

文章编号: 0253-2239(2005)02-284-5

Yb掺杂对Er/Yb共掺 Al_2O_3 薄膜光致荧光性能的影响*

谭 娜 张庆瑜**

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

摘要: 采用反应射频磁控溅射技术, 通过调整溅射靶面上金属 Er 和 Yb 的面积比例制备出了不同 Yb 含量的 Er/Yb 共掺 Al_2O_3 薄膜, 重点探讨了薄膜制备过程中 Er、Yb 成分比例控制的可靠性及 Yb 的掺杂浓度对 Er/Yb 共掺 Al_2O_3 薄膜室温光致荧光谱强度及峰型的影响。利用卢瑟福背散射谱(RBS)和电子能谱(EDX)对薄膜成分进行的分析表明: 薄膜中 Er、Yb 成分的比例与实际的 Er、Yb 靶面积比基本一致。薄膜经过 1000 °C 退火 2 h 的室温光致发光谱表明: Yb 掺杂显著提高了薄膜的光致荧光强度, 当 Yb/Er 靶面积比为 4:1 时, 光致荧光强度和半峰全宽最大。研究结果表明: 对于 Al_2O_3 薄膜, 合适的 Yb/Er 浓度, 不仅可以显著改善薄膜的发光效率, 而且可以增加频带带宽。

关键词: 薄膜; Al_2O_3 薄膜; Er/Yb 共掺; 光致荧光

中图分类号: O484 文献标识码: A

Photoluminescence Performance as a Function of Ytterbium Doping Concentration from Er/Yb Co-Doped Al_2O_3 Films

Tan Na Zhang Qingyu

(State Key Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract: Er/Yb co-doped Al_2O_3 films with variant Yb concentrations, which are controlled through adjusting the area ratio of Yb to Er in the surface of the target, are fabricated by radio-frequency (RF) reaction magnetron sputtering technique. The reliability of composition control of Er/Yb ratio in film preparation and the influence of Yb doping concentration on room temperature photoluminescence (PL) spectral intensity and distribution of Er/Yb co-doped Al_2O_3 films are mainly investigated. Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and energy dispersive X-ray analysis (EDX) are used to determine the composition of the films. It is shown that the concentration ratio of Yb to Er in the films accorded with the area ratio of Yb to Er in the surface of the target. The room temperature PL spectrum of the films after annealing at 1000 °C for 2 h shows that the PL intensity of Er^{3+} can be enhanced by Yb doping. The PL intensity and full width at half maximum (FWHM) reaches its maximum when the area ratio of Yb to Er reaches to 4:1. The results of the research show that, as far as Al_2O_3 films are concerned, appropriate concentration of Yb/Er not only improves the luminescence efficiency of the films, but also enhances the channel bandwidth.

Key words: thin films; Al_2O_3 film; Er/Yb co-doped; photoluminescence

1 引言

掺铒光纤放大器在石英单模光纤最低损耗窗口(波长 1.535 μm)处具有增益高、噪声低、频带宽、饱和输出功率大等特点, 在光纤通信系统中占有举足轻重的地位。随着掺铒光纤放大器的商品化, 适用于光电集成和全光通信技术的掺铒平面光波导放大

* 国家自然科学基金(50240420656)资助课题。

作者简介: 谭 娜(1976~), 女, 河北保定人, 大连理工大学材料系博士研究生, 主要从事光电功能薄膜方面的研究工作。
E-mail: tan_na@sina.com.cn。

