

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК СПЛАВА Si-Ge НА ПУЧКЕ ПРОТОНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ CVD

И.К. Ковальчук, В.В. Левенец, А.П. Омельник, А.А. Щур, Б.М. Широков

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ

Украина

Поступила в редакцию 26.07.2007

Метод ХРИ и деконволюционная процедура на основе алгоритма максимального правдоподобия была применена для неразрушающего 3D исследования образцов сплава Si-Ge, полученного методом CVD. Показано, что разработанная технология позволяет изучать локальное распределение элементов и определять профили концентрации Ge до глубины около 20 мкм для данного конкретного сочетания определяемый элемент-матрица.

ВВЕДЕНИЕ

Метод газофазного совместного восстановления водородом хлоридов кремния и германия на горячих подложках (CVD) позволяет получать кремний-германиевые сплавы с улучшенными электро- и теплофизическими характеристиками [1]. Оптимальным для использования в качестве термопреобразователей считается сплав состава $Si_{0,7}Ge_{0,3}$. И, несмотря на то, что для метода CVD характерна высокая равномерность распределения Ge в сплаве, необходима аналитическая технология, позволяющая без разрушения образца, в реальном масштабе времени контролировать локальное распределение по поверхности (квадратные сантиметры) и профиль концентрации в глубину (до десятков микрон).

Для решения подобной задачи можно использовать масспектрометрический метод с лазерной абляцией. Последние приборные реализации этой технологии с применением аргонового лазера позволяют получать достаточно равномерное испарение вещества в облучаемой области и, таким образом, вести послойный анализ объекта. Размеры зонда от 5 нм до 1 мм, глубина испарения до 60 мкм [2]. Но при использовании этого метода поверхностный слой объекта в процессе исследования будет разрушаться.

Альтернативой может выступать метод на пучке протонов с регистрацией характеристического рентгеновского излучения (метод ХРИ). Современные системы фокусировки пучков позволяют получать пучки с диаметрами от сантиметровых до десятков нанометров. Сканирующие системы реализуют

возможность исследования поверхности с визуальным отображением получаемой информации. Но существуют ограничения по определению профиля концентрации. Традиционные пучковые технологии – резерфордское обратное рассеяние и метод ядерных реакций дают такую возможность, но только на маленьких глубинах и для ограниченного количества элементов и комбинаций матрица-определяемый элемент. Для глубин в 10 мкм может рассматриваться метод ХРИ.

В основе применения метода ХРИ для такой задачи лежит регистрация характеристического рентгеновского излучения от всех элементов с порядковым номером более десяти. При этом выходы от всех элементов могут быть преобразованы в профили. Поскольку одно измерение дает по одному значению выхода для каждого элемента, то необходимо проводить серию измерений при разных энергиях налетающих частиц или разных геометрических условиях (углах). За последние 20 лет были выполнены работы, в которых использовались разные подходы при проведении измерений спектра рентгеновского излучения и математической обработки при получении профиля распределения элемента в образце [3-5].

Целью данной работы является исследование распределения германия в сплаве Si-Ge, полученном методом CVD при разных параметрах осаждения с определением профиля концентрации с помощью регистрации рентгеновского излучения при разных энергиях протонов и метода максимального правдоподобия.

ТЕОРИЯ

Метод восстановления профиля концентрации основывается на данных по выходу рентгеновского излучения при разных значениях протонов. Схематически геометрия облучения образца показана на рис. 1. Пучок протонов с энергией E_0 падает на исследуемый образец под углом θ к нормали. Характеристическое рентгеновское излучение (ХРИ), возникающее при взаимодействии протонов с атомами необходимого элемента, регистрируется под углом φ к нормали. Интегральное уравнение, описывающее указанный процесс имеет вид:

$$Y(E_0, \theta, \varphi) = \frac{\eta \Omega N_p}{4\pi} \times \int_0^{R \cos \theta} c(x) \sigma(E(x)) \exp(-\mu x / \cos \varphi) dx, \quad (1)$$

где N_p – количество упавших на мишень протонов; η – эффективность регистрации х.р.и.; Ω – телесный угол детектора; $c(x)$ – концентрация примеси как функция глубины $-x$; $\sigma(E(x))$ – сечение возбуждения характеристического рентгеновского излучения протонами с энергией E ; μ – коэффициент поглощения рентгеновского излучения в исследуемом об-

