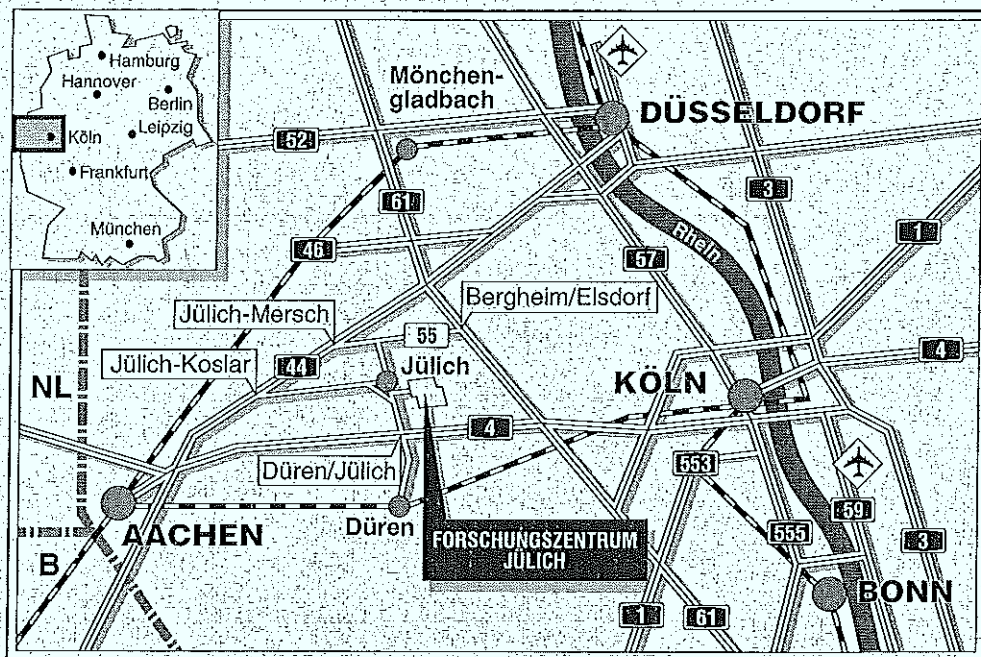


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Herstellung und Charakterisierung
von Erbium-dotiertem einkristallinen
 LiNbO_3 für optische Bauelemente**

Martin Fleuster



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2945

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik JÜI-2945

D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 024 61 / 61 - 61 02 · Telefax: 024 61 / 61 - 61 03 · Telex: 8 33 556-70 kfa d

Herstellung und Charakterisierung von Erbium-dotiertem einkristallinen LiNbO_3 für optische Bauelemente

Martin Fleuster

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	4
2.	Erbium in LiNbO_3: Wichtige Grundlagen	8
2.1	Der LiNbO_3 -Einkristall	8
2.1.1	Die wichtigsten Materialeigenschaften	8
2.1.2	Gitterplatz von Erbium in LiNbO_3	13
2.1.3	Wellenleiter-Herstellungsverfahren	14
2.2	Erbium in LiNbO_3 : ein optisches Drei-Niveau-System	16
2.2.1	Termschema und optische Übergänge	16
2.2.2	Lebensdauern und Erbium-Erbium-Wechselwirkungen	21
2.3	Ein planarer optischer Verstärker in Er:LiNbO_3	24
2.3.1	Der optische Verstärker	25
2.3.2	Ein Quasi-2-Niveau-Modell	26
2.3.3	Das ideale Erbium-Tiefenprofil	30
3.	Experimentelle Methoden	34
3.1	Probenherstellung	34
3.1.1	Ionenimplantation von Erbium	34
3.1.2	Temper-Behandlung	36
3.2	Probencharakterisierung	37
3.2.1	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie/Channeling	37
3.2.2	Kernreaktions-Analyse des Lithium-Tiefenprofils	39
3.2.3	Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie	45
3.2.4	Photolumineszenz-Messungen	45

4.	Eindiffusion von Erbium in LiNbO_3	47
4.1	Der Eindiffusionsprozeß	47
4.2	Diffusionsprofile und -konstanten	49
4.3	Einfluß von Titan auf die Erbium-Diffusion in LiNbO_3	53
5.	MeV-Implantation von Erbium in LiNbO_3	56
5.1	Rekristallisation im Rohrofen	57
5.1.1	Strukturelle Eigenschaften	57
5.1.2	Erbium- und Lithium-Tiefenprofile	62
5.1.3	Optische Eigenschaften	65
5.2	Rekristallisation im Quarzlampeofen	67
5.2.1	Temperaturen unterhalb von 600 °C	67
5.2.2	Temperaturen zwischen 600 und 900 °C	75
5.2.3	Temperaturen oberhalb von 900 °C	80
5.3	Bedeutung von Aufheizrate und Dotier-Ion	86
5.3.1	Einfluß der Aufheizrate auf die Rekristallisation	86
5.3.2	Die Rolle des Erbium-Ions	91
5.4	Wieviel optisch aktive Erbium-Ionen lassen sich in LiNbO_3 einbauen?	95
5.5	Optische Wellenleiter in MeV-Erbium implantiertem LiNbO_3	101
6.	Laserablation von Erbium-dotiertem LiNbO_3	103
7.	Gegenüberstellung der Dotierverfahren	107
7.1	Berechnung der Verstärker-Kennlinien	107
7.1.1	Ein Verstärker in einem Titan-diffundierten Wellenleiter	107
7.1.2	Ein Verstärker in einem Protonen-ausgetauschten Wellenleiter	110
7.2	Stärken und Schwächen der Dotierverfahren	112

8. Zusammenfassung	114
9. Anhang: Blaues Licht durch Frequenzverdopplung in ionen- implantierten optischen Wellenleitern in KNbO_3	117
10. Literaturverzeichnis	120
11. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen	124

1. Einleitung

Die Entwicklung des Erbium-dotierten Glasfaser-Verstärkers (EDFA: Erbium Doped Fiber Amplifier) in den letzten sieben Jahren hat die optische Informationstechnologie entscheidend verändert. Glasfasern erlauben aufgrund ihrer extrem hohen Bandbreite und ihren geringen Übertragungsverlusten (0.15 dB/km bei 1.55 μm) den Transport großer Informationsmengen über große Entfernungen. Trotz der geringen Verluste müssen die optischen Signale alle 50 bis 100 km aufgefrischt werden. Bisher geschah das mit Hilfe optoelektronischer Regeneratoren: Das optische Signal wird durch eine Photodiode in ein elektrisches Signal umgewandelt; dieses wird von einer schnellen Elektronik nachgeformt und verstärkt und dann von einer Laserdiode wieder in einen optischen Puls zurückgewandelt. Dieser Umweg über die Elektronik (das sog. "electronic bottleneck") begrenzt die nutzbare Bandbreite auf etwa 10 GHz, während die riesige Bandbreite der Glasfaser (einige Terahertz) weitgehend ungenutzt bleibt. Diese Situation hat sich durch den Einsatz der EDFA entscheidend verändert [1,2]. Der EDFA ist ein rein optischer Verstärker; er besteht – wie der Name schon sagt – aus einer im Kern mit Erbium dotierten, zwischen 10 und 100 m langen Glasfaser. Die Erbium-Ionen werden durch eine Laserdiode bei 0.98 oder 1.48 μm gepumpt und verstärken das Signal durch stimulierte Emission. Die Besonderheit des Erbiums liegt in der emittierten Wellenlänge von 1.53 μm , die mit dem absoluten Verlustminimum von Glasfasern auf Silizium-Basis zusammenfällt. Die hohe Verstärkung von bis zu 40 dB, die riesige Bandbreite von mehr als einem Terahertz, das gute Rauschverhalten und die Kompatibilität mit der Glasfasertechnik haben dazu geführt, daß der EDFA schon drei Jahre nach den ersten erfolgreichen Laborversuchen im Jahre 1987 [3,4] kommerziell erhältlich war. In diesem Jahr (1994) wird das erste rein optische Transatlantik-Telekommunikations-Kabel verlegt; seine Inbetriebnahme ist für 1995 geplant.

Der außerordentliche Erfolg des EDFA war der Anstoß für Bemühungen, auch die in der Integrierten Optik verwendeten planaren Wellenleiter-Substrate durch die Dotierung von Erbium-Ionen optisch zu aktivieren. Da die typische Bauelement-Länge in der Integrierten Optik nur einige Zentimeter beträgt, sind erheblich höhere Erbium-Konzentrationen notwendig, um mit einem EDFA vergleichbare Verstärkungen zu erreichen. Das erhöht die Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung der Erbium-Ionen untereinander; ein unerwünschter Prozeß, weil er die Pumpeffizienz wesentlich verringert. In den letzten drei Jahren haben sich die dahingehenden Aktivitäten auf die Erbium-Dotierung von Gläsern auf Silizium-Basis konzentriert [5,6,7]: Kitagawa et al. berichten von einem 19.4 cm langen Wellenleiter-Verstärker mit einer Verstärkung von 13.7 dB bei einer Pumpleistung von 500 mW [6]. Ein anderes, sehr interessantes Substrat-Material für die Integrierte Optik ist Lithiumniobat (LiNbO_3). Seine exzellenten elektro-optischen, akusto-optischen und nichtlinear

optischen Eigenschaften und die Existenz geeigneter Verfahren zur Herstellung verlustarmer Wellenleiter haben in den letzten 20 Jahren zu der Entwicklung einer Vielzahl passiver und aktiver Bauelemente wie Modulatoren, Polarisations-Konverter, Multiplexer, Demultiplexer u. a. geführt [8]. Die besondere Bedeutung von LiNbO_3 liegt in der Fähigkeit, mit Hilfe des elektro-optischen Koeffizienten Licht mit sehr hohen Frequenzen (bis zu 40 GHz) zu schalten. Komplexe Schaltmatrizen mit bis zu 56 einzelnen Schaltern sind hergestellt worden [9] und werden kommerziell eingesetzt. Als entscheidender Nachteil von LiNbO_3 als Substrat-Material für die Integrierte Optik galt bis vor wenigen Jahren die fehlende Möglichkeit, auch optisch aktive Bauelemente (Laser und Verstärker) zu realisieren. Erst 1990 zeigten Buchal und Mohr, daß LiNbO_3 durch die Dotierung von Erbium optisch aktiviert werden kann [10]. Die Kombination der besonderen optischen Eigenschaften von LiNbO_3 mit der optischen Aktivität der Erbium-Ionen ermöglicht die Realisierung einer ganzen Klasse neuartiger Bauelemente. Dazu gehören sogenannte 0 dB-Bauelemente, in denen die von den Erbium-Ionen bewirkte Verstärkung zur Kompensation der in jedem Bauelement auftretenden Signalverluste benutzt wird, genauso wie Wellenleiter-Verstärker und -Laser [11,12]. Bei Ausnutzung der elektro-optischen und akusto-optischen Eigenschaften von LiNbO_3 sind auch fortgeschrittenere aktive Bauelemente wie modengekoppelte (mode-locked) und gütemodulierte (Q-switched) Laser für die Erzeugung kurzer Pulse oder durchstimbare Laser bei $1.5 \mu\text{m}$ denkbar. Tatsächlich wurde 1993 der erste modengekoppelte Wellenleiter-Laser auf der Basis von Erbium-dotiertem LiNbO_3 präsentiert [13]. Solche neuartigen diodengepumpten integrierten Festkörperlaser sind außer für die Glasfaser-Telekommunikation auch für die optische Sensorik (Medizin, Umweltanalytik, "Bewegungssteuerung") von großer Bedeutung.

Das optisch aktive Erbium-Ion ist ein Drei-Niveau-System, weil das untere Niveau des (intra-4f-) Übergangs bei $1.5 \mu\text{m}$ mit dem Grundzustand identisch ist. Diese Tatsache hat zwei entscheidende technologische Konsequenzen: Einerseits sind sehr hohe Pumpintensitäten notwendig, um Inversion und damit Verstärkung zu erreichen. Andererseits schwächt jedes nicht gepumpte Erbium-Ion im Wellenleiter das Signal durch Absorption aus dem Grundzustand. Das führt dazu, daß die für das Überschreiten der 0 dB-Schwelle notwendige Pumpleistung und die erreichbare Verstärkung von Wellenleiter-Lasern und -Verstärkern in Er:LiNbO_3 entscheidend von der Form und der Position des Erbium-Tiefenprofils relativ zu der Intensitätsverteilung der optischen Mode (Pump- und Signal-Mode) im Wellenleiter abhängen. Außerdem kann eine monolithische Integration von aktiven und passiven Bauelementen auf einem LiNbO_3 -Chip nur bei der Verwendung einer lokalen Erbium-Dotiertechnik funktionieren. Beide Punkte stellen hohe Anforderungen an das benutzte Dotierverfahren.

In dieser Arbeit werden drei verschiedene Verfahren für eine lokale Dotierung von LiNbO_3 mit Erbium vorgestellt: Die Eindiffusion aus einem auf das LiNbO_3 -Substrat aufgedampften Erbium-Film, die MeV-Implantation von Erbium in LiNbO_3 und die Laserablation von Erbium-dotiertem LiNbO_3 . Alle bisher für die Herstellung von Wellenleiter-Lasern bzw. -Verstärkern verwendeten LiNbO_3 -Substrate sind durch Eindiffusion mit Erbium dotiert worden [11,12,13]. Die Eigenschaften solcher Bauelemente sind allerdings nicht optimal, da der Überlapp zwischen dem eindiffundierten Erbium-Profil und der optischen Mode schlecht ist: Das Erbium-Tiefenprofil hat sein Maximum immer an der Oberfläche, wo die Lichtintensität praktisch Null ist. Im Gegensatz zur bereits etablierten Eindiffusion werden die beiden anderen Dotierverfahren in dieser Arbeit erstmals erfolgreich demonstriert. Beide Verfahren bieten die Möglichkeit, das Erbium-Tiefenprofil auf den optischen Wellenleiter maßzuschneidern und so die Eigenschaften potentieller optisch aktiver Bauelemente zu optimieren.

Das zentrale Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der optischen und strukturellen Eigenschaften von LiNbO_3 -Einkristallen, die mit Erbium-Ionen einer Energie von 3.5 MeV implantiert wurden. Durch die Implantation wird eine etwa 1 μm dicke Oberflächenschicht des Kristalls amorphisiert, so daß eine anschließende Temperbehandlung unumgänglich ist. Diese Temperbehandlung wurde mit dem Ziel optimiert, ein perfektes Ausheilen des Kristallgitters und eine volle optische Aktivierung der implantierten Erbium-Ionen bei gleichzeitig minimierter Diffusionsverbreiterung zu erreichen. Zu diesem Zweck wurden implantierte Kristalle verschiedenen Temperprozessen unterzogen und ihr Rekristallisationsverhalten untersucht: die Kristallstruktur wurde mit Rutherford Rückstreuung (RBS) und Channeling, die optische Aktivität der Erbium-Ionen mit Photolumineszenz-Messungen und das erzeugte Erbium-Tiefenprofil mit Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS) analysiert. Außerdem wurde mit Hilfe der Implantation der Frage nachgegangen, wieviele Erbium-Ionen sich optisch aktiv in den LiNbO_3 -Einkristall einbauen lassen und ob Wechselwirkungen zwischen den Erbium-Ionen den Vorteil höherer Erbium-Konzentrationen wieder zunichte machen. Darüber hinaus wurde das Diffusionsverhalten von Erbium in LiNbO_3 , die Basis für die Dotierung per Eindiffusion und wichtig auch für jedes andere Dotierverfahren, erstmals systematisch untersucht. Erste Ergebnisse zur Laserablation von Erbium-dotiertem LiNbO_3 werden vorgestellt.

Zunächst wird in Kapitel 2 ein Überblick über die wichtigsten Eigenschaften der LiNbO_3 -Matrix und das Erbium-Ion als optisches System gegeben. Außerdem werden die theoretischen Grundlagen des einfachsten optisch aktiven Bauelementes, des Wellenleiterverstärkers, diskutiert. Nach einer Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Techniken (Kapitel 3) werden in den Kapitel 4,5 und 6 die experimentellen Ergebnisse zur

Eindiffusion, MeV-Implantation und Laserablation vorgestellt und diskutiert. In Kapitel 7 werden die drei Dotierverfahren für Erbium in LiNbO_3 gegenübergestellt und auf der Basis theoretisch berechneter Kennlinien für einen Wellenleiter-Verstärker hinsichtlich ihres Potentials für die Anwendung verglichen. Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.

2 Erbium in LiNbO_3 : Wichtige Grundlagen

Aufgabe dieses Kapitels ist die Vermittlung wichtiger Grundlagen zu Erbium in LiNbO_3 , die in den Kapiteln 4, 5 und 6 als Basis für die Diskussion der dort präsentierten Ergebnisse dienen werden. Während sich der erste Teil ausschließlich mit den Eigenschaften der Matrix - d. h. des LiNbO_3 -Einkristalls - beschäftigt, konzentriert sich der zweite Teil auf das dotierte Erbium-Ion als optisches System. Abschließend wird das einfachste optisch aktive Bauelement auf der Basis von Erbium-dotiertem LiNbO_3 diskutiert: der optische Verstärker.

2.1 Der LiNbO_3 -Einkristall

2.1.1 Die wichtigsten Materialeigenschaften

Lithiumniobat (LiNbO_3) ist ein künstlich hergestelltes ferroelektrisches Material, das in der freien Natur nicht vorkommt. In den sechziger Jahren wurde es (in den Bell-Laboratorien) erstmals systematisch in einkristalliner Form synthetisiert und charakterisiert. Heute ist LiNbO_3 aufgrund seiner exzellenten elektro-optischen, akusto-optischen und nichtlinear-optischen Eigenschaften (s. Einleitung) weit verbreitet und entsprechend gut untersucht. Auf den nächsten Seiten werden die für die vorliegende Arbeit wichtigen Eigenschaften dieses Materials dargestellt. Eine vollständige Aufstellung aller Materialeigenschaften enthalten die Übersichtsartikel von Räuber [14] oder Weis und Gaylord [15].

a) Kristallstruktur

LiNbO_3 gehört zu der Klasse der Perowskite. Seine Kristallstruktur besteht aus äquidistanten Sauerstoff-Ebenen einer verzerrten "hexagonal dichtesten Packung". Die zwischen den Ebenen vorhandenen Oktaederlücken werden zu je einem Drittel von Li^+ -Ionen und Nb^{5+} -Ionen besetzt. Die verbleibenden Lücken bleiben leer und werden als intrinsische Leerstellen bezeichnet. In der Richtung senkrecht zu den Sauerstoff-Ebenen (diese Richtung wird als c-Achse definiert) liegen die Oktaederlücken genau übereinander (s. Abb 2.1 (a)) und haben eine feste Stapelfolge: Nb, Leerstelle, Li, Nb, Leerstelle, Li.... Oberhalb der Curie-Temperatur (1142°C [16]), d. h. in der paraelektrischen Phase, sitzt das Lithium-Ion genau in einer Sauerstoffebene und das Niob-Ion befindet sich exakt in der Mitte zwischen zwei Sauerstoff-Ebenen. Unterhalb der Curie-Temperatur werden beide Ionen in positive c-Richtung relativ zu den Sauerstoff-Ebenen verschoben (s. Abb 2.1 (a)): Das Lithium-Ion wird um $0.67 \text{ \AA}$, das Niob-Ion um $0.27 \text{ \AA}$ verschoben [17]. Die daraus resultierende Ladungstrennung erzeugt ein

permanentes elektrisches Dipolmoment parallel zur c-Achse. Deshalb ist LiNbO_3 ein Ferroelektrikum.

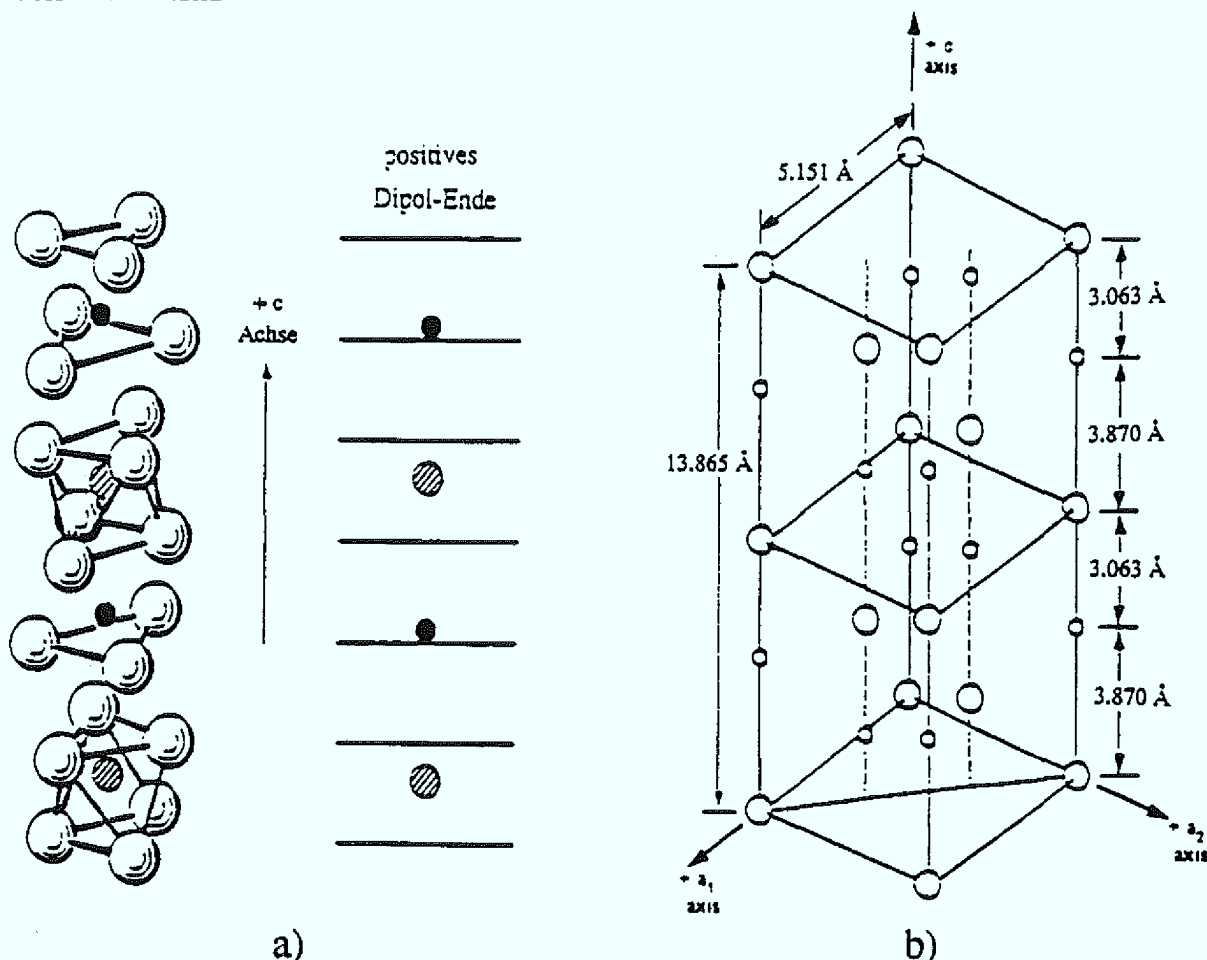


Abb. 2.1: a) Positionen der Lithium- und Niob-Atome relativ zu den Sauerstoff-Ebenen (durchgezogene Linien) in der ferroelektrischen Phase von LiNbO_3 . b) Hexagonale Elementarzelle von LiNbO_3 mit den wichtigsten Gitterkonstanten nach [17]. Große Kreise stellen in beiden Diagrammen Niob-Atome dar, kleine Kreise die Lithium-Atome. Die Sauerstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit wegen in (b) weggelassen.

Aus Abb. 2.1 (a) geht hervor, daß der Kristall eine dreizählige Rotationssymmetrie um die c-Achse besitzt; er gehört zum trigonalen System. Von den beiden möglichen Einheitszellen (hexagonal oder rhomboedrisch) wird gewöhnlich die hexagonale Zelle verwendet. Sie ist in Abb. 2.1 (b) zusammen mit den wichtigsten Gitterkonstanten dargestellt. Die Achsen a_1 und a_2 liegen in der Ebene senkrecht zu c und schließen einen Winkel von 120 Grad ein. Obwohl sich die Stapelfolge der Kationen schon nach drei Sauerstoff-Ebenen wiederholt, enthält die Einheitszelle sechs solcher Ebenen (d. h. 6 Formeleinheiten), da die Anordnung der Sauerstoff-Ionen in benachbarten Ebenen um 180 Grad gegeneinander gedreht ist (s. Abb. 2.1 (a)). Für viele Anwendungen (z. B. für die Tensorschreibweise der physikalischen Konstanten) wird eine orthogonale Nomenklatur verwendet, bei der alle Achsen orthogonal sind, aber von

unterschiedlicher Länge. Die x- und z-Achse des orthogonalen Systems sind mit den Achsen a_1 und c des hexagonalen Systems identisch; die y-Achse bildet dagegen einen Winkel von 30 Grad mit der a_2 -Achse (s. Abb. 2.2) und besitzt eine andere Länge.

Kommerziell erhältliche LiNbO₃-Einkristalle werden gewöhnlich in Form von Wafern als "x-cut", "y-cut" oder "z-cut" angeboten. Damit wird ausgedrückt, daß der Kristall senkrecht zu der entsprechenden Achse geschnitten worden ist; anders gesagt: Für einen x-cut Wafer steht die x-Achse senkrecht aus der Waferoberfläche heraus. In der vorliegenden Arbeit wurden x- und z-cut Substrate verwendet. Abbildung 2.2 zeigt die Symmetrie der Oberfläche für diese beiden Kristallschnitte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Sauerstoffatome weggelassen.

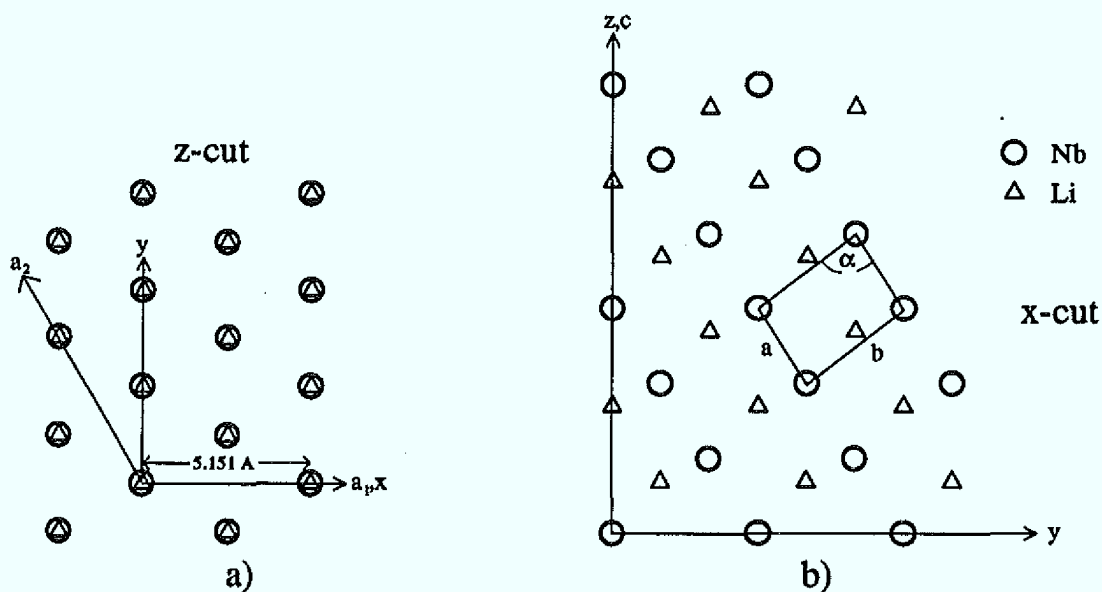


Abb. 2.2: Projektionen der Niob- und Lithium-Gitterplätze auf die xy-Ebene (a) und die yz-Ebene (b). Sie geben die Symmetrie der Oberfläche für z- und x-geschnittene LiNbO₃-Kristalle wieder.

Die Oberfläche des z-cut Substrates besitzt eine sechszählige Symmetrie. In die etwas kompliziertere zwei-dimensionale Struktur auf der Oberfläche des x-cut Substrates ist eine der denkbaren Einheitszellen eingezeichnet. Aus den bekannten Gitterkonstanten ergibt sich:

$$\frac{b}{a} = 1.370 \quad \alpha = 84.89^\circ$$

Da die Symmetrie der Oberfläche die Symmetrie der zugehörigen zwei-dimensionalen reziproken Netzebene bestimmt, werden diese Zahlenwerte in Kapitel 5 in Zusammenhang mit Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von x-cut LiNbO₃-Proben noch einmal Verwendung finden.

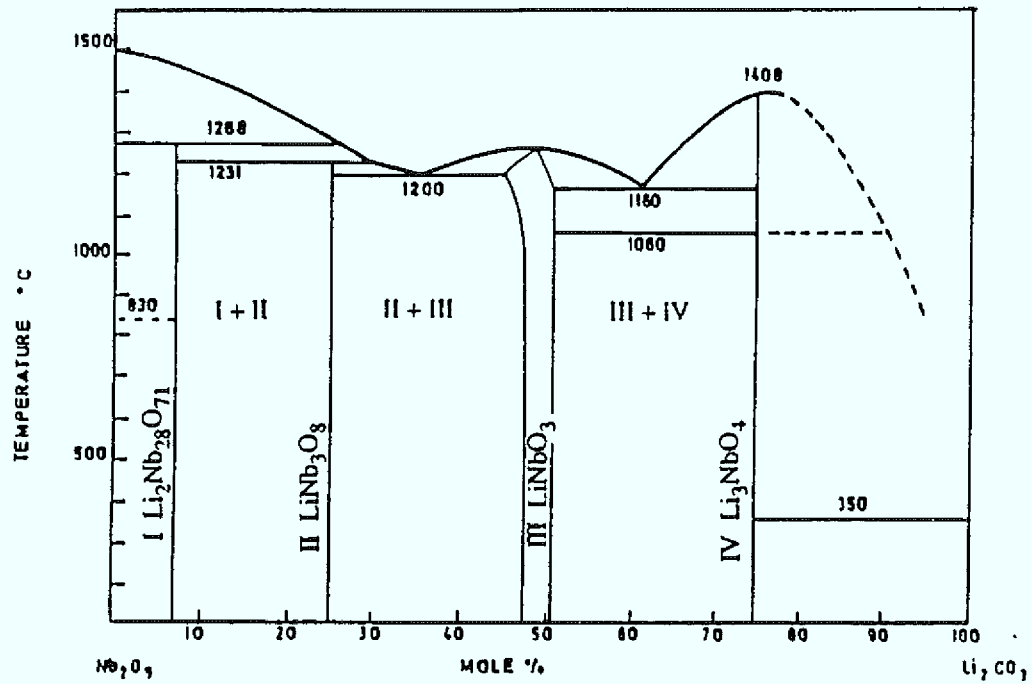


Abb. 2.3: Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ nach Svaasand et al. [18]

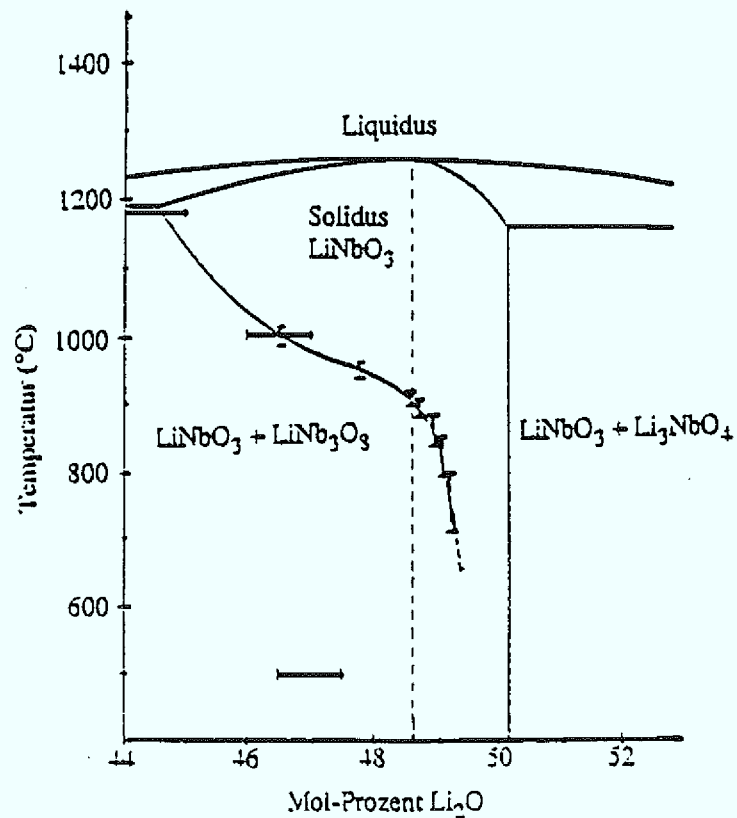
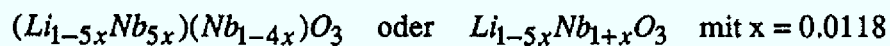


Abb. 2.4: Ausschnitt des Phasendiagramms mit dem Stabilitätsbereich von LiNbO_3 [19].

b) Phasendiagramm

Abbildung 2.3 zeigt das Phasendiagramm des Systems Nb₂O₅-Li₂O. Neben der bekannten Verbindung LiNbO₃ gibt es noch drei weitere Verbindungen, nämlich Li₂Nb₂₈O₇₁, LiNb₃O₈ und Li₃NbO₄. LiNbO₃ selbst hat einen sehr großen Stabilitätsbereich (s. Abb. 2.4): Er erstreckt sich bei 1100 °C über fast 5 mol % Li₂O, wird aber unterhalb von 900 °C erheblich schmaler. In der Integrierten Optik wird fast ausschließlich das sogenannte kongruente LiNbO₃ (kongruent bedeutet, daß Schmelze und Kristall die gleiche Stöchiometrie haben) mit einem Li₂O-Gehalt von 48.6 mol % verwendet. Aus dem Phasendiagramm geht hervor, daß diese Kristalle bei Raumtemperatur metastabil sind.

Ein kongruenter Kristall wird durch die Formel LiNbO₃ nicht exakt beschrieben. Die zum Li₂O-Defizit gehörige Defektstruktur in solchen Kristallen ist noch nicht vollständig verstanden. Abrahams und Marsh [17] zeigten mit Röntgenstrukturanalyse, daß 5.9 % aller Li-Plätze von Nb-Ionen besetzt sind (sog. "Antisite"-Defekte Nb_{Li}⁴⁺). Die vierfach positive Ladung dieser Defekte wird durch eine entsprechende Anzahl (4.7%) von 5-fach negativ geladenen Nb-Leerstellen (V_{Nb}⁵⁻) neutralisiert. Computersimulationen [20] zeigen, daß diese Art der Ladungsneutralisierung in der Tat die energetisch günstigste ist. Sie zeigen auch, daß die Bildung von (Nb_{Li}V_{Nb})-Defektkomplexen günstiger ist als die Existenz isolierter Nb_{Li}⁺- und V_{Nb}-Defekte. Ein Nb-Ion bewegt sich also von seinem Nb-Platz auf einen direkt benachbarten leeren Li-Platz. Die exakte Formel für kongruentes Material lautet nach Abrahams und Marsh:

*c) Optische Brechungsindizes*

LiNbO₃ ist transparent von 350 nm bis hin zu etwa 5 µm. Der Kristall ist optisch einachsigt mit der c-Achse als optische Achse. Folglich besitzt LiNbO₃ zwei Brechungsindizes n_o und n_e (ordentlicher und außerordentlicher Index), die die Ausbreitung einer Lichtwelle mit der Polarisation senkrecht und parallel zur optischen Achse beschreiben. Während der außerordentliche Index n_e sehr empfindlich auf leichte Schwankungen des Lithium-Gehaltes reagiert, ist n_o fast unabhängig von der Stöchiometrie. Abb. 2.5 zeigt den spektralen Verlauf beider Indizes für kongruentes LiNbO₃ [14]. Die gestrichelte Linie markiert die vom Erbium emittierte Wellenlänge von 1.53 µm (s. Kapitel 2.2).

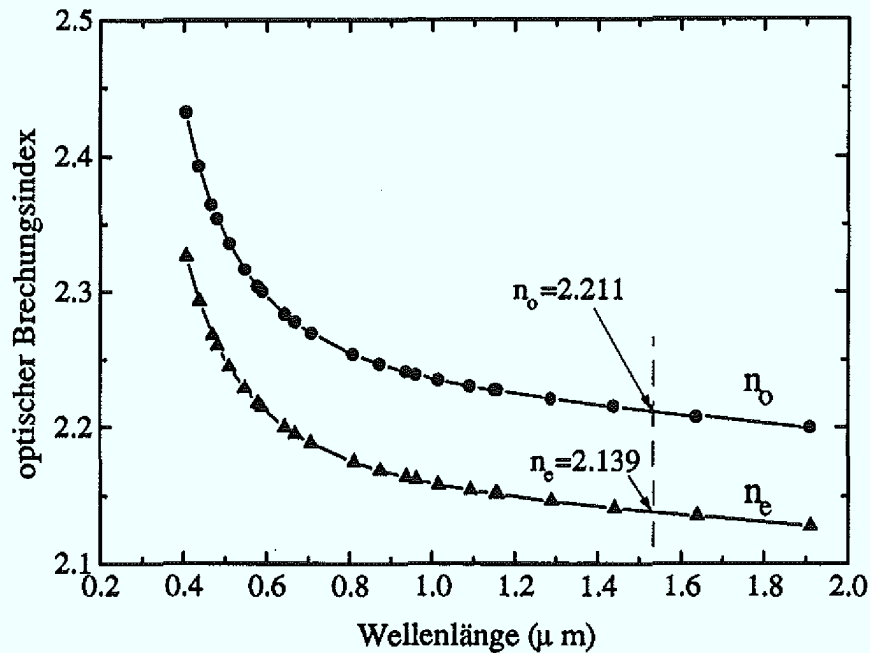
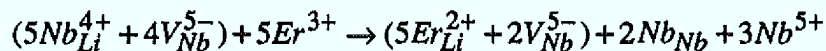


Abb. 2.5: Ordentlicher (n_o) und außerordentlicher (n_e) Brechungsindex von kongruentem LiNbO₃ bei Raumtemperatur [14]. Die gestrichelte Linie markiert die wichtigste Emissionslinie von Er³⁺ in LiNbO₃.

2.1.2 Gitterplatz von Erbium in LiNbO₃

Fluoreszenz-Experimente mit stehenden Röntgenfeldern [21] und Channeling-Untersuchungen [22] zeigen übereinstimmend, daß das Er³⁺-Ion in der Nähe des Lithium-Platzes in das LiNbO₃-Gitter eingebaut wird. Diese Art des Einbaus ist auf den ersten Blick überraschend, ist aber in Einklang mit Computersimulationen [20] und läßt sich auf der Basis des in Kapitel 2.1.1 vorgestellten Defektmodells folgendermaßen erklären: Die Erbium-Ionen diffundieren zu Antisite-Defekten Nb_{Li}⁴⁺ und ersetzen dort das Niob-Ion. Durch Verringerung der Zahl der Niob-Leerstellen V_{Nb}⁵⁻ wird die Ladungsneutralität wiederhergestellt. Formal gilt



d.h. 5 Erbium-Ionen ersetzen 5 Niob-Ionen auf Lithium-Plätzen. Zwei der Niob-Ionen füllen Niob-Leerstellen auf, die anderen drei diffundieren aus dem Kristall.

Da der Ionenradius von Er³⁺ (0.96 Å) erheblich größer als der des ersetzten Nb⁵⁺-Ions (0.69 Å) ist, führt der Einbau von Erbium in den LiNbO₃-Kristall zu einer Ausdehnung des Kristallgitters. Gog et al. [21] berichten für einen mit 0.04 at.% Erbium dotierten Kristall eine relative Vergrößerung der Gitterkonstante c von $1.37 \cdot 10^{-4}$.

2.1.3 Wellenleiter-Herstellungsverfahren

Die besondere Bedeutung von LiNbO₃ als Substrat für die Integrierte Optik beruht zu einem großen Teil darauf, daß geeignete Methoden für die Herstellung verlustarmer optischer Wellenleiter zur Verfügung stehen. Die am weitesten etablierten Verfahren sind die Titan-Eindiffusion [23] und der Protonenaustausch [24]. In beiden Fällen wird der optische Brechungsindex im oberflächennahen Bereich angehoben und so ein optischer Wellenleiter definiert.

a) Titan-Eindiffusion

Durch die Eindiffusion von Titan-Ionen in das LiNbO₃-Substrat werden beide Brechungsindizes angehoben. Während der außerordentliche Index fast linear mit der Titan-Konzentration ansteigt, steigt der ordentliche Index langsamer an [25,26]. Für die Herstellung von Streifenwellenleitern wird ein aufgedampfter Titan-Film (typisch 95 nm dick) photolithografisch strukturiert. Die resultierenden Titanstreifen (einige µm breit) werden dann für typisch 9 h bei 1030 °C eindiffundiert. Das resultierende Titan-Tiefenprofil ist Gaußförmig. Mit den gegebenen Parametern lassen sich Monomodewellenleiter bei 1.5 µm mit Wellenleiterverlusten kleiner als 0.1 dB/cm (0.2 dB/cm) für Moden mit der Polarisation senkrecht (parallel) zur optischen Achse herstellen [12]. Diese sehr geringen Verlustwerte machen die Titan-Eindiffusion zur wichtigsten Herstellungsmethode von optischen Wellenleitern in LiNbO₃. Von Nachteil für eine Anwendung in optischen Verstärkern und Lasern oder in nicht-linearen Bauelementen (Frequenzverdoppler o.a.) sind die geringen erreichbaren Indexerhöhungen ($\Delta n_o < 0.012$, $\Delta n_e < 0.028$, [26]). Die Wellenleiterquerschnitte sind deswegen sehr groß (typisch $7 \times 5 \mu\text{m}^2$ für $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$), wodurch das Erreichen hoher Intensitäten im Wellenleiter erschwert wird. Die großen Querschnitte erleichtern andererseits das Einkoppeln in und aus optischen Glasfasern, deren lichtführender Kern typisch einen Durchmesser von 8 µm besitzt [27].

b) Protonen-Austausch

Im Gegensatz zur Titan-Eindiffusion ermöglicht der Protonenaustausch die Erzeugung hoher Indexsprünge ($\Delta n_e \approx 0.1$) und damit die Herstellung von Wellenleitern mit geringen Querschnitten. Allerdings wird nur der außerordentliche Index angehoben, während der ordentliche ($\Delta n_o \approx -0.04$) abgesenkt wird. Durch Protonen-Austausch hergestellte Wellenleiter führen folglich nur Lichtwellen mit der Polarisierung parallel zur c-Achse.

Der Herstellungsprozeß ist einfach: Ein strukturierter Metallfilm (z. B. aus Tantal) dient als Maske für den Austauschprozeß. Die Probe wird für einige Stunden in eine 200 - 350 °C warme Protonenquelle, z. B. in Benzoesäure, getaucht. In dieser Zeit diffundieren Protonen in den Kristall und ersetzen ca 70 % aller Li-Ionen [28]. Die Dicke der ausgetauschten Schicht läßt sich exakt über die Austauschzeit kontrollieren. Der Einbau der Protonen erzeugt ein rechteckiges Indexprofil, führt aber auch zu einer starken Störung des Kristallgitters [28]. Die dadurch verursachten sehr hohen Wellenleiterverluste (~ 10 dB/cm [29]) machen einen Nachtemperschnitt bei Temperaturen zwischen 300 und 375 °C notwendig. Dieser reduziert die Verluste auf bis zu 1 dB/cm, verursacht aber gleichzeitig auch eine Diffusion der Protonen in den Kristall, so daß der Vorteil des hohen Indexsprunges teilweise wieder verloren geht. Der Vorteil protonenausgetauschter Wellenleiter im Vergleich zu mit Titan-Diffusion hergestellten liegt neben den geringeren Wellenleiterquerschnitten in der geringeren Empfindlichkeit für das sogenannte "optical damage" [30]. Von Nachteil ist neben den erheblich höheren Wellenleiterverlusten die fehlende Möglichkeit, polarisations-unabhängige Bauelemente zu fertigen.

2.2 Erbium in LiNbO_3 : ein optisches Drei-Niveau-System

Erbium gehört zu den Seltenen Erden und ist - wie fast alle Ionen aus dieser Elementgruppe - ausschließlich dreiwertig. Die Elektronenkonfiguration von Er^{3+} schreibt sich als $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^64f^{11}$, d.h. es gibt 11 Elektronen in der nicht vollständig gefüllten 4f-Schale, während alle anderen Schalen abgeschlossen sind. Die für die Anwendung wichtigen optischen Übergänge des Erbium-Ions im sichtbaren und infraroten Spektralbereich finden innerhalb der 4f-Schale statt (sog. intra-4f-Übergänge). Der Einfluß der Umgebung, z. B. des Festkörpers, in den das Erbium-Ion eingebaut ist, auf die 4f-Niveaus und damit auf die optischen Spektren ist sehr gering, da die 4f-Wellenfunktionen sehr nahe am Kern liegen und durch die weiter außen liegenden, abgeschlossenen 5s- und 5p-Schalen hervorragend abgeschirmt werden. Daher ändert sich das optische Spektrum des Erbium-Ions im Festkörper nur geringfügig von Material zu Material und bleibt dem Spektrum des freien Ions sehr ähnlich. Die in diesem Kapitel im folgenden gemachten Aussagen über Erbium in LiNbO_3 sind deswegen weitgehend auch für andere Erbium-dotierte Materialien gültig. Im ersten Teil werden das Termschema und die zugehörigen optischen Übergänge von Erbium in LiNbO_3 vorgestellt. Der zweite Teil beschäftigt sich mit denjenigen Prozessen, die die Lebensdauer des angeregten Zustandes des Erbium-Ions bestimmen und somit für die Eigenschaften eines Erbium-dotierten optischen Verstärkers oder Lasers verantwortlich sind.

2.2.1 Termschema und optische Übergänge

Wie gerade erläutert stellen die Energie-Niveaus des freien Erbium-Ions eine sehr gute Näherung für die Zustände im Festkörper dar und sollen deswegen zuerst besprochen werden. Da für die 4f-Elektronen des Erbium-Ions die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die gegenseitige Coulombabstoßung etwa die gleiche Stärke haben, müssen beide gleichzeitig in Störungsrechnung berücksichtigt werden. Dieser Grenzfall zwischen der LS-Kopplung, bei der die Coulomb-Wechselwirkung dominiert (die Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen koppeln zuerst zum Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtspin S , bevor es zur Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt), und der jj -Kopplung, bei der die Spin-Bahn-Wechselwirkung dominiert (Bahndrehimpuls und Spin jedes einzelnen Elektrons koppeln zuerst zu einem Drehimpuls j , bevor die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zu einer Kopplung der einzelnen j führt), wird als "Intermediäre Kopplung" bezeichnet. Für die so erhaltenen Energie-Niveaus wird trotzdem die Nomenklatur der LS-Kopplung benutzt, d.h. jedem Niveau wird ein Gesamtspin S , ein Gesamtbahndrehimpuls L und ein Gesamtdrehimpuls J zugeordnet, obwohl eigentlich nur J eine gute Quantenzahl ist. Der Grundzustand läßt sich nach den Hund'schen Regeln [31] vorhersagen: $S=3/2$, $L=6$ und $J=L+S=15/2$, d.h. er wird mit

$^4I_{15/2}$ bezeichnet. Die weiteren Niveaus können der Abbildung 2.6 entnommen werden. Elektrische Dipol-Übergänge zwischen diesen Zuständen sind verboten, da alle beteiligten Wellenfunktionen die gleiche Parität haben (Sie sind alle 4f-Wellenfunktionen) und damit das Übergangsmatrixelement verschwindet. Nicht verboten sind dagegen magnetische Dipol-Übergänge, die etwa 6 Größenordnungen schwächer sind [31].

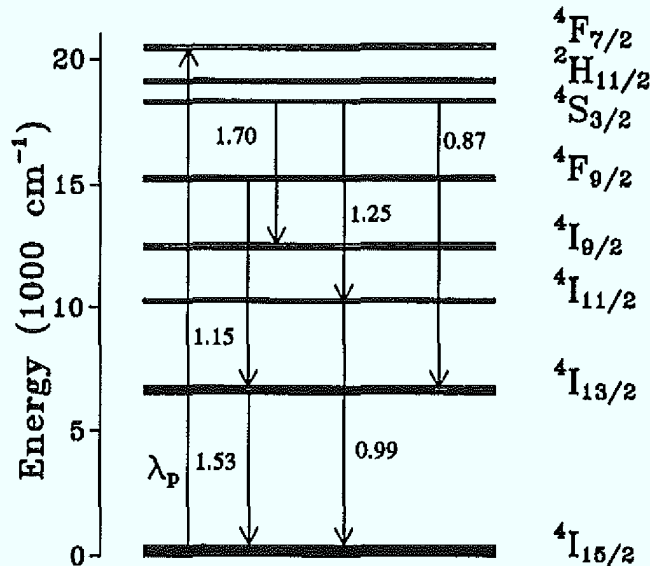


Abb. 2.6: Termschema der elf 4f-Elektronen von Er³⁺ in LiNbO₃ nach Gabrielyan et al. [32]. Die Aufspaltung der Niveaus aufgrund des Stark-Effekts ist nur geringfügig größer als die im Diagramm benutzte Strichstärke. Eingezeichnet sind außerdem die beobachteten optischen Übergänge im Spektralbereich 0.8 bis 1.8 μ m (s. Abb. 2.7) zusammen mit der benutzten Pumpwellenlänge ($\lambda_p = 496.5$ nm).

Wird das Erbium-Ion in einen Festkörper, z. B. in einen LiNbO₃-Kristall, eingebaut, so spüren die 4f-Elektronen - wenn auch nur schwach - das inhomogene elektrische Feld der umgebenden Ionen. Dieses sog. Kristallfeld hat zwei Wirkungen:

- Die Zustände des freien Ions spalten durch den Stark-Effekt auf. In LiNbO₃ hebt das anisotrope Kristallfeld die Entartung der J-Multipletts bis auf die immer verbleibende Kramer-Entartung auf (Zustände mit $\pm M_J$ haben die gleiche Energie; denn es macht keinen Unterschied, ob J parallel oder antiparallel zum elektrischen Feld bzw. zur c-Achse steht, nur der Winkel entscheidet [33]), so daß jedes Multiplett in J+1/2 doppelt entartete Niveaus aufspaltet. Abbildung 2.6 zeigt das Termschema für Er³⁺ in LiNbO₃, das von Gabrielyan et al. [32] aus Photolumineszenzspektren ermittelt wurde. Die Aufspaltung ist sehr klein im Vergleich zu den Abständen zwischen unterschiedlichen J-Multipletts. Es ist somit verständlich, daß die optischen Spektren ihren atomaren Charakter beibehalten.

- Die durch das Kristallfeld hervorgerufene Störung des auf die 4f-Elektronen wirkenden Potentials bewirkt einen Beitrag von Zuständen anderer Parität (z. B. von 5d-Zuständen) zu den Eigenzuständen, so daß nun auch elektrische Dipol-Übergänge zwischen den 4f-Niveaus erlaubt sind: das Erbium-Ion leuchtet. Da diese Störung sehr schwach ist, sind die Lebensdauern für optische Übergänge immer noch sehr groß (typisch ms), was sich als Glücksfall für die technische Anwendung erwiesen hat (s. auch Kapitel 2.3).

Abbildung 2.7 zeigt ein Raumtemperatur-Photolumineszenz-Spektrum eines Erbium-dotierten LiNbO₃-Kristalls, das im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurde. Der Kristall wurde aus einer Erbium-dotierten Schmelze gezogen und besitzt eine homogene Erbium-Konzentration von 0.03 at. %. Im untersuchten Spektralbereich (0.8 bis 1.8 µm) lassen sich 6 verschiedene strahlende Übergänge beobachten, die zusammen mit der benutzten Pumpwellenlänge im Termschema aus Abb. 2.6 eingezeichnet sind.

