

# Получение нанокластеров кремния, ncl-Si, в матрице гидрированного аморфного субоксида кремния, $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ ( $0 < x < 2$ ), с помощью модулированной во времени плазмы магнетрона на постоянном токе

© Ю.К. Ундалов\*, Е.И. Теруков\*+, О.Б. Гусев\*, И.Н. Трапезникова\*

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

+ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: undalov@mail.ioffe.ru

(Получена 14 мая 2015 г. Принята к печати 14 мая 2015 г.)

Проведены исследования по активации процесса формирования аморфных нанокластеров кремния в матрице гидрированного аморфного субоксида кремния путем применения модулированной во времени плазмы разряда на постоянном токе (DC). Модуляция плазмы осуществлялась многократным включением и выключением катушки магнита DC-магнетрона. Показано, что возникающий при этом эффект самоиндукции приводит в итоге к увеличению вероятности столкновения электронов разряда с газообразными компонентами. Анализ инфракрасных спектров пленок показал, что модуляция плазмы увеличивает содержание преимущественно мостикового кислорода в матрице  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$  за счет усиления процесса ионизации кислорода. Предполагается, что это также увеличивает концентрацию нанокластеров кремния (ncl-Si) с окисленной внешней поверхностью в плазме, тем самым усиливая поток ncl-Si в сторону электродов DC-магнетрона. Спектры фотолюминесценции содержат две широкие перекрывающиеся полосы, характерные для аморфных ncl-Si, с максимумами, располагающимися в диапазоне 600–1000 нм.

## 1. Введение

Известно, что в атомных нанокластерах с размером  $d \leq 10$  нм появляется квантово-размерный эффект. Возрастание роли относительной доли поверхностных атомов с уменьшением размера частиц до  $d \leq 10$  нм приводит к резкому изменению их физических и химических свойств по сравнению с „объемными“ кластерами аналогичного состава [1–5]. Например, нанокластеры кремния (ncl-Si) в широкозонной аморфной матрице  $a\text{-SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) обеспечивают эффективное излучение света в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра при 300 К.

Одним из развитых способов создания ncl-Si в аморфных матрицах  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$  ( $0 < x \leq 2$ ) является химическое осаждение из газовой фазы, стимулированное плазмой (PECVD), при температурах  $T_s \leq 350^\circ\text{C}$  [6–8]. Для этого применяют плазмы высокочастотного разряда (RF) [7,9] или разряда на постоянном токе (DC) [10,11].

Разложение  $\text{SiH}_4$  в RF-плазме приводит к появлению в первые сотни миллисекунд частиц кремния нанометровых размеров, которые могли вырастать до микрометровых [12–14]. Рост „пылевых“ частиц кремния в плазме объясняют прилипанием к ним положительных и (или) отрицательных ионов и электронов [14–16]. Образование и рост „пылевых“ частиц протекают в три этапа [16]: фаза начального роста, фаза коагуляции и фаза насыщения. Модуляция по частоте и по времени RF-плазмы периодически включаемого разряда заметно влияет на процесс формирования „пылевых“ частиц [17]. Существование в плазме заряженных и нейтральных

„пылевых“ частиц существенно изменяет свойства плазмы и состав получаемых пленок [18].

Известно [19], что использование скрещенных электрического и магнитного полей, например в DC-магнетронах, приводит к спиралеобразному характеру движения электронов в рабочем объеме (РО), что усиливает процесс распыления мишени, разложения и ионизации компонент газовой фазы плазмы. При этом в режиме выключенного разряда в первые  $\sim 60$  с частицы все еще остаются заряженными [20–22], хотя динамика рождения и гибели заряженных частиц при включении и выключении источников питания зависит от вида разряда, RF или DC, и от способа его включения и выключения (с помощью источника напряжения, подаваемого на электроды или обесточивания катушки магнита в случае магнетрона).

В режиме пульсирующего аргоно-силанового RF-разряда, когда цикл включение–выключение разряда многократно повторялся, была изучена динамика развития наночастиц в плазме [23]. RF-генератор выключался на время, которое было достаточным для восстановления исходных условий эксперимента. Время нахождения плазмы в рабочем состоянии ( $t_{\text{on}}$ ) изменялось от 0.5 до 300 с. Показано, что при  $t_{\text{on}} = 0.5\text{–}5$  с размер наночастиц увеличивался линейно со скоростью 10 нм/с. После достижения наночастицами размера  $\sim 5$  нм процесс их роста замедлялся.

В режиме модулированного аргоно-силанового RF-разряда в [24] изучался начальный этап процесса формирования ncl-Si в плазме. Разряд включался на время, например  $t_{\text{on}} = 5$  с, после чего выключался на

время  $t_{\text{off}} = 1$  с. Количество таких циклов варьировалось от 8 до 188. После работы плазмы в течение  $t_{\text{on}} \approx 0.4$  с, когда частицы достигают размера  $\sim 5$  нм, их заряд становился отрицательным из-за прилипания к ним электронов. Это, как известно из [24,25], приводит к резкому уменьшению концентрации электронов в плазме. Как выяснилось, в течение времени  $t_{\text{on}} = 5$  с общая масса наночастиц практически не изменялась, а размер частиц составлял  $\sim 20$  нм.

Продукты взаимодействия силана и кислорода в RF-плазме изучали в [26], используя следующие соотношения потоков  $\text{SiH}_4$  и  $\text{O}_2$ :  $\text{SiH}_4/\text{O}_2 = 0.4$  и  $2.2$ . Плазма исследовалась с помощью ИК спектроскопии, методом сканирования лучом He-Ne-лазера и масс-спектрометрией. При большом потоке силана с помощью ИК спектроскопии в области  $600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  и сканирования лучом He-Ne-лазера в разряде наблюдались наночастицы  $\text{SiO}_x$  размером  $\sim 70$  нм. Присутствие *ncI-SiO<sub>2</sub>* регистрировалось как полоса при  $1230\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре поглощения. При низком содержании силана ( $\text{SiH}_4/\text{O}_2 = 0.4$ ) в газовой смеси ( $88\%\text{Ar} + 3.5\%\text{SiH}_4 + 8.5\%\text{O}_2$ ) сканированием лазерным лучом наночастицы *a-Si:H* не были обнаружены, в то время как присутствие „порошка“ состава  $\text{SiO}_2$  регистрировалось ИК спектроскопией (полоса поглощения при  $\sim 1085\text{ см}^{-1}$ ). Применение модулированного RF-разряда ( $t_{\text{on}} = 110$  мкс и  $t_{\text{off}} = 300$  мкс) позволило обнаружить в плазме с помощью масс-спектрометрии наночастицы с атомной массой до 2000 [26]. При  $\text{SiH}_4/\text{O}_2 = 2.2$  ИК спектр поглощения газовой фазы плазмы показывает присутствие различного типа колебательных мод Si-H- и Si-O-групп, а при  $\text{SiH}_4/\text{O}_2 = 0.4$  — только Si-O-групп.

Пленки *a-SiH<sub>x</sub>*, *a-SiO<sub>x</sub>* и *a-SiO<sub>x</sub>:H* ( $0 \leq x \leq 2$ ), полученные методом PECVD с помощью RF-плазмы и с использованием для этого  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{O}_2$ , Ar или  $\text{H}_2$  порознь и их смесей в различных сочетаниях, исследовались в [27–35]. Согласно этим исследованиям, поглощение ИК излучения различными локальными атомными группами аморфной матрицы регистрируется в виде колебательных мод растяжения  $\omega^S$ , изгиба  $\omega^B$ , виляния  $\omega^W$  и качания  $\omega^R$ .

Локальные группировки химически связанных атомов Si, H и (или) O, которые составляют матрицу гидрированного аморфного субокисла кремния, *a-SiO<sub>x</sub>:H* ( $0 < x \leq 2$ ), условно записывают в виде  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{H}_x$  [28,31]. Такие локальные группы представляют собой объемно-центрированный тетраэдр, в центре которого находится атом Si, а в его углах — химически с ним связанные атомы Si, H и (или) O в соответствии со значением  $x$ . Замещение атомов Si, расположенных в углах такого тетраэдра, атомами водорода [28,32] и (или) кислорода [27,29,30,33] сопровождается изменением электроотрицательности и атомной массы в этом узле. В результате происходит смещение центра тяжести такой локальной атомной группировки. Все это в результате приводит к появлению новых локальных атомных

группировок и к изменению положения в ИК спектре поглощения некоторых колебательных мод. Спектры ИК поглощения пленок *a-SiO<sub>x</sub>:H* ( $0 < x \leq 2$ ) не являются простым наложением ИК спектров пленок *a-SiH<sub>x</sub>* и *a-SiO<sub>x</sub>* [27,33]. Так, в системе  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$  рассматриваются колебания атома H в Si-H-связке и O в Si-O-Si-связке, химически соединенных с одним общим атомом Si. На колебательные характеристики атомов H и O в указанных связках влияет присутствие кислорода вообще и индукционное воздействие вторых ближайших соседних атомов в частности [27,29]. В локальной атомной группировке  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{H}_x$  с ростом содержания H в пленке по мере замещения атомов Si водородом частоты (волновые числа) различных видов колебаний водорода ( $\omega^S$ ,  $\omega^B$  и др.) в Si-H-связке увеличиваются [28]. При замещении атомов Si кислородом в локальной атомной группировке  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$  также изменяются колебательные характеристики атома H, связанного с атомом Si в Si-H-связке в сторону увеличения волнового числа [27,29,31,33].

