Recuits, dans un réacteur d'épitaxie, de substrats InP sous atmosphère de PH₃, AsH₃ ou chlorure d'indium, suivis in situ par ellipsométrie

A. Bendraoui, Y. El Younoussi, Malo Cadoret

► To cite this version:

A. Bendraoui, Y. El Younoussi, Malo Cadoret. Recuits, dans un réacteur d'épitaxie, de substrats InP sous atmosphère de PH₃, AsH₃ ou chlorure d'indium, suivis in situ par ellipsométrie. *Revue de Physique Appliquée*, 1989, 24 (3), pp.351-356. 10.1051/rphysap:01989002403035100 . jpa-00246057

HAL Id: jpa-00246057

<https://hal.science/jpa-00246057>

Submitted on 1 Jan 1989

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
73.00

Recuits, dans un réacteur d'épitaxie, de substrats InP sous atmosphère de PH_3 , AsH_3 ou chlorure d'indium, suivis *in situ* par ellipsométrie

A. Bendraoui, Y. El Younoussi et M. Cadoret

L.P.M.C., U.A. CNRS 0796, Université Blaise Pascal-Clermont II, Les Cézeaux, B.P. 45, 63170 Aubière, France

(Reçu le 1^{er} juillet 1988, révisé le 4 octobre 1988, accepté le 22 novembre 1988)

Résumé. — Afin d'améliorer les transitoires dans la fabrication des hétérostructures par épitaxie en phase vapeur et d'étudier la faisabilité de dépôts couche par couche, l'état de surface de substrats InP a été contrôlé par suivi ellipsométrique *in situ* sous atmosphère de PH_3 , d' AsH_3 et d' InCl à diverses températures.

Abstract. — The aim of this study is to improve the quality of substrate surfaces used for epitaxy of heterostructures by H.V.P.E. in protecting them during transient periods between two deposits of different composition. InP substrate surfaces are controlled by ellipsometry *in situ* under PH_3 , AsH_3 or InCl atmosphere at various temperatures. This work will be useful to determine available conditions of deposit by monolayers.

La croissance d'hétérostructures à base de In, Ga, As, P par épitaxie en phase vapeur nécessite des changements de composition de la phase vapeur au-dessus du substrat InP qui produisent des transitoires souvent nuisibles à la qualité des interfaces du composant obtenu. Dans la conception des réacteurs, on s'attache à réduire ces temps de transition [1, 2], mais leur suppression n'est pas toujours possible. C'est pourquoi nous avons suivi par ellipsométrie *in situ* l'état de surface du substrat sous atmosphère contrôlée de phosphine, puis d'arsine et enfin de chlorure d'indium, et mis au point les processus de montée et de descente en température qui préservent le mieux l'intégralité de la surface. Les surfaces sont systématiquement observées au microscope optique avant et après chaque traitement. Ces études aideront également à la conception d'un réacteur pour la réalisation d'hétérostructures couche par couche dans des conditions optimales.

Description de l'appareillage utilisé.

Le réacteur utilisé pour l'ensemble des expériences est le premier réacteur construit au laboratoire [3] et qui comporte 3 zones de chauffage indépendant : zones source, homogénéisation et dépôt. Il est représenté schématiquement sur la figure 1.

Le chlorure est produit dans la zone source par barbotage de HCl dans l'indium liquide. Les hydru-

res sont introduits par un tube qui se termine dans la zone homogénéisation, en position réglable. Dans ce tube, la phosphine peut être pure, ou diluée dans l'hydrogène. L'arsine est distribuée à partir d'une bouteille où sa dilution est de 15 % dans l'hydrogène. Cette dilution peut être augmentée dans le tube d'amenée. Un gaz vecteur, hydrogène ou azote, balaie l'ensemble du réacteur de telle sorte que le débit total soit, selon les expériences, de 1 000 cc ou 2 000 cc min^{-1} .

Tous les essais ont été réalisés sur des substrats InP (100) désorientés de 3° ou 6° par rapport à $\langle 110 \rangle$.

