

Я. ААРИК, Я. БЕРГМАНН, Хельги КЕЛЛЕ,  
П. ЛЫУК, В. САММЕЛСЕЛЪГ, Я. ФРИДЕНТАЛ

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{AlGaAsSb}$ ( $\text{AlGaSb}$ )

### Введение

Рентгеноспектральный микроанализ как метод определения состава с пространственной локальностью от одного до нескольких микрометров достаточно хорошо развит для изучения сплавов металлов. Однако применительно к полупроводниковым твердым растворам требуется существенная доработка этого метода [1]. Так, например, для получения достоверных результатов количественного рентгеноспектрального микроанализа (КРСМА) в случае ранее не изученных полупроводниковых твердых растворов данная методика нуждается в проверке и при необходимости в подгонке для каждого конкретного материала. Под последней подразумевается выбор оптимальной схемы расчета поправок, а также подходящих эмпирических данных для связывания отношения интенсивностей  $k_i$  характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), генерируемых объектом исследования и эталоном сравнения, с весовыми концентрациями составных элементов  $c_i$  (индексом  $i$  обозначаются разные элементы). Кроме того, измерению интенсивностей ХРИ должен предшествовать выбор оптимального режима анализа, который обеспечил бы, во-первых, необходимую статистическую точность при разумных временах счета рентгеновских квантов и, во-вторых, необходимое пространственное разрешение. Выбор подходящего эталона сравнения и линии ХРИ является не менее важным. Так как перечисленные вопросы взаимосвязаны, то для их решения необходим комплексный подход. В настоящей работе рассмотрены некоторые вопросы методики КРСМА твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ), по которым подробные данные в литературе отсутствуют. Кроме того, исследована возможность улучшения пространственного разрешения КРСМА гетероструктур методом свертки.

### Методика эксперимента

Гетероструктуры  $\text{AlGaAsSb}(\text{AlGaSb})/\text{GaSb}$  выращены на (100) подложках GaSb методом жидкостной эпитаксии при температурах 470 и 570 °C [2]. Анализ состава твердого раствора проводился, как правило, на зеркально гладкой поверхности свежего скола гетероструктуры. Для фиксации поверхности скола строго перпендикулярно к оси электронного зонда были изготовлены специальные держатели структур, позволяющие поместить в электронно-зондовый микроанализатор JXA-50А фирмы «Джеол» одновременно три образца. Исследовались структуры с одним эпитаксиальным слоем, трехслойные структуры для фотоприемников



[3] и четырех- и пятислойные гетероструктуры [4, 5]. Толщина эмиттерных слоев и активной области в них составляла 1,5—4 и 0,15—1,5 мкм соответственно. Эталоны сравнения служили: 1) чистый алюминий при измерении ХРИ  $AlK_{\alpha}$ , 2) антимонид галлия и чистый галлий при измерении  $GaK_{\alpha}$  и  $GaL_{\alpha}$ , 3) арсенид галлия при измерении  $AsK_{\alpha}$  и  $AsL_{\alpha}$ . Использование бинарных соединений типа  $A^{III}B^{V}$  в качестве эталонов сравнения оправдано их высокой стехиометрией [6]. Для проведения анализа установка JXA-50А имеет диафрагмы, которые обеспечивают большой ток зонда (до  $i_0 = 10^{-7}$  А) и дают возможность стабилизации последнего по току электронов, попадающих на диафрагму линзы объектива (режим микроанализатора). В этом режиме ток зонда имеет стабильность  $1 \cdot 10^{-3}/ч$  в интервале  $1 \cdot 10^{-9} \leq i_0 \leq 1 \cdot 10^{-7}$  А. Часть анализов (критических с точки зрения пространственного разрешения) проведена с комплектом диафрагм, предназначенных для режима РЭМ, для которого необходимы меньшие диаметры зонда. В этом случае анализ проводился многократно с относительно короткими временами счета квантов ХРИ в одной точке с целью уменьшения неточности определения  $k_i$ , связанной с медленным дрейфом нити накала установки.

### О требованиях точности КРСМА

Генерация рентгеновских квантов при бомбардировке мишени быстрыми электронами и регистрация их детекторами излучения являются случайными процессами во времени, подчиняющимися статистике Пуассона [7]. Отсюда следует, что всякое определение состава объекта методами рентгеновской спектрометрии сопровождается неизбежными статистическими ошибками. К этим ошибкам прибавляются другие составляющие конечной ошибки, как, например, неточности измерения интенсивности ХРИ, обусловленные объективными и субъективными факторами, и неточности, связанные с вычислением поправок к  $k_i$ . Далее проанализируем, какая точность измерения ХРИ требуется при решении конкретных технологических задач, а также при определении зависимостей некоторых характеристик приборов от состава отдельных слоев. Рассмотрим и возможные пути достижения необходимой точности при определении состава твердого раствора.

Изопериодичность подложки и твердых растворов проверяется измерением параметра решетки на двухкристальном рентгеновском спектрометре. Учитывая реальное качество объектов исследования, измеримыми являются значения рассогласования параметров решеток  $\Delta a/a \geq 2 \cdot 10^{-4}$ . Исходя из этой цифры можно оценить требуемую точность (или допустимую ошибку) в определении состава твердого раствора методом КРСМА. В табл. 1 приведены результаты соответствующих оце-

Таблица 1

Погрешность определения состава твердого раствора и соответствующее рассогласование параметров решеток в гетероструктуре  $GaSb-AlGaAsSb$

Но- мер	Состав $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$		Относительная ошибка, %		Рассогласова- ние решеток $\Delta a/a$ ( $T = 570^\circ C$ ) при $+\Delta x$ и $-\Delta y$
	$x$ , мол. % ( $c$ , вес. %)	$y$ , мол. % ( $c$ , вес. %)	$\Delta c/c (Al)$	$\Delta c/c (As)$	
1	10(1,4)	0,8(0,3)	$\pm 5,0$	$\pm 15,0$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
2	20(3,0)	1,5(0,6)	$\pm 4,0$	$\pm 10,0$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
3	30(4,2)	2,3(1,0)	$\pm 3,0$	$\pm 7,0$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
4	40(6,2)	3,0(1,3)	$\pm 2,0$	$\pm 5,5$	$1,7 \cdot 10^{-4}$



нок для различных композиций твердых растворов. При расчетах варьировали значения  $\Delta c/c$  для алюминия и мышьяка. Из данных табл. 1 видно, что требуемые точности определения алюминия и мышьяка вполне достижимы методом КРСМА [1]. Отметим, что в твердых растворах  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , полученных в процессе жидкофазной эпитаксии, для определения содержания основных компонентов достаточно определить содержание лишь одного катиона и одного аниона, так как концентрация катионов в объеме порядка кубического микрометра (область возбуждения ХРИ электронным зондом) с большой точностью равна концентрации анионов [6, 8]. Практически же измерения интенсивностей ХРИ для данного твердого раствора целесообразно проводить, как будет показано ниже, по соотношению одной из двух пар — алюминий—мышьяк или галлий—мышьяк. Соответственно для определения состава твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}Sb$  нужно измерить содержание лишь одного из двух катионов.

Рассмотрим теперь требования, предъявляемые к точности КРСМА, при исследовании зависимостей физических параметров гетероструктур от их состава. Например, для определения зависимости показателя преломления от состава твердого раствора  $AlGaAsSb$  [9] необходимая для КРСМА точность не превышает значений, приведенных в табл. 1. Такой же вывод можно сделать и относительно нахождения связи между шириной запрещенной зоны и составом этих же твердых растворов (методом локальной фотолюминесценции). В дальнейшем такие точности КРСМА будем называть нормальными. При решении специальных задач эти точности могут оказаться слишком малыми. Например, одна из задач, требующих повышенной точности КРСМА, — определение различий в составах гетероструктур, параметры решеток которых максимально согласованы или при температуре эпитаксии, или при комнатной температуре. В табл. 2 приведены точности КРСМА, необходимые для изучения и таких проблем. Назовем приведенные точности повышенными.

Далее необходимо обсудить возможности получения методом КРСМА нормальной и повышенной точности при анализе твердых растворов  $AlGaAsSb$  ( $AlGaSb$ ).

Интенсивность ХРИ описывается формулой [10]

$$I \sim i_0(U - 1)^{1,7}, \quad (1)$$

где  $i_0$  — ток зонда,

$U$  — перенапряжение,  $U = E_0/E_{кр}$ ,

$E_0$  — энергия электронов зонда,

$E_{кр}$  — критическая энергия возбуждения ХРИ.

В табл. 3 приведены величины критических энергий для  $K_\alpha$ - и  $L_\alpha$ -линий элементов интересующих нас твердых растворов.

Из соотношения (1) видно, что выход ХРИ сильно зависит от энер-

Таблица 2

Повышенные точности КРСМА, необходимые для решения специальных задач

Номер тв. раствора по табл. 1	Относительная ошибка, %	
	$\Delta c/c(Al)$	$\Delta c/c(As)$
1	$\pm 2,5$	$\pm 7,0$
2	$\pm 2,0$	$\pm 5,0$
3	$\pm 1,5$	$\pm 3,5$
4	$\pm 1,0$	$\pm 3,0$

Таблица 3

Критическая энергия для элементов твердого раствора  $AlGaAsSb$  [11]

Элемент	Критическая энергия $E_{кр}$ , кэВ	
	$K_\alpha$ -линия	$L_\alpha$ -линия
$Al^{13}$	1,560	—
$Ga^{31}$	10,366	1,117
$As^{33}$	11,862	1,323
$Sb^{51}$	—	4,132



гий первичных электронов. Эта зависимость усиливается вследствие возрастания яркости, т. е.  $i_0$  с ростом  $E_0$ . Однако с возрастанием энергии первичных электронов увеличивается и длина их пробега в твердой мишени согласно формуле [11]

$$R \sim q^{-1} \cdot E_0^{1,7}, \quad (2)$$

где  $q$  — плотность мишени.

Это приводит к ухудшению пространственного разрешения метода.

