

## Получение изотопно-чистых слоев кремния методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© О.Н. Годисов, А.К. Калитеевский, А.Ю. Сафронов, В.И. Королев\*, Б.Я. Бер†, В.Ю. Давыдов†, Д.В. Денисов†, М.А. Калитеевский†, П.С. Копьев†, А.П. Коварский†, В.М. Устинов†, Н.-J. Pohl‡

ПО „Электромеханический завод“, НТЦ „Центробежные технологии“,  
198096 Санкт-Петербург, Россия

\* НПО „Радиовый институт им. В.Г. Хлопина“,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

† Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

‡ VITCON Projectconsult GmbH,  
D-07745 Jena, Germany

(Получена 17 мая 2002 г. Принята к печати 17 мая 2002 г.)

Методом молекулярно-пучковой эпитаксии с твердотельным источником были выращены слои изотопно-чистого кремния  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  с обогащением 99.93 и 99.34% соответственно. Методами вторичной ионной масс-спектрографии и рамановского рассеяния света продемонстрированы высокая изотопная чистота и кристаллическое совершенство полученных слоев.

Природный кремний представляет собой смесь трех стабильных изотопов:  $^{28}\text{Si}$  (92.23%),  $^{29}\text{Si}$  (4.67%) и  $^{30}\text{Si}$  (3.10%). Использование кремния с моноизотопным составом может позволить решить ряд существенных технологических проблем, таких как отвод тепла в полупроводниковых приборах [1] и создание высоколегированных подложек  $n$ -типа с однородным распределением примеси [2]. Изотопные гетероструктуры могут служить основой для создания прототипа квантового компьютера [3]. Недавно были получены слои изотопно-чистого кремния методами газофазной эпитаксии [4,5] и молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) с газовым источником [6]. Данная работа посвящена отработке технологии выращивания слоев изотопно-чистого кремния методом МПЭ с твердотельным источником.

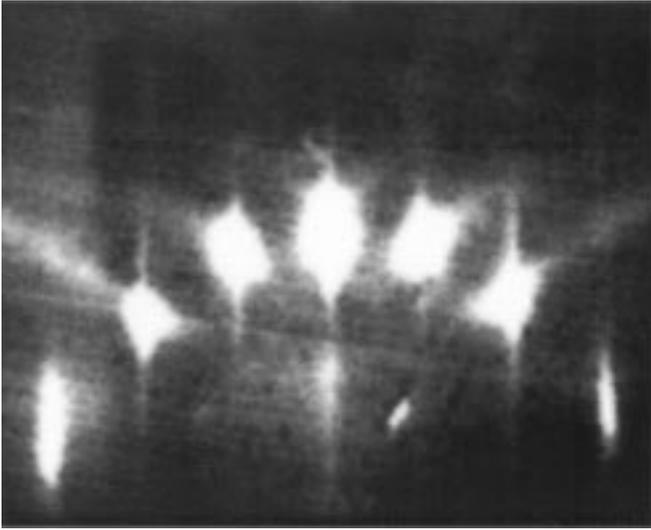
Разделение изотопов кремния осуществлялось по центробежной технологии с использованием тетрафторида кремния [7]. Затем изотопно-обогащенный тетрафторид кремния перерабатывался в силан методом нуклеофильного замещения [7]. Поликристаллический кремний получался путем пиролиза силана и использовался для загрузки источников в установке МПЭ.

Процесс МПЭ проводился в установке „Supra-32“ (Riber), ростовая камера которой оснащена тремя электронно-лучевыми испарителями (один из которых рассчитан на три тигля под различные материалы) и четырьмя эффузионными источниками. Аналитическая часть ростовой камеры включает в себя квадрупольный масс-спектрометр, датчик давления Баярда–Альперта и систему дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Установка включает в себя аналитическую камеру, оснащенную аппаратурой для оже- (ОЭС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и системой транспорта исследуемых образцов между камерами без нарушения условий сверхвысокого вакуума. Базовое остаточное давление в ростовой камере

не превышало значения  $3 \cdot 10^{-10}$  Торр, и при осаждении эпитаксиальных пленок кремния давление возрастало до значений порядка  $1 \cdot 10^{-8}$  Торр.

