

©1994 г.

## ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ КРЕМНИЙ–КРЕМНИЙ В ПЛЕНКАХ $a$ -Si:H, ОБЛУЧЕННЫХ НЕОНОМ И УГЛЕРОДОМ ПРИ ОТЖИГЕ

*А.Ф.Хохлов, Д.А.Павлов, А.И.Машин, Д.А.Хохлов*

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,  
603600, Нижний Новгород, Россия  
(Получена 22 марта 1994 г. Принята к печати 28 марта 1994 г.)

Исследовано влияние отжига на параметры структуры ближнего порядка пленок гидрогенизированного аморфного кремния  $a$ -Si:H, облученных ионами  $C^+$  и  $Ne^+$  с энергией 40 кэВ и дозами  $10^{14}$ ,  $10^{15}$  и  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

Обсуждаются эффекты, связанные со снижением координационных чисел и образованием кратных связей в процессе испарения водорода из  $a$ -Si:H. Влияние примесей сводится к изменению температуры перехода к низкокоординированной структуре и повышению температуры рекристаллизации.

### Введение

Способность атомов углерода образовывать кратные связи, а также многочисленные соединения, которые их содержат, известны давно. Что касается кремния, то долгое время считалось, что в силу существенной разницы размеров  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей образование таких связей маловероятно [1]. Однако после того как в 1981 г. были синтезированы первые устойчивые дисилены — соединения, содержащие Si=Si-связи [2], поиски соединений кремния, аналогичных углеводородным соединениям с кратными связями, возобновились с новой силой. Несмотря на то что многие из этих аналогов до сих пор существуют лишь в виде квантово-химических расчетов (прежде всего это касается дисилена  $H_2Si=SiH_2$  и дисилина  $HSi\equiv SiH$ ), круг известных соединений с двойными Si=Si-связями сегодня достаточно широк [3].

В 1991 г. нами было высказано предположение о том, что двойные или даже тройные связи кремний–кремний могут формироваться в процессе отжига аморфного гидрогенизированного кремния  $a$ -Si:H [4,5]. Отличительной особенностью этого материала является то, что он содержит высокую концентрацию водорода. Последняя зависит от условий приготовления и может достигать до 40 ат%. При этом большая

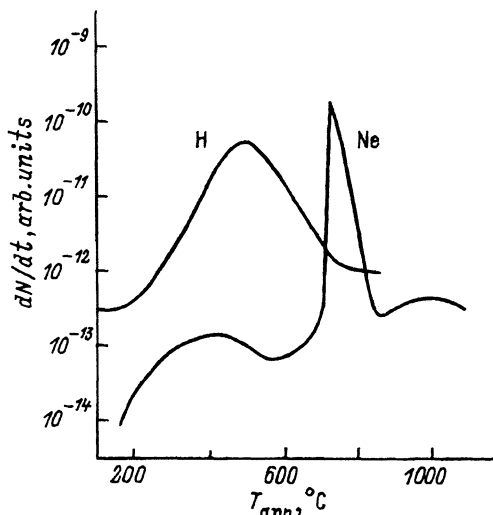


Рис. 1. Зависимость скорости выхода неона и водорода от температуры отжига. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 20 град/мин. Данные по испарению водорода взяты из работы [6].

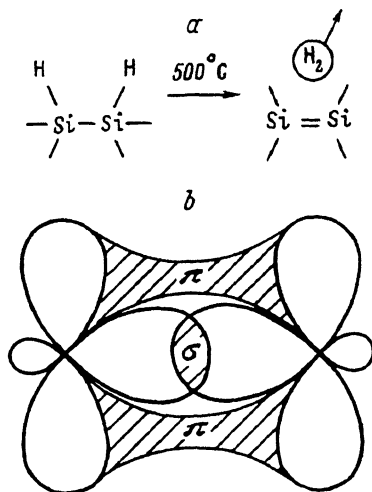


Рис. 2. а — схема одного из наиболее вероятных механизмов образования Si=Si-связей; б — схема перекрытия электронных орбиталей двойной связи.

