Passivation de la surface de phosphore d'indium par des éléments de la colonne V

R. Blanchet, P. Viktorovitch, A. Choujaa, J. Chave, C. Santinelli

► To cite this version:

R. Blanchet, P. Viktorovitch, A. Choujaa, J. Chave, C. Santinelli. Passivation de la surface de phosphore d'indium par des éléments de la colonne V. *Revue de Physique Appliquée*, 1987, 22 (5), pp.279-284. 10.1051/rphysap:01987002205027900 . jpa-00245541

HAL Id: jpa-00245541

<https://hal.science/jpa-00245541>

Submitted on 1 Jan 1987

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
73.40Q

Passivation de la surface de phosphore d'indium par des éléments de la colonne V

R. Blanchet, P. Viktorovitch, A. Choujaa, J. Chave et C. Santinelli

Ecole Centrale de Lyon, Laboratoire d'Electronique, Automatique et Mesures Electriques, UA (CNRS) n° 848-36, av. G. de Collongue, BP 163, 69131 Ecully Cedex, France

(Reçu le 21 octobre 1986, accepté le 15 décembre 1986)

Résumé. — Plusieurs types de traitements de la surface de substrats (100) d'InP au moyen d'éléments de la colonne V (P et As), effectués avant le dépôt de l'isolant, ont permis la réalisation de structures Métal-Isolant-Semiconducteur (MIS) ayant des propriétés électriques améliorées ; l'amélioration se manifeste de deux façons : (i) le blocage du niveau de Fermi à l'interface Semiconducteur-Isolant est supprimé, (ii) la stabilité des composants traités par arsenic est nettement augmentée.

Abstract. — Treatments of (100) oriented InP surface with column V elements (P and As) made before insulator deposition result in better electrical properties of MIS structures in that : (i) the pinning of the interface Fermi level is suppressed, (ii) the stability of the arsenic treated devices is significantly improved.

1. Introduction.

Les recherches relatives aux systèmes MIS sur GaAs ont pratiquement été abandonnées en raison du blocage rédhibitoire du niveau de Fermi en surface vers le milieu de la bande interdite. Il est apparu que l'InP constitue un meilleur candidat pour la réalisation de composants MIS [1] destinés à la micro-optoélectronique et aux circuits rapides, mais les problèmes d'instabilité électrique et de reproductibilité dans l'obtention de fortes valeurs de transconductance demeurent. Une revue détaillée de ces problèmes a été publiée [2]. Pour lutter contre la tendance de l'InP à se décomposer facilement avec une perte préférentielle de phosphore, la température de dépôt du diélectrique a été abaissée pour se rapprocher de la température ambiante ; cela a permis d'augmenter la transconductance des dispositifs et de diminuer la densité des états d'interface rapides [2-4], mais souvent au détriment de la qualité du film isolant [3] que l'on ne peut pas facilement améliorer par utilisation d'un plasma sans risquer de dégrader la surface de l'InP [5]. Souvent, la dégradation de la surface consiste en lacunes de phosphore qui provoquent une augmentation de la densité des états de surface rapides près du bord de la bande de conduction. Le problème de la stabilité à long terme des dispositifs MIS sur InP reste le plus important à résoudre. L'origine de ce phénomène de

dérive n'est pas encore établie clairement bien que plusieurs études tendent à prouver qu'elle est liée à la présence de lacunes de phosphore à l'interface [6-8].

Il a déjà été souvent mis en évidence qu'une suppression de phosphore peut empêcher une perte préférentielle de phosphore au cours des procédés technologiques qui comportent une étape de chauffage du substrat d'InP à haute température (épitaxie en phase liquide de l'InP [9, 10], préparation de la surface du substrat en épitaxie par jets moléculaires [11, 12], etc.). Il a été aussi montré que les propriétés de l'interface Al_2O_3 -InP de structures MIS préparées sous atmosphère organo-phosphore en excès sont nettement améliorées [13] ; le système Al_2O_3 -oxyde natif d'InP-InP obtenu par oxydation anodique d'un dépôt d'aluminium est favorable aussi [14] : il vient d'être montré que l'oxyde d'interface obtenu dans ces conditions est également riche en phosphore [15]. Récemment, Pande *et al.* ont obtenu des mobilités de canal élevées en utilisant un oxyde interfacial riche en phosphore pour fabriquer des transistors à effet de champ métal-SiO₂-InP [7, 16]. Encore plus récemment, il a été montré que la présence d'un oxyde riche en phosphore, identifié comme un polyphosphate, entre l'isolant de grille et l'InP, améliore les propriétés électriques des structures MIS réalisées [17].

