



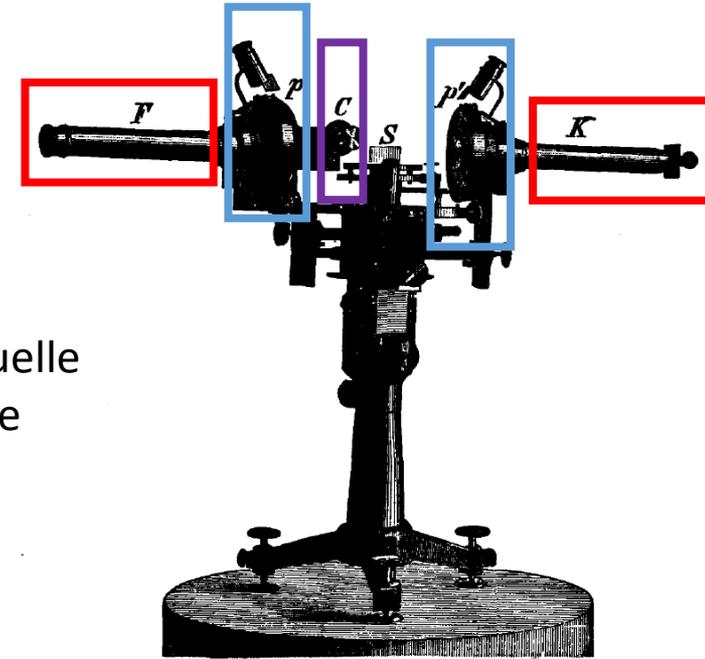
# Apports de l'ellipsométrie spectroscopique in situ pour la croissance et l'étude de propriétés de couches minces

Elena POPOVA, Bruno BERINI, Niels KELLER

Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC), CNRS-UVSQ,  
Versailles

# Ellipsométrie

- Technique optique consistant à mesurer la modification de l'état de la polarisation de la lumière après la réflexion sur une surface
- Permet de déterminer les indices optiques d'un matériau et son épaisseur. Mais aussi n'importe quelle propriété physique donnant lieu au changement de réponse optique: la concentration de porteurs de charge, composition d'un alliage, rugosité etc.
- Mesure précise, sans contact et non-destructive
- Connue depuis plus d'un siècle, œil humain utilisé comme détecteur à ses débuts, appelée ellipsométrie depuis 1945
- Utilisée en optique, physique du solide, métallurgie, chimie et biologie, nanotechnologie



*Instrument optique pour mesurer les changements dans la polarisation après la réflexion: télescopes (F et K), polariseurs (p et p'), compensateur (C), surface réfléchissante (S)*

# Plan

- Quelques généralités sur l'interaction de la lumière avec la matière
- Principe et types de mesure
- Instrumentation et implémentation
- Exploitation de mesures
- Exemples sur des systèmes réels
- Littérature utile

# Onde électromagnétique

Une onde transversale constituée de vecteurs d'un champ électrique et magnétique perpendiculaires. Si on considère la partie électrique:

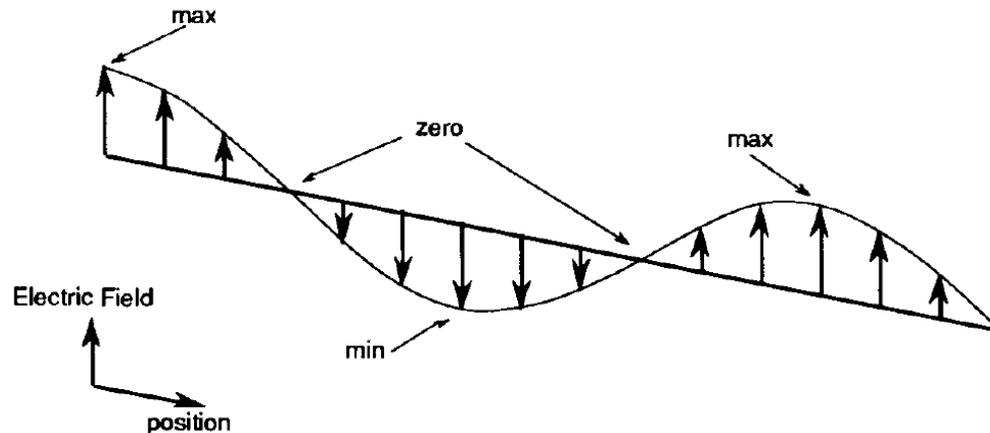
$$E = E_0 \sin \left( -\frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) + \xi \right)$$

$E$  – la force du champ électrique d'une onde à n'importe quel moment et endroit

$E_0$  – l'amplitude maximale de champ électrique

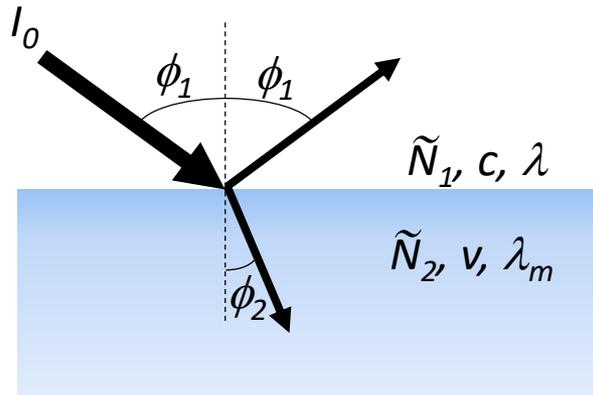
$x$  – la distance le long de la direction du trajet

$t$  – le temps,  $v$  – la vitesse de la lumière,  $\lambda$  - la longueur d'onde,  $\xi$  - la phase arbitraire



*Représentation  
schématisée d'une onde  
électromagnétique à un  
temps donné*

# Réfraction



Le paramètre qui décrit cette interaction – indice de réfraction complexe:

$$\tilde{N} = n - ik$$

Indice de réfraction:

$$n = \frac{c}{v}, \quad c = 3 * 10^{10} \text{ cm/sec}$$

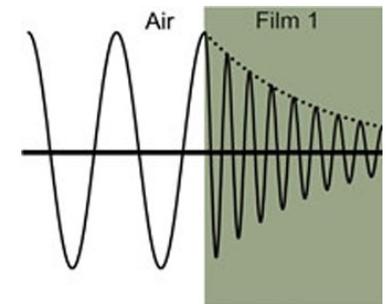
Coefficient d'extinction:

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha \quad \text{ou} \quad k = \frac{n\lambda_m}{4\pi} \alpha$$

Coefficient d'absorption  $\alpha$  :

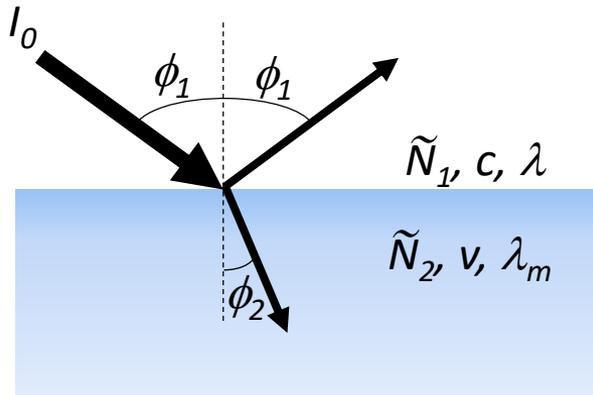
dans un milieu absorbant, la diminution de l'intensité  $I$  par unité de longueur  $z$  est proportionnelle à  $I$

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z), \quad I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$$



Fonction diélectrique:  $\tilde{\epsilon} = \tilde{N}^2 = (n^2 - k^2) + i(2nk) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$

# Lois de réflexion et réfraction



Loi de réflexion:  $\phi_i = \phi_r = \phi_1$

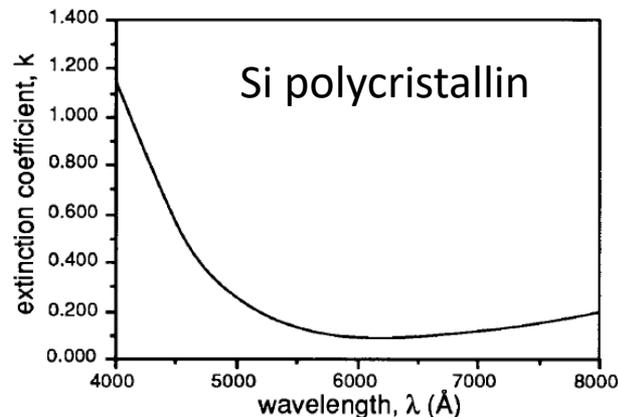
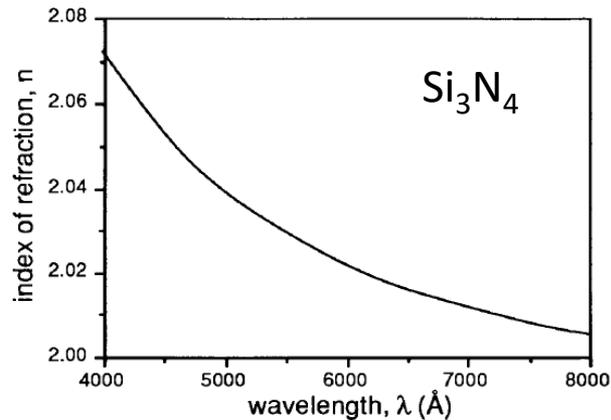
Loi de réfraction (loi de Snell):

$$\tilde{N}_1 \sin \phi_1 = \tilde{N}_2 \sin \phi_2$$

Pour les matériaux transparents,  $k = 0$  et:

$$n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2$$

# Dispersion



- $n$  et  $k$  ne sont pas constants, ils varient en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$
- Dispersion: le changement de constants optiques avec  $\lambda$ :

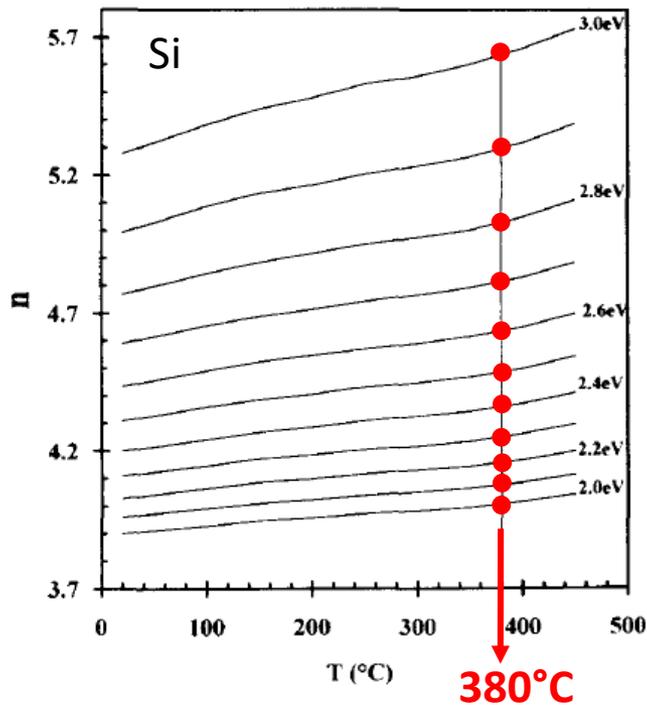
$$n(\lambda) = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_3}{\lambda^4}$$

$$k(\lambda) = k_1 + \frac{k_2}{\lambda^2} + \frac{k_3}{\lambda^4}$$

$n_i$  – coefficients de Cauchy,

$k_i$  – coefficients d'extinction de Cauchy

# Effet de température sur l'indice de réfraction



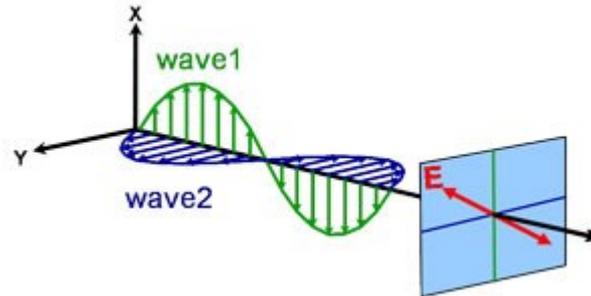
- Indice de réfraction varie avec la température
- Important pour les mesures in situ pendant la croissance
- Lorsque les **propriétés optiques** d'un substrat **sont très bien connues** (ou calibrées précédemment), on peut mesurer la température de surface avec une grande précision ( $\pm 3^{\circ}\text{C}$  dans cet exemple)

UHV  
SE 260 – 830 nm  
Substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$

# Polarisation de la lumière

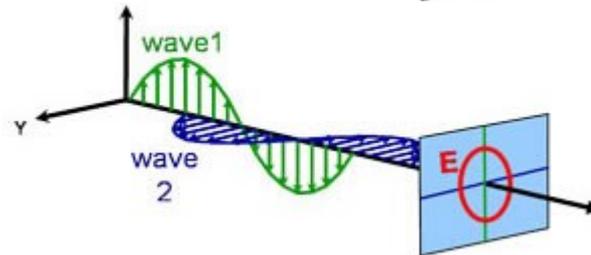
- Polarisation: comportement d'une onde dans l'espace et le temps
- $\vec{E} \perp z$  (direction de propagation)
- On peut décrire une onde se propageant le long de z avec ses composantes x et y

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= 0 \\ \Delta E_0 &= 0 \\ \Delta\lambda &= 0 \end{aligned}$$



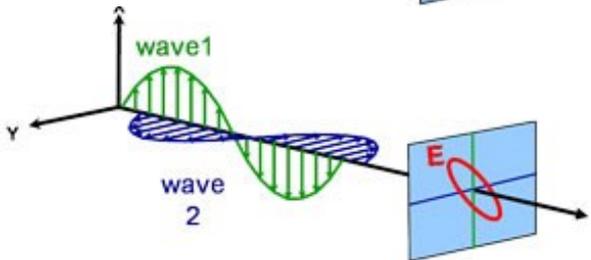
- polarisation linéaire à 45°
- si  $\Delta E_0 \neq 0$ , polarisation linéaire à un autre angle

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= 90^\circ \\ \Delta E_0 &= 0 \\ \Delta\lambda &= 0 \end{aligned}$$



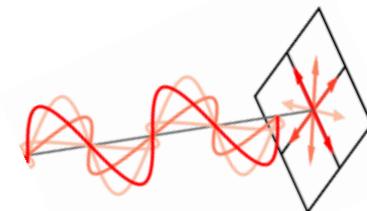
- polarisation circulaire

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= \text{quelconque} \\ \Delta E_0 &= \text{quelconque} \\ \Delta\lambda &= 0 \end{aligned}$$

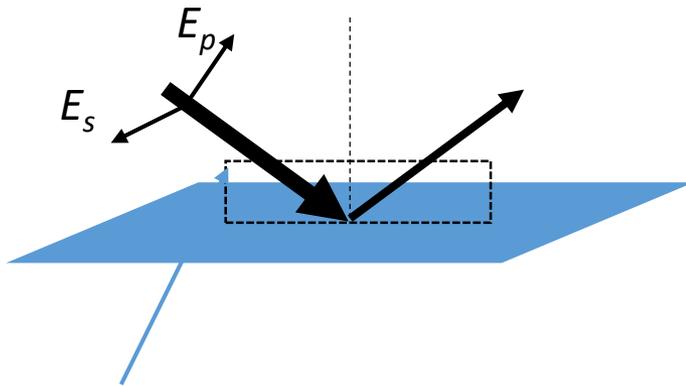
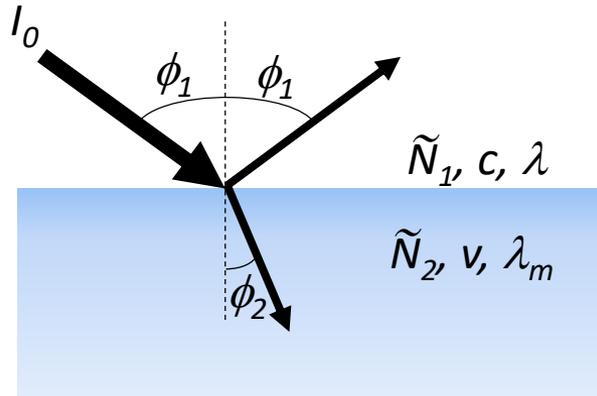


- polarisation elliptique

- Mélange de différents états de polarisation dans un faisceau: lumière non-polarisée



# Réflexion: coefficients de Fresnel



plan d'incidence = faisceau incident + faisceau réfléchi + normale à la surface réfléchissante

- Onde « p » (=parallèle) est polarisée dans le plan d'incidence de la lumière
- Onde « s » (=senkrecht=perpendiculaire) est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence de la lumière
- Coefficients de réflexion de Fresnel = rapport entre l'amplitude d'onde réfléchi et celle d'onde incidente:

