

Hoch Pr³⁺-dotierte Sulfid- und Chalcogenidgläser für 1,3 µm Wellenleiterverstärker

M. Mennig, U. Sohling, F. Groß, I. Lang, H. Schmidt
Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

EINLEITUNG

Optische Datenübertragungsnetze gewinnen in Zeiten zunehmenden Informationsaustausches immer mehr an Bedeutung. Die Signale werden über Glasfasern in zwei optischen Fenstern bei 1,3 µm und bei 1,55 µm übertragen. Zum Ausgleich von Absorptions- und Streuverlusten in den Kieselglasfasern bzw. zum Ausgleich von Intensitätsverlusten in optischen Verteilersystemen werden optische Verstärker benötigt. Einerseits sind hierzu Pr³⁺-dotierte Faserverstärker geeignet, da Pr³⁺ zu einer Fluoreszenz bei 1,3 µm angeregt werden kann. Da die eingesetzten Gläser nur geringe Pr³⁺-Dotierungsgrade (500 bis 1000 ppm Pr³⁺) aufweisen, müssen bis zu 10 m dotierter Faser durchstrahlt werden, um eine Signalverstärkung zu erzielen [1, 2]. Eine Alternative zu diesen aufwendigen Faserverstärkern stellen planare Wellenleiterverstärker dar. Mit einem Streifenwellenleiter aus mit 15000 ppm Pr³⁺ dotierten Ge₂₅Ga₁₀S₆₅-Glas kann bereits auf wenigen Zentimetern eine Signalverstärkung erreicht werden. In einem Wellenleiterkanal von 5,2 cm Länge und einem Querschnitt von 6 x 8 µm konnte ein Signalgewinn von 0,3 dB bei 1309 nm und einer Pumpleistung von 125 mW bei 1010 nm gemessen werden [3]. Die Verstärkung nimmt jedoch aufgrund einer Erwärmung der Streuzentren im Wellenleiter für Pumpleistungen oberhalb von 125 mW nicht mehr zu. Als Streuzentren wurden Kristallite mikroskopisch nachgewiesen. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war, die Kristallisationsneigung des mit 15000 ppm Pr³⁺-dotierten Ge₂₅Ga₁₀S₆₅-Ausgangsglases zu verringern. Hierzu sollten die Glasbildungseigenschaften durch Erhöhung der Glaskomponenten verbessert werden. Die Gläser sollten bei hohen Pr³⁺-Dotierungsgraden möglichst hohe 1,3 µm-Fluoreszenzlebensdauern zeigen. Desweiteren sollten aus den neu zu entwickelnden Gläsern Monolithe mit einer niedrigen Dämpfung im NIR hergestellt werden.

EXPERIMENTELLES

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Gläser wurden die Elemente Ge, Ga, Sb, Sn und Iod mit einer Reinheit von $\geq 99,999\%$ sowie $99,9\%$ Pr_2S_3 eingesetzt. Ein speziell aufgereinigter Schwefel ($99,999\%$) wurde von der Firma Vitron Spezialwerkstoffe, Jena, bezogen. Ansätze von 4 bis 10 g wurden in einer Handschuhbox unter trockener Stickstoffatmosphäre in gereinigte Kieselglasampullen gefüllt. Die Ampullen wurden unter Vakuum (10^{-6} mbar) mit einem Knallgasbrenner versiegelt und unter Rotation mit einer Aufheizrate von 1 K/min auf $950\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Ampullen wurden mindestens 20 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend an der Luft abgeschreckt. Zur Herstellung der Monolithe wurden die Ampullen auf die entsprechende Glastransformationstemperatur abgeschreckt, mindestens 5 h getempert und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die eingesetzten Pr^{3+} -Dotierungsgrade in Mol-ppm beziehen sich auf die Kationen. Die Pr^{3+} -Ionen wurden mit einem frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser mit optisch-parametrischem Oszillator (OPO) bei 1020 nm angeregt und die ${}^1\text{G}_4\text{-}{}^3\text{H}_5$ -Fluoreszenzabklingkurven sowie die ${}^1\text{G}_4\text{-}{}^3\text{H}_5$ -Fluoreszenzemissionsspektren mit einer InGaAs-Diode bei Raumtemperatur aufgenommen. Die effektiven Lebensdauern τ_{eff} ergeben sich aus den Abklingkurven der Fluoreszenzintensität $I(t)$ nach der Gleichung $\tau_{\text{eff}} = 1/I(t=0) \int I(t) \cdot dt$ [3].

