

有机光波导放大器最新进展

张丹¹, 郑礼炳¹, 梁旭², 汪建斌¹, 郭东辉¹

(1. 厦门大学信息科学与技术学院电子工程系, 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: 稀土掺杂平面光波导放大器是一类重要的光子学元件,它是光通信密集波分复用(DWDM)传输系统的重要组成部分,可以和调制器、光开关、隔离器、阵列波导光栅等任何有损耗的器件集成在一起,补偿光传输过程中的各类损耗。综述了应用于第二(1.33 μm)、第三(1.53 μm)标准通信窗口的有机光波导放大器的研究现状,阐述了不同类型材料制备的器件存在的优缺点、制备过程中存在的问题,并对其发展前景进行了展望。

关键词: 有机光波导放大器; 增益; 研究进展; 铒; 钕

中图分类号: TN256 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2011.10.004

Research progress on rare-earth-doped polymer optical waveguide amplifiers

ZHANG Dan¹, ZHENG Li-bing¹, LIANG Xu², WANG Jian-bin¹, GUO Dong-hui¹

(1. Department of Electronic Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Xiamen Micro-electronic Integrated Technology R&D Center, Xiamen 361005, China)

Abstract: Rare-earth-doped waveguide amplifiers have received increasing attention in the past few years due to the small size and potential applications to integrate with other optical devices, such as splitters, couplers and switches. In this paper, the progress in research on the rare-earth-doped polymer waveguide amplifiers at 1.33 μm and 1.53 μm wavelengths is reviewed. The characteristics for different polymer waveguide amplifiers are discussed.

Key words: polymer waveguide amplifier; gain; research progress; erbium; neodymium

1 引言

稀土离子(如 Pr³⁺, Eu³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Nd³⁺, Cr³⁺, Tm³⁺等)是理想的发光和光放大活性物质,如铒离子(Er³⁺) 在 1.53 μm 波长处的近红外发光,对应着第三标准通信窗口波长;钕离子(Nd³⁺) 在 1.06 μm 和 1.33 μm 处均有发光,特别是在 1.33 μm 的近红外发光是聚合物光纤、平面光波导的最低损耗传输窗口,对应第二标准通信窗口波长^[1]。因此,在光集成领域中,掺铒、钕光波导放大器(EDWA、NDWA)的研究显得格外活跃。

采用聚合物材料制备的有机光波导放大器,可以有效弥补无机光波导放大器工艺复杂、折射率改变量小、无法与硅基材料集成的缺点,只须通过室温旋涂和光刻等工艺就可以制作出功能复杂的光电集

成器件,并且折射率易于调整,制作的器件轻巧,适用于制作高密度集成器件,在平面光子集成应用方面前景十分看好。本文综述了有机 EDWA、NDWA 的研究现状,阐述了不同类型材料制备的器件存在的优缺点,并对其发展前景进行了展望。

2 有机光波导放大器的研究进展

根据稀土离子掺入的有机基质的不同,有机光波导放大器可分为以下两类:

2.1 基于稀土配合物掺杂的有机光波导放大器

2002年,荷兰研究小组^[2]首次将 Er³⁺ 离子封装

基金项目:福建省自然科学基金项目(No. 2009J15057)资助。

作者简介:张丹(1981-),女,讲师,主要从事光波导器件的研究。E-mail: zhangdan@xmu.edu.cn

收稿日期:2011-04-21

在半球形笼状有机配合物中,解决了稀土离子在聚合物基质中的溶解性问题,这种将稀土离子形成有机配合物的方法为有机光波导放大器的材料研究提供了新思路。近年来,关于有机光波导放大器的研

究大都将稀土配合物材料掺杂在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、SU-8等聚合物基质中,采用干法刻蚀、电子束写入的方法制备。表1为国际上报道的铒、钕配合物掺杂的有机光波导放大器的相关参数。

