

03,13

Распределение изотопов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si под действием пластической деформации в приповерхностных слоях кристаллов Si : B

© О.В. Коплак^{1,2}, М.А. Васильев³, Р.Б. Моргунов¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

² Киевский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Киев, Украина

³ Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 2 июля 2015 г.)

Обнаружено перераспределение изотопов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si в приповерхностных слоях монокристаллов Si : B после их пластической деформации. Установлено, что после деформации профиль распределения изотопов ^{28}Si , ^{29}Si становится более плавным, а распределение изотопа ^{30}Si не изменяется. Обнаружено изменение приповерхностного профиля оксида ^{29}SiO , которое свидетельствует о миграции изотопа ^{29}Si в составе кислородных комплексов при пластической деформации.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты 14-03-31004 и 13-07-12027).

1. Введение

Магнитный изотоп кремния ^{29}Si рассматривается как основа в одной из перспективных технологий квантового компьютеринга, допускающих создание кубитов на основе линейных цепочек ядер ^{29}Si , которые сохраняют спиновую поляризацию в течение достаточно длительного времени в очищенных монокристаллах кремния [1]. В таких технологиях на первый план выходят наноструктуры (например, цепочки или плоские слои) изотопа кремния ^{29}Si , создаваемого на поверхности изотопно чистого кристалла ^{28}Si , формирование сверхрешеток изотопного кремния, а также контроль распределения изотопов в приповерхностных слоях кристаллов [2,3]. Метод вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) допускает послойное удаление кремния с поверхности и анализ концентрации изотопов в каждом следующем слое [3–11]. Известно, что наличие межфазной границы SiO_2/Si приводит к неоднородному распределению кислорода [5,6], а также наблюдается неоднородное распределение изотопов кремния [7,8] вблизи поверхности кристаллов. Как правило, неоднородное распределение изотопов создается путем их диффузии из обогащенного поверхностного слоя или имплантацией атомов в приповерхностные слои. Однако, поскольку изотопное обогащение приводит к изменению решеточных констант и параметров инфракрасных спектров Si–Si и Si–O-связей [9], химический потенциал изотопов кремния в приповерхностных слоях и в объеме кристалла будет различен, что и приводит к неоднородному равновесному распределению ядер ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si вблизи поверхности. Поверхность селективирует изотопы по их химическому потенциалу в процессе роста кристалла из расплава. Поэтому нагрев до температур, меньших, чем температура плавления и необходимых для пластичес-

кой деформации (900°C) не должен влиять на сформированный профиль приповерхностного распределения изотопов.

Распределения магнитного изотопа ^{29}Si и оксидов кремния SiO и SiO_2 в приповерхностном слое кристаллов могут оказаться взаимосвязанными и по другой причине. В сравнительно недавних теоретических [10,11] и экспериментальных [12,13] работах было показано, что окисление кремния является спин-зависимым процессом, управляемым как внешним магнитным полем [12], так и магнитным полем ядер ^{29}Si (сверхтонким взаимодействием) [13]. Поэтому доминирующее участие изотопа ^{29}Si в окислении кремния также является фактором, способным привести к формированию неоднородного распределения изотопов вблизи границы SiO_2/Si . Наконец, как было показано в [14], пластическая деформация кристаллов кремния существенно влияет на образование кислородных комплексов и может рассматриваться в качестве одного из методов управления распределением кислорода, наличие которого, в свою очередь, определяет концентрацию ядер ^{29}Si , включенность которых в оксид кремния является предпочтительной.

Цель работы заключалась в поиске взаимосвязи между распределениями изотопов кремния и его оксида в приповерхностных слоях пластически деформированных монокристаллов кремния.

