

Показатель преломления монокристаллов моноизотопных ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si в ближнем и среднем ИК диапазонах

В.Г.Плотниченко, В.О.Назарьянц, Е.Б.Крюкова, В.В.Колташев, В.О.Соколов, А.В.Гусев, В.А.Гавва, М.Ф.Чурбанов, Е.М.Дианов

Получены монокристаллы кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si с содержанием основного изотопа более 99.9 ат. % и ^{nat}Si с природным изотопным составом. Содержание примесей кислорода и углерода во всех кристаллах не превышает $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а примесей металлов – $10^{-5} - 10^{-6}$ ат. %. В диапазоне длин волн 1.05–25.5 мкм усовершенствованным методом интерференционной рефрактометрии впервые измерена спектральная зависимость показателя преломления (ПП), рассчитаны дисперсия и материальная дисперсия ПП для всех полученных монокристаллов.

Ключевые слова: кремний, монокристаллы изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , показатель преломления.

Кристаллический кремний известен как основной материал микроэлектроники и солнечной энергетики. Одновременно он является перспективным оптическим материалом, имеющим высокую прозрачность в ближней и средней ИК областях спектра. В последние годы быстрыми темпами развивается кремниевая фотоника, которая, как ожидается, найдёт широкое применение в новом поколении волоконно-оптических систем связи и передачи информации, при этом моноизотопный Si рассматривается в качестве основного элемента квантовых компьютеров [1].

Поликристаллический кремний получали методом термического разложения соответствующего изотопно-обогащенного по кремнию моносилана. Получение высокочистых изотопнообогащённых моносиланов описано в [2, 3]. Разложение проводилось на поверхности графитовой подложки при температуре 800 °С. Затем кремний отделялся от подложки и очищался в процессе 10 проходов зонной плавки. Монокристаллы выращивались в кристаллографическом направлении (100) методом бестигельной зонной плавки в атмосфере высокочистого аргона. Таким же способом был получен монокристалл ^{nat}Si с природным изотопным составом [4] ^{28}Si (92.23 %), ^{29}Si (4.68 %) и ^{30}Si (3.09 %).

Содержание изотопов в выращенных монокристаллах измерялось методом масс-спектрометрии [5] с точностью не хуже 0.01 ат. %. Результаты измерения изотопного состава приведены в табл. 1. Сравнение представ-

Табл.1. Результаты масс-спектрометрического определения изотопного состава полученных монокристаллов Si.

Монокристалл	Содержание изотопов кремния в монокристаллах (ат. %)		
	^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si
^{28}Si	99.9934	0.00637	0.00023
^{29}Si	0.026	99.919	0.055
^{30}Si	0.005	0.021	99.974

ленных данных с опубликованными в [6, 7] показало, что полученные нами монокристаллы характеризуются более высоким изотопным обогащением, степенью чистоты и электросопротивлением.

Структурное совершенство монокристаллов оценивалось методом рентгеновской дифракции и селективного травления. В выращенных монокристаллах не были обнаружены разориентированные области, малоугловые границы и области двойникования. Полуширина кривой качания составляла $11'' - 12''$. Удельное электросопротивление монокристаллов при комнатной температуре находилось в диапазоне 100–200 Ом·см.

Масс-спектрометрические измерения показали, что содержание 72 примесей находится ниже предела обнаружения используемой методики (менее $10^{-5} - 10^{-6}$ ат. %). Содержание кислорода и углерода, измеренное методом ИК спектроскопии по ASTM стандартам F-1188 и F-1391 [8], не превышало $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

На рис.1 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР) всех полученных монокристаллов, измеренные при комнатной температуре в обратной геометрии рассеяния при возбуждении излучением (514.5 нм) аргонового лазера на тройном спектрографе Т 64000. В качестве приемника излучения использовалась охлаждаемая до температуры жидкого азота CCD-матрица, позволяющая регистрировать спектры с шагом 0.7 см^{-1} . Наблюдаемая в спектрах полоса КР (точки на рис.1), соответствующая рассеянию первого порядка на фонах симметрии Γ_{15} , хорошо аппроксимируется лоренцевой функцией с шириной $3.3 - 3.4 \text{ см}^{-1}$ для ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si и 3.7 см^{-1} – для ^{nat}Si (сплошные линии), что указывает на высокое структурное совершенство полученных моноизотопных монокристаллов.

