

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](http://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

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Allgemeine Eigenschaften der Fluoridgläser und Wellenleiterlaser</b>	<b>3</b>
1.1 Fluoridgläser . . . . .	3
1.2 Wellenleiterlaser . . . . .	7
1.3 Das Erbium-System . . . . .	12
<b>2 Simulation</b>	<b>17</b>
2.1 Modell . . . . .	18
2.2 Wichtige Modellparameter . . . . .	21
2.3 Lasersimulation . . . . .	26
<b>3 Glastechnologie</b>	<b>35</b>
3.1 Probenpräparation . . . . .	35
3.2 Messtechnik . . . . .	41
<b>4 Thermische und optische Eigenschaften von Fluoridgläsern</b>	<b>55</b>
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
<b>5 Wellenleitertechnologie</b>	<b>71</b>
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
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>97</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>99</b>

## 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  $\mu\text{m}$  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 Pumplasers, 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  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\lambda_{\text{Kante}}$  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  $\alpha$  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

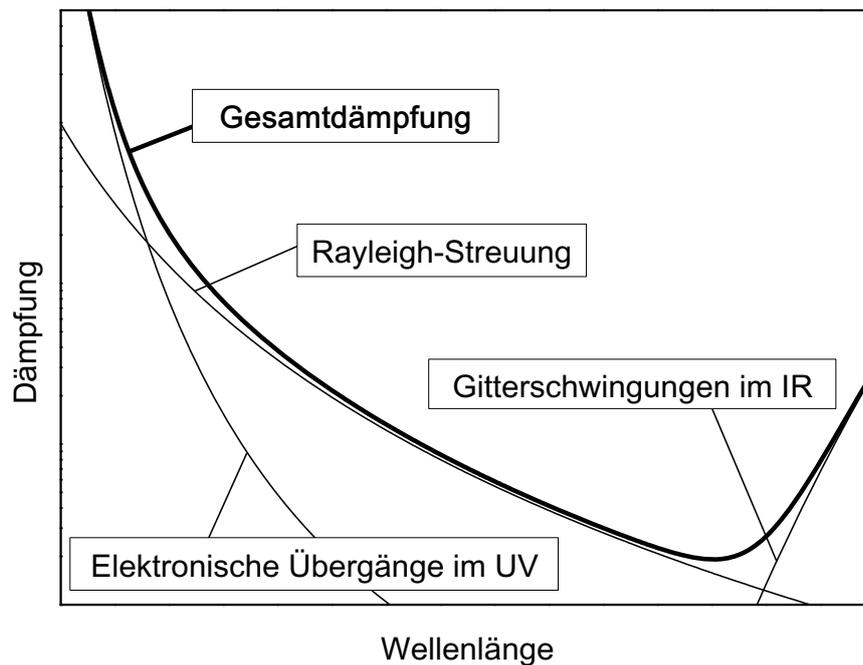


Bild 1.1: Schematische Darstellung eines optischen Fensters. Die intrinsische Transparenz wird bei kleinen Wellenlängen durch elektronische Übergänge und die Urbach-Kante und bei großen Wellenlängen durch Multiphononenabsorption begrenzt.

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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  (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  $\mu\text{m}$  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-

	ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	NaF	InF <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub>	ErF <sub>3</sub>
ZBLAN	53	20	3,875	3	20	0,125	–	–
ZBLANP	53	20	3,875	3	17,5	0,125	2,5	–
Er:ZBLAN	53	20	0,875	3	20	0,125	–	3

Alle Werte in Mol-%

Tabelle 1.1: Zusammensetzung von Standard-ZBLAN-Gläsern.

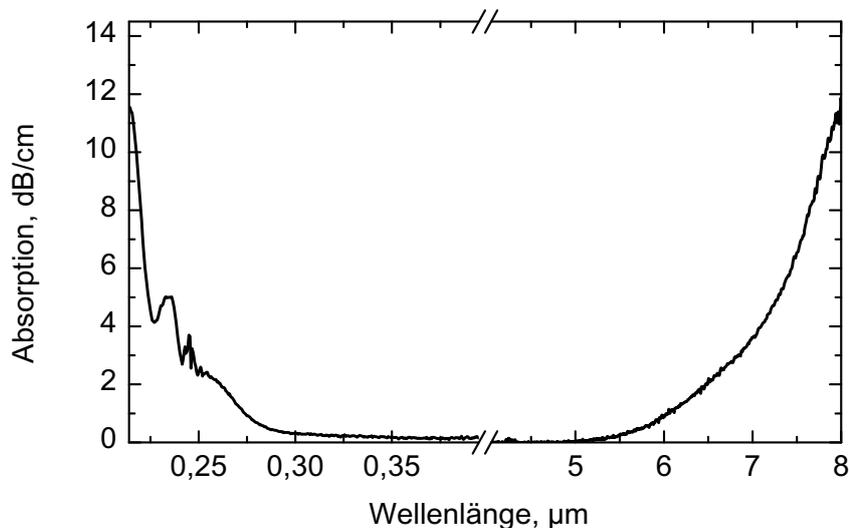


Bild 1.2: UV- und IR-Kante von ZBLAN-Glas.

matrix verursacht. Die Glasstruktur von ZBLAN wird durch ein dreidimensionales, ungeordnetes Netzwerk von überwiegend ZrF<sub>7</sub>- und ZrF<sub>8</sub>-Polyedern gebildet, welche über Ecken oder Kanten verbrückt sind. Dazwischen liegen zufällig verteilte Ba- und Na-Ionen, die ionisch an endständige F-Atome koordinieren und dadurch die Kristallbildung von ZrF<sub>4</sub> verhindern. ZrF<sub>4</sub> wird deshalb als Netzwerkbildner und BaF<sub>2</sub> und NaF werden als Netzwerkwandler bezeichnet. LaF<sub>3</sub> und AlF<sub>3</sub> vergrößern den Bereich der Glasbildung im Phasendiagramm und bewirken eine geringere kritische Abkühlgeschwindigkeit [12]. Auch InF<sub>3</sub> vermindert die Neigung zum Entglasen [13] und verhindert überdies die Reduktion von ZrF<sub>4</sub> zu ZrF<sub>2</sub> [Takahashi and Iwasaki in 7]. Im Mittel ergibt sich also im Gegensatz zum rein kovalent gebundenen Quarzglas, welches aus verbrückten SiO<sub>4</sub>-Tetraedern besteht, ein gewisser ionischer Anteil in den Bindungen von ZBLAN-Glas, welcher zum einen für die IR-Transparenz verantwortlich ist, zum anderen aber auch Nachteile mit sich bringt.

Ein Nachteil ist die verminderte mechanische Stabilität von Fluoridgläsern, welche sich insbe-

Glasübergangstemperatur	256 °C	s. Abschnitt 4.1
Kristallisationstemperatur	356 °C	s. Abschnitt 4.1
Schmelztemperatur	450 °C	s. Abschnitt 4.1
Wärmeausdehnung	$20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	s. Abschnitt 4.1
Dichte	$4,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
Kritische Abkühlgeschwindigkeit	$0,7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	[Sanghera <i>et al.</i> in 14]
Wärmeleitfähigkeit	$0,628 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	[Sanghera und Aggarwal in 14]
Brechungsindex (589 nm)	1,497	s. Abschnitt 4.2

Tabelle 1.2: Einige physikalische Daten von ZBLAN.

sondere bei der Herstellung und Verwendung von Fluoridglasfasern zeigt. Fluoridfasern gelten als vergleichsweise brüchig, was aber weniger an ihrer inhärenten Stabilität liegt als an Defekten auf der Faseroberfläche und der Grenzfläche zwischen Kern- und Mantelglas. Ein weiterer Nachteil ist die Wasserempfindlichkeit, die bei längerem Kontakt mit Feuchtigkeit bereits bei Raumtemperatur zur Bildung von Oxid- und Hydroxidverbindungen, Hydraten und Kristallen auf der Oberfläche führt. Die Kristalle stammen von gelösten Metallkationen aus der Glasmatrix [Simmons and Simmons in 7].

Ebenfalls mit den schwachen Bindungen in der Glasmatrix verknüpft sind die niedrigen Phasenumwandlungstemperaturen. Wird ZBLAN erwärmt, nimmt seine Viskosität ab und erreicht bereits bei 256 °C einen so niedrigen Wert, dass der Glasübergang einsetzt. Ab 356 °C beginnen sich Kristalle zu bilden, und ab 450 °C schmilzt der verbleibende Glasanteil. Auf die Phasenumwandlungen wird im Detail in Abschnitt 4.1 ab Seite 55 eingegangen. Einige physikalische Daten von ZBLAN sind in Tabelle 1.2 aufgelistet.

Eine weitere und hier besonders wichtige Eigenschaft von ZBLAN ist, dass es die großen Seltenerd-kationen als Netzwerkbildner in die Matrix einbaut [15, 16] und es daher sehr hoch dotiert werden kann. Es wurden bereits  $\text{ZrF}_4$ -basierte Gläser mit bis zu 18 Mol-% Er untersucht [17–19], während in Quarzglas hohe Konzentrationen nicht ohne weiteres erreicht werden und es bei Dotierungen größer 0,1 Mol-% zum Konzentrationsquenching (siehe Abschnitt 1.3.3) kommt [20].

## 1.2 Wellenleiterlaser

Ein Laser braucht immer ein verstärkendes Lasermedium, eine Pumpquelle sowie eine Resonatoranordnung. Als Lasermedium wurde hier erbiumdotiertes ZBLAN (Er:ZBLAN, Zusammensetzung

in Tabelle 1.1) gewählt. Verwendet man Festkörper als Lasermedium, kann der Laser sehr kompakt gebaut werden. Verwendet man darüberhinaus Wellenleiter als Lasermedium, kann die Resonatoranordnung auch sehr robust konstruiert werden, da die Strahlung den Wellenleiter nur dort verlässt, wo sich die Spiegel befinden. Somit ist keine Fokussierung und keine weitere Justierung notwendig, nachdem die Komponenten erst einmal zusammengefügt wurden.

### 1.2.1 Wellenleiter

Die am einfachsten zu beschreibenden Lichtwellenleiter sind Fasern. Lichtleitende Glasfasern bestehen im einfachsten Fall aus Mantel- und Kernglas mit unterschiedlichen Brechungsindices. Licht, welches in die Faser eingekoppelt wurde, wird durch Totalreflexion an der Grenzfläche geführt und breitet sich so mit Lichtgeschwindigkeit entlang der Faser aus. Der minimale Winkel (senkrecht zur Grenzfläche), mit dem das Licht auf die Grenzfläche treffen muss, um noch reflektiert zu werden, ist der Grenzwinkel der Totalreflexion  $\alpha_G$ .

$$\alpha_G = \arcsin(n_2/n_1) \quad (1.5)$$

Dabei bezeichnen  $n_1$  und  $n_2$  das optisch dünnere und dichtere Medium. Gleichung 1.5 ergibt sich aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz (Gleichung 1.6) mit  $\alpha_1 = \alpha_G$  und  $\alpha_2 = 90^\circ$ , welches die Richtung eines an optisch unterschiedlich dichten Medien gebrochenen Lichtstrahls vorhersagt:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1.6)$$

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich auch, dass das Kernglas einer Faser einen höheren Brechungsindex als der Mantel aufweisen muss. Im Fall von ZBLAN wird dies durch eine Glaszusammensetzung mit z. B. 2,5 Mol-%  $\text{PbF}_2$  gewährleistet (siehe Tabelle 1.1, ZBLANP), die einen geringfügig höheren Brechungsindex als ZBLAN besitzt. Der Winkel, mit dem Licht in die Faser eingekoppelt werden muss, um geführt zu werden, setzt sich aus den Grenzwinkeln der Totalreflexion zwischen Luft und Faser sowie zwischen Faserkern und Fasermantel zusammen und wird als Akzeptanzwinkel  $\theta_A$  bezeichnet.  $\theta_A$  hängt mit der numerischen Apertur NA wie folgt zusammen:

$$\text{NA} = \sin \theta_A = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \quad (1.7)$$

Ein großer Brechungsindexunterschied hat also den Vorteil, dass Licht selbst bei großen Einfallswinkeln leicht in die Faser eingekoppelt werden kann. Der große Nachteil dabei ist allerdings, dass das Licht am Faserausgang eine sehr große Divergenz zeigt und dadurch Leistung verloren gehen kann. Dieses einfache, strahlenoptische Modell reicht zunächst aus, um die Bedeutung von Brechungsindices und Akzeptanzwinkel zur Lichtführung im mehrmodigen Wellenleiter zu verstehen.

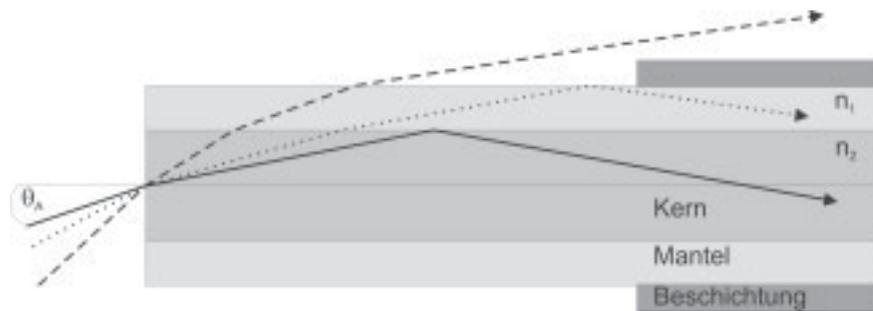


Bild 1.3: Im Wellenleiter geföhrt (durchgezogener Pfeil), in den Mantel eingekoppelter (gepunkteter Pfeil) und nicht geföhrt (gestrichelter Pfeil) Lichtstrahl in einer Glasfaser.  $\theta_A$  ist der Akzeptanzwinkel.

Im Gegensatz zu Fasern sind planare Wellenleiter prinzipiell kompakter und bestehen grundsätzlich aus einem dünnen, transparenten Film, der Licht in zwei Dimensionen föhrt, oder, wenn er lateral strukturiert ist, auch in einer Dimension, vergleichbar mit der Faser. Die Lichtföhrtung funktioniert analog. Planare Wellenleiter kommen in verschiedenen Geometrien vor: Als Filmwellenleiter ohne laterale Strukturierung, als Streifenwellenleiter mit vollständig voneinander separierten lichtföhrenden Streifen oder als Rippenwellenleiter, eine Geometrie, bei der sich rippenförmige Strukturen aus einem materialgleichen Film herausheben. Planare Wellenleiter besitzen immer eine geringere Symmetrie als die einfache Faser, daher ist die mathematisch exakte Beschreibung der Wellenföhrtung aufwendiger und man behilft sich gerne mit Näherungen. Planare Wellenleiter werden in integrierten optischen Bauteilen, wie zum Beispiel Lichtquellen und Verstärkern, optischen Kopplern und Verzweigern, Schaltern und Filtern, verwendet.

### 1.2.2 Laser

Es gibt drei Gruppen von kompakten Festkörperlaser: Diodengepumpte Festkörperlaser, Wellenleiterlaser und Halbleiterlaser. Laserdioden aus Halbleitermaterialien haben gegenüber den anderen beiden Gruppen den großen Vorteil, dass sie direkt elektrisch gepumpt werden können, und so kein weiteres Bauteil als Pumpquelle notwendig ist. Zudem arbeiten sie sehr effizient und zeigen hohe Ausgangsleistungen. Demgegenüber stehen allerdings auch Nachteile. Die Laserstrahlung von Diodenlasern ist sehr divergent, wenig abstimmbare und für konstante Ausgangsleistungen und -wellenlängen ist eine strenge Temperaturkontrolle unabdingbar [21]. Zudem werden nicht alle Wellenlängen mit Diodenlasern abgedeckt. Z. B. sind grüne Laserdioden bisher noch nicht kommerziell erhältlich, stattdessen erhält man grüne Laserstrahlung durch diodengepumpte Nd:YAG Festkörperlaser, deren infrarote Emission durch einen stark nichtlinearen Kristall frequenzverdoppelt wird. Diese Frequenzverdopplung erfordert aber hohe Laserleistungen und eine gute Strahlqualität.

Die Vorteile von Wellenleiterlasern sind je nach Material eine gute Ausgangsstrahlqualität, Abstimbarkeit, niedrige Laserswellen und vor allem die Möglichkeit der Integration mit Fasern oder in andere integrierte Bauteile [21]. Da in Wellenleitern die Pumpstrahlung geführt wird, können hohe Leistungsdichten über die gesamte Wellenleiterstrecke vorliegen, und bei entsprechender geometrischer Auslegung und guter Kantenqualität können die Pump- und Lasermoden gut überlappen, was zu hohen Effizienzen führt. Gegenüber Faserlasern haben planare Wellenleiter den Vorteil, dass sie kompakter und ins Bauteil integriert gefertigt werden können. Auf die Herstellung von Wellenleitern für Wellenleiterlaser wird in Kapitel 5 eingegangen.

Für die Beschreibung des Lasers sind nach Albert Einstein zunächst drei wichtige Wechselwirkungen von Licht mit Materie wichtig, die Absorption, die spontane und die stimulierte Emission [22]. Im einfachsten Fall, einem Zweiniveausystem, nimmt die Besetzung  $N_1$  des angeregten Energieniveaus durch Übergang in den Grundzustand spontan nach folgender Gleichung ab:

$$\frac{dN_1}{dt} = -A_{10} \cdot N_1 \quad \text{mit} \quad A_{10} = \tau_{\text{sp}}^{-1} \quad (1.8)$$

Die Zerfallsrate des angeregten Zustands ist somit proportional zur Besetzung des angeregten Energieniveaus. Der Proportionalitätskoeffizient  $A_{10}$  wird als Einsteinkoeffizient der spontanen Emission bezeichnet und ist der Kehrwert der Zerfallsdauer  $\tau_{\text{sp}}$  des angeregten Zustands.

Die Absorption, also die Anregung durch Licht aus dem Grundzustand in den energetisch höheren Zustand, findet induziert durch einfallende Photonen einer bestimmten (passenden) Energie nach

$$\frac{dN_0}{dt} = -B_{01} \cdot \rho(\nu) \cdot N_0 \quad (1.9)$$

statt. Dabei ist  $N_0$  die Besetzung des Grundzustands,  $B_{01}$  der Einsteinkoeffizient der Absorption und  $\rho(\nu)$  die spektrale Energiedichte der Photonen, also die Anzahl der Photonen der Energie  $h\nu$  pro Volumen und Frequenz  $\nu$ .

Die stimulierte Emission ist der dritte Prozess und Grundlage für die Funktion eines Lasers. Unter Einwirkung von Photonen bestimmter (passender) Energie, kann ein angeregter Zustand stimuliert unter Emission von Licht in den Grundzustand übergehen. Dabei nimmt die Besetzung des angeregten Zustands nach folgender Gleichung ab:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{10} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1. \quad (1.10)$$

Die Rate der stimulierten Emission ist also auch proportional zur Energiedichte der stimulierenden Strahlung sowie zur Besetzung des angeregten Zustands.  $B_{10}$  ist der Einsteinkoeffizient der stimulierten Emission. Im Gegensatz zu spontan emittierten Photonen sind stimuliert emittierte Photonen kohärent miteinander und mit der stimulierenden Strahlung.

Der Zusammenhang zwischen den Einsteinkoeffizienten

$$\frac{A_{10}}{B_{10}} = \frac{8 \cdot \pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} \quad \text{und} \quad B_{01} = B_{10} \quad (1.11)$$

zeigt, dass das Verhältnis zwischen spontaner und stimulierter Emission stark von der Frequenz der Strahlung abhängt, und dass die Realisierung eines Lasers bei niedrigen Frequenzen somit einfacher ist.

Grün emittierende Laser mit Erbium als aktive Spezies funktionieren nach dem Schema des Dreiniveau-Lasers. Im Bild 1.4 wird das Funktionsprinzip von Dreiniveau- und Vierniveau-Laser veranschaulicht. Beim Dreiniveaulaser erfolgt die Absorption der Pumpstrahlung aus dem Grundzu-

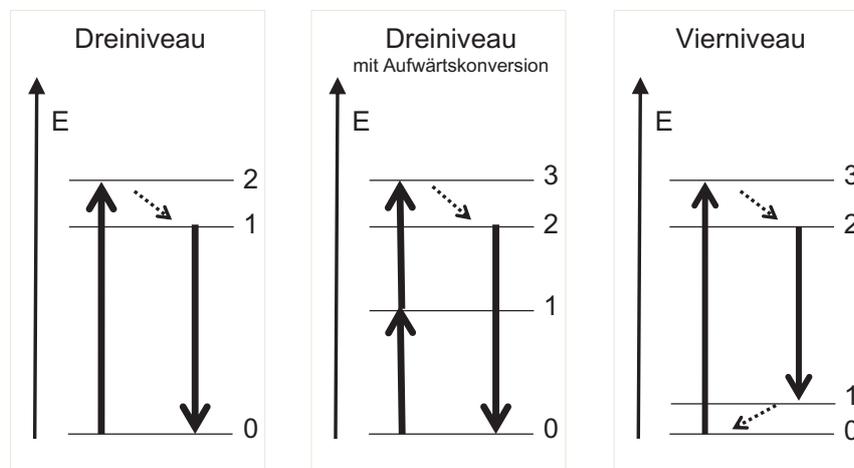


Bild 1.4: Energieniveauschema für Dreiniveau-, Vierniveau- und Dreiniveaulaser mit Aufwärtskonversion mit strahlenden (durchgezogene Pfeile) und strahlungslosen (gestrichelte Pfeile) Übergängen.

stand in den zweiten angeregten Zustand, das Pumpniveau, der strahlungslos in den ersten angeregten Zustand, das obere Laserniveau, zerfällt. Dieser strahlungslose Zerfall erfolgt schnell, so dass das Pumpniveau idealerweise kaum besetzt ist. Um Besetzungsinversion zu erlangen, muss das obere Laserniveau stärker besetzt sein als das untere, welches beim Dreiniveaulaser dem Grundzustand des Systems entspricht. Dies kann aber nur durch eine lange Lebensdauer des oberen Laserniveaus und durch sehr starkes Pumpen geschehen, da mehr als die Hälfte aller Atome angeregt werden müssen.

Im Vierniveaulaser liegt der Fall anders. Unter der Annahme, dass die strahlungslosen Übergänge vom Pumpniveau zum oberen Laserniveau und vom unteren Laserniveau in den Grundzustand sehr schnell ablaufen, liegt eine Besetzungsinversion bereits dann vor, wenn nur ein Atom angeregt wird und ins obere Laserniveau relaxiert.

Beim grünen Erbium-Laser handelt es sich um einen Pumpprozess durch Aufwärtskonversion. Das Pumpen erfolgt in zwei Schritten mit einer Pumpwellenlänge, die kürzer als die Emissionswellenlänge ist. Dies wird durch die besondere Energieniveaueverteilung von Erbium möglich, welche das Pumpen mit zwei Photonen der Wellenlänge 970 nm oder 800 nm erlaubt. Der grüne Erbiumlaser gilt als Dreiniveausystem, da der Laserübergang in den Grundzustand erfolgt.

Die eben beschriebenen Vorgänge der Absorption und Emission und den damit verbundenen Besetzungszahlen gelten im Allgemeinen für Energieübergänge im sichtbaren und nahinfraroten Bereich. Sehr dicht übereinanderliegende Energieniveaus mit Energiedifferenzen im Ferninfraroten beziehungsweise in der Größenordnung von  $k_B \cdot T$ , wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur darstellen, sind hingegen thermisch gekoppelt und Energieübergänge finden strahlungslos statt. Das bedeutet, dass ihre Besetzung im thermischen Gleichgewicht nach der Gleichung

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B \cdot T}\right) \quad (1.12)$$

beschrieben wird. Dabei ist  $E_1 - E_0 = h\nu$  der energetische Abstand der beiden Energieniveaus. Dieser Zusammenhang wird bei der Beschreibung der wichtigsten Energieübergänge im Erbiumsystem wichtig.

## 1.3 Das Erbium-System

Erbium gehört zu den Seltenerdmetallen und liegt in Er:ZBLAN als  $\text{Er}^{3+}$ -Ion mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^{11}$  vor. Die 4f-Elektronen liegen vergleichsweise kernnah und sind durch die äußeren vollbesetzten 5s-, 5p- und 5d-Orbitale abgeschirmt. Daher wechselwirken sie nur schwach mit benachbarten Atomen und die Lage der Energieniveaus ist bei unterschiedlichen Matrices sehr ähnlich.

### 1.3.1 Energieniveaus

In Bild 1.5 sind die untersten 15 elektronischen Energieniveaus [23, Kap. 4] von  $\text{Er}^{3+}$  in der ZBLAN-Matrix, die erwünschte Aufwärtskonversion der Pumpstrahlung und die grüne Fluoreszenz gezeigt. Die Absorptions- und Emissionsspektren bei 970 und 550 nm visualisieren die entsprechenden Energieübergänge. Die vollständigen Absorptionsspektren sind in Abschnitt 4.3 und die Emissionsspektren in Abschnitt 4.4 zu finden. Die Linienbreite der Erbiumübergänge ist im Vergleich zu erbiumdotierten Oxidgläsern klein [7, 16]. Zum einen liegt das an der Eigenschaft von Fluoridglas, Seltenerd kationen als Netzwerkbildner in die Glasmatrix einzubauen. Denn Erbium taucht somit in relativ wenig verschiedenen Umgebungen im Glas auf, so dass die inhomogene

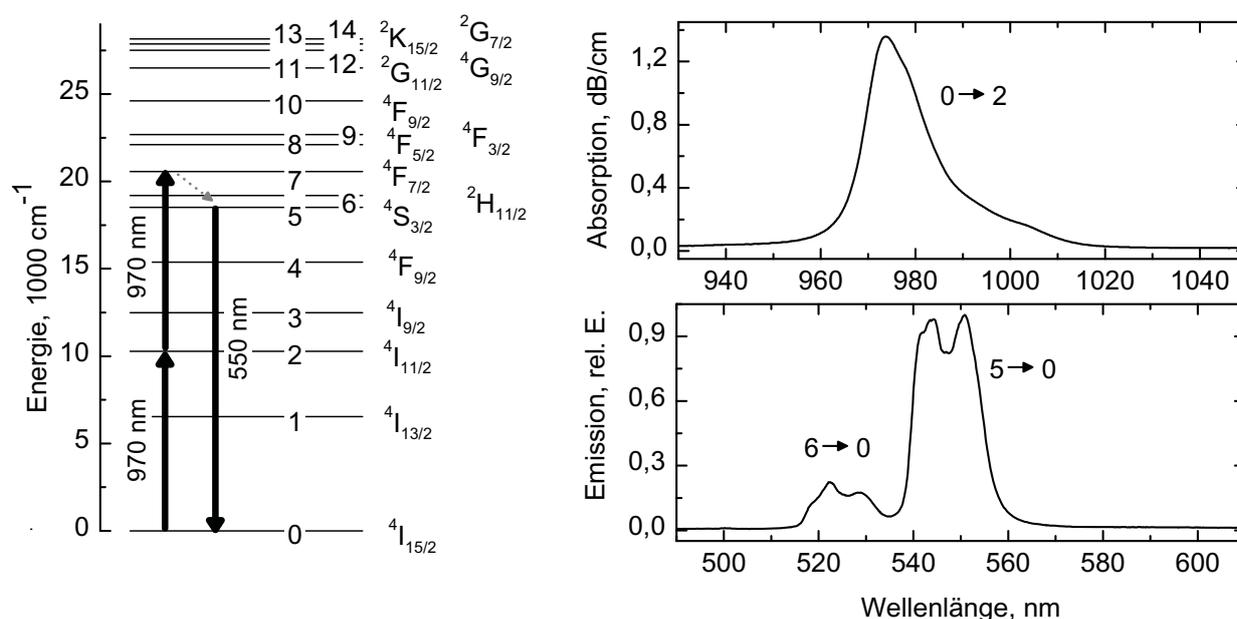


Bild 1.5: Unterste 15 Energieniveaus von Er<sup>3+</sup> in der ZBLAN-Matrix (Daten aus [23, Kap. 4]) und Absorptionsspektrum in  $4I_{11/2}$  sowie Emissionsspektren aus  $4S_{3/2}$  und  $2H_{11/2}$ .

Linienverbreiterung klein ist [17, 24]. Desweiteren ist die Stark-Aufspaltung in Fluoridglas geringer als in Oxidgläsern [7]. Eine geringe Linienbreite der Emission ist nützlich, um große Verstärkung zu erlangen. Im Folgenden werden die einzelnen Energieniveaus der Übersichtlichkeit halber laut Tabelle 1.3 durchnummeriert.

### 1.3.2 Die wichtigsten Energieübergänge

Die wichtigsten Energieübergänge für einen grünen Aufwärtskonversionslaser sind zunächst die Absorption aus dem Grundzustand (GSA, für *ground state absorption*) in den Zustand 2, die Absorption aus Zustand 2 in Zustand 7 (ESA, für *excited state absorption*), die strahlungslose Relaxation in die Zustände 6 und 5, welche thermisch gekoppelt sind, und schließlich die grüne Fluoreszenz aus eben diesen beiden Zuständen in den Grundzustand. Die Aufwärtskonversion wird durch die lange Lebensdauer von mehreren Millisekunden des Zustands 2 ermöglicht. Alternativ ist auch ein Pumpvorgang mit 800 nm möglich [25], welcher hier aber nicht untersucht wurde. Konkurrierend mit der ESA verläuft neben den allgegenwärtigen nichtstrahlenden Prozessen die Fluoreszenz  $2 \rightarrow 1$  bei 2,7  $\mu\text{m}$  mit anschließendem strahlendem Übergang  $1 \rightarrow 0$  bei 1,5  $\mu\text{m}$ . Durch die geringen Energieabstände zwischen den Niveaus 5, 6 und 7 ist bei Anregung dieser Zustände immer das typische Emissionsspektrum aus Bild 1.5 zu finden. Das Verhältnis der Banden bei 520

Lfd. Nummer	Energieniveau	Schwerpunkt der Absorptionsbande	
		Wellenlänge $\lambda$ , nm	Wellenzahl $k$ , $\text{cm}^{-1}$
0	$^4I_{15/2}$	–	–
1	$^4I_{13/2}$	1519	6585
2	$^4I_{11/2}$	976	10246
3	$^4I_{9/2}$	801	12480
4	$^4F_{9/2}$	653	15320
5	$^4S_{3/2}$	542	18455
6	$^2H_{11/2}$	521	19209
7	$^4F_{7/2}$	487	20538
8	$^4F_{5/2}$	450	22225
9	$^4F_{3/2}$	442	22620
10	$^4F_{9/2}$	406	24620
11	$^4G_{11/2}$	378	26475
12	$^4G_{9/2}$	364	27480
13	$^2K_{15/2}$	359	27900
14	$^4G_{7/2}$	355	28100

Tabelle 1.3: Durchnummerierte unterste 15 Energieniveaus von  $\text{Er}^{3+}$  in ZBLAN (Daten aus [23, Kap. 4]).

und 550 nm spiegelt unter Berücksichtigung der Emissionswirkungsquerschnitte die Besetzung der Niveaus 5 und 6 nach der Boltzmann-Statistik wieder. Auf die Details der hier angesprochenen sowie weiteren Energieübergänge wird in Abschnitt 4.4 (Fluoreszenz und Lebensdauern von  $\text{Er}:\text{ZBLAN}$ ) eingegangen.

### 1.3.3 Kooperative Prozesse

Während Absorption, Emission und strahlungslose Prozesse in einzelnen Atomen stattfinden, gibt es darüberhinaus interatomare Energietransferprozesse. Kooperative Prozesse zwischen Erbiumatomen finden statt, sobald die Teilchendichte hoch und der Teilchenabstand gering genug sind, dass die Atome wechselwirken können. Zu den kooperativen Prozessen gehört die Energiemigration, bei der angeregte Atome ihre Anregungsenergie an ein anderes Atom übertragen und selbst in den Grundzustand übergehen. Durch mehrere hintereinanderfolgende Prozesse dieser Art, wandert die Energie durch das Glas und kann an einem Defekt in der Matrix strahlungslos zerfallen. Dieser

Verlust von Anregungsenergie durch Energiemigration bei hohen Dotierkonzentrationen wird als Konzentrationsquenching bezeichnet.

Die Kreuzrelaxation hingegen bezeichnet einen Prozess, bei dem ein angeregtes Atom seine Anregungsenergie nur teilweise an ein benachbartes Atom abgibt, welches dadurch selbst angeregt wird oder, wenn es schon angeregt war, noch höher angeregt werden kann.

In Er:ZBLAN wurden unter anderen folgende kooperative Prozesse vorgeschlagen [17, 18]:

- $(3, 0) \rightarrow (1, 1)$
- $(5, 0) \rightarrow (1, 3)$
- $(2, 2) \rightarrow (5, 0)$

Experimentell kann man Energietransferprozesse durch das Abklingen der Fluoreszenz nach Anregung beobachten. Zum Beispiel lässt sich die Abklingkurve des Niveaus 5 nur mit einer biexponentiellen Funktion anpassen, ein Hinweis darauf, dass das Niveau durch einen Energietransfer aufgefüllt wird.

Ein weiterer kooperativer Prozess ist der Energietransfer von einem anderen Dotierelement zum Erbium. Und zwar bewirkt die Kodotierung mit Ytterbium eine Absorption der Pumpstrahlung durch das Ytterbiumion und einen anschließenden Energietransfer zum Erbium unter Relaxation des Ytterbiumions in den Grundzustand [26]. Der Vorteil hierbei ist, dass das Ytterbiumion nur einen angeregten Zustand und somit wenig Verlustkanäle besitzt. Zudem liegt die Energie der Ytterbium-Fluoreszenz gerade günstig, um Erbium zu pumpen, und somit kann durch eine hohe Ytterbium-Konzentration die Pumpabsorption in einem Erbiumlaser maximiert werden.



## 2 Simulation

Nicht immer ist es möglich oder zweckmäßig, ein bestimmtes Experiment durchzuführen, und man muss sich mit einer Simulation behelfen. Bei der Simulation eines Lasers wird zunächst anhand von Raten- und Gewinnleichungen sowie Näherungen ein Modell aufgestellt, welches die physikalischen Abläufe im Laserresonator berechnet, wenn man bestimmte Parameter vorgibt. Diese Parameter können Messergebnisse aus vorhergehenden Untersuchungen sein wie zum Beispiel Wirkungsquerschnitte aus spektroskopischen Messungen, Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen wie die Lage und Art der Energieniveaus, oder allgemeine Parameter wie Resonatorlänge oder Dotierkonzentration, welche das Modellsystem beschreiben. Anhand des Modells kann dann das Experiment simuliert werden. Um sicherzugehen, dass das erstellte Modell korrekt und getätigte Annahmen legitim sind, sollte wie in Bild 2.1 die Simulation mit weiteren Experimenten oder Literaturwerten verglichen werden und gegebenenfalls das Modell oder die Parameter angepasst werden.

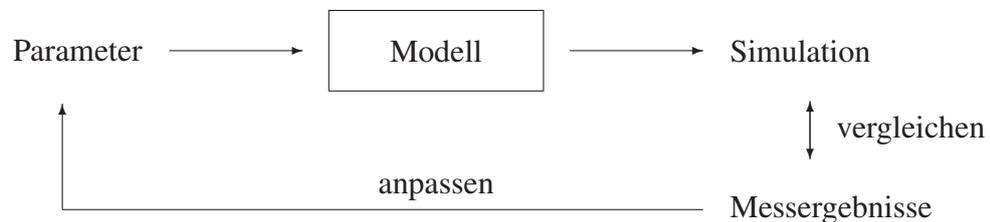


Bild 2.1: Schematische Darstellung der Simulation

Mit einem physikalisch sinnvollen Modell können Messergebnisse im Voraus abgeschätzt oder optimale Parameter zum Beispiel für Spiegelreflektivitäten, Resonatorlänge oder Dotierkonzentration berechnet werden. Andersherum können starke Abweichungen der Simulation von der Messung das Modell auch komplett in Frage stellen und ein tieferes Verständnis und sogar neue wissenschaftliche Erkenntnisse über die ablaufenden physikalischen Prozesse liefern.

In diesem Kapitel wird zunächst das Modell, welches aus [23, Kap. 7] entnommen wurde, vorgestellt. Danach werden einige wichtige Parameter, welche in das Modell eingehen, erläutert und schlussendlich werden die Ergebnisse der Simulation vorgestellt.

## 2.1 Modell

Ein Laser besteht aus einer Pumpquelle und dem Lasermedium in einer Resonatoranordnung. In dem Resonator muss die Verstärkung des gepumpten Lasermediums die Resonatorverluste übersteigen, damit der Laser anschwingen kann. Um die Vorgänge im Lasermedium mathematisch zu beschreiben, bedient man sich der Raten- und Gewinnleichungen. Die Ratengleichungen beschreiben die Besetzung der Energieniveaus durch strahlende und nicht-strahlende Prozesse und sind in

$$\frac{dn_i}{dt} = \pm \sigma(\nu) \cdot n_i \cdot \Phi_\nu \quad (2.1)$$

zusammengefasst. Dabei sind  $n_i$  die relativen Besetzungszahlen der einzelnen Energieniveaus mit

$$\sum_i n_i = 1. \quad (2.2)$$

$\sigma(\nu)$  sind die spektralen Absorptions- und Emissionsquerschnitte, also die Wahrscheinlichkeiten, mit denen Übergänge zwischen zwei Energieniveaus überhaupt stattfinden, und  $\Phi_\nu$  ist der Photonenfluss (Anzahl der Photonen pro Fläche und Zeit) bei der Frequenz  $\nu$ . Etwas differenzierter lautet die Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} = & \sum_j \left[ A_{ji} + W_{ji} + \int f(\nu) \cdot (\phi^+(\nu, x) + \phi^-(\nu, x)) \cdot \sigma_{ji}(\nu) \cdot d\nu \right] \cdot n_j(x) \\ & - \sum_j \left[ A_{ij} + W_{ij} + \int f(\nu) \cdot (\phi^+(\nu, x) + \phi^-(\nu, x)) \cdot \sigma_{ij}(\nu) \cdot d\nu \right] \cdot n_i(x). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dabei beschreibt der erste Summand die Übergänge, welche im betrachteten Energieniveau  $n_i$  enden (entspricht dem positiven Vorzeichen in Gleichung 2.1) und der zweite die Übergänge, die von  $n_i$  ausgehen (negatives Vorzeichen). Die Beiträge sind im Einzelnen die Raten der spontanen Emission  $A_{ij}$ , die nichtstrahlenden Raten  $W_{ij}$  sowie die induzierten Prozesse, welche unter dem Integral erscheinen. Die Querschnitte der Absorption und der induzierten Emission werden hier mit  $\sigma_{ij}$  bezeichnet, der Faktor  $f(\nu)$  beschreibt den Anteil der geführten Intensität, der sich im Wellenleiterkern befindet und  $\phi^\pm(\nu, x)$  ist der spektrale Photonenfluss

$$\phi = d\Phi/d\nu \quad (2.4)$$

zum einen in Richtung der Pumpstrahlung (positive Richtung,  $\phi^+(\nu, x)$ ) und zum anderen in die entgegengesetzte Richtung ( $\phi^-(\nu, x)$ ).

