

文章编号: 1000-7032(2018)05-0681-06

# 制备工艺对掺杂 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 发光纳米晶的聚合物光波导放大器性能的影响

邢桂超, 黄雅莉, 张美玲, 王希斌, 王 菲\*, 张大明

(吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点实验室, 吉林省光通信聚合物波导器件工程实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 制备了  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米晶, 表征了纳米晶的形貌, 通过物理掺杂的方式将纳米粒子掺杂到 SU-8 中作为光波导放大器的芯层材料, 优化了波导放大器的尺寸, 利用旋涂、刻蚀等工艺, 在二氧化硅衬底上制备了光波导放大器。实验中用光漂白法和湿法刻蚀两种方法制备光波导放大器, 分别给出了两种方法制备的器件的结构、工艺流程、光场模拟结果, 并对两种方法制备的器件的放大特性进行了测试。测试结果表明, 当 980 nm 波长的泵浦光功率为 241 mW 且 1 550 nm 波长的信号光功率为 0.1 mW 时, 使用湿法刻蚀法制备的放大器得到 2.7 dB 的相对增益。当 980 nm 波长的泵浦光功率为 235 mW 且 1 550 nm 波长的信号光功率为 0.1 mW 时, 使用光漂白法制备的放大器得到 4.5 dB 的相对增益。根据以上测试结果, 分析了两种工艺对器件性能的影响。

**关键词:** 波导放大器;  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米粒子; 聚合物

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20183905.0681

## Effect of Fabrication Technology of Polymer Optical Waveguide Amplifier Based on $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Nanocrystals on Device Performance

XING Gui-chao, HUANG Ya-li, ZHANG Mei-ling, WANG Xi-bin, WANG Fei\*, ZHANG Da-ming

(Engineering Laboratory on Polymeric Waveguide Components of Optics Communications of Jilin Province,

State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wang\_fei@jlu.edu.cn

**Abstract:**  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  nanocrystals were synthesized and the morphology of nanocrystals was characterized. The nanocrystals were doped into SU-8 as the core material of the optical waveguide amplifier by physical doping method. The size of the waveguide amplifier was optimized. Polymer optical waveguide amplifiers were fabricated on a silica substrate by spin coating, photolithography and ICP etching. In the experiment, the optical waveguide amplifier was prepared by two methods: light bleaching and wet etching. The amplification characteristics of the devices prepared by the two methods are tested. The amplifier prepared using the wet etching method achieves a relative gain of 2.7 dB at 1 550 nm when the pump power is 241 mW and the signal light power is 0.1 mW. The amplifier prepared using the photobleaching method obtains a relative gain of 4.5 dB at 1 550 nm for 235 mW pump power and 0.1 mW signal power. Based on the above test results, the effects of the two processes on the device performance were analyzed.

**Key words:** optical waveguide amplifier;  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  nanocrystals; polymer

收稿日期: 2017-09-05; 修订日期: 2017-12-13

基金项目: 国家自然科学基金(61475061, 61575076, 61405070); 吉林省省级产业创新专项资金(2016C019)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61475061, 61575076, 61405070); Jilin Provincial Industrial Innovation Special Fund Project(2016C019)

