

## 基于 LED 泵浦的掺铈聚合物光波导放大器

王策, 吕子月, 黄宇扬, 张丹\*

厦门大学电子科学与技术学院 (国家示范性微电子学院), 福建 厦门 361005

**摘要** 将铈配合物  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中作为有源材料, 分别采用铝掩膜结合电感耦合等离子体 (ICP) 刻蚀、一步光刻法制备了脊型和倏逝场型两种掺铈聚合物光波导放大器。采用 405 nm 蓝紫发光二极管 (LED) 泵浦, 在 653 nm 波长处分别实现了 1.9 dB/cm 和 1.5 dB/cm 的相对增益。对掺杂  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  的 PMMA 薄膜的紫外吸收、荧光发射以及荧光寿命进行了测量表征。结果表明, 有机配体的分子内能量传递作用在 LED 泵浦下可以实现稀土铈离子由  $^3\text{D}_0$  能级到  $^7\text{F}_0$  能级的跃迁。

**关键词** 激光器; 集成光学器件; 光波导放大器;  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ ; 聚合物; 相对增益

**中图分类号** TN256 **文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL220574

## 1 引言

塑料光纤质轻、成本低、易于耦合, 在光纤到户、车载应用、光学传感等领域中得到了广泛的应用<sup>[1-5]</sup>。塑料光纤的低损耗传输窗口在红光波段 650 nm 附近, 因此采用工作于该波长的光波导放大器补偿其光路传输损耗对塑料光纤的通信系统具有重要意义<sup>[1, 3, 6]</sup>。此外, 在平面光子集成中, 光波导放大器适合与光开关、阵列波导光栅、光学传感器等光器件集成, 有良好的发展前景, 有望获得大规模应用<sup>[7-10]</sup>。

在 650 nm 通信波段, 基于不同增益介质的聚合物光波导放大器已有陆续报道。2005 年, Reilly 等<sup>[11]</sup>将 Rhodamine-640 掺杂在 PMMA 中作为活性上包层, 以聚合物 SU-8 为波导芯层, 采用功率密度为  $4.4 \mu\text{J}/\text{mm}^2$  的脉冲激光泵浦, 在尺寸为  $7 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  的波导中获得了 9.3 dB/cm 的光学增益。2015 年, Zhang 等<sup>[12]</sup>将  $\text{KMnF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ - $\text{KMnF}_3:\text{Yb}^{3+}$  芯壳结构纳米颗粒掺杂在 PMMA 中, 制备了聚合物嵌入型光波导放大器, 在功率为 45 mW 的 976 nm 半导体激光器泵浦下, 利用铈离子的上转换发光, 在 650 nm 处获得了约 2.0 dB/cm 的相对增益。

受无机光波导放大器研究思想的影响, 聚合物光波导放大器的泵浦方式大多采用半导体激光器直接泵浦稀土离子的本征吸收带, 在耦合方式上采用光纤与波导端面耦合, 这种方式容易造成聚合物端面的破坏性热损伤及上转换寄生效应。事实上, 有机配体在紫外波段具有连续的大的吸收截面, 如果采用蓝紫发光

二极管 (LED) 泵浦, 有可能通过有机配体与中心稀土离子的分子内能量传递作用, 实现稀土离子从基态能级向激发态能级的跃迁。然而, 稀土配合物的这一优点未得到很好的利用。另外, 采用价格低廉的 LED 替代半导体激光器作为泵浦源, 可以有效避免大功率激光器泵浦导致的聚合物破坏性损伤和上转换发光问题, 在平面光子集成中具有实际的应用价值。2021 年, 我们课题组将  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米颗粒掺杂在 SU-8 聚合物基质中, 采用 LED 垂直顶泵浦的方式, 在 980、1064、1550 nm 近红外波段分别获得了 2.1 dB、1.7 dB、4.2 dB 的相对增益<sup>[13]</sup>, 该研究结果证明通过分子内能量传递作用实现光波导放大器增益的可能性。

本文将稀土铈配合物  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂在 PMMA 中作为有源层, 分别采用铝掩膜结合电感耦合等离子体 (ICP) 刻蚀、一步光刻制备了脊型和倏逝场型两种掺铈聚合物光波导放大器, 并测试了器件的增益性能。采用 405 nm LED 垂直顶泵浦的方式, 在 653 nm 波长处分别获得了 1.9 dB/cm 和 1.5 dB/cm 的相对增益。测试表征了薄膜的紫外吸收、荧光发射以及荧光寿命。讨论了该配位环境对光致发光性能的影响。

## 2 吸收与发射特性

$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  配合物粉末材料购买自上海麦克林生化科技有限公司。该配合物材料的分子结构如图 1(a) 插图所示。在  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  分子中,  $\text{Eu}^{3+}$  离子被 3 个二苯甲酰甲烷 (DBM) 和 1 个 1, 10-邻菲啰啉 (Phen) 配位连接。其中, DBM 为第一配体; Phen 是协

