

Sol-gel 法制备 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 粉末 光致发光特性*

王兴军 曹保胜 雷明凯**

(大连理工大学材料工程系表面工程研究室,大连 116024)

摘要 采用异丙醇铝 $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ 为前驱体,溶胶-凝胶(Sol-gel)法制备 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 粉末. 实验结果表明:900 °C 烧结的粉末为固溶 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 的 γ - $(\text{Al},\text{Er},\text{Yb})_2\text{O}_3$ 相和少量 θ - $(\text{Al},\text{Er},\text{Yb})_2\text{O}_3$ 相的混合物. Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 粉末具有中心波长为 1.533 μm 的光致发光(PL)特性. 1 mol% Er^{3+} 和 1 mol% Yb^{3+} 共掺杂的 Al_2O_3 粉末的 PL 强度较 1 mol% Er^{3+} 掺杂提高 2 倍,半峰宽从 53 nm 增加到 63 nm. 随泵浦功率的提高,PL 强度呈线性增加后渐呈饱和趋势.

关键词 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂; Al_2O_3 粉末; 溶胶-凝胶法; 光致发光

中图分类号 TN204;O433

文献标识码 A

0 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+} 光波导材料研究倍受关注^[1,2]. Al_2O_3 作为 Er^{3+} 掺杂光波导基体材料可以实现 Er^{3+} 高浓度掺杂,有效提高发光效率,从而在较小的器件尺寸内得到较大的光学增益^[3]. van den Hoven 等^[4] 首先采用离子注入技术在面积为 15 mm^2 的氧化的 SiO_2/Si 基片上集成总长度为 4 cm 的掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光波导放大器,在泵浦功率为 9 mW,波长为 1.48 μm InGaAsP 半导体激光器激励下得到了 1.53 μm 信号光的 2.3 dB 的净光学增益. 随后,脉冲激光沉积^[5],等离子体增强化学气相沉积^[6] 和溶胶-凝胶技术^[7,8] 也成功地用于制备掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光波导材料. 为了进一步改善掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光波导材料的发光特性,克服由于 Er^{3+} 吸收截面小和较强激发态吸收效应,而造成掺 Er^{3+} 系统仍存在泵浦效率较低的缺点. 采用 Yb^{3+} 作为敏化元素提高掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 光波导材料泵浦效率的方法已经被报道^[9,10]. 离子注入方法制备 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 光学薄膜, Yb^{3+} 的掺杂使光致发光(PL)强度提高了 6 倍^[9]. Chryssou 等^[10] 采用等离子体增强化学气相沉积技术制备出 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 光学薄膜. Sol-gel 法用于制备光学薄膜,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]. 采用 Sol-gel 法制备 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 光学材料目前尚未见报道. 本文采用异丙醇铝 $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ 为前

驱体的 Sol-gel 法制备 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 粉末,研究了 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 粉末的相结构以及光致发光特性,旨在为进一步开展 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 光波导材料的研究提供基础.

1 实验

1.1 制备工艺

图 1 给出了 Sol-gel 法制备 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 粉末的工艺流程图. Sol-gel 法采用纯度为 99.99% 的 Al 与分析纯异丙醇 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$ 反应生成前驱体 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$,将定量去离子水水浴预热到 90 °C,然后分批缓慢加入 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (H_2O

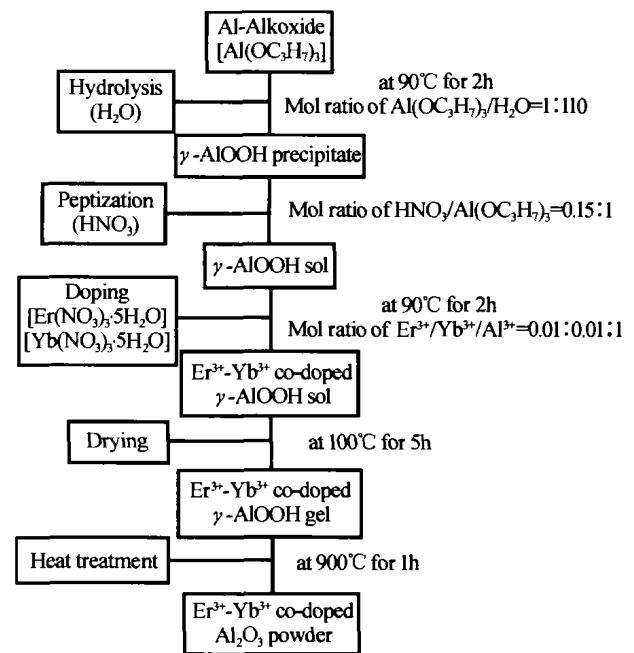


图 1 Sol-gel 法制备 Er^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂 Al_2O_3 粉末的工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of experimental procedure for preparing the Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped Al_2O_3 powders by the sol-gel method

