

Влияние эрбия и кислорода на интенсивность фотолюминесценции эрбия и состав пленок $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, полученных магнетронным распылением на постоянном токе

© Ю.К. Ундалов[¶], Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, В.Х. Кудоярова

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

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 12 января 2005 г.)

Изучалось влияние различных концентраций кислорода (C_{O_2}) в газовой смеси ($20\% \text{SiH}_4 + 80\% \text{Ar}$) + O_2 и площади эрбиевой мишени (S_{Er}) на состав и фотолюминесценцию Er^{3+} аморфных пленок $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, полученных магнетронным распылением на постоянном токе. Анализ экспериментальных данных показал, что кластеры $[\text{Er-O}]$ и $[\text{Er-O-Si-O}]$ формируются в газовой фазе плазмы с участием конкурирующих реакций окисления и процесса распыления Si- и Er-мишеней, а также благодаря взаимодействию в газовой фазе ассоциатов $[\text{Si-O}]$ и $[\text{Er-O}]$ друг с другом и с кислородом. Разрыв зависимостей концентраций связанного с эрбием кислорода и эрбия в пленке, $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}, N_{\text{Er}} = f(C_{\text{O}_2}, S_{\text{Er}})$, при $C_{\text{O}_2} \approx (5-6.5)$ мол% подтверждает гипотезу существования различных эрбиевых кластеров. Определены условия, при которых получаются пленки $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ с наибольшей интенсивностью фотолюминесценции ионов эрбия на длине волны 1.54 мкм.

1. Введение

Присутствие ионов эрбия и кислорода в качестве легирующих компонент в пленках $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ дает возможность получать фотолюминесценцию (ФЛ) Er^{3+} на длине волны 1.54 мкм, слабо поглощаемую кварцевым светопроводом. Как ранее показано в [1–6], интенсивность ФЛ Er^{3+} ($I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$) в пленках $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ зависит от многих параметров: от общей концентрации кислорода ($N_{\text{O}}^{\text{tot}}$), от концентрации эрбия (N_{Er}), от содержания кислорода в эрбиевом кластере ($N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$), от концентрации эрбиевых кластеров, от концентрации фотоактивных эрбиевых центров ($N_{\text{Er}}^{\text{ph}}$), от содержания кислорода ($N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$) и водорода (N_{H}) в матрице $a\text{-SiO}_x:\text{H}$, от ее структуры, концентрации дефектов и др. В случае получения пленок методом магнетронного распыления на постоянном токе перечисленные параметры находятся в тесной связи (как показано в [4], — неоднозначной) с условиями эксперимента: с концентрацией кислорода в газовой смеси SiH_4 и Ar на входе в плазму (C_{O_2}) и с площадью распыляемой пластины металлического эрбия (S_{Er}), т.е. с площадью Er-мишени (другие параметры эксперимента поддерживались неизменными [4]). Исходя из результатов работы [4] нетрудно заключить, что только полная картина зависимости $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ от всех перечисленных параметров, включая технологические, может решить вопрос о воспроизводимом получении пленок $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ с наибольшими значениями $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$, пригодных для практического использования. Однако полную картину такой связи описать достаточно трудно. Впрочем, ситуацию можно несколько прояснить, упростив задачу: необходимо определить зависимость $I_{\text{PL}}^{\text{Er}} = f(N_{\text{O}}^{\text{tot}}, N_{\text{Er}})$, связав ее с технологическими параметрами (C_{O_2} и S_{Er}). В этом случае зависимость $I_{\text{PL}}^{\text{Er}} = f(N_{\text{O}}^{\text{tot}}, N_{\text{Er}})$ должна быть представлена в виде гипотетической объемной

фигуры, вершина которой соответствует максимальному значению интенсивности ФЛ Er^{3+} ($I_{\text{PL}}^{\text{Er}})_{\text{max}}$. Сечения такой фигуры, не проходящие через $(I_{\text{PL}}^{\text{Er}})_{\text{max}}$, будут иметь свой максимум с $I_{\text{PL}}^{\text{Er}} < (I_{\text{PL}}^{\text{Er}})_{\text{max}}$, как это имеет место в [1–6]. Если учитывать и другие перечисленные выше факторы, от которых зависит величина $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$, то форма такой фигуры изменится в сторону усложнения. Однако предлагаемое упрощенное представление зависимости $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ от большого количества характеристик пленок в виде $I_{\text{PL}}^{\text{Er}} = f(N_{\text{O}}^{\text{tot}}, N_{\text{Er}})$ поможет понять систему $a\text{-Si-H-O-Er}$ применительно к условиям используемого способа получения пленок $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$.

Настоящая работа является продолжением исследований, начатых в [4], и посвящена выявлению условий получения пленок $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ методом магнетронного распыления на постоянном токе (dc-магнетронным методом), при которых $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ окажется наибольшей.

2. Эксперимент

Пленки $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ получали по технологии, описанной в [4]. Изучалась связь состава пленок и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ с величиной S_{Er} в пределах 0–18 мм² при пяти фиксированных значениях C_{O_2} : 0.15, 3.5, 6.5, 8, 12 мол% (парциальное давление кислорода P_{O_2} изменялось в диапазоне $1.3 \cdot 10^{-5} - 1.04 \cdot 10^{-3}$ Торр). Все другие характеристики процесса получения пленок поддерживались неизменными, как в [4]. В частности, измеряемое общее давление (калибровка производилась по воздуху) газовой смеси ($20\% \text{SiH}_4 + 80\% \text{Ar}$) + O_2 , вводимой в газовую фазу плазмы, поддерживалось всегда неизменным и равным $7.5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Элементный состав пленок и их структура определялись по аналогии с [4]: $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ и концентрация кремния N_{Si} — методом обратного резерфордовского рассеяния (RBS); N_{Er} — методом ядерных резонансных

[¶] E-mail: undalov@mail.ioffe.ru

реакций (NRR); $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ и N_{H} — методом инфракрасной (IR) спектроскопии. Зависимости N_{H} , $N_{\text{Si}} = f(S_{\text{Er}})$ здесь не рассматриваются. Методика измерения $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ и оптической ширины запрещенной зоны $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ была также аналогична [4]. При измерениях $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ для всех пленок в настоящих исследованиях использовался один и тот же образец сравнения, который отличался от образца сравнения в [4].

