

Titre: Passivation de la surface du GeSn pour le développement de
Title: l'optoélectronique intégrée opérant dans l'infrarouge moyen

Auteur: Léonor Groell
Author:

Date: 2020

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Groell, L. (2020). Passivation de la surface du GeSn pour le développement de
Citation: l'optoélectronique intégrée opérant dans l'infrarouge moyen [Mémoire de
maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/5536/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/5536/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Oussama Moutanabbir
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Passivation de la surface du GeSn pour le développement de
l'optoélectronique intégrée opérant dans l'infrarouge moyen**

LÉONOR GROELL

Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie physique

Décembre 2020

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Passivation de la surface du GeSn pour le développement de l'optoélectronique intégrée opérant dans l'infrarouge moyen

présenté par **Léonor GROELL**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Clara SANTATO, présidente

Oussama MOUTANABBIR, membre et directeur de recherche

Alexei TCHELNOKOV, membre externe

REMERCIEMENTS

J'aimerais en premier lieu formuler mes sincères remerciements à mon directeur de recherche, Oussama Moutanabbir, pour m'avoir donné la chance de pouvoir mener à bien un projet dans son groupe et pour son soutien ainsi que sa supervision au cours de ces deux années. J'ai apprécié avoir l'opportunité de bénéficier de sa sagesse, son ingéniosité et son dévouement pour la recherche.

De même, je suis très reconnaissante envers Simone, pour son partage de connaissances autant en laboratoire que sur le monde de la recherche académique, pour son soutien, ses conseils avisés et son humour. Je le remercie également pour m'avoir fourni des échantillons de qualité. Aussi, je remercie Anis pour ses mesures et analyses ellipsométriques et pour les discussions enrichissantes que j'ai pu avoir avec lui. Merci également à tous les membres du groupe qui ont su m'accueillir chaleureusement au sein de l'équipe: Jérôme, Aashish, Salim, ... Et mention spéciale à Lu, qui a su passer rapidement de collègue à amie et sans qui cette aventure n'aurait pas été la même.

J'aimerais également remercier les membres du LCM et du GCM qui ont rendu possible mon utilisation des équipements des laboratoires, pour les formations, pour les conseils et l'aide qu'ils m'ont fourni, tout particulièrement Josianne Lefebvre, Marie-Hélène Bernier et Patricia Moraille. Aussi, merci à Christophe Chabanier et Julie Gaudet pour m'avoir permis d'utiliser le XPS et les laboratoires de chimie de l'INRS à Varennes ainsi que pour leur précieuse aide.

Merci aux organismes subventionnaires qui ont permis la réalisation de ce projet : le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) ; la Fondation Canadienne pour l'Innovation ; le programme de l'Innovation pour la défense, l'excellence et la sécurité (IDeS) de la Défense Nationale ; PRIMA (Québec) ; Mitacs ; Les Chaires de la Recherche du Canada.

Je remercie les membres du jury pour leur temps et leurs commentaires sur mon mémoire.

Enfin, je tiens à remercier mes colocataires, mes amis, ma famille et tout particulièrement mon partenaire, Victor, pour leur soutien, leurs encouragements et les bons moments passés ensemble qui m'ont donné la force nécessaire.

RÉSUMÉ

L'avènement de l'utilisation du Web et du développement des technologies de l'information et de la communication a contribué à façonner notre société et l'économie mondiale telles que nous les connaissons aujourd'hui. Les avancées technologiques profitent aussi bien aux consommateurs qu'au monde industriel : santé, travail, éducation ... Les objets connectés sont désormais partout et dans tous les secteurs. Cependant, cette explosion de l'utilisation d'internet implique l'utilisation massive de *data centers* ayant des impacts énergétiques et environnementaux massifs. En effet, la demande d'électricité liée au secteur des technologies de la communication et de l'information est supposée représenter à elle seule 21 % de la demande mondiale d'ici 2030. Plus concrètement, dans les *data centers*, les interconnexions nécessaires à la transmission de données entre les puces électroniques sont responsables de la consommation de beaucoup d'énergie en raison de la chaleur gâchée en effet Joule et dans les systèmes de refroidissement connexes. De plus, la demande croissante en performance repousse les limites de ces interconnexions, car le nombre de processeurs augmente et la distance de transmission des données est réduite. Il est donc critique de répondre à ce défi environnemental et technologique par le développement de dispositifs électroniques à faible consommation. Une potentielle solution propose d'intégrer des interconnexions optiques via la photonique sur plateforme de silicium (Si) pour s'attaquer à ces problèmes. Cette solution est prometteuse puisque les photons ne subissent pas de pertes d'énergie par production de chaleur et la compatibilité avec le Si permettrait de bénéficier de toute l'infrastructure de la microélectronique CMOS (*Complementary Metal Oxyde Semiconductor*) et donc de réduire les coûts associés à la fabrication. À cet égard, les alliages Germanium-Étain (GeSn) semblent être des candidats idéaux. En effet, le GeSn est compatible avec le Si et il présente une bande interdite directe au-delà de 9 at. % en Sn, propriété nécessaire à la création de dispositifs optoélectroniques tels que des photodétecteurs ou des sources lumineuses.

Afin de faciliter le développement de dispositifs optoélectroniques efficaces, de nombreuses études se sont intéressées à la croissance épitaxiale d'alliage GeSn à haute composition en Sn et à l'optimisation de ses propriétés optiques, mais plusieurs défis restent à relever. Un des défis des plus cruciaux correspond à la mise au point de méthodes efficaces de passivation de surface de tels dispositifs. En effet, la surface des semiconducteurs présente des états électroniquement actifs

existant à cause des liaisons insaturées, des défauts et contaminations. De plus, la couche d'oxyde natif contient des défauts piégeant les porteurs de charge et réduisant leur mobilité et doit donc être supprimée. Une passivation de surface permettrait de diminuer la réactivité de surface ainsi que de réduire le nombre d'états électroniquement actifs dans la bande interdite et par conséquent augmenterait le taux de transitions radiatives, qui doit idéalement être le plus grand possible pour le développement de dispositifs optoélectroniques.

Dans cette perspective, le mémoire se concentre sur l'élaboration de méthodes de passivation pour le GeSn. On présente trois méthodes de passivation basées sur l'utilisation d'acide fluorhydrique, d'acide iodhydrique ainsi que du sulfure d'ammonium. Chaque méthode est caractérisée par son efficacité à réduire la quantité d'oxyde natif, créer des liaisons passivatrices et laisser la surface morphologiquement intacte. On évalue la longévité de ces méthodes de passivation par une étude dynamique de l'évolution de la chimie de surface et de la régénération de la couche d'oxyde en surface grâce à la spectrométrie photoélectronique X. Par ailleurs, cette étude est également menée sur le Ge, sur lequel plus de méthodes de passivation ont été évaluées dans la littérature et qui sert donc de référence. Nous mettrons aussi en lumière les différences chimiques et de réactivité entre les deux surfaces selon le traitement subi.

Les résultats montrent que les traitements comprenant une étape de trempage dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bénéficient d'une diminution de la réactivité de la surface du GeSn sur une durée prolongée grâce aux liaisons passivatrices du soufre, alors que les surfaces traitées par HI montrent une quantité moindre d'oxyde dans les premières minutes, bien que les liaisons iode échouent à égaler la capacité passivatrice du soufre. La conclusion principale est que le traitement $\text{HI}+(\text{NH}_4)_2\text{S}$ semble surpasser les autres traitements, en alliant forte réduction de l'oxyde natif et stabilisation de la réactivité de surface. En particulier son efficacité pour passiver la surface surpasse celle du traitement $\text{HF}+(\text{NH}_4)_2\text{S}$ qui avait été déterminé comme le plus efficace sur GeSn dans les études disponibles dans la littérature.

ABSTRACT

The advent of the use of the Web and the development of the technologies of information and communication have had an immense impact on our society and its economy. Those technological advances benefit consumers as well as the industrial world. Whether it be in the healthcare industry, in the education system or in our offices, connected objects are everywhere. However, this explosion in internet use involves the massive use of data centers which have a significant energy and environmental impact. Indeed, the electricity demand related to the communication and information technology sectors is expected to represent no less than 21% of the global demand by 2030. More specifically, in data centers, the interconnections involved in data transmission between electronic chips are responsible for a great part of power consumption due to the heat generation by Joule effect and the related cooling systems. In addition, the increasing demand for bandwidth pushes the limits of these electrical interconnects by forcing the transmission distance to shrink as a result of forcing processors closer and closer together. It is therefore critical to tackle this environmental and technological challenge by developing low-consumption electronic devices. One potential solution is to integrate optical interconnects via photonics on silicon (Si) platforms to tackle performance requirements and power challenges. This solution is promising since photons do not undergo energy loss by heat production and allow higher data rates along with higher connection densities. The compatibility with Si is essential since this solution would benefit from the existing CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) microelectronics infrastructure and therefore reduce the associated costs. In this regard, Germanium-Tin (GeSn) alloys seem to be ideal candidates. Indeed, GeSn is compatible with Si and it has a direct bandgap beyond 9 at. % in Sn, a key property for the development of optoelectronic devices such as photodetectors or light sources.

In order to facilitate the development of efficient optoelectronic devices, many studies have focused on the epitaxial growth of GeSn alloys with high Sn composition and the optimization of its optical properties, but several challenges still need to be addressed. Among them, the development of an efficient surface passivation method is crucial. Indeed, the surface of semiconductors has electronically active states existing due to unsaturated bonds, defects and contaminations. Also, the native oxide layer contains defects which trap charge carriers and reduce their mobility and thus

must be reduced. Surface passivation would decrease surface reactivity as well as reducing the number of electronically active states in the bandgap and therefore benefit the rate of radiative transitions, to be maximized for the development of optoelectronic devices.

In this perspective, the thesis focuses on the development of passivation methods for GeSn. Three chemical passivation methods based on the use of hydrofluoric acid, hydroiodic acid and ammonium sulfide are presented. Each method is characterized by its effectiveness in reducing the amount of native oxide, creating passivating bonds and leaving the surface morphologically intact. In addition, the longevity of these passivation methods is evaluated by a dynamic study of the evolution of the surface chemistry and the regrowth of the oxide layer on the surface with X-ray photoelectron spectroscopy. Furthermore, this study is also carried out on Ge, on which more passivation studies have been carried out in literature and which therefore serves as a reference. We will also highlight the chemical and reactivity differences between the two surfaces depending on the treatment.

Results show that the treatments including a dipping step in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ benefit from a decrease in reactivity of GeSn surface over a prolonged period thanks to the sulfur passivating bonds, whereas the HI-treated surfaces show a lower amount of oxide in the first few minutes, although the iodine bonds fail to match the passivating capacity of sulfur. The main conclusion is that the treatment combining HI and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ seems to outperform the other treatments, combining a strong reduction of native oxide and stabilization of the surface reactivity. In particular, its surface passivating effectiveness exceeds that of the $\text{HF}+(\text{NH}_4)_2\text{S}$ treatment, which had been determined to be the most efficient wet treatment on GeSn in the studies available in the literature.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte	1
1.2 Objectifs et plan du mémoire	6
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTERATURE	8
2.1 Germanium-Étain, croissance et propriétés	8
2.2 Dispositifs optoélectroniques à base de GeSn.....	16
2.2.1 Photodétecteurs	16
2.2.2 Lasers	18
2.3 Surface des semiconducteurs et principe de la passivation.....	20
2.3.1 États de surface.....	20
2.3.2 Principe de la passivation de surface.....	23
2.4 Passivation aqueuse du Germanium et du Germanium-Étain.....	24
2.4.1 HF et HCl, traitements chimiques classiques menant à une passivation par liaison H ou Cl	26
2.4.2 HBr et HI: acides halogénés alternatifs.....	29

2.4.3	(NH ₄) ₂ S, traitement aqueux qui fait ses preuves pour la passivation de surface du Ge et du GeSn	30
CHAPITRE 3 MÉTHODES ET TECHNIQUES		36
3.1	Spectroscopie photoélectronique X.....	36
3.1.1	Historique	36
3.1.2	Théorie et instrumentation	37
3.1.3	Spectres et quantification	40
3.2	Microscopie à Force Atomique	42
3.3	Ellipsométrie	44
3.4	Croissance épitaxiale des échantillons	45
3.5	Choix des méthodes de passivation.....	47
3.6	Détails expérimentaux.....	48
3.6.1	Étude XPS	48
3.6.2	Étude ellipsométrique.....	51
CHAPITRE 4 PASSIVATION DU GE ET DU GESN À L'AIDE D'UN TRAITEMENT BASÉ SUR L'UTILISATION DE L'IODE ET DU SOUFRE		53
4.1	Suppression de l'oxyde natif et passivation du Ge et du GeSn.....	53
4.1.1	Traitement T1	53
4.1.2	Traitement T2	56
4.1.3	Traitement T3	59
4.2	Étude comparative de la stabilité des traitements sur le GeSn et le Ge	62
4.2.1	Comportement cinétique de la surface de GeSn après traitement.....	62
4.2.2	Différences de comportement entre le Ge épitaxial et le GeSn	65
4.2.3	État des surfaces après traitements	69
4.3	Résumé de l'étude et nécessité de confirmer les résultats	71

4.4	Étude dynamique ellipsométrique	72
CHAPITRE 5 CONCLUSION		76
5.1	Conclusion.....	76
5.2	Perspectives pour de futurs travaux	79
RÉFÉRENCES.....		81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 Traitements chimiques étudiés	48
Tableau 4.1 RMS du Ge et du GeSn avant et après les traitements	70

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 Les prédictions de consommation énergétique jusqu'à 2030. Graphique reproduit de [2] avec autorisation. Reprinted by permission from the Springer Nature: Nature, "How to stop data centres from gobbling up the world's electricity", Nicola Jones, Copyright (2020).....2
- Figure 1.2 Électronique et photonique intégrée sur la même puce. Figure reproduite de [14] avec autorisation. Reprinted by permission from Springer Nature: Nature, "Integrating photonics with silicon nanoelectronics for the next generation of systems on a chip", Amir H. Atabaki, Sajjad Moazeni, Fabio Pavanello, Hayk Gevorgyan, Jelena Notaros, Luca Alloatti, Mark T. Wade, Chen Sun, Seth A. Kruger, Huaiyu Meng, Kenaish Al Qubaisi, Imbert Wang, Bohan Zhang, Anatol Khilo, Christopher V. Baiocco, Miloš A. Popovic, Vladimir M. Stojanovic and Rajeev J. Ram, Copyright (2020).....4
- Figure 2.1 Passage d'une bande interdite (a) indirecte à (b) directe quand de l'étain est incorporé dans le germanium. (c) Bande interdite du GeSn en fonction de la composition en Sn pour un alliage où la contrainte est relaxée. Plus la composition en étain augmente, plus la vallée de l'axe gamma diminue en énergie. Au-delà d'une certaine composition en étain (7% selon Gupta *et al.* [18, 31]), le minimum de la bande de conduction se trouve sur l'axe L. La bande interdite devient alors directe. Reproduction avec autorisations. Reprinted from S. Gupta *et al.*, "Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain" Journal of Applied Physics vol. 113, no. 7, p. 073707, 2013 [31], with the permission of AIP Publishing.....9
- Figure 2.2 Diagramme de phase du système binaire Germanium Étain. Reproduit de [46] avec autorisations. Reprinted by permission from Springer Nature: Springer, Bulletin of alloy phase diagram, "The Ge-Sn (Germanium-Tin) system", R.W. Olesinski *et al.*, Copyright (1984).10
- Figure 2.3 Arrangement atomique lors de la croissance du GeSn sur le substrat virtuel de Ge. ...12
- Figure 2.4 (a) propagation d'une dislocation donnant naissance à des ondulations de surface (cross-hatch pattern). Figure reproduite de [66] avec autorisations. A. Mosleh *et al.*, "Investigation on the formation and propagation of defects in GeSn thin films," vol. 64, no. 6, p. 895, 2014

(10.1149/06406.0895ecst), © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved. (b) Visualisation du *cross-hatch pattern* sur une image AFM. 13

Figure 2.5 (a) Pourcentage atomique de Sn pour une couche pseudomorphique en rouge et relaxée en bleu en fonction de la température lors de la croissance. Reproduction avec autorisations de [75], É. Bouthillier *et al.*, "Decoupling the effects of composition and strain on the vibrational modes of GeSn semiconductors," 2020 © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved. (b) Profil de concentration de Sn en fonction de la distance à la surface, la concentration des 3 couches de GeSn est graduellement enrichie (TL = *top layer*, ML = *middle layer* et BL = *bottom layer*). Figure reproduite de [19] avec autorisations. Reprinted from S. Assali, J. Nicolas, S. Mukherjee, A. Dijkstra, and O. Moutanabbir, "Atomically uniform Sn-rich GeSn semiconductors with 3.0–3.5 μm room-temperature optical emission," *Applied Physics Letters*, vol. 112, no. 25, p. 251903, June 2018, with the permission of AIP Publishing. (c) Concentration en Sn et (d) contrainte dans la couche supérieure (TL) en fonction de la constante plane du réseau de la couche inférieure (BL) en bleu et couche intermédiaire (ML) en rouge. Figure reproduite de [57] avec autorisation. Reprinted S. Assali, J. Nicolas et O. Moutanabbir, "Enhanced Sn incorporation in GeSn epitaxial semiconductors via strain relaxation," *Applied Physics Letters*, vol. 125, no. 2, p. 025304, 2019, with the permission of AIP Publishing. 15

Figure 2.6 Historique pour la croissance d'alliage GeSn et le développement de dispositifs optoélectroniques. Reproduit de [54] avec autorisation. Reprinted with permission from Jessica Doherty, Subhajt Biswas, Emmanuele Galluccio, *et al.* "Progress on Germanium–Tin Nanoscale Alloys" *ACS Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 11, p. 4383-4408, 2020. Copyright 2019 American Chemical Society..... 16

Figure 2.7 (a) Énergie en fonction de la séparation atomique pour les états atomiques du volume résultant en la création de bandes d'énergie et (b) les états de surfaces créés à cause de la différence de potentiel de liaison à la surface. 21

Figure 2.8 Impact des états de surface sur la recombinaison des charges. À gauche la situation idéale pour un semiconducteur servant comme émetteur ou détecteur de radiations et à droite l'effet de la présence d'état de surface ou de défauts de surface sur la recombinaison de charges..... 22

Figure 2.9 Principe de la passivation de surface, les liaisons pendantes sont passivées grâce à la formation d'une couche passivatrice.	24
Figure 2.10 Figure extraite de [182] et reproduite avec autorisations, montrant les spectres XPS de (a) Ge3d et (b) Sn3d _{5/2} après les traitements (S1-S10), (c) les ratios d'atomes oxydés de Ge, Sn et le ratio d'atomes de carbone relativement aux atomes de Ge, (d) le spectre S2s détecté quand (NH ₄) ₂ S est utilisé. Reprinted with permission from Mohamed Aymen Mahjoub, Thibault Haffner, Sébastien Labau, <i>et al.</i> "Impact of Wet Treatments on the Electrical Performance of Ge _{0.9} Sn _{0.1} -Based p-MOS Capacitors," ACS Applied Electronic Materials, vol. 1, no. 2, p. 260-268, 2019, 260. Copyright 2019 American Chemical Society.	33
Figure 3.1 Effet photoélectrique : émission d'un photoélectron dû à interaction d'un rayon X avec un atome.	37
Figure 3.2 Représentation schématique d'une instrumentation XPS. L'échantillon est bombardé par une source de rayons X, des photoélectrons s'échappent de l'échantillon et sont collectés dans un analyseur énergétique grâce à une lentille électromagnétique. Le détecteur qui compte le nombre de photoélectrons arrivés permet alors de transmettre l'information au logiciel qui trace les spectres.	38
Figure 3.3 (a) Spectre de survol du GeSn ; (b) spectre de haute résolution du pic de Ge3d montrant la déconvolution des pics pour les subespèces (en orange), l'existence de doublets dans ce pic est la résultante du couplage spin-orbite existant pour l'orbitale Ge3d.	41
Figure 3.4 Instrumentation AFM, reproduite de [200], image libre de droits.	43
Figure 3.5 Principe de fonctionnement d'un ellipsomètre.	45
Figure 3.6 Schéma du CVD à basse pression.	46
Figure 3.7 Pics de référence pour les calculs des ratios d'oxydes (a) pour le pic 3d de Ge et (b) pour le pic 3d de Sn.	49
Figure 3.8 Processus pour suivre la cinétique de réoxydation de la surface des échantillons grâce à la spectroscopie X.	50
Figure 4.1 Pics de Ge3d et Sn3d sur la surface de GeSn : (a-b) les références avant qu'un traitement soit fait; (c-d) après le traitement T1.	54

Figure 4.2 Pics de Ge3d sur la surface de Ge : (a) les références avant qu'un traitement soit fait; (b) après le traitement T1.	55
Figure 4.3 Pic S2p observé sur la surface du GeSn et du Ge après le traitement T1	55
Figure 4.4 Pics de Ge3d et Sn3d sur la surface de GeSn : (a-b) les références avant qu'un traitement soit fait; (c-d) après le traitement T2.....	57
Figure 4.5 Pics de Ge3d sur la surface de Ge : (a) la référence avant qu'un traitement soit fait; (b) après le traitement T2.....	57
Figure 4.6 Pic d'iode I3d observé sur les surfaces de GeSn et de Ge après le traitement T2.....	58
Figure 4.7 Pics de Ge3d et Sn3d sur la surface de GeSn : (a-b) les références avant qu'un traitement soit fait; (c-d) après le traitement T3.....	59
Figure 4.8 Pics de Ge3d sur la surface de Ge: (a) la référence avant qu'un traitement soit fait, (b) après le traitement T3.....	60
Figure 4.9 (a) Pic de soufre S2p observé sur le GeSn et (b) le Ge ; (c) spectre de survol de GeSn où l'on aperçoit un pic résiduel de I3d ; (d) spectre de survol de Ge où ce résidu d'iode est absent.....	61
Figure 4.10 Comportement cinétique de la régénération de l'oxyde de : (a) Ge; (b) Sn sur le GeSn en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant et selon le traitement subi. Les courbes tracées permettent de mieux suivre l'évolution.....	63
Figure 4.11 Décroissance du pic I3d sur la surface du GeSn traitée par le traitement T2, suivie pendant 4 heures d'exposition à l'air ambiant.	64
Figure 4.12 Évolution du ratio d'oxyde de germanium sur 4 heures d'exposition à l'air ambiant sur la surface du Ge (rouge) et du GeSn (bleu) après les traitements (a) T1, (b) T2 et (c) T3. Les lignes pointillées représentent la quantité initiale d'oxyde sur le Ge (rouge) et le GeSn (bleu). Les lignes sont tracées pour aider à suivre l'évolution temporelle de l'oxydation.	66
Figure 4.13 Images AFM de la surface du GeSn : (a) avant traitement; (b) après T1; (c) après T2; (d) après T3. La dimension des images est $10 \times 10 \mu\text{m}^2$	69
Figure 4.14 Images AFM du Ge épitaxial: (a) avant traitement; (b) après T1; (c) après T2; (d) après T3. La dimension des images est $10 \times 10 \mu\text{m}^2$	70

Figure 4.15 Suivi dynamique de ε_2 pour les surfaces de Ge (à gauche) et le GeSn (à droite) traitées par T1, T2 et T3 sous conditions ambiante, proche du point d'énergie critique E_2 (proche de 4.2 eV). Les lignes noires pointillées sont un ajustement sigmoïdal pour guider l'œil. "AOI" pour angle d'incidence.73

Figure 4.16 Estimation de l'épaisseur de la couche externe par étude SE pour (a) Ge et (b) GeSn pour tous les différents traitements (T1, T2 et T3). La partie grisée à $t < 0$ correspond aux épaisseurs de référence avant traitement. Les lignes pointillées sont tracées pour guider l'œil. Les lignes grises verticales correspondent aux temps où des mesures XPS avaient été enregistrées (comme montré dans la Figure 4.10).74

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM – *Atomic Force Microscopy*

ALD – *Atomic Layer Deposition*

BEMA – *Bruggeman Effective Medium Approximation*

BLE – *Bluetooth* à basse consommation

CMOS – *Complementary Metal Oxide Semiconductor*

C-V – Capacité-Tension

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

DEL – Diode électroluminescente

DFT – *Density Functional Theory*

D_{it} – *Density of interface defect*

EMA – *Effective medium approximation*

ESCA – *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*

Ge – Germanium

IoT – *Internet of Things*

I – V – Courant-Tension

LED – *Light Emitting Diode*

MBE – *Molecular Beam Epitaxy*

MIR – Moyen Infrarouge

MOS – Metal Oxide Semiconductor

PVD – *Physical Vapor Deposition*

RTSE – *Room temperature variable angle spectroscopic ellipsometry*

SE – *Spectroscopic Ellipsometry*

Si – Silicium

Sn – Étain

SOI – *Silicon on insulator*

SWIR – *Short wavelenght infrared*

UHV – *Ultra High Vacuum*

UV – Ultra-Violet

VCA – *Virtual Crystal Approximation*

VS – *Virtual Subtrate*

XPS – *X rays photoelectron spectroscopy*

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

Depuis l'essor d'internet dans les années 1990, nous avons été témoins d'une croissance exponentielle de l'utilisation du Web et l'émergence de l'*Internet of Things* (ou IoT) : une technologie résultant de l'interconnexion entre internet et les objets physiques. En effet, des technologies telles que le *cloud computing*, le BLE (*Bluetooth* à basse consommation) ou bien encore de nouvelles normes de Wi-Fi toujours plus performantes rendent possible l'exploitation et le traitement de données provenant d'objets physiques tels que les téléphones portables, tablettes, voitures, les objets de la domotique connectée ou bien encore les caméras. Les consommateurs sont donc au premier rang de cette révolution, mais le monde industriel n'en est pas moins laissé pour compte : l'industrie profite énormément de ces technologies qui permettent de mettre à profit toutes les informations provenant des différentes machines industrielles et de tous les capteurs physiques présents sur les chaînes de production. D'ici 2023, chaque habitant comptera en moyenne 3.6 objets connectés à lui seul [1], contre 2.4 en 2018. Que ce soit dans la santé, le travail, l'éducation ou l'industrie, l'influence des objets connectés dans notre façon d'interagir avec le monde grandit d'année en année. Naturellement, plus ce nombre d'objets connectés augmente, plus le volume de données généré grandit. Ainsi, cette récente explosion de l'IoT à travers le monde est intrinsèquement liée à la notion de « *Big data* », ou mégadonnées. Physiquement, cela se traduit par des milliards d'ondes électromagnétiques qui parcourent l'atmosphère terrestre en transportant de l'information, si bien que le trafic internet est supposé excéder 3 yottabytes ($1 \text{ YB} = 2^{80}$ bytes) en 2021 [1]. Cette explosion du trafic internet au cours des dernières années est toutefois associée à un coût énergétique et environnemental considérable. En effet, les *data centers* de plus en plus nombreux et de plus en plus gros, ainsi que toute l'infrastructure associée à internet sont responsables d'une large partie de la consommation énergétique mondiale. D'ici à 2030, les technologies de la communication et de l'information seront supposées représenter au moins 21 % de la demande mondiale en électricité [2, 3] (Figure 1.1). Par ailleurs, l'électricité est encore produite à 85 % par des énergies non renouvelables à travers le monde [4], donc cette augmentation

rapide de la consommation d'électricité due à l'Internet des objets n'augure rien de bon pour l'environnement. Il devient alors nécessaire de trouver des solutions pour réduire ce lourd impact environnemental.

