

文章编号: 0253-2239(2004)03-397-4

溶胶-凝胶法制备 SiO_2 基片 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜*

王兴军¹ 杨涛¹ 王晶² 雷明凯¹

(¹ 大连理工大学材料工程系表面工程研究室, 大连 116024)
(² 大连铁道学院材料科学与工程系, 大连 116028)

摘要: 用溶胶-凝胶法在 SiO_2 基片上提拉制备了掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜。采用扫描电子显微镜、原子力显微镜、差热-热重分析仪、X 射线衍射仪研究了掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光学薄膜的形貌和结构特性。在 900 °C 烧结后, SiO_2 基片上提拉 15 次形成厚度 8 μm 掺摩尔比 0.01 Er^{3+} 的面心立方结构 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜具有明显(110)择优取向, 掺摩尔比 0.01 Er^{3+} 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构和结晶生长过程未产生显著影响。薄膜具有均匀多孔结构, 平均粒径为 30~100 nm, 平均孔径为 50~100 nm, 表面起伏度为 10~20 nm。掺摩尔比 0.01 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜, 获得了中心波长为 1.534 μm (半峰全宽为 36 nm)的光致发光谱。

关键词: 发光学; 光学薄膜; 溶胶-凝胶法; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 掺 Er^{3+}

中图分类号: O484 文献标识码: A

$\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ Optical Films on SiO_2 Substrate Prepared by the Sol-Gel Method

Wang Xingjun¹ Yang Tao¹ Wang Jing² Lei Mingkai¹

(¹ Surface Engineering Laboratory, Department of Materials Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)
(² Department of Material Science and Engineering, Dalian Railway Institute, Dalian 116028)

(Received 2 December 2002; revised 31 March 2003)

Abstract: The Er^{3+} -doped Al_2O_3 optical films have been prepared on SiO_2 substrate by the sol-gel method and 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 and structure of the 0.01 (mole ratio, *ibid* below) Er^{3+} -doped Al_2O_3 film have been analysed by the scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), differential thermal analysis-thermogravimetric analysis (DTA-TG), and X-ray diffractometer (XRD). The 0.01 Er^{3+} -doped $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ film with a thickness of 8 μm through 15 dipping coating cycles, which possesses a face-centered cubic lattice with a (110) preferred orientation, is obtained from 0.01 Er^{3+} -doped $\gamma\text{-AlOOH}$ gel sintered at 900 °C. The addition of 0.01 Er^{3+} in the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has no evident influence on the phase structure and preferred orientation of the film. The homogenous and porous 0.01 Er^{3+} -doped $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ film has a crystal size of 30~100 nm, a pore size of 50~100 nm, and a surface roughness of 10~20 nm. The photoluminescence (PL) spectrum centered at 1.533 μm with the full width at half maximum of 36 nm is observed for the 0.01 Er^{3+} -doped $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ film, which is attributed to the intra-4*f* transition between the first excited ($^4I_{13/2}$) and the ground state ($^4I_{15/2}$) of Er^{3+} .

Key words: luminescence; optical films; sol-gel method; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Er^{3+} doping

* 国家自然科学基金重点项目(69889701)、教育部科学技术研究重点项目(01052)资助课题。

E-mail: surfeng@dlut.edu.cn

收稿日期: 2002-12-02; 收到修改稿日期: 2003-03-31

1 引 言

掺 Er^{3+} 光波导放大器具有体积小、易于集成等突出特点, 因而掺 Er^{3+} 光波导薄膜研究倍受关注^[1,2]。Polman 等^[3] 采用 MeV 能量 Er 离子注入

方法,成功制备出掺 Er^{3+} 的 SiO_2 光波导薄膜。由于掺杂 Er^{3+} 浓度很低,且 Er^{3+} 在 SiO_2 中出现一定的团聚现象,导致发光寿命较短和发光淬灭。 Al_2O_3 作为掺杂 Er^{3+} 的基体,可以有效提高 Er^{3+} 的掺杂浓度和弥散度,增加发光效率和寿命^[4],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^[5] 首先采用离子注入技术获得了掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光波导薄膜。脉冲激光烧蚀技术也沉积出均质、高密度的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光波导薄膜^[6]。溶胶-凝胶(sol-gel)技术用于制备光学薄膜,具有均匀性好,易掺杂,表面粗糙度精度高,以及工艺简单等优点^[7,8],但制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光波导薄膜尚缺乏系统研究。本文采用溶胶-凝胶法在 SiO_2 基片上提拉制备掺 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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