При концентрациях в пленке *a-Si:H:O* кислорода  $N_{\text{O}} \leq 5\text{ ат}\%$  и водорода  $N_{\text{H}} \approx 10\text{ ат}\%$  ИК спектр содержит следующие полосы поглощения [27]: водорода в моногидридной Si-H-связке, волновое число  $\omega_{\text{Si-H}}^S = 2090\text{ см}^{-1}$ , и мостикового кислорода, волновое число  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} \approx 980\text{ см}^{-1}$  — главная полоса (кислород колеблется в плоскости Si-O-Si-группы). Колебательные движения H и O в соответствующих Si-H- и Si-O-Si-связках Si-O-Si-H-группы при  $780\text{ см}^{-1}$  сильно связаны (спарены) друг с другом. В этом случае Si-O-Si-H-группа находится в одной плоскости, а атомы O и H химически связаны с общим атомом Si. Полосы в ИК спектре при  $2090$  и  $875\text{ см}^{-1}$  характерны для изолированной  $\text{SiH}_2$ -группы, а дублет полос при  $845$ ,  $890\text{ см}^{-1}$  — для  $(\text{SiH}_2)_n$ -группы [27]. Дважды вырожденные изгибающие колебания атома H в этом случае происходят при волновом числе  $\omega_{\text{Si-H}}^B = 630\text{ см}^{-1}$ , а положение этой полосы и соответствующая ей интенсивность поглощения практически не зависят от величины концентрации кислорода в образце (рис. 1 и 8 в [27]). Колебательные движения в виде качания атома кислорода, которые совершаются перпендикулярно плоскости Si-O-Si-связки в направлении из этой плоскости, характеризуются полосой при  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R = 500\text{ см}^{-1}$  [27,29,33,34].

В пленках *a-SiO<sub>x</sub>:H* при высоких концентрациях кислорода полосы моногидридной группы  $\text{SiH}$   $\omega_{\text{Si-H}}^B$  и  $\omega_{\text{Si-H}}^R$  смещаются в высокочастотную область спектра с усилением интенсивности поглощения. В  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$  для  $x = 2$  наблюдаются полосы с волновыми числами  $\omega_{\text{Si-H}}^S = 2190\text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{Si-H}}^R \approx 850\text{ см}^{-1}$ , а для  $x = 3$  —  $\omega_{\text{Si-H}}^S = 2250\text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{Si-H}}^R \approx 875\text{ см}^{-1}$  [27,29,31,34]. Усиливается также поглощение при  $780\text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R = 500\text{ см}^{-1}$ . Согласно [36], ИК спектры *a-SiO<sub>2</sub>:H* содержат моды  $\omega_{\text{Si-H}}^S \approx 2280\text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} \approx 1050$  и  $875\text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^B \approx 650\text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R \approx 450\text{ см}^{-1}$ . Атомные

конфигурации, в которых есть обе конфигурации  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$  с  $x = 2$  и  $3$ , связанные мостиковым кислородом в матрице пленки  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$ , характеризуются в ИК спектре дублетом с волновыми числами  $\omega_{\text{Si-H}}^B = 850, 875 \text{ см}^{-1}$ , а также колебательными модами при  $\omega_{\text{Si-H}}^S = 2190$  и  $2250 \text{ см}^{-1}$  [27].

В высокочастотную область спектра смещается также главная полоса  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^S$  с усилением интенсивности поглощения. Колебательные движения мостикового кислорода растягивающего характера проявляются в ИК спектре поглощения в  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  в виде главной полосы. При этом начиная с  $x \approx 1.0$  с высокочастотной (ВЧ) и низкочастотной (НЧ) сторон главной полосы поглощения появляются плечи [27,29,30,32,34,37,38]. Для сохранения в покое центра масс локальной  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$ -группы при постепенной замене кислорода кремнием от растягивающих колебательных движений атомов О и Si требуется синфазность и следование в этом случае НЧ краю главной полосы ИК поглощения [30,35]. Одно плечо, на НЧ стороне главной полосы имеет волновое число  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{LF})} \approx 976 \text{ см}^{-1}$ , а другое, на ее ВЧ стороне —  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{HF})} \approx 1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$  [29,30,34,36,39]. Для малых содержаний кислорода в  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  высокочастотное плечо постепенно ослабевает и „поглощается“ главной полосой. Так, в  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  при  $x \leq 1.0$  в ИК спектре ВЧ плечо практически отсутствует [29,30,32,37,38]. Одновременно с исчезновением ВЧ плеча в ИК спектре наблюдается линейное смещение положения максимума главной полосы в сторону НЧ области с одновременным уширением этой полосы. Уширение главной полосы вызвано усилением вклада в ИК спектр поглощения статистически распределенных различных по составу атомных групп в ближайшем окружении центрального атома Si в  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$ -тетраэдрах. Это проявляется в „усреднении“ значения частоты растягивающих колебаний мостикового кислорода в Si-O-Si-связке [30,40].

Растягивающая колебательная мода мостикового кислорода изменяется в диапазоне  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$  от  $940$  (в  $a\text{-Si}:\text{O}:\text{H}$ ) до  $1080 \text{ см}^{-1}$  (в  $a\text{-SiO}_2:\text{H}$ ) [29,30], что позволяет оценить значение  $x$  в пленках  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  [30].

Нанокластеры Si размером  $1\text{--}5 \text{ нм}$  получены лазерной абляцией в атмосфере чистого He и в He, содержащем  $\sim 0.2\%$   $\text{O}_2$  (давление кислорода  $P_{\text{O}_2} = 8 \text{ мТорр}$ , общее давление  $P_{\Sigma} = 4 \text{ Торр}$ ) [40]. Полученные таким образом наночастицы окислялись при  $300 \text{ К}$  в течение 2 недель. Выяснилось, что уменьшение размера ncl-Si смещает полосу фотолюминесценции (ФЛ) при  $300 \text{ К}$  от ближней ИК области спектра к ближней ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Спектр ФЛ состоит из одной или нескольких широких полос (в зависимости от условий эксперимента). Увеличение интенсивности ФЛ ( $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$ ) и смещение ее полосы в голубую область спектра обусловлены в основном пассивацией поверхностных оборванных связей ncl-Si кислородом и уменьшением их размера, в меньшей степени увеличением количества поверхностного окисла кремния, содержащего люминесцирующие дефекты.

В [40] установлена связь оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{\text{opt}}$  с размером ncl-Si.

Пленки  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  с  $x = 0\text{--}1.44$  также получали с помощью RF-плазмы, используя рабочую смесь ( $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ ) [41]. Спектр ФЛ при  $77 \text{ К}$  полученных образцов содержал две полосы. Положение в спектре ФЛ одной из них с увеличением  $x$  практически не изменяется в пределах  $1.1\text{--}1.2 \text{ эВ}$  ( $1127\text{--}1033 \text{ нм}$ ), что объясняется присутствием неконтролируемого натекания в систему кислорода [42]. Вторая полоса ФЛ с увеличением  $x$  смещается в голубую область спектра от  $\sim 1.6 \text{ эВ}$  ( $775 \text{ нм}$ ) к  $\sim 2.0 \text{ эВ}$  ( $620 \text{ нм}$ ).

Согласно изложенному выше, различные исследования показали, что ncl-Si формируются в плазме с участием силана. Добавление кислорода в газовую фазу, во-первых, пассивирует поверхностные дефекты ncl-Si в виде оборванных химических связей и, во-вторых, ионы кислорода оказываются эффективным транспортером ncl-Si в плазме.

Целью настоящей работы является подтверждение факта влияния прерывистой работы магнита (и горения плазмы) DC-магнетрона на активацию процесса образования ncl-Si в плазме и на транспорт наночастиц в сторону электродов DC-магнетрона в условиях получения пленок гидрированного аморфного субокисла кремния,  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$ . Для этого нами рассматриваются опыты как с немодулированной плазмой (магнит выключался один раз, т. е.  $n = 1$ ), так и с модулированной плазмой (магнит выключался на время  $t_{\text{off}} = 10 \text{ с}$   $180$  раз и включался на время  $t_{\text{on}} = 15 \text{ с}$ , т. е.  $n = 180$ ).