收稿日期: 2022-02-15; 修回日期: 2022-03-30; 录用日期: 2022-04-27; 网络首发日期: 2022-05-08

基金项目: 国家自然科学基金 (61875170, 61107023)、国家重点研发计划 (2021YFB2800500)、厦门大学校长基金 (20720150086)

通信作者: \*zhangdan@xmu.edu.cn

同配体,起到屏蔽作用,可以减少  $\text{Eu}^{3+}$  的非辐射能量损失并增强薄膜的荧光强度<sup>[2]</sup>。

$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂的 PMMA 聚合物薄膜的制备过程如下:将 5 mg 样品粉末溶解于 0.2 mL 四氢呋喃溶液中并超声振荡 10 min,随后在混合溶液中加入 1 g 聚合物 PMMA,并再次超声振荡 20 min,最后在真空烘箱中烘干溶剂,获得厚度为 100  $\mu\text{m}$  的透明薄膜。薄膜中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的掺杂浓度(粒子数浓度)为  $3.44 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 。使用紫外-可见近红外分光光度计测试了有机配体 DBM 粉末、Phen 粉末、 $\text{EuCl}_3$  粉末和  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂的 PMMA 薄膜的吸收谱。如图 1(a) 所示,配体 DBM 在 285~450 nm 波段存在连

续的吸收带,配体 Phen 在 365 nm 之前的波段中有较为明显的吸收。在  $\text{EuCl}_3$  粉末中,可明显观察到  $\text{Eu}^{3+}$  离子在 379~591 nm 波段中的 6 个本征吸收峰,分别对应  $\text{Eu}^{3+}$  离子由基态  ${}^7\text{F}_0$ 、 ${}^7\text{F}_1$  能级到激发态能级  ${}^5\text{G}_2$ 、 ${}^5\text{L}_6$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 、 ${}^5\text{D}_2$ 、 ${}^5\text{D}_1$  和  ${}^5\text{D}_0$  的跃迁吸收,如图 1(b) 所示。在  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂 PMMA 薄膜中,由于配体吸收远强于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的本征吸收<sup>[14]</sup>,因此  $\text{Eu}^{3+}$  离子的本征吸收峰在薄膜吸收谱中不明显。在 405 nm LED 激发下,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂的 PMMA 薄膜在 650 nm 波长处的光致发光(PL)谱如图 1(b) 插图所示,该荧光发射对应  $\text{Eu}^{3+}$  离子由  ${}^5\text{D}_0$  能级到  ${}^7\text{F}_3$  能级的跃迁。

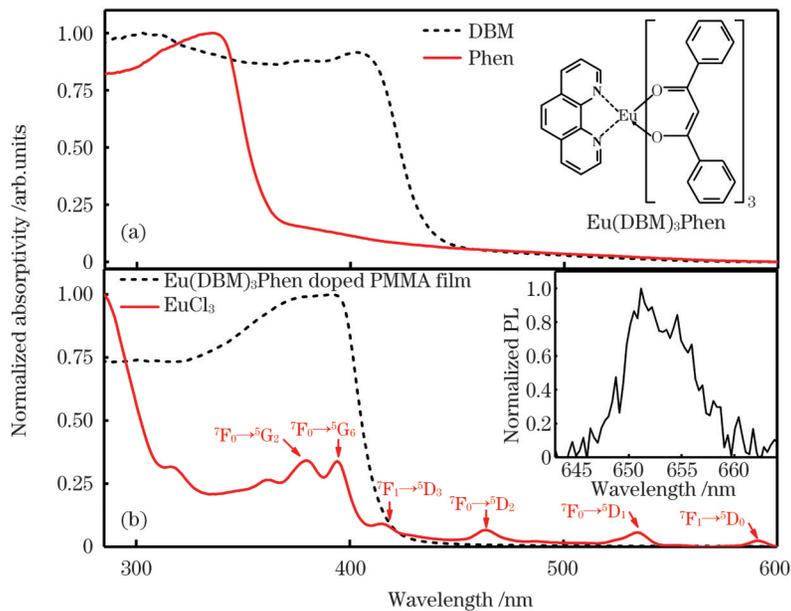


图 1 归一化吸收谱。(a) DBM 和 Phen; (b)  $\text{EuCl}_3$  和  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂的 PMMA 薄膜

Fig. 1 Normalized absorption spectra. (a) DBM and Phen; (b)  $\text{EuCl}_3$  and  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  doped PMMA film