表1 铒、钕配合物掺杂的有机EDWA、NDWA的参数

Tab. 1 the gain of Er^{3+} and Nd^{3+} complexes doped polymer waveguide amplifiers

| 材料 | 稀土离子掺杂含量(ion/cm^3) | 增益(dB/cm) | 参考文献 |
|--|---|-----------------------------|------|
| $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ in SU-8 | $3.3 \times 10^{19} \text{ ion}/\text{cm}^3$ | 7.2@1533 nm | [3] |
| QB-Er in PMMA | $3.57 \times 10^{19} \text{ ion}/\text{cm}^3$ | 0.84@1540 nm | [4] |
| $\text{Er}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}(\text{PBA})_6(\text{Phen})_2$ | 10.8 wt% | 3.5@1550 nm | [5] |
| $\text{Er}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ in PMMA-GMA | $3 \times 10^{19} \text{ ion}/\text{cm}^3$ | 0.73@1550 nm | [6] |
| $\text{Nd}(\text{HFA})_3, \text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in PI | $3 \times 10^{19} \text{ ion}/\text{cm}^3$ | 1@1064 nm | [7] |
| $\text{Nd}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ in 6-FDA | $1.03 \times 10^{20} \text{ ion}/\text{cm}^3$ | 5.7@1064 nm | [8] |

目前这类有机光波导放大器存在的主要问题是:

(1) 稀土配合物在聚合物基质中的溶解度较低。稀土离子的掺杂浓度是影响放大器增益的主要因素,从文献报道来看,稀土离子在无机材料中的掺杂浓度可达 $10^{20}/\text{cm}^{-3}$ [9-11],而在聚合物中的该值普遍要少一个数量级($10^{19}/\text{cm}^{-3}$),不利于增益的获得。2009年,吉林大学张大明课题组报道的一种铒钕共掺配合物[5],无需与聚合物基质复合,可直接溶于环戊酮后,蒸干溶剂作为芯层,制备光波导,大大的提高了 Er^{3+} 离子在波导中的含量。

(2) 亚稳态能级寿命短,发光量子效率低。亚稳态能级寿命的本质是能级存储粒子的能力,较短的亚稳态能级寿命需要牺牲大的泵浦功率将大量基态能级粒子激发到上能级,以达到产生增益的反转粒子数。有机配体及聚合物基质中C-H、O-H高能振动基团导致稀土离子激发态的非辐射跃迁,很大程度上影响其能级寿命,在已有的有机光波导放大器器件的报道中,稀土离子的稳态能级寿命大都在几微秒至几十微秒量级[12-14],远小于无机材料中毫秒量级的寿命[15-17]。目前,材料学家正积极寻找提高有机材料中稀土离子发光量子效率的方法,取得了一些成绩:Gaetano等人[18]发现氟、氘和卤素代替C-H键的H原子有利于减小振动吸收,他们采用氟化配体合成了 $\text{Er}(\text{F-tip})_3$ 材料, Er^{3+} 离子寿命达到164 μs ;G. A. Kumar研究小组[19]将S, I, Se, P等重元素作为 Er^{3+} 的第一配位,用来构成配合物分子骨架,增强配体刚性,进而减小振动猝灭,使得

Er^{3+} 离子的寿命提高到3 ms,发光量子效率在78%以上。

(3) 有机配体(β -二酮、8-羟基喹啉等)对稀土离子的敏化传能作用在实际应用中不能较好体现。为了提高泵浦效率,挑选与稀土离子激发态能级相匹配的有机配体,使其三重态能级与稀土离子激发态能级进行有效的分子内传能,是光放大材料的研究热点。然而,配体的三重态能级需要紫外-可见光激光器激发,在实际应用中,这一波段的光源与1550 nm,1330 nm波长信号光的耦合存在一定的困难,目前研制成功的器件均采用980 nm波长、800 nm波长的商用激光器直接激发 Er^{3+} , Nd^{3+} 离子,有机配体对稀土离子的能量传递作用并未考虑在内。

2.2 基于稀土纳米颗粒掺杂的有机-无机复合型光波导放大器

这类光波导放大器是将稀土离子的 SiO_2 , LaF_3 纳米颗粒,与有机-无机杂化材料复合,作为波导的芯层材料,采用反应离子刻蚀的方法制备。 SiO_2 , LaF_3 具有低的声子能量、高的热和环境稳定性,用它们作为基质能够有效减少稀土离子的非辐射跃迁,可使亚稳态能级寿命提高至几十微秒至毫秒量级[20-22]。同时,对纳米颗粒进行表面有机修饰,可提高其在有机基质中的溶解度,即能确保稀土离子的发光寿命,又能提高掺杂浓度。与稀土配合物掺杂的有机光波导放大器相比,这类光波导放大器的研究起步稍晚,表2为国际上报道的稀土纳米颗粒掺杂的有机-无机复合型光波

