

Caracterización de estructuras semiconductoras por microscopía de fuerzas de fricción

R. GARCIA Y J. TAMAYO

Instituto de Microelectrónica de Madrid, CSIC. Parque Tecnológico de Madrid. 28760 Tres Cantos, Madrid

Las fuerzas laterales existentes entre una punta de un microscopio de fuerzas y la superficie de una muestra contienen información sobre propiedades de la misma. Las imágenes obtenidas por microscopía de fuerzas de fricción de intercarras semiconductoras y multipozos cuánticos demuestran que éstas pueden visualizarse con una resolución espacial de 3 nm. También se ha estimado la sensibilidad de esta técnica para caracterizar variaciones en composición al examinar una muestra de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ donde la proporción relativa entre el indio y el galio se cambió de forma discreta. Las imágenes obtenidas muestran que las fuerzas de fricción pueden detectar variaciones menores del 10% en la composición de indio. La resolución espacial y la sensibilidad composicional obtenidas subrayan el potencial de la microscopía de fuerzas de fricción para efectuar caracterizaciones simultáneas de la topografía y la composición relativa en muestras semiconductoras.

Palabras clave: Semiconductores, microscopía de fuerzas, fricción

Characterization of semiconductor structures by friction force microscopy

The measurement of the lateral forces between the tip and the sample in a scanning force microscope experiment has produced a new scanning probe method called friction force microscopy. Here we describe the use of the friction force microscope to map chemical variations of semiconductor samples. Chemical maps of semiconductor InP/InGaAs alloys have been determined with 3 nm spatial resolution while 10% changes in indium composition are resolved in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ structures. The spatial resolution and chemical sensitivity obtained underline the potential of the friction force microscope for simultaneous topography and chemical characterization of semiconductor surfaces.

Key words: Semiconductors, friction force microscopy, compositional mapping

1. INTRODUCCION

Desde su descubrimiento, el microscopio de fuerzas (1) (scanning force microscope, SFM) ha demostrado su capacidad para visualizar materiales tan diversos como moléculas biológicas, semiconductores o películas orgánicas (2-5). En el modo de contacto una imagen topográfica se forma al desplazarse una punta afilada fijada a una palanca flexible sobre la superficie de la muestra y mantener una fuerza constante entre ambas. Esta fuerza se aplica en una dirección perpendicular a la superficie. Recientemente, la detección de las fuerzas laterales entre la punta y la muestra ha originado una nueva técnica llamada microscopía de fuerzas de fricción (6) (friction force microscopy, FFM). Esta técnica ha permitido el estudio de procesos tribológicos en superficies a escala nanométrica, como son la fricción, la lubricación y el desgaste (6-11).

El coeficiente de fricción entre dos superficies es una propiedad característica de las mismas. Esta observación ha impulsado el empleo del FFM para visualizar la distribución espacial de diferentes especies químicas en muestras orgánicas, como películas compuestas Langmuir-Blodgett (12) o películas orgánicas autoorganizadas (13). Trabajos posteriores han empleado interacciones específicas entre la punta y la muestra para obtener mapas de la distribución de especies químicas (14-15).

En este trabajo se propone el uso del microscopio de fuerzas de fricción para caracterizar estructuras semiconductoras. En concreto, se demuestra su capacidad para obtener mapas de la variación composicional con una resolución espacial de 3 nm y composicional menor al 10% en la proporción de un elemento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En la Figura 1 se muestra el esquema empleado para medir las fuerzas laterales entre la punta y la muestra. La deflexión de la palanca (cantilever en inglés) produce cambios en la posición del rayo laser que se refleja en reverso del cantilever. El haz reflejado se recoge en un fotodiodo dividido en cuatro segmentos (16-17). La diferencia entre las señales de los sectores superior e inferior es nula si no existen fuerzas entre la punta y la muestra. Cuando la punta está en contacto con la muestra, la fuerza repulsiva entre ambas produce una desviación del haz hacia el sector superior. Durante la toma de una imagen de la superficie, el desplazamiento lateral entre la punta y la muestra origina la torsión del cantilever, produciendo un valor neto en la diferencia entre los sectores derecho e izquierdo del fotodiodo (Fig. 1c).