2.1 制备工艺

溶胶-凝胶法采用纯度为 99.99% 的铝与分析纯异丙醇 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$ 反应生成前驱体异丙醇铝 $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$,将定量去离子水水浴预热到 $90\text{ }^\circ\text{C}$,然后分批缓慢加入 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ [H_2O 和 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 的摩尔比为 110:1],在回流装置中充分搅拌 2 h,使 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 完全水解,形成勃母石($\gamma\text{-AlOOH}$)沉淀。再将水解后的混合物在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌条件下,蒸发至 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 充分释放后,加入定量的 HNO_3 使 $\gamma\text{-AlOOH}$ 沉淀脱溶(H^+ 和 Al^{3+} 的摩尔比为 0.1:1)。加入定量的硝酸铒 $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{Al}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ 的摩尔比为 100:1)。最终使胶体在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流搅拌 16 h,得到稳定、透明的掺摩尔比 0.01 的 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶。

将超声波清洗烘干后的 SiO_2 基片($20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$)在上述的溶胶中浸渍 5 min,以 40 mm/min 匀速提拉,空气中干燥 20 h,得到 $\gamma\text{-AlOOH}$ 干凝胶膜,后在热处理炉中以升温速率 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ 缓慢加热至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,保温 1 h 后随炉自然冷却,得到掺摩尔比 0.01 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜。该过程重复数次,获得所需厚度的薄膜。

2.2 测试方法

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射(XRD)仪研究薄膜相结构,为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射。采用 TGA/SDTA851

型差热-热重(DTA-TG)分析仪测定 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶烧结过程的物理化学变化,处于空气气氛中,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。采用 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)和 Nanoscope III 型原子力显微镜(AFM)观察薄膜表面形貌。

光致发光谱测量采用的激光光源为最大功率 1 W 的半导体激光器,抽运波长为 980 nm。光致发光谱采用 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

图 1 为在 SiO_2 基片上 15 次提拉制备的掺摩尔比 0.01 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的 X 射线衍射谱。扫描电镜观察表明,经 15 次提拉获得的薄膜厚度约为 $8\text{ }\mu\text{m}$ 。由图 1 可见,在 $2\theta = 32.9^\circ$ 和 67.0° 处出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的(220)和(440)二个晶面的衍射峰。与标准 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 X 射线衍射谱图相比,掺摩尔比 0.01 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜没有记录到(311),(222),(400)和(511)等晶面的衍射峰。说明溶胶-凝胶法制备的掺摩尔比 0.01 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜具有明显的(110)择优取向。黄肖容等^[9]分析了溶胶-凝胶法制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜过程,证明 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶薄膜是沿(020)方向逐层生长的, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜经 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶薄膜烧结而成,受到 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶薄膜择优取向的影响和控制,从而制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜表现出确定的择优取向性。图 1 中没有出现任何含铒化合物的衍射峰,表明掺摩尔比 0.01 Er^{3+} 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构未产生显著影响。

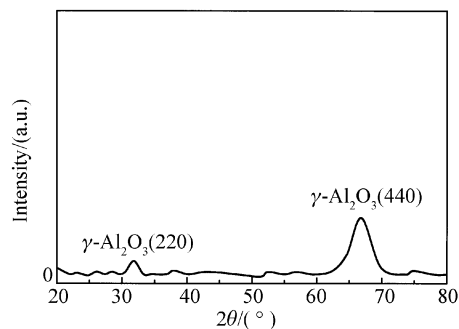


Fig. 1 The XRD pattern of the 1% $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ film on SiO_2 substrate

3.2 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶的烧结

图 2 为掺摩尔比 0.01 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶烧结过程的差热-热重曲线,测量的温度范围为 25~950 $^{\circ}\text{C}$ 。由图 2 可见,120 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现一个吸热峰,并伴有 21% 的失重。在 450 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现另一个吸热峰,对应的失重为 16%。MacKenzie 等^[10]证实,低温区间 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶的温度变化主要源于凝胶中吸附水和结构水的脱除, $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 。随着烧结温度的进一步提高,在 540 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现一个放热峰,相应的失重为 3%。因为在制备 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶过程中会残留少量 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$,它们在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上开始分解,700 $^{\circ}\text{C}$ 分解完全^[11]。当温度继续升高到 950 $^{\circ}\text{C}$,没有出现明显的放热和吸热现象,完全形成了稳定的掺摩尔比 0.01 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。差热-热重分析结果同时表明,掺摩尔比 0.01 Er^{3+} 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结晶生长过程也未产生显著影响。

