

文章编号: 0253-2239(2007)07-1322-5

镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜激光退火研究*

李成仁^{1,2,3} 宋世德¹ 周松强¹ 宋昌烈¹ 于清旭¹ 雷明凯³

{1 大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024}

{2 辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029}

{3 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024}

摘要: 讨论了激光退火工艺参数对镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜表面形貌和退火均匀性的影响。薄膜样品被置放于衰减扩束透镜的 3 倍焦距位置时, 薄膜上 8 mm 半径区域内近似均匀退火; 退火时间为 32 s 时, 表面形貌与退火前基本相同。阈值退火功率为 5 W, 最佳退火功率为 20 W。对相同工艺制备的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜分别进行 CO_2 激光退火和热退火处理, 光致发光(PL)谱测量表明, 前者峰值强度比后者强 10 倍以上, 并且热退火光致发光强度随抽运功率增加出现饱和、下降, 而激光退火近似随抽运功率单调线性增强。

关键词: 薄膜光学; 镔铒共掺 Al_2O_3 薄膜; 激光退火; 表面形貌; 退火均匀性

中图分类号: O484.4; O433.1 文献标识码: A

Investigation of Laser Annealing on Yb-Er Co-Doped Al_2O_3 Films

Li Chengren^{1,2,3} Song Shide¹ Zhou Songqiang¹ Song Changlie¹ Yu Qingxu¹ Lie Mingkai³

{1 School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024}

{2 College of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029}

{3 School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024}

Abstract: The Yb-Er co-doped Al_2O_3 films were prepared by the microwave electron cyclotron resonance plasma source enhanced RF sputtering and annealed by CO_2 laser. The influence on the surface morphology and the annealing uniformity of the films was discussed by adjusting different annealing parameters. The area within 8 mm radius was annealed uniformly when films were at treble focus of the attenuation lens. The morphology of films, whether annealed or non-annealed, has little difference if annealing time was selected less than 32 s. Furthermore, the photoluminescence characteristics of two kinds of films annealed by laser annealing and thermal annealing respectively were measured and compared. The results show that the photoluminescence (PL) peak intensity of the films annealed by laser is decouple more than that of the films annealed by thermal method, and the photoluminescence peak intensity of the latter appears saturated, even descent while the pump power goes on. The photoluminescence peak intensity of the former, however, increases monotonously with approximate linearity. The threshold annealing power is 5 W and the optimum annealing power is 20 W.

Key words: thin film optics; Yb-Er co-doped Al_2O_3 films; laser annealing; surface morphology; annealing uniformity

1 引言

Hoven 等^[1]制作了 4 cm 长掺铒 Al_2O_3 平面光波导, 在 1.54 μm 波段获得 2.3 dB 的净增益, 使掺铒光波导放大器 (Erbium-doped waveguide amplifier, EDWA) 成为研究热点之一^[2~5]。然而, 三价铒离子对 980 nm 抽运波长的吸收截面较小。为提高抽运效率, 同时抑制高浓度掺杂铒离子产生

的合作上转换、激发态吸收等非线性效应^[6,7]对光致发光特性的影响, 在掺铒基质材料中共掺杂其它元素作为敏化剂, 如镱^[8]、银^[9]、铥^[10]等。其中, 稀土元素镱对 980 nm 抽运光的吸收截面近为铒的十倍^[11]; 镔本身的浓度猝灭效应很弱, 高浓度掺杂还能够很好地抑制铒离子团簇的形成, 减少铒浓度猝灭现象, 进一步改善铒离子的光致发光特性^[12], 因

* 国家自然科学基金(60477023)和辽宁省科技厅基金(20062137)资助课题。

作者简介: 李成仁(1962—), 男, 辽宁沈阳人, 教授, 博士, 主要从事集成光学、激光物理等领域的研究。

E-mail: lshdg@sina.com.cn

收稿日期: 2006-10-16; 收到修改稿日期: 2007-01-04

此,镱铒共掺光波导放大器(Ytterbium and erbium co-doped waveguide amplifiers, YECDWA)将更具有发展潜力。但这些产品的基质多为各种酸盐玻璃材料,如磷酸盐玻璃、氟酸盐玻璃等^[13]。