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 - \tilde{N}_1 \cos \phi_2}{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 + \tilde{N}_1 \cos \phi_2}$$

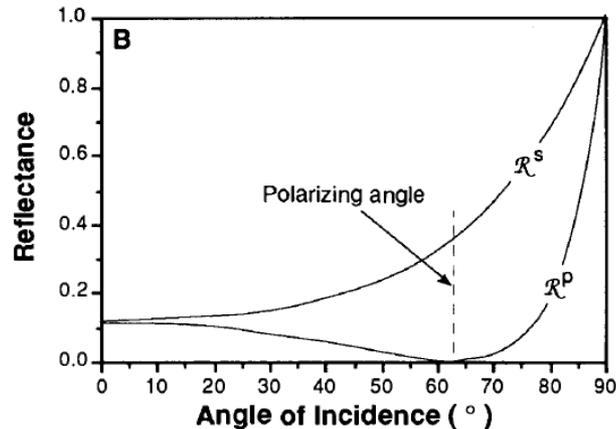
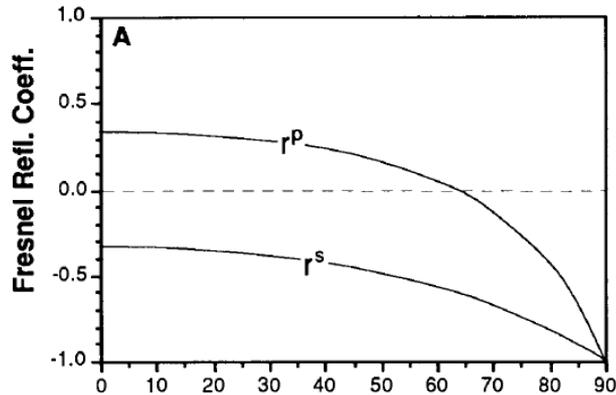
$$r_{12}^s = \frac{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 - \tilde{N}_2 \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 + \tilde{N}_2 \cos \phi_2}$$

- Intensité de la lumière = amplitude<sup>2</sup>
- Réflectance = rapport entre l'intensité réfléchi et incidente; pour une seule interface:

$$\mathcal{R}^p = |r^p|^2 \quad \mathcal{R}^s = |r^s|^2$$

# Réflexion: angle de Brewster

Ex:  $k=0$ ,  $n_1=1$  (air),  $n_2=2$  ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )



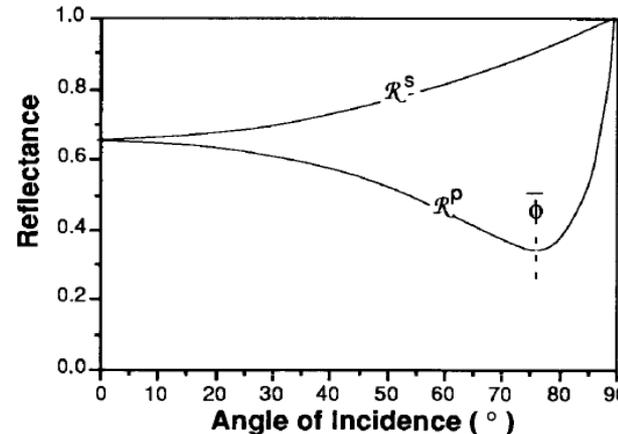
Coefficients de Fresnel et réflectance =  $f(\phi_1)$   
pour un matériau avec  $n=2$  et  $k=0$ .

On peut démontrer que pour un angle d'incidence (de Brewster)

$$\phi_1 = \tan^{-1} \frac{n_2}{n_1}$$

il n'y a pas de réflexion d'onde « p », toute la lumière est transmise => la lumière réfléchie est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence

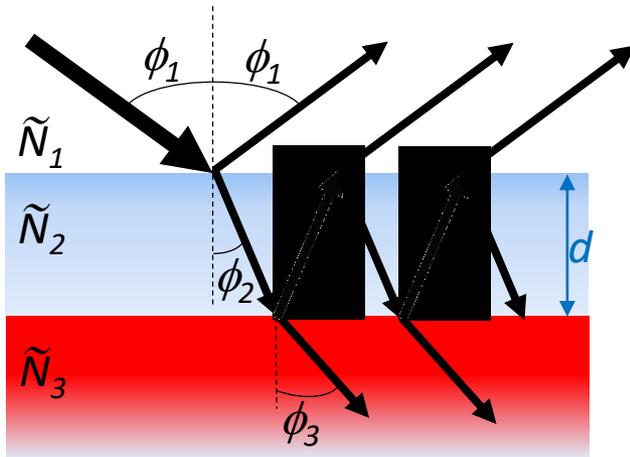
Ex:  $k=3.75$ ,  $n_1=1$  (air),  $n_2=2.01$  (Ni)



Réflectance =  $f(\phi_1)$  pour un matériau avec  $n=2.01$  et  $k=3.75$

Pour les mesures in situ, on travaille proche d'angle de Brewster

# Réflexions multiples



*L'onde réfléchi retournant au milieu 1 = de la lumière réfléchi à l'interface 1-2 + la lumière transmise du 2 vers 1*

*La lumière est atténuée après chaque transmission successive de 2 à 1*

*Onde résultante = somme de la série infinie d'ondes partielles*

Les coefficients de la réflexion totale:

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-i2\beta}}$$

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-i2\beta}}$$

Ex: indice 23 correspond au coefficient de réflexion de Fresnel pour une interface entre milieu 2 et milieu 3

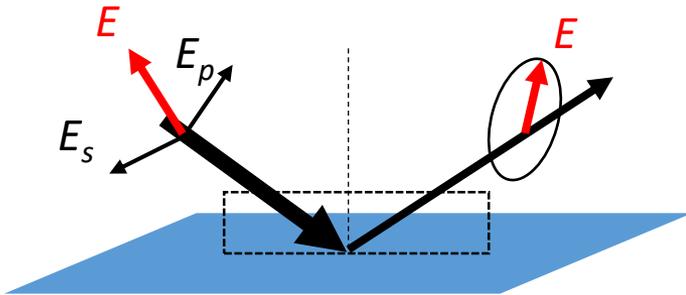
L'épaisseur de phase d'un milieu (couche):

$$\beta = 2\pi \left( \frac{d}{\lambda} \right) \tilde{N}_2 \cos \phi_2$$

$d$  – épaisseur de la couche

$$\mathcal{R}^p = |R^p|^2 \quad \mathcal{R}^s = |R^s|^2$$

# Grandeurs mesurées en ellipsométrie



$\delta_1$  (ou  $\delta_2$ ) – différence de phase entre  $E_s$  et  $E_p$  incidents (ou réfléchis)

Le changement dans les différences de phases lors de la réflexion:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \in [0^\circ; 360^\circ]$$

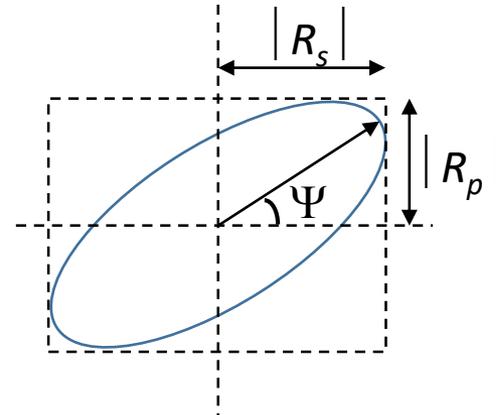
Le changement d'amplitude:

$$\tan \Psi = \frac{|R^p|}{|R^s|}, \quad \Psi \in [0^\circ; 90^\circ]$$

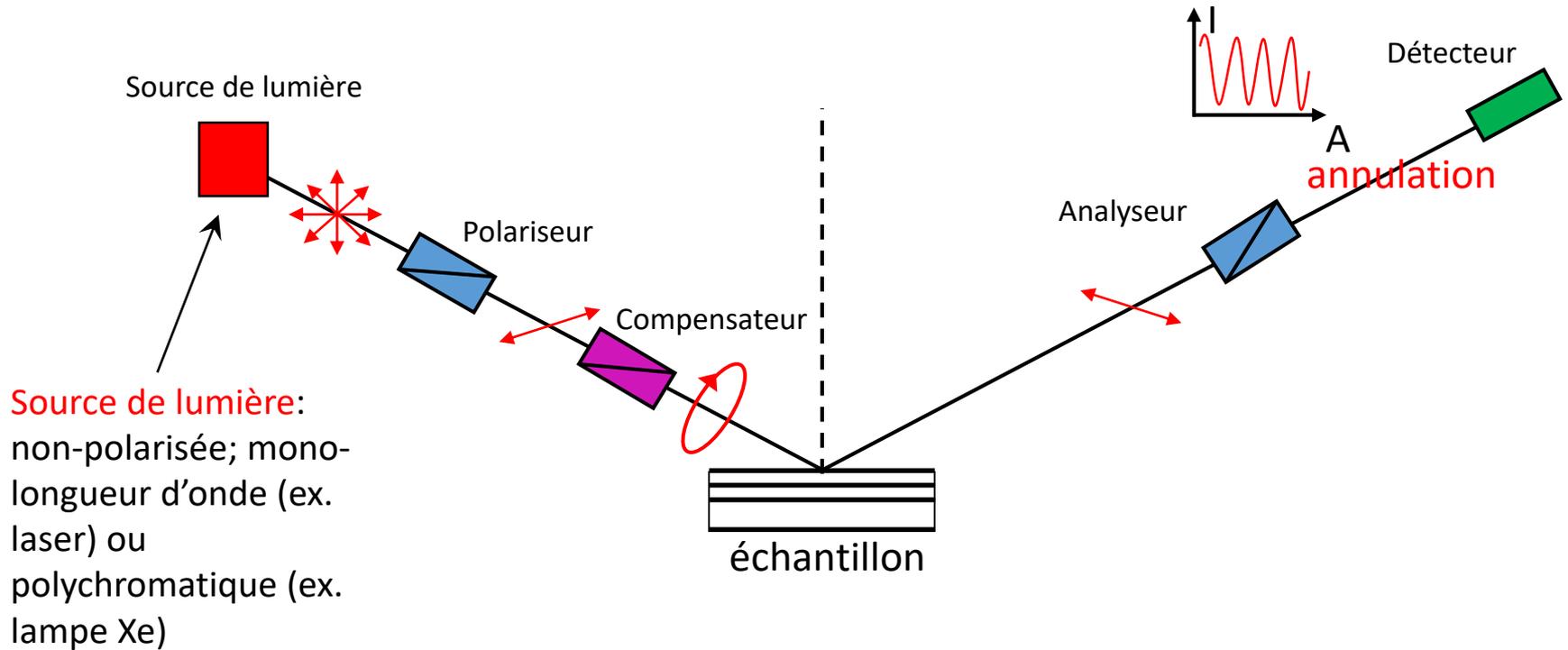
- Le changement de la polarisation après la réflexion est représenté comme un rapport d'amplitude  $\Psi$  et la différence de phase  $\Delta$ :

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s}$$

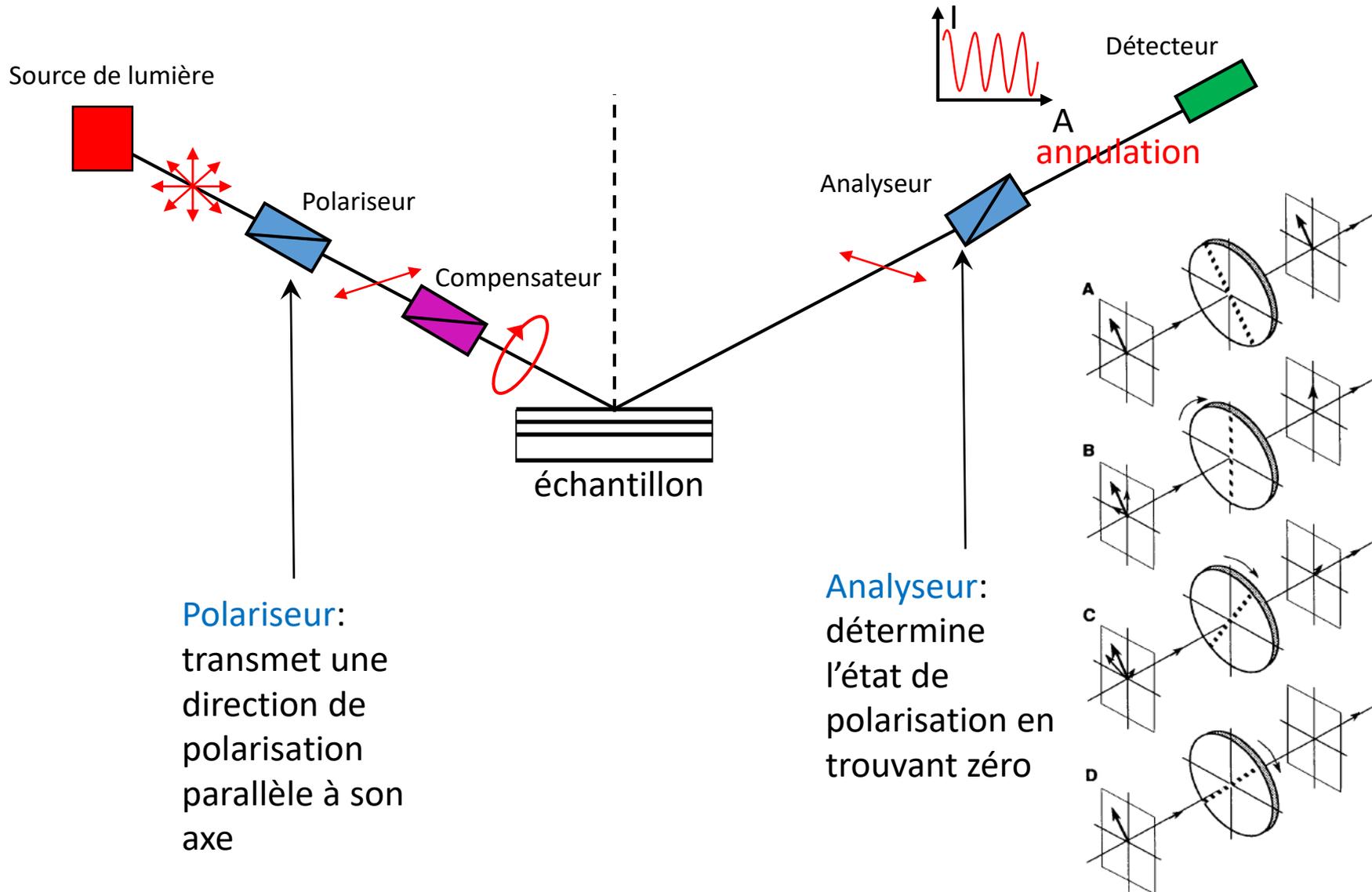
- Les quantités mesurées par un ellipsomètre sont  $\Psi$  et  $\Delta$
- L'information sur un échantillon peut être extraite à partir de coefficients de réflexion totale  $R^p$  et  $R^s$  à condition d'avoir un modèle approprié



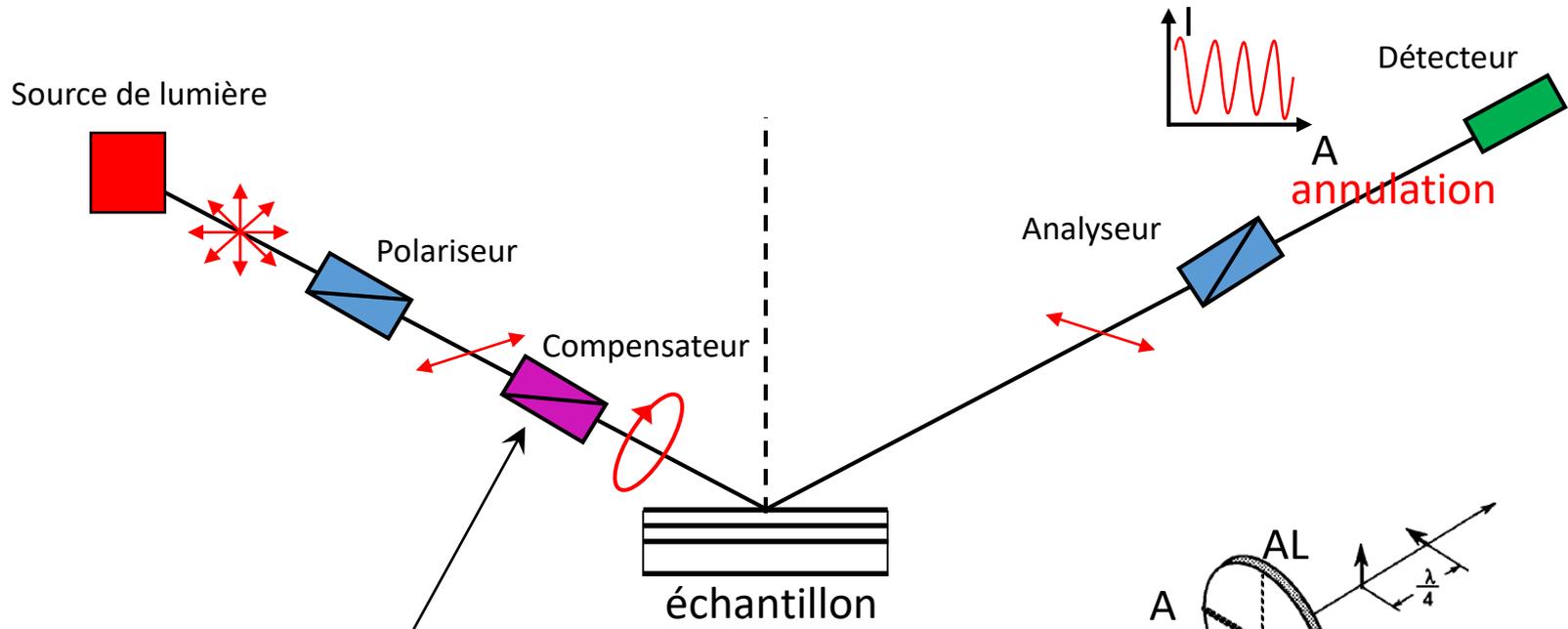
# Schéma d'un ellipsomètre à annulation ( $\lambda = \text{const}$ )



