

Мультиязыки в безводородном аморфном кремнии

© А.И. Машин, А.Ф. Хохлов

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

(Получена 13 ноября 1998 г. Принята к печати 3 марта 1999 г.)

Приведены результаты исследований структуры ближнего порядка и электронного парамагнитного резонанса аморфного кремния, полученного сублимацией в вакууме и методом ионной имплантации. Отмечается, что при отжиге напыленного кремния при 500°C или при облучении монокристалла кремния неоном дозой более или порядка 10^{17} см⁻² формируется аморфный кремний с атомами в sp^2 -гибридном состоянии. В последнем случае аморфный материал неоднороден по глубине и содержит слоистую структуру из кремниевых атомов с периодом 5.16 Å. В обоих случаях наблюдается сигнал электронного парамагнитного резонанса с g -фактором $g \simeq 2.0048$, соответствующим оборванной связи атома кремния в sp^2 -состоянии.

Введение

При изучении влияния отжига на структуру ближнего порядка и свойства аморфного кремния, полученного разложением силана в тлеющем высокочастотном разряде, нами был получен кремний со структурой ближнего порядка, отличной от тетраэдрической. Новый материал, который назвали силицином [1,2], был аморфным. Согласно электронографическим исследованиям и данным ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, он имел низкое координационное число (около 2), большой валентный угол (почти 180°) и уменьшенное по сравнению с кристаллическим кремнием значение среднего межатомного расстояния (2.1 Å). По нашему мнению, он является кремниевым аналогом карбина и состоит в основном из линейных цепочек атомов кремния с кратными связями типа $(-Si \equiv Si - Si \equiv Si)_n$ и $(=Si = Si = Si = Si =)_n$. В свою очередь цепочки атомов связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса или мостиками из ординарных ковалентных связей. В формировании силицина важную роль играет водород, концентрация которого в исходных пленках кремния достигала 12–40 ат%.

Цель настоящей работы — изучение влияния отжига на структурные перестройки и свойства безводородного аморфного кремния (a -Si).

Методика экспериментов

Исходные аморфные пленки получали в основном методом сублимации кремния в вакууме [3] и облучением кристаллического кремния ионами инертных газов.

Для структурных измерений пленки кремния толщиной 70–80 нм наносились на свежий скол кристалла NaCl. Скорость напыления не превышала 0.3 нм/с. Температура подложки составляла 250°C. Полученный таким образом аморфный кремний имел структуру, близкую к тетраэдрической.

Облучение кристаллического кремния марки БКД-1000 ионами неона с энергией до 80 кэВ и дозами в пределах от $6 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² осуществлялось

при комнатной температуре. Плотность тока ионов во всех случаях не превышала 10 мкА/см².

Электронограммы на просвет от напыленных пленок снимались на регистрирующем электронографе ЭМР-102. Переход от интенсивности рассеяния электронов к функции радиального распределения электронной плотности (ФРП) осуществлялся с помощью преобразования Фурье по общепринятой методике [4] и методом оптимизации информационного функционала [5]. Расчет параметров ближнего порядка проводился по площади и положению максимумов ФРП аналогично [6]. В случае пленок, полученных методом ионной имплантации, электронограммы снимались на отражение на электронографе ЭГ-100М. Структура контролировалась после каждого последовательного стравливания слоев кремния толщиной порядка 120 Å.

Первые производные линии поглощения ЭПР записывались на трехсантиметровом гомодинном спектрометре. Для калибровки магнитной развертки записывались третья и четвертая линии спектра Mn^{++} в порошке MgO, отстоящие друг от друга на 85.5 Гс. Измерение g -фактора парамагнитных центров осуществлялось относительно резонансного поглощения эталона KCl с $g = 2.0028$. Концентрация, ширина линии и g -фактор парамагнитных центров при относительных измерениях определялись с точностью 8%, 0.1 Гс и 0.0002 соответственно.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано, как изменяется интенсивность рассеяния электронов в пленках, полученных методом сублимации кремния в вакууме, с изменением температуры

Параметры ближнего порядка аморфного кремния, полученного методом сублимации в вакууме, до и после отжига при температуре T_a

$T_a, ^\circ C$	k_1	$r_1, \text{Å}$	$\varphi, \text{град}$
Без отжига	3.8	2.33	111
450	3.6	2.31	115
500	2.8	2.15	136
600	2.8	2.18	132