En general, la torsión del cantilever puede venir provocada

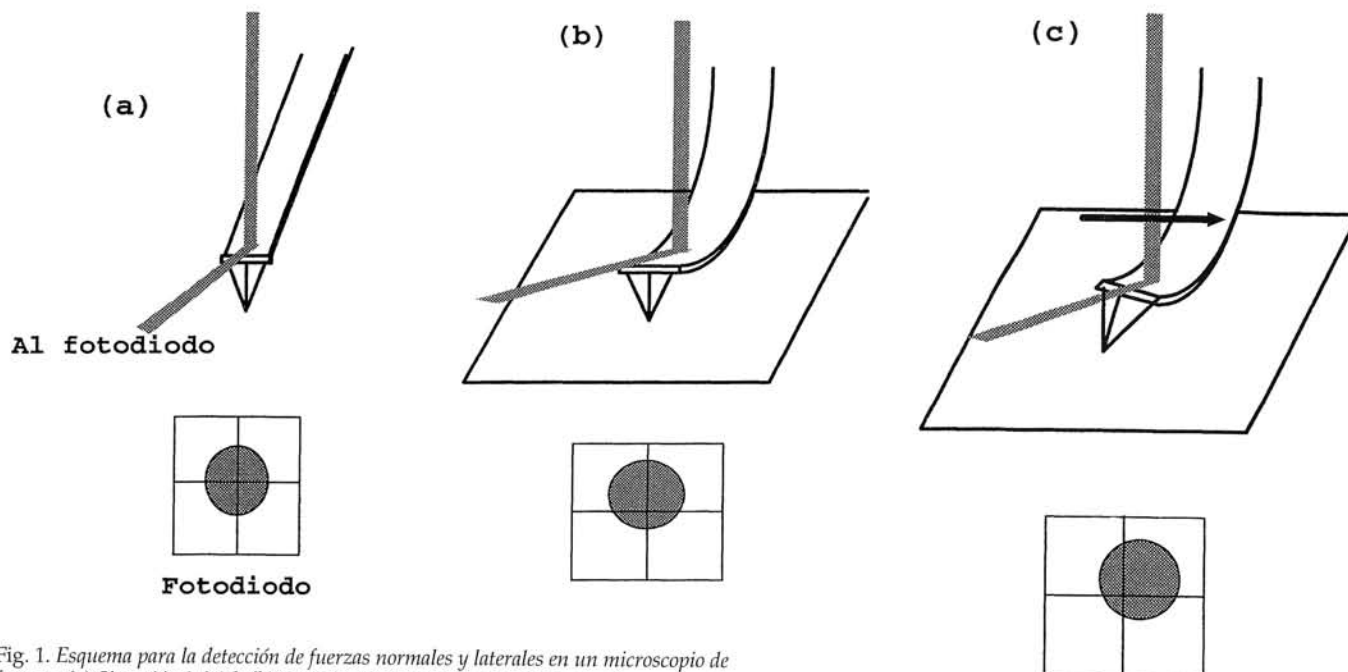


Fig. 1. Esquema para la detección de fuerzas normales y laterales en un microscopio de fuerzas. (a) Situación inicial. (b) Cuando existe contacto mecánico entre la punta y la muestra pero no hay movimiento relativo y (c) cuando la punta se desplaza para formar una imagen. La flecha indica el sentido de barrido.

