Er³⁺掺杂 SiO₂ 复合的 Al₂O₃ 粉末结构及 光致发光特性*

朱振华 雷明凯*

(大连理工大学材料科学与工程学院表面工程研究室,大连 116024)(2005年12月31日收到2006年3月28日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶(sol-gel)工艺制备 0.1 mol% Et³⁺掺杂 Al₂O₃ 体系和 SiO₂-Al₂O₃ 复合体系粉末. 实验结果表明 5 mol%的 SiO₂ 复合加入 Al₂O₃ 抑制 γ→θ 和 θ→α 相转变. 掺 0.1 mol% Et³⁺ :Al₂O₃ 体系粉末 900℃烧结,在 1.47—1.63 μm 波段内光致发光(PL)谱为中心波长 1.53 μm、半高宽 56 nm 的单一宽峰,1000—1200℃烧结,劈裂为多峰 PL 谱. 掺 0.1 mol% Et³⁺ SiO₂-Al₂O₃ 复合体系粉末,在高达 1200℃烧结,仍保持中心波长 1.53 μm 的单一宽峰 PL 谱,由于 — OH更完全的脱除, PL 强度较 900℃烧结 Al₂O₃ 体系 SiO₂-Al₂O₃ 复合体系均提高 1 个数量级.

关键词:SiO₂-Al₂O₃复合体系,掺铒,溶胶-凝胶工艺,光致发光 PACC:7855,8105

1.引 言

掺 Er³⁺ 光波导放大器具有体积小、易于集成等 突出特点,因而掺 Er³⁺ 光波导材料研究倍受关 注^{1-3]}. Al₂O₂ 作为从紫外到近红外区域均有较高 光学透过率的掺杂基体材料,可实现 Er³⁺ 高浓度掺 杂,有效提高发光效率^[4],Al,O, 且具有优异的力学 性能 高的热稳定性和化学稳定性[56] 目前极具潜 力的 sol-gel 工艺光波导制备技术面临的主要难题之 一 ,是不可避免引入的羟基对 Er³⁺ 光致发光强烈的 猝灭作用[7]. 尽管升高烧结温度可以改善羟基的脱 除效果 但是 Al, O, 发生的 $\gamma \beta \cap \alpha$ 相转变 造成 γ , θ 相中对应 Er^{3+} 第一激发态⁴ $I_{13/2}$ 向基态⁴ $I_{15/2}$ 能级跃 迁中心波长 1.53 µm 的单一宽峰 PL 谱劈裂为多峰 PL 谱^{8]}.为了满足光波导放大器对 PL 的强度和半 高宽的要求,本文通过在Al,O,基体中复合SiO,控 制相变过程,比较不同烧结温度下掺 Er³⁺ :Al, O, 体 系 掺 Er^{3+} :SiO₃-Al₂O₃ 复合体系的相结构和 PL 谱 特征,讨论复合SiO,对Er³⁺发光的改善作用机理.

*教育部科学研究重点项目(批准号 101052)资助的课题.

2. 实 验

2.1. 制备工艺

将前驱体[Al(OC_3H_7)。]和正硅酸乙酯(TEOS) 分别加入到含有螯合剂乙酰丙酮(AcAcH)的异丙醇 ($Pr^i OH$)溶液中搅拌 1 h ,螯合反应对前驱体改性,陈 化 1 h ,加入溶剂 $Pr^i OH$,同时加入化学计量比的水 , Al^{3+} Si⁴⁺ 与 H₂O 的 mol 比均为 1:0.85 ,室温下搅拌 3 h 使螯合物水解.再加入适量 HNO₃ 脱溶 ₄PH 值调 整到 3.0 左右 ,分别得到透明、稳定的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 溶胶.分别加入掺杂介质 Er(NO₃),·5H₂O ,Er³⁺ 与 Al^{3+} Si⁴⁺ 的 mol 比均为 0.001:1 ,得到掺 0.1 mol% Er^{3+} 溶胶 ,把掺 Er^{3+} :Al₂O₃ 和 SiO₂ 溶胶以体积比 1:19混合搅拌 8 h ,得到掺 0.1 mol% Er^{3+} SiO₂-Al₂O₃ 溶胶. 掺 0.1 mol% Er^{3+} :Al₂O₃ 溶胶和 SiO₂-Al₂O₃ 溶 胶 100℃下干燥 8 h ,成为干凝胶 ,放入热处理炉中 以 4℃/min 的升温速率分别达到 900℃ ,1000℃和 1200℃ ,并保温 1 h 后随炉冷却至室温.干凝胶烧结

