

Исследование многослойных полупроводниковых SiGe-структур методами рентгеновской дифрактометрии, малоугловой рефлектометрии и масс-спектрометрии вторичных ионов

© П.А. Юнин[†], Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, С.А. Королев, Д.Н. Лобанов

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

(Получена 22 апреля 2013 г. Принята к печати 30 апреля 2013 г.)

В рамках данной работы проведено исследование многослойной неперриодической структуры SiGe/Si методами рентгеновской дифрактометрии, малоугловой рефлектометрии и вторично-ионной масс-спектрометрии. Особое внимание уделяется обработке измеренного профиля распределения состава в методе вторично-ионной масс-спектрометрии и учету наиболее существенных экспериментальных искажений, создаваемых методом. Предложена методика обработки измеряемого профиля распределения состава с последовательным учетом влияния матричных эффектов, вариации скорости травления и артефактов ионного распыления. Результаты такой обработки сравниваются с моделью структуры, полученной при совместном анализе данных рентгеновской дифрактометрии и малоугловой рефлектометрии. Установлено хорошее соответствие между результатами. Показано, что совместное использование независимых методов позволяет усовершенствовать методики вторично-ионной масс-спектрометрии и малоугловой рефлектометрии применительно к анализу многослойных гетероэпитаксиальных структур, повысить их точность и информативность.

1. Введение

Разработка приборов микро- и оптоэлектроники требует изготовления различного рода многослойных гетероэпитаксиальных полупроводниковых структур с металлическими контактными слоями или изолирующими слоями диэлектриков. Определение таких параметров, как плотность, толщина и состав слоев, наличие примесей и ширина межслоевых интерфейсов, очень важно для технологического процесса изготовления работоспособного прибора. Широко распространенными методами диагностики многослойных структур являются вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) [1], рентгеновская дифрактометрия (РД) и малоугловая рефлектометрия рентгеновского излучения (МУР) [2]. Все эти методы имеют свои как сильные, так и слабые стороны. Методы исследования состава и структуры твердого тела ВИМС и РД дополняют друг друга при количественном анализе полупроводниковых твердых растворов [3,4]. Также они могут дополнять друг друга и при анализе многослойных структур [5]. Их совместное использование позволяет получить наиболее полную информацию об образце, исключить неоднозначность интерпретации результатов и учесть всевозможные систематические погрешности каждого из методов.

Метод ВИМС основан на послойном распылении образца ионным пучком и регистрации распыленных вторичных ионов в масс-анализаторе. Этот метод позволяет получить прямую информацию о распределении по глубине химических элементов в исследуемой структуре. Однако процессы ионного распыления при послойном анализе вносят искажения в результаты измерения, выражающиеся в уширении и сдвиге экспериментального профиля относительно истинного [6].

Широко известны также эффекты, связанные с нестационарностью процессов распыления, такие как вариации скорости травления и коэффициентов выхода различных вторичных ионов [7,8]. Количественный анализ образцов методом ВИМС существенно осложняется так называемыми „матричными эффектами“ [9], которые выражаются в нелинейной связи между интенсивностью выхода вторичных ионов и концентрацией элемента в образце.

В методах РД и МУР регистрируются угловые зависимости интенсивности упругорассеянного рентгеновского излучения. В методе РД используется явление дифракции рентгеновского излучения на трансляционно-упорядоченной кристаллической структуре, а в методе МУР — явление отражения электромагнитного излучения на границе сред с разной диэлектрической проницаемостью. Первый метод чувствителен к искажениям кристаллической структуры, вызванным замещениями атомов при формировании твердого раствора, напряжениями и дефектами. Вид экспериментальной кривой в методе МУР определяется профилем электронной плотности в исследуемой структуре, т.е. толщинами и составом слоев, устройством межслоевых интерфейсов. Основной проблемой при интерпретации данных рентгенодифракционных экспериментов является принципиальная невозможность тривиального решения обратной задачи из-за потери информации о фазе дифрагированных волн при их регистрации. Для анализа данных эксперимента РД используется следующий подход [2,10]. Для заданной модели структуры по рекуррентным формулам вычисляется спектр РД с использованием формализма динамической теории дифракции (или формализма Паррата для МУР), который затем сравнивается с экспериментальным. Варьированием параметров моделей достигается наилучшее соответствие между вычисленной и экспериментальной кривыми. При этом считается, что

[†] E-mail: yunin@ipmras.ru

модель соответствует реальной структуре образца. Такой подход вызывает вопросы об устойчивости найденного решения и об адекватности модельного описания реальным структурам, особенно при большом числе варьируемых параметров.

