

文章编号: 1001-3806(2012)04-0450-03

电子束蒸发制备掺钕钇铝石榴石薄膜特性研究

任豪^{1,2}, 曾群¹, 庞振华², 周应恒¹, 梁锡辉²

(1. 华南师范大学 信息光电子科技学院, 广州 510631; 2. 广州市光机电技术研究院 广州 510663)

摘要: 硅基光电集成技术是当代高速信息化的重要发展方向之一。为了研究制备在硅衬底上的新型发光材料, 突破 Nd:YAG 固体激光工作物质主要是晶体、透明陶瓷等固体形态的限制, 采用电子束蒸发沉积工艺, 在硅(100)衬底上制备了 Nd:YAG 薄膜, 并对 Nd:YAG 薄膜的表面形貌、晶体结构、光学特性进行了测试。X 射线和扫描电子显微镜测试结果显示, Nd:YAG 薄膜经 1100℃ 真空高温退火处理 1h 后有效结晶, 采用钛蓝宝石激光器输出 808nm 激光激发, 液氮冷却的 InGaAs 阵列探测器室温下得到 Nd:YAG 薄膜的 1064nm 主荧光峰的荧光光谱。结果表明, 采用电子束蒸发沉积和后续高温退火工艺可以在硅衬底上制备 Nd:YAG 晶体薄膜。

关键词: 薄膜; 掺钕钇铝石榴石; 电子束蒸发; 光致发光

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1001-3806.2012.04.005

Characteristics of Nd:Y₃Al₅O₁₂ thin film prepared by electron beam evaporation deposition

REN Hao^{1,2}, ZENG Qun¹, PANG Zhen-hua², ZHOU Ying-heng¹, LIANG Xi-hui²

(1. School for Information and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631, China; 2. Guangzhou Research Institute of Optics-Mechanics-Electricity Technology, Guangzhou 510663, China)

Abstract: Si-based optoelectronic integration technology is one of the main study topics and development directions for the high-speed information. New Si-based luminescent materials were developed to break the limits of Nd:YAG solid laser material, which was confined by two main solid states: single crystal and transparent ceramics. Nd:YAG thin film was prepared on Si (100) substrates by electron beam evaporation deposition. The surface morphology, crystalline phase and optical properties of Nd:YAG thin film were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and spectrophotometer. The crystallization of Nd:YAG thin film was improved after annealing at 1100℃ for 1h in the vacuum, photoluminescent spectra of Nd:YAG thin film were measured at room temperature, with 808nm radiation from a Ti:sapphire laser, and photoluminescent spectrum in the region of 1064nm peak was detected by a liquid nitrogen cooled InGaAs detector array. The results showed that Nd:YAG crystalline thin film was grown on Si substrates for the first time by means of electron beam evaporation deposition and subsequent high temperature annealing process.

Key words: thin films; Nd:YAG; electron beam evaporation; photoluminescence

引言

掺钕钇铝石榴石(Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂, Nd:YAG)是在作为基质的钇铝石榴石(Y₃Al₅O₁₂, YAG)晶体中的部分钇离子(Y³⁺)被激活离子取代而形成的钕离子(Nd³⁺)。由于稀土离子掺杂无须电荷补偿而提高激光输出效率,而且具有较高的热导率和抗光伤阈值,使它

成为目前综合性能最优,也是应用最广泛的激光工作物质^[1-2]。Nd:YAG 激光器也是目前最常用的一类固体激光器,在激光加工、医疗、军事等领域应用广泛。

对 Nd:YAG 固体激光工作物质的研究主要包括 Nd:YAG 晶体^[3-4]、Nd:YAG 粉末^[5-6]和 Nd:YAG 透明陶瓷^[7-9]等不同固体形态及其物化性能和激光特性,其中 Nd:YAG 薄膜在光平面波导、带波导结构的激光晶体和波导激光器的研究中得到重要应用。其制备方法包括离子注入法^[10]、液相外延法(liquid-phase epitaxy, LPE)^[11-12]、溶胶凝胶法^[13-14]、脉冲激光沉积法(pulsed laser deposition, PLD)^[15-16]等。本文中尝试采用电子束蒸发制备 Nd:YAG 薄膜,研究其镀膜工艺和高温退火后处理工艺等问题,并对制备在硅衬底上的 Nd:YAG

基金项目: 2009 年广州市科学技术局应用基础研究计划资助项目(2009J1-C411)