L'ellipsomètre, monté sur le réacteur, mesure l'état de polarisation de la lumière réfléchie par le substrat. Le facteur de réflexion complexe ρ est sensible aux fonctions diélectriques et à l'épaisseur des couches traversées. Il s'exprime conventionnellement

$$\rho = \text{tg } \Psi e^{i\Delta}.$$

Pendant tout le temps que durent les expériences les valeurs de $\cos \Delta$ et $\text{tg } \Psi$ sont relevées, pour une longueur d'onde fixe de 3 880 Å de la lumière incidente. $\cos \Delta$ manifestant une plus grande amplitude de variation que $\text{tg } \Psi$, nous l'avons choisi pour repérer grâce à son tracé en temps réel sur l'écran de l'ordinateur, les changements d'état de surface associés aux conditions expérimentales. Par ailleurs, des

Fig. 1. — Réacteur d'épitaixie.

[Reactor for epitaxy.]

courbes spectroscopiques $\cos \Delta = f(E)$ entre $E = 1,6$ et 5 eV, effectuées à 20°C , 100°C , 200°C , 300°C , 400°C et 590°C [4] ont permis de choisir la longueur d'onde du flux incident pour laquelle $\cos \Delta$ est le moins sensible à la température.

Les diverses expériences antérieures [3-5] d'étude de surfaces InP sous atmosphère d'hydrogène, d'azote, de phosphine ou d'HCl, suivies par ellipsométrie, comparées entre elles et avec ce qui est connu du comportement thermodynamique d'InP [6-8] permettent d'établir pour cette longueur d'onde une relation entre les variations de $\cos \Delta$ et les changements d'état de surface :

- une diminution de $\cos \Delta$ traduit toujours une décontamination ;
- une augmentation de $\cos \Delta$ peut être le signe d'un dépôt qui se produit sur la surface, ou d'une rugosité pouvant aller jusqu'à la détérioration complète.

La distinction entre les deux se fait selon les critères suivants :

- un dépôt produit une variation de $\cos \Delta$ d'autant plus grande que la pression partielle du gaz qui l'a causé est plus grande ;
- l'augmentation de température, en permettant la désorption du dépôt, produit la diminution de $\cos \Delta$ et l'observation ultérieure du substrat au microscope exclut l'intervention d'une dégradation ;
- une rugosité ou attaque du substrat produit une augmentation de $\cos \Delta$ que le temps ou l'augmentation de température ne fait qu'accroître.

Etat de surface de InP (100) sous atmosphère de phosphine.

Une étude systématique du recuit d'InP sous pression partielle de phosphine introduite pure, réalisée

au laboratoire [4], a déjà montré qu'il suffisait de 1×10^{-3} atm. de phosphine pour empêcher la dégradation du substrat jusqu'à une température de 700°C de la zone dépôt. Dans ces conditions, il est nécessaire d'atteindre 650°C pour désorber les couches de contamination adsorbées sur le substrat pendant son nettoyage chimique ou son recuit thermique sous phosphine. Le spectre ellipsométrique du substrat réalisé dans le réacteur après le traitement thermique a montré qu'il était dans un état propre à recevoir un dépôt épitaixie [4].

Par ailleurs, nous avons montré [8] que le rendement de décomposition de la phosphine en espèces P_2 et P_4 est fonction de la vitesse avec laquelle les molécules circulent dans le réacteur. Pour des pressions partielles identiques d'introduction de l'hydruure, la dilution de la phosphine dans l'hydrogène à l'intérieur de son tube d'amenée diminue ce rendement. La composition de la phase vapeur au-dessus du substrat peut donc être différente selon que la phosphine est introduite pure ou diluée dans son tube d'amenée.

Pour cette raison, nous avons repris des expériences de recuit d'InP sous phosphine « diluée », donc à pression partielle plus élevée en PH_3 non décomposé.

La surface « propre » est alors obtenue en introduisant une pression de 2×10^{-3} atm. de phosphine. La figure 2 représente l'évolution de $\cos \Delta$ en fonction de la température. La figure 3 rend compte de la vitesse à laquelle a été effectuée la montée en température. On note sur ces figures l'apparition d'un dépôt vers 200°C qui s'évapore progressivement à partir de 450°C . Le départ d'oxyde se manifeste par une seconde diminution du $\cos \Delta$ vers 560°C . A 650°C , une modification de l'état de surface intervient, très lente, déjà observée par

Fig. 2. — Cos Δ en fonction de la température. $P_{\text{PH}_3} = 2 \times 10^{-3}$ atm.