Die Änderung des Photonenflusses im Resonator wird durch die Gewinnleichungen beschrieben:

$$\frac{d\Phi(\nu)}{dx} = \pm \sigma(\nu) \cdot n_i \cdot n_{\text{I}} \cdot \Phi_{\nu}. \quad (2.5)$$

Dabei ist  $n_{\text{I}}$  die Konzentration an Dotieratomen. Die ausformulierten Gewinnleichungen für Flüsse in positive und negative Richtung lauten:

$$\begin{aligned} \pm \frac{d\phi^{\pm}(\nu, x)}{dx} &= w(\nu) \cdot \sum_{ij} A_{ij} \cdot g_{ij}(\nu) \cdot d\nu \cdot n_{\text{I}} \cdot n_i(x) \\ &+ f(\nu) \cdot \sum_{ij} \text{sign}(i - j) \cdot \sigma_{ij}(\nu) \cdot n_{\text{I}} \cdot n_i(x) \cdot \phi^{\pm}(\nu, x) \\ &- \alpha \cdot \phi^{\pm}(\nu, x). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Dabei beschreibt der erste Teil der Gleichung den Beitrag durch spontane Emission, wobei  $g_{ij}(\nu)$  die normierte Linienformfunktion der Fluoreszenz ist mit

$$\int g_{ij}(\nu) \cdot d\nu = 1 \quad (2.7)$$

und  $w(\nu)$  der Anteil der spontanen Emission, der im Wellenleiter geführt werden kann und nicht in das Substrat oder die Deckschicht gebrochen wird. Der zweite Teil der Gleichung bezieht Absorption und induzierte Emission mit ein, wobei das jeweilige Vorzeichen durch  $\text{sign}(i - j)$  gegeben ist. Der letzte Teil berücksichtigt die spektralen Dämpfungsverluste mit dem Dämpfungskoeffizienten  $\alpha$ .

Die Randbedingungen sind durch die Spiegeleigenschaften an beiden Enden des Resonators ( $x = 0$  und  $x = L$ ) und die Pumpleistung gegeben und lauten:

$$\begin{aligned} \phi^+(\nu, 0) &= R^{\text{ein}}(\nu) \cdot \phi^-(\nu, 0) + T^{\text{ein}}(\nu) \cdot \phi^{\text{P}}(\nu) \\ \phi^-(\nu, L) &= R^{\text{aus}}(\nu) \cdot \phi^+(\nu, L). \end{aligned} \quad (2.8)$$

$R^{\text{ein}}(\nu)$  und  $R^{\text{aus}}(\nu)$  sind die spektralen Reflektivitäten des Ein- und Auskoppelspiegels,  $T^{\text{ein}}$  die spektrale Transmission des Einkoppelspiegels und  $\phi^{\text{P}}(\nu)$  ist der Pumpphotonenfluss.

Mithilfe der Raten- und Gewinnleichungen sowie der Randbedingungen ist es nun möglich, einen Wellenleiter numerisch zu simulieren. Der dazu nötige Algorithmus ist auf Seite 20 dargestellt. Für die numerische Simulation werden Laufvariablen benötigt, welche die Wellenzahl ( $k$ ), die Position im Wellenleiter ( $p$ ) sowie den aktuellen Iterationsschritt ( $i$ ) beschreiben.  $p$  bewegt sich dabei zwischen dem Wert 0 an der einen Kante ( $x = 0$ ) und  $M$  an der anderen Kante ( $x = L$ ) des Wellenleiters, wobei  $M$  die Anzahl der Segmente des Wellenleiters darstellt. Zu Beginn werden alle Photonenströme auf Null gesetzt. Der Photonenström, welcher in den Wellenleitereingang eintritt,  $\Phi_{k0}^+$ , wird durch den Pumpphotonenfluss

$$\Phi_k^{\text{P}} = \frac{P}{h \cdot \nu \cdot A_{\text{W1}}} \quad (2.9)$$

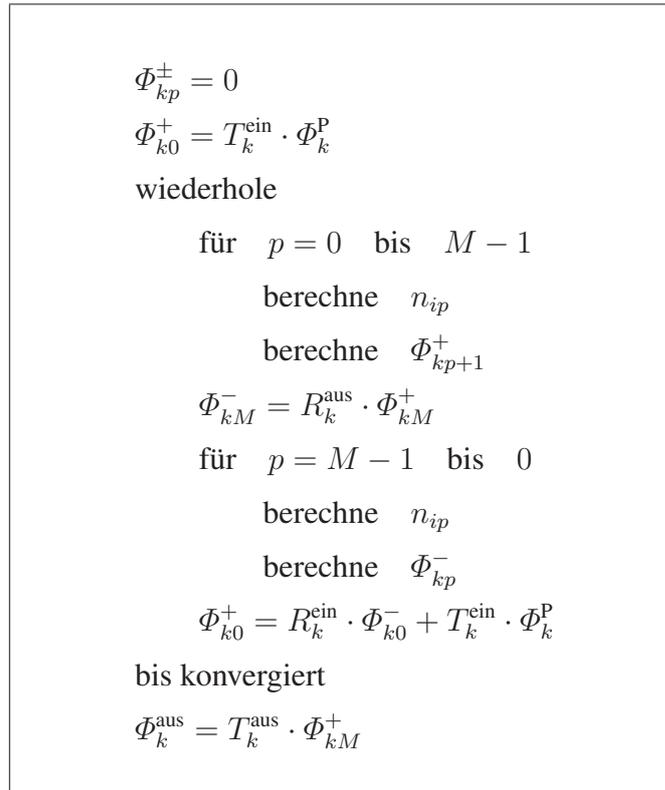


Bild 2.2: Algorithmus für die Wellenleitersimulation.

und die Transmission des Einkoppelspiegels beschrieben.  $P$  ist die spektrale Pumpleistung und  $A_{\text{W1}}$  die Querschnittsfläche des Wellenleiters. Nun werden von links nach rechts in jedem Wellenleitersegment die Besetzungszahlen  $n_{ip}$  und der Photonfluss in das folgende Segment  $\Phi_{kp+1}^{+}$  berechnet. Am Ende des letzten Segments wird anschließend ermittelt, welcher Photonfluss  $\Phi_{kM}^{-}$  durch Reflexion von  $\Phi_{kM}^{+}$  am Auskoppelspiegel wieder in das letzte Segment eintritt, und schließlich werden in allen Segmenten diesmal von rechts nach links die Besetzungszahlen und Photonflüsse (in negative Richtung) berechnet. Diese Iteration wird unter Berücksichtigung der Reflektivität des Einkoppelspiegels so oft wiederholt, bis sich die Flüsse nur noch marginal ändern, was durch das Gütekriterium  $Q$  sichergestellt wird mit

$$Q = \max_k \frac{2 \cdot |\Phi_{k0}^{+} - \Phi_k^0|}{\Phi_{k0}^{+} + \Phi_k^0}. \quad (2.10)$$

$Q$  entspricht der Differenz der Flüsse im ersten Segment in positive Richtung bei zwei hintereinanderfolgenden Iterationsschritten  $|\Phi_{k0}^{+} - \Phi_k^0|$  geteilt durch ihren Mittelwert  $0,5 \cdot (\Phi_{k0}^{+} + \Phi_k^0)$  bei der Wellenzahl  $k$ , bei der die Flüsse maximal sind. Die Iteration wird so lange durchgeführt, bis  $Q$  konvergiert und einen festgelegten Wert unterschreitet. Der Photonfluss, welcher den Wellenleiter durch den Auskoppelspiegel verlässt,  $\Phi_k^{\text{aus}}$ , kann dann durch die Transmission des Spiegels und

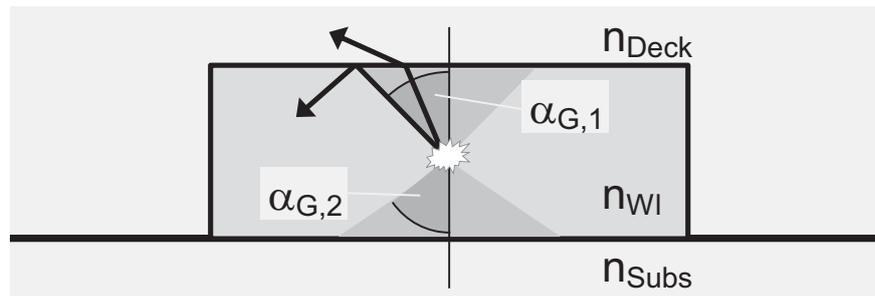


Bild 2.3: Schema: Ein spontan emittiertes Photon im Wellenleiter wird entweder durch Totalreflexion geführt oder verlässt den Wellenleiterkern.

den Fluss in positive Richtung im letzten Segment ermittelt und analog der Gleichung 2.9 in die Ausgangsleistung umgerechnet werden.

## 2.2 Wichtige Modellparameter

Wie gut die Wirklichkeit durch die Simulation abgebildet werden kann, hängt neben der Wahl des korrekten Modells sehr stark von den verwendeten Modellparametern ab. Einige Parameter werden für alle Berechnungen festgelegt, andere werden variiert.

**Fixe Parameter** Ein fixer Parameter ist die Anzahl der berücksichtigten Energieniveaus, nämlich die untersten 15 elektronischen Energieniveaus von Erbium in der ZBLAN-Matrix. Desweiteren wird nur der Wellenzahlbereich zwischen  $3000$  und  $33000 \text{ cm}^{-1}$  betrachtet, der alle Übergänge aus dem Grundzustand bis in das 14. angeregte Niveau umfasst, sowie die wichtigsten Emissionsbanden (siehe Bild 2.5). Der Wellenleiter wird immer in 10 Segmente unterteilt und als Gütekriterium für die Konvergenz gilt  $Q \leq 10^{-2}$ . Der in der Ratengleichung 2.3 auftretende Füllfaktor  $f(\nu)$ , welcher den Anteil der geführten Intensität im Wellenleiterkern beschreibt, wird hier mit dem Wert 1 angenähert, da die exakte Berechnung von  $f(\nu)$  von sehr vielen Parametern abhängt, der verwendete Wellenleiterquerschnitt  $A_{\text{WI}}$  mit  $30 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$  nur Mehrmodenbetrieb zulässt und sich daher das Ergebnis nicht wesentlich von 1 unterscheiden sollte. Ein weiterer festgelegter Parameter ist der geometrische Faktor  $w(\nu)$  aus der Gewinnleichung 2.6, welcher den Anteil der spontanen Emission im Wellenleiterkern beschreibt, der aus geometrischen Gründen geführt werden kann. Dieser Wert hängt von der Wellenleitergeometrie und den Brechungsindices der beteiligten Materialien ab und wird wie folgt abgeleitet:

In Bild 2.3 ist ein Wellenleiterstreifen im Querschnitt abgebildet. Die Ausbreitungsrichtung eines spontan emittierten Photons ist über den gesamten Raumwinkel gleich wahrscheinlich. Da

eine Spontanemission statistisch gesehen eher im Zentrum als am Rand des Wellenleiters und aufgrund des großen Verhältnisses von Wellenleiterbreite zu -höhe dichter an der Substratseite oder der gegenüberliegenden Seite und seltener an den lateralen Kanten stattfindet, werden die Verluste an den lateralen Kanten für diese Abschätzung vernachlässigt. Berücksichtigt werden hingegen die Photonen, die sich in positive und negative Wellenleiterichtung ausbreiten und geführt werden, sowie die Photonen, die sich unter einem bestimmten Einfallswinkel  $\alpha$  in Richtung Substrat oder Deckschicht ausbreiten. Überschreitet dieser Winkel den jeweiligen Grenzwinkel der Totalreflexion  $\alpha_G$ , wird das Photon geführt, andernfalls verlässt es den Wellenleiterkern. Der geometrische Faktor  $w$  berücksichtigt also den Anteil des vollen Raumwinkels  $4\pi$ , in dem die Spontanemission geführt wird:

$$w = \frac{\text{Voller Raumwinkel} - \text{Raumwinkel zur Deckschicht} - \text{Raumwinkel zum Substrat}}{\text{Voller Raumwinkel}} \quad (2.11)$$

Der geometrische Anteil der Photonen, die in die Deckschicht und das Substrat gebrochen werden, kann als Summe von zwei kanonischen Raumwinkeln  $\Omega_i$ , gerade Kreiskegel, beschrieben werden und wird aus den Grenzwinkeln der Totalreflexion nach Gleichung 2.12 berechnet.

$$\Omega_i = 4\pi \cdot \sin^2 \frac{2 \cdot \alpha_{G,i}}{4} \quad (2.12)$$

Nach Einsetzen der Brechungsindices für die Grenzwinkel der Totalreflexion laut Gleichung 1.5 folgt:

$$\begin{aligned} w(\nu) &= \frac{1}{4\pi} \cdot \left( 4\pi - 4\pi \cdot \sin^2 \frac{\alpha_{G,1}}{2} - 4\pi \cdot \sin^2 \frac{\alpha_{G,2}}{2} \right) \\ &= 1 - \sin^2 \left( \frac{1}{2} \cdot \arcsin \left( \frac{n_{\text{Deck}}(\nu)}{n_{\text{WL}}(\nu)} \right) \right) - \sin^2 \left( \frac{1}{2} \cdot \arcsin \left( \frac{n_{\text{Subs}}(\nu)}{n_{\text{WL}}(\nu)} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2} \cdot \left( \cos \arcsin \frac{n_{\text{Deck}}(\nu)}{n_{\text{WL}}(\nu)} + \cos \arcsin \frac{n_{\text{Subs}}(\nu)}{n_{\text{WL}}(\nu)} \right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Der spektrale Brechungsindex von ZBLAN wurde gemessen (siehe Abschnitt 4.2) und für die Deckschicht wurde ebenso wie für das Substrat das Material  $\text{CaF}_2$  angenommen, dessen Daten [27] entnommen sind. Daraus ergibt sich ein  $w(\nu)$ -Verlauf wie in Bild 2.4 gezeigt. Da in der Simulation die Flüsse in positive und negative Richtung getrennt voneinander berechnet werden, muss der Faktor  $w(\nu)$  bei der Berechnung halbiert werden.

Als weitere fixe Parameter bleiben noch die Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte  $\sigma_{ij}$  und die strahlenden und nichtstrahlenden Raten  $A_{ij}$  und  $W_{ij}$  im Er:ZBLAN. Die Absorptionswirkungsquerschnitte für die Absorption aus dem Grundzustand ( $0 \rightarrow 2$ , GSA) wurden in [23, Kap. 4] gemessen und die Messwerte in dieser Arbeit übernommen. Der Absorptionsquerschnitt für die erste Aufwärtskonversion ( $2 \rightarrow 7$ , ESA) wurde aus [28] entnommen. Da für die zweite Aufwärtskonversion ( $5 \rightarrow 14$ , ESA2) keine Daten zur Verfügung standen, wurde derselbe Querschnitt wie

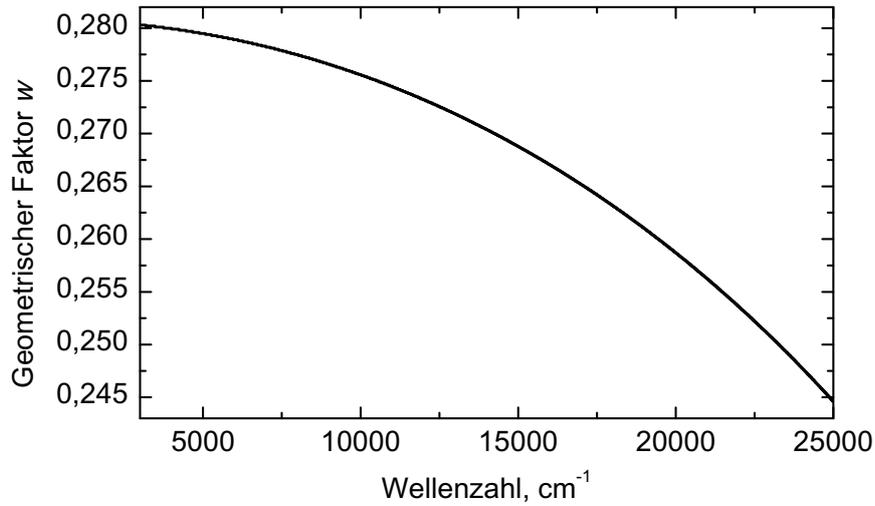


Bild 2.4: Der geometrischer Faktor  $w$  beschreibt den Anteil der spontan emittierten Photonen, die im Wellenleiter geführt werden können.

für die ESA angenommen, welcher aber zu größeren Wellenlängen verschoben wurde, entsprechend der Energiedifferenz des Übergangs  $5 \rightarrow 14$ .

Die Fluoreszenz wurde teilweise in [23, Kap. 6] und teilweise selbst (Abschnitt 4.4) gemessen und die ermittelten Linienformfunktionen mithilfe der Führtbauer-Ladenburg-Gleichung [29] in Emissionswirkungsquerschnitte umgerechnet:

$$\sigma_{ij}(k) = \frac{A_{ij}}{8\pi \cdot c \cdot k_p^2 \cdot n^2} \cdot g_{ij}(k) \quad (2.14)$$

Dabei ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $n$  der Brechungsindex und  $k_p$  die Wellenzahl des Emissionsmaximums. Bild 2.5 zeigt alle berücksichtigten Energieübergänge. Es wurde das gesamte Absorptionsspektrum von Er:ZBLAN bis 350 nm in die Simulation integriert, sowie die erste und zweite Aufwärtskonversion. Die wichtigsten Fluoreszenzen neben den gewünschten grünen Emissionen wurden ebenfalls berücksichtigt, da sie als Konkurrenzprozesse zum grünen Laser ablaufen können.

Die strahlenden Raten  $A_{ij}$  wurden in [23, Kap. 2] berechnet und die nichtstrahlenden Raten  $W_{ij}$  wurden mit einer Näherung ermittelt, welche aus [30, Kap. 5] entnommen ist. Die Näherung beruht auf der Annahme, dass die Besetzungszahlen benachbarter Energieniveaus im thermischen Gleichgewicht nach einer Boltzmann-Statistik verteilt sind. Für die Übergänge zum nächstniedrigeren Energieniveau wurde für die nichtstrahlende Rate das Modell von Layne [31] verwendet, welches Multiphononenübergänge, also nichtstrahlende Übergänge unter Anregung von Gitterschwingungen beschreibt:

$$W_{ij} = C \cdot \exp(-\delta \cdot \Delta E). \quad (2.15)$$

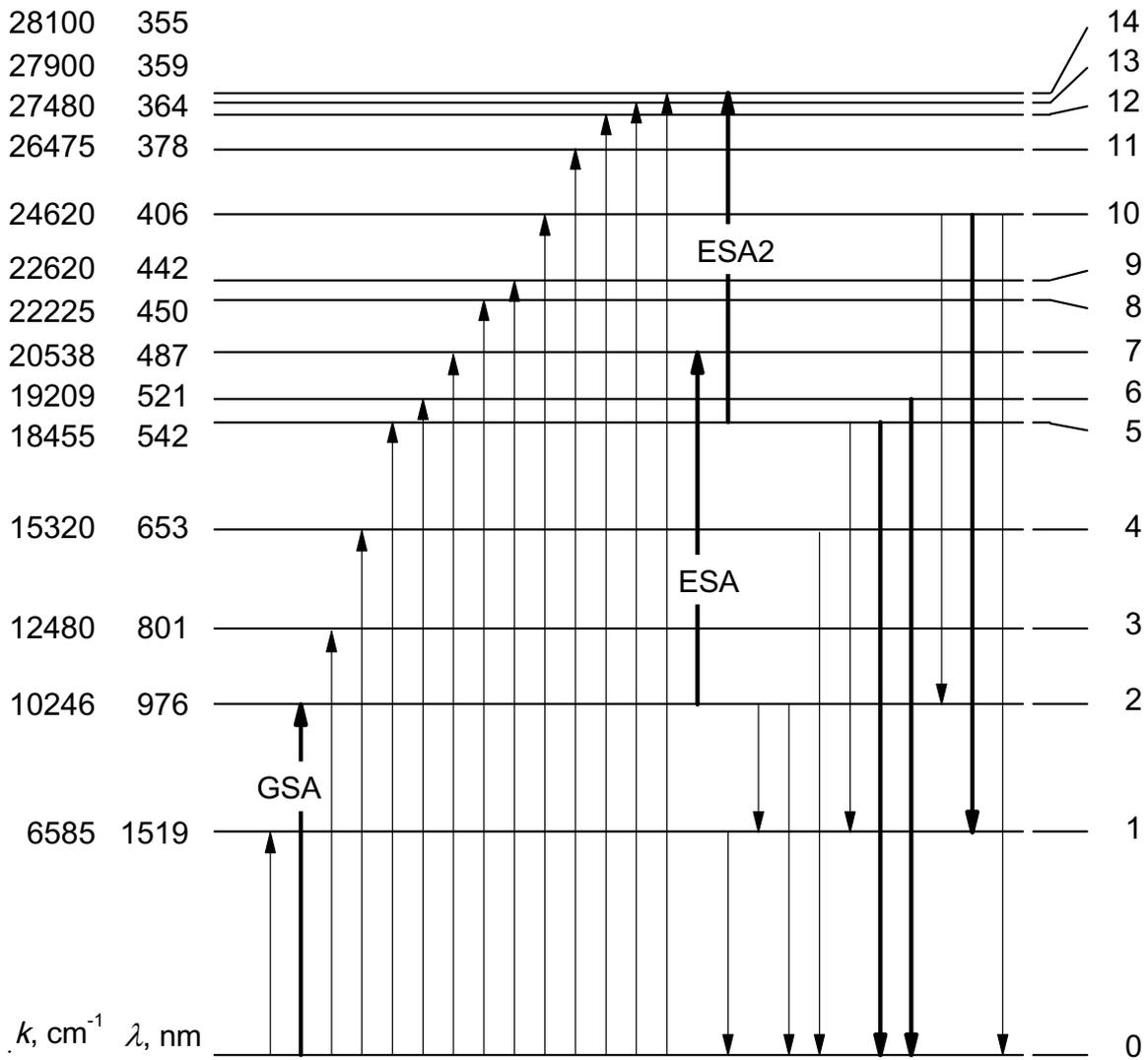


Bild 2.5: Bei der Simulation berücksichtigte Energieübergänge. Fettgedruckte Pfeile zeigen die Pumpabsorption und die grüne Emission an.

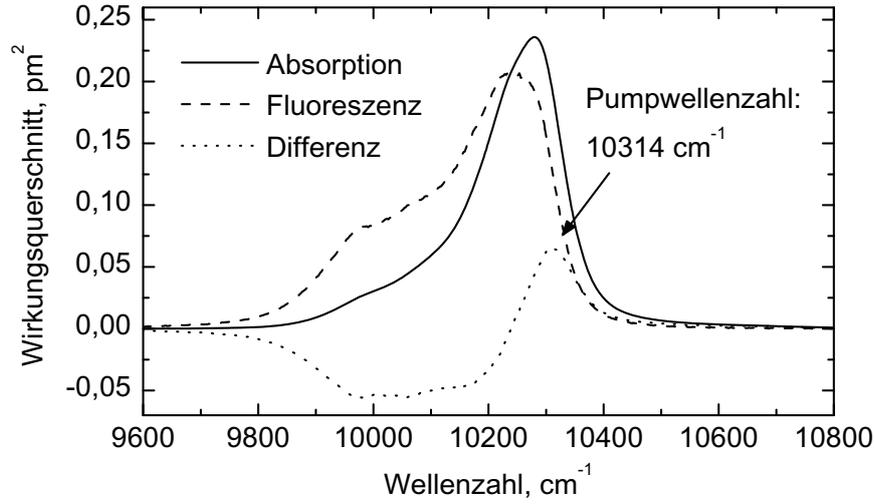


Bild 2.6: Wirkungsquerschnitte der Absorption aus dem Grundzustand [23, Kap. 6] und der entsprechenden Fluoreszenz. Die Spektren zeigen eine sehr geringe Stokes-Verschiebung. Mit eingezeichnet sind das Differenzspektrum und die Pumpwellenzahl.

Die materialspezifischen Parameter  $C$  und  $\delta$  betragen bei ZBLAN  $1,99 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  und  $2,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  [32],  $\Delta E$  ist der Energieunterschied der beiden berücksichtigten Energieniveaus. Für die nichtstrahlenden Übergänge in das jeweils nächsthöhere Energieniveau wurden die Ratengleichungen für die nichtstrahlenden Raten aufgestellt und Gleichung 2.15 eingesetzt, so dass  $W_{ij}$  wie folgt berechnet werden kann:

$$W_{ij} = \begin{cases} C \cdot \exp(-\delta \cdot (E_i - E_j - E_{LB})) & \text{für } j = i - 1 \\ C \cdot \frac{g_j}{g_i} \cdot \exp(-\beta \cdot (E_j - E_i) - \delta \cdot (E_j - E_i - E_{LB})) & \text{für } j = i + 1 \\ 0 & \text{für } j \neq i \pm 1. \end{cases} \quad (2.16)$$

Dabei ist  $E_{i,j}$  die Energie des jeweiligen Energieniveaus und  $E_{LB}$  berücksichtigt die Linienbreite der einzelnen Übergänge. Die Linienbreite wurde hier willkürlich auf einen konstanten Wert ( $800 \text{ cm}^{-1}$ ) festgelegt.  $g_{i,j}$  berücksichtigt das statistische Gewicht der Niveaus mit  $g_i = 2 \cdot J_i + 1$  und  $J_i$  der Gesamtdrehimpulsquantenzahl.

Desweiteren wurde die Pumpwellenlänge konstant bei  $970 \text{ nm}$  ( $k = 10314 \text{ cm}^{-1}$ ) gehalten. Der Grund hierfür liegt in der Lage des Absorptionsmaximums der Pumpstrahlung aus dem Grundzustand ( $0 \rightarrow 2$ ) sowie der des Emissionsmaximums der Fluoreszenz zurück in den Grundzustand ( $2 \rightarrow 0$ ). Bild 2.6 zeigt den Absorptionswirkungsquerschnitt sowie den aus der gemessenen Linienform berechneten Emissionswirkungsquerschnitt. Beide Wirkungsquerschnitte liegen dicht beieinander und zeigen eine sehr geringe Stokes-Verschiebung. Damit die absorbierten Pumpphoto-

nen nicht gleich wieder emittiert werden, wurde als Pumpwellenlänge das Maximum der Differenz beider Spektren gewählt. Dieses entspricht zwar laut Gleichung 2.5 nur dann der Wellenlänge mit der maximalen Pumpabsorption, wenn die Zustände 0 und 2 gleich stark besetzt sind, jedoch liegen die Besetzungszahlen jenseits der Laserschwelle zumindest im gleichen Bereich. Zudem hängen sie darüberhinaus leicht von der Pumpintensität und den Spiegelreflektivitäten ab und eine entsprechende Gewichtung würde die optimale Pumpwellenlänge nur sehr geringfügig (um etwa 1 nm) verschieben.

Die Reflektivitäten der Eingangsspiegel bei den Laserwellenlängen und die Transmission von Ein- und Ausgangsspiegel bei der Pumpwellenlänge wurden jeweils auf 100% gesetzt. Eine Reflektivität von 100% am Eingangsspiegel erleichtert die Auswertung der Simulation insofern, als nur die Emission auf einer Seite des Resonators betrachtet werden muss. Eine Transmission von 100% für die Pumpwellenlänge dagegen vernachlässigt Verluste durch Fresnel-Reflexion an den Glasflächen bei einem externen Resonator sowie weitere Einkoppelverluste durch einen nicht-idealen Aufbau. Da diese Verluste jedoch stark vom Experiment abhängen, werden sie für die Simulation nicht quantifiziert sondern gleich Null gesetzt.

Und schließlich wurde auch die Dotierkonzentration in der Simulation nicht variiert, da diese durch die ZBLAN-Zusammensetzung auf maximal 3,875 Mol-% begrenzt ist. Eine höhere Dotierung würde die Glaszusammensetzung grundlegend ändern, da nun nicht mehr die Komponente  $\text{LaF}_3$  durch  $\text{ErF}_3$  ersetzt werden kann, sondern weitere Bestandteile ausgetauscht werden müssten. In Abschnitt 4.4 wird kein deutlicher Abfall der Lebensdauer mit steigender Erbiumkonzentration festgestellt, jedoch führen sehr hohe Erbiumkonzentrationen zu kooperativen Energietransferprozessen, was in der Simulation nicht berücksichtigt wird. Die Dotierkonzentration beträgt bei allen Simulationen 3 Mol-%, da dies der Dotierung der hergestellten Wellenleiter entspricht.

**Variable Parameter** Variable Parameter sind alle Parameter, welche in der Simulation sinnvollerweise verändert werden sollten, um die Auswirkungen auf das Lasersystem zu untersuchen. Das sind zum einen die Resonatoreigenschaften wie die Resonatorlänge und die Wellenleiterdämpfung und zum anderen die äußeren Parameter wie die Pumpleistung und die Spiegelreflektivitäten. Die Wellenleiterdämpfung  $\alpha$  wird als wellenlängenunabhängig angenommen. Alle Parameter sind noch einmal in der Tabelle 2.1 aufgelistet.

## 2.3 Lasersimulation

Da bei einer Simulation umfangreiche Parameterräume untersucht werden können, die experimentell nicht verfügbar sind, müssen zu Beginn einige Parameter konstant gehalten werden, um sich

<b>Fixe Parameter</b>	
Berücksichtigte Energieniveaus	0 – 14
Wellenzahlbereich	3000 – 33000 cm <sup>-1</sup>
Resonatorsegmente	10
Gütekriterium der Konvergenz $Q$	$\leq 10^{-2}$
Füllfaktor $f(\nu)$	1
Wellenleiterquerschnitt $A_{W1}$	30 x 100 $\mu\text{m}^2$
Geometrischer Faktor $w(\nu)$	siehe Gleichung 2.13
Brechungsindex $n_{W1}$	siehe Abschnitt 4.2
Brechungsindex CaF <sub>2</sub>	aus [27]
Wirkungsquerschnitte $\sigma_{ij}$	aus [23, Kap.4 und 6]
Strahlende Raten $A_{ij}$	siehe [23, Appendix]
Nichtstrahlende Raten $W_{ij}$	siehe Gleichung 2.16
Spiegelreflektivität $R^{\text{ein}}$	100 %
Dotierkonzentration $n_1$	3 Mol-% Er
Pumpwellenlänge	970 nm (10314 cm <sup>-1</sup> )
<b>Variable Parameter</b>	
Resonatorlänge	1 – 5 cm
Wellenleiterdämpfung $\alpha$	0,01 – 1 dB/cm
Pumpleistung P	1 – 100 W
Spiegelreflektivität $R^{\text{aus}}$	0 – 100 %

Tabelle 2.1: Übersicht über fixe und variable Parameter für die Simulation.

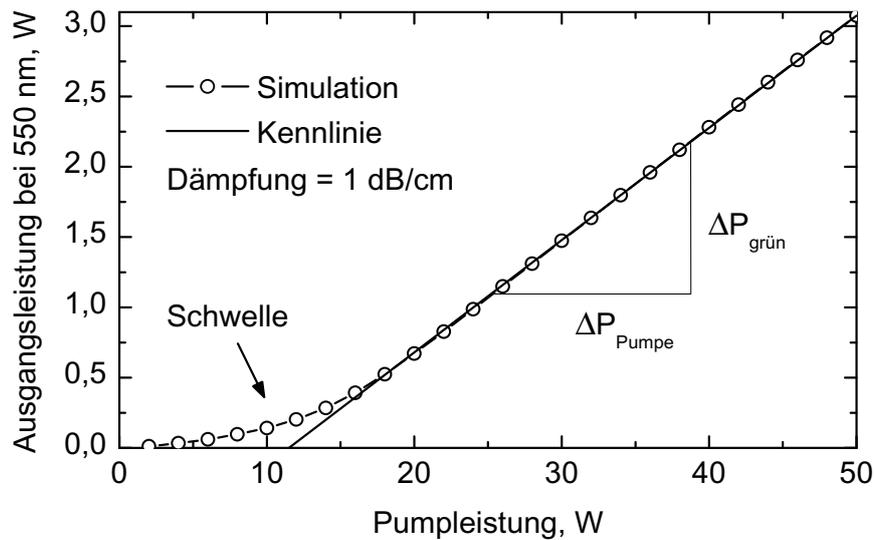


Bild 2.7: Simulierte Laserkennlinie der grünen Emission bei einer Wellenleiterdämpfung von 1 dB/cm und 62 % Pumpabsorption (bei 30 W).

zunächst einen Überblick zu verschaffen. Es ist literaturbekannt [33], dass ein grüner Laser im Erbiumsystem leichter anschwingt, wenn parallel dazu die Emission bei 1,5  $\mu\text{m}$  ebenfalls reflektiert wird und ebenfalls als Laser anschwingt. Diese Emission stammt aus dem Übergang  $1 \rightarrow 0$  und hilft, den Zustand 1 zu entleeren, der anderenfalls wegen seiner langen Lebensdauer stark besetzt wäre und dem Kreislauf Er-Ionen entziehen würde. Zudem würde ein stark besetzter Zustand 1 die Reabsorption der grünen Laseremission ( $1 \rightarrow 10$ ) favorisieren. Daher wurden als Startparameter für die Spiegelreflektivitäten 90 % bei 1,5  $\mu\text{m}$  und 80 % bei 550 nm gewählt.

**Quanteneffizienz** Bild 2.7 zeigt eine Laserkennlinie, wie sie typischerweise bei dieser Simulation auftritt. Für die Simulation wurde eine Wellenleiterdämpfung von 1 dB/cm angenommen. Es fällt auf, dass die Kennlinie keine scharfe Laserschwelle aufweist. Der Grund hierfür ist die starke Fluoreszenz im grünen Spektralbereich, die durch den großen Wert für  $w(\nu)$  zu einem vergleichsweise hohen Anteil im mehrmodigen Wellenleiter geführt und damit der konventionellen Laserkennlinie überlagert wird. Um die Kennlinie zu beschreiben, kann man zum einen den Wert der Laserschwelle angeben, welcher hier durch den x-Achsenabschnitt definiert wird. Eine tatsächliche Schwelle im Sinne einer scharfen Abgrenzung, die beim Übertreten von Fluoreszenz zu Laseremission führt, gibt es in dieser Laserkonstellation nicht, der Übergang ist fließend. Die Angabe einer „Laserschwelle“ dient jedoch als Hilfsmittel, um die Kennlinie zu beschreiben. Der zweite Wert ist die Steigung der Kennlinie, aus der die Quanteneffizienz  $QE$  berechnet werden kann. Dies gilt, da sich die Besetzungszahlen der beteiligten Energieniveaus hinter der Schwelle auf

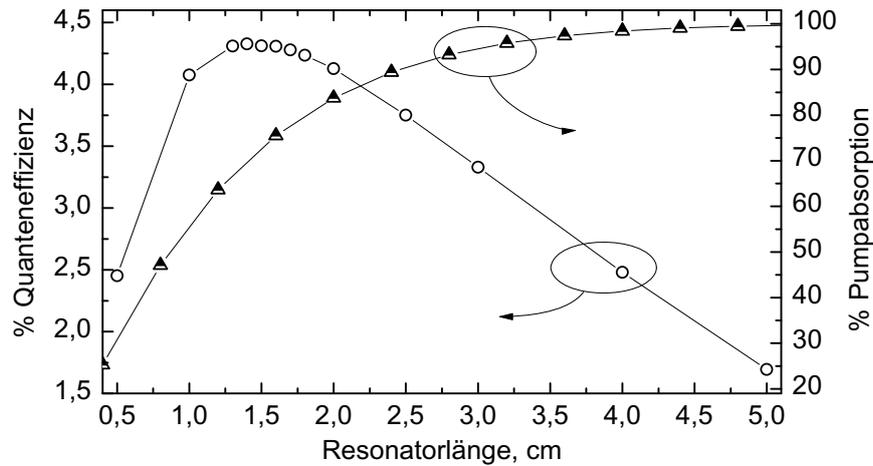


Bild 2.8: Bei einer Dämpfung von 1 dB/cm wird die maximale Quanteneffizienz mit einem 1,4 cm langen Resonator erzielt. Bei dieser Resonatorlänge werden 20 W Pumpstrahlung zu 62 % absorbiert.

einen konstanten Wert einstellen und somit die überlagerte Fluoreszenz ebenfalls konstant ist und keinen Einfluss auf die Kennliniensteigung besitzt.

$$QE = \frac{\text{Anzahl der emittierten Photonen}}{\text{Anzahl der Pumpphotonen}} \quad (2.17)$$

In einem Aufwärtskonversionsprozess führen zwei absorbierte Pumpphotonen zur Emission eines grünen Photons, daher beträgt die maximale Quanteneffizienz 0,5. Diese maximale Quanteneffizienz ist nur zu erreichen, wenn die Pumpstrahlung auch komplett absorbiert wird. Die Berechnung von  $QE$  aus der Steigung der Laserkennlinie erfolgt mithilfe der Gleichung 2.9 nach:

$$QE = \frac{\Delta\phi_{\text{grün}}}{\Delta\phi_{\text{Pumpe}}} = \frac{\Delta P_{\text{grün}}}{h \cdot \nu_{\text{grün}} \cdot A_{\text{WL}}} \cdot \left( \frac{\Delta P_{\text{Pumpe}}}{h \cdot \nu_{\text{Pumpe}} \cdot A_{\text{WL}}} \right)^{-1} = \frac{\Delta P_{\text{grün}} \cdot \lambda_{\text{grün}}}{\Delta P_{\text{Pumpe}} \cdot \lambda_{\text{Pumpe}}} \quad (2.18)$$

Die Geradensteigung  $\frac{\Delta P_{\text{grün}}}{\Delta P_{\text{Pumpe}}}$  muss also nur mit dem Verhältnis der entsprechenden Wellenlängen multipliziert werden, um  $QE$  zu erhalten.

