

УДК 621.315.592

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ЭРБИЕМ

*Т.В. МОЛОДЕЧКИНА (Полоцкий государственный университет)*

*Проанализированы основные способы получения материалов, легированных лантаноидными металлами. Предложен способ изготовления светоизлучающих структур на основе диоксида титана. Представлены результаты исследования оптических свойств легированного эрбием диоксида титана.*

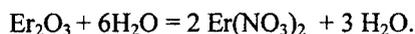
Введение. В настоящее время исследователи проявляют повышенный интерес к созданию материалов, легированных ионами редкоземельных металлов. Это объясняется их уникальными люминесцентными свойствами, открывающими широкие возможности в области создания новых элементов оптики, устройств для хранения, обработки, отображения информации, твердотельных лазеров, химических сенсоров. При создании оптических преобразователей и источников света видимого диапазона весьма перспективны материалы, легированные ионами европия и тербия, а для развития планарной оптики и оптоэлектроники особенный интерес представляют эрбийсодержащие материалы, эффективно излучающие в инфракрасной области спектра [1].

Способы легирования. Для легирования различных материалов ионами лантаноидов (монокристаллов кремния, полупроводниковых материалов III - IV групп, пористого кремния, оксида алюминия) широко используются следующие методы: ионная имплантация, молекулярно-лучевая эпитаксия, электрохимическое осаждение, жидкофазная эпитаксия, эпитаксия из парогазовой смеси, плазмохимическое осаждение, импульсное лазерное напыление, термическое осаждение, электронно-лучевое осаждение, ВЧ-распыление. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки [2].

Основным способом легирования полупроводниковых материалов является ионная имплантация. Возможно достижимая концентрация примеси при этом составляет  $10^{20}$ -  $10^{21}$  см<sup>-3</sup>. При превышении некоторого критического значения эрбия ( $\sim 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) наблюдается эффект концентрационного тушения люминесценции. Повысить эффективность люминесценции за счет увеличения толщины легированного слоя невозможно, так как внедрение лантаноидосодержащей примеси возможно обычно на глубину не более 0,7 мкм. Ионная имплантация - дорогостоящий процесс, и при его проведении невозможно избежать образования радиационных дефектов, значительно снижающих интенсивность фотолюминесценции за счет безизлучательной рекомбинации. Кроме того, на поверхности полупроводника образуется поверхностный аморфный слой. Все это стимулирует поиск новых технологических решений создания лантаноидосодержащих материалов.

Интенсивные исследования проводятся по золь-гель оксидным системам. Появились публикации о формировании объемных силикатных стекол, легированных редкоземельными элементами. Однако вопрос о применимости стекловидной пленки в качестве матрицы для оптически активной примеси недостаточно исследован. В то же время проблема формирования таких пленочных материалов актуальна для интегральной оптоэлектроники. Авторы [3] сообщают об исследовании фотолюминесценции эрбия в системе эрбийсодержащая оксидная пленка - монокристаллический кремний. Люминесценции в области 1,54 мкм, характерной для эрбия, не обнаружили. Возможными причинами, не позволившими зарегистрировать люминесценцию эрбия, является малая толщина оксидной пленки и малый коэффициент диффузии эрбия в монокристаллический кремний при отжиге. По мнению авторов [4], для устойчивой регистрации фотолюминесценции толщина легированной пленки должна быть не менее 1 мкм. Такие пленки формируются на гладких подложках при наращивании от десятков до сотен слоев, полученных центрифугированием. С целью увеличения эффективной толщины были выбраны подложки пористого кремния, анодного оксида алюминия, синтетические опалы. Использование пористых матриц позволяет также увеличить границу пленка - подложка, способствует усилению адгезии пленки и ее упрочнению, а также обогащению кислородом. Золь-гель метод в сочетании с мезопористыми матрицами дает возможность золю проникать в мезоскопические поры и формировать внутри пористых матриц оксидную пленку с требуемыми свойствами. Золь-гель пленка на поверхности формировалась центрифугированием. Люминесценцию регистрировали только после термообработки пленки при температуре выше 650 °С в области 1,54 мкм при комнатной температуре и при 77 К [3].

