

文章编号: 1002-2082(2008)04-0599-07

1.4 μm ~1.7 μm 宽带光放大材料研究

周 博¹, 肖志松¹, 燕 路¹, 朱 放¹, 黄安平¹, 王金良¹, 许怀哲^{1,2}

(1. 北京航空航天大学 理学院物理系, 北京 100083;

2. 中国科学院 半导体研究所半导体材料重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 宽带光放大是指在整个硅基光纤最低损耗带 1.4 μm ~1.7 μm 能够获得有效信号净增益的光放大。研究高效的宽带光放大材料可以大大满足人们提高通信容量和实现光集成的要求。材料体系的研究主要集中在稀土掺杂氧化物薄膜、玻璃材料和有机聚合物材料上。着重从宽带的获得、发光性能的改善和发光机理的探索 3 个方面介绍了稀土掺杂玻璃和薄膜材料的研究进展。结合已经取得的结果和积累的经验,探讨了提高发光效率的方法,指出纳米结构设计的共掺材料体系可以获得有效的宽带发光。最后展望了本领域的发展前景。

关键词: 光放大; 掺氧化物; 稀土材料; 宽带光放大

中图分类号: TN929; O484

文献标志码: A

Recent progress in 1.4 μm ~1.7 μm broadband light amplification materials

ZHOU Bo¹, XIAO Zhi-song¹, YAN Lu¹, ZHU Fang¹,
HUANG An-ping¹, WANG Jin-liang¹, XU Huai-zhe^{1,2}

(1. Department of Physics, School of Science, Beihang University, Beijing 100083, China;

2. Key Lab of Semiconductor Materials, Institute of Semiconductors, CAS, Beijing 100083, China)

Abstract: The broadband amplification is defined as the net amplified gain achieved in the whole lowest loss wavelength band 1.4 μm ~1.7 μm of silica-based fibers. Efficient broadband light amplification materials can meet the needs of large information capacity and optical integration in communications. The materials for this application are mostly oxide-doped rare earth (RE) thin films, glasses and polymers. The former two materials are introduced in terms of band width, photoluminescence (PL) characteristic and PL mechanisms. The methods to improve the PL properties are discussed with the author's previous results and experiences. It is concluded that there is a great potential for nano-structured RE co-doped materials. Finally, the prospect of the optical amplification is put forward.

Key words: light amplification; oxide-doped rare earth material; broadband light amplification

引言

20 世纪 80 年代,掺铒光纤放大器(erbium-doped fiber amplifier, EDFA)的研制成功和迅速

商业化极大地促进了远程通信技术的发展。经过 20 余年的努力,现在中长距离的光通讯网络已经建成,下一步将发展到局域光互联和光纤到户(fiber-

收稿日期: 2007-06-19; 修回日期: 2007-11-28

基金项目: 国家自然科学基金(10604003; 50772006); 北京市科技新星计划(2006B15); 中国科学院半导体研究所半导体材料重点实验室开放课题基金(KLSM-06-05)

作者简介: 周博(1982-), 男, 山东平邑人, 硕士研究生, 主要从事光放大材料与器件的制备方面的研究。

论文联系人: 肖志松 E-mail: zsxiao@buaa.edu.cn

to-the-home) 领域, 这急切地需要开发平面光集成电路, 以便在单个芯片上实现光的产生、引导、开关和放大等功能。掺铒光波导放大器(erbium-doped waveguide amplifier, EDWA) 不仅可以获得更高的增益, 而且还可以与其他光电器件集成(混合集成或单片集成), 同时又弥补了EDFA在噪声和带宽方面的限制, 因此人们通过不断研究波导放大器材料来最大程度地优化EDWA的放大性能^[1-2]。另一方面, 未来的通信将是全光通信已经成为共识, 人们对提高光通讯信息容量的要求日益增加, 现有的信息传输及交换系统的速度和容量已经不能满足需求, 也急需开发宽带光放大材料^[3]。虽然相对于1.4 μm ~1.7 μm 这一光纤通信低损耗窗口波长而言, 现在只应用了C+L带(1 530 nm~1 625 nm)资源, 尚有一半以上的带宽资源没有被开发利用, 但是现在国际上不断有通过改善材料体系而获得宽带红外发光的报道^[2-3], 使得通过探索新型发光性能优异的宽带放大材料来获得整个第三光通信“窗口”(1.4 μm ~1.7 μm)的光放大具有诱人的前景。

