

# Фотолюминесценция и состав аморфных пленок $As_2Se_3$ , модифицированных комплексным соединением $Er(thd)_3$

© В.Х. Кудоярова<sup>¶</sup>, С.А. Козюхин\*, К.Д. Цэндин, В.М. Лебедев<sup>+</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

<sup>+</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,  
188300 Гатчина, Россия

(Получена 28 декабря 2006 г. Принята к печати 15 января 2007 г.)

Проведено исследование фотолюминесценции и состава аморфных пленок  $As_2Se_3$ , модифицированных комплексным соединением  $Er(thd)_3$ . Обнаружена полоса фотолюминесценции при 1.54 мкм при комнатной температуре, характерная для фотолюминесценции  $Er$ , находящегося в аморфных материалах. Методами ядерного микроанализа — обратного резерфордского рассеяния и ядерных резонансных реакций — исследован состав аморфных тонких пленок  $As_2Se_3$ , модифицированных комплексным соединением  $Er(thd)_3$ . Определены зависимости концентраций ионов  $Er$ , кислорода и углерода от условий получения пленок. Показано, что увеличение концентрации  $Er$  в тонкой пленке происходит нелинейным образом при увеличении относительной концентрации исходного комплексного соединения. Кроме того, рост содержания  $Er$  в пленке сопровождается симбатным увеличением содержания таких легких элементов, как углерод и кислород. Сравнительный анализ результатов ядерного микроанализа и ИК-спектров позволил предположить, что при данном методе модифицирования  $As_2Se_3$  комплексным соединением  $Er(thd)_3$   $Er$  частично сохраняет локальное окружение комплексного соединения.

PACS: 78.55.Qr, 73.61.Jc

## 1. Введение

Интерес к исследованию халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), продиктован возможностью их практического применения для интегральной оптоволоконной оптики, ИК-лазеров для медицины и т. д. Последние 10 лет активно работают в этом направлении как за рубежом [1–5], так и в России [6,7].

Основан этот интерес на уникальных свойствах ХСП: низкие фононные энергии, высокий коэффициент преломления и прозрачность в ближней и средней ИК-областях спектра. Эти свойства делают ХСП очень хорошей матрицей для легирования РЗЭ с точки зрения практической реализации этих объектов. В частности, отсутствие полос поглощения гидроксильных групп на длине волны 1.44 мкм дает возможность реализовать широкополосный усилитель на  $As_2S_3(Er)$ , работающий в диапазоне между 1.2 и 1.7 мкм [4]. Объемные стекла  $Ge-Ga-S$ , легированные  $Tm^{3+}/Ho^{3+}$ , излучающие на длине волны 2.0 мкм, перспективны для создания лазеров для медицины [8].

Для успешной практической реализации вышеперечисленных приборов критическим является выбор хорошо адаптированного для поставленных целей основного материала (матрицы ХСП), легирующего РЗЭ и его концентрации [ $\sim 1-2$  ат%]. Большинство работ, посвященных исследованию ХСП, легированных РЗЭ, выполнены на объемных ХСП, полученных путем

высокотемпературного синтеза (700–1000°C) в течение 25 ч [1,3,7,9–11]. Среди большого многообразия существующих ХСП наибольшее число работ посвящено исследованию РЗЭ в объемных стеклах систем  $As_2Se_3$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_{12}Ge_{33}Se_{55}$ ,  $Ge_{25}Ga_5S_{70}$ . В стеклах составов  $Ge-Ga-S$  удается преодолеть низкую растворимость РЗЭ (< 0.4 вес%) и довести ее до 2 вес% [10,11]. В качестве легирующего РЗЭ использовались  $Er$ ,  $Dy$ ,  $Pr$ . В этих составах наблюдалась фотолюминесценция (ФЛ) РЗЭ при комнатной температуре.

Современное состояние телекоммуникационных технологий требует интегрирования различных оптических функций на малых размерах приборов, т.е. развития тонкопленочных технологий. В настоящий момент существует ряд работ, в которых наблюдалась ФЛ РЗЭ в тонких пленках ХСП, легированных РЗЭ, и была показана возможность реализации планарного оптического усилителя [2,4]. В этих работах пленки ХСП были получены методом термического соиспарения ХСП и РЗЭ. Однако получение тонких пленок ХСП, легированных РЗЭ, широко распространенным методом термического соиспарения ХСП и РЗЭ, в силу разных скоростей испарения ХСП и РЗЭ атомов приводит к малым концентрациям легирования РЗЭ. Предпринимались попытки введения РЗЭ имплантацией [4] и лазерной абляцией [6]. Следует отметить, что оба этих метода дорогие и страдают рядом недостатков: при имплантации вводятся дефекты, устранение которых требует дополнительных термических отжигов, а лазерное напыление не позволяет получать пленки на больших площадях.

<sup>¶</sup> E-mail: kudoyarova@mail.ioffe.ru

Ранее было показано, что для легирования аморфных пленок триселенида мышьяка ( $As_2Se_3$ ) ионами РЗЭ можно применять метод модифицирования их летучими комплексными соединениями (КС) РЗЭ, в частности диэтилдитиокарбаматами  $Ln(dtc)_3$  и дипивалоилметанатами РЗЭ  $Ln(thd)_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Eu, Sm$ ) [12–14].

