

ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ION Al^{3+} VÀ ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ TỚI TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG SILICA-TITANIA PHA TẠP ION Er^{3+} ỨNG DỤNG TRONG QUANG DẪN SÓNG

Lương Thị Kim Phụng¹, Lê Thị Giang²

TÓM TẮT

Màng thủy tinh silica-titania đồng pha tạp ion Al^{3+} và Er^{3+} được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và kỹ thuật quay phủ trên đế silic. Mẫu được ủ nhiệt ở $900^{\circ}C$ trong thời gian từ 1 giờ đến 6 giờ với độ dày màng thay đổi từ 500nm đến 3000nm. Kính hiển vi điện tử quét SEM được dùng để đánh giá chất lượng bề mặt của màng cũng như mật độ các sai hỏng trên bề mặt. Kết quả phổ tán xạ Raman cho thấy các liên kết trong vật liệu có đặc trưng liên kết của vật liệu thủy tinh vô định hình với những đỉnh phổ đặc trưng như trong thủy tinh silica được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy quartz. Ảnh hưởng của nồng độ ion Al^{3+} tới cường độ huỳnh quang đã được khảo sát khi nồng độ ion Al^{3+} thay đổi từ 1 đến 7%mol. Cường độ huỳnh quang đạt giá trị lớn nhất ứng với nồng độ ion Al^{3+} pha tạp là 5%mol. Ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ như độ dày màng, thời gian ủ mẫu... đến khả năng phát quang của hệ mẫu cũng đã được khảo sát.

Từ khoá: Thủy tinh silica-titania, ion Al^{3+} , ion Er^{3+} , sol-gel, huỳnh quang, màng dẫn sóng.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu thủy tinh đa thành phần pha tạp các ion đất hiếm đã thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong nước và trên thế giới vì những ứng dụng to lớn của nó trong lĩnh vực quang dẫn sóng, kể cả cho sợi quang và các kênh dẫn sóng phẳng. Một trong những yêu cầu chính của vật liệu chế tạo sợi quang là khả năng giam giữ ánh sáng trong nó, do đó giá trị của chiết suất vật liệu cũng là vấn đề cần được quan tâm nghiên cứu. Để tăng chiết suất của vật liệu người ta có thể pha trộn các loại thủy tinh khác nhau với thủy tinh silica như GeO_2 , P_2O_5 , TiO_2 ... Các nghiên cứu cho thấy khi pha tạp GeO_2 vào silica, nó làm tăng chỉ số khúc xạ của vật liệu, đồng thời cho phép giam hãm ánh sáng lớn khi các dẫn sóng được chế tạo. Vật liệu $SiO_2 - TiO_2$ nổi lên như một hệ thủy tinh có nhiều ứng dụng quan trọng, nhất là trong lĩnh vực dẫn sóng bởi tính ổn định và khả năng thay đổi chiết suất của chúng nhờ việc điều khiển tỷ lệ SiO_2/TiO_2 [7]. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng, khi pha trộn TiO_2 vào mạng nền của thủy tinh SiO_2 thì chỉ số khúc xạ có thể tăng từ 1,46 đến 1,73. Chỉ số khúc xạ phụ thuộc vào nồng độ Ti trong mẫu theo hàm bậc nhất [2]. Tuy nhiên trong thực tế, TiO_2 có thể hình thành tinh thể khi xử lý nhiệt với nhiệt độ tạo tinh thể của TiO_2 khoảng $450-850^{\circ}C$ [5]. Nhiệt độ này có thể cao hơn khi TiO_2 được pha trộn vào

¹ Phòng Quản lý Đào tạo Sau Đại học, Trường Đại học Hồng Đức

² Giảng viên khoa Kỹ thuật Công nghệ, Trường Đại học Hồng Đức

vật liệu khác. Những mảng tinh thể đó sẽ tán xạ ánh sáng và gây mất mát năng lượng, do đó thành phần pha trộn và quy trình chế tạo phải được nghiên cứu để tránh sự tạo thành pha tinh thể trong vật liệu. Kết quả của một số nghiên cứu cho thấy khi tỷ lệ $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ là 80:20 thì hệ vật liệu có chiết suất khoảng 1,56 và sự phân pha giữa SiO_2 và TiO_2 vẫn chưa xảy ra [4,9].

Sau đó sự phát huỳnh quang của ion Er^{3+} xung quanh bước sóng 1530 nm được quan tâm rất nhiều mà mục đích của nó là sử dụng hiệu ứng này để tăng hiệu suất cho bộ khuếch đại quang. Vật liệu thủy tinh silica cho tổn hao quang thấp nhất với tín hiệu ở xung quanh bước sóng 1530 nm. Không phải ngẫu nhiên mà người ta pha tạp Er^{3+} vào vật liệu silica, lý do ở đây là khả năng bù suy hao của ion Er^{3+} khi pha tạp vào mạng nền, do đặc trưng các mức năng lượng của nó [3,8,10,11].

