

Послойный анализ методом спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов распределения диоксида кремния по толщине в структуре SiO₂/Si(111)

© А.С. Паршин*, С.А. Куценков*, О.П. Пчеляков⁺, Ю.Л. Михлин[•]

* Сибирский государственный аэрокосмический университет им. ак. М.Ф. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

⁺ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

[•] Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: aparshin@sibsau.ru

(Получена 15 июля 2015 г. Принята к печати 9 сентября 2015 г.)

Из экспериментальных спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов в диапазоне энергий первичных электронов от 300 до 3000 эВ определен профиль концентрации SiO₂ в структуре SiO₂/Si(111). Анализ спектров проведен с использованием предложенного алгоритма и разработанной программы компьютерного моделирования спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов для слоистых структур с произвольным количеством слоев, произвольной толщины и переменной концентрацией компонентов в каждом слое. Варьированием концентраций диоксида кремния и кремния в каждом слое достигалось наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными спектрами. Результаты могут быть использованы для профилирования структур пленка-подложка с произвольным составом компонентов.

1. Введение

Формирование слоя диоксида кремния является важным этапом предэпитаксиальной подготовки кремниевых подложек [1,2], сочетающей предварительную химическую очистку поверхности кремниевой пластины, ее окисление и последующую термическую очистку в сверхвысоковакуумной технологической камере. В последние годы широкое применение в интегральной микроэлектронике получили структуры металл–диоксид кремния–кремний (МОП-структуры). Недавно [3,4] были продемонстрированы переключатели и устройства памяти, в которых основным активным элементом является оксид [3] и диоксид [4] кремния. Такие структуры являются перспективными для изготовления на их основе элементов памяти с высокой плотностью записи информации. В этой связи актуальными становятся разработки новых методик характеризации структур оксидов кремния на кремниевых подложках.

Послойный элементный анализ в электронной спектроскопии чаще всего проводят, последовательно удаляя верхние слои материала ионным травлением в сверхвысоковакуумной камере спектрометра [5]. Однако ионное травление приводит к перемешиванию атомов верхнего слоя и избирательному травлению, что затрудняет интерпретацию результатов эксперимента. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов (спектроскопия характеристических потерь энергии электронов) позволяет только качественно оценить распределение элементов по глубине поверхностного слоя [6].

2. Методика эксперимента

В основе количественного послойного анализа слоистых структур лежит тот факт, что вклад в итоговое однократное сечение неупругого рассеяния электронов с энергией E по потерям энергии $\hbar\omega$ определяется распределением Пуассона [7]:

$$\lambda K_{sc}(E, \hbar\omega) = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} 2a \exp(-2a/\lambda) K_{\text{eff}}(E, \hbar\omega, x, \varepsilon) dx, \quad (1)$$

где K_{eff} — сечение неупругого рассеяния электронов, испытавших однократный акт рассеяния на глубине a от поверхности твердого тела, ε — диэлектрическая функция материала, λ — средняя длина неупругого пробега электронов при данной энергии E . Это распределение зависит от длины свободного неупругого пробега электронов λ , которая существенно возрастает с увеличением энергии электронов. Следовательно, варьируя энергию первичных электронов, можно менять вклад электронов в спектр потерь энергии отраженных электронов, рассеянных на разных глубинах структуры.

В табл. 1 приведены значения λ в SiO₂ для 5 энергий электронов согласно результатам работы [8]. Соответствующие весовые функции $(2a/\lambda) \exp(-2a/\lambda)$ для значений λ , представленных в табл. 1, показаны на рис. 1.