我们选用 Al_2O_3 作为基质材料,长时间的热退火高温加热将在薄膜与衬底间产生离子交换^[14,15],导致基质 Al_2O_3 晶格失配、产生缺陷,也使空气中的杂质渗入到薄膜中,影响了镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜的光致发光(Photoluminescence, PL)特性。激光退火(Laser annealing)技术^[16]则能够快速升温和冷却,并可以方便地调解激光束流的照射时间和辐射空间,应用潜力巨大。采用 CO_2 激光器对射频辅助微波等离子体磁控溅射沉积制备的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜样品进行了激光退火研究。结果表明,薄膜样品被置放于激光衰减扩束透镜的 3 倍焦距位置时,薄膜上半径 8 mm 的区域内近似均匀退火;选择合适的退火时间,薄膜表面形貌基本不受影响;同时,由于激光退火工艺能够提高铒粒子的激活度,在非均匀掺杂薄膜的制备过程中,可以用激光退火技术进一步改善铒离子的有效掺杂浓度分布。

2 激光退火实验和表面形貌

激光退火实验装置如图 1 所示。选用 CO_2 激光器作为热源,输出光束的时间、形式(连续/脉冲)及脉冲频率、占空比等参量均可由电源控制器进行调节。He-Ne 激光器用于辅助不可见 CO_2 激光器输出光束($10.6 \mu\text{m}$ 波长)在镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜样品上的空间定位。 CO_2 激光器的输出光斑为 $\varnothing 3 \text{ mm}$,用衰减透镜对激光束扩束,使光束更大面积地、均匀地照射到样品表面。考虑到 60 W 的激光连续输出功率过强,采用脉冲方式输出,频率为 40 kHz。

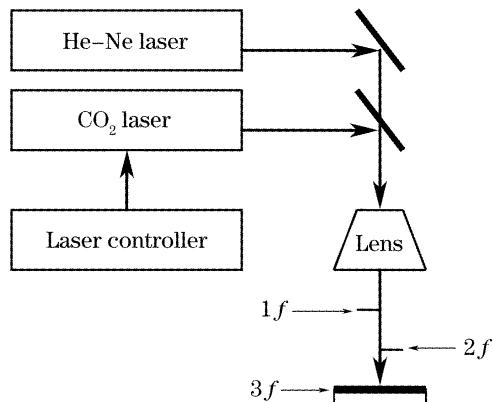


图 1 镔铒共掺 Al_2O_3 薄膜激光退火系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser annealing on Yb-Er co-doped Al_2O_3 films

在已热氧化一层 600 nm 厚 SiO_2 的单晶硅基底上,利用射频辅助微波等离子体磁控溅射工艺沉积制备了一系列不同工艺参量、不同掺杂浓度的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜,厚 800~1000 nm。每次溅射沉积同时制备了六片 20 mm×20 mm 大小的薄膜样品。以掺铒原子数分数 0.2%、掺镱原子数分数 1.4% 的 Al_2O_3 薄膜样品为例。图 2 为退火前镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜表面的扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)照片,图像放大倍率为 1000 倍,可以看出表面形貌均匀。