**Способ получения легированных оксидов титана.** Для получения материала на основе диоксида титана, легированного эрбием, нами был предложен метод высокотемпературного отжига смеси порошков. В качестве исходных компонентов использовались порошок  $TiO_2$ , приготовленный по золь-гель технологии, и кристаллы азотнокислого эрбия  $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Азотнокислый эрбий был получен из оксида эрбия путем растворения последнего в разбавленной 1:1 азотной кислоте из расчета 1 моль  $Er_2O_3$  на 6 молей  $HNO_3$  в соответствии с реакцией:



Затем полученную смесь подогрели до температуры 60 - 80 °С и оставляли на 20 ч, выпаривали на водяной бане, получая сухой остаток. Полученный таким методом нитрат эрбия  $Er(NO_3)_3$  использовали при изготовлении опытных образцов в количестве 1-20 мас. %.

Исходные порошки смешивались в необходимой пропорции с помощью специального приспособления. Смешанные порошки просеивались через сито с размером ячеек 0,3 мм несколько раз с целью обеспечения гомогенности шихты. В качестве связующего компонента использовали крахмал (от 2 до 5 мас. %). После тщательного перемешивания компонентов проводили формование образцов в металлической пресс-форме из нержавеющей стали, придавая им форму диска. Сформованную заготовку обжигали в печи при температуре 1100 °С в воздушной среде, выдерживая при максимальной температуре 2 ч. Далее проводили восстановление образцов в токе водорода при температуре 1000 °С с выдержкой в течение 20 мин при максимальной температуре. Для снятия электрических и оптических характеристик синтезированного материала на образцы наносили контакты вжиганием серебряносодержащей пасты, выдерживая образцы в воздушной атмосфере печи при температуре 500 °С в течение 20 мин. Схема технологического процесса получения легированного эрбием материала на основе диоксида титана приведена на рис. 1.

Для снятия электрических и оптических характеристик синтезированного материала на образцы наносили контакты вжиганием серебряносодержащей пасты, выдерживая образцы в воздушной атмосфере печи при температуре 500 °С в течение 20 мин. Схема технологического процесса получения легированного эрбием материала на основе диоксида титана приведена на рис. 1.

