

1.55 μm 광증폭기용 Er/Al 첨가 광도파막의 제조

노성인 · 김재선 · 정용순 · 신동욱[†] · 송국현*

한양대학교 세라믹공학과

*산업자원부 기술표준원 광전자재료과

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 11월 13일 승인)^{††}

The Fabrication of Er/Al Co-doped Silica Films for 1.55 μm Optical Amplifier

Sung In Ro, Jae Sun Kim, Yong Soon Jung, Dong Wook Shin[†] and Kuk Hyun Song*

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Optical and Electrical Materials, Agency for Technology and Standards, Gyeonggi-do 427-716, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted November 13, 2001)^{††}

초 록

본 연구에서는 화염가수분해증착법(Flame Hydrolysis Deposition : FHD)을 이용하여 실리콘(Si)/실리카(SiO_2) 광도파막을 제조하고, 이 박막에 Solution Doping 법을 이용해 Er/Al을 복합 첨가하여 광증폭 매질을 제작하는 연구를 수행하였다. 형광 측정법을 통해 Al의 복합첨가에 의한 형광효율의 감소 방지 및 형광 스펙트럼의 반치폭 증가를 확인할 수 있었다. 즉, Al가 0.48 wt%가 첨가된 경우, Er가 0.14 wt% 첨가되는 경우에도 형광세기가 감소하지 않음을 확인하였으며, 1.5 μm 대역의 형광스펙트럼의 대역폭이 약 5 nm 정도 증가됨을 관찰하였다.

ABSTRACT

In this research, the fabrication of Si/ SiO_2 optical waveguide amplifier by FHD(Flame Hydrolysis Deposition) and Solution Doping was carried out. It was observed that the reduction of fluorescence was prevented up to 0.14 wt% Er when 0.48 wt% Al was doped and the FWHM of 1.5 μm fluorescence band increased by 5 nm as increasing amount of Al. Therefore from these results, we could confirm depressing concentration quenching of Er ions and increasing FWHM of fluorescence spectrum by addition of Al.

Key words : Waveguide, PLC, Optical amplifier, Co-doping, Erbium

1. 서 론

집적광학소자형 광증폭기는 광섬유형 증폭기와 비교할 때, 평면광회로(Planar Lightwave Circuit : PLC)제조 기술을 응용하여 대량 생산이 가능하므로 제조 원가를 낮출 수 있고, 여러 형태의 수동소자들과 동시에 하나의 칩에 제작하여 고기능의 복합소자를 제작할 수 있는 등 장점이 있다고 할 수 있다. 따라서 이미 실용화되어 있는 EDFA(Er-Doped Fiber Amplifier)를 보완할 집적형 광증폭기에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 그러나 PLC 형태의 광증폭기는 짧은 도파 길이를 가지므로, 응용 가능한 정도의 높은 증폭이득을 얻기 위해서는 첨가되는 희토류 이온의 높은 농도를 요구한다. 그러나 희토류 이온의 첨가농도가 높을 경우 scattering loss, 비복사전이등이 증가하게 되어 광증폭 효율이 감소하게 된다.²⁾ 즉, Er^{3+} 의 농도가 높아지면 Er^{3+} 이온들이 모여

클러스터(cluster)를 형성하게 되고, 이 Er의 클러스터는 준안정상태 에너지 준위에서의 형광수명을 감소시키고 유도방출 효율을 감소시키는 concentration quenching을 일으킨다. 이러한 concentration quenching을 피하면서 Er의 용해도를 증가시키기 위하여 광섬유 코어 내에 Al을 Er과 함께 복합 첨가하는 방법을 사용한다.³⁾ 대부분의 알루미늄 이온은 실리카 내에 망형성제(network former)로 용해되며 산소와는 tetrahedral 결합구조를 가지고 음의 전하를 띤다. 음의 전하를 띤 $\text{AlO}_4^{-4/2}$ 이 Er^{3+} 이온과 결합을 하게 되고, 자유 에너지를 낮추어 Er의 클러스터링을 방지하게 된다.³⁻⁶⁾ 본 연구에서는 이러한 광섬유 증폭기 제조에서의 Al 첨가 성과를 FHD에 의한 광도파막 제조에 적용해 보고자 하였다.

