

# 离子交换 KTP 晶体光波导 及其各向异性波导性能研究

卓 壮\* 邵宗书 王继扬 陈 军

Y. T. Chow

(山东大学晶体材料研究所, 济南 250100) (香港城市大学电子工程系, 九龙, 香港)

**摘 要** 采用离子交换法制备了 Rb:KTP 晶体光波导, 在不同波长的耦合光下测量了 TE 和 TM 偏振波导模式的有效折射率, 拟合了波导层折射率的余误差函数分布, 证明了波导折射率增量的各向异性, 给出了其色散关系; 最后计算并讨论了 Rb:KTP 波导的扩散特性。

**关键词** 离子交换法, Rb:KTP 波导, 折射率分布, 各向异性。

## 1 引 言

磷酸钛氧钾(KTiOPO<sub>4</sub>, KTP)晶体是一种性能优良的非线性光学材料<sup>[1]</sup>, 它具有较高的非线性光学系数、光损伤阈值、线性电光系数和良好的热稳定性<sup>[2]</sup>, 这些优点促使 KTP 晶体广泛应用于各种用途的频率转换, 例如倍频<sup>[3, 4]</sup>等, 并且在电光调制器<sup>[5]</sup>和声光调制器<sup>[6]</sup>的应用方面亦具有很大的吸引力。因此, KTP 晶体在电光波导、倍频波导等集成光学方面的应用也受到了广大科研人员的密切关注。

目前, KTP 波导的研究主要集中在波导倍频上<sup>[7, 8]</sup>。在 KTP 波导基本光学性能研究方面, 仅有 Bierlein<sup>[9]</sup> 和 Risk<sup>[10]</sup> 两篇报道, 说明离子交换制备的 KTP 波导层三个主折射率是近似各向同性分布的, 关于波导层折射率分布具体差别及波导层色散等研究并未见报道, 而这些指标是研究 KTP 波导性能, 分析单模波导条件所必须的。本文在此基础上, 采用不同摩尔配比的 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/RbNO<sub>3</sub> 熔液作为离子源, 用离子交换法制备 Z 切 KTP 平板光波导, 测试并分析了 KTP 波导层折射率渐变分布的规律、三个主折射率增量的各向异性和波长色散, 讨论了波导的扩散特性, 为 KTP 波导倍频器等波导器件的研制打下了基础。

## 2 Rb:KTP 波导的光学性能

### 2.1 波导制备

KTP 晶体采用高温助熔剂法生长, 它属正交晶系, 点群为 mm2, 空间群为 Pn2a<sup>[1]</sup>。

为了分析离子浴中 Ba<sup>2+</sup> 离子对波导生长的影响, 配制不同摩尔比的 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/RbNO<sub>3</sub> 熔液作为离子交换源, 结果证明: 采用 1:4(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/RbNO<sub>3</sub>) 摩尔比离子浴制备的 KTP 波导,

\* 现通讯地址: 山东师范大学物理系, 济南 250014。

收稿日期: 1994 年 7 月 22 日

沿 X 方向极易解理；而采用 1:99 摩尔比的离子源，KTP 波导生长极其缓慢。在本文的设备条件下  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{RbNO}_3$  合适的摩尔比为 3:97。

为了寻找适当的光波导基片方向，还对(100)、(010)和(001)切片分别进行波导制作实验。结果表明：(010)片极易裂开，(100)片制备的波导(450 °C, 1 h)只观察到一条 m 线，扩散速度太慢，不宜使用，因此主要采用(001)方向的 KTP 基片作为波导衬底。

离子交换工艺较为简单，首先将 97 mol% 的  $\text{RbNO}_3$  和 3 mol%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  放在硼硅酸盐玻璃试管中混合均匀，在 350 °C 左右加热炉中加热 2 h，熔盐混合物就会完全熔化，其熔化液清澈透明。此时将清洗干净的 Z 切 KTP 基片放入铂网篮中，再缓慢地放入熔盐中，同时以马达带动晶体转动，待到达设定反应时间后，在 KTP 基片的外表面就形成了一层成份为 Rb:KTP 的波导层。在交换温度为 340 °C，交换时间分别为 30'、40'、45'、和 60' 的条件下成功地制备了其中一组 Z 切 KTP 波导。

