

Анализ состава твердых растворов (Al,Ga)As методами вторично-ионной масс-спектрометрии и рентгеновской дифрактометрии

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

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

(Получена 25 апреля 2012 г. Принята к печати 25 апреля 2012 г.)

Получены калибровочные линии для послойного анализа концентрации матричных элементов в слоях $Al_xGa_{1-x}As$ на вторично-ионном масс-спектрометре TOFSIMS-5. Концентрация твердого раствора для набора тестовых образцов была независимо измерена методом рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения с учетом отклонения периода решетки и упругих модулей от закона Вегарда. Показано, что при использовании в методе вторично-ионной масс-спектрометрии распыляющих ионов Cs^+ и анализирующего пучка Bi^+ близкой к линейной для положительных ионов является зависимость отношения интенсивностей $Y(CsAl^+)/Y(CsAs^+)$ от $x(AlAs)$; при регистрации отрицательных ионов близкой к линейной является зависимость $Y(Al_2As^-)/Y(As^-)$ от x . Эти данные позволяют нормировать профили послойного анализа в системе $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$. Кроме того, предложен простой вариант введения поправок на отклонение от закона Вегарда в рентгеновские данные.

1. Введение

Полупроводниковые слои AlGaAs широко используются в современной оптоэлектронике. Задачей настоящей работы было определение чувствительности и построение градуировочных кривых для время-пролетного (time-of-flight) масс-спектрометра TOFSIMS-5 при послойном анализе концентрации матричных элементов в слоях твердого раствора (Al,Ga)As. В качестве независимого метода анализа для серии тестовых образцов использован метод рентгеновской дифрактометрии (РД), для которого имеются надежные данные по положению дифракционных пиков $Al_xGa_{1-x}As$ в зависимости от концентрации твердого раствора.

Известно [1], что чувствительность вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) к примесным атомам достаточно легко определяется по калибровочному образцу, поскольку в области малых концентраций при неизменной матрице сохраняется линейная зависимость интенсивности регистрируемых ионов от концентрации атомов в матрице. Однако чувствительность к атомам, концентрация которых составляет единицы и десятки процентов (матричные элементы), существенно нелинейна и зависит от самой этой концентрации. Теоретические расчеты здесь отстают от эксперимента (см., например, [2]), поэтому одновременно продолжается развитие теории и экспериментальных приемов калибровки, необходимых для надежного анализа полупроводниковых гетероструктур. Подобные работы проводятся во многих группах, использующих приборы этого типа, по причине того, что к настоящему времени результаты не доведены до уровня, когда фирма-изготовитель могла бы включить процедуру калибровки в состав математического обеспечения прибора. Ранее нами исследованы

особенности калибровки профилей TOFSIMS-5 для системы Ge_xSi_{1-x} [3]. Было, в частности, показано, что использование кластерных ионов $CsGe$ и $CsSi$ позволяет получить близкую к линейной зависимость от состава твердого раствора, а также повышает разрешение по глубине [4].

Существуют трудности и в РД-анализе концентрации твердых растворов по изменению периода кристаллической решетки. Они связаны с отклонением от закона Вегарда. Под законом Вегарда в современной литературе понимается линейный характер зависимости периода решетки твердых растворов замещения от концентрации [5]. Обычно считается, что в первом приближении и упругие модули твердого раствора изменяются „по Вегарду“, т. е. линейно. Известны работы по теоретической оценке этого эффекта [6], однако более надежны экспериментальные результаты; в частности, для системы $Al_xGa_{1-x}As$ это работы [7–10]. Наиболее полно изучены зависимости периода решетки и упругих модулей слоев $Al_xGa_{1-x}As$ от состава в работе [7], где показано, что период решетки a в ненапряженном состоянии хорошо аппроксимируется квадратичной зависимостью,

$$a(x) = 0.565359 + 0.000921x - 0.0001124x^2 \text{ нм.} \quad (1)$$

Компонента C_{11} тензора упругих модулей практически остается постоянной,

$$C_{11}(x) = 118.9 \text{ ГПа}, \quad (2)$$

а компонента C_{12} меняется по кубическому закону:

$$C_{12}(x) = 53.7 + 4.85x + 11.9x^2 - 13.0x^3 \text{ ГПа.} \quad (3)$$

Соответствующий сдвиг $\Delta\theta$ пика (004) $Al_xGa_{1-x}As$ на $CuK\alpha_1$ -излучении относительно пика подложки (004) GaAs с учетом пуассоновской (тетрагональной)