Sợi thủy tinh pha tạp ion Er^{3+} đã được chuyển từ nghiên cứu sang công nghiệp trong thời gian rất ngắn và nhanh chóng mở ra ứng dụng trong các mạng viễn thông với khoảng cách lớn. Tuy nhiên, vẫn tồn tại một số khó khăn trong việc tích hợp quang học trong một thiết bị quang nên các nhà khoa học vẫn đang cố gắng làm ra các bộ tích hợp quang và dẫn sóng với kích thước cỡ một vài cm. Điều khác nhau cơ bản trong chế tạo sợi quang và những bộ khuếch đại dẫn sóng là khoảng cách từ vài mét tới vài chục mét cho quãng đường quang học thì thích hợp với sợi do vậy có thể pha tạp Er^{3+} với nồng độ thấp. Tuy nhiên trong các bộ dẫn sóng phẳng có pha tạp Er^{3+} thì khả năng cung cấp hệ số khuếch đại cao trong khoảng cách vài cm là một yêu cầu, do vậy nồng độ Er^{3+} trong đó đòi hỏi phải cao hơn. Khi pha tạp ở nồng độ cao các ion Er^{3+} có xu hướng tạo đám nên làm tăng khả năng tái hợp không bức xạ do các ion Er^{3+} bị kích thích truyền năng lượng cho các ion ở lân cận. Vì vậy, khả năng cô lập các ion Er^{3+} với các ion khác càng cao càng tốt là một thông số quan trọng cho việc lựa chọn vật liệu quang dẫn sóng. Khó khăn đặt ra là SiO_2 có liên kết cộng hóa trị bền vững nên việc pha tạp Er^{3+} ở nồng độ cao là không dễ dàng. Vấn đề này có thể được giảm bớt khi đồng pha tạp nhôm vào mạng nền của SiO_2 .

Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu vai trò của ion Al^{3+} pha tạp vào mạng nền của thủy tinh $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ trong việc phân tán các ion Er^{3+} pha tạp nhờ hình thành các liên kết Si-O-Al-O-Er. Từ đó nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ion Al^{3+} và một số điều kiện công nghệ lên tính chất quang mạng thủy tinh đa thành phần.

2. NỘI DUNG

2.1. Thực nghiệm

Hoá chất để tiến hành thí nghiệm có các thông số cơ bản như trong bảng 1.

Bảng 1. Tên hoá chất và các thông số cơ bản được sử dụng để chế tạo mẫu

STT	Tên hóa chất	Nồng độ (độ sạch)	Nguồn gốc
1	TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)	98,0%	Merk, Đức
2	TPOT ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)	98,0%	Merk, Đức
3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$	98,5%	Merk, Đức

4	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,0%	Merk, Đức
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,8%	Merk, Đức
6	H_2O	100,0%	Phòng sạch viện ITIMS
7	HNO_3	65,0%	Merk, Đức

Quy trình tạo mẫu theo phương pháp sol-gel và kỹ thuật quay phủ được thực hiện qua các bước như sau:

Tạo hỗn hợp của TEOS (Tetra Etanol Ortho Silica), Etanol, nước và axit nitric với tỉ lệ mol: 1: 30: 2: 0,01 và khuấy từ từ ở 70°C trong vòng 60 phút. Sau đó TPOT (Tetra Propanol Ortho Titana) được đưa vào hỗn hợp thu được theo tỉ lệ TPOT : TEOS= 1 : 4. Tiếp đó, các muối $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được pha vào dung dịch với các nồng độ khác nhau.

Sau cùng, dung dịch Sol đồng nhất được quay phủ trên đế bằng máy spin-coating. Kích thước của đế cỡ 1,2 x 2cm, tốc độ quay phủ là 3000vòng/phút và thời gian quay phủ là 20 giây. Mẫu được xử lý nhiệt nhanh ở 900°C trong vòng 50 giây sau mỗi lần quay phủ, sau đó mẫu được ủ nhiệt ở 900°C với thời gian ủ từ 1 đến 6 giờ.

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để biết được những thông tin cần thiết về hình thái bề mặt của màng, một trong những yếu tố quan trọng liên quan trực tiếp đến tổn hao quang học trong quá trình truyền dẫn.