## 2.2 Rb:KTP 光波导的测量

采用 M 线法测量了 KTP 波导的模式有效折射率，分析并研究了该波导的折射率渐变规律、三个主折射率增量。选择 45°LiTaO<sub>3</sub> 晶体等腰直角棱镜(光轴平行于棱)来作为 KTP 波导的耦合器。利用 488 nm, 510.7 nm, 514.5 nm, 532 nm, 632.8 nm 和 1064 nm 六个波长的光作为光源，测量了上述制备的一组 Z 切 KTP 波导样品。记录了 TE 和 TM 两个不同偏振状态下各导模的同步角，利用下式求得各导模的有效折射率值：

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

式中  $n$  为 LiTaO<sub>3</sub> 晶体折射率， $n = n_e$  (TE 偏振)， $n = n_o$  (TM 偏振)， $\alpha = 44^\circ 22'$  为耦合棱镜底角， $\theta$  为波导模式的同步角。其中对 1064 nm 波长耦合光 TM 偏振态下同步角的测量是根据 Cerenkov 式倍频辐射原理测定的<sup>[11]</sup>。由于 KTP 晶体  $d_{22} = 0$ ，TE 偏振态不存在 Cerenkov 式倍频，所以没有测得波导模对 1064 nm 的折射率。表 1 中给出了 #5 波导中 TE 和 TM 偏振导模在 532 nm 耦合光波长下各阶导模的有效折射率。

Table 1. Effective mode index under TE and TM polarizations at 532 nm for #5 sample

No.	TE		TM
	X polarization	Y polarization	Z polarization
0	1.7927	1.8011	1.9001
1	1.7888	1.7971	1.8966
2	1.7860	1.7948	1.8941
3	1.7839	1.7927	1.8926
4	1.7823	1.7916	1.8913
5	1.7817	1.7909	1.8908

测量结果表明：离子交换 KTP 波导与离子交换 LiNbO<sub>3</sub> 和 LiTaO<sub>3</sub> 波导不同<sup>[12, 13]</sup>，它可以支持 TE 和 TM 两种不同的偏振模式，即波导层中 X、Y 和 Z 三个方向都产生了折射率增量。

本文作者根据 White 的 IWKB<sup>[14]</sup> 法，编制了计算程序在计算机上算出了波导层的折射率分布，如图 1 所示。图 1 反映了 KTP 波导层中折射率  $n_z$  随着波导深度变化的趋势。作者在光沿波导层内 X 方向或 Y 方向传播情况下，测量了波导模在 TM 偏振态下折射率  $n_z$  的分布，结果基本一致。同时测量了在 TE 偏振态下沿 X 方向或 Y 方向传输的各导模的有效折射率，发现波导层中折射率  $n_x$  和  $n_y$  具有类似  $n_z$  的分布，而且不同波长的入射耦合光的测量结果彼此符合得很好。这明显地表明与质子交换 LiNbO<sub>3</sub> 和 LiTaO<sub>3</sub> 波导层折射率的分布不同，离子交换 KTP 波导折射率分布不是阶跃型，而是一种类似指数的分布。根据最小二乘法<sup>[15]</sup>用余误差函

数拟合了波导层的折射率  $n_x$ 、 $n_y$  和  $n_z$  的分布(见图 1 和图 2), 求得了波导层的折射率分布函数, 表达式如下:

$$n_i(z) = n_i + \Delta n_i \operatorname{erfc}(z/d) \quad (i = x, y, z) \quad (2)$$

式中  $n_i$  为波导衬底折射率,  $\Delta n_i$  为波导层折射率增量,  $d$  为波导的扩散深度。作者采用类似方法, 对全部波导片进行测量并拟合, 从而计算出了各个 KTP 波导的基本参数, 表 2 中给出了 532 nm 耦合光下其中 5 个样品的表面折射率的增量, 由表中可以看出各波导片在同一交换温度下, 波导层表面折射率增量基本相同。

Table 2. The measured results of KTP waveguides at 532 nm

sample	exchange temperature (°C)	exchange time (min)	$\Delta n_x$	$\Delta n_y$	$\Delta n_z$	thickness ( $\mu\text{m}$ )
#1	340	30	0.0173	0.0171	0.0144	6.11
#2	340	40	0.0173	0.0170	0.0142	7.01
#3	340	45	0.0172	0.0171	0.0143	7.45
#4	340	50	0.0173	0.0170	0.0144	7.88
#5	340	60	0.0172	0.0171	0.0143	8.63

