

Количественная калибровка и послойный анализ концентрации германия в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ методом вторично-ионной масс-спектрометрии

© М.Н. Дроздов[¶], Ю.Н. Дроздов, А.В. Новиков, П.А. Юнин, Д.В. Юрасов

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 28 ноября 2013 г. Принята к печати 19 декабря 2013 г.)

Обсуждаются режимы количественного анализа концентрации германия в слоях $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ методом вторично-ионной масс-спектрометрии, позволяющие минимизировать нелинейные матричные эффекты. Для установки TOFSIMS-5 с времяпролетным масс-анализатором апробированы режимы анализа, использующие различные типы вторичных ионов при распылении ионами цезия: положительные GeCs^+ , SiCs^+ и отрицательные Ge^- , Si^- . В отличие от существующих работ для установок TOFSIMS показана линейная зависимость отношения концентраций ионов Ge^-/Si^- от величины $x/(1-x)$. Предложено два новых варианта линейных калибровок для концентрации германия с использованием кластерных вторичных ионов Ge_2^- . Определены калибровочные коэффициенты для всех линейных калибровок при разных энергиях распыляющих ионов цезия и зондирующих ионах Bi^+ и Bi_3^+ . Впервые установлено, что среди возможных режимов количественного послойного анализа концентрации германия в многослойных гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ наилучшее разрешение по глубине обеспечивает режим калибровки, использующий элементарные отрицательные вторичные ионы Ge^- и Si^- .

1. Введение

Количественный анализ элементного состава полупроводниковых гетероструктур методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) существенно различается для элементов примеси и матрицы. Для элементов примеси с низкой концентрацией был разработан и давно вошел в практические руководства по ВИМС метод факторов относительной чувствительности (см., например, [1]). Этот метод основан на линейной зависимости интенсивности эмиссии вторичных ионов для элементов примеси от их концентрации, что позволяет использовать небольшой набор тестовых структур для калибровки чувствительности в практических исследованиях. Для элементов матрицы зависимость интенсивности пучка вторичных ионов от концентрации элементов оказывается нелинейной, а часто и немонотонной — например, для структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Это связано с проявлением так называемых матричных эффектов — зависимости коэффициента ионизации распыляемых атомов от атомного окружения в твердом теле. Поэтому для количественного анализа таких элементов необходим большой набор тестовых структур в широком диапазоне концентраций. Однако даже и в этом случае при немонотонной зависимости интенсивности от концентрации результаты анализа будут неоднозначными. Для компенсации матричных эффектов при количественном анализе полупроводниковых гетероструктур было предложено несколько подходов. Наибольшее распространение получил подход MCs^+ , в котором распыление производится ионами цезия, а для анализа элемента M регистрируются положительные кластерные вторичные ионы MCs^+ или MCs_2^+ . Этот подход первоначально был предложен в работе [2] для полупроводниковых соеди-

нений на основе $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ — $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, для которых интенсивность эмиссии вторичных ионов CsIn^+ и CsAl^+ линейно зависит от концентрации In или Al и матричные эффекты отсутствуют. Позднее этот подход был апробирован и при анализе структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [3]. В отличие от структур $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, в структурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ компенсация матричных эффектов не означает их отсутствие — интенсивность эмиссии вторичных ионов GeCs^+ нелинейно зависит от концентрации германия x . Линейной оказывается зависимость отношения $\text{GeCs}^+/\text{SiCs}^+$ от величины $x/(1-x)$:

$$\text{GeCs}^+/\text{SiCs}^+ = K_1[x/(1-x)]. \quad (1)$$

Это следует иметь в виду, поскольку часто (см., например, [4]) подход MCs^+ ассоциируется с линейной зависимостью интенсивности эмиссии таких вторичных ионов от концентрации элементов и находятся теоретические модели, обосновывающие такую зависимость. Тем не менее использование линейной зависимости (1) является очень удобным для количественного анализа концентрации германия в структурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

Кроме зависимости (1), в работе [3] была обнаружена подобная зависимость и для других типов вторичных ионов, $^{70}\text{Ge}^+$ и $^{30}\text{Si}^+$, при распылении ионами кислорода:

$$^{70}\text{Ge}^+ / ^{30}\text{Si}^+ = K_2[x/(1-x)]. \quad (2)$$

Исследования структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ были продолжены в работах [5–11] для разных условий анализа и диапазона концентрации германия. В работе [7] был найден еще один вариант компенсации матричных эффектов, использующий отрицательные вторичные ионы $^{70}\text{Ge}^-$ и $^{30}\text{Si}^-$ при распылении ионами цезия. Для отношения их интенсивностей также выполняется линейная зависимость, аналогичная (1), (2):

$$^{70}\text{Ge}^- / ^{30}\text{Si}^- = K_3[x/(1-x)]. \quad (3)$$

[¶] E-mail: drm@ipm.sci-nnov.ru

В работе [8] показано, что наряду со вторичными ионами GeCs^+ , SiCs^+ линейному соотношению (1) удовлетворяют и вторичные ионы GeCs_2^+ , SiCs_2^+ . При этом интенсивность эмиссии ионов $\text{Ge}(\text{Si})\text{Cs}_2^+$ оказывается в несколько раз выше, чем $\text{Ge}(\text{Si})\text{Cs}^+$, что делает их более удобными для анализа структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Для вторичных ионов GeCs_2^+ в работе [8] установлено также отсутствие матричных эффектов, т.е. сигнал ионов $\text{GeCs}_2^+ \propto x$, однако этот результат не был повторен в других работах. Полученные выражения (1)–(3) стали основой количественного анализа концентрации германия в слоях $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, в работе [11] найдено хорошее соответствие с результатами измерения x другими методами и для многослойных структур.

Перечисленные варианты линейной калибровки концентрации германия были получены для установок ВИМС с магнитосекторным и квадрупольным масс-анализаторами. Для установок ВИМС с времяпролетным масс-анализатором работ по калибровке значительно меньше, что вполне объяснимо, так как этот тип установок сравнительно недавно стал использоваться для анализа полупроводниковых гетероструктур. Ясно, что простое перенесение результатов, полученных для установок ВИМС с магнитосекторным и квадрупольным масс-анализаторами, на установки с времяпролетным масс-анализатором неоправданно: для установок первого типа один и тот же ионный пучок выполняет роль и распыляющего, и зондирующего. Поэтому анализируется распыляемый материал. Для установок ВИМС с времяпролетным масс-анализатором функции зондирования и распыления разделены между двумя различными ионными пучками. Здесь по аналогии с методом электронной оже-спектроскопии анализируется материал, остающийся на поверхности в измененном слое. Конечно, зондирующий ионный пучок также распыляет поверхность, однако для него скорость распыления очень мала и для него выполняется условие статического режима ВИМС.

