



HAL
open science

Caractérisation physico-chimique et électrique de structures fluorure - semi-conducteur III-V (passivation de GaAs et InP)

A.S. Barrière, A. Chaouki, G. Couturier, T. Seguelong, C. Sribi, P. Alnot

► **To cite this version:**

A.S. Barrière, A. Chaouki, G. Couturier, T. Seguelong, C. Sribi, et al.. Caractérisation physico-chimique et électrique de structures fluorure - semi-conducteur III-V (passivation de GaAs et InP). *Revue de Physique Appliquée*, 1988, 23 (1), pp.63-70. 10.1051/rphysap:0198800230106300 . jpa-00245748

HAL Id: jpa-00245748

<https://hal.science/jpa-00245748>

Submitted on 4 Feb 2008

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

Caractérisation physico-chimique et électrique de structures fluorure — semi-conducteur III-V (passivation de GaAs et InP) ⁽¹⁾

A. S. Barrière (*), A. Chaouki (*), G. Couturier (*), T. Seguelong (*), C. Sribi (*) et P. Alnot (**)

(*) LEMME, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

(**) LCR THOMSON CSF, Domaine de Corbeville, 91401 Orsay, France

(Reçu le 16 janvier 1987, révisé le 15 septembre 1987, accepté le 17 septembre 1987)

Résumé. — Les travaux présentés se rapportent à la caractérisation physico-chimique et électrique de couches minces de SrF₂ déposées sous vide sur InP et de films d'InF₃ et de GaF₃ résultant d'une fluoruration partielle d'InP et de GaAs. Quel que soit le mode de préparation, à la précision de la R.B.S. près, le volume des couches de fluorure présente la stœchiométrie attendue et une étude X.P.S. révèle qu'aux interfaces couches-substrats le phosphore et l'arsenic sont liés au fluor. Par ailleurs, dans tous les cas, les caractéristiques C-V des structures M.I.S. obtenues montrent une importante modulation du potentiel de surface des semi-conducteurs. Dans le cas de SrF₂-InP la densité d'états d'interface est très faible ($\approx 10^{11}$ eV⁻¹ cm⁻²) pour InP et GaAs fluorés elle est voisine de 10¹² et 5×10^{11} eV⁻¹ cm⁻² respectivement.

Abstract. — The presented results deal with the physico-chemical and electrical characterization of SrF₂ thin films deposited under vacuum on InP and of InF₃ and GaF₃ layers resulting from a partial fluorination of InP and GaAs. Whatever the preparation mode may be, at the precision of the R.B.S., the bulk of the fluoride layers presents the expected stoichiometry and a X.P.S. study reveals that phosphorus and arsenic are bounded with fluorine at the film-substrate interfaces. In other respect, in all cases, the C-V characteristics of the obtained M.I.S. structures show an important modulation of the surface potential of the semiconductor. For SrF₂-InP the interface state density is very low ($\approx 10^{11}$ eV⁻¹ cm⁻²); for the fluorinated InP and GaAs samples it is about 10¹² and 5×10^{11} eV⁻¹ cm⁻² respectively.

1. Introduction.

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés à la passivation des composés III-V. Si les premières publications mettaient en évidence une importante densité (N_{SS}) d'états localisés, situés dans la bande interdite des semi-conducteurs, près de l'interface [1-3], récemment, grâce en particulier à des traitements de surface, à des techniques douces de déposition ou d'« oxydation », de bien meilleurs résultats ont été obtenus, principalement avec InP et des isolants « classiques » : oxydes, nitrures, sulfures, ... Dans ce cas N_{SS} est communément de l'ordre de 10¹² eV⁻¹ cm⁻². Une intéressante synthèse de ces travaux a fait l'objet des « Journées Epitaxie et Passivation des Composés III-V » [4].

Par ailleurs, pour minimiser l'influence de la rupture de l'ordre atomique à l'interface semi-conducteur-isolant, des solutions solides de fluorures d'éléments du groupe II-A (structure fluorine) ont pu être épitaxiées sur GaAs [5, 6] et InP [7, 8] (structure zinc-blende) permettant notamment d'envisager la réalisation de composants tridimensionnels.

Pour notre part, dans un premier temps, nous avons étudié les couples Ba_{0,175}Sr_{0,825}F₂/InP (100) et Sr_{0,565}Ca_{0,435}F₂/GaAs (100) obtenus par sublimation thermique sous vide secondaire des fluorures [9]. Dans le premier cas, nous avons montré que la sublimation de l'alliage n'étant pas congruente, conduit à une composition évolutive de l'isolant dans l'épaisseur des couches. Ce défaut favorise un transport ionique qui semble être responsable de la forte hystérésis observée sur les caractéristiques C-V des structures MIS obtenues avec ces matériaux. Par contre dans le cas des structures (SrCa)F₂/GaAs, malgré la qualité du diélectrique (quasi stœchiomé-

⁽¹⁾ Cet article avait été proposé pour le numéro spécial Semi-conducteurs III-V. Sa parution a été retardée pour des raisons matérielles indépendantes de l'éditeur.

trique, présentant une épitaxie partielle avec le semi-conducteur et de très faibles pertes), nous n'avons jamais observé de déblocage du niveau de Fermi ; ce défaut a été attribué à la difficulté de nettoyage et de conservation de la surface propre de GaAs, soit donc à la persistance de traces d'oxydes natifs à l'interface couche-substrat.

Pour tenter de corriger ces imperfections, dans le cas d'InP, tout en conservant la même technique de passivation, nous avons choisi de déposer un composé de formule chimique plus simple, SrF_2 , que nous pouvions espérer obtenir stœchiométrique ; dans l'autre cas nous avons préféré, par contre, réaliser les structures par fluoruration de GaAs. Cette opération, se traduisant par un déplacement de l'interface couche-substrat dans le volume de ce dernier, peut réduire la présence d'oxydes natifs à la surface du semi-conducteur dont les effets néfastes ne sont plus à démontrer. Nous remarquerons que cette technique peut également s'appliquer à la passivation d'InP.

