

# Study on the Process of Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Thin Films by Evaporation Deposition

Qun Zeng<sup>1</sup>, Yongheng Zhou<sup>1</sup>, Hao Ren<sup>1,2</sup>, Songhao Liu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Nanophotonic Functional Materials and Devices, School for Information and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou

<sup>2</sup>Guangzhou Research Institute of Optics-Mechanics-Electricity Technology, Guangzhou  
Email: qunzeng@scnu.edu.cn

Received: Nov. 21st, 2011; revised: Dec. 19th, 2011; accepted: Dec. 23rd, 2011

**Abstract:** Nd:YAG thin films have been prepared by electron beam evaporation deposition in the study. The influences of different substrates, different coating materials and annealing temperatures on the structures of Nd:YAG thin films were investigated with XRD and SEM. Also, the optical properties of Nd:YAG thin films were characterized by spectrophotometer. The Nd:YAG thin films deposited on Si from Nd:YAG powder blocks have single YAG crystal structure after annealing at 1100°C. And the grains of the thin film are uniform and fine. In addition, the photoluminescence spectra of Nd:YAG thin films were measured at room temperature, and photoluminescence spectrum in the region of 1064 nm peak was detected.

**Keywords:** Electron Beam Evaporation Deposition; Nd:YAG Thin Film

## 真空蒸镀 Nd:YAG 薄膜的工艺研究

曾 群<sup>1</sup>, 周永恒<sup>1</sup>, 任 豪<sup>1,2</sup>, 刘颂豪<sup>1</sup>

<sup>1</sup>华南师范大学, 信息光电子科技学院, 广东省微纳光子功能材料与器件重点实验室, 广州

<sup>2</sup>广州市光机电技术研究院, 广州

Email: qunzeng@scnu.edu.cn

收稿日期: 2011 年 11 月 21 日; 修回日期: 2011 年 12 月 19 日; 录用日期: 2011 年 12 月 23 日

**摘 要:** 本文采用真空电子束蒸发镀膜工艺制备 Nd:YAG 薄膜, 结合 XRD、SEM 等手段分析研究不同衬底材料、镀膜材料以及退火温度对薄膜材料结构的影响, 并分析测试了 Nd:YAG 薄膜的光致发光特性。镀膜材料为 Nd:YAG 粉体块, Si 片上沉积的 Nd:YAG 薄膜材料, 经 1100°C 退火后, 具有单一 YAG 晶相结构, 薄膜结晶晶粒均匀细小, 并在室温下测试获得 1064 nm 主荧光峰的宽带荧光光谱。

**关键词:** 电子束蒸发; Nd:YAG 薄膜

### 1. 引言

在薄膜材料的制备中, 常见的沉积方法有: 热蒸发(Thermal Evaporation)、电子束蒸发(EBE, E-Beam Evaporation)、脉冲激光沉积(PLD, Pulsed Laser Deposition)、磁控溅射(Magnetron Sputtering)、分子束外延(MBE, Molecular-Beam Epitaxy)、化学气相沉积

(CVD, Chemical Vapor Deposition)等<sup>[1-4]</sup>。其中的电子束方法因其薄膜沉积均匀、蒸发速率和薄膜膜厚容易控制、成膜面积大、成本适中等特点, 在超导薄膜<sup>[5]</sup>、多层金属/合金巨磁阻薄膜、纳米薄膜、超晶格薄膜等得到了人们的普遍关注。

电子束蒸发系统一般由真空腔体、电子枪、坩埚、膜厚监控和系统控制单元构成, 利用电子束的能量熔

化蒸发源成为蒸汽后沉积到衬底上。早在二十世纪初人们就发现在真空中聚焦阴极射线(电子)可熔解难熔材料<sup>[6]</sup>。1933年 Brain 和 Skinner 利用加速电子加热石墨坩埚进行材料蒸发<sup>[7]</sup>, 随后人们发明了很多电子束技术, 电子束蒸发薄膜制备得到了快速发展。

