

文章编号: 1001-3806(2006)04-0385-05

质子交换 LNbO_3 波导表面裂纹的研究

张谦述^{1,2}, 刘永智^{*}, 杨亚培¹, 戴基智¹

(1. 电子科技大学 光电信息学院, 成都 610054; 2. 西华师范大学 物理与电子信息学院, 南充 637002)

摘要: 为了研究 x 切铌酸锂波导表面裂纹的产生机理及对波导性能的影响, 采用对比实验、波导表面观察、XRD 晶相分析、红外吸收谱分析等方法, 比较了退火后波导的微观结构、表面情况、波导中 H^+ 存在形式和浓度变化特征。结果表明, 质子交换铌酸锂波导表面裂纹是波导层应力顺晶体主解理面释放而产生的, 具有 4 个特点: 裂纹是交换过程造成的, 裂纹间相互平行, 裂纹程度与交换时间成正比, 退火工艺对裂纹程度有所改善; 裂纹是波导层应力大小的宏观体现; 退火工艺可以调整波导层中 H^+ 的存在形式及其浓度, 调整波导层晶相和应力大小, 从而改善波导性能。可见纯质子交换波导层中多相并存, 各晶相晶格常数差异较大造成应力, 导致裂纹产生。提出 α 相波导的晶格变形小, 引起的应力也小, 可以减少裂纹产生, 有助于提高波导质量。

关键词: 集成光学; 光波导; 裂纹; 晶相; 质子交换法; XRD 方法; 红外吸收谱分析

中图分类号: TN252 **文献标识码:** A

Investigation of the cracks on the surface of proton-exchanged LNbO_3 wave-guides

ZHANG Qian-shu^{1,2}, LIU Yong-zhi¹, YANG Ya-pei¹, DAI Ji-zhi¹

(1. School of Optic-Electronic Information, UESTC, Chengdu 610054, China; 2. Department of Physics and Electronic Information, West China Normal University, Nanchong 637002, China)

Abstract In order to investigate the generation mechanism of the cracks on the surface of proton-exchanged (PE) wave guides on the x -cut lithium niobate substrate and the influence on the characteristics of waveguide. The crystal microstructure, the intensity of the cracks on the surface, the existing manner of hydrogen ion and the variation of density of the annealing proton-exchanged (APE) waveguide are studied by means of contrast experiments, observation on the surface of waveguide, XRD (X-ray diffraction) analysis of the crystal phase in the waveguide, infrared absorption spectra analysis of waveguide, and so on. The results show that the cracks are made by the stress parallel with the principal cleavage plane of lithium niobate, which have four characteristics made in the PE process: parallel with each others, deteriorated in proportion to the time of PE process and being eliminated somewhat in the annealing process. It is also shown that the cracks are the macroscopical representation of the stress and that the annealing process could influence the existing manner of hydrogen ion and its density variation, alter the crystal phases and the stress in the waveguide, and improve the performance of the waveguide. It is concluded that multiple phase coexistence and the difference of the crystal lattice coefficient resulted in the stress and then lead to the crack and that the smallest distortion in crystal lattice, the lowest stress and the α phase waveguide may have the lowest possibility to bring out crack, and can improve the performance of the waveguide.

Key words integrated optics; waveguide; crack; crystal phase; proton exchange; X-ray diffraction methods; infrared absorption spectra analysis

引 言

LNbO_3 是晶体集成光学和光波导应用中的一个

重要材料。质子交换法成为 LNbO_3 波导制备的常用方法之一, 将 LNbO_3 浸入 $121^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 的苯甲酸熔融液中就会发生 $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ 的交换, 在晶体的表面形成高折射率区, 从而形成光波导。传输损耗是影响质子交换 LNbO_3 波导质量的主要因素, 关于 LNbO_3 波导损耗机制的研究还很少。笔者用纯苯甲酸作为质子源, 交换来源相同的一批 x 切 y 传的 LNbO_3 晶片, 发现了导致波导损耗的表面裂纹, 并从 LNbO_3 晶体结构角度对其产生机理进行了研究。