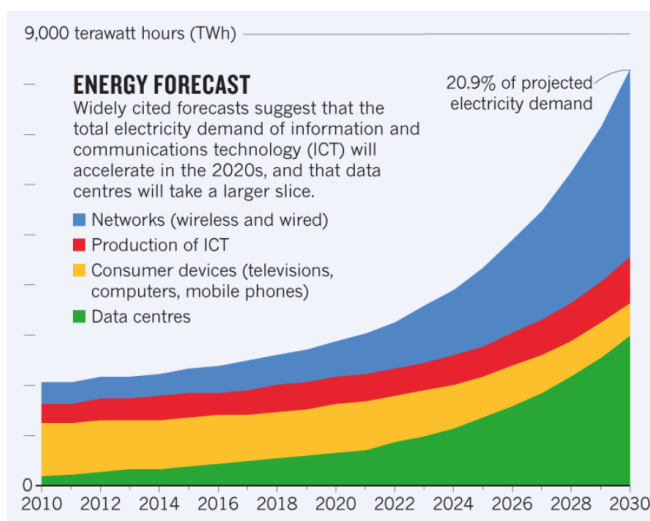


Figure 1.1 Les prédictions de consommation énergétique jusqu'à 2030. Graphique reproduit de [2] avec autorisation. Reprinted by permission from the Springer Nature: Nature, "How to stop data centres from gobbling up the world's electricity", Nicola Jones, Copyright (2020)

Cependant, il est primordial de noter que la majeure partie de la consommation énergétique des *data centers* est liée aux dégagements de chaleurs des composants électroniques. Simultanément, de l'énergie est gâchée dans la chaleur produite par effet Joule dans les composants électroniques et de l'énergie est utilisée pour refroidir les systèmes informatiques dans le but de les maintenir à une température acceptable. En effet, 99 % des interconnexions sont à base de cuivre et le courant qui circule dans ces fils de cuivre et dans les circuits électroniques à base de Silicium produit de l'énergie par effet Joule, énergie qui est alors gaspillée dans une production de chaleur inévitable. En addition à cela, la demande pour des infrastructures de plus en plus performantes repousse les limites de ces interconnexions puisque lorsque le nombre de processeurs augmente, la distance de transmission des données est rétrécie et par conséquent on observe une intensification de la chaleur dissipée. Il apparaît donc critique de répondre à ce défi à la fois environnemental et technologique par le développement de dispositifs électroniques à faible consommation. Une potentielle solution

propose d'intégrer des interconnexions optiques via la photonique sur plateforme de silicium afin de s'attaquer à la fois au problème de performance et également à celui de la consommation énergétique [5-8]. La photonique intégrée (Figure 1.2) est prometteuse, car elle permet de transmettre l'information non pas grâce à des électrons, mais avec des photons dont la propagation ne génère quasiment pas de chaleur ni de dispersion. Il est alors possible de détecter, traiter et transmettre l'information à plus haute vitesse, ce pour des densités d'interconnexions plus élevées et une dissipation d'énergie négligeable [9]. En fait, déjà depuis les années 90, la transmission d'informations à l'aide photons se répand : au fond des océans, des milliers de km sont tapissés de fibres optiques afin d'assurer les communications intercontinentales et elle commence à se démocratiser dans les grandes villes [10]. Le prochain défi pour la généralisation de la transmission de données par la photonique est d'exploiter ses avantages à plus courte échelle par le développement d'inter- voire d'intraconnexions dans les circuits intégrés. Il est primordial de répondre à la demande en débit internet tout en maîtrisant la génération de chaleur en proposant des solutions énergétiquement durables. Une réponse possible serait donc le développement de la photonique sur circuit intégré en codéveloppant des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Idéalement, la fabrication de dispositifs photoniques doit être compatible avec l'infrastructure de microfabrication du silicium et avec la technologie CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*). Cette dernière désigne les procédés de production de masse communément utilisés pour fabriquer les composantes électroniques à la base des systèmes informatiques (mémoires, microprocesseurs, microcontrôleurs...). En effet, cette compatibilité permet de bénéficier de la production à grande échelle dans les usines de production de gaufres de Si assurant une répétabilité, une uniformité et un excellent rendement. Aussi, comme les étapes de fabrication pour la technologie CMOS sont standardisées, elles peuvent être exploitées pour la fabrication de dispositifs permettant la manipulation de rayonnements lumineux. Enfin, la compatibilité avec la technologie CMOS offre la possibilité de tirer avantage de la chaîne de production allant de la gaufre au produit final tout en incluant des phases de tests pour les propriétés électriques et optiques. L'optique intégrée compatible avec la technologie CMOS exige l'intégration du composant optique sur le même circuit intégré afin de réduire le coût de fabrication ainsi que l'impact environnemental. Les alliages III-V tels que InP, GaAs, InSb, GaN ou InGaAs et les semiconducteurs du groupe IV comme Si, Ge et leurs alliages permettent l'intégration de modulateurs, photodétecteurs et composantes passives sur Si. D'abord, les alliages III-V

permettent le développement de lasers et de photodétecteurs à haut rendement [11]. Cependant, pour être intégrés sur Si, ils nécessitent des étapes de microfabrication supplémentaires telles que le *wafer-bonding* (collage de la composante optoélectronique avec la plateforme de Si) qui sont inutilement coûteuses et chronophages [12, 13]. De plus, les gaufres III-V sont bien plus chères que les gaufres de Silicium : une gaufre de InP coûte 15\$/cm² contre 0.07\$/cm² pour du Si. De surcroît, ces gaufres III-V ne sont pas disponibles en aussi large format que celles de Si, augmentant alors fortement le nombre d'étapes de fabrication et de conditionnement pour obtenir un même nombre de composants électroniques. Ainsi, le principal inconvénient des semiconducteurs III-V est leur incompatibilité avec le Silicium qui, par conséquent, augmente leur coût de production et donc l'accès massif aux technologies associées.

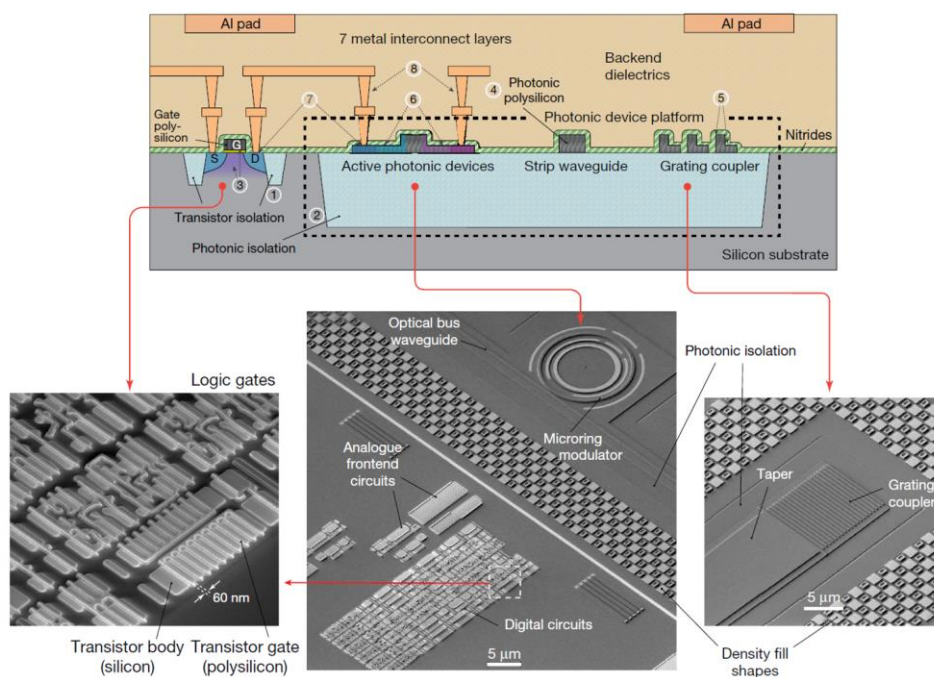


Figure 1.2 Électronique et photonique intégrée sur la même puce. Figure reproduite de [14] avec autorisation. Reprinted by permission from Springer Nature: Nature, “Integrating photonics with silicon nanoelectronics for the next generation of systems on a chip”, Amir H. Atabaki, Sajjad Moazeni, Fabio Pavanello, Hayk Gevorgyan, Jelena Notaros, Luca Alloatti, Mark T. Wade, Chen Sun, Seth A. Kruger, Huaiyu Meng, Kenaish Al Qubaisi, Imbert Wang, Bohan Zhang, Anatol Khilo, Christopher V. Baiocco, Miloš A. Popovic, Vladimir M. Stojanovic and Rajeev J. Ram, Copyright (2020).

En revanche, comme les alliages et éléments du groupe IV présentent plusieurs similitudes chimiques et physiques avec le Si, leur croissance directe sur gaufre de Si est réalisable. Il faut noter que le développement d'optique intégrée nécessite des innovations importantes puisque le silicium seul présente une bande interdite directe, cette nature de bande limitant largement le nombre de phénomènes d'absorption et d'émission. D'une part, l'intégration de photodétecteurs sur plateforme de Si est rendue possible par hétéroépitaxie de Ge sur Si sous contrainte de traction, les photodétecteurs de Ge ayant une bonne capacité d'absorption pour les longueurs d'onde jusqu'à $1.6 \mu\text{m}$ [15, 16]. D'autre part, concernant l'intégration de sources lumineuses monolithiques sur silicium, ce sont les alliages du groupe IV qui semblent être les meilleurs candidats. En effet, bien que le germanium soit un semiconducteur indirect, l'incorporation d'étain dans le germanium permet de modifier la structure de bande et une transition à une bande interdite directe [17, 18], permettant alors un plus haut taux de transition radiative nécessaire pour l'élaboration de sources lumineuses. Ce potentiel a motivé de nombreux travaux de recherche pour le développement et le perfectionnement d'optoélectronique à base de GeSn intégrée sur Si.

Le GeSn est par ailleurs candidat pour d'autres applications. En effet, l'incorporation d'étain dans le germanium permet alors la fabrication de dispositifs optoélectroniques sensibles à une large gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge court (ou SWIR pour *Short-wave infrared*) à l'infrarouge moyen (MIR) [19, 20]. La détection de ces longueurs d'onde est profitable non seulement à la communication sur puce, mais aussi à la caractérisation de molécules et donc pour la spectroscopie infrarouge (IR) car les bandes d'absorption de plusieurs molécules organiques et gaz se trouvent dans cette gamme [6, 21]. Par ailleurs, la détection du MIR peut être utile dans des domaines tels que l'astronomie et les communications optiques en espace libre (technologie optique de communications à l'aide de la propagation de la lumière) puisque l'atmosphère est transparente à ces longueurs d'onde, donc la transmission de données pourrait se faire sans pertes majeures [22, 23]. Cette même région du spectre peut également être utile pour la vision nocturne. En outre, la détection du SWIR peut permettre de voir à travers certains objets, opaques dans la partie visible du spectre, et ce sans les endommager. Elle peut aussi améliorer la vision à travers des nuages de gaz tels que le brouillard, de la brume ou encore de la fumée [24]. Aussi, le marché des caméras IR intégrées aux voitures ou encore aux smartphones est attractif. Cependant, le marché SWIR / MIR est encore aujourd'hui dominé par les semiconducteurs composés III-V et II-IV, l'introduction du GeSn dans le marché pourrait grandement baisser les coûts de production

puisque'ils pourraient bénéficier des infrastructures CMOS préexistantes grâce à sa compatibilité avec le Si.

Néanmoins, il reste encore plusieurs défis à relever pour exploiter les propriétés avantageuses de GeSn. Par exemple, des processus pour passiver efficacement sa surface doivent encore être établis. En effet, la surface d'un semiconducteur contient des états électroniquement actifs en raison de liaisons de surface insaturées ou d'états de liaisons pendantes. Ces états agissent comme des niveaux d'énergie localisés de la bande interdite et peuvent changer le comportement électrique intrinsèque du matériau. Par conséquent, la compréhension et le contrôle des états de surface sont d'une importance capitale. De plus, la couche d'oxyde natif qui se forme à la surface de GeSn contient des défauts entraînant le piégeage des porteurs de charges et diminue ainsi leur mobilité. La mauvaise qualité de la surface peut diminuer le taux de transitions radiatives et contribuer au courant d'obscurité, ce qui est indésirable pour les dispositifs optoélectroniques. Une passivation efficace est donc nécessaire pour améliorer les performances optoélectroniques du GeSn. Une couche de passivation permettrait une meilleure séparation des charges, une réduction de la recombinaison des charges aux états de surface, ainsi qu'une diminution de la réactivité de surface par la passivation des liaisons pendantes.

1.2 Objectifs et plan du mémoire

L'objectif principal de ces travaux est de mettre au point une méthode de passivation pour les semiconducteurs GeSn afin de proposer une solution aux problèmes évoqués ci-dessus. Ces travaux mettent l'accent sur la passivation aqueuse du GeSn, ainsi que sur la réaction de la surface face à chaque traitement et sa stabilisation dans le temps. Les traitements sont aussi réalisés sur du Ge épitaxial pour mettre en lumière les différences comportementales avec le GeSn face à des traitements identiques. Ce document est organisé en cinq chapitres. Le chapitre 2 s'attaque à la revue de la littérature sur la fabrication et les propriétés du GeSn et il présente l'état de la recherche concernant son exploitation dans des dispositifs optoélectroniques tels que des photodétecteurs ou lasers. La physique de la surface des semiconducteurs et le principe de la passivation de surface seront brièvement décrits pour ensuite présenter les méthodes de passivation aqueuses existantes

rapportées dans la littérature sur le Ge et le GeSn. Le chapitre 3 décrit les différentes méthodes de caractérisation de surface utilisées, telles que la spectroscopie X, la microscopie à force atomique ou encore l'ellipsométrie. Dans ce chapitre, les détails expérimentaux de l'étude seront également présentés. Le chapitre 4 montre les résultats des passivations humides sur la surface du Ge et du GeSn et est divisé en 3 parties. La première concerne l'impact direct des traitements sur les deux semiconducteurs. La deuxième étudie l'évolution dans le temps de la chimie des surfaces de Ge et de GeSn traitées et il met également en lumière les différences chimiques et de réactivité entre les deux surfaces selon le traitement subit et discute de l'efficacité relative des différents traitements aqueux. La troisième et dernière décrit l'évolution de la surface du GeSn et du Ge suivie par une étude ellipsométrique dynamique. Enfin, le chapitre 5 conclut sur les études réalisées et propose des pistes pour de futurs travaux.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTERATURE

Les semi-conducteurs GeSn attirent un grand intérêt dû à leur compatibilité avec le silicium et la diversité des dispositifs optoélectroniques pour lesquels ils peuvent être exploités. Cet intérêt s'explique par le contrôle de la structure de bande de ces alliages. En effet, en intégrant du Sn dans le Ge et en modifiant la contrainte au sein de la couche, la nature de la bande interdite peut être manipulée et contrôlée, passant d'indirecte à directe, permettant de couvrir un large éventail de longueurs d'onde allant du SWIR (1.4 à 3 μm) au MIR (3 à 8 μm). Dans ce chapitre, nous présentons un bref historique des progrès de la recherche à l'égard du GeSn, concernant sa croissance, ses propriétés physiques, et son intégration dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Ensuite, nous mettrons en lumière la nécessité de développer des procédés de passivation de surface pour ce matériau et nous présenterons l'état de l'art de la passivation aqueuse du GeSn et du Ge (dont les études servent de base à l'élaboration d'une passivation adéquate pour le GeSn).

2.1 Germanium-Étain, croissance et propriétés

Pour commencer, il est important de noter que le Ge présente une mobilité de trous intrinsèque 4 fois plus élevée que le Si ($\mu_{h,\text{Ge}} = 1900 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ contre $\mu_{h,\text{Si}} = 450 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) et une mobilité électronique 2.5 fois plus élevée que le Si ($\mu_{e,\text{Ge}} = 3900 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ contre $\mu_{e,\text{Si}} = 1400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [25-27], et ces propriétés sont particulièrement pertinentes pour fabriquer des dispositifs à faible consommation. De plus, seule une différence de 140 meV sépare le point Γ de la bande de conduction du point L (voir Figure 2.1) et c'est donc d'abord Ge qui a été étudié dans le but d'obtenir une bande interdite directe avec un semiconducteur du groupe IV. [28]. Cependant, pour abaisser le point Γ en dessous du point L, de hautes contraintes en tension sont requises ($> 2\%$), rendant la fabrication de Ge à bande interdite directe compliquée. Bien que la fabrication de photodétecteurs à base de Ge fut couronnée de succès [16, 29, 30], une contrainte en traction encore plus importante est nécessaire pour la fabrication de sources laser qui requièrent que la vallée L

soit suffisamment au-dessus de la vallée Γ pour produire l'inversion de population nécessaire au fonctionnement d'un laser [15]. Ce sont ces difficultés, combinées à la possibilité de contrôler la structure de la bande interdite de GeSn par incorporation du Sn qui ont favorisé l'essor du GeSn pour des applications optoélectroniques sur Silicium.

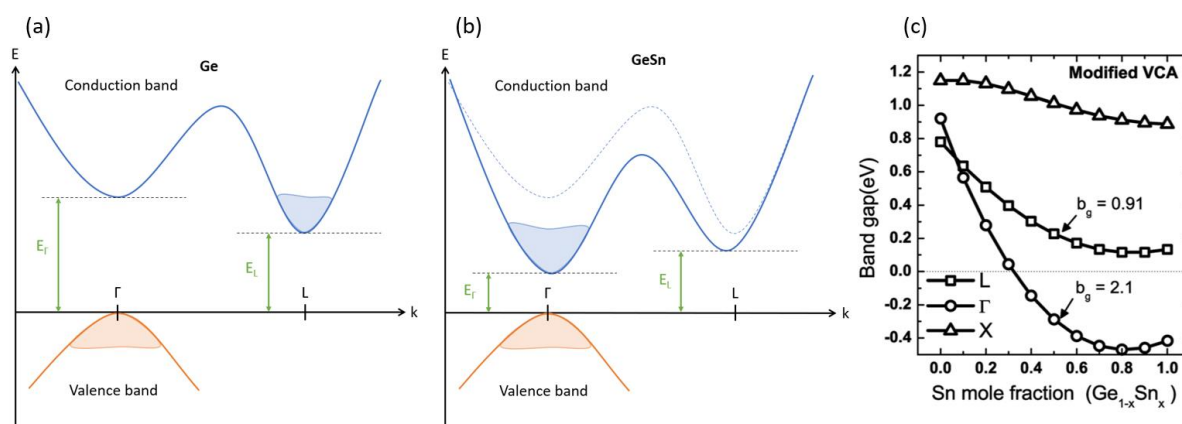


Figure 2.1 Passage d'une bande interdite (a) indirecte à (b) directe quand de l'étain est incorporé dans le germanium. (c) Bande interdite du GeSn en fonction de la composition en Sn pour un alliage où la contrainte est relaxée. Plus la composition en étain augmente, plus la vallée de l'axe gamma diminue en énergie. Au-delà d'une certaine composition en étain (7% selon Gupta *et al.* [18, 31]), le minimum de la bande de conduction se trouve sur l'axe L. La bande interdite devient alors directe. Reproduction avec autorisations. Reprinted from S. Gupta *et al.*, "Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain" *Journal of Applied Physics* vol. 113, no. 7, p. 073707, 2013 [31], with the permission of AIP Publishing.

La possibilité que l'alliage $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ présente une bande interdite directe fut proposée en 1982 en interpolant simplement les structures de bande de Ge et de Sn [32], et depuis, de nombreuses études visant à déterminer la composition critique à atteindre pour que la bande d'énergie transitionne d'interdite à directe ont été menées. Ces recherches ont montré que l'incorporation d'étain dans le réseau cristallin de Ge abaisse le minima de la bande de conduction, avec une décroissance plus rapide de l'énergie de la bande de conduction au point Γ par rapport au point L, comme exposé à la Figure 2.1.c [31, 33]. Cependant, les structures de bande calculées par plusieurs groupes présentent des écarts quantitatifs sur les résultats. Ces prédictions sont souvent basées sur la

méthode numérique *virtual crystal approximation* (VCA) où l'on suppose que le cristal est formé par des atomes aux propriétés interpolées linéairement à partir des éléments constitutifs de l'alliage. Dans un premier temps, des valeurs entre 17 et 26 at.% de Sn sont trouvées par différents groupes [34-36], puis plus tard les calculs s'améliorant, des valeurs plus petites sont considérées, entre 6.5 et 11 at.% [20, 37, 38]. Plus récemment, cette méthode a été couplée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *density-functional-theory*). Cette méthode combinée de plus faibles concentrations de transition ont été trouvées, soit entre 6.5 et 11 at.% [17, 18, 39-43]. Le défaut de ces techniques de calcul est qu'une de leurs hypothèses fondamentales dit que le cristal étudié est libre de contrainte, ce qui en pratique est très loin de la réalité [44]. En effet, Sn possède un paramètre cristallin supérieur à celui de Ge ($a_{\text{Sn}} = 6.489 \text{ \AA}$ contre $a_{\text{Ge}} = 5.657 \text{ \AA}$ [45]), la croissance de GeSn sur Ge résulte alors en l'existence d'une contrainte de compression au sein du GeSn où le paramètre de réseau dans l'hétérostructure est inférieur au paramètre cristallin du GeSn à l'équilibre. Une augmentation de la contrainte de compression implique qu'une plus grande quantité d'étain doit être incorporée pour atteindre la transition vers une bande interdite de nature directe [18]. Par conséquent, diminuer la contrainte compressive au sein du GeSn permet d'atteindre une plus haute composition en Sn. Ce sont les 2 enjeux majeurs pour l'hétéroépitaxie du GeSn : contrainte et composition.

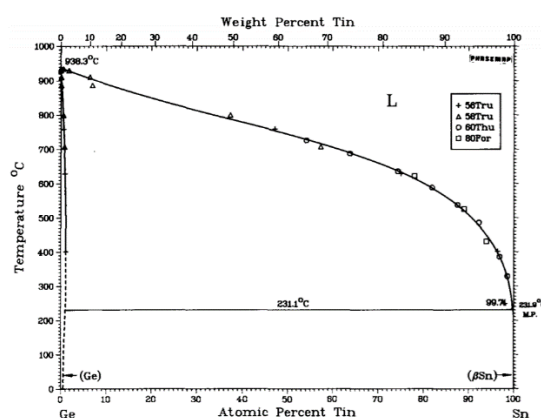


Figure 2.2 Diagramme de phase du système binaire Germanium Étain. Reproduit de [46] avec autorisations. Reprinted by permission from Springer Nature: Springer, Bulletin of alloy phase diagram, “The Ge-Sn (Germanium-Tin) system”, R.W. Olesinski *et al.*, Copyright (1984).

L'incorporation d'atomes d'étain à des concentrations assez importantes pour des applications technologiques représente un des problèmes majeurs pour l'épitaxie du GeSn. En effet, la solubilité à l'équilibre de l'étain dans le germanium est de moins de 1 at.% (Figure 2.2) [46, 47]. Par conséquent, pour obtenir un alliage avec plus de 1% de Sn, il faut réaliser la croissance hors équilibre, c'est-à-dire à basse température et avec une vitesse élevée de croissance. Dans le cas contraire, des atomes d'étain s'agglomèreront pour former des amas riches en Sn (> 99at.%), soit à la surface (ségrégation de surface), soit dans le volume (précipitations de volume).

Les premiers films microcristallins de GeSn ont été produits grâce à un laser excimère (UV) sur du verre ou des substrats semiconducteurs par Oguz *et al.* [48]. C'est en 1987 qu'un alliage métastable monocristallin de GeSn est produit par déposition via la pulvérisation cathodique, avec une composition d'environ 8 at.% [49]. Par la suite, d'autres couches monocristallines de GeSn sont réalisées par dépôt physique par phase vapeur (ou PVD pour *physical vapor deposition*), plus précisément par épitaxie par jet moléculaire (ou MBE pour *molecular beam epitaxy*) [50-53]. Dans un premier temps, la MBE a été préférée au dépôt chimique par phase vapeur (ou CVD pour *Chemical Vapor Deposition*), car le développement de nouveaux procédés de croissance y est plus simple et qu'aucun précurseur pour le Sn n'était adéquat. La MBE a donc été utilisée pour croître des couches de GeSn avec de hautes compositions en Sn [50-53]. Néanmoins, les fines couches de GeSn déposées par MBE n'offraient pas la qualité nécessaire pour fabriquer des dispositifs optoélectroniques à cause de leur piètre cristallinité présentant de nombreux défauts à cause de la croissance effectuée à basse température (entre 100 et 200 °C). De plus, cette technique requiert l'utilisation de chambres sous ultravide (ou UHV pour *ultra high vacuum*) qui sont dispendieuses et demandent des installations complexes comprenant plusieurs pompes pour maintenir la pression. En revanche, le dépôt par CVD est une technique de déposition adaptée à l'industrie des semiconducteurs puisqu'il permet plusieurs types de dépôts (métaux, diélectriques, semiconducteurs) et ce de manière uniforme sur de larges gaufres et à des taux de déposition plus élevés. Le passage à l'utilisation du CVD a été rendu possible par le développement de précurseurs de Sn, d'abord $C_6H_5SnD_3$ puis SnD_4 et du Ge_2H_6 pour le Ge qui permettent la croissance par CVD à des températures entre 250 et 350 °C [54, 55]. C'est donc en 2001 que la première croissance d'alliage de GeSn par CVD est réalisée, en utilisant comme précurseurs $C_6H_5SnD_3$ et Ge_2H_6 [56]. Puis au cours des années 2000, la CVD devient la méthode préférée pour la croissance du GeSn

grâce à de rapides progrès et de la commercialisation des précurseurs SnCl_4 , GeH_4 et Ge_2H_6 [19, 57-61].

