

文章编号:1004-4213(2010)04-0653-5

离子注入结合离子交换技术制备 KTiOPO_4 光波导特性研究*

王晓梅, 卢霏[†], 明宪兵

(山东大学 信息科学与工程学院, 济南 250100)

摘 要:用离子注入结合离子交换技术形成了 KTiOPO_4 平面光波导, 研究了离子注入对离子交换波导结构的影响. 使用棱镜耦合法测量了波导特性, 结果显示形成了表面折射率升高的多模波导, 通过背散射技术研究了离子交换后的 Rb 离子分布. 实验表明, 注入离子导致样品晶格损伤, 在 $2.8 \mu\text{m}$ 处对离子交换形成了阻挡层, 阻止了交换向 KTP 晶体的更深处进行.

关键词:光波导; 离子注入; 离子交换; KTiOPO_4 晶体

中图分类号: TN252

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103904.0653

0 引言

磷酸钛氧钾 (KTiOPO_4 ; KTP) 是一种优良的非线性光学材料, 具有较高的非线性光学系数、较大的抗光损伤阈值、良好的热稳定性等优点^[1-2], 因而, KTP 晶体被广泛应用于许多领域, 如二次谐波产生、光学参量振荡等非线性光学方面的应用^[3-4]. 目前, 人们正探索利用各种非线性材料制备准相位匹配波导器件, 用以实现基于激光倍频的短波光源, 而在周期性极化畴反转的 KTP 晶体中实现高转化效率的二次谐波产生和短波光源一直是研究的热点之一^[5]. 科学家研究了很多方法实现晶体周期性畴反转, 如电场极化是目前采用的最普遍的方法, 此外利用化学方法也可以实现晶体的极性翻转, 如 Bierlein 等人第一次报道了用离子交换的方法可以实现 KTP 晶体的周期性畴反转波导^[6-8]. 这种方法简单经济, 但一直以来存在一些无法克服的缺点, 例如当加入 Ba^{2+} 离子后, Rb-K 离子交换速度远大于畴反转的速度, 使得波导区与交换区不匹配, 并且晶体的结构也变得不稳定.

将离子注入与离子交换技术相结合, 有可能为克服这一缺点提供有效的方法. 离子注入技术是近几十年来在国际上蓬勃发展和广泛应用的一种材料表面改性和分析的技术^[9-10]. 选择合适的离子注入条件, 可以在晶体适当的位置处造成晶格损伤, 这种损伤有可能破坏离子交换的通道, 因而可以有效地调节晶体中离子交换的深度. 本文先用 O^+ 离子注

入到 KTP 晶体中, 然后进行 Rb-K 离子交换形成了 KTP 平面光波导, 研究了离子注入对离子交换 KTP 波导结构的影响及光波导的各项性质.

1 实验

实验采用的 z 切 KTP 晶体是由山东大学化学与化工学院生长的. 晶体大小为 $5 \times 7 \times 1.5$ ($x \times y \times z$) mm^3 , 样品表面经过光学抛光并且在注入前进行了清洗. 室温下, 利用 4 MeV 的 O^+ 离子注入样品的抛光面, 注入的剂量为 1×10^{15} ions/ cm^2 . 在注入过程中, 样品表面的法线方向与入射离子束方向成 7° 角, 以避免沟道效应. 注入的束流限制在一定范围内以防止注入过程引起的热效应. 样品的注入是在北京大学重离子物理实验室的 1.7 MV 串列式加速器上完成的. 注入后的样品在空气中进行 200°C , 30 min 退火, 以消除色心并降低波导的损耗.