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

В [4] на основе экспериментальных данных высказана гипотеза о существовании в пленках $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er},\text{O})$, полученных dc-магнетронным методом, двух типов эрбиевых кластеров ($[\text{Er-O}]^{n-}$ и $[\text{Er-O-Si-O}]^{m-}$), которые формируются скорее всего в плазме. Состав и концентрация эрбиевых ассоциатов в газовой фазе и пленках зависят при прочих равных условиях от C_{O_2} и S_{Er} (в [4] $S_{\text{Er}} \approx 3 \text{ мм}^2$). Процесс формирования эрбиевых кластеров характеризуется немонотонным изменением $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$, N_{Si} , $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$, N_{H} , N_{Er} и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ с ростом C_{O_2} . Наблюдаемое напоминает ситуацию, когда при создании в газовой фазе определенного соотношения концентраций компонент наступают благоприятные условия для формирования одного из упомянутых выше типов эрбиевых кластеров $[\text{Er-O-Si-O}]^{m-}$ (возможно, и их ассоциатов) в экспериментально заметных количествах.

В связи с этим возникает очевидный вопрос — как поведет себя система, в частности газовая фаза и состав пленок $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er},\text{O})$, при изменении S_{Er} и различных фиксированных C_{O_2} ?

Результаты таких экспериментов представлены на рис. 1–4.

Из анализа экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1) Содержание кислорода, связанного с кремнием матрицы $a\text{-SiO}_x:\text{H}$, ($N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$) практически остается постоянным (или слабо изменяется) при фиксированном значении C_{O_2} и изменении S_{Er} во всем используемом нами диапазоне $S_{\text{Er}} = 0\text{--}18 \text{ мм}^2$ (кривые 6–8 на рис. 1, а). Учитывая прямую зависимость N_{Er} от S_{Er} (рис. 1, б), можно говорить с определенными допущениями об отсутствии заметного влияния (или о слабом влиянии) введенного в систему эрбия на состав и структуру аморфной матрицы $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er},\text{O})$. Зависимость $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} = f(S_{\text{Er}})$ с ростом C_{O_2} смещается в сторону увеличения $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ (кривые 6–8 на рис. 1, а). Для характеристики матрицы одного из образцов, полученного при $C_{\text{O}_2} = 8 \text{ мол}\%$ и $S_{\text{Er}} \approx 13.5 \text{ мм}^2$, приведем такие параметры: пленке с $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} \approx 9 \text{ ат}\%$ соответствует $E_{\text{g}}^{\text{opt}} \approx 2.2 \text{ эВ}$ и показатель преломления $n = 2.44$. Когда $C_{\text{O}_2} = \text{const}$, кривые $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} = f(S_{\text{Er}})$ всегда располагаются ниже кривых $N_{\text{O}}^{\text{tot}} = f(S_{\text{Er}})$ по оси N_{O} (рис. 1, а). Это означает, что вводимый в газовую фазу кислород связывается не только с атомами крем-

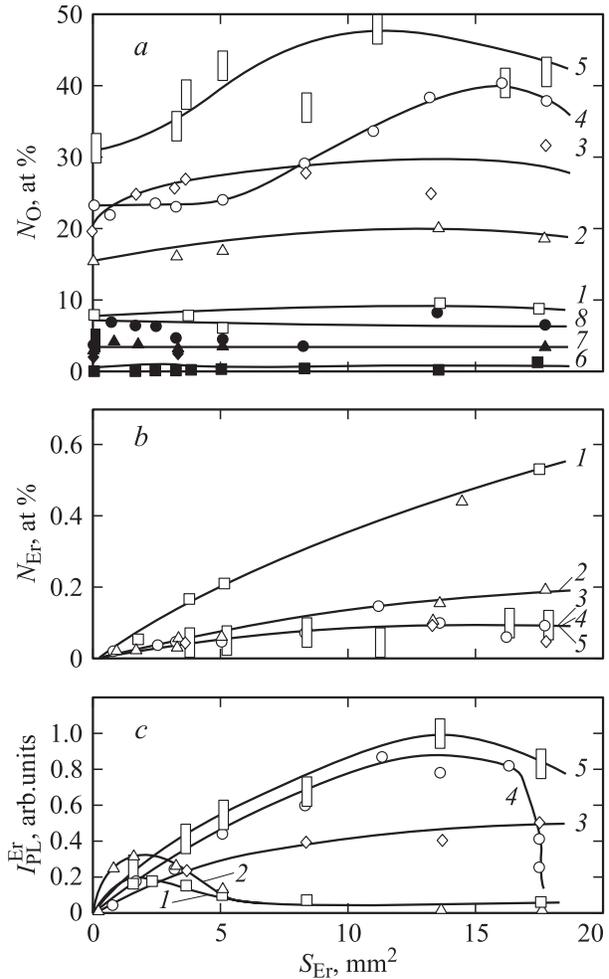


Рис. 1. Зависимость содержания кислорода N_{O} (а), эрбия N_{Er} (б) и интенсивности фотолуминесценции Er^{3+} (с) в пленках $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er},\text{O})$ от S_{Er} при разных фиксированных значениях C_{O_2} , мол%: 1, 6 — 0.15; 2, 7 — 3.5; 3 — 6.5; 4, 8 — 8; 5 — 12. а: (1–5) — $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$, данные NRR; (6–8) — $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$, данные IR спектроскопии. б: N_{Er} , данные RBS.