본 연구에서는 수동형 집적광소자의 제작에 사용되는 화염가수분해증착법(Flame Hydrolysis Deposition : FHD)을 이용하여 실리콘(Si)/실리카(SiO_2) 광도파막을 제조하고, 이 박막에 solution doping 법을 이용하여 Er, Al을 첨가하여 광증폭 매질을 제작하는 연구를 수행하였다. 제조된 Er/Al 복합 첨가 실리카 박막을 XRD 분석과 광학현미경을 통해 결

[†]Corresponding author : dwshin@hanyang.ac.kr

^{††}This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

정상을 확인하여 적절한 소결조건을 선정하였고, prism coupler를 통해 기본적 광학 특성인 굴절률을 측정하여 Er 과 Al의 첨가량에 따른 굴절률 변화를 관찰하였다. 또한 형광 스펙트럼의 세기와 FWHM 비교를 통해 Al의 복합첨가로 인한 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

FHD(Flame Hydrolysis Deposition)법에 의하여 제작된 Underclad 위에, 같은 방법으로 실리카 다공성 입자(silica soot)로 core층을 증착하였다. 이 시편은 950°C 의 pre-sintering 처리 후, Er과 Al을 첨가하기 위한 solution doping에 의해서 24시간 동안 이루어 졌다. 이렇게 Er/Al이 첨가된 실리카 soot는 고온의 열처리에 의해 치밀한 광도파막으로 제조되었다.⁷⁾

Al을 첨가할 경우, Al_2O_3 가 SiO_2 와 완전한 melting이 이루어지는 유리생성온도 영역이 높기 때문에, Er만을 첨가했을 때의 소결온도인 1330°C 에서 완전한 소결이 이루어지지 않고 치밀하지 못한 불투명한 박막이 제조되었다. 그러나 과도한 소결온도의 상승은 underclad 층과 core층의 융합으로 이어질 수 있으므로 바람직하지 않다. 따라서 소결온도를 낮추는 작용을 하는 것으로 알려진 B의 양을 증가시켜 Al 첨가로 인한 소결 온도 상승을 20°C 이하로 낮췄다.^{8,9)} Soot 제조 시 underclad 층의 BCl_3 의 유량은 3 sccm이었지만, core층 제조 시에는 17 sccm으로 증가시켜 B를 첨가하였다. 한편 SiCl_4 , POCl_3 의 유량은 undercladding, core 층 모두 각각 44 sccm, 5 sccm으로 하였고, 굴절률 차이를 부여하기 위한 GeCl_4 는 core 층에 46 sccm으로 첨가하였다.

Solution doping을 위한 Er/Al 용액은 Ethanol에 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 분말을 녹여 각기 다른 농도로 제작하였다. Al을 복합첨가하지 않고 Er만을 첨가했을 경우는 Er 용액의 농도를 0.2 wt%, 0.5 wt%로 변화시키고, 복합첨가 경우는 0.25 wt%, 0.5 wt% Al 용액에 Er의 농도를 0.2 wt%, 0.35 wt%, 0.5 wt%, 0.65 wt%로 변화시키면서 실험하였다. Table 1은 실험에서 사용된 solution doping 농도를 나타내고 있다.

실리카 박막 내에 첨가된 Er과 Al의 농도는 RBS와 EPMA 정량분석을 통해 얻을 수 있었다. 본 측정에서 사용된 RBS의 이온빔은 He 이온을 사용하여, Tandem 방식의

