

玻璃平面波导的热键合制备与界面扩散研究

张春瑞^{1,2}, 李顺光¹, 胡丽丽¹, 何冬兵^{1*}

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所 高功率激光单元技术实验室, 上海 201800;
2. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049)

摘要: 铒镱共掺磷酸盐玻璃平面波导在散热和抑制非线性效应方面具有独特优势, 可开发作为近红外 1.5 μm 高平均功率固体激光器的增益介质, 具有重要意义。文中应用光胶热键合方法制备铒镱共掺磷酸盐玻璃平面波导, 研究了预键合阶梯升温过程对键合质量的影响。通过电子探针表面分析 (EPMA) 得到键合温度和键合时间对键合界面分子扩散层厚度的影响, 并根据 Fick 第二定律, 探讨了一维等效假设下的芯层玻璃中的 Yb^{3+} 扩散机理, 建立了热键合过程中的固-固界面分子扩散模型。最终通过选择最优的热处理工艺参数, 得到了键合质量良好且键合强度达到 11.63 MPa 的芯层厚度为 100 μm 的三明治结构平面波导。

关键词: 铒镱共掺磷酸盐玻璃; 平面波导; 热键合; 固-固界面扩散

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20220239

Thermal bonding preparation and interfacial diffusion research of glass planar waveguides

Zhang Chunrui^{1,2}, Li Shunguang¹, Hu Lili¹, He Dongbing^{1*}

(1. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Erbium-ytterbium co-doped phosphate glass planar waveguides have unique advantages in heat dissipation and nonlinear effect suppression. It can be developed as the gain medium of near-infrared 1.5 μm high average power solid lasers, which is of great significance. Erbium-ytterbium co-doped phosphate glass planar waveguides are fabricated by optical contacting and thermal bonding. The effect of pre-bonding step-temperature on bonding quality is studied. At the same time, the influence of bonding temperature and bonding time on the thickness of molecular diffusion layer at bonding interface is obtained by electron probe surface analysis (EPMA). According to Fick's second law, the diffusion mechanism of Yb^{3+} in core glass under one-dimensional equivalence hypothesis is discussed, and the molecular diffusion model of the solid-solid interface during bonding process is established. Finally, a high-quality sandwich structure planar waveguide with 100 μm core layer and bonding strength of 11.63 MPa is obtained by selecting optimal heat treatment temperature curve.

Key words: erbium-ytterbium co-doped phosphate glass; planar waveguide; thermal bonding; solid-solid interface diffusion

收稿日期: 2022-04-07; 修订日期: 2022-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (61875216)

作者简介: 张春瑞, 女, 硕士生, 主要从事光学材料键合工艺方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 何冬兵, 男, 正高级工程师, 博士, 主要从事特种光功能玻璃方面的研究。

0 引言

近红外 1.5 μm 激光器在人眼安全及光通讯方面具有独特优势,可广泛应用于军事、医疗、雷达、深空探测和通信上^[1-3]。课题组制备的玻璃平面波导采用的材料为钇镱共掺磷酸盐玻璃,已被证明是优良的可输出 1.5 μm 波段激光的固体材料。与光参量激光器及光纤激光器相比,钇镱共掺磷酸盐玻璃激光器成本低、体积小,具有良好的应用前景^[4]。在钇镱共掺磷酸盐玻璃激光器中,介质的低热导率、高泵浦吸收功率、多声子非辐射弛豫跃迁以及量子缺陷等因素都会使介质温度升高。热效应限制了钇镱共掺磷酸盐玻璃的 1.5 μm 激光的输出功率和光束质量^[5],不能满足多种场合的激光雷达的应用需求。

通过键合实现平面波导结构最早由南安普顿大学报道^[6],钇镱共掺磷酸盐玻璃通过键合未掺杂的磷酸盐玻璃形成平面波导结构,可以加快增益介质散热使其内部温度均匀,减小磷酸盐玻璃中热效应对激光性能的影响,该结构具有实现高效率、高功率输出的潜力^[7]。直接键合允许在没有中间层的情况下,以一种完美的材料适应方式连接光学表面,尺寸精度高,界面可控^[8-9]。相比于其它制备方法,热键合法对实验设备要求不高且适于大批量低成本生产。目前国内北京工业大学邢晓文报道了使用键合法制备钇镱双掺磷酸盐玻璃双包层平面波导放大器实现了重频 10 Hz、脉宽 5.5 ns、单脉冲能量 1.5 mJ、峰值功率 270 kW 的输出^[10]。日本三菱公司将 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 共掺玻璃平面波导应用于第三代的相干多普勒激光雷达中,采用多反射光路结构实现了高增益的激光输出^[11]。在该结构中,1.5 μm 的激光在重复频率为 4 kHz 时,峰值功率为 5.5 kW,脉冲能量为 3.2 mJ,平均功率为

