

# Изучение влияния кислорода на интенсивность фотолюминесценции эрбия в пленках $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ , полученных магнетронным способом

© Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков<sup>¶</sup>, О.Б. Гусев, В.Х. Кудоярова

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

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 21 января 2003 г.)

Изучалось влияние кислорода на интенсивность фотолюминесценции эрбия при  $\lambda = 1.54$  мкм в пленках  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ , полученных методом магнетронного напыления. Концентрация кислорода в газовой фазе плазмы изменялась в диапазоне 0.1–12 мол% при неизменности других параметров процесса напыления. Анализ системы  $a\text{-Si}:\text{H}-\text{Er}-\text{O}$  показал, что реально область гомогенности аморфной матрицы  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$  носит ретроградный характер ( $T = \text{const}$ ). Область гомогенности условно можно разбить на две части, каждая из которых должна содержать один из двух разнозаряженных  $[\text{Er}-\text{O}]^{n-}$  и  $[\text{Er}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}]^{m-}$ -кластеров ( $m > n$ ). Это обстоятельство подтверждается экспериментом: в области концентрации кислорода в плазме 5.5–8 мол%, в последней, вероятно, непосредственно перед растущей поверхностью пленки происходят „необычные“ ассоциативные процессы, обусловленные появлением в плазме и в пленке  $[\text{Er}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}]^{m-}$ -кластеров. Именно им приписывается эффект увеличения фотолюминесценции эрбия при росте концентрации кислорода более 5.5 мол%.

## 1. Введение

Существование эрбий-кислородных кластеров в матрице  $a\text{-Si}:\text{H}$  обуславливает люминесценцию на длине волны  $\lambda = 1.54$  мкм. Интенсивность фотолюминесценции зависит от содержания Er в аморфной матрице, как от соотношения связанных друг с другом атомов Er и O, так и от количества O, связанного с атомами Si (влияние других примесей в настоящей работе не рассматривается).

Состав и строение атомной сетки аморфного кремния, легированного эрбием и содержащего кислород,  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ , определяется тем, что при относительно низких температурах подложки ( $T_s < 300^\circ\text{C}$ ) в получаемой магнетронным напылением пленке фиксируется с некоторыми изменениями состав и геометрия матричных и примесных (эрбиевых) кластеров, формирующихся в газовой фазе плазмы. Это (а также физико-химические особенности кремния, эрбия, кислорода и их кластеров) и определяет метастабильный характер состояния пленок  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ , получаемых с помощью магнетрона, работающего на постоянном токе.

Цель настоящей работы заключается в определении связи технологических параметров процесса магнетронного способа напыления с составом и свойствами получаемых пленок  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ .

## 2. Эксперимент

В процессе исследований изменялось содержание кислорода,  $C_{\text{O}_2}$  в газовой смеси (20%  $\text{SiH}_4 + 80\%$  Ar) +  $\text{O}_2$ , в пределах 0.1–12 мол%. Во всех опытах площади Er-мишени ( $S_{\text{Er}} = 3.2 \text{ мм}^2$ ) и Si-мишени ( $S_{\text{Si}} = 2830 \text{ мм}^2$ ), ток

плазмы, магнитное поле и другое оставались неизменными. Эрбиевая мишень в виде пластинки длиной 4 мм и толщиной 0.2 мм всегда помещалась на одно и то же место зоны эрозии Si-мишени и по своей длине никогда не выходила за ее пределы.

Зона эрозии Si-мишени в виде кольца с внутренним диаметром  $\sim 29$  мм по своей площади соответствовала  $\sim 490 \text{ мм}^2$ .

Подложки из боросиликатного стекла, ситалла и монокристаллического кремния ( $c\text{-Si}$ ) располагались всегда каждая на своем одном и том же месте подложкодержателя. Нагрев подложек осуществлялся кварцевыми лампами до  $T_s = 265^\circ\text{C}$  (при дегазации —  $320^\circ\text{C}$ ).

Давление газовой смеси  $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$  ( $P_B^{\text{tot}}$ ) измерялось термопарной лампой ПМТ-2, калиброванной по воздуху. Измеряемое общее давление  $P_B^{\text{tot}}$  во всех экспериментах поддерживалось неизменным и составляло  $7.5 \cdot 10^{-3}$  Торр (1 серия) и  $4.5 \cdot 10^{-3}$  Торр (2 серия) при давлении остаточных газов  $\sim 4 \cdot 10^{-5}$  Торр. Считалось, что при таком давлении остаточного газа в рабочей камере парциальное давление  $\text{O}_2$  составляло  $P_{\text{O}_2} \approx 1.3 \cdot 10^{-5}$  Торр, что при напуске  $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$  до  $7.5 \cdot 10^{-3}$  Торр соответствовало  $C_{\text{O}_2} \approx 0.15$  мол%.

В каждом опыте давление кислорода в рабочей камере устанавливалось перед включением магнетрона с помощью ионизационной лампы ПМИ-2, после чего напускалась смесь газов 20%  $\text{SiH}_4 + 80\%$  Ar. Обе лампы, термопарная и ионизационная, располагались рядом и как можно ближе к рабочей камере.

