1.55 µm 波段聚合物光波导放大器的研究

郑礼炳¹ 汪建斌¹ 梁 他² 张以亮¹ 张 丹¹ (¹厦门大学信息科学与技术学院,福建 厦门 361005 (²厦门微电子集成技术研究中心,福建 厦门 361005)

摘要 合成了铒镱共掺的三元配合物 $[Er_{1/2} Yb_{1/2} (HFA)_3 (TPPO)_2]$,并将其掺杂在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中,制备了铒镱共掺的聚合物光波导有源材料,对材料的吸收、发射特性进行了表征。在 980 nm 抽运光激发下,该配合物在 1535 nm 波长处的荧光半峰全宽为 80 nm。针对该材料,建立了 980 nm 抽运光激发下的原子速率方程和光功率传输方程,理论计算了铒离子掺杂浓度、重叠积分因子、信号光发射截面等参数对铒镱共掺聚合物光波导放大器性能的影响。计算表明,当材料中铒离子的掺杂浓度为 0.3×10^{20} cm⁻³时,在 2 cm 长的波导中可获得 1.87 dB 的光增益。

关键词 光通信;光波导放大器;增益;有机配合物;聚合物
 中图分类号 TN256 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.s105003

Study of Polymer Optical Waveguide Amplifier at 1.55 µm Wavelength

Zheng Libing¹ Wang Jianbin¹ Liang Xu² Zhang Yiliang¹ Zhang Dan¹

¹ College of Information Science and Technology, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China

 $\sqrt{\frac{2}{2}}$ Xiamen Micro-Electronic Integrated Technology Research and Development Center , Xiamen , Fujian 361005 , China

Abstract Er-Yb co-doped polymer waveguide active material is prepared. The three β -diketonate complexes of erbium and ytterbium $[Er_{1/2} Yb_{1/2} (HFA)_3 (TPPO)_2]$ is synthesized and doped in PMMA. At the 980 nm pumping light excitation, the full width at half maximum of the complexes' fluorescence in the 1535 nm is 80 nm. The absorption and photoluminescence spectra of the active material are observed. Fundamental rate equations and power propagation equations used to simulate the gain factors of the active material excited at pumping light wavelength 980 nm. The influence on the performance of Er-Yb co-doped polymer waveguide amplifier with Er^{3+} concentration, overlapping factor of the signal laser and pumping laser, and signal emission cross-sections is theoretically calculated. The result of the calculations indicates that when the concentration of Er^{3+} is 0.3×10^{20} cm⁻³ in the active material, the calculated gain is 1.87 dB on a 2cm long waveguide.

Key words optical communications; optical waveguide amplifier; gain; organic complexes; polymer OCIS codes 130.5460; 230.4480; 230.7370; 230.7390

1 引 言

应用于 1.55 μm 标准通信窗口的有机掺铒光 波导放大器(EDWA)因其低廉的成本、相对简单的 制备工艺、易与其他硅基光电器件集成等优点而成 为目前研究的热点^[1~10]。目前国内外一般采用首 先将 Er³⁺离子形成配合物,然后将其掺杂在聚合物 基质中的方法,制备有机 EDWA。这种做法有效解 决了稀土离子盐类不溶于聚合物的问题,使有机 EDWA 的研究取得了突破性的进展。2006年, Quang 等^[5]将具有低振动频率的铒配合物混合到

基金项目:国家自然科学基金(61107023)、福建省自然科学基金(2009J05157)和博士点专项科研基金(20110121120020) 资助课题。

作者简介:郑礼炳(1985—),男,硕士研究生,主要从事铒镱共掺有机光波导放大器方面的研究。

E-mail: zlb200511968@163.com

导师简介:张 丹(1981—),博士,副教授,主要从事微纳电子器件方面的研究。E-mail: zhangdan@xmu. edu. cn

收稿日期: 2012-01-16; 收到修改稿日期: 2012-02-04

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中,在1540 nm处获得 了 0.84 dB/cm 的增益;2008 年, Chen 等^[8] 制备配 合物 $Er_{1.2}$ Yb_{0.8} (PBa)₆ (Phen)₂ 掺杂在 SU-8 中,在 1550 nm 波长处得到了 3.47 dB/cm 的增益;掺杂在 甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环氧丙酯共聚物 (PMMA-GMA) 中,得到了 5.42 dB/cm 的增益; 2009 年,齐飞等^[9]采用 $Er(DBM)_3$ Phen 配合物制备 的聚 合物 EDWA,在 1535 nm 波长处得到了 0.4 dB/cm的增益。

