

用于 $1.5 \mu\text{m}$ 光波导放大器的高浓度 Er^{3+} 掺杂玻璃

张 龙 林凤英 祁长鸿 胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 制备了用于 $1.5 \mu\text{m}$ 光波导放大器高浓度掺杂 Er^{3+} 的氟铝酸盐、氟锆酸盐及磷酸盐玻璃。在 $0.80 \mu\text{m}$ 和 $0.98 \mu\text{m}$ 连续激光二极管激发下分析比较了这三种玻璃 $1.5 \mu\text{m}$ 发射的光谱特性、浓度猝灭及其机制。研究表明: 由于在 $0.98 \mu\text{m}$ 激发下, 激发态吸收较 $0.80 \mu\text{m}$ 激发下小得多, 因而其 $1.5 \mu\text{m}$ 荧光发射量子效率也比 $0.80 \mu\text{m}$ 激发下高得多; 氟铝酸盐玻璃具有最大的荧光强度和最小的浓度猝灭效应, 是理想的 $1.5 \mu\text{m}$ 光波导放大器基质玻璃材料。

关键词 高浓度 Er^{3+} 掺杂, $1.5 \mu\text{m}$ 发射, 光波导放大器。

1 引 言

Er^{3+} 掺杂材料可作为在第三通信窗口及眼睛安全区域的激光增益基质和激光源材料, 多年来一直受到人们的重视^[1]。近年来, Er^{3+} 掺杂玻璃作为 $1.5 \mu\text{m}$ 光波导放大器基质材料受到了极大的关注^[2-6]。它为许多重要的应用提供了可能, 如高比特长距离光纤通信、激光雷达、激光测距、相干光学传输等方面^[3,4]。对于光波导放大器而言, 其基质玻璃中必须含有足够高的稀土离子浓度以使在很短的激活长度范围内对激发光有高的吸收并获得足够高的增益^[5,6], 但高浓度的稀土离子往往会导致强烈的浓度猝灭^[5,6]。

我们以前的研究表明氟铝酸盐玻璃能够溶解很高的 Er^{3+} , 且化学稳定性、机械强度等性能都较 ZBLAN 玻璃好^[7]。ZBLAN 玻璃以及 $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ 磷酸盐玻璃也已被证实有很好的稀土离子溶解能力^[8,9]。我们熔制了高浓度 Er^{3+} 掺杂的 AYF 、ZBLAN 及 $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ 磷酸盐玻璃, 分别在 InGaAs ($0.98 \mu\text{m}$) 及 AlGaAs ($0.80 \mu\text{m}$) 激光二极管激发下研究比较了它们的 $1.5 \mu\text{m}$ 荧光强度、浓度猝灭等, 以寻找高效的光波导放大器基质材料。

2 实 验

2.1 样品制备

为了评估最大声子能量对 $1.5 \mu\text{m}$ 发射的影响, 本实验玻璃样品基本成份如表 1 所示。所有原料为化学纯氟化物、氧化物或碳酸盐。 ErF_3 及 Er_2O_3 为光谱纯。精确称量相当于 50 克玻璃样品的原料, 充分混合后加入 50 ml 铂金坩埚中。氟化物玻璃在 $800\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 电炉中熔制 60

分钟;磷酸盐玻璃在 1100~ 1250 $^{\circ}\text{C}$ 熔制 90 分钟。所有玻璃样品都在铝模上浇注成型,在 T_g 温度附近退火 60 分钟后随炉冷却至室温。将玻璃样品加工成 20 mm \times 20 mm \times 3 mm, 两大面抛光,用于光学测试。

Table 1 Composition of glasses of this study

Glass	Glass composition	Phonon Energy* / cm^{-1}
ZBLAN	(43~ 52) ZrF_4 - (20~ 25) BaF_2 - 3 AlF_3 - (13~ 20) NaF - (0~ 4) LaF_3 - $x\text{ErF}_3$	500
AYF	35 AlF_3 - (15- x) YF_3 - 50 RF_2 - $x\text{ErF}_3$ ($R = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$)	630
PE	P_2O_5 - Li_2O - La_2O_3 - Er_2O_3 , with $\text{LiEr}_x\text{La}_{(1-x)}\text{P}_4\text{O}_{12}$ formula	1200

* The maximum phonon energy were estimated by the Fourier-transform IR spectroscopy.