** 通信联系人。E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn。

收稿日期: 2004-05-31; 收到修改稿日期: 2004-07-19

器已经成为本研究领域关注的热点^[1~2]。然而,与掺铒光纤放大器有所不同的是为了确保光波导器件的紧凑性和在较短长度上获得足够的光学增益,一方面要比较严格地控制Er³⁺的掺杂浓度,另一方面通过Yb的掺杂而提高抽运光的吸收效率^[3]。Yb掺杂对Er掺杂薄膜的光致发光(PL)特性的影响,既与Yb的绝对浓度有关,又与Er/Yb的相对比例有关。因此,研究一定Er浓度下,Er/Yb掺杂比例对薄膜的光致发光特性的影响,不仅对优化掺杂浓度,进而获得性能优异的掺Er³⁺光波导薄膜具有重要意义,而且对更加深入地揭示Yb³⁺的敏化机制具有一定的价值。

自从1991年Mahmoud等用离子交换法制作出光波导放大器以来,近十几年里经过大量的实验研究,已开发出多种制作技术,如离子注入、共溅射、化学气相沉积、脉冲激光沉积等等。顾刚等^[5]采用射频磁控溅射技术制备了Er³⁺/Yb³⁺共掺SiO₂薄膜,证实SiO₂薄膜的室温光致发光强度随Yb³⁺的掺入显著增加,当Yb³⁺的掺杂浓度是Er³⁺含量的3倍时达到最大值,并且说明发光强度的增加是由于Yb³⁺能量向Er³⁺传递所致。

Al₂O₃波导作为Er掺杂的基质材料,近年来逐渐受到各国学者的关注。因为Al₂O₃材料的波导制备技术已经比较成熟,而且在Si衬底上已经制备出高质量、低损耗的Al₂O₃波导。同时,Al₂O₃波导的折射率比SiO₂高,因此在波导中可以实现光模的高约束,从而提高抽运效率和放大倍数^[2]。本实验采用反应射频磁控溅射方法制备出Er/Yb共掺的Al₂O₃光波导薄膜,重点探讨了薄膜制备过程中Er、Yb成分比例控制的可靠性及Yb的掺杂浓度对Er/Yb共掺Al₂O₃薄膜室温光致发光谱强度及峰型的影响。

2 实验方法

实验采用反应射频磁控溅射技术,在JGP450超高真空磁控溅射设备上制备Er/Yb共掺Al₂O₃光波导薄膜。实验采用金属Al靶(纯度为99.99%)作为溅射源,Al靶直径60 mm,厚3 mm。Er和Yb采用嵌入方式掺杂在Al靶中,通过调整Al靶面上金属Er和Yb的面积比制备出不同Yb含量的Er/Yb共掺Al₂O₃薄膜。基片选择n型(100)晶向的单晶硅,其厚度为420 μm,电阻率为2~4 Ω·cm。在薄膜沉积前,基片经超声波清洗3~

5 min。实验工艺参数如下:基片温度保持在400 °C,靶基距60 mm,工作气压1.0 Pa,氧气与氩气流量比5:45,溅射功率100 W,溅射时间4 h。制备后的试样在马弗炉中1000 °C退火2 h。

实验采用卢瑟福背散射谱(RBS)对样品进行厚度和成分分析,卢瑟福背散射谱分析是在北京大学重离子物理研究所的串列加速器上完成的,采用2.0 MeV的α作为探测束,背散射角165°。样品成分的电子能谱(EDX)分析是在大连理工大学JEM-5600LV上完成的。荧光光谱在复旦大学光科学系检测,采用发射波长为980 nm的半导体激光器作为激光激发光源,利用半导体探测器探测薄膜的光致发光光谱。

3 结果与讨论

3.1 薄膜成分分析

大量实验研究证实,Yb的掺入可有效地提高薄膜对980 nm抽运光的吸收效率,显著增强薄膜的发光特性^[4,5]。但Yb浓度过高又会使薄膜的发光效率降低^[6],因此选择合适的Yb掺杂浓度是至关重要的。我们通过调整Al靶面上Er和Yb的面积制备出了不同Yb掺杂量的Er/Yb共掺Al₂O₃光波导薄膜,其中Er和Yb在靶面上的面积比分别是1:0、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6。