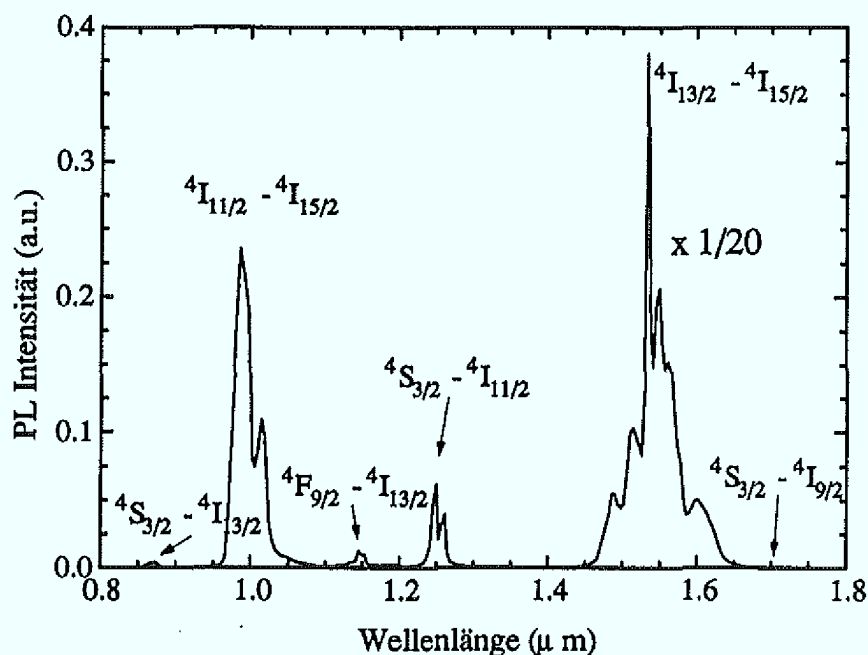


Abb. 2.7: Raumtemperatur-Photolumineszenzspektrum einer schmelz-dotierten Er:LiNbO₃-Probe (0.03 at.% Er). Der Peak bei 1.5 µm wurde mit einem Faktor 0.05 skaliert, um die übrigen PL-Linien besser sichtbar zu machen. Der Fuß dieses Peaks verdeckt die zum Übergang $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ gehörende Lumineszenz bei 1.7 µm.

Dominiert wird das Spektrum durch den Übergang zwischen dem ersten angeregten Niveau $4I_{13/2}$ und dem Grundzustand $4I_{15/2}$ bei etwa 1.53 µm. Bei R.T. sind nur die Niveaus $4I_{13/2}$, $4I_{11/2}$, $4F_{9/2}$ und $4S_{3/2}$ Ausgangspunkt optischer Zerfälle (s. Abb. 2.6). Alle anderen Niveaus sind von dem entsprechenden nächst tieferen Niveau energetisch nicht ausreichend getrennt, so

daß sie nichtstrahlend über Multiphononprozesse in diese zerfallen (s. auch Kapitel 2.2.2).

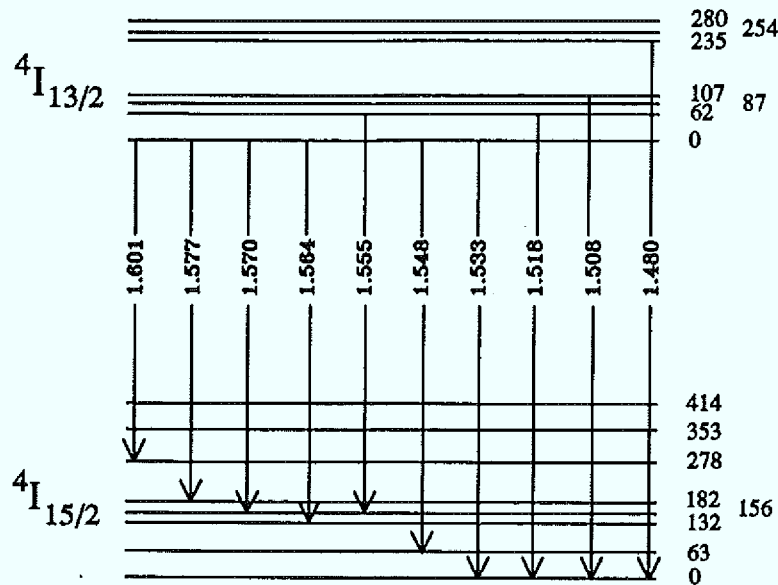


Abb. 2.8: Termschema für die Kristallfeldaufspaltung der Niveaus $4I_{15/2}$ und $4I_{13/2}$ für Er in LiNbO₃ [32]. Neben den Energien der einzelnen Stark-Niveaus (relativ zum jeweils untersten Niveau in cm⁻¹) sind die Wellenlängen (in μm) der wichtigsten optischen Übergänge angegeben. Der Abstand zwischen den beiden J-Multipletts (6524 cm⁻¹) ist nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

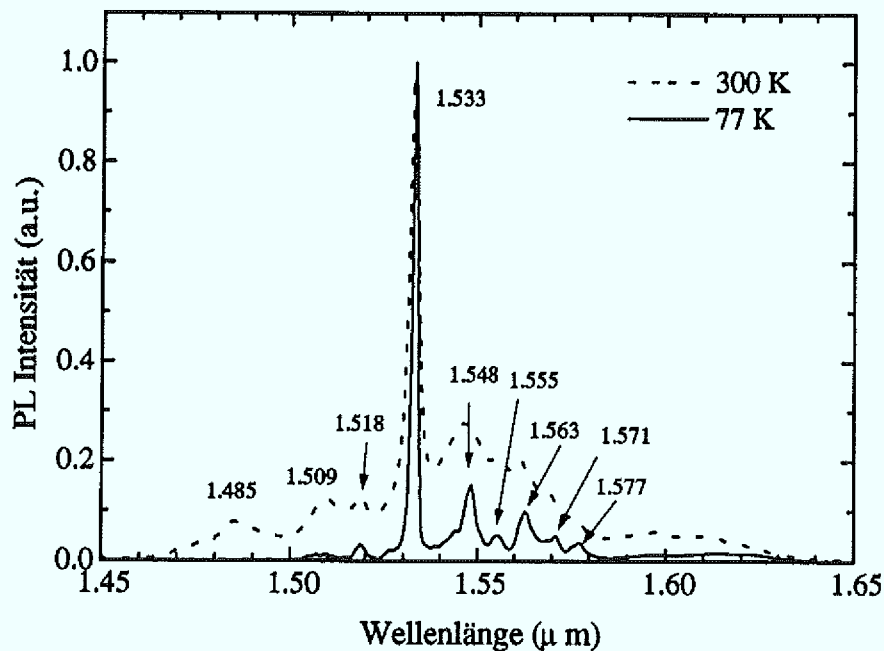


Abb. 2.9: Photolumineszenzspektrum (bei Raumtemperatur und bei 77 K) einer schmelz-dotierten Er:LiNbO₃-Probe (0.03 at.% Er, s. auch Abb. 2.7). Angegeben sind mit Ausnahme der drei kurzwelligen Linien die Peakpositionen (in μm) der Messung bei 77 K.

Alle optischen Übergänge von Er in LiNbO₃ besitzen aufgrund der Stark-Aufspaltung (s.o) eine Feinstruktur (s. Abb 2.7) Diese wird nun am Beispiel des Übergangs bei 1.53 μm – mit dem sich diese Arbeit von jetzt an ausschließlich beschäftigen wird – untersucht. Abbildung 2.8 zeigt die zugehörigen Niveaus $^4I_{15/2}$ und $^4I_{13/2}$ [32], die aus acht bzw. sieben einzelnen Stark-Niveaus bestehen. Zusätzlich eingezeichnet sind die stärksten (d.h. experimentell zugänglichen) der 56 im Prinzip denkbaren Übergänge mit den nach Gabrielyan et al. erwarteten Wellenlängen. Das entsprechende Photolumineszenzspektrum - aufgenommen bei Raumtemperatur und bei 77 K an der Probe aus Abb. 2.7 - zeigt Abb. 2.9. Die experimentell gefundenen Peakpositionen können hervorragend auf der Basis des von Gabrielyan et al. [32] aufgestellten Termschemas erklärt werden. Die intensivste Linie bei 1.533 μm entspricht dem Übergang zwischen dem niedrigsten Stark-Niveau des oberen und dem niedrigsten Stark-Niveau des unteren Multipletts. Bei 77 K erfolgen nahezu alle optischen Zerfälle aus dem untersten Niveau des $^4I_{13/2}$ -Zustandes, da die höheren Stark-Niveaus sehr schnell strahlungslos unter Mitwirkung von Phononen in dieses Niveau zerfallen. Bei Raumtemperatur ($kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$) sind dagegen auch höhere Niveaus thermisch besetzt, so daß weitere Linien bei kurzen Wellenlängen (s. Abb. 2.9) auftreten. Außerdem nimmt die Linienbreite zu, da bei höherer Temperatur zunehmend Phononen an den Übergängen beteiligt sind. Neben dieser sog. *homogenen Linienverbreiterung* (alle Ionen haben das gleiche Emissions- und Absorptionsspektrum) aufgrund von Wechselwirkungen der Erbium-Ionen mit dem Phononensystem des LiNbO₃-Kristalls gibt es in manchen Materialien zusätzlich eine *inhomogene Linienverbreiterung* (jedes Ion hat ein anderes Emissions- und Absorptionsspektrum). Sie tritt auf, wenn nicht alle Ionen die gleiche Umgebung im Festkörper haben. Sie spüren dann ein unterschiedliches Kristallfeld, so daß die Lage der Stark-Niveaus und damit die Position der optischen Linien von Ion zu Ion variiert. Besonders groß ist dieser Effekt in Er-dotiertem Glas [34], wo die inhomogene Linienverbreiterung aufgrund der amorphen Matrix so groß ist, daß keine einzelnen Linien mehr aufgelöst werden können. Die inhomogene Linienverbreiterung ist im Gegensatz zur homogenen nicht von der Temperatur abhängig und kann deswegen leicht von dieser unterschieden werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Erbium-Ion aufgrund des Stark-Effektes eine Sonde für die Umgebung darstellt, in die es eingebaut wird. Symmetrie und Stärke des Kristallfelds bestimmen die Position und die relative Intensität der einzelnen optischen Linien, so daß aus der Gestalt des Photolumineszenzspektrums Rückschlüsse auf das Aussehen der Umgebung des Erbium-Ions gemacht werden können.

2.2.2 Lebensdauern und Erbium-Erbium-Wechselwirkungen

Ein angeregtes Erbium-Ion kann durch die Emission eines Photons oder durch einen nichtstrahlenden Übergang relaxieren. Die Lebensdauer eines Elektrons im angeregten Niveau läßt sich deswegen durch

$$\frac{1}{\tau} = W_r + W_{nr} = \frac{1}{\tau_r} + W_{nr} \quad (2.1)$$

beschreiben, wobei W_r (W_{nr}) die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden (nichtstrahlenden) Übergang ist. τ_r wird auch als strahlende Lebensdauer bezeichnet. Jeder nichtstrahlende Zerfallskanal verringert die Lebensdauer des angeregten Zustandes und vermindert die Zahl der emittierten Photonen, ist also für die Anwendung des Erbium-Ions in optischen Bauelementen unerwünscht. Ursache für nichtstrahlende Übergänge sind Wechselwirkungen der angeregten Erbium-Ionen mit

- Phononen
- Defekten
- anderen Erbium-Ionen.

Vor einer eingehenden Betrachtung der nichtstrahlenden Zerfälle zunächst noch einige Bemerkungen zur strahlenden Lebensdauer τ_r . Die Wahrscheinlichkeit für einen spontanen optischen (elektrischen) Dipol-Übergang zwischen zwei Niveaus a und b wird durch den Einsteinkoeffizient

$$A_{a,b} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} n \left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 \frac{1}{g_a} S_{a,b} \quad (2.2)$$

beschrieben [35]. In diesem Ausdruck ist ν die Frequenz des Übergangs, n der optische Brechungsindex des umgebenden Festkörpers, g_a die Entartung des Ausgangsniveaus a und S_{ab} das Übergangsmatrixelement. Das Verhältnis $\chi = (E_{loc}/E)^2$ wird als lokale Feldkorrektur bezeichnet und beschreibt die Verstärkung des elektrischen Feldes in der Nähe des Ions durch die Polarisierung des Mediums. χ hängt vom Brechungsindex und der lokalen Symmetrie ab. Wird die Indexabhängigkeit der Feldkorrektur vernachlässigt, dann gilt

$$\tau_r = \frac{1}{A_{a,b}} \propto \frac{1}{n} \frac{1}{S_{a,b}} \quad (2.3)$$

Der Festkörper, in den das Erbium-Ion eingebaut ist, beeinflusst die strahlende Lebensdauer also nicht nur über das Matrixelement (abhängig vom Kristallfeld), sondern auch über den optischen Brechungsindex. Anschaulich läßt sich das folgendermaßen verstehen: Nach Fermi's "Goldener Regel" ist die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs proportional zur Dichte der

Endzustände, in diesem Falle proportional zur Dichte der photonischen Zustände in der Umgebung des angeregten Erbium-Ions. Diese ist um so höher, je höher der Brechungsindex des Materials ist ($u(v) \sim v^3/c^3 \sim n^3 \cdot v^3/c_0^3 \sim n^3$ [36]). Der hohe Brechungsindex in LiNbO₃ ($n_o = 2.21$, $n_e = 2.14$ bei $1.5 \mu\text{m}$) trägt folglich mit dazu bei, daß die Lebensdauer des metastabilen $^4I_{13/2}$ -Niveaus mit $\tau \approx 3 \text{ ms}$ erheblich kleiner ist als für Erbium in Glas ($n \approx 1.5$), wo je nach Art des Glases Lebensdauern bis zu 15 ms beobachtet wurden [7].

Nun zu den nichtstrahlenden Zerfallskanälen:

a) *Wechselwirkung mit Phononen:*

Wenn der energetische Abstand zweier J-Multipletts nicht erheblich größer ist als die maximale Phononenenergie, kommt es zu Multiphononprozessen: der angeregte Zustand zerfällt in den nächsttieferen Zustand unter gleichzeitiger Anregung mehrerer optischer Phononen. Da die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozess exponentiell mit der Zahl der benötigten Phononen abnimmt [37], spielt er für den Übergang $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ des Erbium-Ions keine Rolle. Beide Niveaus sind etwa 6500 cm^{-1} voneinander getrennt, während die maximale Phononenenergie in LiNbO₃ nur etwa 900 cm^{-1} beträgt [14]. Es würden mindestens 7 Phononen benötigt, um diesen Übergang zu ermöglichen. Dagegen zerfallen eine ganze Reihe der anderen angeregten Niveaus des Erbium-Ions fast ausschließlich über diesen Zerfallskanal, z. B. $^4I_{9/2}$, $^4H_{11/2}$ oder $^4F_{7/2}$. Weil die Zahl der angeregten Phononen im Festkörper kritisch von der Temperatur abhängt (Bose-Einstein-Statistik), führt ein durch Phononen bewirkter Zerfallskanal immer zu einer Temperatur-abhängigen Lebensdauer τ , während die strahlende Lebensdauer τ_r Temperatur-unabhängig ist [37].

b) *Wechselwirkung mit Defekten:*

Ein angeregtes Erbium-Ion kann seine Anregungsenergie (z. B. durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung) an benachbarte Defekte abgeben, dort eine elektronische Anregung bewirken, die dann nichtstrahlend oder durch einen optischen Übergang bei einer anderen Wellenlänge zerfällt. Voraussetzung ist, daß die Defekte an die angeregten Erbium-Ionen koppeln können. Ist dies der Fall, so nimmt die experimentell beobachtete Lebensdauer τ mit zunehmender Defektdichte ab. Ein solches Verhalten wurde von Polman et al. [38] für Erbium-dotiertes SiO₂ beobachtet, das sie gezielt durch Ionenimplantation geschädigt hatten.

c) *Wechselwirkung mit anderen Erbium-Ionen:*

Mit steigender Erbium-Konzentration nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung der Erbium-Ionen untereinander zu. Dadurch entsteht ein zusätzlicher nichtstrahlender Zerfallskanal, der den optischen Übergang allmählich unterdrückt. Dieser Abfall der

Lebensdauer τ mit steigender Erbium-Konzentration wird deswegen als "concentration quenching" bezeichnet. Die Wechselwirkung hängt vom Abstand der Erbium-Ionen zueinander ab (im Falle von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen gilt $E_{\text{ww}} \sim 1/R^6$ [39]). Dieser ist z. B. in Gläsern nicht scharf definiert, so daß sich der Zerfall der angeregten Erbium-Ionen im allgemeinen nicht mehr nur durch eine einzige Lebensdauer beschreiben läßt. Tatsächlich wurde in Erbium-dotiertem Natrium-Calcium-Silikat-Glas ("Sodalime"-Glas) bei hohen Erbium-Konzentrationen ein Abfall des Photolumineszenzsignals beobachtet, der nicht mehr einfach exponentiell ist [40].

Die beiden wichtigsten Wechselwirkungsprozesse sind der resonante Energieaustausch zwischen benachbarten Erbium-Ionen und die sogenannte "upconversion". Beide Prozesse sind in Abb. 2.10 schematisch gezeigt.

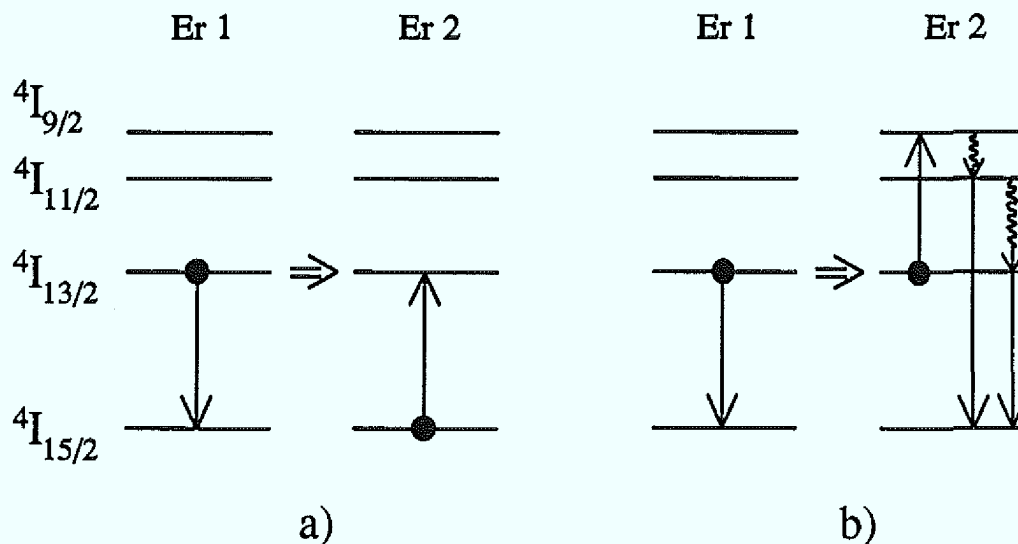


Abb. 2.10: Schema der beiden wichtigsten Wechselwirkungsmechanismen zwischen verschiedenen Er-Ionen: resonanter Energietransfer (a) und "upconversion" (b). Geschlängelte Linien deuten nichtstrahlende Übergänge an.

Beim resonanten Energietransfer gibt ein angeregtes Erbium-Ion seine Anregungsenergie an ein Erbium-Ion im Grundzustand ab; dieses wird dadurch in den angeregten Zustand gebracht, während das erste Ion in den Grundzustand zurückfällt. Da es prinzipiell egal ist, welches Erbium-Ion das Photon emittiert, bedeutet dieser Prozeß alleine noch keine Abnahme der Lebensdauer. Weil aber der Austausch als resonanter Prozeß sehr schnell ist, erlaubt er der Anregung, durch den ganzen Kristall zu diffundieren, bevor es zu einem optischen Zerfall kommt. Wenn nun die Anregung in dieser Zeit ein Defektzentrum findet und mit diesem

wechselwirkt (s. b)), stellt das für das Niveau $^4I_{13/2}$ einen zusätzlichen (nichtstrahlenden) Zerfallskanal dar und die Lebensdauer nimmt ab.

Bei der "upconversion" wechselwirken zwei angeregte Erbium-Ionen: das erste Ion fällt in den Grundzustand zurück, während das zweite Ion in den $^4I_{9/2}$ -Zustand angehoben wird, von wo es über Multiphononprozesse in den $^4I_{11/2}$ -Zustand zerfällt. Von hier aus geht es entweder direkt unter Emission eines Photons (980 nm) in den Grundzustand über, oder es zerfällt über einen weiteren Multiphononprozeß in das $^4I_{13/2}$ -Niveau, um dann doch noch ein 1.5 μ m-Photon zu emittieren (s. Abb. 2.10 (b)). Letzteres geschieht in Gläsern [35], während in Kristallen wie z.B. LiNbO₃ aufgrund der erheblich geringeren Phononenenergien in erster Linie der strahlende Zerfall des $^4I_{11/2}$ -Niveaus stattfindet. Je nach Prozeß gehen folglich bei der "upconversion" eine oder beide Anregungen für die Lumineszenz bei 1.5 μ m verloren: das stellt einen weiteren Zerfallskanal dar und führt zu einer Abnahme der Lebensdauer. Weil für die "upconversion" zwei angeregte Erbium-Ionen benötigt werden, tritt dieser Effekt selbst bei hohen Erbium-Konzentrationen erst bei hoher Pumpintensität auf, wenn das metastabile $^4I_{13/2}$ -Niveau ausreichend besetzt ist. Die Lebensdauer ist bei niedriger Pumpintensität unverändert, nimmt aber mit steigender Pumpintensität immer weiter ab. Da Erbium-dotierte Verstärker als Drei-Niveau-Systeme eine hohe Besetzung des oberen Niveaus benötigen – d.h sie müssen bei hohen Pumpintensitäten betrieben werden –, bestimmt die Stärke der "upconversion" in einem Erbium-dotierten Material ganz entscheidend, welche Verstärkungen prinzipiell für planare Bauelemente mit ihren hohen Erbium-Konzentration erwarten werden können. Umgekehrt folgt daraus, daß sinnvolle Aussagen über die Verstärkereigenschaften eines Erbium-dotierten Materials nur dann möglich sind, wenn die Lebensdauer bei hohen Pumpintensitäten bestimmt wird.

2.3 Ein planarer optischer Verstärker in Er:LiNbO₃

Eins der Ziele dieser Arbeit ist - wie bereits in der Einleitung erwähnt - die Entwicklung von Verfahren zur Dotierung von Erbium in LiNbO₃, die durch Maßschneidern des Erbium-Tiefenprofils auf den optischen Wellenleiter eine Optimierung der Eigenschaften optisch aktiver Bauelemente in Er:LiNbO₃ ermöglichen. Für eine solche Optimierung des Tiefenprofils wird neben dem Verständnis der zugrundeliegenden Physik auch eine Möglichkeit benötigt, qualitative und in gewissem Rahmen auch quantitative Vorhersagen der Eigenschaften eines optischen Bauelementes in Funktion verschiedener Parameter, insbesondere in Abhängigkeit vom Aussehen des Erbium-Profils, zu machen. Ein theoretisches Modell für einen optischen Wellenleiter-Verstärker in Er:LiNbO₃ – das einfachste optisch aktive Bauelement – ist von

Dinand und Sohler an der Universität Paderborn entwickelt worden [41,42]. Es ermöglicht die Berechnung der Verstärkung als Funktion der in den Wellenleiter eingekoppelten Pumpleistung für vorgegebene Modenprofile und Erbium-Tiefenprofile (s.u.). Da der Verstärker die Basis für alle anderen optisch aktiven Bauelemente bildet, lassen sich die erhaltenen Ergebnisse problemlos auch auf Wellenleiter-Laser übertragen.

Im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Sohler wurden von M. Dinand durchgeführte Rechnungen auf der Basis dieses Modells benutzt, um die Eignung von auf verschiedenen Wegen hergestellten Tiefenprofilen von Erbium in LiNbO_3 (Eindiffusion, Implantation und Laserablation) für die Anwendung in einem optischen Verstärker zu vergleichen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 7.1 diskutiert. Weil das Modell die wichtigsten physikalischen Grundlagen vermittelt, wird es in diesem Kapitel kurz besprochen: Im ersten Teil wird der Verstärker selbst vorgestellt, im zweiten Teil werden auf der Basis der Arbeit von Dinand et al. die wichtigsten Formeln hergeleitet, und im dritten Teil wird teils anschaulich, teils auf der Basis dieser Formeln diskutiert, wie das "ideale" Erbium-Tiefenprofil auszusehen hat.

2.3.1 Der optische Verstärker

In einem Erbium-dotierten optischen Verstärker wird das optische Signal bei $1.5\ \mu\text{m}$ durch stimulierte Emission der in den $^4\text{I}_{13/2}$ -Zustand angeregten Erbium-Ionen verstärkt. Da das untere Niveau des Übergangs bei $1.5\ \mu\text{m}$ identisch ist mit dem Grundzustand (s. Abb. 2.6), stellt das Er^{3+} -Ion für diesen Übergang ein 3-Niveau-System dar. Gepumpt werden kann prinzipiell in jedes der höheren Niveaus; es stehen aber nur für die langen Pumpwellenlängen bei 800 ($^4\text{I}_{9/2}$), 980 ($^4\text{I}_{11/2}$) und 1480 nm ($^4\text{I}_{13/2}$) Laserdioden zur Verfügung, so daß die anderen Pumpwellenlängen schon aus ökonomischen Gründen ausscheiden. Von den verbleibenden drei Wellenlängen hat sich für Erbium in LiNbO_3 $\lambda_p = 1480\ \text{nm}$ durchgesetzt [11,12,13], weil bei dieser Wellenlänge die sog. ESA (excited state absorption) nur schwach ist. Unter ESA versteht man die erneute Absorption eines Pumpphotons durch ein bereits angeregtes Erbium-Ion. Sie führt zu einer Entvölkerung des oberen Niveaus ($^4\text{I}_{13/2}$), damit zu einer Verringerung der Inversion und der erreichbaren Verstärkung. Für $\lambda_p = 1480\ \text{nm}$ sprechen aber noch weitere Gründe: Da Signal- und Pumpwellenlänge fast identisch sind, haben sie ein fast identisches Modenprofil, was einen guten Überlapp garantiert. Außerdem gibt es bei dieser Wellenlänge sehr leistungsstarke, kommerziell erhältliche Laserdioden.

Weil Pump-Niveau und oberes (Laser-) Niveau in diesem Falle beide zum selben Multiplett ($^4\text{I}_{13/2}$) gehören, wird dieses System als ein "Quasi-2-Niveau-System" bezeichnet. Daß sich mit

solch einem resonanten Pumpprozeß trotzdem Verstärkung erzeugen läßt, liegt an der Tatsache, daß bei Raumtemperatur nicht alle Stark-Niveaus des $^4I_{13/2}$ -Multipletts gleich besetzt sind. Gepumpt wird in ein höheres Stark-Niveau; von dort zerfallen die meisten angeregten Er-Ionen sehr schnell nichtstrahlend in das unterste Stark-Niveau, von wo aus der optische Übergang erfolgt (s. Abb. 2.11 (a)). Das gepumpte Stark-Niveau ist deswegen nie stark besetzt, so daß die Pumpwellenlänge nur wenig stimulierte Emission bewirkt und die Absorption überwiegt.

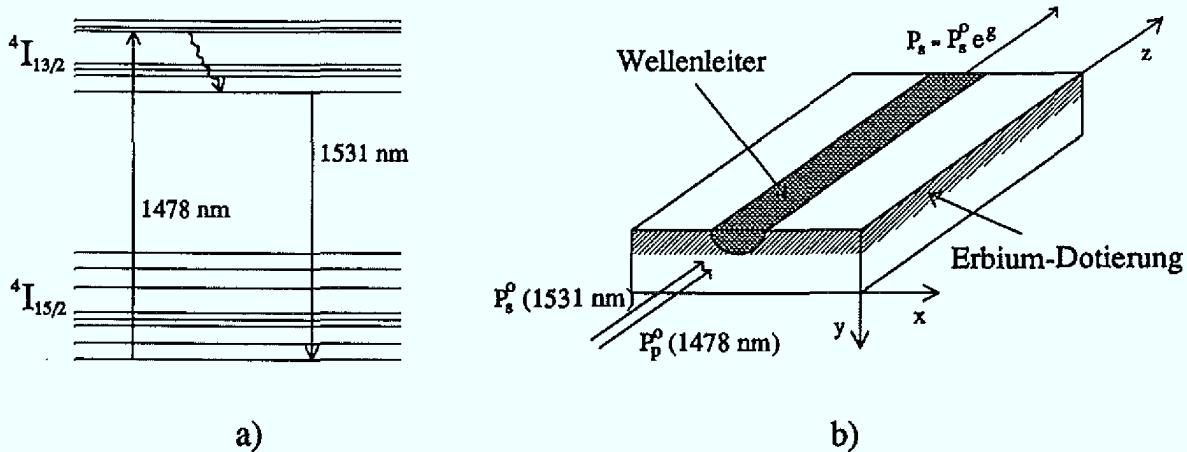


Abb. 2.11: Termschema aus Abb. 2.7 mit den für den optischen Verstärker wichtigen Übergängen (a) und eine Skizze des Verstärkers (b). Gegeben ist das im Modell von M. Dinand (s. Kapitel 2.3.2) benutzte Koordinatensystem, das unabhängig vom Schnitt des Kristalls immer so gewählt wird, daß die z-Achse die Ausbreitungsrichtung und die x- bzw y-Achse die Richtungen senkrecht zum Wellenleiter definieren. Diese Achsen stimmen also i. a. nicht mit den in Kapitel 2.1.1 erklärten kristallografischen Richtungen überein.

Abbildung 2.11 (b) zeigt schematisch einen optischen Verstärker in Er:LiNbO₃. Das Licht wird einem Streifenwellenleiter auf dem LiNbO₃-Substrat geführt, das planar (Modell ist aber auch auf eine lokale Dotierung anwendbar) mit Erbium dotiert ist. Ebenfalls eingezeichnet sind die Achsen, die in dem Modell in Kapitel 2.3.2 benutzt werden: die z-Achse ist die Ausbreitungsrichtung des Lichtes und die y-Achse zeigt in die Tiefe des Substrates.

2.3.2 Ein Quasi-2-Niveau-Modell

Die im folgenden gebrachte Herleitung basiert auf der Arbeit von Dinand et al. [42]. Präsentiert werden hier nur die wichtigsten Schritte. Dabei wird mehr Wert auf eine

anschauliche Interpretation der erhaltenen Ergebnisse als auf die Vollständigkeit der Herleitung gelegt.

Benutzt wird das in Abb. 2.12 gezeigte Zwei-Niveau-System; die Feinstruktur beider Niveaus wird durch unterschiedliche Absorptions- und Emissionsquerschnitte für Pump- und Signalwellenlänge berücksichtigt. Nicht berücksichtigt wird die:

- Absorption von Pump-Photonen durch bereits angeregte Erbium-Ionen (ESA, s.o.)
- Verstärkung spontan emittierter Photonen (ASE : "amplified spontaneous emission")
- Wechselwirkung zwischen Erbium-Ionen

Der letzte Punkt bedeutet, daß die auf der Basis dieses Modells gemachten Vorhersagen insbesondere für hohe Pumpleistungen mit Vorsicht zu interpretieren sind, da "upconversion" nicht berücksichtigt wird (s. Kapitel 2.2.2).

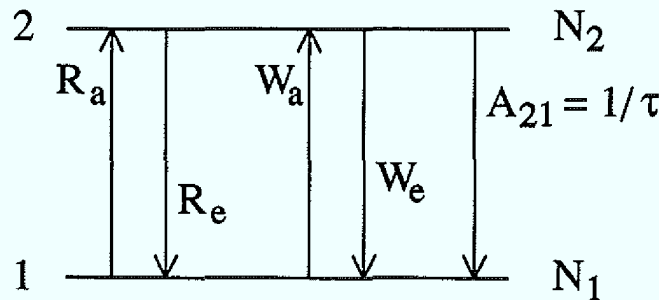


Abb. 2.12: Quasi-2-Niveau-Modell mit den Absorptions- und Emissionsraten R_a (R_e) und W_a (W_e) für die Pump-(Signal-) Wellenlänge und der Rate für die spontane Emission A_{21} .

Abbildung 2.12 zeigt die verschiedenen Übergänge zwischen den beiden Niveaus: R_a (R_e) und W_a (W_e) sind die Absorptionsraten (Emissionsraten) für Pump- und Signalwellenlänge; $A_{12} = 1/\tau$ ist die Rate für spontane Übergänge vom oberen ins untere Niveau. Betrachtet wird hier nur der Grenzfall sehr kleiner Signale ("small-signal gain"), d.h. die vom Signal induzierten Übergänge können gegenüber denen, die durch den Pumpstrahl induziert werden, vernachlässigt werden: $W_a = W_e = 0$. Nun lassen sich die Ratengleichungen aufstellen:

$$\frac{dN_2}{dt} = R_a \cdot N_1 - R_e \cdot N_2 - \frac{1}{\tau} \cdot N_2 \quad (2.4)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt}$$

$$N_0 = N_1 + N_2 \quad (2.5)$$

$$\text{mit} \quad R_{a,e} = \frac{I_p}{h\nu_p} \sigma_p^{a,e}. \quad (2.6)$$

Dabei sind N_1 und N_2 die Besetzungsdichten der Niveaus 1 bzw. 2, N_0 ist die totale Erbium-Konzentration und σ_p^a (σ_p^e) ist der Absorptionsquerschnitt (Emissionsquerschnitt) bei der Pumpwellenlänge λ_p . Die räumliche Abhängigkeit der Pumpintensität I_p läßt sich zerlegen in einen Faktor $p_0(x,y)$, der das Modenprofil beschreibt und in einen Faktor $p(z)$, der die Entwicklung der Pumpintensität in Ausbreitungsrichtung beschreibt ($p(0)=1$):

$$I_p(x,y,z) = P_p(0) \cdot p(z) \cdot p_0(x,y) \quad (2.7)$$

$P_p(0)$ ist die in den Wellenleiter eingekoppelte Pumpleistung. Genauso gilt für das Signal:

$$I_s(x,y,z) = P_s(0) \cdot s(z) \cdot s_0(x,y) \quad (2.8)$$

$p_0(x,y)$ und $s_0(x,y)$ sind dabei so normiert, daß das Integral über den Wellenleiterquerschnitt zu eins wird.

$$\int s_0(x,y) dA = \int p_0(x,y) dA = 1 \quad (2.9)$$

Im stationären Fall können die Gleichungen (2.4) und (2.5) benutzt werden, um N_1 und N_2 zu berechnen:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{1 + \tau \cdot R_e}{1 + \tau(R_e + R_a)} \quad (2.10)$$

$$\frac{N_2}{N_0} = \frac{\tau \cdot R_a}{1 + \tau(R_e + R_a)} \quad (2.11)$$

Für die Entwicklung der Pumpintensität im Wellenleiter gilt:

$$\frac{dI_p}{dz} = -\sigma_p^a I_p N_1 + \sigma_p^e I_p N_2 - \alpha_p I_p \quad (2.12)$$

Der erste Term beschreibt die Intensität, die dem Pumpstrahl durch Absorption entzogen wird, der zweite die Verstärkung durch stimulierte Emission und der letzte Term beinhaltet die Streuverluste im Wellenleiter. Genauso läßt sich für die Entwicklung des Signals im Wellenleiter schreiben:

$$\frac{dI_s}{dz} = \sigma_s^e I_s N_2 - \sigma_s^a I_s N_1 - \alpha_s I_s \quad (2.13)$$

Werden nun die Ausdrücke für I_p (Gl. 2.7), I_s (Gl. 2.8), N_1 (Gl. 2.10) und N_2 (Gl. 2.11) in die Gleichungen (2.12) und (2.13) eingesetzt und werden beide Gleichungen über den Querschnitt

des Wellenleiters integriert, so ergeben sich unter Berücksichtigung von Gleichung (2.9) die folgenden beiden Differentialgleichungen, die die Entwicklung von Pumpstrahl und Signal im Wellenleiter beschreiben:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dz} = -\alpha_p - \sigma_p^a \int N_0 p_0 \frac{1}{1 + \tau(R_a + R_e)} dA \quad (2.14)$$

$$\frac{dg}{dz} = \frac{1}{s} \frac{ds}{dz} = -\alpha_s + \int N_0 s_0 \frac{\sigma_s^e \tau \cdot R_a - \sigma_s^a (1 + \tau \cdot R_e)}{1 + \tau(R_a + R_e)} dA \quad (2.15)$$

$g(z)=\ln(s(z))$ ist der Verstärkungsfaktor, denn es gilt $P_s(z) = P_s(0) \cdot s(z) = P_s(0) \cdot e^{g(z)}$.

Diese Gleichungen können nur numerisch gelöst werden. Da die zweite Gleichung über R_a und R_e von der Entwicklung der Pumpleistung abhängt (d. h. von $p(z)$), muß zuerst die erste Gleichung gelöst werden. Mit dem erhaltenen Ergebnis für $p(z)$ kann dann die zweite gelöst werden. Durch Integration des Ergebnisses für dg/dz über die ganze Länge des Verstärkers, läßt sich die Verstärkung g ($P_s(L)=P_s(0) \cdot e^g$) für die gegebenen Parameter und Tiefenprofile berechnen.

Für die Rechnungen in Kapitel 7.1 wurden die folgenden festen Größen verwendet:

$\lambda_s = 1.531 \mu\text{m}$ (π -polarisiert)	$\sigma_s^a = 1.49 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$
$\lambda_p = 1.478 \mu\text{m}$ (π -polarisiert)	$\sigma_s^e = 1.39 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$
$\tau = 2.63 \text{ ms}$	$\sigma_p^a = 0.51 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$
$\alpha_s = \alpha_p = 0.22 \text{ dB/cm}$	$\sigma_p^e = 0.15 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$

Variiert wurden die verwendeten Modenprofile $p_0(x,y)$ und $s_0(x,y)$ für Pump- und Signalmode und das Erbium-Tiefenprofil $N_0(x,y)$. Berechnet wurde jeweils die Verstärkung in Funktion der eingekoppelten Pumpleistung für einen Wellenleiter-Verstärker der Länge 5 cm.

Durch Einsetzen der Ausdrücke für R_a und R_e läßt sich die Gleichung (2.15) noch etwas umformen, was eine anschauliche Interpretation erleichtert. Man erhält:

$$\frac{dg}{dz} = -\alpha_s + \int N_0 s_0 \frac{\frac{\tau}{h\nu_p} (\sigma_s^e \sigma_p^a - \sigma_s^a \sigma_p^e) I_p - \sigma_s^a}{1 + \frac{\tau}{h\nu_p} (\sigma_p^a + \sigma_p^e) I_p} dA \quad (2.16)$$

Aus dieser Gleichung lassen sich u.a. zwei Dinge ablesen:

- a) Verstärkung ist selbst bei sehr hohen Pumpleistungen nur möglich, wenn der Ausdruck

$$\sigma_s^e \sigma_p^a - \sigma_s^a \sigma_p^e \quad (2.17)$$

positiv ist, denn ansonsten liefert das Integral ausschließlich negative Beiträge: das Signal wird absorbiert. Anschaulich bedeutet das, daß in einem Quasi-Zwei-Niveau-System Pump- und Signalwellenlänge geeignet gewählt werden müssen, um Inversion und damit Verstärkung zu erreichen (s. Kapitel 2.3.1). Mit obigen Werten für die Absorptions- und Emissionsquerschnitte läßt sich leicht nachprüfen, daß das für die gewählten Wellenlängen der Fall ist.

- b) Ist der Ausdruck (2.17) positiv wie in diesem Fall, so läßt sich durch Erhöhen der Pumpintensität I_p bewirken, daß der gesamte Ausdruck unter dem Integral positiv wird. Unter Vernachlässigung der Streuverluste α_s kann so die Schwelle I_{th} für die Pumpintensität abgeschätzt werden, die für das Erreichen der Inversion überschritten werden muß:

$$\begin{aligned} \frac{\tau}{h\nu_p} (\sigma_s^e \sigma_p^a - \sigma_s^a \sigma_p^e) I_p &\geq \sigma_s^a \\ \Rightarrow I_p &\geq \frac{\sigma_s^a h\nu_p}{\tau (\sigma_s^e \sigma_p^a - \sigma_s^a \sigma_p^e)} = 1.57 \cdot 10^4 \frac{W}{cm^2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

2.3.3 Das ideale Erbium-Tiefenprofil

Ausgehend von der Formel (2.16) aus Kapitel 2.3.2 soll jetzt eine qualitative Aussage darüber gemacht werden, wie das "ideale" Erbium-Tiefenprofil für einen optischen Verstärker auszusehen hat. Ein idealer Verstärker soll einerseits eine möglichst hohe Verstärkung liefern, andererseits soll die Schwelle für die Pumpleistung, bei der positive Verstärkung einsetzt, möglichst niedrig sein. Beide Anforderungen sind nicht gleichzeitig durch entsprechendes Maßschneidern des Erbium-Profiles zu optimieren (s.u.), sodaß sie zunächst einmal separat behandelt werden.

a) minimale Schwelle für die Pumpleistung (P_p^{th}):

Im Punkt (x,y,z) wird das Signal verstärkt, wenn $I_p(x,y,z) > I_p^{th}$ gilt. Lokal ist dann eine Inversion der Besetzungszahlen erreicht. In jedem Punkt, in dem diese Bedingung nicht erfüllt ist, wird das Signal abgeschwächt, denn im Gegensatz zu einem 4-Niveau-System (wie Nd³⁺) wirken alle Erbium-Ionen im Grundzustand als Absorber. Damit das Signal insgesamt vom

Bauelement verstärkt wird, muß Inversion in einem großen Teil des Wellenleitervolumens erreicht werden, um die Absorption im restlichen (nicht invertierten) Volumen und die Streuverluste zu kompensieren. Wie hoch die Pumpleistung (nicht Pumpintensität) sein muß, um diese Situation einzustellen, hängt sehr kritisch von der Form und der relativen Lage des Erbium-Profiles zu den Intensitätsprofilen von Signal- und Pumpmode ab. Dieser Sachverhalt soll mit Hilfe der Abb. 2.13 etwas anschaulicher gemacht werden.

Gezeigt wird qualitativ ein durch Eindiffusion erzeugtes Erbium-Tiefenprofil (s. Kapitel 4.2) zusammen mit der Intensitätsverteilung der optischen Moden (identisch für Signal- und Pumpmode, da $\lambda_p \approx \lambda_s$) in einem Ti-diffundierten Monomodewellenleiter. In Abb. 2.13 (a) ist die eingespeiste Pumpleistung kleiner als die Schwellpumpleistung. Sie reicht gerade aus, um für die Erbium-Ionen im Maximum der Mode Inversion zu erzeugen (schraffierter Bereich). Gemittelt über den ganzen Wellenleiterquerschnitt überwiegt die Absorption, d.h. das Signal wird abgeschwächt. In Abb. 2.13 (b) wurde die Pumpleistung um einen Faktor 3 erhöht: nun werden schon erheblich mehr Erbium-Ionen ausreichend gepumpt. Die immer noch vielen nicht invertierten Erbium-Ionen in den Rändern tragen kaum bei, weil hier auch das Signal schwach ist und unter dem Integral in (2.16) nicht nur N_0 , sondern $N_0 \cdot s_0$ steht. Insgesamt wird das Signal deswegen nun verstärkt.

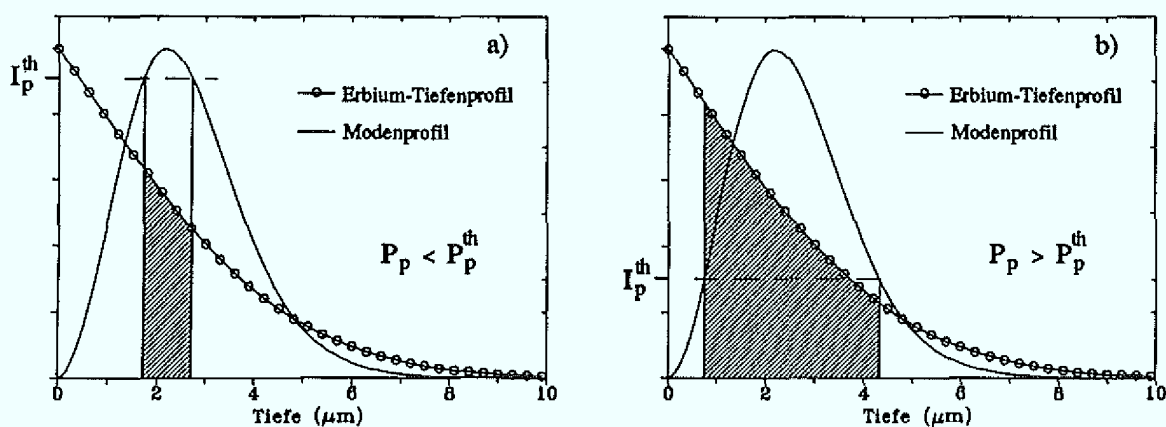


Abb. 2.13: Ein durch Eindiffusion erzeugtes Erbium-Tiefenprofil zusammen mit der Intensitätsverteilung der optischen Mode für einen Ti-diffundierten Wellenleiter. Schraffiert ist jeweils der Tiefenbereich, in dem $I_p > I_p^{th}$ gilt, d.h. in dem die Besetzungszahlen invertiert sind. Betrachtet wird der Fall $P_p < P_p^{th}$ (a) und der Fall $P_p > P_p^{th}$ (b).

Aus dem gerade Gesagten folgt unmittelbar, daß die Schwellpumpleistung minimal ist, wenn sich die Erbium-Ionen nur in der Mitte des Wellenleiters befinden, d.h. da, wo die optische Mode ihr Intensitätsmaximum hat. In diesem Fall muß nämlich die Pumpleistung nur so weit erhöht werden, bis im Maximum der Mode $I_p > I_p^{th}$ gilt.

b) maximale Verstärkung $g_{\max}$:

Aus Gleichung (2.16) läßt sich ein Ausdruck für die maximal erreichbare Verstärkung im Grenzfall hoher Pumpleistungen herleiten. Für $I_p \rightarrow \infty$ gilt

$$\left(\frac{dg}{dz}\right)_{\max} = -\alpha_s + \frac{\sigma_s^e \sigma_p^a - \sigma_s^a \sigma_p^e}{\sigma_p^a + \sigma_p^e} \int N_0(x,y) s_0(x,y) dA \quad (2.19)$$

Voraussetzung für eine hohe Verstärkung ist demnach ein guter Überlapp zwischen der Signalmode und der Erbium-Tiefenverteilung. Bei fester Gesamtzahl der Erbium-Ionen würde ein δ -Profil im Maximum der Mode die maximale Verstärkung liefern. Da die Konzentration optisch aktiver Erbium-Ionen in LiNbO₃ jedoch begrenzt ist ($N_0^{\max} = 0.18$ at. %, d. h. $1.7 \cdot 10^{20}$ Er/cm³, s. Kapitel 5.4), ist ein solches Profil nicht zu realisieren. Stattdessen entspricht das Optimum einer homogenen Dotierung mit $N_0^{\max}$, denn in diesem Fall gilt mit Gleichung (2.9) und den Werten aus Kapitel 2.3.2:

$$\left(\frac{dg}{dz}\right)_{\max} = -\alpha_s + \frac{\sigma_s^e \sigma_p^a - \sigma_s^a \sigma_p^e}{\sigma_p^a + \sigma_p^e} N_0^{\max} = 5.21 \text{ dB/cm} \quad (2.20)$$

Mit einem 5 cm langen Verstärker läßt sich also im Idealfall eine Verstärkung von 26 dB erreichen.

Wie sieht nun das ideale Erbium-Profil aus? Wäre ein δ -Profil möglich, so würde es für eine feste Erbium-Menge maximale Verstärkung bei gleichzeitig minimaler Schwellpumpleistung ermöglichen. Da aber N_0 begrenzt ist, bedeutet ein schmales Profil auch immer eine geringe totale Zahl an Erbium-Ionen und entsprechend eine kleine maximale Verstärkung. Daraus folgt, daß geringe Pumpschwelle und hohe maximale Verstärkung nicht gleichzeitig erreichbar sind: ein Kompromiß ist notwendig. In jedem Fall sollte aber das Maximum der Erbium-Verteilung immer mit dem Maximum der optischen Moden zusammenfallen.

Abschließend zeigt Abb. 2.14 (b) die berechneten Verstärker-Kennlinien (d.h. Verstärkung in Funktion der eingekoppelten Pumpleistung) für zwei rechteckige Erbium-Tiefenprofile stark unterschiedlicher Breite (s. Abb. 2.14 (a)). Es wurden die Parameter aus Kapitel 2.3.2 und eine Erbium-Konzentration von 0.18 at. % verwendet. Wie erwartet ist die Pump-Schwelle des schmalen Profils kleiner (9.56 dBm gegenüber 11.02 dBm für das breitere Profil) und die maximal erreichbare Verstärkung niedriger (12.3 dB gegenüber 18.9 dB).

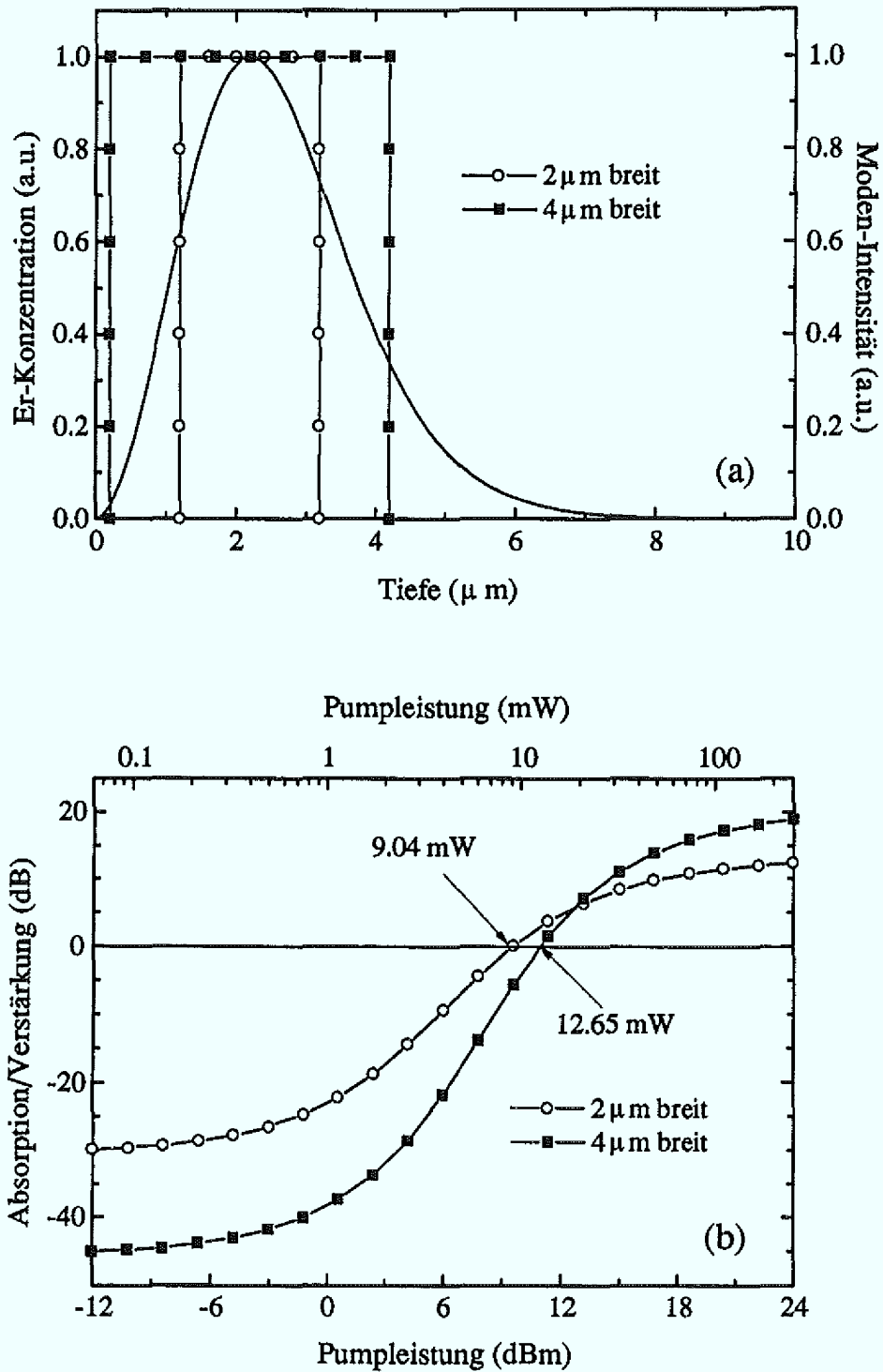


Abb. 2.14: Erbium-Tiefenprofile zusammen mit der Intensitätsverteilung der optischen Mode (a) und die zugehörigen berechneten Kennlinien für einen Wellenleiterverstärker (b). Für die benutzten Parameter siehe Kapitel 2.3.2.

3 Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedenste experimentelle Methoden für Proben-Herstellung und -Charakterisierung benutzt. Während bei der Herstellung der Schwerpunkt auf der Implantation von Erbium mit anschließender Temperung lag, stellte sich für die Charakterisierung der Proben die Kombination aus RBS/Channeling, Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie und Photolumineszenz-Messungen als ein extrem aussagekräftiges Instrument heraus. Die jeweiligen Aussagen der einzelnen Methoden zu Kristallqualität des LiNbO_3 -Wirtskristalls, zum Erbium-Tiefenprofil und zur optischer Aktivität der eingebauten Erbium-Ionen ergänzten sich gegenseitig. In diesem Kapitel werden die wichtigsten der benutzten experimentellen Techniken vorgestellt.

