

# Изучение влияния временных характеристик модулированной DC-плазмы с $(\text{SiH}_4\text{—Ar—O}_2)$ -газовой фазой на рост $\text{ncl—Si}$ в матрице $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ( $\text{C}_{\text{O}_2} = 15.5\text{ мол\%}$ )

© Ю.К. Ундалов<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>, И.Н. Трапезникова<sup>1</sup>

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

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

E-mail: undalov@mail.ioffe.ru

(Получена 7 февраля 2018 г. Принята к печати 26 марта 2018 г.)

Проведено изучение влияния различных режимов работы модулированной по времени DC-плазмы на формирование аморфной матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  и нанокластеров кремния с помощью ИК-спектров и спектров фотолюминесценции. Модуляция DC-плазмы заключалась в многократном ( $n = 180$ ) выключении и включении катушки магнита магнетрона с различным сочетанием времени  $t_{\text{off}} = 1, 2, 5, 10, 15$  с и  $t_{\text{on}} = 5, 10, 15$  с соответственно, при неизменной концентрации кислорода ( $\text{C}_{\text{O}_2} = 15.5\text{ мол\%}$ ) в  $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ -газовой смеси. Подтверждено положительное влияние эффекта самоиндукции на формирование как аморфной матрицы, так и нанокластеров кремния. Наибольшие значения  $x$  в  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  и интенсивности фотолюминесценции наблюдались при сочетании длительного пребывания плазмы в рабочем состоянии ( $t_{\text{on}} = 10\text{—}15$  с) и наибольшего значения напряженности магнитного поля. Замечено также влияние величины  $t_{\text{off}}$  на процессы формирования как матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , так и нанокластеров кремния.

DOI: 10.21883/FTP.2018.10.46453.8838

## 1. Введение

Известно, что свойства нанокластеров существенно отличаются от свойств объемных материалов того же состава. Это обусловлено возрастанием роли энергии поверхностных атомов начиная с размера  $d \approx 10$  нм [1,2]. Так, нанокластеры кремния ( $\text{ncl-Si}$ ) с  $d < 5$  нм оказываются более эффективными при излучении света находясь в широкозонных аморфных матрицах  $a\text{-SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) [3].

Наиболее распространенным способом получения аморфных  $\text{ncl-Si}$  в матрице  $a\text{-SiO}_x$  является их химическое осаждение из газовой фазы  $(\text{SiH}_4 + \text{H}_2)$ ,  $(\text{SiH}_4 + \text{Ar})$  или  $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ , стимулированное RF-или DC-плазмами [4–11]. Причиной этому служит то, что в газовом разряде энергия электронов (вторичных) в среднем значительно превышает порог диссоциации  $\text{SiH}_4$ . Продуктами такого процесса в разряде, содержащем  $\text{SiH}_4$ , являются радикалы  $\text{SiH}_n$  ( $n < 3$ ), которые склонны к полимеризации [5,12]. Прилипание электронов к наночастицам усиливает поток последних в плазменном пространстве. При этом использовались как немодулированные [4–9], так и модулированные по времени [10,11,13–16] разряды. Во время выключенного разряда происходят процессы рекомбинации частиц как в плазме, так и на стенках реактора.

Как известно, концентрация различных наночастиц в плазме газового разряда низкого давления в общем определяется конкуренцией процессов их образования, увеличением их концентрации и размеров, процессов присоединения к наночастицам электронов, ионов, нейтральных молекул и, наконец, процессов их гибели.

Так, в работе [17] считается, что время жизни химически активных частиц составляет  $\sim (1\text{—}10)$  мкс, что сопоставимо со временем образования зародышевых центров [18,19].

Отличие в механизме роста пленки  $a\text{-Si:H}$  в DC-разряде по сравнению с RF-разрядом заключается в большем участии в этом процессе нейтральных частиц, чем ионов [7]. Так, в DC-разряде с  $(\text{SiH}_4 + \text{Ar})$ -газовой смесью отношение количества нейтральных частиц к числу ионов в  $\sim 30$  раз больше, чем в RF-разряде, за счет более интенсивного столкновения энергичных ионов, нейтральных атомов и молекул с силаном [7]. Замечено также, что, согласно работам [11,20,21], в DC-разряде магнетрона в режиме неработающей плазмы в первые  $t_{\text{off}} \approx 60$  с после выключения заряженные частицы еще живы.

В работах [10,11,13–15] изучалась кинетика роста наночастиц кремния в многократном ( $n = 8\text{—}188$ ) выключаемом RF-разряде (газ— $\text{SiH}_4$ ) в первые моменты процесса роста пленки [14]. Так, в работах [13–15] выявлены три фазы роста наночастиц в разряде: первая фаза — это появление первых  $\text{ncl-Si}$  в период  $t_{\text{on}} \approx (1\text{—}100)$  мс, вторая фаза — это увеличение их концентрации до  $\sim 10^{10}$   $\text{см}^{-3}$  при мало изменяемом размере наночастиц ( $d \leq 5$  нм) в период  $t_{\text{on}} \approx (0.01\text{—}5)$  с. Когда наночастицы начиная с  $d \approx 5$  нм становятся отрицательно заряженными за счет прилипания к ним электронов, наступает третья фаза — это укрупнение наночастиц до  $d \approx 20$  нм, происходящее в период  $10^2$  мс  $< t_{\text{on}} \leq 5$  с после начала работы плазмы. При достижении наночастицами размера  $d \approx 20$  нм, когда  $t_{\text{on}} > 5$  с, коагуляция происходит за счет прилипания к поверхности  $\text{ncl-Si}$  молекул.

По мнению авторов работ [22,23] в RF-разряде с  $(\text{SiH}_4 + \text{Ar})$ -газовой смесью после выключения RF-разряда через  $t_{\text{on}} \approx 0.5$  с происходит коагуляция „пылеобразных“ частиц, через  $t_{\text{on}} \approx 1$  с появляются две различные по размеру атомные группировки, одна из которых размером  $d \approx (10-20)$  нм существует всего 4 с, а другая — до размеров  $d \approx 75$  нм, причем концентрация первых уменьшается за счет их коагуляции [22]. Кроме того, в RF-разряде за  $t_{\text{on}} \approx 5$  с отношение количества анионов к числу катионов возрастает в  $\sim 50$  раз вследствие концентрации электронов в разряде уменьшения из-за их прилипания к нейтральным частицам [11].

Изучение DC-разряда важно для понимания многих фундаментальных аспектов плазмы с участием силана [7]. Так, в [7] сообщается, что столкновение энергичных ионов, нейтральных атомов и молекул с иланом является основной причиной этого активированного плазмой роста пленки. Другими словами, нейтральные радикалы вносят основной вклад в рост пленки  $a\text{-Si:H}$ .