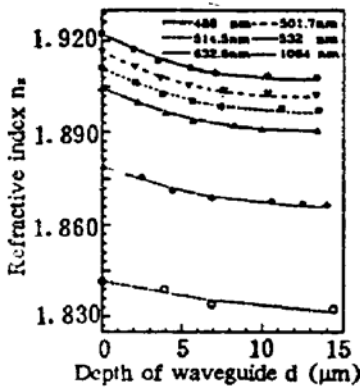


Fig. 1 Refractive index profiles and their fitting curves of  $n_z$  under TM polarization at different wavelengths for # 5 KTP waveguides

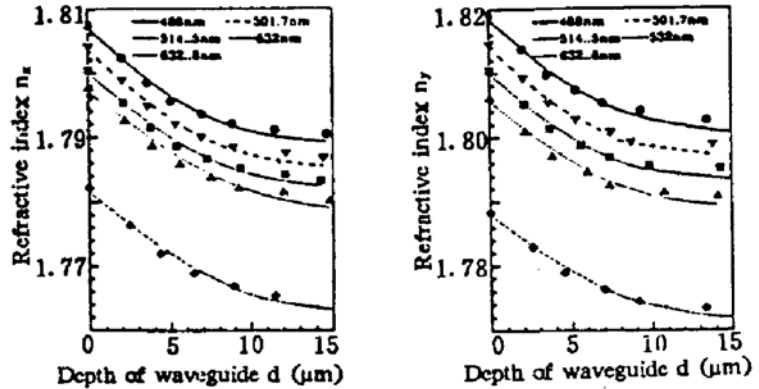


Fig. 2 Refractive index profiles and their fitting curves of  $n_x$  and  $n_y$  under TE polarization at different wavelengths for # 5 KTP waveguides

通过以上测量的结果可以看出, 采用离子交换法制备的 Rb:KTP 波导, 波导层折射率为余误差函数分布, X、Y 和 Z 三个主轴方向上波导层表面折射率的增量呈现各向异性,  $\Delta n_x \approx \Delta n_y > \Delta n_z$ , 该结论和 Bierlein 的报道的结果不同。

### 2.3 Rb:KTP 波导的色散关系

由(2)式可知, 离子交换 KTP 平板波导是一维渐变波导, 三个主折射率的分布函数均为余误差函数。因此 TE 和 TM 模式色散曲线可近似由渐变折射率分布平板波导的模式色散方程数值求解<sup>[16]</sup>获得。作者计算了 KTP 波导在 532 nm 光下的 TE、TM 导模色散曲线, 同时还标出了 #5 波导样品在 532 nm 的实验测量点, 如图 3 所示。由图中看出实验点和模式色散曲线基本上相符, 这进一步说明了波导层折射率分布是余误差函数分布。

由图 1 和图 2 可以看出, 对于不同偏振入射耦合光的测量, 在同一波长不同偏振状态下波导层的折射率增量并不相同, 即  $\Delta n_x \approx \Delta n_y > \Delta n_z$ 。根据式(2)最小二乘法的拟合结果, 可以求出不同波长光在离子交换 KTP 波导表面折射率增量  $\Delta n_x$ 、 $\Delta n_y$  和  $\Delta n_z$ 。表 3 列出了不同波长下波导层三个主折射率增量计算值。