2.2 光谱测量

光谱测试在常温下进行。吸收光谱、发射光谱分别在 Lambda 9 UV/VIS/NIR 型、HI-TACHI330 型光谱仪上测定。发射光谱所用抽运源为 AlGaAs 和 InGaAs 激光二极管,抽运波长分别为 0.80 和 0.98 μm ,单色仪为国产 WDG30 型,光电倍增管是 R940-02 型,荧光信号由 XWT-264 型记录仪记录。

3 实验结果

在 0.98 μm 激光二极管激发下,在 Er^{3+} 掺杂玻璃样品中可以看到明亮的位于 1.54 μm 附近的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光发射。如图 1 所示,对于 1.5 μm 荧光发射,AYF 玻璃最强,ZBLAN 次之,PE 磷酸盐玻璃中则相对弱得多。在 0.80 μm AlGaAs 激光二极管激发下的相应荧光光谱也被归一化地示于图 1 中。从图中可看出:无论是氟化物玻璃还是 PE 磷酸盐玻璃,0.80 μm 激发下的 1.54 μm 荧光强度都要明显低于 0.98 μm 激发下的荧光强度,这与文献[10]是一致的。

无严重“团簇”(cluster)和浓度猝灭现象的 Er^{3+} 离子高浓度掺杂是使光波导放大器在很小长度范围内获得高增益的关键。为了理解 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁荧光强度与掺杂 Er^{3+} 离子浓度之间的关系,图 2 展示了在 0.98 μm 和 0.80 μm 激发下这三种玻璃归一化的荧光强度与 Er^{3+} 离子浓度间的关系,光滑的曲线通过实验点以强调变化趋势。由图可知,在 0.98 μm 激发下 AYF 玻璃与 ZBLAN 及 PE 玻璃 1.54 μm 荧光强度的差值随 Er^{3+} 浓度的增加而增大;在高浓度时 AYF 玻璃中 1.54 μm 荧光强度是 ZBLAN 玻璃的 2~3 倍,是 PE 磷酸盐玻璃的几十倍。同时,AYF 玻璃浓度猝灭不明显,其最大荧光强度所对应的 Er^{3+} 离子浓度约为 2.58×10^{21} ions/ cm^3 ,而且随浓度增加荧光强度下降也比较平缓;而 PE 玻璃在 Er^{3+} 离子浓度为 0.41×10^{21} ions/ cm^3 时浓度猝灭已经相当严重,且随 Er^{3+} 离子浓度的增加荧光强度迅速下降。

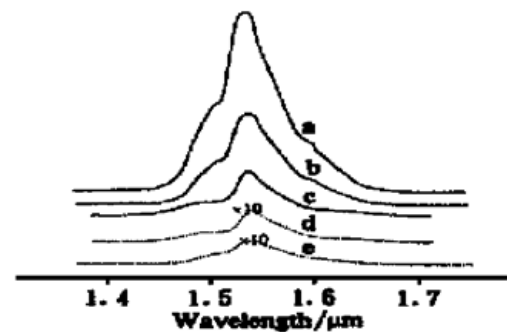


Fig. 1 Fluorescence spectra centered at 1.5 μm of Er^{3+} doped glasses exciting at 0.98 μm or 0.80 μm . Real line present excitation at 0.98 μm , and dash line at 0.80 μm .
a: AYF ($\text{Er } 2.58 \times 10^{21}$ ions/ cm^3);
b: ZBLAN ($\text{Er } 2.63 \times 10^{21}$ ions/ cm^3);
c, d: $\text{LiEr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_4\text{O}_{12}$;
e: AYF ($\text{Er } 6.4 \times 10^{20}$ ions/ cm^3).