**Resonatorlänge** Um nun gute Rahmenbedingungen für den Bau eines grünen Wellenleiterlasers zu schaffen, wurde anhand der festgelegten Parameter die optimale Resonatorlänge gesucht, um bei einer gegebenen Hintergrunddämpfung die maximale Quanteneffizienz zu erreichen. Dazu wurden Laserkennlinien bei verschiedenen Resonatorlängen aufgenommen und die jeweilige Quanteneffizienz bestimmt. Bild 2.8 zeigt das Ergebnis. Bei einer Dämpfung von 1 dB/cm wird eine maximale Quanteneffizienz von 4,3 % mit einer Resonatorlänge von 1,4 cm erreicht. Zum Vergleich wurde auch der Fall sehr geringer Dämpfungsverluste ( $\alpha = 0,01$  dB/cm) betrachtet (ohne Bild). Hier wird

Dämpfung	Optimale Resonatorlänge	Quanteneffizienz	Schwelle	Pumpabsorption (20 W)
0,01 dB/cm	4,2 cm	42,0 %	5,3 W	98 %
0,03 dB/cm	3,5 cm	36,6 %	5,0 W	95 %
0,1 dB/cm	2,5 cm	26,1 %	4,8 W	85 %
0,3 dB/cm	2,0 cm	14,4 %	5,9 W	77 %
1 dB/cm	1,4 cm	4,3 %	12,1 W	62 %

Tabelle 2.2: Resonatorlängen mit maximalen Quanteneffizienzen und Laserschwelen bei verschiedenen Dämpfungen.

eine maximale Quanteneffizienz von 42,0 % mit einem 4,2 cm langen Resonator erzielt. Solch niedrige Wellenleiterdämpfungen sind rein theoretisch zu betrachten, veranschaulichen aber die starken Auswirkungen einer hohen Dämpfung und das hohe Potential, durch Verbesserung der Wellenleitertechnologie deutlich höhere Effizienzen zu erreichen. Mit dem aktuellen Stand der Wellenleiterherstellung erscheinen Dämpfungen im Bereich von 0,5 dB/cm als durchaus realistisch. Eine Verringerung der Wellenleiterdämpfung von 1 dB/cm auf 0,3 dB/cm würde den Wert für die Laserschwelle halbieren und die Quanteneffizienz sogar mehr als verdreifachen (siehe Tabelle 2.2).

Ebenfalls in Bild 2.8 dargestellt ist die Absorption der Pumpstrahlung. Bei einer Resonatorlänge von 1,4 cm werden 62 % der Pumpstrahlung absorbiert, so dass zum Beispiel bei 20 W Pumpleistung 7,6 W der Pumpstrahlung den Resonator wieder verlassen. Dieser Wert ist im Vergleich zu 670 mW grüner Emission (bei 1 dB/cm Dämpfung) relativ hoch und es erscheint unbefriedigend, die Pumpleistung nicht stärker auszunutzen. Ein längerer Resonator resultiert aber in einer geringeren Quanteneffizienz und eine höhere Dotierung soll aus den genannten Gründen nicht berücksichtigt werden, so dass ein anderer Ansatz gewählt werden muss. In [26] wurde ein schwach erbiumdotierter YLiF<sub>4</sub>-Kristall mit Ytterbium kodotiert, um für Laseremission bei 551 nm die Absorption der Pumpstrahlung im Bereich von 970 nm heraufzusetzen. Per Energietransfer vom Ytterbium zum Erbium wird das obere Laserniveau besetzt. Dieser Ansatz ist in der Praxis vielversprechend und wird Inhalt der nächsten Experimente sein, wurde hier aber nicht untersucht.

**Reflektivität** Mit Kenntnis der idealen Resonatorlänge können nun die Resonatorspiegel für maximale Ausgangsleistungen ausgelegt werden. Bild 2.9 zeigt die Ausgangsleistung im grünen Spektralbereich bei variierender Reflektivität des Ausgangsspiegels. Die Ausgangsleistung weist bei einer Pumpleistung von 20 W ein Maximum bei 70 % Reflektivität auf. Das Maximum kommt durch zwei entgegengesetzt wirkende Prozesse zustande: Laut Gleichung 2.5 nimmt der Photonenfluss im

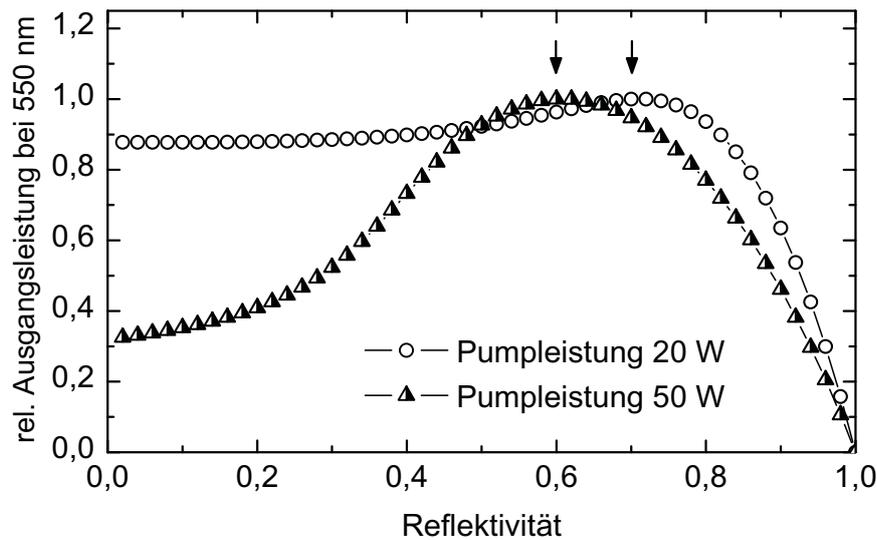


Bild 2.9: Grüne Emission als Funktion der Spiegelreflektivität bei 550 nm. Das Maximum (Pfeil) der relativen Ausgangsleistung wandert mit zunehmender Pumpleistung zu geringeren Reflektivitäten.

Resonator zu, wenn die Anzahl der stimulierenden Photonen zunimmt. Mit steigender Reflektivität werden nun die einzelnen Photonen öfter reflektiert und halten sich somit länger im Resonator auf, so dass der stimulierende Photonenfluss und damit die Verstärkung zunimmt. Dagegen vermindert eine steigende Reflektivität aber auch das Auskoppeln der Strahlung, so dass bei einem bestimmten Wert ein Maximum der ausgekoppelten Leistung erreicht wird. Wiederholt man nun die Simulation mit einer höheren Pumpleistung, verschiebt sich das Maximum zu geringeren Reflektivitäten (Bild 2.9). So erhält man bei 50 W Pumpleistung ein Maximum bei 60 % und bei 100 W Pumpleistung sogar bei nur 56 %. Der Grund für diese Verschiebung ist, dass bei höherer Pumpleistung auch das obere Laserniveau stärker besetzt ist, was laut Gleichung 2.5 zu einer noch größeren Verstärkung im Resonator führt, während der Einfluss der Spiegel unverändert bleibt. Für die Reflektivität im infraroten Spektralbereich gilt, je höher desto besser. Mit einer Reflektivität von 100 % anstatt der für die Simulation gewählten 90 % kann die grüne Ausgangsleistung um weitere 3 % gesteigert werden.

Bei der Betrachtung der Reflektivität sollte erwähnt werden, dass ein weiterer konkurrierender Laserübergang existiert, welcher aus demselben Energieniveau emittiert. Die grüne Emission endet im Grundzustand ( $5 \rightarrow 0$ ), während die konkurrierende rote Emission im ersten angeregten Zustand endet ( $5 \rightarrow 1$ ) und bei einer Wellenlänge von etwa 850 nm stattfindet [33]. Da die Startniveaus identisch sind, gibt es keine Möglichkeit, diesen Übergang zu unterdrücken. Da er aber erst bei längeren Resonatoren ab etwa 2,5 cm relevant wird, ist es nur in diesen Fällen notwendig, durch eine möglichst kleine Spiegelreflektivität bei 850 nm die störende Emission zu verringern.

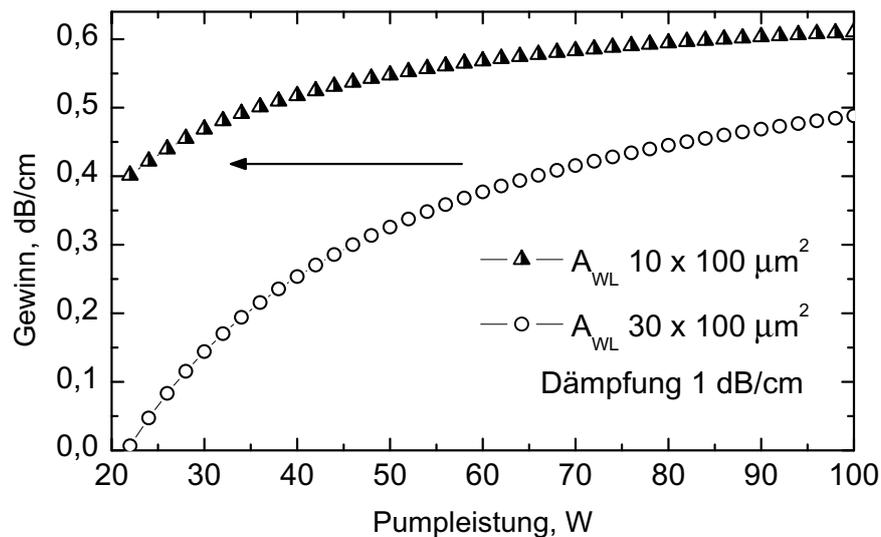


Bild 2.10: Gewinn des Wellenleiters bei 551 nm. Eine Verringerung des Wellenleiterquerschnitts skaliert die Pumpleistung und verschiebt die Gewinnkurve nach links.

**Wellenleiterquerschnitt** In Bild 2.10 ist der Gewinn des reinen Wellenleiters mit 1 dB/cm Wellenleiterdämpfung ohne Spiegel dargestellt (offene Kreise). Der Gewinn erscheint relativ niedrig in Anbetracht der hohen Pumpleistungen, die dafür notwendig sind. Neben der Reduktion der Dämpfung gibt es aber einen weiteren Parameter, den man durch Verbesserung der Wellenleitertechnologie variieren kann, um den Gewinn zu erhöhen und damit die Schwelle zu senken. Bisher wurde von Streifenwellenleitern mit einem Querschnitt von  $30 \times 100 \mu\text{m}^2$  ausgegangen. Reduziert man aber die Schichtdicke und damit die Wellenleiterhöhe auf  $10 \mu\text{m}$ , wird bei gleichem Einkoppelanteil die Pumpleistung um den Faktor 3 skaliert und damit der Gewinn erhöht (siehe Bild 2.10) und die Schwelle um etwa ein Drittel reduziert.

Zusammengefasst ergibt die Simulation, dass die grüne Laseremission sehr hohe Pumpleistungen erfordert, die nur durch deutliche Verbesserungen der Wellenleitertechnologie zu verringern sind. Dazu müssen die Dämpfung der Wellenleiter sowie die Wellenleiterhöhe verringert werden. Bei einer Dämpfung von 0,5 dB/cm wurde eine optimale Resonatorlänge von 2,1 cm gefunden. Bild 2.11 zeigt die Einengung des Fluoreszenzspektrums im grünen Spektralbereich bei zunehmender Pumpleistung. Aufgrund der starken Fluoreszenz, die wegen der Wellenleitergeometrie zum großen Teil im Wellenleiter geführt wird, ist eine scharfe Laserschwelle nicht auszumachen. Unter optimalen, aber dennoch realistischen Bedingungen (siehe Tabelle 2.3) ist laut Simulation ein grüner Laser mit einer Quanteneffizienz von 15,3 % und einer Laserschwelle von 3,5 W möglich, oder, mit einer höheren Reflektivität und auf Kosten der Effizienz eine Laserschwelle von 2,5 W. Die dazugehörigen Laserkennlinien sind in Bild 2.12 dargestellt.

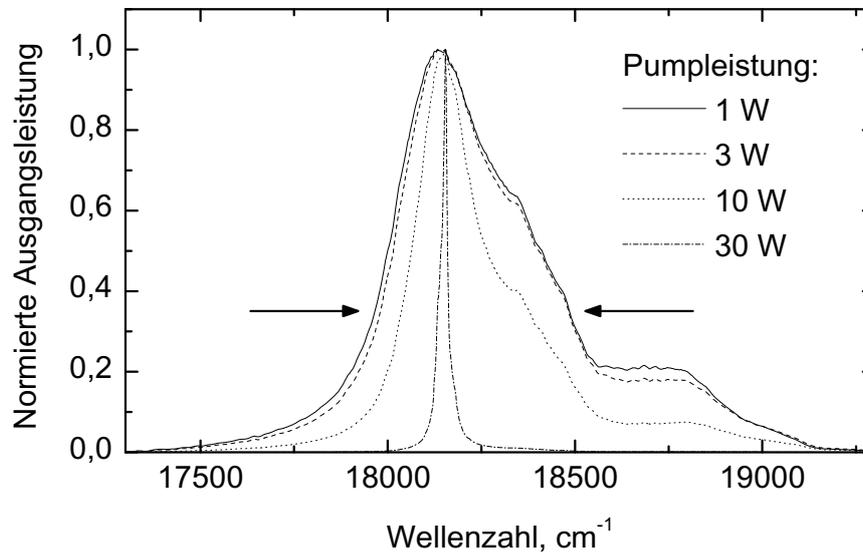


Bild 2.11: Die Einengung des Emissionsspektrums zeigt Verstärkung an.

Wellenleiterquerschnitt	10 x 100 $\mu\text{m}^2$	
Dotierung	3 Mol-% Er	
Resonatorlänge	2,1 cm	
Dämpfung	0,5 dB/cm	
Reflektivität bei 1550 nm	100 %	
Reflektivität bei 550 nm	56 %	80 %
Laserschwelle	3,5 W	2,5 W
Quanteneffizienz	15,3 %	9,5 %

Tabelle 2.3: Optimale Parameter für einen effizienten grünen Laser.

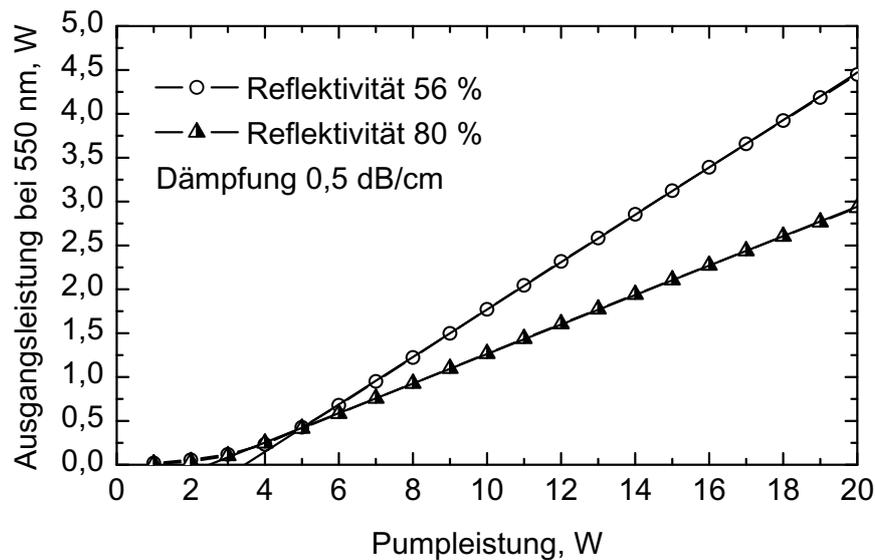


Bild 2.12: Laserkennlinie eines optimierten Wellenleiterlasers (laut Tabelle 2.3).

Matrix	Dotierung	Faserlänge	Dämpfung	Pumpwellenlänge	Quelle
Fluorozirkonatglas	0,05 Gew.-%	2,4 m	1,2 dB/m	801 nm	[34]
ZHBLAYNLiP	0,05 Mol.-%	3,0 m	0,07 dB/m	801 nm	[35]
Fluorozirkonatglas		1,2 m		970 nm	[33]
Fluoridglas	0,1 Mol.-%	1,5 m		971 nm	[36]

Tabelle 2.4: Übersicht über grüne Faserlaser aus erbiumdotiertem Fluoridglas.

Bisher ist es noch nicht gelungen, einen grünen Er:ZBLAN-Laser auf Basis eines planaren Wellenleiters herzustellen. Dagegen wurden aber bereits grün emittierende Faserlaser aus mit Erbium dotiertem Fluoridglas realisiert (Tabelle 2.4), welche zum einen mit einer Wellenlänge von 800 nm [34, 35] und zum anderen mit 970 nm [33, 36] gepumpt wurden. Der Vergleich eines planaren Wellenleiterlasers mit diesen Faserlasern führt zu keinen sinnvollen Aussagen, da entweder ein anderes Pumpschema gewählt wurde, oder die Dotierung und Faserdämpfung nicht angegeben sind. Den aufgelisteten Faserlasern ist aber gemein, dass grüne Laseroperation bei geringen Dotierkonzentrationen, langen Fasern und geringen Laserschwelen ( $\leq 200$  mW) erreicht wurde. Der Beweis, dass ein grüner Laser auch bei einer kurzen und hoch dotierten Probe anschwingt, steht aufgrund der zu erwartenden hohen Laserschwelle noch aus.

## 3 Glastechnologie

In der Simulation wurde als Laserresonator ein Streifenwellenleiter aus ZBLAN angenommen. In der Realität müssen die Materialeigenschaften von ZBLAN zunächst sehr genau untersucht werden, um die Filmherstellung und im Anschluss die Herstellung von Streifenwellenleitern überhaupt zu ermöglichen. Dafür wurden in einem ersten Schritt Glasstücke hergestellt und charakterisiert. Im folgenden Kapitel wird zunächst die Herstellung von Fluoridglas und die Probenpräparation der Glasproben beschrieben und dabei auf die Besonderheiten von Fluoridglas eingegangen. Abschnitt 3.2 geht dann auf die Messtechnik ein und erläutert die wichtigsten Messprinzipien und Messgrößen.

### 3.1 Probenpräparation

**Rohstoffe und Zusammensetzung** Die Herstellung von Fluoridglas beginnt mit den Rohstoffen, den Schwermetallfluoriden, welche in hoher Reinheit kommerziell erhältlich sind und so für Standardanwendungen nicht notwendigerweise weiter aufgereinigt werden müssen. Die wichtigsten der verwendeten Fluoridsalze sind in Tabelle 3.1 mit den für optische Anwendungen relevanten Kontaminanten aufgelistet. Diese sind einige der 3d-Übergangsmetalle, welche im sichtbaren und nahinfraroten Bereich starke Absorptionbanden besitzen. Um eine noch höhere Reinheit zu erlangen, ist eine aufwendige Sublimation der einzelnen Rohstoffe nötig, welche allerdings mit großen Materialverlusten behaftet ist und in einigen Fällen sehr hohe Temperaturen ( $> 1000\text{ °C}$ ) erfordert.

Wasserfreies  $\text{ZrF}_4$  bildet in normaler Raumluft sofort Hydrate, welche einerseits durch Erhitzen wieder zurückgebildet werden können, zum Teil aber in Oxide und Oxyfluoride übergehen [Kinsman in 37]. Diese Oxide und Oxyfluoride führen zu Kristallbildung und hohen Dämpfungsverlusten. Um dies zu vermeiden, werden die wasserfreien Rohstoffe ausschließlich unter Inertgasatmosphäre ( $\text{N}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt  $< 1\text{ ppm}$ ) ausgepackt, gelagert und verwendet.

Für die Glasprobenherstellung wird die gewünschte molare Zusammensetzung anhand Gleichung 3.1 in Massen umgerechnet.

$$\frac{m_i}{m_{\text{Ges}}} = \frac{\chi_i \cdot M_i}{\sum_i (\chi_i \cdot M_i)} \quad (3.1)$$

Material	Fe	Cu	Co	Ni
ZrF <sub>4</sub>	≤ 0,0002	≤ 0,00002	≤ 0,00002	≤ 0,00002
BaF <sub>2</sub>	≤ 0,0005	≤ 0,0001	≤ 0,0001	≤ 0,0001
LaF <sub>3</sub>	≤ 0,0010	≤ 0,0005	≤ 0,0005	≤ 0,0005
AlF <sub>3</sub>	≤ 0,0015	≤ 0,0002	≤ 0,0002	≤ 0,0002
NaF	≤ 0,001	≤ 0,0002	≤ 0,0002	≤ 0,0002

Tabelle 3.1: Reinheit der verwendeten Rohstoffe in % (Firma Astron Advanced Materials Ltd.).

Probenname	Nummer	HfF <sub>4</sub>	ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	NaF	InF <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub>	ErF <sub>3</sub>
H53	1683	53	–	20	3,875	3	20	0,125	–	–
H39	1726	39	14	20	3,875	3	20	0,125	–	–
H26	1682	26	27	20	3,875	3	20	0,125	–	–
H13	1724	13	40	20	3,875	3	20	0,125	–	–
ZBLAN	1679	–	53	20	3,875	3	20	0,125	–	–
P0.5	1707	–	53	19,5	3,875	3	20	0,125	0,5	–
P1	1694	–	53	19	3,875	3	20	0,125	1	–
P1.5	1708	–	53	18,5	3,875	3	20	0,125	1,5	–
P2	1680	–	53	18	3,875	3	20	0,125	2	–
P3	1703	–	53	17	3,875	3	20	0,125	3	–
P4	1681	–	53	16	3,875	3	20	0,125	4	–
Er1	1661	–	53	20	2,875	3	20	0,125	–	1
Er2	1664	–	53	20	1,875	3	20	0,125	–	2
Er3	1662	–	53	20	0,875	3	20	0,125	–	3

Tabelle 3.2: Übersicht über die nominellen Zusammensetzungen der verwendeten Glasproben in Mol-%.

Dabei ist  $m_i$  die einzuwiegende Masse der Komponente  $i$ ,  $m_{\text{Ges}}$  die Gesamteinwaage,  $\chi_i$  der Stoffmengenanteil und  $M_i$  die molare Masse von  $i$ . Es wurden zum einen ZBLAN-Proben hergestellt, bei denen der ZrF<sub>4</sub>-Anteil durch HfF<sub>4</sub> und zum anderen Proben, bei denen der BaF<sub>2</sub>-Anteil durch PbF<sub>2</sub> in unterschiedlichem Ausmaß ersetzt wurde. Desweiteren wurden erbiumdotierte ZBLAN-Proben mit unterschiedlichen Erbiumgehalten hergestellt. Die nominelle Zusammensetzung aller Proben ist in Tabelle 3.2 aufgelistet, während die tatsächlich eingewogenen Zusammensetzungen in Tabelle 3.3 zu finden sind. Die Nummer in der zweiten Spalte in Tabelle 3.2 gibt die laufende Nummer bei der

Glasherstellung an, welche anhand von Herstellungsprotokollen Auskunft über die Herstellungsparameter liefern kann. Die tatsächliche Zusammensetzung der fertigen Glasprobe weicht allerdings leicht von der eingewogenen Zusammensetzung ab, was auf die stark unterschiedlichen Dampfdrücke der Komponenten zurückzuführen ist. Eine Abschätzung dieser Abweichung wurde anhand von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an zwei älteren Proben durchgeführt, wobei erwähnt werden muss, dass diese Methode selbst bei polierten Glasproben eine Messgenauigkeit von etwa einem Gewichtsprozent aufweist.

In Tabelle 3.4 sind die Unterschiede zwischen der Zusammensetzung laut Einwaage im Vergleich mit der EDX-Messung zu erkennen. Beiden Proben ist gemeinsam, dass ihr  $ZrF_4$ -Gehalt laut EDX-Messung etwas geringer als laut Einwaage ist. Der Grund hierfür liegt in dem vergleichsweise hohen Dampfdruck von  $ZrF_4$ , der dazu führt, dass es beim Aufheizen und beim Schmelzvorgang schneller verdampft als die anderen Komponenten. Die Schmelzprogramme wurden allerdings dahingehend optimiert, diese Verluste minimal zu halten, so dass der Unterschied nur gering ist. Die anderen Komponenten weisen entweder nur geringe Differenzen (im Rahmen der Messgenauigkeit) auf ( $AlF_3$ ,  $LaF_3$ ) oder die Abweichungen sind inkonsistent ( $BaF_2$ ,  $NaF$ ), was an unterschiedlichen Schmelzprogrammen liegen kann. Im Allgemeinen gilt aber, dass bei gleichen Schmelzprogrammen (und Einwaagen) vergleichbare Zusammensetzungen des Glases erfolgen.

**Schmelzprogramme** Für die Proben Er1, Er2 und Er3 wurden jeweils 20 g Fluoridsalz eingewogen, für die anderen Proben jeweils zwischen 60 und 80 g, da an ihnen Wärmeausdehnungsmessungen durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 3.2.1), welche weitere Glasstücke erforderten. Die Salze wurden in der Handschuhbox unter  $N_2$ -Atmosphäre in Platintiegel eingewogen, mit einem Platindeckel abgedeckt und in einen Induktionsofen unterhalb der Handschuhbox überführt.

Der Schmelzvorgang von Fluoridglas kann in drei Phasen unterteilt werden. Zuerst das Aufschmelzen der Salzmischung und dabei die In-situ-Reaktion mit dem Oxidationsmittel  $InF_3$  (Phase 1), dann die Homogenisierung der Schmelze (Phase 2) und schließlich das Abkühlen auf die Gießtemperatur (Phase 3). Im Bild 3.1 ist ein typisches Schmelzprogramm zu sehen; auf Abweichungen vom typischen Temperaturverlauf bei einigen Glasproben soll im Folgenden eingegangen werden.

Die Proben, die in Tabelle 3.5 mit einem Stern gekennzeichnet sind, wurden in dem mit Ofen II bezeichneten Induktionsofen aufgeschmolzen, während alle anderen im Ofen I hergestellt wurden. Die Temperaturmessung in Induktionsöfen mithilfe von Thermoelementen gestaltet sich dadurch als schwierig, dass das hochfrequente Wechselfeld auch die Thermospannung beeinflussen kann. Da sich die Position der Thermoelemente im Ofen aber kaum ändert, kann die Temperaturmessung im jeweiligen Ofen als reproduzierbar angenommen werden. Es hat sich herausgestellt, dass die Temperaturen im Ofen II im Vergleich zu Ofen I deutlich höher sind als die Messungen angeben, so

Probenname	HfF <sub>4</sub>	ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	NaF	InF <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub>	ErF <sub>3</sub>
H53	53,000	–	19,997	3,875	3,000	20,000	0,128	–	–
H39	38,998	14,000	19,998	3,875	3,000	20,005	0,125	–	–
H26	25,999	27,000	19,998	3,875	3,001	19,999	0,128	–	–
H13	12,996	39,987	19,998	3,876	3,006	20,010	0,129	–	–
ZBLAN	–	53,000	20,001	3,875	3,001	19,999	0,125	–	–
P0.5	–	52,991	19,500	3,876	3,005	20,002	0,125	0,501	–
P1	–	52,994	18,998	3,876	3,000	20,002	0,126	1,003	–
P1.5	–	52,993	18,498	3,876	3,003	20,005	0,124	1,501	–
P2	–	52,996	18,000	3,876	3,002	19,999	0,125	2,001	–
P3	–	52,999	16,998	3,877	3,000	19,999	0,125	3,003	–
P4	–	52,995	15,999	3,876	3,001	20,001	0,125	4,003	–
Er1	–	52,957	20,012	2,886	3,006	19,999	0,140	–	1,001
Er2	–	52,871	19,985	1,928	3,020	20,005	0,192	–	2,001
Er3	–	52,924	19,979	0,887	3,031	20,014	0,163	–	3,003

Tabelle 3.3: Tatsächliche (eingewogene) Zusammensetzung der verwendeten Glasproben in Mol-%, Abweichungen von 100 % durch Runden.

	Probe 1653			Probe 1668		
	Einwaage	EDX	Abweichung	Einwaage	EDX	Abweichung
ZrF <sub>4</sub>	52,2	51,5	- 0,7	52,3	51,4	- 0,9
BaF <sub>2</sub>	20,4	20,5	+ 0,1	20,1	19,1	- 1,0
LaF <sub>3</sub>	1,9	2,2	+ 0,3	2,9	3,1	+ 0,2
AlF <sub>3</sub>	3,2	3,7	+ 0,5	3,0	3,4	+ 0,4
NaF	20,1	20,2	+ 0,1	20,1	22,2	+ 2,1
InF <sub>3</sub>	0,2	n. e.	n. e.	0,2	n. e.	n. e.
ErF <sub>3</sub>	2,0	2,0	± 0	–	–	–
PrF <sub>3</sub>	–	–	–	1,4	0,8	- 0,6

Tabelle 3.4: Abweichung der tatsächlichen Zusammensetzung laut EDX von der Einwaage am Beispiel zweier älterer Glasproben. Alle Werte sind in Mol-%, nicht erfasste Werte sind als „n. e.“ angegeben.

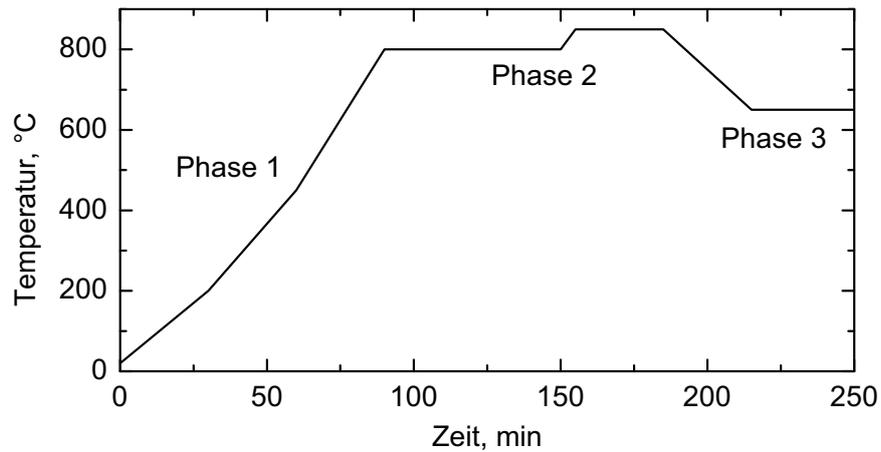


Bild 3.1: Typischer Temperaturverlauf beim Schmelzen eines Fluoridglases. Die einzelnen Phasen bezeichnen das Aufschmelzen, Homogenisieren und Abkühlen auf die Gießtemperatur des Glases.

<b>Standardprogramm</b>		Phase 1			Phase 2			Phase 3	
End-/Haltetemperatur (°C)		200	450	800	800	850	850	650	650
Dauer (min)		30	30	30	60	5	30	30	30
<b>Probe</b>	<b>Einwaage</b>	Abweichung vom Standardprogramm (min)							
H53	80 g	-	-	-	-	-	-	-	-
H39*	75 g	-	-	-	75	0	0	-	-
H26	80 g	-	-	-	-	-	-	-	-
H13*	75 g	-	-	-	75	0	0	-	-
ZBLAN	80 g	10	-	-	-	-	-	-	-
P0.5*	60 g	-	-	-	90	0	0	-	-
P1*	80 g	-	-	-	60	0	0	-	-
P1.5*	60 g	-	-	-	90	0	0	-	-
P2	80 g	-	-	-	-	-	-	-	-
P3	60 g	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	80 g	-	-	-	-	-	-	-	-
Er1	20 g	-	-	-	60	0	0	-	-
Er2	20 g	-	-	-	60	0	0	-	-
Er3	20 g	-	-	-	60	0	0	-	-

Tabelle 3.5: Abweichungen von der Standarddauer einzelner Schritte bei einigen Glasproben. Mit Stern gekennzeichnete Proben wurden im Ofen II aufgeschmolzen.

dass bei der Verwendung von Ofen II die nominellen Temperaturen in Phase 2 und Phase 3 entsprechend um 100 °C geringer eingestellt wurden. Weitere Änderungen am Standardschmelzprozess betreffen die Phase 2, in der die Hochtemperaturstufe bei 850 °C teilweise ausgelassen wurde, um ein übermäßiges Verdampfen der Komponenten zu verhindern. Stattdessen wurde je nach Größe der aufzuschmelzenden Fluoridkristalle die Dauer der 800 °C-Stufe erhöht. In fast alle Proben wurde in Phase 2 für 40 – 55 min Heliumgas eingeleitet, einerseits, um sehr kleine Gasblasen aus der Schmelze auszutreiben, welche andernfalls zu langsam aufsteigen würden, um die Schmelze zu verlassen (Läuterung), und andererseits, um eine bessere Durchmischung der Komponenten zu erlangen. Ausnahmen sind die Proben P0.5, die 85 min lang mit He durchströmt wurde, und P3, welche nicht mit He durchströmt wurde. Die Läuterung birgt ein gewisses Risiko der Kontamination mit Partikeln aus dem Platinrohr, welches dabei in die Schmelze eintaucht.

Die Schmelze wird nach Abschluss des Schmelzvorgangs aus dem Ofen in die Handschuhbox befördert und dort mithilfe einer Tiegelzange für eine gewisse Zeit in der Luft gehalten, um auf etwa 550 °C abzukühlen und dann in die Gießform gegossen zu werden. Die Abkühlgeschwindigkeit wurde exemplarisch in [38] untersucht und hängt natürlich von der Einwaage ab. Anhand der sichtbaren Viskosität der Schmelze kann der optimale Zeitpunkt zum Gießen auch mit dem Auge abgeschätzt werden. Die Gießformen bestehen aus Messing und haben Quaderform. Für die Wärmeausdehnungsmessungen wurden darüberhinaus auch Glasstücke in Rundstabform hergestellt. Die Gießformen wurden im Vorfeld auf 260 °C aufgeheizt, so dass die Glasschmelze einerseits sehr schnell abkühlt und somit glasig erstarren kann, andererseits aber bei der Glasterperatur entspannt. Nach dem Gießen wird die Temperatur noch für 60 min gehalten und dann mit 0,2 K/min auf 200 °C und schließlich mit 0,5 K/min auf Raumtemperatur gesenkt.

**Probenpräparation** Die abgekühlten Glasstücke in den jeweiligen Gießformen können aus der Handschuhbox entnommen werden und lassen sich leicht aus den Formen lösen. Die quaderförmigen Proben werden in Glasstücke mit den ungefähren Abmessungen 8 x 15 x 20 mm<sup>3</sup> gesägt und die Glasstäbe in zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Länge von etwa 12 mm. Bei den quaderförmigen Proben werden die 15 x 20 mm<sup>2</sup> und die 8 x 15 mm<sup>2</sup> großen Flächen poliert, bei den zylinderförmigen Proben die Stirnflächen. Das Polieren von Fluoridglas muss unter wasserfreien Bedingungen geschehen, da andernfalls die Probenoberfläche korrodiert. Der Mechanismus läuft dabei so ab, dass Metallionen aus der Glasmatrix im Wasser in Lösung gehen und sich dann als Kristallite an der Oberfläche wieder absetzen. Um das zu verhindern, wird als Schmierflüssigkeit das ölbasierte AutoMet Läppöl (Buehler GmbH) verwendet. Die Glasproben werden je nach Probengeometrie in unterschiedlichen Haltern befestigt und zunächst mit SiC-Papier plan geschliffen. Die Korngröße des Schleifpapiers wird sukzessive bis auf 5 µm reduziert, um anschließend mit 3-µm-Diamantpaste und einer abschließenden CeO<sub>2</sub>-Politur eine kratzerfreie

Oberfläche zu erlangen. Für die meisten Messmethoden ist die so erzielte Oberfläche ausreichend, nur die Ellipsometrie hat höhere Anforderungen an die Planheit der polierten Oberfläche, so dass jeweils eine der 15 x 20 mm<sup>2</sup>-Flächen jeder Probe von der Firma Jenoptik Laser, Optik, Systeme GmbH professionell poliert wurde.

## 3.2 Messtechnik

Die Glasproben wurden auf ihre thermischen und optischen Eigenschaften hin untersucht. Mit der differenzdynamischen Kalorimetrie (DSC) wurden die charakteristischen Temperaturen analysiert und mit der thermomechanischen Analyse (TMA) die Wärmeausdehnung. Der Brechungsindex wurde zum einen per Abbe-Refraktometrie und zum anderen spektral per Ellipsometrie gemessen. Die Transmissions- und Fluoreszenzmessungen wurden mit FT-IR-, UV-VIS-NIR- und Fluoreszenzspektrometrie durchgeführt und die Lebensdauern über die Phasenverschiebung von Pumpstrahlung und Fluoreszenz bestimmt. Im Folgenden sollen die einzelnen Messprinzipien kurz vorgestellt werden, wobei auf die wichtigsten Messgrößen eingegangen wird.

### 3.2.1 Thermische Analyse

Die thermische Analyse gibt Auskunft über das Verhalten eines Materials bei Temperaturänderungen. Fluoridglas dehnt sich aus, wenn es aufgeheizt wird, zudem erfährt es zwischen Raumtemperatur und 500 °C mehrere Phasenumwandlungen. Diese beiden Punkte sind für die Wellenleiterherstellung wichtig, da die Filmdeposition hier aus der (heißen) Schmelze erfolgt und so Temperaturänderungen berücksichtigt werden müssen.

**TMA** Die Kenntnis der Wärmeausdehnung ist insofern wesentlich, als die bei dem Spincoating-Verfahren auf das Substrat aufgebraute Glasschicht von der Substrattemperatur (260 °C) langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Beim Abkühlen befindet sich das Glas unterhalb seiner Glastemperatur und ist daher so unflexibel, dass es bei einer abweichenden Wärmeausdehnung des Substratmaterials unweigerlich springen würde. Somit muss also die Wärmeausdehnung des Glases und des Substratmaterials bekannt sein, und es muss analysiert werden, wie stark sich die Wärmeausdehnung des Glases verändert, wenn die Glaszusammensetzung verändert wird.

