

SONDAS ÓPTICAS DE CARACTERIZACIÓN *IN SITU* PARA EL ANÁLISIS DE MICRO-RUGOSIDADES EN SEMICONDUCTORES

Carlos I. Medel R.^A, Luis Zamora P.^A y Víctor H. Méndez G.^B

^AUniversidad Politécnica de San Luis Potosí

Iturbide N°140, Centro Histórico, San Luis Potosí, S.L.P

Tel: (444)812-6519, Fax: (444)812-63-67, e-mail carlos.medel@upslp.edu.mx

^BInstituto de Investigación en Comunicación Óptica

Av. Karakorum 1470, Lomas 4ª. Secc. San Luis Potosí, S.L.P

Resumen: Se presentan los resultados experimentales de la caracterización óptica *in situ* efectuada con las técnicas de reflectancia diferencial (RD) y luz laser dispersa (LLD), las cuales tienen una alta sensibilidad al estado morfológico superficial de películas epitaxiales de compuestos semiconductores III-V. Las mediciones del espectro de RD realizadas sobre un sustrato de GaAs(001) durante el proceso de pre-crecimiento, muestran la presencia de una rugosidad microscópica altamente anisotrópica, la cual puede ser modelada utilizando la teoría de medios efectivos. Por otro lado, los cambios en la intensidad de LLD medidos al modificar los parámetros de crecimiento (temperatura y presión de arsénico), revelan la formación de rugosidades, las cuales pueden contribuir a la disminución de la eficiencia del dispositivo a ser fabricado. Este estudio pretende poner de manifiesto la utilidad de las técnicas ópticas para el monitoreo y control de los procesos que se realizan durante la fabricación de dispositivos semiconductores nano-estructurados.

1. INTRODUCCIÓN

En años recientes se ha generalizado el uso de la técnica de crecimiento epitaxial por haces moleculares (EHM) para la fabricación de dispositivos nano-estructurados de muy alta calidad, debido principalmente a que ésta técnica ofrece grandes ventajas como lo son: un ambiente de ultra alto vacío, control sobre los parámetros de crecimiento y la posibilidad de incorporar herramientas de caracterización *in situ* y en tiempo real [1]. La superficie de GaAs(001) es una de las más usadas para la elaboración de dispositivos opto-electrónicos y por ello ha sido ampliamente estudiada en sistemas EHM por técnicas como la reflexión de electrones difractados de alta energía (RHEED) [2][3], la espectroscopia de reflectancia diferencial (RD) y mediciones de la intensidad de luz láser dispersa (LLD) [4][5]. La RD mide la diferencia en reflectividad entre dos estados de luz con polarizaciones lineales mutuamente ortogonales [4]. La sensibilidad de la técnica se basa en el hecho de que las propiedades ópticas de volumen de los materiales cúbicos son nominalmente isotrópicas, de tal manera que cualquier anisotropía observada en la forma de línea del espectro de RD debería estar asociada con fenómenos únicamente de superficie. Hasta la fecha, no se ha podido establecer en forma concluyente cuál es el origen físico preciso del espectro de anisotropía óptica medido por RD debido, principalmente, a las diversas componentes que tiene asociadas [6].

En esta contribución presentamos los espectros de anisotropía óptica medidos por RD y los cambios en la intensidad de luz laser dispersa para superficies de GaAs(001) en un sistema de crecimiento por EHM. De manera específica, el objetivo principal es la aplicación de estas dos técnicas ópticas para determinar el estado morfológico superficial previo a la fabricación de dispositivos nano-estructurados. La información obtenida con estas técnicas puede ser aplicada en tiempo real para corregir y optimizar las condiciones de crecimiento.

Primeramente se muestran los cambios en la intensidad de LLD y las variaciones en la amplitud de señal de RD durante el incremento de la temperatura de la muestra, el cual es realizado para promover la evaporación de los óxidos presentes en la superficie previo al crecimiento epitaxial. Posteriormente se presentan las formas de línea del espectro de RD a diferentes temperaturas y sus correspondientes patrones RHEED, lo que permite visualizar la influencia de la morfología superficial de la muestra en el espectro de RD. Se propone un modelo basado en la teoría de medios efectivos que permita identificar la componente asociada a la rugosidad superficial presente en dichos espectros. El estudio es complementado con mediciones de LLD realizadas durante el cambio en las condiciones de crecimiento (temperatura y presión de arsénico). Hacemos notar que la LLD es sensible a cambios morfológicos en superficie [5], por lo que es una herramienta valiosa para la caracterización del estado morfológico superficial.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