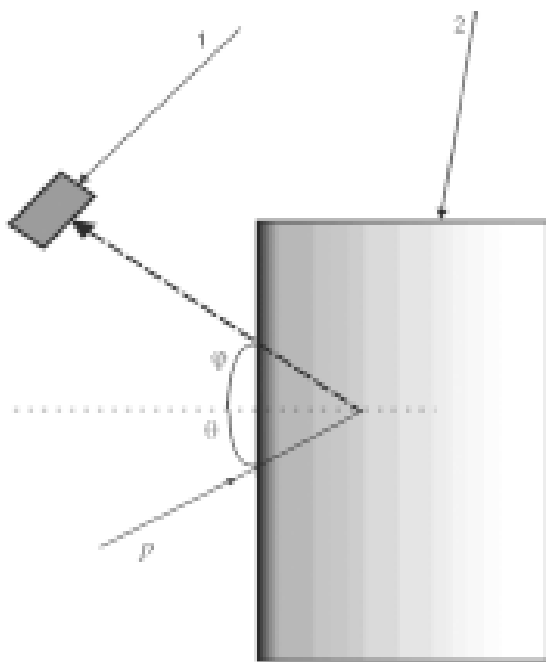


Рис. 1. Геометрия эксперимента при определении профиля примеси методом ХРИ. 1 – детектор рентгеновского излучения, 2 – мишень.

разце; R – пробег протонов с начальной энергией E_0 в исследуемом образце.

Сечение возбуждения ХРИ для германия монотонно возрастает с энергией протонов приблизительно по степенному закону ($\sigma \sim E^{3,5-4,5}$) до энергии около 17 МэВ. Величина пробега протонов в веществе мишени зависит от их начальной энергии. Варьируя энергию пучка при фиксированных углах θ и φ , можно получить набор выходов ХРИ для последующего определения профиля концентрации элемента $c(x)$ в исследуемом образце до глубины, в принципе, определяемой пробегом протонов с максимальной энергией.

Дискретизация уравнения (1) приводит к системе линейных алгебраических уравнений:

$$Y_i = \sum_j A_{ij} c_j, \quad (2)$$

где $Y_i = Y(E_0, \theta, \varphi)$;

$$A_{ij} = \frac{\eta N_p \Omega}{4\pi} \int_{x_{j-1}}^{x_j} \sigma(E(x)) \exp(-\mu x / \cos \varphi) dx.$$

Матричный элемент A_{ij} определяется экспериментальными условиями и составом исследуемого образца. Во многих случаях матрица A_{ij} является плохо обусловленной, что приводит к неустойчивости получаемого решения. В работе [6], для определения профиля концентрации методом ХРИ, был предложен итерационный алгоритм максимального правдоподобия, который ранее был успешно применен для компьютерной томографии. При этом предполагается, что Y_i и слагаемые $X_{ij} = A_{ij} c_j$ являются случайными пуассоновскими величинами, для которых приводится выражение распределения вероятностей значений X_{ij} в зависимости от c_j . В качестве решения берется такая совокупность c_j , которой соответствует максимальная плотность вероятности для множества значений X_{ij} при условиях $Y_i = \sum_j X_{ij}$. Вычислительный алгоритм задается следующей итерационной формулой:

$$c_j^{(n+1)} = \frac{c_j^{(n)}}{\sum_k A_{ki}} \sum_i A_{ij} \left(\frac{Y_i}{\sum_k A_{ik} c_k^{(n)}} \right). \quad (3)$$

Начальная величина концентрации определяется из условия:

$$c_j^{(v)} = \frac{1}{i_{\max}} \sum_i \left(Y_i / \sum_k A_{ik} \right). \quad (4)$$

На основе указанного алгоритма была разработана программа для вычисления профиля концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТ

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Получение плотных компактных конденсатов с содержанием германия до 30% проводилось на газофазной установке ИФТТМТ ННЦ ХФТИ [7], которая включает в себя горизонтальную реакционную камеру Ж150 мм и длиной 600 мм. В качестве подложек использовались плоские графитовые подложки размером 80×10×1 мм, нагреваемые прямым пропусканием тока. Температура подложки варьировалась в диапазоне 900 °С – 1200 °С. Получение конденсатов проводилось при постоянных условиях осаждения на всей поверхности подложки в течение всего процесса, а парогазовый поток хлоридов кремния и германия являлся вязкостным и ламинарным. Типичный образец, использовавшийся для проведения исследований равномерности распределения германия, полученный в таких условиях, показан на рис. 2. Точки слева (7,5; 9) и справа (7,5; –9,0) несколько затенялись креплениями подложки к нагревателю.