如图 2 所示,相比于 0.98 μm 激发,在 0.80 μm 激发下不仅 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁荧光强度要

弱得多,而且浓度猝灭也更加明显。在我们的实验中,AYF 氟化物玻璃和 PE 磷酸盐玻璃,随 Er^{3+} 离子浓度的增加,荧光强度都降低很快;而且在更高 Er^{3+} 离子浓度(2×10^{21} ions/ cm^3)时,1.54 μm 荧光已无法观察到。

图 3 为 Er^{3+} 离子 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁吸收和发射截面,其中发射截面按照 McCumber 理论由吸收截面计算得到^[11,12]。 Er^{3+} ·AYF 玻璃 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射截面与 Er^{3+} ·ZBLAN 相当,比 PE 玻璃大。AYF、AZF 和 PE 玻璃发射截面峰值分别为 5.49×10^{-21} cm^2 、 5.87×10^{-21} cm^2 及 4.81×10^{-21} cm^2 。

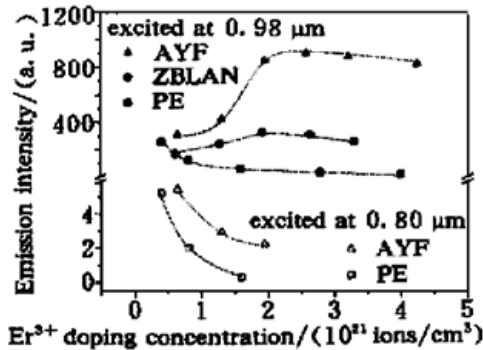


Fig. 2 The dependence of fluorescence intensity upon the content of Er^{3+} in glass, excited upon 0.98 μm and 0.80 μm .

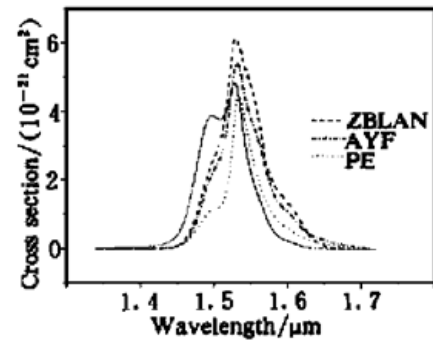


Fig. 3 Cross sections of the $^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{13/2}$. — stands for $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ absorption cross-section; the other curves stand for $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ excitation cross-section

4 分析与讨论

在 0.98 μm 激光二极管激发下, Er^{3+} 离子首先被激发至 $^4I_{11/2}$, 由于 $^4I_{11/2}$ 能级寿命较短, 很快就弛豫至 $^4I_{13/2}$ 能级^[13], $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁就产生 1.54 μm 荧光, 如图 4(a) 所示。从一个能级向另一个能级跃迁的量子效率在很大程度上受到基质声子能量的影响。一般来说, 声子能量越大, 多声子无辐射弛豫也就越强, 因而量子效率也就越低, 相应的荧光强度也就越弱^[14]。然而, 我们的实验结果并不完全是这样: 由表 1 可知, AlF_3 基玻璃声子能量(约 630 cm^{-1}) 较 ZBLAN (约 500 cm^{-1}) 大, 但从图 1 和 2 可知其掺杂的 Er^{3+} 离子 1.54 μm 荧光强度却要比 ZBLAN 强很多。我们认为这是与 0.98 μm 光激发下 Er^{3+} 离子激发态吸收(ESA) 过程有关[如图 4(a)]。尽管在亚稳态 $^4I_{13/2}$ 的 Er^{3+} 离子不能吸收 0.98 μm 的光子, 但其上一能级 $^4I_{11/2}$ 能够通过 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ 过程吸收一个 0.98 μm 的光子[如图 4(a)]。此激发态吸收过程在很大程度上猝灭了 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光发射。相比于 AYF 玻璃, ZBLAN 中的激发态吸收作用将更为强烈, 这是因为 AYF 玻璃相对大的声子能量(短的 $^4I_{11/2}$ 能级寿命) 更有利于 $^4I_{11/2}$ 能级无辐射弛豫至 $^4I_{13/2}$ 能级。

我们在实验中观察到, 在 0.98 μm 激发下 ZBLAN 玻璃上转换绿光比 AYF 玻璃强得多, 如图 5 所示, 这也进一步证实了这一点。上转换绿光是通过一个双光子吸收过程后由 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁产生的。ZBLAN 玻璃更强的上转换绿光表明更多处于 $^4I_{11/2}$ 态 Er^{3+} 离子通过此激发态吸收过程激发到更高能级。这就意味着 $^4I_{13/2}$ 能级布居数就相对减少。这样, 相比于 ZBLAN 玻璃, AYF 玻璃 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁量子效率反而更高, 因此 AYF 玻璃 1.54 μm 处荧光发射比 ZBLAN 玻璃更强。