В работе [12] было проведено сравнение подхода MCs^+ для структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при использовании установок ВИМС разного типа: CAMECA IMS-5F с магнитосекторным масс-анализатором и TOFSIMS-5 времяпролетного типа. Показано, что выражение (1) справедливо для обоих типов установок, хотя погрешность линейной аппроксимации для TOFSIMS-5 оказалась больше: коэффициент корреляции $R_L = 0.9997$ для магнитосекторного масс-анализатора и 0.9974 для времяпролетного. В работе [13] для установки TOFSIMS-5 показано, что для вторичных ионов $^{70}\text{Ge}^-$ и $^{30}\text{Si}^-$ при распылении ионами цезия линейная зависимость (3) сохраняется лишь до $x \approx 0.33$, при более высокой концентрации германия возникает значительное отклонение от линейной зависимости. Как альтернативный вариант компенсации матричных эффектов при анализе структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ для установок ВИМС времяпролетного типа был предложен новый подход анализа полного спектра вторичных ионов при распылении ионами цезия (full spectrum approach) [14,15]. В работах [13,16] этот подход

модернизировался для одновременного анализа элементов примеси и матрицы. Подход полного спектра основан на суммировании всех элементарных и кластерных вторичных ионов, содержащих атомы Ge и Si, вплоть до шестого порядка — Ge_6Si_6 . Показано [13–16], что данный подход позволяет компенсировать матричные эффекты во всем диапазоне концентрации германия x от 0 до 1. В качестве возможного объяснения предполагается [13,15,16], что суммирование всех эмитируемых вторичных ионов равносильно анализу потока распыляемых нейтральных атомов, для которого матричные эффекты отсутствуют. Однако такой подсчет оказывается очень трудоемким и практически неудобным для послойного анализа, поскольку необходимо суммирование текущих значений не менее 40 линий в масс-спектре. Кроме того, по разрешению по глубине этот метод, уступает другим методам компенсации матричных эффектов [16].

В данной работе проведено исследование применимости подходов MCs^+ (выражение (1)) и Ge^- , Si^- (выражение (3)) для количественного анализа концентрации германия в структурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($0 < x < 0.6$) методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии на установке TOFSIMS-5. Эти исследования являются развитием работы [17], где концентрация германия была ограничена значением $x = 0.38$. Показана применимость линейной аппроксимации (1), (3) для двух энергий распыляющих ионов цезия 1 и 2кэВ, наиболее часто используемых при послойном анализе в установке TOFSIMS-5, а также для различных зондирующих пучков — Bi^+ и Bi_3^+ . Предложен новый нелинейный режим калибровки, использующий для регистрации кластерные вторичные ионы Ge_2^- . Этот режим обсуждался в работе [6], однако впоследствии не получил развития. Кроме того, проведено сопоставление результатов количественного послойного анализа структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, полученных в различных режимах измерения. В отличие от элементов примеси, где используются линии масс-спектра элемента с максимальной интенсивностью, для элементов матрицы, в частности Ge, возможно использование нескольких линий с высокой интенсивностью, при этом в равной степени обеспечивается компенсация матричных эффектов. Ясно, что при выборе режима послойного количественного анализа необходимо использовать режим с наилучшим разрешением по глубине. Однако, насколько нам известно, сопоставления разрешения по глубине для различных режимов количественной калибровки до настоящего времени не проводилось (за исключением уже упоминавшейся работы [16] для подхода полного спектра). Следует отметить, что в данной работе мы ограничились режимом распыления ионами цезия, распыление ионами кислорода не рассматривается. В работе [18] мы обнаружили, что для ионов кислорода при используемых в установке TOFSIMS-5 углах падения распыляющих ионов 45° в структурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ происходит быстрое развитие шероховатости дна кратера, среднеквадратичная шероховатость S_q составляет 3–5 нм на глубине 1 мкм. Это снижает результирующее

разрешение по глубине. В то же время при распылении ионами цезия шероховатость S_q возрастала лишь незначительно, от 0.8 до 1.2 нм, на глубине ~ 1 мкм. Поэтому для количественного послойного анализа гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с тонкими слоями и резкими переходами на установке TOF.SIMS-5 режим распыления ионами цезия более предпочтителен.

2. Методика эксперимента

Для калибровки чувствительности относительно Ge были выращены две структуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ #A и #B, каждая из которых состояла из трех слоев твердого раствора по 200 нм толщиной со ступенчатым профилем x . Структуры выращены на подложках Si(001) методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Riber SIVA-21. Концентрация германия x в отдельных слоях определялась методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker Discover D8 с учетом отклонения периода решетки твердого раствора от закона Вегарда, что позволяло повысить точность измерения. Концентрация германия и степень релаксации упругих напряжений отдельных слоев для структур #A и #B приведены в табл. 1 и 2. Сопоставление режимов послойного анализа с разными вариантами калибровки проведено с использованием двух многослойных структур с „толстыми“ (#C) и „тонкими“ (#D) слоями. Структура #C состояла из 10 слоев $\text{Ge}_{0.37}\text{Si}_{0.63}$ толщиной 12.3 нм, разделенных слоями Si толщиной 34 нм. Структура #D состояла из трех δ -слоев Ge толщиной 2 монослоя каждый, разделенных слоями Si, период структуры составлял 40.3 нм.

Измерения методом ВИМС проводились на установке TOF.SIMS-5 с времяпролетным масс-анализатором и двумя ионными пушками с разными функциями — зондирование или распыление. Для распыления использовались ионы цезия Cs^+ с энергиями 1 и 2 кэВ и током пучка ~ 100 нА. Зондирование проводилось ионами висмута, элементарными Bi^+ или кластерными Bi_3^+ , с энергией 25 кэВ и током пучка 1 пА. Размер кратера травления составлял от 200×200 до 400×400 мкм, зондировалась центральная часть кратера размером от 40×40 до 80×80 мкм соответственно. Регистрировались либо положительные (для режима MCs^+), либо отрицательные (Ge^- , Si^- и Ge_2^-) вторичные ионы. Более подробное описание послойного анализа на установке TOF.SIMS-5 приводится в работе [18].

