Contrôle de la vitesse de croissance par réflectométrie *in situ*

V. Bardinal, A. Arnoult

LAAS-CNRS



Plan

- Introduction : historique/motivations
- Réflectométrie dynamique (DOR/RD)
- Réflectométrie accordable ou spectrale (TDOR/RDA)
- Améliorations/ Mesures complémentaires (RDS/RAS)
- Conclusions

Contrôle in situ de la croissance par réflectométrie: historique et motivations

• Années 50-80

- Empilements de couches minces diélectriques pour composants optiques
- Méthode des matrices de transfert (F. Abelès, 1950) et contrôle des «turning points» (E. Pelletier, 1976) (H.A. Macleod, 1983)

• Années 90-2000:

- Elaboration MBE de microcavités verticales à base de semi-conducteurs III-V
- Réflectométrie dynamique (Farrell, 1991) Réflectométrie « spectrale » (Killeen, 1994), ou « accordable » (Bardinal, 1995)
- Spectroscopie d'Anisotropie de Réflectance (RDS/RAS) (Aspnes, 1995 /Jetter, 1998/ Zorn, 2002)

• Aujourd'hui :

- Outils commerciaux disponibles (étalonnage, monitoring croissance, contrôle de fin d'attaque)
- kSA RateRat Pro, Laytec, ...

LA THÉORIE GÉNÉRALE DES COUCHES MINCES

Par Florin ABELÈS. Le journal de physique et le radium.

TOME 11, JUILLET 1950, PAGE 307.

Dynamic optical reflectivity to monitor the real-time metalorganic molecular beam epitaxial growth of AlGaAs layers

Trevor Farrell,^{a)} John V. Armstrong, and Philip Kightley Department of Materials Science and Engineering, The University of Liverpool, Liverpool L69 3BX, England

Appl. Phys. Lett. 59, 1203 (1991)

In Situ Spectral Reflectance Monitoring of III-V Epitaxy

K.P. KILLEEN and W.G. BREILAND Sandia National Laboratories. Albuqueroue. NM 87185 Journal of Electronic Materials, Vol. 23, No. 2, 1994



kSA RateRat Pro



Motivations : croissance de diodes lasers semiconducteurs III-V à émission par la surface (VCSELs)



Etape clé : épitaxie de la structure verticale résonante



5

Sensibilité aux erreurs commises sur les épaisseurs déposées

 Erreur de 1% sur les épaisseurs d'une μcavité Fabry-Pérot (modulateur) : conséquences sur la position finale du mode



VCSEL : accord entre le mode de cavité FP, le centrage des DBRs et le maximum du gain des MQW sous injection électrique



EL sous injection électrique

Dérive des température des cellules d'effusion et intérêt d'un contrôle *in situ*

- Dérives liées à la diminution du volume et/ou à la redistribution de la charge dans le creuset
- Croissance MBE VCSEL ~10-15h : correction moyenne Ga : +0.5°C
- Fluctuations d'un jour à l'autre
- Compensation par monitoring du flux / Calibrations RHEED
- Pb : transitoires, rotation du substrat, pas utilisable en MOCVD



mesure RHEED de la vitesse de croissance en monocouches par secondes

⇒Réflectométrie *in situ*

Plan

Introduction : historique/motivations

- Réflectométrie dynamique (DOR/RD)
 - Rappels calcul réflectivité/transmission
 - Principe réflectométrie laser NIR
 - Nécessité de mesurer les indices à haute température
- Réflectométrie accordable ou spectrale (TDOR/RDA)
- Améliorations/ Mesures complémentaires
- Conclusions

Réflexion, Transmission : rappels



Réflexion
$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

Transmission $T = \frac{I_T}{I_0}$

- R et T : intensités mesurables calculées à partir des facteurs r et t, eux mêmes déduits de la continuité du champ électro-magnétrique à l'interface.
- Le calcul de r et t dépend des indices des milieux et de l'orientation du champ électrique de l'onde quand l'angle d'incidence est non nul (polarisation).