Как видно из представленных результатов, максимальный вклад в итоговое однократное сечение неупругого рассеяния вносят электроны, рассеянные на глубине, равной половине длины свободного неупругого пробега для соответствующей энергии. Эти значения a_p для

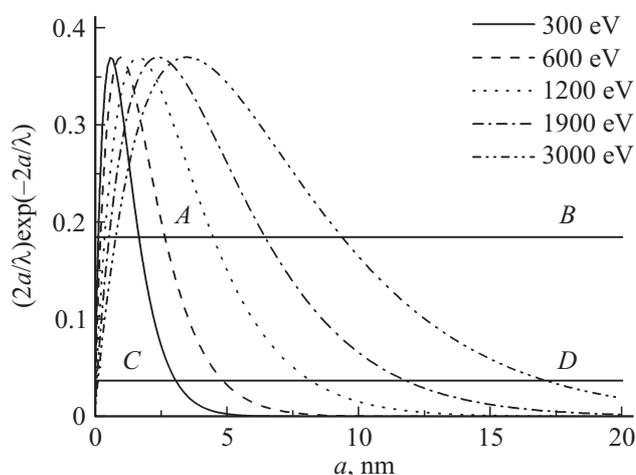
Таблица 1. Длина свободного неупругого пробега электронов и параметры функции Пуассона в SiO₂

Энергия, эВ	300	600	1200	1900	3000
λ , нм	1.26	1.99	3.35	4.82	6.99
a_p , нм	0.63	1.00	1.68	2.41	3.50
$\Delta a_{0.5}$, нм	0.15–1.68	0.23–2.66	0.39–4.48	0.56–6.46	0.81–9.35
a_{\max} , нм	3.08	4.87	8.17	11.76	17.05

каждой из рассматриваемых энергий также приведены в табл. 1.

Горизонтальная прямая *AB* на рис. 1 определяет границы функций Пуассона на половине высоты. Электроны, рассеянные в этих границах, вносят приблизительно 73% от общего вклада в интенсивность пиков потерь. Так, для энергии электронов 300 эВ основной вклад в спектр сечения неупругого рассеяния вносят электроны, рассеянные в интервале $0.15 < a < 1.68$ нм. Для электронов с энергией 3000 эВ этот интервал будет 0.81–9.35 нм. Значения этих интервалов $\Delta a_{0.5}$ приведены для каждой энергии электронов в соответствующей строке табл. 1. Пересечения прямой *CD* с кривыми распределения Пуассона ограничивают области толщин верхнего слоя поверхности твердого тела, вклад от которых в общую интенсивность пиков потерь электронов составляет приблизительно 95%. Соответствующие значения максимальных толщин слоев a_{\max} приведены в последней строке табл. 1. Из этих результатов следует, что при энергии электронов 300 эВ максимальная глубина анализа составляет немногим больше 3 нм. С увеличением энергии электронов она существенно увеличивается и составляет для энергии 3000 эВ приблизительно 17 нм.

Из этого анализа следует, что при неоднородном распределении диоксида кремния в приповерхностном слое кремниевого образца эффективная толщина пленки SiO₂, определяемая в модели совершенной границы пленка SiO₂–подложка Si, будет существенно зависеть

**Рис. 1.** Функции Пуассона для SiO₂ при разных значениях энергии электронов.

от выбора энергии первичных электронов. Это связано с тем, что при малых энергиях электроны, рассеянные на глубинах больше, чем a_{\max} , практически не дают вклад в интенсивность сигнала потерь. С увеличением энергии появляется дополнительный вклад в интенсивность сигнала от электронов, рассеянных в более глубоких слоях диоксида кремния.

Этот вывод подтверждают и результаты, полученные нами ранее при компьютерном моделировании спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов для модели пленка–подложка в структуре SiO₂/Si(001) с совершенной границей раздела [9]. Несмотря на то что полученные в этой работе результаты удовлетворительно согласуются с данными измерений толщины слоя диоксида кремния методом лазерной эллипсометрии (1.8 нм), имеет место монотонное увеличение эффективной толщины слоя SiO₂ с увеличением энергии первичных электронов. Этот экспериментальный факт может быть объяснен неоднородным распределением диоксида кремния в поверхностном слое кремниевой подложки.