Глубина кратера, необходимая для калибровки скорости распыления, определялась с использованием оптического профилометра Talysurf CCI 2000.

3. Результаты эксперимента

3.1. Калибровка концентрационной шкалы германия в подходе MCs^+

На рис. 1, а приведены профили распределения положительных вторичных ионов GeCs, SiCs, GeCs₂ и

Таблица 1. Концентрация германия и степень релаксации в структуре #A

Номер слоя от подложки Si	Концентрация Ge, %	Степень релаксации слоя
1	9.2 ± 0.5	0.08
2	29.2 ± 0.5	0.75
3	47.2 ± 1	0.76

Таблица 2. Концентрация германия и степень релаксации в структуре #B

Номер слоя от подложки Si	Концентрация Ge, %	Степень релаксации слоя
1	21.5 ± 0.5	0.8
2	40.8 ± 0.5	0.9
3	58.3 ± 0.5	0.8

Таблица 3. Калибровочный коэффициент K_1 и коэффициент корреляции для выражения (1)

Регистрируемые ионы	Энергия ионов Cs, кэВ	K_1	R_L
GeCs ⁺ , SiCs ⁺	1	0.63	0.999
	2	0.63	0.9984
GeCs ₂ ⁺ , SiCs ₂ ⁺	1	0.69	0.9995
	2	0.74	0.999

Таблица 4. Калибровочный коэффициент K_4 и коэффициент корреляции для выражения (4)

Регистрируемые ионы	Энергия ионов Cs, кэВ	K_1	R_L
GeCs ⁺ , SiCs ⁺	1	0.77	0.9993
	2	0.77	0.9994
GeCs ₂ ⁺ , SiCs ₂ ⁺	1	0.83	0.9993
	2	0.86	0.9997

SiCs₂ для структуры #A, полученные при распылении ионами Cs⁺ с энергией 2 кэВ. Использовались кластерные зондирующие ионы Bi_3^+ , поскольку это повышает интенсивность пучка перечисленных вторичных ионов в 3–5 раз в сравнении с Bi^+ . Аналогичные профили были получены и для структуры #B. Интенсивность пучка вторичных ионов усреднялась для каждого слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, на основе этих данных строились калибровочные кривые. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности пучка вторичных ионов GeCs⁺ и GeCs₂⁺ от концентрации германия x . Для ионов GeCs⁺ эта зависимость далека от линейной ($R_L = 0.986$). Для ионов GeCs₂⁺ степень

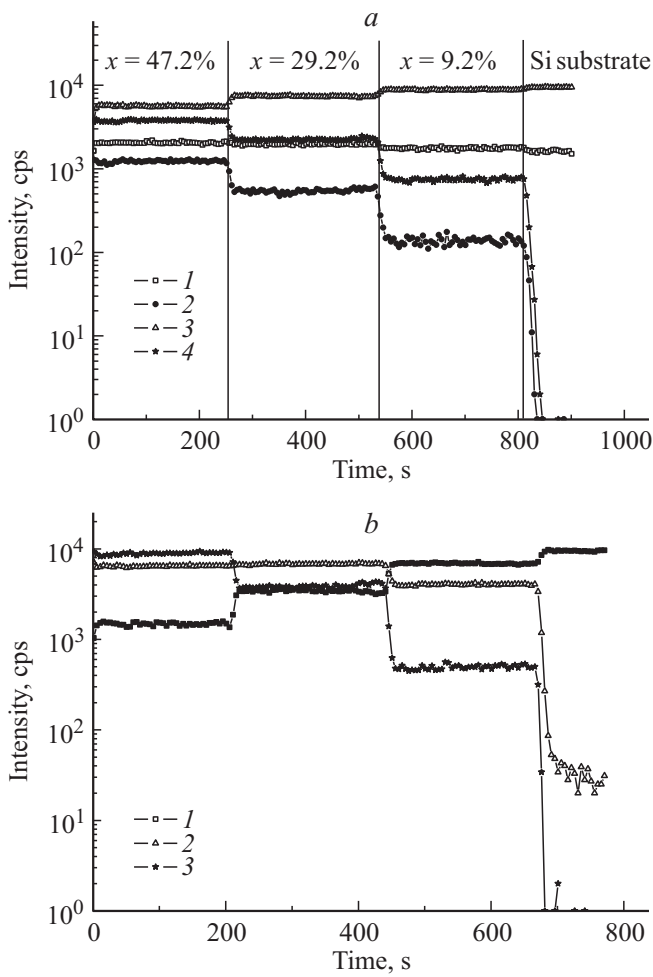


Рис. 1. Профили распределения во времени интенсивности эмиссии вторичных ионов в структуре #А, полученные при распылении ионами цезия с энергией 2кэВ: *a* — положительные ионы SiCs⁺ (1), GeCs⁺ (2), SiCs₂⁺ (3), GeCs₂⁺ (4); *b* — отрицательные ионы ³⁰Si⁻ (1), ⁷⁴Ge⁻ (2), Ge₂⁻ (3).

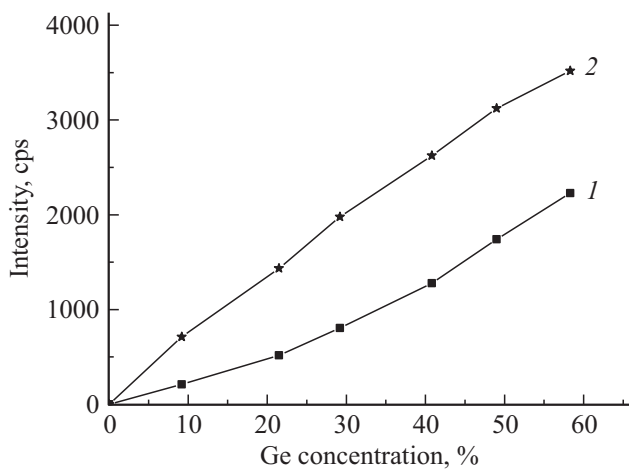


Рис. 2. Зависимости интенсивности эмиссии положительных вторичных ионов GeCs⁺ (1) и GeCs₂⁺ (2) от концентрации германия.