本文采用六氟乙酰基丙酮(HFA)为氟化第一 配体,采用三苯基氧化膦(TPPO)为协同配体,制备 了铒镱共掺的三元配合物材料[Er_{1/2}Yb_{1/2}(HFA)₃ (TPPO)₂]^[11~13],并将聚合物材料 PMMA 作为其 复合基质,制备了铒镱共掺的聚合物光波导有源材 料,并对该配合物进行了吸收、发射特性测试。结合 材料中 Er³⁺离子的掺杂浓度、吸收、发射截面等参 数,建立了 980 nm 抽运光激发下,原子速率方程和 光功率传输方程,讨论了铒离子掺杂浓度、重叠积分 因子、信号光发射截面等参数对增益性能的影响。

2 实 验

2.1 材料的合成与表征

 $[Er_{1/2}Yb_{1/2}(HFA)_{3}(TPPO)_{2}]$ 粉末的制备过程 见参考文献[12,13]:将溶有 3 mmol KOH 的 25 mL水溶液加入到 25 mL 乙醇中,再添加3 mmol HFA 形成混合溶液,边搅拌边滴加溶有0.5 mmol ErCl₃•6H₂O和 0.5 mmol YbCl₃•6H₂O 的 5 mL 水溶液,最后再加入 2 mmol 的 TPPO。混合液常温 下静置过夜,在烘箱浓缩去除大部分溶剂,过滤、水 洗后得到结晶产物,真空干燥。

取 0.404 g 的 $Er_{1/2} Yb_{1/2} (HFA)_3 (TPPO)_2$ 粉 末溶解于 1 mL 的二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,取 2 mL的 PMMA 乙酸丁酯溶液(质量分数为 16%) 与之混合,室温下强力搅拌 24 h,获得掺杂铒镱三 元配 合 物 的 聚 合 物 材 料 $[Er_{1/2} Yb_{1/2} (HFA)_3 (TPPO)_2/PMMA]_0$ 其中, Er^{3+} 在材料中的掺杂浓 度为 0.3×10²⁰ cm⁻³。

图 1 是 $Er_{1/2}$ Yb_{1/2} (HFA)₃ (TPPO)₂/PMMA 薄膜的吸收谱,由紫外可见分光光度计 CARY50 测 试得到,材料的特征吸收峰标注于图 1 中。其中, 980 nm 波长处的吸收是由 Er^{3+} 、Yb³⁺共同作用的 结果。图 2 是在 100 mW 抽运功率,980 nm 抽运波 长激发下,实验测得的 $Er_{1/2}$ Yb_{1/2} (HFA)₃ (TPPO)₂ 粉末的荧光发射谱。中心波长位于 1535 nm 处,荧





图 1 Er_{1/2}Yb_{1/2}(HFA)₃(TPPO)₂/PMMA 薄膜吸收谱 Fig. 1 Absorption spectrum of Er_{1/2}Yb_{1/2}(HFA)₃ (TPPO)₂/PMMA thin film



图 2 Er_{1/2}Yb_{1/2}(HFA)₃(TPPO)₂ 粉末的荧光光谱 Fig. 2 Fluorescence spectrum of Er_{1/2}Yb_{1/2}(HFA)₃ (TPPO)₂ powder

2.2 波导形貌表征

图 3 为嵌入式条形波导器件截面示意图,将 PMMA 和 PMMA-GMA 材料旋涂在 Si 衬底上作 为下包层,经过光刻、显影和反应离子刻蚀工艺在下 包层中制作出条形凹槽,之后旋涂芯层材料,填充凹 槽形成嵌入式条形波导,最后旋涂上包层材料 PMMA-GMA,完成器件的制备。





