

极化子荧光及其断层扫描对 Ti:LiNbO₃ 光波导表征研究*

张 耘†

(西南大学物理学院, 重庆 400715)

(2005 年 12 月 23 日收到 2006 年 5 月 16 日收到修改稿)

小极化子(Nb_{Li}⁴⁺)荧光处于 700—950 nm 谱段,对不同化学还原程度同组分的纯铌酸锂晶体的研究表明荧光的强度反映了化学还原程度的强弱.从小极化子浅层能级出发,提出以“1 中心 3 级态跃迁”来描述小极化子的受激荧光过程.钛扩散铌酸锂光波导(Ti:LiNbO₃)表面还原程度的均匀性可能在波导制造的热扩散过程中被破坏.在对铌酸锂波导表面、深部的扫描结果中,荧光的强度呈现出表面与深部、波导内与外的差异,表面的强度是深部的 6—8 倍.研究表明,利用非损伤性的极化子荧光谱,对加工过程热处理进行检控是非常有效的.同时,波导内与外的荧光强度差异间接反映了波导的横切面的外形.

关键词:极化子,荧光谱,还原程度,Ti:LiNbO₃光波导

PACC:4280L,7820,7855

1. 引 言

铌酸锂晶体中进行钛扩散,是获得通信波段的 TE 和 TM 光导的首选方式之一.在钛扩散铌酸锂波导制备过程中,长时间、高温度的热处理容易使得锂离子的溢出,导致 LiNb₃O₈ 沉积,以致严重损伤波导的均匀性,影响元件运行^[1,2].避免上述情况的发生通常采用的湿润气体保护,这又可能导致波导物质表面还原程度的均匀性被破坏.基于光波导的光电集成元件的光学性能在很大程度上受波导的此均匀性的影响.对 Mach-Zehnder 调制器的研究表明,元件的电漂移行为与其还原程度有着相当的联系.而此前仍未有可靠的、非损伤性、快速的方法对此还原程度的测试和控制.

钛扩散铌酸锂光波导通常是以同成分铌酸锂(48.4 mol% Li₂O)为基底进行制造的,其 Nb—O 键较其附近组分强度高,更为稳定^[3].对于非化学计量比铌酸锂晶体 [Li]/[Nb]<1,学界提出了多种模型,其中锂空位模型^[4]和铌空位模型^[5]得到广泛的认同.在同成分情况下,两种模型中的异位铌离子

(Nb_{Li}⁵⁺)分别约为 1.2% 和 6%.在纯铌酸锂中,双极化子(bipolaron, Nb_{Li}⁴⁺-Nb_{Nb}⁴⁺)是可见光、近红外吸收的原因,同时也是电导的主要原因^[6].在所有非化学计量比铌酸锂晶体中,小极化子(small polaron, Nb_{Li}⁴⁺) 在 700—950 nm 产生一很强的宽波段的荧光^[7,8].因此通过对双极化子、小极化子的光学性质研究,不仅能够反映材料还原程度,同时也与材料的电导紧密联系.

目前,对还原程度的研究大多使用光吸收或受激吸收^[9,10],而此技术不能够实现对还原程度的空间分布的测量.而对 Ti 扩散的研究一般是利用微探测技术(micro-probe techniques)和 SIMS(secondary ion mass spectrometry)^[11].前者不能进行样品内部的研究,后者是损伤性,不可用作生产过程检测.

本文对不同化学还原程度的纯、同成分铌酸锂进行极化子荧光的测试,发现荧光的强度决定于样品的化学还原程度.利用共聚焦的微拉曼谱仪对钛扩散铌酸锂光波导的扫描发现,样品存在还原程度非均匀性.利用此技术的非损伤性、3 维扫描可以有效地对元件进行生产过程的检控.同时波导内与外荧光强度的差异也间接反映了 Ti 的扩散.

* 重庆市科委自然科学基金(批准号: CSTC2005BB4047)、教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: 2005 383)资助的课题.