Nous avons engagé, dans notre laboratoire, une étude systématique de traitements de la surface d'InP impliquant les divers éléments de la colonne V du tableau périodique (N, P, As, Sb, Bi) destinés à compenser les lacunes de phosphore susceptibles d'être présentes et/ou créées avant et/ou durant le dépôt du diélectrique. Dans cet article nous donnons les derniers résultats que nous avons obtenus au moyen des éléments As et P.

Les dispositifs sont réalisés sur des substrats polis d'InP (origine MCP), d'orientation cristalline (100), de type n avec une concentration des porteurs de $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ environ. Les substrats sont d'abord nettoyés dans des solvants organiques courants et rincés dans l'eau désionisée. Après un décapage dans une solution aqueuse d'HF (49 %) qui enlève la plus grande partie de l'oxyde natif, les échantillons sont soumis au traitement de passivation.

La couche isolante d'alumine de 1 000 Å d'épaisseur est déposée au moyen d'un canon à électrons simultanément sur un substrat d'InP passivé et sur un substrat de référence seulement décapé par HF. La température des substrats pendant le dépôt est voisine de la température ambiante. La procédure de dépôt est détaillée par ailleurs [18]. L'isolant obtenu est de bonne qualité : la résistivité est de $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ et la rigidité diélectrique de $5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ environ. Les structures MIS sont réalisées au moyen d'une sonde à mercure qui permet le dépôt d'une grille temporaire sur l'isolant. La caractérisation des états de l'interface isolant-semiconducteur se fait par l'intermédiaire de relevés de courbes $C(V)$, capacité-tension, effectués après recuit des structures sous forming gaz à 325 °C pendant deux heures ; cette étape conduit à une meilleure reproductibilité des résultats.

2. Traitement de l'InP par arsenic.

Le chauffage, dans un bâti d'ultra-vide, de substrats d'InP sous un jet moléculaire ou une pression partielle d'arsenic à des températures comprises entre 500 °C et 600 °C conduit à une surface d'InP chimiquement stable jusqu'à des températures de l'ordre de 500 °C [19-21]. Bien que la température du traitement soit bien plus élevée que la température qui correspond à une évaporation non congruente significative de l'InP, nous avons obtenu une nette amélioration des propriétés électroniques des structures MIS réalisées en utilisant ce procédé de passivation [21]. Nous avons également mis au point récemment une deuxième façon de traiter l'InP par arsenic. Ainsi, les substrats étudiés ont été soumis à l'un des deux traitements suivants :

1) Introduction dans la chambre d'ultra-vide (système MBE Riber), chauffage à une température comprise entre 500 et 600 °C pendant 10 min sous une pression partielle d'arsenic comprise entre

10^{-6} et 10^{-4} torr. La suppression d'arsenic est maintenue pendant le refroidissement des substrats ; la condensation d'arsenic ainsi permise est annulée ensuite par chauffage des substrats à différentes températures sous ultra-vide.

2) Séjour dans une solution d'acide arsénique à 80 % (H_3AsO_4) pendant un temps de l'ordre de 5 min dans l'obscurité, à la température ambiante [22], rinçage dans l'eau désionisée.