Значения  $P_B^{\text{tot}}$  и  $C_{\text{O}_2}$  задавались, причем

$$C_{\text{O}_2} (\text{мол}\%) = 100P_{\text{O}_2} / (P_{\text{SiH}_4} + P_{\text{Ar}} + P_{\text{O}_2}) \dots \quad (1)$$

Остальные параметры газовой смеси в исходном состоянии (до поджига плазмы) определялись по форму-

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

лам: истинное значение общего давления,  $P^{\text{tot}} = P_{\text{SiH}_4} + P_{\text{Ar}} + P_{\text{O}_2}$ , рассчитывалось по формуле

$$P^{\text{tot}} = qP_B^{\text{tot}} / (1 - k + kq) \dots, \quad (2)$$

парциальное давление кислорода

$$P_{\text{O}_2} = kqP_B^{\text{tot}} / (1 - k + kq) \dots, \quad (3)$$

где

$$k \text{ (отн.ед.)} = 0.01 C_{\text{O}_2} \dots \quad (4)$$

Поправочный коэффициент  $q$  смеси газов 20% SiH<sub>4</sub> + 80% Ar определялся так:

$$q = q_{\text{SiH}_4} q_{\text{Ar}} / (0.2q_{\text{Ar}} + 0.8q_{\text{SiH}_4}) \approx 1.2 \dots, \quad (5)$$

где  $q_{\text{Ar}} = 1.56$  [1],  $q_{\text{SiH}_4} \approx 0.6$ .

Перед каждым напылением Si-мишень очищалась плазмой с напуском в рабочий объем бескислородной смеси SiH<sub>4</sub> + Ar. После этого анод в виде кольца очищался механически и запылялся пленкой *a*-Si:H в плазме с SiH<sub>4</sub> + Ar. Поверхность пластинки Er перед каждым напылением очищалась механически. Время напыления во всех экспериментах составляло 1 ч.

Элементный состав пленок изучался методом обратного резерфордского рассеяния (RBS) и методом ядерных резонансных реакций (NRR).

Структура, содержание водорода и кислорода, связанного с кремнием, исследовались методом инфракрасной (IR) спектроскопии.

Фотолюминесценция образцов на ситалле измерялась при возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda = 514$  нм), с использованием решеточного монохроматора и Ge-фотоприемника.

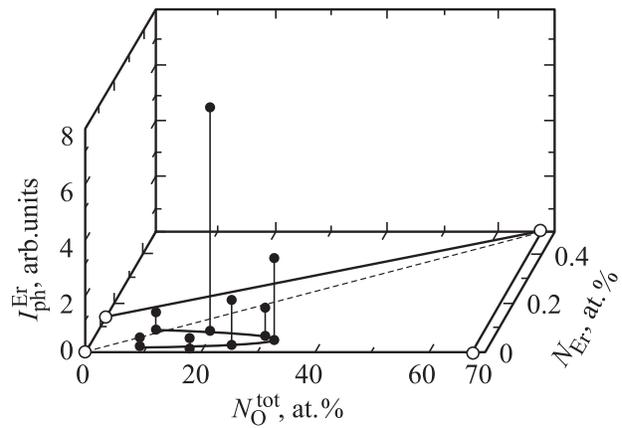
Оптическая ширина запрещенной зоны,  $E_g^{\text{opt}}$ , определялась экстраполяцией экспериментальной кривой до пересечения с осью абсцисс в соответствии с зависимостью  $(\alpha\hbar\omega)^{0.5} = B(\hbar\omega - E_g^{\text{opt}})$ .

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

В равновесных системах *c*-Si-Al-P и *c*-Si-Al-Sb совместная растворимость Al и P, Al и Sb в *c*-Si при  $T = \text{const}$  носит ретроградный характер [2]. Объясняется это „донорно-акцепторным“ взаимодействием атомов легирующей примеси [2].

Аналогичный характер границы области гомогенности должен существовать и в системе *c*-Si-Er-O при  $T = \text{const}$ . Об этом можно судить по увеличению растворимости Er в *c*-Si при добавлении в систему кислорода [3].

Такой же эффект совместного растворения Er и O<sub>2</sub> в *a*-Si:H, обусловленный химическим взаимодействием Er и O<sub>2</sub>, исходя из общих соображений, следует ожидать и в случае метастабильной системы *a*-Si:H-Er-O: при



**Рис. 1.** Вид гипотетической области гомогенности *a*-SiO<sub>x</sub>:H(Er) и связь интенсивности фотолюминесценции эрбия,  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$ , с составом пленок *a*-SiO<sub>x</sub>:H(Er), полученных при  $P_B^{\text{tot}} = 7.5 \cdot 10^{-3}$  Торр и  $T_s \approx 250^\circ\text{C}$ .

добавлении эрбия к *a*-SiO<sub>x</sub>:H растворимость кислорода в системе должна расти. В то же время добавление кислорода к *a*-Si:H(Er) также должно увеличить растворимость эрбия в системе. Каждый из перечисленных процессов взаимного влияния на растворимость должен характеризоваться двумя ветвями границы области гомогенности *a*-SiO<sub>x</sub>:H(Er) (рис. 1). Обе ветви встречаются в точке, соответствующей максимальной совместной растворимости Er и O в *a*-Si:H. Таким образом определится ретроградный характер совместной растворимости Er и O в *a*-Si:H (рис. 1).