Несколько иначе ведет себя плазма при добавлении в  $(\text{SiH}_4 + \text{Ar})$ -газовую смесь кислорода [4,15–18,24,25]. В работе [15] изучалось влияние содержания кислорода ( $\text{C}_{\text{O}_2} = 0.15-23.5$  мол%) в  $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ -газовой смеси при использовании модулированной по времени плазмы DC-магнетрона на состав аморфной матрицы субоксида кремния  $a\text{-SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) и на фотолуминесценцию (ФЛ)  $\text{ncl-Si}$  размером  $d \leq 5$  нм. В экспериментах сочетание значений времени пребывания катушки магнита магнетрона во включенном ( $t_{\text{on}} = 10$  с) и в выключенном ( $t_{\text{off}} = 15$  с) состояниях было неизменным (максимальная величина тока катушки  $I_m^{\text{max}}$  достигалась за  $t_{\text{on}} \approx 15$  с). Включение и выключение катушки производилось многократно ( $n = 180$ ). В [15] показано, что увеличение содержания кислорода в газовой смеси и возникающий в таком режиме работы плазмы эффект самоиндукции увеличивает концентрацию кислорода в матрице  $a\text{-SiO}_x$  (значение  $x$  увеличивается) и усиливает диссоциацию  $\text{SiH}_4$  и  $\text{O}_2$ . В результате концентрация  $\text{ncl-Si}$  и ионов  $\text{O}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в разряде увеличивается, возрастает поток наночастиц в сторону электродов магнетрона за счет усиления процесса прилипания ионов  $\text{O}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  и электронов к поверхности  $\text{ncl-Si}$ . Кроме этого, предварительные исследования показали взаимосвязь (непосредственно не отражающих существование  $\text{ncl-Si}$ ) ИК-спектров аморфной матрицы  $a\text{SiO}_x$  и спектров ФЛ  $\text{ncl-Si}$ , существующих в этой матрице. Следовательно, после этих экспериментов появилась необходимость выяснить влияние различных сочетаний параметров модуляции DC-плазмы, т.е. различных сочетаний значений  $t_{\text{on}}$  и  $t_{\text{off}}$  в пределах  $t \leq 15$  с, на ИК- и ФЛ-спектры, полученные при неизменной концентрации кислорода ( $\text{C}_{\text{O}_2}$ ) в  $(\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2)$ -газовой смеси.

Цель настоящей работы — изучить влияние различных сочетаний  $t_{\text{on}} = 5, 10, 15$  с и  $t_{\text{off}} = 1, 2, 5, 10, 15$  с при неизменной величине  $\text{C}_{\text{O}_2} \approx 15.5$  мол% на ИК- и ФЛ-спектры полученных в DC-магнетроне пленок  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , содержащих  $\text{ncl-Si}$ .

## 2. Эксперимент

Условия эксперимента подробно изложены в [15]. В данном случае устанавливался заранее рассчитанный поток кислорода, чтобы впоследствии получить  $\text{C}_{\text{O}_2} \approx 15.5$  мол%. Интересно, что для прямого эквимолекулярного взаимодействия  $\text{SiH}_4$  и  $\text{O}_2$  с образованием  $\text{SiO}_2$  в смеси  $\{(20\%\text{SiH}_4 + 80\%\text{Ar}) + \text{O}_2\}$  (без плазмы) для применяемого в наших опытах  $P_{\text{SiH}_4} \approx 1.27 \cdot 10^{-3}$  Торр требуется  $\text{C}_{\text{O}_2} \approx 16.7$  мол%, что несколько больше используемой концентрации  $\text{O}_2$  в настоящих опытах ( $\text{C}_{\text{O}_2} \approx 15.5$  мол%). Однако в нашем случае образование  $a\text{-SiO}_x$  инициируется плазмой и, как выяснилось в [15], еще и эффектом самоиндукции, возникающим при многократном выключении катушки магнита DC-магнетрона.

Катушка магнита имела  $N = 2900$  витков, длину  $l \approx 68.7 \cdot 10^{-3}$  м, площадь сечения катушки  $S \approx 2.2 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup> и относительную магнитную проницаемость стального магнитопровода  $\mu \approx 200$ . Индуктивность катушки соответствовала  $L = \mu_0 \mu N^{-2} S l^{-1} \approx 42.2 \text{ В} \cdot \text{с} \cdot \text{А}^{-1}$ .

В магнетроне напряженности электрического и магнитного ( $H_m$ ) полей находились в скрещенном состоянии. Магнитное поле загибает траекторию движения электронов, вынуждая их двигаться с центростремительным ускорением по окружности, центр которой катится равномерно, что в совокупности формирует траекторию движения электрона. В нашем случае, при периодическом включении на время  $t_{\text{on}}$  и выключении на время  $t_{\text{off}}$  катушки магнита величина  $H_m$  изменяется со временем. С увеличением  $H_m$  при неизменном анодном напряжении радиус катящегося круга постепенно будет уменьшаться. Величина напряженности магнитного поля определялась по следующей формуле:

$$H_m = I_m N l^{-1}. \quad (1)$$

Многократное выключение (с помощью реле времени) катушки магнита приводит за счет эффекта самоиндукции к мгновенному краткосрочному резкому возрастанию тока и напряженности магнитного поля катушки  $I_m$  и  $H_m$  до очень больших величин. Это сопровождается увеличением центростремительного ускорения электронов, движущихся по окружности, центр которой катится по траектории с меньшим радиусом, чем до разрыва цепи катушки. За счет этого увеличивается вероятность столкновения электронов с компонентами газовой смеси, усиливая тем самым диссоциацию последних. При этом на подвижность тяжелых частиц (ионов и более сложных атомных ассоциатов) резкое изменение  $H_m$  из-за эффекта самоиндукции не сказывается.

Для случая, когда  $t_{\text{on}} = t_{\text{off}} = 15$  с, после первых включения ( $I_m^{\text{on}}$ ) и выключения ( $I_m^{\text{off}}$ ) катушки магнита изменение  $I_m$  со временем можно оценить следующими формулами:

$$I_m^{\text{on}} \approx I_{\infty} [1 - \exp(-t\tau^{-1})], \quad (2)$$

$$I_m^{\text{off}} \approx I_0 \exp(-RtL^{-1}), \quad (3)$$

где  $I_{\infty} \approx 0.55$  А — значение тока катушки при первом ее включении за время  $t_{\text{on}} = \infty$  (в нашем случае  $I_m^{\text{max}}$