当前, 稀土离子 Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 因其具有特殊的红外发光光谱特征而受到人们的广泛关注^[3]。 Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的电子能级结构中存在未填满的4f亚壳层, 这种4f壳层的电子在不同能级之间的辐射跃迁可以产生位于第三通信“窗口”波长范围的红外光发射。这些发光峰除了 Er^{3+} 的1 540 nm峰(${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$)之外, 还有 Tm^{3+} 的1 480 nm峰(${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$)以及1 640 nm~2 100 nm波带(${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$)。因此, Tm^{3+} 的特征谱带正好与S带和U带交叠, 对开发宽带发光和放大材料而言, 是 Er^{3+} 极好的补充^[3]。虽然这些孤立三价态离子的发光峰都比较锐利, 但在基质材料中的发光峰形却均会出现不同程度的展宽, 这为通过选取合适的稀土(RE)共掺体系获得宽带光放大提供了一条可行的途径, 实验上已经初步获得了有效的宽带发光^[4-5]。

本文在广泛调研国内外相关学术机构和研发单位的最新研究成果的基础上, 结合我们在光放大薄膜领域积累的经验, 分别从宽带的获得、发光性能的改善和发光机理的探索3个方面, 介绍了稀土掺杂光放大材料的研究进展, 着重探讨了拓宽发光带宽和提高发光效率的方法, 最后对本领域的发展前景作了展望。

1 发光的基本过程和光放大的实现

处于基态的RE离子, 在泵浦光源的作用下, 通过受激吸收而跃迁到激发态, 能够跃迁到的激发态能级与泵浦源发射的光子能量有关, 跃迁到的能级越高, 需要的光子能量越大。处于激发态能级的RE离子通过辐射的方式跃迁回基态或者低激发态就会发射出光子, 相应的光子能量为跃迁始末能级能量之差。

一般而言, 激发态能级的寿命都非常短($\tau < 10^{-9}$ s), 但也存在一些寿命相对较长的能级, 即亚稳态(如 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级)。亚稳态的寿命一般在 10^{-3} s以上, 被激发到激发态上的RE离子, 在很短的时间内弛豫到亚稳态, 因亚稳态的寿命相对较长, 就会有足够多的离子暂时停留在亚稳态能级上。当这些处于亚稳态的离子受到信号光的作用时, 发生受激辐射而释放出与信号光能量一致的光子, 从而实现信号光的放大。

Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的红外发光能级图如图1所示, 其中主要的能级跃迁有 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1 540 nm), Tm^{3+} 的 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ (1 480 nm)和 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (1 640 nm~2 100 nm)以及 Yb^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ (980 nm)。以非晶氧化铝为基质的 Tm^{3+} 的2个特征发射带分别位于1.48 μm 和1.6 μm ~2.1 μm 的波长区域。Er-Tm双掺的1.4 μm ~1.7 μm 范围宽带光致发光光谱如图2所示。从图2中可以看到一条比较平坦且半高宽(full width at half maximum, FWHM)达230 nm的光致发光(photoluminescence, PL)带, 作为比较, 本图同时也给出了Er和Tm单掺氧化铝薄膜的PL谱^[6]。

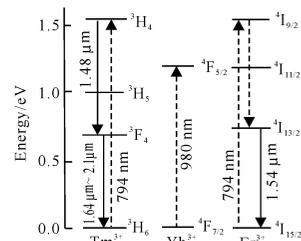


图1 Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的离子能级结构示意图

Fig. 1 Energy-level diagram of Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} ions

2 低损耗频带资源的利用和宽带发光的获得

从 Er^{3+} 能级图(见图1)上可以看出, ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级

到 $^4I_{15/2}$ 能级的辐射跃迁光子发出的波长为 $1.54\ \mu\text{m}$,该波长恰好位于光纤通信石英玻璃光纤的最小光吸收窗口。已经商业化的EDFA(工作带宽 $1\ 530\ \text{nm}\sim 1\ 625\ \text{nm}$,即国际电联ITU标准中的C带和L带)和EDWA正是成功利用了 Er^{3+} 这一光学性质。尽管如此,工作带宽仍局限于几十纳米的范围之内,尚有许多频带资源尚未利用。

