

УДК 530.145:[546.28-121+546.289]:661.968

## ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫЕ КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ И ИХ ГИДРИДЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ КВАНТОВЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ

© 2023 г. О. Ю. Трошин<sup>1</sup>, \*, В. А. Гавва<sup>1</sup>, А. Ю. Лашков<sup>1</sup>, А. Ю. Созин<sup>1</sup>,  
С. А. Адамчик<sup>1</sup>, А. М. Потапов<sup>1</sup>, П. А. Отопкова<sup>1</sup>, А. Д. Буланов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,  
ул. Тропинина, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

\*e-mail: troshin@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 15.08.2023 г.

После доработки 29.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Представлены результаты работ по получению образцов высокочистых изотопов кремния  $^{28}\text{Si}$ , германия  $^{72}\text{Ge}$  и их летучих гидридов с контролируемым содержанием изотопов с ненулевым ядерным спином  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{73}\text{Ge}$  для формирования Si/SiGe-гетероструктур устройств квантовых вычислений, использующих состояние ядерного спина в качестве кубита. Получены образцы  $^{28}\text{SiH}_4$  и  $^{28}\text{Si}$  с содержанием основного изотопа  $^{28}\text{Si}$  на уровне 99.9, 99.99, 99.999% и содержанием изотопа  $^{29}\text{Si}$   $340 \pm 8$ ,  $41.1 \pm 4.3$ ,  $11.4 \pm 0.1$  ppm соответственно. Получены высокочистые образцы  $^{72}\text{GeH}_4$  и  $^{72}\text{Ge}$  с содержанием основного изотопа  $^{72}\text{Ge}$  на уровне 99.9% и содержанием изотопа  $^{73}\text{Ge}$  на уровне  $109.9 \pm 9.6$  ppm.

**Ключевые слова:** кремний, германий, изотопы, гидриды, получение

**DOI:** 10.31857/S0002337X23110143, **EDN:** HJRPHS

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире активно ведутся работы по созданию квантовых вычислительных устройств. Государственные и частные программы развития и применения квантовых устройств действуют во многих зарубежных странах мира (Китай, Евросоюз, США, Австралия, Канада, Япония и др.) [1]. В России системное освоение квантовых технологий стартовало с принятием Дорожной карты развития высокотехнологической области “Квантовые вычисления” [2], в которой предусмотрены различные подходы к реализации квантовых устройств. Основными направлениями исследований являются разработка технических решений по созданию квантовых процессоров и квантовых симуляторов на базе сверхпроводников, нейтральных атомов, ионов в ловушках и фотонных чипов [3, 4].

Одним из наиболее перспективных направлений является модель твердотельного квантового компьютера, использующего состояние ядерного спина атома в качестве носителя квантовой информации, – кубита [5]. Ансамбль кубитов создают путем имплантации атомов элементов с ненулевым ядерным спином в кристаллическую матрицу. Взаимодействие ядерных спинов кубитов со спинами атомов окружающей их матрицы приводит к уменьшению времени нахождения квантовой системы в когерентном состоянии. Поэто-

му крайне важно контролировать содержание нечетных изотопов в материале матрицы, а изучение влияния содержания изотопов с ненулевым ядерным спином на характеристики квантовых устройств представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес.

В качестве материала матрицы предлагается использовать кремний [6, 7]. Это обусловлено наличием коммерчески доступных технологий формирования на кремнии сложных полупроводниковых структур и возможности масштабирования при создании квантовых устройств [8, 9]. В [10] предложен вариант квантового компьютера на электронном спиновом резонансе в гетероструктурах Si/Ge. Для создания структур применяются методы молекулярно-лучевой эпитаксии и осаждения из паровой фазы. Прекурсорами для получения эпитаксиальных структур методом молекулярно-лучевой эпитаксии являются элементарные кремний и германий, а для осаждения из газовой фазы – их летучие гидриды (моносилан и моногерман).

Природный кремний содержит три стабильных изотопа:  $^{28}\text{Si}$  (92.2%),  $^{29}\text{Si}$  (4.7%) и  $^{30}\text{Si}$  (3.1%), а германий – пять изотопов:  $^{70}\text{Ge}$  (20.57%),  $^{72}\text{Ge}$  (27.45%),  $^{73}\text{Ge}$  (7.75%),  $^{74}\text{Ge}$  (36.50%),  $^{76}\text{Ge}$  (7.73%) [11]. Изотопом с ненулевым ядерным спином в кремнии является  $^{29}\text{Si}$ , в германии –  $^{73}\text{Ge}$ .

