

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0465-03

溶胶-凝胶法制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 光波导薄膜

王兴军, 杨涛, 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(Sol-gel)法在热氧化的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上提拉法制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜。采用扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、X射线衍射分析(XRD)研究了掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜的形貌、厚度以及结构等特性。结果表明,在氧化的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上获得了厚度为 $1.2\ \mu\text{m}$, 固溶 Er^{3+} 的面心立方结构 $\gamma\text{-(Al,Er)}_2\text{O}_3$ 和单斜结构 $\theta\text{-(Al,Er)}_2\text{O}_3$ 的薄膜。薄膜表面光滑、平整,无明显的表面缺陷。掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜晶粒分布均匀,平均晶粒直径为 $50\sim 200\ \text{nm}$, 表面起伏度为 $10\sim 20\ \text{nm}$ 。测量了 $10\ \text{K}$ 下掺 $0.1\ \text{mol}\%$ ~ $1.5\ \text{mol}\%$ $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜的光致发光(PL)谱,获得了中心波长为 $1.533\ \mu\text{m}$ 的发光曲线。PL强度随 Er^{3+} 掺杂浓度的增加而下降,相应的半峰宽(FWHM)也从 $45\ \text{nm}$ 减小到 $36\ \text{nm}$ 。Sol-gel 法制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 光学薄膜满足有源光波导放大器基体材料的性能要求。

关键词 光学薄膜; 掺 Er^{3+} 光波导放大器; 溶胶-凝胶法

中图分类号 TN204, O484.1

文献标识码 A

Er^{3+} -Doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ Optical Waveguide Films Prepared by the Sol-gel Method

WANG Xing-jun, YANG 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 thermally oxidized $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrate by the sol-gel method with the dip-coating process, using the aluminium isopropoxide $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ -derived Al_2O_3 sols with the addition of erbium nitrate $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$. The surface morphology, thickness and structure of the Er^{3+} -doped Al_2O_3 films have been analyzed by the scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), and X-ray diffractometer (XRD). The even, smooth and compact surfaces of Er^{3+} -doped Al_2O_3 films were obtained. The crystal size of $50\sim 200\ \text{nm}$ was observed for the Er^{3+} -doped Al_2O_3 films. The thickness of the $1\ \text{mol}\%$ Er^{3+} -doped Al_2O_3 film for 9 layers sintered at $900\ ^\circ\text{C}$ is about $1.2\ \mu\text{m}$ under a constant withdrawn rate of $100\ \text{mm}/\text{min}$. The phase structure, mixture of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ was observed for undoped Al_2O_3 film. The thin film exhibited (110) and (120) preferred orientation for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase, respectively. The addition of $1\ \text{mol}\%$ Er^{3+} has slight influence on the phase structure and preferred orientation of Al_2O_3 film. The photoluminescence (PL) spectra of $0.1\ \text{mol}\%$ ~ $1.5\ \text{mol}\%$ Er^{3+} -doped Al_2O_3 films were detected at the measurement temperature of $10\ \text{K}$. The PL peak intensity at $1.533\ \mu\text{m}$ decreased with the increase of the Er^{3+} doping concentration. The corresponding full width at half maximum decreased from $45\ \text{nm}$ to $36\ \text{nm}$.

Key words optical films; Er^{3+} -doped optical planar waveguides amplifier; sol-gel method

掺 Er^{3+} 光波导放大器具有体积小、易集成等突出特点,因而掺 Er^{3+} 光波导薄膜研究倍受关注^[1,2]。本文采用 Sol-gel 法在热氧化的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上提拉法制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜,旨在为发展具有高抽运效率和增益特性的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光波导放大器创造条件。

1 实验方法

采用异丙醇铝 $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ 水解获得勃母石 ($\gamma\text{-AlOOH}$) 溶胶后,加入不同比例的硝酸铒 $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 得到稳定、透明的掺 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶^[9]。将氧化好的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片 ($30\ \text{mm} \times 20\ \text{mm} \times 0.5\ \text{mm}$) 在上述的溶胶中浸渍 $5\ \text{min}$, 以 $100\ \text{mm}/\text{min}$

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博士研究生,主要从事功能薄膜涂层方面的研究。

E-mail: surfeng@dlut.edu.cn

的速度提拉出来,经干燥得到 γ -AlOOH干凝胶膜,然后在热处理炉中以 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结,保温 1 h ,并随炉自然冷却,得到不同掺 Er^{3+} 浓度的 Al_2O_3 薄膜。重复上述过程多次即可得到所需厚度的薄膜。

采用X射线衍射仪(XRD)研究薄膜相结构, $\text{CuK}\alpha$ 辐射。采用扫描电镜(SEM)观察薄膜表面形貌和厚度。采用原子力显微镜(AFM)进一步观察薄膜表面的微观形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪系统测量光致发光谱,包括Magna 760主机,发光附件及APD小型制冷机。波数范围 $400\sim 20000\text{ cm}^{-1}$,