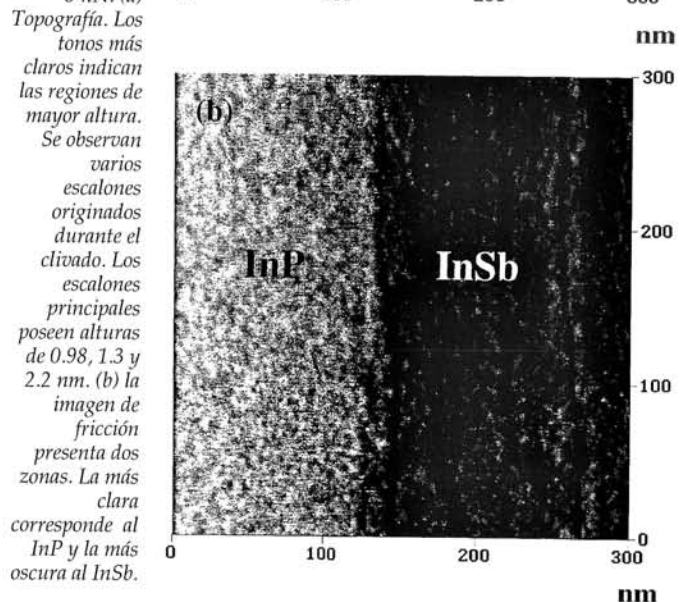
tanto por cambios en la fricción entre la punta y la muestra (por lo tanto depende de propiedades físico-químicas de la zona de la muestra en contacto con la punta) como por la presencia de detalles abruptos en la topografía. Sin embargo, existen esquemas experimentales que permiten separar una componente de la otra (18). Cuando esto sucede, las fuerzas laterales se denominan de fricción y están asociadas a procesos de disipación de energía entre la punta y la muestra. Esta es la propiedad que permite emplear la microscopía de fuerzas de fricción para caracterizar cambios composicionales.

En este trabajo se muestra el potencial del microscopio de fuerzas de fricción para detectar cambios composicionales al visualizar intercara InP/InSb, multipozos InP/InGaAs y muestras $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de composición variable (19). Las estructuras semiconductoras se han crecido mediante epitaxia de haces moleculares en ultra alto vacío. Posteriormente las muestras se han clivado para exponer la cara (110) para su observación en una celda especial que permite el control de la humedad relativa así como el microposicionamiento de la punta en la epitaxia. Los experimentos se han realizado con *cantilever* de Si_3N_4 cuyos valores nominales del radio y constante elástica normal fueron 20 nm y 0.05 Nm^{-1} respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 2 se presentan imágenes de la topografía y de la fricción en una intercara de InP/InSb. La imagen topográfica muestra diversos escalones multiatómicos originados durante el clivado (Fig. 2a). De la imagen topográfica no es posible establecer la posición de la frontera entre el InP y el InSb. Sin embargo, ésta sí puede inferirse de la imagen originada por las fuerzas de fricción (Fig. 2b). La región de InP produce una mayor fricción (más clara en la imagen) que la zona de InSb. Esta imagen se ha obtenido empleando fuerzas normales de 5 nN que originan fuerzas de fricción de 4.2 y 1.7 nN para InP e InSb respectivamente.

Fig. 2. Imágenes de topografía y fricción de una intercara InP/InSb tomadas simultáneamente con una fuerza total de 5 nN. (a) Topografía. Los tonos más claros indican las regiones de mayor altura. Se observan varios escalones originados durante el clivado. Los escalones principales poseen alturas de 0.98, 1.3 y 2.2 nm. (b) la imagen de fricción presenta dos zonas. La más clara corresponde al InP y la más oscura al InSb.



Las Figuras 3a y 3b también obtenidas en una intercara InP/InSb representan líneas individuales de barrido e ilustran dos aspectos destacados de ésta técnica. Por una parte, muestran como las contribuciones de origen topográfico en la señal de fuerzas laterales pueden separarse de las contribuciones inelásticas (fricción). Los escalones mostrados en la figura 3a producen depresiones en la fuerza lateral cuyo signo no cambia con la dirección del movimiento de la punta. La magnitud, en cambio, si se modifica pues en un sentido la punta baja el escalón mientras que en el otro lo ha de subir, situación que aumenta la interacción entre punta y muestra.

Sin embargo, la componente estrictamente debida a las fuerzas de fricción se opone siempre al movimiento de la punta.

Por otra parte, el ciclo de histeresis mostrado en la Figura 3b demuestra que durante el examen de la muestra por el microscopio se disipa energía. Este ciclo se obtiene al realizar la punta un desplazamiento de ida y vuelta entre dos puntos. La energía disipada puede estimarse mediante el cálculo del área encerrada por las curvas, que es el producto de una fuerza por un desplazamiento. Es importante destacar que la disipación de energía no tiene por que implicar modificaciones en la muestra. Por una parte, no se observan cambios estructurales después de tomas de imágenes sucesivas. Por otra parte, las cargas empleadas en estos experimentos, han sido inferiores a 10 nN. Este valor junto con la estimación del diámetro de contacto (20) nos permite fijar un límite superior para la energía disipada por átomo de 0.14 eV. Este valor es al menos un orden de magnitud menor que la energía de cohesión en semiconductores III-V que suelen encontrarse entre 1.5-2 eV. Esto resalta el carácter no destructivo de estas medidas.