Peltro(NEC 6SDH2)로 가속하였다. 가속전압은 2 MeV이며, He 이온의 전하량(charge)은 20 μC , 입사각도는 0° , scattering 각도는 10° 로 하여 실험 데이터를 얻었다. RBS 측정에 있어서 Er, Si, Ge, O의 경우는 우선 원자가 크고 무겁거나, 박막 내의 농도가 아주 많으므로 입사한 He 이온이 충돌할 확률인 정지단면적(stopping cross section)이 커서 피크가 뚜렷이 구분되기 때문에 시뮬레이션을 통해 정확한 농도를 구할 수 있었다. 그러나 B의 경우는 원자의 크기가 작고 가벼워 피크가 구분되지 않았다. 또한 Si와 가까운 피크 위치를 갖는 P와 Al의 경우는 박막 내에 Si에 비해 농도가 아주 작기 때문에 Si의 피크와 구분이 되지 않으므로 정량분석은 어려웠다. 이와 같이 RBS에서 측정 불가능한 Al과 P의 함유량을 확인하기 위해 EPMA(Electro Probe Micro Analysis) 측정을 하였다. Beam current는 $1 \times 10^{-8}\text{A}$, 가속 전압은 20 kV, 검출반경은 100 μm 였다. B의 경우는 ICP-AES에서 측정되었다.

본 실험에서 제조된 Er과 Al 첨가 실리카 박막의 두께 및 굴절률의 측정은 Prism coupler를 사용하여 측정하였다.¹⁰⁾ 사용된 Prism coupler는 METRICON MODEL 2010 Prism coupler이며, 빛의 파장은 633 nm를 사용하였다.

또한 제조한 시편의 형광의 파장과 세기를 비교하고자 형광스펙트럼을 측정하였다. 본 측정의 경우 pumping 광을 박막의 단면에 입사하여 도파막에 수직으로 방출되는 형광 신호를 측정하였다. Ti: sapphire tunable laser(CW, 980 nm, 460 mW)로 펄핑하여 Er^{3+} 를 하위 준위 $^4\text{I}_{15/2}$ 에서 $^4\text{I}_{11/2}$ 까지 천이시켰으며, $^4\text{I}_{13/2}$ 준위에서 $^4\text{I}_{15/2}$ 준위로 천이하여 나오는 형광을 1/4 m monochromater(Oriel사)로 파장을 선택하였고, 이 monochromater를 통과하는 형광을 InGaAs PIN 검출기(Hamamatsu사)로 측정하였다. 또한 검출기에 감지된 신호를 증폭시키기 위하여 Lock-in-Amplifier(Oriel사)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 박막 내의 Er/Al 복합 첨가 농도

Er과 Al이 첨가되지 않은 광도파막의 조성을 분석한 결과, Si, Ge, B, P, O는 각각 27.4 wt%, 2.5 wt%, 1.4 wt%, 0.1 wt%, 68.4 wt%로 측정되었다. Si, Ge, B, P는 soot 제조 시 FHD 장치에 의해 직접 첨가되므로 시편에 따른 변화량은 없었다.

Figs. 1와 2는 solution doping시 Er과 Al의 용액 농도에 따른 정량분석 결과를 도식화하였다. 이 결과로 Er/Al 용액 내의 Er 농도가 증가할수록 박막 내의 Er 농도도 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 Er과 Al은 실리카에 대한 용해도의 차이로 인해 서로 다른 첨가 양상을 보이고, 또한 Er/Al 용액의 농도와 실제 첨가되어 박막 내에 존재하는 Er/Al의 농도는 다르다는 것을 알 수 있다. Fig. 1에서 보

Table 1. Concentration for Solution Doping

	no Al	0.25 wt% Al	0.5 wt%Al
Er (wt%)	0.2	0.2	0.2
	0.5	0.35	0.35
		0.5	0.5
		0.65	0.65

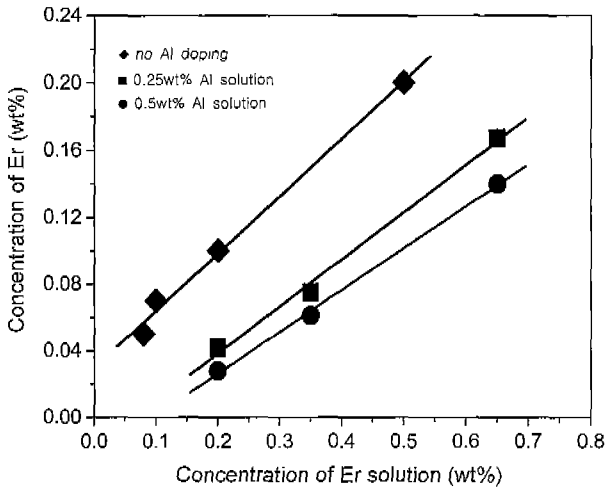


Fig. 1. The variation of Er concentration in the silica films as a function of Er solution concentration.

