

06;15

Новый подход к диагностике наноостровков в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ методом вторично-ионной масс-спектрометрии

© М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Н.Д. Захаров, Д.Н. Лобанов,
А.В. Новиков, П.А. Юнин, Д.В. Юрасов

Институт физики микроструктур РАН (ИФМ РАН),
Нижний Новгород, Россия
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,
Weinberg 2, 06120 Halle/Saale, Germany
E-mail: drm@ipm.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2014 г.

Обсуждается новый подход к диагностике гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с самоформирующимися наноостровками методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с использованием кластерных вторичных ионов Ge_2 . Полученные калибровочные зависимости элементарных Ge и кластерных Ge_2 вторичных ионов от концентрации германия x в однородных слоях $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ для установки ВИМС TOFSIMS-5. Установлено, что в отличие от известной линейной зависимости $^{74}\text{Ge}/^{30}\text{Si} \propto x/(1-x)$ для кластерных вторичных ионов Ge_2 наблюдается квадратичная зависимость $\text{Ge}_2/^{30}\text{Si} \propto (x/(1-x))^2$. Показано, что использование нелинейных калибровочных зависимостей на основе Ge_2 позволяет расширить информацию о многослойных гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с наноостровками при послойном анализе методом ВИМС. Без дополнительной априорной информации о структуре становится возможным различить планарные слои и слои GeSi с трехмерными островками, оценить высоту островков, наличие смачивающего слоя и проследить эволюцию формирования островков в многослойной структуре.

Для количественного послойного анализа концентрации германия в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) существует несколько подходов, позволяющих минимизировать влияние нелинейных матричных эффектов [1–6]. Наи-

большее распространение получили 2 подхода. Первый — это так называемая техника CsM^+ , заключающаяся в регистрации положительных вторичных ионов CsM^+ (где M — элемент матрицы образца) при распылении ионами цезия Cs^+ [1–4]. Второй подход — это регистрация отрицательных вторичных ионов Ge^- и Si^- при распылении ионами цезия или положительных Ge^+ и Si^+ при распылении ионами кислорода [2,5,6]. Было обнаружено, что для обоих этих подходов отношение вторичных ионов германия и кремния — $CsGe^+/CsSi^+$ или Ge/Si оказывается пропорциональным отношению $x/(1-x)$. Строго говоря, это означает компенсацию, а не отсутствие матричных эффектов, как это обычно понимается для подхода CsM^+ , когда интенсивность вторичных ионов CsM^+ пропорциональна концентрации элемента M [7]. Тем не менее использование линейных калибровочных соотношений в зависимости от $x/(1-x)$ позволяет проводить количественный анализ концентрации германия как в слоях твердых растворов Ge_xSi_{1-x} , так и в гетероструктурах на их основе.

Кроме линейных калибровочных соотношений были обнаружены и более сложные, нелинейные зависимости для отрицательных кластерных вторичных ионов при распылении ионами цезия:

$$Ge_2/Si \propto (x/(1-x))^k,$$

где $k = 1.5-2$ [5]. Однако из-за более сложного режима калибровки и меньшего динамического диапазона изменения величины x нелинейное калибровочное соотношение не вошло в практику количественных измерений структур Ge_xSi_{1-x} методом ВИМС.

В данной работе мы хотим обратить внимание на принципиально новую возможность использования вторичных ионов Ge_2^- с нелинейной калибровочной зависимостью для послойного анализа гетероструктур Ge_xSi_{1-x}/Si с трехмерными нанообъектами — самоформирующимися островками или квантовыми точками. Размер анализируемых самоформирующихся объектов в плоскости роста значительно меньше диаметра зондирующего пучка (при выполнении обратного неравенства, очевидно, возможен локальный анализ трехмерных объектов методом ВИМС). В этом случае количественный анализ с использованием линейных калибровок дает усредненное по площади значение концентрации германия и не позволяет отличить трехмерные объекты от планарных слоев $GeSi$ по полученным профилям концентрации германия без

дополнительной информации о геометрических характеристиках. В то же время в нелинейном режиме калибровки для вторичных ионов Ge_2 будет усилен отклик областей с высокой концентрацией германия. Поэтому можно ожидать, что совместное использование линейной и нелинейной калибровочных зависимостей позволит получить дополнительную информацию о профиле германия в гетероструктурах с nanoостровками.

