

文章编号: 1000-324X(2005)04-0831-06

掺铒碲钨酸盐玻璃及其平面波导

赵士龙, 陈宝玉, 胡丽丽

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要: 研制了一种用于宽带波导放大器的掺铒碲钨酸盐激光玻璃材料, 对玻璃热稳定性、光谱性质进行了表征, 并在其上采用离子交换法制作了平面光波导. 掺铒碲钨酸盐玻璃的转变温度 T_g 和析晶开始温度 T_x 分别为 377.1 和 488.5°C; 荧光半高宽为 52nm; 应用 McCumber 理论, 计算得出 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁在峰值波长 1532nm 的受激发射截面为 $0.91 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. 不同条件下制作了 632.8nm 处多模的平面光波导, 通过拟合得到 Ag^+ 离子在 300°C 的有效扩散系数 D_e 为 $2.82 \times 10^{-16} \mu\text{m}^2$, 活化能 Q 为 149.7kJ/mol. 研究结果表明掺铒碲钨酸盐玻璃具有较好的热稳定性、优良的光谱性能和离子交换性能, 有望成为宽带放大的集成光学材料.

关键词: 碲钨酸盐玻璃; 铒离子; 离子交换; 平面波导

中图分类号: TN25 **文献标识码:** A

1 引言

随着全光网络的发展, 掺铒波导放大器在通信中的应用越来越引起人们的注意^[1~3]. 与光纤放大器相比, 掺铒玻璃波导放大器 (EDWA) 具有制作成本低、单位长度增益高、结构紧凑、尺寸小巧、便于集成等特点. 凭借这些优势, 掺铒玻璃波导放大器将在光通信领域发挥越来越大的作用. 目前市场上已经有掺铒磷酸盐玻璃波导放大器, 可以提供大于 10dB 的增益. 另一方面, 随着计算机网络和数据传输服务的飞速发展, 需要在通信窗口具有带宽宽、增益平坦的光放大器以满足目前波分复用系统的使用要求^[4,5]. 与磷酸盐玻璃相比, 具有较大的发射截面和较宽的荧光半高宽的掺铒碲钨酸盐玻璃波导已引起人们的注意^[6,7]. 本文制作了掺铒的碲钨酸盐玻璃, 分析了其热稳定性和光谱性质, 并利用离子交换技术进行了平面波导的制作, 采用 m 线对其进行了表征, 为进一步制作用于宽带放大的掺铒碲钨酸盐玻璃平面光波导放大器打下基础.

2 实验

掺铒碲钨酸盐玻璃所用的原料 TeO_2 、 WO_3 和 Na_2CO_3 均为分析纯, Er_2O_3 为光谱纯, Er^{3+} 的掺杂浓度为 $1.9 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, Na_2O 的摩尔含量为 10%. 称取混合料 100g, 混合均匀, 放入铂金坩锅中于 750~850°C 的硅碳棒电炉中熔化 30min. 将熔体倒入预热的铁模中, 然后放入马弗炉中进行退火. 将退火后的玻璃切割、抛光, 加工成 $25\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的样品, 用于波导的制作. 将玻璃样品依次采用去离子水、清洗液和丙酮清洗干净, 将其和盛有混合熔

收稿日期: 2004-06-28, 收到修改稿日期: 2004-08-25

作者简介: 赵士龙 (1975-), 男, 博士研究生. E-mail: shilong_zhao@hotmail.com.

盐 (摩尔组成为 2%AgNO₃49%KNO₃49%NaNO₃) 的坩埚一起放入炉腔内预热, 当温度升到设定温度 (300~320°C) 时, 将玻璃样品浸入熔盐中进行离子交换, 交换一定时间 (120~360min) 后将样品取出, 随炉自然冷却, 洗净, 则在玻璃表面形成了平面光波导。

采用椭偏仪测得玻璃的折射率 n_d 为 2.058. 密度采用排水失重法测定, 测得密度为 5.89g/cm³. 玻璃的转变温度和析晶开始温度采用 NETZSCH STA 409 PC/PG 测试, 温度范围为室温 ~ 600°C, 升温速率为 10°C/min. 荧光光谱采用法国 J-Y 公司 TIAX550 型荧光光谱仪测试. Er³⁺ 离子 ⁴I_{13/2} 能级的荧光寿命用脉冲 970nm 激光作为激发源, 寿命由示波器荧光强度衰减 1/e 对应的时间读出. 平面光波导的端面观察在扫描电子显微镜 JSM6360LA 上进行; 有效折射率采用金红石晶体作为棱镜的棱镜耦合方法测得, 测试所用光源为波长 632.8nm 的 He-Ne 激光. 所有测试均在室温下进行。