[Cos Δ = f(T). $P_{\text{PH}_3} = 2 \times 10^{-3}$ atm.]

d'autres auteurs [9, 10] et attribuée à un recuit progressif des défauts induits dans le matériau par la procédure de polissage. Nous constatons de fait qu'il existe une très légère modification de l'indice du

substrat, qu'on ne peut percevoir à l'échelle de la figure 3. Cette variation d'indice est décelable (Fig. 2) lorsqu'on maintient pendant 30 min le profil thermique utilisé dans le réacteur pour le dépôt homoépitaxial d'InP : 740 °C en zone source, 800 °C en zone homogénéisation et 650 °C en zone dépôt. La température est ensuite ramenée progressivement à 20 °C et cos Δ diminue alors régulièrement.

Les courbes spectroscopiques réalisées à 20 °C après ce traitement ne sont identiques entre elles que dans le cas optimum d'un recuit effectué sous une atmosphère de 2×10^{-3} atm. de phosphine. Dans ce cas, elles se superposent à celle obtenue après recuit sous phosphine introduite pure à une pression de 1×10^{-3} atm. [4].

La figure 4 récapitule les valeurs des indices n et k déterminées sur un tel substrat en fonction de l'énergie du faisceau incident. Ces indices sont voisins de ceux publiés par Aspnes et Studna [11].

Fig. 3. — Cos Δ en fonction du temps. $P_{\text{PH}_3} = 2 \times 10^{-3}$ atm.

[Cos Δ = f(t). $P_{\text{PH}_3} = 2 \times 10^{-3}$ atm.]

Fig. 4. — Indices n et k de InP recuit sous phosphine.

[n and k indexes of InP after annealing under a partial pressure of phosphine.]

Recuit d'InP sous arsine.

L'arsine est utilisé pour stabiliser la surface d'InP dans toutes les croissances de composés arseniés sur InP. On suppose que les atomes arsenic prennent la place des atomes phosphore qui s'évaporent [12]. L'utilisation d'arsine au lieu de phosphine pour les procédures de recuit pourrait dans certains cas simplifier les manipulations aussi nous avons repris une étude identique à celle conduite avec la phosphine.

L'arsine, comme la phosphine, subit une décomposition thermique dans le réacteur. Nous avons montré [13] que conformément aux mesures de Den Baars *et al.* [14], le rendement de pyrolyse de l'arsine est voisin de 1. Cependant, le calcul des sursaturations donnant lieu à des croissances de InGaAs par épitaxie [2] fait apparaître que l'équilibre entre les espèces As_2 et As_4 dans la phase vapeur n'est pas toujours atteint au niveau du substrat. Ainsi, un profil thermique du réacteur identique à celui décrit dans le paragraphe précédent conduit à une pression partielle en As_4 au-dessus du substrat supérieure à celle qui existe si la température de la zone centrale est abaissée à 300 °C. Dans ce dernier cas, bien que la température de la zone dépôt soit toujours de 650 °C, l'espèce As_2 est majoritaire.

Nous avons donc fait varier systématiquement les conditions d'étude de l'état de surface de InP en présence de composés d'arsine :

— variations des pressions d'introduction de l'arsine, de $1,5 \times 10^{-3}$ atm. jusqu'à $1,8 \times 10^{-5}$ atm. ;

— changement de profil thermique pour choisir la nature de l'espèce majoritaire au niveau du substrat, As_2 ou As_4 .

L'introduction de $1,5 \times 10^{-3}$ atm. d'arsine conduit toujours à une perturbation du substrat, détectée à l'ellipsométrie pendant la montée en température et correspondant à un dépôt de cristaux

en agrégats visibles au microscope optique après refroidissement. Ce dépôt, de densité décroissante en même temps que le débit d' AsH_3 , persiste jusqu'à une pression partielle d'entrée d'arsine de $2,25 \times 10^{-5}$ atm. Une pression partielle de $1,8 \times 10^{-5}$ atm. est insuffisante pour stabiliser la surface en espèce V : il se forme des cristallites d'indium sur le substrat refroidi. Aucun des résultats obtenus, à haute ou basse température de la zone centrale, n'a donc été satisfaisant.

Nous avons alors modifié le mode opératoire en le rendant conforme aux exigences d'une croissance d'hétérostructure de couches successives InP et InGaAs. La montée du substrat en température est effectuée sous pression de phosphine à 2×10^{-3} atm. conformément aux résultats du paragraphe précédent, et l'arsine est introduite uniquement quand le substrat a atteint la température de 650 °C.