† E-mail: yzhang@swu.edu.cn

2. 实 验

实验样品基底是以提拉法生成的同成分纯铌酸锂, 切割约厚 0.5 mm. 真空下, 约 70 nm 厚的钛金属膜被镀于晶体表面. 随后以光刻技术形成约 7 μm 的钛带. 钛的热扩散过程是在湿润氩气环境中进行, 加热至 1000℃ 约 10 h. 其他参考样品包括对比样品的钛扩散铌酸锂光波导, 同一样品上有 11 条波导; 同成分纯铌酸锂 (48.4 mol% Li₂O) 与近化学计量比纯铌酸锂 (49.95 mol% Li₂O); H₂ 环境, 500℃, 热处理时间分别为 11 h 与 4 h 的还原同成分铌酸锂样品.

使用微拉曼光谱仪 (Labram O10 spectrometer, Jobin-Yvon) 及共聚焦系统. 在氦氖激光 (633 nm) 照射下, 发现极化子荧光谱处于 700—950 nm 段 (见图 1). 该谱是一宽且强的谱段. 谱线 *a* 是同成分 LN 的强荧光谱, 而对于化学剂量比 LN 此荧光谱消失 (如 *b* 线所显示). 图 2 表示不同还原程度的同成分 LN 的极化子荧光强度随入射光强的变化. 较强还原程度的铌酸锂有更强的荧光谱线. 在我们的测试范围内 ($I < 2 \text{ GW/m}^2$) 随着入射光的增强, 极化子荧光强度增加.

此谱段 (700—950 nm) 归因于极化子 ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) 的激发辐射. 在暗环境、常温下, 电子通常是成对陷于相邻的正常位铌离子 $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$ 和异位铌离子 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ 形成双极化子 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$. [6,9] 在光照下, 双极化子分离为两个单极化子 (光-极化子). 双极化子的吸收谱中心约为 2.5 eV (500 nm, 很宽), 而极化子的吸收在约 1.5 到 2.1 eV (580—850 nm) [6]. 在我们实验中, 激光波长 633 nm 正处于两个吸收谱段之间.

我们利用共聚焦的微拉曼谱仪, 对钛扩散铌酸锂光波导样品进行扫描, 获得各点的极化子荧光谱. 扫描的空间精度小于微米, 单个点用时 2s. 图 3 显示对波导及其相邻区域, 从表面到内部的扫描结果, 其中纵坐标为荧光谱波峰强度, 边框中标示的是考虑铌酸锂折射率后得实际测量深度. 图中, 荧光谱波峰强度从深部到表面不断增强, 波导外表面的强度约为深部的 8 倍. 在同一深度, 波导及其相邻区域的荧光强度出现不同值. 波导内, 表面的强度约为内部的 6 倍而不是 8 倍.

图 4 是对对比波导样品表面的扫描结果, 显示波导及其相邻区域的极化子荧光的强度. 从图中可见, 荧光强度的剖面有轻微的不对称, 左侧坡度比右

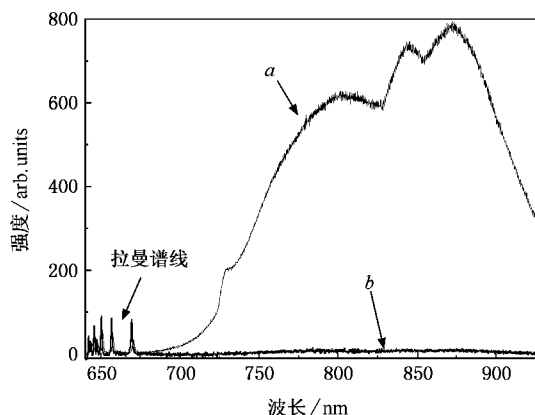


图 1 同成分纯铌酸锂的极化子荧光谱 (曲线 *b* 为近化学剂量比纯铌酸锂的谱线)

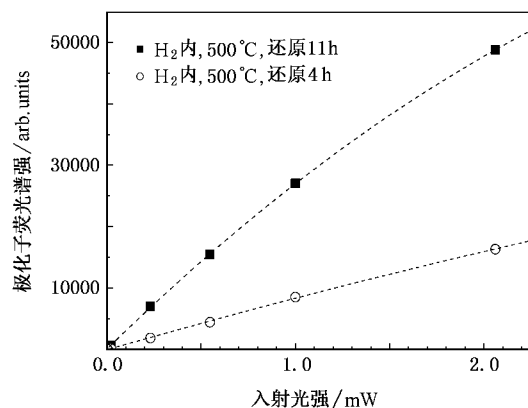


图 2 不同还原程度的同成分铌酸锂的极化子荧光强度随入射光强的变化

侧更陡. 在波导内从左到右不对称度可以估算为每微米约 0.25%. 这种不对称一直延续到表面以下几微米. 波导以外区域, 荧光强度有更为轻微的坡度, 估算为每微米为 0.05%. 后者很可能是因为光学装置的轻微偏斜 (如样品台的轻微偏斜). 因此, 此样品波导确有不对称存在. 对同一块样品上的 11 条波导的测试发现都存在此不对称而且同侧.