Цель данной работы — перекрестное сравнение результатов анализа распределения состава по глубине методами ВИМС, РД и МУР на примере многослойной структуры SiGe/Si. Особое внимание уделяется поиску верного решения для модели структуры по данным рентгеновских экспериментов и сравнению с данными ВИМС с учетом процессов ионного распыления, нестационарных эффектов травления и матричных эффектов.

2. Эксперимент

Исследуемый в рамках данной работы образец представляет собой полупроводниковую непериодическую гетероструктуру из 10 чередующихся слоев чистого Si и твердого раствора SiGe, выращенную на подложке Si(001) методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Толщины слоев чистого кремния варьируются вблизи 21–22 нм, твердого раствора — 7–8 нм. Концентрация германия в слоях меняется в пределах 30–40%.

Эксперименты по малоугловой рефлектометрии и рентгеновской дифрактометрии проводились на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover. Использовалась схема с фокусирующим зеркалом Гёбеля и прорезным асимметричным монохроматором двукратного отражения Ge(220) для $\text{Cu } K_{\alpha_1}$ -излучения. Измерительный радиус гониометра составляет 300 мм. Кривая МУР записывалась $2\theta/\omega$ -сканированием со щелями 0.1 мм на первичном и отраженном пучках. Кривая РД записывалась $2\theta/\omega$ -сканированием в окрестности отражения подложки Si(004) со щелями 1 мм на первичном и отраженном пучках. Измеренные кривые малоугловой рефлектометрии и рентгеновской дифракции показаны точками на рис. 1, *a* и *b* соответственно. В эксперименте регистрируется сложная дифракционная картина, возникающая в результате интерференции при отражении от многослойной структуры, по строению близкой к периодической.

В качестве независимого метода определения параметров многослойной структуры использовалась масс-спектрометрия вторичных ионов. Эксперимент был выполнен на времяпролетном масс-спектрометре вторичных ионов TOFSIMS-5. В этой установке применяется импульсный режим работы ионных пушек и масс-анализатора, в котором разделены функции двух ионных пучков для анализа и распыления. Распыление проводилось ионами Cs^+ с энергией 1 кэВ, для зондирования поверхности использовались ионы Bi^+ с энергией 25 кэВ. Детектировались вторичные ионы $^{74}\text{Ge}^-$ и $^{30}\text{Si}^-$. Измеренные зависимости выхода вторичных ионов $^{74}\text{Ge}^-$ и $^{30}\text{Si}^-$ от времени распыления приведены на рис. 2. Для пересчета времени травления в шкалу глубины

