

Mesure des flux pendant la croissance épitaxiale : balance à quartz, spectrométrie de masse, spectrométrie par impact d'électrons

G. Saint-Girons, R. Bachelet, P. Regreny, C. Botella, J.B. Goure

INL-UMR 5270/CNRS, 36 av. Guy de Collongue 69134 Ecully, France



Plan

Intro: Intérêt de mesurer les flux/vitesses pendant la croissance

I. La balance à quartz

Principe de fonctionnement

Application au contrôle de l'évaporation de Ti sous O₂

II. Le spectromètre de masse

Principe de fonctionnement

Application au contrôle de l'évaporation de Ti sous O₂

III. Le spectromètre par impact d'électrons (Sentinel/Guardian)

Principe de fonctionnement

Application au contrôle de l'évaporation de Ti sous O₂

Conclusions et perspectives

Bilan comparatif des différentes

Application au contrôle de l'évaporation de Ti sous O₂

Intérêt de mesurer les flux/vitesses pendant la croissance

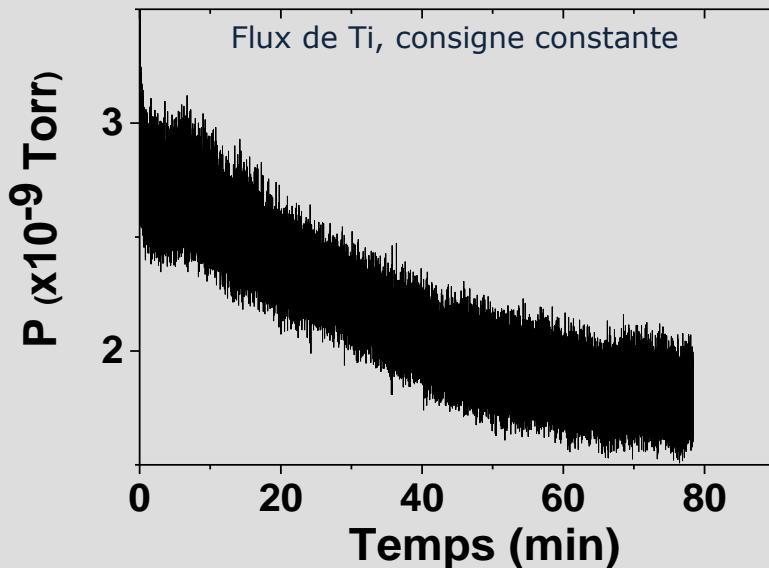
Calibration des flux/vitesses de croissance

- Faite avant la croissance
- Hypothèse : pas de dérive

Il existe des causes de dérive

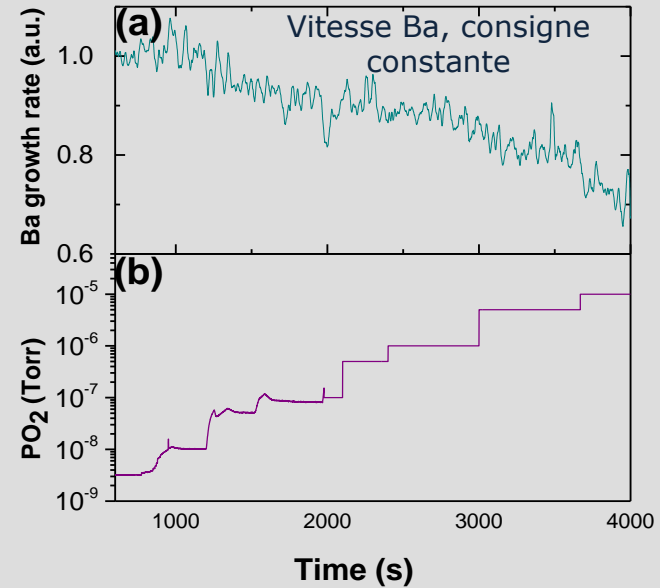
Canon à électrons

→ **Evolution de la forme de la charge**



Réaction avec ambiance (O_2 , élt V, ...)

→ **Modification de la pression de vapeur**



Et aussi : taux de remplissage des cellules, position du thermocouple,...

→ **mesure des flux pendant la croissance pour pallier ces dérives** (retroaction)

Quelques exemples d'utilisateurs

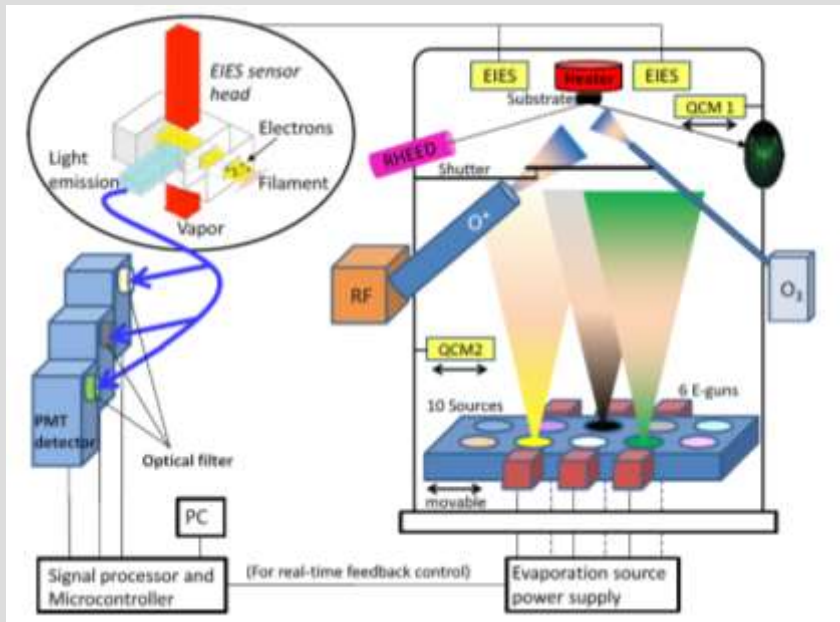
MBE de Si, SiGe (ex: IM2NP)

→ Régulation Si (canon électrons) avec un système Guardian

Oxydes fonctionnels

→ NTT lab Tokyo (canon électrons + Guardian)

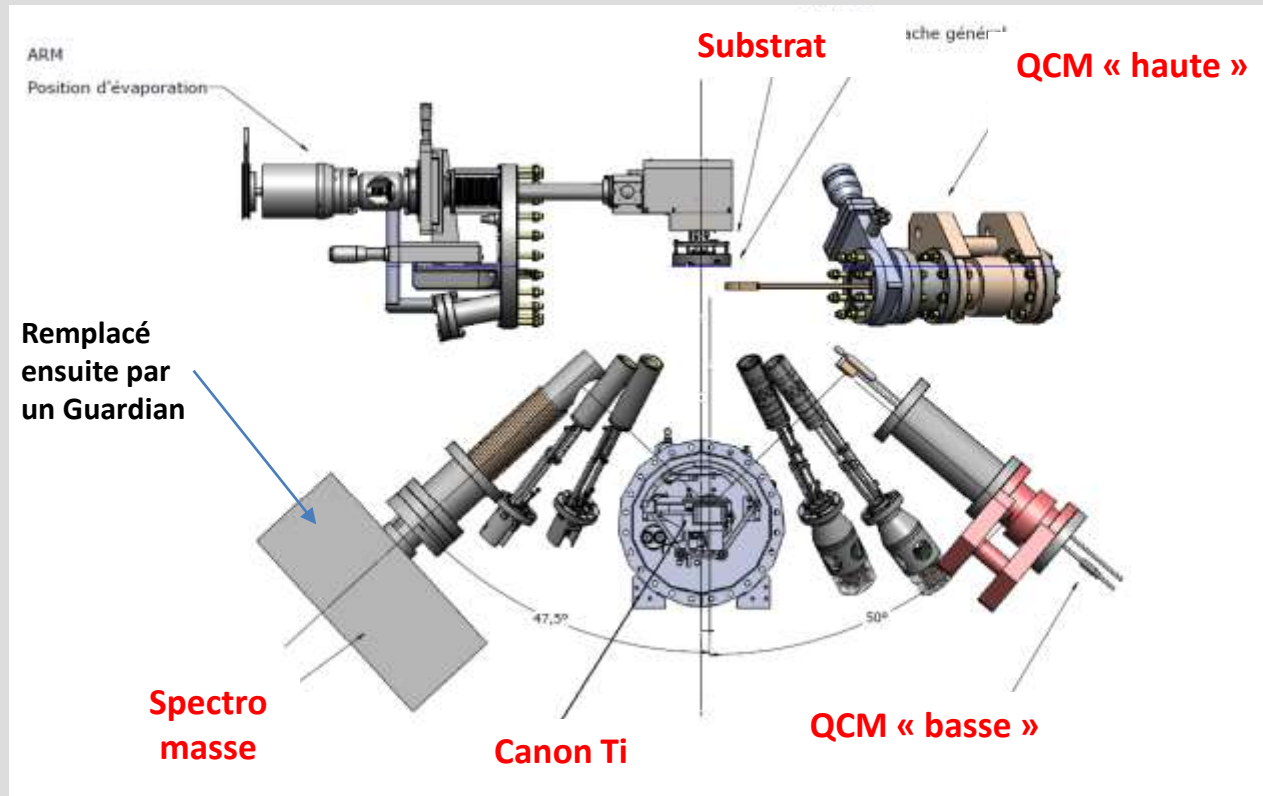
→ IMEC : régul Ti (canon électrons **isolé** O₂ + spectro de masse)



Yamamoto, Proc. of SPIE 8987, (2014)

Le système de l'INL

MBE oxydes → croissance sous O_2/O^* (10^{-9} à 10^{-5} Torr)



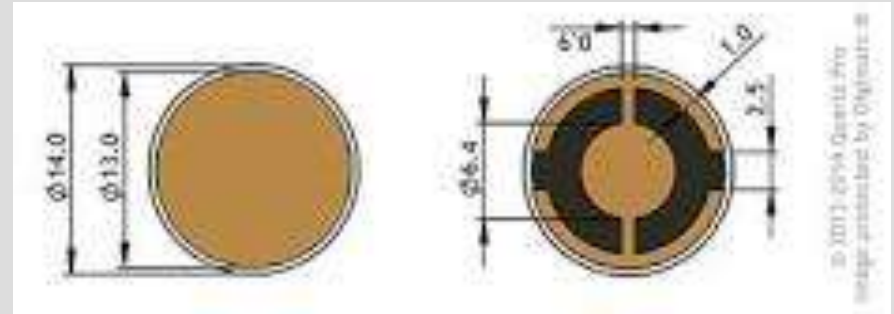
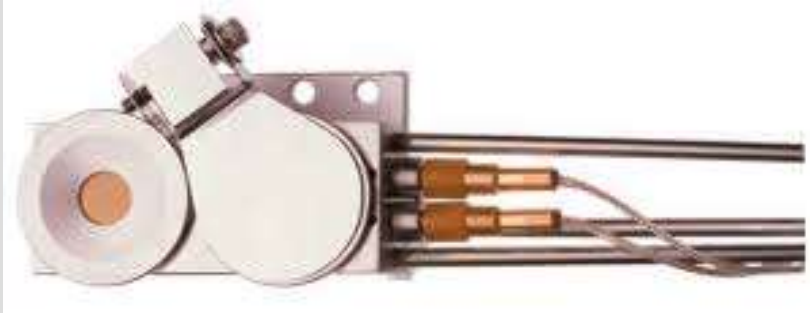
- QCM
 - Spectro de masse
 - Guardian
- } • Principe de fonctionnement
• Notre expérience pour la régulation canon Ti