离子交换实验是在山东大学物理学院离子束实验室完成的. 交换所用的交换剂为分析纯的硝酸铷, 交换温度为 430°C , 交换时间分别为 60 min 和 120 min. 晶体在注入和交换之后均用 Metricon 公司生产的 Model 2010 棱镜耦合仪进行了测量, 测量的波长为 633 nm 与 1539 nm. 根据测量的结果再利用反射计算法 (Reflectivity Calculation Method, RCM)^[11] 和反向 Wentzel-Kramer-Brillouin (iWKB)^[12] 拟合了折射率的分布. 通过离子输运程序 (Stopping and Ranges of Ion in Matter, SRIM)^[13] 拟合了注入离子的能量损失及射程分布, 利用卢瑟福背散射技术 (RBS) 究了 Rb 元素和 K 元素在 KTP 晶体中的深度分布.

* 高等学校博士学科点专项科研基金(20070422078)资助

[†] Tel: 0531-88364613

Email: lufei@sdu.edu.cn

收稿日期: 2009-10-23

修回日期: 2009-11-27

2 结果与讨论

高能量的 O^+ 离子注入到 KTP 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如图 1. 初期注入的 O^+ 离子主要的能量损失是电子能量损失,其结果是在晶体中产生点缺陷,如色心等. 而在 O^+ 离子射程的末端则主要是核能量损失,因减速的 O^+ 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 O^+ 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 KTP 衬底折射率的低折射率层——光学位垒. 从图 1 可看出 O^+ 离子注入到 KTP 晶体后浓度分布曲线类似于高斯曲线,其峰值位于 $3.0 \mu\text{m}$ 左右,而核能量损失峰值约在 $2.8 \mu\text{m}$.

实验发现 O^+ 离子注入后已经在 KTP 晶体上形成了平面波导. 图 2 给出了用棱镜耦合法测得的离子注入后 KTP 波导在 633 nm 下 TE 偏振光在 x 方向传播的暗模特性图. 从图 2(a)可以看出当氧离子注入到 KTP 晶体后,第一个导模的有效折射率 ($n_{\text{eff},x}=1.7234$) 比衬底折射率 ($n_x=1.7621$) 小,说明 O^+ 离子注入后波导区折射率有减小现象,被激发的模式中, KTP 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,这与有限的光学位垒厚度及折射率分布有关. 光

波导由介质中不同区域的折射率的差异而形成,导波模式与波导的结构及激发波长有关. O^+ 注入形成的 KTP 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 O^+ 离子的能量决定,能量越高位垒的深度就越深;位垒的高度与宽度与注入 O^+ 离子的剂量相关,剂量越大位垒就越高^[14]. 因此当光学位垒的深度与激发波长一定时,激发的导模会在一定程度上随着注入 O^+ 离子剂量而增加. 经过 250°C , 20 min 退火后, TE 模式的有

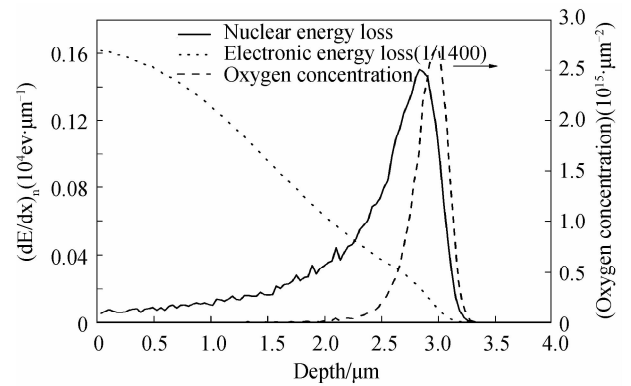


图 1 4.0 MeV O^+ 离子注入到 KTP 晶体时能量损失分布和离子浓度分布:点虚线、实线和线虚线分别表示电子能量损失、核能量损失和 O^+ 离子浓度

Fig. 1 Energy loss and ion concentration of the 4.0 MeV O^+ implanted into KTP; Dotted, solid and dashed line represent electronic energy loss, nuclear energy loss and oxygen ions concentration, respectively