图1是Er-Al₂O₃薄膜的卢瑟福背散射谱分析结果。从图中可以看出:薄膜的主要成分为Al、O、Er、Ar。Ar的存在是由于在溅射沉积的过程中工作气体气氛中的Ar气吸附在薄膜的生长表面,被随后溅射沉积的膜层覆盖而滞留在薄膜中。同时,从卢瑟福背散射谱中可以看到:Er-Al₂O₃薄膜中的Er在薄膜中的深度分布很均匀(Er在沟道数334~456范围内产生的背散射产额基本保持水平),这与

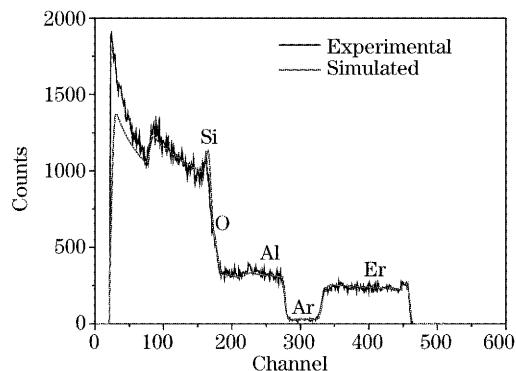


图1 Er-Al₂O₃试样的卢瑟福背散射谱

Fig. 1 RBS spectrum of Er-Al₂O₃ film

利用加速器产生的高能稀土离子注入掺杂方法制备的 Er-Al₂O₃ 光波导薄膜形成鲜明对比。高能稀土离子注入掺杂方法制备 Er-Al₂O₃ 光波导薄膜的 Er 原子在薄膜中的深度分布呈现准高斯分布^[2], 而且退火温度对其分布影响很小, 因此限制了 Er 在单位截面上的有效利用。所以, 制备出成分均匀的光波导薄膜可以有效地减少 Er³⁺ 团簇的形成, 降低浓度淬灭的发生。图 2 是 Er-Al₂O₃ 薄膜的成分深度分布图, 根据成分分析给出的结果可以得知 Er 的原子数分数为 0.012 左右, Al+Er 和 O 的原子数分数分别为 0.4 和 0.6 左右, 说明薄膜的基本成分是 Al₂O₃ 和 Er₂O₃。此外, 可以看到膜与基体界面清晰, 这样有利于制备出高质量的光波导薄膜。

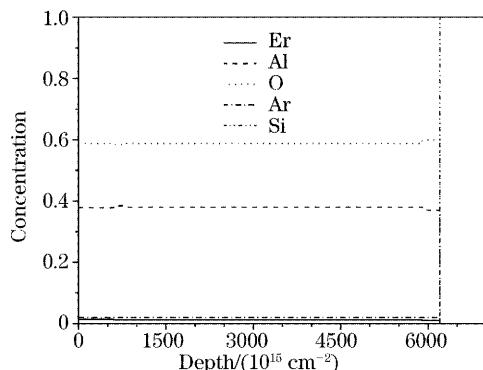


图 2 Er-Al₂O₃ 的成分深度分布

Fig. 2 Depth profile of compositions in Er-Al₂O₃ film

图 3 和图 4 是 Yb/Er 靶面积比为 3:1 样品的卢瑟福背散射谱和成分深度分布图。从图 3 中可以看出:由于 Er/Yb 共掺 Al₂O₃ 光波导薄膜中的 Er 和 Yb 两种元素质量非常接近, 导致 Er、Yb 的卢瑟福背散射谱严重重叠, 这对确定薄膜中 Er、Yb 的成分是非常不利的。因此, 我们在卢瑟福背散射谱分析中, 采用固定 Er 的原子数分数为 0.012, 通过调整 Yb 的浓度来拟合卢瑟福背散射谱, 进而确定 Yb 在薄膜中的浓度。固定 Er 的浓度是依据薄膜制备过程中 Er 和 Al 的溅射面积不变为前提的。但是随着 Yb 的溅射面积的增加, 薄膜中 Er 的绝对浓度和相对浓度均有所改变。因此, 为了进一步确定 Er、Yb 的比例, 我们对薄膜进行了电子能谱分析。