Dans le présent article sont reportés les premiers résultats obtenus avec ces nouveaux matériaux.

2. Etude des structures SrF_2/InP (100).

2.1 PRÉPARATION, CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CIMIQUES. — Les poudres initiales de SrF_2 (produits MERCK 99,9999) ont été refluorées sous fluor juste avant leur utilisation pour éliminer d'éventuelles traces d'oxygène ou de vapeur d'eau. La nature des substrats varie en fonction de l'étude envisagée. Dans le cas d'InP (100), après avoir subi un nettoyage standard (trichloroéthylène bouillant, HF (49 %)- CH_3OH (1 : 5) à 300 K, méthanol chaud), les plaquettes sont maintenues sous atmosphère inerte (Ar , N_2) jusqu'à leur mise sous vide. Les films sont déposés sous une pression résiduelle de 10^{-7} T à partir de creusets de platine chauffés par effet Joule. La température des substrats, T_S , pendant la croissance des couches et leur vitesse de condensation, V_C , sont maintenues constantes ($T_S = 573$ K, $V_C = 1 \text{ \AA s}^{-1}$). L'épaisseur des films, évaluée lors de la croissance et contrôlée *a posteriori*, peut varier de 40 à 5 000 \AA .

Pour la caractérisation électrique des films de SrF_2 , des structures sandwichs M.I.M. ($\text{Au-SrF}_2\text{-Au}$) ont été réalisées sur substrats de verre sans passage à l'air grâce à un jeu de caches. Dans le cas des structures MIS un contact ohmique or-germanium est réalisé sur la face arrière du dispositif, le contact supérieur est assuré par une goutte de mercure.

Dans ces conditions une étude de diffraction X [10] montre que les films obtenus sont polycristallins et que la majorité des grains qui les constituent sont épitaxés sur InP. Ce résultat est la conséquence du faible écart relatif de maille entre le fluorure (struc-

ture fluorine) et le semi-conducteur (structure zinc-blende) qui n'est que de 1,2 %.

La composition des couches minces de SrF_2 , déposées sur des substrats de carbone, a été principalement déduite d'études de diffusion Rutherford (R.B.S.) de particules α de 2 MeV (*). A la précision des mesures près, en plus des éléments de base (strontium et fluor), seul de l'oxygène a été détecté. A partir de la section efficace de diffusion Rutherford des différents constituants et du pouvoir d'arrêt du matériau, nous avons pu établir les profils de concentration en fluor et en oxygène rapportés à un atome de strontium dans l'épaisseur des couches. Les résultats obtenus pour un film de 1 200 \AA d'épaisseur sont reportés figure 1, spectres a et b respectivement. On remarquera que dans le volume, et jusqu'à l'interface couche-substrat, le produit obtenu semble bien présenter la stœchiométrie attendue. La présence d'oxygène, uniquement détecté à la surface externe des échantillons, dont la teneur peut être considérablement réduite par un revêtement d'or, résulte vraisemblablement d'une adsorption de vapeur d'eau lors du transfert des cibles du bâti de préparation dans la chambre d'analyse, suivie d'une réaction chimique avec le fluorure conduisant à la formation de l'oxyfluorure $\text{SrF}_{2-x}\text{O}_{x/2}$. Il est à noter que ce dernier doit lui-même protéger le volume des couches d'une diffusion de vapeur d'eau puisque les profils obtenus restent constants dans le temps.

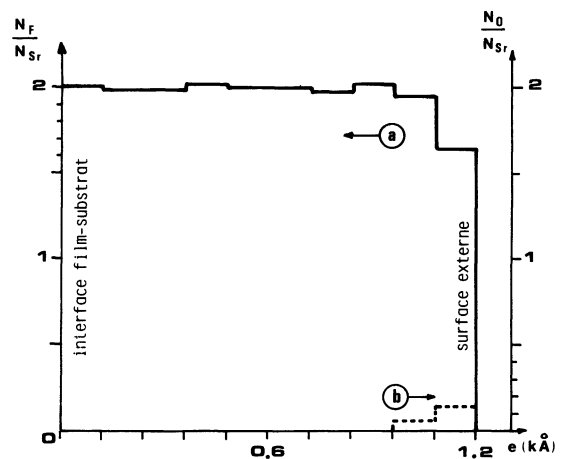


Fig. 1. — Profil de concentration en fluor (spectre a) et en oxygène (spectre b) d'un film de SrF_2 de 1 200 \AA d'épaisseur déposé à 573 K sur un substrat de carbone. Ces résultats sont déduits d'études R.B.S.

[R.B.S. fluorine and oxygen concentration profiles along the depth of a 1 200 \AA thick SrF_2 layer deposited on carbon substrate at 573 K.]

(*) Cette étude est réalisée sur une ligne de l'accélérateur VDG 4 MeV du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan, que nous avons équipée à des fins d'analyses.