3 结果和讨论

3.1 基本性质研究

掺铒碲钨酸盐玻璃的基本性质列于表 1 中. 其中玻璃转变温度 T_g 和析晶开始温度 T_x 分别为 377.1 和 488.5°C, 因此玻璃的析晶开始温度和转变温度的差值 $\Delta T = T_x - T_g$ 为 114.4°C. $\Delta T = T_x - T_g$ 被作为衡量玻璃抗析晶性能的一个指标, ΔT 越大, 玻璃的析晶倾向越小. 掺铒碲钨酸盐玻璃具有较大的 ΔT , 说明玻璃具有较好的热稳定性. 在掺铒碲钨酸盐玻璃中, WO₃ 作为网络形成体添加到玻璃中, 提高了玻璃形成能力, 进而提高了掺铒碲钨酸盐玻璃的热稳定性. 离子交换过程通常是在较高的温度下进行, 掺铒碲钨酸盐玻璃的转变温度 T_g 较高, 从而可以在较高的温度下进行离子交换, 获得较高的离子交换速率。

表 1 掺铒碲钨酸盐玻璃的基本性质

Table 1 Basic properties of Er³⁺-doped tungsten-tellurite glass

Density	5.89 g/cm ³
Refractive index n_d	2.058
Glass transition temperature	377.1°C
Crystallization onset temperature	488.5°C
Thermal expansion coefficient(20~300°C)	$168 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$

3.2 荧光光谱和受激发射截面

掺铒碲钨酸盐玻璃的荧光光谱如图 1 所示. Er³⁺ 离子的荧光半高宽 FWHM 为 52nm, 大于 Er³⁺ 离子在磷酸盐和硅酸盐玻璃中的荧光半高宽. Er³⁺ 离子的 ⁴I_{13/2} 能级的荧光寿命为 3.4ms, 而根据 Judd-Ofelt^[8,9] 理论计算得到的 Er³⁺ 的 ⁴I_{13/2} 的辐射寿命为 3.5ms, 因此掺铒碲钨酸盐玻璃中 ⁴I_{13/2} 能级的量子效率高达 97%.

Er³⁺ 离子的吸收截面 σ_{abs} 可直接从测量的吸收光谱计算得到

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.3031 \lg(I_0/I)}{NL} \quad (1)$$

式中 $\lg(I_0/I)$ 为玻璃吸收光密度, 其中 I_0 为入射光强, I 为通过厚度 L 玻璃后的光强, N 为掺杂 Er³⁺ 离子浓度, L 为样品厚度。

根据 McCumber 理论^[10], Er^{3+} 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发射截面 σ_{emi} 可由跃迁吸收截面 σ_{abs} 得到:

$$\sigma_{\text{emi}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \left(\frac{\varepsilon - hc\lambda^{-1}}{kT} \right) \quad (2)$$

式中 λ 为波长; ε 为温度 T 时, 激发一个 Er^{3+} 离子从 $^4I_{15/2}$ 能级到 $^4I_{13/2}$ 能级的能量^[11]; c 为光速; h 为普朗克常数; k 为玻尔兹曼常数, T 为样品温度. 由公式 (1) 和 (2) 计算得到的 Er^{3+} 离子在碲钨酸盐玻璃中的吸收截面和发射截面如图 2 所示. 在峰值波长 1532nm 的受激发射截面 σ_{emi} 为 $0.91 \times 10^{-20} \text{cm}^2$.