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Ionenimplantation von Erbium

Für die Implantation von Erbium-Ionen in LiNbO_3 mit MeV-Energien wurde der Tandem-Beschleuniger (Tandetron, General Ionex) des Instituts für Festkörperforschung (IFF) benutzt. Die von diesem Beschleuniger-Typ benötigten negativen Ionen wurden mit einer Cäsium-Sputter-Ionenquelle erzeugt. Dieser Quellen-Typ geht auf Middleton [43] zurück und ist in Abb. 3.1 (a) schematisch dargestellt. Die Quelle besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Ionisator (gewickelt aus einem Tantal-Wolfram-Mantelheizleiter), einem gekühlten Sputter-Target (eine mit Pulver des gewünschten Materials gefüllte Kupferhülse) und einer Ionenoptik für die Extraktion der negativen Ionen aus der Quelle. Ein externes beheiztes ($T \approx 130^\circ\text{C}$) Cäsium-Reservoir sorgt für eine stabile Cäsium-Atmosphäre. Das Cäsium hat zwei Aufgaben: Einerseits wird das Target mit Cs^+ -Ionen gesputtert, andererseits legt sich ein sehr dünner Cäsium-Film auf die Oberfläche des Targets und setzt dessen Austrittsarbeit herab [43]. Dieser zweite Punkt ist das eigentliche Geheimnis der Cäsium-Sputter-Quelle: Negative Ionen entstehen beim Sputtern nur, wenn die Elektronenaffinität des Ions größer ist als die vom Elektron beim Verlassen des Festkörpers (Targets) zu verrichtende Austrittsarbeit. Da typische Elektronenaffinitäten 1 - 2 eV betragen, die Austrittsarbeit der meisten Materialien dagegen zwischen 3.5 und 4.5 eV liegt, ermöglicht erst die Cäsium-Schicht auf der Oberfläche des Targets die Entstehung der gewünschten negativen Ionen. Die Quelle arbeitet folgendermaßen: Cäsium-Atome werden am 1000 - 1100 °C heißen Ionisator ionisiert

und mit einer Spannung von 3 bis 4 kV auf das Target beschleunigt. Dort schlagen sie Ionen heraus, die durch den Einfluß des Cäsium-Films einfach negativ geladen sind. Diese Ionen werden mit der Extraktionsoptik aus der Quelle abgesaugt.

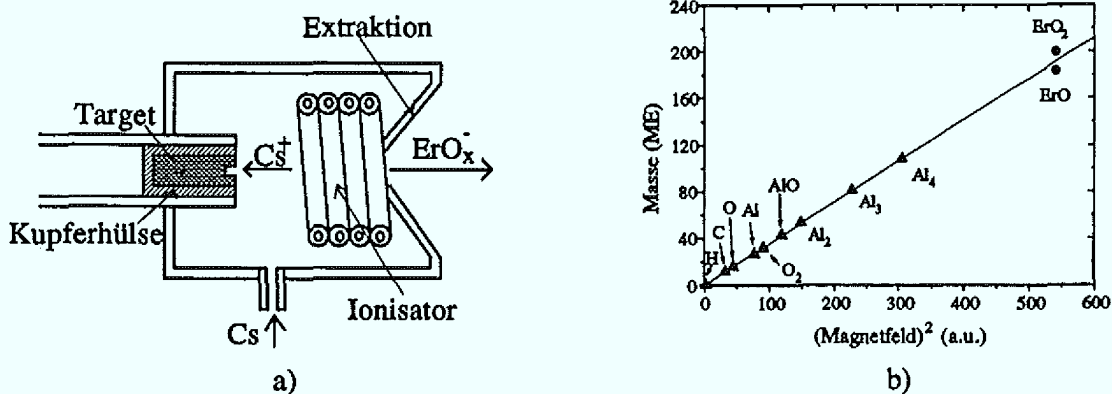


Abb. 3.1: a) Schematischer Aufbau der Cäsium-Sputter-Quelle. b) Masse der für ein Er₂O₃/Al-Target (je 50 Gew. %) von der Quelle emittierten Ionen in Funktion des Magnetfeldes (quadratische Auftragung) des Ablenkmagneten hinter der Quelle. Mit Ausnahme der ErO_x⁻-Ionen zeigt sich die erwartete quadratische Abhängigkeit.

Da elementares Erbium eine negative Elektronenaffinität besitzt [44], ist es prinzipiell unmöglich (auch mit diesem Quellen-Typ), Er⁻-Ionen in großer Zahl zu erzeugen. Einen Ausweg bietet die Verwendung von Er₂O₃, denn in diesem Falle werden anstelle von Er⁻-Ionen negative Erbiumoxid-Molekülionen (ErO_x⁻) erzeugt, die energetisch stabiler sind. Die Molekülionen zerfallen im Strippergas-Bereich des Beschleunigers; von dort aus werden die Bestandteile einzeln beschleunigt. Um ein Aufladen des Targets zu vermeiden, wird dem Er₂O₃-Pulver Aluminium-Pulver zugemischt. Aus Abb. 3.1 (b) lassen sich die negativen Ionen entnehmen, die für solch ein Target (jeweils 50 Gew. % Er₂O₃ und Al) von der Quelle emittiert werden. Die höchsten Ströme wurden für O⁻ (60 μA), für AlO⁻ (3-4 μA) und für ErO_x⁻ (2-3 μA) beobachtet. In dieser Abbildung ist die Masse der Ionen gegen das Quadrat des Magnetfeldes für den Ablenkmagnet hinter der Quelle aufgetragen. Es zeigt sich das erwartete lineare Verhalten, allerdings paßt das zum ErO_x⁻-Peak gehörende Magnetfeld weder zur Masse von ErO⁻ noch zu der von ErO₂⁻ genau. Da der Peak sehr breit ist, liegt die Vermutung nahe, daß in der Quelle ein Gemisch aus beiden Erbiumoxid-Ionen erzeugt wird, die nicht getrennt werden können.

Alle Implantationen wurden mit einer Terminal-Spannung von 1.2 MV durchgeführt. Das auf der ersten Hälfte der Beschleunigungsstrecke beschleunigte ErO_x⁻-Ion zerfällt bei der Wechselwirkung mit dem Stripper-Gas und verliert einen Teil seiner Energie an das oder die

Sauerstoff-Ionen. Von den im zweiten Teil der Strecke beschleunigten Teilchen (O^+ , Er^+ , Er^{2+}) wurde mit einem zweiten Ablenkmagneten das Er^{2+} -Ion separiert, so daß für die Energie des Erbium-Ions beim Auftreffen auf die Probe gilt:

$$E = e \left(\frac{m_{Er}}{m_{ErO_x}} (V + T) + 2T \right) \quad (3.1)$$

Dabei ist V die Vorbeschleunigungsspannung (≈ 60 kV) und T die Terminalspegnung (1.2 MV). Je nach angenommenen Erbiumoxid-Ion ergibt sich eine kinetische Energie von 3.55 bzw. 3.46 MeV. In dieser Arbeit wird von jetzt an immer der Mittelwert von 3.5 MeV benutzt. Die Implantationen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt: Der Erbium-Strahl betrug auf der Probe zwischen 300 und 400 nA und wurde magnetisch gescannt. Der Strahlfleck wurde durch eine Blende auf $1.1 \times 1.3 \text{ cm}^2$ begrenzt, so daß Strahlstromdichten von ca. $0.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($2.8 \cdot 10^{15} \text{ Er}/(\text{cm}^2\text{h})$) erreicht wurden. Die implantierten Proben wurden mit Metallklammern auf einen Kupferblock befestigt und um 7° aus der Normalen gekippt, um ein Channeling der Erbium-Ionen zu vermeiden.

3.1.2 Temper-Behandlung

Nach der Implantation wurden die LiNbO_3 -Kristalle getempert, um die Strahlenschäden auszuheilen und die Erbium-Ionen optisch zu aktivieren. Dafür standen ein Rohrofen und ein Quarzlampeofen (RTA=Rapid Thermal Annealer) zur Verfügung.

a) Rohrofen

Die Temperung der LiNbO_3 -Kristalle wurde in einem Quarzrohr bei Temperaturen zwischen 400 und 1100 $^\circ\text{C}$ und einem konstanten Sauerstoff-Fluß vorgenommen. Um eine Lithium-Ausdiffusion zu verhindern, wurde der Sauerstoff "angefeuchtet", indem er durch eine Wasserflasche geleitet wurde. Dieses Verfahren ist sehr effektiv, wahrscheinlich weil Wasserstoff-Ionen die für die Lithium-Diffusion wichtigen Lithium-Leerstellen besetzen [45]. Die Proben wurden innerhalb einer Minute in kleinen Schritten in die Mitte des vorgeheizten Ofens geschoben; dann begann die nominelle Temperzeit, an deren Ende die Probe auf die gleiche Weise wieder innerhalb einer Minute aus dem Ofen entnommen wurde. Den Verlauf der Probentemperatur in der Aufheizphase zeigt Abb. 3.2 (a) für eine Temperung bei 1060 $^\circ\text{C}$. Nach anfangs linearem Anstieg mit 9 $^\circ\text{C}/\text{s}$ nähert sich die Ist-Temperatur oberhalb von 600 $^\circ\text{C}$ dem Sollwert asymptotisch an und erreicht diesen erst nach ca. 15 min. Das bedeutet, daß insbesondere bei kurzen Temperungen die nominelle Temperzeit und die Verweilzeit bei der Solltemperatur stark unterschiedlich sein können.

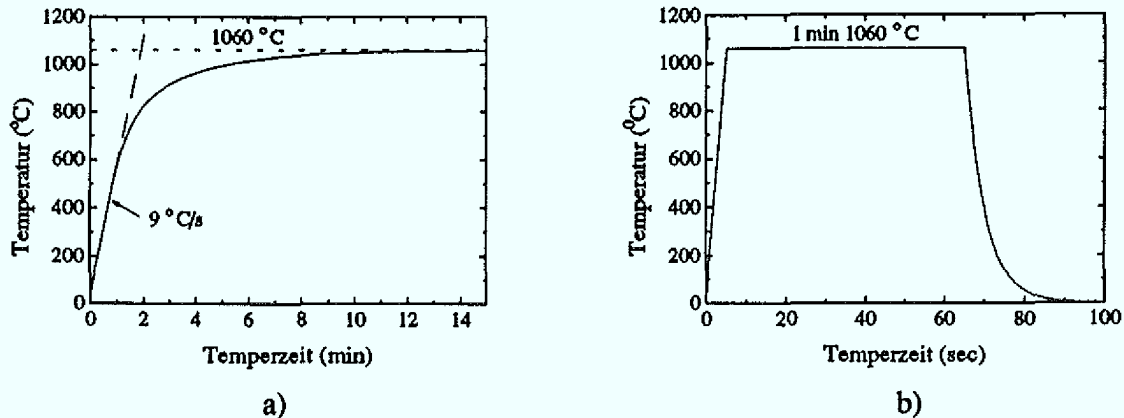


Abb. 3.2: Temperatur-Verlauf während der Aufheizphase im Rohrofen (a) und während des vollständigen Temperprozesses im Quarzlampenofen (b).

b) Quarzlampen-Ofen:

In diesem im folgenden als RTA bezeichneten Schnellheizofen übernehmen Quarzlampen die Heizung der Proben. Der Ofen erlaubt sehr kurze Aufheizzeiten und genau definierte Aufheizrampen. Abbildung 3.2 (b) zeigt einen typischen RTA-Temperprozeß: Die Probe wird innerhalb von 5 sec auf 1060 °C aufgeheizt und dort für 1 min gehalten; dann kühlt sie innerhalb weniger Sekunden ab. Die Temperaturkontrolle erfolgte für Temperaturen oberhalb von 800 °C mit einem Pyrometer; darunter wurde ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement benutzt. Getempert wurde im Gegensatz zu Temperungen im Rohrofen immer in einer trockenen Sauerstoff-Atmosphäre.

3.2 Probencharakterisierung

3.2.1 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie/Channeling

Für die Charakterisierung der hergestellten Proben bot sich die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (kurz RBS für Rutherford Backscattering Spektrometry) als eine vielseitige Methode an. Neben Aussagen über die Tiefenverteilung der einzelnen Elemente erlaubt sie in Kombination mit der sog. "Channeling"-Technik auch Aussagen über die Kristallqualität der untersuchten Proben. Beim Channeling werden die für die Analyse verwendeten Helium-Ionen entlang eines Kristall-Kanals in den Kristall geschossen. Sie werden in diesem Kristallkanal geführt ("gechannelt"), so daß die Rückstreurrate im Vergleich zu einer Zufalls-(Random-)

Richtung drastisch (auf einige Prozent) absinkt. Umgekehrt reagiert die Rückstreurate aber sehr empfindlich auf Störungen im Kanal, wie z. B. Zwischengitteratome oder Versetzungen. Der als "minimum yield" ($\chi_{\min}$) bezeichnete Quotient aus der Rückstreurate in Channeling-Richtung und der in eine Random-Richtung wird als Maß für die Kristallqualität benutzt: Um so kleiner der Quotient, desto perfekter der Kristall. Eine vollständige Beschreibung der zugrundeliegenden Physik und der experimentellen Techniken von RBS und Channeling findet man z. B. bei Chu et al. [46].

Die RBS/Channeling-Experimente wurden am Tandem-Beschleuniger (s. Kapitel 3.1.1) durchgeführt. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, wurden doppelt geladene Helium-Ionen einer Energie von 3 MeV und ein Strahlstrom von 25 bis 30 nA verwendet. Höhere Strahlströme führten aufgrund des hohen Rückstreuquerschnittes der Niob-Atome im LiNbO_3 zu "pile-up" (Aufaddition zweier direkt aufeinanderfolgenden Signale im Detektor). Um ein Zerspringen der elektrisch isolierenden LiNbO_3 -Kristalle infolge von Aufladung zu vermeiden, wurde der Strahlfleck möglichst nahe neben einer für die Befestigung des Kristalls benutzten Metallklammer platziert. Energie und Rate der unter 170° rückgestreuten Helium-Ionen wurde mit einem Silizium-Detektor in Kombination mit einem Vielkanalanalysator bestimmt. Die Tiefenauflösung für RBS bei 3 MeV läßt sich aus der Energieauflösung des Detektors (ca. 13 keV) zu etwa 200 Å abschätzen. Channeling-Experimente wurden grundsätzlich mit dem Ionenstrahl parallel zur Oberflächennormalen durchgeführt.

Abbildung 3.3 zeigt typische Random- und Channeling-Spektren für einen Erbium-dotierten LiNbO_3 -Kristall (Der $\chi_{\min}$ -Wert beträgt 2.2 %). Die bei diesem Material-System auftretenden Schwierigkeiten fallen sofort ins Auge:

- Das Erbium-Signal ist aufgrund der geringen Löslichkeit (s. Kapitel 5.4) von Erbium in LiNbO_3 sehr klein. Zusätzlich wird es für Tiefen größer als 300 nm vom Niob-Signal überdeckt. Um trotzdem Informationen über die Tiefenverteilung der Erbium-Ionen zu erhalten, wurden viele Proben zusätzlich mit Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (s. Kapitel 3.2.3) analysiert.
- Das Lithium-Signal ist überhaupt nicht sichtbar, da die Energie der an Lithium-Atomen gestreuten Helium-Ionen so klein ist, daß die zugehörigen Signale zusammen mit dem Untergrund unterdrückt werden (der Oberflächenkanal wäre bei Kanal 64 zu erwarten). Außerdem ist der Wirkungsquerschnitt für Rutherford-Streuung ($\sigma \sim Z^2$) im Falle von Lithium extrem niedrig. Einen Ausweg bietet die Kernreaktion ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$, die im nächsten Abschnitt detailliert besprochen wird.

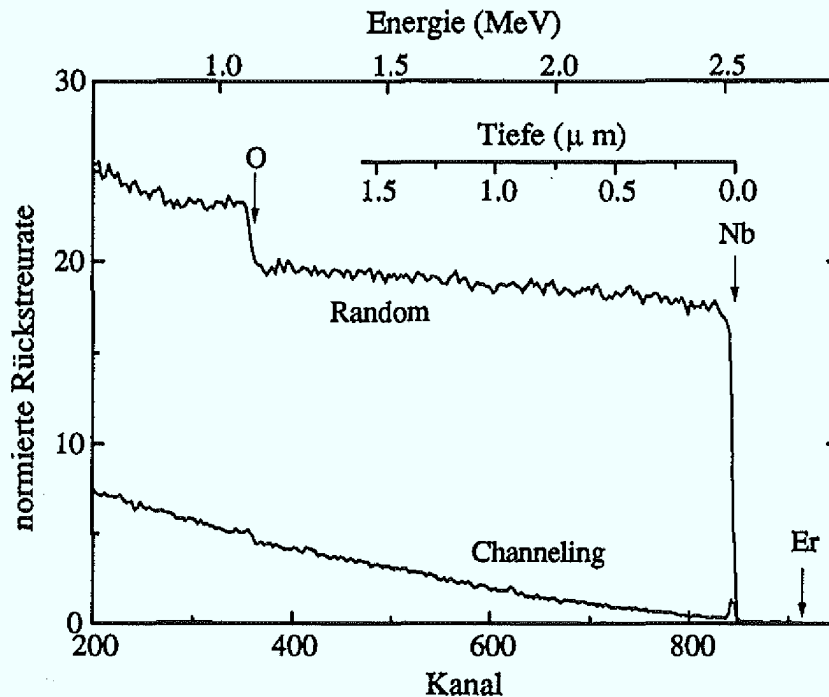


Abb. 3.3: Random- und Channeling-Spektrum eines Erbium-dotierten LiNbO_3 -Kristalls. Die Erbium-Konzentration an der Oberfläche beträgt 0.02 at.%. Die Pfeile markieren den Oberflächenkanal des entsprechenden Elements.

3.2.2 Kernreaktions-Analyse des Lithium-Tiefenprofils

Bei dieser kurz als NRA (Nuclear Reaction Analysis) bezeichneten Analyse-Methode trifft ein beschleunigtes Proton mit einer Energie in der Größenordnung von 1 MeV auf ein Lithium-Atom des zu untersuchenden Targets. Es kommt zu einer Kernreaktion, deren Ergebnis die Entstehung zweier Helium-Ionen (d. h. α -Teilchen) ist. Sie wird durch die Formel ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$ beschrieben. In dem für diese Analyse-Methode wichtigen Energie-Bereich steigt der Wirkungsquerschnitt mit wachsender Protonen-Energie an (s. Abb. 3.4); der dargestellte Bereich ist der Ausläufer einer breiten Resonanz bei etwa 3 MeV [47]. Bei der Reaktion wird eine Energie von 17.346 MeV [48] frei, die zusammen mit der kinetischen Energie des Protons unter Berücksichtigung von Impuls- und Energieerhaltung auf die beiden α -Teilchen aufgeteilt wird. Die daraus resultierende sehr hohe kinetische Energie der α -Teilchen sorgt dafür, daß diese Methode praktisch untergrundfrei ist. Da das Proton beim Hineinlaufen und das α -Teilchen beim Herauslaufen durch Wechselwirkung mit den Target-Elektronen Energie verlieren, läßt sich ganz in Analogie zu RBS aus der Energie des registrierten α -Teilchen die Tiefe berechnen, in der die Kernreaktion stattgefunden hat. Auf der Basis des bekannten

Wirkungsquerschnitts (s. Abb. 3.4) lassen sich prinzipiell auch quantitative Aussagen machen. Auf diese Weise kann ein Lithium-Tiefenprofil aufgenommen werden [48].

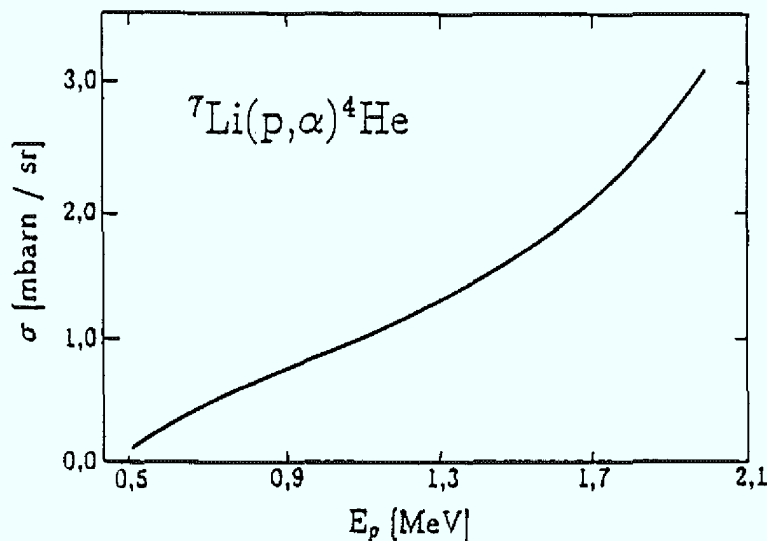


Abb. 3.4: Reaktionsquerschnitt für die Reaktion ${}^7\text{Li}(p, \alpha){}^4\text{He}$ für Protonen-Energien zwischen 0.5 und 2.1 MeV für einen Streuwinkel von $\theta_{\text{Lab}} = 150^\circ$ Grad [48].

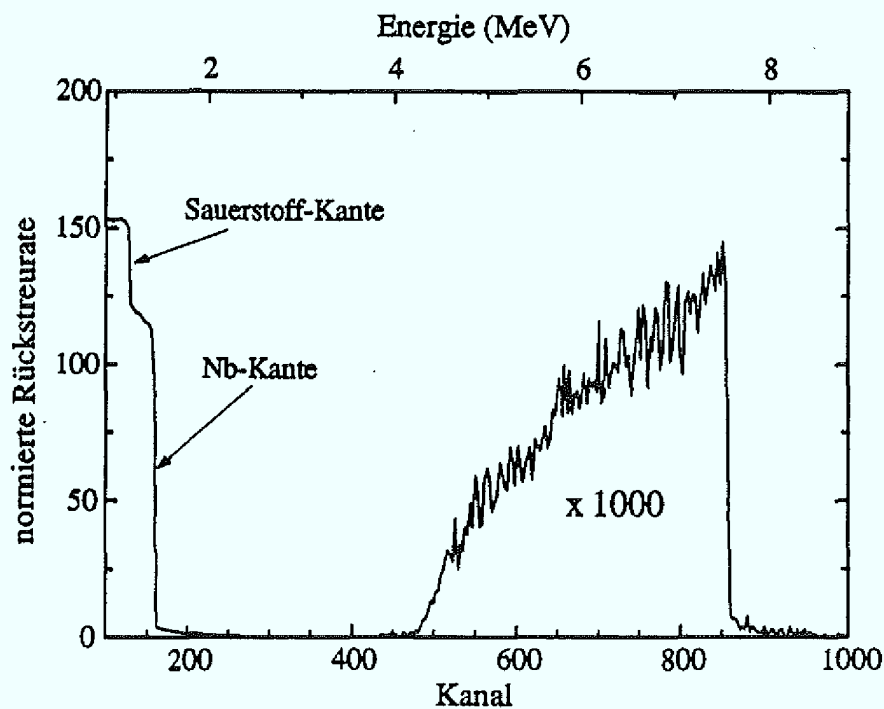


Abb. 3.5: NRA-Spektrum eines LiNbO_3 -Kristalls. Der niederenergetische Teil (unterhalb von Kanal 300) wird durch gewöhnliche Rutherford-Streuung von Protonen erzeugt.

In Abbildung 3.6 (a) ist die in der vorliegenden Arbeit benutzte Geometrie schematisch dargestellt. Obwohl der Reaktionsquerschnitt zu höheren Energien noch weiter ansteigt, wurde

eine Protonen-Energie von 1.5 MeV verwendet, weil oberhalb einer Schwellen-Energie von 1.881 MeV [49] durch die konkurrierende ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ -Reaktion Neutronen freigesetzt werden. Die unter 170° rückgestreuten Helium-Ionen wurden mit dem auch für RBS/Channeling verwendeten Silizium-Detektor registriert. Für quantitative Aussagen wurden die Spektren mit dem Referenzspektrum eines ungehandelten LiNbO_3 -Kristalls verglichen. Ein typisches NRA-Spektrum für einen LiNbO_3 -Kristall zeigt die Abb. 3.5. Im niederenergetischen Bereich befindet sich das gewöhnliche RBS-Spektrum für die Protonen, klar getrennt von den aus der Kernreaktion hervorgegangenen α -Teilchen. Die NRA-Rückstreuraten sind sehr gering, so daß sehr lange Meßzeiten (etwa 10 mal länger als bei RBS) notwendig sind, um eine befriedigende Statistik zu erreichen. Die Energieabhängigkeit des Reaktionsquerschnitts (s. Abb. 3.4) erklärt die besondere Form des Lithium-Spektrums.

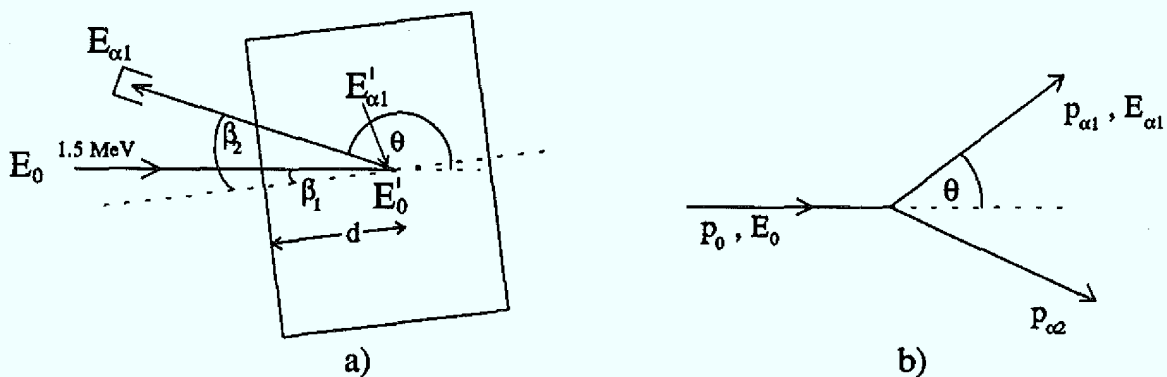


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Meßgeometrie (a) und der Kernreaktion (b). Eingezeichnet sind die für die Herleitung der Energie-Tiefe-Beziehung (s.u.) benutzten Größen.

Die für das Erstellen einer Tiefenskala wichtige Beziehung zwischen der Energie des registrierten Helium-Ions und der Tiefe, in dem die Reaktion stattfand, wird nun hergeleitet. Dazu wird der gesamte Prozeß, der die Energie des Helium-Ions festlegt, in drei Teilschritte zerlegt (s. auch Abb. 3.6a):

- (1) Das Proton mit der Energie E_0 dringt in den Kristall ein und wird durch inelastische Stöße mit den Targetelektronen abgebremst. In der Tiefe d hat es die Energie E_0' .
- (2) In der Tiefe d erfolgt die Kernreaktion, bei der zwei Helium-Ionen entstehen. Eines der Ionen wird mit der Energie $E_{\alpha 1}'$ unter einem Winkel von 170° emittiert.
- (3) Beim Verlassen der Probe erleidet das Helium-Ion ebenfalls einen Energieverlust und wird mit der Energie $E_{\alpha 1}$ im Detektor registriert.

zu (1):

Die Energie E_0' des Protons in der Tiefe d wird iterativ aus E_0 berechnet, indem man d in $N=d/\Delta x$ kleine Teilstücke zerlegt. Es gilt:

$$E_i = E_{i-1} - \left(\frac{dE}{dx} \right)_p (E_{i-1}) \cdot \frac{\Delta x}{\cos \beta_1} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (3.2)$$

$$E_0' = E_N$$

Die Energieverlustfaktoren $(dE/dx)_p(E)$ wurden mittels Interpolation aus Werten ermittelt, die mit dem Monte-Carlo-Simulations-Programm TRIM (Transport of Ions in Matter [50]) berechnet worden waren. Sie sind in Abb. 3.7 dargestellt. Der Faktor $1/\cos \beta_1$ berücksichtigt, daß das Proton unter einem Winkel β_1 zur Oberflächennormalen in den Kristall eindringt (s. Abb. 3.6a).

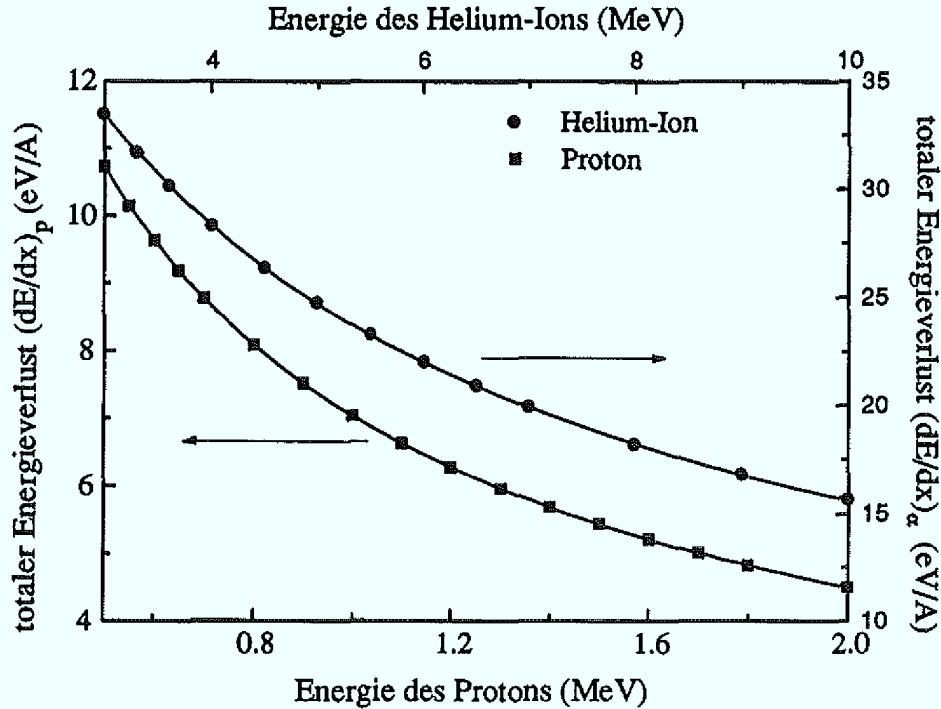


Abb. 3.7: totaler Energieverlust für Protonen (linke Achse) und Helium-Ionen (rechte Achse) in LiNbO_3 .

zu (2):

Die Kernreaktion ist in Abb. 3.6 (b) noch einmal skizziert. Impuls- und Energie-Erhaltung fordern:

$$p_0 = \sqrt{2mE_0'} = p_{\alpha 1}^x + p_{\alpha 2}^x = p_{\alpha 1} \cos \theta + p_{\alpha 2}^x \quad (3.3)$$

$$0 = p_{\alpha 1}^y + p_{\alpha 2}^y = p_{\alpha 1} \sin \theta + p_{\alpha 2}^y \quad (3.4)$$

$$E_0' + Q = \frac{1}{2m_{\alpha}} \left((p_{\alpha 1}^x)^2 + (p_{\alpha 1}^y)^2 + (p_{\alpha 2}^x)^2 + (p_{\alpha 2}^y)^2 \right) \quad (3.5)$$

Durch Auflösen von Gleichung (3.3) bzw. (3.4) nach $p_{\alpha 2}^x$ bzw. $p_{\alpha 2}^y$ und Einsetzen in Gleichung (3.5) ergibt sich eine quadratische Gleichung für $p_{\alpha 1}$:

$$2m_{\alpha}(E_0' + Q) = 2(p_{\alpha 1}^2 - p_{\alpha 1} \sqrt{2mE_0'} \cos \theta + m_p E_0') \quad (3.6)$$

Sie hat die Lösungen:

$$p_{\alpha 1} = \frac{\cos \theta}{2} \sqrt{2m_p E_0'} \pm \sqrt{\left(\frac{\cos \theta}{2} \sqrt{2m_p E_0'} \right)^2 + (m_{\alpha} - m_p) E_0' + Q m_{\alpha}} \quad (3.7)$$

Da $p_{\alpha 1}$ als Betrag des Impulses immer positiv sein muß, ist lediglich eine Lösung (diejenige mit dem "+"-Zeichen) physikalisch sinnvoll und es gilt:

$$E_{\alpha 1}' = \frac{(p_{\alpha 1})^2}{2m_{\alpha}} = (u + \sqrt{u^2 + v})^2 \quad (3.8)$$

$$\text{mit} \quad u = \frac{\cos \theta}{2} \sqrt{\frac{m_p}{m_{\alpha}}} E_0' \quad \text{und} \quad v = \frac{Q}{2} + \left(1 - \frac{m_p}{m_{\alpha}}\right) \frac{E_0'}{2}$$

d.h. E_0' und der Winkel θ legen die Energie des α -Teilchens fest.

zu (3):

In Analogie zum ersten Schritt wird die Energie $E_{\alpha 1}$ des α -Teilchens bei Verlassen der Probe iterativ aus $E_{\alpha 1}'$ berechnet:

$$E_i = E_{i-1} - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\alpha} (E_{i-1}) \cdot \frac{\Delta x}{\cos \beta_2} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (3.9)$$

$$E_{\alpha 1} = E_N$$

Die Energieverlust-Faktoren $(dE/dx)_{\alpha}(E)$ wurden ebenfalls aus TRIM-Werten per Interpolation ermittelt (s. Abb. 3.7).

Auf der Basis dieses Modells wurde ein Turbo-Pascal-Programm geschrieben, daß in Abhängigkeit von d zuerst E_0' , dann $E_{\alpha 1}'$ und schließlich $E_{\alpha 1}$ berechnet. So wird die Beziehung $E_{\alpha 1}(d)$ ermittelt, die durch Vertauschen von x - und y -Werten in die gesuchte

Beziehung $d(E_{\alpha 1})$ überführt werden kann. Tabelle 3.1 und Abb. 3.8 zeigen die Ergebnisse für die Parameter $E_0 = 1.5 \text{ MeV}$, $Q = 17.346 \text{ MeV}$, $\theta = 170^\circ$, $\beta_1 = 5^\circ$, $\beta_2 = 15^\circ$ und $\Delta x = 10 \text{ \AA}$. Im für diese Arbeit interessanten Tiefenbereich bis ca. $2 \mu\text{m}$ ist die Abhängigkeit in sehr guter Näherung linear, so daß in Analogie zu RBS [46] geschrieben werden kann:

$$d = \frac{\Delta E}{[S_0]} \quad \text{mit} \quad [S_0] = 19.04 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}} \quad (3.10)$$

Dabei gilt $\Delta E = E_{\alpha 1}(0) - E_{\alpha 1}(d)$.

Tiefe (μm)	Energie (keV)	Tiefe (μm)	Energie (keV)	Tiefe (μm)	Energie (keV)
0	7569.3	1.05	7371.7	2.10	7171.5
0.15	7541.3	1.20	7343.3	2.25	7142.7
0.30	7513.0	1.35	7314.7	2.40	7113.7
0.45	7484.9	1.50	7286.2	2.55	7084.9
0.60	7456.7	1.65	7257.6	2.70	7055.9
0.75	7428.5	1.80	7229.0	2.85	7026.8
0.90	7400.0	1.95	7200.2	3.00	6997.7

Tab. 3.1: Energie der Helium-Ionen beim Verlassen des LiNbO_3 -Kristalls in Funktion der Tiefe, in der die Kernreaktion ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$ stattgefunden hat ($E_0 = 1.5 \text{ MeV}$, $\theta = 170^\circ$, $\beta_1 = 5^\circ$, $\beta_2 = 15^\circ$).

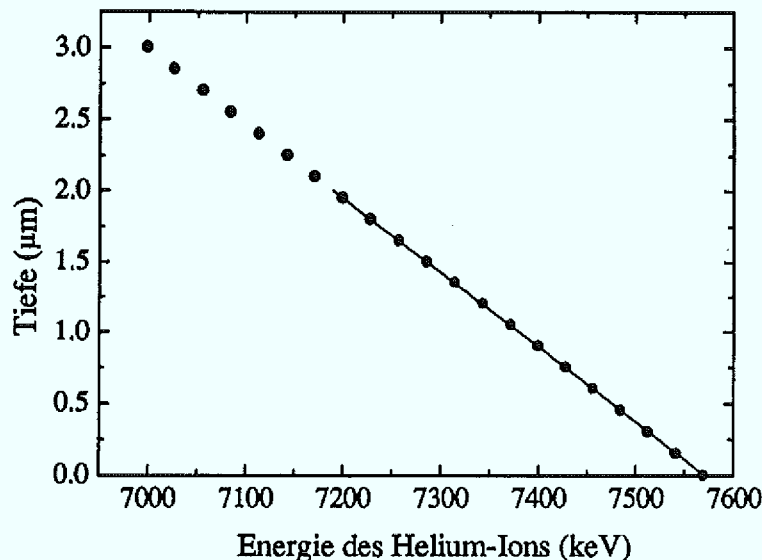


Abb. 3.8: Beziehung zwischen Energie des Helium-Ions und Tiefe, in der die Reaktion stattgefunden hat ($E_0 = 1.5 \text{ MeV}$, $\theta = 170^\circ$, $\beta_1 = 5^\circ$ und $\beta_2 = 15^\circ$).

3.2.3 Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie

Für einige Proben wurde das Erbium-Tiefenprofil mit Hilfe der Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS) bestimmt. Die Messungen wurden im Institut für chemische Analysen (ZCH) der KFA Jülich mit einer Cameca IMS-4f durchgeführt. Mit O^+ -Ionen (~ 350 nA) wurde ein Krater von $200 \times 200 \mu m^2$ in die Proben gesputtert. Um einen Einfluß des Kraterrandes auszuschließen, wurden nur die Ionen aus einem kreisförmigen Bereich von $8 \mu m$ Durchmesser im Zentrum des Kraters analysiert. Ein Bedampfen der Proben mit $500 \text{ \AA}$ Gold war notwendig, um ein Aufladen zu verhindern. Aufladungseffekte im Sputter-Krater wurden während der Messung durch simultanen Elektronenbeschuß neutralisiert.

Nach der Messung wurde die Tiefe des gesputterten Kraters mit einem Tiefen-Profiler (Dektak) vermessen. Das erlaubte die Bestimmung der Sputterrate bzw. die Umwandlung der Zeit- in eine Tiefenskala. Um Schwankungen des Primär-Stromes auszugleichen, wurde das Erbium-Signal (Masse 166) auf das in den $LiNbO_3$ -Proben als konstant angenommene Niob-Signal (Masse 93) normiert. Für quantitative Aussagen wurden die Spektren entweder über das (für implantierte Proben) bekannte Integral oder durch Vergleich mit dem Spektrum eines als Eichstandard benutzten, homogen mit 0.03 at.% Erbium dotierten $LiNbO_3$ -Kristalls skaliert. Bei der zweiten Methode stellte es sich als entscheidend heraus, daß Eichprobe und zu analysierende Probe möglichst hintereinander, zumindestens aber am selben Tag bei unveränderter Geräte-Einstellung, gemessen wurden. Ansonsten wurden Fehler in den Absolutwerten bis zu einem Faktor 3 beobachtet.

3.2.4 Photolumineszenz-Messungen

Entscheidend für die in dieser Arbeit verfolgten Ziele war die Frage, ob und wie viele der in den $LiNbO_3$ -Kristall eingebrachten Erbium-Ionen optisch aktiv sind. Um diese Frage zu beantworten, wurden am FOM-Institut für Atom- und Molekülphysik (AMOLF) in Amsterdam Photolumineszenz-Experimente durchgeführt. Bei Raumtemperatur (bzw. 77 K) wurde die 496.5 nm (bzw. 488 nm)- Linie eines Argon-Lasers als Pumpwellenlänge benutzt. Beide Linien pumpen das $^4F_{7/2}$ -Multipllett (s. Abb. 2.6) und liefern bei der jeweiligen Temperatur das maximale Photolumineszenz (PL)-Signal. Gewöhnlich wurde eine Pumpleistung von 100 mW (auf der Probe) verwendet. Das von der Probe emittierte PL-Licht wurde mit einem 48 cm-Monochromator spektral analysiert und von einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germanium-Detektor detektiert. Die spektrale Auflösung betrug - wenn nicht im Einzelfall anders angegeben - 3.2 nm. Der Pumpstrahl wurde mechanisch mit einer Frequenz von 12 Hz

moduliert; das vom Ge-Detektor kommende Signal wurde von einem Lock-In-Verstärker aufgenommen.

Für die Bestimmung der Lebensdauer des $^4I_{13/2}$ -Zustandes wurden auch zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein - durch einen mechanischen Chopper erzeugter - 1.5 ms langer, 500 mW starker Pumpimpuls mit einer Abfallzeit kleiner als 150 μ s verwendet. Die Zerfallsspektren wurden mit einem digitalisierenden Oszilloskop-System gemittelt und gespeichert.

Das Verhalten der PL-Intensität in Funktion der Pumpleistung, der Zahl der optisch aktiven Erbium-Ionen und der Lebensdauer des $^4I_{13/2}$ -Zustandes läßt sich sehr gut auf der Basis eines Zwei-Niveau-Systems beschreiben. Dazu wird angenommen, daß das gepumpte $^4F_{7/2}$ -Niveau sehr schnell nichtstrahlend in den $^4I_{13/2}$ -Zustand zerfällt. In Analogie zu Kapitel 2.3 kann mit einer Pumprate R geschrieben werden:

$$\frac{N_2}{N_0} = \frac{R \cdot \tau}{1 + R \cdot \tau} \quad \text{mit} \quad R = \frac{I_p \sigma_a}{h\nu_p} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (3.11)$$

Dabei ist N_0 die totale Flächendichte optisch aktiver Erbium-Ionen, N_2 die Flächendichte der angeregten Erbium-Ionen, I_p die Pumpintensität, σ_a ist der Absorptionsquerschnitt bei der Pumpwellenlänge, und $1/\tau_r$ bzw. $1/\tau_{nr}$ sind die strahlende bzw. nichtstrahlende Zerfallsrate des $^4I_{13/2}$ -Zustandes. Für die Intensität des emittierten PL-Lichtes gilt dann:

$$I_{PL} = \frac{N_2 \cdot h\nu_s}{\tau_r} = \frac{N_0 \cdot h\nu_s}{\tau_r} \cdot \frac{R \cdot \tau}{1 + R \cdot \tau} \quad (3.12)$$

Mit den bei der PL-Messung benutzten Pumpintensitäten gilt im allgemeinen $R \cdot \tau \ll 1$, d.h. es kommt zu keiner nennenswerten Entvölkerung des Grundzustandes. Für feste experimentelle Bedingungen, d.h. für festes R und ν_s , können deswegen die wichtigsten Abhängigkeiten vereinfacht durch

$$I_{PL} \propto N_0 \cdot \frac{\tau}{\tau_r} \quad (3.13)$$

beschrieben werden: Die PL-Intensität steigt linear mit der Zahl optisch aktiver Erbium-Ionen und mit der Zerfallskonstante des PL-Signals an.

4 Eindiffusion von Erbium in LiNbO_3

Im Jahre 1990 zeigten Buchal und Mohr erstmals [10], daß für optische Anwendungen gezogene LiNbO_3 -Einkristalle nachträglich lokal mit Erbium dotiert werden können. Sie implantierten eine Dosis von 10^{16} Er/cm^2 mit einer Energie von 200 keV (d. h. in eine Tiefe von etwa 40 nm) und temperten die Proben anschließend bei 1030 °C für 45 h. Während der Temperung diffundierten die implantierten Erbium-Ionen in den ungeschädigten Kristall hinein. Aufbauend auf diese Arbeit etablierte sich in den folgenden Jahren die Eindiffusion von Erbium aus einem aufgedampften Erbium-Film als Verfahren für eine lokale optische Dotierung von LiNbO_3 . Auf diese Weise entstanden die ersten optisch aktiven Bauelemente basierend auf Er:LiNbO_3 [11,12,13]. Für eine angestrebte Optimierung der Eigenschaften dieser Wellenleiter-Laser bzw. -Verstärker ist das Verständnis des Eindiffusionsprozeß und insbesondere die Kenntnis der resultierenden Erbium-Tiefenprofile eine unbedingte Voraussetzung (s. auch Kapitel 2.3). In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Sohler in Paderborn wurde die Erbium-Eindiffusion im Rahmen dieser Arbeit erstmals systematisch untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse bilden die Grundlage für eine verbesserte theoretische Beschreibung [42] der Eigenschaften eines Wellenleiter-Verstärkers in Abhängigkeit von den benutzten Herstellungsparametern wie z. B. den Diffusionszeiten und -temperaturen.

4.1 Der Eindiffusionsprozeß

Für die Untersuchungen wurden Erbium-Filme einer Dicke von 130 - 260 Å mit einem Elektronenstrahlverdampfer auf x-cut und z-cut LiNbO_3 -Einkristalle aufgedampft. Anschließend wurden die bedampften Kristalle bei verschiedenen Temperaturen und für unterschiedliche Zeiten getempert. Abbildung 4.1 zeigt die RBS-Spektren von x-cut Kristallen für verschiedene Temperzeiten bei 1060 °C. Für die ungetemperte Probe ist das Niob-Signal des LiNbO_3 -Kristalls aufgrund des darüberliegenden Erbium-Films (130 Å) zu niedrigen Energien verschoben. Eine genaue Analyse dieses Spektrums ergibt, daß die aufgedampfte Erbium-Schicht bereits bei Raumtemperatur vollständig oxidiert ist. Nach 1 Stunde Temperung bei 1060 °C sind Niob-Atome in großer Zahl in den ErO_x -Film hineindiffundiert (zu erkennen an der Verschiebung der Niob-Kante im Rückstreupektrum zu höheren Energien) und bilden mit diesem ein Erbium-Niob-Mischoxid einer Dicke von ca. 80 nm und einem Niob-zu-Erbium-Verhältnis von 7:3. Unklar bleibt aufgrund der geringen Sensitivität von RBS für Lithium, ob nicht auch Lithium-Atome an der Bildung des Mischoxids beteiligt sind. Eine Diffusion von Erbium-Ionen in den Kristall hat zu diesem Zeitpunkt noch nicht stattgefunden.

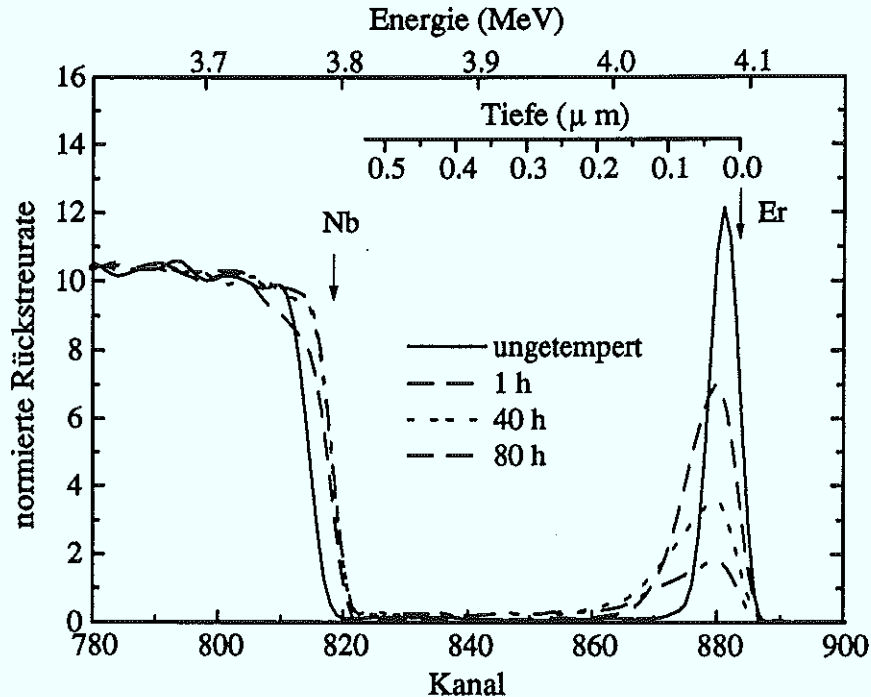


Abb. 4.1: RBS-Spektren für x-cut LiNbO_3 -Kristalle, aufgenommen mit einer Helium-Energie von 4.5 MeV. Die Proben wurden mit $130 \text{ \AA}$ Erbium bedampft und für verschiedene Zeiten bei 1060°C getempert.

Mit zunehmender Temperiervzeit wird die Mischoxid-Schicht nur geringfügig breiter (ca. 115 nm nach 80 h), verliert aber ständig Erbium-Ionen an den darunterliegenden LiNbO_3 -Einkristall, erkennbar an der Erhöhung des Rückstreusignals im Bereich der Kanäle 820 bis 860 : Das Mischoxid dient als Reservoir für die Erbium-Eindiffusion. Nach genügend langer Temperung verschwindet der Erbium-Peak an der Oberfläche vollständig. Die geringe Größe des Erbium-Signals im LiNbO_3 (Kanal $820 - 860$) zeigt an, daß die Löslichkeit von Erbium in LiNbO_3 sehr gering ist. Eine Aussage über die Form der Erbium-Tiefenprofile ist mit RBS nicht möglich.

Die einzelnen Stufen des Eindiffusionsprozesses sind in Abb. 4.2 noch einmal schematisch dargestellt. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Eindiffusion von Titan in LiNbO_3 beobachtet. Armenise et al. [51,52] berichten, daß sich an der Oberfläche eines mit Titan bedampften LiNbO_3 -Kristalls bei etwa 500°C zunächst TiO_2 bildet. Im Temperaturbereich von $700 - 950^\circ\text{C}$ entsteht durch Interdiffusion ein epitaktisches Mischoxid mit der Formel $(\text{Ti}_{0.65}\text{Nb}_{0.35})\text{O}_2$. Mit zunehmender Temperiervzeit zersetzt sich diese Phase aufgrund von Diffusion der Titan-Ionen in den Kristall; sie dient also ebenfalls als Reservoir für den Diffusionsprozeß.

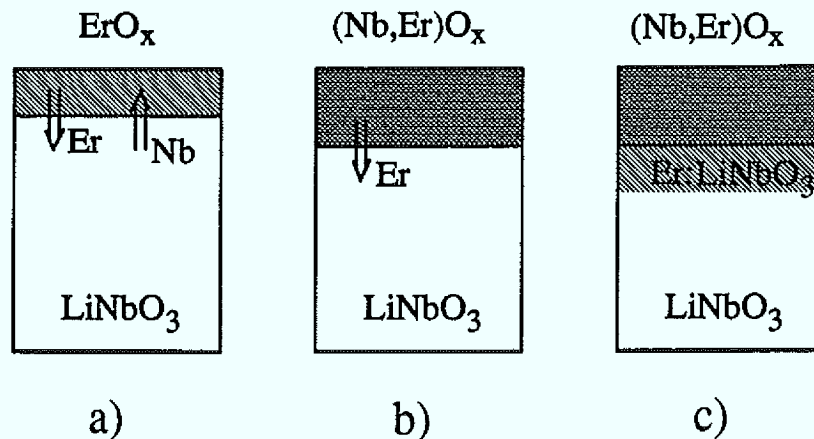


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des Eindiffusionsprozesses in den LiNbO_3 -Kristall. Die Bilder zeigen die Verhältnisse vor der Temperung (a), nach 1 Stunde bei $1060\text{ }^\circ\text{C}$ (b) und für lange Temperzeiten bei $1060\text{ }^\circ\text{C}$ (c).

4.2 Diffusionsprofile und -konstanten

Die Erbium-Tiefenprofile in den LiNbO_3 -Kristallen wurden mit SIMS genauer analysiert. Abbildung 4.3 (a) und (b) zeigen einige typische Tiefenprofile in linearer und logarithmischer Darstellung. Da der Nullpunkt der Tiefenskala in die Grenzfläche zwischen dem Mischoxid und dem LiNbO_3 -Kristall gelegt wurde, ist der Erbium-Peak des Mischoxids (Vgl. Abb. 4.1) nicht sichtbar. Solange das Mischoxid noch nicht erschöpft ist, lassen sich alle Profile durch eine Funktion der Form

$$c(x,t) = c_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4.1)$$

beschreiben. Diese Funktion ist die Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes für eine konzentrationsunabhängige Diffusionskonstante D im Grenzfall eines unendlichen Reservoirs (Randbedingung $c(0,t) = c_0$). Die exzellente Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie über drei Größenordnungen hinweg (s. Abb. 4.3 (b)) beweist, daß die Diffusion von Erbium in LiNbO_3 auf der Basis des Fick'schen Gesetzes beschrieben werden kann und daß die Diffusionskonstante unabhängig von der Erbium-Konzentration ist.