достигается через  $t_{\text{on}} = 15$  с) и  $I_0 \approx 0.55$  А — исходное значение тока катушки в момент первого ее выключения для  $t_{\text{on}} = 15$  с. Постоянная времени равна

$$\tau^- = LR^{-1} \approx 2.11 \text{ с}, \quad (4)$$

где  $R = 20$  Ом — активное сопротивление катушки. В этот первоначальный период времени работы катушки согласно выражениям (1)–(3) можно оценить значения  $H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}})$  и  $H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}})$ :

$$H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}} = 5 \text{ с}) \approx 16.5 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1},$$

$$H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}} = 10 \text{ с}) \approx 18 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1},$$

$$H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}} = 15 \text{ с}) = H_m^{\text{max}} \approx 18.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1},$$

$$H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}} = 1 \text{ с}) \approx 11.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1},$$

$$H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}} = 2 \text{ с}) \approx 7.1 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1},$$

$$H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}} = 5 \text{ с}) \approx 1.7 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1},$$

$$H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}} = 10 \text{ с}) \approx 0.17 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1} \text{ и } H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}} = 15 \text{ с}) \approx 0.$$

Приведенные данные говорят о том, что вклад непосредственно магнитного поля отключенной катушки (кроме эффекта самоиндукции) в движение электронов начиная с  $t_{\text{off}} \approx 1$  с является для всех сочетаний  $t_{\text{off}}$  и  $t_{\text{on}}$  наибольшим и сравним с магнитным полем действующей в течение  $t_{\text{on}} = 1$  и 5 с катушки:  $H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}} = 1 \text{ с}) \approx 11.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  и  $H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}} = 1 \text{ с}) \approx 12.1 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}} = 5 \text{ с}) \approx 16.5 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Сочетание, например,  $t_{\text{off}} = 5$  с и  $t_{\text{on}} = 10$  с записывается как  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/10$ . Использовались следующие сочетания  $t_{\text{off}}$  и  $t_{\text{on}}$  (в секундах):  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 1/5, 2/5, 5/5, 10/5, 15/5, 1/10, 2/10, 5/10, 10/10, 15/10, 1/15, 2/15, 5/15, 10/15, 15/15$ .

ИК-спектры пропускания пленок получены с помощью фурье-спектрометра FTIR-8400s фирмы Shimadzu в интервале волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup>.

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

### 3. Результаты и их обсуждение

Как известно [5–25], в газовом разряде низкого давления зарождаются, увеличиваются по концентрации и по размерам, диссоциируют и адсорбируются стенками рабочей камеры различные атомные компоненты плазмы. Идут также процессы рекомбинации, нейтрализации заряда и абсорбции электронов наночастицами плазмы,

что в совокупности и определяет состав получаемой пленки.

В нашем случае используется модулированная по времени DC-плазма с (SiH<sub>4</sub> + Ar + O<sub>2</sub>)-газовой смесью на входе в рабочий объем (РО) с C<sub>O<sub>2</sub></sub> ≈ 15.5 мол%. Модуляция осуществляется путем многократного выключения и включения питания катушки магнита DC-магнетрона. При этом используются различные сочетания  $t_{\text{on}} = 5, 10, 15$  с и  $t_{\text{off}} = 1, 2, 5, 10, 15$  с. Очевидно, что эти различные сочетания  $t_{\text{on}}$  и  $t_{\text{off}}$  определяют кинетику процессов, которые происходят в эти времена в плазме.

На формирование матрицы  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>:H и ncl-Si в итоге влияют при прочих равных параметрах процесса (например,  $n$  и C<sub>O<sub>2</sub></sub>) изменяющиеся во времени величины  $H_m^{\text{on}}(t)$  и  $H_m^{\text{off}}(t)$  и эффект самоиндукции [15]. Так как количество включений и выключений катушки магнита в нашем случае неизменно ( $n = 180$ ), можно заключить (с определенными оговорками), что в итоге на различие составов плазмы и пленок в основном влияет возрастающая по закону (2) со временем величина  $H_m(t)$  до значения  $H_m^{\text{on}}(t = t_{\text{on}})$  в соответствии с  $t_{\text{on}}$ . Учитывая то, что после выключения катушки в РО существует убывающая по закону (3)  $H_m^{\text{off}}(t)$  до минимального значения  $H_m^{\text{off}}(t = t_{\text{off}})$  в соответствии с  $t_{\text{off}}$ , некоторые процессы (правда, уже ослабленные) в плазме, как и при работающей катушке, все еще протекают. Так, согласно [11,13,15,19,20,25], к наночастицам за период  $t_{\text{off}} = 1$  с ( $H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}} = 1 \text{ с}) \approx 11.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ) все еще прилипают электроны и ионы кислорода, что поддерживает потоки этих наночастиц к электродам DC-магнетрона. Так как величины  $I_m^{\text{off}}(t)$  и  $H_m^{\text{off}}(t)$  после окончания действия эффекта самоиндукции уменьшаются по экспоненте согласно выражению (3), то, как показал расчет, наибольший эффект воздействия магнитного поля на состав плазмы и пленки следует ожидать при оптимальном сочетании длительности этого воздействия, т.е. за  $t_{\text{off}} \approx 1$  с: на электроны плазмы действует поле с  $H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}} = 1 \text{ с}) \approx 11.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ , что составляет ~ 61.7% от  $H_m^{\text{max}} \approx 18.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ . За время  $t_{\text{off}} \approx 5$  с после выключения катушки, согласно выражениям (1) и (3), величина  $H_m^{\text{off}}(t)$  падает до  $H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}} \geq 5 \text{ с}) \leq 1.7 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  (менее 9% от  $H_m^{\text{max}}$ ). Следует ожидать, что такого магнитного поля уже недостаточно для создания эффективной диссоциации SiH<sub>4</sub> и O<sub>2</sub>.