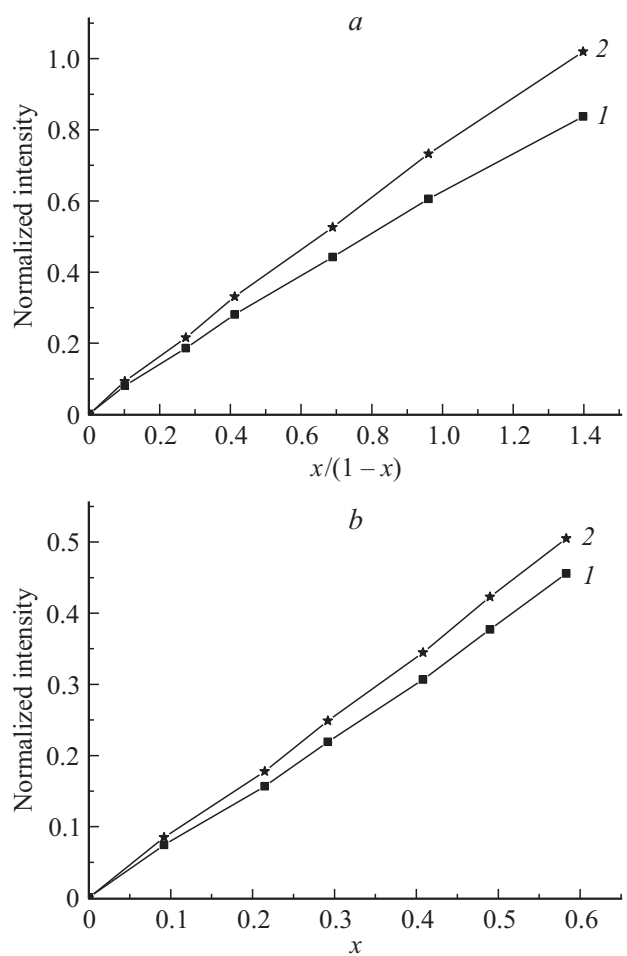


Рис. 3. Калибровочные кривые для вторичных ионов: GeCs⁺ (1), GeCs₂⁺ (2); *a* — на основе выражения (1), *b* — на основе выражения (4).

линейности выше ($R_L = 0.997$), однако, на наш взгляд, эти данные не позволяют говорить о полном отсутствии матричных эффектов.

Калибровочные кривые на основе выражения (1) (рис. 3, *a*) показывают линейную зависимость интенсивности от величины $x/(1-x)$, значения коэффициента K_1 и коэффициента корреляции R_L приведены в табл. 3. Мы обнаружили, что более высокие значения коэффициента корреляции в подходе MCs^+ вплоть до 0.9997 можно получить с использованием вместо (1) другого выражения для нормировки:

$$GeCs_{1(2)}/(GeCs_{1(2)} + SiCs_{1(2)}) = K_4x. \quad (4)$$

Калибровочные кривые на основе выражения (4) приведены на рис. 3, *b*, коэффициент K_4 и коэффициент корреляции — в табл. 4. Как видим, степень линейности полученных зависимостей оказывается выше, чем в работе [12] для подобной установки TOFSIMS-5, и близка к лучшим данным для установки Samesa с магнитосекторным масс-спектрометром.

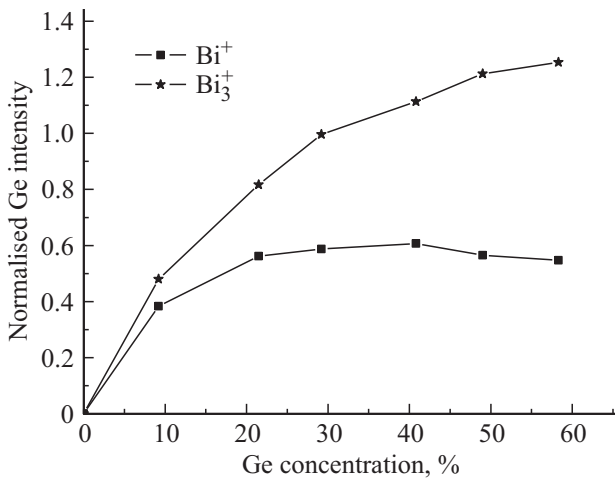


Рис. 4. Зависимости интенсивности эмиссии отрицательных вторичных ионов ⁷⁴Ge от концентрации германия для зондирующих ионов Bi⁺ и Bi₃⁺.

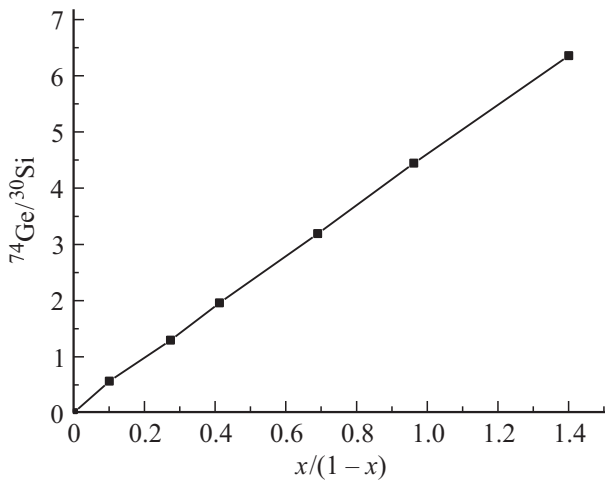


Рис. 5. Калибровочная кривая на основе выражения (1) для энергии распыляющих ионов Cs 2кэВ при зондировании ионами Bi⁺.

3.2. Калибровка концентрационной шкалы германия в отрицательных вторичных ионах

Профили распределения интенсивности эмиссии отрицательных вторичных ионов ³⁰Si, ⁷⁴Ge и Ge₂ показаны на рис. 1, b. Такие измерения для структур #А и #В проведены для двух энергий распыляющих ионов цезия 1 и 2 кэВ и зондирующих ионов Bi⁺ и Bi₃⁺. Заметим, что в упоминавшихся выше работах для анализа германия использовался изотоп ⁷⁰Ge, поскольку в масс-спектре вторичных ионов линия основного изотопа ⁷⁴Ge перекрывается с линиями кластерных вторичных ионов ²⁹Si₂O и ²⁸Si³⁰SiO, что искажает результаты при малых концентрациях германия. В установке TOF.SIMS-5 реализуется очень высокое разрешение по массам, M/ΔM > 10000, что позволяет разделить эти кластерные линии и линию ⁷⁴Ge. Поэтому в данной

работе для калибровки используется основной изотоп германия ⁷⁴Ge, который имеет наибольшую концентрацию. Зависимость интенсивности ⁷⁴Ge от величины x имеет нелинейный характер; кроме того, для зондирующих ионов Bi⁺ эта зависимость не монотонна (рис. 4). На рис. 5 показана калибровочная зависимость на основе выражения (3), соответствующие коэффициенты K₃ и R_L для разных энергий ионов Cs и зондирующих пучков Bi⁺ и Bi₃ приведены в табл. 5. Как видно из рис. 5, линейность зависимости отношения ⁷⁴Ge/³⁰Si от x/(1-x) сохраняется во всем исследуемом диапазоне до x = 0.6. Коэффициент корреляции для всех условий анализа в табл. 5 превышает 0.9995. Полученные результаты отличаются от данных работы [13] для такой же установки TOF.SIMS-5, где при концентрации германия x > 0.33 возникало значительное отклонение от линейной зависимости (3).