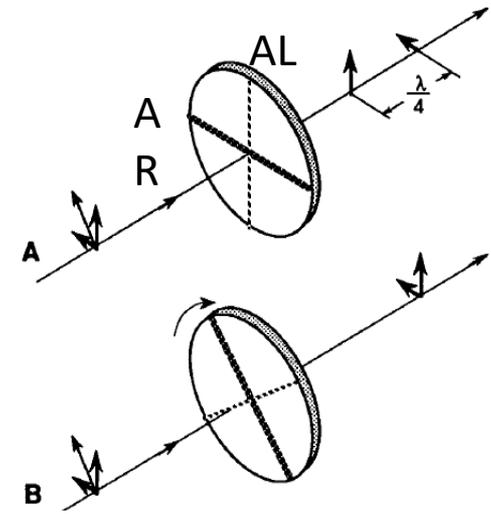
# Schéma d'un ellipsomètre à annulation ( $\lambda = \text{const}$ )



# Schéma d'un ellipsomètre à annulation ( $\lambda = \text{const}$ )

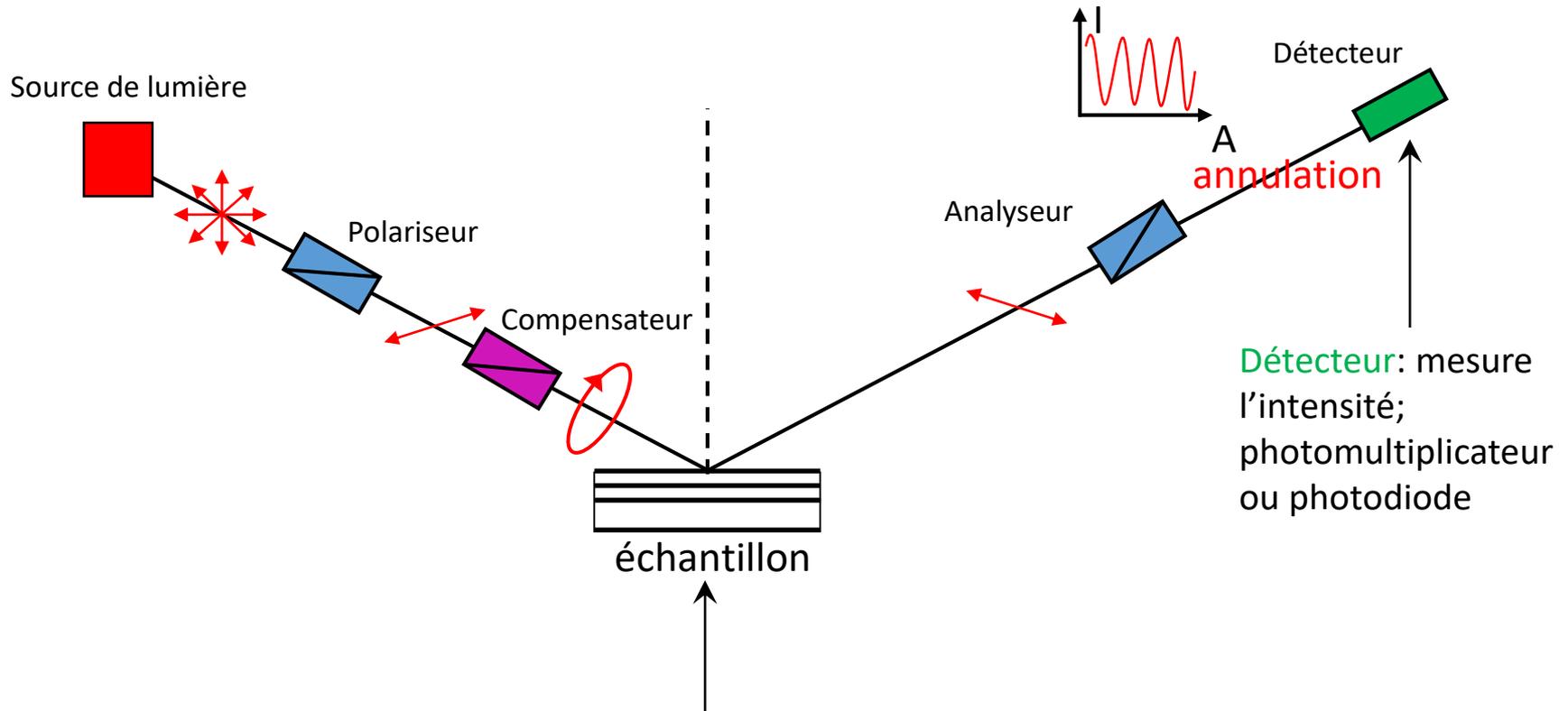


Retardateur/compensateur/lame quart d'onde: élément optique anisotrope avec un axe de propagation rapide (AR)  $\perp$  axe de propagation lente (AL)  $\perp z \Rightarrow$  lumière polarisée linéairement (deux composantes en phase) avant devient elliptique (composantes en déphasage). L'épaisseur de LQO peut être choisie en fonction de déphasage souhaité (une seule longueur d'onde)



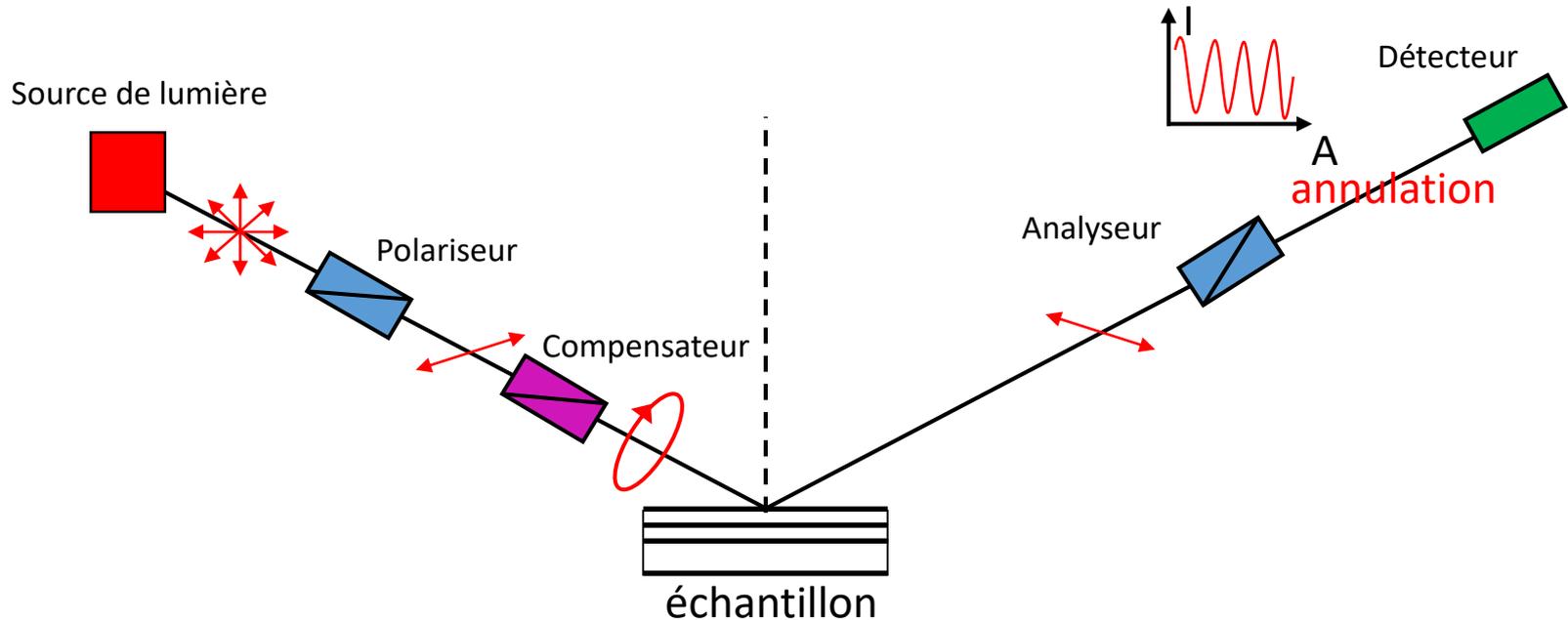
Composante // AR émerge à  $\lambda/4$  devant celle // AL

# Schéma d'un ellipsomètre à annulation ( $\lambda = \text{const}$ )



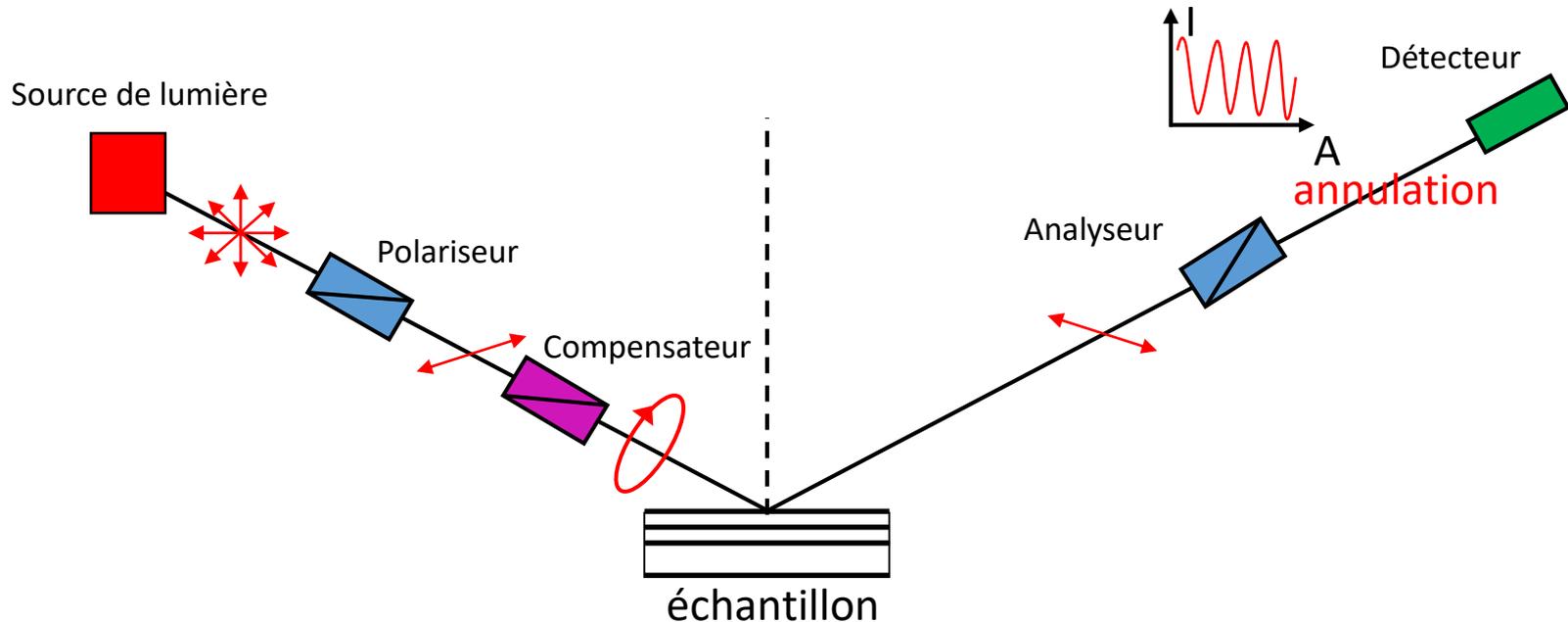
Réflexion sur une **surface**:  
induit le déphasage de  $0^\circ$  à  $360^\circ$  et peut atténuer une ou les deux composantes

# Schéma d'un ellipsomètre à annulation ( $\lambda = \text{const}$ )



- On tourne polariseur et analyseur pour annuler le signal sur le détecteur
- LQO et analyseur doivent être aux bons angles (pour trouver le zéro et ainsi déterminer la direction de la polarisation).
- Ces angles donnent l'information sur la différence de phase et atténuation causées par la réflexion sur un échantillon et permettent de calculer  $\Delta$  et  $\Psi$

# Méthode d'annulation ( $\lambda = \text{const}$ )



Les angles du polariseur ( $P$ ), de la lame quart d'onde ( $C$ ) et de l'analyseur ( $A$ ) par rapport au plan d'incidence permettent de connaître les paramètres ellipsométriques de l'échantillon :

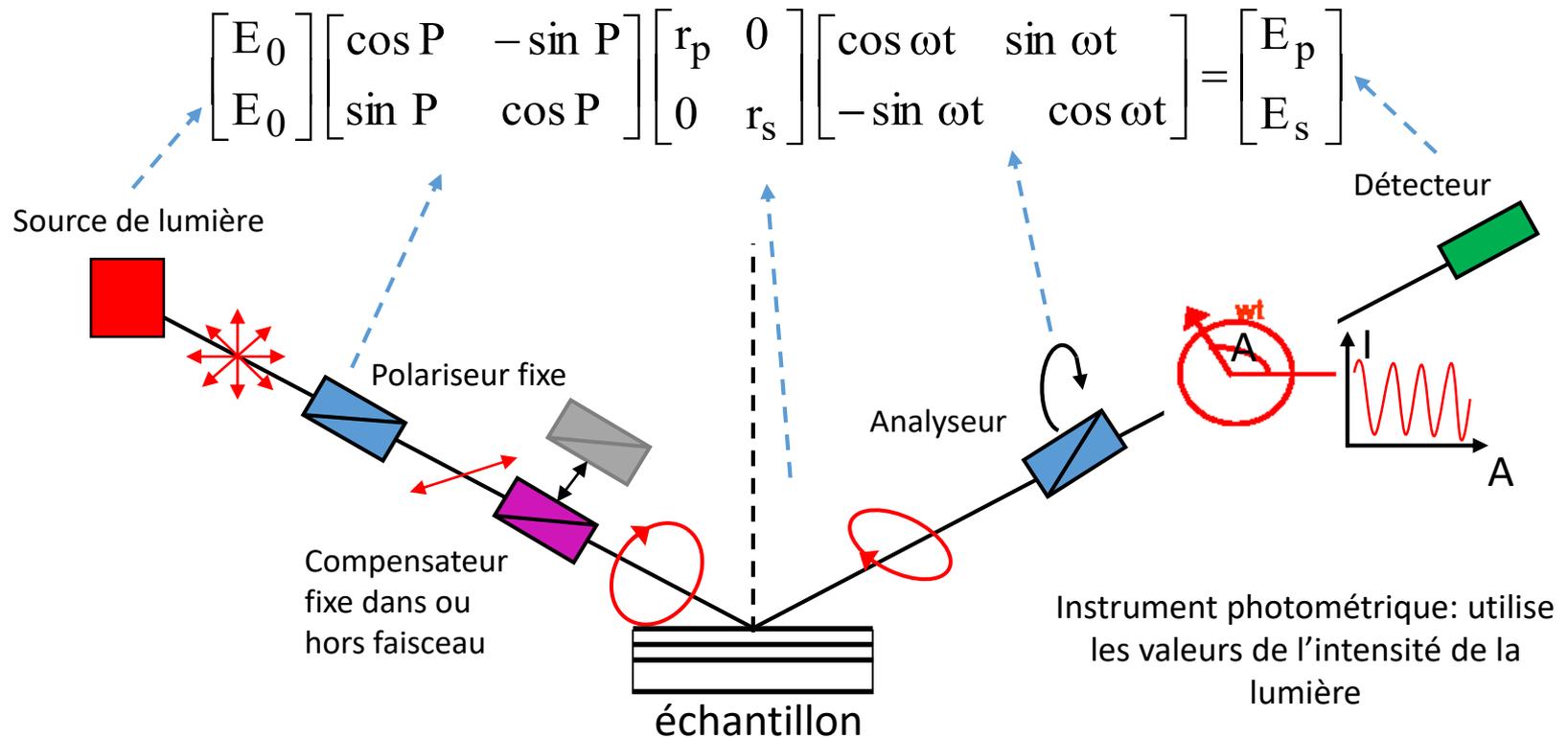
$$\tan \Psi e^{i\Delta} = -\tan A \frac{\tan C - \tan(P - C)}{1 + i \tan C \tan(P - C)}$$