[†] 通讯联系人. E-mail:surfeng@dlut.edu.cn

后经研磨得到掺 $0.1 \mod \% \operatorname{Er}^{3+}$: Al_2O_3 体系和 SiO₂-Al₂O₃ 复合体系粉末.

2.2. 测试方法

采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD)研究粉末相结构, CuKα 辐射;采用 Nicolet AVATAR型 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)测定粉 末化学键结构,波数范围 4000—400 cm⁻¹,分辨率 2 cm⁻¹. 对应 Er³⁺ 的 4f 电子第一激发态⁴I_{13/2} 向基 态⁴I_{15/2}能级跃迁 PL 谱和荧光衰减曲线均采用波长 为 980 nm 半导体激光器作为激发光源,SBP500 光栅 光谱仪,Model SR540 斩波器,DInGaAs1700 型砷化铟 镓探测器记录.光谱信号经 SR830 DSP 型锁相放大 器放大,由计算机进行数据采集和处理.1.533 μ m 波长的荧光衰减曲线通过 TEKTRONIX TDS3052 型 数字荧光示波器记录 时间分辨率为 2 ns,探测系统 响应时间小于 200 μ s,用指函数拟合衰减曲线计算 荧光寿命.

3. 实验结果与讨论

3.1. 相结构

图 1 给出了掺 0.1 mol% Er^{3+} :Al₂O₃ 和 SiO₂-Al₂O₃ 干凝胶分别在 900°C ,1000°C 和 1200°C烧结粉 末的 XRD 谱. 掺 0.1 mol% Er^{3+} :Al₂O₃ 体系 ,900°C 烧结 粉末以立方结构的 γ , θ -Al₂O₃ 相为主. 1000°C 烧结 粉末以刚玉结构 α -Al₂O₃ 相为主 , $\mathcal{Y} \equiv \theta$ -Al₂O₃ 相. 1200°C 烧结 , 粉末 全部为 α -Al₂O₃ 相. 掺 0.1 mol% Er^{3+} :SiO₂-Al₂O₃ 体系 β 900°C 烧结 ,与掺 0.1 mol% Er^{3+} :Al₂O₃ 体系 粉末 XRD 谱 相 似. 1000°C烧结 粉末仍以 γ -Al₂O₃ 相为主 , $\mathcal{Q} \theta$ 相(204) 衍射峰强度增强 , γ 相的(220)衍射峰消失. 表明伴 随 γ 相含量的减 $\mathcal{Y} \theta$ 相含量增加. 1200°C烧结 粉末 由 4 相组成 , $\gamma \theta$, α 相和多铝红柱石(Al₆Si₂O₁₃). 在 基体 Al₂O₃ 中 SiO₂ 复合抑制了 $\gamma \rightarrow \theta$ 和 $\theta \rightarrow \alpha$ 相转 变 ,同时造成 Al₆Si₂O₁₃相的形成.

3.2. 红外光谱

图 2 为掺 0.1 mol% Er³⁺ : SiO₂-Al₂O₃ 干凝胶 900℃,1000℃和 1200℃烧结粉末在 4000—400 cm⁻¹ 波段的FT-IR吸收谱.1300—400 cm⁻¹较宽的吸收



图 1 900—1200℃烧结掺 0.1 mol% Er³⁺ :Al₂O₃ 和 SiO₂-Al₂O₃ 粉 末的 XRD 谱

峰对应基体 Al—O,Si—O 键的振动^[9];1640 cm⁻¹处 为 H₂O 分子的弯曲振动峰,源于空气中的吸附水; 2363 cm⁻¹处为 O—C—O 的振动峰,对应吸附空气 中的 CO₂ 3500—3000 cm⁻¹为—OH 的弯曲振动与伸 缩振动导致的一个较宽的吸收峰.随着烧结温度升 高,—OH 的吸收峰有明显减小的趋势,1200℃烧结 的—OH 吸收峰基本消失.随着烧结温度的升高, sol-gel 工艺不可避免引入的—OH 被逐渐脱除,而要 完全脱除—OH 烧结温度至少要达到 1200℃.