作者简介: 任豪(1972-),男,博士,高级工程师,主要从事硅基发光材料方面的研究。

E-mail: r_h@vip.tom.com

收稿日期: 2011-10-24; 收到修改稿日期: 2011-12-16

薄膜的表面形貌、晶体结构、光致发光特性等进行了测试和表征,为下一步的方法可行性研究和实用化提供技术依据。

1 实验过程与测试仪器

选用高纯氧化钇(Y_2O_3)、氧化铝(Al_2O_3)和氧化钕(Nd_2O_3)材料,按化学计量比球磨混合制备 Nd:YAG 纳米粉末。Nd:YAG 膜料是由 Nd:YAG 纳米粉末压制而成,采用电子束蒸发镀膜工艺制备 Nd:YAG 薄膜。衬底材料为单面抛光、(100)取向的 P 型单晶硅(Si)片,制备前用丙酮、乙醇及去离子水对衬底片进行了超声波清洗。采用 WTX1100-2DS-4 型电子束蒸发镀膜机,电子枪最大功率 6000W, E 型电子枪产生电子束打在放置在坩埚内的 Nd:YAG 膜料上,首先采用电子束扫描加热预熔膜料^[17],在使膜料放气的同时,加热烧结 Nd:YAG 纳米粉末膜料,形成类似陶瓷结构,并出现晶化现象,如图 1 所示,显示出 Nd:YAG 纳米粉末作为镀膜膜料的可行性。之后提高电子枪功率,聚焦电子束进一步加热膜料,使其蒸发并在 Si(100)衬底上形成 Nd:YAG 薄膜。通过对比实验优化镀膜工艺参量,本底真空度为 5×10^{-3} Pa,充氧至 2×10^{-2} Pa,衬底温度 200℃,电子枪功率 1500W,镀膜时间 20min,厚度在 500nm 左右。镀膜后,采用国产定制的高真空高温加热设备,在 5×10^{-3} Pa 真空条件下,对制备在硅衬底上的 Nd:YAG 薄膜样品进行 1100℃ 高温退火处理 1h。



Fig. 1 Nd:YAG powders sintered to ceramics after coating

采用日本 HITACHI 公司 S-3400N 扫描电镜测试 Nd:YAG 薄膜的表面形貌,采用荷兰 PANalytical 公司 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行 Nd:YAG 薄膜的物相分析,采用日本 SHIMADZU 公司 UV-3101PC 分光光度计测试 Nd:YAG 薄膜的反射光谱,采用钛蓝宝石激光器作为激发光源,发射波长调至 808nm,液氮冷却的 InGaAs 阵列探测器测试 Nd:YAG 薄膜室温下的荧光光谱。

2 结果与讨论

采用扫描电子显微镜观察 Nd:YAG 薄膜样品表面形貌,扫描电子显微镜图如图 2 所示。经高温退火处理后, Nd:YAG 薄膜有效结晶,出现与 Nd:YAG 透明陶

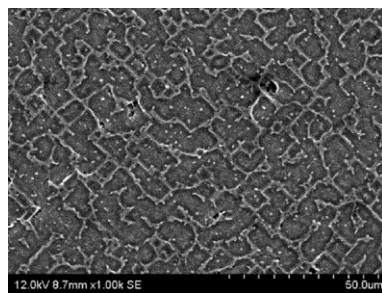


Fig. 2 Scanning electron microscope morphologies of Nd:YAG thin film 瓷相似的表面晶体结构尺寸^[18]膜面平整,晶界清晰,晶粒尺寸在 $10\mu\text{m}$ 左右,且分布比较均匀,晶界间没有杂质和气孔,表面存在的少量针孔缺陷与镀膜工艺有关。

Nd:YAG 薄膜样品的 X 射线衍图如图 3 所示,在 32.99° 的最高尖峰对应标准谱中 33.32° 的 (420) YAG 相^[19],衍射峰很尖锐,说明 Nd:YAG 薄膜经高温退火处理后, Nd^{3+} 进入 YAG 晶格中,形成了纯相的 YAG。

