

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ КЛАССА $A_2^{III}B_3^{VI}$ НА ПОДЛОЖКАХ $A^{III}B^V$

© 2012 Г. И. Котов, С. В. Кузубов, Б. Л. Агапов, Г. А. Панин, Н. Н. Безрядин

Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т. Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 11.07.2012 г.

Аннотация. На основе изучения кинетики образования наногетероструктур $A_2^{III}B_3^{VI} — A^{III}B^V$ методами эллипсометрии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) установлена корреляция результатов измерения толщины слоев широкозонных полупроводников $A_2^{III}B_3^{VI}$, образующихся в процессе гетеровалентного замещения при термическом отжиге подложек полупроводников $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, GaP) в парах селена. Сделан вывод о возможности использования метода РСМА в качестве основного при изучении кинетики образования тонких пленок, включая начальные стадии формирования наногетероструктур типа $A_2^{III}B_3^{VI} — A^{III}B^V$.

Ключевые слова: наногетероструктура, арсенид галлия, арсенид индия, фосфид галлия, селенид галлия, селенид индия, толщина слоев широкозонных полупроводников.

ВВЕДЕНИЕ

Современные высокотехнологичные методы получения слоев полупроводников, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия, позволяют *in situ* дифракционными методами контролировать скорость роста и толщину с точностью до долей атомных монослоев [1, 2]. Если же методы получения и измерения технологически разделены, то задача контроля скорости роста и толщины усложняется. Достаточно широко для этих целей используются оптические методы, такие как инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и эллипсометрия [3—5]. Однако близость оптических параметров пленки и подложки для некоторых полупроводниковых структур создает определенные трудности при интерпретации количественных измерений, произведенных каким-либо одним оптическим методом, и как следствие, уменьшает достоверность результатов. Для увеличения достоверности определения толщины при численном решении основного эллипсометрического уравнения иногда вводят дополнительные оптимизирующие математические функции [6]. В других работах [7, 8] для этих целей используют спектральные эллипсометрические исследования. Достоверность результатов измерений можно повысить использованием нескольких взаимодопол-

няющих методов, например эллипсометрии и атомно-силовой микроскопии [9]. В работе [9] приводятся результаты совместного анализа АСМ и эллипсометрических измерений для исследования механизма и кинетики роста селенида галлия (Ga_2Se_3) на подложках GaAs. Эллипсометрические измерения были проведены по так называемой нулевой методике, и для анализа экспериментальных результатов использовалась однослойная модель. Измерение углов ψ и Δ для каждого образца были проведены при трех значениях угла падения света φ : 45° , 55° и 65° . Сравнение результатов измерений для различных углов φ позволяет более точно оценить толщину пленки. На основе этих результатов установлена линейно-параболическая зависимость толщины формирующихся слоев селенида галлия от времени и соответствие определенного количества селенида галлия стехиометрии при протекании последовательных химических реакций в рамках описанного в этой работе механизма гетеровалентного замещения.

В работе [10] представлены результаты исследований методом РСМА кинетических закономерностей формирования тонких туннельно-прозрачных для электронов слоев селенидов галлия и индия на соответствующих подложках арсенидов GaAs(100), InAs(100), InAs(111) в процессе терми-

ческого отжига в парах селена. В этой работе установлено, что кинетическая зависимость концентрации селена (ат. %) так же, как и в работе [9], имеет линейно-параболический вид. В работе [11] авторы предложили методику для диагностики полупроводниковых гетероструктур с наноразмерными слоями на основе метода РСМА. Данная методика основана на измерении относительной интенсивности рентгеновского излучения и позволяет определять глубину залегания и толщину наноразмерных (5—10 нм) эпитаксиальных слоев с точностью не хуже 10 %.

Таким образом, развитие и совершенствование методик измерения толщины слоев полупроводников наноразмерного масштаба является актуальной задачей для технологии микро- и нанoeлектроники. Целью настоящей работы является разработка методики определения толщины слоев нанометрового диапазона с использованием методов РСМА и АСМ. Объектами исследования в работе были тонкие туннельно-прозрачные для электронов слои селенида галлия на подложках GaAs и GaP и селенида индия на подложках InAs, полученные методом гетеровалентного замещения в процессе термического отжига в парах селена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наногетероструктуры типа $A_2^{III}B_3^{VI} - A^{III}B^V$ для исследования были сформированы на монокристаллических подложках GaAs, InAs и GaP с использованием методик, описанных в работах [10, 12].

