

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0323-03

Er 离子注入 Al_2O_3 光波导薄膜的发光特性研究

王兴军, 王辉, 陈涛, 雷明凯

(大连理工大学材料工程系表面工程研究室, 辽宁 大连 116024)

摘要 采用溶胶-凝胶和离子注入复合工艺在氧化的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜。900 °C 烧结, 掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的相结构是 $\gamma-(\text{Al,Er})_2\text{O}_3$ 和 $\theta-(\text{Al,Er})_2\text{O}_3$ 的混合物。室温下测量不同注入剂量的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜的光致发光谱, 均获得了中心波长为 1.533 μm 的发光曲线。900 °C 烧结制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜光致发光强度随着注入剂量从 $0.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 增加到 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 而逐渐增加。而 1200 °C 烧结制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜的光致发光强度随着掺杂浓度从 $0.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 增加到 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 先增加后减小。

关键词 薄膜物理学; 掺 Er^{3+} 光波导放大器; 离子注入; Al_2O_3 ; 溶胶-凝胶法

中图分类号 TN204; O433

文献标识码 A

Photoluminescence of Er Ion Implanted Al_2O_3 Waveguides Film

WANG Xing-jun, WANG Hui, CHEN Tao, LEI Ming-kai

(Surface Engineering Laboratory, Department of Materials Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract The Er^{3+} -doped Al_2O_3 optical films have been prepared on the thermally oxidized $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrate by the Er ion implantation Al_2O_3 films, which were obtained by the sol-gel method with a dipping-coating technique, using the aluminium isopropoxide $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ -derived Al_2O_3 sols. The phase structure, mixture of $\gamma-(\text{Al,Er})_2\text{O}_3$ and $\theta-(\text{Al,Er})_2\text{O}_3$, was observed for the Er^{3+} -doped Al_2O_3 films sintered at 900 °C. The photoluminescence (PL) spectrum centered at 1.533 μm with the full width at half-maximum (FWHM) of 44 nm was observed for the Er^{3+} -doped Al_2O_3 film with the Er ion implantation fluence of $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, which attributed to the intra-4f transition between the first excited ($^4I_{13/2}$) and the ground state ($^4I_{15/2}$) of Er^{3+} . The PL intensity at 1.533 μm increased with increasing the Er ion implantation fluence from $0.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ to $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ for the Er^{3+} -doped Al_2O_3 films sintered at 900 °C. When the sintering temperature was increased to 1200 °C, the PL intensity at 1.533 μm first increased, and then decreased with increasing the Er ion implantation fluence from $0.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ to $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Key words film physics; Er^{3+} -doped waveguides amplifier; ion implantation; Al_2O_3 ; sol-gel method

1 引言

薄膜光波导在集成光学领域具有相当大的潜力, 掺 Er^{3+} 光波导放大器具有体积小、易于集成等突出特点, 已引起了较多的关注^[1,2]。掺铒光波导放大器的基体材料主要是第 III, IV 族元素的氧化物: 包括 SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 等等。其中 Al_2O_3 晶体结构与 Er_2O_3 相似, 可以掺杂高的 Er^{3+} 浓度而离子间相互作用较小, 相应提高了发光效率和寿命^[3], 但 Al_2O_3 高的合成温度, 传统技术很难制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜。1993 年, van den Hoven 等^[4]首先在热氧化法获得 6 μm 厚 SiO_2 薄膜的 Si 基片上采用磁控溅射法制备了厚度约为 600 nm 的 Al_2O_3 薄膜, 100 keV 到 1.5 MeV 变化能量的 Er 离子进行注

入获得了掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光波导薄膜。然而, 磁控溅射制备 Al_2O_3 薄膜的工艺复杂, 较难控制。溶胶-凝胶 (sol-gel) 技术用于制备 Al_2O_3 薄膜, 具有均匀性好, 易掺杂, 表面光洁度高, 以及工艺简单等优点^[5,6]。本文采用溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 薄膜后进行 Er 离子注入的复合工艺, 在热氧化 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜, 旨在为发展具有高抽运效率和增益特性的掺 Er^{3+} 光波导放大器创造条件。