Плотниченко В.Г., Колташев В.В., Дианов Е.М., Соколов В.О. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: victor@fo.gpi.ru, dianov@fo.gpi.ru, sokolov@fo.gpi.ru

Назарьянц В.О. Тарусский филиал Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, Калужская обл., 249100 Таруса, ул. Энгельса, 6; e-mail: nvo@fo.gpi.ru

Крюкова Е.Б. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19; e-mail: elena@fo.gpi.ru

Гусев А.В., Гавва В.А., Чурбанов М.Ф. Институт химии высокочистых веществ РАН, Россия, 603950 Н. Новгород, ул. Тропинина, 49; e-mail: gusev@ihps.nnov.ru

Поступило в редакцию 14 июля 2010 г.

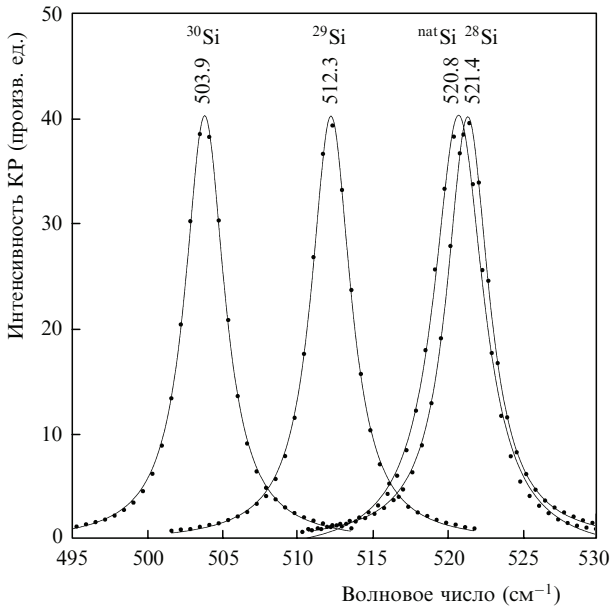


Рис.1. Положение основной полосы КР образцов монокристаллов ²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si и монокристалла ^{nat}Si с природным содержанием изотопов.

Зависимость положения максимума полосы КР для всех монокристаллов от атомной массы изотопа приведена на рис.2. Линией показана зависимость частоты фона от атомной массы изотопа $\Omega = 2758.70M^{-1/2}$, на которую наилучшим образом укладываются экспериментальные значения.

Из полученных монокристаллов были изготовлены плоскопараллельные пластины трех толщин (от 0.7 до 1.3 мм) для измерения интерференционных спектров пропускания. Измерения проводились на вакуумном фурье-спектрометре IFS-113v (Bruker) с разрешением 0.1 см⁻¹ в области волновых чисел 9500–390 см⁻¹ (длины волн 1.05–25.5 мкм), при этом каждый интерференционный максимум содержал не менее десяти экспериментальных точек. Температура образцов во время измерений стабилизировалась с точностью до 0.1°С и составляла 22°С. Из измеренных спектров по методике, описанной в работах [9, 10], рассчитывались значения показателя преломления (ПП) монокристаллов. Полученный массив данных (более 70000 значений ПП) аппроксимировался полиномом Коши восьмой степени [11]

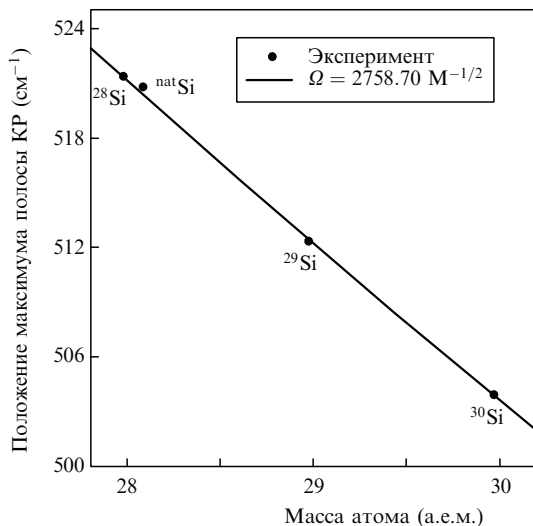


Рис.2. Зависимость положения максимума полосы КР Ω от изотопного состава образца.