Solange das Mischoxid existiert, hält es die Oberflächenkonzentration auf einem zeitlich konstanten Wert c_0 . Für den Fall der Erschöpfung sagt die Theorie aufgrund der veränderten Randbedingungen einen allmählichen Übergang der Profil-Form hin zu einem Gauss-Profil voraus:

$$c(x,t) = \tilde{c}_0(t) \cdot \exp\left[-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right] \quad (4.2)$$

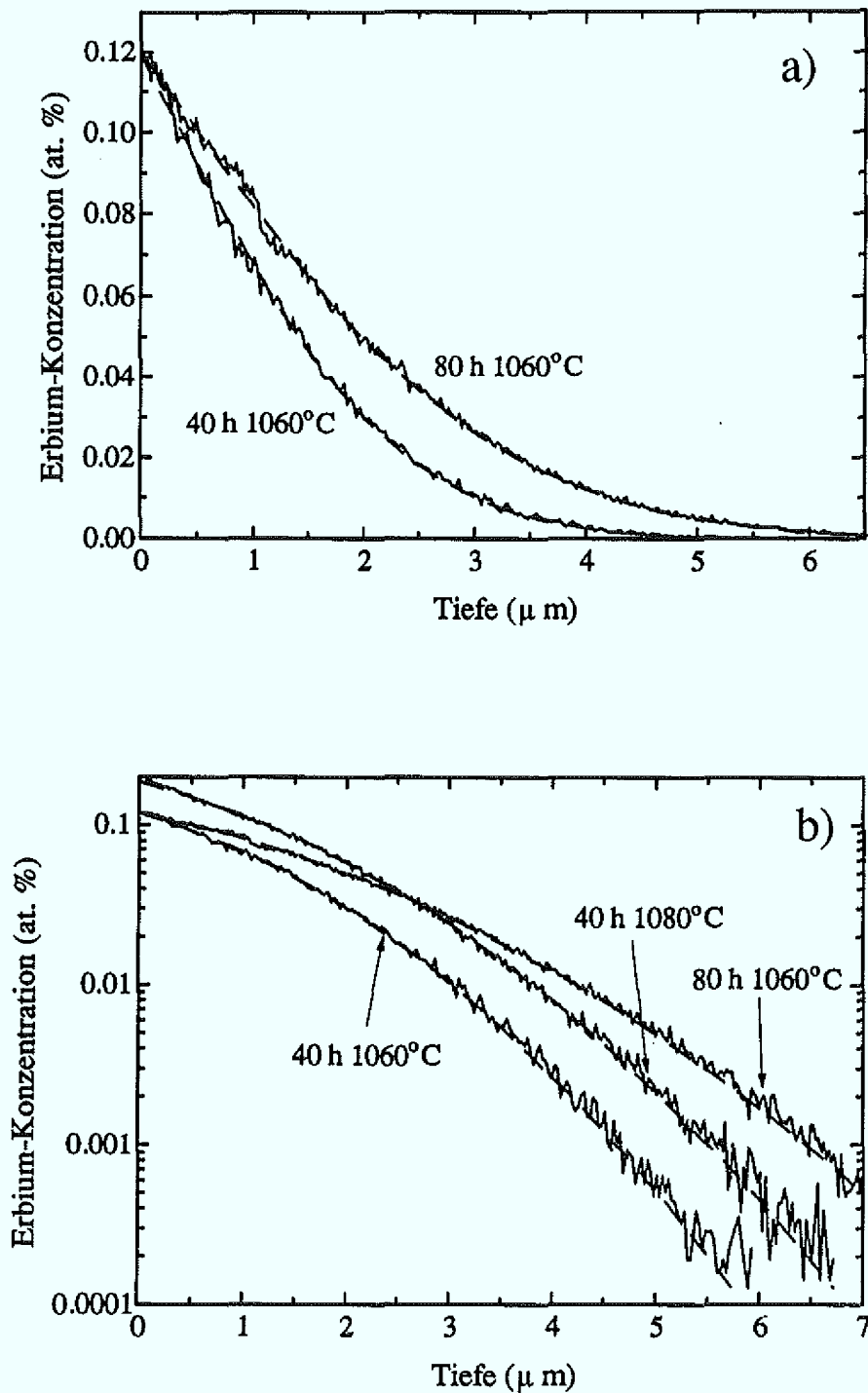


Abb. 4.3: Mit SIMS gemessene Erbium-Diffusionsprofile für z-cut LiNbO_3 -Kristalle (bedampft mit 130 Å Erbium) in linearer (a) und logarithmischer (b) Darstellung. Der Nullpunkt der Tiefenskala wurde direkt hinter den zum Mischoxid gehörenden Erbium-Peak gelegt (s. Text). Die gestrichelten Linien entsprechen einem "nonlinear least-mean-squares fit" von Gleichung (4.1) an die experimentellen Kurven.

Dieses Verhalten wurde experimentell tatsächlich beobachtet (s. Abb. 4.5). Auf der Basis des Fick'schen Gesetzes kann demnach bei Kenntnis der aufgetragenen Erbium-Schichtdicke und der Diffusionskonstante die Form des Erbium-Profiles für jede Diffusionszeit vorhergesagt werden.

Durch ein Anpassen ("nonlinear least-mean-squares fit") der Gleichungen (4.1) oder (4.2) an die gemessenen Erbium-Tiefenprofile lassen sich die Diffusionskonstanten für verschiedene Temperaturen ermitteln. Tabelle 4.1 und Abb. 4.4 enthalten neben den auf diese Weise ermittelten Werten auch Diffusionskonstanten aus der Arbeit von Buchal und Mohr [10] für tiefere Temperaturen.

Temp./ °C	$D_x / 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_z / 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$	$c_{\text{max}} / \text{at. \%}$	Bemerkungen
927	0.56	0.75	—	[10]
977	1.4	2.2	—	[10]
1060	6.57	10.79	0.121 ± 0.007	erfc-Profil
1080	9.02	14.38	0.188 ± 0.010	erfc-Profil
1100	11.45	17.26	—	Gauss-Profil
1120	13.97	19.90	—	Gauss-Profil

Tab. 4.1: Diffusionskonstanten (entlang der x- und der z-Achse) und Löslichkeiten von Erbium in LiNbO_3 für verschiedene Temperaturen. Die Werte für die beiden niedrigsten Temperaturen wurden der Arbeit von Buchal und Mohr [10] entnommen.

Aus der Tabelle gehen zwei Dinge hervor:

- Die Diffusion von Erbium in LiNbO_3 ist anisotrop: Die Erbium-Ionen diffundieren schneller entlang der c-Achse als senkrecht dazu. Das gleiche Verhalten wurde für Titan beobachtet [53,54,55].
- Die Diffusion von Erbium in LiNbO_3 ist sehr langsam. Titan hat bei einer Temperatur von 1030 °C eine etwa 20 mal höhere Diffusionskonstante [54,55].

Der Arrhenius-Plot in Abb. 4.4 zeigt für beide Kristallrichtungen eine aktivierte Diffusion mit einer Aktivierungsenergie von (2.50 ± 0.15) eV. Dieser Wert ist größer als die für die Titan-Diffusion gefundene Aktivierungsenergie von 2.18 eV [56]. Der Unterschied läßt sich durch die unterschiedliche Ionengröße (Er^{3+} : $0.96 \text{ \AA}$, Ti^{4+} : $0.68 \text{ \AA}$) erklären: Sowohl Titan als auch Erbium diffundieren in LiNbO_3 substitutionell; diese Art der Diffusion gestaltet sich für das erheblich größere Erbium-Ion energetisch aufwendiger.

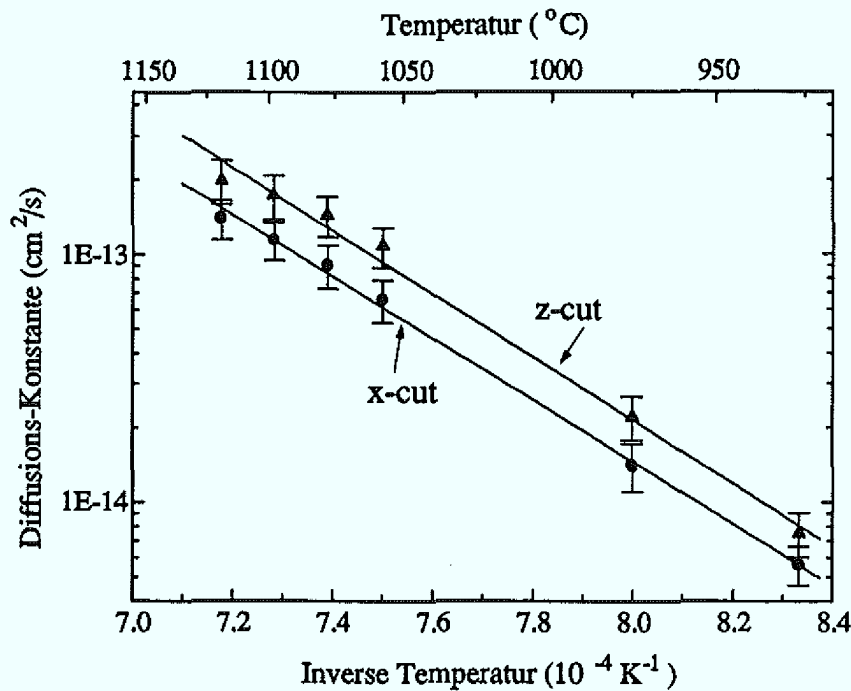


Abb. 4.4: Arrhenius-Plot der gemessenen Diffusionskonstanten von Erbium in LiNbO_3 , senkrecht (Kreise) und parallel (Dreiecke) zur c-Achse. Die Fehlerbalken berücksichtigen einen Fehler in der Temperatur von 10 K. Die durchgezogenen Linien entsprechen Aktivierungsenergien von (2.47 ± 0.06) eV für D_x bzw. (2.53 ± 0.12) eV für D_z .

Für den Fall eines nicht erschöpften Reservoirs (d.h. für ein erfc-Profil) kann auch die maximale Löslichkeit von Erbium in LiNbO_3 bei der entsprechenden Temperatur bestimmt werden. Dazu wurde angenommen, daß die vom Reservoir konstant gehaltene Oberflächenkonzentration c_0 (s. Gl. (4.1)) der Löslichkeit entspricht. Die bei 1060°C und 1080°C erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 enthalten. Sie zeigen, daß die Löslichkeit von Erbium in LiNbO_3 mit steigender Temperatur stark anwächst. Für die Anwendung bedeutet das, daß eine weitere Erhöhung der Diffusionstemperatur erstrebenswert ist. Allerdings stellt die Curie-Temperatur von 1142°C [16] eine absolute Obergrenze dar. Die im Vergleich zu Titan (maximale Löslichkeit bei 1000°C beträgt 3.5 at. % [57]) sehr kleine Löslichkeit ist ebenfalls eine Folge des größeren Ionenradius. Unabhängig davon, ob das Er^{3+} -Ion ($0.96 \text{ \AA}$) auf dem Lithium-Platz ein Li^{+} - ($0.68 \text{ \AA}$) oder ein Nb^{5+} -Ion ($0.69 \text{ \AA}$) ersetzt (vgl. auch Kapitel 2.1.2),

bewirkt die Erbium-Dotierung im Gegensatz zur Titan-Dotierung (Ionenradius Ti^{4+} : 0.68 Å) eine erhebliche Ausdehnung des Gitters, die experimentell auch gefunden wurde [21]. Die für den Einbau des Erbium-Ions ins Kristallgitter benötigte Energie ist entsprechend hoch, wodurch einerseits die geringe absolute Löslichkeit und andererseits die starke Temperaturabhängigkeit (hohe Aktivierungsenergie) erklärt werden kann.

4.3 Einfluß von Titan auf die Erbium-Diffusion in LiNbO_3

Für die Herstellung optisch aktiver Bauelemente in $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ werden optische Wellenleiter, benötigt. Bei Verwendung der Titan-Eindiffusion (s. Kapitel 2.1.3) werden nach der planaren Erbium-Eindiffusion (typisch 100 h bei 1100 °C) photolithografisch Titan-Streifen aufgebracht und für 9 h bei 1030 °C eindiffundiert. Da sowohl die Diffusionstemperatur als auch die Diffusionszeit erheblich geringer ist, erscheint es gerechtfertigt, einen wesentlichen Effekt dieses zweiten Temperschlusses auf das Erbium-Tiefenprofil auszuschließen. Im Widerspruch dazu berichteten McCaughan et al. [58] im Jahre 1992 von einem erheblichen Anstieg der Erbium-Diffusivität in LiNbO_3 bei Kodiffusion von Titan. Sollte ein solcher Effekt existieren, würde die Wellenleiter-Herstellung nachträglich das Aussehen des Erbium-Tiefenprofils und folglich auch die Eigenschaften eines aktiven Wellenleiter-Bauelementes beeinflussen. Zur Klärung dieser Frage wurde das folgende Experiment durchgeführt: Vier LiNbO_3 -Einkristalle (je zwei x-cut und zwei z-cut-Kristalle) wurden mit ca. 120 Å Erbium bedampft und für 100 h bei 1100 bzw. 1120 °C getempert. Anschließend wurden die Proben halbseitig mit Titan bedampft und einer typischen Temperbehandlung für die Wellenleiterherstellung (9 h bei 1030 °C) unterzogen. Mit SIMS wurde das Erbium-Tiefenprofil auf beiden Hälften der Proben (mit und ohne Titan-Kodiffusion) bestimmt. Abbildung 4.5 zeigt die Profile für eine z-cut LiNbO_3 -Probe: Das Erbium-Profil auf der Hälfte ohne Titan-Kodiffusion hat in Einklang mit den Aussagen in Kapitel 4.2 eine Gauss-Form, da das Mischoxid-Reservoir erschöpft ist. Das Profil auf der anderen Proben-Hälfte besitzt ein signifikant anderes Aussehen. Alle Erbium-Ionen oberhalb einer Konzentration von ca. 0.08 at. % sind aus dem Kristall herausdiffundiert und haben Ausscheidungen an der Oberfläche gebildet, die unter dem Lichtmikroskop als erhöhte Rauigkeit sichtbar sind. Außerdem ist eine leicht erhöhte Diffusion in die Tiefe des Substrats hinein erkennbar. Das kleine Bild in Abb. 4.5 zeigt das zugehörige Titan-Profil, das sich von einem Titan-Profil in Abwesenheit von Erbium bis auf den kleinen Oberflächenpeak nicht unterscheidet. Der Oberflächenpeak zeigt an, daß die gebildeten Ausscheidungen neben Erbium auch Titan enthalten. Die übrigen drei Proben zeigen ein ähnliches Verhalten: Immer

sinkt die Erbium-Konzentration an der Oberfläche auf einen Wert von 0.08 at. % ab bei gleichzeitiger Bildung von Ausscheidungen.

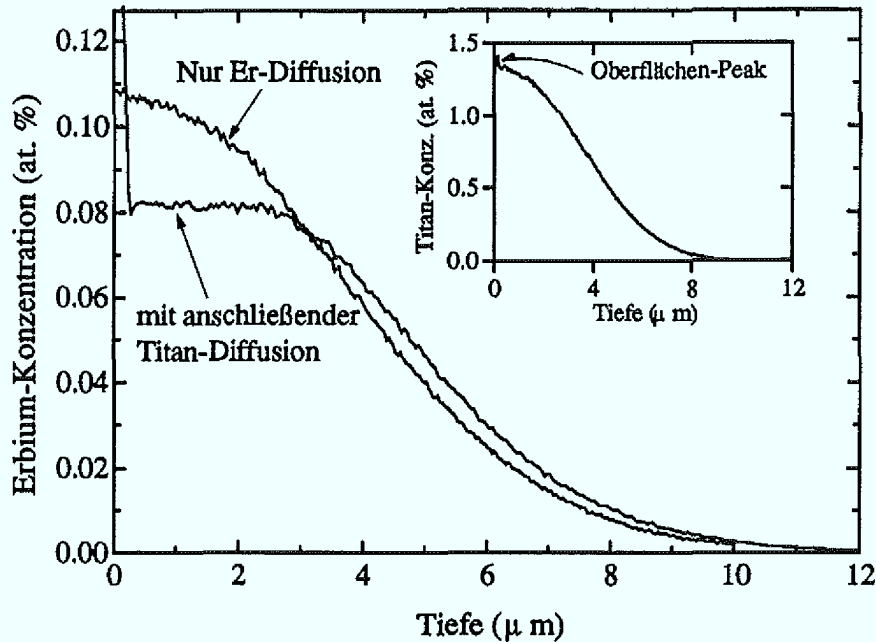


Abb. 4.5: Mit SIMS bestimmte Erbium-Tiefenprofile von einem z-cut LiNbO_3 -Kristall. Nach der Erbium-Eindiffusion ($130 \text{ \AA}$, 100 h bei 1100°C) wurde die Probe halbseitig mit 95 nm Titan bedampft und erneut für 9 h bei 1030°C getempert. Dargestellt sind die Erbium-Profile von beiden Hälften und zusätzlich das Titanprofil (s. kleines Bild).

Welche Rolle spielt die Anwesenheit von Titan-Ionen für die Diffusion von Erbium in LiNbO_3 ?

- a) Zweifelsfrei wird die Beweglichkeit der Erbium-Ionen in Übereinstimmung mit der Beobachtung von McCaughan et al. erheblich erhöht. Daß die Unterschiede zwischen den beiden Erbium-Profilen an der Oberfläche wesentlich größer sind als in der Tiefe des Kristalls, weist darauf hin, daß der Effekt von der lokalen Titan-Konzentration abhängt, die gleich zu Beginn der Temperung an der Oberfläche hohe Werte annimmt, in größerer Tiefe aber bis zuletzt sehr gering bleibt. Eine denkbare Erklärung für die Erhöhung der Erbium-Beweglichkeit ist die folgende: Aus Gründen der Ladungskompensation führt der Einbau einer großen Zahl von Titan-Ionen zur Entstehung von vielen Gitterleerstellen, die von den Erbium-Ionen für ihre substitutionelle Diffusion benutzt werden können. Da Zahl und Art der Leerstellen vom besetzten Gitterplatz für Ti^{4+} und der Defektstruktur des LiNbO_3 -Kristalls abhängen, verspricht eine genaue Analyse der Erbium-Diffusivität in

Abhängigkeit von der Titan-Konzentration neue Einblicke in die mikroskopische Struktur von Ti-dotiertem LiNbO_3 .

- b) Nicht auszuschließen auf der Basis der vorliegenden Daten ist eine eventuell zusätzlich auftretende Veränderung der Erbium-Löslichkeit in LiNbO_3 durch die gleichzeitige Dotierung mit Titan. Allerdings liefert eine Extrapolation der intrinsischen Löslichkeiten bei 1060 und 1080 °C (s. Tab. 4.1) hin zu 1030 °C bei Annahme eines aktivierten Verhalten einen Wert von 0.06 at. % in recht guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Maximalkonzentration von 0.08 at. % (s. Abb. 4.5). Auch wenn dieser Wert natürlich lediglich ein Anhaltswert sein kann, so stellt er doch ein starken Hinweis darauf dar, daß die 0.08 at. % der intrinsischen Löslichkeit bei 1030 °C entsprechen und daß kein großer Einfluß der Titan-Kodotierung vorliegt.

Zusammenfassend ergeben die vorliegenden Ergebnisse das folgende Bild: Die bei den hohen Temperaturen der Erbium-Eindiffusion erreichbaren hohen Erbium-Konzentrationen sind bei der Temperatur der Wellenleiter-Herstellung (1030 °C) metastabil. Solange keine Titan-Ionen existieren, verhindert die geringe Beweglichkeit der Erbium-Ionen eine Segregation. Wird dagegen mit Titan dotiert, steigt die Beweglichkeit der Erbium-Ionen dramatisch an und der Kristall erhält die Möglichkeit, seine der Temperatur entsprechende geringere thermodynamische Gleichgewichtslöslichkeit einzustellen. Die überschüssigen Erbium-Ionen segregieren zur Oberfläche und bilden dort Ausscheidungen. Für die Anwendung ergibt sich daraus die Notwendigkeit, die Titan-Diffusion für die Wellenleiterherstellung – wenn möglich – bei der gleichen Temperatur wie die Erbium-Eindiffusion durchzuführen. Der umgekehrte Effekt, d.h. eine Beeinflussung des Titan-Profiles durch die Erbium-Dotierung, wurde nicht beobachtet, ist aber aufgrund der erheblich geringeren Erbium-Konzentration auch nicht zu erwarten.

5 MeV-Implantation von Erbium in LiNbO_3

In der Halbleitertechnologie wird die Ionenimplantation seit vielen Jahren als wichtiger Prozeßschritt für die gezielte elektrische Dotierung der verwendeten Materialien eingesetzt. Sie erlaubt neben einer genauen Kontrolle der Konzentration der Dotier-Ionen die Wahl der Tiefe, in der die Dotierung erfolgen soll; d. h. sie ermöglicht prinzipiell ein Maßschneiden der Dotierprofile auf die besonderen Anforderungen eines bestimmten Bauelements. Dieses Potential macht die Ionenimplantation auch für die Integrierte Optik zu einer attraktiven Technik, denn auch bei der optischen Dotierung von Materialien (z. B. durch den Einbau von Erbium-Ionen) bestimmt das erzeugte Dotierprofil die Eigenschaften des späteren Bauelementes (s. Kapitel 2.3). Allerdings beträgt die typische Dimension der Integrierten Optik im Gegensatz zur Integrierten Elektronik einige Mikrometer, so daß für die optische Dotierung mittels Ionenimplantation Ionen-Energien von einigen Mega-Elektronenvolt (MeV) benötigt werden. In den vergangenen drei Jahren ist die MeV-Implantation von Erbium erfolgreich zur optischen Dotierung verschiedener optischer Materialien wie z. B. SiO_2 [59], Si_3N_4 [7], verschiedener Silikat-Gläser [40] oder auch von polykristallinem Al_2O_3 [60] angewendet worden. Einen guten Überblick über diese Aktivitäten zusammen mit allen relevanten Literaturstellen vermittelt ein Übersichtsartikel von A. Polman [61].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die MeV-Implantation von Erbium erstmals auch erfolgreich für die optische Dotierung eines Einkristalls, nämlich LiNbO_3 , eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind das Thema dieses Kapitels. Durch die Implantation wird die Oberflächenschicht des LiNbO_3 -Kristalls amorphisiert. Um die durch die Implantation induzierten Defekte auszuheilen und die eingebrachten Erbium-Ionen optisch zu aktivieren, ist eine an die Implantation anschließende Temperbehandlung unumgänglich. Ziel ist die Wiederherstellung der Kristallqualität des unbehandelten Substrats, da die exzellenten optischen Eigenschaften vom LiNbO_3 nur für den Einkristall voll nutzbar sind und nur im Einkristall die Herstellung verlustarmer Wellenleiter möglich ist. Für die Rekristallisierung der amorphen Schicht wurden die LiNbO_3 -Proben sowohl in einem konventionellen Rohrofen als auch in einem Quarzlampeofen (RTA) getempert. Da die Rekristallisierung in beiden Ofentypen sehr unterschiedlich verläuft, werden die strukturellen Eigenschaften, die optischen Eigenschaften und die erreichten Erbium-Tiefenprofile der getemperten Kristalle für Temperungen im Rohrofen (Kapitel 5.1) und im RTA (Kapitel 5.2) separat diskutiert. Unterkapitel 5.3 stellt einen Zusammenhang zwischen den in den ersten beiden Unterkapiteln gefundenen Ergebnissen her; dort wird gezeigt, daß der wesentliche Unterschied zwischen beiden Ofentypen die stark unterschiedliche Aufheizrate ist. Außerdem wird untersucht, ob das

gefundene Rekristallisations- und Ausheilverhalten dem intrinsischen Verhalten von LiNbO₃ entspricht, oder ob die Erbium-Ionen eine wesentliche Rolle spielen. Der für die Anwendung wichtigen Frage "Wieviel Erbium läßt sich in LiNbO₃ optisch aktiv einbauen?" wird in Unterkapitel 5.4 nachgegangen. Den Abschluß bildet Unterkapitel 5.5 mit einem ersten Schritt hin zur Anwendung von durch MeV-Implantation Erbium-dotiertem LiNbO₃, der Herstellung von optischen Wellenleiter auf solchen Substraten.

5.1 Rekristallisation im Rohrofen

X-cut LiNbO₃-Kristalle wurden mit einer Energie von 3.5 MeV und einer Dosis von $5 \cdot 10^{15}$ Er/cm² implantiert und anschließend im Rohrofen in einer feuchten Sauerstoffatmosphäre (s. Kapitel 3.1.2) ausgeheilt.

5.1.1 Strukturelle Eigenschaften

Abbildung 5.1 zeigt die Channeling-Spektren von LiNbO₃-Kristallen, die nach der Implantation für verschiedene Zeiten bei 1060 °C getempert wurden. Zusätzlich enthält die Abbildung das Random- und das Channeling-Spektrum einer Probe direkt nach der Implantation (im folgenden als "ungetempert" bezeichnet). Durch die Implantation wird der Kristall bis in eine Tiefe von 1.15 µm so stark geschädigt, daß kein Channeling-Effekt zu beobachten ist. Erst unterhalb von Kanal 590 fällt die Rückstreurrate des Channeling-Spektrums unter die des Random-Spektrums, weil hier das ungestörte Substrat beginnt. Ein Transmissions-Elektronenbeugungsbild dieser Probe in Aufsicht (Abb. 5.2 (a)) zeigt lediglich diffuse Ringe und beweist, daß die Oberflächenschicht durch die Implantation amorphisiert wurde. Mit zunehmender Temperzeit sinkt die Rückstreurrate für das Channeling-Spektrum im ganzen geschädigten Bereich kontinuierlich ab. Nach 4 h Tempern bei 1060 °C hat sich der $\chi_{\min}$ -Wert auf 2.8 % verbessert und ist damit nur noch geringfügig größer als der entsprechende Wert für unbehandelte Kristalle (2.0 ± 0.2 %). Bei einer weiteren Erhöhung der Temperzeit auf 8 h ist das Channeling-Spektrum nicht mehr von dem eines unbehandelten Kristalls zu unterscheiden.

Die für ein vollständiges Ausheilen benötigten Temperzeiten bei hohen Temperaturen sind überraschend lang, denn Poker et al. [62] zeigten, daß eine etwa 400 nm dicke, durch Titan-Implantation amorphisierte LiNbO₃-Schicht schon bei 450 °C innerhalb weniger Minuten durch Festphasenepitaxie (Solid Phase Epitaxy: SPE) vom Substrat ausgehend rekristallisiert. Eine Extrapolation der in Poker's Arbeit gegebenen Rekristallisationsraten hin zu 1060 °C

ergibt einen Wert von etwa 10 mm/s, d. h. eine Rekristallisierung der durch die MeV-Erbium-Implantation amorphisierten Schicht ist innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde zu erwarten. Da die Aufheizrate im Rohröfen gering ist (s. Kapitel 3.1.2), läuft die Rekristallisation bereits in der Aufheizphase ab und sollte bei Erreichen der Endtemperatur von 1060 °C lange abgeschlossen sein. Welcher Art sind dann die Defekte, die das Channeling so effizient unterdrücken und die thermisch so außerordentlich stabil sind?

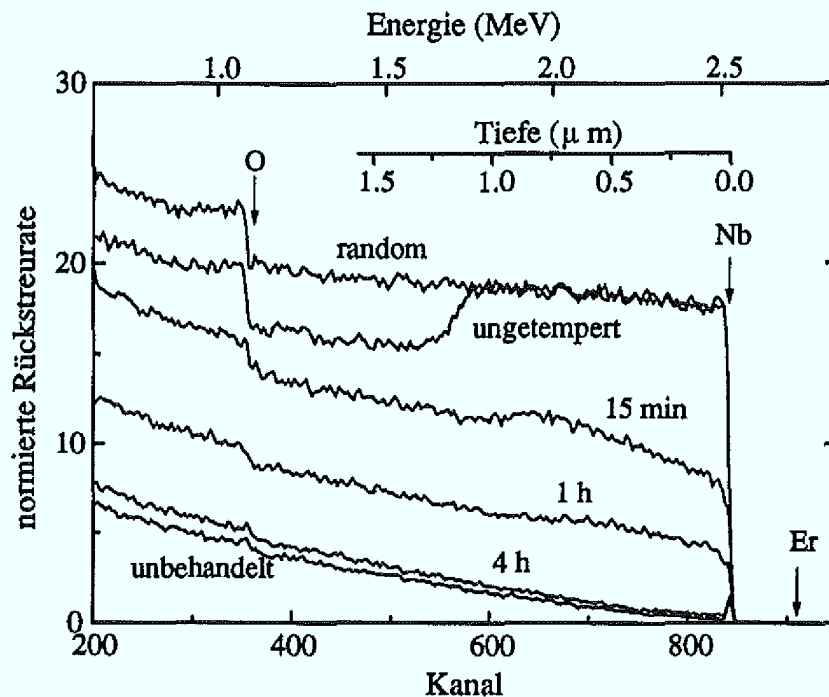


Abb. 5.1: RBS Channeling-Spektren von Erbium-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) x-cut LiNbO_3 -Einkristallen, die für verschiedene Zeiten bei 1060 °C im Rohröfen getempert wurden. Ebenfalls dargestellt ist das Random-Spektrum der ungetemperten Probe.

Bei einer Röntgenbeugungs-Analyse (θ - 2θ -Scan) der für 15 min bei 1060 °C getemperten Probe wurden keine Reflexe zusätzlich zu denen des LiNbO_3 -Einkristalls beobachtet, so daß eine polykristalline Schicht auf dem kristallinen Substrat ausgeschlossen werden kann. Eine Hellfeld-Elektronenmikroskopie-Aufnahme dieser Probe in Aufsicht (Abb. 5.2 (b)) zeigt eine Kornstruktur mit einer typischen Korngröße zwischen 0.5 und 1.5 µm. Das zum gesamten Bildausschnitt gehörende Beugungsbild in Abb. 5.2 (c) entspricht dem Beugungsbild für einen x-cut LiNbO_3 -Einkristall: Die Beugungsreflexe spannen das reziproke Netz zu der in Abb. 2.2 dargestellten Realstruktur der Oberfläche eines x-geschnittenen Kristalls auf. Das die Beugungsfigur aufspannende Parallelogramm hat ein Seitenverhältnis a/b von 1.39 und der kleinere der beiden Winkel beträgt 85° in exzellenter Übereinstimmung mit den Vorhersagen in Kapitel 2.1. Daraus läßt sich schließen, daß alle Körner aus kristallinem LiNbO_3 bestehen und

die Orientierung des Substrats besitzen, ganz in Einklang mit den Aussagen der Röntgenanalyse. Allerdings weisen die Helligkeitsunterschiede in der Hellfeld-Aufnahme darauf hin, daß benachbarte Körner nicht vollständig identisch sind, sondern z. B. leicht gegeneinander verkippt sein können.

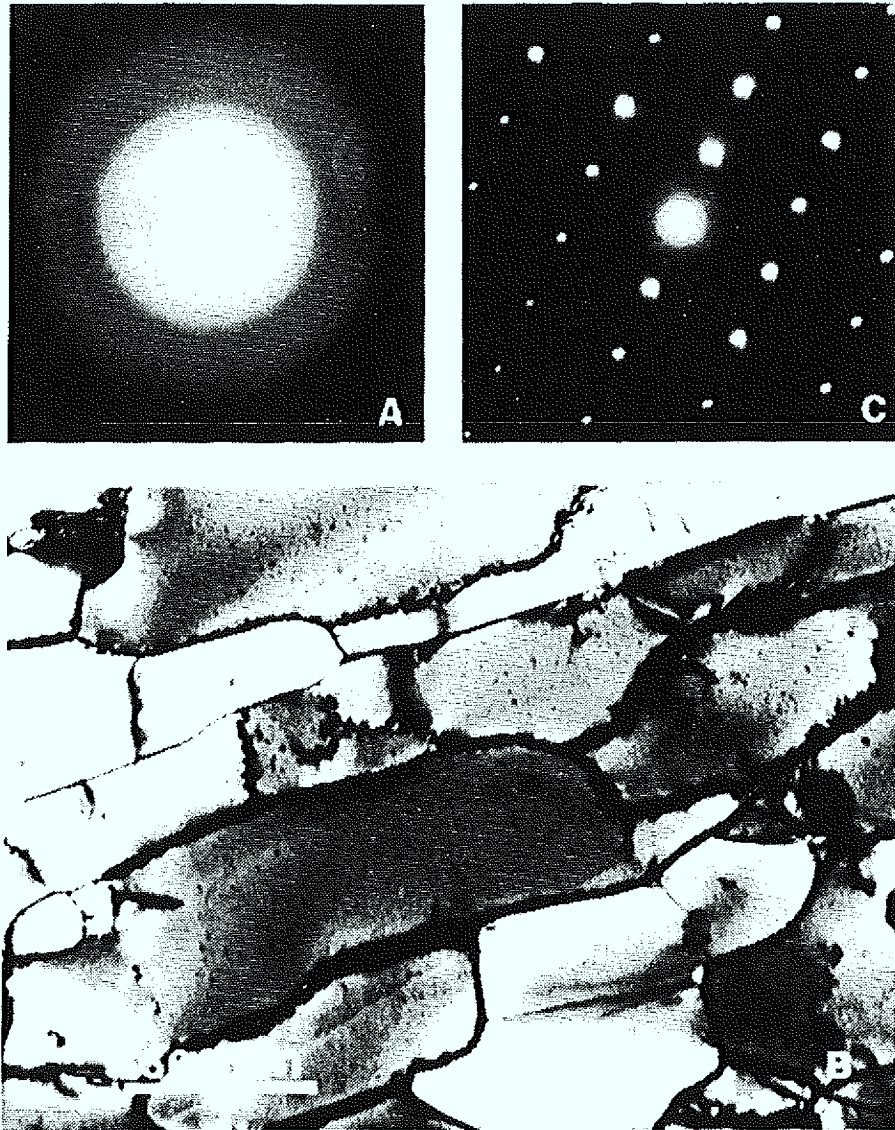


Abb. 5.2: (a) Transmissions-Elektronen-Beugungsfigur eines mit 3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$ implantierten LiNbO_3 -Einkristalls in Aufsicht, (b) Hellfeld-Aufnahme einer identisch implantierten und 15 min bei $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ im Rohrofen getemperten Probe in Aufsicht und (c) das zum gesamten Bildausschnitt gehörige Beugungsbild.

Das bestätigt eine erneute Analyse mit Röntgenbeugung. Abbildung 5.3 zeigt die Rocking-Kurve um den (110)-Reflex einer für 15 min bei $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ im Rohrofen getemperten Probe zusammen mit der entsprechenden Kurve für einen unbehandelten Kristall. Das Spektrum der implantierten Probe wird durch den Beitrag des ungestörten Substrats dominiert; trotzdem läßt

sich in der logarithmischen Auftragung die erhebliche Verbreiterung des Röntgenreflexes sehr gut erkennen. Die daraus ermittelte Verkipfung der einzelnen Körner von bis zu 2.5 Grad gegenüber dem Substrat erklärt das schlechte Channeling in Abb. 5.1.

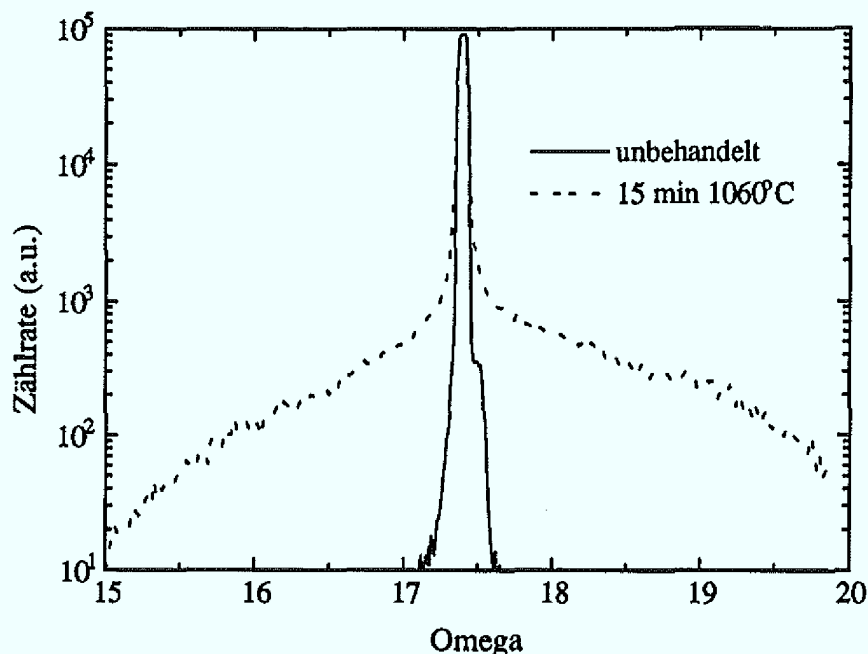


Abb. 5.3: Rocking-Kurve um den (110)-Reflex für einen Erbium-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) LiNbO_3 -Einkristall nach einer Temperung für 15 min bei 1060°C im Rohrofen. Zum Vergleich die Rocking-Kurve eines unbehandelten Kristalls.

Die gleiche Kornstruktur wurde bei Proben gefunden, die bei einer Temperatur von 500°C für 1 h im Rohrofen getempert wurden. Daraus ergibt sich das folgende Bild: Die amorphe Schicht rekristallisiert bereits während der Aufheizphase im Rohrofen durch das Wachstum epitaktischer Säulen ausgehend vom ungeschädigten Substrat. Die zahlreichen Korngrenzen und die Fehlorientierung der Körner relativ zueinander erklären die hohe Rutherford-Rückstreuung in Channeling-Geometrie. Die gegeneinander verkippten Körner sind sehr stabil, so daß eine lange Temperung bei einer hohen Temperatur notwendig ist, um aus den Körnern eine zusammenhängende einkristalline Schicht zu bilden. Ähnlich lange Ausheilzeiten bei 1100°C in einem konventionellen Ofen beobachteten Jetschke et al. [63] bei LiNbO_3 -Kristallen, die sie durch die Implantation von Phosphor amorphisiert hatten.

Die Ausheilcharakteristik der Körner ist in Abb. 5.4 dargestellt. Implantierte LiNbO_3 -Kristalle wurden bei verschiedenen Temperaturen für unterschiedliche Zeiten im Rohrofen getempert und mit RBS/Channeling charakterisiert. Für jede Probe wurde der $\chi_{\min}$ -Wert als Quotient aus den Integralen über das Random- und das Channeling-Spektrum zwischen Kanal 800 und 830

(s. Abb. 5.1) bestimmt. Er nimmt auf der logarithmischen Temperzeit-Skala linear ab und erreicht einen Sättigungswert, der von der benutzten Tempertemperatur abhängt. Während bei 1060 °C ein vollständiges Ausheilen der Proben möglich ist, sättigt der $\chi_{\min}$ -Wert bei 1005 °C bei etwa 24 % und läßt sich bei 950 °C nicht unter ca. 40 % drücken.

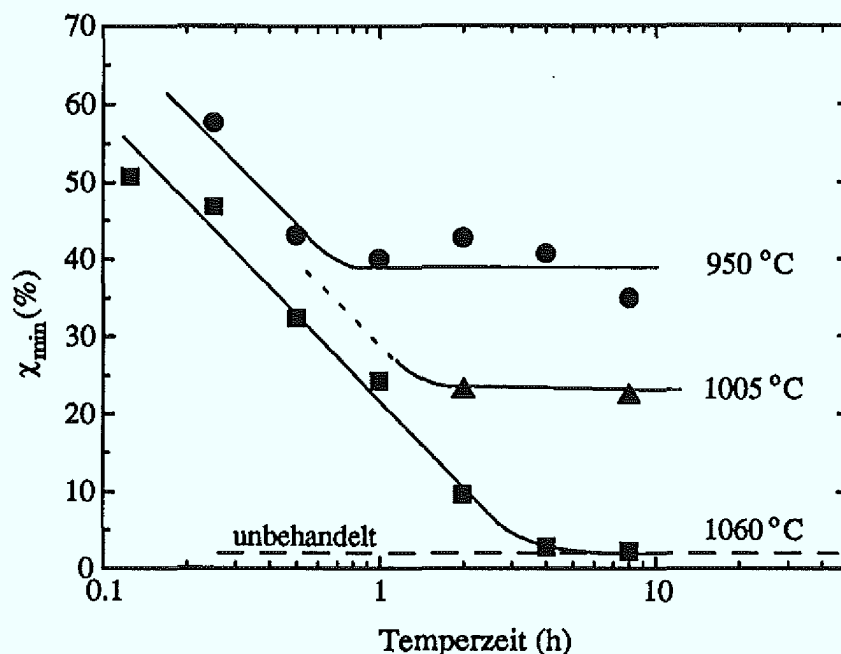


Abb. 5.4: "Minimum Yield"-Werte als Funktion der Temperzeit im Rohröfen für verschiedene Tempertemperaturen. Alle Proben wurden mit 3.5 MeV und $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$ implantiert. Die gestrichelte Linie deutet den $\chi_{\min}$ -Wert ($2.0 \pm 0.2 \%$) für einen unbehandelten Kristall an. Die Linien durch die Meßpunkte sind Hilfslinien für das Auge.

Dieses Verhalten deutet an, daß in der geschädigten Schicht verschiedene Defekte mit unterschiedlichen Auflösungsenergien existieren. Eine mögliche Erklärung ist eine Abhängigkeit der Stabilität eines Korns von seiner Größe, d.h. vom Verhältnis zwischen seinem Volumen und seiner Oberfläche. Bei niedrigeren Temperaturen (950 °C) sind kleine Körner instabil, lösen sich auf und schließen sich perfekt orientiert dem Substrat an. Dadurch nimmt die Zahl der Korngrenzen und der Volumenanteil von fehlorientierten Körnern und in direkter Folge der $\chi_{\min}$ -Wert ab. Nach einiger Zeit wird eine Sättigung erreicht, da alle bei dieser Temperatur instabilen Körner aufgelöst worden sind. Mit steigender Tempertemperatur nimmt die kritische Größe für stabile Körner zu, bis sie bei 1060 °C so groß ist, daß sie die ganze Probe umfaßt.

5.1.2 Erbium- und Lithium-Tiefenprofile

Die prinzipielle Fähigkeit der MeV-Implantation, ein genau kontrolliertes Erbium-Tiefenprofil in den LiNbO_3 -Kristall einzubringen, ist nur dann von technologischem Nutzen, wenn das implantierte Profil auch den anschließenden Tempersschritt einigermaßen unbeeinflusst übersteht. Abbildung 5.5 (a) zeigt die mit SIMS gemessenen Erbium-Tiefenprofile der Proben aus Abb. 5.1, die für verschiedene Temperzeiten bei 1060°C getempert wurden. Durch die Implantation entsteht ein Gauß-förmiges Erbium-Profil mit einer Profilbreite (auf halber Höhe: FWHM) von $0.45\ \mu\text{m}$, das sein Maximum in einer Tiefe von $0.77\ \mu\text{m}$ unter der Oberfläche annimmt. Die Maximumskonzentration beträgt $0.11\ \text{at. \%}$. Nach einer Temperung für 15 min bei 1060°C hat die Erbium-Konzentration an der Oberfläche erheblich zugenommen, während gleichzeitig nur eine minimale Diffusion in die Tiefe stattfand. Diese Asymmetrie der Diffusion läßt sich durch das von der Implantation hervorgerufene Schädigungsprofil erklären. Der implantierte LiNbO_3 -Kristall ist bis in eine Tiefe von $1.15\ \mu\text{m}$ amorphisiert und auch nach einer Temperung von 15 Minuten bei 1060°C ist diese Oberflächenschicht noch stark gestört (s. Abb. 5.1); dadurch steht den Erbium-Ionen insbesondere in der Aufheizphase für ihre Diffusion eine erhöhte Zahl von Leerstellen zur Verfügung und ihre Beweglichkeit in Richtung der Oberfläche ist größer als in das ungestörte Substrat hinein (sog. "Defekt-unterstützte Diffusion"). Ab einer Temperzeit von 30 min ist eine Asymmetrie der Diffusion nicht mehr zu beobachten, sondern die Profile verhalten sich wie von der Diffusionstheorie auf der Basis des 2. Fick'schen Gesetzes vorhergesagt. Ausgehend von dem Erbium-Tiefenprofil nach 30 min als Startverteilung wurden die Profile für Temperzeiten von 2 h, 4 h und 8 h durch numerisches Lösen der Diffusionsgleichung berechnet. Als einziger Parameter wurde eine konzentrations-unabhängige Diffusionskonstante von $8.3 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^2/\text{s}$ angenommen. Die berechneten Tiefenverteilungen sind zusammen mit den entsprechenden experimentell gefundenen Profilen aus Abb. 5.5 (a) in Abb. 5.5 (b) dargestellt. Die exzellente Übereinstimmung beweist, daß spätestens nach einer Temperzeit von 30 min keine defekt-unterstützte Diffusion zur Oberfläche mehr stattfindet, und daß die zu diesem Zeitpunkt noch vorhandenen Korngrenzen keinen Einfluß auf die Diffusion der Erbium-Ionen ausüben. Die gefundene Diffusionskonstante ist geringfügig höher als der für x-cut Kristalle aus Eindiffusions-experimenten bestimmte Wert von $6.6 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^2/\text{s}$ (vgl. Tab. 4.1). Bei Berücksichtigung möglicher Unterschiede in der Temperaturkalibrierung für beide Experimente ist diese Abweichung jedoch nicht signifikant.

Die Abbildung 5.5 (b) ist ein weiterer (s. auch Kapitel 4.2) prägnanter Beweis für die hervorragende Übereinstimmung der gemessenen Konzentrationsprofile mit der Vorstellung einer konzentrationsunabhängigen Einzelteilchendiffusion (2. Fick'sche Gesetz) von Erbium in LiNbO_3 .

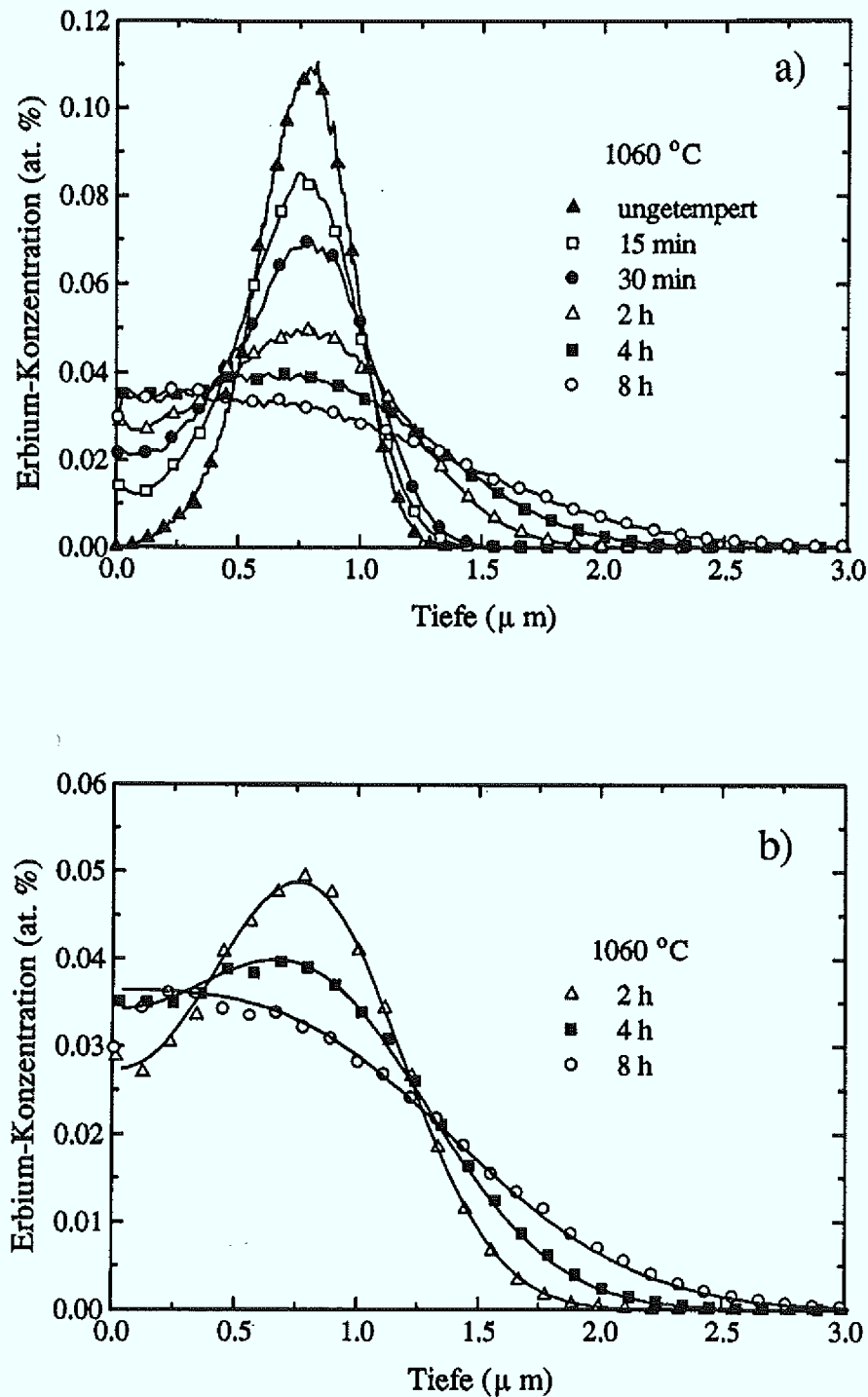


Abb 5.5: (a) Mit SIMS gemessene Erbium-Tiefenprofile von MeV-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) x-cut LiNbO_3 -Einkristallen, die für verschiedene Zeiten bei $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ im Rohofen getempert wurden. (b) Die gemessenen Tiefenprofile (Symbole) für die drei längsten Temperzeiten aus (a) zusammen mit den numerischen Lösungen der Diffusionsgleichung (durchgezogene Linien). Es wurden das gemessene Profil nach 30 min als Startverteilung und eine Diffusionskonstante von $8.3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ verwendet (s. Text).

Aus der Literatur ist bekannt, daß durch Ionenimplantation geschädigte LiNbO₃-Kristalle bei Lagerung an Luft erhebliche Lithium-Verluste erleiden [64,65]. Tatsächlich bildete sich auf den durch die MeV-Implantation von Erbium amorphisierten Kristalloberflächen eine weiße, seifige Schicht, die sich mit Wasser entfernen ließ. Solche Ausscheidungen wurden auch von Appleton et al. [64] beobachtet und als Lithium-haltig identifiziert. Für eine weitergehende Untersuchung der Lithium-Ausdiffusion wurden verschiedene Erbium-implantierte und getemperte LiNbO₃-Kristalle mit der Kernreaktion ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$ analysiert. Einige der erhaltenen Lithium-Tiefenprofile zeigt Abb. 5.6.

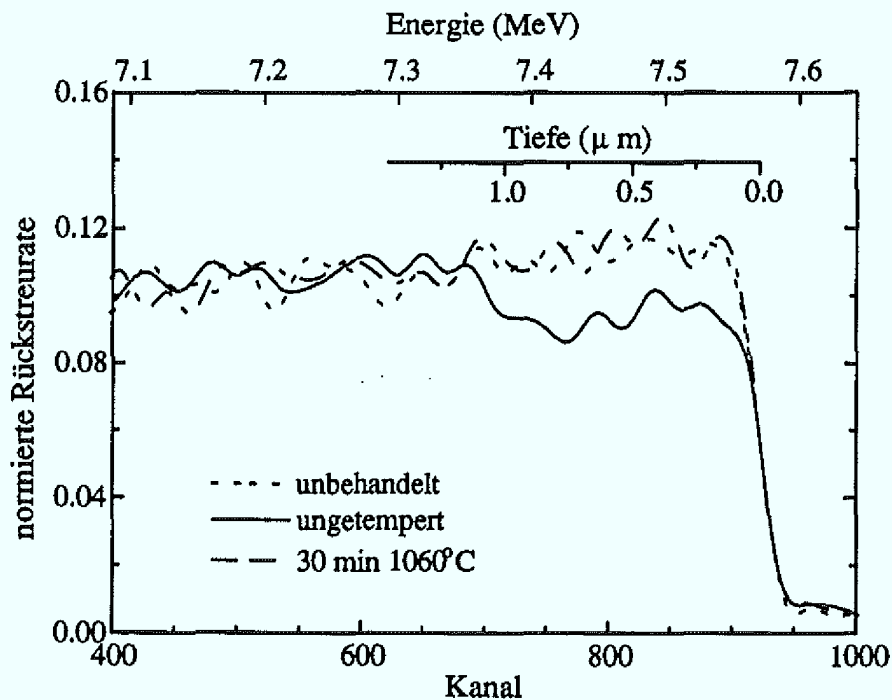


Abb. 5.6: Mit der Kernreaktion ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$ bestimmte Lithium-Tiefenprofile für Erbium-implantierte (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15}\text{ Er/cm}^2$) x-cut LiNbO₃-Einkristalle.

Der Lithium-Gehalt der as-implanted Probe ist in der kompletten $1.15\text{ }\mu\text{m}$ dicken, amorphisierten Oberflächenschicht (Vgl. Abb. 5.1) um 15 bis 20 % gegenüber dem Vergleichswert eines unbehandelten Kristalls abgesenkt. Das Minimum des Lithium-Profiles fällt mit dem Maximum des Erbium-Profiles bei $0.77\text{ }\mu\text{m}$ zusammen. Im Substrat ist keine Erniedrigung der Lithium-Konzentration festzustellen. Eine Temperung der Probe für 30 min bei $1060\text{ }^\circ\text{C}$ ist ausreichend, um das Defizit in der implantierten Schicht auszugleichen. Ein Unterschied zum unbehandelten Kristall ist innerhalb der Meßgenauigkeit nicht erkennbar; längere Temperungen bringen keine meßbaren Veränderungen mehr. Da der Lithium-Gehalt den außerordentlichen Brechungsindex von LiNbO₃ und damit die Modenprofile möglicher Wellenleiter ganz

wesentlich beeinflusst, ist diese Aussage sehr wichtig für die Wellenleiterherstellung in solchen, mit MeV-Implantation dotierten Substraten.