配合物  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  的荧光发射主要是由有机配体与稀土  $\text{Eu}^{3+}$  离子的能量传递造成的,同时  $\text{Eu}^{3+}$  离子的本征吸收也会提供部分能量。能量传递的过程如下:1)配体吸收紫外光能量(A),对应的是基态  $\text{S}_0$  到单重态  $\text{S}_1$  的跃迁;2)在  $\text{S}_1$  处直接发出配体荧光(F),也可以系间窜越(ISC)到三重态  $\text{T}_1$  上;3)在  $\text{T}_1$  处直接发出辐射磷光(P),也可以将能量传递(ET)到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  ${}^5\text{D}_0$  能级上;4)通过  ${}^5\text{D}_0$  能级到  ${}^7\text{F}_j$  能级的辐射跃迁发射荧光。此外,在 405 nm LED 激发下,位于基态能级  ${}^7\text{F}_j$  上的  $\text{Eu}^{3+}$  离子也会吸收能量跃迁至  ${}^5\text{G}_2$  (379 nm)、 ${}^5\text{L}_6$  (394 nm) 和  ${}^5\text{D}_3$  (415 nm) 能级,再经过非辐射过程,由  ${}^5\text{D}_0$  能级分别跃迁至  ${}^7\text{F}_0$  (579 nm)、 ${}^7\text{F}_1$  (593 nm)、 ${}^7\text{F}_2$  (612 nm)、 ${}^7\text{F}_3$  (653 nm) 和  ${}^7\text{F}_4$  (704 nm) 能级,从而实现辐射发光<sup>[15]</sup>。在  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  配合物中,配体与中心  $\text{Eu}^{3+}$  离子的分子内能量传递过程以及  $\text{Eu}^{3+}$  离子的本征吸收、发射示意图如图 2 所示,其中  $J$  为总角动量大小。

采用瞬态稳态荧光光谱仪对  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺

杂 PMMA 薄膜的荧光衰减曲线进行了测试,如图 3 所示,拟合得到的荧光寿命为 403  $\mu\text{s}$ 。  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂 PMMA 聚合物光纤中的荧光寿命的报道数值为 486  $\mu\text{s}$ <sup>[2]</sup>,与本文测试数值接近。相对于稀土  $\text{Er}^{3+}$  离子在配合物中数十微秒的荧光寿命<sup>[16]</sup>,  $\text{Nd}^{3+}$  离子在纳米晶体中的荧光寿命范围为 8~136  $\mu\text{s}$ <sup>[17]</sup>,在配合物  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂 PMMA 薄膜中荧光寿命更长,这有利于获得光增益。

### 3 测试结果

#### 3.1 成膜性表征

采用原子力显微镜(AFM)对  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂 PMMA 薄膜在硅衬底上的成膜性进行表征,结果如图 4 所示。在  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  的面积上,其均方根粗糙度( $R_q$ )和算术平均粗糙度( $R_a$ )分别为 0.32 nm 和 0.25 nm。薄膜较为平整光滑,成膜性较好,采用椭偏仪测量得到  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂 PMMA 薄膜在 653 nm 波长处的折射率为 1.478。

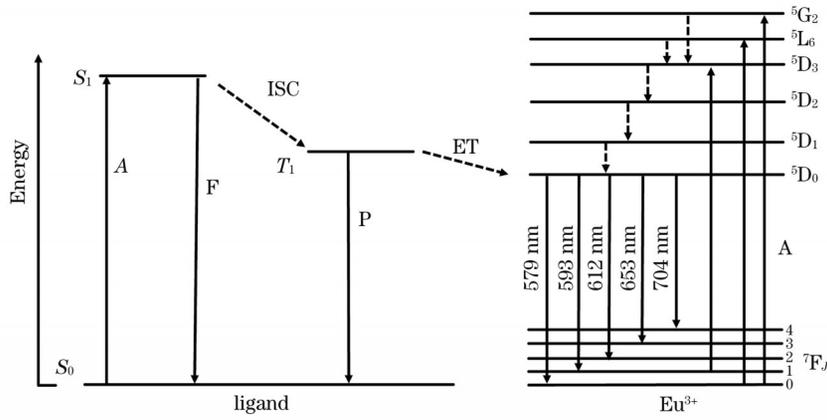


图 2 分子内能量传递和  $\text{Eu}^{3+}$  离子的本征吸收发射示意图

Fig. 2 Schematics of intramolecular energy transfer and intrinsic absorption and emission of  $\text{Eu}^{3+}$  ions

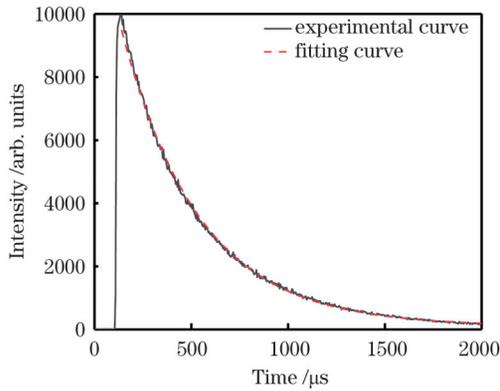


图 3  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂的 PMMA 薄膜的荧光衰减曲线

Fig. 3 Fluorescent decay curves of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  doped PMMA film