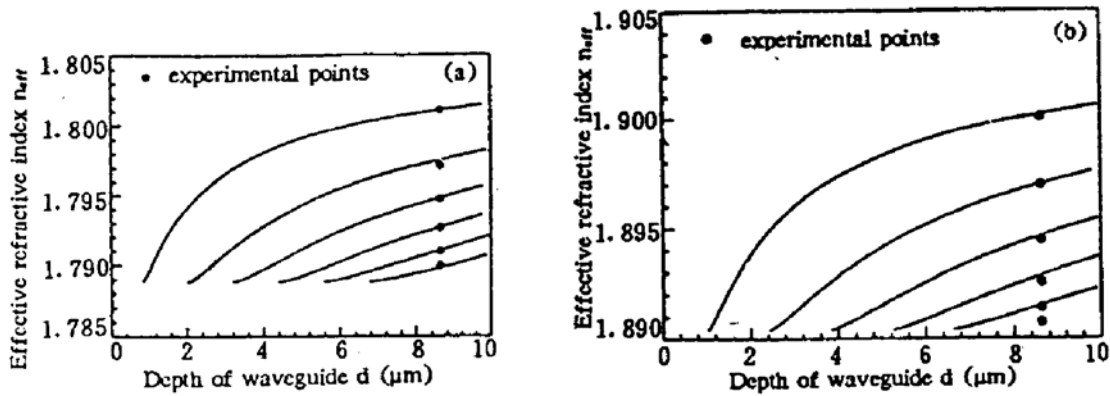


Fig. 3 Mode dispersive curves under TE and TM polarizations for Z cut KTP waveguide ( $\lambda = 532$  nm)

(a) TE-polarization, X-propagation, (b) TM-polarization, X-propagation

Table 3. Refractive index increments for KTP waveguides at different wavelengths

$\lambda$ (nm)	$\Delta n_x$	$\Delta n_y$	$\Delta n_z$
488	0.0185	0.0181	0.0153
501.7	0.0181	0.0179	0.0151
514.5	0.0177	0.0173	0.0148
532	0.0173	0.0171	0.0144
632.8	0.015	0.0149	0.0130
1064	—	—	0.0110

根据表 3 中的数据, 利用公式:

$$\Delta n(\lambda)^2 = a + b/(\lambda^2 - c) \quad (3)$$

进行最小二乘法拟合, 可求得波导层三个各向异性折射率增量的色散关系, 表达式如下(拟合误差小于  $10^{-4}$ ):

$$\left. \begin{aligned} \Delta n_x^2(\lambda) &= 1.04 \times 10^{-4} + 4.2 \times 10^{-5}/(\lambda^2 - 0.064636) \\ \Delta n_y^2(\lambda) &= 6.3 \times 10^{-3} + 6.7 \times 10^{-5}/(\lambda^2 + 0.012603) \\ \Delta n_z^2(\lambda) &= 5 \times 10^{-5} + 5.4 \times 10^{-5}/(\lambda^2 + 0.055151) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

## 2.4 Rb:KTP 波导的扩散特性及扩散机制

### 1) Rb:KTP 波导的扩散特性

为了从理论上分析离子交换 KTP 波导的扩散特性, 作者采用下面一维一级近似扩散方程来描述波导制备过程中  $\text{Rb}^+$  离子对  $\text{K}^+$  的置换过程。

$$dC(z, t)/dt = D_z d^2C(z, t)/dz^2 \quad (5)$$

式中  $C(z, t)$  为 KTP 晶体中  $\text{Rb}^+$  离子浓度,  $D_z$  为波导的扩散系数, 由于在交换过程中, 晶片上交换的  $\text{Rb}^+$  浓度比熔液中的  $\text{Rb}^+$  浓度低的多, 故有近似边界条件: 在  $z = 0$  处, 对任意时间  $t$  均有  $C(0, t) = 0$ ; 在  $z > 0$  处, 当  $t = 0$  时,  $C(z, 0) = 0$ 。此时(5)式的解为:

$$C(z, t) = C_0[1 - \text{erf}(z/d)] = C_0 \text{erfc}(z/d) \quad (6)$$

$$d = 2(D_z t)^{1/2} \quad (7)$$

式中  $d$  为波导的扩散深度。由于波导层中的折射率增量和  $\text{Rb}^+$  浓度成正比, 因此可引入:

$$n_i(z, t) - n_i = b_i(n_{\text{RTP}i} - n_{\text{KTP}i})C(z, t)$$

式中  $b_i$  为常数,  $n_i = n_{\text{KTP}i}$ , 令  $\Delta n_i = b_i(n_{\text{RTP}i} - n_{\text{KTP}i})C_0$ , 可得

$$\Delta n_i = n_i(0, t) - n_i \quad (8)$$

$$n_i(z) = n_i + \Delta n_i \text{erfc}(z/d) \quad (9)$$

由此可见, 从扩散理论出发推导的 KTP 波导层折射率分布公式和实验中拟合公式完全一致。

利用(7)式, 根据表 2 中的波导厚度, 绘出了其扩散特性曲线, 如图 4 所示。利用最小二

乘法, 拟合出了 340 °C 下, KTP 波导的扩散系数  $D_z = 0.3101 \mu\text{m}^2/\text{min}$ 。在此基础上, 可以控制 KTP 单模波导的制备。