Однако следует учитывать отличие обстоятельств, которые определяют как сам факт существования областей гомогенности, обладающих границами ретроградного характера, в равновесной и метастабильной системах, *c*-Si-Er-O и *a*-Si-Er-O, соответственно, так и их протяженность, а также и местоположение точки максимальной совместной растворимости легирующих элементов.

Знание причин, обуславливающих эти отличия, поможет понять, как различаются эрбиевые кластеры равновесной системы *c*-Si-Er-O от эрбиевых кластеров метастабильной системы *a*-Si:H-Er-O.

В равновесной системе все это определяется существованием достаточно эффективной диффузии легирующих атомов при высоких температурах. В результате создаются условия для более активного объединения Er и O в кластеры, а также для достраивания и ассоциации последних, и при достижении насыщения — для появления включений в виде второй фазы, например, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Если равновесную систему *c*-Si-Er-O изобразить с помощью треугольника Гиббса, то состав с максимальной совместной растворимостью Er и O в *c*-Si, более вероятно, по аналогии с системой *c*-Si-Al-P [2] расположится на отрезке, связывающем *c*-Si с Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в системе *c*-Si-Al-P она находится на отрезке *c*-Si-AlP).

В метастабильной системе  $a\text{-Si:H-Er-O}$  такой возможности нет, так как при низкой температуре подложки ( $T_s < 300^\circ\text{C}$ ), которая используется при получении  $a\text{-Si}$ , диффузия эрбия, судя по [4], кислорода и тем более их ассоциатов, кластеров, подавлена (кроме атомов водорода [5]). В то же время, несмотря на низкую  $T_s$ , можно все же допустить существование ассоциативных и перестроечных процессов на растущей поверхности пленки, которые могут несколько усиливаться с ростом концентрации примеси и параметров плазмы. Однако, скорее всего, вклад их в факт существования кластеров и их ассоциатов в аморфной пленке должен быть неосновным.

Исходя из общих соображений необходимо признать существование области гомогенности  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  (независимо от способа получения). Нарушение гомогенности аморфной матрицы может быть вызвано двумя факторами.

1. Самим фактом насыщения матрицы  $a\text{-Si}$  относительно эрбиевых ассоциатов. Это насыщение может наступать тогда, когда вводимые примеси уже способны привести при  $T_s < 300^\circ\text{C}$  метастабильную систему к спонтанному упорядочению матричных кремний-кремний и кремний-кислородных тетраэдров с одновременным выделением „эрбиевой“ второй фазы как менее растворимой в  $c\text{-Si}$ , чем в  $a\text{-Si}$ . Возможно, что вторая фаза будет находиться в мелкодисперсной форме и на границе зерен  $c\text{-Si}$ , выделившихся из аморфной матрицы.

На этот процесс может оказать большое влияние присутствие в плазме и в пленке определенных количеств атомов водорода (в настоящей работе влияние водорода на экспериментальные результаты и изучаемые процессы не рассматривается).

2. Спецификой физико-химических процессов, которые протекают в плазме. Причем в этом случае вторая фаза может появиться даже тогда, когда концентрация легирующих атомов не достигла своего истинного насыщения.

В самом деле, аморфная пленка  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  представляет собой твердую фазу, в которой в известной мере зафиксировано неупорядоченное расположение искаженных кремний-кремний и кремний-кислородных тетраэдров [6,7]. Последние формируются и ассоциируются в газовой фазе, вероятно, в непосредственной близости к растущей поверхности пленки. Причем их ассоциаты в определенных условиях могут достигать в плазме нано- и микроскопических размеров [8,9]. Процессы укрупнения кремниевых кластеров, происходящие в плазме, в такой же мере должны относиться и к эрбиевым кластерам.

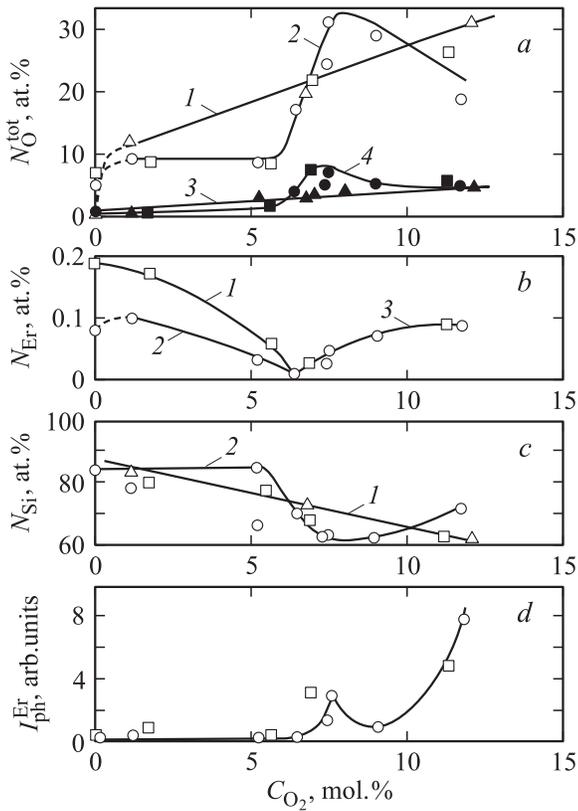
То, что новые качества вещества возникают при объединении (и достраивании) кластеров в наночастицы [10], наводит на мысль, что состав и структуру эрбиевых кластеров, гомогенно находящихся в аморфной матрице, нельзя отождествлять с включениями на основе эрбия в виде второй фазы.