La balance à quartz

Quelques liens utiles

- http://jmfriedt.free.fr/QCM_BUP.pdf
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Microbalance_%C3%A0_quartz#cite_note-Introduction-2
- <https://chem.uiowa.edu/sites/chem.uiowa.edu/files/people/shaw/140402%20-%20JSG%20-%20QCM.pdf>
- https://www.politesi.polimi.it/bitstream/10589/117500/3/Tesi_PaoloRaddani_823087.pdf
- <http://www.chimix.com/an15/concours15/gene17.html>
- Tables Z-ratios : <https://www.seas.upenn.edu/~nanosop/documents/Z-factoranddensity.pdf>
- <https://products.inficon.com/getattachment.axd/?attaName=6538a92e-efcf-4dc2-ba00-1297c15b938e>

Principe de fonctionnement



Crystal de quartz surmonté/enserré d'électrodes

→ résonateur piézoélectrique dont la fréquence de résonance f_0 (« shear resonance ») dépend (entre autres) de la masse

Principe de fonctionnement

Cas simple : masse déposée \ll masse du quartz

→ Sauerbrey, *Zeitschrift für Physik* **155**, 206-222 (1959)

→ Friedt, « Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux » *bulletin de l'union des physiciens* **97**, 429, (2003)

On note

- **c** = 3340 m.s⁻¹ la célérité des ondes mécaniques dans le quartz
- **h** l'épaisseur du crystal de quartz
- **Δh** l'épaisseur additionnelle déposée (propriétés mécaniques supposées identiques à celles du quartz)
- **f** la fréquence de résonance de l'ensemble (5 MHz si h = 334 μm)
- **ρ** la masse volumique du matériau déposé
- **A** la surface sensible du résonateur

Alors $f = \frac{c}{2h}$ dérivée $\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta h}{h}$ et comme $\Delta m = \rho \Delta h A$



$$\Delta f = -\frac{2f^2 \Delta m}{A\rho c}$$

Principe de fonctionnement

Modèle plus réaliste, pas d'hypothèse sur la masse déposée

→ *Lu and Lewis, J. Appl. Phys.* **43**, 4385 (1972)

$$\Delta m = \frac{N_q \times \rho_q}{\pi \times Z \times f} \times \tan^{-1} \left[Z \times \tan \left(\pi \times \left(\frac{f_q - f}{f} \right) \right) \right]$$

Avec

- $N_q = \frac{\sqrt{\rho_q \times \mu_q}}{2 \times \rho_q} = 1.668 \times 10^5 \text{ Hz.cm}$ la « constante de fréquence » du quartz
- $\rho_q = 2.648 \text{ g.cm}^{-3}$ la densité du quartz
- f_q = la fréquence de résonance à vide du quartz (Hz)
- f la fréquence de résonance du quartz chargé (Hz)
- $Z = \sqrt{\frac{\rho_q \times \mu_q}{\rho_m \times \mu_m}}$ le « Z-Factor » du matériau déposé (ratio d'impédance acoustique)
- ρ_m la densité du matériau déposé (g.cm^{-3})
- $\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-2}$ le module de cisaillement du quartz
- μ_m le module de cisaillement du matériau déposé

On connaît Δm si on connaît ρ_m et μ_m

Sensibilité

$$\Delta f = -\frac{2f^2 \Delta m}{A\rho c}$$

- $f = 5\text{MHz}$
- $c = 3340\text{ m.s}^{-1}$

$$\Delta f = 1\text{Hz} \rightarrow \Delta m / A = 17.7\text{ ng.cm}^{-2}.\text{Hz}^{-1}$$

$$\text{Pour Au : } \rho = 19.3\text{ g.cm}^{-3} \rightarrow 9\text{ pm.cm}^{-2}.\text{Hz}^{-1}$$

Résolution en fréquence typique = 0.03 Hz
Surface capteur typique = 1cm²

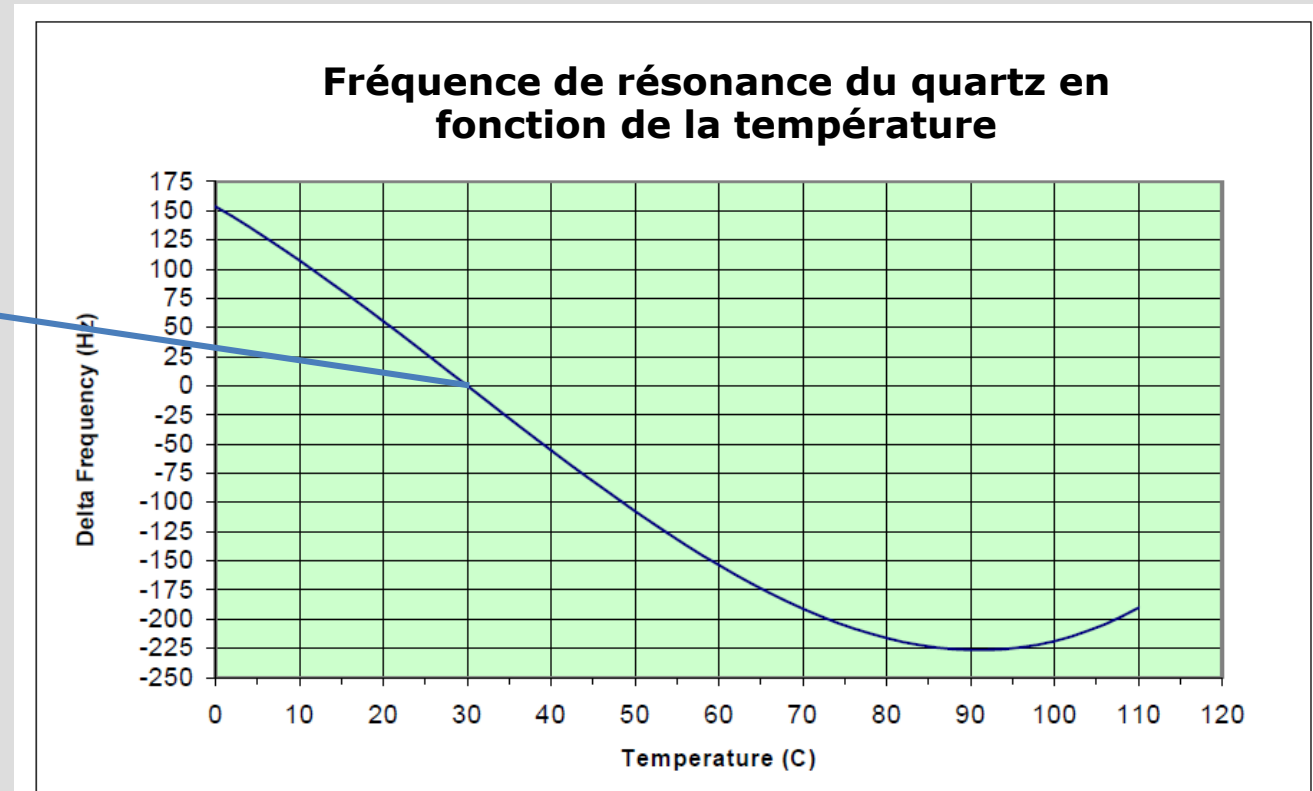
→ On peut mesurer, de manière absolue, une variation de masse de 0.53 ng = une variation d'épaisseur de 0.27 pm

Mais...

Extrême sensibilité aux variations de température

$$\Delta f = -\frac{2f^2 \Delta m}{A\rho c}$$

Autour de 300K
 $\Delta f = 5\text{Hz}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$



$$\Delta T = 1^\circ \Leftrightarrow \Delta m = 88.5 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$$
$$\Delta m = \mathbf{0.53 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}} \Leftrightarrow \Delta T < \mathbf{6 \times 10^{-3}^\circ\text{C}}$$

Dans un réacteur MBE, les instabilités thermiques limitent la sensibilité

Conversion Δm – vitesse de croissance

$$\Delta m = \rho \Delta h A$$

Pas de problème si ρ connu

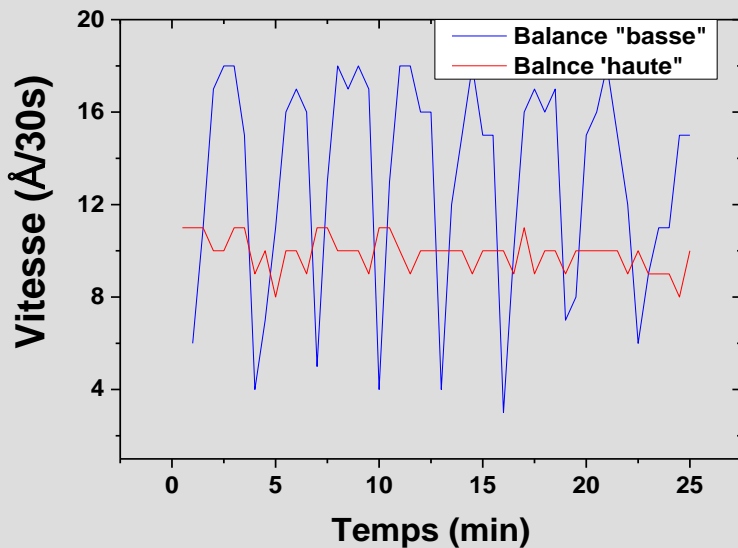
Attention si réactions sur la surface du quartz

Influence de la température sur la mesure

Mesures de vitesse de Ti émanant du canon à électrons

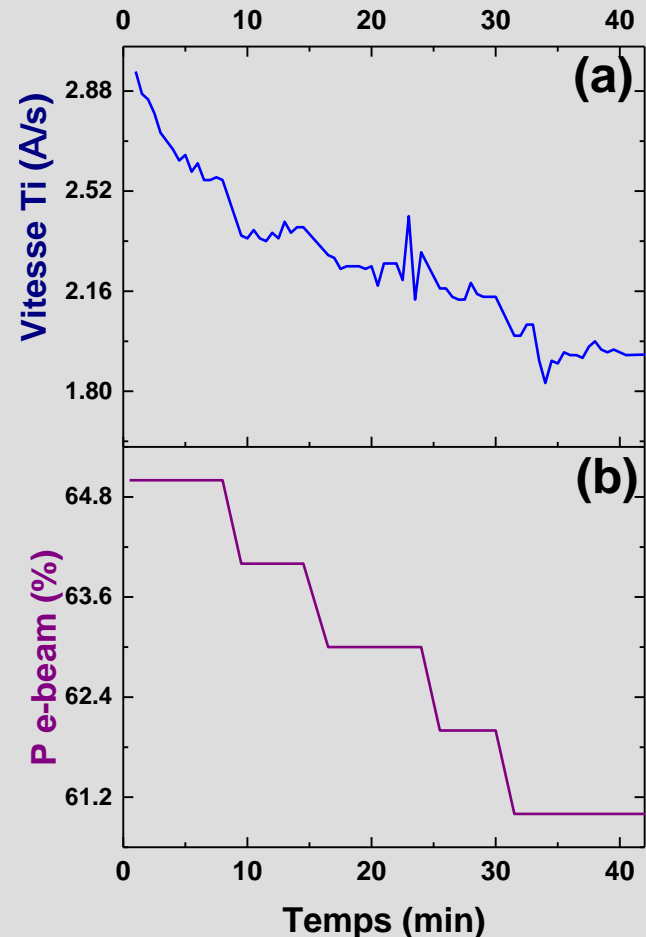
PID du refroidisseur d'eau mal réglé

- oscillation périodique de la température de l'eau de refroidissement (amplitude 0.8°C)
- **forte perturbation de la mesure**