[¶] E-mail: drozdyu@ipmras.ru

деформации слоя достаточно хорошо аппроксимируется квадратичной зависимостью [7]:

$$\Delta(\theta)(x) = 425.9x - 47x^2 \text{ угл. сек.} \quad (4)$$

Прямое сравнение зависимости (4) с результатами расчета по (1)–(3) показывает, что точность аппроксимации не хуже 2 угл. сек. Нетрудно убедиться также, что приближение малых углов $\Delta\theta$, использованное в (4), даже для чистого AlAs/GaAs вносит погрешность менее 0.5 угл. сек.

Нетривиальный характер зависимостей (1)–(3) позволил авторам [7] объяснить расхождения в данных более ранних РД-исследований этой системы [8–10]. Тем не менее практическое использование зависимости (4) встречает на своем пути ряд трудностей:

1) сдвиг слабого пика слоя, расположенного на склоне сильного пика подложки, не дает напрямую применить (4) для тонких слоев или малых концентраций;

2) разориентация плоскостей (001) слоя и подложки из-за отклонения среза подложки от точной ориентации (001) не позволяет измерить положение пика слоя непосредственно по кривой качания;

3) частичная релаксация упругой деформации слоя за счет образования дислокаций несоответствия может потребовать более полного анализа с привлечением асимметричных отражений;

4) загрязняющие примеси в слое могут исказить период решетки.

Целями настоящей работы были: разработка простого способа корректировки данных РД с учетом отклонений от закона Вегарда; исследование методами РД и ВИМС серии тестовых образцов; поиск таких ионов (в положительной и отрицательной модах анализа), которые позволяют однозначно нормировать профили послыонного анализа в системе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ для прибора TOF.SIMS-5.

2. Учет отклонения от закона Вегарда при рентгеновском дифракционном анализе твердых растворов AlGaAs

В настоящей работе использован следующий путь преодоления вышеописанных трудностей и учета поправок, связанных с отклонением от закона Вегарда. Снимается кривая качания с широкой щелью перед детектором. К ней подгоняется вычисленная кривая дифракционного отражения (КДО). КДО вычисляется по динамической теории рассеяния рентгеновских лучей. Теория учитывает интерференцию отражений от слоя и подложки, а также отклонение среза (через параметр асимметрии). Это позволяет преодолеть вышеописанные трудности 1) и 2). Вид экспериментальной кривой качания позволяет достаточно надежно идентифицировать образцы с дислокационной релаксацией — преодоление трудности 3). Наличие боковых пиков интерференционного толщинного контраста (пример такого спектра см.

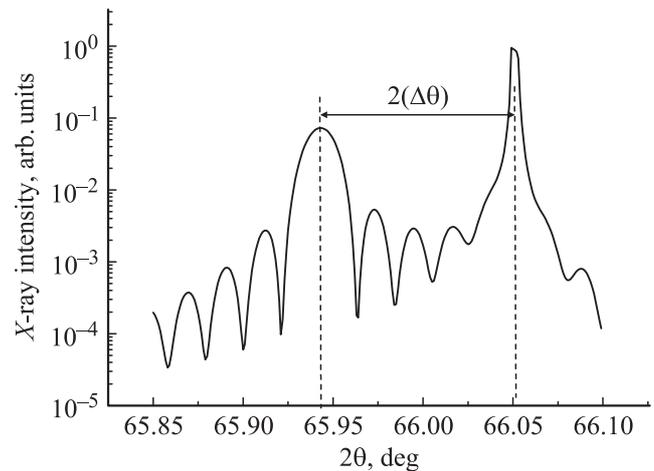


Рис. 1. Вид рентгенодифракционного спектра высокого разрешения для слоя $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ толщиной 0.5 мкм в окрестности пика подложки GaAs (004) на $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении.

на рис. 1) обычно считается свидетельством отсутствия релаксации, поскольку длина когерентности решетки совпадает с толщиной слоя.