Phổ tán xạ Raman được dùng để xem xét các liên kết hình thành trong vật liệu, thông qua các dao động đặc trưng của liên kết đó. Phép đo này được tiến hành tại bộ môn Hóa dầu-khoa Hóa, thuộc Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

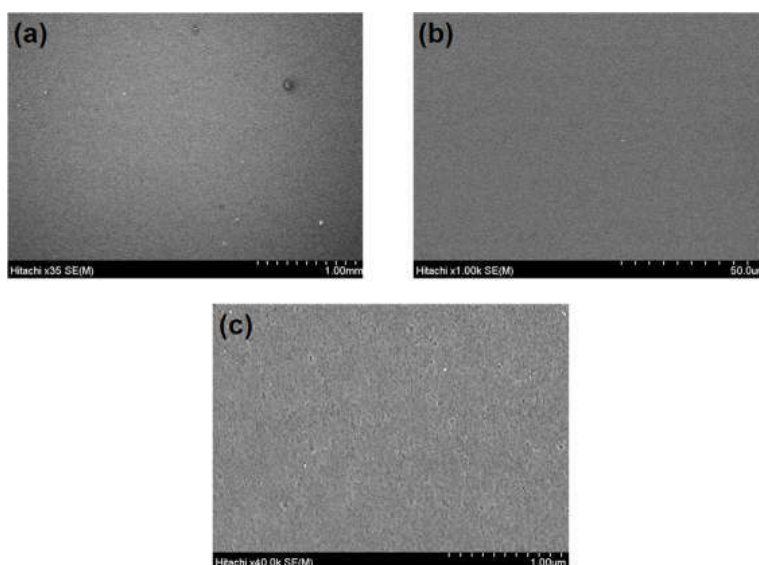
Một số kết quả đo phổ huỳnh quang trong vùng hồng ngoại của nghiên cứu này được tiến hành trên hệ đo Raman với bước sóng kích thích của laze là 1064nm và một số kết quả khác được tiến hành ở cộng hoà Pháp với bước sóng của laze kích thích là 976nm.

2.2. Kết quả và thảo luận

Suy hao quang trong quá trình dẫn sóng là một vấn đề lớn cần hạn chế, vì vậy yêu cầu về chất lượng màng và chất lượng tinh thể được đặt ra hàng đầu. Bề mặt màng thu được phải đồng đều, không có các sai hỏng hay các vết rạn nứt trên bề mặt, chiết suất của vật liệu đồng đều trong toàn bộ màng. Như thế sẽ tránh được các loại tổn hao quang trong quá trình dẫn sóng như: tổn hao do tán xạ, tổn hao do tán sắc... Trong đó, nguyên nhân của tổn hao do tán xạ là do độ gồ ghề và các sai hỏng hình thành trên bề mặt màng trong quá trình chế tạo, các sai hỏng đó sẽ trở thành các tâm tán xạ và làm mất mát năng lượng. Còn sự không đồng đều của chiết suất sẽ gây ra tổn hao do tán sắc, làm cho tia sáng bị lệch hướng và gây nên tổn hao quang trong quá trình truyền sóng.

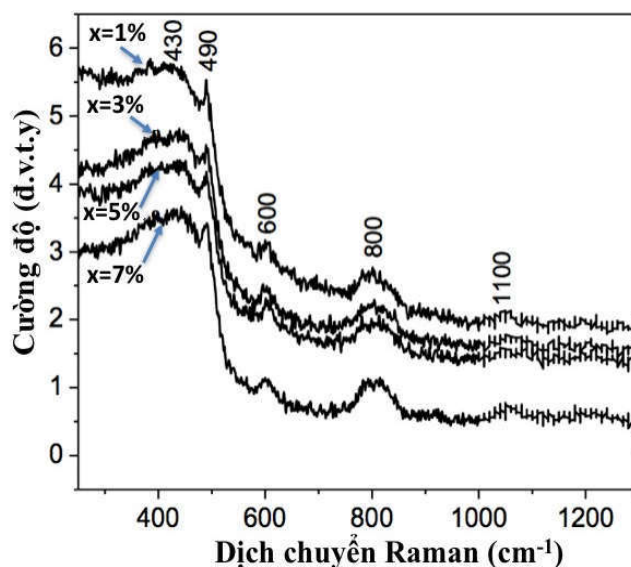
Hình thái bề mặt của các màng sau khi chế tạo được kiểm tra thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) với các độ phóng đại khác nhau được trình bày trên hình 1.

Kết quả từ ảnh SEM cho thấy với các độ phóng đại khác nhau, bề mặt màng thu được có độ đồng nhất cao, các vết rạn nứt hay các điểm sai hỏng hầu như không quan sát thấy trên bề mặt màng khi độ phóng đại lên tới 40.000 lần.