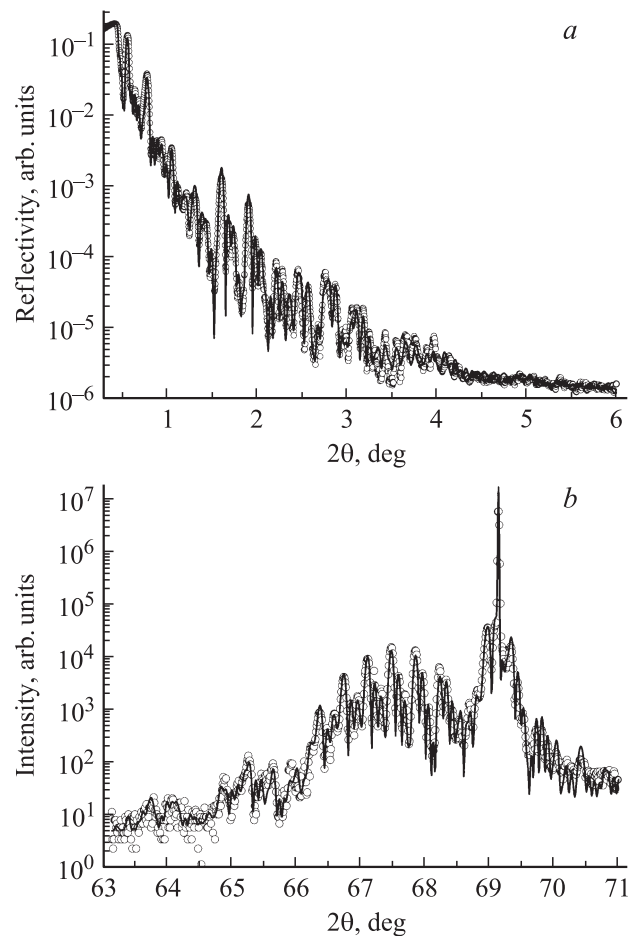


Рис. 1. Кривые малоугловой рентгеновской рефлектометрии (*a*) и спектры рентгеновской дифрактометрии в окрестности пика Si(004) (*b*). Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по приведенной в таблице модели.

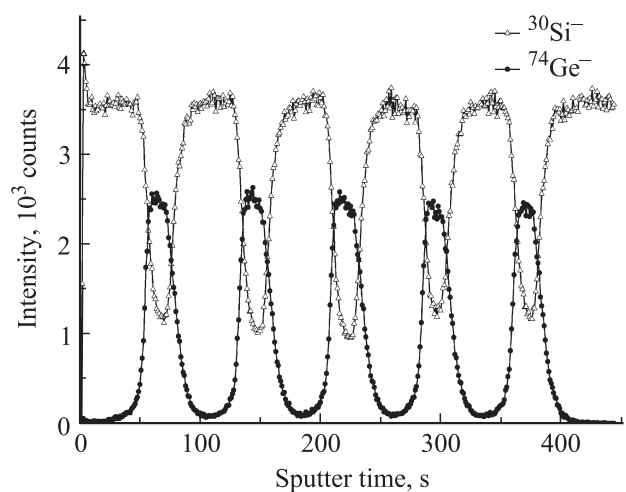


Рис. 2. Измеренные зависимости интенсивности выхода вторичных ионов $^{74}\text{Ge}^-$ и $^{30}\text{Si}^-$ от времени распыления при послойном ВИМС-анализе.

с помощью интерференционного профилометра белого света Talysurf CCI 2000 измерялась полная глубина кратера травления.

3. Результаты и обсуждение

Анализ данных РД и МУР проводился путем моделирования и подгонки рассчитанных кривых под экспериментальные в программном комплексе DIFFRAC.Leptos v. 7.04 фирмы Bruker. Реализованные в программе алгоритмы поиска глобального минимума функционала невязки в многомерном пространстве параметров позволяют уточнять сразу большое число параметров модели. При этом была задана сложная модель структуры из 10 независимых слоев, каждый из которых характеризовался тремя параметрами: толщиной, составом твердого раствора и шероховатостью. Изменение плотности на границах описывалось функцией ошибок с параметром σ , являющимся эффективной оценкой шероховатости интерфейса. При подгонке рассчитанных кривых к измеренным использовалась возможность программного комплекса проводить процедуру минимизации одновременно для данных РД и МУР по одной модели структуры. Минимизация функционала невязки выполнялась с помощью встроенного генетического алгоритма для поиска глобального минимума в пространстве параметров модели. Дальнейшее уточнение параметров осуществлялось градиентными методами минимизации. Результаты подгонки данных МУР приведены на рис. 1, *a*. Аналогичные данные для РД-эксперимента показаны на рис. 1, *b*. Результаты подгонки позволяют установить, что одна модель структуры хорошо удовлетворяет обоим экспериментам. Для проверки устойчивости решения по отношению к начальным условиям процедура подгонки проводилась несколько раз для различных наборов начальных параметров модели. Эти различные реализации привели к одному и тому же решению. Найденные таким образом параметры модели, для которой удалось достичь наилучшего соответствия между рассчитанными и экспериментальными кривыми, приведены в таблице. Погрешности не указаны по следующим соображениям. Вычислительные погрешности алгоритма минимизации можно оценить исходя из „крутизны“ минимума, в котором ищется конечное решение. Полученные при этом значения зачастую составляют доли процентов для таких информативных и богатых деталями спектров. Однако при этом не учитывается, насколько устойчиво полученное решение, является ли найденный минимум глобальным или локальным. Исследованная структура сложна для анализа тем, что близка к периодической, „псевдопериодическая“. Для такого типа структур различные между собой отклонения от периодичности могут приводить к близким по интенсивности спектрам РД. Реальную погрешность, надежность и однозначность такого метода определения параметров многослойной структуры можно оценить только путем сравнения с

