

# Рентгеноспектральный микроанализ гетероструктур с наноразмерными слоями

© Т.Б. Попова, Л.А. Бакалейников, Е.Ю. Флегонтова, А.А. Шахмин, М.В. Заморянская<sup>†</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 июня 2010 г. Принята к печати 22 июня 2010 г.)

Описана методика рентгеноспектрального микроанализа для диагностики полупроводниковых гетероструктур с наноразмерными слоями. Рассмотрены особенности анализа таких структур по сравнению со слоистыми структурами с большей характерной толщиной слоев и однородными образцами. Возможности метода проиллюстрированы на примере определения состава слоев в светодиодных и лазерных гетероструктурах с квантовыми ямами InGaAs и ZnCdSe. Применение предложенной методики позволило определить состав и глубину залегания наноразмерных слоев квантовых ям в исследованных образцах с точностью не хуже 10%. Приведено сравнение результатов микроанализа с данными других методов, получено хорошее согласие.

## 1. Введение

Одним из перспективных направлений оптоэлектроники является создание лазерных и светодиодных гетероструктур с наноразмерными слоями на основе твердых растворов III–V и II–VI. Свойства этих структур в значительной степени определяются составом слоев, но определение концентрации компонентов в таких структурах представляет значительную сложность. Отсутствие однозначной зависимости ширины запрещенной зоны и параметров решетки от состава слоя не позволяет использовать для измерения состава методы, основанные на определении этих величин [1]. Применение для диагностики наноразмерных слоев рентгеноспектрального микроанализа имеет ряд особенностей по сравнению со случаем однородных образцов и толстых слоев. Это связано с тем, что в рассматриваемом случае толщины анализируемых структур значительно меньше области возбуждения аналитического рентгеновского излучения. В настоящее время разработаны методики микроанализа состава тонких металлических пленок на подложке с использованием моделирования методом Монте-Карло [2–6]. Однако исследования тонких слоев в полупроводниковых гетероструктурах на данный момент не проводились.

Нами предложена методика микроанализа тонких, нанометровых, слоев в составе многослойных гетероструктур, основанная на учете распределения рентгеновского излучения по глубине многослойного образца и его зависимости от энергии электронного зонда. Расчет распределений проводился методом Монте-Карло для анализируемых материалов, включая многослойные гетероструктуры [7,8]. Искомая концентрация определяется из измеренных значений относительной интенсивности аналитического рентгеновского излучения с использованием данных о толщине анализируемого слоя и глубине его залегания. Обязательным для анализа таких структур является отсутствие анализируемых элементов, определяющих состав слоев,

в окружающих областях. Исследуемые слои имеют толщину 2–50 нм, что значительно меньше размеров области торможения электронов и генерации рентгеновского излучения, поэтому при микроанализе мы можем определить лишь суммарное количество атомов анализируемого элемента — произведение искомой концентрации на толщину слоя. Таким образом, для расчета концентрации необходимо задать толщину слоя. Наиболее точным методом оценки толщины для рассматриваемых структур является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Если проводить измерения при нескольких значениях энергии электронов, возможно одновременное определение состава и глубины залегания слоя в составе гетероструктуры.

## 2. Эксперимент

В данной работе рассматривается определение состава нанослоев  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  и  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  в составе гетероструктур на основе GaAs и ZnSe соответственно. Рентгеноспектральный микроанализ проводился на установке CAMEBAX („Самеса“, Франция). Измерения относительной интенсивности рентгеновского излучения для аналитических линий  $\text{In } L_\alpha$  и  $\text{Cd } L_\alpha$  проводились при энергиях электронного зонда в диапазоне от 5 до 25 кэВ в зависимости от глубины залегания анализируемого слоя. Эталонами служили полированные монокристаллические пластины InAs и CdSe. Для достижения необходимой чувствительности и точности микроанализа при измерении интенсивности рентгеновского излучения ток зонда был увеличен по сравнению со стандартными условиями микроанализа (анализ массивных материалов) до 30–100 нА, а время счета импульсов до 100 с. Для определения состава слоев по измеренной относительной интенсивности аналитического рентгеновского излучения использовалась методика, описываемая далее.