5.1.3 Optische Eigenschaften

Für eine Untersuchung der optischen Aktivität der eingebauten Erbium-Ionen wurden die bei 1060 °C getemperten LiNbO₃-Proben zusätzlich durch Messungen der Photolumineszenz (PL) charakterisiert. Abbildung 5.7 (a) vergleicht die Raumtemperatur-PL-Spektren der Proben mit der kürzesten (15 min) und der längsten (8 h) Temperzeit. Die Spektren sind völlig identisch. Das beweist, daß die Erbium-Ionen bereits nach 15 min bei 1060 °C zumindest lokal von kristallinem LiNbO₃ umgeben sind, ganz in Übereinstimmung mit den Elektronenbeugungs-Experimenten (s. Abb. 5.2). Ebenfalls identisch sind die PL-Intensitäten (die ein Maß darstellen für die Zahl der optisch aktiven Erbium-Ionen, vgl. Kapitel 3.2.4) und die Lebensdauer des ⁴I_{13/2}-Zustandes, die in beiden Fällen (2.85±0.05) ms beträgt. Die für andere Zeiten bei 1060 °C getemperten Proben zeigen dasselbe Verhalten.

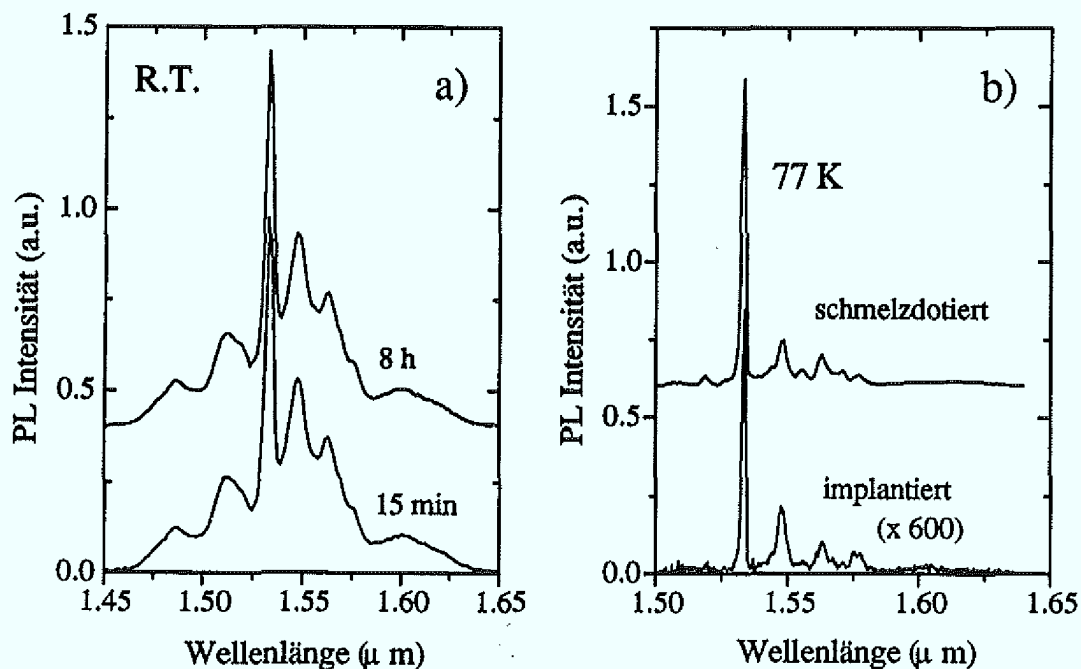


Abb. 5.7: (a) Raumtemperatur-PL-Spektren von Erbium-implantierten (3.5 MeV, $5 \cdot 10^{15}$ Er/cm²) LiNbO₃-Kristallen nach einer Temperung für 15 min bzw. 8 h bei 1060 °C im Rohrofen. (b) Bei 77 K aufgenommene PL-Spektren von einem implantierten und einem aus der Schmelze dotierten Er:LiNbO₃-Kristall. In beiden Abbildungen ist das obere Spektrum aus Gründen der Übersichtlichkeit nach oben verschoben worden.

Daraus läßt sich folgern, daß die optischen Eigenschaften der Erbium-Ionen bereits nach einer Temperung von nur 15 min bei 1060 °C in ihrem endgültigen Zustand sind. Alle Erbium-Ionen sind optisch aktiv und es gibt keinen merklichen Einfluß der Korngrenzen, die zu diesem Zeitpunkt noch in großer Zahl existieren.

Um die Qualität der optischen Dotierung mittels MeV-Implantation zu bewerten, wurden die PL-Eigenschaften eines Erbium-implantierten LiNbO_3 -Kristalls mit denen eines aus der Schmelze dotierten Kristalls (0.03 at. % Erbium) verglichen. Die Spektren wurden bei 77 K mit einer spektralen Auflösung von 2 Å aufgenommen (s. Abb. 5.7 (b)). Da die Erbium-Flächenbelegung in der schmelzdotierten Probe etwa 600 mal größer ist als für den implantierten Kristall, besitzt das zugehörige Spektrum ein viel besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Trotzdem ist gut erkennbar, daß die Positionen der einzelnen Linien, ihre relativen Intensitäten und die Linienbreiten für beide Spektren gut übereinstimmen. Das Fehlen einer zusätzlichen inhomogenen Linienverbreiterung beim implantierten Kristall belegt, daß die Erbium-Ionen auch für dieses Dotierverfahren nur einen (und zwar den gleichen wie in schmelzdotierten Kristallen) klar definierten Gitterplatz besetzen. Die fast identischen Lebensdauern (die der schmelzdotierten Probe beträgt 2.95 ms) zeigen an, daß die durch die Implantation hervorgerufenen Defekte – zumindestens soweit sie an die angeregten Erbium-Ionen koppeln – erfolgreich ausgeheilt wurden.

Zusammenfassung:

Durch die Implantation mit MeV-Erbium-Ionen wird eine 1.15 µm dicke Oberflächenschicht der LiNbO_3 -Kristalle amorphisiert. Diese Schicht verliert etwa 20 % ihres Lithium-Gehalts. Bereits während der langen Aufheizphase auf 1060 °C im Rohrofen rekristallisiert die amorphe Schicht in Form epitaktischer vom Substrat wachsender Säulen. Gleichzeitig wird das Lithium-Defizit durch Diffusion aus dem Substrat ausgeglichen und es findet eine defekt-unterstützte Diffusion von Erbium-Ionen zur Oberfläche statt. Bei Erreichen der 1060 °C ist die Oberflächenschicht bereits vollständig rekristallisiert. Die lange Temperung von 8 h bei 1060 °C ist notwendig, um aus den Säulen wieder eine einkristalline Schicht zu bilden. Während dieser Temperung verläuft das Erbium-Profil in Übereinstimmung mit dem 2. Fick'schen Gesetz und einer Diffusionskonstante, die der von einkristallinem LiNbO_3 entspricht. Die optischen Eigenschaften der eingebauten Erbium-Ionen sind bereits nach Beendigung der Aufheizphase in ihrem endgültigen Zustand und werden durch die Korngrenzen nicht beeinflusst. Die gute Übereinstimmung mit den optischen Eigenschaften eines schmelzdotierten Er: LiNbO_3 -Kristalls bestätigt, daß die MeV-Implantation eine geeignete Methode für die optische Dotierung von LiNbO_3 mit Erbium darstellt.

5.2 Rekristallisation im Quarzlampeofen

Obwohl der Einsatz eines Quarzlampeofens (RTA) bei der Ausheilung von Implantationsschäden in Silizium eine etablierte Technik darstellt, gibt es bisher keine Veröffentlichungen über eine erfolgreiche Anwendung eines solchen Schnellheizverfahrens auf Oxide, insbesondere auf LiNbO_3 . In dieser Arbeit wird erstmals gezeigt, daß durch Implantation amorphisiertes LiNbO_3 im RTA kontrolliert rekristallisiert werden kann, und daß die Verwendung eines solchen Ofens anstelle eines konventionellen Rohrofens insbesondere für die technische Anwendung von ionenimplantiertem LiNbO_3 entscheidende Vorteile bietet. Aufgrund seiner sehr kurzen Aufheizzeiten eignet sich der RTA außerdem besonders gut für eine grundsätzliche Untersuchung des Rekristallisationsvorganges, denn im Gegensatz zum Tempern im Rohrofen (s. Kapitel 5.1) erfolgt die Rekristallisation (zumindestens bei Temperaturen bis 600°C , s.u.) nicht in der Aufheizphase, sondern bei einer genau definierten Temperatur. Der Einfluß der Temperaturniveau auf Ablauf und Qualität der Rekristallisation kann so genau untersucht werden. Verwendet wurden x-cut LiNbO_3 -Einkristalle, die mit Erbium-Ionen einer Energie von 3.5 MeV und einer Dosis von $5 \cdot 10^{15}\text{ Er/cm}^2$ implantiert wurden. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, wurden die Proben in 5 s auf die Endtemperatur aufgeheizt, dort 1 min gehalten und dann innerhalb von 1 bis 2 s abgekühlt. Getempert wurde in einer fließenden Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 400 und 1060°C . Auf der Basis des gefundenen Rekristallisationsverhaltens läßt sich dieser Temperaturbereich in drei Teilbereiche aufteilen: Temperaturen unterhalb von 600°C , zwischen 600 und 900°C und oberhalb von 900°C . Für jeden Teilbereich werden die strukturellen und die optischen Eigenschaften der rekristallisierten Schicht getrennt diskutiert.

5.2.1 Temperaturen unterhalb von 600°C

a) Strukturelle Eigenschaften

Abbildung 5.8 enthält RBS/Channeling-Spektren für LiNbO_3 -Kristalle, die nach der Implantation für verschiedene Zeiten bei 500°C getempert wurden. Die mit "0s" bezeichnete Probe wurde lediglich auf die Endtemperatur aufgeheizt und sofort wieder abgekühlt. Das zu dieser Probe gehörende Channeling-Spektrum ist identisch mit dem der ungetemperten Probe. Mit Einsetzen der Temperung bewegt sich die Grenzfläche zwischen der amorphen Oberflächenschicht und dem rekristallisierten Bereich mit einer Geschwindigkeit von $(400 \pm 100)\text{ Å/s}$ in Richtung Oberfläche. Nach 40 s hat sie diese erreicht; eine weitere Erhöhung der Temperzeit bringt keine Veränderungen des Channeling-Spektrums mehr. Die auch jetzt noch sehr hohe Rückstreurate zeigt an, daß die rekristallisierte Schicht stark gestört ist. Die Störungen haben ihr Maximum im Bereich der ursprünglichen Grenzfläche zwischen Substrat

und amorphisierter Schicht - erkennbar an dem Peak im Spektrum bei Kanal 590 - und werden dann zur Oberfläche allmählich weniger. Diese bei der Rekristallisation entstandenen Defekte unterdrücken das Channeling so effizient, daß das durch die Schicht verursachte Dechanneling (für Kanäle < 560) während der Rekristallisation unverändert bleibt, obwohl die Rückstreureate in der Schicht selbst erheblich absinkt.

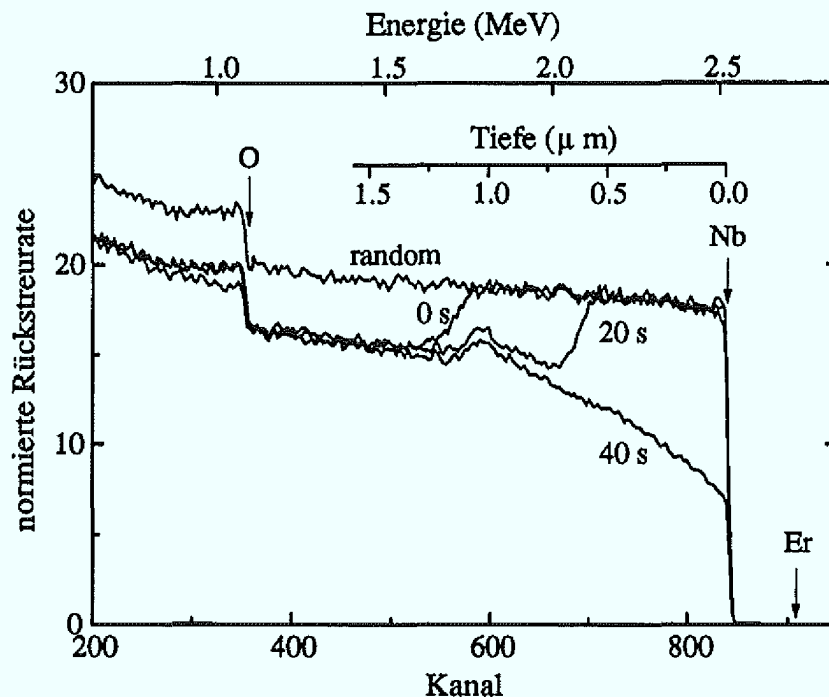
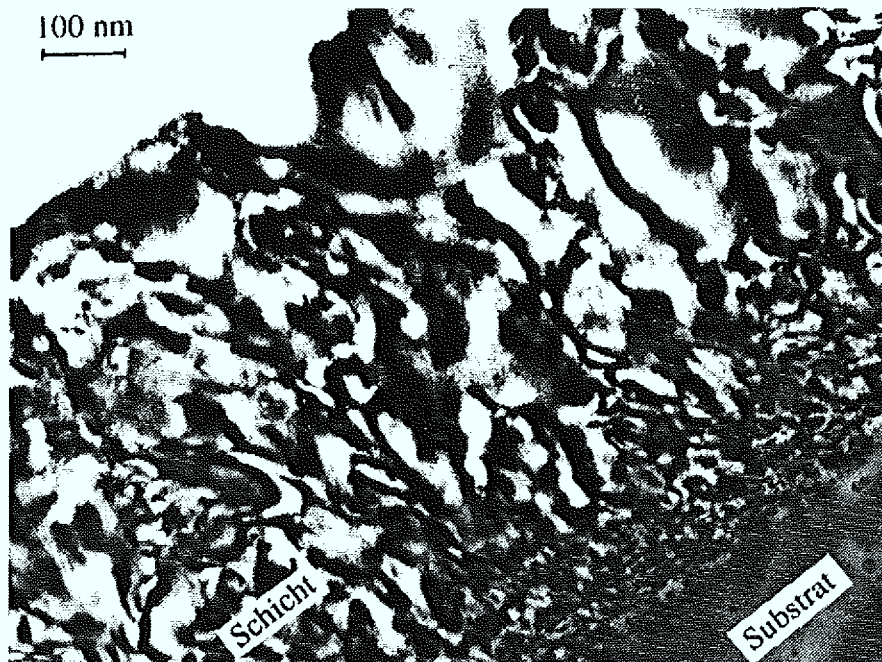


Abb. 5.8: RBS Channeling-Spektren von Erbium-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) x-cut LiNbO_3 -Einkristallen, die für verschiedene Zeiten bei 500°C im RTA getempert wurden. Ebenfalls dargestellt ist das Random-Spektrum der ungetemperten Probe.

Einen besseren Einblick in die Defektstruktur der rekristallisierten Schicht verschafft die Transmissions-Elektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahme in Abb. 5.9 (a). Sie zeigt einen Querschnitt durch die rekristallisierte Schicht einer für 5 min bei 500°C getemperten Probe. Die Schicht ist einkristallin und hat die gleiche Orientierung wie das Substrat (das geht aus dem zugehörigen, nicht gezeigten Beugungsbild hervor), besitzt aber eine extrem hohe Dichte an Versetzungen. Insbesondere im Bereich der Grenzfläche zum ungestörten Substrat zeigt sich ein regelrechtes Band von Versetzungen, ganz in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der RBS/Channeling-Analyse. Die Schicht enthält außerdem eine große Zahl winziger (wenige Nanometer großer) Hohlräume, die in Abb. 5.9 (a) wegen der unzureichenden Auflösung nur schwer zu erkennen sind. Die Hohlräume entstehen während der Rekristallisation aufgrund des erheblichen Dichte-Unterschiedes zwischen amorphen und kristallinem LiNbO_3 , der laut

Jetschke et al. [66] etwa 11 % beträgt. Ähnliche Hohlräume wurden bei der Rekristallisation von durch Ionenimplantation amorphisiertem Al_2O_3 beobachtet [67].

a)



b)

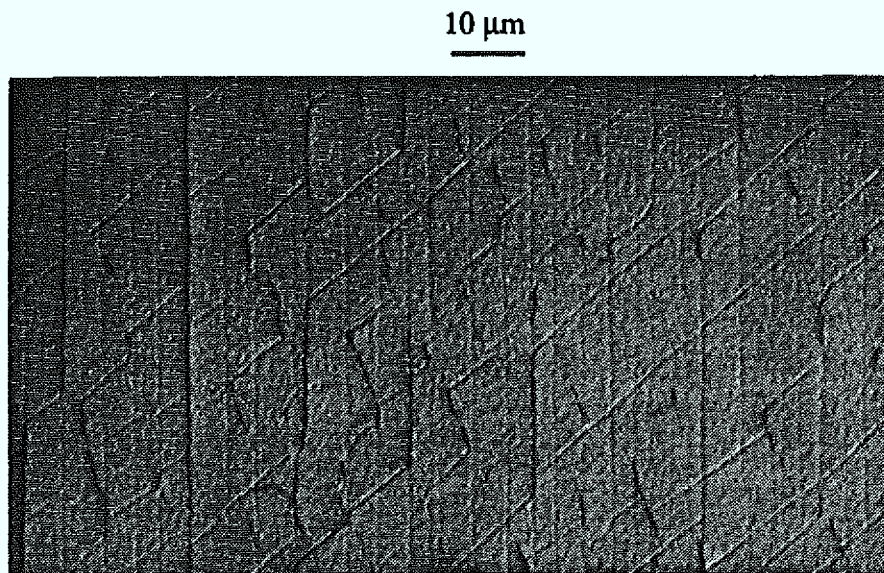


Abb. 5.9: (a) Querschnitts-Dunkelfeld TEM-Aufnahme einer Erbium-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) und für 5 min bei 500°C getemperten LiNbO_3 -Probe. (b) Lichtmikroskop-Aufnahme der Oberfläche der gleichen Probe. (Man beachte die sehr unterschiedlichen Maßstäbe).

Eine Aufnahme dieser Probe mit einem Lichtmikroskop (Abb. 5.9 (b)) zeigt eine Oberflächenstruktur, die an die Kornstruktur der im Rohofen getemperten Proben erinnert. Die typische Dimension eines Kornes beträgt einige Mikrometer; die Korngrenzen verlaufen parallel zu zwei ausgezeichneten Richtungen, von denen die eine senkrecht auf der c-Achse des Kristalls steht. Im TEM-Bild sind keine Korngrenzen zu erkennen; sie sind aber aufgrund der insgesamt sehr hohen Defektdichte auch nicht auszuschließen. Außerdem scheint die Probe in regelmäßigen Abständen entlang einer Korngrenze gerissen zu sein. Eine mögliche Erklärung für die Rißbildung ist eine Fehlorientierung benachbarter Körner zueinander, die in Analogie zu den Rohofen-getemperten Proben durch das Aufnehmen einer Rocking-Kurve des (110)-Reflexes untersucht wurde. Die maximale Verkipfung relativ zum Substrat beträgt auch hier 2.5 Grad, so daß benachbarte Körner bis zu 5 Grad gegeneinander verkippt sein können. Diese Verkipfungen führen während der Festphasenepitaxie zu erheblichen Spannungen, die mit Fortschreiten der Rekristallisierung immer größer werden, bis die Schicht an dieser Korngrenze reißt. Zu der großen Halbwertsbreite der Rocking-Kurve und dem schlechte Channeling einer bei 500 °C getemperten Probe trägt allerdings auch die hohe im TEM-Bild beobachtete Versetzungsdichte bei: In der Nähe jeder Versetzung existieren leicht verkippte Gitterebenen, die das Channeling behindern und den Röntgenreflex verbreitern.

Das mit SIMS bestimmte Erbium-Tiefenprofil (nicht gezeigt) für einen bei 500 °C rekristallisierten LiNbO_3 -Kristall ist mit dem der ungetemperten Probe identisch. Weder eine Segregation von Erbium während der Rekristallisierung noch eine defekt-unterstützte Diffusion zur Oberfläche hat stattgefunden. Die Beweglichkeit der Erbium-Ionen ist bei 500 °C auch im amorphen LiNbO_3 so gering, daß sie an Ort und Stelle in das Gitter eingebaut werden.

Die vorhandenen Daten lassen sich folgendermaßen interpretieren: Bei 500 °C rekristallisiert die amorphisierte LiNbO_3 -Schicht durch kolumnare Festphasen-Epitaxie (kolumnares SPE) mit einer Rate von 400 Å/s, ausgehend vom ungestörten Substrat. Die entstandenen Säulen haben einen typischen Durchmesser von einigen Mikrometern, sind bis zu 2.5 Grad gegenüber dem Substrat verkippt und besitzen sehr viele Versetzungen. Aufgrund der Fehlorientierung der Körner zueinander kommt es bei der Rekristallisation zur Bildung von Rissen in der Schicht entlang von Korngrenzen.

Die SPE von amorphisiertem LiNbO_3 wurde erstmals systematisch von Poker et al. [62] untersucht. Sie amorphisierten eine etwa 400 nm dicke Oberflächenschicht durch Implantation von Titan und bestimmten mit RBS/Channeling die SPE-Raten im Temperaturbereich von 375 bis 425 °C. Sie fanden ein aktiviertes Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von 2 eV. Eine Extrapolation der von ihnen gefundenen Werte auf 500 °C ergibt eine Rekristallisationsgeschwindigkeit von 330 ± 30 Å/s in guter Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Wert. Auch ihre Schichten besitzen nach abgeschlossener Rekristallisation noch eine große Anzahl

von Defekten ($\chi_{\min} \approx 30\%$), die allerdings im Gegensatz zu den Resultaten dieser Arbeit bereits bei 600°C vollständig ausgeheilt werden können. Da Poker et al. die Defektstruktur ihrer Proben nicht genauer untersucht haben, ist eine eindeutige Klärung dieser Diskrepanz nicht möglich. Zwei Erklärungen bieten sich an:

- Die Dicke der amorphisierten Schicht ist für die mit Erbium implantierten LiNbO_3 -Kristalle mit $1.15\ \mu\text{m}$ etwa dreimal größer als für die Proben der Arbeit von Poker et al.. Das bewirkt einerseits ein größeres Volumen der einzelnen Säulen und eine entsprechend größere thermische Stabilität; andererseits erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer Ribildung mit steigender Schichtdicke.
- Ein Einfluß des Dotier-Ions auf den Ablauf der Rekristallisation kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Da Beweglichkeit und Löslichkeit von Erbium in LiNbO_3 insbesondere bei tieferen Temperaturen um Größenordnungen geringer sind als die entsprechenden Werte für Titan (s. Kapitel 4.2), ist eine Störung der SPE durch das Dotier-Ion im Falle des Erbiums schon bei erheblich niedrigeren Konzentrationen zu erwarten. In der Tat berichten Poker et al., daß bei höheren Titankonzentrationen Defekte entstehen, die erst durch langes Tempern bei 1000°C ausgeheilt werden können.

b) Optische Eigenschaften

Die optische Aktivität der Erbium-Ionen in den für verschiedene Zeiten bei 500°C getemperten Proben wurde mit Photolumineszenz (PL)-Messungen untersucht. Die erhaltenen Spektren zeigt Abb. 5.10 (a). Bereits die ungetemperte Probe emittiert bei Raumtemperatur ein meßbares PL-Signal. Das Spektrum ist sehr breit und hat sein Maximum bei $1533\ \text{nm}$, der Wellenlänge der dominierenden Stark-Linie von Er^{3+} in LiNbO_3 (vgl. Kapitel 2.2.1). Das PL-Signal dieser Probe zeigt ein zeitabhängiges Verhalten: Unter Beleuchtung (2 h mit $250\ \text{mW}$ bei $496.5\ \text{nm}$) steigt die PL-Intensität um einen Faktor 5 an und bleibt dauerhaft auf diesem Wert. Ein solcher Effekt wurde für getemperte Proben nicht beobachtet. Die mögliche Ursache ist eine lokale Erwärmung der Probe durch den Laserstrahl, hervorgerufen durch die schlechte Wärmeleitung von LiNbO_3 . Durch die Temperung bei 500°C ändert sich das PL-Spektrum entscheidend. Während es für die "0s"-Probe noch mit dem der ungetemperten Probe identisch ist, ist es nach 20 s schon wesentlich strukturierter. Nach 40 s besteht das Spektrum aus mehreren, klar definierten Linien. Weil das vom Er^{3+} -Ion emittierte PL-Spektrum aufgrund des Stark-Effektes eine empfindliche Sonde für die lokale Umgebung des Ions darstellt (s. Kapitel 2.2.1), steht die Änderung der Form des Spektrums während der Temperung in Einklang mit der Beobachtung einer Rekristallisierung der amorphen Schicht mittels SPE.

Direkt nach der Implantation und auch nach dem Aufheizen auf 500°C ("0s"-Probe) befindet sich ein Teil der Erbium-Ionen im optisch aktiven dreiwertigen Zustand, umgeben von amorphem LiNbO_3 . Die daraus resultierende starke inhomogene Linienverbreiterung erklärt das strukturlose Aussehen der PL-Spektren. Mit Fortschreiten der Rekristallisationsfront erhalten zunehmend mehr Erbium-Ionen die klar definierte einkristalline Umgebung; folglich nimmt die inhomogene Linienverbreiterung ab und die einzelnen Stark-Linien werden schärfer. Wie Abb. 5.10 (b) zeigt, bleibt das PL-Spektrum allerdings auch nach langen Temperzeiten bei 500°C deutlich (schon bei Raumtemperatur erkennbar) inhomogen verbreitert im Vergleich zu Proben, die bei 1060°C im Rohrofen getempert wurden. Das lässt sich durch die hohe mit Channeling und TEM beobachtete Defektdichte in diesen Schichten erklären.

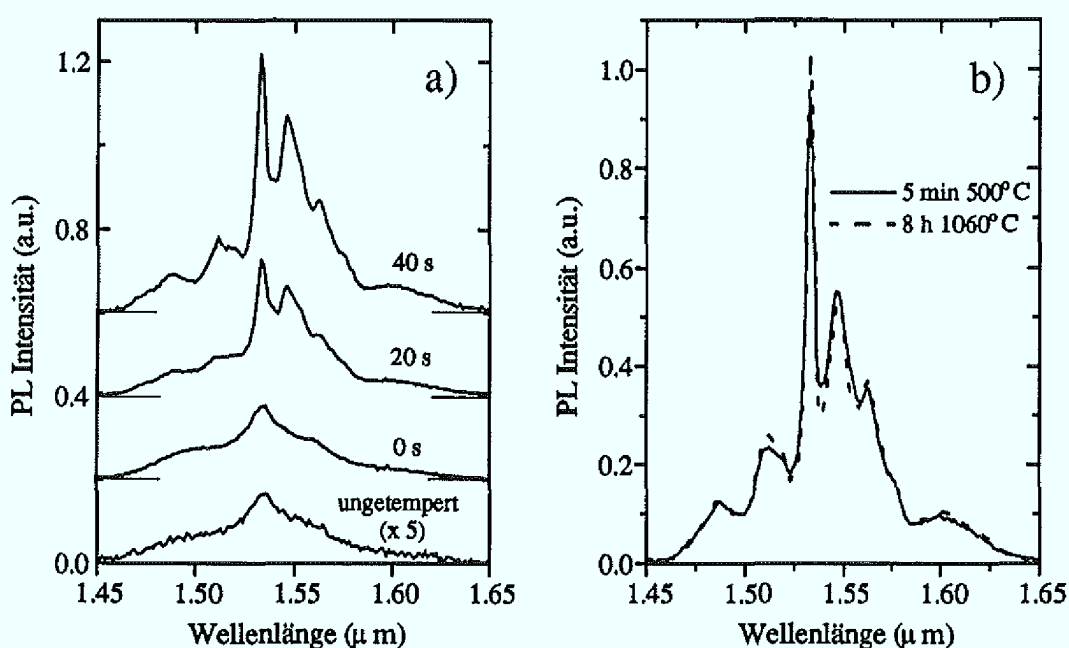


Abb. 5.10: (a) Raumtemperatur PL-Spektren von Erbium-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15}\text{ Er/cm}^2$) x-cut LiNbO_3 -Einkristallen, die für verschiedene Zeiten bei 500°C im RTA getempert wurden. Die absoluten Intensitäten können direkt verglichen werden, nur das Spektrum der ungetemperten Probe wurde mit einem Faktor 5 skaliert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Spektren horizontal verschoben. (b) PL-Spektrum einer für 5 min bei 500°C im RTA (durchgezogene Linie) und einer für 8 h im Rohrofen getemperten Probe (gestrichelte Linie).

Für alle Kristalle wurde die integrierte PL-Intensität zwischen 1.45 und $1.65\text{ }\mu\text{m}$ relativ zur Intensität eines identisch implantierten, aber perfekt (8 h bei 1060°C im Rohrofen, s. Kapitel 5.1) ausgeheilten Kristalls bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.11 dargestellt. Durch Aufheizen auf 500°C steigt die PL-Intensität um einen Faktor 5 an. Während des SPE-Prozesses verdoppelt sie sich noch einmal, sättigt dann aber bei 70 % des Vergleichswertes für

einen perfekten Kristall und steigt auch für längere Temperzeiten nur noch geringfügig an. Zusätzlich wurde an diesen Proben die Zerfallszeit des PL-Signals gemessen. Der Zerfall war in allen Fällen einfach exponentiell, so daß die Lebensdauer des $^4\text{I}_{13/2}$ -Zustandes aus diesen Zerfallskurven durch einen "least-mean-squares"-Fit bestimmt werden konnten (s. Abb. 5.11). Der ungetemperte Kristall besitzt eine erheblich reduzierte Lebensdauer von (1.65 ± 0.15) ms. Durch Aufheizen auf 500°C wird die Lebensdauer fast verdoppelt und ist mit 3.16 ms sogar etwa 10 % höher als für einen perfekten Kristall (2.85 ms). Mit zunehmender Temperzeit nähert sie sich diesem Wert asymptotisch an und erreicht ihn nach 5 min bei 500°C .

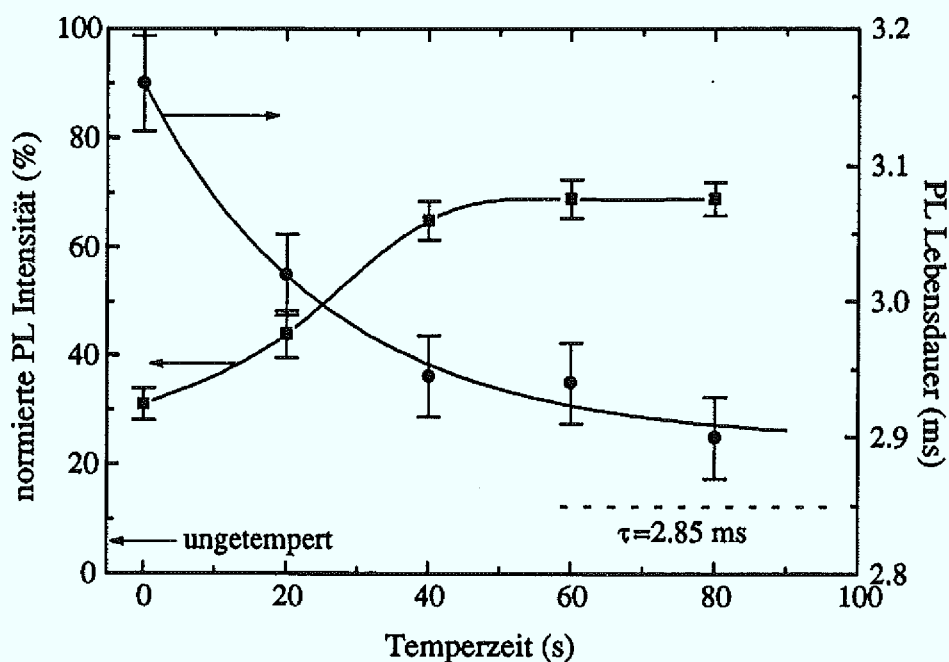


Abb. 5.11: Die auf den Vergleichswert eines perfekt ausgeheilten Kristalls normierte integrierte PL-Intensität (Quadrate, linke Achse) und die PL-Lebensdauer (Kreise, rechte Achse) als Funktion der Temperzeit bei 500°C . Die PL-Intensität der ungetemperten Probe wird durch den Pfeil angedeutet. Die gestrichelte Linie entspricht der Lebensdauer von Proben, die bei 1060°C im Rohofen getempert wurden. Die durchgezogenen Linien dienen als Hilfslinien für das Auge.

Die geringe Lebensdauer der ungetemperten Probe ist eine Folge der vielen durch die Implantation hervorgerufenen Defekte. Diese ermöglichen nichtstrahlende Übergänge, die den strahlenden Übergang teilweise unterdrücken (s. Kapitel 2.2.2). Erstaunlicherweise genügt bereits ein Aufheizen der Probe auf 500°C , um alle Defekte auszuheilen, die an die angeregten Erbium-Ionen ankoppeln können, und damit alle nichtstrahlenden Zerfälle auszuschließen. Das funktioniert, obwohl die Schicht noch amorph ist. Bereits die bei der Bestrahlung mit Licht lokal hervorgerufene Temperaturerhöhung scheint dafür ausreichend zu sein (s.o.). Die

Leichtigkeit, mit der die nichtstrahlenden Zerfälle ausgeschaltet werden können, unterscheidet sich grundsätzlich von dem Verhalten Erbium-implantierter Gläser. So ist ein vollständiges Ausheilen aller implantations-induzierten Defekte in einigen Silikat-Gläsern nicht möglich [68]. Auf der Basis von Gleichung (3.13) sollte mit der Verdopplung der Lebensdauer eine Verdopplung der Intensität einhergehen. Der beobachtete fünffache Anstieg weist darauf hin, daß gleichzeitig die Zahl der optisch aktiven Erbium-Ionen ansteigt (N_0 in Gl. (3.13)). Unter der Annahme, daß im perfekt ausgeheilten Kristall alle Erbium-Ionen optisch aktiv sind, läßt sich ihr Anteil in der amorphen Matrix der "0s"-Probe zu ca. 30 % abschätzen. Mit fortschreitender Rekristallisierung steigt der Anteil optisch aktiver Ionen weiter an, ausgedrückt durch den Anstieg in der PL-Intensität, erreicht aber selbst für lange Temperzeiten (5 min) bei 500 °C nur Werte zwischen 80 und 90 %. Ob die restlichen Erbium-Ionen optisch gänzlich inaktiv sind (z.B. weil sie nicht als Er^{3+} vorliegen) oder nur eine erheblich geringere Lebensdauer besitzen, bleibt offen.

Die besonders hohe Lebensdauer der Erbium-Ionen in der "0s"-Probe und der Abfall der Lebensdauer mit zunehmender Temperzeit auf den Vergleichswert eines perfekten Kristalls kann verschiedene, auch gemeinschaftliche Ursachen haben:

- Der Brechungsindex n_0 (n_e) von amorphen LiNbO_3 ist 7 % (5 %) niedriger als der eines LiNbO_3 -Einkristalls [66,69]. Da nach Kapitel 2.2.2 ein niedrigerer Brechungsindex eine höhere Lebensdauer bedeutet, kann das die hohe Lebensdauer der amorphen Probe und ihr Absinken mit zunehmender Kristallinität der Probe erklären.
- Die lokale Umgebung des Erbium-Ions bestimmt das Übergangsmatrixelement (s. Kapitel 2.2.2) des optischen Übergangs und damit die strahlende Zerfallsrate des angeregten $^4\text{I}_{13/2}$ -Zustandes. Da die Symmetrie der Umgebung im amorphen LiNbO_3 sicher höher ist als im stark anisotropen Kristall, ist der Übergang stärker verboten und eine erhöhte Lebensdauer verständlich.
- Auch ein Einfluß der Stöchiometrie kann grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden. In Kapitel 5.1 wurde gezeigt, daß der ungetemperte Kristall ein erhebliches Lithium-Defizit aufweist. Ein solches Defizit kann die Lebensdauer direkt (über den vom Erbium besetzten Gitterplatz) oder indirekt (über eine Änderung des Brechungsindex) beeinflussen. Tatsächlich wurde für Europium-dotiertes LiNbO_3 ein Einfluß des Li/Nb-Verhältnis auf den Gitterplatz des Europium-Ions beobachtet [70].

5.2.2. Temperaturen zwischen 600 und 900 °C

a) Strukturelle Eigenschaften

Abbildung 5.12 enthält das Random- und das Channeling-Spektrum eines LiNbO_3 -Kristalls, der nach der Implantation 1 min bei 700 °C im RTA getempert wurde. Trotz der höheren Tempertemperatur zeigt die Probe im Gegensatz zu den bei 500 °C getemperten Proben (s. Abb. 5.8) in der implantierten Schicht fast kein Channeling. Bei genauerer Analyse der Spektren lassen sich zwei Bereiche unterscheiden: eine etwa 500 nm dicke Schicht an der Oberfläche, deren Rückstreurrate in Channeling-Richtung mit der in Random-Richtung identisch ist, und eine darunterliegende 650 nm dicke Schicht mit einer leicht reduzierten Rückstreurrate.

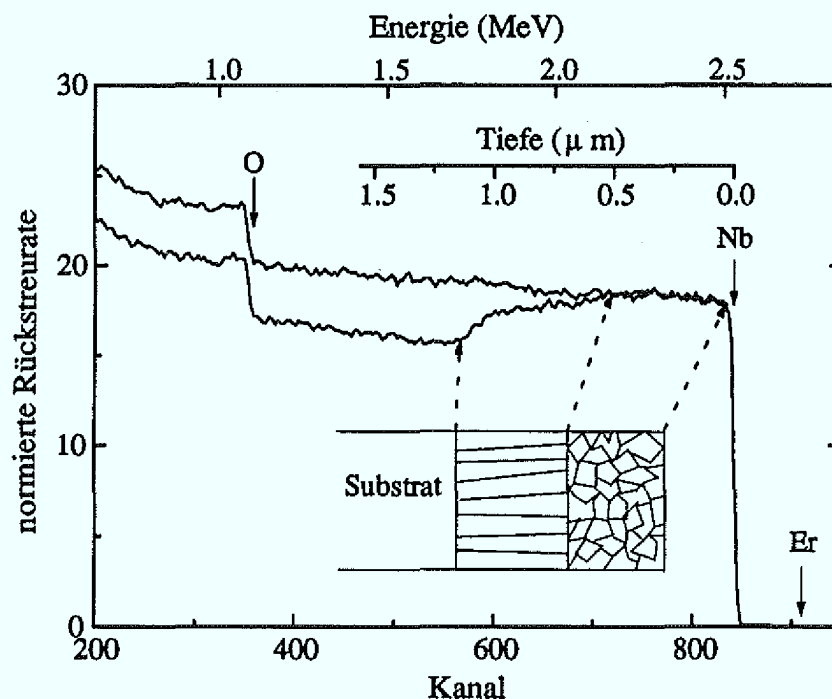


Abb. 5.12: RBS Channeling-Spektren von einem Erbium-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) x-cut LiNbO_3 -Einkristall, der 1 min bei 700 °C im RTA getempert wurde. Die kleine Zeichnung zeigt schematisch den Aufbau der rekristallisierten Schicht.

Das ungewöhnliche Aussehen des Channeling-Spektrums wird bei Betrachten des TEM-Bildes in Abb. 5.13 verständlich. Die Dunkelfeld-Aufnahme (Abb. 5.13 (a)) zeigt einen Querschnitt durch die rekristallisierte Schicht einer identisch behandelten Probe. In Übereinstimmung mit den RBS/Channeling-Resultaten besteht die Schicht aus zwei Tiefenbereichen: Über dem Substrat befindet sich eine 650 nm dicke, aus einkristallinen Säulen bestehende Schicht. Darüber liegt eine ca. 500 nm dicke Schicht aus zufällig orientierten LiNbO_3 -Nanokristallen.

mit einem typischen Durchmesser zwischen 40 und 60 nm. Die zufällige Orientierung der Kristallite wird durch das zugehörige Beugungsbild (Abb. 5.13 (c)) belegt und macht das Ausbleiben eines Channeling-Effektes in dieser Schicht verständlich. Die Säulen in der darunterliegenden Schicht haben einen typischen Durchmesser von 50 nm und die gleiche Orientierung wie das Substrat, sind aber bis zu 7° gegeneinander verkippt. Diese Verkipfung läßt sich sehr gut aus der Verschmierung der Reflexe im zum Säulenbereich gehörenden Beugungsbild (Abb. 5.13 (b)) ablesen. Eine Untersuchung der Säulen mit hochauflösendem TEM ergab, daß die einzelnen Säulen praktisch defektfrei sind. Der Aufbau der rekristallisierten Schicht ist in Abb. 5.12 schematisch dargestellt.

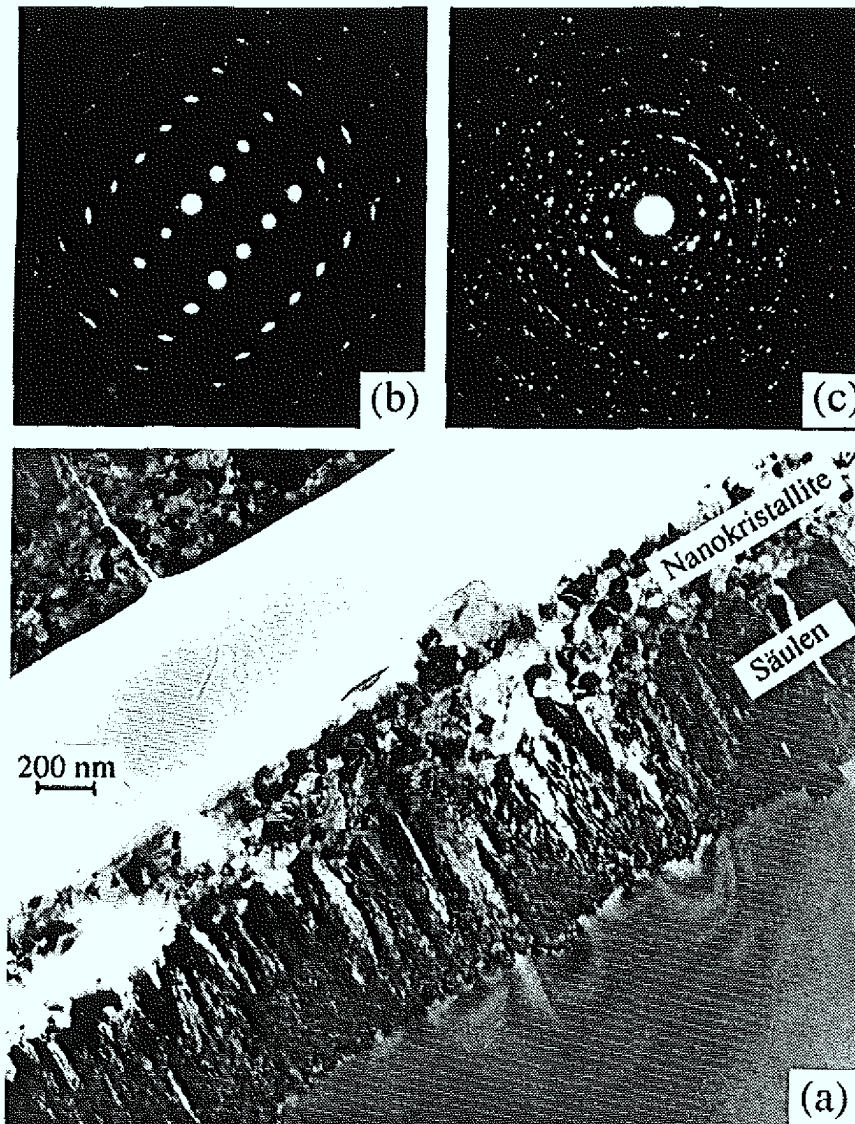


Abb. 5.13: (a) Querschnitts-TEM-Aufnahme eines Erbium-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) x -cut LiNbO_3 -Einkristall, der 1 min bei 700°C im RTA getempert wurde. Die Beugungsbilder gehören zu dem Bereich des epitaktischen Säulenwachstums (b) und der polykristallinen Schicht (c).

Lichtmikroskopie-Aufnahmen der Oberfläche zeigen wie für die bei 500 °C getemperten Proben Risse im typischen Abstand von einigen Mikrometern, die aber jetzt ausschließlich senkrecht zur c-Achse des Substrats verlaufen. Einige der Risse sind im TEM-Bild zu erkennen.

Bei anderen Temperaturen (jeweils 1 min bei 600, 800 und 900 °C) getemperte LiNbO_3 -Kristalle wurden ebenfalls mit RBS/Channeling analysiert. Die Channeling-Spektren unterscheiden sich nur geringfügig von dem der bei 700 °C getemperten Probe (s. Abb. 5.12). Die aus den Spektren ermittelte Dicke der polykristallinen Schicht ist weitgehend unabhängig von der gewählten Tempertemperatur. Sie steigt von 500 nm für 700 °C über 600 nm für 800 °C auf 700 nm bei 900 °C nur geringfügig an. Nach einer Temperung bei 600 °C zeigt die oberflächennahe Schicht (Dicke ca. 500 nm) noch ein geringes Channeling, d.h. sie ist noch nicht durchgehend polykristallin. Das mit steigender Tempertemperatur besser werdende Channeling in der darunterliegenden Schicht deutet darauf hin, daß die Kristall-Qualität der Säulen mit steigender Endtemperatur zunimmt.

Aus dem Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ in Kapitel 2.1.1 geht hervor, daß kongruentes LiNbO_3 unterhalb einer Temperatur von 900 °C metastabil ist. Um auszuschließen, daß sich bei der Temperung in der trockenen Sauerstoffatmosphäre des RTA die Lithium-arme Phase LiNb_3O_8 bildet, wurde ein für 1 min bei 700 °C getemperter Kristall mit Röntgenbeugung analysiert. Das erhaltenen Spektrum (θ -2 θ -Scan) besitzt aufgrund der rein zufälligen Orientierung der Nanokristalle in der Oberflächenschicht zusätzlich zu den Reflexen des Substrats sämtliche Reflexe, die für polykristallines LiNbO_3 zu erwarten sind. Weitere Reflexe, insbesondere Reflexe, die der LiNb_3O_8 -Phase zugeordnet werden können, wurden nicht gefunden. Lithium-Ausdiffusion, die für lange Temperzeiten im Rohofen in einer trockenen Sauerstoffatmosphäre beobachtet wurde [71], scheint für die kurzen Temperzeiten im RTA keine Rolle zu spielen. Aufgrund der begrenzten Auflösung kann die Existenz geringer Volumenanteile von LiNb_3O_8 allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Das mit SIMS gemessene Erbium-Tiefenprofil nach einer Temperung für 1 min bei 800 °C im RTA ist zusammen mit dem Tiefenprofil der ungetemperten Probe in Abb. 5.14 dargestellt. Das Profil der getemperten Probe ist relativ zu dem der ungetemperten Probe in Richtung der Oberfläche verschoben und besitzt einen scharfen Peak in einer Tiefe von etwa 600 nm, d.h. an der Grenzfläche zwischen dem epitaktisch gewachsenen Bereich und der polykristallinen Schicht. Das Aussehen des Spektrums läßt sich durch Segregation von Erbium während der SPE-Rekristallisierung vom Substrat erklären. Segregation wurde u.a. auch bei der SPE von amorphen Silizium beobachtet [72] und tritt auf, wenn die Konzentration des Dotierions in der amorphen Schicht über der Löslichkeit im Einkristall liegt. Bei der Rekristallisierung schiebt

die Rekristallisationsfront die überschüssigen Dotier-Ionen vor sich her, bis die im Segregationspeak enthaltene Menge an Dotierionen einen von der Diffusionskonstanten im amorphen Bereich, von der Rekristallisierungsrate und von der Löslichkeit im rekristallisierten Bereich bestimmten Gleichgewichtswert erreicht hat. Von da an werden hinter der Rekristallisationsfront genauso viele Erbium-Ionen eingebaut (natürlich weit oberhalb der thermodynamischen Gleichgewichtslöslichkeit; eine Extrapolation des Werte aus Tab. 4.1 ergibt für 800°C einen Wert von etwa 10^{-3} at. %), wie vorne in sie hineinlaufen [72]. Im hier vorliegenden Fall trifft die Rekristallisationsfront in einer Tiefe von etwa 600 nm auf die bereits kristallisierte polykristalline Schicht und stoppt. Dabei wird der Segregationspeak der Erbium-Ionen an der Grenzfläche eingefroren. Die Erhöhung der Oberflächenkonzentration ist die Folge einer gleichzeitig stattfindenden defekt-unterstützten Diffusion zur Oberfläche.

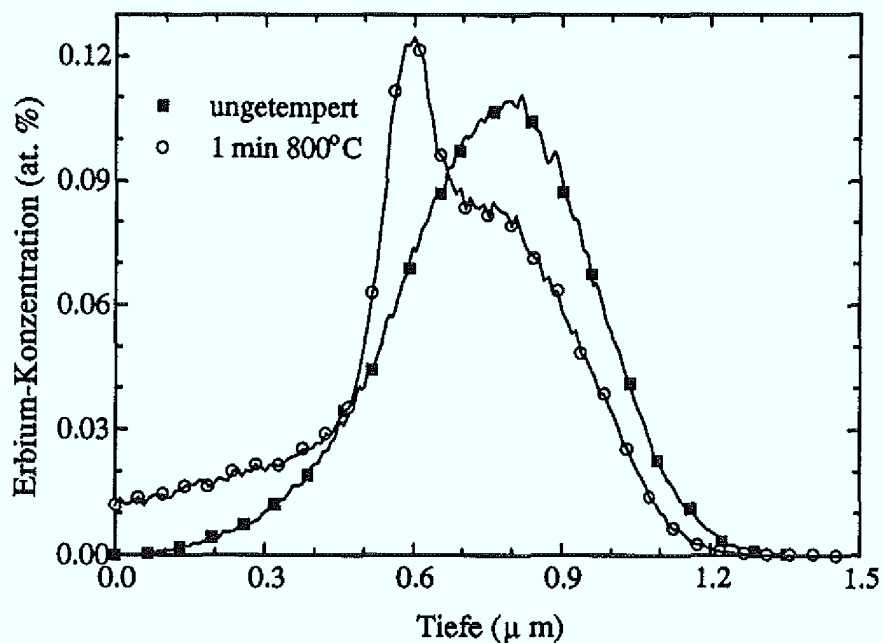


Abb. 5.14: Mit SIMS gemessenes Erbium-Tiefenprofil eines Erbium-implantierten x-cut LiNbO_3 -Kristalls direkt nach der Implantation und nach einer Temperung für 1 min bei 800°C im RTA.

Die Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Wird die amorphe LiNbO_3 -Schicht bei Endtemperaturen zwischen 600 und 900°C getempert, finden zwei konkurrierende Prozesse statt. Einerseits rekristallisiert die Schicht ausgehend vom Substrat durch kolumnare Festphasenepitaxie (kolumnare SPE) bei gleichzeitiger Segregation der Erbium-Ionen. Andererseits kommt es zur Bildung von Nukleationskeimen in der amorphen Schicht und davon ausgehend zum Wachstum zufällig orientierter Nanokristalle. Dieser Prozeß wird auch

als RNG (Random Nucleation and Growth) bezeichnet [73]. Sind die Kristallite groß genug, können sie von der herannahenden SPE-Front nicht mehr aufgelöst werden und bringen sie zum Halten. Das führt zu einer Unterteilung der rekristallisierten Schicht in einen Bereich epitaktisch gewachsener Säulen und eine polykristalline Oberflächenschicht. Der im Vergleich zur Temperung bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ erheblich geringere Säulendurchmesser ist ebenfalls eine Folge der höheren Rekristallisationstemperatur. Die Keimbildung an der Grenzfläche zum ungestörten Substrat in der Startphase des kolumnaren SPE ist ein thermisch aktivierter Prozeß. Da das Verhältnis zwischen Keimbildungsrate und Keimwachstumsgeschwindigkeit die Zahl der Säulen und damit ihre mittlere Größe festlegt, führt eine höhere Rekristallisationstemperatur zu einem kleineren mittleren Säulendurchmesser.

