

НОВАЯ АЛЛОТРОПНАЯ ФОРМА КРЕМНИЯ

А.Ф.Хохлов, А.И.Машин¹⁾, Д.А.Хохлов

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
603600 Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 24 февраля 1998 г.

Обнаружена новая аллотропная форма аморфного кремния с sp -гибридизацией валентных электронов. Новое вещество состоит из линейных цепочек атомов. Небольшая часть атомов находится в sp^2 -состоянии, и они как мостики связывают линейные цепочки в случайную единую сетку. Данный вывод делается на основе анализа экспериментальных данных по влиянию отжига и ионной имплантации на структуру ближнего порядка и свойства пленок аморфного кремния, полученных различными способами.

PACS: 61.43.-j

Давно известно, что углерод в твердом состоянии может иметь три аллотропные формы, отличающиеся друг от друга гибридизацией валентных электронов. Это – алмаз, который можно рассматривать как пространственный полимер углерода с тетраэдрической гибридизацией валентных электронов (sp^3), гексагональный кристалл графита, состоящий из плоских слоев углеродных атомов в sp^2 -гибридном состоянии, и карбин, линейный полимер углерода с sp -гибридизацией валентных электронов. Последний обнаружен как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Комбинацией атомов углерода разных валентных модификаций и объясняется все многообразие углеродных веществ. Атом кремния, как и атом углерода, имеет четыре валентных электрона. Однако $3p$ -орбитали являются более вытянутыми, чем $2p$, поэтому отличие размеров s - и p -валентных орбиталей в кремнии более сильное, чем в углероде, в силу чего при образовании молекул перекрытие $3p$ -орбиталей в кремнии мало, π -связь слабая и, следовательно, низка вероятность образования связей типа $Si=Si$ или $Si\equiv Si$. Несмотря на это, к настоящему времени известны кремний-содержащие газообразные соединения, такие, как тетраметилдисулен, дисулен и дисилин, с устойчивыми кратными кремний – кремний связями [1,2]. Главным фактором, способствующим стабилизации этих связей, являлся большой объем заместителей у кремния. Однако считалось, что в твердом состоянии как кристаллический, так и аморфный кремний имеет только sp^3 -гибридизованные валентные электроны [3]. С 1991 г. нами проводится большая работа по изучению влияния отжига и ионной имплантации на структуру и свойства аморфного кремния, полученного различными методами. За это время накопилось достаточно много экспериментальных данных, которые невозможно объяснить наличием только одной тетраэдрической формы кремния.

Основным способом получения аморфного кремния был метод разложения силана в высокочастотном тлеющем разряде. Такой аморфный кремний (a -Si:H) содержит высокую концентрацию водорода. В зависимости от условий получения она изменялась в пределах от 12 до 40 ат.%. С целью получения безводородного аморфно-

¹⁾ e-mail: mashin@phys.unn.runnet.ru

го кремния (α -Si) нами использовались методы сублимации кремния в вакууме и электронно-лучевого испарения.

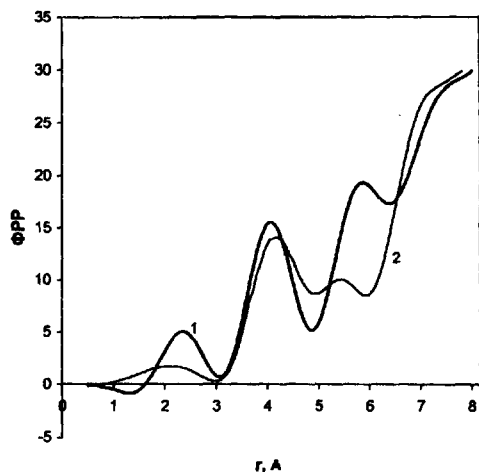


Рис.1. Функции радиального распределения для пленок α -Si:H: кривая 1 – без отжига, 2 – отжиг при 500°C

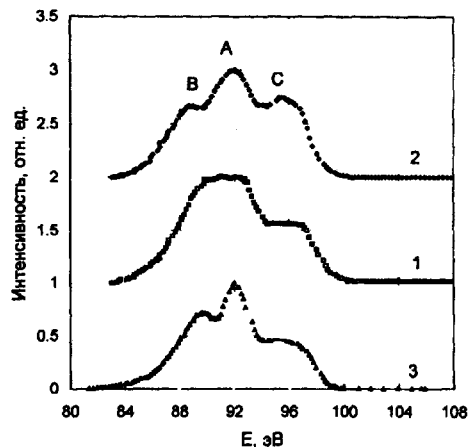


Рис.2. Эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры α -Si:H (1,2) и кристаллического кремния (3); кривая 1 – отжиг при 500°C , кривая 2 – без отжига