Из анализа АСМ изображений поверхности GaAs, обработанной в течение 1 минуты при температуре подложки 603 К, было установлено, что на поверхности наблюдаются полусферические островки фазы селенида галлия (Ga_2Se_3) со средними латеральными размерами $D \approx 260$ нм, высотой $H \approx 60$ нм и плотностью $\rho_o = 10^{12} \text{ м}^{-2}$ [13].

Средний объем одного островка полусферической формы составляет:

$$V_o = \pi \cdot H \cdot (2D^2 + 4H^2) / 24 = 1,17 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3.$$

Если все количество вещества этих островков распределить однородным слоем, то его эффективная толщина составляет:

$$d_o = V_o \cdot \rho_o = 1,17 \text{ нм}.$$

Методом РСМА поверхности GaAs, обработанной в течение 1 минуты при температуре 603 К, определено, что атомная концентрация селена составляет 0,3 ат. %, галлия — 50,3 ат. %, мышьяка — 49,4 ат. %. Зная площадь анализа образца

$S_A = 7,17 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$ и рассчитав глубину проникновения электронов в образце по Канайе и Окаяме [14]:

$$R = 4120 \cdot E^{(1,265 - 0,0954 \ln E)} / \rho = 0,710 \text{ мкм},$$

где E — энергия первичного пучка (МэВ), ρ — плотность материала подложки (GaAs) (г/см^3), можно определить количество атомов Ga в анализируемом объеме (полагая, что толщина слоя Ga_2Se_3 мала по сравнению с толщиной анализируемого слоя GaAs):

$$N_{Ga} = N_A \cdot \rho_{GaAs} \cdot S_A \cdot R / M_{GaAs} = 1,1 \cdot 10^{16},$$

где N_A — число Авогадро, ρ_{GaAs} — плотность GaAs (кг/м^3), M_{GaAs} — молярная масса GaAs (кг/моль).

Тогда из отношения атомных концентраций селена и галлия определяем количество атомов селена:

$$N_{Se} = N_{Ga} \cdot C_{Se} / C_{Ga} = 6,56 \cdot 10^{13}.$$

Учитывая, что на одну элементарную ячейку Ga_2Se_3 приходится 4 атома селена, то количество элементарных ячеек $N_{я} = N_{Se} / 4 = 1,64 \cdot 10^{13}$, а объем слоя селенида галлия $V_{Ga_2Se_3} = N_{я} \cdot V_{я} = 2,62 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3$. Отсюда следует, что суммарная толщина слоя селенида галлия: $d_{\Sigma} = V_{Ga_2Se_3} / S_A = 3,65 \text{ нм}$.

Таким образом, отношение толщины слоя Ga_2Se_3 , образованного островками (из АСМ измерений), к суммарной толщине слоя Ga_2Se_3 (из РСМА измерений) составляет: $d_o / d_{\Sigma} = 0,321$, что соответствует стехиометрии при протекании последовательных реакций гетеровалентного замещения. Аналогичное значение отношения толщины слоя, образованного островками, к общей толщине слоя Ga_2Se_3 , измеренной методом эллипсометрии, было получено в работе [9].

Из анализа изображений, полученных методом АСМ поверхности InAs, обработанной в парах селена в течение 15 минут при температуре 553 К, была определена средняя плотность распределения наностроек $\rho_o = 4 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$ со средними латеральными размерами $D \approx 250$ нм и высотой $H \approx 12$ нм [10]. Тогда средний объем одного полусферического наностройка In_2Se_3 :

$$V_o = \pi \cdot H \cdot (2D^2 + 4H^2) / 24 = 1,97 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3.$$

А эффективная толщина «островкового» слоя In_2Se_3 при такой плотности распределения ρ_o составляет всего:

$$d_o = V_o \cdot \rho_o = 0,08 \text{ нм}.$$

Из анализа РСМА InAs после обработки в парах селена в течение 15 мин и температуре 553 К установлено, что атомная концентрация селена составила 3,6 ат. %, индия — 49,7 ат. %, мышьяка — 46,7 ат. %. Тогда, зная площадь анализа образца