## 2) Rb:KTP 晶体波导的扩散机制

KTP 晶体每个晶胞单元内含有两个顶角相连的  $\text{TiO}_6$  八面体串, 串之间夹着  $\text{PO}_4$  四面体, 并且串方向在  $[011]$  和  $[111]$  之间交替, 沿着串方向, 长、短 Ti-O 键交替存在。 $\text{K}^+$  处于一种高坐标数位置, 和 Ti 八面体及 P 四面体联系很弱, 因此很容易被置换。又由于在 Z 方向  $[001]$  上存在一个通道, 因此  $\text{K}^+$  可以通过空位机制扩

散且 Z 方向的扩散系数比 X-Y 平面内扩散系数大好几个数量级, 这就是本文作者放弃 Y 方向而选 Z 方向 KTP 基片作为波导衬底的原因。另一方面, 选择  $\text{Rb}^+$  的硝酸盐作为离子扩散源, 是因为在元素周期表上 Rb 与 K 元素同位于第一主族, K 属于第四周期, Rb 属于第五周期,  $\text{K}^+$  的离子半径是 133 pm,  $\text{Rb}^+$  的离子半径是 147 pm, 且  $(r_{\text{Rb}^+} - r_{\text{K}^+})/r_{\text{K}^+} = 10.5\%$ , 符合 15% 的规则。再者 Rb 的电负性比 K 的低, RTP 晶体折射率大于 KTP 晶体的折射率, 因此, 扩散进 KTP 晶体表面层的  $\text{Rb}^+$  在 KTP 表面形成了一个高折射率的波导层 Rb:KTP, 具体反应如下:



最后, 由于离子交换速率和基片的离子电导率有关, 所以电导率的变化将使波导性能受到影响, 从而引起器件制备方面的某些问题。为改进波导的均匀性, 减少基片电导率变化的影响, 可以在一价的硝酸盐溶液中加入二价离子盐, 只要离子半径合适, 就会有少量的二价离子取代 KTP 晶格中的  $\text{K}^+$ , 形成  $\text{K}^+$  离子空位, 这些  $\text{K}^+$  离子空位会增大晶体表层的离子电导率, 从而减小了 KTP 基片电导率起伏对波导质量造成的不良影响。若选择可取代  $\text{K}^+$  离子的二价离子, 碱土离子具有比较合适的离子半径, 见表 4。

Table 4. Ionic radii of  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and several divalent ions

ion	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
radius	133 pm	147 pm	135 pm	113 pm	99 pm

本文选择了  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 这是因为  $\text{Ba}^{2+}$  离子半径和  $\text{K}^+$  大小差不多, 易取代 KTP 晶格中  $\text{K}^+$ , 形成  $\text{K}^+$  空位, 这些空位增大了表层的离子导电率, 大大增加了  $\text{Rb}^+$  的交换速率, 因此减少了基片导电率变化的影响。但同时也可能会带来一些负因素, 若溶液中  $\text{Ba}^{2+}$  浓度过高, 交换速率过大, 则交换过程不易控制, 容易导致波导层内  $\text{Rb}^+$  含量过高。当  $\text{Rb}^+$  含量超过一定程度后, 引起晶体内部原子位置变化, 晶格间应力增强从而使波导片沿着自然解理面 x 方向解理, 选择  $\text{Ba}^{2+}$  含量较少的摩尔配比溶液, 可以避免波导片的解理, 同时也能更容易地控制 KTP 波导的生长。

**结 论** 本文采用不同摩尔配比的  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{RbNO}_3$  离子浴, 制备了 Z 切 KTP 平板光波导, 分析了波导制备过程中 X 方向解理的原因。采用不同波长的输入耦合光, 研究了 TE、TM 偏振态下, KTP 波导层折射率的分布函数。给出了 Z 切 KTP 波导层各向异性折射率增量的波长色散关系。在此基础上, 分析了 KTP 波导 TE、TM 模式的模式色散关系, 验证了折射率分布函数, 讨论了 Z 切 KTP 波导的扩散特性和机制, 为 KTP 波导倍频器及其他各种波导器件的研制提供了先决条件。