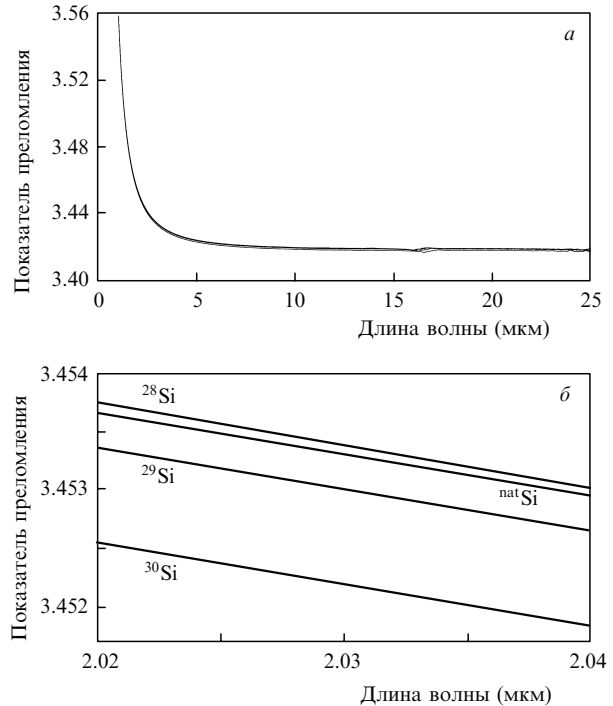


Рис.3. Спектральные зависимости ПП монокристаллов изотопов кремния ²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si и монокристалла ^{nat}Si с природным содержанием изотопов во всей области измерений (а) и в области длин волн 2.02–2.04 мкм (б).

мления (ПП) монокристаллов. Полученный массив данных (более 70000 значений ПП) аппроксимировался полиномом Коши восьмой степени [11]

$$n(\lambda_m) = A_8\lambda_m^8 + A_6\lambda_m^6 + A_4\lambda_m^4 + A_2\lambda_m^2 + C + B_2/\lambda_m^2 + B_4/\lambda_m^4 + B_6/\lambda_m^6 + B_8/\lambda_m^8,$$

который позволил достичь среднеквадратичного отклонения сравниваемых значений ПП не более 3.5×10^{-5} во всем диапазоне измерений и максимального отклонения менее 2×10^{-4} . Спектральная зависимость ПП всех монокристаллов изотопов Si и монокристалла с природным содержанием изотопов показана на рис.3; в табл.2 приведены значения ПП изготовленных монокристаллов кремния на длинах волн 1.5, 2 и 5 мкм.

Из рис.3 видно, что при увеличении атомной массы изотопа кремния наблюдаемые спектральные зависимости ПП в области вдали от электронных и фононных переходов смещаются вниз относительно друг друга. Такой сдвиг дисперсионной кривой можно объяснить с помощью классической модели решетки осцилляторов с дипольным взаимодействием [12, 13]. В этой модели для кубической решетки в пренебрежении поглощением и пространственной дисперсией справедлива зависимость

Табл.2. Показатели преломления изготовленных монокристаллов кремния на длинах волн 1.5, 2 и 5 мкм.

Монокристалл	Длина волны (мкм)		
	1.5	2	5
²⁸ Si	3.48399	3.45446	3.42385
^{nat} Si	3.48392	3.45432	3.42374
²⁹ Si	3.48358	3.45411	3.42344
³⁰ Si	3.48268	3.45328	3.42266

$$n^2(\omega) = 1 - \frac{\alpha E_g(M_i)}{\omega^2 - E_g^2(M_i)} - \frac{\tilde{\beta}\Omega_i}{\omega^2 - \Omega_i^2},$$

где E_g – ширина запрещённой зоны; M_i – масса атома изотопа ^iSi ; Ω_i – частота фононов; α и $\tilde{\beta}$ – параметры модели, описывающие два типа осцилляторов, отвечающих электронному и фононному краям собственного поглощения соответственно.

Энергии краёв собственного поглощения для изотопически чистого кристалла могут быть выражены следующим образом [14–16]:

$$E_g(T, M_i) = E_B - \alpha_B \left(\frac{M_{\text{nat}}}{M_i} \right)^{1/2} (1 + 2n_B),$$

$$\Omega_i = \Omega \left(\frac{M_{\text{nat}}}{M_i} \right)^{1/2},$$

где M_{nat} – средняя масса атома Si для природного изотопного состава; $n_B = (\exp \Omega_i/T - 1)^{-1}$ – функция распределения Бозе для фононов. Согласно [15] $E_B \approx 28713.3 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_B \approx 967.9 \text{ см}^{-1}$.

