

Complémentarité des techniques d'analyse in-situ

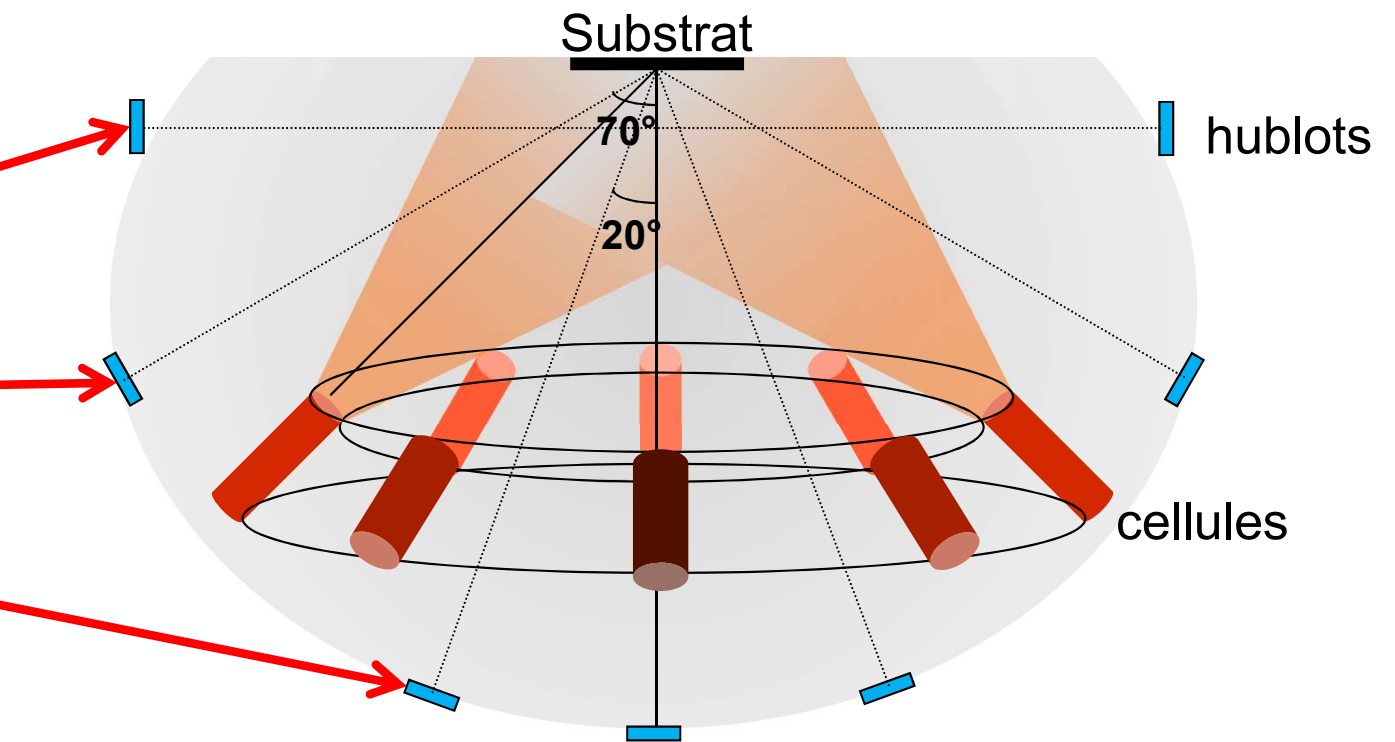
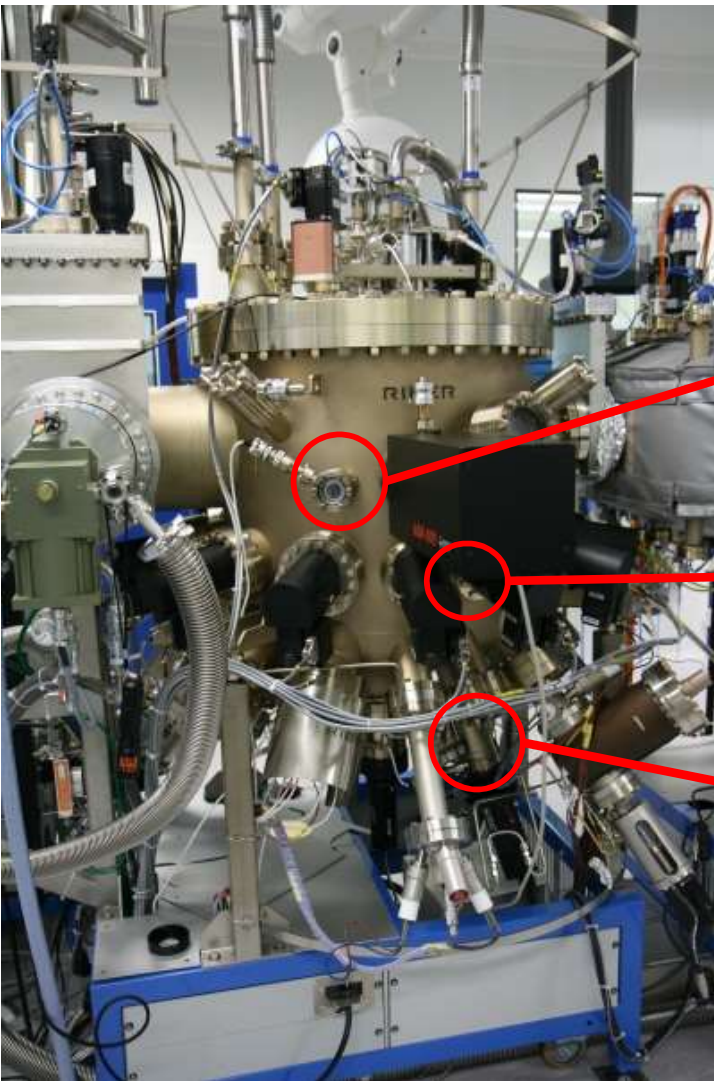
Alexandre ARNOULT
Atelier GDR Pulse
Toulouse, 3/10/2018

Mesures in-situ au LAAS

Le bâti « composants » du LAAS : Riber MBE412 (2011)

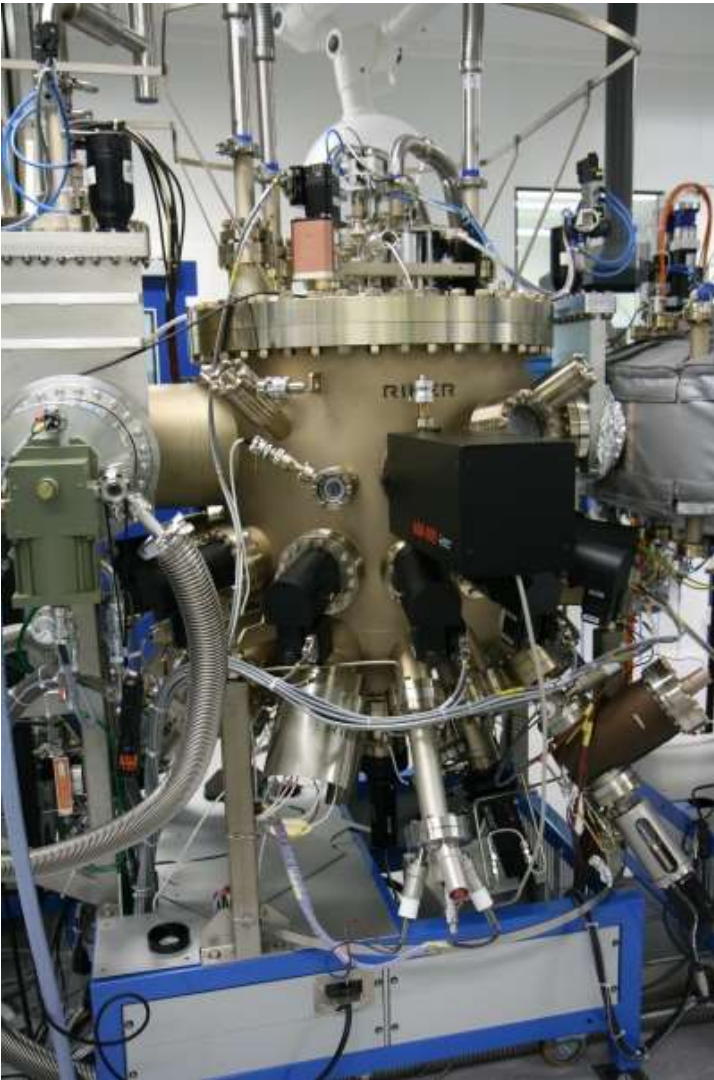
Substrat 4", 3", 2", 3x2"

Cellules : 2xGa, 2xAl, In, As, Bi, Sb, N, C, Si



➔ 7 hublots chauffants pour la caractérisation *in situ*

Le bâti « composants » du LAAS : Riber MBE412 (2011)



> Réflectivité spectrale

- Source blanche
- Détecteur CCD



> Courbure

- EpiX : outil original (dépôt brevet FR1754616)

> Température

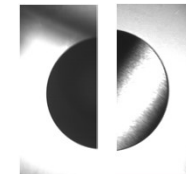
- kSA BandiT
- Pyromètre

> Absorption atomique (OFM)

- Outil original (dépôt brevet FR1854763)

> RHEED synchronisé à la rotation

> Rugosité (Diffuse Light Scattering)



- Les besoins : pourquoi un contrôle?
- Complémentarité
 - mesure de température
 - mesure de flux/vitesses de croissance/concentrations
 - échelles de temps
 - cas particuliers
 - l'alliage GaAsBi
- Base de temps
- Conclusion

Les besoins des épitaxies « technologiques »

Problématique et solutions proposées



- Compréhension des mécanismes mis en jeux
- Croissance de structures originales (VCSELs, QCLs, filtres pour le spatial, etc...)
- Faible quantité (1 à 2 structures)
- **Tolérance** : < 1% (épaisseurs, concentrations) sur un substrat 4''

✓ Stratégies des industriels

Croissance de structures standards

Croissance en gros volume (>100): rentabilisation de la mise au point d'une structure originale obtenue par essais-erreurs

✓ Stratégie choisie et développée au LAAS

Couplage d'outils de caractérisation *in situ* :

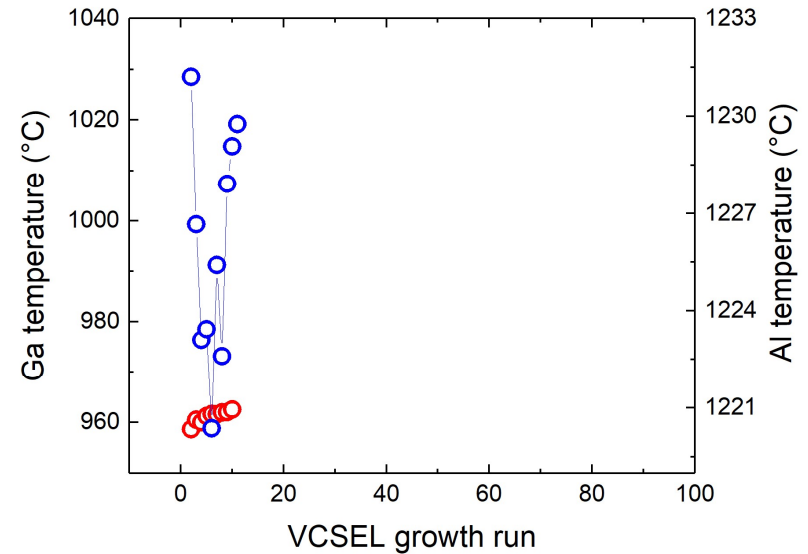
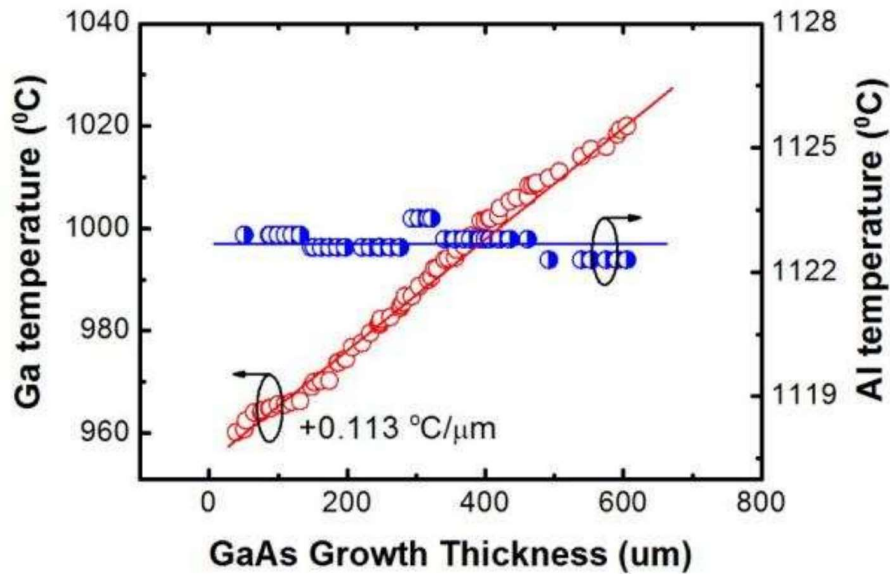
convergence rapide vers la structure souhaitée

Accès direct aux informations sur la structure en croissance



Les besoins des épitaxies « technologiques »

Dérive (et fluctuations) des températures de cellules pour atteindre $1\mu\text{m}/\text{h}$



The MBE growth and optimization of high performance terahertz frequency quantum cascade lasers

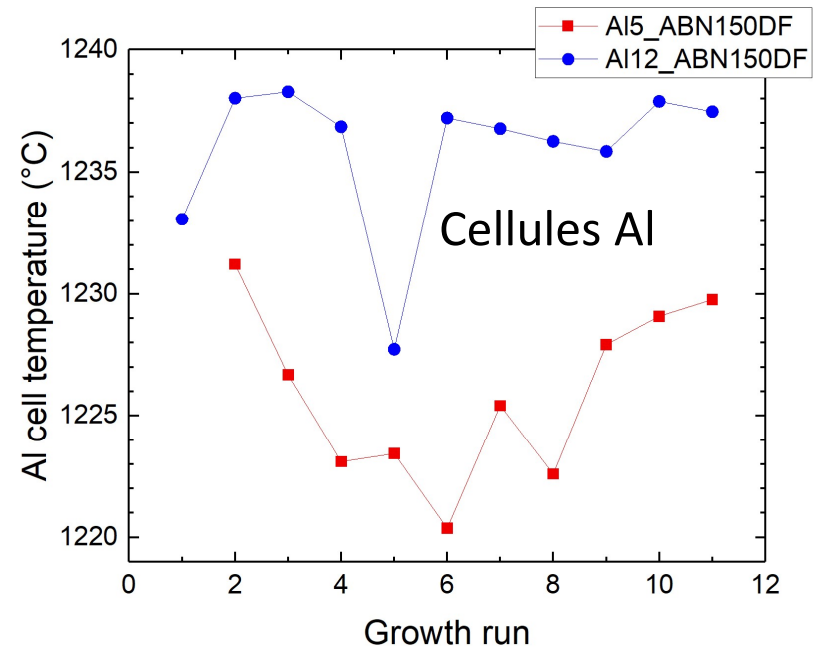
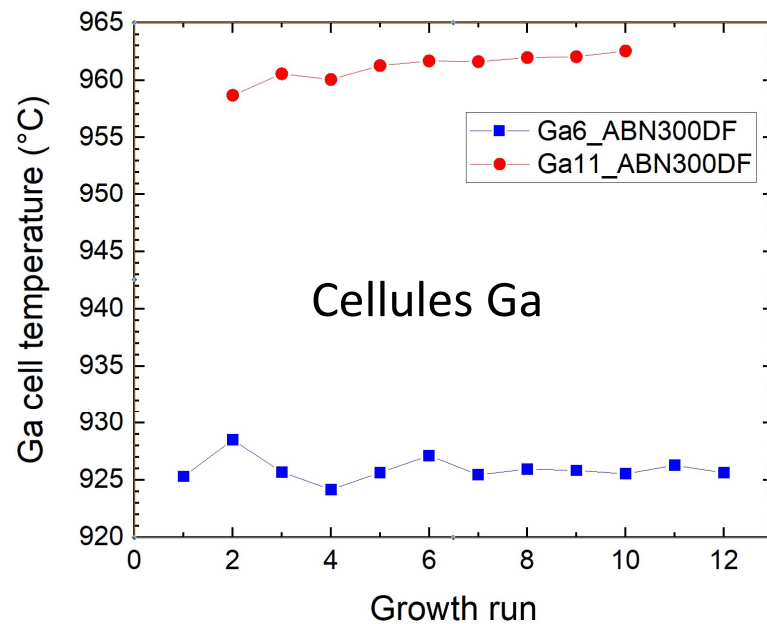
LH. Li, JX. Zhu, L. Chen, AG. Davies, EH Linfield

