

# Нанокластеры кремния, ncl-Si, в матрице гидрированного аморфного субокисла кремния, $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ( $0 < x < 2$ )

## Обзор

© Ю.К. Ундалов<sup>¶</sup>, Е.И. Теруков

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

(Получена 13 октября 2014 г. Принята к печати 18 ноября 2014 г.)

В работе проведен обзор литературы, касающейся плазменных способов получения и исследований нанокластеров кремния (ncl-Si) в кристаллической ( $c\text{-SiO}_2$ ) и в аморфной ( $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ) матрицах. Рассмотрено влияние модуляции разрядов, высокочастотного (RF) или на постоянном токе (DC), на кинетику роста ncl-Si. Анализ результатов изучения состава плазмы проведен на основе исследований методами инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии и сканирования лазерным лучом. Описано поведение наночастиц в зависимости от их заряда и размеров в плазме под действием электрических, магнитных, гравитационных сил, а также под влиянием газодинамики входящих в плазму газов. Проанализированы данные изучения матрицы (пленок  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ) с помощью инфракрасной спектроскопии. Также описаны фотолюминесцентные свойства ncl-Si, получаемых различными способами.

## 1. Введение

Нанокластеры кремния, ncl-Si, характеризуются присутствием или отсутствием дальнего порядка в атомном окружении. Первые относятся к так называемым нанокристаллам (nc-Si), а вторые — к аморфным нанокластерам ( $a\text{-ncl-Si}$ ). Технология и свойства этих наночастиц с различной степенью упорядочения атомов сильно различаются. Каждый из двух типов требует отдельного рассмотрения. Здесь мы рассмотрим опубликованные результаты исследований неупорядоченной системы аморфного гидрированного субокисла кремния ( $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ), содержащей  $a\text{-ncl-Si}$ .

Атомные кластеры нанометровых размеров ( $d \lesssim 10$  нм), сравнимых с де-бройлеровской длиной волны электронов, фотонов и экситонов, характеризуются появлением в них „квантовых размерных эффектов“. Одной из основных причин резкого отличия физических и химических свойств наноразмерных частиц по сравнению с объемным материалом той же природы является увеличение роли относительной доли поверхностных атомов. Последние находятся в других условиях, чем атомы, составляющие „объемную фазу“ ( $d > 100$  нм). Поверхностные атомы нанокластеров не соединены друг с другом. В „объемной“ же фазе они взаимодействуют друг с другом, расходуя на это свою энергию. В наночастицах, если сравнивать их с „объемной“ фазой того же состава, изменяются координационное число, симметрия локального окружения и прочее. Другими словами, уменьшение размеров атомных кластеров до  $d \lesssim 100$  нм приводит к возрастанию роли поверхностной энергии [1–3]. Например, параметр кристаллической решетки кремния,  $c\text{-Si}$ , начинает резко увеличиваться при уменьшении размера его кластера начиная с  $d \approx 10$  нм [4]. Известно также, что увеличение

толщины пленки до размеров  $d \approx 100$  нм приводит к ее самопроизвольной кристаллизации уже при 300 К [5]. Кроме того, рентгенограммы аморфных веществ и наноразмерных частиц ( $d < 1$  нм) показывают размытые дифракционные максимумы и диффузное рассеяние (галло) при длине волны рентгеновского излучения 0.1–1 нм из-за отсутствия дальнего атомного порядка [1,6].

Уменьшение размеров нанокластеров приводит к радикальным изменениям отношения их площади поверхности к объему, что особенно проявляется начиная с диаметра  $d \approx 4$  нм. Вот почему любая реконструкция поверхности нанокластера, например, пассивация кислородом и (или) водородом оборванных внешних связей, сильно влияет на его физические и химические свойства [7]. Это наглядно проявляется, например, для сферы на зависимости  $S/V = 3/R = f(R)$ , где  $S$  и  $V$  — поверхность и объем сферы с радиусом  $R$  соответственно. Как показано в работе [7], в нанокластерах кремния, ncl-Si, с  $d \leq 2.5$  нм атомы с двойной связью, например, кислорода, серы и  $\text{CH}_2$ , воздействуют на величину оптической ширины запрещенной зоны,  $E_g^{\text{opt}}$ , существенно сильнее, чем односвязанные водород и даже такие электроотрицательные атомы, как F и Cl (красное смещение). Более того, пассиватор с двойной связью, например кислород, локально искажает  $sp^3$ -ядро на поверхности ncl-Si значительно сильнее, чем односвязанный водород. Следовательно, химия поверхности ncl-Si должна быть учтена при качественном объяснении оптических свойств наночастиц [7].

Таким образом, интерес к нанокластерам кремния, ncl-Si, вызван их необычными свойствами, которые значительно отличаются от свойств „объемных“ кластеров аналогичного состава [1,8,9]. Так, существование ncl-Si в широкозонных аморфных матрицах  $a\text{-SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) обеспечивает эффективное излучение света при 300 К в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра.

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

## 2. Нанокластеры кремния: плазменные способы их получения, состав плазмы

Изолированные  $\text{ncl-Si}$  получают термическим испарением, например,  $c\text{-Si}$ ,  $a\text{-SiO}$  [10,11], или лазерной абляцией [6,12]. Для получения эффективной фотолуминесценции оба метода требуют последующего отжига в кислородсодержащей атмосфере при высокой температуре или во влажной атмосфере при 300 К, чтобы осуществлялась пассивация оборванных поверхностных связей  $\text{ncl-Si}$ , служащих центрами безызлучательной рекомбинации [6,12,13].

Наиболее известным и развитым способом получения  $\text{ncl-Si}$  в аморфных матрицах  $a\text{-SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) или в кристаллическом  $\text{SiO}_2$  является химическое осаждение из газовой фазы, стимулированное плазмой (PECVD). Вначале напыляют пленку гидрированного аморфного субоксид кремния,  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  ( $0 < x \leq 2$ ), с помощью высокочастотной плазмы (RF-плазмы) или плазмы на постоянном токе (DC-плазма), используя для этого, например, в качестве рабочего газа смесь ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ). Затем полученную пленку  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  отжигают при температуре  $T_{\text{ан}} \approx 1000^\circ\text{C}$ . При такой температуре происходит разложение и кристаллизация метастабильной матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  с образованием  $c\text{-SiO}_2$  и  $\text{nc-Si}$ , находящихся внутри этой матрицы [10,14–18]. В этом случае оборванные поверхностные связи  $\text{nc-Si}$  пассивированы кислородом.

Несколько иначе создают  $\text{ncl-Si}$  в аморфных матрицах  $a\text{-Si}$ ,  $a\text{-Si:H}$ ,  $a\text{-Si:O:H}$ ,  $a\text{-SiO}_2\text{:H}$ ,  $a\text{-SiO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ . Все процессы получения аморфных матриц проводят при температурах  $T_s \leq 350^\circ\text{C}$  [10,13,19]. Создают такие неупорядоченные пленки, содержащие  $\text{ncl-Si}$ , методом PECVD. В случае применения этого метода в зависимости от того, какого состава требуется получить аморфную матрицу, используют смесь газов ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) — получают  $a\text{-Si:O}$  или  $a\text{-SiO}_2$ , газ  $\text{SiH}_4$  или ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ ) — получают  $a\text{-Si:H}$ ; если газ состоит из смеси ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ ), то получают  $a\text{-Si:O:H}$  или  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  [20–23], для этого применяют RF- [13, 24] или DC-плазму [15,25].

## 3. Изучение состава плазмы, используемой для получения $\text{ncl-Si}$

Известно, что в процессе применения метода PECVD, например, с использованием  $\text{SiH}_4$  в RF-плазме происходит рождение и рост „пылевых“ частиц кремния нанометровых и даже микрометровых размеров [26–28]. Зарождение наночастиц кремния в аргоно-силановой RF-плазме происходит в первые сотни миллисекунд, причем большинство из них являются нейтральными [29]. Наблюдаемую скорость роста „пылевых“ частиц в плазме объясняют прилипанием к этим частицам положительных [28] и (или) отрицательных [28,30,31] ионов,

а также нейтральных частиц, образующихся в разряде в результате как неупругих (например, за счет электронов вторичной эмиссии), так и упругих столкновений с электронами. Так, в [32] наблюдали линейное и быстрое увеличение диаметра наночастиц (со скоростью 10 нм/с).

Процесс образования и роста „пылевых“ частиц, согласно [31], протекает в три этапа: фазы начального роста, фазы коагуляции и фазы насыщения. На первом этапе частицы правильной формы растут до размеров 1–10 нм. При этом считается, что скорость роста „пылевых“ частиц в RF-плазме существенно выше [31], чем скорость роста пленок из газовой фазы (или сравнима с ней [28]). Время образования зародышевых центров считается равным  $(1-10) \cdot 10^{-3}$  с [33,34]. Согласно [35], процесс образования „пылевых“ зародышевых анионов в плазме зависит от длительности горения разряда [36] и от частоты RF-разряда (модулирование частоты производилось в диапазоне 0–100 кГц). Выяснено, что модуляция RF-плазмы по частоте и по времени периодически включаемого разряда [35] может значительно влиять на процесс формирования „пылевых“ частиц. Замечено, что концентрация анионов в разряде существенно зависит от частоты RF-плазмы, а катионов — незначительно.

Стадия коагуляции „пылевых“ частиц в RF-разряде наступает при достижении ими критического размера 2–10 нм [31]. Например, в аргоно-силановой RF-плазме (с 10%  $\text{SiH}_4$ ) через  $\sim 0.5$  с после включения разряда размер частиц кремния увеличился до  $\sim 15$  нм со скоростью  $\sim (10-15)$  нм/с, после чего началась их коагуляция [31]. После работы плазмы в течение времени  $t_{\text{он}} \approx 1$  с четко наблюдалось появление двух групп частиц, различающихся по размеру. Частицы размером 10–20 нм существовали в течение  $\sim 4$  с. Однако их концентрация уменьшалась за счет их коагуляции до размеров  $\sim 75$  нм через  $\sim 1.2$  с после начала работы плазмы.