Los experimentos fueron realizados en un reactor de EHM para compuestos semiconductores III-V equipada con un sistema de análisis RHEED. Para la realización de este estudio, se implementó un espectrómetro de RD (cuyo diseño ya ha sido descrito previamente por Aspnes [4]) y un sistema de medición de LLD [5][7]. Un esquema del arreglo experimental usado en el presente trabajo es mostrado en la Fig. 1.

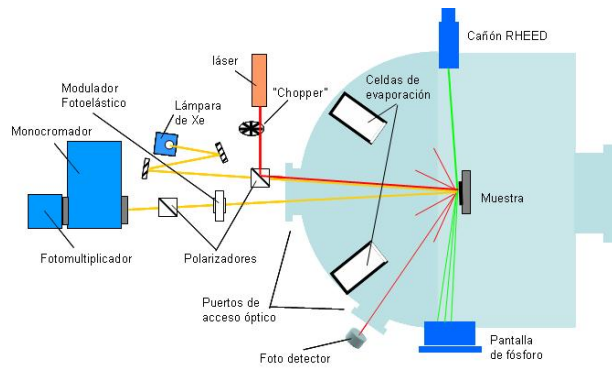


Fig. 1. Esquema del espectrómetro de RD y del sistema de medición de LLD acoplados a la cámara de crecimiento por EHM.

Las muestras utilizadas para este estudio fueron substratos semi-aislantes de GaAs(001) a los cuales se les efectuó el proceso de evaporación de óxidos nativos utilizando una rampa de temperaturas en el rango de 300 °C a 600 °C, bajo un flujo constante de arsénico (As₄) con una presión de vapor equivalente (BEP) de ~10⁻⁵ Torr. La temperatura de la muestra es medida con un pirómetro óptico y el estado morfológico superficial es determinado por los patrones RHEED observados en la dirección [110]. La señal de RD es obtenida mediante la razón entre la luz modulada (señal de corriente alterna) y la reflectividad promedio de la luz (señal de corriente directa), normalizada a la intensidad de la luz (para discriminar fluctuaciones de la fuente de luz o cualquier cambio en transmitancia causado por acumulación de material en el puerto óptico). La diferencia ($\Delta\tilde{r}$) entre la reflectividad compleja (\tilde{r}) a lo largo de las direcciones [110] y $[\bar{1}10]$, normalizada a la reflectividad promedio esta dada por:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}\left(\frac{\Delta\tilde{r}}{\tilde{r}}\right) = \text{Re}\left[2\frac{\tilde{r}_{\bar{1}10} - \tilde{r}_{110}}{\tilde{r}_{\bar{1}10} + \tilde{r}_{110}}\right], \quad (1)$$

Las mediciones presentadas en este trabajo, han sido restringidas a la parte real de la señal de anisotropía, debido, principalmente, a que los efectos relacionados con los esfuerzos residuales originados en la ventana de acceso óptico, afectan significativamente la componente imaginaria.

La configuración experimental empleada para la medición de LLD es determinante en el orden de la rugosidad, el cual puede ser obtenido a partir de la correspondiente frecuencia espacial, la cual esta dada por:

$$q = \frac{2\pi(\text{sen}\theta_s - \text{sen}\theta_i)}{\lambda}, \quad (2)$$

donde θ_s y θ_i son, respectivamente, los ángulos de dispersión e incidencia de la luz incidente ($\lambda = 633\text{nm}$). Para nuestro arreglo experimental $\theta_s = 70^\circ$ y $\theta_i = 5^\circ$, de donde obtenemos una frecuencia espacial $q=8.4 \mu\text{m}^{-1}$. A partir de este valor, se puede obtener la longitud lateral sobre el plano de la superficie, la cual esta dada por $\frac{2\pi}{q} = 0.74\mu\text{m}$.

