

Комплексное исследование условий получения гидрированных аморфных пленок субоксида кремния, легированного эрбием и кислородом, $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, с помощью dc-магнетрона

© Ю.К. Ундалов[¶], Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, В.М. Лебедев*, И.Н. Трапезникова

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

* Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
188300 Гатчина, Россия

(Получена 19 мая 2011 г. Принята к печати 30 мая 2011 г.)

Приведены результаты комплексного исследования условий получения пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$. Изучено влияние состава различных эрбийсодержащих мишеней ($a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, ErO_x , Er_2SiO_5 , Er_2O_3 и Er), температуры подложки и температуры отжига в аргоне, на воздухе и в условиях горения $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ -плазмы. С целью получения пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ с наибольшей интенсивностью фотолуминесценции ионов эрбия рекомендовано использовать следующие технологические условия: подложкодержатель должен быть изолирован от электродов dc-магнетрона, состав рабочей газовой смеси должен включать силан, аргон и кислород. В качестве мишеней следует использовать монокристаллический кремний и металлический эрбий. Эрбиевая мишень должна находиться только в зоне эрозии Si-мишени.

1. Введение

Интенсивность фотолуминесценции (ФЛ) ионов эрбия Er^{3+} , $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$, аморфного гидrogenизированного субоксида кремния, легированного эрбием, $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, при 300 К определяется в итоге совокупностью нескольких основных характеристик образцов.

Так, в пленке $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ концентрация оптически активных ионов эрбия, $N_{\text{Er}}^{\text{act}}$, составляющая только часть его общей концентрации, N_{Er} [1], зависит, в частности, от природы, количества и симметрии расположения лигандов вокруг иона эрбия Er^{3+} [2,4].

Кислород обладает высоким значением электроотрицательности [5]. Поэтому он считается одним из самых подходящих компонентов как для формирования ближайшего окружения эрбия [2–5,6], так и для увеличения оптической ширины запрещенной зоны матрицы аморфного субоксида кремния, $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ [7,8]. Последнее необходимо для создания более благоприятных условий эффективного возбуждения эрбия в первое возбужденное состояние (переход $^4I_{15/2} - ^4I_{13/2}$ во внутренней $4f$ -оболочке иона Er^{3+}) [8–10]. В работах [6,11] сообщается, что при определенных условиях получения пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ эрбий находится в нанокластерах силиката эрбия, $\text{ncl-Er}_2\text{SiO}_5$, размером примерно 7.5 нм.

Показано, что в пленках аморфного субоксида кремния, $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, легированного эрбием и кислородом, существуют две группы ионов эрбия Er^{3+} с сильно различающимися временами жизни в возбужденном состоянии [8].

В литературе [7,12–20] достаточно широко освещаются процессы перестройки, происходящие в матрицах $a\text{-Si:H}$, $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ и $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ при нагревании. Так, в пленках $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ при температурах $T_s \approx 250\text{--}350^\circ\text{C}$ происходит достаточно сильная

эффузия водорода. При 500°C водород почти весь покидает образец. Поэтому, как показано в [15,16], отсутствие водорода в пленках обуславливает перестройку атомов кремния в сетке аморфной матрицы $a\text{-Si:H}$ при $T_{\text{ann}} \approx 500^\circ\text{C}$ (отжиг в вакууме). Однако, согласно [15,16], даже небольшое присутствие кислорода (< 0.1 ат%) в пленках $a\text{-Si:H}$ препятствует упомянутой выше перестройке. Следовательно, в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ с $N_{\text{O}}^{\text{tot}} \approx 5$ ат% [19] и тем более в наших пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ с $N_{\text{O}}^{\text{tot}} \approx 40$ ат% изменения структуры матрицы, подобно перестройке в пленках $a\text{-Si:H}$ при 500°C [15,16], быть не должно. По этой причине перестройка, о которой говорится в [15,16], применительно к нашим образцам $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ далее рассматриваться не будет.

При температурах $T_{\text{ann}} \leq 350^\circ\text{C}$ диффузия кислорода в сетке аморфной матрицы, скорее всего, еще незначительна. Вот почему процесс пассивации кислородом оборванных связей кремния может, вероятнее всего, проходить только на растущей поверхности пленки. Тем не менее эффект этой пассивации ощущается даже при низких значениях $N_{\text{O}}^{\text{tot}} \approx 5$ ат%, что подтверждается достижением максимального значения $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ в отожженных при $T_{\text{ann}} \approx 300^\circ\text{C}$ пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ [14].

Из литературы известны исследования таких пленок, правда, в основном содержащих небольшое количество кислорода. Так, например, в [12] изучено влияние температуры подложки T_s и температуры отжига T_{ann} .

Авторы [7] исследовали пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, полученные в результате имплантации эрбия до $N_{\text{Er}} \approx 10^{18}\text{--}10^{20}\text{ см}^{-3}$ (≤ 0.2 ат%) и кислорода до $N_{\text{O}}^{\text{tot}} \leq 44$ ат%. При имплантации этих элементов в матрицу вводилось достаточно большое количество различных дефектов (до $N_{\text{def}} \geq 10^{18}\text{ см}^{-3}$) так, что образцы сразу после имплантации даже при 77 К не показывали ФЛ ионов эрбия. Только после отжига этих пленок в те-

[¶] E-mail: undalov@mail.ioffe.ru

чение одного часа в азоте при температуре $T_{\text{ann}} = 250^\circ\text{C}$ впервые была продемонстрирована ФЛ ионов эрбия. Максимальная интенсивность ФЛ эрбия в [7] достигалась при $T_{\text{ann}} \approx 300^\circ\text{C}$.

В работе [6] исследованы условия напыления пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, полученных dc-магнетроном в достаточно широком диапазоне варьирования содержания кислорода и эрбия. В отличие от образцов, созданных в результате имплантации кислорода и эрбия [7], пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ [6] при минимально возможном содержании кислорода, $N_{\text{O}}^{\text{tot}} \approx 8.2 \text{ ат}\%$, ($S_{\text{Er}} = 13.5 \text{ мм}^2$ и $C_{\text{O}_2} = 0.15 \text{ мол}\%$) сразу после напыления dc-магнетроном без дополнительной термообработки проявляли ФЛ ионов эрбия при 300 К (правда, в ~ 5 раз меньшую, чем $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ для $S_{\text{Er}} = 13.5 \text{ мм}^2$ и $C_{\text{O}_2} = 8 \text{ мол}\%$) [6].

Однако, следует допустить, что достаточно большие концентрации кислорода в dc-плазме и соответственно в пленке, согласно [6], могут существенно изменить характер влияния, например, температуры подложки T_s и последующего отжига при температуре T_{ann} на состав и фотолуминесцентные свойства образцов. Кроме того, состав источника эрбия (эрбийсодержащей мишени), используемого в dc-методе плазменного распыления, также может сказаться на ФЛ ионов Er^{3+} в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$.

Цель настоящей работы состояла в выявлении связи состава пленок и интенсивности ФЛ ионов эрбия Er^{3+} с основными технологическими параметрами, концентрацией входящего в рабочую камеру кислорода CO_2 , площадью S_{Er} и составом эрбийсодержащей мишени (Er-мишени), температурой подложки T_s . Будут проанализированы зависимости состава образцов и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ от температуры и времени их термообработки (T_{ann} и t_{ann} соответственно) в различных средах: в аргоне, на воздухе и в $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ -плазме.

2. Эксперимент

В настоящей работе анализируются результаты трех серий экспериментов:

1) в первой серии изучалось влияние на состав пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ и интенсивность фотолуминесценции ионов эрбия $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$, содержания эрбия, кислорода и кремния в различных эрбийсодержащих мишенях (далее — Er-мишени);

2) во второй серии изучалась зависимость состава пленок и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ от температуры подложек T_s в процессе напыления;

3) в третьей серии исследовалось воздействие отжига пленок в атмосфере аргона, на воздухе при температуре T_{ann} или в $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ -плазме при температуре $T_{\text{ann}}^{\text{pl}}$ на их состав и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$. Отжиг пленок в аргоне (при 1 атм) производился при температуре $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$, на воздухе (при 1 атм) — при 300, 350, 400, 500, 560, 700, 900 и 1000°C . Длительность отжига t_{ann} составляла 1 ч.

Кроме того, пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, ранее полученные при температуре подложки T_s' , отжигались в стандартных условиях напыления в $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ -плазме в течение $t_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 1$ ч при температуре $T_{\text{ann}}^{\text{pl}}$ в следующем сочетании: $T_s' = 100$ и $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 210^\circ\text{C}$; $T_s' = 210$ и $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 250^\circ\text{C}$; $T_s' = 250$ и $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 265^\circ\text{C}$; $T_s' = 265$ и $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 350^\circ\text{C}$.

Методы исследования состава пленок описаны в [6]: общее содержание кислорода $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$, кремния N_{Si} и эрбия N_{Er} — определялись методами обратного резерфордовского рассеяния (RBS) и ядерных резонансных реакций (NRR). ИК-спектроскопией определялись содержание водорода $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ и кислорода $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$, связанные с кремнием. Во всех исследованных образцах количество ОН-групп было небольшим, чтобы быть количественно оцененным.