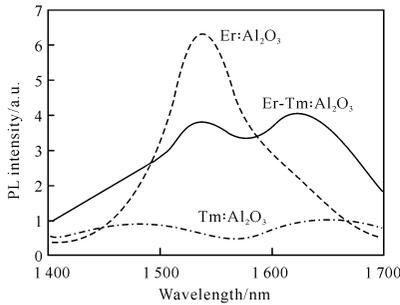


图2 $\text{Er}:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Er-Tm}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的 $1.4\ \mu\text{m}\sim 1.7\ \mu\text{m}$ 红外光致发光谱

Fig. 2 $1.4\ \mu\text{m}\sim 1.7\ \mu\text{m}$ PL spectra of $\text{Er}:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}:\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Er-Tm}:\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films

因 Tm^{3+} 的发光带位于 $1.4\ \mu\text{m}\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 和 $1.6\ \mu\text{m}\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 而受到人们关注^[7-8],从而使得ITU标准中的S带($1\ 440\ \text{nm}\sim 1\ 530\ \text{nm}$)和U带($1\ 625\ \text{nm}\sim 1\ 675\ \text{nm}$)的带宽应用成为可能。掺铥光波导放大器(Tm-doped waveguide amplifier, TDWA)的出现有效利用了其中的 S^+ 带($1\ 450\ \text{nm}\sim 1\ 480\ \text{nm}$)资源,但仍有许多实际问题有待解决,这可尝试通过上转换泵浦机制^[8]和共掺^[9]来改善其发光性能。为进一步开发S增益带,人们通过双泵浦机制^[10]和高掺杂(Tm)浓度^[11]的方法使TDWA的工作波段向长波段移动。

2001年, Hayashi等人^[12]给出了另一种方案:以含 PbF_2 纳米晶的微晶玻璃为基质,通过降温实现了S带的展宽。该方案详细研究了RE的发光性质与温度的关系,发现温度低于 $50\ \text{K}$ 时在 $1.5\ \mu\text{m}$ 附近可得到较大且平坦的增益带。之后, Tailor等人^[13]在掺铥亚碲酸盐玻璃中获得带宽(FWHM)为 $105\ \text{nm}$ 的 $1.47\ \mu\text{m}$ 的发射带,预示了该体系在S带放大器方面的应用。另外,关于U带的放大增益也在研究之中^[14]。在此基础上,人们开始尝试用Er-Tm共掺的方法来获得更宽的增益带,以便有效利用 $1.4\ \mu\text{m}\sim 1.7\ \mu\text{m}$ 的低损耗带, Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的红外发光带宽和石英玻璃的损耗

曲线如图3所示。2002年, Shen等人^[15]研究了碲氧化物基质中Er和Tm掺杂的光谱性质,他们发现改变基质材料的成分可以调节发光谱的线宽。2003年, Seo等人^[16]在Er-Tm共掺富硅二氧化硅中观察到单一波长泵浦下 $1.5\ \mu\text{m}\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 的宽带发光。Aitken等人^[17]在掺Tm钙钡铝酸盐玻璃中实现带宽为 $150\ \text{nm}$ 的红外发光, Xiao等人^[6,43]在Er-Tm共掺非晶氧化铝薄膜中得到了发光带宽为 $230\ \text{nm}$ 的红外发光(见图2), Jeong等人^[18]已成功制备出增益带宽为 $90\ \text{nm}$ ($1\ 455\ \text{nm}\sim 1\ 545\ \text{nm}$)的Er-Tm共掺石英光纤放大器。