Целью работы является получение высоко-чистых изотопов  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{72}\text{Ge}$  и их летучих гидридов  $^{28}\text{SiH}_4$ ,  $^{72}\text{GeH}_4$  с низким контролируемым содержанием изотопов  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{73}\text{Ge}$  для формирования Si/SiGe-гетероструктур устройств квантовых вычислений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Практическими задачами в рамках цели работы являлось изготовление серии образцов высоко-чистого моносилана  $^{28}\text{SiH}_4$  и кристаллического кремния-28 с содержанием матричного изотопа кремния-28 на уровне 99.9, 99.99 и 99.999%. Также необходимо было получить образцы высоко-чистого моногермана  $^{72}\text{GeH}_4$  и кристаллического германия  $^{72}\text{Ge}$  с содержанием матричного изотопа германия на уровне 99.9% и содержанием изотопа германия-73 на уровне 100 ppm.

**Получение изотопно-обогащенного моносилана  $^{28}\text{SiH}_4$  и кремния  $^{28}\text{Si}$ .** Разделение изотопов кремния в составе тетрафторида кремния проводилось методом ультрацентрифугирования на АО “ПО “Электрохимический завод”. На этой стадии формируется требуемый изотопный состав продукта, и важнейшей задачей в процессе получения целевого продукта является его сохранение, т.е. сведение к минимуму изотопного разбавления кремния или германия.

На следующей стадии из образцов изотопно-обогащенного газообразного  $^{28}\text{SiF}_4$  и порошкообразного  $\text{CaH}_2$  в режиме фильтрационного горения в проточном реакторе синтезировали моносилан  $^{28}\text{SiH}_4$  по методике, описанной в [12]. Практический выход моносилана по тетрафториду кремния составляет 96%, производительность лабораторной установки синтеза изотопно-обогащенного моносилана 15 г/ч.

Глубокую очистку образцов изотопно-обогащенного моносилана проводили ректификационным методом в насадочной колонне из нержавеющей стали со средним питающим резервуаром. Перед проведением очистки ректификационную колонну и коммуникации промывали газообразным аргоном ( $6N$ ) для уменьшения возможного изотопного разбавления очищаемых веществ. Загрузку изотопно-обогащенного моносилана  $^{28}\text{SiH}_4$  в ректификационную колонну проводили через криофильтр при температуре 161 К для отделения основной массы вышекипящих примесей. Это позволяет сократить продолжительность процесса очистки и увеличить практический выход изотопно-обогащенного моносилана. В ходе ректификационной очистки одновременно снизу и сверху колонны в дискретном режиме отбирали выше- и нижекипящие относительно моносилана примеси. Продолжительность ректификационной очистки

составляла около 60 ч, практический выход очищенного  $^{28}\text{SiH}_4$  – 75%.

Из части очищенного моносилана путем термического разложения на поверхности нагретого до 1125 К кремниевого стержня получали поликристаллический кремний-28. Стержень может быть источником изотопного разбавления, если его изотопный состав отличается от изотопного состава осаждаемого поликристаллического кремния. Для исключения изотопного разбавления на стадии разложения моносилана процесс проводили в два этапа. Сначала кремний осаждали на поверхность тонкостенной трубки из нержавеющей стали, затем металлическую трубку растворяли, а из оставшегося кремния методом бестигельной зонной плавки вытягивали стержень диаметром 5 мм. Из этого материала также изготавливали заправку для выращивания кристалла. На втором этапе разложение моносилана проводили уже на поверхности полученного кремниевого стержня. Поскольку стержень и осажденный слой поликристаллического кремния были получены из одного и того же моносилана, изотопное разбавление сводится к минимуму. Кристаллы изотопно-модифицированного кремния-28 выращивали методом бестигельной зонной плавки в атмосфере высокочистого аргона.

**Получение изотопно-обогащенного моногермания  $^{72}\text{GeH}_4$  и германия  $^{72}\text{Ge}$ .** Для разделения изотопов германия методом ультрацентрифугирования в качестве рабочего летучего соединения используется моногерман природного изотопного состава [13]. После разделения изотопов изотопно-модифицированный моногерман очищали от примесей методом ректификации в металлической колонне со средним кубом при температуре около 183 К. В процессе очистки одновременно отбирали выше- и нижекипящие относительно моногермана примеси. Продолжительность процесса ректификации составила около 50 ч, выход очищенного продукта – 80%. Из очищенного моногермана выделяли поликристаллический германий-72 пиролизом по методике, описанной в работе [14]. Поликристаллический германий-72 дополнительно очищали от примесей методом зонной перекристаллизации. Очистку проводили в кварцевой лодочке с защитным покрытием из пироуглерода в среде высокочистого водорода. Кристаллы изотопно-обогащенного германия-72 выращивали горизонтальным методом Бриджмена.

**Анализ образцов изотопно-обогащенного моносилана, моногермана, кремния, германия.** Анализ образцов моносилана  $^{28}\text{SiH}_4$  и моногермана  $^{72}\text{GeH}_4$  на содержание молекулярных летучих примесей проводили на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890/MSD5973N с квадрупольным масс-анализатором по методике, приведенной в работе [15]. Содержание определяемых молекулярных примесей углеводородов и их галогенпро-

изводных, гомологов и алкилпроизводных моносилана и моногермана (соответственно при анализе моносилана и моногермана), силоксанов (около 60) в образцах моносилана и моногермана варьируется в диапазоне  $n \times 10^{-1}$ – $n \times 10^{-7}$  мол. %.