Für die Messung der Wärmeausdehnung wurden die zylinderförmigen Proben mit polierten Stirnflächen auf die Messapparatur, ein TMA 40 der Firma Mettler-Toledo GmbH, gelegt und die Oberseite der Proben mit einem kalibrierten Kraftsensor aus Quarzglas in Kontakt gebracht. Die Probenaufgabe, die Probe und der Sensor wurden in einem Ofen von 25 °C bis 260 °C mit 2 K/min

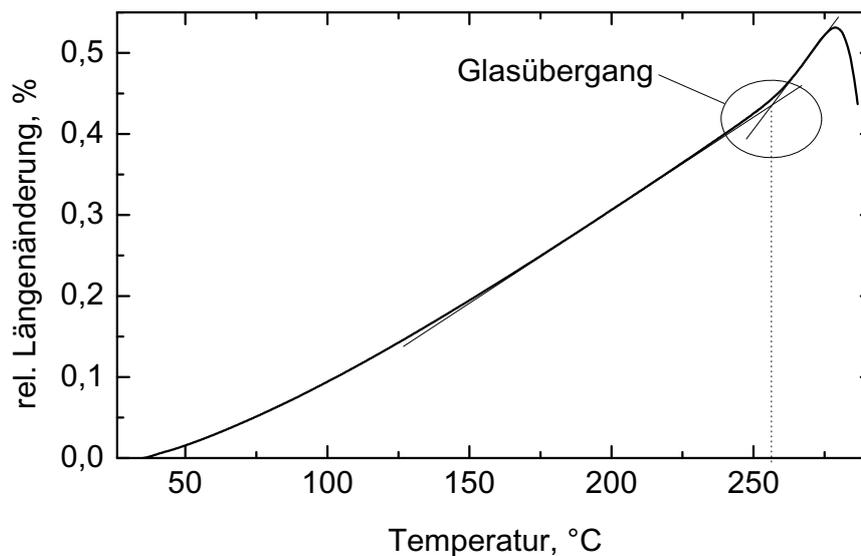


Bild 3.2: Eine typische TMA-Messung. Auf der Ordinate ist die absolute Längenzunahme aufgetragen. Der Knick bei 255 °C vor dem Maximum zeigt den Glasübergang an.

langsam aufgeheizt, und die Auslenkung, die die Probe durch ihre Wärmeausdehnung am Fühler bewirkt, wurde gemessen. Eine typische Messung ist in Bild 3.2 zu sehen. Zunächst steigt die Messkurve etwas stärker als linear an, bevor sie dann bei 255 °C einen deutlichen Knick zeigt, welcher von einer schnelleren Längenzunahme gefolgt ist. Dieser plötzliche Anstieg der Wärmeausdehnung ist ein charakteristisches Verhalten von Gläsern und wird durch den Glasübergang verursacht. So kann man also mit dieser Messung neben dem Wärmeausdehnungskoeffizienten auch die Glasübergangstemperatur bestimmen. Der Glasübergang wird gefolgt von einem Maximum, hinter dem die Messkurve einbricht, da nun das Glas erweicht, der Fühler in das Material eindringt und somit diese Messmethode hier an ihre Grenzen stößt. Der mittlere lineare Wärmeausdehnungskoeffizient  $\bar{\alpha}_{\text{lin}}$  ist nach Gleichung 3.2 als relative Längenänderung  $\Delta l$  einer Probe der Länge  $l_0$  bei einer Temperaturänderung um  $\Delta T$  definiert und ist bei Fluoridglas stark temperaturabhängig, so dass der Temperaturbereich, in dem die Messung durchgeführt wurde, mit angegeben werden muss.

$$\bar{\alpha}_{\text{lin}} = \frac{\Delta l}{\Delta T} \cdot \frac{1}{l_0} \quad (3.2)$$

Die Angabe „linear“ bezieht sich dabei auf die Dimension der Ausdehnung und soll so vom Raumausdehnungskoeffizienten abgrenzen. Die zur Messung in Bild 3.2 dazugehörigen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten sind in Bild 3.3 zu sehen. Dabei wurde als Temperaturintervall 20 K gewählt. Nach dem Glasübergang steigt die Wärmeausdehnung als Konsequenz der deutlich gestiegenen Längenzunahme sprunghaft an.

Will man einen über einen größeren Temperaturbereich gemittelten Wärmeausdehnungskoeffizi-

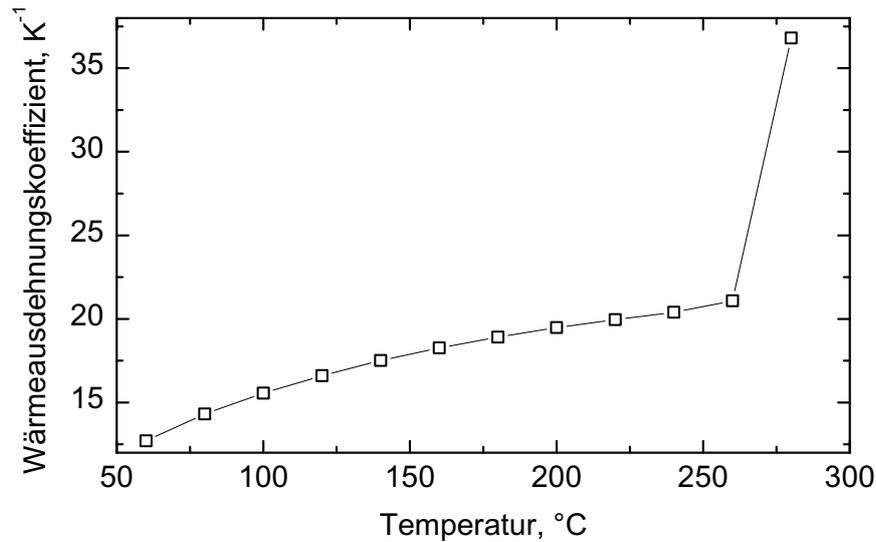


Bild 3.3: Auswertung der TMA-Messung aus Bild 3.2 nach Gleichung 3.2 mit  $\Delta T = 20\text{K}$ .

enten angeben, führen mit dieser Messmethode also nur Messungen unterhalb des Glasübergangs zu sinnvollen Ergebnissen und auch nur dieser Temperaturbereich ist für die Wellenleiterherstellung relevant. Im Allgemeinen gilt für Gläser, dass ohne besondere Kennzeichnung immer die Ausdehnung zwischen Raumtemperatur (RT) und  $300\text{ °C}$  gemeint ist [39]. Im Gegensatz dazu wurde hier aber wegen der niedrigen Glasübergangstemperatur die relative Ausdehnung der Probe zwischen  $40$  und  $240\text{ °C}$  als mittlerer linearer Wärmeausdehnungskoeffizient  $\bar{\alpha}_{\text{lin}}^{40-240}$  festgelegt:

$$\bar{\alpha}_{\text{lin}}^{40-240} = \frac{l_{240\text{ °C}} - l_{40\text{ °C}}}{l_{40\text{ °C}} \cdot 200\text{ K}}. \quad (3.3)$$

Mit den Messunsicherheiten der Messgrößen ( $\partial\Delta l \approx 1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\partial\Delta T \approx 2\text{ K}$ ,  $\partial l_0 \approx 50\text{ }\mu\text{m}$ ) ergibt sich ein gerätebedingter Gesamtmessfehler  $\Delta\bar{\alpha}_{\text{lin}}^{40-240}$  im Bereich von  $0,2 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ .

**DSC** Die Phasenumwandlungen von Fluoridglas lassen sich am besten mit einer DSC-Messung untersuchen. Dabei werden einige Milligramm Glas unter Schutzgas in einen Aluminiumtiegel gegeben, der kalt zugeschweißt wird. Im DSC-Gerät DSC 20 der Firma Mettler-Toledo GmbH wird der Probentiegel neben einem identischen, aber leeren Referenztiegel auf den Sensor gesetzt. Dieser Sensor besteht aus einer Scheibe aus einem wärmeleitenden Material, welche unter den Tiegeln mit mehreren Thermoelementen bestückt ist. Die Tiegel unterlaufen nun ein definiertes Temperaturprogramm, standardmäßig eine lineare Temperaturerhöhung zwischen  $180$  und  $550\text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$ . Dabei heizen sich beide Tiegel gleichermaßen auf, solange keine Phasenumwandlung im Glas stattfindet. Zwischen beiden Tiegeln besteht ständig eine konstante Temperaturdifferenz und damit ein geringer Wärmestrom, da die Glasprobe im Vergleich

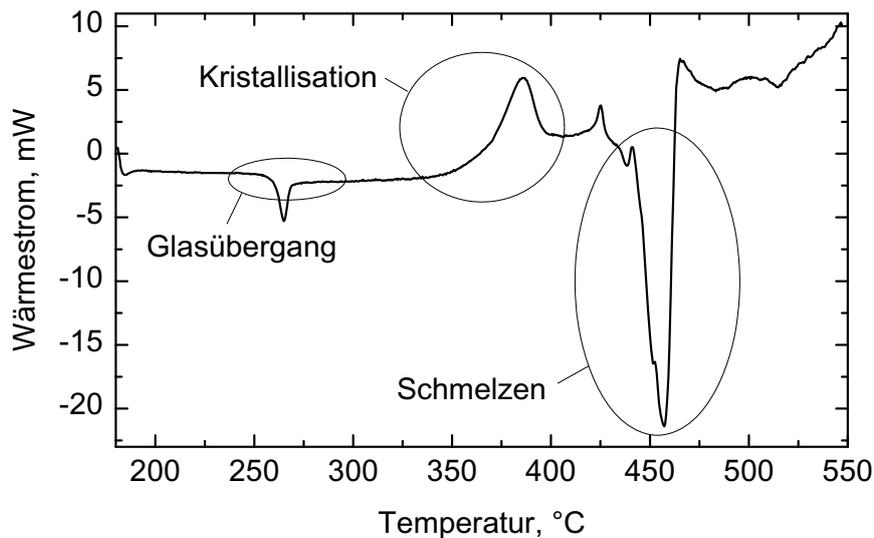


Bild 3.4: Eine typische DSC-Messung. Zu sehen sind Glasübergang, Kristallisation und Schmelzen. Exotherme Ereignisse sind durch Signale in positive Richtung gekennzeichnet.

zur Referenz (Luft) eine höhere Wärmekapazität besitzt. Wird die durchs Aufheizen zugeführte Wärme allerdings in einer endothermen oder exothermen Phasenumwandlung aufgenommen oder abgegeben, wird ein größerer Wärmestrom zwischen Referenz- und Probentiegel gemessen. Die tatsächliche Messgröße ist die Thermospannung an den verschiedenen Thermoelementen des Sensors, welche von einer Software nach Kalibration des Gerätes in den tatsächlichen Wärmestrom umgerechnet wird.

In Bild 3.4 ist eine typische DSC-Messung zu sehen. Zu Beginn der Messung bei 180 °C erfolgt zunächst das Einschwingen des Messsystems, gefolgt von der Basislinie bis etwa 250 °C. Die Basislinie weicht aufgrund der unterschiedlichen Wärmekapazitäten von Probe und Referenz von Null ab. Der Glasübergang ist für gewöhnlich durch eine Stufe in der Basislinie gekennzeichnet und entspricht damit einer Zunahme der Wärmekapazität der Probe. Die Zunahme der Wärmekapazität wird durch die zunehmende Beweglichkeit der Molekülbausteine im Glas verursacht. Die typische Stufe des Glasübergangs ist hier von einem endothermen Peak überlagert, welcher durch einen kinetischen Effekt, die Enthalpierreaxation, zustande kommt [40]. Dabei bedeutet der Begriff Enthalpierreaxation, dass die Glasprobe so schnell aufgeheizt wird, dass sie überhitzt, und daher die zugeführte Wärme nicht sofort in die Phasenumwandlung eingehen kann. Das Ausmaß der Enthalpierreaxation und damit die Größe des Peaks hängen von der thermischen Vorgeschichte des Glases und von der Heizrate bei der DSC-Messung ab:

Die thermische Vorgeschichte des Glases bestimmt die Glasstruktur. Ein sehr schnell abgekühltes Glas weist gegenüber einem langsam abgekühlten Glas oder einer Glasprobe, welche

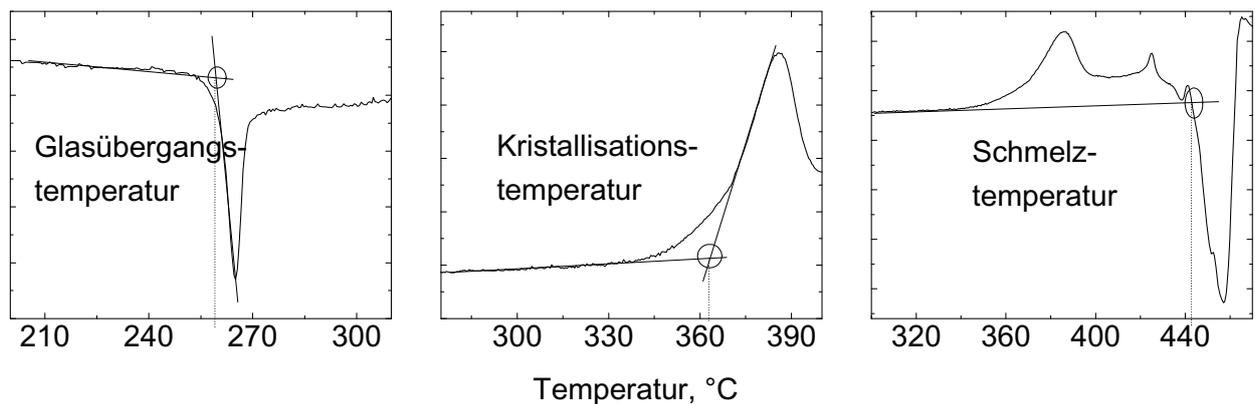


Bild 3.5: Auswertung der DSC-Messungen. Definition der Glasübergangs-, Kristallisations- und Schmelztemperatur.

unterhalb der Glasktemperatur getempert wurde, große Spannungen auf. Diese Spannungen werden bei Wärmezufuhr während der DSC-Messung schnell abgebaut. Gläser mit großen internen Spannungen können die zugeführte Wärme also schneller zum Glasübergang nutzen und es tritt keine Enthalpielaxation auf. Gläser, welche nur geringe Spannungen aufweisen, besitzen deutliche Enthalpielaxationspeaks, welche aber bei niedrigen Heizraten, bei denen sich in der Probe ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen und es somit nicht zu einer Überhitzung kommen kann, verschwinden. Dass sich das thermodynamische Gleichgewicht erst einstellen muss, ist auch die Ursache dafür, dass sich die genaue Lage des Glasübergangs bei steigenden Heizraten zu höheren Temperaturen verschiebt.

Hinter dem Glasübergang erscheint wieder die Basislinie, welche nun wegen der erhöhten Wärmekapazität bei etwas niedrigeren Werten verläuft. Ab 350 °C beginnt der erste Kristallisationspeak, welchem weitere, kleinere Kristallisationspeaks folgen. Die Anzahl der Kristallisationspeaks ist je nach Probe unterschiedlich und hängt von der Zusammensetzung und der thermischen Vorgeschichte der Glasprobe ab. Direkt nach der Kristallisation beginnt das verbleibende Glas zu schmelzen, was sich in einem großen endothermen Schmelzpeak äußert.

Die Phasenumwandlungen werden wie in Bild 3.5 ausgewertet: Beim Glasübergang wird der Schnittpunkt von zwei Tangenten als Glasübergangstemperatur festgelegt. Dies ist zum einen die Tangente an die vorhergehende Basislinie und zum anderen die Tangente an den Beginn des Enthalpielaxationspeaks. Die Kristallisationstemperatur ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Tangenten an die neue Basislinie und den Kristallisationspeak, und dieselbe Basislinie wird schließlich verwendet, um die Schmelztemperatur zu definieren, nämlich als Schnittpunkt mit dem Schmelzpeak.

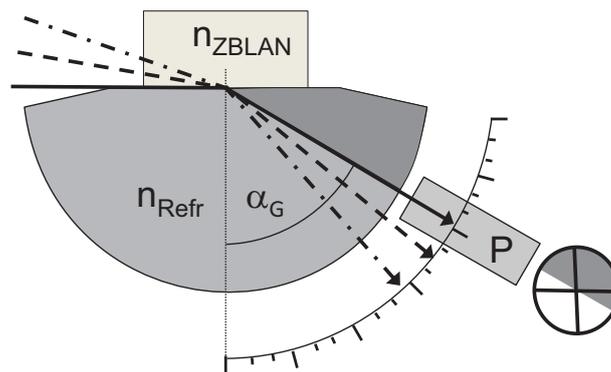


Bild 3.6: Schematischer Aufbau zur Abbe-Refraktometrie (vereinfacht). Der Grenzwinkel der Totalreflexion  $\alpha_G$  zeigt anhand einer kalibrierten Skala den Brechungsindex an.

Bei der Angabe von Glasübergangstemperaturen muss immer die Messmethode und die Art der Auswertung mit angegeben werden, da der Glasübergang nicht bei einer bestimmten Temperatur sondern in einem Temperaturbereich stattfindet. Daher ist es wenig sinnvoll, eine Glasübergangstemperatur mit einer hohen Genauigkeit anzugeben, obwohl das DSC-Gerät laut Hersteller eine hohe Temperaturreproduzierbarkeit von  $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  aufweist.

### 3.2.2 Abbe-Refraktometrie und Ellipsometrie

Mit einem Abbe-Refraktometer kann der Brechungsindex bei einer festen Wellenlänge direkt bestimmt werden. Allerdings ist für verschiedene Anwendungen und auch für die Simulation die Kenntnis des spektralen Verlaufs des Brechungsindex in einem Material, also die chromatische Dispersion, wichtig. Die Ellipsometrie liefert eine indirekte Bestimmung der Materialdispersion, während die Messwerte der Abbe-Refraktometrie zum Vergleich herangezogen werden können.

**Abbe-Refraktometrie** Die Abbe-Refraktometrie nach Ernst Abbe basiert auf der Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion. Die Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Atago Ltd. durchgeführt, welches laut Herstellerangaben eine Messgenauigkeit von  $\pm 0,0002$  besitzt. In Bild 3.6 ist das Kernstück des Messaufbaus vereinfacht dargestellt. Die Fluoridglasprobe wird auf das Refraktometer gelegt, wobei sich zwischen Probe und Auflagefläche Immersionsöl befinden muss. Die Auflagefläche besteht aus einem Glas mit einem sehr hohen Brechungsindex  $n_{\text{Refr}}$  wie zum Beispiel Flintglas ( $n = 1,9$ ). Eine Weißlichtquelle beleuchtet die Probe und das Licht wird in das Refraktometerglas gebeugt. Das einfallende Licht kann wegen des höheren Brechungsindex des Refraktometerglases nur bis zum Grenzwinkel der Totalreflexion  $\alpha_G$  gebeugt werden und es entsteht eine Hell-dunkel-Grenze. Diese Grenze ist bei weißem Licht nicht scharf, da  $\alpha_G$  für

unterschiedliche Wellenlängen unterschiedlich groß ist. Daher wird das Licht erst durch eine Prismenanordnung P geführt, welche es in seine spektralen Bestandteile zerlegt. Es ist Konvention, die gelbe Natrium-D-Linie bei 589 nm zum Ablesen des Winkels und mit einer kalibrierten Skala auch des Brechungsindex zu nutzen, indem die Hell-dunkel-Grenze ins Zentrum eines Fadenkreuzes gebracht wird. Mithilfe einer Manipulation an P kann die Hell-dunkel-Grenze auch noch scharf gestellt und die Dispersion als Differenz der Brechungsindices bei zwei weiteren definierten Wellenlängen abgelesen werden. Bei Festkörpern ist die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex nicht so stark ausgeprägt wie bei Flüssigkeiten, so dass bei einzelnen Messungen die Verwendung eines Thermostates nicht unbedingt notwendig ist. Es sollte aber zumindest die Temperatur der Probe bekannt sein und mit angegeben werden. Für die Messungen in dieser Arbeit wurden die Glasproben mit einer polierten Fläche auf das Refraktometer positioniert. Dabei diente als Immersionsöl Bromnaphthalin. Nach Ablesen des Wertes wurden die Probe und die Immersionsflüssigkeit entfernt und die Messung noch viermal wiederholt. Der Mittelwert aus den fünf Messungen ist der Messwert  $n_D$  bei 21 °C, der Raumtemperatur des klimatisierten Reinraums, in dem die Messungen durchgeführt wurden.

**Ellipsometrie** Ellipsometrie wird zur Messung von Brechungsindices und zur Schichtdickenbestimmung dünner Filme verwendet. Bei der Ellipsometrie wird linear polarisiertes Licht an der Probenoberfläche reflektiert, wobei die Änderung des Polarisationszustandes des reflektierten Lichtes Auskunft über die Probenoberfläche gibt. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass sich der Brechungsindex der hergestellten und relativ dicken ( $> 25 \mu\text{m}$ ) isotropen Glasfilme nicht von dem der Glasstücke unterscheidet. Diese Annahme wurde auch von Fluoreszenz- und Lebensdauermessungen unterstützt, so dass ausschließlich Glasstücke per Ellipsometrie vermessen wurden.

Es wurde ein Ellipsometer GES5 der Firma SOPRA verwendet. Für die Ellipsometrie ist es außerordentlich wichtig, dass die Probe im Bereich des Messflecks (Durchmesser  $\approx 5 \text{ mm}$ ) eine sehr ebene Oberfläche besitzt. Andernfalls sind die Messergebnisse nicht reproduzierbar. Daher wurden für diese Messungen die Proben von der Firma Jenoptik Laser, Optik, Systeme GmbH professionell poliert. Die Oberflächenqualität wurde laut Angabe von Jenoptik interferometrisch bestimmt mit einer Planität von etwa  $\pm 50 \text{ nm}$  über die gesamte Probenfläche. Die Rauigkeit spielt dagegen eine eher untergeordnete Rolle.

Bei der Ellipsometrie sind die eigentlichen Messwerte das Amplitudenverhältnis  $\Psi$  und die Phasenverschiebung  $\Delta$  der zur Einfallsebene parallelen und senkrechten Komponenten des elektrischen Feldes von einfallender und reflektierter Strahlung. Bei Kenntnis des Einfallswinkels  $\gamma$  kann aus diesen Messwerten direkt der komplexe Brechungsindex  $n + i \cdot k$  nach Gleichung 3.4 berechnet

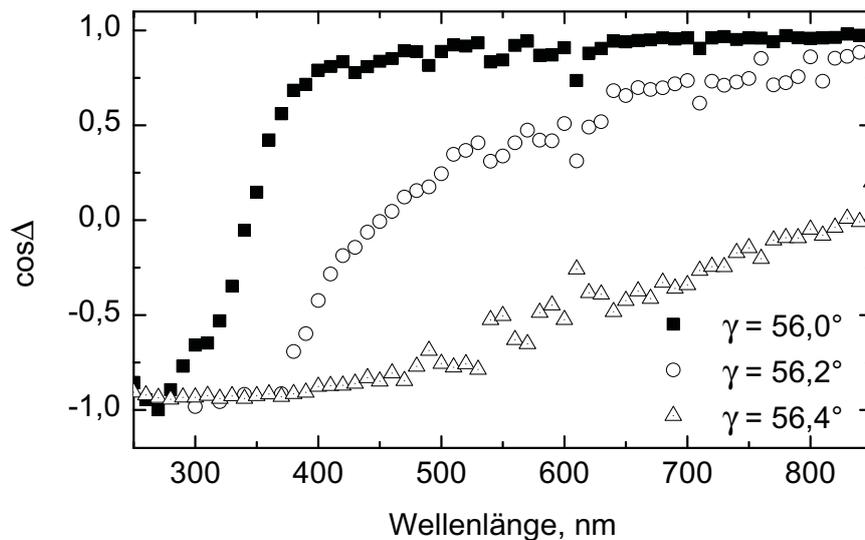


Bild 3.7: Typische  $\cos \Delta$ -Messkurve einer ZBLAN-Probe bei verschiedenen Einfallswinkeln  $\gamma$ . Bei  $\gamma = 56,0^\circ$  ist die Messung am differenziertesten.

werden.

$$\frac{n + i \cdot k}{n_{\text{Umg}}} = \sin \gamma \cdot \sqrt{1 + \left( \frac{1 - \tan \Psi \cdot \exp(i \cdot \Delta)}{1 + \tan \Psi \cdot \exp(i \cdot \Delta)} \right)^2 \cdot \tan^2 \gamma} \quad (3.4)$$

Dabei ist  $n_{\text{Umg}}$  der Brechungsindex der Umgebung, also hier Luft mit  $n = 1$ . Insbesondere bei schwach reflektierenden Materialien wie dem ZBLAN ist es wichtig, bei einem geeigneten Einfallswinkel zu messen. Der Einfluss der Winkelabhängigkeit soll anhand der Bilder 3.7 und 3.8 erläutert werden. Hier sind die Messkurven bei unterschiedlichen Einfallswinkeln  $\gamma$  dargestellt. Die  $\cos \Delta$ -Messkurven in Bild 3.7 besitzen alle einen Wendepunkt, welcher bei zunehmendem Einfallswinkel zu größeren Wellenlängen hin verschoben ist. Zudem wird hier der mögliche Wertebereich zwischen -1 und 1 von den verschiedenen Messkurven unterschiedlich stark ausgenutzt. Wählt man kleinere Einfallswinkel als die hier gezeigten, verläuft die  $\cos \Delta$ -Messkurve konstant bei 1, während größere Einfallswinkel zu Messwerten führen, welche alle etwa -1 betragen. Die  $\tan \Psi$ -Kurve in Bild 3.8 weist bei dem kleinsten Einfallswinkel einen deutlichen Knick auf, der bei  $56,2^\circ$  geringer ausfällt und bei  $56,4^\circ$  vollständig verschwindet. Insgesamt wird bei allen Einfallswinkeln nur ein geringer Wertebereich ausgenutzt, so dass nur ein charakteristisches Merkmal wie der Knick auf eine sinnvolle Messung hinweist.

Aus den Messwerten wird mit Gleichung 3.4  $n$  und  $k$  berechnet, und die resultierenden Werte werden anhand einer Fitfunktion in eine empirische Gleichung überführt. Die Kurvenanpassung liefert die geringste Streuung der Werte, wenn die eigentlichen Messkurven den Messbereich möglichst vollständig ausnutzen. Dies ist bei dieser Messung nur für die  $\cos \Delta$ -Messkurve bei

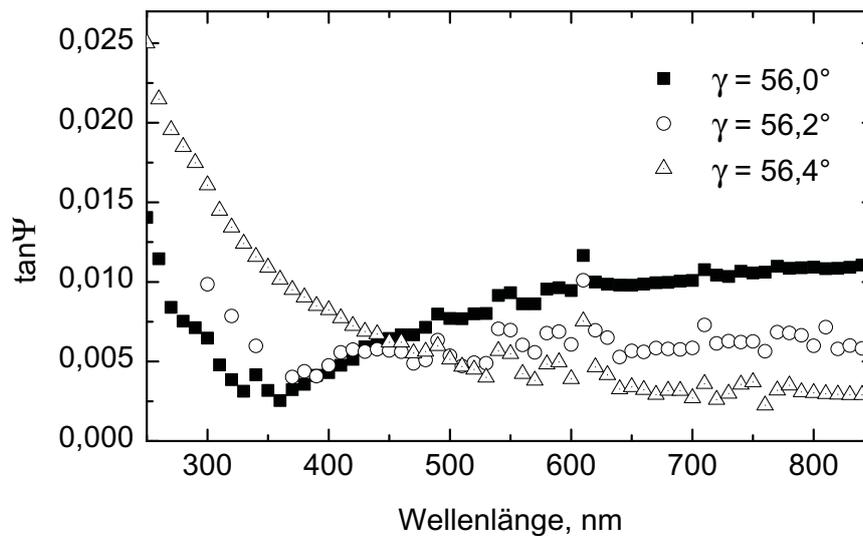


Bild 3.8: Typische  $\tan \Psi$ -Messkurve einer ZBLAN-Probe bei verschiedenen Einfallswinkeln  $\gamma$ . Auch hier ist die Messung bei  $\gamma = 56,0^\circ$  am differenziertesten.

einem Einfallswinkel von  $56,0^\circ$  gegeben, aber auch die charakteristische Form der  $\tan \Psi$ -Kurve weist bei diesem Einfallswinkel auf eine sinnvolle und aussagekräftige Messung hin. Man erhält diese Art von Messkurven, wenn der Einfallswinkel fast gleich dem Brewsterwinkel  $\gamma_B$  ist. Der Brewsterwinkel ist mit dem Brechungsindex wie folgt verknüpft:

$$\tan \gamma_B = \frac{n}{n_{\text{Umg}}}. \quad (3.5)$$

Fällt Licht unter dem Brewsterwinkel auf eine Oberfläche, wird nur der senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Anteil reflektiert. Da somit die reflektierte Lichtintensität minimal ist, wird nicht direkt am Brewsterwinkel, sondern in der unmittelbaren Nähe gemessen. Wie der Brechungsindex ist auch der Brewsterwinkel wellenlängenabhängig. Daher sollte bei großen Messbereichen bei verschiedenen Einfallswinkeln gemessen werden.

In Bild 3.9 sind die aus  $\tan \Psi$  und  $\cos \Delta$  berechneten Werte für  $n$  aufgetragen, zusammen mit einer Fitfunktion, die nach dem Cauchy-Modell [41] die Dispersion von isotropen transparenten Materialien im sichtbaren Wellenlängenbereich empirisch beschreibt:

$$n = A + B \cdot \lambda^{-2} + C \cdot \lambda^{-4}. \quad (3.6)$$

Neben der Cauchy-Gleichung gibt es auch weitere Möglichkeiten, Dispersionskurven mit einer Potenzreihe anzufitten [32], jedoch brachte die Einführung weiterer Parameter keine bessere Kurvenanpassung.

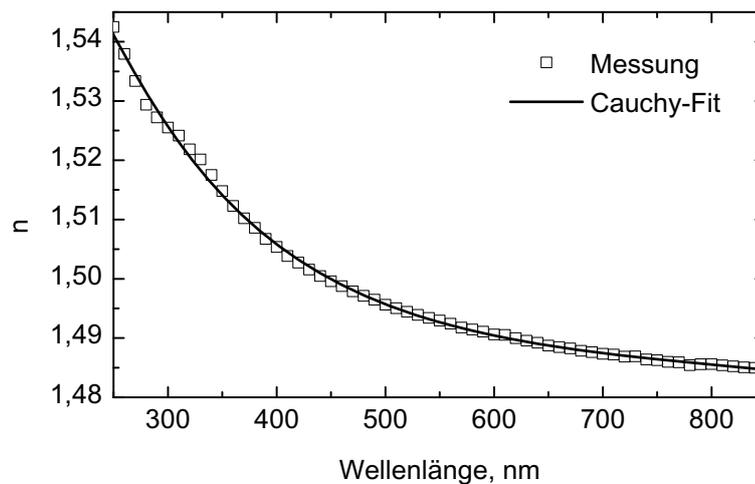


Bild 3.9: Aus  $\tan \Psi$  und  $\cos \Delta$  ermittelte Werte für den Brechungsindex zusammen mit einem Cauchy-Fit.

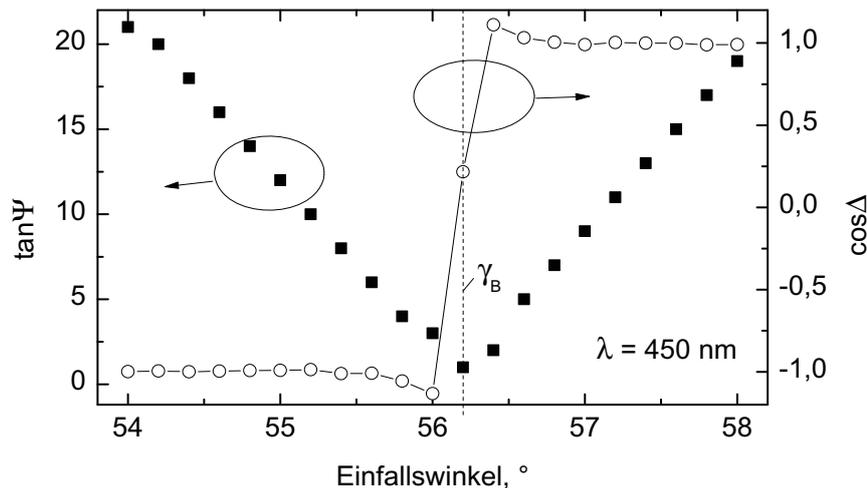


Bild 3.10: Winkelabhängige Messung von  $\tan \Psi$  und  $\cos \Delta$ . Das Minimum und der Wendepunkt zeigen den Brewsterwinkel an, aus dem man mit Gleichung 3.5 den Brechungsindex berechnen kann.

Grundsätzlich erlaubt das vorhandene Gerät auch Messungen im nahinfraroten Spektralbereich bis zu  $2,5 \mu\text{m}$ . Da hier aber die detektierten Intensitäten zu klein waren und im Rauschen verschwanden, beschränkten sich die Messungen auf den Bereich  $250 - 850 \text{ nm}$ .

Eine weitere Möglichkeit, den Brechungsindex per Ellipsometrie sehr genau zu bestimmen, ist eine einfallswinkelabhängige Messung bei konstanter Wellenlänge. In Bild 3.10 wurde dieselbe Probe diesmal winkelabhängig bei  $450 \text{ nm}$  gemessen. Diese Wellenlänge wurde aus rein praktischen Gründen gewählt, da hier die Intensität der Lichtquelle am stärksten ist. Sowohl das Minimum der  $\tan \Psi$ -Kurve als auch der Wendepunkt der  $\cos \Delta$ -Kurve zeigen die Lage des Brewsterwinkels an,

welcher mit Gleichung 3.5 zum Brechungsindex führt. An dieser Messung ist auch zu erkennen, dass die Messgenauigkeit der Ellipsometrie stark davon abhängt, wie genau der Einfallswinkel einzustellen ist. Die Messgenauigkeit wird in Abschnitt 4.2 diskutiert.

### 3.2.3 Spektroskopie und Lebensdauermessung

Es wurde zum einen der Transparenzbereich der verwendeten undotierten Fluoridglasproben untersucht und zum anderen die Erbiumabsorption und die Fluoreszenz der erbiumdotierten Glasproben, sowie ihre Fluoreszenzlebensdauer gemessen.

**Transmissionsspektroskopie** Die Transmission der undotierten Glasproben wurde mit einem FT-IR-Spektrometer IFS 25 der Firma Bruker Optik GmbH für den langwelligen Bereich und mit einem UV-VIS-NIR Spektrometer Lambda 9 von Perkin-Elmer im kurzwelligen Spektralbereich gemessen. Für die IR-Messung wurde zunächst ein Hintergrundspektrum  $I_\lambda^0$  aufgenommen, dann ein Glasstück mit zwei gegenüberliegenden polierten Flächen in den Strahlengang gebracht und das resultierende Probenspektrum  $I_\lambda$  nach der Gleichung 3.7 in die Transmission  $I_\lambda/I_\lambda^0$  und die Dämpfung  $\alpha$  in dB/cm umgerechnet.  $d$  ist die Probendicke.

$$\alpha = 10 \cdot \lg \frac{I_\lambda}{I_\lambda^0} \cdot \frac{1}{d} \quad [\text{dB/cm}] \quad (3.7)$$

Da das UV-VIS-NIR-Spektrometer ein Zweistrahlgerät ist, war für die UV-Messung die Aufnahme eines Hintergrundspektrums nicht notwendig, ansonsten erfolgten Messung und Auswertung aber analog. Diese Messmethode ist für die Bestimmung der Absorptionskanten sehr gut geeignet, für die Messung der absoluten Transparenz im hochtransparenten Bereich dagegen weniger, da Verluste durch die Oberflächenrauigkeit der polierten Flächen sowie Partikel oder Kristalle in der Probe die tatsächliche Materialdämpfung deutlich übersteigen und somit die Transparenz unterschätzt würde.

Die Erbiumabsorption wurde im UV-VIS-NIR-Spektrometer gemessen, welches mit einem Messbereich bis zu einer Wellenlänge von 3  $\mu\text{m}$  in der Lage ist, auch die langwelligste Absorptionsbande bei 1,5  $\mu\text{m}$  zu erfassen.

**Fluoreszenzspektroskopie** Für die Fluoreszenzspektroskopie wurden die erbiumdotierten Proben in einem Fluoreszenzspektrometer SFM 25 der Firma Kontron mit einem Messbereich von 200 bis 800 nm bei verschiedenen Wellenlängen angeregt und die Fluoreszenz detektiert. Dabei gibt der Monochromator der Anregungsstrahlung eine Bandbreite von 10 nm vor, während der Monochromator des Detektors eine Bandbreite von 5 nm aufweist. Durch die Bauweise des Spektrometers mit zwei Monochromatoren ist es notwendig, Artefakte, die durch höhere Gitterordnungen entstehen, als solche zu identifizieren.

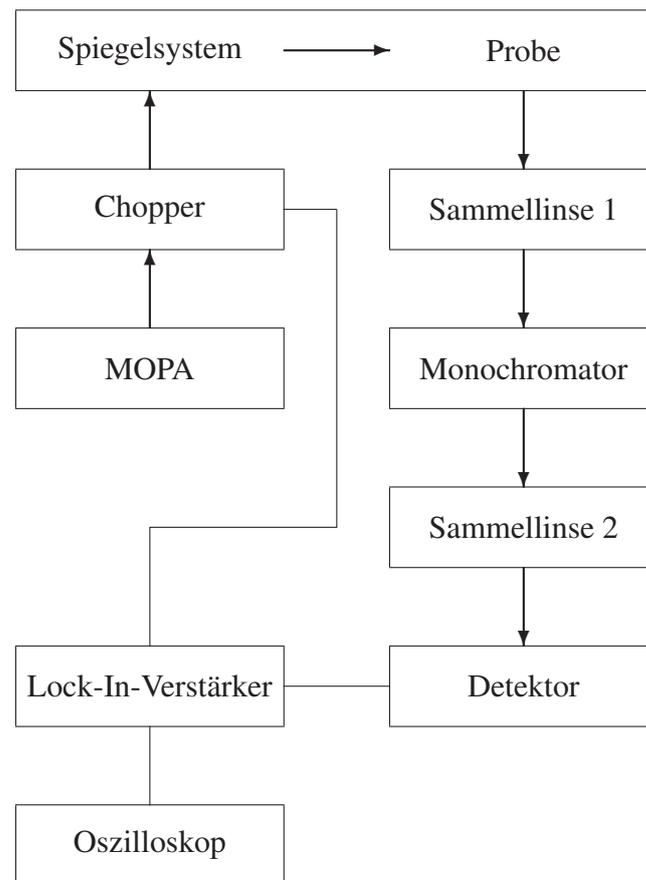


Bild 3.11: Schematischer Aufbau für die Lebensdauermessung. Die Pfeile stellen den Strahlenverlauf dar.

**Lebensdauermessungen** Eine lange Lebensdauer des oberen Laserniveaus ist für Lasertätigkeit entscheidend. Die Lebensdauermessungen an den erbiumdotierten Glasproben wurden phasenfluorometrisch durchgeführt. Dabei wurde mit intensitätsmoduliertem Licht auf die Probe eingestrahlt, so dass die Fluoreszenz mit verringerter Intensität und verzögerter Phase ebenfalls moduliert auftrat. Die Modulationsfrequenz wurde variiert und dabei die Phasen von Pumpstrahlung  $\phi_P$  und Fluoreszenz  $\phi_F$  detektiert. Die Phasenverschiebung zwischen Pumpe und Fluoreszenz  $\phi$  mit  $\phi = \phi_P - \phi_F$  wurde gegen die Kreisfrequenz  $\omega$  aufgetragen. Die Kreisfrequenz berechnet sich aus der Modulationsfrequenz  $f$  nach  $\omega = 2\pi \cdot f$ . Bei einem einfachen Energieniveausystem ist ein Verhalten nach der Gleichung 3.8 zu erwarten, dabei ist  $\tau$  die Lebensdauer des angeregten Zustands [30].

$$\tan \phi = \omega \cdot \tau \quad (3.8)$$

In Bild 3.11 ist der Messaufbau schematisch dargestellt. Ein verstärkter Diodenlaser (MOPA) strahlt mit einer Wellenlänge von etwa 980 nm auf die Probe ein. Dabei wird diese Pumpstrahlung mit einem Chopper in ein Rechtecksignal moduliert und vom Spiegelsystem so auf die Probe gelenkt,

dass die Fluoreszenz senkrecht zur einfallenden Pumpstrahlung von der Sammellinse 1 in den Monochromator über die Sammellinse 2 auf den Detektor geleitet werden kann. Das detektierte Signal wird mit einem Lock-In-Verstärker verstärkt, der darüberhinaus auch die Phasendifferenz zum Chopper (inklusive eines konstanten Offsets) detektiert. Mit dem Monochromator wird zum einen die Pumpwellenlänge und zum anderen die gewünschte Fluoreszenzwellenlänge (hier 550 nm) gewählt und bei verschiedenen Modulationsfrequenzen jeweils die Phasendifferenz detektiert. Mithilfe des Oszilloskop kann festgestellt werden, ob überhaupt ein Signal zu detektieren ist, da die Fluoreszenzstrahlung eine relativ geringe Intensität besitzt.