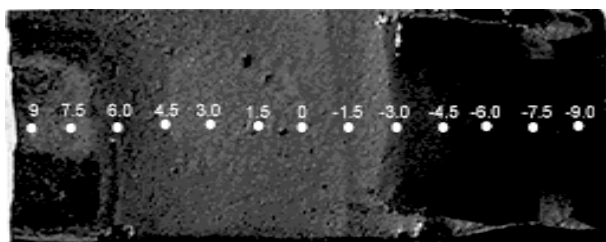


Рис. 2. Образец сплава Si-Ge, полученного методом CVD. Точки-положение пучка протонов при изучении локального распределения германия. Цифры показывают расстояние от центра в мм.

ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Исследование образцов производилось на аналитическом ядерно-физическом комплексе “Сокол” ИФТТМТ ННЦ ХФТИ [8]. Для измерений использовался выход № 3 под углом

45° влево по ходу пучка. Пучок протонов падал на мишень по нормали к поверхности, возбуждаемое рентгеновское излучение регистрировалось Si(Li) детектором под углом 135° к направлению пучка. Детектор располагался вне вакуума. Рентгеновское излучение выходило из камеры через фольгу из бериллия толщиной 25 мкм и коллимировалось диафрагмой с отверстием 2 мм. Для подавления интенсивного излучения матрицы (Si K-серии) дополнительно использовались фольги из алюминия или мойлара.

Поверхность образца сканировали пучком протонов с энергией 1,7 МэВ и током 300 нА. При диаметре пучка на образце 1 мм были проведены измерения в 13 точках, показанных на рис. 2. с набором заряда в 50 мкКл в каждой.

При определении профиля концентрации германия, энергия протонов изменялась от 0,34 МэВ до 1,68 МэВ. В выбранной геометрии облучения для типичной матрицы состава Si(80%)Ge(20%) это соответствовало пробегу протонов в диапазоне 3,5 мкм – 35 мкм. Заряд протонов при каждом измерении варьировался таким образом, чтобы в спектре характеристического рентгеновского излучения площадь пика $Ge_{K\alpha}$ составляла не менее 10^4 импульсов.

ВАЛИДАЦИЯ ПРОГРАММЫ И МЕТОДА

Тестирование разработанной технологии осуществлялось путем применения ее к восстановлению профиля концентрации германия в кремнии, с использованием расчетных выходов характеристического рентгеновского излучения, восстановление профиля цинка в серебре по экспериментальным данным из работы [4] и экспериментально на образце чистого германия. В расчетах и программе алгоритма была использована следующая база данных: сечения возбуждения характеристического рентгеновского излучения из работы [9], коэффициенты поглощения рентгеновского излучения [10], тормозные потери [11]. Модельный профиль в виде функции Гаусса с нулевым средним значением и дисперсией равной 0,01 и подгонка профиля с помощью созданной программы показаны на рис. 3.