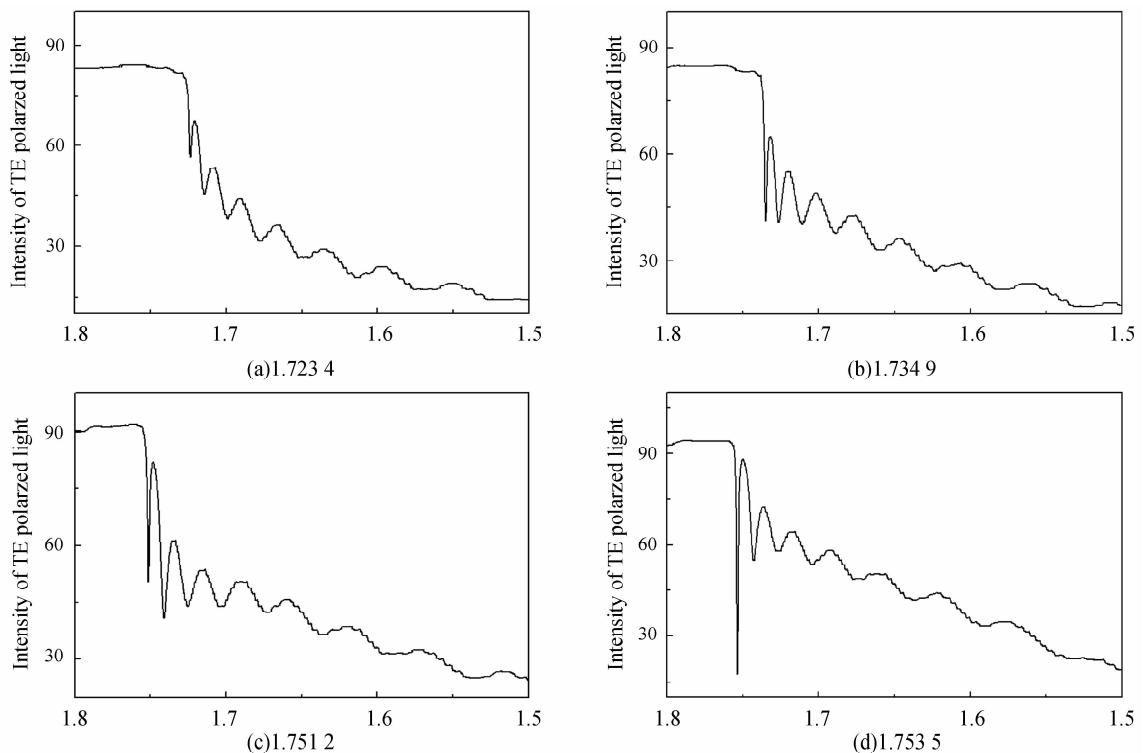


图 2 KTP 光波导在 633 nm 波长下的暗模特性图

Fig. 2 Dark mode profile of KTP waveguide at wavelength of 633 nm

效折射率有所增加,下降峰变的更加尖锐如图 2 (b),说明适当的退火减小了由注入过程产生的点缺陷,改善了波导的性能,使波导限制传输光的能力增强,同时退火处理也是减小波导损耗的有效方法.

随后对 O^+ 注入 KTP 晶体进行了交换实验,交换温度为 $430\text{ }^\circ\text{C}$,交换时间分别为 60 min 和 120 min,交换后得到的暗模特性曲线如图 2(c)和 (d),可以看出,Rb-K 离子交换对波导所能承载的模式数目并没有多少变化,但是交换后晶体表面的折射率明显增加,而且对传输光的限制能力越来越强.

波长 $1\ 539\ \text{nm}$ 是一个在通信波段广泛应用的波长,在单纯离子注入和又经过 60 min 交换处理后的样品上没有在 $1\ 539\ \text{nm}$ 下测到波导的暗模,说明在这些条件下形成的波导还不能有效地限制长波长的光波传输. 经过 Rb-K 离子交换 120 min 后的 KTP 光波导在 $1\ 539\ \text{nm}$ 激光波长下测得一个暗模,如 TE 偏振光在 y 方向传播的暗模曲线如图 3. 暗模的下降峰分布很宽,说明波导对该波导模式限制得不好.