Можно предположить, что увеличение толщины слоя SiO₂ на кремниевой подложке приведет и к увеличению неоднородности распределения диоксида кремния в приповерхностном слое. Для проверки этого предположения мы провели исследования спектров сечения неупругого рассеяния электронов для пленки диоксида кремния толщиной, по данным эллипсометрических измерений, 3.2 нм.

Образец представлял собой промышленную пластину кремния марки КДБ-20 кристаллографической ориентации (111). Спектры потерь энергии отраженных электронов получены в интегральном виде в сверхвысоковакуумном спектрометре SPECS при энергиях первичных электронов 300, 600, 1200, 1900 и 3000 эВ в диапазоне потерь энергии электронов от 0 до 150 эВ с шагом 0.1 эВ. Для удаления с образца поверхностного слоя углеродосодержащих соединений использовали травление в течение 2 мин ионами аргона в сверхвысоковакуумной камере спектрометра (ускоряющее напряжение 2.5 кВ, ионный ток 15 мкА). Полнота удаления загрязнений контролировалась по рентгеновским фотоэлектронным спектрам. Из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов по стандартной процедуре с помощью программного пакета QUASESTM XS REELS [10] получены спектры сечения неупругого рассеяния электронов (рис. 2).

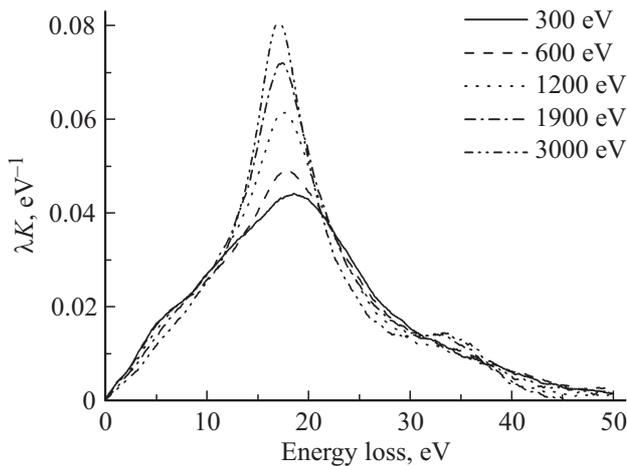


Рис. 2. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ при разных энергиях первичных электронов.

При энергии первичных электронов 300 эВ максимальное значение спектра λK_{\max} имеет значение, близкое для данной энергии в диоксиде кремния (0.040 эВ^{-1}). Это свидетельствует о том, что основной вклад в спектр дают электроны, рассеянные в поверхностном слое SiO_2 . В противоположность этому, в спектр при энергии первичных электронов 3000 эВ преобладающий вклад дают электроны, потерявшие энергию в слое кремниевой подложки, так как λK_{\max} приближается к соответствующей величине в чистом кремнии (0.103 эВ^{-1}).

Толщина слоя SiO_2 , определенная из этих спектров по методике, изложенной в работе [9], в предположении совершенной границы раздела между пленкой диоксида кремния и кремниевой подложкой варьировалась от 1.06 нм для спектра при энергии первичных электронов 300 эВ до 3.08 нм при энергии 3000 эВ, монотонно увеличиваясь с ростом энергии первичных электронов. Из этих результатов следует, что в этом случае необходимо использовать методику, учитывающую неоднородное распределение диоксида кремния на поверхности кремниевой подложки.

На основе компьютерной программы моделирования спектров сечения неупругого рассеяния для двухслойных и трехслойных структур [11] разработан алгоритм моделирования спектров для слоистых структур с произвольным количеством слоев, произвольной толщины каждого слоя и переменной концентрацией компонентов в каждом слое (рис. 3).