<sup>†</sup> E-mail: zam@mail.ioffe.ru

### 3. Методика микроанализа наноразмерных слоев в многослойных гетероструктурах

Особенностью рассматриваемых объектов исследования по сравнению с объектами в стандартном микроанализе является малая толщина слоев по отношению к глубине области генерации рентгеновского излучения и расположение анализируемого слоя на некоторой глубине внутри гетероструктуры. Схема эксперимента, область генерации рентгеновского излучения и плотность генерации характеристического рентгеновского излучения для разных энергий электронного пучка представлены на рис. 1.

Обработка результатов строится на учете распределения рентгеновского излучения по глубине многослойной структуры и его зависимости от энергии электронного зонда. Расчет распределения анализируемого рентгеновского излучения по глубине для различных гетероструктур, разных аналитических линий и энергий электронов проводился методом Монте-Карло.

Распределение характеристического излучения по глубине описывается функцией  $\varphi(z, E)$ , которая равна числу фотонов, испускаемых в единицу времени атомом на глубине  $z$  при облучении образца электронами с энергией  $E$ . Обычно рассматривается плотность генерации, нормированная на излучение, генерируемое в тонком изолированном слое. Она связана с экспериментально измеряемым  $K$ -отношением (отношением интенсивности сигнала от исследуемого образца к интенсивности сигнала от эталона) выражением

$$K(E) = \frac{\int_0^{\infty} N(z)\varphi(z, E) \exp\left(-\int_0^z \mu(\tau) d\tau / \cos \gamma\right) dz}{\int_0^{\infty} N_s \varphi_s(z, E) \exp(-\mu_s z / \cos \gamma) dz}. \quad (1)$$

Здесь  $N(z)$  и  $N_s$  — концентрация атомов детектируемого элемента в образце и в эталоне соответственно,  $\mu(z)$  и  $\mu_s$  — линейные коэффициенты поглощения рентгеновского излучения в образце и в эталоне,  $\varphi_s(z, E)$  — плотность генерации рентгеновского излучения в эталоне,  $\gamma$  — угол между направлением выхода детектируемого излучения и нормалью к поверхности образца. Для рассматриваемых нами слоистых структур все характеристики постоянны внутри каждого слоя. Учитывая, что анализируются тонкие слои, с толщиной много меньшей характерной глубины области генерации, можно заменить (1) более простым выражением

$$K(E) = \frac{Nd_0\varphi(z_0, E) \exp\left(-\sum_{i=1}^n \mu_i d_i / \cos \gamma\right)}{N_s \int_0^{\infty} \varphi_s(z, E) \exp(-\mu_s z / \cos \gamma) dz}. \quad (2)$$

Здесь  $z_0$  — глубина залегания анализируемого слоя,  $d_0$  — его толщина,  $n_i$  — число слоев, лежащих ближе

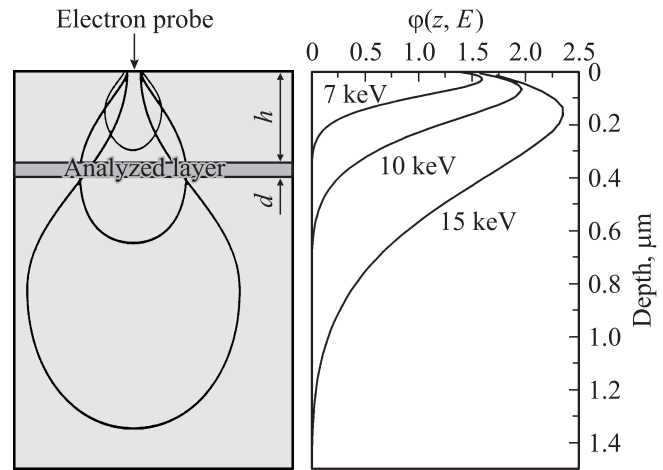


Рис. 1. Распределения генерации рентгеновского излучения для разных энергий электронного пучка.