我们知道, 钕铝石榴石( $Y_3Al_5O_{12}$ , 简称 YAG)是一种重要的无机非金属功能材料, 也是一种优质的固体激光基质材料。金属离子对 YAG 的掺杂, 例如 Nd 掺杂 YAG( $Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ )是目前综合性能最优, 应用最广泛的激光工作物质。YAG 基固体激光工作物质主要包括晶体、透明陶瓷等不同的固体形态, 但晶体、透明陶瓷等无法满足集成光学、光电集成等领域的发展要求, 存在尺寸、加工等方面的困难, 而 YAG 基薄膜目前已广泛用在光平面波导、带波导结构的激光晶体和波导激光器等<sup>[8,9]</sup>。

本文则采用真空电子束蒸发制备 Nd:YAG 薄膜, 并研究了不同镀膜材料和退火温度对薄膜材料结构与性能的影响。

## 2. 实验

### 制备方法

制备 Nd:YAG 薄膜材料, 使用了两种衬底材料: 抛光的熔融石英片以及单面抛光、(100)取向的 P 型单晶 Si 片。衬底材料使用前, 用丙酮、乙醇及去离子水进行超声波清洗, 将清洗的衬底基片放置在坩埚正上方的工件架上, 并调节衬底基片与坩埚的距离为 55 cm。

YAG 薄膜利用电子束蒸发沉积在石英玻璃或者 Si 片上, 蒸发材料有三种: 1) Nd:YAG 粉体压制成的块体, 2) Nd:YAG 单晶材料, 3) Nd:YAG 陶瓷材料。第一种镀膜材料, 采用购买的商业高纯 Nd:YAG 粉体压制成块体; 第二种镀膜材料为商业化的 Nd:YAG 单晶; 第三种镀膜材料, 则为通过传统的陶瓷制备工艺制备获得: 选用高纯  $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$  粉体材料, 按照所需要制备的浓度的 Nd:YAG 的组成配方, 使用精密电子天平精确称量各化学原料粉体, 然后放入球磨罐中球磨混合, 球磨后的料浆放入干燥箱在  $120^\circ\text{C}$  下, 干燥 24 小时; 干燥后的粉体, 用钢模压制成圆片, 再在 200 MPa 的压强下进行冷等静压。压制的素坯在真空钨丝炉中  $1750^\circ\text{C}$  烧结 10 小时, 制备获得

Nd:YAG 陶瓷材料, 陶瓷材料的 XRD 图谱见图 1。由图 1 可见陶瓷片呈现单一的 YAG 相。

采用 WTX1100-2DS-1 型电子束蒸发镀膜机, 电子枪最大功率 6000 W, E 型电子枪产生电子束打在放置在坩埚内的 Nd:YAG 膜料上, 使膜料加热蒸发, 在衬底上形成 Nd:YAG 薄膜。

通过对比实验优化镀膜工艺。镀膜时, 首先将电子束蒸发沉积装置的真空腔抽成高真空, 真空度达到  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 然后充入氧气至  $2 \times 10^{-2}$  Pa, 对衬底基片进行  $200^\circ\text{C}$  加热预烘烤 15 分钟, 并保持衬底基片的温度。开启电子枪产生电子束, 聚焦射入放置在坩埚内的掺钕钕铝石榴石基膜料坯体中, 采用电子束圆形自动扫描加热预熔烧结掺钕钕铝石榴石基膜料坯体, 电子枪功率 1000 W, 预熔烧结 20 分钟; 随后, 加大电子枪功率至 1500 W, 聚焦电子束直接射入进一步加热坯体, 使其熔融并蒸发在衬底上沉积形成掺钕钕铝石榴石基薄膜。镀膜后, 采用国产定制的高真空高温加热设备, 在  $5 \times 10^{-3}$  Pa 真空条件下, 对制备在衬底上的 Nd:YAG 薄膜样品进行  $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  高温退火处理 1 小时。