При использовании метода КРСМА весовые концентрации элементов  $c_i$  получаются из соотношений интенсивностей ХРИ и с помощью т. н. поправок ZAF [10]

$$c_i = \rho_Z \rho_A \rho_F k_i, \quad (3)$$

где  $\rho_Z$  — поправка на различие в рассеянии и торможении в образце и в эталоне, зависящая от атомного номера объекта,

$\rho_A$  — аналогичная поправка на поглощение ХРИ при выходе из объекта,

$\rho_F$  — поправка на флуоресценцию.

Вопрос о точности поправок ZAF рассмотрим несколько позднее, а сейчас подчеркнем лишь, что как величина поправок, так и их точность зависят от используемых значений энергий первичных электронов.

Наконец, кроме перечисленных физических процессов, определяющих взаимосвязь между точностью и пространственным разрешением используемого метода микроанализа, при разработке подхода к КРСМА нужно учесть и технические возможности конкретного микроанализатора. Сюда относятся стабильность параметров прибора (электронных, электронно-оптических и механических частей), возможности электронной оптики, формирующей электронный зонд на поверхности объекта (значения  $i_0$ , диаметр зонда), а также возможности детекторной системы РЭМ при визуализации малоcontrastных деталей объекта.

Последний вопрос является достаточно серьезным в случае системы AlGaAsSb (AlGaSb). При использовании дифракционных спектрометров токи зонда достаточно большие, и в системе РЭМ могут применяться твердотельные детекторы отраженных электронов или детекторы поглощенных электронов. В обоих случаях эпитаксиальные слои визуализируются за счет различий среднего атомного номера  $Z$  для разных слоев. Значение  $\Delta Z/Z$  для гетероперехода GaAs—Al<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>Sb составляет лишь 0,3% (для гетероперехода GaAs—Al<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>As эта величина равна 4,3%). Таким образом, для визуализации эпислоев антимонида галлия и твердых растворов на его основе необходимо использовать достаточно сильное возбуждение объекта электронным зондом. В режиме отраженных электронов необходимы  $E_0 \geq 15$  кэВ, а в режиме поглощенных электронов —  $E_0 \geq 10$  кэВ, при значении тока зонда  $i_0 \geq 5 \cdot 10^{-9}$  А.

#### Анализ статистической точности при определении состава твердых растворов

При анализе мы исходили из теоретических выводов [7]. Во многих работах априори считается, что ошибки определения состава твердых растворов методом КРСМА подчиняются нормальному распределению [1, 10, 12]. В [7] исходят из распределения Пуассона, так как этому распределению подчиняются процессы рождения и поглощения рентгеновских квантов, детектирование этих квантов пропорциональными счетчиками, а также искажения в электрических цепях при преобразовании импульсного сигнала. Показано также при каких условиях вместо распределения Пуассона можно использовать  $\chi^2$ -распределение, связанное



с нормальным распределением. Для  $\chi^2$ -распределения можно найти доверительные интервалы (определяющие точность измерения) для любого значения доверительной вероятности  $1 - \alpha$ . Нами был использован уровень  $1 - \alpha = 99\%$ . Необходимо отметить, что все результаты статистического анализа, приведенные ниже, имеют смысл только в случае, если распределение времен счета рентгеновских квантов для получения интенсивностей пика и фона как на объекте, так и на эталоне оптимизировано [7].

Анализ был проведен для твердых растворов, взятых из табл. 1. Случай использования  $\text{Al } K_\alpha$ -излучения и в качестве эталона сравнения чистого алюминия показан на рис. 1,а, где изображены зависимости статистической ошибки определения концентрации алюминия  $(2|\pm \Delta c/c(\text{Al})|)$ , см. табл. 1, 2) от содержания последнего в твердом растворе при разных режимах анализа. Благодаря относительно большим значениям перенапряжения для ХРИ  $\text{Al } K_\alpha$  (см. формулу (1) и табл. 3) как нормальная, так и повышенная точность анализа достигаются достаточно легко при токе зонда  $i_0 = 1 \cdot 10^{-8}$  А, умеренных  $t$  (суммарное время счета рентгеновских квантов) и довольно низких значениях  $E_0$ . Но при уменьшении  $i_0$  до  $10^{-10}$  А, что необходимо, как будет показано ниже, для существенного уменьшения влияния величины диаметра зонда на пространственное разрешение КРСМА, нормальной точности анализа уже нельзя достичь даже при больших временах анализа ( $t = 40$  мин,  $E_0 = 10$  кэВ).

На рис. 1,б и в приведены аналогичные зависимости ошибок для определения содержания мышьяка по ХРИ  $\text{As } K_\alpha$  и  $\text{As } L_\alpha$  соответственно. Эталонном сравнении при этом служил арсенид галлия. При измерении  $\text{As } K_\alpha$  нормальная точность определения  $y$  достигается при  $E_0 = 20$  кэВ и  $t \geq 20$  мин. Для достижения повышенной точности в данном случае надо использовать более жесткий режим  $-B_{25}^4$ . Заметим, что при использовании  $E_0 = 15$  кэВ достижение даже нормальной точности очень трудно. Реально ее можно достичь при заметном увеличении как тока зонда, так и времени счета. Практически же результаты микроанализа, выполненные по  $\text{As } K_\alpha$ , при  $E_0 = 15$  кэВ имеют оценочный характер. В некоторых случаях целесообразно измерять вместо  $\text{As } K_\alpha$  интенсивность  $\text{As } L_\alpha$ -излучения. Как видно из рис. 1,в, в этом случае нормальная статистическая точность достигается довольно легко. Для получения повышенной точности надо увеличить  $i_0$  и/или  $t$ . Повышение  $E_0$  до 15 кэВ можно использовать лишь в целях увеличения яркости, так как при равных величинах  $i_0$  статистические ошибки определения  $y$  по  $\text{As } L_\alpha$  при  $E_0 = 15$  кэВ больше, чем при  $E_0 = 10$  кэВ. Это объясняется тем, что с увеличением глубины генерации (растет с  $E_0$ ) быстро растут потери на поглощение ХРИ  $\text{As } L_\alpha$ . Величину  $x$  можно определить и измерением содержания галлия в твердом растворе. В этом случае анализ необходимо выполнить с меньшей ошибкой, чем при измерении содержания алюминия, так как вариациям  $c(\text{Al})$  соответствуют относительно малые изменения  $c(\text{Ga})$ . На рис. 2 изображена зависимость требуемой точности (допустимой ошибки) определения содержания галлия от желаемой точности определения содержания алюминия в твердом растворе. Кривые 1—4 изображают эту зависимость для разных значений  $x$  (10, 20, 30 и 40 мол. % соответственно). Кривые А, В, С, D показывают связь между этими же величинами при фиксированных  $E_0$ ,  $i_0$  и временах  $t$ . Точки пересечения упомянутых кривых позволяют правильно выбрать режим анализа и время  $t$ , чтобы достичь заданной точности определения  $x$  по  $\text{Ga } K_\alpha$  в твердом растворе определенного состава. Область ниже штриховой кривой I гарантирует нормальную точность анализа, а ниже кривой II — повышенную. Из рис. 2 видно, что нормальные точности получаются при  $x \geq 25$  мол. % (соответствует составу эмиттерных



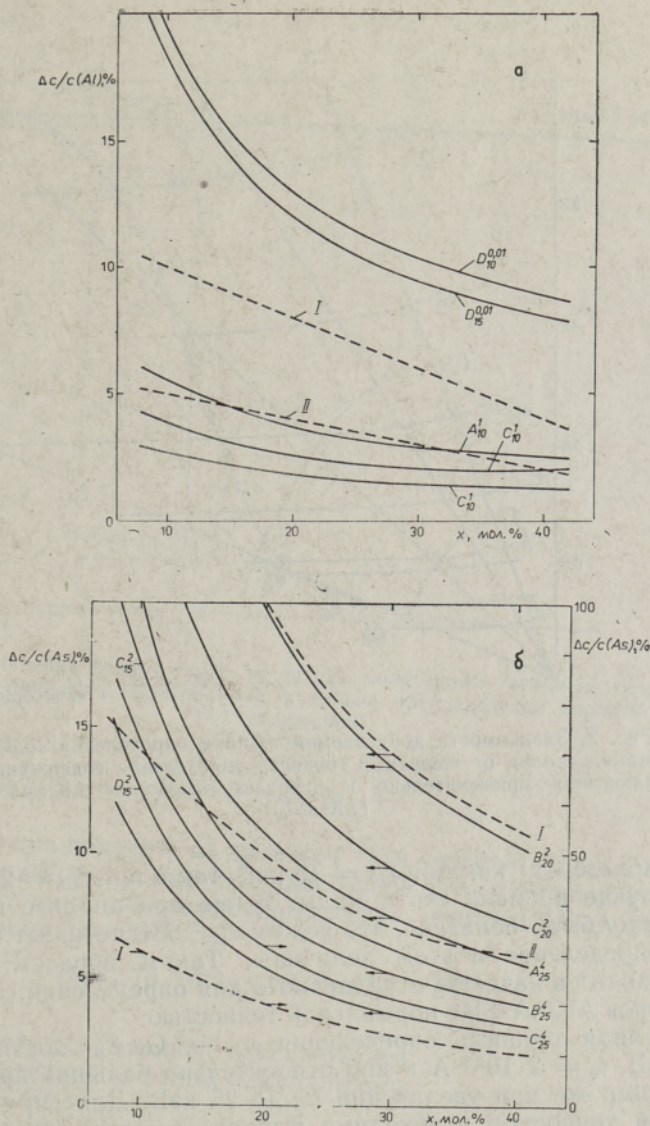
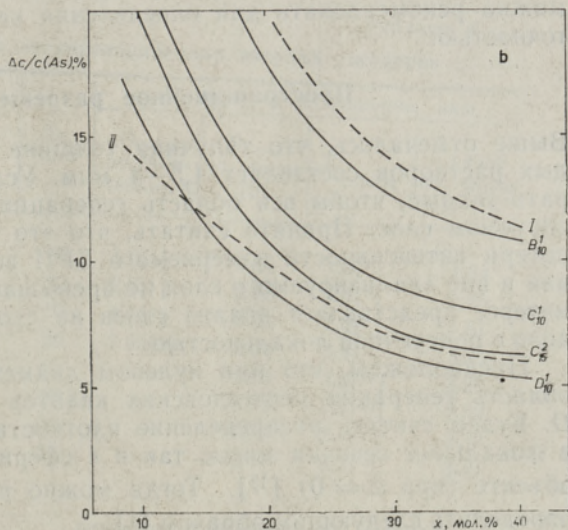


Рис. 1. Зависимость статистических ошибок определения состава твёрдых растворов AlGaAsSb (AlGaSb) от содержания алюминия в них (A, B, C и D — суммарное время счёта  $t = 300, 600, 1200$  и  $2400$  с соответственно, верхние индексы у этих букв — значения  $i_0$  в шкале  $10^{-8}$  А, нижние индексы — величина  $E_0$  (кэВ); штриховые кривые I и II — нормальная и повышенная точности соответственно); а — статистические ошибки определения содержания алюминия при измерении интенсивности  $\text{Al}K_\alpha$  (эталон — чистый алюминий), б и в — статистические ошибки определения содержания мышьяка при измерении интенсивности  $\text{As}K_\alpha$  и  $\text{As}L_\alpha$  соответственно (эталон — арсенид галлия).