Интенсивность ФЛ ионов эрбия, $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$, при 300°C измерялась относительно одного и того же образца сравнения. Однако в таблице эти результаты отнесены еще и к толщине пленки d , т.е. использовались значения $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$.

Пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ толщиной 0.5–1.2 мкм получались плазменным dc-магнетронным методом [6]. Площадь пластины металлического эрбия составляла величину $S_{\text{Er}} = 13.5 \text{ мм}^2$, кроме тех случаев, которые специально оговорены в тексте или в таблице. Подложкодержатель был электрически изолирован от анода и катода.

Для напыления пленок в рабочий объем (РО) dc-магнетрона вводилась силано-аргоновая смесь (20% $\text{SiH}_4 + 80\%$ Ar) или смесь силана, аргона и кислорода (20% $\text{SiH}_4 + 80\%$ Ar) + O_2 , в которой концентрация кислорода CO_2 варьировалась в диапазоне 0.15–8 мол %.

Смесь аргона и кислорода в отсутствие силана использовалась в отдельных экспериментах для выявления роли силана в процессе напыления пленок аморфного субоксида кремния. В этом случае концентрация кислорода и аргона на входе в РО соответствовала таким же значениям парциальных давлений этих газов, которые использовались в опытах с участием силана. Указанный выбор значений парциальных давлений основан на действии компонентов газовой смеси в процессе напыления dc-магнетроном, а именно аргон распыляет мишени, а кислород их окисляет. С этой целью в случае отсутствия силана ($P_{\text{SiH}_4} = 0$) применялись следующие сочетания давлений аргона и кислорода: $P_{\text{O}_2} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ Торр и $P_{\text{Ar}} \approx 5.76 \cdot 10^{-3}$ Торр ($C_{\text{O}_2} \approx 5 \text{ мол}\%$); $P_{\text{O}_2} \approx 6 \cdot 10^{-4}$ Торр и $P_{\text{Ar}} \approx 5.52 \cdot 10^{-3}$ Торр ($C_{\text{O}_2} \approx 9.8 \text{ мол}\%$); $P_{\text{O}_2} \approx 9 \cdot 10^{-4}$ Торр и $P_{\text{Ar}} \approx 5.3 \cdot 10^{-3}$ Торр ($C_{\text{O}_2} \approx 14.5 \text{ мол}\%$); $P_{\text{O}_2} \approx 1.6 \cdot 10^{-3}$ Торр и $P_{\text{Ar}} \approx 4.72 \cdot 10^{-3}$ Торр ($C_{\text{O}_2} \approx 25.3 \text{ мол}\%$). Один из результатов этих исследований (для $C_{\text{O}_2} \approx 9.8 \text{ мол}\%$) приведен в таблице (отмечен звездочкой).

После каждого напыления пленок Si-мишень очищалась ($\text{SiH}_4 + \text{Ar}$)-плазмой, а эрбийсодержащие мишени очищались механически.

Использовалось пять типов эрбийсодержащих мишеней (Er-мишеней), отличающихся тем, что они включали в свой состав различное сочетание количеств эрбия, кис-

№	Пленка $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er}_2\text{O}_3\text{)}$						Эрбийсодержащая мишень			
	$\text{CO}_2, \text{ мол \%}$	$S_{\text{Er}}, \text{ мм}^2$	N_{Si}	N_{Er}	$N_{\text{O}}^{\text{tot}}$	$N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$	$I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d, \mu\text{м}^{-1}$	Условная формула	$T_{\text{ann}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{ann}}, \text{ h}$
1	8.0	15.0	67.6	0.01	13.5	7.6	0.52	$a\text{-SiO}_x(\text{Er}_2\text{O}_3)$	370	10
2	8.0	45.0	61.7	0.03	33	2.9	0.27	$a\text{-SiO}_x(\text{Er}_2\text{O}_3)$	370	10
3	0.15	10.0	83.0	0.14	8.9	0.4	0.01	ErO_x	370	14
4	5.0	10.0	61.0	0.05	26.8	3.9	0.35	ErO_x	370	7
5	8.0	13.0	55.0	0.04	36.2	6.4	0.7	ErOZ_x	370	7
6	0.15	14.0	71.2	0.01	17.1	Следы	0.08	Er_2SiO_5	800	1500
7	8.0	13.5	62.6	0.02	33.6	8.7	0.07	Er_2SiO_5	800	1500
8	9.5	15.0	—	—	—	3.1	0.05	Er_2SiO_5	1100	15
9	0.15	45.0	84.2	0.02	10.1	0.6	0.15	Er_2O_3	—	—
10	8.0	15.0	66.7	0.01	22.9	4.2	0.11	Er_2O_3	—	—
11	0.15	13.5	77.3	0.26	8.2	Следы	0.02	Er	—	—
12	5.0	13.5	63.0	0.13	23	4.6	0.27	Er	—	—
13	8.0	13.5	73.8	0.05	18.7	8.5	1.0	Er	—	—
14	8.0	23.5	60.0	0.1	32	4.3	0.36	Er	—	—
15	9.8*	13.5	57.4	0.5	40.6	—	0.12	Er	—	—
16	0.15	0	87.0	0	0.7	0.2	0	—	—	—
17	8.0	0	58.3	0	30	7.5	0	—	—	—
18	23.0	13.5	34	0.07	65	14	0.43	Er	—	—

Примечание. * — образец № 15 получен в отсутствие силана. N_{Si} — концентрация кремния. Остальные обозначения — в тексте.

лорода и кремния: эрбия N_{Er} — от ~ 1.3 до ~ 99.9 ат%, кремния N_{Si} — от нуля до ~ 85 ат%, а общего кислорода $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ — от нуля до ~ 62.5 ат.% (см. таблицу). Эрбийсодержащие мишени всегда располагались только в пределах зоны эрозии Si-мишени. Площадь Er-мишеней S_{Er} изменялась от нуля до ~ 45 мм². Эрбийсодержащие мишени представляли собой следующее (для характеристики мишеней использованы те же табличные номера, что и для получаемых пленок):

№ 1 и 2 — аморфная пленка-мишень получена при распылении других составных (из Si и металлического эрбия) мишеней в dc-магнетроне при $\text{CO}_2 = 0.15$ мол % (натекание) и $S_{\text{Er}} \approx 79$ мм² в аргон-силановой атмосфере. Напыление производилось на пластину металлического эрбия. Состав получаемой пленки ($a\text{-SiO}_x\text{:H(Er}_2\text{O}_3\text{)}$) примерно такой: $N_{\text{Si}} \approx 78.3$ ат%, $N_{\text{Er}} \approx 1.3$ ат%, $N_{\text{O}}^{\text{tot}} \approx 12.2$ ат%. Эта пленка отжигалась (окислялась) на воздухе при $T_{\text{ann}} = 370^\circ\text{C}$ в течение $t_{\text{ann}} = 10$ ч. После отжига пленка-мишень оставалась аморфной и соответствовала условной формуле $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er}_2\text{O}_3\text{)}$. Толщина этой пленки-мишени $d \approx 4$ мкм. Пленка такой толщины за 1 ч не распылялась полностью.

№ 3, 4 и 5 — поверхностный слой пластины металлического эрбия, отожженного (окисленного) на воздухе при $T_{\text{ann}} = 370^\circ\text{C}$ в течение 7 или 14 ч до состава ErO_x ($x \ll 1.5$). Толщина и состав этого слоя не определялись.

№ 6, 7 и 8 — таблетки размером $1 \times 3.4 \times 4$ мм спрессованных порошкообразных кристаллического $c\text{-Er}_2\text{SiO}_5$ и аморфной двуокиси кремния $a\text{-SiO}_2$, взятых в молекулярном соотношении 1/1 и отожженных на воздухе при $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$ в течение 1500 ч (№ 6, 7) или при

$T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ в течение 16 ч (№ 8) с периодическим измельчением и прессованием после каждого 8-часового отжига. Состав получаемой таким образом мишени не контролировался и считался условно близким к формуле кристаллического $c\text{-Er}_2\text{SiO}_5$. Такой режим получения мишени $c\text{-Er}_2\text{SiO}_5$ основан на сведениях, взятых из работ [21–24].

№ 9 и 10 — таблетки размером $1 \times 3.4 \times 4$ мм пресованного порошкообразного кристаллического $c\text{-Er}_2\text{O}_3$ (99.9%).

№ 11–15, 18 — пластины кристаллического металлического эрбия $c\text{-Er}$ (99.9%) толщиной 0.3 мм.