Измерения методом ВИМС проводились на установке TOFSIMS-5 с времяпролетным масс-анализатором и 2 ионными пушками с разными функциями — зондирования и распыления, работающими в импульсном режиме. Для распыления использовались ионы цезия Cs^+ с энергией 1 keV и током пучка около 50 nA. Зондирование проводилось ионами висмута Bi^+ с энергией 25 keV и током пучка 1 nA. Регистрировались отрицательные элементарные $^{74}\text{Ge}^-$, $^{30}\text{Si}^-$ и кластерные $^{146}\text{Ge}_2^-$ вторичные ионы. Более подробное описание послойного анализа на установке TOFSIMS-5 приводится в работе [8]. Структуры GeSi/Si были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках Si(001). Дополнительные исследования структур методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были выполнены на микроскопе Philips CM20 при ускоряющем напряжении 200 kV.

Для определения калибровочных зависимостей были выращены 2 гетероструктуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ без островков, каждая из которых состояла из 3 слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ твердого раствора толщиной по 200 nm каждый со ступенчатым профилем распределения Ge: $x = 0.1-0.3-0.5$ для первой из них и $x = 0.2-0.4-0.6$ для второй. Концентрация германия x в отдельных слоях определялась методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker Discover D8 с учетом отклонения периода решетки твердого раствора от закона Vegarda. Полученные калибровочные зависимости приведены на рис. 1. Во всем анализируемом диапазоне состава слоев GeSi ($0 < x < 0.6$) выполняется линейное соотношение

$$^{74}\text{Ge}/^{30}\text{Si} = K_1 x / (1 - x), \quad \text{где } K_1 = 4.5. \quad (1)$$

Коэффициент корреляции линейной аппроксимации кривой 1 на рис. 1 составляет 0.9995, т.е. отклонение от линейной зависимости очень мало. Для вторичных ионов $^{146}\text{Ge}_2$ наблюдается зависимость, близкая к квадратичной, что можно видеть из рис. 1, на котором приведена калибровочная корневая зависимость для $(^{146}\text{Ge}_2/^{30}\text{Si})^{1/2}$ (кривая 2).

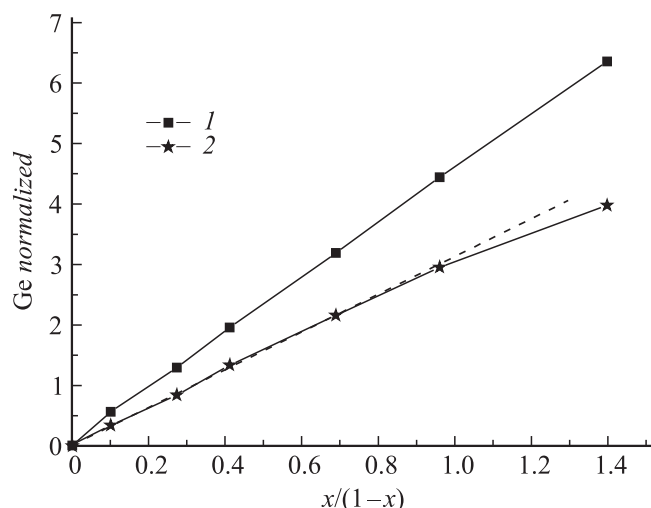


Рис. 1. Калибровочные зависимости для выражений $^{74}\text{Ge}/^{30}\text{Si}$ (1) и $(^{146}\text{Ge}_2/^{30}\text{Si})^{1/2}$ (2), полученные при анализе структур GeSi с планарными слоями.

