

Badania półprzewodnikowych roztworów stałych za pomocą sond elektronowych i jonowych *

Wraz z szybkim rozwojem techniki półprzewodnikowej oraz wzrostem wymagań kontroli lokalnych obszarów struktur i materiałów, coraz szerzej do pomiarów stosuje się mikrosondy elektronowe i jonowe, wykorzystujące zaogniskowane wiązki naładowanych cząstek. W Państwowym Instytucie Rzadkich Metali /Giredmiet/ prowadzone są intensywne badania możliwości stosowania lokalnej analizy rentgenospektralnej / LARS /, mikrokatodoluminescencji /MKL / i mikroanalizy jonowej /MAJ/ [1]. Metody te najczęściej stosowane są w badaniach półprzewodnikowych roztworów stałych.

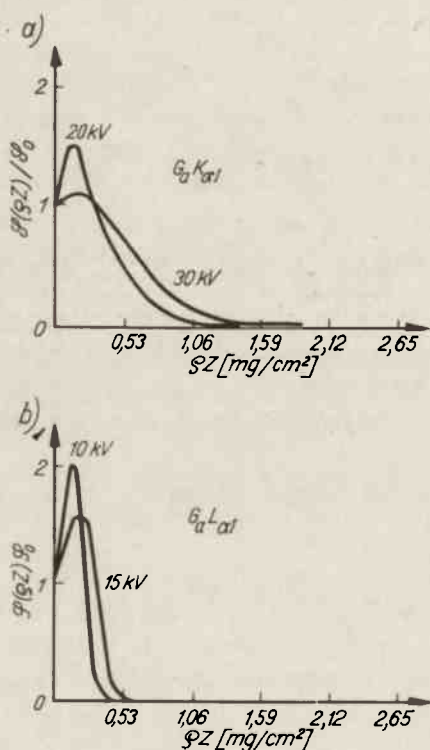
Stosując metodę lokalnej analizy rentgenospektralnej / LARS / prowadzono przede wszystkim badania chemicznej topologii materiałów półprzewodnikowych, tj. niejednorodności przestrzennej ich składu, która może być zarówno wynikiem świadomej działalności dla otrzymania założonych właściwości fizycznych, jak i niedoskonałości procesu technologicznego. Badając roztwory stałe o ograniczonej rozpuszczalności dla objętościowych monokryształów krzemu i arsenku galu określono charakter naruszeń homogenności, w zależności od typu domieszki i odchylenia od stechiometrii roztworu [2,3].

Znając skład wytrąceń przeprowadzono ocenę oddziaływania międzatomowego systemu "sieć krystaliczna - domieszka". Na przykład w domieszkowanym tellurem arsenku galu zaobserwowano wydzielenia o składzie bliskim eutektyce $Ga_2Te_3 - GaTe$, co potwierdziło obliczenia termodynamiczne, wskazujące na tendencję do powstawania tellurków galu. Na podkreślenie zasługuje fakt, że naruszenie homogenności w silnie domieszkowanych kryształach następuje jeszcze przed osiągnięciem granicznej rozpuszczalności domieszki. Z tego powodu nie są określone rzeczywiste, lecz jedynie efektywne współczynniki rozdzielenia.

Badając metodę lokalnej analizy / LARS / warstwy epitaksjalne roztworów stałych o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności, otrzymane tak z fazy gazowej, jak i z fazy ciekłej, określono specyfikę niejednorodności rozkładu koncentracji domieszki. Badano na przykład powstawanie "prążków wzrostu" w warstwach $GaAs_{1-x}P_x$ na

* Praca przygotowana na Konferencję Naukową nt. "Otrzymywanie i własności fizyczne związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych" /Cetuń, 7-9.X.1975/

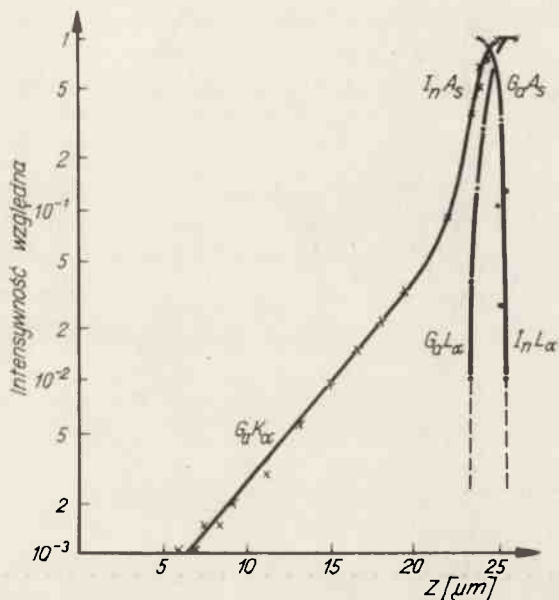
GaAs, otrzymanych w procesie epitaksji z fazy gazowej [4]. W badaniach tego typu istnieją liczne trudności metodyczne, związane z określeniem właściwego profilu koncentracji w warstwie przejściowej; wymaga to prawidłowej oceny obszaru, w którym przeprowadzane są pomiary rentgenospektralne. Wielkość tego obszaru zależy od energii padających elektronów i od efektów wzbudzenia fluorescencyjnego. Dla oceny obszaru emisji promieniowania rentgenowskiego określono zależność promieniowania rentgenowskiego od głębokości, poprzez różniczkowanie graficzne rozkładu intensywności promieniowania w obszarze szlifu skośnego heterostruktury Ge - GaAs.



Rys. 1. Rozkłady intensywności charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla GaK_{α} /a/ i GaL_{α} /b/ w funkcji głębokości

Rysunek 1a ilustruje rezultaty uzyskane przez C.A.Dicmana i T.A. Kuprianową dla twardej linii GaK α [5]. Na rysunku 1b przedstawione są nasze dane dla linii miękkiej GaL α [6].

Wykazano, że wielkość obszaru badanego zmienia się zasadniczo w zależności od energii padających elektronów i przy niskich napięciach przyspieszających /10 - 15 kV/ może być mniejsza od 1 μm .



Rys. 2. Rozkłady galu i indu w obszarze heterozłącza InAs - GaAs

Szczególnie silny wpływ wzbudzenia fluorescencyjnego na wielkość obszaru badanego występuje w heterostrukturach InAs - GaAs, w których promieniowanie charakterystyczne AsK α , emitowane z warstwy InAs, indukuje w podłożu z arsenku galu promieniowanie galowe serii K. Dlatego kontrolując obszar przejściowy rozkładu galu w warstwie InAs i analizując linię GaK α , obserwuje się znaczne jego "rozmycie" / rys. 2/. W tym przypadku właściwą ocenę można przeprowadzić wykorzystując znacznie słabszą linię GaL α . Prawdliwość rozkładu koncentracji w obszarze przejściowym, którego szerokość jak widać na rys. 2 wynosi 2 μm , potwierdziły wyniki mikroanalizy jonowej. Aby zatem otrzymać rzeczywisty rozkład koncentracji w strukturze z silną fluorescencją konieczne jest przejście na słabsze, niefluoryzujące linie. Pozwala to jednocześnie na obniżenie energii elektronów padających, a przez to i na zmniejszenie badanego obszaru, co znacznie polepszy "lokalność" pomiarów.

