

Исследование электронной структуры аморфного кремния и силицина методом рентгеновской спектроскопии

© А.И. Машин[¶], А.Ф. Хохлов, Э.П. Домашевская[†], В.А. Терехов[†], Н.И. Машин

Нижегородский государственный университет,
603600 Нижний Новгород, Россия

[†] Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

(Получена 14 ноября 2000 г. Принята к печати 27 декабря 2000 г.)

Методами рентгеновской и ультрамягкой рентгеновской спектроскопии были изучены эмиссионные SiK_{β} - и SiL_{23} -спектры кристаллического кремния, аморфного гидрогенизированного кремния и силицина — новой аллотропной формы кремния, представляющей собой линейные цепочки кремниевых атомов. Обнаружено, что SiL_{23} -спектры силицина имеют не два, как кристаллический и аморфный кремний, а три максимума. Третий максимум наблюдается в высокоэнергетической части спектра вблизи 95.7 эВ, его интенсивность составляет $\sim 75\%$ от интенсивности главного максимума. В коротковолновой области SiK_{β} -спектра также наблюдается дополнительный пик. Такие существенные различия в форме рентгеновских спектров аморфного кремния и силицина объясняются наличием сильной π -составляющей химических связей атомов кремния в силицине.

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 мы назвали силицином [1,2], оказался аморфным. Согласно электронографическим исследованиям, он имел низкое координационное число (~ 2), большой валентный угол ($\sim 180^\circ$) 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 $(-\text{Si} \equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv \text{Si}-)_n$ и $(=\text{Si} = \text{Si} = \text{Si} = \text{Si} =)_n$. Цепочки атомов связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса или мостиками из ковалентных связей.

В свою очередь атомная структура вещества определяет его электронную структуру и свойства. Ввиду отсутствия в аморфных телах строгой периодичности определение их электронной структуры является достаточно сложной и до конца не решенной задачей.

В развитии представлений об электронной структуре аморфных полупроводников можно выделить два этапа [3,4]. Первый связан в основном с использованием качественных моделей и определением круга задач. Этот этап довольно полно отражен в монографии А.И. Губанова [5] и его последующих работах, связанных с переформулировкой классических методов расчета зонной структуры применительно к аморфным твердым телам. Второй этап теоретических исследований электронной структуры некристаллических материалов представлен в работах Мотта [6,7] и связан с конкретными расчетами и оценками реальных неупорядоченных систем.

Среди господствующих представлений в теории электронной структуры неупорядоченных полупроводников в настоящее время выделяют три концепции: 1) приближение сильной связи — ЛКАО [8,9,3]; 2) приближение почти свободных электронов, связанное с теорией рассеяния, и применение функций Грина [10,11,6]; 3) приближение случайного поля [12–14].

Первые две концепции связаны с конкретными численными расчетами, претендующими на точное описание электронной структуры аморфного полупроводника. Третья имеет главным образом методологическое значение и позволяет оценить корректность первых двух.

Ближний порядок в аморфном кремнии — такой же, как и в кристалле. Это возможно лишь при схожем характере химических связей. Валентная оболочка атома кремния содержит 8 состояний (s - и p -типа) и 4 электрона. При образовании кристалла волновые функции оболочки гибридизуются, превращаясь в эквивалентные sp^3 -орбитали. При этом 8 имеющихся состояний расщепляются на две группы — связывающие и антисвязывающие (разрыхляющие), по 4 состояния в каждой. Состояния первой группы ответственны за образование ковалентной химической связи. Поскольку в валентной оболочке недостает до насыщения 4 электронов, координационное число равно 4. Эти же состояния образуют и базис, на котором строятся блоховские волновые функции валентной зоны. Из состояний второй группы возникает зона проводимости. При переходе к аморфному веществу эта схема расщепления атомных валентных состояний остается в силе [12]. Отпадают лишь рассуждения о функциях Блоха, но по-прежнему следует ожидать, что волновые функции валентной зоны и зоны проводимости будут сформированы в основном из связывающих и антисвязывающих орбиталей.