Das Verhalten des hier interessanten oberen Laserniveaus, welches bei 550 nm emittiert, entspricht allerdings keinem simplen Energieniveauschema, so dass Gleichung 3.8 nicht angewandt werden kann. Anstatt einfach zu zerfallen, wird es gleichzeitig aus höheren Energieniveaus aufgefüllt, so dass der Zerfall durch zwei Lebensdauern beschrieben werden muss. Dabei stammt die kürzere Lebensdauer aus dem gewünschten Laserübergang. Messungen von Systemen, die Zerfälle mit zwei Lebensdauern zeigen, kann man anhand der Gleichung 3.9 beschreiben [30, Kap. 4]:

$$\tan \phi = \frac{\omega a_1 \tau_1 (1 + \omega^2 \tau_2^2) + \omega a_2 \tau_2 (1 + \omega^2 \tau_1^2)}{a_0 (1 + \omega^2 \tau_1^2) (1 + \omega^2 \tau_2^2) + a_1 (1 + \omega^2 \tau_2^2) + a_2 (1 + \omega^2 \tau_1^2)} \quad (3.9)$$

In dieser Gleichung bezeichnen  $\tau_1$  und  $\tau_2$  die beiden beteiligten Lebensdauern und  $a_1$  und  $a_2$  die Gewichtung, die der Zerfall durch die verschiedenen Zerfallsprozesse an der Gesamtlebensdauer trägt.  $a_0$  ist der Anteil der Pumpstrahlung, die trotz Monochromator und großem Abstand zwischen Pump- und Fluoreszenzwellenlänge in geringem Maße auf den Detektor trifft. Von Interesse ist nur das relative Verhältnis der  $a_i$ -Werte, daher kann ein Wert festgelegt werden. Für die Lebensdauerermessungen in dieser Arbeit wurde  $a_0$  auf 1 festgelegt. Alle weiteren Parameter werden anhand Gleichung 3.9 angefitet.

In Bild 3.12 ist eine typische Messung dargestellt. Bei geringen Modulationsfrequenzen geht die Phasenverschiebung gegen Null, bei großen Modulationsfrequenzen nähert sie sich einem konstanten Wert.

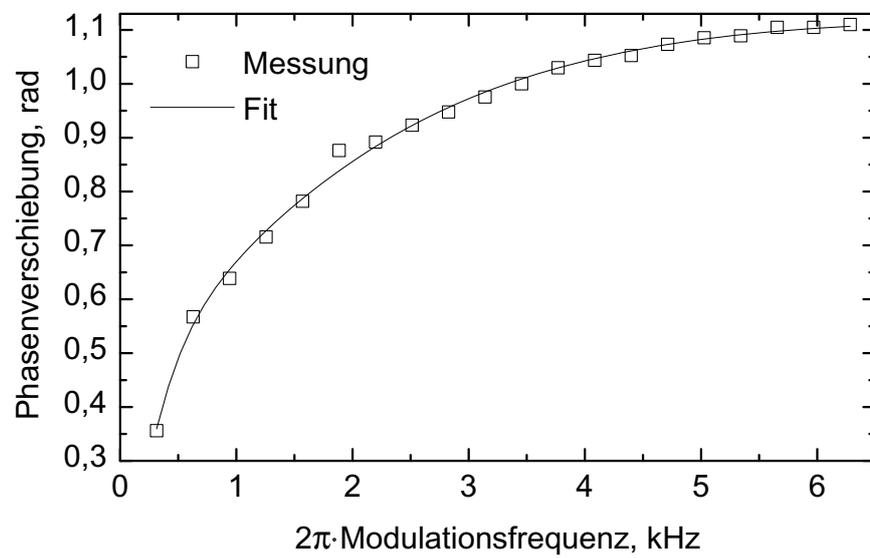


Bild 3.12: Phasenverschiebung zwischen Pumpstrahlung und Fluoreszenz als Funktion der Modulationsfrequenz.

## 4 Thermische und optische Eigenschaften von Fluoridgläsern

Es wurden die charakteristischen Temperaturen (Glasübergangstemperatur, Kristallisationstemperatur und Schmelztemperatur) der verschiedenen Glaszusammensetzungen bestimmt. Diese sind ein Indikator für die Glasstabilität und den Temperaturbereich, in dem das Glas und die Glasschmelze bearbeitet werden können. Die Wärmeausdehnung der Gläser wurde ermittelt, da sie entscheidend für die Wahl des Substratmaterials und für die Kombination verschiedener Glaszusammensetzungen in Mehrschichtsystemen ist.

Die Brechungsindices der Gläser wurden untersucht und eine quantitative Abhängigkeit der Glaszusammensetzung ermittelt, um optimale Kombinationen von Gläsern für Wellenleiter vorherzusagen. Für das Verständnis der Energieübergänge im Erbiumsystem sind die Absorptionsspektren der dotierten Gläser essentiell, ebenso wie die Emissionsspektren der Fluoreszenzmessung und die konzentrationsabhängige Lebensdauer des oberen Laserniveaus. Diese Daten wurden ermittelt und werden im Folgenden dargestellt.

### 4.1 Phasenübergänge und Wärmeausdehnung

Für die DSC-Messungen wurden von jedem hergestellten Glasstück zwei Proben in der Größenordnung von wenigen Milligramm entnommen und untersucht. Bild 4.1 (leere Symbole) zeigt die Mittelwerte der charakteristischen Temperaturen, wobei die beiden Messwerte jeweils um weniger als 3 °C voneinander abweichen. Laut DSC-Messung bewegen sich die Schmelztemperaturen der hier hergestellten Fluoridgläser im Bereich von 420 – 450 °C. Zum Vergleich: Der Schmelzpunkt von CaF<sub>2</sub>, dem hier gewählten Substratmaterial, beträgt 1418 °C [27]. Die Temperaturen, bei denen das Fluoridglas als Schmelze vorliegt und CaF<sub>2</sub>-Substrate beschichtet werden (bis 600 °C), sind daher unkritisch für das Substratmaterial. Die Kristallisationstemperaturen  $T_x$  der Gläser betragen etwa zwischen 340 und 370 °C und die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  zwischen 250 und 270 °C. Die charakteristischen Temperaturen der bleihaltigen Gläser sind im Schnitt etwas geringer als die der hafniumhaltigen Gläser und von ZBLAN. Als Kriterium für die Stabilität von Gläsern gegenüber Kristallisation gilt die Differenz aus Kristallisations- und Glasübergangstemperatur. Tabelle 4.1 listet diesen Wert für die verschiedenen Gläser auf. Einem höheren Wert wird größere Stabilität zugeordnet. Es wird deutlich, dass die Stabilität von ZBLAN und von Gläsern mit moderat abweichender Zusammensetzung (P2 – P0.5, H13) gegenüber Gläsern mit besonders hohem Blei- oder

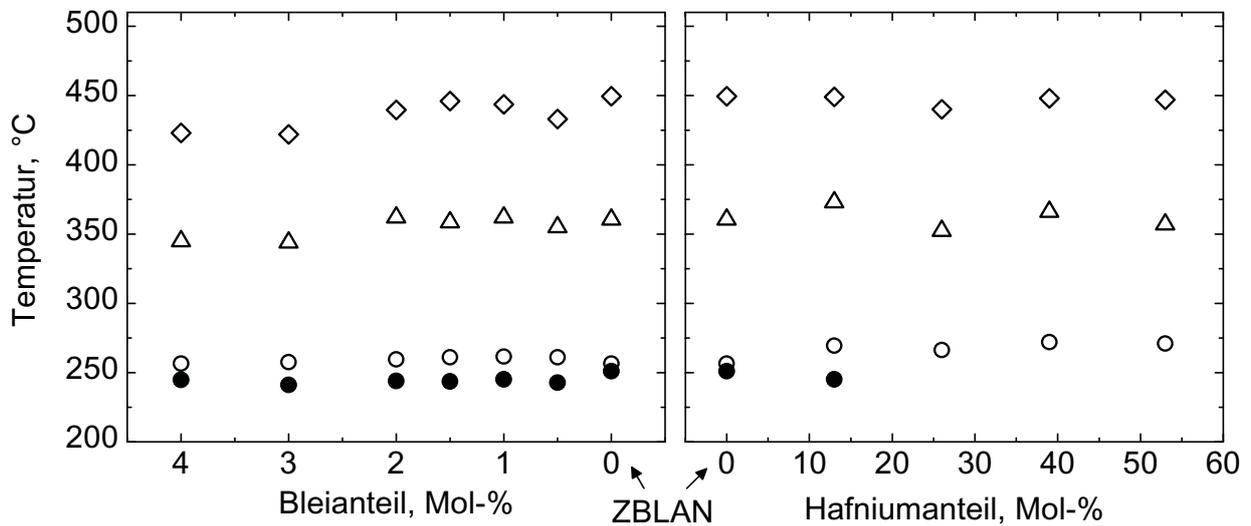


Bild 4.1: Glasübergangstemperaturen (Kreise), Kristallisationstemperaturen (Dreiecke) und Schmelztemperaturen (Rauten) der verschiedenen Glaszusammensetzungen. Die offenen Symbole zeigen DSC-Ergebnisse, während die gefüllten Kreise TMA-Ergebnisse darstellen.

Probe	P4	P3	P2	P1.5	P1	P0.5	ZBLAN	H13	H26	H39	H53
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	89	87	103	98	101	94	104	104	86	94	86

Tabelle 4.1: Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_x - T_g$  als Kriterium für Glasstabilität.

Hafniumanteil größer ist. Diese Glaszusammensetzungen sollten daher bevorzugt gewählt werden, wenn die Möglichkeit besteht. Da der Blei- und der Hafniumanteil den Brechungsindex stark beeinflussen (siehe Abschnitt 4.2), wird die Priorität allerdings eher auf den passenden Brechungsindex als die Glasstabilität gelegt, da letztere sich laut Tabelle 4.1 nicht dramatisch verändert.

Ebenfalls in Bild 4.1 dargestellt sind die Werte für die Glasübergangstemperatur, die anhand der Wärmeausdehnung der Gläser bestimmt wurden (siehe Abschnitt 3.2.1). Dazu wurden speziell für die TMA-Messung präparierte Glasstücke jeweils zweimal gemessen und der Mittelwert gebildet. Die TMA-Messungen der Proben Hf26 – Hf53 konnten nicht auf ihren Glasübergang untersucht werden, da dieser bei geringfügig größeren Temperaturen stattfindet und nicht mehr im Messbereich (40 – 255 °C) der TMA-Messung liegt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur mit TMA ist sehr gut reproduzierbar, so dass die Abweichungen zwischen zwei Messungen im Bereich von nur 3 °C liegen. Dies liegt natürlich auch daran, dass es sich — im Gegensatz zur DSC-Messung — bei beiden Messungen um jeweils dieselbe Probe handelt. Es fällt auf, dass alle TMA-Messwerte geringer ausfallen als die DSC-Messwerte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die TMA-Messungen mit einer Heizrate von 2 K/min und die DSC-Messungen mit 10 K/min durchgeführt wurden und der Glasübergang als kinetisches Phänomen heizratenabhängig ist. Nun ist diese Differenz allerdings nicht konstant, sondern bei der ZBLAN-Probe recht gering (6 °C) und bei der Hf13-Probe recht groß (24 °C). Dies kann daran liegen, dass die unterschiedlichen Proben (TMA-Präparat und DSC-Präparat) tatsächlich unterschiedliche Glasübergangstemperaturen besitzen, da die Glasschmelze bei der Herstellung der Glasstücke eventuell nicht vollständig homogen vorlag.

Die eigentlichen TMA-Ergebnisse, die mittleren linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\bar{\alpha}_{\text{lin}}^{40-240}$ , sind in Bild 4.2 dargestellt. Dabei fällt sofort die große Abweichung insbesondere bei den bleihaltigen Proben ins Auge, welche bei zwei Messungen derselben Probe auftritt. Die Abweichung beträgt zwischen  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (P0.5) und  $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (P4). Der berechnete systematische Messfehler (siehe Abschnitt 3.2.1) beträgt jedoch nur etwa  $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Diese Tatsache legt nahe, dass die Messung die Glasprobe verändert und dies lässt sich auch begründen: Bei der Glasherstellung wurden alle Gläser nach dem gleichen Temperaturprogramm langsam abgekühlt. Es wurden jedoch verschiedene Schmelzprogramme und verschieden große Ansätze gewählt, so dass nicht jedes Glas gleich homogen ist, gleich schnell abgekühlt und damit in gleichem Maße entspannt ist. Bei der ersten TMA-Messung vergleicht man daher nicht nur die inhärenten Glaseigenschaften, sondern auch die thermische Vorgeschichte zeigt hier ihren Einfluss. Da nun alle für die TMA-Messung präparierten Proben etwa die gleiche Größe haben, misst man bei der zweiten Messung Gläser, welche nun alle dieselbe thermische Vorgeschichte besitzen: die erste TMA-Messung, eine Temperaturerhöhung mit 2 K/min auf etwa 255 °C. Vergleicht man nun die zweite Messung mit folgenden Messungen, sollte der Fehler geringer sein. Dazu wurde die Wärmeausdehnung der Proben H26 und H53 je insgesamt fünfmal gemessen und die erste Messung mit den Messungen 2 – 5 verglichen.

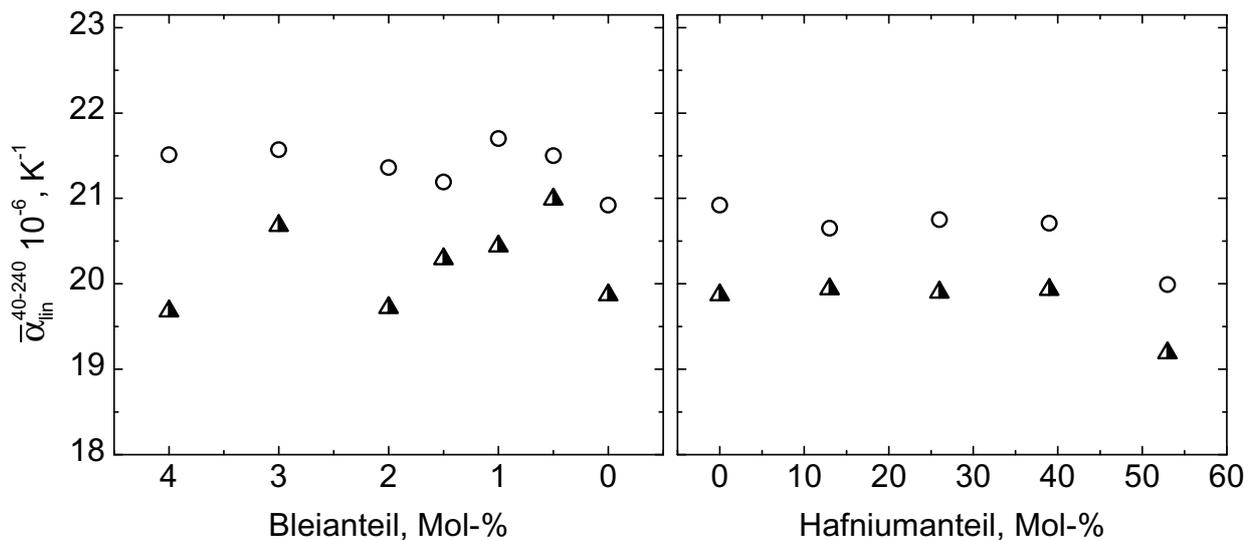


Bild 4.2: Mittlere lineare Wärmeausdehnungskoeffizienten (40 – 240 °C) der verschiedenen Glaszusammensetzungen. Die Kreise stellen die jeweils erste und die Dreiecke die jeweils zweite Messung dar.

	$\bar{\alpha}_{lin}^{40-240} \cdot 10^{-6}, K^{-1}$					
Messung	1	2	3	4	5	Mittelwert 2-5
H26	20,8	19,9	19,9	19,9	20,2	20,0
H53	20,0	19,2	19,3	19,3	19,4	19,3

Tabelle 4.2: Auswertung der TMA-Messungen. Die erste Messung weicht durch die unterschiedliche thermische Vorgeschichte von den folgenden Messwerten ab.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Zum einen wird deutlich, dass die auf die erste Messung folgenden Messungen dicht beieinander liegen und sich der Messfehler im Rahmen des systematischen Fehlers befindet. Desweiteren ist festzustellen, dass die erste Messung eine deutlich höhere Wärmeausdehnung anzeigt als die folgenden Messungen. Das bedeutet, dass das Glas vor der TMA-Messung in einem weniger entspannten Zustand vorliegt als danach, denn ein weniger entspanntes Glas besitzt auch eine geringere Dichte und damit größere interatomare Abstände, welche sich bei Erwärmung stärker ausdehnen können. Die TMA-Messung stellt durch ihre sehr geringe Heizrate einen Tempervorgang dar, der das Glas in einen entspannteren Zustand überführt.

Sowohl die erste als auch die zweite Messung in Bild 4.2 zeigen eine große Streuung der

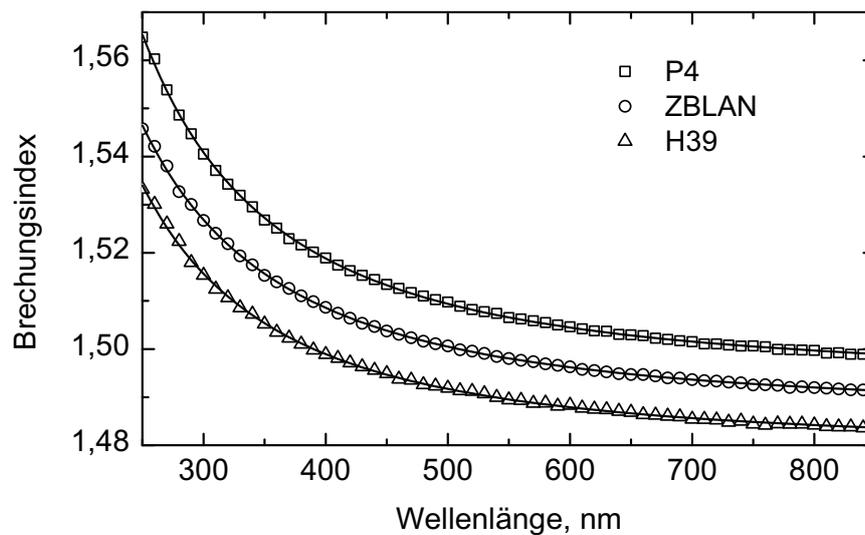


Bild 4.3: Dispersionskurven verschiedener Gläser, Messungen und Fit.

Wärmeausdehnung der bleihaltigen Proben ohne deutlichen Trend und eine abnehmende Wärmeausdehnung mit zunehmendem Hafniumanteil. Letzteres wurde auch in [Parker in 37] bestätigt. Die Messwerte umfassen den Bereich von  $19 - 22,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , wobei die Schwankungen von Messungen derselben Probe zum Teil größer sind als die Differenzen zwischen Proben unterschiedlicher Zusammensetzung. Diese Beobachtung ist unbefriedigend, deutet sie doch auf Inhomogenitäten im Glas hin. Eine genaue Untersuchung mehrerer Glasproben aus derselben Glasschmelze einerseits und Glasproben aus mehreren Schmelzen derselben Zusammensetzung andererseits sollte Aufschluss über die Ursache dieser großen Schwankungen geben. Diese Analyse ist nicht nur für die Kenntnis der exakten Wärmeausdehnung von Interesse, sie könnte auch einen Indikator für Glashomogenität liefern. Zum Vergleich wurde auch die Wärmeausdehnung von  $\text{CaF}_2$  im selben Temperaturbereich gemessen. Sie beträgt  $21,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , liegt damit im selben Bereich wie die der Gläser, und daher ist  $\text{CaF}_2$  als Substratmaterial optimal geeignet.

## 4.2 Brechungsindex

Die Ellipsometrie der Glasproben wurde wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben durchgeführt. Die Messwerte  $\tan \Psi$  und  $\cos \Delta$  wurden mit Hilfe der Ellipsometer-Software nach Gleichung 3.4 in die Werte für den Brechungsindex umgerechnet. Einige der Kurven sind in Bild 4.3 dargestellt. Die Dispersionskurven wurden angefitet und die Fitparameter in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die Fehler, welche die Genauigkeit des Fits angeben, sind für alle Parameter mindestens eine Größenordnung geringer als die eigentlichen Parameterwerte. Die Messwerte für die Probe H53 wurden nicht

Probe	$n = A + B \cdot \lambda^{-2} + C \cdot \lambda^{-4}$					
	$A$	$\Delta A \cdot 10^{-5}$	$B \cdot 10^{-5},$ $\mu\text{m}^2$	$\Delta B \cdot 10^{-5},$ $\mu\text{m}^2$	$C \cdot 10^{-5},$ $\mu\text{m}^4$	$\Delta C \cdot 10^{-5},$ $\mu\text{m}^4$
H53	1,47855	–	297	–	1,83	–
H39	1,47960	11	290	4,1	3,13	0,27
H26	1,48165	7	318	2,5	1,45	0,17
H13	1,48493	12	325	4,4	1,58	0,29
ZBLAN	1,48673	8	334	2,9	2,44	0,19
P0.5	1,48805	14	332	5,2	2,71	0,34
P1	1,48829	11	342	4,2	2,66	0,28
P1.5	1,48906	18	338	6,6	3,15	0,43
P2	1,49067	19	315	7,0	5,50	0,46
P3	1,49164	18	328	6,5	5,39	0,43
P4	1,49379	10	371	3,6	4,78	0,24

Tabelle 4.3: Parameter der Cauchy-Funktion von verschiedenen Glasproben.  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  und  $\Delta C$  geben die Genauigkeit der Fit-Parameter an.

angefittet, sondern direkt mit der Ellipsometer-Software ausgewertet, so dass die Fehler hier nicht angegeben sind.

Für die Abbe-Refraktometrie wurde jede Probe fünfmal gemessen und Mittelwert und Standardabweichung in Bild 4.4 aufgetragen. Um diese Werte mit den ellipsometrisch ermittelten Werten zu vergleichen, wurden in die Dispersionsgleichungen die Refraktometerwellenlänge 589 nm eingesetzt und die entsprechenden Brechungsindices berechnet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Bild 4.4 dargestellt. Bei einigen Proben stimmen die Messwerte im Rahmen der Messgenauigkeit überein (P4, H39, H53), während sie bei anderen Proben deutliche Unterschiede bis zu 0,0037 (H26) aufweisen. Ein systematischer Fehler ist wahrscheinlich, da bis auf eine Ausnahme alle refraktometrisch ermittelten Werte über den ellipsometrisch ermittelten Werten liegen. Dieser Fehler ist vermutlich auf das Ablesen der Hell-Dunkel-Grenze beim Abbe-Refraktometer zurückzuführen (siehe Abschnitt 3.2.2) und nicht auf die Ellipsometrie. Um die Genauigkeit der Ellipsometrie zu belegen, wurde ein Glasfenster aus dem Borosilikatglas BK7 (Schott AG) vermessen, dessen Brechungsindex bei verschiedenen Wellenlängen laut Datenblatt [42] auf fünf Dezimalstellen genau bekannt ist. Bild 4.5 zeigt die per Ellipsometrie und Kurvenanpassung erhaltene Dispersionskurve sowie die Brechungsindices von BK7 laut Datenblatt. Die Differenz beträgt im Mittel  $1 \cdot 10^{-4}$ .

Der Brechungsindex  $n$  ist von der Glaszusammensetzung abhängig und im gewählten Messbe-

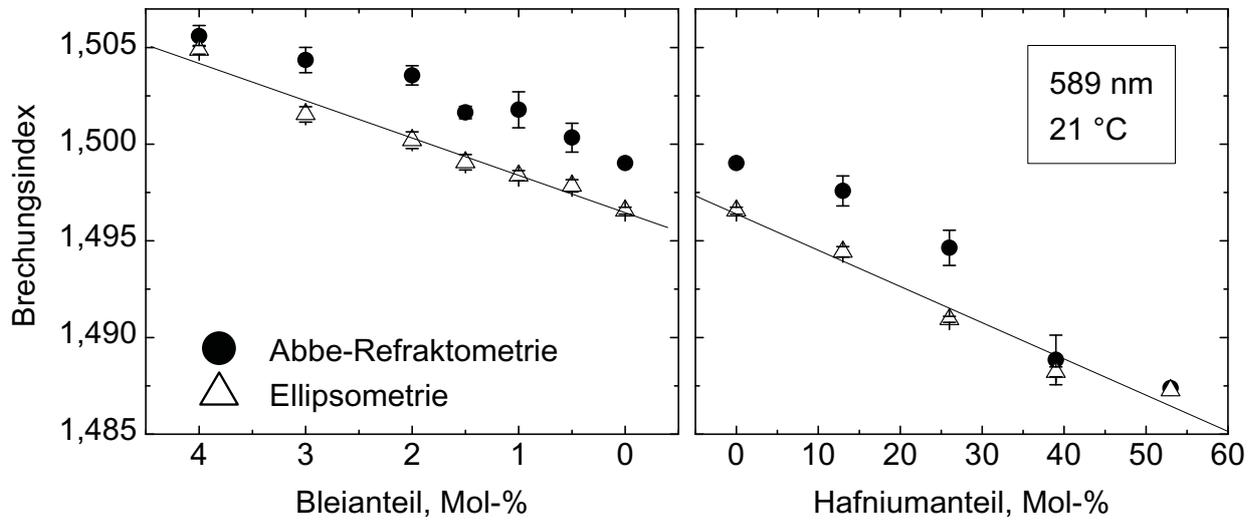


Bild 4.4: Vergleich der Abbe-refraktometrisch und ellipsometrisch ermittelten Brechungsindices.

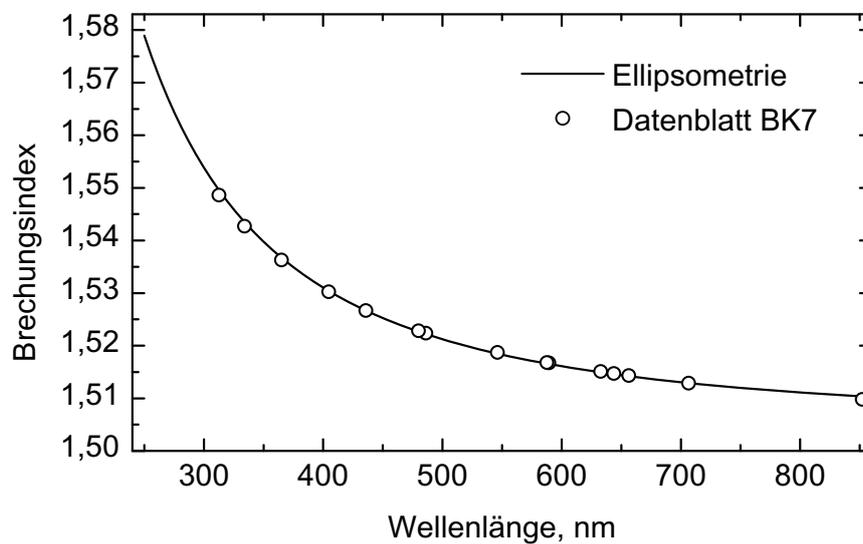


Bild 4.5: Ellipsometrisch bestimmte Dispersionskurve des Borosilikatglases BK7 sowie Brechungsindices laut Datenblatt (Schott AG).

	$n = B + M \cdot n_1$		
	$B$	$M, \text{Mol-}\%^{-1}$	$R^2$
Pb-Anteil	1,49646	$19,30 \cdot 10^{-4}$	0,97
Hf-Anteil	1,49639	$-1,875 \cdot 10^{-4}$	0,96

Tabelle 4.4: Lineare Abhängigkeit des Brechungsindex  $n$  vom Blei- und Hafniumgehalt  $n_1$ . Parameter der Regressionsanalyse aus Bild 4.4 und Korrelationskoeffizient  $R^2$ .

P4	1,50488	$\Delta n = 0,01762$
H53	1,48726	

Tabelle 4.5: Wertebereich für den Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 589 nm.

reich ist der Zusammenhang linear. Ein Bleianteil erhöht und ein Hafniumanteil verringert den Wert. Tabelle 4.4 zeigt die entsprechenden Parameter der linearen Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Für diesen Fit wurden die ellipsometrisch bestimmten Werte bei 589 nm gewählt. Um die möglichen Kombinationen an Gläsern zu verdeutlichen, sind in Tabelle 4.5 die ellipsometrisch bestimmten Brechungsindices der Proben mit dem höchsten (P4) und dem geringsten (H53) Wert aufgelistet. Eine Kombination dieser beiden Gläser ergibt nach Gleichung 1.7 einen Wellenleiter mit einem Akzeptanzwinkel von  $13,3^\circ$ , was bei einer Faser einer numerischen Apertur von 0,23 entspricht.

### 4.3 Absorption von Er:ZBLAN

In Bild 1.2 wurden bereits die Absorptionskanten von ZBLAN im UV und IR dargestellt. Bei Variation der Glaszusammensetzung durch einen Blei- oder Hafniumanteil ändern sich diese Werte kaum. Für die Wellenleiter sind jedoch auch die Transmissionseigenschaften der anderen beteiligten Materialien interessant. So ist  $\text{CaF}_2$  in einem deutlich größeren Bereich des Spektrums hochtransparent ( $0,13 - 12 \mu\text{m}$  [27]) und zeigt im Messbereich des UV-VIS-NIR-Spektrometers ( $0,25 - 3 \mu\text{m}$ ) sowie des FT-IR-Geräts ( $0,63 - 8 \mu\text{m}$ ) keine Absorptionsbanden. Die Transparenz des verwendeten Einbettmittels PMMA (siehe Abschnitt 5.5) hängt stark von den Polymerisationsbedingungen ab. Eine Beispielmessung ist in Bild 4.6 gezeigt. Der Transparenzbereich von PMMA beginnt bei etwa 400 nm und endet bei etwa  $1,7 \mu\text{m}$  im NIR. Dazwischen weist PMMA noch starke Absorptionsbanden bei  $1,2$  und  $1,4 \mu\text{m}$  auf, jedoch fallen diese weder in den Bereich der

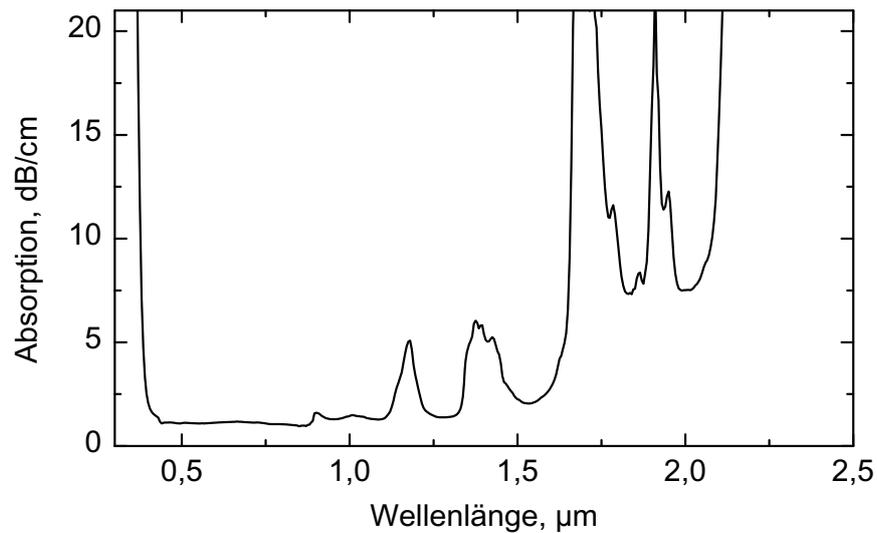


Bild 4.6: Das Einbettmittel PMMA ist sowohl im sichtbaren Spektralbereich als auch bei der Pumpwellenlänge (970 nm) transparent.

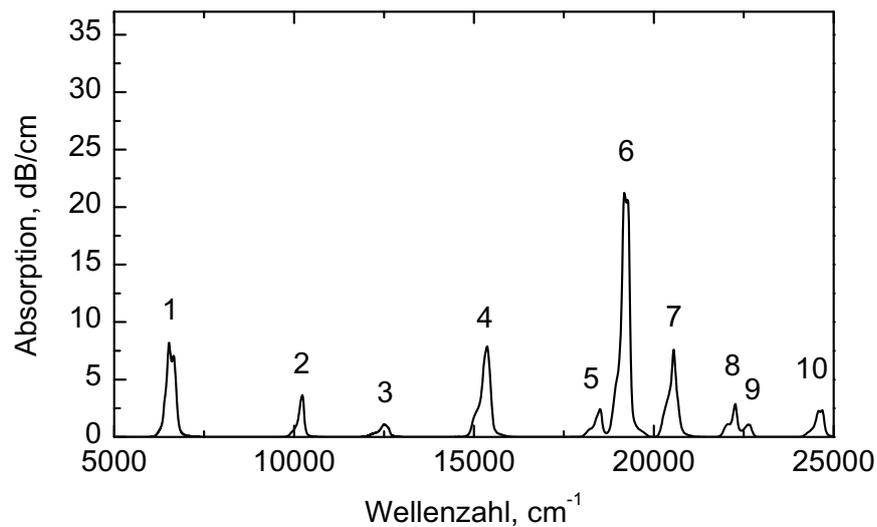


Bild 4.7: Absorptionsspektrum von Er<sub>2</sub> (2 Mol-% Er:ZBLAN) von NIR bis VIS.

grünen Fluoreszenz (550 nm) noch in den Bereich der Pumpstrahlung (970 nm), so dass bei diesen wichtigen Wellenlängen keine entscheidenden Verluste durch das Einbettmittel zu erwarten sind.

Die Absorption der mit 2 Mol-% Er dotierten Glasprobe Er<sub>2</sub> wurde mit dem UV-VIS-NIR-Spektrometer gemessen und ist in den Bildern 4.7 und 4.8 gezeigt. Die einzelnen Absorptionsbanden sind entsprechend den Energieniveaus in Tabelle 1.3 durchnummeriert. Die weiteren Absorptionsbanden im UV sind ebenfalls dargestellt, aber nicht weiter beschrieben. Für das Pumpschema der

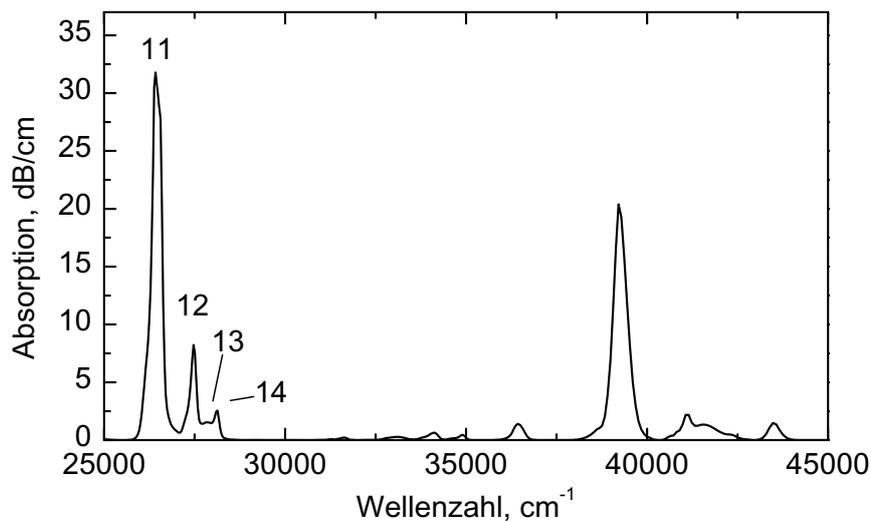


Bild 4.8: Absorptionsspektrum von Er<sub>2</sub> (2 Mol-% Er:ZBLAN) von VIS bis UV.

Aufwärtskonversion sind die Lagen der Niveaus 2 und 7 von Bedeutung. Die Absorptionsbande des zweiten angeregten Niveaus hat ihr Maximum bei  $10230\text{ cm}^{-1}$  und die des siebten bei  $20555\text{ cm}^{-1}$ . Da das Verhältnis der Peakpositionen fast genau zwei ist, wird die Aufwärtskonversion mit einer einzigen Pumpquelle möglich. Darüberhinaus findet auch die zweite Aufwärtskonversion statt, wie in Abschnitt 4.4 noch gezeigt wird, da die Erbiumionen aus dem siebten angeregten Niveau in das fünfte relaxieren und von dort aus in Pumpwellenlängenabstand weitere Niveaus zur Verfügung stehen (13 und 14).