Коагуляция „пылевых“ частиц в RF-разряде сильно задерживается с увеличением температуры газообразной среды плазмы, в которой этот процесс протекает. Так, например, при  $80^\circ\text{C}$  задержка происходит на  $\sim 5$  с, а при  $150^\circ\text{C}$  — на  $\sim 10$  с [26,37].

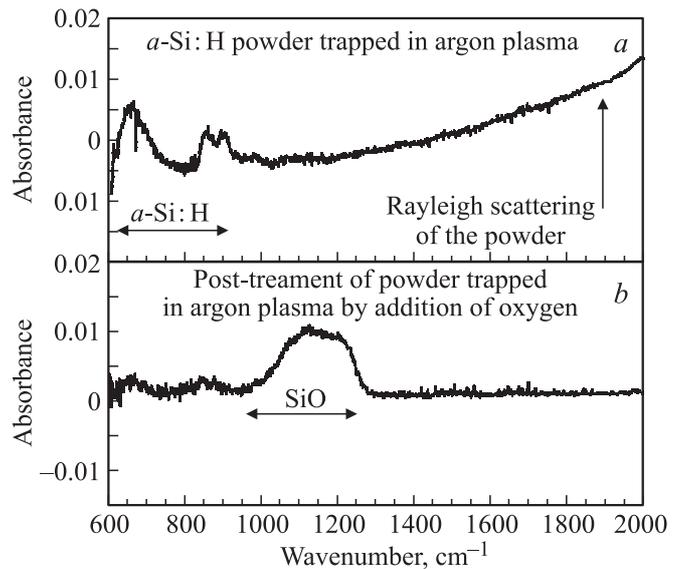
Присутствие „пылевых“ частиц (как заряженных, так и нейтральных) в плазме значительно изменяет свойства последней: эти частицы являются дополнительными источниками гибели (и рождения) электронов и ионов [38]. Это в свою очередь, как следует ожидать, может привести к изменению состава получаемой пленки. С другой стороны, накапливаемый „пылевой“ частицей заряд зависит, например, от давления инертного газа: он уменьшается с ростом давления газа [39].

В работе [40] изучено распределение „пылевых“ частиц во времени и в пространстве RF-разряда модулированной плазмы. Там же показано, что отношение количества анионов к числу катионов,  $N_{\text{ан}}/N_{\text{кат}}$ , увеличивается с ростом времени горения разряда  $t_{\text{он}}$  начиная с начала работы плазмы. Так, за  $t_{\text{он}} \approx 5$  с отношение  $N_{\text{ан}}/N_{\text{кат}}$  возрастает в  $\sim 50$  раз.

Во время работы плазмы на заряженную частицу действуют электрическая, магнитная и гравитационная силы. На движение всех компонентов газовой фазы плазмы, кроме электронов, воздействуют скорость и направление газового потока, входящего в рабочий объем камеры (относительно направления воздействия других вышеперечисленных сил). Электрические и магнитные силы, определяемые величинами и направлением напряженности электрического и индукции магнитного полей соответственно, являются основными для перемещения заряженных частиц. На нейтральные же частицы в основном действуют гравитационные силы и динамика входящего газового потока. Если используются скрещенные электрические и магнитные поля, как это делается, например, в DC-магнетронах, движение электронов в рабочий объем имеет циклотронный (спиралеобразный) характер [41]. В режиме выключенной плазмы в первые моменты ( $\sim 60$  с) заряженные частицы остаются пока еще таковыми [29,42,43]. При выключенной плазме после того, как частицы потеряют свой заряд, на них действуют только гравитационные силы и динамика входящего газа. Разумеется, динамика этого процесса во время как работы плазмы, так и ее отсутствия зависит от вида разряда, RF или DC, от способа его выключения (выключения источника напряжения, подаваемого на электроды, или обесточивания катушки магнита в случае магнетрона).

Модуляция плазмы имеет значительное воздействие на кинетику образования частиц в плазме. В работе [44] изучали генерацию „пылевых“ наночастиц кремния в аргоно-силановом RF-разряде. Для этого использовалась как немодулированная (непрерывная), так и модулированная плазмы. В последнем случае плазма включалась на время  $t_{on} = 50$  с и выключалась на время  $t_{off} = 2.5$  с с периодичностью 0.025 Гц. Изучался процесс выживания наночастиц в разряде после его выключения. Оказалось, что при используемых условиях эксперимента (температуры, скорости потока входящей в рабочий объем смеси газов и др.) зафиксированы два критических значения  $t_{off}$ , характеризующих время существования наночастиц в разряде после выключения последнего:  $0.002 < t_{off} < 0.007$  с (рис. 1). Критическая величина  $t_{off} = 0.002$  с соответствует наименьшему значению времени отсутствия плазмы, когда частицы еще существуют в плазме. Другая критическая величина — это  $t_{off} = 0.007$  с. Когда  $0.002 < t_{off} < 0.007$  с, не было никакого влияния  $t_{off}$  на существование частиц, так как частицы при этих значениях  $t_{off}$  не пропадали. Когда  $t_{off} > 0.007$  с, происходил распад частиц. Эффект гистерезиса связан с двумя различными видами кинетики образования частиц [44]. Таким образом, в [44] показано, что скорость и направление движения наночастиц в рабочий объем при выключенном разряде определяется потоком газовой смеси (преимущественно аргона), вводимого в рабочий объем.

В [32] изучали кинетику развития нанометровых частиц, образующихся в аргоно-силановой RF-плазме в



**Рис. 1.** Спектры поглощения порошка *a*-Si:H, сформированного в газовой фазе плазмы (Ar + SiH<sub>4</sub>), (а) и порошка *a*-SiO<sub>x</sub> — в газовой фазе плазмы (Ar + SiH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>) при SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>  $\approx$  0.4 [18].

режиме пульсирующего разряда: цикл включение–выключение разряда повторялся многократно. Длительность нахождения разряда в выключенном состоянии (выключался RF-генератор) была достаточной, чтобы исходные условия эксперимента восстанавливались. Время пребывания плазмы в рабочем состоянии варьировалось от  $t_{on} = 0.5$  до 300 с (все другие параметры эксперимента были неизменными). Согласно [32], при  $t_{on} = 0.5–5$  с размер частиц увеличивался линейно и быстро, со скоростью 10 нм/с. Наблюдаемая кинетика роста наночастиц объясняется авторами неизменностью поверхностных характеристик (в основном площади) сталкивающихся в разряде частиц на начальном этапе их образования. После первоначального этапа кластеризации ( $t_{on} \lesssim 0.5$  с), когда размер частиц  $< 5$  нм, процесс кластеризации замедляется.

В другой работе [26] изучался начальный процесс образования наночастиц кремния в аргоно-силановой RF-плазме в режиме модулированного разряда: последний включался на время, например,  $t_{on} = 5$  с, а затем выключался на время  $t_{off} = 1$  с (количество таких циклов изменялось от 8 до 188). Как выяснилось, в течение времени  $t_{on} = 5$  с общая масса наночастиц практически не изменялась, а размер частиц соответствовал  $\sim 20$  нм. После работы плазмы в течение  $t_{on} \approx 0.4$  с, когда частицы достигают размера  $\sim 5$  нм, их заряд становится отрицательным за счет прилипания к ним электронов, что приводит к резкому уменьшению концентрации последних в разряде [26,45]. При достижении в разряде наночастицами кремния критической концентрации  $\sim 10^{10}$  см<sup>-3</sup> при  $t_{on} = 0.1$  с начинается коалесценция и частицы начинают расти [26,46]. Когда частицы выра-

тают до размера в  $\sim 30$  нм, концентрация электронов в разряде падает более чем на порядок величины, в то время как концентрация положительных ионов увеличивается всего на  $\sim 20\%$ . В этих экспериментах концентрация наночастиц кремния в разряде достигает  $\sim 10^8 \text{ см}^{-3}$ . Каждая такая наночастица содержит  $\sim 10^9$  атомов, т.е. в разряде концентрация атомов кремния, составляющих наночастицы, достигает  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в то время как для „объемного“ кремния она равна  $4.98 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  [26].

Авторы работы [47] исследовали процесс образования ncl-Si в аргоно-силановой DC-плазме: более 80% осаждающихся радикалов производится в области катода. В работах [47, 48] утверждается, что в условиях их эксперимента, т.е. при низком давлении силана, в DC-разряде положительный столб не образуется и отрицательно заряженные ncl-Si, присутствующие в разряде, практически им не захватываются. В DC-плазме диссоциация силана происходит благодаря столкновению с энергичными электронами. Механизмы диссоциации силана в RF- и DC-разрядах различаются существенно, что объясняется более высоким в DC-разряде отношением ( $\sim 30$ ) количеств нейтральных частиц к числу ионов, ответственных за осаждение пленки. При этом на катоде осаждается  $\sim 68\%$  нейтральных частиц, а на аноде  $\sim 14\%$  [47]. Авторы [47] считают, что основной причиной появления нейтральных частиц является столкновение энергичных ионов, нейтральных атомов и молекул с силаном. Известно, что нейтральные радикалы вносят большой вклад в процесс роста пленки a-Si:H, так как содержат больше атомов кремния, чем ионы.