Определение содержания изотопов в составе кремния, германия и их гидридов проводили методом масс-спектрометрии на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 Thermo Scientific по методике, приведенной в работе [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты определения изотопного состава кремния в образцах изотопно-обогащенного тетрафторида кремния-28 после стадии разделения изотопов.

В табл. 2 приведено содержание молекулярных примесей в полученном из тетрафторида кремния-28 изотопно-обогащенном  $^{28}\text{SiH}_4$  по данным хромато-масс-спектрометрии. Видно, что синтезированный моносилан  $^{28}\text{SiH}_4$  содержит ши-

рокий ряд примесей концентрацией в диапазоне  $n \times 10^{-1}$ – $n \times 10^{-5}$  мол. %.

В табл. 3 приведены результаты анализа образца моносилана  $^{28}\text{SiH}_4$  после ректификационной очистки на содержание молекулярных примесей. Содержание определяемых молекулярных примесей (углеводороды и их производные, полисиланы, силоксаны и др.) в высокочистом изотопно-обогащенном моносилане в результате очистки снижено на несколько порядков величины – до уровня  $n \times 10^{-5}$ – $n \times 10^{-7}$  мол. %.

В табл. 4 представлены результаты масс-спектрометрического определения содержания изотопов кремния в составе изотопно-обогащенного моносилана  $^{28}\text{SiH}_4$  с различным уровнем обогащения.

Путем термического разложения моносилана с разным изотопным составом получены образцы поликристаллического кремния-28 в виде цилиндров диаметром 20–22 мм и длиной около 130 мм (рис. 1).

Из поликристаллического кремния-28 методом бестигельной зонной плавки получены кристаллы высокочистого изотопно-обогащенного кремния-28 с различным изотопным составом. На

**Таблица 1.** Содержание изотопов кремния в составе образцов изотопно-обогащенного тетрафторида кремния-28 с различным уровнем обогащения

Образец	Содержание изотопа кремния, мас. %		
	$^{28}\text{Si}$	$^{29}\text{Si}$	$^{30}\text{Si}$
1	$99.96034 \pm 0.00160$	$0.03957 \pm 0.00160$	$0.00009 \pm 0.00006$
2	$99.99623 \pm 0.00022$	$0.00369 \pm 0.00022$	$0.00008 \pm 0.00002$
3	$99.99917 \pm 0.00011$	$0.00080 \pm 0.00011$	$0.00003 \pm 0.00001$



**Рис. 1.** Образец изотопно-обогащенного поликристаллического кремния-28.

**Таблица 2.** Содержание молекулярных примесей в изотопно-обогащенном моносилане  $^{28}\text{SiH}_4$ , полученном из изотопно-обогащенного тетрафторида кремния-28

Примесь	Содержание, мол. %	Примесь	Содержание, мол. %
Ar	$(5.9 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	<i>транс</i> -1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{CO}_2$	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	<i>цис</i> -1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$<4 \times 10^{-7}$
$\text{CH}_4$	$(6.7 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	1,1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_2$	$(7 \pm 2) \times 10^{-6}$	1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$(7.6 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$(3 \pm 1) \times 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$(3.4 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$(3 \pm 1) \times 10^{-4}$
$\text{C}_3\text{H}_6$	$(3.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$	$1.6 \pm 0.5$
$\text{C}_3\text{H}_8$	$(4.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$\text{Si}_3\text{H}_8\text{O}_2$	$(2.4 \pm 0.8) \times 10^{-1}$
<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$(3.9 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	<i>i</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$	$(4 \pm 1) \times 10^{-2}$
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$(4.4 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	<i>n</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$	$(6 \pm 2) \times 10^{-3}$
$\text{C}_4\text{H}_8$ 1-бутен	$(2.0 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	$\text{Si}_2\text{OH}_4\text{F}_2$	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$
$\text{C}_4\text{H}_8$ 2-бутен	$(8 \pm 2) \times 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{OH}_5\text{F}$	$(2.0 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{12}$	$(5 \pm 1) \times 10^{-3}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{F}_2$	$(4 \pm 1) \times 10^{-4}$
<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{14}$	$(6 \pm 1) \times 10^{-3}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_7\text{F}$	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$
<i>n</i> - $\text{C}_7\text{H}_{16}$	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$\text{Si}_2\text{H}_6$	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-1}$
<i>n</i> - $\text{C}_8\text{H}_{18}$	$<3 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{H}_8$	$(8 \pm 2) \times 10^{-3}$
<i>n</i> - $\text{C}_9\text{H}_{20}$	$<4 \times 10^{-6}$	<i>i</i> - $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-1}$	<i>n</i> - $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	$(8 \pm 3) \times 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	<i>i</i> - $\text{Si}_5\text{H}_{12}$	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$
$\text{GeH}_4$	$(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	<i>n</i> - $\text{Si}_5\text{H}_{12}$	$(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-4}$
$\text{PH}_3$	$(7 \pm 1) \times 10^{-3}$	$\text{CH}_3\text{SiH}_3$	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$
$\text{AsH}_3$	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$	$(2.3 \pm 0.7) \times 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{S}$	$(5 \pm 1) \times 10^{-5}$	$(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$	$(4 \pm 1) \times 10^{-3}$
$\text{CF}_4$	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-1}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{CHF}_3$	$(6 \pm 2) \times 10^{-4}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	$<6 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{F}_4$	$(9 \pm 3) \times 10^{-5}$	$\text{Si}_2\text{H}_5\text{CH}_3$	$(6 \pm 2) \times 10^{-4}$
1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$	$(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	$\text{SiC}_3\text{H}_{10}$	$(4 \pm 1) \times 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$	$<3 \times 10^{-6}$	$\text{SO}_2\text{F}_2$	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$

