文章编号:0253-2239(2001)06-0757-05

# Er<sup>3+</sup>单掺及 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>双掺 LaLiP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>玻璃 光谱性质研究

## 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  $Er^{3+}$  单掺杂及  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  双掺杂四磷酸盐玻璃 测量了吸收光谱、荧光光谱 ,用 McCumber 理论计算  $Er^{3+}$  的发射截面 ,研究了其荧光特性、浓度猝灭及其机制、以及 OH 基对荧光强度和能量传递的影响 ,研究发现对 四磷酸盐玻璃  $Yb^{3+}$  的最佳浓度约为  $1.82 \times 10^{21}$  ions/cm<sup>3</sup> ,  $Er^{3+}$  最佳浓度约为  $0.96 \times 10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup> 。

关键词: Er<sup>3+</sup> 单掺;Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 掺杂;四磷酸盐玻璃;光谱性质

中图分类号:TQ171.1<sup>+</sup>12 文献标识码:A

## 1 引 言

Er<sup>3+</sup>和 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>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介质,多年来一直 受到人们的重视<sup>[1]</sup>。近年来,Er<sup>3+</sup>和 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>掺 杂玻璃作为 1.5 μm 微片激光器和光波导放大器基 质材料受到了极大的关注<sup>[2~8]</sup>。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<sup>[5,6]</sup>。Er<sup>3+</sup>离子 能级结构对 1.5 μm 光放大而言是一个三能级系 统 这就要求较高的抽运速率以使粒子数反转,另 外 Er<sup>3+</sup>在970 nm 处较低的吸收截面也限制了其抽 运吸收效率。Yb<sup>3+</sup>离子在970 nm 附近有很强的吸 收,并且 Yb<sup>3+</sup>发射( ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ )与 Er<sup>3+</sup>吸收( ${}^{4}I_{15/2}$ → ${}^{4}I_{11/2}$ )在光谱上有很大重叠,保证了从 Yb<sup>3+</sup> 到 Er<sup>3+</sup>有较高的能量传递效率<sup>[1]</sup>。

作为微片激光器或光波导放大器的工作物质, 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<sup>[3,7]</sup>,但高浓度的稀土离子往往会 引起玻璃失透析晶以及强烈的浓度猝灭。稀土四磷 酸盐玻璃(LaLiP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>),由于其高浓度、低猝灭、高增 益、低阈值等特点,作为小型化固体激光器的理想基 质材料得到了相当的重视和研究<sup>[9]</sup>。同时由于其较 大的声子能量也增加<sup>4</sup> $I_{11/2} \rightarrow$ <sup>4</sup> $I_{13/2}$ 弛豫几率,阻碍 Er<sup>3+</sup>到 Yb<sup>3+</sup>反向能量传递的进行,提高 1.5  $\mu$ m 发 射量子效率。因此,四磷酸盐玻璃是理想的 Er<sup>3+</sup>及 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>掺杂基质玻璃材料。系统研究 Er<sup>3+</sup>及 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>掺杂四磷酸盐玻璃的光学光谱性质对发 展  $1.5 \ \mu m$  激光玻璃的理论和现实应用都有重要意 义。

## 2 实 验

#### 2.1 样品制备

实验中玻璃样品的基本化学组成为 LiEr<sub>x</sub>Yb<sub>y</sub>L<sub> $R_{1-x-y</sub></sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,实验中所用的原料都为化$ 学纯以上氧化物及碳酸盐,Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是分析纯原料。将由上述原料组成的 50g 玻璃配合料充分混合装入铂金坩埚内,放置 1100 °C ~ 1250 °C 硅碳棒电炉中熔制,同时向玻璃液中通氧气以减少玻璃中OH 基含量。熔制 90 min 后,在铝模上浇注成型,接着在玻璃化转变温度 Tg 附近退火 60 min,随后随炉冷却至室温。为了研究最优化的掺杂浓度以及能量传递过程,制备了含有不同 Er<sup>3+</sup>及 Yb<sup>3+</sup>浓度的样品。除用于红外测试的样品加工成 20 mm×15 mm×1 mm,用于其它光学测试的玻璃样品都加工成20 mm×15 mm×3 mm,两大面抛光。</sub>