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(辐射源为 Cu 靶  $K\alpha$ , 40 KV, 40 mA,  $\lambda = 0.15406$  nm, 扫描范围为  $10^\circ \sim 60^\circ$ )进行 Nd:YAG 薄膜的物相分析, 采用钛蓝宝石激光器作为激发光源, 发射波长调至 808 nm, 液氮冷却的

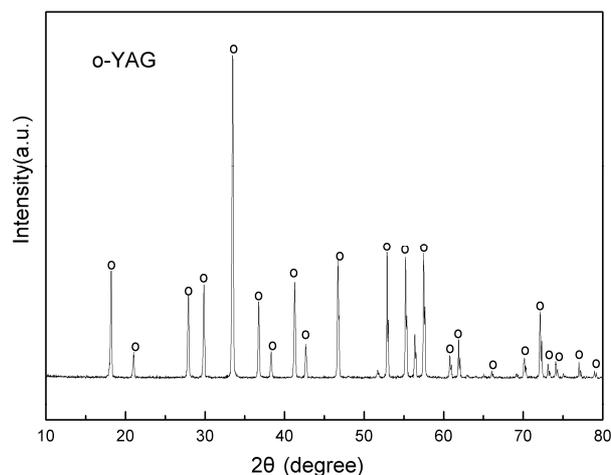


Figure 1. The XRD patterns of Nd:YAG ceramics sintered at  $1750^\circ\text{C}$

图 1.  $1750^\circ\text{C}$  烧结获得的 Nd:YAG 陶瓷材料的 XRD 图谱

InGaAs 阵列探测器测试 Nd:YAG 薄膜室温下的荧光光谱。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 衬底不同时 Nd:YAG 薄膜的 X 射线衍射分析

图 2 为以石英玻璃为衬底材料、经 1100°C 退火的 Nd:YAG 薄膜材料的 X 射线衍射图谱。由图可看到, 石英玻璃片上沉积 Nd:YAG 薄膜的效果不理想, 无明显晶相结构出现, 这可能是由于膜在基体上的附着能力不强, 退火过程中膜脱落而造成的。

图 3 为经 1000°C 退火、在单晶 Si 片上沉积的 Nd:YAG 薄膜材料的 X 射线衍射图谱。由图可看到, 单晶 Si 片上沉积的 Nd:YAG 薄膜呈现 YAG 晶相结构, 薄膜材料呈现多晶状态。

#### 3.2. 镀膜材料不同时 Nd:YAG 薄膜的 XRD 分析

图 4 示出了镀膜材料为 Nd:YAG 粉体块体, 经 1100°C 退火, 沉积在 Si 片上 Nd:YAG 薄膜的 XRD 图谱。由图可看到, 薄膜形成纯 YAG 相; 并呈(420)取向生长, 薄膜有效结晶、质量良好。

图 5、图 6 分别为镀膜材料为 Nd:YAG 陶瓷块、单晶, 经 1100°C 退火、Si 片上 Nd:YAG 薄膜的 XRD 图谱。由图可看到, 薄膜材料呈现 YAG 晶相结构, 且呈现多种取向共同生长的结构。

#### 3.3. 退火温度对 Nd:YAG 薄膜晶相结构的影响

图 7 为镀膜材料为 Nd:YAG 粉体块, 沉积在 Si 片上的 Nd:YAG 薄膜经不同温度 a) 700°C; b) 1000°C; c) 1100°C 退火后的 XRD 图谱。由图可见, 随着温度的升高, 薄膜的取向性越好。

#### 3.4. 薄膜表面形貌的观察

利用 SEM 观察了镀膜材料为 Nd:YAG 粉体块, 沉积在硅片的 Nd:YAG 薄膜材料的表面形貌(退火温度为 1100°C), 如图 8 所示。由图可以看出薄膜的表面较为光滑, 制备的薄膜较平坦, 结晶晶粒均匀细小。