Er^{3+} 离子激发态吸收可由 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的能量传递或单个 Er^{3+} 离子的双光子吸收引起(如

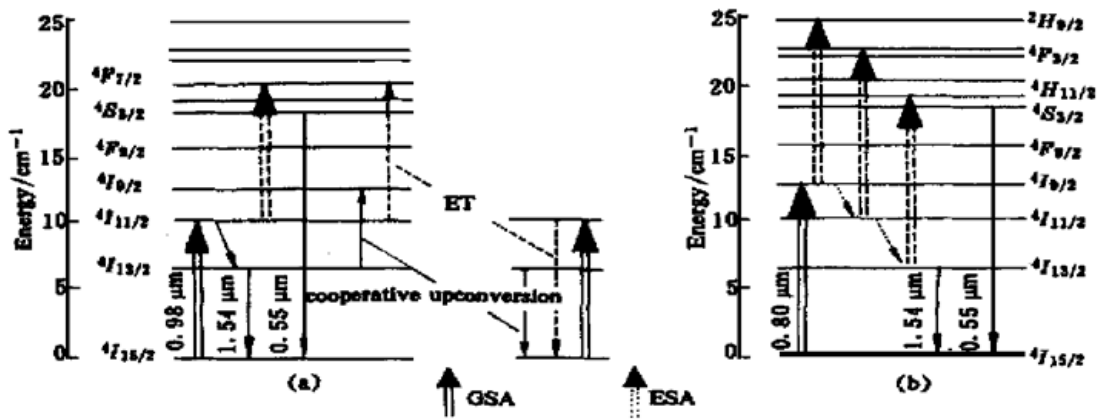


Fig. 4 Energy level diagram of Er ions with emission of fluorescence at 1.54 μm and upconversion, exciting at 0.98 μm (a) 0.80 μm (b).

图 4)。干福熹^[15]及 Suga^[16]等认为在高浓度掺杂时此激发态吸收主要由能量传递过程控制[如图 4(a)]。能量传递速率 $P \propto R^{-6}$, 这里 R 是相邻 Er^{3+} 离子间距离^[17]。因此随 Er^{3+} 离子浓度增加, 能量传递将由于 Er^{3+} 离子间距离减小而明显增强, 这就使得 ZBLAN 玻璃中更多(相对与 AYF 玻璃) Er^{3+} ($^4I_{11/2}$) 通过激发态吸收过程激发至更高的能级。所以随着 Er^{3+} 浓度的增加, ZBLAN 玻璃和 AYF 玻璃间荧光强度的差值会增加(如图 2), 而且 AYF 玻璃最佳 Er^{3+} 离子浓度(2.58×10^{21} ions/cm³) 也要比 ZBLAN 玻璃大(1.92×10^{21} ions/cm³)。

PE 磷酸盐玻璃声子能量(约 1200 cm⁻¹) 很大, 使得 $^4I_{11/2}$ 能级寿命很短, 激发态吸收基本不能进行, 在 0.98 μm 激发下我们的实验样品中没观察到其上转换绿光。但这样大的声子能量也势必使得 $^4I_{13/2}$ 到 $^4I_{15/2}$ 能级的无辐射弛豫速率较大, 从而降低了 1.54 μm 发射的量子效率; 而且磷酸盐玻璃中含量相对较高的 -OH 也严重猝灭了 Er^{3+} 离子 1.54 μm 荧光发射。由于 OH 的振动频率一般为 2500~ 3700 cm⁻¹, 只需 2~ 3 个声子就可使 Er^{3+} 离子从 $^4I_{13/2}$ 能级无辐射弛豫到 $^4I_{15/2}$ 能级, 因此 OH 杂质是 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射的强猝灭剂。从图 6 所示的红外透过光谱可以看出, PE 玻璃 OH 吸收带要比 AYF 玻璃强得多, 这表明 PE 玻璃的 -OH 含量要比 AYF 玻璃高得多。

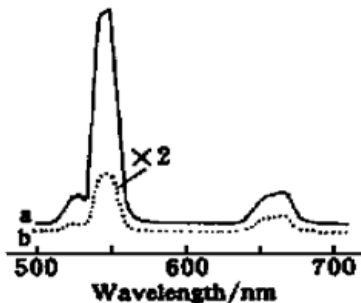


Fig. 5 The upconversion spectra of Er³⁺ exciting at 0.98 μm. a: ZBLAN (2.63×10^{21} ions/cm³ Er³⁺); b: AYF (2.58×10^{21} ions/cm³ Er³⁺).