Таким образом, при отжиге происходят изменения не только в атомной структуре вещества, но и в характере кремниевых связей, сопровождаемые изменением

[¶] E-mail: mashin@phys.unn.runnet.ru

энергетического спектра валентных электронов. Экспериментальная проверка этого утверждения требовала измерения энергетического распределения плотности валентных электронов до и после отжига. В данной работе такую информацию о плотности состояний в валентной зоне аморфного полупроводника мы попытались получить из рентгеновских эмиссионных спектров, так как хорошо известно [15], что рентгеновская спектроскопия обеспечивает детальную информацию о состояниях валентных электронов соединений и пленок.

Приготовление образцов и методика проведения эксперимента

Тонкие пленки силицида получали после отжига в вакууме при 500°C пленок гидрогенизированного аморфного кремния $a\text{-Si:H}$. Время отжига — 30 мин. Исходный $a\text{-Si:H}$ толщиной ~ 400 нм наносился при разложении силана в высокочастотном тлеющем разряде на подложки из кристаллического кремния, плавленного кварца и поликора. Температура подложек в процессе напыления составляла 50 и 250°C .

Экспериментальные эмиссионные SiK_β -спектры были получены на вакуумном автоматическом рентгенофлуоресцентном спектроанализаторе VRA-20R. Для получения рентгеновских лучей использовалась рентгеновская трубка с родиевым катодом. Напряжение на катоде составляло 35 кВ, а величина тока ~ 20 мА. В качестве диспергирующего элемента использовался кристалл EDDT (этилендиамин дитартрат, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$) ориентации [020] ($2d = 0.8808$ нм). Детектором служил проточно-пропорциональный счетчик, использующий смесь аргона с метаном (10%). Время одного отсчета выбиралось исходя из необходимости регистрации не менее 5000 импульсов при каждой энергии рентгеновского излучения. Отношение сигнал/фон было не менее 5. Прибор обеспечивал разрешающую способность по энергии не хуже 0.4 эВ. Все спектры нормированы на интенсивность главного максимума, а каждая кривая на рисунках является результатом усреднения по пяти измерениям.

Для записи SiL_{23} -линий использовался спектрометр — монохроматор РСМ-500. Ускоряющее напряжение на трубке — 3 кВ, ток — 2 мА. В качестве фотокатода для регистрации фотонов служила пленка CsI.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные эмиссионные SiK_β -спектры, полученные на неотожженных и отожженных при 500°C пленках $a\text{-Si:H}$, приведены на рис. 1, *a, b*.

Пленки аморфного гидрогенизированного кремния были получены при температуре подложки 50°C . Для сравнения на рис. 1, *c* показан SiK_β -спектр от монокристаллического кремния марки КДБ-2000.

Как видно из рис. 1, для всех образцов главный максимум интенсивности рентгеновского спектра приходится

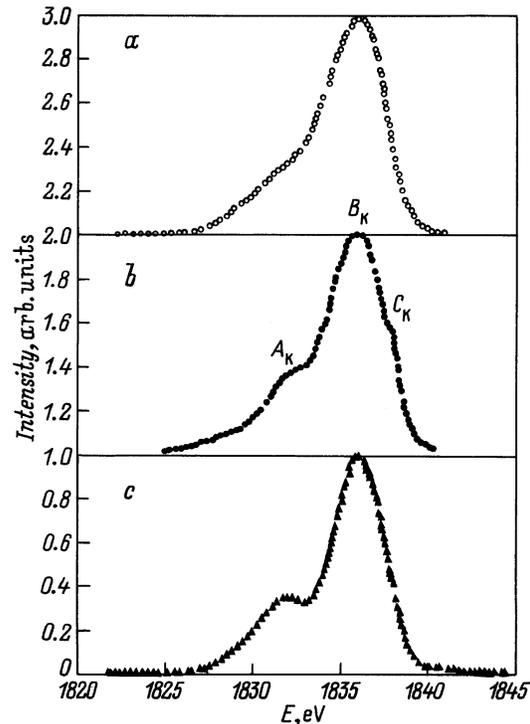


Рис. 1. SiK_β -спектры неотожженного (*a*), отожженного при 500°C (*b*) аморфного гидрогенизированного кремния и монокристаллического кремния (*c*).