Видно, что в диапазоне $0 < x < 0.4$ эта зависимость близка к линейной:

$$(^{146}\text{Ge}_2/^{30}\text{Si})^{1/2} = K_2 x/(1-x), \quad \text{где } K_2 = 2.51. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для корневой аппроксимации (2) также близок к 1 и составляет 0.9996. Обратим внимание, что простая комбинация выражений (1) и (2) позволяет получить дополнительную новую калибровочную зависимость, в которой исключена концентрация кремния:

$$^{146}\text{Ge}_2/^{74}\text{Ge} = K_3 x/(1-x), \quad \text{где } K_3 = K_2^2/K_1. \quad (3)$$

Выражение (3) подтверждено экспериментально. Однако для него коэффициент корреляции оказывается несколько ниже (0.998), чем для зависимостей (1) и (2). При этом основную погрешность в зависимость (3) вносят области с малой концентрацией германия. Более подробное изложение результатов для калибровочных зависимостей и

их сопоставление для послойного анализа гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с планарными слоями будет представлено в отдельной работе.

Сравним результаты анализа структур без островков (#А) и с островками (#В) с использованием калибровочных зависимостей (1)–(3). Структура #А состояла из десяти слоев $\text{Ge}_{0.37}\text{Si}_{0.63}$ толщиной 12.3 nm, разделенных слоями Si толщиной 34 nm. При измерениях ВИМС регистрировались отрицательные вторичные ионы ^{30}Si , ^{74}Ge , $^{146}\text{Ge}_2$, затем в каждой точке профиля определялась величина x по выражениям (1)–(3). Соответствующие этим выражениям значения x_1 , x_2 и x_3 приведены на рис. 2, а (для наглядности приведены данные для двух слоев этой структуры). Как видим, профили x для всех 3 режимов калибровки совпадают практически полностью, что показывает правомерность их использования для количественного послойного анализа концентрации германия в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$. Величина x в слоях GeSi структуры #А, определенная методом ВИМС, совпадает с данными рентгеновской дифрактометрии.

На рис. 2, б приведены профили x в нескольких первых от поверхности слоях структуры #В, полученные с использованием разных калибровочных зависимостей. Структура #В состояла из 20 слоев Ge(Si) самоформирующихся островков, разделенных слоями Si. Рис. 2, б показывает для структуры #В совершенно иной результат, чем для структуры #А: профили x для разных режимов калибровки существенно отличаются, значение x в максимуме отличается для кривых 1 и 3 почти в 2 раза. На первый взгляд, результаты рис. 2, б представляются неожиданными. Однако причину такого различия нетрудно понять из следующих оценок. Например, для островков со средней концентрацией германия $x = 0.4$, занимающих 40% поверхности в каждом слое, концентрация германия, определенная по зависимости (1), будет равна $x_1 \sim 0.08$, а по зависимости (2) с нелинейной калибровкой — $x_2 \sim 0.2$. Такое различие связано с тем, что в калибровочную зависимость (1) входит интенсивность вторичных ионов Ge в островках, нормированная на интенсивность ионов ^{30}Si , суммированную по всей анализируемой области поверхности. Поэтому в выражении (1) возникает дополнительный множитель

$$K = 1 / (1 + K_s \text{Si}(0) / \text{Si}(\text{Ge})). \quad (4)$$

Здесь K_s — отношение площади слоя между островками к суммарной площади островков, а $\text{Si}(0)/\text{Si}(\text{Ge})$ — отношение интенсивностей вто-