2 实验

采用异丙醇铝 $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ 水解获得稳定、透明的勃母石 ($\gamma\text{-AlOOH}$) 溶胶后^[7], 将热氧化获得 2 μm 厚 SiO_2 薄膜的 $\text{Si}(100)$ (30 mm × 20 mm × 0.5 mm) 基片在

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (69889701)

作者简介: 王兴军 (1976-) 男, 大连理工大学材料工程系表面工程研究室博士研究生, 主要从事光电子材料研究。

Email: surfeng@dlut.edu.cn

上述的溶胶中浸渍 5 min, 以 100 mm/min 匀速提拉, 在空气中干燥 1 h 后, 放在干燥箱中 100 °C 干燥 10 min 得到 γ -AlOOH 干凝胶膜, 在热处理炉中以 4 °C/min 的升温速率缓慢升温至不同的热处理温度 (800~1200 °C), 保温 1 h 后随炉自然冷却, 得到一定厚度的 Al₂O₃ 膜。采用 MEVVA 80-10 型金属蒸气真空弧离子源室温将 Er 离子注入 Al₂O₃ 薄膜中, 获得掺 Er³⁺:Al₂O₃ 薄膜。注入能量为 50 keV, 注入剂量范围为 (0.5~10)×10¹⁵ cm⁻²。重复上述提拉-注入过程多次得到所需厚度不同的掺 Er³⁺浓度的 Al₂O₃ 薄膜。然后, 在热处理炉中以 4 °C/min 的升温速率缓慢升温至相应的热处理温度 (800~1200 °C), 退火 5 h, 获得所需的掺 Er³⁺:Al₂O₃ 薄膜。

采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射分析 (XRD) 的 CuK α 辐射确定薄膜的相结构。光致发光光谱的测量采用的激光光源是最大功率为 1 W 的半导体激光器, 抽运波长为 980 nm。光致发光光谱采用 Jobin Yvon Hrs2 型单色仪, Kofin-Sinar 斩波器, Id441-c 型 InGaAs 探测器记录。光谱信号经 391A 型锁相放大器放大, 由计算机进行数据采集和处理。

3 结果与讨论

3.1 相结构

由图 1 可见, 与 900 °C 烧结粉末的标准 XRD 谱图相比^[7], 不掺杂 Al₂O₃ 薄膜的 XRD 谱仅出现重合的 γ -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃(440), (240) 的衍射峰。说明 900 °C 制备的薄膜具有明显的 γ -Al₂O₃ 的 (110) 和 θ -Al₂O₃ 的 (240) 择优取向性。黄肖容等^[8]分析了溶胶-凝胶法制备 γ -Al₂O₃ 膜过程, 证明 γ -AlOOH 凝胶薄膜是沿 (020) 方向逐层生长的。 γ -Al₂O₃ 薄膜经

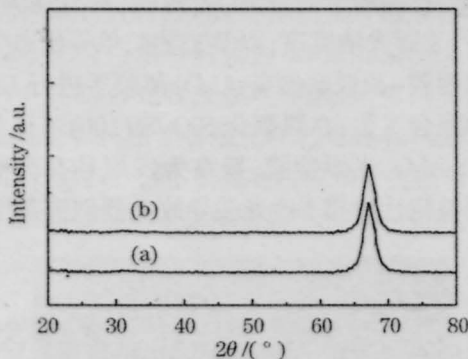


图 1 在氧化的 SiO₂/Si(100) 基片上制备掺 Er³⁺:Al₂O₃ 薄膜的 XRD 谱。(a) 不掺杂; (b) 注入剂量为 0.8×10¹⁶ cm⁻²

Fig. 1 XRD patterns of the Er³⁺-doped Al₂O₃ films on thermally oxidized SiO₂/Si(100) substrates sintered at 900 °C with four dipping-implantation processes. (a) Undoped; (b) Er ion implantation fluence of 0.8×10¹⁶ cm⁻²