La composition de la surface d'InP a été étudiée à la température ambiante par spectroscopie d'électrons Auger (AES) en fonction de la température (croissante jusqu'à 500 °C) de recuit sous ultra-vide, température mesurée par thermométrie optique. Après traitement arsenic du type MBE, la décroissance de l'amplitude du pic arsenic, probablement liée à la désorption de l'arsenic, est accompagnée de la diffusion du phosphore du volume du substrat vers la surface, diffusion qui est visualisée par la croissance de l'amplitude du pic phosphore. Sur les échantillons non traités par arsenic, une augmentation similaire du pic P a été observée, mais à une température inférieure, avant une décroissance qui se produit au-dessous de 450 °C selon le décapage chimique auquel le substrat a été soumis [23].

Les meilleures propriétés électroniques de l'interface isolant-InP ont été obtenues pour les paramètres du traitement suivants : pression partielle d'arsenic et température du substrat : 2×10^{-6} torr et 510 °C respectivement, température du recuit sous ultra-vide après traitement : 300 °C à 350 °C. Cette dernière température est à rapprocher du fait que la spectroscopie Auger a montré qu'à 300 °C, l'essentiel de l'arsenic non lié à l'InP est évaporé puisqu'à partir de cette température, la décroissance du pic As est faible. Notons qu'il faut effectuer un recuit sous vide à une température supérieure à 500 °C pour dégrader très sérieusement les caractéristiques électriques de la surface traitée.

Pour ce qui concerne la seconde méthode de traitement par arsenic, de type chimique, la spectroscopie Auger montre un pic arsenic d'amplitude plus faible, représentant une quantité d'arsenic qui semble juste nécessaire à la passivation. L'étude de la composition de la surface, en fonction de la température de recuit, conduit en effet à des pics Auger quasiment constants jusqu'à 430 °C environ sans décroissance du pic arsenic ni croissance du pic phosphore.

Les caractéristiques C-V, en fonction de la fréquence, d'un échantillon de référence traité HF et celles d'un échantillon traité chimiquement par As sont représentées figure 1a et 1b respectivement. Les résultats obtenus pour le traitement sous pression partielle d'arsenic, non représentés ici, sont très voisins des résultats visualisés par la figure 1b. On remarque que pour le traitement As, il n'y a pas de

Fig. 1. — Courbes capacité-tension de structures MIS sur InP : (a) échantillon de référence décapé HF ; (b) InP traité chimiquement par arsenic ; (c) substrat d'InP traité sous pression partielle de phosphore à 480 °C avant dépôt d'alumine. L'hystérésis est seulement représenté sur la caractéristique à 1 kHz.

[C-V plots of InP MIS structures : (a) HF treated reference sample ; (b) chemical As treatment of InP ; (c) *in situ* treatment of InP substrate in phosphorus partial pressure at 480 °C before alumina deposition. The hysteresis is only shown on the 1 kHz curve.]

dispersion en fréquence des courbes dans les régions d'accumulation et de déplétion. De plus, le traitement As donne une variation de capacité bien plus abrupte, ce qui indique une réduction de la densité des états d'interface dans toute la bande interdite. La faible concentration en porteurs des substrats, $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, permet une grande variation de capacité et rend la méthode de Terman plus fiable pour la détermination de la répartition de la densité des états dans la bande interdite. La figure 2 compare la distribution obtenue à partir des relevés C-V à 1 MHz de l'échantillon traité As (courbe b) à celle trouvée pour l'échantillon de référence (courbe a). Bien que la méthode de Terman doive être utilisée avec prudence pour la détermination de la répartition de la densité des états dans les semiconducteurs III-V [24, 25], il reste néanmoins possible d'en déduire des ordres de grandeurs relatifs. La figure 2 montre que le traitement As provoque une forte réduction de la densité d'états de surface. Le blocage du niveau de Fermi, observé pour l'échantillon de référence et dû à la brutale augmentation de la densité des états, en direction de la bande de valence, aux environs de 1 eV au-dessus de cette dernière, est pratiquement supprimé pour l'échantillon traité par arsenic. La position de ce blocage correspond à celle attribuée aux lacunes de phosphore [26] qui selon toute vraisemblance ont été très nettement compensées par le traitement As. Des observations similaires ont été faites ailleurs après fabrication de structures MIS sur InP comportant PAs_xN_y comme diélectrique [27]. La dérive des propriétés électriques des dispositifs a été testée en soumettant ces derniers à différentes contraintes de polarisation. Le test consiste à enregistrer les caractéristiques C-V à 100 kHz et pour une vitesse de balayage rapide de 10 V/S après des séjours de longueurs différentes (0,1 s, 1 s, 10 s, 100 s) en régime d'accumulation [21]. Nous avons pu constater

une très importante réduction de la dérive des caractéristiques après le traitement As.