L'état de surface souhaité, exempt de dépôt comme de figures d'attaque, a été obtenu pour des pressions d'arsine de $3,6 \times 10^{-5}$ atm. et $1,5 \times 10^{-4}$ atm. Les variations de $\cos \Delta$, comparables à celles décrites pour les recuits sous phosphine, permettent de mettre en évidence que sous pression partielle de $1,5 \times 10^{-4}$ atm. d'arsine, un dépôt a lieu peu après l'introduction de l'arsine, qui se réévapore complètement à profil haut de température (Fig. 5) et persiste à profil bas lorsque As_2 est majoritaire.

En comparant les résultats obtenus sous atmosphère de phosphine et d'arsine, nous pouvons conclure que la stabilité de la surface est maintenue par une pression d'arsine 30 fois plus faible que celle de phosphine.

Recuit d'InP sous atmosphère de chlorure d'indium.

Plusieurs études ont déjà montré que la réaction de déchloruration en surface des semi-conducteurs III-V était lente et conditionnait la vitesse de croissance [15-16]. Il paraissait donc envisageable de stabiliser

Fig. 5. — $\cos \Delta$ en fonction du temps. $P_{PH_3} = 2 \times 10^{-3}$ atm. ; $P_{AsH_3} = 1,5 \times 10^{-4}$ atm.

[$\cos \Delta = f(t)$. $P_{PH_3} = 2 \times 10^{-3}$ atm. $P_{AsH_3} = 1,5 \times 10^{-4}$ atm.]

la surface sous chlorure. Par ailleurs, l'élimination du carbone adsorbé sur la surface pendant le nettoyage chimique n'a été efficace jusqu'ici que par un bombardement ionique assez destructeur ou par décapage par PCl₃ [17] ou AsCl₃ [18].

Nous avons cherché à associer les deux effets au cours des recuits sous InCl.

Pour ces expériences, le mode opératoire retenu a été le suivant : la température est montée d'environ 25 °C/min en maintenant la zone source à une température plus élevée que celle du dépôt. Pendant 5 à 15 min, le profil de température est maintenu à 650 °C en zone source, 800 °C au centre et 640 °C en zone dépôt. Pendant le retour à l'ambiante, on veille à ce que la source soit toujours à température plus basse que le substrat.

Ainsi, en début d'expérience, le rendement de la réaction

est très faible, et la phase gazeuse au-dessus du substrat contient essentiellement de l'acide chlorhydrique dilué dans le gaz vecteur. Ensuite on cherche à ce que la production d'InCl protège le substrat par des couches de chlorures. Au refroidissement le renversement du gradient de température a pour but de désorber du substrat les couches excédentaires déposées.

Le domaine des pressions partielles d'InCl exploré s'étend de 2 × 10⁻³ atm. à 5 × 10⁻² atm. pendant la durée de stabilisation en température. Le gaz vecteur est de l'hydrogène. En dessous d'une pression partielle de 2 × 10⁻² atm., des cristallites d'indium sont visibles sur le substrat observé après traitement au microscope optique.

Lorsque HCl arrive sur le substrat à basse température le signal ellipsométrique réagit instantanément par une diminution de cos Δ.

Pour vérifier que ce phénomène correspond à un décapage du substrat qui n'attaque pas InP, nous avons procédé à une série d'expériences à 25 °C : l'introduction de HCl sous une pression de 2 × 10⁻² atm. pendant des périodes de durée croissante produit les effets récapitulés dans le tableau suivant :

Temps de passage	Sens de variation cos Δ	Observation de la surface après traitement
≤ 2 min 4 min 11 min	décroissante croissante croissante	poli optique légèrement voilée rugueuse-attaquée

Les figures 6 et 7 représentent au cours d'une expérience de recuit l'évolution de cos Δ respectivement en fonction de la température du substrat et du

Fig. 6. — Cos Δ en fonction de la température. P_{InCl} = 2 × 10⁻³ atm.
[Cos Δ = f (T). P_{InCl} = 2 × 10⁻³ atm.]