№ 16–17 — эрбийсодержащая мишень не использовалась. Распылялась только мишень из $c\text{-Si}$.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

3.1. Влияние эрбийсодержащих мишеней

1) Увеличение площади мишени № 1 (см. таблицу), S_{Er} , в 3 раза (№ 2) приводит к росту значения N_{Er} в ~ 3 раза и практически к такому же росту величины $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$. Видимо, это происходит за счет того, что химически активный эрбий, находящийся как на растущей поверхности пленки, так и в слое $a\text{-SiO}_x(\text{Er}_2\text{O}_3)$ на Er-мишени, „доокиляется“ ионами кислорода O_2^- и O_2^+ плазмы соответственно. В случае пленки № 2, когда N_{Er} оказывается сравнительно большим ($S_{\text{Er}} = 45$ мм²) и слой $a\text{-SiO}_x(\text{Er}_2\text{O}_3)$ на Er-мишени уже предварительно (частично) окислен, видимо, парциальное давление кислорода на входе в РО ($P_{\text{O}_2} \approx 6 \cdot 10^{-4}$ Торр при $\text{CO}_2 \approx 8$ мол %)

оказывается недостаточным для создания относительно большого количества оптически активных ионов эрбия (ср. с № 13). Скорее всего, „доокисление“ эрбия в слое $a\text{-SiO}_x(\text{Er},\text{O})$ на мишени происходит менее интенсивно по сравнению с мишенью из металлического эрбия. Следствием этого оказывается, что пленки, полученные распылением мишеней № 1 и 2, по сравнению с образцами, для получения которых использовались мишени из металлического эрбия (№ 13), обладают достаточно низкими значениями интенсивности ФЛ ионов эрбия.

2) Применение ErO_x -мишеней ($x \ll 1.5$) (см. таблицу, № 3, 4 и 5) в виде предварительно окисленной на воздухе поверхности пластины металлического эрбия вызывает следующее: с ростом C_{O_2} увеличиваются $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$, $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$. При этом разница $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}})$, которой пропорциональна величина $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$, также увеличивается. Значение N_{Er} уменьшается. Следствием всего этого является рост $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$.

В случае использования мишеней из металлического эрбия с увеличением C_{O_2} значения $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$, $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ и разницы $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}})$ также возрастают, но в меньшей степени, чем в случае ErO_x -мишеней: ср. № 3 и № 11 для $C_{\text{O}_2} = 0.15$ мол %, № 4 и № 12 для $C_{\text{O}_2} = 5$ мол %, № 5 и № 13 для $C_{\text{O}_2} = 8$ мол % (см. таблицу). Причем величины $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$ в обоих случаях различаются не сильно. Видимо, наблюдаемое различие содержания кислорода в пленках в этих случаях обусловлено „доокислением“ ErO_x -мишеней, которое, однако, не приводит к соответствующему более существенному увеличению значения $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$.

3) Мишени из Er_2SiO_5 и Er_2O_3 (см. таблицу, № 6–10) являются диэлектриками [22,25]. Поэтому эффективность их распыления существенно ниже других мишеней, указанных в таблице. Пленки $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er},\text{O})$ (см. таблицу, № 6–10), полученные при распылении этих мишеней, по своим характеристикам при прочих равных сочетаниях C_{O_2} и S_{Er} , отличаются незначительно друг от друга и обладают малыми значениями $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$. Основной причиной этого, вероятно, является слишком низкий коэффициент распыления мишеней из Er_2SiO_5 и Er_2O_3 .

4) Использование мишени металлического эрбия с увеличением C_{O_2} от 0.15 до 8 мол % и при $S_{\text{Er}} = 13.5$ мм² (см. таблицу, № 11, 12, 13) приводит к падению значения N_{Er} из-за уменьшения коэффициента распыления мишени в результате окисления поверхности пластины металлического эрбия-мишени ионами O_2^+ [6]. При этом значения $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$, увеличивающиеся пропорционально разнице $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}})$, приводят к росту $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$. Наибольшие значения $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$ получены при $C_{\text{O}_2} = 8$ мол % и $S_{\text{Er}} = 13.5$ мм² (см. таблицу, № 13). Интересно отметить, что для $C_{\text{O}_2} = 8$ мол % увеличение S_{Er} в ~ 1.74 раза создает рост N_{Er} в ~ 2 раза и $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ в ~ 1.7 раза. Возможно, это происходит за счет увеличения количества кислорода, химически связанного с эрбием на поверхности мишени. Величина $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ в этом случае уменьшается в ~ 2 раза. Последнее, видимо, вызвано тем, что содержание кислорода, соответствующее

$C_{\text{O}_2} = 8$ мол % или парциальному давлению кислорода на входе в РО $P_{\text{O}_2} \approx 6 \cdot 10^{-4}$ Торр, является все еще недостаточным для „оптимального“ окисления эрбия (и кремния) на поверхности мишени. Поэтому, скорее всего, с увеличением S_{Er} эрбий как более химически активный элемент связывает по сравнению с кремнием большее количество кислорода. В качестве подтверждения этого предположения могут служить пленки $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er},\text{O})$, полученные при $C_{\text{O}_2} = 12$ мол % и $S_{\text{Er}} = 13.5$ мм² [6]. Такие пленки по сравнению с образцом № 13 (см. таблицу) содержат больше кислорода, $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$, $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ и $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}) \propto N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$. Поэтому образцы, созданные при $C_{\text{O}_2} = 12$ мол % и $S_{\text{Er}} = 13.5$ мм² [6], обладают большими величинами $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$, чем пленки № 13, в ~ 1.3 раза. Увеличение S_{Er} в 1.75 раза при одинаковом $C_{\text{O}_2} = 8$ мол %, видимо, и явилось основной причиной получения более низкого значения $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$ (в ~ 2.8 раза) для образца № 14 по сравнению с № 13. Причем N_{Er} для образца № 14 в ~ 2 раза больше, чем для № 13 (см. таблицу).

Если учитывать влияние окисляющегося эрбия, находящегося на поверхности мишени, на содержание кислорода в напыляемой пленке $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er},\text{O})$, то, сравнив образцы № 16 ($C_{\text{O}_2} = 0.15$ мол % и $S_{\text{Er}} = 0$) и № 11 ($C_{\text{O}_2} = 0.15$ мол % и $S_{\text{Er}} = 13.5$ мм²), можно допустить, что заметное увеличение $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$, видимо, обусловлено в основном связыванием кислорода (находящимся в РО в очень небольшом количестве) эрбием.

При этом уместно обратить внимание на сравнительно большую величину разницы $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}})$ для всех образцов (см. таблицу) и [6]. Значение этой разницы можно было бы отнести к кислороду, химически связанному с ионами эрбия. Однако этому противоречит величина разницы $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}})$, свойственная пленкам, полученным в отсутствие эрбия: например, для образца № 17 ($C_{\text{O}_2} = 8$ мол % и $S_{\text{Er}} = 0$) она достигает ~ 22.5 мол %. В то же время ИК-спектр наших пленок указывает на практически отсутствие ОН-группы или показывает такое ее небольшое количество, которое не поддается расчету. Видимо, разумно полагать, что в получаемых dc-магнетроном пленках $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er},\text{O})$ существуют поры [26], на внутренней поверхности которых находится кислород с концентрацией $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$ (адсорбированный или связанный химически только одной связью с кремнием). Такой кислород слабо связан с поверхностью поры. Следовательно, можно записать:

$$N_{\text{O}}^{\text{tot}} = (N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} + N_{\text{O}}^{\text{Er-O}} + N_{\text{O}}^{\text{pore}}). \quad (1)$$

Вот почему с некоторыми оговорками мы допускаем справедливость рассмотрения пропорциональной зависимости $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$ от $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}})$.

Анализируя влияние мишени из металлического эрбия на состав и свойства получаемых dc-магнетроном пленок $a\text{-SiO}_x:\text{H}(\text{Er},\text{O})$, следует обратить внимание на следующее: согласно [6,27], присутствие в газовой фазе плазмы кислорода приводит к частичному окислению поверхности Si-мишени с образованием в плазме

[Si–O]-кластеров [27]. Например, окисленная кислородом (50% Ar + 50% O₂)-плазмы Si-мишень распыляется, формируя пленку *a*-SiO_x [27]. Как мы выяснили, в дополнение к этому процессу при увеличении содержания кислорода в газовой смеси происходит существенное увеличение значений $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ и $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$, а также значительное уменьшение концентрации водорода, связанного с кремнием: величина $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}} \approx 7-10$ ат% при $C_{\text{O}_2} = 8$ мол% падает практически до нуля при $C_{\text{O}_2} \geq 23$ мол%. В этом случае с увеличением C_{O_2} (для $S_{\text{Er}} \approx 13.5$ мм²) значение $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$ уменьшается – № 13 и 18 (см. таблицу). Значительное уменьшение $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ при увеличении C_{O_2} , вероятно, вызвано более эффективным взаимодействием силана и кислорода в смесителе еще до входа в РО. В результате этого в газовой фазе образуется относительно большое количество летучих [Si–O]-кластеров очень малых размеров, которые впоследствии, попадая в плазму, участвуют (вероятно, после упругого столкновения с электронами) в формировании матрицы *a*-SiO_x(Er,O) ($x \geq 1.3$), не содержащей водорода. Замещенный кислородом водород откачивается из РО и практически отсутствует в пленке.

Наконец, выяснено, что на величину N_{Er} в безводородных пленках *a*-SiO_x(Er,O) при распылении мишени из металлического эрбия сильно оказывает влияние отсутствие в газовой смеси силана. В случае отсутствия в газовой смеси силана (см. таблицу, № 15) величина N_{Er} практически в 10 раз превосходит таковую, чем в случае его присутствия (см. таблицу, № 13). Видимо, на величину N_{Er} оказывает влияние осаждение кремния из плазмы на поверхность Er-мишени. Источником этого кремния является силан. В обоих случаях (см. таблицу, № 13 и 15) парциальное давление кислорода, $P_{\text{O}_2} \approx 6 \cdot 10^{-4}$ Торр, отвечающее за окисление мишеней, и аргона, $P_{\text{Ar}} \approx 5.52 \cdot 10^{-3}$ Торр, отвечающее за распыление мишеней, на входе в РО соответственно одинаковы. При получении образца № 13 (см. таблицу) парциальное давление силана составляло $P_{\text{SiH}_4} \approx 1.38 \cdot 10^{-3}$ Торр.