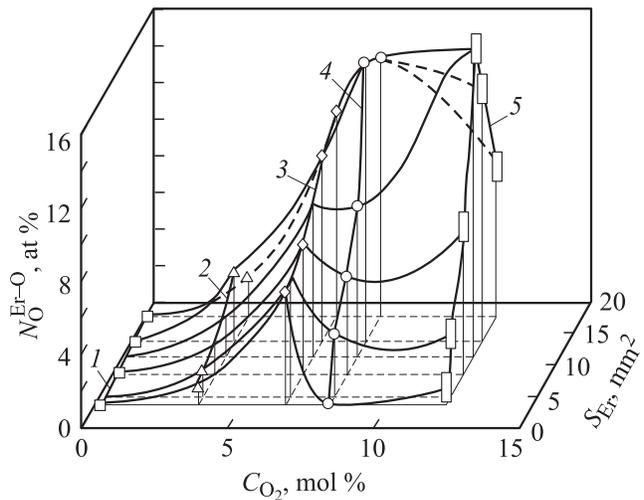


Рис. 2. Влияние C_{O_2} и S_{Er} на концентрацию кислорода, связанного с эрбием, в пленках $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er},\text{O})$. (1–5) соответствуют (1–5) на рис. 1.

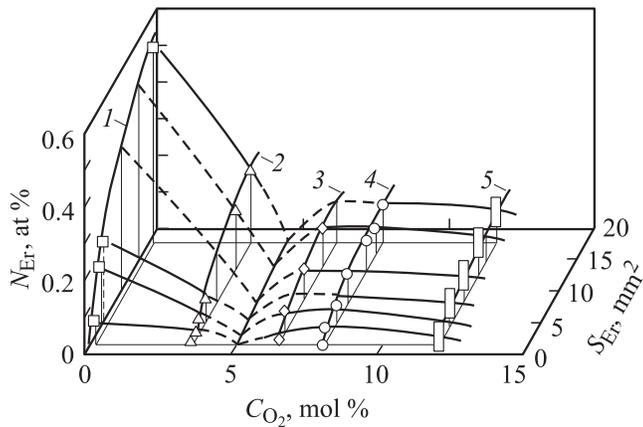


Рис. 3. Зависимость $N_{Er} = f(C_{O_2}, S_{Er})$ для пленок $a\text{-SiO}_x : \text{H}(\text{Er}, \text{O})$. (1–5) соответствуют (1–5) на рис. 1.

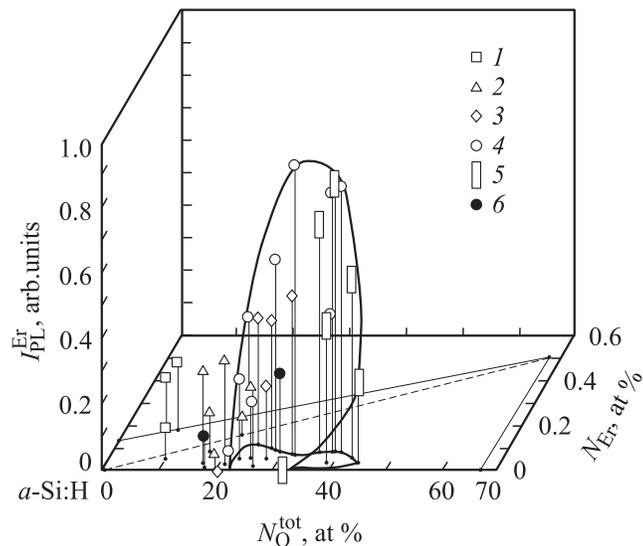


Рис. 4. Характер влияния сочетаний N_{O}^{tot} и N_{Er} на I_{PL}^{Er} для пленок $a\text{-SiO}_x : \text{H}(\text{Er}, \text{O})$ в зависимости от их расположения в пределах гипотетической области гомогенности. (1–5) соответствуют (1–5) на рис. 1. 6 — данные [4] для пленок, полученных при $S_{Er} \approx 3 \text{ мм}^2$, $C_{O_2} = 6.5$ и 9 мол%.

ния аморфной матрицы $a\text{-SiO}_x : \text{H}$, но и с атомами Er, водорода и др.

2) Сравнения N_{O}^{tot} и $N_{O}^{\text{Si-O}}$ для неодинаковых фиксированных C_{O_2} , как при $S_{Er} = 0$, так и при $S_{Er} > 0$ (рис. 1, а), можно оценить содержание в пленках кислорода, связанного с эрбием при $S_{Er} > 0$. В самом деле, из сопоставления зависимостей состава пленок и I_{PL}^{Er} от C_{O_2} и S_{Er} (рис. 1) при $C_{O_2} = \text{const}$ следует: количество кислорода, связанного со всеми другими атомами, кроме кремния матрицы и эрбия, в сумме таково, что не подавляет ФЛ Er^{3+} . Судя по всему, атомы неконтролируемой примеси, незначительно уменьшая I_{PL}^{Er} , существенно не искажают ход кривых $I_{PL}^{\text{Er}} = f(S_{Er})$. Кроме того, при сохранении состава матрицы ($N_{O}^{\text{Si-O}} = \text{const}$), когда $C_{O_2} = \text{const}$ в