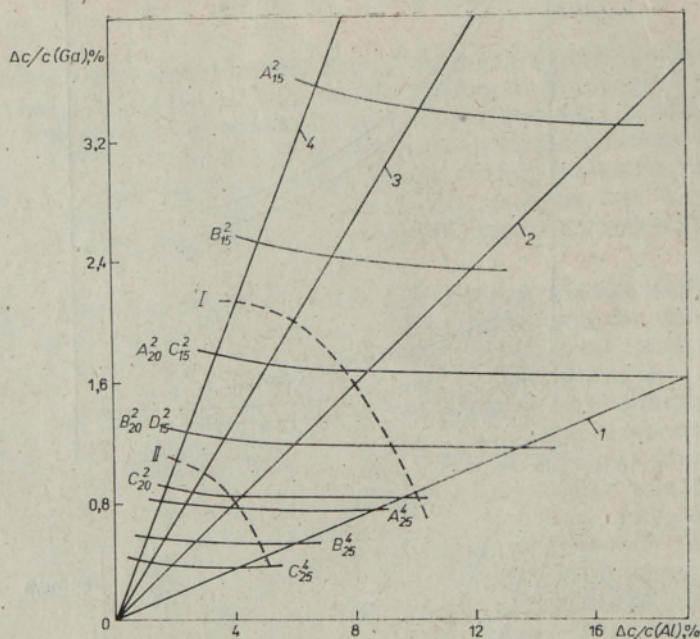


Рис. 2. Зависимость допускаемой ошибки определения содержания галлия от желаемой точности определения содержания алюминия применительно к твердым растворам AlGaAsSb (AlGaSb).

слоев гетеролазеров) как при  $E_0 = 15$  кэВ, так и при  $E_0 = 20$  кэВ. В последнем случае времена счета малы. Выше при анализе погрешности определения  $y$  было показано, что режим  $B_{20}^2$  обеспечивает нормальную точность определения и этой величины. Таким образом, названный режим подходит в качестве стандартного для определения состава твердых растворов AlGaAsSb с нормальной точностью.

Повышенная точность определения  $x$  по  $Ga K_{\alpha}$  достигается при  $E_0 = 20$  кэВ,  $i_0 = 2 \cdot 10^{-8}$  А и при относительно больших временах  $t = 20$  мин или же при увеличении  $E_0$  до 25 кэВ. Для определения  $y$  с повышенной точностью необходимо выбрать режимы анализа с большими значениями  $E_0$ , например  $B_{25}^4$ . Отсюда следует, что этот режим можно рекомендовать для определения как  $x$ , так и  $y$  с повышенной точностью.

### Пространственное разрешение КРСМА

Выше отмечалось, что типичная толщина анализируемых слоев твердых растворов составляет 1,5—4 мкм. Условия анализа нужно выбирать такими, чтобы вся область генерации ХРИ помещалась в анализируемом слое. Принято считать, что это требование выполнено, если потери интенсивности измеряемого ХРИ вследствие генерации излучения и вне анализируемого слоя не превышают 1% [1, 11]. Далее, так как интерес представляет анализ слоев на сколах структур, то мы имеем дело с поперечной локальностью.

Предположим, что при нулевом диаметре сечения зонда ( $d = 0$ ), область генерации рентгеновских квантов сферообразна с диаметром  $D$ . Будем считать распределение плотности электронов гауссовым как в фокальном сечении зонда, так и в сферической области рассеяния в объекте (при  $d = 0$ ) [13]. Тогда можно поперечную локальность  $L_{\perp}$  определить следующим образом [1]:



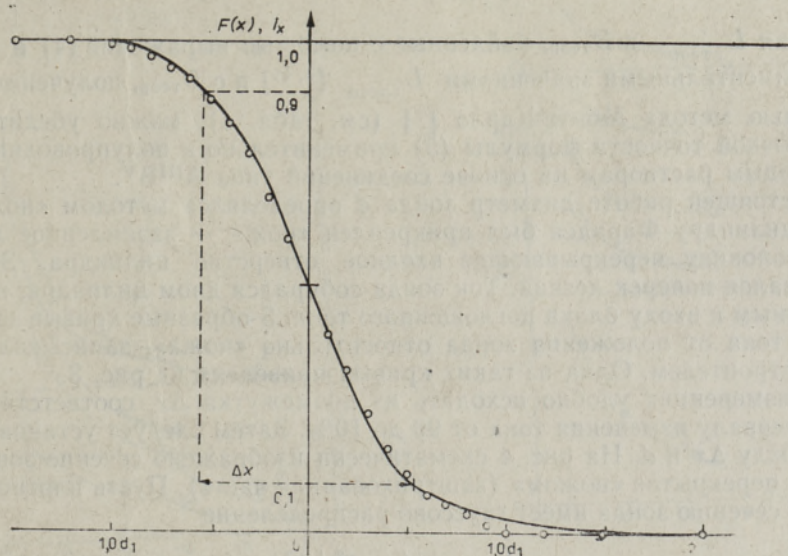


Рис. 3. Сравнение кривой тока зонда  $i_x$ , полученной методом «ножа» (сплошная линия), с интегральной функцией распределения вероятности  $F(x)$  (кружочки).

$$L_{\perp} = (D^2 + d^2)^{1/2}. \quad (4)$$

Величину  $D$  можно получить из данных [14], в которой исследована максимальная длина пробега быстрых электронов в твердотельной мишени. При этом необходимо учитывать критическую энергию ( $E_{кр}$ ) возбуждения интересующего нас ХРИ

$$D = 2,76 \cdot 10^{-2} \varrho^{-1} A Z^{-8/9} (E_0^{5/3} - E_{кр}^{5/3}), \quad (5)$$

где

- $A$  — средняя атомная масса объекта,
- $Z$  — средний атомный номер объекта,
- $\varrho$  — в г/см<sup>3</sup>,
- $E_0, E_{кр}$  — в кэВ.

Таблица 4

Поперечное разрешение КРСМА полупроводниковых твердых растворов

Объект	ХРИ	$E_0$ , кэВ	Поперечное разрешение, мкм.			
			$D_{теор}$ по Мон- те-Карло	$D_{теор}$ по форм. (5)	$L_{эксп}$	$L_{\perp теор}$ по форм. (4), (5)*
$Al_{0,4}Ga_{0,6}As$	Al $K_{\alpha}$	10	1,0[1]	0,86	1,6[1]	1,64
		20	2,9[1]	2,83	3,3[1]	3,25
$Ga_{0,5}In_{0,5}P$	In $L_{\alpha}$	10	1,1[1]	0,80	1,6[1]	1,61
		20	2,95[1]	2,94	3,4[1]	3,35
$Ga_{0,54}In_{0,46}As_{0,1}P_{0,9}$	In $L_{\alpha}$	20	—	2,88	3,3[15]	3,29
	Ga $K_{\alpha}$	20	—	2,04	2,2[15]	2,59
	As $K_{\alpha}$	20	—	1,78	2,4[15]	2,39
	P $K_{\alpha}$	20	—	2,99	3,5[15]	3,39

Примечание. \* при вычислении  $L_{\perp теор}$  величина  $d$  принималась равной 1,4 и 1,6 мкм в случае  $E_0 = 10$  и 20 кэВ соответственно.



Сравнивая  $L_{\perp \text{ теор}}$  и  $D_{\text{теор}}$ , найденные с помощью выражений (4) и (5), с экспериментальными значениями  $L_{\perp \text{ эксп}}$  [1, 15] и с  $D_{\text{теор}}$ , полученными с помощью метода Монте-Карло [1] (см. табл. 4), можно убедиться в достаточной точности формулы (5) применительно к полупроводниковым твердым растворам на основе соединений типа  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ .

В настоящей работе диаметр зонда  $d$  определялся методом «ножа» [10]. К цилиндру Фарадея был прикреплен «нож» — заземленное лезвие, наполовину перекрывающее входное отверстие цилиндра. Зонд сканировался поперек лезвия. Ток зонда собирался дном цилиндра, подсоединенным к входу блока поглощенного тока. S-образные кривые зависимости тока от положения зонда относительно «ножа», записывались графопостроителем. Одна из таких кривых приведена на рис. 3.

При измерениях удобно исходить из промежутка  $\Delta x$ , соответствующего интервалу изменения тока от 90 до 10%. Затем следует установить связь между  $\Delta x$  и  $d$ . На рис. 4 схематически изображено сечение зонда, частично перекрытое «ножом» (заштрихованная часть). Пусть плотность тока  $j$  по сечению зонда имеет гауссово распределение

$$j = j_0 \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right), \quad (6)$$

где  $\sigma$  — параметр нормального распределения, связанный с  $d$ . Измеряемый с помощью цилиндра ток определяется как

$$i_{x_0} = \frac{1}{i_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{x_0} j \, dx \, dy = F(x_0), \quad (7)$$

где  $F(x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int_{-\infty}^{x_0} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right) dx$  — интегральная функция распределения вероятности для нормального распределения [16]. На рис. 3 значения функции  $F(x)$  отмечены кружочками. Видим хорошее совпадение этой функции с кривой тока. Это подтверждает правильность предположения о гауссовом распределении плотности электронов в фокальном сечении зонда.