Полученные результаты по изучению влияния состава эрбийсодержащих мишеней на состав и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}/d$ пленок, получаемых dc-распылением в (SiH₄ + Ar + O₂)-плазме, свидетельствуют о том, что наиболее подходящей является мишень из металлического эрбия.

3.2. Влияние температуры подложки

Как говорилось выше, настоящие исследования представляют особый интерес из-за относительно большого содержания кислорода ($N_{\text{O}}^{\text{tot}} \approx 40$ ат%) в матрице *a*-SiO_x:H(Er,O) и в ближайшем окружении ионов эрбия. Именно такие пленки, полученные dc-магнетроном при температуре подложки $T_s = 265^\circ\text{C}$, обладают наибольшими значениями $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ [6]. Присутствие в образцах относительно большого количества кислорода может существенно изменить процессы миграции водорода (и возможно, кислорода) в пленках по сравнению с образцами, содержащими меньшее количество кислорода.

Изменение соотношения содержания в пленках водорода и кислорода в пользу последнего может привести к быстрой и эффективной миграции кислорода с ростом T_s .

Рисунок отражает изменение содержания в пленках водорода и кислорода с ростом температуры подложки T_s . В то же время вариация непосредственно общего кислорода $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ на рисунке не приведена, так как, во-первых, форма зависимостей $N_{\text{O}}^{\text{tot}} = f(T_s)$ и $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}) = f(T_s)$ полностью повторяют друг друга. Во-вторых, если допустить, что равенство

$$(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}) = (N_{\text{O}}^{\text{Er-O}} + N_{\text{O}}^{\text{pore}}) \quad (2)$$

справедливо, то оно поможет в дальнейшем (с определенными оговорками) понять поведение кислорода, связанного с эрбием $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$.

О существовании пор в аморфном субоксиде кремния при сравнительно низких температурах T_s сообщается в работе [26]. Кроме того, показано, что пленки *a*-SiO_x с концентрацией кислорода около 20 ат% обладают пористой структурой. Причем для пленок, содержащих менее ~ 20 ат%, получается более компактный материал [26]. В дальнейшем при анализе результатов нами будет учитываться, что в пористом материале *a*-SiO_x:H с ростом содержания кислорода коэффициент диффузии водорода, согласно [26], уменьшается, а в пленках *a*-Si:H с увеличением содержания водорода — возрастает [28].

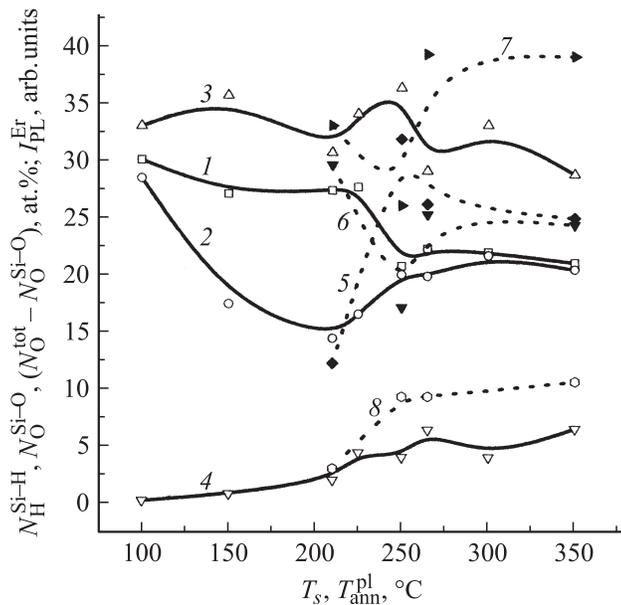
В результате исследований выяснилось, что на зависимостях параметров состава пленок и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ от T_s можно выделить три участка, отличающихся как характером, так и направленностью их изменения.

1) $T_s \approx 100-210^\circ\text{C}$.

Величины всех характеристик состава пленок, изменение которых при увеличении T_s от 100 до 210°С изображены на рисунке (кривые 1–3), уменьшаются. Известно, что диффузия водорода при 100°С незначительна [7,13,28]. Уменьшение содержания водорода в пленке в нашем случае может быть обусловлено эффузией, усиленной при $T_s \approx 210^\circ\text{C}$ по сравнению с $T_s \approx 100^\circ\text{C}$. Относительно медленное уменьшение $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ (кривая 1 на рисунке), возможно, связано с некоторым ростом коэффициента диффузии водорода при уменьшении содержания кислорода в пленке [26] (кривые 2 и 3 на рисунке).

Диффузия кислорода в матрице *a*-SiO_x:H при $T_s \approx 210^\circ\text{C}$ практически отсутствует. Поэтому уменьшение значений $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ и $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ при $T_s \approx 210^\circ\text{C}$ по сравнению с $T_s \approx 100^\circ\text{C}$ при неизменности всех параметров напыления, кроме значения T_s , может быть обусловлено возможной миграцией кислорода на растущей поверхности пленки путем его перехода от кремния к близко расположенному эрбию: $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ уменьшается, а $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$ — увеличивается. Этот процесс может происходить благодаря предпочтительному взаимодействию ионов кислорода с эрбием как с более химически активным компонентом, чем с кремнием.

Если полагать, что $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$ увеличивается, что отвечает росту $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ (кривая 4 на рисунке), то при падении $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ в



Изменение концентраций водорода $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ (кривые 1 и 5), кислорода $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ (кривые 2 и 6), связанных с кремнием матрицы пленок $\alpha\text{-SiO}_2\text{:H(Er,O)}$, и разницы концентраций общего и связанного с кремнием матрицы кислорода ($N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$), (кривые 3 и 7), а также интенсивности ФЛ ионов эрбия $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ (кривые 4 и 8) в зависимости от температуры подложки T_s (кривые 1, 2, 3 и 4) в процессе напыления пленок и от температуры отжига пленок в $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ -плазме $T_{\text{ann}}^{\text{pl}}$ (кривые 5, 6, 7 и 8). Масштаб кривых 1, 2, 5 и 6 увеличен по оси ординат в 3 раза, а кривых 4 и 8 — в 10 раз.

соответствии с выражением (2) меньшая величина $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ при $T_s \approx 210^\circ\text{C}$ по сравнению с $T_s \approx 100^\circ\text{C}$ может быть объяснена уменьшением количества пор, а значит, — уменьшением количества кислорода в порах $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$. Кроме того, вероятно, часть кислорода, слабо связанного с поверхностью пор, при $T_s \approx 210^\circ\text{C}$ покидает пленку (при наличии каналов выхода). Удаление хемосорбированного кислорода, имеющего одну оборванную связь, из пор образца приводит к уменьшению $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ и $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$, а адсорбированного — только к уменьшению $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$.

Пассивация оборванных связей кремния кислородом [20], усиление взаимодействия кислорода с эрбием и уменьшение количества пор в пленке при $T_s \approx 210^\circ\text{C}$ хорошо согласуется с существенным увеличением значения $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ в ~ 14 раз (по сравнению с $T_s \approx 100^\circ\text{C}$) (кривая 4 на рисунке). Однако необходимо отметить, что величина $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ при $T_s \approx 210^\circ\text{C}$ остается еще достаточно малой.

2) $T_s \approx 210\text{--}250^\circ\text{C}$.

Второй участок (см. рисунок) по сравнению с первым отражает относительно резкое изменение характеристик состава и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ с ростом T_s всего на 40°C : содержание водорода $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ в пленке уменьшается (по сравнению с соответствующей величиной для $T_s \approx 210^\circ\text{C}$) (кривая 1 на рисунке), так как диффузия и эффузия водорода в пленках при $210\text{--}250^\circ\text{C}$ уже значительны [11]. С одной стороны, с ростом T_s коэффициент диффузии водорода

возрастает, с другой — согласно [26], при увеличении содержания кислорода в пленке на этом участке (кривые 2 и 3 на рисунке) — уменьшается. Видимо, температурный фактор играет решающую роль в изменении коэффициента диффузии водорода по сравнению с концентрационным.

Уменьшение $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ должно приводить к увеличению количества оборванных связей на кремнии, что могло бы сопровождаться уменьшением $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$. На самом деле этого не наблюдается (кривая 4 на рисунке), видимо, отчасти из-за того, что эти оборванные связи при 250°C пассивируются близко расположенным к ним кислородом [20], а также более интенсивным взаимодействием ионов кислорода O_2^- плазмы с кремнием на растущей поверхности пленки. Такое предположение согласуется с тем, что значения $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ и $N_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ растут при увеличении T_s от 210 до 250°C (кривая 4 на рисунке).