RNG ist auch für amorphes Silizium beobachtet worden, tritt dort aber erst bei sehr hohen Temperaturen ($T > 1330\text{ }^\circ\text{C}$) auf, da die Aktivierungsenergie für die Keimbildung mit 4 eV erheblich größer ist als die für die Rekristallisierung durch SPE (2.7 eV) [73]. Neben der niedrigen Temperatur, bei der RNG in LiNbO_3 auftritt, überrascht zusätzlich, daß SPE und RNG über einen so großen Temperaturbereich ($\Delta T \approx 300\text{ }^\circ\text{C}$) nebeneinander auftreten sollen. Eine mögliche Erklärung ist, daß die Aktivierungsenergien für beide Prozesse in LiNbO_3 praktisch gleich sind, was allerdings unwahrscheinlich ist. Ebenfalls nicht völlig auszuschließen ist ein Einfluß der Erbium-Dotierung oder eines eventuell vorhandenen Lithium-Defizits. Die einleuchtendste Erklärung jedoch ist eine rein experimentelle: Auch im RTA sind die Aufheizraten (die Aufheizzeit betrug immer 5 s) nicht ausreichend, um die Rekristallisierung bei einer definierten Temperatur stattfinden zu lassen. Dazu eine Abschätzung: Werden die von Pokor et al. [62] ermittelten SPE-Raten für amorphes LiNbO_3 zu Temperaturen von 600 bzw. $700\text{ }^\circ\text{C}$ extrapoliert, ergeben sich Zeiten von 0.6 bzw. 0.04 s , die für eine vollständige Rekristallisierung der 650 nm dicken epitaktischen gewachsenen Schicht notwendig sind. Das bedeutet, daß alle bei Temperaturen von $700\text{ }^\circ\text{C}$ oder höher getemperten Proben bereits in der Aufheizphase bei einer Temperatur zwischen 500 und $650\text{ }^\circ\text{C}$ (s. Kapitel 5.3.1) rekristallisieren. Eine höhere Endtemperatur ist folglich nicht gleichbedeutend mit einer höheren Kristallisationstemperatur. Dadurch wird verständlich, daß die Unterschiede in den RBS/Channeling-Spektren für verschiedene Temperzeiten so gering sind, und daß für alle Endtemperaturen eine Koexistenz von RNG und SPE beobachtet wurde. Die geringfügige Verschiebung der relativen Schichtanteile zugunsten von RNG mit steigender Endtemperatur (s.o.) erklärt sich durch die mit der Endtemperatur ansteigende Aufheizrate (feste Aufheizzeit von 5 s). Eine höhere Endtemperatur bedeutet deswegen, daß die Rekristallisation bei einer minimal höheren Temperatur stattfindet. Das bevorteilt den Prozeß mit der höheren Aktivierungsenergie, folglich RNG. Die höhere Endtemperatur bewirkt außerdem ein besseres Ausheilen der während der Rekristallisierung entstandenen Defekte.

b) Optische Eigenschaften

Die Photolumineszenzspektren von Kristallen, die bei Temperaturen zwischen 600 und 900 °C getempert wurden, sind denen der bei 500 °C getemperten Proben sehr ähnlich. Sie sind ebenfalls im Vergleich zu den Spektren eines perfekt ausgeheilten Kristalls (8 h bei 1060 °C) leicht inhomogen verbreitert. Zusätzliche kleine Unterschiede in den relativen Intensitäten der einzelnen Stark-Linien lassen sich durch die zufällige Orientierung der Kristallite in der polykristallinen Schicht erklären. Da das Emissionsspektrum von Er^{3+} in LiNbO_3 von der Polarisation des Pumplichtes relativ zu den Kristallachsen abhängt [74], ist es für jeden der Nanokristalle verschieden. In Analogie zu den Überlegungen in Kapitel 5.2.1 wurde der Bruchteil der optisch aktiven Erbium-Ionen durch Vergleich der integrierten Intensitäten zwischen 1.45 und 1.65 μm mit dem entsprechenden Wert des Referenzkristalls auf 70 bis 80 % abgeschätzt. Denkbar ist, daß die übrigen Erbium-Ionen im Segregationspeak (s. Abb. 5.14) in Form von Ausscheidungen vorliegen und optisch inaktiv sind. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist mit (2.75 ± 0.10) ms geringfügig kleiner als die eines perfekt ausgeheilten Kristalls (2.85 ms). Eine mögliche Erklärung ist die Existenz von Defekten in der polykristallinen Schicht, die im Gegensatz zu den Defekten in epitaktisch gewachsenen Bereich (vgl. Kapitel 5.2.1) an die angeregten Erbium-Ionen koppeln können.

5.2.3 Temperaturen oberhalb von 900 °C

a) Strukturelle Eigenschaften

Ausgehend von den Erfahrungen mit Temperungen im Rohrofen erscheint eine weitere Erhöhung der Tempertemperatur auch für den RTA sinnvoll, um ein vollständiges Ausheilen aller Defekte zu erreichen. Abbildung 5.15 zeigt die RBS/Channeling-Spektren von Erbium-implantierten LiNbO_3 -Kristallen, die nach der Implantation bei einer Temperatur von 1060 °C getempert wurden. Die mit "0s" bezeichnete Probe wurde auf 1060 °C aufgeheizt und ohne Verweilzeit sofort wieder abgekühlt. Ihr Channeling-Spektrum ähnelt den Spektren von Proben, die bei niedrigeren Temperaturen getempert wurden (Vgl. Abb. 5.12). Auch hier lassen sich innerhalb der implantierten Schicht zwei Bereiche unterscheiden. Das bestätigt die Aussage aus Kapitel 5.2.2, daß die Rekristallisation bei der Verwendung hoher Temperaturen auch im RTA bereits in der Aufheizphase erfolgt mit einem von der Endtemperatur zunächst einmal unabhängigen Resultat. Wird die Probe für 1 min auf 1060 °C gehalten, besitzt sie ein Channeling-Spektrum, das von dem eines unbehandelten LiNbO_3 -Kristalls nicht zu unterscheiden ist.

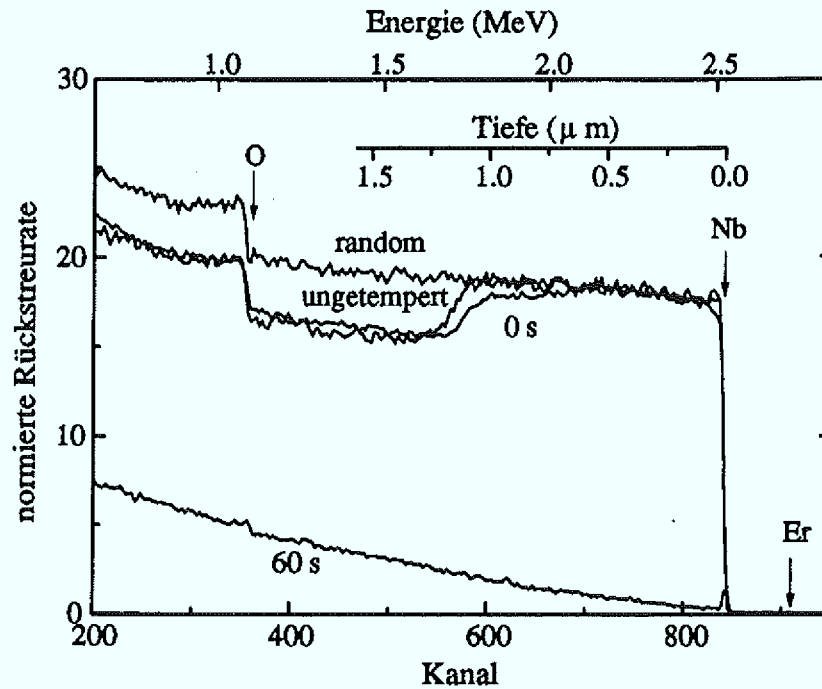


Abb. 5.15: RBS Channeling-Spektren von Erbium-implantierten ($3,5 \text{ MeV}$, $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) x-cut LiNbO_3 -Einkristallen, die für verschiedene Zeiten bei 1060°C im RTA in einer fließenden Sauerstoffatmosphäre getempert wurden.

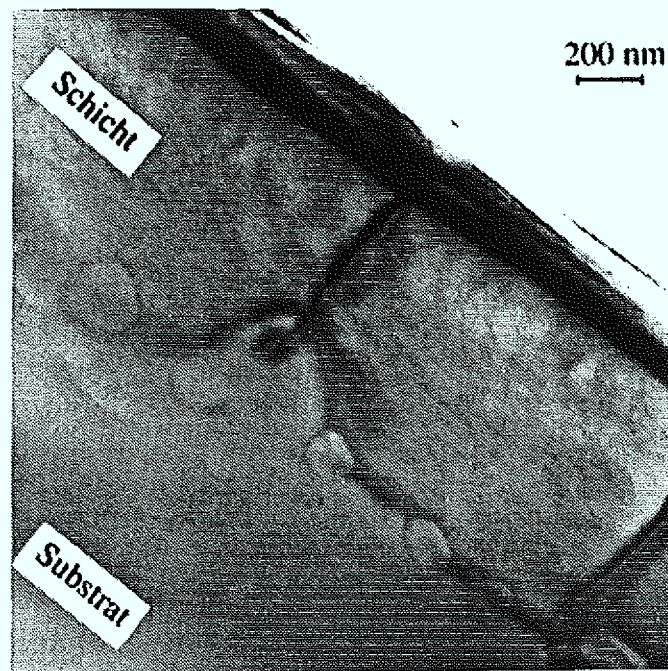


Abb. 5.16: Querschnitts-TEM-Aufnahme eines Erbium-implantierten ($3,5 \text{ MeV}$, $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) x-cut LiNbO_3 -Einkristall, der 1 min bei 1060°C im RTA getempert wurde.

Diese Temperbehandlung wurde für eine ganze Reihe von Proben wiederholt und lieferte immer das gleiche Ergebnis: Der $\chi_{\min}$ -Wert ist mit $(2.3 \pm 0.1) \%$ nicht signifikant größer als der entsprechende Wert von unbehandelten Kristallen $(2.0 \pm 0.2 \%)$. Dieses Resultat ist um so überraschender, als daß im Rohrofen bei der gleichen Temperatur eine Temperzeit von 8 h benötigt wurde, um das gleiche Ergebnis zu erzielen. Für eine grundsätzliche Untersuchung der Ursachen für das in Rohrofen und RTA so drastisch unterschiedliche Ausheilverhalten sei auf Kapitel 5.3 verwiesen. Das TEM-Bild in Abb. 5.16 bestätigt die Aussagen der RBS/Channeling-Analyse. Die Dunkelfeld-Aufnahme zeigt einen Querschnitt durch die implantierte Schicht nach einer Temperung für 1 min bei 1060°C . In der Schicht sind bis auf einzelne Versetzungen, die im typischen Abstand von 2 bis $3 \mu\text{m}$ zwischen der Grenzfläche zum Substrat und der Oberfläche verlaufen, keine Defekte zu erkennen. Auch das zugehörige Beugungsbild (nicht gezeigt) bestätigt, daß die Kristallqualität mit der des Substrats vergleichbar ist. Lediglich an der Grenzfläche zum Substrat existieren große (typische Dimension 100 - 200 nm) facettierte Hohlräume, die z. B. durch eine Agglomeration der vielen erheblich kleineren, bei niedrigeren Temperaturen beobachteten Hohlräume entstanden sein können.

Eine großflächige Untersuchung der Oberfläche eines so behandelten Kristalls mit dem Lichtmikroskop bestätigt die exzellente Kristallqualität. Es wurden keine der bei tieferen Temperaturen beobachteten Risse gefunden.

Die große Geschwindigkeit, mit der die in der Aufheizphase rekristallisierte, stark gestörte Schicht bei 1060°C in einkristallines, defektfreies LiNbO_3 umgewandelt wird, macht eine genaue Untersuchung des Ablaufs unmöglich. Um den Prozeß genauer zu studieren, wurden Erbium-implantierte LiNbO_3 -Kristalle für verschiedene Zeiten bei 925°C im RTA getempert und mit RBS/Channeling analysiert. Die erhaltenen Spektren zeigt Abb. 5.17. Bereits nach 1 min zeigt die vom Substrat her durch SPE rekristallisierte Teilschicht ein gutes Channeling, während die polykristalline Oberflächenschicht noch unverändert erscheint. Mit steigender Temperatur nimmt die Rückstreurrate ausgehend vom Substrat auch in dieser Schicht ab; gleichzeitig sinkt die durch Dechanneling bewirkte Rückstreurrate im Bereich des Substrats. Diese Ergebnisse lassen sich durch einen zweiten Festphasenepitaxie-Prozeß erklären, bei dem die zufällig orientierten Kristallite in der beim Aufheizen entstandenen polykristallinen Schicht ausgehend vom Substrat schrittweise aufgelöst werden und in epitaktisch gewachsenen, einkristallines LiNbO_3 umgewandelt werden. Ein solcher Prozeß ist thermodynamisch sinnvoll, da die freie Enthalpie einer polykristallinen Schicht aufgrund der vielen Korngrenzen höher ist als die des Einkristalls. Trotzdem überrascht die Leichtigkeit, mit der die Umwandlung vonstatten geht, denn z. B. in Silizium konnte ein solcher Prozeß bisher nicht beobachtet

werden [73]. Eine mögliche Erklärung ist die sehr hohe Beweglichkeit von zumindestens zwei der drei Bestandteile von LiNbO_3 (nämlich von Lithium und Sauerstoff), die dafür sorgt, daß dem Umwandlungsprozeß neben der thermodynamischen Triebkraft auch eine ausreichende Kinetik zur Verfügung steht. Um ein Gefühl für die Beweglichkeit von Lithium und Sauerstoff bei diesen Temperaturen zu bekommen, einige Zahlenwerte: Die Diffusionslängen von Lithium [71] und Sauerstoff [75] in kristallinem LiNbO_3 betragen für eine Temperung von 1 min bei 1060 °C 7.0 bzw. 3.0 μm und selbst für 1 min bei 925 °C immer noch 1.6 bzw. 0.6 μm . Beide Ionen können folglich während des Temperprozesses problemlos durch die ganze implantierte Schicht diffundieren.

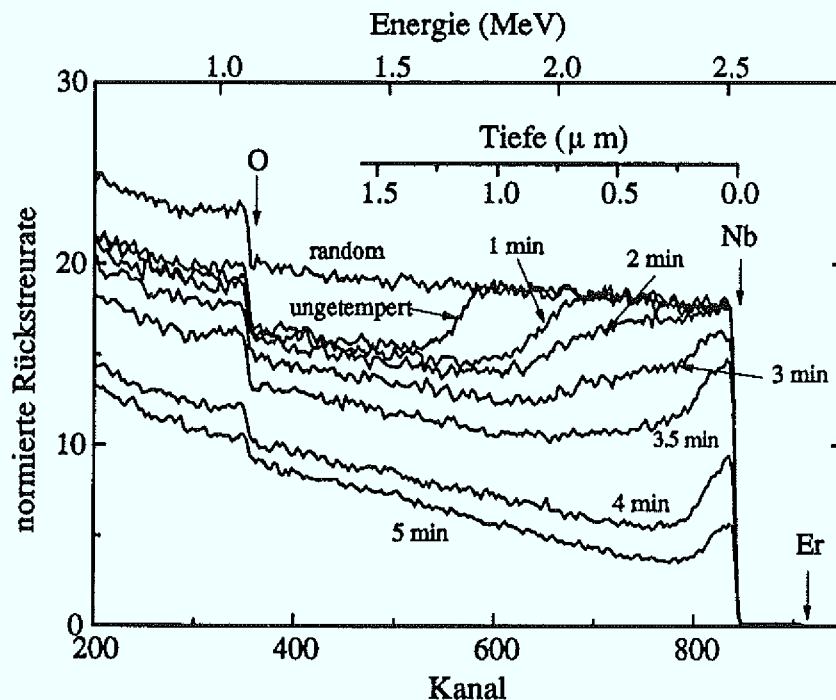


Abb. 5.17: RBS Channeling-Spektren von Erbium-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) α -cut LiNbO_3 -Einkristallen, die für verschiedene Zeiten bei 925 °C im RTA in einer fließenden Sauerstoffatmosphäre getempert wurden.

Abbildung 5.18 enthält das mit SIMS gemessene Erbium-Tiefenprofil eines LiNbO_3 Kristalls, der nach der Erbium-Implantation durch eine Temperung für 1 min bei 1060 °C im RTA vollständig ausgeheilt wurde. Zum Vergleich zeigt sie auch die Tiefenprofile einer ungetemperten Probe und einer Probe, die für 8 h bei 1060 °C im Rohrofen getempert wurde. Zur Erinnerung: diese Zeit ist im Rohrofen notwendig, um einen perfekten Kristall zu erhalten (s. Kapitel 5.1). Aufgrund der erheblich kürzeren Temperzeit findet während der RTA-Temperung keine nennenswerte Diffusion von Erbium-Ionen ins Substrat statt; es kommt lediglich zu einem Verlaufen des bei der Rekristallisation in der Aufheizphase entstandenen

Segregationspeaks (Vgl. Abb. 5.14) und zu einem Transport von Erbium zur Oberfläche aufgrund von defekt-unterstützter Diffusion und Segregation während des zweiten Festkörper-epitaxieprozesses. Die äußerst geringe Diffusionsverbreiterung des implantierten Profils bei der Ausheilung im RTA ist von großer technologischer Bedeutung, denn sie beweist, daß eine Kombination aus MeV-Implantation und Schnellheiz-Temperprozeß im RTA die Erzeugung genau kontrollierter Erbium-Tiefenprofile in einkristallinem LiNbO_3 ermöglicht. Das erlaubt ein Maßschneiden der Tiefenprofile auf die Bedürfnisse eines Bauelementes bei gleichzeitiger Nutzung der exzellenten optischen Eigenschaften des LiNbO_3 -Einkristalls.

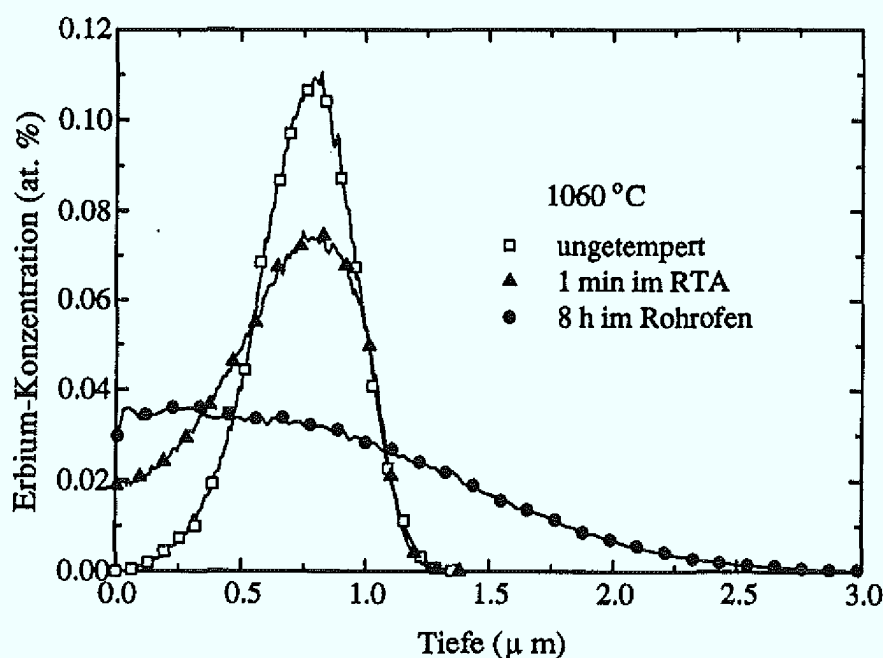


Abb. 5.18: Mit SIMS gemessene Erbium-Tiefenprofile von Erbium-implantierten x-cut LiNbO_3 -Kristallen direkt nach der Implantation und nach einer Temperung für 1 min im RTA bzw für 8 h im Rohrofen bei einer Temperatur von 1060 °C.

b) Optische Eigenschaften

Die mit Photolumineszenz untersuchten optischen Eigenschaften der eingebauten Erbium-Ionen, d. h. die emittierten PL-Spektren, die absolute PL-Intensität und die Lebensdauer des $^4\text{I}_{13/2}$ -Zustandes sind mit den entsprechenden Eigenschaften von Proben, die bei 1060 °C im Rohrofen getempert wurden (s. Kapitel 5.1), vollständig identisch. Die Stark-Linien sind nicht inhomogen verbreitert, alle Erbium-Ionen sind optisch aktiv und die Lebensdauer beträgt ebenfalls (2.85 ± 0.05) ms.

Zusammenfassung:

Die durch die MeV-Implantation von Erbium amorphisierte Oberflächenschicht eines LiNbO_3 -Kristalls rekristallisiert bei 500 °C ausgehend vom ungestörten Substrat durch kolumnare Festphasenepitaxie (kolumnares SPE). Die Säulen haben einen Durchmesser von 1-2 μm , sind bis zu 2.5 Grad gegenüber dem Substrat verkippt und besitzen eine sehr hohe Versetzungsdichte. Die rekristallisierte Schicht ist im typischen Abstand von einigen Mikrometern entlang einer Korngrenze gerissen. Die Beweglichkeit der Erbium-Ionen ist bei dieser Temperatur so gering, daß sie während des kolumnaren SPE an Ort und Stelle mit einer Konzentration weit oberhalb der thermodynamischen Löslichkeit in das LiNbO_3 -Gitter eingebaut werden. Ihre optischen Eigenschaften sind denen von Erbium-Ionen in einem perfekten Einkristall sehr ähnlich; allerdings sind nur etwa 80 % aller Erbium-Ionen optisch aktiv und die Spektren sind geringfügig inhomogen verbreitert. Bei Verwendung von Endtemperaturen oberhalb von 600 °C findet die Rekristallisation der implantierten Schicht aufgrund der begrenzten Aufheizrate des RTA bereits in der Aufheizphase bei einer Temperatur in der Nähe von 600 °C statt (s. dazu auch Kapitel 5.3.1), die weitgehend unabhängig von der Endtemperatur ist. Diese Erhöhung der Kristallisationstemperatur führt einerseits zu einer Verringerung des Durchmessers der beim kolumnaren SPE wachsenden Säulen und der Zahl der Versetzungen in den Säulen, andererseits zur Bildung von Nukleationskeimen in der amorphen Schicht und davon ausgehend zum Wachstum zufällig orientierter Kristallite (RNG). Das führt zu einer Zweiteilung der rekristallisierten Schicht in einen Bereich epitaktisch gewachsener Säulen und eine an der Oberfläche liegende polykristalline Schicht. Der während des SPE-Prozesses bei diesen Temperaturen entstandene Erbium-Segregationspeak wird an der Grenzfläche zur polykristallinen Schicht eingefroren. Die darin enthaltenen Erbium-Ionen sind optisch inaktiv. Wird die Temperatur auf über 900 °C erhöht, kommt es zu einem zweiten Festphasenepitaxie-Prozeß, bei dem die in der Aufheizphase entstandene rekristallisierte, defektreiche Schicht (Säulen und polykristalliner Bereich) in perfektes, einkristallines LiNbO_3 umgewandelt wird und der Erbium-Segregationspeak verläuft. Im Gegensatz zum Rohrofen (8 h) reicht im RTA bei 1060 °C eine Temperung von 1 min, um alle Defekte auszuheilen. Durch die Vermeidung einer Diffusionsverbreiterung erlaubt dieses Schnellheizverfahren die Erzeugung kontrollierter Erbium-Tiefenprofile in einkristallinem LiNbO_3 .

5.3 Bedeutung von Aufheizrate und Dotier-Ion

In den beiden vorangegangenen Kapiteln (5.1 und 5.2) wurde gezeigt, daß das Ausheilverhalten einer durch MeV-Implantation von Erbium amorphisierten LiNbO_3 -Schicht in Rohrofen und Schnellheizofen (RTA) drastisch verschieden ist. Während im Rohrofen eine Temperung für 8 h bei 1060 °C für ein vollständiges Ausheilen aller Defekte notwendig ist, reicht im RTA bei der gleichen Temperatur eine Temperzeit von nur 1 min, um das gleiche Resultat zu erzielen. In diesem Kapitel wird gezeigt, daß sich die gefundenen Unterschiede durch die für beide Ofentypen stark unterschiedliche Aufheizrate erklären lassen (Kapitel 5.3.1). Im zweiten Teil dieses Kapitels (5.3.2) wird die Rolle des Erbium-Ions bei der Rekristallisation genauer untersucht.

5.3.1 Einfluß der Aufheizrate auf die Rekristallisation

Ein Vergleich einer für 15 min bei 1060 °C im Rohrofen getemperten Probe – anhand der RBS/Channeling-Spektren (Vgl. Abb. 5.1 und Abb. 5.8), anhand der Rocking-Kurven um den (110)-Röntgenreflex und anhand der mit dem Lichtmikroskop untersuchten Korn- und Rißstruktur auf der Probenoberfläche – mit einer Probe, die für 1 min bei 500 °C im RTA getempert wurde, zeigt sehr gute Übereinstimmung und deutet darauf hin, daß beide Proben die gleiche Defektstruktur aufweisen. Das legt die Vermutung nahe, daß die Rekristallisation der amorphisierten Schicht im Rohrofen aufgrund der sehr niedrigen Aufheizrate bei Temperaturen von etwa 500 °C erfolgt. Ist dies der Fall, so folgt daraus umgekehrt zwingend, daß die während der Rekristallisation bei 500 °C im RTA entstandenen Säulen (Kapitel 5.2.1) thermisch die gleiche Stabilität besitzen müssen wie die von Proben, die im Rohrofen behandelt wurden. Um diese Vermutung zu stützen und um einen ebenfalls denkbaren Einfluß der Temperatmosphäre (im Rohrofen wurde eine feuchte, im RTA eine trockenen Sauerstoffatmosphäre verwendet) auszuschließen, wurde das folgende Experiment durchgeführt: Ein implantierter LiNbO_3 -Kristall wurde zunächst durch eine Temperung für 1 min bei 500 °C im RTA rekristallisiert. Anschließend wurde er ebenfalls im RTA für 1 min bei 1060 °C nachgetempert und mit RBS/Channeling analysiert. Das erhaltene Channeling-Spektrum (Abb. 5.19) beweist, daß diese Probe nicht vollständig ausgeheilt ist, sondern noch eine erhebliche Defektdichte aufweist. Eine zweite Probe wurde einem ähnlichen zweistufigen Temperprozeß unterworfen, allerdings betrug die Temperatur des ersten Schrittes 700 °C. Diese Probe zeigt das Channeling-Spektrum eines unbehandelten Kristalls ($\chi_{\min} = 2.2 \%$, s. Abb. 5.19). Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen interpretieren: Rekristallisiert die amorphe Schicht bei 500 °C, entstehen große Säulen mit einer hohen Versetzungsdichte. Sie erfordern sehr lange Ausheilzeiten bei hohen Temperaturen. Wird die Rekristallisations-

temperatur erhöht, besteht die implantierte Schicht nach Abschluß der Rekristallisation aus einem Bereich epitaktisch gewachsener Säulen mit wesentlich geringerem mittleren Durchmesser (und weniger Versetzungen) und einer an der Oberfläche liegenden polykristallinen Schicht (Vgl. Kapitel 5.2.2). Wie in Kapitel 5.2.3 gezeigt wurde, läßt sich dieses Schichtpaket bei 1060 °C innerhalb kürzester Zeit in perfektes LiNbO_3 umwandeln. Jetzt wird auch das unterschiedliche Ausheilverhalten in Rohrofen und RTA verständlich. Im Rohrofen wird die Probe sehr langsam ($\sim 9^\circ\text{C/s}$, Kapitel 3.1.2) aufgeheizt; folglich läuft die Rekristallisation bei niedrigen Temperaturen (um 500 °C) ab und erzeugt besonders große und stabile Säulen mit vielen Versetzungen, die ein langes Ausheilen notwendig machen. Im RTA hingegen erfolgt die Rekristallisation aufgrund der höheren Aufheizraten bei höheren Temperaturen (zur Erinnerung: aber auch nicht wesentlich höher als ca. 600 °C, s. Kapitel 5.2.2). Das reicht aus, um eine gänzlich andere Defektstruktur zu erzeugen, die problemlos innerhalb 1 min bei 1060 °C ausgeheilt werden kann.

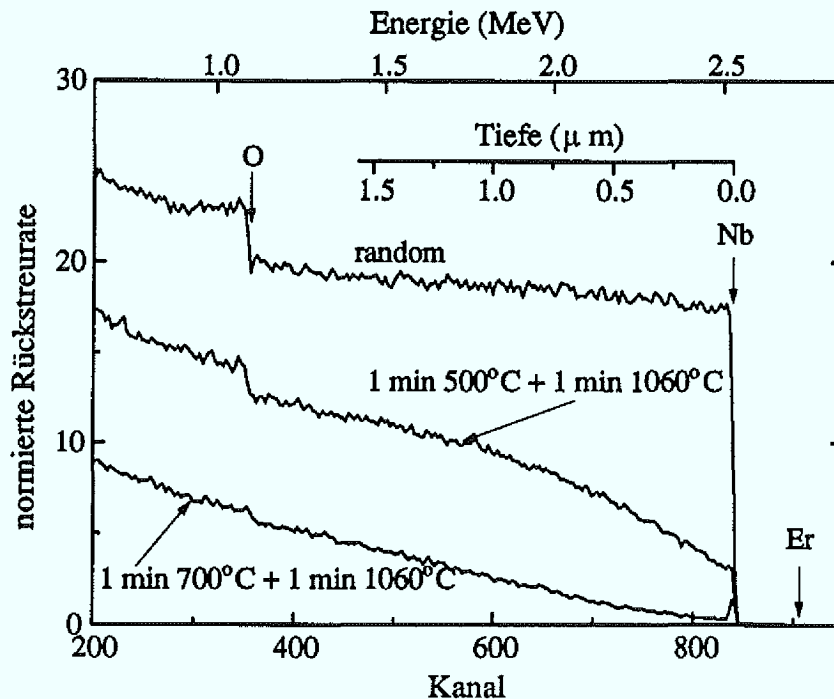


Abb. 5.19: RBS Channeling-Spektren von Erbium-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15}\text{ Er/cm}^2$) x-cut LiNbO_3 -Einkristallen, die nach einer Temperung für 1 min bei 500 bzw. 700 °C im RTA für 1 min bei 1060 °C ebenfalls im RTA nachgetempert wurden.

Für eine systematische Untersuchung des Einflusses der Aufheizrate auf den Ablauf der Rekristallisation und damit auf die Stabilität der erzeugten Defekte wurden identisch implantierte (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15}\text{ Er/cm}^2$) LiNbO_3 -Kristalle im RTA mit verschiedenen Aufheizraten auf 1060 °C aufgeheizt und dort für 1 min gehalten.

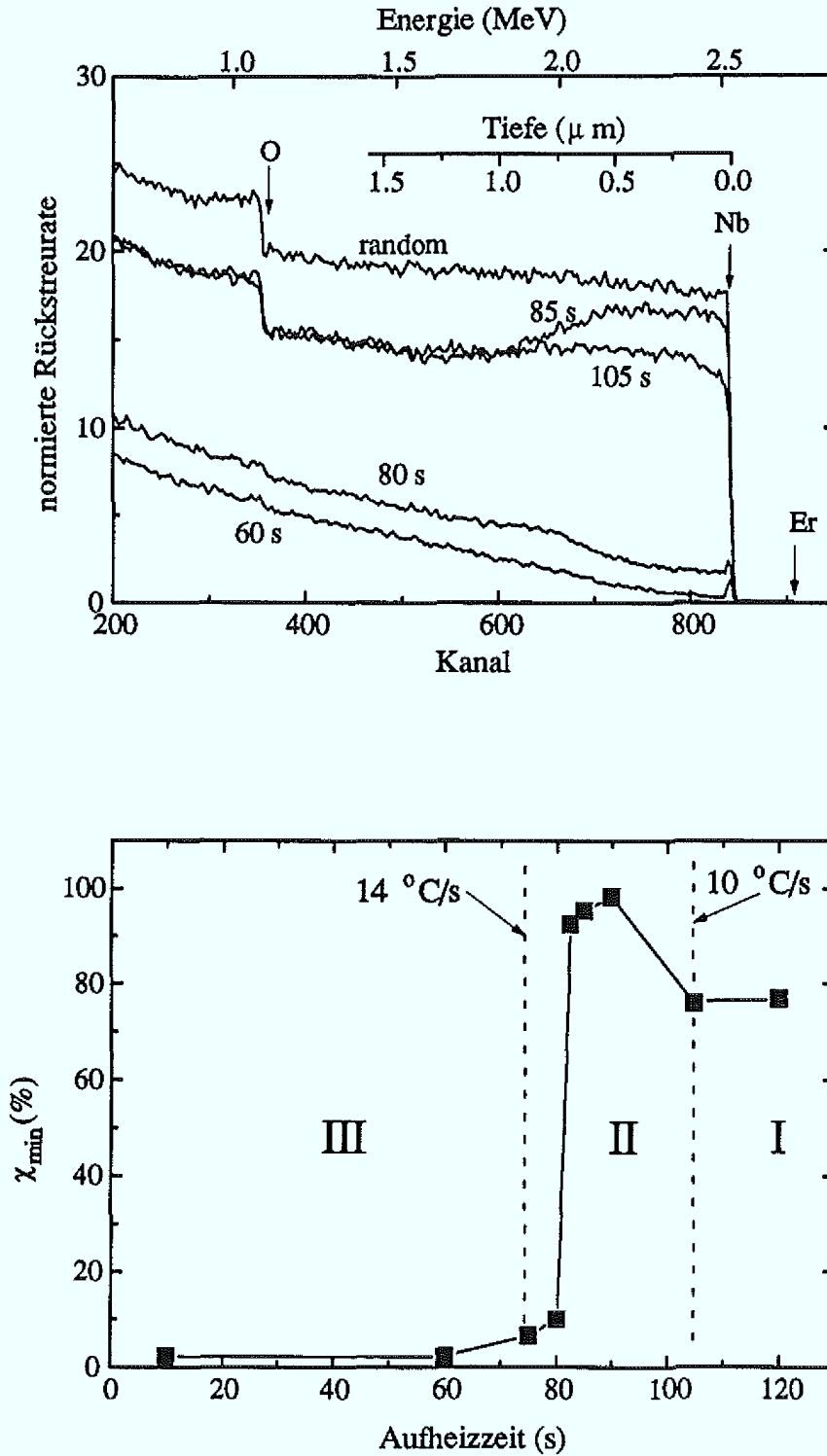


Abb. 5.20: (a) RBS Channeling-Spektren von Erbium-implantierten (3.5 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) x-cut LiNbO_3 -Einkristallen, die für 1 min bei 1060°C getempert wurden. Gegeben sind die Aufheizzeiten von Raumtemperatur auf 1060°C . (b) Der aus diesen Spektren bestimmte $\chi_{\min}$ -Wert für verschiedene Aufheizzeiten.

Abbildung 5.20 (a) enthält einige der erhaltenen RBS/Channeling-Spektren und Abb. 5.20 (b) zeigt die aus den Spektren ermittelten $\chi_{\min}$ -Werte in Funktion der Aufheizzeit (von Raumtemperatur auf 1060°C). Die verwendeten Aufheizraten lassen sich in drei Bereiche unterteilen: Ist die Aufheizrate kleiner als 10°C/s (Bereich I), wie es z. B. im Rohofen der Fall ist, ähnelt das Channeling-Spektrum (s. Spektrum für 105 s Aufheizzeit) dem Spektrum einer bei 500°C getemperten Probe, und der $\chi_{\min}$ -Wert liegt bei etwa 75 %. Für mittlere Aufheizraten zwischen 10 und 14°C/s (Bereich II) zeigt das Channeling-Spektrum (s. Spektrum für 85 s Aufheizzeit) in der implantierten Schicht das zweistufige Verhalten, das in Kapitel 5.2.2 als Hinweis auf die Existenz einer polykristallinen Oberflächenschicht interpretiert wurde. Allerdings erreicht die Rückstreurrate nicht den Wert des Random-Spektrums. Die Verwendung von Aufheizraten größer als 14°C/s (Bereich III) schließlich führt zu Proben mit Channeling-Spektren, die dem eines perfekten Einkristalls entsprechen.

In Übereinstimmung mit den weiter oben beschriebenen Ergebnissen läßt sich dieser extrem scharfe Sprung im Ausheilverhalten in Funktion der Ausheilzeit dadurch erklären, daß ein schnelles Ausheilen (d. h. innerhalb einer Minute bei 1060°C) der während der Rekristallisation entstandenen Defekte nur dann möglich ist, wenn bei Abschluß der Rekristallisation an der Oberfläche eine zusammenhängende polykristalline Schicht existiert. Da für die Keimbildung eine relativ hohe Aktivierungsenergie notwendig ist, kommt es zum Wachstum zufällig orientierter Kristallite (RNG) erst oberhalb einer kristischen Temperatur T_{RNG} . Bei niedrigen Heizraten ($< 10^\circ\text{C/s}$) ist die Rekristallisation der gesamten amorphen Schicht durch kolumnare Festphasenepitaxie vom Substrat abgeschlossen, bevor T_{RNG} überschritten wird. Die Korngrenzen, die Versetzungen und die Verkipfung der Säulen erklären die Form der Channelingspektren. Im Übergangsbereich ($10 - 14^\circ\text{C/s}$) kommt es kurz vor Beeendigung der Rekristallisation durch SPE zur Bildung einzelner zufällig orientierter Kristallite, da die Temperatur der Probe etwa T_{RNG} entspricht. Die Kristallite bilden allerdings noch keine zusammenhängende Schicht, so daß es zu einer Koexistenz von epitaktisch gewachsenem und zufällig orientiertem LiNbO_3 im Bereich der Oberfläche kommt, ausgedrückt durch das geringe noch vorhandene Channeling in der Oberflächenschicht. Auch diese Schichten besitzen eine sehr stabile Säulenstruktur und sind entsprechend schwer auszuheilen. Wird die Probe noch schneller aufgeheizt ($> 14^\circ\text{C/s}$), wird die kritische Temperatur T_{RNG} überschritten, lange bevor die SPE-Front die Oberfläche erreicht hat. Es kommt zur Bildung einer zusammenhängenden polykristallinen Schicht, bei gleichzeitig reduzierter Defektdichte im durch SPE gewachsenen Bereich, so daß 1 min bei 1060°C für ein vollständiges Ausheilen ausreicht.

Die Ergebnisse aus Abb. 5.20 erlauben auf der Basis des gerade vorgestellten Modells eine Abschätzung für die Temperatur T_{RNG} , oberhalb von der die Nukleation und das Wachstum zufällig orientierter Kristallite über die Festphasenepitaxie überwiegt:

Wird die Probe mit einer Aufheizrate R aufgeheizt, so besitzt sie zum Zeitpunkt t_e die Temperatur

$$T = T_0 + R \cdot t_e \quad \text{mit } T_0 = 293 \text{ K} \quad (5.1)$$

Zu diesem Zeitpunkt ist bereits ein Teil der amorphen Schicht mit der Dicke d durch SPE vom Substrat her rekristallisiert worden. Für d gilt:

$$d(t_e) = \int_0^{t_e} v_{\text{SPE}}(t) dt = \int_0^{t_e} v_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{k(T_0 + R \cdot t)}\right] dt \quad (5.2)$$

Die Rekristallisationsrate v_{SPE} wurde der Arbeit von Poker et al. [62] entnommen. Es gilt:

$$v_0 = 4.22 \cdot 10^{11} \text{ } \mu\text{m/s}$$

$$E_a = 2.0 \text{ eV}$$

Bei bekannter Aufheizrate R läßt sich durch numerisches Lösen der Gleichung (5.2) die Zeit t_e berechnen, nach der eine Schicht der Dicke d rekristallisiert ist. Mit Gleichung (5.1) kann dann die Temperatur T_e ermittelt werden, die die Probe zu diesem Zeitpunkt besitzt. Um evtl. existierende Unterschiede in der Temperaturkalibrierung zwischen den Experimenten dieser Arbeit und den Experimenten von Poker et al. zu berücksichtigen, wurde für die Rekristallisationsrate $v_{\text{SPE}}(T)$ ein Fehler bis zu einem Faktor 2 angenommen (Zum Vergleich: Bei 500 °C betrug die Abweichung nur 20 %, s. Kapitel 5.2.1).

Für die höchste verwendete Heizrate (200 °C/s) ergibt sich bei einer Schichtdicke von 1.15 μm eine Endtemperatur von 640 °C. Das bestätigt die in Kapitel 5.2.2 gemachte Aussage, daß selbst bei den höchsten im RTA erreichbaren Heizraten die Rekristallisation der amorphen Schicht abgeschlossen ist, bevor die Temperatur wesentlich mehr als 600 °C beträgt.

Nun zu der Abschätzung von T_{RNG} : Für eine Heizrate von 10 °C/s beträgt die Temperatur der Probe nach Rekristallisation der kompletten 1.15 μm dicken amorphen Schicht $(560 \pm 20) \text{ }^\circ\text{C}$. Diese Temperatur stellt eine untere Grenze für T_{RNG} dar, denn oben wurde erklärt, daß in einer so behandelten Schicht keine zufällig orientierten Kristallite erzeugt werden. Bei Verwendung einer Aufheizrate von 14 °C/s beträgt die Temperatur nach Rekristallisation einer 650 nm dicken Schicht (entspricht dem mit SPE gewachsenen Bereich) $(580 \pm 20) \text{ }^\circ\text{C}$. Da zu diesem Zeitpunkt bereits eine polykristalline Schicht existiert, kann diese Temperatur als obere Grenze für T_{RNG} aufgefaßt werden, so daß gilt:

$$T_{\text{RNG}} = (570 \pm 30) \text{ }^\circ\text{C}$$

Eine Frage ist bisher unbeantwortet geblieben: Warum sorgt die Existenz einer bei der Rekristallisation entstandenen zusammenhängenden polykristallinen Schicht an der Oberfläche des implantierten LiNbO₃-Kristalls dafür, daß ein Nachtempersschritt von nur 1 min bei

1060 °C ausreicht für ein vollständiges Ausheilen aller bei der Rekristallisation entstandenen Defekte? Wahrscheinlich spielen zwei Effekte eine Rolle:

- Die Existenz einer zusammenhängenden polykristallinen Deckschicht halbiert die Größe der beim kolumnaren SPE entstehenden Säulen. Das verringert die thermische Stabilität der Säulen und reduziert die Wahrscheinlichkeit für eine Rißbildung, beides Voraussetzungen für ein schnelles Ausheilen. Außerdem sind zufällig orientierte Nanokristalle thermodynamisch erheblich instabiler als 1 μm hohe Säulen, die nur minimal gegenüber dem Substrat verkippt sind.
- Die erhöhte Rekristallisationstemperatur, die das Einsetzen von RNG verursacht, bewirkt außerdem – ohne daß zwischen beiden Effekten ein kausaler Zusammenhang besteht – eine erhebliche Verringerung des mittleren Säulendurchmessers und der Versetzungsdichte in den Säulen (Vgl. Kapitel 5.2.2). Auch das erleichtert ein beschleunigtes Ausheilen.

5.3.2 Die Rolle des Erbium-Ions

Alle bisher in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zum Rekristallisationsverhalten von durch Ionenimplantation amorphisiertem LiNbO_3 wurden an Erbium-implantierten Proben durchgeführt. Insofern stellt sich die Frage, ob das beobachtete Verhalten das intrinsische Verhalten von amorphisiertem LiNbO_3 wiedergibt, oder ob das Dotierion – hier das Erbium-Ion – eine wesentliche Rolle spielt. Eine Einflußnahme des Erbium-Ions auf den Ablauf der Rekristallisation und die daraus resultierende Defektstruktur ist in vielfältiger Weise denkbar:

- *SPE-Rate:* Aus Experimenten zur Festphasenepitaxie (SPE) von amorphen Silizium [73] ist bekannt, daß die SPE-Rate durch eine Dotierung mit Fremdionen sowohl erhöht als auch erniedrigt werden kann. Für LiNbO_3 wurde eine Erniedrigung der SPE-Rate bei hohen Titan-Konzentrationen berichtet [62]. Allerdings spricht die in Kapitel 5.2.1 gefundene gute Übereinstimmung mit den intrinsischen SPE-Raten dagegen, daß die Erbium-Ionen die SPE-Rate wesentlich beeinflussen.
- *Segregation:* Bei Segregation des Dotierions an der fortschreitenden Rekristallisationsfront kann die Festphasenepitaxie behindert oder sogar vollständig zum Stillstand gebracht werden [73]. In der Tat wäre es denkbar, daß der beobachtete Zusammenbruch der SPE in einer Tiefe von etwa 600 nm nicht die Folge des Auftretens von RNG ist, sondern durch die Segregation der Erbium-Ionen (Vgl. Kapitel 5.2.2) an der SPE-Front verursacht wird.

Dagegen spricht allerdings ganz eindeutig, daß der Ort des Zusammenbruchs unabhängig von der implantierten Erbium-Dosis ist (s. Kapitel 5.4).

- *Nukleationsrate an der Grenzfläche:* Die zu Beginn des kolumnaren SPE-Prozesses notwendige Keimbildung an der Grenzfläche zum ungestörten Substrat kann durch die Existenz von Fremdionen beeinflusst werden. Das wiederum hat dann Einfluß auf den mittleren Säulendurchmesser und somit auf das Ausheilverhalten. Allerdings ist die Erbium-Konzentration im Bereich der ursprünglichen Grenzfläche sehr gering (Vgl. Abb. 5.18).
- *Nukleationsrate im Volumen:* Der RNG-Prozeß in Silizium läßt sich durch eine Dotierung beeinflussen, weil das Fremdion die Aktivierungsenergie für die Nukleation eines Kristallisationskeimes herab- oder heraufsetzen kann [73]. Dadurch verschiebt sich die Temperatur T_{RNG} , oberhalb derer RNG dominiert. Für das Ausheilen von amorphen LiNbO_3 kann das weitreichende Folgen haben, denn eine Erhöhung von T_{RNG} in LiNbO_3 um 100 °C reicht aus, um den RNG-Bereich und das damit verbundene leichte Ausheilen für RTA-Temporn unzugänglich zu machen (Vgl. Kapitel 5.3.1)
- *Versetzungen:* Aufgrund der beim Einbau von Fremdionen entstehenden Spannungen im Kristallgitter kann es bei der Rekristallisierung zur Bildung von Versetzungen kommen, die dann das Ausheilverhalten beeinflussen.

Um den möglichen Einfluß des Erbium-Ions auszuschalten und dem intrinsischen Verhalten von amorphen LiNbO_3 zumindest näher zu kommen, wurden anstelle der Erbium-Ionen Niob-Ionen für die Amorphisierung der Oberflächenschicht benutzt. Energie und Dosis (2.1 MeV, 10^{16} Nb/cm²) wurden auf der Basis von TRIM-Simulationen [50] so ausgewählt, daß das erzeugte Schädigungsprofil dem der Erbium-Implantation entspricht, damit insbesondere sichergestellt ist, daß die Oberflächenschicht wirklich amorph ist. Nach der Implantation wurden drei der Kristalle bei den charakteristischen Temperaturen 500, 700 und 1060 °C (Vgl. Kapitel 5.2) für jeweils 1 min im RTA getempert und mit RBS/Channeling analysiert. Die erhaltenen Spektren zeigt Abb. 5.21. Die Dicke der amorphen Schicht ist mit 900 nm etwas geringer als bei der Erbium-Implantation. Alle drei getemperten Kristalle zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie ihre Erbium-implantierten Gegenstücke: Nach 1 min bei 500 °C (Vgl. Abb. 5.8) ist die Rückstreurrate des Channeling-Spektrums im ganzen implantierten Bereich abgefallen und hat ihr Maximum an der Grenzfläche zum Substrat. Nach 1 min bei 700 °C (Vgl. Abb. 5.12) zeigt die implantierte Schicht die bekannte Zweiteilung in einen Bereich mit mäßigem Channeling und einen Bereich ohne Channeling. Nach 1 min 1060 °C schließlich

besitzt auch ein Niob-implantierter LiNbO_3 -Kristall wieder das Channeling-Spektrum einer unbehandelten Probe.

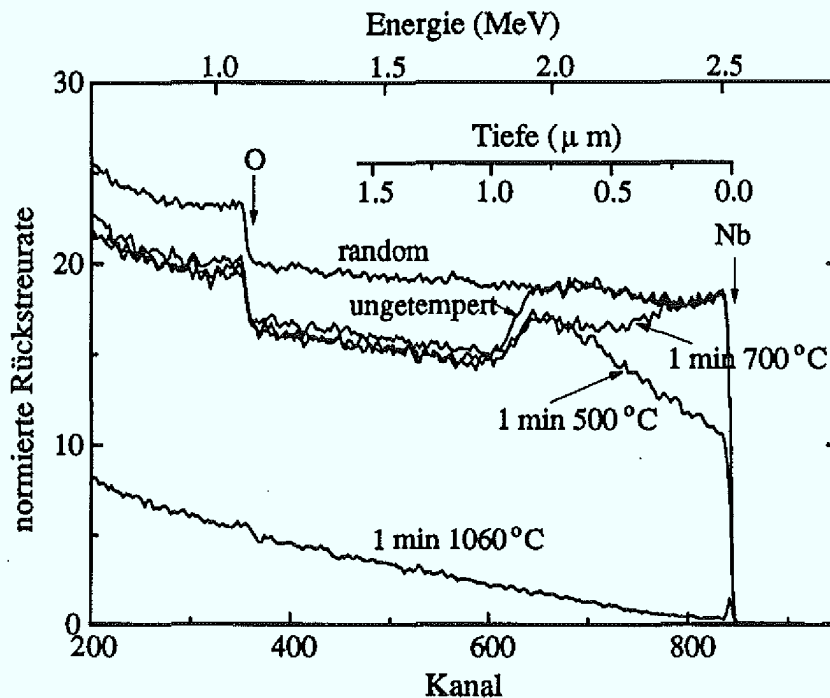


Abb. 5.21: RBS Channeling-Spektren von Niob-implantierten (2.1 MeV , 10^{16} Nb/cm^2) x -cut LiNbO_3 -Einkristalle, die für verschiedene Temperaturen im RTA getempert wurden. Ebenfalls dargestellt ist das Channeling- und das Random-Spektrum der ungetemperten Probe.

Auf der Basis von RBS/Channeling lassen sich also keine grundsätzlichen Unterschiede im Rekristallisations- und Ausheilverhalten zwischen Erbium- und Niob-implantiertem LiNbO_3 erkennen. Allerdings ist auch das Verhalten der Niob-implantierten Kristalle nicht unbedingt mit dem intrinsischen Verhalten von LiNbO_3 gleichzusetzen, da die Implantation einer so hohen Dosis Niob eine erhebliche Veränderung der Stöchiometrie verursacht. Das äußert sich einerseits in der Form des Random-Spektrums für die ungetemperte Probe (breiter Peak bei Kanal 700, s. Abb. 5.21), andererseits in der Farbe des bei 500°C getemperten Kristalls. Im Gegensatz zu Erbium-implantierten Kristallen ist diese Probe nicht klar, sondern besitzt eine dunkle Färbung, nach Sweeney et al. [76] ein Hinweis auf die Existenz von Nb^{4+} -Ionen bzw. Sauerstoff-Leerstellen. Erst bei höheren Temperaturen verschwindet diese Farbe. Trotzdem sind die Ergebnisse aus Abb. 5.21 ein Beleg dafür, daß das in den Kapiteln 5.1 und 5.2 beschriebene Rekristallisations- und Ausheilverhalten charakteristisch für LiNbO_3 ist und nicht entscheidend durch die Anwesenheit der Erbium-Ionen beeinflusst wird. Daß das auch anders sein kann, zeigen Temperexperimente an Gold-implantierten (3.66 MeV , $5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$)

LiNbO_3 -Kristallen: Diese Kristalle lassen sich durch eine Temperung von 1 min bei 1060 °C nicht ausheilen, sondern besitzen einen χ_{min} -Wert von etwa 80 %. Gleichzeitig färbten sich die Kristalle blau, evtl. ein Hinweis auf die Bildung von Kolloiden, wie es für Silber-implantiertes LiNbO_3 beobachtet wurde [77].

Zusammenfassung:

Oberhalb einer Temperatur T_{RNG} von 570 °C wird die Rekristallisation von amorphem LiNbO_3 durch die Nukleation und das Wachstum zufällig orientierter Kristallite (RNG) dominiert. Bei der Verwendung von langsamen Aufheizraten (< 10 °C/s) ist die Rekristallisation durch kolumnare Festphasenepitaxie (SPE) abgeschlossen, bevor diese Temperatur überschritten wird. Die resultierende Säulenstruktur ist sehr stabil, besitzt eine hohe Versetzungsdichte und verlangt lange Ausheilzeiten bei hohen Temperaturen. Durch eine Erhöhung der Aufheizrate auf über 14 °C/s läßt sich erreichen, daß T_{RNG} vor Beendigung des SPE-Prozesses überschritten wird. In diesem Falle bildet sich eine zusammenhängende polykristalline Schicht an der Oberfläche, die innerhalb 1 min bei 1060 °C in einkristallines LiNbO_3 umgewandelt werden kann. Das gefundene Rekristallisations- und Ausheilverhalten wird durch die Erbium-Ionen nicht entscheidend beeinflusst.