2. Методика

Были исследованы поверхности (111) в трех типах монокристаллических образцах кремния, выращенных методом Чохральского, легированных акцепторной примесью бора $1\text{--}2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$: а) недеформированные кристаллы (плотность дислокаций $\sim 1 \text{ cm}^{-2}$), обогащен-

ные изотопом кремния ^{29}Si с концентрациями изотопов 6.3% ^{28}Si , 69.3% ^{29}Si и 24.3% ^{30}Si ; б) монокристаллы серии а, деформированные трехточечным изгибом при температуре 950°C до плотности дислокаций $\sim 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$; в) деформированные одноосным сжатием при 950°C монокристаллы с концентрациями изотопов 32.6% ^{28}Si , 65.2% ^{29}Si и 2.2% ^{30}Si и плотностью дислокаций $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

Метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [15,16], основанный на измерении характеристик вторичных ионов, эмитируемых из образца под действием пучка первичных ионов Ar^+ , был использован для исследования распределения изотопов и оксида кремния SiO_2 , содержащего изотопы ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , в приповерхностных слоях кристаллов. С помощью ВИМС определяли химический состав приповерхностных слоев и содержание различных изотопов кремния в них. Диапазон масс регистрируемых вторичных ионов составлял 1–250 а.е.м. Плотность ионного тока $0.1\text{--}0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Эксперимент проводился в вакууме с давлением остаточных газов $P_{\text{ост}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ torr}$. Энергия первичного пучка $E_1 = 3 \text{ keV}$, энергия вторичного пучка $E_2 = 30 \text{ keV}$.

Перед началом экспериментов образцы подвергались очистке поверхности пучком ионов Ar^+ энергией 9 keV в течение 10 min (сканирование производили по площадке $\sim 2 \times 2 \text{ mm}^2$). За это время ионной бомбардировкой снимали поверхностный слой $\sim 1 \text{ nm}$, т.е. скорость ионного травления составляла $c \sim 0.1 \text{ nm/min}$. Эта процедура была нужна для предварительной очистки поверхности. После этого снимали первый масс-спектр вторичных ионов, соответствующий моменту времени $t = 0$. Непрерывное ионное травление продолжалось в течение всего эксперимента. В процессе травления получали следующие спектры ВИМС через равные промежутки времени 10 min . Затем спектры раскладывались на компоненты, которые анализировали и пересчитывали в проценты. Помимо доли изотопов на разных глубинах были определены также доли оксидов ^{28}SiO и ^{29}SiO . Погрешность определялась путем многократного измерения спектров в разных точках образца и последующим усреднением интенсивностей линий различных элементов.

3. Экспериментальные результаты

Полученные распределения изотопов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si в приповерхностных слоях кристаллов *a*, *b*, *c* (соответственно нумерации рисунков) показаны на рис. 1. Из этого рисунка видно, что качественный вид распределений изотопов во всех трех образцах одинаков: доля изотопа ^{29}Si нарастает от поверхности вглубь образца, доля изотопа ^{28}Si , напротив, возрастает, а доля изотопа ^{30}Si остается примерно постоянной. Однако видны значительные количественные различия. В недеформированном образце *a* распределение изотопов самое узкое. При 20 min ионного травления поверхности в этом образце достигалось постоянное распределение изотопов,