Параметры осцилляторов α и $\tilde{\beta}$ также зависят от массы атомов. Кроме того, оба параметра зависят от постоянной решётки a_0 как α_0^{-3} ; величина a_0 изменяется с изменением массы атомов (см., напр., [17]). Однако для рассматриваемой пробной модели эта зависимость пренебрежимо мала. Колебательный параметр $\tilde{\beta}$ в случае кремния описывает ИК поглощение, обусловленное двухфононными переходами, и, следовательно, зависит от массы как

$$\tilde{\beta} = \frac{\beta}{M_i^2},$$

где $\beta = \text{const}$ [18]. Таким образом, при увеличении массы атома Si край электронного поглощения смещается в коротковолновую сторону, а край фононного поглощения – в длинноволновую. В результате в области высокой прозрачности дисперсионная кривая ПП должна сместиться вниз без заметных изменений формы, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, авторами настоящей работы изготовлены и охарактеризованы высокочистые монокристаллы изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si и $^{\text{nat}}\text{Si}$. Впервые измерены спектральные зависимости показателя преломления всех монокристаллов в широкой области их прозрачности (1.05–25.5 мкм).

Результаты измерений показывают, что ПП кристаллов моноизотопных разновидностей кремния существенно различаются. Это, по-видимому, может позво-

лить изготавливать многослойные волноводные структуры из разных изотопов кремния для волоконной и интегральной оптики, работающие в области от 1.05 до 25.5 мкм.

Авторы выражают благодарность И.Д.Ковалеву и А.М.Потапову за проведение изотопного и химического анализа образцов монокристаллов изотопнообогащенного кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 08-02-00964-а, 09-03-9741-Р_поволжье_а) и гранта Президента РФ поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-4701.2008.3, а также Программ фундаментальных исследований Президиума РАН «Новые оптические материалы» и «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

- Greenland P.T., Lynch S.A., van der Meer A.F.G., Murrin B.N., Pidgeon C.R., Redlich B., Vinh N.Q., Aeppli G. *Nature*, **465**, 1057 (2010).
- Девятых Г.Г., Буланов А.Д., Гусев А.В., Ковалев И.Д., Крылов В.А., Потапов А.М., Сенников П.Г., Адамчик С.А., Гавва В.А., Котков А.П., Чурбанов М.Ф., Дианов Е.М., Калитеевский А.К., Годисов О.Н., Поль Х.-Й., Беккер П., Римап Х., Абросимов Н.В. *Докл. РАН*, **391**, 638 (2003).
- Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д., Котков А.П., Потапов А.М., Трошин О.Ю., Лошков А.Ю., Гришнова Н.Д., Адамчик С.А. *Докл. РАН*, **432**, 60 (2010).
- Rosman J.R., Taylor P.D. *Pure Appl. Chem.*, **70**, 217 (1998).
- Ковалев И.Д., Потапов А.М., Буланов А.Д. *Масс-спектрометрия*, **1**, 37 (2004).
- Itoh K.M., Kato J., Uemura M., Kaliteevskii A.K., Godisov O.N., Devyatich G.G., Bulanov A.D., Gusev A.V., Kovalev I.D., Sennikov P.G., Pohl H.J., Abrosimov N.V., Riemann H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6248 (2003).
- Ager III J.W., Beeman J.W., Hansen W.L., Haller E.E., Sharp I.D., Liao C., Yang A., Thewalt M.W.L., Riemann H. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, G448 (2005).
- Annual Book of ASTM Standards, Vol. 10.05 Electronics (II)*, 1996.
- Плотниченко В.Г., Назарьянц В.О., Крюкова Е.Б., Пырков Ю.Н., Дианов Е.М., Галаган Б.И., Сверчков С.Е. *Неорганич. матер.*, **45**, 366 (2009).
- Plotnichenko V.G., Nazaryants V.O., Kryukova E.B., Dianov E.M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 105402 (2010).
- Smith D Y, Inokuti M, Karstens W. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **13**, 3883 (2001).
- Fano U. *Phys. Rev.*, **118**, 451 (1960).
- Агранович В.М., Гинзбург В.Л. *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* (М.: Наука, 1979, с. 348).
- Cardona M. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **220**, 5 (2000).
- Lastras-Martínez L.F., Ruf T., Konuma M., Cardona M., Aspnes D.E. *Phys. Rev. B*, **61**, 12946 (2000).
- Ramdas A.K., Rodriguez S., Tsoi S., Haller E.E. *Solid State Commun.*, **133**, 709 (2005).
- Herrero C.P. *Solid State Commun.*, **110**, 243 (1999).
- Winer K., Cardona M. *Phys. Rev. B*, **35**, 8189 (1987).