диапазоне $C_{O_2} \geq 6.5$ мол%, величина I_{PL}^{Er} практически синхронно изменяется с N_{O}^{tot} (рис. 1, а, с). Разность $(N_{O}^{\text{tot}} - N_{O}^{\text{Si-O}})_{S_{Er}=0}$ включает в себя концентрацию кислорода, связанного с неконтролируемыми неосновными примесями, в частности с водородом (O–H-группа). При введении эрбия в систему количество этого кислорода уменьшается примерно на величину $N_{O}^{\text{Er-O}}$. Следовательно, при $C_{O_2} = \text{const}$ справедливо неравенство: $N_{O}^{\text{Er-O}} < [(N_{O}^{\text{tot}} - N_{O}^{\text{Si-O}})_{S_{Er}>0} - (N_{O}^{\text{tot}} - N_{O}^{\text{Si-O}})_{S_{Er}=0}] = (N_{O}^{\text{tot}})_{S_{Er}>0} - (N_{O}^{\text{tot}})_{S_{Er}=0} = f(C_{O_2}, S_{Er})$. Несмотря на это, можно считать, что обе части этого неравенства изменяются в зависимости от C_{O_2} и S_{Er} практически синфазно. В этом случае по зависимости $(N_{O}^{\text{tot}})_{S_{Er}>0} - (N_{O}^{\text{tot}})_{S_{Er}=0} = f(C_{O_2}, S_{Er})$ определяется рельеф поверхности $N_{O}^{\text{Er-O}} = f(C_{O_2}, S_{Er})$. Сопоставляя поверхности N_{Er} , $N_{O}^{\text{Er-O}}$, $I_{PL}^{\text{Er}} = f(C_{O_2}, S_{Er})$, можно узнать, при каких условиях происходит смена состава эрбиевых кластеров. На рис. 2 показана зависимость $N_{O}^{\text{Er-O}} = (N_{O}^{\text{tot}})_{S_{Er}>0} - (N_{O}^{\text{tot}})_{S_{Er}=0} = f(C_{O_2}, S_{Er})$. Как видно из рис. 2, зависимость претерпевает излом в области $C_{O_2} \approx 6.5$ мол%, который при $S_{Er} < 8 \text{ мм}^2$ имеет ярко выраженный вид хребта. Положение этого хребта хорошо согласуется с разрывом зависимости $N_{Er} = f(C_{O_2}, S_{Er})$ при $C_{O_2} \approx 5$ мол% (рис. 3), а также с N_{O}^{tot} , $N_{O}^{\text{Si-O}}$, N_{Er} , N_{Si} и $I_{PL}^{\text{Er}} = f(C_{O_2}, S_{Er})$ при $C_{O_2} \approx 6.5$ мол% [4] и объясняется нами изменением состава эрбиевых кластеров от $[\text{Er-O}]$ к $[\text{Er-O-Si-O}]$ [4]. При $S_{Er} \approx 8 \text{ мм}^2$ хребет ($C_{O_2} \approx 6.5$ мол%) начинает сглаживаться и пропадает уже при $S_{Er} \approx 11 \text{ мм}^2$. С увеличением C_{O_2} от ~ 11 до ~ 14 мол% появляется другой максимум, который несколько смещается по оси S_{Er} (рис. 1, а, рис. 2). Существование максимума зависимости $N_{O}^{\text{Er-O}} = f(C_{O_2}, S_{Er})$ при $C_{O_2} \geq 11$ мол% и $S_{Er} \geq 8 \text{ мм}^2$ обусловлено увеличением потока кластеров $[\text{Er-O-Si-O}]$, содержащих наибольшее количество кислорода, связанного с эрбием, ($N_{O}^{\text{Er-O}}$). Об этом свидетельствует рост N_{O}^{tot} с увеличением S_{Er} при $C_{O_2} = \text{const}$, вызванный введением эрбия в систему (рис. 1, а).

3) Известно, что локальное окружение эрбия, симметрия и химическая природа лигандов, т. е. его первая, в данном случае кислородная, координационная сфера, определяет излучательную активность эрбия [7]. Выяснено, что при $C_{O_2} < 5$ мол% ближайшее кислородное окружение эрбия состоит из ~ 3 атомов [2,3,8]. Следовательно, увеличение I_{PL}^{Er} может быть вызвано не только ростом N_{Er}^{ph} , но и существенным изменением ближайшего кислородного окружения эрбия в сторону увеличения от ~ 3 до ~ 6 атомов. Изменяется при этом и симметрия расположения атомов кислорода вокруг эрбия. Заполнение ближайшего кислородного окружения эрбия до ~ 6 атомов, как это имеет место в равновесных системах, например в кристаллических силикатах эрбия ($\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Er_2SiO_5 , $\text{Er}_4\text{Si}_9\text{O}_{39}$), в Er_2O_3 и $c\text{-Si}(\text{Er}, \text{O})$ [9,10], может произойти при создании в системе благоприятных для

этого условий, каковыми являются наличие в газовой фазе достаточного количества кислорода и ассоциатов [Er–O], [Si–O], взаимодействующих друг с другом. По-видимому, в нашей системе при $C_{O_2} \geq 5$ мол% и $S_{Er} \geq 8$ мм², когда в пленке $N_{Er} \approx 0.1$ ат%, $[(N_{O}^{tot})_{S_{Er}>0} - (N_{O}^{tot})_{S_{Er}=0}] \geq 15$ ат% и $N_{O}^{tot} \geq 30$ ат%, эти условия создаются: согласно рис. 1, b [4] и рис. 2, 3, в области $C_{O_2} \approx (5-6.5)$ мол% происходит смена характера зависимостей $N_{O}^{Er-O}, N_{Er} = f(C_{O_2}, S_{Er})$. Последнее сопровождается заменой ассоциата [Er–O] на кластер [Er–O–Si–O], что влечет за собой увеличение I_{PL}^{Er} (рис. 1, c).