La caractérisation de l'interface SrF₂-InP (100) a fait l'objet d'une étude XPS en limitant l'épaisseur des films à 40 Å. Pour ne pas perturber les liaisons chimiques aucune pulvérisation des échantillons n'a été réalisée, par contre une variation de l'angle de détection θ des photo-électrons permet de localiser les atomes émetteurs dans l'épaisseur de la structure. Les spectres a et b de la figure 2 représentent, respectivement, les réponses des électrons 3d de l'indium et 2s du phosphore. Les courbes α et β correspondent à $\theta = 90^\circ$ et 45° par rapport à la surface de l'échantillon. Après étalonnage préalable, les pourcentages atomiques des différents éléments détectés suivant ces deux angles sont reportés dans le tableau ci-dessous. Le carbone et l'oxygène résultent sûrement d'une pollution atmosphérique responsable, nous l'avons déjà souligné, du léger défaut de fluor relevé sur ces films très minces. L'évolution des teneurs en indium et en phosphore en fonction de θ indique une accumulation de ce dernier à

l'interface SrF₂-InP. Par ailleurs l'apparition pour $\theta = 45^\circ$ (spectre b, β , Fig. 2) d'un pic de phosphore décalé de 5,3 eV par rapport au pic des électrons 2s du phosphore lié à l'indium met en évidence des liaisons P-F. Par contre rien de semblable n'est observé en fonction de θ sur les spectres de l'indium.

2.2 ETUDES ÉLECTRIQUES. — Les caractéristiques courant-tension (*C-V*) des structures MIS ont été obtenues à température ambiante, en utilisant un capacimètre Boonton travaillant à 1 MHz. Le balayage en tension varie ici de -5 V à +5 V.

Pour une structure Hg-SrF₂ (1 300 Å d'épaisseur) - InP ((100), $n (5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3})$) - AuGe, de surface utile $S = 0,78 \text{ mm}^2$, et une fréquence de balayage (*F.B.*) supérieure ou égale à 0,5 Hz, les caractéristiques *C-V* sont données par la courbe α de la figure 3. Elles mettent en évidence une importante modulation du potentiel de surface ψ_s du semi-conducteur, sans hystérésis.

Ce résultat peut être comparé au *C-V* théorique hautes fréquences (HF) de la structure (courbe δ , Fig. 3), construit à partir de l'évolution de ψ_s calculée en supposant un schéma de bandes plates à l'équilibre (encart a, Fig. 3), et d'un schéma équivalent analogue à celui qui est présenté en encart b, figure 3 [11, 12]. Dans ce dernier la contribution du diélectrique (R_i, C_i) peut être estimée à partir de la mesure sous tension alternative de la tangente de l'angle de perte ($\text{tg } \delta$) d'une structure M.I.M. à température ambiante et 1 MHz, $\text{tg } \delta = 0,3$.

En premier lieu on remarque que le décalage entre courbes théorique et expérimentale, $\Delta V = 1,7 \text{ eV}$, traduit la présence de charges négatives fixes dans l'isolant, ou situées à l'interface isolant-semi-conducteur, dont le nombre par unité de surface peut être estimé, à partir de la relation $N = \frac{C_i \Delta V}{qS}$, à $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

A ce décalage près on note, en second lieu, que les évolutions des *C-V* expérimentaux et théoriques présentent une similitude telle, dans les domaines d'accumulation et de déplétion, qu'il ne nous est pas possible, pour de telles fréquences, d'évaluer une densité d'états de surface dans le semi-conducteur (N_{SS}) par la méthode classique de Terman. Dans ce cas il est vraisemblable que $N_{SS} \approx 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Ce résultat pourrait être, du moins partiellement, le fait des liaisons phosphore-fluor que nous avons mises en évidence par XPS, ayant pour effet de réduire le nombre de liaisons pendantes à la surface d'InP.

On remarque enfin que pour les fortes tensions négatives la capacité mesurée est inférieure à la capacité théorique. Un tel phénomène peut s'expliquer soit par un transfert tunnel d'électrons primitivement situés sur des états localisés de la bande interdite de l'isolant dans la bande de valence du

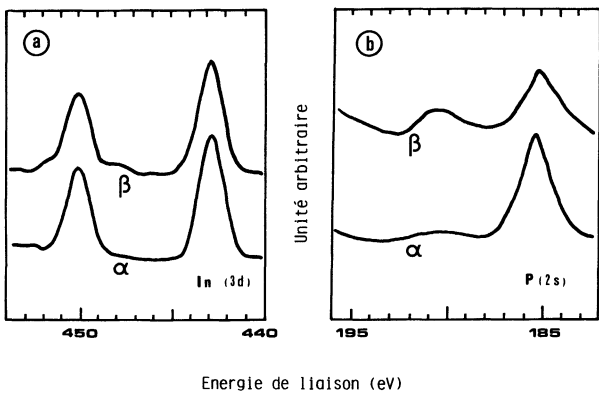


Fig. 2. — Spectres XPS : (a) des électrons 3d de l'indium et (b) des électrons 2s du phosphore d'une couche de SrF₂ de 40 Å d'épaisseur déposée à $T_s = 573 \text{ K}$ sur un substrat d'InP (100). Les courbes α et β correspondent à des angles de détection $\theta = 90^\circ$ et 45° .

[XPS spectra, (a) and (b) for 3d and 2s electrons of indium and phosphorus respectively for a 40 Å thick SrF₂ layers deposited at 573 K on a (100) InP crystal. Curves α and β correspond to an angle of detection of 90° and 45° .]

Tableau I. — Concentrations atomiques (en %) des différents éléments détectés par XPS sur une structure SrF₂ (40 Å) - InP (100), pour deux angles d'émission θ .

[Atomic concentration (% At) of the different elements detected by XPS on a SrF₂ (40 Å) - InP (100) structure for two θ angles of emission.]