*国家自然科学基金重点项目(69889701)

**Tel:0411-84707255 Email:surfeng@dlut.edu.cn

收稿日期:2003-07-14

和 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 的 mol 比为 110:1), 在回流装置中充分搅拌 2 h, 使 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 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 °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 mol 比为 0.15:1). 加入定量的硝酸铒 [$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] 和硝酸镱 [$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] ($\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{Al}^{3+}$ 的 mol 比为 0.01:0.01:1). 最终使胶体在 90 °C 下回流搅拌 24 h, 得到稳定、透明的 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶.

将 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶放在干燥箱中 100 °C 干燥 5 h, 充分脱水后, 在热处理炉中以 4 °C/min 的升温速率缓慢升温 900 °C, 保温 1 h, 并随炉自然冷却. 研磨后得到 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺杂 Al_2O_3 粉末.

1.2 测试方法

采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射 (XRD) 研究 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺杂 Al_2O_3 粉末的相结构, $\text{CuK}\alpha$ 辐射.

光致发光谱测量采用的泵浦光源为最大功率 1 W 的半导体激光器 (LD), 输出的额定泵浦波长为 0.9782 μm . 其工作电流在 0 ~ 2200 mA 范围内连续可调, 对应于 LD 输出功率的变化为 0 ~ 1.0 W. 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.

2 结果与讨论

2.1 相结构

图 2 给出了不掺杂、1 mol% Er^{3+} 掺杂、1 mol% Er^{3+} 和 1 mol% Yb^{3+} 共掺杂三种 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶在 900 °C 烧结粉末的 XRD 分析结果. 由图 2 可见, 原始的 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶在 900 °C 烧结粉末的 XRD 谱以面心立方结构 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的衍射峰为主, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (220), (311), (222), (400), (511) 和 (440) 等一系列晶面的衍射峰均被记录, 与标准的 X 射线衍射卡片一致 (JCPDS No. 29-0063). 同时也观察到单斜结构 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (JCPDS No. 11-0517) 的部分衍射峰, $2\theta = 32.9$ 和 35.1° 的 (204) 和 (220) 两个晶面的衍射峰被记录. $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶 900 °C 烧结粉末的相结构以 γ 相为主, 并伴有少量 θ 相的混合物. 1 mol% Er^{3+} 掺杂、1 mol% Er^{3+} 和 1 mol% Yb^{3+} 共掺杂凝胶在 900 °C 烧结粉末的 XRD 谱与不掺杂的相比, XRD 谱没有明显不同, 相结构没有发生变化, 分别为 $\gamma\text{-(Al, Er)}_2\text{O}_3$ 相和 $\theta\text{-(Al, Er)}_2\text{O}_3$ 相的混合

物, $\gamma\text{-(Al, Er, Yb)}_2\text{O}_3$ 相和 $\theta\text{-(Al, Er, Yb)}_2\text{O}_3$ 相的混合物, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 都以固溶的形式存在 γ 和 θ 相中. 没有其它含 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的化合物出现.

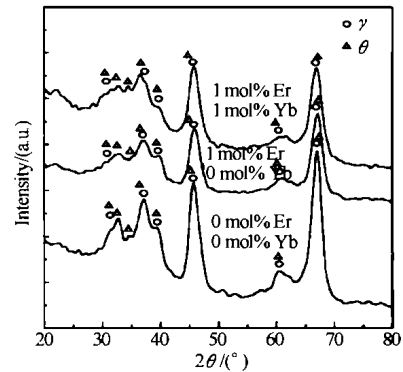


图 2 不掺杂、1 mol% Er^{3+} 掺杂、1 mol% Er^{3+} 和 1 mol% Yb^{3+} 共掺杂三种 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶在 900 °C 烧结粉末的 XRD 谱

Fig. 2 The XRD patterns of undoped, 1 mol% Er^{3+} doped, and 1 mol% Er^{3+} and 1 mol% Yb^{3+} co-doped Al_2O_3 powders at the sintering temperature of 900 °C