В данной работе приводятся результаты исследования аморфных пленок триселенида мышьяка ( $As_2Se_3$ ), модифицированных комплексным соединением  $Er(thd)_3$ . Научная новизна состоит в новом способе легирования, в котором преодолеваются вышеуказанные недостатки метода термического соиспарения. Оригинальность такого подхода состоит в том, что для модифицирования использовалось соосаждение неорганического компонента (стекла) и комплексного соединения с органическими лигандами с близкими температурами испарения, что открывает широкие перспективы для создания структур с уникальными, в частности люминесцентными, свойствами.

## 2. Методика эксперимента

Напыление пленок осуществлялось в вакуумной установке из двух независимых источников при остаточном давлении в камере  $p = 10^{-4}$  Па и скорости осаждения 2–3 нм/с [12]. Температурно-временные режимы были подобраны таким образом, чтобы обеспечить воспроизводимость составов пленок и их равномерность. В качестве исходного технологического параметра была принята относительная концентрация (по массе) исходного комплексного соединения, взятого для напыления,

$$\omega = \frac{[KC]}{[KC] + [\text{стекло}]} 100\%.$$

В качестве подложек использовался кремний КДБ-10 ( $p$ -типа, 10 Ом · см). Исходное стекло  $As_2Se_3$  было синтезировано по стандартной методике при  $T = 750^\circ\text{C}$  из реактивов полупроводниковой степени чистоты. Комплексное соединение  $Er(thd)_3$  было синтезировано и идентифицировано на химическом факультете МГУ.

В данной работе для целей количественного анализа был использован ядерный микроанализ с использованием ускоренных дейтронов от электростатического ускорителя: спектроскопия обратного резерфордского рассеяния (RBS) и ядерных резонансных реакций (NRR). Элементный состав образцов был исследован методами RBS дейтронов с энергией  $E_d = 0.9$  МэВ и  $E_d = 1.0$  МэВ и NRR с дейтронами при  $E_d = 1.0$  МэВ на аналитическом комплексе для исследования материалов ядерно-физическими методами на базе электростатического ускорителя ПИЯФ РАН. Угол рассеяния —  $135^\circ$ . В методе ядерных реакций детектор частиц был защищен от обратного рассеянных дейтронов алюминиевым фильтром толщиной 11 мкм, полностью поглощавшим рассеянные на мишени дейтроны, но пропускавшим протоны — продукты ядерных реакций.

Использование ядерно-физических методов для исследования состава материалов, в том числе полупроводников, подробно описано в работе [15]. Атомное отношение

$$\frac{C(Er)}{C(As + Se)} \quad (1)$$

определялось из соотношения высот ступенек  $H$  в спектре RBS, соответствующих рассеянию дейтронов на атомах этих элементов, поскольку высота ступеньки пропорциональна концентрации элемента в образце и сечению рассеяния, пропорциональному, в свою очередь, квадрату атомного номера рассеивающего элемента  $z$ .

Кислород и углерод определялись с использованием ядерных реакций с дейтронами:  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ .

Атомные отношения  $\frac{C(O)}{C(As + Se)}$  и  $\frac{C(C)}{C(As + Se)}$  определялись из соотношения площадей  $S$  пика рассеянных на атомах селена и мышьяка дейтронов и пиков протонов, продуктов ядерных реакций  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ , измеренных одновременно с помощью одного детектора. Поскольку площадь наблюдаемых пиков  $S$  пропорциональна концентрации элемента  $C$  в образце и сечению соответствующего взаимодействия:  $\sigma$  (RBS) для обратного рассеяния и  $\sigma$  (NRR) для ядерной реакции, то атомное отношение этих элементов можно вычислить из [15]

$$\frac{C(O)}{C(As + Se)} = \frac{S(O)}{S(As + Se)} \cdot \frac{\sigma(\text{RBS})}{\sigma(\text{NRR})}, \quad (2)$$

$$\frac{C(C)}{C(As + Se)} = \frac{S(C)}{S(As + Se)} \cdot \frac{\sigma(\text{RBS})}{\sigma(\text{NRR})}. \quad (3)$$

Необходимо отметить, что метод NRR не позволяет обнаруживать и оценивать концентрацию водорода, который содержится в исходных КС. ИК-спектры снимались на фурье-спектрометре FTIR-8400S. Растровый сканирующий микроскоп (PCM) Hitachi TM-1000, 15 кВ, 15 мПа, 10000х, 30 нм и атомно-силовой микроскоп (ACM) Solver Pro-NT-MDT (поле сканирования составляло  $50 \times 50 \times 2.5$  мкм) использовался для исследования морфологии поверхности пленок. Спектры ФЛ снимались при комнатной температуре. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение галогеновой лампы, выделяемое полосковым фильтром из оптического стекла СЗС-24. Спектр пропускания светофильтра — от 0.3 до 0.8 мкм. Мощность излучения, сфокусированного линзовой системой на образце, во всех экспериментах поддерживалась постоянной и составляла  $\sim 50$  мВт. Для регистрации ФЛ использовались монохроматор при разрешении 7 нм и InGaAs-фотоприемник, работающий при комнатной температуре. Световой поток от галогеновой лампы модулировался секторным прерывателем с частотой 36 Гц. Импульсы фототока приемника преобразовывались в переменное напряжение, которое регистрировалось с помощью селективного вольтметра.