В [18] изучали продукты взаимодействия силана и кислорода в RF-плазме емкостного типа. В экспериментах изменялся поток SiH<sub>4</sub>, а потоки O<sub>2</sub> и смеси (SiH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar) поддерживались неизменными. При этом поток смеси (SiH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar) поддерживался постоянным путем управления потоком Ar. Так как в рабочем объеме отсутствовал c-Si в качестве источника кремния, за появление в разряде кремнийсодержащих кластеров ответствен только силан.

Плазма исследовалась методом ИК спектроскопии, сканированием лучом He-Ne-лазера и масс-спектрометрией. В последнем случае в разряде регистрировались нанокластеры с атомной массой вплоть до 2000 в случае применения модулированного RF-разряда ( $t_{\text{on}} = 110$  мкс,  $t_{\text{off}} \approx 300$  мкс). Изучались и сравнивались составы газовых фаз плазмы при введении в рабочий объем только SiH<sub>4</sub> или смеси (SiH<sub>4</sub> + 10% O<sub>2</sub>) [18].

В опытах работы [18] применялись соотношения потоков SiH<sub>4</sub> и O<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>  $\approx 0.4$  и 2.2 в газовой фазе состава (Ar + SiH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>). В случае большого потока силана, SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>  $\approx 2.2$ , в разряде с помощью ИК спектроскопии в области 600–1400 см<sup>-1</sup> и сканирования лучом He-Ne-лазера наблюдались наночастицы a-Si:H размером  $\sim 70$  нм (рис. 1, а). Заметим, что похожий эффект наблюдался в аргоно-силановом RF-разряде (кислород специально не вводился в рабочий

объем) [32,26,44–47]. При низком содержании силана в газовой смеси ( $\sim (88\% \text{ Ar} + 3.5\% \text{ SiH}_4 + 8.5\% \text{ O}_2)$ ), когда SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>  $\approx 0.4$ , в разряде сканированием лазерным лучом наночастицы a-Si:H не обнаружены, вероятно, из-за их малых размеров ( $\ll 70$  нм) и (или) их незначительной концентрации (рис. 1, б). Однако в последнем случае присутствие в разряде „порошка“ состава SiO<sub>2</sub> регистрировалось ИК спектроскопией: в спектре присутствовала полоса поглощения  $\sim 1085 \text{ см}^{-1}$  [18] (рис. 1, б).

После выключения разряда для обоих соотношений потоков (SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>  $\approx 0.4$  и 2.2) в ИК спектре поглощения в плазме обнаруживается колебательная мода, принадлежащая силану ( $\sim 2188 \text{ см}^{-1}$ ). В то же время после включения разряда при SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>  $\approx 2.2$  в газовой фазе обнаруживается непрореагировавший с кислородом силан, а при SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>  $\approx 0.4$  силана не выявлено. Это говорит о том, что при работающей плазме в случае преобладания содержания кислорода по сравнению с силаном (SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>  $\leq 0.4$ ) последний полностью расходуется в разряде за счет взаимодействия с кислородом, усиленного RF-разрядом [18].

Инфракрасный спектр поглощения газовой фазы RF-разряда при SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>  $\approx 2.2$  фиксирует различного типа колебательные моды Si–H-групп (630–720, 835 и 843, 850 и 890 см<sup>-1</sup>) и Si–O-групп (730–830, 920–1085 см<sup>-1</sup>). Когда соотношение потоков SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 0.4, ИК спектр фиксирует колебательные моды только Si–O-групп (920–1085, 1150 и 1230 см<sup>-1</sup>). Присутствие полосы при 1230 см<sup>-1</sup> говорит о существовании в газовой фазе разряда ncl-SiO<sub>2</sub> [18].

С помощью масс-спектрометрии газовой фазы разряда в режиме работы модулированной RF-плазмы ( $t_{\text{on}} = 110$  мкс,  $t_{\text{off}} \approx 300$  мкс) в SiH<sub>4</sub>-плазме и (SiH<sub>4</sub> + 10% O<sub>2</sub>)-плазме выявлены анионы с большой молекулярной массой, а также катионы и нейтральные наночастицы с малой молекулярной массой. В газовой фазе SiH<sub>4</sub>- и (SiH<sub>4</sub> + 10% O<sub>2</sub>)-разрядов содержание анионов SiH<sub>x</sub><sup>-</sup>-групп различалось незначительно. В (SiH<sub>4</sub> + 10% O<sub>2</sub>)-разряде, кроме анионов SiH<sub>3</sub><sup>-</sup>, Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> и Si<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup>, присутствовали кислородсодержащие анионы SiOH<sub>3</sub><sup>-</sup> и Si<sub>2</sub>OH<sub>7</sub><sup>-</sup>. В SiH<sub>4</sub>-плазме обнаружены только анионы Si<sub>y</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup> ( $y = 1, 2, 3, 13, 14, 15$ ) [18].

Использование в [49] пульсирующего модулированного RF-разряда (давление SiH<sub>4</sub>  $P_{\text{SiH}_4} = 0.1$  Торр, температура газа  $T_g = 300$  К, малая мощность разряда) позволило определить, что в условиях эксперимента плазма в основном состоит из нейтральных частиц (их концентрация составляет  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ). Скорость роста размера частиц в плазме (3.4–4.4 нм/с) намного больше скорости роста пленки (0.064–0.12 нм/с) за счет полимеризации SiH<sub>2</sub>-радикалов в разряде и последующего их осаждения на подложку. Коагуляция частиц становится заметной, когда их концентрация достигает  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Показано, что пульсирующая модулированная RF-плазма эффективна при уменьшении концентрации ncl-Si за счет диффузии нейтральных частиц после выключения генератора RF-плазмы.

В случае немодулированной RF-плазмы [49] разряд поддерживался в течение  $t_{\text{on}} = 0.2\text{--}1000$  мс, после чего выключался на время  $t_{\text{off}} = 30$  с при соблюдении условия  $t_{\text{off}} \gg t_{\text{on}}$ . Во время нахождения плазмы в выключенном состоянии газовая фаза вблизи силового электрода облучалась пульсирующим Nd:YAG-лазером (длительность импульса 9 с) для ионизации наночастиц с целью определения их концентрации и размера.

Модуляция RF-плазмы осуществлялась за счет изменения частоты сигнала от источника RF-плазмы в диапазоне  $t_{\text{on}} = 0.5\text{--}10$  мс и  $t_{\text{off}} = 0.05\text{--}5000$  мс при постоянстве  $\sum t_{\text{on}} = 100$  мс [49]. После разряда в указанном режиме плазма выключалась на время  $t_{\text{off}} = 30$  с. Такой режим работы плазмы в зависимости от значения  $t_{\text{on}}$  повторялся столько раз (от 10 до 200), чтобы суммарное время ее работы составляло  $\sum t_{\text{on}} = 100$  мс. В условиях эксперимента размер частиц  $\text{Si}_2\text{H}_x$  после включения и выключения плазмы 10 раз при  $t_{\text{on}} \approx 10$  мс и сразу после выключения плазмы составлял  $\sim 0.55$  нм.

Для мощности RF-разряда 10 Вт [49] размер частиц  $\text{Si}_n\text{H}_x$  ( $n \approx 3700$ ) увеличивался со скоростью 3.4 нм/с при  $t_{\text{on}} = 100$  мс и 3.7 нм для  $t_{\text{on}} = 1000$  мс. Концентрация этих частиц  $t_{\text{on}} = 100$  мс увеличивалась до максимальной величины  $\sim 8.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , а затем уменьшалась до  $\sim 6.7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$  для  $t_{\text{on}} = 1000$  мс.

При мощности 40 Вт [49] частицы  $\text{Si}_n\text{H}_x$  ( $n \approx 680$ ) растут до размера  $\sim 3.0$  нм для  $t_{\text{on}} = 500$  мс, скорость роста составляет  $\sim 4.4$  нм/с для  $t_{\text{on}} = 50\text{--}500$  мс. В этом случае концентрация частиц увеличивается до максимальной величины  $1.7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  при  $t_{\text{on}} = 20$  мс, а затем падает на порядок величины при  $t_{\text{on}} = 500$  мс.

Измерение концентрации частиц после выключения RF-разряда показало следующее: для  $t_{\text{off}} < 0.3$  мс их концентрация не зависела от величины  $t_{\text{off}}$  и являлась близкой к таковой для немодулированной RF-плазмы с  $t_{\text{on}} = 100$  мс. Для  $0.3 \leq t_{\text{off}} \leq 100$  мс концентрация частиц в плазме уменьшается с увеличением  $t_{\text{off}}$ . При  $t_{\text{off}} \geq 100$  мс концентрация наночастиц достигает постоянной величины  $1.2 \cdot 10^{10}$ ,  $1.3 \cdot 10^{10}$ ,  $2.7 \cdot 10^{10}$  и  $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  для  $t_{\text{on}} = 0.5, 1, 3$  и  $10$  мс соответственно [49].