2.3 光致发光特性

图 3 给出了 LD 泵浦功率 0.64 W, 不掺杂、1 mol% Er^{3+} 掺杂、1 mol% Er^{3+} 和 1 mol% Yb^{3+} 共掺杂三种 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶在 900 °C 烧结粉末的光致发光谱. 由图 3 可见, 不掺杂的 Al_2O_3 粉末没有观察到 1.533 μm 的 PL 谱, 1 mol% Er^{3+} 掺杂、1 mol% Er^{3+} 和 1 mol% Yb^{3+} 共掺杂的 Al_2O_3 粉末在波长 1.470 ~ 1.630 μm 范围均获得了中心波长为 1.533 μm 的 PL 谱, 对应于 Er^{3+} 中 4f 电子第一激发态 ($^4\text{I}_{13/2}$) 向基态 ($^4\text{I}_{15/2}$) 能级跃迁.

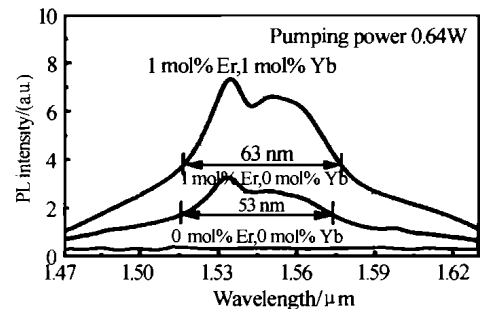


图 3 在相同 LD 泵浦功率 0.64 W 下, 不掺杂、1 mol% Er^{3+} 掺杂、1 mol% Er^{3+} 和 1 mol% Yb^{3+} 共掺杂三种 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶在 900 °C 烧结粉末的 PL 谱

Fig. 3 The PL spectra of undoped, 1 mol% Er^{3+} doped, and 1 mol% Er^{3+} and 1 mol% Yb^{3+} co-doped Al_2O_3 powders at the sintering temperature of 900 °C with the same pump power of 0.64 W

Yb^{3+} 的掺杂显著提高了掺 $\text{Er}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末的 PL 强度, 其中 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺杂的 Al_2O_3 粉末的 PL 谱在 1.533 μm 的峰值强度较只掺 Er^{3+} 的增加 2 倍. 由于 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 相比有较大的吸收截面, 且在 1 μm 附近的吸收带较宽, 可以选择相对宽的泵浦波长, Yb^{3+} 吸收较多的 1 μm 附近的泵浦光跃迁到 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级后迅速将能量转移给 Er^{3+} , 吸收能量的

Er³⁺ 跃迁到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 1.533 μm 的荧光, 从而获得较强的荧光强度. Er³⁺ 与 Yb³⁺ 之间能量转移过程如图 4 所示.

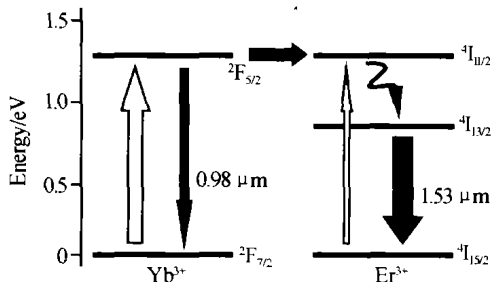
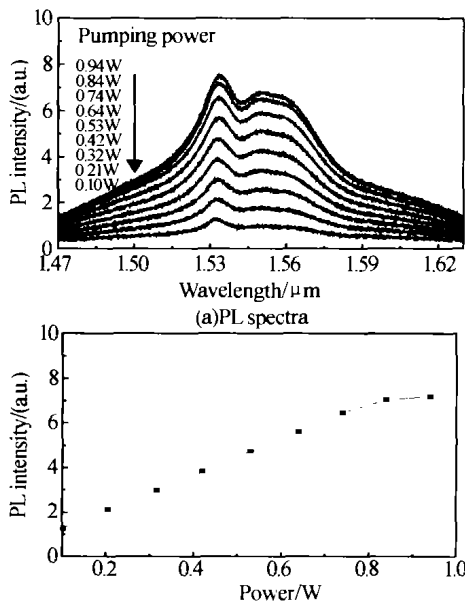


图 4 Er³⁺ 与 Yb³⁺ 之间能量转移过程简图
Fig. 4 Schematic of the energy transfer process between Yb³⁺ and Er³⁺