Элементный состав и толщины тонких аморфных пленок  $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Er}\rangle$ 

Пленка	Толщина $t, \mu\text{m}$	$\omega, \text{масс}\%$	Состав
$\text{As}_2\text{Se}_3$	0.5		$\text{As}_2\text{Se}_3$
$\text{As}_2\text{Se}_3: \text{Er}(\text{thd})_3$	2.3	0.2	$\text{As}_2\text{Se}_3: (\text{Er}_{0.012 \pm 0.004} \text{O}_{0.4 \pm 0.2} \text{C}_{0.5 \pm 0.1})$
$\text{As}_2\text{Se}_3: \text{Er}(\text{thd})_3$	1.1	1.0	$\text{As}_2\text{Se}_3: (\text{Er}_{0.010 \pm 0.003} \text{O}_{0.3 \pm 0.1} \text{C}_{0.6 \pm 0.1})$
$\text{As}_2\text{Se}_3: \text{Er}(\text{thd})_3$	0.44	13.0	$\text{As}_2\text{Se}_3: (\text{Er}_{0.036 \pm 0.006} \text{O}_{0.9 \pm 0.1} \text{C}_{1.1 \pm 0.1})$
$\text{As}_2\text{Se}_3: \text{Er}(\text{thd})_3$	0.65	23.1	$\text{As}_2\text{Se}_3: (\text{Er}_{0.18 \pm 0.02} \text{O}_{3.2 \pm 0.4} \text{C}_{3.9 \pm 0.4})$
$\text{As}_2\text{Se}_3: \text{Er}(\text{thd})_3$	0.3	33.3	$\text{As}_2\text{Se}_3: (\text{Er}_{0.09 \pm 0.01} \text{O}_{1.9 \pm 0.2} \text{C}_{7.0 \pm 1})$
$\text{Er}(\text{thd})_3$	0.3	100	$(\text{Er}_1 \text{O}_5 \text{C}_{16})$

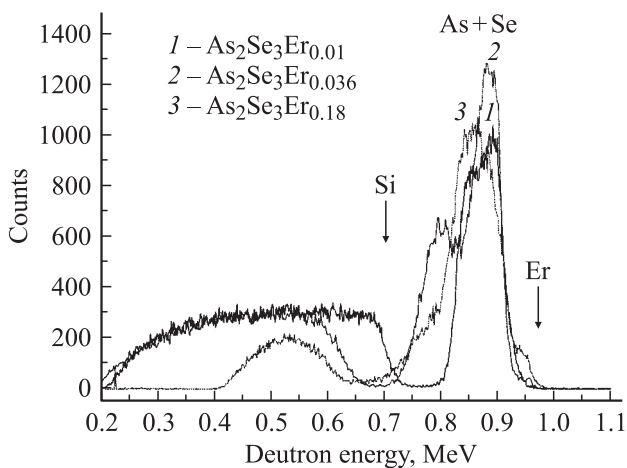
### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Состав и структура пленок

Как отмечалось выше, для определения содержания тяжелого элемента Er использовалось обратное резерфордское рассеяние. Экспериментальные спектры дейтронов, рассеянных от тонких пленок  $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Er}\rangle$ , полученных при различных относительных концентрациях по массе  $\omega$  (1 —  $\omega = 1.0 \text{ масс}\%$ , 2 —  $\omega = 13.0 \text{ масс}\%$ , 3 —  $\omega = 23.1 \text{ масс}\%$ ), приведены на рис. 1. В спектрах наблюдаются пики дейтронов, рассеянных на кремнии (подложка), мышьяке, селене и эрбии. В силу близости масс мышьяка (75) и селена (79) и использования для RBS легких частиц (дейтронов) спектры от мышьяка и селена налагаются друг на друга.

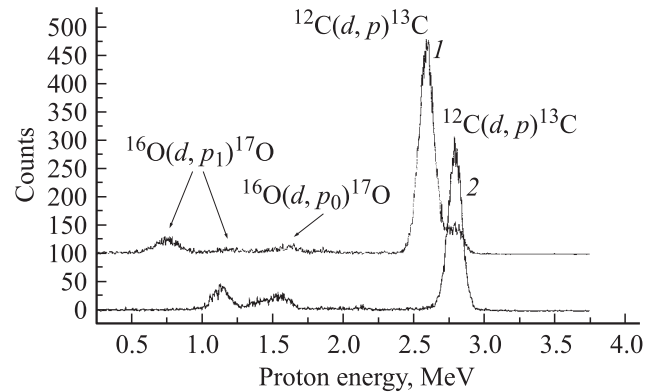
Другими словами, для экспериментального определения атомного отношения As/Se недостаточно энергетического разрешения метода RBS дейтронов, поэтому в расчетах принята формула стехиометрического соединения  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Содержание легких элементов — кислорода и углерода — определялось методом ядерных резонансных реакций. Экспериментальные спектры протонов, продуктов



**Рис. 1.** Экспериментальные спектры дейтронов, рассеянных от тонких пленок: 1 —  $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Er}\rangle$  ( $\omega = 1.0 \text{ масс}\%$ ), 2 —  $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Er}\rangle$  ( $\omega = 13.0 \text{ масс}\%$ ), 3 —  $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Er}\rangle$  ( $\omega = 23.1 \text{ масс}\%$ ). Энергия дейтронов  $E_d = 1 \text{ МэВ}$ . Угол рассеяния  $135^\circ$ .

