

Формирование *ncl*-Si в аморфной матрице *a*-SiO_x:H, расположенной вблизи анода и на катоде, с помощью модулированной по времени DC-плазмы с (SiH₄–Ar–O₂)-газовой фазой (C_{O₂} = 21.5 мол%)

© Ю.К. Ундалов¹, Е.И. Териуков^{1,2}, И.Н. Трапезникова¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: undalov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 3 июля 2019 г.

В окончательной редакции 10 июля 2019 г.

Принята к публикации 10 июля 2019 г.

Представлены результаты исследований получения *ncl*-Si в аморфной матрице *a*-SiO_x:H с помощью модулированной по времени DC-плазмы при повышенном содержании кислорода C_{O₂} = 21.5 мол% в газовой смеси (SiH₄–Ar–O₂). Модуляция плазмы заключалась в многократном $n = 180$ включении на время $t_{on} = 5, 10, 15$ с и выключении на время $t_{off} = 5, 10, 15$ с катушки магнита DC-магнетрона. При этом для усиления процессов диссоциации SiH₄, формирования наночастиц Si, ионизации кислорода и потоков *ncl*-Si в сторону электродов использовался эффект самоиндукции. Образцы располагались как на электроизолированном подложкодержателе вблизи анода, так и на катоде вне его зоны эрозии. Эти эксперименты показали, что форма кривых зависимости интенсивности фотолюминесценции I_{PL}^{ncl-Si} от длины волны излучения λ для всех пар образцов на аноде и на катоде идентичны. Когда значение t_{on} мало ($t_{on} = 5$ с), различие расположения образцов сказывается на ИК-спектры слабо. Увеличение $t_{on} \geq 10$ с и малом $t_{off} = 5$ с приводит к обогащению аморфной матрицы, расположенной на катоде (по сравнению с анодом), кислородом. Определены оптимальные параметры модуляции плазмы $t_{off}/t_{on} = 5, 10, 15/10$ и $t_{off}/t_{on} = 5, 10/15$, когда аморфная матрица обладала „совершенной структурой“ и прозрачностью для излучения, а I_{PL}^{ncl-Si} была бы наибольшей в области $\lambda \approx 0.75–0.9$ мкм.

Ключевые слова: модулированная DC-плазма, матрица *a*-SiO_x:H, *ncl*-Si, {(SiH₄–Ar) + 21.5 мол% O₂}, анод, катод.

DOI: 10.21883/FTP.2019.11.48453.9206

1. Введение

Интерес к нанокластерам Si (*ncl*-Si) вызван тем, что их фотолюминесценция (ФЛ) в области длин волн $\lambda \approx 500–1000$ нм наиболее эффективно происходит, если они находятся в матрице аморфного субоксида кремния (*a*-SiO_x:H) при $0 < x \leq 2$ [1]. Как показано в работах [2,3], длина волны ФЛ *ncl*-Si зависит от их размера. Так, ФЛ при $\lambda \approx 635$ нм соответствует диаметру наночастицы Si $d_{ncl-Si} \approx 1$ нм и при $\lambda \approx 830$ нм — $d_{ncl-Si} \approx 5$ нм.

Наночастицы Si в *a*-SiO_x:H получают используя методы RF-плазменного стимулированного осаждения пленок SiO₂, обогащенного Si с последующим отжигом [4,6], а также с помощью DC-плазменного осаждения пленок *a*-SiO_x:H, содержащего *ncl*-Si без отжига [7,8].

Так, в [4] показано, что квантовая эффективность ФЛ „нанокристаллов“ Si (*nc*-Si) в матрице SiO₂ может быть достигнута $\sim 12\%$ при получении пленок при „комнатной“ температуре методом стимулированного RF-плазмой осаждения в атмосфере (SiH₄–N₂O–H₂) и последующего отжига при $T_{ann} = 1100^\circ\text{C}$ в атмосфере N₂.

В работе [5] по данным ИК-спектроскопии и ФЛ показано, что полученные испарением порошка SiO в атмосфере O₂ образцы, содержащие чередующиеся друг за другом 45 слоев SiO и SiO₂, после отжига при $T_{ann} = 100–1100^\circ\text{C}$ в атмосфере N₂ получают ФЛ в области $\lambda \approx 450–1050$ нм. Авторы [5] считают, что при отжиге в пленках SiO/SiO₂ происходят процессы фазового разделения SiO и SiO₂, которые можно разбить на 3 стадии: первая стадия протекает при $T_{ann} = 100–600^\circ\text{C}$, в процессе которой растягивающие колебания мостикового кислорода ИК-спектра достигают $\omega_{Si-O-Si}^{S(m)} = 1039–1052$ см⁻¹, а положение максимума ФЛ достигает $\lambda \approx 560$ нм. Вторая стадия характеризуется образованием „аморфных“ *ncl*-Si при $T_{ann} = 600–900^\circ\text{C}$ и $\omega_{Si-O-Si}^{S(m)} = 1052–1080$ см⁻¹. При этом ФЛ появляется при $\lambda \approx 560$ нм, а ее максимум с ростом T_{ann} смещается от $\lambda \approx 750$ нм к $\lambda \approx 880$ нм. На третьей стадии, когда $T_{ann} > 900^\circ\text{C}$, происходит кристаллизация аморфных *ncl*-Si в матрице SiO₂, характеризующейся $\omega_{Si-O-Si}^{S(m)} = 1080$ см⁻¹. Максимум ФЛ соответствует $\lambda \approx 880$ нм.

Пленки *a*-SiO₂, по-разному обогащенные Si, авторы работы [6] получали распылением SiO₂-мишени совмест-

но с пластинками c -Si RF-плазмой в атмосфере Ar и при температуре подложки $T_{\text{sub}} < 100^\circ\text{C}$. Полученные таким образом пленки отжигались в вакууме 30 мин при $T_{\text{ann}} = 200\text{--}800^\circ\text{C}$. ИК-спектры образцов показали следующее: $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$ изменялось от 1080 см^{-1} (чистый a -SiO₂) до 1005 см^{-1} . С уменьшением x в a -SiO_x (т.е. с увеличением содержания nc -Si в образцах) высокочастотное (ВЧ) плечо главной полосы ИК-поглощения ($\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{HF})}$) ослабевало и при $x \approx 1.1$ пропадало. Низкочастотное (НЧ) плечо главной полосы ($\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{LF})}$) не наблюдалось. С уменьшением x изгибающиеся колебания кислорода при $\omega_{\text{Si-O}}^B = 800\text{ см}^{-1}$ (чистый a -SiO₂) ослабевают и при $x \approx 1.1$ пропадали, а полуширина главной полосы увеличивалась. Рост T_{ann} сопровождался увеличением концентрации nc -Si в пленке, что характеризовалось красным смещением пика ФЛ от $\lambda \approx 653\text{ нм}$ ($d_{nc\text{-Si}} \approx 1\text{ нм}$) до 775 нм ($d_{nc\text{-Si}} \approx 4\text{ нм}$). Пик ФЛ nc -Si в чистом a -SiO₂ наблюдался при $\lambda \approx 540\text{ нм}$. Сразу после напыления (до отжига) пленка a -SiO₂ с избытком Si имела $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} = 1036\text{ см}^{-1}$.