Réflexion et transmission / polarisation

Les coefficients de réflexion et de transmission dépendent de la polarisation de l'onde incidente, qu'on peut toujours décomposer suivant deux configurations :



Calcul des coefficients de réflexion et de transmission

Polarisation TE (\perp) : le champ E est perpendiculaire au plan d'incidence

$$E + E'' = E'$$

$$H \cos \theta_1 - H'' \cos \theta_1 = H' \cos \theta_2$$

$$r_1 \cos \theta_1 (E - E'') = n_2 E' \cos \theta_2$$

$$r_{TE} = r_\perp = \frac{E''}{E} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}$$

$$t_{TE} = t_\perp = \frac{E'}{E} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}$$

Polarisation TM (//) : le champ E est parallèle au plan d'incidence

$$H + H' = H'' \implies n_1 E + n_1 E'' = n_2 E'$$
$$E \cos \theta_1 - E'' \cos \theta_1 = E' \cos \theta_2$$
$$E'' = n_2 \cos \theta_1 - n_4 \cos \theta_2$$

 $r_{TM} = r_{\perp} = \frac{E''}{E} = \frac{n_2 \cos\theta_1 - n_1 \cos\theta_2}{n_2 \cos\theta_1 + n_1 \cos\theta_2}$ $t_{TM} = t_{\parallel} = \frac{E'}{E} = \frac{2n_1 \cos\theta_1}{n_2 \cos\theta_1 + n_1 \cos\theta_2}$



Rq : Si matériaux absorbants : on remplace les indices réels par des indices complexes :

$$\tilde{n} = n + ik$$
 $k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$ ¹¹

Réflexion et Transmission : intensités mesurables



 $I_t = I_t A \cos \theta_2 = n_2 E'^2 A \cos \theta_2$

Rq : Cas de l'incidence normale : on retrouve les formules de Fresnel « classiques »

$$R = \frac{I'_R}{I'_0} = \frac{A\cos\theta_1 n_1 E''^2}{A\cos\theta_1 n_1 E^2} = \left(\frac{E''}{E}\right)^2 = |r^2|$$
$$T = \frac{I'_t}{I'_0} = \frac{A\cos\theta_2 n_2 E'^2}{A\cos\theta_1 n_1 E^2} = \frac{\cos\theta_2 n_2}{\cos\theta_1 n_1} |t^2|$$

Si le faisceau incident n'est pas polarisé : $R = \frac{1}{2}(|r_p^2| + |r_s^2|)$

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2$$
$$T = \frac{n_2}{n_1} \left[\frac{2n_1}{n_1 + n_2}\right]^2$$
$$R + T = 1$$

Cas de deux interfaces

Onde monochromatique cohérente $(si n_1 d_1 << L_c = \frac{\lambda^2}{\Delta \lambda})$ \Rightarrow Interférences

 \Rightarrow addition des amplitudes complexes

Différence de marche optique : $\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 cos \theta_1$

Addition des rayons réfléchis (cas θ_1 =0, pas d'absorption):







$$r = r_{01} + t_{01}r_{12}t_{10}e^{-2i\delta_{1}} + t_{01}r_{12}e^{-2i\delta_{1}}r_{10}r_{12}t_{10}e^{-2i\delta_{1}} + \dots$$

$$r = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-2i\delta_{1}}\sum_{n=0}^{\infty} \left(-r_{01}r_{12}e^{-2i}\right)^{n}$$

$$r_{01} = -r_{10}$$

$$t_{01} = t_{10}$$

$$r = r_{01} + (1 - r_{01}^{2})r_{12}e^{-2i} \left(\frac{1}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\delta_{1}}}\right)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} q^{n} = \frac{1}{1 - q} \implies r = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-2i\delta_{1}}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\delta_{1}}} \implies R = |r^{2}| = \frac{r_{01}^{2} + r_{12}^{2} + 2r_{01}r_{12}\cos 2\delta_{1}}{1 + r_{01}^{2}r_{12}^{2} + 2r_{01}r_{12}\cos 2\delta_{1}}$$

Evolution de R en fonction de l'épaisseur de la couche

Oscillations de R en fonction de $\cos 2\delta_1$ Amplitude dépend de Δn et de k

Points singuliers quand $d_1 = m(\lambda_0/4n_1)$ Si m impair (=quart d'onde) : $R = \left[\frac{n_0n_2 - n_1^2}{n_0n_2 + n_1^2}\right]^2$ R atteint un min si $n_1 > n_2$ (ex : AlAs sur GaAs)

R atteint un max si $n_2 < n_1$ (ex : GaAs sur AlAs)

Si couche absorbante $(k_1 \neq 0)$: :

- Atténuation du signal
- Oscillations décalées, période identique





Si substrat absorbant $(k_2 \neq 0)$:

- Oscillations décalées, niveau R ≠
- Période identique



14

Mesure de la vitesse de croissance par Réflectométrie Dynamique (RD)

Mesure de R en incidence normale ou quasi-normale d'une couche transparente ou semi-transparente en croissance sur un substrat d'indice différent :



- Applicable aux épaisseurs > à $\lambda/4n$ jusqu'à qqs µms (limite de cohérence)
- Avantages : simple, 1 seul hublot (chauffé), synchronisable à la rotation du substrat, adapté MOCVD, peu sensible à l'angle, témoin bon fonctionnement croissance...