Неупорядоченность системы  $a\text{-Si:H-Er-O}$  предусматривает по сравнению с равновесной системой  $c\text{-Si:H-Er-O}$  более высокую максимальную как раздельную, так и совместную растворимости Er и O в матрице аморфного кремния. Так, например, раздельная растворимость Er и O (при  $T_s = 250^\circ\text{C}$ ) в  $c\text{-Si}$  очень мала: менее 0.0004 ат% ( $< 10^{16}\text{ см}^{-3}$ ) [2,11,12], а в  $a\text{-Si:H}$ , по нашим оценкам, составляет  $\sim 0.14\text{ ат}\%$  ( $\sim 7 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ ) по эрбию и  $\sim 67\text{ ат}\%$  ( $3.35 \cdot 10^{22}\text{ см}^{-3}$ ) по кислороду. Существование достаточно протяженной области гомогенности в системе  $a\text{-Si:H-O}$  до концентрации кислорода  $N_O = 67\text{ ат}\%$  в сочетании с относительно малой растворимостью эрбия в  $a\text{-Si:H}$  резко отличает положение в концентрационном треугольнике Гиббса состава с максимальной совместной растворимостью Er и O в системе  $a\text{-Si-Er-O}$  ( $N_O \approx 68\text{ ат}\%$  и  $N_{Er} \approx 0.5\text{ ат}\%$ ) от такового в системе  $c\text{-Si-Er-O}$ . Так, в системе  $c\text{-Si-Er-O}$  этот состав должен находиться на отрезке, связывающем  $c\text{-Si}$  и  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , а в системе  $a\text{-Si:H-Er-O}$  — на отрезке, очень близко примыкающем к оси  $a\text{-Si:H-O}$  и достаточно удаленным от  $a\text{-Si:H}$  в сторону кислорода.

Поэтому следует ожидать отличие не только состава матричных кластеров в  $c\text{-Si(Er,O)}$  и  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$ , но и состава, точнее, ближайшего кислородного окружения эрбия. Одной из основных характеристик эрбиевого кластера следует считать ближайшее окружение атома эрбия. Так, например, в  $c\text{-Si(Er,O)}$  с  $N_O = 10^{18}\text{ см}^{-3}$ , в  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и в  $D$ -типа  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ближайшее окружение атома Er состоит из 6 атомов кислорода [13,14], а межатомное расстояние Er-O составляет  $2.25 \pm 0.03$ ,  $2.27 \pm 0.03$  [13] и  $2.26 \pm 0.03\text{ \AA}$  [14] соответственно. Другими словами, ближайшее окружение атома Er в этих трех равновесных кристаллических матрицах мало чем отличается.

Получение магнетронным способом аморфизированной матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  по крайней мере для  $x < 0.1$  и  $N_{Er} \approx 0.1\text{--}0.3\text{ ат}\%$  приводит к уменьшению числа ближайших к эрбию атомов кислорода до 2–3 и расстояния Er-O — до  $(2.07\text{--}2.14) \pm 0.02\text{ \AA}$  [15,16]. Более того, в [15] замечено, что второй максимум функции псевдораспределения в  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  ( $x < 0.1$ ) соответствует межатомному расстоянию  $(3.10\text{--}3.17) \pm 0.02\text{ \AA}$ , что более всего, по их мнению, подходит к расстоянию Er-Si, по всей видимости, в эрбиевом кластере, содержащем кислород и кремний. Тем не менее авторы заключают, что в  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  ( $x < 0.1$ ) существуют бескремниевые эрбиевые комплексы [15].

Однако, по нашему мнению, присутствие в газовой фазе активированных плазмой атомов Si [17] дает основание полагать, что в приграничной с растущей поверхностью пленки зоне газовой фазы и, следовательно, в пленке  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$ , при определенных условиях могут существовать как  $[\text{Er-O}]^{n-}$ , так и  $[\text{Er-O-Si-O}]^{m-}$ -кластеры. Другими словами, мы допускаем существование в пленке  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  эрбиевых кластеров второй, кремниевой, и третьей, кислородной,



**Рис. 2.** Зависимость состава пленок  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  и  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  ( $a, b, c$ ), а также  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$  пленок  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  ( $d$ ) от  $C_{\text{O}_2}$  при  $S_{\text{Er}} = 3.2 \text{ мм}^2$ .  $a$  — по данным NRR (1, 2) и ИР-спектроскопии (3, 4);  $b$  — по данным RBS;  $c$  — по данным RBS; обозначения те же, что и в случае рис. 2,  $a$  для кривых 1, 2. Остальные пояснения — в тексте.

координационных сфер атома эрбия. Данное предположение в определенной степени соответствует данным работы [18], сообщающей о появлении в некоторых пленках  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  нанокристаллических включений, напоминающих по своей структуре один из силикатов эрбия.