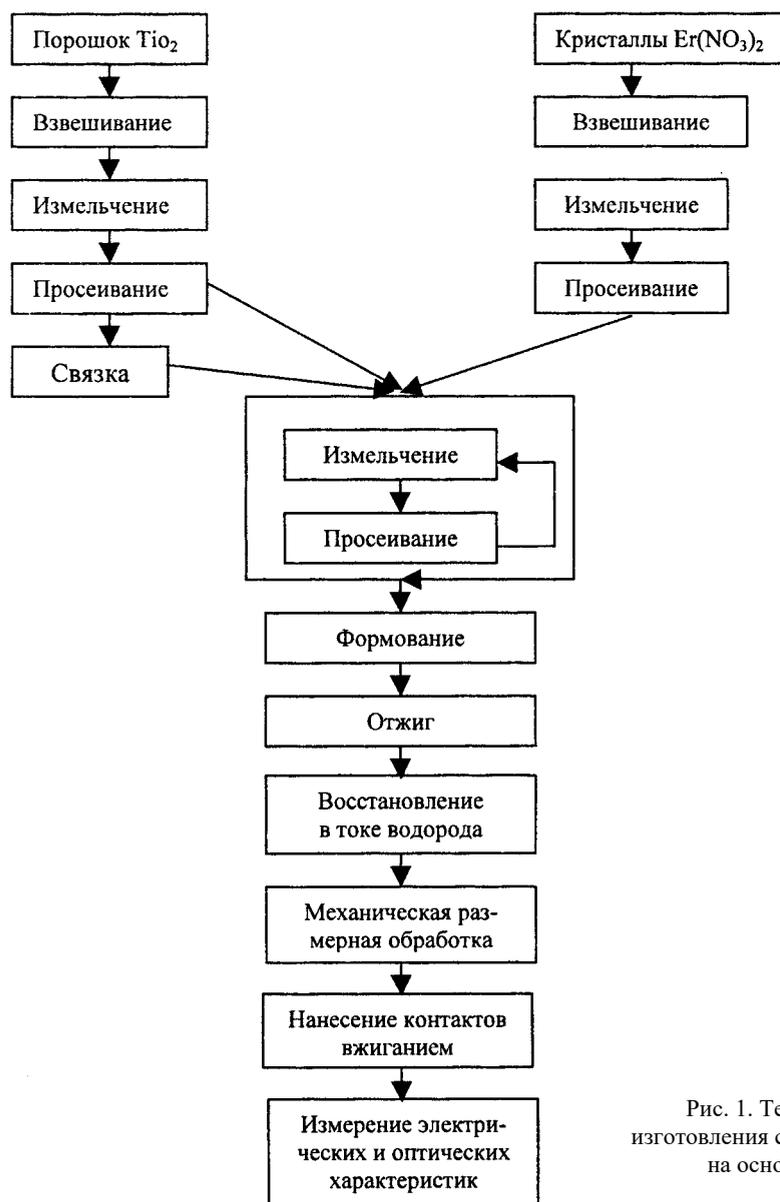


Рис. 1. Технологическая схема изготовления светоизлучающих структур на основе диоксида титана

Исследование фотолюминесцентных характеристик. Исследование фотолюминесцентных характеристик проводили при комнатной температуре с использованием дифракционного монохроматора МДР23У. В качестве детектора оптических сигналов использовался германиевый p-i-n диод, охлажденный до температуры жидкого азота. Возбуждение образцов при регистрации люминесценции осуществлялось аргоновым лазером мощностью до 1 Вт на длине волны 488 нм или ксеноновой лампой ДКСШ-1000 мощностью до 1 кВт в спектральной области 300 - 800 нм.

Для всех образцов наблюдалась люминесценция в области 1,54 мкм. Результаты измерений приведены на рис. 2, а, б. Спектры фотолюминесценции соответствуют внутрицентровым переходам между первым возбужденным  $^4I_{13/2}$  и основным состоянием  $^4I_{15/2}$  ионов эрбия  $Er^{3+}$ . Отмечается рост интенсивности фотолюминесценции с увеличением содержания эрбия в образце. Так, для образца, содержащего 2 мас. % эрбия (рис. 2, а), происходит возрастание интенсивности люминесценции в 4 раза. При содержании эрбия в количестве 4 мас. % (рис. 2, б) зафиксировано увеличение интенсивности до 6 раз. При этом происходит сужение основной полосы фотолюминесценции эрбия. Следует отметить, что образцы легированного эрбием диоксида титана после восстановления в среде водорода имели удельное сопротивление менее 1 Ом·мм.