на энергию $E \approx 1836$ эВ. Следует отметить также наличие асимметрии и тонкой структуры практически на всех спектрах. Тонкая структура, обозначенная A_K, B_K, C_K , хорошо воспроизводится при повторных измерениях. SiK_β -линия для кристаллического кремния (рис. 1, *c*) имеет два максимума — основной при 1836 эВ и дополнительный (с интенсивностью $\sim 35\%$ от основного) при $E \approx 1832$ эВ, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее в работе [15]. Пик низкоэнергетической части SiK_β -спектра обычно связывается [16] с наличием структурного упорядочения атомов, и его положение определяется размерами первой зоны Бриллюэна ($k = \pm\pi/a$, где a — модуль вектора примитивной трансляции кристаллической решетки; a определяется межатомным расстоянием).

Для пленки аморфного кремния (рис. 1, *a*), как и следовало ожидать, из-за нарушения атомной структуры максимумы на рентгеновских спектрах становятся более широкими, перекрываются и потому тонкая структура слабо выражена. Отсутствие тонкой структуры на рентгеновских спектрах аморфного гидрогенизированного кремния может быть обусловлено и другими причинами. Так, авторы [3] считают, что наличие колец, образуемых связями, накладывает граничные условия на волновые функции валентных электронов. Это приводит к квантованию энергетического спектра и формированию пиков плотности состояний в валентной зоне. В кристаллическом кремнии (*c*-Si) структура спектра с дву-

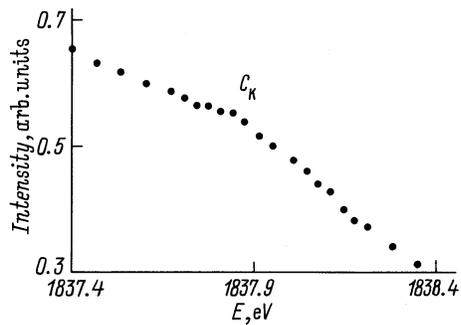


Рис. 2. Излом в SiK_β -спектре $a\text{-Si:H}$, отожженного при 500°C .

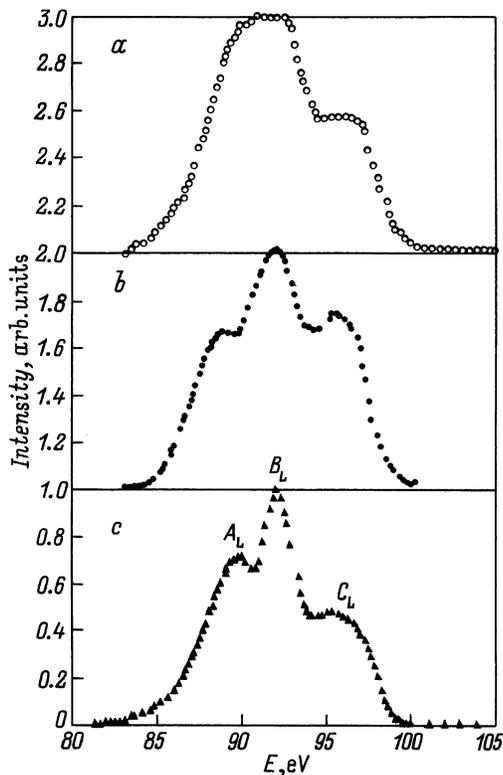


Рис. 3. SiL_{23} -спектры неотожженного (а), отожженного при 500°C аморфного гидрогенизированного кремния (b) и монокристаллического кремния (c).

ма максимумами обусловлена наличием шестичленных колец и не обязательно связана с наличием дальнего порядка. Если в структуре содержатся кольца различного размера, тогда должен возникнуть ряд сдвинутых по энергии пиков, в результате сложения которых наблюдаемый спектр может оказаться сглаженным и практически бесструктурным. С другой стороны, следует помнить, что исследуемая нами неотожженная пленка аморфного гидрогенизированного кремния содержит до 40 ат% водорода. Результаты теоретических исследований показали [17], что по крайней мере трем конфигурациям с несколькими атомами водорода, а именно SiH_2 , SiH_3 и $(\text{SiH}_2)_2$, отвечают два пика в валентной зоне, которые

могут дать на рентгеновских спектрах максимумы в области энергий между пиками A_K и B_K .

Реконструкция атомной структуры аморфного кремния, выражающаяся в повышении степени упорядочения атомов и изменении структуры ближнего порядка при отжиге аморфной пленки при 500°C , обуславливает, на наш взгляд, появление в дополнение к основному пику B_K при ~ 1836 эВ — максимума A_K при ~ 1832 эВ и излома C_K в высокоэнергетической части спектра при ~ 1838 эВ. Для наглядности выделенная высокоэнергетическая часть спектра на рис. 1, b, содержащая излом C_K , представлена на рис. 2. Несмотря на то, что после отжига пленка остается аморфной, низкоэнергетический максимум A_K достаточно хорошо выражен, а его интенсивность ($\sim 33\%$) сравнима с соответствующей интенсивностью для кристаллического кремния.