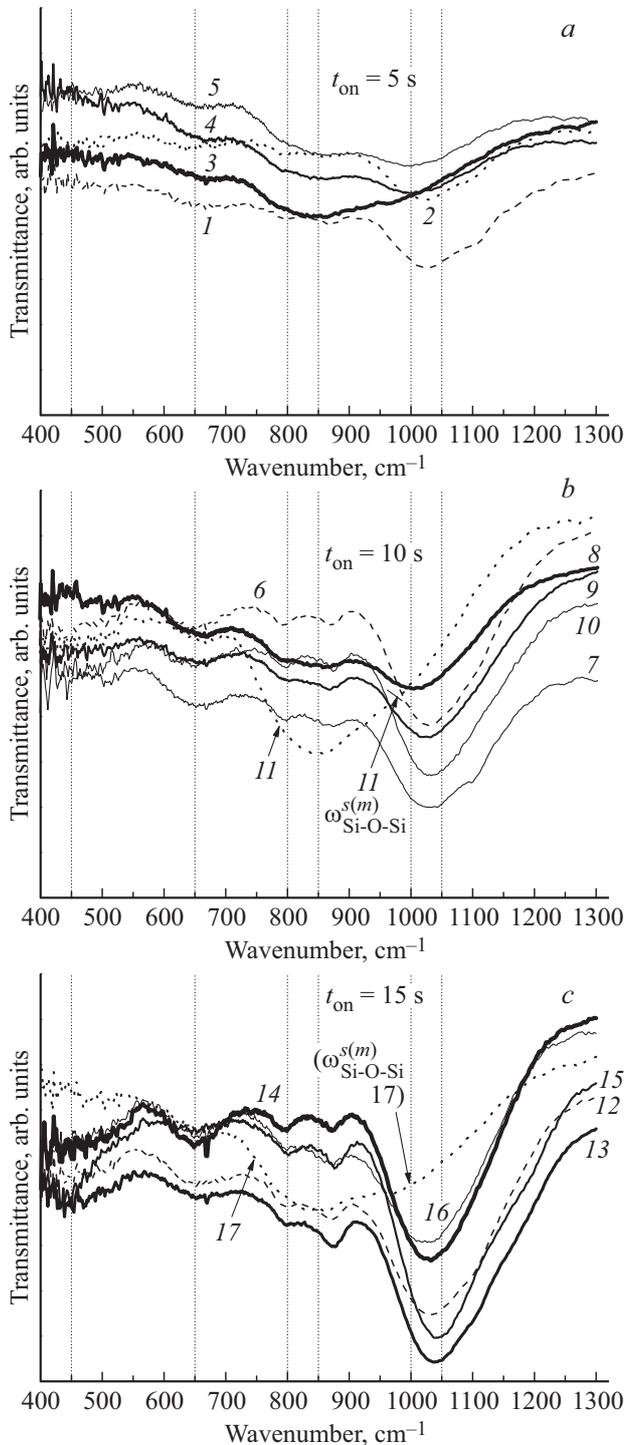
Очевидно, что длительность пребывания катушки в выключенном состоянии ( $t_{\text{off}}$ ) также влияет на кинетику процессов диссоциации компонент плазмы, нейтрализации их заряда и абсорбции электронов наночастицами плазмы.

#### 3.1. Инфракрасные спектры пленок $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>:H

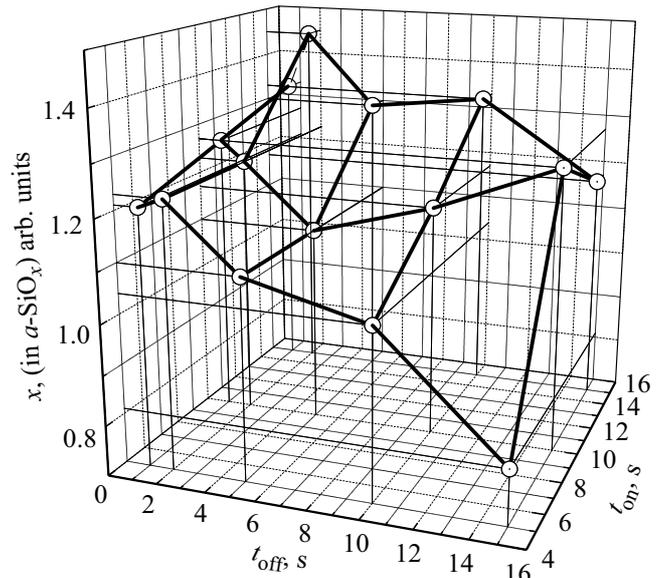
На рис. 1,  $a$ – $c$  приведены ИК-спектры полученных образцов. Основные результаты этих исследований приведены в табл. 1 и 2.

Анализ положения колебательных мод атомов водорода и кислорода (в локальной группировке

HSi-Si<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub>) в ИК-спектре проведен в диапазоне волновых чисел (400–1400) см<sup>-1</sup>. Во-первых, в ИК-спектре раскачивающая ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^R$ ) и изгибающая ( $\omega_{\text{Si-H}}^B$ ) колебательные моды в области ~ 420



**Рис. 1.** ИК-спектры образцов *a*-SiO<sub>x</sub>:H, содержащих ncl-Si: *a* — *t*<sub>on</sub> = 5 с, *n* = 180: 1, 2, 3, 4, 5 — *t*<sub>off</sub> = 1, 2, 5, 10, 15 с; *b* — *t*<sub>on</sub> = 10 с, *n* = 180: 6, 7, 8, 9, 10 — *t*<sub>off</sub> = 1, 2, 5, 10, 15 с; 11 — *t*<sub>off</sub>/*t*<sub>on</sub> = 10/10, *n* = 30; *c* — *t*<sub>on</sub> = 15 с, *n* = 180: 12, 13, 14, 15, 16 — *t*<sub>off</sub> = 1, 2, 5, 10, 15 с; 17 — *t*<sub>off</sub>/*t*<sub>on</sub> = 15/15, *n* = 120.



**Рис. 2.** Значение *x* в матрице *a*-SiO<sub>x</sub>:H в зависимости от сочетания значений *t*<sub>off</sub> и *t*<sub>on</sub>: *t*<sub>off</sub>/*t*<sub>on</sub> = 1, 2, 5, 10, 15/5, 10, 15 (*n* = 180).

и ~ 500 см<sup>-1</sup> соответственно становятся более различимыми, чем при *t*<sub>on</sub> = 5 с. Кроме того, становятся более четкими пики, характеризующие колебания атома H ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^B \approx 650-665 \text{ см}^{-1}$ ) [26–28], сильно связанные колебания атомов H и O в группе Si-O-Si-H ( $\omega_{\text{Si-O}}^B \approx 795-800 \text{ см}^{-1}$ ) и растягивающие колебания ( $\omega_{\text{Si-H}}^S \approx 850-875 \text{ см}^{-1}$ ) [8,27]. Наконец, более резкими становятся пики, характеризующие растягивающие колебания ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)} \approx 1010-1035 \text{ см}^{-1}$ ) [29–31] мостикового кислорода. При этом недостаточно четко в ИК-спектре проявляются низкочастотные ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(LF)} \approx 940-960 \text{ см}^{-1}$ ) и высокочастотные ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(HF)} \approx 1070-1120 \text{ см}^{-1}$ ) плечи основной полосы поглощения [26,27,30,31] (рис. 1, *b*, табл. 1 — кривые 6–10). Правда, их можно различить в увеличенном масштабе. Значения  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{S(m)}$  и *x* (табл. 1 — кривые 6–10, рис. 2) с ростом *t*<sub>off</sub> имеют тенденцию к уменьшению (исключение составило 2400 см<sup>-1</sup> для образцов, полученных с помощью модулированной DC-плазмы при *t*<sub>off</sub>/*t*<sub>on</sub> = 10/10 и 15/10 с). Все колебательные моды (рис. 1, табл. 1, 2), характерные для атомной группировки HSi-Si<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub>, без исключения с ростом *t*<sub>on</sub> проявляются в более четких пиках, что согласуется с увеличением длительности пребывания плазмы в рабочем состоянии в более сильном магнитном поле:

$$t_{\text{on}} = 1 \text{ с}$$

(на рисунках и в таблицах не отражено).