Наряду с линейной зависимостью (3) для отношения Ge/Si в работе [6] наблюдалась нелинейная зависимость для кластерных вторичных ионов: Ge₂/Si ∝ [x/(1-x)]^{1.78}. На основе этих данных в работах [6,8] делались утверждения о возможности компенсации матричных эффектов с использованием вторичных ионов Ge₂, однако какие-либо конкретные результаты в этом направлении нам не известны. На рис. 6, a приведена зависимость отношения Ge₂/³⁰Si от величины x/(1-x). На начальном участке x до 0.4 наилучшей аппроксимацией этой зависимости оказывается квадратичная: Ge₂/³⁰Si ∝ [x/(1-x)]². Более наглядно это следует из рис. 6, b, где приведена зависимость (Ge₂/³⁰Si)^{1/2} от x/(1-x). В диапазоне 0 < x < 0.4 эта зависимость с очень высокой точностью аппроксимируется линейной:

$$(Ge_2/^{30}Si)^{1/2} = K_5[x/(1-x)]. \tag{5}$$

Параметры этой аппроксимации приведены в табл. 5, коэффициент корреляции также превышает 0.9995.

Таблица 5. Калибровочные коэффициенты и коэффициент корреляции для отрицательных вторичных ионов — выражения (3), (5), (6)

Регистрируемые ионы и номер K	Энергия ионов Cs, кэВ	Зондирующие ионы	K	R _L
⁷⁴ Ge/ ³⁰ Si, K ₃	1	Bi	4.5	0.9995
		Bi ₃	5.11	0.9999
	2	Bi	4.55	0.9998
		Bi ₃	5.24	0.9996
(Ge ₂ / ³⁰ Si) ^{1/2} , K ₅	1	Bi	2.51	0.9996
		Bi ₃	2.65	0.9996
	2	Bi	3.14	0.9997
		Bi ₃	3.1	0.9999
Ge ₂ / ⁷⁴ Ge, K ₆	1	Bi	1.39	0.998
		Bi ₃	1.32	0.9987
	2	Bi	2.1	0.9983
		Bi ₃	1.9	0.9975

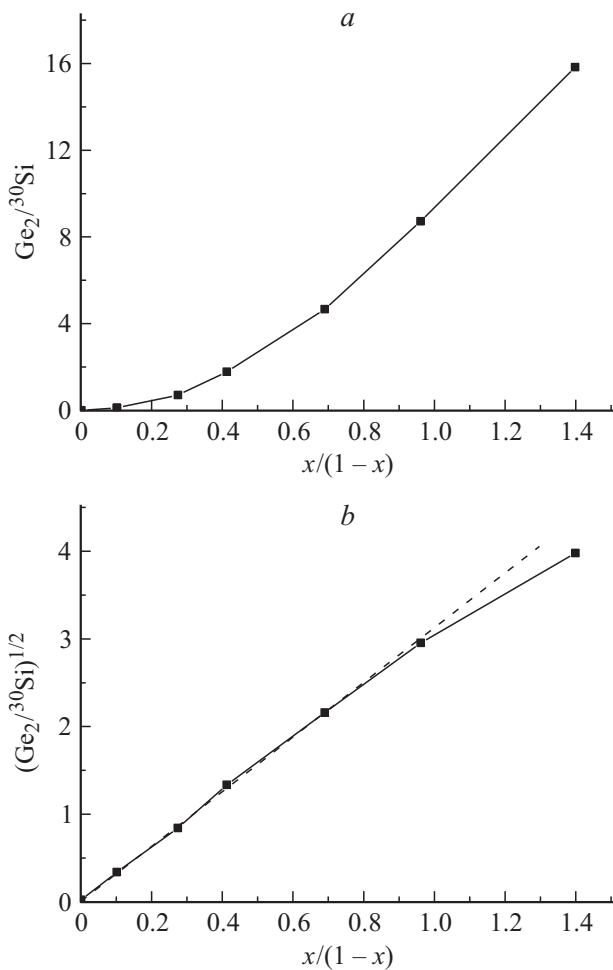


Рис. 6. Калибровочные кривые для кластерных вторичных ионов Ge_2 : a — отношение $\text{Ge}_2/^{30}\text{Si}$, b — $(\text{Ge}_2/^{30}\text{Si})^{1/2}$.

Интенсивности пучков отрицательных ионов ^{30}Si , ^{74}Ge и Ge_2 измеряются параллельно в одном режиме анализа; нетрудно видеть, что выражения (3), (5) могут быть преобразованы к виду, в котором отсутствует интенсивность эмиссии ^{30}Si :

$$\text{Ge}_2/^{74}\text{Ge} = K_6[x/(1-x)], \quad (6)$$

где $K_6 = K_5^2/K_3$.

В табл. 5 приведены параметры линейной аппроксимации (6), полученные из измеренных профилей распределения вторичных ионов (рис. 1, b). Как видим, погрешность линейной аппроксимации (6) оказывается существенно больше, чем для выражений (3) и (5). Основной вклад в эту погрешность вносит область малых концентраций Ge, в которой малы значения как числителя, так и знаменателя в левой части выражения (6). В то же время использование калибровки Ge_2/Ge может иметь преимущества при больших концентрациях германия вблизи 1, где для выражения (3) будет проблемой точность нормировки на Si.

Таким образом, при измерениях структур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в режиме отрицательных вторичных ионов при распы-

лении ионами Cs можно расширить варианты калибровки Ge и наряду с выражением (3) использовать выражения (5) и (6).