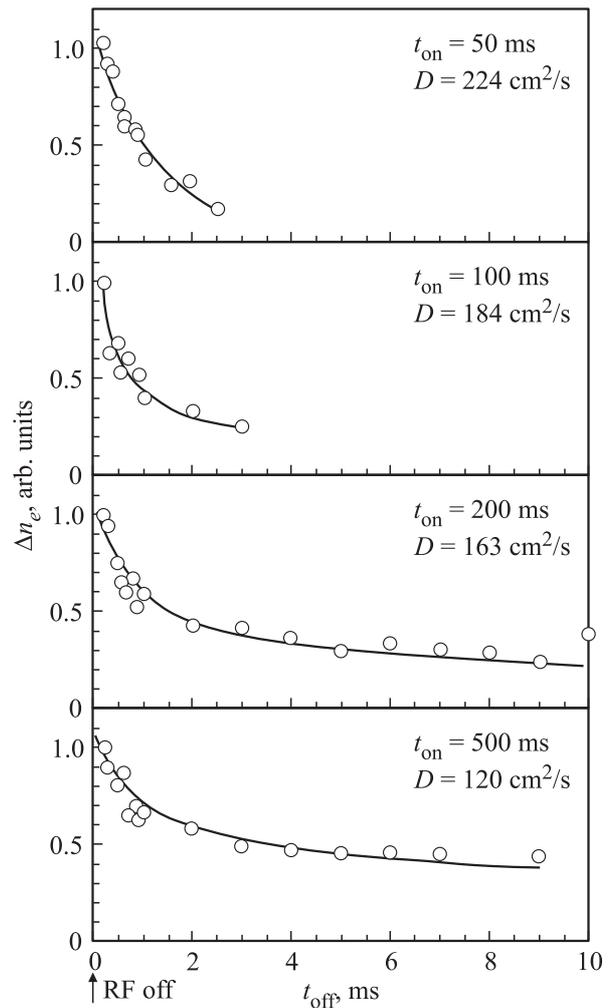
Температура электронов ( $T_e$ ) и их концентрация ( $\Delta n_e$ ) после выключения плазмы быстро уменьшаются, что приводит к усилению процесса их присоединения к нейтральным частицам. Это происходит, когда время охлаждения электронов (десятки мкс) становится меньше, чем время диффузии частиц (единицы мс). Следовательно, потеря электронов благодаря процессу присоединения к частицам плазмы сравнима с их потерей из-за диффузии к месту присоединения. Для больших  $t_{\text{on}}$  величина  $\Delta n_e$  уменьшается медленнее, чем для малых, что указывает на более медленную диффузию частиц в случае больших  $t_{\text{on}}$  [49] (рис. 2).

Основным механизмом, приводящим к быстрому уменьшению  $\Delta n_e$ , является формирование отрицательно заряженных частиц благодаря присоединению электро-

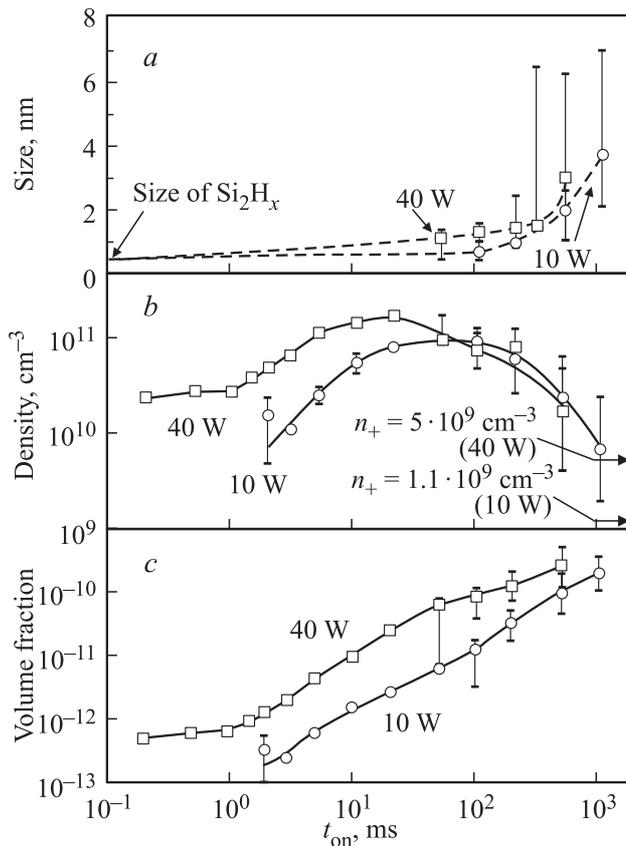
нов к нейтральным полимеризованным частицам после выключения плазмы [49].

Размер частиц сразу после включения плазмы и ее работы в течение  $\sim 0.01$  с составляет  $\sim 0.55$  нм (рис. 3, *a*). Концентрация частиц (рис. 3, *b*) увеличивается до максимальной величины  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$  при  $t_{\text{on}} \approx 0.1$  с, мощности разряда  $W = 10$  Вт (или  $t_{\text{on}} \approx 0.02$  с,  $W = 40$  Вт), а затем уменьшается примерно на порядок величины для  $t_{\text{on}} \approx 0.5$  с. Эти концентрации много выше концентрации положительных ионов ( $\sim 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ ). Последнее говорит о том, что большая доля частиц относится к нейтральным частицам. Объемная доля частиц увеличивается с ростом  $t_{\text{on}}$  [49] (рис. 3, *c*).

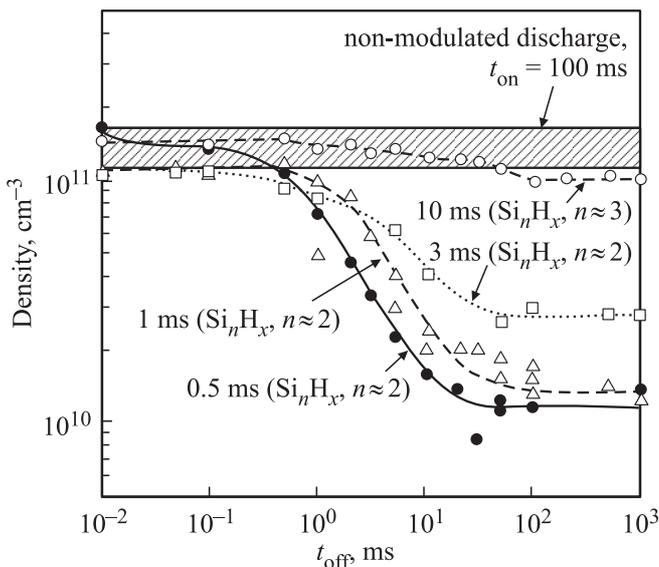
Для  $t_{\text{off}} \leq 3 \cdot 10^{-4}$  с концентрация частиц не зависит от  $t_{\text{off}}$  и является близкой к таковой для немодифицированной плазмы с  $t_{\text{on}} \approx 0.1$  с (показано на рис. 4 заштрихованной областью). Для  $3 \cdot 10^{-4} \leq t_{\text{off}} \leq 0.1$  с концентрация частиц уменьшается с увеличением  $t_{\text{off}}$ . При  $t_{\text{off}} \geq 0.1$  с она достигает постоянной величины ( $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ) (рис. 4).



**Рис. 2.** Зависимость сигнала фотоионизации  $\Delta n_e$  от  $t_{\text{off}}$  (газ —  $\text{SiH}_4$ ) [49].  $D$  — коэффициент диффузии частиц кремния в газообразном  $\text{SiH}_4$  при давлении 13 Па и температуре 300 К.



**Рис. 3.** Зависимость размера (а), концентрации (b) и объемной доли (с) частиц кремния в плазме от  $t_{on}$  (газ —  $\text{SiH}_4$ ). b — стрелки справа показывают концентрацию положительных ионов  $n_+$  в плазме [49].



**Рис. 4.** Зависимость концентрации частиц кремния от  $t_{off}$  для разных  $t_{on}$  (газ —  $\text{SiH}_4$ ,  $\sum t_{on} = 100$  мс). Заштрихованная область рисунка соответствует немодифицированной плазме с  $t_{on} = 0.1$  с [49].

Таким образом, использованный в [49] модулированный пульсирующий разряд уменьшает концентрацию наноразмерных частиц почти на порядок величины по сравнению с непрерывно работающей плазмой: диффузионные потери частиц в течение  $t_{off}$  становятся заметными и растут с увеличением  $t_{off}$ , изменяющегося в диапазоне  $0.5 \leq t_{off} \leq 100$  мс.

#### 4. Исследование пленок $a\text{-SiO}_x:\text{H}$ методом инфракрасной спектроскопии

Получение  $a\text{-ncI-Si}$  в матрице  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  в различных условиях модулированной плазмы сопряжено с соответствующими изменениями состава плазмы и, следовательно, с изменениями состава матрицы. Очевидно, что изучение матрицы ИК спектроскопией, прямо не отражая связь ее с  $\text{ncI-Si}$ , дает, однако, некоторые сведения об изменениях состава плазмы при ее модулировании, а значит, дает косвенную информацию о получаемых при этом  $\text{ncI-Si}$ . По этой причине проведем анализ литературы по исследованию пленок  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  ИК спектроскопией.

В литературе [21–23,50–55] представлены результаты исследований пленок  $a\text{-SiH}_x$ ,  $a\text{-SiO}_x$  и  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), полученных, как правило, с помощью RF-плазмы (PECVD) с использованием для этого  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  или  $\text{H}_2$  и их смесей в различных сочетаниях. В этих исследованиях широко применялся метод, основанный на поглощении различными локальными атомными группами аморфной матрицы ИК излучения. Согласно этим работам, в ИК спектрах поглощения аморфных матриц регистрируются колебательные моды следующих видов: растяжение ( $\omega^S$ ), изгиб ( $\omega^B$ ), вильяние ( $\omega^W$ ) и качание ( $\omega^R$ ).

Матрицу гидрированного аморфного субоксида кремния,  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  ( $0 < x \leq 2$ ), составляют локальные группировки химически связанных атомов  $\text{Si}$ ,  $\text{H}$  и (или)  $\text{O}$ , условно записываемые как  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{H}_x$  и  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$  [22,51]. Эти локальные группы представляют собой объемно-центрированный тетраэдр, в центре которого находится атом  $\text{Si}$ , а в его углах — химически с ним связанные атомы  $\text{Si}$ ,  $\text{H}$  и (или)  $\text{O}$  в соответствии со значением  $x$ . Замещение атомов  $\text{Si}$ , расположенных в углах такого тетраэдра, атомами водорода [22,51] и (или) кислорода [21,23,50,53] сопровождается изменением электроотрицательности и атомной массы в этом узле. Кроме того, 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  $a\text{-SiO}_x:\text{H}$  ( $0 < x \leq 2$ ) не являются простым наложением ИК спектров пленок  $a\text{-SiH}_x$  и  $a\text{-SiO}_x$  [21,53]. Например, в системе  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$  рассматриваются колебания атома  $\text{H}$  в  $\text{Si-H}$ -связке, когда

химически соединены с одним общим центральным атомом Si. В этом случае на колебательные характеристики атомов H и O в указанных связях влияет присутствие кислорода вообще и индукционное воздействие вторых ближайших соседних атомов в частности [21,23].