- + Calcul direct des angles  $\Psi$  et  $\Delta$
- - Lente, même si elle est automatisée (la recherche du min d'intensité limite la rapidité de mesure)
- $\pm$  Précision dépend du bruit de fond du détecteur car on travaille toujours au minimum du signal

# Méthode de mesure par élément tournant

- + l'automatisation de la mesure
- + large domaine spectral.
- - dynamique de mesure lente car liée à la vitesse de la rotation mécanique ( $\sim 100$  Hz)
  
- **Polariseur tournant**
  - source doit avoir la polarisation parfaitement définie
  - il n'est pas nécessaire d'avoir un détecteur insensible à la polarisation =>
  - on place le spectromètre (qui modifie la polarisation du faisceau) entre l'analyseur et le détecteur. Il disperse et filtre la lumière parasite présente au niveau de l'échantillon
  
- **Analyseur tournant**
  - détecteur insensible à l'état de polarisation (ou étalonné en fonction de celui-ci)
  - le spectromètre est placé entre la source et le polariseur =>
  - le détecteur est beaucoup plus sensible à la lumière parasite
  
- **Compensateur tournant**
  - on s'affranchit de toutes les contraintes de polarisation au niveau de la source et du détecteur
  - étalonnage spectral du compensateur (source d'erreurs systématiques sur la mesure)
  - mesure la plus sensible, mais calcul  $\Psi$  et  $\Delta$  plus compliqué et plus de zones d'incertitude sur l'état de polarisation

# Montage à analyseur tournant



- Le traitement des modifications du champ électrique au travers des différents composants utilise le formalisme matriciel de Jones
- Chaque composant est défini par une matrice équivalente à une matrice de transfert

# Montage à analyseur tournant

L'intensité détectée  $I = \left| \vec{E} \right|^2$  s'écrit sous la forme:  $I(t) = I_0(1 + \alpha \sin 2A(t) + \beta \cos 2A(t))$

$A(t)$  - vitesse de rotation de l'analyseur,  $\alpha$  et  $\beta$  - coefficients de Fourier, ne dépendent pas de l'intensité de la source; pas besoin de mesure de référence

$$\alpha = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \quad \beta = \frac{2 \cos \Delta \tan \Psi \cdot \tan P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \quad I_0 = \frac{|r_s|^2 |E_0|^2 \cos^2 P (\tan^2 \Psi + \tan^2 P)}{2}$$

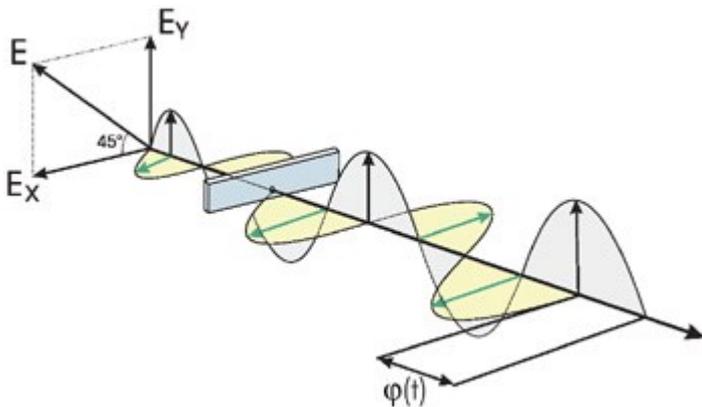
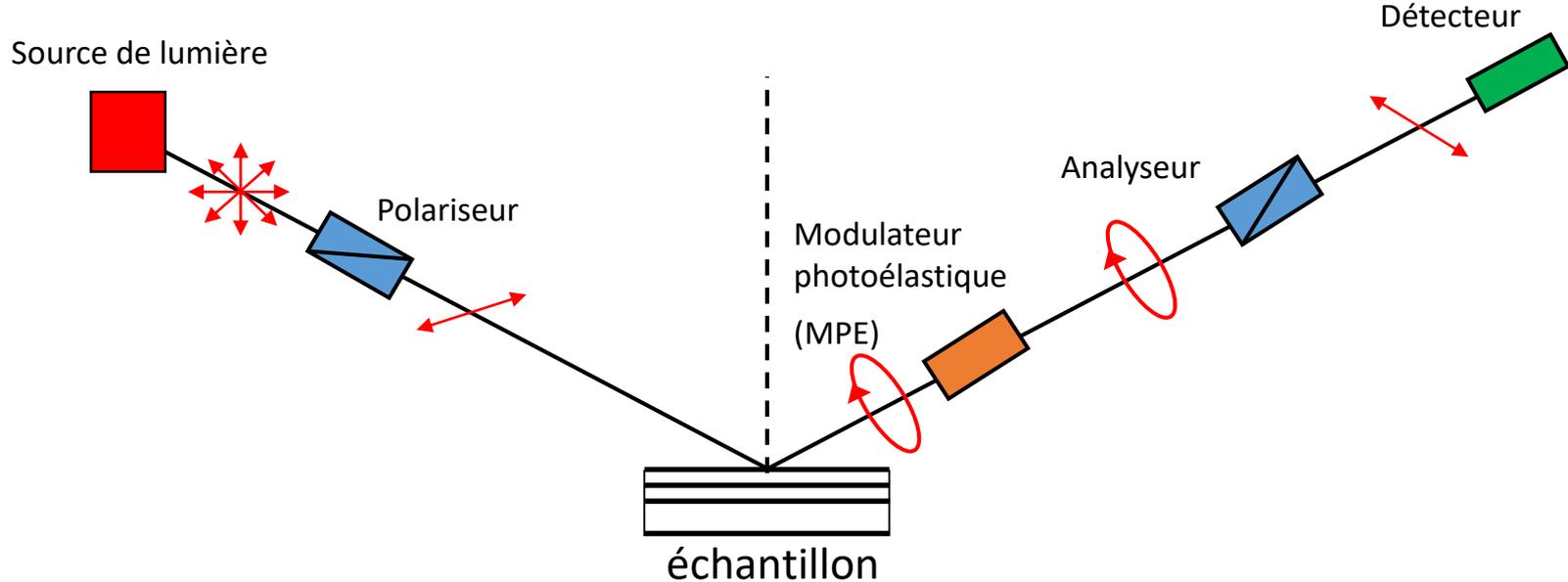
$P$  est l'angle du polariseur par rapport à l'axe parallèle au plan d'incidence

$$\tan \Psi = \tan P \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}}$$

Meilleure précision lorsque lumière circulaire sur A,  
donc si le déphasage dû à la réflexion =  $90^\circ$ , il faut la lumière rectiligne, donc pas de LQO  
si proche de  $0^\circ$  ou  $180^\circ$  => LQO

Typiquement,  $\Psi$  est mesuré sans et  $\Delta$  avec et sans, puis on choisit la mesure appropriée

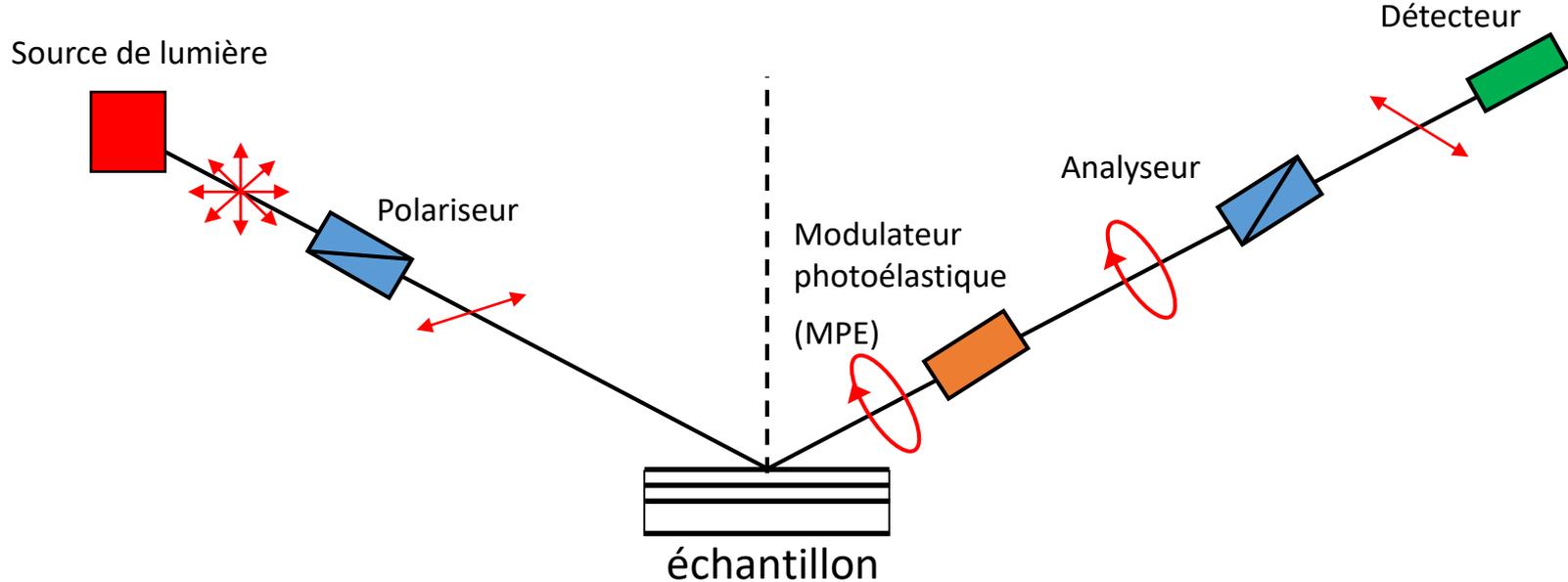
# Méthode à modulation de phase



Principe de fonctionnement du MPE

- **Modulateur** (=LQO tournante) perturbe l'état de polarisation du faisceau et augmente la précision de la mesure
- Barreau de quartz qui est isotrope en absence d'une contrainte
- Biréfringence ( $n_o \neq n_e$ ) apparaît lorsque l'on applique, via le transducteur piézoélectrique, une tension  $V_m$  sur le barreau
- Amplitude de modulation: 
$$a = \frac{QV_m}{\lambda}$$
- Différente vitesse de propagation de la lumière le long de deux axes induit le déphasage modulé

# Méthode à modulation de phase

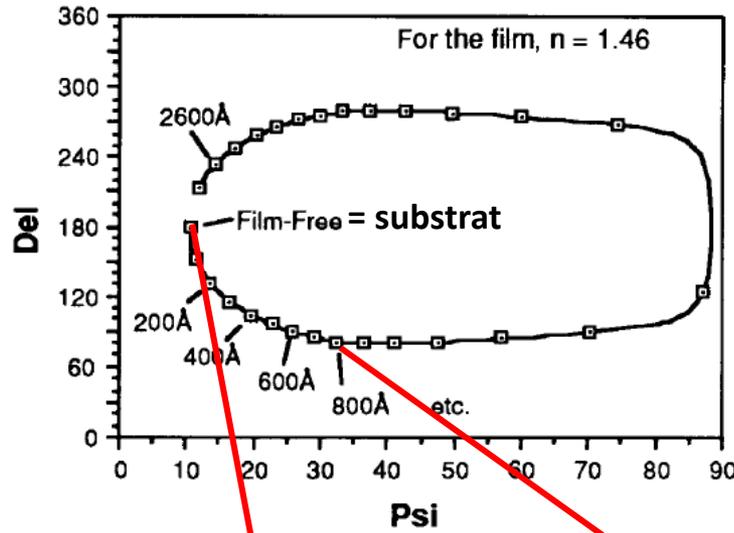
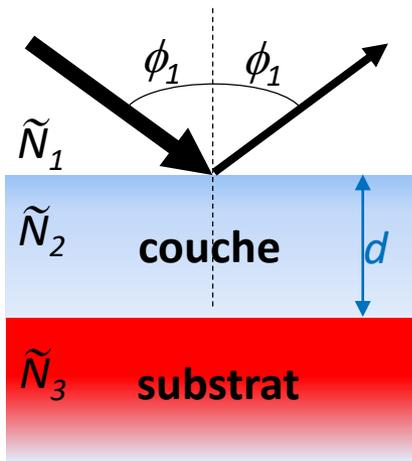


- La lumière réfléchiée est analysée  $\lambda$  par  $\lambda$  grâce au monochromateur
- $\pm$  Besoin d'électronique performante, capable d'assurer la saisie du signal et son traitement à une fréquence compatible avec la fréquence de modulation de 50 kHz. Le modulateur devra être étalonné en fonction de la longueur d'onde, et la tension d'excitation asservie à celle-ci
- + Dynamique rapide pour mono- $\lambda$  (SWE), lente pour spectroscopie
- + Polariseur et analyseur sont fixes, grande tolérance d'angle d'incidence par MPE, donc pas besoin d'un alignement très précis – avantage pour in situ
- - Configuration plus onéreuse
- - Nombre de longueurs d'onde limité

# Détermination de propriétés d'un matériau

- Pas de mesure directe des indices optiques et de l'épaisseur
- Mesure de  $\Psi$  et  $\Delta$
- Utilisation de ces quantités avec un modèle approprié pour calculer les propriétés de matériaux
- Choix du modèle est extrêmement important

# Trajectoire $\Psi/\Delta$ pour une couche transparente ( $\lambda = \text{const} \Rightarrow$ SWE)



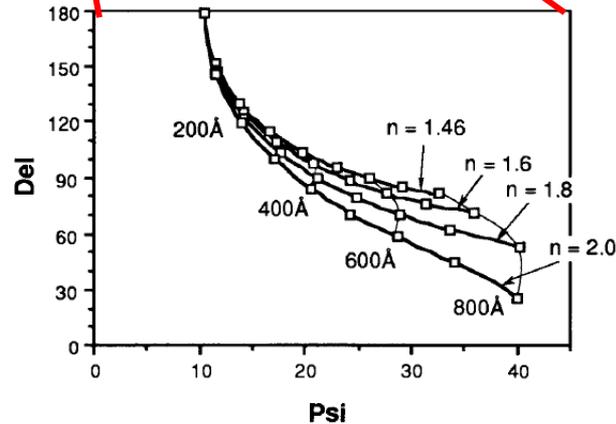
$\lambda = 633 \text{ nm},$   
 $\phi_1 = 70^\circ$

Le trajectoire se ferme à:

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \phi_1}} = 2832 \text{ \AA}$$

Puis continue sur le même trajet pour  $d$  plus grandes  
 Pour lever l'ambiguïté, il faut changer soit  $\lambda$ , soit  $\phi_1$

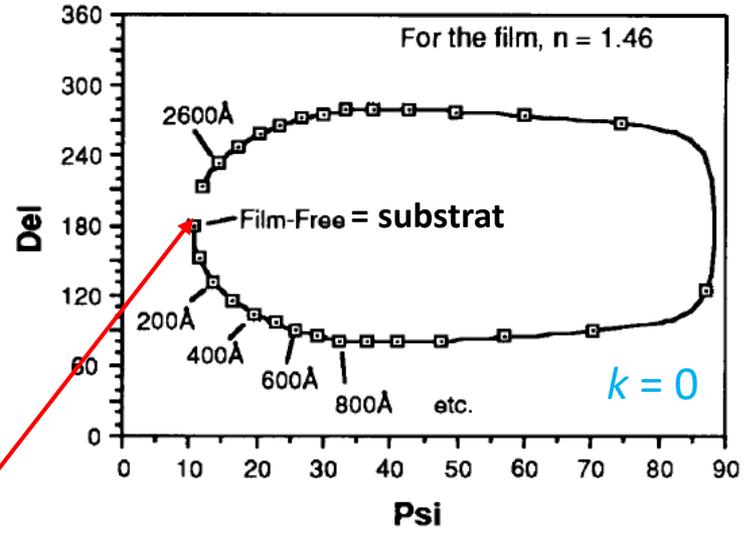
Substrat Si:  $\Delta = 178.5^\circ, \Psi = 10.5^\circ$   
 $\Rightarrow \tilde{N}_3 = 3.872 - i \cdot 0.037$   
 Couche SiO<sub>2</sub>:  $\Delta, \Psi$  varient avec  $d$   
 $\tilde{N}_2 = 1.46$  ( $k = 0$ )