12.8 W,增益大于 23 dB,探测距离达 30 km。

然而,这些报道只采用或一定程度上优化特定材料的键合的技术,却并未对优化参数的键合机理进行进一步的研究。基于以上背景,文中系统地研究了钇镱共掺磷酸盐玻璃键合界面扩散机理,并根据 Fick 第二定律,探讨了一维等效假设下的芯层玻璃中的 Yb^{3+} 扩散机理,建立了热键合过程中的固-固界面分子扩散模型。并通过模型优化了热键合的工艺,实现了键合强度达 11.63 MPa,芯层厚度为 100 μm ,上下边层厚度为 2 mm 的三明治结构平面波导的制备。

1 实验

1.1 实验装置及材料

键合实验所采用的玻璃均为中国科学院上海光学精密机械研究所单元实验室自行研制的型号为 EAT14^[12] 的钇镱共掺磷酸盐玻璃 (EYDPG) 及相同基质无掺杂的磷酸盐玻璃 (PG),其中 EYDPG 作为芯层材料,PG 作为边层材料。热键合过程所用的炉子为真空退火炉。

1.2 平面波导的制备过程

图 1 为平面波导的制备过程。将切割好的 EYDPG 玻璃和 PG 玻璃研磨抛光,得到的玻璃样品表面粗糙度为 2.5 nm,平面度为 $\lambda/5$ 。再经无水乙醇清洗,进行光胶。光胶后的玻璃复合体放入真空退火炉中进行热处理。热处理过程中无需额外加压,以减小键合界面形变并防止应力集中。热处理结束后取出双层键合体,测试并选取合格的样品用于平面波导的制备。

将双层玻璃键合体作为中间芯层的一侧单面减薄到所需尺寸后,抛光使表面粗糙度和平面度达到 2.5 nm 及 $\lambda/5$,无水乙醇清洗后在减薄侧光胶 PG 边层,再经热处理可得到 PG-EYDPG-PG(PEP) 排列的三

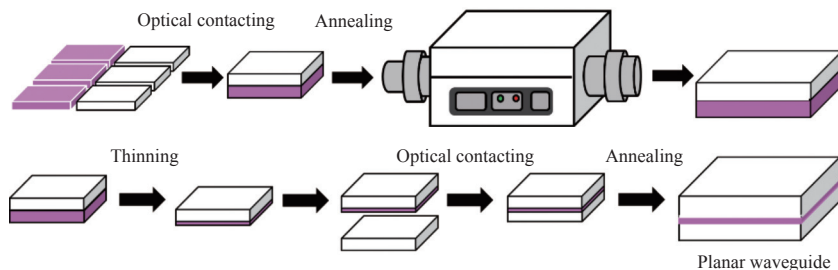


图 1 平面波导制备流程图

Fig.1 Schematic illustrations of the planar waveguide fabrication process

明治结构的平面波导。

2 分析与讨论

在以上所描述的光胶热键合工艺流程中,有诸多的细节会影响最终得到的平面波导性质。从材料的选择出发,光在波导中的传输要求芯层玻璃的折射率大于边层玻璃的折射率。且两种材料热膨胀系数差不应过大,否则在器件工作过程中会产生热失配而在界面产生热应力,影响器件运转^[13]。从热键合的方面来看键合质量取决于键合温度,保温时长,压力等参数。文中主要讨论键合温度、键合时间以及预键合过程对键合质量的影响。

2.1 键合温度曲线

在热键合过程中,键合温度曲线可以分为三个阶段:升温阶段、保温阶段、降温阶段。其中,预键合阶梯升温过程处于升温阶段。

图 2 为采用的三种热处理温度与时间曲线图。其中,曲线 1 无预键合阶梯升温过程,曲线 2 和曲线 3 分别增加了一个预键合阶梯升温过程 (t_1) 和两个预键合阶梯升温过程 (t_2 和 t_3), T_b 为键合温度。