В самом деле, в системе  $a\text{-Si:H-Er-O}$  отрезок, соединяющий  $a\text{-Si:H}$  с составом  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$ , соответствующий максимальной совместной растворимости Er и O в  $a\text{-Si:H}$ , делит область гомогенности  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  на две части (рис. 1). Так, одна из них (область 1), примыкающая к оси  $a\text{-Si:H-Er}$ , содержит составы, обогащенные эрбием и обедненные кислородом и кремнием по сравнению с составом другой, примыкающей к оси  $a\text{-Si:H-O}$ , области 2. В этом можно убедиться, если сравнить составы областей 1 и 2 при  $N_{\text{O}} = \text{const}$ , например при  $68 \text{ ат}\% > N_{\text{O}} > 67 \text{ ат}\%$  (или при  $N_{\text{Er}} = \text{const}$ , например, когда  $0.5 \text{ ат}\% > N_{\text{Er}} > 0.14 \text{ ат}\%$ ).

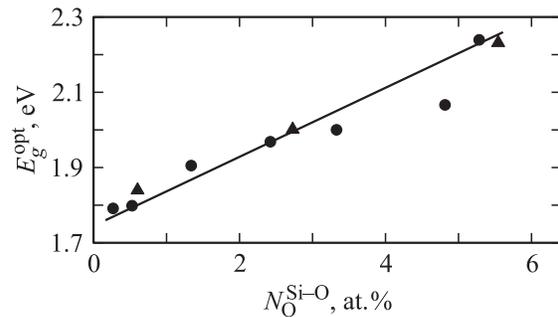
Если допустить, что концентрация оптически активного эрбия пропорциональна общей концентрации эрбия  $N_{\text{Er}}$ , то в образце для случая, когда  $N_{\text{O}}^{\text{tot}} = \text{const}$ , составы области 1 (рис. 1) должны иметь более высокие значения интенсивности фотолуминесценции эрбия,

$I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$ , чем области 2. Это справедливо, когда в обеих частях области гомогенности  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  существует эрбиевый кластер только одного типа (состава). Однако нами экспериментально наблюдалась обратная картина:  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$  пленок с составом области 2 была больше, чем составов области 1 (рис. 1). Последнее нами связывается с существованием в  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$ , возможно, двух или трех типов эрбиевых кластеров: электронейтрального и двух отрицательно разряженных кластеров. Один из последних,  $[\text{Er-O-Si-O}]^{m-}$ , существует, видимо, в области 2, другой,  $[\text{Er-O}]^{n-}$ , — в области 1 (где  $m > n$ ). Электронейтральный кластер, видимо, существует на границе указанных выше областей, а также, вероятно, в каждой из них, но в сочетании с заряженными кластерами в соответствии с областью существования последних. По мере удаления состава от условно разделяющей эти области границы соотношение нейтральных и заряженных эрбиевых кластеров, по всей видимости, изменяется в пользу заряженных.

Подтверждением высказанной гипотезы о существовании отрицательно разряженных кластеров в  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  служит экспериментально наблюдаемое резкое увеличение  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  при  $C_{\text{O}_2} > 5.5 \text{ мол}\%$  ( $S_{\text{Er}} = 3.2 \text{ мм}^2$ ) (рис. 2,  $a$ ) и [18]. Кроме того, величина „скачка“  $N_{\text{O}}^{\text{tot}} \approx 25 \text{ ат}\%$  не может быть объяснена существованием в эрбиевом кластере только одной, первой, кислородной координационной сферы вокруг атома эрбия (тем более при  $N_{\text{Er}} = 0.01 \text{ ат}\%$  ( $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ )) или только увеличением количества атомов кислорода, связанного с атомами Si аморфной матрицы,  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$  (данные ИР-спектроскопии), или увеличением концентрации ОН-группы [19].

В качестве дополнения к сказанному сравним состав по кислороду (рис. 2,  $a$ ) и  $E_g^{\text{opt}}$  (рис. 3) пленок  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  (рис. 3 — треугольники) и  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  (рис. 3 — кружки), полученных при  $P_B^{\text{tot}} = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$ .

1. В пленках  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  (рис. 2,  $a$ , отмечено треугольниками) для всего диапазона изменения  $C_{\text{O}_2} = 1\text{--}12 \text{ мол}\%$  при  $P_B^{\text{tot}} = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$  зависимости  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  (кривая 1) и  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$  (кривая 3) от  $C_{\text{O}_2}$  изменяются монотонно.



**Рис. 3.** Зависимость  $E_g^{\text{opt}}$  пленок  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  и  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  от концентрации кислорода, связанного с атомами кремния,  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$  (по данным ИР-спектроскопии).

2. В случае пленок  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$  (рис. 2, *a* для  $P_B^{\text{tot}} = 7.5 \cdot 10^{-3}$  Торр отмечено кружками и для  $P_B^{\text{tot}} = 4.5 \cdot 10^{-3}$  Торр — квадратами), когда  $C_{\text{O}_2} = 5.5\text{--}8$  мол%, их монотонность нарушается: для  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  (кривая 2) наблюдается резкое увеличение его значения на 25 ат% и относительно него меньшее увеличение — для  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$  (кривая 4) — на 7.5 ат%.

