

06

## Селективный анализ элементного состава нанокластеров InGaAs/GaAs методом вторично-ионной масс-спектрометрии

© М.Н. Дроздов, В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, О.И. Хрыкин,  
П.А. Юнин

Институт физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН),  
Нижний Новгород  
E-mail: drm@ipm.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 23 декабря 2016 г.

Развиваются новые возможности метода вторично-ионной масс-спектрометрии для количественного анализа атомного состава нанокластеров InGaAs в матрице GaAs. С использованием тестовых структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  получены нелинейные калибровочные зависимости „интенсивность–концентрация“ для вторичных ионов  $\text{In}_2\text{As}$  и  $\text{InAs}$ , которые не содержат нормировки на элементы матрицы Ga или As и позволяют селективно анализировать состав нанокластеров. Проведен количественный послойный анализ концентрации индия и определены статистические характеристики массивов нанокластеров в гетероструктурах InGaAs/GaAs.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.10.44620.16635

Возможности вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) для анализа состава трехмерных наноструктур ограничены диаметром ионных пучков, используемых в установках. Для установок ВИМС TOFSIMS-5 и Cameca IMS 7f, специализированных для послойного анализа с высоким разрешением по глубине, диаметр ионных пучков превышает несколько микрон. Поэтому для анализа структур с нанокластерами эти установки оказываются малоинформативными и позволяют получать лишь усредненную по структуре информацию. В недавних работах [1–3] для системы nanoостровков  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  в матрице кремния мы обнаружили новую возможность определения концентрации германия в nanoостровках методом ВИМС, используя нелинейную калибровочную зависимость интенсивности вторичных ионов от концентрации германия. Была получена нелинейная калибровочная

зависимость для отношения отрицательных вторичных ионов  $\text{Ge}_2/\text{Ge}$  от концентрации германия для всего диапазона  $0 < x < 1$ , не содержащая нормировки на вторичные ионы Si. Оба типа вторичных ионов  $\text{Ge}_2$  и Ge эмитируются только из nanoостровков GeSi, поэтому калибровка для  $\text{Ge}_2/\text{Ge}$  позволяла селективно определять концентрацию германия непосредственно в nanoостровках, не усредненную по матрице кремния. Обычно нелинейные матричные эффекты в методе ВИМС сильно затрудняют количественный анализ многокомпонентных структур и проводится поиск линейных калибровочных зависимостей „интенсивность — концентрация“ аналогично методу факторов относительной чувствительности для анализа концентрации атомов примеси [4]. В работах [2,3], напротив, сама возможность анализа nanoостровков основана на сильном проявлении матричных эффектов, приводящих к нелинейной калибровочной зависимости.

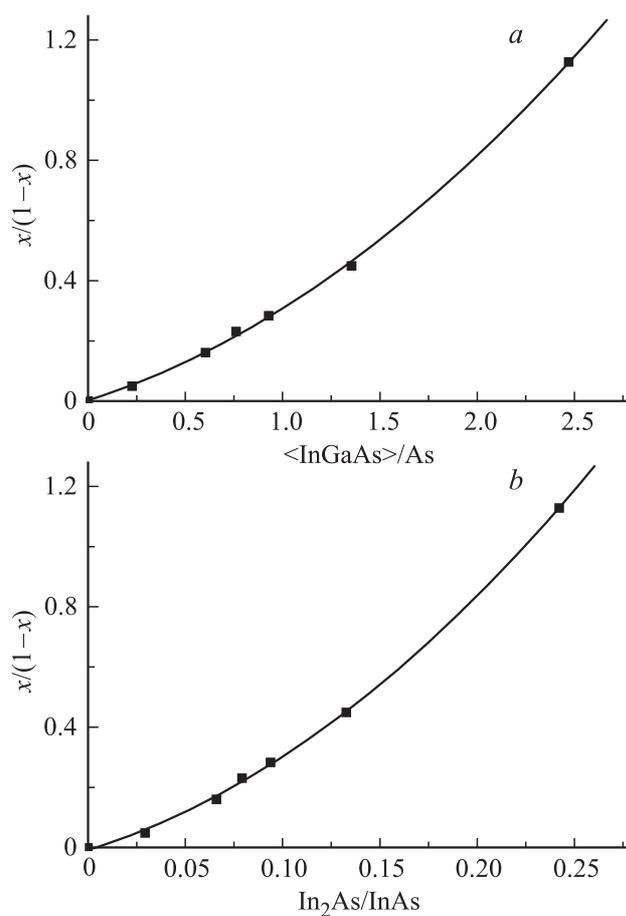
Отметим, что в более поздних работах [5,6] подобный подход использовался для анализа nanoобъектов GeSi и  $\text{A}_3\text{B}_5$ , сформированных в матрице  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или  $\text{SiO}_2$  методами электронной литографии. Авторы [5,6] предложили новое наглядное название этому подходу — Self Focusing SIMS. Однако, на наш взгляд, название „самофокусировка“ не совсем точно, поскольку данный подход не позволяет выделять и анализировать один из nanoобъектов, а характеризует свойства массива nanoобъектов в целом. Кроме того, подход основан не на вариации свойств первичного пучка ионов, как можно было бы ожидать от названия „самофокусировка“, а на селективном выделении в полном потоке вторичных ионов отдельной составляющей части, возникающей в nanoобъектах. Представляется, что более точным для обсуждаемого подхода ВИМС является название „селективный“. В работе [5] для анализа nanoобъектов GeSi в пассивирующей матрице  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  использовалась калибровка  $\text{Ge}_2/\text{GeSi}$ , аналогичная нашим работам [2,3]. Nanoобъекты  $\text{A}_3\text{B}_5$  в матрице  $\text{SiO}_2$  [6] представляли собой более простую систему, поскольку окружающая матрица  $\text{SiO}_2$  не содержит элементов этих объектов. Поэтому в работе [6] использовался простейший вариант калибровочной зависимости для концентрации атомов In и Al в GaAs. Остается, однако, нерешенным вопрос, возможен ли подобный селективный анализ для систем  $\text{A}_3\text{B}_5$ , и, в частности, применимы ли для этой системы нелинейные калибровочные зависимости по аналогии с  $\text{Ge}_2/\text{Ge}$ .