Структуры выращивались на подложках Si (100)  $n$ -типа с концентрацией легирующей примеси  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Предварительная химическая подготовка подложек осуществлялась по методу Шираки [8]. Сразу же по окончании химической подготовки подложки загружались в шлюзовую камеру установки, которая откачивалась до сверхвысокого вакуума. Предэпитаксиальная подготовка подложек в ростовой камере заключалась в ступенчатом обезгаживании при 450 и 750°C и последующей возгонке тонкого ( $\sim 10\text{--}15 \text{ \AA}$ ) защитного слоя оксидов кремния в слабом потоке атомов Si ( $\sim 10^{13} \text{ атомов} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) при температуре 750°C. После удаления окисла наблюдалась линейчатая ( $2 \times 2$ ) картина ДБЭО, что является свидетельством получения чистой, атомарно-гладкой поверхности кремния. Отсутствие загрязнений и микронеровностей при такой подготовке подложки было подтверждено также исследованием поверхности контрольных образцов, которое включало в себя РФЭС *in situ* и сканирующую электронную микроскопию *ex situ*.

Моноизотопные пленки  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  были выращены методом электронно-лучевого испарения материала поликристаллических слитков кремния  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ , помещенных в молибденовые тигли трехсекционного электронно-лучевого испарителя. Скорость роста эпитаксиальной пленки составляла  $0.2 \text{ \AA}/\text{с}$ , эпитаксиальный рост осуществлялся при температуре подложки 620°C, контролируемой инфракрасным пирометром Ircon-V и стандартной W–Re-термопарой. На рис. 1 представлена типичная картина ДБЭО, наблюдавшаяся в процессе роста. Двумерный характер дифракционной картины и наличие сверхструктурных рефлексов позволяют сделать вывод о двумерном характере эпитаксиального роста



**Рис. 1.** Картина ДБЭО, наблюдавшаяся в процессе эпитаксиального роста моноизотопных пленок кремния. Азимут падения электронного пучка [011], энергия электронов в пучке 10 кэВ.

моноизотопного кремния, а также о том, что полученные пленки имеют атомарно-гладкую и атомарно-чистую поверхность.

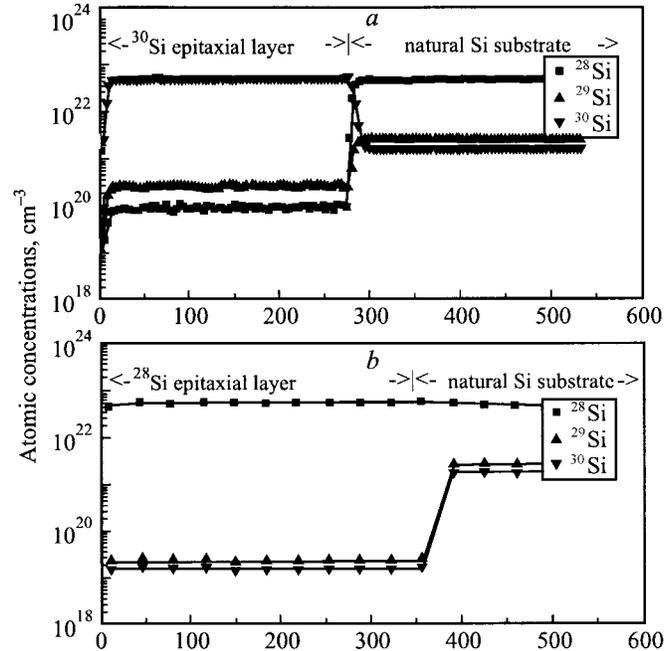
Распределение концентраций различных изотопов кремния по глубине выращенных слоев исследовалась методом вторично-ионной масс-спектрометрии на вторично-ионном микрозонде CAMECA IMS4f. Вторичная эмиссия аналитических ионов изотопов  $\text{Si}^-$  возбуждалась бомбардировкой эпитаксиального слоя ионами цезия  $\text{Cs}^+$  с энергией 14.5 кэВ. При этом использовался режим высокого массового разрешения ( $M/\Delta M = 3500$ ), обеспечивавший уверенное отделение аналитических сигналов вторичных ионов  $\text{Si}^-$  от близких по массе кластеров вида  $\text{SiH}^-$ .