3. 讨 论

极化子荧光产生的过程可以描述为, 1) 光照情况下, 双极化子分解产生的极化子: $B \xrightarrow{h\nu} P + P$, 其中 B 表示双极化子, P 表示极化子 [9]. 2) 处于激发态的极化子退激发, 电子跃迁到导带, 此过程为非辐射跃迁; 激发态直接跃迁到 Nb^{4+} 能级, 此过程即为荧光辐射过程 (如图 5 所示).

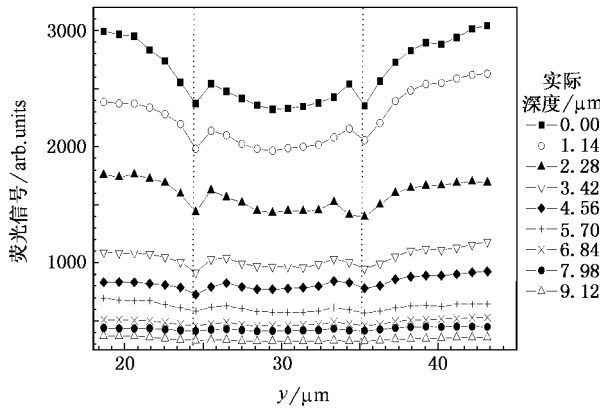


图3 波导及其相邻区域,从表面到内部的扫描结果,其中纵坐标为荧光谱波峰强度,边框中指示的是考虑铌酸锂折射率后得实际测量深度

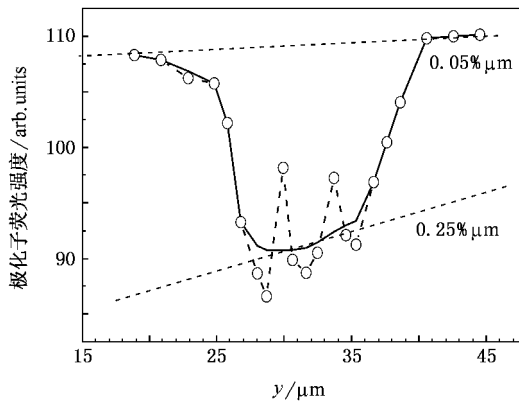


图4 对比波导样品,波导及其相邻区域表面扫描

同成分铌酸锂由于存在相当数量的异位铌离子,电子的成对陷入而成为双极化子,在光激发情况下,使得荧光产生的过程得以进行.因此,在同成分铌酸锂样品中,可观察到极化子荧光谱(如图1曲线a所示).化学计量比铌酸锂由于缺乏异位铌离子,因而不能观察到极化子荧光谱(如图1曲线b所示).化学计量比铌酸锂与同成分铌酸锂在其他一些光学性质上也存在不同,如紫外吸收边蓝移^[12,13],拉曼谱ETO1峰变窄^[14]等.铌酸锂组分与极化子荧光之间存在着怎样的量值关系有待于进一步的研究.

图3中波导样品表面上强烈的极化子荧光可以归结为强化学还原,因为退火处理过程是在湿润气体环境下进行的.而化学还原使得俘获电子的铌离子增加.在暗环境常温下,电子通常是成对陷入而形成双极化子 $Nb_{Li}^{4+} - Nb_{Nb}^{4+}$,也就是说,只以双极化子形式存在.那么,样品某点发出的极化子荧光可以认为正比于该点的光-极化子的浓度,即光照情况下双

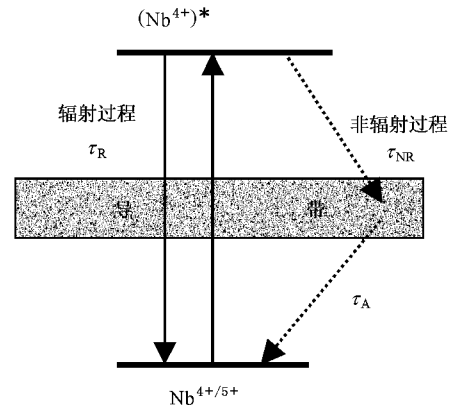


图5 电子在极化子、激发极化子能级和导带间的跃迁

极化子离解产生的极化子浓度.因此也可以说,极化子荧光强度正比于黑暗情况下的双极化子浓度(其大小反映了样品的化学还原程度).