图 2 900—1200℃烧结掺 0.1 mol% Er³⁺ :SiO₂-Al₂O₃ 粉末在 4000—400 cm⁻¹波段的 FT-IR 吸收谱

3.3. 光致发光特性

图 3 给出了 900℃,1000℃和 1200℃烧结掺 0.1 mol% Er^{3+} :Al₂O₃和 SiO₂-Al₂O₃ 干凝胶的 PL 谱. 处于基态的 Er^{3+} 被 980 nm 的抽运光激发到⁴I_{11/2}能级,并迅速无辐射弛豫到⁴I_{13/2}能级,并在该能级积累,形成粒子数反转,实现在 1.47—1.63 μ m 波段的辐射. 掺 0.1 mol% Er^{3+} :Al₂O₃体系,900℃烧结粉末的 PL 谱为中心波长 1.53 μ m,半高宽 56 nm 的单一宽峰,1000—1200℃烧结的 粉末为分别处于 1.467,1.492,1.539,1.549,1.556,1.571和1.634 μ m 波长的 7 个峰组成的多峰 PL 谱,且由于 PL 谱的 劈裂,半高宽减小. 掺0.1 mol% Er^{3+} :SiO₂-Al₂O₃ 复 合体系,900—1200℃烧结的粉末均为中心波长为 1.53 µm 单一宽峰 PL 谱,半高宽 58 nm. 随着烧结温 度升高,PL强度逐渐增强,1200℃烧结粉末 PL 强度 较 900℃烧结 Al₂O₃ 体系与 SiO₂-Al₂O₃ 复合体系粉 末均提高 1 个数量级. 两个体系 PL 谱的强度与半 高宽随烧结温度变化曲线如图 4 所示.

图 5 为 900°C, 1000°C 和 1200°C 烧结的掺 0.1 mol% Er^{3+} :SiO₂-Al₂O₃ 粉末在 1.533 μ m 波长的 荧光衰减曲线.曲线是随时间变化的电压信号,初 始稳定的电压为⁴I_{13/2}能级稳态过程,包括激发光源 持续抽运的激发作用,及该能级粒子辐射跃迁和无 辐射弛豫 相邻粒子之间合作上转换和交叉弛豫的 衰减作用.当抽运光被截止,⁴I_{13/2}能级粒子继续发 生衰减过程,一定时间后电压信号减小至 0.通过指 数拟合荧光衰减曲线的下降段,获得粉末的荧光寿 命.900°C,1000°C 和 1200°C 烧结的掺 0.1 mol% Er^{3+} :SiO₂-Al₂O₃ 粉末,拟合得到的荧光寿命预别为 3.25 ms 3.67 ms 和 4.29 ms 粉末的荧光寿命随烧结 温度升高呈线性增加的规律.