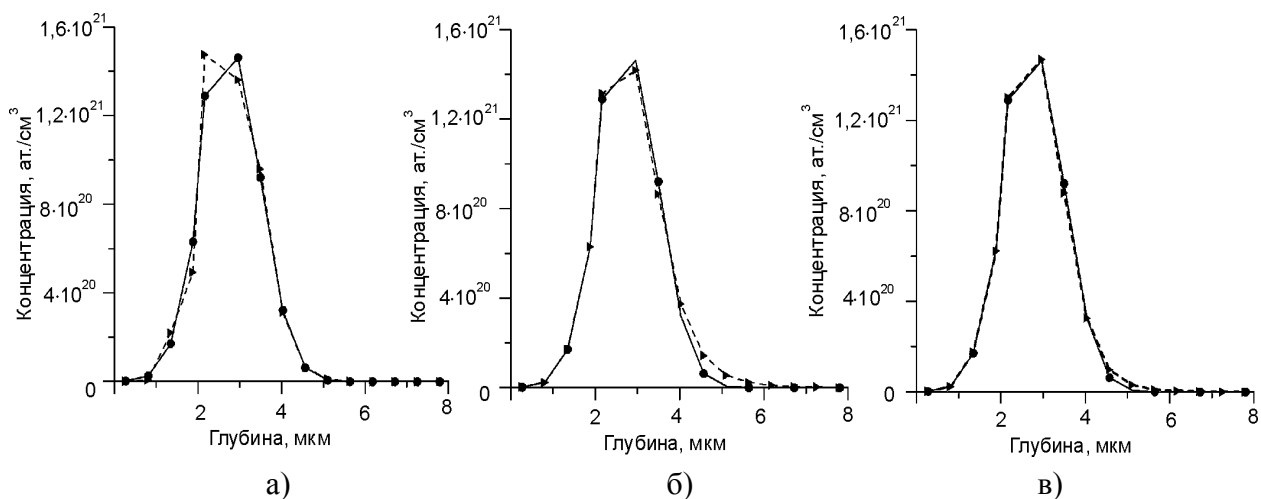


Рис. 3. Модельный профиль Ge в кремнии и подгонка с помощью алгоритма максимального правдоподобия с разными значениями погрешности алгоритма: • – модельный профиль, ► – подгонка: а) – $\Delta_{alg} = 5,0 \cdot 10^{17}$; б) – $\Delta_{alg} = 5,0 \cdot 10^{16}$; в) – $\Delta_{alg} = 5,0 \cdot 10^{15}$.

Алгоритм восстановления профиля методом максимального правдоподобия является итерационным. При этом каждое новое приближение должно быть более близким к точному решению, чем предыдущее. При тестировании мы столкнулись с тем, что итерационный процесс не сходится к первоначально заданному тестовому профилю. Это проявляется в следующем. В алгоритме используется параметр: абсолютная погрешность алгоритма Δ_{alg} . Он представляет собой модуль максимального отклонения между двумя приближениями, полученными на соседних итерациях. При итерационном процессе эта величина уменьшается, и ожидалось, что полученные приближения будут стремиться к тестовому варианту. Однако оказалось, что это условие не выполняется. Вначале получаемые приближения стремятся к тестовому профилю, при некоторой погрешности алгоритма оказываются наиболее близкими к нему, а затем наблюдается увеличение расхождения. На рис. 3в показан наиболее оптимальный вариант подгонки модельного профиля. При этом весь профиль хорошо описывается подгоночной кривой. Различие присутствует только в удаленной от поверхности образца части гауссиана и достигает нескольких процентов.

Было проведено восстановление профиля цинка в серебре по выходам излучения K-серии цинка в серебре при разных значениях энергии протонов, приведенным в работе [4].

Авторами этой работы использовались два вида образцов, которые готовились путем отжига. Профиль цинка рассчитывался численно, и определялся экспериментально путем последовательного стравливания слоев. В результате использования технологии приготовления образцов формировались два вида монотонно растущих профилей, которые выходили на постоянный уровень. Для зондирования использовалось 19 значений энергии пучка. Восстановленный, методом максимального правдоподобия по этим экспериментальным данным профиль концентрации цинка, хорошо совпадает с приведенным в работе [4] до глубины 6 мкм – глубина выхода на постоянную концентрацию.

Величины погрешностей при восстановлении профиля определяются тремя составляющими. Первая включает погрешности эксперимента – статистические, измерение заряда, эффективность детектора и т.д. Они достаточно малы, и их вкладом можно пренебречь. Вторая связана с погрешностью используемых фундаментальных величин: сечения, тормозные потери, и, в общем случае, может достигать 5 – 10 %. Третья определяется погрешностью восстановления профиля. В настоящее время не разработаны критерии корректного определения погрешности, привносимой алгоритмом максимального правдоподобия, однако она может быть оценена в 15 – 20%. Таким образом, суммарная погрешность может достигать 25%. Это ограничивает пространственное разрешение ме-

тода и с его помощью возможно определение только гладких профилей.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При сканировании поверхности образцов состав сплава определялся исходя из предположения, что распределение элементов в анализируемом слое гомогенно. Для исследования влияния состава матрицы на выход рентгеновского излучения германия были выполнены измерения выходов ХРИ *K*-оболочки германия для серии стандартных образцов в одинаковых экспериментальных условиях, при одной и той же энергии протонов. Каждое измерение выполнялось трижды. Обработка рентгеновских спектров проводилась с помощью программы WinQxas (МАГАТЭ) с последующим усреднением. Кроме того, по программе TRIM были рассчитаны величины тормозных потерь протонов с 1,7 МэВ в сплавах с составом: 5%Ge95%Si, 15%Ge85%Si, 20%Ge80%Si, 25%Ge75%Si, 30%Ge70%Si. Расчеты показали, что при такой энергии протонов для рассматриваемых матриц различие в тормозных потерях составляет несколько процентов. Вследствие этого, скорректированный на различие в тормозных потерях протонов выход рентгеновского излучения *K*-серии, линейно зависит от концентрации германия в диапазоне от 14 до 35% мас., и эта зависимость может служить калибровочным графиком при определении концентрации германия.

