

# 镱钬共掺 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜上转换机理及其温度特性<sup>\*</sup>

李成仁<sup>1)†</sup> 明成国<sup>1)</sup> 李淑凤<sup>2)</sup> 丁建华<sup>2)</sup> 王宝成<sup>1)</sup> 张 丽<sup>1)</sup>

1) 辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

2) 大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

(2008 年 2 月 26 日收到, 2008 年 5 月 8 日收到修改稿)

采用中频磁控溅射法制备了镱钬共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜, 钬镱掺杂浓度分别为 0.3%、3.6% (摩尔分数, 全文同). 讨论了三价钬离子 529 nm 和 549 nm 光致发光的上转换机理. 在 291.8—573.3 K 温度区间测量了两绿上转换光谱荧光强度比的温度特性, 拟合表达式为  $R = 5.37 \exp(-738/T)$ . 366 K 温度时灵敏度最大, 为  $0.0039 \text{ K}^{-1}$ . 结果表明镱钬共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜适合作为小型、高温和高灵敏的光学温度传感材料.

关键词: 镱钬共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜, 中频磁控溅射, 上转换, 荧光强度比

PACC: 7855, 6770, 3280K

## 1. 引 言

三价稀土离子具有丰富的能级结构, 容易实现上转换发光<sup>[1-3]</sup>, 在短波长激光器、三维显示、高密度数据存储和白光照明等领域有着广泛的应用<sup>[4-7]</sup>. 特别是近年来在高温、高灵敏度光学温度传感器方面研究发挥了重要的作用<sup>[8-9]</sup>. 虽然 Kusama 等人<sup>[10]</sup>首先在  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  体系中用铈<sup>5</sup>  $D_0 \rightarrow ^7F_0$  跃迁光谱强度实现 -100—300 K 范围内的温度测量, 但由于是单光谱强度的绝对量测量, 分辨率仅约为 15 K. 利用钬离子激发态<sup>2</sup>  $H_{11/2}$ , <sup>4</sup>  $S_{3/2}$  能级到基态<sup>4</sup>  $I_{15/2}$  发射的两个绿上转换荧光强度比 (fluorescence intensity ratio, FIR) 测量温度, 是取同一传感器的掺杂离子相邻能级间发射的两光束 529 nm、549 nm 光谱峰值强度的相对比值, 因此很好地克服了环境和抽运源波动的干扰, 显著地提高了测量灵敏度<sup>[11-13]</sup>. 而且, 传感探头与控制、显示系统之间采用光纤耦合, 非常适合特殊环境下的温度测量. 本文用中频磁控溅射系统沉积制备了镱钬共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜, 分析了钬离子<sup>2</sup>  $H_{11/2}$ , <sup>4</sup>  $S_{3/2}$  能级粒子数布居的上转换过程, 在 291.8—573.3 K 区间研究了薄膜样品 529 nm、549 nm 上转换荧光强度比随温度的变化, 灵敏度为 0.003—0.004 量级. 结果表明镱钬共掺

$\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜适合于作为微型、高温, 特别是高灵敏度的温度传感器件.

## 2. 镱钬共掺 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜制备

中频磁控溅射系统有两个“孪生”溅射靶, 分别在交流电源的两个半周期内依次担任阴极或阳极, 不仅使溅射过程稳定进行, 而且沉积速率高, 制备的薄膜缺陷少、致密、附着力强. 氧化铝基质中镱离子对 978 nm 波长光吸收截面是  $11.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , 近似为钬离子  $1.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  的 8 倍<sup>[14]</sup>. 用铈作掺钬体系的敏化剂, 通过镱钬能量共振传递, 能显著改善钬离子光致发光特性<sup>[15, 16]</sup>. 选  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为镱钬共掺薄膜的基质, 在于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  有着相似的晶体结构, 允许掺杂高浓度的钬、镱离子, 而且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的物理和化学等特性非常稳定, 尤其是耐高温.