Sensibilité en conditions réelles :
au mieux $1-1.5 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$ pour Ti (M=48)

Mesure à la balance « haute » en fonction de la puissance du canon à électrons

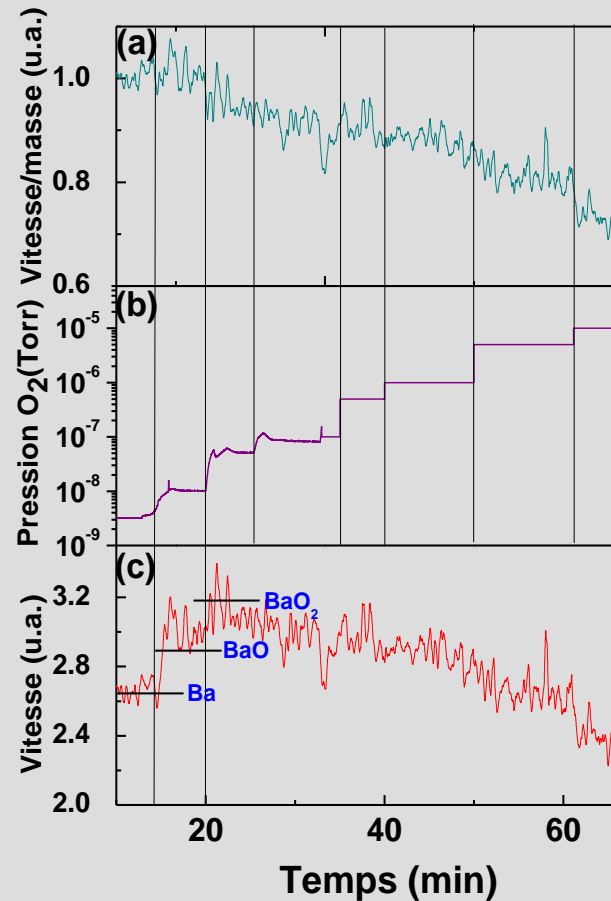


Forte inertie thermique

Influence de l'ambiance sur la mesure

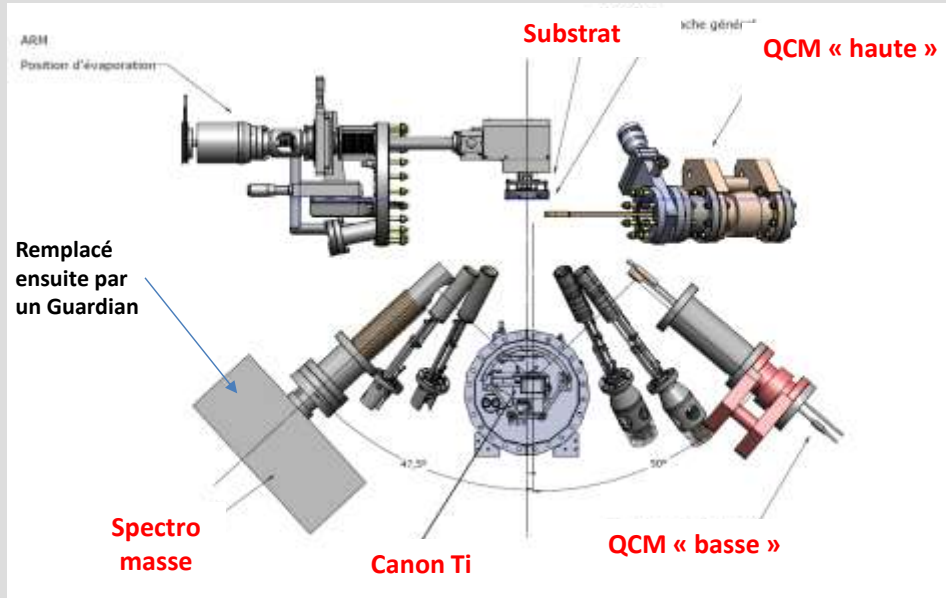
Mesures à la balance « haute » effectuées sous différentes pressions d'oxygène

Ba

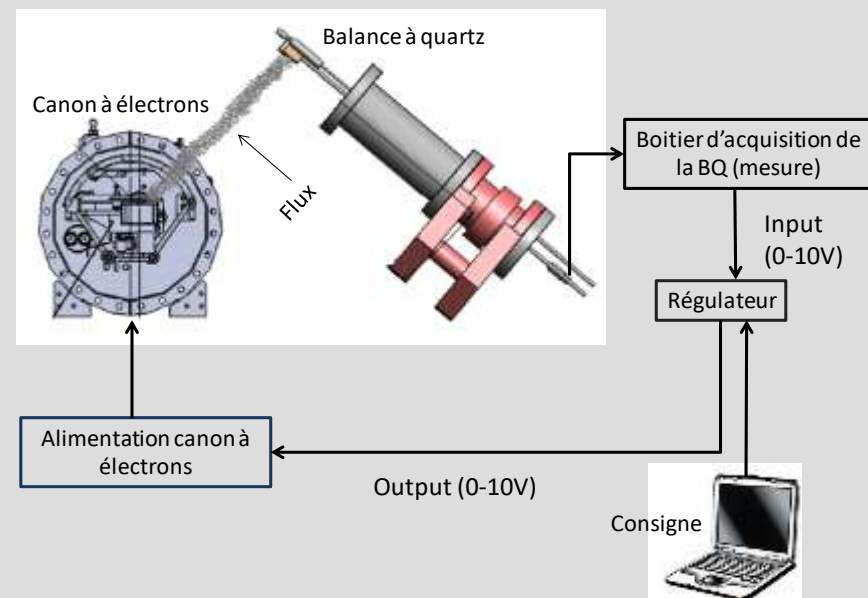


Oxydation du métal sur la balance → changement de masse

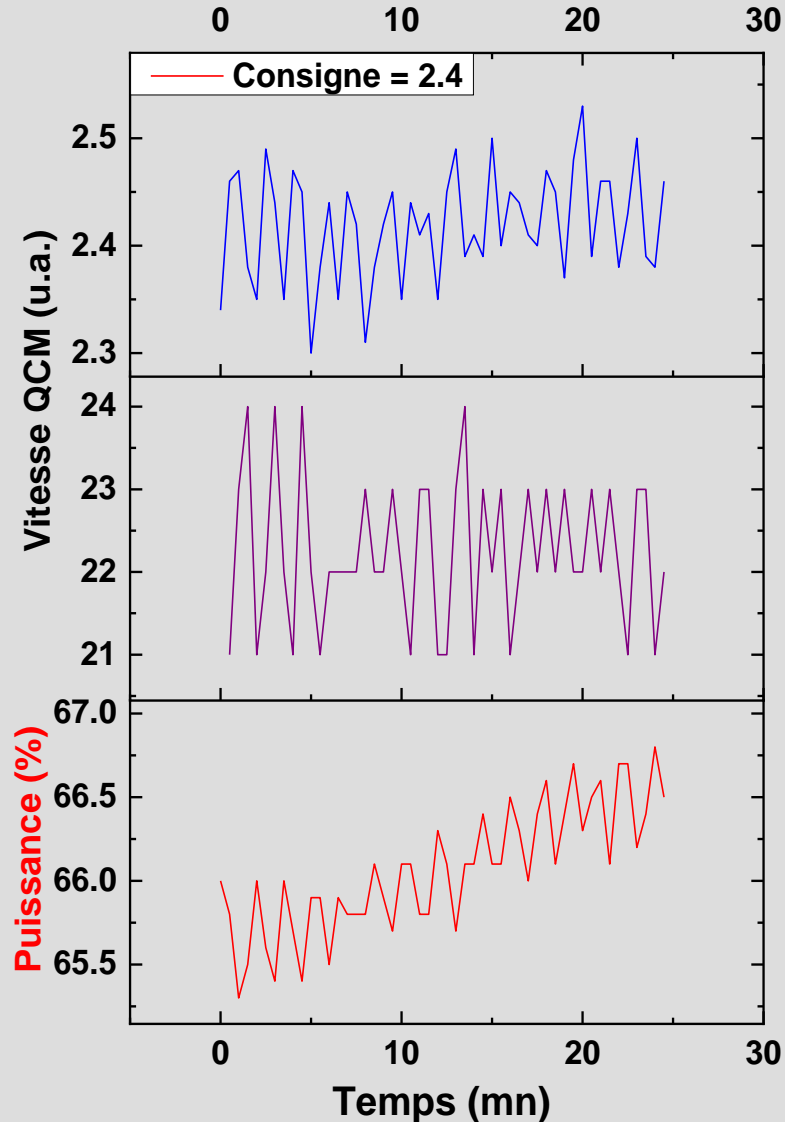
Mesure et contrôle du flux de Ti émanant du canon