Maleje przy tym co prawda intensywność charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, ale ze względu na jeszcze większy spadek intensywności promieniowania "hamowania", zależna od stosunku sygnał - szum w szeregu przypadków kontrastowość linii nawet wzrasta, co zwiększa czułość pomiarów. Zmieniając więc energię padających elektronów oraz obszar emisji promieniowania rentgenowskiego, można sterować "lokalnością" pomiarów rentgenospektralnych.

Należy przy tym zwrócić uwagę na specyfikę lokalnej analizy rentgenospektralnej półprzewodnikowych roztworów stałych związków $A^{II} B^{VI}$ i $A^{IV} B^{VI}$. Jest ona związana z niskim przewodnictwem cieplnym tych materiałów /rzędu $0,01 \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ /, a co za tym idzie, z koniecznością ograniczenia energii wiązki i jej gęstości prądowej. Dokładność pomiarów nie przekracza w tym przypadku 5 - 10%, co jest związane z ich ograniczoną powtarzalnością. Dla lokalnej analizy rentgenospektralnej charakteryzuje ją współczynnik wariacji rezultatów pomiarów W , określany rozkładem błędów przypadkowych:

$$W^2 = \frac{\frac{- \text{próbka}}{N \text{ sygnał}} + \frac{- \text{próbka}}{N \text{ szum}}}{n \text{ próbka} \left(\frac{- \text{próbka}}{N \text{ sygnał}} - \frac{- \text{próbka}}{N \text{ szum}} \right)^2} + \frac{\frac{- \text{wzorec}}{N \text{ sygnał}} - \frac{- \text{wzorec}}{N \text{ szum}}}{n \text{ wzorec} \left(\frac{- \text{wzorec}}{N \text{ sygnał}} - \frac{- \text{wzorec}}{N \text{ szum}} \right)^2}$$

gdzie:

$$n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n N_i,$$

$$N_i = I_i \cdot \tau_i,$$

I_i - intensywność promieniowania rentgenowskiego, odpowiednio dla sygnału i szumu próbki i wzorca,

τ_i - czas pomiaru,

n - ilość pomiarów próbki i wzorca.

Jedną z możliwości zwiększenia dokładności pomiarów takich materiałów, jak np. $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}$, jest zwielokrotnienie ilości pomiarów $/n/$, pod warunkiem, że przypadkowe błędy związane z aparaturą, przygotowaniem próbek i ich niejednorodnością są znacznie niższe, od założonej wartości współczynnika wariacji. W naszym przypadku nie udało się zmniejszyć błędów związanego z aparaturą poniżej 3% /dla stanowiska JXA-3A z 1966 r./.. Można go jednak znacznie zredukować w badaniach prowadzonych na bardziej nowoczesnych stanowiskach / np. typu Camebax z r. 1974, produkcji firmy Cameca z Francji/.

Ze względu na zanieczyszczenia powierzchni próbek trudne wydaje się zwiększenie czasu pomiaru $/\tau_i/$; podczas długotrwałych pomiarów na powierzchni badanych próbek osadzają się bowiem produkty rozkładu resztkowych par oleju pomp dyfuzyjnych.

Intensywność promieniowania rentgenowskiego I / związana jest z parametrami sondy elektronicznej następującą empiryczną zależnością:

$$I \sim c \cdot J (E_0 - E_c)^n, \quad (2)$$

gdzie: J - prąd sondy (A),

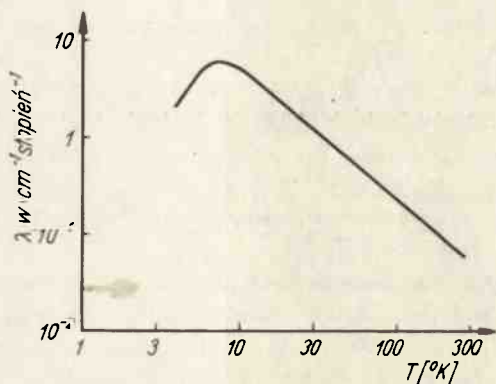
E_0 - energia padających elektronów [keV],

E_c - krytyczny potencjał jonizacji analizowanej linii [keV],

c - constata

$n = 2$ dla $E_0 / E_c \leq 6$.

Dla wybranych przez nas warunków pomiarów $E_0 = 15$ keV, $J = 2 \cdot 7 \cdot 10^{-8}$, a intensywność promieniowania rentgenowskiego dla próbek $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ wynosiła dla linii $CdL_{\alpha} \sim 1 \div 2 \cdot 10^3$ imp/min, dla $HgM_{\alpha} \sim 2 \div 4 \cdot 10^1$ imp/min, dla $TeL_{\alpha} \sim 5 - 8 \cdot 10^3$ imp/min / E_c dla poszczególnych linii wynosiło odpowiednio 4,0, 3,6 i 5,0 keV/.



Rys. 3. Zależność przewodnictwa cieplnego CdTe od temperatury

Dla zwiększenia I , należy więc zwiększyć J i E_0 . Z powodu niskiego przewodnictwa cieplnego, wraz ze zwiększeniem tych parametrów, próbki jednak ulegają zniszczeniu, ponieważ zasadnicza część energii wiązki podającej jest rozpraszana w postaci drgań cieplnych siatki krystalicznej. Naparowanie na próbkę cienkiej warstwy materiału o wysokim przewodnictwie cieplnym nie daje zauważalnej poprawy, ponieważ wzrost inten-

sywności związanej ze zwiększeniem gęstości prądu kompensuje w znacznym stopniu dodatkowe pochłanianie analizowanego promieniowania w warstwie naporowanej. Interesującą wydaje się możliwość zwiększenia składowej fononowej przewodnictwa cieplnego poprzez obniżanie temperatury próbek do ok. 10° K /rys. 3/. Wzrasta przy tym, średnio o rząd, intensywność analizowanych linii promieniowania rentgenowskiego, co znacznie zwiększa dokładność pomiarów. Wydaje się, że po odpowiednim przystosowaniu aparatury, metoda ta może być perspektywiczna dla analizy całego szeregu materiałów o niskim przewodnictwie cieplnym.

Nie omawiając bardziej szczegółowo badań rentgenospektralnych, rozpatrzmy jeszcze jedną z metod pomiarów wykorzystujących sondę elektronową - mikrokatodoluminescencję, tj. emisję promieniowania elektromagnetycznego w widzialnej części widma przy działaniu na półprzewodnik zogniskowanej wiązki elektronów. Opracowanie tej metody rozpoczęto od skonstruowania odpowiedniej aparatury. W tym celu przygotowano specjalną przystawkę do standardowego rentgenowskiego mikroanalizatora typu JXA - 3A, firmy japońskiej Jeol, w którym wiązka może być zogniskowana do średnicy poniżej 1 μm przy energii padających elektronów 5 - 50 keV [8]. Wykorzystując optykę zwierciadlaną i odpowiednie okienka z szafiru, skonstruowano układ optyczny wyprowadzający promienie z mikroanalizatora /rys. 4/. Pozwala on na rejestrację widma promieniowania, ograniczoną tylko przepuszczalnością okienek szafirowych /0,2 - 5,5 μm/.