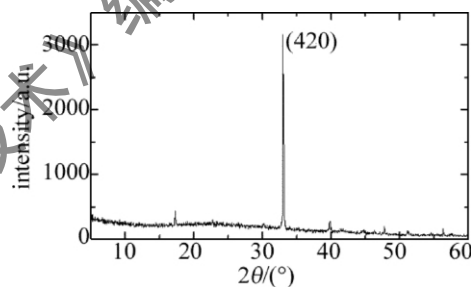


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of Nd:YAG thin film

制备在 Si(100)衬底上 Nd:YAG 薄膜样品的反射光谱如图 4 所示,由反射率在 10% ~ 40% 之间的多个波峰和波谷组成,不同沉积时间制备不同厚度的 Nd:YAG 薄膜,其反射光谱的类型和发射率的范围区间大致相同,只是波峰和波谷的位置发生变化,显示出 Nd:YAG 薄膜具有复合多层膜的光谱特性,并且具有较高的透光率。

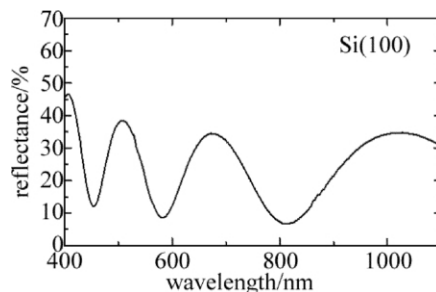


Fig. 4 Reflectance spectrum of Nd:YAG thin film Si(100)

采用钛蓝宝石激光器 808nm 波长激光激发,发射功率 0.5mW。激光经显微物镜($100\times$)聚焦至样品表面,光斑直径 $1\mu\text{m}$ 左右。受激发的荧光由相同规格的显微物镜收集并被焦距为 0.5m 的光栅光谱仪分光后,利用液氮冷却至约 150K 的 InGaAs 铟镓砷阵列探测器测试其光致发光特性,得到荧光光谱如图 5 所示。

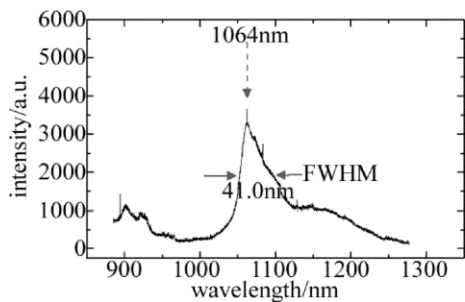


Fig. 5 Photoluminescent spectrum of Nd:YAG thin film

1064nm 处的主荧光峰对应于 Nd^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{3/2} \sim {}^4\text{F}_{11/2}$ 跃迁, 始于 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 能级的 R_2 分量, 终止于 ${}^4\text{F}_{11/2}$ 能级的 Y_3 分量^[20]。与 Nd:YAG 单晶或 Nd:YAG 透明陶瓷不同的是, Nd:YAG 薄膜主荧光峰 1064nm 处的荧光光谱有明显的增宽, 半峰全宽 (full width half maximum, FWHM) 为 41.0nm, 这与 Nd:YAG 薄膜的晶体结构与组成有关, 薄膜的无定型结构和结晶态的不均匀, 使 Nd^{3+} 离子难以处于较为理想的均匀一致的 YAG 结晶态环境中, 导致了 Nd^{3+} 离子产生异质场, 使发射光谱增宽。

对于采用电子束蒸发在 Si(100) 衬底上制备的 Nd:YAG 薄膜, 其 X 射线衍射图和荧光光谱图所反映的晶体结构和光致发光特性, 与采用脉冲激光沉积在 Si(100) 衬底上制备的 Nd:YAG 薄膜非常接近^[15], 这与两种物理沉积镀膜方法的镀膜原理相似有关, 虽然采用不同的电子源, 但都是加热使膜料蒸发成膜。如何发挥电子束蒸发的优势, 进一步提高电子束蒸发制备 Nd:YAG 薄膜的膜层质量和光学特性, 还有待下一步的研究。

3 结 论

探索性地采用电子束蒸发镀膜工艺, 在 Si(100) 衬底上制备 Nd:YAG 薄膜, 经 1100℃ 真空高温退火处理 1h 后, 采用扫描电镜观察 Nd:YAG 薄膜的表面形貌, 采用 X 射线衍射仪对 Nd:YAG 薄膜进行物相分析, 采用分光光度计测试 Nd:YAG 薄膜的反射光谱, 采用钛蓝宝石激光器作为激发光源, InGaAs 阵列探测器测试 Nd:YAG 薄膜的光致发光特性, 首次获得电子束蒸发和真空高温处理制备的 Nd:YAG 晶体薄膜, 室温下获得 1064nm 主荧光峰的宽带荧光光谱。采用电子束蒸发镀膜制备的 Nd:YAG 薄膜可用于光波导器件和波导激光器, 基于硅衬底则可扩大在硅基光电集成方面的应用。