Расчет по выражениям (1) и (2) показывает, что через *t*<sub>on</sub> = 1 с достигается  $H_m^{\text{on}} \approx 7 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ , что составляет ~ 37.5% от  $H_m^{\text{max}} \approx 18.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ . Забегая вперед, заметим, что через *t*<sub>on</sub> = 5 с в катушке создается достаточно сильное магнитное поле,  $H_m^{\text{on}} \approx 16.5 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ,

**Таблица 1.** Значения колебательных мод ИК-спектров образцов, полученных в газовой смеси {(20%SiH<sub>4</sub> + 80%Ar) + O<sub>2</sub>} и  $n = 180$  и 30 при различных сочетаниях  $t_{\text{off}} = 1, 2, 5, 10, 15$  с и  $t_{\text{on}} = 5$  и 10 с

№ кривой на рис. 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Газ	(20%SiH <sub>4</sub> + 80%Ar) + O <sub>2</sub>										
$n$	180										30
$t_{\text{on}}, \text{с}$	5					10					
$t_{\text{off}}, \text{с}$	1	2	5	10	15	1	2	5	10	15	10
$\sum t_{\text{on}}, \text{с}$	900	900	900	900	900	1800	1800	1800	1800	1800	300
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{R}}, \text{см}^{-1}$ [26,27,31]	406	408	418	426	418	447	433	419	424	440	420
$\omega_{\text{Si-H}}^{\text{B}}, \text{см}^{-1}$ [27,28]	501	503	503	503	501	505	503	502	503	499	501
$\omega_{\text{Si-H}}^{\text{B}}, \text{см}^{-1}$ [27,28,31]	636	637	668	662	656	649	649	666	646	649	653
$\omega_{\text{Si-O}}^{\text{B}}, \text{см}^{-1}$ [28]	785	795	771	790	789	794	794	786	795	800	775
$\omega_{\text{Si-H}}^{\text{B}}, \text{см}^{-1}$ [8,27]	865	868	846	845	847	869	867	849	867	876	846
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(LF)}}, \text{см}^{-1}$ [26,27,31]	956	962	–	942	952	947	960	942	946	958	–
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}}, \text{см}^{-1}$ [29,30,31]	1052	1023	1014	1010	995	1026	1023	1010	1019	1026	981
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(HF)}}, \text{см}^{-1}$ [30,31]	1099	1103	–	1070	1046	1117	1097	1072	1099	1120	1027
$\omega_{\text{Si-H}}^{\text{B}}, \text{см}^{-1}$ [28,32]	2105	2126	2098	2104	2105	2121	2105	2096	2118	2111	2094
$x$ (отн. ед.) (в $\alpha\text{-SiO}_x$ ) [31]	1.21	1.23	1.1	1.04	0.81	1.27	1.23	1.1	1.17	1.27	0.61

**Таблица 2.** Значения колебательных мод ИК-спектров образцов, полученных в газовых смесях {(20%SiH<sub>4</sub> + 80%Ar) + O<sub>2</sub>} и (Ar + O<sub>2</sub>) при  $n = 180$  и 30 и различных сочетаниях  $t_{\text{off}} = 1, 2, 5, 10, 15$  с и  $t_{\text{on}} = 15$  с

№ кривой на рис. 1	12	13	14	15	16	17	–	–
Газ	(20%SiH <sub>4</sub> + 80%Ar) + O <sub>2</sub>						Ar + O <sub>2</sub>	
$n$	180					120	1	180
$t_{\text{on}}, \text{с}$	15						2700	15
$t_{\text{off}}, \text{с}$	1	2	5	10	15	15	–	10
$t_{\text{on}}, \text{с}$	2700	2700	2700	2700	2700	1800	2700	2700
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{R}}, \text{см}^{-1}$ [26,27,31]	417	438	411	413	412	418	434	457
$\omega_{\text{Si-H}}^{\text{B}}, \text{см}^{-1}$ [27,28]	503	502	488	496	502	502	512	–
$\omega_{\text{Si-H}}^{\text{B}}, \text{см}^{-1}$ [27,28,31]	643	659	650	638	633	678	635	629
$\omega_{\text{Si-O}}^{\text{B}}, \text{см}^{-1}$ [28]	794	797	787	797	798	–	795	809
$\omega_{\text{Si-H}}^{\text{B}}, \text{см}^{-1}$ [8,27]	867	876	871	873	875	822	869	–
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(LF)}}, \text{см}^{-1}$ [26,27,31]	947	957	966	973	951	–	957	1007
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}}, \text{см}^{-1}$ [29,30,31]	1030	1038	1028	1030	1019	996	1018	1066
$\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(HF)}}, \text{см}^{-1}$ [30,31]	1099	1103	1112	1114	1097	–	1092	1087
$\omega_{\text{Si-H}}^{\text{B}}, \text{см}^{-1}$ [28,32]	2103	2110	2105	2103	2102	2110	2115	–
$x$ (отн. ед.) (в $\alpha\text{-SiO}_x$ ) [31]	1.33	1.45	1.3	1.33	1.17	0.83	1.2	1.87

что составляет  $\sim 90\%$  от  $H_m^{\max}$ . Несмотря на это, при  $t_{\text{on}} = 5$  с получаются „рыхлые“ структуры аморфной матрицы (рис. 1, *a*). Следовательно, режим опытов с  $t_{\text{on}} = 1$  с, как нам кажется, должен быть еще менее эффективным для получения матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  и поэтому здесь не рассматривается:

$$t_{\text{on}} = 5 \text{ с}$$

(рис. 1, *a*, табл. 1 — кривые 1–5).

Как сказано выше, на структуру и состав матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  (при прочих равных параметрах эксперимента:  $n = 180$ ,  $C_{\text{O}_2} = 15.5$  мол%) в основном влияют длительность пребывания плазмы в рабочем состоянии ( $t_{\text{on}}$ ) и значение  $H_m^{\text{on}}$ . Так, для самого короткого из всех используемых нами по длительности горения плазмы процесса величина  $H_m^{\text{on}} \approx 16.5 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ , достигаемая за  $t_{\text{on}} = 5$  с, является достаточно большой и составляет  $\sim 90\%$  от  $H_m^{\max} \approx 18.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ . Однако, судя по ИК-спектру (рис. 1, *a*, табл. 1 — кривые 1–5), для всех сочетаний  $t_{\text{on}} = 5$  с и  $t_{\text{off}} = 1, 2, 5, 10$  и 15 с структура аморфной матрицы оказывается достаточно „рыхлой“, т.е. состав и структура тетраэдров в  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$  являются несовершенными. Кроме того, эти тетраэдры, скорее всего, далеко не все связаны мостиковым кислородом, о чем говорит „размытый“ пик в области  $\omega \approx 940\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  [29,30]. В то же время с ростом  $t_{\text{off}}$  величины  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}}$  и  $x$  стремятся к уменьшению (рис. 1, *a*, табл. 1 — кривые 1–5, рис. 2). Правда, как видно из рис. 1, *a* (кривая 1), на состав и структуру матрицы заметно и положительно оказали влияние величина  $H_m^{\text{on}} \approx 16.5 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  и „остаточное“ магнитное поле неработающей катушки уже в первую секунду после ее выключения ( $H_m^{\text{off}}(t_{\text{off}} = 1 \text{ с}) \approx 11.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ), что составляет  $\sim 90\%$  от  $H_m^{\max}$ . Видимо, за это время сказалась менее интенсивная гибель компонент плазмы:

$$t_{\text{on}} = 10 \text{ с}$$

(рис. 1, *b*, табл. 1 — кривые 6–11).