Zakres ten stosunkowo łatwo może być rozszerzony w bardziej długofalową część widma. Dla zwiększenia czułości rejestracji słabych sygnałów zastosowano modulację wiązki elektronowej za pomocą płytek odchyłających, umieszczonych przed przestoną soczewki obiektywu. Stosując skanning wiązki elektronowej można obserwować przy powiększeniu od 300 do 2400 razy zarówno monochromatyczne, jak i integralne odwzorowania katodoluminescencyjne. Jednocześnie, przy jednakowym powiększeniu, obserwacja w obrazie elektronów wtórnych i w obrazie katodoluminescencyjnym, pozwala na jednoznaczne porównanie topografii próbki ze zmianami intensywności katodoluminescencji.

Metoda mikrokatodoluminescencji znacznie rozszerza możliwość zastosowania mikroanalizy za pomocą wiązki elektronowej.

Pozwala bowiem na pomiary koncentracji domieszek w półprzewodnikach ze znacznie większą czułością /w odróżnieniu od mikroanalizy rentgenospektralnej nie występuje tutaj promieniowanie tła/, oraz umożliwia lokalne pomiary całego szeregu parametrów fizycznych, takich jak intensywność rekombinacji promienistej, szerokość przerwy zabronionej, koncentracja i długość drogi dyfuzji nośników ładunku. Należy podkreślić, że informacja o badanej próbce znacznie rozszerza się przy jednoczesnej rejestracji promieniowania rentgenowskiego i katodoluminescencyjnego.

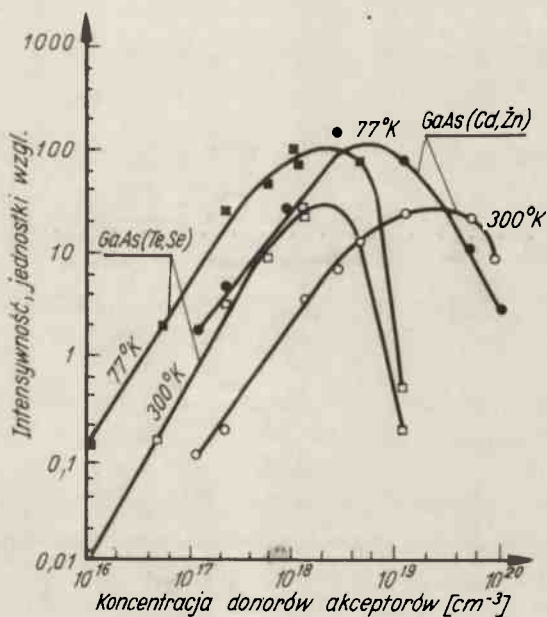
Podstawą mikrokatodoluminescencyjnej analizy domieszek w półprzewodnikach i ich roztworach stałych o ograniczonej rozpuszczalności, jest zależność intensywności energii maksimum i szerokości połówkowej pasma emisji krawędziowej promieniowania katodoluminescencyjnego od koncentracji nośników. Tak więc dla arsenku galu domieszkowanego tellurem intensywność pasma krawędziowego widma katodoluminescencji jest proporcjonalna do koncentracji nośników w przedziale koncentracji

$5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dla koncentracji nośników wyższej od $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ inten-

sywność promieniowania katodoluminescencyjnego osiąga maksimum i gwałtownie spada / rys.5/, co jest związane z powstawaniem dodatkowych kanałów rekombinacji niepromienistej. W zakresie $5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ma miejsce liniowa zależność pomiędzy intensywnością katodoluminescencji i koncentracją nośników; można ją wówczas oceniać wg wykresu kalibracyjnego.

Należy podkreślić, że intensywność katodoluminescencji zależy głównie od metody wytworzenia materiału oraz sposobu przygotowania próbek. Wykresy kalibracyjne powinny być przeto wykonane dla każdej metody otrzymywania materiału, a wszystkie próbki przygotowane w ten sam sposób.

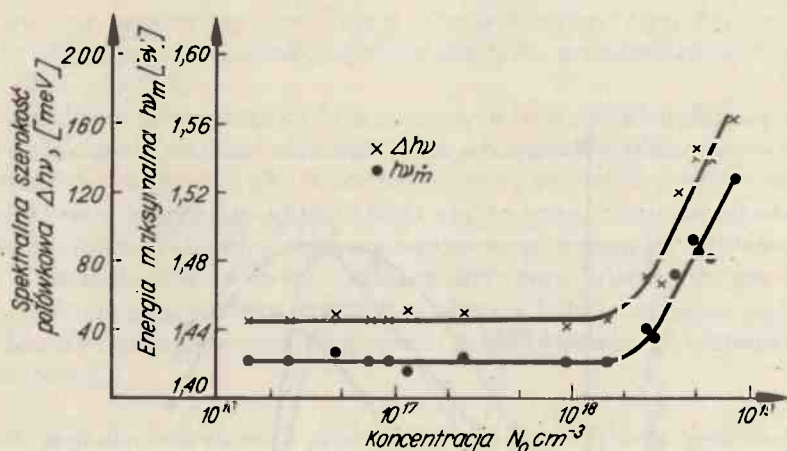
Równoległe ze wzrostem koncentracji nośników arsenku galu, domieszkowanym tellurem powyżej $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, obserwuje się systematyczne rozszerzanie się piku i przesunięcie maksimum pasma emisji krawędziowej. Fakt ten może być wykorzystany dla oceny koncentracji nośników w zakresie koncentracji $5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ /rys. 6/.



Rys. 5. Zależność intensywności katodoluminescencji od koncentracji nośników w GaAs

W arsenku galu typu p koncentracja domieszki odpowiada koncentracji nośników i z tego względu można określić koncentrację domieszki przy pomocy mikrokatodoluminescencji. W arsenku galu typu n, ze względu na tzw. "politropię", mającą miejsce przy wysokich koncentracjach domieszki, konieczne jest przeprowadzenie odpowiedniej korekcji. Dla GaAs zmieszanego z Te, "politropia" występuje dla koncentracji domieszki wyższej od $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Przy ocenie koncentracji z wykorzystaniem pomiarów intensywności promieniowania katodoluminescencyjnego można osiągnąć czułość do $10^{-4}\%$. Jest to jednak możliwe tylko dla przypadku domieszkania jedną domieszką i pod warunkiem, że nie jest ona domieszką amfoteryczną, tzn., że daje tylko jeden typ przewodnictwa; czułość pomiarów określona jest wówczas zawartością niekontrolowanych zanieczyszczeń kompensujących. W przypadku domieszek amfoterycznych, takich jak np. krzem w arsenku galu, informacja otrzymywana w wyniku pomiarów staje się niejednoznaczna.