На рис. 2, *a* представлены профили распределения по толщине пленки концентраций изотопов кремния в слое, обогащенном изотопом  $^{30}\text{Si}$ , выращенном на кристаллической подложке кремния с естественным изотопным составом. Толщина слоя 270 нм, а его изотопная чистота  $^{30}\text{Si}$  составляла 99.30 ат%. При этом содержание изотопа  $^{29}\text{Si}$  уменьшено более чем в 10 раз и составляет 0.52 ат%, а содержание изотопа  $^{28}\text{Si}$  уменьшено в 500 раз и составляет 0.18 ат%.

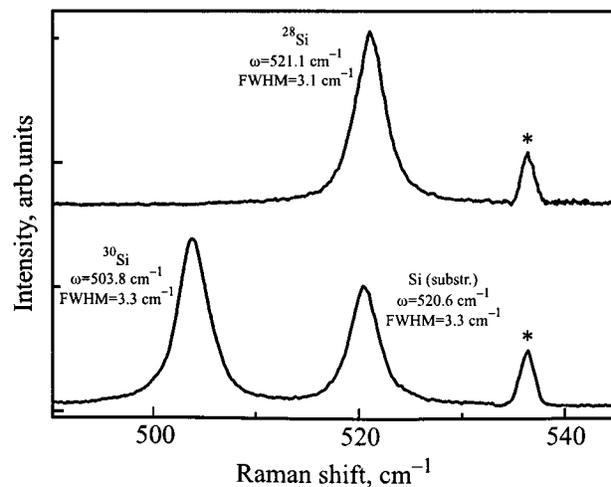
На рис. 2, *b* представлены профили распределения по толщине пленки концентраций изотопов кремния в слое, обогащенном изотопом  $^{28}\text{Si}$ , выращенном на кристаллической подложке кремния с естественным изотопным составом (отношение концентраций различных изотопов кремния в подложке соответствует природному кремнию). На рисунке можно увидеть резкую границу между слоем толщиной порядка 370 нм и подложкой. Изотопная чистота слоя  $^{28}\text{Si}$  составляет 99.93 ат%. При этом

содержание изотопов  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  уменьшено более чем в 100 раз и составляет 0.04 и 0.03 ат% соответственно.

На рис. 3 представлены рамановские спектры, полученные от изотопно-чистого слоя  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ , а также, для сравнения, спектр монокристаллической подложки с естественным изотопным составом. Рамановские спектры были измерены на автоматизированной



**Рис. 2.** Профили концентрации изотопов кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  в изотопно-обогащенных слоях  $^{30}\text{Si}$  (*a*) и  $^{28}\text{Si}$  (*b*), выращенных на подложках кремния с естественным изотопным составом. Изотопный состав эпитаксиальных слоев, ат%: *a* —  $^{28}\text{Si}$  — 0.18,  $^{29}\text{Si}$  — 0.52,  $^{30}\text{Si}$  — 99.30; *b* —  $^{28}\text{Si}$  — 99.93,  $^{29}\text{Si}$  — 0.04,  $^{30}\text{Si}$  — 0.03.



**Рис. 3.** Спектры рамановского рассеяния света от эпитаксиальных слоев  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Спектральная особенность, обозначенная символом „\*“, соответствует излучению Ne-гейслеровской лампы, используемой для калибровки монохроматора.  $T = 300$  K.

спектральной установке на базе двойного решеточного монохроматора ДФС-24. Спектральная ширина щели составляла  $1\text{ см}^{-1}$ . Все спектры были записаны в геометрии рассеяния назад при комнатной температуре. Возбуждение спектров осуществлялось линией 488 нм аргонового лазера, мощность возбуждающего излучения на образце составляла 30 мВт в пятне 50 мкм.