镱钬共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜制备中, 靶基为  $\Phi 70 \text{ mm}$ , 5 mm 厚的纯铝 (99.999%) 圆盘, 上面均匀地钻一系列深 2 mm,  $\Phi 2 \text{ mm}$  的小孔, 用以镶嵌钬 (99.99%) 和镱 (99.99%) 的金属柱. 改变钬镱柱数目可以调节薄膜的掺钬浓度和镱钬掺杂比. 薄膜基底为单晶硅片 (100), 沉积前经热氧化形成一层约 800 nm 的  $\text{SiO}_2$  层. 高纯氩 (99.999%) 和氧 (99.999%) 分别作为产生等离子的溅射气体, 以及与金属铝、钬、镱生成

<sup>\*</sup> 辽宁省科技厅基金 (批准号 20062137) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: lshdg@sina.com.cn

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的反应气体. 沉积过程的具体参数为氩、氧气体流量各控制为  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  和  $27 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; 真空室的背景压强和工作压强分别为  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ , 电源电压  $400 \text{ V}$ , 电流  $2.1 \text{ A}$ , 硅基底直流偏压  $-200 \text{ V}$ , 沉积时间  $2 \text{ h}$ . 沉积后的薄膜在空气环境  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下退火  $2 \text{ h}$ .

图 1 为掺杂浓度为  $0.3\%$  钇和  $3.6\%$  镱的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的表面形貌 (a) 和截面 (b) 的扫描电子显微镜图像. 可以看到薄膜沉积得比较均匀, 但有少量较大的镱结晶颗粒.  $\text{Yb}:\text{Er}:\text{Al}_2\text{O}_3$  层厚度约为  $1 \mu\text{m}$ .

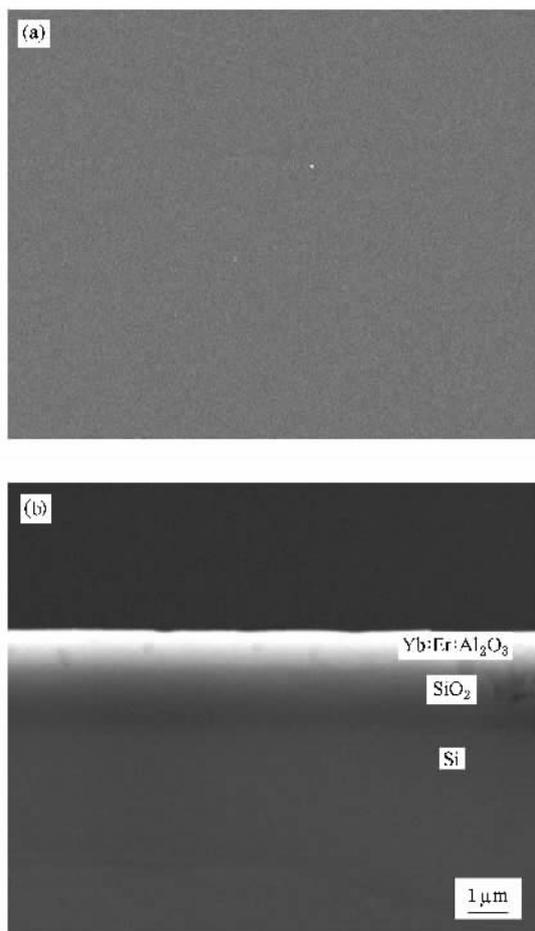


图 1 镱钇共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜表面形貌 (a) 和截面 (b) 扫描电子显微镜图像

### 3. 镱钇共掺 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜温度特性和上转换机理

镱钇共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜样品被切割为  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  置放于加热器前端, 温度由精度为  $\pm 1.5 \text{ K}$  的热电偶监视. 通过自耦变压器的输出电压调节, 控制

加热器的升温 and 恒温. 抽运激发源是波长为  $978 \text{ nm}$ , 最大输出功率为  $1.0 \text{ W}$  的半导体激光器. 抽运光束由聚焦透镜汇聚成约  $\Phi 2 \text{ mm}$  的光斑入射样品表面. 光致发光光谱经另一透镜收集后, 通过频率为  $425 \text{ Hz}$  的光学斩波器调制, 照射到单光栅单色仪入射狭缝. 单色仪出射狭缝耦合着 CR131 型光电倍增管, 电信号经锁相放大器输出后, 由计算机进行数据处理和波形显示. 整套系统的光谱分辨率为  $0.1 \text{ nm}$ .