导放大器相关参数。

表2 纳米颗粒掺杂的 EDWA、NDWA 的参数

Tab.2 the gain of Er^{3+} and Nd^{3+} nanoparticles doped polymer waveguide amplifiers

| 材料 | 稀土离子掺杂含量 (ion/cm^3) | 增益 (dB/cm) | 参考文献 |
|---|--|-------------|------|
| $\text{LaF}_3:\text{Nd}$ in PMMA or SU-8 | 10 wt% | 0.1@1319 nm | [23] |
| $\text{LaF}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ in MPTS | 50 wt% | 2.5@1535 nm | [24] |
| $\text{LaF}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ in SGHM | 50 wt% | 2.0@1550 nm | [25] |

这类光波导放大器存在的主要缺点是:

(1) 纳米颗粒的表面效应易造成团簇及浓度猝灭,导致器件的上转换发光。上转换发光是位于激发态能级的稀土离子吸收泵浦光能量向高能级跃迁,将红外光转换成可见光的现象,该现象无助于信号光的放大,应注意优化稀土离子在基质中的掺杂浓度,使其有效分散;同时尽量提高材料的纯度,减少非故意掺杂带来的猝灭中心对上转换的影响。图1是当光纤对准 $\text{LaF}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ 纳米颗粒掺杂的有机-无机复合型光波导放大器时,平板波导部分的上转换发光^[26]。

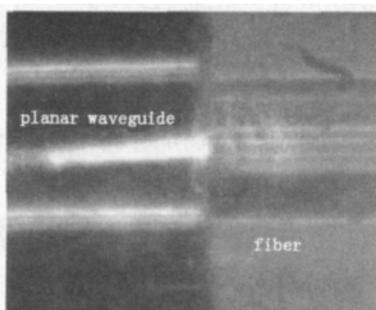
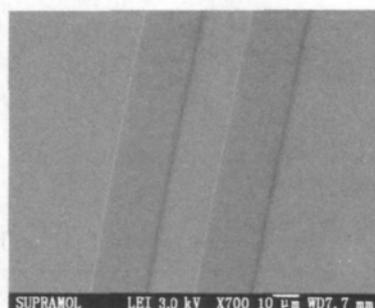


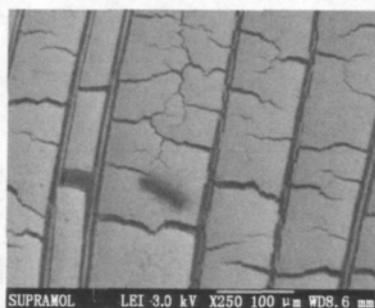
图1 平板波导中的上转换发光

Fig.1 the upconversion luminescence in planar waveguide

(2) 由于 SiO_2 , LaF_3 等无机成分的存在,使得干法刻蚀技术制备矩形波导较为困难。图2(a)为在表面油酸修饰 $\text{LaF}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ 纳米颗粒掺杂的 MPTS 材料上经过蒸镀、光刻、显影工艺步骤后的器件表面 SEM 照片。由图2可见,光刻板上的波导图案已经完好的转移到材料上。然而,经过氧反应离子刻蚀后,器件表面开裂、波导条断裂现象严重,如图2(b)所示。这主要是由于材料中 LaF_3 的大量存在造成的^[27]。因此,这类光波导放大器常采用掩埋条形的波导结构,避免直接对导光层材料的刻蚀。这种器件结构也适用于较高浓度的稀土配合物掺杂的有机光波导放大器^[28]。



(a) 光刻显影后器件表面 SEM 照片
(a) the SEM micrograph of the waveguide after photolithography process



(b) 反应离子刻蚀后波导表面形貌
(b) the SEM micrograph of the waveguide after reactive ion-beam etching process

图2 反应离子刻蚀前后器件表面 SEM 形貌比较

Fig.2 the SEM micrograph of the waveguide before and after photo-lithography process