ERGEBNISSE

Zunächst wurde die $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$ -Ausgangszusammensetzung mit Antimon modifiziert. Sb wurde als zusätzliche Komponente ausgewählt, da Sb_2S_3 bereits mit GeS_2 über einen weiten Zusammensetzungsbereich (mindestens 60 Mol% Sb_2S_3) stabile Gläser bildet [4, 5]. In einer ersten Untersuchungsreihe wurden Ge-Ga-Sb-S-Gläser hergestellt, in denen ausgehend von der Ausgangszusammensetzung bis zu 14,3 Mol% Sb_2S_3 unter Wahrung des Ge:Ga-Verhältnisses zugesetzt wurden. In einer 2. Serie wurde Ga teilweise bzw. vollständig gegen Sb ersetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man beobachtet aufgrund der geringeren Bandlücke von Sb_2S_3 eine Farbvertiefung der Gläser von grün nach braun bzw. rot mit zunehmenden Sb-Gehalt. An den beiden Glaszusammensetzungen, in denen 80 bzw. 100 Atom% des Ga gegen Sb ersetzt wurden, tritt Phasenseparation auf, wodurch diese opak werden. Der Transformationspunkt der Gläser nimmt mit zunehmenden Sb-Gehalt ab. Während der T_g des Ge-Ga-S-Glases bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ liegt,

beträgt er bei der Zusammensetzung $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_6\text{Sb}_6\text{S}_{64}$ 340 °C. In dem Ge-Ga-S-Ausgangsglas wurden mikroskopisch Kristallite mit einem mittleren Durchmesser von 12 μm und einem Abstand von 430 bis 840 μm nachgewiesen. In den transparenten Sb-modifizierten Gläsern wurden dagegen bis zu einer 800-fachen Vergrößerung keine Kristallite gefunden. Die Pr^{3+} -Fluoreszenzeigenschaften der Gläser werden durch die Modifikation mit Sb nicht beeinträchtigt. Die Fluoreszenzlebensdauern sind unter Berücksichtigung des Meßfehlers gegenüber der Ge-Ga-S-Ausgangszusammensetzung unverändert und liegen aufgrund des Konzentrationsquenchings des Pr^{3+} um 16 μs . Lediglich an den beiden opaken Zusammensetzungen werden Fluoreszenzlebensdauern von mehr als 100 μs gemessen, die vermutlich darauf zurückzuführen sind, daß Pr^{3+} in phasenseparierten Bereichen angereichert wird und dort nicht mehr wirksam fluoresziert, während in der Pr^{3+} -verarmten Glasmatrix die Fluoreszenzlebensdauer ansteigt. Hierzu sind jedoch weitere Untersuchungen nötig, die quantitative Fluoreszenzintensitätsmessungen erlauben.

Tabelle 1: Mit 15000 ppm Pr^{3+} -dotierte Ge-Ga-Sb-S-Gläser im Vergleich mit dem 15000 ppm Pr^{3+} dotierten $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$ -Ausgangsglas (T_g : Transformationstemperatur, T_c : Kristallisationstemperatur, λ_{max} : ${}^1\text{G}_4\text{-}{}^3\text{H}_5$ -Maximumslage, τ_{eff} : ${}^1\text{G}_4\text{-}{}^3\text{H}_5$ -Fluoreszenzlebensdauer, FWHM: Halbwertsbreite der ${}^1\text{G}_4\text{-}{}^3\text{H}_5$ -Emissionsbande)