	C(1s)	O(1s)	F(1s)	Sr(3d)	In(3d)	P(2s)
$\theta = 90^\circ$	23,6	7,4	43,1	21,3	2,7	1,9
$\theta = 45^\circ$	28,1	5,2	41,1	21,9	1,3	2,4

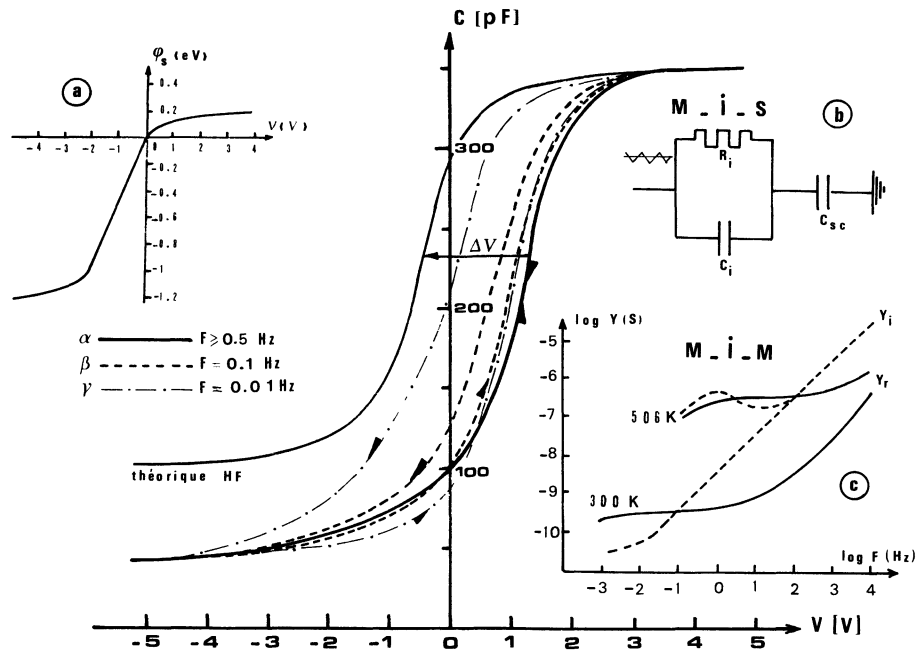


Fig. 3. — Caractéristiques C - V expérimentales α , β et γ , obtenues respectivement avec une fréquence de balayage : $F.B. > 0,5$ Hz, $F.B. = 0,1$ Hz et $F.B. = 0,01$ Hz et théorique δ d'une structure Hg-SrF₂ (1 300 Å) - InP ((100), $n \cdot 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) - AuGe. Les études ont été réalisées à température ambiante ; la fréquence de mesure est de 1 MHz. Les encarts a, b et c représentent respectivement l'évolution du potentiel de surface du semi-conducteur, le schéma équivalent de la structure MIS et l'admittance d'une structure Au-SrF₂-Au à deux températures.

[α , β et γ : 1 MHz experimental C - V at 300 K of a Hg-SrF₂ (1 300 Å) - n type ($5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) InP (100) - AuGe structure obtained with a sweep frequency $SF > 0.5$ Hz, $SF = 0.1$ and 0.01 Hz respectively and δ theoretical. The inserts a, b and c represent respectively the evolution of the surface potential of the semiconductor, the equivalent diagram of the MIS structure and the admittance of a Au-SrF₂-Au structure for two temperatures.]

semi-conducteur [13-15], soit par la neutralisation d'espèces chargées mobiles.

Le deuxième phénomène semblerait ici le plus probable. En effet, comme le montre le diagramme d'admittance d'une structure Au-SrF₂-Au, porté en encart c, figure 3, même si à $T = 300$ K et à basse fréquence la conduction des films de SrF₂ est très faible ($\sigma = 3 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$) et leur permittivité diélectrique mesurée ($\epsilon_r = 6,6$) correspond bien à la valeur trouvée pour le matériau massif [16], il semble bien qu'une participation ionique soit révélée par l'évolution des parties réelle Y_R et imaginaire Y_I à $T = 506$ K [17]. Ainsi, et même si un transfert électronique peut devenir le principal responsable des fuites à travers les films de SrF₂ à température ambiante, une faible participation ionique pourrait être la cause d'un défaut d'écrantage des trous dans la zone d'inversion du semi-conducteur.

Les déplacements dans l'isolant de ces mêmes porteurs lents pourraient, de plus, être la cause de l'apparition, sur les caractéristiques C - V des structures MIS, d'un phénomène d'hystérésis, de plus en plus marqué au fur et à mesure que $F.B.$ décroît. Nous donnons pour exemple les caractéristiques C - V obtenues à 0,1 Hz et 0,01 Hz, figure 3, β et γ respectivement.

Signalons toutefois que la participation ionique ne saurait être le fait de la conduction intrinsèque du matériau qui se manifeste à des températures beaucoup plus élevées [18, 19]. Bien que nous ayons montré que les films de SrF₂ sont quasi stœchiométriques, ce transport de matière doit être le reflet de défauts dans les couches, notamment aux joints de grains. Une telle imperfection peut être considérablement réduite en abaissant, sous ultra-vide, la vitesse de condensation lors du recueil des vapeurs qui doit se traduire par une meilleure compacité des films. Des travaux en ce sens sont entrepris au Laboratoire, les résultats obtenus seront présentés ultérieurement.

3. Etudes de GaAs et InP fluorurés.

3.1 PRÉPARATION, CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHEMIQUES. — La fluoruration des composés III-V (GaAs et InP) a fait l'objet d'un brevet ANVAR-CNRS [20]. Les substrats dégraissés sont introduits sous argon dans un réacteur en nickel qui est ensuite connecté à une rampe à fluor. La nature, l'état cristallographique et l'épaisseur des films de fluorures formés dépendent de la pression de l'agent fluorant (P), de la température à laquelle sont portés les échantillons pendant la réaction (T_f) et du

temps d'exposition (t). Une étude systématique de l'influence de ces divers paramètres est actuellement en cours. Les résultats que nous présentons ici ont été obtenus avec $P = 5$ bar, $T_f = 200$ °C et des temps de fluoruration variables.

