

06

Нелинейные калибровочные зависимости в методе вторично-ионной масс-спектрометрии для количественного анализа гетероструктур GeSi с нанокластерами

© М.Н. Дроздов^{1,2}, Ю.Н. Дроздов^{1,2}, А.В. Новиков^{1,2},
П.А. Юнин^{1,2}, Д.В. Юрасов^{1,2}

¹ Институт физики микроструктур РАН (ИФМ РАН), Нижний Новгород

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

E-mail: Mikhail Drozdov<drm@ipm.sci-nnov.ru>

Поступило в Редакцию 25 сентября 2015 г.

Впервые в практике вторично-ионной масс-спектрометрии получена нелинейная калибровочная зависимость для отношения кластерных и элементарных вторичных ионов германия Ge_2/Ge , не содержащая вторичных ионов кремния, что позволяет проводить количественный анализ концентрации германия в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ во всем диапазоне x : $0 < x \leq 1$. Разработан метод количественного латерального анализа — построение латеральной карты x . Развита алгоритм выявления и анализа латеральной неоднородности x в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с 3D-кластерами путем сопоставления результатов послыоного анализа с использованием линейной и нелинейной калибровочных зависимостей, определена концентрация x в самоформирующихся наноостровках.

Наиболее распространенным подходом к количественному анализу элементного состава полупроводниковых гетероструктур методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) является поиск линейных калибровочных соотношений, которые позволяют компенсировать влияние нелинейных матричных эффектов. Наличие линейных калибровочных зависимостей интенсивности вторичных ионов (точнее, некоторой их комбинации) от концентрации обеспечивает наиболее простую и удобную процедуру обработки экспериментальных результатов для определения профилей концентрации элементов и значительно

уменьшает число необходимых тестовых структур. Наиболее известным является подход CsM^+ , в котором при распылении ионами цезия регистрируются положительные кластерные ионы для элемента M матрицы [1–5]. Для гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ была обнаружена линейная калибровочная зависимость и для элементарных вторичных ионов [2,5–7]

$$\text{Ge/Si} = K_1x/(1-x). \quad (1)$$

В недавних работах [5,8] мы обнаружили, что для гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ наряду с линейными зависимостями существует и нелинейная зависимость для кластерных вторичных ионов Ge_2 . В диапазоне $0 < x < 0.4$ для отношения Ge_2/Si выполняется квадратичная зависимость

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

Выражения (1) и (2) подсказали и другой вариант нелинейной калибровки

$$\text{Ge}_2/\text{Ge} = K_3x/(1-x), \quad (3)$$

где $K_3 = K_2/K_1$, который также был обнаружен в работах [5,8]. Зависимости (2) и (3), очевидно, связаны с очень сильным проявлением матричных эффектов. Только этим можно объяснить, что в выражение (3) интенсивность вторичных ионов кремния вообще не входит, и анализ концентрации x можно проводить с использованием двух различных вторичных ионов германия. Ранее мы не встречали подобных зависимостей в практике ВИМС.

Для гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с планарными слоями калибровочные зависимости (2) и (3) дают профили концентрации x , совпадающие с (1), и отличаются лишь более низким динамическим диапазоном x [5]. Поэтому первоначально нелинейный режим калибровки представлялся чем-то экзотическим. В то же время в работе [8] было экспериментально обнаружено, что для гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с 3D-нанокластерами линейная и нелинейная калибровки дают совершенно разные профили x , и предложено качественное объяснение этого факта. В работе [8] изучались гетероструктуры с самоформирующимися nanoостровками $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, для которых размер анализируемых 3D-объектов в плоскости роста значительно меньше диаметра зондирующего ионного пучка. В этом случае вторичные ионы Ge, фигурирующие в линейном соотношении (1), возникают лишь в областях nanoостровков или смачивающих слоев, в то время как сигнал вторичных ионов Si будет складываться

и от островков, и от окружающих областей чистого кремния. Это приводит к существенному занижению концентрации x , определенной по линейному калибровочному выражению (1). В то же время все измеряемые вторичные ионы в выражении (3) определяются только областями, содержащими германий. Поэтому можно ожидать, что согласно (3) концентрация x будет близка к реальной концентрации в наноструктурах. В работе [8] мы показали, что из измерений ВИМС с использованием выражений (1) и (3) без дополнительной априорной информации о структуре становится возможным различить планарные слои и слои с 3D-наноструктурами, оценить высоту островков, наличие смачивающего слоя и др. Это позволяет расширить информацию о многослойных гетероструктурах с кластерами при послойном анализе методом ВИМС.