Optics Express 23 (3), 2720

Campagne VCSEL au LAAS 06/2018

Mesures par XRD

Dérive (et fluctuations) des températures de cellules pour atteindre $1\mu\text{m/h}$



Campagne VCSEL au LAAS 06/2018
Mesures par XRD

La mesure de température du substrat

Mesure de température

> Thermocouple

- + Mesure en continu sur l'ensemble de la croissance
- + Insensible aux matériaux déposés
- Offset souvent important (100C) avec la température réelle

> Gap optique (ABES – BandiT)

- + Température reproductible si substrat du même lot ($\pm 1C$)
- + Insensible à la configuration expérimentale
- Sensible aux couches déposées
- Difficile sur substrats dopés

> Pyrométrie

- + Donne un bon ordre de grandeur sur tous types de matériaux
- Température relative déduite d'une intensité
- Sensible à la configuration expérimentale
- Sensible aux couches déposées

> Pyrométrie corrigée par l'émissivité

- Température relative déduite d'une intensité
- Sensible à la configuration expérimentale
- + Peu sensible aux couches déposées

> Transition de phase (eutectique, reconstruction de surface)

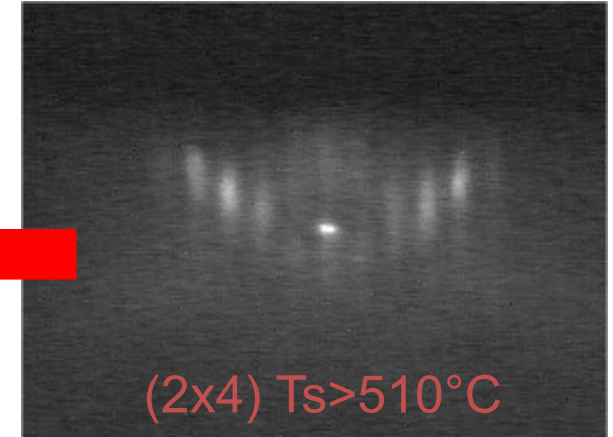
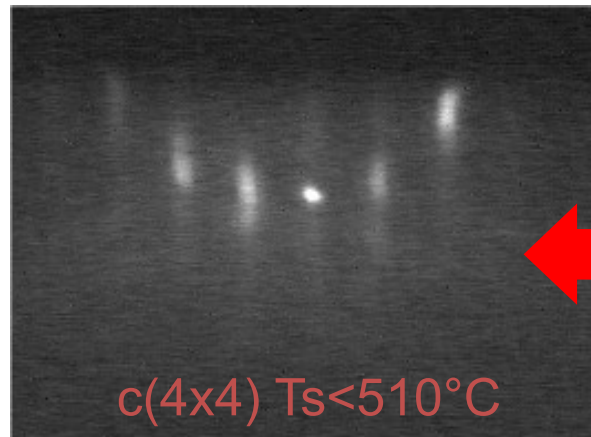
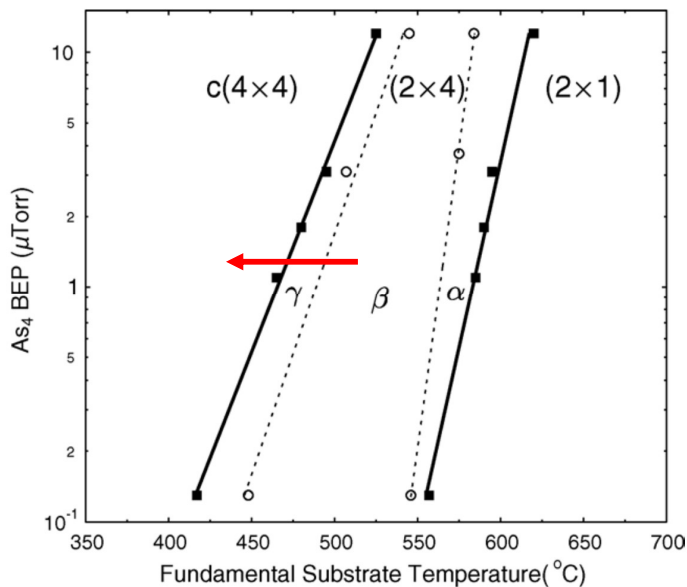
- + Température reproductible, quelque soit le lot de substrat
- Mesure d'un seul point

Mesure de température

> Stratégie utilisée au LAAS :

- pour un **nouveau lot de substrats**,
 - Calibration (en rotation) d'une température BandiT par le suivi du **changement de reconstruction** de surface (2x4) → c(4x4) du GaAs par RHEED ($\sim 510^\circ\text{C}$ à $F_{\text{AS}}=1.2\text{E-}5$ Torr)

⇒ **offset BandiT – Température "réelle" de surface**



Enabling electron diffraction as a tool for determining substrate temperature and surface morphology

V. P. LaBella, D. W. Bullock, C. Emery, Z. Ding, and P. M. Thibado

Appl. Phys. Lett. 79, 3065 (2001)

Mesure de température

> Stratégie utilisée au LAAS :

- pour un **nouveau lot de substrats**,
 - Calibration (en rotation) d'une température BandiT par le suivi du **changement de reconstruction** de surface (2x4) → c(4x4) du GaAs par RHEED ($\sim 510^\circ\text{C}$ à $F_{\text{AS}}=1.2\text{E-}5$ Torr)
 - ⇒ **offset BandiT – Température "réelle" de surface**
- lors des croissances suivantes
 - Mesure de l'**offset thermocouple – BandiT** avant croissance (ou pendant le tampon de GaAs)
 - Contrôle du reste de croissance avec le **thermocouple**

Mesure de température

> Thermocouple

- + Mesure en continu sur l'ensemble de la croissance
- + Insensible aux matériaux déposés
- Offset souvent important (100C) avec le température réelle

> Gap optique (ABES – BandiT)

- + Température reproductible si substrat du même lot ($\pm 1C$)
- + Insensible à la configuration expérimentale
- Sensible aux couches déposées
- Difficile sur substrats dopés

> Pyrométrie

- + Donne un bon ordre de grandeur sur tous types de matériaux
- Température relative déduite d'une intensité
- Sensible à la configuration expérimentale
- Sensible aux couches déposées

> Pyrométrie corrigée par l'émissivité (Laytec)

- Température relative déduite d'une intensité
- Sensible à la configuration expérimentale
- + Peu sensible aux couches déposées

> Transition de phase (eutectique, reconstruction de surface)

- + Température reproductible, quelque soit le lot de substrat
- Mesure d'un seul point

La mesure de vitesse de croissance flux concentrations d'alliages

> Jauge de flux

- + Mesure avant croissance
- + Pas de mesure pendant la croissance
- Précision dépend de l'historique de la jauge (effet mémoire)

> Oscillations RHEED

- + Mesure directe de la croissance
- Mesures de première dizaines de monocouches (amortissement des oscillations)
- Sur petits substrat fixes seulement

> Ellipsométrie

- + Très sensibles aux faibles épaisseurs
- Faibles épaisseurs seulement
- Configuration expérimentale compliquée (hublots non contraints)

> Interférences de phases (réflectométrie, pyrométrie, transmission)

- + - Sensible aux grandes épaisseurs (une oscillation = $\lambda/2n$)
- + Mesure directe de l'épaisseur optique
- Indices optiques dépendent de la température
- Nécessite un contraste d'indice entre les couches successives

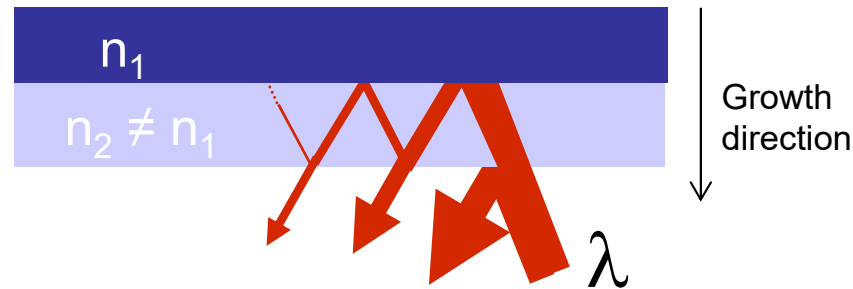
> Courbure

- + Mesures dans toutes les gammes d'épaisseurs
- Insensible dans le cas de l'accord de maille

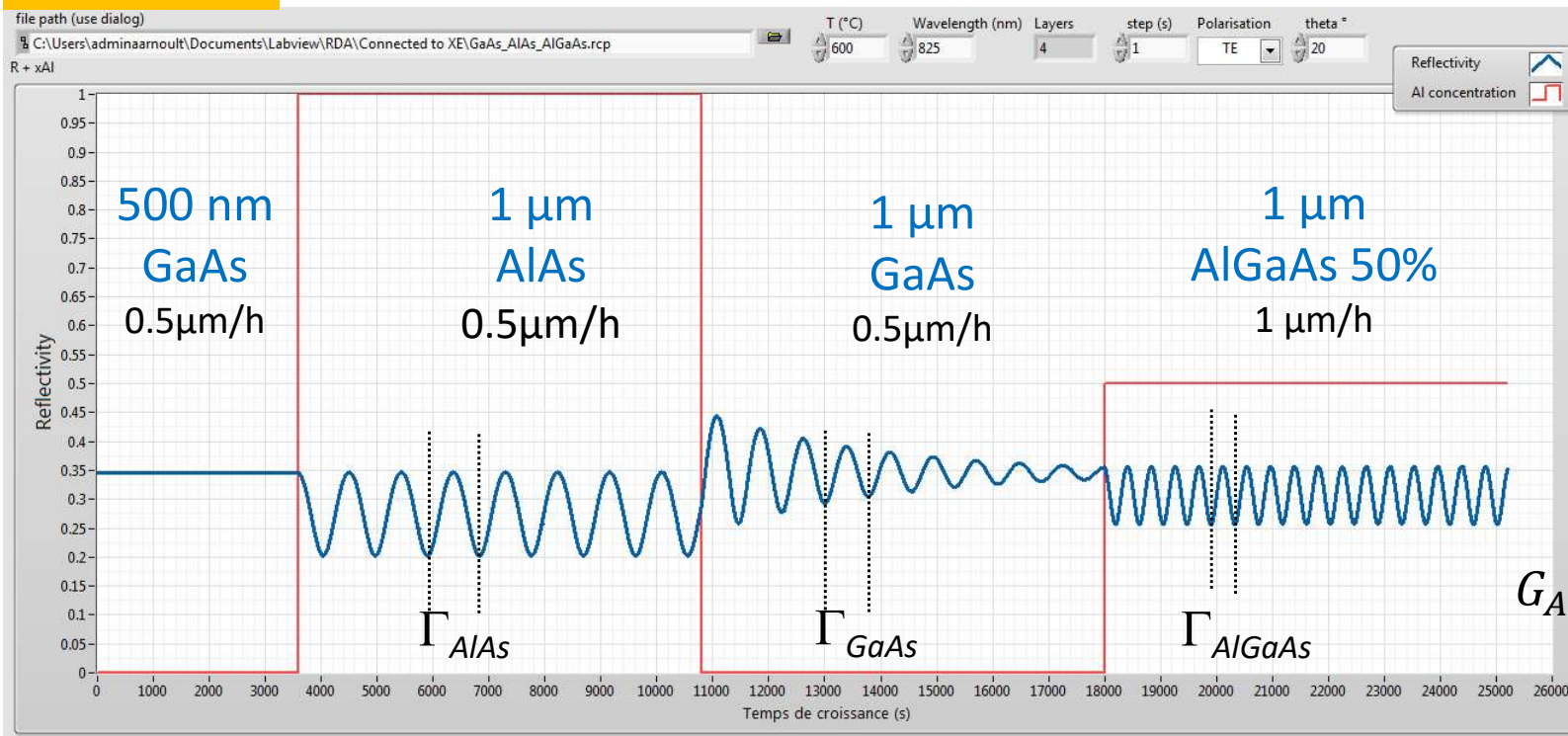
> Absorption atomique

- + Mesures des différents flux en continu
- Outil peu utilisé (difficulté)

Vitesse de croissance : Réflectivité



Réflectivité



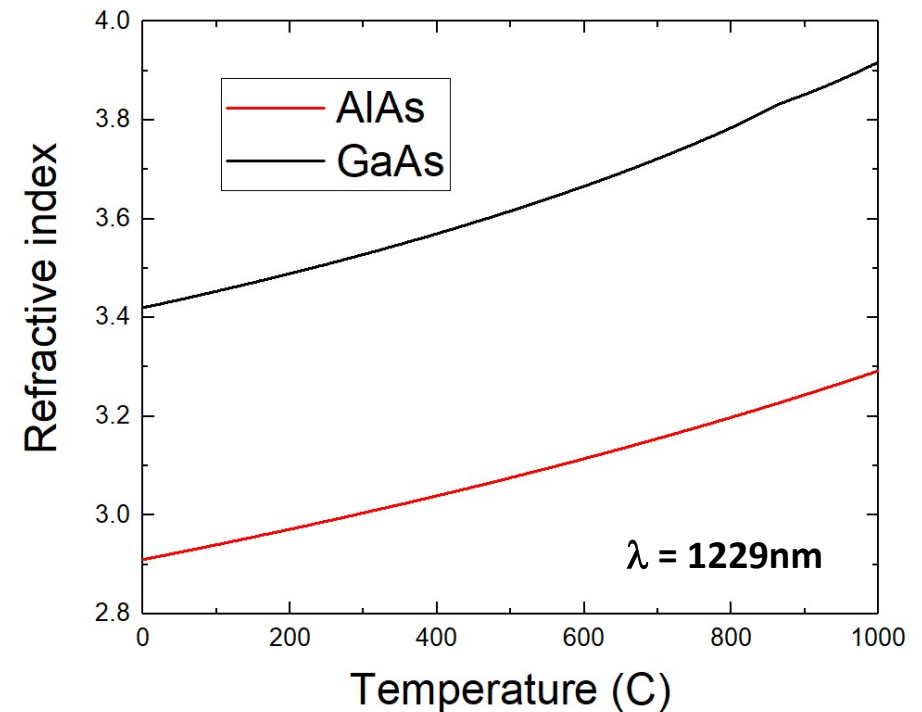
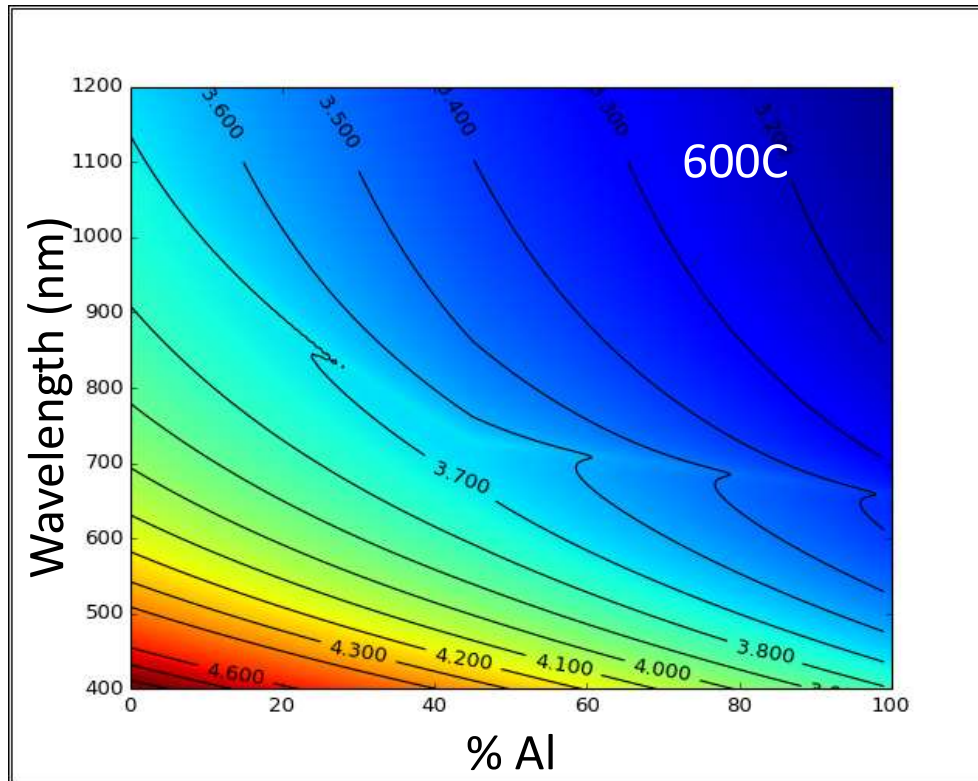
$$G_{AlAs} = \frac{\lambda}{2n_{AlAs}(\lambda, T)\Gamma_{AlAs}}$$

$$G_{GaAs} = \frac{\lambda}{2n_{GaAs}(\lambda, T)\Gamma_{GaAs}}$$

$$G_{AlGaAs} = \frac{\lambda}{2n_{AlGaAs}(\lambda, T)\Gamma_{AlGaAs}}$$

Vitesse de croissance : Réflectivité

- Evolution de l'indice optique en fonction de la longueur d'onde et de la T°



Données :