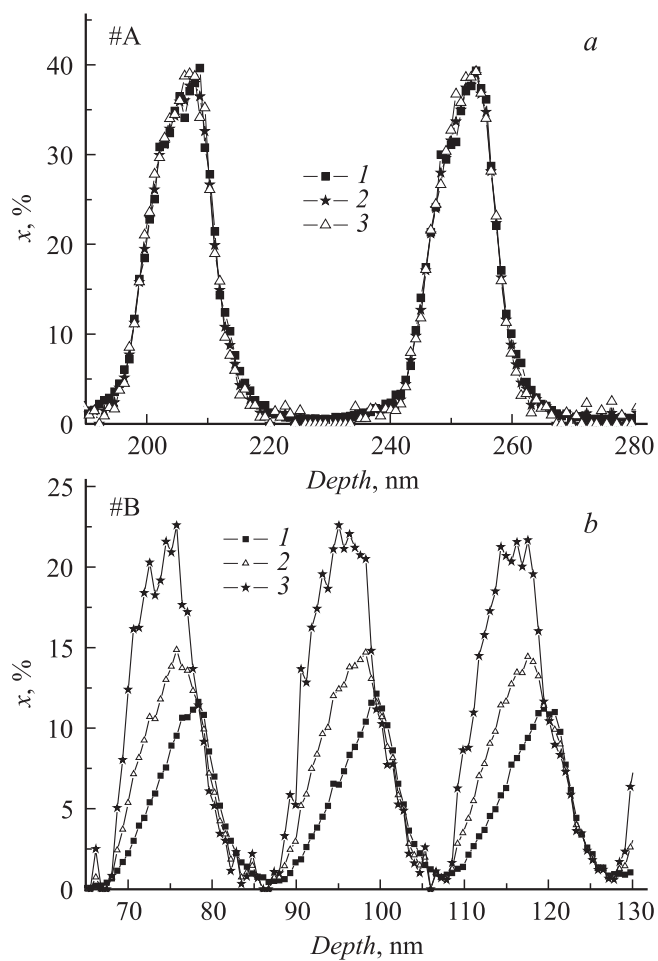


Рис. 2. Профили концентрации германия в структурах #А (а) и #В (b) с использованием различных калибровок: 1 — $^{74}\text{Ge}/^{30}\text{Si}$, 2 — $(^{146}\text{Ge}_2/^{30}\text{Si})^{1/2}$, 3 — $^{146}\text{Ge}_2/^{74}\text{Ge}$.

ричных ионов кремния в чистом кремнии Si(0) и в островках Si(Ge). Для $x = 0.4$ отношение Si(0)/Si(Ge) составляет 4.2 из-за проявления матричных эффектов, а множитель $K = 0.137$. Это и определяет в итоге

результатирующую величину $x_1 \sim 0.08$. В то же время в калибровочное соотношение (2) входит корневая зависимость $(K)^{1/2} \sim 0.37$, поэтому величина x_2 оказывается больше и составляет около 0.2.

Ясно, что сопоставление x_2 и x_1 позволяет лишь установить факт трехмерного роста при $x_2 > x_1$. При этом определение концентрации Ge в островках из соотношения (2) невозможно без дополнительных данных о структуре. С этой точки зрения большой интерес представляет выражение (3), куда интенсивность вторичных ионов Si не входит, и сопоставляются интенсивности вторичных ионов Ge₂ и Ge. При однородном распределении германия по площади островка выражение (3) будет прямо давать концентрацию германия в островке. Однако эта величина будет занижена из-за неоднородности Ge по площади островка либо из-за наличия включений с малой концентрацией Ge между островками (в том числе оставшихся при распылении предыдущих слоев). Регистрируемая нами величина $x_3 \sim 0.23$ явно ниже ожидаемого из ростовых условий значения $x \sim 0.4$, хотя и превышает x_1 и x_2 . Поэтому в данное время сопоставление профилей x_1 , x_2 и x_3 (рис. 2, *b*) позволяет лишь однозначно установить факт трехмерного роста и не позволяет оценить среднюю концентрацию Ge в островках.

Далее рассмотрим, какую дополнительную информацию о структуре можно получить с использованием нелинейных калибровочных зависимостей. Обратим внимание на вид профилей x_1 , x_2 и x_3 на рис. 2, *b*. Наибольшее отличие возникает на переднем фронте профилей и в их средней части. Задний фронт всех профилей практически совпадает. Это позволяет предположить, что задний фронт профилей соответствует двумерному смачивающему слою, для которого все режимы равноценны, как и для структуры #А на рис. 2, *a*. Более наглядно это различие профилей x демонстрируется рис. 3, *a*, на котором приведена разность профилей, определенных по выражениям (2) и (3), и профиля x , определенного по линейной калибровке (1). В результирующих профилях $x_2 - x_1$ и $x_3 - x_1$ на рис. 3, *a* связанная с двумерными смачивающими слоями составляющая вычитается, а оставшаяся часть отвечает в основном профилю островков. Рис. 3, *a* показывает, что полный профиль x может быть представлен в виде островков и тонкого смачивающего слоя. Высота островков за вычетом толщины смачивающего слоя составляет около 8 nm (более уместно говорить о высоте островка, а не его толщине). Резкость переднего фронта островков составляет менее 1.5 nm по уровню 0.16–0.84 от