На первом этапе расчета загружаются экспериментальные спектры сечения неупругого рассеяния (λK — спектры) для определенных энергий первичных электронов E_{0i} (i — номер спектра). Затем задается сценарий расчетов, в котором указывается общее число экспериментальных спектров m , число слоев в моделируемой структуре k , толщина каждого слоя d_n (n — номер слоя), объемные доли каждого компонента j в слое n V_{jn} . В каждом слое имеется возможность задавать различные

распределения компонентов по толщине слоя. При однородном распределении объемная доля каждого компонента остается постоянной по толщине слоя. Возможно задание линейного и экспоненциального распределений с различным показателем экспоненты. При этом в каждом слое начало распределения согласуется с конечным значением предыдущего слоя, а конец — с началом следующего слоя. При задании распределения в виде функции соответствующий слой разбивается на 10 подслоев.

После того как задан сценарий, выполняется моделирование спектров сечения неупругого рассеяния для каждой энергии первичных электронов. За критерий согласия между расчетом и экспериментом выбрана сумма квадратов разностей между максимальными значениями экспериментальных $\lambda K_{\max}^{\text{exp}}$ и расчетных $\lambda K_{\max}^{\text{mod}}$ спектров. Суммирование производится по экспериментальным спектрам для всех энергий первичных электронов. Процедура вычисления повторяется необходимое число раз с измененными параметрами сценария, касающимися распределения концентраций компонентов в каждом слое заданной толщины или толщины слоя интерфейса с функциональным распределением в нем концентраций компонентов пленки и подложки. Из полученного массива сумм квадратов разностей между максимальными значениями экспериментальных и расчетных спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов выбирается наименьшее значение, которое и определяет профиль распределения компонентов в исследуемой структуре.

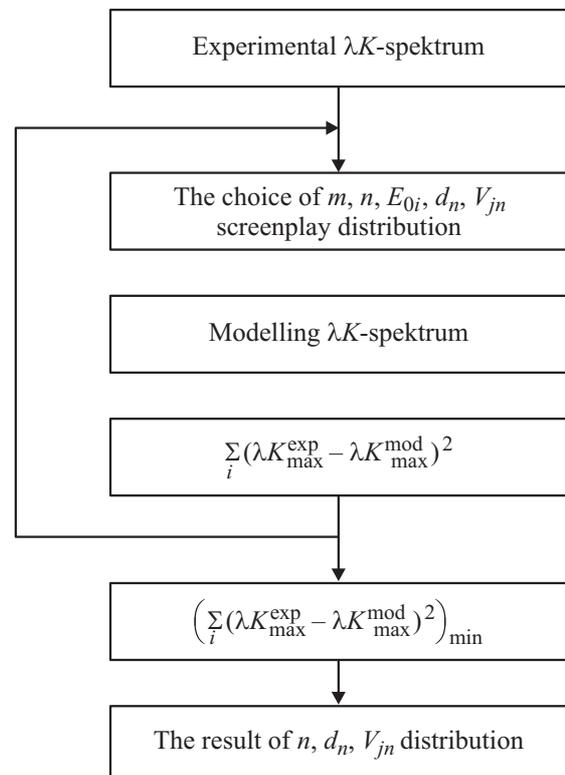


Рис. 3. Алгоритм расчета профиля концентрации.

Таблица 2. Параметры расчетных и экспериментальных спектров структуры SiO₂/Si(111)

Энергия, эВ	λK_{\max} , эВ ⁻¹		E_p , эВ		$\Delta E_{0.5}$, эВ	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
300	0.0441	0.0441	18.6	16.8	18.6	19.4
600	0.0491	0.0494	18.0	16.9	15.7	16.0
1200	0.0614	0.0611	17.7	16.9	11.9	11.5
1900	0.0719	0.0710	17.5	16.7	9.9	9.0
3000	0.0807	0.0811	17.1	16.7	7.9	7.8

3. Экспериментальные результаты

Моделируемая структура, состоящая из семи слоев и кремниевой подложки, показана на рис. 4 слева. Толщина верхнего слоя структуры выбиралась равной 1 нм так, чтобы в соответствии с анализом распределения Пуассона концентрации Si и SiO₂ в этом слое определялись в основном экспериментальными спектрами, полученными при энергии первичных электронов 300 эВ. Поскольку ширина функции Пуассона увеличивается с возрастанием энергии электронов, толщина каждого последующего слоя выбрана больше предыдущего так, чтобы общая толщина структуры составляла 17.5 нм. В этом случае, как указывалось выше, вклад от электронов, рассеянных в более глубоких слоях, не будет превышать 5% даже при максимальной энергии 3000 эВ.

