

П. В. ПАВЛОВ, Э. В. ШИТОВА, Е. И. ЗОРИН

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ
ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ОТЖИГЕ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 21 X 1969)

При облучении стекла ионами инертных газов высокой энергии наблюдается переход его из аморфного в кристаллическое состояние (1). Для выяснения влияния сорта ионов и дозы облучения на процессы кристаллизации аморфных пленок SiO₂ при отжиге нами были проведены электронографические исследования. Пленки толщиной 800 ÷ 1000 Å наносились в высокочастотной низкоэнергетической аргоно-кислородной плазме газового разряда на свежий скол NaCl. Исходным продуктом служил тетраметоксилан.

На рис. 1, I приведена электронограмма, полученная от пленки до облучения. Наличие двух диффузных колец, соответствующих брэгговским расстояниям $d_1 = 4,14 \text{ \AA}$ ($\sin \theta / \lambda = 0,12$), и $d_2 = 1,24 \text{ \AA}$ ($\sin \theta / \lambda = 0,4$), свидетельствует об их аморфной структуре. Последующий отжиг при температуре 1200° в течение 1 часа не приводил к изменению дифракционной картины.

После облучения пленок, находящихся непосредственно на NaCl, ионами Ar⁺, P⁺, B⁺ с энергией 50 кэВ, дозами от 1 до 10⁴ мкул/см² и последующего отжига в интервале 500—1000° их структура существенно изменяется. Рис. 1 и табл. 1 хорошо иллюстрируют происходящие изменения. Видно, что при определенных температурах, зависящих от дозы и сорта ионов, на электронограммах появляется картина, характерная для поликристаллической фазы. Промер дебаевских колец дал межплоскостные расстояния, согласующиеся с расстояниями в структуре α-кristобалита (табл. 2).

Температура отжига (в °С)

Таблица 1

Доза, мкул/см ²	Аргон		Фосфор		Бор	
	т-ра начала кристалл.	т-ра появле- ния текстуры	т-ра начала кристалл.	т-ра появле- ния текстуры	т-ра начала кристалл.	т-ра появле- ния текстуры
1 · 10 ³	650	900	675	950	750	800
5 · 10 ³	600	800	600	800	700	850
1 · 10 ⁴	500	700	550	750	675	800

При определенных температурах, зависящих от сорта ионов и дозы облучения, на фоне дебаевских колец возникают дужки, характерные для текстуры с осью L₂.

С ростом температуры интенсивность дебаевских колец падает, а дужек возрастает, однако сами кольца полностью не исчезают даже при температуре отжига, равной 1000°, т. е. в пленке вместе с текстурой имеется небольшое количество беспорядочно ориентированных кристалликов.

Таким образом, существует прямая связь между сортом ионов и дозой облучения, с одной стороны, и температурами, соответствующими началу кристаллизации и началу возникновения текстуры, — с другой. (Чем тяжелее ион и больше доза облучения, тем при более низких температурах начинаются указанные процессы.) Подтверждением этой связи являются критические дозы облучения, ниже которых при отжиге не начинаются процессы кристаллизации. Так, при облучении пленок ионами аргона ($Z = 18$) кристаллизация не начинается при дозах, меньших или равных

Таблица 2

Межплоскостные расстояния (в Å)

Рентгеновские данные ($^{\circ}$) α -кристобалит	Наши данные после облучения			Рентгеновские данные ($^{\circ}$) α -кристобалит	Наши данные после облучения		
	ионами B^{+}	ионами P^{+}	ионами Ag^{+}		ионами B^{+}	ионами P^{+}	ионами Ag^{+}
4,04	4,06	4,03	4,04	1,494	—	—	—
3,13	3,24	3,13	3,15	1,43	1,43	1,43	1,44
2,85	2,85	2,87	2,83	1,40	1,42	—	—
2,48	2,43	2,47	2,49	1,399	—	—	—
2,11	2,13	2,12	2,11	1,37	1,34	1,36	1,37
2,02	2,04	2,02	2,04	1,30	—	—	—
1,93	1,95	1,93	1,96	2,79	—	—	—
1,87	1,86	1,87	1,88	1,235	1,21	—	1,23
1,69	1,65	1,70	1,69	1,203	—	—	1,20
1,61	1,59	1,60	1,61	1,81	1,49	1,48	1,14
1,57	1,58	—	1,55	1,095	—	—	1,08
1,53	1,53	1,53	1,53	—	—	—	—

1 $\mu\text{кул}/\text{см}^2$, при облучении ионами фосфора ($Z = 15$) — при дозах, меньших или равных 10 $\mu\text{кул}/\text{см}^2$, и при облучении ионами бора ($Z = 5$) — при дозах, меньших или равных 30 $\mu\text{кул}/\text{см}^2$.

Для понимания процессов кристаллизации удобно описать структуру аморфных пленок как состоящую из зигзагообразных цепочек кремний-кислородных тетраэдров (с мотивом $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ^(3, 4)) различной длины, которые в той или иной степени деформированы и замыкаются в четырех-, пяти-, и, в основном, шестичленные кольца из тетраэдров SiO_4 , которые расположены под различными углами и связаны в неправильную пространственную непрерывную сетку. Такое описание согласуется с представлениями о структуре стеклообразных веществ, высказанными в работе ⁽⁵⁾, а полученные нами результаты, где структура α -кристобалита как бы «вскрывается» после облучения и последующего отжига, являются подтверждением этому.

Наличие цепочек обуславливает способность пленок к стеклообразованию. Правильная ориентация их тем сильнее затрудняется, чем длиннее цепочки. При указанной интерпретации структуры вполне допустимо существование в пленке небольших упорядоченных областей, размеры и число которых таковы, что на кривой радиального распределения атомной плотности они могут себя никак не проявлять.

Поведение пленок после облучения и отжига, по-видимому, связано, как и в случае Ge и Si ⁽⁶⁾, с образованием и накоплением радиационных дефектов. При ионной бомбардировке значительное число связей нарушается (концентрация дефектов возрастает с увеличением массы ионов и дозы ⁽⁷⁾), поэтому часть цепочек, кроме того, что они становятся короче, оказываются друг с другом не связанными. Отсюда следует, что они должны иметь несколько большую подвижность, чем до облучения. Увеличение подвижности атомов (за счет увеличения дефектов) и цепочек обус-

ловливает интенсивную кристаллизацию при отжиге. Зародышами кристаллической фазы могут быть упомянутые выше упорядоченные области, которые растут за счет дефектных неупорядоченных областей.

Горьковский исследовательский
физико-технический институт
Горьковского государственного университета
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
20 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Carter, W. Craut, Phys. Chem. of Glasses, 7, 3, 294 (1966). ² Н. А. Шишаков, Вопросы структуры силикатных стекол, Изд. АН СССР, 1954. ³ Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961. ⁴ В. П. Прянишников, V Всесоюз. совещ. по стеклообразному состоянию, Л., май, 1969. ⁵ Н. В. Белов, В. Л. Инденбом, V Всесоюз. совещ. по стеклообразному состоянию, Л., май, 1969. ⁶ В. П. Павлов, Д. И. Тетельбаум и др., ФТТ, 8, 2979 (1966). ⁷ P. V. Pavlov, E. I. Zorin, D. I. Tetelbaum, Radiation Effects on Semiconductor Components, Toulouse, 1967.