В работах [9,10] изучена генерация „пылевых“ частиц Si в RF-плазме, работающей как в непрерывном, так и в пульсирующем режимах (включался на время t_{on} и выключался на время t_{off} генератор RF-разряда). Использовалась (SiH₄ + Ar)-газовая смесь. В [9] показано, что в непрерывно работающей (немодулированной) плазме после момента включения разряда пылевые частицы появляются через $t_{\text{on}} \approx 1.5$ мин. После выключения RF-генератора через $t_{\text{off}} \approx 1.8$ мс появились первые признаки исчезновения частиц (появился минимум интенсивности рассеяния лазерного пучка — детектора частиц). Условия модуляции RF-плазмы следующие: частота повторения 0.02 Гц с длительностью пребывания плазмы в выключенном состоянии $t_{\text{off}} = 2.5\text{ с}$ и во включенном состоянии — $t_{\text{on}} = 50\text{ с}$. Количество включений и выключений RF-генератора составляло $n = 8\text{--}188$. Выяснено, что исчезновение частиц зависит от скорости потока газовой смеси. В том случае, когда $t_{\text{off}} > 7\text{ мс}$, в плазме происходит относительно быстрый распад и уничтожение частиц. Кинетика частиц в рабочем объеме (РО) в основном контролируется потоком газа и электростатическими силами. Авторы считают, что частицы в RF-плазме должны быть заряжены отрицательно.

В работе [10] длительность работы пульсирующей RF-плазмы изменялась от $t_{\text{on}} = 0.5$ до 300 с . При $t_{\text{on}} = 0.5\text{--}5\text{ с}$ размер частиц увеличивался линейно со скоростью $10\text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$. Такая кинетика частиц, по мнению авторов [10], поддерживается тем, что на начальных стадиях образования свойства поверхности сталкивающихся частиц остаются неизменными. После первоначального этапа кластеризации, когда диаметр частицы $d < 5\text{ нм}$, дальнейшая нуклеация задерживается скоростью роста всех частиц. Так, размер частиц достигает $d^{\text{max}} \sim 270\text{ нм}$, когда $t_{\text{on}} \approx 120\text{ с}$.

Пленки a -SiO_x:H, содержащие nc -Si, получали с помощью DC-плазмы магнетрона, используя

(SiH₄ + Ar + O₂)-газовую фазу [7,8]. Напряженность электрического (E) и магнитного (H_m) полей находилась в скрещенном состоянии. Для получения nc -Si размером $d_{nc\text{-Si}} \leq 5\text{ нм}$ применяли модулированную по времени DC-плазму, модуляция которой заключалась в многократном ($n = 180$) включении на время $t_{\text{on}} = 5, 10, 15\text{ с}$ и выключении на время $t_{\text{off}} = 1, 2, 5, 10, 15\text{ с}$ катушки магнита магнетрона. При этом возникающее за счет эффекта самоиндукции кратковременное значительное увеличение тока (I_m) в катушке и ее H_m [7,8] приводило к резкому и значительному росту скорости движения (только) электронов и увеличению вероятности столкновения их с другими компонентами газовой смеси, SiH₄ и O₂. В результате диссоциация SiH₄ и O₂ усиливалась, что приводило к росту числа наночастиц Si и ионов кислорода (прилипающим к ним) в плазме. В итоге поток наночастиц Si к электродам магнетрона заметно возрастал, что характеризовалось увеличением ФЛ аморфных nc -Si.

Достаточно важное отличие способов получения наночастиц Si в матрице a -SiO_x:H с помощью немодулированной RF-плазмы [4–6] и модулированной по времени DC-плазмы [7,8] заключается в выгодном отсутствии в последнем случае процесса отжига пленок. Кроме того, принципиальное различие работ [9,10] и [7,8], использующих модулированные плазмы, заключается в том, что в [9,10] включался и выключался источник генерации RF-разряда, а в [7,8] — катушка магнита DC-магнетрона.

Так, в [7] показана принципиальная возможность получения заметных количеств nc -Si в матрице a -SiO_x:H при разном содержании кислорода в газовой смеси (SiH₄ + Ar + O₂)-C₂ = 7–24 мол% и неизменных $n = 180$ и соотношения $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$.

В другой работе [8] тем же способом при $n = 180$ и C₂ = 15.5 мол% и разном сочетании $t_{\text{off}} = 1, 2, 5, 10, 15\text{ с}$ и $t_{\text{on}} = 5, 10, 15\text{ с}$ (это сочетание записывается как $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}$) изучены изменения ИК-спектров матрицы a -SiO_x:H и ФЛ nc -Si. Как выяснено, на „совершенство“ и состав аморфной матрицы, а также на интенсивность ФЛ nc -Si ($I_{\text{PL}}^{nc\text{-Si}}$) влияет как время пребывания плазмы в рабочем состоянии t_{on} , так и нахождение катушки магнита в выключенном состоянии t_{off} . Показано, что при $t_{\text{on}} = 5\text{ с}$ получается самая „рыхлая“ матрица a -SiO_x:H, а наилучшая ФЛ — при $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/10$ в области излучения $\lambda \approx 800\text{ нм}$. В работах [7,8] показано, что прилипание в плазме ионов кислорода к наночастицам Si создает серьезную конкуренцию по кислороду кластерам, ответственным за формирование аморфной матрицы a -SiO_x:H. Это заметно сказывается как на характеристиках ИК-спектра матрицы, так и на $I_{\text{PL}}^{nc\text{-Si}}$.

Цель настоящей работы — изучить влияние увеличения содержания кислорода на 6 мол% по сравнению с C₂ = 15.5 мол% [8] и расположения образцов на электроизолированном подложкодержателе вблизи (и выше) анода и на катоде вне его зоны эрозии на ИК-спектры матрицы и на $I_{\text{PL}}^{nc\text{-Si}}$.

2. Эксперимент

Пленки аморфного субокисила Si, $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, содержащие $ncl\text{-Si}$, напылялись на подогреваемые до $T_s = 265^\circ\text{C}$ подложки из монокристаллического $c\text{-Si}$ марки КДБ-7.5 в ДС-магнетроне вертикального исполнения. Образцы располагались как на электро изолированном подложкодержателе с диаметром 54 мм вблизи и выше анода, так и на катоде вне его зоны эрозии. Внутренний диаметр кольцеобразного анода равнялся 50 мм, а высота — 9 мм. Нижняя поверхность анода находилась выше катода на 17 мм, а верхняя его часть — ниже подложкодержателя на 9 мм. Между верхним краем анода и нижней плоскостью подложкодержателя находилось тефлоновое кольцо с внутренним диаметром 44 мм. Нижняя поверхность подложкодержателя находилась на расстоянии 34 мм от катода. Катод в виде пластины из $c\text{-Si}$ марки КЭФ-5 толщиной 0.3 мм и диаметром 60 мм лежал на магнитоприводе. Зона эрозии пластины $c\text{-Si}$ -анода в виде кольца имела внутренний и внешний диаметры 30 и 46 мм соответственно.

Индуктивность катушки магнита составляла $L \approx 42.2 \text{ В} \cdot \text{с} \cdot \text{А}^{-1}$. Напряженность электрического (E) и магнитного (H_m) полей находились в скрещенном состоянии. За время работы катушки магнита в течение $t_{\text{on}} = 15 \text{ с}$ устанавливалось значение постоянного тока $I_o \approx 0.55 \text{ А}$, $E \approx 4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ и $H_m^{\text{on}} = H_m^{\text{max}} \approx 18.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$. Так как напыление пленок осуществлялось в режиме многократного ($n = 180$) выключения на время $t_{\text{off}} = 5, 10, 15 \text{ с}$ и включения на время $t_{\text{on}} = 5, 10, 15 \text{ с}$ при различном сочетании приведенных величин t_{off} и t_{on} , то уместно указать значения H_m , достигаемого после начала работы магнита за время t_{on} — это H_m^{on} , так и после ее отключения через время t_{off} — это H_m^{off} . $H_m^{\text{on}} \approx 16.5 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ($t_{\text{on}} = 5 \text{ с}$), $\approx 18 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ($t_{\text{on}} = 10 \text{ с}$), $\approx 18.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ($t_{\text{on}} = 15 \text{ с}$), $H_m^{\text{off}} \approx 1.7 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ($t_{\text{off}} = 5 \text{ с}$), $\approx 0.17 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ($t_{\text{off}} = 10 \text{ с}$), $\approx 0 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ($t_{\text{off}} = 15 \text{ с}$).