Boucle balance
« basse » canon à
électrons



Pilotage sous vide

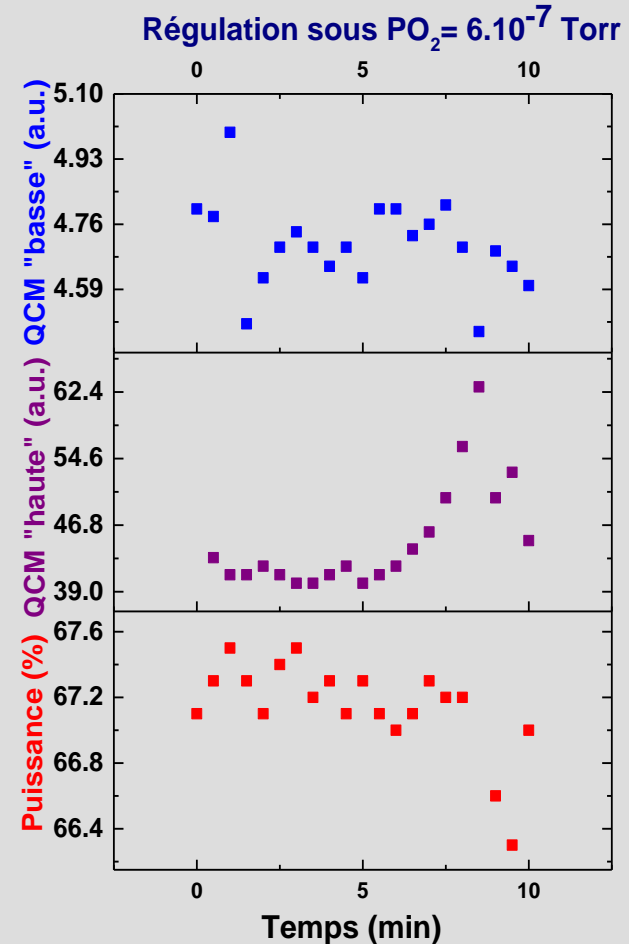
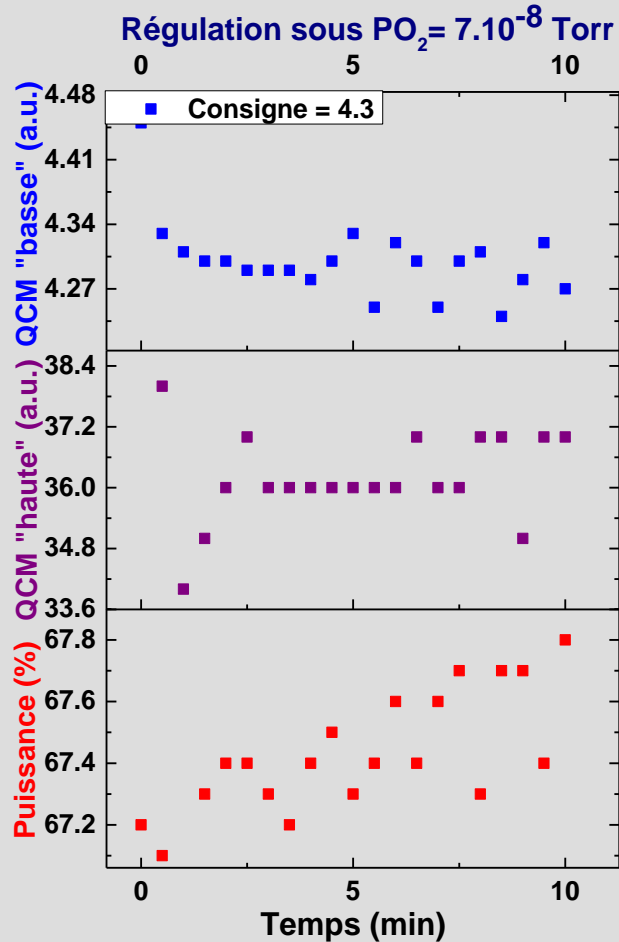


Vitesse visée pour le Ti :
 $4 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$

La régulation fonctionne mais :

- PID « extrême »
- Temps de réponse très long
- Régulation instable

Pilotage sous oxygène



- $O_2 \rightarrow$ oxydation Ti
- \rightarrow changement P canon
- \rightarrow changement T
- \rightarrow régulation déstabilisée

Résumé

QCM	
Sensibilité	Theorique : très grande Réelle (Ti-MBE-ebeam) : 1-1.5 Å.min ⁻¹
Stabilité	Très instable
Sélectivité chimique	Non
Multicanal	Non
Mesure absolue	Oui (si tooling factor calibré)
Sensible à l'ambiance	Oui (réactions sur le capteur)
Régul Ti sous O ₂	Non

La spectrométrie de masse

Lien utile

- <http://www.hidenanalytical.com/products/for-residual-gas-analysis/rga-series/>

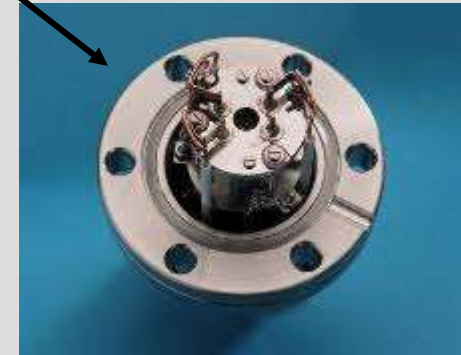
Principe de fonctionnement



Ionisation par impact d'électrons
→ création d'espèces chargées

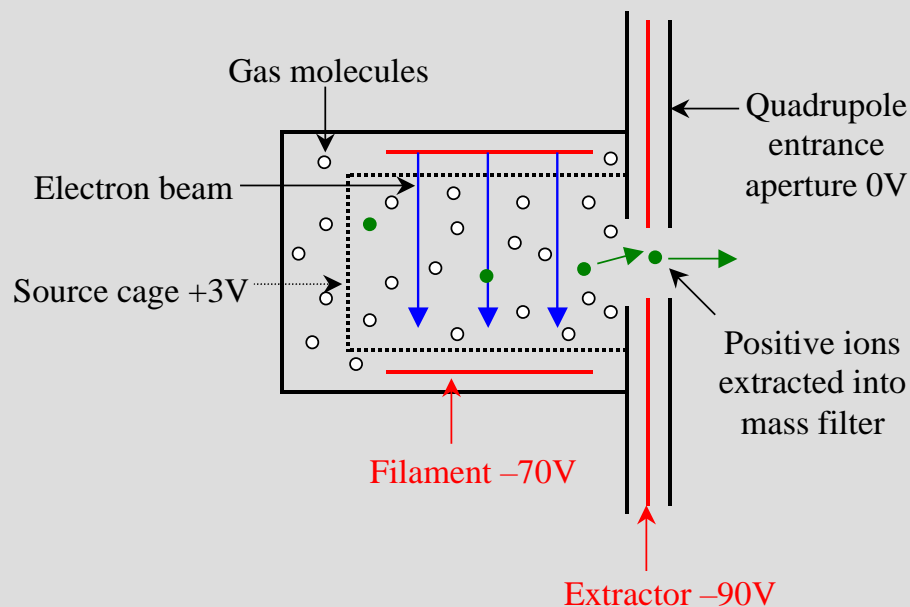


Quadrupole
→ tri en m/e
(e = charge)



Détection
→ Faraday ou SEM

Ionisation par impact d'électrons



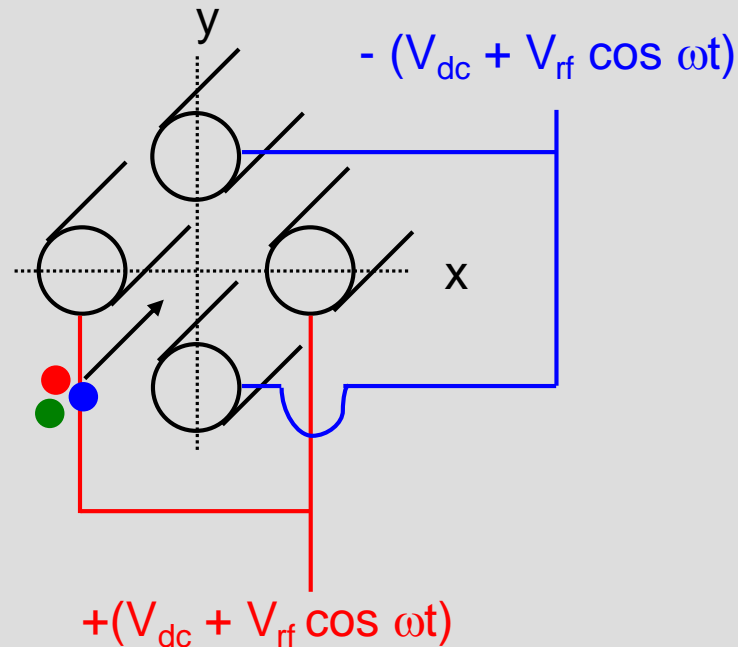
Electrons générés par emission thermo-ionique à partir d'un filament (thoria, fragile...)

Ionisation dépend de la nature des espèces (de leur « ionisabilité »)

→ pas de mesure absolue

→ problème pour la mesure sous oxygène

Quadrupole, filtrage de masse



- On applique des tensions RF et DC symétriques aux poles
- Dans le champ électromagnétique créé, la trajectoire des atomes dépend de **m/e**
- En fonction des tensions appliquées, seul un m/e possède une trajectoire stable
- Les autres sont « filtrés » ie ils se recombinent sur les barres du quadrupole

→ tri en masse

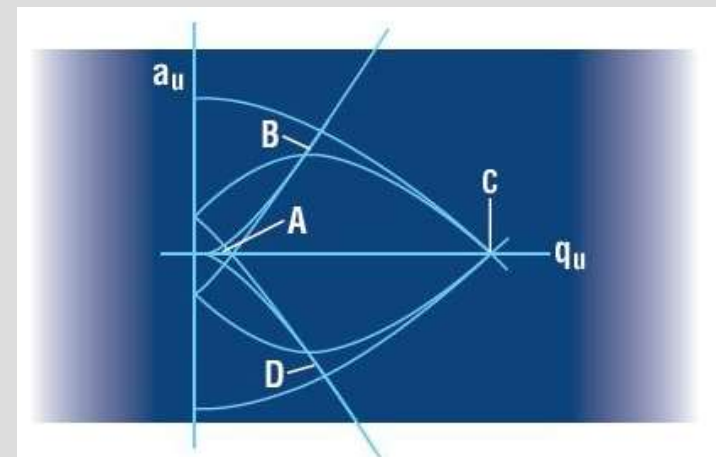
Quadrupole, filtrage de masse

Trajectoire d'un ion dans le quadrupole donnée par l'équation de Mathieu :
→ Pipes, *J. Appl. Phys.* **24**, 902–910 (1953)

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad a_u = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2} \quad q_u = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2}$$

In the above equations, u = Position along the coordinate axes (x or y) and is represented as $\Omega t/2$, in which t is time and Ω is the applied RF frequency; e = the charge on an electron; U = Applied DC voltage; V = Applied zero-to-peak RF voltage; m = Mass of the ion; and r_0 = The effective radius between electrodes. The solution to this second order linear differential equation is as follows:

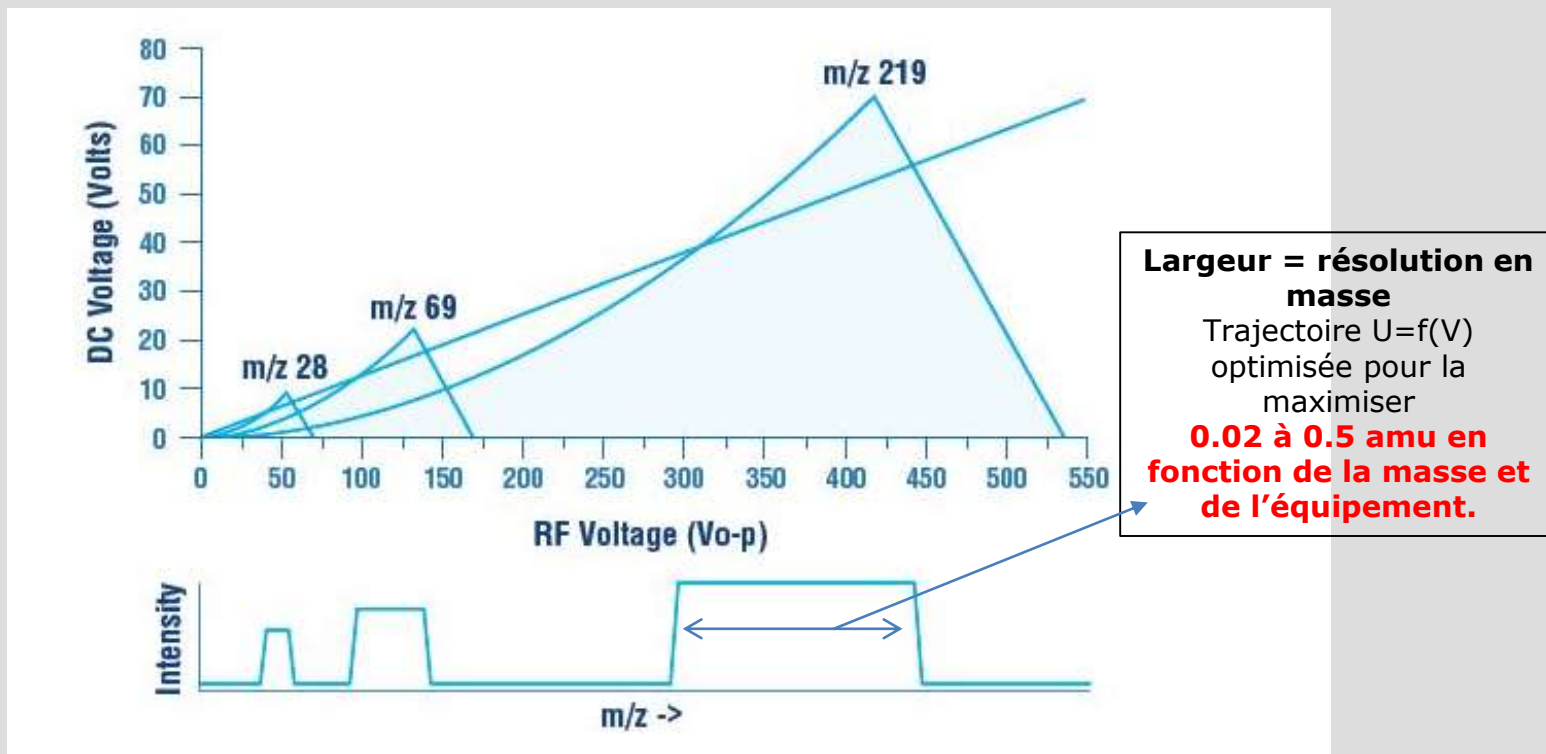
S'il existe une solution,
l'ion traverse
Sinon, il se recombine sur
les barres du quadrupole



Branches des solutions

Quadrupole, filtrage de masse

Principe du « mass-scan »



- On fait varier linéairement la tension DC avec la tension RF
- on « traverse » des domaines stables pour différents rapports m/e
 - on mesure successivement un signal proportionnel à la concentration des espèces correspondantes

Choix du couple DC-RF = sélectivité chimique

Détection : Faraday

Surface conductrice impactée par les ions triés
→ émission d'électrons secondaires
→ courant mesuré

Limite de détection : 10^{-11} Torr

Avantages:

Relativement bas coût
Robuste
Précis

Inconvénients:

Relativement lent
Moins sensible que le SEM

Détection : SEM

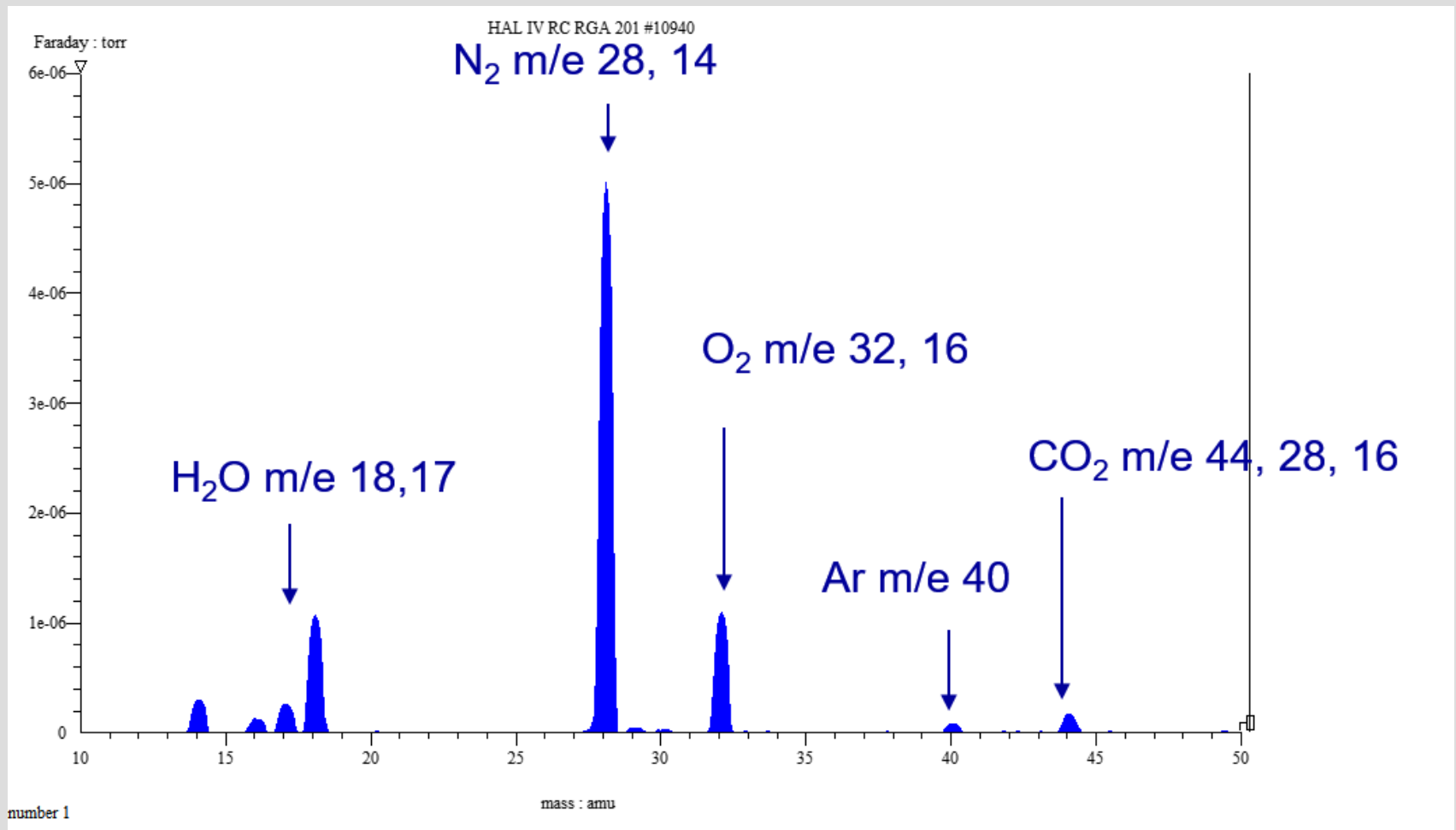
Secondary electron multiplier

Même principe que le SEM, mais surface conçue pour cascader la génération d'électrons secondaires (forme + application d'une tension d'accélération)

Limite de détection : 10^{-13} - 10^{-14} Torr

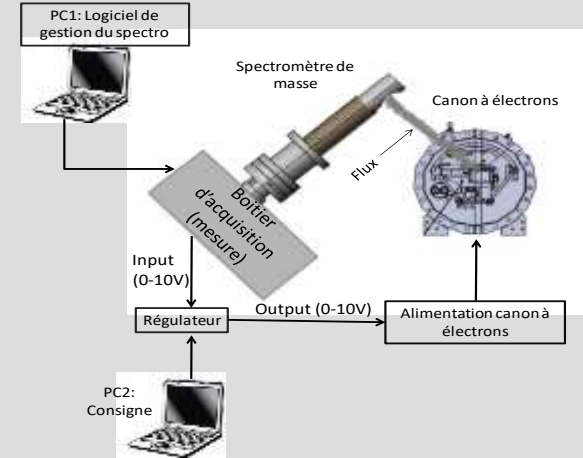
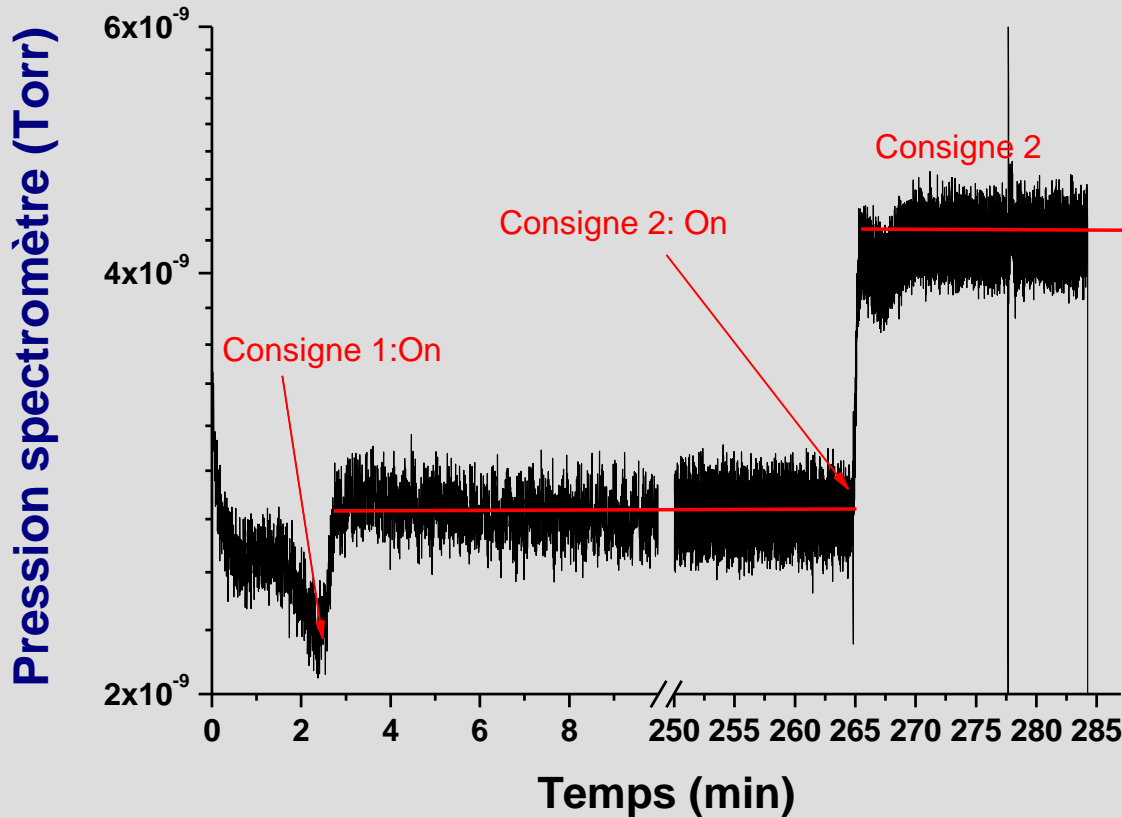
Plus sensible, mais plus cher et plus fragile que le détecteur Faraday