此外, Er-Tm-Yb多掺材料的发光性能也开始得到研究,已经初步得到有效的宽带发光^[6]。

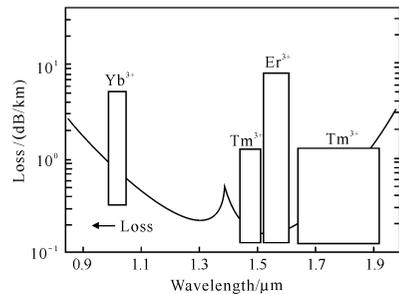


图3 石英光纤玻璃的损耗曲线和 Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} 的红外发射带

Fig. 3 Loss characteristics of quartz fiber glass and infrared emission bands of Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} ions

3 发光性能的改善

3.1 影响发光的主要因素

为了实现对信号光的放大,首先要形成粒子数反转,这一方面需要泵浦源对发光体系进行抽运,另一方面要求发光离子有相应的亚稳态存在;其次是有效抑制从亚稳态到基态或低激发态的非辐射跃迁。影响这2个过程的因素都会影响RE离子的发光,因此主要影响因素表现在材料中存在的缺陷(如 OH^- 离子)、RE离子间的相互作用(如RE离子之间的共振能量传递、交叉弛豫、协同上转换、激发态吸收等)、RE离子与基质材料的作用(如多声子辅助非辐射跃迁)等。

此外,泵浦波长的选取也十分重要^[20]。波长 $794\ \text{nm}$ 的光子能量正好同时对应 $\text{Er}^{3+}:\ ^3\text{H}_4$ 和 $\text{Tm}^{3+}:\ ^4\text{I}_{9/2}$ 能级与相应的基态之间的能级差。当用

794 nm 光源泵浦时, Er^{3+} 和 Tm^{3+} 可以同时被激发到相应的 $^3\text{H}_4$ 和 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级, 实现光放大必需的粒子数反转, 因此是用于 Er-Tm 共掺体系的最佳波长。

3.2 提高发光效率的方法

采用稀土离子共掺的方法可以获得有效的宽带发光, 但却存在发光效率较低的问题。因此, 人们通过各种方法来提高稀土离子的发光效率, 如对样品进行衬底加热^[1]、优化退火^[5, 21]以及低温发光^[11]等方法来提高 RE 离子的发光效率。这些常规方法对 RE 离子的宽带发光性能的改善都不太理想, 后来人们发现引入光敏感剂和合适基质材料中对 RE 离子进行纳米结构设计^[22-23]可以有效提高 RE 离子的发光效率。下面分别从引入光敏感剂、样品的纳米结构设计和基质材料的选取 3 个方面介绍提高稀土离子发光效率的途径。

3.2.1 光敏感剂的引入

作为发光中心掺入到基质材料中的稀土离子称为光敏感剂(又叫激活剂)。为了增大 Er^{3+} 的吸收效率, 需要引入光敏感剂, 因为与 Er^{3+} 耦合的光敏感剂的吸收截面远远大于 Er^{3+} 本身。光敏感剂能够增加输入光子的激发率, 或使 Er^{3+} 在自身不吸收的波长下激发, 同时降低激发态吸收^[22]。目前, 光放大领域应用的光敏感剂主要有 Yb^{3+} , Ag^{+} 等金属离子以及 nc-Si, PbF_2 等纳米晶。 Yb^{3+} 在 980 nm 的吸收截面是 Er^{3+} 的 10 倍多, 是 Er 的最有效光敏感剂之一, 已被广泛采用^[5, 15, 20]。泵浦光被 Yb^{3+} 有效地吸收后转移到 Er^{3+} , 有效增加 Er^{3+} 的激发率。同时以纳米硅为代表的纳米晶粒光敏感剂也得到广泛采用^[3, 12, 16], 纳米晶的尺寸有一个分布, 可以有效吸收泵浦光能量, 进而提高 RE 的发光效率。