Вместе с тем нелинейные калибровочные выражения (2) и (3), обнаруженные в работах [5,8], были ограничены узкой областью концентрации $0 < x < 0.4$, что оставляло вопрос об универсальности такого подхода для структур с произвольным x . Оставалась также неясной причина отличия измеренной величины x в наноструктурах $x = 0.22-0.25$ от реальной величины x , составляющей около 0.4 для использованного в работе [8] режима островкового роста. Ответы на эти вопросы составляют цель данной работы. Будет экспериментально получено новое калибровочное выражение для отношения вторичных ионов Ge_2/Ge для всего диапазона $0 < x \leq 1$. Для определения реальной концентрации x в наноструктурах с использованием этого выражения будет развит метод количественного латерального анализа распределения x — построение латеральной карты x .

Для анализа полупроводниковых структур в данной работе использовался вторично-ионный масс-спектрометр TOF.SIMS-5. Зондирование проводилось ионами висмута с энергией 25 keV и током пучка 1 pA, сканирующими в растре 128×128 пикселей. Каждый пиксель отвечал одному импульсу ионов Bi. Распыление проводилось ионами цезия с энергией 1 keV и током пучка 50 nA. Для количественной калибровки использовались две структуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ #A и #B, каждая из которых состояла из трех слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ толщиной по 200 nm с разной концентрацией x : 0.09–0.29–0.47 для структуры #A и 0.21–0.41–0.58 для структуры #B [5,8]. Дополнительно для калибровки использовалась структура #C с $\text{Ge}_{0.78}\text{Si}_{0.22}$ слоем толщиной 500 nm, выращенным на подложке германия Ge(001), что позволило расширить область

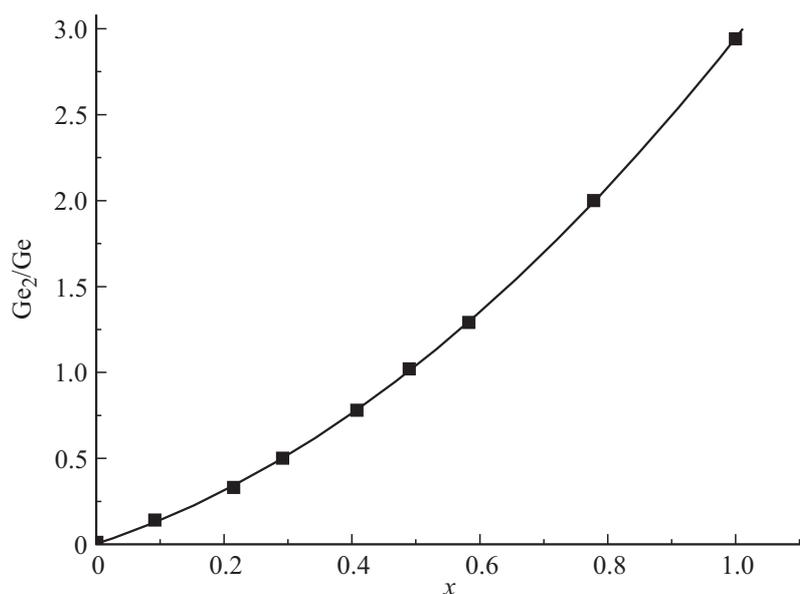


Рис. 1. Зависимость отношения интенсивностей вторичных ионов Ge_2/Ge от концентрации германия x , полученная с использованием тестовых структур (квадраты), и аппроксимирующая ее аналитическая кривая — выражение (4) (сплошная линия).

калибровки вплоть до $x = 1$. Для демонстрации возможности количественного анализа латерального распределения германия исследовалась структура #D, которая включала 20 слоев $\text{Ge}(\text{Si})$ самоформирующихся островков, разделенных слоями Si . Именно эта структура анализировалась в нашей работе [8].