## 2. Эксперимент

Эксперименты проводились в следующих условиях работы DC-магнетрона: газовая фаза на входе в РО состояла из смеси  $\{(20\% \text{ SiH}_4 + 80\% \text{ Ar}) + \text{O}_2\}$  или  $(\text{Ar} + \text{O}_2)$ ; величина общего давления газов  $P_{\Sigma} = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$ , ток разряда  $I_d = 27 \text{ мА}$  и температура  $T_s = 265^\circ \text{C}$  поддерживались неизменными; мощность разряда составляла  $\sim (15\text{--}25) \text{ Вт}$ .

В настоящей работе рассматриваются результаты исследований пленок, полученных с помощью немодулированной непрерывной плазмы со следующими параметрами: количество циклов  $n = 1$ ,  $t_{\text{on}} = 2700 \text{ с}$ , концентрация кислорода  $C_{\text{O}_2} = (4.5\text{--}7.5\text{--}15.5\text{--}20) \text{ мол}\%$ , или давление  $P_{\text{O}_2} = (3.37\text{--}5.62\text{--}11.6\text{--}15) \cdot 10^{-4} \text{ Торр}$  соответственно. В случае использования модулированной прерывистой плазмы условия были таковы:  $n = 180$ ,  $t_{\text{on}} = 15 \text{ с}$ ,  $t_{\text{off}} = 10 \text{ с}$  ( $\Sigma t_{\text{on}} = 2700 \text{ с}$ ) и  $C_{\text{O}_2} = (7\text{--}9.5\text{--}11.5\text{--}13.5\text{--}15.5\text{--}21.5\text{--}24) \text{ мол}\%$ , или  $P_{\text{O}_2} = (5.25\text{--}7.12\text{--}8.62\text{--}10.1\text{--}11.6\text{--}16.1\text{--}18) \cdot 10^{-4} \text{ Торр}$  соответственно. Далее термин немодулированная плазма для краткости иногда заменяется на выражение „ $n = 1$ “, а модулированная плазма — на „ $n = 180$ “.

Особенностью конструкции DC-магнетрона являлось то, что подогреваемый галогеновыми лампами электри-

чески изолированный подложкодержатель располагался выше кольцеобразного анода на  $\sim 17$  мм. Мишенью-катодом служила пластина монокристаллического Si марки КЭФ-5 толщиной 0.3 мм и диаметром 60 мм, которая лежала на вертикально расположенном магнитопроводе катушки магнита, питаемой источником постоянного тока. Зона эрозии Si-мишени имела форму кольца с внутренним и наружным диаметрами 30 и 46 мм соответственно. На расстоянии 9 мм выше катода находилась нижняя кромка кольцеобразного анода (высота кольца 9 мм, внутренний диаметр 50 мм). Перед каждым опытом поверхность Si-пластины (мишени) очищалась Ag-плазмой в течение 1 ч, а анод-кольцо — механически от слоя  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ , нанесенного в предыдущем опыте, затем протиралось батистом, смоченным ацетоном. Перед началом опыта подложкодержатель дегазировался при  $T_s = 350^\circ\text{C}$  с откачкой РО до давления  $5 \cdot 10^{-5}$  Торр. Подложками служили очищенные полированные пластины из кварцевого стекла и монокристаллического кремния (*c-Si*) марки КДБ-10 толщиной 0.3 мм. Подложки из *c-Si* той же марки также помещались на Si-мишень (катод) в ее центре, т.е. вне зоны эрозии, и специально не подогревались. Внутренние поверхности рабочей камеры и ее крышки, выполненных из фторопласта, специально предварительно запылялись слоем  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ . Все газы сначала попадали в смеситель, а затем в РО. Смесь газов откачивалась из РО диффузионным паромасляным насосом и вводилась в РО через боковую стенку рабочей камеры выше Si-мишени на 3 мм. В рабочую камеру сначала подавался кислород до создания нужного давления для получения впоследствии заданной  $\text{C}_{\text{O}_2}$ , а затем — смесь силана и аргона так, чтобы создать необходимое давление  $P_\Sigma$ . Давление газов измерялось с помощью термопарной лампы ПМТ-2, базовое давление в РО ( $5 \cdot 10^{-5}$  Торр) — с помощью ионизационной лампы ПМИ-2.

Вектора магнитного и электрического полей DC-магнетрона находились в скрещенном состоянии. Напряженность электрического поля составляла  $E \approx 400$  В/см. При работе в режиме немодулированного и модулированного разрядов на электроды DC-магнетрона всегда подавалось высокое напряжение (источник не выключался). В условиях модулированной плазмы выключалась и включалась только катушка магнита. За счет самоиндукции ток в катушке магнита после ее включения плавно увеличивается в течение  $\sim 15$  с и достигает наибольшего значения  $I_m(\infty) = 0.55$  А, а напряженность магнитного поля достигает насыщения  $H \approx 230$  Э. Через  $t_{\text{on}} = 5$  с после включения катушки  $H \approx 185$  Э, через  $t_{\text{on}} = 10$  с  $H \approx 225$  Э. В момент выключения катушки магнита ток в ее цепи за счет самоиндукции на мгновение принимает значительно большее значение, чем  $I_m(\infty) = 0.55$  А, после чего он быстро падает до значения  $I_m(\infty) = 0.55$  А. Затем  $I_m$  плавно уменьшается до нулевого значения за  $\sim 15$  с. Через  $t_{\text{off}} = 5$  с после выключения катушки  $H \approx 42$  Э, через  $t_{\text{off}} = 10$  с  $H \approx 1.5$  Э.

Спектры ИК пропускания пленок получены с помощью Фурье-спектрометра FTIR-8400s фирмы Shimadzu в интервале волновых чисел  $400\text{--}4000$   $\text{cm}^{-1}$ .

Спектры ФЛ пленок измерялись в стационарном режиме при возбуждении излучением лазера с длиной волны  $\lambda = 404$  нм в области линейной зависимости интенсивности ФЛ ( $I_{\text{PL}}$ ) от интенсивности накачки. Регистрация ФЛ осуществлялась охлаждаемым германиевым фотоприемником. Все спектры ФЛ были получены при 300 К и скорректированы на спектральную чувствительность измерительной системы.

### 3. Результаты исследований и их обсуждение

#### 3.1. Инфракрасная спектроскопия образцов

В зависимости от условий напыления сразу после загорания плазмы исходная величина  $P_\Sigma$  в РО самопроизвольно уменьшалась на  $\sim (12\text{--}24)\%$ . Именно значение  $P_\Sigma$ , несколько уменьшенное после загорания плазмы, поддерживалось в процессе проведения опыта неизменным. В этом случае после окончательного выключения плазмы в РО самопроизвольно устанавливалась исходная величина  $P_\Sigma \approx 7.5 \cdot 10^{-5}$  Торр. Происходящие изменения  $P_\Sigma$  при поджиге DC-разряда, когда в РО вводятся одновременно  $\text{SiH}_4$  и  $\text{O}_2$ , в первую очередь говорят об усилении взаимодействия этих газов друг с другом и процесса прилипания ионов кислорода к *ncl-Si* в плазме [15–18,39,42–44], вызывающем ускорение осаждения различных компонент плазмы на стенках камеры, на аноде, на катоде и на подложкодержателе. Последнее становится очевидным, если учесть, что в отсутствие  $\text{SiH}_4$ , когда в плазме и в пленке (согласно спектрам ФЛ) практически не образуются *ncl-Si*, кислород расходуется только на окисление поверхностного слоя Si-мишени и заметно не изменяет показания вакуумметра даже с учетом его инерционности. Это говорит о том, что именно диссоциация силана, а не распыление окисляющейся в процессе опыта Si-мишени, является основным источником образования *ncl-Si* в плазме.

Известно, что ионы кислорода  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_2^+$ , взаимодействующие с оборванными поверхностными связями образующихся в плазме *ncl-Si*, могут приводить к появлению у *ncl-Si* поверхностного заряда, отрицательного или положительного соответственно [15–18,39,42–44], и, как следствие, к движению таких наночастиц в сторону противоположно им заряженным электродам DC-магнетрона.

Материал, который осаждается на поверхности Si-пластины (катода) в зоне ее эрозии, распыляется ионами аргона. Пленка, оседающая на других участках Si-мишени вне ее зоны эрозии, согласно спектрам ФЛ и ИК поглощения, представляла собой слой  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ , содержащий *ncl-Si*. Слой вещества, осевшего на Si-мишени вне зоны эрозии, в отсутствие силана в газовой фазе,

также согласно ФЛ, не показывал признаков наличия ncl-Si.