На рис. 4 показаны результаты определения профиля германия в двух образцах сплава

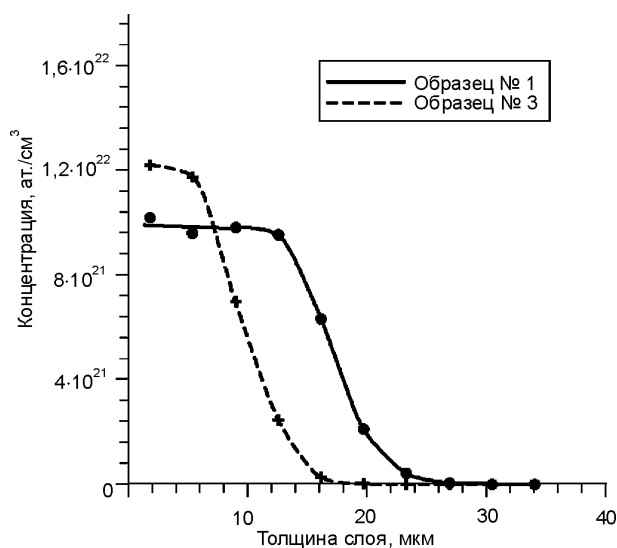


Рис. 4. Профиль распределения Ge в двух образцах сплава Si-Ge.

Si-Ge. Из полученных данных следует, что толщина пленки образца № 1 равняется около 16 мкм и распределение германия по толщине пленки достаточно равномерно. Толщина пленки сплава в образце № 3 в 2 раза меньше, чем в образце № 1. При этом проявляется незначительное спадание концентрации Ge по толщине пленки.

На образце № 3 был проведен 3D анализ, т.е. в каждой точке сканирования по поверхности пленки, определялся профиль распределения германия по глубине образца. На рис. 5 представлено восстановленное распределение Ge. Толщина анализируемой пленки одинакова по всей исследуемой по-

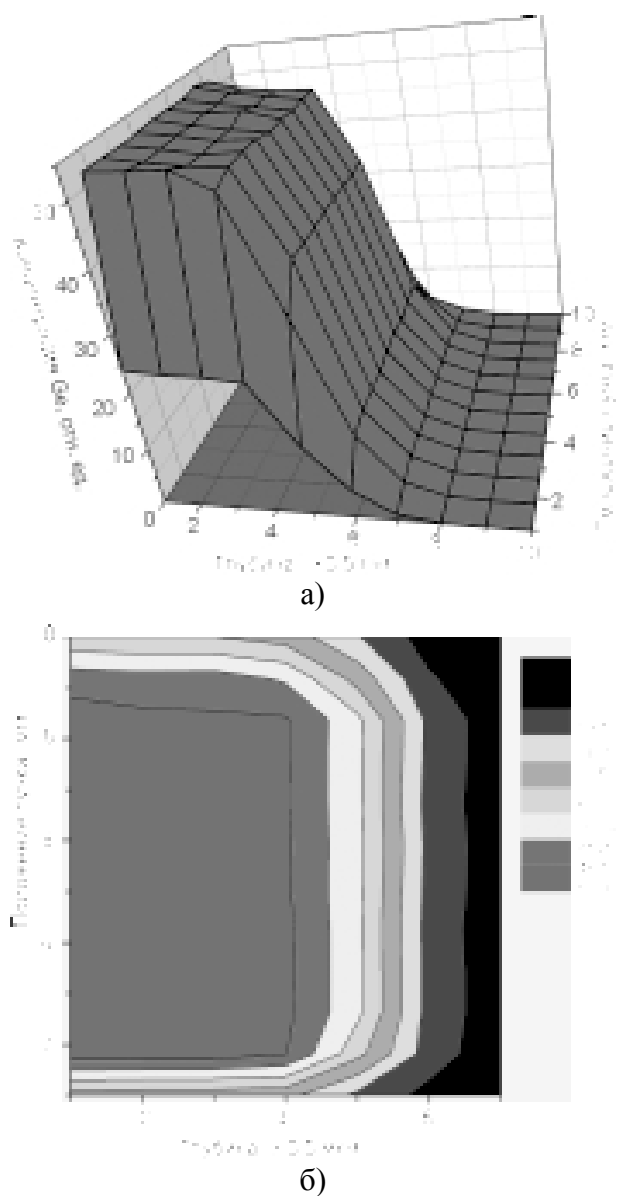


Рис. 5. 3D распределение германия в образце №3: а) – объемный профиль распределения Ge; б) – картирование профиля.