Параметры модели, при которых достигается наилучшее соответствие между рассчитанными и экспериментальными кривыми РД и МУР

№ слоя	Материал	Толщина, нм	Шероховатость, нм	$x, \%$
1	Si	22.5	0.8	—
2	SiGe	7.8	0.5	32
3	Si	21.8	0.5	—
4	SiGe	7.9	0.7	38
5	Si	20.3	0.6	—
6	SiGe	8.3	0.5	37
7	Si	20.4	0.6	—
8	SiGe	7.4	0.5	31
9	Si	20.6	0.7	—
10	SiGe	7.4	0.6	30
Подложка	Si	—	0.6	—

результатами исследования, полученными независимыми методами, в нашем случае — послыонной вторичной масс-спектрометрии.

Из рис. 2 видно, что в структуре действительно присутствуют 5 слоев GeSi, но непосредственно по измеренным профилям элементов $^{74}\text{Ge}^-$ и $^{30}\text{Si}^-$ трудно корректно оценить толщину или состав слоев SiGe. Видно, например, что регистрируемая интенсивность ионов $^{74}\text{Ge}^-$ в слоях GeSi практически не выходит на насыщение (нет характерной „палочки“). Еще сильнее это проявляется для ионов $^{30}\text{Si}^-$ в слоях чистого Si. Корректный анализ данных ВИМС требует дополнительной обработки измеренного профиля, так называемого восстановления „истинного“ распределения элементов по глубине из экспериментального. Как уже говорилось, экспериментальный профиль, полученный методом ВИМС, содержит искажения, являющиеся артефактами процесса измерения. Наиболее существенные искажения информации о реальном распределении элементов в структуре вызваны процессами ионного распыления, матричными эффектами и нестационарными режимами распыления. Влияние процессов ионного распыления выражается в уширении и сдвиге к поверхности измеренного профиля относительно истинного. Матричные эффекты проявляются в нелинейной зависимости выхода вторичных ионов от концентрации соответствующего элемента. Нестационарные режимы распыления в начале послыонного анализа приводят к изменению коэффициентов выхода вторичных ионов и скоростей травления при анализе нескольких первых нанометров приповерхностного слоя. Также стоит отметить зависимость скорости распыления от состава исследуемой структуры. Исследованию и способам учета вышеперечисленных искажений посвящен ряд предыдущих публикаций [11–14]. В данной работе будет дано только краткое описание алгоритма обработки экспериментального профиля (ВИМС) и его использования на примере исследуемой структуры. Принципиальная блок-схема алгоритма приведена на рис. 3.

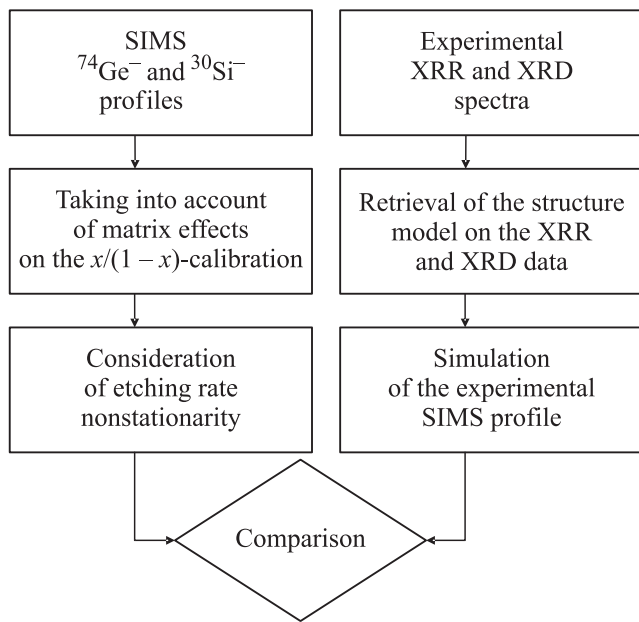


Рис. 3. Блок-схема алгоритма обработки и сравнения данных экспериментов ВИМС (SIMS), РД (XRD) и МУР (XRR).

