

УДК 538.971

## ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ЗЕРКАЛ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ БОРА В АЛМАЗЕ

© 2019 г. С. А. Гарахин<sup>1</sup>, В. Н. Полковников<sup>1, \*</sup>, Н. И. Чхало<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики микроструктур РАН, 607680 Нижний Новгород, Россия

\*E-mail: polkovnikov@ipm.sci-nnov.ru

Поступила в редакцию 01.06.2018 г.

После доработки 01.06.2018 г.

Принята к публикации 01.06.2018 г.

Предложена рентгенооптическая схема для детектирования примесей бора в алмазных подложках методом рентгенофлуоресцентного анализа. Проведен анализ схемы, и определена чувствительность метода к примесям бора в алмазе. Рассмотрены основные способы ее повышения. Показано, что при возбуждении мишени  $AlK_{\alpha}$ -излучением можно обнаружить примесь бора ~20 мд, при использовании  $SK_{\alpha}$ -излучения чувствительность ограничена быстрым действием детектора и составляет 0.07 мд. Чувствительность рентгенооптической схемы 0.004 мд.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, алмазная электроника, примесь бора, многослойные зеркала, рентгеновская оптика.

**DOI:** 10.1134/S0207352819030077

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительный интерес вызывает алмазная электроника [1]. Ключевой задачей является разработка технологий допирования примесями с заданной концентрацией и профилем легирования. Радиофизические и электрофизические методы, развитые для изучения традиционных материалов микроэлектроники, в связи с малыми размерами алмазных подложек (несколько миллиметров) и достаточно большой их дефектностью, неоднородностью электрофизических свойств требуют, как минимум, подтверждения полученных результатов другими методами.

Одним из наиболее простых методов исследования, неразрушающих и прозрачных с точки зрения интерпретации полученных экспериментальных данных, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [2]. Уникальность этого метода заключается в том, что регистрируемое излучение однозначно указывает на сорт атомов, его источников (характеристическое излучение), а все основные атомные процессы (поглощение, рассеяние, вероятности процессов) хорошо изучены. Необходимые данные о сечениях и вероятностях процессов можно найти, например, в [3, 4]. Достоверность результатов измерений также может быть подтверждена путем использования эталонов различных материалов. Особенно хорошо эталоны работают при изучении материалов для микроэлектроники в силу их “идеального” состава и структурного совершенства.

Основными параметрами установки РФА являются чувствительность и разрешение в латеральной плоскости и по глубине. Чувствительность определяется, с одной стороны, величиной полезного сигнала, а с другой, – минимизацией фоновых излучений другими источниками (атомами). Среди многообразия схем РФА, несмотря на дополнительные потери полезного сигнала, наивысшей чувствительностью обладают схемы с волновой дисперсией. При изучении относительно тяжелых материалов, как правило, до кремния, используют неорганические кристаллы. Для более легких материалов – органические, с большими межплоскостными расстояниями [5]. В последнее время в связи с достаточным для практических применений спектральным разрешением и большими интегральными коэффициентами отражения в мягком рентгеновском диапазоне применяются многослойные рентгеновские зеркала [6, 7].

Стандартная схема прибора, обеспечивающая максимальную чувствительность и пространственное разрешение, включает в себя рентгеновскую трубку, двоякоизогнутый кристалл-монохроматор для облучения исследуемого образца монохроматическим сфокусированным пучком, второй кристалл-монохроматор, выделяющий из пучка характеристическую линию  $K_{\alpha}$ -серии интересующего материала, и детектора излучения [8]. Для исследований профилей залегания примесей

образец устанавливают на 3D столике, который можно поворачивать.

Основным аспектам метода РФА посвящено огромное число работ, например обзоры [9, 10], и большинства этих вопросов касаться не будем. Целью настоящей работы была оценка возможностей, которые представляют многослойные зеркала для детектирования примесей бора в алмазе. Предлагается конкретная рентгенооптическая схема стенда РФА, и проводится ее анализ на основе существующих в ИФМ РАН технологий изготовления подложек для рентгенооптических элементов и напыления многослойных зеркал.

### РЕНТГЕНООПТИЧЕСКАЯ СХЕМА СТЕНДА РФА

Схема установки приведена на рисунке. Полихроматическое излучение источника падает на эллипсоид. На эллипсоид нанесено многослойное зеркало с поверхностным градиентом периода, обеспечивающего выполнение условия Брэгга в каждой точке образца для выбранной характеристической линии возбуждающего излучения. Рисунок соответствует наиболее часто используемому на практике случаю изучения легких элементов, когда флуоресценция возбуждается характеристической линией  $AlK_{\alpha}$  с длиной волны 0.834 нм. В качестве зеркала-монохроматора применяют многослойное покрытие W/Si с периодом 2.3 нм. Угловой раствор падающего на зеркала излучения  $\Delta\theta = 6^\circ$  обеспечивает необходимую монохроматизацию пучка.