верхности. В основной части образца германий распределен достаточно равномерно с небольшими вариациями в отдельных частях и спадает к обоим краям образца. Возможно, это спадание связано с затенением краев образца держателями.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что разработанная аналитическая технология, использующая метод ХРИ и деконволюционную процедуру на основе метода максимального правдоподобия, позволяет без разрушения образца исследовать профили распределения элемента на глубину до 20 мкм, и возможно, более, в зависимости от комбинации матрица-определяемый элемент. Необходимо отметить, что пространственное разрешение метода по глубине не лучше нескольких мкм и поэтому такая технология позволяет определять только достаточно гладкие профили.

При исследовании локального распределения представляется возможным проводить 3D анализ для элементов доступных определению методом ХРИ.

Технология CVD позволяет стабильно получать необходимые сплавы с равномерным или задаваемым распределением элементов в образце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Charles Wood. Refractory semiconductors for high temperature thermoelectric energy conver-

sion//Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Materials Research Society. – 1987. – Vol. 97.

2. <http://thermo.com>
3. Ahlberg M. Simple depth profile determination by proton-induced X-ray emission//Nucl. Instr. Meth. – 1975. – Vol. 131. – P. 381-384.
4. Vegh J., Berenyi D., Koltay E. et. al. Concentration profile determination by PIXE analysis utilizing the variation of beam energy//Nucl. Instr. Meth. – 1978. – Vol. 153. – P. 553-555.
5. Frontier J.P., Regnier P., Brilliard L., Brissaud I. A test of two profiling techniques using PIXE//Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. – 1986. – Vol. 14. – P. 348-352.
6. Zhengming L.//J. Phys. D: Appl. Phys.– 1990. – Vol. 23. – P. 184.
7. Liew S.C., Loh K.K., Tang S.M. Application of an iterative maximum-likelihood algorithm in PIXE depth profiling of trace elements//Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1994. – Vol. 85. – P.621-626.
8. Bondarenko V.N., Glazunov L.S., Goncharov A.V., Zats A.V., Karpus S.G., Kuz'menko V.V., Levenets V.V., Omel'nik A.P., Pistryak V.M., Suhostavets V.I., Shchur A.A., Usikov N.P. NSC KIPT analytical nuclear-physics complex "SOKOL"//Inter. konf. Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy. Proceedings. Kyiv. – 2006. – P. 847-851.
9. Paul H., Sacher J. Fitted Empirical Reference Cross Sections for K-Shell Ionization by Protons //At. Data and Nucl. Data Tabl. – 1989. – Vol.42.– P. 105.
10. <http://physics.nist.gov/XCOM>.
11. <http://www.srimorg.org>

ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК СПЛАВУ Si-Ge НА ПУЧЦІ ПРОТОНІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ CVD

І.К. Ковальчук, В.В. Левенець,

О.П. Омельник, А.О. Щур, Б.М. Широков

Метод ХРВ и деконволюційна процедура на основі алгоритму максимальної правдоподібності була використана для неруйнівного 3D дослідження зразків сплаву Si-Ge, отриманого методом CVD. Показано що розроблена технологія дозволяє вивчати локальний розподіл елементів і визначати профілі концентрації Ge до глибини біля 20 мкм для даного конкретного сполучення елемент-матриця.

STUDYING ON A BEAM OF PROTONS FILM OF ALLOY Si-Ge, RECEIVED BY METHOD CVD

I.K. Kovalchuk, V.V. Levenets,

O.P. Omelnik, A.O. Shchur, B.M. Shirokov

Method PIXE and deconvoluted procedure on the basis of algorithm of the maximum likelihood has been applied for not destroying 3D researches of samples of alloy Si-Ge received by method CVD. It is shown, that the developed technology allows to study local distribution of elements and to define structures of concentration Ge up to depth about 20 microns for the given concrete combination a defined element-matrix.