ядерных реакций для тонких пленок  $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Er}\rangle$ , полученных при различных относительных концентрациях по массе  $\omega$  (1 —  $\omega = 0.2 \text{ масс}\%$ , 2 —  $\omega = 1.0 \text{ масс}\%$ ), приведены на рис. 2. Измерения проводились при энергии дейтронов  $E_d = 1 \text{ МэВ}$  и толщине поглотительного алюминиевого фильтра на детекторе 11 мкм.



**Рис. 2.** Экспериментальные спектры протонов, продуктов ядерных реакций для тонких пленок: 1 —  $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Er}\rangle$  ( $\omega = 0.2 \text{ масс}\%$ ), 2 —  $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Er}\rangle$  ( $\omega = 1.0 \text{ масс}\%$ ). Энергия дейтронов  $E_d = 1 \text{ МэВ}$ . Толщина поглотительного алюминиевого фильтра на детекторе 11 мкм.

Как видно из рис. 2, наблюдаются пики реакций на кислороде и углероде. На основании проведенных измерений удалось определить состав исследуемых пленок, который приведен в таблице. Следует отметить, что в таблице последним образцом является пленка, полученная термическим испарением  $\text{Er}(\text{thd})_3$  (без  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) на подложку из кристаллического кремния.

На основании полученных значений концентраций построена зависимость содержания Er, O и C в молекуле для модифицированных тонких пленок от величины  $\omega$ . Эти результаты приведены на рис. 3. Видно, что изменение концентрации РЗЭ в тонкой пленке происходит нелинейным образом при увеличении относительной концентрации исходного комплексного соединения. Кроме того, рост содержания РЗЭ в пленке сопровождается симбатным увеличением содержания таких легких элементов, как углерод и кислород. Из проведенного анализа состава можно сделать вывод о том, что в

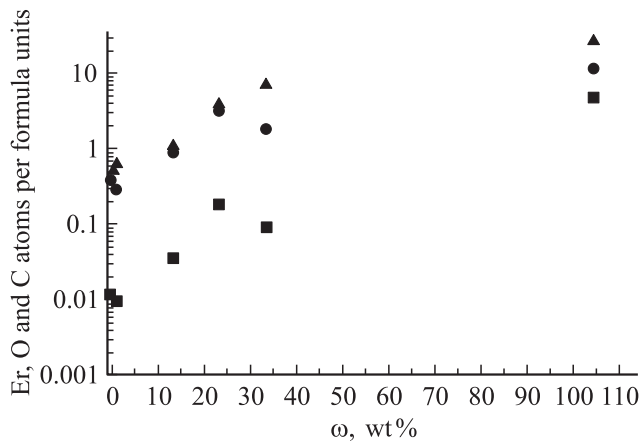


Рис. 3. Содержание Er, O, C в пленках  $As_2Se_3(Er)$  в зависимости от  $\omega$ . ■ — Er, ● — O, ▲ — C.

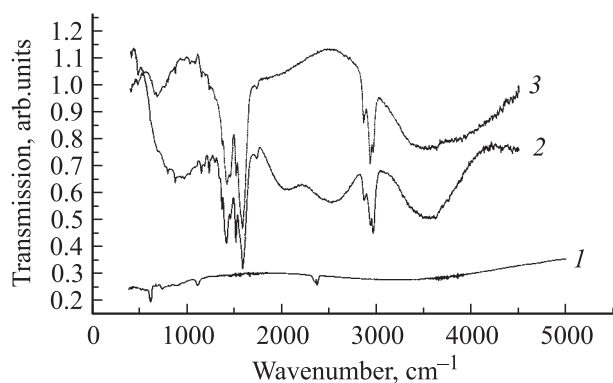


Рис. 4. ИК-спектры пленок: 1 —  $As_2Se_3$  исходная, нелегированная; 2 —  $As_2Se_3(Er)$  ( $\omega = 33.3$  масс%), и 3 — пленка  $Er(thd)_3$ .

локальном окружении РЗЭ в пленке ХСП присутствуют кислород, углерод и, вероятно, водород. Здесь же приведен состав термически испаренной пленки  $Er(thd)_3$ . Анализ химического состава термически испаренной пленки  $Er(thd)_3$  показал, что в окружении Er остаются кислород и углерод, но при этом отщепляются метильные группы  $CH_3$ , имеющиеся в исходном комплексном соединении. Однако соотношения кислорода и углерода к иону эрбия несколько меньше, чем в исходном  $Er(thd)_3$ .