На рис. 3 приведены SiL_{23} -спектры тех же образцов, что и SiK_β -спектры на рис. 1, в энергетической шкале относительно $2p$ -уровня Si.

Как видно из рис. 3, a, распределение валентных электронов в исходной пленке $a\text{-Si:H}$, полученной при 50°C , подобно тому, что наблюдали другие авторы [18]. В области энергий 90–92 эВ наблюдается широкий главный максимум B_L , соответствующий $3s$ -состояниям Si, и плечо, характеризующее затягивание спада плотности состояний электронов.

После отжига при 500°C (рис. 3, b) главный максимум плотности состояний становится более выраженным, а в области низких энергий появляется максимум A_L . На спектре кристаллического кремния (рис. 3, c) можно видеть подобный максимум, но его положение и относительная интенсивность — другие. Так, если в кристаллическом кремнии энергия и относительная интенсивность пика A_L равны соответственно 89.6 эВ и 75%, то в отожженных пленках $a\text{-Si:H}$ — 89.2 эВ и 70%. Кроме того, в результате отжига $a\text{-Si:H}$ вместо плеча (с интенсивностью $\sim 48\%$) появляется максимум C_L при 95.7 эВ (с интенсивностью $\sim 75\%$). Подобное распределение валентных электронов не было обнаружено ранее как в кремнии, так и его твердофазных соединениях.

Как и в случае рентгеновских эмиссионных SiK_β -спектров, наличие тонкой структуры $3s$ -состояний Si в виде двух максимумов A_L и B_L обусловлено частичной упорядоченностью атомов. Авторы работы [19], изучая энергетический зазор между двумя низкоэнергетическими максимумами плотности s -состояний в валентной зоне веществ из элементов IV и V групп Периодической таблицы, установили, что для всех этих материалов энергетический зазор ΔE между пиками A_L и B_L определяется межатомным расстоянием d следующим образом:

$$\Delta E [\text{эВ}] = 8.0 - 2.2d [\text{Å}]. \quad (1)$$

Согласно (1), увеличение энергетического зазора между пиками A_L и B_L на 0.4 эВ по сравнению с кристаллическим кремнием вызвано уменьшением межатомного расстояния d на 0.2 Å. Этот результат как нельзя лучше

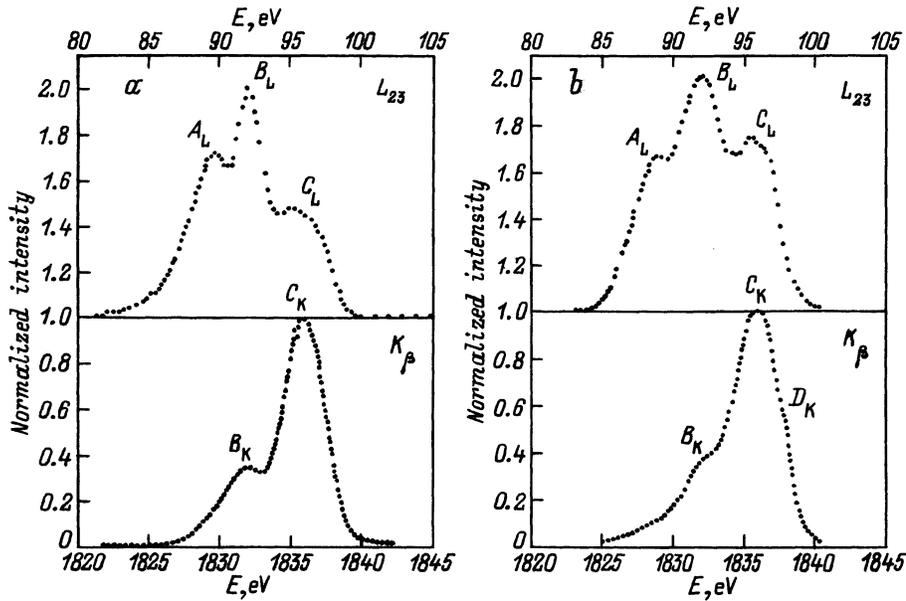


Рис. 4. SiL_{23} - и SiK_{β} -спектры для кристаллического кремния КДБ-2000 (а) и для $a\text{-Si:H}$, отожженного при 500°C (б).