Zusammensetzung	Farbe	T_g [°C]	T_c [°C]	$\tau_{\text{eff}} {}^1\text{G}_4$ [μs]	λ_{max} [nm]	FWHM [nm]
$\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$	grün	450	573	15 ± 2	1339 ± 1	63
a. Sb,S₄-Einführung						
$\text{Ge}_{23,6}\text{Ga}_{9,5}\text{Sb}_{2,0}\text{S}_{64,0}$	braun	417	550	17 ± 2	1340 ± 1	63
$\text{Ge}_{21,6}\text{Ga}_8\text{Sb}_{5,0}\text{S}_{64,2}$	rot	373	536	16 ± 2	1340 ± 1	63
$\text{Ge}_{21,1}\text{Ga}_8\text{Sb}_{6,2}\text{S}_{64,2}$	rot	363	457	16 ± 2	1340 ± 1	63
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_6\text{Sb}_6\text{S}_{64}$	rot	340	460	16 ± 2	1340 ± 1	62
b. Ersatz von Ga gegen Sb						
$\text{Ge}_{25}\text{Ga}_6\text{Sb}_2\text{S}_{65}$	braun	415	546	16 ± 2	1340 ± 1	63
$\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$	rot	373	534	18 ± 2	1341 ± 1	61
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_2\text{Sb}_8\text{S}_{65}$	rot-braun, opak	352	466	120 ± 10	1341 ± 1	63
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	braun, opak	345	463	330 ± 30	1341 ± 1	76

Zur Erhöhung der Stabilität des $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$ -Glases wurden ferner Sn und Iod als zusätzliche Glasbildner eingesetzt. Zinn bildet im binären System $\text{GeS}_2\text{-SnS}_2$ stabile Gläser [6]. Iod wurde eingesetzt, da erwartet wurde, daß hierdurch die Transformationstemperatur drastisch abgesenkt wird, was Vorteile bei der Monolithherstellung eröffnet. Dazu wurden 1 Atom% des Ge durch Sn und bis zu 10 Atom% des S durch Iod ersetzt. Man erhält orange bis rote Gläser. Der T_g konnte bis auf 345 °C abgesenkt werden. Die Fluoreszenzlebensdauern der untersuchten Gläser liegen bei ca.

15 μs . Die spektrale Lage und die Halbwertsbreite des Fluoreszenzmaximums dieser Gläser wird im Vergleich zum Ge-Ga-S-Glas nicht verändert.

Aus den Ge-Ga-Sb-S- und den Ge-Sn-S-I-Gläsern wurden ca. 2 bis 5 mm hohe und 5 bis 8 mm breite Monolithen mit Längen bis zu 8 cm sowie Zylinder (\varnothing 8 mm) mit Längen bis zu 6 cm hergestellt, welche bei Dotierungsgraden von 15000 ppm Pr^{3+} frei von mikroskopischen Phasenseparationen sind (Bild 1).

An mehreren Zentimeter langen Monolithen wurde die Dämpfung im NIR untersucht. Aus Transmissionsmessungen wurden Dämpfungswerte von maximal 0,07 dB/cm bei einer Wellenlänge von 1300 nm unter Berücksichtigung der Reflexionsverluste an den polierten Endflächen bestimmt. Aufgrund der gegenüber der Ausgangszusammensetzung $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10}\text{S}_{65}$ unverändert guten Pr^{3+} -Fluoreszenzeigenschaften sollten diese prinzipiell für die Herstellung planarer



Wellenleitungsverstärker geeignet sein. Durch die deutlich verbesserte Homogenität und die damit verbundenen geringen Streuverluste wurde hierfür eine wichtige Voraussetzung geschaffen.

LITERATUR

- [1] B. Pedersen, W.J. Miniscalco, R.S. Quimby, „Optimization of Pr^{3+} : ZBLAN fiber amplifiers“, IEEE Photonics Technology Letters 4, 446-8 (1994).
- [2] S.F. Carter, D. Szebesta et al., „Amplification at 1.3 μm in a Pr^{3+} -doped single mode Fluorzirconate fibre“, Electronic Letters 27, 628 (1991).
- [3] P. Löffler, „Untersuchungen zur Herstellung optischer Wellenleitungsverstärker für 1.3 μm “, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1997.
- [4] L. Koudelka, J. Horak, M. Pisarcik, „Raman spectra of the $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ system glasses“, Chem. Zvesti 35, 327 (1981).
- [5] B. Zhong, I. Watanabe, T. Shimizu, „Effect of Sb incorporation in Ge-S glasses“, Jpn. J. Appl. Phys. 22 [5], 780 (1983).
- [6] J. Grothaus, P. Boolchand, „Molecular phase separation in stoichiometric chalcogenide glasses“, J. Non-Cryst. Solids 72, 1 (1985).

72. GLASTECHNISCHE TAGUNG

Münster

vom 25. bis 27. Mai 1998

Kurzreferate
(Poster-Beiträge)



Deutsche
Glastechnische Gesellschaft e.V.