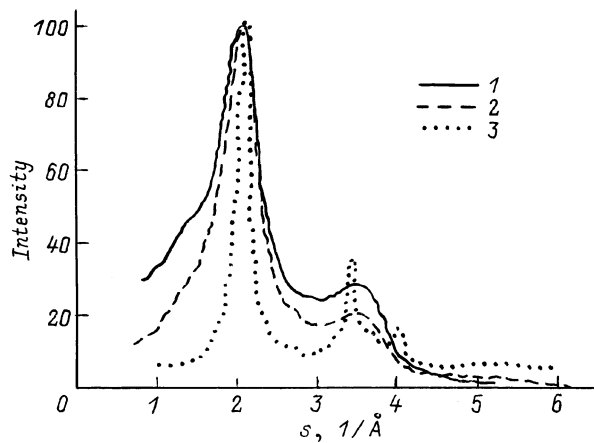


Рис. 1. Угловые зависимости интенсивности рассеяния электронов для *a*-Si, отожженного при температурах: 1 — комнатной, 2 — 500°C, 3 — 700°C.

отжига. Видно, что рекристаллизация начинается только в случае, когда температура отжига достигает 700°C. При меньших температурах пленки остаются аморфными, однако перестройка структуры происходит. Более наглядно это можно видеть из таблицы, где приведены результаты расчета структуры ближнего порядка пленок. Как и для пленок *a*-Si:H [1], при температуре отжига $T_a = 500^\circ\text{C}$ мы наблюдали существенное изменение структуры ближнего порядка еще аморфного материала. При этой температуре отжига первое координационное число k_1 падает от 3.8 ± 0.2 до 2.8 ± 0.2 , а межатомное расстояние r_1 уменьшается до величины $2.15 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Валентный угол, однако, изменился ощутимо меньше, чем в пленках *a*-Si:H — $\varphi = (132 \pm 6)^\circ$. Несмотря на то что изменения всех параметров ближнего порядка слабее, чем у гидрогенизированного кремния, списать их на ошибку эксперимента нельзя. Измерения структуры напыленных пленок безводородного аморфного кремния, полученных методами электронно-лучевого испарения и ионно-плазменного распыления, показали отсутствие эффекта существенного изменения параметров первой координационной сферы при отжиге вплоть до температуры частичной рекристаллизации.

Приведенные выше данные по изменению структуры ближнего порядка пленок *a*-Si, как и в работе [1], можно объяснить формированием при отжиге кремниевых мультисвязей. Однако структура молекул должна быть другой. Неэмпирическим методом Хартри-Фока в базе 6-311G(d) (RHF/6-311G(d)) с учетом энергии корреляции по теории возмущений Меллера-Плессета 2-го порядка (MP2/6-311G(d)) мы провели расчет возможных устойчивых нететраэдрических кремниевых структур. Оптимизация геометрии выполнялась градиентным методом. Стационарные точки поверхностной потенциальной энергии были охарактеризованы расчетом колебательных частот. В данной работе мы ограничились рассмотрением кластеров из атомов, находящихся только в синглетном спиновом состоянии. Все расчеты

выполнялись с помощью программы PC Games-4.5.1 [7]. В качестве исходных моделей кластеров мы использовали цепочечные структуры кремния. Длина цепочек варьировалась в пределах от 2 до 12 атомов кремния. Проведенные нами расчеты показали, что, кроме тетраэдрической структуры, кремний может формировать устойчивые цепочечные структуры кластеров. Найденная нами стационарная точка является локальным минимумом в случае полной оптимизации. Полученные данные подтверждаются также расчетом колебательных частот. Атомы кремния в таких структурах находятся в одной плоскости, но не на одной прямой. Расстояние между этим локальным и глобальным, соответствующим тетраэдрическому расположению атомов, минимумами энергий различных форм кластеров составляет порядка 20 ккал/ат. Оптимизированные значения углов между атомами кремния варьируются в диапазоне от 115 до 127 градусов. Интересно также отметить, что в этих кластерах каждый атом кремния имеет двойную связь, а суммарный порядок связей в расчете на один атом кремния равен только трем. Следовательно, можно предположить, что в реальной пленке аморфного кремния каждый атом кремния может использовать имеющуюся у него свободную валентность для формирования связи с другой цепочкой, способствуя тем самым образованию объемной неупорядоченной сетки. Атомы кремния находятся в данном случае в sp^2 -гибридном состоянии и имеют ординарные и двойные связи, длины которых равны соответственно 2.29 и 2.11 Å. Как видим, расчетные