Увеличение времени горения плазмы до  $t_{\text{on}} = 10$  с приводит в итоге к  $H_m^{\text{on}} \approx 18 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ , что составляет  $\sim 98.4\%$  от  $H_m^{\max} \approx 18.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ . Это сразу сказывается на ИК-спектре образцов для всех  $t_{\text{off}} \approx 1$  с (рис. 1, *b*, табл. 1 — кривые 6–10). Во-первых, в ИК-спектре раскачивающая ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{R}}$ ) и изгибающая ( $\omega_{\text{Si-H}}^{\text{B}}$ ) колебательные моды в области  $\sim 420$  и  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$  соответственно становятся более различимыми, чем при  $t_{\text{on}} = 5$  с. Кроме того, становятся более четкими пики, характеризующие колебания атома Н ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{B}} \approx 650\text{--}665 \text{ см}^{-1}$ ) [27, 28], сильно связанные колебания атомов Н и О в группе  $\text{Si-O-Si-H}$  ( $\omega_{\text{Si-O}}^{\text{B}} \approx 795\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ ) и растягивающие колебания ( $\omega_{\text{Si-H}}^{\text{S}} \approx 850\text{--}875 \text{ см}^{-1}$ ) [8,27]. Наконец, более резкими становятся пики, характеризующие растягивающие колебания ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}} \approx 1010\text{--}1035 \text{ см}^{-1}$ ) [29–31] мостикового кислорода. При этом недостаточно четко в ИК-спектре проявляются низкочастотные

( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(LF)}} \approx 940\text{--}960 \text{ см}^{-1}$ ) и высокочастотные ( $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(HF)}} \approx 1070\text{--}1120 \text{ см}^{-1}$ ) плечи основной полосы поглощения [26,27,30,31] (рис. 1, *b*, табл. 1 — кривые 6–10). Правда, их можно различить в увеличенном масштабе. Значения  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}}$  и  $x$  (табл. 1 — кривые 6–10, рис. 2) с ростом  $t_{\text{off}}$  имеют тенденцию к уменьшению (исключение почему-то составило  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}}$  для  $t_{\text{off}} = 5$  с). Это говорит о том, что при отключенной катушке магнита процессы формирования  $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$ -тетраэдров продолжают, видимо, за счет пока непрекращающейся диссоциации силана и кислорода, а также прилипания электронов и ионов кислорода к атомным группировкам плазмы. Следует обратить внимание на то, что уменьшение  $n$  до 30 привело к значительному ослаблению диссоциации  $\text{SiH}_4$  и  $\text{O}_2$  за счет ослабления влияния на этот процесс самоиндукции: наблюдается уменьшение  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}}$  и  $x$  (рис. 1, *b*, табл. 1 — кривая 11, рис. 2). Сравните с рис. 1, *b*, табл. 1 — кривая 9 и рис. 2:  $t_{\text{on}} = 15$  с (рис. 1, *c*, табл. 2 — кривые 12–16).

Увеличение  $t_{\text{on}}$  до 15 с соответствует увеличению длительности работы магнитного поля и его наибольшей напряженности от ( $H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}} = 10 \text{ с}) \approx 18 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ) до ( $H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}} = 15 \text{ с}) \approx H_m^{\max} = 18.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ). Это приводит в итоге к более резким пикам ИК-спектра по сравнению с  $t_{\text{on}} = 10$  с, хотя  $H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}} = 10 \text{ с}) \approx 18 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  очень близка к  $H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}} = 15 \text{ с}) = 18.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ . Как и в предыдущей серии опытов, для  $t_{\text{on}} = 15$  с с ростом  $t_{\text{off}}$  наблюдается усиление ИК-поглощения.

Все выше сказанное находится в согласии с характером изменения параметра  $x$  в  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  (рис. 2, табл. 1, 2). Во-первых, при  $t_{\text{on}} = 5$  с вклад влияния  $t_{\text{off}}$  в значение  $x$  более заметен, чем для  $t_{\text{on}} = 10$  и 15 с. Во-вторых, наибольшее значение  $x$  достигается при  $t_{\text{on}} = 15$  с. В-третьих, в случае неизменного  $t_{\text{off}}$  и  $t_{\text{on}} \neq \text{const}$  наибольшее влияние на концентрацию мостикового кислорода в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  оказывает сочетание  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/5$  и 10, 15. Значение  $x$  рассчитывалось, согласно работе [31], по следующей формуле:

$$x = (\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}} - 940 \text{ см}^{-1}) \cdot (67.5^{-1} \text{ см}^{-1}). \quad (5)$$

Как и в случае с  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/10$  (рис. 1, *b*, табл. 1 — кривая 11), на опыте с  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$  уменьшение  $n$  (здесь до 120) приводит к такому изменению состава (т.е. к уменьшению  $x$ ) и структуры матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  за счет ослабления влияния на электроны плазмы эффекта самоиндукции (рис. 1, *c*, табл. 2 — кривая 17), что часть кривой ИК-спектра, соответствующей колебательной моде  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}}$ , проявляется в виде излома, а не четкого пика.

Интересно, если сравнить значения  $x$  в  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  для немодулированной плазмы (табл. 2,  $n = 1$ ) и модулированного разряда с  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 1, 5, 10, 15/15$  (табл. 2 — кривые 12, 14–16), то можно заметить, что они практически одинаковы. В первом случае ионы кислорода в основном идут на формирование только аморфной матрицы, а во втором — идут не только в матрицу, но и прилипают к  $\text{ncl-Si}$ . Наблюдаемая разница

в количестве ионов кислорода в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  в случае немодулированного и модулированного разрядов, видимо, обусловлена эффектом самоиндукции, имеющим место в случае модулированной плазмы. Также можно предположить, что режим, когда одновременно создаются матрица  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  и ncl-Si при  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$ , с точки зрения влияния на величину  $x$  изменяющегося значения  $H_m^{\text{on}}$  от нуля до  $H_m^{\text{max}} \approx 18.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  за время  $t_{\text{on}} = 15 \text{ с}$ , повторяющегося 180 раз в течение  $\sum t_{\text{on}} = 2700 \text{ с}$  и сопровождающегося эффектом самоиндукции (табл. 2 — кривая 16), как оказывается, мало чем отличается от режима непрерывного процесса в течение  $t_{\text{on}} = 2700 \text{ с}$  (табл. 2 —  $n = 1$ ). Это, видимо, обусловлено малой концентрацией кислорода в газовой смеси ( $\text{C}_{\text{O}_2} = 15.5 \text{ мол}\%$ ). Об этом было сказано в работе [15].