Отраженное от первого зеркала монохроматическое излучение падает на исследуемый образец. Поглощенное в образце излучение ионизирует атомы. Часть вышедшего из образца флуоресцентного излучения захватывает второе зеркало-монохроматор с многослойным отражающим покрытием. Отраженное от зеркала излучение фокусируется на входной щели детектора. Так как максимум флуоресценции линии  $BK_{\alpha}$  приходится на длину волны 6.76 нм, то для этой длины волны можно изготовить зеркала нормального падения с высокими коэффициентами отражения. Например, многослойное покрытие  $La/B_4C/C$  в этой области обеспечивает коэффициент отражения на уровне 50% [11]. По аналогии с [12] планируется использование зеркала с телесным углом  $\Omega_2 = 1$  ср.

Для обеспечения широкого динамического диапазона детектора планируется применить одnofотонный детектор на основе шевронной сборки двух микроканальных пластин ВЭУ-7. Как было показано в [13], детектор этого типа обеспечивает линейность на уровне 1% при потоке регистрируемых квантов до 2.5 кГц/мм<sup>2</sup>. При диаметре входной апертуры детектора 25 мм это

соответствует полной загрузке детектора 1.5 МГц. Щель перед детектором на один–два порядка уменьшает регистрируемые фоны.

### СРАВНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИБОРА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ДЛИН ВОЛН ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Основными характеристиками любого прибора РФА, предназначенного для детектирования примесей в полупроводниковых материалах, являются чувствительность и глубина профиля примеси. Начнем с чувствительности к примеси бора в алмазе. Исходные параметры: мощность рентгеновской трубки  $P_e$  [Вт]; длина волны возбуждающего излучения  $\lambda_{ex}$  [нм]; вероятность радиационного заполнения образовавшейся дырки на  $K$ -уровне  $\omega_{ex}$ ; телесный угол первого зеркала-монохроматора  $\Omega_1$  [ср]; коэффициент отражения первого зеркала  $R_1$ ; вероятность радиационного заполнения образовавшейся дырки на  $K$ -уровне бора  $\omega_{BK}$ ; телесный угол второго зеркала-монохроматора  $\Omega_2$  [ср]; коэффициент отражения второго зеркала  $R_2$ ; квантовая эффективность детектора  $\epsilon$  (количество регистрируемых импульсов в единицу времени).

В приближении отсутствия самопоглощения флуоресцентной линии подложкой и по аналогии с [14], где показано, что с точностью до коэффициента 0.5 вероятность конверсии энергии электронов в энергию  $K$ -линии совпадает с вероятностью радиационного распада образовавшейся вакансии на  $K$ -оболочке, мощность излучения  $P_{ex}$ , падающего на образец, можно представить в виде:

$$P_{ex} \approx 0.5P_e\omega_{ex}R_1\Omega_1/4\pi \text{ [Вт]}. \quad (1)$$

Число падающих на образец в секунду фотонов  $N_{ex}$  можно представить в виде:

$$N_{ex} = P_{ex}/E_{ex}, \quad (2)$$

где  $E_{ex}$  — энергия возбуждающего фотона.

Если образец состоит из массивного бора, а сечение ионизации электронов не зависит от оболочки (это предположение оправдано, так как энергия возбуждающего фотона много больше потенциалов ионизации), то на ионизацию  $K$ -оболочки приходится 2/5 энергии возбуждающего излучения. Тогда число фотонов флуоресцентной линии  $BK_{\alpha}$ , падающих на детектор  $N_{fl}$  в секунду, можно представить в виде:

$$N_{fl} = 2/5N_{ex}\omega_{BK}R_2\Omega_2/4\pi. \quad (3)$$

В линейной моде детектор регистрирует число событий  $N_d$  в секунду:

$$N_d = \epsilon N_{fl}, \quad (4)$$

где  $\epsilon$  — квантовая эффективность детектора.