к поверхности, чем анализируемый слой,  $\mu_i$  и  $d_i$  — линейные коэффициенты поглощения и толщины этих слоев. При известных  $z_0$ ,  $d_0$ ,  $d_i$  и  $\mu_i$  отсюда прямо определяется  $\chi = N/N_s$  — отношение концентраций атомов анализируемого элемента в исследуемом образце и в эталоне.

Концентрация атомов  $N$ , измеряемая в  $\text{см}^{-3}$ , связана с молярной концентрацией анализируемого элемента  $x$  в соединении  $A_x B_{1-x} C$  соотношением

$$x = \frac{N}{N_C} = \frac{\chi N_s}{N_C} = \frac{[xW_A + (1-x)W_B + W_C]}{\rho} \chi \frac{x_s \rho_s}{M_s}. \quad (3)$$

Здесь  $N_C$  — концентрация элемента  $C$  в слое,  $\rho$  и  $\rho_s$  — плотности слоя и эталона,  $W_{A,B,C}$  — атомные веса элементов  $A$ ,  $B$  и  $C$ ,  $M_s$  — молекулярный вес эталона,  $x_s$  — молярная концентрация анализируемого элемента в эталоне. Считая, что плотность твердых растворов меняется в зависимости от состава по линейному закону  $\rho = x\rho_{AC} + (1-x)\rho_{BC}$ , где  $\rho_{AC}$  и  $\rho_{BC}$  — плотности соединений  $AC$  и  $BC$ , образующих твердый раствор, получаем квадратное уравнение для определения  $x$ :

$$x[x\rho_{AC} + (1-x)\rho_{BC}] - [xW_A + (1-x)W_B + W_C] \chi \frac{x_s \rho_s}{M_s} = 0. \quad (4)$$

Очевидно, что под  $C$  в формулах (3), (4) может пониматься и комплекс элементов — по смыслу это все элементы анализируемого слоя, кроме  $B$ .

При расчете распределений  $\varphi(z, E)$ ,  $\varphi_s(z, E)$  методом Монте-Карло использовалась модель однократного рассеяния, в которой результаты каждого акта взаимодействия электрона с веществом разыгрываются с помощью обратных дифференциальных свободных пробегов по упругим и неупругим столкновениям. В реализованной нами программе упругое рассеяние электронов описывается дифференциальным сечением Мотта. Дифференциальные обратные свободные пробеги по неупругим столкновениям определяются с помощью аналитической

Таблица 1. Результаты микроанализа наноразмерного слоя  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 

Образец	Заданные параметры			РД		ПЭМ		Микроанализ		
	$h$ , нм	$d$ , нм	$x$	$h$ , нм	$d$ , нм	$h$ , нм	$d$ , нм	$h$ , нм	$d$ , нм	$x$
#1	10	5	0.39	9	5	7	—	$10 \pm 1$	5	$0.38 \pm 0.02$
#2	10	2.7	0.39	9	2.5	8	2.6	$8 \pm 1$	2.6	$0.37 \pm 0.02$
#3	10	9	0.39	10	8.9	16	8	$14 \pm 2$	8.5	$0.38 \pm 0.02$
#4	1000	9	0.39	—	—	820	8	$800 \pm 50$	9	$0.40 \pm 0.04$
#5	1000	5	0.39	—	—	820	4	$800 \pm 50$	5	$0.40 \pm 0.04$

Примечание.  $h$  — глубина залегания слоя,  $d$  — толщина слоя. РД — рентгеновская дифракция, ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия.

аппроксимации, которая обеспечивает заданные средние потери энергии на единице длины пути и правильное асимптотическое поведение в пределе больших энергий. Более подробное описание модели расчета можно найти в работе [7].

Как было показано в работе [8], для рассматриваемых тонких слоев невозможно разделить влияние содержания анализируемого элемента и толщины слоев на измеряемую интенсивность рентгеновского излучения. При математической обработке экспериментальных данных определяется величина произведения концентрации элемента в слое на толщину слоя. Концентрация элемента может быть рассчитана, только если известна толщина, причем относительная ошибка расчета концентрации равна относительной ошибке определения толщины слоя.