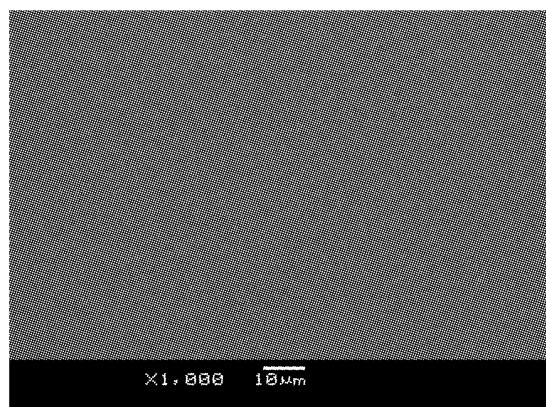


图 2 退火前镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜表面扫描电镜图像

Fig. 2 SEM image of Yb-Er co-doped Al_2O_3 film without annealing

图 3 为不同工艺参量激光退火后的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜表面形貌扫描电镜图像。图 3(a)是未加衰减扩束透镜时, CO_2 激光束直接照射到薄膜样品表面进行退火的表面形貌图像,退火时间为 1 s。即使放大倍率为 100 倍,也可以清楚看到,由于激光能量大而集中,薄膜表面熔化、烧孔,严重者基片甚至出现爆裂现象,整体形貌很差;图 3(b)则利用焦距为 20 mm 的衰减透镜(透射率为 50%)对激光光束进行了衰减和扩束,当薄膜样品被置放于透镜的 1 倍焦距处,退火时间 4 s 时。仍可以看到样品的表面形貌依然比较粗糙,还有众多的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜被灼烧掉的斑痕存在;图 3(c)则是将薄膜样品置放于 3 倍焦距处,退火时间为 60 s,为较好地反映“细节”,扫描电镜放大的倍率又选择为 1000 倍,照片上的表面形貌已有较大改善;图 3(d)同样将薄膜样品置放于 3 倍焦距处,退火时间则减少到 32 s,放大倍率同为 1000 倍,此时薄膜样品的表面形貌与未退火前基本相似。由此看出,样品处于激光光束的不同空间位置、不同照射时间对薄膜的表面形貌有显著的影响。电子探针测量表明激光退火也提高了氧化铝的洁净程度(热退火时出现的 N 等杂质已消除)。