## 1 引 言

随着现阶段多媒体业务的快速发展和电信网络业务的逐渐多元化,人们对通信网络的传输速度的要求以及对网络容量和带宽的要求也随之加强<sup>[1-2]</sup>,现如今,传统的通信技术已经远远无法满足人们日益增长的通信需求<sup>[3-4]</sup>。所以伴随着光纤技术不断的发展,通信行业的网络技术越来越依赖于光纤技术。光纤技术具有损耗低、性能稳定、高带宽的优良性能,在光通信领域被广泛使用<sup>[4-5]</sup>。光纤是光通信网络中的主要传输媒介,然而在实际应用中光纤的某些固有特性使得在光通信系统中存在着光的传输损耗和散射,因此,在远距离传输系统中需要对损耗的光信号进行补偿。近年来,聚合物基质掺铒光波导放大器(Erbium doped waveguide amplifier, EDWA)成为了众多科研人员关注的一个研究热点,它的明显优势在于器件的结构小巧、易于集成、节省了传统中继器的光电转换过程<sup>[6-8]</sup>。聚合物基质的 EDWA 具有硅基兼容、制备器件的工艺步骤简单、成本低廉等特点,使其在平面的光子集成方面以及短距离的光通信方面获得了重要的应用<sup>[9-12]</sup>。但是,稀土纳米粒子掺杂进有机聚合物的光波导放大器起步较晚。2007 年,吉林大学张丹等合成了铒镱共掺的氟化镧纳米颗粒,掺入到有机和无机的杂化材料中,制备了光波导放大器,获得了 5 dB 的增益结果。2010 年,中国香港城市大学 Lei 等合成了油酸包覆的铒镱共掺氟钇钠纳米颗粒,掺入到 KMBR 聚合物中,制备了光波导放大器,获得了 7.5 dB 的增益结果。2015 年,吉林大学尹姣等合成了铒镱共掺的氟钇钠纳米颗粒,制备了光波导放大器,获得 9 dB 的增益结果<sup>[11]</sup>。

本文合成了  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米粒子,将纳米粒子掺杂到 SU-8 光刻胶中得到有源芯层聚合物材料。测量了制备的波导芯层薄膜的表面粗糙度和折射率。测试可见纳米粒子在 SU-8 中充分溶解且分布均匀,没有出现聚集现象,掺杂的芯层材料成膜特性较好,满足放大器制备的要求。依据测试得到的芯层 SU-8 聚合物的折射率和制备过程中的实验条件,设计了以  $\text{SiO}_2$  为下包层、纳米晶掺杂 SU-8 聚合物为波导芯层、PMMA 为上包层的矩形波导结构,并通过 COMSOL 软件模拟了波导的光场分布情况。实验中分别采用光漂白

法和湿法刻蚀两种工艺方法制备了光波导放大器,并采用端面耦合方式对解理过的器件的增益性能进行了测试。

## 2 材料合成与工艺过程

本文合成了  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米颗粒,过程如下:

(1) 将质量分别为 0.485 g  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.139 g  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.015 g  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  共同加入到一个三口烧瓶,再用量筒称取 30 mL 十八烯以及 12 mL 油酸,并倒入烧瓶中。

(2) 在反应系统中保持氩气通入,用搅拌子搅拌,并将烧瓶置于 100 °C 的环境下持续加热 10 min,接着在 150 °C 持续加热计时 30 min,最后自行冷却到室温。

(3) 分别用 20 mL 甲醇溶解 0.296 g 的  $\text{NH}_4\text{F}$ ,以及用 10 mL 甲醇溶解 0.2 g  $\text{NaOH}$ ,超声 1 h,然后滴加到烧瓶中,持续搅拌 1 h。

(4) 将混合液体置于 50 °C 恒温环境 1 h,使甲醇挥发。

(5) 在氩气作保护气的条件下,将烧瓶置于 290 °C 恒温环境 1 h,然后自然冷却至室温。

(6) 反应完毕后,将溶液取出,并用重结晶和离心的方法反复洗涤,收集离心后的粉末。

至此就完成了  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米晶的合成。首先对纳米晶的形貌进行了表征,图 1(a) 为透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 观察到的纳米粒子的形貌。从图中可以观察到:用上述方法合成制备的纳米晶分布均匀,粒径尺寸均一,经测量平均粒径在 12 nm 左右。用物理掺杂方式配制芯层材料:通过不同浓度稀土纳米晶掺杂优化结果,最终选择将 0.4 mmol 的  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米晶溶解于 2 mL 甲苯溶剂,将溶液超声处理使纳米晶充分溶解在甲苯中。按照 1:5 的质量比配制掺杂的 SU-8 芯层材料,在遮光条件下超声 2 h,完成掺杂的 SU-8 芯层材料的配制。图 1(b) 为薄膜表面原子力显微镜 (Atomic force microscope) 照片,经过软件计算,掺杂的芯层材料薄膜的表面粗糙度 (RMS) 为 5.03 nm。图 1(c) 为纳米粒子在聚合物中分布的 TEM 照片,可以看出纳米粒子在 SU-8 中充分溶解且分布均匀,没有出现明显的聚集现象,掺杂的芯层材料成膜特性较好,满