#### 3.5. 薄膜的荧光光谱测试

室温下, 镀膜材料为 Nd:YAG 粉体块、沉积在硅

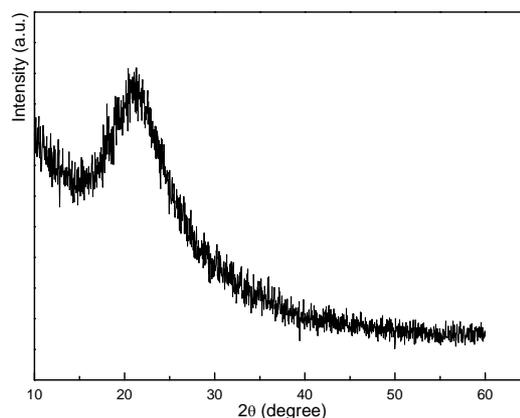


Figure 2. The XRD patterns of Nd:YAG thin films on silica glass after annealing at 1100°C  
图 2. 以石英玻璃为衬底材料、经 1100°C 退火的 Nd:YAG 薄膜材料的 X 射线衍射图谱

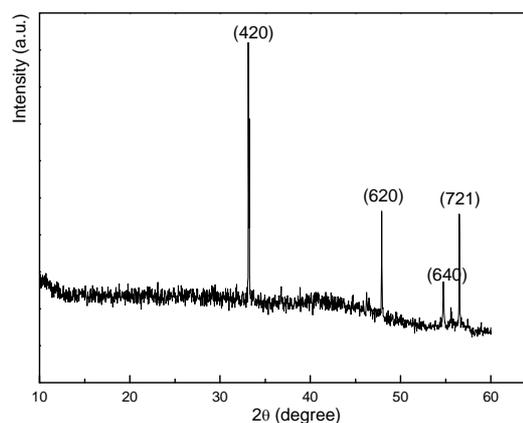


Figure 3. The XRD patterns of Nd:YAG thin films on Si after annealing at 1000°C  
图 3. 以单晶 Si 片为衬底材料、经 1000°C 退火的 Nd:YAG 薄膜材料的 X 射线衍射图谱

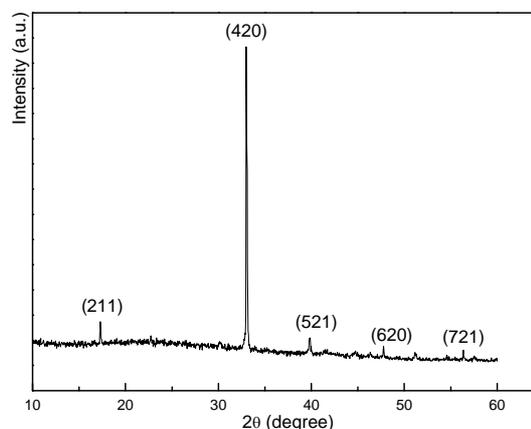


Figure 4. The XRD patterns of Nd:YAG thin films on Si after annealing at 1100°C, coating material is Nd:YAG powder blocks  
图 4. 镀膜材料为 Nd:YAG 粉体块体, 经 1100°C 退火, 沉积在 Si 片上 Nd:YAG 薄膜的 XRD 图谱

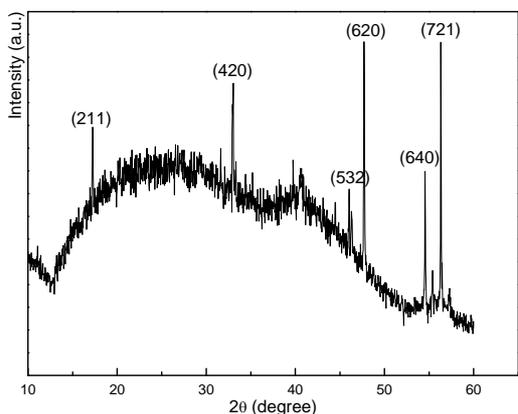


Figure 5. The XRD patterns of Nd:YAG thin films on Si after annealing at 1100°C, coating material is Nd:YAG ceramics  
图 5. 镀膜材料为 Nd:YAG 陶瓷块, 经 1100°C 退火, 沉积在 Si 片上 Nd:YAG 薄膜的 XRD 图谱