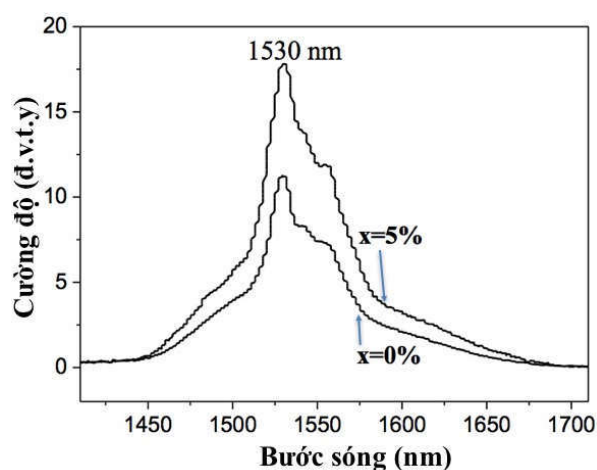
**Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của màng với các độ phóng đại khác nhau
(a) $\times 35$ lần; (b) $\times 1.000$ lần và (c) $\times 40.000$ lần**

Để xem xét việc hình thành các liên kết đặc trưng của vật liệu thủy tinh silica trong mẫu, chúng tôi tiến hành đo phổ tán xạ Raman để xem xét các liên kết đó (hình 2). Các mẫu màng $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:x\%\text{Al}^{3+}:0.5\%\text{Er}^{3+}$ với $x=1\%$, 3% , 5% và 7% ; 0.5% được kích thích bằng nguồn laser với bước sóng kích thích $\lambda=1064\text{nm}$, được quét trong toàn bộ dải sóng từ 250cm^{-1} đến 1300cm^{-1} . Công suất nguồn bơm là 800mW và góc mở của detector là 30° . Từ kết quả đo phổ Raman ta thấy có xuất hiện những đỉnh phổ đặc trưng cho các liên kết của vật liệu thủy tinh silica. Vùng có tâm ở 430cm^{-1} là do dao động uốn cong của liên kết Si-O-Si, trong khi đó đỉnh phổ 800cm^{-1} là do dao động của liên kết đối xứng Si-O-Si tạo ra.



Hình 2. Phổ tán xạ Raman của hệ mẫu màng $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:x\%\text{Al}^{3+}:0.5\%\text{Er}^{3+}$ với $x=1\%$, 3% , 5% và 7%

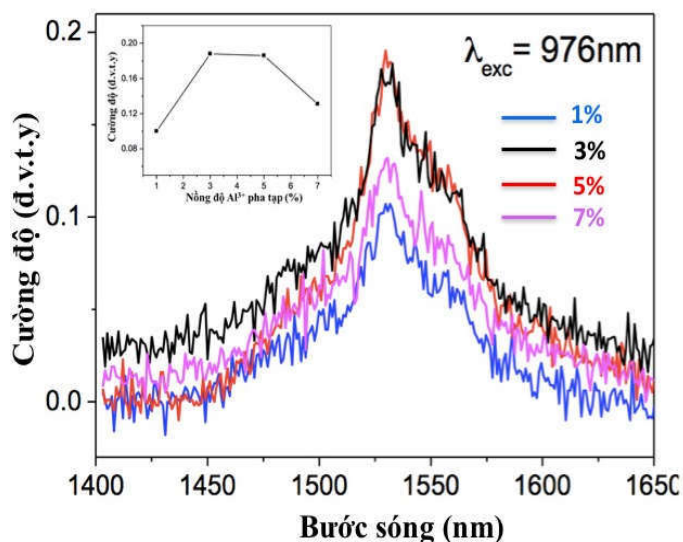
Các đỉnh phổ ứng với bước sóng 1100cm^{-1} được cho là do mode dao động LO của liên kết bất đối xứng Si-O-Si trong vật liệu [1]. Ngoài ra, những đỉnh phổ Raman ở 490cm^{-1} và 600cm^{-1} cũng xuất hiện, đó là vị trí gây ra bởi các sai hỏng D1, D2 của mạng thủy tinh silica [6]. Vùng ở 430cm^{-1} và 800cm^{-1} là do quá trình đa ngưng tụ tạo thành, làm cho các liên kết Si-O-Si được hình thành trong cấu trúc của vật liệu do quá trình xử lý nhiệt. Những đỉnh này xuất hiện như trong thủy tinh silica được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy Quartz [1]. Như vậy, có thể khẳng định rằng, các liên kết thu được từ các màng được chế tạo bằng phương pháp quay phủ từ dung dịch sol-gel ban đầu là khá phù hợp so với các liên kết đặc trưng của vật liệu thủy tinh silica được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy Quartz. Vấn đề này có vai trò rất quan trọng trong việc đánh giá chất lượng của mẫu chế tạo bằng phương pháp quay phủ so với mẫu chế tạo bằng các phương pháp khác.