Pour des temps de fluoruration de 9 h dans le cas de GaAs et de 15 h dans le cas d'InP, les spectres R.B.S. des semi-conducteurs fluorés sont présentés figure 4 α , a et b respectivement. Pour comparaison nous avons également reporté les spectres de GaAs et d'InP bruts figure 4 β , a et b.

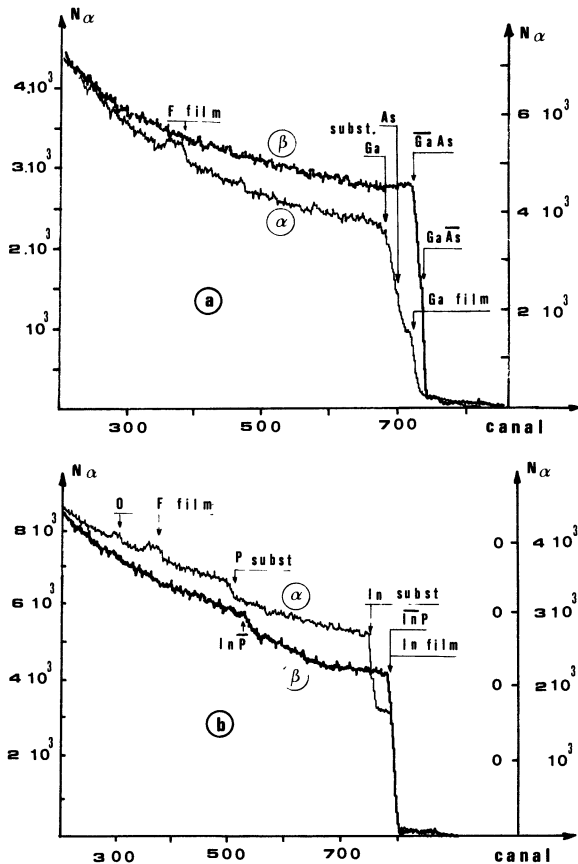


Fig. 4. — (α) spectres R.B.S. de GaAs (a) et d'InP (b) fluorés (5 bar, 200 °C, $t = 9$ et 15 h respectivement). Les spectres β correspondent aux semi-conducteurs bruts.

[(α) R.B.S. spectra of fluorinated GaAs (a) and InP (b) (5 bar, 200 °C, $t = 9$ and 15 h respectively). The spectra β corresponds to the single crystal.]

Dans les deux cas, on remarque qu'à la surface et dans le volume des couches de fluorures obtenues, d'épaisseur voisine de 1 000 Å, seuls les cations III-B (Ga et In respectivement pour GaAs et InP fluorés) ont été détectés par R.B.S. (début des spectres au canal du gallium dans le premier cas, recul du front de phosphore dans le second). Les éléments V-B fluorés, volatils dans les conditions de préparation adoptées, ont vraisemblablement été éliminés avec l'agent fluorant en fin de réaction. On note de plus que les fronts de montée des signaux

relatifs aux substrats sont relativement abrupts montrant ainsi que les zones d'interdiffusion ont une épaisseur très faible. La teneur en fluor rapportée à un atome III-B a été déterminée par comparaison de l'intensité des divers signaux. Avec une très forte imprécision, due à la superposition des spectres des couches et des substrats, on obtient $N_F/N_{Ga} = 2,8 \pm 0,25$ et $N_F/N_{In} = 2,8 \pm 0,3$. Il semble donc que, dans les conditions de fluoruration de GaAs et d'InP adoptées, les formules chimiques du volume des films obtenus soient GaF₃ et InF₃ respectivement. Dans le cas d'InP fluoré, l'observation sur le spectre R.B.S., au canal 310, d'un pic étroit, de faible intensité, peut traduire une adsorption de vapeur d'eau par le fluorure lors de la mise à l'air des échantillons. On notera toutefois qu'après un premier contact avec l'atmosphère, les résultats présentés restent stables dans le temps.

Pour tenter de décrire les interfaces couches-substrats de telles structures, une étude XPS a été réalisée sur des échantillons obtenus avec des temps de fluoruration très courts (20 min). Dans ce cas l'épaisseur des films de fluorures formés est inférieure à 100 Å. Nous reportons figure 5a, b, c et d les spectres d'émission des électrons 3d de As et de

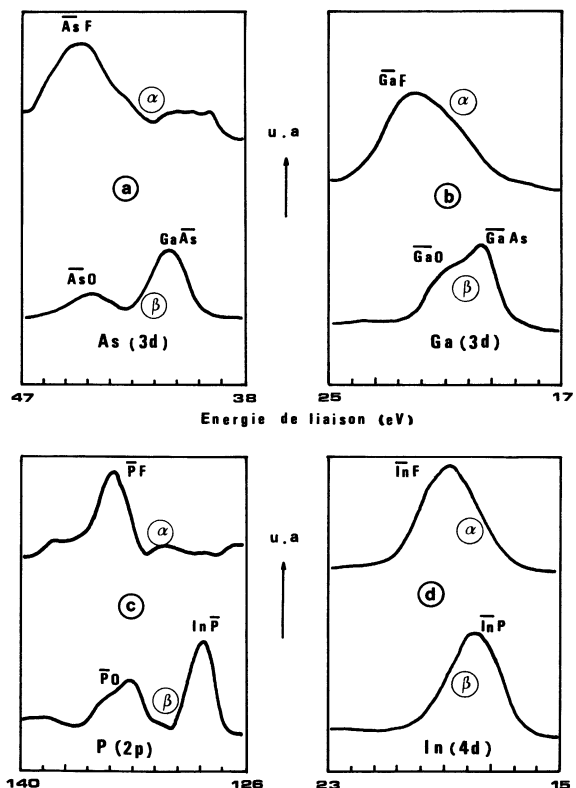


Fig. 5. — Spectres d'émission des électrons 3d de l'arsenic (a), 3d du gallium (b), 2p du phosphore (c) et 4d de l'indium (d) de monocristaux de GaAs et d'InP fluorés (α) et bruts (β).