图3是掩埋条形波导结构的示意图。这种波导结构存在的问题是:光场在平板波导部分存在泄漏损耗,需要优化波导宽高比及平板波导的厚度减少泄漏损耗。

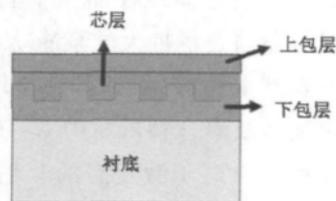


图3 掩埋条形波导结构示意图

Fig.3 cross section view of embedded waveguide

3 前景与展望

光波导放大器因其巨大的使用价值在今后一段时间内仍将是光子学领域的持续研究的热点。目前关于有机 EDWA、NDWA 的研究已经突破了前十年材料制备方面的瓶颈,在性能指标方面已有接近无机波导放大器的器件问世,为进一步器件化和集成化奠定了基础。

对于有机光波导放大器的进一步研究,可通过挑选震动吸收小的含氟有机配体提高发光量子效

率、优化稀土离子的掺杂浓度降低上转换的影响、优化波导结构减少传输损耗进一步提高器件的增益性能,同时,可考虑和阵列波导光纤光栅、光调制器、光开关等光子器件集成。

参考文献:

- [1] Wang Huaishan. Preparation and investigation of near-infrared luminescence properties of organid-inorganic hybrid materials for optical amplifiers [D]. Hangzhou: Zhejiang university of China 2007. (in Chinese)
王怀善. 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.
- [2] L H Slooff ,A Polman ,M P Oude Wolbers ,et al. Optical properties of erbium-doped polydentate organic cage complexes [J]. J. Appl. Phys ,1998 83: 497.
- [3] W H Wong ,E Y B Pun ,K S Chan ,et al. Er³⁺ - Yb³⁺ co-doped polymeric optical waveguide amplifiers [J]. Appl. Phys. Lett 2004 84: 176 - 178.
- [4] Anh Quoc Le Quang ,Rolland Hierle ,Joseph 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 41124.
- [5] Cong Chen ,Dan Zhang ,Tong Li ,et al ,Erbium-ytterbium co-doped waveguide amplifier fabricated with solution-processable complex [J]. Appl. Phys. Lett 2009 94: 041119.
- [6] Qi Fei Zhang Dan ,Chen Cong ,et al. Preparation and test on Er³⁺ doped polymer optical waveguide amplifier [J]. J. Jilin University: Science Edition , 2009 , 47 (2) : 354 - 357. (in Chinese)
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: 理学版 ,2009 ,47(2) : 354 - 357.
- [7] Karve G V ,Bihari B ,Chen R T ,et al. Rare-earth-doped polymer optical amplifiers [C]. Optoelectronic Integrated Circuits IV 2000 3950: 186 - 193.
- [8] Yang J ,Diemeer M B J ,Sengo G ,et al. Nd-doped polymer waveguide amplifiers [J]. IEEE J. Quantum Electronics , 2010 46: 1043 - 1050.
- [9] S F Wong ,E Y B Pun ,P S Chung ,et al. Er³⁺ - Yb³⁺ co-doped phosphate glass waveguide amplifier using Ag⁺ - Li⁺ ion exchange [J]. IEEE Photon. Techn. Lett 2002 ,14 (1) : 80.
- [10] G Jose ,G Sorbello S Taccheo ,et al. Active waveguide devices by Ag-Naion exchange on erbium-ytterbium doped phosphate glasses [J]. Non-Crys. Solides ,2003 ,322: 256.
- [11] Ke Liu ,Edwin Y B Pun. K⁺ - Na⁺ ion-exchanged waveguides in Er³⁺ - Yb³⁺ codoped phosphate glasses using field-assisted annealing [J]. Applied Optics ,2004 , 43: 3179 - 3184.
- [12] Li Yigang. The research on the Erbium doped material and fabrication of waveguide [D]. Shanghai: Fu Dan university of China 2004. (in Chinese)
李毅刚. 新型掺铒光学材料及光波导的制备与光学性质研究[D]. 上海: 复旦大学 2004.
- [13] Wang Huaishan ,Qian Guodong ,Wang Minquan. Preparation ,Characterizaiton and investigation into luminescence properties of Erbium organic complexes [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis 2005 25(3) : 387 - 390.
- [14] Zhang Xizhen. Fundamental research on polymer optical waveguide amplifier in the 1. 55 μm wavelength region [D]. Jilin: Jilin University of China 2007. (in Chinese)
张希珍. 1. 55 μm 波段聚合物光波导放大器的基础研究 [D]. 吉林: 吉林大学 2007.
- [15] Masanori F ,M Nobuto ,et al. Enhancement of 1. 54 μm emission from Er-doped sol-gel SiO₂ films by Au nanoparticles doping [J]. J. Appl. Phys 2005 98(2) : 024316.
- [16] Sum T C ,A A Bettiol ,et al. Proton beam writing of erbium-doped waveguide amplifiers [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms ,2005 ,231 (1 - 4) : 394 - 399.
- [17] Gao Y ,B Boulard ,et al. Preparation by PVD of Er/Ce-doped PZG fluoride glass channel waveguide for integrated optical amplifiers at 1. 5 μm [J]. Optical Materials , 2006 28(3) : 195 - 199.
- [18] Gaetano Mancino ,Andrew J Ferguson ,Andrew Beeby ,et al. Dramatic increases in the lifetime of the Er³⁺ Ion in a molecular complex using a perfluorinated Imidodiphosphate sensitizing ligand [J]. J. AM. CHEM. SOC ,2005 , 127: 524 - 525.
- [19] G A Kumar ,Richard E Riman ,L A Diaz Torres ,et al. Chalcogenide-bound erbium complexes: paradigm molecules for infrared fluorescence emission [J]. Chem. Mater , 2005 ,17: 5130 - 5135.
- [20] Jan W Stouwdam ,Frank C J M van Veggel. Near-infrared emission of Redispersible Er³⁺ ,Nd³⁺ ,and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles [J]. Nano Letters 2002 2: 733 - 737.
- [21] Jianxi Meng ,Maofeng Zhang ,Yingliang Liu ,et al. Hydrothermal preparation and luminescence of LaF₃:Eu³⁺ nanoparticles [J]. Spectrochimica Acta Part A ,2007 ,66: 81 - 85.