分辨率为 0.1 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及薄膜厚度

由图1(a)可见,掺 $1\text{ mol}\%$ $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜提拉层数为9层均匀涂覆在氧化的 SiO_2/Si (100)基片上,薄膜表面光滑平整,没有观察到明显的表面缺陷。采用AFM进一步观察了薄膜的微观形貌,掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜晶粒分布均匀,平均晶粒直径为 $50\sim 200\text{ nm}$,表面起伏度为 $10\sim 20\text{ nm}$ 。

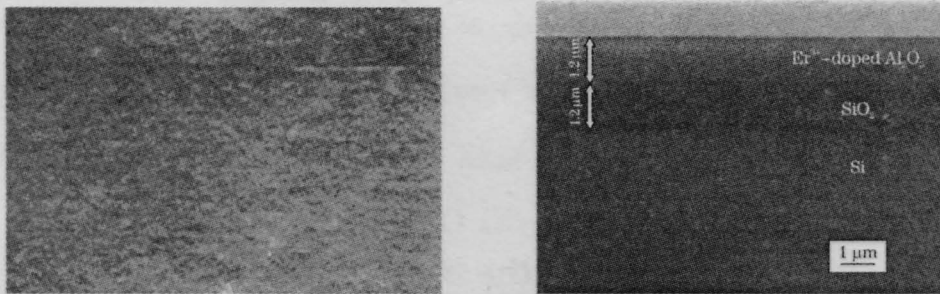


图1 氧化的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上制备的掺 $1\text{ mol}\%$ $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜(a)表面形貌(b)

Fig.1 SEM image of (a) the surface morphology (b) for the $1\text{ mol}\%$ Er^{3+} -doped Al_2O_3 film on thermally oxidized $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrate

图1(b)给出了氧化的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上制备的掺 $1\text{ mol}\%$ $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜横截面的SEM照片。由图可见,在 $\text{Si}(100)$ 基片上生长着两种厚度均为 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右的层,分别为氧化法获得的 SiO_2 层和提拉法获得的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜。掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜连续均匀覆盖于氧化的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片表面,无开裂现象。2.2 相结构表征

图2给出了 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结不掺杂和掺杂 $1\text{ mol}\%$ $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末和在氧化的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上制备提拉层数为9层的不掺杂和掺杂 $1\text{ mol}\%$ $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的XRD谱。由不掺杂 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末的XRD谱可见, γ - Al_2O_3 相(JCPDS No.29-0063)的(220), (311), (222), (400), (511)和(440)等晶面的衍射峰均被记录。同时也出现了 θ - Al_2O_3 相(JCPDS No. 11-0517)在 $2\theta = 32.9^\circ$ 和 35.1° 的(204)和(220)两个晶面的衍射峰,并且 γ 相比较强的 66.8° 的(440)晶面衍射峰向高角移动,对应于 θ 相比较强的 67.4° 的(240)晶面衍射峰。可见该温度下烧结粉末的相结构是以 γ 相为主,并伴有一定量的 θ 相混合物。与粉末XRD谱图相比,不掺杂 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的XRD谱仅出现重合的 γ - Al_2O_3 和 θ - Al_2O_3 (440), (240)衍射峰。说明 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的薄膜具有明显的 γ - Al_2O_3

(110)和 θ - Al_2O_3 (120)择优取向。黄肖容等^[10]分析了Sol-gel法制备 γ - Al_2O_3 膜过程,证明 γ -AlOOH凝胶薄膜是沿(020)方向逐层生长的。 γ - Al_2O_3 薄膜经

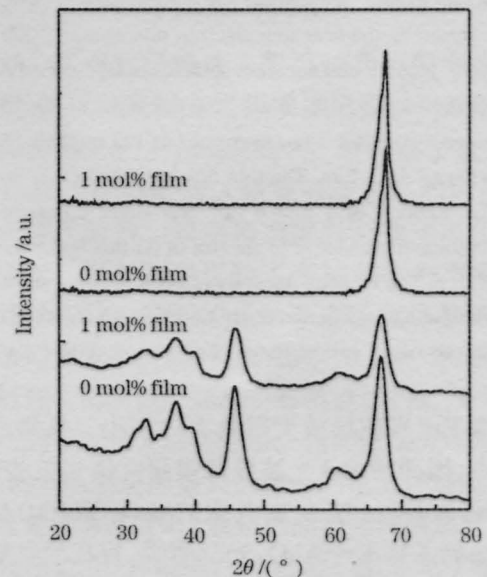


图2 不掺杂和掺杂 $1\text{ mol}\%$ $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末和在氧化的 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上制备的提拉层数为9层不掺杂和掺杂 $1\text{ mol}\%$ $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of undoped and $1\text{ mol}\%$ Er^{3+} -doped Al_2O_3 powders and films for 9 layers on thermally oxidized $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrates

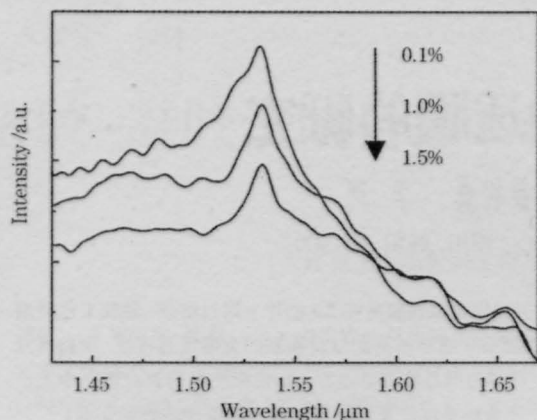


图3 氧化 SiO₂/Si(100)基片上制备的掺 0.1 mol%~1.5 mol % Er³⁺:Al₂O₃ 薄膜在 10 K 下测量的 PL 谱。

Fig.3 PL spectra of 0.1 mol%~1.5 mol % Er³⁺-doped Al₂O₃ films on thermally oxidized SiO₂/Si(100) substrates measured at 10 K

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,因而制备的薄膜表现出确定的择优取向性。作为 γ -Al₂O₃ 的相转变产物, θ -Al₂O₃ 也相应呈现择优取向性。掺 1 mol% Er³⁺:Al₂O₃ 粉末和薄膜的 XRD 谱与不掺杂的相比无明显变化,表明掺 1mol % Er³⁺对 Al₂O₃ 粉末和薄膜的晶体结构未产生显著影响。

2.3 光致发光特性

图 3 给出了氧化的 SiO₂/Si(100)基片上制备的掺 0.1 mol%~1.5 mol% Er³⁺:Al₂O₃ 薄膜在 10 K 下测量的 PL 谱。由图可见,三种掺杂 Er³⁺浓度的薄膜都获得了中心波长为 1.533 μ m 的 PL 谱。随着掺 Er³⁺浓度的增加,PL 强度略有下降,发光曲线的半峰宽从 45 nm 减少到 36 nm。Yeatman 等^[4]利用 Sol-gel 法制备了掺 Er³⁺的 SiO₂-TiO₂ 薄膜,也发现了 PL 强度随着掺 Er³⁺浓度的增加而降低的规律。这是由于 Er³⁺掺杂浓度的增加造成晶粒尺寸增大,使晶粒发生团聚现象^[5,6]。同时由于提拉工艺对于薄膜的晶粒尺寸同样产生显著影响,对于晶粒的团聚作用起到加剧的作用,导致 Er³⁺与 Er³⁺之间的相互作用增强,更容易发生上转换等效应,引起能量消耗,造成荧光强度减小。尽管 Er³⁺在 Al₂O₃ 的局部环境还不清楚,但可以推测不同 Er³⁺掺杂浓度造成 Er³⁺在 Al₂O₃ 中 Stark 能级分裂不同,导致半峰宽不同。

4 结论

1) 在热氧化的 SiO₂/Si(100)基片上提拉法制备掺 0~1.5 mol% Er³⁺:Al₂O₃ 光波导薄膜。提拉 9 次,提拉速度 100 mm/min, 烧结温度 900 $^{\circ}$ C 时薄膜厚度为 1.2 μ m。薄膜表面光滑、平整,没有明显的表面缺陷。掺 Er³⁺:Al₂O₃ 薄膜晶粒分布均匀,平均晶粒直径为 50~200 nm,表面起伏度为 10~20 nm。

2) 900 $^{\circ}$ C 烧结的不掺杂 Er³⁺:Al₂O₃ 薄膜为 γ -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃ 的混合物,薄膜具有明显的 γ -Al₂O₃(110)和 θ -Al₂O₃(120) 择优取向性。掺 1 mol% Er³⁺对 Al₂O₃ 薄膜的晶体结构和择优取向性均未产生显著影响。

3) 掺 0.1 mol%~1.5 mol% Er³⁺:Al₂O₃ 光波导薄膜在 10 K 下均获得了中心波长为 1.533 μ m 的 PL 谱。PL 强度随掺杂 Er³⁺浓度的增加而下降,相应的半峰宽也从 45 nm 降低到 36 nm。

致谢 感谢李仁、高生、王辉、曹保和和董斌等老师和对实验和提供的帮助。

参考文献

- 1 A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat *et al.* Fluorescence of Er³⁺ ions in TiO₂ planar waveguides prepared by a sol-gel process[J]. *Opt. Commun.*, 1994, **111** (1): 55-60
- 2 M. Benatsou, B. Capoen, M. Bouazaoui *et al.* Preparation and characterization of sol-gel derived Er³⁺:Al₂O₃-SiO₂ planar waveguides[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71** (4): 428-430
- 3 Huang Xiaorong, Huang Zhongtao. Microstructure of γ -Al₂O₃ 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
- 4 E. M. Yeatman, M. M. Ahmad, O. McCarthy *et al.* Optical gain in Er-doped SiO₂-TiO₂ waveguides fabricated by the sol-gel technique[J]. *Opt. Commun.*, 1999, **164**(1): 19-25
- 5 J. Lagsgaard. Dissolution of rare-earth clusters in SiO₂ by Al codoping: A microscopic model[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(17): 1-10
- 6 A. Karthikeyan, R. M. Almeida. Crystallization of SiO₂-TiO₂ glassy films studied by atomic force microscopy[J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2000, **274**(3): 169-174