1ere démonstration de réflectométrie dynamique *in situ* à longueur d'onde fixe

Mesure en incidence quasi-normale avec un laser He:Ne (632.8nm) pour étalonner les vitesses avant la croissance MOCVD

Dynamic optical reflectivity to monitor the real-time metalorganic molecular beam epitaxial growth of AlGaAs layers

Trevor Farrell,^{a)} John V. Armstrong, and Philip Kightley Department of Materials Science and Engineering, The University of Liverpool, Liverpool L69 3BX, England

Appl. Phys. Lett. 59, 1203 (1991)



⇒ Pb : nécessité de mesurer les indices n et k à Tcroissance

Diminution du gap des semi-conducteurs avec la température de croissance (>500C)

- \Rightarrow Forte augmentation de n (~+10%) et k (~+50%)
- \Rightarrow Deux approches :
 - Fit du signal avec méthode de l'interface virtuelle
 - Mesure période avec calibration externe

Fit du signal pour extraire les indices n et k et la vitesse de croissance

- Méthode de l'interface virtuelle ou approximation du « pseudo-substrat » équivalent
- 5 paramètres : n, k, G (vitesse), R_i et σ (rugosité)



$R_{\infty} - 2\sqrt{R_{\infty}R_i}e^{-\gamma t}\cos(t)$	$\delta t - \sigma - \varphi) + R_i e^{-2\gamma t}$
$\frac{R(t)}{1-2\sqrt{R_{\infty}R_{i}}e^{-\gamma t}\cos(\delta t)}$	$-\sigma+\varphi)+R_{\infty}R_{i}e^{-2\gamma t}$
$R_{\infty} = r_{\infty} ^{2} = \frac{(1-n)^{2} + k^{2}}{(1+n)^{2} + k^{2}},$	
$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{2k}{n^2 + k^2 - 1}\right),$	
$R_{i} = r_{i} ^{2} = \sqrt{R_{i}}e^{i\sigma} ^{2} = \frac{(n-n_{s})^{2} + (k-k_{s})^{2}}{(n+n_{s})^{2} + (k+k_{s})^{2}}$	$G = growth \ rate$ $\lambda = wavelength$
$\sigma = \tan^{-1} \left(\frac{2(nk_s - n_s k)}{n^2 - n_s^2 + k^2 - k_s^2} \right),$	S = substrate N = n - ik
$\gamma = 4 \pi k G / \lambda,$	
$\delta = 4\pi n G / \lambda.$	
D.E. Aspnes, J. Opt. Soc. Am. A10	974, 1993]

[W.G. Breiland et al, JAP 78, 11,1995]

Méthode applicable seulement si R∞ est stable Sensible à la valeur absolue de R et à la rugosité de surface Mesure de la dispersion des indices à haute température avec une source laser accordable





 Mesures de la période d'oscillation pour des couches épaisses de composition différente et pour plusieurs longueurs d'onde

Calibration ex situ des épaisseurs par DDX



In situ measurement of AIAs and GaAs refractive index dispersion at epitaxial growth temperature

V. Bardinal, R. Legros, and C. Fontaine

Appl. Phys. Lett., Vol. 67, No. 2, 10 July 1995

Détermination de la dispersion de n à haute température





• Ternaire Al_xGa_{1-x}As : n@600°C



AAS CNRS



Détermination de la dispersion de k à haute température

Dispersion k@600C pour GaAs et Ga_{0.9}Al_{0.1}As



[H. Sitter, G.J. Glanner and M.A. Herman, Vacuum, Vol. 46, Issue 1, January 1995, Pages 69-76]

Précision~2%

 $\Rightarrow n \text{ et } k \text{ connus } \lambda \text{ [750-1000nm]} \\ \Rightarrow \text{Mesure de la vitesse possible quels que soient xAl, T° et } \lambda \\ \Rightarrow \text{Base de données pour suivi en temps réel de multicouches}$