3.3. Количественный послойный анализ концентрации германия с использованием различных режимов калибровки

В данном разделе приведены результаты количественного анализа для гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$, полученные на установке TOFSIMS-5 с использованием различных вариантов калибровки концентрации Ge: (3), (4), (5) и (6). На рис. 7 показан профиль x в структуре #C с 10 „толстыми“ слоями с использованием калибровок (3) и (4), а на рис. 8 — с калибровками (3), (5), (6). Из рис. 7, b и 8, где более детально показаны только 2 слоя $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, очень наглядно следует, что все эти варианты калибровки в данном случае равноценны и дают полностью совпадающие профили x .

На рис. 9 и 10 приведены профили x в структуре #D с δ -слоями Ge. Рис. 9, a и b получены в режиме регистра-

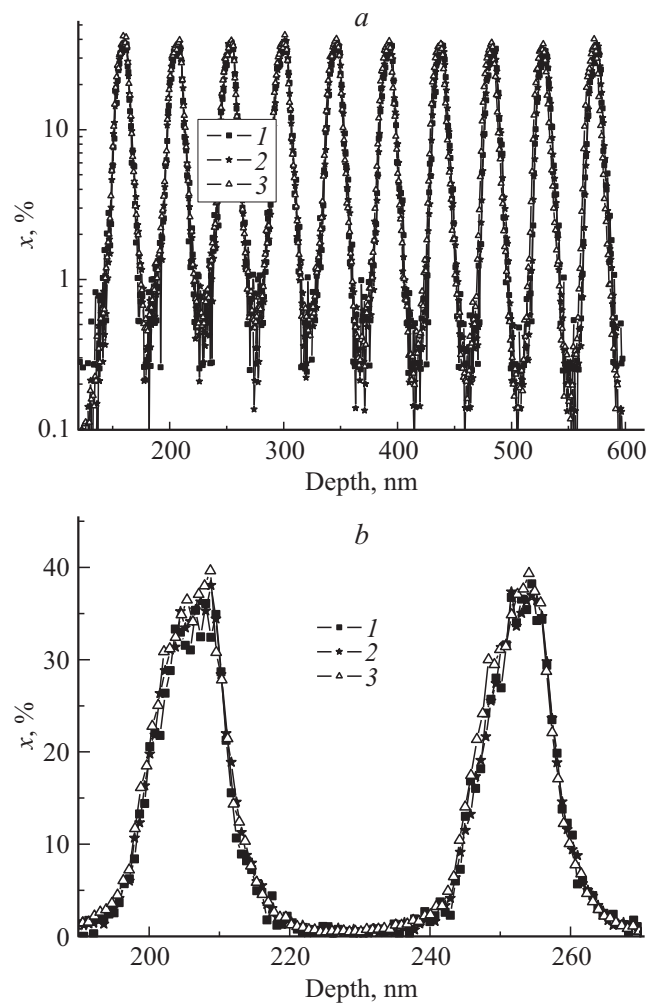


Рис. 7. Профили концентрации германия по глубине в структуре #C с использованием калибровок (3) и (4): 1 — $\text{GeCs}/(\text{GeCs} + \text{SiCs})$, 2 — $\text{GeCs}_2/(\text{GeCs}_2 + \text{SiCs}_2)$, 3 — $^{74}\text{Ge}/^{30}\text{Si}$.

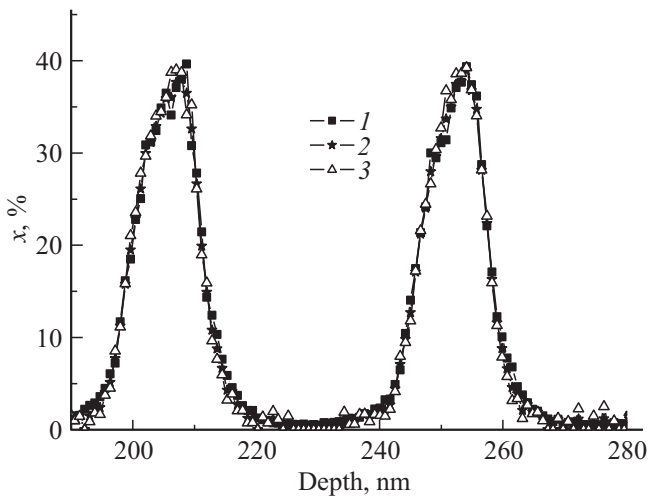


Рис. 8. Профили концентрации германия в двух слоях структуры #C с использованием калибровок (3), (5), (6): 1 — $^{74}\text{Ge}/^{30}\text{Si}$, 2 — $(\text{Ge}_2/^{30}\text{Si})^{1/2}$, 3 — Ge_2/Ge .

ции отрицательных вторичных ионов для линейной (3) и нелинейных (4), (5) режимов калибровки. На рис. 10 проведено сопоставление режима калибровки (3) и режима MCs^+ с максимальной чувствительностью — GeCs_2^+ (данные измерений GeCs_2^+ не приводятся из-за низкого отношения сигнала к шуму). Как видим, для структуры с тонкими слоями Ge с использованием различных калибровок результаты различаются, что свидетельствует о различном разрешении по глубине при измерениях. Среди использованных режимов количественного анализа наибольшее значение концентрации x в δ -слоях Ge регистрируется для калибровки (3) на основе элементарных вторичных ионов $^{74}\text{Ge}/^{30}\text{Si}$. Остальные режимы измерения x (рис. 9, b и 10) приводят к меньшему значению концентрации x в максимуме δ -слоя; следовательно, эти режимы имеют более низкое разрешение по глубине. Причина различия в разрешении по глубине в данное время представляется неоднозначной. Послойный анализ во всех этих режимах проводился при распылении ионами Cs с одинаковой энергией 1 кэВ в одной геометрии падения на поверхность образца. Поэтому все артефакты ионного распыления — атомное перемешивание, развитие шероховатости поверхности и инструментальная погрешность — совпадают. В соответствии с моделью MRI (mixing-roughness-information depth) [19] различие в этом случае может быть связано с разной глубиной выхода различных вторичных ионов, используемых в калибровках. Однако, согласно имеющимся представлениям о формировании и эмиссии кластерных вторичных ионов, глубина выхода для них должна быть наименьшая, что противоречит наблюдавшимся результатам, свидетельствующим об ухудшении разрешения по глубине. Более вероятным нам представляется другая причина различия разрешения по глубине — различие в длительности переходного процесса установления стационарного режима эмиссии кластерных и элементарных вторичных ионов. Более сложные