Структура КС  $Er(thd)_3$ , которая использовалась для модифицирования, представляет собой центральный ион Er, координированный шестью атомами кислорода трех хелатных лигандов, и имеет связи Er–O, C–O,  $C(sp^2)-C(sp^2)$ ,  $C(sp^2)-C(sp^3)$ , а также C–H при метильных атомах углерода [16]. Представляло интерес изучение полученных пленок методом ИК-спектроскопии, поскольку известно, что валентные колебания данных связей дают набор полос в ИК-спектрах [17]. Измерения были проведены при комнатной температуре и представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, в исходных немодифицированных пленках  $As_2Se_3$  (спектры 1) имеются полосы 609,

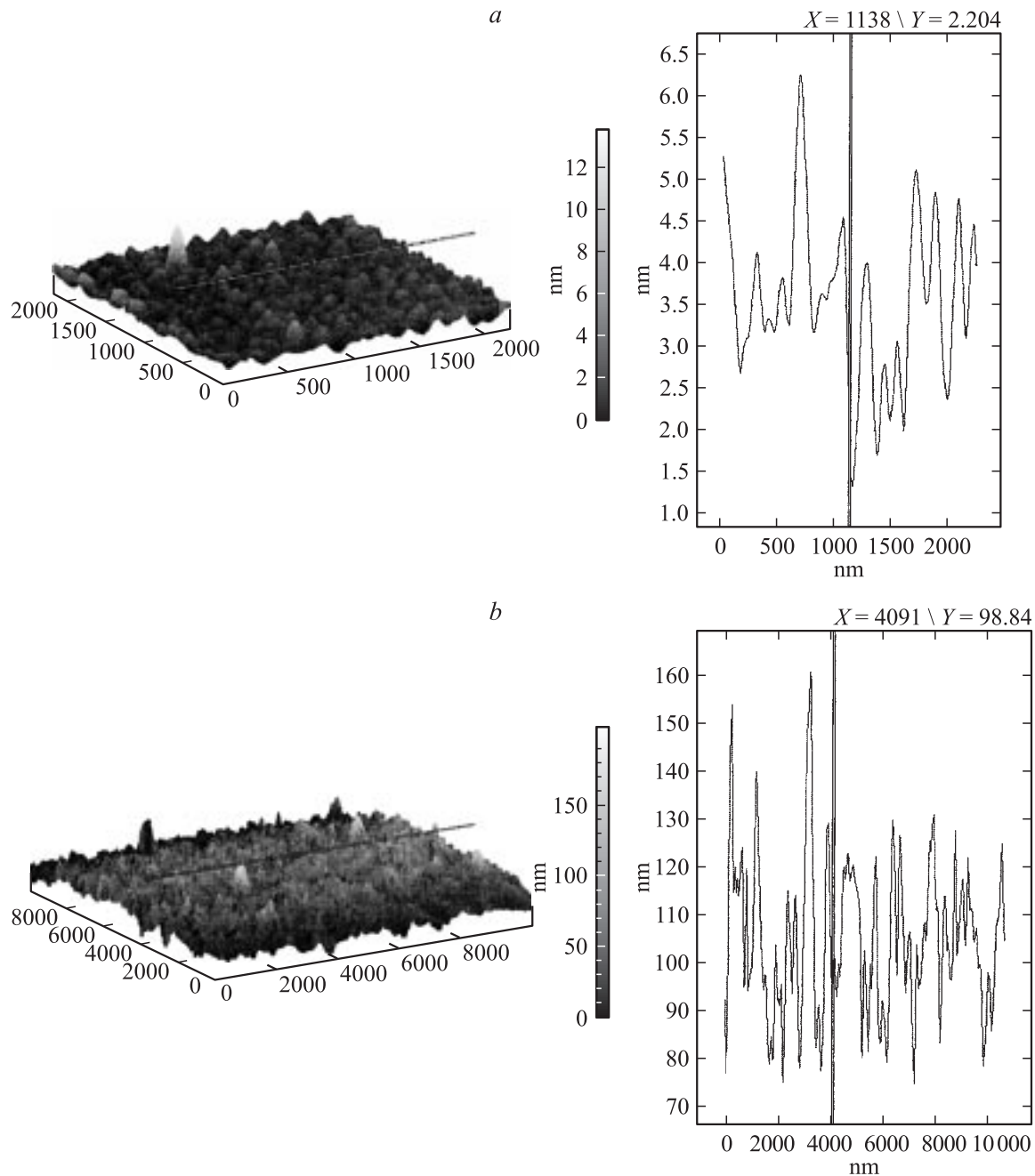
739, 1108, 2350 и  $3700\text{ см}^{-1}$  различной интенсивности. В соответствии с данными работ [18,19] эти полосы обусловлены валентными колебаниями связи As–Se, деформационными колебаниями связи As–Se–As, оксидом мышьяка  $As_2O_3$ , присутствующим в исходном стекле, а также растворенными в исходном стекле оксидом углерода и водой. В пленках после их модификации появляются дополнительные полосы (спектры 2, 3), которые могут быть приписаны гидроксильным группам OH, связям C–O (интенсивные полосы в районе  $1600\text{ см}^{-1}$ ) и связям C–H ( $2854\text{ см}^{-1}$  ( $sp^3CH_2sym$ ),  $2923\text{ см}^{-1}$  ( $sp^3CH_2asym$ ) и  $2954\text{ см}^{-1}$  ( $sp^3CH_3asym$ )) [14]. Следует также отметить, что наблюдаются линии при 418–420, 456 и при 472–474  $\text{см}^{-1}$ . Поскольку известно, что для связей металл–кислород в координационных соединениях  $Er(thd)_3$  характерны полосы в районе 400–500  $\text{см}^{-1}$  [17] и результаты ядерного микроанализа однозначно свидетельствуют о вхождении и РЗЭ, и кислорода в аморфную матрицу, то эти полосы можно сопоставить с валентными колебаниями связи Er–O в аморфной матрице. Данный результат свидетельствует в пользу высказанного ранее предположения [12]: при описанном выше способе модифицирования локальное окружение РЗЭ при вхождении в аморфную матрицу халькогенидов мышьяка в основном сохраняется. В настоящее время нельзя определенно сказать, является ли такой результат следствием свойства самой аморфной матрицы халькогенидов мышьяка или это результат применяемого метода изготовления тонких пленок.