Если глубина залегания анализируемого слоя известна, то для определения состава достаточно измерений при одном, оптимальном, значении энергии электронов. Оптимальной для определения концентрации является энергия электронов, при которой максимум распределения излучения совпадает с глубиной залегания слоя. При таких энергиях минимально влияние неточностей формы распределения на результат. Кроме того, при этой энергии расчетная концентрация слабо зависит от используемой при ее определении глубины (в некотором диапазоне), поэтому минимизируются ошибки, связанные с погрешностью определения глубины слоя.

Для одновременного определения состава и глубины залегания слоя использовался метод вариации энергии электронов. Проводя измерения при энергиях, которым соответствует большой градиент плотности генерации на глубине расположения слоя, можно уточнить глубину. За уточненное значение глубины принимается величина, которая дает одинаковую концентрацию для всех энергий электронов, равную концентрации, полученной при оптимальном значении энергии (рис. 2).

Для практического применения разработанной методики была написана компьютерная программа, которая позволяет, варьируя входные данные, определять глубину залегания слоя и концентрацию анализируемого элемента. Эта программа используется вместе с набором данных о распределениях плотности генерации в

анализируемых образцах. В табл. 1 приведены примеры исходных данных и полученных результатов при определении состава и глубины залегания слоя  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в составе гетероструктуры на основе GaAs.

На точность определения состава слоев и глубины их залегания влияет большое число факторов, прежде всего это точность проведения измерений, точность расчета распределения рентгеновского излучения, точность и достоверность предварительных данных об анализируемой структуре, которые принимаются во внимание при проведении расчетов по рассматриваемой методике.

Снижение измеряемой интенсивности рентгеновского излучения и соответственно точности ее измерения по сравнению со стандартным микроанализом при анализе наноразмерных слоев связано прежде всего с тем, что излучение в этом случае генерируется в очень малом объеме, составляющем лишь небольшую часть возбуждаемой области. Интенсивность излучения от слоя становится близкой по величине к фону, что еще больше ухудшает точность, а также чувствительность. Увеличение глубины залегания слоя также ведет к снижению измеряемой интенсивности. Компенсировать уменьшение интенсивности можно, увеличивая ток электронного зонда и время счета рентгеновских

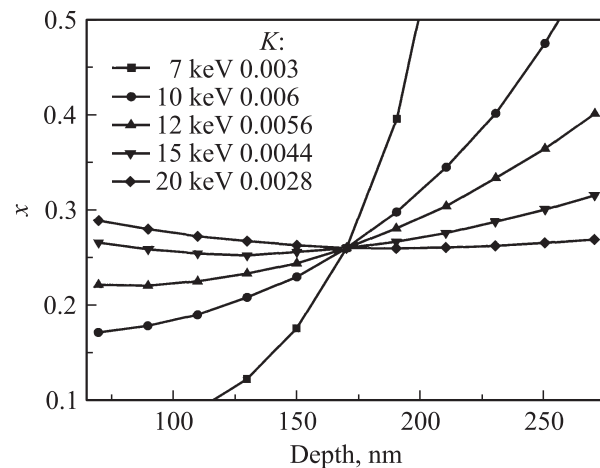


Рис. 2. Моделирование состава тонкого слоя в зависимости от глубины залегания при фиксированных значениях  $K$  для образца #7 из табл. 2.

Таблица 2. Результаты микроанализа наноразмерного слоя  $Cd_xZn_{1-x}Se$ 

Образец	Заданные параметры			ПЭМ		Микроанализ		
	$h$ , нм	$d$ , нм	$x$	$h$ , нм	$d$ , нм	$h$ , нм	$d$ , нм	$x$
#6	125	7	0.26	160		$162 \pm 10$	7	$0.26 \pm 0.01$
#7	160	7	0.26	152	6.6	$167 \pm 10$	6.6	$0.27 \pm 0.01$
#8	175	1		225	1.5–2	$220 \pm 10$	1.6	$0.63 \pm 0.03$
#9	125	1		95	1	$106 \pm 10$	1	$0.62 \pm 0.03$

Примечание.  $h$  — глубина залегания слоя,  $d$  — толщина слоя. Образцы #8, 9 — с квантовыми точками.