В опытах использовались в основном $\{(20\% \text{ SiH}_4 + 80\% \text{ Ar}) + 21.5 \text{ мол}\% \text{ O}_2\}$ и в трех опытах — $(78 \text{ мол}\% \text{ Ar} + 22\% \text{ O}_2)$ -газовые смеси. Газы вводились через боковую стенку РО (в виде цилиндра из тефлона диаметром 70 мм и высотой 50 мм) выше Si-мишени на $\sim 3 \text{ мм}$.

Общее давление газовой смеси в рабочем объеме (РО) во всех опытах составляло $P_\Sigma \approx 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$, ток разряда $I_d = 27 \text{ мА}$, мощность разряда $\sim 25 \text{ Вт}$. Содержание O_2 в $\{(20\% \text{ SiH}_4 + 80\% \text{ Ar}) + \text{O}_2\}$ -газовой смеси в количестве $C_{\text{O}_2} \approx 21.5 \text{ мол}\%$ соответствовало давлению кислорода $P_{\text{O}_2} \approx 1.61 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$. Предварительно РО дегазировался до $P \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ Торр}$ при $T_s = 350^\circ\text{C}$. Внутренние поверхности РО очищались от ранее напыленного слоя $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ только механически, затем РО очищался Ar-плазмой $\sim 30 \text{ мин}$ и его стенки запылялись слоем $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. После очистки и дегазации сначала в РО помещались подложки из $c\text{-Si}$ (площадью 25 мм^2), затем РО дегазировался и в нем устанавливалось давление кислорода $P_{\text{O}_2} \approx 1.61 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$ в случае

$\{(20\% \text{ SiH}_4 + 80\% \text{ Ar}) + \text{O}_2\}$ -газовой смеси, после чего через смеситель вводилась газовая смесь $(20\% \text{ SiH}_4 + 80\% \text{ Ar})$ до создания $P_\Sigma \approx 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$. Когда использовалась $(78 \text{ мол}\% \text{ Ar} + 22 \text{ мол}\% \text{ O}_2)$ -газовая смесь, сначала в РО вводился кислород до $P_{\text{O}_2} \approx 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$, после чего через смеситель вводился Ar до создания $P_\Sigma \approx 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$.

ИК-спектры пленок получены с помощью фурье-спектрометра FTIR-8400s фирмы Shimadzu в интервале $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Значение x в $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ рассчитывалось согласно работе [11] по формуле

$$x = (\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} - 940) \cdot 67.5^{-1} \text{ см}^{-1}. \quad (1)$$

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

Спектры ФЛ снимались О.Б. Гусевым, за что авторы ему благодарны.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. ИК-спектры пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ и спектры ФЛ $ncl\text{-Si}$

3.1.1. $t_{\text{on}} = 5 \text{ с}$, $t_{\text{off}} = 5, 10, 15 \text{ с}$ (рис. 1, а).

По сравнению с пленками $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, полученными при $t_{\text{on}} = 5 \text{ с}$ и $C_{\text{O}_2} = 15.5 \text{ мол}\%$ ([8] — рис. 1, а, табл. 1), ИК-спектры для $C_{\text{O}_2} = 21.5 \text{ мол}\%$ и $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/5$ выглядят четкими и однозначно фиксирующими полосы поглощения $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R \approx 435\text{--}455 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} \approx 1050\text{--}1055 \text{ см}^{-1}$. Относительно большие значения x в $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ($x \approx 1.6\text{--}1.67$) (рис. 1, а; табл. 1; рис. 2, кривые 3) при $C_{\text{O}_2} = 21.5 \text{ мол}\%$ свидетельствуют о большем содержании кислорода в атомной группировке $\text{HSi-Si}_{1-x}\text{O}_x$. Увеличение C_{O_2} на $\sim 6 \text{ мол}\%$ при малых $t_{\text{on}} = 5 \text{ с}$ для сочетания $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/5$ приводит к заметно более совершенной „структуре“ аморфной матрицы (ср. рис. 1, а и рис. 1, а из работы [8]) и к значительно большим значениям $x \approx 1.6\text{--}1.67$ (табл. 1) по сравнению с $x \approx 0.8\text{--}1.1$ для $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/5$ и $C_{\text{O}_2} = 15.5 \text{ мол}\%$ ([8] — табл.). Малое время работы плазмы ($t_{\text{on}} = 5 \text{ с}$), используемое для формирования в плазме атомных кластеров, определяющих в итоге аморфную матрицу, и используемое для образования наночастиц Si, в данном случае не является решающим для получения более интенсивной ФЛ $ncl\text{-Si}$ (ср. рис. 3, кривые 1, 5, 8 и рис. 3, кривые 1, 4, 7 из работы [8]). Даже с учетом конкуренции в плазме по кислороду наночастиц Si и атомных кластеров, ответственных за формирование аморфной матрицы при $C_{\text{O}_2} = 21.5 \text{ мол}\%$

