

Maike Waldmann

Erbiumdotierte Fluoridglaswellenleiter



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Erbiumdotierte Fluoridglaswellenleiter

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde einer
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Chem. Maike Waldmann
aus Uelzen

Eingereicht am: 03. Februar 2010

Mündliche Prüfung am: 10. März 2010

Referenten: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky
Prof. Dr. rer. nat. Andreas Waag

2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2010

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., 2010

978-3-86955-298-9

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-298-9

Vorwort

Die vorliegende Dissertation ist das Ergebnis von vier Jahren Forschung, welche ohne die Unterstützung verschiedener Personen in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Ich danke daher meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky für sein anhaltendes Interesse an der planaren Optik, die er mit Nachdruck unterstützt hat. Dr. Reinhard Caspary danke ich für die gute Betreuung auch in schwierigen Zeiten und die Anleitung zur selbständigen Arbeit.

Meiner Kollegin Kathleen Möhring danke ich für die Weitergabe ihres umfangreichen Erfahrungsschatzes in der Glastechnologie sowie für die angenehme Zusammenarbeit. Simon Schütz danke ich für seine Kollegialität und die Über- und Abnahme aller meiner Aufgaben in den letzten Monaten, was mir ermöglichte, mich ausschließlich dem Verfassen meiner Dissertation zu widmen.

Ich danke allen weiteren Kollegen meiner Gruppe, im Labor für Elektrooptik und am gesamten Institut für Hochfrequenztechnik für die nette Atmosphäre während und auch gelegentlich außerhalb der Arbeit. Dr. Jens Gottmann und Dirk Wortmann vom Lehrstuhl für Lasertechnik der RWTH Aachen danke ich ebenfalls für die sehr nette Kooperation.

Meinen Eltern Maria und Ulrich Waldmann möchte ich dafür danken, dass sie mir die Ausbildung meiner Wahl ermöglichten, sowie für eine Erziehung, welche mir eine offene, vorurteilsfreie Berufswahl erlaubte.

Abschließend gilt mein Dank Dr. Jens Meyer, der mir in fachlichen Diskussionen neue Blickwinkel eröffnete und im privaten Bereich während der gesamten Dauer der Promotion eine moralische Stütze und trotz räumlicher Trennung immer für mich da war.

Braunschweig, im März 2010

Maike Waldmann

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Allgemeine Eigenschaften der Fluoridgläser und Wellenleiterlaser	3
1.1 Fluoridgläser	3
1.2 Wellenleiterlaser	7
1.3 Das Erbium-System	12
2 Simulation	17
2.1 Modell	18
2.2 Wichtige Modellparameter	21
2.3 Lasersimulation	26
3 Glastechnologie	35
3.1 Probenpräparation	35
3.2 Messtechnik	41
4 Thermische und optische Eigenschaften von Fluoridgläsern	55
4.1 Phasenübergänge und Wärmeausdehnung	55
4.2 Brechungsindex	59
4.3 Absorption von Er:ZBLAN	62
4.4 Fluoreszenz und Lebensdauern von Er:ZBLAN	64
5 Wellenleitertechnologie	71
5.1 Aufbau zur Wellenleiterherstellung	72
5.2 Vorbereitung der Substrate	75
5.3 Filmherstellung	77
5.4 Strukturierung	81
5.5 Einbetten und Polieren	84
5.6 Profil und Oberfläche	87

5.7	Fluoreszenz	90
5.8	Dämpfung	91
	Zusammenfassung und Ausblick	97
	Literaturverzeichnis	99

Einleitung

Seit im Jahr 1975 die ersten Schwermetallfluoridgläser entwickelt wurden [1], zeigte dieses Materialsystem ein großes Potential. Fluoridglas ist hochtransparent und es wurden Dämpfungsverluste von unter 0,02 dB/km bei einer Wellenlänge von 1,55 μm vorhergesagt [2]. Dieser Wellenlängenbereich wird standardmäßig zur Telekommunikation verwendet. Bald wurden erste Fluoridglasfasern gezogen, welche die geringe, praktisch erreichte intrinsische Dämpfung der etablierten Quarzglasfasern (0,2 dB/km [3]) um ein bis zwei Größenordnungen überflügeln sollten. Schnell stellte sich aber Ernüchterung in der Forschungsgemeinde ein, da zum einen das theoretische Minimum in der Praxis nicht erreicht wurde [4] und zum anderen die schlechte mechanische Stabilität die Herstellung langer Fasern nicht zuließ. Somit konzentrierte man sich nun auf andere Stärken von Fluoridglas und untersuchte es fortan in Hinblick auf seine Transparenz im Nahinfraroten (NIR), auf die Dotierfähigkeit mit Seltenerdmetallen und die damit verbundenen Möglichkeiten der Realisierung von optischen Verstärkern und Festkörperlasern.