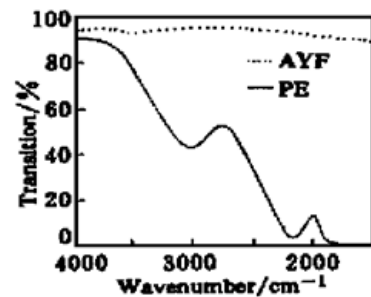


Fig. 6 The IR transition spectra of glass sample having 1 mm thickness.

最近的研究表明: 在许多高浓度 Er^{3+} 离子掺杂玻璃中, 存在有严重的“团簇”现象^[18,19] 以及激发态 Er^{3+} 离子间大的协作上转换^[6], 这将减少反转的粒子数(即高的阈值)及发射量子效率^[6,18]。 Er^{3+} 离子浓度越高, “团簇”效应及协作上转换的作用也就越大。从 Er^{3+} 在 AYF 玻璃低

的浓度猝灭及高的荧光强度,能推断 Er^{3+} -AYF 玻璃中“团簇”效应及协作上转换影响是非常小的。因此,AYF 玻璃是非常好的 $1.54 \mu\text{m}$ 光波导放大器基质材料。

在 $0.80 \mu\text{m}$ 抽运光作用下, Er^{3+} 离子首先被激发至 $^4I_{9/2}$ 能级,然后经 $^4I_{11/2}$ 能级弛豫至 $^4I_{13/2}$ 能级[如图 4(b)]。由于 Er^{3+} 离子 $^4I_{9/2}$ 、 $^4I_{11/2}$ 及 $^4I_{13/2}$ 都能吸收 $0.80 \mu\text{m}$ 的光子,因此相对 $0.98 \mu\text{m}$ 激发而言,在 $0.80 \mu\text{m}$ 激发下激发态吸收作用要强得多。我们以前的实验也说明了这一点^[7]。这大大减小了 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光发射量子效率,因而其荧光发射强度也就比相应 $0.98 \mu\text{m}$ 激发下要弱得多(如图 1)。同时 $0.80 \mu\text{m}$ 激发下强的激发态吸收作用也使得荧光发射浓度猝灭比 $0.98 \mu\text{m}$ 激发下要更加明显(如图 2)。

结 论 相比于 ZBLAN 玻璃及 PE 磷酸盐玻璃, Er^{3+} -AYF 玻璃在 $1.5 \mu\text{m}$ 附近有更高的荧光发射量子效率。在高浓度掺杂时,其荧光强度是 ZBLAN 玻璃的 2~3 倍,是 PE 磷酸盐玻璃的几十倍。AYF 玻璃 Er^{3+} 离子 $1.54 \mu\text{m}$ 浓度猝灭效应是所有这三种玻璃中最小的,其最佳 Er^{3+} 浓度约为 $2.58 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^3$ 。因此可以预测 Er^{3+} 掺杂的 AYF 玻璃,即使是高浓度掺杂下,团簇效应及协作上转换的作用也是很小的。AYF 玻璃是理想的 $1.5 \mu\text{m}$ 光波导放大器基质玻璃材料。

对 $1.5 \mu\text{m}$ 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁,用 $0.98 \mu\text{m}$ 二极管激光器激发比 $0.80 \mu\text{m}$ 二极管激光器激发有更高的量子效率,这是由于在 $0.80 \mu\text{m}$ 激发下上转换比 $0.98 \mu\text{m}$ 激发下强的多。In-GaAs 二极管激光器是更合适的激发源。