В данной работе обсуждаемый подход будет развит для анализа массива квантовых точек InGaAs в матрице GaAs. Будет получена новая нелинейная калибровочная зависимость для разных типов вторичных ионов, содержащих In и относящихся только к квантовым точкам, и проведен количественный анализ концентрации индия и статистических характеристик массивов квантовых точек в нескольких гетероструктурах.

Измерения методом ВИМС проводились на установке TOFSIMS-5 с времяпролетным масс-спектрометром и двумя ионными пушками, выполняющими различные функции — распыление и зондирование, и работающими в импульсном режиме. Распыление проводилось ионами цезия с энергией 1 keV, зондирование — ионами висмута с энергией 25 keV. Использовались кластерные ионы  $\text{Bi}_3^+$ , которые обеспечивали более высокую интенсивность регистрируемых вторичных ионов с большими массами в сравнении с элементарными ионами  $\text{Bi}^+$ . Зондирующий пучок сканировался в растре  $128 \times 128$  пикселей. Регистрировались отрицательные вторичные ионы As, InAs,  $\text{In}^{69}\text{GaAs}$ ,  $\text{In}^{71}\text{GaAs}$ ,  $\text{In}_2\text{As}$ .

Для получения калибровочных зависимостей использовались две гетероструктуры со слоями  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  на подложках GaAs со ступенчатым профилем  $x$ : 0.047–0.139–0.221 для первой структуры и 0.188–0.31 для второй. Кроме того, использовалась гетероструктура  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  на подложке InP. Концентрация  $x$  в отдельных слоях тестовых структур определялась методом рентгеновской дифрактометрии. Анализировались две структуры с квантовыми точками InGaAs. В структуре #A квантовые точки были выращены на поверхности GaAs, в структуре #B они наращивались тонким слоем GaAs. Все структуры выращивались методом металлоорганической газофазной эпитаксии, более полную информацию о процессах роста и оптических свойствах этих структур можно найти в работах [7–9].

На рис. 1 приведены калибровочные зависимости интенсивности вторичных ионов от концентрации индия, полученные с использованием тестовых структур. Среди возможных вариантов выбирались наиболее простые зависимости, позволяющие в дальнейшем определять концентрацию индия  $x$  путем простейших вычислений. Рис 1, а показывает зависимость отношения  $x/(1-x)$  от отношения вторичных ионов  $\langle \text{InGaAs} \rangle / \text{As}$ , где  $\langle \text{InGaAs} \rangle$  представляет собой сумму нескольких



**Рис. 1.** Калибровочная зависимость отношения  $x/(1-x)$  от отношения интенсивностей вторичных ионов: *a* —  $\langle \text{InGaAs} \rangle / \text{As}$ , полученная с использованием тестовых структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  разного состава; *b* —  $\text{In}_2\text{As} / \text{InAs}$ . Точками показаны экспериментальные результаты, сплошная линия: *a* — аппроксимация (1), *b* — аппроксимация (2).