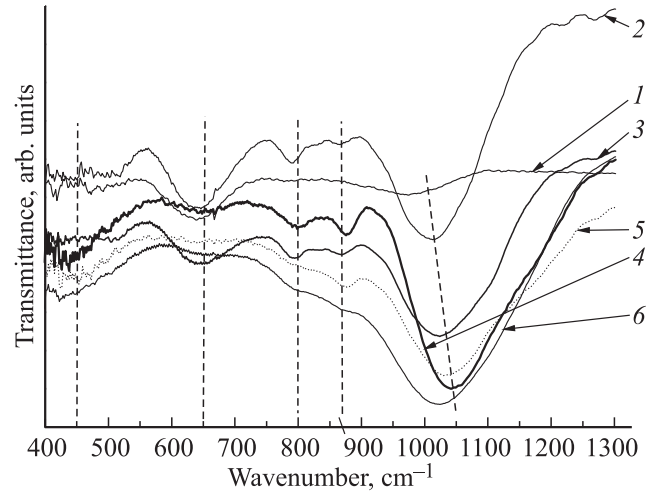
В нашем DC-магнетроне параметры магнитного поля принимали неизменные значения через  $\sim 15$  с как после включения, так и после выключения катушки магнита. С точки зрения длительности процесса напыления и величины  $I_m$ , достигающей своего наибольшего значения через  $\sim 15$  с, режимы работы немодулированного ( $t_{on} = 2700$  с) и модулированного ( $n = 180$ ,  $t_{on} = 15$  с,  $\Sigma t_{on} = 2700$  с) разрядов не различаются. Однако работа модулированной плазмы, когда  $t_{on} \leq 15$  с, протекала при  $H < 230$  Э, т.е. процесс шел в более слабом режиме (хотя  $\Sigma t_{on} = 2700$  с) по сравнению с немодулированной плазмой, когда  $t_{on} = 2700$  с и  $H = 230$  Э. Принципиальное различие используемых режимов напыления в этом случае заключается только в скачкообразном кратковременном увеличении  $I_m$  при выключении катушки магнита. В первом случае это происходит один раз ( $n = 1$ , немодулированный разряд), а во втором — 180 раз ( $n = 180$ , модулированный разряд). Скачкообразное увеличение  $I_m$  приводит к резкому увеличению скорости движения (по спирали [19]) электронов в РО и к возрастанию вероятности столкновения этих более энергичных электронов с компонентами плазменного пространства, причем скорости движения ионов, обладающих намного большей массой по сравнению с электронами, в этот момент не претерпевают заметных изменений. Кроме того, газовая фаза модулированного разряда, работающего при  $H < 230$  Э, отличается от газовой фазы немодулированного разряда, работающего непрерывно в течение  $t_{on} = 2700$  с при  $H = 230$  Э.

Концентрация электронов после выключения плазмы быстро уменьшается за счет усиления процесса их присоединения к нейтральным частицам. Для больших  $t_{on}$  концентрация электронов уменьшается более медленно, чем для малых  $t_{on}$ , что указывает на более медленную диффузию частиц в случае больших  $t_{on}$  [44].

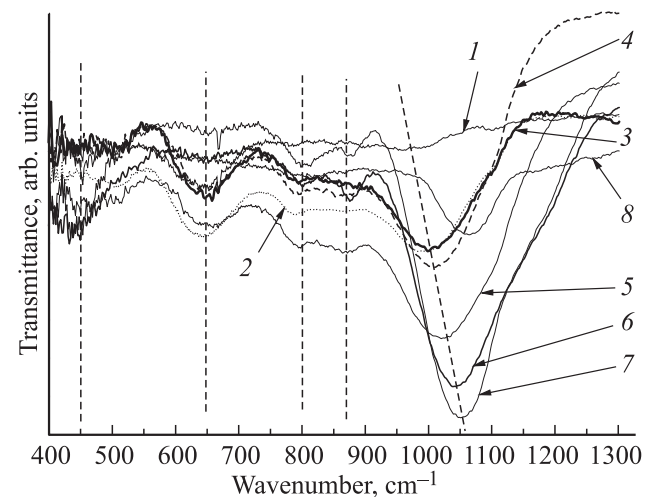
Следует заметить, что модуляция плазмы путем выключения катушки магнита в DC-магнетроне и тушения RF-плазмы с помощью выключения RF-генератора [23,24,26,39,43–45] различаются сильно и принципиально, что, несомненно, сказывается на процессе формирования ncl-Si и аморфной матрицы.

Влияние модулирования DC-разряда может проявляться в изменении положения колебательных мод атомов водорода и кислорода в ИК спектре поглощения полученных пленок  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ . Однако ИК спектр не может дать прямую информацию о ncl-Si в пленках  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  [36]. В то же время нам необходимо определить степень влияния модуляции DC-плазмы на локальную структуру матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  с помощью ИК спектроскопии, так как это может помочь понять, что происходит в газовой фазе плазмы.

Спектры поглощения исследуемых образцов в зависимости от условий эксперимента содержат от 3 до 8 полос атомных колебательных движений (водорода и кислорода) в локальной группировке  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$



**Рис. 1.** ИК спектры пропускания образцов  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , полученных с помощью немодулированной плазмы ( $n = 1$ ,  $t_{on} = 2700$  с). (1–5) —  $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ , 6 —  $(\text{Ar} + \text{O}_2)$ .  $\text{C}_{\text{O}_2} = 0.15$  (1), 4.5 (2), 7.5 (3), 15.5 (4), 20 (5), 21.5 мол% (6).



**Рис. 2.** ИК спектры пропускания образцов  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , полученных с помощью модулированной плазмы ( $n = 180$ ,  $t_{off} = 10$  с,  $t_{on} = 15$  с,  $\Sigma t_{on} = 2700$  с). (1–7) —  $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ , 8 —  $(\text{Ar} + \text{O}_2)$ .  $\text{C}_{\text{O}_2} = 0.15$  (1), 7.5 (2), 9.5 (3), 11.5 (4), 13.5 (5), 15.5 (6), 23.5 (7), 22.5 мол% (8).

в диапазоне волновых чисел  $400\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы находятся вблизи следующих значений волновых чисел:  $\sim (420\text{--}500)\text{ см}^{-1}$ ,  $\sim (635\text{--}650)\text{ см}^{-1}$ , дублет полос при  $\sim 795$  и  $\sim 870\text{ см}^{-1}$ , НЧ плечо главной полосы при  $\sim (935\text{--}960)\text{ см}^{-1}$ , главная полоса при  $\sim (955\text{--}1065)\text{ см}^{-1}$ , ВЧ плечо главной полосы при  $\sim (1100\text{--}1200)\text{ см}^{-1}$  (рис. 1 и 2, табл. 1 и 2), а также  $\sim (2050\text{--}2135)\text{ см}^{-1}$  (табл. 1 и 2).

Для качественной характеристики динамики изменения интенсивности поглощения некоторых колебательных мод в каждом отдельно взятом ИК спектре будем сравнивать интенсивность поглощения всех полос ( $I_{IR}^{\omega}$ ),

**Таблица 1.** Значения волновых чисел особенностей в ИК спектре поглощения образцов  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ , полученных с помощью немодулированной плазмы ( $n = 1$ ,  $t_{\text{он}} = 2700$  с) в атмосферах ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ) и ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) на входе в РО

Газ	SiH <sub>4</sub> + Ar + O <sub>2</sub>					Ar + O <sub>2</sub>
	0.15	4.5	7.5	15.5	20	
$C_{\text{O}_2}$ , мол%	0.15	4.5	7.5	15.5	20	21.5
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^R$ , см <sup>-1</sup> [27,33,34]	—	500	503	438	434	422
$\omega_{\text{SiH}}^B$ , см <sup>-1</sup> [27,33]	639	643	646	652	660	—
$\omega_{\text{SiO}}^B$ , см <sup>-1</sup> [27,36]	—	790	794	797	786	790
$\omega_{\text{SiH}}^B$ , см <sup>-1</sup> [27,34]	—	865	868	877	877	868
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{LF})}$ , см <sup>-1</sup> , НЧ плечо главной полосы [30,34]	—	940	941	949	947	923
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$ , см <sup>-1</sup> , главная полоса [29,30,34,36]	974	1014	1025	1034	1041	1023
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{HF})}$ , см <sup>-1</sup> , ВЧ плечо главной полосы [30,34,36]	—	1100	1110	1173	1184	1180
$\omega_{\text{SiH}}^S$ , см <sup>-1</sup> [27]	1993	2076	2083	2134	2132	2135
$x$ в $a\text{-SiO}_x : \text{H}$	0.49	1.06	1.21	1.34	1.44	1.19
$R$	—	1.08	1.08	1.13	1.14	0.4

**Таблица 2.** Значения волновых чисел особенностей в ИК спектре поглощения образцов  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ , полученных с помощью модулированной плазмы ( $n = 180$ ,  $t_{\text{off}} = 10$  с,  $t_{\text{он}} = 15$  с,  $\Sigma t_{\text{он}} = 2700$  с) в атмосферах ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ) и ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) на входе в РО