基金项目: 国防预研基金资助项目 (02040203023514DZ02)

作者简介: 张谦述 (1974-), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事集成光学研究。

* 通讯联系人。E-mail: yzliu123@uestc.edu.cn

收稿日期: 2005-07-07; 收到修改稿日期: 2005-10-31

1 纯苯甲酸质子交换 LNbO₃ 晶体表面出现裂纹现象

如图 1 所示,在 NikonME 600 显微镜下放大 200 倍观察未交换的 LNbO₃ 基片和交换后平板波导表面情况,发现交换前基片的表面平整光滑,而交换后平板波导表面出现裂纹。

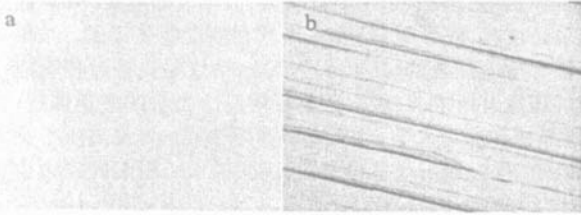


Fig 1 a—a representative example (sample 1) of the surface on LNbO₃ wafer b—the wafer after proton exchange at 220°C in 3h respectively

波导表面裂纹特点是 (1) 比较交换前后平板波导的表面,发现裂纹是交换过程造成的,如图 2 所示; (2) 裂纹间相互平行; (3) 在交换温度相同,交换时间

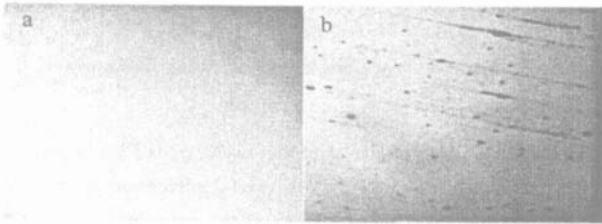


Fig 2 The surface of sample 2 before and after the proton exchange process at 220°C in 1h respectively a—before b—after

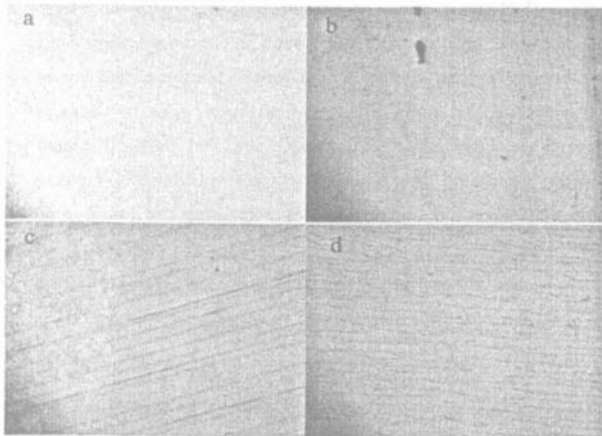


Fig 3 The surface of sample 3 4 5 and 6 after proton exchange at 220°C in 0.5h 1h 3h 5h respectively a—0.5h b—1h c—3h d—5h



Fig 4 The surface of sample 1 after annealing process at 300°C in 1h

不同的条件下,发现裂纹的恶劣程度与交换时间成正比,如图 3 所示; (4) 对比样品 1 退火前后的表面情况 (见图 1b 和图 4) 发现退火工艺对波导表面裂纹有所改善,但即使充分退火也不能完全消除裂纹。

2 裂纹产生的原因分析

对纯质子源交换 x 切 y 传的 LNbO₃ 出现的裂纹现象,还没见到相关的报道。下面,在波导层晶相分析结论的基础上,结合 LNbO₃ 晶体结构来解释裂纹产生的原因。

2.1 质子交换 LNbO₃ 波导的微观结构

质子交换后的波导层与原来的晶体结构相比发生了变化。通过探测晶格结构的变化,并将其与波导的光学特性相联系,可以找出引起波导折射率变化的原因,解释波导折射率分布。因此,人们一直利用各种实验方法探测质子交换波导结构的特征。