2.1 Modelo óptico: efectos morfológicos de rugosidad

En algunas investigaciones efectuadas previamente se muestra que el proceso de desorción térmica produce una superficie cubierta por defectos denominados "pits" con una densidad de ~10⁹ cm⁻², con dimensiones laterales típicas entre 20-200 nm y que pueden tener una profundidad de 5-12 nm [8]. Mediciones de microscopia de fuerza atómica ponen de manifiesto que estos defectos son de forma ovalada y que se encuentran preferentemente alargados en la dirección $[\bar{1}10]$ [8]. Dichos defectos ovales los modelaremos asumiendo una distribución uniforme de surcos paralelos a la dirección $[\bar{1}10]$, tal y como se indica esquemáticamente en el interior de la Fig. 5. Para luz linealmente polarizada con incidencia normal a la superficie, el espectro de anisotropía óptica medido con RD es una función de la energía del fotón incidente y queda definido por la Ec. 1. Para el modelo propuesto se considera un sistema de tres fases, en el cual la reflectividad para incidencia normal esta dada por:

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{r}_{01} + \tilde{r}_{12} \cdot Z}{1 + \tilde{r}_{01} \tilde{r}_{12} \cdot Z}, \quad (3)$$

en donde $Z = \exp\left(\frac{4\pi i \tilde{n}_0 d}{\lambda}\right)$, \tilde{n}_0 es el índice de refracción complejo de la rugosidad anisotrópica, d es el espesor de la rugosidad, λ es la longitud de onda de la luz incidente y \tilde{r}_{01} y \tilde{r}_{12} son las reflectividades complejas de la superficie y de la interfase, respectivamente. El índice de refracción complejo puede ser escrito en la forma: $\tilde{n}_0 = \sqrt{\varepsilon_{eff}}$, en donde ε_{eff} es la función dieléctrica efectiva obtenida a partir de la teoría de medios efectivos, la cual esta dada por [9]:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{q\varepsilon_0\varepsilon_1 + (1-q)\varepsilon_h[f\varepsilon_1 + (1-f)\varepsilon_0]}{(1-q)\varepsilon_h + q[f\varepsilon_0 + (1-f)\varepsilon_1]}, \quad (4)$$

donde ε_1 es la función dieléctrica del medio denso (en nuestro caso el sustrato de GaAs), ε_0 la función dieléctrica del vacío, f es el factor de llenado (el cual toma valores entre 0 y 1) y q es el factor de depolarización ($q=0$ para la luz polarizada a lo largo del surco y $q=1$ para luz polarizada perpendicularmente al surco). ε_h es la función dieléctrica del medio prevaleciente en la rugosidad ($\varepsilon_h = \varepsilon_0$).

3. RESULTADOS

En la Fig. 2a se presenta, en función del tiempo, la evolución de la intensidad de LLD a medida que la temperatura de la muestra es incrementada gradualmente de 300 °C a 600 °C. Las variaciones en la amplitud de señal de RD medidos para una posición energética fija de 2.6 eV ocurridos durante el mismo proceso son mostrados en la Fig. 2b. Las líneas verticales punteadas indican la temperatura de la muestra en ese momento. La forma de línea de los espectros de RD en el rango de 2-4.5 eV, para las temperaturas de la muestra de 350 °C, 450 °C, 550 °C y 580 °C, se muestran en la Fig. 3. En esta misma figura también se incluyen los correspondientes patrones RHEED observados en la dirección [110]. En la Fig. 4a se muestran, en función del tiempo, los cambios en la intensidad de LLD medidos para una superficie de GaAs con

reconstrucción superficial (2x4) al momento de disminuir la temperatura hasta 480 °C, en donde la reconstrucción superficial es c(4x4). En la figura 4b se presentan los cambios en la intensidad de LLD para una muestra a una temperatura de 510 °C inducidos al modificar las condiciones de presión de arsénico, produciendo una superficie rica en galio con reconstrucción (4x2).

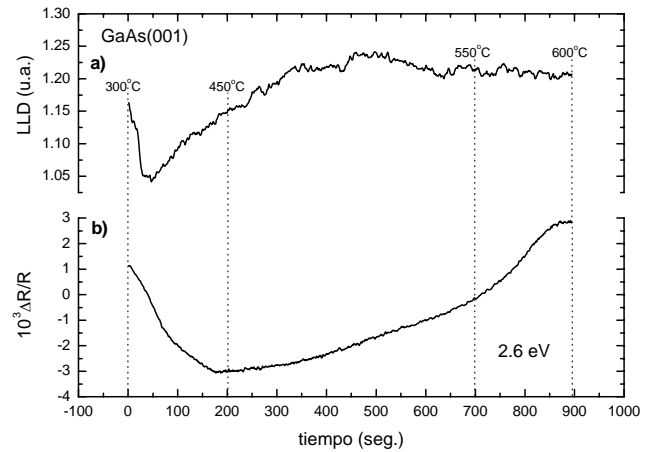


Fig. 2. Mediciones efectuadas en función del tiempo durante el calentamiento de un sustrato de GaAs(001) en las cuales se muestran los cambios en: a) la intensidad de LLD y b) amplitud de señal de RD en 2.6 eV.