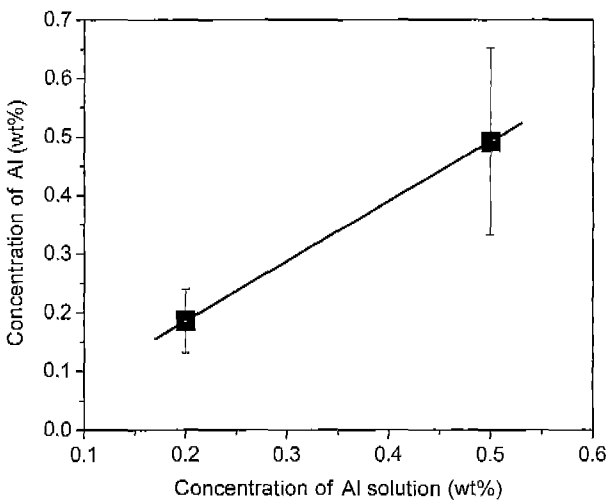


Fig. 2. The variation of Al concentration in the silica films as a function of Al solution concentration.

면 0.5 wt% Er 용액으로 Er를 첨가한 경우, 본 실험에서 사용된 시편의 최대 첨가량인 0.2 wt%의 농도가 측정되었다. 그러나 0.25 wt%, 0.5 wt% Al 과 0.65 wt% Er를 포함한 용액으로 복합 첨가를 행한 경우, 박막 내 Er의 양은 0.16 wt%, 0.14 wt%로 Al을 복합첨가하지 않는 경우보다 감소하였다. 이것은 Al을 복합첨가에 따라 Er의 절대 첨가량이 Al에 의해 감소한다는 것을 의미한다. 또한 Al 용액 농도 증가에 따른 박막 내 Er 첨가 농도 증가율도 감소하였다. Fig. 1에는 Al의 3가지 농도에 따른 첨가량과 기울기의 차이가 나타나있다. Al을 첨가하지 않은 경우, Er 용액 농도에 따른 Er의 첨가량은 0.34의 기울기를 가지고 증가하는 양상을 보였다. 그러나 Al을 복합첨가한 경우에는 0.25 정도의 기울기로, Er의 절대 첨가량 뿐만 아니라 첨가 용액 농도의 증가에 대한 증가율도 복합첨가하지 않을 경우 보다

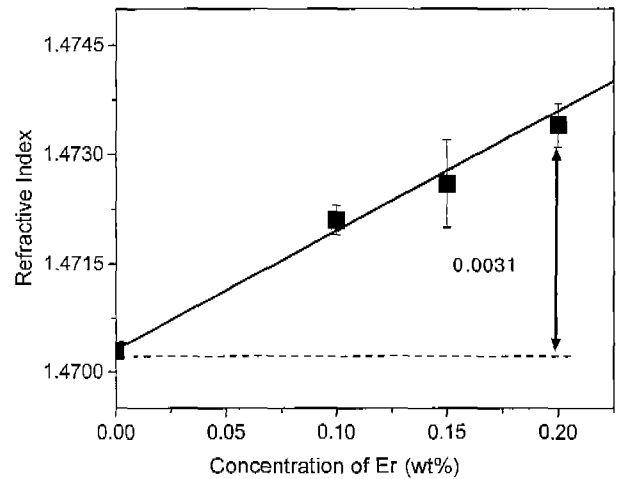


Fig. 3. Refractive indices of Er doped silica waveguide films as a function of Er concentration.