Концентрация общего кислорода $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ и кислорода, связанного с кремнием матрицы $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$, становятся выше по сравнению с одноименными параметрами для $T_s \approx 210^\circ\text{C}$ (кривая 2 на рисунке). В соответствии с выражением (1) величина $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ должна расти за счет увеличения $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ и $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$, так как значение $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$, согласно [26,28], с ростом T_s от 210 до 250°C должно уменьшаться. Уменьшение $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$ может быть вызвано уменьшением количества пор и удалением кислорода, содержащегося в порах, из пленки.

Кроме того, увеличение разницы ($N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$) с увеличением T_s (кривая 3 на рисунке), несмотря на растущее значение $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ (кривая 2 на рисунке), может иметь место только при увеличении суммы ($N_{\text{O}}^{\text{Er-O}} + N_{\text{O}}^{\text{pore}}$). В этом случае, если допустить существование уменьшения $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$ и увеличения $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$, должно быть справедливым следующее соотношение: $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}} > N_{\text{O}}^{\text{pore}}$. Другими словами, эрбий при повышении температуры подложки от ~ 210 до $\sim 250^\circ\text{C}$ „доокисляется“.

Сказанное позволяет нам считать, что в диапазоне изменения $T_s \approx 210\text{--}250^\circ\text{C}$ идет, скорее всего, замещение водорода в пленке химически активными ионами кислорода O_2^- плазмы, а также пассивация оборванных связей на кремнии и взаимодействие O_2^- с еще неокисленным эрбием. Все это происходит в основном на растущей поверхности пленки. В достаточно небольшом интервале температур $T_s = 210\text{--}250^\circ\text{C}$ наблюдается резкое увеличение значений $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$, $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ и $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$ и уменьшение дефектов в виде пор. Все это вместе взятое свидетельствует о сильной активации всех процессов, протекающих при 250°C на растущей поверхности пленки, сопровождающейся увеличением интенсивности ФЛ эрбия в ~ 2 раза.

3) $T_s \approx 250\text{--}350^\circ\text{C}$.

На третьем участке (см. рисунок) при увеличении T_s темп изменения параметров состава и интенсивности ФЛ ионов эрбия по сравнению с предыдущим участком резко замедляется. Это говорит о том, что в основном все процессы, происходящие в пленке и на ее растущей поверхности, протекают при $T_s \approx 250^\circ\text{C}$.

Содержание водорода $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$, общего кислорода $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ и разница $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}) = (N_{\text{O}}^{\text{Er-O}} + N_{\text{O}}^{\text{pore}})$ уменьшаются, а кислорода, связанного с кремнием $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$, — увеличивается по сравнению с соответствующими параметрами для $T_s \approx 250^\circ\text{C}$ (кривые 1, 2, 3 на рисунке).

По сравнению с изменением T_s в диапазоне $210\text{--}250^\circ\text{C}$ в данном случае, когда $T_s \approx 250\text{--}350^\circ\text{C}$, все миграционные процессы водорода (взаимодействие ионов H_2^- плазмы с растущей поверхностью пленки, диффузия и эффузия водорода) протекают более интенсивно. Усиление взаимодействия ионов водорода с растущей поверхностью пленки и ускорение последующей их диффузии в глубь матрицы $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ частично компенсируют эффузионные потери водорода. Видимо, результирующая этих потоков приводит к несильно отличающейся убыли водорода в пленках в обоих случаях, несмотря на различие в скорости указанных процессов.

Как и в предыдущих случаях, изменение содержания кислорода в пленках, видимо, происходит благодаря хемосорбции ионов O_2^- плазмы на растущей поверхности пленок. Ионы кислорода O_2^- плазмы, абсорбируясь растущей поверхностью, пассивируют оборванные связи кремния и окисляют эрбий, увеличивая $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ и $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$ соответственно. Исходя из выражений (1) и (2), относительно малое уменьшение величины $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ (как и в случае $T_s \approx 100\text{--}210^\circ\text{C}$) и небольшое уменьшение разницы $(N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}) = (N_{\text{O}}^{\text{Er-O}} + N_{\text{O}}^{\text{pore}})$ при слабом росте $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ (в случае $T_s \approx 100\text{--}210^\circ\text{C}$ величина $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ падает быстрее), а также при увеличении $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ (в ~ 2 раза — кривая 4 на рисунке), значение $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$, скорее всего, должно увеличиваться, а $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$ — уменьшаться. Причем, согласно выражению (1), с ростом T_s от 250 до 350°C уменьшение $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$ должно быть больше увеличения суммы $(N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} + N_{\text{O}}^{\text{Er-O}})$. Относительное уменьшение величины $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$ может быть вызвано уменьшением количества пор в пленке при $T_s \approx 350^\circ\text{C}$ и усилением процесса удаления кислорода из пор и из образца.

В заключение следует обратить внимание на то, что в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$, полученных при $C_{\text{O}_2} = 8$ мол % и $S_{\text{Er}} = 13.5$ мм² в интервале $T_s \approx 100\text{--}350^\circ\text{C}$, несмотря на достаточно сложный характер изменения состава, интенсивность ФЛ ионов эрбия увеличивается постоянно, несколько ускоряясь, начиная с $T_s \approx 210^\circ\text{C}$, и насыщается при $T_s \approx 250^\circ\text{C}$, а затем, плавно изменяясь, достигает своего наибольшего значения при $T_s \approx 350^\circ\text{C}$ (кривая 4 на рисунке).

3.3. Влияние термообработки

При напылении пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$ dc-магнетронном состав образцов будет определяться, в частности, температурой подложки ($350^\circ\text{C} \geq T_s \geq 100^\circ\text{C}$ [27–30]), взаимодействием и миграцией химических элементов на растущей поверхности и внутри пленки (например, диффузией и эффузией водорода) [5,14].

Если учитывать природу и химическую активность элементарных компонент пленки и газовой среды, то

очевидно следующее: аргон может влиять только на эффузию водорода (и кислорода из пор), так как он уменьшает длину свободного пробега покидающего поверхность пленки элемента. Влияние этого воздействия очень небольшое из-за сравнительно небольшого давления аргона (≤ 1 атм). Отжиг на воздухе предусматривает взаимодействие молекулярного кислорода с поверхностью пленки, что, разумеется, является менее эффективным, чем, например, химическое реагирование с ионами кислорода плазмы. Отжиг в вакууме допускает усиление эффузии водорода из пленки по сравнению, например, с отжигом в аргоне при давлении 1 атм, что увеличивает концентрацию дефектов.

Условия отжига в $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ -плазме, используемые нами, по своему воздействию на состав пленок и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ отличаются от термообработки в аргоне, на воздухе и в вакууме. Это отличие (кроме разного давления газовой фазы), в частности, определяется тем, что в газовой фазе плазмы присутствуют химически активные ионы H_2^- и O_2^- , которые могут вступать во взаимодействие с образцами. Часть этих ионов, которые обладают определенными энергией и траекторией движения, не захватываются кольцеобразным анодом. Такие ионы достигают поверхности растущей и отжигаемой пленок.

Во время отжига и напыления пленок в $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ -плазме при прочих равных условиях газовая фаза имеет одинаковый состав. Основное отличие отжига и напыления в $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ -плазме определялось наличием или отсутствием соответственно пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$ на подложке в исходном состоянии. Длительность отжига в „плазме“ при температуре $T_{\text{ann}}^{\text{pl}}$ и время напыления были одинаковыми и соответствовали $t_{\text{ann}}^{\text{pl}} = t_{\text{sput}} = 1$ ч. Отжигаемая в „плазме“ при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}}$ пленка, которая ранее напылялась в тех же условиях, но при T'_s , закрывалась пластинкой из того же материала, что и подложка с отжигаемой пленкой ($T'_s < T_{\text{ann}}^{\text{pl}}$). К отжигаемой пленке прижималась пластина шлифованной (шероховатой) стороной. Это, на наш взгляд, позволяло проникать ионам H_2^- и O_2^- плазмы ко всей поверхности отжигаемой пленки. На чистую и полированную поверхность пластины-подложки, закрывающую отжигаемую пленку, напылялась другая пленка при $T''_s = T_{\text{ann}}^{\text{pl}}$, т.е. $T'_s < T''_s = T_{\text{ann}}^{\text{pl}}$.

В отличие от процесса напыления такое расположение подложек исключает попадание на поверхность отжигаемой пленки частиц, создаваемых в результате распыления мишеней. Контакттировать с поверхностью отжигаемой пленки могут только газообразные компоненты плазмы, включая ионы H_2^- и O_2^- . Анализ результатов отжига в „плазме“ показал, что ионы H_2^- и O_2^- плазмы все же имеют доступ к поверхности отжигаемой пленки (из-за изгиба пластин, шероховатости и др.). Возможно, количество ионов H_2^- и O_2^- плазмы, вступающих в контакт с отжигаемой при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}}$ в „плазме“ пленкой, уступают их числу и энергии, но попадающих на открытую поверхность растущей пленки

при T_s'' . Сравнивая состав и I_{PL}^{Er} пленок, напыленных и отожженных при различном сочетании температур (T_s' и T_s'' ; T_s' и T_{ann}^{pl} , или T_s'' и T_{ann}^{pl}), появляется возможность исключить (или учесть) влияние тепла на процессы, происходящие в этих пленках, когда $T_s'' = T_{ann}^{pl}$. В том случае, когда $T_s' < T_{ann}^{pl}$ и $T_s' < T_s''$, влияние тепла на состав этих образцов различно. Кроме того, можно отделить эффект взаимодействия ионов H_2^- и O_2^{-1} с поверхностью пленок, как отжигаемых, так и напыляемых, от процессов на растущей поверхности образцов, обусловленных непосредственно распылением мишеней. Вот почему представляет интерес сравнить изменение состава и значения I_{PL}^{Er} пленок, напыленных при разных температурах, T_s' и T_s'' ($T_s' > T_s''$), с образцом, полученным при T_s' и отожженным в $(SiH_4 + Ar + O_2)$ -плазме при $T_{ann}^{pl} = T_s'' > T_s'$.

