

Эпитаксиально выращенные моноизотопные слои Si, Ge и твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: получение и некоторые свойства

© А.П. Деточенко*, С.А. Денисов**, М.Н. Дроздов*, А.И. Машин*, В.А. Гавва⁺,
А.Д. Буланов**+, А.В. Нежданов*, А.А. Ежевский*, М.В. Степихова**, В.Ю. Чалков*,
В.Н. Трушин*, Д.В. Шенгуров**, В.Г. Шенгуров*, N.V. Abrosimov[■], H. Riemann[■]

* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

⁺ Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

• Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603087 Нижний Новгород, Россия

■ Leibniz Institute for Crystal Growth,
12489 Berlin, Germany

E-mail: shengurov@phys.unn.ru

(Получена 9 сентября 2015 г. Принята к печати 9 сентября 2015 г.)

Продемонстрирована технология выращивания слоев Si, Ge и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием сублимационного источника моноизотопного кремния ^{30}Si или ^{28}Si и (или) газового источника моногермана $^{74}\text{GeH}_4$. Все эпитаксиальные слои имели хорошее кристаллическое качество. Данные вторично-ионной масс-спектрографии и комбинационного рассеяния света свидетельствуют о высокой изотопной чистоте и структурном совершенстве эпитаксиальных слоев ^{30}Si , ^{28}Si , ^{74}Ge и $^{30}\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Слои ^{30}Si , легированные эрбием, демонстрируют эффективный сигнал фотолюминесценции.

1. Введение

В последнее десятилетие интенсивно ведутся работы по получению и характеристике моноизотопного кремния [1]. Основной интерес представляет монокристаллический материал полупроводникового качества. Создание технологии получения кремния с заданным изотопным составом открывает новые возможности его применения в микро- и нанoeлектронике: изотопные сверхрешетки, полупроводниковые лазеры и т.д. Одним из наиболее перспективных направлений применения моноизотопных кремния или твердых растворов $^{28}\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и $^{30}\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ является создание приборов для квантовых вычислений, в частности квантового компьютера. В этой области изотопные гетероструктуры рассматриваются в качестве основного элемента [2].

В настоящей работе были впервые получены эпитаксиальные слои моноизотопных кремния ^{30}Si и германия ^{74}Ge с процентным содержанием основного изотопа более 99.9%, обладающие высоким структурным совершенством.

2. Методики роста структур и их исследования

Выращивание слоев Si, Ge и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ проводили в сверхвысоковакуумной установке, устройство которой описано в работе [3]. Источниками паров Si являлись моноизотопные ^{30}Si и ^{28}Si , вырезанные в виде брусков из кристаллов этих элементов, выращенные в Институте химии высокочистых веществ (ИХВВ) им. Г.Г. Девярых

РАН (Россия) и Институте роста кристаллов (Берлин, Германия) соответственно. Источники нагревались до температуры 1350–1360°C пропусканием тока, что обеспечивало скорость роста слоев ~ 0.5 мкм/час. Поток атомов Ge создавали разложением моноизотопного германия ($^{74}\text{GeH}_4$) либо на горячей проволоке (Ta) в случае осаждения слоев чистого Ge, либо на кремниевом сублимирующем источнике в случае роста слоев твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Моногерман был получен в ИХВВ РАН. В камеру роста слоев он напускался до давления $\sim (2-4) \cdot 10^{-4}$ Торр.

Подложками служили пластины монокристаллического Si с удельным сопротивлением 4.5–40 Ом·см. Перед ростом слоев они отжигались при температуре 1250°C в течение 10 мин, а источники Si — при 1350°. После этого температуру подложки снижали до 1000°C и растили буферный слой Si толщиной ~ 0.1 мкм. Затем температуру подложки понижали до 350–600°C и растили разные слои: Si, Ge или $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. В некоторых случаях для наблюдения фотолюминесценции (ФЛ) на $\lambda = 1.54$ мкм слои Si и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в процессе роста легировали атомами эрбия из сублимирующей металлической эрбиевой пластины, нагретой пропусканием тока до температуры 850–900°C. Для исследования ФЛ поверх слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ дополнительно осаждали покровный слой Si.