表 1 是 Er/Yb 共掺 Al₂O₃ 光波导薄膜的成分分析结果。从表 1 中可以看出:两种分析方法所给出的结果的绝对含量差异比较大, 但 Er、Yb 浓度的相对比例还是比较接近的, 同时与 Er、Yb 靶面积也比较接近。此外, 我们注意到:卢瑟福背散射谱分

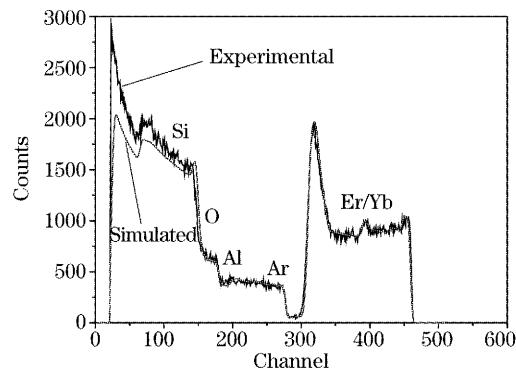


图 3 Yb/Er 比为 3:1 的卢瑟福背散射谱

Fig. 3 RBS spectrum of Er/Yb co-doped Al₂O₃ film with 3:1 of Yb/Er

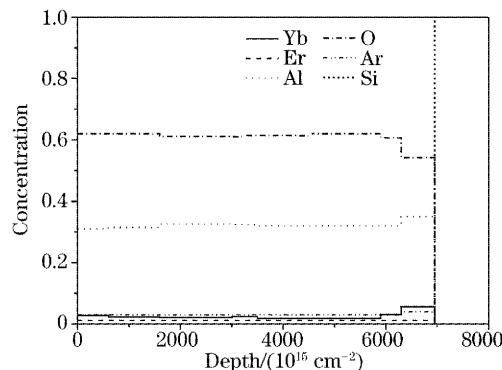


图 4 Yb/Er 比为 3:1 的成分深度分布

Fig. 4 Depth profile of compositions in Er/Yb co-doped Al₂O₃ film with 3:1 of Yb/Er

析的 Yb/Er 相对比例比 Yb、Er 靶面积比系统偏低, 而电子能谱给出的 Yb/Er 相对比例比 Yb、Er 靶面积比系统偏高。

对于两种分析的 Yb/Er 相对比例相关较大的现象, 我们认为: 卢瑟福背散射谱分析的 Yb/Er 相对比例比 Yb、Er 靶面积比系统偏低的原因是由于在卢瑟福背散射谱拟合过程中 Er 的原子数分数固定在 0.012 所导致的。实际上, 在磁控溅射时, 当溅射靶填入 Yb 金属后, 靶面的金属溅射产额增加, Er 的相对浓度应略有下降。因此 Yb/Er 相对比例应该是电子能谱分析结果比较可信, 而 Er、Yb 的绝对浓度, 应该是卢瑟福背散射谱的结果更加可信。因为 Al₂O₃ 薄膜是绝缘体, 在电子能谱分析过程中, 分析结果将受到表面荷电效应的影响而导致绝对定量的偏差, 此外电子能谱对 O 的定量分析是不准确的。但由于 Er、Yb 之间的相对比例受表面电荷及其他成分的影响比较小, 所以电子能谱所给出的 Yb/Er 比例是比较合理的。

表1 不同Er、Yb含量薄膜的成分分析结果

Table 1 Analysis results of compositions in Er/Yb co-doped films with variant Yb concentrations