Исследования поверхности пленок, проведенные в РСМ и АСМ, показали что немодифицированные пленки  $As_2Se_3$  имеют гладкую поверхность со средним размером неровностей (шероховатостью) 3–5 нм. Поверхность пленок представляет собою холмики с диаметром в основании, изменяющимся от нескольких десятков до сотни нм. Модифицированные пленки также имеют гладкую поверхность, однако размер шероховатостей больше по сравнению с немодифицированными пленками  $As_2Se_3$ . РСМ- и АСМ-топографии рельефа пленки  $As_2Se_3(Er)$  (3D-изображения) приведены на рис. 5, а и 5, b. Этот результат свидетельствует о том, что химическая модификация комплексными соединениями может приводить к модификации поверхности пленки на наноуровне, и это может быть связано с наличием промежуточных структур (вероятно, агломератов или кластеров) в аморфной матрице.

### 3.2. Фотолюминесценция

Были проведены измерения фотолюминесценции при комнатной температуре в тонких пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников  $As_2Se_3$ , как легированных методом модифицирования комплексными соединениями редкоземельного элемента Er, так и нелегированных. Спектры ФЛ приведены на рис. 6.

В спектрах ФЛ пленок, легированных Er, наблюдалась полоса ФЛ в области 1.54 мкм, характерная для ФЛ Er,



**Рис. 5.** *a* — ACM 3D-изображение немодифицированной пленки  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и PCM-скан; *b* — ACM 3D-изображение модифицированной пленки  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (Er) ( $\omega = 13.0$  масс%) и PCM-скан.

находящегося в аморфных материалах (рис. 6). Следует отметить, что в исходных пленках  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (нелегированных КС РЗЭ) при комнатной температуре полоса ФЛ в области 1.54 мкм не была обнаружена.

Так как полоса ФЛ наблюдалась как в случае пленок, напыленных на стеклянную подложку, так и осажденных на подложку из кристаллического кремния, можно предположить, что она не связана с дефектами в подложке кристаллического кремния, а связана с эрбием. Полоса ФЛ Er была относительно широкой (полуширина равна приблизительно 0.1 эВ), что может быть обусловлено

неоднородностью в локальном окружении Er, введенного в состав  $\text{As}_2\text{Se}_3$  из комплексного соединения. Известно, что спектр собственной ФЛ  $\text{As}_2\text{Se}_3$  представляет собой размытый пик шириной несколько десятых эВ; центр его расположен при энергии существенно меньше оптической ширины запрещенной зоны, т.е. при энергии, равной примерно половине ширины запрещенной зоны ( $1/2E_g^{\text{opt}} \approx 0.88$  эВ). Интенсивность собственной ФЛ сильно зависит от температуры, уменьшаясь на несколько порядков при повышении температуры от жидкого азота до комнатной. Для описания механизма

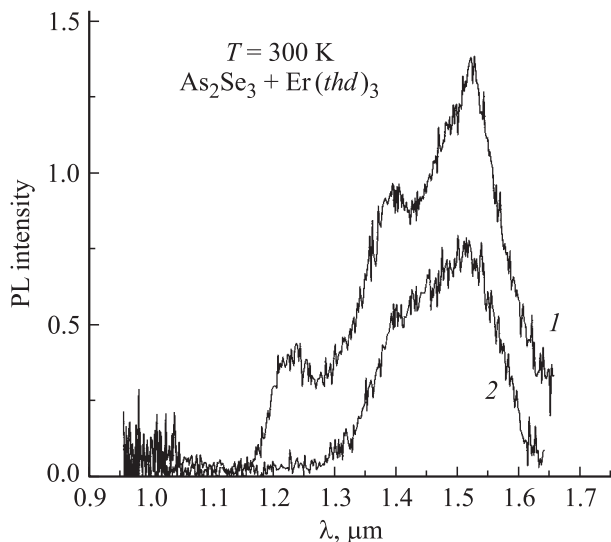


Рис. 6. Спектры ФЛ при  $T = 300$  К пленок  $As_2Se_3(Er)$ : 1 — ( $\omega = 1.0$  масс%), 2 — ( $\omega = 23.1$  масс%).