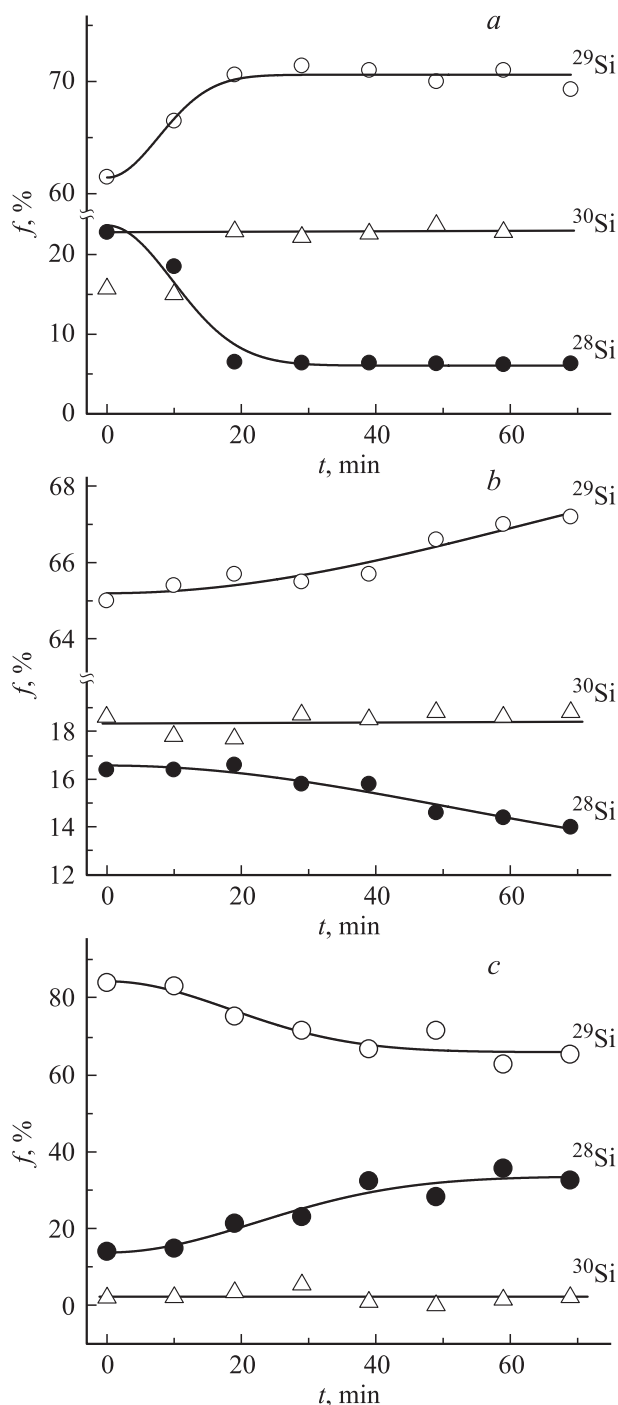


Рис. 1. Зависимости концентраций изотопов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si в приповерхностном слое от времени ионного травления при послыонном анализе в трех монокристаллах кремния *a*, *b*, *c*.

характеризующее объем кристалла. В деформированных образцах *b* и *c* насыщение распределений изотопов ^{28}Si , ^{29}Si не достигалось и при длительности полирования $75\text{--}80 \text{ min}$ (см. рис. 1, *b*, *c*). Следовательно, после пластической деформации наблюдалось значительно более широкое распределение изотопов, отличное от равновесного, достигнутого в контрольном образце *a* при его

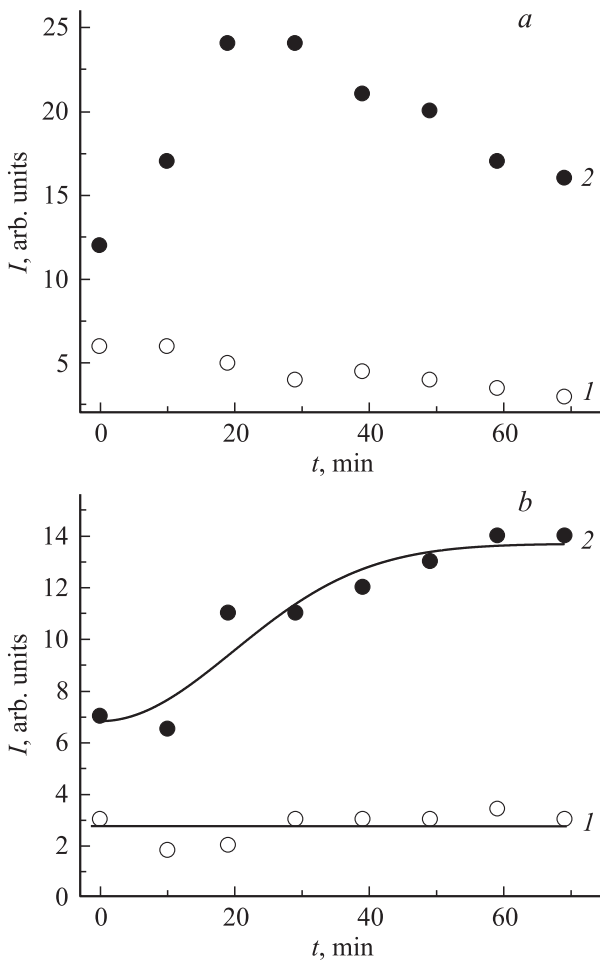


Рис. 2. Зависимости интенсивностей тока вторичных ионов $\text{Si}^{28}\text{O}^{16}$ (1) и $\text{Si}^{29}\text{O}^{16}$ (2) от времени травления поверхности ионным пучком при послойном анализе в образцах *a* и *b*.

выращивании. Отметим, что в соответствии с тем, что образец *b* был деформирован до большей плотности дислокаций по сравнению с образцом *a*, в нем эффект перераспределения изотопа ^{29}Si вглубь образца был сильнее (т.е. распределение было более широким).