Exemple de mass-scan : l'air



Mise en oeuvre pour la regulation du canon Ti

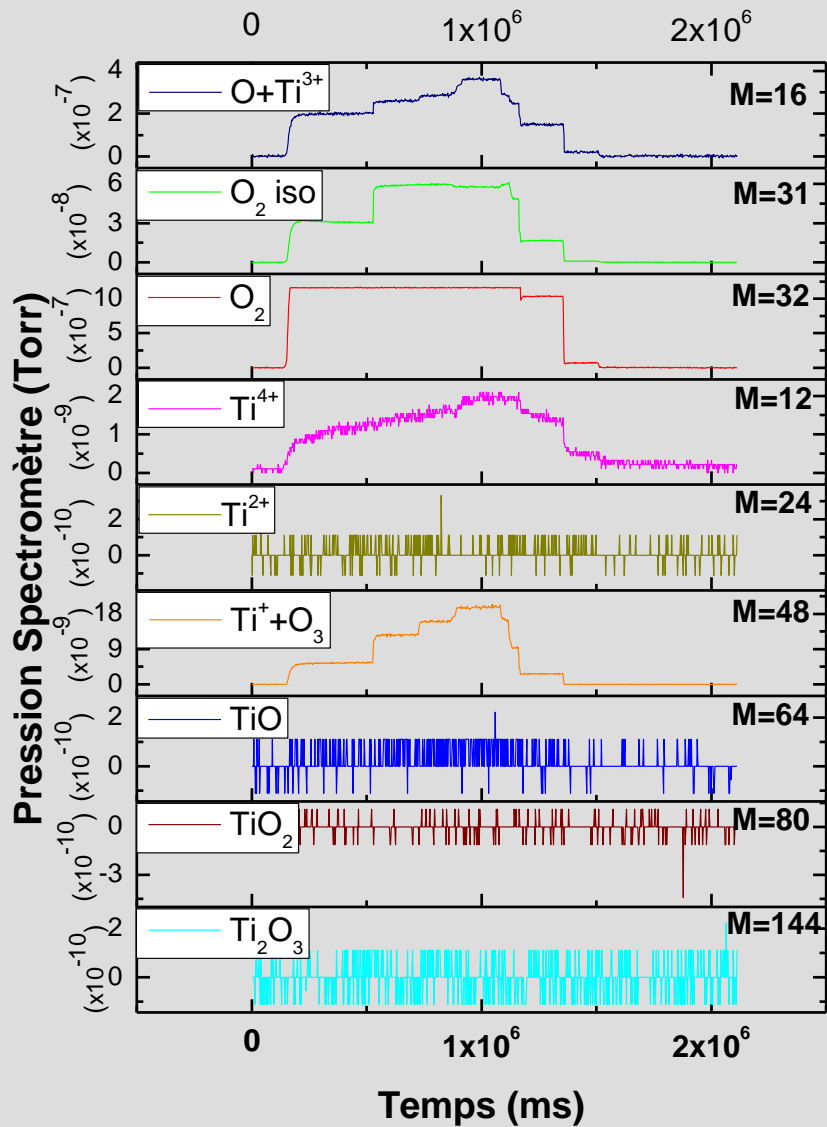
Régulation sans O_2 , sur la masse 48 (Ti)
Décteur = SEM



La régulation fonctionne parfaitement
Sensibilité en conditions réelles excellente, **meilleure que $0.2 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$**

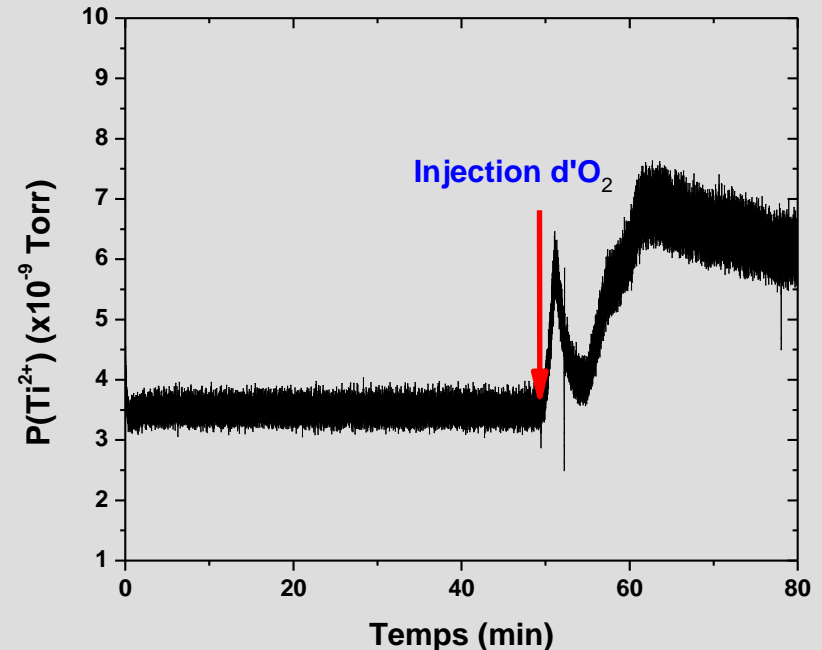
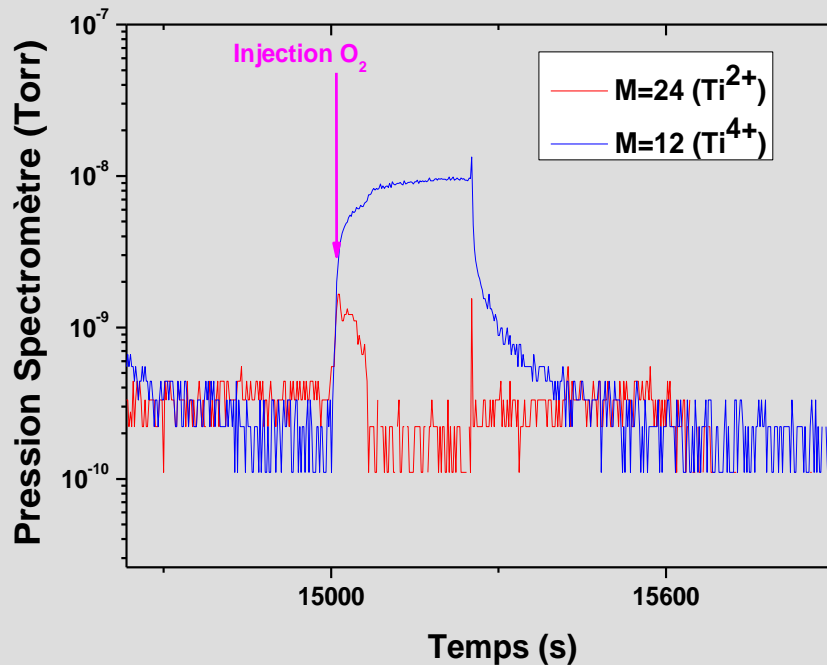
Réponse du système sous oxygène, sans Ti

Problème : $M(\text{O}_2)/2 = 16 = M(\text{Ti})/3$ (!)



La bonne « masse »

Réponse du système sous oxygène et Ti



En fonction du temps et de la pression d'oxygène, différents sous-oxydes de Ti se forment
→ modification de la réponse du système

→ Régulation impossible

Résumé

	QCM	Spectro de masse
Sensibilité	Theorique : très grande Réelle (Ti-MBE-ebeam) : 1-1.5 Å.min ⁻¹	Theorique : très grande Réelle (Ti-MBE-ebeam) : 0.2 Å.min ⁻¹
Stabilité	Très instable	Très stable
Sélectivité chimique	Non	Oui
Multicanal	Non	Oui
Mesure absolue	Oui (si tooling factor calibré)	Non
Sensible à l'ambiance	Oui (réactions sur le capteur)	Oui
Régul Ti sous O2	Non	Non

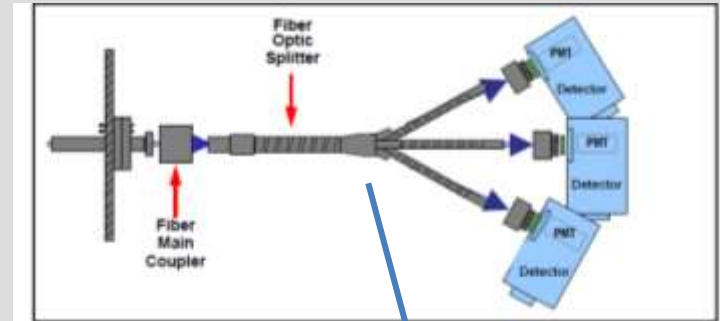
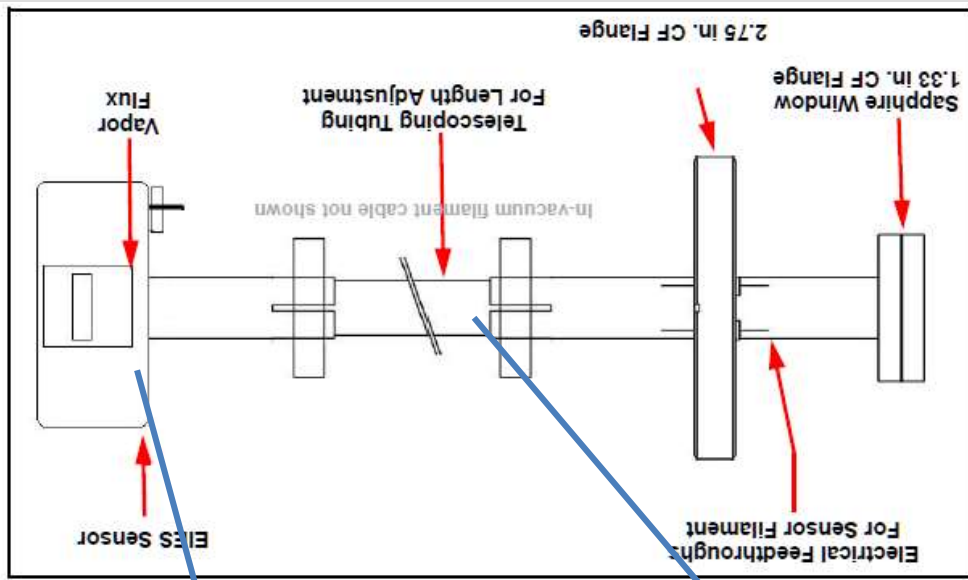
La spectrométrie par impact d'électrons

Sentinel/Guardian EIES - Inficon

Quelques liens utiles

- <https://products.inficon.com/en-us/nav-products/product/detail/guardian/>

Principe de fonctionnement



La lumière est guidée jusqu'au détecteur, éventuellement par un tube en quartz

A l'extérieur du réacteur, jusqu'à 3 voies avec des filtres optiques et des PM
→ **multicanal**