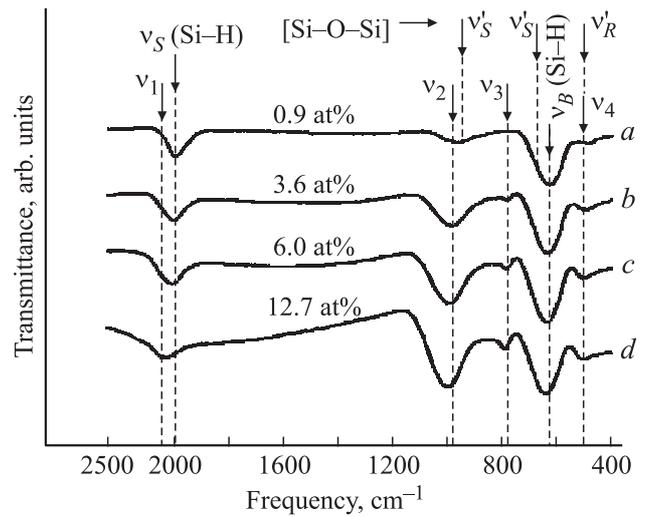
В зависимости от условий получения аморфных пленок (состав газовой фазы плазмы, давление ее газообразных компонентов, температура подложки и газовой фазы, мощность разряда и др.) положение в ИК спектре поглощения тех или иных колебательных мод, химически связанных атомов H и (или) атома O с центральным атомом Si в локальных атомных группировках, составляющих аморфную матрицу, изменяется [21–23,50,51]. Так, в ИК спектрах поглощения пленок *a-SiH<sub>x</sub>* фиксируются колебательные моды трех Si–H-группировок: SiH, SiH<sub>2</sub> и SiH<sub>3</sub> [22].

Частоты различных видов колебаний ( $\omega^S$ ,  $\omega^B$  и др.) Si–H-связки изменяются в сторону увеличения, в частности с ростом содержания H в пленке (по мере замещения атомов Si, кроме центрального, водородом в локальной атомной группировке HSi–Si<sub>3–x</sub>H<sub>x</sub>) [22].

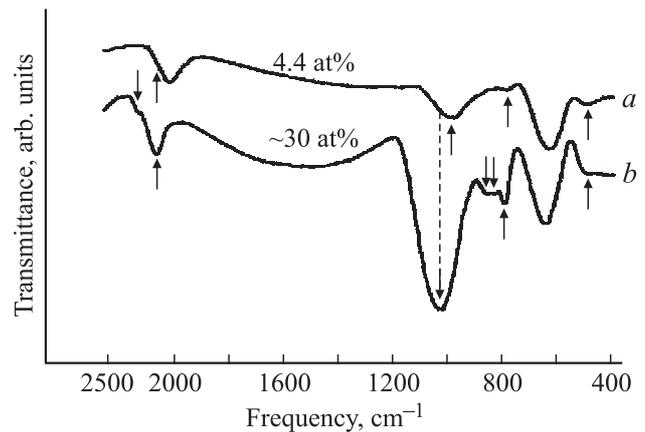
В ИК спектре пленок *a-SiH<sub>x</sub>*, полученных методом PECVD при относительно низкой температуре ( $T_s \approx 25^\circ\text{C}$ ) и сравнительно высоком давлении рабочего газа SiH<sub>4</sub> ( $P_{\text{SiH}_4} \approx 1$  Торр), наблюдались колебательные моды всех трех групп гидридов кремния, SiH, SiH<sub>2</sub> и SiH<sub>3</sub>, но преимущественно двух последних, с частотами:  $\omega_{\text{SiH}_2}^S = 2090 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{SiH}_2}^B = 890 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{SiH}_2}^W = 640 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{SiH}_2}^R = 590 \text{ см}^{-1}$ ;  $\omega_{\text{SiH}_3}^S = 2190 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{SiH}_3}^W = 640 \text{ см}^{-1}$ .<sup>1</sup> Кроме того, образование SiH<sub>3</sub>-группы сопровождается присутствием дублета асимметричных изгибающих колебаний атома водорода, связанного с центральным атомом Si в Si–H-связке, при  $\omega_{\text{SiH}_3}^B = 890 \text{ см}^{-1}$  и симметричных колебаний другого атома H в такой же Si–H-связке при  $\omega_{\text{SiH}_3}^S = 890 \text{ см}^{-1}$  [22]. В образцах, ИК спектры которых содержат колебательные моды всех трех видов гидрида кремния, SiH, SiH<sub>2</sub> и SiH<sub>3</sub>, главной колебательной модой оказывается  $\omega_{\text{SiH}_2}^S = 2090 \text{ см}^{-1}$ , а полосы при  $\omega_{\text{SiH}}^S = 2000 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{SiH}_3}^S = 2120 \text{ см}^{-1}$  выглядят как „плечи“ главной полосы SiH<sub>2</sub>-группы [35]. Как видно, увеличение содержания H в пленке *a-SiH<sub>x</sub>* сопровождается возрастанием частоты растягивающей моды от  $\omega_{\text{SiH}}^S = 2000 \text{ см}^{-1}$  до  $\omega_{\text{SiH}_3}^S = 2120 \text{ см}^{-1}$  ( $\omega_{\text{SiH}_2}^S = 2090 \text{ см}^{-1}$ ).

Замещение атомов Si кислородом в локальной атомной группировке HSi–Si<sub>3–x</sub>O<sub>x</sub> изменяет колебательные частоты атома H, связанного с центральным атомом Si в Si–H-связке, в сторону увеличения: для  $x = 0$  характерны колебательные моды  $\omega_{\text{SiH}}^S = 2000 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{SiH}}^S = 630 \text{ см}^{-1}$  (дважды вырожденные изгибающие движения атома H). Для  $x = 1$  в ИК спектре проявляется мода  $\omega_{\text{SiH}}^S = 2100 \text{ см}^{-1}$ , для  $x = 2$  — мода  $\omega_{\text{SiH}}^S = 2190 \text{ см}^{-1}$ , и для  $x = 3$  — мода  $\omega_{\text{SiH}}^S = 2280 \text{ см}^{-1}$  [21,23,51,53].

<sup>1</sup> Здесь и далее нижний индекс при частоте соответствует атомной группировке.



**Рис. 5.** Спектр поглощения (оптического пропускания) пленок *a-Si:O* при увеличении содержания кислорода в пленке от 0.9 до 12.7 ат%. Полосы поглощения, обозначенные  $\nu_S$  и  $\nu_B$ , указывают на колебания Si–H-связки в *a-Si:H*;  $\nu'_S$  и  $\nu'_R$  — на колебания Si–O–Si-связки в *a-Si:O*. Полосы  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  относятся к кислороду в пленках *a-Si:(H,O)* [21].



**Рис. 6.** Спектр поглощения (оптического пропускания) пленки *a-SiO<sub>x</sub>:H* при различном содержании кислорода. Стрелки, направленные вверх, показывают колебательные моды, связанные с локальными Si–O–Si–H-конфигурациями; стрелками, направленными вниз, отмечено поглощение, связанное с большим содержанием кислорода в пленке [21].

При малом содержании кислорода в *a-Si:H:O* (концентрация кислорода в пленке составляет  $N_O \leq 5$  ат% и водорода  $N_H \approx 10$  ат%) ИК спектр содержит следующие полосы поглощения [21] (рис. 5): водорода в моногидридной Si–H-связке, мода  $\omega_{\text{SiH}}^S = 2090 \text{ см}^{-1}$ , и мостикового кислорода,  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{(m)} \approx 980 \text{ см}^{-1}$  — главная полоса (кислород колеблется в плоскости Si–O–Si-группы). При  $780 \text{ см}^{-1}$  колебательные движения H и O в соответствующих Si–H- и Si–O–Si-связках группы Si–O–Si–H сильно связаны (спарены) друг с другом (группа атомов Si–O–Si–H находится в одной плос-

кости, а атомы О и Н химически связаны с общим атомом Si). Изолированная SiH<sub>2</sub>-группа характеризуется присутствием в ИК спектре полос при 2090 и 875 см<sup>-1</sup>, а (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-группа — дублетом полос при 845 и 890 см<sup>-1</sup> [21] (рис. 6). Дважды вырожденные изгибающие колебания атома Н в этом случае происходят при частоте  $\omega_{\text{SiH}}^B = 630 \text{ см}^{-1}$ , а положение этой полосы и соответствующая ей интенсивность поглощения практически не зависят от величины концентрации кислорода в образце (рис. 1 и 8 в [21]). Полоса при  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R = 500 \text{ см}^{-1}$  отражает колебательное движение в виде качения атома кислорода, которые совершаются перпендикулярно плоскости Si—O—Si-связки в направлении из этой плоскости [21,23,53,54] (рис. 5, 6).