($S_A = 7,17 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$) и рассчитав глубину проникновения электронов:

$$R = 4120 \cdot E^{(1,265 - 0,0954 \ln E)} / \rho = 0,670 \text{ мкм},$$

где E — энергия первичного пучка (МэВ), ρ — плотность материала подложки (InAs) (г/см^3), находим количество атомов In в анализируемом объеме (полагая, что толщина слоя In_2Se_3 мала по сравнению с толщиной анализируемого слоя InAs):

$$N_{\text{In}} = N_A \cdot \rho_{\text{InAs}} \cdot S_A \cdot R / M_{\text{InAs}} = 8,52 \cdot 10^{15}.$$

Из отношения концентраций селена и индия определяем количество атомов селена $N_{\text{Se}} = N_{\text{In}} \cdot C_{\text{Se}} / C_{\text{In}} = 6,16 \cdot 10^{14}$. Учитывая, что на одну элементарную ячейку селенида индия приходится 4 атома селена, то количество элементарных ячеек $N_{\text{я}} = 1,5 \cdot 10^{14}$, а объем слоя селенида индия $V_{\text{In}_2\text{Se}_3} = 3,37 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3$. При этом суммарная толщина слоя In_2Se_3 составит $d_{\Sigma} = 47 \text{ нм}$, что намного превышает толщину слоя, образованную островками ($d_0 = 0,08 \text{ нм}$), а их отношение равно $d_0 / d_{\Sigma} = 0,002$. Методом эллипсометрии установлено, что общая толщина слоя селенида индия In_2Se_3 , полученного даже при более низкой температуре подложки (533 К) и меньшей продолжительности процесса (5 минут), составляет 15,5 нм. С учетом предложенного ранее механизма ГВЗ [10], толщина «островкового» слоя должна достигать 1/3 общей толщины, т.е. около 5 нм. Практически полученное отношение толщин $d_0 / d_{\Sigma} = 0,002$ означает, что весь слой селенида индия образуется за счет реакции ГВЗ, протекающей в объеме подложки InAs, а вклад в общую толщину от слоя, образованного островками, незначителен. Наблюдаемое различие отношений толщин для GaAs и InAs можно объяснить тем, что при температуре подложки InAs 553 К скорость диффузии атомов индия через слой образовавшегося селенида индия затруднена, что ограничивает скорость роста «островкового» слоя.

Из анализа АСМ изображений поверхности GaP, обработанной в течение 1 минуты при температуре подложки 673 К, было установлено, что на поверхности также наблюдается образование полусферических островков фазы селенида галлия (Ga_2Se_3) со средними латеральными размерами $D \approx 84,6 \text{ нм}$, высотой $H \approx 34,5 \text{ нм}$ и плотностью $\rho_0 = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$ (рис. 1).

Средний объем одного островка полусферической формы составит:

$$V_0 = \pi \cdot H(2D^2 + 4H^2) / 24 = 2,1 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3.$$

Если все количество вещества этих островков распределить однородным слоем, то его эффективная толщина равна:

$$d_0 = V_0 \cdot \rho_0 = 0,34 \text{ нм}.$$

Методом РСМА поверхности GaP, обработанной в течение 1 минуты при температуре 673 К определено, что атомная концентрация селена составляет 0,06 ат. %, галлия — 50,20 ат. %, фосфора — 49,74 ат. %. Зная площадь анализа образца $S_A = 7,17 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$ и рассчитав глубину проникновения электронов в образце:

$$R = 4120 \cdot E^{(1,265 - 0,0954 \ln E)} / \rho = 0,917 \text{ мкм},$$

где E — энергия первичного пучка (МэВ), ρ — плотность материала подложки (GaP) (г/см^3), можно определить количество атомов Ga в анализируемом объеме (полагая, что толщина слоя Ga_2Se_3 мала по сравнению с толщиной анализируемого слоя GaP):