Fig. 3 Cross sectional view of embedded strip waveguide
 图 4 为经过真空蒸镀铝掩膜、光刻、显影、反应

离子刻蚀工艺[14]后制备的嵌入式条形波导的扫描

电镜图片(SEI)。其中波导截面尺寸为 4.0 µm×5.0 µm。



图 4 嵌入式条形波导 SEM 照片 Fig. 4 SEM micrograph of embedded strip waveguide

3 增益性能模拟

采用 $Er^{3+}-Yb^{3+}$ 四能级系统跃迁作为能级模型^[15,16],通过爱因斯坦速率方程^[17]和光功率传输方程^[18],对 $Er_{1/2}$ Yb_{1/2} (HFA)₃ (TPPO)₂/PMMA 作为 波导芯层材料,PMMA-GMA 作为波导上下包层材料制备的嵌入式条形波导器件,进行了增益性能的 理论模拟。表 1 是增益理论计算时所采用的参数。 其中,根据材料的折射率设计的 4.0 μ m×5.0 μ m 波导截面尺寸能够满足 E_{mm} 模式下信号光和抽运光 的单模传输;在保证溶液均一性及成膜质量 平整性的前提下, Er^{3+} 在PMMA聚合物中的掺杂

表 1 铒镱共掺有机聚合物光波导放大器数值模拟中

采用的参数

Table 1 Parameters of erbium-ytterbium co-doped polymer waveguide amplifier for numerical simulation

Parameters	Values
Er ³⁺ concentration	$0.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
$Yb^{\scriptscriptstyle 3+}$ concentration ($Er^{\scriptscriptstyle 3+} {\boldsymbol{\cdot}} Yb^{\scriptscriptstyle 3+} {=} 1 {\boldsymbol{\cdot}} 1)$	$0.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
$\mathrm{Er^{3^+}}$ absorption cross-section (980 $\mu\mathrm{m})$	2.54 $\times 10^{-25}$ m ²
${\rm Er^{3+}}$ absorption cross-section (1550 $\mu{\rm m})$	6.37 $\times 10^{-25}$ m ²
${\rm Er^{3+}}$ emission cross-section (1550 $\mu {\rm m})$	8.90 $\times 10^{-25}$ m ²
Yb^{3+} absorption cross-section (980 $\mu m)$	$1.0 \times 10^{-24} m^2$
$Yb^{\scriptscriptstyle 3+}$ emission cross-section (980 $\mu m)$	$1.0 \times 10^{-24} m^2$
$\mathrm{Er}^{_{3+4}}I_{_{11/2}}$ non-radiative lifetime	1 ns
$Er^{\rm 3+\;4}I_{\rm 13/2}$ emission lifetime	6 ms
$Yb^{\scriptscriptstyle 3+ 2}F_{\scriptscriptstyle 7/2}$ emission lifetime	1 ms
Overlapping factor of the signal laser	0.95
Overlapping factor of the pump laser	0.95
Signal power (P_s)	0.1 mW
Pump power (P_p)	150 mW
Waveguide length	2 cm
Cross section of the active region	$4 \ \mu m \times 5 \ \mu m$
Upconversion coefficient (C_{up})	3.72 \times 10 ⁻²³ m ³ /s
Cross-relaxation coeffecient (C_{cr})	2.40×10 ⁻²² m ³ /s

浓度 0.3×10²⁰ cm⁻³ 为实验所能达到的最大值;信 号光波长选择在材料的最大发射峰值 1535 nm 处, 抽运光波长为 980 nm。

图 5 为输入信号光功率不同时,增益随抽运功 率变化的关系。由图 5 可见,当信号光功率一定时, 增益随抽运功率的增加而增大。在 150 mW 的抽运 光功率下,当信号光功率从 0.1 mW 增大到 2 mW 时,增益从 1.87 dB 减小到 1.71 dB。相同波导长度 下小信号增益高于大信号增益^[19]。





图 6 所示为材料中铒离子掺杂浓度不同时,增 益随抽运功率的关系曲线。当铒离子浓度一定时, 增益随抽运功率的增加而增大,然后趋于饱和。随 着铒离子浓度的增大,抽运光阈值功率增大。当抽 运功率为 150 mW,铒离子浓度从 0.1×10²⁶ m⁻³ 增 大到 0.7×10²⁶ m⁻³ 时,增益从 0.67 dB 增大到 3.97 dB。 Er^{3+} 在基质材料中的掺杂浓度是保证放 大器产生增益的重要参数,要在厘米量级的器件上 产生增益, Er^{3+} 浓度需要达到 10²⁵ m⁻³~10²⁶ m⁻³, 且越高越好。然而, Er^{3+} 在聚合物材料中的溶解度 低,掺杂浓度较小,难以达到器件放大性能的要求,