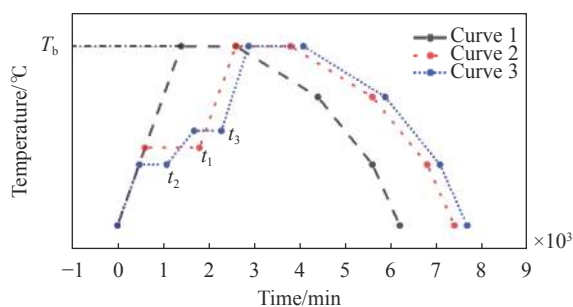


图 2 玻璃键合过程曲线

Fig.2 Bonding process

研究中定义有效键合面积^[14]为排除气泡与空洞面积后的玻璃键合界面面积与总界面面积之比,有效键合面积数值的大小体现了键合质量的优劣,可以用来评估工艺的好坏。

文中研究的大量试验性实验证明。通过控制预键合阶梯温度与时间,既可以促进键合界面处分子成键,又可以防止加热后光胶失效导致界面处发生分离或界面间进入尘粒。从而提高有效键合面积。预键合阶梯温度过低,玻璃连接处的分子扩散速度慢,不能大量成键,导致键合界面出现空洞;预键合阶梯温

度过高,会使光胶失效,导致键合界面出现气泡甚至键合失效。因此,需选择合适的预键合阶梯温度和时间来达到良好的键合效果。

每个预键合阶梯之间的温度差与时间间隔是综合实验结果与成本进行设计的。上述的键合保温温度 $T_b = \beta T_m$, ($\beta \geq 0.8$), T_m 为玻璃的软化温度,预键合阶梯温度 $T_p = \alpha T_b$, ($0.3 \leq \alpha \leq 0.6$)。每个阶梯之间的温度差根据阶梯数量 $n(n > 1)$ 设置为 $0.2/(n-1)T_b$, 预键合阶梯温度保持的时间经实验验证,在 15~30 h 之间效果较好。

图 3 为应用不同键合曲线时不同键合温度下 (T_b) 的有效键合面积。从图 3 可知,通过增加预键合阶梯升温过程可以提高磷酸盐玻璃的有效键合面积。在增加一个阶梯过程后,有效键合面积增加 11.7%~18.0% 不等。增加两个阶梯过程后,有效键合面积增加 20.5%~26.7%。文中最终通过增加两个预键合阶梯升温过程,在键合温度为 550 °C 以上时实现了 100% 的有效键合面积,即键合界面无气泡无空洞。

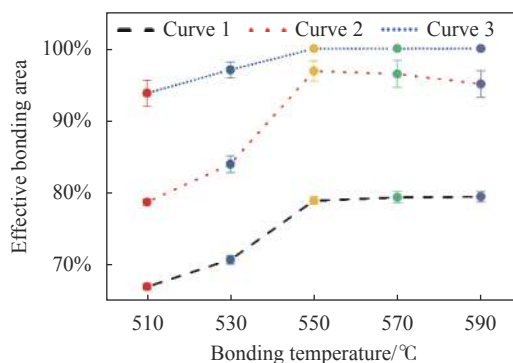


图 3 不同键合曲线,不同键合温度下 (T_b) 的有效键合面积

Fig.3 Effective bonding area under different bonding curves and different bonding temperatures (T_b)

2.2 键合温度与时间对界面处分子扩散影响

玻璃热键合主要是通过热处理,在固-固界面处,通过分子的交换、扩散以及化学成键反应,在界面处形成区别于玻璃基体的新相层,该层在其他扩散反应中被称为扩散反应层,扩散反应层在一定程度上影响着器件的性能^[15]。在波导结构中,该层过厚会影响光的传播,并因折射率变化引起色散,过薄则会影响键合强度。因此,对键合界面扩散反应层的组织、结构以及生长动力学进行研究,进而预测与控制扩散反应

层的性能和生长具有重要的理论与实际应用价值。

对于热键合来说, 温度和时间是最重要的两个因素。通过控制键合热处理的升降温速度、键合温度和时间, 可以调节键合界面的应力和键合界面的质量。对不同保温温度和保温时长处理后的键合体结构进行了电子探针显微分析 (EPMA), 因芯层与边层的玻璃组分差异体现在 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的含量上。通过测试两者中浓度更高的 Yb^{3+} 的含量变化, 可以分析键合界面的分子扩散情况。扫描方式为沿垂直于键合界面线扫描, 可以得到扫描距离与信号强度的关系图。