Режим нагрева подложкодержателя до температуры T_{ann}^{pl} был таким, что пленка, предназначенная для отжига, всегда находилась при $T \leq T_{ann}^{pl}$ и только в атмосфере смеси $[(20\% SiH_4 + 80\% Ar) + O_2]$. Во время нагрева и до загорания плазмы общее давление на входе в РО соответствовало $P_{\Sigma} = 7.5 \cdot 10^{-3}$ Торр, а на выходе из РО во время ее горения — $P_{\Sigma} = 5.75 \cdot 10^{-3}$ Торр. Время нагрева образцов от $100^\circ C$ до, например, $350^\circ C$ составляло около 0.5 ч. Охлаждение подложкодержателя до $100^\circ C$ также проводилось при этом же давлении смеси указанных газов (как до загорания плазмы).

Далее представлены результаты термообработки пленок $a-SiO_x:H(Er,O)$, содержащих относительно большое количество кислорода, $N_O^{tot} \leq 40$ ат%, в аргоне, на воздухе и в (SiH_4-Ar-O_2) -плазме.

Отжиг в аргоне проводился при $T_{ann} = 300^\circ C$ и давлении 1 ат, а на воздухе — при $T_{ann} = 300, 350, 400, 500, 560, 700, 900$ и $1000^\circ C$ и давлении 1 ат (длительность отжига, $t_{ann} = 30$ мин).

В (SiH_4-Ar-O_2) -плазме при температуре T_{ann}^{pl} отжигались пленки, ранее полученные при температуре подложки T_s' , в таком сочетании: $T_s' = 100^\circ C$ и $T_{ann}^{pl} = 210^\circ C$; $T_s' = 210^\circ C$ и $T_{ann}^{pl} = 250^\circ C$; $T_s' = 250^\circ C$ и $T_{ann}^{pl} = 265^\circ C$; $T_s' = 265^\circ C$ и $T_{ann}^{pl} = 350^\circ C$. Результаты этих экспериментов представлены кривыми 5, 6, 7 и 8 на рисунке.

В итоге оказалось, что независимо от атмосферы отжига и вне зависимости от значения $T_{ann} = T_{ann}^{pl}$, если $T_s' < T_{ann} = T_{ann}^{pl} \leq 350^\circ C$, наблюдалось увеличение интенсивности фотолюминесценции ионов эрбия. Причем увеличение I_{PL}^{Er} возрастало в последовательности при переходе от аргона к воздуху и к „плазме“.

Сведения о влиянии условий отжига в аргоне, на воздухе при 1 ат и в вакууме гидрированного аморфного кремния, легированного эрбием, $a-SiO_x:H(Er,O)$, и содержащего общего кислорода N_O^{tot} от ~ 5 до ~ 44 ат%, представлены, например, в [14,7] соответственно. Отжиг нелегированных $a-Si:H$ изучен в [15–17].

Важными выводами, общими для всех этих исследований, являются следующие.

1) Эффузия водорода из пленок при $\sim 100^\circ C$ незначительна [13,15,28].

2) При $T \geq 200^\circ C$ эффузия водорода становится заметной [7,28], а при $\sim 500^\circ C$ — очень интенсивной. Нагрев образцов до $\sim 900^\circ C$ приводит к полному удалению из них водорода [15,16].

3) Удаление водорода из образца при $450^\circ C$ сопровождается увеличением плотности дефектов за счет возрастания количества оборванных связей кремния [12,19,29]; дефекты в виде оборванных связей кремния являются центрами безызлучательной рекомбинации носителей заряда.

4) При $670-700^\circ C$ происходит полное упорядочение сетки аморфной матрицы $a-Si:H$ [15,16]. Отжиг пленок $a-SiO_x$ в вакууме при $700^\circ C$ приводит к разложению матрицы по реакции: $a-SiO_x \rightarrow c-SiO_2 + nc-Si$ [30].

5) Нагрев пленок $a-Si:H$ до $\sim 500^\circ C$ приводит к тому, что тетраэдрически увязанные атомы в сетке аморфного гидрированного кремния перестраиваются в линейно расположенные атомы кремния. Наблюдаемая перестройка атомов кремния, спровоцированная и поддерживаемая удалением водорода из образца, сопровождается изменениями координационного числа кремния, угла между атомами кремния и межатомного расстояния $Si-Si$ [15,16].

6) Значение интенсивности ФЛ пленок $a-Si:H$ ($h\nu = 0.9$ мкм) [17] и ионов эрбия в образцах $a-Si:H(Er,O)$ с $N_O^{tot} \approx 5$ ат% ($h\nu = 1.54$ мкм) [14] принимает максимальное значение при $T_{ann} \approx 350$ и $300^\circ C$ соответственно. Отжиг при $T_{ann} \geq 400^\circ C$ [14,17] подавляет ФЛ ионов эрбия.

Наши эксперименты по отжигу пленок $a-SiO_x:H(Er,O)$ в аргоне и на воздухе показали, что увеличение содержания кислорода в пленках до значений $N_O^{tot} \approx 40$ ат% сдвигает температуру, при которой достигается наибольшая интенсивность ФЛ ионов эрбия, в сторону больших значений $T_{ann} \approx 350^\circ C$. Увеличение температуры отжига до $T_{ann} \geq 400^\circ C$ так же, как в [14,17], приводило к подавлению ФЛ.

Отжиг при $T_{ann} \approx 300^\circ C$ на воздухе пленки $a-SiO_x:H(Er,O)$, полученной при $T_s = 210^\circ C$, увеличивает значение I_{PL}^{Er} в ~ 4 раза, а в аргоне — в ~ 3 раза.

В случае пленки, напыленной при $T_s = 265^\circ C$ и отожженной в аргоне при $T_{ann} \approx 300^\circ C$, значение I_{PL}^{Er} возрастает в ~ 2 раза, что свидетельствует об эффективном залечивании при $300^\circ C$ оборванных связей кремния близко расположенным к ним кислородом [30]. Отжиг образцов ($T_s = 265^\circ C$) в $(SiH_4 + Ar + O_2)$ -плазме при этой же температуре усиливает ФЛ ионов эрбия в ~ 2.5 раза, что несколько больше, чем отжиг на воздухе. Видимо, это обусловлено более интенсивным взаимодействием химически активных ионов водорода H_2^- и кислорода O_2^- плазмы с поверхностью пленки. При этом кислород пассивирует оборванные связи кремния эффективнее, чем это делает молекулярный кислород

воздуха. Внедренный в матрицу водород плазмы частично компенсирует (в зависимости от температуры) его эффузионные потери.

Для образцов, полученных при $T_s = 300^\circ\text{C}$ и отожженных в аргоне при той же температуре, значение $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ практически не изменялось.

Таким образом, как и в [14–19,29], все наблюдаемые нами изменения состава аморфных матриц $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, легированных эрбием и кислородом, при отжиге в аргоне или на воздухе, или в вакууме обусловлены эффузией водорода из пленок, а также пассивацией дефектов в виде оборванных связей кремния кислородом.

В случае пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}(\text{Er},\text{O})$, содержащих сравнительно большое количество кислорода как в матрице, так и в ближайшем окружении ионов эрбия, важно было определить, что будет происходить с их составом и с фотолюминесценцией ионов эрбия в области $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} \approx 210\text{--}350^\circ\text{C}$ при отжиге в $(\text{SiH}_4\text{--Ar--O}_2)$ -плазме, содержащей ионы H_2^- и O_2^- .

1) $T_s' = 100^\circ\text{C}$ и $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 210^\circ\text{C}$.

В результате отжига при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 210^\circ\text{C}$ в $(\text{SiH}_4\text{--Ar--O}_2)$ -плазме пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}(\text{Er},\text{O})$, полученных при $T_s' = 100^\circ\text{C}$ (кривые 5, 6, 7, 8 на рисунке), происходит уменьшение концентрации водорода $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ от соответствующей величины для $T_s' \approx 100^\circ\text{C}$. Как было отмечено выше, в случае напыления при изменении только температуры подложки от $T_s' = 100^\circ\text{C}$ до $T_s'' = 210^\circ\text{C}$ значение $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ уменьшается существенно меньше, чем при отжиге в „плазме“ (для $T_s' = 100^\circ\text{C}$). Поэтому отжиг в „плазме“ $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 210^\circ\text{C}$ образцов, полученных при $T_s' = 100^\circ\text{C}$, приводил к таким же большим потерям водорода по сравнению с пленками, напыленными при $T_s'' = 210^\circ\text{C}$.