图 6 不同铒离子浓度下增益与抽运光功率的关系 Fig. 6 Gain as a function of pump power for different concentrations of Er^{3+}

图 7 所示为重叠积分因子不同时,增益与抽运 光功率的变化关系,在150 mW 抽运光功率下,当重 叠积分因子从 0.65 增加到 0.95 时,增益从 1.23 dB 增加到 1.87dB。当重叠积分因子一定时,增益随着 抽运光功率的增大而增大,最后趋于稳定。波导中 横向归一化的光场分布与 Er³⁺横向归一化的掺杂 分布函数即为重叠积分因子。在掺杂浓度和波导长 度一定的情况下,重叠积分因子越高,波导对抽运光 的抽运效率越高,从而间接地降低了抽运阈值^[20], 提高了波导放大器的性能。





图 8 所示为在 980 nm 抽运光激发下,当材料对 信号光的发射截面不同时,增益随抽运光功率的变 化关系。当抽运光功率为 150 mW,信号光发射截 面由 6.9×10⁻²⁵ m² 增大到 8.9×10⁻²⁵ m² 时,增益 从 1.41 dB 增大到 2.09 dB。材料对信号光的发射 截面越大,越有利于波导放大器产生增益,信号光发 射截面是对波导放大器增益影响较大的参数之一。

4 结 论

制备了一种铒镱共掺的三元配合物[Er1/2 Yb1/2





(HFA)₃(TPPO)₂],并将其掺杂在聚甲基丙烯酸甲 酯中,制备了铒镱共掺的聚合物光波导有源材料。 对 Er1/2 Yb1/2 (HFA)3 (TPPO)2/PMMA 薄膜的吸 收、发射特性进行了测试表征,获得了 Er³⁺离子的 特征吸收峰和发射峰,在980 nm 激光抽运下, Er3+ 在1535 nm 波长处的荧光半峰全宽为80 nm。通过 速率方程和光功率传输方程计算了利用该材料作芯 层所制备的光波导放大器的增益理论值。理论计算 了铒离子掺杂浓度、重叠积分因子、信号光发射截面 等参数对铒镱共掺聚合物光波导放大器性能的影 响。计算表明,当输入抽运光功率为150 mW,信号 光功率为 0.1 mW 时,对于 Er³⁺、Yb³⁺ 掺杂浓度为 0.3×10²⁰ cm⁻³的有源材料,在2 cm长的器件上可 以得到 1.87 dB 的光增益。对以 Er_{1/2} Yb_{1/2} (HFA)₃ (TPPO)₂ 制成的聚合物有源材料的进一步研究,可 通过优化 Er³⁺、Yb³⁺在材料中的比例来提高抽运光 功率的利用效率以及寻找良好的聚合物基质、有机 无机杂化基体材料,以提高 Er³⁺的掺杂浓度。

参考文献

- 1 Y. Jing, M. B. J. Diemeer, S. Gabriël et al., Nd-doped polymer waveguide amplifiers [J]. IEEE J. Quantum Electron., 2010, 46(7): 1043~1050
- 2 L. H. Slooff, A. van Blaaderen, A. Polman *et al.*. Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers [J]. J. Appl. Phys., 2002, 91(7): 3955~3980
- 3 W. H. Wong, E. Y. B. Pun, K. S. Chan. Er³⁺-Yb³⁺ codoped polymeric optical waveguide amplifiers[J]. Appl. Phys. Lett., 2004. 84(2): 176~178
- 4 W. H. Wong, K. S. Chan, E. Y. B. Pun. Ultraviolet direct printing of rare-earth-doped polymer waveguide amplifiers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(1): 011103
- 5 A. Q. L. Quang, R. Hierle, J. Zyss *et al.*. Demonstration of net gain at 1550 nm in an erbium-doped polymer single mode rib waveguide[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(14): 141124
- 6 G. A. Kumar, Richard E. Riman, L. A. Diaz Torres et al.. Chalcogenide-bound erbium complexes: paradigm molecules for infrared fluorescence eimission [J]. Chem. Mater., 2005,