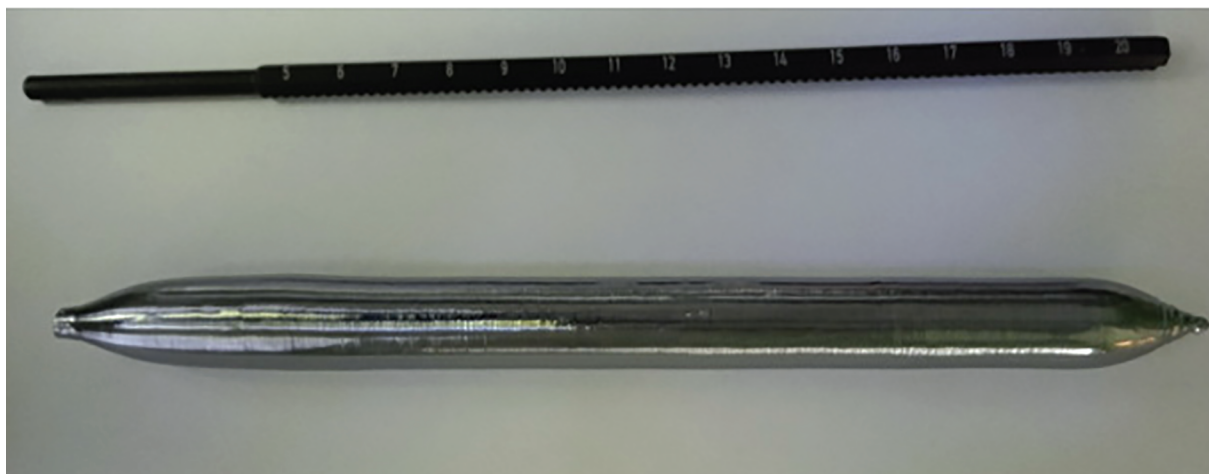
**Таблица 3.** Содержание молекулярных примесей в образце  $^{28}\text{SiH}_4$  после ректификационной очистки

Примесь	Содержание, мол. %	Примесь	Содержание, мол. %
Ar	$(4.3 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	<i>транс</i> -1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{CO}_2$	$<2 \times 10^{-6}$	<i>цис</i> -1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$<4 \times 10^{-7}$
$\text{CH}_4$	$<5 \times 10^{-6}$	1,1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_2$	$<2 \times 10^{-6}$	1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{C}_3\text{H}_6$	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$	$<2 \times 10^{-6}$
$\text{C}_3\text{H}_8$	$<1 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{H}_8\text{O}_2$	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$<2 \times 10^{-6}$	<i>i</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$	$<2 \times 10^{-7}$
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$<2 \times 10^{-6}$	<i>n</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$	$<2 \times 10^{-7}$
$\text{C}_4\text{H}_8$ 1-бутен	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{OH}_4\text{F}_2$	$<7 \times 10^{-7}$
$\text{C}_4\text{H}_8$ 2-бутен	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{OH}_5\text{F}$	$(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{12}$	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{F}_2$	$<3 \times 10^{-7}$
<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{14}$	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_7\text{F}$	$<4 \times 10^{-7}$
<i>n</i> - $\text{C}_7\text{H}_{16}$	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{H}_6$	$<3 \times 10^{-6}$
<i>n</i> - $\text{C}_8\text{H}_{18}$	$<5 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{H}_8$	$<6 \times 10^{-7}$
<i>n</i> - $\text{C}_9\text{H}_{20}$	$<4 \times 10^{-6}$	<i>i</i> - $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	$<6 \times 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	$<1 \times 10^{-6}$	<i>n</i> - $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	$<3 \times 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$	$<4 \times 10^{-7}$	<i>i</i> - $\text{Si}_5\text{H}_{12}$	$<3 \times 10^{-6}$
$\text{GeH}_4$	$<3 \times 10^{-6}$	<i>n</i> - $\text{Si}_5\text{H}_{12}$	$<3 \times 10^{-6}$
$\text{PH}_3$	$<1 \times 10^{-6}$	$\text{CH}_3\text{SiH}_3$	$<1 \times 10^{-6}$
$\text{AsH}_3$	$<3 \times 10^{-6}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$	$<1 \times 10^{-6}$
$\text{H}_2\text{S}$	$<5 \times 10^{-6}$	$(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$	$<3 \times 10^{-7}$
$\text{CF}_4$	$<4 \times 10^{-7}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{CHF}_3$	$<5 \times 10^{-6}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	$<6 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{F}_4$	$<3 \times 10^{-7}$	$\text{Si}_2\text{H}_5\text{CH}_3$	$<1 \times 10^{-6}$
1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$	$<7 \times 10^{-7}$	$\text{SiC}_3\text{H}_{10}$	$<8 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$	$<5 \times 10^{-7}$	$\text{SO}_2\text{F}_2$	$<9 \times 10^{-7}$