На рис.1 приведены данные электронографических исследований пленок α -Si:H, полученных при температуре подложки 250°C . Пленка напылялась на свежий скол кристалла NaCl. Термический отжиг проводился при температурах $350 - 700^\circ\text{C}$. Время отжига 30 мин. Кривые радиального распределения электронной плотности рассчитывались по общепринятой методике, предложенной в [4], а информация о структуре ближнего порядка аморфного кремния – на основе анализа кривых радиального распределения аналогично [5]. Согласно кривой 1, в исходных пленках α -Si:H сохраняется ближний порядок, характерный для кристаллического кремния. Разупорядочение структуры проявляется в небольшом изменении первого и второго координационных чисел ($k_1 = 3.8 \pm 0.2$, $k_2 = 11.3 \pm 0.9$), длин связей ($2.34 \pm 0.04 \text{ \AA}$) и среднего угла между связями ($\varphi = 112 \pm 6^\circ$). Более высокая ошибка при вычислении величины k_2 обусловлена тем, что первый координационный слой изолирован, а второй объединяет две координационные сферы. Как показали наши исследования, пленки остаются аморфными до температур отжига $\sim 600^\circ\text{C}$, а наиболее сильное изменение структуры еще аморфной пленки происходит при отжиге 500°C . Соответствующая функция радиального распределения также приведена на рис.1 (кривая 2). Хотя материал после такой термообработки, как мы уже отмечали, остается аморфным, он имеет совершенно другую структуру по сравнению с неотожженным материалом или отожженным при более низкой или высокой температуре. Первое координационное число в этом случае близко к 2 ($k_1 = 2.2 \pm 0.2$), а средний угол между связями становится равным почти 180° ($\varphi = 176 \pm 6^\circ$). Также интересен тот факт, что межатомные расстояния Si-Si здесь меньше, чем в кристалле, и составляют величину $2.10 \pm 0.04 \text{ \AA}$, а второе координационное число $k_2 = 7.3 \pm 0.9$. Подобные изменения структуры ближнего порядка при отжиге мы наблюдали и в пленках α -Si:H, облученных ионами неона и углерода, а также полученных при температуре подложки 50°C . Интересно заметить, что при 500°C в α -Si:H наблюдается

Наличие тонкой структуры Si 3s-состояний в виде двух максимумов *A* и *B* обусловлено частичной упорядоченностью атомов, а энергетический зазор между *A* и *B* определяется межатомным расстоянием. Поэтому увеличение зазора на 0.4эВ по сравнению с кристаллическим кремнием вызвано, согласно [13], уменьшением межатомного расстояния на 0.2Å. Нехарактерный для Si максимум *C* свидетельствует о наличии в таком материале π -связей и изменении типа химической связи атомов.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют о существовании новой аллотропной формы кремния с атомами в *sp*-гибридном состоянии. По аналогии с карбином ее можно назвать "силицин". Переход кремния в силицин происходит в вакууме при температурах порядка 500 °С и возможен только при наличии дополнительных условий. На наш взгляд, таких условий может быть несколько.

Исходный кремний должен быть в достаточной степени чист от таких посторонних примесей, как кислород и углерод. Этим, в частности, может объясняться тот факт, что силицин не образуется из аморфного кремния, полученного нами методом электронно-лучевого испарения и ряда других.

Высокая концентрация при 500 °С оборванных связей, приводящих к существенному изменению формы молекулярных орбиталей.

Наличие давления, способствующего усилению π -связей за счет увеличения степени перекрытия 3*p*-волновых функций при уменьшении расстояния между атомами кремния. Давление может носить локальный характер. В нашем случае оно могло быть вызвано как сильными механическими напряжениями, характерными для тонких напыленных аморфных пленок кремния, так и наличием внедренных при ионной имплантации неравновесных концентраций примесей или инертных газов. В литературе хорошо известны случаи, когда тетраэдрические полупроводники меняют структуру под давлением. Так, в работе [14] сообщалось, что под давлением 200 кбар кремний медленно принимает структуру белого олова.

-
1. Г.А.Разуваев, Т.Н.Бревнова, В.В.Семенов, Успехи химии **LV**, 1096 (1986).
 2. R.West, M.J.Fink, and J.Michl, Science **214**, 1343 (1981).
 3. А.Ф.Скрышевский, Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, М.: Высшая школа, 1980, с.328.
 4. Б.К.Вайнштейн, Кристаллография **2**, 29 (1957).
 5. В.Н.Гордеев, А.И.Попов, В.И.Филиков, Изв. РАН, Неорг. матер. **16**, 1733 (1980).
 6. W.Beyer, in: *Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors*, Eds. D.Adler and H.Fritzsche, N.Y., Plenum Press, 1985, p.129.
 7. А.Ф.Хохлов, В.А.Сидоров, А.И.Машин, Тр. II отраслевой научно-техн. конф. молод. спец., Москва, 1980, с.125.
 8. А.И.Машин, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1982, с.214.
 9. F.Diederich, Nature **369**, 169 (1994).
 10. В.А.Терехов, А.Ф.Хохлов, Н.С.Ковалева и др., Физика твердого тела **39**, 243 (1997).
 11. А.Ф.Хохлов, А.И.Машин, Д.А.Хохлов, XVI Научные чтения им. акад. Н.В.Белова, Н.Новгород, 15-16 декабря, 1997, с.17.
 12. Э.П.Домашевская, И.Я.Миттова, Н.И.Пономарева и др., Поверхность (физ., хим., механика) **6**, 138 (1985).
 13. L.Ley, R.A.Pollak, S.P.Kowalzyk et al., Phys. Rev. **B8**, 641 (1973).
 14. J.C.Jamieson, Science **139**, 762 (1963).