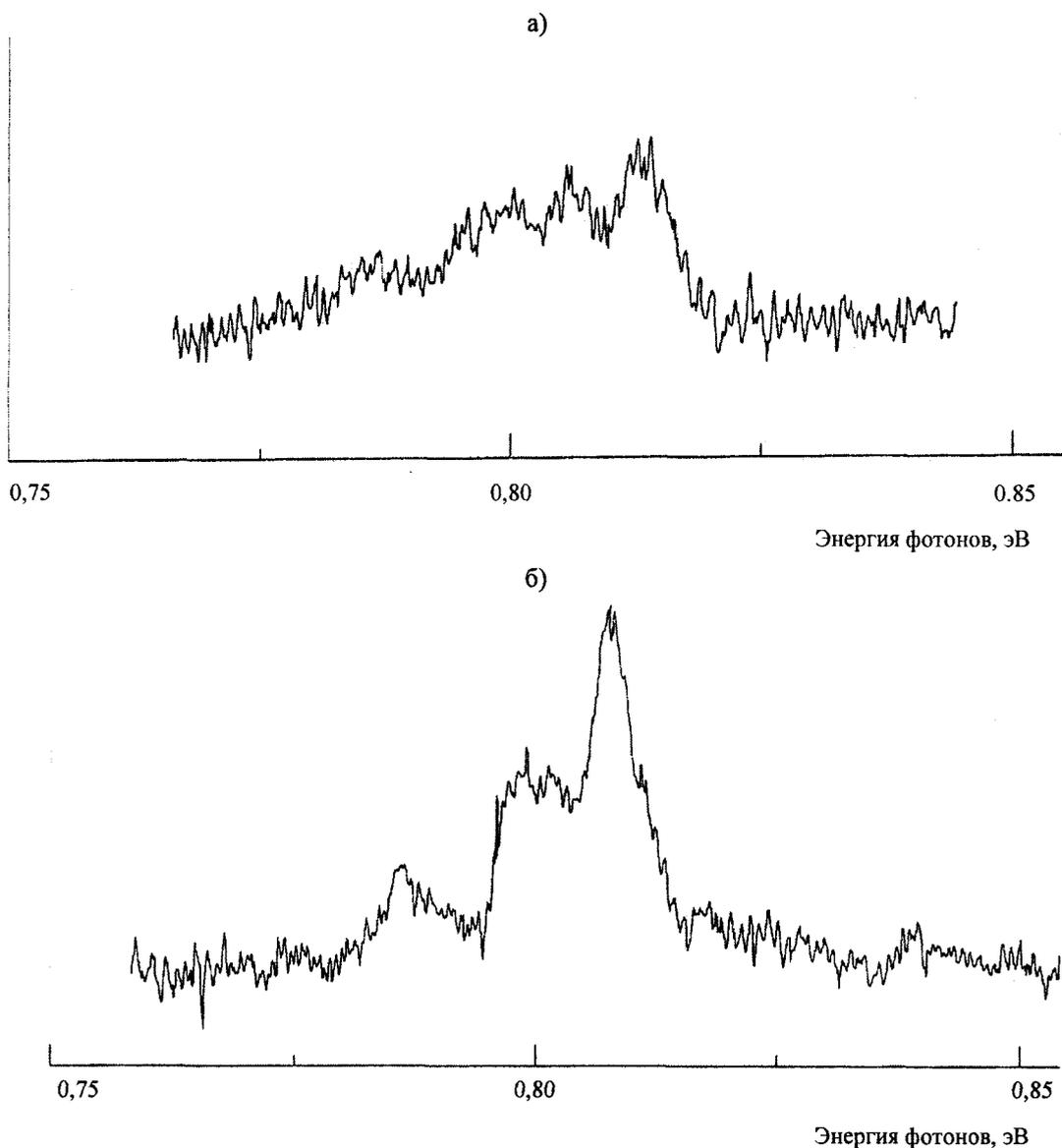


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции:  
а – образец, содержащий 2 мас. % Er;  
б – образец, содержащий 4 мас. % Er

Состав исследуемых образцов после операций отжига и восстановления контролировался методом рентгенофлюоресцентного анализа.

Морфология поверхности изготовленных образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты этих исследований показывают, что образцы имеют зернистую структуру, размер зерен составляет около 0,3 мкм.

**Заключение.** Изучена морфология, исследованы оптические и электрические характеристики легированного эрбием диоксида титана, изготовленного методом высокотемпературного отжига смеси порошков диоксида титана и нитрата эрбия. Обнаружена люминесценция трехвалентных ионов эрбия при комнатной температуре, соответствующая внутрицентровым переходам между первым возбужденным  $^4I_{13/2}$  и основным состоянием  $^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ . Увеличение процентного содержания легирующего элемента от 2 до 4 мас. % приводит к возрастанию интенсивности и сужению основной полосы фотолюминесценции.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о перспективности полученного материала, который благодаря сочетанию фотолюминесцентных и хороших электропроводящих свойств может быть применен в элементах оптики, при формировании структур скрытых знаков, надписей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Polman A. Erbium implanted thin film photonic materials // J. Appl. Phys. - 1997. - Vol. 1. - P. 82 - 86.
2. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. - М: Радио и связь, 1991. - 528 с.
3. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезапористых матрицах. -Мн.: Бел. наука, 2003. - 136 с.
4. Rui C.K., Choi H., Kim K. Fabrication of highly concentrated  $Er^{3+}$  doped aluminosilicate films via sol-gel processing // Appl. Phys. Lett. - 1995. - Vol. 66, № 19. - P. 2496 - 2498.