图 2 给出了镱钇共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜在  $291.8$  和  $573.3 \text{ K}$  温度下测量的绿光波段上转换光致发光谱. 可以看出, 两个光谱在  $529$  和  $549 \text{ nm}$  附近的峰值波长基本不变, 分别对应着三价钇离子  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  能级间的跃迁. 波形略有变化<sup>[9]</sup>, 但  $I_{529}$ ,  $I_{549}$  的 (相对) 强度随温度发生显著改变.

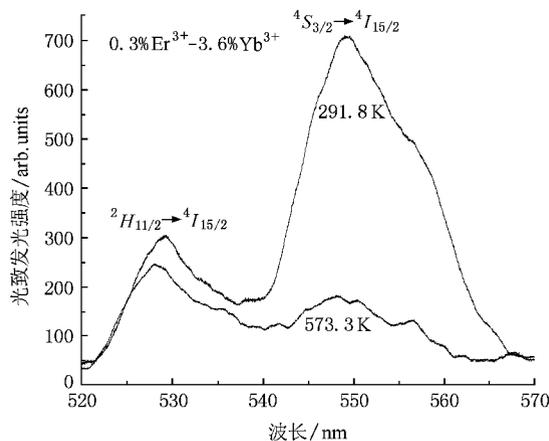


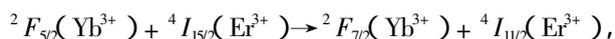
图 2 不同温度下, 镱钇共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜绿上转换光致发光谱合成图

图 3 为镱钇共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜钇镱离子的能级结构和跃迁示意图. 在  $978 \text{ nm}$  半导体激光器激发下, 钇离子激发态  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  能级上的粒子布居主要源于镱钇能量转移 (energy transfer, ET), 激发态吸收 (excited state absorption, ESA) 和交叉弛豫 (cross relaxation, CR) 等双光子上转换过程<sup>[17-19]</sup>. 具体途径为

1) 基态钇离子通过基态吸收 (ground state absorption, GSA)



到达激发态  $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$  能级, 再经过镱钇能量共振转移 (ETI):



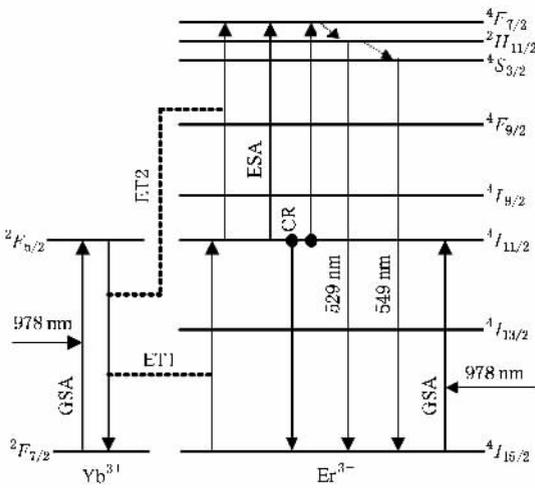


图 3 978 nm 抽运下, 钇镱离子的能级结构及跃迁示意图

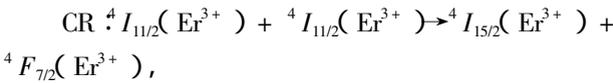
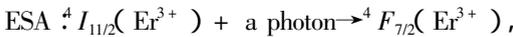
使钇离子到达激发态 $^4I_{11/2}$ 能级.

当然, 基态钇离子也通过基态吸收, 即



同样到达 $^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ 能级, 但前一过程由于钇离子较大的吸收截面, 作用更显著.

2)  $^4I_{11/2}$ 能级上的钇离子通过



钇镱能量共振转移 (ET 2):  $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+})$ , 等过程跃迁至 $^4F_{7/2}$ 能级.

3)  $^4F_{7/2}$ 能级上的钇离子无辐射跃迁到 $^2H_{11/2}$ 能级, 回到基态 $^4I_{15/2}$ 时发射 529 nm 绿光, 同时,  $^2H_{11/2}$ 上钇离子也无辐射跃迁到 $^4S_{3/2}$ , 回基态且辐射 549 nm 光谱.