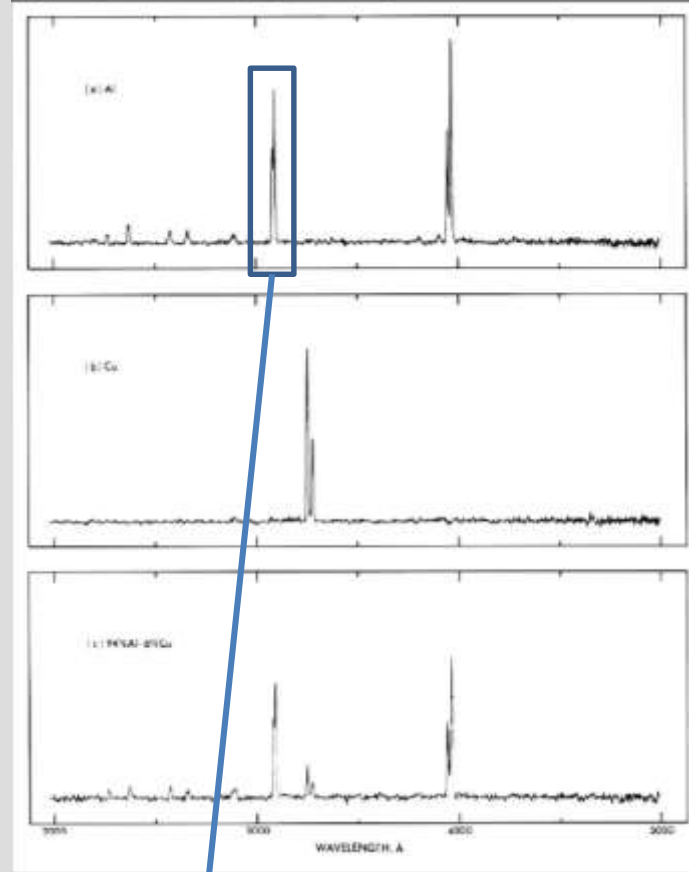
Excitation des espèces par des électrons, produits à partir d'un filament par émission thermoionique

→ desexcitation par émission de lumière dont la longueur d'onde dépend de la nature chimique des espèces

→ **sélectivité chimique**

Principe de fonctionnement

Figure 6-2 Spectra for aluminum, copper, and a co-deposition of 94% Al - 6% Cu



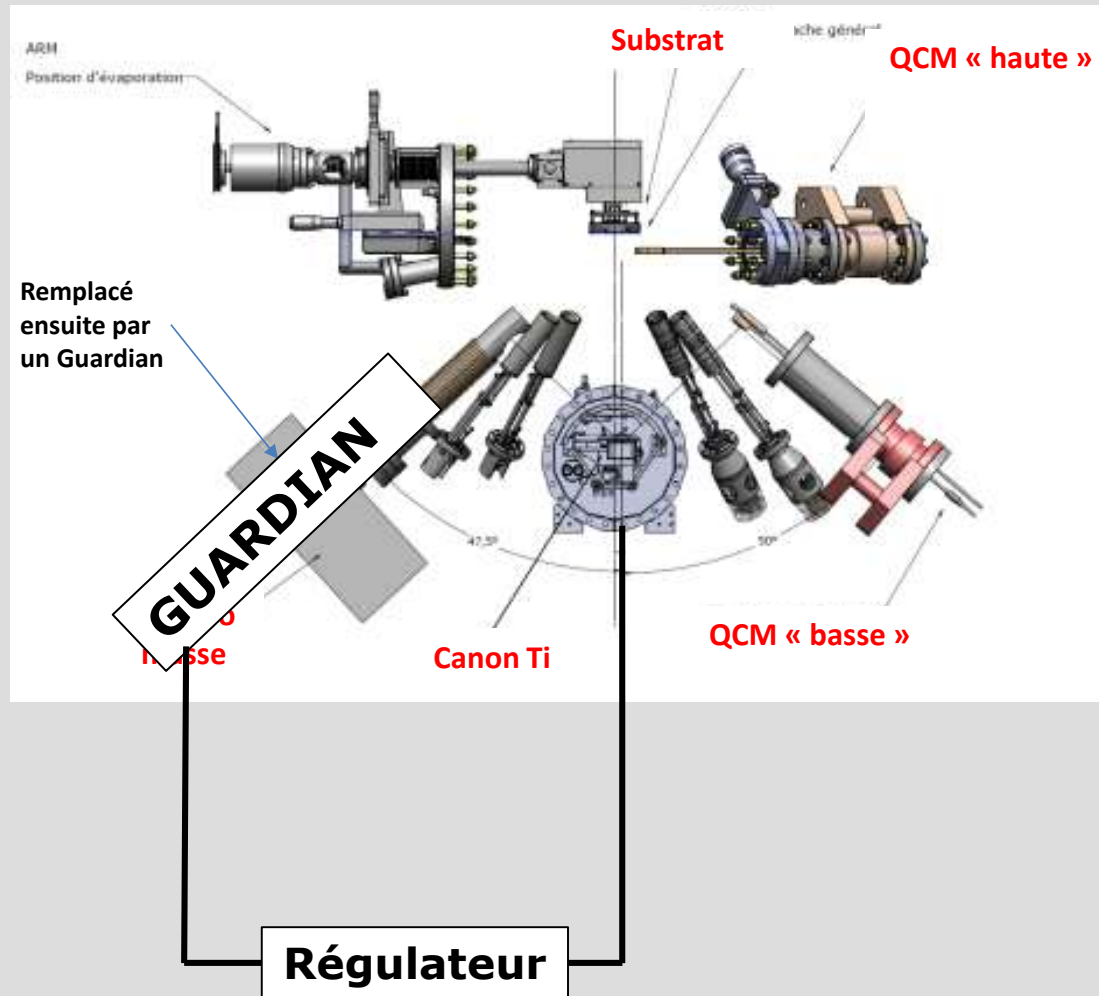
Sur chaque voie, le filtre permet de sélectionner une raie atomique

Intensité émise dépend fortement de l'élément

Material	Symbol	Wave-length Å
aluminum	Al	3961
argon	Ar	4596
barium	Ba	3072
barium	Ba(2)	3500
boron	B	2496
cadmium	Cd	3261
calcium	Ca	4226
carbon dioxide	CO ₂	2890
chromium	Cr	3605
cobalt	Co/(Au)	2428
copper	Cu	3247
erbium	Er	4008
gallium	Ga	*2940, 4170
germanium	Ge/(Ta)	2650
gold	Au	2676
gold	Au(2)/(Co)	2428
hafnium	Hf/(Zr)	2983
helium	He	5016
indium	In	*3040, 4511
iridium	Ir	2640
iron	Fe	3720
lanthanum	La/(Sm)	4422
lead	Pb/(Ti)	3637
manganese	Mn	2796

Material	Symbol	Wave-length Å
molybdenum	Mo	3133
nickel	Ni	3415
niobium	Nb/(U238)	3582
nitrogen	N ₂	3914
oxygen	O ₂	2594
palladium	Pd	2455
platinum	Pt	2659
rhenium	Re	2275
samarium	Sm/(La)	4422
scandium	Sc	4020
silicon	Si	2520
silver	Ag	3281
strontium	Sr/(Ar)	4596
tantalum	Ta/(Ge)	2650
tin	Sn	3175
titanium	Ti/(Pb)	3637
titanium	Ti(2)	3982
tungsten	W	2551
uranium	U238/(Nb)	3582
vanadium	V	3184
water	H ₂ O	3100
yttrium	Y	4077
zinc	Zn	2025
zirconium	Zr/(Hf)	2985