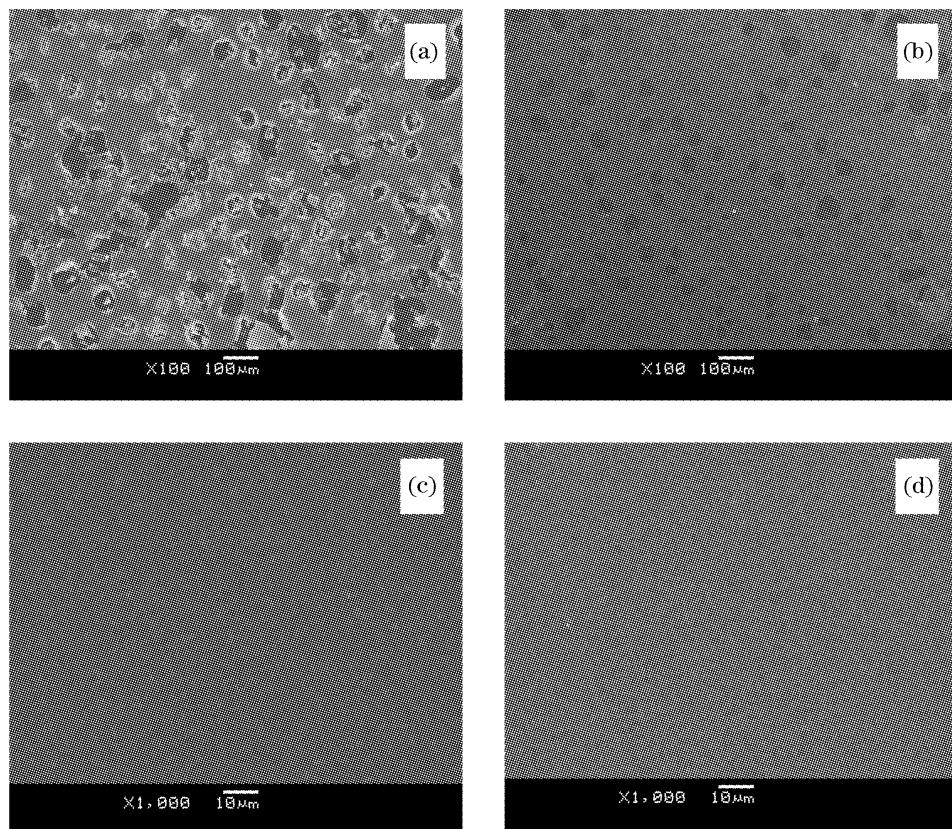


图 3 不同参量激光退火后镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜表面扫描电镜图像

Fig. 3 SEM image of Yb-Er co-doped Al_2O_3 films with different annealing parameters

3 光致发光特性

抽运源是连续输出、额定功率为 2.4 W 的 980 nm 半导体激光器, 输出光束经会聚透镜 L_1 聚焦后直接照射到薄膜样品的端面。光致发光光谱被会聚透镜 L_2 收集聚焦后, 经由光学斩波器入射到单色仪。单色仪的出射狭缝耦合着半导体制冷的 InGaAs 近红外探测器。探测器输出的电信号由锁相放大器放大, 并由计算机进行数据处理和波形显示。

图 4 是激光退火(薄膜样品被置放于衰减透镜的 3 倍焦距处, 退火时间为 32 s)、热退火(950 °C、

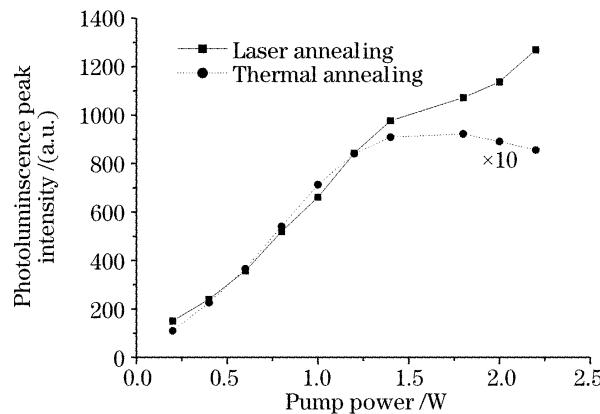


图 4 两种退火方式光致发光强度与抽运功率的关系

Fig. 4 Relationship between photoluminescence intensities and pump power under two annealing methods

2 h) 的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜在 1530 nm 波段的光致发光峰值强度随抽运功率的变化曲线(热退火的强度值已乘上 10 倍)。两个样品由射频辅助微波等离子体磁控溅射工艺同时沉积制备。从图 4 可以发现, 激光退火光致发光峰值强度比热退火峰值强度的强 10 倍以上, 最高达 15.8 倍。抽运功率小于 1.4 W 时, 两条曲线均呈线性; 当抽运功率大于 1.4 W 时, 激光退火曲线仍近似呈线性增长, 但热退火曲线却饱和并略有下降。将近红外探测器换为光电倍增管, 测量了由于合作上转换、激发态吸收等非线性效应引起的 664 nm、525 nm 和 550 nm 等可见光波段的光致发光光谱, 同样观测到激光退火下几种光谱的光致发光强度均较热退火的相应光谱要强, 最大增强 3.25 倍。表明激光退火能够激活更多的铒离子, 使抽运能量得到更充分的利用, 改善了光致发光特性。而热退火激活的铒粒子数目较少, 随着抽运功率的增强, 热退火样品的光致发光强度有明显的饱和趋势; 同时, 热退火的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜样品随抽运功率的继续增强, 三价铒离子的亚稳态 $^4I_{13/2}$ 、激发态 $^4I_{11/2}$ 等能级上的粒子数密度增大, 合作上转换、激发态吸收等效应对光致发光强度的影响增强, 导致光致发光强度下降。