3. В диапазоне изменения  $C_{\text{O}_2} = 1\text{--}5.5$  и  $8\text{--}12$  мол% указанные зависимости  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} = f(C_{\text{O}_2})$  для  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  и  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$  практически не отличаются (рис. 2, *a*, кривые 3 и 4 соответственно).

4. Для пленок  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  и  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$  зависимости  $E_g^{\text{opt}} = f(N_{\text{O}}^{\text{Si-O}})$  монотонно возрастают и практически совпадают (рис. 3).

Из перечисленного выше можно заключить, что введение в плазму эрбия совместно с кислородом при увеличении  $C_{\text{O}_2}$  в диапазоне  $1\text{--}5.5$  и  $8\text{--}12$  мол% в основном слабо изменяет состав аморфной (безэрбиевой) матрицы по кислороду.

5. Значение разницы  $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}})$  для  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  (рис. 2, *a*) говорит о том, что вводимый в плазму кислород в условиях нашего эксперимента ( $C_{\text{O}_2} = 0.1\text{--}12$  мол%), монотонно изменяя состав Si-матрицы по кислороду, т.е. увеличивая  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ , видимо, идет также на образование ОН и других кислородсодержащих групп.

В случае же  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$  эти процессы дополняются формированием в плазме (и последующим их переносом на растущую поверхность пленки) Er-O- и Er-O-Si-O-ассоциатов. Причем, как видно из рис. 2, *a*, кривые 1 и 2, характер изменения  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  в  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$  отличается от такового, но в  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  и полученных в тех же условиях во всем диапазоне изменения  $C_{\text{O}_2}$ .

При малых содержаниях кислорода в плазме ( $C_{\text{O}_2} < 5.5$  мол%), в газовой фазе, видимо, образуются относительно слабоускоряемые электрическим полем магнетрона  $[\text{Er-O}]^n$ -кластеры, часть которых откачивается из рабочего объема [16]. Вследствие этого  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  в пленках  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$  увеличивается относительно слабо (от 9 до 10 ат%) по сравнению с таковыми, но для  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  (от 10 до 20 ат%), а  $N_{\text{Er}}$ , согласно рис. 2, *b*, уменьшается от  $\sim 0.1$  до  $\sim 0.01$  ат% (от  $\sim 5 \cdot 10^{19}$  до  $\sim 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ ) для  $P_B^{\text{tot}} = 7.5 \cdot 10^{-3}$  Торр (кривая 2) и от  $\sim 0.2$  до  $\sim 0.01$  ат% (от  $\sim 1 \cdot 10^{20}$  до  $\sim 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ ) для  $P_B^{\text{tot}} = 4.5 \cdot 10^{-3}$  Торр (кривая 1). Значение  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$  в  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  и  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$  изменяется незначительно (рис. 2, *a*, кривые 3 и 4 соответственно). Если сравнить между собой разницу  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  и  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$  для  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  и  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ , то можно заметить, что ее значение в  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  больше, чем в  $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$  в диапазоне  $C_{\text{O}_2} < 6.5$  мол%. Причина этого, вероятно, та же.

Начиная с  $C_{\text{O}_2} > 5.5$  мол%, вводимый в плазму кислород идет в итоге как на некоторое увеличение (на  $\sim 7.5$  ат%) своего содержания непосредственно в матрице аморфного кремния (рис. 2, *a*, кривая 4) за счет взаимодействия Si-O, так и на образова-

ние обогащенных кислородом и „сильно“ заряженных  $[\text{Er-O-Si-O}]^{m-}$ -кластеров. Этот процесс сопровождается резким увеличением  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  (от 10 до 35 ат%) в этих пленках и  $N_{\text{Er}}$  (от 0.01 до 0.1 ат%). Причем темп увеличения концентрации этих кластеров при  $C_{\text{O}_2} > 5.5$  мол%, видимо, настолько превышает рост концентрации ОН-группы (уменьшающих  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$ ), что зависимость  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}} = f(C_{\text{O}_2})$  претерпевает резкий скачок вверх (рис. 2, *e*).

Вероятно, структура  $[\text{Er-O-Si-O}]^{m-}$ -кластера напоминает часть искаженного фрагмента кристаллической структуры *D*-типа  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , в третьей кислородной координационной сфере которого находится до 18 атомов [14]. При этом следует иметь в виду, что кислород этой сферы не является „мостиковым“ [14], характерным для аморфной кремний-кремний и кремний-кислородной матриц [20].

Вот почему, как нам кажется, скачок  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  обусловлен тем, что, начиная с  $C_{\text{O}_2} > 5.5$  мол%, в плазме образуются эрбиевые кластеры с третьей кислородной координационной сферой,  $[\text{Er-O-Si-O}]^{m-}$ .