图 4(a)~(d) 为键合保温时间 20 h, 键合温度分别为 530 °C、550 °C、570 °C 和 590 °C 时的 Yb^{3+} 信号强度曲线: Yb^{3+} 的信号强度由弱到强, 在扫描经过键合界面时, 信号强度快速上升, 证明在键合界面处两种

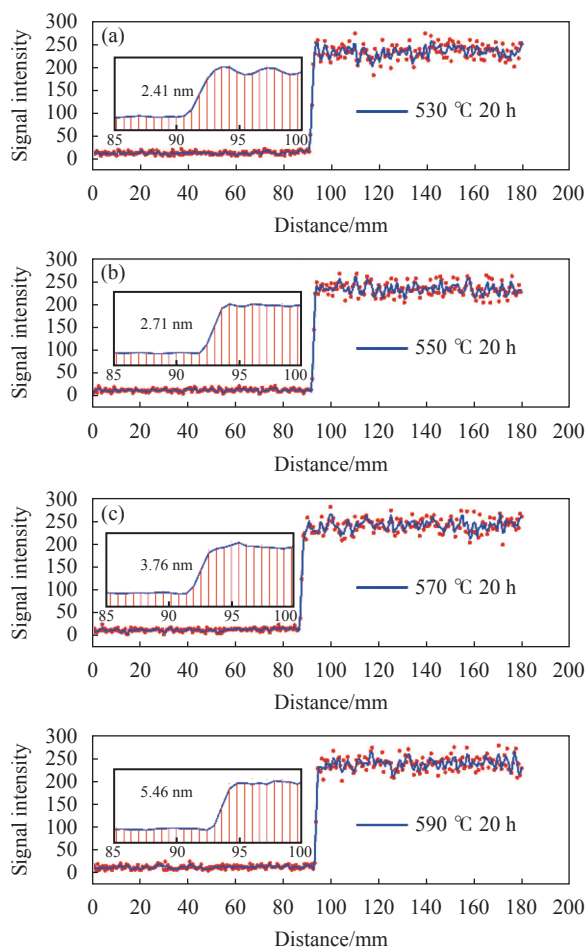


图 4 不同键合温度下距离- Yb^{3+} 信号强度图

Fig.4 Distance- Yb^{3+} signal intensity diagram at different bonding temperatures

介质有交融, 但仅在浅层。如图中各内图所示, 通过对比三个内图, 结合数据计算, 可知在不同温度下的键合扩散反应层厚度不同, 且随温度的上升该层厚度增加。从 530~590 °C 对应的键合扩散反应层厚度分别为: 2.41、2.71、3.76、5.46 nm。

图 5(a)~(c) 为键合温度为 550 °C 时, 保温时间分别为 20 h、30 h 以及 60 h 的 Yb^{3+} 信号强度与扩散距离的曲线。 Yb^{3+} 的信号强度由弱到强。对比三个内图结合数据计算, 可知在 550 °C 下保温 20~60 h 对应的键合扩散反应层厚度分别为: 2.71、5.36、6.31 nm。键合界面扩散反应层厚度随保温时间增长而增加。