На рис. 1 приведена зависимость отношения вторичных ионов Ge_2/Ge от концентрации германия x и аппроксимирующая ее аналитическая кривая — полином второго порядка:

$$\text{Ge}_2/\text{Ge} = 1.206x + 1.735x^2. \quad (4)$$

В отличие от работ [5,8], где использовались только основные изотопы германия ^{74}Ge и $^{126}\text{Ge}_2$, в данной работе использовалось суммирование по всем изотопам Ge и Ge_2 , что позволило повысить

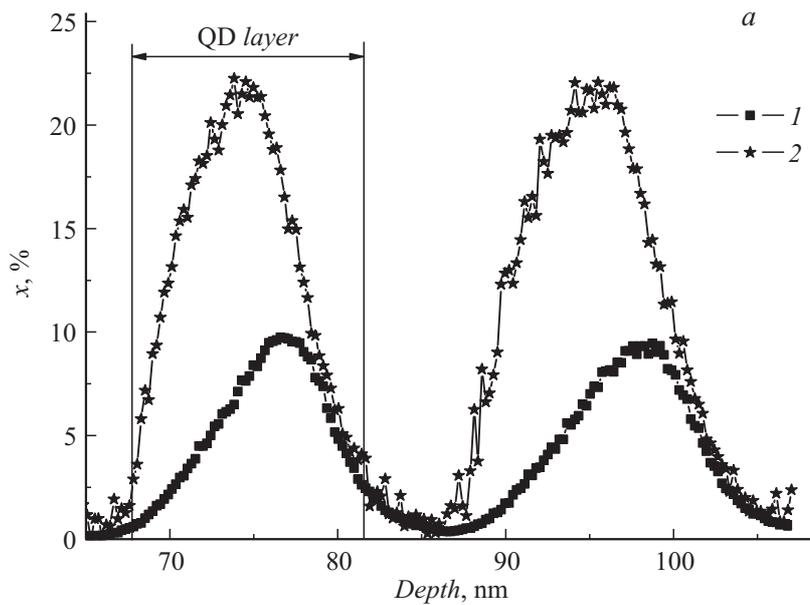


Рис. 2. *a* — профиль концентрации германия в двух первых от поверхности слоях наностроек в структуре #D, полученный с использованием двух различных калибровочных зависимостей: 1 — линейная зависимость Ge/Si, 2 — нелинейная зависимость Ge_2/Ge . Вертикальными линиями показана область наностроек — квантовых точек. *b* — латеральное распределение концентрации x для нелинейной калибровочной зависимости (4) в одном из горизонтальных сечений раstra. *c* — гистограмма распределения концентрации x для нелинейной калибровочной зависимости по пикселям латерального раstra.

интенсивность вторичных ионов в 3–4 раза. Это было особенно важно для областей с низкой концентрацией германия. В результате мы получили очень высокую степень корреляции экспериментальных данных с аппроксимирующим полиномом, коэффициент корреляции $R = 0.99993$. Достигнутая точность почти на два порядка превосходит точность выражения (3) в работе [8]. С использованием зависимости (4) концентрация x может быть определена аналитически из результатов измерений интенсивности вторичных ионов Ge и Ge_2 во всем диапазоне изменения x : $0 < x \leq 1$.