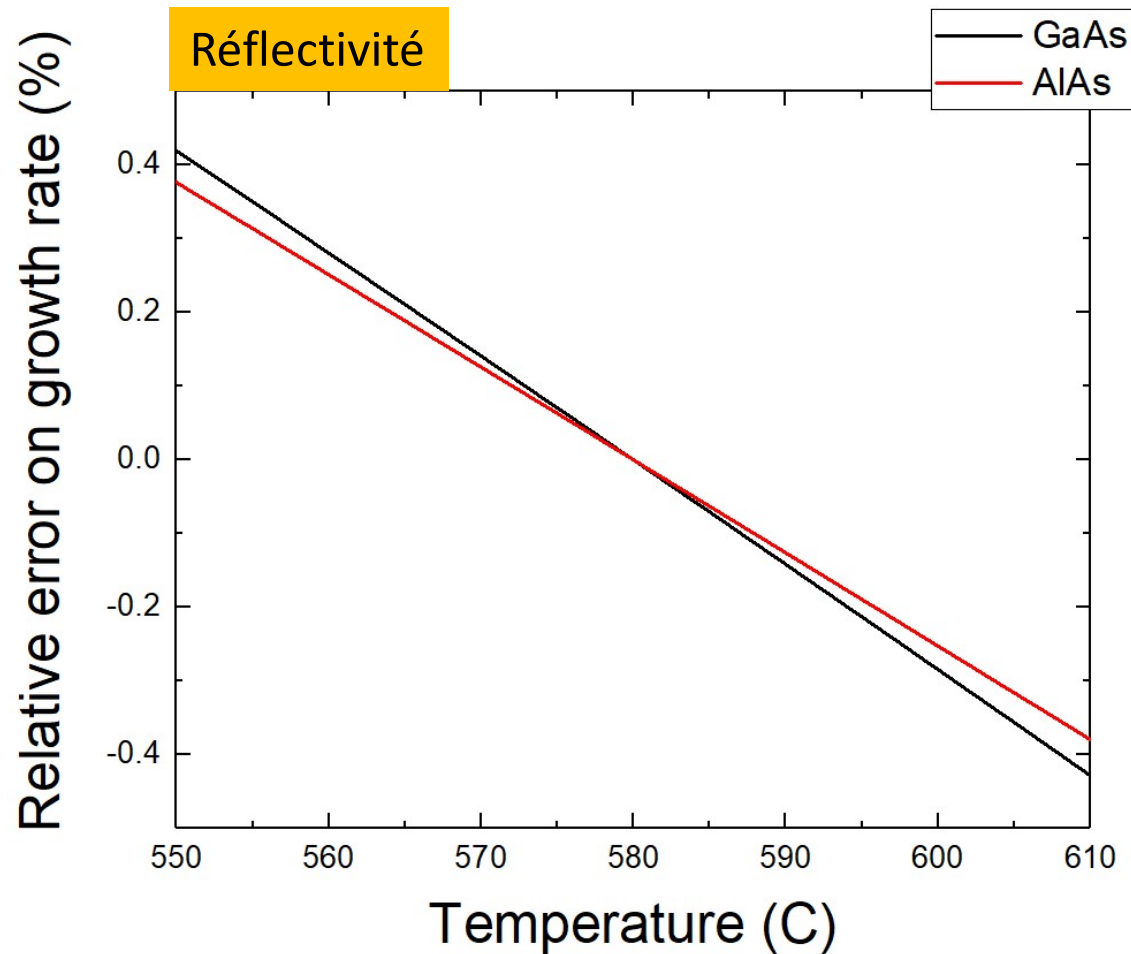
M.A.A. Fromovitz, *Solid State Commun. (USA)*, **15**, pp59-63 (1974)

K.P. O'Donnell, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2924 (1991)



Variation notable de l'indice optique avec la température
Nécessité de se construire sa propre base de données des indices

- Erreur relative sur v_{growth} en fonction de la T°



> Mesure de la **température** et de la **période**

- G_{GaAs} : ok si couche d'un indice différent en dessous

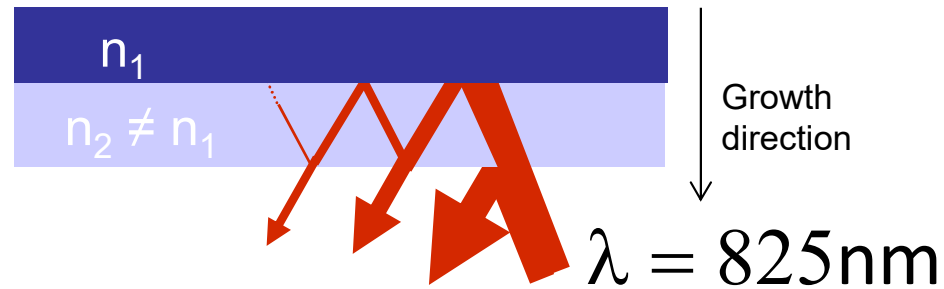
$$G_{\text{GaAs}} = \frac{\lambda}{2n_{\text{GaAs}}(\lambda, T)\Gamma_{\text{GaAs}}}$$

- G_{AlAs} : ok $G_{\text{AlAs}} = \frac{\lambda}{2n_{\text{AlAs}}(\lambda, T)\Gamma_{\text{AlAs}}}$

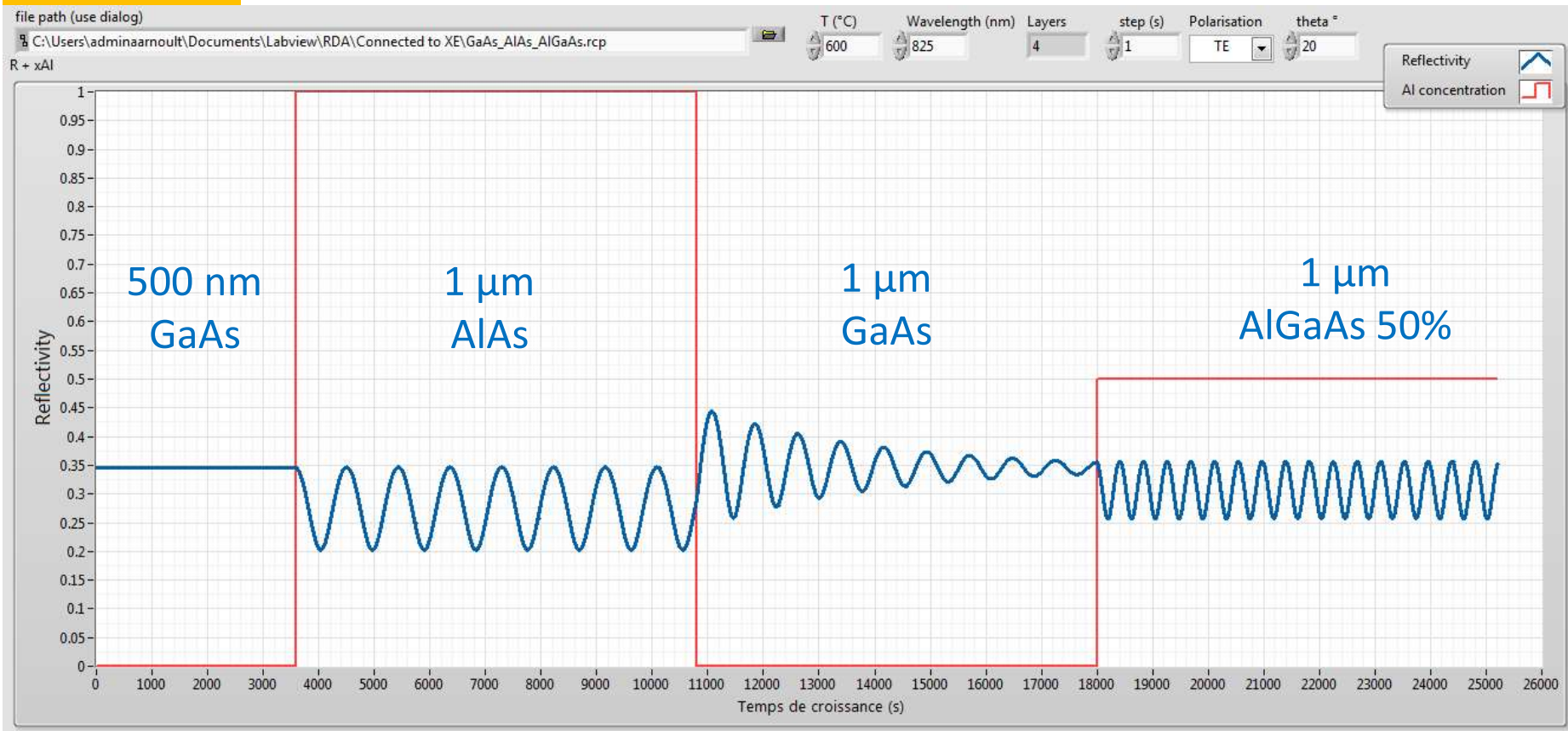
- $G_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}$: pas ok si réflectivité seule $G_{\text{AlGaAs}} = \frac{\lambda}{2n_{\text{AlGaAs}}(\lambda, T)\Gamma_{\text{AlGaAs}}}$

- **une mesure** (période oscillations), pour **deux inconnues** (vitesse et concentration / G_{GaAs} et G_{AlAs})