#### 2.2 光谱性能测试

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、HITACHI330 型 光谱仪上测定。发射光谱所用抽运源为 InGaAs 激 光二极管,抽运波长为 970 nm,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。测定荧光寿命时,将抽运 源脉冲频率调到 25 Hz,测量时激发位置离样品边 缘 1 mm,以尽量降低发射光自吸收的影响。记录 仪显示荧光衰减曲线,可直接读出荧光寿命。

样品红外光谱用 HITACHI-270-50 型红外光谱 仪测定,测试范围为 400 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup>。密度 及折射率用常规方法测得。

## 3 结果和讨论

#### 3.1 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解性

测量了 LiEr<sub>x</sub>La<sub>(1-x</sub>) P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 玻璃  $4I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ (Er<sup>3+</sup>)和 LiYb<sub>x</sub>La<sub>(1-x</sub>) P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 玻璃  ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$ (Yb<sup>3+</sup>)跃迁积分吸收强度分别随 Er<sup>3+</sup>和 Yb<sup>3+</sup>浓度 的变化,这是一种分析稀土离子在玻璃中溶解性能 的简单有效方法<sup>10]</sup>。如图 1 所示,积分吸收强度随 Er<sup>3+</sup>或 Yb<sup>3+</sup>浓度的变化表现了很好的线性关系,仅 当 Yb<sup>3+</sup>为 2.4×10<sup>21</sup> ions/cm<sup>3</sup> 后有稍微的偏离,这 说明 Er<sup>3+</sup>及 Yb<sup>3+</sup>在 LiLaP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>玻璃中有很好的溶 解性能。



- Fig. 1 The relationship of the magnitudes of integrated absorption for the  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$  (Er<sup>3+</sup>) and  ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$  (Yb<sup>3+</sup>) transitions with the Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> contents in LiEr<sub>x</sub> L<sub>4(1-x)</sub> P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> and LiYb<sub>x</sub> L<sub>4(1-x)</sub> P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> glasses, respectively
- 3.2 吸收截面  $\sigma_{\alpha}(\lambda)$ 和发射截面  $\sigma_{\alpha}(\lambda)$

 $Er^{3+}$ 离子 ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ 跃迁吸收截面直接从测量的吸收谱中计算得到:

$$\sigma_{a} = \frac{2.303 \lg (I_{0}/I)}{NL}, \quad (1)$$

这里 lg( *I*<sub>0</sub>/*I* )为吸收率( *I*<sub>0</sub> 为入射光强 ,*I* 为通过长 度为 *L* 的介质后的光强 ),*N* 为 Er<sup>3+</sup> 离子浓度( 单位 为 ions/cm<sup>3</sup> )。

发射截面按 McCumber 理论计算得到<sup>111</sup>。按 照 McCumber 理论 吸收截面与发射截面有如下关 系:

$$\sigma_{\rm e}(\nu) = \sigma_{\rm a}(\nu) \exp\left[\frac{\varepsilon - h\nu}{kT}\right], \qquad (2)$$

这里, $\nu$  为光子频率; $\epsilon$  为与温度有关的激发能量, 按照 Miniscalco 等人<sup>[12]</sup>的方法从吸收和荧光光谱中 确定,对于四磷酸盐玻璃中  $Er^{3+}$  离子<sup>4</sup>  $I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ , 我们计算得到  $\epsilon = 6550 \text{ cm}^{-1}$ ;h 为普朗克( Planck ) 常数;k 为玻尔兹曼常数。图 2 给出了  $Er^{3+}$  在四磷 酸盐玻璃中  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ 的吸收及发射截面,在 1.54  $\mu$ m处  $\sigma_a$ 和  $\sigma_e$ 分别为 0.40 pm<sup>2</sup> 和 0.48 pm<sup>2</sup>。 同时我们也使用倒易法<sup>[13]</sup>计算了其发射截面,从图 2 可以看出,用 McCumber 理论和倒易法计算的结 果是相当一致的。



Fig. 2 The absorption and emission cross-section of  $${\rm Er}^{3^+}$$  in  $LiLaP_4O_{12}$ glass$ 

3.3 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>体系能量传递

图 3 表示了 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 体系的简单能级结构 图 ,在 970 nm 激发下, Yb<sup>3+</sup> 到 Er<sup>3+</sup> 的能量传递 (ET),即