图 3 900—1200℃烧结掺 0.1 mol% Er³⁺ :Al₂O₃和 SiO₂-Al₂O₃粉 末的 PL 谱



图 4 掺 0.1 mol% Er³⁺ :Al₂O₃ 和 SiO₂-Al₂O₃ 粉末的 PL 强度与 半高宽随烧结温度变化



图 5 900—1200℃烧结掺 0.1 mol% Er³⁺ :SiO₂-Al₂O₃ 粉末在 1.533 μm 波长的 PL 衰减曲线

Er³⁺ 掺杂 Al₂O₃ 粉末的烧结温度从 900℃升至 1000 $^{\circ}$ 基体由亚稳的 γ $_{\theta}$ 相转变为稳定的 $_{\alpha}$ 相 ,在 1.47-1.63 µm 波段内的 PL 谱则由单一宽峰劈裂为 多峰结构. γ -Al₂O₃ 的晶体结构类似于 MgAl₂O₄ 尖晶 石,为缺位型立方尖晶石结构^{10]},θ相与γ相的结构 相近 ,属于变形尖晶石结构¹¹¹ ,两种相都存在一定 比例无序分布的阳离子空位,且结晶程度较低.掺 杂的 Er³⁺ 分布在 Al₂O₃ 的八面体间隙 ,Er³⁺ 与最近 邻6个顶点 O²⁻形成最简单的 ErO₆ 团簇体. 由于 ErO。团簇体周围不对称的分布着四面体或八面体 空位,依赖于其周围空位的 ErO。团簇体发生畸变, 形成对称形式不同的团簇体. 在 Er³⁺ 的 4f 层电子 跃迁过程中,形成以 1.53 µm 为中心波长、非均匀性 加宽的单一宽峰 PL 谱. 反之 ,若 ErO₆ 团簇体保持 $\gamma \beta$ 相中八面体 O_h 对称 Er^{3+} 的 4f 层电子跃迁被完 全禁戒^{12]}将不能产生 1.53 µm 波长的荧光. 尽管

α-Al₂O₃ 中同样存在阳离子空位,但确定的空位的位置,及其高结晶度,导致 Er³⁺ 以置换形式呈固定的 *C*_{3v}对称^[13,14],Er³⁺ 的第一激发态⁴I_{13/2}和基态⁴I_{15/2}分 别分裂为7个子能级和8个子能级^{15,16]},非均匀性 加宽效应显著弱化,形成多峰 PL 谱.

SiO₂ 复合加入 Al₂O₃ 抑制了 α 相的生成,掺 0.1 mol% Er³⁺:SiO₂-Al₂O₃ 粉末在 1200℃烧结仍保 持单一宽峰 PL 谱. α-Al₂O₃ 形核是通过阴离子空位 和阳离子空位间反应,造成从立方密堆到六方密堆 的结构变化^[17,18],Si⁴⁺ 在 Al₂O₃ 表面形成 Si—O—Si 和 Si—O—Al 桥键,发似 SiO₂ 结构. 桥键形成有助 于从 Al₂O₃ 表面迁移阴离子空位,阻止 Al₂O₃ 表面扩 散,抑制 α 相形核^[19]. SiO₂-Al₂O₃ 复合体系粉末高达 1200℃烧结,仍以 Al₂O₃ 的 γ β 相结构为主,同时少 量的 α 与 Al₆Si₂O₁₃相形成. 大量 Er³⁺仍位于 γ , β -Al₂O₃ 中,PL 谱仍保持中心波长 1.53 μ m 的单一 宽峰.

掺 0.1 mol% Er^{3+} : SiO₂-Al₂O₃ 复合体系粉末的 晶体结构未发生明显变化,随着烧结温度升高,PL 强度的增强归于—OH 的脱除.—OH 对 Er^{3+} 发光具 有严重的猝灭作用,降低 1.47—1.63 μ m 波段 PL 强 度和 Er^{3+} 第一激发态⁴I_{13/2}能级寿命(见图 4 和 5). PL 猝灭是因为部分⁴I_{13/2}能级的 Er^{3+} 通过—OH 和基 体的振动,无辐射弛豫到基态.作为声子辅助跃迁 过程,可表示为

$$W_{\rm NR} = A \exp(-Bp), \qquad (1)$$

式中, W_{NR} 为无辐射弛豫速率,A和 B是常数,p是 声子数,根据 $p = \Delta E / \eta \omega$ 计算. $\Delta E = 6523$ cm⁻¹是 Er³⁺的⁴I_{13/2}和⁴I_{15/2}能隙, $\eta \omega$ 是声子的能量.—OH 的 声子能在 3000—3500 cm⁻¹之间,p = 2, 2个—OH 声 子完全匹配⁴I_{13/2}和基态⁴I_{15/2}的能隙.Er³⁺周围键合 了—OH 则处于⁴I_{13/2}能级的 Er³⁺ 会通过 2 个—OH 声子振动的方式以无辐射跃迁的形式回到基态⁴I_{15/2} 能级.而基体 Al₂O₃ 最大声子能在 850—900 cm⁻¹之 间,通过—OH 的无辐射弛豫更易进行^[20].⁴I_{13/2}能级 上粒子的瞬间演化描述为

