

文章编号: 0258-7025(2005)03-0375-04

用于波导放大器的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃的性能研究

赵士龙, 陈宝玉, 胡俊江, 胡丽丽

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 通过优化熔融条件和玻璃组份, 成功开发出一种新的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃, 其在沸水和熔盐中均表现出很好的化学稳定性。通过分析室温下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃的吸收光谱, 计算得到了 Er^{3+} 离子在波长 1533 nm 处的峰值发射截面和杜得-奥菲而特强度参数; 其中 Er^{3+} 离子在波长 1533 nm 处的峰值发射截面为 $0.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 大于 Schott 的 IOG1 玻璃中 Er^{3+} 离子的峰值发射截面 $0.67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。通过改变离子交换的条件, 获得了 1.55 μm 单模光波导的制作条件; 制作的波导传输损耗均小于 1 dB/cm。初步的离子交换实验表明, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃 WM4 完全适合波导放大器的制作。

关键词 材料; $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺; 化学稳定性; 离子交换; 波导放大器

中图分类号 O 433; TQ 171.1 **文献标识码** A

Properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped Phosphate Glass for Waveguide Amplifiers

ZHAO Shi-long, CHEN Bao-yu, HU Jun-jiang, HU Li-li

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

Abstract A novel $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped phosphate glass WM4 was designed and developed, which exhibited good chemical durability in molten salts and good spectroscopic properties. The stimulated emission cross-section of $^4 I_{13/2} \rightarrow ^4 I_{15/2}$ transition of Er^{3+} ions and Judd-Ofelt intensity parameters Ω_t ($t = 2, 4, 6$) were obtained by analyzing the room temperature absorption spectrum; the stimulated emission cross-section of $^4 I_{13/2} \rightarrow ^4 I_{15/2}$ transition of Er^{3+} ions was $0.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, which is larger than that of Schott's IOG1, $0.67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Preliminary results of ion exchange at different time and temperature with varying molten salt compositions indicated that WM4 glass was suitable for ion exchange process and Er^{3+} -doped waveguide amplifier (EDWA) application, and single mode optical waveguide at 1.55 μm was fabricated. The propagation loss of all the waveguides was less than 1 dB/cm.

Key words materials; $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped; chemical durability; ion exchange; waveguide amplifier

1 引言

近年来, 掺铒玻璃波导放大器 (EDWAs) 在通信中的潜在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, 可以用于末端放大器、前置放大器、光纤到家

(FTTH)、光纤到路边 (FTTC) 网络中的无损分路器和功率放大器等。为了制作单位长度高增益的波导放大器, Er^{3+} 的高浓度掺杂是必须的, 通常比光纤放大器中 Er^{3+} 浓度高两个数量级^[4,5]。在各种 Er^{3+} 的玻璃基质中, 硅基玻璃由于其优异的化学稳定性和与光纤相兼容而普遍使用。然而, 由于在硅基玻

收稿日期: 2003-12-02; 收到修改稿日期: 2004-09-28

基金项目: 上海光科技 (002261002) 资助项目。

作者简介: 赵士龙 (1975—), 男, 山东泰安人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事稀土掺杂的光波导研究。E-mail: shilong_zhao@hotmail.com

玻璃中 Er^{3+} 容易发生上转换和团簇效应, Er^{3+} 的掺杂浓度受到限制。在磷酸盐玻璃中, Er^{3+} 之间弱的相互作用, 使得 Er^{3+} 在磷酸盐玻璃中不易发生荧光上转换和团簇效应^[4], 可以制作出单位长度高增益的波导放大器, 从而成为掺铒光波导放大器制作的首选基质材料。

在各种波导的制作技术中, 离子交换技术是最具有前途的波导制作技术。但是离子交换通常是在较高的温度下进行的, 而磷酸盐玻璃的化学稳定性较差因此限制了其在波导制作中的应用。在开发新型的波导放大器和激光器过程中, 关键是寻找一种化学稳定性好的玻璃组份, 从而满足离子交换的需要。通过优化熔融条件和玻璃组份^[6], 成功开发出一种新的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃, 命名为 WM4。本文研究了 WM4 玻璃在 NaNO_3 熔盐中的化学稳定性、光谱性能以及离子交换性能。

2 实 验

WM4 玻璃的化学组成为 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 。其中 Er^{3+} 浓度为 $1.88 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, Yb^{3+} 浓度为 $3.98 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。采用坩埚熔融法制备 WM4 磷酸盐玻璃。实验过程中, 通入 O_2 以消除玻璃中的 OH^- 。将玻璃切割加工成六面抛光、尺寸为 $30 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的样品, 用于化学稳定性、吸收光谱、荧光寿命以及离子交换实验。