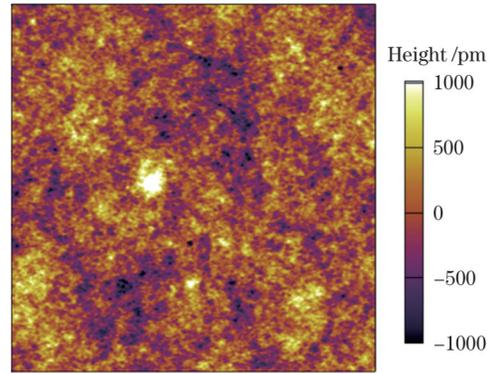


图 4  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂的 PMMA 薄膜的 AFM 图

Fig. 4 AFM image of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  doped PMMA film

将  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂的 PMMA 聚合物作为有源材料,分别采用铝掩膜结合 ICP 刻蚀、一步光刻法制备了脊型和倏逝场型掺铕聚合物波导放大器。图 5 为两种器件的结构示意图。其中脊型波导放大器采用  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂的 PMMA 作为芯层,通过 LED 泵浦光的直接激发,实现 653 nm 信号光的受激辐射以产生光学增益。而倏逝场型波导放大器则选择 SU-8 作为波导芯层,将  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂的 PMMA 聚合物作为上包层,653 nm 的信号光在芯层中传输的同时以倏逝波的方式穿透进入上包层。在 LED 均匀辐照下<sup>[18]</sup>,上包层中的  $\text{Eu}^{3+}$  离子被激发,从

而产生光增益。图 6 为两种波导结构的扫描电子显微镜 (SEM) 示意图。脊型波导的尺寸为  $12\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ,而倏逝场型波导的尺寸为  $4\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ,芯层上表面覆盖层厚度约为  $1\ \mu\text{m}$ ,芯层两侧的包层的厚度约为  $5\ \mu\text{m}$ 。使用 COMSOL 软件模拟了两种波导中的信号光基模光场分布图,如图 6 插图所示。在脊型波导中,93% (光功率占比) 的信号光 (653 nm) 和 95% (光功率占比) 的泵浦光 (405 nm) 被限制在芯层中传输;在倏逝场型波导中,由于芯层与上包层的折射率差小于脊型波导,部分光场穿透进入包层,芯层中信号光和泵浦光的光功率占比分别为 87% 和 92%。

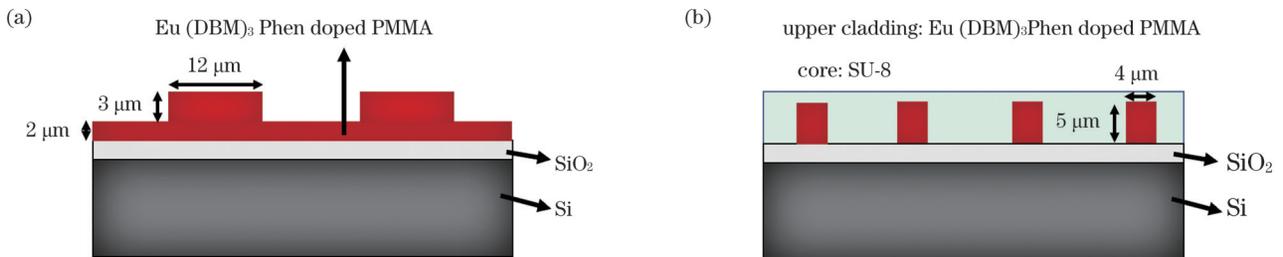


图 5 器件结构示意图。(a)脊型波导;(b)倏逝场型光波导

Fig. 5 Structural diagrams of devices . (a) Ridge waveguide; (b) evanescent field waveguide