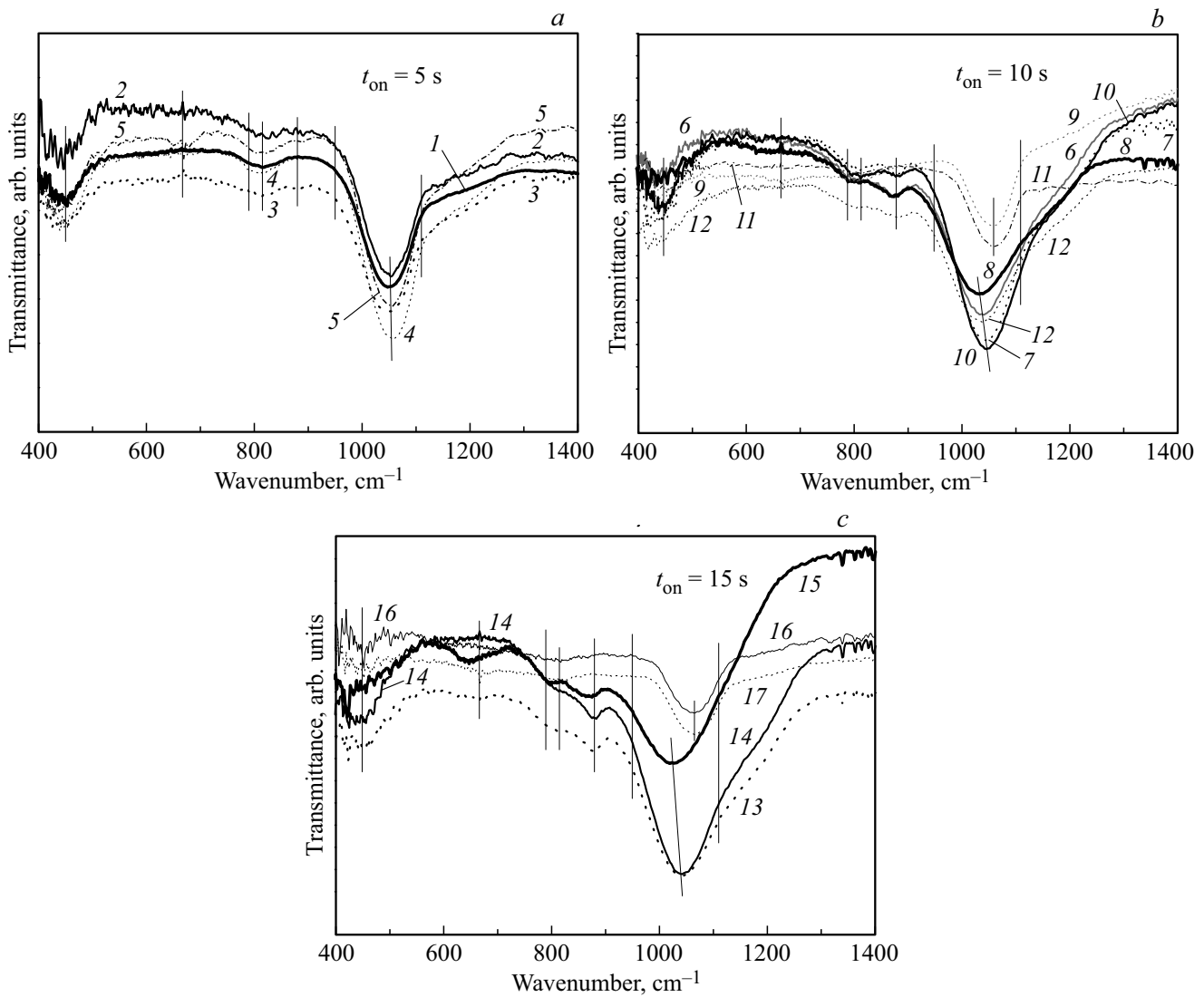


Рис. 1. ИК-спектры матрицы $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, содержащей $ncl\text{-Si}$, расположенные на катоде (отмечено) вне зоны эрозии и вблизи анода (остальное) ($C_{O_2} = 21.5$ мол%, $n = 180$): а) 1 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/5$, 2 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/5$, 3 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/5$, 4 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/5$ (на катоде), 5 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/5$ (на катоде); б) 6 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/10$, 7 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/10$, 8 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/10$, 9 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/10$ (газ — 78 мол% Ar + 22% O₂), 10 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/10$ (на катоде), 11 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/10$ (газ — 78 мол% Ar + 22% O₂) (на катоде), 12 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/10$ (78 мол% Ar + 22% O₂) (на катоде); в) 13 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/15$, 14 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$, 15 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$, 16 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ (газ — Ar + 22% O₂), 17 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ (газ — 78 мол% Ar + 22% O₂) (на катоде).

и $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/5$, когда значение x приобретает сравнительно большое значение ($x \approx 1.6-1.67$), интенсивность фотолуминесценции $ncl\text{-Si}$ ($I_{\text{PL}}^{ncl\text{-Si}}$) (рис. 3, кривые 1, 5, 8) существенно выше, чем при $C_{O_2} = 15.5$ мол% и $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/5$ ([8] — рис. 3, кривые 1, 4, 7). Следовательно, для сочетания $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/5$ основную роль в совершенстве „структуры“ аморфной матрицы, вероятно, играет содержание кислорода в газовой фазе.

В то же время при рассмотрении ситуации, когда $t_{\text{off}} = 5$ с, можно заметить, что среди сочетания $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/5, 10, 15$ только при $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/5$ в случае $C_{O_2} = 21.5$ мол% (рис. 3, кривая 1) ФЛ заметно слабее, чем при $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/5$, для $C_{O_2} = 15.5$ мол% ([8] — рис. 3, кривая 1). Последнее, видимо, можно объ-

яснить тем, что в первом случае ($C_{O_2} = 21.5$ мол%), когда $x \approx 1.67$ (табл. 1), по сравнению со вторым ($C_{O_2} = 15.5$ мол%), когда $x \approx 1.1$ ([8] — табл.), из-за сравнительно меньшего содержания SiH₄ в газовой фазе образуется в плазме заметно меньшее количество наночастиц Si — конкурентов аморфной матрице по кислороду. Как показывают исследования, такая ситуация возможна только для $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/5$, видимо, из-за очень незначительного количества наночастиц Si в плазме, для образования которых в заметном количестве времени $t_{\text{on}} = 5$ с недостаточно.

Однако в другом случае, когда $t_{\text{off}} = 5$ с и $t_{\text{on}} = 10, 15$ с (т.е. $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/10, 15$) в случае $C_{O_2} = 21.5$ мол%, ситуация меняется на противоположную (рис. 3, кривые 2, 4

Таблица 1. Характеристики ИК-спектра образцов, расположенных вблизи анода: газ — (SiH₄–Ar–O₂), номера кривых: 1–3, 6–8, 13–15; газ — (Ar + O₂), номера кривых: 9, 16

Газ	(20% SiH ₄ + 80% Ar) + 21.5% O ₂									Ar + 22% O ₂	
	1	2	3	6	7	8	13	14	15	16	9
Номер кривой на рис. 1											
<i>n</i>	180										30
<i>t</i> _{on} , с	5			10			15			10	
<i>t</i> _{off} , с	5	10	15	5	10	15	5	10	15	10	10
Σ <i>t</i> _{on} , с	900			1800			2700				
$\omega_{Si-O-Si}^R$, см ⁻¹	455	447	439	434	426	457	450	444	421	453	453
ω_{Si-H}^B , см ⁻¹	–	671	625	632	624	621	667	–	649	–	–
ω_{Si-O}^B , см ⁻¹	815	813	814	795	804	790	814	797	794	819	783
ω_{Si-H}^B , см ⁻¹	888	890	883	878	880	876	877	878	870	–	–
$\omega_{Si-O-Si}^{S(LF)}$, см ⁻¹	–	–	–	952	960	950	949	949	–	–	–
$\omega_{Si-O-Si}^{S(m)}$, см ⁻¹	1049	1053	1049	1036	1044	1037	1040	1041	1024	1066	1061
$\omega_{Si-O-Si}^{S(HF)}$, см ⁻¹	–	–	–	1143	1106	1113	1118	1107	–	–	–
<i>x</i> (отн. ед.) анод	1.61	1.67	1.61	1.42	1.54	1.44	1.48	1.5	1.24	1.87	1.79

и [8] — рис. 3, кривые 2, 3). Так, следует обратить внимание на то, что при *t*_{on} ≥ 10 с увеличение *C*_{O₂} на ~ 6 мол% по сравнению с *C*_{O₂} = 15.5 мол% существенно усиливает влияние эффекта самоиндукции на диссоциацию SiH₄ и содержание ионов кислорода в плазме. В итоге это приводит к уменьшению размера *ncl-Si* и к усилению потока наночастиц Si в сторону электродов DC-магнетрона: максимум ФЛ заметно смещается в КВ сторону (до λ ≈ 0.75 мкм), а *I*_{PL}^{*ncl-Si*} заметно увеличивается (ср. рис. 3, кривые 2, 4 и [8] — рис. 3, кривые 2, 3). Наблюдаемое можно объяснить положительным влиянием увеличения времени работы плазмы (*t*_{on} ≥ 10 с) при *t*_{off} = 5 с и ростом прозрачности аморфной матрицы (которая характеризуется большими значениями *x* ≈ 1.61–1.67) для фотолюминесценции *ncl-Si*.

Кроме перечисленного выше, следует заметить, что в ИК-спектрах всех сочетаний *t*_{off}/*t*_{on} = 5, 10, 15/5 дважды вырожденные колебания водорода ω_{Si-H}^B в области ~ 630 см⁻¹, дублет ω_{Si-H}^R при ~ 815 и ~ 890 см⁻¹ проявляются слабо (рис. 1, а, кривые 1, 2, 3). Только при увеличении рис. 1, а в ~ 2.5 раза с трудом можно определить значения этих мод (табл. 1, кривые 1, 2, 3). Низкочастотные ($\omega_{Si-O-Si}^{S(LF)}$) и высокочастотные ($\omega_{Si-O-Si}^{S(HF)}$) плечи главной полосы поглощения вообще не проявляются (рис. 1, а), что характерно для больших значений *x* в *a-SiO_x:H*.

3.1.2. *t*_{on} = 10 с, *t*_{off} = 5, 10, 15 с (рис. 1, б).