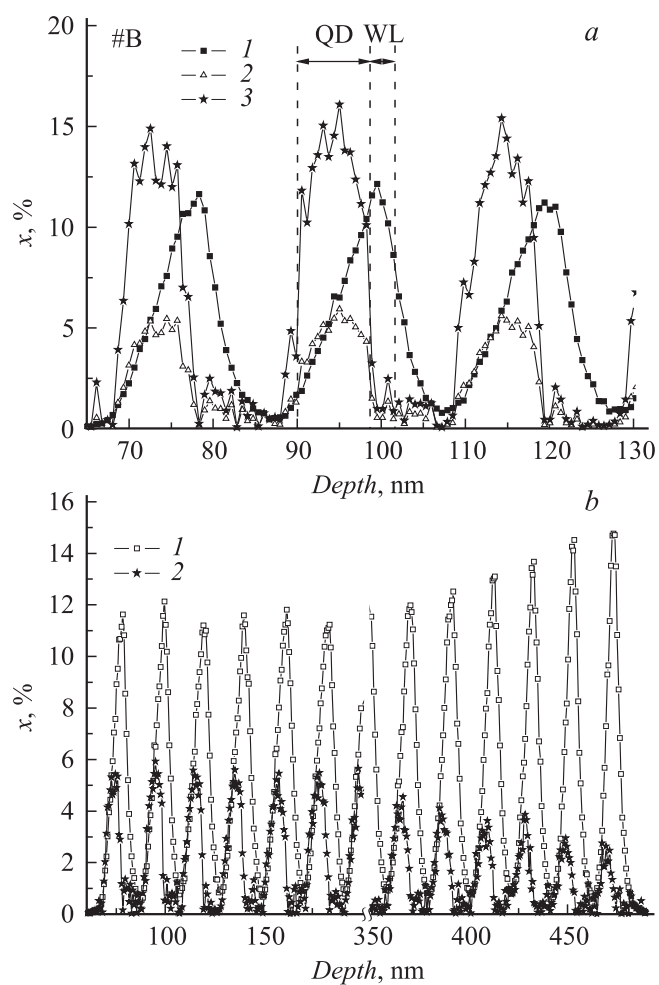


Рис. 3. *a* — профили x_1 (1), $x_2 - x_1$ (2) и $x_3 - x_1$ (3) в первых от поверхности слоях структуры #В. Вертикальными линиями выделены области островков, квантовых точек (QD) и смачивающего слоя (WL). *b* — профили x_1 (1) и $x_2 - x_1$ (2) для нескольких слоев вблизи поверхности и нескольких слоев вблизи подложки структуры #В. *c* — ПЭМ-изображение поперечного сечения структуры #В.

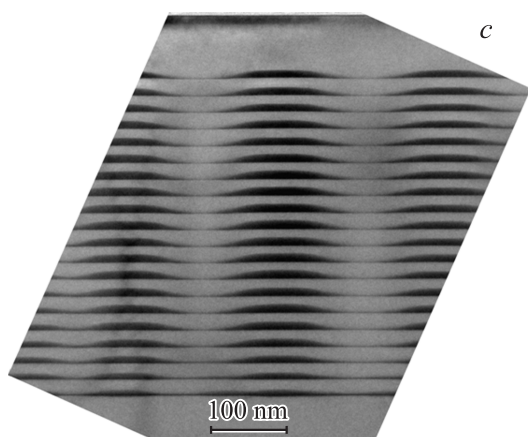


Рис. 3 (продолжение).