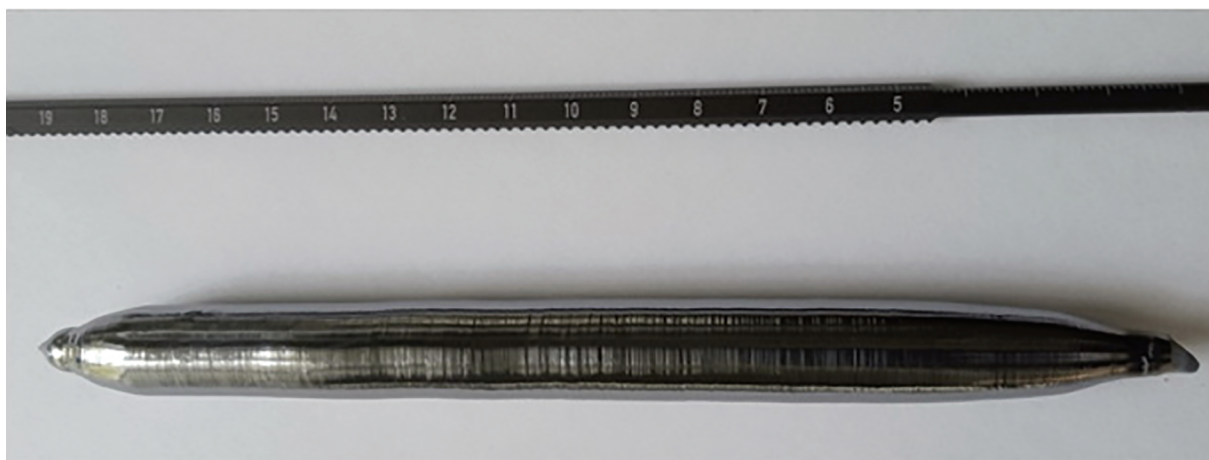
**Таблица 4.** Содержание изотопов кремния в образцах изотопно-обогащенного моносилана  $^{28}\text{SiH}_4$  с различным уровнем обогащения

Образец	Содержание изотопа кремния, мас. %		
	$^{28}\text{Si}$	$^{29}\text{Si}$	$^{30}\text{Si}$
1	$99.9668 \pm 0.0015$	$0.0329 \pm 0.0015$	$0.0003 \pm 0.0001$
2	$99.99577 \pm 0.00028$	$0.00418 \pm 0.00028$	$0.00005 \pm 0.00001$
3	$99.99882 \pm 0.00010$	$0.00112 \pm 0.00010$	$0.00006 \pm 0.00001$

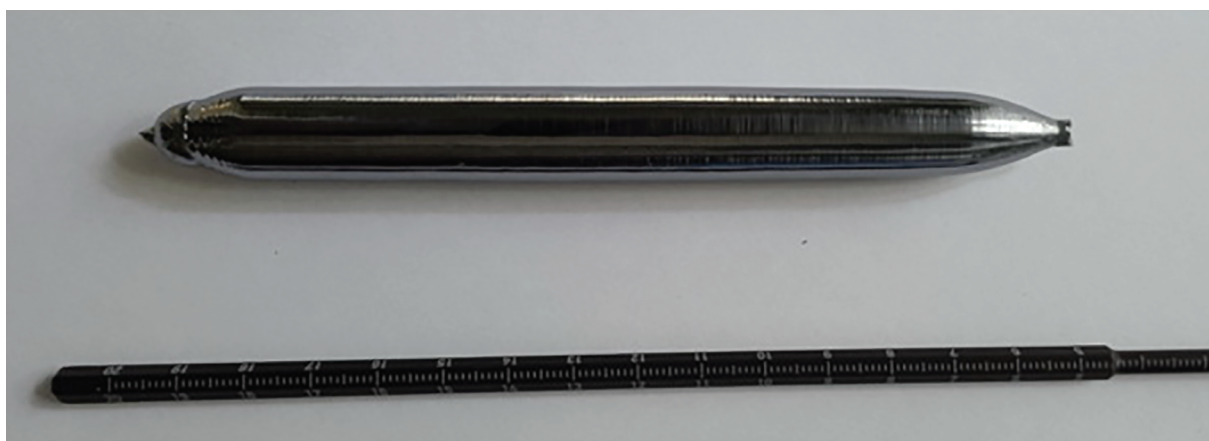
(а)



(б)



(в)



**Рис. 2.** Кристаллы изотопно-обогащенного кремния с содержанием основного изотопа  $^{28}\text{Si}$  на уровне 99.9 (а), 99.99 (б), 99.999% (в).