足放大器制备的要求。利用椭偏仪 (J. A. Woollam., Co. M2000) 对曝光前后薄膜的折射率进行了测量和拟合, 折射率的拟合结果如图

1(d) 和图 1(e) 所示, 测得在 1 550 nm 处未曝光 SU-8 折射率为 1.577, 曝光 SU-8 折射率为 1.562。

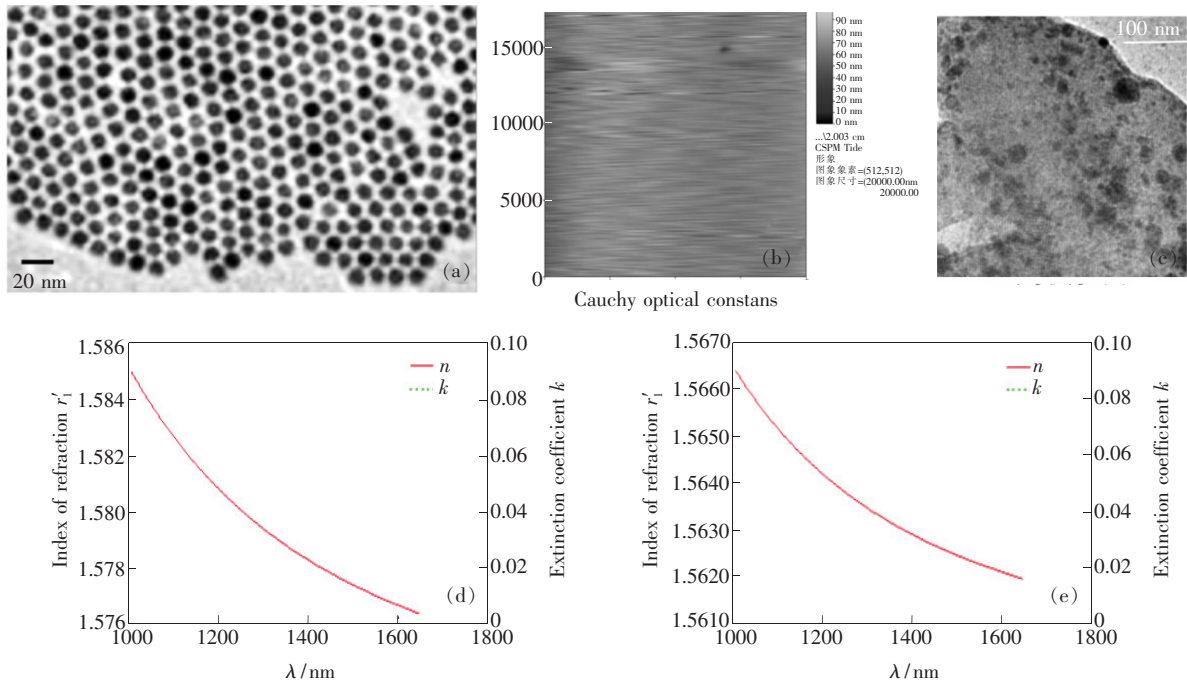


图 1 (a)  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米晶的 TEM 照片; (b) 掺杂  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米晶的 SU-8 薄膜 AFM 照片; (c) 纳米粒子在聚合物中分布的 TEM 照片; (d) 未曝光的掺杂纳米晶的 SU-8 薄膜折射率拟合曲线; (e) 已曝光的掺杂纳米晶的 SU-8 薄膜折射率拟合曲线。

Fig. 1 (a) TEM photos of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  nanocrystals. (b) AFM photographs of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  nanocrystalline SU-8 film. (c) TEM photos of the nanoparticles in the polymer. (d) Refractive index curve of the unexposed doped nanocrystalline. (e) Refractive index of the exposed nanocrystalline films fitting curve.