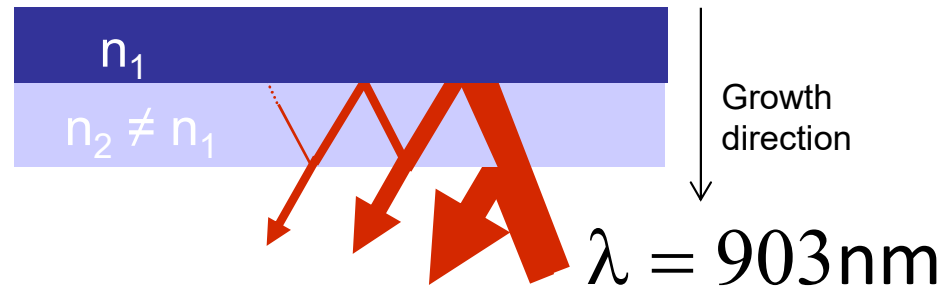
Vitesse de croissance : Réflectivité



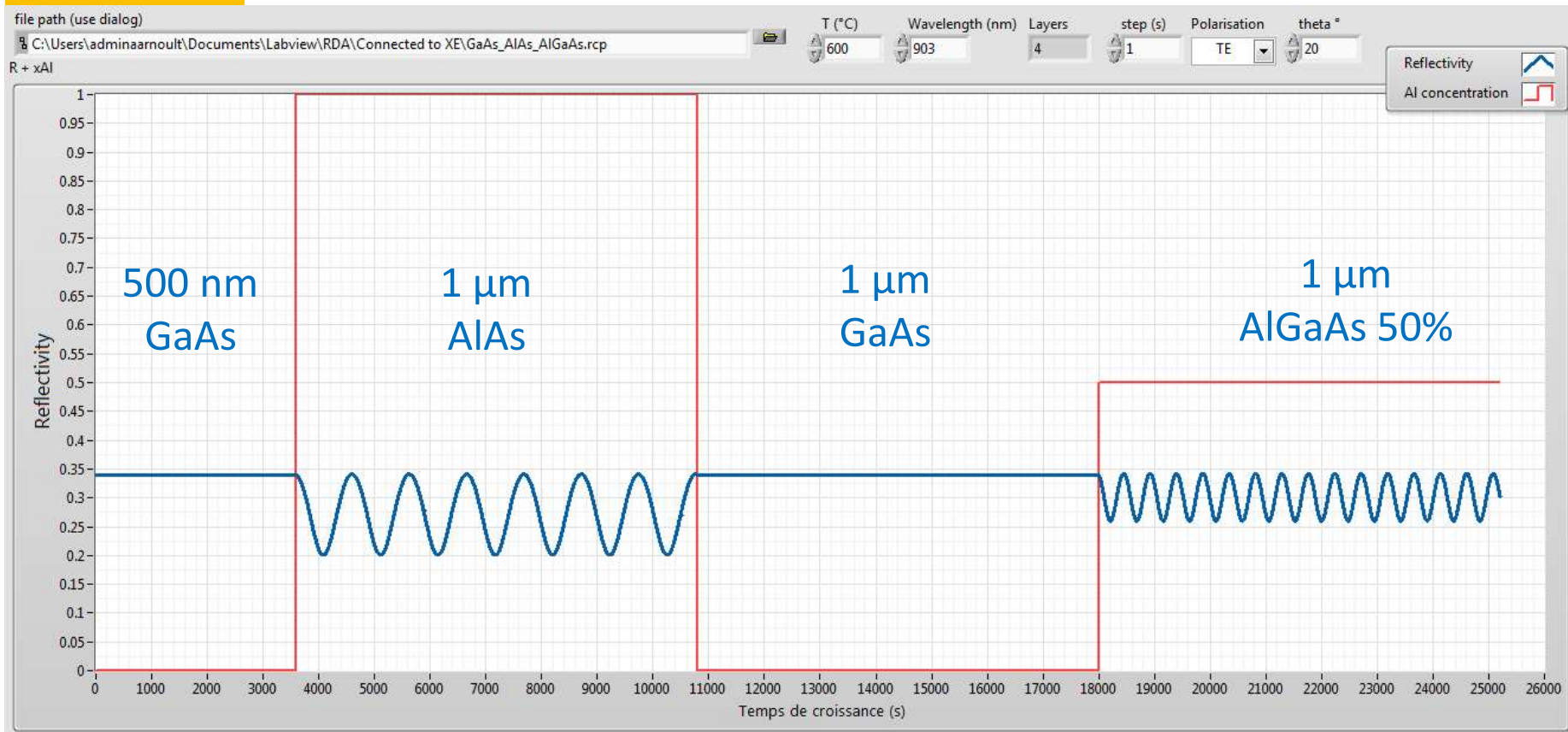
Réflectivité



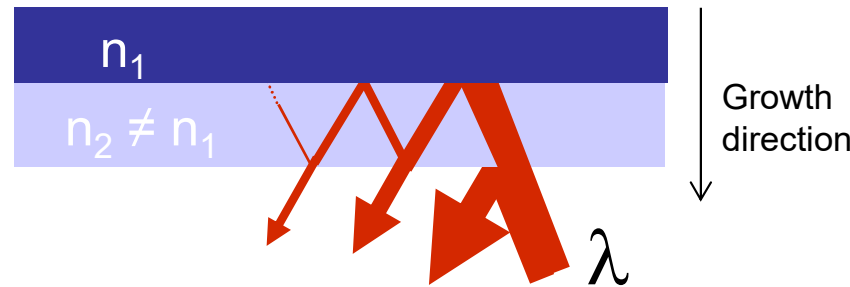
Vitesse de croissance : Réflectivité



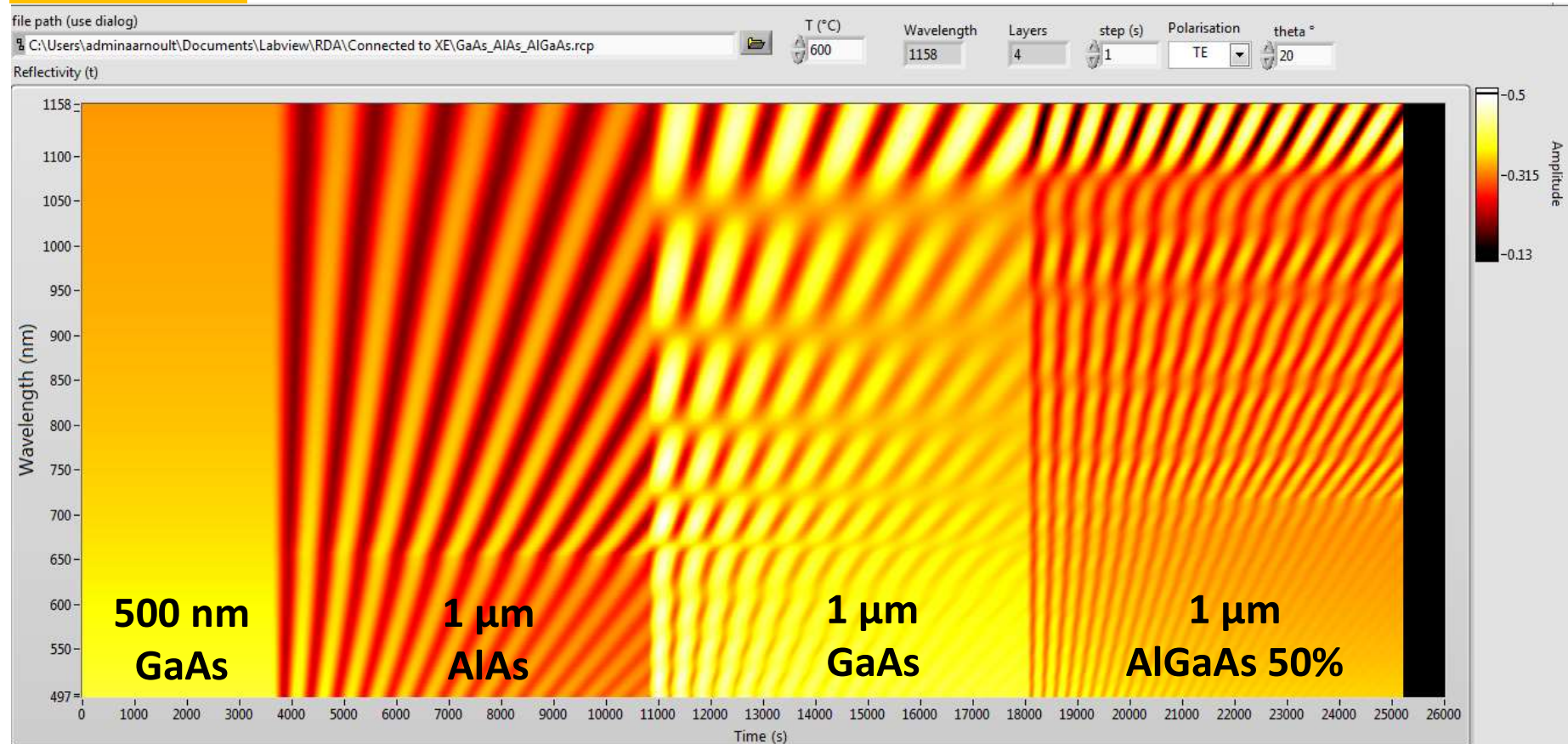
Réflectivité



Vitesse de croissance : Réflectivité

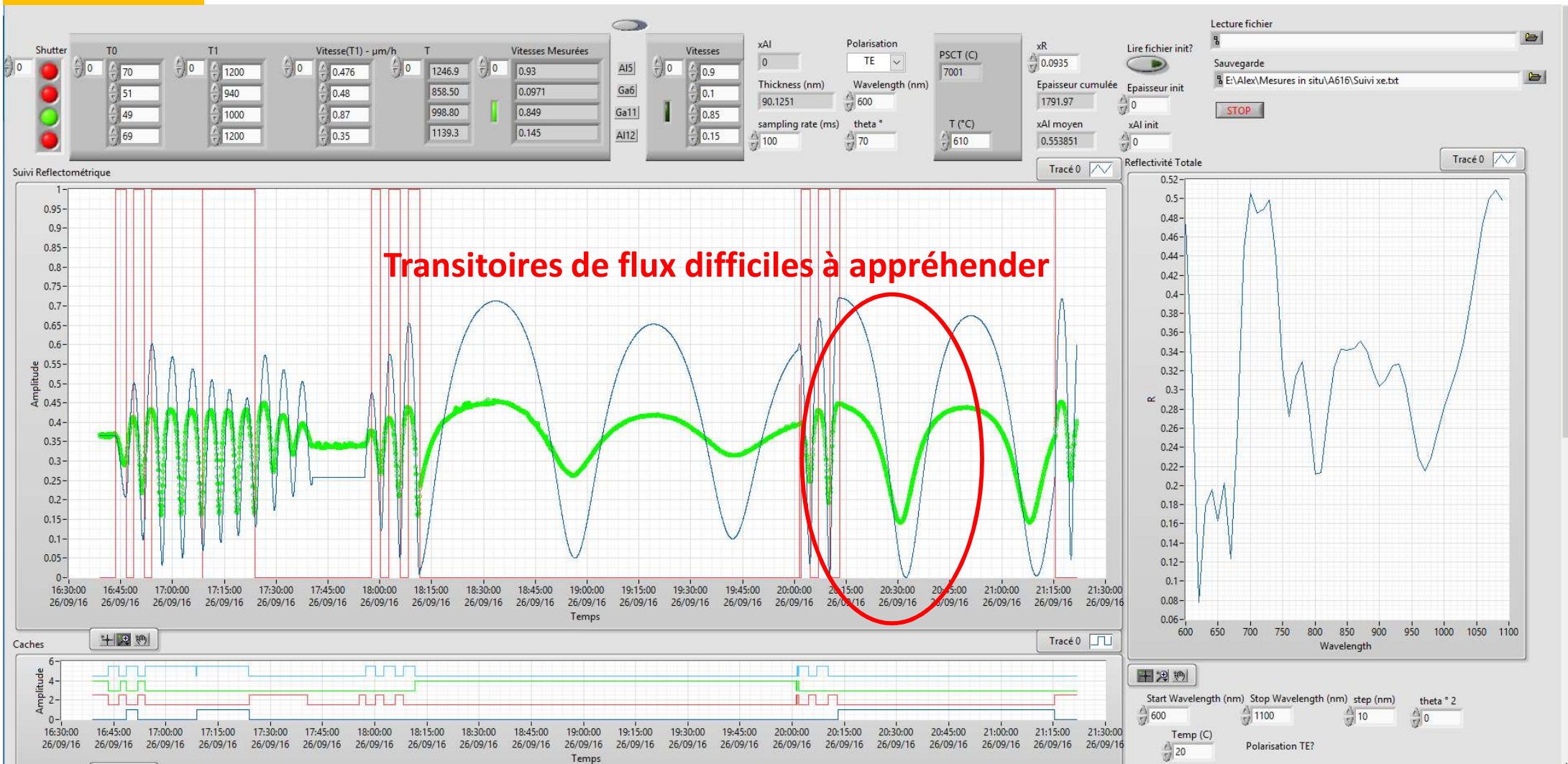


Réflectivité



Interfacé avec le bâti de croissance (Crystal XE) en live

Réflectivité



> Jauge de flux

- + Mesure avant croissance
- + Pas de mesure pendant la croissance
- Précision dépend de l'historique de la jauge (effet mémoire)

> Oscillations RHEED

- + Mesure directe de la croissance
- Mesures de première dizaines de monocouches (amortissement des oscillations)
- Sur petits substrat fixes seulement

> Ellipsométrie

- + Très sensibles aux faibles épaisseurs
- Faibles épaisseurs seulement
- Configuration expérimentale compliquée (hublots non contraints)

> Interférences de phases (réflectométrie, pyrométrie, transmission)

- + - Sensible aux grandes épaisseurs (une oscillation = $\lambda/2n$)
- + Mesure directe de l'épaisseur
- Indices optiques dépendent de la température
- Nécessite un contraste d'indice entre les couches successives

> Courbure

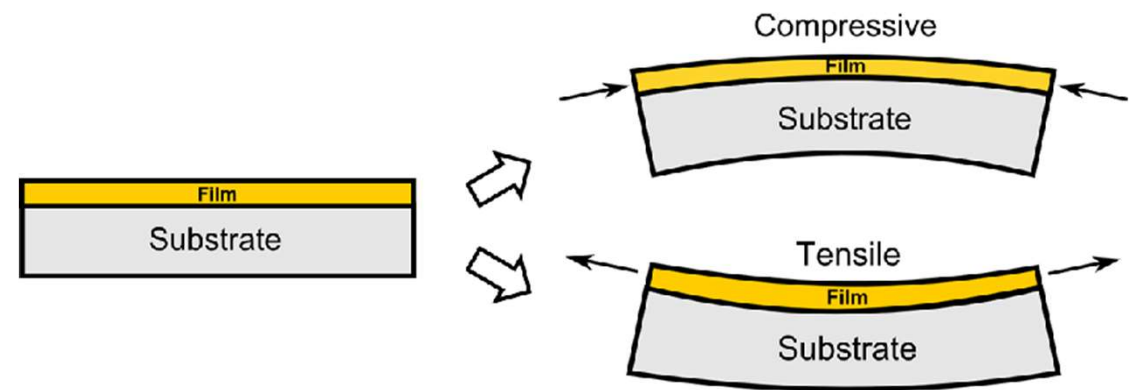
- + Mesures dans toutes les gammes d'épaisseurs
- Insensible dans le cas de l'accord de maille

> Absorption atomique

- + Mesures des différents flux en continu
- Outil peu utilisé (difficulté)

Vitesse de croissance : Courbure

- > Lors de la croissance, des contraintes apparaissent, qui peuvent déformer le substrat



Equation de Stoney :

$$\kappa = \frac{1}{\bar{R}_{Stoney}} \approx \frac{6\sigma_{film} h_{film}}{M_{substrat} h_{substrat}^2}$$

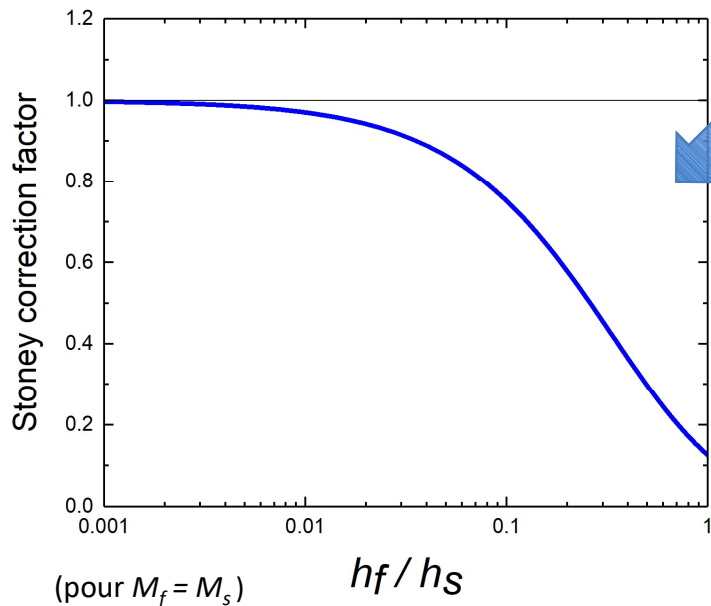
courbure κ
 Module biaxial du substrat $M_{substrat}$
 contrainte dans le film σ_{film}
 épaisseur du film h_{film}
 épaisseur du substrat $h_{substrat}$

Vitesse de croissance : Courbure

> Equation de Stoney : expression complète

$$\kappa = \frac{6\bar{\sigma}_f h_f}{M_s h_s^2} \left(\frac{1 + \frac{h_f}{h_s}}{1 + \frac{h_f M_f}{h_s M_s} \left(4 + 6 \frac{h_f}{h_s} + 4 \left(\frac{h_f}{h_s} \right)^2 \right) + \left(\frac{h_f}{h_s} \right)^4 \left(\frac{M_f}{M_s} \right)^2} \right)$$

≈ 1 si $h_s \gg h_f$



Extending Stoney's equation to thin, elastically anisotropic substrates and bilayer films
 Sai Sharan Injeti, Ratna Kumar Annabattula
 Thin Solid Films **598** (2016) 252–259

Vitesse de croissance : Courbure

> Equation de Stoney :

$$\kappa \approx \frac{6\bar{\sigma}_f h_f}{M_s h_s^2} = 6 \frac{h_f M_f}{h_s^2 M_s} \varepsilon = -6 \frac{h_f M_f}{h_s^2 M_s} \frac{a_f - a_s}{a_s}$$

Module d'Young

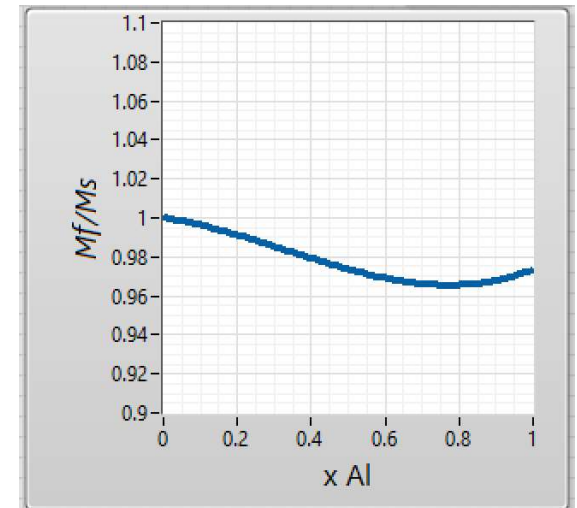
Avec $M = \frac{E}{1 - \nu}$

Coefficient de Poisson

Cas de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$:

$$a_f = a_{\text{AlGaAs}} = x a_{\text{AlAs}} + (1 - x) a_{\text{GaAs}}$$

$$\kappa \approx -\frac{6h_{\text{AlGaAs}}}{h_s^2} \times x \times \frac{a_{\text{AlAs}}(T) - a_{\text{GaAs}}(T)}{a_{\text{GaAs}}(T)}$$