Газ	SiH <sub>4</sub> + Ar + O <sub>2</sub>							Ar + O <sub>2</sub>
	0.15	7.5	9.5	11.5	13.5	15.5	23.5	
$C_{\text{O}_2}$ , мол%	0.15	7.5	9.5	11.5	13.5	15.5	23.5	22.5
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^R$ , см <sup>-1</sup> [27,33,34]	—	503	500	500	442	439	434	452
$\omega_{\text{SiH}}^B$ , см <sup>-1</sup> [27,33]	646	640	636	641	642	648	652	—
$\omega_{\text{SiO}}^B$ , см <sup>-1</sup> [27,36]	—	790	792	795	798	801	798	818
$\omega_{\text{SiH}}^B$ , см <sup>-1</sup> [27,34]	—	865	864	853	873	876	874	—
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{LF})}$ , см <sup>-1</sup> , НЧ плечо главной полосы [30,34]	896	936	925	937	942	958	959	981
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$ , см <sup>-1</sup> , главная полоса [29,30,34,36]	957	1003	1012	1014	1023	1032	1045	1065
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{HF})}$ , см <sup>-1</sup> , ВЧ плечо главной полосы [30,34,36]	1100	1110	1100	1128	1150	1196	1200	1134
$\omega_{\text{SiH}}^S$ , см <sup>-1</sup> [27]	2050	2053	2070	2087	2099	2102	2102	—
$x$ в $a\text{-SiO}_x : \text{H}$	0.24	0.9	1.03	1.06	1.19	1.31	1.5	1.79
$R$	0.35	1.11	1.09	1.11	1.13	1.16	1.15	1.06

с интенсивностью главной полосы ( $I_{\text{IR}}^m$ ), т.е. будем изучать вариации отношения  $I_{\text{IR}}^{\omega}/I_{\text{IR}}^m = F_{\text{IR}}^{\omega}$ , где  $\omega$  — волновое число в см<sup>-1</sup>, в зависимости от значений  $C_{\text{O}_2}$ , как в случае, когда  $n = 1$  (немодулированная плазма), так и в случае  $n = 180$  (модулированная плазма).

**1.** Для низких концентраций кислорода ( $C_{\text{O}_2} \leq 11.5$  мол%) при использовании газовой фазы ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ) в обоих случаях, когда  $n = 1$  и  $180$ , ИК спектр имеет полосу качания кислорода в сторону из плоскости Si—O—Si—H локальной атомной HSi—Si<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub>-группировки [27,30,33] с волновым числом  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R \approx 500$  см<sup>-1</sup> ( $F_{\text{IR}}^{500} \approx 0.2-0.25$ ).

С увеличением содержания кислорода в газовых смесях ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ) и ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) при  $C_{\text{O}_2} \geq 13.5$  мол%, когда  $n = 1$  и  $n = 180$ , как и в случае  $a\text{-SiO}_2$  [27,30,34], поглощение в этой области спектра,  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R \approx 440-450$  см<sup>-1</sup>, по отношению к главной полосе усиливается с ростом  $C_{\text{O}_2}$  ( $F_{\text{IR}}^{440-450} \approx 0.2-0.4$ ) — рис. 1, 2 и табл. 1, 2. При этом,

в отличие от смещения максимума главной полосы ИК поглощения, ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$ ) в ВЧ область спектра с ростом  $C_{\text{O}_2}$  [27,31,33,34] значение  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R$ , согласно нашим данным, уменьшается от  $\sim 500$  до  $\sim 420$  см<sup>-1</sup>. Это согласуется со значением  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R \approx 500$  см<sup>-1</sup> для малых значений  $x$  ( $x \ll 2$ ) в  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$  [27,29,33,34] и величиной  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R \approx 450$  см<sup>-1</sup> для  $a\text{-SiO}_2 : \text{H}$ , т.е. для больших значений  $x$  [27,29,30,31,33,34].

В отсутствие силана в газовой фазе плазмы при больших концентрациях кислорода, когда  $n = 1$  ( $C_{\text{O}_2} \approx 21.5$  мол%), в спектре наблюдается полоса при  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R \approx 420$  см<sup>-1</sup>, и когда  $n = 180$  ( $C_{\text{O}_2} \approx 22.5$  мол%), — при  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R \approx 450$  см<sup>-1</sup> (рис. 1, 2 и табл. 1, 2).

**2.** В обоих случаях, когда  $n = 1$  и  $n = 180$  (рис. 1, 2 и табл. 1, 2), наблюдается ИК поглощение в диапазоне  $\sim (640-655)$  см<sup>-1</sup>: при  $C_{\text{O}_2} < 15.5$  мол% происходит сильное поглощение ( $F_{\text{IR}}^{640-655} \approx 0.3-0.7$ ), а при  $C_{\text{O}_2} \geq 15.5$  мол% — слабое ( $F_{\text{IR}}^{655} \approx 0.05-0.1$ ),

если используется смесь ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ). Поглощение практически отсутствует, когда силана в газовой фазе нет. Эти изгибающие колебательные движения, по-видимому, принадлежат атому водорода ( $\omega_{\text{Si-H}}^B \approx 640\text{--}655\text{ см}^{-1}$  [27,31,33,34]), о чем говорит в нашем случае ослабление поглощения с ростом содержания кислорода в атмосфере ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ) и в пленке (вероятно, уменьшается концентрация водорода), а также отсутствие этой полосы поглощения при использовании бессилановой атмосферы, ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) при  $C_{\text{O}_2} \approx 21.5$  и  $22.5$  мол%, т.е. в атмосфере без водорода.

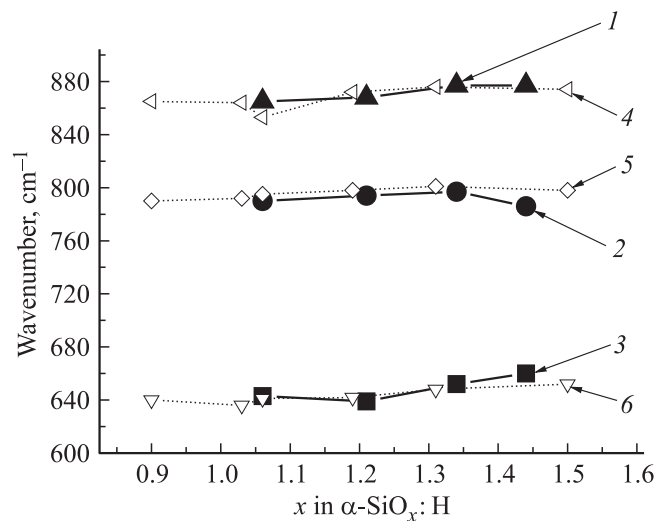
Исключительно большие значения  $F_{\text{IR}}^{640} \approx 1.8$  и  $F_{\text{IR}}^{645} \approx 2.3$  для  $C_{\text{O}_2} = 0.15$  мол% при использовании  $n = 1$  и  $n = 180$  соответственно в области  $\omega_{\text{Si-H}}^B \approx 640\text{--}655\text{ см}^{-1}$  получаются из-за относительно слабого ИК поглощения небольшого количества мостикового кислорода (малые значения  $I_{\text{IR}}^m$ ), совершающего растягивающие колебательные движения, и из-за относительно сильного поглощения, вызывающего качающие изгибающие движения водорода в Si-H-связке,  $\omega_{\text{Si-H}}^B$ , в локальной атомной группировке  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$  вблизи области спектра  $640\text{--}655\text{ см}^{-1}$  [27].

Согласно работам [27,31,33,34], той же области ИК спектра принадлежат и частоты изгибающих колебательных движений мостикового кислорода в локальной атомной группировке  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$  при  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^B \approx 640\text{--}655\text{ см}^{-1}$ . Применяемая нами модуляция плазмы, увеличивая концентрацию кислорода в образце (будет показано далее), при прочих равных условиях (например, при одинаковом значении  $x$  в  $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ ) практически слабо влияет на ИК поглощение, вызываемое такого типа колебательным движением ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^B$ ) этого кислорода (рис. 1, 2 и рис. 3, кривые 3, 6).

3. В нашем случае в спектрах ИК поглощения всех образцов, полученных в атмосфере смеси силана и кислорода, как при  $n = 1$ , так и при  $n = 180$  (рис. 1, 2 и табл. 1, 2), присутствует дублет полос при  $\sim 795$ ,  $\sim 870\text{ см}^{-1}$ . Дублет этих полос для наших образцов похож на дублеты качающих колебательных движений при  $850$ ,  $875\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые в [27,29,33,34,36].

Отсутствие в наших спектрах дублета полос при  $850$ ,  $875\text{ см}^{-1}$  при больших концентрациях кислорода, по-видимому, обусловлено разными способами получения образцов: мы использовали DC-плазму, а в работах [27,29,33,34,36] использовался RF-разряд.