квантов. В качестве эталонов использовались бинарные соединения III–V и II–VI, являющиеся компонентами анализируемых систем, что сводит к минимуму ошибку количественного микроанализа. Фон, также вносящий существенную погрешность при анализе тонких слоев, измерялся с возможно большей точностью. В целом условия выбирались так, чтобы относительная ошибка измерения в большинстве случаев не превышала 5%, а в худшем случае 10%.

Обработка данных при анализе тонких слоев также имеет ряд особенностей. Расчетные распределения рентгеновского излучения несут в себе погрешность, связанную с моделями, принятыми для описания процессов прохождения электронов через вещество в методе Монте-Карло. Дополнительную ошибку вносят различия между модельными гетероструктурами, для которых проводятся расчеты, и реальными анализируемыми структурами. При анализе однородных образцов или слоев, сравнимых по толщине с глубиной области генерации, рассматривается интегральная интенсивность (см. (1)), и отличия формы распределения от истинной слабо влияют на результат, тем более что рассматривается отношение интенсивности сигнала к интенсивности излучения из эталона, которая рассчитывается с использованием тех же моделей. При анализе тонких слоев используется значение распределения в одной точке — на глубине залегания слоя (см. (2)), поэтому необходимо детальное знание формы распределения. Если анализируемый слой находится на спадающем участке распределения, то даже при небольшой абсолютной ошибке в значении плотности генерации, мало влияющей на результат при анализе однородных образцов и толстых слоев, относительная ошибка расчета концентрации может быть значительной. Для ее уменьшения, как было сказано выше, состав слоя определялся при энергиях электронов, при которых максимум распределения находится в области залегания слоя.

Для оценки точности метода нами проводились расчеты распределений с использованием разных приближений, для разных гетероструктур, а также для массивных образцов с близкими параметрами. Различия в распределениях оказались  $\sim 10\%$ . Использование различных моделей позволило оценить влияние формы распределения на результат.

Расчет состава по рассматриваемой методике возможен, только если известна толщина слоя и другие геометрические параметры гетероструктуры, причем, как уже было сказано выше, ошибка измерения толщины равна ошибке расчета концентрации. Только в случае определения толщины с помощью просвечивающей электронной микроскопии, обеспечивающей точность  $\sim 5\%$ , возможна оценка состава с близкой точностью. По нашим оценкам, суммарная точность определения состава и глубины залегания тонкого слоя с использованием рассматриваемой методики составляет  $\sim 10\%$ .

С учетом поглощения излучения, генерируемого в тонком слое на определенной глубине, минимальная концентрация для анализа составляет 3 ат% In или Cd при толщине слоя 5 нм и глубине залегания меньше 100 нм. Для более глубоких слоев и меньших толщин предел обнаружения больше.

## 4. Результаты

Разработанная методика анализа наноразмерных слоев была применена к гетероструктурам на основе твердых растворов III–V и II–VI. Схемы структур представлены на рис. 3.

Первая серия образцов — тонкие слои квантовых ям (QW)  $In_xGa_{1-x}As$  толщиной 2.7–9 нм, находящиеся на глубине 10 нм в матрице GaAs. Было показано,

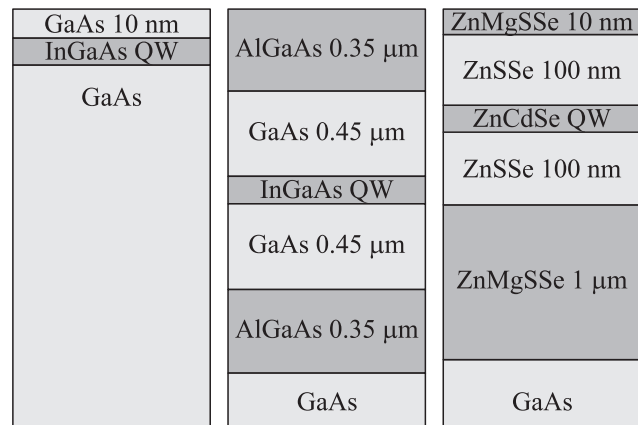


Рис. 3. Схемы исследованных структур.