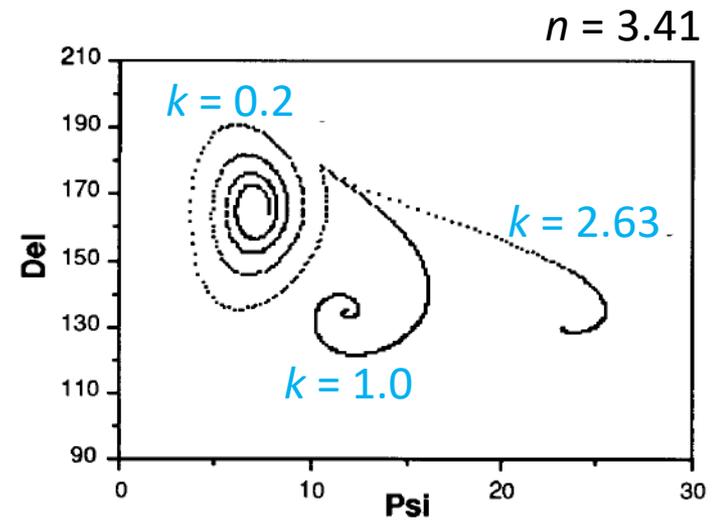
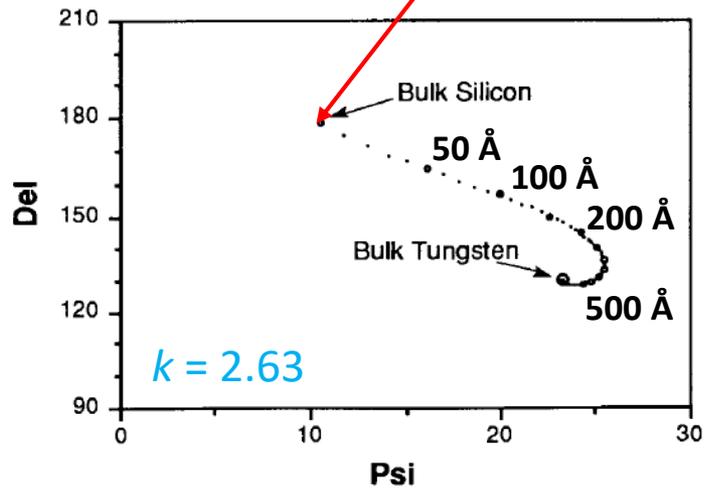
Même épaisseur,  
 mais changement  
 de  $n$

Trajectoire  $\Psi/\Delta$  pour une couche **absorbante** ( $\lambda = \text{const} \Rightarrow \text{SWE}$ )

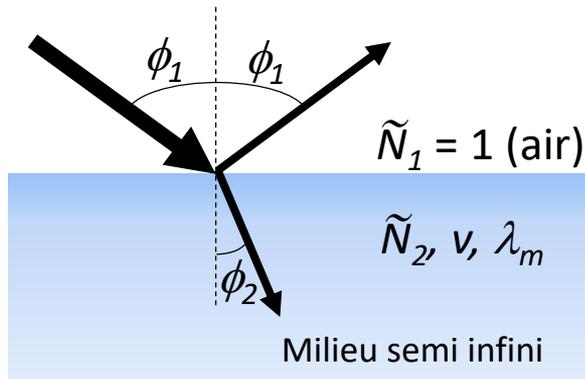
Substrat Si:  $\Delta = 178.5^\circ$ ,  $\Psi = 10.5^\circ$   
 $\tilde{N}_3 = 3.872 - i*0.037$   
 Couche W:  $\Delta$ ,  $\Psi$  varient avec  $d$   
 $\tilde{N}_2 = 3.41 - i*2.63$



La valeur de  $k$  détermine à quelle « vitesse » la trajectoire arrive à des valeurs du matériau massif. Pour  $k = 0$ , on ne l'atteint jamais.



# Modélisation pour une couche absorbante (ex. métal)



Cas simple d'un substrat nu lisse ou échantillons opaques (milieu semi-infini)  
=> relation directe entre la mesure et l'indice de réfraction  $n$ :

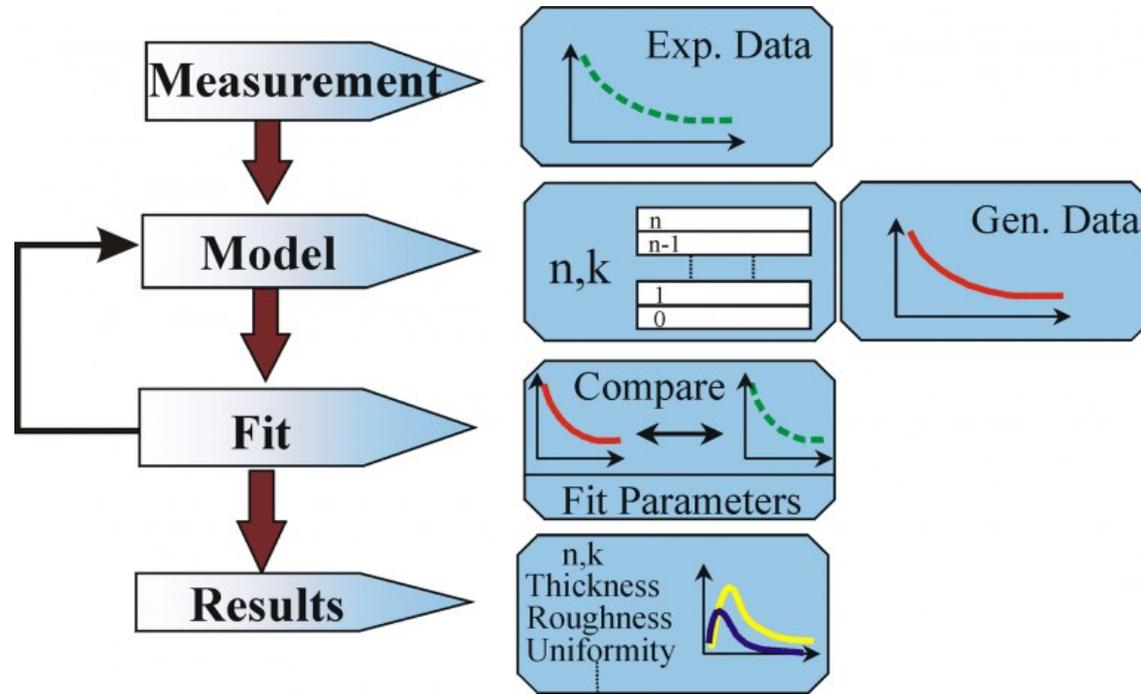
Un matériau est considéré comme semi-infini (ou substrat) si l'absorption est telle que la lumière n'arrive pas à l'interface inférieure et donc ne participe pas à la réflexion

Dans le cas de la couche avec forte absorption, on ne mesure qu'une partie de l'épaisseur de la couche (= épaisseur de peau)

$$n_2 = n_1 \tan \phi_1 \sqrt{\left(1 - \frac{4\rho \sin^2 \phi_1}{(1 + \rho^2)}\right)}$$

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s}$$

# Algorithme d'analyse de données spectroscopiques (SE)

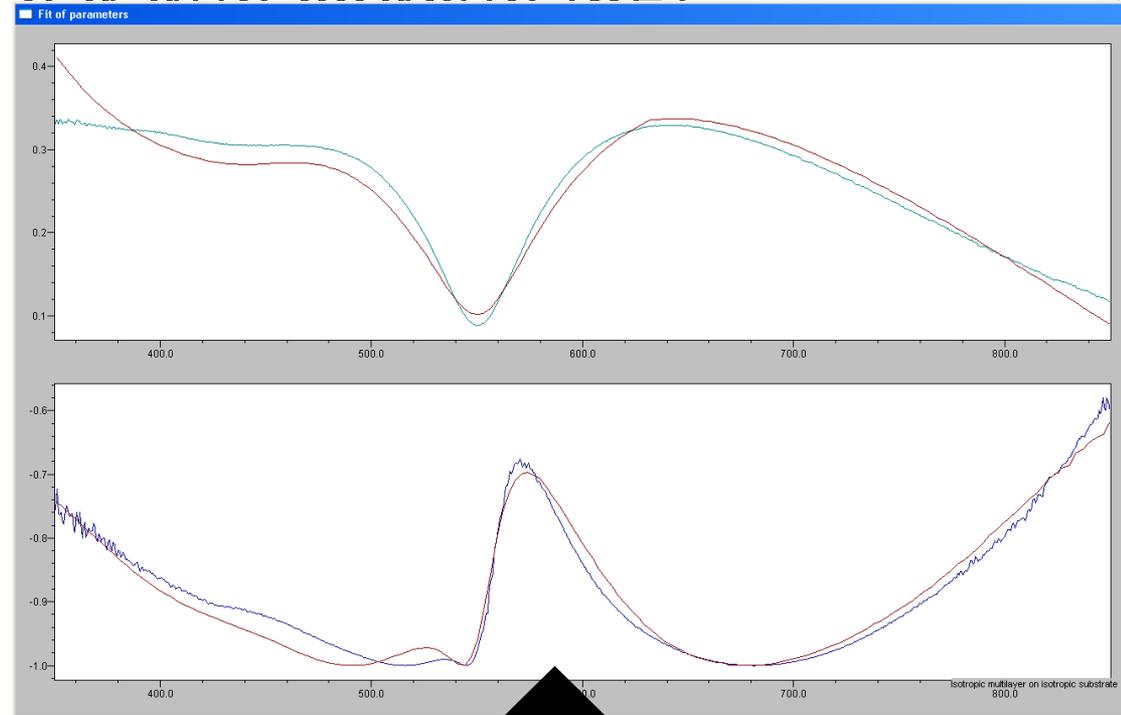
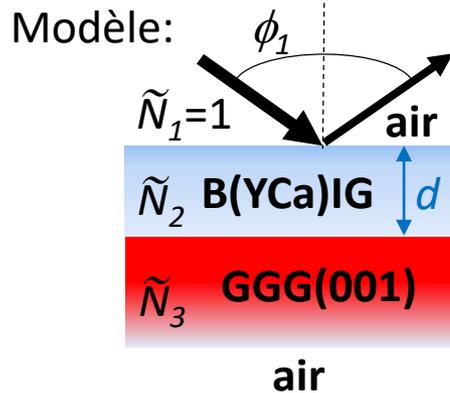
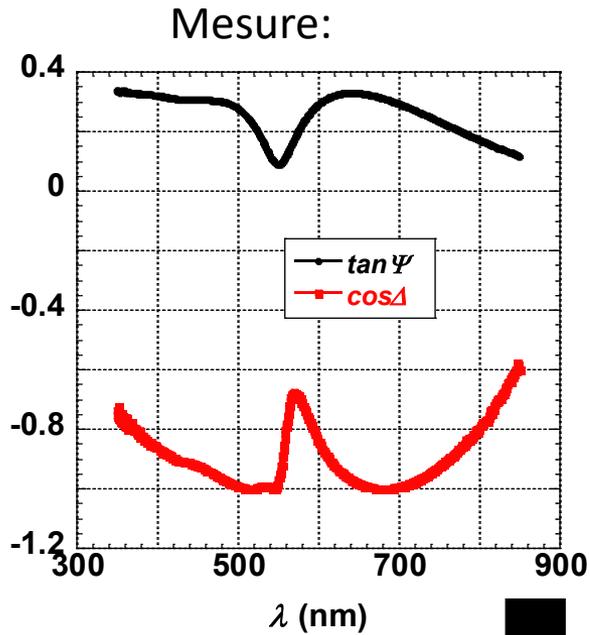


- Modèle pour décrire un échantillon et estimer les épaisseurs et indices optiques
- Comparaison avec la mesure; régression non-linéaire
- Erreur quadratique moyenne pour estimer la qualité du fit et trouver un minimum global

$$MSE = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N ((\tan \Psi_i^m - \tan \Psi_i^{th})^2 + (\cos \Delta_i^m - \cos \Delta_i^{th})^2)}$$

- Le nombre de propriétés inconnues ne devrait pas dépasser la quantité d'informations contenues dans les données expérimentales

# Exemple de mesure d'une couche (SF)



The screenshot shows the software interface for fitting the model. The main window displays the dielectric constant of the B(YCa)IG layer as a function of wavelength. The model parameters are listed in the right-hand panel:

Layer	Thickness (Å)	Material	Type	Refractive Index (n)	Extinction Coefficient (k)
Air	2047	B(YCa)IG	Cauchy Layer	1.0000	0.0000
B(YCa)IG	5000000	GGG_70deg (incoherent)	File Layer	1.8334	0.0052
Air	2047	GGG(001)	NK Layer	1.0000	0.0000

The interface also shows the range of the fit (350.0 nm to 1850.0 nm) and the data file name: 141117 BYCa/GGG(111) 315deg 210C 1h29min.

# Quelques modèles prédéfinis

The screenshot shows a software interface with a 'Create new material' dialog box open on the left. The dialog box contains a list of material models, with 'Cauchy layer' selected. Below the list are 'Help', 'Cancel', and 'Ok' buttons. The main window displays a 'Model' table with the following data:

Thickness	Material	Model	Parameters
	Air	NK Layer	n=1.0000
133 A	Rugosite	EMA 2 layer	n=2.3312 k=0.2869
1781 A	BIG	Cauchy Layer	n=2.4436 k=0.0004
5000000 A	GGG_70deg (incoherent)	File Layer	n=1.8334 k=0.0052
	Air	NK Layer	n=1.0000

Below the 'Model' table, there is a 'Data' section with a list of entries, each with a checkbox:

- 620C, 17.8V, vide We 07/25/2018 at 17:19:41
- 528C, 14.36V, vide We 07/25/2018 at 17:26:46
- 414C, 9.5V, vide We 07/25/2018 at 17:36:43
- 307C, 3.5V, vide We 07/25/2018 at 17:49:06
- 248C, 0V, vide We 07/25/2018 at 17:59:33
- 185C, 0V, vide We 07/25/2018 at 18:33:47
- 35C, 0V, vide Th 07/26/2018 at 10:41:16

# Quelques modèles prédéfinis

- Modèle Cauchy - couche diélectrique ( $k \ll 1$ ):

$$n(\lambda) = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_3}{\lambda^4} \quad k(\lambda) = k_1 + \frac{k_2}{\lambda^2} + \frac{k_3}{\lambda^4}$$

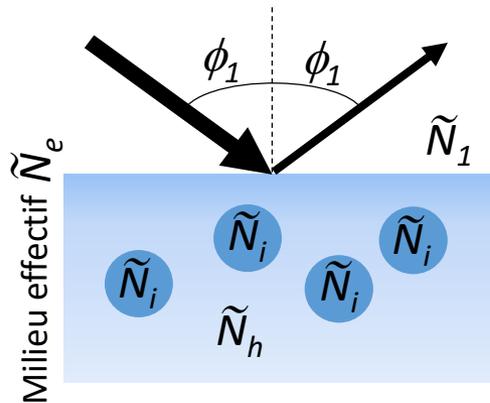
- Modèle d'oscillateur (Drude-Lorentz) – porteurs libres dans un métal ou semi-conducteur dopé + susceptibilité de phonons:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\nu^2 + i\omega_\tau\nu} + \sum_{j=1}^N \frac{\Omega_{pj}^2}{\Omega_{0j}^2 - \nu^2 - i\Omega_{\tau j}\nu}$$

( $\nu = 1/\lambda$ ,  $\Omega_p$ ,  $\Omega_0$ ,  $\Omega_\tau$  - force, fréquence et amortissement d'un oscillateur;  $\omega_p$ ,  $\omega_\tau$  permettent d'accéder à la densité et la mobilité de porteurs de charge)

- Relation de dispersion mathématique – définie par utilisateur
- Approximation d'un milieu effectif et couches avec gradient (rugosité) - Maxwell-Garnett, Lorentz-Lorentz, Bruggeman, mélange chimique

# Approximation d'un milieu effectif (EMA)



Taille d'inclusions  $\ll \lambda$

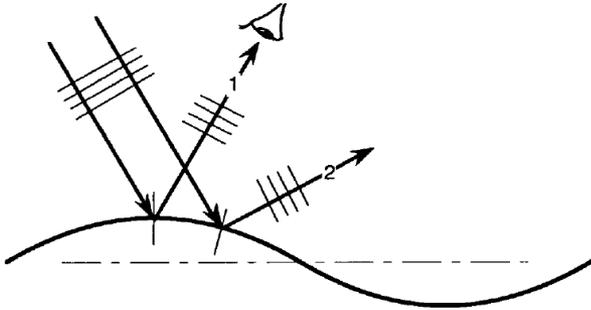
$$\frac{\tilde{N}_e^2 - \tilde{N}_h^2}{\tilde{N}_e^2 + 2\tilde{N}_h^2} = \sum_{i=1}^N f_i \frac{\tilde{N}_i^2 - \tilde{N}_h^2}{\tilde{N}_i^2 + 2\tilde{N}_h^2}$$