Как и в [27,29,34], в нашем случае характер и темп изменения интенсивности поглощения этих полос в дублете  $\sim 795$ ,  $\sim 870\text{ см}^{-1}$  для каждого из образцов находятся в следующем соотношении: при значениях  $C_{\text{O}_2} \leq 9.5$  мол%  $I_{\text{IR}}^{795} > I_{\text{IR}}^{870}$ , с увеличением содержания кислорода в газовой фазе плазмы ( $C_{\text{O}_2} \geq 11.5$  мол%) и в пленке темп изменения  $I_{\text{IR}}^{870}$  превосходит таковой для  $I_{\text{IR}}^{795}$  (когда  $n = 1$ , отношение  $I_{\text{IR}}^{870}/I_{\text{IR}}^{795}$  с ростом  $C_{\text{O}_2}$  изменяется от  $\sim 0.9$  до  $\sim 1.7$ , а для  $n = 180$  — от  $\sim 1.07$  до  $\sim 1.3$ ). Отсутствие силана (т.е. Si-H-связки)



**Рис. 3.** Изменение положения колебательных мод водорода в зависимости от значения  $x$  в  $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ : водорода в Si-H-связке — диапазон  $640\text{--}655\text{ см}^{-1}$ , а также водорода в Si-H-связке ( $\omega_{\text{Si-H}}^B$ ) и кислорода в Si-O-Si-связке ( $\omega_{\text{Si-O}}^B$ ) в локальной Si-O-Si-H-группировке — дублет  $790\text{--}800\text{ см}^{-1}$  и  $865\text{--}875\text{ см}^{-1}$ . (1–3) — ( $n = 1$ ); (4–6) — ( $n = 180$ ). (1, 3, 4, 6) —  $\omega_{\text{Si-H}}^B$ , (2, 5) —  $\omega_{\text{Si-O}}^B$ .

в газовой смеси при  $n = 1$  и неконтролируемое из-за натекания поступление кислорода в ПО ( $C_{\text{O}_2} \approx 0.15$  мол%) при  $n = 1$  и  $n = 180$  не приводят к четкой регистрации дублета этих полос. Однако при  $n = 180$  и отсутствии силана в спектре наблюдаются сильно размытые полосы данного дублета. Возможно, это связано в данном случае с недостаточным удалением адсорбированного силана из ПО.

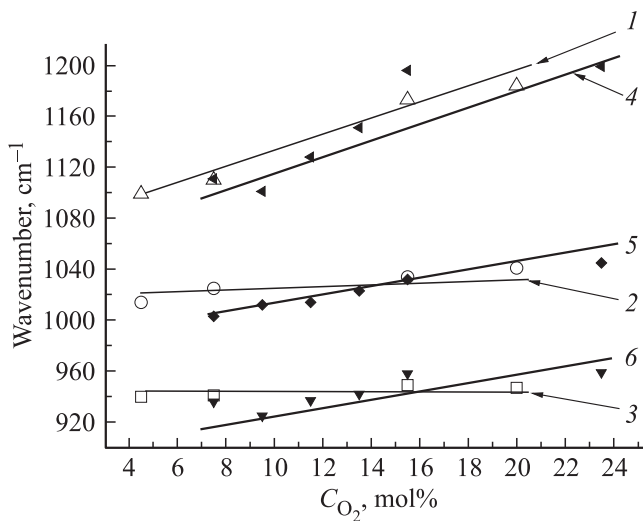
В ИК спектре при  $n = 1$  наблюдаются сравнительно острые пики полосы  $\sim (790\text{--}800)\text{ см}^{-1}$  для  $C_{\text{O}_2} \leq 15.5$  мол%, нерезкие максимумы для  $C_{\text{O}_2} \approx 20$  мол% при использовании ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ) и для  $C_{\text{O}_2} \approx 21.5$  мол% без силана (рис. 1).

Модуляция разряда приводит к появлению острых максимумов полос в диапазоне частот колебаний  $\sim (790\text{--}800)\text{ см}^{-1}$  для всей области используемых концентраций кислорода,  $C_{\text{O}_2} \leq 23.5$  мол% (рис. 2).

Острые пики ИК поглощения в диапазоне  $\sim (865\text{--}875)\text{ см}^{-1}$  регистрируются только для  $n = 1$  и  $C_{\text{O}_2} \geq 7.5$  мол%, а для  $n = 180$  при  $C_{\text{O}_2} \geq 13.5$  мол%.

Наблюдаемые в диапазонах волновых чисел  $\sim (790\text{--}800)$  и  $\sim (865\text{--}875)\text{ см}^{-1}$  колебательные моды в виде дублета, судя по их динамике изменения, говорят об их зависимости, во-первых, от совместного присутствия силана и кислорода в газовой смеси и, во-вторых, от концентрации последнего в газовой фазе независимо от того, модулируется плазма или нет (рис. 1, 2, табл. 1, 2 и рис. 3, кривые 1, 2, 4, 5).

4. Учитывая одновременное присутствие в ИК спектрах наших образцов колебательной моды в диапазоне частот  $2050\text{--}2135\text{ см}^{-1}$  (эта часть спектра на



**Рис. 4.** Изменение положения колебательных мод мостикового кислорода главной полосы ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$ ), ее низкочастотного ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(LF)}$ ) и высокочастотного ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(HF)}$ ) плечей в ИК спектре поглощения в зависимости от концентрации кислорода в газовой фазе ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ) на входе в РО в образцах  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ , полученных с помощью немодулированного ( $n = 1$ ) и модулированного ( $n = 180$ ) разрядов: (1, 4) —  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(HF)}$ , (2, 5) —  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$ , (3, 6) —  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(LF)}$ . (1–3) —  $n = 1$ ,  $t_{\text{on}} = 2700$  с; (4–6) —  $n = 180$ ,  $t_{\text{off}} = 10$  с,  $t_{\text{on}} = 15$  с,  $\Sigma t_{\text{on}} = 2700$  с.

рис. 1, 2 не показана) и дублета полос при  $\sim (790\text{--}800)$  и  $\sim (865\text{--}875)\text{ см}^{-1}$ , следует, вероятно, по аналогии с [27] отнести полосу, смещающуюся в пределах  $2050\text{--}2135\text{ см}^{-1}$ , к растягивающим колебаниям водорода в моногидридной  $\text{Si-H}$ -связке ( $\omega_{\text{Si-H}}^S$ ).

5. Особенностью ИК спектра поглощения наших образцов  $a\text{-SiO}_2 : \text{H}$  ( $0 < x \leq 2$ ) является растягивающие колебательные движения мостикового кислорода, связывающего локальные  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$ -группировки друг с другом [27,29,34,38]. В случаях  $n = 1$  и  $n = 180$  положение главной полосы поглощения в ИК спектре наших образцов (рис. 1, 2, табл. 1, 2) с ростом значения  $C_{\text{O}_2}$  смещается в сторону увеличения частоты растягивающих колебаний мостикового кислорода, т.е. в сторону увеличения содержания кислорода в образцах, как и в [30]. В первом случае, когда  $n = 1$ , величина  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$  изменяется в диапазоне  $\sim (975\text{--}1040)\text{ см}^{-1}$ , а во втором, когда  $n = 180$ , —  $\sim (955\text{--}1045)\text{ см}^{-1}$ . Пользуясь линейной зависимостью величины  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$  от содержания кислорода в  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$  [30], мы определили значения  $x$  (табл. 1, 2).

Как видно из рис. 4 (кривые 2, 5), содержание кислорода в образцах, полученных при  $n = 1$  и  $0.15 \leq C_{\text{O}_2} \leq 13.5\text{ мол}\%$ , несколько превышает таковое в образцах, полученных при  $n = 180$ . Однако темп увеличения значения  $x$  во втором случае, когда  $n = 180$ , выше, чем в первом случае, когда  $n = 1$ . При  $C_{\text{O}_2} \approx 15.5\text{ мол}\%$  составы аморфных матриц по