2.1.1 多种晶相 实际的质子交换波导的结构非常复杂,依据制备条件的不同,波导层可能处于不同的晶相,与 $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ 中的交换程度 x 有关^[1,2]。 z 切的 $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ 中可以出现 7 种不同的 $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ 晶相,即 $\alpha, k_1, k_2, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ 和 β_4 ; x 切可能出现 $\alpha, k_1, k_2, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ 6 种晶相。

2.1.2 多晶相并存 在同一波导层中可以同时存在两种甚至 3 种晶相^[1,2]。不同晶相的存在使得相似条件下制作的波导有着不同的 Δn_e 。表 1 中给出了波导中可能存在的不同晶相对应的 x 值及 Δn_e 。

Table 1 The approximate relationships of the crystal phases with the proton stage x and Δn_e ^[1]

crystal phases	Δn_e	x
β_4	0.145 ~ 0.150	0.65 ~ 0.70
β_3	0.125 ~ 0.145	0.52 ~ 0.65
β_2	0.125 ~ 0.105	0.52 ~ 0.65
β_1	0.105 ~ 0.125	0.44 ~ 0.52
$k_{2,1}$	0.075 ~ 0.105	0.34 ~ 0.44
$k_{1,1}$	0.025 ~ 0.075	0.12 ~ 0.30
$k_{2,h}$	0.075 ~ 0.105	0.36 ~ 0.44
$k_{1,h}$	0.000 ~ 0.075	0.00 ~ 0.36
α	0.000 ~ 0.025	0.00 ~ 0.12

(1) 当 $0 \leq x \leq 0.12$ 时,只出现一个晶相,即 α 相。由于 H^+ 和 Li^+ 离子半径相近, H^+ 替代 Li^+ 不会引起 LNbO₃ 晶胞常数的变化,因而该相与衬底晶格常数匹配很好,性质稳定, Δn_e 的变化小于 0.03。

(2) 随着 x 增大,出现其它晶相。在其它晶相中, H^+ 离子浓度增高, H^+ 不仅替代 Li^+ , 而且还要占据其它的位置 (如 Nb 或空穴), 或者只是随机地分布在晶

体的间隙之间,后者较替代 H^+ 容易移动。随着时间推移或者退火强度的变化,这些 H^+ 将在波导层中向深层扩散而重新分布,导致晶相变化。这可以解释某些晶体特性(电光系数和非线性特性)的不稳定性及变化。

2.1.3 α 相波导特点 应力小和没有复杂的相变,因此比其它相的波导有更好的性能。实际制作的波导常通过强退火使其达到 α 相。

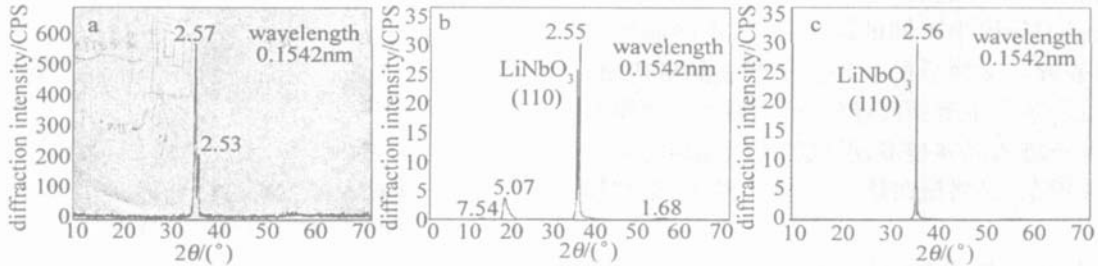


Fig 5 The XRD crystallograms of the x -cut y propagation LiNbO_3 substrates, the proton-exchanged waveguide (sample 7) and the annealing waveguide (sample 8)

