

Получение изотопно-чистого поликристаллического кремния и исследование его свойств

© О.Н. Годисов, А.К. Калитеевский, В.И. Королев*, Б.Я. Бер†, В.Ю. Давыдов†,
М.А. Калитеевский†, П.С. Копьев†

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

(Получена 28 декабря 2000 г. Принята к печати 10 января 2001 г.)

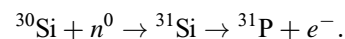
Разработана технология получения изотопов кремния. Получены поликристаллические образцы изотопов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si с обогащением 99.95, 99.5 и 99.9% соответственно. Показано, что энергии оптических фононов изотопически чистых образцов демонстрируют ожидаемую зависимость от величины средней массы изотопа.

Кремний является материалом наиболее широко используемым в современной полупроводниковой промышленности. Более 90% выпускаемых полупроводниковых приборов изготавливаются на основе кремния. Природный кремний представляет собой смесь трех стабильных изотопов с атомными массами 28 (содержание 92.21%), 29 (4.70%) и 30 (3.09%). Развитие электроники требует дальнейшей миниатюризации элементов микросхем и повышения тактовой частоты их работы, а также улучшения характеристик силовых полупроводниковых приборов. Решению этих задач препятствуют ряд фундаментальных и технических проблем, среди которых проблемы отвода тепла с микросхемы и изготовление подложек с высоким уровнем легирования и однородным распределением примеси.

Одним из возможных путей решения проблемы теплоотвода с микросхем является использование изотопно-чистого кремния. Впервые эффект влияния изотопического состава на теплопроводность германия наблюдался в конце пятидесятых годов [1]. Дальнейшие исследования показали [2], что ^{70}Ge с обогащением 99.99% обладает (при низких температурах) на порядок большей теплопроводностью, чем германий с естественным изотопным составом. Пятидесятипроцентное увеличение теплопроводности алмаза было достигнуто при обогащении по изотопу ^{12}C до 99.93% [3,4]. Недавно было зафиксировано существенное увеличение теплопроводности кремния ^{28}Si с обогащением 99.85% [5,6].

При выращивании монокристаллов методом Чохральского не удастся достичь однородного распределения легирующей примеси. Альтернативой легированию при выращивании является нейтронно-трансмутационное легирование, при котором легирующие примеси появляются в результате ядерных трансмутаций атомов, образующих кристаллическую решетку, после захвата соответствующим изотопом медленного нейтрона в ядерном реакторе [7–10]. В случае кремния легирование осуществляется благодаря трансмутации изотопа ^{30}Si

по реакции



Нестабильный изотоп ^{31}Si с периодом 2.6 ч превращается в стабильный изотоп ^{31}P , являющийся донорной легирующей примесью в кремнии. Использование кремния, обогащенного по изотопу ^{30}Si , для нейтронного легирования позволит получать сильно легированный кремний с однородным распределением примеси.

Особенности динамики кристаллической решетки в низкоразмерных изотопных гетероструктурах $^{70}\text{Ge}/^{74}\text{Ge}$ были продемонстрированы в работе [11]. Создание кремниевых изотопных гетероструктур предоставит возможность для более глубокого изучения свойств фононов в кремнии.

Использование изотопно-чистого кремния позволит улучшить характеристики монохроматоров синхротронного излучения [12] и детекторов элементарных частиц [13–17]. Интересной областью применения изотопно-чистого кремния может стать создание эталонов массы и уточнение числа Авогадро [18].

Несмотря на проявляемый интерес, исследования изотопно-чистого кремния затруднены вследствие недоступности достаточных количеств кремния с достаточно высоким обогащением и химической чистотой.

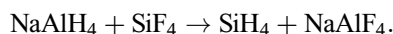
Данная работа посвящена обработке промышленной технологии для получения изотопно-чистого кремния, включающей в себя разделение изотопов кремния в химической форме, используемой в технологии разделения, с последующей химической переработкой в элементарный кремний высокой химической чистоты.