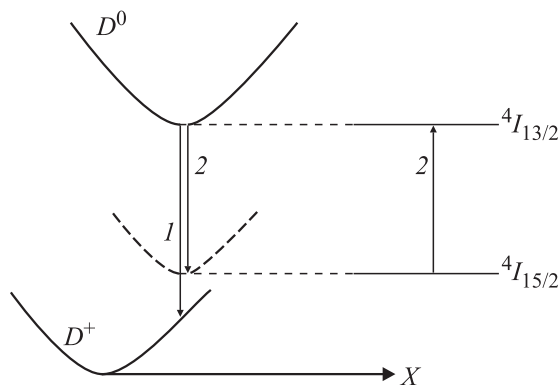


Рис. 7. Конфигурационная диаграмма для переходов  $D^0 - e \rightarrow D^+$ . 1 — радиационный переход, ответственный за собственную ФЛ в ХСП; 2 — оже-переход, ответственный за возбуждение иона эрбия.

собственной ФЛ Стритом, Моттом и Дэвисом [20] была предложена модель, которая предполагает, что в собственной ФЛ участвуют собственные дефекты матрицы.

Следует отметить, что собственная полоса ФЛ  $As_2Se_3$ , связанная с переходами между дефектными состояниями, обычно при комнатной температуре не наблюдается. Одной из центральных проблем при исследовании ФЛ является проблема возбуждения ионов эрбия. Согласно результатам исследований, приведенным в работе [21], возбуждение ионов эрбия в  $\alpha-Si:H(Er)$  происходит благодаря оже-процессу, при котором электрон из зоны проводимости захватывается нейтральным дефектом типа оборванной связи  $D^0$  с образованием состояния  $D^-$ . Энергия перехода за счет кулоновского взаимодействия передается внутренней 4f-оболочке иона эрбия, переводя последний из основного состояния  $^4I_{15/2}$  в первое возбужденное  $^4I_{13/2}$ . Эффективность этого процесса обус-

ловлена близостью энергии перехода  $D^0 + e \rightarrow D^-$  к энергии возбуждения эрбия.

В нашем случае для  $As_2Se_3$ , легированного Er, можно предположить аналогичный механизм. Для качественного описания механизма возбуждения ионов Er используем модель Стритта, Мотта и Дэвиса [20]. На рис. 7 приведена конфигурационная диаграмма, используемая в этой модели для описания собственной полосы ФЛ в нелегированном  $As_2Se_3$ . Отличие от интерпретации, используемой в работе [21], заключается в следующем. В ХСП одним из основных состояний дефектов является состояние  $D^+$ , и как радиационный переход, так и оже-переход происходят по схеме  $D^0 - e \rightarrow D^+$ . Важно заметить, что оптический переход, связанный с собственной полосой ФЛ, по энергии ( $\sim 0.88$  эВ — радиационный переход 1) близок к энергии перехода из основного состояния  $^4I_{15/2}$  иона эрбия в первое возбужденное  $^4I_{13/2}$  ( $\sim 0.8$  эВ). Это позволяет предположить, что оже-процесс, при котором энергия перехода  $D^0 - e \rightarrow D^+$  почти резонансно возбуждает ион эрбия, переводя его из основного состояния  $^4I_{15/2}$  в состояние  $^4I_{13/2}$  (оже-переход 2 на рис. 7), будет идти с большой вероятностью. Небольшое несоответствие между энергиями может быть легко компенсировано локальными фонами [21].

В пользу идентификации обсуждаемой полосы ФЛ и предложенного механизма свидетельствует и полуширина линии ФЛ, равная 0.1 эВ. Она примерно в 4–5 раз больше, чем полуширина соответствующей линии ФЛ эрбия в  $\alpha-Si:H(Er)$ , что говорит о сильном взаимодействии электронной оболочки эрбия с окружающими его атомами в случае  $As_2Se_3(Er)$ . И в то же время она значительно меньше, чем полуширина собственной полосы ФЛ в нелегированном  $As_2Se_3$  (равная 0.33 эВ при низких температурах), что действительно позволяет говорить о ней как о полосе фотолюминесценции эрбия.

Для подтверждения приведенной интерпретации необходимо проведение измерений как собственной ФЛ, так и ФЛ Er при низких температурах.

## 4. Заключение

Проведено исследование фотолюминесценции и состава аморфных пленок  $As_2Se_3$ , модифицированных комплексным соединением  $Er(thd)_3$ . Обнаружена полоса фотолюминесценции при 1.54 мкм при комнатной температуре, характерная для фотолюминесценции Er, находящегося в аморфных материалах. Методами ядерного микроанализа: обратного резерфордского рассеяния и ядерных резонансных реакций исследован состав аморфных пленок  $As_2Se_3$ , модифицированных комплексным соединением  $Er(thd)_3$ . Определены концентрационные зависимости содержания ионов Er, кислорода и углерода в полученных пленках. Показано, что изменение концентрации Er в тонкой пленке происходит нелинейным образом при увеличении относительной концентрации

исходного комплексного соединения. Кроме того, рост содержания Er в пленке сопровождается симбатным увеличением содержания таких легких элементов, как углерод и кислород. Проведено также изучение тонких пленок методом ИК-спектроскопии. Сравнительный анализ результатов ядерного микроанализа и ИК-спектров позволил предположить, что при данном методе модифицирования  $As_2Se_3$ , комплексным соединением  $Er(thd)_3$ , Er частично сохраняет локальное окружение комплексного соединения.