Атомная конфигурация Er–O, в которой эрбий имеет наибольшее координационное число (6 атомов кислорода), т.е. наибольшее число химических связей на атом, считается наиболее устойчивой [11]. Это в свою очередь дает возможность образовываться и существовать в неравновесной системе второй — кремниевой и третьей — кислородной координационных сфер эрбия, т.е. ассоциату [Er–O–Si–O]. В то же время, в силу метастабильности системы, газовой фазы плазмы и аморфной матрицы в ассоциате [Er–O–Si–O] третья координационная сфера может не быть полностью заполненной атомами кислорода, как в равновесной системе, — например, как в силикатах эрбия [9]. Однако ассоциат [Er–O–Si–O], образуясь в плазме, при определенных условиях, по-видимому, оказывается более подготовленным к формированию „равновесно“ заполненных первой и третьей кислородных координационных сфер эрбия, как, например, в Er_2SiO_5 , т.е. сфер с 6 и 18 атомами кислорода соответственно. Как только происходит объединение в газовой фазе плазмы таких ассоциатов [Er–O–Si–O] (с участием в этом процессе еще не связанных ионов кислорода) до нанометровых размеров, в пленке $a-SiO_x:H(Er,O)$ появляются включения, например, Er_2SiO_5 [12]. Следует при этом учесть, что появление таких эрбиевых включений может быть вызвано не фактом выхода состава пленки из области гомогенности системы $a-SiO_x:H-O-Er$ относительно эрбиевого ассоциата за счет пересыщения, а формированием соответствующих ассоциатов в плазме.

4) Зависимость $N_{Er} = f(S_{Er})$ при $C_{O_2} = \text{const}$ (рис. 1, b), в отличие от зависимости $N_{Er} = f(C_{O_2})$ (рис. 1, b [4] и рис. 3), для различных фиксированных значений S_{Er} монотонно возрастает, констатируя прямую связь N_{Er} и S_{Er} . Темп роста N_{Er} с увеличением S_{Er} обратно пропорционален C_{O_2} . Наибольший темп роста кривой $N_{Er} = f(S_{Er})$ наблюдается при $C_{O_2} = 0.15$ мол%, что указывает на возрастающее влияние величины S_{Er} на N_{Er} по сравнению с влиянием окисления Er-мишени. При фиксированных в диапазоне $\sim (6.5-12)$ мол% значениях C_{O_2} темп изменения N_{Er} с увеличением S_{Er} различается мало: процесс окисления Er-мишени, достигнув своей максимальной эффективности, выходит на насыщение, сильно ослабив тем самым влияние увеличения S_{Er} на N_{Er} . Слабая, но возрастающая зависимость N_{Er} от C_{O_2} при увеличении S_{Er} в области $S_{Er} \geq 8$ мм² (рис. 3)

обусловлена взаимокompенсацией процессов окисления и распыления Er-мишени, взаимодействием кислорода в газовой фазе с эрбийсодержащими ассоциатами и некоторым увеличением количества распыленного Er из-за увеличения S_{Er} . Как показывает эксперимент, несмотря на допускаемый согласно [4] рост растворимости эрбия в гомогенном виде в аморфной матрице $a-SiO_x:H$ путем увеличения содержания кислорода в газовой фазе и в пленке, все попытки существенно поднять значение N_{Er} (> 0.1 ат%, т.е. $> 5 \cdot 10^{19}$ см⁻³) с целью увеличить N_{Er}^{ph} и I_{PL}^{Er} практически свелись к нулевому результату из-за окисления Er-мишени (в случае dc-магнетронного метода). В то же время в газовой фазе, по-видимому, кислород находится в количестве, достаточном для образования вокруг эрбия первой и третьей координационных сфер, о чем свидетельствует увеличение как N_{O}^{tot} , $N_{O}^{tot} - N_{O}^{Si-O}$, $N_{O}^{Er-O} \approx (N_{O}^{tot})_{S_{Er}>0} - (N_{O}^{tot})_{S_{Er}=0}$, так и I_{PL}^{Er} при $N_{Er} \approx 0.1$ ат% (для $S_{Er} \geq 8$ мм²) (рис. 1, a, b, c, рис. 2).

Результаты, приведенные на рис. 1, b, изображены на рис. 3 в виде зависимости $N_{Er} = f(C_{O_2})$ при различных фиксированных значениях S_{Er} . Несмотря на то, что в настоящей работе экспериментальные значения N_{Er} для $C_{O_2} \approx 5$ мол% и различных S_{Er} отсутствуют, мы считаем разрыв зависимости $N_{Er} = f(C_{O_2}, S_{Er})$, отмеченный на рис. 3 при $C_{O_2} \approx 5$ мол%, несомненно существующим. Такое утверждение основано на сопоставлении рис. 3 с рис. 1, b [4]. В последнем случае указанный разрыв при $C_{O_2} \approx 6.5$ мол% впервые изображен для двух различных давлений газовой смеси P_B^{tot} . Точка излома зависимости $N_{Er} = f(C_{O_2})$ для всех $S_{Er} > 0$, как и в [4], по-видимому, соответствует минимальному содержанию эрбия в пленках $a-SiO_x:H(Er,O)$, $N_{Er} \approx 0.01$ ат% ($\sim 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³). Из рис. 3 видно, что зависимость $N_{Er} = f(C_{O_2}, S_{Er})$ отображается по разные стороны от точки излома двумя неодинаковыми криволинейными поверхностями. Кривые $N_{Er} = f(C_{O_2})$ для всех $S_{Er} > 0$ имеют более крутой характер для $C_{O_2} < 5$ мол%, чем для $C_{O_2} > 5$ мол%, что хорошо коррелирует с аналогичной зависимостью для $S_{Er} \approx 3$ мм² (рис. 1, b работы [4]). Несовпадение координат точки излома на рис. 3 ($C_{O_2} \approx 5$ мол%) и на рис. 1, b работы [4] ($C_{O_2} \approx 6.5$ мол%) не исключает факта его существования и может быть обусловлено некоторой невоспроизводимостью результатов экспериментов, но не большой.

Перечисленные выше факты можно объяснить уменьшением коэффициента распыления Er-мишени из-за окисления кислородом, частичной компенсацией этих „потерь“ эрбия за счет увеличения S_{Er} , а также сменой в точке излома зависимости $N_{Er} = f(C_{O_2})$ различных по составу эрбиевых ассоциатов ([Er–O] и [Er–O–Si–O]) в плазме и в пленке.