ИК-спектры для *C*_{O₂} = 21.5 мол% и *t*_{off}/*t*_{on} = 5, 10, 15/10 также демонстрируют более четкие полосы поглощения $\omega_{Si-O-Si}^R$ ≈ 420–460 см⁻¹ и $\omega_{Si-O-Si}^{S(m)}$ ≈ 1037–1045 см⁻¹

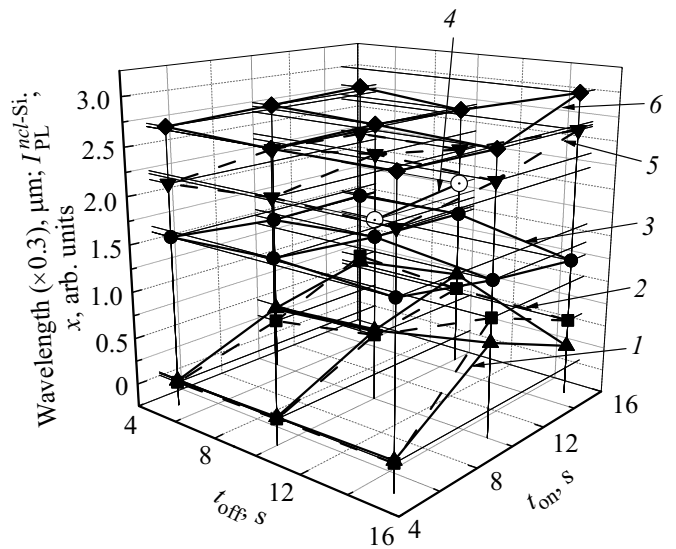


Рис. 2. Связь характеристик матрицы *a-SiO_x:H* и содержащихся в ней *ncl-Si* в зависимости от соотношения *t*_{off} и *t*_{on} (*n* = 180, *C*_{O₂} = 21.5 мол%): 1 — *I*_{PL}^{*ncl-Si*} (для λ = 0.7–0.85 мкм), 2 — *I*_{PL}^{*ncl-Si*} (для λ = 0.85–1.0 мкм), 3 — *x* (в *a-SiO_x:H*, газ — SiH₄ + Ar + 21.5% O₂), 4 — *x* (в *a-SiO_x*, газ — 78 мол% Ar + 22% O₂), 5 — λ (0.7–0.85 мкм), 6 — λ (0.85–1.0 мкм).

(рис. 1, б; табл. 1; рис. 2, кривая 3) по сравнению с *C*_{O₂} = 15.5 мол% ([8] — рис. 1, б). Значения *x* ≈ 1.42–1.54 при *t*_{off}/*t*_{on} = 5, 10, 15/10 заметно ниже значений *x* ≈ 1.61–1.67 при *t*_{off}/*t*_{on} = 5, 10, 15/5 (табл. 1), что объясняется сравнительно малой долей

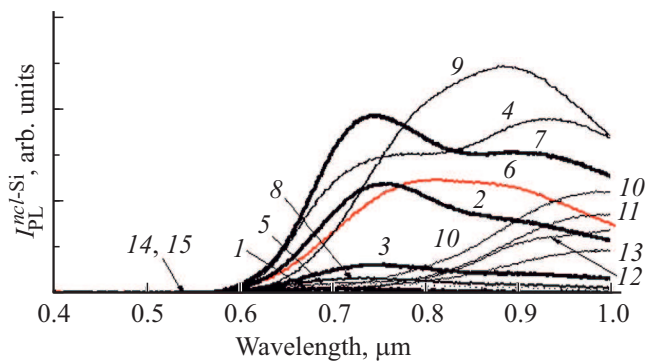


Рис. 3. Спектры ФЛ $ncl\text{-Si}$ в матрице $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, полученные на катоде (отмечено) вне зоны эрозии и вблизи анода (остальное) в условиях модулированной DC-плазмы ($n = 180$, $C_{O_2} = 21.5\text{ мол\%}$), в зависимости от сочетания значений t_{off} и t_{on} : 1 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/5$, 2 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/10$, 3 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/10$ (на катоде), 4 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/15$, 5 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/5$, 6 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/10$, 7 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$, 8 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/5$, 9 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/10$, 10 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$, 11 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$ (на катоде), 12 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ ($C_{O_2} = 13.5\text{ мол\%}$), 13 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ ($C_{O_2} = 13.5\text{ мол\%}$, на катоде), 14 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ (78 мол% Ar + 22% O_2), 15 — $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ (78 мол% Ar + 22% O_2 , на катоде).

ионов кислорода, идущего на формирование аморфной матрицы, из-за более интенсивного присоединения в плазме ионов кислорода к наночастицам Si при относительно большом $t_{\text{on}} = 10\text{ с}$.

Заметно более низкие значения x при $C_{O_2} = 15.5\text{ мол\%}$ — $x \approx 1.1\text{--}1.27$ ([8] — табл.) по сравнению с 21.5 мол\% — $x \approx 1.61\text{--}1.67$ (табл. 1) при одинаковом сочетании $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/10$ можно объяснить более высоким содержанием кислорода в газовой фазе и их ионов в плазме при $C_{O_2} = 21.5\text{ мол\%}$. Увеличение содержания ионов кислорода в плазме на $\sim 6\text{ мол\%}$ по сравнению с $C_{O_2} = 15.5\text{ мол\%}$ достаточно как для увеличения x в $a\text{-SiO}_x$, так и для усиления потока наночастиц Si за счет прилипания ионов кислорода к последним. Сказанное однозначно характеризуется зависимостью $I_{\text{PL}}^{ncl\text{-Si}} = f(\lambda)$: кривые 2, 6, 9 на рис. 3 для $C_{O_2} = 21.5\text{ мол\%}$ выше кривых 2, 5, 8 на рис. 3 [8] для $C_{O_2} = 15.5\text{ мол\%}$ соответственно.

Для одного и того же сочетания $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/10$ главная полоса поглощения при $C_{O_2} = 21.5\text{ мол\%}$ (рис. 1, б, кривые 6, 7, 8; табл. 1) по сравнению с $C_{O_2} = 15.5\text{ мол\%}$ ([8] — рис. 1, б, кривые 8, 9, 10; табл.) обладает достаточно хорошо проявляемыми низкочастотными ($\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(LF)}} \approx 950\text{--}960\text{ см}^{-1}$) и высокочастотными ($\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(HF)}} \approx 1105\text{--}1145\text{ см}^{-1}$) плечами, что также вызвано увеличением содержания кислорода в газовой фазе и их ионов в плазме. Это же следует отнести и к дублету $\omega_{\text{Si-H}}^{\text{R}} \sim 800$ и $\sim 880\text{ см}^{-1}$. В то же время, как и в случае с $t_{\text{on}} = 5\text{ с}$, дважды вырожденные колебания водорода $\omega_{\text{Si-H}}^{\text{B}} \approx 630\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре проявляются плохо.

В ИК-спектрах образцов, полученных с использованием (78 мол% Ar + 22 мол% O_2)-газовой фазы, перечисленные выше особенности (колебательные движения кислорода в виде качания $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{R}} \approx 500\text{ см}^{-1}$, плечи $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(LF)}}$ и $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(HF)}}$ практически не наблюдаются (рис. 1, б, кривая 9; табл. 1). Применение (78 мол% Ar + 22 мол% O_2)-газовой смеси при $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ и $10/10$ приводит к увеличению $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}}$ до 1066 см^{-1} или к увеличению x до ≈ 1.87 из-за отсутствия конкуренции по кислороду в плазме, которую могли бы вызвать наночастицы Si аморфной матрицы, так как в плазме при бомбардировке Si-мишени аргоном появляется сравнительно незначительное количество наночастиц Si (рис. 1, б, кривая 9; табл. 1; рис. 2, кривая 4). Применение $t_{\text{on}} = 15\text{ с}$ по сравнению с $t_{\text{on}} = 10\text{ с}$ при одинаковом $t_{\text{off}} = 10\text{ с}$ дает увеличение x от 1.79 до 1.87, что может быть обусловлено ростом в плазме количества атомных кластеров, ответственных за формирование аморфной матрицы. Это говорит о том, что даже при использовании (Ar- O_2)-газовой смеси в отсутствие SiH_4 , когда в плазме образуется сравнительно мало наночастиц Si (рис. 1, б, кривая 9; рис. 1, с, кривая 11; табл. 1), модуляция DC-плазмы за счет увеличения t_{on} также сказывается на составе аморфной матрицы (усиливается ионизация кислорода).