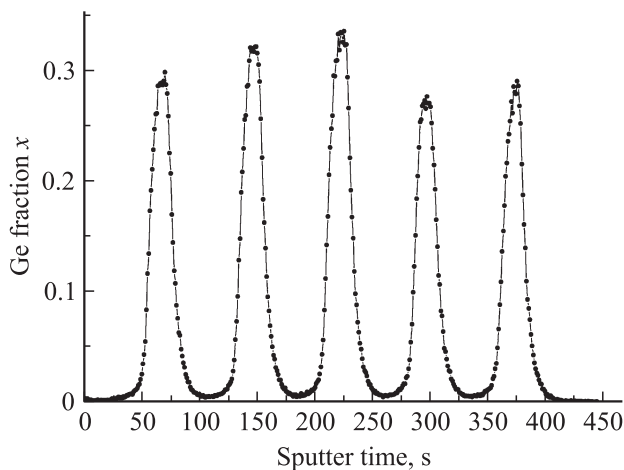


Рис. 4. Концентрация x Ge в твердом растворе в зависимости от времени распыления, полученная по $x/(1-x)$ -калибровке из нормированной интенсивности $^{74}\text{Ge}^- / ^{30}\text{Si}^-$.

В первую очередь проводился учет нелинейности выхода вторичных ионов Ge в зависимости от концентрации x Ge в твердом растворе. Для этого интенсивность выхода ионов $^{74}\text{Ge}^-$ нормировалась на интенсивность выхода ионов $^{30}\text{Si}^-$. Затем относительная интенсивность выхода ионов Ge пересчитывалась в абсолютную концентрацию x в твердом растворе SiGe в соответствии с выполненной ранее линейной $x/(1-x)$ -калибровкой. Калибровка проводилась по рентгеновским данным на серии тестовых структур с толстыми однородными слоями SiGe разного состава, подробности методики описаны в [11,12]. Полученная в результате

такой процедуры величина концентрации Ge в твердом растворе в зависимости от времени распыления приведена на рис. 4.

После учета нелинейности шкалы интенсивности проводилась калибровка шкалы глубины в соответствии с зависимостью скорости распыления от состава. В частности, пересчет времени травления t в глубину H с учетом концентрации Ge на n -м интервале травления можно делать следующим образом [4]:

$$H_n = H_{n-1} + f(x_n)(t_n - t_{n-1}). \quad (1)$$

Вид функции скорости травления $f(x)$ определялся также по тестовой серии образцов с толстыми слоями SiGe с разной концентрацией Ge. В отличие от ранее предложенных формул типа формулы (1), в нашем подходе в качестве дополнительного условия для уточнения параметров $f(x)$ служит полная глубина кратера травления, измеряемая для конкретного образца методом оптической интерферометрии на приборе Talysurf CCI 2000.

После выполнения всех нелинейных преобразований шкал глубины и интенсивности для полученного профиля $x(z)$ можно проводить учет искажений, связанных с процессами ионного распыления. Из рис. 4 видно, что концентрация Ge в слоях твердого раствора заметно меньше, чем определяется из рентгеновских данных. Это связано с тем, что разрешение по глубине в методе ВИМС недостаточно для количественного анализа тонких слоев непосредственно по измеренному профилю. Поэтому необходимо учитывать экспериментальное искажение истинного профиля. Обычно экспериментально измеряемый профиль математически можно представить как интеграл свертки истинного профиля с функцией разрешения прибора [1]:

$$I(z)/I_0 = \int g(z - z_0)X(z_0)dz_0, \quad (2)$$

где $I(z)/I_0$ — нормированный экспериментальный профиль распределения концентрации элемента, $X(z_0)$ — истинный профиль, $g(z - z_0)$ — функция разрешения по глубине (ФР). Экспериментально ФР может быть измерена как профиль образца с δ -слоем. Измерение ФР для различных режимов послойного анализа системы SiGe на TOFSIMS-5 описано подробнее в [14]. В нашем случае для описания ФР и решения прямой задачи послойного анализа (2) использовалась модель MRI (mixing-roughness-information depth) Хофмана [1]. Согласно модели MRI, процессы ионного распыления описываются тремя основными вкладками — однородным атомным перемешиванием в приповерхностном слое, развитием поверхностной шероховатости и информационной глубиной выхода вторичных ионов. Таким образом, ФР может быть представлена в виде совокупности трех соответствующих вкладов и определяется тремя

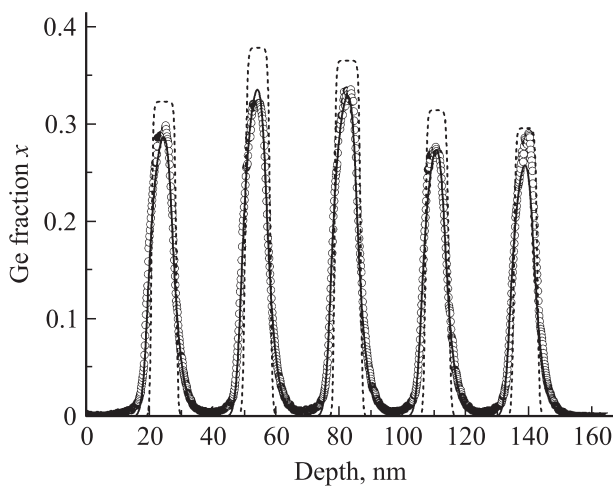


Рис. 5. Сравнение измеренного и вычисленного по рентгеновским данным профилей ВИМС: точки — обработанный измеренный профиль; штриховая линия — исходная модель, заданная по рентгеновским данным; сплошная линия — расчет экспериментального профиля по исходной модели.

физически значимыми параметрами:

$$\begin{aligned}
 g(L_m) &= \exp[-(z - z_0 + L_m)/L_m], \\
 g(\sigma) &= 1/[\sigma(2\pi)^{1/2}] \exp[-(z - z_0)^2/2\sigma], \\
 g(\lambda) &= \exp[-(z - z_0)/\lambda],
 \end{aligned}
 \quad (3)$$

где z_0 — положение δ -слоя, L_m — толщина зоны перемешивания, σ — шероховатость, λ — информационная глубина. Параметры функции разрешения по глубине зависят как от типа исследуемой структуры, так и от режима ионного распыления.

В нашем случае сравнение результатов ВИМС и рентгеновских экспериментов проводилось путем решения прямой задачи послойного анализа (2) для профиля, полученного из анализа данных РД. Для этого в (2) в качестве „истинного“ подставлялся профиль в соответствии с параметрами, указанными в таблице. В соответствии с (2) для исходной модели рассчитывался вид профиля ВИМС с учетом экспериментальных искажений. Рассчитанный таким образом профиль затем сравнивался с профилем $x(z)$, полученным из измеренного с учетом всех нелинейных эффектов по описанным ранее методикам. Результат сравнения приведен на рис. 5. Здесь пунктирной линией показана модель структуры, полученная из данных РД, сплошной — расчет профиля ВИМС по этой модели, точками — профиль концентрации германия, полученный обработкой экспериментальных данных ВИМС. Наблюдается достаточно хорошее соответствие между расчетом по модели и экспериментом в положениях, высоте и ширине пиков. Максимальная концентрация Ge наблюдается в слоях 2 и 3. Это говорит о том, что все экспериментальные искажения профиля ВИМС были учтены корректно, а с другой стороны, что

анализ данных РД дал нам модель структуры, соответствующую действительности. Отсутствие в алгоритме обработки экспериментального профиля ВИМС учета какого-либо из искажающих факторов привело бы к существенному различию между данными анализа РД и ВИМС. Определение толщины, положений и состава слоев SiGe непосредственно из необработанных данных ВИМС-анализа дало бы неверные результаты. Наблюдаемое на рис. 4 небольшое несоответствие оценки состава нижнего слоя SiGe разными методами может быть связано с некоторой неоднородностью образца по площади. Метод ВИМС является локальным, в то время как РД-оценка дает усредненные по освещенной пучком площади образца параметры. Таким образом, можно сделать вывод о том, что модель структуры, полученная из данных РД, корректна и может быть взята в качестве истинного распределения Ge в структуре.