3.2.2 纳米结构设计

最初, 人们通过脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)^[22-23]或磁控溅射^[24]来获得掺杂薄膜材料, 但这些方法无法精确控制 RE 的掺杂浓度和对样品进行纳米结构设计, 且 RE 离子的发光效率比较低。20 世纪 90 年代后期, Serna 等人^[25-28]采用脉冲激光沉积的方法, 尝试分别交替烧蚀基质靶和 RE 金属靶来控制 RE 离子在基质材料中的分布, 实现了 RE 的纳米结构设计。测量结果显示这种纳米结构设计可以明显改善 RE 离子的发光效率^[25-26], 并且在 Er 和 Yb 共掺薄膜中, 这种设计还有效拓展了 Er^{3+} 的 1 540 nm 发光带宽^[6, 26, 28]。之后韩国 Seo 等人^[29]借鉴这种设计思想, 通过 Er^{3+} - Tm^{3+} 纳米级分层来控制 Er^{3+} - Tm^{3+} 之间的相互作用

(基质中以纳米硅为光敏化剂)。发现通过对 Er^{3+} - Tm^{3+} 间距的控制, 几乎能够完全抑制 Er^{3+} - Tm^{3+} 相互作用而同时保持其光学均匀性, 并获得了长波段有效的 RE 发光。

3.2.3 基质材料的选取

通过观察 Tm^{3+} 的能级结构, 可以发现 794 nm 泵浦波长的能量正好对应于 Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁和 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的能级差。因此, 当用此波长的激光器进行泵浦时, 大量处于基态的 Tm^{3+} 会吸收泵浦光的能量而跃迁至 $^3\text{H}_4$ 能级, 之后辐射跃迁到 $^3\text{F}_4$ 能级, 释放出波长 1.48 μm 的光子, 然后再辐射跃迁回基态, 释放出波长为 1.64 μm 的光子。 $^3\text{H}_4$ 和 $^3\text{H}_5$ 能级之间能量差值较小(约 4 400 cm^{-1}), 如果掺杂基质材料的声子能量过高, 则处于 $^3\text{H}_4$ 能级的离子会通过声子辅助的方式非辐射跃迁至 $^3\text{H}_5$ 能级, 猝灭 1.48 μm 的发光。对于在光通信中应用的石英玻璃, 最大声子能量约为 1 100 cm^{-1} , 发生这种发光猝灭的几率比较大(大约需要 4 个声子参与即可发生)^[6, 30]。为了实现光放大器的应用, 需要寻找声子能量相对较低的基质材料。

虽然氟化物玻璃的声子能量比较低(~580 cm^{-1}), 但其化学性质不稳定, 限制了它在该领域的应用^[31]。2000 年, Lee 等人^[32]发现非晶氧化铝除了具有高热导率、优良的力学性能及红外长波段透明性之外, 还具备适中的声子能量(~870 cm^{-1}), 为寻找合适的基质材料指明了方向。Xiao 等人^[6]以非晶氧化铝为基质材料, 在 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺薄膜中获得了有效的宽带发光。此后研究发现, 亚硝酸盐^[15]和铝酸盐^[16]等玻璃材料具有适中的声子能量、稳定的化学性质和优良的机械性能, 有望在光放大领域获得广泛应用。亚硝酸盐玻璃的最大声子能量为 750 cm^{-1} , 可以有效抑制多声子猝灭的发生。已在掺 Tm 亚硝酸盐玻璃^[12]、低硅铝酸钙玻璃(声子能量约 800 cm^{-1})^[7]和钙钡铝酸盐玻璃^[17]中获得了发光效率较好的光发射带^[12]。最近利用离子交换技术在掺 Yb 钠钙铝硅玻璃上已经制造出平面波导^[33]。此外, ZnO 也因其独特的光学性质而作为基体材料逐渐得到重视^[34-35]。

另外, 有机聚合物波导材料也得到广泛而深入的研究。Polman 等人^[1]系统研究了聚合物中 RE 离子的发光, 详细分析了影响发光的因素, 在 1.54 μm 获得了有效光发射。与传统无机光波导材料相比, 聚合物作为基质材料的优势在于: 介电常

数低、响应时间短、热损小、加工简单且经济、器件轻巧及机械性能好,适于制作大型器件和挠性器件。同样,聚合物光波导材料也面临一些如附着性、耐溶剂性等问题有待解决^[36]。