рис. 2 приведены фотографии полученных образцов с содержанием изотопа кремния-28 на уровне 99.9% (рис. 2а), 99.99% (рис. 2б), 99.999% (рис. 2в).

В табл. 5 представлены результаты изотопного анализа образцов кремния-28 с различным уровнем обогащения.

**Таблица 5.** Содержание изотопов кремния в составе образцов изотопно-обогащенного кремния-28 с различным уровнем обогащения

Образец	Содержание изотопа кремния, мас. %		
	<sup>28</sup> Si	<sup>29</sup> Si	<sup>30</sup> Si
1	99.9657 ± 0.0015	0.0340 ± 0.0008	0.0003 ± 0.0001
2	99.99581 ± 0.00045	0.00411 ± 0.00043	0.00008 ± 0.00002
3	99.99881 ± 0.00010	0.00114 ± 0.00010	0.00005 ± 0.00001

**Таблица 6.** Содержание ряда молекулярных примесей в образце изотопно-обогащенного моногермана <sup>72</sup>GeH<sub>4</sub> после разделения изотопов

Примесь	Содержание, мол. %	Примесь	Содержание, мол. %
N <sub>2</sub>	(2.4 ± 0.4) × 10 <sup>-3</sup>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(2.5 ± 0.3) × 10 <sup>-4</sup>
O <sub>2</sub>	(4.9 ± 0.6) × 10 <sup>-5</sup>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(2.0 ± 0.3) × 10 <sup>-4</sup>
Ar	(6.8 ± 0.8) × 10 <sup>-5</sup>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	(2.1 ± 0.4) × 10 <sup>-4</sup>
CO <sub>2</sub>	(1.9 ± 0.3) × 10 <sup>-1</sup>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	(4 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>
N <sub>2</sub> O	(2.4 ± 0.8) × 10 <sup>-4</sup>	<i>i</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	<1 × 10 <sup>-6</sup>
Kr	(3 ± 1) × 10 <sup>-6</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> 3-метилгексан	<1 × 10 <sup>-6</sup>
Xe	(3 ± 1) × 10 <sup>-6</sup>	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	<3 × 10 <sup>-6</sup>
SiH <sub>4</sub>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	<2 × 10 <sup>-6</sup>
PH <sub>3</sub>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(4 ± 2) × 10 <sup>-7</sup>
AsH <sub>3</sub>	<2 × 10 <sup>-6</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	(6 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>
H <sub>2</sub> S	(3 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	(1.5 ± 0.5) × 10 <sup>-5</sup>
CH <sub>4</sub>	(4 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<5 × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	(2.2 ± 0.3) × 10 <sup>-4</sup>	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> F	(1.4 ± 0.5) × 10 <sup>-4</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	(1.1 ± 0.2) × 10 <sup>-3</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> F	<4 × 10 <sup>-6</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	<1 × 10 <sup>-5</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> GeH <sub>3</sub>	<1 × 10 <sup>-4</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(3.8 ± 0.4) × 10 <sup>-4</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<1 × 10 <sup>-4</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(5.2 ± 0.6) × 10 <sup>-4</sup>	GeH <sub>3</sub> Cl	<1 × 10 <sup>-4</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 2-метил-1-пропен	(1.4 ± 0.4) × 10 <sup>-4</sup>	Ge <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	<1 × 10 <sup>-4</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 1-бутен	(4 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>	CS <sub>2</sub>	<4 × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 2-бутен	(4 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>	COS	(1.2 ± 0.6) × 10 <sup>-3</sup>

Результаты изотопного анализа тетрафторида кремния, моносилана и элементарного кремния показывают, что изотопное разбавление на всех технологических стадиях незначительно. Содержание примесей в полученных образцах кремния-28 не превышало предела обнаружения масс-спектрометрического метода анализа, который составляет 10<sup>-6</sup>–10<sup>-7</sup> мас. %.

В табл. 6 приведены данные определения содержания молекулярных примесей в изотопно-обогащенном моногермане <sup>72</sup>GeH<sub>4</sub>. Видно, что содержание примесей (углеводороды и их производные, летучие неорганические гидриды и др.) в образце

изотопно-обогащенного моногермана находится на уровне *n* × 10<sup>-1</sup>–*n* × 10<sup>-7</sup> мол. %. После очистки моногермана <sup>72</sup>GeH<sub>4</sub> методом ректификации содержание примесей было снижено до уровня не более 10<sup>-6</sup>–10<sup>-7</sup> мол. % (табл. 7).