Hình 3. Phổ huỳnh quang trong vùng hồng ngoại của màng $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:x\%\text{Al}^{3+}:0,5\%\text{Er}^{3+}$ với nồng độ Al^{3+} pha tạp là 0% và 5% và bước sóng kích thích $\lambda=1064\text{ nm}$

Hình 3 là phổ huỳnh quang trong vùng hồng ngoại của màng $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:x\%\text{Al}^{3+}:0,5\%\text{Er}^{3+}$ với nồng độ Al^{3+} pha tạp là 0 và 5%, được phủ trên đế Quartz, kích thích bởi nguồn laser có bước sóng $\lambda=1064\text{ nm}$, quét trong dải sóng 1350 - 1750nm, công suất kích là 800mW và góc mở của detector là 60° . Từ hình vẽ ta thấy có một đỉnh ở 1530 nm và một vai phổ ở 1560nm, nó đặc trưng cho quá trình dịch chuyển bức xạ từ $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ của ion Er^{3+} . Độ rộng phổ trong cả hai trường hợp có pha tạp nhôm và không pha tạp nhôm là tương đối giống nhau và độ bán rộng vào khoảng gần 50nm. Sự mở rộng này bao gồm sự mở rộng đồng nhất và không đồng nhất. Vì khi đó sự tương tác của trường mạng nền đối với các ion Er^{3+} có sự thay đổi cũng như có sự thay đổi trong tương tác giữa các ion Er^{3+} khi thay đổi khoảng cách giữa chúng, dẫn tới sự tách vạch Stark và mở rộng phổ. Hơn nữa, thực tế các ion Er^{3+} không thể có vị trí hoàn toàn giống nhau, nghĩa là có sự khác biệt trong môi trường cục bộ của mỗi ion, dẫn tới sự mở rộng phổ không đồng nhất. Từ kết quả trên hình 3 ta cũng thấy cường độ huỳnh quang của mẫu có pha tạp ion Al^{3+} cao hơn nhiều so với mẫu không có Al^{3+} . Khi Al^{3+} được đưa vào mạng nền nó có thể tồn tại theo 2 dạng, đó là dưới dạng nhóm $\text{AlO}_4/2$ trong mạng chuẩn (formal network) và dưới dạng nhóm

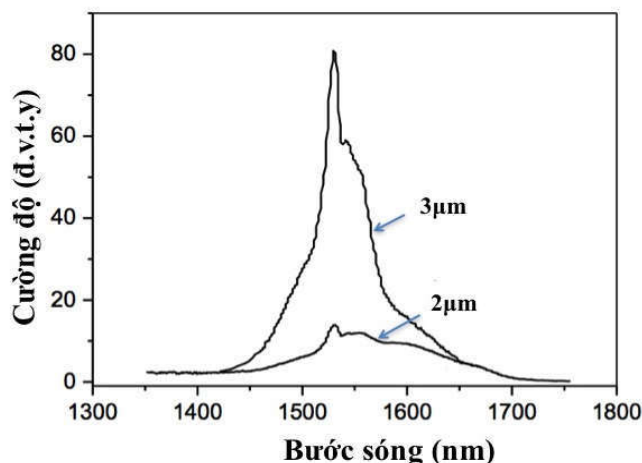
$\text{AlO}_{6/2}$ trong mạng cải biên (modified network) [6]. Trong mạng chuẩn, Al^{3+} sẽ thay thế vị trí của Si, silic tồn tại ở trạng thái Si^{4+} còn nhôm tồn tại ở trạng thái Al^{3+} nên khi sự thay thế này càng nhiều thì tạo ra càng nhiều nhóm AlO_4^- , các ion đất hiếm có xu hướng tiến lại gần nhóm này để tạo ra sự cân bằng về điện và làm cho các ion Er^{3+} phân tán đều trong mạng nền. Còn trong trường hợp hình thành mạng cải biên thì ion Al^{3+} làm đứt gãy các liên kết Si-O-Si làm ion Er^{3+} đi vào mạng nền dễ dàng hơn đồng thời nó tạo ra các nhóm Al-O có thể phân tán các đám Er-O-Er thông qua hình thành liên kết Si-O-Al-O-Er... Như vậy, các nhóm $\text{AlO}_{4/2}$ và $\text{AlO}_{6/2}$ có thể hoạt động như những phần tử hòa tan trong mạng nền đối với các ion đất hiếm.



Hình 4. Phổ huỳnh quang trong vùng hồng ngoại của màng $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:x\%\text{Al}^{3+}:0,5\%\text{Er}^{3+}$ với nồng độ Al^{3+} pha tạp khác nhau: 1%-xanh, 3%-đen, 5%-đỏ và 7%-hồng