Разделение изотопов кремния осуществлялось по центробежной технологии [19]. Центробежная технология основана на разделении молекул газа, обладающих разными молекулярными массами, в сильном центробежном поле (центробежное ускорение более $5 \cdot 10^6 \text{ м/с}^2$), создаваемом в роторе газовой центрифуги. Газовая центрифуга имеет один вход и два выхода для газовых фракций, обогащенных легким и тяжелым компонентом

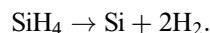
соответственно. При центробежном разделении изотопов кремния используется соединение SiF_4 . Выбор данного рабочего газа обусловлен тем, что фтор имеет только один изотоп ^{19}F , и SiF_4 обладает достаточным давлением паров при комнатной температуре [20]. Относительное изменение концентрации изотопа кремния при прохождении газовой центрифуги невелико, поэтому для достижения существенного обогащения газа по какому-либо изотопу необходимо последовательное соединение большого числа центрифуг в каскад.

Поскольку содержание изотопов ^{29}Si и ^{30}Si в природном кремнии мало, для получения этих изотопов необходимо проводить промежуточные стадии обогащения [21]. На первой стадии производится получение $^{28}\text{SiF}_4$ с коэффициентом извлечения из природного сырья порядка 80%. Попутно осуществляется глубокая очистка рабочего газа от примесей, отличающихся от SiF_4 молекулярной массой. На последующих стадиях путем попеременного отбора легких и тяжелых фракций удается получить высококонцентрированные тяжелые изотопы ^{29}Si и ^{30}Si . Анализ изотопического состава (проводившийся на квадрупольном масс-спектрометре МС7303М) установил, что достигнуты следующие концентрации изотопов: ^{28}Si — 99.95%, ^{29}Si — 99.5%, ^{30}Si — 99.9%.

Далее SiF_4 перерабатывался в силан по реакции нуклеофильного замещения



Полученный силан подвергался очистке и перерабатывался в элементарный кремний путем пиролиза



Полученный таким образом кремний имел форму гранул неправильной формы размером 0.3–0.5 мм. Анализ химического и изотопического состава полученных образцов, проводившийся на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ISP MS VG Plasma Quard, подтвердил данные об изотопической чистоте образцов и показал, что суммарное содержание примесей в образцах не превосходит 10^{-3} ат.%.

Рамановские спектры были измерены на автоматизированной спектральной установке на базе двойного решеточного монохроматора ДФС-24. Спектральная ширина щели составляла 1 см^{-1} . Все спектры были записаны в геометрии рассеяния назад при комнатной температуре. Возбуждение спектров осуществлялось линией аргонового лазера с длиной волны 488 нм, мощность возбуждающего излучения на образце составляла 30 мВт в пятне 50 мкм. Чтобы минимизировать возможный нагрев, поверхность образцов обдувалась потоком аргона. Никаких эффектов, связанных с нагревом образца возбуждающим излучением, не было обнаружено.

В рамановском спектре 1-го порядка кристаллического кремния ($\mathbf{k} = 0$) согласно правилам отбора разрешено только одно трижды вырожденное колебание симметрии F_{2g} , частота которого для натурального кремния близка к 521 см^{-1} [22]. Известно, что на энергетические положения фононных частот непосредственно влияет усредненная масса всего кристалла или его подрешеток. В элементарных полупроводниках в гармоническом приближении зависимость частоты фонона от массы имеет вид $\omega(\mathbf{k}) \propto \bar{M}^{-1/2}$ для всех волновых векторов.

На рис. 1 представлены рамановские спектры, полученные от образцов изотопов ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , и, для сравнения, спектр природного кремния. Видно, что положения фононных линий для изотопов ^{29}Si и ^{30}Si сдвинуты в низкоэнергетическую сторону, а линия, соответствующая изотопу ^{28}Si , имеет высокоэнергетический сдвиг по отношению к линии натурального кремния. Такое поведение согласуется с зависимостью $\omega(\mathbf{k}) \propto \bar{M}^{-1/2}$, а также с тем фактом, что природный кремний представляет собой смесь трех стабильных изотопов с атомными массами 28, 29 и 30.

На рис. 2 представлены частоты фононов измеренных образцов как функция их средних масс. Зависимость $\omega(\mathbf{k}) \propto \bar{M}^{-1/2}$ показана сплошной линией. Видно, что