В табл. 8 представлены результаты определения содержания изотопов германия в составе изотопно-обогащенного моногермана <sup>72</sup>GeH<sub>4</sub> по данным масс-спектрометрии.

Из высокочистого моногермана был получен образец изотопно-обогащенного германия-72. Фотография полученного образца <sup>72</sup>Ge приведена на рис. 3. Содержание изотопов германия в

**Таблица 7.** Содержание молекулярных примесей в изотопно-обогащенном моногермане  $^{72}\text{GeH}_4$  после ректификационной очистки

Примесь	Содержание, мол. %	Примесь	Содержание, мол. %
$\text{N}_2$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$<2 \times 10^{-6}$
$\text{O}_2$	$(7 \pm 1) \times 10^{-5}$	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$<2 \times 10^{-6}$
Ar	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$<1 \times 10^{-6}$
$\text{CO}_2$	$(3 \pm 1) \times 10^{-6}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$<1 \times 10^{-6}$
$\text{N}_2\text{O}$	$<2 \times 10^{-6}$	$i\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$<1 \times 10^{-6}$
Kr	$<3 \times 10^{-7}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$ 3-метилгексан	$<1 \times 10^{-6}$
Xe	$<3 \times 10^{-7}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$<9 \times 10^{-7}$
$\text{SiH}_4$	$<1 \times 10^{-6}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	$<2 \times 10^{-6}$
$\text{PH}_3$	$<1 \times 10^{-6}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$<2 \times 10^{-7}$
$\text{AsH}_3$	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$<2 \times 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{S}$	$<3 \times 10^{-6}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{CH}_4$	$<1 \times 10^{-5}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$<5 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_2$	$<2 \times 10^{-6}$	$2\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	$<9 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$<1 \times 10^{-6}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$	$<4 \times 10^{-6}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{GeH}_3$	$<1 \times 10^{-5}$
$\text{C}_3\text{H}_6$	$<1 \times 10^{-6}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge}_2\text{H}_5$	$<1 \times 10^{-5}$
$\text{C}_3\text{H}_8$	$<1 \times 10^{-6}$	$1,1,2\text{-C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	$<4 \times 10^{-7}$
$\text{C}_4\text{H}_8$ 2-метил-1-пропен	$<2 \times 10^{-6}$	$1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$<6 \times 10^{-7}$
$\text{C}_4\text{H}_8$ 1-бутен	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{CH}_3\text{GeH}_3$	$<1 \times 10^{-6}$
$\text{C}_4\text{H}_8$ 2-бутен	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{CS}_2$	$<4 \times 10^{-7}$

**Таблица 8.** Содержание изотопов германия в составе образца изотопно-обогащенного моногермана  $^{72}\text{GeH}_4$ 

Содержание изотопа германия, мас. %				
$^{70}\text{Ge}$	$^{72}\text{Ge}$	$^{73}\text{Ge}$	$^{74}\text{Ge}$	$^{76}\text{Ge}$
$0.00035 \pm 0.00007$	$99.98460 \pm 0.00020$	$0.01140 \pm 0.00015$	$0.00357 \pm 0.00012$	$0.00008 \pm 0.00004$

**Таблица 9.** Содержание изотопов германия в образце германия-72

Содержание изотопа германия, мас. %				
$^{70}\text{Ge}$	$^{72}\text{Ge}$	$^{73}\text{Ge}$	$^{74}\text{Ge}$	$^{76}\text{Ge}$
$0.00011 \pm 0.00002$	$99.98576 \pm 0.00105$	$0.01099 \pm 0.00096$	$0.00310 \pm 0.00030$	$0.00004 \pm 0.00001$



Рис. 3. Кристалл изотопно-обогащенного германия  $^{72}\text{Ge}$  с содержанием основного изотопа  $^{72}\text{Ge}$  на уровне 99.9%.

полученном образце германия-72 приведено в табл. 9.

Для оценки химической чистоты полученного образца германия-72 проводили его анализ на содержание примесей. Содержание примесей не превышало предела обнаружения масс-спектрометрического метода анализа ( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  мас. %). Удельное электросопротивление полученного образца при комнатной температуре определяется собственными носителями, что соответствует содержанию электроактивных примесей не более  $2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены высокочистые образцы моносилана и кристаллического кремния с содержанием основного изотопа  $^{28}\text{Si}$  на уровне 99.9, 99.99, 99.999% и содержанием изотопа  $^{29}\text{Si}$   $340 \pm 8$ ,  $41.1 \pm 4.3$ ,  $11.4 \pm 0.1$  ppm соответственно.