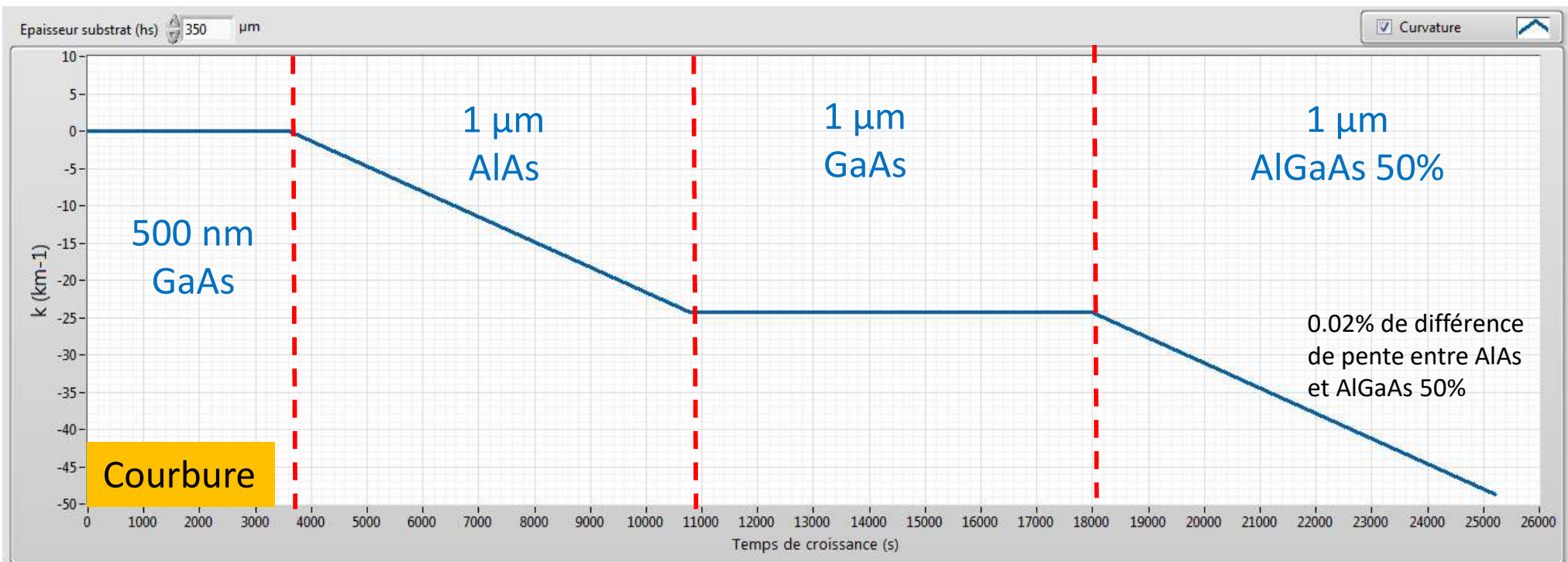
Compositional dependence of the elastic constants and the lattice parameter of AlGaAs
Gehristz et al.
PRB 60 (16), 1999

Vitesse de croissance : Courbure

$$k \approx -\frac{6h_{AlGaAs}}{h_s^2} \times x \times \frac{a_{AlAs}(T) - a_{GaAs}(T)}{a_{GaAs}(T)}$$

$$\frac{\Delta k}{\Delta t} \approx -\frac{6G_{AlAs}}{h_s^2} \times \frac{a_{AlAs}(T) - a_{GaAs}(T)}{a_{GaAs}(T)}$$

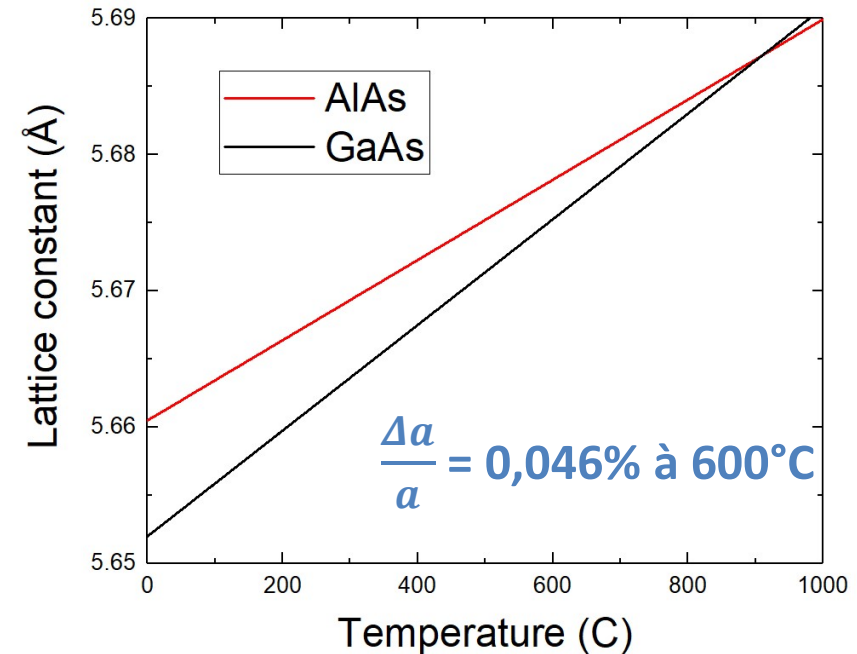
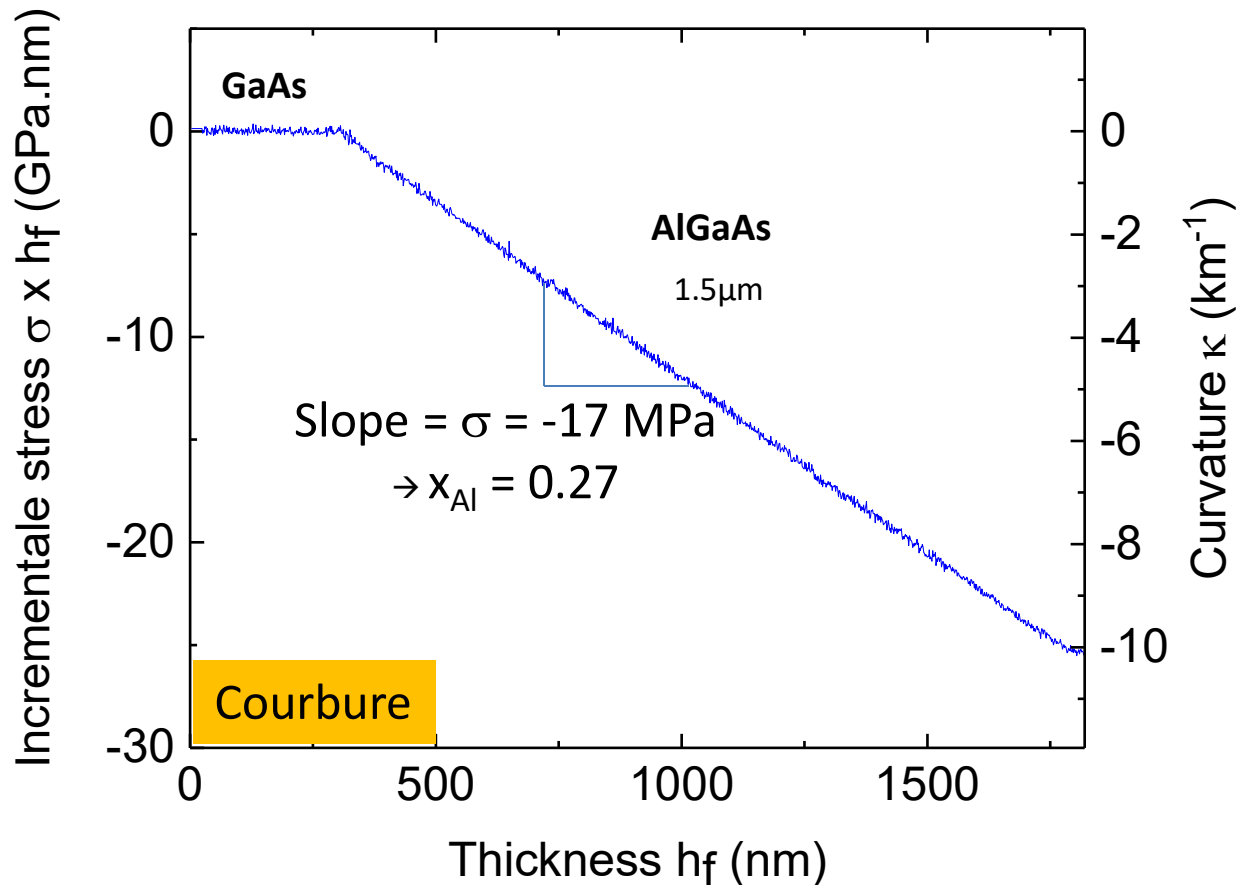
avec $h_{AlGaAs} = G_{AlGaAs} \times t$
 $= (G_{GaAs} + G_{AlAs}) \times t$
 $x = \frac{G_{AlAs}}{G_{GaAs} + G_{AlAs}}$



Vitesse de croissance : Courbure

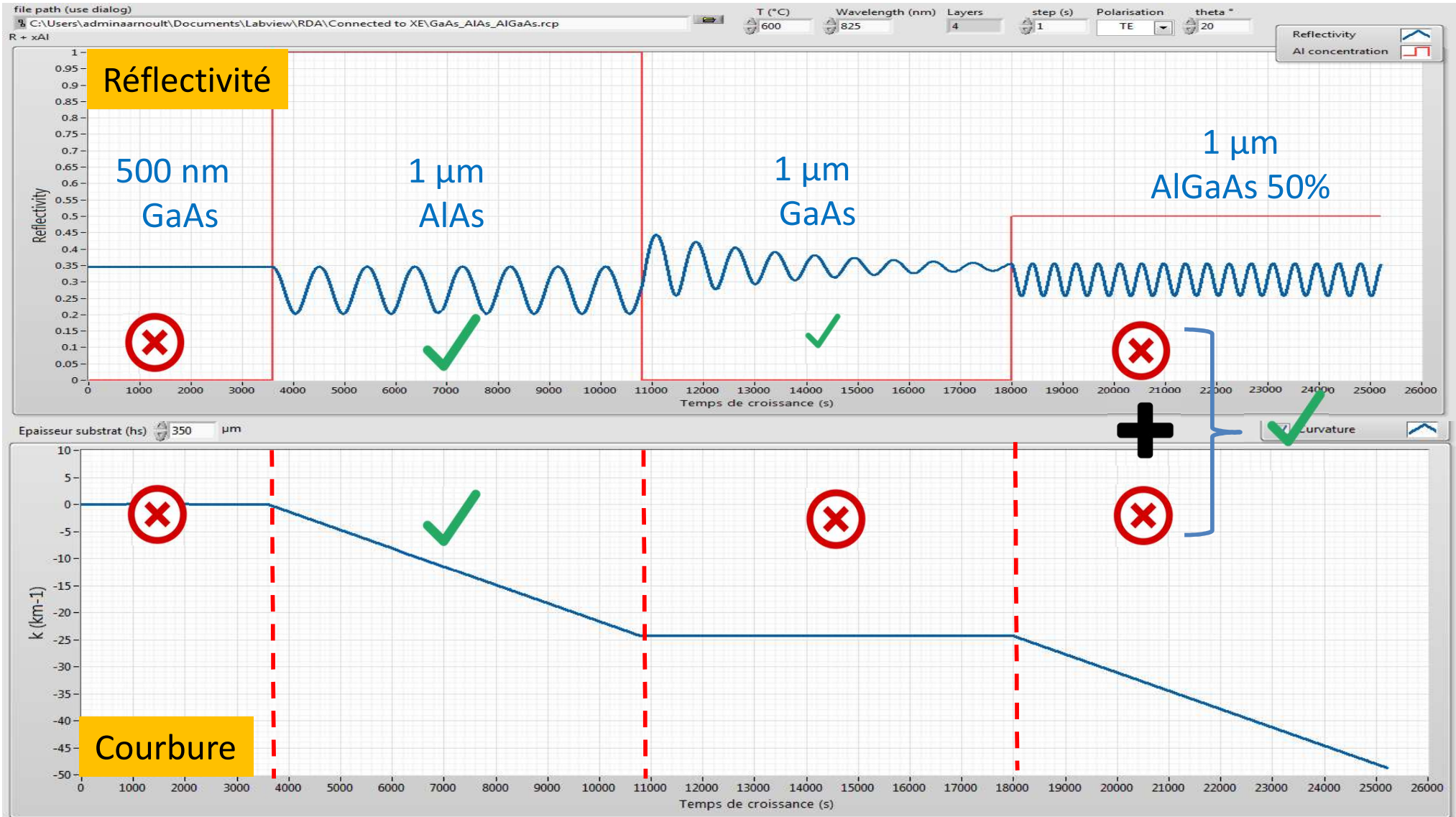
Outil développé au LAAS :

Croissance AlGaAs sur GaAs à 600°C



M. Ettenberg, R. J. Paff, *J. Appl. Phys.*, **41**, no.10, pp.3926-3927 (1970)

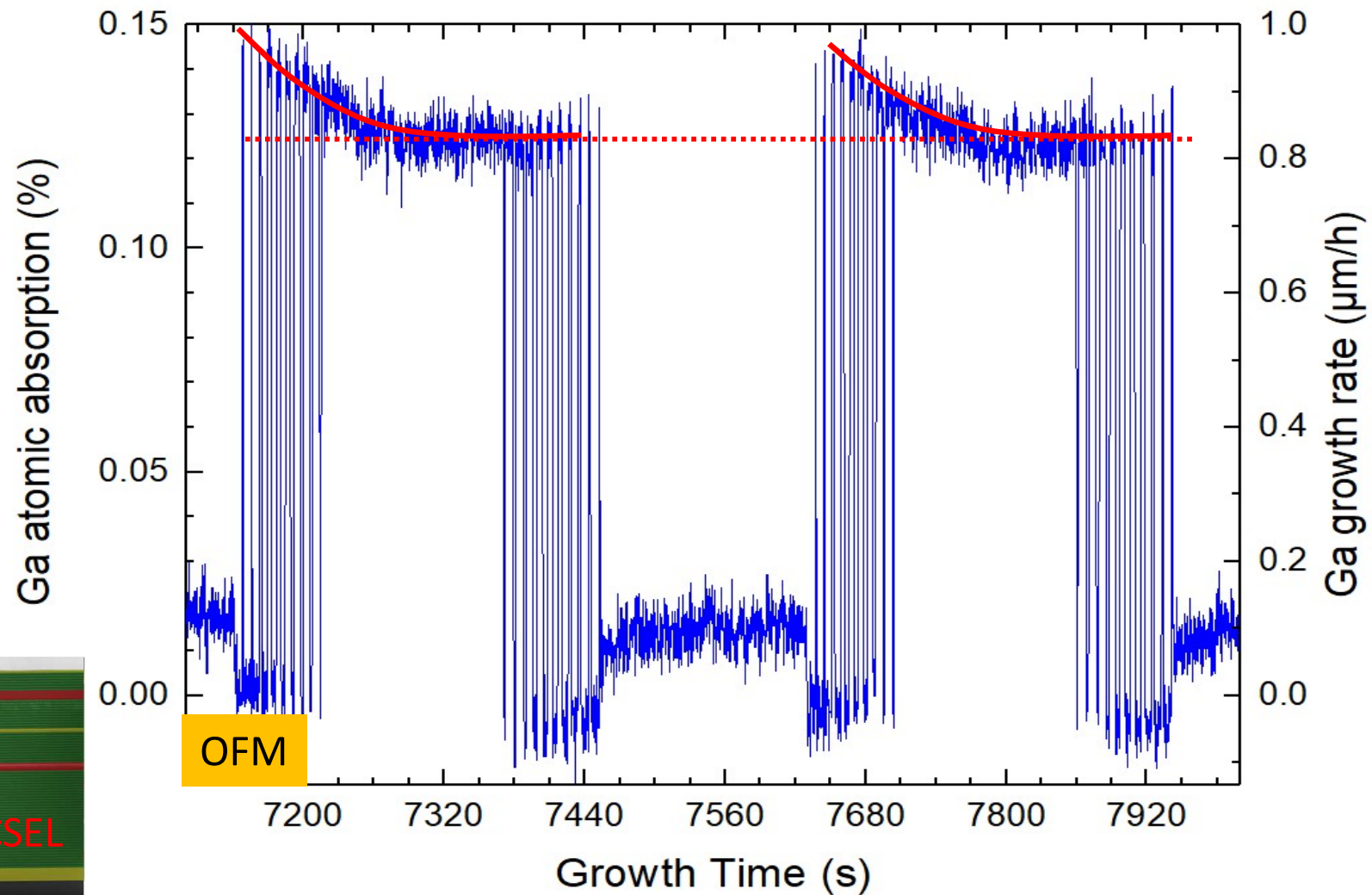
Complémentarité réflectivité-courbure



- > Et si la concentration d'alliage change dans le temps (transitoires par exemple)?
 - Réflectivité : changement de la période sur les couches épaisses.
 - Difficile à quantifier facilement
 - Courbure : changement de la pente
 - Relativement facile à quantifier
 - Ternaire : besoin des deux mesures complémentaires en continu