Основным методом исследования изотопного состава слоев являлся метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Анализ проводили на установке ВИМС TOF.SIMS-5 фирмы IONTOF (Германия), которая позволяет надежно идентифицировать все присутствующие элементы с концентрацией выше 10^{14} ат/см³ и получать информацию о распределении концентрации

элементов структуры с очень высокой степенью локальности по глубине. Дополнительно изотопный состав слоев идентифицировался по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием микроспектроскопического комплекса Ntegra Spectra производства компании NT MDT (Зеленоград, Россия) в схеме на отражение при комнатной температуре. Для возбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 473 нм. Спектр КРС измерялся в диапазоне волновых чисел 200–600 см⁻¹, содержащий линии колебательных мод связей Ge–Ge, Si–Ge и Si–Si. Морфология поверхности выращенных слоев исследовалась при атмосферных условиях в контактном режиме с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), входящего в состав зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra компании NT MDT. Оценку кристаллической структуры слоев проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре высокого разрешения Bruker D8 Discover (Германия). Исследования методом рентгеновской дифракции позволяли также получить дополнительную информацию о содержании германия и толщине гетерослоя в структурах Si/³⁰Si_{1-x}/⁷⁴Ge_x. Измерения фотолюминесценции (ФЛ) выращенных структур проводились на фурье-спектрометре BOMEM DA3 с разрешением до 0.1 см⁻¹. Источником возбуждения сигнала ФЛ являлся Nd:YAG-лазер, излучающий на длине волны 532 нм. Мощность лазера составляла 200 мВт. Детектирование сигнала ФЛ проводили при температуре 77 К с помощью Ge-фотодетектора модели „Edinburgh Instruments EO-817A“.

3. Результаты исследования и их обсуждение

3.1. Структурные свойства

Электроннограммы, измеренные от поверхностей слоев ³⁰Si, ⁷⁴Ge, ²⁸Si и ³⁰Si/⁷⁴Ge, показали, что эпитаксиальные

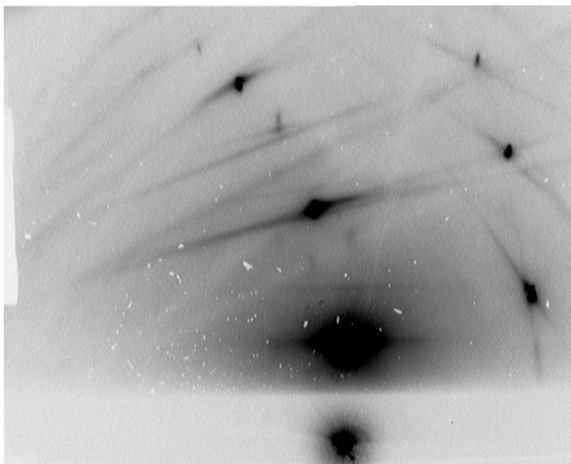


Рис. 1. Электроннограммы от поверхности слоя ³⁰Si.