Получены высокочистые образцы моногермана и кристаллического германия с содержанием основного изотопа  $^{72}\text{Ge}$  на уровне 99.9% и содержанием изотопа  $^{73}\text{Ge}$  на уровне  $109.9 \pm 9.6$  ppm.

Полученные образцы кремния и германия нашли применение в качестве твердофазных и газофазных источников кремния и германия с различным содержанием изотопов с ненулевым ядерным спином для формирования методами молекулярно-лучевой и газофазной эпитаксии Si/SiGe-гетероструктур.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Госкорпорации “Росатом” в рамках Дорожной карты по квантовым вычислениям (договор № 868-1.3-15/15-2021 от 05.10.2021 г. и договор № P2193 от 14.12.2021 г.).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров А.К. Квантовые технологии: от научных открытий к новым приложениям // Фотоника. 2019. Т. 13. № 6. С. 574–583. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2019.13.6.574.583>
2. Fedorov A.K., Akimov A.V., Biamonte J.D., Kavokin A.V., Khalili F.Ya., Kiktenko E.O., Kolachevsky N.N., Kurochkin Y.V., Lvovsky A.I., Rubtsov A.N., Shlyapnikov G.V., Straupe S.S., Ustinov A.V., Zheltikov A.M. Quantum Technologies in Russia // Quantum Sci. Technol. 2019. V. 4. P. 40501. <https://doi.org/10.1088/2058-9565/ab4472>
3. Knill E., Laflamme L., Milburn G.J. A Scheme for Efficient Quantum Computation with Linear Optics // Nature. 2001. V. 409. P. 46–52. <https://doi.org/10.1038/35051009>
4. Wineland D.J., Monroe C., Itano W.M., Leibfried D., King B.E., Meekhof D.M. Experimental Issues in Coherent Quantum-State Manipulation of Trapped Atomic Ions // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1998. V. 103. № 3. P. 259–328. <https://doi.org/10.6028/jres.103.019>
5. Валуев К.А. Квантовые компьютеры и квантовые вычисления // Успехи физ. наук. 2005. Т. 175. № 1. С. 3–39.
6. Kane B. E. A Silicon-Based Nuclear Spin Quantum Computer // Nature. 1998. V. 393. P. 133–137. <https://doi.org/10.1038/30156>

7. Yan X., Gitt S., Lin B., Witt D., Abdolahi M., Afifi A., Young J.F. Silicon Photonic Quantum Computing with Spin Qubits // *APL Photonics*. 2021. V. 6. № 7. P. 070901.  
<https://doi.org/10.1063/5.0049372>
8. Veldhorst M., Eenink H.G.J., Yang C.H., Dzurak A.S. Silicon CMOS Architecture for a Spin-Based Quantum Computer // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 1766.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-01905-6>
9. Mazzocchi V., Sennikov P.G., Bulanov A.D., Churbanov M.F., Bertrand B., Hutin L., Barnes J.P., Drozdov M.N., Hartmann J.M., Sanquer M. 99.992%  $^{28}\text{Si}$  CVD-Grown Epilayer on 300 mm Substrates for Large Scale Integration of Silicon Spin Qubits // *J. Cryst. Growth*. 2019. V. 509. P. 1–7.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.12.010>
10. Vrijen R., Di Vincenzo D. Electron Spin Resonance Transistor for Quantum Computation in Silicon-Germanium Heterostructure // *Phys. Rev. A*. 2000. V. 62. P. 012306.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.62.012306>
11. Berglund M., Wieser M.E. Isotopic Compositions of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem*. 2011. V. 83. № 2. P. 397–410.  
<https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-06-02>
12. Лашков А.Ю., Буланов А.Д., Трошин О.Ю. Процесс фильтрационного горения тетрафторида кремния и гидрида кальция для получения моносилана // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 9. С. 981–984.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16090104>
13. Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д., Гавва В.А., Козырев Е.А., Андриющенко И.А., Липский В.А., Зырянов С.М. Способ получения изотопных разновидностей элементарного германия с высокой изотопной и химической чистотой: Патент РФ № 2641126 С2. Оpubл.: 16.01.2018. Б.И. № 2.
14. Липский В.А., Гавва В.А., Буланов А.Д. Получение изотопно-обогащенного поликристаллического германия пиролизом моногермана // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 3. С. 235–240.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20020104>
15. Созин А.Ю., Буланов А.Д., Чурбанов М.Ф., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Нуштаева Л.Б. Примесный состав высокочистых изотопно-обогащенных моносилана и моногермана // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 1. С. 3–10.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X1701016X>
16. Отопкова П.А., Потанов А.М., Сучков А.И., Буланов А.Д., Лашков А.Ю., Курганова А.Е. Изотопный анализ высокообогащенного кристаллического  $^{28}\text{Si}$  и исходного  $^{28}\text{SiF}_4$  методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой // *Масс-спектрометрия*. 2018. Т. 15. № 3. С. 209–215.  
<https://doi.org/10.25703/MS.2018.15.35>