На рис. 2 представлены зависимости интенсивности I^+ вторичной ионной эмиссии кислородных комплексов $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ и $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ от времени ионного травления в приповерхностных слоях кристаллов *a* и *b*. Из сравнения рис. 2, *a* и *b* видно, что максимум распределения $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ смещается вглубь кристалла. При этом восходящая часть зависимости $I(t)$ заметно удлиняется, что коррелирует с аналогичными изменениями в распределении изотопа ^{29}Si после пластической деформации образцов (рис. 1). Распределение $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ под действием деформации меняется незначительно.

Таким образом, установлено, что после пластической деформации в исследуемых монокристаллах кремния изменяются профили приповерхностного распределения изотопов ^{28}Si , ^{29}Si , что коррелирует с изменением профиля распределения оксида $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$.

4. Обсуждение

Полученные профили приповерхностных распределений изотопов кремния и их оксидов анализировали с помощью известного решения диффузионного уравнения для слоя толщиной h в полубесконечной пространстве [7]

$$\begin{aligned} & (f - f_n)/(f_s - f) \\ & = S \left(\text{erf}((h+x)/2(Dt)^{1/2}) + \text{erf}((h-x)/2(Dt_0)^{1/2}) \right). \quad (1) \end{aligned}$$

Здесь x — координата, пропорциональная длительности t споллирования поверхности $x = ct$, D — коэффициент самодиффузии изотопа кремния, t_0 — длительность диффузионного процесса, которая в исследуемых образцах определялась временем их выращивания из расплава и считалась константой, поскольку при комнатной температуре диффузионными процессами можно было пренебречь, f_n — естественная распространенность изотопа, равная его концентрации в объеме образца, f_s — концентрация изотопа на поверхности кристалла. В нашем случае тонкого приповерхностного слоя (~ 10 nm) всегда выполняется условие $h \ll 2(Dt_0)^{1/2}$, поскольку длительность формирования диффузионного профиля, совпадающая с длительностью роста кристалла t_0 , составляет несколько суток. Поэтому выражение (1) было заменено упрощенной формулой

$$f(x) = f_n \pm h(f_s - f_n) \exp(-x^2/4Dt_0). \quad (2)$$

Сплошные линии на рис. 1 и 2 — результат аппроксимации зависимостей $f(t) = f(x/c)$ формулой (2). В качестве главного параметра для сравнения этих зависимостей использовалась величина $k = 4Dt_0$, которая является количественной мерой ширины распределения. Установлено, что в недеформированном образце *a* значение k составляет $1.1 \pm 0.1 \text{ nm}^2$ для ^{29}Si и $1.2 \pm 0.1 \text{ nm}^2$ для изотопа ^{28}Si . В деформированном образце *b* значения k оказываются существенно больше: $42 \pm 5 \text{ nm}^2$ для изотопа ^{29}Si и $50 \pm 6 \text{ nm}^2$ для изотопа ^{28}Si . Таким образом, поскольку многократный рост параметра k невозможно объяснить увеличением времени t_0 при кратковременном нагреве, необходимым для пластической деформации, или изменением коэффициента диффузии, можно заключить, что пластическая деформация приводит к перераспределению профиля в распределении изотопов в приповерхностных слоях кристаллов. В качестве подтверждения можно рассматривать данные для образца *c*, который имел меньшую степень деформации, чем образец *b*, однако его нагрев и продолжительность нагрева при деформировании были такими же, как в случае образца *b*. Если бы диффузионный профиль мог меняться в результате кратковременного нагрева, следовало бы ожидать, что в образцах *b* и *c* он должен быть одинаков. Однако, как видно из рис. 1, в образце *c* получены промежуточные значения k по сравнению с образцами *a* и *b*. Эти значения в образце *c* равны

$2.9 \pm 0.5 \text{ nm}^2$ для изотопа ^{29}Si и $3.5 \pm 0.4 \text{ nm}^2$ для изотопа ^{28}Si . Следовательно, перераспределение изотопов в приповерхностных слоях образцов вызвано не нагревом, а пластической деформацией. Другим аргументом, позволяющим пренебречь изменением профилей, вызванных нагревом, является малая диффузионная длина $\sim (2Dt)^{1/2} \sim 4.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, рассчитанная нами в соответствии с известными значениями энтальпии диффузии и частотного фактора [7] для времени горячей деформации $t = 1 \text{ h}$ при 950°C . Эта величина, меньшая межатомного расстояния, означает, что за время деформации самодиффузии изотопов произойти не могло. Оксиды кремния, величина коэффициента диффузии которых еще меньше, чем коэффициент самодиффузии, тем более не могли изменить профиль распределения за время нагрева 1 h.