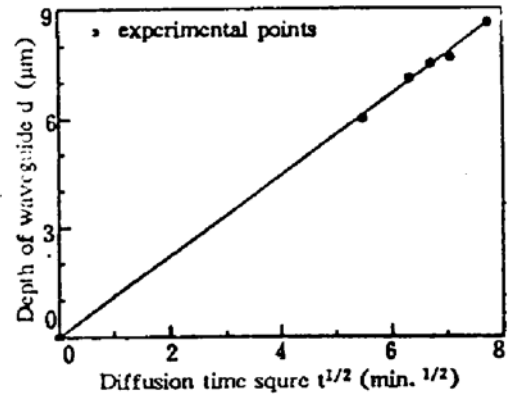


Fig. 4 Diffusion characteristic curve of KTP waveguide

## 参 考 文 献

- [1] J. D. Bierlein, H. Vanherzeele, Potassium titanyl phosphate: properties and applications. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 1989, **6**(4): 622
- [2] F. C. Zumsteg, E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, 1988
- [3] P. E. Perkins, T. S. Fahlen, High-average-power intracavity second-harmonic-generation using  $\text{KTiOPO}_4$  in a acoustic-optically Q-switched Nd:YAG laser oscillator at 5 KHz. *Opt. Lett.*, 1984, **9**(1): 76
- [4] T. A. Driscoll, H. J. Hoffman, R. E. Stone *et al.*, Efficient second harmonic generation in KTP crystals. *J. Opt. Soc. Am.*, 1986, **83**(6): 683
- [5] X. D. Wang, *et al.*, Investigation of  $\text{KTiOPO}_4$  as an electro-optic amplitude modulator. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(5): 29
- [6] K. S. Buritskii, E. M. Dianov, V. A. Maslov *et al.*, Excitation of surface acoustic waves in Rb:KTP. *Electron Lett.*, 1991, **27**(21): 1896
- [7] J. Khurgin, S. Colak, R. Stolzenberger *et al.*, Mechanisms for efficient blue second harmonic generation in periodically segmented waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **37**(24): 2540
- [8] L. Zhang, P. J. Chandler, P. D. Townsend *et al.*, Frequency doubling in ion implanted  $\text{KTiOPO}_4$  planar waveguides with 25% conversion efficiency. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(6): 2695
- [9] J. D. Bierlein, A. Ferretti, L. H. Brixner *et al.*, Fabrication and characterization of optical waveguides in  $\text{KTiOPO}_4$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**(18): 1216
- [10] W. P. Risk, Fabrication and characterization of planar ion-exchanged  $\text{KTiOPO}_4$  waveguides for frequency doubling. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(1): 19
- [11] N. A. Sanford, W. C. Robinson, Direct measurement of effective indices of guided modes in  $\text{LiNbO}_3$  waveguides using the Cerenkov second harmonic. *Opt. Lett.*, 1987, **12**(6): 445
- [12] M. L. Bortz, M. M. Fejer, Annealed proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  waveguides. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(23): 1844
- [13] K. Tada, T. Murai, T. Nakabayashi *et al.*, Fabrication of  $\text{LiTaO}_3$  optical waveguides  $\text{H}^+$  exchange method. *J. Appl. Phys.*, 1987, **26**(3): 503
- [14] 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
- [15] R. Ulrich, R. Torge, Measurement of thin film parameters with a prism coupler. *Appl. Opt.*, 1973, **12**(12): 2901
- [16] 金 锋, C 切  $\text{LiNbO}_3$  扩散波导 TM 模本征值方程. 光学学报, 1984, **4**(5): 430

## Ion-Exchanged KTP Optical Waveguides and Their Anisotropic Properties

Zhuo Zhuang      Shao Zongshu      Wang Jiyang      Chen Jun

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

Y. T. Chow

(Department of Electronic Engineering, City University of Hongkong, Kowloon, Hongkong)

(Received 22 July 1994)

**Abstract** Rb:KTP optical waveguides are fabricated using ion-exchanged method. The effective mode index under TE and TM polarizations are measured at different wavelengths of incident coupling light. The refractive index profiles are fitted to the error function. The index increments are anisotropic and their dispersive relations are given. The diffusion characteristics of KTP waveguides are calculated and discussed.

**Key word** ion exchange, Rb:KTP waveguide, refractive index profile anisotropy