кластерные вторичные ионы требуют большего времени распыления, чем элементарные, что, возможно, и проявляется в ухудшении разрешения по глубине. Заметим,

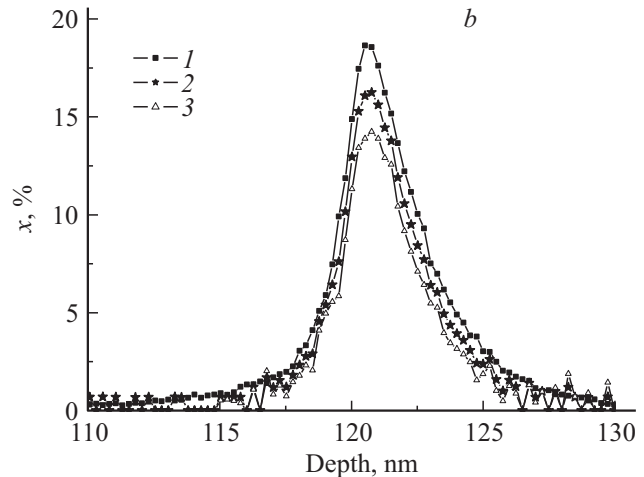
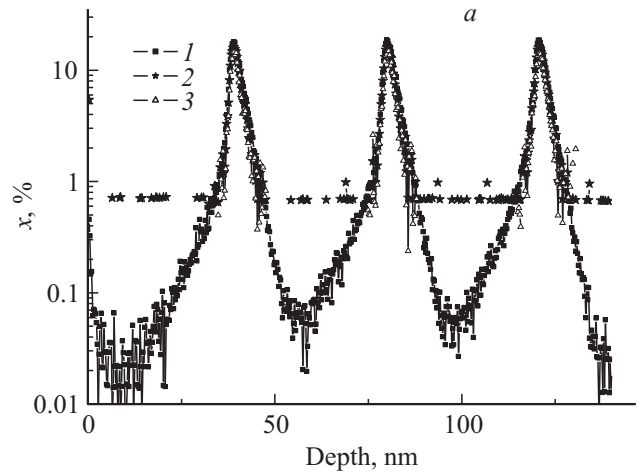


Рис. 9. Профили концентрации германия по толщине в структуре #D с использованием калибровок (3), (4), (5): 1 — $^{74}\text{Ge}/^{30}\text{Si}$, 2 — $(\text{Ge}_2/^{30}\text{Si})^{1/2}$, 3 — Ge_2/Ge .

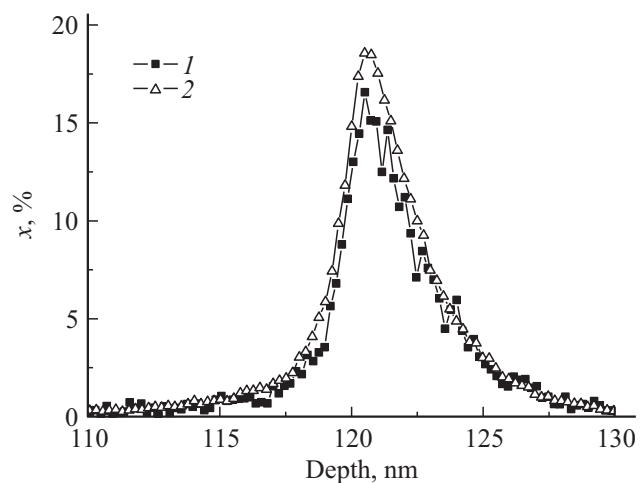


Рис. 10. Профили концентрации германия по толщине в третьем слое структуры #D с использованием калибровок (3) и (4): 1 — $\text{GeCs}_2/(\text{GeCs}_2 + \text{SiCs}_2)$, 2 — $^{74}\text{Ge}/^{30}\text{Si}$.

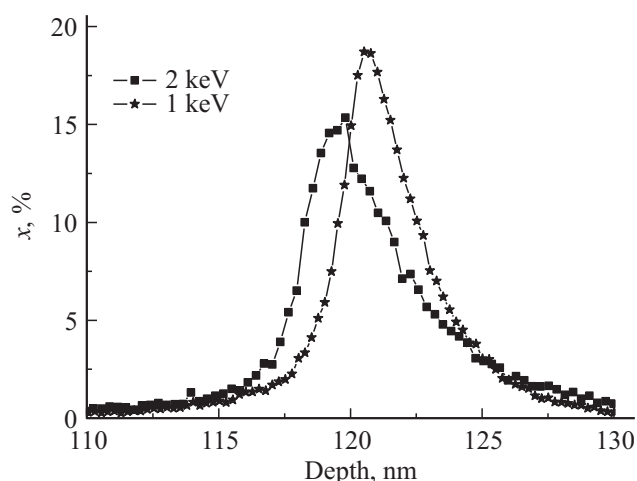


Рис. 11. Профили концентрации германия по толщине в третьем слое структуры #D с использованием калибровки $(3) {}^{74}\text{Ge}/{}^{30}\text{Si}$ при разной энергии распыляющих ионов цезия.

что модель MRI справедлива лишь для установившегося стационарного режима распыления и не может быть использована для нестационарного процесса. Известная ее модификация для описания нестационарного процесса применима лишь для самого начала процесса распыления поверхности [20]. Ясно, что при прохождении фронтом распыления резких границ раздела или тонких слоев нестационарные процессы также будут играть важную роль. Более детально влияние нестационарных процессов на эмиссию элементарных и кластерных ионов еще предстоит выяснить.

Отметим также, что из рис. 9 и 10 мы не можем определить величину разрешения по глубине непосредственно по ширине профилей — все кривые имеют близкие значения ширины профиля, несмотря на различные значения величины x в максимуме. Иная ситуация наблюдается при послойном анализе структуры #D с использованием одного типа вторичных ионов и разной энергии распыляющих ионов Cs (рис. 11). Профили x , полученные с энергиями 1 и 2 кэВ, различаются как по максимальному значению, так и по ширине. Кроме того, наблюдается сдвиг профиля к поверхности при более высокой энергии распыляющих ионов. Эти различия профиля x при разных энергиях распыляющих ионов могут быть полностью объяснены моделью MRI [21]. Такой результат еще раз показывает, что процесс количественного послойного анализа с использованием для регистрации разных вторичных ионов для одного элемента не укладывается в рамки модели Хоффмана и требует нового модельного описания.