Диаметром зонда ( $d_1$ ) принято считать полуширину функции  $j(x)$  [10]. В таком случае  $d_1 = 2(2\ln 2)^{1/2} \sigma \simeq 0,9\Delta x$ . Определенное таким образом сечение (диаметром  $d_1$ ) охватывает всего 76% полного тока

зонда. Сечение, которое охватывает 99%  $i_0$ , определяется диаметром  $d_2 = 2,0 \Delta x$ . Диаметр  $d_1$  подходит для характеристики размеров зонда при решении задач растровой электронной микроскопии, например, пространственного разрешения в режимах вторичных и отраженных электронов, при измерении полуширины темных точек и линий в режиме наведенного тока и т. д. При учете влияния  $d$  на пространственное раз-

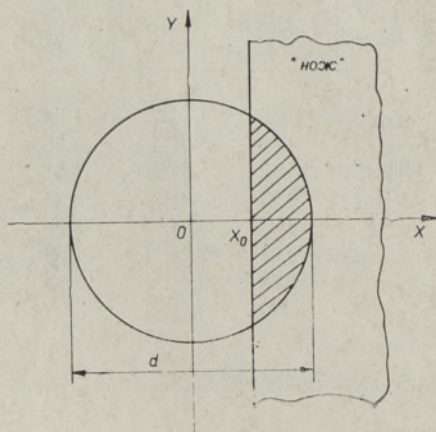


Рис. 4. Схема определения диаметра зонда методом «ножа».



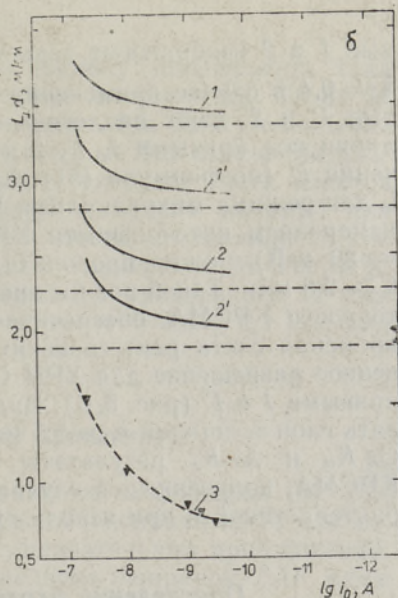
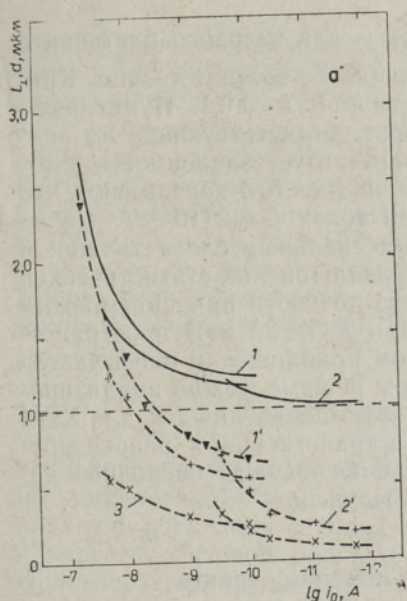


Рис. 5. Зависимости диаметров зонда ( $d_1$  и  $d_2$ ) и поперечного разрешения КРСМА  $L_{\perp}$  от тока зонда при измерении: а —  $\text{AlK}_{\alpha}$  в твердом растворе  $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{Sb}$  ( $E_0 = 10$  кэВ), б —  $\text{AlK}_{\alpha}$  и  $\text{GaK}_{\alpha}$  в твердых растворах  $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{Sb}$  и  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Sb}$  ( $E_0 = 20$  кэВ).

решение в методе КРСМА надо рассматривать сечение с диаметром  $d_2$ , величина которого более чем в два раза превосходит  $d_1$  и по этой причине может давать значительный вклад в  $L_{\perp}$ .

На рис. 5 приведены измеренные значения  $d$  при  $E_0 = 10$  (а) и 20 кэВ (б) для рабочей высоты столика образца 37 мм. На рис. 5,а показаны зависимости  $d_2$  от  $i_0$ , измеренные при использовании диафрагм микроанализатора (кривая 1') и РЭМ (кривые 2'). Кривые 3 изображают зависимость  $d_1$  от  $i_0$  в случае использования диафрагм РЭМ. Значение  $D$  для  $\text{Al K}_{\alpha}$ -излучения показано пунктирной линией. Зависимость  $L_{\perp}$  от  $i_0$  для режимов микроанализатора и РЭМ изображены соответственно кривыми 1 и 2. Заметим, что вследствие сильного увеличения  $d$  и с ростом  $i_0$  пространственное разрешение КРСМА заметно ухудшается. Даже в режиме РЭМ отмеченный эффект составляет  $\sim 10\%$  при  $i_0 = 10^{-10}$  А и  $\sim 45\%$  при  $i_0 = 10^{-8}$  А. Из рис. 5,а видно, что для достижения  $L_{\perp} < 1,5$  мкм ток  $i_0$  не должен превышать  $1 \cdot 10^{-8}$  А в режиме РЭМ и  $5 \cdot 10^{-9}$  А в режиме микроанализатора (при  $E_0 = 10$  кэВ). Наилучшего разрешения в данном случае можно достичь при  $i_0 \leq 10^{-10}$  А в режиме РЭМ. Однако, как было показано выше (рис. 1,а), в этом режиме достижение даже нормальной точности требует применения чрезмерно больших времен счета квантов  $\text{Al K}_{\alpha}$ -излучения.

Интересно отметить, что в первом приближении значения  $D$  для ХРИ  $\text{Al K}_{\alpha}$  при  $E_0 = 10$  кэВ и  $\text{Ga K}_{\alpha}$  при  $E_0 = 15$  кэВ совпадают. Это значит, что по кривым 1 и 2 можно оценить пространственное разрешение  $\text{Ga K}_{\alpha}$  при  $E_0 = 15$  кэВ. Из-за близости значений  $E_{\text{кр}}$  для ХРИ  $\text{Al K}_{\alpha}$  и  $\text{As L}_{\alpha}$  кривые 1 и 2 описывают одновременно и зависимость от  $i_0$  для  $\text{As L}_{\alpha}$  (при  $E_0 = 10$  кэВ).

Рис. 5,б иллюстрирует режим с более высоким значением  $E_0$ , подходящий для микроанализа по  $\text{Ga K}_{\alpha}$ - и  $\text{As K}_{\alpha}$ -излучению. На рис. 5,б кри-



вые 1 и 2 изображают зависимости  $L_{\perp}$  от  $i_0$  для твердого раствора с  $x = 0,4$  в случае применения ХРИ  $Al K_{\alpha}$  и  $Ga K_{\alpha}$  соответственно. Кривые 1' и 2' дают аналогичные зависимости при  $x = 0,1$ . Пунктирные линии под кривыми 1, 1', 2 и 2' изображают соответствующие им значения  $D$  (по формуле (5)). Кривая 3 характеризует зависимость  $d_2$  от  $i_0$  для режима микроанализа. Кривые 2 и 2' на рис. 5, 6 показывают, что измерением интенсивности ХРИ  $Ga K_{\alpha}$  при токах  $i_0 \sim 2 \cdot 10^{-8}$  А ( $E_0 = 20$  кэВ) можно проводить анализ эпитаксиальных слоев толщиной  $h \geq 2,8$  мкм. Такой режим анализа, как показала оценка статистической точности КРСМА, обеспечивает нормальные точности при приемлемых временах счета рентгеновских квантов. При  $E_0 = 25$  кэВ пространственное разрешение для ХРИ  $Ga K_{\alpha}$  в первом приближении описывается кривыми 1 и 1' (рис. 5, б). Видно, что в этом режиме можно анализировать слои толщиной  $h \geq 3,5$  мкм. Из-за близости значений  $E_{кр}$  для ХРИ  $Ga K_{\alpha}$  и  $As K_{\alpha}$  результаты анализа пространственного разрешения КРСМА, полученные в случае  $Ga K_{\alpha}$ -излучения, служат оценочной характеристикой и при использовании  $As K_{\alpha}$ -излучения.

### Определение мертвого времени счетного тракта

Для повышения точности КРСМА надо учитывать мертвое время счетного тракта рентгеновских квантов. Это особенно важно при больших скоростях счета ( $N > 10^4$  имп/с), как это нередко бывает при счете интенсивности  $Al K_{\alpha}$ -излучения на чистом алюминии. В современных приборах обычно «неудлиненное» мертвое время электроники, используемой для усиления, превышает «удлиненное» мертвое время счетчика, которое меньше  $10^{-6}$  с [13]. Из этого вытекает, что исправленная на мертвое время скорость счета рентгеновских квантов выражается формулой

$$N = \frac{N'}{1 - \tau N'}, \quad (8)$$

где  $N$  и  $N'$  — соответственно исправленная на мертвое время (истинное) и измеренная скорости счета,  
 $\tau$  — мертвое время счетного тракта.

Для измерения мертвого времени имеется целый ряд методик [11, 13]. Нами использован метод измерения скорости счета при двух различных значениях  $i_0$  и при постоянной  $E_0$ . В этом случае мертвое время определяется формулой

$$\tau = \frac{\alpha N'_2 - N'_1}{(\alpha - 1) N'_1 N'_2}, \quad (9)$$

где  $\alpha \equiv i_{01}/i_{02} = N_1/N_2$ .

