

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ КРЕМНИЙ-германиевых соединений на пучке протонов

В.В. Левенец, А.П. Омельник, А.А. Щур, Б.М. Широков  
 ННЦ ХФТИ, ул. Академическая, 1, Харьков, 61108, Украина,  
 levenets@kipt.kharkov.ua, shchur@kipt.kharkov.ua

Создание высокотехнологичных полупроводниковых материалов в виде плотных конденсатов на основе кремния и германия методом совместного осаждения из газовой фазы требует тщательного выбора параметров осаждения и соответствующих методов контроля, позволяющих оперативно получать информацию о характеристиках полученных материалов, включая массовое содержание основных и легирующих компонентов, толщину осажденного слоя, равномерность распределения элементов вдоль поверхности и по глубине образца. Подобные структуры могут, в соответствии с предназначением изготавливаемого изделия, наноситься на разнообразные подложки – углерод, кремний, вольфрам, молибден, сплавы олова и ниобия. При малой толщине осажденного слоя от сотен нанометров до единиц микрометров, при исследовании подобных структур могут возникать сложности, связанные с регистрацией аналитического сигнала в условиях мешающего фона подложки. В предлагаемой работе показаны возможности решения подобного рода задач на основе использования пучка протонов от электростатического ускорителя. Использование характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами, позволило получить данные о влиянии различных параметров режима осаждения на состав получаемых материалов, равномерность распределения отдельных компонентов, и обеспечить, тем самым, развитие технологии производства и совершенствование качества подобных изделий. Показано, что использованный подход позволяет определять содержание германия и кремния в широком диапазоне концентраций от десятых долей до десятков процентов масс. без разрушения анализируемых объектов. Проведенные исследования показали также, что в случае интерференции рентгеновских линий определяемых элементов с излучением от подложки возможно определение содержания германия и кремния по мгновенному гамма излучению из ядерных реакций на ядрах изотопов атомов этих элементов. Использование резонансов из ядерных реакций и измерения интенсивности рентгеновского излучения при нескольких величинах энергии протонов, позволяют также определять толщину осажденного слоя и профили концентрации отдельных элементов.

### Введение

При создании технологии совместного газофазного осаждения кремний-германиевых соединений водородным восстановлением из хлоридов возникает потребность в определении макросостава полученных покрытий, а также содержания в них некоторых примесей. Для аналитического обеспечения технологических операций могут быть использованы ядерно-физические методы анализа, использующие пучки заряженных частиц. Макросостав Si-Ge соединений может быть определен по характеристическому рентгеновскому излучению (х.р.и.), возбуждаемому протонами, - метод ХРИ (PIXE), или по мгновенному излучению из ядерных реакций – метод МИЯР (PIGE). В случае анализа содержания Ge в качестве аналитических могут быть использованы характеристические рентгеновские линии K-серии:  $K_{\alpha 1}$  с энергией 9.885 кэВ и  $K_{\beta 1}$  с энергией 10.980 кэВ и  $\gamma$ -линия с энергией 595.9 кэВ из реакции  $^{74}\text{Ge}(p, p'\gamma)^{74}\text{Ge}$ .

Для определения кремния могут быть использованы линии х.р.и.  $K_{\alpha 1}$  с энергией 1,740 кэВ и  $K_{\beta 1}$  с энергией 1,829 кэВ, а также линии  $\gamma$ -излучение из реакций на ядрах изотопов кремния с энергиями 1.266 кэВ из реакции  $^{30}\text{Si}(p, \gamma)^{31}\text{P}$ , 1.273 кэВ из реакции  $^{29}\text{Si}(p, p'\gamma)^{29}\text{Si}$ , 4343 кэВ из реакции  $^{28}\text{Si}(p, \gamma)^{29}\text{P}$ . Линии из реакций  $^{29}\text{Si}(p, \gamma)^{30}\text{P}$ ,  $^{30}\text{Si}(p, \gamma)^{31}\text{P}$  с энергиями 5.9 МэВ и 7.9 МэВ соответствуют резонансным состояниям, достигающимся при энергиях протонов 417 и 620 кэВ соответственно и могут быть использованы для определения содержания кремния в тонких поверхностных слоях, определения толщин осажденных пленок и профиля концентрации.

Определение концентрации анализируемого элемента в образце может быть выполнено ме-

тодом внешнего стандарта или методом фундаментальных параметров.

### Материалы и задачи исследования, экспериментальное оборудование

Как известно, при газофазном осаждении для получения однородных конденсатов необходимо наличие парогазового потока, способного обеспечить высокую стабильность условий осаждения на всей поверхности подложки в течение всего времени протекания процесса.

С использованием совместного газофазного восстановления водородом хлоридов кремния и германия на горячих подложках была изготовлена серия образцов, каждый из которых соответствовал определенной вариации экспериментальных параметров. На основании анализа состава и равномерности полученных материалов возможно получить уточненные данные об условиях осаждения и внести необходимые изменения в технологический процесс.