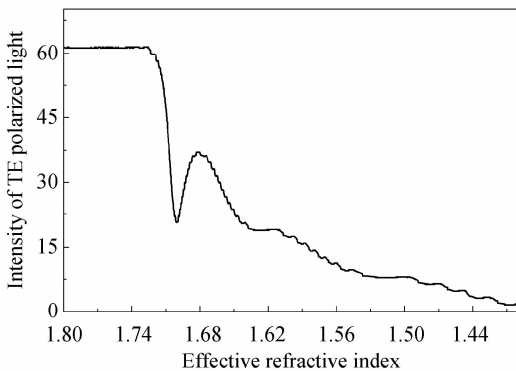


图 3 KTP 光波导在 $1\ 539\ \text{nm}$ 波长下的暗模特性图
Fig. 3 Dark mode profile of KTP waveguide at wavelength of $1\ 539\ \text{nm}$

光波导由介质中不同区域的折射率的差异而形成,光波导中折射率的分布不仅对波导的非线性特性有重要的影响,同时也决定了波导模式等波导特性. 因而研究探讨介质光波导中的折射率分布是设计和制备光波导的基础. 为重构这种新型波导中的折射率分布,本文将分析离子注入和离子交换波导的模拟方法相结合,用 RCM 和 iWKB 法重构了 KTP 光波导的折射率分布如图 4,点线状虚线表示 O^+ 离子注入后 KTP 光波导的折射率分布;点状虚线表示经过 $250\text{ }^\circ\text{C}$,20 分钟退火以后的折射率分布;线状虚线和实线分别表示经过 $340\text{ }^\circ\text{C}$ Rb-K 离子交换 60 min 和 120 min 后的折射率分布. 结果显示,高能 O^+ 离子注入到 KTP 晶体后,在表面以下 $2.8\ \mu\text{m}$ 处由于核能量损失形成了一个低折射率位垒;而在表面区域折射率小于衬底折射率,这与棱

镜耦合法测得的结果相吻合. 经过 $250\text{ }^\circ\text{C}$,20 min 退火后,晶体表面一下区域折射率显著增加,位垒的高度略微减小,这说明经过适当退火,可以减小由高能 O^+ 离子注入产生的点缺陷,使离子注入后的晶体性质趋近于衬底. 经过 60 min Rb-K 离子交换后,近表面区域折射率显著增加,再经过 120 min 后离子交换后,近表面折射率进一步增加. 由于 O^+ 离子注入在晶体中造成了损伤,使得 Rb 离子在晶体内部的扩散受到了抑制, O^+ 离子注入在晶体表面以下 $2.8\ \mu\text{m}$ 深度处形成的折射率下降的位垒可以有效地限制 Rb 离子在晶体内部的扩散.

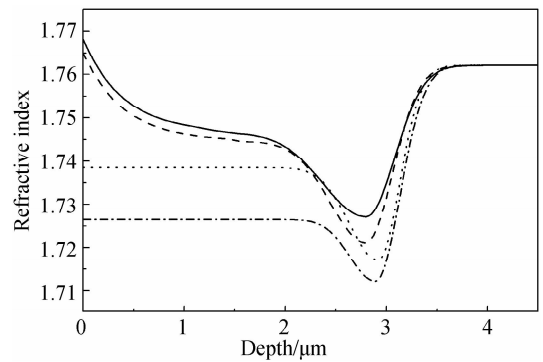


图 4 用 RCM 和 iWKB 拟合的 KTP 光波导 TE 偏振光折射率分布
Fig. 4 The refractive index profile n_{TE} in KTP optical waveguide based on RCM and iWKB

图 5 给出了 (a) 纯 KTP 晶体和 (b) 先注入后交换 120 min 的 KTP 光波导的 RBS 谱. 如图 5(b),

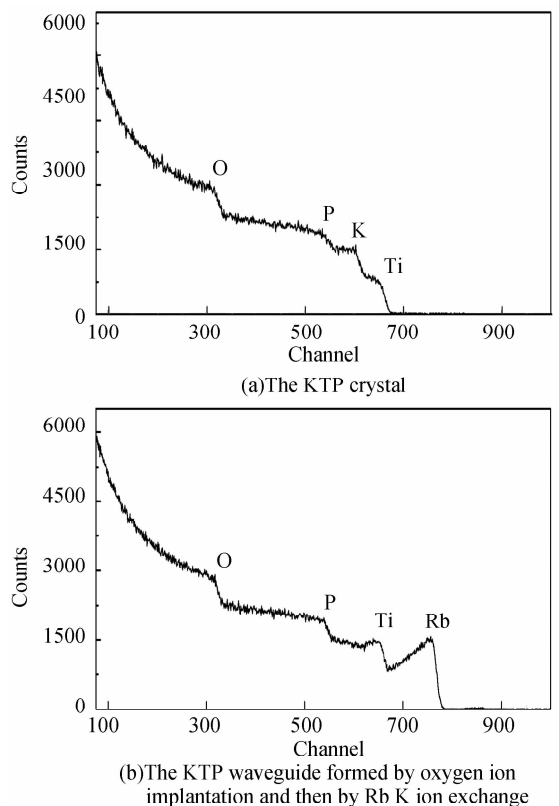


图 5 RBS 谱
Fig. 5 RBS spectra

O、P、Ti 和 Rb 元素的台阶在图中很明显,而 K 元素的台阶几乎看不到,这是因为在 Rb-K 离子交换过程中,KTP 表面的 K 元素被 RbNO_3 熔盐中的 Rb 元素替代,使得 KTP 晶体表面 K 元素的浓度降低.从图 5(b)中可以看出,Rb 元素在表面处计数很高,随着深度的增加计数迅速下降,这与通常的离子交换的结果是不同的,说明 Rb 元素的分布深度由于晶格损伤层的存在而受到限制.

3 结论

用能量为 4.0 MeV 剂量为 1×10^{15} ions/cm² O⁺ 离子室温下注入到 KTP 晶体,并结合 Rb-K 离子交换技术成功制备了 KTP 光波导.利用 TRIM/2003 程序模拟了 4.0 MeV O⁺ 离子注入 KTP 晶体的过程,得到了能量损失、O⁺ 离子浓度与穿透深度的关系曲线.通过棱镜耦合技术分析了 633 nm 和 1 539 nm 下的暗模特性.利用 iWKB 和 RCM 相结合的方法拟合了先注入后交换的 KTP 光波导形成各阶段的折射率分布,分析显示在离子射程末端由于核能量损失折射率减小,而近表面波导区折射率随退火和交换的进行逐渐增加.分析结果表明,注入的 O⁺ 离子导致 KTP 晶体的晶格产生损伤,晶体表面以下大约 2.8 μm 处产生了阻挡层,阻止了 Rb-K 离子交换向 KTP 晶体更深处进行.

参考文献

- [1] ROTH M, TSEITLIN M, ANGERT N. Composition-dependent electro-optic and nonlinear optical properties of KTP-family crystals [J]. *Opt Mater*, 2006, **28**: 71-76.
- [2] WANG Ji-yang, WEI Jing-qian, LIU Yao-gan, et al. A survey of research on KTP and its analogue crystals [J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2000, **40** (1-4): 3-15.
- [3] JONGERIUS M J, BOLT R J, SWEEP N A. Blue second-harmonic generation in waveguides fabricated in undoped and scandium-doped KTiOPO_4 [J]. *J Appl Phys*, 1994, **75** (7): 3316-3325.