- [22] Hakseung Han ,Seyoung Seo ,Jung H Shin ,et al. Optical gain at 1.54 μm in erbium-doped silicon nanocluster sensitized waveguide [J]. Appl. Phys. Lett ,2001 ,79: 4568 – 4570.
- [23] R Dekker ,D J W Klunder ,A Borreman ,et al. Stimulated emission and optical gain in $\text{LaF}_3\text{:Nd}$ nanoparticle-doped polymer-based waveguides , [J]. Appl. Phys. Lett ,2004 ,85: 6104 – 6106.
- [24] Dan Zhang ,Cong Chen ,Changming Chen ,et al. Optical gain at 1535 nm in $\text{LaF}_3\text{:Er ,Yb}$ nanoparticle-doped organic-inorganic hybrid material waveguide [J]. Appl. Phys. Lett 2007 91:161109.
- [25] S H Bo ,J Hu ,et al. Core-shell $\text{LaF}_3\text{:Er ,Yb}$ nanocrystal doped sol-gel materials as waveguide amplifiers [J]. Applied Physics B: Lasers and Optics ,2009 ,97 (3) : 665 – 669.
- [26] D Zhang ,C Chen ,F Wang ,et al. Optical gain and upconversion luminescence in $\text{LaF}_3\text{:Er ,Yb}$ nanoparticles-doped organic-inorganic hybrid materials waveguide amplifier [J]. Applied Physics B: Lasers and Optics ,2010 ,98: 791 – 795.
- [27] Zhang Dan. An experimental and theoretical study on Erbium-doped polymer waveguide amplifier [D]. Jilin: Jilin University of China 2008. (in Chinese)
张丹. 掺铒有机聚合物光波导放大器的理论研究与实验制备 [D]. 吉林: 吉林大学 2008.
- [28] Cong Chen ,Dan Zhang ,Tong Li ,et al. Erbium-ytterbium codoped waveguide amplifier fabricated with solution-processable complex [J]. Appl. Phys. Lett ,2009 ,94 , 041119.