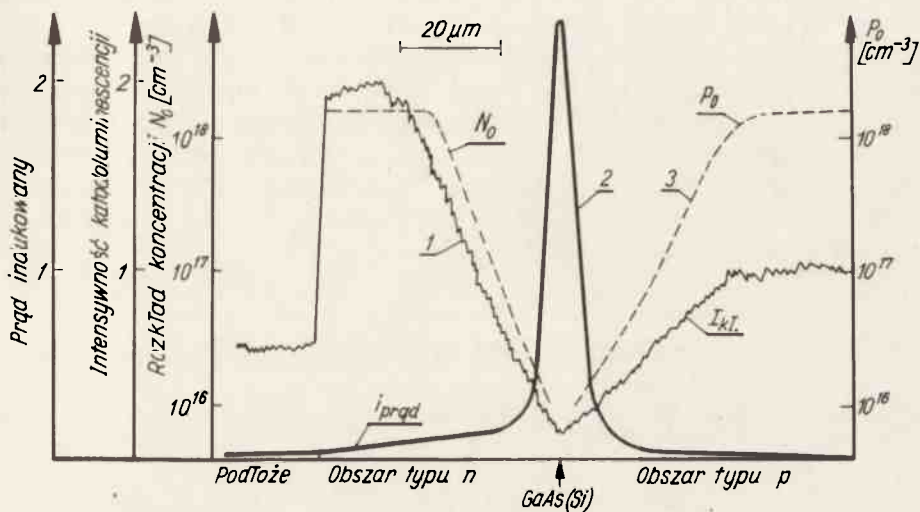


Rys. 6. Zależność szerokości i położenia spektralnego energii maksimum pasma krążdziowego promieniowania katodoluminescencyjnego od koncentracji nośników

Na rysunku 7 przedstawiono zmiany intensywności katodoluminescencji / 1 / , prądu indukowanego wiązką / 2 / i otrzymanej z pomiarów $C(V)$ koncentracji nośników / 3 / w obszarze złącza p-n.

W czasie wytwarzania w procesie epitaksji takiego złącza koncentracja krzemu praktycznie nie ulega zmianie, ale ze względu na zmiany temperatury w czasie wzrostu, krzem / w określonej temperaturze / z domieszki donorowej staje się domieszką akceptorową. Ze względu na kompensację, ilość swobodnych nośników maleje, osiągając w złączu p-n minimum, a następnie znów wzrasta. Taki właśnie charakter zmian w obszarze złącza p-n ma intensywność katodoluminescencji. Wynika to z faktu, że

jak już wspominaliśmy, jest ona proporcjonalna do koncentracji nośników, a nie atomów domieszki. Dlatego przy określeniu koncentracji domieszki za pomocą pomiarów katodoluminescencyjnych należy zachować ostrożność, zwracając uwagę na typ domieszki i jej poziom energetyczny w przerwie zabronionej oraz mechanizm rekombinacji promienistej. Wówczas dopiero koncentracja nośników może być oceniana jednoznacznie. Metoda ta jest szczególnie zalecana dla badań charakteru rozkładu nośników w półprzewodnikach niejednorodnych.



Rys. 7. Zmiany intensywności promieniowania katodoluminescencyjnego /1/ prądu indukowanego /2/ i otrzymanego z badań pojemnościowych rozkładu koncentracji nośników /3/ w obszarze złącza p-n GaAs/Si

Za pomocą przedstawionej metody można zatem kontrolować rozkład domieszki w obszarze złącza p-n, a dzięki badaniu niejednorodności promieniowania katodoluminescencyjnego - oceniać niejednorodność domieszkowania w obszarach defektów, takich jak np. dyslokacja czy "prążki wzrostu" itp.

Na rysunku 8, w obrazie elektronów wtórnych, przedstawiono powierzchnię GaAs z ujawnionymi dyslokacjami wzrostowymi i dyslokacjami wprowadzonymi poprzez deformację plastyczną.

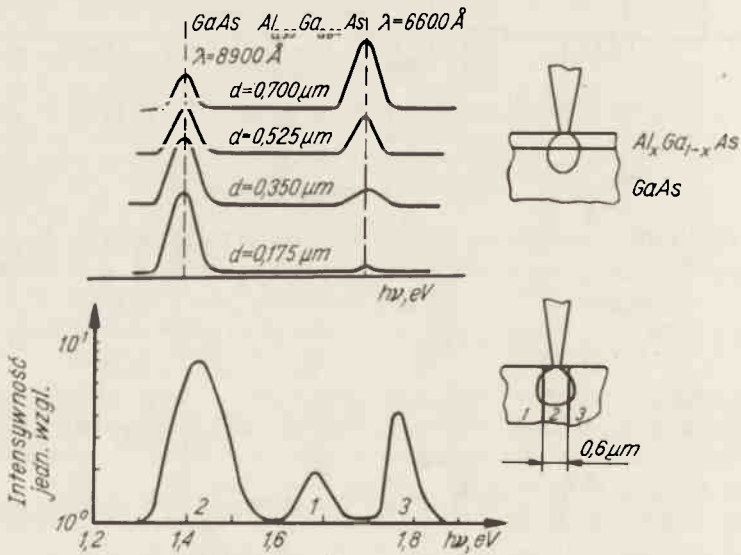
Na rysunku 8b pokazany jest ten sam fragment badanej powierzchni w integralnym odwzorowaniu katodoluminescencyjnym.

Daje się zauważyć, co jest zgodne z [9], że zmiana intensywności katodoluminescencji związana jest przede wszystkim z rozkładem domieszek w kryształach.

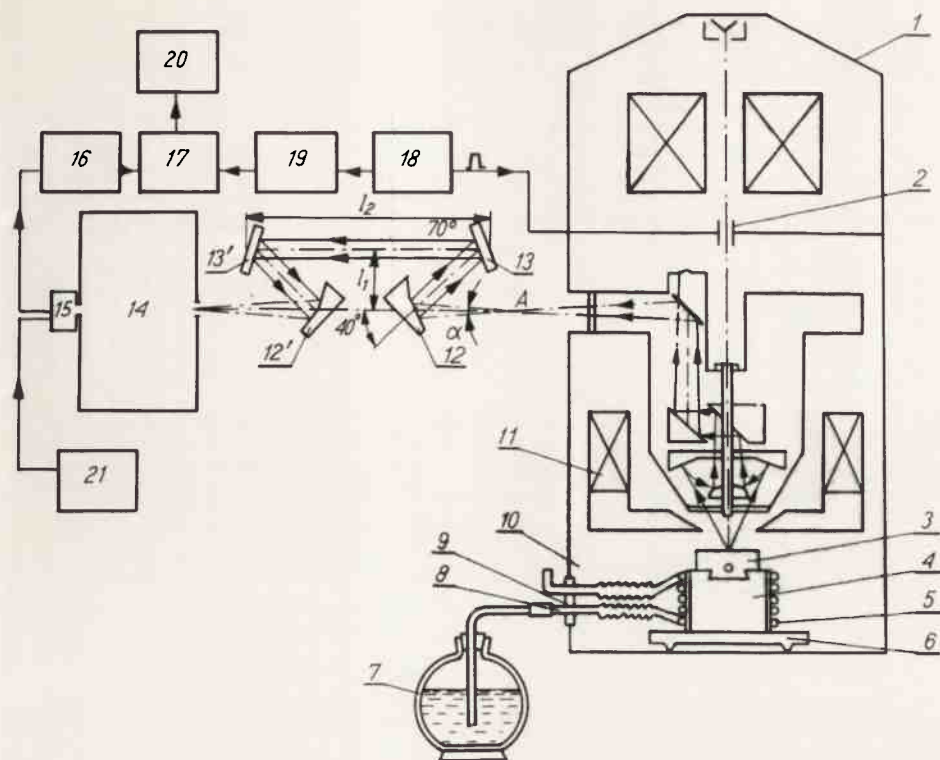
Na rysunku 9a przedstawiono fragment powierzchni GaAs / Te/ w obrazie elektronów wtórnych, a na rys. 9b w obrazie katodoluminescencyjnym. W obu przypadkach wyraźnie