Les gaufres de germanium ayant un prix prohibitif, celles de silicium, qui sont 10 fois moins chères, sont préférées pour la croissance du GeSn. De plus, cette hétéroépitaxie sur Silicium assure l'industrialisation de la technologie puisque le silicium est déjà largement exploité par l'industrie microélectronique impliquant les procédés CMOS. Cependant, la croissance directe du GeSn sur gaufre de Silicium est rendue compliquée à cause de la discordance de paramètre de maille. En effet, les paramètres de maille sont les suivants : pour le silicium $a_{\text{Si}} = 5.431 \text{ \AA}$, pour le germanium $a_{\text{Ge}} = 5.657 \text{ \AA}$, pour l'étain $a_{\text{Sn}} = 6.489 \text{ \AA}$ et celui du GeSn peut être déterminé grâce à la formule suivante [45] :

$$a_{\text{GeSn}} = a_{\text{Ge}} (1 - x) + a_{\text{Sn}}x + b^{\text{GeSn}}x(1 - x), \quad (2.1)$$

où x est la composition en Sn du GeSn et b^{GeSn} est le paramètre de courbure qui prend compte de l'écart à la loi de Vegard (qui prédit que le paramètre de maille d'un alliage est donné par une relation linéaire entre la composition en chaque élément et le paramètre de maille associé à chaque élément). Selon les études, la valeur de ce paramètre de courbure varie beaucoup, il est trouvé comme positif, négatif ou nul [34, 35, 62, 63].

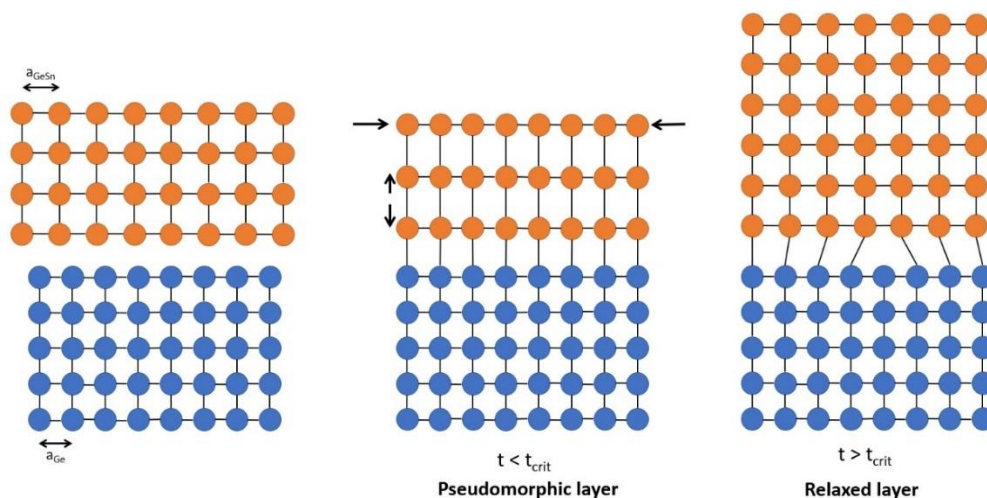


Figure 2.3 Arrangement atomique lors de la croissance du GeSn sur le substrat virtuel de Ge.

Le substrat choisi peut alors affecter la qualité cristalline, l'incorporation de Sn et la structure de bande de l'alliage. En effet, lors de l'hétéroépitaxie, à cause de la discordance de paramètre de maille entre la couche déposée et le substrat, de l'énergie élastique s'accumule alors en son sein. Comme exposé à la Figure 2.3, quand l'épaisseur de la couche déposée est faible, la colonne atomique du substrat s'étend en couche pseudomorphique. Dans ce cas, les paramètres de maille du substrat et de la couche sont alors les mêmes. Comme le paramètre de maille du matériau de la couche déposée est plus grand que celui du substrat, la couche est alors sous contrainte de compression biaxiale [64, 65]. Néanmoins, quand l'épaisseur de la couche déposée dépasse une valeur critique t_{crit} , le système va minimiser l'énergie élastique stockée par la formation de dislocations à l'interface, dislocations qui seront susceptibles de se propager jusqu'à la surface et se manifester par une rugosité de surface sous forme d'ondulations, le "*cross-hatch pattern*" montré à la Figure 2.4 [33]. La couche subit une relaxation plastique. Plus l'épaisseur de la couche est grande, plus la relaxation sera importante et donc plus le nombre de défauts et dislocations sera grand.

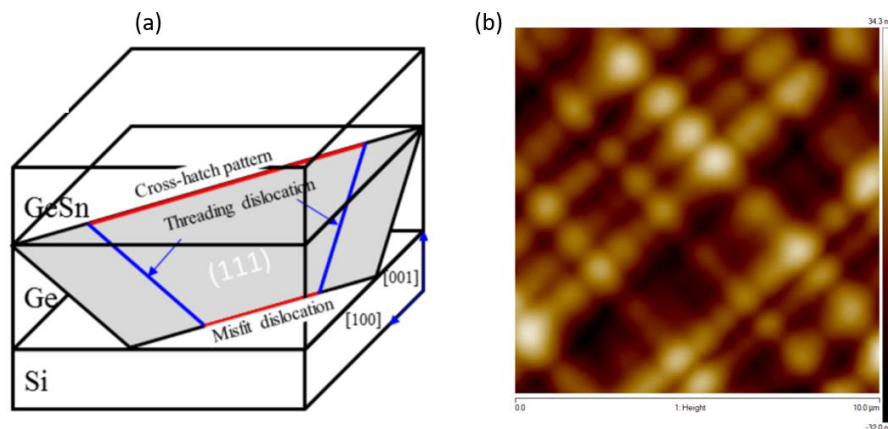


Figure 2.4 (a) propagation d'une dislocation donnant naissance à des ondulations de surface (*cross-hatch pattern*). Figure reproduite de [66] avec autorisations. A. Mosleh *et al.*, "Investigation on the formation and propagation of defects in GeSn thin films," vol. 64, no. 6, p. 895, 2014 (10.1149/06406.0895ecst), © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved. (b) Visualisation du *cross-hatch pattern* sur une image AFM (*atomic force microscopy*).

Ainsi, afin de diminuer graduellement la discordance de paramètre de maille, c'est d'abord un substrat virtuel de germanium qui est déposé sur la gaufre de Silicium. Cette couche intermédiaire agit comme tampon étant donné que le germanium a un paramètre de maille intermédiaire entre le Si et le GeSn [67-70]. Avant de débiter la croissance du Germanium, la gaufre de Silicium doit déjà être nettoyée avec HF et subir ensuite un recuit à une température supérieure à 830°C afin de libérer la surface de toute contamination ou d'oxyde natif résiduel. Ensuite, le substrat virtuel croît par décomposition du précurseur (typiquement Ge_2H_6 ou GeH_4) sur la surface de l'échantillon maintenu à une température entre 400 et 600 °C. Par la suite, la qualité du substrat virtuel peut être améliorée par un recuit thermique cyclique [67]. Ensuite, grâce à l'introduction simultanée des précurseurs de germanium et d'étain dans la chambre, la couche de GeSn peut croître. Des études ont démontré que l'incorporation de Sn dans le GeSn est favorisée par un abaissement de la température (entre 280 et 330 °C, voir Figure 2.5.a) et une augmentation du débit d'entrée de SnCl_4 dans la chambre du CVD [58, 71].

Il existe une valeur critique de l'épaisseur de la couche au-delà de laquelle la contrainte en son sein est relâchée via la formation de dislocations par relaxation plastique, effet indésirable lors de la croissance puisque ces dislocations peuvent se propager à travers la couche épitaxiale (voir Figure 2.4) et détériorer les propriétés du matériau en agissant comme des pièges de porteurs de charge et des centres de recombinaisons non-radiatives. Cependant, le maintien de la contrainte de compression est aussi indésirable puisque cette contrainte provoque une déformation de la structure de bande et de plus fortes concentrations en Sn sont nécessaires pour obtenir une bande interdite de nature directe [65, 72]. Afin de mieux contrôler la contrainte au sein de la couche et l'apparition de défauts dans le GeSn, une technique de croissance par multicouche a été développée [59, 73, 74]. En contrôlant l'épaisseur et la composition de plusieurs couches successives de GeSn avec une composition croissante en Sn (les premières couches ayant une faible composition en Sn), la contrainte est progressivement réduite. Cette technique permet d'obtenir une couche supérieure avec une incorporation uniforme de Sn (voir Figure 2.5.b), présentant un très faible nombre de défauts et avec une forte concentration en Sn [19]. En effet, l'introduction de couches intermédiaires permettent de contrôler la contrainte par l'augmentation progressive de la composition à l'aide d'un abaissement graduel de la température de croissance plus la couche est externe, et cette méthode bénéficie à la qualité de la couche supérieure en évitant la ségrégation d'étain en surface. Cette ségrégation est à éviter puisqu'elle correspond à un retour à la composition

d'équilibre du GeSn, soit 1 at.% en Sn, accompagné d'une augmentation de la rugosité de surface. Cette technique de croissance permet donc d'obtenir une couche supérieure avec une forte concentration en Sn et une faible densité de défauts [44].

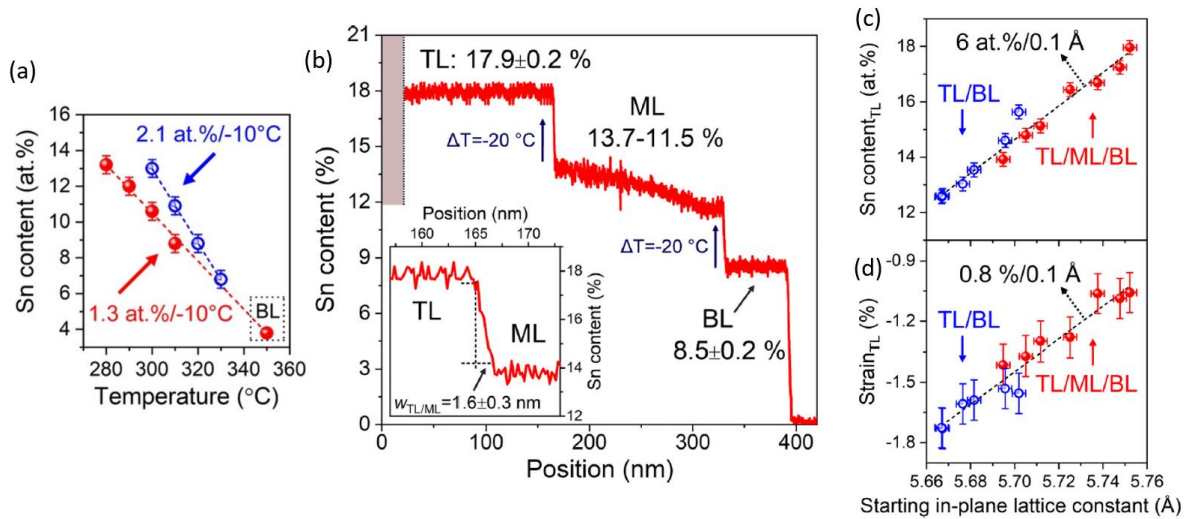


Figure 2.5 (a) Pourcentage atomique de Sn pour une couche pseudomorphique en rouge et relaxée en bleu en fonction de la température lors de la croissance. Reproduction avec autorisations de [75], É. Bouthillier *et al.*, "Decoupling the effects of composition and strain on the vibrational modes of GeSn semiconductors," 2020 © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved. (b) Profil de concentration de Sn en fonction de la distance à la surface, la concentration des 3 couches de GeSn est graduellement enrichie (TL = *top layer*, ML = *middle layer* et BL = *bottom layer*). Figure reproduite de [19] avec autorisations. Reprinted from S. Assali, J. Nicolas, S. Mukherjee, A. Dijkstra, and O. Moutanabbir, "Atomically uniform Sn-rich GeSn semiconductors with 3.0–3.5 μm room-temperature optical emission," *Applied Physics Letters*, vol. 112, no. 25, p. 251903, June 2018, with the permission of AIP Publishing. (c) Concentration en Sn et (d) contrainte dans la couche supérieure (TL) en fonction de la constante plane du réseau de la couche inférieure (BL) en bleu et couche intermédiaire (ML) en rouge. Figure reproduite de [57] avec autorisation. Reprinted S. Assali, J. Nicolas et O. Moutanabbir, "Enhanced Sn incorporation in GeSn epitaxial semiconductors via strain relaxation," *Applied Physics Letters*, vol. 125, no. 2, p. 025304, 2019, with the permission of AIP Publishing.

2.2 Dispositifs optoélectroniques à base de GeSn

La nature directe de la bande interdite du GeSn fait de ce semiconducteur un candidat idéal pour des applications optoélectroniques telles que des photodétecteurs, des lasers ou des diodes électroluminescentes (DEL en français ou LED en anglais pour *light emitting diode*) agissant dans une large région du spectre infrarouge. De plus, l'amélioration des procédés de croissance CVD pour obtenir des couches uniformes de GeSn à de hautes concentrations en Sn ainsi que la maîtrise croissante des procédés de dopages et de microfabrication facilitent la fabrication de dispositifs optoélectroniques [76-80].

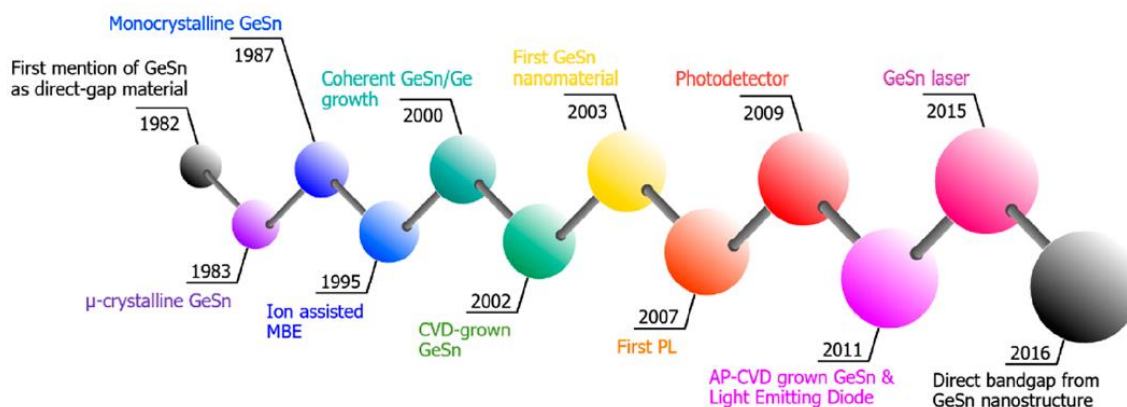


Figure 2.6 Historique pour la croissance d'alliage GeSn et le développement de dispositifs optoélectroniques. Reproduit de [54] avec autorisation. Reprinted with permission from Jessica Doherty, Subhajit Biswas, Emmanuele Galluccio, *et al.* " Progress on Germanium–Tin Nanoscale Alloys" ACS Chemistry of Materials, vol. 32, no. 11, p. 4383-4408, 2020. Copyright 2019 American Chemical Society.

2.2.1 Photodétecteurs

Bien que le Ge et le Si offrent une longueur d'onde de détection entre 1 et 1.6 μm [81], l'introduction de Sn dans Ge permet de couvrir une plus grande partie du spectre IR. En effet, la

possibilité de contrôler la largeur et la nature de la bande interdite par modification de la contrainte et de la composition permet une détection de radiations du SWIR au MIR. Il a été observé que plus la composition en Sn est élevée, plus l'absorption s'étend vers de plus hautes longueurs d'ondes dans le MIR [82]. Le premier photodétecteur p-i-n à base de $\text{Ge}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$, élaboré en 2009, permet de démontrer sa supériorité en termes d'efficacité quantique et de gamme de longueur d'onde de détection (jusque $1.75 \mu\text{m}$) relativement aux photodiodes à base de Ge [83, 84], ouvrant la voie à l'exploitation de ce semiconducteur dans les bandes de télécommunication (900 – 1675 nm [85, 86]). Depuis, plusieurs structures de photodiodes ont été mise au point et la limite de détection s'étend jusque $4.6 \mu\text{m}$ [87]. Des structures plus élaborées telles que celles issues de la formation de puits quantique peuvent aider à améliorer les capacités de détection. Par exemple, en 2012, Gassenq *et al.* ont fabriqué un photodétecteur basé sur l'utilisation d'une structure de puits quantique de $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$ avec une barrière de Ge, la photodétection est alors étendue jusque $2.2 \mu\text{m}$ avec une responsivité de 0.1 A/W pour une tension de 5 V [88]. Ils prouvent donc que les hétérostructures de GeSn/Ge pourraient être intégrées à des guides d'onde (en silicium sur isolant ou SOI pour *silicon-on-insulator*) pour des applications dans le SWIR. Plus tard en 2014, Conley *et al.* mesurent une responsivité de 1.63 A/W à $1.55 \mu\text{m}$ et 77 K pour une couche mince de $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ [89]. De plus, la réponse spectrale s'étend à $2.4 \mu\text{m}$ à 300 K . Deux ans plus tard, la réponse spectrale est étendue à $2.6 \mu\text{m}$ pour une double hétérostructure Ge/ $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ /Ge qui présente une responsivité de 0.3 A/W à $1.55 \mu\text{m}$ [90]. Une structure de photodiode p-i-n de multipuits quantiques $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ pour la détection de longueur d'onde de $2 \mu\text{m}$ est présentée par Dong *et al.* en 2017 [91], elle atteint la valeur de courant d'obscurité la plus basse jamais démontrée pour des photodiodes de GeSn, soit 0.031 A/cm^2 à température ambiante. En 2018, la limite de détection atteint $2.65 \mu\text{m}$ pour une responsivité de 0.32 A/W à $2 \mu\text{m}$ pour une photodiode p-i-n $\text{Ge}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}$ présentant une efficacité quantique de 20% , la mesure de la détectivité à 77 K est de $4.3 \cdot 10^9 \text{ cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$, soit seulement d'un ordre de grandeur plus petit que celle des photodiodes à base de InGaAs qui dominent actuellement le marché de la détection infrarouge [92]. En 2019, Xu *et al.* font la démonstration d'une photodiode structurée sous forme de multi-puits quantiques de GeSn/Ge avec une composition de $8 \text{ at.}\%$ en Sn, permettant d'augmenter la taille de la bande interdite pour détecter des longueurs d'ondes au-delà de $2 \mu\text{m}$ pour un courant de fuite record de 44 mA/cm^2 sous une tension de -1 V , comparable à celui des photodiodes à base de Ge [93]. La même année, Zhou *et al.* fabriquent la photodiode avec une composition en Sn de $20 \text{ at.}\%$, ce

photodétecteur élargi la longueur d'onde de détection jusque $3.5 \mu\text{m}$, avec une responsivité de 16.1 A/W à 77K sous une tension de -4 V [94]. En 2020, une détectivité spécifique de $10^{10} \text{ cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$ est mesurée pour une diode planaire de $\text{Ge}_{0.966}\text{Sn}_{0.034}$ soit un ordre de grandeur plus importante que pour les photodiodes verticales à base de GeSn, cette valeur devient comparable à celles des diodes de Ge disponibles commercialement [95]. Cette même année, un record de détection de $4.6 \mu\text{m}$ à température ambiante est enregistré par notre groupe, en utilisant des couches $\text{Ge}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}$. L'élargissement de la réponse spectrale est attribué à la relaxation de la contrainte compressive au sein de la couche de GeSn lorsque la membrane est séparée du matériau massif et transférée sur un substrat de Si/SiO_2 [87]. Des progrès importants ont été réalisés lors de ces 10 dernières années pour la détection de rayonnements dans le SWIR et MIR grâce au GeSn, ce semiconducteur commence à présenter des performances similaires aux photodétecteurs à base de PbSe commercialement disponibles qui détectent des rayonnements jusque $3 \mu\text{m}$ et présentent une détectivité de l'ordre de $9.10^{10} \text{ cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$ [47, 53, 83, 88, 92].

2.2.2 Lasers

La proposition de développer des sources lumineuses à base de GeSn, telles que des lasers, date de 2010 [38, 96] et la première démonstration d'un laser pompé optiquement à 90 K émettant à $2.2 \mu\text{m}$ est faite en 2015 par Wirths *et al.* avec du $\text{Ge}_{0.874}\text{Sn}_{0.126}$ [97]. Actuellement, la recherche a pour objectif d'augmenter la température d'opération dans le but d'assurer la fonctionnalité des lasers à base de GeSn à température ambiante, de réduire le seuil de pompage laser en dessous de quelques centaines de kW.cm^{-2} , et de fabriquer un laser pompé électriquement [98-100]. Grâce à une croissance multicouche permettant de contrôler la concentration en Sn et d'assurer son uniformité, des études ont démontré une émission de $4 \mu\text{m}$ à température ambiante par des couches de $\text{Ge}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}$ [101]. Aussi, une haute température d'opération sera promue par une haute composition en Sn [102, 103]. Une des stratégies pour mettre au point un laser est de fabriquer des guides d'ondes de GeSn (ou structures de Fabry-Pérot). Les études sur ces structures relatent l'émission de rayonnements IR entre 2.5 et $4.6 \mu\text{m}$ pour des températures d'opération comprises entre 110 et 273 K et des concentrations allant jusque $22.3 \text{ at.}\%$ en Sn [102-106]. C'est en 2019 que Zhou *et al.* et Chrétien *et al.* obtiennent des températures d'opération proche de la température

ambiante, soit 270 K pour du $\text{Ge}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ et 273 K pour du $\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.16}$ respectivement. Les premiers obtiennent un seuil de pompage record de $796 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 270 K et $47 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 77 K [102]. Les seconds obtiennent la plus haute longueur d'onde émise par un laser à base de GeSn soit $4.6 \mu\text{m}$ à 25 K pour un seuil de pompage de $10 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [106]. Enfin, 2020 marque une grande avancée dans la fabrication de lasers à base de GeSn car Zhou *et al.* mettent au point le premier laser (sous forme de guide d'onde avec une hétérostructure de GeSn/SiGeSn) pompé électriquement, opérant entre 10 et 100 K à $2.3 \mu\text{m}$ [107]. Par ailleurs, la manipulation des couches de GeSn après leur croissance, telle que la formation de microdisques, permet de relaxer la contrainte au sein du GeSn et d'atteindre des longueurs d'onde d'émission plus grandes pour des concentrations en Sn plus faibles, diminuant la densité de défauts. Plusieurs lasers sous forme de microdisques ont été étudiés, au fur et à mesure des années, la longueur d'onde maximale d'émission pour ces structures est passée de 2.5 à $3.4 \mu\text{m}$ pour des températures évoluant de 130 à 230 K [100, 108-110]. Récemment, en 2018, Stange *et al.* font la démonstration de cavités sous forme de microdisques fabriqués avec une hétérostructure de multipuits quantiques de $\text{Ge}_{0.87}\text{Sn}_{0.13}$ avec des barrières de SiGeSn qui montrent un seuil de pompage laser 10 fois moins important que pour des structures sous forme de couche mince de GeSn, soit $40 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 20 K [100]. En 2020, Elbaz *et al.* mettent au point un laser de $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ sous forme de microdisque encapsulé avec du SiN_x permettant d'induire une contrainte en tension afin d'assurer la transition à une bande interdite directe nécessaire à l'opération laser [111]. L'innovation est que ce laser est capable d'opérer sous une excitation optique continue et non uniquement par pulse, avec un seuil de pompage de $1.1 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 25 K. Avec une excitation par pulse, il atteint un seuil de $0.8 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 25 K soit 2 ordres de grandeurs inférieur aux lasers III-V sur Si tels que InP ou InGaAs.

Les 5 dernières années sont marquées par de rapides et majeures avancées pour la fabrication de sources laser à base de GeSn, avec une augmentation de la température d'opération, de la longueur d'onde émise et une diminution du seuil de pompage. L'avancée fondamentale a été la démonstration d'un laser à base de GeSn pompé électriquement en 2020. Tous ces progrès sont particulièrement encourageant pour l'intégration de source lumineuse monolithique sur plateforme de Si.

Nous allons voir dans la prochaine section que l'élaboration d'une passivation de surface pourrait potentiellement bénéficier aux performances des photodétecteurs et sources laser en diminuant le taux de transitions non radiatives par le nettoyage et la saturation des états de surface.

2.3 Surface des semiconducteurs et principe de la passivation

2.3.1 États de surface

De manière générale, la structure électronique des surfaces et interfaces des semiconducteurs joue un rôle crucial dans les performances des dispositifs électroniques et opto-électroniques. Les propriétés de transport de charges aux interfaces dans les dispositifs sont directement liées à la structure électronique des interfaces elles-mêmes. Ici, l'interface semiconducteur-vide est décrite et étudiée. Les semiconducteurs sont des matériaux covalents, lors de la formation de leur surface, qui correspond à la rupture de la périodicité tridimensionnelle du volume, la rupture des liaisons covalentes provoque un changement considérable dans leur structure électronique [112]. En effet, puisque les atomes proches de la surface et à la surface ont moins de voisins, le potentiel proche et à la surface est plus faible que le potentiel uniforme dans le volume. Cette variation de potentiel résulte en de nouveaux états électroniques, appelés états électroniques de surface. Ces états sont décrits comme des liens très localisés à la surface, plus précisément des liaisons pendantes [113, 114], ils sont localisés à l'intérieur de la bande interdite du matériau. Ces nouveaux états correspondent à une modification locale de la densité d'états électronique, et permettent ainsi de satisfaire la condition de continuité des ondes de Bloch de l'intérieur du cristal à l'extérieur du cristal où l'onde est évanescence.

Une manière de comprendre la formation d'états de surface consiste à considérer la formation des bandes d'énergie et bande interdite résultant de la séparation des orbitales atomiques quand les atomes se rassemblent pour atteindre la configuration minimisant leur énergie. La différence en énergie résultant du *splitting* à la formation du matériau est largement dépendante de l'énergie de liaison entre les atomes. Puisque le potentiel à la surface est plus faible que celui dans le volume, la séparation en énergie pour les atomes de surface et ceux proches de la surface sera moins importante et donc des états se trouveront à l'intérieur de la bande interdite [115] comme exposé à la Figure 2.7. Aussi, relativement aux atomes contenus dans le volume, les atomes proches de et à la surface sont bien moins nombreux. Par conséquent, il y a un faible nombre d'états de surface et ce sont donc des états localisés [115].