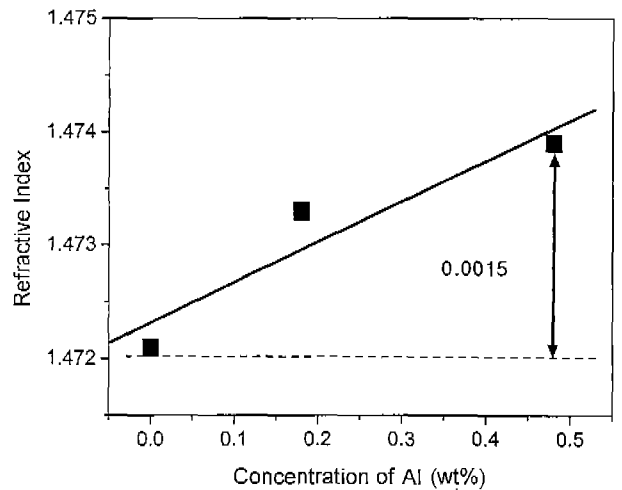


Fig. 4. Refractive indices of Er/Al co-doped silica waveguide films as a function of Al concentration at a fixed Er doping of 0.1 wt%.

감소하는 것을 알 수 있다. 반면에 Al의 첨가량은 Fig. 2과 같이 용액의 농도와 첨가되어 박막 내에 존재하는 Al의 양이 비슷한 결과를 보였다. 이는 Al과 Er의 다른 용해도 및 확산계수등으로 인해 Al이 우선적으로 첨가되고, 이에 따른 물리적, 화학적 반발력으로 인해 Er의 용해를 저하시키는 것으로 사료된다. 그러나 용액의 농도에 따라 첨가되는 양은 선형적으로 증가하므로 Er/Al 용액의 농도를 조절함으로써 박막내의 Er/Al의 농도를 조절할 수 있음을 알 수 있다.⁷⁾

3.2. 굴절률 및 두께

Fig. 3과 Fig. 4에서는 각각 Er과 Al의 증가에 따른 633 nm 파장에서의 굴절률 변화를 보여주고 있다. Fig. 3은 Al을 첨가하지 않고 Er만을 첨가한 시편의 굴절률 변화량

이고, Fig. 4는 Er의 농도를 0.1 wt%로 고정하고 Al의 농도변화에 따른 굴절률의 변화를 도시하였다. 광증폭용 유리의 경우 보통 Er이나 Al이 첨가될 경우 비가교 산소이온의 분극률이 증가하여 굴절률이 증가하는 것으로 알려져 있으며,^{11,12)} 본 실험에서도 Fig. 4에서 보는 바와 같이 Er 용액의 농도에 따라서 굴절률이 증가하는 양상을 보이고 있는데, 0.2 wt% Er의 첨가에 약 0.0031의 굴절률 증가가 이뤄졌다. Al 첨가 경우도 Fig. 4와 같이 첨가량에 따라 굴절률이 증가하는 양상을 보여준다.¹³⁾ 그러나 0.5 wt% Al 첨가에 굴절률 증가량은 0.0015로 Er에 의한 변화율 보다 낮았다.

한편 underclad 층의 굴절률은 1.46으로 core층의 평균적인 굴절률인 1.4726~1.4743과 광증폭 매질의 적당한 굴절률

차이로 예상되는 0.8~0.9%의 차이를 나타냈다. 실리카 박막의 두께는 다소 변이가 있었지만, underclad은 평균 14.6 μm , core층은 4.8647 μm , 표준편차 0.423225로 나타났다.

3.3. 형광 스펙트럼

Fig. 5에는 본 연구에서 제조된 Er/Al 첨가 실리카 박막의 형광스펙트럼을 나타내었다. 최대 형광세기는 평균 1534 nm에서 나타났으며, 주 피크는 F9, F6, F7로 나타내었다.²⁾ 한편, Er/Al 첨가에 따라 특별한 피크의 이동은 관찰할 수 없었으나 스펙트럼의 형상은 변화하고 있는 것으로 관찰되었다. Fig. 5에서 보면 기존 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 호스트 재료로 한 EDF 경우의 형광스펙트럼과 비교하여 주 피크의 위치와 형광 스펙트럼의 형태가 다른 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 이유는 호스트 재료의 조성의 차이로 인하여 Er^{3+} 주위 원자 구조가 변하게 되고 그에 따라서 Er^{3+} 가 형성하는 에너지 준위의 stark levels가 차이를 나타내기 때문으로 사료된다.²⁾