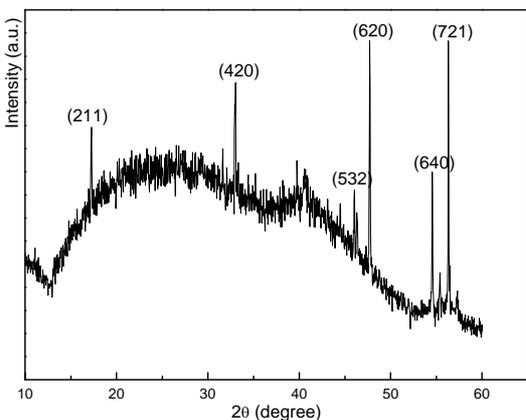


Figure 6. The XRD patterns of Nd:YAG thin films on Si after annealing at 1100°C, coating material is Nd:YAG single crystal  
图 6. 镀膜材料为 Nd:YAG 单晶, 经 1100°C 退火, 沉积在 Si 片上 Nd:YAG 薄膜的 XRD 图谱

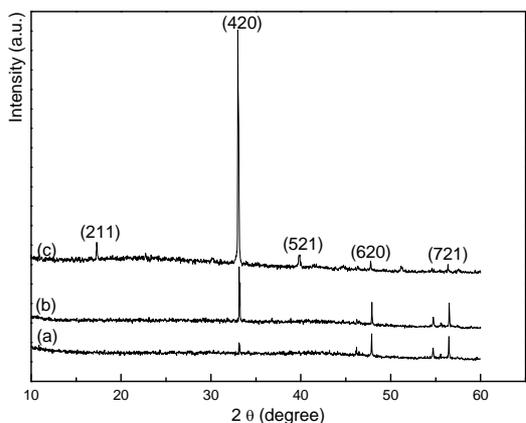


Figure 7. The XRD patterns of Nd:YAG thin films on Si after annealing at (a) 700°C; (b) 1000°C; (c) 1100°C, coating material is Nd:YAG powder blocks  
图 7. 镀膜材料为 Nd:YAG 粉体块, 沉积在 Si 片上的 Nd:YAG 薄膜经不同温度(a) 700°C; (b) 1000°C; (c) 1100°C 退火后的 XRD 图谱

片的 Nd:YAG 薄膜材料的荧光光谱如图 9 所示。由图可见, 材料在 1064 nm 处可见明显的主荧光, 波峰半高宽为 41.0 nm, 其对应于  $Nd^{3+}$  的  ${}^4F_{3/2} \sim {}^4F_{11/2}$  跃迁, 始于  ${}^4F_{3/2}$  能级的 R2 分量, 终止于  ${}^4F_{11/2}$  能级的 Y3 分量 [10]。

#### 4. 结论

本文首次尝试采用电子束蒸发镀膜工艺制备获得 Nd:YAG 薄膜, 分析研究了石英玻璃、硅片(100)两种不同衬底材料, 三种不同镀膜材料以及不同退火温度对薄膜材料结构的影响, 并对制备获得的质量良好的薄膜材料进行了 SEM 表面形貌观察, 测试了 Nd:YAG 薄膜的光致发光特性。镀膜材料为 Nd:YAG 粉体块, 经 1100°C 退火、沉积在 Si 片上的 Nd:YAG