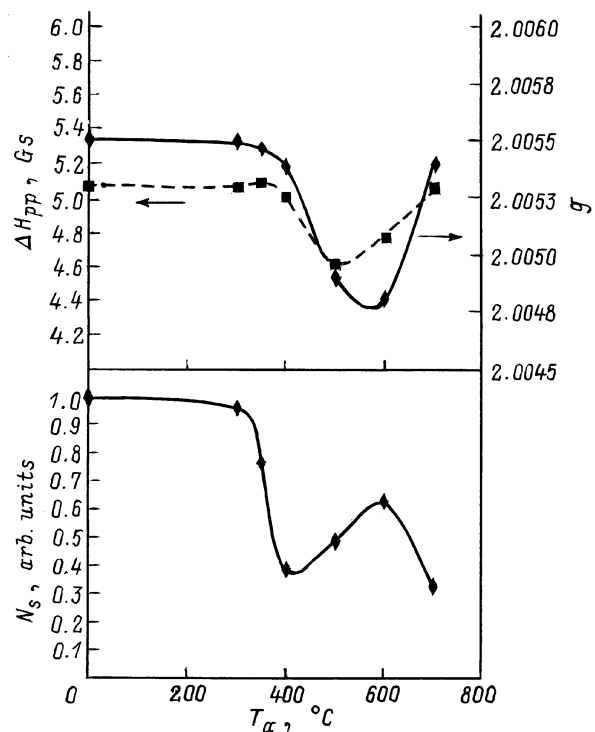


Рис. 2. Влияние отжига на концентрацию парамагнитных центров N_s , величину g -фактора и ширину линии ΔH_{pp} аморфного кремния, напыленного методом сублимации в вакууме.

значения длин связей и валентных углов находятся в хорошем согласии с результатами структурных измерений. Вполне допустимо, что часть кремниевых атомов может остаться с одной неиспользованной связью. Но тогда такой материал должен обладать высокой концентрацией неспаренных спинов.

На рис. 2 приведены результаты измерений электронного парамагнитного резонанса пленок a -Si, полученных методом сублимации кремния в вакууме. Исходные пленки a -Si имели плотность неспаренных спинов $N_s = 7.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Измеряемая линия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с g -фактором 2.0055 соответствовала оборванной связи в тетраэдрическом аморфном кремнии. По мере повышения температуры отжига концентрация парамагнитных центров уменьшается. Однако в области температур отжига 500–600°C наблюдается увеличение N_s , сопровождающееся уменьшением g -фактора и ширины линии ΔH_{pp} . Естественно предположить, что при этих температурах наблюдаемая стадия обратного отжига связана с перестройкой структуры аморфного полупроводника и генерацией парамагнитных центров. Так как линия парамагнитного резонанса имеет другую величину g -фактора и ширину линии, мы имеем дело с новым парамагнитным центром. Роль такого центра, на наш взгляд, вполне может играть та же оборванная связь атома кремния, но находящегося в sp^2 -гибридном состоянии. О влиянии параметров ближнего порядка на значение g -фактора дефектов в аморфных полупроводниках сообщалось в теоретической работе [8]. Похожие экспериментальные данные были получены ранее в работах [9–11]. В отличие от нашей работы в работе [9] повышение N_s при температурах $T_a = 500$ – 600°C не сопровождалось изменением g -фактора и ширины линии ΔH_{pp} . Вполне возможно, что изменения этих параметров линии ЭПР авторы [9] и не могли наблюдать из-за относительно высокой ошибки проведенных ими экспериментов. В частности, как отмечали авторы указанной работы, ошибка в определении g -фактора достигала значений 0.0005.

