

文章编号: 0253-2239(2008)01-0115-4

# K9 玻璃薄膜对离子交换磷酸盐玻璃波导表面保护的优化研究

韩秀友<sup>1,2,3</sup> 初凤红<sup>2</sup> 蔡海文<sup>2</sup> 方祖捷<sup>2</sup> 赵明山<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> 大连理工大学 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116023  
<sup>2</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800  
<sup>3</sup> 大连理工大学 光子技术研究中心, 辽宁 大连 116023

**摘要** 采用镀 K9 玻璃薄膜方法来解决离子交换掺铒磷酸盐玻璃波导表面的侵蚀问题,对 K9 玻璃薄膜的厚度进行了优化研究。测量分析了样品的荧光光谱和荧光寿命,采用光学显微镜和棱镜耦合技术对不同 K9 玻璃薄膜厚度下制备波导的表面形貌和导光特性进行了表征和测试。结果表明,与掺铒磷酸盐玻璃原材料相比,镀 K9 玻璃薄膜后荧光光谱保持不变,荧光寿命稍有下降(约 0.2 ms);K9 玻璃薄膜的厚度在 60~80 nm 的范围内保护效果最佳。为下一步制备掺铒有源玻璃光波导器件奠定了良好的实验基础。

**关键词** 集成光学; 掺铒磷酸盐玻璃; 离子交换; 表面侵蚀; K9 玻璃薄膜

**中图分类号** TH815 **文献标识码** A

## Optimization of K9 Glass Film as Protection for Erbium-Doped Phosphate Glass Surface during Ion-Exchange Processing

Han Xiuyou<sup>1,2,3</sup> Chu Fenghong<sup>2</sup> Cai Haiwen<sup>2</sup> Fang Zujie<sup>2</sup> Zhao Mingshan<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> School of Physics and Optoelectronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116023, China  
<sup>2</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China  
<sup>3</sup> Photonics Research Center, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116023, China

**Abstract** K9 glass film was used as protection coating in order to avoid the surface corrosion of erbium-doped phosphate glass during ion-exchange processing for optical waveguide fabrication. The fluorescent spectrums and fluorescent lifetimes of erbium ions in samples were measured and analyzed. The fluorescent spectrums were not changed after being coated by K9 glass film with different thickness, while the fluorescent lifetimes were reduced by 0.2 ms compared with the raw erbium-doped phosphate glass. The surface morphology was observed by means of microscope and the optical characteristics of planar waveguide were measured with prism-coupling technique. The effect of thickness of K9 glass film on the waveguide fabrication was investigated and the optimal thickness was found to be 60~80 nm. It would provide a good experimental base for further fabrication of active glass optical waveguide devices.

**Key words** integrated optics; erbium-doped phosphate glass; ion-exchange; surface corrosion; K9 glass film

## 1 引 言

自从 1991 年 Kitagawa 等<sup>[1]</sup>首次在 Er<sup>3+</sup> 掺杂二氧化硅波导上实现了激光运转后,Er<sup>3+</sup> 掺杂玻璃波导光放大器得到了广泛研究。为了充分发挥集成

光学的优点,实现紧凑型波导光放大器,必须在几厘米长度下获得 10 dB 以上的增益,这就意味着 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度将比相应的光纤掺 Er<sup>3+</sup> 浓度高 2 个数量级。如果 Er<sup>3+</sup> 浓度过高,浓度猝灭、上转换以及激

收稿日期: 2007-04-02; 收到修改稿日期: 2007-06-18

基金项目: 上海市科委光科技(022261009)、大连理工大学青年教师培养基金(893210)和大连理工大学博士启动基金(893322)资助课题。

作者简介: 韩秀友(1977-),男,河北人,讲师,博士,主要从事集成光学、光波导器件与技术、微波光子学等方面的研究。  
E-mail: xiuyouhan@gmail.com

发态吸收等作用将会影响 1.55  $\mu\text{m}$  波段的光放大作用<sup>[2,3]</sup>。因此,选择良好的  $\text{Er}^{3+}$  掺杂玻璃基质是非常有必要的。与硅酸盐、硼酸盐等其它玻璃基质材料相比,磷酸盐玻璃对  $\text{Er}^{3+}$  有较高的溶解能力,同时  $\text{Er}^{3+}$  掺杂磷酸盐玻璃在 1.55  $\mu\text{m}$  波段具有较大的受激发射截面,能够在较短的波导长度内实现较大的增益<sup>[4,5]</sup>,因此掺铒磷酸盐玻璃成为掺  $\text{Er}^{3+}$  有源波导制作的首选基质材料之一<sup>[6,7]</sup>。