согласуется с данными, полученными нами из структурных измерений.

Нехарактерный для Si максимум C_L свидетельствует об изменении типа химической связи атомов кремния.

Известно, что рентгеновские эмиссионные полосы твердых тел возникают при заполнении валентными электронами вакансий на внутреннем уровне, создаваемых рентгеновскими фотонами или быстрыми электронами. Эмиссионные SiK_{β} -спектры отражают состояние $3p$ -электронов ($K_{\beta 3}$ -переход: $M_{II}(n=3; l=1; j=l-s=1/2) \rightarrow K(n=1; l=0; j=1/2)$ и $K_{\beta 1}$ -переход: $M_{III}(n=3; l=1; j=l-s=3/2) \rightarrow K(n=1; l=0; j=1/2)$), а эмиссионные SiL -спектры — состояние $3s$ -электронов (L_{II} -переход: $M_I(n=3; l=0; j=1/2) \rightarrow L_{II}(n=2; l=1; j=1/2)$ и L_{III} -переход: $M_I(n=3; l=0; j=1/2) \rightarrow L_{III}(n=2; l=1; j=3/2)$) и, может быть, $3d$ -электронов ($L_{II\beta 1}$ -переход: $M_V(n=3; l=2; j=5/2) \rightarrow L_{II}(n=2; l=1; j=1/2)$, $L_{III\alpha 1}$ -переход: $M_V(n=3; l=2; j=5/2) \rightarrow L_{III}(n=2; l=1; j=3/2)$ и $L_{III\alpha 2}$ -переход: $M_{IV}(n=3; l=2; j=3/2) \rightarrow L_{III}(n=2; l=1; j=3/2)$). При этом распределение интенсивности эмиссионных полос в одноэлектронном приближении может быть записано в виде [20–23]

$$I(\nu) = \nu^* \sum_f |\langle \varphi_i | H' | \varphi_f \rangle|^2 \cdot \delta(E_i - E_f - h\nu). \quad (2)$$

Обозначая через $M_{if} = \int \varphi_i H' \varphi_f d\mathbf{r}$ матричный элемент вероятности перехода электрона из валентной зоны с волновой функцией φ_f и собственным значением E_f на вакансию внутреннего уровня с волновой функцией φ_i , и учитывая, что энергия внутреннего уровня E_i фиксирована, а разность $E_i - h\nu = E$ соответствует

энергии электрона в валентной зоне, выражение (2) можно записать в виде

$$I(E) = \nu^* \sum_f \delta(E - E_f) |M_{if}|^2. \quad (3)$$

В случае кристалла, где хорошим квантовым числом является квазиимпульс электрона \mathbf{k} , выражение (3) можно преобразовать к виду [20,22]

$$I(E) = \nu^* \sum_n \int_s \{ |\langle \varphi_i | H' | \varphi_{n\mathbf{k}} \rangle|^2 / |\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})| \} ds, \quad (4)$$

где интегрирование идет по изоэнергетической поверхности s и суммирование по всем валентным зонам $E_n(\mathbf{k})$. Выражение для плотности состояний можно записать согласно [21] как

$$g(E) \propto \sum_n \int_s ds / |\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|. \quad (5)$$

Из сопоставлений формул (2)–(5) видно, что интенсивность эмиссионной полосы должна иметь те же особенности, что и плотность состояний. Однако наличие матричного элемента в формуле для интенсивности может привести к различию относительной высоты особенностей в $I(E)$ и $g(E)$ при их одинаковом энергетическом положении. Если сильно локализованную основную функцию φ_i и волновую функцию φ_f представить в виде разложения по атомным волновым функциям, что можно сделать в условиях дипольного приближения для H' , то выражение для интенсивности запишется в виде [20]

$$I(E) \approx \nu [P_{l,l-1}(E)g_{l-1}(E) + P_{l,l+1}(E)g_{l+1}(E)], \quad (6)$$

где $P_{l,l-1}$, $P_{l,l+1}$ — вероятности перехода, а g_{l-1} , g_{l+1} — парциальные плотности состояний. Соглас-