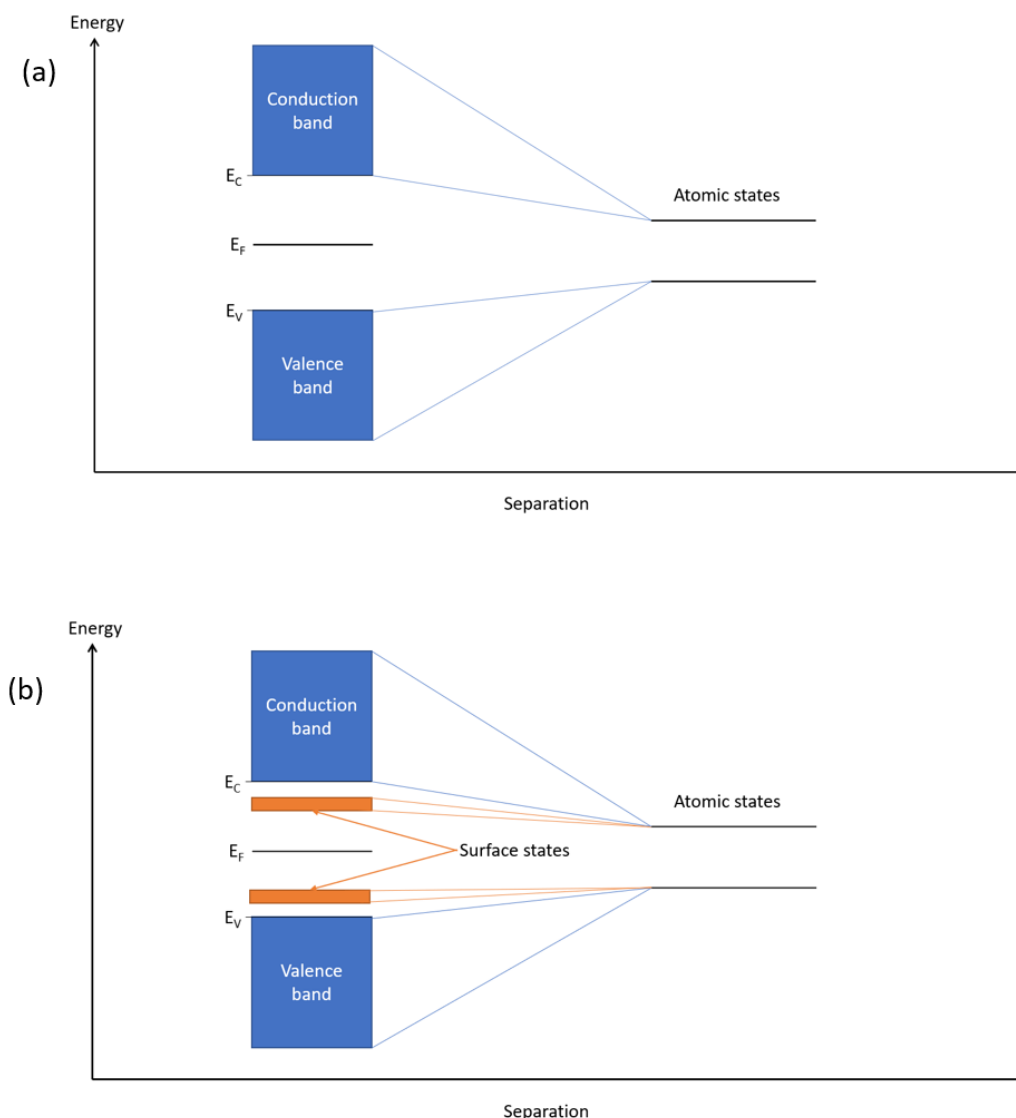


Figure 2.7 (a) Énergie en fonction de la séparation atomique pour les états atomiques du volume résultant en la création de bandes d'énergie et (b) les états de surfaces créés à cause de la différence de potentiel de liaison à la surface.

D'autres changements dans le potentiel interatomique peuvent également survenir à la surface et mener à la création de nouveaux états de surface. Par exemple, des atomes étrangers ou des molécules adsorbées à la surface et/ou des défauts peuvent localement perturber les liaisons chimiques et donc altérer le potentiel atomique proche de la surface. Par conséquent, des états de

surface peuvent émerger de ces sources extrinsèques, ils sont appelés états électroniques de surface extrinsèques. En particulier, les atomes résultant d'une contamination qui sont physiquement ou chimiquement liés à la surface, les dislocations ou joints de grain ou bien encore la contrainte physique au sein du solide produisant une contrainte à la surface peuvent mener à la création d'états électroniques de surface extrinsèques supplémentaires et/ou une modification de l'énergie d'états électroniques préexistants [115].

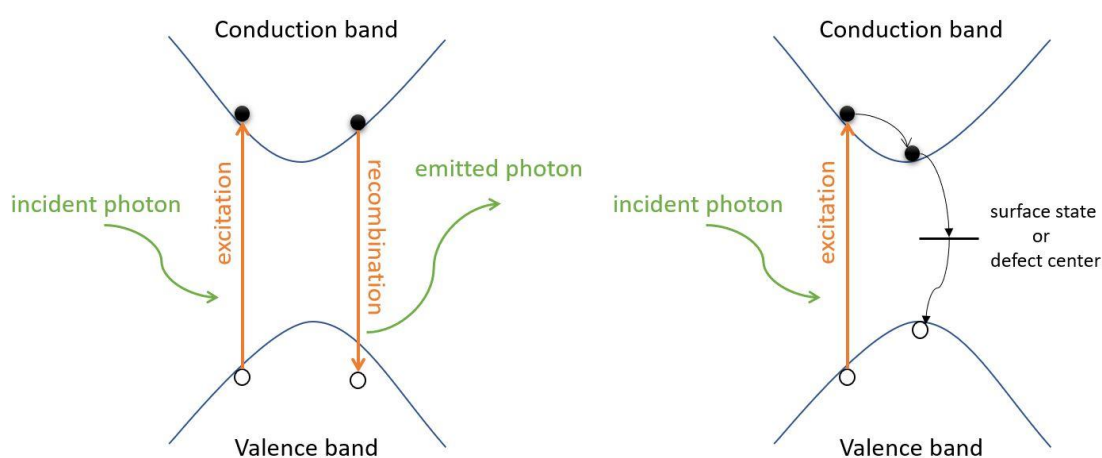


Figure 2.8 Impact des états de surface sur la recombinaison des charges. À gauche la situation idéale pour un semiconducteur servant comme émetteur ou détecteur de radiations et à droite l'effet de la présence d'état de surface ou de défauts de surface sur la recombinaison de charges.

Les états électroniques de surface intrinsèques et extrinsèques peuvent avoir d'importantes retombées sur la structure électronique du matériau, par exemple en courbant sa structure de bande pour un matériau dopé. Aussi, ces états de surface dans la bande interdite peuvent affecter la position du niveau de Fermi, phénomène mieux connu sous le nom de *Fermi pinning* [116].

Comme présenté à la Figure 2.8, les états de surface sont des centres de recombinaison et diminuent largement le nombre d'émissions radiatives. Le porteur de charge injecté électriquement ou excité par un photon incident se recombinera en passant par un état électronique dans la bande interdite, donc état de surface résultant de défauts ou liaisons pendantes de surface, avec une probabilité bien

plus importante qu'une transition radiative. Cet effet est hautement indésirable puisqu'il diminue l'efficacité des détecteurs et des émetteurs de lumière. Il est donc d'une importance primordiale de s'affranchir de ces centres de recombinaison dans le GeSn en élaborant une passivation de surface efficace et durable.

2.3.2 Principe de la passivation de surface

La passivation de surface vise à éliminer les défauts de surface et les liaisons pendantes associées aux états électroniques de surface. En bref, le but est de supprimer les contaminants à la surface et d'ensuite saturer les liaisons pendantes grâce à une couche passivatrice (Figure 2.9). Elle est essentielle pour un usage pratique du matériau semiconducteur en tant que dispositif électronique, afin d'empêcher l'oxydation et maintenir l'ordre surfacique pendant la fabrication de ce dispositif électronique. Une surface idéalement passivée devrait résister parfaitement à l'oxydation, à la contamination de surface et à sa dégradation, ce qui est, en pratique, impossible. C'est pour cela que l'on considère les surfaces passivées comme celles présentant une résistance accrue à l'air ambiant. Pour obtenir une surface atomiquement plate, sans contamination ni défauts, plusieurs points sont attendus par les traitements de passivation [117] :

- (i) Le nettoyage de la surface doit retirer tous les contaminants organiques. Même s'il n'existe pas d'étude sur l'impact des espèces carbonées à la surface du GeSn ou du Ge sur leurs performances, des études portant sur le Si ont montré que les espèces carbonées avaient un impact négatif quant à la performance des dispositifs et pouvaient introduire des microvides au sein de l'oxyde [118, 119]. Par ailleurs, le carbone est connu pour former des *clusters* à la surface du germanium [120, 121].
- (ii) Les métaux, particules et molécules adsorbées à la surface doivent être ôtées [122-124]. En même temps, une consommation minimale de la surface est souhaitée, avec pas ou seulement une faible augmentation de la rugosité [117].
- (iii) Le processus de nettoyage doit débarrasser la surface des oxydes natifs s'étant formés après la croissance du matériau. En effet, la couche d'oxyde des semiconducteurs contient une grande densité de défauts et d'impuretés piégés en leur sein qui entraînent

le piégeage des porteurs de charges, il est donc primordial de réduire voire éliminer complètement les oxydes en surface [117].

- (iv) La dernière étape est la saturation des liaisons pendantes grâce à la formation d'une couche de passivation stable sous les conditions ambiantes, en d'autres termes des ions (tels que l'hydrogène, le fluor, le soufre ...) vont saturer ces liaisons [117]. En effet, les liaisons pendantes sont hautement instables et possèdent une grande longévité, elles donc peuvent modifier les propriétés associées au matériau volumique en réagissant à l'interface semiconducteur-vide. La couche passivatrice agit alors comme une protection de la surface face à son environnement, rendant le matériau inerte en diminuant sa réactivité en évitant alors la contamination par le carbone, des particules et la croissance d'oxydes à la surface. Et ce, idéalement, pour le temps de transfert dans le système sous ultravide permettant de déposer une couche diélectrique ou des contacts métalliques, étapes nécessaires pour la fabrication de dispositifs.

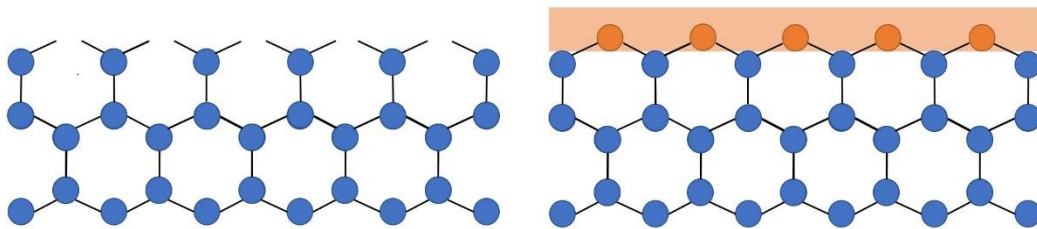


Figure 2.9 Principe de la passivation de surface, les liaisons pendantes sont passivées grâce à la formation d'une couche passivatrice.

2.4 Passivation aqueuse du Germanium et du Germanium-Étain

Bien que le Germanium ait été le semiconducteur utilisé pour fabriquer le premier transistor en 1947, c'est néanmoins le Silicium qui a été choisi pour la fabrication de composants électroniques depuis plus de 50 ans. Ce choix, au détriment d'autres semiconducteurs tel que le Ge, est largement dû à la qualité de son oxyde SiO_2 , qui sert à passiver le Si en formant une interface avec une densité

défauts moindre entre le Si et le SiO₂ [125]. Jusque dans les années 1990, cet oxyde était traditionnellement utilisé dans la technologie CMOS où la qualité de l'interface semiconducteur-oxyde est critique pour la bonne opération des dispositifs électroniques puisqu'elle influence grandement les propriétés électroniques de ceux-ci. Cependant durant les dernières décennies, le SiO₂ a été abandonné afin de poursuivre la loi de Moore et permettre la réduction en taille des dispositifs électroniques [126, 127]. En effet, d'autres matériaux diélectriques (tels que HfO₂ [128, 129] ou Al₂O₃ [130]), avec des constantes diélectriques plus élevées que le SiO₂ [131], présentent des réponses électriques équivalentes au SiO₂ pour des épaisseurs plus faibles, réduisant alors le courant de fuite observé dans les composantes électroniques. L'élimination de SiO₂ des circuits ne limite alors plus les dispositifs électroniques au monde du Silicium, s'ouvrant alors plus largement à d'autres matériaux semiconducteurs tels que le germanium ou le germanium-étain [127, 132-134]. Le Ge est connu pour ses propriétés électroniques (mobilité des porteurs de charges) supérieures à celles du Silicium [26, 27, 135], mais son oxyde GeO₂ est de piètre qualité : il est soluble dans l'eau [136, 137], thermiquement instable au-delà de 390 °C [138] et son interface avec le germanium est de mauvaise qualité, ceci résultant en une haute densité de défauts électroniques [139]. Aussi la croissance thermique d'oxyde sur germanium n'est pas bien maîtrisée, elle résulte en la croissance majoritaire de suboxydes (GeO_x tel que $x < 2$) et peu d'états d'oxydation 4+ (i.e. GeO₂) [127]. De même, la croissance thermique de GeSnO_x sur le GeSn nécessite des températures supérieures à 370 °C et à cette température le Sn est susceptible de ségréger et donc de détériorer les propriétés du matériau [140-142]. En effet, en raison de sa stabilité thermique réduite, le GeSn est très sensibles aux traitements post-croissance et il est nécessaire que ceux-ci ne dépassent pas une température critique correspondant à la température de déposition. Au-delà de cette limite, une séparation de phase est observée, accompagnée de ségrégation en surface et une apparition de gouttelettes de Sn [143-145]. Par exemple, la déposition d'une couche par *atomic layer deposition* (ALD) sur GeSn doit être faite en dessous de 350 °C pour conserver la qualité de la couche épitaxiale. Finalement, une autre passivation que celle fournie par la croissance thermique de l'oxyde est nécessaire pour le Ge et le GeSn, il faut supprimer puis empêcher la croissance de l'oxyde sur la surface afin d'obtenir des dispositifs optoélectroniques intégrables sur plateforme de Si de haute qualité [146]. Pour développer une passivation de surface pour le GeSn, il est nécessaire de s'intéresser au préalable à la passivation du Ge puisque les deux matériaux partagent des

similitudes et que la littérature à propos du Ge est plus fournie. Ci-dessous nous résumons donc l'état de l'art concernant la passivation aqueuse du Ge et du GeSn.

La gravure chimique aqueuse est l'une des techniques les plus fréquemment utilisées dans les études incluant une méthode de nettoyage ou de passivation des surfaces de GeSn et de Ge. En effet, la majorité des publications relatent l'utilisation d'une étape de gravure chimique dans le processus de nettoyage et passivation de la surface [117]. Cependant, contrairement à la surface du silicium qui a été étudiée de manière intensive, le nombre de publications concernant l'étude de l'influence des traitements chimiques sur la surface du germanium est très limité, et concernant la surface du GeSn, ce nombre est encore moins élevé. Pour le GeSn, l'étude de la passivation est souvent caractérisée par des mesures électroniques (C-V, pour capacité-tension ou I-V, pour courant-tension) ou optoélectroniques, mais peu de publications mettent l'accent sur l'étude de la chimie de surface. Par définition, la gravure chimique est l'enlèvement de matériaux (particules, contamination organique, oxydes, métaux, etc.) d'une surface grâce à un produit chimique. Ce processus peut être divisé en plusieurs étapes: (1) la diffusion d'un agent gravant à la surface, (2) la réaction entre l'agent gravant et le Ge / GeSn, (3) la diffusion des produits de la réaction depuis la surface [117]. Le traitement doit supprimer l'oxyde présent et la contamination de surface sans consommer le matériau lui-même pour éviter une augmentation de rugosité et il doit agir de manière isotrope. Enfin, à la fin de ce nettoyage une couche passivatrice doit être formée, empêchant la recontamination et la réoxydation. Cette couche doit pouvoir être supprimée *in situ*, généralement grâce à un recuit thermique. Nous présentons dans la suite les différentes techniques pour passiver la surface du Ge, GeSn à l'aide de traitements chimiques aqueux créant des liaisons passivatrices à l'aide de H, Cl, S, I et Br.

2.4.1 HF et HCl, traitements chimiques classiques menant à une passivation par liaison H ou Cl

L'acide fluorhydrique, HF, est un acide faible utilisé industriellement pour nettoyer la surface du Si car il possède des propriétés supérieures pour supprimer l'oxyde natif SiO₂ et la contamination

à la surface du Si. Il est fréquemment utilisé dans les études sur le Ge et GeSn puisqu'il est déjà rependu dans l'industrie et que les infrastructures nécessaires à son utilisation sont déjà disponibles.

Dans l'étude de Sun *et al.*, l'influence de la concentration de HF sur la gravure de la surface de Ge est étudiée [147]. Pour les différentes concentrations étudiées, des résidus d'oxygène sont détectés par XPS et plus la concentration utilisée est élevée, moins la quantité de suboxydes est importante. D'autres études confirment l'existence de suboxydes après l'utilisation de HF, d'autant plus si la concentration utilisée est basse [148-152]. De plus, plusieurs études montrent que HF échoue à retirer complètement le carbone à la surface [136, 147, 151], cette concentration en carbone non négligeable pouvant être associée à la nature hydrophobique de la surface traitée par HF qui a tendance à attirer préférentiellement des hydrocarbures plutôt que des espèces oxygénées qui sont généralement attirées par les surfaces hydrophiles [118, 153]. Une légère augmentation de la rugosité est souvent observée [136, 151, 154-156]. Bien que la thermodynamique indique que la surface devrait être recouverte de liaisons F (485 kJ/mol [157]) après l'avoir traitée avec HF, en pratique ce sont des liaisons H (322 kJ/mol [157]) qui sont détectées. Choi et Buriak montrent que la zone de couverture de la surface de ces liaisons dépend largement du temps de trempage et de la concentration de la solution de HF, de plus longues périodes de trempage favorisant une couverture uniforme de la surface [154]. Rivillion *et al.* étudient les liaisons H en surface de Ge et montrent qu'elles sont non uniformes (ils détectent des liaisons simple, double et triple avec H) et qu'elles ne couvrent que 80 % de la surface, indiquant alors une faible stabilité des liaisons Ge-H en comparaison avec les liaisons Si-H [153]. Étant donné que la zone de couverture des liaisons H diminue rapidement (en quelques minutes) quand la surface est exposée à l'air et même sous ultravide, la surface du Ge passivée par H n'est pas stable [136, 150, 158, 159]. En résumé, HF laisse des résidus d'oxydes et suboxydes en surface du Ge, une petite quantité de carbone est trouvée, la rugosité augmente légèrement et les terminaisons H résultantes ne sont pas stables quand elles sont exposées à l'air ambiant. Nous allons voir que l'utilisation de HCl présente de meilleurs résultats en tant que traitement de passivation de la surface du Ge.

L'utilisation de HCl pour la gravure de Ge a été également étudiée par plusieurs groupes, c'est un acide fort, très corrosif et répandu dans l'industrie. En comparaison avec HF, Kim *et al.* ainsi que Sun *et al.* observent que HCl supprime de manière plus importante l'oxyde de germanium en surface [147, 150], un trempage de 2 minutes dans une solution de HCl d'une concentration de 20 % menant à une suppression totale de l'oxyde natif [150]. Parfois utilisé sur plusieurs cycles de

traitement avec une solution de H_2O_2 (utilisé pour réoxyder la surface avant l'utilisation de HCl), cet acide affecte peu la rugosité et supprime une large partie du carbone en surface [155, 156, 160, 161]. Par ailleurs, un recuit thermique suivant l'utilisation de HCl permet de réduire davantage la quantité de carbone [147, 155]. L'utilisation de HCl résulte en une surface terminée par des liaisons Cl. Sun *et al.* expliquent cette observation par la plus faible électronégativité de Cl en comparaison avec F [162], ainsi les liaisons Ge-Cl sont moins polarisées et donc moins susceptibles de subir davantage d'attaques de HCl, résultant alors en de stables liaisons de surface Ge-Cl hydrophiles [147]. De plus, ces liaisons peuvent être supprimées par un recuit thermique de 30 minutes à 400 °C sous vide [147]. En résumé, HCl peut mener à une suppression totale des oxydes et espèces carbonées en surface de Ge. Utilisé conjointement avec de l'eau oxygénée, la rugosité de surface reste stable. Enfin, cette gravure conduit à une passivation de surface avec des liaisons Cl, cependant la stabilité de ces terminaisons reste à étudier.

De même, les effets de HF et HCl sur des surfaces de GeSn ont été examinés. Dans leur publication de 2013, Gupta *et al.* étudient l'impact de traitements chimiques avant un dépôt de Al_2O_3 par ALD sur $Ge_{0.97}Sn_{0.03}$ [163]. Les 3 traitements sont (A) rinçage à l'eau déionisée, (B) HF 2% et (C) HF:HCl 1:1, les temps de traitements ne sont pas précisés et les échantillons sont séchés avec N_2 . Seul le pic XPS de Sn3d est présenté pour la surface avant le traitement, et après les traitements (A) et (C), le rinçage (A) n'a pas d'impact significatif sur l'oxyde d'étain et même si HF:HCl (C) enlève une plus large quantité d'oxyde de Sn, il laisse une quantité non négligeable de suboxydes, le résultat pour HF seul (B) n'est pas exposé. Pour comparer les traitements, des mesures C-V sont réalisées. Le meilleur ratio C_{ox}/C_{min} est attribué au traitement (C), ils constatent également qu'un rinçage permet d'obtenir de plus hauts ratio C_{ox}/C_{min} , de plus faibles réponses D_{it} (densité de défauts d'interface) en forte inversion, indiquant une amélioration de la qualité de surface grâce à HF:HCl et potentiellement aux liaisons Cl passivatrices créées en surface. Dans une publication plus récente de Raynal *et al.*, une étude comparative de l'efficacité de traitements plasma versus des traitements chimiques aqueux sur $Ge_{0.85}Sn_{0.15}$ est réalisée [164]. Tout d'abord ce sont l'efficacité de HF et l'influence d'une étape de rinçage qui sont étudiées : ils trempent $Ge_{0.85}Sn_{0.15}$ dans HF 1% pour 1 min puis introduisent ou non une étape de rinçage pour juger de son effet, ensuite l'échantillon est séché avec N_2 . Ils comparent ces deux traitements aqueux à des traitements plasma d'Argon ou d'Hélium réalisés dans une chambre sous vide. Concernant la procédure avec HF, ils constatent que l'oxyde d'étain est réduit plus efficacement que l'oxyde de germanium, aussi une légère

augmentation de la rugosité est observée même si la surface reste globalement plate. De plus, ils observent que les surfaces rincées après HF s'oxydent plus que les surfaces uniquement traitées avec HF: l'eau déionisée réoxyde partiellement la surface. En revanche aucune augmentation de rugosité n'est observée avec cette étape de rinçage. Les traitements plasma sont en revanche plutôt peu efficaces pour supprimer l'oxyde natif et la surface est détériorée pour certaines puissances de plasma. Même la combinaison traitement aqueux + plasma montre de moins bons résultats que pour HF seul. En conclusion, HF semble avoir un impact plus important sur l'oxyde d'étain et la rugosité de surface est peu impactée par l'utilisation de l'acide. HCl combiné à HF a un effet important sur la suppression d'oxyde d'étain et améliore les performances électroniques du GeSn. Cependant la présence de liaisons de passivation n'est pas reportée dans ces publications portant sur le GeSn et aucune information sur la contamination organique n'est apportée.

2.4.2 HBr et HI: acides halogénés alternatifs

Onsia *et al.* ont étudié l'effet de l'acide iodhydrique (HI) et de l'acide bromhydrique (HBr) sur la surface du Ge et ils ont déterminé qu'ils étaient efficaces pour retirer GeO_2 et les suboxydes [149]. Les auteurs supposent que la nature de base faible de Br^- combinée au caractère d'acide faible de Ge favorise la réaction de suppression d'oxyde [117]. Cependant, quand l'échantillon est rincé après l'action de HBr, une réoxydation de la surface est observée. En revanche, ce n'est pas le cas avec HI. Une étude de Kim *et al.* apporte des informations supplémentaires quant à la stabilité du traitement par HBr et HI [150]. Ils étudient des traitements avec les deux acides à 2 %, 10 % et 20 % pour 2 min de trempage. Seule une mince quantité de suboxydes est trouvée à la surface après le traitement, et ce pour une concentration de 20%. Concernant HBr, l'état d'oxydation est stable jusque 12 h d'exposition à l'air. Le pic de Br observé sur les spectres XPS disparaît après un rinçage de 2 min à l'eau déionisée ou un recuit sous vide à 300 °C pendant 3 h 30. Les auteurs affirment donc que la stabilité de la surface suivant l'utilisation de HBr est supérieure à celle suivant l'utilisation de HCl, ils expliquent cette différence par l'écart de rayon ionique entre Cl et Br : de plus larges adatoms devraient faire obstacle à l'oxydation de la surface par les molécules de H_2O et O_2 [117]. En ce qui concerne HI, la stabilité est encore meilleure et aucune réoxydation de surface n'est observée jusqu'à 12h après la passivation: faisant alors de HI un excellent candidat pour

passiver la surface du Germanium. L'information manquante à ces travaux est l'évaluation de l'impact des traitements sur la morphologie de surface et la contamination par les espèces carbonées après l'action chimique. Aussi, aucune information concernant la nature de la passivation par HI n'est donnée, les auteurs ne précisent pas s'il s'agit d'une passivation par l'iode ou bien par l'hydrogène, ou les deux. Plus récemment, Molina *et al.* confirment l'efficacité de HBr pour passiver Ge, dans cette étude ils exposent la gaufre de Ge aux vapeurs d'une solution de HBr 48 % pour 24 h. Ils observent une grande réduction de l'oxyde natif, mesurant ~ 0.3 nm après le traitement et ne variant pas pendant 19 h d'exposition à l'air [165]. Aussi, dans plusieurs études sur des nanofils de Ge, le HI est utilisé pour le nettoyage de la surface avant de former des contacts [166]. Par ailleurs, une étude de Guoergoviev *et al.* montre que HI retire effectivement les oxydes d'étain sur des couches d'étain pur sans attaquer l'étain lui-même, et ce pour des concentrations comprises entre 22 et 55 % [167]. Cette observation sur couche d'étain sous-entend que HI pourrait être un candidat intéressant pour le nettoyage et la passivation du GeSn. Cependant, ni HI ni HBr n'ont été testés à la surface du GeSn pour le moment.