Отжиг в „плазме“ в течение одного часа можно рассматривать как более длительное (на 1 ч) пребывание образцов по сравнению со временем (один час) напыления пленок в такой же газовой фазе плазмы. Достаточно низкое парциальное давление ионов водорода в плазме ($P_{\text{H}_2} \ll 5.75 \cdot 10^{-3}$ Торр) и относительно ограниченный доступ ионов H_2^- к поверхности отжигаемой в „плазме“ пленки определяют большие потери водорода за счет эффузии, чем это происходит только в процессе напыления при повышении температуры от $T_s' = 100^\circ\text{C}$ до $T_s'' = 210^\circ\text{C}$. Следовательно, хемосорбция ионов водорода H_2^- поверхностью пленки при отжиге в „плазме“ не компенсирует при 210°C эффузионные потери водорода.

Термообработка в „плазме“ при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 210^\circ\text{C}$ образцов, полученных при $T_s' \approx 100^\circ\text{C}$, демонстрирует небольшие изменения всех других характеристик состава. Величины $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ и $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ увеличиваются, а разница ($N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$) практически не меняется по сравнению с соответствующими величинами для $T_s' \approx 100^\circ\text{C}$. Процесс отжига в „плазме“ увеличивает длительность контакта пленки с ионами O_2^- плазмы на 1 ч: растут $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ и $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$. Видимо, этого хватает, чтобы компенсировать потери образцом кислорода (уменьшается $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$). Из вы-

ражений (1) и (2) следует, что изменения $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$ и $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$ примерно одинаковы.

В итоге отжиг в „плазме“ при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 210^\circ\text{C}$ дает увеличение $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ в ~ 20 раз по сравнению с исходным образцом, напыленным при $T_s' = 100^\circ\text{C}$.

Сравним результаты отжига в „плазме“ и повышения температуры подложки от $T_s' = 100^\circ\text{C}$ до $T_s'' = 210^\circ\text{C}$ при напылении. Время взаимодействия ионов O_2^- с отжигаемой в „плазме“ при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 210^\circ\text{C}$ пленкой на один час превышает время напыления при $T_s'' = 210^\circ\text{C}$. В результате отжиг в „плазме“ увеличивает $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ по сравнению с соответствующим параметром для $T_s'' = 210^\circ\text{C}$. Это позволяет считать, что при отжиге в „плазме“ ($T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 210^\circ\text{C}$) дополнительно по сравнению с составом пленки, получаемым при $T_s'' = 210^\circ\text{C}$, залечиваются кислородом оборванные связи кремния и „доокисляется“ эрбий, что сопровождается увеличением $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ в ~ 1.5 раза.

2) $T_s' = 210^\circ\text{C}$ и $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 250^\circ\text{C}$.

Отжиг в „плазме“ давал возможность дополнительно в течение одного часа контактировать образцу с ионами H_2^- плазмы по сравнению с напылением. За счет этого при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 250^\circ\text{C}$ происходило увеличение содержания водорода $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ в пленке и уменьшение количества оборванных связей на кремнии и, как следствие, увеличение ФЛ ионов эрбия. Важно отметить, что увеличение $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ происходит в условиях достаточно низкого давления газовой фазы плазмы, $P_{\Sigma} = 5.75 \cdot 10^{-3}$ Торр, когда водород должен удаляться из пленки (по сравнению, например, с отжигом в аргоне или на воздухе при 1 ат). Аналогичное поведение пленок $a\text{-Si:H}$, полученных при $T_s = 250^\circ\text{C}$, наблюдалось при отжиге в H_2 -плазме при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} \approx 20\text{--}200^\circ\text{C}$: с увеличением $T_{\text{ann}}^{\text{pl}}$ и t_{ann} величина $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ возрастала [18,31,32].

В то же время в нашем случае увеличение температуры напыления T_s от 210 до 250°C привело к уменьшению величины $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ на ~ 2.2 ат %, т. е. на $\sim 24\%$ от соответствующей величины для $T_s \approx 210^\circ\text{C}$.

В сравнении с содержанием водорода в пленках, напыленных при $T_s' = 210^\circ\text{C}$ и $T_s'' = 250^\circ\text{C}$, отжиг в „плазме“ при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 250^\circ\text{C}$ увеличивает $N_{\text{H}}^{\text{Si-H}}$ на ~ 1.5 ат %, т. е. на $\sim 16.5\%$ от соответствующей величины для $T_s' \approx 210^\circ\text{C}$, и на ~ 3.7 ат %, т. е. на $\sim 53.5\%$ от соответствующей величины для $T_s'' = 210^\circ\text{C}$ (кривые 1 и 5 на рисунке).

Концентрация кислорода $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ в пленках, напыленных при $T_s' \approx 210^\circ\text{C}$, в результате отжига в „плазме“ при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 250^\circ\text{C}$ возрастает. В то же время увеличение температуры напыления пленок T_s от 210 до 250°C дает заметно больший прирост величины $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$, чем отжиг в „плазме“ при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 250^\circ\text{C}$ (кривые 2 и 6 на рисунке). Это вызвано тем, что в процессе напыления при нагреве подложки до температур $T_s \approx 210\text{--}250^\circ\text{C}$ взаимодействие кислорода с кремнием на растущей более открытой поверхности пленки протекает эффективнее, чем при отжиге в „плазме“. В последнем случае имеет место несколько ограниченный контакт поверхности образца с ионами кислорода O_2^- .

Отжиг в „плазме“ при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 250^\circ\text{C}$ уменьшает разницу ($N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$) по сравнению с напылением при $T_s' \approx 210^\circ\text{C}$ или $T_s'' = 250^\circ\text{C}$ (кривые 3 и 7 на рисунке). Величина $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ также уменьшается для обоих значений T_s . Изменения $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ в пленках ($T_s' \approx 210^\circ\text{C}$), отожженных при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 250^\circ\text{C}$, и в образцах, напыленных при $T_s'' = 250^\circ\text{C}$, разнонаправлены. Несмотря на это, из выражений (1) и (2) можно заключить, что в обоих случаях $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$ возрастает, а $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$ — уменьшается. Причем изменение второго параметра, $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$, при отжиге в „плазме“ больше первого, $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$.

Замеченные изменения состава пленок согласуются с увеличением $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ в ~ 4.6 раза и в ~ 2.3 раза по сравнению с напылением при $T_s' \approx 210^\circ\text{C}$ и $T_s'' = 250^\circ\text{C}$ соответственно (при изменении T_s от 210 до 250°C — $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ увеличивается в ~ 2 раза) (кривые 4 и 8 на рисунке).

3) $T_s' = 250^\circ\text{C}$ и $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 350^\circ\text{C}$.

Потери водорода при $T > 250^\circ\text{C}$ усиливаются за счет диффузионных процессов, происходящих в период нагрева образца до $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 350^\circ\text{C}$. Эффузия водорода при 250°C идет менее интенсивно, чем при 350°C . Сказанное справедливо как для случая непосредственно напыления, так и для отжига в „плазме“. Видимо, поэтому отжиг в „плазме“ при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 350^\circ\text{C}$ (или при повышении T_s до 350°C) приводит по сравнению с $T_s' \approx 250^\circ\text{C}$ к уменьшению содержания водорода в пленке.

Величина $N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ и разница ($N_{\text{O}}^{\text{tot}} - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$) возрастают по сравнению с соответствующей величиной для $T_s' \approx 250^\circ\text{C}$ и $T_s'' = 350^\circ\text{C}$ (кривые 3 и 7 на рисунке). Это можно объяснить усилением разрыва слабо связанного кислорода с кремнием на внутренней поверхности пор и удалением его из образца: $N_{\text{O}}^{\text{pore}}$ уменьшается. При 350°C , вероятно, также усиливается взаимодействие ионов O_2^- с поверхностным эрбием. Нельзя исключать и миграцию кислорода внутрь пленки путем его перехода от кремния к близко расположенному эрбию: $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$ уменьшается, а $N_{\text{O}}^{\text{Er-O}}$ — увеличивается.

Значение $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ возросло в ~ 2.7 и ~ 1.4 раза по сравнению с интенсивностью ФЛ ионов эрбия для пленок, полученных при $T_s' \approx 250^\circ\text{C}$ и $T_s'' = 350^\circ\text{C}$ соответственно (увеличение T_s от 250 до 350°C характеризуется ростом $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ в ~ 2 раза) (кривые 4 и 8 на рисунке).

Как видно из рисунка (кривые 5, 6, 7 и 8), все характеристики состава и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ при отжиге в „плазме“ ($T_{\text{ann}}^{\text{pl}} = 210\text{--}250^\circ\text{C}$) пленок, полученных при $T_s' = 100$ и 210°C , претерпевают резкое изменение. Аналогичный характер изменения состава образцов происходит в процессе напыления при увеличении T_s от 210 до 250°C (кривые 1, 2, 3 и 4 на рисунке). Это говорит о том, что в диапазоне температур $\sim 210\text{--}250^\circ\text{C}$ происходит усиление процессов взаимодействия ионов H_2^- и O_2^- плазмы как с растущей поверхностью пленки, так и с поверхностью отжигаемого в „плазме“ образца. Возможно, также имеет место и усиление миграции этих ионов в глубь пленки. В других диапазонах температур, 100–210 и $250\text{--}350^\circ\text{C}$, эти процессы протекают медленнее.