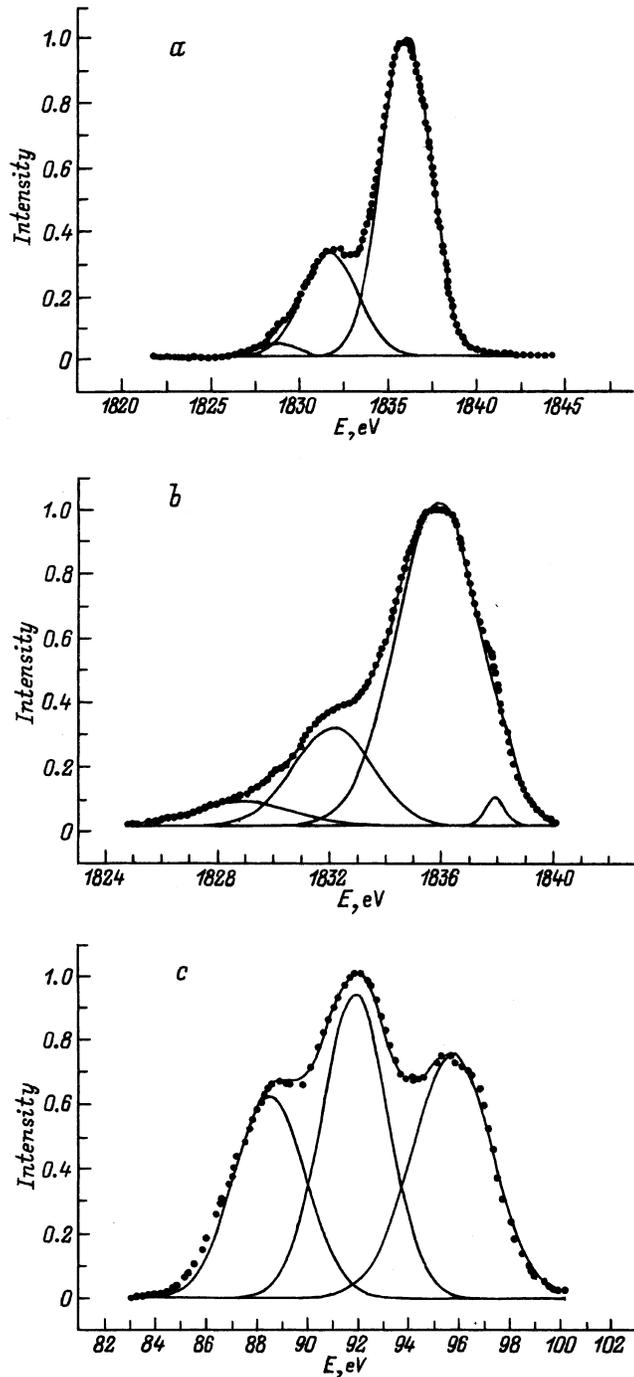


Рис. 5. Представление SiK_β -спектра для $c\text{-Si}$ (a) и SiK_β - и SiL_{23} -спектров $a\text{-Si:H}$, отожженного при 500°C , (b, c) в виде суперпозиции гауссианов.

но (6), в K_β -полосах будет отображаться распределение p -состояний $g_p(E)$, а в L_{23} -полосах — распределение s - и d -состояний, т.е. $g_s(E)$ и $g_d(E)$. Полная плотность состояний $g(E)$ может быть представлена в виде суммы парциальных:

$$g(E) = g_s(E) + g_p(E) + g_d(E) + \dots \quad (7)$$

Из-за неопределенности коэффициентов вклада различных полос получить из экспериментальных эмиссионных полос полную плотность состояний практически невозможно. Однако рассматривая совместно K_β - и L_{23} -спектры, характеризующие соответственно $3p$ - и $3s$ -состояния электронов, мы будем иметь более полную картину реструктуризации химической связи атомов кремния в $a\text{-Si:H}$ при отжиге.

На рис. 4, a и b показаны K_β - и L_{23} -спектры соответственно для $c\text{-Si}$ и пленок $a\text{-Si:H}$, отожженных при 500°C . Рентгеновские спектры приведены к одной энергетической шкале.