Для оценки ошибки мертвого времени, определенной при помощи данного метода, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \tau}{\tau} = & \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \left| \frac{\alpha}{\alpha - 1} \frac{N'_1 - N'_2}{\alpha N'_2 - N'_1} \right| + \\ & + \frac{\Delta N'_1}{N'_1} \left| \frac{-\alpha N'_2}{\alpha N'_2 - N'_1} \right| + \frac{\Delta N'_2}{N'_2} \left| \frac{N'_1}{\alpha N'_2 - N'_1} \right|. \end{aligned} \quad (10)$$

При анализе данного соотношения предполагаем  $\tau$  порядка  $10^{-6}$  с (по паспортным данным блоков электроники счетного тракта). В этом случае для уменьшения вклада второго и третьего членов значения  $N'_1$  и  $N'_2$  должны быть возможно большими ( $N' > 10^4$  имп/с), а также заметно отличающимися по величине. Для уменьшения вклада первого



члена нужно главным образом уменьшить ошибку определения тока зонда. Для измерения  $i_0$  нами использовался электрометр TR-84 М фирмы «Такеда Рикен», имеющий класс точности 0,5. Для уменьшения  $\Delta\alpha/\alpha$  нами использовались значения  $i_0$ , измеренные без изменения диапазона измерительного прибора. Измерялись скорости счета квантов ХРИ Si  $K_\alpha$  (первый канал) и Ti  $K_\alpha$  (второй и третий каналы) при  $E_0 = 25$  кэВ. При этом величины скорости счета составляли  $N'_1 \simeq \simeq 10^5$  имп/с и  $N'_2 \simeq 3 \cdot 10^4$  имп/с и для одного измерения  $\Delta\tau/\tau \simeq 50\%$ . С целью уменьшения этого значения измерение  $\tau$  повторялось 10 раз. Таким образом, измеренное нами мертвое время  $\tau = 1,0 \pm 0,2$  мкс для всех трех счетных трактов JXA-50А.

### Нахождение концентраций элементов

Концентрации измеряемых элементов получаются из формулы (3). Так как поправки ZAF зависят от определяемых концентраций  $c_i$ , то для нахождения последних используют метод последовательных приближений. В качестве базовой программы для вычисления поправок ZAF нами использовалась программа MULTI 8 [17]. Также исследовались возможности программы FRAME [18]. Расчеты проводились на ЭВМ ЕС-1010. Программа MULTI 8 требует в первоначальном варианте введения в качестве исходных данных отношений  $k_i$  для всех или  $(n - 1)$  присутствующих в образце элементов. Она была модифицирована так, чтобы исходными служили отношения  $k_i$  одного или двух элементов соответственно для двух- и четырехкомпонентных твердых растворов. При этом расхождения в концентрациях, рассчитанных по первоначальной и модифицированной программам, не превышают  $\delta c/c \leq 0,2\%$ , т. е. решения практически совпадают.

В табл. 5 представлены поправки ZAF (при нескольких значениях  $E_0$ ) для эталонов из чистых элементов и эталонов GaSb и GaAs (для определения галлия и мышьяка соответственно). Следует обратить внимание на большие значения поправок для Al  $K_\alpha$ . Особенно большая в данном случае  $p_A$ , даже при относительно малой величине энергии первичных электронов ( $E_0 = 10$  кэВ). Существенное уменьшение  $E_0$  ниже этого значения невозможно из-за быстрого роста диаметра зонда при условии сохранения величины  $i_0$  на прежнем уровне, а также из-за загрязнения объекта углеводородами при длительном облучении его электронным зондом.

Таблица 5

Сравнение поправок ZAF для КРСМА твердого раствора  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As_{0,02}Sb_{0,98}$  (угол выхода ХРИ  $\theta = 35^\circ$ )

ХРИ	$E_0$ , кэВ	$p_z$ эталон — чистый элемент	$p_A$		$p_z p_A p_F$	
			эталон — чистый элемент	эталон — бинарное соединение	эталон — чистый элемент	эталон — бинарное соединение
Al $K_\alpha$	10	0,796	1,731	—	1,378	—
"	20	0,854	3,270	—	2,789	—
Ga $L_\alpha$	10	0,948	1,617	1,024	1,533	1,031
As $L_\alpha$	10	0,954	1,712	1,187	1,632	1,123
Ga $K_\alpha$	15	0,925	1,015	1,001	0,938	1,007
"	25	0,952	1,059	1,003	1,006	1,007
As $K_\alpha$	20	0,955	1,038	1,006	0,992	0,954
"	25	0,963	1,067	1,011	1,027	0,967



Отметим, что из-за неустойчивости соединений  $\text{Al}^{III}\text{V}$ , содержащих алюминий, их нельзя применять в качестве эталонов сравнения. Большим является значение  $p_A$  и для  $L_\alpha$ -линий в случае эталонов из чистых элементов. Но оно заметно меньше в случае применения в качестве эталонов сравнения соответствующих бинарных соединений.

Поправки  $p_A$  и  $p_Z$  для  $\text{Ga } K_\alpha$ - и  $\text{As } K_\alpha$ -излучений малы в случае обоих типов эталонов. В табл. 5 не приведены поправки на флуоресценцию за счет ХРИ, так как они во всех случаях достаточно малы.

В [13] рассмотрены источники ошибок для поправок ZAF. В случае длинноволнового ХРИ ( $\text{Al } K_\alpha$ ,  $\text{Ga } L_\alpha$ ,  $\text{As } L_\alpha$ ) самым трудным является точность поправки поглощения. С одной стороны, приведенные в литературе значения коэффициентов массового поглощения  $\mu$  имеют большой разброс (см. табл. 6). С другой стороны, при увеличении  $p_A$  ее точность все сильнее зависит от правильности используемой модели.

В случае  $\text{Al } K_\alpha$ -излучения при использовании в качестве эталона сравнения чистого алюминия фактор поглощения для эталона  $f_{\text{эт}} \approx 1$ . Тогда ошибку, вызванную неточностью  $\mu$ , можно оценить из выражения [13]

$$\frac{\Delta p_A}{p_A}(\mu) \approx (1 - f_{\text{об}}) \left( \frac{\Delta \mu}{\mu} \right)_{\text{об}}, \quad (10a)$$

где  $f_{\text{об}}$  — фактор поглощения для объекта. Последний определяется приближенной формулой

$$1/f = 1 + a_1(E_0^{5/3} - E_{\text{кр}}^{5/3}) \operatorname{cosec} \theta \cdot \mu, \quad (11)$$

где  $a_1$  — константа (в общем случае  $a_1 = f(Z, A)$ ),

$\theta$  — угол выхода ХРИ.

Для достижения точности  $\left| \frac{\Delta p_A}{p_A} \right| \leq 2\%$  при  $\left| \frac{\Delta \mu}{\mu} \right| \leq 10\%$  должно быть  $f_{\text{об}} \geq 0,8$ . Это условие трудно выполнимо для наших объектов, так как требуются  $E_0 \leq 5$  кэВ. Из табл. 6 видно, что в случае  $\text{Al } K_\alpha$  разбросы в значениях  $\mu$  для объекта и эталона, которые получены из разных разных работ, не совпадают по величине и знаку, а значит не компенсируются и ошибки от них при вычислении  $p_A$ . Разбросы рассчитаны относительно данных [20]. В случае применения бинарных эта-

Таблица 6

Сравнение величин коэффициентов массового поглощения

ХРИ	Коэффициент массового поглощения $\mu_2$ для разных поглотителей, см <sup>2</sup> /г				Эталон	Разброс $\Delta\mu/\mu$ для $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}_{0,02}\text{Sb}_{0,98}$ , %	Разброс $\Delta\mu/\mu$ для эталона, %	Источник для $\mu$
	Al	Ga	As	Sb				
$\text{Al } K_\alpha$	403	6020	6020	4100	Al	0	0	[20]
	386	6603	6782	4133	„	+4,2	-4,2	[19]
	393	6573	4993	4102	„	+3,2	-2,5	[18]
	378	7220	7555	4949	„	+20,4	-6,2	[22]
$\text{Ga } L_\alpha$	926	1360	2190	8820	$\text{GaSb}$	0	0	[20]
	889	1969	2364	6071	„	-26,4	-25,0	[18]
	944	1340	1780	7880	„	-10,1	-9,9	[21]
$\text{As } L_\alpha$	607	7460	1410	5970	$\text{GaAs}$	0	0	[20]
	587	6354	1591	6014	„	-4,5	-10,2	[18]
	632	7080	1220	6630	„	+5,5	-6,5	[21]



лонов сравнения ошибка в поправке на поглощение определяется формулой

$$\frac{\Delta p_A}{p_A}(\mu) \simeq (1 - f_{об}) \left( \frac{\Delta \mu}{\mu} \right)_{об} - (1 - f_{эт}) \left( \frac{\Delta \mu}{\mu} \right)_{эт}, \quad (12)$$

где  $f_{эт}$  — фактор поглощения для эталона.

Как видно из выражения (11) и табл. 6 для Ga  $L_\alpha$ , относительная

ошибка  $\frac{\Delta p_A}{p_A}(\mu)$  заметно уменьшается, так как  $\Delta \mu_{об}$  и  $\Delta \mu_{эт}$  взаимно компенсируются. Для As  $L_\alpha$  этот эффект менее выражен. Можно заметить, что в случае применения бинарных эталонов сравнения ошибка в поправке на поглощение компенсируется тем точнее, чем ближе по составу эталон и объект.

Ошибки, связанные с моделью поправки  $p_A$ , определяются выражением [13]

$$\frac{\Delta p_A}{p_A}(a_1) \simeq (f_{эт} - f_{об}) \frac{\Delta a_1}{a_1} = (E_0^{5/3} - E_{кр}^{5/3}) \cos \theta (\mu_{эт} - \mu_{об}) \Delta a_1. \quad (13)$$

Как видно из (11) и (13),  $\frac{\Delta p_A}{p_A}(a_1)$  уменьшается при уменьшении  $E_0$ , а также в случае применения эталонов сравнения, близких по составу к объекту исследования.

Для  $K_\alpha$ -излучения галлия и мышьяка значения  $\mu$  на два порядка меньше, чем приведенные в табл. 6 значения той же величины для более длинноволновых линий излучения. Также меньше их разброс по данным работ разных авторов. Значит, применение Ga  $K_\alpha$ - и As  $K_\alpha$ -излучения дает точность поправки  $p_A$  значительно выше той, которая получается в случае ХРИ Al  $K_\alpha$ , Ga  $L_\alpha$  и As  $L_\alpha$ .