В работах [10,11] эффект обратного отжига наблюдался в a -Si, полученном методом ионной имплантации. При этом отмечались как рост величины N_s , так и уменьшение g -фактора, и увеличение ширины линии. Авторы [10] считали, что в облученном газовыми примесями кремнии кроме парамагнитных центров с g -фактором 2.0055 (VV-центры) имеются еще центры с g -фактором 2.0046, названные ими C8-центрами. Предполагалось, что C8-центры расположены на внутренней поверхности пузырей инертного газа, которые могут образовываться как в процессе имплантации, так и в процессе отжига имплантированного кремния. Распад пузырьков при высоких температурах отжига отвечает за появление эффекта обратного отжига. Наконец, в [11] нами высказывалось предположение, что рост N_s при обратном отжиге связан не с генерацией VV-центров, а с разрушением магнитного упорядочения в аморфном кремнии по мере общего снижения концентрации парамагнитных центров. Как и

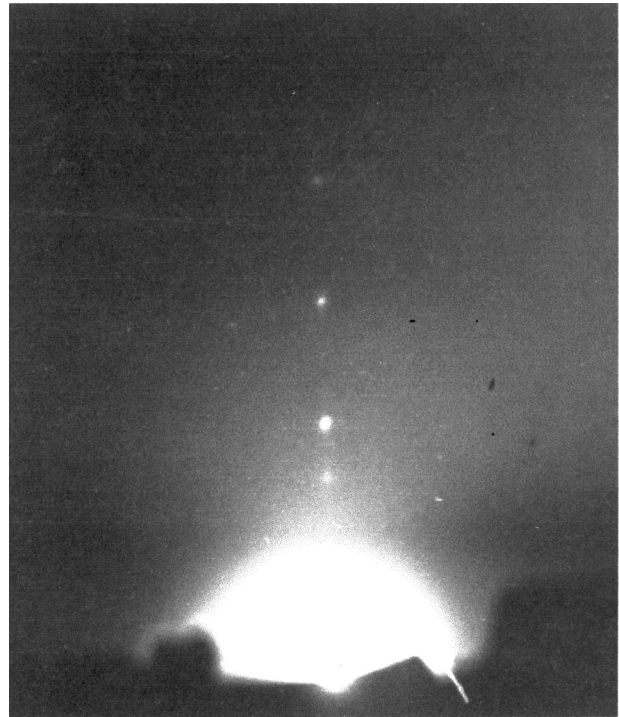


Рис. 3. Электронограмма на отражение после стравливания 200 Å с поверхности кремния, облученного ионами Ne^+ дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Энергия ионов — 40 кэВ.

в [10], на свойства и поведение такого кремния после отжига оказывала существенное влияние высокая концентрация внедренного газа. Итак, авторы работ [10,11] сходились во взглядах на важность роли инертного газа в формировании аморфного кремния методом ионной имплантации, однако поведение такого материала при отжиге они объясняли по-разному. В данной работе мы еще раз вернулись к этой проблеме и для большего понимания происходящих процессов при имплантации ионов инертных газов в кремний мы изучили структуру полученного таким образом аморфного кремния.

Хорошо известно, что слои кремния, полученные при дозах облучения, не очень сильно превышающих дозу аморфизации, аморфизованы по всей глубине. При сверхбольших дозах имплантации более или порядка 10^{17} см^{-2} аморфный слой становится неоднородным по глубине, и внутри облученного слоя появляются признаки кристалличности (см. рис. 3). Данная электронограмма снята с поверхности образца после удаления с него слоя толщиной порядка 200 Å. Как раз на этой глубине, по данным работы [10], находятся C8-центры, а по нашим данным [11] — слой с ферромагнитным упорядочением спинов. Характер точечных рефлексов, расположенных периодически вдоль одной линии, дает возможность предположить, что наблюдаемая дифракция получается от плоскостей, расположенных параллельно друг другу с периодом 5.16 Å. Как видим, величина периода отличается от постоянной решетки кристаллического Si ($a = 5.43 \text{ Å}$). Упорядочение внутри плоскостей