Как следует из рис. 4, a, в единой энергетической шкале положения максимумов B_L и B_K , а также C_L и C_K попарно совпадают. В SiK_β -спектре нет ярко выраженного максимума, соответствующего пику A_L . Однако можно видеть, что SiK_β -спектры сильно асимметричны — наблюдается сильное затягивание спектра в низкоэнергетической области. Учитывая это, мы представили SiK_β -спектры в виде суперпозиции нескольких функций Гаусса (см. рис. 5). О правомочности такого приема сообщалось в работе [24].

В результате проделанной операции можно видеть (рис. 5, a), что SiK_β -спектр для $c\text{-Si}$ является суперпозицией трех, а не двух пиков. При этом третий максимум расположен в низкоэнергетической области спектра и находится на ~ 2.5 эВ левее пика B_K . Таким образом, его положение достаточно хорошо совпадает с положением максимума A_L в SiL_{23} -спектре. Из полученных данных можно сделать следующий вывод — всем трем максимумам в распределении электронной плотности в валентной зоне кристаллического кремния соответствуют молекулярные орбитали, представляющие собой суперпозиции (в разных пропорциях) атомных $3s$ - и $3p$ -орбиталей кремния. Этот результат является вполне закономерным. Действительно, в кристаллическом состоянии кремний является четырехвалентным. Такое обстоятельство легко объясняется гибридизацией атомных орбиталей (см., например, [25]). Гибридизация сводится к образованию четырех одинаковых (гибридных) молекулярных орбиталей, обозначаемых sp^3 . Все получающиеся орбитали относятся к σ -типу, и выражения для них записываются без труда из соображений симметрии:

$$\sigma_{111} = (1/2)(s + p_x + p_y + p_z),$$

$$\sigma_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = (1/2)(s - p_x - p_y + p_z),$$

$$\sigma_{1\bar{1}\bar{1}} = (1/2)(s + p_x - p_y - p_z),$$

$$\sigma_{\bar{1}1\bar{1}} = (1/2)(s - p_x + p_y - p_z).$$

Все четыре гибридизирующихся орбитали входят с одинаковым весовым множителем, так как они эквивалентны. Множитель $1/2$ — нормировочный.

В случае $a\text{-Si:H}$ SiK_β - и SiL_{23} -спектры также можно представить в виде суперпозиции трех максимумов. Их положение неплохо совпадает с положением соответствующих пиков, наблюдаемых нами для $c\text{-Si}$. Отличие сводится лишь к большей ширине пиков в материале с аморфной структурой.

После отжига $a\text{-Si:H}$ при 500°C отличия от $c\text{-Si}$ и неотожженного $a\text{-Si:H}$ в форме $\text{Si}K_{\beta}$ - и $\text{Si}L_{23}$ -спектров носят принципиальный характер. Так, энергетический зазор между пиками B_k (B_L) и C_k (C_L) возрастает, как мы уже отмечали ранее, на 0.4эВ . Вместо плеча C_L в $\text{Si}L_{23}$ -спектре с интенсивностью $\sim 50\%$ появляется максимум с интенсивностью $\sim 75\%$. Такое изменение рентгеновских спектров и, следовательно, распределения электронной плотности в валентной зоне полупроводника свидетельствует о существенном изменении в характере гибридизации атомных орбиталей кремния при формировании молекулярных орбиталей σ -типа в исследуемом материале. Кроме этого в высокоэнергетической части $\text{Si}K_{\beta}$ -спектра появляется небольшой максимум (интенсивность $\sim 11\%$) при $\sim 1838\text{эВ}$. Этому пику нет соответствующего максимума в $\text{Si}L_{23}$ -спектре (разложение данного спектра на функции Гаусса (см. рис. 5, *c*) дает только три максимума, соответствующих трем низкоэнергетическим пикам в $\text{Si}K_{\beta}$ -спектре). Таким образом, можно предположить, что четвертый пик в $\text{Si}K_{\beta}$ -спектре $a\text{-Si:H}$, отожженного при 500°C , соответствует связывающей молекулярной орбитали, за которую ответственны только атомные $3p$ -орбитали кремния, т.е. она соответствует кремниевой π -связи.

Заключение

Таким образом, полученные из рентгеновских спектров данные подтверждают полученные нами раньше результаты структурных исследований, свидетельствующие об уменьшении межатомного расстояния в пленках аморфного кремния в результате отжига при 500°C , и подтверждают высказанные нами предположения об изменении типа химической связи, в частности о появлении в ней существенной π -составляющей и о переходе валентных атомных орбиталей атомов Si от sp^3 -гибридизации к sp -гибридизации с образованием кратных связей между атомами кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант Е00-3.4-225).