2.4.3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, traitement aqueux qui fait ses preuves pour la passivation de surface du Ge et du GeSn

Plusieurs groupes ont étudié la capacité de solutions aqueuses de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à passiver la surface du Ge. L'utilisation de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ s'inspire de sa capacité à nettoyer et passiver la surface de semiconducteurs composés tels que le InAs [168], le GaSb [169], le GaAs [170, 171], le InP [172, 173] ou le InGaAs [174]. En général, le sulfure d'ammonium est utilisé conjointement avec HF qui sert à supprimer la majorité de l'oxyde natif en surface. Anderson *et al.* sont les premiers à analyser l'effet de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sur la surface du Ge, les échantillons sont d'abord trempés dans HF pour une minute et ensuite dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pour 20 minutes à 340 K puis rincés à l'eau [158]. Seules des traces de contamination par l'oxygène et le carbone sont détectées et aucune augmentation significative de la rugosité de la surface n'est observée. Par la suite, plusieurs groupes confirment ces observations [175-179] et affirment la supériorité du nettoyage et de la passivation par HF + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ comparée à celle induite par l'utilisation de HCl ou HF. Aussi, Anderson *et al.* observent

l'apparition de liaisons S à la surface et ils déterminent qu'un recuit d'une température supérieure à 460 K permet de commencer à briser les liaisons S, et lorsque la température atteint 750 K, toutes les liaisons sont détruites. Leur hypothèse est que la surface sulfurée est une monocouche d'atomes de S liés aux atomes de Ge de manière organisée (*bridge-bonded*) et qu'elle est stable dans l'air. Cette supposition est partiellement confirmée par Lyman *et al.* qui trouvent que la réaction dans le sulfure d'ammonium crée plusieurs couches amorphes de GeS_x reposant sur une couche d'atomes de S liés aux atomes de Ge de manière *bridge-bonded* à l'interface GeS_x/Ge , apportant une stabilité à la surface [180]. Une remarquable stabilité de la surface sulfurée allant jusqu'à plusieurs jours est observée par certains [176, 177] alors qu'une étude plus récente déclare que 2 heures d'exposition à l'air ambiant suffisent à détériorer la passivation [181]. D'autre part, l'impact de la passivation de Ge sur les propriétés électriques de Ge est examiné par plusieurs groupes [175, 178, 179, 181, 182]. Dans les structures MOS (Métal Oxyde Semiconducteur) à partir de Ge, la passivation par le soufre est préservée lors de la croissance de la couche diélectrique quand la température est suffisamment basse (220 °C) [175]. Comparativement à un échantillon simplement nettoyé par HF, la densité de défauts d'interface et de charges fixes est réduite, le courant de fuite à la grille est réduit [175, 182]. La passivation par le soufre peut par ailleurs être bénéfique pour les structures métal/semiconducteur puisque les liaisons pendantes sont supposées être saturées et la densité de charge d'interface réduite. Maeda *et al.* observent une réduction de la hauteur de la barrière de Schottky, inhibant les variations non désirées de courant de diode et exhibant un comportement d'interface Schottky presque idéale [179]. De même, Thathachary *et al.* observent un comportement de diode Schottky presque idéal grâce au *Fermi depinning* [178] induit par cette passivation de surface avec du soufre. Enfin, une étude de spectroscopie à effet tunnel prouve que la densité d'état de surface est effectivement largement réduite par la passivation [181] et qu'elle est donc largement avantageuse pour la production de dispositifs électroniques à base de Ge. En conclusion, l'utilisation du sulfure d'ammonium précédée d'un nettoyage par HF permet d'obtenir des surfaces de Ge débarrassées de leur oxyde natif et présentant peu de contamination organique et une augmentation de rugosité de surface négligeable. Par ailleurs, ce traitement crée des liaisons S à la surface qui possèdent une stabilité accrue comparativement à H ou Cl. Enfin, cette passivation présente la remarquable qualité d'améliorer les propriétés électroniques des structures MOS et interfaces métal-semiconducteur en diminuant drastiquement la densité de défauts d'interface et en supprimant le *Fermi pinning*.

En ce qui concerne le GeSn, dans leur étude publiée en 2019, Mahjoub *et al.* évaluent l'efficacité de traitements comprenant une étape de trempage dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pour une durée de 30 minutes et comparent leur efficacité à d'autres traitements classiques à base de HF, HCl et autres produits chimiques aqueux [183]. Ces traitements sont effectués sur des échantillons de $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ et ils sont précédés d'une étape de (S1) dégraissage (2 min acétone, 2 min éthanol, 2 min isopropanol). Les traitements sont les suivants: (S2) HCl pour 1 min, (S3) HF pour 1 min, (S4) HF:HCl pour 1 min, (S5) NH_4OH pour 1 min, (S6) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pour 30 min, (S7) HCl pour 1 min suivi de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pour 30 min, (S8) HF pour 1 min suivi de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pour 30 min, (S9) HF/HCl 1:1 pour 1 min suivi de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pour 30 min, et (S10) piranha pour 1 min puis rinçage avec de l'eau déionisée. Ces traitements s'achèvent par une étape de séchage avec N_2 et ne comportent aucune étape de rinçage. Le sulfure d'ammonium seul échoue à réduire les oxydes natifs. Cependant si son utilisation est précédée de l'action de HCl, HF ou un mélange des deux, des résultats supérieurs aux autres traitements sont obtenus: réduisant le taux d'oxydation des atomes de Ge de 24.2 % à (S7) 6.7 %, (S8) 3.0 % et (S9) 5.9 % et le taux d'oxydation des atomes de Sn initial à (S7) 8.4 %, (S8) 3.4 % et (S9) 7.1 % (Figure 2.10). L'apparition d'un pic de soufre S2s est remarquée, ce pic est attribué à la création de liaisons GeSn-S qui empêchent la très rapide réoxydation de la surface. Par ailleurs, ces liaisons S peuvent être brisées par un recuit thermique sous vide à 250 °C, ces liaisons sont donc assez faibles pour être supprimées facilement. Cependant, il est important de noter que le point de fusion du Sn s'élève à 231 °C et qu'il est possible que la qualité de la couche épitaxiale soit endommagée par ce recuit thermique. De plus, des images AFM de la surface après les procédures de nettoyage montrent que les traitements (S7), (S8) et (S9) laissent la surface propre et sans particules ou gouttelettes d'étain, en revanche le nettoyage consistant en un seul trempage dans le sulfure d'ammonium échoue à retirer les particules. Ces résultats sur l'état de surface sont à nuancer puisque le non-rinçage des échantillons après les procédures de nettoyages peut attirer des particules environnantes à la surface. Par ailleurs, seule la moitié de la contamination organique est supprimée par ces 3 traitements, même si cette contamination après (S8) est la plus basse en comparaison avec les 10 traitements proposés par Mahjoub *et al.* Finalement, les terminaisons S créent la couche passivatrice la plus idéale sur GeSn, alors que Cl et H présentent une stabilité trop limitée pour altérer de manière prolongée la réactivité de la surface.

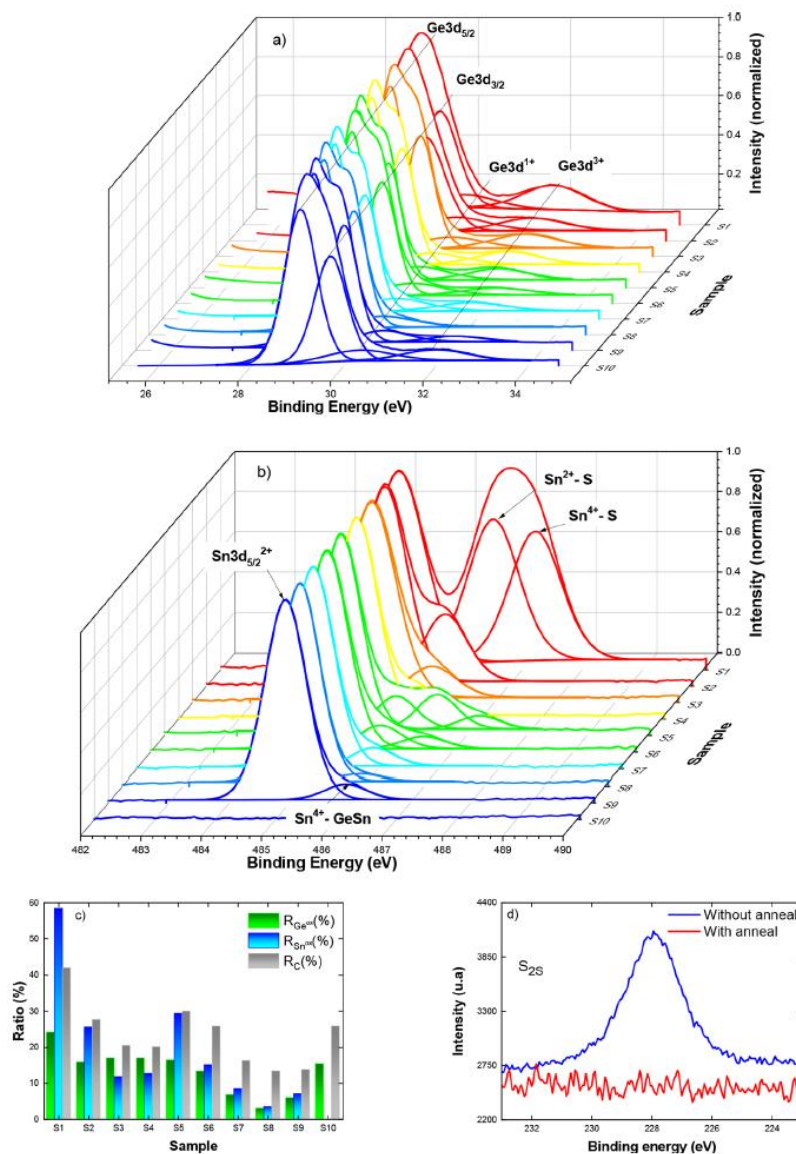


Figure 2.10 Figure extraite de [183] et reproduite avec autorisations, montrant les spectres XPS de (a) Ge3d et (b) Sn3d_{5/2} après les traitements (S1-S10), (c) les ratios d'atomes oxydés de Ge, Sn et le ratio d'atomes de carbone relativement aux atomes de Ge, (d) le spectre S2s détecté quand (NH₄)₂S est utilisé. Reprinted with permission from Mohamed Aymen Mahjoub, Thibault Haffner, Sébastien Labau, *et al.* "Impact of Wet Treatments on the Electrical Performance of Ge_{0.9}Sn_{0.1}-Based p-MOS Capacitors," ACS Applied Electronic Materials, vol. 1, no. 2, p. 260-268, 2019, 260. Copyright 2019 American Chemical Society.

Des mesures C-V sont enregistrées en fabriquant des condensateurs *back-to-back* pour chacun des traitements afin de déterminer l'impact des traitements aqueux sur les propriétés électriques du $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$. Mahjoub *et al.* calculent les densités de défauts d'interface D_{it} et trouvent la valeur la plus faible pour le traitement combinant l'action de HF avec celle de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (S8). Celle-ci vaut $9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, battant les valeurs typiques trouvées auparavant variant entre 2×10^{12} et $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ pour le $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ [97, 163, 184], confirmant alors la supériorité du traitement (S8) sur les autres traitements proposés.

Lei *et al.* avaient déjà étudié auparavant l'effet du traitement HF + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sur la qualité de l'interface $\text{Ge}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}$ /couche diélectrique (HfO_2). Ils avaient déjà noté que ce traitement était efficace pour supprimer la formation des oxydes de Sn et de Ge et également la ségrégation du Sn à la surface. Pour réaliser leur structure MOS, ils déposent une couche de HfO_2 par ALD à une température de 250 °C, or après ce dépôt ils détectent tout de même du S à la surface alors que Mahjoub *et al.* affirmaient qu'une température de 250 °C était suffisante à supprimer les liaisons S en surface. De plus, ils trouvent que la passivation par le soufre permet d'améliorer les performances électroniques du $\text{Ge}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}$ en diminuant la densité de défauts d'interface de $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ à $10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$. Aussi, la transconductance intrinsèque et la mobilité effective des trous sont plus élevées relativement à l'échantillon de contrôle uniquement nettoyé avec HF [185]. Ces deux études permettent alors de conclure que le traitement aqueux HF+ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ est une préparation de surface prometteuse pour le développement de technologies à base de GeSn car il supprime de manière efficace les oxydes à la surface, diminue la quantité de carbone à la surface, laisse la surface propre et plate, créé des liaisons passivatrices S qui diminuent la réactivité et améliore les capacités électroniques en diminuant la densité de défauts d'interface.

Bien qu'il existe d'autres méthodes de passivation, comme les traitements plasma, le décapage ionique ou encore le dépôt de couche passivatrice à l'aide du CVD ou l'ALD, souvent, ces méthodes nécessitent une étape de nettoyage aqueux dans le processus et l'étude de traitements aqueux est donc primordiale. Globalement, l'avantage principal des traitements aqueux est que leur utilisation est déjà rependue dans les infrastructures CMOS et les fonderies de dispositifs électroniques sont déjà équipées pour gérer ces produits chimiques et les déchets associés. Par ailleurs, ces traitements sont en général rapides à effectuer et peuvent être réalisés en grande quantité. Cependant, l'inconvénient de ces traitements aqueux pour la préparation et la passivation

de surface est que l'utilisation d'acides et d'agents chimiques produit beaucoup de déchets dangereux qui résultent en l'achat de dispensaires onéreux.

Pour conclure, nous avons vu que les passivations utilisant HI, HBr ou $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sont prometteuses pour passiver les surfaces de Ge et de GeSn. Il semble donc important d'étudier plus amplement l'impact et la longévité de la passivation induite par ces traitements aqueux sur les surfaces de Ge et de GeSn et d'en profiter pour mettre en lumière les différences intrinsèques de réaction face aux produits chimiques des deux matériaux.

CHAPITRE 3 MÉTHODES ET TECHNIQUES

Afin d'étudier comment un matériau réagit à un traitement de passivation, il est essentiel d'utiliser des outils de caractérisation pour examiner l'évolution de la chimie et de l'état morphologique de la surface. Afin d'analyser quelles liaisons chimiques sont créées et/ou détruites lors de l'interaction du matériau avec une substance réactive, la spectroscopie photoélectronique X ou XPS est utilisée. De plus, la microscopie à force atomique ou AFM permet de cartographier la surface avec une résolution de l'ordre du nm pour caractériser l'éventuelle modification topographique de la surface. Enfin, l'ellipsométrie peut servir à suivre la croissance de couche mince, par exemple celle de la couche d'oxyde natif. Ce chapitre décrit la théorie et l'instrumentation de ces différentes techniques de caractérisation de surface et se termine par les détails expérimentaux de notre étude.

3.1 Spectroscopie photoélectronique X

3.1.1 Historique

En 1887, Hertz découvre l'effet photoélectrique mais ne parvient pas à l'expliquer. Malgré les nombreuses études menées pour expliquer ses observations, c'est seulement en 1905 qu'Einstein comprend que lorsqu'un matériau métallique est exposé à la lumière ou à un rayonnement électromagnétique de fréquence suffisamment élevée, celui-ci émet des électrons. Il sera ensuite récompensé du prix Nobel de physique en 1921 pour la démonstration de l'expression de l'énergie d'un photon, égale à la constante de Planck multipliée par la fréquence du photon : $E = h\nu$. Après la découverte et la compréhension de ce phénomène, les scientifiques ont cherché à exploiter l'effet photoélectrique afin de développer des méthodes spectroscopiques. En 1907, l'élaboration d'un hémisphère soumis à un champ magnétique produit par des bobines de Helmholtz servant à trier les électrons selon leur vitesse permet l'enregistrement du tout premier spectre XPS. Néanmoins, le manque de systèmes sous ultravide (ou UHV pour *ultra high vacuum*) a rendu compliqué le développement de ces techniques spectroscopiques. C'est seulement durant les années 1950, en

Suède, que Kai Siegbahn développe une technique spectroscopique pour détecter les photoélectrons. Le premier spectre ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* ou spectroscopie d'électron pour analyse chimique) est ensuite produit en 1955 sur un échantillon de NaCl [186]. Toutes ces découvertes et progrès ont permis à Hewlett-Packard aux États-Unis de commercialiser en 1969 le premier instrument XPS (pour *X-rays Photoelectron Spectroscopy* ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X) monochromatique. Finalement, c'est en 1981 que Siegbahn est récompensé du prix Nobel pour le développement de la technique ESCA [187, 188].

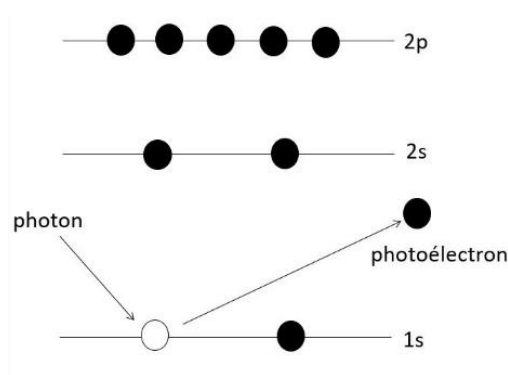


Figure 3.1 Effet photoélectrique : émission d'un photoélectron dû à interaction d'un rayon X avec un atome.

3.1.2 Théorie et instrumentation

La spectroscopie électronique X (XPS) est une technique d'analyse de surface basée sur l'effet photoélectrique, elle permet de connaître la composition chimique et la nature des liens atomiques des éléments, de la surface jusqu'à une profondeur de 10 nm dans le matériau [189]. L'instrumentation XPS est décrite à la Figure 3.2. L'instrumentation XPS contient une source de rayons X, une chambre d'irradiation (ou chambre d'analyse) dans laquelle l'échantillon est bombardé de rayons X, des pompes pour assurer le maintien de la pression au sein des différentes chambres, un analyseur d'électrons hémisphérique concentrique ainsi qu'un détecteur pour analyser les photoélectrons émis par le matériau étudié.

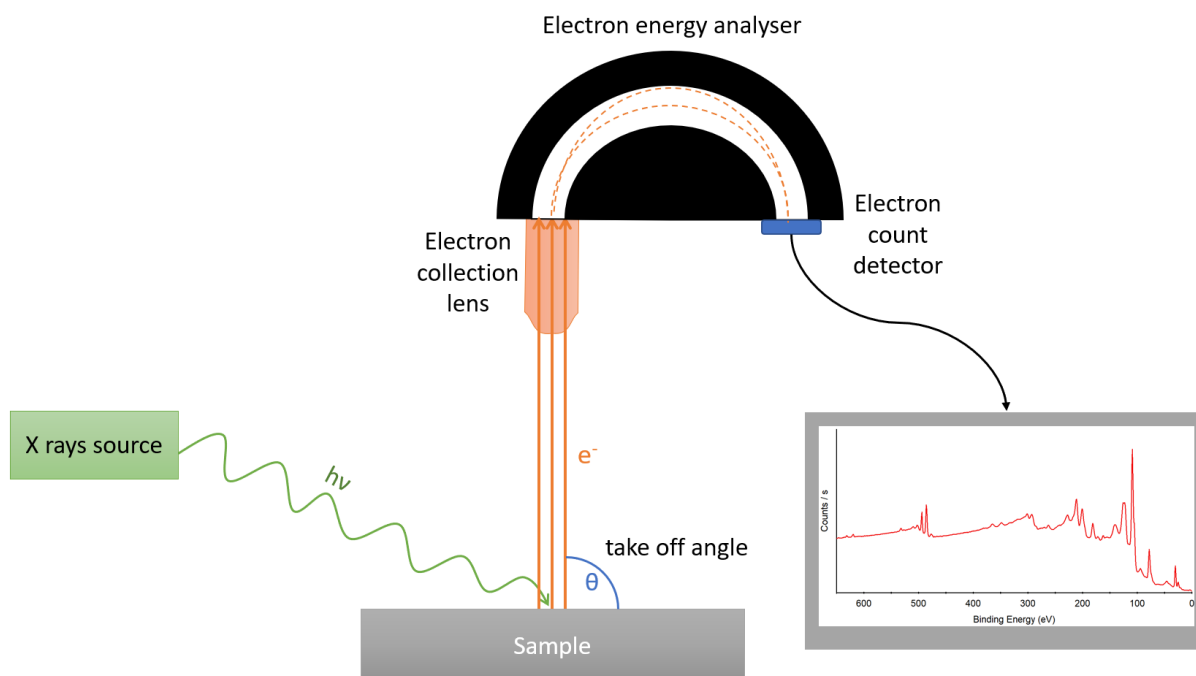


Figure 3.2 Représentation schématique d’une instrumentation XPS. L’échantillon est bombardé par une source de rayons X, des photoélectrons s’échappent de l’échantillon et sont collectés dans un analyseur énergétique grâce à une lentille électromagnétique. Le détecteur qui compte le nombre de photoélectrons arrivés permet alors de transmettre l’information au logiciel qui trace les spectres.

Dans la chambre d’analyse, les échantillons sont irradiés par des rayons X, cela provoque l’ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Lorsque l’énergie d’un photon est suffisamment élevée, un électron est émis avec une énergie cinétique KE , comme illustré à la Figure 3.1. Cette énergie cinétique, mesurée par l’instrument XPS, est donnée par la relation suivante,

$$KE = h\nu - BE - \phi, \quad (3.1)$$

elle dépend alors de l’énergie du rayon X incident $h\nu$ (où h est la constante de Planck et ν la fréquence du photon), l’énergie de liaison du photoélectron BE (différence en énergie entre le niveau de Fermi E_F du matériau et le niveau électronique d’où le photoélectron a été éjecté), et du travail de sortie ϕ du spectromètre. De plus, l’énergie de liaison est influencée par l’entourage de

l'atome étudié, selon l'électronégativité des atomes auquel il est lié, l'énergie de liaison sera plus ou moins importante.

Les mesures XPS doivent être faites sous ultravide à des pressions de l'ordre de 10^{-9} Torr afin de minimiser la perte d'énergie des photoélectrons avec des molécules environnantes et aussi la contamination de surface de l'échantillon [187, 190]. Les sources sont des tubes à rayons X équipés d'anodes d'Al $K\alpha$ ou de Mg $K\alpha$, elles émettent des photons d'énergie 1486.3 eV et 1253.6 eV respectivement [189, 191]. Les rayons X de cette énergie peuvent pénétrer de quelques micromètres dans le matériau, mais la profondeur sondée par le XPS est de l'ordre de quelques nanomètres puisque les photoélectrons ont un libre parcours moyen inélastique de seulement quelques nm [192]. Par conséquent, les photoélectrons émis à plus de 10 nm de profondeur vont subir des processus inélastiques (diffusion inélastique) avec des atomes ou d'autres électrons (collision, recombinaison, piégeage, excitation...), ce qui dissipe leur énergie cinétique KE , ces photoélectrons constitueront le bruit de fond dans le spectre (Figure 3.3a). Seuls les électrons qui sortent du matériau sans subir de choc inélastique formeront des pics sur les spectres XPS.

L'angle d'incidence des rayons X et le libre parcours moyen des électrons ont également une influence sur la profondeur d'analyse : la majorité du signal détecté vient d'une profondeur d'environ $3\lambda_i$, où λ_i est le libre parcours moyen du photoélectron, c'est-à-dire la distance moyenne entre deux collisions inélastiques. La profondeur d'analyse, ou profondeur d'échappement, est donnée par

$$d = 3\lambda_i \cos\theta, \quad (3.2)$$

où d est la profondeur d'analyse, θ est l'angle d'émission du photoélectron par rapport à la normale de la surface [193]. Ainsi, en changeant cet angle d'émission en modifiant l'inclinaison de l'échantillon étudié, la profondeur d'échantillon analysée peut être modifiée et l'information sur les couches atomiques plus ou moins hautes est accessible. Par ailleurs, la rugosité de surface doit être faible pour minimiser un éventuel effet d'ombrage [187].

3.1.3 Spectres et quantification

Les spectres XPS représentent une intensité, qui est le nombre de comptes de photoélectrons détectés par seconde, en fonction de l'énergie de liaison (Figure 3.3). Chaque élément produit un ou plusieurs pics qui dépendent de leur configuration électronique (1s, 2s, 2p, 3s, ...), et chaque espèce est caractérisée par une certaine collection de pics apparaissant à des énergies de liaison spécifiques tabulées [190]. Mis à part l'hydrogène et l'hélium, tous les éléments du tableau périodique peuvent être détectés par la spectroscopie XPS. L'hydrogène est impossible à détecter, car il a un seul électron et une section efficace très faible. Ainsi, si de l'hydrogène est présent dans le matériau et ionisé par les rayons X, le signal de l'hydrogène se superposera avec celui des électrons de valence éjectés d'autres atomes du matériau à très basse énergie de liaison (< 20 eV) [187, 193]. Aussi, des électrons Auger sont émis et détectés durant l'analyse XPS, ils correspondent aux photoélectrons émis lors d'une désexcitation d'un atome. L'électron d'une couche plus haute que celle de du photoélectron émis à cause de la radiation X va venir combler la place vacante dans la couche inférieure et émettre un photoélectron pour assurer la conservation de l'énergie. Ces pics Auger sont caractéristiques d'éléments et apparaissent à des énergies fixes selon l'énergie des rayons X incidents. D'autre part, l'intensité d'un pic d'émission est directement liée au nombre de photoélectrons émis par une orbitale spécifique d'un élément et donc à la quantité de l'élément dans l'échantillon analysé. Mais pour un élément donné, l'intensité du pic sera différente selon l'orbitale considérée. En effet, l'intensité dépend de la section efficace de photo-ionisation (la probabilité pour un électron de l'orbitale d'être émis à cause de l'interaction avec un photon d'énergie $h\nu$ [194]) pour une orbitale donnée et de l'énergie cinétique du photoélectron. Les valeurs de la section efficace de photo-ionisation sont appelées "facteurs de sensibilité atomique" et sont répertoriées selon les espèces chimiques, elles sont calculées de manière théorique (section efficace de Scofield) ou basées sur des observations expérimentales (facteurs de sensibilité de Wagner) [187, 195, 196], dans notre étude nous utilisons les facteurs de sensibilité de Wagner. En particulier, ces facteurs de sensibilité sont d'une importance primordiale pour calculer les valeurs de pourcentage atomique des espèces chimiques à la surface. Quand une espèce a plusieurs pics de photoémission, il faut prendre comme référence le pic avec la plus haute intensité pour obtenir les

quantifications relatives des espèces présentes dans les couches atomiques les plus hautes d'un échantillon.