The area ratio of the target $S_{\text{Yb}} : S_{\text{Er}}$	RBS analysis			EDX analysis		
	C_{Er}	C_{Yb}	$C_{\text{Yb}} : C_{\text{Er}}$	C_{Er}	C_{Yb}	$C_{\text{Yb}} : C_{\text{Er}}$
0:1	0.012	0.000	0.0:1.0	3.7	0.000	0.00:1.0
1:1	0.012	0.010	0.8:1.0	3.2	0.0045	1.41:1.0
2:1	0.012	0.025	2.1:1.0	5.0	0.0127	2.54:1.0
3:1	0.012	0.035	3.0:1.0	5.9	0.0212	3.59:1.0
4:1	0.012	0.044	3.7:1.0	6.4	0.0299	4.67:1.0
5:1	0.012	0.044	3.7:1.0	4.8	0.0286	5.96:1.0
6:1	0.012	0.055	4.6:1.0	4.5	0.0334	7.42:1.0

综上所述,我们认为:在反应射频磁控溅射制备Er/Yb共掺Al₂O₃薄膜的过程中,薄膜中Er、Yb成分的比例与实际的Er、Yb靶面积比是基本一致的。通过控制溅射靶面上的Er、Yb靶面积比例是可以实现薄膜中Er、Yb成分的准确控制的。此外,我们根据Al₂O₃的密度(3.98 g/cm³),可以通过卢瑟福背散射谱估算出薄膜的厚度在600~700 nm范围内。

3.2 薄膜的发光特性

在本实验中,对于Er-Al₂O₃薄膜,在1.53 μm附近的近红外区域所检测到的Er³⁺的特征发光峰极弱,几乎无法呈现Er³⁺的特征发光峰谱形,而Er/Yb共掺的Al₂O₃薄膜均探测到比较强的光致发光。图5是Yb/Er靶面积比分别为1:1、2:1、3:1时的光致发光谱。从图中可以清晰看到:Er³⁺的特征发光峰中心在1.531 μm处,并未随着Yb掺杂浓度的增加发生位移,同时,光致发光的谱峰形状也没有发生显著变化,特征发光峰的半峰全宽(FWHM)均为46 nm,发光峰的强度随着掺杂量的增加略有提高。这说明此时Yb³⁺的作用主要是提高980 nm激光的抽运效率。

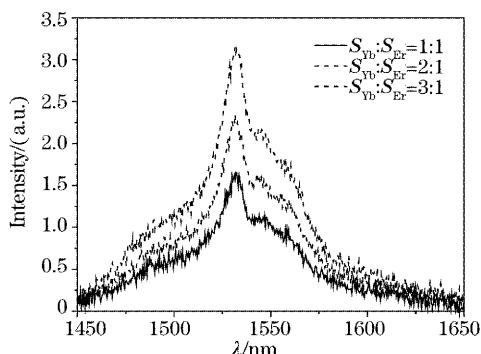


图5 Yb/Er靶面积比分别为1:1, 2:1, 3:1时的Er/Yb-Al₂O₃薄膜的光致发光谱

Fig. 5 PL spectrum of Er/Yb-Al₂O₃ films with Yb/Er ratios of 1:1, 2:1, and 3:1

图6是Yb/Er靶面积比为4:1时制备的Er/Yb

共掺Al₂O₃薄膜的光致发光谱,其发光峰中心在1.523 μm处,半峰全宽为60 nm。与低Yb含量的Er/Yb共掺Al₂O₃薄膜相比,发光强度增加近一个数量级,半峰全宽增加30%。同时,我们注意到:光致发光谱的展宽主要得益于1490 nm和1510 nm附近的子能级跃迁的增强。这一结果与我们在Er/Yb共掺Si基玻璃中的结果是相似的^[7]。在Si基玻璃中,随着Yb的掺杂量的增加,导致Er³⁺的1490 nm处的吸收峰显著增强,从而导致光致发光光谱的展宽。这一结果说明在此掺杂浓度下,Er³⁺和Yb³⁺之间的相互作用,不仅显著提高了Yb³⁺-Er³⁺之间的能量转移效率,而且改变了Er³⁺的⁴I_{13/2}能级中的子能级分布。