(1)衍射主峰对应的是晶体(110)晶面。图 5a 是 x 切 y 传的 LiNbO_3 衬底的 XRD 衍射图,只有一衍射角约 35° 的主衍射峰,说明衬底是单晶(双衍射峰产生的原因是晶体表面经抛光以后,引起晶体的切向有点偏差)。经定向 XRD 的衍射主峰对应的是晶体(110)晶面(晶体的 x 切 y 传与晶轴坐标系的关系如图 6 所示)。

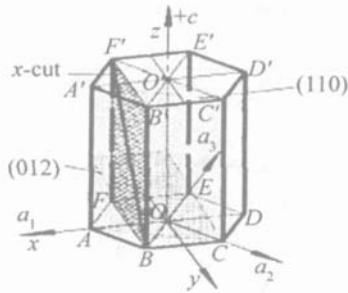


Fig 6 The relationships of the LiNbO_3 principal index ellipsoid coordinates, the crystal cut and the LiNbO_3 principal cleavage plane with the crystal axis coordinates

(2)波导层多晶相共存,不同晶相晶格常数差异较大。图 5b 中 x 切 y 传的 LiNbO_3 经纯苯甲酸质子源交换 1h 后主衍射峰与衬底相同(忽略晶体表面抛光引起的晶体切向偏差)。但在衍射角为 $10^\circ \sim 15^\circ$, $16^\circ \sim 20^\circ$, $51^\circ \sim 60^\circ$ 3 个范围内出现小衍射峰,说明表面波导层中某些地方出现微晶,小范围处于多晶相共存状态,且衍射角均与主峰相差较大,说明不同晶相晶格常数与衬底差异较大。

(3)退火使波导层相变而达到 α 相。样品 8 与样品 7 的交换条件相同,放置的条件及时间长短相同,只是经历了 1h 的退火过程。经测试发现样品 7 与样品 8 在退火前均能激励起 3 个模式,而样品 8 退火后能激励起 4 个模式。

如图 5c 所示,样品 8 的 XRD 衍射图除了衬底衍射峰外,其余衍射峰已不见。这说明样品 8 从退火前

2.2 x 切 y 传 LiNbO_3 衬底及质子交换平板波导的 XRD 衍射图分析

图 5 所示是 LiNbO_3 衬底及平板波导的 XRD 分析结果。图 5a 图 5b 图 5c 分别为 x 切 y 传的 LiNbO_3 衬底、质子交换波导层(样品 7)、退火波导层(样品 8)的 XRD 衍射图。样品 7, 8 的交换条件为: 220°C , 1h; 样品 8 的退火条件为: 300°C , 累计 1h。

的多相并存,经历退火而达到 α 相。

α 相的 H^+ 主要以替代 Li^+ 的形式存在。因 H^+ , Li^+ 半径相差较小(氢离子半径约为 $1.8 \times 10^{-2} \text{nm}$ ^[3], 锂离子半径约为 $7.6 \times 10^{-2} \text{nm}$ ^[4]),引起的晶格扭曲较小,其衍射峰已非常靠近衬底衍射峰,而不能区分。

2.3 LiNbO_3 晶体结构与宏观物理坐标系的关系

晶体的宏观物理性质与微观的物理机制有关,建立起宏观物理坐标系与晶体结构的关系,有助于从微观角度分析晶体宏观性质。

2.3.1 晶轴取向 LiNbO_3 晶体^[5]在低于其铁电居里温度(约 1210°C)时,其结构是一个含有氧原子平面的变形六方紧密堆积,属于六方晶系。按惯例表示的 LiNbO_3 的六方晶胞如图 6 所示。 c (或 z)轴为晶体的三重旋转轴,在垂直 c 轴的平面内选取 3 个相交成 120° 的 2 次旋转轴为 a_1 轴、 a_2 轴、 a_3 轴。3 个水平轴中有一个是不独立的,其值可以从其余两个推出,故在三坐标系统中可以不考虑 a_3 轴^[6]。