Fig. 7. — Cos Δ en fonction du temps. P_{InCl} = 2 × 10⁻³ atm.
[Cos Δ = f (t). P_{InCl} = 2 × 10⁻³ atm.]

temps pour une pression partielle d'InCl de 2×10^{-3} atm. Les mêmes phénomènes, d'amplitude variable, sont observés sur ces types de courbes au cours de chaque expérience. Le décapage *in situ* par HCl à basse température se manifeste par une diminution de $\cos \Delta$. Puis jusqu'à 440 °C, l'augmentation de $\cos \Delta$ est très lente. A cette température le rendement de la réaction (1) devient important et un dépôt de chlorures se produit rapidement, suivi d'une réévaporation entre 520 °C et 640 °C (Figs. 6 et 7).

Le phénomène d'augmentation de $\cos \Delta$ à 650 °C, déjà remarqué pendant les recuits sous phosphine ou arsine, se présente là avec une amplitude 4 fois plus grande. L'observation au microscope après refroidissement révèle l'existence de cristallites d'indium dont les atomes ont pu recouvrir le substrat à ce moment. Sous pression partielle de 2×10^{-2} atm., l'observation ne permet de déceler ni figures d'attaque, ni dépôt, et tous les phénomènes révélés par ellipsométrie étaient de moindre amplitude.

Notons que la pression partielle d'InCl permettant la stabilisation de la surface est celle pour laquelle

nous avons mesuré les plus fortes vitesses de croissance [8] de l'InP.

En remplaçant l'hydrogène par l'azote comme gaz vecteur, les chlorures déposés à partir de 550 °C ne se désorbent pas complètement. La réaction de déchloruration de la surface par l'hydrogène intervient donc bien dans ce processus de traitement.

Conclusion.

La caractérisation des dépôts observés dans les divers cas nécessite l'utilisation de plusieurs méthodes complémentaires d'analyse, ellipsométrie, caractérisation Auger, microsonde de Castaing. Ces méthodes sont actuellement mises en œuvre au laboratoire.

A ce jour, l'étude a permis de mettre au point les processus de recuit et de protection de substrats InP sous atmosphère d'hydrures. Elle ouvre des perspectives intéressantes pour l'utilisation de chlorures comme agents de protection des substrats.

Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat DRET No. 87.119.

Bibliographie

- [1] BEUCHET G., BONNET M., THÉBAULT P. and DUCHÉMIN J. P., *J. Cryst. Growth* **57** (1982) 379.
- [2] LASSALLE F., Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Clermont II (24.03.87).
- [3] GAUTARD D., Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Clermont II (18.10.84).
- [4] GAUTARD D., LAPORTE J. L., CADORET M. and PARISSET C., *J. Cryst. Growth* **71** (1985) 125.
- [5] ERMAN M., Thèse de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 (01.12.86).
- [6] CHO A. Y., *Thin Solid Films* **100** (1983) 291.
- [7] SHAW D. W., *J. Phys. Chem. Solids* **36** (1975) 111.
- [8] HARROUS M., LAPORTE J. L., CADORET M., PARISSET C. and CADORET R., *J. Cryst. Growth* **83** (1987) 279.
- [9] TROCHUT S., Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (27.02.86).
- [10] HOTTIER F., THEETEN J. B., *Acta Electronica* **21** (1978) 234.
- [11] ASPNES D. E., STUDNA A. A., *Phys. Rev. B* **27** (1983) 985.
- [12] BLANCHET R., VIKTOROVITCH P., CHOUJAA A., CHAVE J., Le vide et les couches minces (23-24.04.86) 177.
- [13] HARROUS M., CHAPUT L., BENDRAOUI A., CADORET M., PARISSET C. and CADORET R., *J. Cryst. Growth*, **92** (1988) 423.
- [14] DEN BAARS S. P., MAA B. Y., DAPKUS D., DANNER A. D. and LEE H. C., *J. Cryst. Growth* **77** (1986) 188.
- [15] CADORET R. and CADORET M., *J. Cryst. Growth* **31** (1975) 142.
- [16] JONES K. A. and TU T. W., *J. Cryst. Growth* **70** (1984) 127.
- [17] CHEVRIER J., HUBERT A. M. and LINH N. T., *J. Cryst. Growth* **54** (1981) 369.
- [18] LYONS M. H., FACTOR M. H. and MOSS R. H., *J. Cryst. Growth* **66** (1984) 269.