依 Boltzmann 分布, 钇离子激发态 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 的粒子数密度 $n_H, n_S$ 比为

$$\begin{aligned} \frac{n_H}{n_S} &= \frac{g_H}{g_S} \exp\left(-\frac{E_H - E_S}{kT}\right) \\ &= \frac{g_H}{g_S} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $n_H, n_S$ 分别是高能级 $E_H(^2H_{11/2})$ , 低能级 $E_S(^4S_{3/2})$ 上的粒子数密度,  $g_H, g_S$ 是相应能级的简并度,  $\Delta E$ 是两能级间的能量差,  $k$ 为 Boltzmann 常数,  $T$ 为绝对温度.

因 $E_H > E_S$ , 正常情况下 $n_H < n_S$ , 即 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁辐射的 529 nm 荧光强度 $I_{529}$ 弱于 $^4S_{3/2} \rightarrow$

$^4I_{15/2}$ 的 549 nm 荧光强度 $I_{549}$ . 如图 2 中 291.8 K 光致发光光谱所示. 但当钇镱共掺 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜样品被升温时, 低能级( $^4S_{3/2}$ )上的钇粒子借助于热激发, 或者说借助于声子的能量, 克服了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜基质中钇离子的 $\Delta E = 512 \text{ cm}^{-1}$ 能带间隙, 跃迁至高能级 $^2H_{11/2}$ , 使高能级粒子布居数密度 $n_H$ 增加, 而低能级粒子布居数密度 $n_S$ 减少, 直接导致了 $I_{529}$ 增强,  $I_{549}$ 减弱 (如图 2 中 573.3 K 光谱所示), 也就间接地使两者的 FIR 随温度发生变化.

定义两绿上转换发射光谱的荧光强度比<sup>[20]</sup>为

$$\begin{aligned} R = \text{FIR} &\equiv \frac{I_{529}}{I_{549}} = \frac{g_H \sigma_H \omega_H}{g_S \sigma_S \omega_S} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \\ &= C \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right], \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $\sigma_i, \omega_i (i = H, S)$ 分别是相应能级上的发射截面和波形中心的角频率,  $C = g_H \sigma_H \omega_H / g_S \sigma_S \omega_S$ . 通过测量钇镱共掺 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜样品两条绿上转换光致发光光谱的荧光强度比值 $R$ , 则样品及其附近温度可计算得到. 虽然(2)式表达的温度 $T$ 与荧光强度比 $R$ 之间的关系不十分简洁、非线性, 但以光学温度传感器为核心的温度测量系统, 将光信号转换为电信号后, 除了模拟放大、A/D 转换、显示等单元外, 通常采用单片机作为控制、数据处理等智能化单元, 能方便地将荧光强度比 $R$ 值变为温度 $T$ 值显示出来. 拟合的温度与热电偶实际测量的最大误差为 0.93 K, 略大于掺钇硅酸盐玻璃 0.7 K<sup>[9]</sup>.

定义光学温度传感器灵敏度为

$$S = \frac{dR}{dT} = R \left(-\frac{\Delta E}{kT^2}\right). \quad (3)$$

图 4 是钇离子两条绿上转换荧光在 291—573 K

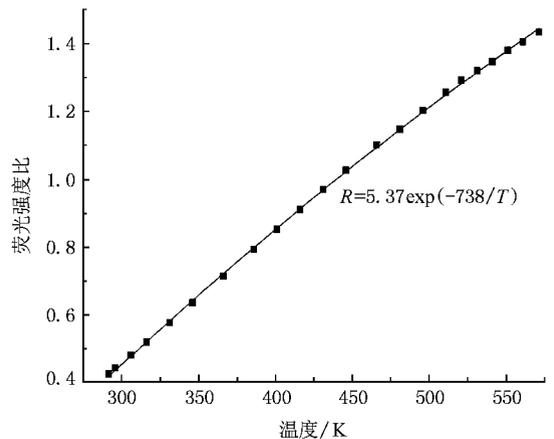


图 4 291—573 K 区间荧光强度比随温度变化

区间荧光强度比  $R = I_{529}/I_{549}$  随温度的变化曲线. 随温度升高  $R$  值增加, 变化约为 0.4—1.4, 拟合的解析表达式为  $R = 5.37\exp[-738/T]$ . 灵敏度随温度的变化关系如图 5 所示. 可以看到, 在温度为 366 K 灵敏度最大, 为  $0.0039 \text{ K}^{-1}$ . 随温度的继续升高, 灵敏度值下降, 在 573 K 时为  $0.0032 \text{ K}^{-1}$ .