Yt( ${}^{2}F_{5/2}$ )+Er( ${}^{4}I_{15/2}$ )→Yt( ${}^{2}F_{7/2}$ )+Er( ${}^{4}I_{11/2}$ ) 实际上起到间接抽运  $Er^{3+}$ 离子到 ${}^{4}I_{11/2}$ 能级的作用, 因此此能量传递的效率对 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>体系来说是非 常重要的。

在 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 体系中,由于 Yb<sup>3+</sup> 离子<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>发射与 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup> I<sub>15/2</sub>→4I<sub>11/2</sub>吸收存在很大的 光谱重叠,以及 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup> I<sub>11/2</sub>能级短的寿命,从而 保证了在 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 体系中 Yb<sup>3+</sup>→Er<sup>3+</sup> 有很高的 正向能量传递效率。能量传递效率  $\eta$  可表示为<sup>[8]</sup>:

$$\eta = 1 - \tau_{
m Yb} / \tau_{
m Yb}^0$$
 , (3)

这里  $\tau_{Yb}$  和  $\tau_{Yb}^{0}$  分别为掺有和未掺有  $Er^{3+}$  时所测得 的  $Yb^{3+}$  离子<sup>2</sup>  $F_{5/2}$ 能级寿命。

我们计算了  $LiEr_{0.025}$  Yb<sub>y</sub>  $La_{(0.0975-y)}P_4O_{12}$  玻璃 Yb<sup>3+</sup> →  $Er^{3+}$  的正向能量传递效率 ,结果如图 4 所 示。可以看出 Yb<sup>3+</sup> 到  $Er^{3+}$  的能量传递效率是相当 高的 ,而且随 Yb<sup>3+</sup> 浓度的增加 ,传递效率  $\eta$  也增加 (y = 0.45 时 , $\eta$  为 95% )。这是因为随 Yb<sup>3+</sup> 浓度的 增加 ,Yb<sup>3+</sup> - $Er^{3+}$  间距离减小 ,它们间相互作用也就 增强。



Fig. 3 Energy level diagram of the erbium-ytterbium system. The solid-line arrows refer to radiative phenomena, the dash-line arrows refer to energy transfer ( ET ) process



- Fig. 4 The dependence of the efficiency of energy transfer from  $Yb^{3+}$  to  $Er^{3+}$  in  $LiEr_{0.025} Yb_y La_{(0.975-y)}P_4O_{12}$  glasses on  $Yb^{3+}$  concentration
- 3.4 Er<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 掺杂玻璃荧光特性

在 970 nm 激光二极管激发下,在  $Er^{3+}$  及  $Yb^{3+}$  /  $Er^{3+}$ 掺杂玻璃样品中可以观察到位于 1.54  $\mu$ m 附 近的<sup>4</sup> $I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ 荧光发射。如图 5 所示,  $Yb^{3+}$  /  $Er^{3+}$ 样品的 1.54  $\mu$ m 荧光强度比  $Er^{3+}$  单掺样品要 强得多。



 $Yb^{3+}$ 在 970 nm 处有很强的吸收,其吸收截面 比  $Er^{3+}$ 离子要大得多,如图 6 所示。同时, $Yb^{3+}$ 离 子的两能级结构也使得  $Yb^{3+}$ 离子一般不易产生浓 度猝灭,所以在玻璃中作为敏化剂  $Yb^{3+}$ 离子的浓度 往往比  $Er^{3+}$ 离子要高的多。因此相比于  $Er^{3+}$ 单掺, Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>体系有着高得多的抽运吸收效率。而且 从上一节可知,Yb<sup>3+</sup>→Er<sup>3+</sup>的正向能量传递效率非 常高。由于这些原因,Yb<sup>3+</sup> 敏化作用下,能量传递 <sup>2</sup>*F*<sub>5/2</sub>(Yb<sup>3+</sup>)+<sup>4</sup>*I*<sub>15/2</sub>(Er<sup>3+</sup>)→<sup>2</sup>*F*<sub>7/2</sub>(Yb<sup>3+</sup>)+<sup>4</sup>*I*<sub>11/2</sub> (Er<sup>3+</sup>)的作用将远强于 Er<sup>3+</sup>的基态吸收<sup>4</sup>*I*<sub>15/2</sub>→ <sup>4</sup>*I*<sub>11/2</sub>的作用。因此 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 双掺样品<sup>4</sup>*I*<sub>13/2</sub>→ <sup>4</sup>*I*<sub>15/2</sub>跃迁荧光强度比 Er<sup>3+</sup> 单掺样品要强得多。