Fig. 5(a)는 Al을 복합첨가하지 않고 Er만을 첨가한 박막의 형광 스펙트럼을 나타내고 있는데, Er의 양이 증가함에 따라 형광세기가 감소함을 볼 수 있다. 일반적으로 Er의 첨가농도가 증가할수록 형광원의 양이 증가하여 형광세기가 증가할 것으로 예상된다. 그러나 Er^{3+} 의 농도가 커지면 Er^{3+} 이온간의 거리가 가까워져 비가교 산소들을 서로 공유하는 것이 에너지적으로 안정하게 되어 Er^{3+} 이온들이 모여 클러스터를 형성한다. 이 Er의 클러스터는 준안정상태의 에너지 준위에서의 형광수명을 감소시키고 형광세기를 감소시키는 소위 concentration quenching을 일으킨다.¹⁴⁾ Fig. 5(a)에서의 감소 양상은 바로 concentration quenching으로 인한 형광효율의 감소 때문인 것으로 보인다. 반면 (b)는 Al을 0.18 wt% 첨가한 박막의 형광 세기 양상이다. Er의 농도가 0.08 wt%까지는 증가하다가 그 이후 감소하는 경향을 보여

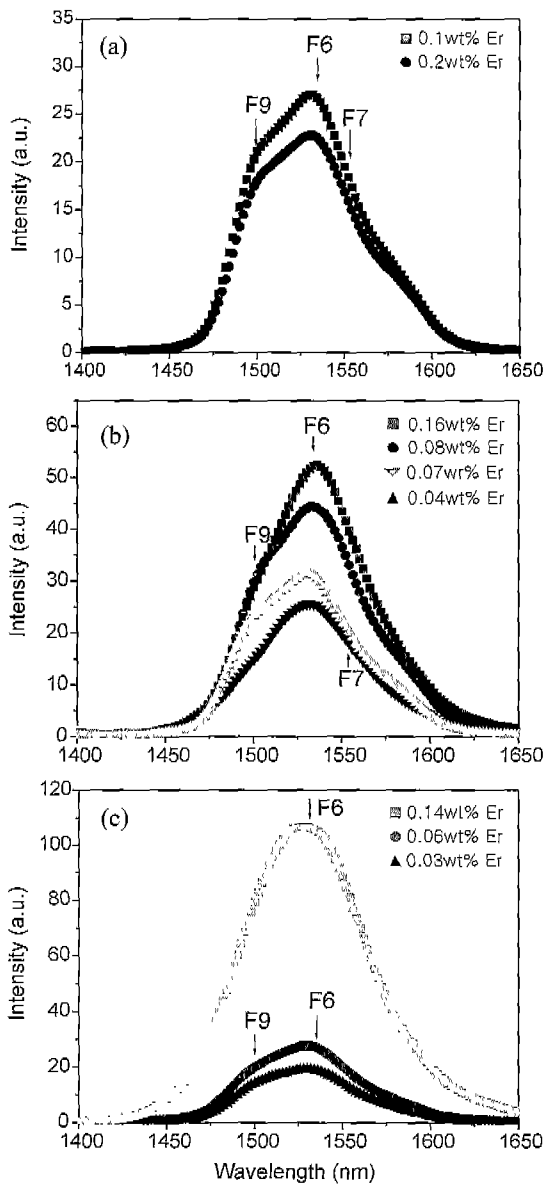


Fig. 5. Fluorescence spectra of Er/Al codoped silica films with (a) no Al, (b) 0.18 wt% Al and (c) 0.48 wt%.