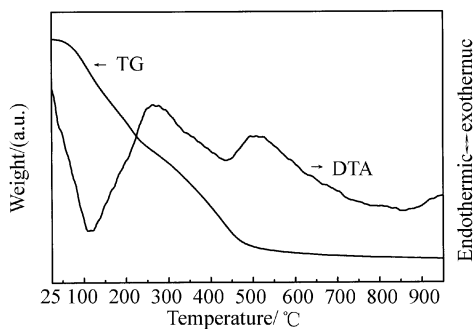


Fig. 2 The DTA-TG curves of the 1% $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-AlOOH}$ gel during sintering. DTA: differential thermal analysis; TG: thermogravimetric analysis

3.3 薄膜表面形貌

图 3 为在 SiO_2 基片上掺摩尔比 0.01 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜表面扫描电镜形貌照片。由图 3 可见,8 μm 厚的薄膜均匀涂覆在 SiO_2 基片上,没有观察到明显的团聚现象和严重的表面缺陷。薄膜具有多孔

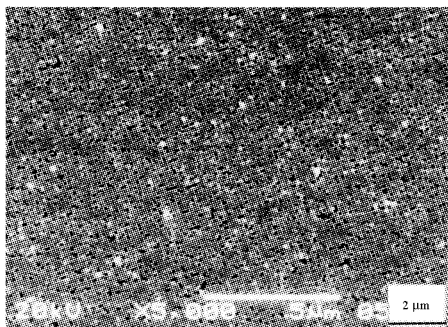


Fig. 3 The SEM photograph of 0.01 (mole ratio) $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ film on SiO_2 substrate

结构,平均颗粒直径为 100~200 nm,颗粒间分布着平均孔径为 50~100 nm 的空隙。为了进一步观察薄膜的微观形貌,图 4 给出了薄膜的原子力显微镜形貌像。由图 4 可见,薄膜中晶粒分布较为均匀,平均晶粒直径为 30~100 nm,表面起伏仅为 10~20 nm。溶胶-凝胶工艺获得了均匀多孔结构,光滑平整的掺摩尔比 0.01 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜。对于光波导薄膜,表面质量是一个重要的评价参量。较低的表面粗糙度会降低光的传播效率,增大传输损耗^[6]。

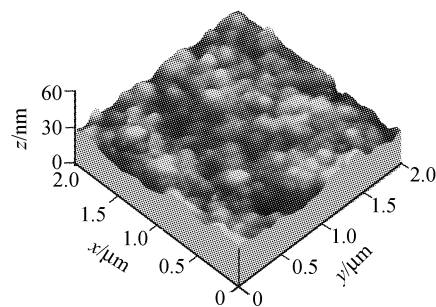


Fig. 4 AFM image of 0.01 (mole ratio) $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ film on SiO_2 substrate. AFM: atomic force microscope

3.4 光致发光谱

图 5 为在 SiO_2 基片上获得的 8 μm 厚的掺摩尔比 0.01 $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的光致发光谱。由图 5 可见,在波长 1.470~1.630 μm 范围获得了中心波长为 1.534 μm 的光致发光谱,对应于 Er^{3+} 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转移到 $^4I_{13/2}$,最后以辐射光子的形式跃迁到 $^4I_{15/2}$,发出波长为 1.534 μm 的荧光。由于 Er^{3+} 在基体中均以 Er-O 键的形式存在, Al_2O_3 与 Er_2O_3 有相似的晶体结构,有利于实现高浓度 Er^{3+} 掺杂,防止 Er^{3+} 团聚现象的发生,从而增加了光致发光强度^[12]。