( $e$  – milieu effectif,  $h$  – hôte,  $i$  – inclusion,  $f_i$  – fraction de volume d'inclusion)

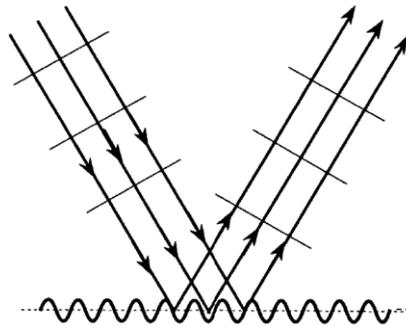
- Lorentz-Lorentz: hôte = vide  $\Rightarrow \tilde{N}_h = 1$   
(peut décrire croissance par ilots jusqu'à  $f_i = 20\%$ )
- Maxwell-Garnett: hôte et inclusions – matériaux différents  
(nanoparticules, ne convient pas à la description de la rugosité, valable pour faible  $f_i$ )
- Mélange chimique: réaction chimique entre hôte et inclusions  
(moyenne les constantes diélectriques avec  $f_i$ )  
$$\tilde{N}_h = \tilde{N}_e$$
- Bruggeman: hôte = milieu effectif  $\Rightarrow$   
(peut décrire la rugosité, mélange isotrope et homogène)

# Quelques remarques sur la rugosité

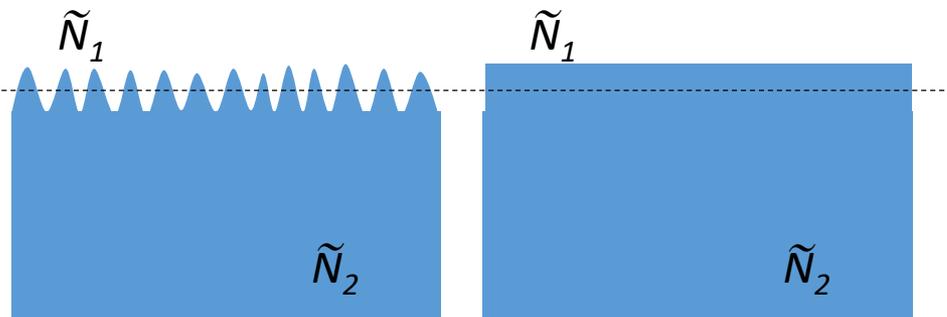
Rugosité macroscopique  $> \lambda$



Rugosité microscopique  $< \lambda$

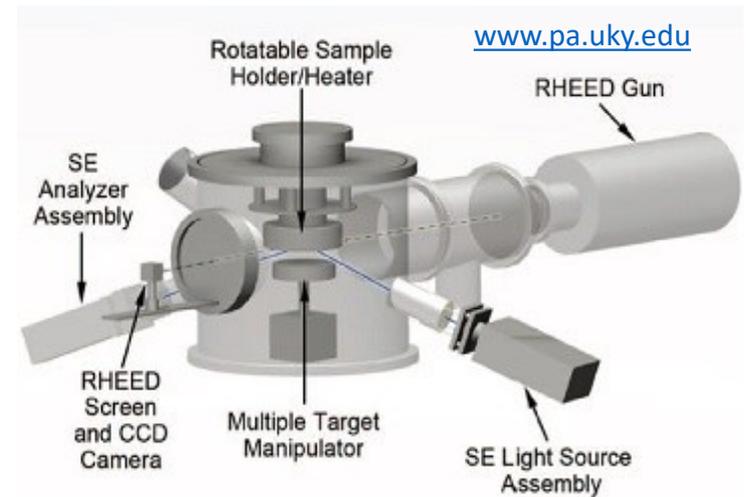


- On ne mesure que la rugosité microscopique
- La rugosité à une interface peut être traitée comme un mélange d'indice des milieux séparés par l'interface
- Rugosité ne peut pas être analysée avec SWE
- On la mesure à l'aide de SE, de préférence avec multiples angles d'incidence ou (mieux!) avec AFM pour intégrer ensuite dans le modèle d'échantillon
- Attention: un modèle comprenant une multitude de paramètres plus ou moins corrélés permet toujours de retrouver les courbes de mesure, mais peut présenter plusieurs solutions



# Ellipsométrie *in situ*:

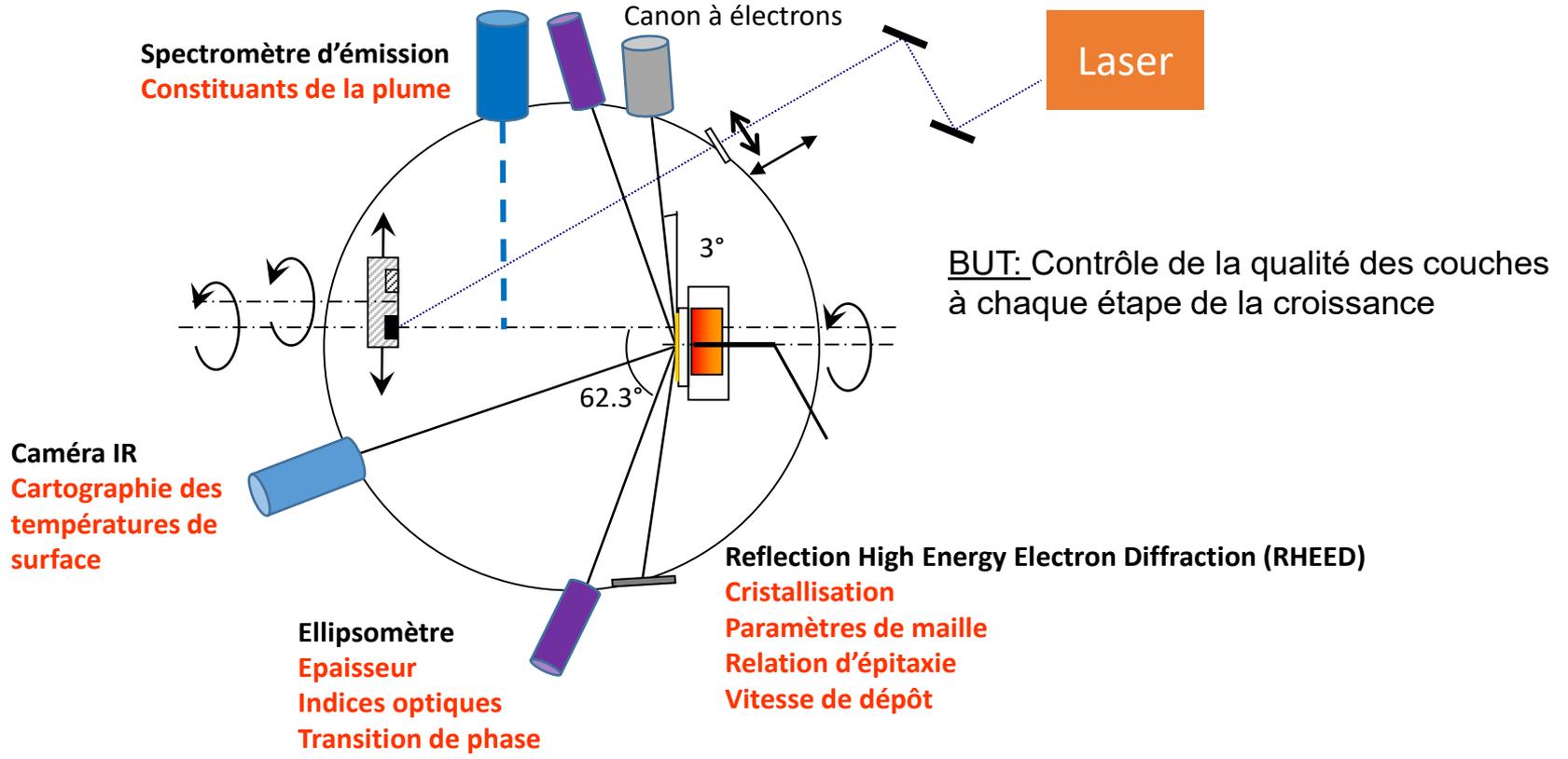
- le suivi de la croissance, la gravure des matériaux ou physico-chimie des surfaces et des interfaces
- sur une chambre à vide, un cryostat, une enceinte de nettoyage, un réacteur de dépôt ou de gravure
- non destructive, non perturbatrice, très sensible aux couches ultraminces (fraction de monocouche), une technique de choix pour contrôler en temps réel le dépôt de couches, le nettoyage des surfaces ou encore pour l'ajustement d'étapes de fabrication industrielle
- la mesure se fait au travers de hublots (sans contrainte) en matériaux spécifiques selon le domaine spectral d'étude et les conditions environnementales dans l'enceinte de caractérisation. Les bras source et détection sont fixés sur le bâti à l'aide de brides ultravide, l'angle d'incidence est déterminé avec une bonne précision lors de la phase d'étalonnage à partir d'un échantillon bien choisi
- détecteur optique multicanal (dispositif à transfert de charge ou CCD) - la rapidité de la mesure ( $\sim 0,1$  s) est compatible avec la vitesse de réalisation d'un processus physico-chimique ( $\sim \text{Å/s}$ ). L'exploitation (analyse, régression) des données peut se faire en temps réel ou en différé, en fonction du volume de données



# Applications de l'ellipsométrie *in situ*

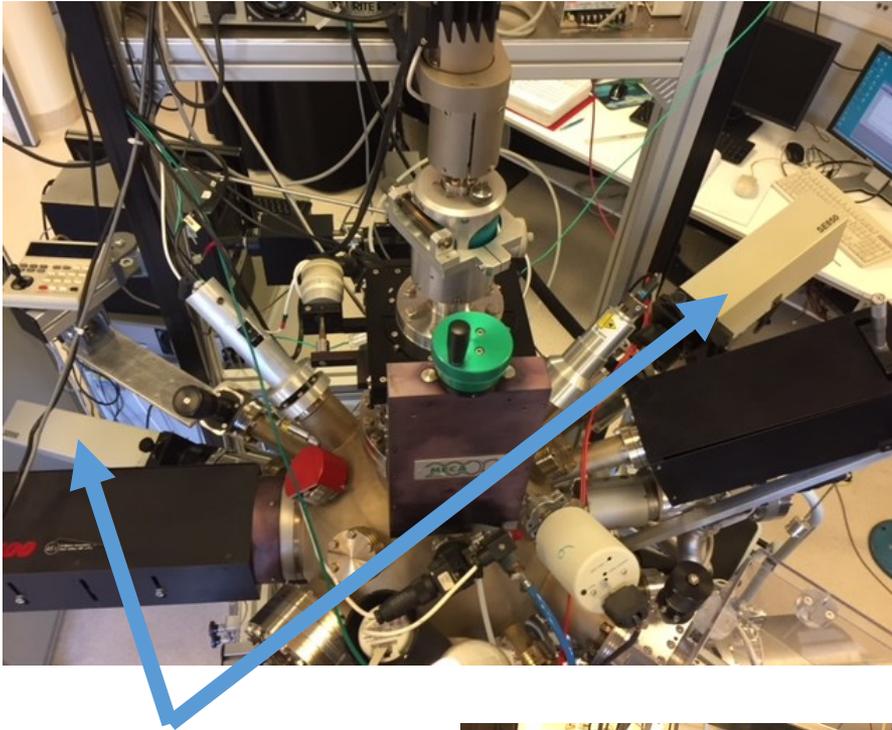
- étude et contrôle des propriétés (optiques, mécaniques, électriques...) des matériaux en cours d'élaboration
- gravure de matériaux (vitesse, uniformité, détection de fin de procédés...)
- physico-chimie des interfaces (solide-liquide, solide-solide, adsorption en phase gazeuse...)
- calibration de la température de surface
- composition d'alliage
- contamination *in situ*
- oxydation thermique
- corrosion
- nettoyage de surface
- domaine industriel: métrologie intégrée qui permet de contrôler en temps réel les processus entrant dans l'élaboration des circuits intégrés

# Ellipsomètres *in situ* et *ex situ* au GEMaC

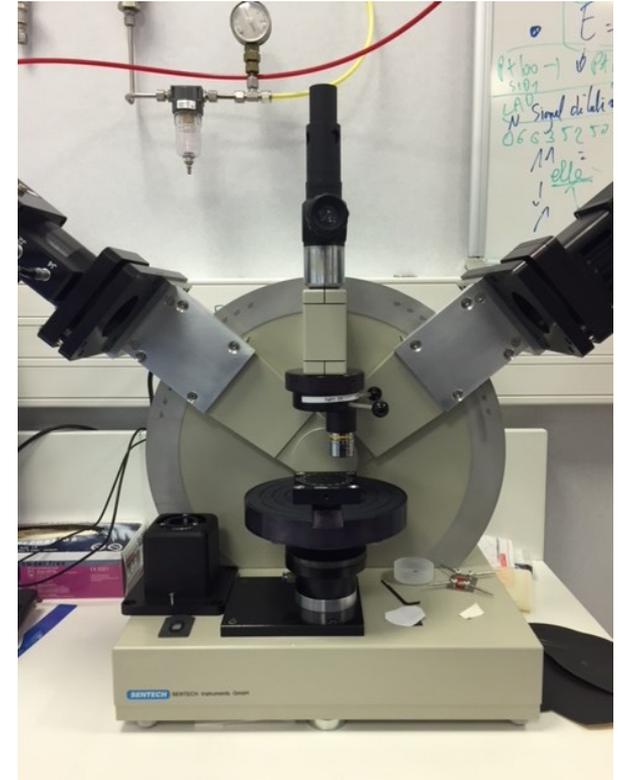
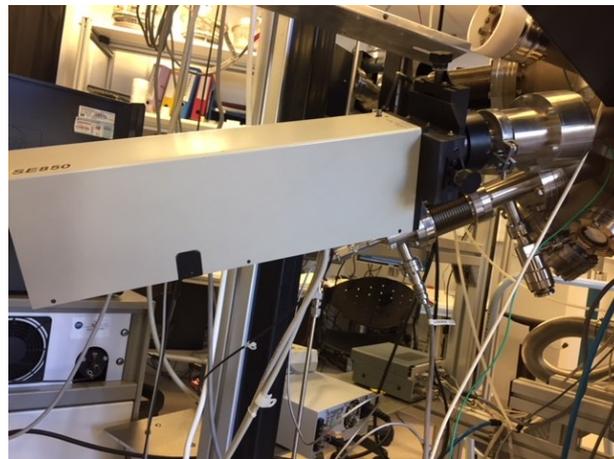


- 2 SE (290 - 860 nm et 330 - 1780 nm) peuvent être montés in situ sur les bâtis PLD ou ex situ sur un goniomètre
- Couches simples ou hétérostructures d'oxydes complexes: mesure épaisseur, indices optiques, rugosité, transition de phase, oxygénation, transition métal-isolant

# Ellipsomètres au GEMaC



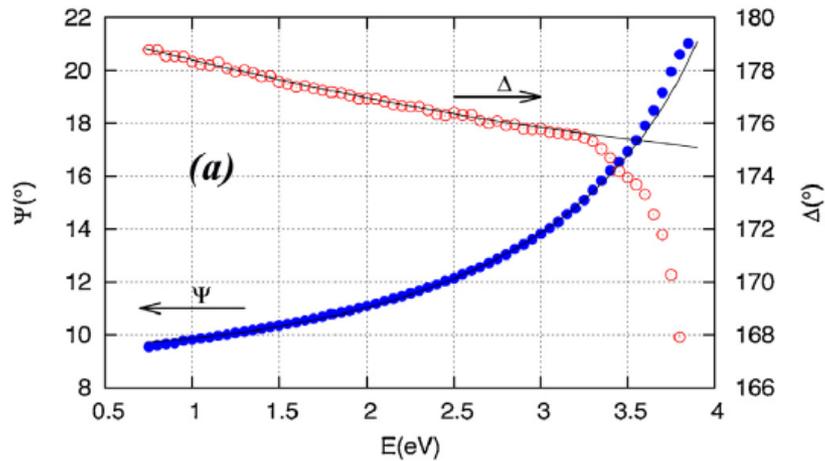
Ellipsomètre  
Sentech  
290 - 860 nm



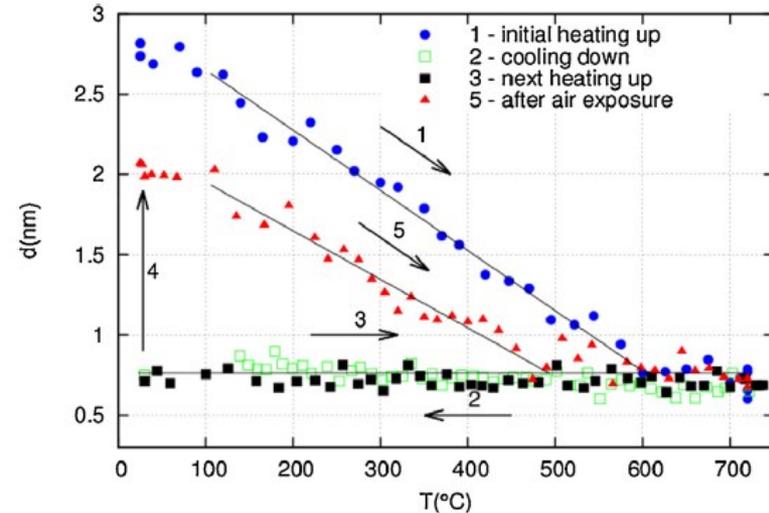
Ellipsomètre  
Woollam  
330 - 1780 nm

# Exemples d'applications *in situ* pour les oxydes fonctionnels

# Etude de la contamination de surface de SrTiO<sub>3</sub>(001)



Modèle: couche diélectrique sur un substrat non-absorbant



Epaisseur de la couche de contamination =  $f(T)$   
Même résultat pour le traitement HF (=termination TiO<sub>2</sub>)