WM4 磷酸盐玻璃的化学稳定性通过计算其在熔融的 NaNO_3 熔盐中的单位面积随时间的失重而确定。

WM4 玻璃的吸收光谱用 PERKIN-ELMER LANBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度计测量, 测量范围为 $300 \sim 1700 \text{ nm}$ 。用波长 974 nm , 功率 500 mW 的半导体激光器作为抽运光源测试 Er^{3+} 的荧光寿命。

混合 $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$ 熔盐用于离子交换过程。实验温度控制在 $340 \sim 360^\circ\text{C}$, 温度准确性为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。离子交换时间 $60 \sim 120 \text{ min}$ 。平面波导的有效折射率采用棱镜耦合方法测得, He-Ne 激光器的波长为 632.8 nm 。平面波导的传输损耗是通过测量波导传输线在波导表面的散射光强度来测定的。波导表面的散射光强由红外照相机记录, 损耗通过拟合红外照相机记录的散射光强的 E 指数衰减函数而得到。

3 结果与讨论

3.1 化学稳定性

为了制作低损耗的波导激光器和放大器, 玻璃在离子交换过程中必须保持很好的光学质量。而文献中很少有关玻璃在熔盐中化学稳定性的报道^[7]。选用玻璃在熔融的 NaNO_3 的失重来确定新型磷酸盐玻璃的化学稳定性, 这时没有离子交换发生。众所周知, 过量的碱金属离子对玻璃的化学稳定性具有毒化作用; 但为了维持较高的离子交换速率, 碱金属离子的含量一般大于 0.06 (摩尔分数)。而在玻璃中引入 Al_2O_3 , 通过形成类似于 SiO_2 的 Al-O-P 的网络结构, 增强了玻璃的化学稳定性。实验结果如图 1 所示。可以看出, 单位面积失重与时间几乎成正比。与 Kiger 公司的玻璃 MM1^[7] 相比, 玻璃 WM4 具有更高的化学稳定性。

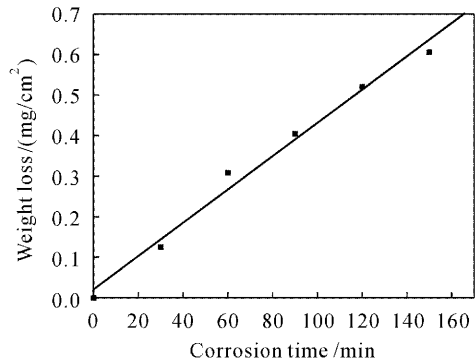


图 1 350°C 时 WM4 玻璃单位面积失重与时间关系
Fig. 1 Weight loss per area of WM4 glass in molten NaNO_3 salt at 350°C

3.2 光谱性能

Er^{3+} 离子的跃迁吸收截面 σ_{abs} 可直接从测量的吸收光谱计算得到

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{NL}, \quad (1)$$

式中 $\lg(I_0/I)$ 为玻璃吸收光密度, 其中 I_0 为入射光强, I 为通过厚度为 L 的玻璃后的光强, N 为掺杂 Er^{3+} 离子浓度。

根据麦克库珀理论^[8], 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

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

式中 λ 为波长; ϵ 是当温度为 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^[9]; 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 Er³⁺ 离子在磷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 1533 nm 处发射截面为 $0.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 这高于 IOG1 玻璃中 Er³⁺ 离子的峰值发射截面 $0.67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [10]。放大器的增益系数 $\alpha(\lambda)$ 取决于 [11]

$$\alpha(\lambda) = N_2 \sigma_{\text{emi}}(\lambda) - N_1 \sigma_{\text{abs}}(\lambda), \quad (3)$$

从(3)式可以看出, Er³⁺ 离子的吸收截面、发射截面以及粒子分布均会影响激光输出增益。高的 σ_{emi} 有利于降低激光的抽运阈值能量, 实现高的激光输出。