Начало резкого роста  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  (при увеличении  $C_{\text{O}_2}$ ) (рис. 2, *a*, кривая 2) соответствует переходу состава пленки из области 1 в область 2 (рис. 1) и сопровождается всплеском  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$  (рис. 2, *d*) даже при уменьшении  $N_{\text{Er}}$  до  $\approx 0.01$  ат% (рис. 2, *b*, кривые 1, 2). Это также, на наш взгляд, говорит в пользу появления в плазме эрбиевых кластеров с большими размерами, обогащенных кислородом за счет появления в них третьей кислородной координационной сферы. То, что эрбиевые кластеры области 2 должны быть заряжены более отрицательно, чем кластеры области 1, может быть объяснено также обогащением первых кислородом при увеличении их размеров. Поток эрбиевых кластеров области 2, как более отрицательно заряженных, ускоряется электрическим полем магнетрона в большей степени, чем кластеры области 1 (при неизменности всех параметров плазмы, включая силу тока последней).

Таким образом, ускорение эрбиевых кластеров области 2, обладающих большим размером и обогащенных кислородом, обеспечивает увеличение потока кислорода к подложке, чем, видимо, в основном и обуславливается скачок  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  в образцах при  $C_{\text{O}_2} > 5.5$  мол%. Этот вывод отличается от того, какой сделан в [1], где обсуждаемый всплеск  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$  при  $C_{\text{O}_2} > 5.5$  мол% объясняется только увеличением концентрации ОН-группы. Если бы это было так, то в этой области  $C_{\text{O}_2}$  значение  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$  как для  $P_B^{\text{tot}} = 4.5 \cdot 10^{-3}$  Торр (рис. 2, *d*, квадраты), так и для  $P_B^{\text{tot}} = 7.5 \cdot 10^{-3}$  Торр (рис. 2, *d*, кружки) должно бы не возрастать (как это наблюдается экспериментально — рис. 2, *d*), а падать, так как ОН-группа уменьшает  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$ .

Нужно отметить, что во всей области изменения  $C_{\text{O}_2}$  при уменьшении  $P_B^{\text{tot}}$  от  $\sim 7.5 \cdot 10^{-3}$  до  $\sim 4.5 \cdot 10^{-3}$  Торр все зависимости  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ ,  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ ,  $N_{\text{Si}}$  и  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$  от  $C_{\text{O}_2}$  для  $S_{\text{Er}} = 3.2$  мм $^2$  практически не различаются и слабо изменяются в соответствии с рис. 2, *a, c, d*. Однако для

случая, когда  $P_B^{\text{tot}} = 4.5 \cdot 10^{-3}$  Торр, кривая  $N_{\text{Er}} = f(C_{\text{O}_2})$  в области изменения  $C_{\text{O}_2} = 0.1-6.5$  мол% лежит выше (рис. 2, b, кривая 1), чем в случае  $P_B^{\text{tot}} = 7.5 \cdot 10^{-3}$  Торр (рис. 2, b, кривая 2). Причем для  $C_{\text{O}_2} \approx 0.1$  мол% в случае  $P_B^{\text{tot}} = 4.5 \cdot 10^{-3}$  Торр значение  $N_{\text{Er}}$  почти в 2 раза превышает соответствующий параметр для случая  $P_B^{\text{tot}} = 7.5 \cdot 10^{-3}$  Торр. В то же время в области  $C_{\text{O}_2} > 6.5$  мол% эти зависимости в обоих случаях практически совпадают (рис. 2, b, кривая 3).

На наш взгляд, это говорит о том, что в области  $C_{\text{O}_2} < 6.5$  мол%, несмотря на более высокие значения  $N_{\text{Er}}$  при меньшем значении  $P_B^{\text{tot}} = 4.5 \cdot 10^{-3}$  Торр по сравнению со случаем, когда  $P_B^{\text{tot}} = 7.5 \cdot 10^{-3}$  Торр, концентрации фотоактивных эрбиевых центров практически не различаются. Вероятно, это может быть объяснено недостатком кислорода в плазме и существованием там преимущественно бедных кислородом  $[\text{Er}-\text{O}]^{n-}$ -кластеров.

Наблюдаемое падение кривой  $N_{\text{Er}} = f(C_{\text{O}_2})$  при малых значениях  $C_{\text{O}_2} < 6.5$  мол% и последующий ее рост, вероятно, также обусловлен сменой состава эрбиевых кластеров в плазме и в пленке.

Это обстоятельство соответствует гипотезе о том, что в области  $C_{\text{O}_2} < 5.5$  мол% и  $P_B^{\text{tot}} = (4.5-7.5) \cdot 10^{-3}$  Торр образующиеся в пленке бедные кислородом  $[\text{Er}-\text{O}]^{n-}$ -кластеры обладают слабой оптической активностью.

К изложенному выше следует добавить, что в диапазоне  $C_{\text{O}_2} = 5.5-8$  мол% скачкообразное изменение имеют не только  $N_{\text{O}}$  и  $N_{\text{Er}}$ , но и  $N_{\text{Si}}$  (рис. 2, c) (и  $N_{\text{H}}$ , не отраженный на рисунке), что достаточно убедительно, на наш взгляд, свидетельствует о существовании в плазме „необычных“ ассоциативных процессов, связанных с эрбием.

#### 4. Заключение

На основании анализа экспериментальных данных сделаны следующие выводы.

1. В системе  $a\text{-Si:H-Er-O}$  область гомогенности  $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er})$  должна носить ретроградный характер при  $T = \text{const}$ .