分析图 4,也可以推断出激光的瞬间退火和缓慢的热退火对 Al_2O_3 晶体的微观结构形成产生一定的差异,导致相同工艺制备的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜样品出现不同的光致发光特性^[17]。对热退火和不同时间激光退火的样品进行了拉曼光谱测量。900 ℃热退火的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜仅在 520 cm^{-1} 处有一个属于单晶硅基底的峰,而 10~1000 ms 的激光退火, 151 cm^{-1} 和 480 cm^{-1} , $a\text{-Si}$, 950 cm^{-1} , $c\text{-Si}$, 以及 300 cm^{-1} , $p\text{-Si}$ 等谱就已经依次出现并增强。说明 Al_2O_3 与硅之间的液相传递导致形成一个 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 的共晶层。即在一定的激光能量密度下,当局部激光功率迅速增加到使退火温度超过氧化铝熔点时,液相相变逐渐取代固相相变而使氧化铝结晶状态大大提高,显著地影响了光致发光特性^[18]。

图 5 是镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜经激光退火后,光致发光峰值强度沿退火激光束的径向变化曲线。当薄膜样品被置放于透镜 1 倍焦距处激光退火后,光致发光谱强度在光斑中心点的径向呈明显的高斯分布,在半径为 2.2 mm 处强度值下降到峰值的一半。但由于基底硅片的热传导作用形成沿光斑中心点下降的温度场,在半径 18 mm 处光致发光强度下降到中心点强度的 7.8%。而未退火的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜样品光致发光谱测量在 $1.53 \mu\text{m}$ 附近未出现波峰。薄膜样品置放于透镜的 2 倍焦距处激光退火后,光致发光峰值强度较 1 倍焦距处退火有所下降。但光致发光强度在 3.5 mm 半径区域内没有明显的变化,半径大于 6 mm 时光谱强度开始下降;当薄膜样品置放于透镜的 3 倍焦距处激光退火后,样品光致发光强度从中心到 2 mm 处呈下降趋势,半径大于 2 mm 荧光谱强度随径向距离增加而缓慢增长。虽然总体强度要弱于 1 倍和 2 倍焦距的样品,但强

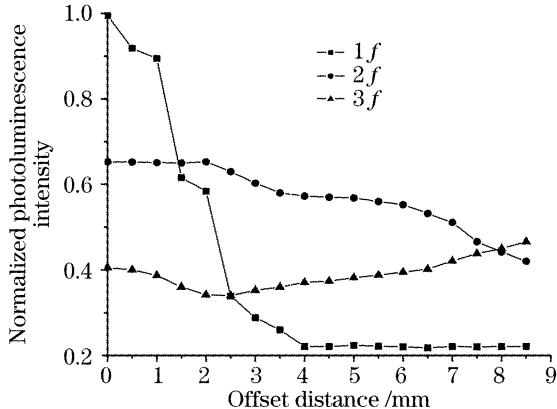


图 5 光致发光强度与退火中心距离关系

Fig. 5 photoluminescence peak intensity versus distance from annealing center

度的波动小于前者的变化,说明退火的均匀性更好。上述测量预示,高斯光斑沿径向产生的光致发光强度非均匀性,可以通过对激光扩束、增大薄膜样品与透镜间的距离而得到很好的改善。适当地增加激光照射时间也可以达到相同的退火效果。

激光非均匀退火也有着潜在的应用价值。文献 [19,20] 报道了非均匀掺杂掺铒光波导放大器的优点,能够更好地利用抽运光功率、提高抽运效率,使放大器的净增益提高。而激光退火的另一个显著优点就是可以控制对样品作用的面积。因此,对均匀掺杂制备的掺铒或镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜样品,在不同表面区域内通过调节不同激光退火工艺参量,能够使薄膜样品的退火温度区域性按设计方案变化。不同退火温度作用下 Al_2O_3 的结晶状态不同,被激活的铒离子数目不同,同样可以达到控制铒离子浓度的目的,进而制作非均匀掺杂光波导放大器。