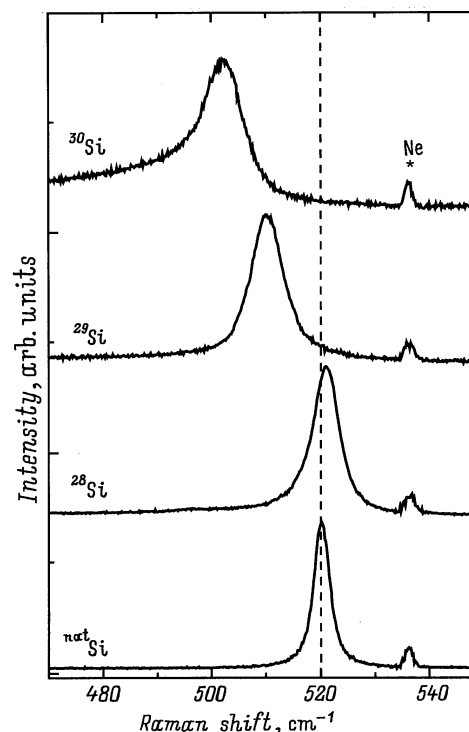


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния света при $T = 300\text{ К}$ для изотопов ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si и монокристаллического кремния с естественным изотопным составом $^{\text{nat}}\text{Si}$. Спектры сдвинуты по вертикальной шкале для наглядности. Спектральная особенность, обозначенная символом Ne, соответствует излучению Ne-гейслеровской лампы, используемой для калибровки монохроматора.

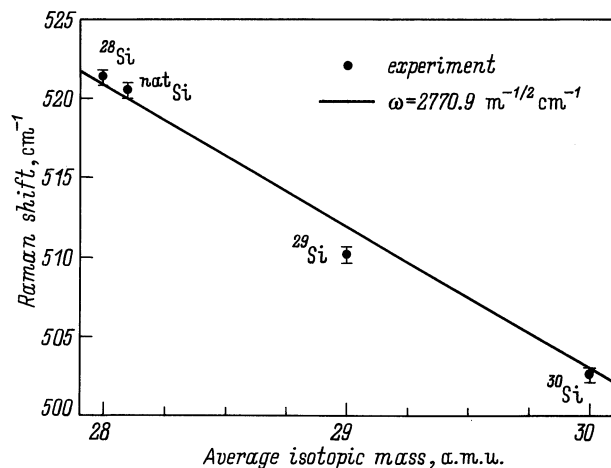


Рис. 2. Зависимость частот фононов изотопов ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si и кремния с естественным изотопным составом $^{\text{nat}}\text{Si}$ от средней атомной массы (точки). Сплошная линия — функция $M^{-1/2}$.

энергии фононов изотопически чистых образцов имеют ожидаемую зависимость от величины средней массы.

Полученный путем пиролиза кремний не является совершенным монокристаллическим материалом. Это обстоятельство должно проявиться в ширине фононных линий. Действительно, рамановский спектр натурального монокристаллического кремния представлен на рис. 1 узкой и симметричной по форме линией. В то же время рамановские спектры изотопов ^{28}Si , ^{29}Si существенно уширены, и, кроме этого, линия изотопа ^{30}Si имеет также асимметричное плечо, простирающееся в низкочастотную сторону. Известно, что присутствие дефектов в кристаллической структуре приводит к нарушению правила отбора для волнового вектора $\mathbf{k} = 0$ для фононов в рамановском спектре 1-го порядка, что в конечном итоге должно вести к уширению рамановских линий. Мы приписываем дополнительное уширение фононных линий в изотопах Si эффектам беспорядка в кристаллической решетке. Можно показать, что рамановские линии в разупорядоченных образцах должны иметь также плечо в сторону низких энергий, которое описывается спектральной функцией, основанной на расчетах по методу когерентного потенциала [23].

Таким образом, в работе получены образцы изотопно-чистого кремния, и их частоты рамановского рассеяния света соответствуют ожидаемым величинам. Разработанная технология (при незначительной модификации имеющихся мощностей) позволит получать изотоп кремния ^{28}Si в количествах, соответствующих сотням килограммов, а изотопы ^{29}Si и ^{30}Si в килограммовых количествах.

Авторы благодарят А.Н. Ионова, К.Л. Муратикова, В.М. Устинова и Х.-И. Поля за полезные обсуждения, а также И.Н. Гончарука и А.Н. Смирнова за рамановские измерения.