Учитывая вышеприведенные результаты анализа статистических ошибок и рассуждения о точности поправок ZAF, можно прийти к следующей рекомендации. Для определения  $x$  и  $y$  твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  ( $Al_xGa_{1-x}Sb$ ) целесообразно применять  $K_\alpha$ -излучение галлия и мышьяка, если это допускается требованиями к пространственному разрешению и разумностью необходимых времен счета квантов ХРИ. При использовании же длинноволнового излучения вычисление поправок следует проводить по возможно точным эмпирическим величинам, а также выбирать оптимальные модели расчета поправок. Для повышения точности определения состава твердых растворов как с помощью  $K_\alpha$ , так и  $L_\alpha$ -излучения нами было предпринято точное определение отношения интенсивностей  $k_{эксп}$  для GaSb и GaAs путем многократных измерений. При этом эталоном сравнения служил чистый галлий. Однако концентрации элементов в этих бинарных соединениях известны с высокой точностью ввиду их стехиометрии. Исходя из этих концентраций можно рассчитать теоретические значения отношений интенсивностей —  $k_{теор}$ . Совпадение  $k_{эксп}$  и  $k_{теор}$  служит мерой точности поправок ZAF. Измерения  $k_{эксп}$  ХРИ галлия для антимонида галлия и арсенида галлия проводились тремя операторами в течение двух лет. Как правило, один оператор не проводил анализа при одном и том же значении  $E_0$ , больше, чем один раз в день. Измерения для Ga  $L_\alpha$  проводились с одним спектрометром, а для Ga  $K_\alpha$  одновременно с двумя спектрометрами. Результаты последних измерений усреднялись. В обоих случаях анализ повторяли в трех точках. Усредненное по точкам значение  $k$  принимали за результат одного независимого измерения. Такой способ анализа обеспечивал статистическую точность  $\Delta k/k \leq 1,5\%$ . Этим способом выполнено более 50 независимых измерений для обоих материалов (GaSb, GaAs) и линий ХРИ (Ga  $K_\alpha$ , Ga  $L_\alpha$ ) при ряде значений  $E_0$ .



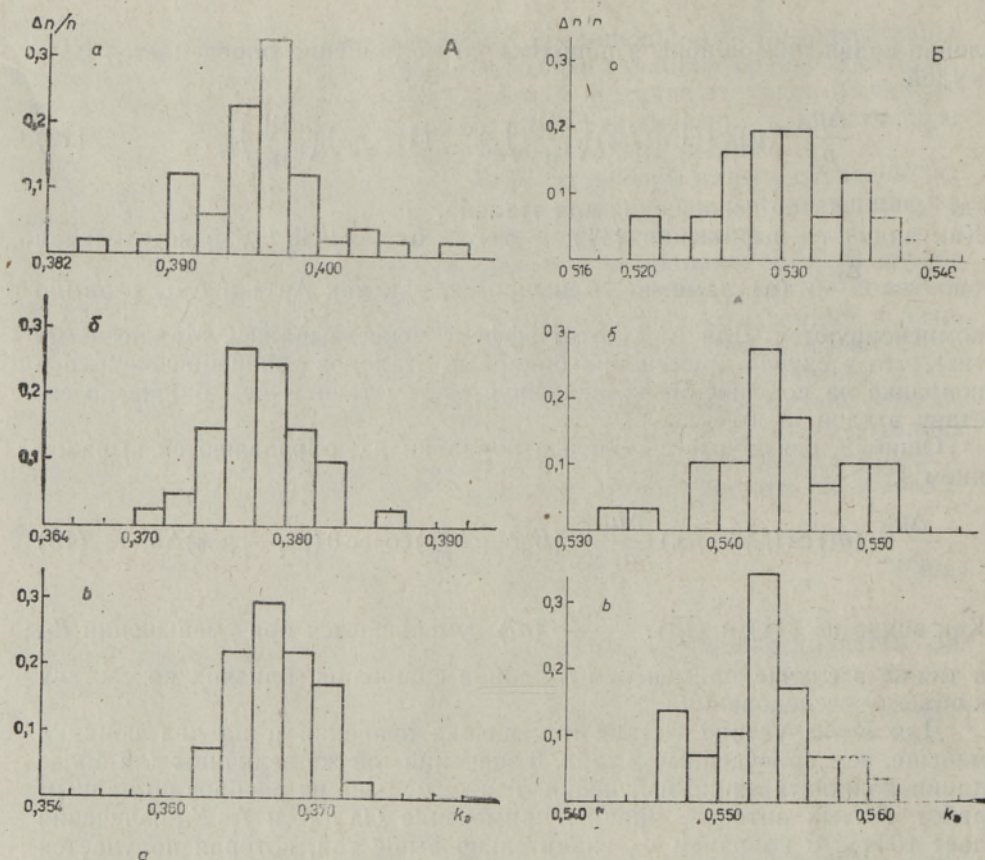


Рис. 6. Гистограммы распределения измеренных отношений интенсивностей  $k_{\text{эксп}}$  ( $\text{Ga}K_{\alpha}$ ) для GaSb (А) и GaAs (Б) при использовании в качестве эталона сравнения чистого галлия. Гистограммы а, б и в относятся к значениям  $E_0 = 15, 20$  и  $25$  кэВ соответственно.

В результате такой методики  $k$  определяли с точностью  $\Delta k/k \leq 0,1\%$  для  $K_{\alpha}$ -излучения и  $\leq 0,2\%$  для  $L_{\alpha}$ -излучения. Результаты измерений  $k$  для Ga  $K_{\alpha}$  представлены в виде гистограмм на рис. 6, причем на А и Б даны распределения  $k_{\text{эксп}}$  Ga  $K_{\alpha}$  соответственно для GaSb и GaAs. Отдельные гистограммы а, б, в на рис. 6 сняты при значениях  $E_0 = 15, 20$  и  $25$  кэВ соответственно. На рис. 7 приведены аналогичные гистограммы для Ga  $L_{\alpha}$  относительно GaSb и GaAs при  $E_0 = 10$  и  $15$  кэВ. Заметим, что разброс распределения  $k_{\text{эксп}}$  растет с уменьшением  $E_0$ . Это и должно быть так из-за ухудшения статистической точности. При малых  $E_0$  возможны также большие ошибки при юстировке спектрометра из-за меньших интенсивностей линий. Распределения  $k_{\text{эксп}}$  для Ga  $L_{\alpha}$ , измеренные при  $E_0 = 10$  и  $15$  кэВ (соответственно а и б на рис. 7, А и Б), показывают почти одинаковый разброс. Это согласуется с результатами статистического анализа.

В табл. 7 приведены результаты сравнения экспериментальных и расчетных значений  $k$  для бинарных соединений GaSb и GaAs. Мерой их относительного различия принята величина  $\alpha = 1 - \frac{k_{\text{теор}}}{k_{\text{эксп}}}$ . Для Ga  $K_{\alpha}$  совпадение  $k_{\text{эксп}}$  с  $k_{\text{теор}}$  довольно хорошее, особенно при  $E_0 \geq 20$  кэВ. Отметим несколько лучшее согласие  $k_{\text{эксп}}$  с  $k_{\text{теор}}$ , рассчитанными по стандартной программе [17], по сравнению с теми  $k_{\text{теор}}$ , которые вычислены по программе FRAME [18]. В случае GaAs и Ga  $K_{\alpha}$ -излучения самой значительной является поправка на флуоресценцию.



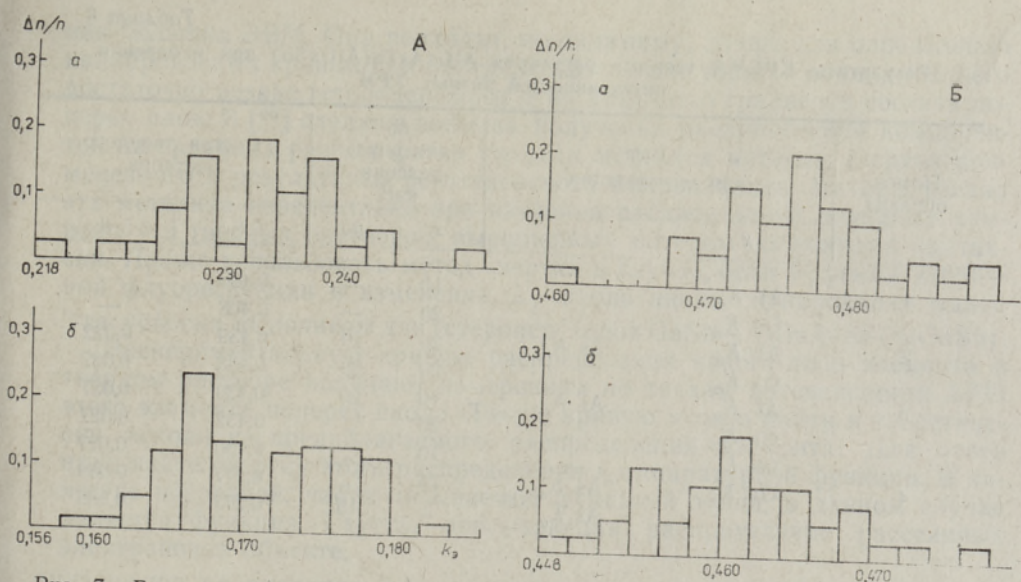


Рис. 7. Гистограммы распределения измеренных отношений интенсивностей  $k_{\text{эксп}}$  ( $\text{Ga}L_{\alpha}$ ) для GaSb (A) и GaAs (B) при использовании в качестве эталона чистого галлия. Гистограммы а и б относятся к  $E_0 = 10$  и  $15$  кэВ соответственно.