通常制备玻璃集成光波导器件的工艺技术有离子交换、火焰水解、离子注入、飞秒激光直写等方法。其中离子交换技术具有工艺简单、成本低廉、制备的波导与光纤模式匹配良好等优点,得到广泛的研究<sup>[8~12]</sup>。然而在利用离子交换技术制备掺铒磷酸盐玻璃波导的过程中,高温熔盐中的磷酸盐玻璃表面很容易受到侵蚀,破坏了波导表面结构,限制了光波导器件的性能。对磷酸盐玻璃表面的侵蚀现象进行了初步的实验研究和机理分析,表明磷酸盐玻璃结构的弱稳定性、吸水特性和弱酸性是造成侵蚀的主要原因,并提出采用镀 K9 玻璃薄膜的方法对磷酸盐玻璃表面进行保护,取得了较好的效果。

在前期工作的基础上,对 K9 玻璃薄膜的厚度进行优化研究。测量分析了不同 K9 玻璃薄膜厚度下样品的荧光光谱和荧光寿命,采用光学显微镜和棱镜耦合技术对不同 K9 玻璃薄膜厚度下的离子交换磷酸盐玻璃波导的光学特性进行测试分析。结果表明 K9 玻璃薄膜的厚度对荧光光谱没有影响,荧光寿命稍有下降,K9 玻璃薄膜的厚度控制在 60~80 nm 范围内保护效果最佳。为制备掺铒磷酸盐玻璃光波导器件和下一步提高器件的性能奠定了基础。

## 2 K9 玻璃薄膜的制备及离子交换

实验中采用的掺铒磷酸盐玻璃由中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光玻璃研发中心提供,表 1 给出了其主要成分和基本参量。将磷酸盐玻璃样品切割、抛光成 25 mm $\times$ 20 mm $\times$ 1 mm 的基片。采用高频溅射技术(JG-PF3B 高频溅射仪,上海有线电厂)在磷酸盐玻璃基片上镀 K9 玻璃薄膜。靶为优质的 K9 光学玻璃,溅射工艺条件为真空度  $6.67 \times 10^{-6}$  Pa,氩气气压 3.33 Pa,射频功率 400 W,通过改变溅射时间来控制 K9 玻璃薄膜的厚度。图 1 给出了 K9 玻璃薄膜厚度随溅射时间变化的关系,可以看出基本上符合线性变化的趋势,通过线性拟合得到高频溅射 K9 玻璃薄膜的速率约为

8.3 nm/min。

表 1 掺铒磷酸盐玻璃主要成分和基本参量

Table 1 Main composition and basic parameters of erbium-doped phosphate glass ( $w$ : mass fraction)

$\text{Yb}_2\text{O}_3/w$	$\text{Er}_2\text{O}_3/w$	$\text{Na}_2\text{O}/w$	$n_d$	$V$
6	2	6	1.5334	65.9

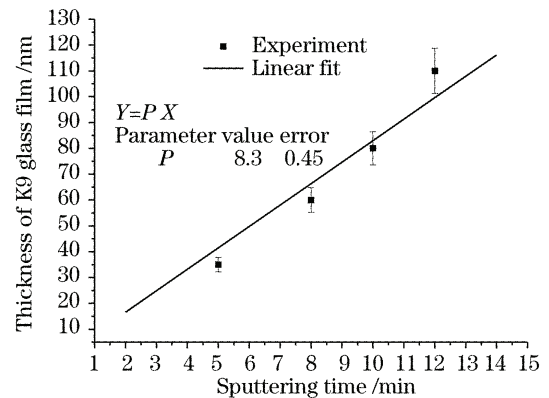


图 1 K9 玻璃膜层厚度随溅射时间变化的关系

Fig. 1 Thickness of K9 glass film versus sputtering time

将镀有不同厚度 K9 玻璃薄膜的磷酸盐玻璃基片在  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  混合熔盐(摩尔比为 3:97)中进行离子交换,温度控制在 355  $^\circ\text{C}$ ,交换时间为 6 h;待交换炉腔的温度降到室温后,取出基片,用去离子水洗净,以备检测之用。