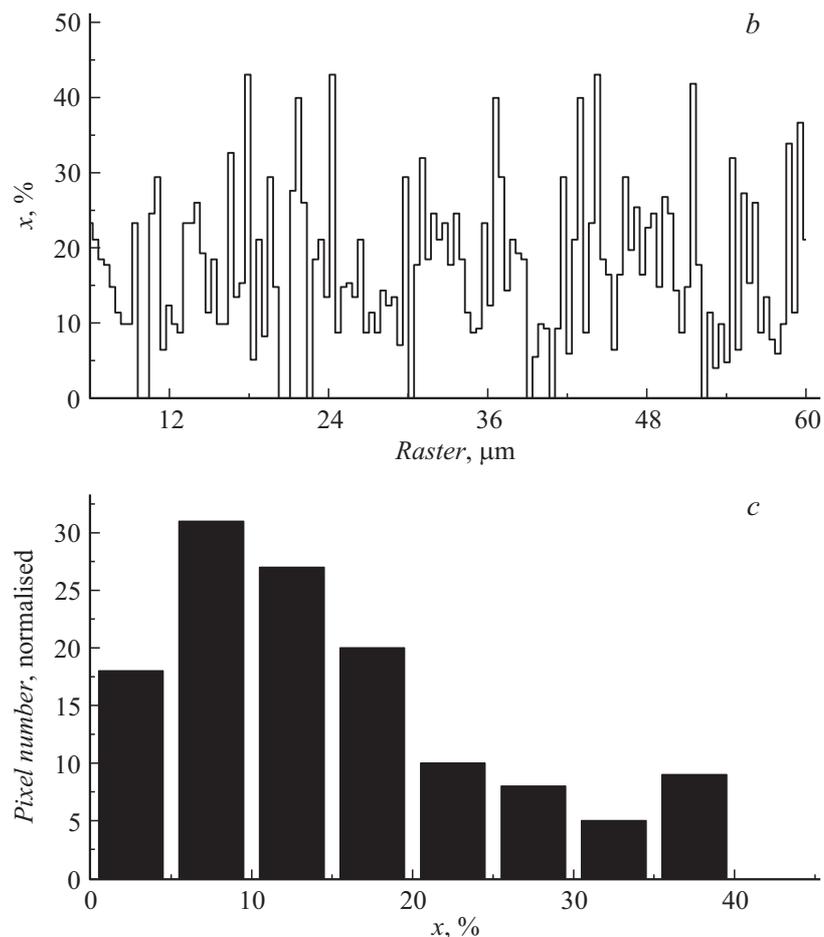


Рис. 2 (продолжение).

На рис. 2, *a* приведены профили x для первых двух от поверхности слоев наностроек в структуре #D по калибровкам (1) и (4). Как видно из рис. 2, *a*, концентрация x в максимуме профиля, определенная по нелинейной калибровке (4), значительно превышает результаты линейной калибровки. В то же время, как уже упоминалось, максималь-

ная концентрация $x \sim 0.22$, определенная из нелинейной калибровочной зависимости, оказывается ниже реальной концентрации в островках, составляющей $x \sim 0.4$. На наш взгляд, причина данного расхождения состоит в следующем. При построении послойного профиля x по выражению (4), в растре зондирующих ионов Bi суммируется интенсивность вторичных ионов Ge_2 и Ge от всех областей, содержащих германий — островков смачивающих слоев, а также отдельных кластеров и областей $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, сформировавшихся при росте многослойной структуры либо как артефакты послойного анализа. Поэтому профиль x отражает интегральную концентрацию по всем областям, содержащим германий, а более полная информация о концентрации x в отдельных областях может быть получена только из латеральной карты распределения x в слое наноструктур.

В данной работе был разработан новый подход для построения количественного латерального изображения концентрации германия. Все необходимые для этого экспериментальные данные содержатся в файлах послойного анализа TOF.SIMS-5, включающих полный масс-спектр в каждом из 128×128 пикселей для каждого из растров зондирующего пучка за все время анализа. Интенсивность вторичных ионов Ge и Ge_2 в одном пикселе невелика, поэтому суммировались латеральные изображения для нескольких десятков растров так, чтобы сигнал превышал шум по крайней мере в 10 раз. Таким способом были получены латеральные изображения для вторичных ионов Si , Ge и Ge_2 , включая все изотопы, используемые для калибровки в выражениях (1) и (4). Эти изображения экспортировались из программы TOF.SIMS-5 в виде файлов *.txt, и на их основе было построено латеральное изображение концентрации x в растре зондирующих ионов Bi . Рис. 2, *b* показывает одно из горизонтальных сечений этого изображения, а на рис. 2, *c* приведена гистограмма распределения концентрации x по числу пикселей растра. Изображение было получено в области слоя наноструктур, отмеченной на рис. 2, *a* вертикальными линиями. Как следует из рис. 2, *b*, диапазон изменения концентрации германия в плоскости роста составляет от 0 до 0.43. На гистограмме рис. 2, *c* присутствуют два максимума — в районе $x \sim 0.4$ и вблизи $x \sim 0.1$. Величину $x = 0.43$ естественно полагать равной концентрации германия в островках — областях с максимальной концентрацией на поверхности. Средняя концентрация x в наноструктурах составляет, согласно рис. 2, *c*, $x \sim 0.4$. Второй максимум около $x \sim 0.1$, по-видимому, соответствует концентрации германия, измеренной в тонком смачивающем слое. Эта