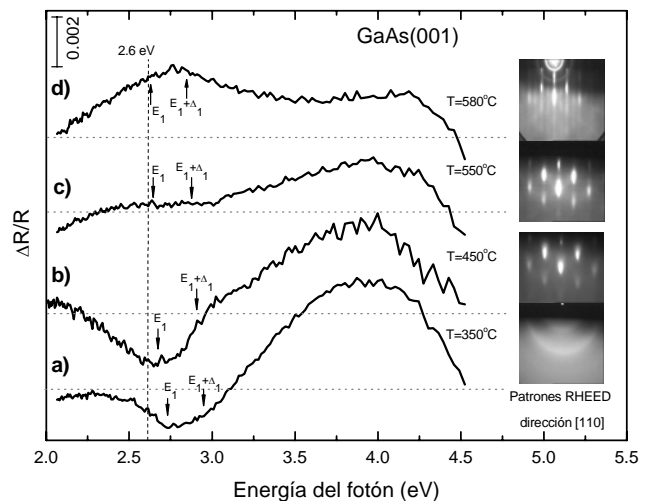


Fig. 3. Espectros de RD tomados a las temperaturas de a) 350 °C, b) 450 °C, c) 550 °C y d) 580 °C. Para propósitos de comparación se incluyen los respectivos patrones RHEED observados a lo largo de la dirección [110] de manera simultánea.

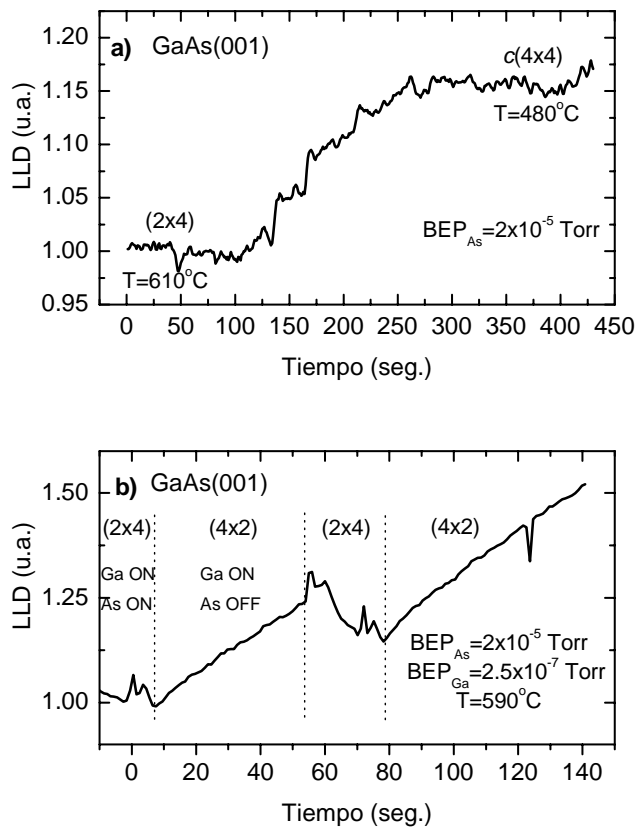


Fig. 4. Cambios en la intensidad de LLD en función del tiempo al cambiar a) la temperatura de la muestra y b) la presión equivalente de arsénico.