根据文献[9],在入射光强(略小于 2 GW/m^2)情况下,双极化子的分解早已达到其饱和态(入射光强 $> 4 \text{ mW/mm}^2$).极化子荧光的产生过程中,电子从极化子态的跃迁可以称作“1中心3级态跃迁”(如图5所示).根据电荷守恒,我们有以下方程:

$$\frac{dN_{P^*}}{dt} = S_p^a N_P I - S_p^e N_{P^*} I - \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \right) N_{P^*} \quad (1)$$

$$\frac{dN_e}{dt} = \frac{1}{\tau_{NR}} N_{P^*} - \frac{1}{\tau_A} N_e \quad (2)$$

$$N_P + N_{P^*} + N_e = N_R \approx 2N_{B0} \quad (3)$$

其中, N_P, N_{P^*}, N_e 分别为极化子常态浓度、极化子激发态浓度、自由电子浓度.其和 N_R 可以称作化学还原度, N_{B0} 为无光照时双极化子浓度. S_p^a, S_p^e 为极化子有效吸收横截面积和有效发射横截面积. τ_R, τ_{NR} 为激发态光辐射寿命和激发态非光辐射寿命. τ_A 为电子导带寿命. I 为入射光子强度(单位: $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).在稳态下,其解为

$$N_{P^*}(I) = N_R \times S_p^a \times \tau_L \times \frac{I}{(1 + I/I_{sat})} \quad (4)$$

其中

$$I_{sat}(\lambda, T, N_A) = \frac{1}{\tau_L \times S_p^e(\lambda)} \times \frac{1}{1 + \frac{\tau_A(N_A, T)}{\tau_{NR}(T)} + \frac{S_p^e(\lambda)}{S_p^a(\lambda)}} \quad (5)$$

N_A 为导位铌离子浓度; τ_L 为激发态极化子总寿命,约等于 τ_{NR} .当入射光为 I_{sat} 时,极化子激发态浓度为其最大值的一半.由激发态极化子发射的光子能量

(单位 $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) 可以写为

$$p_{\text{PL}}(I) = \frac{N_{\text{P}^*}(I)}{\tau_{\text{R}}} = N_{\text{R}} \times S_{\text{p}}^{\text{a}} \times \frac{\tau_{\text{L}}}{\tau_{\text{R}}} \times \frac{I}{(1 + I/I_{\text{sat}})} \quad (6)$$

因此可以理解图 2 中,极化子荧光强度随化学还原程度而变化,并且随着入射光的增加,荧光强度增加将最终趋缓,达到一个饱和值(非常缓慢)。

对于波导样品,穿过光波导侧面的极化子荧光扫描是否反映了钛的扩散浓度剖面?由于钛离子是以 Ti^{4+} 存在于晶体中,在荧光过程中,铌离子 Nb^{4+} 与钛离子 Ti^{4+} 之间没有电子转移过程,钛离子不包括在在荧光过程中,我们认为,在扫描图中所观察到的波导内外强度差异不能直接反映钛离子浓度,在波导内部荧光强度降低被认为是钛金属膜的阴影效应,即在扩散过程中,钛金属膜覆盖的部分由于受到保护而减缓化学还原的进行,因此扫描图不能直接反映钛离子扩散浓度剖面,但至少能间接反映波导横切面的外形,图 4 中,对比样品波导荧光强度的不对称反映了波导内还原程度的不均匀,此不均匀可能是由于钛条层的形状或扩散过程的温度分布不同

而产生的,为使得波导还原程度均匀,制备过程需要严格控制。

4. 结 论

在激发光照足够强时($> 4 \text{ mW}/\text{mm}^2$)极化子荧光的产生可以由“1 中心 3 级态跃迁”加以解释,极化子荧光的强度随样品的化学还原程度而变化。