Как видно из рис. 3, увеличение t_{on} до 10 с для $t_{\text{off}} = 10, 15\text{ с}$ создает условия для роста такого количества наночастиц Si и ионов кислорода (т. е. такого потока наночастиц Si в сторону электродов DC-магнетрона) в плазме, что это приводит к заметному увеличению $I_{\text{PL}}^{ncl\text{-Si}}$ и к появлению КВ-излучения (рис. 3, кривые 6, 9). Аналогичное можно сказать, если сравнивать кривые $I_{\text{PL}}^{ncl\text{-Si}} = f(\lambda)$ для $C_{O_2} = 21.5\text{ мол\%}$ (рис. 3, кривые 2, 6, 9) и для $C_{O_2} = 15.5\text{ мол\%}$ ([8] — рис. 3, кривые 2, 5, 8).

3.1.3. $t_{\text{on}} = 15\text{ с}$, $t_{\text{off}} = 5, 10, 15\text{ с}$ (рис. 1, с).

Наименьшее различие воздействия параметров модуляции плазмы на характеристики ИК-спектров полученных образцов наблюдается для $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/15$ и $10/15$ (рис. 1, с, кривые 13, 14; табл. 1; рис. 2, кривая 3). Исключение составляет ИК-поглощение для $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$, которое соответствует наименьшему значению $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}} \approx 1024\text{ см}^{-1}$ ($x \approx 1.24$) среди всех других полученных здесь одноименных характеристик (рис. 1, а, б, с; табл. 1; рис. 2, кривая 3) и характеризуется отсутствием НЧ ($\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(LF)}}$)- и ВЧ ($\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(HF)}}$)-плеч главной полосы поглощения. Наблюдаемая во многих опытах зависимость значения x в $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ от количества наночастиц Si в плазме (которые составляют конкуренцию аморфной матрице по кислороду) в случае $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$, видимо, не соблюдается (или соблюдается в очень малой степени). Так, несмотря на то что состав аморфных матриц, полученных при $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$ и $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10/10$, значительно различается ($x \approx 1.24$ — рис. 1, с, кривая 15; $x \approx 1.42$

и 1.54 — рис. 1, *b*, кривые 6, 7 и табл. 1 соответственно), наибольшие значения $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$ (рис. 3, кривые 10 и 2, 6 соответственно), наблюдаемые в этих образцах, сравнимы. Причем модуляция DC-плазмы при $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$ по сравнению с $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10/10$ не приводит к появлению в аморфной матрице *ncl-Si* таких же малых размеров: ФЛ *ncl-Si* фиксируется в диапазоне длин волн $\lambda \approx 0.9\text{--}1.0\text{ мкм}$ при $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$ (рис. 3, кривая 10), а при $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10/10$ ФЛ смещается в КВ сторону — к $\lambda \approx 0.7\text{--}0.95\text{ мкм}$ (рис. 3, кривые 2, 6). Возможно, это связано с гибелью наночастиц Si и атомных кластеров (ответственных за формирование аморфной матрицы $a\text{-SiO}_x$ и *ncl-Si*) в рабочем объеме за столь длительный период нахождения магнита в выключенном состоянии ($t_{\text{off}} = 15\text{ с}$). Данное заключение подтверждается низкими значениями $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$ и $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$ для образцов, полученных при одинаковых сочетаниях $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$, но различном C_{O_2} : при $C_{\text{O}_2} = 15.5\text{ мол\%}$ $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} \approx 1019\text{ см}^{-1}$ ($x \approx 1.17$) ([8] — рис. 1, *c*, кривая 16, табл.) и $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$ ([8] — рис. 3, кривая 9); при $C_{\text{O}_2} = 21.5\text{ мол\%}$ $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} \approx 1024\text{ см}^{-1}$ ($x \approx 1.24$) (рис. 1, *c*, кривая 15, табл. 1) и $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$ (рис. 3, кривая 10).

При незначительном отличии положения главной полосы поглощения при $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/15$ и $10/15$ (рис. 1, *c*, кривые 13, 14 соответственно; рис. 2, кривая 3) этим режимам работы плазмы свойственна наибольшая $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$, правда, наблюдаемая для разных $\lambda \approx 0.95$ и 0.75 мкм (рис. 3, кривые 4 и 7 соответственно и рис. 2, кривые 5, 6). В то же время, если сравнивать влияние параметров модуляции плазмы $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/10$ и $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10/15$ (рис. 3, кривые 3, 6, 9 и 4, 7 соответственно) на $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$, то можно заметить значительное увеличение значения $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$ с ростом t_{on} от 10 до 15 с.

Полосы ИК-поглощения при $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10/15$ (рис. 1, *c*, кривые 13, 14), соответствующие колебательным движениям кислорода в виде качания $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R \approx 500\text{ см}^{-1}$, не фиксируются, а дважды вырожденные колебания водорода $\omega_{\text{Si-H}}^B \approx 625\text{--}627\text{ см}^{-1}$, дублет $\omega_{\text{Si-H}}^R \approx 800$ и 875 см^{-1} , $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{LF})}$ и $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(\text{HF})}$ четко просматриваются на рис. 1, *c*, кривые 13, 14, табл. 1.

В случае, когда газовая фаза состоит только из (78 мол% Ar + 22% O₂), аморфная матрица характеризуется относительно большим значением $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} \approx 1066\text{ см}^{-1}$ ($x \approx 1.87$) (рис. 1, *c*, кривая 16, табл. 1) и практически не содержит *ncl-Si* ($I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}} \approx 0$) (рис. 3, кривая 14). Обоснование наблюдаемого поведения образцов в аргоно-кислородной газовой фазе приведено в предыдущем разделе для $t_{\text{on}} = 10\text{ с}$.

3.2. Сравнение свойств образцов, расположенных на аноде и на катоде

В работе была осуществлена попытка выяснить, как распределяются наночастицы Si по потокам, направленным в противоположные стороны, в сторону анода и в

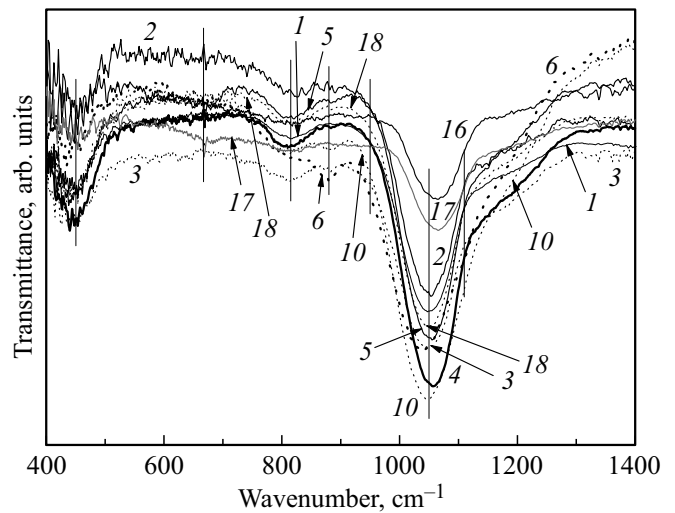


Рис. 4. ИК-спектры матрицы $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, содержащей *ncl-Si*, расположенные на катоде вне зоны эрозии и вблизи анода: $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/5$: 1 — анод, 18 — катод; $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/5$: 2 — анод, 5 — катод; $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/5$: 3 — анод, 4 — катод; $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/10$: 6 — анод, 10 — катод; $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ (78 мол% Ar + 22% O₂): 16 — анод, 17 — катод.