Сильно упрощенную схему образования в плазме ассоциатов [Er–O] и [Er–O–Si–O] можно описать так: присутствие в газовой фазе кислорода, активированного плазмой, обуславливает окисление поверхности Si- и Er-мишеней до составов SiO_x и ErO_y соответственно,

где $x < 2$, $y < 1.5$. Ионы аргона выбивают из этих мишеней ассоциаты [Er-O] и [Si-O]. При относительно небольшом содержании кислорода в газовой фазе, $0.15 \leq C_{O_2} < 0.5$ мол%, он в основном идет на окисление Si- и Er-мишеней, а также на взаимодействие с силановыми радикалами. В этих условиях в газовой фазе существуют преимущественно ассоциаты [Er-O] и [Si-O]. При достижении определенной концентрации кислорода, $C_{O_2} \approx (5-6.5)$ мол%, влияние конкурирующих процессов окисления и распыления Er-мишени на величину N_{Er} приводит к падению последней до минимума, $N_{Er} \approx 0.01$ ат% ($\sim 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) (рис. 3), и при относительно большой N_{O}^{Er-O} (рис. 2) — к незначительному возрастанию I_{PL}^{Er} (рис. 1, d работы [4] и рис. 1, c). Нужно заметить, что авторы [6] также наблюдали максимальную I_{PL}^{Er} при самом низком значении концентрации эрбия $N_{Er} \approx 0.04$ ат% и связывали уменьшение I_{PL}^{Er} исключительно с появлением дефектов в пленке при увеличении концентрации эрбия. В нашем случае увеличение концентрации кислорода в газовой фазе до значений $C_{O_2} > (5-6.5)$ мол% и площади Er-мишени $S_{Er} \geq 8$ мм 2 создает условия, при которых сочетание больших значений N_{O}^{Er-O} (рис. 2) и сравнительно небольших $N_{Er} \approx 0.1$ ат% (рис. 1, b, рис. 3) приводит к возрастанию I_{PL}^{Er} (рис. 1, c). Согласно [4], начиная с $C_{O_2} > 5$ мол% в газовой фазе плазмы и в пленке преобладают другие ассоциаты, [Er-O-Si-O], о чем свидетельствует разрыв зависимостей N_{O}^{Er-O} , $N_{Er} = f(C_{O_2}, S_{Er})$ в области $C_{O_2} \approx 5$ мол% (рис. 2, 3).

5) Из общих соображений можно было бы допустить существование для пленок $a-SiO_x:H(Er,O)$ прямой связи N_{Er} и I_{PL}^{Er} . Однако, несмотря на монотонный ход кривых $N_{Er} = f(S_{Er})$ (рис. 1, b), для всех используемых значений C_{O_2} , если исходить из рис. 1, c, можно выделить два вида зависимости $I_{PL}^{Er} = f(S_{Er})$: один вид кривых соответствует $C_{O_2} \leq 3.5$ мол% (кривые 1, 2), другой — $C_{O_2} \geq 6.5$ мол% (кривые 3-5). Характер поверхностей N_{O}^{Er-O} и $N_{Er} = f(C_{O_2}, S_{Er})$ (рис. 2, 3) дает основание считать, что точка раздела этих двух видов зависимостей $I_{PL}^{Er} = f(S_{Er})$ соответствует $C_{O_2} \approx (5-6.5)$ мол%. Итак, первый вид зависимости $I_{PL}^{Er} = f(S_{Er})$ при $C_{O_2} \leq 3.5$ мол% вначале, когда $0 < S_{Er} < 2$ мм 2 , характеризуется небольшим подъемом I_{PL}^{Er} , а затем его падением до очень малых величин и последующим сохранением таких низких значений I_{PL}^{Er} даже при существенном увеличении S_{Er} (до ~ 18 мм 2). Падение I_{PL}^{Er} (кривые 1, 2 на рис. 1, c) можно объяснить тем, что часть эрбия, „добавленного“ в газовую фазу за счет увеличения $S_{Er} > 2$ мм 2 , вероятно, в условиях дефицита кислорода ($C_{O_2} < 5$ мол%) связывается с кремнием, образуя безызлучательные центры [Er-Si]. „Дополнительное“ уменьшение и так достаточно небольшого количества эрбия в плазме происходит из-за окисления Er-мишени в большей степени, чем его приращение за счет увеличения S_{Er} от 0 до ~ 2 мм 2 . В этом случае общая концентрация эрбиевых кластеров ($N_c \approx N_{[Er-O]} + N_{[Er-O-Si-O]} + N_{[Er-Si]}$) мала и, судя по

участкам кривых $I_{PL}^{Er} = f(S_{Er})$ для $S_{Er} \leq 2$ мм 2 , выполняется соотношение $N_{[Er-O]} > N_{[Er-Si]} > N_{[Er-O-Si-O]}$, где $N_{[Er-O]}$, $N_{[Er-Si]}$ и $N_{[Er-O-Si-O]}$ — концентрации кластеров [Er-O], [Er-Si] и [Er-O-Si-O]. Аналогичное падение распыления Er-мишени небольшой площади, $S_{Er} \leq 2$ мм 2 , происходит при увеличении C_{O_2} до ~ 12 мол% (кривые 3-5). Такая ситуация дает сравнительно небольшие интенсивности ФЛ $I_{PL}^{Er} < 0.3$ отн. ед., мало чем отличающиеся от таковых для $C_{O_2} = 0.15$ и 3.5 мол%.