#### 4.4 Fluoreszenz und Lebensdauern von Er:ZBLAN

**Fluoreszenz** Da der Messbereich des Fluoreszenzspektrometers bei 800 nm im NIR endet, konnte das Pumpschema, welches im Wellenleiterlaser verwendet werden soll, nicht nachempfunden werden. Stattdessen wurde direkt das Niveau angeregt, in welchem die Aufwärtskonversion einer 970 nm-Pumpe endet: das Niveau 7. Dabei findet im sichtbaren Spektralbereich grüne Fluoreszenz aus den Niveaus 5 und 6 sowie rote Fluoreszenz aus dem Niveau 4 in den Grundzustand statt. Die Emissionen bei  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  ( $1 \rightarrow 0$ ) und bei  $2,7\text{ }\mu\text{m}$  ( $2 \rightarrow 1$ ) wurden aus dem oben genannten Grund nicht detektiert. Bild 4.9 zeigt die normierten Emissionsbanden für die Proben Er1 (1 Mol-% Er) und Er3 (3 Mol-% Er). Im grünen Spektralbereich erfolgt der Großteil der Emission bei etwa 540 nm, also aus dem Niveau 5, obwohl das Niveau 6 stärker absorbiert (siehe Bild 4.7). Dies ist jedoch zu erwarten, da Niveau 5 und 6 so dicht beieinanderliegen, dass ihre Besetzung nach der Boltzmann-Statistik erfolgt, und somit das Niveau 5 immer stärker besetzt ist als das

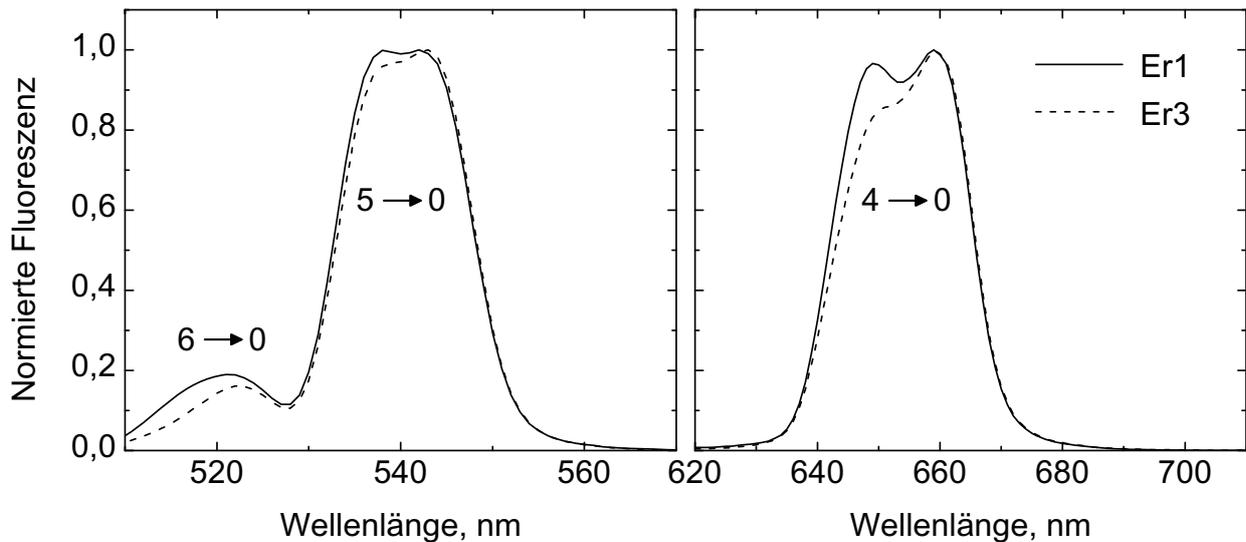


Bild 4.9: Normierte Fluoreszenz nach Anregung des Niveaus 7. Im nicht-normierten Spektrum ist die grüne Emissionsbande jedoch deutlich stärker als die rote.

Niveau 6. Im roten Spektralbereich ist die Stark-aufgespaltene Emission  $4 \rightarrow 0$  bei 655 nm dargestellt. Die Spektren sind so normiert, dass ihr jeweiliges Maximum 1 beträgt, während die Grundlinie bei 0 liegt. Das Verhältnis von grüner zu roter Emission (Größe der Flächen unter den Emissionsbanden) ist im Fall von Er1 29 und im Fall von Er3 16. Da die spontane Emission proportional zur jeweiligen relativen Besetzungszahl ist, bedeutet das, dass beim niedrig dotierten Glas das fünfte angeregte Niveau stärker (oder das vierte Niveau schwächer) besetzt ist als beim hoch dotierten Glas. Konzentrationseffekte weisen auf interionische Wechselwirkungen hin und eine mögliche Erklärung ist ein kooperativer Energietransfer zwischen Erbiumionen bei der hochdotierten Probe in der Art  $(5,0) \rightarrow (1,3)$ , welcher das Niveau 5 entvölkert.

Ein weiterer Konzentrationseffekt ist die unterschiedliche Form der Spektren bei den verschiedenen Proben. So hat die hoch dotierte Probe Er3 im grünen Spektralbereich ihr Emissionsmaximum bei 543 nm, während die niedrig dotierte Probe Er1 zwei lokale Maxima bei 538 und 542 nm aufweist. Im roten Spektralbereich sieht es ähnlich aus. Er3 besitzt ein deutliches Emissionsmaximum bei 659 nm, während beim Er1 ein weiteres Maximum bei 649 nm deutlich ausgeprägt ist. Bei sehr hoch dotierten Gläsern besteht eine größere Wahrscheinlichkeit, dass die Er-Ionen nicht ideal homogen verteilt sind, sondern teilweise auch in Gruppen von zwei, drei oder mehr Ionen kleine Cluster bilden. In diesen Cluster-Umgebungen sind die Ionen einem anderen Feld ausgesetzt, als die einzelnen isolierten Ionen, so dass sich die Aufspaltung der Energieniveaus verändern kann.

Aus der Literatur ist bekannt, dass es im Er:ZBLAN bei Anregung mit 973 nm zu einer zweiten Aufwärtskonversion kommt [43]. Dabei werden Ionen aus dem fünften in das 14. Energieniveau

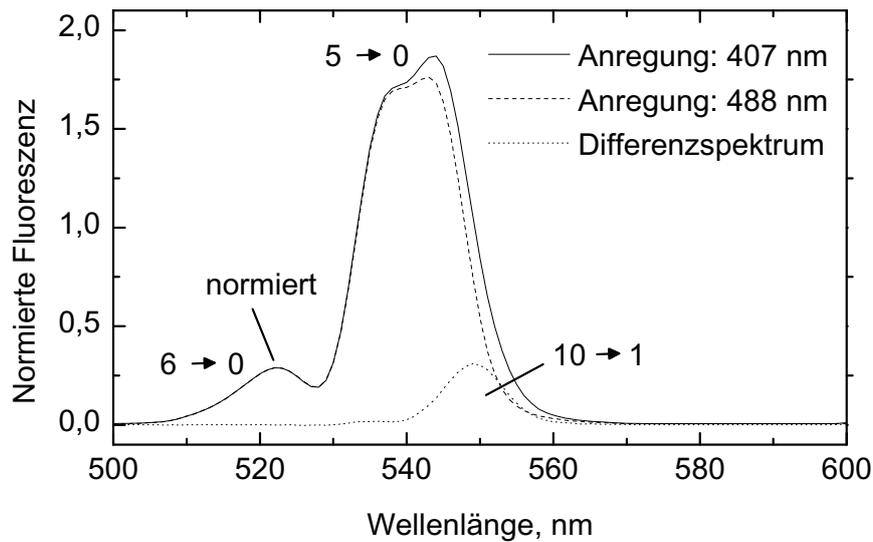


Bild 4.10: Extrahierte Emissionsbande des Übergangs  $10 \rightarrow 1$  aus Fluoreszenzspektren nach Anregung in die Niveaus 10 und 7 (Probe Er3).

angeregt, relaxieren in das Niveau 10 und emittieren bei 405 nm ( $10 \rightarrow 0$ ), 550 nm ( $10 \rightarrow 1$ ) und 690 nm ( $10 \rightarrow 2$ ). Die Relaxation  $14 \rightarrow 10$  wurde nachgewiesen, indem die Probe Er3 in das Niveau 14 angeregt wurde, wobei die Übergänge  $10 \rightarrow 0$  und  $10 \rightarrow 2$  detektiert werden konnten. Der Übergang  $10 \rightarrow 1$  war jedoch nicht von der breiten Emissionsbande des Übergangs  $5 \rightarrow 0$  zu trennen. Um die Übergänge zu extrahieren, wurden die Fluoreszenzspektren nach Anregung mit 407 nm ( $0 \rightarrow 10$ ) und mit 488 nm ( $0 \rightarrow 7$ ) miteinander verglichen. Bild 4.10 zeigt die Fluoreszenz im grünen Spektralbereich. Bei Anregung in das Niveau 7 (488 nm) setzt sich das Spektrum aus den Übergängen  $6 \rightarrow 0$  und  $5 \rightarrow 0$  zusammen, während bei Anregung in das Niveau 10 (407 nm) eine weitere Bande hinzukommt, welche durch die Differenzbildung dargestellt werden kann. Der Großteil der Ionen relaxiert jedoch in die Niveaus 5 und 6, so dass der Anteil des Übergangs  $10 \rightarrow 1$  an der grünen Fluoreszenz aus dem Niveau 10 recht gering bleibt ( $\approx 10\%$ ). Bei der Probe Er1 beträgt dieser Anteil sogar nur etwa 1%, was die Hypothese unterstützt, dass das Niveau 5 bei hochdotierten Proben durch einen kooperativen Energietransfer entvölkert wird.

Im roten Spektralbereich befindet sich neben der Emissionsbande aus dem Übergang  $10 \rightarrow 2$  (690 nm) noch die Bande aus dem Übergang  $4 \rightarrow 0$  (650 nm), welche durch dasselbe Verfahren abgetrennt werden kann. Bild 4.11 zeigt das Ergebnis. Auch hier ist die Fluoreszenz aus dem niedrigeren Niveau 4 deutlich stärker, was auf einen hohen Anteil nichtstrahlender Übergänge hinweist.

Damit die hier gezeigten Übergänge überhaupt stattfinden und somit für den NIR-gepumpten grünen Wellenleiterlaser relevant sind, muss eine zweite Aufwärtskonversion stattfinden. Diese

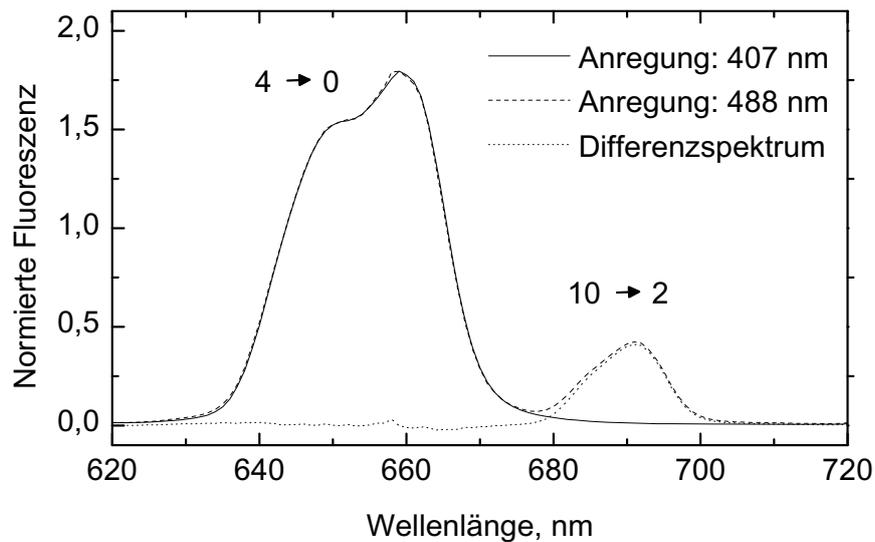


Bild 4.11: Extrahierte Emissionsbande des Übergangs  $10 \rightarrow 2$  aus Fluoreszenzspektren nach Anregung in die Niveaus 10 und 7 (Probe Er<sub>3</sub>).

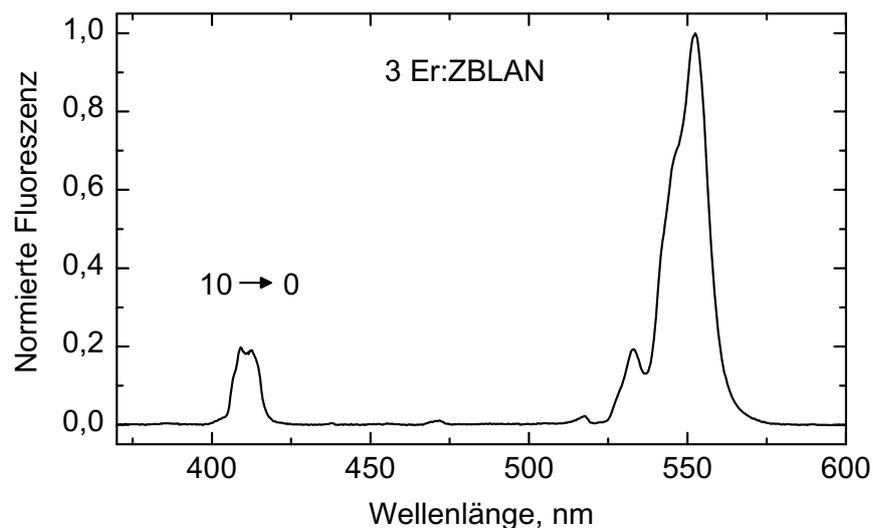


Bild 4.12: Die Fluoreszenz bei 410 nm nach Anregung mit 980 nm weist die zweite Aufwärtskonversion ( $5 \rightarrow 14$ ) nach.

gilt als bewiesen, wenn eine Fluoreszenz aus einem höheren Niveau als dem Endniveau der ersten Aufwärtskonversion detektiert werden kann. In einem Experiment, in dem ein erbiumdotiertes ZBLAN-Stück in einem externen Resonatoraufbau mit einem VECSEL Laser bei 980 nm gepumpt wurde, konnte mit einem Mikrospektrometer (Tec5 AG) eine Fluoreszenz bei 410 nm detektiert werden, die dem Übergang  $10 \rightarrow 0$  zugeordnet wird [43] (Bild 4.12).

Probe	Dotierung, Mol-%	$\tau_1$ , ms	$\Delta\tau_1$ , ms	$\tau_2$ ms	$\Delta\tau_2$ , ms	
P98	0,1	4,50	0,12	–	–	Glasprobe aus dem Jahr 1988
P82	0,5	2,67	0,45	0,39	0,02	Glasprobe aus dem Jahr 1988
Er1	1,0	2,92	0,35	0,36	0,08	–
P1032	1,0	2,63	0,14	0,62	0,06	mit 2,5 Mol-% PbF <sub>2</sub>
P1270	2,0	1,68	0,08	0,35	0,04	mit 2,5 Mol-% PbF <sub>2</sub>
Er2	2,0	2,29	0,13	0,46	0,05	–
P2Er	2,0	1,30	0,17	0,21	0,16	Glaszusammensetzung unbekannt
Er3	3,0	1,08	0,30	0,41	0,26	–
P1110	3,0	1,98	0,15	0,45	0,03	mit 2,5 Mol-% PbF <sub>2</sub>

Tabelle 4.6: Erbiumdotierte Proben und gemessene Lebensdauern.  $\Delta\tau_1$  und  $\Delta\tau_2$  geben die Genauigkeit der Kurvenanpassung an.

Im Vergleich mit Emissionsspektren aus der Literatur [23] und Messungen an erbiumdotierten Wellenleiterfilmen (siehe Abschnitt 5.7) wurde ein Versatz der grünen Fluoreszenz um etwa 7 nm zu kleineren Wellenlängen festgestellt. Dieser Fehler des Fluoreszenzspektrometers ist bei allen Messungen gleich groß und hängt vermutlich mit einem nicht korrekt funktionierenden Kalibrierungsmechanismus zusammen. Dies ändert aber nichts an den hier gemachten Aussagen zum Vergleich der Emissionsspektren von unterschiedlich hoch dotierten Er:ZBLAN-Proben, zumal die geringe Auflösung des Fluoreszenzspektrometers von 5 nm eher qualitative als quantitative Schlussfolgerungen zulässt.

**Lebensdauerermessungen** Für die Lebensdauerermessungen des Niveaus 5 wurden nicht nur die Proben Er1, Er2 und Er3, sondern darüberhinaus noch weitere, bereits vorhandene Er:ZBLAN-Proben verwendet. Tabelle 4.6 listet die Proben und verschiedene Besonderheiten der Zusammensetzung auf. Unter den Proben befinden sich zum Teil sehr alte Glasstücke (P98 und P82), die eine etwas veränderte Zusammensetzung haben und auch in einem anderen Schmelzverfahren hergestellt wurden. Bei der Probe P2Er ist die genaue Zusammensetzung abgesehen von der Dotierkonzentration unbekannt, und die Proben P1032, P1270 und P1110 haben einen hohen Bleianteil. Nichtsdestotrotz sollen die Ergebnisse verglichen werden. In Bild 4.13 sind die Lebensdauern als Funktion der Do-

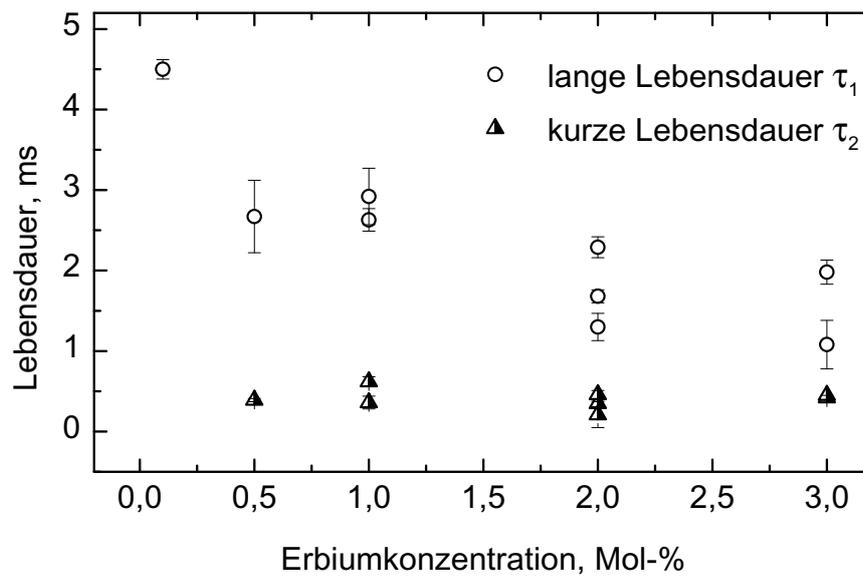


Bild 4.13: Lange und kurze Lebensdauer des Niveaus 5 in Abhängigkeit von der Erbiumkonzentration.

tierkonzentration aufgetragen. Die Lebensdauer der grünen Fluoreszenz setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, einer langen und einer kurzen Lebensdauer ( $\tau_1$  und  $\tau_2$ ).  $\tau_2$  entspricht dabei der tatsächlichen Lebensdauer eines einzelnen Er-Ions im fünften angeregten Zustand, während  $\tau_1$  vermutlich durch kooperative Energietransferprozesse wie zum Beispiel Reabsorption und anschließende Emission zustandekommt [44]. Bei der Probe P98 konnte keine zweite Lebensdauer festgestellt werden. Dies liegt möglicherweise daran, dass sich mit der Zeit in der sehr alten Probe Defekte gebildet haben, welche die Fluoreszenz auslöschen und damit die kurze Lebensdauer so stark reduzieren, dass sie nicht mehr detektiert werden kann.  $\tau_1$  hängt deutlich von der Erbiumkonzentration ab, während  $\tau_2$  relativ konstant bleibt. Diese Tatsache spricht für den oben beschriebenen kooperativen Prozess. Eine Lebensdauer von 0,4 ms ( $\tau_2$ ) ist ein recht hoher Wert, was für Laserbetrieb günstig ist. Zudem ermöglicht er aber auch die zweite Aufwärtskonversion ( $5 \rightarrow 14$ ), die zu Verlusten führt.



## 5 Wellenleitertechnologie

Nachdem Kapitel 3 die Glastechnologie im Allgemeinen und die Herstellung und Präparation von Glasstücken behandelt hat, geht es in diesem Kapitel um die Technologie der Glasfilme und der Wellenleiter. Zunächst werden einige weitere Verfahren der Wellenleiterherstellung vorgestellt, bevor der Aufbau, mit dem die Glasfilme hergestellt werden, gezeigt und die weitere Probenpräparation sowie die Charakterisierung der Wellenleiter erläutert wird.

Es wurden in der Vergangenheit verschiedene Versuche unternommen, planare Wellenleiter aus ZBLAN herzustellen. Die vielleicht naheliegendste Methode dabei ist die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, *chemical vapor deposition*), mit dem Dünnschichten aus vielen anderen Materialien erfolgreich abgeschieden werden konnten. Bei der CVD von ZBLAN werden metallorganische Vorstufen der Glaskomponenten unter HF-haltiger Atmosphäre auf ein Substrat abgeschieden und anschließend gesintert. Bei Multikomponentensystemen wie dem Fluoridglas besteht aber die Schwierigkeit der unterschiedlichen Dampfdrücke der einzelnen Komponenten beziehungsweise ihrer metallorganischen Vorstufen, so dass es zu lokalen Gradienten in der Zusammensetzung der Schicht kommt. Zudem ist die resultierende Dichte der Schicht stark vom Sinterprozess abhängig. Nichtsdestotrotz gibt es bereits Erfahrungen auf diesem Gebiet [45].

Eine weitere Methode ist die Laserablation, die als weitgehend materialunabhängig gilt. Dabei wird ein Target des abzuschleifenden Materials mit energiereichen Laserpulsen im absorbierenden UV-Bereich des Materials beschossen, wodurch sich ein Plasma bildet, welches auf ein Substrat abgeschieden wird. Versuche mit ZBLAN ergaben Schichten, welche durch eine hohe Anzahl von tropfenförmigen Defekten hohe Dämpfungen ( $> 4$  dB/cm) aufwiesen [43, 46].

Eine ganz andere Herangehensweise ist das Sol-Gel-Verfahren, bei dem man ein Substrat mit einem Metallalkoxidsol (aus den ZBLAN-Metallen) nasschemisch beschichtet und nach der Gelbildung trocknet und fluoridiert [47]. Die Schicht wird bei Temperaturen unterhalb der Kristallisationstemperatur des Glases gesintert. Von Vorteil sind die geringeren Reinheitsanforderungen an die (metallorganischen) Edukte, da diese chemisch einfacher aufgereinigt werden können als anorganische Fluoridsalze. Ein Nachteil sind die organischen und oxidischen Rückstände im Glas, welche bisher den Zugang zu transparenten Fluoridgläsern ohne Schmelzprozess verwehrt [48]. Desweiteren gibt es noch Ionenimplantations- und -austauschprozesse [49, 50], welche aber in keine planaren Wellenleiter im Sinne von Filmen resultieren, sowie eine Veröffentlichung zum

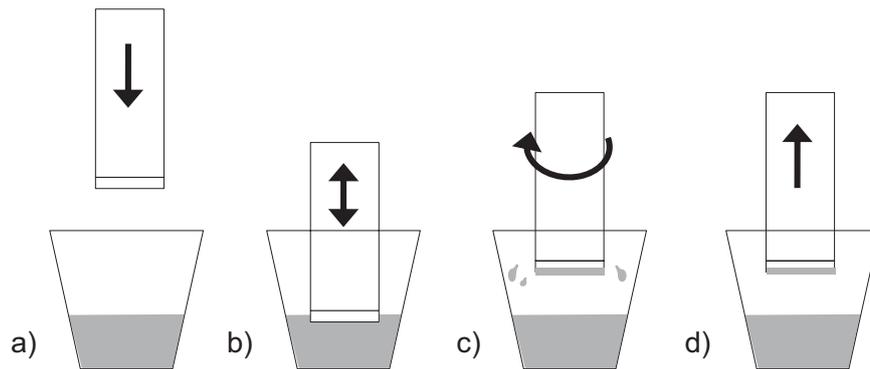


Bild 5.1: Funktionsprinzip: Das Substrat fährt nach unten (a), taucht in die Glasschmelze (b), rotiert oberhalb der Schmelze (c) und fährt zurück in die Ausgangsposition (d).

Spin-Coating einer Glasschmelze [51], die wenig Information zu Filmeigenschaften und -qualität enthält.

Die Idee, Glasfilme aus der Schmelze durch die Spin-Coating-Variante mit einem eintauchenden Substrat herzustellen, stammt aus [52] und ist insofern sehr vielversprechend, als die Glasschmelze nicht analog zum konventionellen Spin-Coating auf das Substrat gegeben wird, sondern das Substrat in die Schmelze eintaucht. Beim konventionellen Spin-Coating wird eine Lösung des Beschichtungsmaterials auf das Substrat gegeben, während alle beteiligten Materialien dieselbe Temperatur besitzen. Bei der Herstellung von Glasfilmen aus der Glasschmelze muss aber das Substrat auf die Glasübergangstemperatur des Glasfilms geheizt werden, da der Film bei zu niedrigen Substrattemperaturen starke Spannungen aufweist und leicht springt, während die Glasschmelze bei zu hohen Substrattemperaturen auf dem Substrat kristallisiert. Die Glasschmelze hingegen hat eine deutlich höhere Temperatur und damit eine ausreichend geringe Viskosität, um noch fließen zu können. Eine Glasschmelze auf ein deutlich kälteres Substrat getropft würde unweigerlich erstarren, bevor sie sich verteilen kann, außer es würde eine große Menge Schmelze verwendet, von der dann ein Großteil verloren ginge. Hingegen ist das Substrat bei der hier angewandten Methode durch die große thermische Masse einer großen Menge heißer Schmelze und das Eintauchen sofort vollständig benetzt und die Glasschicht noch eine kurze Zeit fließfähig, bevor sie erstarrt.

## 5.1 Aufbau zur Wellenleiterherstellung

In Bild 5.1 ist das Funktionsprinzip schematisch dargestellt. Das Substrat wird am Substrathalter durch Unterdruck gehalten (a). Der obere Teil des Aufbaus fährt automatisiert nach unten in den Platintiegel mit der Glasschmelze, so dass das Substrat samt Substrathalter gerade eintaucht (b).

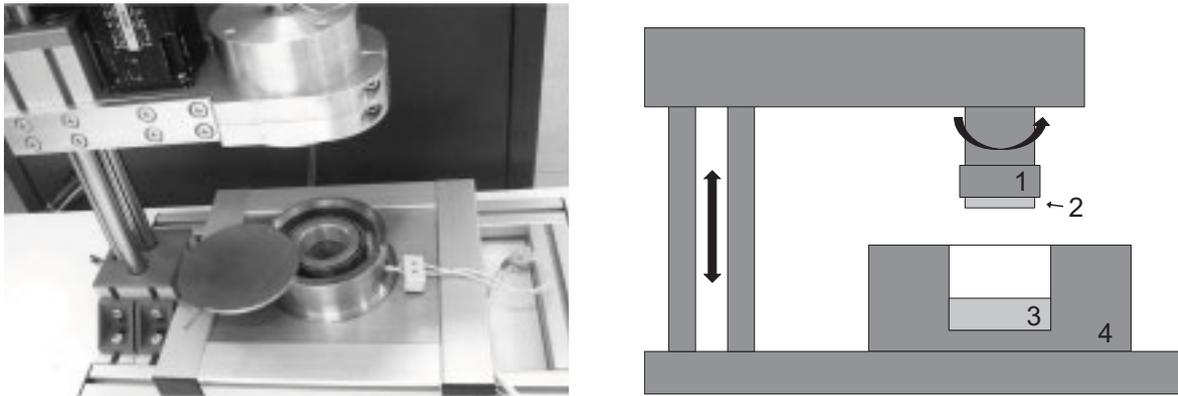


Bild 5.2: Wellenleiteraufbau Foto und Schema: Substrathalter (1), Substrat (2), Glasschmelze (3) und Schmelzenofen (4).

Das Eintauchen dauert nur einen Bruchteil einer Sekunde, bevor Substrathalter und Substrat wieder ein kleines Stück nach oben zurückfahren, so dass sich das nun mit Glasschmelze benetzte Substrat oberhalb der Schmelzenoberfläche, aber noch innerhalb des Tiegels befindet. An dieser Stelle beginnt eine schnelle Rotation des Substrathalters, so dass überschüssige Schmelze vom Substrat herunter und zurück in den Tiegel geschleudert wird und nur ein dünner Film zurückbleibt (c). Anschließend fährt der Substrathalter wieder in die Ausgangsposition zurück, wo die Probe entfernt werden kann (d).

Bild 5.2 zeigt ein Foto und ein Schema des technischen Aufbaus, mit dem die Glasfilme aus der Schmelze auf das Substrat aufgebracht werden. Der Aufbau wurde nach ersten Tests mit einem grundsätzlich ähnlichen, aber vollständig manuell betriebenen Aufbau zusammen mit der feinmechanischen Werkstatt am Institut entwickelt. Er befindet sich in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre, um Glas und Glasschmelzen vor der Reaktion mit Sauerstoff und Wasser zu schützen und somit Kristallisation zu verhindern. Der gesamte obere Teil des Aufbaus lässt sich mit einem Schrittmotor computergesteuert nach unten und oben fahren. Am rechten Ende des oberen Teils befindet sich ein Substrathalter, der geheizt werden kann und mit einem ebenfalls computergesteuerten Servomotor in schnelle Rotation versetzt werden kann. Der untere Teil enthält einen Ofen, in den ein Platintiegel mit flüssiger Glasschmelze hineingesetzt wird.

Die Auf- und Abbewegungen sowie die Rotation werden über ein LabView-Programm gesteuert. Dabei ist die Standardgeschwindigkeit der Auf- und Abwärtsbewegung 10 mm/s. Die Rotation wird mit 2500 – 3000 U/min durchgeführt und der Gesamtabstand zwischen dem Substrathalter in Ruheposition und der Schmelzenoberfläche beträgt etwa 17 cm.

Das Heizen des Substrathalters wird durch eine Widerstandsheizung, einen auf ein kleines Keramikrohr aufgewickelten Molybdändraht bewerkstelligt und die Temperatur über ein Thermo-

element, welches von innen an den Substrathalter anstößt, gemessen und geregelt. Die Standardtemperatur des Substralthalers beträgt 260 °C, die Glasübergangstemperatur von ZBLAN. Der Substrathalter ist aus Edelstahl und muss, wenn er in Kontakt mit der Schmelze gekommen ist, gereinigt werden. Dazu wird er für wenige Minuten in einem Becherglas mit verdünnter Salzsäure ins Ultraschallbad gegeben, anschließend mit Wasser und Isopropanol gespült und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet.

Der Schmelzenofen wird nicht aktiv gekühlt und ist daher nicht dafür ausgelegt, das Glas tatsächlich aufzuschmelzen. Das Glas wird stattdessen im Induktionsofen nach Standardtemperaturprogrammen aufgeschmolzen (siehe Abschnitt 3.1) und die flüssige Schmelze im Platintiegel in den Wellenleiteraufbau überführt. Der Schmelzenofen muss also nur für die Dauer der Filmherstellung die Temperatur halten. Zuerst wurde die Heizung mit einer Bornitrid-Heizplatte betrieben, welche sich allerdings als nicht besonders robust und schwierig zu reinigen herausstellte. Der Aufbau wurde umkonstruiert und wird nun von sechs elektrischen Heizpatronen geheizt, welche in einem Messingring sitzen, der den Platintiegel eng umschließt. Ein Thermoelement befindet sich ebenfalls in diesem Messingring und misst die Temperatur für den Temperaturregler. Die Temperatur der Schmelze ist etwas geringer als die des Messingrings, da Wärme nach unten in den Ofenboden und nach oben an die Luft abgegeben wird. Um den Unterschied zwischen der gemessenen und der tatsächlichen Temperatur innerhalb der Schmelze zu bestimmen, wurde ein Thermoelement bei einer (angezeigten) Temperatur von 650 °C für einige Minuten in die Schmelze gehalten. Der Temperaturunterschied betrug bei dieser Temperatur etwa 100 °C.

Laut [52] kann die resultierende Schichtdicke  $h$  dieses Verfahrens bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten mit der Gleichung 5.1 abgeschätzt werden:

$$h = \sqrt{\frac{3 \cdot \eta}{4 \cdot \omega^2 \cdot \rho \cdot t}} \quad (5.1)$$

Dabei sind  $\eta$  und  $\rho$  die Viskosität und die Dichte der Schmelze,  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Rotation ( $\omega = 2\pi \cdot \text{Drehzahl}$ ) und  $t$  die Rotationsdauer. Da die Dichte und insbesondere die Viskosität temperaturabhängig sind und die Glasschmelze auf dem Substrat sehr schnell abkühlt, ist dies eine recht grobe Näherung und kann nur für kurze Zeiten  $t$  angewandt werden. Nach der Gleichung ist bei 600 °C Schmelzentemperatur und der damit verbundenen Viskosität (0,024 Pa·s [53]) und Dichte (3,76 g/cm [53]) sowie einer Umdrehungszahl von 2500 U/min nach bereits 1 s eine Schichtdicke von 8 µm zu erwarten. In der Praxis waren die Schichten allerdings deutlich dicker und lagen im Bereich von 20 – 50 µm. Eine sehr gute Temperaturkontrolle sollte die Schichtdicken aber vorhersagbarer machen.

ZBLAN	$\bar{\alpha}_{\text{lin}}^{40-240} = 20,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Schicht haftet, Substrat verformt sich.
CaF <sub>2</sub>	$\bar{\alpha}_{\text{lin}}^{40-240} = 21,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Schicht haftet am Substrat.
AR-Glas	$\bar{\alpha}_{\text{lin}}^{20-300} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [42]	Schicht löst sich vom Substrat beim Abkühlen.
Quarzglas	$\bar{\alpha}_{\text{lin}}^{20-300} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Parker in 37]	Schicht löst sich vom Substrat beim Abkühlen.

Tabelle 5.1: Mittlere lineare Wärmeausdehnung verschiedener Substratmaterialien und Ergebnisse der jeweiligen Beschichtungsexperimente.

## 5.2 Vorbereitung der Substrate

Als Substrate wurden zunächst einseitig auf optische Qualität polierte CaF<sub>2</sub>-Einkristallwafer der Firma MolTech GmbH mit einem Durchmesser von 25,4 mm und einer Dicke von 2 mm verwendet. Nach einigen Experimenten schienen jedoch größere Substrate aus zwei Gründen vorteilhafter: Zum einen läuft der Substrathalter weniger Gefahr, mit der Schmelze in Kontakt zu kommen und aufwändig gereinigt werden zu müssen. Und zum anderen ist bei größeren Proben die Chance größer, eine brauchbare Teilfläche der Probe zu finden, aus der ein Wellenleiter geschnitten werden kann. Da die gelieferten Substrat-Chargen von MolTech eine zunehmend schlechtere Oberflächenqualität aufwiesen und mit Polierrückständen verunreinigt waren, die sich nicht entfernen ließen, wurden dann CaF<sub>2</sub>-Substrate der Firma Opteco Commerz GmbH mit einem Durchmesser von 34 mm und einer Dicke von 2 mm verwendet. Bei der Substratdicke ist ein möglichst geringer Wert in verschiedenen Aspekten vorteilhaft: Die Probe ist insgesamt leichter und haftet sicherer am Substrathalter, der Wärmeübergang vom Substrathalter zur Glasschicht ist besser und somit auch die Temperaturkontrolle, und die fertigen Proben lassen sich leichter schneiden. Gegen dünnere Substrate spricht, dass der Abstand zur Schmelzenoberfläche nicht exakt gemessen werden kann und bei dünnen Substraten das Risiko größer ist, dass das Substrat zu tief eintaucht, der Substrathalter mit Schmelze in Kontakt kommt und das Experiment daher abgebrochen werden muss.

Die Wahl des Substratmaterials fiel auf CaF<sub>2</sub>, da es einerseits einen niedrigeren Brechungsindex als ZBLAN besitzt, was die Lichtführung im Wellenleiter überhaupt ermöglicht. Und andererseits ist der Wärmeausdehnungskoeffizient von CaF<sub>2</sub> sehr ähnlich dem von ZBLAN (siehe Abschnitt 4.1), so dass die Glasschicht beim Abkühlen keinen zusätzlichen Spannungen ausgesetzt ist. Es wurden jedoch auch andere Materialien untersucht (Tabelle 5.1). So besitzt auch Quarzglas einen geeigneten Brechungsindex und die Verwendung von SiO<sub>2</sub> als Substratmaterial wäre für die Herstellung von integrierten optischen Bauteilen sehr vorteilhaft. Die Wärmeausdehnung von Quarzglas ist jedoch

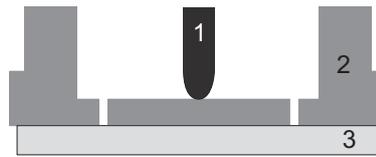


Bild 5.3: Substrathalter im Querschnitt. Das Thermoelement (1) an der Rückseite des Substrathalters (2). (3) ist das Substrat.

deutlich geringer als die von ZBLAN, so dass der Versuch, mit dieser Methode ZBLAN auf einem Quarzglassubstrat abzuscheiden, scheiterte und die Glasschicht sich beim Abkühlen der Probe vom Substrat löste. Um die Toleranzgrenze bei der Wärmeausdehnung genauer zu untersuchen, wurde auch ein Substrat aus AR-Glas (Schott AG) verwendet, dessen Wärmeausdehnung etwa in der Mitte zwischen den Werten für ZBLAN und Quarzglas liegt. Aber auch hier löste sich der Glasfilm beim Abkühlen der Probe vom Substrat. Ein Substratmaterial, welches dagegen eine perfekt geeignete Wärmeausdehnung besitzt, ist ZBLAN. Durch verschiedene Zusammensetzungen kann der Brechungsindex von ZBLAN leicht modifiziert werden (Abschnitt 4.2), so dass auch ein ZBLAN-Film auf einem ZBLAN-Substrat Licht führen kann. Dadurch, dass in diesem Fall Substrat und Film die gleiche Schmelztemperatur besitzen, schmilzt das Substrat beim Eintauchen jedoch mit an und verformt sich. Beim Substratmaterial ist diese Methode folglich auf  $\text{CaF}_2$  — oder das sehr ähnliche  $\text{MgF}_2$  — angewiesen.

Die Substrate werden im Ultraschallbad für 15 min in Isopropanol gereinigt, im  $\text{N}_2$ -Strom getrocknet und anschließend in der Handschuhbox auf eine heizbare, polierte Messingplatte gelegt. Diese wird mit 10 K/min auf 260 °C geheizt. Währenddessen wird auch der Substrathalter auf 260 °C geheizt. Die Temperaturangabe des Substrathalters beruht auf der Messung mit einem Thermoelement an der Rückseite, wie in Bild 5.3 gezeigt. Dabei ist während der Rotation des Substrathalters das Thermoelement mit dem Substrathalter im schleifenden Kontakt. Ein Substrat wird mit Hilfe eines dafür angefertigten Werkzeugs aus inertem und hitzebeständigem Teflon an den Substrathalter überführt, und gleichzeitig wird an diesem ein Unterdruck angelegt, um das Substrat zu halten. Da die unpolierte Substratrückseite oft nicht perfekt eben ist, führt beim Anlegen des Unterdrucks ein Luftstrom im Substrathalter am Substrat vorbei zu einer Abkühlung von 10 – 15 °C. Daher muss vor dem Eintauchen einige Minuten gewartet werden, bis sich die korrekte Substrattemperatur wieder eingestellt hat. Eine genaue Messung der Substrattemperatur erweist sich als schwierig, da sie berührungsfrei sein sollte, um keine weitere Kontamination in das System einzubringen, und da das Substrat sich bewegt und rotiert. Die Messung mit einem Thermoelement an der Substrathalterrückseite ist aber insofern ausreichend, als eine sehr genaue Temperaturkontrolle am Substrat nicht unbedingt notwendig ist und der Fehler bei der Messung

als reproduzierbar angesehen werden kann. Es muss allerdings sichergestellt werden, dass sich das Thermoelement tatsächlich im Kontakt mit dem Substrathalter befindet. Anzeichen für eine deutliche Abweichung der Substrattemperatur von der angezeigten Temperatur sind entweder Sprünge (angezeigte Temperatur ist deutlich höher als in Wirklichkeit) oder Kristalle in der Glasschicht (angezeigte Temperatur ist deutlich niedriger).