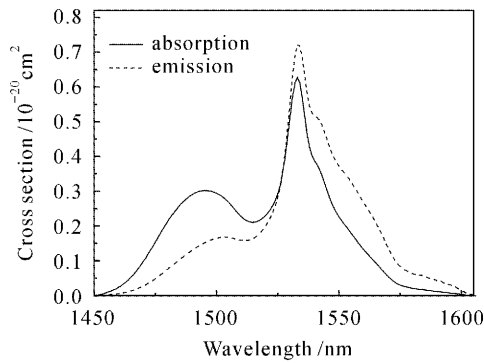


图 2 WM4 玻璃中 Er³⁺ 离子的吸收截面和发射截面

Fig. 2 Absorption and emission cross-section of Er³⁺ ions in WM4 glass

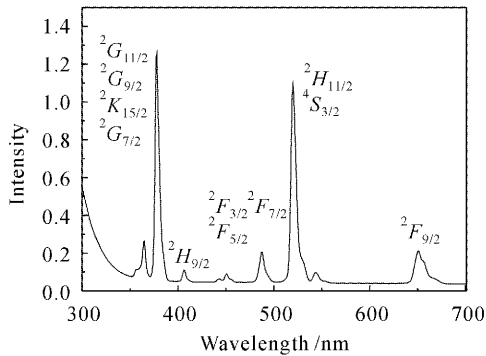


图 3 WM4 玻璃中 Er³⁺ 离子的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectrum of Er³⁺ ions in WM4 glass

杜得-奥菲而特理论 [12,13] 常用来预测稀土离子在不同基质玻璃中电偶极跃迁的可能性。图 3 为室温下 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺的 WM4 玻璃吸收光谱, 范围为 300~700 nm。在计算中, 六个吸收带用来进行杜得-奥菲而特分析。强度参数 Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 根据吸收光谱通过最小二乘法拟合得到, 分别为 $\Omega_2 = 6.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.56 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 =$

$0.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。通常, 玻璃的化学稳定性与其共价性有关 [14], 而较大的 Ω_2 表明 WM4 玻璃具有较好的化学稳定性, 这与实验结果相一致。

根据 Er³⁺ 离子的强度参数 Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 计算得到了辐射寿命 τ_{rad} 为 9.1 ms。而实验测到 WM4 玻璃中 Er³⁺ 离子的荧光寿命为 8.2 ms, 因此量子效率 $\eta = \tau_{\text{meas}}/\tau_{\text{rad}} = 90\%$, 这表明在 WM4 玻璃中没有发生严重的浓度猝灭现象, 并且玻璃中 OH⁻ 的含量较低。

3.3 离子交换

波导的有效折射率通过公式

$$n_{\text{eff}} = \sin\theta \cos\delta + (n_p^2 - \sin^2\theta)^{1/2} \cdot \sin\delta, \quad (4)$$

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。表 1 列出了计算得到的平面波导有效折射率。根据波导的有效折射率, 采用 iWKB 方法 [15] 拟合得到波导折射率分布, 如图 4 所示。随着离子交换时间的延长、温度的升高和熔盐中 AgNO₃ 含量的增加, 光波导模式数增加。在熔盐组份相同时, 波导的表面折射率与离子交换时间和温度基本上无关; 而随着 AgNO₃ 含量的增加, 表面折射率增加。这说明波导的表面折射率对离子交换的时间和温度不敏感, 而熔盐成分对波导表面折射率影响较大。同时分别在 335°C, 3 h 和 345°C, 2 h 两种条件下制得了在 632.8 nm 处的三个模, 在 1.54 μm 的单模的平面波导。波导传输损耗实验测得波导的传输损耗均小于 1 dB/cm。初步离子交换实验表明, WM4 玻璃表现出很好的离子交换性能。

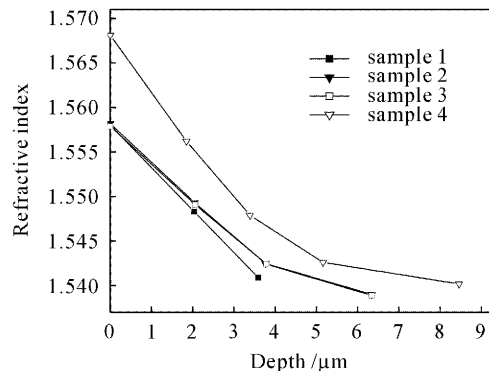


图 4 Ag⁺/Na⁺ 离子交换的平面光波导折射率分布

Fig. 4 Refractive index profile of waveguide produced by Ag⁺/Na⁺ ion exchange

表 1 离子交换平面光波导的有效折射率

Table 1 Effective mode indices of some ion-exchanged planar waveguides

Sample	Salt bath /mol	Temperature /°C	Time /min	Effective mode indices
1	0.05AgNO ₃ 0.95KNO ₃	335	120	1.5409, 1.5483
2	0.05AgNO ₃ 0.95KNO ₃	335	180	1.5390, 1.5425, 1.5493
3	0.05AgNO ₃ 0.95KNO ₃	345	180	1.5392, 1.5433, 1.5498
4	0.10AgNO ₃ 0.90KNO ₃	345	180	1.5402, 1.5426, 1.5479, 1.5562