Дополнительное затруднение при использовании (1)–(4) вызывает то, что вычислительные алгоритмы по расчету КДО и подгонке вычисленного спектра к экспериментальному обычно присутствуют в комплекте прибора в виде готового программного продукта, модификация которого невозможна. Не всегда известно даже, какие приближения заложены в расчеты, в частности отклонения от вегардовских зависимостей обычно не заложены, поскольку универсальные алгоритмы используются для анализа большого числа твердых растворов, а „прогиб“ вегардовской зависимости известен лишь для нескольких систем. Наше предложение состоит в том, чтобы относиться к вычислительной программе как к „черному ящику“, а поправки вводить в результирующие значения $x(\text{AlAs})$. Для определения поправок следует вычислить по имеющейся программе набор КДО для слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на сингулярной подложке GaAs(001) в окрестности пика (004) для $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения при разных значениях x : $0 < x_j < 1$. Толщину слоя нужно задавать достаточно большой, чтобы пик слоя не смещался к пику подложки. Для слоя толщиной 2 мкм сдвиг в 1 угл. сек возникает при $x < 0.05$. По вычисленным спектрам находим связь $\Delta\theta$ и x для программы „черного ящика“. Далее для этих значений сдвига $\Delta\theta_j$ рассчитываем по (4) исправленные значения x_j^* , какими они должны быть при этих $\Delta\theta_j$, получая в результате поправочную кривую $\delta x = x^* - x$. Эту процедуру легко проделать для любой существующей программы. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты для нашей программы МЕРА [11], основанной на линейной зависимости периода решетки и упругих модулей от концентрации твердого раствора. Полученная поправка в дальнейшем применяется к результатам определения по

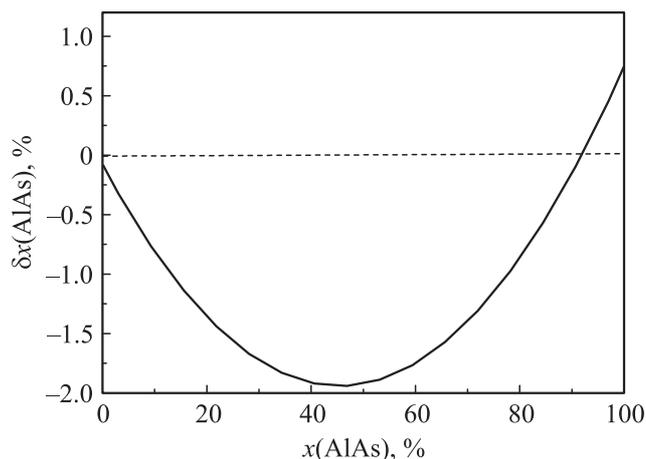


Рис. 2. Поправочная зависимость $\delta x(x)$ для программы МЕРА для учета отклонений от закона Вегарда.

данной программе состава слоев AlGaAs при подгонке вычисленного спектра к экспериментальному.

3. Эксперимент и обсуждение результатов

В качестве образцов были использованы структуры с толстыми слоями AlGaAs, выращенные методом газофазной эпитаксии на подложках GaAs(100).

РД-измерения проведены на дифрактометре ДРОН-4 в двухкристальной схеме с монохроматором Ge(400) на $Cu K_{\alpha 1}$ -излучении. Записывались кривые качания в окрестности пика GaAs(400). Вычисленные по динамической теории спектры подгонялись к экспериментальным с учетом параметра асимметрии. Отклонение среза измерялось с помощью методики, описанной в работе [12]. Это позволило учесть перекрытие пика слоя с пиком подложки и сдвиг пика, обусловленный вицинальностью среза подложки.

Послойный ВИМС-анализ выполнен на приборе TOFSIMS-5. Послойное травление осуществлялось с помощью пучка ионов Cs^+ с энергией 2кэВ, размер кратера 200×200 мкм. Для анализа использовался пучок ионов Bi^+ с большой энергией (25кэВ), но низкой интенсивностью, область анализа 40×40 мкм по центру кратера травления. Определен выход разнообразных положительных и отрицательных простых ионов и кластеров на участках профилей, где интенсивность во время травления слоя выходит на стационарное значение вдали от переходных областей. На рис. 3 приведены полученные зависимости интенсивности выхода (Y) некоторых ионов в зависимости от состава, определенного по рентгеновским данным. Используются относительные интенсивности, поскольку абсолютные значения зависят от многих параметров съемки, например, размера кратера анализа, тока анализирующего пучка ионов и других. Для нормировки удобно использовать интенсивность выхода ионов, в состав