### 5.3 Filmherstellung

Die Herstellung von Streifenwellenleitern umfasst drei Schritte: Die Herstellung der Glasfilme, ihre Strukturierung und schließlich die eigentliche Probenpräparation, die das Einbetten der Streifenwellenleiter in ein Polymer und das Polieren der Kanten einschließt. Für die Filmherstellung wird zunächst analog zum Abschnitt 3.1 ein Fluoridsalzgemenge mit 3 Mol-% Erbium eingewogen und nach einem Standardtemperaturprogramm eingeschmolzen. Als Gesamteinwaage wurde ein 120 g-Ansatz gewählt, um die verwendeten 100 ml-Tiegel zu etwa einem Drittel zu füllen. Die Füllmenge ist ein Kompromiss, der sich wie folgt darstellt: Da der Wellenleiteraufbau zum Aufstellen in der Handschuhbox konstruiert wurde, ist er sehr kompakt. Der Fahrweg des Substrathalters ist daher auf 17 cm beschränkt. Damit das Substrat am Substrathalter in die Schmelze eintauchen kann, ohne dass der obere Teil des Aufbaus auf dem Schmelzenofen aufsetzt, muss der Tiegel im Schmelzenofen einigermaßen gefüllt sein. Andererseits muss aber über der Schmelze noch soviel Abstand zur Tiegelkante bleiben, dass die überschüssige Glasschmelze noch innerhalb des Tiegels abgeschleudert werden kann. Ein Versuch mit einem größeren Ansatz von 200 g zeigte auch, dass die große thermische Masse und der geringe Abstand das Substrat bei und nach dem Eintauchen sehr stark erhitzen (bis auf 299 °C), was die Temperaturkontrolle und ein schnelles Abkühlen der Glasschicht verhindert. Ein weiteres Argument für eine geringere Füllmenge ist der Ausschuss. Ein Ansatz Schmelze kann mehrmals verwendet werden, aber natürlich nicht beliebig oft, da Kontaminationen durch den Tiegel beim Wiedereinschmelzen und durch die Substrate beim Eintauchen nicht vollständig vermieden werden können. Somit muss ein großer Teil des Ansatzes verworfen werden und es gilt ihn daher so groß wie nötig, aber so gering wie möglich zu halten.

Der Tiegel mit dem aufgeschmolzenen Fluoridglas oder Fluoridsalzgemenge wird aus dem 650 °C heißen Induktionsofen direkt in den kurz vorher auf ebenfalls 650 °C vorgeheizten Schmelzenofen des Wellenleiteraufbaus gesetzt. Dort wird er zunächst mit einem unbenutzten Platindeckel abgedeckt, damit kein Material verdampft. Der Platindeckel aus dem Einschmelzprozess kann nicht wiederverwendet werden, da sich an ihm Kristalle abgesetzt haben, welche in die Schmelze fallen und als Kristallisationskeime fungieren könnten.

Nachdem nun Schmelze und Substrat vorbereitet sind, wird der Deckel vom Tiegel entfernt

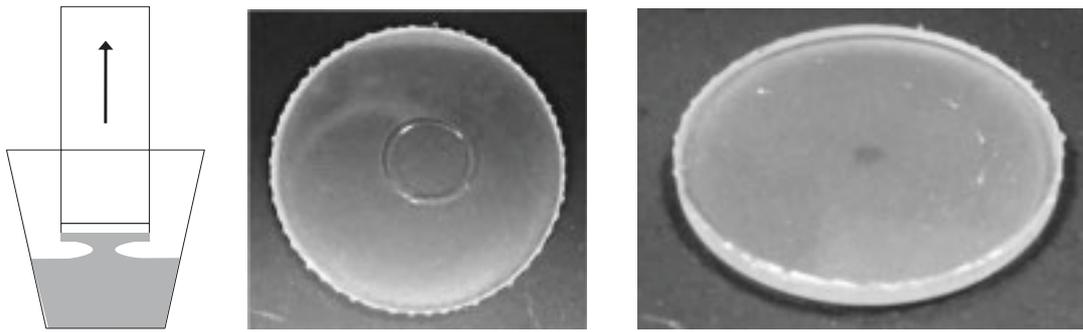


Bild 5.4: Abtropfende Schmelze bildet einen Meniskus. Unvollständig und vollständig mit Er:ZBLAN beschichtete  $\text{CaF}_2$ -Substrate.

und das Substrat in die Schmelze eingetaucht. Dabei ist es wichtig, dass das 2 mm dicke Substrat nur sehr flach (etwa 0,5 – 1 mm) eintaucht. Taucht es tiefer ein, befindet sich eine große Menge Schmelze auf dem Substrat und am Rand des Substrates, die bei der Rotation unter das Substrat fließen und in Kontakt mit der Substrathalteroberfläche kommen kann. Das Substrat kann auf der nun unebenen Fläche nicht mehr gehalten werden, da der Unterdruck sinkt, und fällt in die Schmelze oder wird in die Handschuhbox geschleudert. Andererseits muss das Substrat allerdings auch tief genug eintauchen, um gleich vollständig mit Schmelze bedeckt zu sein. Der richtige Abstand zwischen Ruhe- und Eintauchposition des Substrathalters ist ein Erfahrungswert und wird bei der Beschichtung des ersten Substrats durch sukzessives Vergrößern des Abstands bis zum Eintauchen ermittelt.

Das Substrat taucht ein und wird sofort wieder um 1 – 10 mm hochgefahren. Nun gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder die Rotation beginnt sofort oder erst nach einigen Sekunden. Die Temperatur des sich bildenden Films hängt stark mit den gewählten Zeitdauern und Abständen zusammen, und diese beeinflussen das Ergebnis der Beschichtung fundamental. Die Schmelze auf dem Substrat kühlt sehr schnell ab und damit nimmt die Viskosität schnell zu. Für eine Wartezeit von wenigen Sekunden dicht über der Schmelzenoberfläche spricht, dass überschüssige Schmelze einen Meniskus bildet, welcher beim Abtropfen einen geschlossenen Film aus Schmelze zurücklässt. Dies verhindert die Bildung von Löchern in der Schicht. Die Ursache für die kreisrunden Löcher sind vermutlich Luftblasen, welche beim Eintauchen an der Substratunterseite zurückbleiben. Durch tiefes Eintauchen kann die Schmelze die Luft verdrängen und durch eine gewissen Wartezeit kann die Schmelze abtropfen (Bild 5.4). Andererseits darf diese Wartezeit auch nicht zu lange gewählt werden und nicht zu weit entfernt von der heißen Schmelzenoberfläche stattfinden, da die Schmelze sonst erstarrt, bevor sie durch Rotation ausgedünnt werden kann. Bild 5.4 zeigt eine Probe, welche nicht vollständig beschichtet wurde, sondern im Zentrum eine kreisrunde unbeschichtete Fläche aufweist.

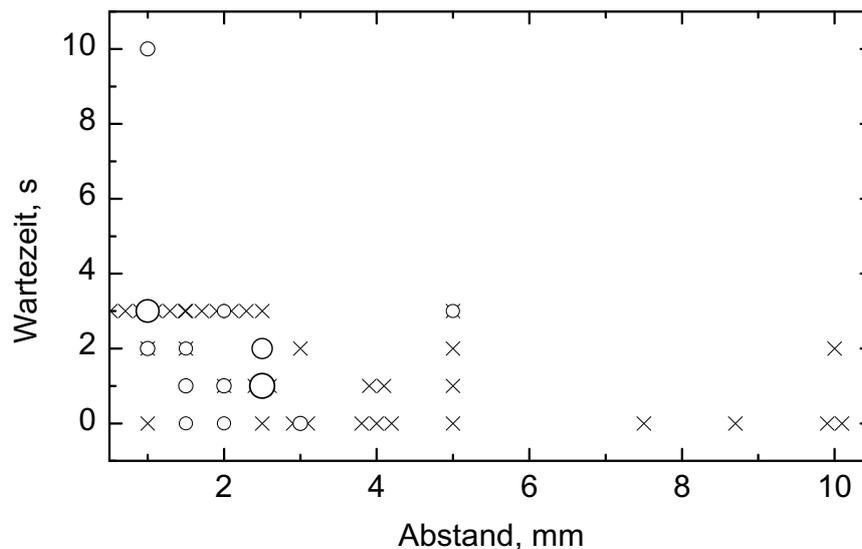


Bild 5.5: Abstände über der Schmelzenoberfläche und Wartezeiten vor der Rotation, bei denen vollständige Beschichtung der Substrate erzielt wurde (Kreise). Mehrere Proben mit gleichen Parametern sind durch größere Kreise dargestellt. Die Kreuze zeigen Experimente, welche in unvollständiger Beschichtung resultierten.

Bild 5.5 zeigt, mit welchen Abständen über der Schmelze und welchen Wartezeiten vollständige Beschichtungen erzielt wurden und auch die Experimente, bei denen das Substrat nur teilweise beschichtet wurde. Als „Abstand“ wird hier der Unterschied zwischen Eintauch- und Rotationsposition (Bild 5.1 b) und c)) des Substrathalters bezeichnet, da der genaue Abstand zwischen Probe und Schmelzenoberfläche nicht gemessen werden kann. Die Eintauchtiefe wurde dabei nicht berücksichtigt, daher ist der wirkliche Abstand etwas geringer. Die meisten vollständig beschichteten Proben wurden bei einem Abstand von 1 – 2,5 mm und Wartezeiten von 1 – 3 s erzielt. Es wurden keine vollständig beschichteten Proben bei größeren Abständen als 5 mm erhalten. Auch wenn unvollständig beschichtete Proben verwendet werden können, sind die daraus angefertigten Wellenleiterproben doch deutlich kleiner und beim Strukturieren schwieriger zu handhaben.

Beim Eintauchen und Rotieren über der Schmelzenoberfläche erhöht sich die gemessene Temperatur am Substrathalter um 10 – 20 °C, je nach gewählten Abständen und Wartezeiten. Die Rotation dauert 5 – 10 s, bevor der Substrathalter wieder in die Ruheposition zurückfährt und die Rotation langsam abbremst. Die beschichtete Probe wird nun wieder mit dem Teflonwerkzeug zur Heizplatte überführt, wo sie bis zum Ende des Experiments, aber mindestens für eine Stunde bei 260 °C gehalten wird. Ein weiteres Substrat wird auf den Substrathalter gebracht und die nächste Beschichtung läuft analog ab. Die beschichteten Proben werden dann mit 0,2 K/min auf 200 °C und mit 0,5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt und können aus der Handschuhbox entnommen

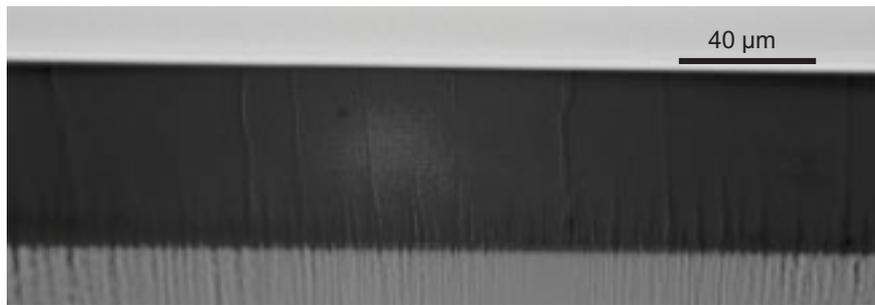


Bild 5.6: Mikroskopaufnahme eines ZBLAN-Films auf einem CaF<sub>2</sub>-Substrat. Von unten nach oben: CaF<sub>2</sub>, ZBLAN, Luft.

werden.

Die ersten Experimente ergaben Wellenleiterschichten mit Löchern, Dellen und Sprüngen in der Schicht, aber ohne sichtbare Kristalle. Mit verschiedenen konstruktiven Veränderungen wurde allerdings Kristallisation in der Schicht zum Problem. Bei Fluoridgläsern kann davon ausgegangen werden, dass Kristallisationskeime jederzeit in der Schmelze vorhanden sind. Es gilt daher, den Temperaturbereich zu meiden, in dem die Keime zu Kristalliten anwachsen können. Dies ist der Bereich zwischen der Glasübergangs- und der Schmelztemperatur. Bei den Experimenten hat sich herausgestellt, dass eine gute Temperaturkontrolle am Substrat entscheidend für eine kristallfreie Schicht ist. Für die Temperatur am Substrat ist aber nicht nur der Substratheizer verantwortlich, sondern auch der Abstand über der heißen Schmelzenoberfläche und die Dauer, für die die Probe hier verharrt. Da sich die Temperaturmessung konstruktionsbedingt über die Monate ändern kann, muss bei jedem Experiment getestet werden, ob die Substrattemperatur zu hoch ist und es zur Kristallisation in der Schicht kommt. In diesem Fall ist die Temperatur zu senken. Senkt man sie jedoch zu sehr, kann das Substrat die Schmelze lokal so stark abkühlen, dass die Schmelze im Tiegel kristallisiert. Substrattemperaturen im Bereich von 250 – 260 °C ergaben kristallfreie Schichten.

Um an dieser Stelle die Schichtdicke zu begutachten, werden die Proben von der Unterseite her mit einem Skalpell angeritzt und gebrochen. Für die optische Mikroskopie stehen zwei Geräte mit angeschlossenen Kameras zur Verfügung. Zum einen das DM4000 M der Firma Leica Microsystems GmbH und zum anderen das Axioplan 2 der Firma Carl Zeiss MicroImaging GmbH. Bild 5.6 zeigt die Mikroskopaufnahme einer Glasschicht auf einem CaF<sub>2</sub>-Substrat.

Die Experimente mit ZBLAN-Substraten zeigten, dass ZBLAN beim Eintauchen anschmilzt (Abschnitt 5.2), aber nicht kristallisiert. Daher liegt es nahe, eine bereits beschichtete Probe ein weiteres Mal zu beschichten, aber diesmal mit einer anderen Glaszusammensetzung. Dabei ist zu erwarten, dass die erste Schicht anschmilzt und dabei ausdünnert. Dies wurde auch von einer

anderen Arbeitsgruppe bestätigt [54]. So konnte dort eine 18  $\mu\text{m}$  dicke Chalcogenidglasschicht durch eine Deckschicht auf eine Schichtdicke von 6  $\mu\text{m}$  reduziert werden. Ein entsprechendes eigenes Experiment zeigte kein eindeutiges Ergebnis, da die Deckschicht zwar undotiert war, aber keinen deutlichen Brechungsindexunterschied aufwies, so dass eine optische Trennung zwischen dotierter Schicht und Deckschicht unter dem Mikroskop nicht möglich war. Die resultierende Gesamtschichtdicke betrug allerdings 20  $\mu\text{m}$  und es waren keinerlei Kristalle oder andere Defekte sichtbar. Die Möglichkeit, durch die zweite Glasschicht die Filmdicke zu reduzieren, ist nur ein Vorteil. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine Deckschicht die weitere Probenpräparation insofern vereinfacht, als sowohl für den Schutz vor mechanischen Einwirkungen als auch für die Lichtführung der aktiven Schicht schon gesorgt ist. So kann die Wahl des Einbettmaterials zum Einbetten der Probe (siehe Abschnitt 5.5) unabhängig von seinem Brechungsindex und bedingt auch unabhängig von seiner Transparenz getroffen werden.

## 5.4 Strukturierung

Es gibt verschiedene Ansätze, Fluoridglasschichten zu strukturieren, darunter das Trockenätzen, das nasschemische Ätzen, die Strukturierung durch fs-Laserpulse und die Nanoimprintlithografie. In [55] wurde der Versuch unternommen, ein Fluoridglas mit Trockenätz- und reaktiven Ionenätzverfahren zu strukturieren, da mit diesen Verfahren kleine Strukturen sehr genau abgebildet werden können. Die erzielten Ätzraten waren jedoch extrem gering ( $\leq 320 \text{ nm/h}$ ). Das nasschemische Ätzen hingegen zeigt deutlich praktikablere Ätzraten im Bereich von einigen Mikrometern in der Minute. Jedoch kommt es hier leicht zum Unterätzen der Fotolackkanten und die Prozessbedingungen müssen sehr genau kontrolliert werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erlangen. Bei der Strukturierung mit fs-Laserpulsen werden durch Laserablation Gräben in den Wellenleiter geschrieben, die den Streifenwellenleiter lateral begrenzen. Diese Methode ist materialunabhängig und sehr flexibel, was die gewünschte Struktur angeht. Auch ZBLAN-Filme wurden bereits mit fs-Laser strukturiert [46]. Versuche in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Lasertechnik der RWTH Aachen an einigen frühen der hier hergestellten Filme scheiterten jedoch an der großen Schichtdicke. Es konnten zwar Gräben in den Film hineingeschrieben werden, allerdings nicht tief genug, um Wellenführung zu erreichen. Ein mehrmaliges Schreiben in dieselben Gräben dürfte das Problem beheben, auch wenn dies sehr energie- und zeitaufwändig wäre. Allerdings wäre das damit verbundene vermehrte Aufkommen von Glas-, „Trümmern“, die bei der fs-Laserstrukturierung zwangsläufig entstehen, vermutlich mit großen Dämpfungsverlusten verbunden. Über die Nanoimprintlithografie an ZBLAN, bei der ein Stempel mit der gewünschten Struktur in das durch erhöhte Temperatur erweichte Glas gepresst wird, existiert bisher nur ein Patent [56] und darüberhinaus keine weitere Veröffentlichung.

Schritt	1	2	3	4	5
Drehzahl, U/min	0	3000	3000	0	0
Beschleunigung, U/(min·s)	20	450	20	200	20
Zeitdauer, s	3	10	30	17	3

Tabelle 5.2: Spin-Coating-Programm zur Beschichtung der Proben mit Fotolack.

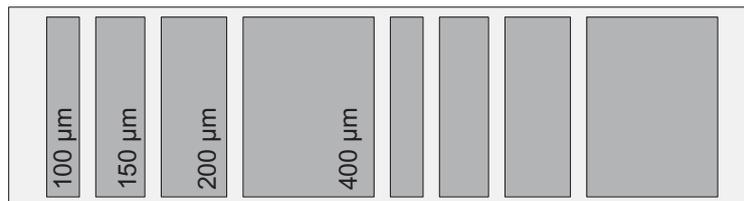


Bild 5.7: Ausschnitt aus der Fotomaske mit unterschiedlich breiten Streifenstrukturen.

In dieser Arbeit wurden die Glasfilme anhand von Fotolithografie und nasschemischem Ätzen strukturiert. Für ZBLAN existiert eine Standard-Ätzlösung, mit der auch Vorformen für optische Fasern behandelt werden, um die Oberfläche zu verbessern. Diese Ätzlösung ist eine wässrige, salzsaure Zirkonylchloridlösung (0,4 M  $ZrOCl_2$  in 1 M HCl).

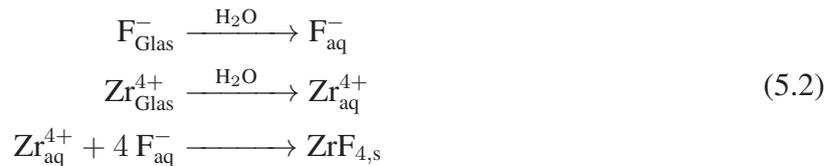
Die mit Glas beschichteten Substrate wurden zunächst im Reinraum mit Isopropanol gereinigt und anschließend auf einer Heizplatte für 30 min bei 110 °C getrocknet. Der Fotolack S1813, welcher von der Firma Microresist Technology GmbH vertrieben wird, wird per Spin-Coating in einer Schichtdicke von 1,6 µm auf die Probe aufgetragen. Tabelle 5.2 zeigt das dazu verwendete Spin-Coating-Programm. Nach dem Beschichten der Probe mit Fotolack folgt ein Softbake-Schritt, bei dem die Probe nochmals für jeweils eine Minute zuerst bei 60 °C, dann bei 90 °C und schließlich wieder bei 60 °C auf die Heizplatte gelegt wird. Dies hat den Zweck, restliches Lösemittel aus der Fotolackschicht zu entfernen, um eine bessere Lackhaftung und damit schärfere Strukturen zu erzielen. Die Probe wird in einem Maskenbelichter (Typ MA8-BA6) der Firma Süss MicroTec AG unter einer Fotomaske für 32 s belichtet und im Anschluss in der Entwicklerlösung MF322, die ebenfalls von der Firma Microresist Technology GmbH vertrieben wird, für 60 s entwickelt. Dabei wird der belichtete Fotolack entfernt. Die Entwicklerlösung wird mit deionisiertem Wasser abgespült und die Probe im  $N_2$ -Strom getrocknet. Die Fotomaske und damit auch die Fotolackstruktur auf der Probe bestehen aus parallelen Streifen, welche 100, 150, 200 und 400 µm breit und durch einen Abstand von jeweils 50 µm voneinander getrennt sind. Bild 5.7 zeigt schematisch einen Ausschnitt der Maske.

Die strukturierten Proben werden nun in einem 250 ml Becherglas mit etwa 100 ml Ätzlösung

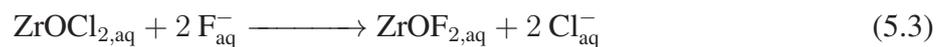
Streifenbreite der Fotomaske	Resultierende Wellenleiterstreifenbreite	Schichtdicke
400 $\mu\text{m}$	350 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$
200 $\mu\text{m}$	150 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$
150 $\mu\text{m}$	90 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$
100 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$

Tabelle 5.3: Streifenbreite der Fotomaske und der resultierenden Wellenleiterstruktur.

in einem kleinen Sieb aus Teflon kräftig gerührt, während die Lösung selbst ebenfalls mit einem Magnetrührer gerührt wird. Beim Ätzen laufen folgende Prozesse ab: Fluorid- und Metallionen gehen aus der Glasmatrix in die Lösung über. Wäre kein  $\text{ZrOCl}_2$  vorhanden, könnten die nun hydratisierten Ionen stabile, wasserunlösliche Verbindungen eingehen, wie zum Beispiel das  $\text{ZrF}_4$ . Diese würden sich auf der Glasoberfläche absetzen und Kristalle bilden (Reaktionsgleichungen 5.2).



Stattdessen fängt das wasserlösliche  $\text{ZrOCl}_2$  die Fluoridionen ab und bildet die stabilere Verbindung Zirkonylfluorid ( $\text{ZrOF}_2$ ). Auch diese Verbindung ist wasserlöslich und wird durch das Rühren von der Glasprobe entfernt. Da somit keine gelösten Fluoridionen zur Verfügung stehen, wird die Oberflächenkristallisation effektiv verhindert (Reaktionsgleichung 5.3).



Die Proben werden je nach Schichtdicke zwischen 4 und 5 min lang geätzt, um die Glasschicht an den gewünschten Stellen vollständig zu entfernen. Da die Glasstruktur isotrop ist, wird die Fotolackschicht geringfügig unterätzt, was zu schmaleren Wellenleiterstreifen führt als durch die Fotolackstruktur vorgegeben. Tabelle 5.3 zeigt die ungefähren Werte. So werden auf jeder Seite etwa 25 – 30  $\mu\text{m}$  des Fotolacks unterätzt. Die Ätzrate beträgt etwa 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Da das Substratmaterial  $\text{CaF}_2$  in geringem Maße ebenfalls von der Ätzlösung angegriffen wird, wurde seine Ätzrate bestimmt. Dazu wurde ein  $\text{CaF}_2$ -Substrat unter Rühren für 15 min in die Ätzlösung gehalten und nach den ersten verstrichenen 10 min etwas tiefer in die Lösung abgesenkt. Bild 5.8 zeigt das Ätzprofil, welches mit einem Profilometer (siehe Abschnitt 5.6) aufgenommen wurde. Nach 10 min wurden 8,2  $\mu\text{m}$  und nach weiteren 5 min wurden 5,0  $\mu\text{m}$  Material abgetragen. Im Schnitt beträgt die Ätzrate also 0,9  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Diese Ätzrate ist etwa zehnmal geringer als die von ZBLAN, so dass die

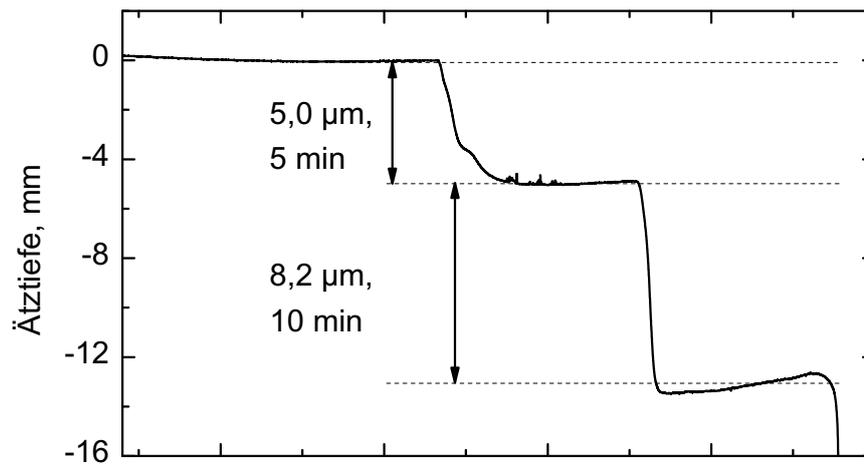


Bild 5.8: Bestimmung der Ätzrate von  $\text{CaF}_2$ . Profil eines in zwei Schritten für insgesamt 15 min geätzten  $\text{CaF}_2$ -Substrats.

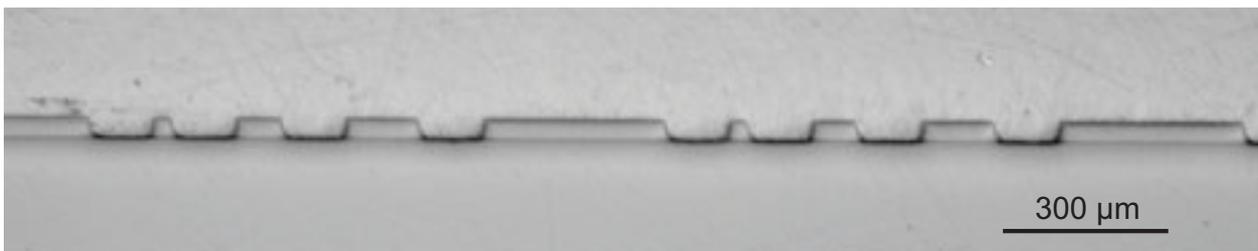


Bild 5.9: Mikroskopaufnahme der Kante eines strukturierten Glasfilms mit Substrat (unten), Wellenleiterstreifen (Mitte) und Einbettmaterial (oben).

Auswirkungen auf das Substrat vernachlässigbar sind. Nach einer normalen Ätzdauer (3 – 5 min) ist die Substratoberfläche noch nicht sichtbar korrodiert.

Bild 5.9 zeigt eine Mikroskopaufnahme der Probenkante eines strukturierten Glasfilms. Dabei sind die einzelnen, verschieden breiten Wellenleiterstreifen deutlich zu erkennen.

## 5.5 Einbetten und Polieren

**Einbetten** Für die weitere Probenpräparation gibt es nun zwei Möglichkeiten. Entweder, die Probe wird so wie sie ist in ein Polymer eingebettet, um die fragilen Kanten polieren zu können, oder es wird zunächst ein  $\text{CaF}_2$ -„Deckel“ auf die strukturierten Wellenleiterstreifen geklebt, um als Deckschicht zu fungieren, und die Probe wird erst im Anschluss eingebettet.

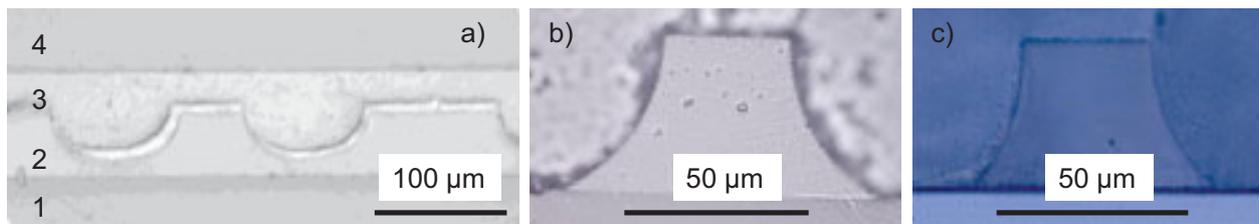


Bild 5.10: a)  $\text{CaF}_2$ -Substrat (1) mit strukturierter Glasschicht (2), Kleber (3) und  $\text{CaF}_2$ -Deckel (4). In b) und c): Wellenleiter mit weiter fortgeschrittenem Ätzstadium.

Dazu wird die Probe zunächst in eine rechteckige Form gebracht. Dies funktioniert durch Anritzen des Substrats mit einem Skalpell und Brechen entlang der Schnitte. Aufgrund der ungünstigen Kristallorientierung der Substratwafer sind die Bruchkanten meistens schräg und müssen später plan geschliffen werden. Als  $\text{CaF}_2$ -Deckel wurde ein beidseitig poliertes, 0,8 mm dickes und  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  großes  $\text{CaF}_2$ -Fenster (Opteco Commerz GmbH) verwendet, welches mit einem UV-härtenden Kleber (NOA 63, Thorlabs GmbH) auf die Probe aufgeklebt und anschließend zum Aushärten unter eine UV-Lampe gelegt wurde. Im Bild 5.10 a) ist eine Probe mit  $\text{CaF}_2$ -Deckel in der Mikroskopaufnahme dargestellt. Zwischen Kleber und Glas ist beim Aushärten ein Spalt entstanden, da sich der Kleber beim Aushärten zusammenzieht. Dies ist ungünstig, weil es eine Verlustquelle für die geführte Strahlung darstellt. Zudem ist zu sehen, dass die Glasschicht beim Ätzen nicht vollständig bis zum Substrat heruntergeätzt worden ist. Die Bilder 5.10 b) und c) zeigen dagegen Wellenleiter, bei denen das Ätzstadium weiter fortgeschritten ist und sich die trapezförmige Geometrie des Streifens zunehmend begradigt.

Die Wellenleiterproben werden mit der Kante nach unten mit einem lichthärtenden Kleber (Technovit 2210 von der Firma Heraeus Kulzer GmbH) auf den Boden der Einbettform geklebt (Bild 5.11). Der Kleber stammt aus der Dentaltechnik und muss eigentlich mit einer speziellen Blaulichtlampe ausgehärtet werden. Mit einer einfachen Taschenlampe, welche in einem Laserpointer integriert war, (Pointer 3in1 der Firma Reichelt Elektronik GmbH) funktionierte das Aushärten aber auch. Die Einbettform besteht aus zwei Teilen, dem Boden und einem röhrenförmigen Oberteil, welches nach Fixierung der Probe auf den Boden aufgesteckt wird. Das Einbettmittel (Technovit 4006 und Technovit 4006 SE) ist ein hochtransparentes Zweikomponenteneinbettmittel auf der Basis von Methymethacrylat (PMMA). Eine hohe Transparenz ist wichtig, um die Probe nach dem Polieren begutachten zu können. Für den Fall, dass die Wellenleiter keine eigene Deckschicht besitzen, bewirkt eine hohe Transparenz des PMMA eine geringe Dämpfung des Wellenleiters, da nun das PMMA als Deckschicht fungiert.

Um die hohe Transparenz zu erreichen, muss es möglichst blasenfrei aushärten. Dies hängt auch vom Material der Einbettform ab, so ist Silikon nicht geeignet, da es beim Aushärten absorbierte

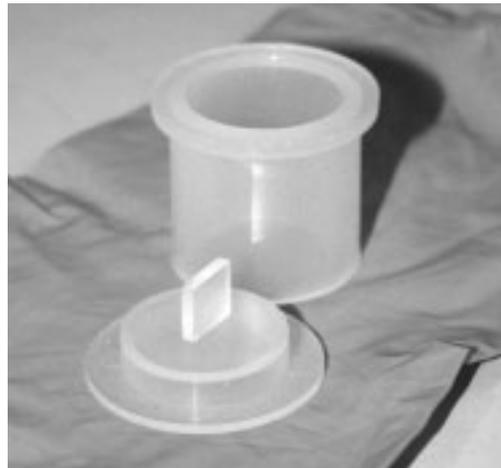


Bild 5.11: Fixierung der Wellenleiterprobe auf dem Boden der Einbettform.

Gase an das PMMA abgeben kann, welche Blasen bilden. Stattdessen wurden Einbettformen aus Polyethylen mit 25 mm Durchmesser gewählt. Diese haben eine sehr glatte Oberfläche und lassen sich leicht vom ausgehärteten PMMA lösen. Ein weiteres Kriterium für ein transparentes Ergebnis ist das richtige Verhältnis der beiden Komponenten des PMMA. So werden für eine Einbettform 8,1 g Pulver und 4,8 g Härter verrührt. Ein geringer Überschuss an Härter ist kein Problem, dagegen führt ein Überschuss an Pulver zu einem trüben Präparat. Beim Rühren ist es wichtig, möglichst wenige Luftblasen in der Mischung zu erzeugen. Das Gemisch wird in die Einbettform gegossen und sofort in einen selbstkonstruierten Drucktopf unter 2,4 – 5 bar  $N_2$  ausgehärtet. Die bei der Polymerisation entstehende Wärmemenge sollte durch kleine PMMA-Ansätze möglichst gering gehalten werden. Darüberhinaus ist es von Vorteil, die Wärme abzuführen, indem die Einbettform beim Aushärten zum Beispiel in ein Wasserbad gestellt wird. Dadurch verlangsamt sich der Aushärteprozess, das Polymer zieht sich nicht so stark zusammen und es entsteht nur ein sehr kleiner Spalt zwischen Probe und Einbettmittel. Dies ist besonders wichtig bei den Proben, welche keine Deckschicht besitzen, da hier das Polymer in die Zwischenräume zwischen den Wellenleiterstreifen eintreten muss. Je nach Kühlung ist das Polymer nach ca 2 – 5 Stunden ausgehärtet. Eine noch größere Transparenz ist bei der Verwendung eines Einbettmittels auf Epoxidharzbasis zu erwarten, der Brechungsindex dieser Stoffklasse ist jedoch höher als der von ZBLAN, so dass diese Möglichkeit nur für Wellenleiter mit existierender Deckschicht besteht. Darüberhinaus ist auch ein auflösbares Einbettmittel erhältlich (Technovit 5071, Heraeus Kulzer GmbH), welches prinzipiell funktioniert, jedoch einen hohen Lösemittelverbrauch erforderte.

**Polieren** Die PMMA-Zylinder werden zum Polieren in einen Probenhalter eingespannt und zunächst mit P1200-SiC-Schleifpapier der Firma Buehler GmbH plangeschliffen. Als Schmiermittel

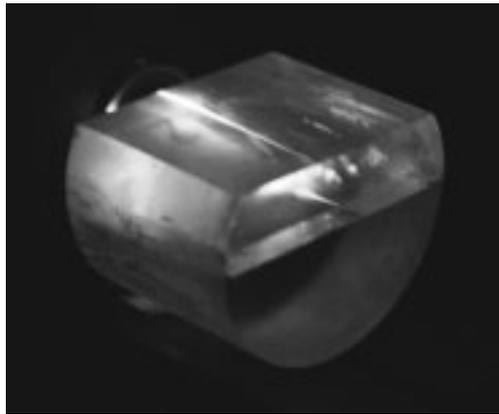


Bild 5.12: In PMMA eingebettete und an den Kanten polierte Probe mit eingekoppeltem Laserstrahl und Fluoreszenz.

wird für alle Schritte das wasserfreie AutoMet (Buehler) verwendet. Die plangeschliffenen Proben werden nun 2 – 5 min mit P2500- und schließlich mit P4000-SiC-Schleifpapier poliert. Zwischen den einzelnen Schritten werden die Proben jeweils gut mit Isopropanol abgespült, so dass keine Schleifpartikel zurückbleiben. Nach dem P4000-Papier sollte mit dem Auge kein Kratzer mehr auf der Probe zu erkennen sein. Nun folgt eine Politur für 3 min mit 3  $\mu\text{m}$ -Diamantpaste (Buehler) auf einem weichen Poliertuch und die abschließende Politur für 2 min mit einer 1  $\mu\text{m}$ - $\text{CeO}_2$ -Suspension (MiroMet, Buehler) auf einem weiteren weichen Poliertuch. Die Probe wird umgedreht und die Rückseite analog poliert. Desweiteren wird der PMMA-Zylinder an einer Seite parallel zur eingebetteten Probe abflachend plangeschliffen, so dass die Wellenleiteroberfläche ebenfalls begutachtet werden kann und gegebenenfalls Sprünge in der Probe festgestellt werden können. Bild 5.12 zeigt eine fertig präparierte Probe, welche durch einen eingekoppelten Infrarotlaser fluoresziert.

## 5.6 Profil und Oberfläche

Um das Schichtdickenprofil der hergestellten Filme zu untersuchen, kann die Probe in der Mitte durchgeschnitten und die Kante per optischer Mikroskopie untersucht werden. Für den Fall, dass ein Substrat nicht komplett beschichtet wurde, kann auch ein Profilometer verwendet werden, da die unbeschichtete Stelle als Referenzhöhe dient. Das hier verwendete Profilometer Dekak 8 der Firma Veeco Instruments GmbH fährt dabei mit einer Sensornadel über eine Probe und tastet dabei die Oberfläche ab. Die Position des Sensors wird dabei detektiert. Die Messkurve muss dann auf eine Referenz bezogen werden, idealerweise an mehreren Stellen der Probe und auf einer vollständig ebenen Fläche. Ist dieses nicht möglich, so kann es sein, dass das Profil mit zunehmendem Abstand vom Referenzort verzerrt wird.

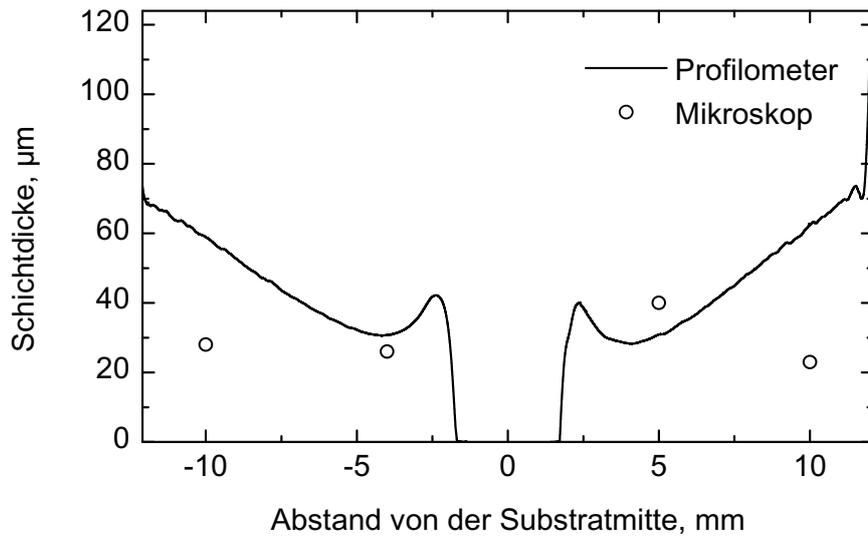


Bild 5.13: Profil einer unvollständig beschichteten Probe und per Mikroskopie bestimmte Schichtdicken.