5.4 Wieviel optisch aktive Erbium-Ionen lassen sich in LiNbO_3 einbauen?

Die mit einem Erbium-dotierten Wellenleiterverstärker erreichbare Verstärkung hängt außer von der Form des Erbium-Tiefenprofils vor allem von der totalen Zahl optisch aktiver Ionen ab (s. Kapitel 2.3). Nach Gleichung (2.15) bedeutet eine Verdopplung der Zahl optisch aktiver Ionen bei gleichbleibender Profilform eine Verdopplung des Verstärkungsfaktors, bewirkt demnach z. B. für einen 10 dB-Verstärker eine Erhöhung der Verstärkung auf 20 dB, also um eine Größenordnung (Der physikalische Grund für dieses nichtlineare Anwachsen der Verstärkung ist der Multiplikationseffekt der sukzessiven stimulierten Emissionen). Die Frage nach der maximalen Konzentration optisch aktiver Erbium-Ionen in LiNbO_3 ist deswegen von großem technologischem Interesse. Genauso wichtig ist eine Untersuchung der eventuell bei hohen Erbium-Konzentrationen auftretenden Wechselwirkungen der Erbium-Ionen untereinander, die die Lebensdauer des angeregten Zustandes verringern und damit den Vorteil der höheren Erbium-Konzentration zumindest teilweise wieder zunichte machen (s. Kapitel 2.2.2). Für eine systematische Untersuchung bietet sich die Ionenimplantation an, da sie das kontrollierte Einstellen einer beliebigen Erbium-Konzentration ohne Beschränkung durch die thermodynamische Gleichgewichtslöslichkeit ermöglicht.

X-cut LiNbO_3 -Einkristalle wurden mit Erbium-Ionen einer Energie von 3.5 MeV und Implantationsdosen zwischen $5 \cdot 10^{15}$ und $3 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ implantiert. Anschließend wurden die Kristalle für 1 min bei 1060 °C im RTA (Aufheizrate 100 °C/s) getempert und dann mit RBS/Channeling-, SIMS- und Photolumineszenz-Messungen charakterisiert. Abbildung 5.22 (a) zeigt einige der Channeling-Spektren zusammen mit dem Random-Spektrum der Probe mit der höchsten implantierten Erbium-Dosis. Bis zu einer Dosis von $1.5 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ ist ein vollständiges Ausheilen der implantierten Schicht möglich. Der mit $2 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ implantierte Kristall hat einen mit 3.5 % nur minimal höheren χ_{min} -Wert, besitzt aber eine Störung der Kristallstruktur in einer Tiefe von etwa 300 nm, erkennbar an dem Buckel im Channelingspektrum bei Kanal 770. Bei einer weiteren Erhöhung der implantierten Dosis auf 2.5 bzw. $3 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ ist ein Ausheilen nicht mehr möglich; in der 700 nm dicken Oberflächenschicht sind die Rückstreuraten in Channeling- und Random-Geometrie weitgehend identisch. Der Peak bei Kanal 740 wird durch den Beitrag der Erbium-Ionen hervorgerufen und entspricht einer Tiefe von 700 nm (die in Abb. 5.22 (a) gegebene Tiefenskala bezieht sich auf das Niob-, nicht auf das Erbium-Signal). Die zugehörigen, mit SIMS bestimmten Erbium-Tiefenprofile enthält Abb. 5.22 (b). Bis zu einer Dosis von $1 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ ist die Profilform mit der der kleinsten Dosis identisch (s. auch Abb. 5.18). Mit steigender Dosis bildet sich dann aber zunehmend ein Peak in einer Tiefe von etwa 700 nm aus, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der RBS/Channeling-Analyse.

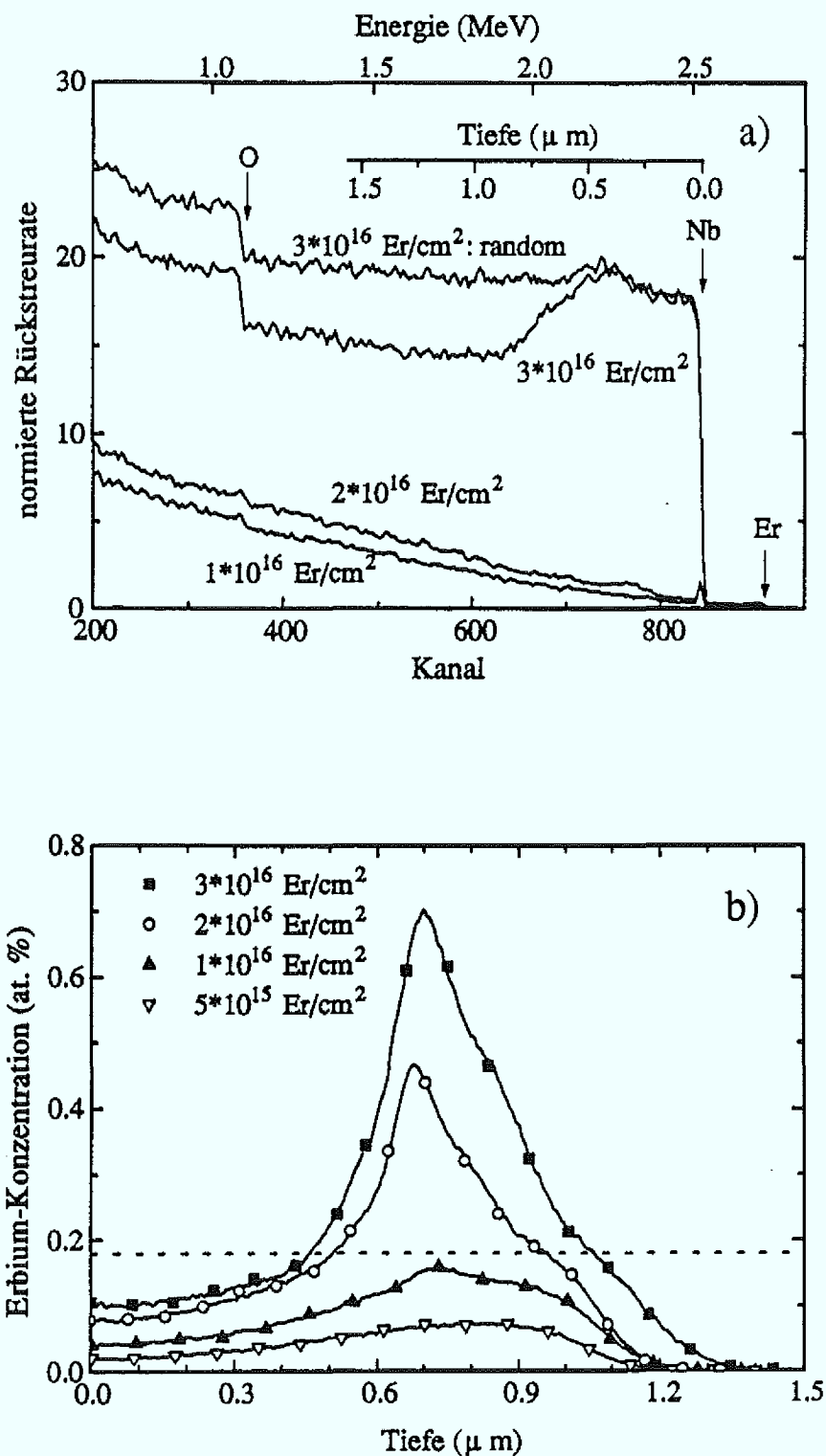


Abb. 5.22: (a) RBS/Channeling-Spektren von Erbium-implantierten (3.5 MeV) x-cut LiNbO_3 -Einkristallen, die für 1 min bei 1060 °C im RTA getempert wurden. (b) Mit SIMS gemessene Erbium-Tiefenprofile der gleichen Proben. Die gestrichelte Linie entspricht der gefundenen Maximalkonzentration optisch aktiver Erbium-Ionen (s. Text).

Die mit beiden Meßmethoden gewonnenen Resultate lassen sich auf der Basis von Kapitel 5.2 problemlos verstehen. In der Aufheizphase rekristallisiert die implantierte Schicht: Es kommt zur Segregation der Erbium-Ionen während der kolumnaren Festphasenepitaxie und zum Einfrieren des Segregationspeaks an der Grenzfläche zwischen dem Bereich epitaktisch gewachsener Säulen und der polykristallinen Oberflächenschicht in einer Tiefe von etwa 700 nm. Die Zahl der im Segregationspeak enthaltenen Erbium-Ionen nimmt mit steigender Erbium-Dosis überproportional zu. Sobald die Endtemperatur von 1060 °C erreicht ist, beginnt der zweite Festphasenepitaxieprozeß, bei dem die polykristalline Schicht in einkristallines LiNbO_3 umgewandelt wird. Ist allerdings der Segregationspeak zu groß, stoppt er die Umwandlung und die Oberflächenschicht bleibt polykristallin, ausgedrückt durch das fehlende Channeling (s. Abb. 5.22 (a)).

Die Raumtemperatur-PL-Spektren dieser Proben haben alle die gleiche Form; lediglich die Spektren der Proben mit den höchsten Dosen (2.5 und $3 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$) sind geringfügig inhomogen verbreitert. Das ist eine Folge der mit RBS/Channeling beobachteten geringeren Kristallqualität in der Oberflächenschicht dieser Kristalle. In Abb. 5.23 ist die zwischen 1.45 und $1.65 \mu\text{m}$ integrierte PL-Intensität in Funktion der implantierten Erbium-Dosis aufgetragen. Bis zu einer Dosis von $1.25 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ steigt die Intensität linear mit der Dosis an; darüber knickt sie zunehmend vom linearen Verhalten ab. Zeitabhängige Photolumineszenz-Messungen ergaben für alle Proben einen einfach exponentiellen Zerfall. Die daraus ermittelte Lebensdauer des $^4\text{I}_{13/2}$ -Zustandes ist unabhängig von der Erbium-Dosis (s. Abb. 5.23) und beträgt $(2.83 \pm 0.05) \text{ ms}$.

Gleichung (3.13) sagt für den hier vorliegenden Fall einer konzentrationsunabhängigen Lebensdauer einen linearen Anstieg der PL-Intensität mit der implantierten Erbium-Dosis voraus. Die Sättigung der PL-Intensität oberhalb von $1.25 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ ist deswegen ein Zeichen dafür, daß die Konzentration optisch aktiver Erbium-Ionen in LiNbO_3 begrenzt ist. Eine solche Maximalkonzentration teilt die Erbium-Ionen in einen optisch aktiven Anteil ($c < c_{\text{max}}$) und einen optisch inaktiven Anteil ($c > c_{\text{max}}$) ein. Das ist in Abb. 5.23 schematisch dargestellt. Die PL-Intensität sollte proportional zur Flächendichte der aktiven Erbium-Ionen sein, die sich für ein gegebenes c_{max} aus den SIMS-Profilen in Abb. 5.22 (b) berechnen läßt. Um die Rechnung zu vereinfachen, wurde angenommen, daß die Form des Erbium-Tiefenprofils unabhängig von der Dosis immer dem Tiefenprofil der kleinsten Dosis ($5 \cdot 10^{15} \text{ Er/cm}^2$) entspricht. Die Maximal-Konzentration c_{max} wurde als freier Parameter benutzt und so lange variiert, bis die Übereinstimmung mit den Meßpunkten optimiert war. Die durchgezogene Linie in Abb. 5.23 entspricht einem Wert für c_{max} von $(0.18 \pm 0.01) \text{ at. \%}$. Sie beschreibt sehr gut das experimentell gefundene Verhalten und bestätigt damit die Existenz

einer Obergrenze für die unter den benutzten experimentellen Bedingungen (Temperung bei 1060 °C) erreichbare Konzentration optisch aktiver Erbium-Ionen in LiNbO₃. Der Wert für $c_{\max}$ (s. Abb. 5.22 (b)) rechtfertigt im Nachhinein die Annahme einer Dosis-unabhängigen Form der Tiefenprofile: Die starken Abweichungen bei hohen Dosen spielen für die Rechnung keine Rolle, da sie fast ausschließlich die inaktiven Erbium-Ionen betreffen.

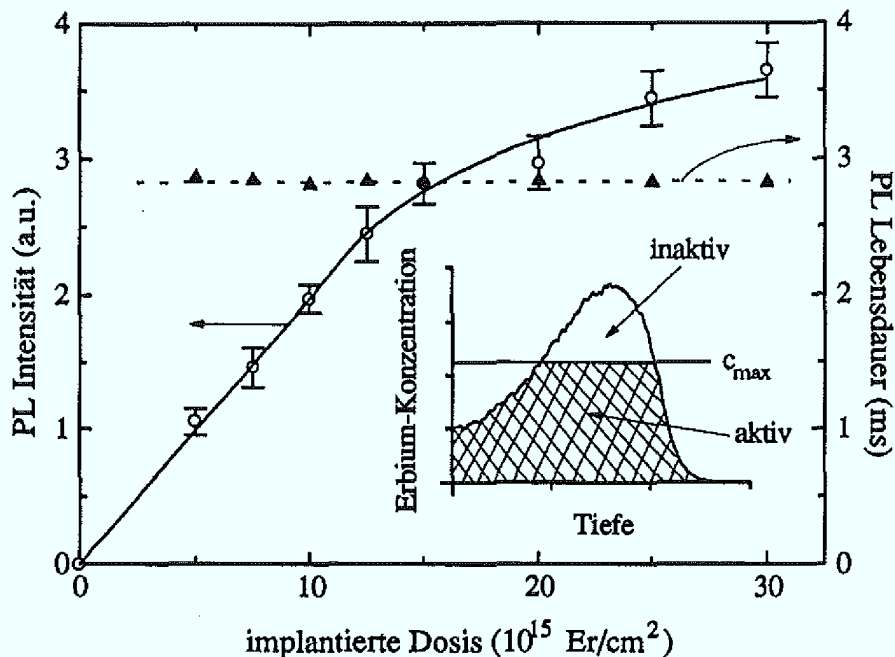


Abb. 5.23: PL-Intensität (offene Kreise, linke Achse) und Lebensdauer (gefüllte Dreiecke, rechte Achse) in Funktion der implantierten Erbium-Dosis. Die gestrichelte Linie markiert die mittlere Lebensdauer aller Proben: 2.83 ms. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Rechnung (s. Text) auf der Basis eines Modells, das eine Maximal-Konzentration optisch aktiver Ionen von 0.18 at. % annimmt. Die kleine Zeichnung zeigt schematisch die Einteilung der Erbium-Ionen in einen aktiven und einen inaktiven Anteil.

Der gefundene Zahlenwert für $c_{\max}$ ist geringfügig höher als die Gleichgewichtslöslichkeit bei 1060 °C (0.12 at. %, vgl. Kapitel 4.2). Werden mögliche, insbesondere für die Temperung im RTA denkbare, Fehler in der Temperaturkalibrierung berücksichtigt, so ist dieser Unterschied vor dem Hintergrund der starken Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtslöslichkeit (Kapitel 4.2) nicht signifikant. Das legt die Vermutung nahe, daß die maximale mit diesem Temperprozeß erreichbare Konzentration optisch aktiver Erbium-Ionen in LiNbO₃ mit der thermodynamischen Gleichgewichtslöslichkeit identisch ist, im Gegensatz zu Temperungen bei tieferen Temperaturen (s. Kapitel 5.2), bei denen die Implantation als Nichtgleichgewichtsprozeß einen Einbau weit über der Löslichkeit erlaubt. Das wiederum würde bedeuten, daß sich die Konzentration optisch aktiver Ionen durch eine weitere Anhebung der

Ausheiltemperatur erhöhen ließe. Unklar ist noch, was mit den inaktiven Erbium-Ionen geschieht: Bilden sie Ausscheidungen oder werden sie auf anderen Gitterplätzen eingebaut? Sind sie wirklich optisch inaktiv oder werden sie lediglich ineffizient gepumpt?

Aufgrund der Unabhängigkeit der PL-Lebensdauer von der Erbium-Konzentration kann in LiNbO_3 bei Erbium-Konzentrationen unterhalb von 0.18 at. % ein resonanter Energie-Austausch zwischen benachbarten Erbium-Ionen ausgeschlossen werden. Darin unterscheidet sich Er:LiNbO_3 ganz wesentlich von Erbium-dotierten Gläsern: So sinkt z. B. in Sodalime-Silikat-Glas die Lebensdauer von 15 auf 1.5 ms bei Erhöhung der Erbium-Konzentration von 0.01 auf 1 at. % [40]. Die mögliche Ursache ist, daß die Erbium-Ionen im LiNbO_3 -Einkristall auf genau definierten Gitterplätzen sitzen und dadurch ausreichend separiert sind, während sie in der amorphen Glas-Matrix zur Paarbildung neigen [78]. Es wurden auch keine Hinweise für "upconversion" gefunden, die aber nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden kann, da die verwendeten Pumpintensitäten von ca. 700 W/cm^2 noch recht gering sind.

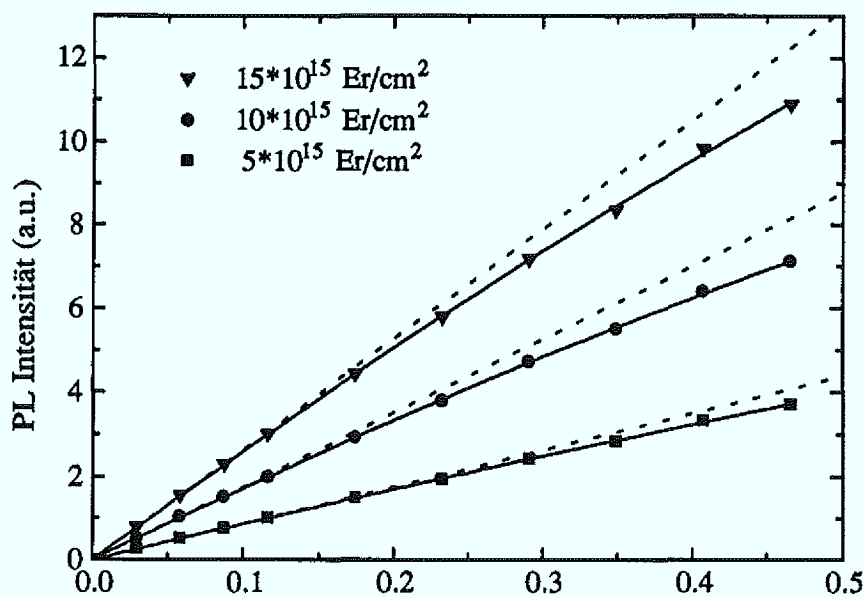


Abb. 5.24: PL-Intensität bei 1533 nm als Funktion der Pumpleistung bei 496.5 nm. Die gestrichelten Linien sind lineare Extrapolationen der ersten vier Datenpunkte. Die durchgezogenen Linien sind "least-mean-squares"-Fits auf der Basis von Gleichung (5.3). Eine Pumpleistung von 500 mW entspricht einer Intensität von etwa 0.7 kW/cm^2 .

Abbildung 5.24 zeigt die PL-Intensität bei 1533 nm als Funktion der Pumpintensität für drei verschiedene Erbium-Dosen. Die gestrichelten Linien sind lineare Extrapolationen durch die ersten vier Datenpunkte. Das Abweichen der PL-Intensität von diesem linearen Verhalten bei

höheren Pumpleistungen ist eine Folge der zunehmenden Entvölkerung des Grundzustandes. Basierend auf Gleichung (3.11) wird ein Verhalten nach

$$I_{PL} = A \cdot \frac{b \cdot P_p}{1 + b \cdot P_p} \quad \text{mit} \quad b = \frac{\sigma_a \cdot \tau}{h\nu_p \cdot F} \quad (5.3)$$

erwartet. Dabei ist N_2 die Flächendichte der Erbium-Ionen im ersten angeregten Zustand, F die gepumpte Probenfläche (Fokusfläche), σ_a der Absorptionsquerschnitt bei 496.5 nm und P_p die Pumpleistung. Die durchgezogenen Linien in Abb. 5.24 sind das Ergebnis eines "least-mean-square"-Fits der Meßpunkte mit Gleichung (5.3). Für alle drei Erbium-Dosen liefert der Fit den gleichen Wert von

$$b = (0.31 \pm 0.04) \text{W}^{-1}$$

Daraus ergibt sich bei einer Pumpleistung von 500 mW ein Anteil angeregter Erbium-Ionen N_2/N_0 von $(13.4 \pm 1.5) \%$. Die Unabhängigkeit des Sättigungsverhaltens der PL-Intensität für hohe Pumpleistungen von der Erbium-Konzentration unterstreicht, daß bis zur maximalen verwendeten Pumpleistung von 500 mW (ca. 0.7 kW/cm^2) keine "upconversion" auftritt. Denn wäre das der Fall, so sollte die PL-Intensität als Funktion der Pumpleistung für höhere Erbium-Konzentrationen eher sättigen, da durch die "upconversion" ein Teil der Pumpphotonen für die PL bei 1533 nm verloren gehen (s. Kapitel 2.2.2). Das erlaubt eine Abschätzung des "upconversion"-Koeffizienten c_{up} von Erbium in einkristallinem LiNbO₃. Nach Vredenberg [79] gilt für die Lebensdauer des angeregten Zustandes bei Auftreten von "upconversion":

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + 2 \cdot c_{up} \cdot N_2 \quad (5.4)$$

mit der bei niedrigen Pumpleistungen und geringen Erbium-Konzentrationen gemessenen Lebensdauer τ_0 des $^4I_{13/2}$ -Zustandes. Weil in der vorliegenden Arbeit bis zu einer Pumpleistung von 500 mW keine Änderung in τ beobachtet wurde, kann c_{up} durch den Meßfehler in τ nach oben abgeschätzt werden:

$$2 \cdot c_{up} \cdot N_2 < \Delta\left(\frac{1}{\tau}\right) = \frac{1}{\tau^2} \cdot \Delta\tau \quad (5.5)$$

Mit $N_2/N_0 = 0.134$ (für 500 mW, s.o.), $N_0 = 0.18 \text{ at. \%}$, $\tau = 2.83 \text{ ms}$ und $\Delta\tau = 0.05 \text{ ms}$ ergibt sich:

$$c_{up} < 1.4 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3 / \text{s}$$

Zum Vergleich: in Erbium-dotierten SiO₂ nimmt c_{up} Werte zwischen $3.5 \cdot 10^{-24}$ und $9 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3/\text{s}$ an [79]. Die Kopplung angeregter Erbium-Ionen untereinander ist folglich im LiNbO₃-Einkristall um mindestens 1 bis 2 Größenordnungen schwächer als in SiO₂.

Aus dem ermittelten Zahlenwert für b läßt sich mit Gleichung (5.3) auch der Absorptionsquerschnitt σ_a der Erbium-Ionen in LiNbO₃ für $\lambda_p = 495.5 \text{ nm}$ berechnen. Mit einem Fokus-Durchmesser von $(0.3 \pm 0.05) \text{ mm}$ und einer Lebensdauer von 2.83 ms gilt:

$$\sigma_a = (3.1 \pm 1.5) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

Dieser Wert ist vergleichbar mit den Absorptionskoeffizienten bei $1.5 \mu\text{m}$ (s. Kapitel 2.3.2). Auch in Erbium-dotierten Gläsern sind die Absorptionsquerschnitte bei 500 und 1500 nm von der gleichen Größenordnung [35].

Zusammenfassung:

Mit Erbium-Ionen (3.5 MeV) implantierte LiNbO₃-Kristalle lassen sich durch eine Temperung für 1 min bei 1060 °C bis zu einer Dosis von $2 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ ausheilen. Für höhere Dosen wird der bei der Rekristallisation in der Aufheizphase entstandene Segregationspeak so groß, daß er die Umwandlung der polykristallinen Oberflächenschicht in einkristallines LiNbO₃ verhindert. Die maximale Konzentration optisch aktiver Erbium-Ionen für die verwendeten Ausheilbedingungen beträgt 0.18 at. % und entspricht damit in etwa der thermodynamischen Gleichgewichtslöslichkeit bei der Temperatertemperatur. Bis zu dieser Konzentration findet kein resonanter Energie-Austausch zwischen benachbarten Erbium-Ionen statt; "upconversion" wurde nicht beobachtet und ist um mindestens 1 bis 2 Größenordnungen schwächer als für Erbium in SiO₂.

5.5 Optische Wellenleiter in MeV-Erbium implantiertem LiNbO₃

Die Herstellung optischer Wellenleiter in Erbium-implantiertem LiNbO₃ ist für den Einsatz solcher Substrate in integriert-optischen Bauelementen eine unbedingte Voraussetzung. In einem ersten Schritt wurden Wellenleiter mit Hilfe der Titan-Eindiffusion hergestellt, da dieses Verfahren sehr gut reproduzierbare Wellenleitereigenschaften liefert und deswegen eine Bewertung der optischen Qualität der mit Ionenimplantation dotierten Substrate im Vergleich

zu unbehandelten Substraten ermöglicht. Zu diesem Zweck wurden photolithografisch strukturierte Titan-Streifen von 5 bis 8 μm Breite und 105 nm Dicke für 9 h bei 1030 °C eindiffundiert (s. Kapitel 2.1.3). Die Wellenleiterverluste wurden bei 1523 nm für zwei Substrate unterschiedlicher Länge bestimmt. Da die Erbium-Ionen bei 1523 nm absorbieren, tragen sie ebenfalls zu den Wellenleiterverlusten bei. Aufgrund des äußerst geringen Überlapps zwischen dem implantierten Erbium-Profil und der Mode des Titan-diffundierten Wellenleiters (s. Kapitel 7) sind diese Beiträge kleiner als 0.1 dB/cm und können vernachlässigt werden. Tabelle 5.1 enthält die über jeweils etwa 10 verschiedene Wellenleiter gemittelten Verlustwerte beider implantierten Substrate zusammen mit Vergleichswerten für unbehandelte Kristalle.

Probe	Länge/mm	Verluste TE-Mode dB/cm	Verluste TM-Mode dB/cm
1	9	1.5 ± 0.5	1.2 ± 0.2
2	13	1.4 ± 0.4	0.53 ± 0.05
Referenz	48	0.22	0.11

Tab. 5.1: Wellenleiterverluste Titan-diffundierter Wellenleiter auf Erbium-implantierten und unbehandelten LiNbO₃ Substraten. Gemessen wurde bei 1523 nm für beide Polarisationen.

Die grundsätzlich höheren Wellenleiterverluste für TE-Moden sind eine Folge der unterschiedlichen Tiefenprofile für den ordentlichen und den außerordentlichen Brechungsindex (s. Kapitel 2.1.3). Die Mode mit der Polarisation parallel zur c-Achse (hier die TE-Mode) hat ihr Maximum näher an der Oberfläche und erleidet deswegen höhere Streuverluste. Aus Tabelle 5.1 geht hervor, daß die Wellenleiter in den implantierten Substraten signifikant (Faktor 5-10) höhere Verluste besitzen als unbehandelte Substrate. Unklar ist noch, inwiefern die stark unterschiedlichen Probenlängen die Messungen beeinflußt haben. Denn Meßfehler, wie sie z. B. bei der Berücksichtigung der Einkoppelverlusten auftreten, wirken sich in kurzen Proben erheblich stärker aus als bei langen. Mögliche Ursache für höhere Verluste in den implantierten Substraten sind die während der Ausheilung entstandenen Hohlräume (s. Abb. 5.16), die sich in einer Tiefe von 1.15 μm , d. h. mitten im Wellenleiter, befinden. Aufgrund ihrer Größe (Durchmesser 100-200 nm) können sie als effektive Streuzentren wirken. Denkbar ist auch ein Einfluß der durch Implantation und Ausheilen erheblich rauher gewordenen Probenoberfläche.

6. Laserablation von Erbium-dotiertem LiNbO_3

Die Entwicklung eines erfolgreichen Verfahrens für die Abscheidung einkristalliner oder auch polykristalliner LiNbO_3 -Schichten optischer Qualität ist von großer Bedeutung, da es die schon vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von LiNbO_3 (s. Kapitel 1) noch erheblich erweitert. Insbesondere die Möglichkeit, anstelle der teuren LiNbO_3 -Einkristalle auf günstigeren Substraten abgeschiedene LiNbO_3 -Dünnschichten zu verwenden, ist von großer technologischer Bedeutung. Eine solche Technik erlaubt grundsätzlich auch die Integration optischer (z. B. LiNbO_3) und elektrischer (z. B. Silizium) Materialien auf einem Substrat (z. B. Saphir). Im Moment arbeiten weltweit Arbeitsgruppen mit den verschiedensten Schichtabscheidungsverfahren wie metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOCVD [80]), Flüssigphasenepitaxie (LPE [81]), rf-Sputtern [82] und Laserablation (PLD [83,84]) an dieser Problematik. Die Laserablation hat ihr Leistungsvermögen in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Hochtemperatursupraleiter eindrucksvoll bewiesen: Sie ermöglicht einen stöchiometrischen Übertrag vom Target zum Substrat, ermöglicht hohe Abscheideraten und erlaubt eine Abscheidung in einer Sauerstoff-Atmosphäre, ein unbedingtes Muß für die Herstellung der oxidischen Perovskite, zu denen neben den Hochtemperatur-Supraleitern eben auch LiNbO_3 gehört. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nun erstmals gezeigt werden, daß die Laserablation nicht nur die epitaktische Abscheidung von einkristallinen LiNbO_3 -Dünnschichten exzellenter Qualität ermöglicht, sondern daß es außerdem möglich ist, diese Filme während der Ablation mit Erbium zu dotieren [85,86]. In diesem Kapitel werden lediglich das verwendete Abscheidungsverfahren und die ersten sehr erfolgsversprechenden Ergebnisse kurz vorgestellt. Letztere erlauben eine realistische Abschätzung des technologischen Potentials dieses neu entwickelten Verfahrens (s. Kapitel 7). Eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Technik, eine Untersuchung der bei der Schichtherstellung ablaufenden Prozesse und eine umfangreiche Charakterisierung der hergestellten Er: LiNbO_3 -Dünnschichten wird in der Arbeit von Beckers vorgestellt werden [87].

Für die Schichtabscheidung wurde ein KrF-Exzimerlaser mit einer Wellenlänge von 248 nm verwendet. Er liefert Pulse einer Dauer von 40 ns und einer Energie von 1 bis 1.3 J mit einer Repetitionsrate von 10 Hz. Als Target diente entweder ein zylinderförmig geschnittener LiNbO_3 -Einkristall oder ein Erbiummetall-Blech. Die $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großen einkristallinen LiNbO_3 -Substrate wurden während der Ablation mit einem SiC-Widerstandsheizgeräts geheizt. Das Einstellen der Temperatur erfolgte über die Variation des Heizstromes.

Die Schichtherstellung erfolgt in zwei Schritten: Bei einer Substrat-Temperatur von etwa 800 °C und einem Sauerstoff-Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar wird die Schicht abgeschieden. Direkt anschließend wird die Abscheidungskammer mit Sauerstoff geflutet (1 atm) und die Probe in situ

für 3 min bei etwa 1100 °C nachgetempert. Soll die Schicht mit Erbium dotiert werden, so wird vor der Abscheidung des LiNbO_3 eine wenige Atomlagen dicke Erbium-Schicht direkt auf das Substrat aufgebracht. Die genaue Menge richtet sich nach der Dicke der zu dotierenden LiNbO_3 -Schicht und der Höhe der gewünschten Dotierung, ist aber prinzipiell auf wenige Å beschränkt (s.u.). Anschließend wird genauso verfahren wie bei der Abscheidung von undotiertem LiNbO_3 .

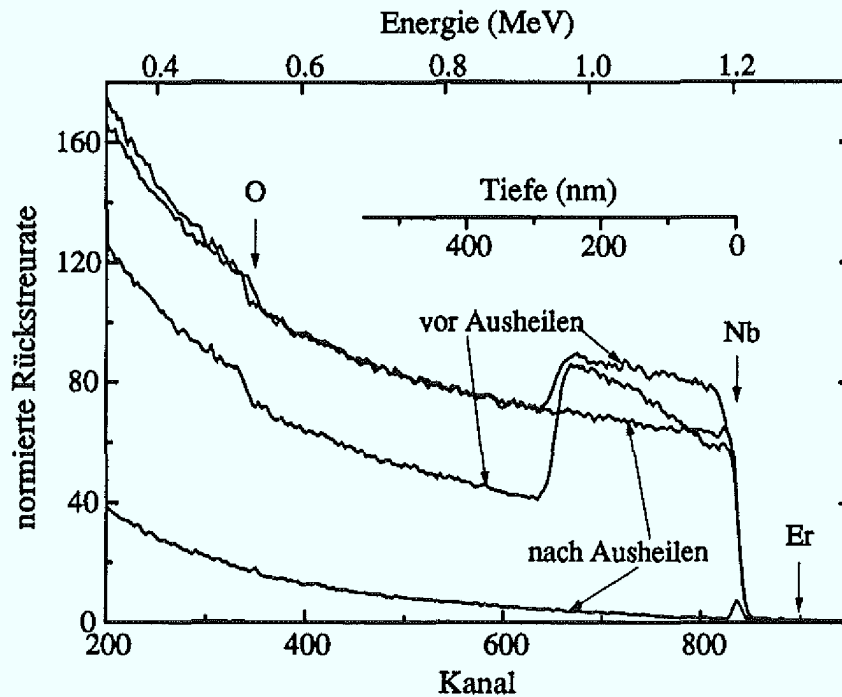


Abb. 6.1: RBS/Channeling-Spektren einer ca. 300 nm dicken, mit Laserablation abgeschiedenen Er:LiNbO₃-Schicht vor und nach dem Nachtempersschritt. Für diese RBS-Messung wurden Helium-Ionen einer Energie von 1.4 MeV verwendet.

Abbildung 6.1 zeigt die RBS/Channeling-Spektren einer etwa 300 nm dicken, mit Laserablation abgeschiedenen Erbium-dotierten LiNbO_3 -Schicht vor und nach dem Nachtempersschritt. Direkt nach der Abscheidung läßt die ablatierte Schicht fast kein Channeling zu; sie ist stark gestört mit einer geringfügigen Abnahme der Störung in Richtung der Oberfläche. Sie weist ein erhebliches Sauerstoff-Defizit auf, zu erkennen zum einen am erhöhten Niob-Signal im Bereich der Schicht, zum anderen an der tiefschwarzen Färbung der Probe (ein Hinweis auf Sauerstoff-Leerstellen [76]). Die Schicht besitzt außerdem einen Lithium-Unterschuß, denn eine Analyse mit Röntgenbeugung ergab, daß sie auch Volumenanteile der "Lithium-armen"-Phase LiNb_3O_8 (vgl. Phasendiagramm Abb. 2.4) enthält. Die Existenz kleiner Kristallite von LiNb_3O_8 kann das fehlende Channeling auch bei epitaktischer Orientierung erklären [88]. Allerdings kann im Moment auch eine zufällige Orientierung von

einigen der LiNb_3O_8 - und LiNbO_3 -Kristallite nicht ausgeschlossen werden. Da die Erbium-Ionen bei der Abscheide-Temperatur von ca. 800°C weitgehend unbeweglich sind (Kapitel 4.2), befinden sie sich nach der Abscheidung der LiNbO_3 -Schicht noch in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche zum Substrat.

Der Ausheilschritt hat gleich mehrere Funktionen: Er gleicht die Sauerstoff- bzw. Lithium-Defizite durch Diffusion aus der Temperatmosphäre bzw. aus dem Substrat aus, erreicht eine Verteilung der Erbium-Ionen in der abgeschiedenen Schicht und bewirkt ausgehend vom Substrat eine Umwandlung der stark gestörten, mehrphasigen Schicht in einkristallines, einphasiges LiNbO_3 . Die Random- und Channeling-Spektren einer getemperten Schicht sind von denen eines unbehandelten Substrats nicht zu unterscheiden ($\chi_{\min} = 2\%$). Die Erbium-Diffusion erfolgt fast ausschließlich in Richtung der Oberfläche, da die Schicht im Vergleich zum Substrat eine erheblich höhere Defektdichte aufweist ("defekt-unterstützte" Diffusion). Ist die zu Beginn abgeschiedene Erbium-Schicht zu dick, so entstehen Erbium-Oxid-Ausscheidungen, die je nach Erbium-Menge den Umwandlungsprozeß behindern oder sogar stoppen können, so daß die ablatierte Schicht stark gestört bleibt. Die daraus resultierende Obergrenze für die abgeschiedene Erbium-Menge bestimmt zusammen mit der gewünschten Erbium-Konzentration für die fertige Schicht die maximale Schichtdicke an LiNbO_3 , die in einem Schritt aufgebracht werden kann. Dieser kritische Wert liegt für eine Dotierung bis an die Löslichkeitsgrenze (0.12 at. % bei 1060°C) bei 200 bis 300 nm. Dickere Schichten lassen sich problemlos durch eine beliebig oft Wiederholen von Abscheidung und Nachtemperung herstellen (Die Abscheidung von 300 nm LiNbO_3 dauert inklusive Ausheilschritt ca. 10 min).

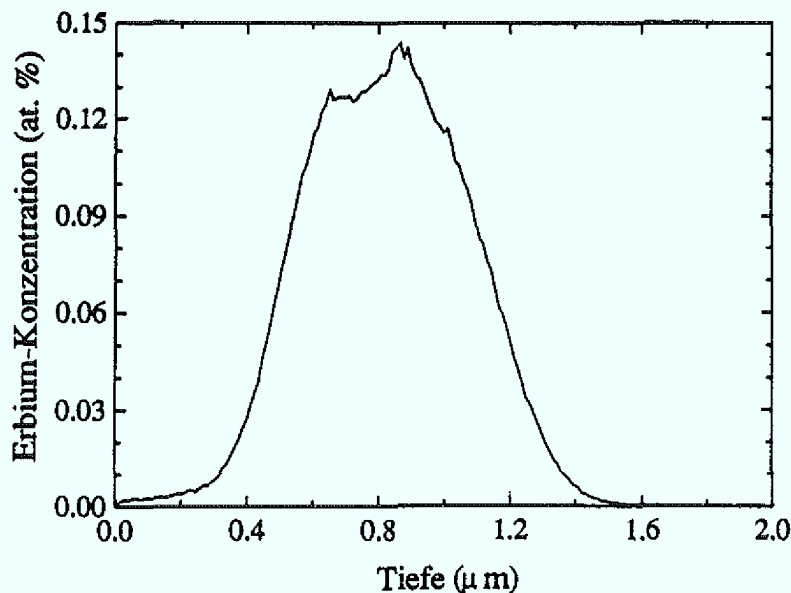


Abb. 6.2: Mit SIMS gemessenes Erbium-Tiefenprofil einer mit Laserablation abgeschiedenen, insgesamt 1300 nm dicken LiNbO_3 -Schicht.

Das mit SIMS gemessene Erbium-Tiefenprofil einer mit Laserablation abgeschiedenen Er:LiNbO_3 -Schicht ist in Abb. 6.2 dargestellt. Die Schicht besitzt eine Gesamtdicke von 1300 nm und ist durch insgesamt 5 aufeinanderfolgende Abscheide- und Ausheilschritte entstanden. Zuerst wurden drei Erbium-dotierte Schichten aufgebracht, die dann durch zwei weitere undotierte LiNbO_3 -Schichten vergraben wurden. RBS/Channeling-Messungen an dieser Schicht ergeben einen χ_{min} -Wert von 2 %. Damit ist bewiesen, daß beliebige Schichtdicken in exzellenter Kristallqualität aufgebracht werden können. Das Erbium-Tiefenprofil besitzt eine fast rechteckige Form mit einer geringfügigen Diffusionsverbreiterung.

Zusammenfassend belegen diese Daten, daß dieses neu entwickelte Verfahren es durch entsprechende Wahl der pro Schritt abgeschiedenen Erbium- und LiNbO_3 -Schichtdicken ermöglicht, ein beliebiges Erbium-Tiefenprofil in einer beliebigen Tiefe in einkristallinem LiNbO_3 zu erzeugen. Es erlaubt ein Maßschneiden der Tiefenprofile auf die speziellen Bedürfnisse eines bestimmten optischen Bauelementes. Das zusätzliche Potential dieser Methode, die Abscheidung von Erbium-dotiertem LiNbO_3 auf anderen Substraten, wird im Moment ebenfalls untersucht [89].

7. Gegenüberstellung der Dotier-Verfahren

In den Kapiteln 4, 5 und 6 dieser Arbeit wurden drei verschiedene Verfahren zur optischen Dotierung von einkristallinem LiNbO_3 vorgestellt: die Eindiffusion von Erbium aus einem aufgedampften Erbium-Film, die Implantation von Erbium mit MeV-Energien kombiniert mit einem Schnellheiztempersschritt und die Laserablation von Erbium-dotiertem LiNbO_3 . Während die Eindiffusion bereits als etabliert gelten kann, sind die beiden anderen Techniken im Rahmen dieser Arbeit erstmals erfolgreich demonstriert worden. Um die verschiedenen Verfahren besser vergleichen zu können, werden im ersten Teil dieses Kapitels Kennlinien für einen optischen Verstärker bei $1.5\ \mu\text{m}$ präsentiert, die auf der Basis des Modells von Dinand und Sohler [42] für die – mit den verschiedenen Dotierverfahren – erzeugten Erbium-Tiefenprofile berechnet wurden (s. Kapitel 2.3). Die Kennlinien erlauben eine Abschätzung der Bauelement-Eigenschaften, die mit jeder einzelnen Dotiertechnik zu erreichen sind. Davon ausgehend werden die drei Techniken im zweiten Teil dieses Kapitels mit ihren Stärken und Schwächen gegenübergestellt und einer Bewertung unterzogen.

7.1 Berechnung der Verstärker-Kennlinien

7.1.1 Ein Verstärker in einem Titan-diffundierten Wellenleiter

Alle bisher mit Erbium-dotiertem LiNbO_3 realisierten optisch aktiven Bauelemente benutzen Titan-diffundierte Wellenleiter für die Lichtführung. Mit ihren sehr geringen Wellenleiter-verlusten stellen sie technologisch das Optimum dar und bieten sich deswegen als Grundlage für die theoretische Berechnung von Kennlinien eines optischen Verstärkers bei $1.5\ \mu\text{m}$ für alle drei Dotierverfahren an. Die Rechnungen wurden von M. Dinand (Uni-GH Paderborn) durchgeführt; die Grundlagen sind in Kapitel 2.3 beschrieben. Um einen aussagekräftigen Vergleich der drei Verfahren zu ermöglichen, mußte eine ganze Reihe von Annahmen gemacht werden. Die Annahmen im einzelnen:

- Der Wellenleiterverstärker besteht aus einem 50 mm langen Titan-diffundierten Streifenwellenleiter einer Breite von $7\ \mu\text{m}$ auf einem Erbium-dotierten LiNbO_3 -Einkristall. Solche Device-Längen sind bisher ausschließlich mit der Eindiffusion realisiert worden.
- Die Wellenleiterverluste betragen in allen Substraten unabhängig vom benutzten Dotierverfahren $0.22\ \text{dB/cm}$ für eine Polarisation der Mode parallel zur c-Achse

(s. Kapitel 2.3.2). Daß solche günstigen Werte erreichbar sind, muß für Implantations-dotierte bzw. Laser-ablatierte LiNbO_3 -Schichten noch demonstriert werden.

- Die Konzentration optisch aktiver Erbium-Ionen beträgt im Maximum des Erbium-Tiefenprofils in allen drei Fällen 0.18 at. %. Die Profile wurden entsprechend skaliert (s. Abb. 7.1 (a)).
- Der Einfluß des Titan-Eindiffusionsschrittes bei der Wellenleiterherstellung auf die Form der Erbium-Tiefenprofile wird vernachlässigt. Diese Annahme ist sinnvoll, denn entsprechende Rechnungen haben gezeigt, daß die im Falle von eindiffundierten Erbium-Profilen beobachtete geringfügige Umverteilung der Erbium-Ionen in der Nähe der Oberfläche (s. Kapitel 4.3) die Verstärker-Kennlinie nur unwesentlich beeinflusst. Der Grund ist die geringe Modenintensität in dieser Region.

Alle weiteren für die Rechnung benutzten Parameter sind in Kapitel 2.3.2 aufgelistet. Zur Erinnerung: Gepumpt wird bei $1.478 \mu\text{m}$ und die Signalwellenlänge beträgt $1.531 \mu\text{m}$. Die mit den drei Dotierverfahren erzeugten Erbium-Tiefenprofile zeigt Abb. 7.1 (a) zusammen mit der Intensitätsverteilung der optischen Mode (identisch für Signal- und Pumpmode, da $\lambda_p \approx \lambda_s$). Das diffundierte Erbium-Profil entspricht einer Eindiffusion von 100 h bei 1100°C ; das implantierte Profil entsteht durch die Implantation einer Dosis von $1.25 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ mit einer Energie von 3.5 MeV und einem anschließenden Schnellheiztempereschritt von 1 Minute bei 1060°C für die Rekristallisation der implantierten Schicht (s. Kapitel 5.2). Für das mit Laserablation erzeugte Profil wurde ein $2 \mu\text{m}$ breites, um das Maximum der optischen Mode zentriertes Rechteckprofil angenommen. Die zugehörigen Verstärkerkennlinien (Absorption bzw. Verstärkung des Signal bei $1.531 \mu\text{m}$ als Funktion der in den Wellenleiter eingekoppelten Pumpleistung bei $1.478 \mu\text{m}$) enthält Abb. 7.1 (b). Zusätzlich eingezeichnet sind die Schwellpumpleistungen, d. h. die Pumpleistungen, die für ein Überschreiten der 0 dB-Schwelle notwendig sind. Für einen optischen Verstärker auf der Basis eines eindiffundierten Erbium-Profiles sagt die Rechnung einen Schwellenwert von 21 mW und eine Verstärkung von 9 dB bei 250 mW (24 dBm) Pumpleistung vorher. Im Gegensatz dazu läßt sich mit der Kombination aus einem implantierten Erbium-Tiefenprofil und einem Titan-diffundierten Wellenleiter keine Verstärkung erreichen. Aufgrund des äußerst geringen Überlapps mit der optischen Mode reicht die von der Erbium-Ionen bewirkte Verstärkung gerade einmal aus, um bei hohen Pumpleistungen die Wellenleiterverluste zu kompensieren. Eine ganz wesentliche Verbesserung der Verstärkercharakteristik ließe sich durch eine Erhöhung der Implantationsenergie erreichen. Allerdings ist für eine Verschiebung des Erbium-Profiles in das Maximum der Mode bei $2.2 \mu\text{m}$ eine Ionenenergie von ca. 10 MeV notwendig, während der in dieser Arbeit benutzte Tandem-Beschleuniger lediglich Energien bis 4.9 MeV liefern kann (s. Kapitel 3.1.1).

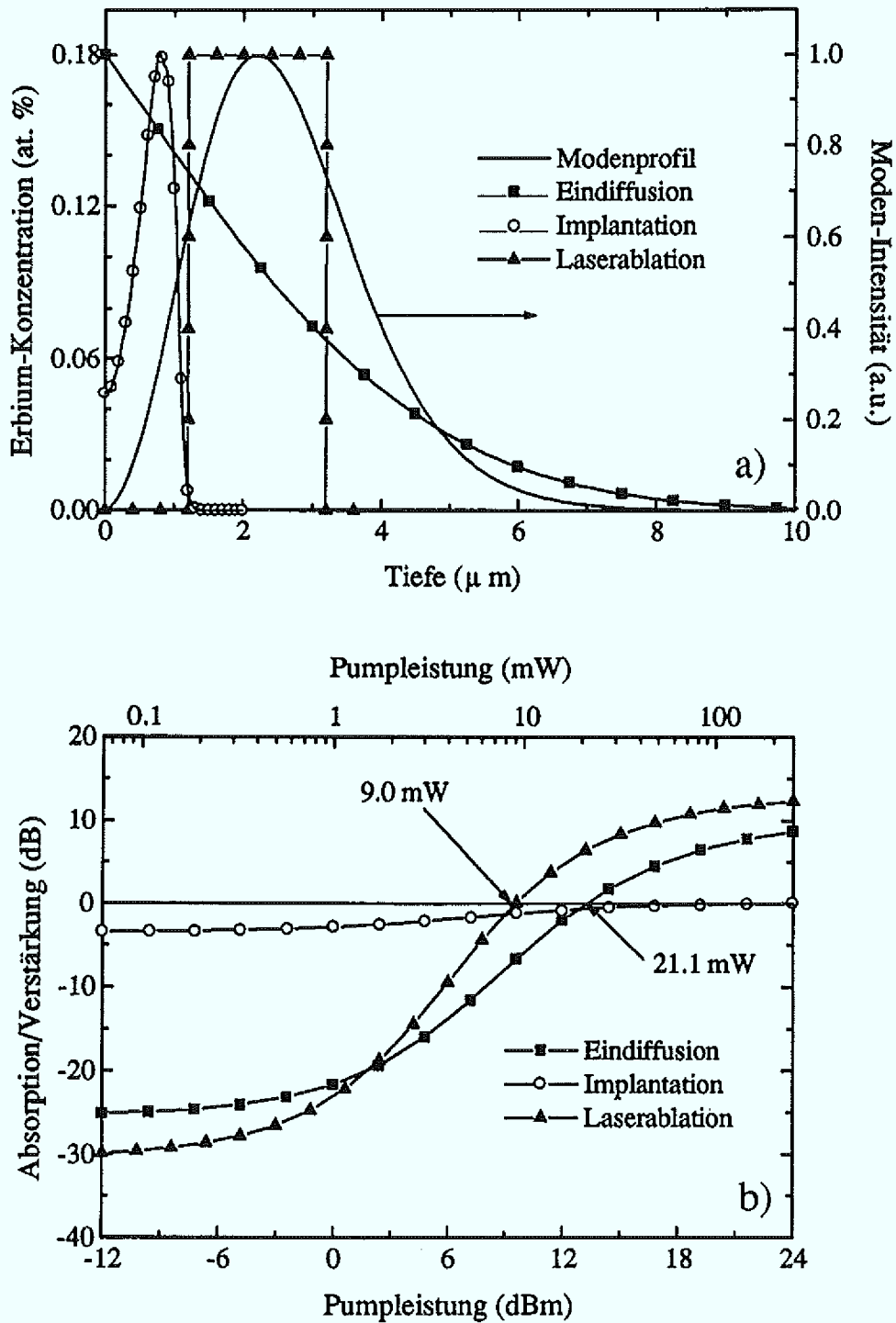


Abb. 7.1: (a) Mit den drei Dotierverfahren erzeugte Erbium-Tiefenprofile $N_0(y)$ (linke Achse) zusammen mit der Intensitätsverteilung der optischen Mode $s_0(y)$ bzw. $p_0(y)$ (rechte Achse) in einem Titan-diffundierten Wellenleiter. (b) Aus Gleichung (2.15) berechnete Verstärkerkennlinien für die Profile in (a). Benutzt wurden die in Kapitel 2.3.2 aufgelisteten Parameter.

Ein äußerst erfolgsversprechendes Resultat liefert die Rechnung für das mit der Laserablation hergestellte Tiefenprofil. Aufgrund der perfekten Zentrierung relativ zur Mode und dem im Vergleich zum eindiffundierten Profil deutlich erhöhten Überlapp mit der Mode sagt die Rechnung eine Halbierung der Schwellpumpleistung auf 9 mW bei gleichzeitigem Anstieg der Verstärkung bei 250 mW auf 12.5 dB voraus. Im Kapitel 2.3.3 wurde gezeigt, daß sich die Verstärkung bei hohen Pumpleistungen durch eine symmetrische Verbreiterung des Erbium-Profiles auf fast 20 dB steigern läßt, was allerdings mit einem gleichzeitigen Anstieg der Pumpschwelle bezahlt wird. Die Rechnungen bestätigen das besondere Potential der Laserablation, durch ein Anpassen des Erbium-Tiefenprofils an die optische Mode die Eigenschaften von Wellenleiter-Verstärkern und -Lasern auf der Basis von Er:LiNbO_3 entscheidend zu verbessern.

7.1.2 Ein Verstärker in einem Protonen-ausgetauschten Wellenleiter

Die Verwendung eines durch Protonen-Austausch hergestellten Wellenleiters erlaubt eine wesentlich engere Führung der optischen Mode (s. Kapitel 2.1.3) und daher im Gegensatz zu den Titan-diffundierten Wellenleitern einen guten Überlapp auch mit den im Rahmen dieser Arbeit mittels Ionenimplantation erzeugten Erbium-Tiefenprofilen. Die Intensitätsverteilung in einem solchen an das implantierte Profil angepaßten Wellenleiter ist in Abb. 7.2 (a) dargestellt. Die Abbildung enthält außerdem die Erbium-Tiefenprofile für die Eindiffusion und die Implantation aus Abb. 7.1 (a). Für die Berechnung der Verstärkerkennlinien basierend auf diesen Profilen wurden die gleichen Annahmen wie in Kapitel 7.1.1 gemacht. Die Ergebnisse (dargestellt in Abb. 7.2 (b)) stellen ein nicht zu realisierendes Optimum dar, denn ein so enger Wellenleiter läßt sich durch Protonen-Austausch nur herstellen, wenn der Nachtemperschnitt (s. Kapitel 2.1.3) weggelassen wird. Dann sind aber die Wellenleiterverluste erheblich höher als der in der Rechnung angenommene Wert von 0.22 dB/cm. Der Nachtemperschnitt kann die Verluste verringern, führt aber gleichzeitig zu einer Verbreiterung des Wellenleiters und damit einer Verringerung des Überlapps zwischen Erbium-Profil und optischer Mode. Trotzdem vermitteln die Kennlinien in Abb. 7.2 (b) einen Eindruck, welche Verbesserungen in der Verstärker-Charakteristik mit Hilfe der Dotierung durch MeV-Implantation bei einer guten Anpassung zwischen Implantationsenergie und Wellenleiterquerschnitt erreichbar sind.