Die vorliegende Arbeit behandelt aktive planare Lichtwellenleiter aus Fluoridglas, welche für kompakte, diodengepumpte grüne Festkörperlaser verwendet werden können. Kommerziell erhältlich sind derzeit blaue und rote Laserdioden, sowie Festkörperlaser, die den grünen Spektralbereich nur indirekt durch Frequenzverdopplung erreichen. Diese haben aber den Nachteil, dass hohe Leistungen des Pumpasers, eine sehr gute Strahlqualität und eine genaue Temperaturkontrolle erforderlich werden. Mit der vollständigen Abdeckung des sichtbaren Spektralbereiches werden Anwendungen wie extrem kleine Laserprojektoren möglich, welche das Bild unabhängig von Abstand und Form der angestrahlten Fläche wiedergeben können. Diese Projektoren können zum Beispiel kostengünstig in Handys, Digitalkameras oder auch Notebooks integriert werden. Weitere Anwendungen für grüne Festkörperlaser sind unter anderem in der Display- und in der Medizintechnik zu finden. Neben der grünen Laserdiode, deren (blaugrüner) Prototyp zwar bereits demonstriert wurde [5], die aber noch nicht kommerziell erhältlich ist, ermöglichen mit Erbium dotierte Glaswellenleiter die Verwirklichung einer preiswerten integrierten grünen Laserquelle.

Die folgenden Konventionen sollen in dieser Arbeit gelten: Der Begriff „Licht“ wird hier im physikalischen Sinne verwendet und bezeichnet Strahlung des gesamten elektromagnetischen Spektrums. Alle Absorptionsspektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit in der Einheit dB/cm angegeben, anstatt, wie üblich, in cm^{-1} . Alle Glasproben werden bei der Herstellung laufend durchnummeriert, so dass mit der Angabe der Nummer das Glas mit seinen Herstellungsparametern

eindeutig identifizierbar ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Gläser werden daher entsprechend gekennzeichnet.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit werden die theoretischen Hintergründe zum Materialsystem Fluoridglas sowie zur Funktionsweise des Lasers erläutert. Dabei werden die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Fluoridglas vorgestellt und das Energieniveau-Schema vom Erbiumion in der Glasmatrix gezeigt. Desweiteren wird auf die Lichtführung in Fasern und planaren Wellenleitern eingegangen bis hin zum Wellenleiterlaser.

Das zweite Kapitel befasst sich mit der Simulation eines Wellenleiterlasers. Die Simulation schätzt anhand der Raten- und Gewinnleichungen des erbiumdotierten Glaswellenleiters die Möglichkeiten und Grenzen eines grünen Lasers ab und ermittelt die optimalen Parameter für das Design.

Im dritten Kapitel wird detailliert auf die Glastechnologie eingegangen. Die Herstellung von Fluoridglas erfordert völlig andere Bedingungen als die Herstellung von Standardgläsern, da Fluoridglas zur Entglasung neigt. Zudem werden die wichtigsten Messtechniken kurz beschrieben. Die entsprechenden Messergebnisse werden im vierten Kapitel vorgestellt.

Das fünfte Kapitel enthält alle Aspekte der Wellenleitertechnologie, von der Beschreibung des Spin-Coating-Aufbaus zur Glasfilm-Herstellung über die Vorbereitung der Substrate und des Glases für die resultierenden Filme bis hin zur Strukturierung, Kantenpolitur und Charakterisierung der fertigen Streifenwellenleiter.

1 Allgemeine Eigenschaften der Fluoridgläser und Wellenleiterlaser

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Verlustmechanismen in Gläsern im Allgemeinen vorgestellt und die besonderen Eigenschaften von Fluoridglas im Vergleich mit anderen Gläsern erläutert, um dann auf das Funktionsprinzip von Lichtwellenleitern und Wellenleiterlasern einzugehen und abschließend das Energieniveausystem von Er:ZBLAN eingehend zu behandeln.