4 发光机理的探索

20世纪中期,Dexter和Miyakawa等人^[37-39]系统研究了稀土离子间的能量传递、光发射性质以及发光寿命的机理问题。后来,Tanabe^[40]指出,设计掺稀土离子的光谱,局域配位场与4f电子的相对跃迁几率和非辐射衰减几率等光学性质之间的关系十分重要,因为它们决定了光谱的线宽和量子产率。能量传递过程是稀土离子之间相互作用的主要形式之一,这种相互作用是电多极或磁多极相互作用,根据Dexter的计算,离子间距起重要作用,因此人们通过各种方法去控制稀土离子的分布,以优化RE离子之间的能量传递。

此后,各种能量传递过程在实验上相继被发现。Watanabe等人^[41]证实了在含硅纳米晶的Tm掺杂SiO₂薄膜材料中,从纳米晶到Tm³⁺的4f电子之间存在共振能量传递。Seo等人^[16]在研究Er-Tm共掺富硅氧化硅的红外宽带发光时发现,Er-Tm之间的能量传递导致Er发光寿命的猝灭;同时指出该材料若用于宽带光放大器需要控制这种能量传递。纳米尺度的分层结构可以抑制Er-Tm之间的相互作用,因而可以在1.5 μm ~2.0 μm 的范围内获得有效的稀土发光^[29]。Garcia等人^[28]的研究结果也表明Yb-Er间的辐射能量传递和非辐射能量传递过程起重要作用。

光电集成要求光波导在短距离内实现发光的净增益,这就相应需要增加基质中RE的浓度^[1,24]。但是,RE离子平面浓度过高会造成发光的猝灭,这种浓度猝灭效应也已被实验所证实^[6]。RE离子之间及其与基质的相互作用(如协同上转换过程、激发态吸收、多声子效应和交叉弛豫等现象)会严重影响稀土掺杂基质材料的红外发光性能^[1,5,17],需要加以控制。对此人们通过引入其他稀土元素^[5]或改变样品结构^[25]来优化发光性质。

同样,激发态迁移也会对发光产生重要影响。2003年,da Vila等人^[42-43]在研究氟化物玻璃中Yb-Er能量传递机制时发现能量传递几率的实验测得值比理论模拟值要大很多,从而发现了激发态迁移现象。Serna等人^[24]认为激发态迁移会在一定程度上影响RE的发光寿命,需要控制这种现象的

发生。

5 结论与展望

光放大领域的研究虽然已获得了许多有意义的结果,积累了很多经验,但仍然存在一些问题亟待解决的问题,主要表现在:现有的工作带宽偏小,只利用了1.4 μm ~1.7 μm 低损耗窗口中约90 nm的频带资源;RE发光效率偏小、基质材料声子能量过高和泵浦系统复杂导致成本过高等。

针对上述存在的问题,Xiao通过RE离子共掺,利用不同稀土离子发光特征光谱的互补性,获得了稳定和高效的宽带发光^[5,6,19,44],这为有效实现1.4 μm ~1.7 μm 范围内符合ITU标准的全部频带资源创造了条件。通过选取合适的基质材料可以有效抑制多声子猝灭等不利因素,利用稀土离子纳米尺度内的分布可以有效提高它们之间的能量传递效率,进而提高发光效率。这充分表明该稀土共掺体系在光放大和光波导集成领域的应用极具潜力。

目前,平面光波导放大材料与器件的研发主要集中在美国、西欧、日本和韩国等少数国家和地区的研究机构和跨国公司,相关的研究和开发都处于起步阶段,国内也在这一方面进行有益的尝试和探索。相信随着研究的日益广泛和深入,最终可以获得光传输过程中更高的增益、更低的噪音、更大的带宽和更好的性价比。

参考文献:

- [1] POLMAN A. Erbium implanted thin film photonic materials[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82(1):1-39.
- [2] SMULOVICH J. Rare-earth-doped devices [J]. SPIE, 1997, 2996:143-153.
- [3] COFFA S, TSYBESKOV L. MRS bulletin [J]. Silicon Based Optoelectronics, 1998, 23(4):16-63.
- [4] CHEN D Q, WANG Y S, FENG B, et al. Broad-band near-infrared emission from Tm³⁺/Er³⁺ co-doped nanostructured glass ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(11):113511-113515.
- [5] XIAO Zhi-song, SERNA R, AFONSO C N, et al. Tm-Er codoping thin films: activation by annealing [J]. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2005(866): V5. 6. 1-6/FF5. 1-6.
- [6] XIAO Z, SERNA R, AFONSO C N, et al. Broad-band infrared emission from Er-Tm: Al₂O₃ thin