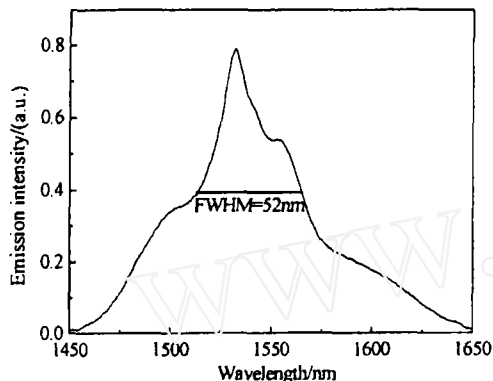


图 1 掺铒碲钨酸盐玻璃的荧光光谱
Fig. 1 Fluorescence spectrum of Er^{3+} -doped tungsten-tellurite glass

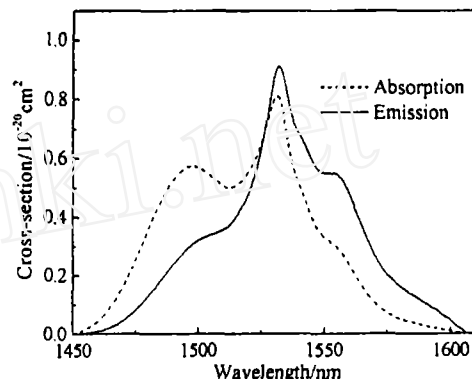


图 2 掺铒碲钨酸盐玻璃的吸收和发射截面
Fig. 2 Absorption and emission cross-section spectra of Er^{3+} -doped tungsten-tellurite glass

荧光半高宽 FWHM 和峰值受激发射截面 σ_{emi} 对于宽带光放大器来说非常重要. 光放大器的带宽特性近似地可以用 FWHM 与 σ_{emi} 的乘积来衡量, 乘积越大, 带宽特性越好. 表 2 给出了不同基质玻璃中 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的 $\text{FWHM} \times \sigma_{\text{emi}}$. 从表 2 可以看出, 掺铒碲钨酸盐玻璃具有最大的 $\text{FWHM} \times \sigma_{\text{emi}}$ 值, 因此其带宽特性最好.

表 2 不同玻璃中发射参数, σ_{emi} 和 FWHM

Table 2 Emission parameters, σ_{emi} and FWHM of Er^{3+} in various glasses

Glasses	$\sigma_{\text{emi}}/10^{-21} \text{cm}^2$	FWHM/nm	$\text{FWHM} \times \sigma_{\text{emi}}$	References
Silicate	5.5	40	220	[12]
Phosphate	6.4	37	236.8	[13]
Germanate	5.68	53	301	[14]
Tungsten-tellurite	9.1	52	473.2	This work

3.3 平面光波导

图 3 给出了掺铒碲钨酸盐玻璃平面光波导剖面图, 其中 a 为碲钨酸盐玻璃, b 为离子交换形成的波导层, c 为空气, 从而形成平面光波导结构. 波导的有效折射率通过公式

$$n_{\text{eff}} = \sin\theta \cos\delta + (n_p^2 - \sin^2\theta)^{1/2} \cdot \sin\delta \quad (3)$$

来确定, 其中 δ 为棱镜角, n_p 为棱镜的折射率, θ 为第 m 阶模的同步角, 它通过棱镜耦合的方法测定. 根据波导的有效折射率, 采用 i WKB 方法^[15] 拟合得到波导折射率分布. 图 4

给出了交换温度 300°C 时的折射率分布曲线. 从图 4 可以看出, 随着交换时间的延长, 波导模式数目增加, 模式的深度加深, 而表面折射率变化不是很大, 说明离子交换时间的延长对波导折射率的变化影响不大. 另外, 波导的折射率变化 $\Delta n > 0.1$, 与其他玻璃相比是非常

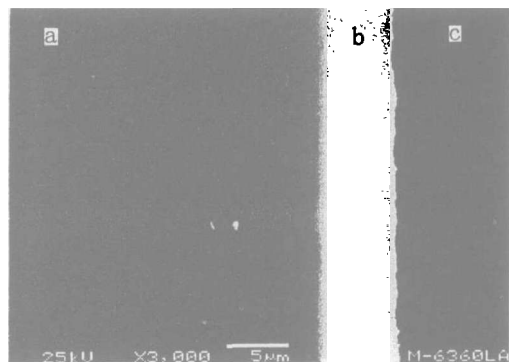


图 3 掺铒碲钨酸盐玻璃平面光波导结构剖面图

Fig. 3 Cross-section of Er^{3+} -doped tungsten-tellurite glass optical waveguide