Para estimar la resolución lateral que puede obtenerse por microscopía de fuerzas de fricción en estructuras semiconductoras se ha crecido una muestra de prueba formada por una serie de capas alternadas de InP y $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ de 2, 3, 4, 5 y 10 nm de espesor. La Figura 4 muestra las imágenes de topografía y fricción de esta muestra. Se observan regiones alternadas de alta/baja fricción que se asocian con zonas de InP e InGaAs respectivamente (Figs. 4b y 4d). La sección transversal (Fig. 4d) nos permite determinar la resolución para separar regiones InP de regiones InGaAs en 3 nm. Nada de ello puede inferirse de las imágenes de topografía (Figs. 4a y 4c). Sólo una ligera modulación de 0.04 nm, posiblemente asociada a la distinta velocidad de oxidación del InP y el $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, se observa en las regiones de 10 nm.

La resolución lateral está determinada por el área de contacto entre la punta y la muestra. Esta depende a su vez del radio de la punta, el módulo de elasticidad, la carga aplicada y la energía de adhesión entre las dos superficies. Puntas afiladas, cargas pequeñas y energías superficiales bajas son necesarias para optimizar la resolución lateral. Una reducción de las fuerzas aplicadas a 1 nN y el empleo de puntas más afiladas podría producir resoluciones laterales de 1 nm (19).

Para cuantificar la sensibilidad de las fuerzas de fricción para caracterizar variaciones composicionales se procedió a examinar la siguiente muestra. Sobre un sustrato de GaAs(100) se crecieron epitaxias de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. La concentración de indio se varió en pasos del 10% hasta alcanzar el 60% y finalmente la muestra se coronó con una capa de InP. Las fuerzas de fricción mostraron un perfil caracterizado por zonas de valor constante separadas por saltos. Análisis posteriores permitieron asociar los saltos en las fuerzas de fricción a los cambios en la con-

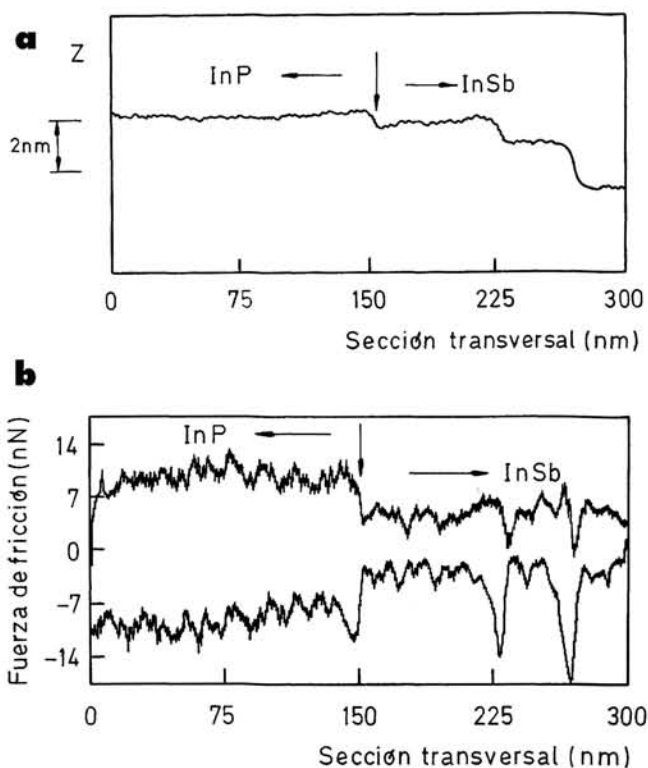


Fig. 3. Secciones transversales de una línea individual de barrido en una intercara InP/InSb. (a) La topografía muestra terrazas y escalones (b) el ciclo de histeresis presente en la señal de fricción demuestra el carácter inelástico de la interacción. El área encerrada representa la energía disipada durante el recorrido de la punta entre dos puntos de la superficie (ida y vuelta).