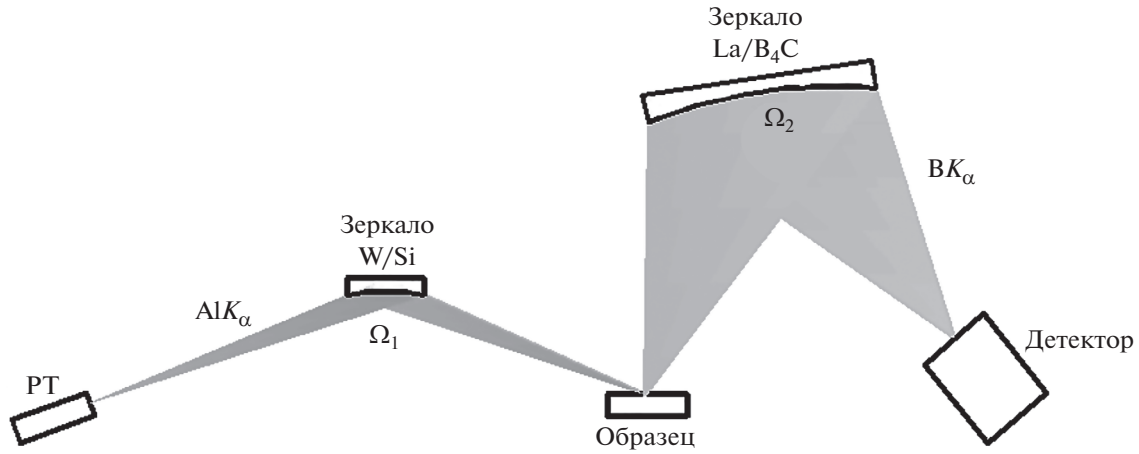


Рис. 1. Рентгенооптическая схема стенда РФА для детектирования примесей бора в алмазе. РТ – рентгеновская трубка.

Подставим в формулы (1)–(4) характерные для рассматриваемой схемы параметры:  $P_e = 1$  Вт,  $\omega_{ex} = 0.038$ ,  $\omega_{BK} = 0.00056$  [15],  $\Omega_1 = 8.62 \times 10^{-3}$  ср,  $\Omega_2 = 1$  ср,  $R_1 = 0.4$ ,  $R_2 = 0.5$ , энергия фотона возбуждающего излучения  $E_{ex} = 1487$  эВ =  $2.379 \times 10^{-16}$  Дж и  $\epsilon = 0.28$  [16]. Получим: число возбуждающих фотонов, падающих на исследуемый образец в секунду,  $N_{ex} = 2.19 \times 10^{10}$ ; число флуоресцентных фотонов, достигших детектора в секунду,  $N_{fl} = 1.95 \times 10^5$ ; за секунду детектор зафиксирует  $N_d = 5.46 \times 10^4$  импульсов. Обнаружительная способность в данном случае определяется шумом детектора, который составляет для детектора данного типа 1 имп./с. Таким образом, чувствительность схемы можно оценить как  $1/N_d \approx 1.83 \times 10^{-5}$ , или порядка 20 мд.

При оценке чувствительности схемы не учитывалось поглощение излучения в образце. Потери на уровне множителя 3–5 могут быть легко компенсированы увеличением телесного угла сбора излучения рентгеновской трубки и ее мощностью.

Более интересная ситуация складывается при использовании в качестве возбуждающего излучения линии  $SK_\alpha$  с длиной волны 4.47 нм (энергия фотона  $E_{ex} = 277$  эВ =  $4.43 \times 10^{-17}$  Дж). Для данной длины волны  $\omega_{СК} = 0.0026$  [15], коэффициенты отражения зеркал при нормальном падении достигают 15% (например, [17]), и можно использовать светосильный коллектор для сбора зондирующего излучения, т.е.  $\Omega_1 = \Omega_2 = 1$  ср. Подставив в (1)–(4) эти значения, получим: число возбуждающих фотонов, падающих на исследуемый образец в секунду,  $N_{ex} = 9.69 \times 10^{13}$ ; число флуоресцентных фотонов, достигших детектор в секунду,  $N_{fl} = 8.64 \times 10^8$ ; детектор зафиксирует  $N_d = 2.42 \times 10^8$  имп./с. Шум детектора 1 имп./с. Таким об-

разом, чувствительность схемы можно оценить как  $1/N_d \approx 4.33 \times 10^{-9}$ , или порядка 0.004 мд.

Как уже отмечалось ранее, предел регистрации фотонов выбранным детектором в линейном режиме составляет  $1.5 \times 10^6$  имп./с, поэтому потенциал методики ограничен не рентгеновской оптикой и источником излучения, а быстродействием детектора. Но благодаря большому запасу по интенсивности, которую дает рентгенооптическая схема, за счет понижения чувствительности можно уменьшить шум на порядок и, увеличив время накопления, даже с этим детектором достичь чувствительности 0.07 мд.