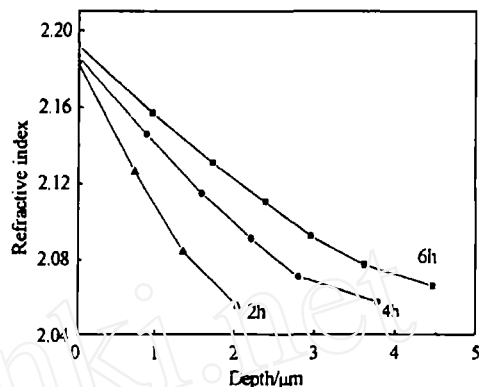


图 4 $\text{Ag}^{+}/\text{Na}^{+}$ 离子交换波导折射率分布

Fig. 4 Refractive index profile of waveguide produced by $\text{Ag}^{+}/\text{Na}^{+}$ ion exchange

大的, 可能导致在单模传输时具有较大的传输损耗, 这就需要通过二次交换制作掩模波导来降低损耗. 采用不同的函数进行拟合时发现当采用高斯函数拟合折射率分布时, 拟合效果最好. 高斯函数为

$$n(x) = n_s - \Delta n \exp(-x^2/d^2) \quad (4)$$

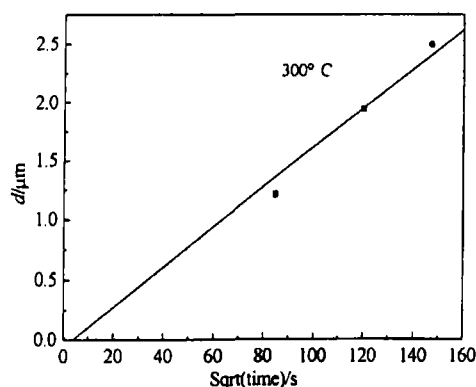


图 5 300°C 时有效扩散深度与时间平方根的关系
Fig. 5 Effective diffusion depth d versus the square root of time at 300°C

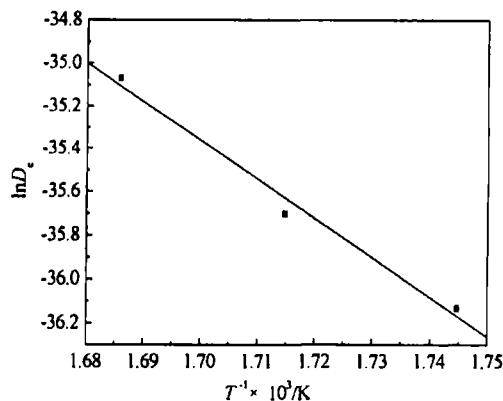


图 6 $\ln D_e$ 与温度倒数 $1/T$ 的关系
Fig. 6 Relationship between $\ln D_e$ and the inverse temperature $1/T$

其中 n_s 为玻璃基质的折射率, Δn 为波导表面折射率与玻璃基质折射率之差, d 为波导的有效深度. 根据拟合得到的波导深度 d 和离子交换时间 t , 给出了扩散深度随时间平方根的关系, 如图 5 所示. 结果发现, 二者之间基本上呈线性关系, 满足方程

$$d = \sqrt{D_e t} \quad (5)$$

式中 D_e 为有效扩散系数, t 为扩散时间. 从直线的斜率得到 300°C 时 Ag^{+} 有效扩散系数

D_e 为 $2.82 \times 10^{-16} \mu\text{m}^2/\text{s}$.

Ag^+ 的扩散系数不仅与材料本身有关, 同时也与离子交换的温度密切相关, 二者满足 Arrhenius 关系

$$D_e = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (6)$$

其中 D_0 为指前因子, Q 为活化能, T 为温度, R 为气体常数 ($8.314 \text{ J/k}\cdot\text{mol}$). 按照方程 (5) 计算得到不同温度下的有效扩散系数 D_e , 结合离子交换的温度, 给出了 $\ln D_e$ 与 $1/T$ 的关系, 如图 6 所示. 通过拟合得到了指前因子 D_0 为 $8.649 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, 活化能 Q 为 149.7 kJ/mol . 这些参数有助于在波导应用中对离子交换过程进行优化设计.