Fig. 2. — Distributions approchées de la densité d'états d'interface obtenues à partir de la méthode de Terman : (a) échantillon de référence décapé HF ; (b) InP traité chimiquement par arsenic ; (c) *in situ* treatment of InP substrate in phosphorus partial pressure at 480 °C before alumina deposition.

[Approximate density of state distributions obtained from Terman analysis : (a) HF treated reference sample ; (b) chemical As treatment of InP ; (c) *in situ* treatment of InP substrate in phosphorus partial pressure at 480 °C before alumina deposition.]

3. Traitement de l'InP sous pression partielle de phosphore.

Le but de ce traitement est également d'éviter la présence de lacunes de phosphore à l'interface isolant-InP.

Nous présentons ici les effets :

1) du nettoyage de la surface d'InP sous une pression partielle de P avant le dépôt *in situ* de l'isolant,

2) de la présence de P en excès pendant les premiers stades du dépôt diélectrique.

Les expérimentations sont faites dans un système à vide classique équipé d'une pompe à diffusion (vide de base : 2×10^{-7} torr). Le chauffage d'InP polycristallin de haute pureté (Cambridge Instrument, de concentration totale d'impuretés inférieure à 10^{16} cm^{-3}) dans une cellule de Knudsen modifiée produit la pression partielle de phosphore.

Les substrats d'InP sont d'abord soumis à un chauffage à une température de 480°C , pendant 10 min, sous une pression partielle de phosphore de 10^{-5} torr dans le but de nettoyer la surface et d'éliminer tout oxyde laissé par le décapage chimique HF, sans provoquer de perte de phosphore. L'isolant (alumine) est ensuite déposé dans la même chambre au moyen du canon à électrons, la pression partielle de P étant maintenue au début du dépôt. Pour éviter la condensation de P sur le substrat, ce dernier est chauffé à une température de 100°C . Les caractéristiques C-V en fonction de la fréquence (1, 10 et 100 kHz) des structures MIS obtenues (Fig. 1c) montrent que le blocage du niveau de Fermi en surface observé pour l'échantillon de référence (Fig. 1a) est supprimé par le traitement sous phosphore. L'analyse, selon Terman, des caractéristiques C-V avec la même prudence que pour l'arsenic [24, 25], montre que le traitement sous phosphore abaisse la valeur moyenne N_{ss} de la densité d'états d'interface (Fig. 2, courbe c) par rapport au traitement de référence (Fig. 2, courbe a) ; l'augmentation brutale de N_{ss} au voisinage de 1 eV au-dessus de la bande de valence a bien disparu mais cette densité d'états N_{ss} apparaît légèrement augmentée au voisinage de la bande de conduction. Cet effet d'un excès de phosphore au cours de la réalisation de structures MIS sur InP peut être considéré comme général car des résultats similaires ont été obtenus par T. Kobayashi *et al.*, bien qu'ils utilisent un processus différent basé sur la structure Al_2O_3 -InP préparée sous organo-phosphore en excès [13].

Pour séparer l'effet du prétraitement sous phosphore à 480°C et celui de la présence de phosphore pendant les premiers stades du dépôt d'alumine, nous avons supprimé le prétraitement. La courbe c (Fig. 3), qui correspond à la seule présence de la pression partielle de P pendant le dépôt d'alumine à 100°C , montre qu'une légère augmentation de la

Fig. 3. — Distributions approchées de la densité d'états d'interface obtenues à partir de la méthode de Terman : (a) échantillon de référence décapé HF ; (b) substrat d'InP prétraité sous pression partielle de phosphore à 480°C et dépôt d'alumine à 100°C (sous la même pression partielle de phosphore) ; (c) dépôt d'alumine à 100°C sous pression partielle de phosphore sans prétraitement du substrat d'InP à 480°C .