Die im Vergleich zum Titan-diffundierten Wellenleiter prinzipiell niedrigeren Schwellpumpleistungen sind eine Folge des erheblich geringeren Wellenleiterquerschnitts, der das Erreichen der für die Inversion nötigen Intensität schon bei wesentlich geringeren Pumpleistungen ermöglicht. Dadurch sinkt z. B. der Schwellenwert für das eindiffundierte Profil von 21 mW im Titan-diffundierten auf 3.2 mW im Protonen-ausgetauschten Wellenleiter.

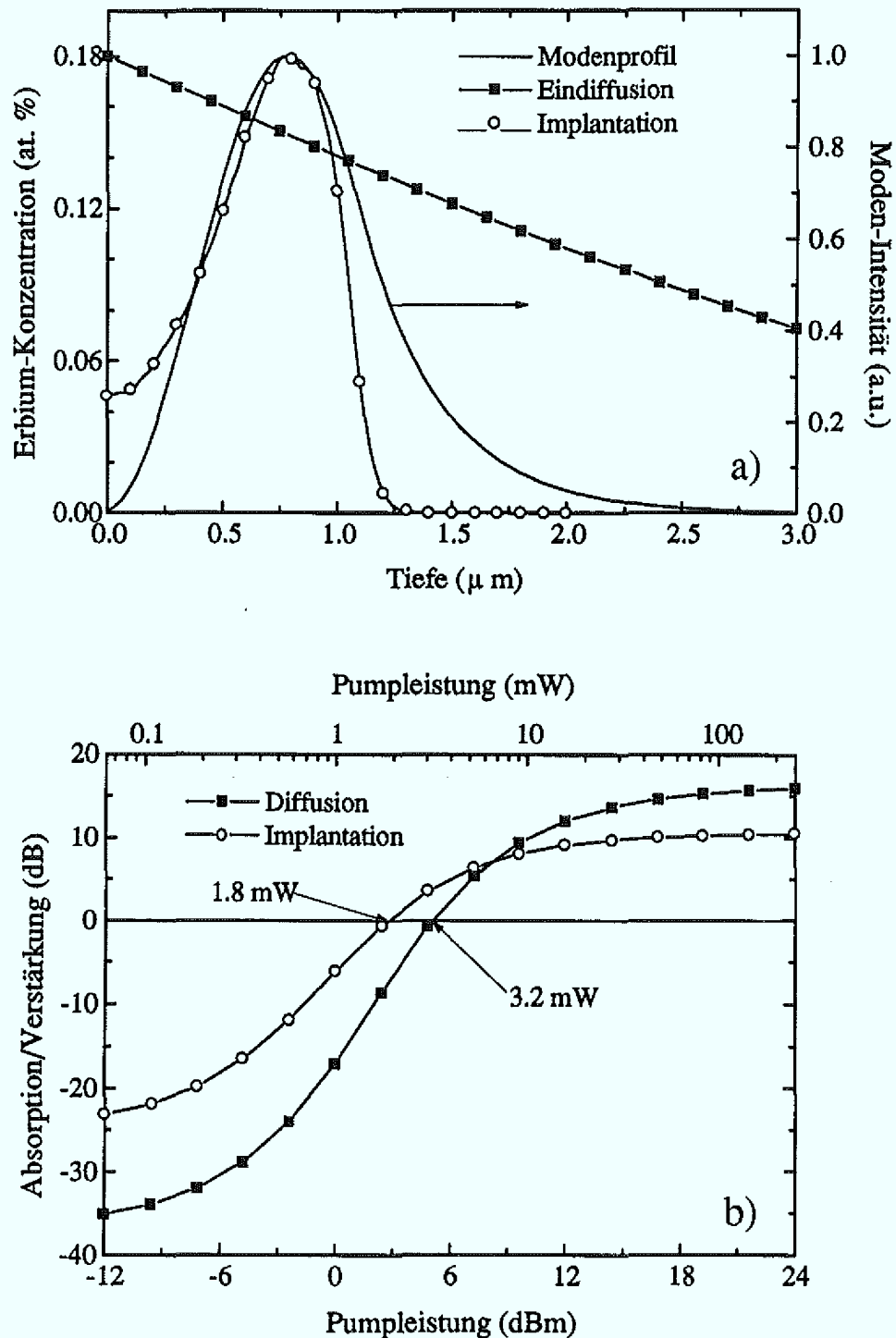


Abb. 7.2: (a) Mit Implantation und Eindiffusion erzeugte Erbium-Tiefenprofile $N_0(y)$ (linke Achse) zusammen mit der Intensitätsverteilung der optischen Mode $s_0(y)$ bzw. $p_0(y)$ (rechte Achse) in einem Protonen-ausgetauschten Wellenleiter. (b) Aus Gleichung (2.15) berechnete Verstärkerkennlinien für die Profile in (a). Benutzt wurden die in Kapitel 2.3.2 aufgelisteten Parameter.

Gleichzeitig steigt die bei hohen Pumpleistungen erreichbare Verstärkung (16 gegenüber 9 dB bei 250 mW) aufgrund des verbesserten Überlapps der optischen Mode mit dem Bereich hoher Erbium-Konzentrationen an der Oberfläche. Für das implantierte Profil läßt sich durch die perfekte Anpassung an die optische Mode eine weitere Reduktion der Pumpschwelle auf 1.8 mW erreichen. Die geringe Zahl von Erbium-Ionen im Bereich des Wellenleiters erklärt die im Vergleich zum diffundierten Profil geringere Verstärkung bei hohen Pumpleistungen. Der sehr flache Verlauf der Kennlinie in diesem Bereich deutet an, daß bereits fast alle Erbium-Ionen ausreichend gepumpt werden. In Analogie zum Titan-diffundierten Wellenleiter läßt sich auch hier durch ein mit Hilfe der Laserablation hergestelltes Rechteckprofil der richtigen Breite die niedrige Pumpschwelle des implantierten Profils noch unterbieten oder die maximale Verstärkung des diffundierten Profils (allerdings nur geringfügig) überbieten. Die Rechnungen (auch wenn nicht alle Annahmen völlig realistisch sind) demonstrieren, daß eine Reduktion des Wellenleiterquerschnitts erstrebenswert ist. Allerdings muß abgewartet werden, inwieweit sich engere Wellenleiter guter Qualität herstellen lassen und inwiefern die Vorteile des geringeren Querschnitts durch höhere Wellenleiterverluste wieder zunichte gemacht werden. Mit dieser Zielsetzung arbeitet die Gruppe von Prof. Sohler in Paderborn an der Realisierung verlustarmer Protonen-ausgetauschter Wellenleiter in Erbium-dotiertem LiNbO_3 [90].

7.2 Stärken und Schwächen der Dotierverfahren

a) Eindiffusion:

Im Gegensatz zu den beiden anderen, neu entwickelten Dotierverfahren für Erbium in LiNbO_3 kann die Eindiffusion bereits funktionierende Bauelemente vorweisen [11,12,13]. Sie beeinträchtigt die optische Qualität der verwendeten LiNbO_3 -Einkristalle nicht, so daß sehr verlustarme Wellenleiter realisiert werden können. Die Technik ist einfach und preiswert (benötigt wird eine Aufdampfanlage und ein Diffusionsofen) und auf beliebige Probengrößen anwendbar. Um reproduzierbare Eigenschaften der optischen Bauelemente zu erreichen, ist jedoch eine sehr große Sorgfalt bei der Temperatur-Kontrolle während des Diffusionsprozesses und bei der Vermeidung von Lithium-Ausdiffusion notwendig. Die entscheidende Schwäche der Eindiffusion liegt in der äußerst begrenzten Möglichkeit, die Form des Erbium-Tiefenprofils zu beeinflussen. Weil das Maximum der Erbium-Konzentration immer an der Oberfläche des Kristalls ist, ist ein gutes Anpassen an die optische Mode nicht möglich. Folglich sind die erreichbaren Bauelement-Eigenschaften nicht optimal.

b) Implantation:

In Kombination mit einem Schnellheiztemperprozeß erlaubt die Implantation eine sehr genaue Kontrolle des erzeugten Tiefenprofils durch Auswahl von Energie und Dosis der implantierten Erbium-Ionen. Die erreichbare Reproduzierbarkeit ist erheblich besser als bei den beiden anderen Methoden. Grundsätzlich – d. h. durch die richtige Kombination aus Ionenenergie und Wellenleiterquerschnitt – lassen sich eine gute Anpassung zwischen Erbium-Tiefenprofil und optischer Mode und entsprechend gegenüber der Eindiffusion klar verbesserte Bauelement-Eigenschaften erzielen. Für einen Titan-diffundierten Wellenleiter ist dafür allerdings eine Ionen-Energie von ca. 10 MeV notwendig. Einen Ausweg bietet die Verwendung von Protonen-ausgetauschten Wellenleitern, vorausgesetzt, sie können in ausreichender Qualität hergestellt werden. Ein Nachteil der Ionenimplantation ist der große apparative Aufwand und die (zumindest bei dem in dieser Arbeit verwendeten Beschleuniger-Typ) langen Bestrahlungszeiten. So dauert am Tandetron (s. Kapitel 3.1.1) eine Implantation einer Dosis von $1,25 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ (Peak-Konzentration von 0.18 at. %) bei einer angestrebten Probengröße von $5 \times 50 \text{ mm}^2$ etwa 10 Stunden. Unklar ist auch, ob die optische Qualität der implantierten und ausgeheilten LiNbO_3 -Kristalle (und damit die erreichbaren Wellenleiterverluste) mit der unbehandelten Kristalle vergleichbar ist.

c) Laserablation:

Die mit Abstand vielseitigste Dotiertechnik kann grundsätzlich jedes Erbium-Tiefenprofil erzeugen und erlaubt ein Maßschneiden der Profile auf den optischen Wellenleiter. Die berechneten Kennlinien (s.o.) sagen im Vergleich zur Eindiffusion erheblich verbesserte Verstärker-Eigenschaften voraus. Das Verfahren ist schnell und nicht auf die Verwendung von LiNbO_3 -Einkristallen festgelegt; eine Abscheidung von Erbium-dotiertem LiNbO_3 ist auch auf anderen Substraten denkbar. Allerdings muß die optische Qualität der abgeschiedenen LiNbO_3 -Schichten erst noch untersucht werden und mit derjenigen von unbehandelten Substraten verglichen werden. Nachteilig wirkt sich die im Moment noch auf $10 \times 10 \text{ mm}^2$ begrenzte Probengröße aus, da sie die Bauelement-Länge auf 1 cm begrenzt. Dieser Wert ist jedoch keine grundsätzliche Obergrenze, sondern kann durch Modifikationen der Ablationstechnik erhöht werden. Eine Alternative bietet die Verwendung "s"-förmiger Wellenleiter, wie sie kürzlich erstmals in LiNbO_3 mit Titan-diffundierten Wellenleitern realisiert wurden [91].

8. Zusammenfassung

Planare Technologien für Licht werden zunehmend wichtiger, denn die weltweite Vernetzung mit Glasfasern für die Telekommunikation erfordert ein leistungsfähiges Schalten und Verarbeiten der optischen Signale. Einkristallines LiNbO_3 ist das Arbeitspferd für all die elektrooptischen Bauelemente, in denen Licht durch elektrische Signale geschaltet oder verteilt wird ("switching" und "multiplexing"). Zusätzliche aktive Funktionen wie Laser und Verstärker erfordern eine Dotierung, zum Beispiel mit Seltenen-Erd-Ionen. Dabei spielt Erbium wegen seiner Lumineszenz bei $1.5\ \mu\text{m}$ eine herausragende Rolle.

In dieser Arbeit wurden drei Verfahren erarbeitet, um einkristallines LiNbO_3 durch Dotieren mit Erbium optisch zu aktivieren: Die Eindiffusion von Erbium aus einem aufgedampften Erbium-Film, die MeV-Implantation von Erbium in Kombination mit einem Nachtempersschritt und die Laserablation von Erbium-dotiertem LiNbO_3 .

1. Eindiffusion:

Der Eindiffusionsprozeß von Erbium in LiNbO_3 läuft in zwei Schritten ab: Direkt zu Beginn der Temperung bildet sich an der Oberfläche des Kristalls durch Interdiffusion mit dem Erbium-Film ein Erbium-Niob-Mischoxid, das im zweiten, dem eigentlichen Eindiffusions-Schritt, als Erbium-Reservoir dient. Die Diffusion von Erbium in LiNbO_3 läßt sich auf der Basis des 2. Fick'schen Gesetzes mit einer konzentrationsunabhängigen Diffusionskonstante exakt beschreiben. Die Diffusion verläuft schneller entlang der z-Achse als senkrecht dazu, ist aber insgesamt ein sehr langsamer Prozeß (100 h bei $1060\ ^\circ\text{C}$ ergeben eine Diffusionslänge von 3.3 bzw. $3.8\ \mu\text{m}$). Beide Diffusionskonstanten zeigen ein thermisch aktiviertes Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $(2.5 \pm 0.15)\ \text{eV}$. Die Löslichkeit von Erbium in LiNbO_3 ist gering (bei $1000\ ^\circ\text{C}$ fast zwei Größenordnungen kleiner als die von Titan) und zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Durch Kodotieren mit Titan läßt sich die Beweglichkeit der Erbium-Ionen erheblich erhöhen, während die Löslichkeit unbeeinflusst bleibt.

2. MeV-Implantation:

Durch die Implantation mit Erbium-Ionen ($5 \cdot 10^{15}\ \text{Er}/\text{cm}^2$) einer Energie von $3.5\ \text{MeV}$ wird eine ca. $1\ \mu\text{m}$ dicke Oberflächenschicht des LiNbO_3 -Kristalls amorphisiert. Um die Schicht zu rekristallisieren und die implantierten Erbium-Ionen optisch zu aktivieren, wurden die Kristalle nach der Implantation in einer Sauerstoffatmosphäre getempert. Unterhalb einer Temperatur $T_{\text{RNG}} = 570\ ^\circ\text{C}$ rekristallisiert die amorphe Schicht durch kolumnare Festphasenepitaxie (SPE) ausgehend vom ungestörten Substrat. Oberhalb dieser Temperatur dominiert die spontane Nukleation und das Wachstum zufällig orientierter Nanokristallite (RNG). In beiden Fällen ist das Ergebnis der Rekristallisation eine stark gestörte Schicht; das Aussehen und die Stabilität

der entstandenen Defektstruktur sind jedoch sehr unterschiedlich. Für ein vollständiges Ausheilen der implantierten Schicht ist eine Temperung bei 1060 °C notwendig. Die benötigte Temperzeit hängt kritisch von der Aufheizrate (von Raumtemperatur auf 1060 °C) ab, da die Rekristallisation bereits in der Aufheizphase und somit bei einer Temperatur stattfindet, die von der Aufheizrate festgelegt wird.

Bei der Verwendung einer langsamen Aufheizrate – ($< 10\text{ °C/s}$) wie z. B. im Rohrofen – erfolgt die Rekristallisation bei niedrigen Temperaturen durch kolumnares SPE und ist abgeschlossen, bevor die Temperatur T_{RNG} überschritten wird. Die resultierenden Säulen sind leicht gegenüber dem Substrat verkippt und besitzen eine sehr hohe Versetzungsdichte, so daß für ein vollständiges Ausheilen eine Temperzeit von 8 h bei der Endtemperatur von 1060 °C benötigt werden. Während dieser langen Temperung verläuft das implantierte Erbium-Tiefenprofil durch Diffusion zur Oberfläche und in das Substrat hinein.

Durch eine nur im Quarzlampeofen mögliche Erhöhung der Aufheizrate auf über 14 °C/s läßt sich erreichen, daß T_{RNG} überschritten wird, bevor die amorphe Schicht vollständig durch das kolumnare SPE rekristallisiert wurde. In diesem Falle entstehen zufällig orientierte Kristallite, die von der herannahenden SPE-Front nicht mehr aufgelöst werden können und diese zum Halten bringen. Das führt zu einer Zweiteilung der rekristallisierten Schicht in einen Bereich epitaktischer Säulen – mit einem gegenüber niedrigeren Aufheizraten erheblich verringerten Säulendurchmesser und reduzierter Versetzungsdichte – und eine zusammenhängende polykristalline Schicht an der Oberfläche. Diese Defektstruktur ist wesentlich instabiler und läßt sich nach Erreichen der 1060 °C innerhalb von nur 1 min durch einen zweiten vom Substrat ausgehenden Festphasenepitaxie-Prozeß in perfektes LiNbO_3 umwandeln, ohne daß es zu einem Verlaufen des Erbium-Profiles kommt. Das ist das erste Mal, daß ein Schnellheizofen erfolgreich für die Rekristallisation von amorphem LiNbO_3 eingesetzt wurde. Weil eine Diffusionsverbreiterung vermieden wird, erlaubt die Kombination aus MeV-Ionenimplantation und diesem Schnellheizverfahren die Erzeugung kontrollierter Erbium-Tiefenprofile in einkristallinem LiNbO_3 .

Das beobachtete komplexe Rekristallisations- und Ausheilverhalten von ionenimplantiertem, amorphem LiNbO_3 wird durch die Erbium-Ionen nicht entscheidend beeinflusst, sondern scheint das intrinsische Verhalten wiederzugeben.

Die optischen Eigenschaften der implantierten Erbium-Ionen in der rekristallisierten Schicht sind identisch mit den optischen Eigenschaften von Ionen, die durch Dotierung aus der Schmelze oder durch Eindiffusion in den LiNbO_3 -Kristall eingebaut wurden. Die maximale Konzentration optisch aktiver Erbium-Ionen, die sich mit Implantation und Schnellheiztempereschritt bei 1060 °C in den Kristall einbauen läßt, beträgt 0.18 at. % und entspricht in erster Näherung der thermodynamischen Gleichgewichtslöslichkeit bei 1060 °C. Bis zu dieser Konzentration findet kein resonanter Energie-Austausch zwischen den Erbium-Ionen statt;

"Upconversion" kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber mindestens 1 bis 2 Größenordnungen schwächer als für Erbium in SiO_2 .

3. Laserablation:

Ein Fernziel für die Technologie der planaren Optoelektronik ist die Deposition und das Wachstum hochwertiger ferroelektrischer Filme in Dünnschichttechnik. Mit der Homoepitaxie von dotiertem LiNbO_3 auf LiNbO_3 -Substraten ist in dieser Arbeit ein wichtiger Schritt dorthin erfolgreich gegangen worden: Ein Verfahren zur Abscheidung von Erbium-dotiertem LiNbO_3 mittels Laserablation wurde entwickelt (zum deutschen Patent angemeldet). Die Dotierung erfolgt durch die Abscheidung einer wenige Å dicken Erbium-Schicht vor der Deposition des LiNbO_3 und durch Verwendung eines geeigneten Nachtemperschriffs. Auf einkristallinen LiNbO_3 -Substraten erlaubt das Verfahren die Herstellung einkristalliner, defektfreier LiNbO_3 -Schichten beliebiger Dicke mit beliebigen Erbium-Konzentrationen. Da das dotierte LiNbO_3 anschließend durch undotiertes LiNbO_3 vergraben werden kann, läßt sich ein beliebiges Erbium-Tiefenprofil in einer beliebigen Tiefe in einkristallinem LiNbO_3 erzeugen.

Eine abschließend durchgeführte Bewertung aller drei Dotier-Verfahren auf der Basis theoretisch berechneter Kennlinien für einen optischen Wellenleiter-Verstärker ergab das folgende Bild: Die bereits erfolgreich für die Herstellung optisch aktiver Bauelemente in Er:LiNbO_3 eingesetzte Eindiffusion bietet wenig Möglichkeit, die Form des Erbium-Tiefenprofils zu beeinflussen und damit die Eigenschaften der Bauelemente zu optimieren. Die MeV-Implantation von Erbium kombiniert mit einem Schnellheiz-Ausheilschritt erlaubt eine sehr genaue Kontrolle des Tiefenprofils, ermöglicht aber einen guten Überlapp mit der optischen Mode und damit gute Bauelement-Eigenschaften nur für sehr hohe Energien (ca. 10 MeV), oder falls die Realisierung enger, verlustarmer Wellenleiter in LiNbO_3 gelingen sollte. Die Laserablation schließlich ist außerordentlich flexibel, verspricht eine erhebliche Verbesserung der Bauelement-Eigenschaften durch ein optimales Anpassen des Tiefenprofils an den optischen Wellenleiter und besitzt darüber hinaus ein enormes Potential für die Entwicklung einer neuen optischen Dünnschichttechnik.

Parallel zu den in der Dissertations-Schrift dargestellten Experimenten an LiNbO_3 wurden in KNbO_3 -Einkristallen durch Helium-Implantation optische Wellenleiter hergestellt. Damit gelang es uns zum ersten Mal, phasenangepaßte Frequenzverdopplung, also die Erzeugung von blauem Laser-Licht, in einem KNbO_3 -Wellenleiter mit guter Effizienz zu erzielen. Unsere Arbeiten zu diesem Thema wurden in 13 Veröffentlichungen (s. Kapitel 11) dargestellt. Im Anhang (Kapitel 9) wird eine sehr knappe, stichwortartige Zusammenfassung dieser Arbeiten gegeben.

9. Anhang: Blaues Licht durch Frequenzverdopplung in ionen-implantierten optischen Wellenleitern in KNbO_3

Neben den auf den vorhergegangenen Seiten detailliert beschriebenen Untersuchungen zur Dotierung von LiNbO_3 mit Erbium wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit in Zusammenarbeit mit dem Institut für Quantenelektronik (Labor für Nichtlineare Optik) der ETH Zürich ein weiteres Projekt durchgeführt. Ziel war die Herstellung optischer Wellenleiter (sowohl planarer als auch von Streifenwellenleitern) in KNbO_3 -Einkristallen durch die Implantation von Helium-Ionen mit MeV-Energien und der Einsatz dieser Wellenleiter für die effiziente Frequenzverdopplung (SHG) von infrarotem Licht (ca. 860 nm) in den blauen Frequenzbereich hinein. Angestrebt wird die Realisierung einer kompakten Festkörper-Lichtquelle für kohärentes blaues Licht, bestehend aus einer kommerziell erhältlichen Laserdiode im nahen Infrarot und einem KNbO_3 -Einkristall, der das Licht der Laserdiode unter Verwendung eines optischen Wellenleiters effizient frequenzverdoppelt.

Die Erzeugung von kohärentem blauen Laserlicht in einem Festkörper-Bauelement ist von großem technologischem Interesse, insbesondere für die optische Datenspeicherung. Im Vergleich zu Licht der doppelten Wellenlänge kann eine vierfach höhere Datendichte ausgelesen werden. Zur Zeit gibt es noch keine blauen Halbleiterlaser, die bei Raumtemperatur arbeiten. Ein anderer Ansatz ist die Erzeugung von blauem Licht durch Frequenzverdopplung von Licht im nahen Infrarot in nichtlinear optischen Materialien. Dank ihrer exzellenten nichtlinear optischen Eigenschaften sind KNbO_3 -Einkristalle dafür besonders geeignet: KNbO_3 ist transparent hinunter bis 390 nm, es hat sehr hohe nichtlineare Koeffizienten, es erlaubt phasenangepaßte Frequenzverdopplung bei Raumtemperatur zwischen 860 und 980 nm durch Veränderung der Orientierung zwischen Kristall und Lichtstrahl, und es hat eine hohe Schwelle für das unerwünschte sogenannte "optical damage". Weil die Intensität des blauen Lichtes mit dem Quadrat der Eingangsintensität ansteigt (d.h. die Effizienz der Frequenzverdopplung steigt über einen weiten Bereich proportional zur Intensität der Grundwelle), ist eine effiziente Erzeugung von blauem Licht bei den üblichen Ausgangsleistungen von Laserdioden nur möglich, wenn der Querschnitt der Grundwelle durch die Verwendung eines Wellenleiters sehr gering gehalten wird. Konventionelle Methoden der Wellenleiterherstellung wie Eindiffusion oder Ionenaustausch sind auf KNbO_3 nicht anwendbar, weil ein struktureller Phasenübergang bei 217 °C eine Temperaturbehandlung bei höheren Temperaturen verbietet. Bisher ist die Implantation von Helium-Ionen mit MeV-Energien die einzige Methode, um in KNbO_3 permanente optische Wellenleiter zu erzeugen [92,93]. Das Verfahren wurde von Townsend vorgeschlagen [94]: Die von den eingeschossenen Helium-Ionen bewirkte Schädigung des

Kristalls führt zu einer Dichteabnahme und in direkter Folge zu einer Verringerung des optischen Brechungsindex. Das entstandene Indexprofil besitzt in erster Näherung die gleiche Form wie die Tiefenverteilung der durch Stöße mit den Targetatomen deponierten Energie (nuklearer Energieverlust). Weil die leichten Helium-Ionen mit MeV-Energien den Großteil der Stöße erst am Ende ihrer Flugbahn erleiden, erzeugt die Implantation in einigen Mikrometern Tiefe eine scharf begrenzte Barriere mit reduziertem Brechungsindex, die den optischen Wellenleiter an der Oberfläche des Kristalls vom Substrat trennt. Die genaue Form des Index-Profiles hängt von der Ionen-Energie und der implantierten Dosis ab.

Eine detaillierte Beschreibung aller in den letzten drei Jahren im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Experimente und der daraus resultierenden Ergebnisse würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen, kann aber den dazu erschienenen Veröffentlichungen entnommen werden (s. Kapitel 11). An dieser Stelle werden lediglich die wichtigsten Meilensteine aufgeführt:

Zusammenhang zwischen Index-Profilen und Implantations-Parametern:

Eine genaue Untersuchung der erzeugten Indexprofile für den Index n_b in Abhängigkeit von den Implantations-Parametern und ein Vergleich mit TRIM-Simulationen [50] bestätigte, daß das Profil zum überwiegenden Teil durch den nuklearen Energieverlust definiert wird. Bei höheren Helium-Dosen trägt auch die zu Beginn der Flugbahn (bei hohen Ionen-Geschwindigkeiten) dominierende Wechselwirkung der Helium-Ionen mit den Elektronen des Kristalls (elektronischer Energieverlust) zum Indexprofil bei und kann nicht mehr vernachlässigt werden. Die elektronisch deponierte Energie heilt einige der durch die Kernstöße hervorgerufenen Punktdefekte wieder aus und bewirkt eine teilweise Erholung des Brechungsindex im Bereich des späteren Wellenleiters. Bei Kenntnis von Energie und Dosis der Helium-Ionen ist auf der Basis von TRIM-Simulationen für den elektronischen und den nuklearen Energieverlust eine genaue Vorhersage des Brechungsindex-Profiles möglich.

Herstellung planarer optischer Wellenleiter:

Durch Variation der Implantations-Energie zwischen 1 und 3.5 MeV wurden planare Wellenleiter einer Dicke zwischen 2.3 und 9 μm hergestellt. Die Zahl der geführten Moden hängt außer von der Energie der Helium-Ionen auch von der implantierten Dosis ab, da diese die Höhe der Index-Barriere festlegt.

Herstellung optischer Streifenwellenleiter:

Um Seitenbarrieren mit erniedrigtem Index zu erzeugen, wurde der Kristall nach der Herstellung eines planaren Wellenleiters unter Verwendung einer aus Wolfram-Drähten (Durchmesser zwischen 5 und 13 μm) bestehenden Implantations-Maske mit verschiedenen

niedrigeren Helium-Energien implantiert. Aus noch nicht vollständig verstandenen Gründen führen die entstandenen Streifenwellenleiter nur Licht mit der Polarisation parallel zur b-Achse des Kristalls. Später wurden die Wolfram-Drahtmasken durch photolithografisch definierte Lackmasken einer Dicke von $6.5\text{ }\mu\text{m}$ ersetzt und es gelang die Herstellung von Streifen-Wellenleitern, die Licht beider Polarisierungen führen.

Ausheilen der implantierten Wellenleiter:

Die Wellenleiter-Verluste lassen sich durch einen Temperschnitt von ca. 10 h bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Anschluß an die Implantation erheblich verringern, ohne daß sich das Indexprofil verändert. Auf diese Weise können in den Streifenwellenleitern bei 633 nm Wellenleiter-Verluste von weniger als 2 dB/cm realisiert werden.

Nachpolen der implantierten Kristalle:

Durch die Implantation sinkt der nichtlineare Koeffizient im Bereich des Wellenleiters auf etwa 70% des Ursprungswertes für den unbehandelten Kristall. Durch ein Nachpolen des implantierten Kristalls erholt sich der Koeffizient wieder und ist mit über 90% des Ursprungswertes nur noch geringfügig reduziert. Da die Konversionseffizienz für SHG quadratisch von diesem Koeffizienten abhängt, ist das Ergebnis von großer Wichtigkeit für den Einsatz ionenimplantierter Wellenleiter zur Frequenzverdopplung.

Phasenangepaßte Frequenzverdopplung in planaren Wellenleitern:

Licht einer Wellenlänge von 868 nm wurde in einem planaren Wellenleiter mit einer maximalen Effizienz von 29% (1.3 kW infrarotes Licht ergab 385 W blaues Licht bei 434 nm) frequenzverdoppelt. Bei niedrigen Leistungen der Grundwelle betrug die normierte Effizienz $1.1\text{ } \%/ \text{W}$.

Cerenkov-Typ-Frequenzverdopplung in Streifenleitern:

In den mit Drahtmasken hergestellten Streifenwellenleitern wird das durch Frequenzverdopplung erzeugte blaue Licht nicht geführt (da es eine Polarisation parallel zur c-Achse besitzt, s.o.), sondern unter einem Winkel von ca. 3 Grad in Form eines Halbkreises in das Substrat abgestrahlt. Durch Verwendung dieser sogenannten Cerenkov-Typ SHG wurde blaues Licht mit einer normierten Konversionseffizienz von bis zu $31\text{ } \%/ \text{W}$ erzeugt.

Phasenangepaßte Frequenzverdopplung in Streifenwellenleitern:

Bei Verwendung der mit Lackmasken hergestellten Streifenwellenleiter (s.o.) wird auch das blaue Licht im Wellenleiter geführt, so daß ein guter Überlapp zwischen Grund- und Oberwelle gewährleistet ist. Das verspricht eine weitere Steigerung der Konversionseffizienz. Erste Ergebnisse sind sehr vielversprechend.

10 Literaturverzeichnis

- [1] E. Desurvire, *The Golden Age of Optical Fiber Amplifiers*, Physics Today, Januar 1994, Seite 20.
- [2] A. Glass, *Fiber Optics*, Physics Today, Oktober 1993, Seite 34.
- [3] P. J. Mears, L. Reekie, I. M. Jauncey und D. N. Payne, Electron. Lett. **23**, 1026 (1987).
- [4] E. Desurvire, R. J. Simpson und P. C. Becker, Opt. Lett. **12**, 888 (1987).
- [5] J. Shmulovich, A. Wong, Y. H. Wong, P. C. Becker, A. J. Bruce und R. Adar, Electron. Lett. **28**, 1181 (1992).
- [6] T. Kitagawa, K. Hattori, K. Shuto, M. Yasu, M. Kobayashi und M. Horiguchi, Electron. Lett. **28**, 1818 (1992).
- [7] A. Polman, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, R. C. Kistler und J. M. Poate J. Appl. Phys. **70**, 3778 (1991).
- [8] W. Sohler, Thin Solid Films **175**, 191 (1989).
- [9] P. J. Duthie, M. J. Wale, Electron. Lett. **27**, 1265 (1991)
- [10] Ch. Buchal und S. Mohr, J. Mat. Res. **6**, 134 (1991).
- [11] R. Brinkmann, W. Sohler und H. Suche, Electron. Lett. **27**, 415 (1991).
- [12] P. Becker, R. Brinkmann, M. Dinand, W. Sohler und H. Suche, Appl. Phys. Lett. **61**, 1257 (1992).
- [13] H. Suche, I. Baumann, D. Hiller und W. Sohler, Electron. Lett. **29**, 1111 (1993).
- [14] A. Räuber in *Current Topics in Materials Science*, hrsg. von E. Kaldis (North Holland, Amsterdam 1978), Vol. 1, S. 481ff.
- [15] R. S. Weis und T. K. Gaylord, Appl. Phys. A **37**, 191 (1985).
- [16] Spezifikationen von Crystal Technology Inc. für kongruentes LiNbO₃.
- [17] S. C. Abrahams, P. Marsh, Acta Crystallogr. B **42**, 61 (1986).
- [18] L. O. Svaasand, M. Eriksrud, A. P. Grande und F. Mo, J. Crystal Growth **18**, 179 (1973).
- [19] L. O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nacken und A. P. Grande, J. Crystal Growth **22**, 230 (1974).
- [20] H. J. Donnerberg, S. M. Tomlinson und C. R. A. Catlow, J. Phys. Chem. Solids **1**, 201 (1991).
- [21] Th. Gog, M. Griebenow und G. Materlik, wird veröffentlicht.
- [22] L. Rebouta, M. F. da Silva, J. C. Soares, J. A. Sanz-García, E. Dieguez und F. Agulló-López, Nucl. Instr. Meth. B **64**, 189 (1992).
- [23] R. V. Schmidt und I. P. Kaminov, Appl. Phys. Lett. **25**, 458 (1974).

- [24] J. F. Jackel, C. E. Rice und J. J. Veselka, Appl. Phys. Lett. **41**, 607 (1982).
- [25] J. Noda, J. Opt. Commun. **1**, 64 (1980).
- [26] J. Vollmer, J. P. Nisius, P. Hertel und E. Krätzig, Appl. Phys. A **32**, 125 (1983).
- [27] R. D. Tuminaro, MRS Bulletin, Juli 1988, S. 14.
- [28] W.-Y. Hsu, G. Braunstein, V. Gopalan, C. S. Willand und M. Gupta Appl. Phys. Lett. **61**, 3083 (1992).
- [29] M. McWright Howerton, W. K. Burns, P. R. Skeath und A. S. Greenblatt IEEE J. Quant. Electr. **27**, 593 (1991).
- [30] J. Jackel, A. M. Glass, G. E. Peterson, C. E. Rice, D. H. Olson und J. J. Veselka J. Appl. Phys. **55**, 269 (1984).
- [31] T. Mayer-Kuckuk: *Atomphysik* (Teubner Studienbücher, Stuttgart 1985).
- [32] V. T. Gabrielyan, A. A. Kaminskii und L. Li, phys. stat. solidi **3**, K37 (1970).
- [33] H. A. Kramers, Proc. Amsterdam Acad. **33**, 959 (1930).
- [34] W. J. Miniscalco, J. Lightwave Technol. **9**, 234 (1991).
- [35] W. J. Miniscalco in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, hrsg. von M. J. F. Digonnet (Decker, New York 1993), Kapitel 2.
- [36] Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band III Optik*, hrsg. von H. Gobrecht (de Gruyter, New York, 1978), S. 606.
- [37] S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare-Earth Compounds* (Academic, New York, 1978).
- [38] A. Polman und J. M. Poate, J. Appl. Phys. **73**, 1669 (1993).
- [39] J. C. Wright, in *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Matter*, hrsg. von F. K. Fong (Springer, Heidelberg, 1976), Kapitel 4.
- [40] E. Snoeks, G. N. van den Hoven und A. Polman, J. Appl. Phys. **73**, 8179 (1993).
- [41] W. Sohler in J. Marsh und R. de la Rue (eds.), NATO ASI Series E: Applied Sciences, vol. 226, *Waveguide Optoelectronics*, S. 361 ff, (Kluwer-Academic, Dordrecht, Boston, London 1992).
- [42] M. Dinand und W. Sohler, erscheint in J. Quant. Electron. (Mai 1994).
- [43] R. Middleton, Nucl. Instr. Meth. **214**, 139 (1983).
- [44] R. Middleton in *A Negative Ion Cookbook* (1989).
- [45] J. L. Jackel, J. Opt. Commun. **3**, 82 (1982).
- [46] W. K. Chu, J. W. Mayer und M.-A. Nicolet: *Backscattering Spectrometry*, (Academic Press, New York 1978).
- [47] Y. Cassagnou, J. M. F. Jeronymo, G. S. Mani, A. Sadeghi und P. D. Forsyth, Nucl. Phys. **33**, 449 (1962).
- [48] L. C. Feldman und S. T. Picraux in: *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, hrsg. von J. W. Mayer und E. Rimini (Academic Press, New York 1977), S. 109.

- [49] D. M. Van Patter und W. Whaling, *Revs. Mod. Rhys.* **29**, 757 (1957).
- [50] J. P. Biersack und L. G. Haggmark, *Nucl. Instr. Meth.* **174**, 257 (1980).
- [51] M. N. Armenise, C. Canali, M. De Sario, A. Carnera, P. Mazzoldi und G. Celotti *J. Appl. Phys.* **54**, 62 (1983).
- [52] M. N. Armenise, C. Canali, M. De Sario, A. Carnera, P. Mazzoldi und G. Celotti *J. Appl. Phys.* **54**, 6223 (1983).
- [53] D. P. Birnie III, *J. Mat. Sci.* **28**, 302 (1993).
- [54] S. Fouchet, A. Carengo, C. Daguet, R. Guglielmi und L. Riviere, *J. Lightwave Technology LT-5*, 700 (1987).
- [55] Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte SIMS-Messungen ergeben für die Diffusion von Titan in LiNbO_3 bei 1030 °C eine Diffusionskonstante D_x (D_z) von $7.2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($13.9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$).
- [56] K. Sugii, M. Fukuma und H. Iwasaki, *J. Mater. Sci.* **13**, 523 (1978).
- [57] T. Bremer, W. Heiland, Ch. Buchal, R. Irmscher und B. Stritzker, *J. Appl. Phys.* **67**, 1183 (1990).
- [58] D. M. Gill, A. Judy, L. McCaughan und J. C. Wright, *Appl. Phys.* **60**, 1067 (1992).
- [59] A. Polman, A. Lidgard, D. C. Jacobson, P. C. Becker, R. C. Kistler, G. E. Blonder und J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2859 (1990).
- [60] G. N. van den Hoven, E. Snoeks, A. Polman, J. W. M. van Uffelen, Y. S. Oei und M. K. Smit, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3065 (1993).
- [61] A. Polman, wird veröffentlicht in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **316**, (1994).
- [62] D. P. Poker und D. K. Thomas, *J. Mater. Res.* **4**, 412 (1989).
- [63] S. Jetschke und K. Hehl, *phys. stat. sol. (a)* **88**, 193 (1985).
- [64] B. R. Appleton, G. M. Beardsley, G. L. Farlow, W. H. Christie und P. R. Ashley *J. Mater. Res.* **1**, 104 (1986).
- [65] Shao Tianhao, Jiang Xinyuan, Shang Wei und Feng Xiqi, *Mater. Sci. Eng. B10*, 19 (1991).
- [66] S. Jetschke, H. Karge und K. Hehl, *phys. stat. sol. (a)* **77**, 207 (1983).
- [67] C. W. White, C. J. McHargue, P. S. Sklad, L. A. Boatner und G. C. Farlow, *Mater. Sci. Rep.* **4**, 41 (1989).
- [68] E. Snoeks, Post MRS Informal Workshop on Planar Er structures and Devices, AT&T Bell Labs, Murray Hill, Dezember 1993.
- [69] G. L. Destefanis, J. P. Gailliard, E. L. Ligeon, S. Valette, B. W. Farnery, P. D. Townsend und A. Perez, *J. Appl. Phys.* **50**, 7898 (1979).
- [70] J. E. Muñoz Santiuste, B. Macalik und J. García Solé, *Phys. Rev. B* **47**, 88 (1993).
- [71] J. R. Carruthers, I. P. Kaminow und L. W. Stulz, *Applied Optics* **13**, 2333 (1974).
- [72] J. M. Poate, J. Linros, F. Priolo, D. C. Jacobson, J. L. Batstone und M. O. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1322 (1988).

- [73] G. L. Olson und J. A. Roth, *Mater. Sci. Rep.* **3**, 1 (1988).
- [74] R. Brinkmann, W. Sohler und H. Suche, *SPIE Vol. 1362, Physical Concepts of Materials for Novel Optoelectronic Device application II: Device Physics and Applications*, 377 (1990).
- [75] P. J. Jorgensen und R. W. Bartlett, *J. Phys. Chem. Solis* **30**, 2639 (1969).
- [76] K. L. Sweeney und L. E. Halliburton, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 336 (1983).
- [77] M. Rahmani, L. H. Abu-Hassan, P. D. Townsend, I. H. Wilson und G. L. Destefanis *Nucl. Instr. Meth. B32*, 56 (1988).
- [78] J. L. Wagener, P. F. Wysocki, M. J. F. Digonnet, H. J. Shaw und D. J. DiGiovanni, *Optics Lett.* **18**, 2014 (1993).
- [79] A. Vredenberg, Post MRS Informal Workshop on Planar Er structures and Devices, AT&T Bell Labs, Murray Hill, Dezember 1993.
- [80] A. A. Wernberg, H. J. Gysling, A. J. Filo und T. N. Blanton, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 946 (1993).
- [81] A. Yamada, H. Tamada und M. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2848 (1992).
- [82] S. Schwyn, H. W. Lehmann und R. Widmer, *J. Appl. Phys.* **72**, 1154 (1992).
- [83] A. M. Marsh, S. Harkness, F. Qian und R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 952 (1993).
- [84] D. K. Fork und G. B. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1029 (1993).
- [85] St. Bauer, L. Beckers, M. Fleuster, J. Schubert, W. Zander und Ch. Buchal, erscheint in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1994).
- [86] St. Bauer, M. Fleuster, J. Schubert, W. Zander und Ch. Buchal, Deutsche Patentanmeldung P 43 39 401.9-45.
- [87] L. Beckers, Diplomarbeit an der Universität Köln, in Vorbereitung.
- [88] M. DeSario, M. N. Armenise, C. Canali, A. Carnera, P. Mazzoldi und G. Celotti, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1482 (1985).
- [89] St. Bauer, Doktorarbeit an der Universität Köln, in Vorbereitung.
- [90] V. Reimann, Annual Report 1991/92, Angewandte Physik, Integrierte Optik, Universität Gesamthochschule Paderborn, S. 16 (1993).
- [91] M. Majd, B. Schuppert und K. Petermann, *IEEE Photonics Techn. Lett.* **5**, 806 (1993).
- [92] T. Bremer, W. Heiland, B. Hellermann, P. Hertel, E. Krätzig und D. Kollwe, *Ferroelectr. Lett.* **9**, 11 (1988).
- [93] F. P. Strohkendl, P. Günter, Ch. Buchal und R. Irmscher, *J. Appl. Phys.* **69**, 84 (1991)
- [94] P. D. Townsend, *Rep. Prog. Phys.* **50**, 501 (1987).

11. Veröffentlichungen

Formation of Planar and Strip Waveguides in KNbO₃ by He Ion Implantation

D. Fluck, M. Fleuster, R. Irmscher, P. Günter und Ch. Buchal

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 244, 331 (1992).

Low-Loss Optical Channel Waveguides in KNbO₃ by Multiple Energy Ion Implantation

D. Fluck, P. Günter, M. Fleuster und Ch. Buchal

J. Appl. Phys. 72, 1671 (1992).

Blue Light Generation by Frequency Doubling CW Diode Laser Radiation in KNbO₃ Channel waveguides

D. Fluck, J. Moll, P. Günter, M. Fleuster und Ch. Buchal,

Electr. Lett. 28, 1092 (1992).

Ion Implanted Optical Waveguides in KNbO₃ for Efficient Blue Light Second Harmonic Generation

M. Fleuster, Ch. Buchal, D. Fluck und P. Günter,

Nucl. Instr. Methods B 80/81, 1150 (1993).

Er-Indiffused Waveguides in LiNbO₃

I. Baumann, R. Brinkmann, Ch. Buchal, M. Fleuster, H. Holzbrecher, W. Sohler und H. Suche,

Proc. European Conference on Integrated Optics (ECIO), 3.14 (1993).

MeV Ion Implantation of Er into LiNbO₃

M. Fleuster, Ch. Buchal, H. Holzbrecher, U. Breuer, M. Dinand, H. Suche, R. Brinkmann und

W. Sohler, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 279, 279 (1993).

Two-Wave Mixing in Photorefractive Ion-Implanted KNbO₃ Planar Waveguides at Visible and Near-Infrared Wavelengths

M. Zha, D. Fluck, P. Günter, M. Fleuster und Ch. Buchal,

Opt. Lett. 18, 577 (1993).

Phase-Matched and Cerenkov-Type Second Harmonic Blue Light Generation in Ion-Implanted KNbO₃ Waveguides

D. Fluck, P. Günter, M. Fleuster und Ch. Buchal,

Advanced Solid State Lasers and Compact Blue-Green Lasers,

Technical Digest 2, 473 (1993).

Efficient Blue Light Second Harmonic Generation in Ion-Implanted KNbO₃ Waveguides

D. Fluck, T. Pliska, M. Fleuster, Ch. Buchal und P. Günter,
Proc. European Conference on Integrated Optics (ECIO), 3.26 (1993).

Phase-Matched and Cerenkov-Type Second Harmonic Blue Light Generation in Ion-Implanted KNbO₃ Waveguides

D. Fluck, M. Fleuster, Ch. Buchal und P. Günter,
Conference on Lasers and Electro-Optics, OSA; Technical Digest **11**, 268 (1993).

Blue Light Second Harmonic Generation in KNbO₃ Waveguides

D. Fluck, T. Pliska, M. Fleuster, St. Bauer, Ch. Buchal und P. Günter,
Nonlinear Guided-Wave Phenomena, Technical Digest **15**, 346 (1993).

Blue Light Second Harmonic Generation in Ion Implanted KNbO₃ Waveguides

D. Fluck, M. Fleuster, Ch. Buchal, und P. Günter,
Helvetica Phys. Acta **66**, 81 (1993).

Modeling of Refractive Index Profiles of He⁺ Ion-Implanted KNbO₃ Waveguides based on the Irradiation Parameters

D. Fluck, D. H. Jundt, M. Fleuster, Ch. Buchal und P. Günter,
J. Appl. Phys. **74**, 6023 (1993).

Erbium Ion Implantation Doping of Opto-Electronic Materials Operating at 1.5 μ m

A. Polman, E. Snoeks, G. N. van den Hoven, J. S. Custer, B. Hendriksen, Y. S. Oei,
M. B. J. Diemeer, J. W. M. van Uffelen,, M. K. Smit, M. Fleuster und Ch. Buchal
Proc. European Conference on Optical Communications, Montreux, 61 (1993).

Optical and Structural Properties of MeV Erbium-Implanted LiNbO₃

M. Fleuster, Ch. Buchal, E. Snoeks und A. Polman,
J. Appl. Phys. **75**, 173 (1994).

Optical and Structural Properties of MeV Erbium-Implanted LiNbO₃

M. Fleuster, Ch. Buchal, E. Snoeks und A. Polman,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **316**, 463 (1994).

Low Temperature Annealing of Ion Implanted KNbO₃ Waveguides

T. Pliska, D. H. Jundt, D. Fluck, P. Günter, M. Fleuster und Ch. Buchal
Helvetica Phys. Acta **66**, 885 (1993).

Rapid Thermal Annealing of MeV Erbium Implanted LiNbO₃ Single Crystals for Optical Doping

M. Fleuster, Ch. Buchal, E. Snoeks und A. Polman,
Appl. Phys. Lett. **65**, (1994)

Epitaxy of Erbium Doped LiNbO₃ Films Produced By Pulsed Laser Deposition

S. Bauer, L. Beckers, M. Fleuster, J. Schubert, W. Zander und Ch. Buchal,
erscheint in Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (1994).

Low Temperature Annealing of Ion Implanted KNbO₃ Channel Waveguides

T. Pliska, D. H. Jundt, D. Fluck, P. Günter, M. Fleuster und Ch. Buchal
Electron. Lett. **30**, 562 (1994).

Patent:

Verfahren zur Herstellung eines integriert-optischen Bauelements

St. Bauer, M. Fleuster, J. Schubert, W. Zander und Ch. Buchal,
Deutsche Patentanmeldung P 43 39 401.9-45.

Danksagung

Zum Abschluß dieser Arbeit möchte ich all denen danken, die durch ihre Unterstützung, ihre Ratschläge und ihre Hilfestellungen zum Gelingen dieser Arbeit ganz wesentlich beigetragen haben, insbesondere bei

Herrn Prof. Dr. H. Lüth und Herrn Prof. Dr. Ch. Heiden für die Möglichkeit, im Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich diese Doktorarbeit in einem hochaktuellen Forschungsgebiet durchführen zu können;

Herrn Priv. Doz. Dr. Christoph Buchal für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, die er trotz zwischenzeitlich großer räumlicher Distanz so engagiert durchführte, daß diese Arbeit für mich nicht nur wissenschaftlich, sondern auch menschlich einen großen Gewinn darstellt; ,

Frau Stephanie Bauer und Herrn Lutz Beckers für die vielen hilfreichen Diskussionen und ihr großes Engagement, das das Arbeiten in der Arbeitsgruppe "Integrierte Optik" so angenehm und erfolgreich gestaltete, und nicht zuletzt für die kritische Durchsicht dieser Arbeit; Herrn Lutz Beckers für die Rechnungen zur Diffusion von Erbium in LiNbO_3 ;

Herrn Dr. Jürgen Schubert für Röntgenbeugungsexperimente und die gute Zusammenarbeit bei der Laserablation von LiNbO_3 ;

Herrn Manfred Gebauer, der sich als einziger Mitarbeiter der Gruppe Ionentechnik als ausreichend kompetent für die Diskussion "landwirtschaftlicher" Fragestellungen erwies und außerdem alle meine Strahlwünsche jederzeit zu meiner vollsten Zufriedenheit erfüllte;

der Tandetron-Mannschaft des Instituts für Festkörperforschung, bestehend aus den Herren Dr. F. Dworschak, S. Pieper, W. Pieper, H. Schwalbach und H. Scheeren, die den Helium-Strahl für viele RBS-Analysen und Implantationen bereitstellten und in besonderer Weise unter meinem eigentlich nie erlöschenden Wunsch nach "mehr Erbium" zu leiden hatten;

den Herren H. Holzbrecher und U. Breuer aus dem Zentralinstitut für Chemische Analysen für die immer prompte und äußerst sorgfältige Erledigung von etlichen SIMS-Analysen an Erbium-dotiertem LiNbO_3 ;

Herrn Dr. D. Guggi für hochauflösende Röntgenbeugungsmessungen an implantierten LiNbO_3 -Kristallen;

Herrn Dr. Bernd Kabius vom Institut für Mikrostrukturforschung für die gleichermaßen aufwendige und aussagekräftige elektronenmikroskopische Analyse der implantierten LiNbO_3 -Kristalle, für die sorgfältige Auswertung und die vielen fruchtbaren Diskussionen;

Herrn F. Schröteler für viele Tips und Hilfestellungen bei der Arbeit im Reinraum;

den Herren Daniel Fluck, Tomas Pliska, Dr. Dieter Jundt und Prof. Dr. P. Günter vom Institut für Quantenelektronik der ETH Zürich für eine Zusammenarbeit, die sich trotz der großen Entfernung gleichermaßen produktiv wie menschlich angenehm gestaltete;

den Herren Dr. Ingo Baumann, Ralf Brinkmann, Manfred Dinand, Dr. H. Suche und Prof. Dr. W. Sohler vom Institut für Angewandte Physik/Integrierte Optik der Universität Paderborn für die gute Kooperation und die in vielerlei Hinsicht gewährte Unterstützung; insbesondere Herrn Manfred Dinand, der all meine Wünsche nach theoretischen Berechnungen von Kennlinien optischer Verstärker jederzeit erfüllte;

den Herren Dr. Albert Polman und Edwin Snoeks vom FOM-Institut für Atom- und Molekülphysik in Amsterdam für die herzliche, während vieler Aufenthalte in Amsterdam in Anspruch genommene Gastfreundschaft, für die Möglichkeit, ihre Photolumineszenz-Meßapparatur zu benutzen, für die vielen guten Denkanstöße, die diese Arbeit wesentlich beeinflußt haben, und nicht zuletzt für die kritische Durchsicht zahlreicher Entwürfe zu gemeinsamen Veröffentlichungen;

Frau Andrea Fink, die wesentlichen Anteil an der guten Arbeitsatmosphäre in der Gruppe Ionentechnik hatte und alle organisatorischen und verwaltungstechnischen Probleme spielend löste;

und meinem Schreibtisch-Nachbar Herrn Willi Zander, der diese Arbeit auf seine unnachahmliche Art begleitet hat, der mir immer mit Rat und auch Trost zur Seite stand, und der mir eins ums andere Mal klar gemacht hat, daß die Vorgehensweise eines Physikers nicht immer die erfolgreichste sein muß.

Auch allen anderen, hier namentlich nicht erwähnten Mitarbeitern der Gruppe Ionentechnik im ISI, insbesondere den Doktoranden- und Diplomanden-Kolleg(inn)en, danke ich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen äußerst hilfreichen Diskussionen.

Jül-2945

Juli 1994

ISSN 0944-2952