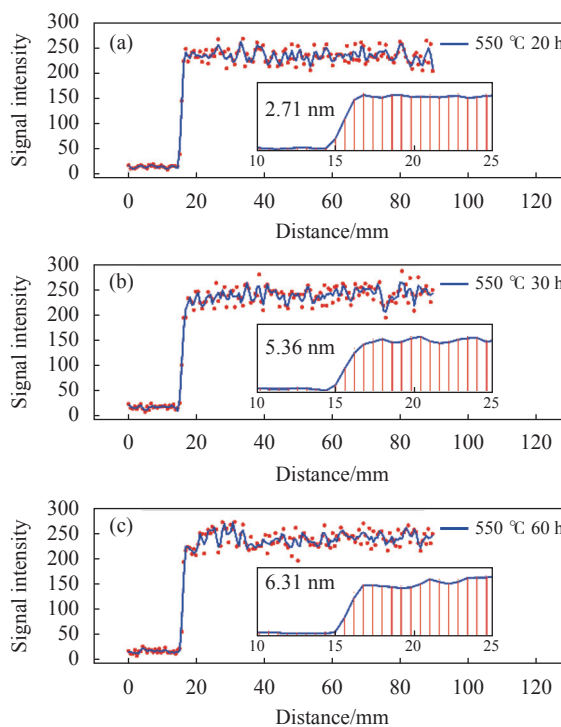


图 5 不同保温时间下距离- Yb^{3+} 信号强度图

Fig.5 Distance- Yb^{3+} signal intensity diagram at different bonding time

2.3 键合界面扩散反应模型

为了进一步理解键合界面的扩散反应。研究根据 Fick 第二定律^[16], 按照热键合界面处的扩散情况建立扩散模型。模型假定玻璃内部均匀, 芯层玻璃中的 Yb^{3+} 沿垂直于键合界面方向向边层玻璃中进行一维扩散, 且浓度梯度仅沿着该方向变化。模型如图 6 所示, 可知扩散模型的初始条件和边界条件分别如下公式 (1)、(2), 其中 C 为 Yb^{3+} 浓度, x 为扩散距离, t 为扩散时间, C_1 和 C_2 分别为 PG 及 EYDPG 中 Yb^{3+} 浓度。

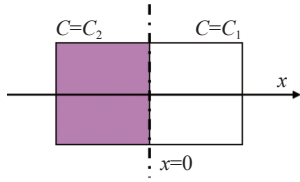


图 6 扩散模型示意图

Fig.6 Diagram of diffusion model

初始条件, $t = 0$ 时:

$$\begin{cases} C = C_1 & x > 0 \\ C = C_2 & x < 0 \end{cases} \quad (1)$$

边界条件, $t > 0$ 时:

$$\begin{cases} C = C_1 & x = \infty \\ C = C_2 & x = -\infty \end{cases} \quad (2)$$

根据公式 (3) Fick 第二定律为:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

式中: D 为扩散系数; c 为扩散物质的体积浓度。

通过中间量 α 替换:

$$\alpha = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

公式 (3) 可变为常微分形式公式 (4):

$$C = A_1 \int_0^\alpha e^{-\alpha^2} d\alpha + A_2 \quad (4)$$

公式 (4) 中 A_1 与 A_2 为常数, 微分形式符合误差函数 $\text{erf}(\alpha)$, 根据误差函数及边界条件, 可得该模型的解, 如公式 (5) 所示:

$$C(x, t) = \frac{C_2}{2} \left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (5)$$

假设扩散系数 D 随扩散距离不发生变化, 令

$$K = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

当键合保温时间为 20 h 时, 此时 t 为常量, 则公式可简化为:

$$C(x) = \frac{C_2}{2} [1 - \text{erf}(Kx)] \quad (6)$$

根据公式 (6) 对实验测得的 Yb^{3+} 的浓度变化进行拟合, 可得 K 值。

图 7(a)~(d) 为公式拟合后的 Yb^{3+} 浓度与扩散距离的变化图。表 1 为 K 和 D 的具体数值。根据 Arrhenius 方程, 扩散系数 D 主要受键合温度的影响。键合温度可以增加键合界面处的原子内能, 提高克服周围势垒的几率, 从而提高扩散几率, 进而体现在扩散系数 D