Fig. 6 Absorption cross section spectrum for  ${\rm Yb}^{3+}$  and  ${\rm Er}^{3+}$  at 970 nm band

为了理解<sup>4</sup>  $I_{13/2} \rightarrow {}^{4} I_{15/2}$ 跃迁荧光强度与离子浓 度之间的关系,分别画出了荧光强度与 $Er^{3+}$ 及 $Yb^{3+}$ 离子浓度间的关系,如图7和图8所示,光滑的曲线通过实验点以强调变化趋势。从两图可看



Fig. 7 The dependence of the 1.54  $\mu m$  fluorescence intensity upon the content of  $Er^{3^+}$ 

出 随着  $Er^{3+}$ 和  $Yb^{3+}$ 浓度的增加,荧光强度先增加 然后减小, $Yb^{3+}$ 最佳浓度远高于  $Er^{3+}$ 的最佳浓度。  $Yb^{3+}$ 最佳浓度约为  $1.82 \times 10^{21}$  ions/cm<sup>3</sup>,这与 Jiang 等最近的结果是相当一致的<sup>[4]</sup>; $Er^{3+}$ 最佳浓度约为 ( $0.96 \sim 2.46$ )× $10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup>。



Fig. 8 The dependence of the 1.54 μm fluorescence intensity upon the content of Yb<sup>3+</sup> in LiEr<sub>0.025</sub> Yb<sub>y</sub> L<sub>4(0.975-y)</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> glass 正如图 3 所示 ,1.54 μm 激光上能级<sup>4</sup> I<sub>13/2</sub>上的粒子除了向<sup>4</sup> I<sub>15/2</sub>能级受激跃迁发出激光外 同时还将通过"协作"上转换<sup>[7.8]</sup>、能量传递和激发态吸收

(ESA)进一步向高能级激发,这样一来就势必使 <sup>4</sup> I<sub>132</sub>能级上的布居数减少 影响反转粒子数。这两 者之间是存在竞争的。随着 Er<sup>3+</sup> 离子浓度的增加, Er<sup>3+</sup> 离子间的"协作"上转换以及由于 Yb<sup>3+</sup> 与 Er<sup>3+</sup> 间进一步的能量传递而导致的 Er<sup>3+</sup> 离子激发态吸 收过程都将增强<sup>4</sup> I<sub>132</sub> 能级上的布居数反而可能减 少 从而出现了 $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ 荧光发射的浓度猝灭效 应 如图 7)。根据许多作者<sup>[8,14]</sup>的简化速率方程模 型  ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  荧光发射强度将随 Yb<sup>3+</sup> 浓度的增 加而增强。然而 我们的实验结果并非完全如此 如 图 8)。随 Yb<sup>3+</sup>浓度增加,由于抽运光吸收效率及 能量传递1过程(图3)能量传递的增强,起初荧光 强度也增加。在四磷酸镱铒玻璃中,Yb<sup>3+</sup>的最佳浓 度为 1.82×10<sup>21</sup> ions/cm<sup>3</sup>,而更大的 Yb<sup>3+</sup> 浓度将减 小荧光发射量子效率。我们认为这可能是因为高的 Yb<sup>3+</sup>浓度将增加从 Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup> I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup> I<sub>15/2</sub>)到 Yb<sup>3+</sup> (<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)的反向能量传递速率,进而减少了  ${}^{4}I_{13/2}$ 能级的布居数。同时在如此高的  $Yb^{3+}$  浓度掺 杂时,Yb<sup>3+</sup>离子的分布不均匀、"离子对"及"簇"都 可能出现<sup>[15,16]</sup>。从图 1 可以看到当 Yb<sup>3+</sup> 离子为 2.  $40 \times 10^{21}$  ions/cm<sup>3</sup> 时存在线性关系的偏离,这可能 也与这种 Yb<sup>3+</sup> 的"离子对"或"簇"有关。