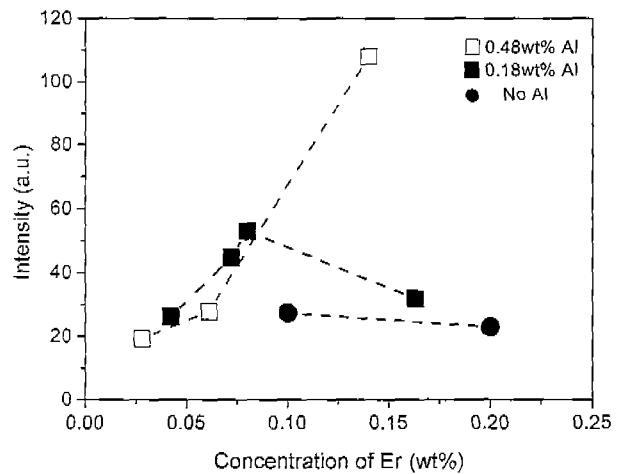


Fig. 6. The variation of fluorescence intensity as a function of Er/Al concentration in silica film.

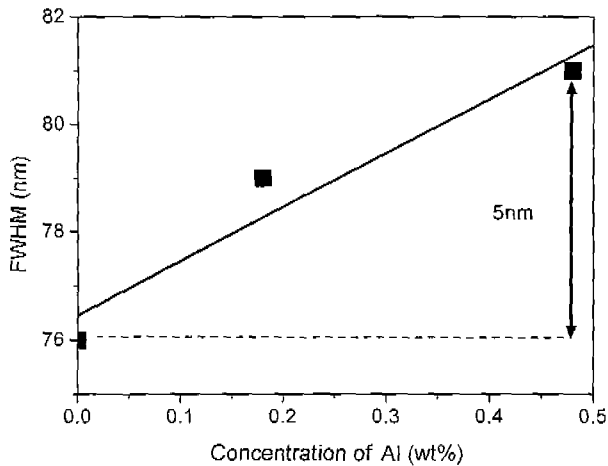


Fig. 7. FWHM of Er/Al doped silica film as a function of concentration of Al.

주고 있다. 이는 Er의 양이 증가함에 따라 Al/Er의 비율이 감소하므로 concentration quenching을 방지한다고 알려진 Al의 양이 Er의 양에 비해 상대적으로 감소하기 때문이다. (c)에는 Al을 0.48 wt% 첨가한 박막의 형광세기를 나타내고 있다. Er를 0.14 wt%까지 첨가를 했지만, (a), (b)에서와는 달리 concentration quenching 영향은 발생하지 않는 것으로 보인다. 이는 concentration quenching은 Er이나 Al의 절대량에 의존하는 것이 아니라 Al/Er의 비율에 의존한다는 것을 보여준다.¹⁵⁾ Fig. 6에서는 Fig. 5에서 평균 최대 형광세기를 나타낸 1534 nm 형광을 기준으로 한 형광세기 비교를 나타내고 있다. Al을 복합첨가하지 않고 Er만을 0.1 wt% 첨가할 경우의 형광세기는 Al을 0.48 wt%, Er를 0.06 wt% 첨가한 것과 비슷하게 관찰되었는데, 이는 Er만을 첨가할 경우 concentration quenching이 0.1 wt% 이하에서부터 시작됨을 보여준다고 할 수 있겠다. 즉, Al을 첨가함에 따라 concentration quenching이 일어나는 Er 농도를 높일 수 있었다.

Fig. 7은 형광 스펙트럼을 최대 형광세기를 1로 표준화시켜 FWHM을 비교한 그래프이며, Al을 0.48 wt% 복합첨가할 경우 5 nm의 FWHM 증가가 관찰된다. 이미 보고되었던 Al의 첨가로 인한 FWHM 증가량 보다 다소 낮은 증가가 이뤄졌는데, 이는 복합첨가된 Ge, P 등의 영향으로 인한 호스트 재료의 조성 변화 때문으로 사료된다.¹⁵⁾

4. 결 론

FHD로 제조한 실리카 soot를 solution doping을 통해 Er/Al을 첨가하고, 1330°C~1350°C에서 소결함으로써 양질의 실리카 박막을 제조할 수 있었다. Solution doping시 용액 농도에 따라 박막에 첨가되는 Er/Al의 농도는 선형적으로 변화됨을 밝혔으며, Al의 첨가에 따라 증가되는 소결온

도는 B 농도를 조절하여 상쇄하였다.