光致发光谱的半峰宽 (FWHM) 是掺杂光波导应用的一个重要指标, 较大 FWHM 为宽带平坦增益提供了有利的条件^[11,12]. Er³⁺-Yb³⁺ 共掺杂 Al₂O₃ 粉末 PL 谱的 FWHM 为 63 nm, 比只掺 Er³⁺:Al₂O₃ 粉末的 (FWHM 为 53 nm) 提高了 10 nm, 是 Er³⁺ 掺杂 SiO₂ 光波导薄膜 (FWHM 为 11 nm) 的 5.5 倍, Er³⁺ 掺杂磷硅玻璃光波导薄膜 (FWHM 为 25 nm) 的 2.5 倍^[1]. 显然由于 Yb³⁺ 的加入改变了 Er³⁺ 周围的配位结构, 引起 Er³⁺ 的 Stark 能级非均匀展宽加剧, 使 PL 谱的 FWHM 增加.

图 5 给出了 1 mol% Er³⁺ 和 1 mol% Yb³⁺ 共掺杂 Al₂O₃ 粉末随不同泵浦功率 (0.1 ~ 0.94 W) 变化的 PL 谱. PL 谱型随着泵浦功率的增加没有明显的变化, 均出现了中心波长为 1.533 μm 的 PL 谱 [图



(b) PL peak intensity at 1.533 μm with the different pump powers
图 5 1 mol% Er³⁺ 和 1 mol% Yb³⁺ 共掺杂 Al₂O₃ 粉末随不同泵浦功率变化的 PL 谱

Fig. 5 The PL spectra of 1 mol% Er³⁺ and 1 mol% Yb³⁺ co-doped Al₂O₃ powder with the different pump powers

5(a)]. 相应的 PL 谱在波长 1.533 μm 处的峰值强度随泵浦功率的提高, 开始呈线性增加, 随着泵浦功率进一步提高到 0.8 W 以上时, 呈现饱和趋势 [图 5 (b)]. Manenkov 等^[13] 和冉冰等^[14] 通过求解 Er³⁺ 的速率方程和传输方程, 计算了掺 Er³⁺ 光波导放大器的增益与波导长度、掺 Er³⁺ 浓度及泵浦光强的关系, 证明了 PL 谱强度随泵浦功率的增加出现的饱和现象. Sol-gel 工艺获得了具有优良的光致发光性质的 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺杂 Al₂O₃ 粉末, 为进一步研究 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺杂的 Al₂O₃ 光学薄膜创造了条件.

3 结论

1) Sol-gel 法采用异丙醇铝为前驱体制备的 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺杂 Al₂O₃ 粉末具有中心波长为 1.533 μm 的光致发光特性.

2) 900 °C 烧结 1 mol% Er³⁺ 掺杂、1 mol% Er³⁺ 和 1 mol% Yb³⁺ 共掺杂 Al₂O₃ 粉末的相结构分别为 γ-(Al, Er)₂O₃ 和 θ-(Al, Er)₂O₃ 的混合物, γ-(Al, Er, Yb)₂O₃ 和 θ-(Al, Er, Yb)₂O₃ 的混合物. Yb³⁺ 的掺杂使掺 Er³⁺:Al₂O₃ 粉末的光致发光强度提高 2 倍, 半峰宽从 53 nm 增加到 63 nm.

3) 光致发光强度随泵浦功率 (0.1 ~ 0.94 W) 的提高, 开始呈线性增加后渐呈饱和趋势.

衷心感谢杨涛, 王辉, 陈轶群, 李成仁, 饶文雄等对本文实验和分析测试提供的帮助.

参考文献

- 1 Polman A. Erbium implanted thin film photonic materials. *J Appl Phys*, 1997, **82**(1): 1 ~ 38
- 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, **66**: 428 ~ 430
- 3 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
- 4 van den Hoven G N, Koper R J I M, Polman A, et al. Net optical gain at 1.53 μm in Er-doped Al₂O₃ waveguides on silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(14): 1886 ~ 1888
- 5 Serna R, de Castro M J, Chaos J A, et al. The role of Er³⁺-Er³⁺ separation on the luminescence of Er-doped Al₂O₃ films prepared by pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett*, 1999, **75**(26): 4073 ~ 4075
- 6 Chryssou C E, Pitt C W. Er³⁺-doped Al₂O₃ thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) exhibiting a 55 nm optical bandwidth. *IEEE J Quantum Electron*, 1998, **34**(2): 282 ~ 285
- 7 Gaponenko N V, Mudryi A V, Sergeev O V, et al. Erbium luminescence in sol-gel derived oxide glass films. *Spectrochimica Acta*, 1998, **54A**(13): 2177 ~ 2182

- 8 王兴军,杨涛,雷明凯,等. SiO₂ 基片溶胶-凝胶法制备掺 Er³⁺:Al₂O₃ 光学薄膜研究. 光学学报,2004,24(3):397~400
Wang X J, Yang T, Lei M K, et al. *Acta Optica Sinica*, 2004,24(3):397~400
- 9 Strohhofer C, Polman A. Absorption and emission spectroscopy in Er³⁺-Yb³⁺ doped aluminium oxide waveguides. *Opt Mater*, 2003, 21(4): 705~712
- 10 Chryssou C E, Pitt C W, Chandler P J, et al. Photoluminescence characterisation of Er³⁺/Yb³⁺ co-implanted alumina (Al₂O₃) thin films and sapphire crystals. *Proc Inst Elect Eng-Optoelectron*, 1998,145(6): 325~330
- 11 戴能利,张德宝,胡丽丽,等. Er³⁺单掺及 Er³⁺/Yb³⁺共掺 SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ 玻璃光谱性质研究. 光子学报, 2003,32(1): 112~116
Dai N L, Zhang D B, Hu L L, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003,32(1): 112~116
- 12 杨建虎,戴世勋,温磊,等. 掺铒铽酸盐玻璃的光谱性质研究. 光子学报,2002,31(11): 1382~1386
Yang J H, Dai S X, Wen L, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002,31(11): 1382~1386
- 13 Manenkov A B, Rozhnev A G. Optical dielectric waveguide analysis, based on the modified finite and integral equation methods. *Opt Quantum Electron*, 1998, 30(1): 61~70
- 14 冉冰,宋昌烈,熊前进,等. 掺 Er³⁺ Al₂O₃ 光波导放大器增益特性的模拟计算. 光电子·激光, 2001,12(4): 347~350
Ran B, Song C L, Xiong Q J, et al. *J Optoelectronics · Laser*, 2001,12(4): 347~350

Photoluminescence Properties of Er³⁺-Yb³⁺ Co-doped Al₂O₃ Powders Prepared by Sol-gel Method

Wang Xingjun, Cao Baosheng, Lei Mingkai

Surface Engineering Laboratory, Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Received date:2002-07-14

Abstract The Er³⁺-Yb³⁺ co-doped Al₂O₃ powders have been prepared by the sol-gel method, using alumina isopropoxide [Al(OC₃H₇)₃]-derived γ -AlOOH sols with the addition of erbium nitrate [Er(NO₃)₃ · 5H₂O] and ytterbium nitrate [Yb(NO₃)₃ · 5H₂O]. The experimental results indicated that the mixture of γ -(Al,Er,Yb)₂O₃ and θ -(Al,Er,Yb)₂O₃ phases was obtained for the 1 mol% Er³⁺ and 1 mol% Yb³⁺ co-doped Al₂O₃ powder at the sintering temperature of 900 °C. The photoluminescence (PL) spectra centered at 1.533 μ m were observed for the 1 mol% Er³⁺ doped, and 1 mol% Er³⁺ and 1 mol% Yb³⁺ co-doped Al₂O₃ powders. The full widths at half maximum (FWHM) of about 53 nm was detected for the PL spectrum of the 1 mol% Er³⁺ doped Al₂O₃ powder. With the Er³⁺-Yb³⁺ co-doping, the PL intensity was increased by about a factor 2, and corresponding FWHM was also increased to 63 nm. For the 1 mol% Er³⁺ and 1 mol% Yb³⁺ co-doped Al₂O₃ powder, the PL intensity first increased linearly with the increase of the pumping power from 0.1 to 0.8 W, and then the saturation tendency was observed when the pumping power was further increased to about 0.94 W.

Keywords Er³⁺-Yb³⁺ co-doping; Al₂O₃ powder; Sol-gel method; Photoluminescence

Wang Xingjun was born in 1976, in Liaoning Province, China. He received the B. S. degree and M. S. degree from Department of Materials Engineering of Dalian University of Technology in 1999 and 2003, respectively. Now he is the Ph. D. candidate on Surface Engineering of Materials in Dalian University of Technology. His research interests are in the functional films and coatings.