根据材料折射率并结合制备工艺精度, 设计了以  $\text{SiO}_2$  为下包层、纳米晶掺杂 SU-8 聚合物为波导芯层、PMMA 为上包层、尺寸为  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  的正方形波导结构。利用 COMSOL 软件对两种工艺制备的波导器件的光场分布进行了相应的理论模拟, 如图 2 所示。图 2(a) 为湿法刻

蚀工艺制备的波导的光场分布, 图 2(b) 为光漂白法制备的波导的光场分布。经过软件分析, 在图 2(a) 的结构中有 98% 的信号光被限制在芯层, 在图 2(b) 的结构中有 87% 的信号光被限制在芯层中。分析可知, 利用湿法刻蚀制备的器件芯层对光的限制更好。

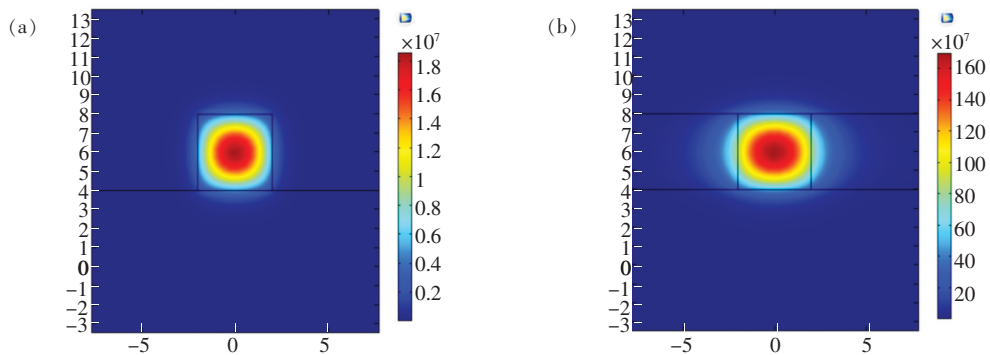


图 2 矩形波导光场分布模拟。(a) 湿法刻蚀波导; (b) 光漂白波导。

Fig. 2 Simulation of the optical field distribution in a rectangular waveguide. (a) Wet etching waveguide. (b) Light bleaching waveguide.

本文分别用湿法刻蚀法和光漂白法制备光波导放大器,具体制备工艺如下。

湿法刻蚀:依据波导结构尺寸,采用旋涂、湿法刻蚀等工艺制备波导放大器,实验过程如图 3 所示。将过滤后的掺杂  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米晶的 SU-8 芯层材料滴加在  $\text{SiO}_2$  基片上,利用匀胶机进行旋涂,得到厚度为  $4\ \mu\text{m}$  的薄膜。使用电热板将样片烘干,利用具有直条形结构的光刻板做

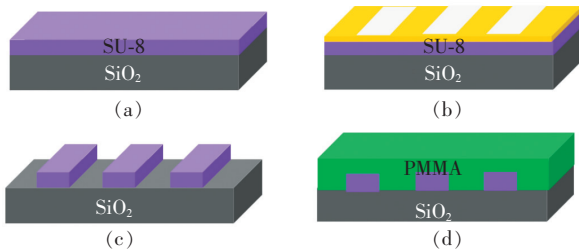


图 3 湿法刻蚀法制备光波导放大器工艺流程图

Fig. 3 Process flow chart of optical waveguide amplifier prepared by wet etching method