参 考 文 献

- [1] Gapontsev V P, Mtisin S M, Isineev A A *et al.*. Erbium glass lasers and their applications. *Opt. & Laser Technol.*, 1982, **14**(4): 189~ 196
- [2] Taccheo S, Laporta P, Longhi S *et al.*. Diode-pmped bulk erbium-ytterbium lasers. *Appl. Phys. (B)*, 1996, **63**(5): 425~ 436
- [3] Ohtsuki T, Peyghambarian N, Honkanen S *et al.*. Gain characteristics of a high concentration Er^{3+} -doped phosphate glass waveguide. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(6): 3617~ 3621
- [4] Jiang S, Myers M J, Peyghambarian N. Er^{3+} doped phosphate glasses and laser. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **239**(1~ 3): 143~ 148
- [5] Ohtsuki T, Hongkanen S, Najafi S I *et al.*. Cooperative upconversion effects on the performance of Er^{3+} -doped phosphate glass waveguide amplifiers. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1997, **14**(7): 1838~ 1845
- [6] Hwang B C, Jiang S, Luo T *et al.*. Characterization of cooperative upconversion and energy transfer of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped phosphate glasses. *Proc SPIE*, 1999, **3622**: 10~ 18
- [7] Laporta P, Taccheo S, Longhi S *et al.*. Diode-pumped microchip Er-Yb:glass laser. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(15): 1232~ 1234
- [8] MacFarlane D R, Javorniczky J, Newman P J *et al.*. High Er(III) content ZBN glasses for microchip laser applications. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **213&214**(1~ 3): 158~ 163
- [9] 张 龙,张军杰,胡和方等. 稀土离子掺杂的 AlF_3 基氟化物玻璃. *物理学报*, 2000, **49**(8): 1620~ 1626
- [10] Quimby R S, Miniscalco W J, Thompson B A. Excited-state absorption at $0.98 \mu\text{m}$ in erbium-doped glass. *Proc SPIE*, 1991, **1581**: 72~ 79
- [11] McCumber D E. Theory of phonon-terminated optical masers. *Phys. Rev. (A)*, 1964, **134**(2): 299~ 306
- [12] Miniscalco W J, Quimby R S. General procedure for the analysis of Er^{3+} cross sections. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(4): 258~ 260
- [13] Yoshiaki M. Erbium- and Neodymium-doped fluoride glass fiber lasers and amplifiers. *Proc SPIE*, 1991, **1581**: 304~ 315

- [14] Zou Xuelu, Izumitani T. Fluorescence mechanisms and dynamics of Tm^{3+} singly doped and Yb^{3+} , Tm^{3+} double doped glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **162**(1~ 2): 58~ 67
- [15] 干福熹, 邓佩珍. 激光材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1996. 109~ 112
- [16] Soga K, Tsuda M, Sakuragi S. Effects of chloride introduction on the optical properties and the upconversion emission with 980-nm excitation of Er^{3+} in ZBLAN fluoride glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **222**(1~ 3): 272~ 281
- [17] Kushida T. Energy transfer and cooperative transition in rare earth doped inorganic material. I. Transition probability calculation. *J. Phys. Soc. Japan*, 1973, **34**(5): 1318~ 1326
- [18] Wagener J L, Wagener P F, Wysocki P F *et al.*. Effect of concentration and clusters in erbium-doped fiber lasers. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(23): 2014~ 2017
- [19] Arai K, Namikawa H, Kumata K *et al.*. Aluminum or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass. *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**(6): 3430~ 3036

High Erbium Doped Glasses for Waveguide Amplifiers at 1.5 μm

Zhang Long Lin Fengying Qi Changhong Hu Hefang

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 13 June 2000; Revised 24 July 2000)

Abstract High erbium doped fluoroaluminate, fluorozirconate and phosphate glasses were melt for waveguide amplifiers at 1.5 μm . The spectroscopic properties, concentration quenching and its mechanism were investigated and compared in these glasses with excitation of laser diode operating at 0.80 μm and 0.98 μm . The experimental results indicate that the quantum efficiency for the emission at 1.5 μm is higher upon excitation at 0.98 μm than that at 0.80 μm , owing to the much weaker excited state absorption (ESA) compared with those of excitation at 0.80 μm . In addition to the solvency of high rare earth concentration, Er^{3+} doped fluoroaluminate glass has a much higher quantum efficiency and stronger fluorescence for the $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ emission at 1.54 μm than Er^{3+} doped ZBLAN and PE glasses, and also has the smallest concentration quenching in these glasses. It can be considered to be an excellent host for waveguide amplifiers at 1.5 μm .

Key word highly doped Er^{3+} , 1.5 μm emission, waveguide amplifiers