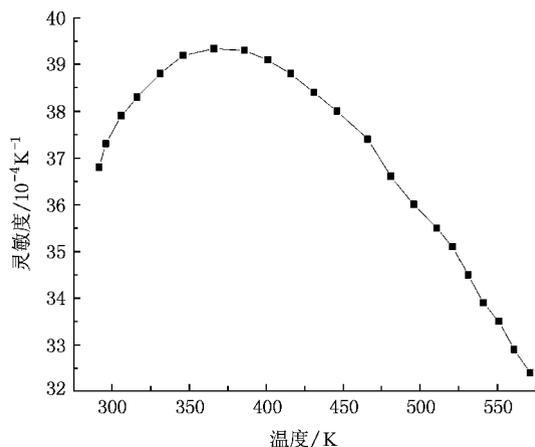


图 5 291—573 K 区间灵敏度随温度变化

进一步说明的是, 低温时镱钼共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料体系的光致发光强度随温度上升而变强, 但温度升高到一定值后 (我们的薄膜样品为 481 K), 发光强度

随温度上升而下降. 因此, 为保证测量精度, 镱钼共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料存在适宜的测温范围. 改变镱钼比等工艺参数, 测温上限不同, 粉末材料可达  $973 \text{ K}^{[11]}$ . 为避免外部光强的干扰, 传感探头与光纤密封耦合. 弱电信号被调制放大后, 信噪比提高. 由峰值保持电路对光谱的峰值强度取样, 并进行模数变换, 同时以单片机为核心的数据处理单元采用相应的算法, 较好地抑制了背底光的影响, 确保测量精度.

## 4. 结 论

给出了中频磁控溅射系统沉积制备了镱钼共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的优化工艺参数. 薄膜表面形貌均匀, 有少量大颗粒的镜团簇存在. 镱钼共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜层厚约为  $1 \mu\text{m}$ . 详细分析了钼离子  $^2H_{1/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  能级粒子数布居的上转换过程, 并在  $978 \text{ nm}$  激光器激发下, 测量了薄膜样品在  $291.8$ — $573.3 \text{ K}$  温度区间  $529 \text{ nm}$ ,  $549 \text{ nm}$  两条绿色荧光强度比  $R$  随温度的变化, 拟合式为  $R = 5.37\exp[-738/T]$ . 灵敏度为  $0.003$ — $0.004$  量级, 在温度  $366 \text{ K}$  达到最大值  $0.0039 \text{ K}^{-1}$ . 温度特性测量表明镱钼共掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜适合于作为微型、高温, 特别是高灵敏度的温度传感器件.

[1] Lin Q F, Xia H P, Wang J H, Zhang Y P, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2554 (in Chinese) [林琼斐、夏海平、王金浩、张约品、张勤远 2008 物理学报 **57** 2554]

[2] Jin Z, Nie Q H, Xu T F, Dai S X, Shen X, Zhang X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2261 (in Chinese) [金哲、聂秋华、徐铁峰、戴世勋、沈祥、章向华 2007 物理学报 **56** 2261]

[3] Dai S X, Li X J, Nie Q H, Xu T F, Shen X, Wang X S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5518 (in Chinese) [戴世勋、厉旭杰、聂秋华、徐铁峰、沈祥、王训四 2007 物理学报 **56** 5518]

[4] Ernst H, Sebastian B, Katja R, Günter H, Stuart B, Andreas D, Wolf S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 061108

[5] Maciel G S, Biawas A, Kopoor R, Prasad P N 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1978