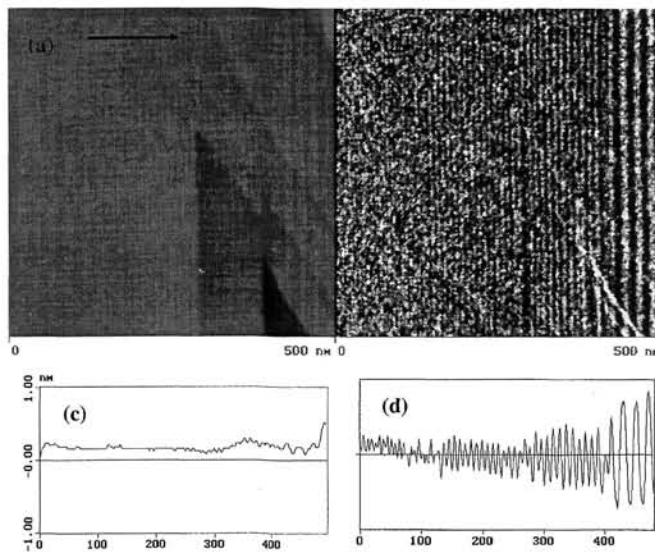


Fig. 4. Imágenes de (a) topografía y (b) fricción de regiones alternadas de InP/ $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ de 3, 4, 5 y 10 nm de anchura. (c) Sección transversal de la topografía y (d) de la fuerza de fricción a lo largo de la línea marcada por una flecha en (a). La fuerza total ejercida es de 4.6 nN con una fuerza de adhesión de 2.7 nN.

centración de indio. También se observa que la fuerza de fricción decrece a medida que la proporción de indio aumenta con respecto al galio. Este experimento permitió establecer que la microscopía de fuerzas laterales es capaz de detectar variaciones composicionales del 10% en la proporción de uno de los

elementos (Fig. 5). Sin embargo, para establecer la relación precisa entre las fuerzas de fricción y la cantidad de indio (o galio) será necesario realizar más experimentos.

Un aspecto fundamental para establecer el alcance de esta técnica es la determinación del mecanismo o mecanismos de contraste que han permitido obtener las imágenes anteriores. En general, la fuerza de fricción es proporcional al área de contacto entre la punta y la muestra. Varios factores pueden modificar el área de contacto, entre ellos, la rugosidad superficial, las propiedades mecánicas y las energías de adhesión entre las dos superficies. Su influencia a la escala relevante en éstos experimentos (unos pocos nanómetros) constituye un problema abierto (9,20); por ello se ha dejado fuera de la primera fase del estudio presentado en éstas páginas.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha mostrado como las fuerzas de fricción existentes entre la punta de un microscopio de fuerzas y la superficie de la muestra pueden emplearse para caracterizar estructuras semiconductoras. Se han aportado ejemplos donde se obtienen resoluciones espaciales de 3 nm para caracterizar variaciones composicionales entre diferentes materiales semiconductores. La resolución espacial está controlada, entre otros factores, por la fuerza normal aplicada y el radio de la punta. También se ha cuantificado la sensibilidad a cambios composicionales. Medidas de fuerzas de fricción en muestras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ establecen que pueden detectarse variaciones menores de un 10%.

En resumen, la microscopía de fuerzas de fricción puede emplearse para caracterizar estructuras semiconductoras con una alta resolución lateral y composicional. Las propiedades de ésta técnica son su alta resolución lateral y sensibilidad composicional, la facilidad de uso, el carácter no destructivo de las medidas y el qué éstas puedan emplearse en una gran variedad de materiales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB94-0016). ♦

BIBLIOGRAFIA

1. G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber. "Atomic force microscopy". *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986).
2. D. Rugar, P.K. Hansma. "Atomic Force Microscopy". *Phys. Today*, **43**, 23-30 (1990).
3. C. Bustamante, D. Keller. "Scanning Force Microscopy in Biology". *Phys. Today* **32**, 32-38 (1995).
4. Y. Sugurawa, M. Otha, H. Ueyama, S. Morita. "Defect Motion on an InP(110) Surface Observed with Noncontact Atomic Force Microscopy". *Science*, **270**, 1646-1648 (1995).
5. F.A. Schabert, C. Henn, A. Engel. "Native *Escherichia coli* OmpF Porin Surfaces Probed by Atomic Force Microscopy". *Science*, **268**, 92-94 (1995).