сторону катода. Для этого проведено несколько экспериментов в атмосферах (SiH₄ + Ar + O₂) при $C_{\text{O}_2} = 21.5$ и 13.5 мол\% и (78 мол% Ar + 22 мол% O₂) с различными сочетаниями $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}$, когда подложки из *c-Si* в каждом опыте помещались как на электроизолированном подложкодержателе вблизи и выше анода, так и на катоде вне его зоны эрозии.

Результаты ИК спектроскопии приведены на рис. 1, 4 и в табл. 2: $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/5$ (рис. 4, кривые 1, 18, табл. 2), $10/5$ (рис. 1, *a*, кривые 2, 5; рис. 4, кривые 2, 5, табл. 2), $15/5$ (рис. 1, *a*, кривые 3, 4; рис. 4, кривые 3, 4, табл. 2), $5/10$ (рис. 1, *b*, кривые 6, 10; рис. 4, кривые 6, 10, табл. 2), $15/10$ (рис. 1, *b*, кривые 8, 12) — ($C_{\text{O}_2} = 21.5\text{ мол\%}$); а также $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/10$ (рис. 1, *b*, кривые 9, 11), $10/15$ (рис. 1, *c*, кривые 16, 17; рис. 4, кривые 16, 17, табл. 2) в атмосфере (78 мол% Ar + 22 мол% O₂). Как видно, особенности ИК-спектра поглощения образцов, расположенных вблизи анода и на катоде, практически идентичны. Различие состоит только в интенсивности ИК-поглощения, обусловленного, видимо, неодинаковой толщиной пленок.

Результаты ФЛ представлены на рис. 3: $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/10$ (рис. 3, кривые 2, 3), $15/15$ (рис. 3, кривые 10, 11) — ($C_{\text{O}_2} = 21.5\text{ мол\%}$) и $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ (рис. 3, кривые 13, 14) — ($C_{\text{O}_2} = 13.5\text{ мол\%}$) — все в атмосфере (SiH₄ + Ar + O₂), а также $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ (рис. 3, кривые 14, 15) в атмосфере (78 мол% Ar + 22 мол% O₂).

Как видно из рис. 1, 4 и табл. 2, для всех пар образцов, полученных при одном и том же сочетании $t_{\text{off}}/t_{\text{on}}$ и при $t_{\text{on}} = 5\text{ с}$ в атмосфере (SiH₄ + Ar + O₂) с $C_{\text{O}_2} = 21.5\text{ мол\%}$, их расположение вблизи анода и на катоде практически мало сказывается на характеристиках

Таблица 2. Характеристики ИК-спектра образцов, находящихся вблизи анода: газ — (SiH₄–Ar–O₂), номера кривых: 1, 2, 3, 6; газ — (Ar + O₂, номер кривой: 16 и на катоде вне его эрозии: газ — (SiH₄–Ar–O₂), номера кривых: 4, 5, 10, 15, газ — (Ar + O₂), номер кривой: 17

Газ	(20% SiH ₄ + 80% Ar) + 21.5% O ₂								Ar + 22% O ₂	
	1	18	2	5	3	4	6	10	16	17
t_{on}, c	5				10				15	
t_{off}, c	5		10		15		5		10	
$\Sigma t_{on}, c$	900				1800				2700	
$\omega_{Si-O-Si}^R, cm^{-1}$	455	448	447	447	439	440	434	450	453	453
ω_{Si-H}^B, cm^{-1}	–	–	671	669	625	621	632	632	–	–
ω_{Si-O}^B, cm^{-1}	815	813	813	813	814	811	795	807	819	821
ω_{Si-H}^B, cm^{-1}	888	883	890	886	883	884	878	883	–	–
$\omega_{Si-O-Si}^{S(LF)}, cm^{-1}$	–	–	–	–	–	–	952	966	–	–
$\omega_{Si-O-Si}^{S(m)}, cm^{-1}$	1049	1049	1053	1053	1049	1053	1036	1051	1066	1066
$\omega_{Si-O-Si}^{S(HF)}, cm^{-1}$	–	–	–	–	–	–	1143	1132	–	–
x (отн. ед.)	1.61	1.61	1.67	1.67	1.61	1.63	1.42	1.64	1.87	1.87
Расположение подложек	Анод	Катод	Анод	Катод	Анод	Катод	Анод	Катод	Анод	Катод

ИК-спектров: например, при $t_{off}/t_{on} = 5, 10, 15/5$ для них значения $\omega_{Si-O-Si}^{S(m)} \approx 1049$ и 1053 см^{-1} ($x \approx 1.61$ и 1.67) близки друг к другу, видимо, из-за малого значения t_{on} . Только для $t_{off}/t_{on} = 5/10$ значения $\omega_{Si-O-Si}^{S(m)} \approx 1043$ (анод) и 1132 см^{-1} (катод) и ($x \approx 1.42$ и 1.64 соответственно) имеют заметную разницу. Более высокому содержанию кислорода в аморфной матрице на катоде по сравнению с матрицей на аноде соответствует меньшее количество ncl -Si, чем на аноде. Об этом свидетельствует более низкое расположение кривых $I_{PL}^{ncl-Si} = f(\lambda)$ для образцов на катоде по сравнению с образцами на аноде (рис. 3, кривые 2 и 3, 10 и 11, 12 и 13). С одной стороны, это подтверждает то, что в плазме конкуренция по кислороду между атомными кластерами, ответственными за формирование ncl -Si и аморфной матрицы на катоде, также существует. С другой стороны, различие состава матриц и содержания в них ncl -Si на аноде и на катоде, видимо, обусловлено существованием неоднородности плазмы по отношению к аноду и катоду. Например, наличие замкнутого магнитного поля у распыляемой поверхности мишени локализует плазму непосредственно у мишени [12]. Удержание вторичных электронов (эмитированных катодом) магнитным полем приводит к более высокой плотности плазмы в этой области [13]. Все это, видимо, при достаточно больших значениях $t_{on} \geq 10$ с может приводить к наблюдаемому эффекту. Однако эта гипотеза требует дальнейшей доработки.

В отсутствие SiH₄ в газовой фазе при $t_{off}/t_{on} = 10/10$ (рис. 1, *b*, кривые 9, 11) и $t_{off}/t_{on} = 5/10$ (рис. 1, *c*, кри-

вые 16, 17; рис. 4, кривые 16, 17, табл. 2) характеристики ИК-спектров образцов на катоде и вблизи анода практически не отличаются друг от друга: $\omega_{Si-O-Si}^{S(m)} \approx 1066 \text{ см}^{-1}$ ($x \approx 1.87$), так как основным источником a -SiO_x:H является силан, а не мишень из c -Si.

Как и следовало ожидать, значения I_{PL}^{ncl-Si} образцов, полученных в отсутствие SiH₄ при $C_{O_2} = 22$ мол% вблизи анода и на катоде, также не различимы, так как практически равны нулю.