- films[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(11): 111103-1-111105.
- [7] OLIVEIRA S L, LIMA S M, CATUNDA T, et al. High fluorescence quantum efficiency of 1.8 μm emission in Tm-doped low silica calcium aluminate glass determined by thermal lens spectrometry[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(3):359-361.
- [8] KOMUKAI T, YAMAMOTO T, SUGAWA T, et al. Up-conversion pumped thulium-doped fluoride fiber amplifier and laser operating at 1.47 μm [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1995, 31(11):1880-1889.
- [9] TANABE S, FENG X, HANADA T. Improved emission of Tm³⁺-doped glass for a 1.4 μm amplifier by radiative energy transfer between Tm³⁺ and Nd³⁺[J]. Optics Letters, 2000, 25(11):817-819.
- [10] KASAMATSU T, YANO Y, SEKITA H. 1.50 μm -band gain-shifted thulium-doped fiber amplifier with 1.05 and 1.56 μm dual-wavelength pumping[J]. Optics Letters, 1999, 24(23):1684-1686.
- [11] AOZASA S, SAKAMOTO T, KANAMORI T, et al. Gain-shifted thulium-doped fiber amplifiers employing novel high concentration doping technique[J]. Electronics Letters, 2000, 36(5):418-419.
- [12] HAYASHI H, TANABE S, HANADA T. 1.4 μm band emission properties of Tm³⁺ ions in transparent glass ceramics containing PbF₂ nanocrystals for S-band amplifier[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(2):1041-1045.
- [13] TAILOR E R, NG L N, SESSIONS N P, et al. Spectroscopy of Tm³⁺ doped tellurate glasses for 1470 nm fiber amplifier[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(1):112-117.
- [14] TANABE S, SUGIMOTO N, ITO S, et al. Broadband 1.5 μm emission of Er³⁺ ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier[J]. Journal of Luminescence, 2000(87-89):670-672.
- [15] SHEN S, JHA A, ZHANG E, et al. Compositional effects and spectroscopy of rare earths (Er³⁺, Tm³⁺ and Nd³⁺) in tellurite glasses[J]. C. R. Chimie., 2002, 5(1/2):921-938.
- [16] SEO S Y, SHIN J H, BAE B S, et al. Erbium-thulium interaction in broadband infrared luminescent silicon-rich silicon oxide[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(20):3445-3447.
- [17] AITKEN B G, DEJNEKA M J, POWLEY M L. Tm-doped alkaline earth aluminate glass for optical amplification at 1460nm[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004(349):115-119.
- [18] JEONG H, OHA K, HAN S R, et al. Characterization of broadband amplified spontaneous emission from an Er³⁺-Tm³⁺ co-doped silica fiber[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 367(3/4):507-511.
- [19] XIAO Z, SERNA R, AFONSO C N, et al. Improving the photoluminescence response of Er-Tm: Al₂O₃ films by Yb codoping[J]. Journal of Luminescence, 2007(122/123):32-35.
- [20] BUCK B, MERCHAN A C, MCBRIDE V A, et al. Cluster model analysis of Yb spectra[J]. Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics, 2004, 30(10):1371-1377.
- [21] DE CASTRO M J, GARCIA A S, SERNA R, et al. Optical activation of Er³⁺ in Al₂O₃ during pulsed laser deposition[J]. Optical Materials, 2007, 29(5):539-542.
- [22] SERNA R, BALLESTEROS J M, DE CASTRO M J, et al. Optically active Er-Yb doped glass films prepared by pulsed laser deposition[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(4):2352-2354.
- [23] SERNA R, AFONSO C N. In situ growth of optically active erbium doped Al₂O₃ thin films by pulsed laser deposition[J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(11):1541-1543.
- [24] YAN Y C, FABER A J, DE WAAL H, et al. Erbium-doped phosphate glass waveguide on silicon with 4.1 dB/cm gain at 1.535 μm [J]. Applied Physics Letters, 1997, 71(20):2922-2924.
- [25] SERNA R, DE CASTRO M J, CHAOS J A, et al. The role of Er³⁺-Er³⁺ separation on the luminescence of Er-doped Al₂O₃ films prepared by pulsed laser deposition[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(26):4073-4075.
- [26] SERNA R, GARCIA A S, DE CASTRO M J, et al. Improving the photoluminescence of thin films by nanostructuring the rare-earth ion distribution[J]. Applied Surface Science, 2005(247):8-17.
- [27] SERNA R, DE CASTRO M J, CHAOS J A, et al. Photoluminescence performance of pulsed-laser deposited Al₂O₃ thin films with large erbium concentrations[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(10):5120-5122.
- [28] GARCIA A S, SERNA R, DE CASTRO M J, et al. Nanostructuring the Er-Yb distribution to