2. Характер изменения  $N_{\text{Er}}$ ,  $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ ,  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ ,  $N_{\text{Si}}$  и  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$  от  $C_{\text{O}_2}$  в области изменения  $C_{\text{O}_2} < 12$  мол%,  $S_{\text{Er}} = 3.2 \text{ мм}^2$  и  $P_B^{\text{tot}} = (4.5-7.5) \cdot 10^{-3}$  Торр позволяет предположить, что при  $C_{\text{O}_2} < 5.5$  мол% в плазме и в пленке образуются обедненные кислородом  $[\text{Er}-\text{O}]^{n-}$ -кластеры, а при  $C_{\text{O}_2} > 5.5$  мол% — обогащенные кислородом  $[\text{Er}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}]^{m-}$ -кластеры, где  $m > n$ .

3. Наибольшие значения  $I_{\text{ph}}^{\text{Er}}$  наблюдаются на образцах, расположенных в области гомогенности  $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er})$ , прилегающей к системе  $a\text{-Si:H-O}$ , которой, как нами предполагается, и соответствуют  $[\text{Er}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}]^{m-}$ -кластеры, являющиеся более фотолюминесцирующими центрами, чем  $[\text{Er}-\text{O}]^{n-}$ -кластеры.

Авторы благодарны РФФИ за поддержку работы (грант № 01-02-17825а).

#### Список литературы

- [1] Б.И. Королев. *Основы вакуумной техники* (М.; Л., Энергия, 1964).
- [2] В.М. Глазов, В.С. Земсков. *Физико-химические основы легирования полупроводников* (М., Наука, 1967).
- [3] R. Sema, J.H. Shin, M. Lohmeier, E. Vlieg, A. Polman, P.F.A. Alkemade. *J. Appl. Phys.*, **79**, 35 (1966).
- [4] A. Polman, J.S. Custer, E. Snoens, G.N. van den Hoven. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 507 (1993).
- [5] V. Petrova-Koch, H.P. Zeinde, J. Herion, W. Beyer. *J. Non-Cryst. Sol.*, **97/98**, 807 (1997). pt. 2.
- [6] Г.Б. Бокий. *Кристаллохимия* (М., Наука, 1971).
- [7] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974). [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials* (Clarendon Press, Oxford, 1971)].
- [8] K. Koga, Y. Matsuoka, K. Tanaka, M. Shiratani. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 196 (2000).
- [9] H. Fujishiro, S. Furukawa. *Sol. St. Commun.*, **73**, 835 (1990).
- [10] И.П. Суздаев. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001).
- [11] F.Y. Ren, J. Michel, Q. Sun-Paduan, B. Zheng, H. Kutagawa, D.C. Jacobson, J.M. Poate, L.C. Kimerling. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 87 (1993).
- [12] P.E. Freeland, K.A. Jackson, C.W. Lowe, J.R. Patel. *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 31 (1997).
- [13] D.L. Adler, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, M.A. Marcus, J.L. Benton, J.M. Poate, P.H. Citrin. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2181 (1992).
- [14] J. Felsche. In: *Rare earths* (Berlin, 1973) **13**, p. 99.
- [15] C. Piamonteze, A.C. Iniguez, L.R. Tessler, M.C. Martins Alves, H. Tolentino. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4652 (1998).
- [16] L.R. Tessler, A.C. Iniguez. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266-269**, 603 (2000).
- [17] F.J. Kammpas. In: *Semiconductors and semimetals*, ed. by J.I. Pankove (N.Y., 1984) v. **21A**, p. 153.
- [18] E.I. Terukov, Yu.K. Undalov, V.Kh. Kudoyarova, K.V. Koghia, J.P. Kleider, M.E. Gueunier, R. Meaudre. *J. Non-Cryst. Sol.*, **299-302**, 699 (2002).
- [19] Е.И. Теруков, В.Х. Кудоярова, Ю.К. Ундалов, О.Б. Гусев. *Изв. АН. Сер. физ.*, **66**, 268 (2002).
- [20] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubatyi. *Phys. Rev. B*, **28**, 3225 (1983).

Редактор Л.В. Беляков

## Study of oxygen influence on erbium photoluminescence intensity in $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$ films deposited by DC-magnetron sputtering

Yu.K. Undalov, E.I. Terukov, O.B. Gusev,  
V.Kh. Kudoyarova

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The influence of cooperative introduction of erbium and oxygen in DC-plasma on  $1.54\mu\text{m}$  photoluminescence intensity and on elementary components in  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  films was studied. The oxygen concentration in gas phase changed in (0.1–12) mol.% range, other deposition process parameters remaining constant. The analysis of  $a\text{-Si:H-Er-O}$  system has shown that homogeneity range of amorphous  $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$  matrix really had a retrograde character at  $T = \text{const}$ . The homogeneity region may be divided on two parts; each of them must contain one of two different charged  $[\text{Er-O}]^{n-}$  or  $[\text{Er-O-Si-O}]^{m-}$ -clusters ( $m > n$ ). The latter is confirmed by experimental data, namely: under 5.5–8 mol.% oxygen concentration in plasma some extraordinary associative processes take place in plasma. These processes are dependent on  $[\text{Er-O-Si-O}]^{m-}$ -clusters existence in plasma and in the film and are responsible for the largest photoluminescent activity.