Plan

- Introduction : historique/motivations
- Réflectométrie dynamique (DOR/RD)
- Réflectométrie accordable ou spectrale (TDOR/RDA)
 - Structures multicouches : modélisation et difficulté du suivi
 - RDA et longueurs d'onde optimales
 - Réflectométrie spectrale
- Améliorations/ Mesures complémentaires (RDS/RAS)
- Conclusions

Calcul de R pour les multicouches : formalisme des matrices de transfert (Abelès)

• On associe à chaque couche de l'empilement une matrice élémentaire 2x2 :

 $\underset{i=N}{\overset{i=1}{\longleftrightarrow}} \bigoplus M_{i} = \begin{bmatrix} \cos \delta_{i} & i \frac{\sin \delta_{i}}{\eta_{i}} \\ i \eta_{i} \sin \delta_{i} & \cos \delta_{i} \end{bmatrix}$ $\eta_{i} \text{ admittance ou impédance optique :}$ $\eta_{i} = \begin{cases} \tilde{n}_{i} \cos \theta_{i} & (\text{polarisation s/TE}) \\ \frac{\tilde{n}_{i}}{\cos \theta_{i}} & (\text{polarisation p/TM}) \end{cases}$

- Matrice produit décrivant l'empilement : $M_{total} = M_1 M_2 ... M_N = \prod M_i$
- Champ électromagnétique : $\left[\frac{E_0}{H_0}\right] = M_{\text{total}} \left[\frac{E_s}{H_s}\right]$ $E_0 \left[\frac{1}{Y}\right] = M_{\text{total}} \left[\frac{1}{\eta_{sub}}\right] E_s$ • Réflectivité de la multicouche : $R = \left|\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y}\right|^2$

 η_{sub} : admittance substrat η_0 : admittance milieu incident Y: admittance équivalente de l'empilement

22

Suivi RD d'un miroir de Bragg (DBR)

- Empilement périodique couches $\lambda_0/4$ d'indices haut et bas alternés
- Bande de réflectivité élevée centrée autour de λ_0



⇒ Réflectométrie à longueur d'onde fixe difficile à exploiter
 Objectif : associer chaque changement de matériau à un extremum de R



Suivi par RDA d'un miroir de Bragg

- Objectif : associer chaque changement de matériau à un extremum de R
- Modification du spectre à T croissance : structure non résonante à λ_0



• Commande RDA : on recherche pour chaque couche $\lambda_{\text{optimale}}$ tq dérivée de R s'annule lorsque l'épaisseur visée est atteinte.



Commande directe par RDA: application aux miroirs de Bragg (sans calibration)



Commande par RDA : application à des composants à microcavité verticale





Réflectométrie « spectrale»

Source de lumière blanche + spectromètre + barrette CCD Couplage avec un pyromètre



Gamme spectrale large Résolution : 2.4nm Stabilité du signal : ±0.3% sur 10 runs In Situ Spectral Reflectance Monitoring of III-V Epitaxy

K.P. KILLEEN and W.G. BREILAND

Journal of Electronic Materials, Vol. 23, No. 2, 1994

Analyse *a posteriori* de VCSELs ayant des spectres similaires



Plan

- Introduction : historique/motivations
- Réflectométrie dynamique (DOR/RD)
- Réflectométrie accordable ou spectrale (TDOR/RDA)
- Améliorations/ Mesures complémentaires
 - Mesures normalisées dans le bleu/UV
 - Spectroscopie de Réflectance Anisotrope (RDS/RAS)
- Conclusions

Amélioration de la précision de mesure : normalisation et analyse dans l'UV

Normalisation par une référence mesurée sur le substrat de GaAs avant la croissance

 $R_{analyse} = \frac{R}{R_{ref}} = \frac{R}{R_{GaAs}} \implies \text{Précision : 0.2\%}$ J.-T. Zettler et al. / Journal of Crystal Growth 195 (1998) 151–162

 R normalisée + mesure dans l'UV (310nm/~4eV) pour suivi de couches <20nm: gradualités d'interface dans les DBRs



Atténuation et élargissement des pics

M. Zorn et al. | Journal of Crystal Growth 255 (2002) 25-34

Mesure normalisée à 310nm Extraction de la rugosité des couches



$$R = R_0 exp \left(-\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2$$



K. Haberland et al. | Journal of Crystal Growth 248 (2003) 194-200

Mesure de la température du substrat

• Croissance d'une couche AlAs sur GaAs



 Mesure de la valeur de R/R_{GaAs}@1^{er} min (@~410nm) (meilleure sensibilité à ΔT)