Ngoài ra, do bán kính ion của Al^{3+} lớn hơn bán kính của ion Si^{4+} nên nó sẽ làm giãn mạng silica, tạo khung oxit rộng hơn nên các ion Er^{3+} có nhiều cơ hội để tổ hợp vào mạng nền hơn và làm cho cường độ huỳnh quang của mẫu tăng lên. Cùng với việc nghiên cứu trên đế Quartz, để xác định nồng độ ion Al^{3+} pha tạp tối ưu, chúng tôi tiến hành phân tích phổ huỳnh quang trong vùng hồng ngoại của hệ mẫu màng $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:x\%\text{Al}^{3+}:0,5\%\text{Er}^{3+}$ với dải nồng độ ion Al^{3+} pha tạp là 1%, 3%, 5% và 7% được phủ trên đế silicon-silica, bước sóng của laze kích thích là 976nm (hình 4). Kết quả cho thấy khi tăng nồng độ ion Al^{3+} pha tạp từ 1%mol đến 3%mol thì cường độ huỳnh quang tăng lên và đạt đến trạng thái bão hòa ở nồng độ pha tạp là 5%mol. Tiếp tục tăng nồng độ Al^{3+} pha tạp đến 7%mol, thì cường độ huỳnh quang của màng giảm mạnh (hình 5). Điều này được giải thích như sau: ở nồng độ Al^{3+} pha tạp thấp ($\leq 5\%$ mol), sẽ giúp cho các ion Er^{3+} pha tạp phân bố đồng đều hơn trong mạng silica và làm cho cường độ huỳnh quang của mẫu tăng lên. Tuy nhiên, khi nồng độ ion Al^{3+} pha tạp tiếp tục tăng lên, sẽ xuất hiện sự phân pha trong vật liệu, dẫn tới sự hình thành các pha giàu ion Al^{3+} và các pha nghèo ion Al^{3+} làm giảm cường độ huỳnh quang của

mẫu. Ngoài ra, ion Al^{3+} là nguyên tố có bán kính ion khá lớn nên nếu lượng ion Al^{3+} được đưa vào càng nhiều thì lại làm cho vật liệu trở nên xốp hơn, nghĩa là vật liệu lại kém xếp chặt hơn và dễ gây ra các sai hỏng. Như vậy, với một nồng độ pha tạp 0,5%mol Er^{3+} thì lượng ion Al^{3+} tối ưu được đưa vào vật liệu là 5%mol. So với kết quả nghiên cứu của một số nhóm trên thế giới như nhóm của Xavier Ogirnac có tỉ lệ tối ưu: $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:0,31\%\text{Er}^{3+}:5\%\text{Al}^{3+}$ thì trong nghiên cứu này tỉ lệ mol của ion Er^{3+} được tích hợp vào mạng nền nhiều hơn [12].

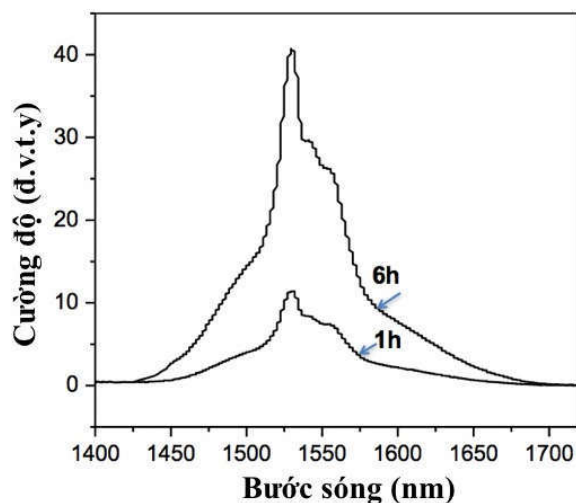


Hình 5. Cường độ huỳnh quang của màng theo chiều dày màng khác nhau: 40 lớp và 60 lớp

Để đánh giá ảnh hưởng của chiều dày màng đến khả năng dẫn sóng của màng thủy tinh đa thành phần, chúng tôi đã tiến hành chế tạo màng $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:5\%\text{Al}^{3+}:0,5\%\text{Er}^{3+}$ với chiều dày màng khác nhau. Hình 5 là phổ huỳnh quang trong vùng hồng ngoại của màng 40 lớp (chiều dày $\sim 2\mu\text{m}$) và màng 60 lớp (chiều dày $3\mu\text{m}$). Kết quả cho thấy cường độ huỳnh quang của màng 60 lớp lớn hơn nhiều so với màng 40 lớp. Nguyên nhân là khi chiều dày màng tăng lên thì với cùng một điểm laze chiếu, số ion Er^{3+} nhận được sự kích thích sẽ nhiều hơn, dẫn tới cường độ huỳnh quang tăng lên. Khi tăng số lần quay phủ từ 40 lớp lên 60 lớp thì cường độ huỳnh quang của các ion đất hiếm tăng lên nhiều, nhưng nếu tiếp tục tăng số lần quay phủ với quy trình xử lý nhiệt nhanh ở 900°C trong vòng 50 giây thì khi màng càng dày thì sự khác biệt do sự giãn nở vì nhiệt của màng và đế càng lớn, dẫn tới xuất hiện những ứng suất gây rạn nứt màng. Ngoài ra, để chế tạo lớp dẫn sóng đơn mode ứng với bước sóng 1530nm thì độ dày của lớp dẫn không cần quá lớn (chỉ cỡ $1,5\mu\text{m}$), do vậy trong nghiên cứu này chúng tôi chỉ tiến hành khảo sát màng với số lần quay phủ tối đa là 60 lớp.