кластерных вторичных ионов:

$$\langle \text{InGaAs} \rangle = \text{InAs} + \text{In}^{69}\text{GaAs} + \text{In}^{71}\text{GaAs}.$$

Экспериментальная зависимость на рис. 1, *a* может быть аппроксимирована квадратичной зависимостью

$$x/(1-x) = 0.205 \langle \text{InGaAs} \rangle / \text{As} + 0.101 (\langle \text{InGaAs} \rangle / \text{As})^2. \quad (1)$$

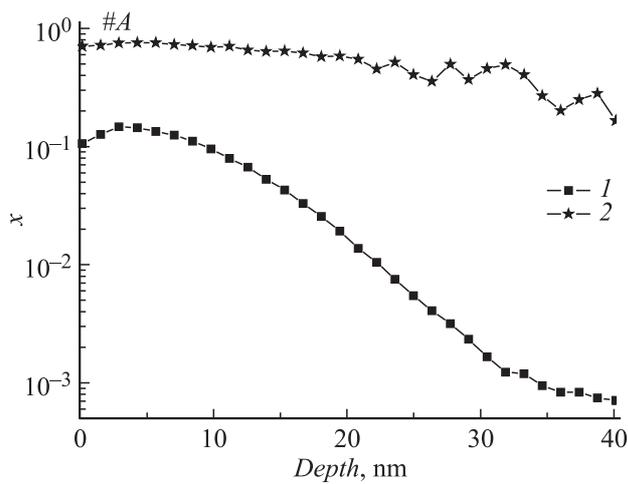
Рис. 1, *b* показывает зависимость отношения  $x/(1-x)$  от отношения вторичных ионов  $\text{In}_2\text{As}/\text{InAs}$ , она также аппроксимируется квадратичной зависимостью

$$x/(1-x) = 1.98 \cdot \text{In}_2\text{As}/\text{InAs} + 11.22(\text{In}_2\text{As}/\text{InAs})^2. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции выражений (1), (2) и экспериментальных данных  $R \sim 0.9994$ , что свидетельствует о высокой точности полученных аппроксимаций.

Выражение (1) является аналогом линейной калибровочной зависимости для GeSi и включает нормировку на элемент матрицы As. Выражение (2) использует нормировку вторичных ионов  $\text{In}_2\text{As}$  на ионы InAs, это аналог нелинейной калибровочной зависимости для  $\text{Ge}_2/\text{Ge}$  [1–3]. Для системы квантовых точек InGaAs/GaAs эта калибровка включает вторичные ионы, эмитируемые только из квантовых точек. В то же время вторичные ионы As в выражении (1) эмитируются как из квантовых точек, так и из окружающей их матрицы GaAs.

Еще одним возможным режимом анализа квантовых точек InGaAs является использование положительных вторичных ионов As, In и  $\text{In}_2$  при распылении ионами кислорода. Калибровка  $\text{In}_2/\text{In}$  оказывается аналогом выражения (2). Такие калибровочные зависимости также были получены. Однако при большой концентрации индия в квантовых точках положительные вторичные ионы обоих изотопов индия  $^{113}\text{In}$  и  $^{115}\text{In}$  имеют очень большую интенсивность и детектор масс-анализатора TOF.SIMS-5 оказывается в режиме насыщения сигнала. Это существенно искажает результаты количественного анализа. Коррекция мертвого времени детектора, используемая в TOF.SIMS-5, не решает этой проблемы. Наиболее распространенным режимом количественного анализа атомного состава гетероструктур на основе InGaAs является регистрация положительных кластерных вторичных ионов CsIn, CsGa, CsAs при распылении ионами цезия — подход  $\text{CsM}^+$ . Однако в этом режиме возможна лишь линейная калибровочная зависимость, аналогичная (1).