Исследовались четыре образца, представлявшие собой пленки толщиной 10-12 мкм, осажденные на подложку из кремния толщиной 0.5 мм и диаметром 38 мм. Три образца имели выраженную зональную структуру, обусловленную различиями в температуре, времени и расходе материалов при формировании осажденного слоя. На рис. 1 приведены фотографии двух, более сложных по конфигурации, третий образец имел две зоны, а четвертый был получен осаждением при постоянных параметрах и не имел отличий на разных участках поверхности.

Задачей исследования было определение концентрации германия в различных зонах и исследование равномерности его распределения в пределах одной зоны, установления наличия

или отсутствия корреляции в варьировании контролируемых параметров газофазного осаждения и составе получаемых изделий, для внесения необходимых изменений в технологический процесс.



Рис. 1. Фотографии образцов №1 и №2 с выраженной зональной структурой.

Для определения содержания базовых компонентов была приготовлена серия стандартов, в которых концентрация германия изменялась от 0.5 до 30 % массовых. Измерения выполнены на экспериментальном канале ХРИ и ЯР аналитического ядерно-физического комплекса «Сокол» [1]. При облучении мишеней протоны падали на мишень по нормали к ее поверхности. Проекция пучка на мишень представляла собой круг диаметром 1 мм. Для регистрации рентгеновского излучения использовался Si-pin-детектор с толщиной Be-фольги 12 мкм в выходном окошке. Детектор был установлен под углом 135° по отношению к направлению пучка протонов, а вывод рентгеновского излучения из вакуумной камеры в атмосферу осуществлялся через окно с Be-фольгой толщиной 25 микрон. Между фольгой и детектором помещался коллиматор из алюминия толщиной 5 мм с диаметром отверстия 1.5 мм. Для уменьшения интенсивности излучения К-серии кремния использовался поглотитель из полиэтилена толщиной 90 мкм. Параллельно с рентгеновским излучением регистрировалось  $\gamma$ -излучение, возникающее в реакциях на ядрах изотопов кремния и германия. Для регистрации  $\gamma$ -квантов использовался Ge(Li)-детектор, расположенный вне камеры под углом 0° по направлению к движению пучка протонов.

### Проведение измерений, полученные результаты

Чтобы оценить влияние состава матрицы на выход германия были рассчитаны по программе TRIM [2] величины тормозных потерь протонов в диапазоне энергий 0.3-1.7 МэВ в средах, имеющих следующий состав: от 0.5%Ge-99.5%Si, 5%Ge-95%Si, 20%Ge-80%Si, 30%Ge-70%Si, 100%Ge. Расчеты показали, что для данного диапазона энергий протонов различие в тормозных потерях и связанное с ним различие в выходах х.р.и. германия для матриц, в которых содержание германия составляет 0.5-30 %, не превышает нескольких процентов. Стандартные образцы были использованы для отработки методики анализа элементного состава исследуемых образцов, выбора аналитических линий, параметров пучка протонов.

Поскольку анализируемые образцы представляли собой двухслойные структуры, в которых материал подложки – кремний совпадал с базовым материалом исследуемого слоя, при измерениях использовали энергии протонов 500-700 кэВ, при которых пробег протонов в веществе осажденного слоя не превышал его толщину – 10 мкм для 700 кэВ [2].

Для определения содержания германия и кремния в образцах, имеющих зоны, осажденные при отличающихся параметрах, была выполнена серия измерений в точках, расположенных в каждой из зон. В каждом из образцов было выделено характерное для него количество зон. Порядковый номер зоны увеличивался от центра мишени к краю. В первом образце было выделено 4 зоны и исследован переходной участок между зонами 1 и 2, во втором – 5 зон, в третьем – 2. Для четвертого образца, состоявшего из одной зоны, и образца №1 были выполнены исследования равномерности распределения германия в пределах одной зоны.

Энергия и ток пучка протонов при анализе элементного состава составляли 700 кэВ и 50 нА. Измерения спектров рентгеновского излучения выполнялись до набора заряда протонов на мишени 10 мкКл, что обеспечивало статистическую погрешность определения суммы счетов в пиках аналитических линий 0.2 %. В каждой позиции измерялось три спектра для повышения точности анализа и оценки влияния облучения протонами объекта на его элементный состав. Результаты измерений не обнаружили существенных различий и при вычислении концентраций были усреднены.

Массовое содержание определялось с использованием внешнего стандарта, который облучался протонами при тех же экспериментальных условиях, что и исследуемый образец. Результаты определения элементного состава образцов приведены в табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1. Массовое содержание Si и Ge в образцах осажденных пленок с зональной структурой, % мас.