## 3 K9 玻璃薄膜厚度对荧光特性的影响

分别测试了掺铒磷酸盐玻璃材料原片、溅射 K9 玻璃薄膜后及其离子交换后样品的荧光光谱和荧光寿命。图 2 给出了掺铒磷酸盐玻璃材料原片(WM)、溅射 K9 玻璃薄膜 5 min(SK1)、8 min(SK2)、10 min(SK3)、12 min(SK4)及其离子交换 6 h 后的样品 SKW1、SKW2、SKW3、SKW4 的荧光谱。从图 2 可以看出,荧光谱基本上没有什么变化,

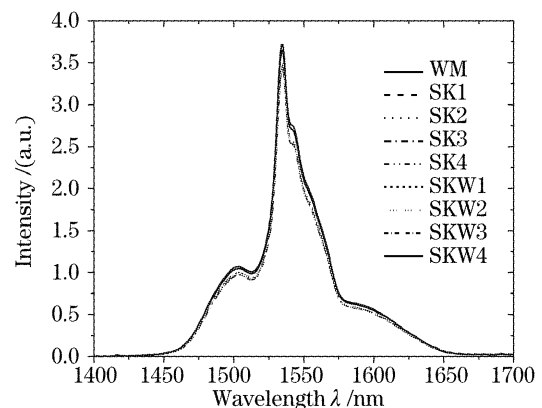


图 2 不同工艺处理后的荧光光谱比较

Fig. 2 Comparison of fluorescent spectrum at different processing conditions

即溅射 K9 玻璃薄膜和进行离子交换对掺铒离子的荧光发射谱基本上没有影响。

表 2 是不同工艺处理条件下磷酸盐玻璃中铒离子的荧光寿命。可以看出,未溅射 K9 玻璃薄膜的磷酸盐玻璃原片荧光寿命约为 7.02 ms;溅射 K9 玻璃薄膜后,其荧光寿命略有下降(约 0.2 ms);进一步作离子交换后,荧光寿命相对于溅射 K9 玻璃薄膜的样品基本上没有变化。后两者相对于磷酸盐玻璃原片中铒离子的荧光寿命下降,主要是由于镀 K9

表 2 不同工艺处理条件下铒离子的荧光寿命

Table 2 Fluorescent lifetime of erbium ion under different processing conditions

Samples	Sputtering time /min	Ion-exchange time /h	Fluorescent time /ms
WM	—	—	7.02
SK1	5	—	6.88
SK2	8	—	6.70
SK3	10	—	6.80
SK4	12	—	6.70
SKW1	5	6	6.68
SKW2	8	6	6.70
SKW3	10	6	6.76
SKW4	12	6	6.70

玻璃薄膜后,使磷酸盐玻璃表面结构发生了一定的改变,从而对铒离子的荧光寿命产生了微弱的影响。

#### 4 K9 玻璃薄膜厚度对磷酸盐玻璃波导性能的影响

采用光学显微镜(OPTON West Germany 473013-9901)来观测离子交换后玻璃波导的表面形貌。图 3 给出了不同溅射时间条件下,覆盖有 K9 玻璃薄膜的掺铒磷酸盐玻璃离子交换后波导的表面形貌照片。从图 3 可以看出在溅射时间为 5 min(K9 玻璃薄层的厚度约为 35 nm)的情况下,波导表面局部区域有微弱的侵蚀现象。这可能是由于溅射的不均匀引起局部 K9 玻璃膜层较薄,未完全阻挡高温熔盐的侵蚀;在溅射时间为 12 min(K9 玻璃薄层的厚度约为 110 nm)的条件下,有些区域波导表面出现小的裂纹,这可能是由于 K9 玻璃膜层太厚,在高温条件下引起表面应力不均,从而出现碎裂;溅射 8 min 和 10 min(K9 玻璃薄层的厚度分别约为 60 nm 和 80 nm)的玻璃波导表面比较光滑,没有发现侵蚀或碎裂现象。