### 3.5 OH 基对 1.5 µm 荧光的影响

由于磷酸盐激光玻璃对水有很强的亲合力<sup>[17]</sup>, 因此磷酸盐玻璃中就可能有含量较高的 OH<sup>-</sup>,在没 有除水处理情况下,玻璃中残存的 OH<sup>-</sup> 更多。OH 基对红外发射有很大的影响<sup>[18,19]</sup>,我们的实验结果 表明:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>体系即 1.54  $\mu$ m 荧光发射,未通氧 气与通氧气在荧光强度上差别很大,通气 60 min 的 LiEr<sub>0.025</sub>Yb<sub>0.45</sub>La<sub>0.425</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>玻璃其荧光强度要比未通 氧气样品强 3 倍之多。

图 9 是 Yb<sup>3+</sup> 单掺玻璃红外透过光谱图,实线表 示通氧 60min,虚线表示未通氧气。从图中可以看 出 未通氢玻璃中 OH 基含量明显高干通氢玻璃样 品。由于玻璃中的 OH 基振动频率(2700 cm<sup>-1</sup>~ 3700 cm<sup>-1</sup> 要比其它的结合键振动频率要高得多, 结果只需 2~3 个声子振动就可使4 I13/2 无辐射跃迁 到<sup>4</sup> I<sub>15/2</sub> 在图 3 中示意了 OH 的这种猝灭过程。因 此 OH 基是 1.54 μm 荧光发射强的猝灭剂 图 10 也 证明了这一点。图 10 表示了<sup>4</sup>  $I_{13/2}$ (Er<sup>3+</sup>)和<sup>2</sup>  $F_{5/2}$ ( $Yb^{3+}$ )能级衰减速率( $1/\tau_m$ )与 $OH^-$ 带峰值吸收系 数 α<sub>он</sub>的关系。可以看出,随着 OH<sup>-</sup> 含量的增加 (OH<sup>-</sup> 含量用 α<sub>OH</sub>表示), F<sub>5/2</sub>(Yb<sup>3+</sup>)及<sup>4</sup> I<sub>13/2</sub>(Er<sup>3+</sup>) 能级衰减速率增加(能级寿命都减小)。这样不仅从 Yb<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)剤 Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>)的能量传 递效率下降 ,而且 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup> I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup> I<sub>15/2</sub>发射量子效 率也 将 减 小。 故 降 低 玻 璃 中 OH<sup>-</sup> 含 量 是 保 证 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>体系 1.54 µm 激光性能的重要因素之



Fig. 10 The influence of OH content on the measured lifetime in  $LiEr_{0.\,1}\,La_{0.\,9}\,P_4\,O_{12}$  and  $LiYb_{0.\,45}\,La_{0.\,55}\,P_4\,O_{12}$  glasses

结论 1)相比  $Er^{3+}$  离子,  $Yb^{3+}$  离子在 970 nm 处有 更大的吸收截面,且  $Yb^{3+}({}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2})$ 到  $Er^{3+}$ ( ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ )的能量传递效率  $\eta$  很高(在  $LiEr_{0.025} Yb_{0.45} La_{0.525} P_4 O_{12}$ 玻璃中  $\eta$  达 95%),因此  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  双掺比  $Er^{3+}$  单掺有强得多的荧光强度。

2)用 McCumber 理论计算出  $Er^{3+}$  离子在四磷酸盐 1.54  $\mu$ m 发射截面  $\sigma_e$  为 0.48  $pm^2$ 。

3) 对 1.54  $\mu$ m 发射,在 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>掺杂四磷酸盐 玻璃中 Yb<sup>3+</sup> 的最佳浓度约为 1.82×10<sup>21</sup> ions/cm<sup>3</sup>, Er<sup>3+</sup>最佳浓度约为 0.96×10<sup>20</sup> ions/cm<sup>3</sup>。同时降低玻 璃中 OH<sup>-</sup> 含量也是保证 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>体系 1.54  $\mu$ m 激 光性能的重要因素之一。