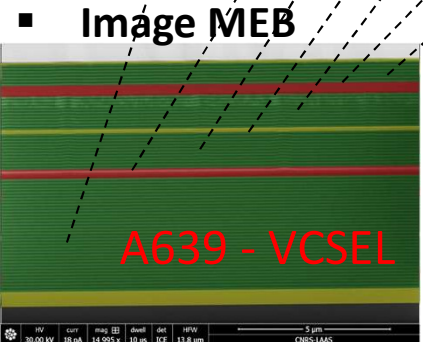
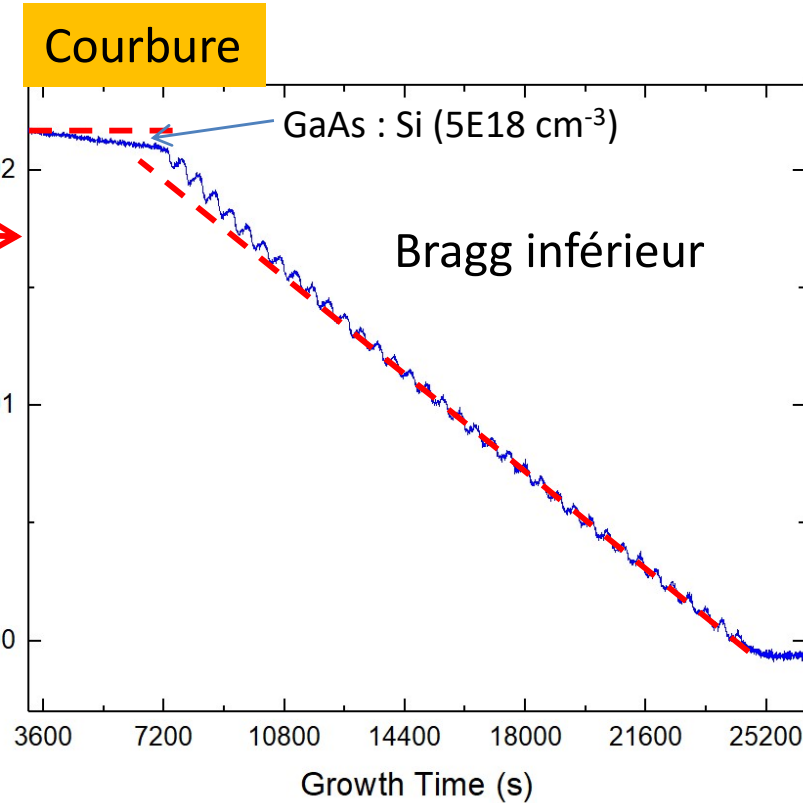
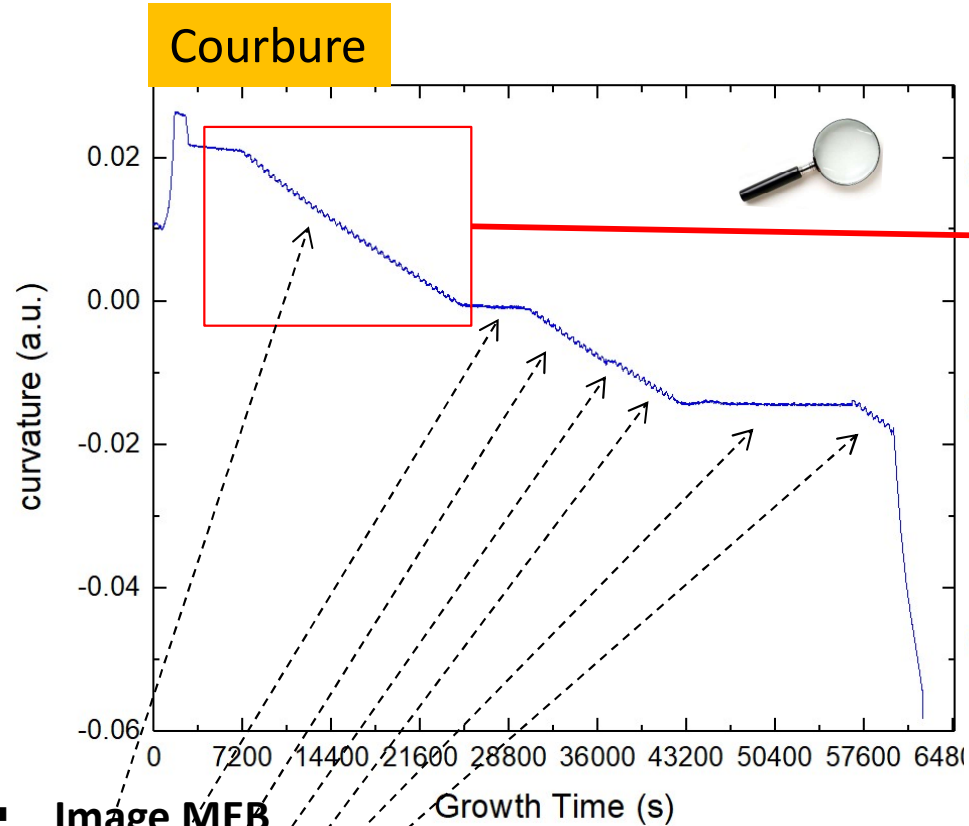
Transitoire de flux : OFM

- Mesure d'absorption atomique *in situ* (Ga)



Transitoires de flux : courbure

Mesure de la courbure du substrat en rotation en temps-réel : Croissance VCSEL + Modulateur



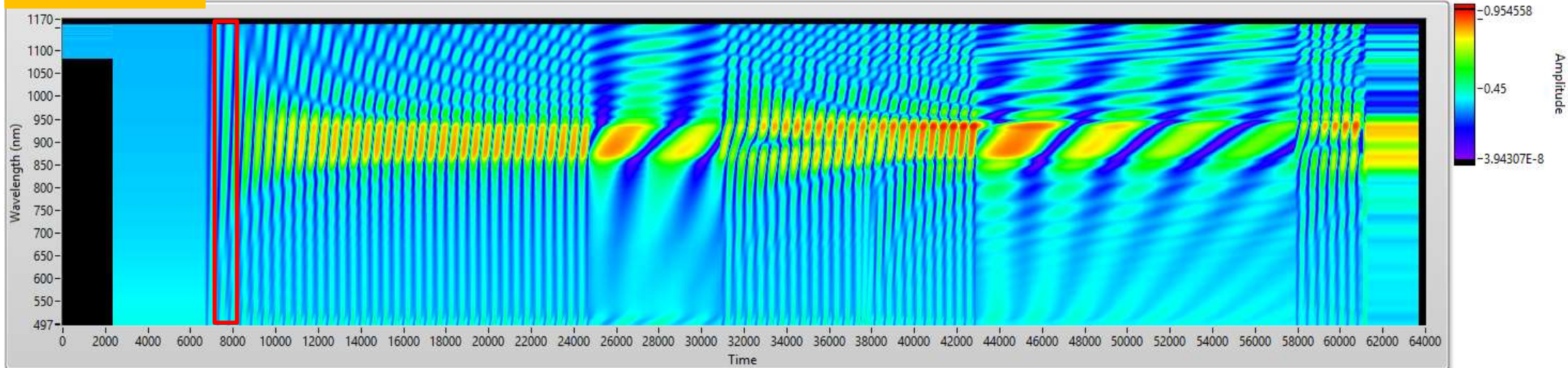
Système GaAs/AlGaAs très peu contraint ($\Delta a/a = 0.046\%$ à 600°C)