максимума, что свидетельствует о характерной форме островков с плоской вершиной, а также об однородном распределении островков по высоте в каждом слое. Точное значение концентрации германия в смачивающем слое из измерений методом ВИМС не может быть определено из-за недостаточно высокого разрешения по глубине, но оно может быть уточнено путем деконволюции экспериментальных профилей с учетом функции разрешения по глубине [9]. Форма профиля распределения Ge, представленная на рис. 3, *a*, характерна для верхних 10 слоев GeSi в структуре #B. В то же время для слоев GeSi, близких к подложке, профили x изменяются. Это наглядно демонстрируется рис. 3, *b*, где приведены профили x_1 и $x_2 - x_1$ для нескольких слоев вблизи поверхности структуры и нескольких слоев вблизи подложки. При приближении к подложке величина разности $x_2 - x_1$ снижается, уменьшается и высота островков — для первых слоев GeSi от подложки она составляет 5–6 nm. Концентрация германия в смачивающем слое, напротив, возрастает по мере приближения к подложке. Обнаруженные изменения в параметрах островков в различных слоях многослойной структуры отражают эволюцию процесса формирования островков в многослойной структуре, связанную с накоплением упругих напряжений и деформации при росте последующих слоев [10]. Отметим, что

полученные данные о высоте островков подтверждаются независимыми прямыми измерениями методом просвечивающей электронной микроскопии для гетероструктуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, приведенными на рис. 3, с. С использованием выражений (1)–(3) мы также реконструировали приведенные в работе [8] данные измерений для гетероструктуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с островками, выращенными при более низкой температуре. Были получены профили островков высотой 5–6 нм, практически одинаковые для всех 20 слоев структуры. Кроме того, это позволило нам найти объяснение наблюдавшегося в работе [8] различия в разрешении по глубине в этой структуре для вторичных ионов Ge и Ge_2 .

Таким образом, в работе показано, что использование нелинейных калибровочных зависимостей на основе Ge_2 позволяет значительно расширить информацию о многослойных гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с наноструктурами при послойном анализе методом ВИМС. Без дополнительной априорной информации о структуре становится возможным различить планарные слои и слои GeSi с трехмерными островками, оценить высоту островков, наличие смачивающего слоя и проследить эволюцию формирования островков в многослойной структуре. По-видимому, этот подход может послужить основой нового метода анализа твердотельных наноструктур, в которых кластеры одного вещества распределены в матрице другого. Он отличается от „молекулярного“ анализа [11] и основан не на выделении ковалентно связанных групп атомов в полном спектре вторичных ионов, а на различии в вероятности выхода ионов различного типа в зависимости от соотношения концентраций атомов в образце.

Работа поддерживалась программами президиума РАН и РФФИ, проект № 12-02-00548. В работе использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН.

Список литературы

- [1] Gao Y. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 67. P. 3760.
- [2] Gautier B., Dupuy J.C., Dubois C., Bonneau M., Delmas J., Vallard J.P., Bremond G., Brenier R. // *Thin Solid Films.* 1997. V. 294. P. 54.
- [3] Gavelle M., Scheid E., Cristiano F., Armand C., Hartmann J.-M., Campidelli Y., Halimaoui A., Fazzini P.-F., Marcelot O. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 074904.

- [4] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Лобанов Д.Н., Новиков А.В., Юрасов Д.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 6. С. 93.
- [5] Sanchez-Almazan F., Napolitani E., Carnera A., Drigo A.V., Izella G., von Kanel H., Berti M. // Appl. Surface Science. 2004. V. 231–232. P. 704.
- [6] Junel M., Laugier F. // Appl. Surface Science. 2004. V. 231–232. P. 698.
- [7] Saha B., Chakraborty P. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2007. V. 258. P. 218.
- [8] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Лобанов Д.Н., Новиков А.В., Юрасов Д.В. // ФТП. 2010. Т. 44. С. 418.
- [9] Юнин П.А., Дроздов Ю.Н., Дроздов М.Н., Новиков А.В., Юрасов Д.В. // ФТП. 2012. Т. 46. С. 1515.
- [10] De Seta M., Capellini G., Evangelisti F., Ferrari C., Lazzarini L., Salviati G., Peng R.W., Jiang S.S. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 043 518.
- [11] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Пахомов Г.Л., Травкин В.В., Юнин П.А. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 24. С. 45.