Er/Al의 첨가에 따라 실리카 박막의 굴절율은 증가되는데, Underclad 층의 굴절률은 1.46, core층은 1.4726~1.4743으로 광증폭 매질의 적당한 굴절률 차이로 예상되는 약 0.8~0.9 wt% 차이를 나타냈다. 형광분석을 통해 실리카 박막내에 Er이 3가 이온으로 존재하여 형광준위를 형성함을 확인했다. Al의 첨가로 Er의 concentration quenching 방지와 형광 스펙트럼의 FWHM의 증가가 이루어짐을 확인할 수 있었으며, 또한 concentration quenching 방지 효과는 Er/Al의 절대량이 아닌 비율에 의해 결정됨을 확인하였다. 본 실험에서의 결과를 바탕으로 식각공정에 의한 노파로 제작 및 광증폭 이득 특성 실험, overclad 증착실험이 이뤄진다면, 광증폭 소자로서의 응용 가능성을 확인할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 한국과학재단 지정 우수연구센터 세라믹공정 연구센터(과제번호 98K3-00603-02-04-4)의 연구비 지원으로 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Polman, "Erbium Implanted Thin Film Photonic Materials," *J. of Appl. Phys.*, **82**(1), 2-39 (1997).
2. S. Sudo, "Optical Fiber Amplifiers: Materials, Devices and Applications," *Artech House, Inc.*, 193-403 (1997).
3. B. N. Samson, L. Dong, J. P. de Sandro and J. E. Caplen, "1.2dB/cm Gain in Erbium:Lutetium Co-doped Al/P Silica Fiber," *Electronics Letters*, **34**(1), 111-113 (1998).
4. T. Ohtsuki, S. Honkanen, S. I. Najafi and N. Peyghambarian, "Cooperative Upconversion Effects on the Performance of Er³⁺-doped Phosphate Glass Waveguide Amplifiers," *J. of Optical Society America*, **14**(7), 1838-1845 (1997).
5. J. R. Bonar and J. S. Aitchison, "Co-doping Effects in Rare-Earth-doped Planar Waveguides," *IEE Proceedings Optoelectronics*, **143**(5), 293-301 (1996).
6. M. Kawachi, "Silica Waveguides on Silicon and their Application to Integrated-optic Components," *Optical and Quantum Electronics*, **22**, 391-416 (1990).
7. J. S. Kim and D. W. Shin, "The Fabrication of Er-doped Silica Films for Optical Amplifier," *Kor. J. of Materials Research*, **11**(5), 385-392 (2000).
8. S. Sudo, T. Edahiro and M. Kawachi, "Sintering Process of Porous Preforms made by a VAD Method for Optical Fiber Fabrication," *Transactions of the TECE Japan*, **E62**, 731-737 (1980).
9. G. W. Scherer and T. Garino, "Viscous Sintering on a Rigid Substrate," *J. of the Am. Ceram. Soc.*, **68**(4), 216-220 (1985).
10. R. Ulrich and R. Torge, "Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler," *Applied Optics*, **12**(12), 2901-2908 (1973).
11. G. Barbarossa and I. Elettronico, "Planar Silica Optical

- Device Technology," *Giovanni Barbarossa MCMXCII*, 152-157 (1992).
12. J. W. Lee and H. K. Chung, "Fabrication of Borophosphosilicate Glass Thin Films for Optical Waveguides using Aerosol Flame Deposition Method," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **37**(2), 177-121 (2000).
 13. H. J. Jung, "Reserach about Propagation of Passive Optical Device, Optical Loss and Manufacturing Process," *ETRI Final Report*, 10-18 (1995).
 14. T. Miyakawa and D. L. Dexter, "Phonon Side Bands, Multiphonon Relaxation of Excited States and Phonon-assited Energy Transfer between Ions in Solids," *Phys. Rev. B*, **1**(7), 2961-2969 (1970).
 15. B. James Ainslie, "A Review of the Fabrication and Properties of Erbium doped Fibers for Optical Amplifiers," *J. of Lightwave Technology*, **9**(2), 220-227 (1991).