Предложенный в статье подход к обработке данных послойного ВИМС-анализа и рентгеновских измерений показывает принципиальную возможность использования каждого из этих методов для восстановления параметров истинного распределения Ge по глубине в многослойных гетероструктурах. Для восстановления профиля из данных ВИМС необходимо корректно проводить учет ряда искажающих факторов. Использование метода восстановления данных по экспериментам РД и МУР ограничено качеством эксперимента, информативностью измеренных спектров и числом искомых параметров структуры.

4. Заключение

Таким образом, показана возможность корректного решения задачи определения толщин и составов слоев, а также шероховатости интерфейсов для 10-слойной непериодической структуры при совместном использовании данных РД и МУР. Правильность найденного решения подтверждена послойным ВИМС-анализом. Кроме того, хорошее согласие результатов подтверждает применимость предложенного алгоритма последовательной обработки экспериментального профиля ВИМС, в котором учтены: функция разрешения по глубине масс-спектрометра TOF.SIMS-5, вариации скорости травления и нелинейная зависимость интенсивности выхода вторичных ионов от концентрации матричных элементов.

Работа поддержана Программами Российской академии наук, грантом РФФИ № 12-02-00548 и Министерством образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.132.21.1713. Исследование проведено с использованием оборудования ЦКП ИФМ РАН.

Список литературы

- [1] S. Hofmann. Rep. Progr. Phys., **61**, 827 (1998).
- [2] P.F. Fewster. *X-Ray scattering from semiconductors* (London, Imperial College Press, 2000).

- [3] D. Marseilhan, J.P. Barnes, F. Fillot, J.M. Hartmann, P. Holliger. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 1412 (2008).
- [4] 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).
- [5] K.I. Schiffmann, M. Vergöhl. *Surf. Interface Anal.*, **45**, 490 (2013).
- [6] M.G. Dowsett, R.D. Barlow, P.N. Allen. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 186 (1994).
- [7] V. Chia, G. Mount, M. Edgell, C. Magee. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**, 2345 (1999).
- [8] W. Vandervorst. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 805 (2008).
- [9] Y. Gao. *J. Appl. Phys.*, **64**, 3760 (1988).
- [10] *Diffrac. Leptos 7. User Manual* (Karlsruhe, Bruker AXS GmbH, 2009).
- [11] Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, Д.В. Юрасов. *Поверхность. РСНИ*, **6**, 93 (2011).
- [12] Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, О.И. Хрыкин, П.А. Юнин. *ФТП*, **46**, 1419 (2012).
- [13] Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, А.В. Новиков, П.А. Юнин, Д.В. Юрасов. *Поверхность. РСНИ*, **7**, 26 (2012).
- [14] П.А. Юнин, Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, А.В. Новиков, Д.В. Юрасов. *ФТП*, **46**, 1515 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Study of multilayered SiGe structures by X-ray diffractometry, grazing incidence X-ray reflectometry, and secondary ion mass spectrometry

P.A. Yunin, Yu.N. Drozdov, M.N. Drozdov, S.A. Korolev, D.N. Lobanov

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

Abstract Multilayered nonperiodic SiGe/Si structure is studied by X-ray diffractometry (XRD), grazing incidence X-ray reflectometry (XRR) and secondary ions mass spectrometry (SIMS). Special attention is given to the processing of measured SIMS depth profile and allowance for the most significant experimental distortions of the actual profile. The special method of SIMS profile processing is proposed. It takes into account matrix effects, sputtering rate compositional dependence, and profile broadening induced by ion sputtering. The result of such processing procedure is compared with the model, obtained by joint analysis of the XRD and XRR data. Good correspondence of the SIMS and X-ray analysis data is demonstrated. It is shown that joint use of the independent techniques can improve the relevancy and the accuracy of the multilayered structures analysis.