Второй вид зависимости $I_{PL}^{Er} = f(S_{Er})$ при $C_{O_2} > 6.5$ мол% характеризуется монотонным возрастанием I_{PL}^{Er} с увеличением S_{Er} при $0 < S_{Er} < 14$ мм 2 и последующим ее падением в области $14 < S_{Er} \leq 18$ мм 2 (кривые 3-5 на рис. 1, c). Увеличение C_{O_2} в области > 5 мол% при $2 < S_{Er} \leq 14$ мм 2 приводит к взаимодействию в плазме ассоциатов [Er-O] и [Si-O] друг с другом и с кислородом, в результате чего образуются кластеры [Er-O-Si-O], а соотношение эрбиевых кластеров кардинально изменяется и определяется неравенствами $N_{[Er-Si]} \ll N_{[Er-O]} < N_{[Er-O-Si-O]}$. При этом поток эрбиевых кластеров [Er-O-Si-O], содержащих больше кислорода по сравнению с [Er-O], возрастает. Об этом можно судить по увеличению N_{O}^{tot} и N_{O}^{Er-O} (рис. 1, a, рис. 2). Максимальное значение I_{PL}^{Er} наступает при $S_{Er} \approx 14$ мм 2 , когда $N_{Er} \approx 0.1$ ат%, а концентрации N_{O}^{Er-O} и $N_{[Er-O-Si-O]}$ достигают своего наибольшего значения. Падение I_{PL}^{Er} , когда $S_{Er} > 14$ мм 2 , $C_{O_2} > 6.5$ мол% и $N_{Er} \approx 0.1$ ат%, вызвано не изменениями состава (и структуры) матрицы, если $C_{O_2} = \text{const}$ (рис. 1), а уменьшением $N_{[Er-O-Si-O]}$. Последнее обусловлено, судя по кривым 4, 5 на рис. 1, a, рис. 2 для $S_{Er} > 14$ мм 2 , уменьшением N_{O}^{tot} и N_{O}^{Er-O} при слабом изменении N_{Er} с ростом S_{Er} (кривая 3 на рис. 1, b). Снижение кривых N_{O}^{tot} , $N_{O}^{Er-O} = f(S_{Er})$ на участках, соответствующих падению I_{PL}^{Er} , связано, по нашему мнению, с ослаблением потока наиболее обогащенных кислородом ассоциатов [Er-O-Si-O]. К этому следует добавить, что при $C_{O_2} = 12$ мол% и $S_{Er} \approx 25$ мм 2 , когда состав пленки характеризуется параметрами $N_{O}^{tot} \approx 35.3$ ат%, $N_{Er} \approx 0.17$ ат% и $N_{O}^{Er-O} \approx 4.3$ ат%, получено $I_{PL}^{Er} \approx 0.4$ отн. ед., а при $C_{O_2} = 16$ мол% ($P_{O_2} \approx 1.3 \cdot 10^{-3}$ Торр) и $S_{Er} \approx 13$ мм 2 получено $I_{PL}^{Er} \approx 0.9$ отн. ед. Параметры этих образцов не отражены на рис. 1. Приведены они для того, чтобы подтвердить факт снижения кривых N_{O}^{tot} , N_{O}^{Er-O} , $I_{PL}^{Er} = f(S_{Er})$ (рис. 1, a, c, рис. 2) и слабого роста кривой $N_{Er} = f(S_{Er})$ (рис. 1, b) при $S_{Er} > 14$ мм 2 и $C_{O_2} \geq 8$ мол%.

Из рис. 4 известно, что пленки составов, расположенных на прилегающем к оси $a-Si:H-O$ участке гипотетической области гомогенности $a-SiO_x:H(Er,O)$ [4], обладают относительно большой I_{PL}^{Er} . Для сравнения там же изображены составы двух образцов (точки б), изученных в [4], для которых определена I_{PL}^{Er} с использованием того же образца сравнения, что и в данной работе. Как известно, упомянутый выше участок области гомогенности $a-SiO_x:H(Er,O)$ содержит более богатые кислородом

эрбиевые кластеры, чем другой ее участок (прилегающий к оси $a\text{-Si:H-Er}$) [4]. Предполагается, что граница области гомогенности $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$, изображенная тонкой линией в плоскости $a\text{-Si:H-Er-O}$ на рис. 4, формально определяет очень сильное ослабление ФЛ Er^{3+} только из-за пересыщения аморфной матрицы относительно эрбия, кислорода или их химических ассоциатов. Реальная, на наш взгляд, возможность провоцирования появления нанокристаллов кремния и силикатов эрбия при пересыщении аморфной матрицы эрбием, а также вероятность напыления на растущую поверхность пленки каких-либо крупных частиц (например, ассоциатов $[\text{Er-O-Si-O}]$ нанометровых размеров), образованных в газовой фазе плазмы, для простоты на рис. 4 не учитываются.

Подводя итог, следует обратить внимание на то, что связь отношения $N_{\text{O}}^{\text{tot}}/N_{\text{Er}}$ с $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$, используемая в [1], согласно данным настоящей работы и [4] не является очевидной и не дает понимания влияния состава пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$ на ФЛ Er^{3+} . Такой вывод находит подтверждение при рассмотрении зависимости $I_{\text{PL}}^{\text{Er}} = f(N_{\text{O}}^{\text{tot}}/N_{\text{Er}})$ для разных условий получения пленок dc-магнетронным методом: во-первых, наибольшее значение $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$, полученное нами при $C_{\text{O}_2} = 12\text{ мол}\%$ и $S_{\text{Er}} \approx 14\text{ мм}^2$, соответствует $N_{\text{O}}^{\text{tot}}/N_{\text{Er}} = 480$, что существенно отличается от $N_{\text{O}}^{\text{tot}}/N_{\text{Er}} = 10$, опубликованного в [1]. По-видимому, в настоящей работе и в [1] получены разные сечения гипотетической фигуры $I_{\text{PL}}^{\text{Er}} = f(N_{\text{O}}^{\text{tot}}/N_{\text{Er}})$, не проходящие через $(I_{\text{PL}}^{\text{Er}})_{\text{max}}$ и не отвечающие оптимальному сочетанию значений C_{O_2} и S_{Er} . Во-вторых, наши данные указывают на то, что при анализе влияния состава пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$ на ФЛ Er^{3+} необходимо учитывать влияние технологических условий эксперимента, в частности, C_{O_2} и S_{Er} . Другими словами, нужно принимать во внимание смену состава эрбиевых ассоциатов, наблюдаемую нами при $C_{\text{O}_2} \approx (5-6.5)\text{ мол}\%$. Существенные отклонения условий эксперимента от используемых нами, возможно, изменят положение излома зависимостей $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}, N_{\text{Er}} = f(C_{\text{O}_2}, S_{\text{Er}})$, что окажет влияние и на все остальные параметры получаемых пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$.