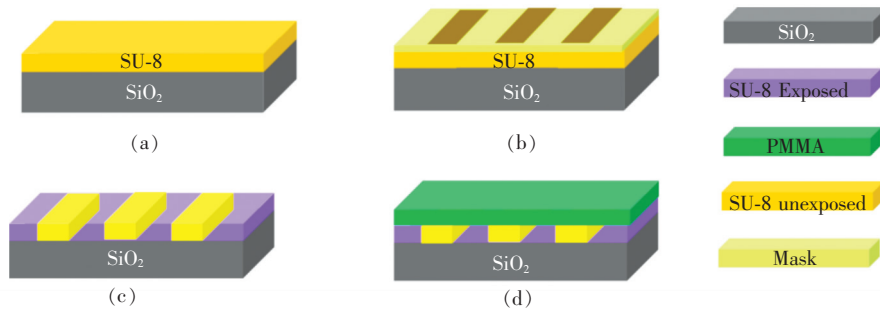


图 4 光漂白法制备光波导放大器工艺流程图

Fig. 4 Process flow chart of optical waveguide amplifier prepared by light bleaching method

通过对两种工艺制备的光波导光场分布的模拟的对比我们可以看出,湿法刻蚀制备的波导芯层对信号光的限制更好,但制备过程中需要进行显影,过程复杂,需要精确控制实验参数;而光漂白法的制备过程更简单,容易控制,芯包层折射率差值小,具备更大的单模条件,缺点是对信号光的限制没有湿法刻蚀好。

### 3 器件性能测试及对比分析

在测试过程中首先要对器件端面进行解理,以保证波导端面陡直且可以与光纤直接对接,然后通过直接耦合的方式将光纤与光波导进行连接。具体的测试系统结构图如图 5 所示,1 550 nm 激光器为信号源,980 nm 激光器为泵浦源。信号光和泵浦光经过波分复用器(WDM)进行合

掩膜,进行紫外光刻,将光刻后的样片放在电热板上烘干;用 SU-8 专用显影液对样片进行显影,将显影后的样片在烘干箱中固化坚膜;使用商用 PMMA 作为包层材料,用匀胶机旋涂 PMMA 聚合物,旋涂后进行高温固化,完成器件的制备。

光漂白法:依据波导结构尺寸,以及 SU-8 在紫外光照射下发生交联反应的特性,同样采用旋涂、湿法刻蚀等工艺制备波导放大器,与湿法刻蚀不同的是,光漂白法用未曝光的 SU-8 作为波导芯层,曝光的 SU-8 和 PMMA 作为包层,具体工艺流程如图 4 所示。将过滤后的掺杂  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  纳米晶的 SU-8 芯层材料滴加在  $\text{SiO}_2$  基片上,利用匀胶机进行旋涂,得到厚度为  $4\ \mu\text{m}$  的薄膜。使用电热板将样片烘干;利用具有直条形结构的光刻板做掩膜,进行紫外光刻,将光刻后的样片放在电热板上烘干;使用商用 PMMA 作为上包层材料,用匀胶机旋涂 PMMA 聚合物,旋涂后进行高温固化,完成器件的制备。

波,经 WDM 合波后的输出光通入待测器件中,在将从器件输出的光信号通入到光谱仪中监控。

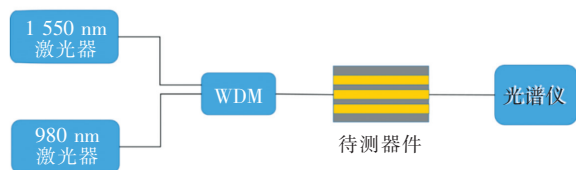


图 5 测试系统结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the structure of a test system

光波导放大器的相对增益定义为:

$$G = 10\lg\left(\frac{P_{s-out}^p}{P_{s-out}}\right) =$$

$$10\lg(P_{s-out}^p) - 10\lg(P_{s-out}) \text{ dB}, \quad (1)$$

其中  $P_{s-out}$  为只加入 1 550 nm 信号光时输出光功率,  $P_{s-out}^p$  为同时加入 1 550 nm 信号光和 980 nm



泵浦光时输出光功率。分别测试了湿法刻蚀法和光漂白法制备的光波导放大器的增益特性,如图 6(a)和图 6(b)所示。图 6(a)为采用湿法刻蚀方法制备的光波导放大器,当输入信号光波长为 1 550 nm,信号光功率分别为 0.1,0.15,0.2 mW 时,波导放大器的相对增益随泵浦光功率变化的关系曲线;图 6(b)所示为采用光漂白法制备的放大器,当输入信号光波长为 1 550 nm,信号光功率分别为 0.1,0.5,1 mW 时,波导放大器的相对增益随泵浦光功率变化的关系曲线。