Авторы выражают благодарность А.М. Емельянову за помощь в измерениях фотолюминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-33113) и Научной программы СПб НЦ РАН 2006 г.

Работа рекомендована к печати оргкомитетом Международной конференции „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“ (19–21 июня 2006 года, Санкт-Петербург).

## Список литературы

- [1] D.A. Turnbull, S.G. Bishop. *J. Non-Cryst. Sol.*, **223**, 105 (1998).
- [2] S. Ramachandran, S.G. Bishop. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3196 (1998).
- [3] S.G. Bishop, D.A. Turnbull, B.G. Aitken. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266/269**, 876 (2000).
- [4] J. Fick, E.J. Knystautas, A. Villeneuve, F. Schiettekatte, S. Roorda, K.A. Richardson. *J. Non-Cryst. Sol.*, **272**, 200 (2000).
- [5] V. Lyubin, M. Klebanov, B. Stez, B. Ashkinaze. *Mater. Lett.*, **58**, 1706 (2004).
- [6] E.N. Borisov, V.B. Smirnov, A. Tverjanovich, Yu.S. Tver'ynovich. *J. Non-Cryst. Sol.*, **326/327**, 316 (2003).
- [7] M.F. Churbanov, I.V. Scripachev, V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko, S.V. Smetanin, E.B. Kryukova, Yu.N. Pyrkov, B.I. Galagan. *J. Non-Cryst. Sol.*, **326/327**, 301 (2003).
- [8] Y.S. Kim, W.Y. Cho, Y.B. Shin, J. Heo. *J. Non-Cryst. Sol.*, **203**, 176 (1996).
- [9] D.J. Lee, J. Heo, Se Ho Park. *J. Non-Cryst. Sol.*, **331**, 184 (2003).
- [10] K. Wei, D.P. Machewirch, J. Wenzel, E. Sntzer, G.H. Sigel, Jr. *J. Non-Cryst. Sol.*, **182**, 257 (1995).
- [11] Y.S. Kim, W.Y. Cho, Y.B. Shin, J. Heo. *J. Non-Cryst. Sol.*, **203**, 176 (1996).
- [12] С.А. Козюхин, Н.А. Маркова, А.Р. Файрушин, Н.П. Кузьмина, Э.Н. Воронков. *Неорг. матер.*, **40** (8), 908 (2004).
- [13] С.А. Козюхин, А.Р. Файрушин, Э.Н. Воронков. *ФТП*, **39** (8), 1011 (2005).
- [14] В.Х. Кудоярова, С.А. Козюхин, К.Д. Цэндин, В.М. Лебедев, Е.А. Бабенко. *Неорг. матер.*, **42** (8), 939 (2006).
- [15] G. Gavrilov, A. Krivchitch, V. Lebedev. *Nucl. Instr. Meth.*, **A 515**, 108 (2003).
- [16] Л.Х. Миначева, А.Ю. Рогачев, Н.П. Кузьмина, В.С. Сергиенко. *ЖНХ*, **48** (12), 1978 (2003).

- [17] К. Накамото. *Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (М., Мир, 1991).
- [18] C.T. Moynihan, P.B. Macedo, M.C. Maklad, R.K. Morh, R.E. Howard. *J. Non-Cryst. Sol.*, **17**, 369 (1975).
- [19] M.F. Churbanov, V.S. Shiryaev, S.V. Smetanin, V.G. Pimenov, E.A. Zaitseva, E.B. Kryukova, V.G. Plotnichenko. *Inorg. Mater.*, **37** (11), 1188 (2001).
- [20] N.F. Mott, E.A. Davis, R.A. Street. *Phil. Mag.*, **32**, 961 (1975).
- [21] W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M.S. Bresler, O.B. Gusev, A.N. Kuznetsov, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov, I.N. Yassievich. *Phys. Rev. B*, **15**, 9545 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

## Photoluminescence and Composition of Amorphous $As_2Se_3$ Films Modified with the $Er(thd)_3$ Complex

V.Kh. Kudoyarova, S.A. Kozyukhin\*, K.D. Tsendin, V.M. Lebedev<sup>†</sup>

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
\* Kurnakov Institute of General  
and Inorganic Chemistry,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

<sup>†</sup> Konstantinov Institute of Nuclear Physics,  
Russian Academy of Sciences,  
188300 Gatchina, Russia

**Abstract** The photoluminescence and composition of amorphous  $As_2Se_3$  films modified by  $Er(thd)_3$  complexes have been investigated. The band centered at  $1.54\ \mu\text{m}$ , which is common for photoluminescence Er embedded in amorphous matrices have been revealed. The film composition has been investigated by nuclear microanalysis using RBS and NRR techniques and dependencies of Er, oxygen and carbon concentration on technology condition have been obtained. The Er concentration dependence on relative concentration of erbium complex was nonlinear. Simultaneously, increasing of oxygen and carbon concentration with increasing Er content has been discovered. Based on the comparative nuclear microanalysis and infrared investigations the conclusion has been made on the conservation of Er nearest short range order during the modification of  $As_2Se_3$  by  $Er(thd)_3$  complexes.