装有共聚焦系统的微拉曼技术是非损伤性测试技术,能够对样品内外部进行三维扫描,扫描的空间精度可达到 $0.5 \times 0.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ (物镜 $\times 100$)。对于 250 个点的扫描仅需要约 10 min。

此项工作表明,极化子荧光可以作为灵敏的探测手段,对钛扩散铌酸锂或其他高温热处理铌酸锂的化学还原性进行测量,通过对钛扩散铌酸锂样品的测试表明,波导的加工热处理过程破坏了样品表面附近的均匀性,即表面还原程度强于内部,同时,钛膜带对波导处的保护作用,使得极化子荧光的强度可以用以描述钛膜带的尺寸及位置,这项技术可以用作波导的对称性和均匀性的控制。

- [1] Svaasand L O , Eriksrud M , Nakken G , Grande A P 1974 *J. Cryst. Growth* . **22** 230
- [2] Griffiths G J , Esdaile R J 1984 *IEEE J. Qu. Elect.* **20** 149
- [3] Liu S M , Zhang G Y , Rong F 1985 *Acta. Phys. Sin.* **34** 275 (in Chinese) 刘思敏、张光寅、荣 放 1985 物理学报 **34** 275]
- [4] Lerner P , Legras C , Dumas J P 1968 *J. Crystal Growth* **3** 231
- [5] Abrahams S C , Marsh P 1986 *Acta. Crystallogr.* B **42** 61
- [6] Schirmer O F , Thiemann O , Wohlecke M 1991 *J. Phys. Chem. Solids* **52** 185
- [7] Kitaeva G K , Kuznetsov K A , Penin A N , Schprelev A N 2002 *Phy. Rev.* B **65** 054304
- [8] Bourson P , Ferriol M , Cochez M , Aillerie M , Zhang Y , Guilbert L 2003 *Optical Materials* **24** 111
- [9] Jermann F , Simon M , Böwer R , Krätzig E and Schirmer O F 1995

Ferroelectrics **165** 319

- [10] Jhans H , Honig J M , Rao C N R 1986 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **19** 3649
- [11] Caccavale F , Sada C , Segato F , Cavuoti F 1999 *Applied Surface Science* **150** 195
- [12] Yao J H , Chen Y H , Xu J J , Zhang G Y , Zhu S X 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 192 (in Chinese) 姚江宏、陈亚辉、许京军、张光寅、朱圣星 2002 物理学报 **51** 192]
- [13] Geng H , Yao J H , Li W R , Zhang G Y , Ruan Y F 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1549 (in Chinese) [耿 华、姚江宏、李文润、张光寅、阮永丰 2003 物理学报 **52** 1549]
- [14] Schlarb U , Klauer S , Wesselman M , Wöhlecke K 1993 *Appl. Phys.* A **56** 311

Polaron fluorescence and tomography of Ti :LiNbO₃ waveguide^{*}

Zhang Yun[†]

(Department of Physics ,South West university , Chongqing 400715 , China)

(Received 23 December 2005 ; revised manuscript received 16 May 2006)

Abstract

The small polaron Nb_{Li}⁴⁺ fluorescence spectrum is in the range of 700—950 nm. Researches of the pure lithium niobate samples with the same composition and different reduction degrees show that the intensity of the fluorescence spectrum reflects the chemical reduction degree of the material. From the shallow level of small polaron, we propose a model of “one center and three energy level” to explain the process of polaron fluorescence. For titanium-diffused lithium niobate (Ti :LiNbO₃), homogeneity of the chemical reduction level would be destroyed during fabrication. From the scans of Ti :LiNbO₃ waveguide sample, the intensities of fluorescence spectrum on the surface and in the bulk, as well as inside the waveguide and outside the waveguide, are evidently different (intensity on the surface is 6—8 times of that in the bulk). Our researches indicate, using the non-destructive technology of polaron fluorescence spectrum is effective to control the necessary heat treatment in the waveguide fabrication processes. At the same time, the difference in intensity reflects indirectly the profile of the waveguide.

Keywords : polaron, fluorescence spectrum, chemical reduce, Ti :LiNbO₃ waveguide

PACC : 4280L, 7820, 7855

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. CSTC2005BB4047) and by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry (Grant No. 2005 383).

[†] E-mail : yzhang@swu.edu.cn