widać ujawnione "prążki wzrostu". Na rysunku 9c pokazana jest ocena niejednorodności domieszkowania, przeprowadzona poprzez skanning liniowy na analizowanym fragmencie powierzchni.

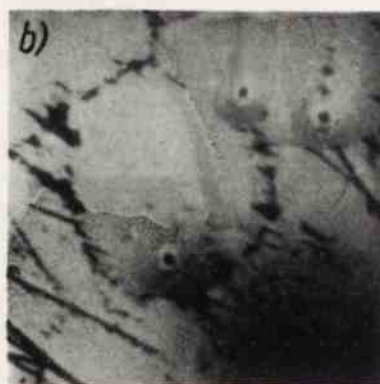
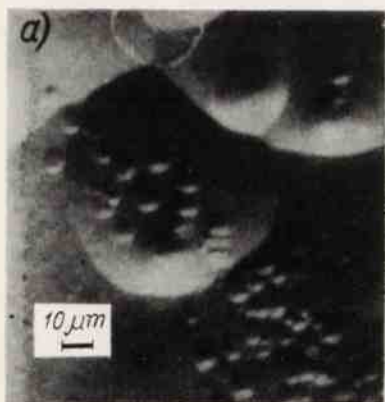
Niespotykane dotąd możliwości zastosowania metody mikrokatodoluminescencji zarysowują się przy badaniach quasi-binarnych układów półprzewodnikowych roztworów stałych, o wysokiej wzajemnej rozpuszczalności. W systemach takich, wraz ze zmianą składu, ulegają zmianie podstawowe właściwości fizyczne, a w szczególności szerokość przerwy zabronionej. Dla wielu półprzewodnikowych roztworów stałych zależność szerokości przerwy zabronionej od ich składu jest już dostatecznie zbadana. Dlatego dla materiałów o dużym prawdopodobieństwie rekombinacji promienistej można poprzez określenie z pomiarów krawędziowego pasma katodoluminescencji z dużą dokładnością oceniać skład szerokości przerwy zabronionej. O ile nie posiadamy wymaganej zależności, możemy ją otrzymać poprzez jednoczesną rejestrację promieniowania optycznego i rentgenowskiego, wykorzystując mikroanalizator z przystawką katodoluminescencyjną. Olbrzymią zaletą takiego wariantu analizy mikrokatodoluminescencyjnej jest duża dokładność oceny składu roztworu stałego. Jest to związane z faktem, że w badaniach tych znaczenie ma nie intensywność pasma krawędziowego promieniowania, lecz długość jego fali.



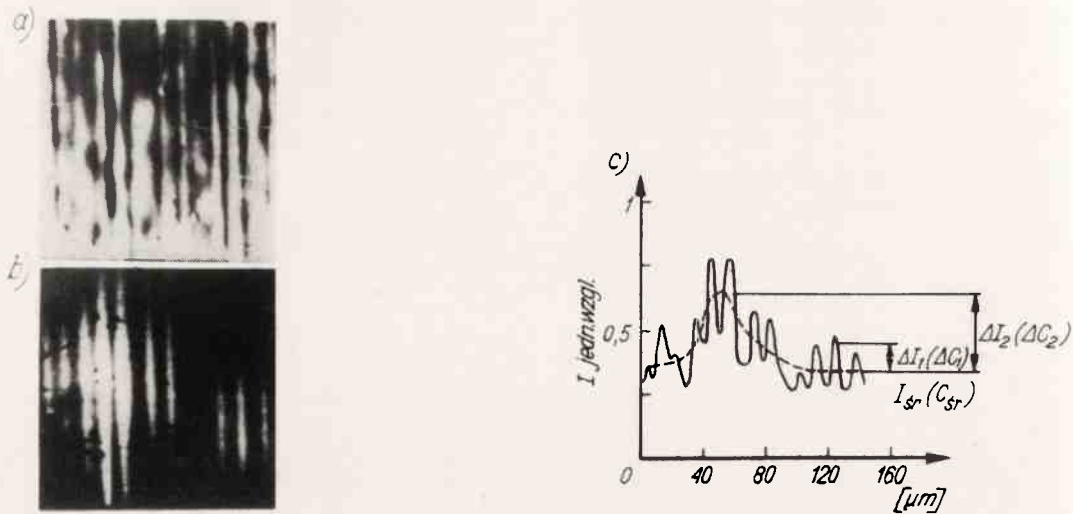
Rys. 10. Mikrokatodoluminescencyjna analiza spektralna warstw epitaksjalnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: /a/ w głąb próbki, /b/ na jej powierzchni



Rys. 4. Schemat układu przystawki katodoluminescencyjnej do mikroanalizatora rentgenowskiego



Rys. 8. Odzworowanie fragmentu powierzchni GaAs /Te/ z dyslokacjami wzrostowymi: /a/ w obrazie elektronów i /b/ w integralnym odzworowaniu katodoluminescencyjnym



Rys. 9. Odzworowanie fragmentu powierzchni GaAs /Te/ z "prążkami wzrostu": /a/ w obrazie elektronów wtórnych, /b/ w integralnym odzworowaniu katodoluminescencyjnym