[Emission spectra of the electrons 3d of arsenic (a), 3d of gallium (b), 2p of phosphorus (c) and 4d of indium (d) of fluorinated GaAs and InP (α) and of single crystals (β).]

Ga, 2p de P et 4d d'In respectivement pour des échantillons de GaAs et InP fluorés (α) et n'ayant subi aucun traitement (β). Si on observe bien les liaisons Ga-F et In-F, comme le laissaient présager les études R.B.S., nous devons de plus signaler ici la détection des éléments V-B (As et P), qui montre leur subsistance près de l'interface, et leurs liaisons avec le fluor. L'élargissement des pics, côté basses énergies, indique des liaisons avec de l'oxygène dont la présence est inévitable dans le cas de films aussi minces exposés à l'air.

3.2 ETUDES ÉLECTRIQUES. — Toujours pour une fréquence de mesure de 1 MHz, les caractéristiques expérimentales (courbes a), obtenues à température ambiante et jusqu'à une fréquence de balayage de 0,01 Hz, et théoriques HF (courbe b) de structures MIS, Hg-GaAs ((100), $n \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) fluoré (5 bar, 200 °C, 15 h) - AuGe et Hg-InP ((100), $n \cdot 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) fluoré (5 bar, 200 °C, 36 h) - AuGe, sont reportées figures 6 et 7 respectivement. Dans ces conditions de fluoruration les épaisseurs des films de fluorures formés sont de 1 500 Å et 2 300 Å respectivement. La surface de l'électrode de mesure est ici égale à 0,432 mm².

Dans les deux cas, ces résultats mettent en évidence une importante fluctuation de la capacité des

structures, soit donc une importante modulation du potentiel de surface du semi-conducteur, en fonction de la tension appliquée, pratiquement sans hystérésis jusqu'à une fréquence de balayage de 0,01 Hz.

Comme dans le cas précédent le décalage entre les courbes expérimentales et théoriques $\Delta V = 1,2 \text{ V}$ et 4,8 V respectivement pour GaAs et InP fluorés, indique la présence de charges fixes dans l'isolant ; leurs nombres par unité de surface de jonction sont estimés à $4,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour GaAs fluoré et à $1,25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour InP fluoré.

Par comparaison des C-V théoriques et expérimentaux on a pu ici, à partir de la méthode de Terman, estimer les densités d'états de surface dans les domaines d'accumulation et de déplétion des semi-conducteurs à $5 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ et $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ pour GaAs fluoré et InP fluoré respectivement. Pour GaAs fluoré on remarque toutefois, sur la caractéristique expérimentale, un point anguleux qui semble indiquer un blocage partiel du niveau de Fermi du semi-conducteur. Cette observation pourrait être la conséquence d'une forte densité d'états situés dans sa bande interdite à environ 1 eV au-dessous de sa bande de conduction. Dans le cas d'InP le passage en déplétion profonde pour de fortes tensions négatives révèle à nouveau un défaut d'écrantage des trous dans le semi-conducteur.

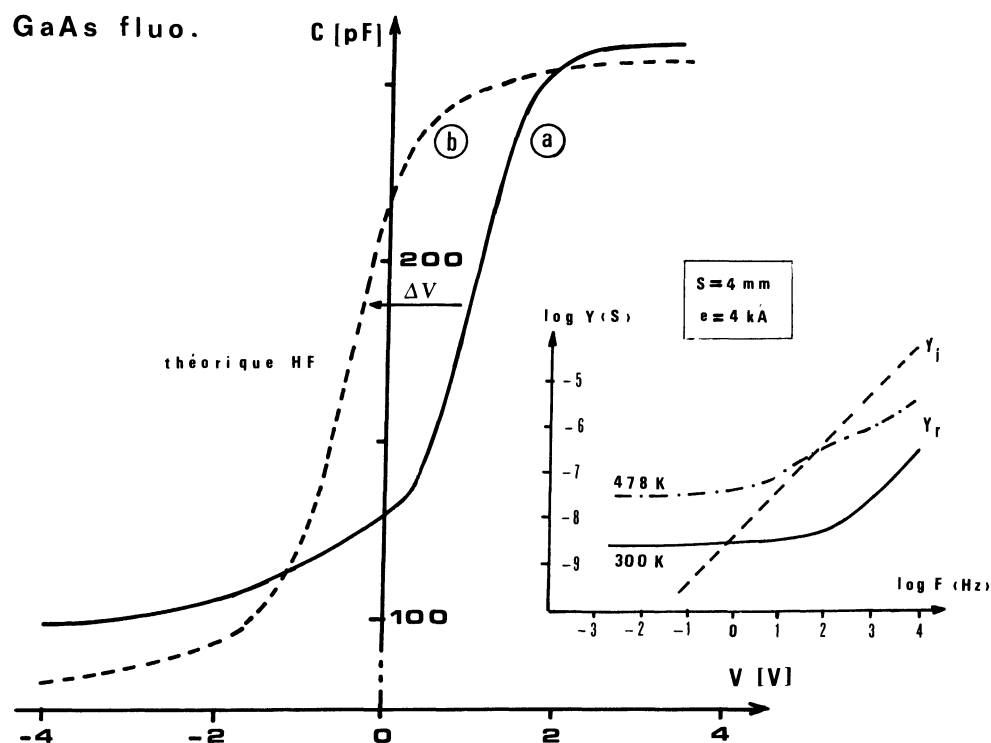


Fig. 6. — Caractéristiques C-V à 1 MHz expérimentale ($F.B. = 0,01 \text{ Hz}$) (a) et théorique (b) d'une structure Hg-GaAs ((100), $n \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) fluoré (5 bar, 200 °C, 15 h) - AuGe. En encart est reportée l'admittance, pour deux températures de mesure, d'une structure Au-GaF₃-Au obtenue par sublimation thermique sous vide.