часть водорода находится в связанном состоянии. Эксперименты по отжигу  $\alpha$ -Si:H показывают, что наиболее интенсивный выход водорода имеет место при температуре 500°C [6] (рис. 1). Основываясь на структурных исследованиях мы предполагаем [4,5], что при отжиге 500°C происходит образование низкокоординированных цепочечных структур типа  $=Si=Si=Si=$ , которое сопровождается сокращением межатомных расстояний и увеличением валентных углов. Один из возможных, на наш взгляд, механизмов образования двойных связей представлен на рис. 2, а. Здесь же, на рис. 2, б, представлена схема образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -перекрытия электронных облаков двойной связи.

В данной работе приведены результаты исследований влияния ионной имплантации и отжига на структуру ближнего порядка пленок  $\alpha$ -Si:H, которые также свидетельствуют о возникновении двойных и тройных кремний-кремниевых связей.

### Методика эксперимента

Пленки  $\alpha$ -Si:H толщиной 80 нм были получены разложением моносилаана в высокочастотной плазме тлеющего разряда. Скорость напыления около 0.1 нм/с, температура подложки 250°C. Пленка напылялась на свежий скол кристалла NaCl. Полученные слои  $\alpha$ -Si:H облучались ионами неона и углерода с энергией 40 кэВ и дозами  $10^{14}$ ,  $10^{15}$  и  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Плотность тока ионов составляла 1 мкА/см<sup>2</sup>. Термический отжиг образцов проводился при трех температурах: 350°C — постимплантационный отжиг; 500°C — температура, при которой имеет место наиболее интенсивное испарение водорода и 700°C — когда водород практически полностью выходит из пленки. Время отжига — 30 минут.

Пленки, приготовленные таким образом, отделялись от подложки NaCl, после чего с них были сняты электронограммы на просвет на регистрирующем электронографе ЭР-102.

Как и в предыдущих наших работах [4,5], переход от интенсивности рассеяния электронов к радиальной функции распределения (РФР) электронной плотности осуществлялся с помощью фурье-преобразования по общепринятой методике, предложенной в [7]. Средняя плотность  $a$ -Si:H принималась равной 88% плотности кристаллического материала [8]. Расчет координационных чисел и радиусов, а также валентных и диэдрических углов проводился по площади и положению максимумов РФР аналогично [9]:

### Результаты и обсуждение

На рис. 3 показано изменение первого координационного числа, а на рис. 4 — межатомного расстояния в исходных пленках  $a$ -Si:H и пленках, облученных максимальной дозой ионов, при отжиге.

Подробное обсуждение перехода к пониженной координации атомов в  $a$ -Si:H при отжиге  $500^{\circ}\text{C}$  можно найти в [4]. Там было отмечено, что значения  $K_1 = 2.6$ ,  $r_1 = 2.0 \text{ \AA}$  свидетельствуют о том, что значительная доля атомов находится в двухкоординированном состоянии, а межатомные расстояния сокращаются за счет замены одиночных связей двойными. Было также показано, что высокотемпературный отжиг при  $700^{\circ}\text{C}$  вызывает частичную кристаллизацию и восстановление тетраэдрической координации атомов. При этом значения  $K_1 = 4$  и  $r_1 = 2.3 \text{ \AA}$  соответствуют параметрам ближнего порядка идеальной тетраэдрически координированной структуры монокристаллического кремния.

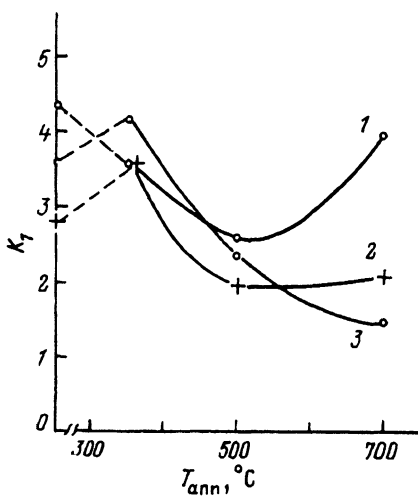


Рис. 3. Зависимость первого координационного числа от температуры отжига. 1 — нелегированный  $a$ -Si:H, 2 — облученный углеродом  $10^{16}$  ион/см $^2$ , 3 — облученный неоном  $10^{16}$  ион/см $^2$ .