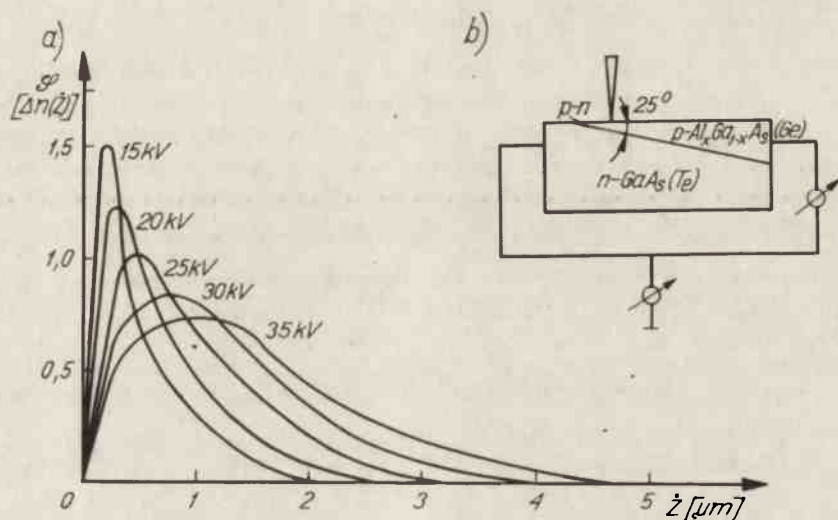


Rys. 11. Odzworowanie skaningowe struktury epitaksjalnej GaAs - Al_{x-1} Ga_x As - GaAs - Al_{x-2} Ga_(i=x-2) As w obrazie elektronów wtórnych i monochromatycznym obrazie katodoluminescencyjnym

Szczególnie celowe wydaje się stosowanie tej metody w przypadku cienkich warstw półprzewodnikowych roztworów stałych, których grubość jest mniejsza od średnicy obszaru wzbudzenia rentgenowskiego i katodoluminescencyjnego. Dla dokonania mikroanalizy rentgenowskiej tego typu warstw wymagana jest znajomość zależności intensywności promieniowania rentgenowskiego od grubości warstwy i dokładny pomiar grubości warstwy. Komplikuje to znacznie sam pomiar i obniża jego dokładność. Dokładność analizy mikrokatodoluminescencyjnej nie zależy natomiast od grubości warstwy, ponieważ zmienia się tylko intensywność promieniowania katodoluminescencyjnego, a nie długość fali.

Na rysunku 10 przedstawiono widmo promieniowania katodoluminescencyjnego warstwy i podłoża roztworu stałego $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{As}$ na podłożu GaAs. Jak można zauważyć, określające skład położenie spektralne obu pików, nie ulega zmianie przy zmianie grubości warstwy od 1750 do 7500 Å. Zmienia się tylko ich intensywność.

Zjawisko analogiczne można obserwować przy badaniu warstw przypowierzchniowych, których rozmiary są mniejsze od obszaru pobudzenia katodoluminescencyjnego. Na rysunku 10 przedstawiono także widmo katodoluminescencji dla przypadku, gdy rozmiary badanej struktury wielowarstwowej są rzędu 0,6 μm. Widoczne są trzy piki, których energie odpowiadają obszarom o różnym składzie: $\lambda = 8500 \text{ \AA} / 1,46 \text{ eV}$, obszar 2/, $\lambda = 7400 \text{ \AA} / 1,68 \text{ eV}$, obszar 1/, $\lambda = 6600 \text{ \AA} / 1,88 \text{ eV}$, obszar 3/.



Rys. 12. Funkcje rozkładu nośników: w głąb GaAs /a/, otrzymane metodą szlifusa skośnego /b/

Na rysunku 11 przedstawiono obraz skanningowy analogicznej struktury epitaksjalnej w monochromatycznym odwzorowaniu katodoluminescencyjnym oraz jej odwzorowanie w obrazie elektronów wtórnych. Dla oceny "lokalności" pomiarów mikrokatodoluminescencyjnych określono zależność rozkładu promieniowania katodoluminescencyjnego

od głębokości wnikania. Podobnie jak w przypadku mikroanalizy rentgenospektralnej, funkcję tę otrzymano poprzez graficzne różniczkowanie krzywych określających zmianę intensywności katodoluminescencji w zależności od położenia wiązki elektronowej na powierzchni szlif-u skośnego odpowiedniej struktury półprzewodnikowej /warstwa epitaksjalna - podłoże/. W arsenku galu głębokość, na której obserwuje się maksimum szybkości generacji nośników zmienia się od 0,2 μm /dla pobudzenia wiązką 15 kV/ do 1 μm przy 35 kV /rys. 12/. Po przekroczeniu maksimum obserwuje się w miarę wzrostu głębokości eksponencyjny spadek szybkości generacji.

Maksymalna głębokość generacji promieniowania katodoluminescencyjnego zmienia się od 0,5 μm przy 10 kV do 10 μm przy 45 kV. "Lokalność" pomiarów przy nieruchomej wiązce elektronów dla przypadku mikrokatodoluminescencji jest więc gorsza, niż dla mikroanalizy rentgenospektralnej. Nierównomierny rozkład nośników w głąb badanego materiału powoduje, że realna zdolność rozdzielcza katodoluminescencyjnych odwzorowań skanningowych może być porównywalna z rozmiarem wiązki padającej i być znacznie mniejsza od maksymalnego obszaru wyjścia promieniowania katodoluminescencyjnego. Zdolność rozdzielacza zależy jednak w znacznym stopniu od właściwości badanego obiektu, a przede wszystkim od drogi dyfuzji nośników mniejszościowych [10]. Obszar badań, tzn. "lokalność" pomiarów katodoluminescencyjnych, jest określona przez stosunek drogi dyfuzji /L/ do średnicy wiązki padającej sondy elektronowej / D_0 '/, która w zależności do energii padających elektronów jest porównywalna, bądź mniejsza niż obszar pobudzenia katodoluminescencyjnego. Dla $D_0 > L$, "lokalność" jest określona przez rozmiary wiązki padającej sondy, przy $D_0 \approx L$ przez sumę D_0 i L a dla $D_0 < L$ przez drogę dyfuzji nośników mniejszościowych.

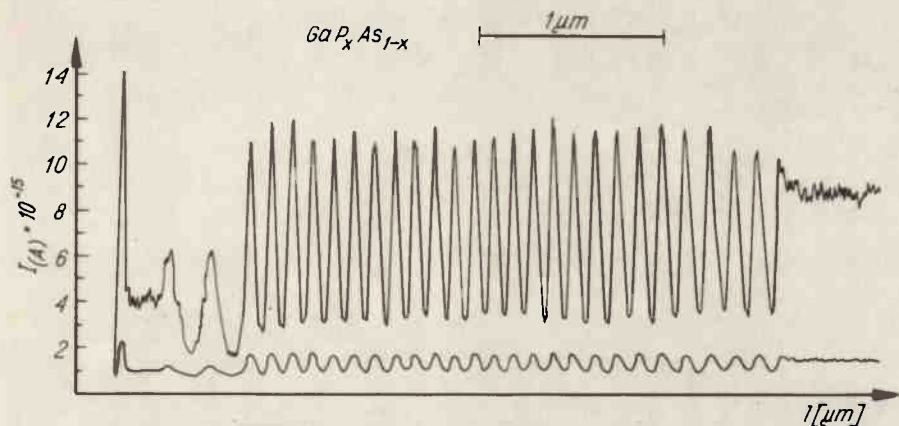
Dla małych wartości /np. $L = 1 \mu\text{m}$ / wielkość drogi dyfuzji w poszczególnych obszarach określono bezpośrednio z pomiarów katodoluminescencyjnych. Dla określenia L i oceny szybkości rekombinacji powierzchniowej wykorzystano metodę, polegającą na porównaniu eksperymentalnej zależności intensywności katodoluminescencji w funkcji napięcia przyspieszającego z zależnościami teoretycznymi, obliczonymi dla różnych długości drogi dyfuzji ok. 1 - 2 μm dla GaAs /Fe/ i GaAs /Si/ oraz $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ /Zn/. Otrzymane wartości są zgodne z rezultatami otrzymanymi metodą prądów indukowanych w przedziale 30% błęd pomiarów. Wielkość powierzchniowej szybkości rekombinacji oceniona powyższą metodyką w warstwach epitaksjalnych GaAs była rzędu $S = 10^5 - 10^6$ cm/s. Zastosowanie katodoluminescencji do badania roztworów stałych związków $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ i $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ jest możliwe przy wykorzystaniu tej samej przystawki; należy jedynie wymienić w układzie optycznym okienka szafirowe, np. na okienka z LiF.