Чтобы объяснить полученные результаты, можно принять во внимание, что пластическая деформация приводит к значительному перераспределению оксида кремния (рис. 2). Причиной диффузии кислородных комплексов кремния и самодиффузии, вероятно, следует считать восходящую диффузию в поле механических напряжений, создаваемых при пластической деформации [17]. Поскольку, как показано ранее [11–14], окисление кремния преимущественно происходит на ядрах ^{29}Si , можно предполагать, что смещение максимума в распределении оксида при деформации вглубь кристалла обеспечивает соответственное перемещение в основном фракции ^{29}Si в объем вместе с оксидом $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$, который впоследствии распадается на атомарный кислород и атомы кремния.

5. Выводы

1. Пластическая деформация кристаллов кремния изгибом и одноосным сжатием приводит к значительному уширению распределений изотопов ^{28}Si и ^{29}Si в приповерхностных слоях $\sim 10 \text{ nm}$.

2. Одновременно с перераспределением изотопов после пластической деформации наблюдается сдвиг максимума в распределении оксида $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$ вблизи поверхности кристалла.

3. Возможной причиной перераспределения изотопа ^{29}Si вглубь кристалла с поверхности является его включенность в кислородные комплексы $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$, перемещение которых под действием дислокаций в объем образца способствует обогащению изотопом ^{28}Si и обеднению изотопом ^{29}Si поверхностного слоя.

Список литературы

- [1] F.A. Zwanenburg, A.S. Dzurak, A. Morello, M.Y. Simmons, L.C.L. Hollenberg, G. Klimeck, S. Rogge, S.N. Coppersmith, M.A. Eriksson. *Rev. Mod. Phys.* **85**, 961 (2013).
- [2] Y. Shimizu, A. Takano, K.M. Itoh. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 1345 (2008).
- [3] Y. Shimizu, Y. Kawamura, M. Uematsu, K.M. Itoh, M. Tomita, M. Sasaki, H. Uchida, M. Takahashi. *Appl. Phys.* **106**, 076 102 (2009).
- [4] L. Kalinowski, R. Seguin. *Appl. Phys. Lett.* **35**, 211 (1979).
- [5] I.C. Vickridge, O. Kaitasov, R.J. Chater, J.A. Kilner. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **161–163**, 441 (2000).
- [6] E. Hüger, R. Kube, H. Bracht, J. Stahn, T. Geue, H. Schmidt. *Phys. Status Solidi B* **249**, 2108 (2012).
- [7] H. Bracht, E.E. Haller, R. Clark-Phelps. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 393 (1998).
- [8] G. Stinger, M. Grundner, M. Grasserbauer. *Surf. Interface Analysis* **11**, 407 413 (1988).
- [9] J. Kato, K.M. Itoh, H. Yamada-Kaneta, H. Pohl. *Phys. Rev. B* **68**, 035 205 (2003).
- [10] A.M. Stoneham, M.A. Szymanski, A.L. Shluger. *Phys. Rev. B* **63**, 241 304R (2001).
- [11] A. Bongiorno, A. Pasquarello. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086 102 (2004).
- [12] O.V. Koplak, A.I. Dmitriev, T. Kakeshita, R.B. Morgunov. *Appl. Phys.* **110**, 044 905 (2011).
- [13] O. Koplak, R. Morgunov, A. Buchachenko. *Chem. Phys. Lett.* **560**, 29 (2013).
- [14] O.B. Коплак, А.И. Дмитриев, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **57**, 95 (2015).
- [15] В.Т. Черепин, М.А. Васильев. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. *Наук. думка, Киев* (1975). 354 с.
- [16] В.Т. Черепин, М.А. Васильев. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. *Наук. думка, Киев* (1982). 234 с.
- [17] Е.Я. Гегузин. *УФН* **149**, 149 (1986).