参 考 文 献

[1] LI X, LIU H, WANG J Y, *et al.* Progress in transparent polycrystalline aluminum-yttrium garnet laser ceramic [J]. Journal of Chinese Ceramic Society 2004, 32(4): 485-489 (in Chinese).
[2] SHI J L, FENG T. Inorganic optical transparent materials-transparent ceramics [M]. Shanghai: Shanghai Popular Science Press 2008: 60-

72 (in Chinese).
[3] EAKINS D K, HELD M, NORTON M G, *et al.* A study of fracture and defects in single crystal YAG [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 267(3/4): 502-509.
[4] MAO Y L, QIU H W, XU J, *et al.* Spectra and laser characteristics of high-doped Nd:YAG laser crystals [J]. Acta Optica Sinica, 2001, 21(10): 1264-1267 (in Chinese).
[5] YANG R, TAO Z L, QIN J. Phase composition and luminescence properties of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) ceramic powders [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology 2009, 36(4): 54-59 (in Chinese).
[6] SUAREZ M, FERNANDEZ J, MENENDEZ J L, *et al.* Hot isostatic pressing of optically active Nd:YAG powders doped by a colloidal processing route [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(6): 1489-1494.
[7] MA H X, LOU Q H, QI Y F *et al.* Spectrum characteristics of the polycrystalline transparent ceramic [J]. Laser Technology, 2004, 28(5): 488-490 (in Chinese).
[8] LUPEI V, LUPEI A, IKESUE A. Single crystal and transparent ceramic Nd-doped oxide laser materials: a comparative spectroscopic investigation [J]. Journal of Alloys and Compounds 2004, 380(1/2): 61-70.
[9] FELDMAN R, GOLAN Y, BURSHEIN Z, *et al.* Strengthening of polycrystalline (ceramic) Nd:YAG elements for high-power laser applications [J]. Optical Materials 2011, 33(5): 695-701.
[10] FIELD S J, HANNA D C, LARGE A C, *et al.* Low threshold ion-implanted Nd:YAG channel waveguide laser [J]. Electronics Letters, 1991, 27(25): 2375-2376.
[11] HANNA D C, LARGE A C, SHEPHERD D P, *et al.* Low threshold quasi-three-level 946nm laser operation of an epitaxially grown Nd:Y₃Al₅O₁₂ waveguide [J]. Applied Physics Letters, 1993, 63(1): 7-9.
[12] FERRAND B, PELENC D, CHARTIER I. Growth by LPE of Nd:YAG single crystal layers for waveguide laser applications [J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 128(1/4): 966-969.
[13] SUN Z H, YUAN D R, DUAN X L, *et al.* Preparation of YAG materials by sol-gel method [J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2004, 32(4): 59-62 (in Chinese).
[14] WU Y C, PAROLA S, MARTY O, *et al.* Structural characterizations and waveguiding properties of YAG thin films obtained by different sol-gel processes [J]. Optical Materials 2005, 27(9): 1471-1479.
[15] EZAKI M, OBARA M, KUMAGAI H, *et al.* Characterization of Nd:Y₃Al₅O₁₂ thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition [J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(20): 2977-2979.
[16] REMSA J, JELINEK M, KOCOUREK T, *et al.* Highly oriented crystalline Er:YAG and Er:YAP layers prepared by PLD and annealing [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(10): 5292-5294.
[17] REN H, PANG Z H, ZEN Q. Preparation of Nd:YAG ceramics materials by vacuum electron beam sintering method [J]. Mechanical & Electrical Engineering Technology 2011, 40(11): 46-48 (in Chinese).
[18] LI J, WU Y, PAN Y, *et al.* Solid-state-reaction fabrication and properties of high-doping Nd:YAG transparent laser ceramic [J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2007, 35(12): 1600-1604 (in Chinese).
[19] LI X X, LI J T, HU Z G. Preparation of poly crystalline Nd:YAG nanopowders used for sintering transparent laser ceramics via low-temperature combustion method [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(4): 483-486 (in Chinese).
[20] LIU S H, LI C F. Photonics technology and application [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 2006: 121-124 (in Chinese).