- improve the photoluminescence response of thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(12): 2151-2153.
- [29] SEO S Y, SHIN J H. Controlling Er-Tm interaction in Er and Tm co-doped silicon-rich silicon oxide using nanometer-scale spatial separation for efficient, broadband infrared luminescence [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(18):4151-4153.
- [30] NAFTALY M, SHEN S, JHA A. Tm³⁺-doped tellurite glass for a broadband amplifier at 1.47 μm [J]. *Applied Optics*, 2000, 39(27):4979-4984.
- [31] ALMEIDA R M, MORAIS P J, GONALVES M C. Rare earth doped fluorozirconate glass films [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997(213/214): 251-255.
- [32] LEE M B, LEE J H, FREDERICK B G, et al. Surface structure of ultra-thin Al₂O₃ films on metal substrates [J]. *Surface Science*, 2000, 448(2): 207-212.
- [33] BERNESCHI S, BETTINELLI M, BRENCI M, et al. Optical and spectroscopic properties of soda-lime alumino silicate glasses doped with Er³⁺ and/or Yb³⁺ [J]. *Optical Materials*, 2006, 28(11):1271-1275.
- [34] PRADHAN A K, DOUGLAS L, MUSTAFA H, et al. Pulsed-laser deposited Er : ZnO films for 1.54 μm emission [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(7):072108-072110.
- [35] 沈华, 史林兴, 王青, 等. 制备温度对 TiO₂ 基膜表非晶态 ZnO 薄膜发光特性影响的研究 [J]. *应用光学*, 2007, 28(4):421-425.
SHEN Hua, SHI Lin-xing, WANG Qing, et al. Influence of preparation temperature on photoluminescence of amorphous ZnO/TiO₂ films [J]. *Journal of Applied Optics*, 2007, 28(4): 421-425. (in Chinese)
- [36] SLOOFF L H, VAN BLAADEREN A, POLMAN A. Rare earth doped polymers for planar optical amplifiers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(7):3955-3980.
- [37] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(5):836-850.
- [38] CARNALL W T, FIELDS P R, RAJNAK K. Electronic energy levels in the trivalent Lanthanide aquo ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 49(10):4424-4442.
- [39] MIYAKAWA T, DEXTER D L. Phonon sidebands, multi-phonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids [J]. *Physical Review B*, 1970, 1(7):2961-2969.
- [40] TANABE S. Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication [J]. *C. R. Chimie.*, 2002(5): 815-824.
- [41] WATANABE K, TAMAOKA H, FUJII M, et al. Excitation of Tm³⁺ by resonant energy transfer from Si nanocrystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(7):4001-4006.
- [42] DA VILA L D, GOMES L, TARELHO L V G, et al. Mechanism of the Yb-Er energy transfer in fluorozirconate glass [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(7):3873-3880.
- [43] LAHOZ F, MARTIN I R, RODRIGUEZ-MENDOZA U R, et al. Rare earths in nanocrystalline glass-ceramics [J]. *Optical Materials*, 2005, 27(11):1762-1770.
- [44] XIAO Z, SERNA R, AFONSO C N. Broadband emission in Er-Tm co-doped Al₂O₃ films: the role of energy transfer from Er to Tm [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(3):033112-033117.