4. Заключение

В работе показано, что для количественного анализа концентрации германия в структурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ методом ВИМС на установке TOF.SIMS-5 могут быть использованы два типа ионов: кластерные вторичные ионы MCs^+ и

элементарные отрицательные ионы Ge^- и Si^- . В диапазоне концентраций германия от 0 до 0,6 оба этих подхода имеют линейные калибровочные зависимости с коэффициентом корреляции, близким к 1 (выше 0,9995). Экспериментально определены коэффициенты наклона калибровочных линий для двух энергий распыляющих ионов Cs при зондировании ионами Vi^+ или Vi_3^+ . Не подтверждается отсутствие матричных эффектов в структурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ни для одного из типов вторичных ионов в этих подходах. Линейный характер калибровки обеспечивается лишь для отношения вторичных ионов Ge и Si или их комбинаций, для которых происходит компенсация матричных эффектов. Впервые показано, что в диапазоне концентрации германия от 0 до 0,4 для отношения $\text{Ge}_2/{}^{30}\text{Si}$ обеспечивается квадратичная зависимость от отношения $x/(1-x)$. На основе этого предложены два новых варианта калибровки для вторичных ионов $(\text{Ge}_2/{}^{30}\text{Si})^{1/2}$ и Ge_2/Ge , имеющих линейную зависимость от $x/(1-x)$. Определены калибровочные коэффициенты для этих вторичных ионов при разных условиях анализа.

Все предложенные режимы калибровки апробированы при количественном послойном анализе гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$. Для структур с толстыми слоями $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (~ 10 нм) полученные профили x совпадают для всех перечисленных вариантов калибровки. Это доказывает правомерность их использования в практике ВИМС. Для структур с тонкими слоями ($< 1-2$ нм) профили x , измеренные с различными режимами калибровки, различаются. Это показывает разное разрешение по глубине для разных вариантов регистрируемых вторичных ионов. Наилучшее разрешение по глубине достигается для элементарных отрицательных вторичных ионов германия и кремния. Различие в разрешении мы связываем с большей длительностью формирования стационарного процесса эмиссии кластерных вторичных ионов в сравнении с элементарными. Более детально процессы послойного анализа с использованием различных вторичных ионов для одного элемента еще предстоит выяснить.

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

Список литературы

- [1] R.G. Wilson. Intern. J. Mass Spectrometry and Ion Processes, **143**, 43 (1995).
- [2] Y. Gao. J. Appl. Phys., **67**, 3760 (1988).
- [3] B. Gautier, J.C. Dupuy, C. Dubois, M. Bonneau, J. Delmas, J.P. Vallard, G. Bremond, R. Brenier. Thin Sol. Films, **294**, 54 (1997).
- [4] B. Saha, P. Chakraborty. Nucl. Instr. Meth. B, **258**, 218 (2007).
- [5] G. Dong, C. Liangzhen, L. Rong, A.T.S. Wee. Surf. Interface Anal., **32**, 171 (2001).
- [6] F. Sanchez-Almazan, E. Napolitani, A. Carnera, A.V. Drigo, G. Izella, H. von Kanel, M. Berti. Appl. Surf. Sci., **231-232**, 704 (2004).

- [7] M. Junel, F. Laugier. Appl. Surf. Sci., **231–232**, 698 (2004).
- [8] M. Gavelle, E. Scheid, F. Cristiano, C. Armand, J.-M. Hartmann, Y. Campidelli, A. Halimaoui, P.-F. Fazzini, O. Marcelot. J. Appl. Phys., **102**, 074904 (2007).
- [9] R. Pureti, W. Vandervorst. Surf. Interface Anal., **45**, 402 (2013).
- [10] G. Prudon, C. Dubois, B. Gautier, J.C. Dupuy, J.P. Graf, Y. Le Gall, D. Muller. Surf. Interface Anal., **45**, 376 (2013).
- [11] K.J. Kim, J.S. Jang, D.W. Moon, H.J. Kang. Metrologia, **47**, 253 (2010).
- [12] D. Marselhan, J.P. Barnes, F. Fillot, J.M. Hartmann, P. Holliger. Appl. Surf. Sci., **255**, 1412 (2008).
- [13] M. Py, J.P. Barnes, J.M. Hartmann. Surf. Interface Anal., **43**, 539 (2011).
- [14] S. Ferrari, M. Perego, M. Fanciulli. Appl. Surf. Sci., **203–204**, 52 (2003).
- [15] M. Perego, S. Ferrari, M. Fanciulli. Surf. Sci., **599**, 141 (2005).
- [16] M. Py, J.P. Barnes, D. Lafond, J.M. Hartmann. Rapid Commun. Mass Spectrom., **25**, 629 (2011).
- [17] М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, Д.В. Юрасов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 6, 93 (2011).
- [18] М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, Д.В. Юрасов. ФТП, **44**, 418 (2010).
- [19] S. Hofmann. Rep. Progr. Phys., **61**, 827 (1998).
- [20] J.Y. Wang, Y. Liu, S. Hofmann, J. Kovac. Surf. Interface Anal., **44**, 569 (2012).
- [21] P.A. Yunin, Yu.N. Drozdov, M.N. Drozdov. Surf. Interface Anal., **45**, 1228 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

Quantitative calibration and depth analysis by SIMS of germanium concentration in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ heterostructures

M.N. Drozdov, Yu.N. Drozdov, A.V. Novikov, P.A. Yunin, D.V. Yurasov

Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The ways of minimizing nonlinear matrix effects in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ layers quantitative element analysis by secondary-ions mass-spectrometry (SIMS) are discussed. The positive SiCs^+ , GeCs^+ and negative Ge^- , Si^- modes of analysis were used in the TOF.SIMS-5 system with time-of-flight mass-analyzer. Unlike it was shown for time-of-flight SIMS in certain published works we demonstrated linear dependence of Ge^-/Si^- relative yield on $x/(1-x)$. Thereby we proposed two new linear calibrations for Ge concentration which depends on secondary Ge_2^- cluster ions yield. Calibration factors for various sputtering energies and probing ions types (Bi^+ , Bi_3^+) were obtained. Firstly we have demonstrated that the best depth resolution in analysis of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ multilayer heterostructures is provided by the elementary secondary ions (Ge^- , Si^-) calibration mode among the others calibration modes.