[Approximate density of state distributions obtained from Terman analysis : (a) HF treated reference sample ; (b) pretreatment of InP substrate in phosphorus partial pressure at 480°C and deposition of alumina at 100°C in the same P-overpressure ; (c) deposition of alumina at 100°C in P-overpressure without pretreatment of the InP substrate at 480°C .]

densité d'états N_{ss} réapparaît au voisinage de 1 eV au-dessus de la bande de valence par rapport au résultat associé au traitement complet (courbe b, Fig. 3) ; en revanche N_{ss} est plus faible au voisinage de la bande de conduction. Globalement le résultat est bien meilleur que celui associé au traitement de référence (courbe a, Fig. 3) ; on peut donc conclure qu'un excès de phosphore procure une protection efficace de la surface de l'InP contre les dégradations induites par le dépôt du diélectrique bien que le blocage du niveau de Fermi ne soit pas complètement supprimé.

Le nettoyage de la surface d'InP à haute température, sous pression partielle de P, débloque bien le niveau de Fermi. Une suppression de P pendant le dépôt du diélectrique constitue une bonne protection

de la surface de l'InP, en modifiant probablement les réactions nuisibles qui se produisent entre la surface de l'InP et l'alumine dès le début du dépôt.

4. Discussion générale et conclusion.

La présence d'un excès de phosphore au cours de certaines étapes des processus, notamment des processus sous vide, est favorable à la réalisation de structures MIS sur InP ayant de bonnes propriétés électriques mais, les résultats obtenus avec un élément de la colonne V comme l'arsenic, qui conduit à une surface plus stable que la surface initiale d'InP, semblent plus attractifs (cf. Fig. 2). Dans le cas du traitement arsenic sous ultra-vide, les atomes d'arsenic sont susceptibles de compenser les lacunes de phosphore existantes et éventuellement d'éliminer, pour les remplacer, les atomes de phosphore faiblement liés en surface [28]. On peut noter que l'effet d'un traitement de l'InP par pression partielle d'arsenic a été interprété récemment comme une recrois-

sance épitaxiale d'une surface d'InAs sur l'InP [29]. Le dépôt d'alumine sur un échantillon d'InP de référence pourrait conduire à une interface isolant-semiconducteur comportant non seulement les lacunes initiales de phosphore mais aussi des lacunes supplémentaires provoquées par l'action des molécules d'alumine sur les atomes de phosphore faiblement liés. Après un traitement par arsenic, les atomes d'arsenic étant plus fortement liés, les dégradations provoquées par le dépôt d'alumine sont notablement atténuées. La plupart de nos résultats ont été obtenus après dépôt d'alumine au canon à électrons dans un bâti à vide différent de celui du traitement arsenic. La surface traitée supporte donc sans inconvénient un retour à l'atmosphère. Cependant l'arsenic présent en surface est, dans ces conditions, en partie sous forme oxydée, ainsi que le montrent des résultats d'analyse XPS [30]. Une réalisation entièrement *in situ* permettrait d'apprécier d'une manière plus spécifique l'action de l'arsenic sur les propriétés électroniques des structures.