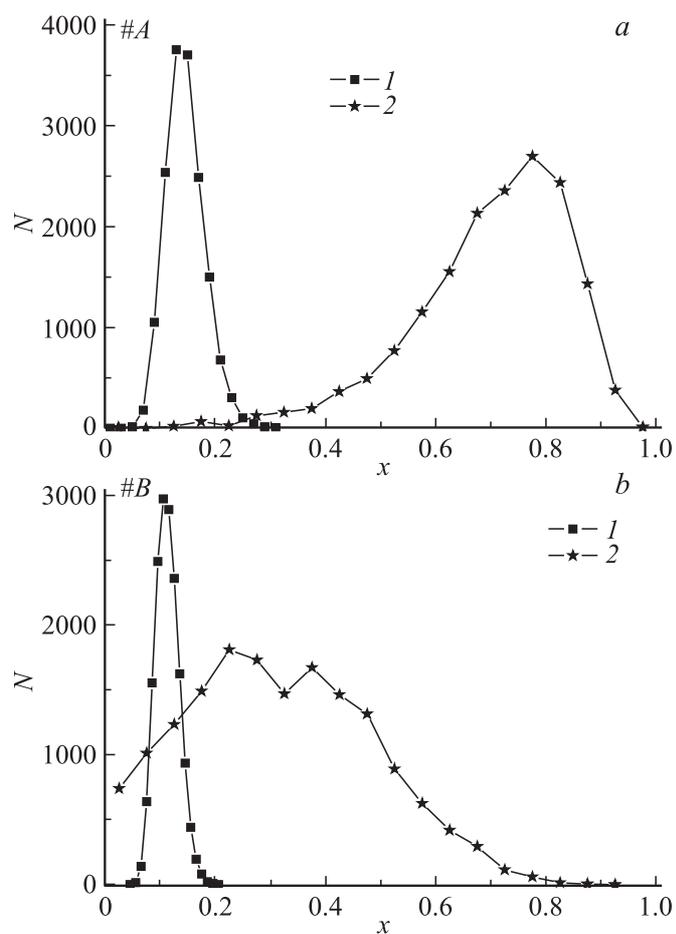
**Рис. 2.** Профили концентрации индия  $x$  в структуре #A с квантовыми точками на поверхности. Кривая 1 получена по калибровочной зависимости (1), кривая 2 — по зависимости (2).

Для гетероструктур с квантовыми ямами  $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$  калибровочные зависимости (1) и (2) дают близкие профили концентрации  $x$ , что подтверждает корректность калибровок для планарных структур, и отличаются лишь динамическим диапазоном изменения  $x$ . На рис. 2 приведены профили концентрации  $x$  в структуре #A с квантовыми точками на поверхности, определенные по зависимостям (1) и (2). Концентрация индия в квантовых точках, определенная по зависимости (2) — кривая 2, составляет около 0.8, что значительно (почти в 6 раз) превышает максимальную концентрацию индия по зависимости (1), равную 0.14 — кривая 1. Причина такого различия хорошо понятна в свете предыдущих рассуждений. Кривая 1 показывает значение  $x$ , усредненное по всей области анализа, кривая 2 дает значение  $x$  непосредственно в квантовых точках. Кривые 1 и 2 отличаются не только своим максимальным значением, но и разной зависимостью от глубины анализа. Кривая 1 быстро спадает с глубиной анализа, ее ширина на полувысоте от максимума соответствует высоте квантовых точек  $\sim 10\text{--}12\text{ nm}$ . Кривая 2 спадает с глубиной более медленно. Это также

связано с различием калибровочных зависимостей — по мере распыления массива квантовых точек ионным пучком средняя концентрация  $x$  снижается пропорционально относительной площади квантовых точек на поверхности. В то же время концентрация  $x$  в квантовых точках при этом практически не изменяется, поэтому кривая 2 спадает очень медленно. На глубине анализа выше 25–30 nm погрешность кривой 2 возрастает из-за падения интенсивности вторичных ионов  $\text{In}_2\text{As}$  и  $\text{InAs}$ , образующих числитель и знаменатель выражения (2). Дополнительный вклад в эту погрешность вносят артефакты ионного распыления — преимущественное распыление и атомное перемешивание.

Следует отметить, что калибровочное выражение (2) получено в диапазоне концентраций индия от 0 до 0.53, а измеренное значение  $x \sim 0.8$  в квантовых точках лежит выше этого диапазона. Тем не менее полагаем, что погрешность выражения (2) в диапазоне  $0.53 < x < 1$  невелика и не превышает нескольких атомных процентов. В частности, эксперимент для слоя чистого  $\text{InAs}$  ( $x = 1$ ) показал, что зависимость (2) занижает реальную концентрацию и дает значение  $x = 0.96$ .