4. DISCUSIÓN

Los cambios registrados en la intensidad de luz láser dispersa mostrados en la Fig. 2a sugieren la formación y evolución de la rugosidad superficial a medida que la temperatura de la muestra se incrementa. Para el rango de 300 °C a 500 °C se puede apreciar que la evaporación de As_2O_3 genera un considerable cambio en las condiciones morfológicas en la superficie. Cuando la temperatura alcanza 550 °C se inicia la evaporación de Ga_2O_3 , sin registrarse incrementos apreciables en la intensidad de LLD. Este proceso continúa presente en el rango de 580 °C a 600 °C, debido posiblemente a que el desprendimiento de átomos de galio induce un equilibrio en la formación de los defectos, alcanzando un estado estable en el que tanto la densidad superficial como el tamaño de los defectos ovales no se incrementan. La amplitud de señal de RD mostrada en la Fig. 2b, medida en función del tiempo durante el calentamiento de la muestra, indica que al desprenderse los óxidos de arsénico y galio se genera un cambio anisotrópico

en la respuesta óptica del sustrato de GaAs(001), lo cual puede ser correlacionado con los cambios observados en intensidad de LLD indicada líneas arriba. Sin embargo, para explicar estos cambios en la señal de anisotropía óptica es necesario recurrir a los espectros de RD mostrados en la Fig. 3 y correlacionar dichos cambios con las variaciones morfológicas expuestas por los patrones RHEED. En la Fig. 3 la forma de línea de RD para una temperatura de la muestra de $T=350^{\circ}\text{C}$ es debida a la presencia de la capa amorfa de óxido sobre la superficie del sustrato de GaAs(001), la cual reduce la simetría del cristal generando un contraste en las propiedades ópticas que permite visualizar la estructura electrónica en la vecindad de las transiciones ópticas E_1 y $E_1 + \Delta_1$. Cuando la temperatura de la muestra se incrementa a 450 °C se inicia la evaporación de As_2O_3 , lo que produce un enriquecimiento de moléculas de Ga_2O_3 . Al incrementarse la concentración de Ga_2O_3 en la superficie del sustrato, la amplitud de señal de RD decrece considerablemente por debajo del nivel cero, esto debido a que para una superficie rica en *Ga* la forma de línea de RD tiene un mínimo en torno a 2.6 eV la cual, sin embargo, vuelve a incrementarse a medida que éstos se evaporan conforme la temperatura se aumenta [4]. Para una temperatura de 550 °C la forma de línea de RD no tiene estructura electrónica apreciable en E_1 y $E_1 + \Delta_1$. Para una temperatura de 580 °C ya se han evaporado la totalidad de los óxidos y debido a las condiciones de temperatura y sobrepresión de As_4 se ha alcanzado un equilibrio en la estequiometría superficial, generando una superficie estabilizada en arsénico caracterizada por un máximo en la vecindad de 2.6 eV [4]. En lo que sigue, nos concentraremos en la modelación del espectro de la Fig. 3c, el cual suponemos tiene su origen en la anisotropía de la rugosidad formada en la superficie, debido a que no tiene estructura electrónica correspondiente a estados de bulto. Usando el modelo descrito previamente, se combinaron las Ecs. 1,3 y 4 para obtener la anisotropía óptica superficial asociada a esta rugosidad. Los parámetros escogidos son [8]: espesor de la rugosidad $d = 11\text{nm}$, y la fracción de llenado $f = 0.7$. Los resultados de dicho modelo se muestran en la Fig.5. Nótese que la concordancia es excelente para energías menores de 4 eV, lo que soporta nuestras observaciones experimentales y el modelo propuesto.

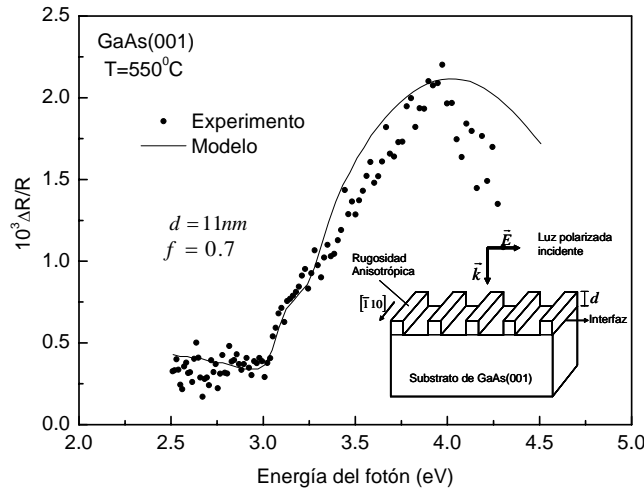


Fig. 5. Espectro de RD de un sustrato de GaAs(001) medido a 550 °C al final de la desorción térmica de óxidos de medidos (círculos). La línea continua fue obtenida a partir del modelo propuesto para la rugosidad anisotrópica superficial .