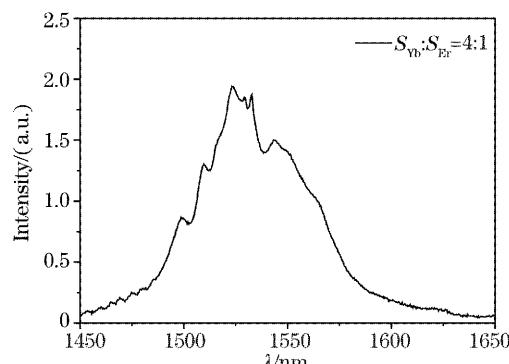


图6 Yb/Er靶面积比为4:1时的Er/Yb-Al₂O₃薄膜的光致发光谱

Fig. 6 PL spectrum of Er/Yb-Al₂O₃ films with Yb/Er ratios of 4:1

图7为Yb/Er靶面积比分别为5:1和6:1时制备的Er/Yb共掺Al₂O₃薄膜的光致发光谱,发光峰位在1.531 μm处,半峰全宽仅有8 nm,发光强度与低Yb浓度时接近。对于高Yb浓度时的发光强度的下降,有人认为是因为过高的Yb³⁺浓度造成了从Er³⁺(⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2})到Yb³⁺(²F_{7/2}→²F_{5/2})的能量反向传递^[6]。另一种说法是过高的Yb³⁺浓度可能造成了“离子对”及“团簇”的出现。我们注意到:与Er/Yb

共掺 Si 基玻璃的情况不同,Er/Yb 共掺 Al_2O_3 薄膜中光致荧光强度的降低伴随着荧光峰形的强烈变化。从图中可以看出:1490 nm 和 1550 nm 附近的子能级跃迁严重减弱,甚至消失;而且 1530 nm 附近的主能级跃迁也有比较大的变化。这一结果说明:在不同的掺杂基质中,Er³⁺ 和 Yb³⁺ 之间的相互作用对 Er³⁺ 能级分布的影响是不尽相同的。

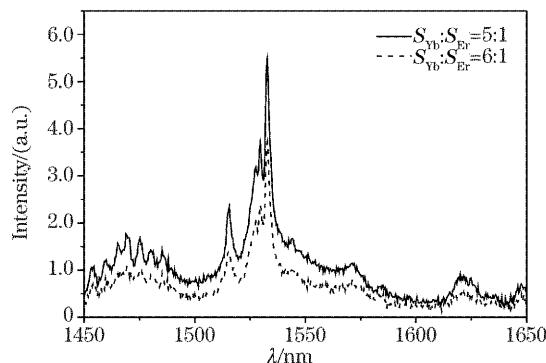


图 7 Yb/Er 靶面积比为 5:1 和 6:1 时的 Er/Yb- Al_2O_3 薄膜的光致荧光谱

Fig. 7 PL spectra of Er/Yb- Al_2O_3 films with Yb/Er ratios of 5:1 and 6:1

图 8 是不同掺 Yb 浓度的 Er/Yb 共掺 Al_2O_3 薄膜的光致荧光谱的峰值强度和半峰全宽随 Yb/Er 靶面积比的变化。从图中可以看出:当 Yb/Er 靶面积比为 4:1 时,无论是峰值强度还是半峰全宽均是最大的,而且在 Yb/Er 靶面积比为 3:1 到 5:1 之间,光致荧光强度和谱峰形状发生了剧烈变化。这说明对于 Al_2O_3 基质,光致荧光强度和谱峰形状对于 Yb/Er 浓度和比例极为敏感。同时也说明:合