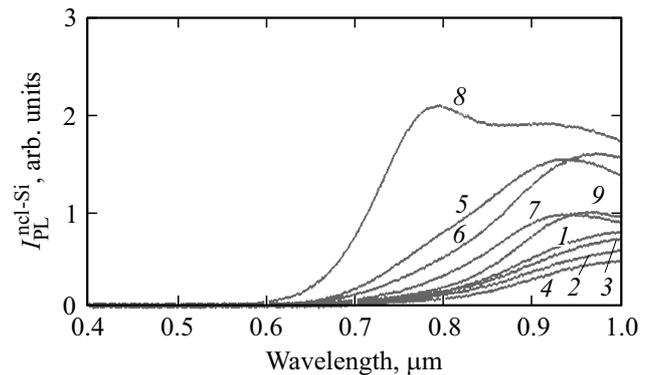
Аналогичная попытка использования модулированной DC-плазмы в случае (Ar + O<sub>2</sub>)-газовой фазы (т.е. в отсутствие SiH<sub>4</sub>) с  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$  привела к значительному ослаблению пропускания всех вышеперечисленных колебательных мод, кроме основного пика  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{S(m)}} \approx 1065 \text{ см}^{-1}$  и раскачивающих колебаний при  $\omega_{\text{Si-O-Si}}^{\text{R}} \approx 460 \text{ см}^{-1}$  [26,27,30,31] (табл. 2). Основной пик этого образца по сравнению с другими, но содержащими SiH<sub>4</sub> этой же серии, смещается в сторону больших значений волновых чисел ( $x = 1.87$ ), т.е. смещается в сторону состава  $a\text{-SiO}_2$ , при том же самом содержании кислорода в газовой фазе. Это говорит о том, что в случае отсутствия SiH<sub>4</sub> в газовой фазе ncl-Si нет или их очень мало, и, следовательно, в плазме отсутствует компонент, к которому прилипают ионы кислорода и электроны.

### 3.2. Фотолюминесценция ncl-Si в матрице $a\text{-SiO}_x\text{:H}$

Интенсивность фотолюминесценции ncl-Si ( $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$ ), полученной при  $t_{\text{on}} = 5 \text{ с}$ , точнее, при  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5, 10, 15/5 \text{ с}$  (рис. 3, кривые 1–3), характеризуется в основном полосой излучения в области ( $900 \text{ нм} \leq \lambda \leq 970 \text{ нм}$ ). Такая длинноволновая ФЛ обусловлена, скорее всего, относительно большими размерами ncl-Si, а также низкой концентрацией наночастиц и ионов кислорода в плазме, что согласуется с ИК-спектроскопией этих образцов (рис. 1, а).

Как нами ожидалось, с точки зрения гибели некоторых компонент плазмы и (или) потери ими заряда условия напыления  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 1/15$  ( $n = 180$ ,  $\sum t_{\text{on}} = 2700 \text{ с}$ ) достаточно близки к условиям непрерывного процесса ( $n = 1$ ,  $t_{\text{on}} = 2700 \text{ с}$ ). Об этом говорят ИК-спектры соответствующих образцов (рис. 1, с, табл. 2 — кривая 12 и  $n = 1$ , рис. 2). В то же время на процесс с модулированной плазмой влияет эффект самоиндукции [15], что, как показано выше, приводит не только к улучшению структуры матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , но и должно привести к увеличению  $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$ .

Однако ситуация сложилась так, что нам не удалось снять спектры ФЛ этого образца, т.е. с  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 1/15 \text{ с}$ , хотя они заслуживают внимания (рис. 2).



**Рис. 3.** Спектры ФЛ ncl-Si, находящиеся в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  ( $n = 180$ ): 1 —  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/5$ , 2 —  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/10$ , 3 —  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 5/15$ , 4 —  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/5$ , 5 —  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/10$ , 6 —  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$ , 7 —  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/5$ , 8 —  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/10$ , 9 —  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 15/15$ .

Кроме того, на всех зависимостях  $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}} = f(t_{\text{off}}/t_{\text{on}})$  (рис. 3, кривые 1–9) можно увидеть при большом увеличении перегиб кривой при  $\lambda \approx 840 \text{ нм}$ , который при росте значения  $t_{\text{on}}$  ( $10 \text{ с} \leq t_{\text{on}}$ ) становится более отчетливым и который превращается, на наш взгляд, в пик при  $\lambda \approx 790 \text{ нм}$ , когда  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$  (рис. 3, кривая 6). Это свидетельствует о существовании в плазме и в аморфной матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  при  $10 \text{ с} \leq t_{\text{on}}$  наночастиц Si малых размеров ( $\sim 2 \text{ нм}$  [15,32–36]) и о появлении в плазме такого количества ионов кислорода, которого достаточно как на формирование матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , так и на создание заметного потока наночастиц Si в сторону электродов DC-магнетрона. Существование ncl-Si малых размеров подтверждается также смещением длинноволновой полосы излучения при  $\lambda \approx 920 \text{ нм}$  в сторону коротких длин волн (рис. 3). Сказанное об увеличении концентрации ионов кислорода в плазме подтверждается ростом значения  $x$ , характеризующим содержание мостикового кислорода в матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  (рис. 1, табл. 1, 2).

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

## 4. Заключение

Применение модулированной по времени DC-плазмы при получении пленок  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  с помощью магнетрона, когда  $n = 180$  и  $\text{C}_{\text{O}_2} = 15.5 \text{ мол}\%$ , показало следующее.

1) В матрице  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  появляются ncl-Si с концентрацией и с размерами ( $d \leq 5 \text{ нм}$ ), дающими возможность фиксировать их существование с помощью спектров ФЛ.

2) При неизменных  $n = 180$  и  $\text{C}_{\text{O}_2} = 15.5 \text{ мол}\%$  на „совершенство“ и состав матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , а также на  $I_{\text{PL}}^{\text{ncl-Si}}$  положительно влияют следующие факторы: сочетание длительности пребывания плазмы в рабочем состоянии ( $t_{\text{on}} \approx 10 \text{ с}$  и  $H_m^{\text{on}}(t_{\text{on}} \geq 10 \text{ с}) \geq 98\% H_m^{\text{max}}$ ; кратковременное нахождение катушки магнита в выключенном состоянии ( $t_{\text{off}} \approx 1–2 \text{ с}$ ).