Таким образом, показано, что отжиг пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$ в „плазме“ наиболее эффективно изменяет их состав в лучшую сторону. В итоге происходит увеличение значения $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ пленок по сравнению с отжигом на воздухе и тем более в аргоне. Например, отжиг в „плазме“ при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} \approx 350^\circ\text{C}$ увеличивает значение $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ в ~ 760 раз по сравнению с $T_s' \approx 100^\circ\text{C}$, в 55 раз — с $T_s' \approx 210^\circ\text{C}$ и в 2.6 раз — с $T_s' \approx 250^\circ\text{C}$. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого, на наш взгляд, может быть активизация химического взаимодействия ионов плазмы, H_2^- и O_2^- , с пленкой $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$, начинающейся при $T_{\text{ann}}^{\text{pl}} \approx 210\text{--}250^\circ\text{C}$.

4. Заключение

Впервые исследован комплекс условий получения пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$: изучено влияние на состав и $I_{\text{PL}}^{\text{Er}}$ образцов пяти мишеней, отличающихся по содержанию эрбия, кремния и кислорода. Сопоставлены исследования воздействия температуры подложек при напылении пленок и отжига полученных образцов в аргоне, на воздухе и в условиях горения ($\text{SiH}_4\text{--Ar--O}_2$)-плазмы при разных температурах. Все это, взаимосвязанное, позволило лучше понять происходящие в образцах процессы взаимодействия компонентов пленки и газовой фазы плазмы.

Результаты проведенных исследований дают возможность рекомендовать следующие условия получения пленок аморфного гидрогенизированного субоксида кремния, легированного эрбием и кислородом, $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$, dc-магнетроном.

1. Подложкодержатель должен быть электрически изолированным от электродов магнетрона.

2. Состав газовой смеси на входе в магнетрон должен состоять из силана, аргона и кислорода. В наших экспериментах общее давление соответствовало $\sim 7.5 \cdot 10^{-3}$ Торр, а соотношение аргона к силану равнялось четырем. Концентрация кислорода в этой смеси изменялась в диапазоне $C_{\text{O}_2} \approx 8\text{--}12\%$, что приводило к наибольшим значениям интенсивности ФЛ ионов эрбия.

3. В качестве мишеней следует использовать монокристаллический кремний, в зону эрозии которого помещается пластина металлического эрбия. В нашем случае площадь Er-мишени S_{Er} отвечала $\sim 12\text{--}14\text{ мм}^2$, что составляло $\sim 1.5\text{--}1.75\%$ от общей площади зоны эрозии Si-мишени.

4. Температура подложек должна соответствовать $T_s \approx 250\text{--}270^\circ\text{C}$.

5. Для получения наибольших значений интенсивности ФЛ ионов эрбия напыленные пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H(Er,O)}$ предпочтительнее всего отжигать на воздухе или в ($\text{SiH}_4\text{--Ar--O}_2$)-плазме при температуре $\sim 300\text{--}350^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“, а также проекта РФФИ 11-02-00576-а.

Список литературы

- [1] M.C. Bresler, O.B. Gusev, P.E. Pak, I.N. Yassievich, T. Gregorkевич. Изв. АН. Сер. физ., **66**, 276 (2002).
- [2] 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).
- [3] L.R. Tessler, A.C. Iniguez. J. Non-Cryst. Sol., **266–269**, 603 (2000).
- [4] A.R. Zanatta, L.A.O. Nunes, L.R. Tessler. Appl. Phys. Lett., **70**, 511 (1997).
- [5] C. Piamonteze, A.C. Iniguez, L.R. Tessler, M.C.M. Alves, H. Tolentino. Phys. Rev. Lett., **81**, 4652 (1998).
- [6] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, В.М. Лебедев, И.Н. Трапезникова. ФТП, **42**, 1357 (2008).
- [7] A. Janotta, M. Schmidt, R. Janssen, M. Stutzmann. Phys. Rev. B, **68**, 165 207 (2003).
- [8] М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, Н.А. Селюженко. ФТТ, **50**, 1664 (2008).
- [9] I.N. Yassievich, M.S. Bresler, O.B. Gusev. J. Phys. C, **9**, 9415 (1997).
- [10] М.С. Бреслер, Т. Грегоркевич, О.Б. Гусев, Н.А. Соболев, Е.И. Теруков, И.Н. Яссиевич, Б.П. Захарченя. ФТТ, **41**, 851 (1999).
- [11] E.I. Terukov, Yu.K. Undalov, V.Kh. Kudoyarova, K.V. Koughia, J.P. Kleider, M.E. Gueunier, R. Meaudre. J. Non-Cryst. Sol., **299–302**, 699 (2002).
- [12] C. Piamonteze, L.R. Tessler, H. Tolentino, M. do C.M. Alves, G. Weiser, E. Terukov. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **609**, A 11.2.1 (2000).
- [13] V. Petkova, H.P. Zeindl, J. Herion, W. Beyer. J. Non-Cryst. Sol., **97/98**, pt 2, 807 (1987).
- [14] А.А. Андреев, В.Б. Воронков, В.Г. Голубев, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. ФТП, **33**, 106 (1999).
- [15] А.И. Машин, А.Ф. Хохлов. ФТП, **33**, 1001 (1999).
- [16] А.И. Машин, А.Ф. Хохлов, А.Г. Разуваева, С.К. Игнатов, А.А. Щепалов. ФТП, **33**, 1253 (1999).
- [17] J.I. Pankov, D.E. Carison. Appl. Phys. Lett., **31**, 450 (1977).
- [18] R.A. Street, M. Hack, W.B. Jackson. Phys. Rev. B, **37**, 4209 (1988).
- [19] R.A. Street, K. Winer. Phys. Rev. B, **40**, 6236 (1989).
- [20] O. Gusev, E.I. Terukov, K. Tsendin, Yu. Undalov, S. Minissale, T. Gregorkiewicz. Physica B, **404**, 5102 (2009).
- [21] H. Isshiki, M.J.A. de Dood, A. Polman, T. Kimura. Appl. Phys. Lett., **85**, 4343 (2004).
- [22] K. Suh, J.H. Shin, S.-J. Seo, B.-S. Bae. Appl. Phys. Lett., **89**, 223 102 (2006).
- [23] M. Miritello, R. Lo Savio, A.M. Piro, G. Franzo, F. Priolo, F. Icona, C. Bongiorno. J. Appl. Phys., **100**, 013 502 (2006).
- [24] S. Chen, Y. Zhu, R. Wu, Y. Wu, Y. Fan, Z. Jiang. J. Appl. Phys., **101**, 064 106 (2007).
- [25] V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, F. Edelman, R. Brenner, N. Zakharov, P. Werner. J. Appl. Phys., **95**, 613 (2004).
- [26] W. Beyer. J. Non-Cryst. Sol., **266–269**, pt 2, 845 (2000).
- [27] R. Walkup, Ph. Avouris, R.W. Dreyfus, J.M. Jasinski, G.S. Salwyn. Appl. Phys. Lett., **45**, 372 (1984).
- [28] E. Carison, C.W. Wages. Appl. Phys. Lett., **33**, 81 (1978).
- [29] A. Janotta, R. Janssen, M. Schmidt, T. Graf, L. Görgens, C. Hammer, B. Stritzker, M. Stutzman. J. Non-Cryst. Sol., **299–302**, pt A, 579 (2002).
- [30] И.П. Лисовский, И.З. Индутный, Б.Н. Гненный, П.М. Литвин, Д.О. Мазунов, А.С. Оберемок, Н.В. Сопинский, П.Е. Шепелявый. ФТП, **37**, 98 (2003).
- [31] U.K. Das, T. Yasuda, S. Yamasaki. Phys. Rev. Lett., **85**, 2324 (2000).
- [32] S. Yamusaki, U.K. Das, K. Ishikawa. Thin Sol. Films, **407**, 139 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

Comprehensive study of the conditions for obtaining hydrogenated amorphous silicon suboxide erbium-doped with oxygen, $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ by dc-magnetron

Yu.K. Undalov, E.I. Terukov, O.B. Gusev, V.M. Lebedev*, I.N. Trapeznikova

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

* Konstantinov Petersburg's Institute of Nuclear Physics,
Russian Academy of Sciences,
188300 Gatchina, Russia

Abstract The paper presents the results of a comprehensive study of the conditions of production of film $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$. The influence of different erbium-containing targets ($a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, $c\text{-ErO}_x$, $c\text{-Er}_2\text{SiO}_5$, $c\text{-Er}_2\text{O}_3$ and $c\text{-Er}$), substrate temperatures and the annealing temperature in argon, in air and in conditions of a burning ($\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$)-plasma. In order to obtain films of $a\text{-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ with the greatest intensity of the photoluminescence of erbium ions there recommended to use the following conditions: substrate should be insulated from the electrodes of dc-magnetron, the working gas mixture should include SiH_4 , Ar and O_2 . The targets should be used single-crystal silicon and the metallic erbium. Erbium target should be only in the erosion zone of the Si-target.