[1 MHz experimental ($S \cdot F = 0.01 \text{ Hz}$) (a) and theoretical (b) C-V characteristics of a Hg-fluorinated (5 bar, 200 °C, 15 h) GaAs ((100), $n \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) structure. The insert shows the admittance of a Au-GaF₃-Au structure, obtained by sublimation under vacuum, for two temperatures.]

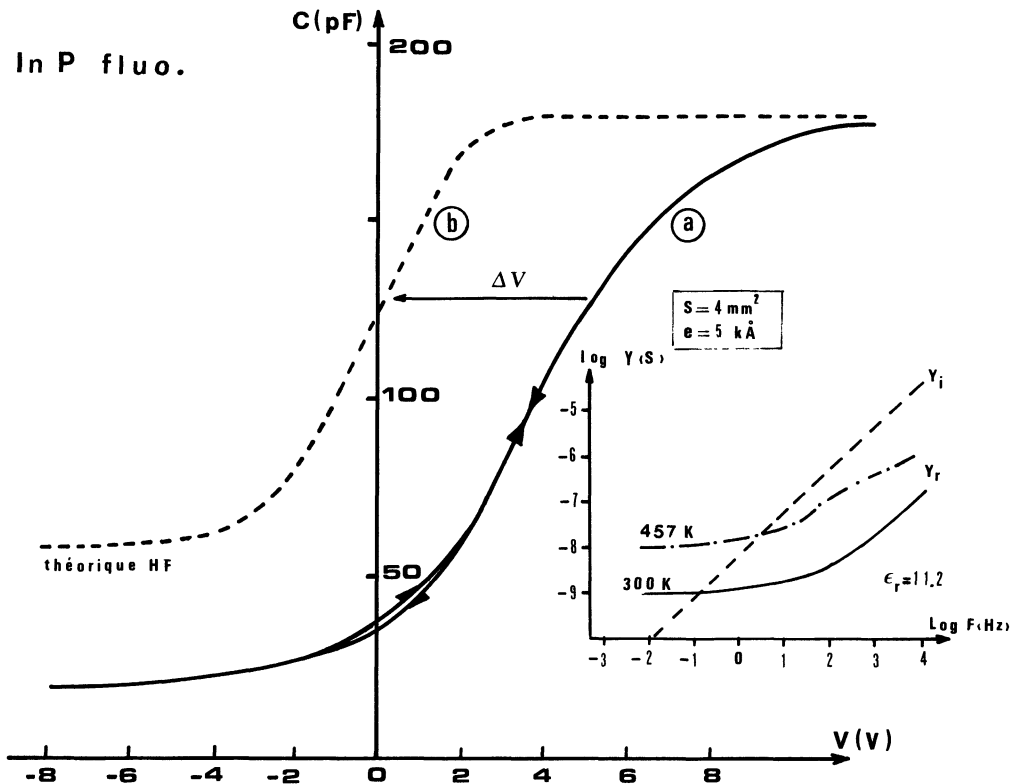


Fig. 7. — Caractéristiques C-V à 1 MHz expérimentale ($F.B. = 0,01$ Hz) (a) et théorique (b) d'une structure Hg-InP ((100), $n \cdot 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) fluoré (5 bar, 200 °C, 36 h) - AuGe. En encart est reportée l'admittance, à température ambiante, d'une structure Au-InF₃-Au obtenue par sublimation thermique sous vide.

[1 MHz experimental ($S \cdot F = 0,01$ Hz) (a) and theoretical (b) C-V characteristics of a Hg-fluorinated (5 bar, 200 °C, 36 h) InP ((100), $n \cdot 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) structure. The insert shows the admittance, at room temperature, of a Au-InF₃-Au structure prepared by sublimation under vacuum.]

Notons enfin que, dans les conditions actuelles de fabrication, des instabilités sur les caractéristiques C-V des structures MIS GaAs fluoré nous ont fait limiter le balayage en tension de plus ou moins 4 V.

Malgré ces imperfections ces résultats sont encourageants notamment dans le cas de GaAs. Pour expliquer que, par fluoruration, une aussi faible densité d'états puisse être observée sur une large plage d'énergie de la bande interdite, à la surface de ce semi-conducteur, nous avons émis deux hypothèses : i) rejetant l'interface isolant-semi-conducteur dans le volume de ce dernier, il doit être pratiquement exempt d'oxydes natifs dont la présence semble être une cause essentielle du blocage du niveau de Fermi, ii) les liaisons pendantes, insatisfaites dans le cas d'un dépôt, peuvent être ici partiellement neutralisées par le fluor, comme semblent le montrer les résultats XPS.

Pour InP, par contre, les piètres résultats obtenus ici, en comparaison de ceux que nous avons présentés pour le couple SrF₂-InP, pourraient être le fait de la présence d'oxygène, que les analyses R.B.S. ont révélée. Une modification des conditions de fluoruration peut, nous l'espérons, minimiser cette imperfection.

Bien que des films résultant d'une fluoruration puissent présenter des différences sensibles avec des couches minces du même composé obtenues par sublimation thermique sous vide, même si des études R.B.S. et XPS semblent montrer que ces dernières présentent la stœchiométrie attendue, des structures Au-GaF₃ (4 000 Å) - Au et Au-InF₃ (5 000 Å) - Au, de surface utile 4 mm² ont été réalisées par cette technique de préparation pour caractériser les isolants. Des spectres d'admittance obtenus, reportés en encart figures 6 et 7, on peut : d'une part déduire la permittivité diélectrique des fluorures, pour GaF₃, $\epsilon_r = 10,8$, pour InP, $\epsilon_r = 11,2$; d'autre part remarquer que, si dans le deux cas des fuites mettent en évidence une imperfection des couches, l'évolution de Y_R en fonction de la température ne saurait ici être interprétée en terme de transport ionique prédominant. Si nous pouvons transposer cette observation au cas des structures MIS obtenues par fluoruration, elle pourrait expliquer la quasi-absence d'hystérésis que nous venons de noter sur les C-V, même jusqu'à une fréquence de balayage de 0,01 Hz.