2.3.2 介电(折射率椭球)主轴坐标系与晶轴坐标系间的关系 在 LiNbO_3 六方晶系中,其三重轴 c 轴为光轴方向(z 轴)^[7]。由于 LiNbO_3 晶体为单轴晶体,其折射率椭球为旋转椭球面,故其余两介电主轴 x, y 在光轴 z 轴的垂直面内,可以任意取。为了方便,取 x 轴与 a_1 轴重合,如图 6 所示。

2.3.3 LiNbO_3 晶片切向与介电主轴和晶轴的关系

LiNbO_3 晶体通常是以片状形式运用的,在上述坐标系确定后,其切向与晶体取向的关系就明确了。比如 x 切 y 传的 LiNbO_3 晶片的切取如图 6 所示。晶体的(110)面在切片中的位置如图 6 所示。

2.3.4 LiNbO_3 晶体的主解理面 LiNbO_3 晶体的主解理面^[5]为 (012) 、 $(\bar{1}02)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}2)$, 其中的 (012) 面如图 6

阴影部分所示。主解理面可以理解为空穴氧八面体场所在的晶面,它位于锂离子面和铌离子面中间。垂直于此面的两阳离子间化学键最弱,因此在垂直于该面的方向上晶体承受应力能力最弱。

2.4 质子交换 LNbO₃ 晶体表面裂纹产生的原因

结合 LNbO₃ 波导的微观结构和 LNbO₃ 晶体主解理面的特性,可以解释裂纹产生原因。

质子交换波导层中不同的晶相并存,不同晶相的晶格常数有差异。交换后的波导层中产生晶格扭曲,造成应力,应力顺着主解理面释放,产生裂纹。交换时间越长,氢离子进入晶体越多,形成的不同晶相的畴区越多,且相互混杂,晶格扭曲越厉害,应力越大,裂纹越多,越恶劣。

裂纹间相互平行的原因是:主解理面(012)面位于 x 切的 LNbO₃ 晶体切片内,与切片表面交于 BF' 线,是面与面间结合力最弱的地方,自然对应力承受力较其它面弱。波导层产生的应力顺着主解理面释放,波导表面产生的平行与(012)面裂纹,亦平行于 BF' 线。因此裂纹是相互平行的。

退火使裂纹程度缓解,传输损耗降低的原因是,通过退火使波导层中的 H⁺ 重新分布,调整了晶格偏差使之更有序,使波导层达到应力小的 α 相,因此裂纹的恶劣程度缓解。

3 退火工艺对波导特性的影响

退火过程对波导特性的改善通常体现在以下几个方面:使交换后的波导电光系数稳定,调节光学参数,降低传输损耗等。为了从微观角度研究退火工艺对波导特性的影响,用棱镜耦合法研究退火前、后波导模折射率的变化,并对波导做了红外吸收谱,分析其 H⁺ 分布与变化。

3.1 实验

用纯苯甲酸为质子源在 220℃, 1h 条件下交换了 x 切 y 传的 LNbO₃ 平板波导,并在 300℃ 有氧条件下分 3 次退火,每次 30min,累计 1.5h。用棱镜耦合法(6328nm 光源)测得每次实验后波导的同步耦合角,计算出波导模折射率,如表 2 所示。从表中数据可以看出,退火过程可以使波导表面折射率降低,趋于稳定;导模数增加。同时,用前述的方法观察到退火后波

Table 2 The mode index of APE waveguide

step	condition	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4
proton-exchanging	220℃, 1h	2.3329	2.3005	2.2518		
	300℃	2.3232	2.2916	2.2439		
annealing	in 30min	2.3015	2.2876	2.2638	2.2319	
	1h 1.5h	2.3015	2.2896	2.2787	2.2687	2.2419
	respectively					