1.1 Fluoridgläser

Festkörper können in Metalle, Halbleiter und Isolatoren eingeteilt werden. Elektronisch besteht der Unterschied zwischen Metallen einerseits und Halbleitern und Isolatoren andererseits darin, dass Metalle keine nennenswerte Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband aufweisen. Somit besitzen Metalle eine hohe Dichte an freien Elektronen, welche in ein Kontinuum von Zuständen angeregt werden können und daher über einen großen Frequenzbereich mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung treten [6, Kap. 1]. Metalle sind daher nicht transparent. Im Gegensatz dazu besitzen Halbleiter und Isolatoren eine Bandlücke. Die Unterschiede zwischen Halbleitern und Isolatoren sind nicht scharf abgegrenzt, sondern durch die Größe der Bandlücke festgelegt. Die Anwesenheit einer Bandlücke erlaubt ihnen, in einem gewissen Frequenzbereich Licht zu transmittieren. Dieser Frequenzbereich ist bei hohen Frequenzen durch die Energie der Bandlücke und bei niedrigen Frequenzen durch Absorption der Strahlung durch Gitterschwingungen des Materials begrenzt. Fluoridgläser gehören zu den Isolatoren, da sie eine große Bandlücke besitzen. Ihre Transparenz endet erst im ultravioletten (UV) Spektralbereich. Fluoridgläser gelten allgemein als hochtransparent im sichtbaren und NIR-Bereich. Die hohe Transparenz entspricht geringen intrinsischen Verlusten, welche sich wie folgt zusammensetzen [Bendow in 7]:

Im ultravioletten (UV) Bereich des elektromagnetischen Spektrums dominiert die Absorption der Strahlung durch elektronische Übergänge. Die energiereichen Photonen regen gebundene Elektronen des Materials ab einer Wellenlänge λ_{Kante} an.

$$\lambda_{\text{Kante}} = h \cdot c / E_{\text{g}} \quad (1.1)$$

Dabei sind h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und E_g die Bandlücke. Dieser Übergang ist allerdings nicht scharf, sondern läuft exponentiell in Richtung längerer Wellenlängen aus. Dieser Ausläufer wird als Urbach-Kante [8] bezeichnet und resultiert aus der Anregung von Exzitonen kurz unterhalb des Leitungsbandes. Die Exzitonenniveaus sind durch die ungeordnete Glasstruktur und die damit verbundenen lokalen Felder verbreitert [9] und verbreitern somit die UV-Absorption. Die spektrale Dämpfung an der UV-Kante α kann folgendermaßen beschrieben werden.

$$\alpha \propto \exp(C_1/\lambda) \quad (1.2)$$

Dabei ist C_1 eine materialabhängige Konstante.

Im Sichtbaren wird die Transparenz fast ausschließlich durch Rayleigh-Streuung [10] begrenzt, da andere intrinsische Dämpfungsmechanismen in diesem Wellenlängenbereich nur eine untergeordnete Rolle spielen. Als Rayleigh-Streuung wird die Streuung von Strahlung an Teilchen bezeichnet, deren Durchmesser klein ist im Vergleich zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Diese „Teilchen“ können Orte mit geringfügig unterschiedlichem Brechungsindex sein, hervorgerufen durch Dichteschwankungen im Material. Bei der Rayleigh-Streuung findet keine Anregung statt, sondern es wird ausschließlich die Ausbreitungsrichtung der einfallenden Strahlung verändert. Der Wirkungsquerschnitt dieser Wechselwirkung hängt vom Material und von der kinetischen Energie des Lichtes und damit seiner Wellenlänge ab. Er wird mit größerer Wellenlänge kleiner und somit nehmen auch die Verluste durch Rayleigh-Streuung mit größerer Wellenlänge schnell ab

$$\alpha \propto \lambda^{-4}. \quad (1.3)$$

Betrachtet man nun die Transparenz bei noch größeren Wellenlängen, also im infraroten (IR) Bereich des elektromagnetischen Spektrums, gelangt man ans langwellige Ende des optischen Fensters. Hier findet Absorption durch molekulare Anregung von Schwingungszuständen (Phononen) des Materials statt. In Kristallen befindet sich diese Kante meistens beim ersten Oberton der Fundamentalschwingung. Im Gegensatz dazu findet man z. B. bei Chalcogenidgläsern und Fluoridgläsern einen exponentiellen Anstieg zwischen den Bereichen hoher Transparenz und IR-Absorption. Der Proportionalitätsfaktor C_2 setzt sich aus materialabhängigen Größen zusammen.

$$\alpha \propto \exp(-C_2/\lambda) \quad (1.4)$$

Hier findet Multiphononenabsorption statt, eine Wechselwirkung zwischen der NIR-Strahlung und einem stark angeregten Schwingungszustand, welcher in mehrere Phononen zerfällt.