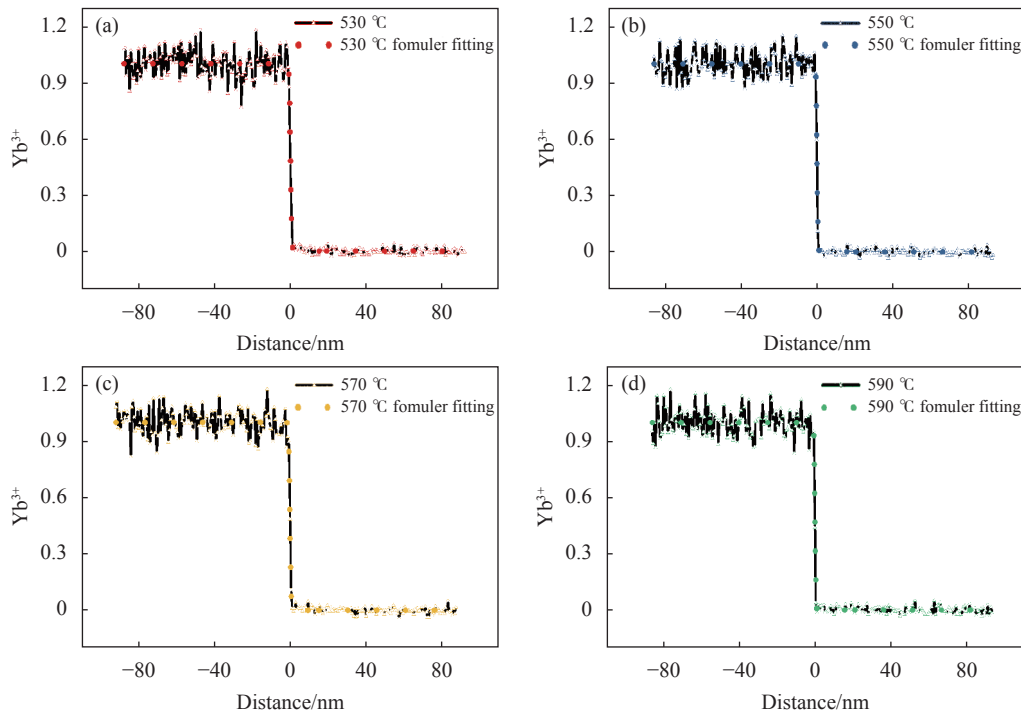


图 7 不同键合温度下的拟合曲线

Fig.7 Fitting curves at different bonding temperatures

表 1 不同温度下 K 值与 D 值

Tab.1 K and D at different temperatures

Temperature	530 °C	550 °C	570 °C	590 °C
K	1.8338	1.6777	1.4208	1.2265
D	3.717×10^3	4.441×10^3	6.192×10^3	8.309×10^3

的增加上^[16]。

由图 7 可知,排除因信号扰动造成的误差,模型和结果符合,证明在键合过程中发生了扩散反应。

2.4 实验模型验证

已知扩散离子的含量随距离的曲线图,可以根据公式模拟得到的 K 值,进而通过 K 计算出扩散反应层厚度。反之,如果可以通过 K 值得到与实验相符的数据,则可进一步验证该模型。

表 2 为应用表 1 得到在键合温度 550 °C 下的 D 值和键合保温时间分别为 20 h、30 h 和 60 h 的 K 值。将 K 值代入公式 (6) 中,得到如图 8 所示不同键合保温时间下的距离与 Yb^{3+} 含量的曲线图。

表 2 不同时间下 K 值与 D 值

Tab.2 K and D at different time

Time	20 h	30 h	60 h
D	4.441×10^3	4.441×10^3	4.441×10^3
K	1.6777	1.3698	0.9686

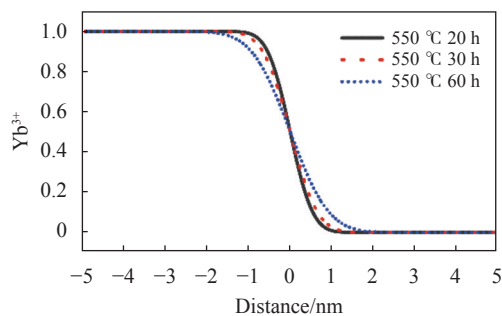


图 8 不同键合时间下的拟合曲线

Fig.8 Fitting curves at different bonding time

模拟得到的与实验测得的扩散反应层厚度对比图如图 9 所示。实验测得的扩散反应层厚度与模拟得到的反应层变化趋势一致,但模拟得到的要比测得的大 2~3 nm,推测为探测器的探测灵敏度所致。已知电子探针对于稀土离子的探测灵敏度约为万分之一

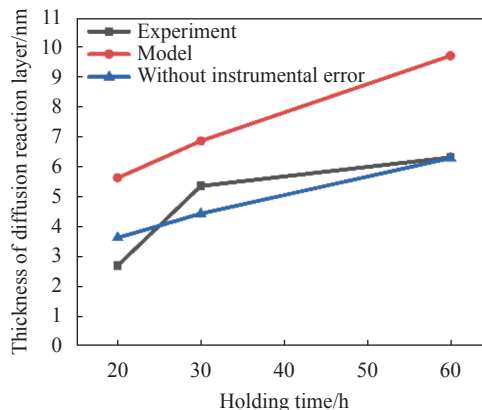


图 9 键合保温时间与扩散反应层厚度

Fig.9 Thickness of diffusion reaction layer at different bond

(100 $\mu\text{g/g}$),将该灵敏度误差排除后,如图 9 中红色曲线所示,与实验结果相符,可证实该推测。

由此可见,该模型与实验结果匹配,证明该模型具有实际可用性。同时,在文中研究的模型中,扩散系数 D 与温度 T 符合以下函数关系:

$$\ln D = 2.4272 - 4276.5 \times \frac{1}{T} \quad (7)$$

3 结论

通过控制钇镱共掺磷酸盐玻璃表面粗糙度及平整度满足光胶的条件。增加两个预键合阶梯升温过程,在键合温度为 550 °C,键合时间为 20 h 的条件下,成功制备了键合强度约为 11.93 MPa 的钇镱共掺磷酸盐玻璃平面波导。并根据 Fick 第二定律,探讨了一维等效假设下的芯层玻璃中的 Yb^{3+} 扩散机理,建立了热键合过程中的固-固界面分子扩散模型,为后续的键合实验提供参考。

研究中,对于磷酸盐玻璃平面波导的制备和界面扩散模型,可以得到以下结论。

(1) 通过增加预键合阶梯升温过程可以有效提高磷酸盐玻璃的有效键合面积。在键合温度为 550 °C,键合时间为 20 h 时,通过增加两个预键合阶梯温度,有效键合面积从 78.5% 提升到 100%。

(2) 磷酸盐玻璃界面扩散反应层符合根据菲克第二定律建立的固-固界面扩散模型。扩散反应层厚度受键合时间和键合温度的影响,其中,扩散系数主要受键合温度的影响。

参考文献:

- [1] He Dongbing, Hu Lili, Chen Shubin, et al. Rare earth ions doped optical functional glass and application (Invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(12): 20201081. (in Chinese)
- [2] Qiu Jiawei, Zhang Zhen, Yu Saifen, et al. Development of 1.5 μm lidar for atmospheric detection (Invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(3): 20210079. (in Chinese)
- [3] Zhang Jian, Zhang Lei, Zeng Fei, et al. Development status of airborne 3 D imaging lidar systems [J]. *Chinese Journal of Optics*, 2011, 4(3): 213-232. (in Chinese)
- [4] Zhang Yulu, Hui Yongling, Jiang Menghua, et al. Experimental study of LD-pumped erbium ytterbium co-doped phosphate glass passively Q-switched microlaser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 47(3): 0305004. (in Chinese)
- [5] Yan Yufeng, Yu Yang, Bai Suping, et al. Progress on beam quality control technology of slab lasers [J]. *Chinese Journal of Optics*, 2019, 12(4): 767-782. (in Chinese)
- [6] Brown C, Bonner C L, Warburton T J, et al. Thermally bonded planar waveguide lasers [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(9): 1139-1141.
- [7] Wang Juntao, Wang Dan, Su Hua, et al. Influence factors on efficiency of Nd: YAG planar waveguide laser amplifier [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(12): 45-50. (in Chinese)
- [8] Kalkowski G, Risse S, Zeitner U, et al. (Invited) glass-glass direct bonding [J]. *ECS Transactions*, 2014, 64(5): 3-11.
- [9] Yang Mengsheng, Xing Pifeng, Wei Chengfu, et al. Precision diffusion bonding of iron-aluminum impedance match target [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2016, 24(11): 2738-2745. (in Chinese)
- [10] Xing Xiaowen. Research on miniaturized high energy Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glass planar waveguide amplifier [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2020. (in Chinese)
- [11] Sakimura T, Hirokawa K, Watanabe Y, et al. 1.55- μm high-peak, high-average-power laser amplifier using an Er, Yb: Glass planar waveguide for wind sensing coherent Doppler lidar [J]. *Optics Express*, 2019, 27(17): 24175-24187.
- [12] Hu Lili. Laser Glass and its Applications [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2019. (in Chinese)
- [13] Liu Mengxia, Qin Qiang, Dong Xianshan, et al. Characterization of thermal mismatch stress of micro-inertial devices based on silicon-glass bonding process [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, 28(8): 1715-1724. (in Chinese)
- [14] Roh M H, Nishikawa H, Tsutsumi S, et al. Pressureless bonding by micro-sized silver particle paste for high-temperature electronic packaging [J]. *Materials Transactions*, 2016, 57(7): 1209-1214.
- [15] Han Zhaohui, Zhou Shenggang, Zhu Peixian, et al. Electronic structure of phase interface diffusion reaction layer of Ti-Al laminar composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(5): 1350-1356. (in Chinese)
- [16] Pan Qunxiong, Wang Luming, Cai Anlan. Fundamentals of Inorganic Materials Science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017. (in Chinese)