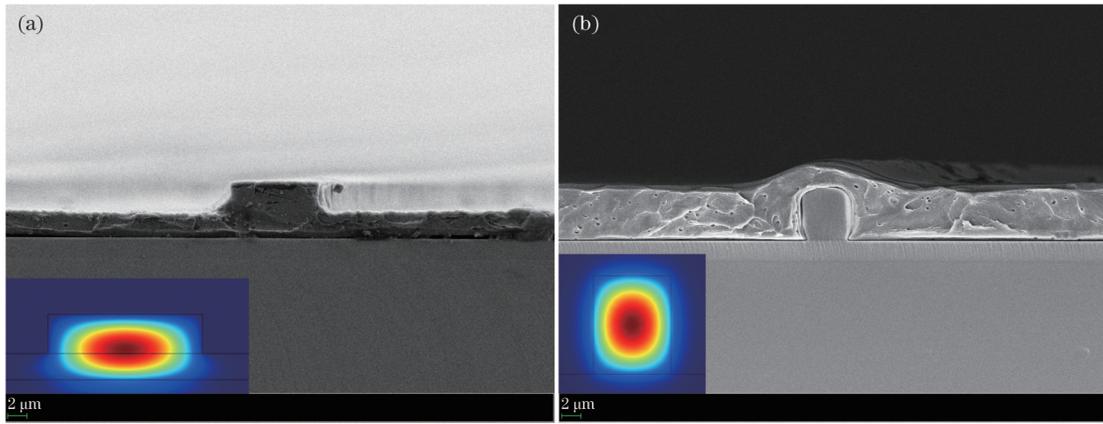


图 6 波导端面 SEM 图。(a)脊型波导(12 μm×5 μm);(b)倏逝场型光波导(4 μm×5 μm)

Fig. 6 SEM images of waveguide end faces. (a) Ridge waveguide (12 μm×5 μm); (b) evanescent field waveguide (4 μm×5 μm)

### 3.2 增益测试

LED 垂直顶泵浦方式下的波导增益测试系统示意图如图 7 所示,其中采用 405 nm LED 作为泵浦源,采用 653 nm 激光器作为信号源。信号光通过单模光纤耦合进入波导,放大的信号光在波导输出端通过单

模光纤耦合进入光谱仪,由光谱仪采集并分析输出信号光强。通过调整五维精密微调架获得光纤与波导的最佳耦合效果。图 7 插图所示为输入功率为 1 mW 的 653 nm 信号光时,在波导输出端观测到的近场光斑。

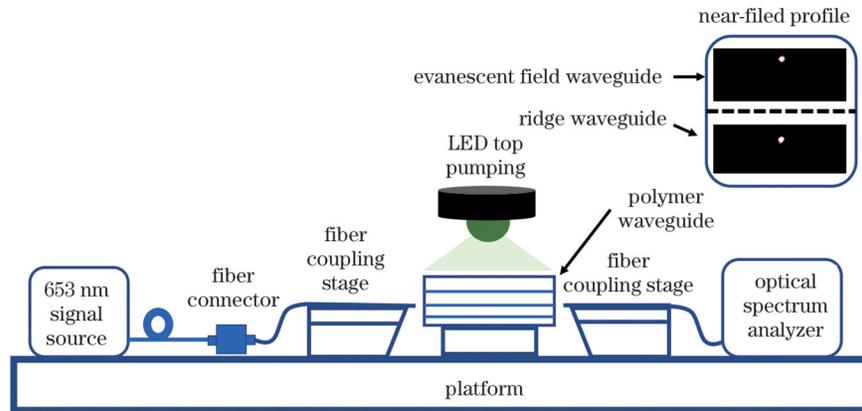


图 7 LED 垂直顶泵浦增益测试系统示意图

Fig. 7 Schematic of LED vertical top pump gain measurement system

光波导放大器的相对增益计算公式<sup>[19]</sup>为

$$G = \frac{10 \lg \left[ \frac{(P_{P+S} - P_{ASE})}{P_S} \right]}{L}, \quad (1)$$

式中: $P_{P+S}$ 和 $P_S$ 分别代表有泵浦和无泵浦光时的输出信号强度; $P_{ASE}$ 代表放大的自发辐射强度; $L$ 代表波导长度。

在脊型波导中,LED 泵浦光开、关时的 653 nm 信号光强度如图 8(a)所示。在功率为 420 mW 的 405 nm LED 泵浦下,在截面尺寸为 12 μm×5 μm、长度为 1.5 cm 的波导上,输出信号强度较开启泵浦前增大了 2 倍,由式(1)计算得到该相对增益为 1.9 dB/cm。350~720 nm 波长范围内的光谱如图 8 插图所示,其包含了 405 nm LED 泵浦波段数据、Eu<sup>3+</sup>离子在 653 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>)处的受激辐射,以及在 405 nm LED 泵浦作用下,Eu<sup>3+</sup>离子在 579 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>)、593 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→

<sup>7</sup>F<sub>1</sub>)、612 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>)和 704 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>)处的四个自发辐射峰。其中,405 nm LED 的光谱范围为 380~450 nm,半峰全宽为 14 nm。LED 的发光带尾在 450 nm 处截止,不会影响 Eu<sup>3+</sup>离子的自发辐射和受激辐射强度值。如图 8(b)所示,在长度为 2.0 cm 的倏逝场型波导中,波导截面尺寸为 4 μm×5 μm,在同样功率为 420 mW 的 405 nm LED 泵浦下,获得的相对增益为 1.5 dB/cm。在上包层中的有源材料受到激发后,能量通过倏逝波形式返回芯层波导中并产生了增益,因此相对于 LED 直接激发脊型波导,芯层获得的增益略低,但是活性上包层可以方便地旋涂在绝缘体上硅(SOI)、氮化硅和磷化铟等各类波导上,并以倏逝波的形式补偿光损耗,具有实际应用价值<sup>[9]</sup>。在两种器件结构中,相对增益均随着泵浦光功率的增大而增加。