γ -AlOOH 凝胶薄膜烧结而成, 受到 γ -AlOOH 凝胶薄膜择优取向的影响和控制, 因而 γ -Al₂O₃ 相表现出确定的择优取向性。作为 γ -Al₂O₃ 相转变的产物, θ -Al₂O₃ 也呈现确定的择优取向性。注入剂量为 0.8×10¹⁶ cm⁻² 的掺 Er³⁺:Al₂O₃ 薄膜的 XRD 谱与不掺杂的相比无明显变化, 表明少量 Er³⁺ 掺杂对 Al₂O₃ 薄膜的晶体结构和择优取向性未产生显著影响。

3.2 光致发光特性

由图 2 可见, 在波长 1.470~1.630 μm 范围获得了中心波长为 1.533 μm (半峰宽约为 44 nm) 的光致发光谱, 对应于 Er³⁺ 中 4f 电子第一激发态 (⁴I_{13/2}) 向基态 (⁴I_{15/2}) 能级跃迁。处于基态的 4f 电子吸收 980 nm 的抽运光跃迁到第二激发态 (⁴I_{11/2}), 然后以无辐射跃迁的方式迅速跃迁到 ⁴I_{13/2}, 最后以辐射光子的形式跃迁到 ⁴I_{15/2}, 发出波长为 1.533 μm 的荧光。由图 3 可见, 光致发光强度随着注入剂量 [(0.2~4)×10¹⁶ cm⁻²] 的增加而逐渐增加。类似的变化规律也在 Er 离子注入磁控溅射法制备的 Al₂O₃ 薄膜中发现, 825 °C 退火, 光致发光强度随着 Er³⁺ 掺杂浓度从 0.03% 增加到 3% 而逐渐增加^[4]。由于在没有浓度猝灭时, 较高的 Er³⁺ 掺杂浓度相对应的激活的 Er³⁺ 离子数也较多, 导致光致发光强度的提高。由图 4 可见, 光致发光强度随着注入剂量 [(0.2~4)×10¹⁶ cm⁻²] 的增加先增加后减小。王兴军等^[7]系统的研究了掺 Er³⁺:Al₂O₃ 粉末的相结构和相变规律, 发现在 900 °C 相结构随着 Er³⁺ 掺杂浓度增加到 5% 也没有明显变化。而 1200 °C 的相结构在掺 1% Er³⁺ 浓度时有新相析出, ErAlO₃ 和 Al₁₀Er₆O₂₄ 相, 这些新相的析出导致激活的 Er³⁺ 离子数减少, 光致发光强度随之下降。胶溶-凝胶和离子注入复合工艺获得了具有优良的光致发光性质的掺 Er³⁺:Al₂O₃ 光波导薄膜, 为进一步

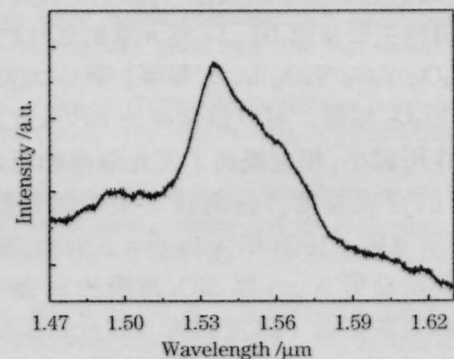


图 2 掺 Er³⁺:Al₂O₃ 薄膜的光致发光谱

Fig. 2 PL spectrum of the Er³⁺-doped Al₂O₃ film sintered at 900 °C with the Er implantation fluence of 4×10¹⁶ cm⁻² under four dipping-implantation processes

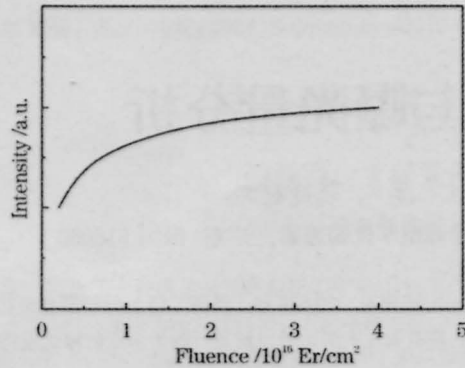


图3 900 °C烧结的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜在 $1.533 \mu\text{m}$ 的光致发光强度的变化曲线,注入剂量范围 $(0.2\sim 4)\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$