Wspólnym problemem wszystkich pomiarów katodoluminescencyjnych w przedziale niskich temperatur, jest zagadnienie "sterylności" próżni, ponieważ kondensacja par oleju na próbce w znacznym stopniu utrudnia pomiary. Jednym z najbardziej efektywnych sposobów "sterylizacji" próżni jest użycie nagrzanej spirali tytanowej w charakterze getteru /analogicznie do metody używanej przez Węgrów w elektronowej mikroskopii transmisyjnej/.

Niezależnie od badań z zastosowaniem sondy elektronowej, w ostatnich latach coraz szerzej stosowana jest kontrola składu chemicznego półprzewodników za pomocą mikro-

skopii jonowej. Do badań tego typu wykorzystaliśmy jonowy mikroanalizator SM-1-300 francuskiej firmy "Cameca" /analogiczny mikroanalizator posiadają w chwili obecnej uczeni z NRD/.

Mikroanaliza jonowa polega na tym, iż w analizowanym obszarze następuje rozpylenie katodowe wiązki jonów argonu albo tlenu o energii 10 keV. Szybkość trawienia jonowego może być przy tym nie większa, niż kilkadziesiąt Å/sek. Z uwagi na zjawisko wtórnej emisji jonowej część rozpylonych atomów ulega wówczas jonizacji. Jony przechodzą przez specjalny, dzielony magnes sektorowy, przez co następuje bądź odzworowanie w mikroskopie jonowym, bądź też dokonywana jest lokalna analiza maso-
wospektrometryczna.

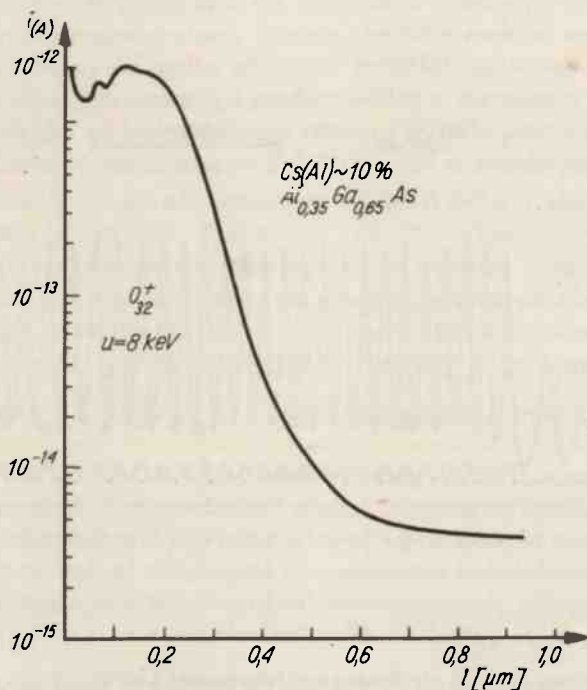


Rys. 13. Rozkład fosforu w głąb struktury epitaksjalnej $GaAs_{(1-x)}P_x$ z "nadstrukturą"

Za pomocą tych metod badane były przez nas półprzewodniki niejednorodne 1 , a w szczególności półprzewodnikowe roztwory stałe $GaAs_{(1-x)}P_x$ z tzw. "nadstrukturą", tzn. strukturą wielowarstwową o grubości poszczególnych warstw 100-1000 Å /rys. 13/. Prowadzono także badania warstwy otrzymanej w wyniku implantacji jonów /P i Al w Si i GaAs - rys. 14/, warstwy dyfuzyjne /np. B w systemie $SiO_2 - Si$ /, monokryształy objętościowe o niejednokrotnym rozkładzie domieszki /Mg, Ca, Be w Ge, Al w Si/, warstwy przejściowe w strukturach spitasjalnych na bazie GaAs, rozkład domieszek w obszarze złącza p-n itp. Przeprowadzono także korelację niejednorodności składu ze zmianą właściwości fizycznych materiałów półprzewodnikowych.

We wszystkich wyżej wymienionych przypadkach w czasie badania rozkładu koncentracji należało rozwiązać szereg problemów metodologicznych. Jeden z nich, to wpływ typu wiązań atomowych badanego obiektu i rodzaju bombardującego gazu oraz parametrów wiązki pierwotnej na intensywność wtórnej emisji jonowej. Do pozostałych

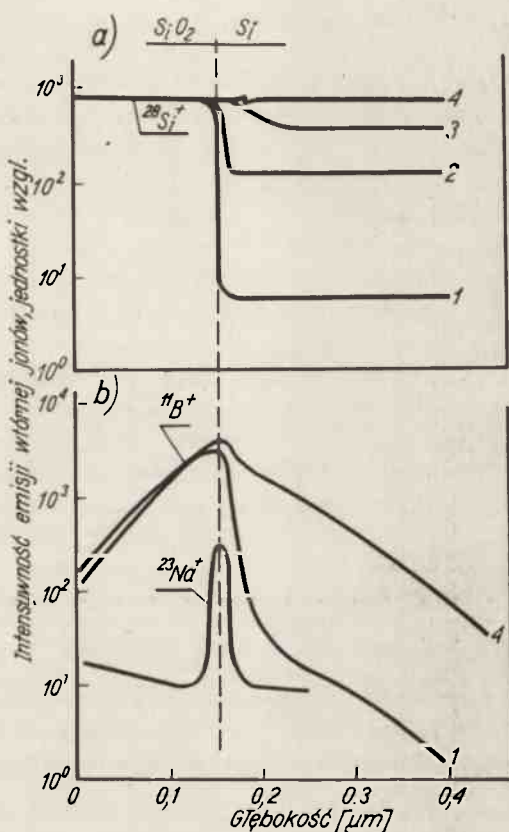
należą: zależność czułości granicznej od położenia analizowanego pierwiastka w układzie okresowym oraz problem "lokalności" analizy i zdolności rozdzielczej pomiarów masowospektrometrycznych. Przy interpretacji otrzymanych rezultatów konieczna była także transpozycja profilu koncentracji ze współrzędnych "intensywność emisji wtórnych jonów - czas rozpylania katodowego" we współrzędne "koncentracja pierwiastków - głębokość ich położenia lub współrzędna liniowa na powierzchni".