что для структур с таким толщинами для достижения приемлемой точности анализа энергия электронного зонда должна варьироваться в диапазоне 5–10 кэВ. При меньших энергиях контрастность линии  $In L_{\alpha}$  становится слишком малой для количественного определения индия в тонких слоях, а при больших энергиях максимум распределения рентгеновского излучения смещается в более глубокие слои и интенсивность излучения из слоя резко уменьшается. Вторая серия образцов — глубокие квантовые ямы  $In_xGa_{1-x}As$  толщиной 5–9 нм, глубина залегания слоев 800 нм. Оптимальная энергия электронного пучка для анализа состава слоя в этих структурах 20–30 кэВ. Результаты определения состава и глубины залегания слоев в сравнении с результатами, полученными методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, представлены в табл. 1.

Результаты обработки измеренных величин — полученные концентрации и глубины залегания слоев — для структур в системе  $CdZnSe$  представлены в табл. 2. Сравнение с ПЭМ показывает хорошее согласие результатов в пределах погрешностей методов.

## 5. Заключение

Применение предложенной методики позволило определить состав и глубину залегания наноразмерных эпитаксиальных слоев в гетероструктурах с точностью не хуже 10%. Полученные результаты микроанализа гетероструктур были использованы для контроля технологии их создания.

Работа выполнена на базе ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“. Авторы выражают благодарность сотрудникам ФТИ им. А.Ф. Иоффе А.А. Ситниковой за проведение исследований методом ПЭМ, М.А. Яговкиной за проведение рентгенодифракционных исследований, сотрудникам лаб. П.С. Копьева и И.С. Тарасова за предоставленные образцы структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФИ (09-02-12406-офи м).

## Список литературы

- [1] С.Г. Конников, А.А. Гуткин, М.В. Заморянская, Т.Б. Попова, А.А. Ситникова, А.А. Шахмин, М.А. Яговкина. ФТП, **43** (9), 1280 (2009) [Semiconductors, **43**, 1240 (2009)].
- [2] J.-L. Pouchou. Microchim. Acta, **138**, 133 (2002).
- [3] T.M. Phung, J.M. Jensen, D.C. Johnson, J.J. Donovan, B.G. McBurnett. X-Ray Spectrometry, **37**, 608 (2008).
- [4] T. Nagatomi. Surf. Interf. Anal., **37**, 887 (2005).
- [5] R. Gauvin. Microchim. Acta, **155**, 75 (2006).
- [6] X. Llovet, C. Merlet. Microsc. Microanal., **16**, 21 (2010).
- [7] Т.Б. Попова, Л.А. Бакалейников, М.В. Заморянская, Е.Ю. Флегонтова. ФТП, **42**, 686 (2008) [Semiconductors, **42**, 669 (2008)].

- [8] Л.А. Бакалейников, Я.В. Домрачева, М.В. Заморянская, Е.В. Колесникова, Т.Б. Попова, Е.Ю. Флегонтова. ФТП, **43**, 568 (2009) [Semiconductors, **43**, 544 (2009)].

Редактор Л.В. Шаронова

## Electron probe microanalysis of multilayer heterostructures

T.B. Popova, E.Yu. Flegontova, A.A. Shakhmin,  
L.A. Bakaleinikov, M.V. Zamoryanskaya

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The electron probe microanalysis procedure of semiconductor multilayer heterostructures based on III–V and II–VI solid solutions is considered. The microanalysis features of such heterostructures with thin nanolayers compared with thick films or uniform samples is discussed. This procedure has been employed for the determination of both the composition and location of nanolayers in  $ZnCdSe$ - and  $GaInAs$ -based heterostructures with an accuracy of 10% or better. The comparison with other methods was made, a satisfactory agreement was obtained.