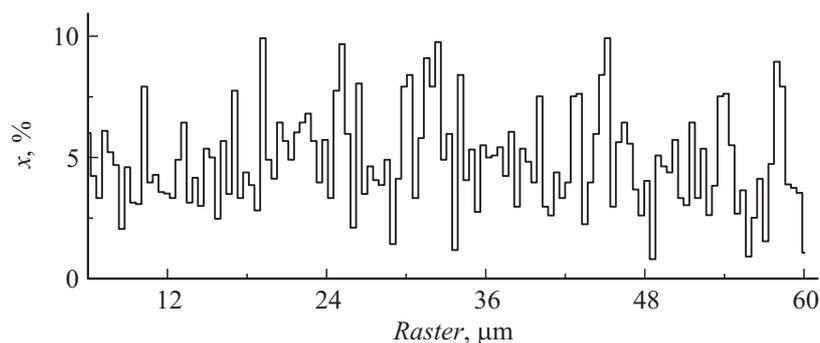


Рис. 3. Латеральное распределение концентрации x для линейной калибровочной зависимости в одном из горизонтальных сечений раstra.

величина, на наш взгляд, ниже реального значения из-за недостаточно высокого разрешения по глубине (2–3 nm) для анализа смачивающего слоя толщиной менее 1 nm [8,9] и в данное время не может быть измерена более точно. Обращает на себя внимание очень изрезанный характер латерального изображения x с резкими перепадами от нуля до максимума (рис. 2, *b*). Это естественно связано с соотношением латеральных масштабов наностроек (0.1–0.15 μm) и диаметра пучка зондирующих ионов Vi (2–3 μm). Поэтому характерный латеральный масштаб полученного изображения x определяется не реальным размером наностроек, а соответствует одному пикселю раstra ионов Vi .

Латеральная карта x , полученная с использованием линейного калибровочного соотношения (рис. 3), дает совершенно иной, заниженный результат: значение x изменяется от 0.01 до 0.1, среднее значение x составляет около 0.04. Ясно, что причина такого отличия от нелинейной калибровочной зависимости та же, что уже обсуждалась для профиля x .

Таким образом, в работе впервые получена нелинейная калибровочная зависимость для отношения кластерных и элементарных вторичных ионов Ge_2/Ge , не содержащая вторичных ионов кремния, которая позволяет проводить количественный анализ концентрации германия в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ во всем диапазоне изменения x : $0 < x \leq 1$. Разлит предложенный ранее в работе [8] алгоритм выявления и анализа латеральной неоднородности x в гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с наностройками путем сопоставления результатов послойного анализа с

использованием линейной и нелинейной калибровочных зависимостей. Линейная калибровочная зависимость включает нормировку на вторичные ионы кремния и существенно занижает концентрацию германия в наноструктурах. Послойный анализ с использованием отношения Ge_2/Ge дает гораздо более точный результат для x в наноструктурах, поскольку включает вторичные ионы только областей, содержащих германий. Еще более детальную информацию о латерально-неоднородных структурах позволяет получить предложенный в данной работе метод количественного латерального анализа карты x . Для гетероструктур с наноструктурами могут быть установлены наиболее важные статистические характеристики массивов наноструктур — характерная концентрация x в островках и наличие дополнительных максимумов на гистограмме распределения x по пикселям изображения, связанных со смачивающим слоем.

Работа поддерживалась РФФИ, проект № 15-02-02947, а также грантом (соглашение от 27 августа 2013 г. № 02.В.49.21.0003 между МОН РФ и ННГУ). 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. // Thin Solid Films. 1997. V. 294. P. 54.
- [3] Gavelle M., Scheid E., Cristiano F. et al // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 074 904.
- [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] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Новиков А.В., Юнин П.А., Юрасов Д.В. // ФТП. 2014. Т. 48. С. 1138.
- [6] Sanchez-Almazan F., Napolitani E., Carnera A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 231–232. P. 704.
- [7] Junel M., Laugier F. // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 231–232. P. 698.
- [8] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Новиков А.В., Юнин П.А., Юрасов Д.В. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 14. С. 36.
- [9] Юнин П.А., Дроздов Ю.Н., Дроздов М.Н., Новиков А.В., Юрасов Д.В. // ФТП. 2012. Т. 46. С. 1515.