Courbe calibration T / Précision : ±5K

Rq : Sensible à l'état de surface

- Mesure de x_{Al} (si T connue)
 - précision = 1% si x_{Al} >40%
 - précision = 3% si x_{AI} < 40%



Réflectométrie spectrale normalisée + mesure T_{QW} pour contrôle production VCSELs





MOCVD VCSELs 940nm, réacteur planétaire 12 wafers 4"

Mesure T_{ow} à λ =405nm



Fit/simulation







- Monitoring résonances par réflectométrie spectrale
- Corrélation entre T_{MQW} extrapolée du signal R@405nm et longueur d'onde d'émission des 12 VCSELs

M. Zorn et al, VCSEL Day 2017, Cardiff, M. Zorn et al, VCSEL Day 2018, Ulm 33

Exemple d'équipements commerciaux

- Epi R : Pyrométrie + réflectométrie spectrale normalisée : NIR (500-1000nm) et UV (300-770nm)
- Epi TT : Pyrométrie + réflectance à 3 longueurs d'onde
 - 950nm : correction de l'émissivité, mesure de vitesse NIR
 - 633nm : mesure de vitesse visible
 - 405nm : MQW, rugosité

8-

- Epi RAS : Réflectance spectrale + RAS de 280 à 800nm
- Epi RAS TT : combinaison epi TT+ epi RAS





	0	(±)		0		
Substrate	Pocket tempera- ture	Reflectance: growth rate & morphology	Wafer curvature	Wafer surface tem- perature	Product family	Package
Transparent: GaN on sap- phire, SiC	~	~			EpiTT	Standard
	~	~	~		EpiCurve [®] TT	Advanced
	~	~		~	Pyro 400 & EpiTT	Premium
	~	~	~	~	Pyro 400 & EpiCurve® TT	Premium
Opaque: GaN on Si, III-Vs on III-Vs		~		✓	EpiTT	Standard
		~	~	~	EpiCurve [®] TT	Advanced

8-

Spectroscopie de Reflectance Différentielle (RDS) ou Spectroscopie de Reflectance Anisotrope (RAS)



35

Mesure RAS sur III-V : Stœchiométrie et niveau de dopage

• Type de reconstruction de surface



Fig. 2. RAS spectra of reconstructed GaAs (001) surfaces.

 Niveaux de dopage >10¹⁷/cm³ (si T et stœchiométrie connus)



J.-T. Zettler et al. | Journal of Crystal Growth 195 (1998) 151-162

Monitoring de la croissance de VCSELs visibles (650nm)





Epi RAS

M. Zorn et al. | Journal of Crystal Growth 248 (2003) 186-193

RAS sur VCSELs à boites quantiques



Fig. 1. RAS transients recorded at 2.6 eV during deposition of InGaAs/GaAs layers with varied In composition at 485 °C.

U.W. Pohl et al. / Journal of Crystal Growth 272 (2004) 143-147



Fig. 5. Reflectance spectra recorded in-situ at 700 $^{\circ}\rm C$ and 20 $^{\circ}\rm C,$ light grey curve: ex-situ measurement.

Conclusions

- RD : outil simple pour étalonnages couches épaisses avant la croissance
- Spectral reflectance/RDA : choix de la meilleure longueur d'onde pour le suivi en temps réel de la structure ou sous-structure visée
- **RAS** : mesure dans l'UV de l'anisotropie de R en surface : type de reconstruction, niveau moyen de dopage, suivi de puits ou de boites quantiques, ...
- Dans tous les cas, indices et température doivent être connus !
- Peu de démos avec une rétroaction en temps réel sur la croissance : traitement rapide nécessaire pour pouvoir simuler un nouvel empilement et corriger les erreurs pendant la croissance ...

- H. Li et K. Iga "Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser Devices",, Springer (2003)
- C. Wilmsen, H. Temkin & L.A. Coldren « Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers : design, fabrication, characterization, and applications", Cambridge University Press (1999)
- F. Abelès, Annales de Physique, vol.5, 596-706 (1950), Journal de Physique et le Radium, tome 11, 1950, 307
- J. D. Rancourt "Optical Thin Films: User Handbook" MacGraw-Hill, New York (1987)
- H.A. Macleod « Thin Film optical filters », Adam Hilger, Bristol, (1986)
- H. Zappe « Fundamentals of Microoptics », Cambridge University Press, 2010
- D. Bimberg «Semiconductor Nanostructures », Edited by Dieter Bimberg. Berlin: Springer, 2008.
- <u>kSA rateRat</u>
- https://www.laytec.de/apc/