При высоких концентрациях кислорода в пленках *a*-SiO<sub>x</sub>:H полосы моногидридной группы, изначально соответствующие модам  $\omega_{\text{SiH}}^B$  и  $\omega_{\text{SiH}}^R$ , смещаются в высокочастотную область спектра, а интенсивность поглощения усиливается: для  $x = 2$  в спектре HSi—Si<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub> существуют полосы  $\omega_{\text{SiH}}^S = 2190 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{SiH}}^R \approx 850 \text{ см}^{-1}$ , а для  $x = 3$  —  $\omega_{\text{SiH}}^S = 2250 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{SiH}}^R \approx 875 \text{ см}^{-1}$  [21,23,51,54]. Усиливается также поглощение при 780 см<sup>-1</sup> и  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R = 500 \text{ см}^{-1}$ . Пленки *a*-SiO<sub>x</sub>:H, в которых есть обе конфигурации HSi—Si<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub> с  $x = 2$  и 3 и которые связаны мостиковым кислородом, в ИК спектре имеют дублет при  $\omega_{\text{SiH}}^B = 850$  и 875 см<sup>-1</sup>, а также колебательные моды при  $\omega_{\text{SiH}}^S = 2190$  и 2250 см<sup>-1</sup> [21]. Главная полоса  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^S$  смещается в высокочастотную область спектра, ее интенсивность возрастает, а с высокочастотной и низкочастотной сторон главной полосы поглощения появляются „плечи“ [21,50,54].

В случае чистого *a*-SiO<sub>2</sub>, не содержащего водорода, в ИК спектре присутствуют следующие колебательные моды: асимметрично растягивающие колебания мостикового кислорода (главная мода) при  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} = 1080 \text{ см}^{-1}$ , изгибающие колебания кислорода при  $\omega_{\text{Si-O}}^B = 800 \text{ см}^{-1}$ , качающие колебания кислорода при  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R = 465 \text{ см}^{-1}$  и высокочастотное (ВЧ) „плечо“ главной полосы при  $\omega_{\text{Si-O}}^{S(HF)} = 1150 \text{ см}^{-1}$  [17,50,55].

Колебательные моды при 1080 и 800 см<sup>-1</sup> с уменьшением содержания кислорода в матрице чистого *a*-SiO<sub>x</sub> смещаются в низкочастотную (НЧ) часть спектра. ВЧ плечо с уменьшением значения  $x$  в *a*-SiO<sub>x</sub> ослабевает и при  $x \approx 1.0$  исчезает. При этом же значении  $x$  практически исчезает и полоса при  $\sim 800 \text{ см}^{-1}$  [17].

Инфракрасные спектры *a*-SiO<sub>2</sub>:H содержат моды  $\omega_{\text{SiH}}^S \approx 2280 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} \approx 1050 \text{ см}^{-1}$  и 875 см<sup>-1</sup>,  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^B \approx 650 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R \approx 450 \text{ см}^{-1}$  [20], а спектры *a*-SiO<sub>x</sub>:H ( $0 \ll x < 2$ ) для  $N_O \approx 30 \text{ ат}\%$  —  $\omega_{\text{SiH}}^S$  2100 и 2250 см<sup>-1</sup>,  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} \approx 1030 \text{ см}^{-1}$ , а также полосу при 780 см<sup>-1</sup> и дублет 850, 875 см<sup>-1</sup>. Полосы при 850, 875 см<sup>-1</sup> — это сильно связанные

колебательные движения атомов Н и О в группе Si—O—Si—H [21, 23, 50, 51, 53]. Интенсивности всех трех полос при 780, 850 и 875 см<sup>-1</sup> возрастают с увеличением содержания кислорода в матрице *a*-SiO<sub>x</sub>H, однако темп их роста — разный. Так, при концентрации кислорода в образце  $\sim 4.4 \text{ ат}\%$  в спектре присутствует слабая полоса при 780 см<sup>-1</sup> и практически отсутствует дублет полос при 850, 875 см<sup>-1</sup> (рис. 6) [21]). Если интенсивность полос при частоте  $\omega$  (в см<sup>-1</sup>) обозначить как  $I_{\text{IR}}^\omega$ , то для этих трех полос соотношение интенсивностей при малых концентрациях кислорода в газовой фазе RF-плазмы оказывается таким:  $I_{\text{IR}}^{780} > I_{\text{IR}}^{850} > I_{\text{IR}}^{875}$ . С увеличением содержания кислорода в пленке интенсивности поглощения при 850 и 875 см<sup>-1</sup> выравниваются, оставаясь еще слабее поглощения при 780 см<sup>-1</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода приводит к сближению интенсивностей  $I_{\text{IR}}^{780}$  и  $I_{\text{IR}}^{850}$ , сохраняя соотношение  $I_{\text{IR}}^{780} \approx I_{\text{IR}}^{875} > I_{\text{IR}}^{850}$  [21,23,54].

Доминирующей особенностью ИК спектра *a*-SiO<sub>x</sub>:H является растягивающее колебательное движение мостикового кислорода, которое спарено с движением атома Si. Часть атомов Si и О совершает колебательные движения друг относительно друга синфазно, а другая часть — в противофазе [50]. Главная полоса ИК спектра поглощения растягивающего характера в *a*-SiO<sub>x</sub>:H имеет два „плеча“: одно плечо находится на низкочастотной (НЧ) стороне главной полосы, частота  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(LF)} \approx 976 \text{ см}^{-1}$ , другое — на ее высокочастотной (ВЧ) стороне, частота  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(HF)} \approx 1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$  [20,23,49,50,54]. Колебательное движение атома Si соответствует ВЧ краю главной полосы поглощения и совершается в противофазе по отношению к движению атома кислорода. Так как ВЧ край в основном определяется колебанием кислорода и мало связан с движением атома Si при уменьшении содержания кислорода в матрице *a*-SiO<sub>x</sub>:H ВЧ плечо постепенно ослабевает и „поглощается“ главной полосой: при  $x \leq 1.0$  в ИК спектре ВЧ плечо практически отсутствует [17,23,50,52,56]. Одновременно с этим в спектре происходит линейное смещение положения максимума главной полосы в сторону НЧ области с одновременным уширением этой полосы: частота растягивающей колебательной моды мостикового кислорода  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$  изменяется в пределах от 940 см<sup>-1</sup> (в *a*-Si:O:H) до 1080 см<sup>-1</sup> (в *a*-SiO<sub>2</sub>:H) [23,50]. Это позволяет оценить содержание кислорода  $x$  в пленках *a*-SiO<sub>x</sub>:H [50]. Уширение главной полосы обусловлено усилением вклада в ИК спектр поглощения статистически распределенных различных по составу атомных групп в ближайшем окружении центрального атома Si в тетраэдрах HSi—Si<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub>. Это проявляется в „усреднении“ значения частоты растягивающих колебаний мостикового кислорода в Si—O—Si-связке [49,50].

Для сохранения в покое центра масс локальной HSi—Si<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub>-группы при постепенной замене кислорода кремнием растягивающие колебательные движения ато-

мов O и Si должны происходить синфазно, следуя в этом случае НЧ краю главной полосы ИК поглощения [50,55].

Кроме указанных выше изменений в характеристике растягивающих колебаний атома кислорода с уменьшением его содержания изгибающая колебательная мода атома кислорода ( $\omega_{(\text{Si-O-Si})}^B \approx 800 \text{ см}^{-1}$ ) и мода качания ( $\omega_{(\text{Si-O-Si})}^R = 465 \text{ см}^{-1}$ ) становятся характерными для  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  и не смещаются с изменением содержания кислорода [20,50].

## 5. Изучение фотолуминесцентных свойств nc-Si

В работе [6] сообщается о получении nc-Si размером 1–5 нм лазерной абляцией в чистом He и в He, содержащем  $\sim 0.2\%$  O<sub>2</sub> (давление кислорода  $P_{\text{O}_2} = 8 \text{ мТорр}$ ) при общем давлении  $P_{\Sigma} = 4 \text{ Торр}$ . Кроме того, полученные образцы окислялись при 300 К в течение двух недель. В результате экспериментально показано, что с уменьшением размера nc-Si полоса фотолуминесценции (ФЛ) при 300 К смещается от ближней ИК области к ближней ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Спектр ФЛ состоял из одной или нескольких широких полос (в зависимости от условий эксперимента). Наблюдаемое увеличение интенсивности ФЛ ( $I_{\text{PL}}^{\text{nc-Si}}$ ) и смещение ее полосы в голубую область спектра обусловлены в основном пассивацией поверхностных оборванных связей nc-Si кислородом и уменьшением их размера, в меньшей степени — увеличением количества поверхностного оксида кремния, содержащего люминесцирующие дефекты.

Авторами [6] предложена модель дискретной зависимости положения максимума полос ФЛ от размеров nc-Si. При этом считается, что даже самый маленький nc-Si, полученный лазерной абляцией, размером 1.3 нм, ограничен плоскостями (111) и имеет структуру, похожую на структуру кристаллического „объемного“ кремния  $c\text{-Si}$ . В [6] рост сферических nc-Si диаметром  $d \leq 5 \text{ нм}$  представляется как постепенное заполнение внешнего растущего монослоя толщиной  $a = 0.314 \text{ нм}$  атомами кремния до завершения (по аналогии с ростом кристаллографической плоскости (111) „объемного“  $c\text{-Si}$ ). После завершения заполнения каждого слоя диаметр nc-Si увеличивается на величину  $2a = 0.628 \text{ нм}$  и начинается рост следующего. Если считать nc-Si с  $d = 1.3 \text{ нм}$  наименьшим, наночастицы с полностью заполненной (неокисленной кислородом) внешней оболочкой имеют диаметры с дискретным характером распределения: 1.300–1.928–2.556–3.184 и 3.812 нм. Спектры ФЛ наночастиц с такими размерами характеризуются определенным положением гауссиан. Последние, в свою очередь, соответствуют также дискретно распределенным значениям оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g^{\text{opt(nc-Si)}}$ ): 3.5–2.45–2.15–1.9–1.7 эВ, 355–505–577–653–730 нм соответственно. Связь максимумов гауссиан с размера-

ми nc-Si, т. е.  $E_g^{\text{opt(nc-Si)}} = f(d)$ , авторами [6] описана так:

$$E_g^{\text{opt(nc-Si)}} = E_g^{c\text{-Si}} + Ad^{-1.34}, \quad (1)$$

где  $E_g^{\text{opt(nc-Si)}}$  — оптическая ширина запрещенной зоны nc-Si с полностью заполненной внешней оболочкой (в эВ),  $E_g^{c\text{-Si}} = 1.17 \text{ эВ}$  — ширина запрещенной зоны „объемного“  $c\text{-Si}$ ,  $A = 3.283 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^{1.34}$ ,  $d$  — диаметр nc-Si в нм.