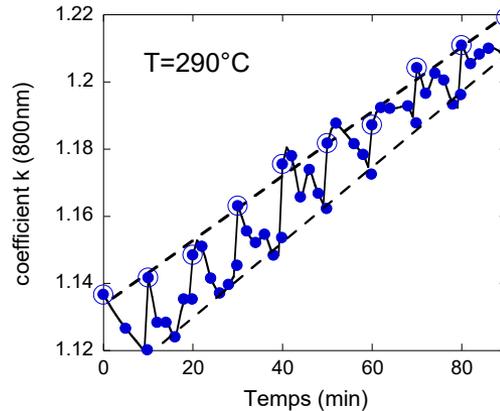
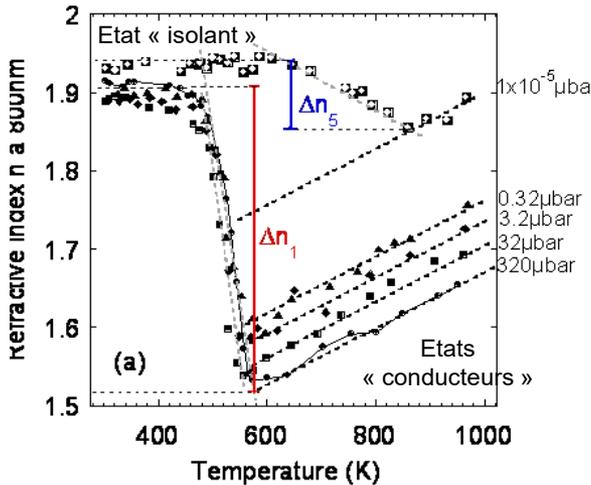
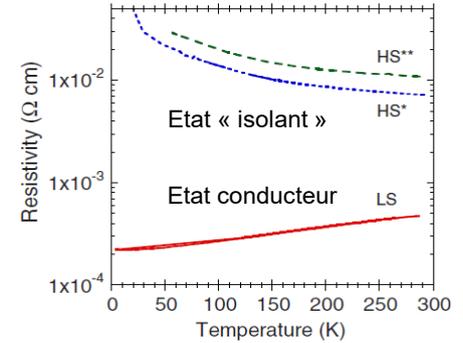
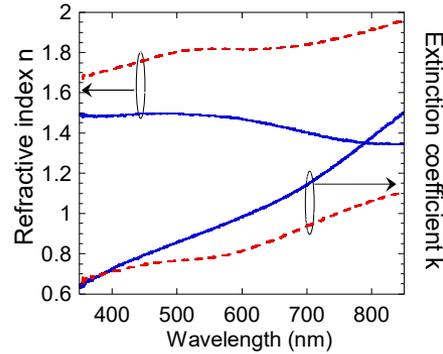
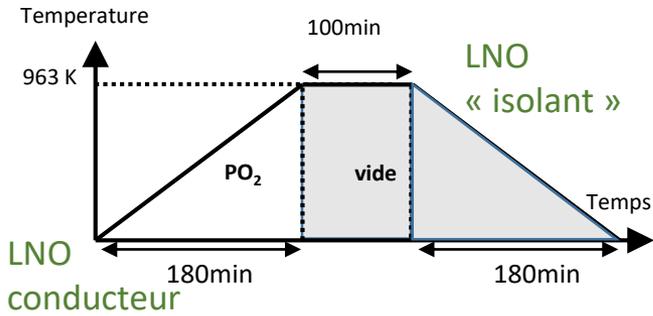
- Adsorption de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> même sur la surface terminée TiO<sub>2</sub>
- Persiste jusqu' à T ~550°C, revient rapidement après chaque exposition à l'air
- Très important pour l'intégration d'oxydes sur SrTiO<sub>3</sub>/Si (dégradation de l'interface à T > 500°C) et pour les techniques de croissance « basse température » (ALD)

**Sensibilité aux épaisseurs très fines**  
**Contrôle de l'état de surface**

UHV  
SrTiO<sub>3</sub>(001)  
SE 330 – 1780 nm

# Réduction et réoxygénation du $\text{LaNiO}_3//\text{SrTiO}_3(001)$ : suivi de la transition métal-insolant réversible

## Cycle de réoxygénation/réduction



- Impulsions d' $\text{O}_2$  de 10s tous les 10min
- Phénomène de diffusion après chaque impulsion

Résistivité « à façon »

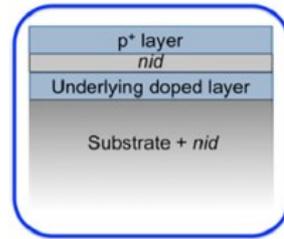
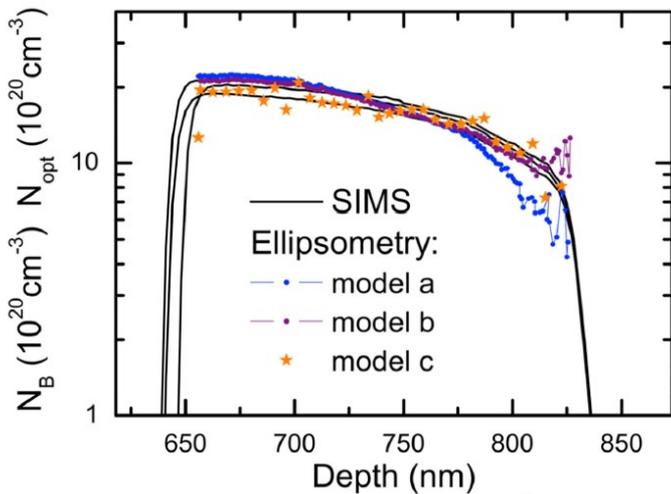
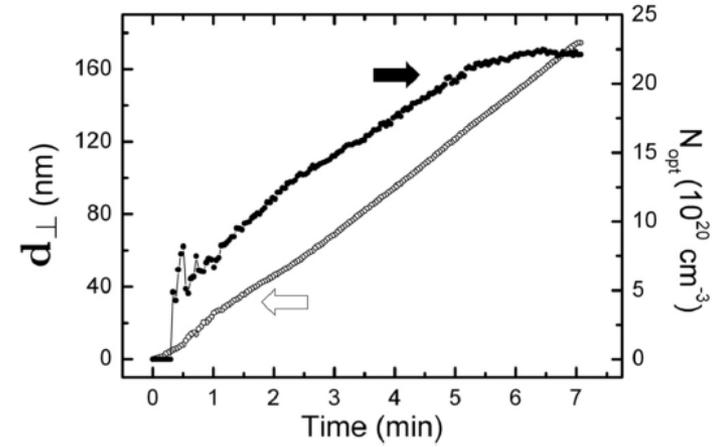
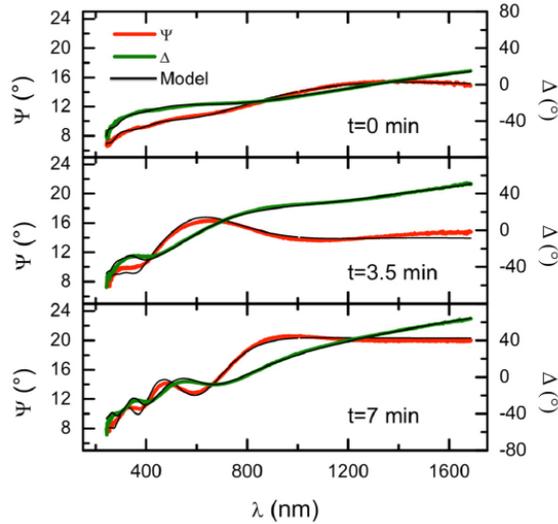
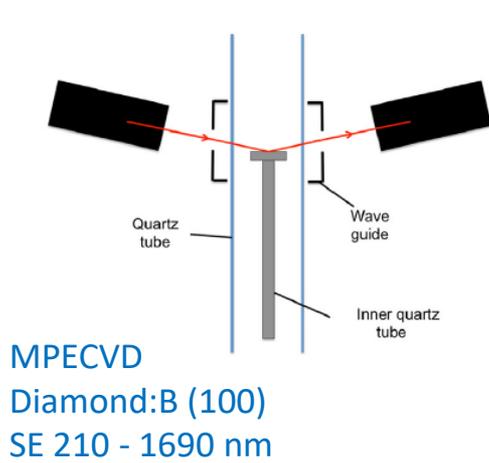
Suivi de transition  
Contrôle de l'état conducteur

PLD  
 $\text{LaNiO}_3//\text{SrTiO}_3(001)$   
SE 290 – 860 nm

# Exemples d'applications *in situ* pour des semi-conducteurs

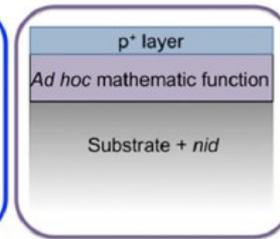
Les publications sur l'utilisation de l'ellipsométrie  
se comptent en milliers...

# Caractérisation non-destructive du diamant dopé



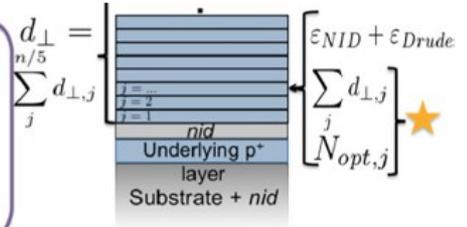
**Model a**

Rapide, repro-  
duit pas trop  
mal le profil  
SIMS



**Model b**

Bon fit, mais  
pas de sens  
physique



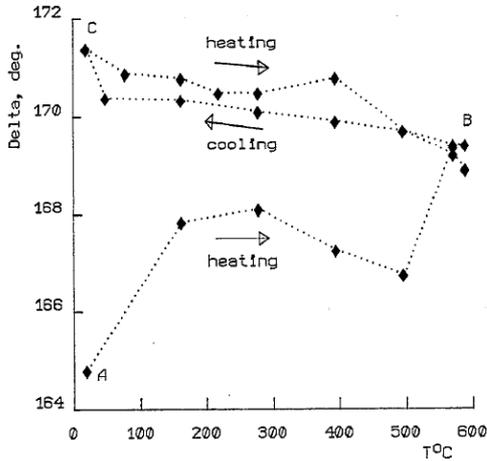
**Model c**

Tient compte  
du gradient de  
dopant, mais  
calcul lourd

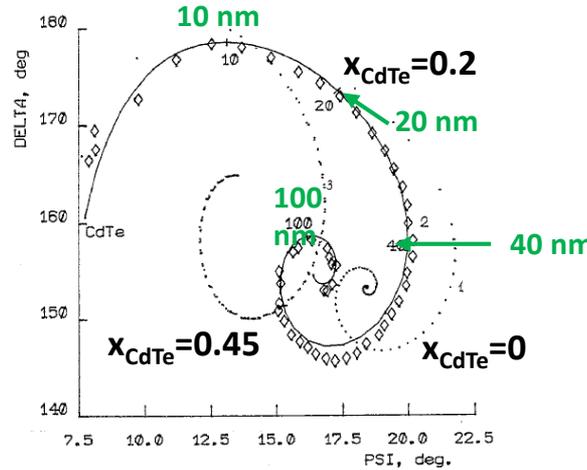
Mesure rapide et non-destructive de la  
concentration du dopant en temps réel

# « Contrôle total » de la croissance

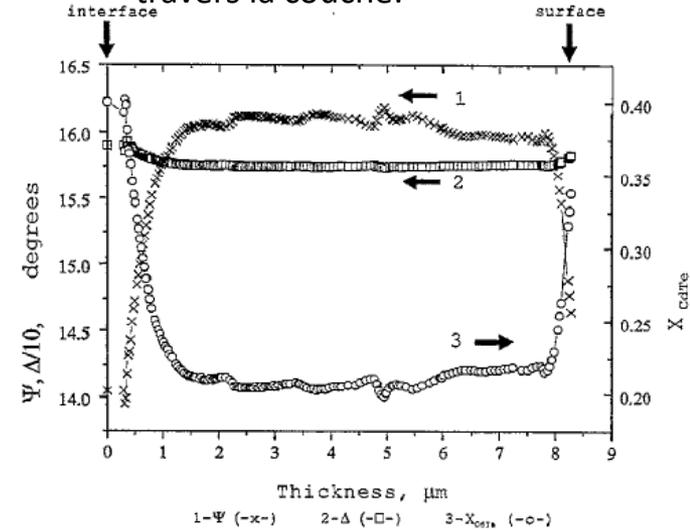
Préparation du substrat:  
évaporation de contaminants



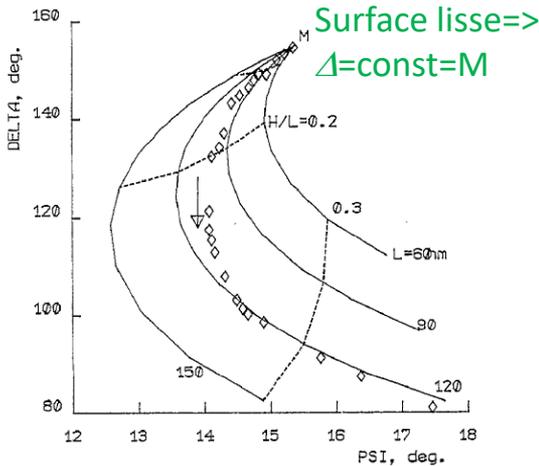
Contrôle de la vitesse du dépôt  
et de la composition:



Profil de concentration de CdTe à  
travers la couche:



Contrôle de la morphologie de surface:



Contrôle de la température de surface:

On détermine  $\alpha = \frac{d\Psi}{dT} = f(x_{CdTe}, T)$   $\beta = \frac{d\Delta}{dT} = f(x_{CdTe}, T)$   
qui permettent de déduire la température

On contrôle tout...