Из результатов послынного анализа, сохраненных в каждом пикселе растра зондирующего пучка, на установке TOF.SIMS-5 может быть проведена реконструкция латерального изображения области анализа во вторичных ионах и получена карта распределения  $x$  по поверхности [3]. Ниже такая обработка результатов проведена для структур #A и #B. На рис. 3, а приведена гистограмма распределения концентрации индия по пикселям растра зондирующего пучка в структуре #A, полученная с использованием „линейной“ (1) и „нелинейной“ (2) калибровочных зависимостей. Кривая 2 на рис. 3, а показывает статистические характеристики массива квантовых точек, такие как средняя концентрация индия в квантовых точках и ширина распределения гистограммы. Для структуры #A ширина составляет около 30 атомных процентов. Гистограммы на рис. 3 получены для всего массива квантовых точек. При необходимости подобные гистограммы могут быть получены для двух сечений в поперечных направлениях на поверхности и проведены исследования асимметрии массива квантовых точек. На рис. 3, б приведены результаты аналогичных измерений для структуры #B, в которой массив квантовых точек зарастивался слоем  $\text{GaAs}$ . Кривая 2 на рис. 3, б показывает, что в структуре #B средняя концентрация индия в квантовых точках составляет  $\sim 0.4$ . Измерения с использованием



**Рис. 3.** Гистограмма распределения концентрации индия по пикселям раstra зондирующего пучка:  $a$  — в структуре #A,  $b$  — в структуре #B.  $N$  — число пикселей. Кривая 1 получена по калибровочной зависимости (1), кривая 2 — по зависимости (2).

калибровки (1) дают для структуры #B более низкую концентрацию индия в квантовых точках с максимальным значением  $x \sim 0.11$  (рис. 3, *b*, кривая 1).

Таким образом, в данной работе получены новые количественные калибровочные зависимости для концентрации индия в системе  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , которые позволяют определять характеристики массивов квантовых точек InGaAs в матрице GaAs на стандартном оборудовании ВИМС с широким ионным пучком, диаметр которого значительно превышает размер квантовых точек. Как и для системы GeSi с калибровкой на основе  $\text{Ge}_2/\text{Ge}$ , для структур InGaAs отношение  $\text{In}_2\text{As}/\text{InAs}$  имеет монотонную концентрационную зависимость и позволяет проводить селективный количественный анализ структур с нанокластерами. Этот результат позволяет предположить универсальный характер метода селективного анализа нанообъектов в матрице при послойном анализе за счет выбора кластерных ионов. Одновременно это свидетельствует о сильном проявлении нелинейных матричных эффектов в системе InGaAs. Развиваемый подход не требует дополнительной информации об исследуемых гетероструктурах. Послойный анализ с различными вторичными ионами позволяет различить планарные и трехмерные гетероструктуры, определить среднюю концентрацию индия в квантовых точках и их характерную высоту. На основе этих измерений можно построить латеральное распределение концентрации индия на поверхности и определить статистические характеристики массивов квантовых точек — гистограмма распределения концентрации индия по пикселям раstra зондирующего пучка, ее ширина, асимметрия в поперечных направлениях. Такие характеристики были получены для массивов квантовых точек InGaAs, как расположенных на поверхности образца, так и зарощенных слоем GaAs. Для независимой проверки достоверности полученных результатов было проведено сравнение с результатами анализа массива квантовых точек на поверхности в структуре #A другими методами. Измерение высоты квантовых точек методом атомно-силовой микроскопии дает значение около 10 nm, концентрация индия по измерениям рентгеновской дифрактометрии составляет  $0.9 \pm 0.05$ . Это оказывается близким к результатам, полученным методом ВИМС.

Работа поддерживалась РФФИ (проект № 15-02-02947), использовалось оборудование ЦКП ИФМ РАН.

## Список литературы

- [1] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Новиков А.В. и др. // ФТП. 2014. Т. 48. С. 1138.
- [2] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Захаров Н.Д. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. С. 36.
- [3] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Новиков А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. С. 40.
- [4] Wilson R.G. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1995. V. 143. P. 43.
- [5] Franquet A., Douhard B., Melkonyan D. et al. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 365. P. 143.
- [6] Franquet A., Douhard B., Conard T. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2016. V. 34 (3). P. 03H127-1.
- [7] Шашкин В.И., Данильцев В.М., Дроздов М.Н. и др. // Прикладная физика. 2007. № 2. С. 73.
- [8] Дроздов М.Н., Данильцев В.М., Молдавская Л.Д., Шашкин В.И. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. С. 3.
- [9] Дроздов М.Н., Востоков Н.В., Данильцев В.М. и др. // ФТП. 2008. Т. 42. С. 303.