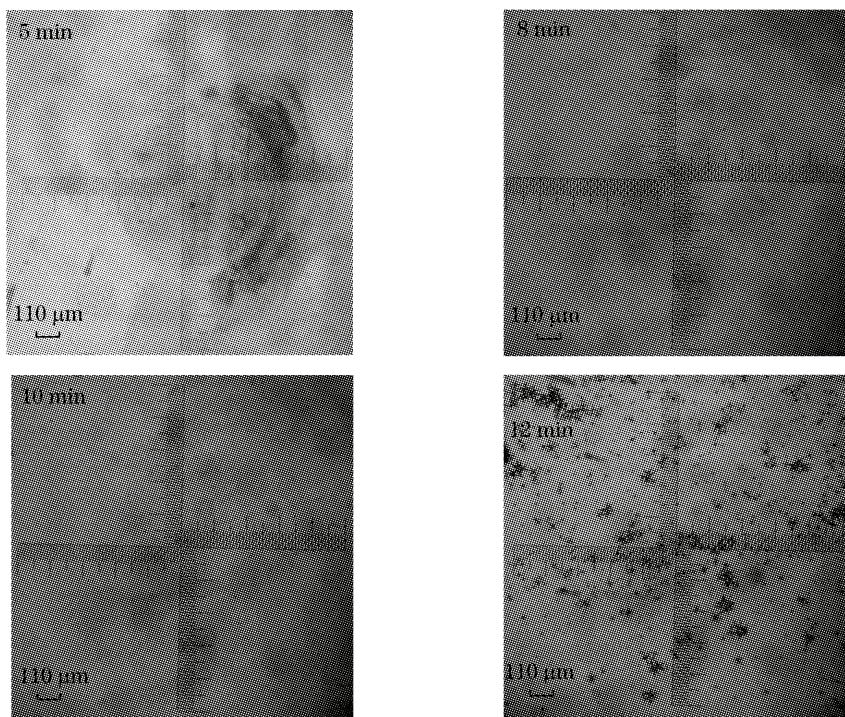


图 3 溅射 K9 玻璃薄膜不同时间下离子交换后波导表面局部显微照片

Fig. 3 Local micrograph of ion-exchanged glass waveguide surface by sputtering K9 glass film for different time

利用棱镜耦合技术在 632.8 nm 波长下,测量了制备样品各阶导模的等效折射率,测量过程中对于溅射 K9 玻璃时间为 5 min 和 12 min 的波导,选择没有缺陷的区域与棱镜耦合,可以测出相应导模

的特征参量。表 3 给出了不同溅射时间下得到的 K9 玻璃薄膜厚度、离子交换后波导所能承载的导模数目以及各阶导模在 TE 和 TM 模式下的等效折射率等特性参量。从表 3 中的实验数据可以看出,溅

射 K9 玻璃的时间为 5 min、8 min、10 min 时,形成的波导均能承载两个导模,溅射 5 min 时波导所承载导模的等效折射率最大,表明熔盐中的离子源( $\text{Ag}^+$  和  $\text{K}^+$ )与磷酸盐玻璃中的  $\text{Na}^+$  交换的数目最多;而溅射 K9 玻璃的时间为 12 min 时,形成的波导只能承载一个导模,对应导模的等效折射率最小,

表 3 不同 K9 玻璃膜层厚度下磷酸盐玻璃离子交换波导的特性

Table 3 Optical properties of ion-exchanged phosphate glass waveguide at different thickness of K9 glass film

Samples	Sputtering time /min	K9 glass film thickness /nm	Ion-exchange time /h	Number of modes	Effective refractive index	
					$n$ (TE)	$n$ (TM)
SKW1	5	~35	6	2	$n_0 = 1.5412$	$n_0 = 1.5412$
					$n_1 = 1.5377$	$n_1 = 1.5375$
SKW2	8	~60	6	2	$n_0 = 1.5382$	$n_0 = 1.5381$
					$n_1 = 1.5352$	$n_1 = 1.5345$
SKW3	10	~80	6	2	$n_0 = 1.5379$	$n_0 = 1.5368$
					$n_1 = 1.5347$	$n_1 = 1.5337$
SKW4	12	~110	6	1	$n_0 = 1.5357$	$n_0 = 1.5351$