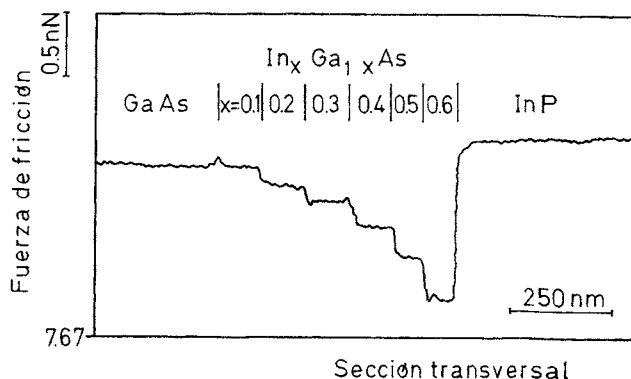


Fig. 5. Sección transversal de la fuerza de fricción a lo largo de una muestra de composición variable de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. La proporción de indio (x) se cambia en pasos del 10% partiendo desde GaAs hasta una composición del 60% en indio. La estructura termina en una capa de InP. La sección es un promedio sobre 300 líneas individuales.

6. C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandson. "Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface". S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1942-1945 (1987).
7. I.L. Singer. "Friction and energy dissipation at the atomic scale: A review". *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 2605-2616 (1994).
8. E. Meyer, R. Overney, D. Brodbeck, L. Howald, R. Luthi, J. Frommer, H.-J. Güntherodt. "Friction and Wear of Langmuir-Blodgett Films Observed by Friction Force Microscopy". *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1777-1780 (1992).
9. B. Bushan, J.N. Israelachvili, U. Landman. "Nanotribology: friction and lubrication at the atomic scale". *Nature*, **374**, 607-616 (1995).
10. C. Putman, M. Igarashi, R. Kaneko. "Single-asperity friction in friction force microscopy: The composite-tip model". *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3221-3223 (1995).
11. G. Liu, M. Salmeron. "Reversible Displacement of Chemisorbed n-Alkanethiol Molecules on Au(111) Surface: An Atomic Force Microscopy Study". *Langmuir*, **10**, 367-370 (1994).
12. R.M. Overney, E. Meyer, J. Frommer, D. Brodbeck, R. Luthi, L. Howald, H.-J. Güntherodt, M. Fujihira, H. Takano, Y. Goth. "Friction measurements on phase-separated thin films with a modified atomic force microscope". *Nature*, **359**, 133-134 (1992).
13. J.L. Wilbur, H.A. Biebuyck, J.C. McDonald, G.M. Whitesides. "Scanning Force Microscopies can image patterned self-assembled monolayers". *Langmuir*, **11**, 825-831 (1995).
14. A. Marti, G. Hägner, N.D. Spencer. "Sensitivity of Frictional Forces to pH on a Nanometer Scale: A Lateral Force Microscopy Study". *Langmuir*, **11**, 4632-4635 (1995).
15. C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy, M.S. Wrighton, C.M. Lieber. "Functional Group Imaging by Chemical Force Microscopy". *Science*, **265**, 2071-2073 (1994).
16. G. Meyer, N.M. Amer. "Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope". *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2089-2090 (1990).
17. O. Marti, J. Colchero, J. Mlynek. "Combined scanning force and friction microscopy". *Nanotechnology*, **1**, 141-145 (1990).
18. M. Labardi, M. Allegrini, M. Salerno, C. Frediani, C. Ascoli. "Dynamical friction coefficient maps using a scanning force and friction microscope". *Appl. Phys. Lett.*, **A59**, 3-10 (1994).
19. J. Tamayo, L. González, Y. González, R. García. "Compositional mapping of semiconductor structures by friction force microscopy". *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2297-2299 (1996).
20. R. García, J. Tamayo, Y. González, L. González. "Compositional characterization of III-V semiconductor heterostructures by friction force microscopy". *Micro/Nanotribology and its applications*, p. 275-282, NATO ASI Serie E, B. Bhushan Editor, Kluwer Academic Press (1997).