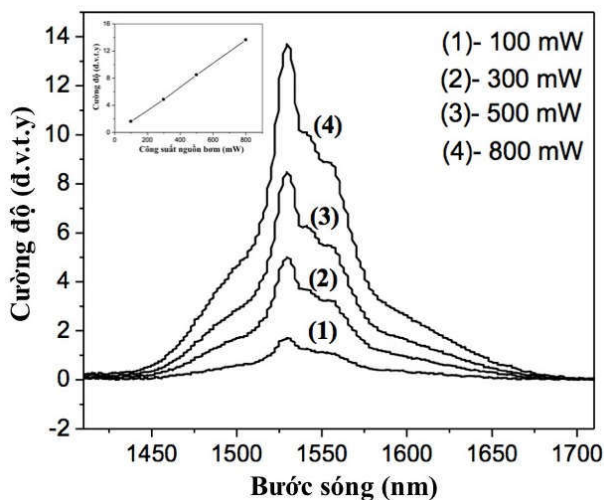
Với việc sử dụng phương pháp quay phủ từ dung dịch sol-gel để chế tạo màng, thì quy trình xử lý nhiệt ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng mẫu. Hình 6 là phổ huỳnh quang trong vùng hồng ngoại của mẫu màng $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:5\%\text{Al}^{3+}:0,3\%\text{Er}^{3+}$, được ủ ở nhiệt độ 900°C , trong môi trường không khí với thời gian ủ là 1 giờ và 6 giờ. Kết quả cho thấy, cường độ huỳnh quang của mẫu ủ ở 6 giờ lớn hơn rất nhiều so với ủ mẫu ở 1 giờ, vì khi thời gian ủ mẫu tăng lên, sẽ giúp cho việc đốt cháy hoàn toàn các tạp chất hữu cơ trong mẫu và

tăng cường sự thoát nước ra khỏi mẫu, từ đó góp phần loại bỏ sự có mặt của nhóm OH, là nhóm gây ra sự tổn hao quang trong vật liệu. Ngoài ra khi tăng thời gian ủ sẽ giúp cho quá trình co ngót và xếp chặt được hoàn thiện hơn, tạo ra một cấu trúc vật liệu thực sự ổn định.



Hình 6. Cường độ huỳnh quang của màng $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:5\%\text{Al}^{3+}:0,3\%\text{Er}^{3+}$ khi được ủ ở 900°C với thời gian khác nhau: 1 giờ và 6 giờ

Cường độ huỳnh quang của mẫu $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:5\%\text{Al}^{3+}:0,3\%\text{Er}^{3+}$ phụ thuộc vào công suất nguồn laser (100 - 800 mW) được chỉ ra trên hình 7. Ta thấy rằng, khi công suất bơm tăng lên thì cường độ huỳnh quang của mẫu tăng lên khá đều đặn (hình lồng).



Hình 7. Cường độ huỳnh quang của màng $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:5\%\text{Al}^{3+}:0,3\%\text{Er}^{3+}$ khi công suất nguồn bơm thay đổi

Nguyên nhân là do khi tăng công suất nguồn bơm thì số photon kích thích tới một đơn vị diện tích mẫu tăng nên số ion Er^{3+} bị kích thích để chuyển từ mức cơ bản lên mức $^4\text{I}_{11/2}$ và các mức trên cũng tăng lên, dẫn tới số ion Er^{3+} chuyển mức từ $^4\text{I}_{13/2}$ về $^4\text{I}_{15/2}$ tăng và làm tăng cường độ huỳnh quang của mẫu.

3. KẾT LUẬN

Chế tạo thành công màng $80\text{SiO}_2: \text{TiO}_2: \text{Al}^{3+}: \text{Er}^{3+}$ bằng công nghệ sol-gel và kỹ thuật quay phủ với độ dày màng từ 500nm đến 3000nm. Màng được xử lý nhiệt ở nhiệt độ 900°C trong thời gian 1 giờ - 6 giờ. Kết quả chụp SEM cho thấy màng có độ đồng đều cao và không có các sai hỏng cũng như rạn nứt trên bề mặt của màng khi độ phóng đại lên tới 40.000 lần.

Các liên kết đặc trưng của vật liệu thủy tinh silica-titana được khẳng định từ kết quả đo phổ tán xạ Raman của hệ mẫu. Phổ huỳnh quang của các mẫu được khảo sát trong vùng hồng ngoại với bước sóng xung quanh 1530nm. Cường độ huỳnh quang tăng lên khi nồng độ nhôm tăng từ 1% tới 5% mol nhưng sau đó lại giảm đi khi nồng độ Al^{3+} tiếp tục tăng. Cường độ huỳnh quang cao nhất khi tỉ lệ mol của ion Al^{3+} và Er^{3+} trong vật liệu nền $80\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2$ là $5\%\text{Al}^{3+}:0,5\%\text{Er}^{3+}$.