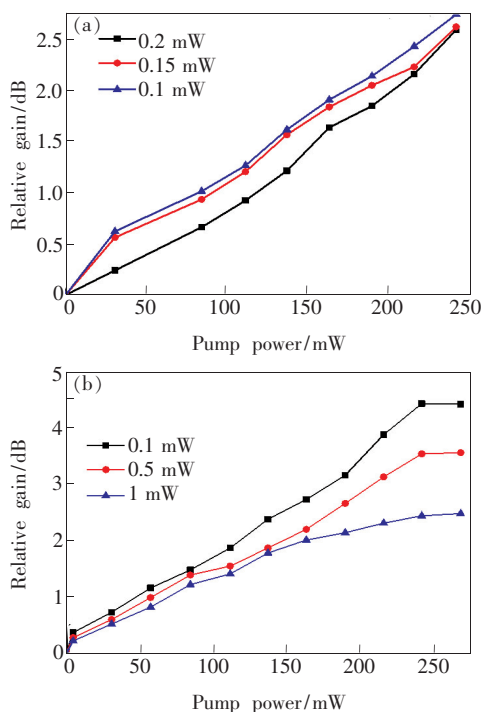


图 6 不同信号光功率下相对增益随泵浦光功率的变化关系。(a)湿法刻蚀法;(b)光漂白法。

Fig. 6 Relation between relative gain and pump power under different signal power. (a) Wet etching. (b) Light bleaching.

测试结果表明,当 980 nm 波长的泵浦光功率为 241 mW 且 1 550 nm 波长的信号光功率为 0.1 mW 时,使用湿法刻蚀法制备的放大器获得了 2.7 dB 的相对增益。当 980 nm 波长的泵浦光功率为 235 mW 且 1 550 nm 波长的信号光功率为 0.1 mW 时,使用光漂白法制备的放大器获得了

4.5 dB 的相对增益。由此可以看出光漂白制备的放大器获得了更大的增益效果。

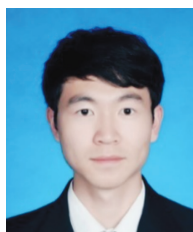
## 4 结 论

本文合成了 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 纳米粒子,利用物理掺杂的方式将纳米粒子掺杂到 SU-8 聚合物中作为光波导放大器的芯层材料,优化了波导放大器的尺寸,利用光刻显影等工艺,用光漂白法和湿法刻蚀两种方法制备光波导放大器,并对两种方法制备的器件的放大特性进行了测试,分别获得了 2.7 dB 和 4.5 dB 的相对增益。给出了湿法刻蚀和光漂白法两种方法的理论模拟、制备工艺流程以及器件的测试结果。通过光场模拟的对比可以看出:湿法刻蚀制备的波导结构可以限制 98% 的信号光,光漂白法制备的波导结构可以将 87% 的信号光限制在芯层内;光漂白法的制备工艺更简单,而湿法刻蚀需要更精准地控制实验参数;器件的测试结果表明光漂白制备的放大器获得了更好的增益效果。对两种工艺制备的器件的结果进行分析:湿法刻蚀的器件芯层为曝光后的 SU-8,包层为 PMMA 和 SiO<sub>2</sub>,纳米粒子仅掺杂在矩形芯层内,有效掺杂面积小,在制备过程中需要显影过程,工艺较复杂,需要精准地控制实验参数;而光漂白法的制备过程简单,容易控制,器件的芯层为未曝光的 SU-8,包层为曝光后的 SU-8、PMMA 和 SiO<sub>2</sub>,芯包层折射率差值小,具备更大的单模条件,减少了模式竞争带来的影响,能有效降低器件的损耗,曝光与未曝光的 SU-8 聚合物中均掺杂有纳米粒子,增加波导的有效掺杂面积,增大泵浦光的重叠积分因子,从而增大器件的增益。根据有效掺杂面积的对比结果,理论分析了两种工艺制备的光波导放大器的增益性能,在文中的设计尺寸及掺杂浓度等条件下,光漂白法制备的波导放大器具有更大的增益,与本文的实验结果相符合。通过对比分析可知:光漂白法制备光波导放大器具有工艺流程简单、容易控制、器件增益性能好的特点,更适合聚合物光波导放大器制备。