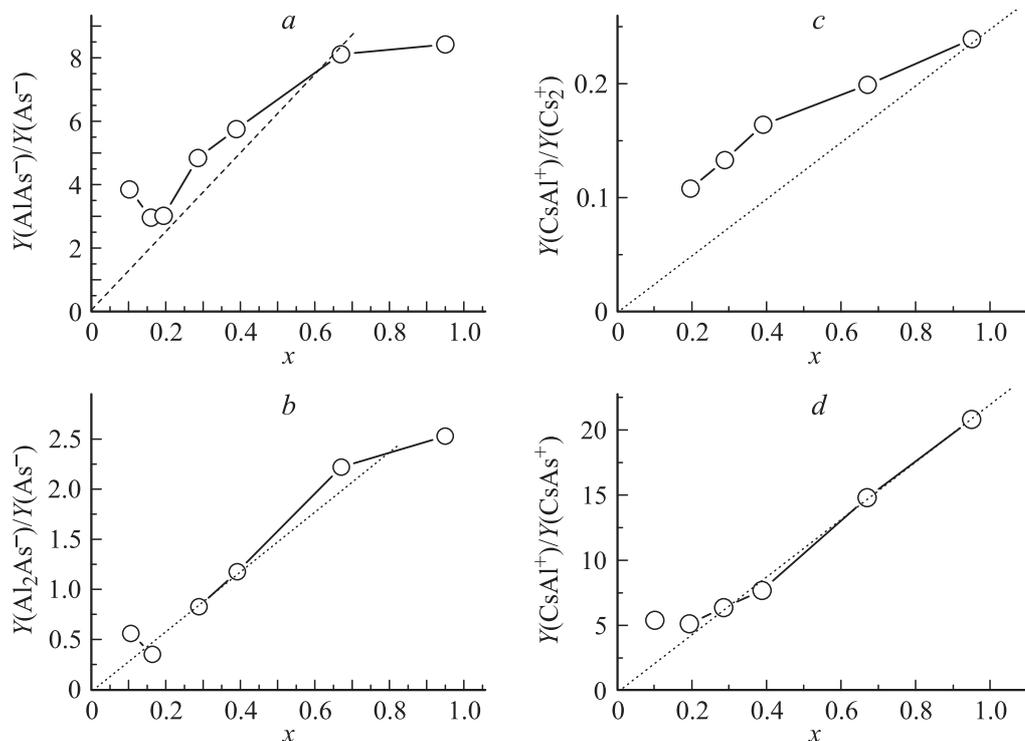


Рис. 3. Зависимость отношений выхода некоторых отрицательных (a, b) и положительных (c, d) ионов от концентрации AlAs x в слоях $Al_xGa_{1-x}As$.

которых не входят замещающие друг друга элементы твердого раствора (Al и Ga), иначе в области малых концентраций интенсивность будет малой и возникнут большие погрешности за счет шумов. Остаются ионы, куда входит As (атомы с постоянной концентрацией 50% по глубине структуры) и Cs, который появляется из-за внедрения ионов травящего пучка в приповерхностные слои. В положительной моде анализируемых ионов были использованы $CsAs^+$ и Cs_2As^+ . Выход ионов Cs^+ имел слишком высокую интенсивность, которая выходит за пределы линейности детектора. Интенсивность As в положительной моде слишком мала, и вносит большую погрешность в относительную интенсивность. В отрицательной моде интенсивность выхода ионов Cs^- очень мала а для As^- и As_2^- достаточно велика, поэтому они и использованы для нормировок. Анализируемые ионы подбирались с учетом аналогичных соображений. В их состав входил Al: Al^+ , $CsAl^+$, Cs_2Al^+ ; $AlAs^-$, Al_2As^- . Точность полученных зависимостей ограничена несколькими факторами:

— РД-оценка имеет большую погрешность в области низких x ;

— ограниченное количество использованных образцов дает недостаточную статистику;

— имеется неоднородность состава слоев по глубине.

Тем не менее рис. 3 показывает явно нелинейный характер зависимости для одних ионов и близкий к линейному для других. Очевидно, что проявляются сильные матричные эффекты, обычные для ВИМС, где выход ионов определяется не только составом образца, но и свойствами поверхности образца во время послойного травления. Свойства поверхности AlGaAs существенно меняются при изменении состава образца. Это было видно, например, во время послойного анализа при переходе из слоя GaAs в слой AlGaAs, когда существенно уменьшался выход ионов As^+ , $CsAs^+$, Cs_2As^+ , хотя концентрация атомов мышьяка оставалась равной 50%.