Les spectres XPS ne donnent pas seulement une information sur la composition chimique de surface, mais ils permettent également de connaître la nature des liaisons entre atomes. Puisque l'énergie de liaison BE des photoélectrons dépend de l'intensité de l'interaction coulombienne de l'électron avec le noyau, elle est donc dépendante des interactions avec les atomes environnants à travers les liaisons chimiques, ioniques, covalentes ou de van der Waals, la mesure de l'énergie de liaison permet donc de suivre les modifications chimiques dans les couches atomiques les plus hautes de l'échantillon [187, 197]. Une modélisation des pics permet alors de révéler l'existence de plusieurs subespèces au sein du même pic (Figure 3.3b) qui sont chacune caractérisées par l'environnement local de l'espèce atomique et donc des atomes environnants. Par exemple, une espèce oxydée présentera une composante avec une énergie de liaison BE plus élevée que l'élément pur. Une grande partie des espèces déjà détectées par XPS et leurs énergies de liaison correspondantes au sein d'un pic sont répertoriées [190, 198].

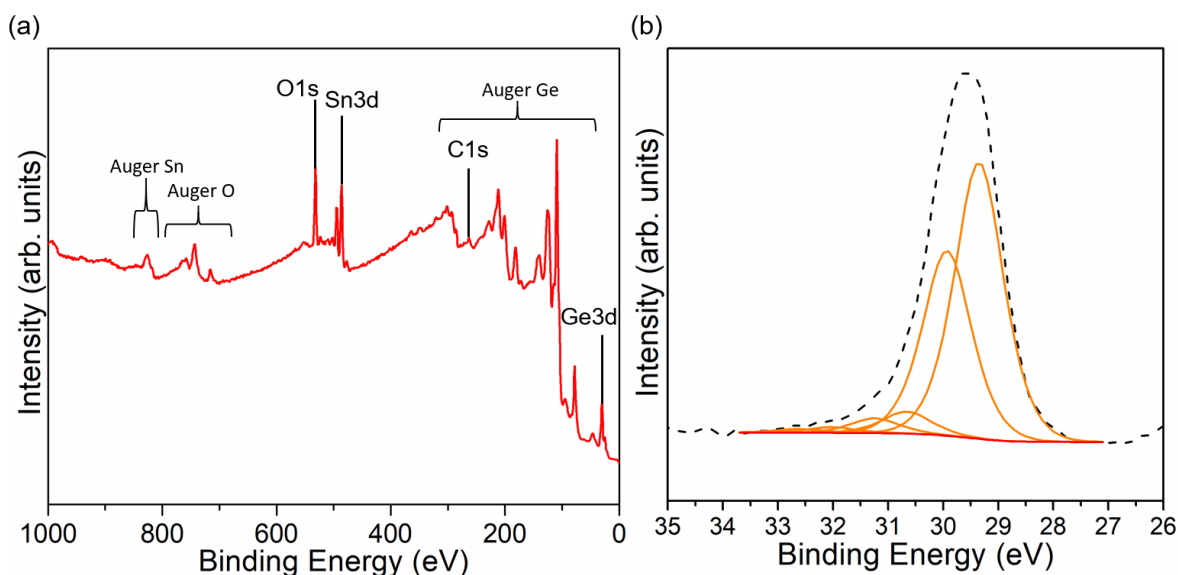


Figure 3.3 (a) Spectre de survol du GeSn ; (b) spectre de haute résolution du pic de Ge3d montrant la déconvolution des pics pour les subespèces (en orange), l'existence de doublets dans ce pic est la résultante du couplage spin-orbite existant pour l'orbitale Ge3d.

Il est par ailleurs important de noter que les électrons émis d'une orbitale avec un moment angulaire $l > 0$, c'est à dire les orbitales différentes de l'orbitale s , engendrent un couplage entre les spins $+1/2$ et $-1/2$, appelé le couplage spin-orbite (c'est le cas pour les pics Ge3d et Sn3d) ou couplage $j-j$ tel que j , le moment angulaire total est donné par $l + s$ où l est le moment angulaire orbital et s est le nombre quantique de spin [187]. Ce couplage a pour conséquence l'émergence de doublets dans les pics XPS des orbitales p , d , f dont la différence en énergie est tabulée selon l'élément étudié [190]. De plus, ces doublets sont caractérisés par un ratio entre leurs aires relatives correspondant à la dégénération des états $2j + 1$ [193]. Par exemple, le ratio pour les orbitales p devrait être de 1:2, pour les orbitales d 2:3, pour les orbitales f 3:4.

Enfin, pour réaliser une modélisation des pics adaptée, une soustraction du bruit de fond est indispensable. Il y a plusieurs modèles pour la soustraction du bruit de fond : méthode linéaire, méthode de Tougaard, méthode de Shirley ou encore méthode Smart [187, 189, 199]. Dans notre étude, nous préférons la méthode Smart puisqu'elle permet d'atteindre une maximisation de l'aire sous le pic. Elle se base sur la méthode intégrale de Shirley, qui nécessite que le point de plus basse énergie de liaison ait une intensité inférieure à celle du point à la fin du pic qui est de plus haute énergie de liaison et elle suppose que l'aire d'un pic à une certaine énergie est proportionnelle à l'intensité du bruit de fond. Cette méthode itérative sera d'autant plus précise que le nombre d'itérations est important. À cela s'ajoute une contrainte sur le bruit de fond qui ne doit jamais avoir une intensité plus haute qu'à un autre point du pic, cette contrainte supplémentaire dans la méthode Smart permet alors de maximiser l'aire sous le pic [187, 189, 199].

3.2 Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique ou AFM est un type de microscopie à sonde locale, la résolution atteignant l'ordre du nm. Elle se base sur les interactions répulsives et les forces de van der Waals entre la surface sondée et la pointe. La microscopie AFM comporte un porte-à-faux avec une pointe en silicium (de quelques nm) à son extrémité qui sert à sonder la surface. Quand la pointe arrive proche de la surface, les forces entre la pointe et l'échantillon provoquent une inclinaison du porte-à-faux. Ces interactions dépendent de la topologie de surface et du type de matériau présent à la

surface. Pour détecter les mouvements de la sonde, le microscope contient une diode laser dont le faisceau est focalisé à l'arrière du porte-à-faux et réfléchi vers une photodiode [200]. La pointe est reliée à un cristal piézoélectrique qui permet de faire bouger la pointe dans les trois directions de l'espace. Une force constante est maintenue entre la pointe et l'échantillon à l'aide d'un régulateur PID (proportionnel, intégral, dérivé). L'AFM permet d'obtenir des images d'une surface soit par un mode de contact de la pointe soit par un mode "tapping" qui fait osciller la pointe au-dessus de la surface à une certaine fréquence.

La moyenne quadratique de la rugosité (RMS pour *root mean square*) est calculée grâce à la formule suivante

$$\sigma_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}}, \quad (3.3)$$

où N est le nombre de points dans l'image, Z_i est la hauteur pour le i -ème point et \bar{Z} est la hauteur moyenne pour tous les points de l'image.

L'instrument utilisé dans cette étude est un Digital Instrument Dimension 3100. Les mesures ont été prises à température ambiante en *tapping mode* pour des vitesses de balayage se situant entre 0,5 et 1 Hz. Le porte-à-faux en Si qui sert de pointe vibrait à une fréquence de résonance de 300 kHz.

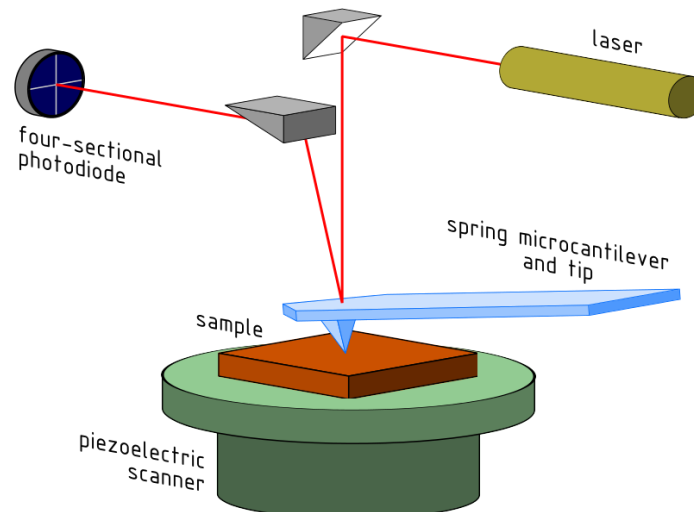


Figure 3.4 Instrumentation AFM, reproduite de [201], image libre de droits.

3.3 Ellipsométrie

La spectroscopie ellipsométrique à angle variable à température ambiante (ou RTSE pour *room temperature spectroscopic ellipsometry* ou simplement SE pour *spectroscopic ellipsometry*) est une technique de caractérisation non destructive permettant une évaluation précise de l'épaisseur et des constantes optiques d'une couche de matériau sur une large gamme de longueur d'onde [202]. Elle permet le calcul et la simulation des propriétés optiques de GeSn et du substrat virtuel de Ge, il est possible de déterminer les indices de réfraction n et k , une approximation de la rugosité et de l'épaisseur de couches minces. Le principe de fonctionnement de l'ellipsométrie est présenté à la Figure 3.5. Un rayonnement lumineux incident avec une polarisation connue est envoyé sur l'échantillon à caractériser. Au sein du rayon incident, les composantes parallèles p et perpendiculaires s (par rapport au plan d'incidence) du champ électrique interagissent différemment avec l'échantillon, un changement de polarisation est donc induit par cette interaction. Le détecteur enregistre le rapport des coefficients de réflexion de Fresnel pour les deux polarisations s et p :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (3.4)$$

Ce rapport est exprimé à l'aide du ratio d'amplitude Ψ et de la différence de phase Δ entre les deux polarisations. De plus, on a : $r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}$ et $r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}}$.

Les propriétés optiques des couches minces ne peuvent pas être directement déduites des données brutes ellipsométriques. Il faut d'abord élaborer un modèle optique [115]. Celui-ci est élaboré de manière itérative où les paramètres (n , k , épaisseur...) sont ajustés itération après itération afin de correspondre aux données expérimentales enregistrées. La modélisation peut également permettre de déterminer la fonction complexe diélectrique $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i \varepsilon_2(\lambda)$.

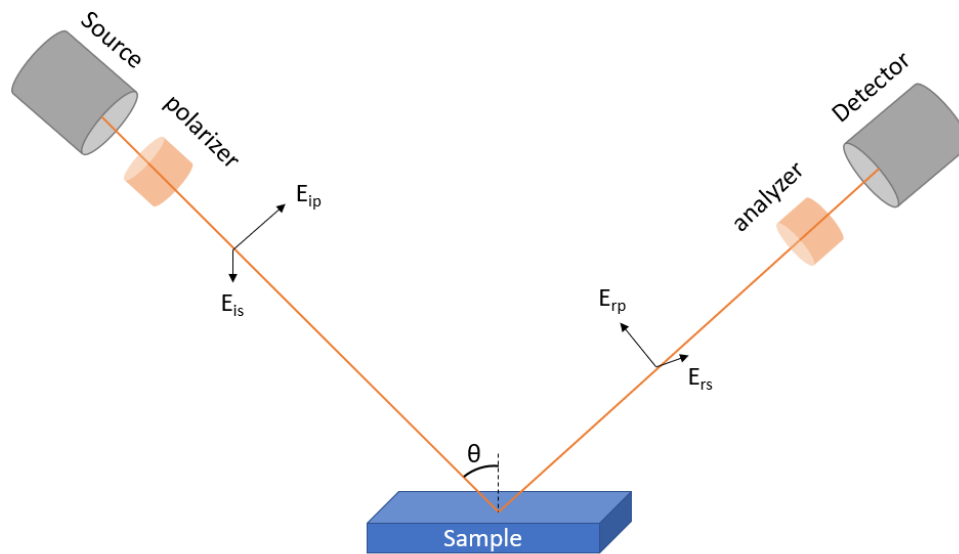


Figure 3.5 Principe de fonctionnement d'un ellipsomètre.

La SE peut aussi être utilisée pour étudier dynamiquement la croissance de couches minces ainsi que l'oxydation de surface sur des substrats variés comme des substrats de type gaufre ou des multicouche épitaxiale. Cette méthode de caractérisation est efficace pour sonder la surface d'un matériau, elle permet de réaliser des mesures dynamiques durant une modification de l'échantillon. En effet, la sensibilité de la SE est, en principe, suffisante pour détecter des altérations dans l'épaisseur d'une couche en surface équivalente à 0.01 monocouche. Il est alors possible de déterminer des paramètres tels que la vitesse de croissance d'une couche et la modification des propriétés optiques dans le temps [200, 203].

3.4 Croissance épitaxiale des échantillons

Les échantillons étudiés sont produits par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *chemical vapor deposition*) à basse pression sur des gaufres de Si (100) de 4 pouces préalablement nettoyées à l'aide de HF 2 % puis soumises à un recuit thermique à 830 °C pour supprimer l'oxyde en surface.

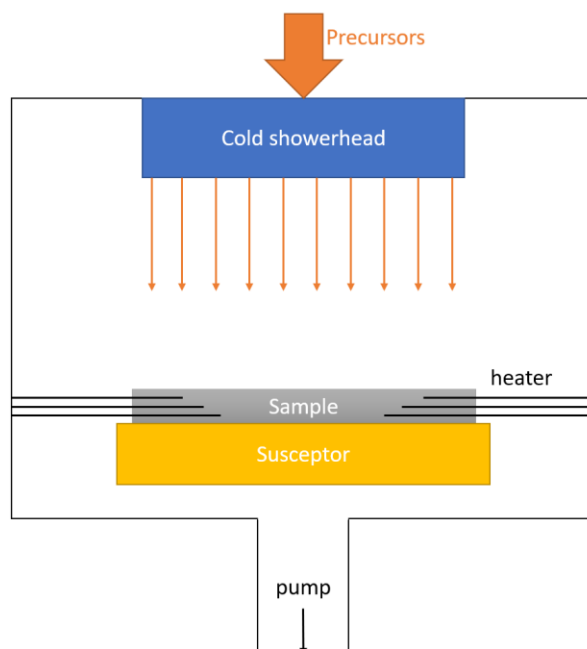


Figure 3.6 Schéma du CVD à basse pression.

Dans la chambre CVD, la gaufre est déposée sur un *susceptor* (matériau utilisé pour sa capacité à absorber l'énergie électromagnétique et à la convertir en chaleur) et chauffée à l'aide d'une bobine. Les précurseurs de tétrahydrure de germanium (GeH_4) dilués à 10% dans H_2 et le tétrachlorure d'étain (SnCl_4) sont ensuite transportés à la surface de la gaufre à l'aide d'un flux gazeux de H_2 ultra-pur puis se décomposent à la surface du substrat [19, 57]. L'échantillon est maintenu à une température désirée à l'aide d'une boucle de rétroaction entre le chauffage et le thermocouple. Le substrat virtuel de Ge (Ge-VS) sur Si a été déposé avec une croissance en deux étapes à 460 °C puis 600 °C, suivi d'un recuit thermique à une température supérieure à 800 °C afin d'améliorer la qualité cristalline. L'hétérostructure de $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}/\text{Ge-VS}$ a nécessité un dépôt à 320 °C pendant 3 heures en utilisant un apport en précurseur avec un ratio $\text{GeH}_4/\text{SnCl}_4$ d'environ 1700.

Enfin, pour caractériser les échantillons déposés par CVD, ils sont analysés par cristallographie aux rayons X, microscopie électronique en transmission, spectroscopie Raman et sonde atomique topographique afin de déterminer leur qualité cristalline ainsi que leur composition.

3.5 Choix des méthodes de passivation

Puisque le GeSn est un matériau relativement nouveau et moins étudié que le Germanium ou le Silicium par exemple, il est nécessaire de s'inspirer de la littérature concernant la passivation des semiconducteurs en général. Les études de passivation de surface du Germanium, décrites dans le chapitre 2.4, sont donc incontournables pour mettre au point un traitement optimal pour le GeSn.

Les 3 traitements chimiques étudiés (T1, T2, T3) sont présentés au Tableau 3.1. On s'intéresse à la capacité de chaque traitement à supprimer la couche d'oxyde natif de l'échantillon et à passiver la surface. T1 consiste en l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF) pendant 1 minute puis du sulfure d'ammonium ((NH₄)₂S) pour 30 minutes, ce traitement s'est révélé être le meilleur traitement évalué sur le GeSn à ce jour [183]. En effet, dans l'étude de Mahjoub *et al.*, 9 traitements différents sont évalués quant à leur capacité à supprimer l'oxyde et les contaminants de surface, garder la surface propre et améliorer les performances électriques du GeSn. Le traitement déterminé comme optimal est le même que T1. Ce traitement enlève la plus grande quantité d'oxyde natif relativement aux autres traitements et présente, à la suite de mesures C-V, la plus faible densité de défauts d'interface dans la structure MOS étudiée. Ce traitement est donc choisi comme référence de traitement chimique aqueux. Le second traitement proposé, T2, est une innovation pour le GeSn, il consiste en l'utilisation de HI pour 1 minute. Il est inspiré des études de Kim *et al.* [150], Onsia *et al.* [149] qui ont démontré l'efficacité de HI pour retirer les oxydes et suboxydes de la surface de Ge et sa capacité à ralentir l'oxydation : aucun oxyde n'est détecté sur le Ge jusqu'à 12h après l'utilisation de l'acide iodhydrique. De plus, Gueorgoviev *et al.* prouvent que HI permet de graver l'oxyde d'étain pour des concentrations comprises entre 22 et 55% [167]. Le traitement T2 permettra d'identifier les similarités et différences de comportement entre le Ge et le GeSn face à l'utilisation de HI. Enfin, T3 est la combinaison des deux traitements introduits précédemment, c'est-à-dire un trempage dans HI pour 1 minute suivi d'un trempage dans (NH₄)₂S pour 30 minutes. Le but est de déterminer s'il est possible de combiner l'efficacité supérieure de HI pour retirer les oxydes et la grande stabilité de passivation de surface induite par l'utilisation de (NH₄)₂S. Chacun de ces traitements se termine avec un séchage de la surface avec de l'air comprimé N₂. Le choix de ne pas rincer les échantillons après les traitements est motivé par les publications précédemment citées qui n'incluent pas d'étape de rinçage de leurs échantillons et démontrent un état de surface

satisfaisant après les traitements. Aussi Raynal *et al.* ont prouvé qu'une étape de rinçage après HF tend à réoxyder la surface du GeSn [164]. Pour évaluer leur efficacité, une étude dynamique de la réoxydation de la surface est menée. Cette étude a été réalisée sur deux échantillons : un substrat virtuel de Germanium et un échantillon de $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$.

Tableau 3.1 Traitements chimiques étudiés

Nom du traitement	Étapes du traitement
T1	(1) Acide fluorhydrique HF 2 % pour 1 minute (2) Sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 20 % pour 30 minutes (3) Séchage avec de l'air comprimé
T2	(1) Acide iodhydrique HI 28.5 % pour 1 minute (2) Séchage avec de l'air comprimé
T3	(1) Acide iodhydrique HI 28.5 % pour 1 minute (2) Sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 20% pour 30 minutes (3) Séchage avec de l'air comprimé

3.6 Détails expérimentaux

3.6.1 Étude XPS

La nature et l'évolution de la chimie de surface des échantillons sont suivies à l'aide d'une étude systématique par XPS. Les analyses XPS sont réalisées à l'aide d'une source de rayon X de Mg

$K\alpha$ à 1253.6 eV utilisée à une puissance de 300W avec courant d'émission de 20 mA et une polarisation d'anode de 15 kV. Le système sous ultraviolet comporte 3 chambres : la chambre d'insertion où la pression est descendue à 10^{-4} Torr, la chambre de préparation présentant une pression de 10^{-8} Torr et enfin la chambre d'analyse à une pression d'environ $3 \cdot 10^{-9}$ Torr. Les analyses sont réalisées avec un angle d'émission des électrons de 90 degrés par rapport au plan de l'échantillon correspondant à une profondeur analysée d'environ 10 nm. D'abord, les spectres de survols sont enregistrés avec une énergie de passage de 100 eV et un pas de 1eV entre les points. Ensuite, les spectres de haute résolution sont enregistrés avec une énergie de passage de 20 eV et un pas de 0.1 eV entre les points. Les corrections de charge sont effectuées par rapport au $Ge3d$ à 29.4 eV [190] et les pics des spectres sont déconvolués en utilisant la méthode Smart [189, 199]. Les quantifications sont réalisées à l'aide des facteurs basés sur l'approximation de Wagner [189]. Les compositions atomiques relatives sont données en pourcentages atomiques qui seront désignés comme %, avec une précision de ± 1 % (précision instrumentale). Le "Handbook of X-rays photoelectron spectroscopy" [190] et la base de données du NIST [198] sont utilisées comme références pour les énergies de liaison.

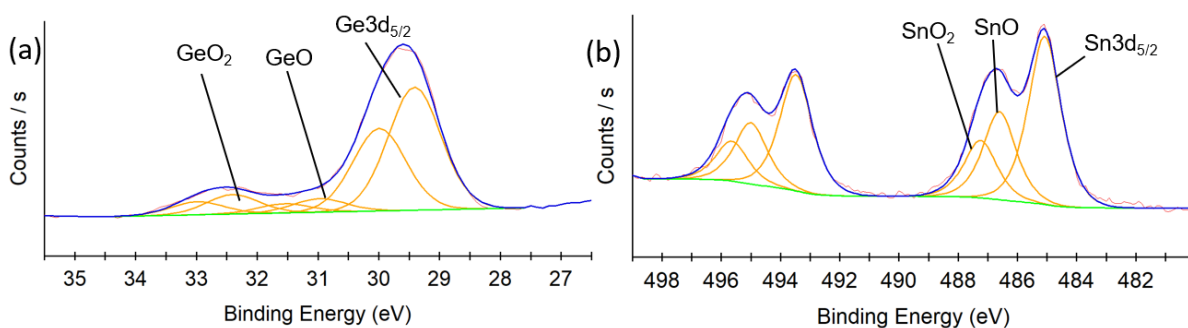


Figure 3.7 Pics de référence pour les calculs des ratios d'oxydes (a) pour le pic 3d de Ge et (b) pour le pic 3d de Sn.

Afin de quantifier l'impact des traitements de surface sur la formation de l'oxyde de germanium GeO_x et l'oxyde d'étain SnO_x , les ratios d'atomes de Ge et de Sn oxydés sont calculés à l'aide de ratios d'oxydes R_{GeO_x} et R_{SnO_x} :

$$R_{\text{GeO}_x} (\%) = \frac{\sum A(\text{GeO}_x)}{A(\text{Ge}) + \sum A(\text{GeO}_x)} \quad (3.5)$$

$$R_{\text{SnO}_x} (\%) = \frac{\sum A(\text{SnO}_x)}{A(\text{Sn}) + \sum A(\text{SnO}_x)} \quad (3.6)$$

où $A(\text{GeO}_x)$, $A(\text{SnO}_x)$, $A(\text{Ge})$, $A(\text{Sn})$ sont les aires normalisées des pics d'oxyde(s) de Ge $3d_{5/2}$, d'oxyde(s) de Sn $3d_{5/2}$, de Ge $3d_{5/2}$ et Sn $3d_{5/2}$, respectivement. Ces composantes sont représentées à la Figure 3.7.

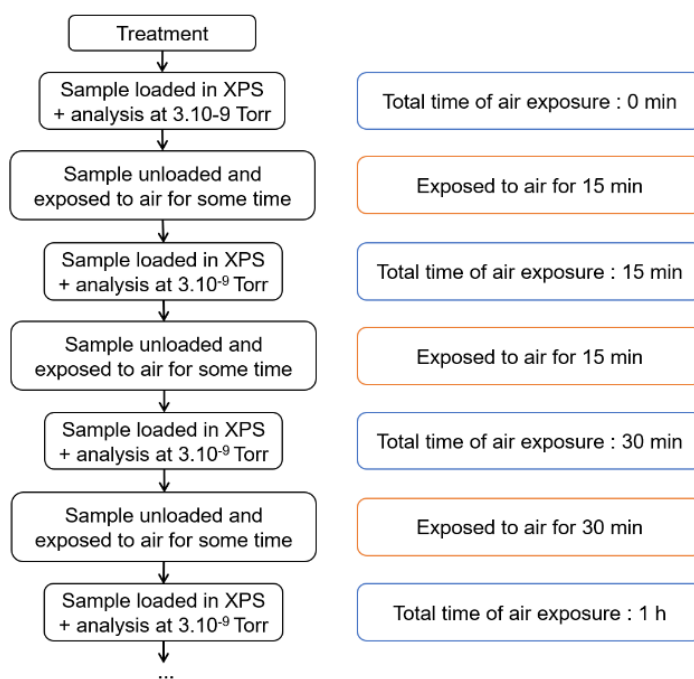


Figure 3.8 Processus pour suivre la cinétique de réoxydation de la surface des échantillons grâce à la spectroscopie X.

Le temps nécessaire pour transférer l'échantillon de la solution (T1, T2, T3) dans la chambre XPS est de moins de 5 minutes pour éviter toute croissance considérable d'oxyde. Une séquence d'analyses XPS est effectuée, et entre chaque analyse, l'échantillon est sorti du système sous ultravide et exposé à l'air ambiant pendant un temps prédéterminé pour examiner la nouvelle croissance d'oxyde sur les surfaces $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ et Ge. À la fin de cette période, les échantillons sont réinsérés dans le spectromètre pour enregistrer les spectres de leur état chimique de surface après cette exposition à l'oxygène et aux contaminants présents dans l'air. Les temps cités dans cette étude correspondent aux temps cumulatifs d'exposition à l'air ambiant. Le déroulement de l'étude est résumé dans le graphique présenté à la Figure 3.8.