17(20): 5130~5135

- 7 S. Bo, J. Wang, H. Zhao *et al.*. LaF₃: Er, Yb doped sol-gel polymeric optical waveguide amplifiers [J]. *Appl. Phys. B*: *Lasers Opt.*, 2008, **91**(1): 79~83
- 8 C. Chen, D. Zhang, T. Li *et al.*. Erbium-ytterbium codoped waveguide amplifier fabricated with solution-processable complex [J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 94(4): 041119
- 9 Qi Fei, Zhang Dan, Chen Cong et al.. Preparation and testing of erbium-doped polymer waveguide amplifier[J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2009, 47(2): 354~357
 齐 飞,张 丹,陈 聪等. 掺铒聚合物光波导放大器的制备与 测试[J]. 吉林大学学报, 2009, 47(2): 354~357
- 10 Wang Mu, Zhao Ruitu, Lin Hai *et al.*. Optical path design and evaluation in Tm³⁺ doped glass channel waveguide for S-band amplification[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(5): 0523002
 王 木,赵睿途,林 海等. Tm³⁺掺杂S波段波导放大器的光路设计与增益预期[J]. 光学学报, 2011, **31**(5): 0523002
- 11 Wang Huaishan, Qian Guodong, Wang Minquan. Preparation and Investigation of Near-Infrared Luminescence Properties of Organic-Inorganic Hybrid Materials for Optical Amplifiers[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007. 114~137 王怀善,钱国栋,王民权. 光放大用有机-无机杂化材料的合成

与近红外发光特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007. 114~137 12 Huaishan Wang, Guodong Qian, Zhiyu Wang *et al.*. 1.53 µm

- photoluminescence from ORMOS-IL films doped with erbium complexes [J]. Journal of Luminescence, 2005, 13 (3-4): 214~220
- 13 Qi Zhong, Huaishan Wang, Guodong Qian et al.. Novel stoichiometrically erbium-ytterbium cocrystalline comeplex exhibiting enhanced near-infrared luminescence [J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(11): 4537~4543
- 14 Dan Zhang, Yu Wang, Aihua Wu *et al.*. Influencing factors on erbium-doped polymer waveguide amplifier [J]. *Journal of*

Nanoscience & Nanotechnology, 2007, $8(5): 1 \sim 5$

15 Leng Jie, Zhang Xiaoxia, Wang Shichao *et al.*. Steady characteristics of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate optical waveguide laser[J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optics*, 2009, **2**(2): 163~168 冷 洁, 张晓霞, 王仕超等. 铒镱共掺光波导激光器的稳态特性

行 后, 派呢段, 土仁超 寺. 叶惠兴沙元波寺淑元福的德心村世 [J]. 中国光学与应用学报, 2009, 2(2): 163~168

- 16 Fabrizio Di Pasquale, Maurizio Zoboli. Analysis of erbium-doped waveguide amplifiers by a full-vectorial finite-element method[J]. J. Lightwave Technol., 1993, 11(10): 1565~1574
- 17 Li Tong, Zhang Daming. Study on Er³⁺-Yb³⁺ Co-doped Polymeric Planar Optical Waveguide Amplifiers[D]. Changchun: Jilin University, 2009. 11~48
 李 形,张大明. 铒镱共掺聚合物平面光波导放大器的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009. 11~48
- 18 Chen Haiyan, Liu Yongzhi. Study on Key Technologies of Broad-Band Er-Doped Optical Waveguide Amplifiers [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2004. 18~47

陈海燕,刘永智.宽带掺 Er 光波导放大器关键技术研究[D].成都:电子科技大学,2004.18~47

- 19 Yang Xianglin. Optical Amplifier and Its Application [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2000. 53~73 杨祥林. 光放大器及其应用[M]. 北京:电子工业出版社, 2000. 53~73
- 20 Song Xinxiang, Dong Meifeng, Zhang Xiaoxia. Effect of overlapping factors on output characteristics of E³⁺₁: Yb³⁺ codoped waveguide lasers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2006, 42(11): 32~34 宋新祥, 董梅峰,张晓霞. 重叠因子对共掺 E³⁺₂: Yb³⁺光波导激 光器输出特性的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2006, 42(11):

栏目编辑:李文喆

 $32 \sim 34$