Путем варьирования объемных долей кремния и диоксида кремния в каждом слое, в предположении, что в пределах каждого слоя она однородна, находили распределение компонентов по толщине с наименьшим значением $\sum_i (\lambda K_{\max}^{\text{exp}} - \lambda K_{\max}^{\text{mod}})^2$. На рис. 4 справа представлены расчетные распределения объемных концентраций компонентов. Получено следующее распределение относительных концентраций диоксида кремния в структуре: 1.0–0.87 (0.13 Si соответственно), 1.5–0.64, 2.0–0.34, 2.5–0.18, 3.0–0.12, 3.5–0.08, 4.0–0.04.

Экспериментальные и расчетные спектры сечений неупругого рассеяния отраженных электронов для трех энергий первичных электронов представлены на рис. 5. Сплошные кривые соответствуют расчетным спектрам, штриховые — исходным экспериментальным спектрам. Подробный анализ параметров спектров для всех энер-

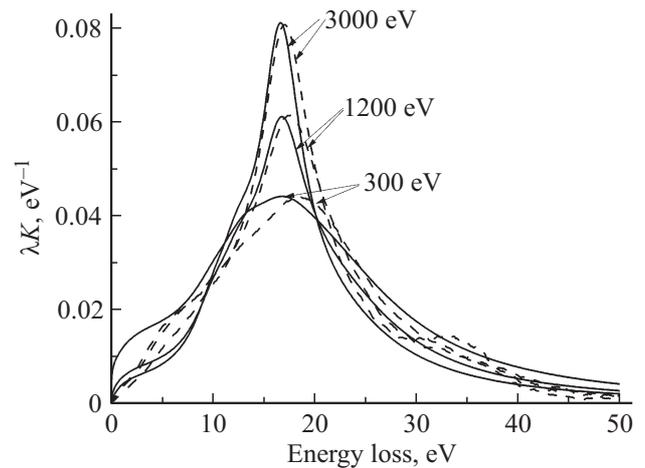


Рис. 5. Расчетные и экспериментальные спектры сечения неупругого рассеяния отраженных электронов в структуре SiO₂/Si(111).

гий первичных электронов приведен в табл. 2. Основными параметрами, характеризующими спектр потерь, являются максимум энергетических потерь E_p , соответствующий наибольшей вероятности потерь данной энергии электроном, абсолютная величина этого максимума λK_{\max} и ширина спектра на половине высоты $\Delta E_{0.5}$.

Критерием выбора распределения компонентов по толщине структуры принималось наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных максимумов спектров для всех значений первичных электронов. Это связано с тем, что для диоксида кремния и кремния именно этот параметр спектров существенно отличается в сравнении с энергетическим положением максимумов. Результат получен достаточно хороший: максимальное различие этих величин имеет место при энергии первичных электронов 1900 эВ, относительное отклонение в этом случае составляет приблизительно 1%. Различия в $\Delta E_{0.5}$ не превосходят 10%. С увеличением энергии первичных электронов ширина спектра сечения неупругого рассеяния уменьшается более чем в 2 раза, что, естественно, объясняется возрастанием вклада кремния, для которого ширина спектра значительно меньше, чем в диоксиде кремния. Различия в экспериментальных и расчетных значениях энергетических положений максимумов

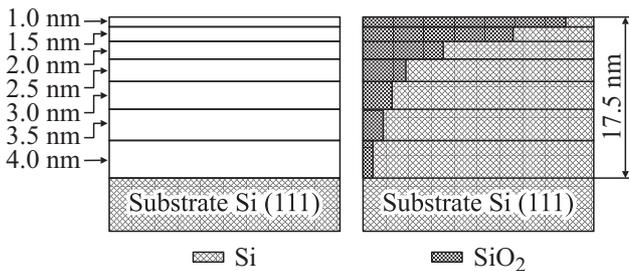


Рис. 4. Моделируемая структура и расчетные профили концентраций для SiO₂/Si(111).