Bild 5.13 zeigt das Profil eines unvollständig beschichteten Substrats mit einem Durchmesser von 25 mm. Gleichzeitig sind einige per Mikroskopie an derselben Probe bestimmten Werte für die Schichtdicke abgebildet. Für die Mikroskopmessungen wurde die Probe ungefähr entlang der Profilometerspur gespalten. In der Mitte des Substrats gibt es eine etwa 3 mm große Stelle, an der das Profilometer seine Nulllinie detektieren kann. Außerhalb der unbeschichteten Stelle ergibt sich ein symmetrisches Muster mit einer Verdickung am Anfang, einem Minimum bei etwa 4 mm Abstand von der Substratmitte und dann einer bis zum Rand der Probe steigenden Schichtdicke. In diesem Fall bewegt sich die Schichtdicke im Bereich zwischen 30 und 70 µm. Da die Referenzmessung nur in der Probenmitte möglich war, ist es wahrscheinlich, dass dem Schichtdickenprofil nach außen hin zunehmend ein Messfehler überlagert ist. So wurden per Mikroskopie Schichtdicken über 50 µm nur in der Substratmitte gemessen. Das bedeutet, dass per Profilometrie das Profil qualitativ nachvollzogen werden kann, während die absoluten Werte nur in der Nähe der Referenzmessung exakt sind.

Vollständig beschichtete Proben können mit dieser Methode nicht ohne weiteres untersucht werden, aber es ist zu erwarten, dass die Verdickung, welche bei der unvollständig beschichteten Probe direkt neben der unbeschichteten Stelle auftritt, bei komplett beschichteten Proben im Zentrum zu finden ist, wie auch in [57, Kap. 3] berichtet wurde.

Neben dem Schichtdickenprofil ist auch die Rauigkeit der Filmoberfläche ein Merkmal für die Oberflächenqualität des abgeschiedenen Glasfilms. Die Oberflächenrauigkeit ist zudem ein

Probe	Rauhigkeit	
	vor dem Ätzen	nach dem Ätzen
Film 090108g		0,38 nm
Film 130208b		$0,38 \pm 0,17$ nm
CaF <sub>2</sub> -Substrat		2,64 nm
P1680	$2,11 \pm 0,02$ nm	$1,53 \pm 0,06$ nm
P1724	$2,02 \pm 0,04$ nm	$2,77 \pm 0,61$ nm
P1726	$1,74 \pm 0,07$ nm	$2,21 \pm 0,31$ nm

Tabelle 5.4: Rauhigkeit verschiedener ZBLAN-Proben und eines CaF<sub>2</sub>-Substrats mit Abweichungen vom Mittelwert bei mehreren Messungen derselben Probe.

wichtiger Indikator für Verlustquellen der Pumpstrahlung. An einer sehr rauhen Oberfläche findet starke Streuung statt, zudem weist sie auf weitere Streuzentren innerhalb der Schicht hin. Die Rauhigkeit wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM Dualscope 45-40) der Firma DME A/S gemessen. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine sehr kleine Sonde, der Cantilever, in Schwingung gebracht. Die Resonanzfrequenz des Cantilevers wird durch die Reflexion eines Lasers an der Cantileveroberseite detektiert und ändert sich, sobald sich der Cantilever sehr dicht an der Probenoberfläche befindet. Durch x- und y- Translation der Sonde kann somit eine Oberfläche abgetastet werden. Dabei ergibt sich ein dreidimensionales Höhenprofil, dessen arithmetisches Mittel als Rauhigkeit interpretiert wird.

Die Glasschichten werden bei der hier verwendeten Methode aus der Schmelze abgeschieden, daher ist eine sehr glatte Oberfläche zu erwarten. Dies bestätigt sich durch die Messung mit Ergebnissen von weniger als 0,5 nm Rauhigkeit auf einer Fläche von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Zum Vergleich wurde auch ein auf optische Qualität poliertes CaF<sub>2</sub>-Substrat gemessen. Dieses weist eine mittlere Rauhigkeit von 2,6 nm auf. Zudem wurde die zu erwartende laterale Kantenrauhigkeit durch das Ätzen abgeschätzt, da diese als hauptverantwortlich für Wellenleiterverluste gilt [58]. Als grobe Näherung gilt, dass die Kantenrauhigkeit unter 50 nm betragen sollte, um eine zusätzliche Dämpfung von weniger als 1 dB/cm zu verursachen [6, Kap. 3]. Dazu wurden drei polierte Glasproben einige Minuten lang geätzt, dabei vorher und nachher die Rauhigkeiten gemessen und verglichen. Die AFM-Messungen mit Angabe der Standardabweichung umfassen dabei mehrere, dicht beieinanderliegende Messstellen, die gemittelt werden. Die AFM-Messungen finden vor und nach dem Ätzen natürlich nicht an exakt derselben Stelle statt, so dass die Änderung der Rauhigkeit auch auf lokale Unterschiede zurückzuführen sein kann. Tabelle 5.4 fasst die AFM-Ergebnisse zusammen und lässt den Schluss zu, dass die außerordentlich glatte Filmoberfläche keine Streuzentren bietet

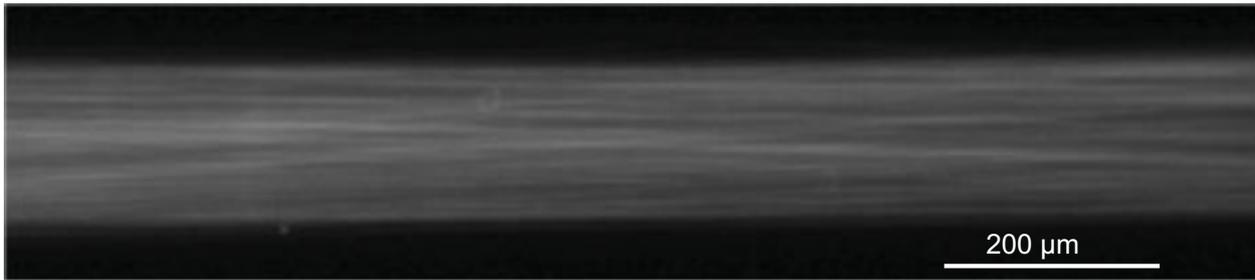


Bild 5.14: Fluoreszenz im Streifenwellenleiter.

und dass der Ätzvorgang zumindest auf einem polierten Glasstück die Rauigkeit nicht deutlich verschlechtert.

Im Unterschied zum Ätzen einer Glasprobenoberfläche hat das Ätzen an der laterale Streifenwellenleiterbegrenzung den Nachteil, dass gelöste Metallkationen möglicherweise nicht so schnell von der Oberfläche entfernt werden können, da durch die kompliziertere Struktur eine perfekte Durchmischung und damit Verdünnung schwieriger wird. Daher kann die durchs Ätzen verursachte Oberflächenrauigkeit nicht direkt mit der entstehenden Kantenrauigkeit gleichgesetzt werden, jedoch sollte die Kantenrauigkeit bei sehr guter Durchmischung während des Ätzvorgangs nicht deutlich größer ausfallen.

Im Allgemeinen kann eine große Kantenrauigkeit unter dem Mikroskop mit dem Auge festgestellt werden, wenn Licht in den Streifenwellenleiter eingekoppelt wird. Bild 5.14 zeigt ein Mikroskopfoto eines Streifenwellenleiters von oben, in den ein IR-Laser eingekoppelt wurde, der grüne Fluoreszenz verursacht. Der Streifen ist  $170\ \mu\text{m}$  breit und die Reflexion der Laserstrahlung ist sehr gut zu erkennen. Jedoch ist keine starke Streuung an den lateralen Kanten zu sehen, was darauf hinweist, dass die Kantenrauigkeit recht gering ist.

## 5.7 Fluoreszenz

Die Fluoreszenz und die Dämpfung der dotierten Glasfilme wurden am Lehrstuhl für Lasertechnik an der RWTH Aachen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Dr. Jens Gottmann im Rahmen eines einwöchigen Forschungsaufenthalts gemessen. Für die Fluoreszenzmessungen wurden die Wellenleiter mit einem Diodenlaser bei einer Wellenlänge von  $980\ \text{nm}$  angeregt. Die Fluoreszenz der Glasfilme im grünen Spektralbereich ist vergleichbar mit der der Glasstücke (siehe Abschnitt 4.4), jedoch wurde ein Spektrometer (Chromex) verwendet, welches eine Auflösung von bis zu  $0,1\ \text{nm}$  erlaubt. Die normierten Spektren von vier verschiedenen Wellenleiterproben sind in Bild 5.15 dargestellt. Vergleicht man das Spektrum mit denen aus Abschnitt 4.4, zeigt sich trotz

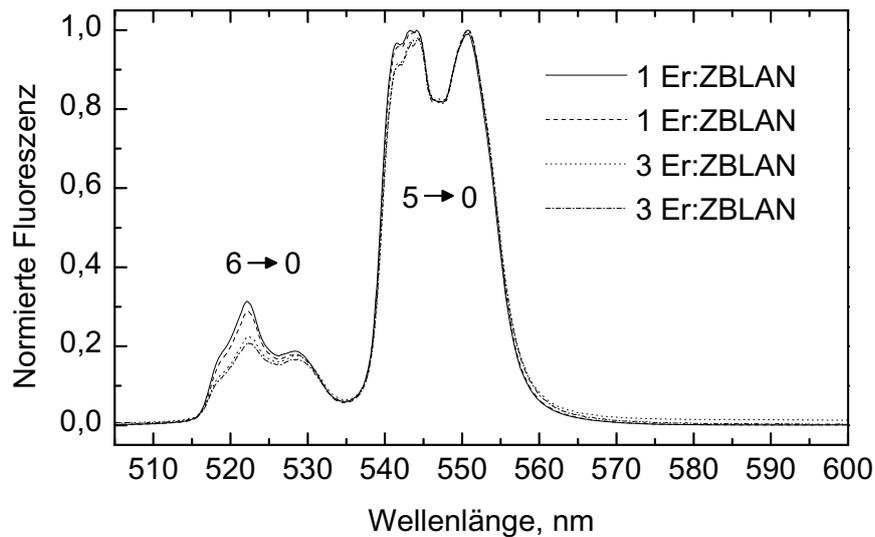


Bild 5.15: Fluoreszenz im grünen Spektralbereich von verschiedenen Filmwellenleiter-Proben.

unterschiedlicher Spektrometerauflösung, dass die direkte Anregung des Niveaus 7 eine ähnliche Emissionsbande erzeugt wie die Anregung des zweiten Niveaus mit anschließender Aufwärtskonversion. Desweiteren ändert sich auch hier die Form der Emissionsbande ( $6 \rightarrow 0$ ) bei unterschiedlichen Erbiumkonzentrationen.

## 5.8 Dämpfung

Die üblichen Methoden der Dämpfungsmessung an planaren Wellenleitern hängen stark davon ab, wie gut und reproduzierbar ein Laser in den Wellenleiter eingekoppelt werden kann. Zum Beispiel besteht eine Standardmethode darin, die Transmission bei verschiedenen Längen des Wellenleiters zu messen (*Cut-back-Methode*). Das bedeutet, der Wellenleiter wird nach der ersten Messung gekürzt, um anschließend (mindestens) eine zweite Messung bei exakt denselben Messbedingungen durchzuführen. Da dies nur mit sehr aufwändigen Mitteln umgesetzt werden kann und die Proben dabei zerstört oder zumindest deutlich verkleinert werden, wurden die Dämpfungen in dieser Arbeit mit einer anderen Methode und ebenfalls in Aachen durchgeführt. Das Messprinzip ist aus [59, Kap. 6 und Anhang 2] entnommen.

In den Wellenleiter wird dazu ein infraroter Breitstreifen-Laser geringer Leistung eingekoppelt, der wie in Bild 5.16 einen Streifen grüner Fluoreszenz erzeugt. Senkrecht zum Pumpstrahl wird die Probe von oben mit einer CMOS-Kamera durch einen Grünfilter fotografiert. Die im Wellenleiter eingekoppelte Pumpintensität nimmt entlang der Ausbreitungsrichtung  $z$  ab, da sie zum einen mit



Bild 5.16: Foto der Intensitätsabnahme (grüne Fluoreszenz) entlang der Ausbreitungsrichtung in einem Filmwellenleiter. Es sind keinerlei Streuzentren zu sehen.

$\alpha_{\text{Er}}$  vom Erbium absorbiert und zum anderen mit  $\alpha_{\text{Wl}}$  durch Defekte im Glas gestreut wird.

$$I = I_0 \cdot \exp(-(\alpha_{\text{Er}} + \alpha_{\text{Wl}}) \cdot z) \quad (5.4)$$

Da die Intensität der Fluoreszenz proportional zur Intensität der Pumpstrahlung ist, entspricht der Intensitätsabfall der grünen Fluoreszenz dem der Pumpstrahlung. Konvertiert man nun das Foto in eine numerische Matrix und summiert die Intensitäten der Fotopixel spaltenweise auf und trägt die Summe über die Ausbreitungsrichtung  $z$  auf, erhält man genau den exponentiellen Verlauf aus Gleichung 5.4 und kann daraus die Gesamtdämpfung  $\alpha_{\text{Er}} + \alpha_{\text{Wl}}$  ableiten. Diese Messung wird an verschiedenen Stellen der Probe durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Das Ganze wird bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich der Er-Absorption wiederholt.

Um nun aus der Gesamtdämpfung die reine Wellenleiterdämpfung  $\alpha_{\text{Wl}}$  zu erhalten, muss die Erbiumabsorption bei der Pumpwellenlänge bekannt sein. Dazu wird die Intensität der restlichen Pumpleistung, die am Ende des Wellenleiters austritt, bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. Zum Beispiel bei 973 nm ( $I_{973}$ ) und bei 960 nm ( $I_{960}$ ), einer Wellenlänge, bei der die Absorption vernachlässigbar ist. Für die Intensitäten ergibt sich dann folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} I_{973} &= I_0 \cdot \exp(-(\alpha_{\text{Er}} + \alpha_{\text{Wl}}) \cdot l) \\ I_{960} &= I_0 \cdot \exp(-\alpha_{\text{Wl}} \cdot l) \end{aligned} \quad (5.5)$$

Durch Division dieser beiden Gleichungen werden die beiden unbekanntenen Größen  $I_0$  und  $\alpha_{\text{Wl}}$  eliminiert und durch Einsetzen der Wellenleiterlänge  $l$  kann  $\alpha_{\text{Er}}$  bestimmt werden.

$$\begin{aligned} \frac{I_{973}}{I_{960}} &= \frac{I_0 \cdot \exp(-(\alpha_{\text{Er}} + \alpha_{\text{Wl}}) \cdot l)}{I_0 \cdot \exp(-\alpha_{\text{Wl}} \cdot l)} \\ \alpha_{\text{Er}} &= \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{I_{960}}{I_{973}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

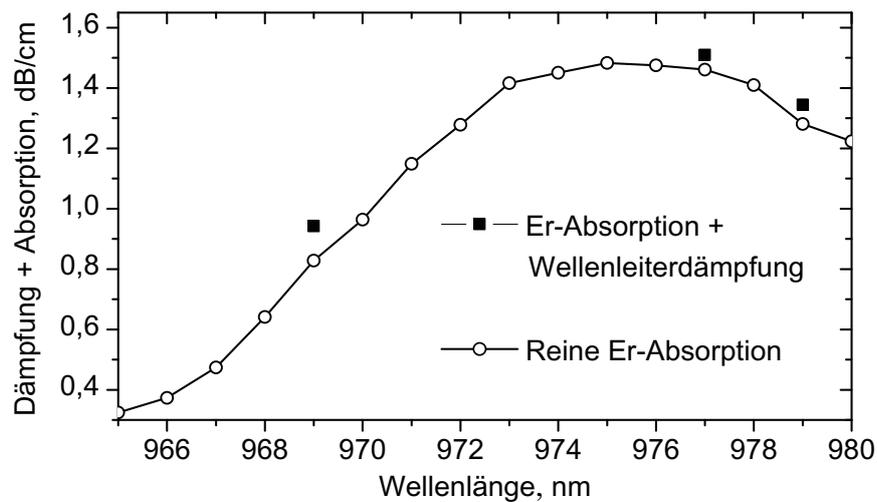


Bild 5.17: Dämpfungsmessung. Die Quadrate stellen die aus der Fluoreszenz ausgewerteten Gesamtdämpfungswerte dar, während die Kreise das Absorptionsspektrum von Erbium zeigen.

Diese Messungen können bei verschiedenen Wellenlängen wiederholt werden, so dass man wie in Bild 5.17 ein Absorptionsspektrum und Werte für die Gesamtverluste des Wellenleiters erhält. Die Differenz wird gemittelt und ergibt so den Wert für die Wellenleiterdämpfung  $\alpha_{WL}$ .

Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Auswertung unabhängig vom Einkoppelanteil der Pumpstrahlung ist. Bild 5.18 zeigt Messergebnisse an verschiedenen Stellen eines 50  $\mu\text{m}$  dicken, unstrukturierten Filmwellenleiters. Die hier gezeigten Werte von 0,1 – 0,2 dB/cm sind im Vergleich mit ZBLAN-Schichten, welche mit PLD hergestellt wurden (1  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, 4,5 dB/cm Dämpfung [46]) sehr gering. Aus aktuellen Proben mit geringeren Schichtdicken liegen keine Werte für die Dämpfung vor. Es wird davon ausgegangen, dass die hier ermittelte Dämpfung im NIR in der gleichen Größenordnung auch im sichtbaren Bereich auftritt, da der Wellenlängenabstand nicht sehr groß ist.

Abschließend sind in Bild 5.19 Streifenwellenleiter unterschiedlicher Breite gezeigt, welche senkrecht zur Wellenleiterebene mit einem IR-Laser gepumpt wurden und die grüne Fluoreszenz führen.

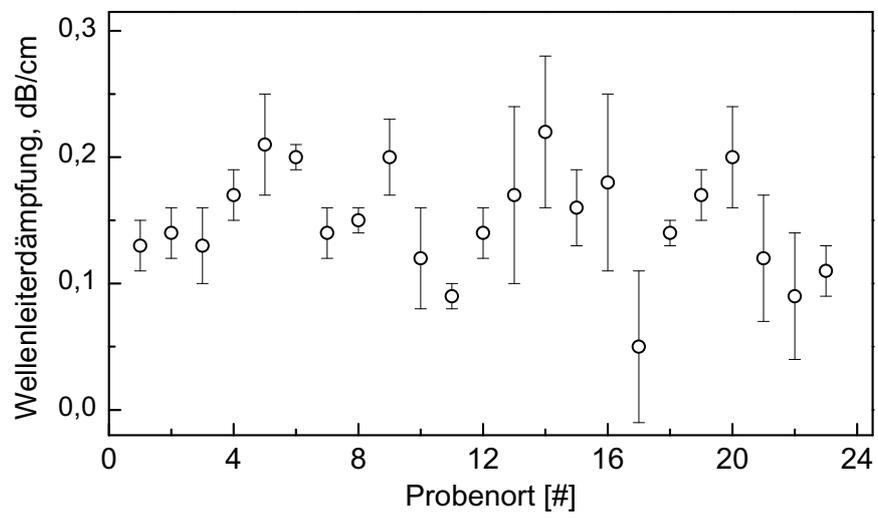


Bild 5.18: Ergebnisse der Dämpfungsmessung an verschiedenen Stellen eines 50 µm dicken, unstrukturierten Filmwellenleiters.

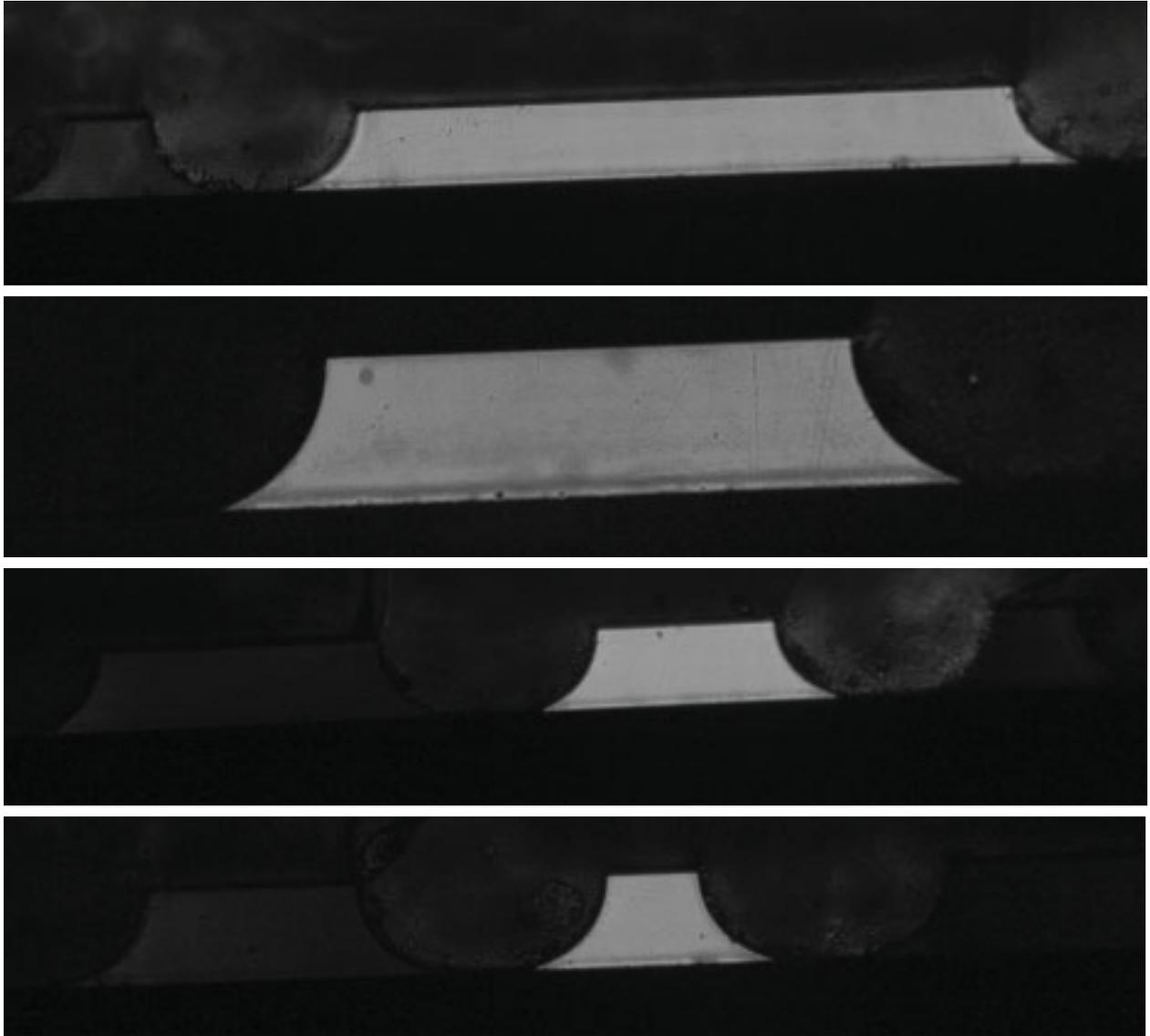


Bild 5.19: Geführte grüne Fluoreszenz in Streifenwellenleitern unterschiedlicher Breite (von oben nach unten: 350, 150, 90 und 40  $\mu\text{m}$ .)



## Zusammenfassung und Ausblick

Fluoridglas eignet sich aufgrund seiner hohen Transparenz vom ultravioletten bis zum nahinfraroten Spektralbereich sowie der geringen Phononenenergien außerordentlich gut für Anwendungen im sichtbaren Spektralbereich. Als Wirtsmaterial kann es große Mengen an Seltenerdionen als Dotierung aufnehmen. Erbiumdotiertes ZBLAN zeigt bei Anregung mit Wellenlängen von 970 – 980 nm starke grüne Fluoreszenz, welche durch die schrittweise Absorption von zwei Photonen in einem Aufwärtskonversionsprozess in den langlebigen angeregten Zustand  $^4S_{3/2}$  erfolgt.

Die genaue Analyse der thermischen Eigenschaften vom Fluoridglas ZBLAN und weiteren Gläsern, welche entweder einen gewissen Bleianteil oder einen Hafniumanteil aufweisen, gibt Aufschluss über Glasstabilität, Wärmeausdehnung und charakteristische Temperaturen. Die Refraktometrie und Ellipsometrie zeigen, in welchem Maße der Brechungsindex durch Blei- und Hafniumanteile variiert werden kann. Diese Informationen sind nicht zuletzt hilfreich für die Wahl eines passenden Substratmaterials, welche auf  $\text{CaF}_2$  fiel.

Das modifizierte Spin-Coating-Verfahren hat sich als eine erfolgreiche Methode erwiesen, um dämpfungssarme Glasfilme mit sehr glatter Oberfläche aus Fluoridglas herzustellen. Die Glasfilme können mit beliebigen Seltenerdionen in unterschiedlichen Konzentrationen dotiert werden. Dabei sind die Fluoreszenzspektren von erbiumdotierten Glasstücken und Filmen im grünen Spektralbereich vergleichbar. Mit Fotolithografie und anschließendem nasschemischen Ätzprozess gelingt die Strukturierung der Filme zu Streifenwellenleitern. Anhand von Mikroskopaufnahmen IR-gepumpter und fluoreszierender Streifenwellenleiter sind keine Streuverluste an den strukturierten Kanten sichtbar, so dass die durch das Ätzen zusätzlich eingebrachten Verluste gering sind.

Die hergestellten erbiumdotierten Streifenwellenleiter aus Fluoridglas besitzen Querschnitte zwischen  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  und  $40 \times 230 \mu\text{m}^2$  und zeigen Wellenführung. In einer Simulation wurde gezeigt, dass ein IR-gepumpter, effizienter grüner Wellenleiterlaser realisierbar ist, jedoch hohe Pumpleistungen benötigt, um die Laserschwelle zu erreichen. Die Kombination mehrerer Ansätze sollte jedoch zum Erfolg führen: Zum einen kann eine Kodotierung mit Ytterbium die Pumpabsorption verbessern. Desweiteren führt ein kleinerer Wellenleiterquerschnitt bei guter Fokussierung und Einkopplung des Pumplasers in den Wellenleiter zu höheren Intensitäten im Resonator. Kleinere Wellenleiterquerschnitte werden durch dünnere Schichten erreicht, welche ihrerseits durch das Aufbringen einer Deckschicht aus Fluoridglas erzielt werden.

Optische und thermische Eigenschaften von erbiumdotiertem ZBLAN in Kombination mit weiter optimierten Methoden zur Herstellung von verlustarmen Wellenleitern werden in absehbarer Zukunft zur Realisierung einer kompakten grünen Laserquelle führen.

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas: *Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d'un verre dope au Nd<sup>3+</sup>*. Mater. Res. Bull. **10** (1975) 4, 243–246.
- [2] S. Shibata, M. Horiguchi, K. Jinguji, S. Mitachi, T. Kanamori, T. Manabe: *Prediction of loss minima in infra-red optical fibres*. Electronics Letters **17** (1981) 21, 775–777.
- [3] T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, T. Miyashita: *Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55  $\mu$ m*. Electronics Letters **15** (1979) 4, 106–108.
- [4] S. Carter, M. Moore, D. Szebesta, J. Williams, D. Ranson, P. France: *Low loss fluoride fibre by reduced pressure casting*. Electronics Letters **26** (Dec. 1990) 25, 2115–2117.
- [5] A. Khan: *Semiconductor photonics: Laser diodes go green*. Nature Photonics **3** (2009), 432–434.
- [6] H.-G. Unger: *Optische Nachrichtentechnik*. Hüthig Buch Verlag 1990.
- [7] I. D. Aggarwal, G. Lu (Hrsg.): *Fluoride Glass Fiber Optics*. San Diego: Academic Press 1991.
- [8] F. Urbach: *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids*. Phys. Rev. **92** (Dec 1953) 5, 1324.
- [9] J. Savage: *Optical properties of chalcogenide glasses*. J. Non-Cryst. Solids **47** (1982) 1, 101–115. Proceedings of the Conference on Optical Properties of Glass and Optical Materials.
- [10] J. W. Strutt: *On the scattering of light by small particles*. Philosophical Magazine Series 4 **41** (1871), 447–454.
- [11] T. Kanamori, S. Sakaguchi: *Preparation of elevated NA fluoride optical fibers*. Japanese Journal of Applied Physics **25** (1986) Part 2, No. 6, L468–L470.
- [12] J. Lucas: *Fluoride glasses*. J. Mater. Sci. **24** (1989) 1, 1–13.
- [13] P. Baniel, A. Kober: *Incorporation effect of indium fluoride in ZBLAN heavy-metal fluoride glass*. Materials Science Forum **19-20** (1987), 33–40.

- [14] J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal (Hrsg.): *Infrared Fiber Optics*. Boca Raton: CRC Press LLC 1998.
- [15] J. Adam, V. Poncon, J. Lucas, G. Boulon: *Site selection spectroscopy in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped fluorozirconate glass*. *J. Non-Cryst. Solids* **91** (1987) 2, 191–202.
- [16] J. Lucas, M. Chanthanasinh, M. Poulain, M. Poulain, P. Brun, M. J. Weber: *Preparation and optical properties of neodymium fluorozirconate glasses*. *J. Non-Cryst. Solids* **27** (1978) 2, 273–283.
- [17] V. K. Bogdanov, W. E. K. Gibbs, D. J. Booth, J. S. Javorniczky, P. J. Newman, D. R. MacFarlane: *Fluorescence from highly-doped erbium fluorozirconate glasses pumped at 800 nm*. *Opt. Commun.* **132** (1996) 1-2, 73–76.
- [18] V. K. Bogdanov, W. E. K. Gibbs, D. J. Booth, J. S. Javorniczky, P. J. Newman, D. R. MacFarlane: *Energy exchange processes in  $\text{Er}^{3+}$ -doped fluorozirconate glasses*. *J. Non-Cryst. Solids* **256** (1999), 288–293.
- [19] D. R. MacFarlane, J. Javorniczky, P. J. Newman, V. Bogdanov, D. J. Booth, W. E. K. Gibbs: *High  $\text{Er(III)}$  content ZBN glasses for microchip laser applications*. *J. Non-Cryst. Solids* **213-214** (1997), 158–163.
- [20] P. Kik, A. Polman: *Erbium doped optical waveguide amplifiers on silicon*. *MRS Bulletin* **23** (1998) 4.
- [21] M. Jelinek, J. Lancok, J. Sonsky, J. Oswald, M. Simeckova, L. Jastrabik, V. Studnicka, C. Grivas, P. Hribek: *Planar waveguide lasers and structures created by laser ablation - an overview*. *Czech. J. Phys.* **48** (1998), 577–597.
- [22] A. Einstein: *On the quantum theory of radiation*. *Zeitschrift für Physik* **18** (1917) 121, 63–77.
- [23] R. Caspary: *Applied Rare-Earth Spectroscopy for Fiber Laser Optimization*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2001.
- [24] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, R. N. Brown: *Optical transitions of  $\text{Er}^{3+}$  ions in fluorozirconate glass*. *Phys. Rev. B* **27** (Jun 1983) 11, 6635–6648.
- [25] L. Zhang, H. Hu: *The fluorescence properties of highly-doped erbium fluoroaluminate glass pumped at 800 and 980 nm*. *J. Non-Cryst. Solids* **326-327** (2003), 353–358. 13th Int. Symp. on Non-Oxide Glasses and New Optical Materials.

- 
- [26] P. E.-A. Möbert, E. Heumann, G. Huber, B. H. T. Chai: *Green Er<sup>3+</sup>:YLiF<sub>4</sub> upconversion laser at 551 nm with Yb<sup>3+</sup> codoping: a novel pumping scheme*. Opt. Lett. **22** (1997) 18, 1412–1414.
- [27] Korth Kristalle GmbH: *Datenblatt CaF<sub>2</sub>*. online, Dezember 2009.
- [28] M. J. F. Digonnet, E. Snitzer (Hrsg.): *Excited-state absorption at 980 nm in erbium-doped glass*, Bd. 1581. SPIE, 1992.
- [29] W. Barnes, R. Laming, E. Tarbox, P. Morkel: *Absorption and emission cross section of Er<sup>3+</sup> doped silica fibers*. Quantum Electronics, IEEE Journal of **27** (Apr 1991) 4, 1004–1010.
- [30] H. Shalibeik: *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2007.
- [31] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber: *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses*. Phys. Rev. B **16** (Jul 1977) 1, 10–20.
- [32] L. Wetenkamp: *Charakterisierung von laseraktiv dotierten Schwermetallfluorid-Gläsern und Faserlasern*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1991.
- [33] J. Allain, M. Monerie, H. Poignant: *Tunable green upconversion erbium fibre laser*. Electronics Letters **28** (Jan. 1992) 2, 111–113.
- [34] T. Whitley, C. Millar, R. Wyatt, M. Brierley, D. Szebesta: *Upconversion pumped green lasing in erbium doped fluorozirconate fibre*. Electronics Letters **27** (Sept. 1991) 20, 1785–1786.
- [35] J. Massicott, M. Brierley, R. Wyatt, S. Davey, D. Szebesta: *Low threshold, diode pumped operation of a green, Er<sup>3+</sup> doped fluoride fibre laser*. Electronics Letters **29** (Nov. 1993) 24, 2119–2120.
- [36] D. Piehler, D. Craven: *11.7 mW green InGaAs-laser-pumped erbium fibre laser*. Electronics Letters **30** (Oct 1994) 21, 1759–1761.
- [37] A. E. Comyns (Hrsg.): *Fluoride Glasses*. John Wiley and Sons 1989.
- [38] R. Sen, R. Caspary, W. Kowalsky: *Optimisation of melting and casting conditions for Zr-fluoride based glasses*. Optical Materials **29** (2007) 8, 1035–1040.
- [39] H. Scholze: *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer Verlag 1977.
- [40] G. Hentze: *Anomalien bei der Glasumwandlung amorpher Substanzen*. Thermochim. Acta **15** (1976) 2, 139–145.

- [41] A. L. Cauchy: *Sur la réfraction et la réflexion de la lumière*. Bulletin de Férussac **14** (1830), 6–10.
- [42] Schott AG: *Datenblätter AR-Glas, BK7-Glas*. online, Januar 2010. <http://www.schott.com>.
- [43] J. Gottmann, L. Moiseev, I. Vasilief, D. Wortmann: *Manufacturing of Er:ZBLAN ridge waveguides by pulsed laser deposition and ultrafast laser micromachining for green integrated lasers*. Materials Science and Engineering: B **146** (2008) 1-3, 245–251. EMRS 2007, Symposium C, Rare Earth Ion Doping for Photonics: Materials, Mechanisms and Devices.
- [44] B. Spinger: *Aufwärtskonversionsmechanismen im System LiYF<sub>4</sub>:Er:Yb*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2001.
- [45] Y. O. K. Fujiura, S. Takahshi: *Chemical vapor deposition of ZrF<sub>4</sub>-based fluoride glasses*. Materials Science Forum **67-68** (1991), 45–50.
- [46] D. Wortmann, J. Gottmann: *Fs-laser structuring of ridge waveguides*. Applied Physics A **93** (2008), 197–201.
- [47] J. Ballato, R. van Weeren, M. Agarwala, R. Riman, S. Danforth: *Patterning for planar waveguides*. Electronics Letters **33** (Jan 1997) 1, 83–84.
- [48] R. E. Riman, M. Dejneka, J. Eamsiri, E. Snitzer, A. Mailhot, A. Leautic: *Synthesis of halide glasses by reactive processing of sol-gel materials*. Journal of Sol-Gel Science and Technology **2** (1994) 1, 849–853.
- [49] S. LaRochelle, Y. Zhao, E. Knystautas, N. Bélanger, A. Villeneuve, M. Saad: *Planar waveguides in ZBLAN fabricated by He ion implantation*. In: Integrated Photonics Research. Optical Society of America, 2000, IThI7.
- [50] R. Sramek, G. Fonteneau, E. Josse, J. Lucas: *Planar and channel waveguides in fluoride glasses*. J. Non-Cryst. Solids **256-257** (1999), 189–193.
- [51] J. D. Shephard, D. Furniss, P. A. Houston, A. B. Seddon: *Fabrication of mid-infrared planar waveguides from compatible fluorozirconate glass pairs, via hot spin-casting*. J. Non-Cryst. Solids **284** (2001) 1-3, 160–167.
- [52] D. W. Harwood, E. R. Taylor, R. Moore, D. Payne: *Fabrication of fluoride glass planar waveguides by hot dip spin coating*. J. Non-Cryst. Solids **332** (2003) 1-3, 190–198.
- [53] W. C. Hasz, C. T. Moynihan: *Physical properties of ZrF<sub>4</sub>-based glass-forming melts and glasses*. J. Non-Cryst. Solids **140** (1992), 285–292.

- 
- [54] A. K. Mairaj, R. J. Curry, D. W. Hewak: *Inverted deposition and high-velocity spinning to develop buried planar chalcogenide glass waveguides for highly nonlinear integrated optics*. Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 9, 094102.
- [55] Y. Kawamoto, M. Teramoto, T. Hatano, M. Shojiya: *Preparation and etching processing of planar thin film of Pr<sup>3+</sup>-doped fluorozirconate glass*. J. Mater. Sci. **36** (2001) 20, 5013–5016.
- [56] A. Ritz, S. Gruhlke: *Optical device with channel waveguide structure and method of fabricating*, April 2009.
- [57] D. W. J. Harwood: *Towards a 1.39  $\mu\text{m}$  planar neodymium doped fluoride glass waveguide amplifier*. Dissertation, Faculty of Engineering, Optoelectronics Research Centre, 2000.
- [58] J. Lousteau, D. Furniss, A. B. Seddon, P. Sewell, T. M. Benson: *Fluoride glass planar waveguides for active applications*. Materials Science and Engineering: B **105** (2003) 1-3, 74–78. EMRS 2003 Symposium J, Rare Earth Doped Materials for Photonics.
- [59] L. Moiseev: *Pulsed Laser Deposition von Er:ZBLAN-Schichten für den Aufbau eines integrierten Wellenleiterlasers im grünen Spektralbereich*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2006.