Сравнение  $k_{\text{эксп}}$  с  $k_{\text{теор}}$

Таблица 7

ХРИ	$E_0$ , кэВ	GaSb			GaAs			Источ-ники	
		$k_{\text{эксп}}$	$\frac{\Delta k_{\text{эксп}}}{k_{\text{эксп}}}$ , %	$\alpha$ , %	$k_{\text{эксп}}$	$\frac{\Delta k_{\text{эксп}}}{k_{\text{эксп}}}$ , %	$\alpha$ , %	поправок ZAF	вводимых данных
Ga $K_{\alpha}$	15	0,396	$\pm 0,1$	-1,8	0,529	$\pm 0,1$	-0,8	[17]	[19]
	15			-2,3			-1,5	[18]	[18]
	20	0,378	$\pm 0,1$	-0,5	0,543	$\pm 0,1$	0,2	[17]	[19]
	20			-1,6			-0,9	[18]	[18]
Ga $L_{\alpha}$	25	0,367	$\pm 0,1$	-0,5	0,552	$\pm 0,1$	0	[17]	[19]
	25			-2,5			0	[17]	[19]
	10	0,233	$\pm 0,2$	-3,0	0,476	$\pm 0,2$	-1,1	[18]	[18]
	10			16,3			-3,8	[17]	[20]
	15			2,6			0	[18]	[18]
	15	0,170	$\pm 0,2$	-0,6	0,461	$\pm 0,2$	-0,8	[17]	[21]
	15			32,9			-4,8	[17]	[20]
	15			7,1			1,3	[18]	[18]
							0	[17]	[21]

В стандартной программе нами использовано значение выхода флуоресценций для As  $K_{\alpha}$   $\omega = 0,617$  [23]. Эта величина превосходит обычно рекомендуемые для КРСМА значения  $\omega : 0,587$  [21],  $0,53$  [24],  $0,588$  [25]. В программе FRAME используется величина  $\omega(\text{As } K_{\alpha}) = 0,546$ . Из-за малости этой величины и получаются значения  $k_{\text{теор}}$  ниже измеренных. В случае  $K_{\alpha}$ -излучения GaSb и Ga самое большое различие между программами FRAME и стандартной возникает при вычислении поправок на поглощение. Анализ показал, что формула Филибера, используемая для вычисления фактора поглощения по стандартной программе, дает несколько лучшие результаты, чем модифицированная формула в программе FRAME.



Таблица 8

Результаты КРСМА твердых растворов  $\text{AlGaAsSb}(\text{AlGaSb})$  при измерении интенсивностей разных ХРИ

Номер образца	ХРИ для определения		$E_0$ для определения, кэВ		Состав твердого раствора	
	$x$	$y$	$x$	$y$	$x$	$y$
1	Al $K_\alpha$	—	10	—	0,408	—
	Ga $K_\alpha$	—	20	—	0,408	—
2	Al $K_\alpha$	As $K_\alpha$	20	20	0,439	0,022
	Ga $K_\alpha$	"	20	20	0,438	0,022
3	Al $K_\alpha$	As $K_\alpha$	10	20	0,430	0,027
	Ga $K_\alpha$	"	20	"	0,432	0,027
	Ga $L_\alpha$	"	10	"	0,430	0,027
4	Ga $K_\alpha$	As $K_\alpha$	20	"	0,277	0,009
	"	As $L_\alpha$	"	15	0,277	0,009

Для Ga  $L_\alpha$  самой существенной является поправка на поглощение. По данным табл. 6 и 7 можно оценить для Ga  $L_\alpha$  следующие значения коэффициентов массового поглощения ( $\text{см}^2/\text{г}$ )  $\mu_{\text{Ga}}^{\text{Ga } L_\alpha} \simeq 1350$ ,  $\mu_{\text{As}}^{\text{Ga } L_\alpha} \simeq 1800$  и  $\mu_{\text{Sb}} \simeq 8300$ . Самыми близкими к этим значениям являются данные [20], которыми мы обычно пользовались при вычислении поправки  $\rho_A$ . При вычислении поправок для  $K_\alpha$ -излучения нами использовались значения  $\mu$  из [19].

Приведем еще результаты некоторых сравнительных анализов твердых растворов  $\text{AlGaSb}$  и  $\text{AlGaAsSb}$ , показывающие достигнутую нами точность КРСМА (табл. 8).

### Улучшение пространственного разрешения КРСМА методом свертки

При рассмотрении вопроса о пространственном разрешении КРСМА в его стандартном виде было показано, что достичь в твердых растворах  $\text{AlGaAsSb}(\text{AlGaSb})$  поперечной локальности  $L_\perp < 1,5$  мкм весьма трудно. Существует ряд специальных методик для улучшения пространственного разрешения рентгеновского микроанализа. В [26] предложен способ КРСМА в сочетании с послойным снятием с объекта тонких слоев контролируемой толщины, например, при помощи анодного окисления. В [27] приведена методика КРСМА субмикронных слоев на толстых подложках, основанная на вариации энергии электронов зонда при измерении интенсивности ХРИ. Недостатками первой методики являются как ограниченное пространственное разрешение, особенно при измерении ХРИ элемента со средним атомным номером в легкой матрице, так и разрушающий способ анализа. Вторая методика позволяет также определить распределение концентрации элементов по толщине образца. Она применима с хорошей точностью до толщин слоев  $h \leq 0,5$  мкм (при максимальной величине  $E_0 = 50$  кэВ). В случае увеличения  $h$  ошибки определения состава в глубине слоя быстро растут. Значит, эта методика не подходит для многослойных гетероструктур, имеющих суммарную толщину  $\sim 10$  мкм. В [28] предложена методика рентгеновского микроанализа слоев субмикронной толщины, которая базируется на теоретических расчетах распределения ХРИ по глубине объекта методом Монте-Карло. Методика связана с громоздкими расчетами и требует примене-



ния больших ЭВМ. Она подходит, по-видимому, лучше для определения калибровочных кривых при определении состава тонкого слоя, имеющего достаточно резкие гетеропереходы и не имеющего градиента состава поперек слоя. В [29] сделана попытка получения распределения компонентов на границах разных фаз в сплавах металлов методом свертки примененного к результатам рентгеновского микроанализа. На наш взгляд эта методика перспективна при изучении распределения основных компонентов твердых растворов, выращенных методом жидкостной эпитаксии. Проще использовать метод свертки в случае, если эффекты вторичной флуоресценции и изменения  $L_{\perp}$  вдоль линии сканирования малы. Эти условия выполнены для гетеропереходов GaSb—AlGaAsSb (AlGaSb).

Экспериментальную кривую распределения какого-либо элемента в твердом растворе получают измерением по точкам интенсивности ХРИ этого элемента поперек скола. Такую кривую можно найти и теоретически, исходя из предполагаемого распределения элемента. Для этого надо найти свертку этого распределения и аппаратурной функции. В качестве последней, часто называемой функцией зонда, в данном случае является функция Гаусса, описывающая распределение рассеянных электронов в объекте,

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \gamma L_{\perp}} \exp \left[ -r^2 / (2 \gamma^2 L_{\perp}^2) \right], \quad (14)$$

где  $r$  — длина радиус-вектора,

$\gamma$  — коэффициент, связывающий дисперсию нормального распределения  $\sigma$  с  $L_{\perp}$ .

Совпадение полученной таким образом кривой свертки с измеренной

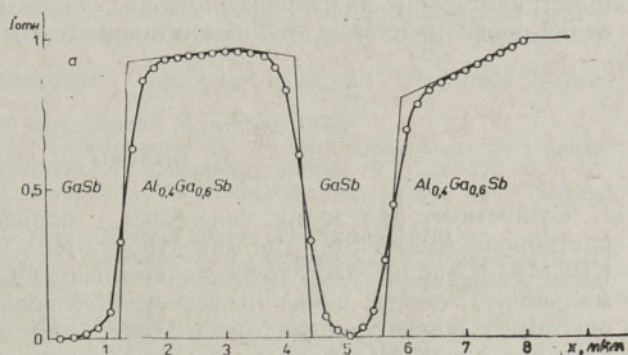
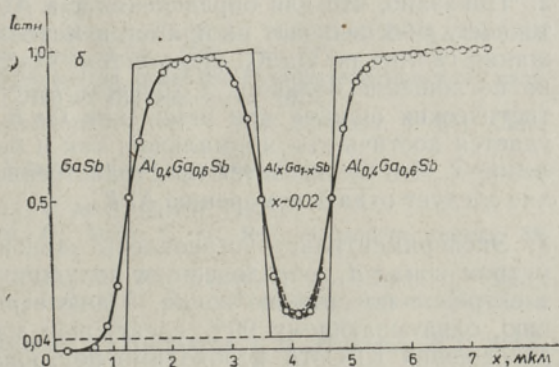


Рис. 8. Распределение алюминия в двух гетероструктурах, выявленное при помощи метода свертки: активная область соответствует чистому арсениду галлия (а) и твердому раствору с  $x \approx 0.02$  (б). Кружочками обозначено измеренное распределение ХРИ  $AlK_{\alpha}$  поперек слоев, ломаная кривая — предполагаемое истинное распределение алюминия, сплошная кривая — функция, полученная сверткой предполагаемого истинного распределения алюминия и функции зонда.





кривой распределения элемента является критерием соответствия предполагаемого распределения действительности. Для достижения совпадения кривых варьируют предполагаемое распределение элемента. На рис. 8 приведены распределения алюминия, определенные экспериментально нами поперек скола в двух гетероструктурах. Условия измерений:  $E_0 = 10$  кэВ,  $i_0 = 5 \cdot 10^{-9}$  А ( $L_{\perp} = 1,5$  мкм) (а),  $E_0 = 13$  кэВ,  $i_0 = 3 \cdot 10^{-8}$  А ( $L_{\perp} = 1,7$  мкм) (б). Используемая при расчетах кривых сверток величина шага  $l = 0,2$  мкм определяет наименьшую теоретическую ширину переходной области в гетеропереходе. Из рис. 8, а видно, что правый гетеропереход  $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{Sb}-\text{GaSb}$  имеет  $l = 0,4$  мкм. Переходная область в остальных гетеропереходах как на рис. 8, а, так и на рис. 8, б, не превышает 0,2 мкм. Состав среднего слоя, как это можно видеть по рис. 8, б, соответствует не чистому антимониду галлия, а твердому раствору  $x \simeq 0,02$ . Малые отклонения от этой величины приводят уже к заметному расхождению между кривой свертки и экспериментальными точками. Это видно из рис. 8, б, где пунктирные кривые сверток относятся к значениям  $x = 0,025$  (верхняя) и  $x = 0,015$  (нижняя кривая) к активной области. Так, нам удалось улучшить пространственное разрешение КРСМА более чем в 7 раз. Благодаря этому можно было найти более реальное распределение основных компонентов в эпитаксиальных слоях. Например, было показано, что в некоторых случаях распределение алюминия (а тем самым и показателя преломления) в эмиттерных слоях может быть сильно асимметричным относительно середины активной области. Возможность выявления такой асимметрии представляет большой интерес при разработке оптоэлектронных приборов с гетеропереходами.