Таблица 3. Итоговые результаты расчетов спектров сечения неупругого рассеяния электронов для разных распределений концентраций Si и SiO₂

Распределение компонентов	$\sqrt{\sum_i (\lambda K_{\max}^{\text{exp}} - \lambda K_{\max}^{\text{mod}})^2}$, эВ ⁻¹	Эффективная толщина SiO ₂ , нм
Многослойная структура с однородным распределением компонентов в каждом слое	$1.07 \cdot 10^{-3}$	3.76
Трехслойная структура с линейным распределением в интерфейсе	$2.73 \cdot 10^{-3}$	2.86
Трехслойная структура с экспоненциальным распределением в интерфейсе	$1.50 \cdot 10^{-3}$	3.21

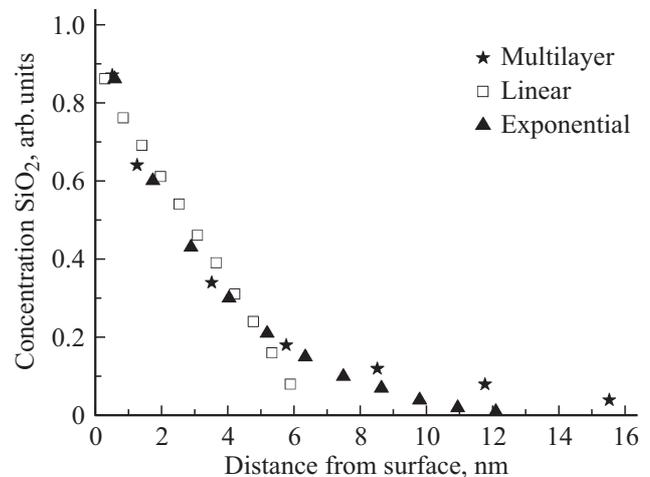
спектров уменьшается от 10% при энергии первичных электронов 300 эВ до 2% при энергии 3000 эВ. Следует отметить, что если расчетные значения этого параметра при любых энергиях первичных электронов близки к соответствующим значениям для чистого кремния, то экспериментальные величины монотонно уменьшаются от 18.6 эВ, что меньше, чем в чистом диоксиде кремния, до 17.1 эВ, что несколько больше, но ближе к значению в чистом кремнии. Возможно, эти расхождения расчетов и эксперимента связаны с несовершенством модели, используемой для компьютерного моделирования.

В основном, как следует из полученных результатов, при выбранном распределении SiO₂ и Si по толщине структуры получено достаточно хорошее согласие эксперимента с расчетом для всех значений энергии первичных электронов.

Рассмотрены также варианты задания распределения объемных долей компонентов в виде линейной функции или экспоненциальных функций с различными показателями экспоненты. При расчетах в этом случае варьировались концентрации компонентов в верхнем слое, его толщина, а также общая толщина последующих десяти слоев с заданным законом распределения объемных концентраций.

В табл. 3 представлены результаты, характеризующие соответствие экспериментальных и расчетных спектров при всех энергиях первичных электронов для различных распределений компонентов в структуре SiO₂/Si(111). Наилучшее согласие между экспериментом и расчетом получено при моделировании распределения компонентов в исследуемом образце многослойной структурой с однородным распределением кремния и диоксида кремния в каждом слое. Худшее — с линейным распределением по толщине структуры. Эффективные толщины диоксида кремния в поверхностном слое, несмотря на то что общая толщина структуры отличается более чем в 2 раза (от 17.5 нм для многослойного распределения до 6.16 нм для линейного), достаточно близки для разных распределений компонентов по толщине структуры и согласуются с результатами эллипсометрических измерений.