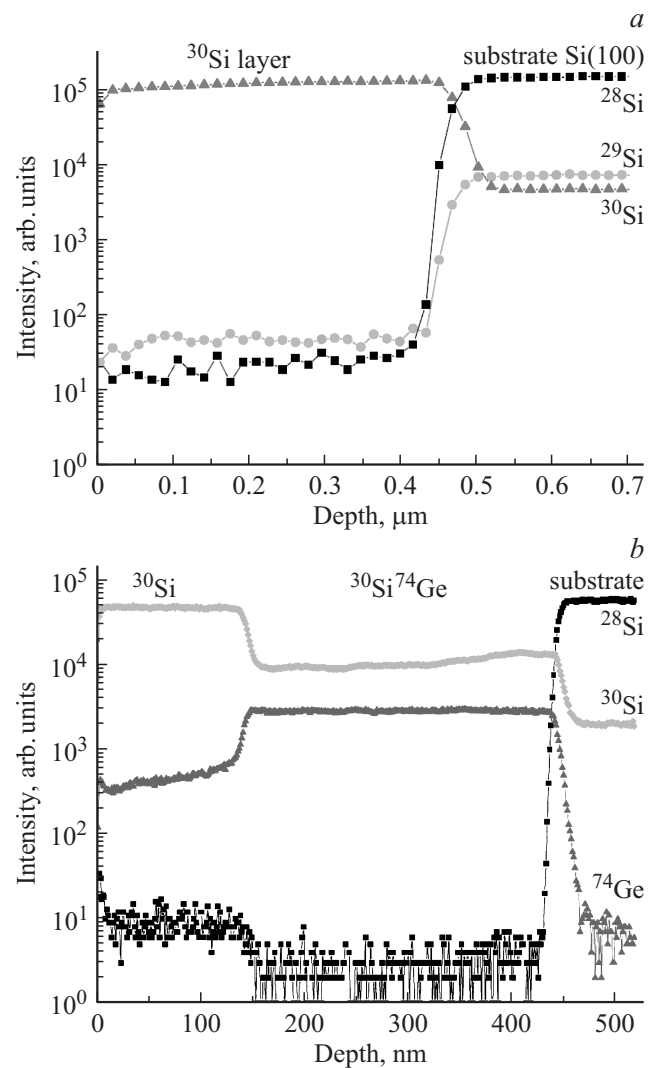


Рис. 2. Профили распределения концентрации изотопов кремния ²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si в изотопно обогащенных слоях ³⁰Si (a) и изотопа ⁷⁴Ge в Si_{1-x}Ge_x (b).

слои имеют монокристаллическую структуру: на электроннограммах присутствуют кикучи-линии (рис. 1).

АСМ исследование морфологии поверхности слоев показало, что исследуемые структуры имеют гладкую поверхность. Показатель среднеквадратичной шероховатости поверхности данных слоев на площади 10 × 10 мкм² составляет 0.44 нм.

С целью выявления изотопной чистоты эпитаксиального слоя и резкости границы его с Si-подложкой был проведен ВИМС анализ выращенных структур. Профиль по глубине был получен исследованием ²⁹Si, ³⁰Si и ⁷⁴Ge сигналов от времени распыления с использованием Cs⁺ ионов.

Для определения чистоты слоя и резкости границы раздела слоя с подложкой был снят ВИМС профиль по глубине на слое Si толщиной ~ 0.45 мкм, осажденном из источника моноизотопного ³⁰Si на подложке Si (100) (рис. 2, a). Профиль распределения по глубине слоя

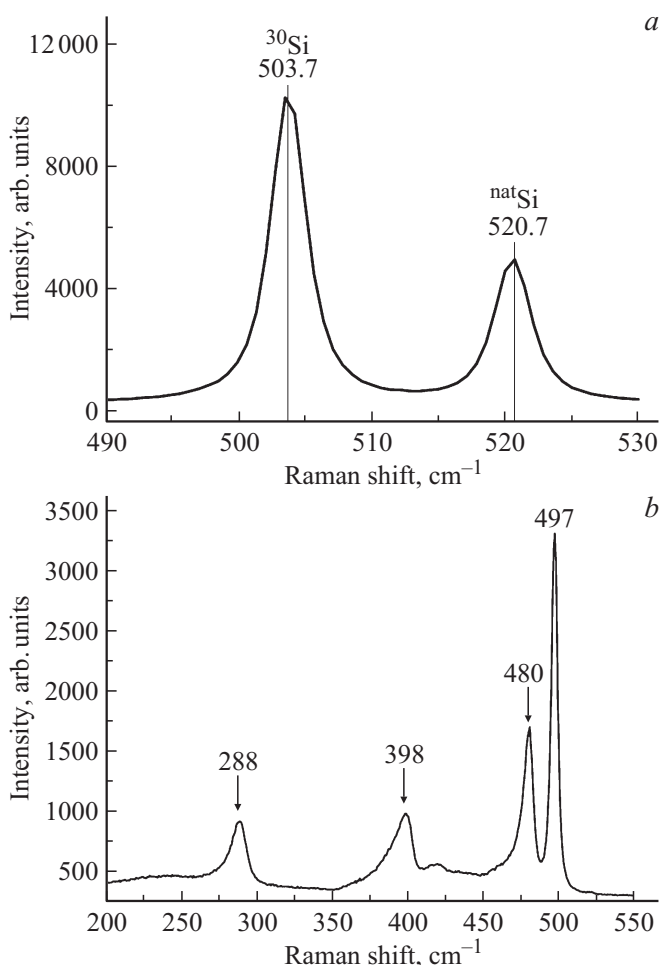


Рис. 3. Спектры КРС структур $^{30}\text{Si}/\text{Si}$ (a); $\text{Si}/^{30}\text{Si}^{74}\text{Ge}/\text{Si}$ (b).