При кратковременном нахождении плазмы в рабочем состоянии ( $t_{\text{on}} \leq 5$  с) независимо от величины  $H_m^{\text{on}}$  получаются „рыхлые“ матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  с малым содержанием мостикового кислорода. Правда, несмотря на это, в такой матрице, скорее всего, за счет эффекта самоиндукции появляются ncl-Si, преимущественно излучающие в длинноволновой области спектра (900–970 нм).

Максимум полос излучения ncl-Si, полученных при  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10, 15/10, 15$ , смещается в коротковолновую область и при  $t_{\text{off}}/t_{\text{on}} = 10/15$  наблюдается самая коротковолновая ФЛ из всех полученных образцов.

Из данных настоящей работы (и работы [15]) следует, что для получения более совершенных структур матрицы  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  и создания больших концентраций ncl-Si меньших размеров содержание кислорода  $\text{C}_{\text{O}_2} = 15.5$  мол% следует считать недостаточным.

## Список литературы

- [1] А. И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (М., Физматгиз, 2007).
- [2] И.П. Суздаев. *Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М., Книжный дом „ЛИБРОКОМ“, 2009).
- [3] О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Ясиевич. *ФТП*, **47** (2), 147 (2013).
- [4] B. Drevillon, J. Perrin, J.M. Siefert, J. Huc, A. Lioret, G. de Rosny, P.M. Schmitt. *Appl. Phys. Lett.*, **42** (9), 801 (1983).
- [5] Y. Watanabe, M. Shiratani, Y. Kubo, I. Ogana, S. Ogi. *Appl. Phys. Lett.*, **53** (14), 1263 (1988).
- [6] D.A. Doughty, A. Gallagher. *Phys. Rev. A*, **42**, 6166 (1990).
- [7] Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 4823 (1996).
- [8] L. Boufendi, J. Gaudin, S. Huet, G. Viera, M. Dudemaine. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4301 (2001).
- [9] A. Puzder, A.J. Williamson, J.C. Grossman, G. Galli. *Phys. Rev. Lett.*, **88** (9), 09740 (2002).
- [10] L. Boufendi, M.Ch. Jouanny, E. Kovacevic, J. Berndt, M.M. Kikian. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (17), 174035 (2011).
- [11] Т.Т. Корчагина, Д.В. Марин, В.А. Володин, А.А. Попов, М. Vergnat. *ФТП*, **43** (11), 1557 (2009).
- [12] A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J.Ph. Blondeau, C. Laure. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1991 (1991).
- [13] L. Boufendi, A. Plain, J.Ph. Blondeau, A. Bouchoule, C. Laure, M. Toogood. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (2), 169 (1992).
- [14] L. Boufendi, J. Hermann, A. Bouchoule, B. Dubreuli, S.S. Stoffele, W.W. Stoffels, M.L. de Giorgi. *J. Appl. Phys.*, **76** (1), 148 (1994).
- [15] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, И.Н. Трапезникова. *ФТП*, **50** (4), 538 (2016).
- [16] F. Fogarassy, A. Slaoui, M. Froment. *Phys. Rev. B*, **37**, 6468 (1988).
- [17] M.T. Swihart, S.L. Girshick. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 64 (1999).
- [18] K. Koga, Y. Matsuoka, K. Tanaka, M. Shiratani, Y. Watanabe. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 196 (2000).
- [19] L. Couëdel, M.M. Mikikian, L. Boufendi, A.A. Samarian. *Phys. Rev. E*, **74**, 026403 (2006).
- [20] L. Couëdel, A.A. Samarian, M. Mikikian, L. Boufendi. *Physics Plasmas*, **15**, 063705 (2008).
- [21] М.А. Олеванов, Ю.А. Манкелевич, Т.В. Рахимова. *ЖЭТФ*, **125** (2), 324 (2004).
- [22] Y. Watanabe, M. Shiratani. *Plasma. Sources Sci. Technol.*, **3**, 286 (1994).
- [23] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubyty. *Phys. Rev. B*, **28** (6), 3225 (1983).
- [24] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson. *Phys. Rev. B*, **40**, 1795 (1989).
- [25] T. Fukuzawa, S. Kushima, Y. Matsuoka, M. Shiratani, Y. Watanabe. *J. Appl. Phys.*, **86**, 3543 (1999).
- [26] 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).
- [27] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubyty. *Phys. Rev. B*, **28** (6), 3225 (1983).
- [28] G. Lucovsky, W.B. Pollard. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1** (2), 313 (1983).
- [29] J.C. Knights, R.A. Street, G. Lucovsky. *J. Non-Cryst. Sol.*, **35–36**, 279 (1980).
- [30] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson. *Phys. Rev. B*, **40**, 1795 (1989).
- [31] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 689 (1986).
- [32] G. Lucovsky. *Sol. St. Commun.*, **29**, 571 (1979).
- [33] 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).
- [34] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3161 (1997).
- [35] M.P. Garrity, T.W. Peterson, J.F. O’Hanlon. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 550 (1996).
- [36] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio. *J. Appl. Phys.*, **87** (8), 3829 (2000).

Редактор Г.А. Оганесян

## The study of the influence of temporal characteristics of modulated DC-plasma ( $\text{SiH}_4\text{—Ar—O}_2$ ) is a gas phase on the growth of ncl-Si in the matrix of $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ( $\text{C}_{\text{O}_2} = 15.5$ mol%)

Yu.K. Undalov<sup>1</sup>, E.I. Terukov<sup>1,2</sup>, I.N. Trapeznikova<sup>1</sup>

<sup>2</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> St. Petersburg Electronical University „LETI“,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The effect of various modes of operation of a time-modulated DC-plasma on the formation of an amorphous  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  matrix and silicon nanoclusters (ncl-Si) using IR-spectra and PL spectra was studied. The modulation of the DC-plasma consisted in the multiple ( $n = 180$ ) switching-off and switching-on of the magnetron magnet coil with different combinations of time  $t_{\text{off}} = 1, 2, 5, 10, 15$  s with  $t_{\text{on}} = 5, 10, 15$  s, respectively, at the constant concentration of oxygen ( $\text{C}_{\text{O}_2} = 15.5$  mol%) to ( $\text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ )-gas. The positive influence of the self-induction effect on the formation of both an amorphous matrix, and ncl-Si was confirmed. The largest value  $x$  in  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  and PL intensities were observed in the combination of a prolonged plasma stay in the working state ( $t_{\text{on}} = 10\text{–}15$  s) and the highest value of the magnetic field strength. The effect of  $t_{\text{off}}$  on the processes of formation a matrix of  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  and ncl-Si is also noted.