导表面裂纹有所改善,但不能完全消除裂纹。

上述各实验阶段波导的红外吸收谱如图 7 所示。

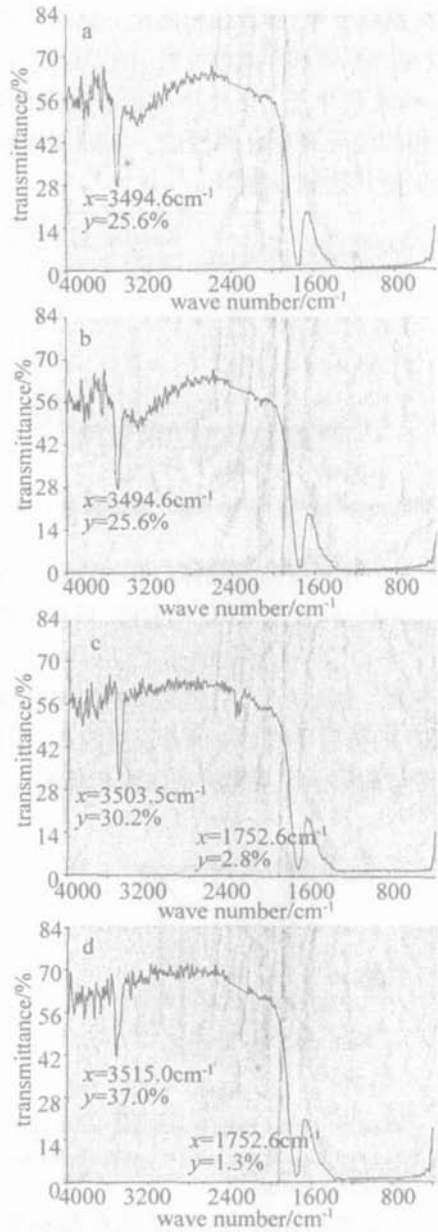


Fig 7 The infrared absorption spectra of PE waveguide

图中红外吸收谱有两个吸收峰,一个锐利的吸收峰位于 3505 cm⁻¹ 附近,另一个宽带吸收峰位于 3250 cm⁻¹ 附近。随着退火时间的加长,位于 3250 cm⁻¹ 附近宽带吸收峰逐渐减弱,而位于 3505 cm⁻¹ 附近锐利的吸收峰略为减弱。充分退火后 3250 cm⁻¹ 附近宽带吸收峰已经不明显。图 7a 为在 220℃, 1h 条件下质子交换波导退火前的红外吸收谱;图 7b~ 图 7d 为在 300℃、每次 30min 条件下,累计退火波导的红外吸收谱。

3.2 实验结果分析

退火使波导模折射率改变及波导表面裂纹程度改善均是波导微观结构调整的结果。下面利用前述的 XRD 衍射分析结果和红外吸收谱结果,从微观角度分析退火工艺对波导性能的影响。

有文献报道^[8], 质子交换波导层中, H^+ 在 LNbO_3 晶体中占位有两种情况: 一是 H^+ 取代 Li^+ 的位置, 成为替代原子; 二是填充在空隙中, 称为填充原子。二者分别以自由 OH 基团和氢键 OH 基团形式存在于 LNbO_3 波导层中。两种形式的 OH 基团的红外吸收谱特征不同, 自由 OH 基团的吸收峰位于 3505cm^{-1} 附近, 为一个锐利的吸收峰, 氢键 OH 基团的吸收峰位于 3250cm^{-1} 附近, 为一个宽带吸收峰。

从红外吸收谱的比较结果 (位于 3250cm^{-1} 附近宽带吸收峰逐渐减弱, 而位于 3505cm^{-1} 附近锐利的吸收峰略为减弱) 结合前述退火波导的 XRD 分析结果 (波导从退火前的多相并存, 经历退火而达到 α 相) 可以推断出: (1) 自由 OH 基团对应于替代原子, 氢键 OH 基团对应于填充原子; (2) α 相波导的微观结构是以 H^+ 取代 Li^+ 的位置, 成为替代原子而以自由 OH 基团形式存在的。这样的 H^+ 位于 LNbO_3 晶胞的一个氧三角平面中, 较以氢键 OH 基团形式存在于空隙中的 H^+ 稳定, 所以经历退火后仍然存在, 而氢键 OH 基团被反应掉了。