## 5 结 论

掺铒磷酸盐玻璃在离子交换高温熔盐中容易被侵蚀,是限制其制备良好质量波导的一个关键因素,采用镀 K9 玻璃薄膜方法可以解决玻璃表面的侵蚀问题。从荧光特性和波导导光特性两个方面研究分析了 K9 玻璃薄膜厚度对离子交换掺铒磷酸盐玻璃波导性能的影响。结果表明,K9 玻璃薄膜对荧光光谱基本上没有影响,会使荧光寿命略有下降,其厚度在 60~80 nm 的范围时,磷酸盐玻璃波导的表面形貌和导光性能较好。研究结果为改进掺铒磷酸盐玻璃波导的性能提供了良好的实验基础。

**致谢** 感谢中国科学院上海光学精密机械研究所胡丽丽研究员为本实验研究提供了掺铒磷酸盐玻璃样品,同时感谢中国科学院上海光学精密机械研究所信息光学实验室的于阿宾老师在溅射 K9 玻璃薄膜方面给与的大力支持和帮助。

## 参 考 文 献

- 1 T. Kitagawa, K. Hattori, M. Shimizu *et al.*. Guided wave laser based on erbium doped silica planar lightwave circuit [J]. *Electron. Lett.*, 1991, **27**(4): 334~335
- 2 P. Blixt, J. Nilsson, T. Carlnas *et al.*. Concentration-dependent upconversion in  $\text{Er}^{3+}$ -doped fiber amplifiers; experiments and modeling[J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1991, **3**(11): 996~998
- 3 E. Snoeks, G. N. V. den Hoven, A. Polman *et al.*. Cooperative upconversion in erbium-implanted soda-lime silicate

表明如果 K9 玻璃薄膜的厚度过大会在一定程度上影响离子交换的进行,同时从以上的实验结果可以看出,此时在局部区域 K9 玻璃薄膜出现细小的裂纹,这也会影响最终波导器件的性能。综上所述,K9 玻璃薄膜的厚度在 60~80 nm 的条件下对离子交换过程中掺铒磷酸盐玻璃表面的保护效果最佳。

- glass waveguides [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1995, **12**(8): 1468~1474
- 4 G. Della Valle, S. Taccheo, G. Sorbello *et al.*. Compact high gain erbium-ytterbium doped waveguide amplifier fabricated by Ag-Na ion exchange[J]. *Electron. Lett.*, 2006, **42**(11): 632~633
- 5 Zhang Dan, Liu Ke, Zhang Daming *et al.*. Optical gain and upconversion in  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  co-doped phosphate glass waveguide amplifiers[J]. *Chin. J. Semiconductors*, 2006, **27**(10): 1857~1860
- 张丹,刘克,张大明等. 铒镱共掺磷酸盐玻璃波导放大器及上转换性质[J]. *半导体学报*, 2006, **27**(10): 1857~1860
- 6 M. Elisa, I. Cristina Vasiliu, E. A. Cristiana *et al.*. Optical and structural investigation on rare-earth-doped aluminophosphate glasses[J]. *Optics Materials*, 2006, **28**: 621~625
- 7 G. Nunzi Conti, A. Chiasera, L. Ghisa *et al.*. Spectroscopic and lasing properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped glass microspheres [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(23~25): 2360~2366
- 8 R. V. Ramaswamy, R. Srivastava. Ion-exchanged glass waveguides; a review [J]. *J. Lightwave Technology*, 1988, **6**(6): 984~1002
- 9 Zigang Zhou, Desen Liu.  $1 \times 4$  buried optical power splitter fabricated by  $\text{Ti}^{4+}$ - $\text{Na}^+$  ion-exchange[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(11): 651~652
- 10 Han Xiyou, Pang Fufei, Cai Haiwen *et al.*. Optical waveguide ring resonator filter by using ion-exchanged glass[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 1053~1056
- 韩秀友,庞拂飞,蔡海文等. 一种离子交换制备的玻璃光波导谐振腔滤波器[J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 1053~1056
- 11 Chen Haiyan, Dai Jizhi, Yang Yapei *et al.*.  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  codoped phosphate glass channel waveguide amplifiers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(7): 815~818
- 陈海燕,戴基智,杨亚培等.  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  共掺磷酸盐玻璃沟道波导放大器[J]. *光学学报*, 2003, **23**(7): 815~818
- 12 Wang Jiehong, Mu Huan, Jin Guoliang *et al.*. Characterization of erbium doped phosphate glass waveguide amplifiers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 99~104
- 王洁红,慕桓,金国良等. 掺铒磷酸盐玻璃波导放大器的特性研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 99~104