был получен фиксированием ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si сигналов в зависимости от времени распыления ионами Cs^+ . Результаты показывают, что сигналы от ^{28}Si и ^{29}Si изотопов в эпитаксиальном слое ниже, чем предел обнаружения методом ВИМС, т.е. на уровне шума. Концентрации этих изотопов резко падают, а изотопа ^{30}Si возрастают на границе слой-подложка. Содержание изотопа ^{30}Si в слое составляет 99.94%.

На рис. 2, b представлены профили распределения по толщине слоев твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, выращенного при температуре 350°C , концентраций изотопов кремния и германия. Сверху слоя твердого раствора был выращен покровный слой Si из источника кремния, обогащенного изотопом ^{30}Si , при температуре 400°C . Толщина последнего слоя Si составляла $\sim 0.15 \text{ мкм}$, а слоя твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \sim 0.3 \text{ мкм}$. При переходе от подложки к слою $^{30}\text{Si}^{74}\text{Ge}$ наблюдается резкое увеличение концентраций ^{30}Si и ^{74}Ge изотопов и уменьшение интенсивности сигнала ВИМС от остальных изотопов до уровня шума. Таким образом, данные ВИМС свидетельствуют о высокой изотопной чистоте эпитаксиального слоя $^{30}\text{Si}^{74}\text{Ge}$, присутствующий в слое

кремний на 99.94% состоит из атомов изотопа ^{30}Si , а германий содержит 99.99% изотопа ^{74}Ge .

На рис. 3, a представлен рамановский спектр, полученный от структуры $^{30}\text{Si}/\text{Si}$. На спектре, полученном при исследовании эпитаксиального ^{30}Si , видны две линии. Одна из них имеет волновое число 520.7 см^{-1} , что соответствует рамановскому рассеянию света в объемном монокристаллическом кремнии с естественным изотопным составом, вероятно, в подложке Si (100). Другая линия, имеющая волновое число 503.7 см^{-1} , соответствует эпитаксиальному слою ^{30}Si . Ширина линий от слоя ^{30}Si составляет 3.0 см^{-1} .

Рамановский спектр образца $^{74}\text{Ge}/\text{Si}$ имеет пик с максимумом на частоте 297 см^{-1} и шириной на полувысоте 3.8 см^{-1} , соответствующий рассеянию света в эпитаксиальном слое ^{74}Ge .

На спектрах КРС структуры $\text{Si}/^{30}\text{Si}^{74}\text{Ge}/\text{Si}$ (рис. 3, b) наблюдаются более или менее хорошо выраженные пики с максимумами вблизи 500 , 480 , 400 и 290 см^{-1} , соответствующие рассеянию на колебательных модах связей $^{30}\text{Si}-^{30}\text{Si}$ от покровного слоя, $^{30}\text{Si}-^{30}\text{Si}$, Si-Ge и $^{74}\text{Ge}-^{74}\text{Ge}$ от эпитаксиального слоя $^{30}\text{Si}^{74}\text{Ge}$. Изменение объема элементарной ячейки является причиной сдвига частоты оптического фона кристалла.

3.2. Люминесцентные свойства структур $\text{Si}/^{30}\text{Si}/\text{Er}/\text{Si}$

Проведенные исследования люминесцентных свойств моноизотопных эпитаксиальных кремниевых структур со слоями $^{30}\text{Si} : \text{Er}$ показали наличие интенсивного сигнала ФЛ, связанного с примесью Er (рис. 4). В слоях, выращенных при температуре 500°C , наблюдается тонкая структура спектров ФЛ с характерной серией линий, соответствующей внутриатомным переходам в 4f-оболочке оптически активного центра Er^{3+} . Наблюдение тонкой структуры в спектрах ФЛ редкоземельной примеси свидетельствует о кристаллическом окружении иона Er^{3+} .