$$I_{t} = I_{0} \exp(-t/\tau) \qquad (2)$$

式中 , I_0 为 1.533 μ m 波长稳态 PL 强度 , τ 是⁴ $I_{13/2}$ 能 级寿命 ,与辐射跃迁速率和无辐射弛豫速率相关

 $1/\tau = \sum A + P_{CR} + W_{MP} + 8\pi C_{Er-Er} N_{Er} N_{OH}$ (3) 式中, $\sum A$ 是辐射跃迁速率的总和, P_{CR} 是相邻粒 子交叉弛豫的速率, Wm 是基体的多声子弛豫速率, $8\pi C_{\text{Er-Er}} N_{\text{Er}} N_{\text{OH}}$ 是—OH的多声子弛豫速率, $C_{\text{Er-Er}}$ 表 示 Er - Er 之间的相互作用常数. 随着烧结温度的 升高,—OH吸收峰减弱(见图2),体系—OH的含量 降低 而 Er³⁺ 浓度保持不变 由—OH 振动导致的无 辐射弛豫速率减小 ⁴Ⅰ_{13/2}能级寿命增加. 1200℃烧 结 粉末—OH 吸收峰消失,而荧光寿命增加到 4.29 ms 与 Er 离子注入溅射沉积薄膜工艺获得(完全不 含—OH)的 Er^{3+} :Al₂O₃ 体系的荧光寿命相当^[1]. ⁴I_{13/2}能级寿命增加,提高了⁴I_{13/2}能级的量子效率,相 同抽运功率⁴I₁₃₀ 能级粒子布居数增加,PL 强度提 高^[21]. 对于 Al₂O, 体系烧结温度达到 1000℃,随着 Al, O, 基体结构变化 PL 谱发生劈裂, 尽管 PL 强度 增加,但半高宽减小,SiO,-Al,O,复合体系在1200℃ 烧结保持了单一宽峰 PL 谱,由于体系中—OH 含量 的减少 .PL 强度显著提高.

 Er^{3+} :Al₂O₃-SiO₂复合体系粉末,在1.47—1.63 μ m 波段内 PL 谱为以 1.53 μ m 为中心、半高宽为 56 nm, 对应于 Er^{3+} 的第一激发态⁴I_{13/2}能级到基态⁴I_{15/2}能级 跃迁的单一宽峰.

2.SiO₂ 的复合抑制了掺 Er³⁺ :Al₂O₃ 的 α 相产 生 烧结温度 1200 °C ,γ ,θ 相仍然存在 ,同时少量形 成 α 与 Al₆Si₂O₁₃相.未复合 SiO₂ 的掺 Er³⁺ :Al₂O₃ ,烧 结温度 1000 °C ,γ β 相基本转变为 α 相.

3. 掺 0.1 mol% Er³⁺ SiO₂-Al₂O₃ 粉末随烧结温 度升至 1200℃,体系的—OH 被完全脱除, PL 强度相 对于 900℃烧结以及未复合 Al₂O₃ 体系均有 1 个数 量级的提高,荧光寿命增至 4.29 ms.