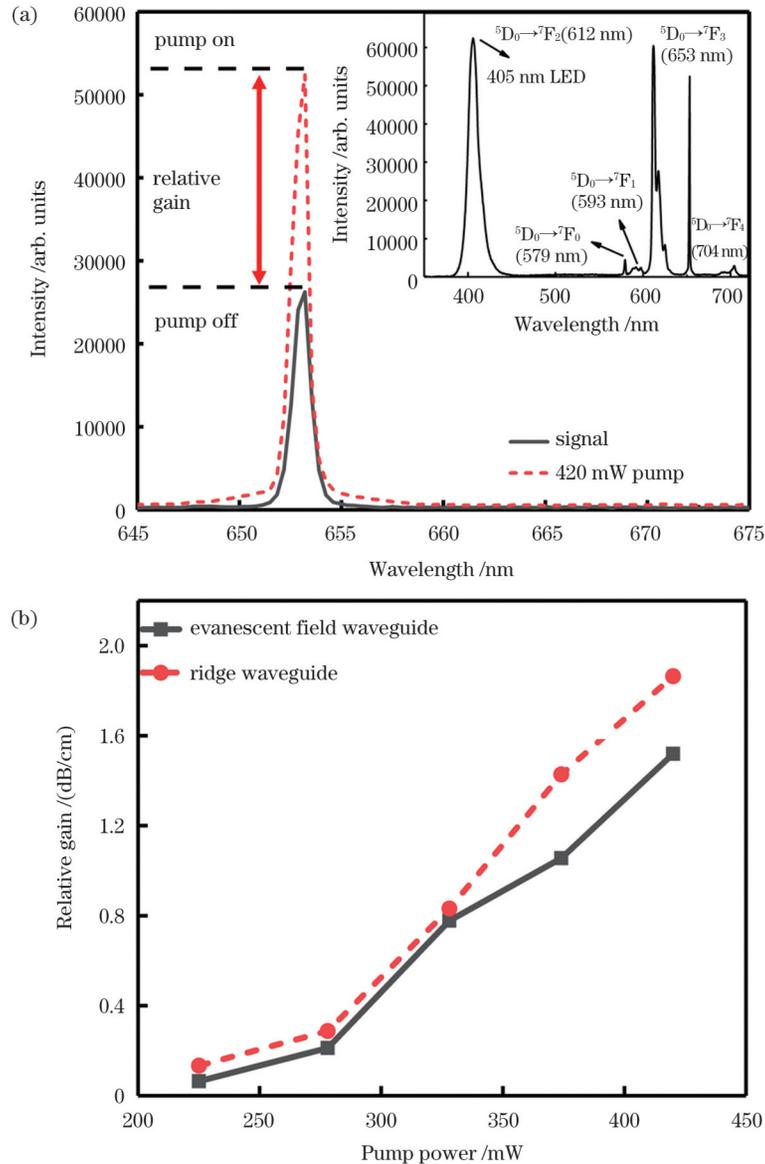


图 8 测试结果。(a) 脊型波导中 LED 泵浦光开、关时的信号光强度；(b) 相对增益与泵浦光功率的光系

Fig. 8 Measurement results. (a) Signal intensity with and without LED pump in ridge waveguide; (b) relative gain versus pump power

## 4 结 论

将稀土铕配合物  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂在 PMMA 中作为有源层,采用铝掩膜结合 ICP 刻蚀、一步光刻法制备了脊型和倏逝场型掺铕聚合物波导放大器,并测试了器件的增益性能。采用 405 nm LED 垂直顶泵浦的方式,在 653 nm 波长处分别获得了 1.9 dB/cm 和 1.5 dB/cm 的相对增益。对  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  掺杂 PMMA 薄膜的紫外吸收、可见光发射性能进行了表征分析,发现通过有机配体的分子内能量传递作用,在 LED 泵浦下可以实现稀土铕离子由  $^5\text{D}_0$  能级到激发态  $^7\text{F}_3$  能级的跃迁。对该有源薄膜的荧光寿命进行了测试,结果表明,该配位环境能够有效增强稀土铕的荧光跃迁效率。