Дальнейшее совершенствование процедуры распределения элементов и уменьшения шага при расчетах свертки может еще более улучшить пространственное разрешение метода. Так возникает возможность уточнения профиля состава тонких эпитаксиальных слоев.

## Выводы

1. Существует ряд задач, связанных с определением состава твердых растворов  $\text{AlGaAsSb}$ , где не требуются предельные возможности КРСМА, а вполне достаточно точности на уровне названной нами нормальной. Точности, названные нами повышенными нужны для решений некоторых более специфических задач, таких как выявление разницы в составах слоев  $\text{AlGaAsSb}$  на  $\text{GaSb}$ , обеспечивающих полное согласование параметров решеток при 300 К или при температуре эпитаксии.

2. Показано, что для определения  $x$  в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  более высокую точность обеспечивает не прямое измерение  $\text{Al } K_{\alpha}$ , а определение содержания галлия по  $\text{Ga } K_{\alpha}$ . Дело в том, что при измерении  $\text{Al } K_{\alpha}$  поправка на поглощение большая, а точность ее определения мала. Анализ статистических ошибок при измерении  $\text{Ga } K_{\alpha}$  показывает, что этим путем удастся достичь как нормальной, так и повышенной точности в определении  $x$ . Что же касается пространственного разрешения, то предпочтение следует отдать измерению  $\text{Al } K_{\alpha}$ .

3. Экспериментально установлены зависимости между током  $i_0$  и диаметром зонда  $d_1$ , определенным полушириной распределения плотности электронов по сечению зонда, и диаметром  $d_2$ , соответствующим сечению, охватывающему 99% электронов зонда. Для оценки поперечного разрешения КРСМА необходимо пользоваться диаметром  $d_2$ .



4. С большой точностью измерены отношения интенсивностей  $k_{\text{эксп}}$  для  $\text{Ga } K_{\alpha}$  и  $\text{Ga } L_{\alpha}$  на  $\text{GaSb}$  и  $\text{GaAs}$ . Исходя из  $k_{\text{эксп}}$  определены корректные поправки  $ZAF$ . С использованием этих данных уточнены поправки  $ZAF$  для более длинноволнового рентгеновского излучения ( $\text{Al } K_{\alpha}$  и  $\text{As } L_{\alpha}$ ), применяемого в анализе состава твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ .
5. Показано, что методом свертки удается довести поперечное разрешение КРСМА в твердых растворах  $\text{AlGaAsSb}$  до значения не превышающего 0,2 мкм.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Конников С. Г., Сидоров А. Ф. Электронно-зондовые методы исследования полупроводниковых материалов и приборов. М., «Энергия», 1978.
2. Аарик Я., Бергманн Я., Долгинов Л., Дружинина Л., Лыук П., Мильвидский М., Саммелсельг В., Фридентал Я., Хансен К., Югова Т. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 33, № 1, 1—13 (1984).
3. Аарик Я. А., Бергманн Я. В., Вирро А. Л., Лыук П. А., Саммелсельг В. А., Фридентал Я. К. Тез. докл. III-й всесоюзной конференции по физическим процессам в полупроводниковых гетероструктурах, 7—9 июня 1982, Одесса, т. I. Одесса, 1982, 15—17.
4. Аарик Я., Бергманн Я., Вирро А., Лыук П., Саммелсельг В., Фридентал Я. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 30, № 4, 395—396 (1981).
5. Аарик Я., Бергманн Я., Вирро А., Лыук П., Саммелсельг В., Фридентал Я. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 33, № 1, 128—130 (1984).
6. Мильвидский М. Г. Итоги науки и техники. Электроника и ее применение, ВИНТИ, 11, 105—141 (1979).
7. Ancey, M., Bastenaire, F., Tixier, R. J. Phys. D: Appl. Phys., 10, 817—830 (1977).
8. Мильвидский М. Г. Физика сложных полупроводниковых материалов. По мат. 9-й зимней школы Ленингр. ФТИ АН СССР по физике полупроводников. Л., 1979, 127—160.
9. Аарик Я. А., Бергманн Я. В., Вирро А. Л., Лыук П. А., Саммелсельг В. А., Фридентал Я. К. Тез. докл. III-й всесоюзной конференции по физическим процессам в полупроводниковых гетероструктурах, 7—9 июня 1982, Одесса, т. II. Одесса, 1982, 17—19.
10. Практическая растровая электронная микроскопия. (Ред. Дж. Гоулдстейн, Х. Якович). М., «Мир», 1978.
11. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М., «Мир», 1979.
12. Гарцман К. Г., Дедкаев Т. Т. Аппаратура и методы, рентгеновского анализа, вып. 21, ЛНПО «Буревестник». Л., «Машиностроение», 1978, 23—27.
13. Heinrich, K. F. J. Electron Beam X-ray Microanalysis, New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1981.
14. Kanaya, K., Okuyama, S. J. Phys. D: Appl. Phys., 5, 43—58 (1972).
15. Арсентьев И. Н., Гарбузов Д. З., Годлиник Т. Б., Конников С. Г., Румянцев В. Д., Третьяков Д. Н. Мат. конф. «Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок». Новосибирск, 1977, 268—272.
16. Большев Л. М., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. М., «Наука», 1965.
17. Heinrich, K. F. J., Myklebust, R. L., Yakowitz, H., Rasberry, S. D. NBS Techn. Note 719. Washington D. C., USA, Nat. Bur. Stand., 1972.
18. Yakowitz, H., Myklebust, R. L., Heinrich, K. F. J. NBS Techn. Note 796. Washington D. C., USA, Nat. Bur. Stand., 1973.
19. Heinrich, K. F. J. In: The Electron Microprobe (Eds. McKinley, T. D., Heinrich, K. F. J., Wittry, D. B.). New York, Wiley, 1966, 296—377.
20. Таблицы полных массовых коэффициентов ослабления характеристического излучения. Ред. Комяк Н. И. Л., ЛНПО «Буревестник», 1978.
21. Veigel, W. J. In: Handbook of Spectroscopy, vol. 1 (Ed. Robinson, J. W.). Cleveland, Oh., CRC Press, 1974.
22. Deway, R. D. Handbook of X-ray and Microprobe Data. Oxford, Pergamon Press, 1969.
23. Freund, H. V. X-ray Spectrometry, 4, № 2, 90—91 (1975).
24. Fink, R. W., Jopson, R. C., Mark, H., Swift, C. D. Rev. of modern physics, 38, № 3, 513—540 (1966).
25. Bambynek, W., Crasemann, B., Fink, R. W., Freund, H.-U., Mark, H., Swift, C. D., Price, R. E., Venugopala Rao, P. Rev. of modern physics, 44, № 4, 716—808 (1972).
26. Дорохов А. Н., Рояк А. Я., Мазалов Л. Н., Емельянов А. В., Юделевич И. Г. ЖАХ, 34, № 12, 2382—2386 (1979).



27. Бернер А. И., Гимельфарб Ф. А., Костылева О. П., Тарасов В. К. Зав. лаборатория, 47, № 9, 48—53 (1981).
28. Гунько Н. А., Конников С. Г., Попова Т. Б., Тропп Э. А. Автометрия, 6, 45—53 (1980).
29. Gilmour, J. B., Purdy, G. R., Kirkadly, J. S. Met. Trans. 13, 3213—3221 (1972).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

J. AARIK, J. BERGMANN, HELGI KELLE,  
P. LOUK, V. SAMMELSELG, J. FRIEDENTHAL

#### POOLJUHTIDE TAHKETE LAHUSTE $\text{AlGaAsSb}$ ( $\text{AlGaSb}$ ) KVANTITATIIVNE RÖNTGENSPEKTRAAL-MIKROANALÜÜS

Töös on komplekselt käsitletud tahkete lahuste  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ) koostise määramist nendes sisalduvate elementide karakteristikliku röntgenikiirguse abil, mis tekib objekti lokaalsel ergastamisel kiirete elektronidega. On uuritud analüüsi ruumilist lahutusvõimet, mõõdetavate karakteristiklike kiirguste intensiivsuse statistilisi vigu, ZAF-parandite täpsust, mõõtmisrežiimide ja võrdlusetalonide valikut ning teisi küsimusi, mille põhjal on välja töötatud tahkete lahuste mikroanalüüsi metoodika. Kasutades nn. sidumi meetodit õnnestus analüüsi ristilahutusvõimet suurendada 0,2  $\mu\text{m}$ -ni.

J. AARIK, J. BERGMANN, HELGI KELLE,  
P. LOUK, V. SAMMELSELG, J. FRIEDENTHAL

#### QUANTITATIVE X-RAY MICROANALYSIS OF $\text{AlGaAsSb}$ ( $\text{AlGaSb}$ ) SOLID SOLUTIONS

The interrelated aspects of quantitative X-ray microanalysis of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ), such as statistical accuracy for the determination of the composition, spatial resolution of the method, calculation of ZAF correction factors, the choice of the characteristic X-ray radiation line, standards and the regime of the analysis, are considered. To improve the accuracy of the analysis,  $\text{GaK}_\alpha$  and  $\text{AsK}_\alpha$  X-ray lines are recommended for the determination of  $x$  and  $y$ , respectively. It is shown that, on the other hand, a higher spatial resolution is possible when  $\text{AlK}_\alpha$  and  $\text{AsL}_\alpha$  lines are used.

Basing on the measured relations of X-ray intensities from the specimen ( $\text{GaSb}$  and  $\text{GaAs}$ ) and from the standard ( $\text{Ga}$ ), the calculated ZAF factors for  $\text{GaK}_\alpha$  and  $\text{GaL}_\alpha$  radiation are verified. A simple formula that takes into account the diameter of the electron probe is proposed for the estimation of the spatial resolution of X-ray microanalysis. By using the convolution technique, the resolution of X-ray microanalysis is improved, reaching values up to 0,2  $\mu\text{m}$ .