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se han reportado experimentos efectuados durante el proceso de desorción térmica de óxidos en superficies de GaAs(001). El enfoque se dió principalmente a la identificación de la componente de morfología superficial intrínseca durante dicho tratamiento térmico. Los experimentos de RD cinética y LLD indican claramente que la desorción térmica genera cambios en la morfología superficial, en donde posteriormente se obtiene una superficie libre de óxidos pero con una distribución de defectos ovales. Es en esta situación en donde se logró aislar la componente debida a rugosidad microscópica. Para ello se modeló el espectro de RD utilizando el sistema óptico de tres fases, en el que se considera una superficie microscópicamente rugosa cuyos parámetros típicos (fracción de llenado y espesor) se tomaron como parámetros de ajuste, dando una excelente concordancia con aquellos medidos por microscopia de fuerza atómica y explicando la anisotropía óptica observada inducida por dichos defectos.

Por otro lado, las variaciones en la intensidad de LLD medidas durante el cambio de reconstrucción superficial (2x4) a c(4x4), inducido al disminuir la temperatura de la muestra, muestran un incremento en la rugosidad de la superficie, la cual puede repercutir considerablemente en la eficiencia de muchos dispositivos que son fabricados en estas condiciones. Finalmente, se ha puesto de manifiesto la sensibilidad de la técnica de LLD durante el cambio de reconstrucción (2x4) a (4x2), generado al

suprimir el flujo de arsénico hacia la superficie de la muestra a una temperatura de 590 °C.

Con estos resultados, además de contribuir al entendimiento de los orígenes físicos de la señal de anisotropía óptica se propone que las técnicas ópticas de caracterización por RD y LLD son una herramienta valuable para optimizar los parámetros de crecimiento en sistemas de EHM, lo cual permitirá elaborar dispositivos semiconductores más eficientes.

REFERENCIAS

- [1] M. A. Herman, H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy, Fundamentals and Currents Status, second ed., Springer, Berlin, 1996.
- [2] J.M. Van Hove, C.S. Lent, P.R. Pukite, P.I. Cohen, Damped oscillations in reflection high energy electron diffraction during GaAs MBE, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 1, año 1983, pp. 741.
- [3] J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson, Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE, Surf. Sci., Vol. 103, año 1981, pp. L90; C.E.C. Wood, RED intensity oscillations during growth by MBE, Surf. Sci., Vol. 108, año 1981, pp. L441.
- [4] I. Kamiya, D.E. Aspnes, L.T. Florez, J.P. Harbison, Reflectance-difference spectroscopy of (001) GaAs surfaces in ultrahigh vacuum, Phys. Rev. B, Vol. 46, año 1992, pp. 15 894. D.E. Aspnes, Real-time optical diagnostics for epitaxial growth, Surf. Sci., Vol. 307, año 1995, pp. 1017
- [5] J. Huerta-Ruelas, M. López-López, O. Zelaya-Angel, Observation of thermal desorption and MBE growth rate using laser light scattering, Thin Solid Films, Vol. 373, año 2000, pp. 239.
- [6] L.F. Lastras-Martínez, J.M. Flores-Camacho, A. Lastras-Martínez, R.E. Balderas-Navarro, M. Cardona, Measurement of the Surface Strain Induced by Reconstructed Surfaces of GaAs (001) Using Photoreflectance and Reflectance-Difference Spectroscopies, Phys. Rev. Lett., Vol. 96, año 2006, pp. 047402.
- [7] Tesis Doctoral, Carlos Israel Medel Ruiz, Facultad de Ingeniería-Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, año 2004.
- [8] M. López-López, A. Guillén-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, I. Hernández-Calderón. "Hillocks formation during the molecular beam epitaxial growth of ZnSe on GaAs substrates". J. Cryst. Growth, vol. 193, año 1998, pp. 528.

- [9] O. Acher, S.M. Koch, F. Omnes, M. Defour, M. Razeghi, B. Drévilion, *In situ* investigation of the low-pressure metalorganic chemical vapor deposition of lattice-mismatched semiconductors using reflectance anisotropy measurements, J. Appl. Phys. Vol 68, año 1990, pp. 3564.