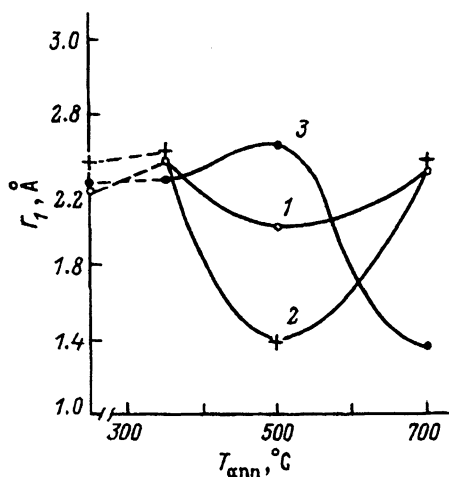


Рис. 4. Зависимость радиуса первой координационной сферы от температуры отжига. 1 — нелегированный  $a$ -Si:H, 2 — облученный углеродом  $10^{16}$  ион/см $^2$ , 3 — облученный неоном  $10^{16}$  ион/см $^2$ .

С целью более глубокого изучения динамики структурных перестроек в  $a\text{-Si:H}$  при отжиге исследованиям были подвергнуты также пленки, облученные ионами неона и углерода. Выбор этих примесей сделан не случайно.

Углерод, являясь изовалентной примесью в  $a\text{-Si:H}$ , способен замещать атомы кремния в непрерывной случайной сетке. При этом, обладая существенно меньшим ковалентным радиусом ( $r_{\text{Si}} = 1.17 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{C}} = 0.77 \text{ \AA}$ ), он является причиной возникновения дополнительных локальных растягивающих напряжений и оборванных связей [10]. Хорошо известна также способность углерода формировать кратные связи, в том числе и с кремнием. Вещества, содержащие Si=C-связи, принято называть силенами (также силалкенами или силаолефинами), а вещества с Si≡C-связями называют силинами (силалкинами или силацетиленами) [3]. Расстояние кремний-углерод в этих веществах меньше суммы ковалентных радиусов за счет дополнительного  $\pi$ -связывания и значительной ионной компоненты, обусловленной разницей электроотрицательностей атомов C и Si.

Неон в силу своей инертности никаких связей с кремнием не образует. Попадая в междоузлия, неон при больших дозах будет накапливаться в порах пленки  $a\text{-Si:H}$ . По данным вторичной ионной эмиссии нами было установлено, что после облучения кремния практически весь имплантированный неон остается в облученном слое. Результаты проведенных нами экспериментов по измерению скорости выхода неона из  $a\text{-Si:H}$  при скорости нагрева 20 град/мин (рис. 1) свидетельствуют о том, что из облученного слоя неон начинает испаряться только при температуре более 700°C. В связи с этим обстоятельством, следует ожидать задержки процесса рекристаллизации при отжиге облученных неоном пленок.

Облучение пленок  $a\text{-Si:H}$  ионами  $\text{C}^+$  и  $\text{Ne}^+$  приводит к разрыву слабых (растянутых) Si-Si- и Si-H-связей. Возрастает концентрация оборванных связей и миграция водорода в пленке. При этом более энергетически выгодной остается тетраэдрическая структура, практически полное восстановление параметров которой наблюдается после проведения постимплантационного отжига при 350°C.

Значение двугранного или тетраэдрического угла  $\theta = 42^\circ$  для исходных пленок  $a\text{-Si:H}$  говорит о том, что в ней доминирует звездобразная конфигурация, которая характерна для идеальной кристаллической структуры ( $\theta = \pi/3$ ), состоящей только из 6-членных колец [9]. Облучение ведет к уменьшению  $\theta$  до  $\approx 30 \div 32^\circ$ , что свидетельствует об увеличении числа загораживающих конфигураций и 5-членных колец. Доли звездобразных и загораживающих конфигураций при этом выравниваются.