кислороду практически не различаются. Наблюдаемое при  $0.15 \leq C_{\text{O}_2} \leq 13.5\text{ мол}\%$ , по-видимому, можно объяснить более интенсивным использованием нанокластерами кремния ионов кислорода плазмы (положительно и отрицательно заряженных) в качестве транспорта в случае  $n = 180$ . В момент выключения магнита DC-магнетрона мгновенное кратковременное увеличение тока в цепи катушки магнита (к электродам магнетрона по-прежнему приложено напряжение) приводит к увеличению скорости движения электронов в скрещенных электрическом и кратковременно усиленном магнитном полях и к увеличению вероятности столкновения электронов с компонентами газовой фазы плазмы. Несмотря на то что в случае модулированной плазмы, когда  $t_{\text{on}} < 15$  с, процесс идет в ослабленном режиме (так как  $H < 230\text{ Э}$ ), в момент выключения магнита в разряде усиливаются диссоциация силана и ионизация кислорода и аргона, что приводит к возрастанию содержания в плазме *ncl-Si* и ионов кислорода (и аргона). Как известно, например, зарождение и рост наночастиц кремния в RF-плазме происходят в первые сотни миллисекунд [20,46,47], что существенно меньше используемых нами величин  $t_{\text{on}} = 15$  с. Кроме того, согласно работам [20–22], заряженные частицы плазмы остаются таковыми в течение  $\sim 60$  с в режиме выключенного разряда, что значительно превышает применяемые нами значения  $t_{\text{off}} = 10$  с. Следовательно, к возрастающей в этот момент суммарной поверхности *ncl-Si* „прилипает“ [14–16] также возрастающее количество ионов кислорода, конкурируя в этом с  $\text{SiO}_x$ -кластерами плазмы, которые участвуют в формировании матрицы  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ . Однако темп роста количества *ncl-Si* (и их суммарной поверхности), вероятно, превышает темп роста количества ионов кислорода при  $C_{\text{O}_2} \leq 13.5\text{ мол}\%$ . В результате поток *ncl-Si* вместе с прилипшими к их поверхности ионами кислорода в сторону электродов DC-магнетрона усиливается. Газовая фаза плазмы становится беднее кислородом. Аморфная матрица, когда  $n = 180$ , по этой причине растет с некоторым дефицитом по кислороду по сравнению со случаем  $n = 1$  (при прочих равных условиях эксперимента). При достижении  $C_{\text{O}_2} \approx 15.5\text{ мол}\%$  в обоих случаях ( $n = 1$  и  $180$ ) содержание кислорода в образцах становятся близким (рис. 4, кривые 2 и 5), так как, по-видимому, при неизменных характеристиках разрядов (в каждом отдельном случае) количество введенного в РО кислорода становится достаточно большим, чтобы его концентрация в плазме не уменьшалась так сильно (за счет прилипания к наночастицам), как это происходит при  $C_{\text{O}_2} \leq 13.5\text{ мол}\%$ . В таких условиях ионы кислорода используются для формирования матрицы  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$  в обоих случаях примерно одинаково. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода  $C_{\text{O}_2} > 13.5\text{ мол}\%$  дает возможность увеличивать как концентрацию кислорода в матрице  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ , так и концентрацию окисленных *ncl-Si*. При этом пассивация кислородом химически активных оборванных поверхностных связей *ncl-Si*, возможно, замедляет процесс их



укрупнения. В результате концентрация ncl-Si меньших размеров в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , скорее всего, стремится к возрастанию, а крупных наночастиц — к падению.

В ИК спектрах поглощения наших образцов присутствуют низкочастотное и высокочастотное плечи главной полосы спектра. Изломы кривых ИК спектра, примыкающих к главной полосе со стороны низкой и высокой частот и определяющих положение НЧ и ВЧ плеч соответственно, достаточно хорошо выявлялись и характеризовались количественно в увеличенном масштабе, отличающемся от приведенного на рис. 1 и 2.

Положения НЧ плеча в случаях  $n = 1$  и  $n = 180$  отличаются мало друг от друга, оно простирается в интервале  $\sim (925\text{--}960)\text{ см}^{-1}$  (рис. 4, кривые 3, 6). В спектрах образцов, полученных в обоих случаях, когда  $n = 1$  и  $n = 180$ , без специально введенного в РО кислорода (только за счет натекания),  $\text{C}_{\text{O}_2} = 0.15\text{ мол}\%$ , НЧ плечо практически отсутствует. Правда, когда  $n = 1$ , при  $\text{C}_{\text{O}_2} = 0.15\text{ мол}\%$  спектр содержит очень слабую полосу при  $\sim 896\text{ см}^{-1}$ , расположенную как бы обособленно от главной полосы при  $\sim 957\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Природа этой полосы, однако, остается пока не ясной.

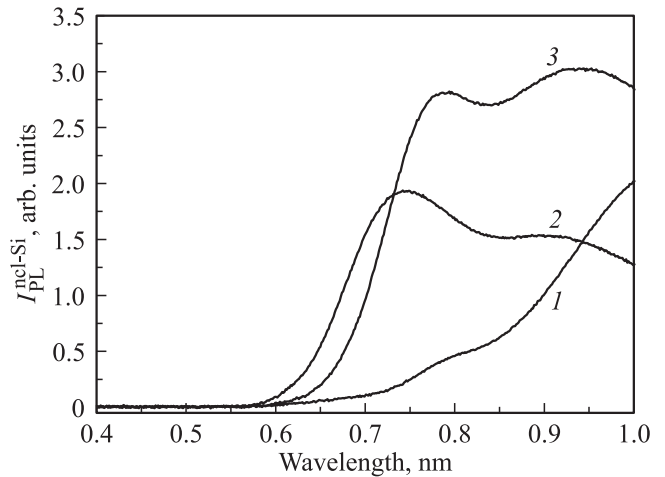
В обоих случаях, когда  $n = 1$  и  $n = 180$ , положение ВЧ плеча главной полосы изменяется в диапазоне  $\sim (1100\text{--}1200)\text{ см}^{-1}$ , когда газовая фаза содержит силан (табл. 1, 2). Положение в спектре одного и того же образца с ростом содержания кислорода изменяется синхронно с главной полосой (рис. 4, кривые 1, 4), как в [30], в сторону увеличения частоты колебаний атома мостикового кислорода. При этом независимо от того модулирована плазма или нет, отношение положения в спектре максимума ВЧ плеча к положению главной полосы одного и того же образца с ростом содержания кислорода в аморфной матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , т.е. отношение  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{HF})}/\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} = R$ , изменяется в пределах  $R \approx 1.08\text{--}1.15$  (табл. 1, 2). Практически зависимости  $R = f(\text{C}_{\text{O}_2})$  в обоих случаях, когда  $n = 1$  и  $n = 180$ , и в присутствии силана слабо различаются, что, вероятно, отражает довольно близкую связь этих колебательных мод,  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{HF})}$  и  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$ , изменяющихся синхронно с содержанием кислорода в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ .

В отсутствие силана, когда  $n = 1$ , ВЧ плечо наблюдается, но оказывается относительно слабым,  $R \approx 0.4$ , а когда  $n = 180$  оно усиливается до  $R \approx 1.06$  (табл. 1, 2).

Однако, как и в [36] для  $x \leq 1$  в  $a\text{-SiO}_x$ , в случае  $n = 1$  ВЧ плечо отсутствует при  $\text{C}_{\text{O}_2} \approx 0.15\text{ мол}\%$  ( $x \approx 0.5$ ) (табл. 1). В то же время в случае  $n = 180$  и таком же значении  $\text{C}_{\text{O}_2}$  ИК спектр содержит проявляющийся отдельно от главной полосы слабый пик поглощения при  $\sim 1100\text{ см}^{-1}$  (табл. 2), который, по-видимому, все же следует связать с существованием ВЧ плеча главной полосы ИК поглощения при  $\text{C}_{\text{O}_2} \gg 0.15\text{ мол}\%$ .

### 3.2. Фотолюминесценция

В работе [48] рассмотрена электронная структура аморфных ncl-Si в приближении сильной связи и показа-



**Рис. 5.** Спектры ФЛ пленок  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , содержащих аморфные ncl-Si, полученных в условиях модулированной плазмы ( $n = 180$ ,  $t_{\text{off}} = 10\text{ с}$ ,  $t_{\text{on}} = 15\text{ с}$ ,  $\Sigma t_{\text{on}} = 2700\text{ с}$ ) при различном содержании кислорода в РО в газовой фазе  $\{(20\% \text{SiH}_4 + 80\% \text{Ar}) + \text{O}_2\}$ : 16.5 (1), 21.5 (2), 23.5 мол% (3).

но, что плотность состояний таких наночастиц может иметь два пика. Пик с меньшей энергией обусловлен сильно локализованными состояниями с протяженностью в пространстве, которая меньше размера нанокластера. Пик с большей энергией обусловлен размерным квантованием локализованных и слабо локализованных состояний.

Спектр ФЛ при 300 К наших образцов  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , полученных при  $n = 180$ ,  $t_{\text{off}} = 10\text{ с}$ ,  $t_{\text{on}} = 15\text{ с}$ , состоял из двух широких перекрывающихся полос излучения, относящихся к аморфным ncl-Si (рис. 5). Как видно из рисунка, форма линий ФЛ и количество полос в спектре ФЛ, соответствующих ncl-Si в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , согласуются с данными работ [41,42,48].

## 4. Заключение

Проведенные нами исследования показали, что, используя эффект самоиндукции (при введении в РО смеси  $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ), который возникает при выключении магнита DC-магнетрона, можно усиливать процесс образования ncl-Si в плазме и соответственно в пленке гидрированного аморфного субокисла кремния.