3.6.2 Étude ellipsométrique

L'évolution de l'oxydation à la surface est également suivie par RTSE, qui est utilisée grâce à un spectromètre ellipsométrique (RC2-XI, J.A. Woollam Co., Inc.). Dans notre étude, les données SE pour les surfaces traitées sont enregistrées sous conditions ambiantes avant puis moins de 1 min après la fin du traitement chimique. Pour les mesures dynamiques, les paramètres ellipsométriques (Ψ , Δ) sont mesurés avec un angle d'incidence de 75° (proche de l'angle de Brewster qui assure une bonne sensibilité relativement aux changements dans les paramètres ellipsométriques) par pas de 1 nm entre 300 et 2500 nm environ toutes les 10 s. Par exemple, pour 30 minutes de mesures dynamiques, le nombre de paramètres enregistrés est de $2 (\Psi, \Delta) \times 2200$ (le nombre de longueurs d'onde) $\times 180$ (le nombre de fois) $\approx 792\,000$.

Pour caractériser l'oxydation de la surface, on se sert de la partie imaginaire de la fonction pseudo-dielectrique (ϵ_2). En particulier, il a été établi que le point critique E_2 (à 4.2 eV) de $\langle \epsilon_2 \rangle$ est très sensible à la présence en surface d'une couche externe, de défauts ainsi qu'une rugosité [204-206]. En effet, 4.2 eV appartient à la gamme UV du spectre électromagnétique, et par conséquent correspond à une profondeur de pénétration autour de 10 nm, ce point d'énergie E_2 est donc particulièrement sensible à la surface et on l'utilise pour caractériser les changements associés. Concrètement, une réduction de l'épaisseur de la couche externe fait augmenter la valeur de $\langle \epsilon_2 \rangle$. Par conséquent, plus la valeur de $\langle \epsilon_2 \rangle$ est élevée, plus la surface est propre, dépourvue de défaut et

peu rugueuse. Ainsi, les changements à la surface du Ge ou du GeSn induits par les différents traitements chimiques peuvent être suivis en temps réel en mesurant dynamiquement les changements dans la partie imaginaire de la constante pseudo-diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$ à 4.2 eV.

Les variations dans la fonction pseudo-diélectrique du Ge sont attribuées aux variations dans les proportions vide/oxyde à la surface du substrat virtuel où l'oxyde est supposé être du dioxyde de Ge (GeO_2) cristallin [207]. Pour modéliser l'épaisseur de la couche externe d'oxyde sur le Ge, l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA pour *Bruggeman effective medium approximation*) [208] est utilisée et l'on considère l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi que la fraction de vide comme paramètres du modèle. Les propriétés optiques de la couche de GeO_2 sont extraites de tables de la littérature [209]. Par ailleurs, afin de modéliser précisément l'évolution à la surface du GeSn et extraire l'épaisseur de la couche d'oxyde, c'est aussi le modèle BEMA qui est utilisé où trois matériaux sont pris en compte: l'oxyde GeO_2 , l'oxyde SnO_2 et le vide. Les propriétés optiques du SnO_2 ont été extraites de l'étude de Chen [210]. Enfin, il est nécessaire de noter que dû au manque de données sur les propriétés optiques des oxydes de Sn et de Ge, leurs propriétés optiques sont approximées à celles de couches épaisses (> 100 nm) de SnO_2 et GeO_2 déposées thermiquement.

CHAPITRE 4 PASSIVATION DU GE ET DU GESN À L'AIDE D'UN TRAITEMENT BASÉ SUR L'UTILISATION DE L'IODE ET DU SOUFRE

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude systématique de l'évolution de la chimie de surface après les différents traitements chimiques aqueux sur le Ge et le GeSn. Dans un premier temps, nous présentons l'effet immédiat de T1, T2, T3 à la surface du Ge et du GeSn, grâce à une étude XPS, en exposant quelles quantités d'oxyde ont été retirées à la surface ainsi que les liaisons passivatrices créées. Ensuite, nous étudions le comportement cinétique de la régénération d'oxyde sur 4 h sur le GeSn puis nous mettons en lumière les différences d'évolution temporelle entre le GeSn et le Ge. Les traitements sont également comparés à l'aide de la caractérisation de la morphologie de surface avec des images AFM. Enfin, nous présentons les résultats de l'étude ellipsométrique *in situ* sous conditions ambiantes pour suivre la croissance de la couche externe qui correspond à la croissance de l'oxyde post-traitement.

4.1 Suppression de l'oxyde natif et passivation du Ge et du GeSn

4.1.1 Traitement T1

Le traitement T1 consiste en l'utilisation de HF, agent réducteur, suivi de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Il permet de retirer une large quantité d'oxyde sur la surface du GeSn et du Ge comme l'indiquent les Figure 4.1 (c-d) et Figure 4.2(b). Sur le GeSn, le ratio initial d'oxyde était de $\sim 21\%$ pour Ge (9 % attribués à GeO et 12 % à GeO₂) et $\sim 46\%$ pour Sn (28 % attribués à SnO et 18% à SnO₂). Après T1, l'ajustement du pic de Ge3d du GeSn témoigne de la présence de suboxydes d'états d'oxydation +1 et +3 car leurs déplacements chimiques sont de +1.2 eV et +2.6 eV, respectivement, relativement à la composante Ge3d_{5/2} [176, 211], le ratio d'oxyde est alors réduit à $\sim 9\%$. L'efficacité réductrice de HF est encore plus performante sur l'oxyde d'étain, la quantité d'oxyde

est réduite de $\sim 46\%$ à seulement $\sim 5\%$. Cet oxyde résiduel est attribué à l'état d'oxydation +2 [190, 212, 213]. Cette observation est en accord avec la publication de Raynal *et al.* [164] où il est démontré que HF élimine plus efficacement l'oxyde d'étain que celui de germanium. De même, Lei *et al.*, qui avaient utilisé $\text{HF}+(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sur $\text{Ge}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}$ constataient une différence d'efficacité réductrice entre les 2 espèces oxydées, SnO_x étant supprimé de manière plus importante. Cette différence de performance observée entre les deux espèces oxydées pourrait être due aux écarts d'énergie de liaison entre l'oxygène et le Ge ou le Sn, car les liaisons Ge-O sont plus stables que les Sn-O, avec des énergies de liaisons respectives de 657.5 kJ/mol et 528 kJ/mol [157].

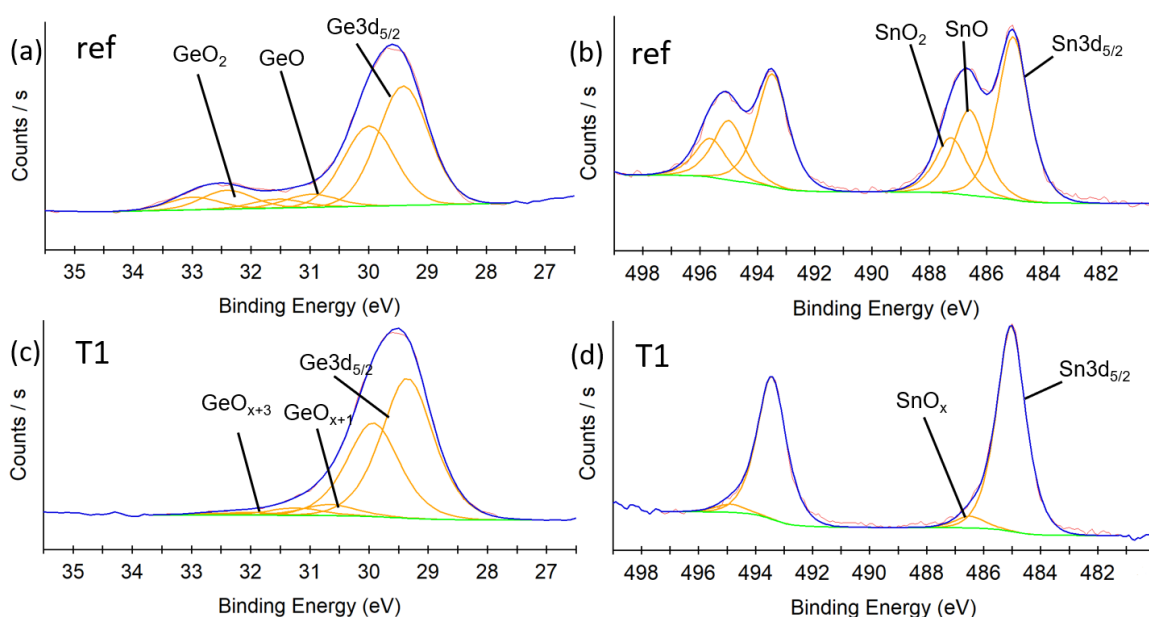


Figure 4.1 Pics de Ge3d et Sn3d sur la surface de GeSn : (a-b) les références avant qu'un traitement soit fait; (c-d) après le traitement T1.

Concernant le Ge epitaxial (Figure 4.2), la quantité initiale d'oxyde de $\sim 16\%$ (dont environ 10% sont attribués à l'état d'oxydation +4 et 6% à l'état d'oxydation +2) est réduite à seulement $\sim 4\%$ après le traitement T1. Seul un suboxyde avec un déplacement chimique de 1.6 eV, attribué à l'état d'oxydation +2, est visible à la surface [176, 190, 211].

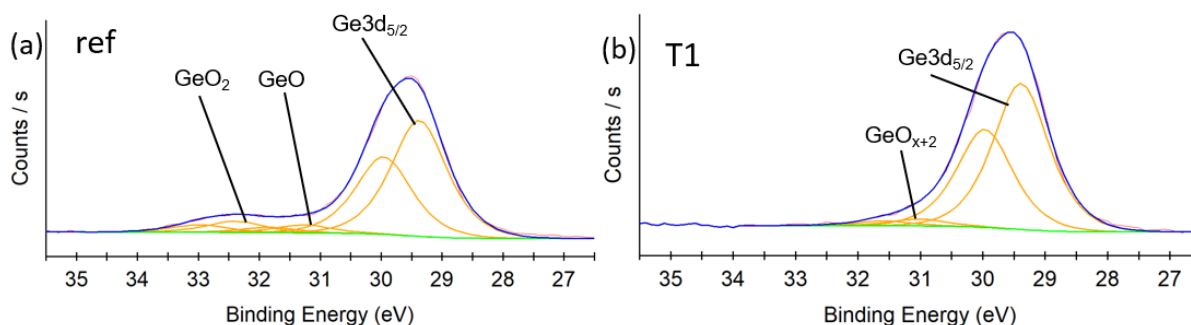


Figure 4.2 Pics de Ge3d sur la surface de Ge : (a) les références avant qu'un traitement soit fait; (b) après le traitement T1.

Par ailleurs, les spectres XPS relatent l'apparition d'un pic de soufre présent à la surface du GeSn et du Ge. La composante S2p_{3/2} est localisée à une énergie de 161.8 eV et le pic S2p peut être ajusté avec un doublet seulement comme exposé à la Figure 4.3. Cette observation permet *a priori* d'affirmer qu'il n'existe qu'une seule espèce liée soufre à la surface du Ge et du GeSn après le traitement T1 [190]. Néanmoins, il est intéressant de noter qu'aucune différence notable entre la position du pic de S2p sur la surface du Ge epitaxial et celle du GeSn n'est observée, il est alors compliqué de déterminer si le S est lié uniquement au Ge ou bien également au Sn dans le GeSn. En effet, ces deux éléments chimiques présentent des électronégativités très similaires ($\chi_{\text{Ge}} = 2.01$ et $\chi_{\text{Sn}} = 1.96$ sur l'échelle de Pauli [214]) et la déconvolution des éventuels pics associés aux liaisons Ge-S et Sn-S dans le pic de S2p est alors rendue difficile, d'autant plus que la composition en Sn est faible (10 at.%).

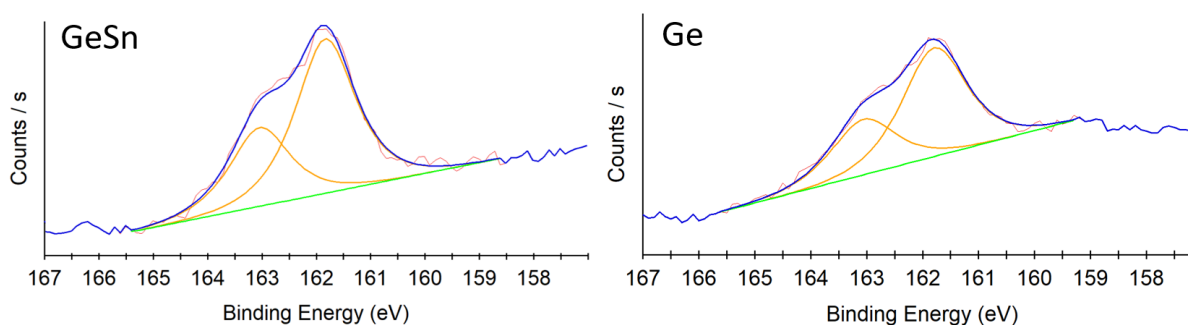
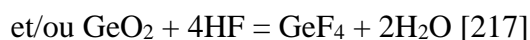
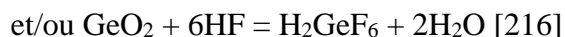
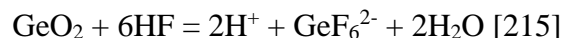


Figure 4.3 Pic S2p observé sur la surface du GeSn et du Ge après le traitement T1

La première étape du traitement repose sur l'action nettoyante du HF, capable de supprimer l'oxyde natif en surface selon ces possibles réactions:



On peut supposer des réactions similaires avec l'oxyde d'étain. D'après la littérature, suivant cette étape de nettoyage, toutes les liaisons pendantes à la surface sont majoritairement occupées par des atomes d'hydrogène [136, 149, 150, 153, 177]. Et comme une surface aux terminaisons H peut être utile en tant que précurseur à une réaction chimique en milieu aqueux [127, 177, 218], la surface est donc préparée pour la seconde étape consistant en la passivation de surface par le soufre grâce à l'action de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. En effet, les liaisons pendantes saturées par la précédente réaction vont subir une transformation thermodynamique. Puisque les liaisons S sont plus favorables énergétiquement que les liaisons H, la surface devient saturée en atomes de soufre. En effet, les énergies de dissociation de ces liaisons sont les suivantes: $E(\text{Ge-S}) = 534 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Sn-S}) = 467 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Ge-H}) = 263 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Sn-H}) = 264 \text{ kJ/mol}$ [157]. Cette discussion ci-dessus explique l'apparition de liaison S à la surface du GeSn et du Ge attribuées à la stabilisation de la surface [176, 177, 181, 183].

4.1.2 Traitement T2

Le traitement T2 s'appuie sur l'utilisation de HI, un acide halogéné moins commun d'utilisation que HF ou HCl. Comme exposé à la Figure 4.4. (c-d), il s'avère être extrêmement efficace pour réduire l'oxyde natif : à la surface du GeSn, la quantité relative d'oxyde de germanium passant d'environ $\sim 21\%$ avant le traitement à 2.3% après T2, et la quantité d'oxyde d'étain passant de presque la moitié de l'étain oxydé à seulement 2.4% . Cette quantité négligeable d'oxydes est attribuée à l'état d'oxydation +2 pour le Ge et pour le Sn [190, 198, 212, 213].

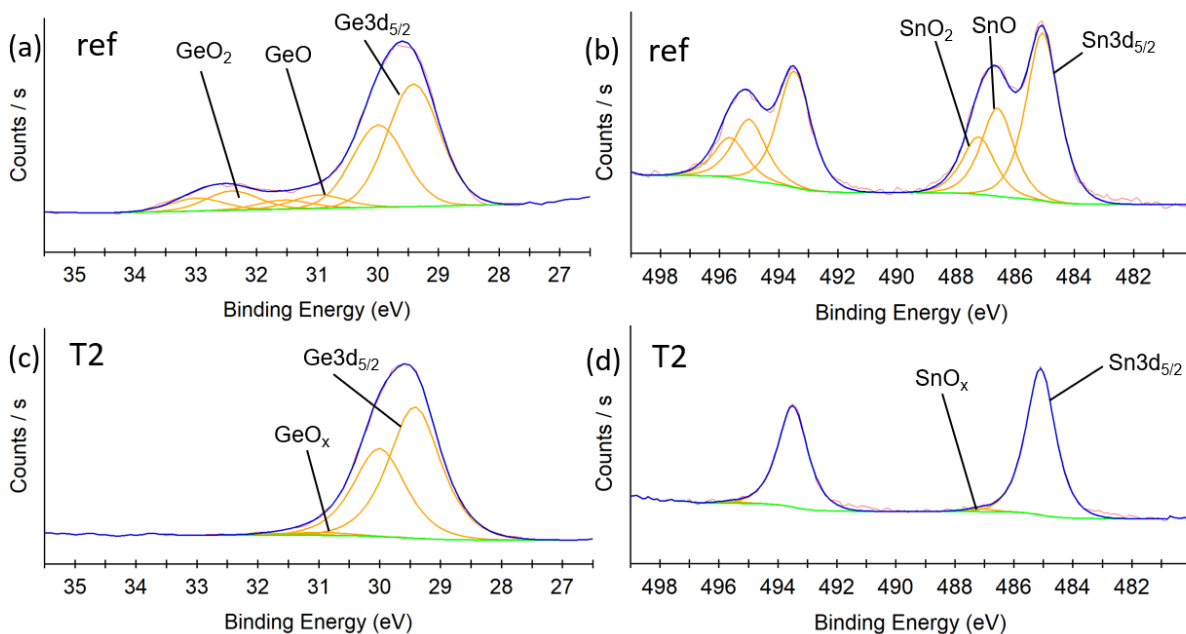


Figure 4.4 Pics de Ge3d et Sn3d sur la surface de GeSn : (a-b) les références avant qu'un traitement soit fait; (c-d) après le traitement T2.

De même, à la surface du Ge on ne trouve que 2.4% d'oxyde de germanium après le traitement avec un état d'oxydation +2 également (Figure 4.5.b).

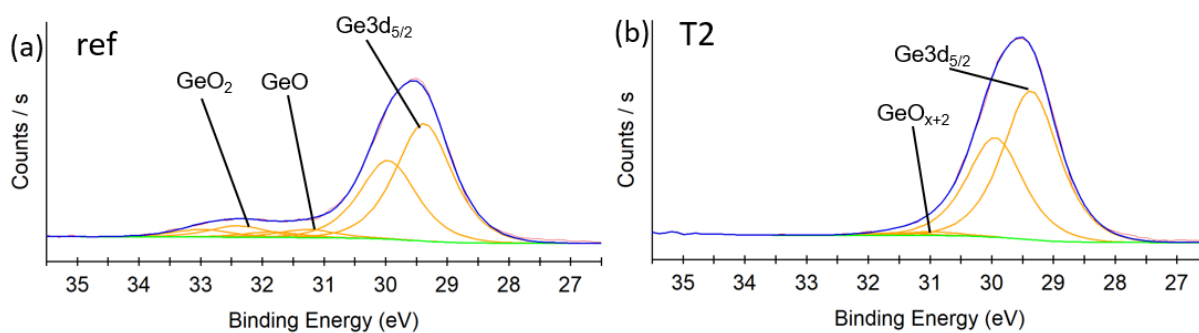
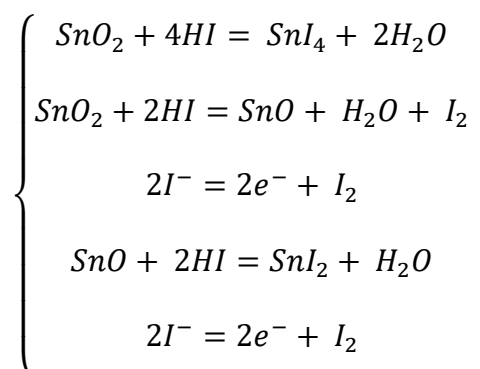


Figure 4.5 Pics de Ge3d sur la surface de Ge : (a) la référence avant qu'un traitement soit fait; (b) après le traitement T2.

Considérant le temps nécessaire entre la fin du traitement et l'insertion dans la chambre XPS (moins de 5 minutes), temps pendant lequel la couche d'oxyde peut se reformer (donc atteindre les 2.3 % détectés pour les deux espèces oxydées), il est possible de considérer le HI comme capable de détruire totalement la couche d'oxyde natif en surface. En comparaison, quand on traite une surface de Ge avec HF seul, on sait que seule une quantité partielle de la couche d'oxyde est supprimée et qu'il reste une quantité non négligeable d'oxydes [148-150]. D'après Gueorguiev *et al.* [167], le HI est efficace pour retirer les oxydes d'étain selon les réactions suivantes :



Où SnI_4 et SnI_2 sont des produits solubles [219]. Par analogie, on peut supposer des réactions similaires pour le germanium avec comme produits solubles GeI_4 et GeI_2 [220]. Aux vues des résultats XPS, les réactions réduisant les oxydes natifs sont supposées totales et par conséquent le HI est très efficace pour retirer l'oxyde à la surface.

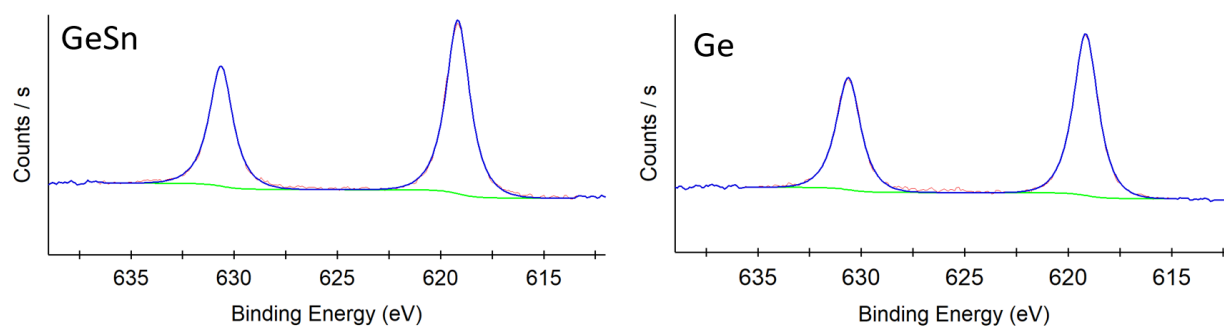


Figure 4.6 Pic d'iode I3d observé sur les surfaces de GeSn et de Ge après le traitement T2

D'autre part, après le traitement T2, un pic de I3d est observé dans les spectres de survol de Ge et de GeSn. Le pic I3d à la Figure 4.6 présente une énergie de liaison de 619.2 eV et peut être ajusté

avec un seul doublet, cela traduit l'existence d'une seule espèce iodée à la surface. C'est le cas pour le Ge et aussi le GeSn. Comme avec le pic S2p résultant de T1 et pour les mêmes raisons (électronégativités similaires et seulement 10 at.% de Sn), il est difficile de conclure si oui ou non le Sn présente des liaisons avec l'iode.

4.1.3 Traitement T3

L'élaboration du traitement T3 part du postulat qu'il serait en théorie possible de combiner l'efficacité de passivation du soufre avec la capacité réductrice de HI, qui est supérieure à celle de HF. Les spectres XPS enregistrés après le traitement T3 sont exposés en Figure 4.7 c-d. Une très faible oxydation de surface est observée après le traitement, atteignant 3.6 % pour GeO_x et 2.6 % pour SnO_x , c'est-à-dire des résultats proches de ceux observés pour T2.

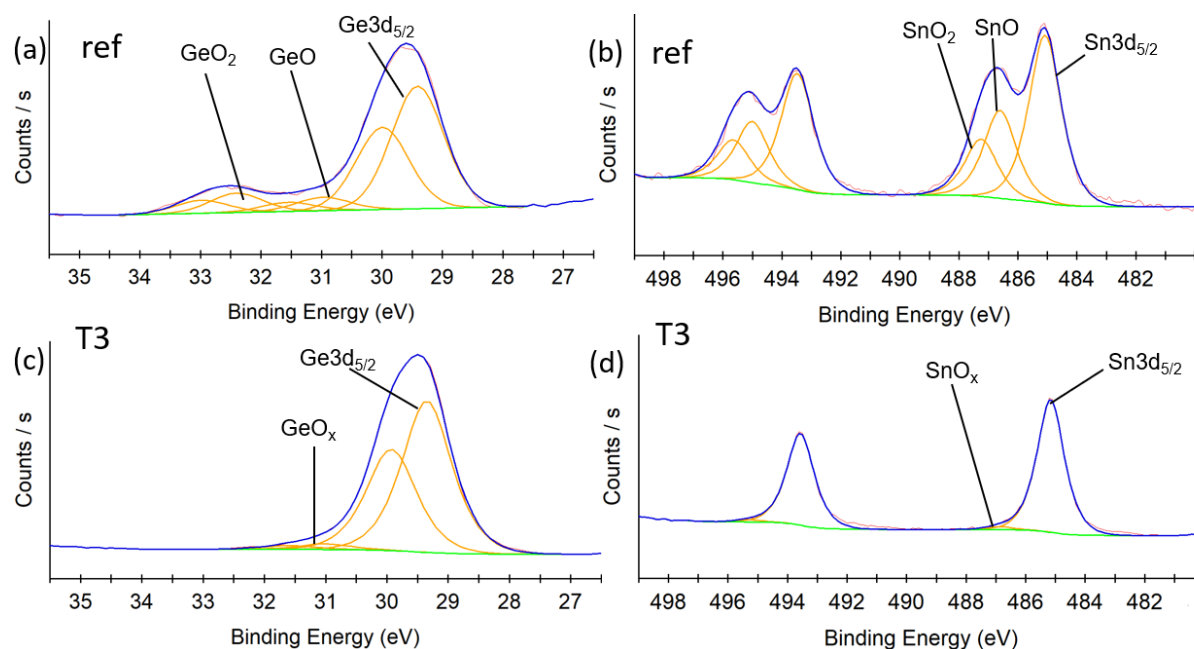


Figure 4.7 Pics de Ge3d et Sn3d sur la surface de GeSn : (a-b) les références avant qu'un traitement soit fait; (c-d) après le traitement T3.

Sur le Ge, de manière similaire à T2, le ratio d'oxyde est réduit à 2.3 % seulement avec un état d'oxydation +2. Ces résultats sur le GeSn et le Ge confirment donc que même suivie d'un trempage dans du sulfure d'ammonium, l'action réductrice de HI est toujours excellente.