4. Заключение

Эксперименты по получению dc-магнетронным методом пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$ при увеличении S_{Er} в пределах от 0 до $\sim 18\text{ мм}^2$ и фиксированных значениях C_{O_2} в диапазоне 0.15–12 мол% показали следующее.

1) Содержание кислорода, связанного с эрбием, и концентрации эрбия в пленке зависят от C_{O_2} и S_{Er} . Зависимости $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}, N_{\text{Er}} = f(C_{\text{O}_2}, S_{\text{Er}})$ претерпевают излом при $C_{\text{O}_2} \approx (5-6.5)\text{ мол}\%$ и $S_{\text{Er}} < 11\text{ мм}^2$, подтверждая существование в пленках разных по составу эрбиевых кластеров, $[\text{Er-O}]$ и $[\text{Er-O-Si-O}]$.

2) Характер зависимостей $N_{\text{O}}^{\text{tot}}, N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$ и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ от S_{Er} для $C_{\text{O}_2} > 5\text{ мол}\%$ во всем диапазоне изменения S_{Er} указывая на тесную связь этих характеристик пленок и состава эрбиевых кластеров.

3) Монотонный рост N_{Er} с увеличением S_{Er} и смещение кривых $N_{\text{Er}} = f(S_{\text{Er}})$ в сторону меньших значений N_{Er} при увеличении величины C_{O_2} свидетельствуют о существовании конкурирующих друг с другом процессов окисления и распыления Er-мишени.

4) Сравнительно высокие значения $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$, полученные при $C_{\text{O}_2} > 8\text{ мол}\%$ и $S_{\text{Er}} \approx (8-14)\text{ мм}^2$, обеспечиваются кластерами $[\text{Er-O-Si-O}]$.

5) Наибольшие значения $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ получены при $C_{\text{O}_2} = 12\text{ мол}\%$ и $S_{\text{Er}} \approx (8-14)\text{ мм}^2$. Однако использование $C_{\text{O}_2} = 8\text{ мол}\%$ с практической точки зрения, по нашему мнению, оказывается предпочтительным, так как обеспечивает более стабильное горение плазмы.

Работа выполнена при поддержке грантов INTAS (№ 03-51-6486), РФФИ и Программы РАН „Новые материалы“.

Список литературы

- [1] В.Х.Кудоярова, А.Н. Кузнецов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, Ю.А. Кудрявцев, Б.Я. Бер, Г.М. Гусинский, W. Fuhs, G. Weiser, H. Kuehne. ФТП, **32**, 1384 (1998).
- [2] C. Piamonteze, A.C. Iniguez, L.R. Tessler, M.C. Martins Alves, H. Tolentino. Phys. Rev. Lett., **81**, 4652 (1998).
- [3] L.R. Tessler, A.C. Iniguez. J. Non-Cryst. Sol., **266–269**, 603 (2000).
- [4] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, В.Х. Кудоярова. ФТП, **37**, 853 (2003).
- [5] J. Michel, F.Y.G. Ren, B. Zheng et al. Mater. Sci. Forum, **143–147**, 707 (1994).
- [6] Mun-Jun Kim, G.K. Mebratu, Joo-Yeon Sung, Jung H. Shin. J. Non-Cryst. Sol., **315**, 312 (2003).
- [7] 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**, 218 (1992).
- [8] L.R. Tessler, J.L. Coffey, J. Ji, R.A. Senter. J. Non-Cryst. Sol., **299–302**, 673 (2002).
- [9] J. Felsche. Rare earths (Berlin, 1973) v. 13, p. 99.
- [10] J. Michel, L.V.C. Assali, M.T. Morse, L.C. Kimerling. In: Semiconductors and semimetals. Lightemission in silicon: from physics to devices, ed. by D.J. Lockwood (San Diego, Academic Press, 1998) v. 49, pt. 4, p. 111.
- [11] П.Л. Дубов, Д.В. Корольков, В.П. Петрановский. Кластеры и матрично-изолированные кластерные сверхструктуры (СПб., Изд-во СПб. ун-та, 1995).
- [12] E.I. Terukov, Yu.K. Undalov, V.Kh. Kudoyarova, K.V. Kougia, J.P. Kleider, M.E. Gueunier, R. Meaudre. J. Non-Cryst. Sol., **299–302**, 699 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of erbium and oxygen on the erbium photoluminescence intensity and $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ films composition fabricated by the dc-magnetron method

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 effect of different oxygen concentrations (C_{O_2}) in the (20% SiH_4 + 80% Ar) + O_2 gas mixture and of various values of the Er-target area (S_{Er}) on composition and photoluminescence of Er^{3+} was investigated in the amorphous $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ films produced by dc-magnetron sputtering. Analysis of experimental data showed that [Er-O]- and [Er-O-Si-O]-clusters are generated in the gas phase due to the competition of oxidization reaction and sputtering process of Si- and Er-targets and the interaction of the [Si-O]- and [Er-O]-clusters with each other and with oxygen in the gas phase. An existence of break in the dependences of concentrations of oxygen bound with erbium ($N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$) and erbium (N_{Er}) on Er-target area and on molar concentration of oxygen in the gas phase observed at $C_{\text{O}_2} \approx (5-6.5)$ mol%, supports the hypothesis on the formation of various erbium clusters. Conditions are determined, in which $a\text{-SiO}_x:\text{H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ films are formed with the largest values of Er^{3+} photoluminescence intensity at $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ at room temperature.