使 CO_2 激光器工作在直流状态,改变镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜样品与衰减扩束透镜之间的距离,保持退火时间均为 30 s,测量了光致发光强度与退火功率的关系,如图 6 所示。可以看到,退火功率小于 5 W 时,光致发光强度很弱;退火功率在 5~10 W 时,发光强度明显增强;退火功率在 10~20 W 之间时,发光强度快速增强;但当退火功率大于 20 W 时,光致发光强度则增加缓慢,趋于饱和。因此,对镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜样品而言,阈值激光退火功率为 5 W,最佳激光退火功率为 20 W。

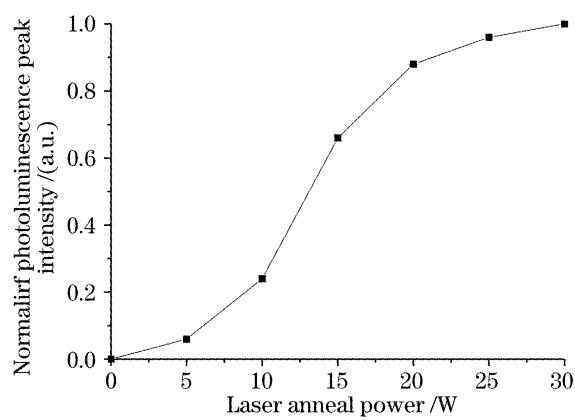


图 6 光致发光强度与激光退火功率的关系

Fig. 6 photoluminescence peak intensity versus laser annealing power

4 结 论

对射频辅助微波等离子体溅射沉积工艺制备的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜,提出了用 CO_2 激光器激光退火的方法。讨论了不同退火工艺参量对薄膜表面形

貌的影响。 CO_2 激光器输出光束经由透镜衰减扩束后,退火工艺参数更易控制。当薄膜样品置放于透镜后的 3 倍焦距位置时,8 mm 半径的区域内近似均匀退火。退火时间为 32 s 时,薄膜表面形貌基本不受影响。对相同工艺制备的镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜分别进行了激光退火和热退火处理,并比较了两种退火方法的光致发光特性。结果表明, CO_2 激光退火薄膜相对于热退火样品的光致发光特性有显著的改善,前者的 $1.53 \mu\text{m}$ 波段光致发光峰值强度比后者强十倍以上。光致发光光谱测量数据说明激光退火和热退火的两种退火方法,对镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜的晶体结构形成有着不同的影响。