Dans ce cas le passage en déplétion profonde des MIS InP fluorées pourrait ici être, à nouveau, le fait

de la présence d'oxydes dans les films de fluorure qui se traduirait par la présence d'états localisés situés dans la bande interdite de l'isolant.

4. Conclusion.

Nous avons montré que les structures SrF₂ (préparées par sublimation thermique sous vide classique) - InP se caractérisent par une très faible densité d'états d'interface. Dans ce cas, cet isolant, ainsi obtenu, semblerait devoir être un bon candidat pour réaliser une bonne passivation d'InP. Par contre, dans ces conditions de préparation, sa conductivité ionique extrinsèque semble interdire d'envisager son utilisation pour la réalisation de transistors à effet de champ. Par abaissement de leur vitesse de condensation sous ultra-vide, une meilleure cristallisation des couches devrait réduire ces imperfections. Des travaux en ce sens sont en cours au Laboratoire.

Par ailleurs il est établi qu'une fluoruration de GaAs et d'InP, conduisant à la formation de films

isolants, encapsulants et ne présentant pas de transport ionique, pourrait ouvrir une nouvelle voie intéressante pour l'obtention de composants III-V à effet de champ. En effet cette technique semble pouvoir permettre la modulation du potentiel de surface de GaAs et d'InP, sans hystérésis jusqu'à des très faibles fréquences de balayage. Une amélioration de la qualité de ces couches doit être obtenue par une étude, entreprise au Laboratoire, de la cinétique de fluoruration des semi-conducteurs en fonction de la nature et de la pression de l'agent fluorant de la température des substrats lors de la réaction et des temps d'exposition.

Remerciements.

Nous tenons à remercier Monsieur D. Lecrosnier du Centre d'Etudes des Télécommunications (CNET Lannion B) pour ses précieux conseils et son soutien matériel et Monsieur J. Salardenne pour les discussions scientifiques qu'il a bien voulu nous accorder.

Bibliographie

- [1] HASEGAWA, H., FORWARD, K. E. and HASTNAGEL, H. L., *Appl. Phys. Lett.* **26** (1975) 567.
- [2] HAYASHI, H., KIRUCHI, K. and YAMAGUCHI, *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 404.
- [3] VAN STAA, P., ROMBACH, H. and KASSING, R., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 4014.
- [4] Journées d'Etude sur l'Epitaxie et la Passivation des Composés III-V, Plestin-les-Grèves 23-24 avril 1986, Revue Le Vide, Les Couches Mincees (mars-avril 1986).
- [5] SISKOS, S., FONTAINE, C. and MUNOZ-YAGUE, A., *J. Appl. Phys.* **50** (1984) 1642.
- [6] ISHIWARA, H., TSUTSUI, K., AZANO, T. and FURUKAWA, S., *Jpn J. Appl. Phys., Part 2* (1984) 23.
- [7] SULLIVAN, P. W., FARROW, R. F. C. and JONES, G. R., *J. Cryst. Growth* **60** (1982) 403.
- [8] TU, C. W., SHENG, T. Y., MARCRANDER, A. T., PHILLIPS, J. M. and GUGGENHEIM, H. J., *J. Vac. Sci. Technol.* **B 2** (1984) 24.
- [9] BARRIÈRE, A. S., COUTURIER, G., GEVERS, G., GRANNEC, J., RICARD, H. and SRIBI, C., *Surf. Sci.* **168** (1986) 688.
- [10] BARRIÈRE, A. S., CHAOUKI, A., GEVERS, G., GUÉGAN, H., SRIBI, C., BERTAULT, D., HAW, C. and ALNOT, P., « A characterization of SrF₂ thin films », *Thin Solid Films*, proposée pour publication, avril 1987.
- [11] GROVE, A. S., SHOW, E. H., DEAL, B. E. and SAH, C. T., *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 2458.
- [12] GROVE, A. S., DEAL, B. E., SNOW, E. H. and SAH, C. T., *Solid State Electron.* **8** (1965) 145.
- [13] CARD, H. C. and RHODERICK, E. H., *J. Phys. D* **4** (1971) 1602.
- [14] GOODNICK, S. M., HWANG, T. and WILMSEN, C. W., *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984) 453.
- [15] GERB, K. M., GOODNICK, S. M., LIN, D. Y., GANN, R. G., WILMSEN, C. W. and WAGER, J. F., *J. Vac. Sci. Technol.* **B 2** (1984) 516.
- [16] TOMIKI, T. and MIYATA, T., *J. Phys. Soc. Jpn* **27** (1969) 656.
- [17] COUTURIER, G., Thèse de Doctorat ès Sciences n° 726, Université de Bordeaux I (1982).
- [18] ARCHER, J. A., CHADWICK, A. V., JACK, I. R. and ZEQUIRI, B., *Solid State Ionics* **9-10** (1983) 505.
- [19] NAGEL, L. E. and O'KEEFE, in *Fast ion transport in solid*, Ed W. Van Gool (North Holland) 1972, p. 165.
- [20] TRESSAUD, A., GRANNEC, J., BARRIÈRE, A. S., LOZANO, L., COUTURIER, G. et SÉGUELONG, T., Brevet ANVAR-CNRS n° 8605957 du 24-04-1986.