Observation d'un transitoire lent

Complémentarité et échelles de temps

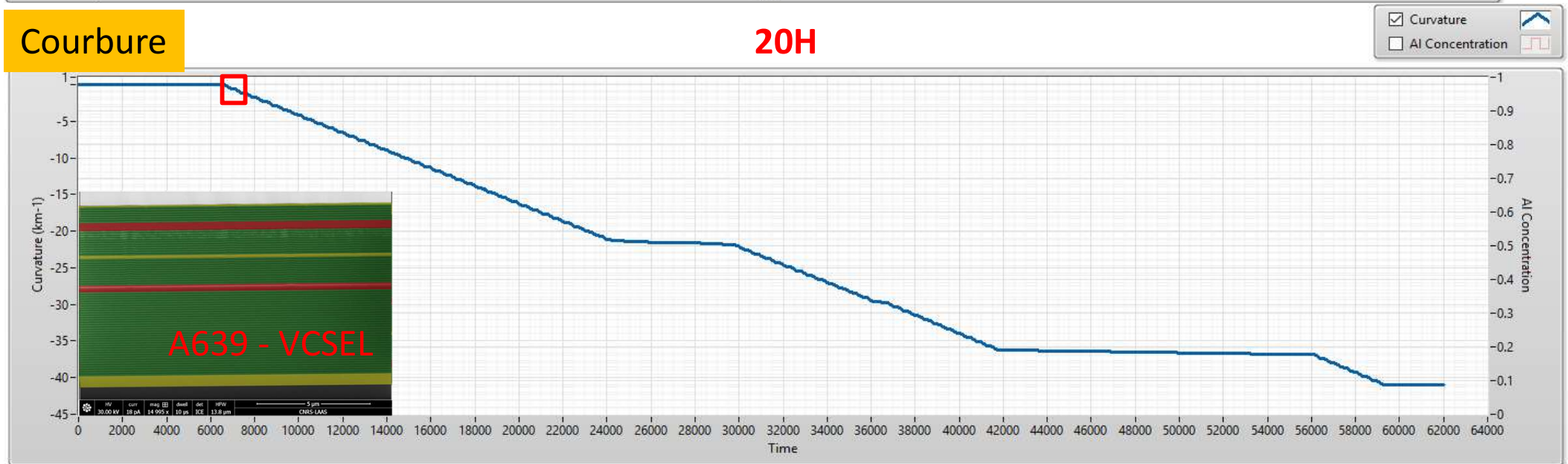
Echelles de temps

Réfectivité



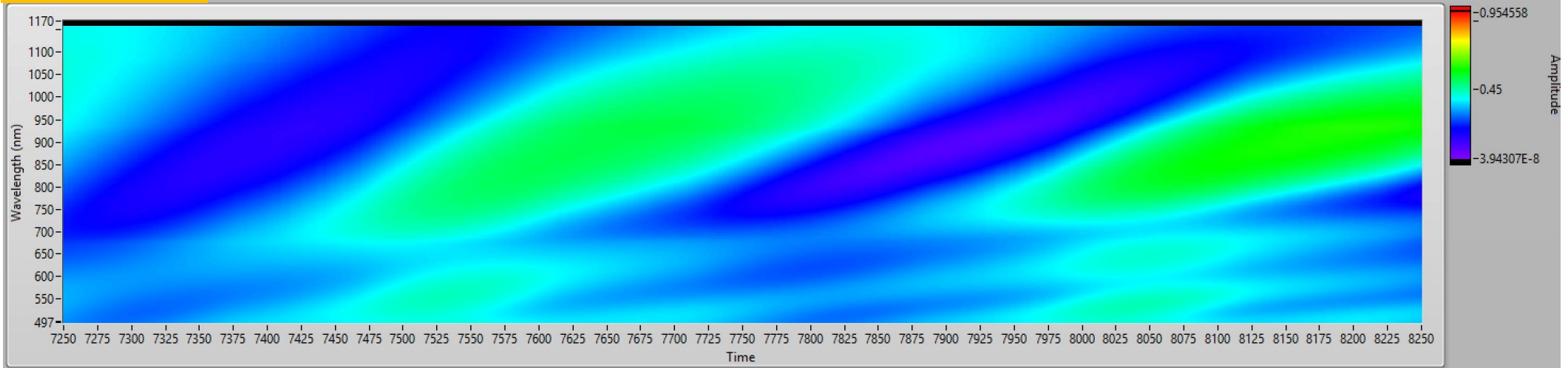
Courbure

20H



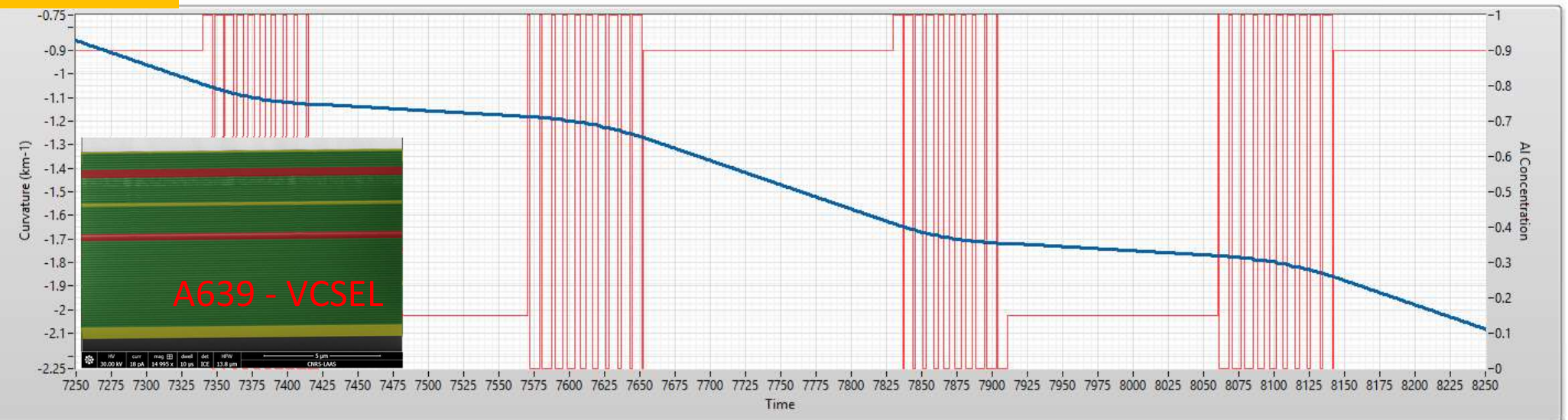
Echelles de temps

Réflectivité



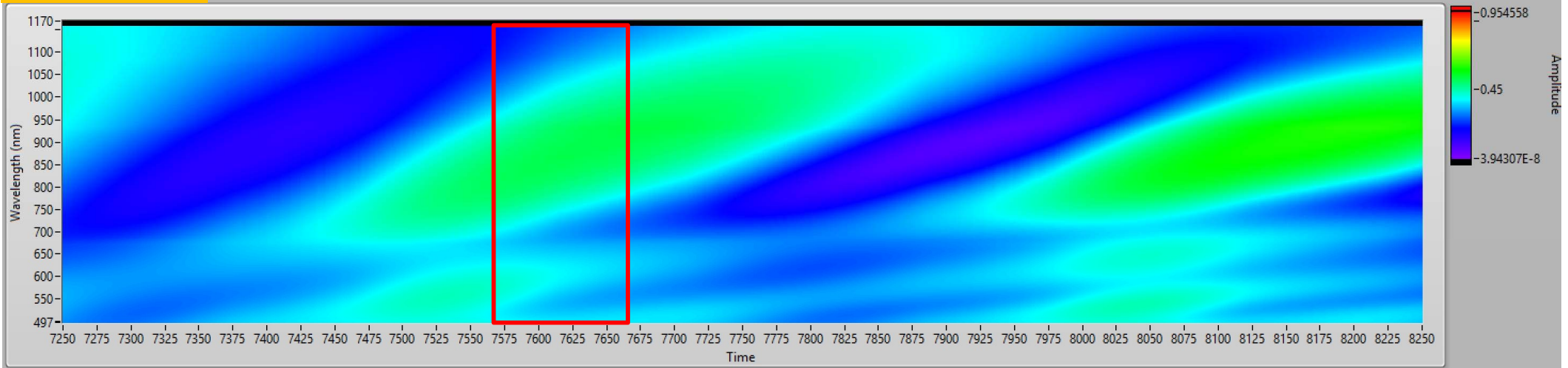
Courbure

16:40



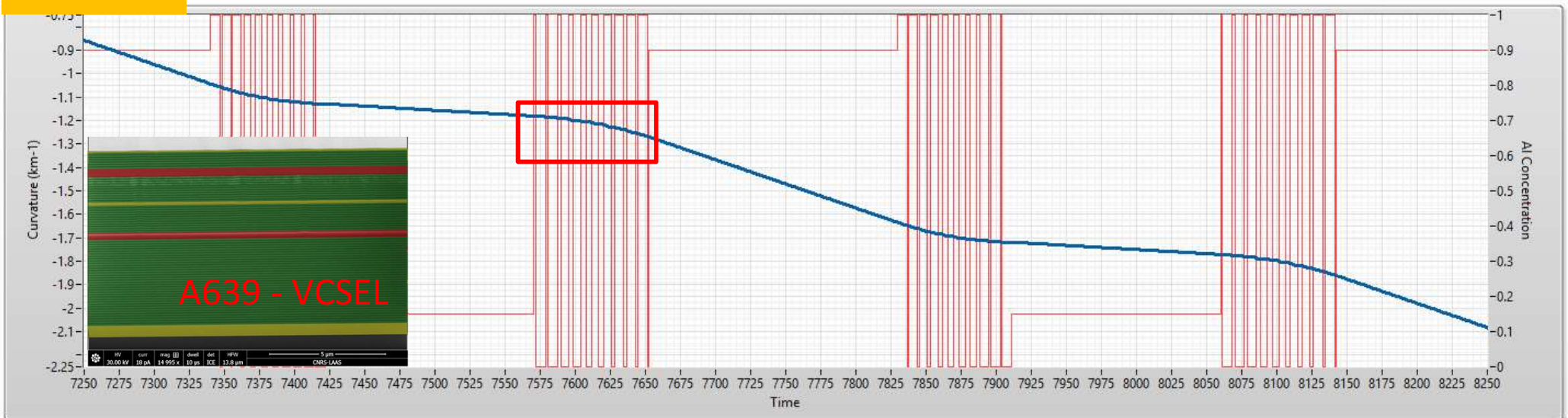
Echelles de temps

Réfectivité



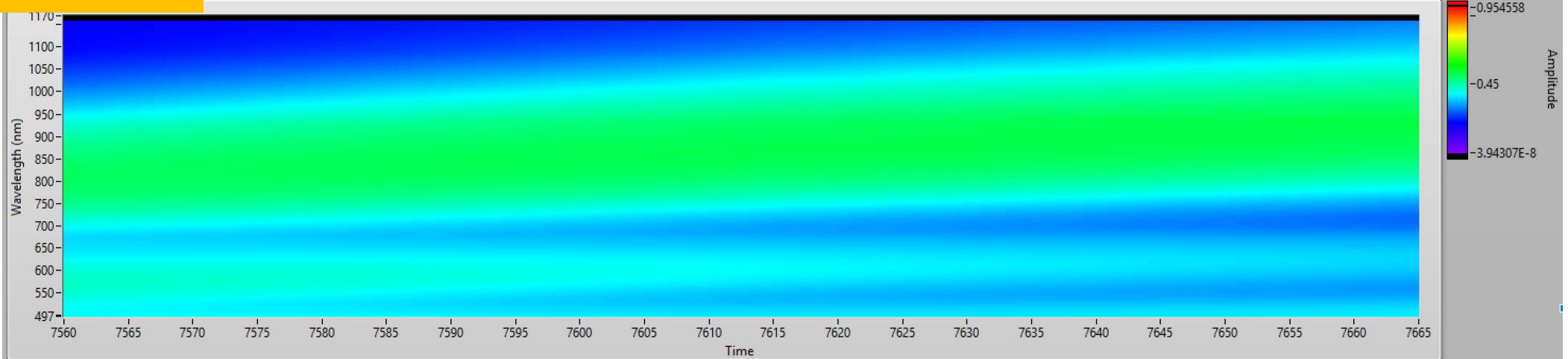
Courbure

16:40



Echelles de temps

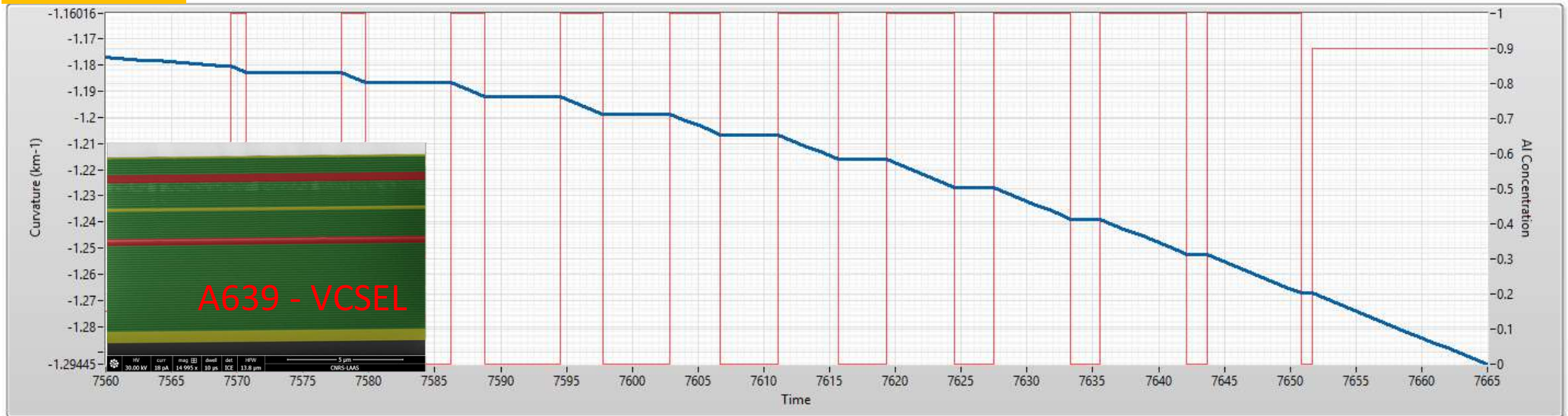
Réflexivité



Courbure

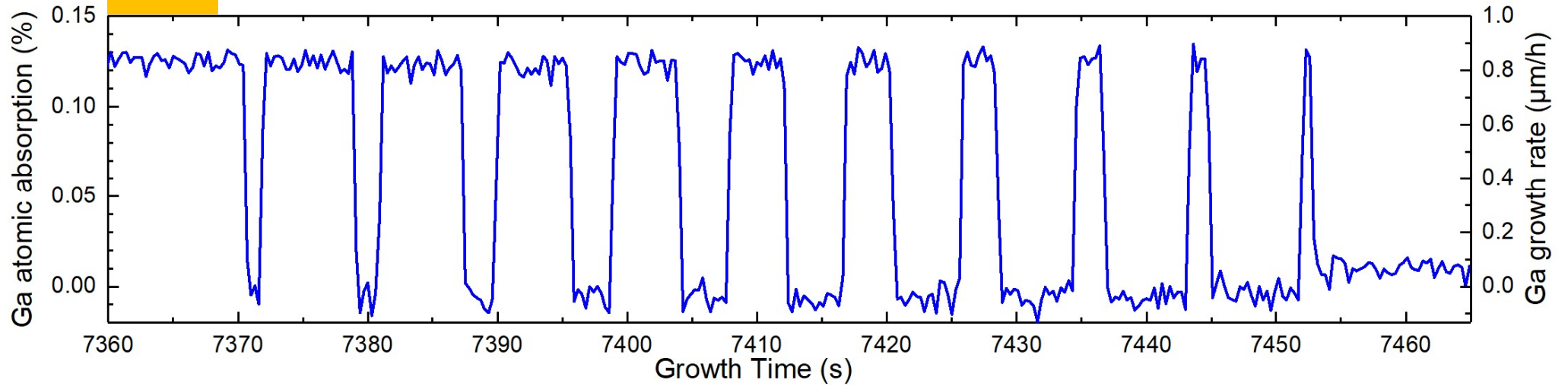
1:45

- Curvature
- Al Concentration



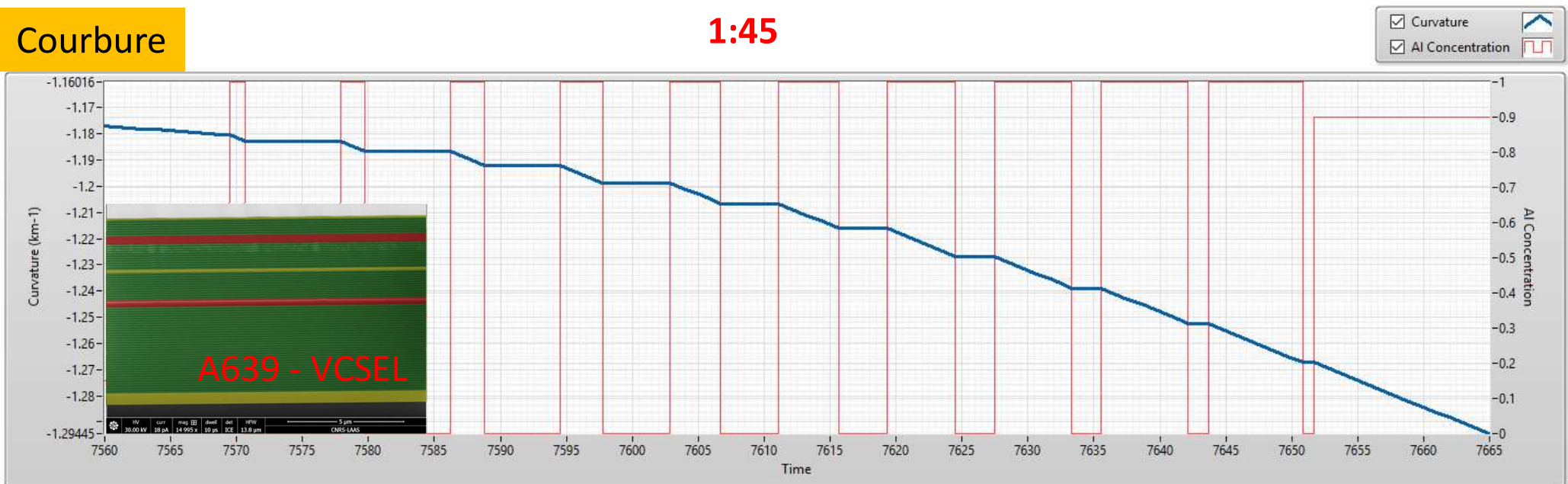
Echelles de temps

OFM



Courbure

1:45



- > Réflectivité, courbure et OFM adressent des échelles de temps/épaisseurs différentes

	Réflectivité	Courbure	OFM
10H / 10 μ m	+++	+++	+
1H / 1 μ m	++	+++	+
Minute / 16nm	-	++	++
Seconde / mc	x	+	+++

Complémentarité pour le système GaAs/AlGaAs

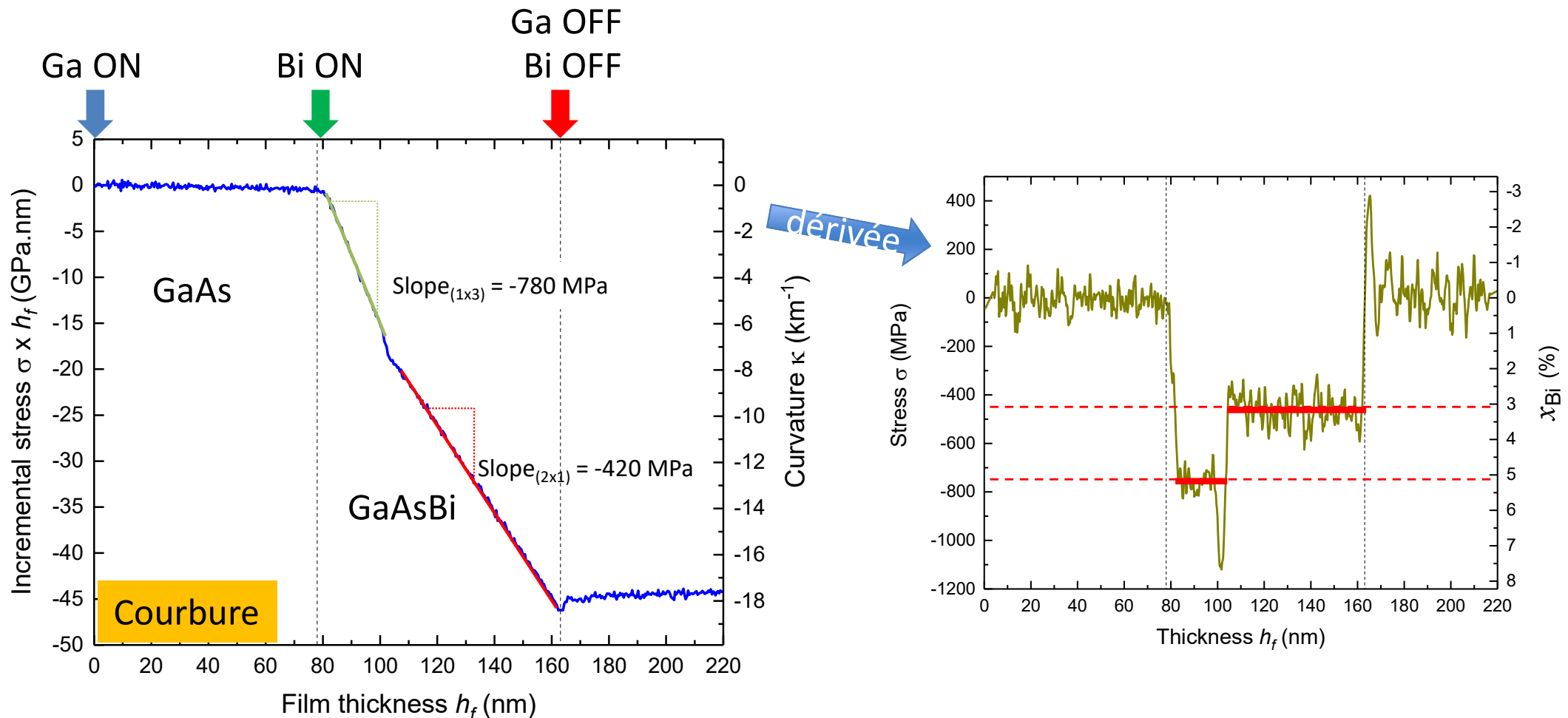
- > Réflectivité, courbure et OFM permettent de connaître les vitesses de toutes les couches du système AlGaAs
 - La réflectivité
 - N'est pertinente que pour des couches suffisamment épaisses
 - Ne donne pas d'informations sur les variations rapides de flux
 - Peut être aveugle dans certaines configurations
 - La courbure
 - Est aveugle s'il n'y a pas de contrainte
 - Est pertinente sur une grande gamme d'échelles d'épaisseurs de couches
 - L'OFM
 - Mesure **indirecte** (le flux n'est pas ce qui croît dans tous les cas)
 - Précision souvent insuffisante
 - Donne une bonne idée des variations rapides de flux

Le choix des outils dépend des matériaux, de la structure, de l'échelle de temps ...