## 参 考 文 献:

[ 1 ] DESURVIRE E, SIMPSON J R, BECKER P C. High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier [J]. *Opt. Lett.*, 1987, 12(11):888-890.

- [ 2 ] KARVE G, BIHARI B, CHEN R T. Demonstration of optical gain at 1.06  $\mu\text{m}$  in a neodymium-doped polyimide waveguide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(9):1253-1255.
- [ 3 ] ZHANG D, CHEN C, CHEN C M, *et al.*. Optical gain at 1.535 nm in  $\text{LaF}_3:\text{Er}$ , Yb nanoparticle-doped organic-inorganic hybrid material waveguide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(16):161109.
- [ 4 ] ZHAO P C, CHEN H Q, ZHENG C T, *et al.*. Gain and noise characteristics of phosphate glass  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  co-doped waveguide amplifiers [J]. *Opt. Quant. Electron.*, 2014, 46(12):1571-1587.
- [ 5 ] ZHAO P C, ZHANG M L, WANG T J, *et al.*. Optical amplification at 1.525 nm in  $\text{BaYF}_5:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  nanocrystals doped SU-8 polymer waveguide [J]. *J. Nanomater.*, 2014, 2014:153028-1-6.
- [ 6 ] 尹姣. 基于铒镱共掺核壳纳米晶聚合物波导放大器 [D]. 长春:吉林大学, 2016.  
YIN J. *Polymer Waveguide Amplifiers Based on  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  Co-doped Core-shell Nanocrystals* [D]. Changchun: Jilin University, 2016. (in Chinese)
- [ 7 ] ČADA M, PIŠTORA J. Design of a new terahertz nanowaveguide amplifier [J]. *IEEE Photon. J.*, 2017, 9(3):2200905.
- [ 8 ] DEL HOYO J, MORENO-ZARATE P, ESCALANTE G, *et al.*. High-efficiency waveguide optical amplifiers and lasers via FS-laser induced local modification of the glass composition [J]. *J. Lightw. Technol.*, 2017, 35(14):2955-2959.
- [ 9 ] TAN Y, SHANG Z, VANGA S K, *et al.*. High-gain optical waveguide amplifier based on proton beam writing of Nd:YAG crystal [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(11):14612-14617.
- [ 10 ] MANRCONI J D, ABBADE M L F, SERPA-IMBETT C M, *et al.*. Ultra-broadband two-pump optical parametric amplifier in tellurite waveguides with engineered dispersion [J]. *Opt. Express*, 2017, 25(4):4268-4283.
- [ 11 ] 尹姣, 曲春阳, 张美玲, 等. 基于铒镱共掺纳米晶的聚合物光波导放大器的增益特性 [J]. *光学学报*, 2015, 35(12):1213001.  
YIN J, QU C Y, ZHANG M L, *et al.*. Gain characteristics of polymer waveguide amplifiers based on  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  co-doped nanocrystals [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2015, 35(12):1213001. (in Chinese).
- [ 12 ] MA L N, TAN Y, CHEN F. Optical amplifier based on an Er: MgO-doped near stoichiometric lithium niobate waveguide [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 69:115-118.



邢桂超(1993 -),男,辽宁兴城人,硕士研究生,2016年于吉林大学获得学士学位,主要从事聚合物光波导放大器方面的研究。  
E-mail: 1134986211@qq.com



王菲(1978 -),女,黑龙江哈尔滨人,博士,教授,2005年于吉林大学获得博士学位,主要从事聚合物平面光波导器件及其集成技术的研究。  
E-mail: wang\_fei@jlu.edu.cn