## 参 考 文 献

- [1] Forni F, Shi Y, Tran N C, et al. Multifunctional wired and wireless signals over large-core plastic fibers for in-home network[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2018, 36(16): 3444-3452.
- [2] Liang H, Zhang Q J, Zheng Z Q, et al. Optical amplification of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ -doped polymer optical fiber[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(5): 477-479.
- [3] Yonemura M, Kawasaki A, Kato S, et al. Polymer waveguide module for visible wavelength division multiplexing plastic optical fiber communication[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(17): 2206-2208.
- [4] 丛爱民, 李敏, 曹万苍, 等. 基于锥形聚合物波导的高灵敏光纤温度传感探头[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(19): 1906003.
- [5] Cong A M, Li M, Cao W C, et al. Highly sensitive optical fiber temperature-sensing probe based on conical polymer waveguide[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(19): 1906003.
- [6] 陈俊璇, 李林洋, 辛鑫, 等. 准确测量液位的反射式螺旋塑料光纤传感器[J]. *光学学报*, 2022, 42(1): 0106005.
- [7] Chen J L, Li L Y, Xin X, et al. Reflective spiral plastic fiber-optic sensor for accurate detection of liquid level[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(1): 0106005.
- [8] Sun T H, Fu Y W, Cao Z G, et al. Polymer/silica hybrid waveguide amplifier at 532 nm based on  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  nanocrystals[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(21): 5385-5388.
- [9] 薛家璧, 赖寿强, 刘欣, 等. 基于 LED 泵浦的聚合物光波导吸收

- 特性[J]. 中国激光, 2021, 48(20): 2006003.
- Xue J B, Lai S Q, Liu X, et al. Realizing optical absorption properties of polymer waveguides using LED pump source[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(20): 2006003.
- [8] Karve G, Bihari B, Chen R T. Demonstration of optical gain at 1.06  $\mu\text{m}$  in a neodymium-doped polyimide waveguide[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(9): 1253-1255.
- [9] Mu J F, Dijkstra M, Kortrijk J, et al. High-gain waveguide amplifiers in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  technology via double-layer monolithic integration[J]. Photonics Research, 2020, 8(10): 1634-1641.
- [10] Nazabal V, Starecki F, Doualan J L, et al. Luminescence at 2.8  $\mu\text{m}$ :  $\text{Er}^{3+}$ -doped chalcogenide micro-waveguide[J]. Optical Materials, 2016, 58: 390-397.
- [11] Reilly M A, Coleman B, Pun E Y B, et al. Optical gain at 650 nm from a polymer waveguide with dye-doped cladding[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(23): 231116.
- [12] Zhang Y L, Wang F, Lang Y B, et al.  $\text{KMnF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ @ $\text{KMnF}_3:\text{Yb}^{3+}$  active-core-active-shell nanoparticles with enhanced red up-conversion fluorescence for polymer-based waveguide amplifiers operating at 650 nm[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(38): 9827-9832.
- [13] Zhou Z Q, Xue J B, Zhang B P, et al. Optical gain based on  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  nanoparticles-doped polymer waveguide under convenient LED pumping[J]. Applied Physics Letters, 2021, 118(17): 173301.
- [14] Zheng Z Q, Ming H, Sun X H, et al. Study of  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ Phen-doped optical polymer waveguides[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2005, 22(4): 820-824.
- [15] Caldino U, Speghini A, Berneschi S, et al. Optical spectroscopy and optical waveguide fabrication in  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses[J]. Journal of Luminescence, 2014, 147: 336-340.
- [16] 齐飞, 张丹, 陈聪, 等. 掺钕聚合物光波导放大器的制备与测试[J]. 吉林大学学报(理学版), 2009, 47(2): 354-357.
- Qi F, Zhang D, Chen C, et al. Preparation and test on  $\text{Er}^{3+}$  doped polymer optical waveguide amplifier[J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2009, 47(2): 354-357.
- [17] Chen Z, Tian C Y, Bo S H, et al. Synthesis and the luminescent properties of the  $\text{Nd}^{3+}$  ions doped three kinds of fluoride nanocrystals in organic solvents[J]. Optical Materials, 2015, 48: 86-91.
- [18] 赵太飞, 马壮, 李星善. 基于小发散角 LED 的光源优化布局[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(1): 0106002.
- Zhao T F, Ma Z, Li X S. Optimal layout of light source based on LED with small divergence angle[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(1): 0106002.
- [19] Zhao P C, Zhang M L, Wang T J, et al. Optical amplification at 1525 nm in  $\text{BaYF}_5: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  nanocrystals doped SU-8 polymer waveguide[J]. Journal of Nanomaterials, 2014, 2014: 153028.