[6] Lee B K, Chi R C J, Chao D L C, Cheng J, Chry I Y N, Beyette F R, Steckl A J 2001 *Appl. Opt.* **40** 3552

[7] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, Park H L, Mho S I, Kim G C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2931

[8] Wade S A, Collins S F, Baxter G W 2003 *Appl. Phys. Rev.* **94** 4743

[9] Li C R, Dong B, Li L, Lei M K 2008 *Chin. Phys. B* **17** 224

[10] Kusama H, Sovers O J, Yoshioka T 1976 *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** 2349

[11] Dong B, Liu D P, Wang X J, Yang T, Miao S M, Li C R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 181117

[12] Alencar M A R C, Maciel G S, Araújo C B, Patra A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4753

[13] Singh A K, Rai S B, Rai D K. 2005 *Solid State Commun.* **136** 346

[14] Strohhöfer C, Polman A 2003 *Opt. Mater.* **21** 705

[15] Li C R, Song C L, Li S F, Song Q, Li J Y, Lei M K 2005 *Semiconductor Optoelectronics* **26** 212 (in Chinese) [李成仁、宋昌烈、李淑凤、宋琦、李建勇、雷明凯 2005 半导体光电 **26** 212]

[16] Li C R, Yin H J, Ming C G, Liu Y F 2008 *J. Rare Earth* **26** 313 (in Chinese) [李成仁、尹洪杰、明成国、刘玉凤 2008 中国稀土学报 **26** 313]

[17] Xiao K, Yang Z M, Feng Z M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3178 (in Chinese) [肖凯、杨中民、冯洲明 2007 物理学报 **56** 3178]

[18] Xu S Q, Jin S Z, Zhao S L, Zhang L Y, Wang B L, Wang W, Bao R Q, Zhang J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2714 (in Chinese) [徐时清、金尚忠、赵世龙、张丽艳、王宝玲、王炜、鲍仁强、张珏 2007 物理学报 **56** 2714]

- [ 19 ] Peng Y , Li S F , Zhang Q Y , Li Y G , Xu L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7286 ( in Chinese ) [ 彭 扬、李善峰、张庆瑜、李毅刚、徐雷 2007 物理学报 **56** 7286 ]
- [ 20 ] Li C R , Dong B , Li S F , Song C L 2007 *Chem. Phys. Lett.* **443** 426

## Up-conversion mechanisms of Yb-Er co-doped $\text{Al}_2\text{O}_3$ film and its temperature characteristics <sup>\*</sup>

Li Cheng-Ren<sup>1)†</sup> Ming Cheng-Guo<sup>1)</sup> Li Shu-Feng<sup>2)</sup> Ding Jian-Hua<sup>2)</sup> Wang Bao-Cheng<sup>1)</sup> Zhang Li<sup>1)</sup>

1  $\checkmark$  College of Physics and Electronic Technology , Liaoning Normal University , Dalian 116029 , China )

2  $\checkmark$  School of Physics and Optoelectronic Technology , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China )

( Received 26 February 2007 ; revised manuscript received 8 May 2008 )

### Abstract

Yb-Er co-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film was prepared on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate using a medium frequency magnetron sputtering system , and the concentrations of dopant Er and Yb ions were 0.3% and 3.6% , respectively. The up-conversion mechanisms of  $\text{Er}^{3+}$  photoluminescence at 529 and 549 nm were discussed. The fluorescence intensity ratio of the green up-conversion spectra were measured in the temperature range of 291.8—573.3 K , and the temperature characteristics were fitted as  $R = 5.37\exp(-738/T)$ . At the temperature of 366 K , the sensitivity has the maximum value of  $0.0039 \text{ K}^{-1}$ . The results show that the Yb:Er:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film is a suitable material for minitype , high-sensitivity and high-temperature optical sensors.

**Keywords :** Yb:Er:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-doped film , medium frequency magnetron sputter , up-conversion , fluorescence intensity ratio

**PACC :** 7855 , 6770 , 3280K

<sup>\*</sup> Project supported by the Science and Technology Commission of Liaoning Province , China ( Grant No. 20062137 ).

<sup>†</sup> E-mail : lshdg@sina.com.cn