4 结论

研制了一种用于宽带波导放大器的掺铒碲钨酸盐激光玻璃材料. 掺铒碲钨酸盐玻璃的转变温度 T_g 和析晶开始温度 T_x 分别为 377.1 和 488.5°C , ΔT 为 114.4°C , 说明其具有较好的抗热稳定性; 荧光半高宽 FWHM 为 52 nm , Er^{3+} 离子的 $^4I_{13/2}$ 能级的荧光寿命为 3.4 ms . 应用 McCumber 理论, 计算得出 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁在峰值波长 1532 nm 的受激发射截面为 $0.91 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 与其他玻璃相比, 掺铒碲钨酸盐玻璃具有最大的 $\text{FWHM} \times \sigma_{\text{emi}}$ 值, 因此其带宽特性最好. 在不同条件下制作了 633.28 nm 处多模的平面光波导, 通过拟合得到 Ag^+ 离子在 300°C 的有效扩散系数 D_e 为 $2.82 \times 10^{-16} \mu\text{m}^2$ 和活化能 Q 为 149.7 kJ/mol , 从而建立起折射率分布与离子交换工艺参数间的关系. 结果表明掺铒碲钨酸盐玻璃具有较好的热稳定性、较好的带宽特性和离子交换性能, 有望成为宽带放大的集成光学材料.

致谢: 作者衷心感谢我室温磊工程师在光谱性质测试和复旦大学何子安硕士在 m 线测试中提供的帮助.

参考文献

- [1] Martin H. *SPIE*, 1997, **2996**: 94–102.
- [2] Wong S F, Pun E Y B, Chung P S. *IEEE Photo. Tech. Lett.*, 2002, **14** (1): 80–82.
- [3] 陈海燕, 戴基智, 杨亚培, 等. *光学学报*, 2003, **23** (7): 815–818.
- [4] Yamada M, Mori A, Kobayashi K. *IEEE Photo. Tech. Lett.*, 1998, **10**: 1244–1246.
- [5] Ding Y, Jiang S B, Hwang B C. *Opt. Mater.*, 2000, **15** (2): 123–130.
- [6] Conti G N, Tikhomirov V K, Chen B, et al. *SPIE*, 2003, **4990**: 97–102.
- [7] Ding Y, Jiang S, Luo T, et al. *SPIE*, 2001, **4282**: 23–30.
- [8] Judd B R. *Phys. Rev.*, 1962, **127** (3): 750–761.
- [9] Ofelt G S. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 511–520.
- [10] McCumber D E. *Phys. Rev. A*, 1964, **134**(2): 299–306.
- [11] Miniscalco W J, Qiumby R S. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(4): 258–260.
- [12] Zou X, Izumitani T. *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **162**: 68–72.
- [13] Jiang S, Luo T, Hwang B C, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **263–264**: 364–368.
- [14] Lin H, Pun E Y B, Man S Q, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2001, **18** (5): 602–609.
- [15] White J M, Heidrich P F. *Appl. Opt.*, 1976, **15** (1): 151–155.

Er³⁺-doped Tungsten-Tellurite Glass and Planar Waveguide

ZHAO Shi-Long, CHEN Bao-Yu, HU Li-Li

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Er³⁺-doped tungsten-tellurite glass for broadband waveguide amplifier application was fabricated and characterized by the thermal stability, spectroscopic properties and ion exchange property. The glass transition temperature T_g and crystallization onset temperature T_x are 377.1 and 488.5°C, respectively. The fluorescence spectrum indicates that the fluorescence width at half maximum (FWHM) is 52nm. Calculated by McCumber theory the peak stimulated emission cross section of Er³⁺ from the upper level $^4I_{13/2}$ to the ground level $^4I_{15/2}$ is $0.91 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. Multi modes at 632.3nm were detected in Er³⁺-doped tungsten-tellurite glass, and the fitting effective diffusion coefficient D_e of Ag⁺ ion at 300°C and the activation energy Q were calculated to be $2.82 \times 10^{-16} \mu\text{m}^2$ and 149.7kJ/mol, respectively. The results show that Er³⁺ doped tungsten-tellurite glass is a prospective candidate for broadband integrated optical amplifier materials.

Key words tungsten-tellurite glass; Er³⁺ ions; ion exchange; planar waveguide