Bibliographie

- [1] LILE, D. L., COLLINS, D. A., MEINERS, L. G. and MESSICK, L., *Electron. Lett.* **14** (1978) 657.
- [2] LILE, D. L., *J. Vac. Sci. Technol.* **B 2** (1984) 496.
VIKTOROVITCH, P., *Le Vide, Les couches Minces* (supplément) n° 226, 213 (1985).
- [3] TAYLOR, M. J., LILE, D. L. and NEDOLUHA, A. K., *J. Vac. Sci. Technol.* **B 2** (1984) 522.
- [4] SAUTREUIL, B., VIKTOROVITCH, P. and BLANCHET, R., *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 2322.
- [5] MEINERS, L. G., *Thin Solid Films* **113** (1984) 85.
- [6] VAN VECHTEN J. A. and WAGER, J. F., *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 1956.
- [7] PANDE, K. P. and GUTIERREZ, D., *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 416.
- [8] FURUKAWA, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** (1984) 1157.
- [9] LUM, W. Y. and CLAWSON, A. R., *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 5296.
- [10] ANTYPAS, G. A., *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 64.
- [11] FARROW, R. F. C., *J. Phys.* **D 7** (1974) 2436.
- [12] ROBERTS, J. S., DAWSON, P. and SCOTT, G. B., *Appl. Phys. Lett.* **38** (1981) 905.
- [13] KOBAYASHI, T., ICHIKAWA, T., SAKUTA, K. and FUJISAWA, K., *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 3876.
- [14] SAWADA, T., ITAGAKI, S., HASEGAWA H., OHNO, H., *IEEE Trans. Electr. Devices* **ED 31** (1984) 1038.
- [15] JALAGUIER, E., JOSEPH, J., ROBACH, Y., HOLLINGER, G., BERGINAT, E., communication privée.
- [16] PANDE, K. P., FATHIMULLA, M. A., GUTIERREZ, D. and MESSICK, L., *IEEE Electr. Devices Lett.* **EDL 7** (1986) 407.
- [17] ROBACH, Y., JOSEPH, J., BERGINAT, E., COMMÈRE, B., HOLLINGER, G. and VIKTOROVITCH, P., à paraître dans *Appl. Phys. Lett.*
- [18] BLANCHET, R. and SANTINELLI, C., *J. Vac. Sci. Technol.* **A 4** (1986) 1948.
- [19] DAVIES, G. J., HECKINGBOTTOM, R., OHNO, H., WOOD, C. E. C. and CALAWA, A. R., *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 290.
- [20] CHENG, K. Y., CHO, A. Y., WAGNER, W. R. and BONNER, W. A., *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 1015.
- [21] BLANCHET, R., VIKTOROVITCH, P., CHAVE, J. and SANTINELLI, C., *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 76.
- [22] CHOUJAA, A., CHAVE, J., BLANCHET, R. et VIKTOROVITCH, P., brevet français n° 86 04647 (mars 1986).
- [23] CHAVE, J., SANTINELLI, C., BLANCHET, R. and VIKTOROVITCH, P., in *Insulating Films on Semiconductors*, edited by J. J. Simonne and J. Buxo (North-Holland, Amsterdam, 1986), p. 89.
- [24] BAILLY, B., Thèse (D.I.) Ecole Centrale de Lyon, France, Rapport n° 85-02 (1985).
- [25] SIBRAN, C., BLANCHET, R., GARRIGUES, M. and VIKTOROVITCH, P., *Thin Solid Films* **103** (1983) 211.
- [26] SPICER, W. E., CHYE, P. W., SKEATH, P. R., SU, C. Y. and LINDAU, I., *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 1422.
- [27] YAMAGUCHI, E., HIROTA, Y. and MINAKATA, M., *Thin Solid Films* **103** (1983) 201.
- [28] SANTINELLI, C., CHAVE, J., BLANCHET, R. and VIKTOROVITCH, P., 168th Electrochemical Society Meeting, Las Vegas, October 13-18 (1985).

- [29] MOISON, J. M., BENSOUSSAN, M. and HOUZAY, F.,
Phys. Rev. B **34** (1986) 2018.
- [30] Les analyses effectuées quelques heures après le traitement montrent que 85 % de l'arsenic est sous forme oxydée (G. Hollinger et E. Bergignat, communication privée). Ces résultats ont

été confirmés par ellipsométrie spectroscopique (M. Juvin, Thèse (D.I.) Ecole Centrale de Lyon, France, Rapport n° 85-08, 1985). Dans le cas du traitement arsenic chimique, les analyses XPS ont montré que pratiquement tout l'arsenic est sous forme oxydée.