отсутствует. В работе [11] мы высказали предположение об образовании слоистых соединений типа Si_xNe_y . Это плоскостные структуры наподобие графитовых интеркалатов, в которых атомы инертного газа заполняют пустоты между плоскостями кремния. Атомы кремния имеют уже не четыре, а три кремниевых соседа, и тип гибридизации валентных электронов изменяется от sp^3 к sp^2 . Между плоскостями, состоящими из атомов неона и кремния, действуют силы Ван-дер-Ваальса. Часть атомов кремния, однако, имеет неиспользованные связи. Согласно данным по ЭПР, такая слоистая структура имеет парамагнитные центры, концентрация которых достигает величины порядка 10^{21} см^{-3} . Измерения проводились при комнатной температуре. Линия ЭПР имела g -фактор, равный 2.0047, и ширину линии $\Delta H_{pp} = 14 \text{ Гс}$. Полученные нами данные ЭПР хорошо согласуются с параметрами С8-центра [10], однако структурные измерения свидетельствуют, что данный парамагнитный центр скорее всего соответствует оборванной связи атома кремния, находящегося в sp^2 -гибридном состоянии. Этот вывод подтверждается также нашими экспериментами по отжигу напыленных пленок аморфного кремния. Такой материал не содержит атомы инертных газов, а хорошее совпадение (в пределах ошибки измерений) g -факторов линий ЭПР позволяет предположить, что в обоих случаях мы имеем дело с одним и тем же парамагнитным центром. Существующее отличие в значениях ширины линий сигналов ЭПР связано с обменным уширением линии при высокой концентрации этих центров в имплантированном кремнии.

Заключение

Таким образом, при отжиге безводородного аморфного кремния при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдается структурная перестройка, приводящая к формированию неупорядоченной сетки атомов кремния, находящихся в sp^2 -гибридном состоянии. Этому способствует высокая концентрация оборванных связей и пластичность аморфного кремния при таких температурах [12]. В аморфном кремнии, полученном имплантацией сверхбольшой дозы ионов инертных газов, возникает структура из чередующихся слоев атомов кремния и неона. В кремниевых плоскостях атомы расположены хаотично, но имеют sp^2 -гибридизацию валентных электронов.

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность В.В. Карзанову и А.Г. Разуваеву за помощь в проведении измерений ЭПР и квантово-химических расчетов.

Список литературы

- [1] А.Ф. Хохлов, А.И. Машин, Д.А. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **67**, 646 (1998).
- [2] P.F. Schewe, B. Stein. AIP Bulletin of Physics News, N 388 (Story \neq 3). September 3 (1998).
- [3] Д.А. Павлов, В.Г. Шунгуров, Д.В. Шенгуров, А.Ф. Хохлов. ФТП, **29**, 286 (1995).

- [4] Л.И. Татарина. Электронография аморфных веществ (М., Наука, 1972).
- [5] С.И. Овсеин, Д.А. Хохлов, Е.А. Солдатов, А.И. Машин. Тез. докл. Всерос. конф. "XVI научные чтения им. Н.В. Белова", 15–16 декабря 1997 г., Н. Новгород (1997) с. 105.
- [6] В.Н. Гордеев, А.И. Попов, В.А. Филиков. Неорг. матер., **16**, 1773 (1980).
- [7] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem., **14**, 1347 (1993).
- [8] N. Ishii, M. Kumeda, T. Shimizu. Japan. J. Appl. Phys., **20**, N 9, L 673 (1981).
- [9] A.V. Dvurechensky, I.A. Ryazantsev. Rad. Eff., **46**, N 1–2, 129 (1980).
- [10] А.Ф. Хохлов, А.И. Машин. Тез. докл. Всес. конф. "Радиационные дефекты в твердых телах", Ашхабад, 154 (1977).
- [11] А.Ф. Хохлов, А.А. Ежевский, А.И. Машин, Д.А. Хохлов. ДАН, **339**, 370 (1994).
- [12] Дж. Мейер, Л. Эрикссон, Дж. Дэвис. В кн.: Ионное легирование полупроводников (М., Мир, 1973) с. 296.

Редактор Т.А. Полянская

Multiple bonds in an unhydrogenated amorphous silicon

A.I. Mashin, A.F. Khokhlov

Lobachevsky State University,
603600 Nizhni Novgorod, Russia

Abstract Results on the short-range order structure and the electron spin resonance investigations of amorphous silicon prepared by the vacuum sublimation and ion implantation are presented. Noted is that during the process of annealing deposited silicon at 500°C or when irradiating a silicon single crystal by neon (the dose 10^{17} cm^{-2}) an amorphous silicon has been formed with atoms in sp^2 hybrid state. In this case the amorphous material has a non-uniform depth profile of silicon layer structure with a period of 5.16 \AA . In both cases the ESR-signal with g -factor $g \approx 2.0048$ is observed, which corresponds to dangling bonds of silicon in sp^2 state.

E-mail: mashin@phys.unn.runnet.ru (Alexander I. Mashin)