4 结 论

通过优化熔融条件和玻璃组份,成功开发出一种新的 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺磷酸盐玻璃,在沸水和熔盐中均表现出很好的化学稳定性。通过分析室温下 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺磷酸盐玻璃的吸收光谱,得到了 Er³⁺ 离子在波长 1533 nm 处的峰值发射截面和杜得-奥菲而特强度参数。其中 Er³⁺ 离子在波长 1533 nm 处的峰值发射截面为 $0.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 大于 Schott 的 IOG1 玻璃中 Er³⁺ 离子的峰值发射截面 $0.67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; 强度参数 $\Omega_i (i = 2, 4, 6)$ 分别为 $\Omega_2 = 6.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.56 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。通过改变离子交换的条件,如温度、时间和熔盐组份等,获得了 1.55 μm 单模光波导的制作条件;而制作的波导传输损耗均小于 1 dB/cm。初步的离子交换实验表明,玻璃 WM4 完全适合波导放大器的制作。

参 考 文 献

- 1 S. F. Wong, E. Y. B. Pun, P. S. Chung. Er³⁺-Yb³⁺ codoped phosphate glass waveguide amplifier using Ag⁺-Li⁺ ion exchange [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2002, **14**(1):80~82
- 2 Y. C. Yan, A. J. Faber, H. de Waal *et al.*. Erbium-doped phosphate glass waveguide on silicon with 4.1 dB/cm gain at 1.535 μm [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(20):2922~2924
- 3 Martin Hempstead. Ion-exchanged glass waveguide lasers and amplifiers [C]. *SPIE*, 1997, **2996**:94~102
- 4 T. Ohtsuki, S. Honkanen, S. I. Najafi *et al.*. Cooperative upconversion effects on the performance of Er³⁺-doped phosphate glass waveguide amplifiers [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, **14**(7):1838~1845
- 5 Qin Hongwei, Yang Peizhi, Zhong Heyu *et al.*. Influence of annealing and doping on Yb:YAG [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(5):438~442
- 6 邱宏伟,杨培志,钟鹤裕等. Yb:YAG 激光晶体的高温退火和高浓度掺杂效应[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(5):438~442
- 7 Chen Baoyu, Zhao Shilong, Liu Zhupin *et al.*. Properties of erbium phosphate glasses suitable for ion-exchanged waveguide amplifier [J]. *J. Inorg. Mat.*, 2004, **19**(1):43~47
- 8 陈宝玉,赵士龙,柳祝平等. 离子交换法制备波导放大器的磷酸盐铒玻璃研究[J]. *无机材料学报*, 2004, **19**(1):43~47
- 9 Shibin Jiang, Tao Luo, Bor-Chyuan Hwang *et al.*. New Er³⁺-doped phosphate glass for ion-exchanged waveguide amplifiers [J]. *Opt. Eng.*, 1998, **37**(12):3282~3286
- 10 D. E. McCumber. Theory of phonon-terminated optical masers [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **134**(2A):299~306
- 11 W. J. Miniscalco, R. S. Qiumby. General procedure for the analysis of Er³⁺ cross sections [J]. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(4):258~260
- 12 Liu Zhuping, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Study on spectroscopy of Yb³⁺ and Er³⁺ co-doped phosphate glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(5):467~470
- 13 柳祝平,戴世勋,胡丽丽等. Yb³⁺, Er³⁺ 共掺磷酸盐铒玻璃光谱性质研究[J]. *中国激光*, 2001, **A28**(5):467~470
- 14 J. S. Hayden, D. S. Funk, D. L. Veasey *et al.*. Active materials for integrated optic applications [C]. *SPIE*, 1999, **3847**:186~196
- 15 B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3):750~761
- 16 G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3):511~520
- 17 X. Zhang, K. Pita, S. Buddhudu *et al.*. Optical properties and upconversion fluorescence in Er³⁺-doped ZZA glass [J]. *Opt. Mat.*, 2002, **20**:21~25
- 18 J. M. White, P. F. Heidrich. Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis [J]. *Appl. Opt.*, 1976, **15**(1):151~155