Rys. 14. Rozkład aluminium implantowanego do GaAs

Rozpatrzmy część wyżej wymienionych problemów na przykładzie rozkładu koncentracji boru, wprowadzonego metodą implantacji jonów poprzez ciekłą warstwę SiO_2 /ok. 0,15 μm /. Dla właściwego określenia rozkładu koncentracji konieczne jest uwzględnienie szeregu czynników, a mianowicie: w czasie bombardowania jonami argonu próbki kontrolnej SiO_2 -Si ilość wybijanych z warstwy tlenku jonów Si znacznie przewyższała ilość jonów wybijanych z krzemu /rys. 15a/ /efekt ten znany jest jako "chemiczna" lub "reakcyjna" emisja jonowo-jonowa i może w zasadniczy sposób fałszować rzeczywisty charakter rozkładu pierwiastka/.

Zjawisko to ma również miejsce w przypadku obecności na powierzchni adsorbowanych gazów bądź warstw tlenków. Emisję chemiczną, tzn. zwiększoną emisję jonów, powoduje także bombardowanie jonami tlenu zamiast jonami argonu. Analogiczny efekt obserwowano przy jednoczesnym bombardowaniu próbki jonami argonu i wprowadzaniu tlenu do komory.



Rys. 15. Zależność zmian wtórnej emisji jonów $^{30}\text{Si}^+$ /a/ i $^{11}\text{B}^+$ /b/ na granicy

$\text{Si} - \text{SiO}_2$ od ciśnienia tlenu w komorze

1. $p = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Tr}$,

2. $p = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Tr}$,

3. $p = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Tr}$,

4. $p = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Tr}$

Wprowadzenie tlenu do układu wykorzystaliśmy dla zabezpieczenia się przed zniekształceniem profilu rozkładu, wynikającym z emisji chemicznej, oraz dla jednoczesnego podwyższenia czułości badań [11]. Ciśnienie tlenu w komorze zmieniono od $2 \cdot 10^{-8}$ /krzywa 1/ do $2 \cdot 10^{-5}$ Tr /krzywa 4, rys. 15a/. Ilość wybijanych jonów Si^+ rośnie wraz z podwyższeniem ciśnienia tlenu osiągając nasycenie, odpowiadające wartościom, otrzymywanym w przypadku bombardowania SiO_2 jonami Ar^+ . Wyniki badania składu, na podstawie analizy masowospektrometrycznej jonów wtórnych w obszarze nasycenia, pokazały, że przy wprowadzaniu do komory tlenu, na powierzchni krzemu powstaje warstwa tlenków o składzie bliskim SiO_2 .

Zmiana intensywności bombardowania jonowego powoduje jedynie przesunięcie wartości ciśnień, przy których obserwuje się nasycenie; nie zmienia to natomiast ilości wybijanych jonów. Zmniejszenie emisji przy wysokim ciśnieniu można wyjaśnić zdarzeniami tak pierwotnych, padających, jak i wtórnych, wybijanych, jonów w komorze.

Analogiczną korektę profilu należy przeprowadzić przy analizie warstwowej rozkładu boru w układzie $SiO_2 - Si$ /rys. 15b/.

Otrzymany w wyniku tego procesu rozkład koncentracji implantowanego boru, w omawianym układzie zbliżony jest do krzywej Gaussa, co zgodne jest z teorią Linharda.

Opracowane w naszym Instytucie metody przeliczania intensywności emisji jonów wtórnych na koncentrację pierwiastka pozwoliły w prowadzonych przez nas badaniach uzyskać błąd nie wyższy od 10-30%. W wielu przypadkach, podobnie jak i w innych metodach, w których wykorzystuje się analizę masowospektrometryczną, ocena ilościowa nie jest jednak łatwa. Względna czułość metody jest także ograniczona niezbyt wysoką zdolnością rozdzielczą przeważającej ilości mikroanalizatorów jonowych $\Delta M/M = 300 - 1000\%$. Ma to szczególne znaczenie przy badaniu związków typu $Cd_x Hg_{(1-x)} Te$ i $Pb_x Sn_{(1-x)} Te$, ze względu na dużą ilość stabilnych izotopów tworzących tło w widmie masowym.

Absolutna czułość metody, ze względu na dużą "lokalność" pomiarów, przewyższa jednak 10^{-15} g. Dlatego wydaje się, że najbardziej celowym byłoby wykorzystywanie jej do kontroli niejednorodności rozkładu w bardzo cienkich warstwach pierwiastków /do kilkudziesięciu Å, przy ich dostatecznie wysokiej koncentracji /ok. $10^{18} cm^{-3}$ dla Te i Zn i ok. $10^{15} cm^{-3}$ dla metali alkalicznych/. Wykorzystanie chemicznej wtórnej emisji jonowej pozwala kontrolować proces emisji jonów wtórnych oraz podwyższyć czułość badań.

Tłumaczył: Edward Pietras

Literatura

1. Fistul V. I., Gimelfarb F. A., Govorkov A. V., Orlov P. B., Uchorskaja T. A.: Elektronnaia Promysliennost 7, 30, 1972
2. Gimelfarb F. A., Grišina S. P., Milvidskij M. G., Fistul V. I.: Kristallografija 15, 4, 1970, s. 844
3. Ufimcev V. B., Gimelfarb F. A.: Izv. AN SSSR. Nieograničeskije materiaty 9, 12, 1973, s. 2073
4. Gimelfarb F. A., Kopeliovic E. S., Maslov V. N., Pietrusevič R. L., Fistul V. I.: Kristallografija 14, 16, 1969, s. 1104-1106
5. Dicman S. A., Kuprijanowa T. A., Kuleeva T. V.: Izv. AN SSSR. Ser. fiz. 32, 1968, s. 1130
6. Uchorskaja T. A., Voronin N. I.: Tezisy dokladov VII Meždunarodnoj konferenciji po optike rentgenovskich žučej i mikroanalizu. Izd. Nauka, Moskva 1974, s. 59
7. Mogilevskij B. M., Čudnovskij A. F.: Teplotoprovodnost poluprovodnikov. Izd. Nauka, Moskva 1972, s. 457
8. Govorkov A. V., Gimelfarb F. A.: Zavod. Labor. 40, 12, 1974, s. 1490
9. Gimelfarb F. A., Govorkov A. V., Grišina M. G., Milvidskij S. P., Fistul V. I., Šifrin S. S.: Kristallografija 19, 5, 1974, s. 1115
10. Gimelfarb F. A., Govorkov A. V., Fistul V. I.: Izv. AN SSSR. Ser. fiz. 38, 7, 1974, s. 1409
11. Orlov P. B., Lotockij A. G., Bezbach L. I., Gimelfarb F. A., Fistul V. I.: Zb. Vzaimodejstvie atomnych častic c tverdyim telom. Izd. Naumova Dumka, Kijów 1974, cz. I, s. 170