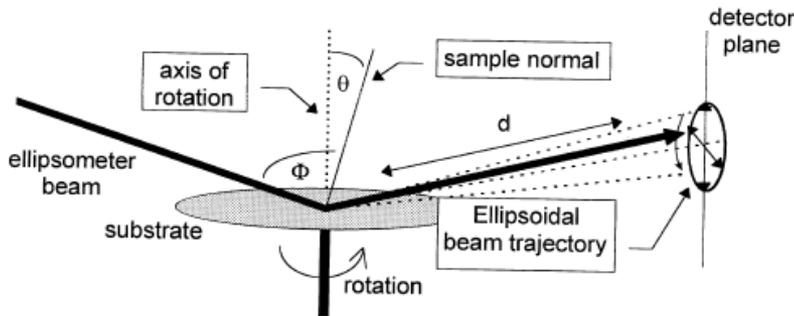
# Contrôle de la croissance épitaxiale en temps réel avec une haute précision pour l'industrie

MBE & MOVPE

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  &  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

SE 280 - 760nm

Nécessaire d'avoir la précision dans  $x$  de  $\pm 0.001$  (MCT) ou  $\pm 0.005$  (InGaAs) => précision de  $0.01^\circ$  et  $0.05^\circ$  pour  $\Psi$  et  $\Delta$



- ❖ Sur une MBE classique, le vacillement dû à la rotation du substrat peut atteindre  $\pm 0.5^\circ$
- Augmenter la taille du faisceau pour ne pas « sortir » du détecteur
- Synchroniser l'acquisition de données avec la période de rotation pour éliminer effets de « battements »
- Aligner et calibrer l'ellipsomètre avec la rotation
- Moyenner les mesures

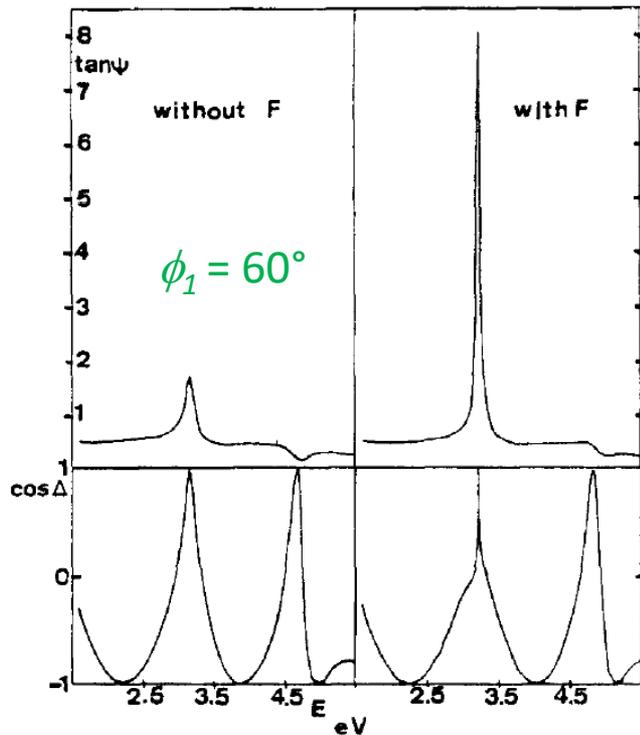
- ❖ Biréfringence des fenêtres
  - Fenêtres spéciales
  - Corriger le retard (induit par chauffage par ex.) par algorithmes appropriés
- ❖ Changement de rugosité et d'angle d'incidence
  - Temps de dépôt long
- ❖ Mesures en temps réel avec asservissement
  - Bibliothèque de constantes optiques

**Contrôle de composition avec haute précision**  
**Mesures en temps réel avec asservissement de flux**

# Sensibilité aux interfaces

Oxydation dans  
plasma pure  $O_2$

Oxydation dans  
plasma 70%  $O_2$  +  
30%  $CF_4$



- Même épaisseur d'oxyde, même taux d'oxydation, même temps de croissance
- Pure  $O_2$ : As non-oxydé à l'interface, mélange de  $Ga_2O_3$  +  $As_2O_3$
- Ajout de  $CF_4$ : peu d'As à l'interface
- On voit clairement la différence dans les données ellipsométriques acquises proche d'angle de Brewster

UHV  
Oxydation de GaAs  
SE 220 – 830 nm

« Visibilité » de l'interface  
Sensitivité augmentée autour de l'angle de Brewster

# Détermination du mode de croissance

PE-MOCVD  
TCO ZnO:Al//SiO<sub>2</sub>/c-Si  
SE 300-1700 nm

pyramides

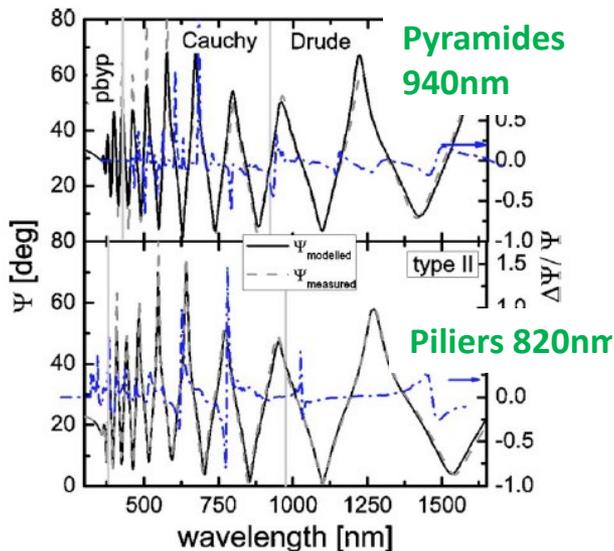


piliers

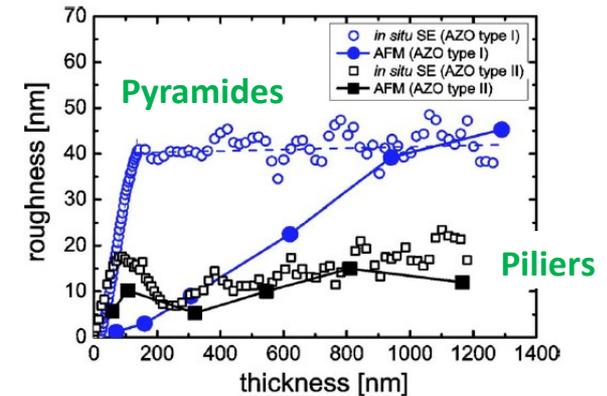
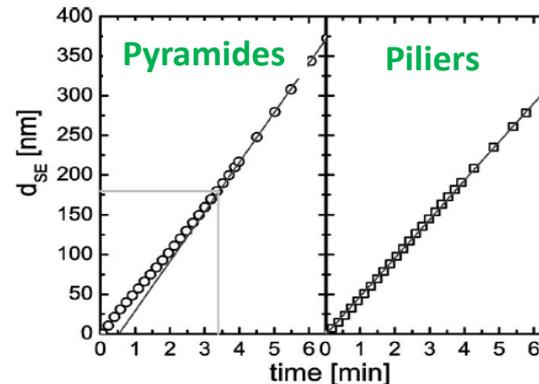


Comment prédire en temps réel quel mode de croissance va dominer?

Mesure:

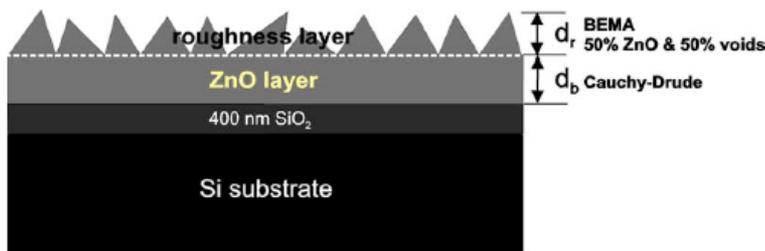


Analyse:



Mais aussi la mesure de propriétés électroniques intragrain (modèle de Drude dans IR => amplitude d'oscillation d'é<sup>-</sup> aux fréquences optiques < taille de grains)

Modèle:



Identification de mode de croissance en temps réel via l'épaisseur et la rugosité  
Différence entre SE et AFM  
Mesure locale de conductivité

# Quelques applications *ex situ*

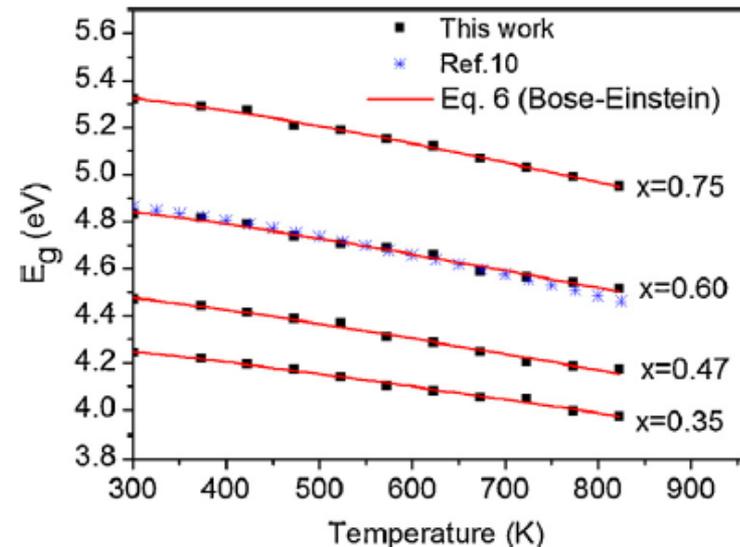
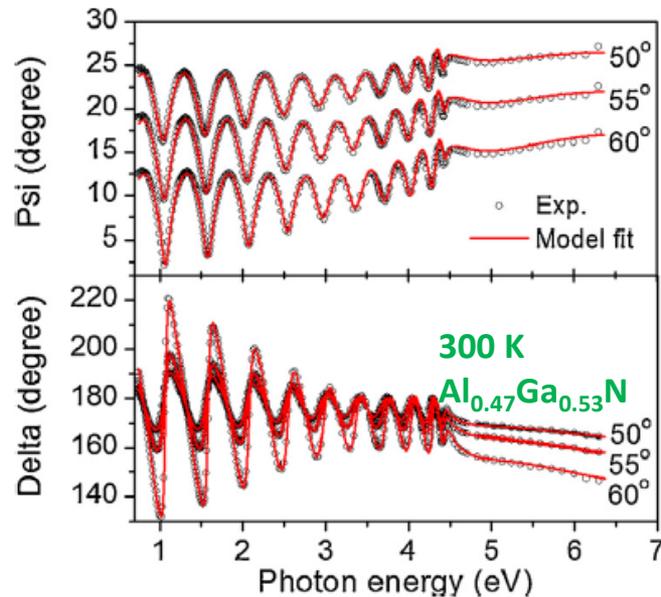
- Lithographie
  - détermination des indices optiques des matériaux à  $\lambda$  d'insolation
  - simulation du comportement de résines photosensibles sous exposition
  - caractérisation des masques et des optiques des photorépéteurs (*steppers*)
- Interconnexions métalliques
  - caractérisation de métaux ou des barrières protégeant ces métaux utilisés pour les interconnexions entre les différentes couches des circuits intégrés
  - détermination de la porosité/présence d'eau/composition de couches isolantes « *Low k* » (à faible constante diélectrique)
- Matériaux à forte constante diélectrique (*High k Materials*)
  - caractérisation de couches ultraminces d'oxydes de grilles des transistors avec ellipsométrie VUV (*Vacuum UV*, bande spectrale jusqu'à 140 nm, oxygène doit être purgé)
- Silicium-germanium : SiGe
  - détermination de l'épaisseur des couches, de la concentration de Ge dans l'alliage et sa variation avec l'épaisseur

# Exemples d'applications *ex situ*

# Applications ex situ semiconducteurs: mesure de band gap en fonction de température

Ex situ  
MOCVD  
 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{Sapphire}(0001)$   
 $x = 0.35-0.75$   
SE 195 - 1650 nm

Température entre 300 K et 830 K,  
angle d'incidence variable  
Spectroscopie PL ne peut pas  
mesurer l'effet thermo-optique



Mesures aux différents angles d'incidence permettent  
augmenter le nombre d'inconnus à étudier

# Limites d'ellipsométrie

- Rugosité de surface non-modélisable pour la taille proche de  $\lambda$  (très forte diffusion)
- Anisotropie intrinsèque (sauf cas simple) ou induite (croissance colonnaire)
- Toute sorte d'inhomogénéité (composition, épaisseur, ...)
- Résolution latérale (solutions existent pour diminuer la taille du faisceau)
- Accès indirect aux propriétés physiques, forte dépendance de modèle

# Avantages et intérêt d'ellipsométrie

- Technique optique non destructive et non perturbatrice
- Méthode précise et reproductible
- Sensible aux surfaces et interfaces
- Compatible in situ pour le suivi de croissance ou de gravure
- Propriétés accessibles:
  - Epaisseur
  - Indices optiques
  - Rugosité
  - Uniformité
  - Composition
  - Nombre de porteurs
  - Contamination
  - Transition de phase
  - Température de surface
  - ...
- On gagne à faire une analyse combinée avec d'autres techniques (profilométrie, AFM, spectrophotométrie, transport électronique, SIMS etc.)

# Choix d'ellipsomètre

Éléments à prendre en compte:

- Rapidité du processus à étudier (< qqs ms ou centaines de ms)
- Propriétés à extraire
- Analyse spectrale ou dynamique de croissance (mono-longueur d'onde)
- Domaine spectrale en fonction de matériau (VIS ou VIS-IR)
- Indice optique du matériau à étudier pour le choix de l'angle d'incidence *in situ*
- Nombre d'inconnus à déduire: *in situ* versus *ex situ* avec différents angles d'incidence

# Quelques sources:

P. Drude, The Theory of Optics, Longmans, Green & Co, New York (1901)

F. Bernoux et al., Ellipsométrie, Techniques de l'ingénieur R 6 490 (2003)

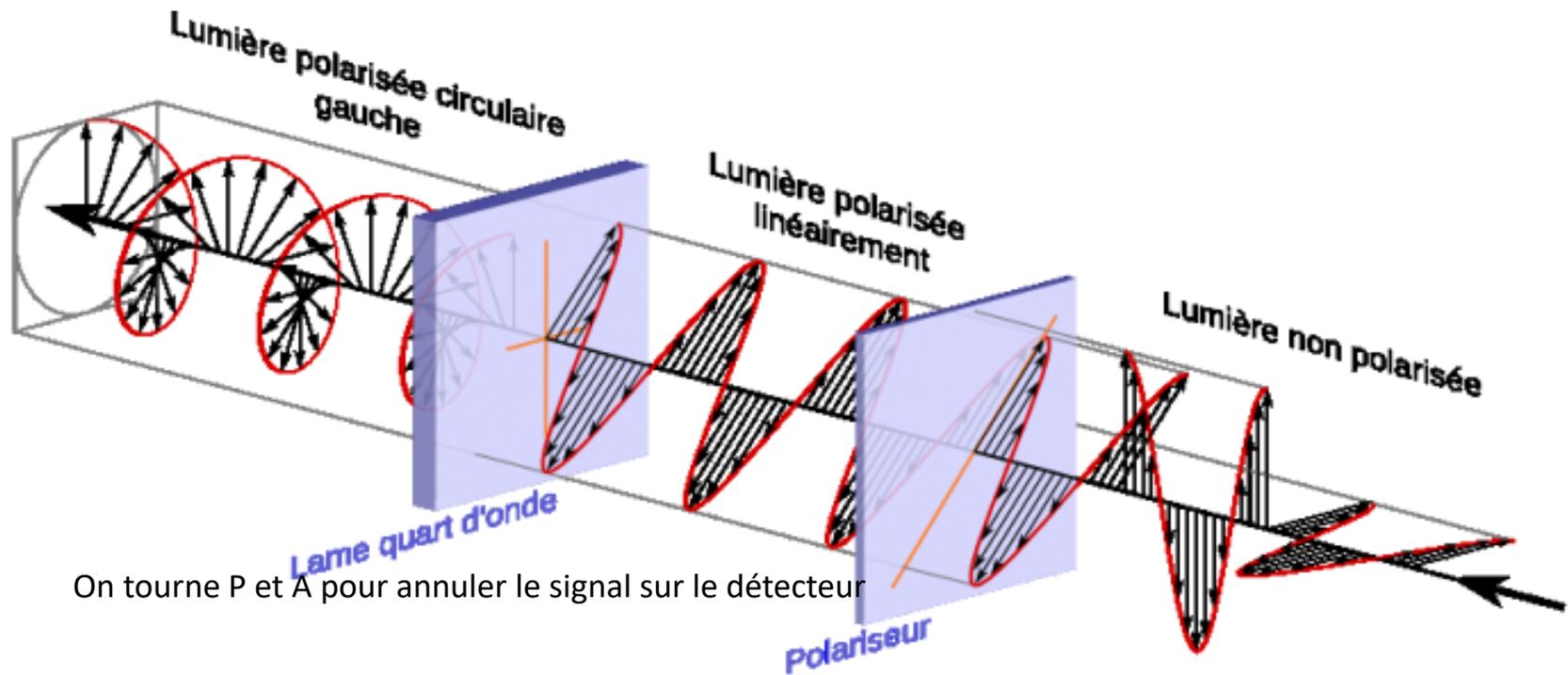
H.G. Tompkins, A User's Guide to Ellipsometry, Dover Publications Inc., New York (1993)

R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, Elsevier (1977)

<https://www.jawoollam.com/resources>

<http://www.horiba.com/fr/scientific/products/ellipsometers/ellipsometry-academy/>

# Passage de la lumière à travers différents éléments optiques



On tourne P et A pour annuler le signal sur le détecteur

# Ellipsométrie spectroscopique dans l'infrarouge

L'ellipsométrie infrarouge permet une caractérisation tant géométrique (épaisseur) que chimique (composition) des matériaux étudiés

- les diélectriques présentent des bandes de vibration moléculaire, signature des molécules composant ces couches. Ces bandes de vibration sont modélisées par un ou plusieurs oscillateurs harmoniques dont les amplitudes donnent accès aux concentrations des espèces présentes dans la couche
- la plupart des semi-conducteurs sont transparents
- les métaux et les semi-conducteurs dopés présentent une augmentation caractéristique du coefficient d'extinction avec la longueur d'onde. Ce comportement est modélisé par une loi de Drude à partir de laquelle on déduit la mobilité, la concentration des porteurs des régions dopées des semi-conducteurs et les caractéristiques électriques de ces matériaux (conductivité, résistance...)