Из-за относительно небольшого динамического диапазона в случае использования традиционной  $AlK_\alpha$ -линии при определении обнаружительной способности не учитывался тот факт, что помимо линии бора в образце в 4.6 раза эффективнее возбуждается линия  $SK_\alpha$ . Несмотря на то, что ее энергия не находится в резонансе с энергией ионизации интерференционного покрытия второго зеркала, тем не менее, нерезонансное зеркальное отражение составит около  $10^{-5}$ . Этот эффект фундаментально ограничивает чувствительность метода для обнаружения бора в алмазе. В случае возбуждения флуоресценции линией  $SK_\alpha$  этой проблемы нет, так как энергия линии меньше энергии ионизации углерода в образце.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Рентгенооптическая схема установки РФА (рис. 1) и ее анализ на основе существующих на данный момент времени технологий нанесения многослойных рентгеновских зеркал указывают на перспективы этого метода для детектирования примесей бора в алмазных подложках. Показано, что использование возбуждающего излучения с большей длиной волны – характеристической

линии  $СК_\alpha$  с длиной волны 4.47 нм – позволяет повысить чувствительность метода на три порядка по сравнению с традиционно используемым для этих целей коротковолновым излучением, в частности  $АК_\alpha$  с длиной волны 0.834 нм. Чувствительность ограничена быстродействием детектора и составляет 0.07 мд. Рентгенооптическая схема имеет предел на уровне 0.004 мд.

Метод позволяет проводить исследования с высоким латеральным разрешением. При использовании микрофокусных трубок и современных изображающих зеркал (например, [18]) латеральное разрешение может составлять единицы микрометров, что крайне важно при изучении образцов малых размеров. Также метод позволяет за счет изменения угла падения возбуждающего излучения на образец исследовать распределение примеси по глубине.

Таким образом, продемонстрированы большие перспективы этого метода, прежде всего, для алмазной электроники. Главным недостатком метода является ограниченная глубина выхода флуоресцентного излучения из образца. Для алмаза (углерод с плотностью 3.51 г/см<sup>3</sup>) поглощение флуоресцентной линии  $ВК_\alpha$  составит 90% при выходе с глубины 1 мкм. Это ограничение необходимо учитывать при практическом применении метода.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ РАН (тема № 0035-2014-0204), при поддержке РАН (программы I.1 “Физика конденсированных сред и материалы нового поколения”, “Экстремальные световые поля и их взаимодействие с веществом”, I.2 “Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий”) и РФФИ (гранты № 18-32-00671 мол\_а и № 18-02-00588). Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-12-01227 в части исследований возможности рефлектометрии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kohn E., Denisenko A.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 4333.
2. *Haschke M.* Laboratory Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and Applications. Cham–Heidelberg–New York–Dordrecht–London: Springer, 2013. 356 p.
3. *Krause M.O.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. V. 8. P. 307.
4. [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/).
5. *Черноруков Н.Г., Хунрук О.В.* Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 57 с.
6. <https://www.xos.com/MWD-XRF>.
7. *Jenkins R.* Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis. P. 1. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2006.
8. *Jenkins R.* Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis. P. 2. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2006.
9. *Chen Z.W., Gibson W.M., Huang H.* // X-ray Optics and Instrumentation. 2008. V. 2008. P. 318171.
10. *West M., Potts P.* // J. Analyt. Atomic Spectrometry. 2010. V. 25. P. 1503.
11. *Chkhalo N.I., Kunstner S., Polkovnikov V.N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 011602.
12. *Chkhalo N.I., Malyshev I.V., Pestov A.E. et al.* // Appl. Opt. 2016. V. 55. № 3. P. 619.
13. *Bibishkin M.S., Chekhonadskih D.P., Chkhalo N.I. et al.* // Proceed. SPIE. 2004. V. 5401. P. 8.
14. *Кочетков А.А., Пестов А.Е., Лопатин А.Я. и др.* // Матер. XXII Междунар. симп. “Нанофизика и наноэлектроника”. Нижний Новгород, 2018. Т. 1. С. 452.
15. *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
16. *Kowalski M.P., Fritz G.G., Cruddace R.G. et al.* // Appl. Opt. 1986. V. 25. Iss. 14. P. 2440.
17. *Барышева М.М., Пестов А.Е., Салащенко Н.Н. и др.* // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 7. С. 727.
18. *Chkhalo N.I., Klunakov E.B., Pestov A.E. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. Iss. 1–2. P. 62.

## Resources of Multilayer Mirrors for Measuring Boron Impurities in Diamond

S. A. Garakhin, V. N. Polkovnikov, N. I. Chkhalo

An X-ray optical scheme is proposed for studying boron impurities in diamond substrates by X-ray fluorescence analysis. The scheme is analyzed and the sensitivity of method to boron impurities in diamond is determined. The main ways of its increase are considered. It is shown that when the target is excited with  $АК_\alpha$  radiation a boron impurity of ~20 ppm can be detected. With the use of  $СК_\alpha$  radiation, the sensitivity is limited by the detector speed and is 0.07 ppm. The sensitivity of the X-ray optical scheme is 0.004 ppm.

**Keywords:** X-ray fluorescence analysis, diamond electronics, boron impurity, multilayer mirrors, X-ray optics.