Khi khảo sát sự phụ thuộc cường độ huỳnh quang vào các điều kiện công nghệ như thời gian ủ nhiệt, độ dày màng và công suất nguồn bơm chúng tôi nhận thấy rằng cường độ huỳnh quang của mẫu ở vùng bước sóng 1530nm tỷ lệ thuận với thời gian ủ nhiệt, độ dày màng và công suất nguồn bơm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Ngọc Khiêm, Lương Thị Kim Phụng, Phạm Thành Huy, Nguyễn Đức Chiến, Maurizio Ferrari (2005), *Silica-Alumina Xerogel đồng pha tạp Er^{3+} và Yb^{3+} : quá trình chế tạo và các tính chất*, Hội nghị vật lý toàn quốc, Hà Nội.
- [2] A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier (1996), *Up-conversion fluorescence spectroscopy in $\text{Er}^{3+}: \text{TiO}_2$ planar waveguides prepared by sol-gel process*, Journal of Non-Crystalline Solids 202, 16-22.
- [3] A. Polman (2000), *Exciting erbium-doped planar optical amplifier materials*, Proc. SPIE 3942, 2
- [4] C. Bernard, S. Chaussedent, A. Monteil (2002), *Molecular dynamics simulation of an erbium-activated titania-silica glass: composition influence on the structural properties*, Philosophical Magazine B 82, 681-693.
- [5] K.B. Bennett, F. David, P.A. Jakobson, N. Jolley, R. Keys, M.A. Newhouse, S. Sheih, M.J. Yadlowsky (1997), *980 nm based pump wavelength tuning of the gain spectrum of EDFAs*, OSA Trends in Optical and Photonics, 16, 152-155.
- [6] Khiem Tran Ngoc (2005), *Sol-gel-derived Er^{3+} activated multicomponent silica glasses for photonics*, Doctor thesis, Italia.
- [7] L.Q. Minh, N.T. Huong, C. Barthou, P. Bernalloul, W. Strek and T.K. Anh (2002), *Eu^{3+} - and Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sol-gel films for active planar waveguides*, Materials Science, 20, 2.

- [8] M.P. Hehlen, N.J. Cockroft, T.R. Gosnell (1997), *Spectroscopy properties of Er^{3+} and Yb^{3+} doped soda-lime silicate and alumino silicate glasses*, Physical Review B 56, 9302-9318.
- [9] P.C. Becker, N.A. Olsson, J.R. Simpson (1990), *Erbium-Doped Fiber Amplifiers*, Academic Press, San Diego.
- [10] R. R. Gonçalves, G. Carturan, L. Zampedri, M. Ferrari, M. Montagna, A. Chiasera, G. C. Righini, S. Pelli, S. J. L. Ribeiro, and Y. Messaddeq (2002), *Sol-gel Er -doped SiO_2 - HfO_2 planar waveguides: A viable system for 1.5 μm application*, Applied Physics Letters 8, 28.
- [11] S. Hufner (1978), *Optical Spectra of Rare Earth Compounds*, Academic Press New York.
- [12] Xavier Ogirnac, Denis Barbie, Xin Min Du, Rui M. Almeida, Orla McCarthy, Eric Yeatman (1999), *Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb -doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm* , Optical Material 12, 1-18.

THE EFFECT OF Al^{3+} ION CONCENTRATION AND TECHNOLOGICAL CONDITION ON OPTICAL PROPERTIES OF SILICA-TITANIA THIN FILM DOPED Er^{3+} ION FOR OPTICAL WAVEGUIDE APPLICATION

Luong Thi Kim Phuong, Le Thi Giang

ABSTRACT

Silica-Titania glass films co-doped with Al^{3+} and Er^{3+} ions on silicon substrate were prepared by sol-gel route and spin-coating technique. Thermal treatment for samples was set up at 900°C from 1 to 6 hours and film's thickness varies in the range of 500-3000nm. The film's surface morphology as well as defect density can be evaluated owning a Scanning Electron Microscopy (SEM). The result from Raman scattering spectrum reveals bonds in material having the same feature bonds of silica glass fabricating by Quartz melting method. The influence of Al^{3+} ion concentration on photoluminescence intensity was investigated when increasing Al^{3+} ion concentration from 1 to 7% mol. The highest photoluminescence intensity obtained at the value of Al^{3+} ion concentration is about 5% mol. The effect of technological conditions such as film's thickness, annealing time on photoluminescence properties of the glass film are also studied.

Keywords: Silica-titania glass, Al^{3+} ion, Er^{3+} ion, sol-gel, photoluminescence, planar wave guide.