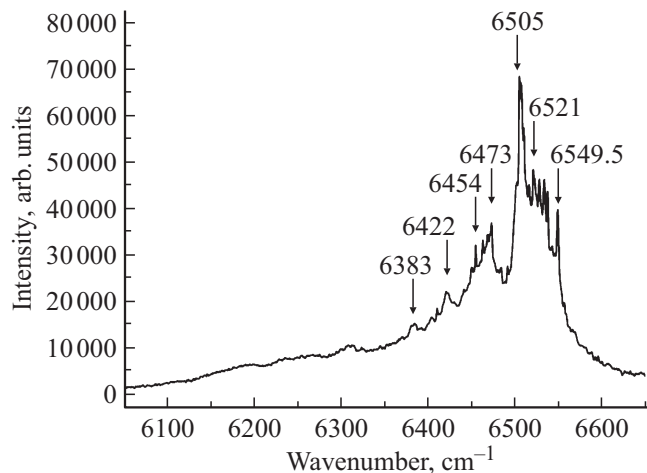


Рис. 4. Спектр ФЛ структуры $\text{Si}/^{30}\text{Si}:\text{Er}/\text{Si}$.

4. Заключение

В представленной работе показано, что метод молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием сублимационного источника моноизотопного кремния ^{30}Si или ^{28}Si и (или) газового источника моногермана $^{74}\text{GeH}_4$ позволяет выращивать эпитаксиальные слои ^{30}Si , ^{28}Si , ^{74}Ge и $^{30}\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с высокой изотопной чистотой и совершенной кристаллической структурой. Насколько нам известно, рост эпитаксиальных слоев ^{74}Ge и $^{30}\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ изотопного состава демонстрируется впервые.

Авторы выражают благодарность Е.А. Питиримовой и П.А.Юнину за исследование структурного совершенства слоев и компонентного состава методами электронографии и рентгеновской дифракции.

Работа выполнялась в рамках государственного задания (№ 2014/134, проект 3423; № 3.285.2014/К) Министерства образования и науки России, а также поддержана грантами президента РФ (МК-7021.2015.2), РФФИ (№ 15-02-99664 и № 15-42-02254) и МОН РФ (соглашение от 27 августа 2013 г. № 02.В.49.21.0003 между МОН РФ и ННГУ). В рамках исследований использовалось оборудование ЦКП „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Список литературы

- [1] K.M. Itoh, H. Watanabe. *MRS Commun.*, **4**, 143 (2014).
- [2] P.T. Greenland, S.A. Lynch, A.F.G. van der Meer. *Nature*, **465**, 1057 (2010).
- [3] В.Г. Шенгуров, В.Ю. Чалков, С.А. Денисов, С.П. Светлов, Д.В. Шенгуров. *Вакуумная техника и технология*, **21**, 45 (2011).

Редактор К.В. Емцев

Epitaxial layers of the monoisotopic Si, Ge and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ solid solution: growth and some properties

A.P. Detochenko*, S.A. Denisov*[•], M.N. Drozdov[•], A.I. Mashin*, V.A. Gavva⁺, A.D. Bulanov*⁺, A.V. Nezhdanov*, A.A. Ezhevskii*, M.V. Stepikhova*[•], V.Yu. Chalkov*, V.N. Trushin*, D.V. Shengurov*[•], V.G. Shengurov*, N.V. Abrosimov[■], H. Riemann[■]

* Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

⁺ Institute of Chemistry of High Purity Substances, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

[•] Institute for Physics of microstructures, Russian Academy of Sciences, 603087 Nizhny Novgorod, Russia

[■] Leibniz Institute for Crystal Growth, 12489 Berlin, Germany

Abstract Growth technology of Si, Ge and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ layers by use of the molecular-beam epitaxy with sublimation source of monoisotopic silicon ^{30}Si or ^{28}Si and /or gas source of germanium ($^{74}\text{GeH}_4$) is demonstrated. All the epitaxial layers had a good crystalline quality. The results of secondary ion mass spectroscopy and Raman scattering indicate a high isotopic purity and structural perfection of ^{30}Si , ^{28}Si , ^{74}Ge and $^{30}\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ layers. Erbium-doped ^{30}Si layers are characterized by intense photoluminescence signal.