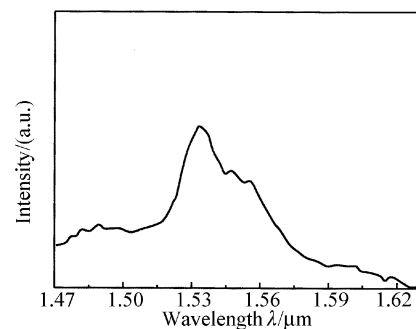


Fig. 5 Photoluminescence spectrum of 0.01 (mole ratio) $\text{Er}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ film on SiO_2 substrate

在 SiO₂ 基片上掺摩尔比 0.01 Er³⁺: γ -Al₂O₃ 薄膜的光致发光谱半峰全宽(FWHM)较大,约为 36 nm,是 Er³⁺ 掺杂 SiO₂ 光波导薄膜(半峰全宽为 11 nm)的 2.5 倍,Er³⁺ 掺杂磷硅玻璃光波导薄膜(半峰全宽为 25 nm)的 1.5 倍^[3]。由于 Er³⁺ 受到 Al₂O₃ 晶格场的影响,导致 Er³⁺ 的斯塔克分裂严重,增加了光致发光谱半峰全宽。溶胶-凝胶工艺获得了具有优良的光致发光性质的掺 Er³⁺: γ -Al₂O₃ 光学薄膜,为进一步研究薄膜光波导的吸收、损耗等性质创造了条件。

结论 1) 溶胶-凝胶法在 SiO₂ 基片获得了具有优良的光致发光性质的掺 Er³⁺:Al₂O₃ 光学薄膜,是一种有前景的制备光波导薄膜技术。2) 在 SiO₂ 基片上制备的掺 Er³⁺:Al₂O₃ 光学薄膜,经 900 °C 烧结,获得了掺摩尔比 0.01 Er³⁺ 的具有面心立方结构的 γ -Al₂O₃ 薄膜。薄膜具有多孔结构,晶粒和孔隙均匀,平均粒径为 30~100 nm,平均孔径为 50~100 nm,表面起伏度为 10~20 nm。3) 在 SiO₂ 基片上制备的掺摩尔比 0.01 Er³⁺: γ -Al₂O₃ 薄膜获得了中心波长为 1.534 μ m,半峰全宽为 36 nm 的光致发光谱。

作者衷心感谢贾翠英、李成仁、宋美丽、袁力江、刘琼、王辉等对本文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 Er³⁺ ions in TiO₂ planar waveguides prepared by a sol-gel process. *Opt. Commun.*, 1994, **111**(1):55~60
- 2 Benatsou M, Capoen B, Bouazaoui M *et al.*. Preparation and characterization of sol-gel derived Er³⁺:Al₂O₃-SiO₂ planar waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(4):428~430
- 3 Polman A, Jacobson D C, Eaglesham D J *et al.*. Optical doping of waveguide materials by MeV Er implantation. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(7):3778~3784
- 4 Kurokawa Y, Ishizaka T, Ikoma T *et al.*. Photo-properties of rare earth ion (Er³⁺, Eu³⁺ and Sm³⁺)-doped alumina films prepared by the sol-gel method. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **287**(6):737~741
- 5 van den Hoven G N, Snoek E, Polman A. Photoluminescence characterization of Er-implanted Al₂O₃ films. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(24):3065~3067
- 6 Pillonnet A, Garapon C, Champeaux C *et al.*. Fluorescence of Cr³⁺ doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol-gel method. *J. Lumin.*, 2000, **87~89**(8):1087~1089
- 7 Yoldas B E. Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃. *J. Mater. Sci.*, 1975, **10**(10):1856~1860
- 8 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. Alloys and Compounds.*, 1999, **290**(2):304~309
- 9 Huang Xiaorong, Huang Zhongtao. Microstructure of γ -alumina membranes prepared by sol-gel technique. *J. Chin. Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2000, **28**(2):173~180 (in Chinese)
- 10 MacKenzie K J D, Temuujin J, Smith M E *et al.*. Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite (γ -AlOOH) and γ -Al₂O₃. *Thermochim. Acta.*, 2000, **359**(1):87~94
- 11 Fu Q, Cao C B, Zhu H S. Preparation of alumina films from a new sol-gel route. *Thin Solid Film*, 1999, **348**(1):99~102
- 12 van den Hoven G N, Snoeks E, Polman A *et al.*. Upconversion in Er-implanted Al₂O₃ waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(3):1258~1266