Department of Electronic Engineering, University of Tokyo, Japan*)

(Received 23 November 1992; revised 11 January 1993)

**Abstract** We report a method and results for measuring lattice constant changes, profile of refractive index and proton concentration and infrared absorption spectrum in proton-exchanged LiTaO<sub>3</sub> optical waveguides. Experimental results show that the increasing of surface extraordinary index is independent of the proton concentration for annealed proton-exchanged LiTaO<sub>3</sub> waveguides.

**Key words** LiTaO<sub>3</sub> optical waveguide, annealing, lattice constant, proton concentration.