Для кремния с естественным изотопным составом, представляющим собой смесь трех стабильных изотопов с атомными массами 28, 29 и 30 а.е.м. и средней атомной массой 28.086 а.е.м., частота оптического фонона составляет  $520.6\text{ см}^{-1}$ , как показано на рис. 3. Зависимость частоты фонона от усредненной массы атомов кристалла должна иметь вид  $\omega(\mathbf{k}) \propto \bar{M}^{-1/2}$ . На спектре, полученном при исследовании эпитаксиального слоя  $^{30}\text{Si}$ , можно видеть две линии. Одна из них имеет частоту  $520.6\text{ см}^{-1}$ , что соответствует рамановскому рассеянию света в монокристаллической кремниевой подложке с естественным изотопным составом. Другая линия, смещенная в низкочастотную сторону и имеющая частоту  $503.8\text{ см}^{-1}$ , соответствует эпитаксиальному слою  $^{30}\text{Si}$ . Ширины обеих линий составляют  $3.3\text{ см}^{-1}$ , что подтверждает высокое кристаллическое совершенство эпитаксиального слоя. Фононная линия слоя  $^{28}\text{Si}$  сдвинута в высокочастотную сторону относительно линии природного кремния и имеет частоту  $521.1\text{ см}^{-1}$ . Необходимо отметить, что влияние подложки на наблюдаемый спектр тем меньше, чем больше толщина слоя и частота возбуждающего излучения, что объясняется поглощением света в слое.

Таким образом, методом МПЭ с твердотельным источником получены эпитаксиальные слои изотопно-чистого кремния  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  с высокой изотопной чистотой 99.96 и 99.34% соответственно и высоким кристаллическим совершенством.

Авторы выражают благодарность С.А. Смирнову и И.Н. Гончаруку за измерение спектров рамановского рассеяния света.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект № 1354), РФФИ (грант № 02-02-17605) и Министерства науки и технологий РФ (проект „Физика твердотельных наноструктур, Методы комплексной диагностики наноструктур“).

## Список литературы

- [1] T. Ruf, R.W. Henn, M. Asen-Palmer, E. Gmelin, M. Cardona, H.J. Pohl, G.G. Devyatych, P.G. Sennikov. *Sol. St. Commun.*, **115**, 243 (2000).
- [2] M.L. Kozhukh. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **329**, 453 (1993).
- [3] В.Е. Кане. *Nature*, **393**, 133 (1998).
- [4] Y. Nakabayashi, T. Segawa, H.I. Osman, K. Saito, S. Matsumoto, J. Murota, K. Wada, T. Abe. *Jap. J. Appl. Phys.*, **39**, L1133 (2000).

- [5] H. Bracht, E.E. Haller, R. Clark-Phelps. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 393 (1998).
- [6] A. Ural, P.B. Griffin, J.D. Plummer. *Appl. Phys. Lett.*, **73** (12), 1706 (1998).
- [7] О.Н. Годисов, А.К. Калитеевский, В.И. Королев, Б.Я. Бер, В.Ю. Давыдов, М.А. Калитеевский, П.С. Копьев. *ФТП*, **35** (8), 913 (2001).
- [8] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986).

Редактор Л.В. Беляков

## Silicon isotope-pure layers grown by molecular beam epitaxy

O.N. Godisov, A.K. Kaliteevsky, A.Yu. Safronov, V.I. Korolev\*, B.Ya. Ber†, V.Yu. Davydov†, D.V. Denisov†, M.A. Kaliteevskii†, P.S. Kop'ev†, A.P. Kovarsky†, V.M. Ustinov†, H.-J. Pohl‡

Science-technical centre „Centrifugal Technologies“, 198096 St. Petersburg, Russia

\* V.G. Khlopin Radium Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

† Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia  
‡ VITCON Projectconsult GmbH, D-07745 Jena, Germany

**Abstract** The layers of isotope-pure silicon  $^{28}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$  (enrichment 99.93% and 99.34%, respectively) were grown by a molecular beam epitaxy method. Secondary-ion spectroscopy and Raman measurements showed high isotope purity and crystal perfection of obtained layers.