Зона	Эл.	№1	№2	№3
1	Si	93.41±0.62	99.94±0.59	99.78±0.53
	Ge	6.59±0.30	0.06±0.02	0.22±0.03
1/2	Si	94.29±0.21		
	Ge	5.71±0.21		
2а	Si	96.82±0.59	99.89±0.73	98.10±0.61
	Ge	3.18±0.16	0.11±0.01	1.90±0.10
3	Si	97.69±0.55	99.40±0.63	
	Ge	2.31±0.11	0.60±0.05	
4	Si	99.71±0.58	97.67±0.57	
	Ge	0.29±0.02	2.33±0.16	
5	Si		93.85±0.54	
	Ge		6.15±0.32	

Как видно из данных, приведенных в табл. 1 для образцов №1 и №2 существует выраженная радиальная зависимость в распределении германия от центра мишени к краю: в первом случае возрастание, во втором - убывание. Для второго образца изменение содержания германия по зонам носит более плавный характер, что достигнуто благодаря лучшему усреднению режимов прогрева. Эти результаты хорошо согласуются с

ожидаемыми, исходя из условий осаждения. Для № 1 образца было выполнено также исследование содержания в переходной области между зоной 1 и 2, что позволило получить более точное представление о механизмах влияния экспериментальных параметров на формирование пленок. Полученные данные находятся в соответствии с расчетными и указывают на высокую степень и оперативность влияния процедур, ответственных за процесс осаждения, на изменение состава изделия. Для третьего исследованного образца зафиксировано превышение ожидаемого, исходя из условий технологического процесса в реакционной камере, содержания германия в первой зоне и удовлетворительное согласие для второй.

Таблица 2. Массовое содержание Si и Ge в образцах №1, №4 в точках, относящихся к одной зоне, % мас.

№ изм.	Эл.	№3	№4
1	Si	98.20±0.60	99.72±0.59
	Ge	1.92±0.11	0.28±0.02
2	Si	98.05±0.57	99.71±0.61
	Ge	1.89±0.10	0.29±0.03
3	Si		99.75±0.63
	Ge		0.25±0.02

В образце № 3 исследовалось содержание базовых компонентов в двух точках, относящихся ко второй зоне, симметрично удаленных от центра на 6 мм.

Для образца №4 измерения выполнены в центре мишени и на удалении 6 мм от центра симметрично в двух точках. Как видно из приведенных данных, в пределах одной зоны содержание кремния и германия изменяется незначительно,

различие не превышает погрешности измерений, что указывает на высокую стабильность температурных условий и газовых потоков при осаждении из газовой фазы. Количественные показатели содержания германия и кремния полученные в результате анализа соответствуют прогнозным ожиданиям на основе выбранного режима осаждения.

### Заключение

Показано, что использованная методика, основанная на регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами, позволяет без разрушения исследуемого объекта получать данные о содержании и распределении кремния и германия в широком диапазоне концентраций в пленках толщиной от нескольких микрометров и более, осажденных из газовой фазы. При необходимости возможно осуществление локального анализа вдоль поверхности образцов с разрешением до десятых долей миллиметров и по глубине, используя резонансы в ядерных реакциях и методы, основанные на измерении серии выходов х.р.и. образца с изменяющейся энергией протонов.

### Список литературы

1. Бондаренко В.Н., Глазунов Л.С., Гончаров А.В. и др. // Аналитическая установка для ядерно-физических методов анализа. Научные ведомости. Серия физика. Белгородский государственный университет. 2001. №2 (15). С.86-92.
2. Ziegler J.F., Ziegler M.D. and Biersack J.P. // "SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter (2010)". Nucl. Instr. and Meth. 2010. V. B268. P. 1818-1823.

## THE USING OF PROTONS BEAM FOR THE STUDYING OF CONTENT OF SI-GE ALLOYS OBTAINED BY CVD METHOD

Levenets Volodymyr, Oleksandr Omelnik, Shchur Andriy, Boris Shirokov  
NSC KIP&T, Academichna st., 1, Kharkiv, 61108, Ukraine,  
levenets@kipt.kharkov.ua, shchur@kipt.kharkov.ua

The creating of semiconductor hi-tech materials based on silicon and germanium by CVD methods needs of accurate choice of deposition parameters and available analytical control methods, which allows to obtain an express information about material characteristics, such as mass contents of basic components and impurities, thickness of deposited layer, homogeneity of distribution elements of interest in depth and along of surface. Such binary semiconductor structure may be deposited on various backing: carbon, silicon, tungsten, molybdenum tin and niobium alloys, according to where product will be used. If the thickness of deposited layer is small – from some hundred of nanometers to some micrometers, the great problems may be arose when an analytical signal from element of interest would be interfered with intensive background emission from substrate. In proposed work the possibilities of solving of such problems are shown using the protons beam from electrostatic accelerator. The using of PIXE allows to obtain the data according to influence of various parameter of deposition on quantitative qualitative features of material and to provide, in such a way, the development of technology of manufacturing and improvement of properties of similar units. It is shown, that this approach allows determining the content of germanium and silicon in a wide diapason of concentration - from hundredth parts to some tens of mass percents without destruction of samples analyzed. Our study shown that, if interference of X-rays lines of determined elements with emission of substrate takes a place, germanium and silicon may be determined using momentum  $\gamma$ -emission from reactions of protons on isotopes of atomic nuclei these elements. The using of resonances from nuclear reactions and measurements f X-rays intensity of emission for a number of values of protons energy allows determining depth of deposited layer and depth profiles of some elements.