#### 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., 1989, 14(4):189~196
- [2] Laporta P, Taccheo S, LonghiS et al.. Diode-pumped microchip Er-Yb:glass laser. Opt. Lett., 1993, 18(15): 1232~1234
- [3] MacFarlane D R, Javorniczky J, Newman P J et al.. High Et(3) content ZBN-glasses for microchip laser applications. J. Non-Cryst. Solids, 1997, 213 214(1-3):158~163
- [4] Taccheo S, Laporta P, Longhi S et al. Diode-pmped bulk erbium-ytterbium lasers. Appl. Phys. (B), 1996, 63 (5) 425~436
- [5] Ohtsuki T, Peyghambarian N, Honkanen S et al.. Gain characteristics of a high concentration Er<sup>3+</sup>-doped phosphate glass waveguide. J. Appl. Phys., 1995, 78 (6) 3617~3621
- $[\ 6\ ]$  Jiang S , Myers M J , Peyghambarian N.  $Er^{3^+}$  doped phosphate glasses and laser. J. Non-Cryst. Solids ,1998 ,  $239(\ 1-3\ )$ :143 $\sim$ 148
- [7] Ohtsuki T, Hongkanen S, Najafi S I et al. Cooperative upconversion effects on the performance of Er<sup>3+</sup>-doped phosphate glass waveguide amplifiers. J. Opt. Soc. Am.

(*B*),1997,14(7):1838~1845

- [ 8 ] Hwang B C , Jiang S , Luo T et~al.. Characterization of cooperative upconversion and energy transfer of  ${\rm Er}^{3+}$  and  ${\rm Yb}^{3+}/{\rm Er}^{3+}$  doped phosphate glasses. Proc. SPIE , 1999 , 3622 :10  $\sim$  18
- [9]Qi Changhong, Gan Fuxi. Spectral properties of glassy tetraphosphate with high neodynium concentration. J. Laser , 1983, 9(4)  $591 \sim 694$
- [10] Choi Y G, Kim K H, Heo J. Spectroscopic properties of and energy transfer in PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass doped with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82(10):2762~ 2768
- [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  ${\rm Er}^{3^+}$  cross sections. Opt . Lett . , 1991 , 16 (4) 258  $\sim\!260$
- [ 13 ] Payne S A , Chase L L , Smith L K *et al* . . Infrared cross-section measurements for crystals doped with  $\mathrm{Er}^{3^+}$ ,  $\mathrm{Tm}^{3^+}$ , and  $\mathrm{Ho}^{3^+}$ . *IEEE J*. *Quant*. *Electron*. , 1992, **QE-28**(6) 2619~2630
- [14] Laporta P, Longhi S, Sorbello G et al.. Erbiumytterbium miniaturized lasers devices for optical communication. Proc. SPIE, 1999, 3622 82~91
- [15] Desurvire E. Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications. New York: Wiley, 1992. 291
- [ 16 ] Wageber J L , Wysocki P F , Digonner M J F et al.. Effects of concentration and clusters in erbium-doped fiber lasers. Opt. Lett., 1993, 18(23) 2014~
- [17] 干福熹. 无机玻璃中 Nd<sup>3+</sup> 的能量转移过程. 科学通报, 1978, **12(**):723~729; 1979, **2**:59~66
- [18] Ebendorff-Heidepriem H, Seeber W, Ehrt D. Spectroscopic properties of Nd<sup>3+</sup> ions in phosphate glasses. J. Non-Cryst. Solids, 1995, 183(1,2):191~ 200
- [ 19 ] Snoeks E , Kik P G , Polman A. Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses. Opt. Mater., 1996, 5(1):159~167

## Spectroscopic Properties of $Er^{3+}$ and $Yb^{3+}/Er^{3+}$ -Doped LaLiP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Glasses

Zhang Long Lin Fengying Qi Changhong Hu Hefang

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800) (Received 17 May 2000; revised 24 July 2000)

**Abstract**: The tetraphosphate glasses with  $\text{Er}^{3^+}$  and  $\text{Yb}^{3^+}/\text{Er}^{3^+}$  dopant were prepared. The absorption and fluorescence emission spectra were measured, and the emission cross-section for  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  transition of  $\text{Er}^{3^+}$  was calculated by using McCumber theory. Spectroscopic properties, concentration quenching, and the effect of - OH groups on the emission at 1.54  $\mu$ m in these glasses were investigated with diode laser at 970 nm. The optimization of Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> ion concentrations are  $1.82 \times 10^{21}$  ions/cm<sup>3</sup> and  $0.96 \times 10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup> respectively in the glasses. **Key words**:  $\text{Er}^{3^+}$ -doped; Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-doped; tetraphosphste glass; spectroscopic properties