Графическое представление распределения компонентов в структуре SiO₂/Si(111) показано для различных

**Рис. 6.** Зависимости концентрации SiO₂ в структуре SiO₂/Si(111) при разных профилях распределения по толщине.

вариантов расчета на рис. 6. Многослойное и экспоненциальное распределения близки между собой до глубин приблизительно 60 нм. Более высокая концентрация SiO₂ на расстояниях, больших чем 60 нм, приводит к лучшему соответствию расчетных и экспериментальных спектров. Линейное распределение концентраций может быть использовано для грубой оценки профиля концентраций в структуре SiO₂/Si(111).

4. Заключение

Таким образом, предложенная методика определения распределения концентраций в двухкомпонентной слоистой структуре SiO₂/Si(111) путем сравнения экспериментальных и расчетных спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов, полученных при разных энергиях первичных электронов, позволяет однозначно определить распределение диоксида кремния и кремния в данной структуре. Эта методика может быть применена и для других слоистых структур, содержащих до трех компонент с достаточно отличающимися спектрами сечения неупругого рассеяния электронов.

Список литературы

- [1] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochem. Soc., **133** (4), 666 (1986).
- [2] M. Herman, H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and current status, 2 nd ed.* (Berlin Heidelberg, Springer Verlag, 1996).
- [3] J. Yao, Zh. Sun, Lin Zhong, D. Natelson, J.M. Tour. Nano Lett., **10**, 4105 (2010).
- [4] B.W. Fowler, Y.-F. Chang, F. Zhou, Y. Wang, P.-Yu. Chen, F. Xue, Y.-T. Chen, B. Bringhurst, S. Pozder, J.C. Lee. RCS Adv., **5**, 21 215 (2015).
- [5] *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*, под ред. Д. Бриггса, М. Сиха (М., Мир, 1987).
- [6] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. *Введение в физику поверхности*, отв. ред. В.И. Сергиенко (М., Наука, 2006).
- [7] F. Yubero, S. Tougaard. Phys. Rev. B, **46** (4), 2486 (1992).
- [8] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. Surf. Interface Anal., **21**, 165 (1993).
- [9] А.С. Паршин, С.А. Кущенко, О.П. Пчеляков, Ю.А. Михлин, Т.Х. Хасанов. Автометрия, **48** (4), 88 (2012).
- [10] S. Tougaard. [http:// www.quases.com](http://www.quases.com)
- [11] С.А. Кущенко, А.С. Паршин, Г.А. Александрова, С.А. Ходенков. Вестн. Сибир. гос. аэрокосмического ун-та им. акад. М.Ф. Решетнева, **4** (25), 129 (2009).

Редактор К.В. Емцев

Layer-by-layer analysis by inelastic—electron—scattering cross section spectroscopy of thickness silicon dioxide distribution in the SiO₂/Si(111) structure

A.S. Parshin*, S.A. Kushchenkov*, O.P. Pchelyakov⁺, Yu.L. Mikhlin[•]

* Siberian State Aerospace University
named after academician M.F. Reshetnev,
660014 Krasnoyarsk, Russia

⁺ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

[•] Institute of Chemistry and Chemical Technologies,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
660036 Krasnoyarsk, Russia

Abstract From the experimental spectra of the reflected electrons inelastic scattering cross section in the primary electron energies range from 300 to 3000 eV defined SiO₂ concentration profile in the structure of SiO₂/Si (111). Analysis of the spectra was performed by using the proposed algorithm and developed a computer simulation program of the reflected electrons inelastic scattering cross sections spectra of the layered structure with an arbitrary number of layers, of arbitrary thickness and variable concentrations of the components in each layer. By varying the concentration of silicon dioxide and silicon in each layer achieved the best agreement between the calculated and experimental spectra. The results can be used to profile the structure of the film substrate with an arbitrary components composition.