参 考 文 献

- 1 G. N. van den Hoven, R. J. I. M. Koper, A. Polman *et al.*. Net optical gain at $1.53 \mu\text{m}$ in Er-doped Al_2O_3 waveguides on silicon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(14): 1886~1888
- 2 L. H. Slooff, A. van Blaaderen, A. Polman *et al.*. Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(7): 3955~3980
- 3 A. J. Kenyon. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics[J]. *Progress in Quant. Electron.*, 2002, **26**(4~5): 225~284
- 4 Li Chengren, Song Changlie, Rao Wengxiong *et al.*. Experimental investigation of photoluminescence spectrum of two erbium-doped glass samples in series[J]. *Acta Chinese Physics*, 2003, **52**(3): 751~755 (in Chinese)
李成仁,宋昌烈,饶文雄等. 两片掺铒玻璃样品级联荧光光谱的实验研究[J]. 物理学报, 2003, **52**(3): 751~755
- 5 Chen Baoyu, Zhao Shilong, Zhang Debao *et al.*. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glasses for ion-exchanged waveguide devices [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(3): 364~368 (in Chinese)
陈宝玉,赵士龙,张德宝等. 掺铒碲-钨-钠玻璃基质的光谱特性研究[J]. 光学学报, 2005, **25**(3): 364~368
- 6 Fabrizio D. Pasquale, Marco Federighi. Modeling of uniform and pair-induced upconversion mechanisms in high-concentration erbium-doped silica waveguides[J]. *Lightwave Technol.*, 1995, **13**(9): 1858~1864
- 7 G. N. van den Hoven, E. Snoeks, A. Polman *et al.*. Upconversion in Er-implanted Al_2O_3 wave-guides[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(3): 1258~1265
- 8 A. Shooshtrai, T. Touam, S. I. Najafi *et al.*. Yb^{3+} sensitized Er^{3+} -doped waveguide amplifiers: a theoretical approach [J]. *Opt. and Quant. Electron.*, 1998, **30**(3): 249~264
- 9 C. Strohhöfer, A. Polman. Silver as a sensitizer for erbium[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(8): 1414~1416
- 10 Se Young Seo, Jung H. Shin, B. S. Bae *et al.*. Erbium-thulium interaction in broadband infrared luminescent silicon-rich silicon oxide[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(20): 3445~3447
- 11 Zhang Liyan, Wen Lei, Hu Lili. Spectroscopic and laser properties of $\text{Yb}^{3+}\text{:Er}^{3+}$ codoped fluorophosphate glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(10): 1397~1400 (in Chinese)
张丽艳,温磊,胡丽丽. $\text{Yb}^{3+}\text{:Er}^{3+}$ 共掺氟磷酸盐玻璃的发光和激光性能[J]. 光学学报, 2004, **24**(10): 1397~1400
- 12 Li Chengren, Song Chenglie, Li Shufeng *et al.*. Comparison of photoluminescence characteristics between Er-doped Al_2O_3 film and $\text{Yb}:\text{Er}$ co-doped Al_2O_3 film [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2005, **26**(3): 212~215 (in Chinese)
李成仁,宋昌烈,李淑凤等. 掺铒 Al_2O_3 薄膜与镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜光致发光特性比较[J]. 半导体光电, 2005, **26**(3): 212~215
- 13 Chen Haiyan, Liu Yongzhi, Dai Jizhi *et al.*. Design of $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped phosphate glass (LGS-L) waveguide amplifier[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(6): 697~701 (in Chinese)
陈海燕,刘永智,戴基智等. $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃(LGS-L)波导放大器设计[J]. 光学学报, 2003, **23**(6): 697~701
- 14 Christof Strohhofer, Albert Polman. Absorption and emission spectroscopy in $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ doped aluminum oxide waveguides [J]. *Optical Material*, 2003, **21**(4): 705~712
- 15 Qi Song, Cheng-Ren Li, Jian-Yong Li *et al.*. Photoluminescence properties of the Yb:Er co-doped Al_2O_3 thin film fabricated by microwave ECR plasma source enhanced RF magnetron sputtering[J]. *Optical Materials*, 2006, **28**(12): 1344~1349
- 16 Yu Wei, He Jie, Sun Yuntao *et al.*. Pulse laser crystallization of silicon carbon thin films[J]. *Acta Chinese Physics*, 2004, **53**(6): 1930~1934 (in Chinese)
于威,何杰,孙运涛等. 碳化硅薄膜脉冲激光晶化特性研究[J]. 物理学报, 2004, **53**(6): 1930~1934
- 17 Li Chengren, Song Changlie, Li Shufeng *et al.*. Deposition of $\text{Er}:\text{Al}_2\text{O}_3$ films and photo-luminescence characteristics[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2003, **20**(9): 1613~1615
- 18 Yu Wei, He Jie, Sun Yuntao *et al.*. Photoluminescence of nano-SiC annealed by pulse laser [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(4): 506~508 (in Chinese)
于威,何杰,孙运涛等. 脉冲激光退火纳米碳化硅的光致发光[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(4): 506~508
- 19 Qi Song, Chang-Lie Song, Cheng-Ren Li *et al.*. Design for non-uniformly doped erbium-doped waveguide amplifiers in the propagation direction[J]. *Opt. Commun.*, 2005, **248**(1): 1~6
- 20 Qi Song, Chengren Li, Shufeng Li *et al.*. Optical property of non-uniform Er doped and Yb:Er co-doped waveguide amplifiers [C]. *Proc. SPIE*, 2005, **6019**: 676~684