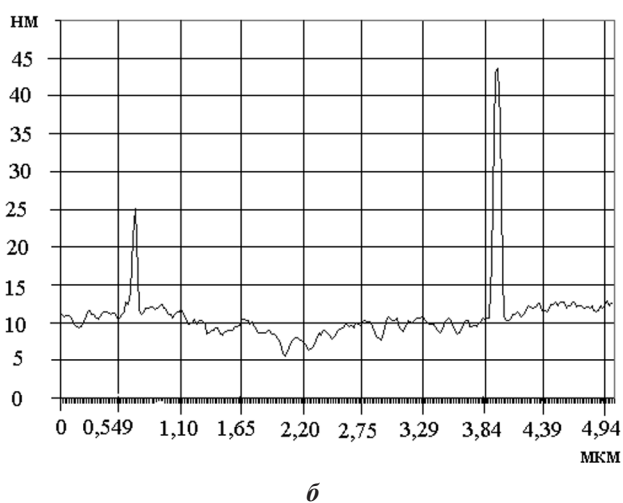
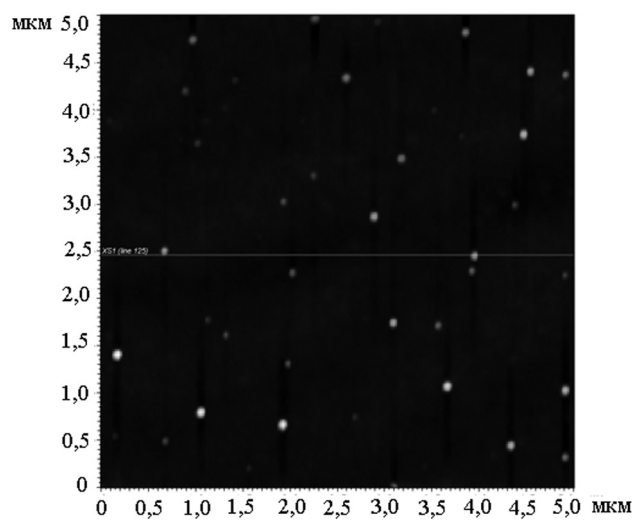


Рис. 1. АСМ изображение (а) и профиль сечения (б) поверхности подложки GaP, обработанной в парах селена в течение 1 минуты при температуре подложки 673 К

$$N_{\text{Ga}} = N_{\text{A}} \cdot \rho_{\text{GaP}} \cdot S_{\text{A}} \cdot R / M_{\text{GaP}} = 1,62 \cdot 10^{16}$$

Тогда из отношения концентраций селена и галлия определяем количество атомов селена $N_{\text{Se}} = N_{\text{Ga}} \cdot C_{\text{Se}} / C_{\text{Ga}} = 1,934 \cdot 10^{13}$. Учитывая, что на одну элементарную ячейку селенида галлия приходится 4 атома селена, то количество элементарных ячеек $N_{\text{я}} = 4,84 \cdot 10^{12}$, а объем слоя селенида галлия $V_{\text{Ga}_2\text{Se}_3} = N_{\text{я}} \cdot V_{\text{я}} = 7,71 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3$, где объем элементарной ячейки равен $V_{\text{я}} = 0,1592 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$. Отсюда следует, что суммарная толщина слоя селенида галлия: $d_{\Sigma} = V_{\text{Ga}_2\text{Se}_3} / S_{\text{A}} = 1,08 \text{ нм}$, а отношение $d_0 / d_{\Sigma} = 0,315$. Полученное отношение для GaP (такое же, как и для GaAs) согласуется с предложенным механизмом реакции гетеровалентного замещения элементов пятой группы селеном, протекающей в квазистационарном режиме на поверхности полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

Обобщая вышеизложенное, можно получить окончательное выражение для определения общей толщины слоя $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ по данным РСМА:

$$d_{\Sigma} = [N_{\text{A}} \cdot \rho_{\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}} \cdot (R \cdot 10^{-6}) \cdot (C_{\text{Se}} / C_{\text{A}^{\text{III}}}) \cdot a^3] / 4 \cdot M_{\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}}, [\text{м}],$$

где N_{A} — постоянная Авогадро, R — глубина проникновения электронов в образце (мкм), a — параметр кристаллической решетки $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ (м), $\rho_{\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}}$ — плотность полупроводника $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (кг/м³), C_{Se} — концентрация атомов селена (ат. %), $C_{\text{A}^{\text{III}}}$ — концентрация катионов A^{III} (ат. %), $M_{\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}}$ — молярная масса полупроводника $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (кг/моль).