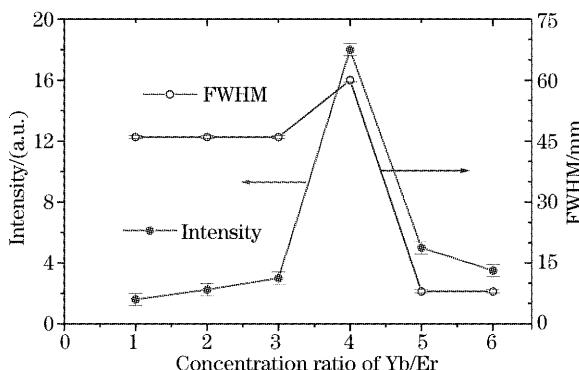


图 8 Er/Yb- Al_2O_3 薄膜的光致荧光谱在 1.53 μm 处的发光强度的相对值和半峰全宽随 Yb/Er 靶面积比的变化

Fig. 8 PL intensities and FWHM of variant Er/Yb- Al_2O_3 films at 1.531 μm

适的 Yb/Er 浓度,不仅可以显著改善薄膜的发光效率,而且可以扩大通信的频带带宽。

4 结 论

1) 利用反应射频磁控溅射技术,通过调整靶面上金属 Er 和 Yb 的面积比制备出不同 Yb 含量的 Er/Yb 共掺 Al_2O_3 薄膜,薄膜中 Er、Yb 成分的比例与实际的 Er、Yb 靶面积比是基本一致的。

2) 薄膜经过 1000 °C 退火 2 h 的室温光致发光谱表明:Yb 掺杂显著提高了 Er³⁺ 的光致荧光强度,当 Yb/Er 靶面积比为 4:1 时,光致荧光强度和半峰全宽最大。

3) 对于 Al_2O_3 基质,光致荧光强度和谱峰形状对于 Yb/Er 浓度和比例极为敏感。合适的 Yb/Er 浓度,不仅可以显著改善薄膜的发光效率,而且可以增加频带带宽。

致谢 感谢复旦大学徐雷教授、刘丽英教授以及北京大学重离子物理研究所的颜莎副教授分别在光致荧光测试和卢瑟福背散射谱分析方面所给予的帮助。

参 考 文 献

- P. G. Kik, A. Polman. Cooperative upconversion as the gain-limiting factor in Er doped miniature Al_2O_3 optical waveguide amplifiers[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(9): 5008~5012
- A. Polman. Erbium implanted thin film photonic materials[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(1): 1~39
- Chu-Chi Ting, San-Yuan Chen, Hsin-Yi Lee. Physical characteristics and infrared fluorescence properties of sol-gel derived Er³⁺-Yb³⁺ codoped TiO_2 [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(3): 2102~2109
- Gang Gu, P. P. Onga, Jinhua Cai et al.. Enhanced luminescence of silica thin films co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **340**(1~2): 230~232
- Chen Haiyan, Guan Zhouguo, Liu Yongzhi et al.. Studies on gain characteristics of silica waveguide amplifiers with high Er³⁺/Yb³⁺ concentrations[J]. *Chin. J. Quant. Electron.*, 2001, **18**(5): 391~394 (in Chinese)
- 陈海燕,官周国,刘永智等.高浓度 Er³⁺/Yb³⁺掺杂硅酸盐玻璃波导放大器的增益特性研究[J].量子电子学报, 2001, **18**(5): 391~394
- Zhang Long, Lin Fengying, Qi Changhong et al.. Spectroscopic properties of Er³⁺ and Yb³⁺/Er³⁺-doped $\text{LaLiP}_4\text{O}_{12}$ glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(6): 757~761 (in Chinese)
- 张龙,林凤英,刘长鸿等. Er³⁺单掺及 Yb³⁺/Er³⁺双掺 $\text{LaLiP}_4\text{O}_{12}$ 玻璃光谱性质研究[J].光学学报, 2001, **21**(6): 757~761
- S. F. Li, Q. Y. Zhang, Y. P. Lee. Absorption and photoluminescence properties of Er-doped and Er/Yb co-doped soda-silicate laser glasses[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(6): 4746~4750