Список литературы

- [1] T. Gebale, G.W. Hull. Phys. Rev., **110**, 773 (1958).
- [2] M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin, M. Cardona, A.P. Zhernov, A.V. Inyushkin, A. Taldenkov, V.I. Ozhogin, K.M. Itoh, E.E. Haller. Phys. Rev. B, **56** (15), 9431 (1997).
- [3] T.R. Anthony, W.F. Banholzer, J.F. Fleisher, L.H. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, R.W. Prior. Phys. Rev. B, **42** (2), 1104 (1990).
- [4] L.H. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, T.R. Anthony, W.F. Banholzer. Phys. Rev. Lett., **70** (24), 3764 (1993).
- [5] W.S. Capinski, H.J. Maris, E. Bauser, I. Silier, M. Asen-Palmer, T. Ruf, M. Cardona, E. Gmelin. Appl. Phys. Lett., **71** (15), 2109 (1997).
- [6] T. Ruf, R.W. Henn, M. Asen-Palmer, F. Gmelin, M. Cardona, H.J. Pohl, G.G. Devyatych, P.G. Sennikov. Sol. St. Commun., **115** (5), 243 (2000).
- [7] K. Heydorn, N. Hegaard. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **23** (1), 191 (1994).
- [8] M.L. Kozhukh. Nucl. Instr. Meth. A, **329** (3), 453 (1993).
- [9] M.G. Gornov, O.M. Grebennikova, Y.B. Gurov, M.A. Morokhovets, K.N. Neimark, B.P. Osipenko, V.V. Fedorov, E.S. Yurova. Instr. and Experim. Techniques, **33** (3), 554 (1990).
- [10] А.Н. Ерыкалов, Е.И. Игнатенко, М.Л. Кожух, А.В. Литовченко, Ю.В. Марков, Ю.В. Петров, Атом. энергия, **65** (1), 558 (1988).
- [11] J. Spitzer, T. Ruf, M. Cardona, W. Donhl, R. Schorer, G. Abstreiter, E.E. Haller. Phys. Rev. Lett., **72** (10), 1565 (1994).
- [12] A.I. Chumakov, R. Ruffer, O. Leupold, A. Barla, H. Thiess, T. Asthalter, B.P. Doyle, A. Snigirev, A.Q.R. Baron. Appl. Phys. Lett., **77** (1), 31 (2000).
- [13] C.S. Rogers, A.T. Macrander. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **335** (3), 561 (1993).
- [14] A. Dimauro, A. Ljubicic, E. Nappi, G. Paic, F. Piuz, F. Posa, R. Ribeiro, T. Scognetti. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **343** (1), 323 (1994).
- [15] B.C. MacEvoy, A. Santocchia, G. Hall. Physica B, **274** 1045 (1999).
- [16] G. Gasse, P.P. Allport, M. Hanlon. IEEE Trans. Nucl. Phys., **47** (3), 527 (2000).
- [17] P. Kuijer. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **447** (1–2), 251 (2000).
- [18] Ю.В. Тарбеев, А.К. Калитеевский, В.И. Сергеев, Р.Д. Смирнов, О.Н. Годисов. Метрология, **31** (3), 269 (1994).
- [19] Е.И. Абакумов, В.А. Баженов, Ю.В. Вербин, А.А. Власов, А.С. Дорогобед, А.К. Калитеевский, В.Ф. Корнилов, Д.М. Левин, Е.И. Микерин, А.А. Сазыкин, В.И. Сергеев, Г.С. Соловьев, Атом. энергия, **67** (4), 255 (1989).
- [20] V.I. Sergeev, A.K. Kaliteevsky, O.N. Godisov, R.D. Smirnov. Proc. 5th Int. Symp. on the Synthesis and Applications of Isotopes and Isotopically Labeled Compounds, ed. by J. Allen, R. Voges (J. Wiley & Sons Ltd. London, 1995).
- [21] A.K. Kaliteevsky, O.N. Godisov, V.V. Kuraev. Proc. 6th Int. Symp. on the Synthesis and Applications of Isotopes and Isotopically Labeled Compounds, ed. by J.R. Heys, D.G. Melillo (J. Wiley & Sons Ltd, London, 1998) p. 683.
- [22] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F.H. Pollack, M. Cardona. Sol. St. Commun., **8**, 133 (1970).
- [23] H.D. Fuchs, C.H. Grein, R.I. Devien, J. Kuhl, M. Cardona. Phys. Rev. B, **44**, 8633 (1991).

Редактор Н.М. Колчанова

**Obtaining and investigating
isotopically-pure polycrystals of silicon**

O.N. Godisov, A.K. Kalitievskii, V.I. Korolev*,
B.Ya. Ber†, V.Yu. Davydov†, M.A. Kalitievskii†,
P.S. Kop'ev†

Electromechanical Manufacture,
198096 St. Petersburg, Russia

* V.G. Hlopin Radium Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

† Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia