

ETUDE DES OXYDES ANODIQUES OBTENUS SUR InP PAR CORRELATION DE SPECTRES XPS ET ELLIPSOMETRIQUES

Reçu le 20/07/2002– Accepté le 10/11/2003

Résumé

La caractérisation des propriétés physico-chimiques de la surface du phosphure d'indium (InP) par spectroscopie de photoélectron (XPS) combinée à l'ellipsométrie spectroscopique présente des avantages appréciables.

L'oxyde anodique inhomogène (de structure complexe) obtenu sur InP constitue un exemple d'étude très intéressant qui met en évidence les possibilités qu'offrent ces deux méthodes. Si l'ellipsométrie spectroscopique (méthode non destructive) est un moyen de caractérisation très puissant, l'exploitation des spectres mesurés nécessite l'utilisation de modèles bien adaptés pour extraire l'information. Ce travail a permis d'étudier la nature complexe de l'oxyde électrochimique obtenu sur InP. Les résultats obtenus permettront une meilleure compréhension du comportement des composants électroniques à base de phosphure d'indium.

Mots clés: InP, oxyde anodique, ellipsométrie, XPS.

Abstract

The characterization of physico-chemical properties of indium phosphide surface by X photon spectroscopy combined with spectroscopic ellipsometry presents notable advantages.

The inhomogeneous anodic oxide obtained on InP is an interesting sample for study. This work contributes to the highlighting of the possibilities provided by these two methods. If spectroscopic ellipsometry (non destructive) is a powerful method of characterization, the exploitation of measured spectra requires adapted models for extracting information. This research has led to the study of very complex nature of electrochemical oxide obtained on InP. These results will allow a better understanding of the comportment of InP devices.

Keywords: InP, anodic oxide, ellipsometry, XPS.

A. MAHDJOUR
LSSEMF
centre universitaire
O.E.Bouaghi Algérie

ملخص

إن تشخيص الخواص الفيزيائية-الكيميائية لسطح فوسفيد الإنديوم (InP)، باستعمال المطيافية الالكترونية لفوتونات سينية (XPS) والإلييسوميترية (ellipsométrie)، ذو فوائد معتبرة.

يعتبر الأكسيد المهبطي غير المتجانس، ذو التشكيلة المعقدة، مثالا جيدا للدراسة يبرز الامكانيات المتعددة لهتين الطريقتين. إذا كانت إلييسوميترية الطيفية وسيلة جيدة للتشخيص، فإن استخلاص المعلومات من القياسات يتطلب استعمال نماذج حسابية محكمة التصميم. توصلنا من خلال هذا العمل إلى دراسة مفصلة لطبيعة الأكسيد المحصل عليه بطريقة كهروكيميائية على سطح InP. تسمح هذه المعلومات بفهم أعمق لتصرف العناصر الالكترونية التي يتم تصنيعها على سطح فوسفيد الإنديوم.

الكلمات المفتاحية: فوسفيد الإنديوم، أكسيد مهبطي، إلييسوميترية، XPS.

Le Phosphure d'Indium (InP) est l'un des semiconducteurs composés LIII-V présentant le plus d'intérêt pour l'Optoélectronique, la microélectronique et les hyperfréquences (Substrat semi-isolant, Gap direct, grande mobilité électronique, possibilité d'obtention de matériaux ternaires et quaternaires à gap variable ...) [1-3]. La caractérisation de l'état de surface est indispensable pour maîtriser le processus de fabrication de tels composants. La spectroscopie XPS (ou ESCA) et l'ellipsométrie spectroscopique (toutes deux non destructives) sont très largement utilisées pour ce genre d'étude et donnent de très bons résultats [2-6]. Contrairement au Silicium, le phosphure d'Indium (InP), comme tous les semiconducteurs composés, présente à sa surface une large gamme d'oxydes (In_2O_3 , $InPO_4$, P_2O_5 ...) plus ou moins stables, de composition et de propriétés variables selon le traitement subi par la surface. L'oxydation thermique forme un mélange de In_2O_3 et de $InPO_4$ (proche de $InPO_4$ à température inférieure à 350°) [7]. L'oxydation chimique dans HNO_3 chaud ainsi qu'un traitement sous atmosphère riche en oxygène sous UV donnent des polyphosphates proches de $In(PO_3)_3$ [4]. L'oxydation anodique (électrochimique) utilisée avec succès sur le Silicium et l'Arséniure de Gallium (GaAs) [8] permet un bon contrôle de l'oxydation et un large éventail sur les paramètres d'oxydation :

- nature de l'électrolyte (H_2O , Méthanol, Acides, bases ...),
- mode d'oxydation (à tension ou à courant constant),
- lumière blanche ou UV, etc.

Dans la cellule d'oxydation, le semiconducteur constitue l'anode alors que la cathode est généralement en Platine.

Nous avons choisi pour cette étude l'oxyde anodique afin de mettre en évidence les différentes possibilités que présente la caractérisation croisée XPS / Spectroellipsométrie.

La difficulté d'une telle étude réside dans l'exploitation des spectres ellipsométriques en réalisant des modèles théoriques permettant d'extraire l'information.

1- MODELE THEORIQUE

Se référant à des études précédentes [5,7], on sait que l'oxyde inhomogène obtenu sur InP peut être formé de mélanges de plusieurs composés tels que : In_2O_3 , InPO_4 , P_2O_5 , $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, etc.

Pour simuler le comportement optique d'un tel système, on utilise la théorie des milieux stratifiés [9]. Entre le milieu ambiant et le substrat (milieux supposés semi-infinis) l'oxyde est subdivisé en N strates (Fig.1) d'épaisseurs d_j et d'indice de réfraction $\tilde{n}_j = n_j - ik_j$ déterminé en utilisant l'approximation des milieux effectifs (EMA) de Bruggeman [10] à partir des indices $\tilde{n}_A = n_A - ik_A$ et $\tilde{n}_B = n_B - ik_B$ des oxydes connus (In_2O_3 , InPO_4 , P_2O_5 , $\text{In}(\text{PO}_3)_3$) :

$$f_A \frac{\tilde{n}_A^2 - \tilde{n}_j^2}{\tilde{n}_A^2 + 2\tilde{n}_j^2} + f_B \frac{\tilde{n}_B^2 - \tilde{n}_j^2}{\tilde{n}_B^2 + 2\tilde{n}_j^2} = 0, \quad \text{avec } f_A + f_B = 1$$

f_A et f_B sont les fractions volumiques de chaque composé.

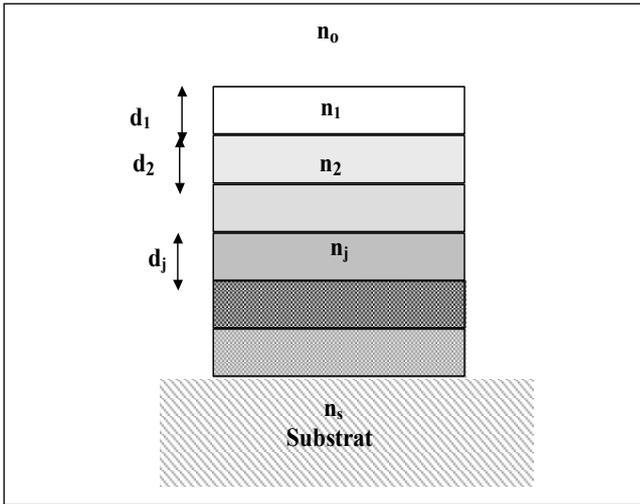


Figure 1: Oxyde anodique modélisé en milieu stratifié sur substrat d'InP.

Le calcul des paramètres ellipsométriques mesurables (Ψ, Δ) sera effectué pour chaque longueur d'onde λ (entre 240 et 700 nm) en utilisant la méthode des matrices caractéristiques [10] qui présente l'avantage d'une formulation mathématique très simple.

Chaque couche est représentée par une matrice caractéristique M_j donnée par :

$$M_j = \begin{bmatrix} \cos \beta_j & p_j^{-1} \sin \beta_j \\ ip_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{bmatrix}$$

β_j est le déphasage dû à la $j^{\text{ème}}$ sous couche :

$$\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_j d_j \cos \theta_j$$

\tilde{n}_j et d_j sont l'indice complexe et l'épaisseur de la $j^{\text{ème}}$ sous couche, θ_j est l'angle d'incidence dans la sous-couche j , déterminé en utilisant la loi de Snell-Descartes :

$$\tilde{n}_j \sin \theta_j = n_0 \sin \theta_0$$

Pour la polarisation S ou TE :

$$p_j = \tilde{n}_j \cos \theta_j$$

Pour la polarisation P ou TM :

$$p_j = \frac{\tilde{n}_j}{\cos \theta_j}$$

Les matrices M_j de $j=1$ jusqu'à N représentent l'oxyde anodique (rugosité comprise).

M_0 représente le milieu ambiant:

$$M_0 = \frac{1}{2p_0} \begin{pmatrix} p_0 & -1 \\ p_0 & 1 \end{pmatrix}$$

M_s représente le substrat :

$$M_s = \begin{pmatrix} 1 \\ p_s \end{pmatrix}$$

La relation entre le champ incident et réfléchi sera donnée par :

$$\begin{pmatrix} E_r \\ E_i \end{pmatrix} = \frac{1}{2p_0} \begin{pmatrix} p_0 & -1 \\ p_0 & 1 \end{pmatrix} \prod_{j=1}^N \begin{pmatrix} \cos \beta_j & i \frac{\sin \beta_j}{p_j} \\ ip_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ p_s \end{pmatrix}$$

Le coefficient de réflexion sera calculé selon le type de polarisation comme suit :

$$r_s = \left(\frac{E_r}{E_i} \right)_S \quad \text{polarisation S (ou TE)}$$

$$r_p = \left(\frac{E_r}{E_i} \right)_P \quad \text{polarisation P (ou TM)}$$

Les paramètres ellipsométriques (Ψ_{TH}, Δ_{TH}) se déduisent de la relation :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tg \Psi_{TH} \cdot \exp(\Delta_{TH})$$

Plusieurs variantes peuvent être proposées pour simuler le système InP/Oxyde. La plus simple consiste à considérer l'oxyde comme étant une seule couche homogène. Cette approche n'est généralement pas suffisante. Des modèles à deux ou trois couches seront proposés. Dans tous les cas la détermination des paramètres physiques désirés (épaisseurs, indices de réfraction, composition chimique, etc.) n'est pas accessible directement. On doit donc passer par des méthodes itératives de minimisation de fonctions d'erreur, généralement de la forme :

$$f = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Psi_{EXP} - \Psi_{TH})^2 + (\Delta_{EXP} - \Delta_{TH})^2$$

(Ψ_{EXP}, Δ_{EXP}) représentent les N couples de valeurs expérimentales relevées pour les longueurs d'ondes comprises entre 240nm et 700nm.

2- DETAILS EXPERIMENTAUX

Le substrat d'InP (100) non-intentionnellement dopé, de type N ($N_d < 10^{16} / \text{cm}^3$) est nettoyé au trichloréthylène chaud puis au méthanol avant décapage au HF à 40% pendant 1min pour obtenir l'oxyde résiduel le plus mince (1 à 2 nm) [11].

L'oxydation anodique est effectuée sous éclairage intense (Lampe à incandescence 150W) dans un électrolyte composé d'acide orthophosphorique H_3PO_4 dilué à 3% (pH=2) mélangé à du propylène glycol dans les proportions 1 : 2. L'oxydation commence à courant constant (densité : 0.2 mA/cm^2), la tension aux bornes de la cellule d'oxydation croît linéairement avec le temps (5.8 V/min) jusqu'à 20 V. Nous basculons alors le source-mètre Keithley en mode potentiostatique pour éviter la phase de saturation de l'oxydation. Le courant décroît alors rapidement pour s'annuler.

On obtient ainsi un oxyde d'environ 25 nm ce qui donne une vitesse de croissance de 6.5nm/min. L'épaisseur est mesurée par ellipsométrie monochromatique (voir paragraphe suivant). L'oxyde est ensuite dissout progressivement dans une solution HF diluée à 0.01% en relevant à différentes étapes des spectres XPS et ellipsométriques.

3- RESULTATS ET DISCUSSION

3.1- Ellipsométrie monochromatique

Un ellipsomètre Rudolph 436 utilisant un laser He-Ne (632.8 nm) à 70° d'incidence permet de relever des couples de mesures ellipsométriques (Ψ_{EXP}, Δ_{EXP}) à différentes étapes de dissolution. Un modèle mono-couche permet d'exploiter ces mesures en déterminant l'épaisseur et l'indice de réfraction en supposant l'oxyde transparent à cette longueur d'onde [7,10]. Une première évaluation du couple (épaisseur, indice) se fait à partir d'abaques $\Delta = f(\Psi)_{n,d}$ puis un programme de minimisation d'erreur permet d'affiner les valeurs prédéfinies. Le tableau 1 regroupe les résultats obtenus.

Temps de dissolution (mn)	Psi (°)	Delta (°)	Epaisseur (nm)	Indice
0	14.721	104.26	22.5	1.73
0.25	14.323	106.80	21.5	1.72
0.50	14.075	107.86	20.8	1.70
1	13.391	111.73	18	1.68
1.50	12.833	114.28	17.5	1.65
2	12.688	115.13	17	1.64
3	12.293	117.14	15.9	1.64

Tableau 1: Ellipsométrie monochromatique – Suivi de dissolution de l'oxyde anodique.

La figure 2 montre le profil de dissolution de l'oxyde anodique qui présente deux vitesses de dissolution distinctes :

- L'oxyde superficiel (5 nm environ) se dissout très vite (5 à 7 nm/min).

- L'oxyde interfacial plus épais (20 nm environ) se dissout moins vite (1 à 1.5 nm/min).

L'oxyde est donc effectivement inhomogène en volume. Ce résultat préliminaire sera élucidé par les mesures XPS et l'analyse des spectres ellipsométriques.

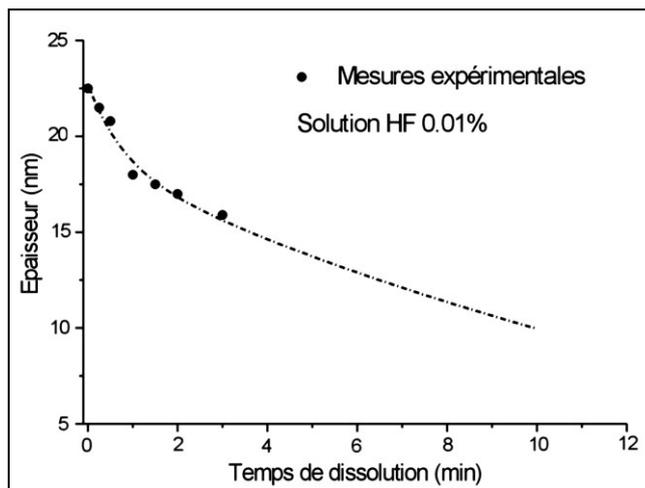


Figure 2: Profil de dissolution de l'oxyde anodique.

3.2- Résultats XPS

Un spectromètre Hewlett-Packard 5950 à source RX ($\text{AlK}\alpha$) couvrant la gamme 0-1000eV d'énergie cinétique, a été utilisé pour relever deux spectres :

Le premier caractérise l'oxyde en surface juste après oxydation (l'épaisseur de pénétration des RX étant évaluée à 50Å).

Le second caractérisant l'oxyde interfacial, a été relevé après dissolution de la couche superficielle de l'oxyde (2min dans une solution HF diluée à 0.01%).

L'analyse basée sur les niveaux de cœur O_{1s} , In_{3d} , P_{2p} ainsi que la forme des spectres de bandes de valence a révélé les résultats suivants :

1- L'oxyde superficiel riche en Indium ($\text{InP}_{0.4}\text{O}_{10}$) présente un spectre de bande de valence à trois pics, typique de InPO_4 , sauf que la forte concentration d'indium et d'oxygène préconise la présence de $\text{In}(\text{OH})_3$, forme hydratée de In_2O_3 .

La figure 3 illustre bien ce fait, l'oxyde superficiel fortement hydraté, étant probablement un mélange de InPO_4 et $\text{In}(\text{OH})_3$. Ce résultat est en accord avec ceux de Sumathi *et al.* [12].

2- L'oxyde interfacial riche en Phosphore ($\text{InP}_{4.7}\text{O}_{13}$) présente un spectre de bande de valence (Fig.4) semblable à celui des phosphates condensés $\text{In}(\text{PO}_3)_3$.

On remarque cependant que la stœchiométrie n'est pas respectée. Certains auteurs attribuent cela au fait que des radicaux (PO_3) peuvent être partiellement remplacés par des radicaux PO_4 [11].

3.3- Ellipsométrie spectroscopique

Des spectres ellipsométriques ont été relevés juste après oxydation anodique, et après dissolution de la couche superficielle riche en indium.

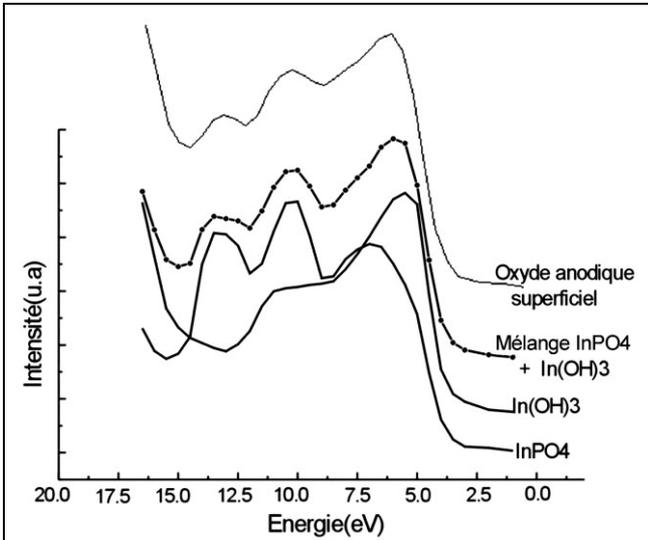


Figure 3: Bande de Valence de l'oxyde anodique superficiel comparée à celles des étalons InPO_4 et In(OH)_3 .

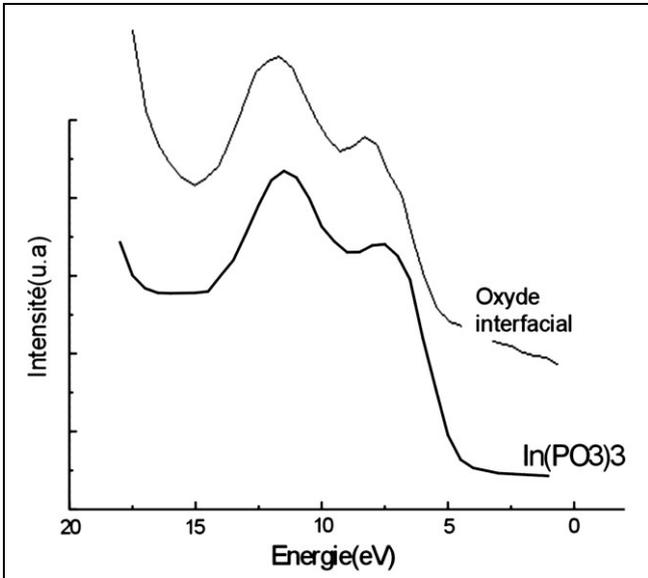


Figure 4: Bande de Valence de l'oxyde interfacial comparée à celle de l'étalon $\text{In(PO}_3)_3$.

En se basant sur les résultats XPS, le système InP/oxyde anodique a été modélisé pour les deux cas de figure:

1- **InP/Oxyde interfacial :**

L'oxyde interfacial étant proche du polyphosphate $\text{In(PO}_3)_3$, un modèle à deux strates permet de simuler le comportement optique d'une telle structure:

InP/ rugosité / $\text{In(PO}_3)_3$

La couche de rugosité est formée d'InP et d' $\text{In(PO}_3)_3$ dans des proportions proches de 50%. Un programme de minimisation d'erreur a permis d'estimer les épaisseurs des deux couches :

- 17 nm pour $\text{In(PO}_3)_3$
- 2.2 nm de rugosité

ainsi que la composition de la couche rugueuse : 55% de $\text{In(PO}_3)_3$ pour 45% InP.

La figure 5 permet de comparer les courbes $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ théoriques, tracés à partir de ces résultats, aux

spectres ellipsométriques expérimentaux.

Il apparaît donc clairement que les courbes théoriques et expérimentales concordent bien, ce qui valide notre modèle et confirme les résultats XPS.

D'autres spectres ellipsométriques relevés à différentes étapes de dissolution montrent que l'oxyde interfacial est pratiquement homogène et reste proche de $\text{In(PO}_3)_3$.

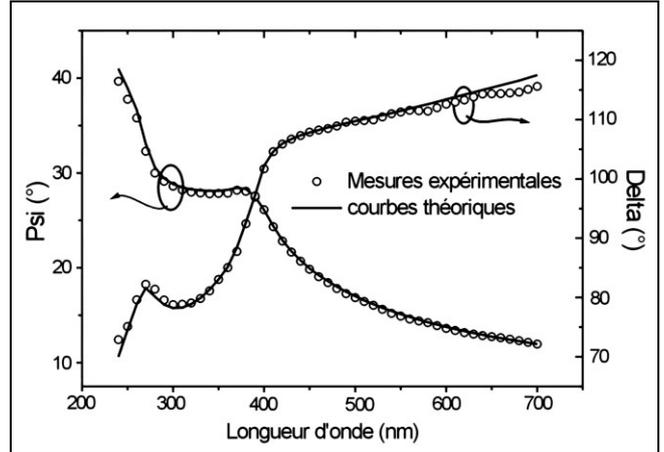


Figure 5: Spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux de l'oxyde interfacial.

2- **InP / Oxyde anodique entier :**

Pour mettre en évidence la nature inhomogène en profondeur de l'oxyde, un modèle à trois strates est proposé :

InP/ rugosité / $\text{In(PO}_3)_3$ / (InPO_4 + In(OH)_3)

Les paramètres de la couche de rugosité étant définis, nous avons utilisé notre programme de minimisation pour déterminer les épaisseurs des deux strates restantes ainsi que la composition de l'oxyde superficiel. On obtient :

- 18.3 nm de $\text{In(PO}_3)_3$.
- 4 nm d'oxyde riche en indium en surface.
- l'oxyde superficiel est composé de 73% de In(OH)_3 et 27% de InPO_4 .

Les courbes théoriques calculées à partir de ces paramètres ainsi que les spectres ellipsométriques et expérimentaux sont illustrés dans la figure 6.

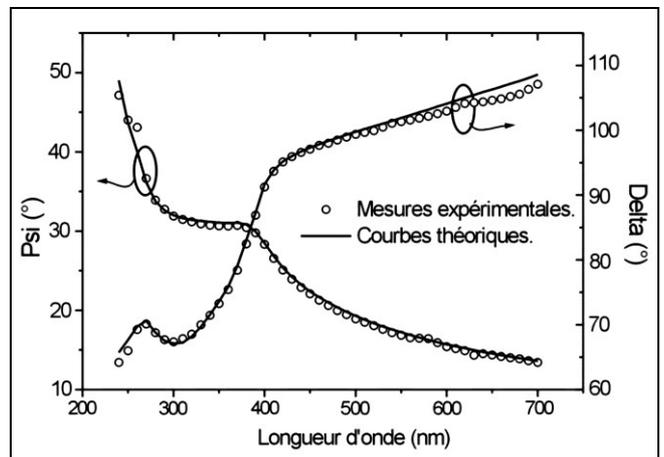


Figure 6: Spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux de l'oxyde anodique entier.

Nous constatons donc encore une fois que les courbes $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ théoriques et expérimentales concordent bien. Le modèle proposé est donc bien validé et confirme les résultats XPS.

L'inhomogénéité en volume de l'oxyde anodique a été déjà mentionnée dans plusieurs travaux [7,8,11]. Elle est certainement liée à la présence du champ électrique pendant l'oxydation. L'indium (plus électropositif) migre vers la surface (par un processus lacunaire) pour s'oxyder. L'oxyde formé s'hydrate et se dissout partiellement. Le phosphore (plus électronégatif) sera attiré vers l'interface pour former le polyphosphate riche en phosphore [11].

3.4- Indices de réfraction et d'extinction

La détermination des indices optiques $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ est accessible à partir des mesures ellipsométriques. Les indices optiques de l'oxyde entier et ceux de l'oxyde interfacial sont représentés dans la figure 7.

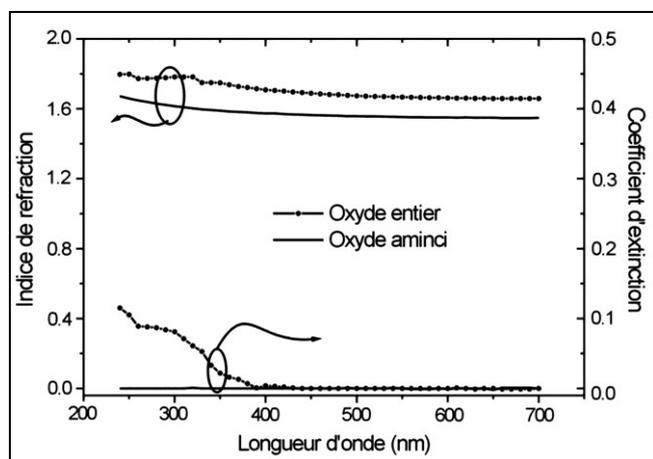


Figure 7: Indices optiques des oxydes anodiques.

Ces courbes montrent clairement la différence entre les deux types d'oxydes :

- Le polyphosphate interfacial est complètement transparent sur toute la gamme de longueurs d'ondes; sa bande interdite dépasse donc les 5.2eV.

- En présence de $\text{In}(\text{OH})_3$, l'oxyde devient absorbant vers 400nm, ce qui donne une estimation de sa bande interdite (3.1eV). Ces résultats sont parfaitement en accord avec les données publiées sur ces oxydes [7,11].

CONCLUSION

Le modèle théorique proposé a permis d'exploiter les spectres ellipsométriques par corrélation avec les résultats

XPS. Cela a permis de caractériser sans ambiguïté l'état de surface de l'InP oxydé anodiquement. L'oxyde ainsi obtenu de 22.3nm d'épaisseur est inhomogène en volume. Il est composé:

- d'une couche superficielle peu épaisse (4nm), riche en indium fortement hydratée, formée de InPO_4 et de $\text{In}(\text{OH})_3$. Cette couche d'oxyde absorbe les photons de longueur d'onde inférieure à 400nm, ce qui concorde avec la valeur de la bande interdite de In_2O_3 (3.1eV).

- d'un polyphosphate condensé non stœchiométrique proche de $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, épais (18.3nm), complètement transparent sur toute la gamme de longueurs d'ondes utilisées, ce qui préconise une bande interdite supérieure à 5.2eV.

- d'une couche de rugosité à l'interface (2.2nm) légèrement supérieure à celle de la surface initiale, polie et décapée au HF (1 à 2nm). Ces informations contribueront certainement à une meilleure compréhension du comportement des composants électroniques à base de phosphore d'indium.

Remerciements:

Je tiens à remercier le Dr M.P.Besland ainsi que le Dr Y. Robach du LEOM-ECLyon pour leur aide précieuse sans laquelle ce travail n'aurait pu aboutir.

REFERENCES

- [1]- Rosencher E.et Vinter B., "Optoélectronique", éditions Masson (1998).
- [2]- Kikuchi D.and Adachi S., *Mater. Sci. Eng.B, Solid. Stat. Mater. Adv. Technol.* Vol 2, (2000), pp.133-138.
- [3]- Yang B.X., Ishikawa Y., Oseki T. and Hasegawa H., *Jpn..J..Appl..Phys.*,Vol.35, (1996), pp.1267-1272.
- [4]- Besland M.P., Louis P., Robach Y., Joseph J., Hollinger G., Gallet D.and Viktorovitch P., *Appl. Surf. Sci.*, 56-58, (1992), pp.846-854.
- [5]- Shibata N.and Ikoma H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, (1992), pp.3976-3980.
- [6]- Kikuchi D., Matsui Y.and Adachi S., *J. Electrochem. Soc.*, 147, (2000) pp.1973-1978.
- [7]- Robach Y., Gagnaire A., Joseph J., Bergignat E.and Hollinger G., *Thin solid films*, 162, (1988), pp.81-88.
- [8]- Hasegawa H.and Hartnagel H.R., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 123(5), (1976), pp.713-423.
- [9]- Zhao J., Green M.A., *IEEE Trans. Elect. Dev.*, Vol. 38(8), (1991), pp.1925-1931.
- [10]- Callard A.S., Gagnaire A. and Joseph J., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15(4), (1997), pp.2088-2094.
- [11]- Robach Y., Thèse d'état Lyon, n°02/89, (1989).
- [12]- Sumathi R.R., Dharmarasu N., Arulkumaran S., Jayavel P. and Kumar J., *J. Electron. Mater.*, Vol. 27(12), (1998), pp.1358-1361. □