H^+ 半径较 Li^+ 小, α 相波导的晶胞会变形, 引起折射率变化, 但引起的晶格扭曲较小, 引起的折射率变化量也小, 故退火波导表面变小而趋于稳定。这一点在前面的 XRD 分析中得到印证。因 α 相波导的晶胞变形小, 引起的应力也小, 故退火后裂纹的程度会改善。

4 结 论

质子交换波导层中多晶相并存, 各晶相晶格常数

差异较大造成应力, 应力顺着主解理面释放, 产生裂纹。波导表面裂纹将会严重影响波导的质量。散射损耗是波导损耗的主要部分之一, 波导内的缺陷和波导表面粗糙是引起的散射损耗主要因素。波导表面裂纹在波导层产生空气隙, 波导光在气隙界面散射导致散射损耗增加。裂纹越深, 散射损耗越大, 严重时甚至会阻断导光通路。了解裂纹产生机理后可以指导改进工艺, 使交换过程中波导直接达到 α 相, 减少裂纹产生, 有助于提高波导质量。

参 考 文 献

- [1] ZHANG D L, DING G L, GAI Y M *et al*. Proton-exchanged optical waveguide [J]. *Progress in Physics* 2001, 21(1): 45~ 65(in Chinese).
- [2] JACKEL J L. Proton exchange past present and future [J]. *SPIE* 1991, 1583: 54~ 63
- [3] YIN Y J. The handbook of chemistry used in college [M]. Jí nan: Shandong Science and Technology Press 1985. 1092(in Chinese).
- [4] YIN Y J. The handbook of chemistry used in college [M]. Jí nan: Shandong Science and Technology Press 1985. 1093(in Chinese).
- [5] WEBER S, GAYLORD T K. Summary of physical and crystal structure [J]. *Appl Phys* 1985, 36(4): 191~ 203.
- [6] LI SH T. The elements of crystal XRD [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press 1990. 19~ 32(in Chinese).
- [7] LI J Z. Crystal optics [M]. Beijing: Beijing University of Technology Press 1989. 21~ 23(in Chinese).
- [8] LONIA, HAY G, de la RUE R M *et al*. Proton-exchanged LNbO_3 waveguides: the effects of post exchange annealing and buffered melts as determined by infrared spectroscopy, optical waveguide measurements and hydrogen isotopic exchange reactions [J]. *IEEE Journal of Lightwave Technology*, 1989, 7(6): 911~ 919
- [3] LEGER JR, SWANSON G J, VELDKAM P W B. Coherent laser addition using binary phase gratings [J]. *Appl Opt* 1987, 26(20): 4391~ 4399
- [4] VELDKAM P W B, LEGER JR, SWANSON G J. Coherent summation of laser beams using binary phase gratings [J]. *Opt Lett* 1986, 11(5): 303~ 305.
- [5] HARRISON J, RINES G A, MOULTON P F. Coherent summation of injection locked diode-pumped Nd:YAG ring lasers [J]. *Opt Lett* 1988, 13(2): 111~ 113.
- [6] ZHANG P, GAO L J, WU Zh A. Study on the coherent composition of multiple laser beams [J]. *Journal of Huazhong University of Science & Technology*, 1997, 25(2): 66~ 69(in Chinese).
- [7] GAO FH, CAI HT, SU JQ. Study on tolerance of fabrication errors for color separation gratings applied in CF [J]. *High Power Laser and Particle Beams* 2000, 12(6): 719~ 722(in Chinese).
- [8] LU J Y, SHEN Z Ch, DONG Y H. Theoretical study on laser beams coherent combination [J]. *Laser Technology*, 2002, 26(4): 297~ 299(in Chinese).
- [9] HERZOGH P. Microoptics elements systems and applications [M]. London: Taylor & Francis Ltd, 1997. 339~ 375

(上接第 384 页)