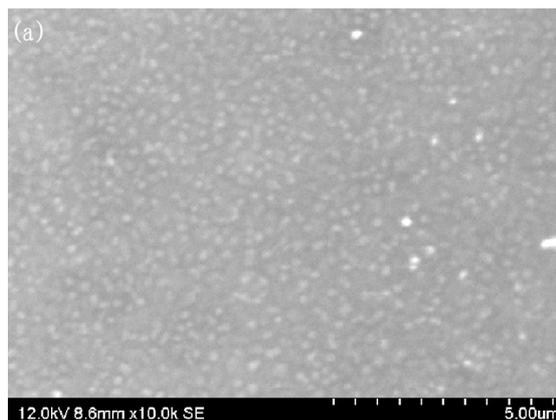


Figure 8. SEM morphologies of the Nd:YAG thin films on Si, coating materials is Nd:YAG powder blocks (annealing at 1100°C)  
图 8. 镀膜材料为 Nd:YAG 粉体块、沉积在硅片的 Nd:YAG 薄膜材料的表面形貌照片(退火温度为 1100°C)

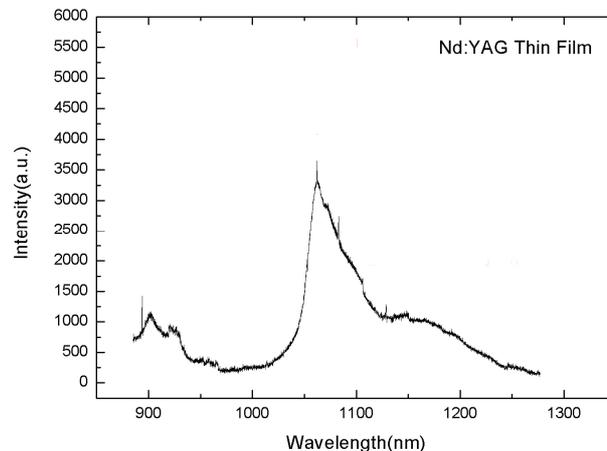


Figure 9. Photoluminescence spectrum of Nd:YAG thin film  
图 9. Nd:YAG 薄膜样品荧光光谱图

薄膜材料具有单一 YAG 晶相结构, 薄膜质量良好, 结晶晶粒均匀细小, 并在室温下测试获得了 1064 nm 主荧光峰的宽带荧光光谱。硅衬底上沉积获得的 Nd:YAG 薄膜可望在硅基光电集成方面得到广泛地应用。

## 5. 致谢

本文特别感谢2009年广州市应用基础研究计划项目(项目编号: 2009J1-C411)的资助。

## 参考文献 (References)

- [1] 吴自勤, 王兵. 薄膜生长[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 320-353.
- [2] 余志强, 谢泉, 肖清泉. Mg<sub>2</sub>Si 薄膜的磁控溅射制备及表征[J]. 材料导报, 2011, 6(25): 56-58.
- [3] 杨水长, 廖志君, 刘振良, 范强, 伍登学, 卢铁城. 碳化硼薄膜的电子束蒸发制备及表面分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 12(38): 564-567.
- [4] 邵起越, 袁涛, 李爱东, 董岩, 方峰等. 新型无碳前体在高 k 氧化物薄膜化学气相沉积上的应用[J]. 功能材料, 2008, 4(39): 574-577.
- [5] 吴克, 余增强, 张解东等. 电子束蒸发在不同 Ar 气氛下外退火制备 MgB<sub>2</sub> 超导薄膜[J]. 低温物理学报, 2006, 28(3): 212.
- [6] M. Pirani. Production of homogeneous bodies from tantalum or other materials. US Patent, #848600, 1907.
- [7] H. M. Brain, H. W. Skinner. Experimental determination of the distribution of conduction electrons in metals. Physical Review, 1933, 44: 602-603.
- [8] M. Ezaki, M. Obara, H. Kumagai and K. Toyoda. Characterization of Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition. Applied Physical Letters, 1996, 69(20): 2977-2979.
- [9] N. A. Vainos, C. Grivas, C. Fotakis, et al. Planar laser waveguides of Ti:Sapphire, Nd:GGG and Nd:YAG grown by pulsed laser deposition. Applied Surface Science, 1998, 127-129: 514-519.
- [10] 刘颂豪, 李淳飞. 光子学技术与应用[M]. 广州: 广东科技出版社, 2006: 121-124.