Fig.3 PL intensity at $1.533 \mu\text{m}$ with increasing the Er ion implantation fluence from 0.2 to $4\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ for the Er^{3+} -doped Al_2O_3 films sintered at $900 \text{ }^\circ\text{C}$

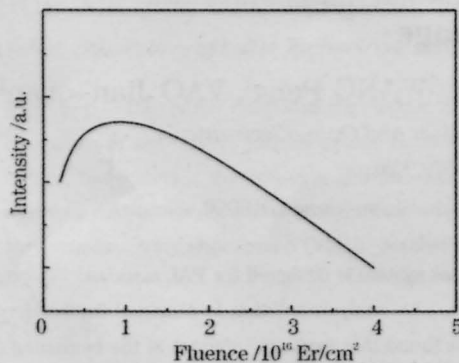


图4 1200 °C烧结的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜在 $1.533 \mu\text{m}$ 的光致发光强度的变化曲线,注入剂量范围 $(0.2\sim 4)\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$

Fig.4 PL intensity at $1.533 \mu\text{m}$ with increasing the Er implantation fluence from 0.2 to $4\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ for the Er^{3+} -doped Al_2O_3 films sintered at $1200 \text{ }^\circ\text{C}$

研究薄膜光波导的吸收、损耗等性质创造了条件。

4 结 论

1) 溶胶-凝胶和离子注入复合工艺在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上获得了具有优良光致发光性质的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜。

2) 900 °C 烧结,在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上制备的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜的相结构是 $\gamma-(\text{Al},\text{Er})_2\text{O}_3$ 和 $\theta-(\text{Al},\text{Er})_2\text{O}_3$ 的混合物。

3) 900 °C 烧结制备的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜的光致发光强度随着注入剂量从 $0.2\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 增加到 $4\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 而逐渐增加。1200 °C 烧结制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜的光致发光强度随着掺杂浓度从 $0.2\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 增加到 $4\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 先增加后减小。

致谢 感谢李成仁,高景生,杨涛,曹保胜和董斌等老师和同学对实验和测试提供的帮助。

参 考 文 献

- 1 Bahtat A, Bouazaoui M, Bahtat M *et al.* Fluorescence of Er^{3+} ions in TiO_2 planar waveguides prepared by a sol-gel process[J]. *Opt. Commun.*, 1994, **111**(1): 55-60
- 2 Benatsou M, Capoen B, Bouazaoui M *et al.* Preparation and characterization of sol-gel derived $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ planar waveguides[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(4):428-430
- 3 Kurokawa Y, Ishizaka T, Ikoma T *et al.* Photo-properties of rare earth ion (Er^{3+} , Eu^{3+} and Sm^{3+})-doped alumina films prepared by the sol-gel method[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **287**(6): 737-741
- 4 van den Hoven G N, Snoek E, Polman A. Photoluminescence characterization of Er-implanted Al_2O_3 films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(24): 3065-3067
- 5 Yoldas B E. Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 [J]. *J. Mater. Sci.*, 1975, **10**(10): 1856-1860
- 6 Cheong H, Cho W S, Ha J S *et al.* Structural evolution of alumina membrane prepared on an alumina support using a sol-gel method[J]. *J. Alloys and Compounds.*, 1999, **290**(2): 304-309
- 7 Wang X J, Lei M K, Yang T *et al.* Phase transformation of Er^{3+} -doped Al_2O_3 powders prepared by the sol-gel method [J]. *J. Mater. Res.*, 2003, **18**: 2401-2405
- 8 Huang X R, Huang Z T. Microstructure of $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by sol-gel method[J]. *J. of Chin Ceram Soc.*, 2000, **28**(2):173-180
黄肖容,黄仲涛.溶胶-凝胶法制备 γ -氧化铝膜的微观结构[J].硅酸盐学报,2000, **28**(2): 173-180