In Bild 1.1 ist das optische Fenster schematisch dargestellt. Zu den intrinsischen Verlusten, welche die maximal mögliche Transparenz eines idealen Glases darstellen, addieren sich allerdings auch extrinsische Verluste [Mimura und Nakai in 7]. Diese werden durch Absorption an Fremdatomen und

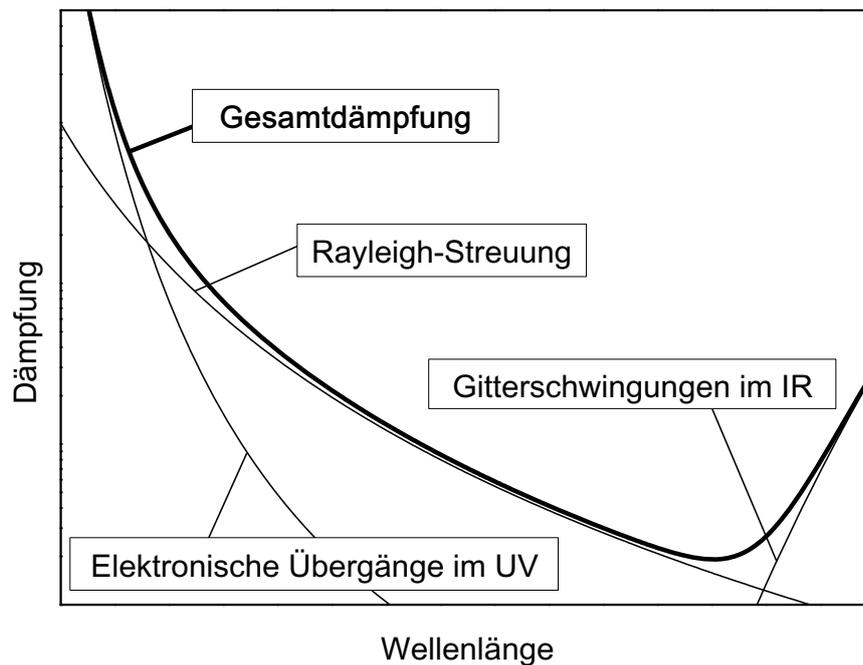


Bild 1.1: Schematische Darstellung eines optischen Fensters. Die intrinsische Transparenz wird bei kleinen Wellenlängen durch elektronische Übergänge und die Urbach-Kante und bei großen Wellenlängen durch Multiphononenabsorption begrenzt.

durch Streuung an Kristallen verursacht. Typische Verunreinigungen sind Übergangsmetallkationen (Fe, Cu, Co, Ni, etc.), Seltenerdmetallkationen (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, etc.), einige Anionen (Oxide, Hydroxide, etc.) sowie Partikel z. B. aus dem Schmelztiegelmaterial (Pt, C, etc.), welche beim Herstellungsprozess entstehen können. Diese extrinsischen Verluste lassen sich bei realen Gläsern nicht vollständig eliminieren und das theoretische Dämpfungsminimum von 0,01 – 0,001 dB/km [Mimura und Nakai in 7] bleibt praktisch unerreicht, stattdessen wurden bisher nur 0,7 dB/km bei 2,6 μm erzielt [11].

Nachdem auf die Verlustmechanismen in Gläsern eingegangen wurde, soll nun speziell das Fluoridglas ZBLAN betrachtet werden. Der Name ZBLAN ist ein Akronym für die beinhalteten Komponenten, welche in Tabelle 1.1 aufgelistet sind. Das Transmissionsfenster von ZBLAN beginnt im UV bei etwa 250 nm und endet im IR bei 7 μm (siehe Bild 1.2). Der exponentielle Ausläufer der Multiphononenabsorption ist im IR deutlich zu erkennen, während im UV einige extrinsische Absorptionsbanden auftauchen, die metallischen Verunreinigungen zuzuordnen sind und die Urbach-Kante überlagern. Im Vergleich zu Quarzglas, welches bereits ab 1 μm starke Absorptionsbanden aufweist, besitzt ZBLAN ein sehr großes optisches Fenster, das überdies bis ins IR reicht. Diese erweiterte IR-Transparenz wird durch die schwachen Bindungen der Glas-