Учитывая, что абсолютная погрешность определения атомной концентрации селена методом РСМА возрастает от 0,05 ат. % до 0,3 ат. % в диапазоне измеряемых значений от 0,3 ат. % до 50 ат. %, ошибка измерения толщины слоя $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ может изменяться от 0,62 нм до 3,72 нм соответственно. В заключении отметим, что представленные результаты справедливы, если присутствие фазы $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ доказано другими независимыми методами, например микрофракционным исследованием с помощью просвечивающего электронного микроскопа [15—17].

ВЫВОДЫ

Таким образом, сочетание нескольких методов определения толщины слоев нанометрового масштаба, в частности при исследовании кинетических закономерностей образования слоев на поверхности полупроводников, позволяет увеличить достоверность результатов измеренных значений толщины. Из проведенного анализа результатов совместного применения различных методов определения толщины в нанометровом диапазоне

(АСМ и эллипсометрия, АСМ и РСМА) к нескольким полупроводниковым гетеросистемам типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}} - \text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ можно сделать вывод о возможности использования метода РСМА в качестве основного при изучении кинетики образования тонких пленок, включая начальные стадии формирования наногетероструктур.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) Грачёвой И.Е. за проведение исследований методом АСМ, Панову М.Ф. за проведение эллипсометрических исследований.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы», государственный контракт № 16.516.11.6084 от 08.07.2011 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howe P., Le Ru E.C., Murray R., et al. // *J. of Crystal Growth*. 2005. V. 278. P. 57—60.
2. Гурьянов Г. М., Демидов В. Н., Корнеева Н. П. и др. // *ЖТФ*. 1997. Т. 67. № 8. С. 111—116.
3. Болтарь К. О., Федирко В. А. // *ФТП*. 1996. Т. 30. № 11. С. 1993—2001.
4. Биленко Д. И., Сагайдачный А. А., Галушка В. В. и др. // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. № 10. С. 89—94.
5. Сухорукова М. В., Скороходова И. А., Хвостиков В. П. // *ФТП*. 2000. Т. 34. № 1. С. 57—61.
6. Назаренко И. Н., Дорофеев Д. Л. // *Вестник ВГУ. Серия химия, биология*. 2001. № 1. С. 164—169.
7. Беляева А. И., Галуза А. А., Коломиец С. Н. // *ФТП*. 2004. Т. 38. № 9. С. 1050—1055.
8. Макеев М. О., Мигаль Д. Э., Иванов Ю. А. и др. // *Материалы VII Международной научно-технической конференции «INTERMATIC-2010»*. 23—27 ноября 2010 г., Москва. Ч. 2. С. 55—61.
9. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Назаренко И. Н. и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004. Т. 6. № 3. С. 225—228.
10. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. № 1. С. 28—35.
11. Попова Т. Б., Бакалейников Л. А., Флегонтова Е. Ю. и др. // *ФТП*. 2011. Т. 45. № 2. С. 263—267.
12. Котов Г. И., Кузубов С. В., Власов Ю. Н. и др. // *Твердотельная электроника и микроэлектроника (межвуз. сб. науч. тр.) ВГТУ. Воронеж, 2011. С. 8—11.*
13. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Арсентьев И. Н., Стародубцев А. А. // *ФТП*. 2005. Т. 39. № 9. С. 1025—1028.

14. *Голдстейн Дж. Ньюбери Д., Эчлин П.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1. М.: Мир, 1984. 303 с.

15. *Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 896—899.

16. *Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 565—569.

17. *Котов Г. И., Кузубов С. В., Агапов Б. Л. и др.* // Твердотельная электроника и микроэлектроника (межвуз. сб. науч. тр.) ВГТУ. Воронеж, 2010. С. 119—123.

Котов Г. И. — к.ф.-мат.н., доцент, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Кузубов С. В. — к.ф.-мат.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Агапов Б. Л. — к.т.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Панин Г. А. — аспирант, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Безрядин Н. Н. — д.ф.-мат.н., профессор, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vsuet.ru

Kotov G. I. — PhD (Phys.-Math.), associate professor, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Kuzubov S. V. — PhD (Phys.-Math.), Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Agapov B. L. — PhD (Eng.), Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Panin G. A. — post graduate student, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru

Bezryadin N. N. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vsuet.ru