Отжиг облученных пленок  $a\text{-Si:H}$  при 500°C, также как и в исходном образце, ведет к интенсивному испарению водорода, сильному увеличению концентрации оборванных связей и, как следствие этого, к перестройке структуры аморфного материала и образованию кратных связей. Об этом свидетельствует уменьшение первого координационного числа (рис. 1). Заметим, что значения  $K_1$  оказываются даже несколько ниже, чем в необлученном  $a\text{-Si:H}$ .

В тех случаях, когда межатомные расстояния сокращаются до значений  $< 2 \text{ \AA}$ , это не может быть объяснено только за счет появле-

ния кратных связей кремний-кремний. Например, когда речь идет об  $a\text{-Si:H}$ , легированном углеродом, необходимо учитывать образование одиночных и кратных связей атомов углерода с атомами кремния и друг с другом. В случае с неоном необходимо принять во внимание то обстоятельство, что неон, оставаясь в порах под высоким давлением, может препятствовать выходу связанного водорода и задерживать тем самым процесс сближения атомов за счет образования кратных связей.

Следует также напомнить, что в методе электронографии изучается дифракция электронов, которые реагируют на распределение потенциала, а не атомной плотности. Хорошее согласие между последними возможно только в случае водородоподобных атомов. Если в случае тетраэдрического расположения атомов такое допущение еще возможно, то при наличии двойных и тройных связей, характеризующихся повышенной электронной плотностью, сконцентрированной между связываемыми атомами, сферически симметричное представление становится слишком грубым. В межатомном распределении потенциала могут появляться дополнительные максимумы. Расстояния между ними будут зависеть от величины смещения электронной плотности относительно центров атомов и, по нашим оценкам, могут достигать значения  $\approx 1.2 \div 1.3 \text{ \AA}$ .

Тот факт, что структурная перестройка в пленках  $a\text{-Si:H}$ , облученных ионами  $\text{Ne}^+$  дозой  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> продолжается вплоть до температуры  $700^\circ\text{C}$ , является, вероятнее всего, следствием сохранения присутствия неона внутри пор.

Структура  $a\text{-Si:H}$ , легированного углеродом, также не возвращается к тетраэдрической после отжига при  $700^\circ\text{C}$ . Возможно, что для этого нужна более высокая температура.

Таким образом, облучение пленок аморфного гидрогенизированного кремния ионами неона и углерода влияет на динамику структурной перестройки при термообработке, позволяет получать пленки  $a\text{-Si}$  с цепочечной структурой и повышать температуру рекристаллизации.

Авторы выражают благодарность доктору W. Beyer из Исследовательского центра в г. Юлих (ФРГ) за измерения скорости испарения неона из  $a\text{-Si:H}$ .

#### Список литературы

- [1] R. Janoschek. Chem. unserer Zeit, **21**, 128 (1988).
- [2] R. West, M.J. Fink, J. Michl. Science, **214**, 1343 (1981).
- [3] G. Raabe, J. Michl. Chem. Rev., **85**, 419 (1985).
- [4] А.Ф. Хохлов, В. Байер, Д.А. Павлов, Г. Вагнер. Высокочистые вещества, вып. 3, 79 (1991).
- [5] А.Ф. Хохлов, В. Байер, Д.А. Павлов, Г. Вагнер. Высокочистые вещества, вып. 4, 183 (1991).
- [6] W. Beyer. In: *Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. by D. Adler, H. Fritzsche (N.Y., Plenum Press, 1985) p. 129.
- [7] Б.К. Вайнштейн. Кристаллография, **2**, 29 (1957).
- [8] Н.Е. Мотт, Е.А. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1.
- [9] В.Н. Гордеев, А.И. Попов, В.И. Филиков. Изв. РАН, Неорг. матер., **16**, 1733 (1980).
- [10] D.A. Pavlov, A.F. Khokhlov, R.V. Kudryavtseva, A.V. Ershov. Phys. St. Sol. (a), **116**, 697 (1989).

Редактор В.В. Чалдышев