## $\text{Eu}^{3+}$ -Doped Polymer Waveguide Amplifier Based on LED Pumping

Wang Ce, Lü Ziyue, Huang Yuyang, Zhang Dan\*

*School of Electronic Science and Engineering (National Model Microelectronics College), Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*

### Abstract

**Objective** Plastic optical fibers (POFs) have been widely used in Fiber to the Home (FTTH), automobile optical local area networks (LANs) and fiber-optic sensor fields owing to their large bandwidths, low prices, and easy coupling. POFs exhibit a low loss window in the red band around 650 nm; thus, it is considerably important to use optical waveguide amplifiers to compensate for the propagation loss at a wavelength of 650 nm. Furthermore, optical waveguide amplifiers can be integrated with optical switches, arrayed waveguide gratings, and optical sensors in photonic integrated circuits (PICs) to compensate for optical losses. Research on waveguide amplifiers has often utilized semiconductor lasers as pump sources to excite the intrinsic absorption bands of rare-earth ions. Consequently, the optical power density at the input side of the waveguide can reach approximately  $10^6 \text{ W/cm}^2$  with pumping power of 300 mW at a cross-section of  $6 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  for the waveguide, which leads to thermal damage in the waveguides and the up-conversion of rare-earth ions. Lanthanide ion complexes with organic ligands exhibit a continuous large absorption band in the blue-violet band, which is suitable for blue-violet light-emitting diode (LED) pumping. The energy absorbed by organic ligands can be effectively utilized to realize the radiative transition of rare-earth ions through intramolecular energy transfer. In addition, the LED pumping method can help improve the thermal stability of waveguides, which is expected to play an important role in optical integrated systems on chips.

**Methods** The absorption spectra of organic ligands,  $\text{EuCl}_3$  and  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ Phen-doped polymethyl methacrylate (PMMA) films, are measured. The fluorescence emission and fluorescence lifetime of the  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ Phen-doped PMMA film are characterized. Using an aluminum mask combined with inductively coupled plasma (ICP) etching and one-step photolithography, a ridge waveguide and an evanescent field waveguide are fabricated, respectively. Further, the film-forming properties of the doped film and the morphology of the waveguides are characterized using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The optical field distribution of the signal laser in the waveguides is also simulated. Moreover, using a vertical top pumping mode with a 405 nm LED, the optical gains of the fabricated waveguides are measured at 653 nm.

**Results and Discussions** The organic ligand dibenzoylmethane (DBM) exhibits a broad absorption band ranging from 285 nm to 450 nm; six narrow lines between 379 nm and 591 nm, belonging to the intrinsic absorption of  $\text{Eu}^{3+}$  ions from the ground states  ${}^7\text{F}_0$  and  ${}^7\text{F}_1$  to the excited states  ${}^5\text{G}_2$ ,  ${}^5\text{L}_6$ ,  ${}^5\text{D}_3$ ,  ${}^5\text{D}_2$ ,  ${}^5\text{D}_1$ , and  ${}^5\text{D}_0$ , are observed for  $\text{EuCl}_3$ . In the  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ Phen complex-doped PMMA film, the broad absorption of the organic ligands is significantly stronger than the intrinsic absorption of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions (Fig. 1). A schematic

of the intramolecular energy transfer and intrinsic absorption and emission of  $\text{Eu}^{3+}$  ions is presented (Fig. 2), based on the absorption and fluorescence emission of the doped film; the measured fluorescence lifetime of the  $^5\text{D}_0$  level of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the PMMA host is 403  $\mu\text{s}$  (Fig. 3). A ridge waveguide with a cross-section of  $12\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  can limit 93% of the signal laser and 95% of the pump light in the core layer. In the evanescent field waveguide with a cross-section of  $4\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ , the limitations in the core layer are 87% and 92% for the signal and pump light, respectively, owing to the smaller refractive index difference (Fig. 6). When pumping with the 405 nm LED, the relative gain in the ridge waveguide with a length of 1.5 cm increases from approximately 0.2 dB/cm to 1.9 dB/cm at 653 nm, as the pump power increases from 225 mW to 420 mW. For the evanescent field waveguide, a maximum gain of 1.5 dB/cm is obtained on a 2.0 cm-long waveguide under the excitation of the 420 mW 405 nm LED (Fig. 8); this demonstrates the possibility of the practical application of the evanescent-wave coupling method in PICs.

**Conclusions** In this study, the europium complex  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  is doped into a PMMA polymer as an active material to fabricate two types of polymer waveguide amplifiers—a ridge waveguide and an evanescent field waveguide—using an aluminum mask combined with ICP etching and one-step photolithography, respectively. Under the excitation of a 405 nm blue-violet LED, relative gains of 1.9 dB/cm and 1.5 dB/cm are obtained at 653 nm, respectively, for these waveguides. The UV absorption and fluorescence emission of the  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ -doped PMMA film are also characterized. The results show that the intramolecular energy transfer of organic ligands can realize the transition of  $\text{Eu}^{3+}$  ions from the  $^5\text{D}_0$  energy level to the  $^7\text{F}_3$  energy level under LED pumping. The relatively long fluorescence lifetime of the  $^5\text{D}_0$  level of  $\text{Eu}^{3+}$  ions can facilitate high gains in optical amplifier systems.

**Key words** lasers; integrated optical devices; optical waveguide amplifier;  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ ; polymer; relative gain