Quelques cas particuliers

Variation du changement d'incorporation

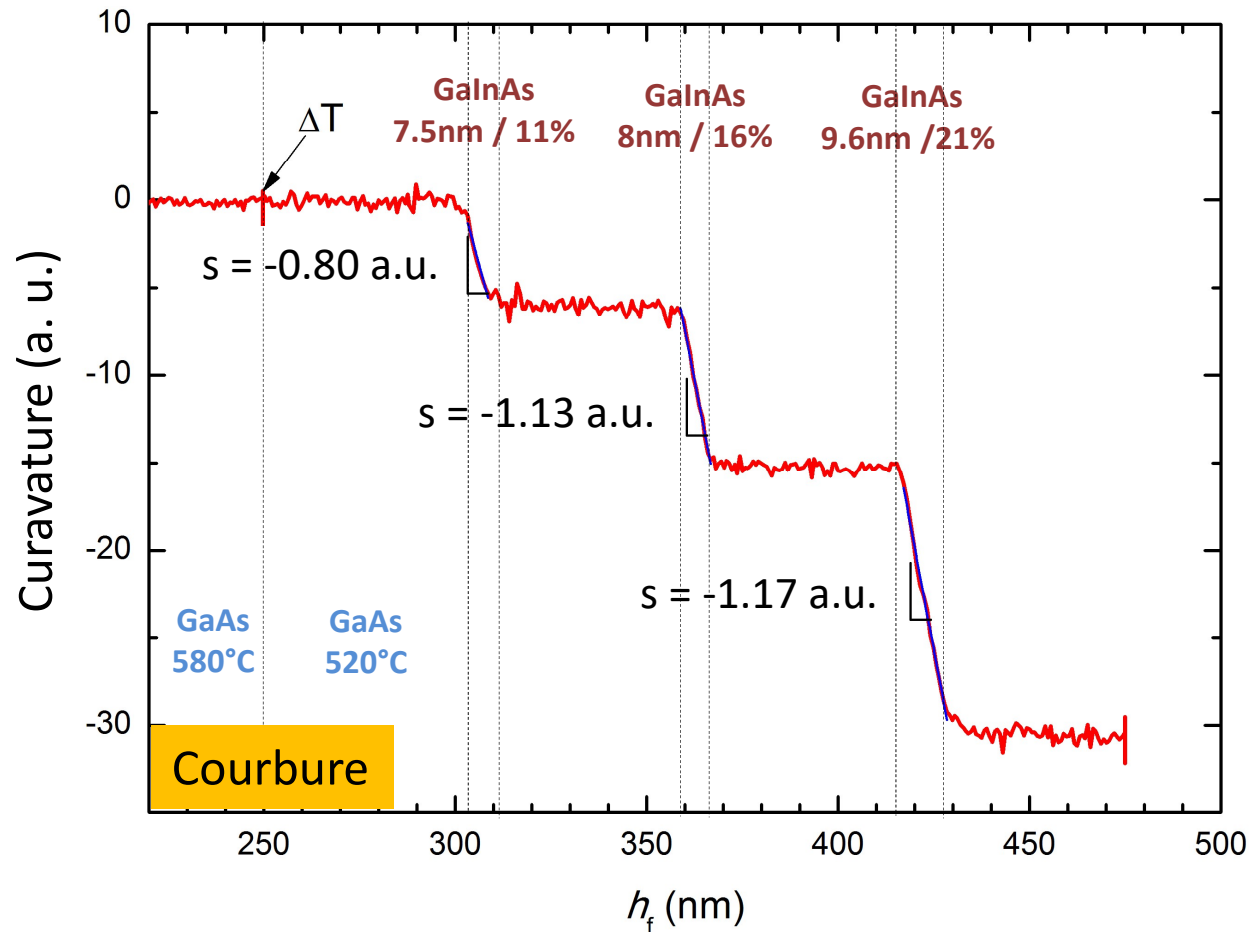
Mesure du courbure lors de croissance de GaAsBi



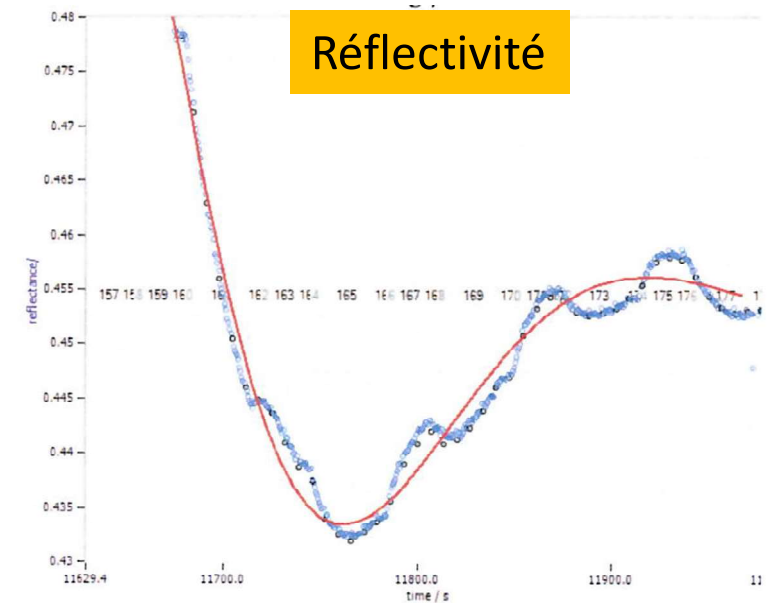
Un flux de Bi constant, mais une incorporation en deux temps

Puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sur GaAs

■ Mesure de courbure



■ Mesure de réflectivité à 405nm



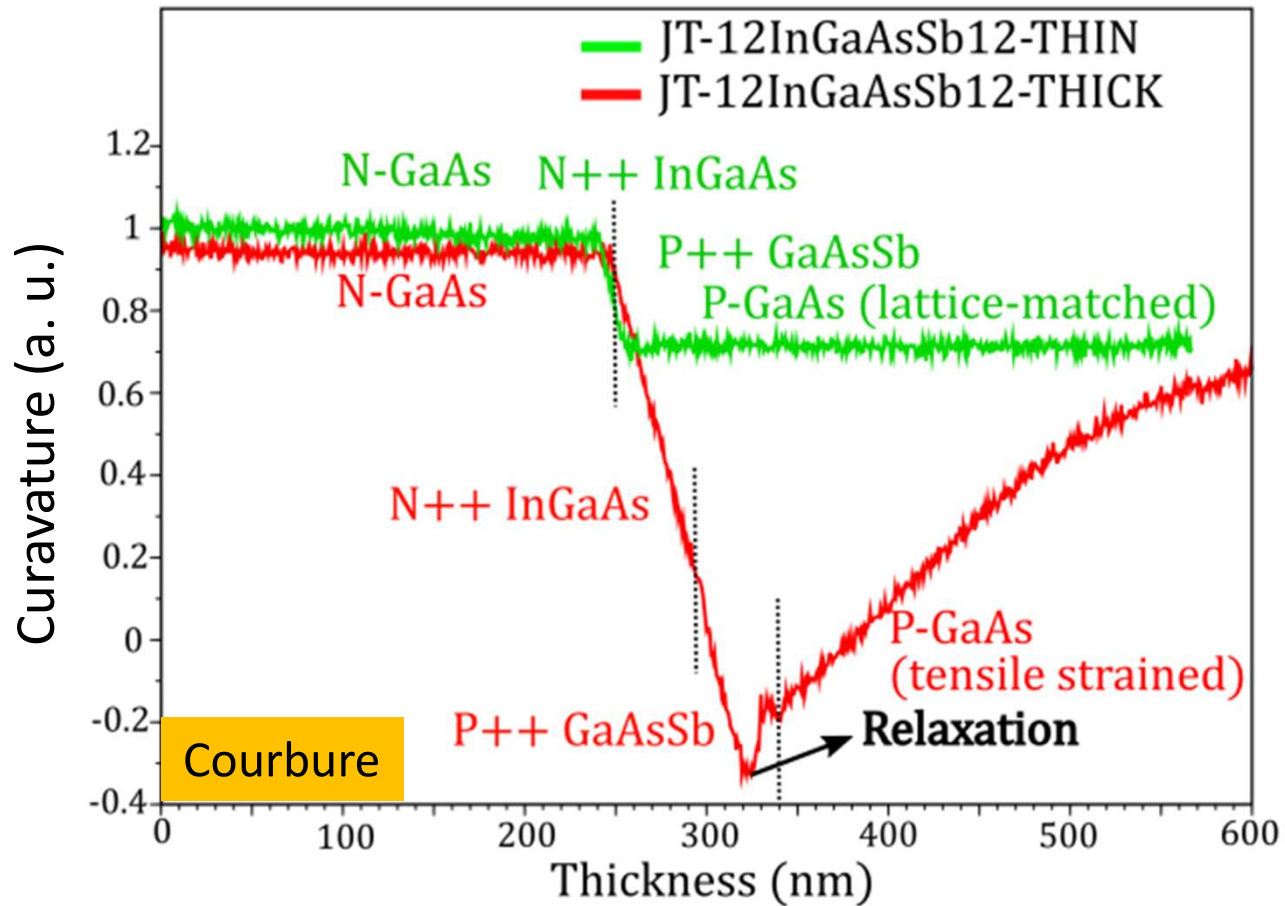
Metrology for MOVPE processes – Latest progress for enabling high-yield VSEL manufacturing
M. Zorn, C. Kaspari, J. Zettler, T. Wand and T. Zettler
11th European VCSEL Day 2018

➔ La **courbure** donne une mesure directe de l'In incorporé

La **réflectivité** donne la concentration moyenne d'alliage dans le système puits/barrières

Jonctions tunnel

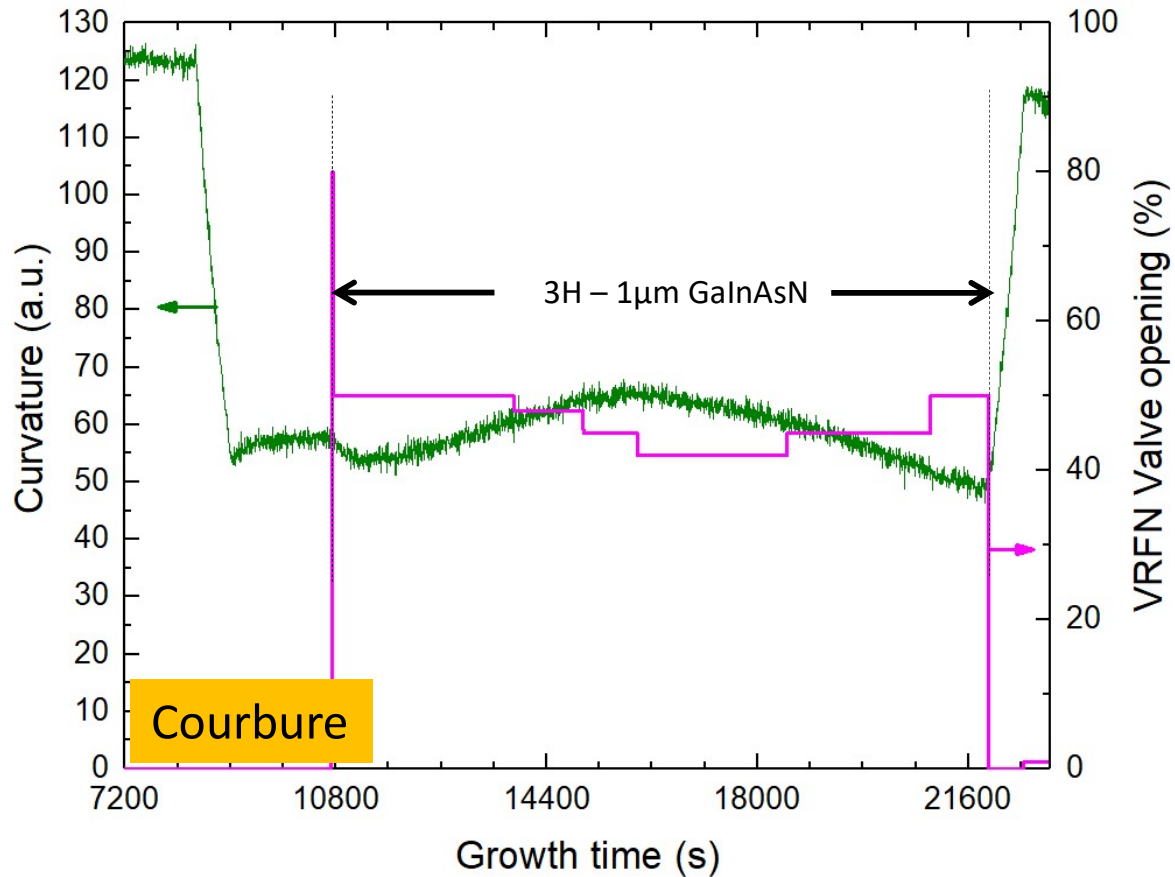
- Mesure de courbure *in situ*



➡ Visualisation de la relaxation en temps-réel

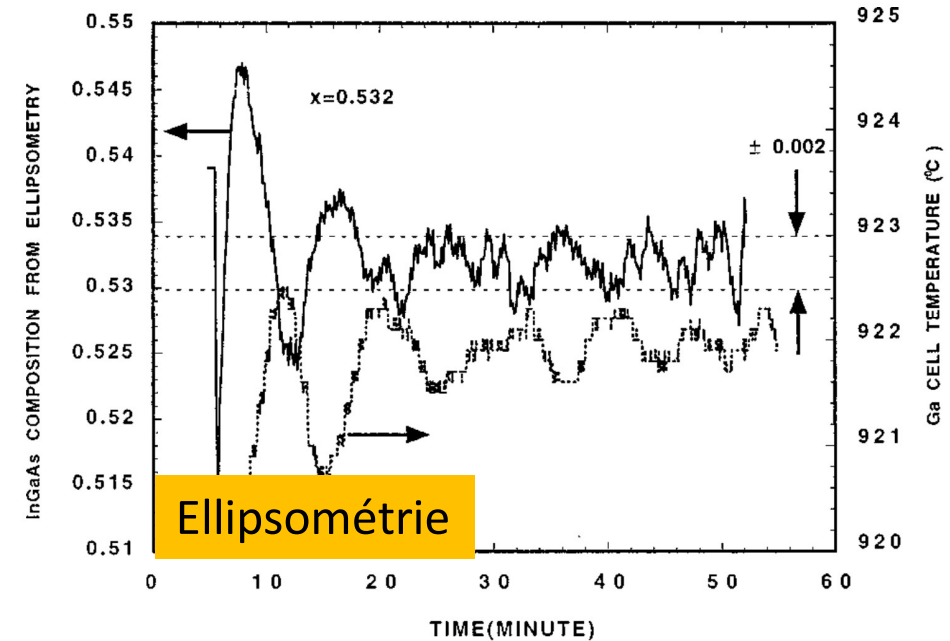
Contrôle de l'accord de maille

Mesure de courbure



➔ Ajustement de la contrainte en temps-réel

Mesure d'ellipsométrie



Real time in situ composition control of InGaAs lattice matched to InP by 88-wavelength ellipsometer

C, H, Kuo
J, Vac, Sci, Technol, B 16(3), p1484 - 1998

Base de temps

- > Afin de tirer partie des la complémentarité des mesures, il est important que toutes les mesures soient synchronisées sur une **base de temps commune**
- > Plusieurs solutions
 - **Un ordinateur centralise** tous les capteurs et traite tous les signaux en live
 - Un ordinateur collecte les information traitées par plusieurs ordinateurs spécialisés, connectés en **réseau** (Ethernet, Modbus, PTP, etc...)

- > Est-il raisonnable d'envisager un **contrôle** manuel des croissances grâce aux outils de mesure in-situ?
 - Oui dans certains cas qui si prêtent bien
 - Réflectivité de miroirs de Bragg et RDA (V. Bardinal)
 - Couches « simples » (par exemple une couche épaisse d'épaisseur optique ou de contrainte visée)
 - Structures insensibles à des réglages en début de croissance
 - ...
 - Très difficile en général

> Cas particuliers :

- croissance de nombreuses structures identiques (industriels)
 - Trouver un paramètre « magique »
 - **Metrology for MOVPE processes – Latest progress for enabling high-yield VSEL manufacturing**
M. Zorn, C. Kaspari, J. Zettler, T. Wand and T. Zettler
11th European VCSEL Day 2018

> Possibilité d'entraîner un modèle :

- **machine learning ?**

Conclusion

- > Il n'existe **pas de technique universelle** qui donne toutes les informations
- > La maîtrise et le contrôle en temps réel nécessitent d'utiliser plusieurs techniques **complémentaires**
- > Il est nécessaire de **synchroniser** tous les outils sur une base de temps commune (difficile avec les outils « boîte noire »)
- > La quantité d'informations à traiter pourrait bénéficier des avancées en **AI** pour l'aide à la décision