Матричные эффекты приводят к тому, что зависимость выхода Y большинства ионов от x существенно нелинейна. Наиболее близкими к линейным, а значит, и наиболее удобными в использовании оказались зависимости $Y(CsAl^+)/Y(CsAs^+)$ от $x(AlAs)$ в положительной моде анализируемых ионов и $Y(Al_2As^-)/Y(As^-)$ от $x(AlAs)$ в отрицательной моде. Полученные данные позволяют нормировать профили послойного анализа в системе $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$, снятые с помощью масс-спектрометра TOFSIMS-5.

4. Заключение

Предложен простой вариант учета отклонений от линейной зависимости периода решетки и упругих модулей твердого раствора от концентрации при рентгенодифракционном анализе эпитаксиальных слоев. Способ состоит в построении поправочной кривой, с помощью которой

результаты анализа, полученные с использованием существующих вычислительных программ, корректируются на последнем этапе анализа.

Показано, что при использовании в масс-спектрометре TOFSIMS-5 распыляющих ионов Cs^+ и анализирующего пучка Bi^+ близкой к линейной является зависимость $Y(CsAl^+)/Y(CsAs^+)$ от $x(AlAs)$ в положительной моде анализируемых ионов и $Y(Al_2As^-)/Y(As^-)$ от $x(AlAs)$ в отрицательной моде.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-02-00548, программ президиума РАН и госконтракта Министерства образования и науки России № 16.552.11.7007.

Список литературы

- [1] M. Prutton. *Introduction to surface physics* (Oxford, Clarendon Press, 1994).
- [2] Z.M. Hossain, B.F. Jonathan, H.T. Johnson. *J. Appl. Phys.*, **103**, 073 508 (2008).
- [3] М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, Д.В. Юрасов. *Поверхность. РСНИ*, № 6, 93 (2011).
- [4] М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, Д.В. Юрасов. *ФТП*, **44** (3), 418 (2010).
- [5] Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. *Современная кристаллография*. Т.: *Структура кристаллов* (М., Наука, 1979).
- [6] S.T. Murphy, A. Choneos, C. Jiang, U. Schwingenschlögl, R.W. Grimes. *Phys. Rev. B*, **82**, 073 201 (2010).
- [7] S. Gehrsitz, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem, K. Kohler, F.K. Reinhart. *Phys. Rev. B*, **60**, 11601 (1999).
- [8] Z.R. Wasilewski, M.M. Dion, D.J. Lockwood, P. Poole, R.W. Streater, A.J. Spring-Thorpe. *J. Appl. Phys.*, **81** (4), 1683 (1997).
- [9] В.К. Tanner, A.G. Tumbull, S.R. Stanley, A.H. Kean, M. McElhinney. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2272 (1991).
- [10] M.S. Goorsky, T.F. Kuech, M.A. Tischler, R.M. Potemski. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2269 (1991).
- [11] Ю.Н. Дроздов, Л.Д. Молдавская. *Динамическое рассеяние рентгеновских лучей на многослойных эпитаксиальных структурах*. *Физика твердого тела: Лабораторный практикум*, под ред. А.Ф. Хохлова (М., Выш. шк., 2001) т. 1.
- [12] Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, А.В. Новиков, П.А. Юнин, Д.В. Юрасов. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **75** (1), 45 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

(Al,Ga)As solid solution composition analysis by SIMS and XRD methods

*Yu.N. Drozdov, M.N. Drozdov, V.M. Daniltsev,
O.I. Khrikin, P.A. Yunin*

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

Abstract Calibration curves for depth profiling analysis of matrix elements in $Al_xGa_{1-x}As$ thin films with time-of-flight secondary ion mass-spectrometer TOFSIMS-5 were obtained. The Al content for set of calibration structures was measured independently by high-resolution X-ray diffraction method taking into account deviations of lattice parameter and elastic modules from Vegard's law. Near linear dependence for the intensity ratio of positive cluster secondary ions $Y(CsAl^+)/Y(CsAs^+)$ on $x(AlAs)$ value with Cs^+ sputtering ions and Bi^+ probing beam was found. In a negative registration mode the dependence of $Y(Al_2As^-)/Y(As^-)$ on x value is close to linear. The calibration curves may be used for AlGaAs quantitative depth analysis by TOFSIMS-5. In addition, a simple method for X-ray data corrections to take into consideration the deviations from Vegard's law is proposed.