Mise en oeuvre pour la regulation du canon-Ti

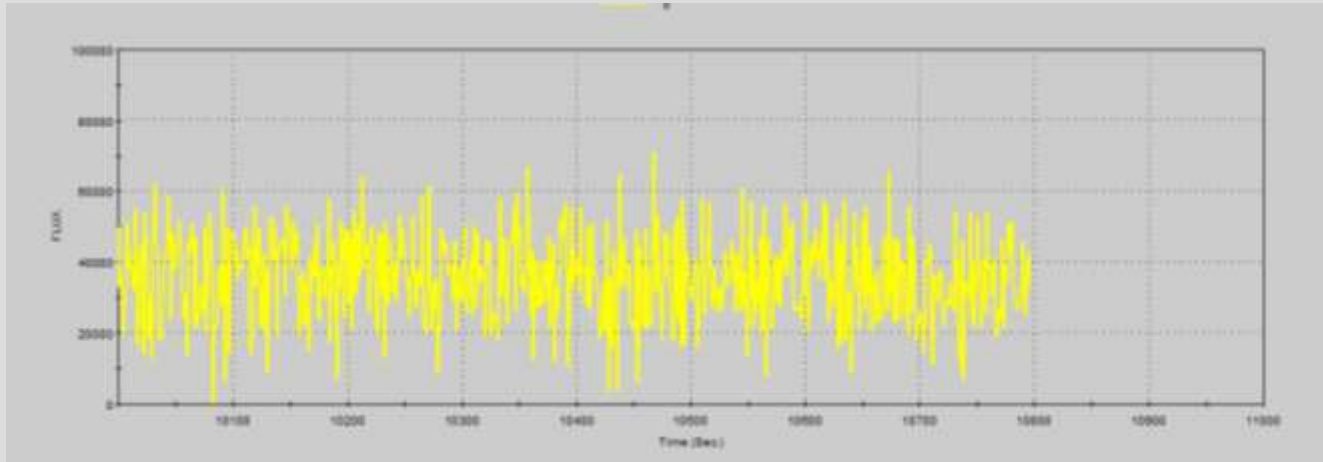


Sensibilité – influence de l'ambiance

Sensibilité réelle (Ti-canon à électrons) : 3-5 Å.min⁻¹

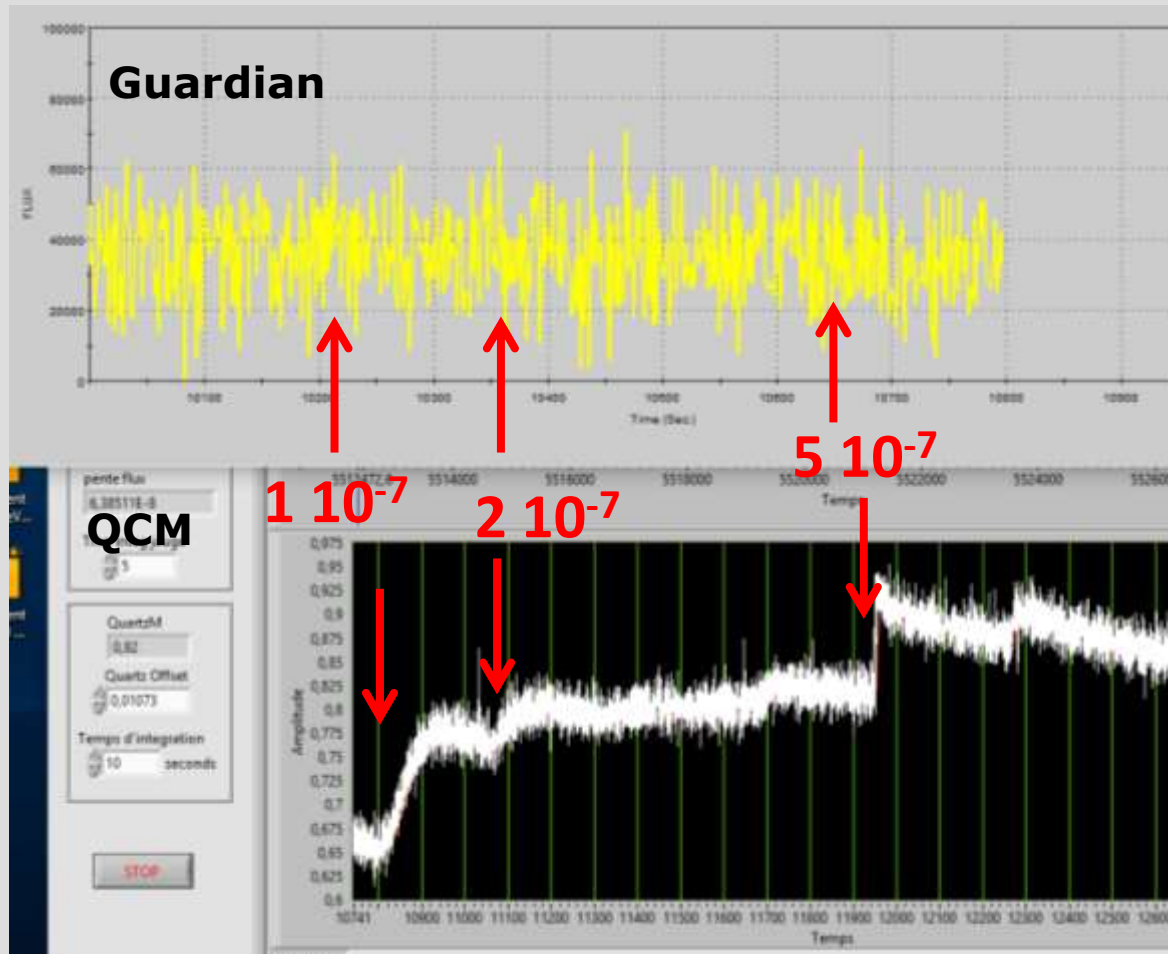
Rapport signal/bruit assez défavorable

Régulation très lente possible



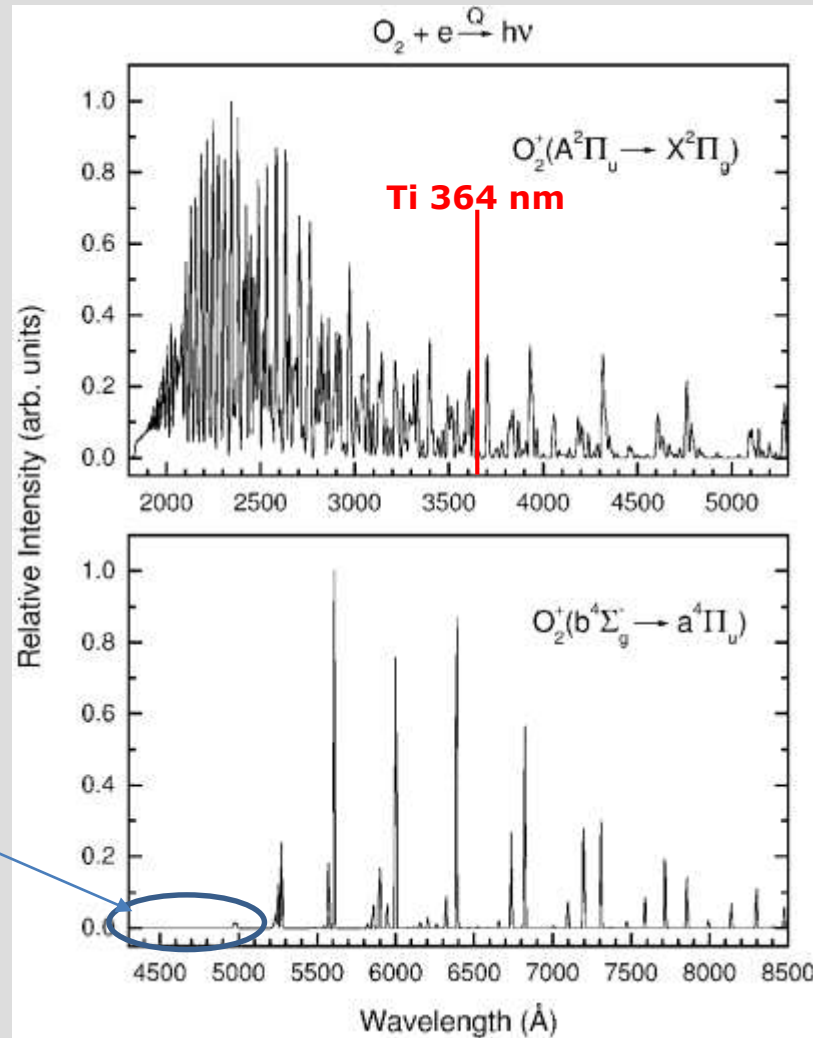
Sensibilité – influence de l'ambiance

Insensible à l'oxygène jusqu'à 5×10^{-7} Torr...



Mais pas au delà.

Sensibilité – influence de l'ambiance

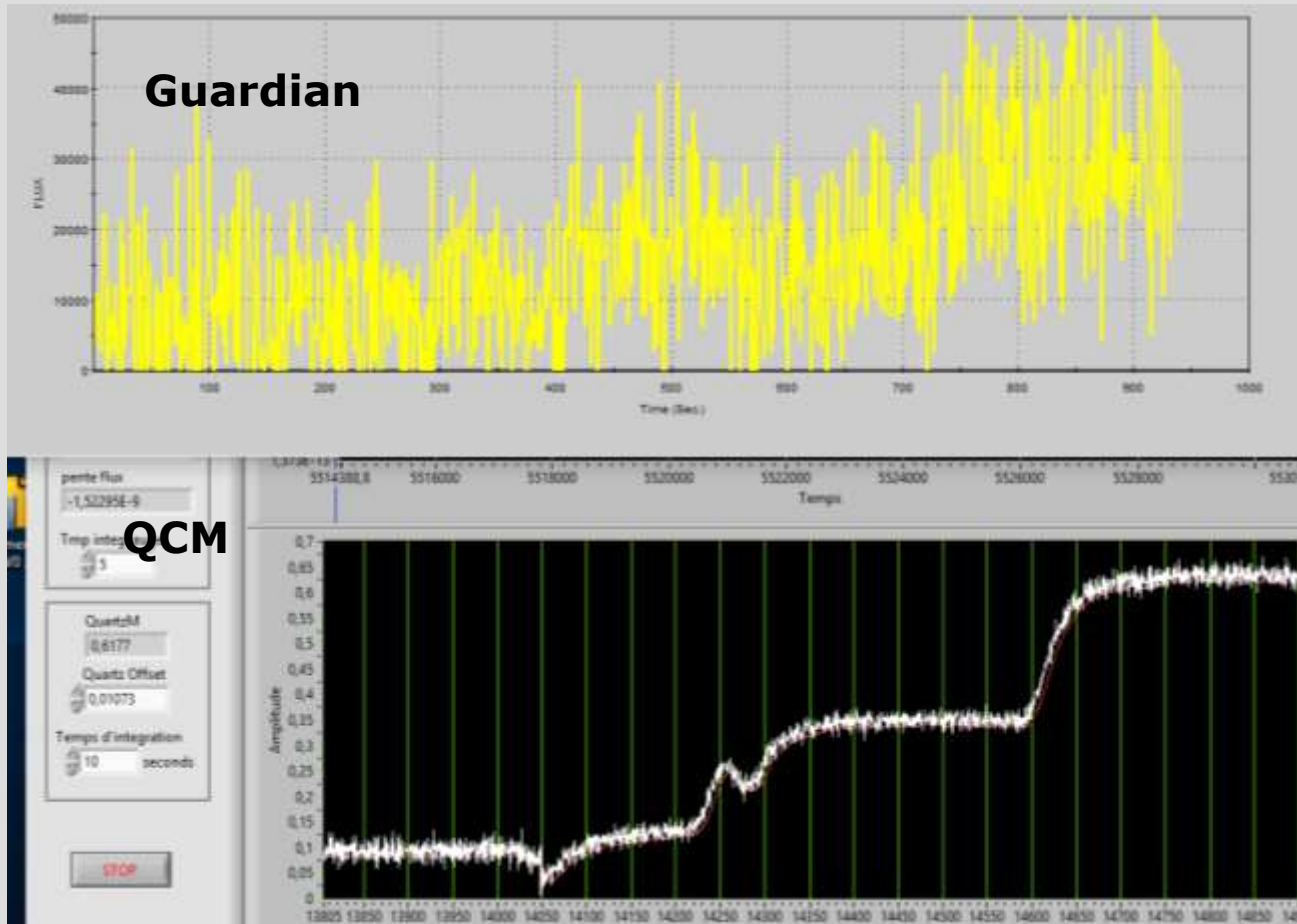


Remarque : il existe aussi des raies du Ti (moins intenses) dans cette gamme, à 498.1 et 521.0 nm...

L'oxygène émet à la longueur d'onde utilisée pour la détection du Ti
→ **nécessite de soustraire l'oxygène**

Sensibilité – influence de l'ambiance

Comparaison avec la balance à quartz « haute »



Le rapport signal/bruit est bien plus mauvais

Résumé

	QCM	Spectro de masse	Guardian
Sensibilité	Theorique : très grande Réelle (Ti-MBE-ebeam) : 1-1.5 Å.min-1	Theorique : très grande Réelle (Ti-MBE-ebeam) : 0.2 Å.min-1	Theorique : ?? Réelle (Ti-MBE-ebeam) : 3-5 Å.min-1 Bruit fort
Stabilité	Très instable	Très stable	Très stable
Sélectivité chimique	Non	Oui	Oui
Multicanal	Non	Oui	Oui
Mesure absolue	Oui (si tooling factor calibré)	Non	Non
Sensible à l'ambiance	Oui (réactions sur le capteur)	Oui	Oui (moins que QCM ou spectro)
Réglé Ti sous O2	Non	Non	Peut-être (soustraction O2)

Perspectives concernant notre problème

La mesure « optique » (Guardian) représente notre meilleure chance mais:

- Rapport signal/bruit limite
- Problème d'encombrement de la tête → OK pour canon (très divergent) mais masque le flux des cellules.
- Nécessité de mesurer et de soustraire le signal de l'oxygène

Absorption atomique « classique » : pas assez sensible?

Absorption atomique modulée en longueur d'onde?

→ voir la présentation de Dominique Vignaud après la pause...