Список литературы

- [1] А.Ф. Хохлов, А.И. Машин, Д.А. Хохлов. Вестн. НО РАЕН, вып. 2 (М.–Н. Новгород, 1998) с. 191.
- [2] P.F. Schewe, B. Stein. *Physics News Update. The American Institute of Physics Bulletin of Physics News* (1998) № 338, story 3.
- [3] *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*, под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски (М., Мир, 1988) ч. 2, с. 448.
- [4] К.К. Шварц. *Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках* (Рига, Зинатне, 1986).
- [5] А.И. Губанов. *Квантово-электронная теория аморфных полупроводников* (М.–Л., Изд-во АН СССР, 1963).
- [6] Н.Ф. Мотт. *Переходы металл–изолятор* (М., Мир, 1979).
- [7] Н.Ф. Мотт. *Электронны в неупорядоченных структурах* (М., Мир, 1969).
- [8] J.D. Joannopoulos, W. Pollard. *Sol. St. Commun.*, **20**, 947 (1976).
- [9] D. Weaire. *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 1541 (1971).
- [10] Дж. Займан. *Модели беспорядка* (М., Мир, 1982).
- [11] P. Lloyd. *Proc. Phys. Soc.*, **90**, 207 (1967).
- [12] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер и др. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).
- [13] И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур. *Введение в теорию неупорядоченных систем* (М., Наука, 1982).
- [14] M.I. Klinger. *Sol. St. Commun.*, **45**, 949 (1983).
- [15] A. Simunek, M. Polcik, G. Wiech. *Phys. Rev. B*, **52**, 11 865 (1995).
- [16] М.А. Блохин. *Физика рентгеновских лучей* (М., Изд-во техн.-теорет. лит., 1953).
- [17] J.D. Joannopoulos. *J. Non-Cryst. Sol.* **32**, 241 (1979).
- [18] Э.П. Домашевская, И.Я. Миттова, Н.И. Пономарева, В.А. Терехов, В.М. Андреев. *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 6, 138 (1985).
- [19] L. Ley, R.A. Pollak, S.P. Kowalczyk et al. *Phys. Rev. B*, **8**, 641 (1973).
- [20] В.А. Терехов. Автореф. докт. дис. (Воронеж, 1994).
- [21] В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин. *Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии* (Киев, Наук. думка, 1974).
- [22] *Рентгеновские спектры и химическая связь*, ред. А. Майзель, Г. Леонхард, Р. Сарган (Киев, Наук. думка, 1980).
- [23] *Рентгеновские спектры молекул*, под ред. А.В. Николаева (Новосибирск, Наука, 1977).
- [24] Л.Н. Мазалов, В.Ю. Юматов, В.В. Мурахтанов и др. В кн.: *Рентгеновские спектры молекул* (Новосибирск, Наука, 1977).
- [25] Д.М. Васильев. *Физическая кристаллография* (М., Металлургия, 1981).

Редактор Л.В. Шаронова

X-ray spectroscopy of electronic structure of amorphous silicon and silicyne

A.I. Mashin, A.F. Khokhlov, V.A. Terekhov*, E.P. Domashevskaya*, N.I. Mashin

Lobachevsky State University,
603600 Nizhni Novgorod, Russia

* Voronezh State University,
394693 Voronezh, Russia

Abstract Silicon K_{β} and $\text{Si}L_{23}$ emission spectra of crystalline silicon ($c\text{-Si}$), amorphous hydrogenated silicon ($a\text{-Si:H}$) and silicyne (a new allotropic linear chain form of silicon) have been studied by X-ray and ultrasoft X-ray spectroscopy. We have observed that L_{23} -emission spectra of the silicyne displays not two maximums, as it usually observed for the $c\text{-Si}$ and $a\text{-Si:H}$, but three ones. The third one was seen at high energies near 95.7эВ , and had an intensity about 75% . We also observed an additional maximum in the short-wave part of $\text{Si}K_{\beta}$ -emission spectrum. We explain this difference of shapes of X-ray spectra between $a\text{-Si:H}$ and silicyne by the presence in silicyne a strong π -component of chemical bonds.