Методом ИК спектроскопии полученных образцов показано, что используемая модуляция DC-разряда изменяет характеристики колебательных мод качания и растяжения мостикового кислорода, включая НЧ плечи, темп изменения значений  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$  и  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{LF})}$  с увеличением  $\text{C}_{\text{O}_2}$  возрастает по сравнению с немодулированной плазмой. Увеличение содержания кислорода в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  происходит за счет усиления диссоциации силана и ионизации кислорода в плазме при использовании модулированной плазмы, так как в плазме увеличивается концентрация продукта взаимодействия

кремния и ионов кислорода. Это позволяет допустить, что в этом случае в плазме также усиливается процесс прилипания ионов кислорода к поверхности ncl-Si, за счет чего усиливается поток поверхностно окисленных ncl-Si в сторону электродов DC-магнетрона.

Спектры ФЛ наших образцов показывают существование двух широких перекрывающихся полос в области  $\sim (600-1000)$  нм, что соответствует теоретическим расчетам, выполненным в [48] для аморфного кремния с ncl-Si. Размеры ncl-Si составляют  $d \leq 5$  нм.

Спектры ИК поглощения и ФЛ показывают, что, несмотря на ослабленный режим работы модулированного разряда по сравнению с немодулированным разрядом, частое прерывание горения плазмы путем выключения магнита DC-магнетрона приводит за счет эффекта самоиндукции к активации процесса зарождения ncl-Si в плазме и к усилению их транспорта за счет прилипания к ним в плазме ионов кислорода.

## Список литературы

- [1] А.И.Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (М., Физматгиз, 2007).
- [2] И.П. Суздалев. *Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М., Книжный дом „ЛИБРОКОМ“, 2009).
- [3] И.П. Суздалев. *Хим. физика*, **22**, 69 (2003).
- [4] О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Ясневич. *ФТП*, **47**, 147 (2013).
- [5] D. Guzman, U. Corona, M. Cruz. *J. Luminesc.*, **102–103**, 487 (2003).
- [6] F. Fogarassy, A. Slaoui, M. Froment. *Phys. Rev. B*, **37**, 6468 (1988).
- [7] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2379 (1990).
- [8] Y. Rui, D. Chen, J. Xu, Y. Zhang, L. Yang, J. Mei, Z. Ma, Z. Cen, W. Li, L. Xu, X. Huang, K. Chen. *J. Appl. Phys.*, **98**, 033 532 (2005).
- [9] R.N. Carfile, S. Geha, J.F. O’Hanlon, J.C. Stewart. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1167 (1991).
- [10] B. Drevillon, J. Perrin, J.M. Siefert, J. Huc, A. Lioret, G. de Rosny, P.M. Schmitt. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 801 (1983).
- [11] Т.Т. Корчагина, Д.В. Марин, В.А. Володин, А.А. Попов, М. Vergnat. *ФТП*, **43**, 1557 (2009).
- [12] L. Boufendi, J. Hermann, A. Bouchoule, B. Dubreuli, S. Stoffele, W.W. Stoffels, M.L. de Giorgi. *J. Appl. Phys.*, **76**, 148 (1994).
- [13] D.M. Tanenbaum, A.L. Laracunte, Alan Gallagher. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1705 (1996).
- [14] Y. Watanabe, M. Shiratani. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3074 (1993).
- [15] S.J. Choi, M.J. Kushner. *J. Appl. Phys.*, **74**, 853 (1993).
- [16] М.А. Олеванов, Ю.А. Манкелевич, Т.В. Рахимова. *ЖЭТФ*, **125**, 324 (2004).
- [17] Ch. Hollenstein, J.L. Dorier, J. Dutta, L. Sansonnens, A.A. Howling. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3**, 278 (1994).
- [18] М.А. Олеванов, Ю.А. Манкелевич, Т.В. Рахимова. *ЖЭТФ*, **123**, 503 (2003).
- [19] Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. *Магнетронные распылительные системы* (М., Радио и связь, 1982).
- [20] L. Boufendi, M.Ch. Jouanny, E. Kovacevic, J. Berndt, M.M. Kikian. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 174 035 (2011).
- [21] L. Couëdel, M.M. Mikikian, L. Boufendi, A.A. Samarian. *Phys. Rev. E*, **74**, 026 403 (2006).
- [22] L. Couëdel, A.A. Samarian, M. Mikikian, L. Boufendi. *Phys. Plasmas*, **15**, 063 705 (2008).
- [23] L. Boufendi, A. Plain, J.Ph. Blondeau, A. Bouchoule, C. Laure, M. Toogood. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 169 (1992).
- [24] L. Boufendi, J. Hermann, A. Bouchoule, B. Dubreuli, E. Stoffels, W.W. Stoffels, M.L. de Giorgi. *J. Appl. Phys.*, **76**, 148 (1994).
- [25] L. Boufendi, J. Gaudin, S. Huet, G. Viera, M. Dudemaine. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4301 (2001).
- [26] Ch. Hollenstein, A.A. Howling, C. Courteille, D. Magni, S.M. Scholz, G.M.W. Kroesen, N. Simons, W. de Zeeuw, W. Schwarzenbach. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 74 (1998).
- [27] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubyti. *Phys. Rev. B*, **28**, 3225 (1983).
- [28] M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Guomo. *Phys. Rev. B*, **16**, 3556 (1977).
- [29] J.C. Knights, R.A. Street, G. Lucovsky. *J. Non-Cryst. Sol.*, **35–36**, 279 (1980).
- [30] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 689 (1986).
- [31] G. Lucovsky. *Solid State Commun.*, **29**, 571 (1979).
- [32] M.A. Paesler, D.A. Anderson, E.C. Freeman, G. Modell, W. Paul. *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 1492 (1978).
- [33] G. Lucovsky, W.B. Pollard. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 313 (1983).
- [34] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson. *Phys. Rev. B*, **40**, 1795 (1989).
- [35] F.L. Galeener, G. Lucovsky. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 55 (1970).
- [36] Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 4823 (1996).
- [37] G. Lucovsky, J.E. Tyler. *J. Non-Cryst. Sol.*, **75**, 429 (1985).
- [38] C. Biasotto, A.M. Dalrini, R.C. Teixeira, F.A. Bascoli, J.A. Diniz, S.A. Moshkalev, I. Doi. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **25**, 1166 (2007).
- [39] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio. *J. Appl. Phys.*, **87**, 3829 (2000).
- [40] R. Carius, R. Fischer, E. Holzenkämpfer, J. Stuke. *J. Appl. Phys.*, **52**, 4241 (1981).
- [41] W.D.A.M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalova, I.N. Yassievich, H. Zhang, W.J. Buma, T. Gregorkiewicz. *Nature Nanotechnology*, **5**, 878 (2010).
- [42] M.P. Garrity, T.W. Peterson, J.F. O’Hanlon. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 550 (1996).
- [43] Л. Леб. *Основные процессы электрических разрядов в газах* (М., Л., Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1950).
- [44] T. Fukuzawa, S. Kushima, Y. Matsuoka, M. Shiratani, Y. Watanabe. *J. Appl. Phys.*, **86**, 3543 (1999).
- [45] A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J.Ph. Blondeau, C. Laure. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1991 (1991).
- [46] M.T. Swihart, S.L. Girshick. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 64 (1999).
- [47] K. Koga, Y. Matsuoka, K. Tanaka, M. Shiratani, Y. Watanabe. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 196 (2000).
- [48] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3161 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

**Obtaining silicon nanoclusters, ncl-Si, in the matrix of hydrogenated amorphous silicon suboxide,  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$  ( $0 < x < 2$ ), by means of the modulated in time DC magnetron plasma**

Yu.K. Undalov\*, E.I. Terukov\*<sup>+</sup>, O.B. Gusev\*, I.N. Trapeznikova\*

\* Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> Saint-Petersburg State Electrotechnical University

„LETI“ named after V.I. Ulyanov (Lenin),

197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The research was conducted for activation of the process of formation of amorphous silicon nanoclusters in the hydrogenated amorphous suboxide silicon matrix, by applying modulated in time DC plasma. Modulation of plasma was realized by repeated switching on and off of the DC magnetron coil magnet. It is shown that the resulting effect of self-induction eventually leads to a greater probability of collisions of electrons in the discharge of gaseous components. Analysis of infrared transmittance spectra of the films has shown that plasma modulation increased mainly the content of bridging oxygen in the matrix  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$  by strengthening the process of oxygen ionization. It is assumed that this also increased the concentration of silicon nanoclusters, ncl-Si, with oxidized outer surface in the plasma, thus enhancing the flow of ncl-Si towards electrodes of DC magnetron. The photoluminescence spectra show two broad overlapping bands that are characteristic of amorphous ncl-Si, with maxima in the range of 600–1000 nm.