Согласно модели, представленной в [6], nc-Si могут приобретать и промежуточные значения приведенных выше размеров при условии, что их внешняя оболочка полностью не заполнена. Об этом свидетельствует существование широких полос ФЛ с максимумами, указанными выше, а также, как заявляют авторы, это подтверждается отсутствием зафиксированных полос ФЛ в промежутке 3.5–2.45 эВ, т. е. 354–506 нм. Экспериментально наблюдаемые в [6] спектры ФЛ содержали широкие полосы, которые состояли из более узких, считающихся гауссианами: 2.45–2.15–1.9–1.7 эВ (505–577–653–730 нм).

Следует заметить, что механизм формирования nc-Si в условиях метода лазерной абляции принципиально отличается от такового при получении nc-Si плазмо-химическими методами в матрицах  $c\text{-SiO}_2$  (с использованием высокотемпературного отжига),  $a\text{-SiO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ . Поэтому нужно с определенными оговорками использовать модель, предложенную в [6], для трактовки результатов, полученных плазмо-химическим методом.

В RF-магнетроне аргоном распылялась Si-мишень, после чего полученные образцы отжигались в атмосфере N<sub>2</sub> при температурах  $T_{\text{ан}} = 600\text{--}1100^\circ\text{C}$  [57]. Спектры ФЛ пленок  $c\text{-SiO}_2$  содержали четыре полосы: слабую полосу при  $\sim 5.4 \text{ эВ}$  (230 нм), сильную ультрафиолетовую (УФ) полосу при  $\sim 3.35 \text{ эВ}$  (370 нм) и полосу при  $\sim 1.7 \text{ эВ}$  (730 нм), которая оказывается слабой и которая обусловлена присутствием nc-Si в матрице  $c\text{-SiO}_2$ , точнее — границей nc-Si/ $c\text{-SiO}_2$ . Все три полосы существовали при  $T_{\text{ан}} \gtrsim 800^\circ\text{C}$ . Интенсивность полосы при 1.7 эВ (730 нм) возрастала с увеличением  $T_{\text{ан}}$  начиная с  $800^\circ\text{C}$ . Четвертая полоса, 2.64 эВ (470 нм), согласно [57], обязана своим существованием нейтральным кислородным вакансиям во внешнем окисленном слое наночастиц и появляется при  $T_{\text{ан}} \gtrsim 600^\circ\text{C}$ .

В работе [58] с помощью RF-плазмы (использовалась рабочая смесь SiH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>O) получали пленки  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  с  $x = 0\text{--}1.44$ . Спектр ФЛ при 77 К полученных пленок содержал две полосы: одна из них практически не изменяется в пределах 1.1–1.2 эВ (1127–1033 нм) с увеличением значения  $x$  и приписывается полосе  $L_1$  аморфного гидрированного кремния ( $a\text{-Si:H}$ ). В то же время эта полоса ФЛ, согласно [59], объясняется присутствием неконтролируемого натекания в систему кислорода, что, на наш взгляд, ближе к истине. Вторая полоса ФЛ с увеличением содержания кислорода  $x$  смещается в голубую область спектра от  $\sim 1.6$  к  $2.0 \text{ эВ}$  (от 775

к 620 нм). Появление и смещение этой полосы объясняются дефектной люминесценцией  $\text{SiO}_2$ , расположенного на внешней стороне ncl-Si.

Нанокластеры кремния размером 2.8–5 нм получали в микроволновой плазме с использованием смеси  $(\text{SiH}_4 + \text{H}_2)$  или  $(\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar})$  при  $T_s = 300 \text{ K}$  и  $P_\Sigma = 0.15 \text{ Торр}$  [13]. Матрица  $a\text{-Si:H}$  и содержащиеся в ней после нанесения на подложку ncl-Si окислялись во влажной атмосфере при  $T_{\text{ан}} = 60^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. В процессе окисления ncl-Si покрывались слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной  $\sim 1 \text{ нм}$ . В спектре ФЛ при 300 K только после окисления появлялись полосы за счет излучения в УФ области. Авторы зарегистрировали голубое смещение полос излучения при уменьшении размеров ncl-Si: энергия пика полосы ФЛ линейно зависела от обратной величины квадрата диаметра ncl-Si. Кроме того, наблюдалось смещение полосы ФЛ в сторону коротких волн с увеличением времени отжига: величина  $E_g^{\text{opt}}$  увеличивалась от 2.4 до 3.1 эВ (517–400 нм) после окисления в течение 24 ч.

В обзоре [8] спектры ФЛ ncl-Si в  $a\text{-SiO}_2$  характеризуются двумя полосами излучения: низкоэнергетической ( $S$ -полоса) и высокоэнергетической ( $F$ -полоса), которые сильно различаются временем жизни носителей. Положение  $S$ -полосы ФЛ смещается к большим энергиям от 1.2 до 1.8 эВ (1033–690 нм) с уменьшением размеров ncl-Si от 9 до 1.8 нм [59,14]. Голубой сдвиг полосы ФЛ наблюдается только для ncl-Si с диаметром  $d > 2.1 \text{ нм}$  [59,60]. Широкая  $S$ -полоса, согласно [8], вызвана дисперсией размеров ncl-Si. Авторы [8,61] считают, что „непрямозонность сохраняется для ncl-Si размером  $\sim 2 \text{ нм}$ “. Высокоэнергетическая  $F$ -полоса ФЛ, соответствующая 2.2–2.5 эВ (564–496 нм), почти не зависит от размеров ncl-Si.

В [62] рассчитана электронная структура аморфных нанокластеров кремния,  $a\text{-ncl-Si}$  и  $a\text{-ncl-Si:H}$ , в приближении сильной связи. Для интерпретации ФЛ  $a\text{-ncl-Si}$ ,  $a\text{-ncl-Si:H}$  и nc-Si авторы [62] рассчитали их средние фундаментальные запрещенные зоны, т.е. расстояние по энергии между НОМО и LUMO, в зависимости от размера наночастиц (НОМО — самая высокая занятая орбиталь, LUMO — самая низкая незанятая орбиталь). Как оказалось, самые низкие величины расстояния между НОМО и LUMO соответствуют  $a\text{-ncl-Si}$ , а самые высокие — nc-Si. При этом голубое смещение полос ФЛ для  $a\text{-ncl-Si:H}$  неожиданно близко к таковому для nc-Si. Согласно [62], в  $a\text{-ncl-Si:H}$  сильно локализованное состояние электронов практически отсутствует, что делает голубое смещение люминесценции в  $a\text{-ncl-Si:H}$  и в нанокристаллах кремния (nc-Si) сопоставимым. Для небольших наночастиц (1.2 нм) в случаях  $a\text{-ncl-Si}$ ,  $a\text{-ncl-Si:H}$  и nc-Si время жизни фотоносителей сравнимо, а для сравнительно больших кластеров (2.2 нм) излучательное время жизни носителей в кластерах первых двух типов на два порядка величины выше, чем nc-Si. Большие  $a\text{-ncl-Si:H}$  (2.2 нм) приводят к двухпиковому распределению плотности состояний.

С помощью DC-магнетрона с использованием смеси  $(20\% \text{ SiH}_4 + 80\% \text{ Ar}) + \text{O}_2$  при  $270^\circ\text{C}$  получены  $a\text{-ncl-Si}$  с размером  $\sim 2 \text{ нм}$  в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  [63,64]. Содержание кислорода в газовой смеси на входе в рабочий объем магнетрона варьировалось в диапазоне  $\text{C}_{\text{O}_2} = 0.15\text{--}25$  мол%. Спектры ФЛ полученных образцов содержали по два пика (в области 700–1000 нм), которые имели голубое смещение с увеличением содержания кислорода в газовой фазе плазмы.

В работах [63,64] отмечается различие спектров ФЛ  $a\text{-ncl-Si}$  и nc-Si. Такое различие объясняется тем, что первые (в матрице  $a\text{-SiO}_x$ ) не обладают дальним атомным порядком, а вторые (в матрице c-Si) имеют его, хотя и несколько искаженный при таких размерах ( $d \approx 2 \text{ нм}$ ). Следовательно, это дает основание связывать свойства наночастиц со способом их получения. Сказанное не противоречит заявлению авторов [7,65,66] об обратном, т.е. что люминесцентные свойства поверхностно окисленного ядра nc-Si зависят только от его размера.

## 6. Заключение

Таким образом, из опубликованных работ, посвященных ncl-Si в аморфной матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , вытекает следующее.

— Наночастицы кремния преимущественно образуются в плазме путем разложения силана.

— Поверхностные оборванные связи образующихся в плазме ncl-Si пассивируются там же водородом или кислородом. В последнем случае наночастицы заряжаются, за счет чего усиливается их поток, например, в сторону электродов в DC-плазме.

— Все это, вместе взятое, сильно влияет на параметры разряда, а значит на все процессы, происходящие в плазме [38,39]. Так, состав матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , содержащей аморфные ncl-Si, зависит от условий получения ncl-Si: от характеристик разряда и исходного состава рабочего газа.