На наш взгляд, с точки зрения познания работы модулированной DC-плазмы очень важно обратить внимание на практически идентичную форму кривых $I_{PL}^{ncl-Si} = f(\lambda)$ для каждой пары образцов вблизи анода и на катоде, полученной при $t_{off}/t_{on} = 5/10$ (рис. 3, кривые 2, 3), $t_{off}/t_{on} = 15/15$ (рис. 3, кривые 10, 11) для $C_{O_2} = 21.5$ мол%, а также при $t_{off}/t_{on} = 10/15$ для $C_{O_2} = 13.5$ мол% (рис. 3, кривые 12, 13) и для $C_{O_2} = 15.5$ мол% (не показаны). Наблюдаемая идентичность форм кривых $I_{PL}^{ncl-Si} = f(\lambda)$ в первом приближении говорит о том, что потоки наночастиц Si, направленные в сторону анода и к катоду, по своему составу состоят из набора ncl -Si, соотношение которых по размеру в обоих потоках практически одинаково. Причем, видимо, это имеет место при различном количестве ncl -Si одного и того же размера в каждом потоке, так как кривые $I_{PL}^{ncl-Si} = f(\lambda)$, соответствующие образцам одного и того же опыта, вблизи анода располагаются выше, чем образцы на катоде (ср. на рис. 3, кривые 2 и 3, 10 и 11).

Наблюдаемое различие состава образцов на катоде и аноде вызвано, вероятно, тем, что количество от-

рицательно заряженных $ncl\text{-Si}$ за счет одновременного прилипания к ним электронов [10] и ионов кислорода больше количества положительно заряженных наночастиц Si, к которым прилипают только ионы кислорода. В результате электрическое поле DC-магнетрона действует на по-разному заряженные наночастицы Si так, что составы образцов, расположенные на катоде вне его зоны эрозии и вблизи анода на электроизолированном подложкодержателе, по всей вероятности, практически различаются только по концентрации $ncl\text{-Si}$ в аморфной матрице $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. Более корректное объяснение наблюдаемому эффекту требует дополнительных исследований.

4. Заключение

Исследованиями показано, что при прочих равных условиях на содержание кислорода в аморфной матрице $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ и на количество $ncl\text{-Si}$ в ней влияют как концентрация кислорода в газовой фазе, так и параметры модуляции во времени DC-плазмы (действие эффекта самоиндукции при многократном выключении и включении катушки магнита). В данной работе содержание кислорода в газовой фазе ($\text{SiH}_4\text{-Ar-O}_2$) увеличено по сравнению с [8] на 6 мол% и доведено до $C_{\text{O}_2} = 21.5$ мол%. Увеличение C_{O_2} на ~ 6 мол% по сравнению с $C_{\text{O}_2} = 15.5$ мол% [8] приводит к более совершенной аморфной матрице, о чем говорят более четкие спектры ИК-поглощения, начиная с относительно неблагоприятными для интенсивности ФЛ условиями модуляции DC-плазмы — $t_{\text{on}} = 5$ с.

Сравнивая полученные результаты проведенных экспериментов замечено, что при всех используемых временах нахождения катушки магнита в выключенном состоянии (t_{off}) с увеличением времени нахождения магнита во включенном состоянии (t_{on}) от 5 до 15 с значение x в $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ уменьшается от $x \approx 1.67$ до $x \approx 1.24$, а $I_{\text{PL}}^{ncl\text{-Si}}$ возрастает со смещением излучения в КВ-сторону. Все это сопровождается усилением ФЛ в КВ-области спектра. На величины x в $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ и $I_{\text{PL}}^{ncl\text{-Si}}$ сказывается существующая конкуренция по присоединению кислорода в плазме между наночастицами Si и атомными кластерами, ответственными за формирование аморфной матрицы. Наибольшая $I_{\text{PL}}^{ncl\text{-Si}}$ получена при сочетаниях $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/10$ и 5, 10/15 в области длин волн $\lambda \approx 0.75\text{--}0.9$ мкм при $C_{\text{O}_2} = 21.5$ мол%.

Замечена идентичность форм кривых $I_{\text{PL}}^{ncl\text{-Si}} = f(\lambda)$ образцов, расположенных вблизи анода и на катоде вне его зоны эрозии. Причем кривая $I_{\text{PL}}^{ncl\text{-Si}} = f(\lambda)$ образцов вблизи анода всегда выше, чем образцов на катоде. Однако замечено влияние расположения образца вблизи анода и на катоде на ИК-спектр в зависимости от величины t_{on} , вероятно, обусловленного локализацией плазмы вблизи катода—мишени только в присутствии SiH_4 в газовой смеси.

Следует отметить, что с целью оценки перспективы возможности одновременного увеличения прозрачности аморфной матрицы и усиления ФЛ $ncl\text{-Si}$ за счет увеличения содержания кислорода в газовой смеси ($\text{SiH}_4 + 80\% \text{Ar}$) + O_2 успешно проведены опыты с $C_{\text{O}_2} = 23.5$ мол% [7].

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z.H. Lu, D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau. Nature (London), **378**, 258 (1995).
- [2] D.J. Lockwood. Sol. St. Commun., **92**, 101 (1994).
- [3] D.J. Lockwood, A.G. Wang. Sol. St. Commun., **94**, 905 (1995).
- [4] Y.Q. Wang, G.L. Kong, W.D. Chen, H.W. Diao, C.Y. Chen, S.B. Zhang. Appl. Phys. Lett., **81**, 4174 (2002).
- [5] L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. Appl. Phys. Lett., **81**, 4248 (2002).
- [6] Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto. J. Phys.: Condens. Matter, **8**, 4823 (1996).
- [7] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, И.Н. Трапезникова. ФТП, **50**, 538 (2016).
- [8] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова. ФТП, **52**, 1137 (2018).
- [9] A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J.Ph. Blondeau, C. Laure. J. Appl. Phys., **70**, 1991 (1991).
- [10] L. Boufendi, A. Plain, J.Ph. Blondeau, A. Bouchoule, C. Laure, M. Toogood. Appl. Phys. Lett., **60**, 169 (1992).
- [11] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A, **4**, 689 (1986).
- [12] Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. Магнетронные распылительные системы (М., Радио и связь, 1982).
- [13] H. Conrads, M. Schmidt. Plasma Sources Sci. Technol., **9**, 441 (2000).

Редактор Г.А. Оганесян

Formation of *ncl*-Si in the amorphous matrix $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, located near the anode and at the cathode, using a time–modulated DC-plasma with $(\text{SiH}_4\text{–Ar–O}_2)$ -gas phase ($C_{\text{O}_2} = 21.5 \text{ mol\%}$)

Yu.K. Undalov¹, E.I. Terukov^{1,2}, I.N. Trapeznikova¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg Electronical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The results of studies of the production of *ncl*-Si in the amorphous matrix $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ using a time–modulated DC-plasma at an elevated oxygen content $C_{\text{O}_2} = 21.5 \text{ mol\%}$ in the gas mixture $(\text{SiH}_4\text{–Ar–O}_2)$. The plasma modulation consisted in multiple $n = 180$ switching on for the time $t_{\text{on}} = 5, 10, 15 \text{ s}$ and switching off for the time $t_{\text{off}} = 5, 10, 15 \text{ s}$ from the coil of the magnet DC-magnetron. At the same time, to strengthen the processes of dissociation of SiH_4 , the formation of the nanoparticles of Si, the ionization of oxygen and *ncl*-Si flows in the direction of the electrodes we used the effect of self–induction. The samples were located both on an electrically insulated substrate holder near the anode and on the cathode outside its erosion zone. These experiments have shown that the shape of the curves of dependence of photoluminescence intensity $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$ on the wavelength λ for all pairs of samples at the anode and at the cathode are identical. When little value t_{on} ($t_{\text{on}} = 5 \text{ s}$), the difference pattern affects IR-spectra poorly. The increase in $t_{\text{on}} \geq 10$ and small $t_{\text{off}} = 5 \text{ s}$ leads to the enrichment of the amorphous matrix, located at the cathode (compared to the anode), oxygen. Determined the optimum modulation parameters of the plasma $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/10$ and $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10/15$ when the amorphous matrix had a „perfect structure“ and the transparency to radiation, and $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$ would be the largest in the region $\lambda \approx 0.75\text{–}0.9 \mu\text{m}$.