- [4] SANG Mei, FAN Liang, LU Xin-chao, et al. Optical phonon resonance of KTiOPO_4 crystal characterized by THz time-domain spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **32** (11): 1286-1290.
桑梅,帆亮,路鑫超,等.周期极化 KTP 晶体光参量振荡特性研究[J].光子学报,2009,32(11):1286-1290.
- [5] HELLSTROM J, PASISKEVICIUS V, KARLSSON H, et al. High-power optical parametric oscillation in large-aperture periodically poled KTiOPO_4 [J]. *Opt Lett*, 2000, **25** (3): 174-176.
- [6] van POEL C J, BIERLEIN J D, BROWN J B. Efficient type I blue second-harmonic generation in periodically segmented KTiOPO_4 waveguides [J]. *Appl Phys Lett*, 1990, **57** (20): 2074-2076.
- [7] MA Shao-jie, LI Yu-shan, TADA K. Properties and fabrication of periodically segmented KTiOPO_4 waveguides [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29** (Z1): 422-424.
马少杰,李玉善,多田邦雄.周期分割 KTiOPO_4 光波导制备及特性[J].光子学报,2000,29(Z1):422-424.
- [8] LAURELL F, ROELOFS M G, BINDLOSS W, et al. Detection of ferroelectric domain reversal in KTiOPO_4 waveguides [J]. *J Appl Phys*, 1992, **71** (10): 4664-4670.
- [9] WANG Yi-hua, HU Zheng-qiong. Ion implantation and analysis basic [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 1992: 1-3.
- [10] LU Fei, ZHANG Ting-ting, FU Gang, et al. Investigation and analysis of a single-mode waveguide formed by multienergy implanted LiNbO_3 [J]. *Opt Express*, 2005, **13** (7): 2256-2262.
- [11] CHANDLER P J, LAMA F L. A new approach to the determination of planar waveguide profiles by means of a non-stationary mode index calculation [J]. *Opt Acta*, 1986, **33** (2): 127-143.
- [12] HERTEL P, MENZLER H P. Improved inverse WKB procedure to reconstruct refractive index profiles of dielectric planar waveguides [J]. *Appl Phys B*, 1987, **44**: 75-80.
- [13] ZIEGLER J F, BIESACK J P, LITTMARK U. Stopping and ranges of ion in matter [M]. Oxford: Pergamon, 1985: 1. SRIM 2003 program available from <http://www.srim.org>.
- [14] MING Xian-bing, LU Fei, LIU Han-ping, et al. Characterization of optical waveguide in ZnO crystal formed by MeV helium ion implantation [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, **36** (2): 453-457.
明宪兵,卢霏,刘汉平,等. MeV He⁺ 离子注入氧化锌晶体光波导特性研究[J].中国激光,2009,36(2):453-457.

Characterization of Optical Waveguide in KTiOPO_4 Formed by Combining Ion Implantation with Ion Exchange

WANG Xiao-mei, LU Fei, MING Xian-bing

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

Abstract: KTP planar waveguide is formed by combining ion implantation with ion exchange. The influence of ion implantation on the ion exchange waveguide are studied. The characterization of the waveguide is studied by the prism-coupling method, and the results indicate that positive change in refractive index occurs in the waveguide region. The irradiation damage and the Rb distribution are analyzed by means of the Rutherford backscattering spectrometry technique, and the results show that the lattice damages formed by ion implantation act as a diffusion barrier at about $2.8 \mu\text{m}$ under the surface, which stop the Rb ion and K ion exchange in the deeper depth.

Key words: Optical waveguide; Ion exchange; Ion implantation; KTiOPO_4 crystal



WANG Xiao-mei was born in 1979. She is currently working toward the M. S. degree at Shandong University, and her research interests focus on fabrication of optical waveguides in optical materials by using ion implantation with ion exchange.



LU Fei received the Ph. D. degree from Shandong University, and currently she is a professor of optoelectronics at Shandong University. Her research interests focus on include ion implantation waveguides in optical materials and their characterization.