— Спектр ФЛ аморфных ncl-Si, находящихся в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , состоит из двух полос, соответствующих диапазону  $\sim (600\text{--}1000) \text{ нм}$ . Гидрирование и окисление наночастиц  $a\text{-Si}$  приводит к голубому смещению полос ФЛ.

— Управление свойствами аморфных ncl-Si, содержащихся в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , может контролироваться путем модуляции RF- или DC-разрядов.

## Список литературы

- [1] И.П. Суздаев. *Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М., Книжный дом „ЛИБРОКОМ“, 2009).
- [2] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (М., Физматгиз, 2007).
- [3] И.П. Суздаев. *Химическая физика*, **22**, 69 (2003).
- [4] M. Hamasaki, T. Adachi, S. Wakayama, M. Kikuchi. *J. Appl. Phys.*, **49**, 3987 (1978).

- [5] К.Л. Чопра. *Электрические явления в тонких пленках* (М., Мир, 1972).
- [6] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio. *J. Appl. Phys.*, **87** (8), 3829 (2000).
- [7] A. Puzder, A.J. Williamson, J.C. Grossman, G. Galli. *Phys. Rev. Lett.*, **88** (9), 09 740 (2002).
- [8] О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Ясевич. *ФТП*, **47** (2), 147 (2013).
- [9] D. Guzman, U. Corona, M. Cruz. *J. Luminescence*, **102–103**, 487 (2003).
- [10] F. Fogarassy, A. Slaoui, M. Froment. *Phys. Rev. B*, **37**, 6468 (1988).
- [11] В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский, М.Я. Валах. И.П. Ворона, И.З. Индутный, Т.Т. Петренко, П.Е. Шепелявый, И.Б. Ямчук. *ФТП*, **35**, 854 (2001).
- [12] A.A. Seraphin, S.-T. Ngiam, K.D. Kolendrandar. *J. Appl. Phys.*, **80**, 6429 (1996).
- [13] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri. *Appl. Phys. Lett.*, **56** (24), 2379 (1990).
- [14] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hoyashi. *Phys. Rev. B*, **62** (24), 16820 (2000).
- [15] B. Drevillon, J. Perrin, J.M. Siefert, J. Huc, A. Lioret, G. de Rosny, P.M. Schmitt. *Appl. Phys. Lett.*, **42** (9), 801 (1983).
- [16] R. Krishnan, Q. Xie, J. Kulik, X.D. Wang, S. Lu, M. Molinari, Y. Gao, T.D. Krauss, P.M. Fauchet. *J. Appl. Phys.*, **96**, 654 (2004).
- [17] Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 4823 (1996).
- [18] 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).
- [19] 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).
- [20] 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).
- [21] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubyti. *Phys. Rev. B*, **28** (6), 3225 (1983).
- [22] M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Guomo. *Phys. Rev. B*, **16** (8), 3556 (1977).
- [23] J.C. Knights, R.A. Street, G. Lucovsky. *J. Non-Cryst. Solids*, **35–36**, 279 (1980).
- [24] R.N. Carlile, S. Geha, J.F. O'Hanlon, J.C. Stewart. *Appl. Phys. Lett.*, **59** (19), 1167 (1991).
- [25] Т.Т. Корчагина, Д.В. Марин, В.А. Володин, А.А. Попов, М. Vergnat. *ФТП*, **43** (11), 1557 (2009).
- [26] L. Boufendi, J. Hermann, A. Bouchoule, B. Dubreuli, S. Stoffele, W.W. Stoffels, M.L. de Giorgi. *J. Appl. Phys.*, **76** (1), 148 (1994).
- [27] D.M. Tanenbaum, A.L. Laracuenta, Alan Gallagher. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (12), 1705 (1996).
- [28] Y. Watanabe, M. Shiratani. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (6B), pt. 1, 3074 (1993).
- [29] L. Boufendi, M.Ch. Jouanny, E. Kovacevic, J. Berndt, M.M. Kikian. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (17), 174 035 (2011).
- [30] S.J. Choi, M.J. Kushner. *J. Appl. Phys.*, **74** (2), 853 (1993).
- [31] М.А. Олеванов, Ю.А. Манкелевич, Т.В. Рахимова. *ЖЭТФ*, **125** (2), 324 (2004).
- [32] L. Boufendi, A. Plain, J.Ph. Blondeau, A. Bouchoule, C. Laure, M. Toogood. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (2), 169 (1992).
- [33] M.T. Swihart, S.L. Girshick. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 64 (1999).
- [34] K. Koga, Y. Matsuoka, K. Tanaka, M. Shiratani, Y. Watanabe. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 196 (2000).
- [35] Ch. Hollenstein, J.L. Dorier, J. Dutta, L. Sansonnens, A.A. Howling. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3**, 278 (1994).
- [36] Y. Watanabe, M. Shiratani, Y. Kubo, I. Ogana, S. Ogi. *Appl. Phys. Lett.*, **53** (14), 1263 (1988).
- [37] L. Boufendi, A. Bouchoule. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3**, 262 (1994).
- [38] М.А. Олеванов, Ю.А. Манкелевич, Т.В. Рахимова. *ЖЭТФ*, **123**, 503 (2003).
- [39] M.P. Garrity, T.W. Peterson, J.F. O'Hanlon. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 550 (1996).
- [40] Y. Watanabe, M. Shiratani. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3**, 286 (1994).
- [41] Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. *Магнетронные распылительные системы* (М., Радио и связь, 1982).
- [42] L. Couëdel, M.M. Mikikian, L. Boufendi, A.A. Samarian. *Phys. Rev. E*, **74**, 026 403 (2006).
- [43] L. Couëdel, A.A. Samarian, M. Mikikian, L. Boufendi. *Phys. of Plasmas*, **15**, 063 705 (2008).
- [44] A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J.Ph. Blondeau, C. Laure. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1991 (1991).
- [45] L. Boufendi, J. Gaudin, S. Huet, G. Viera, M. Dudemaine. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4301 (2001).
- [46] A.A. Foudman, L. Boufendi, T. Heid, B.V. Potapkin, A. Bouchoule. *J. Appl. Phys.*, **79**, 1303 (1996).
- [47] D.A. Doughty, A. Gallagher. *Phys. Rev. A*, **42**, 6166 (1990).
- [48] Л. Лёб. *Основные процессы электрических разрядов в газах* (М.–Л., Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1950).
- [49] T. Fukuzawa, S. Kushima, Y. Matsuoka, M. Shiratani, Y. Watanabe. *J. Appl. Phys.*, **86**, 3543 (1999).
- [50] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 689 (1986).
- [51] G. Lucovsky. *Sol. St. Commun.*, **29**, 571 (1979).
- [52] M.A. Paesler, D.A. Anderson, E.C. Freeman, G. Modell, W. Paul. *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 1492 (1978).
- [53] G. Lucovsky, W.B. Pollard. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1** (2), 313 (1983).
- [54] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson. *Phys. Rev. B*, **40**, 1795 (1989).
- [55] F.L. Galeener, G. Lucovsky. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 55 (1970).
- [56] G. Lucovsky, J.E. Tyler. *J. Non-Cryst. Sol.*, **75**, 429 (1985).
- [57] H.Z. Song, X.M. Bao, N.S. Li, X.L. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 356 (1998).
- [58] R. Carius, R. Fischer, E. Holzenkampfer, J. Stuke. *J. Appl. Phys.*, **52**, 4241 (1981).
- [59] 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).
- [60] D.J. Lockwood, A.G. Wang. *Sol. St. Commun.*, **94**, 905 (1995).
- [61] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. *Phys. Status Solidi B*, **215** (2), 871 (1999).
- [62] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3161 (1997).
- [63] О.Б. Гусев, Ю.С. Вайнштейн, Ю.К. Ундалов, О.С. Ельцина, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, О.М. Сресели. *Письма ЖЭТФ*, **94** (5), 402 (2011).

- [64] O.M. Sreselli, O.B. Gusev, J.S. Vainshtein, Yu.K. Undalov, O.S. Yeltsina, A.A. Sitnikova, E.I. Terukov. *Sol. St. Phenomena*, **178–179**, 465 (2011).
- [65] S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.-H. Xie, F.M. Ross, T.D. Harris, W.L. Brown, Y.J. Chabal, L.E. Brus, P.H. Citrin. *Phys. Rev. Lett.*, **72** (16), 2648 (1994).
- [66] S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.-H. Xie, F.M. Ross, Y.J. Chabal, T.D. Harris, L.E. Brus, W.L. Brown, E.E. Chaban, P.F. Szajowski, S.B. Christman, P.H. Citrin. *Phys. Rev. B*, **52** (7), 4910 (1995).

*Редактор Л.В. Шаронова*

**Silicon nanoclusters, ncl-Si,  
in the hydrogenated amorphous suboxide  
silicon matrix,  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>:H ( $0 < x < 2$ )**

*Yu.K. Undalov, E.I. Terukov*

loffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The paper presents a review of the literature concerning plasma methods of obtaining and investigation of silicon nanoclusters (ncl-Si) in crystalline (*c*-SiO<sub>2</sub>) and amorphous ( $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>:H) matrices. The influence of modulation of RF- and DC-plasmas on the kinetics of ncl-Si growth is considered. The analysis of the results of plasma (used to obtain ncl-Si) composition study is conducted on the basis of measurements with the use of infrared spectroscopy, mass-spectrometry, scanning laser beam methods. The behavior of nanoparticles depending on their charge and sizes in the plasma under the action of electric, magnetic, and gravitational forces, and under the influence of the incoming gas dynamics in plasma gas is described. The data of the matrix ( $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>:H films) studies by infrared spectroscopy are analyzed. Photoluminescence properties of ncl-Si obtained by various ways are also described.