作者衷心感谢李成仁,王兴军,杨 涛,董 斌,王 辉, 沙明杰和李建勇等对本文实验和测试提供的帮助。

4.结 论

1. sol-gel 工艺获得低—OH 含量的掺 0.1 mol%

- [1] Polman A 1997 J. Appl. Phys. 82 1
- [2] Benatsou M, Capoen B, Bouazaoui M, Tchana W, Vilcot J P 1997 Appl. Phys. Lett. 71 428
- [3] Song Q, Song CL, Li CR, Li SF, Li JY 2005 Acta Phys. Sin.
 54 1624 (in Chinese) [宋 琦、宋昌烈、李成仁、李淑凤、李建勇 2005 物理学报 54 1624]
- [4] Kurokawa Y, Ishizaka T, Ikoma T, Kubota S T 1998 Chem. Phys. Lett. 287 737
- [5] van den Hoven G N, Polman A, Alves E, da Silva M F, Melo A A, Soares J C 1997 J. Mater. Res. 12 1401
- [6] Ozuna O, Hirata G A, McKittrick J 2004 Appl. Phys. Lett. 84 1296
- [7] Yi G C , Block B A , Ford G M , Wessels B M 1998 Appl. Phys. Lett. 73 1625
- [8] Wang X J , Lei M K , Yang T , Wang H 2004 Optic . Mater . 26 247
- [9] Shek C H , Lai J K L , Gu T S , Lin G M 1997 Nanostruct . Mater . 8 605
- [10] Liu Y L, Li Y Y, Yang Y S, Shi C S 1997 Acta Chem. Sin. 55 178 (in Chinese) [刘应亮、李沅英、杨燕生、石春山 1997 化学

学报 55 178]

- [11] Cai S H , Rashkeev S N , Pantelides S T , Sohlberg K 2003 Phys. Rev. B 47 224104
- [12] Alves E, da Silva M F, van den Hoven G N, Polman A, Melo A A, Soares J C 1995 Nucl. Instr. Meth. B 106 429
- [13] Kenyon A J 2002 Prog. Quan. Elect. 26 225
- [14] Verdozzi C, Jennison D R, Schultz P I A, Sears M P, Barbour J C, Potter B G 1998 Phys. Rev. Lett. 80 5615
- [15] McCluer D S 1962 J. Chem. Phys. 36 2757
- [16] Lei H B, Yang Q Q, Wang Q M 1998 Acta Phys. Sin. 47 1201 (in Chinese) [雷红兵、杨沁清、王启明 1998 物理学报 47 1201]
- [17] Badker P A, Bailey J E 1976 J. Maters. Sci. 11 1794
- [18] Lin Y S, Burggraaf A J 1989 J. Am. Ceram. Soc. 117 219
- [19] Lee J H, Choi S C, Bae D S, Han K S 1999 J. Maters. Sci. Lett. 18 1367
- [20] Patra A 2004 Chem. Phys. Lett. 387 35
- [21] Yang J H , Dai S X , Dai N L , Wen L , Hu L L , Jiang Z H 2004 J. Lumi. 106 9

Structure and photoluminescence of Er^{3+} -doped Al_2O_3 composite powders by mixing with SiO_2^*

Zhu Zhen-Hua Lei Ming-Kai[†]

(Surface Engineering Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China) (Received 31 December 2005; revised manuscript received 28 March 2006)

Abstract

The 0.1 mol% Er^{3+} -doped Al_2O_3 and $SiO_2-Al_2O_3$ powders have been prepared by the sol-gel method. The results show that the addition of 5 mol% SiO_2 into the Er^{3+} -doped Al_2O_3 suppresses the phase transitions of $\gamma \rightarrow \theta$ and $\theta \rightarrow \alpha$. For the 0.1 mol% Er^{3+} -doped Al_2O_3 powders at the sintered at temperature of 900°C, the broadband photoluminescence (PL) spectrum centered at 1.53 µm in the range from 1.47 µm to 1.63 µm was obtained with the full width at half maximum of 56 nm, and the splitted PL spectra appeared for powders sintered at 1000—1200°C. For the 0.1 mol% Er^{3+} -doped Al_2O_3 -SiO₂ powders, the PL spectrum has a single broadband centered at 1.53 µm even when the sintering temperature is as high as 1200°C, and the PL intensity increases by one order of magnitude, because —OH group in the Al_2O_3 -SiO₂ powders has been removed completely, compared with that in the Al_2O_3 powders with and without mixing of SiO₂ sintered at the temperature of 900°C.

Keywords : ${\rm SiO_2}\mathchar`{Al_2O_3}$, ${\rm Er^{3\,+}}\mathchar`{-}doped$, sol-gel method , photoluminescence PACC : 7855 , 8105

^{*} Project supported by the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 01052).

 $[\]dagger$ Corresponding author. E-mail : $\mbox{surfeng@dlut.edu.cn}$