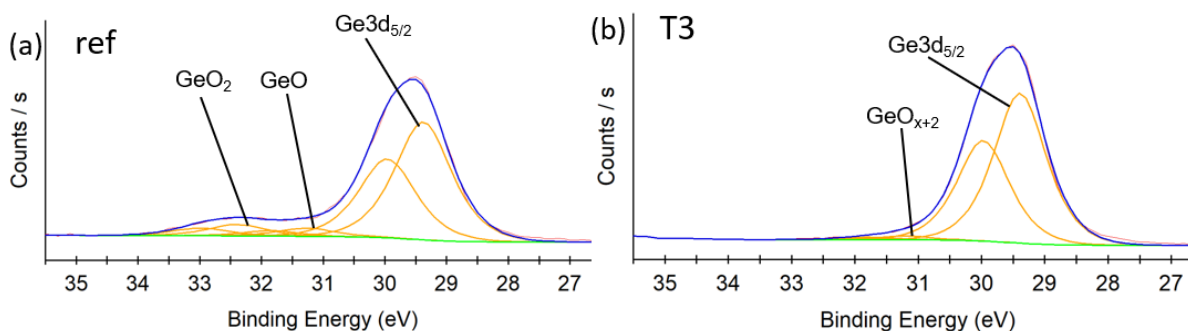


Figure 4.8 Pics de Ge3d sur la surface de Ge: (a) la référence avant qu'un traitement soit fait, (b) après le traitement T3.

Après le traitement T3, les surfaces du Ge et du GeSn présentent une différence majeure : alors que le Ge présente uniquement des liaisons soufre, le GeSn quant à lui présente un pic d'iode résiduel en plus du pic de soufre (voir Figure 4.9). Comme la différence principale entre le Ge et le GeSn étant la présence d'étain, on peut alors attribuer cette observation à cette différence : certains atomes d'étain en surface resteraient liés à de l'iode. Par ailleurs, il est important de noter que l'ordre des trempages a un impact sur les espèces présentes à la surface. Sur les spectres de survol, on note que la quantité d'oxygène à la surface est négligeable, le pic O1s ayant une très faible intensité, ce qui est en adéquation avec la faible quantité d'oxydes d'étain et de germanium détectés à la surface du GeSn et du Ge.

Le mécanisme des réactions impliqué dans T3 est supposé similaire à celui de T1: après la réaction avec l'acide iodhydrique, la surface de GeSn (ou Ge) est débarrassée des contaminants de surface et oxydes, et les liaisons pendantes sont saturées par des liaisons iodées. Ces liaisons iodées sont supposées protéger plus efficacement la surface de son immédiate réoxydation lors du transfert de l'échantillon de la solution d'acide à la solution de sulfure d'ammonium. En effet, les liaisons H créées par HF se sont révélées être assez instables et peu persistantes. Par la suite, quand l'échantillon est plongé dans la solution de (NH₄)₂S, à cause de l'électronégativité supérieure du

soufre par rapport à l'iode, de nouvelles liaisons S thermodynamiquement plus stables sont créées et remplacent les liaisons avec l'iode. En effet, les énergies de dissociation de liaison suivantes appuient cette hypothèse : $E(\text{Ge-S}) = 534 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Sn-S}) = 467 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Ge-I}) = 268 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Sn-I}) = 235 \text{ kJ/mol}$ [157]. Après ce traitement, la surface présente très peu d'oxyde et elle devrait être stabilisée par le soufre.

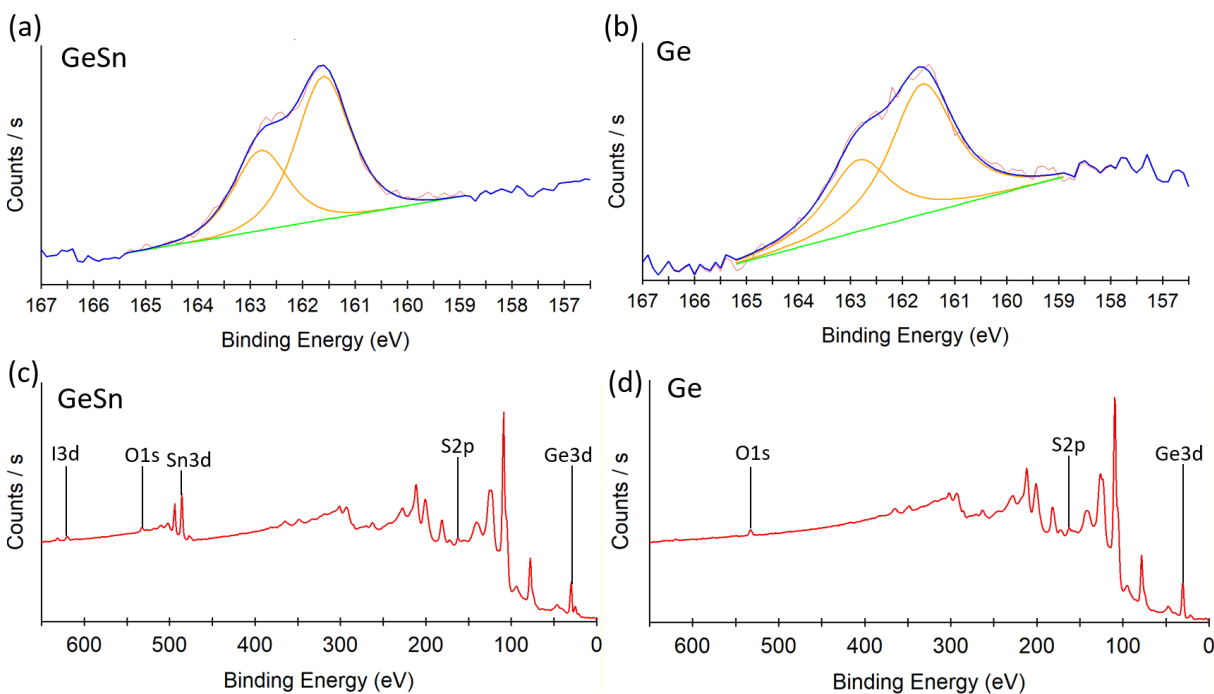


Figure 4.9 (a) Pic de soufre S2p observé sur le GeSn et (b) le Ge ; (c) spectre de survol de GeSn où l'on aperçoit un pic résiduel de I3d ; (d) spectre de survol de Ge où ce résidu d'iode est absent.

Dans cette première partie, nous avons constaté l'efficacité réductrice de trois traitements différents sur le Ge et sur le GeSn. À ce stade nous constatons essentiellement des similitudes entre les surfaces des deux matériaux: l'efficente suppression d'oxyde et les espèces trouvées à la surface après les traitements (excepté pour T3). Dans la partie suivante, afin de classer les traitements selon leur pertinence pour la passivation du GeSn et du Ge, nous étudions la stabilité des différentes passivations dans le temps relativement à leur capacité à limiter la croissance de l'oxyde et laisser la surface propre. Aussi, nous étudions les différences de comportements dans le temps entre la surface du Ge et du GeSn.

4.2 Étude comparative de la stabilité des traitements sur le GeSn et le Ge

4.2.1 Comportement cinétique de la surface de GeSn après traitement

Afin d'étudier la stabilité de la chimie de surface après les différents traitements, l'évolution du ratio d'oxyde de Ge et de Sn a été suivie durant 4 h après chaque traitement : la Figure 4.10 montre la croissance des oxydes après les différents traitements de passivation. Les courbes permettent une meilleure lecture graphique et ont été tracées grâce à un ajustement de courbe avec des données enregistrées pour une exposition à l'air ambiant d'une durée supérieure à 16h. Les courbes en pointillés représentent la quantité initiale de Ge et Sn oxydés à la surface avant qu'un traitement soit réalisé : les ratios d'oxydes sont de $\sim 21\%$ pour GeO_x et $\sim 46\%$ pour SnO_x . De manière générale, on constate que le ratio d'oxyde de Ge revient plus rapidement à sa valeur initiale que celui de Sn, en effet comme le montre la Figure 4.10, pour n'importe lequel des traitements, les points de données s'approchent de la ligne pointillée en un temps plus court pour Ge que pour Sn. Les énergies de liaisons suivantes : $E(\text{Ge-O}) = 658 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Sn-O}) = 528 \text{ kJ/mol}$ [157] peuvent expliquer la différence dans la vitesse d'oxydation des deux éléments. Les liaisons Ge-O étant plus stable thermodynamiquement, c'est d'abord avec le Ge que l'oxygène va se lier.

Le traitement T1 montre la réduction d'oxyde la moins importante puisque l'on trouve $\text{GeO}_x \sim 9\%$ et $\text{SnO}_x \sim 5\%$. Cependant c'est le traitement qui montre la plus grande stabilité grâce à la couche de soufre passivatrice avec une augmentation de $\sim 9\%$ à $\sim 15\%$ pour GeO_x et de $\sim 5\%$ à $\sim 19\%$ pour SnO_x après 4h d'exposition à l'air ambiant. Également à noter, le pic de soufre S2p est toujours détecté sur la surface du GeSn après 4 jours d'exposition à l'air ambiant avec une réduction en intensité limitée. Or, la formation d'oxyde à la surface du GeSn est réputée pour être très rapide, Raynal *et al.* relatent que seulement 15 minutes d'exposition à l'air ambiant après la croissance du $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ suffisent à oxyder $\sim 90\%$ du Sn et $\sim 15\%$ du Ge [164]. La Figure 4.10 qui présente la croissance des oxydes après T1 selon le temps d'exposition à l'air ambiant montre que la réoxydation est largement ralentie par la passivation par le soufre qui crée des liaisons GeSn-S à la surface, passivant ainsi les liaisons pendantes à la réactivité élevée. En effet, 15 minutes après le

traitement T1, seul $\sim 5\%$ du Sn et $\sim 9\%$ du Ge sont oxydés, donc des quantités moindres relativement aux valeurs citées par Raynal *et al.* quand la surface n'est pas passivée [164]. Le taux d'oxyde reste stable jusqu'à 2h après le traitement : seulement une petite quantité d'oxyde s'est reformée à la surface, principalement des suboxydes. Ces observations permettent de confirmer la capacité passivatrice du soufre sur la surface du GeSn.

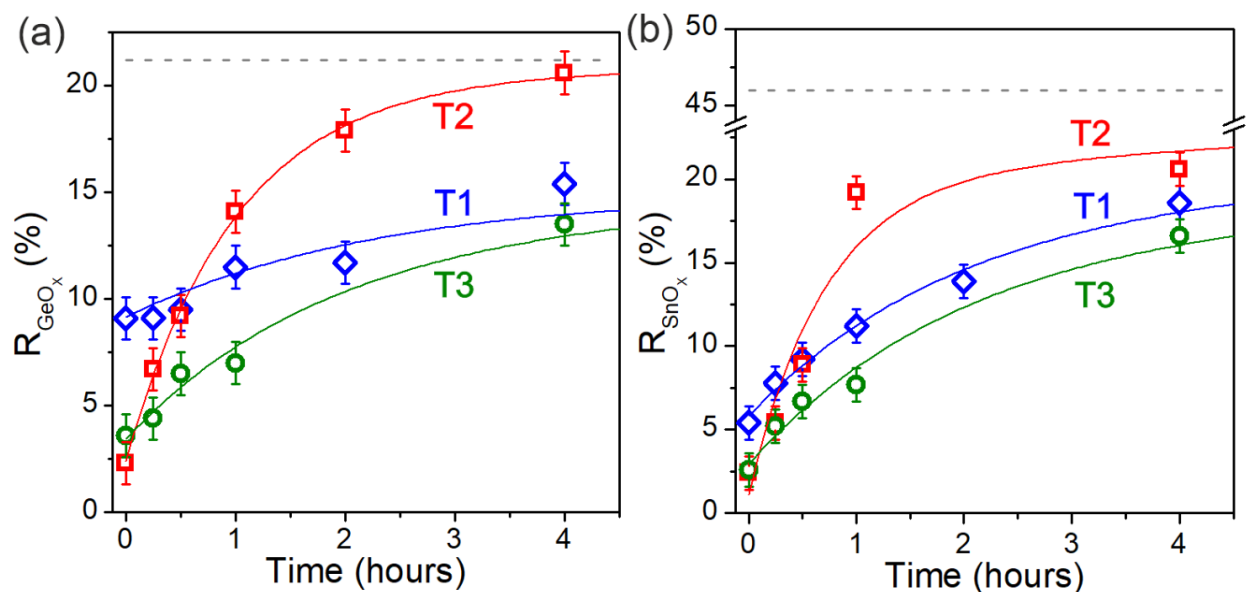


Figure 4.10 Comportement cinétique de la régénération de l'oxyde de : (a) Ge; (b) Sn sur le GeSn en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant et selon le traitement subi. Les courbes tracées permettent de mieux suivre l'évolution.

Comme discuté précédemment, le traitement T2 permet la plus importante suppression d'oxyde à la surface à $\sim 2\%$ pour les deux espèces d'oxydes. Toutefois une oxydation plus rapide est observée avec une augmentation abrupte du GeO_x de $\sim 2\%$ à $\sim 18\%$ en 2 heures d'exposition (Figure 4.10a). De manière similaire, SnO_x se développe rapidement, passant de $\sim 2\%$ à plus de 15% en seulement 1 heure d'exposition à l'air ambiant. En comparaison à T1, la croissance de l'oxyde est deux fois plus rapide durant la première heure. Nous notons également la réduction en intensité du pic I3d au fur et à mesure de l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant, comme exposé à la Figure 4.11. Après 4 heures d'exposition de la surface de GeSn traitée par T2 à l'air ambiant, le pic I3d présente une intensité 8 fois moins importante que celle observée juste après avoir traité la surface, dénotant

une dégradation graduelle de la couche d'iode passivatrice qui favorise alors la formation d'oxyde en surface. De plus, le ratio d'oxyde de Ge retourne à sa valeur initiale en 4 h alors que celui de Sn atteint ~ 60 % de sa valeur initiale (de référence).

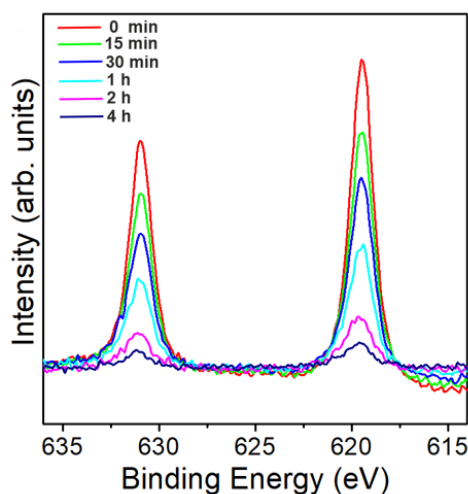


Figure 4.11 Décroissance du pic I3d sur la surface du GeSn traitée par le traitement T2, suivie pendant 4 heures d'exposition à l'air ambiant.

Après T2, la suppression la plus importante d'oxydes sur le GeSn est observée, en revanche la couche passivatrice iodée se désorbe rapidement, promouvant ainsi la réoxydation de la surface. Cette observation indique alors une faiblesse des liaisons I relativement aux liaisons S créées lors de l'utilisation de T1 ou T3. En effet, les énergies de dissociation des liaisons sont les suivantes : $E(\text{Ge-S}) = 534 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Sn-S}) = 467 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Ge-I}) = 268 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Sn-I}) = 235 \text{ kJ/mol}$ [157] et elles pourraient expliquer la tenue de courte durée de la couche passivatrice d'iode comparée à celle de soufre. Il est également important de noter que GeSn a tendance à former des liaisons thermodynamiquement beaucoup plus stables avec l'oxygène que l'iode ($E(\text{Ge-O}) = 658 \text{ kJ/mol}$, $E(\text{Sn-O}) = 528 \text{ kJ/mol}$ [157]), donc lorsque des molécules H_2O ou O_2 approchent de la surface, les atomes à la surface du GeSn seront d'autant plus susceptibles de former de nouvelles liaisons avec l'oxygène. Cependant, d'autres mécanismes pourraient être impliqués dans la désorption rapide de l'iode en surface, par exemple l'iode solide (I_2) est caractérisé par une haute volatilité et il peut se

sublimer lorsque la pression décroît en dessous de 0.027 kPa [221]. Ainsi, cette couche d'iode à la surface, supposé très réactive, pourrait subir une vaporisation.

De manière intéressante, comme le prouve la Figure 4.10, T3 surpasse T1 et T2 sur une période prolongée, alliant large suppression d'oxyde (similaire à T1) et une réoxydation lente (similaire à T1). Après 4 heures d'exposition à l'air ambiant, l'oxydation de surface atteint seulement ~ 13 % pour GeO_x et ~ 17 % pour SnO_x , donc considérablement inférieure aux valeurs de référence s'élevant à 21 % et 46 %, respectivement, dans le GeSn non traité. Par conséquent, le traitement T3 est caractérisé par une suppression très efficace de l'oxyde couplée à une passivation très stable grâce au soufre, confirmant alors notre hypothèse de départ qui consistait à parier sur l'efficacité combinée des traitements T1 et T2. Ce traitement innovant est donc prometteur pour la passivation du GeSn.

4.2.2 Différences de comportement entre le Ge épitaxial et le GeSn

La stabilité des différents traitements est aussi évaluée pour le Ge épitaxial puis comparée aux résultats concernant le GeSn, afin de pointer les différences comportementales et d'affinités chimiques entre les deux surfaces. La quantité de GeO_x sur les deux surfaces selon le traitement effectué est tracée en Figure 4.12. Les traits en pointillé représentent la quantité initiale de Ge oxydé sur chaque surface. Il est intéressant de noter que visiblement, le GeSn était plus oxydé que le Ge à la base. En considérant que les deux surfaces, après croissance épitaxiale, avaient été exposées à l'air ambiant pendant plusieurs semaines, on peut estimer que cet état d'oxydation était proche de leur saturation et alors que les atomes de Ge du GeSn tendent à s'oxyder de manière plus importante que le Ge. On peut faire l'hypothèse que c'est à cause du Sn à l'électropositivité plus élevée que l'oxygène compris dans les molécules de O_2 et H_2O dans l'air ambiant est d'autant plus attiré à la surface du GeSn et qu'il crée par la suite des liaisons avec le Ge.

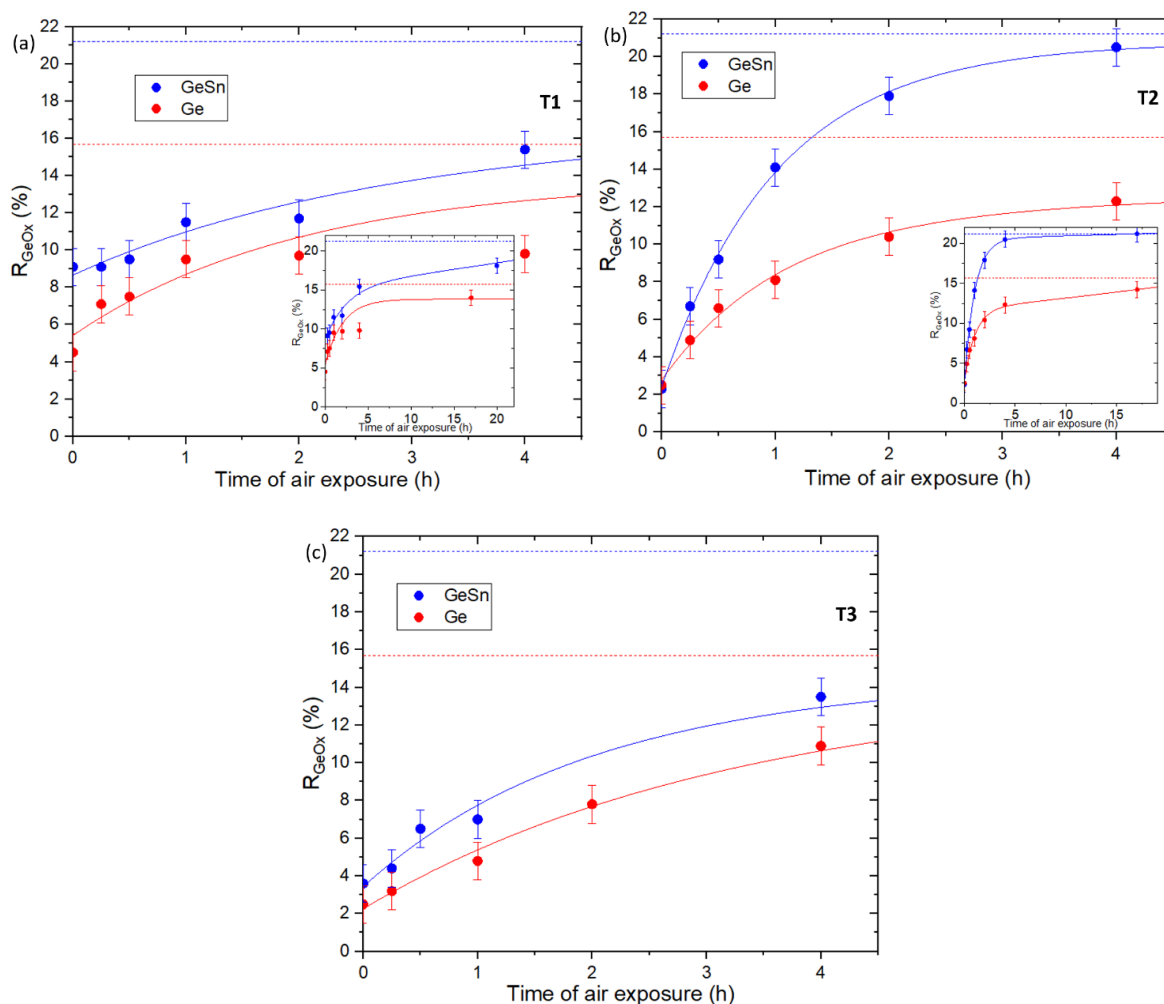


Figure 4.12 Évolution du ratio d'oxyde de germanium sur 4 heures d'exposition à l'air ambiant sur la surface du Ge (rouge) et du GeSn (bleu) après les traitements (a) T1, (b) T2 et (c) T3. Les lignes pointillées représentent la quantité initiale d'oxyde sur le Ge (rouge) et le GeSn (bleu). Les lignes sont tracées pour aider à suivre l'évolution temporelle de l'oxydation.

Concernant T1, sur le Ge, on trouve un ratio d'oxyde de germanium de seulement $\sim 4\%$ alors que sur le GeSn il s'élève à $\sim 9\%$. Le HF se révèle alors plus efficace sur le Ge que sur le GeSn. D'autre part, les croissances d'oxydes suivent une tendance comparable sur les deux surfaces. En revanche, sur le Ge, le GeO_x retourne lentement vers sa valeur de référence de $\sim 15\%$ en 20 heures d'exposition à l'air, alors que sur le GeSn, GeO_x plafonne à $\sim 18\%$, en dessous de sa valeur de référence de $\sim 21\%$. Néanmoins, dans des études précédemment publiées, la passivation du Ge massif à l'aide de soufre résulte en la stabilisation de la surface jusqu'à quelques jours [127, 176,

177]. Nous supposons que la différence observée pour la vitesse d'oxydation avec la littérature réside dans les différences entre Ge massif et Ge épitaxial. En effet, les gaufres de Ge massif utilisées dans la littérature pour différentes études de passivation [136, 147-150, 153, 165, 177] présentent une rugosité d'un ordre de grandeur plus bas en comparaison à du Ge déposé sur gaufre de Si. Aussi, les *threading dislocations*, d'une densité typique de 5.10^6 cm^{-2} , atteignent la surface du Ge déposé sur Si [222], cette densité étant de plusieurs ordres de grandeur supérieurs que pour une gaufre de Ge massif. Le plus conséquent nombre de défauts combiné à une rugosité plus élevée peut impacter et augmenter la réactivité de la surface et donc réduire la stabilité dans le temps, car les aspérités de surface ont une répercussion sur l'énergie de surface et donc le potentiel chimique [115, 223, 224]. Cette réflexion pourrait aussi être valable pour le GeSn : la qualité épitaxiale des échantillons joue sur la réactivité des surfaces.

D'après la Figure 4.12.b présentant la croissance de l'oxyde de germanium sur le Ge et le GeSn après T2, l'acide iodhydrique permet de retirer autant d'oxyde sur la surface du Ge que sur celle du GeSn, le ratio est de $\sim 2.4 \%$ juste après le traitement sur les deux surfaces, il est donc aussi réducteur sur les deux surfaces. Cependant, l'oxyde croît plus rapidement sur la surface du GeSn et après 17h la quantité d'oxyde mesurée revient à sa valeur initiale. Il existe plusieurs hypothèses pour expliquer ce contraste de comportement. (i) Le GeSn étant moins électronégatif que le Ge seul, l'oxygène contenu dans l'air ambiant serait plus rapidement attiré par la surface de GeSn et réagirait avec pour reformer l'oxyde à la surface. (ii) La présence accrue de défauts à la surface du GeSn par rapport au Ge, la rugosité due au *cross-hatch pattern* peuvent jouer sur la réactivité plus élevée du GeSn. En effet, les liaisons formées par l'iode à la surface seront moins stables si formées sur des défauts : en d'autres termes la couche passivatrice aura une stabilité diminuée due à une moins bonne qualité de surface.

Par ailleurs, les résultats présentés pour le Ge montrent des différences avec la littérature. Kim *et al.*, lors de leur étude sur la passivation de la surface du germanium, prouvent que les surfaces gravées par le HI sont extrêmement stables et qu'aucune réoxydation de la surface n'est observée jusqu'à 12h après le traitement [150]. Ce n'est pas le cas pour le substrat virtuel de germanium étudié où après 12h d'exposition à l'air, $\text{GeO}_x \sim 12 \%$. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à cette différence. (i) Kim *et al.* ne précisent pas quel est l'état de rugosité de la surface étudiée, mais ils spécifient qu'ils utilisent des gaufres de Ge massif (de la compagnie *Umicore*) dont on peut supposer une bonne qualité de surface donc une rugosité inférieure à 1 nm et une

quantité dérisoire de défauts. En revanche, le substrat virtuel de Ge étudié présente une densité non négligeable de puits de carbone [120, 121] et une rugosité de surface proche de 9 nm soit un ordre de grandeur plus élevé en comparaison à des gaufres de Ge massif. Des liaisons passivatrices d'iode fraîchement formées auront une stabilité accrue sur une surface de faible rugosité et avec une faible densité de défauts. La discussion ci-dessus sur la différence entre Ge épitaxial et Ge massif est donc toujours pertinente ici. (ii) La spectroscopie XPS est largement utilisée pour l'analyse des surfaces et en général, on suppose que les photons qui bombardent la surface n'endommagent pas ou peu la surface, impliquant alors que l'expérience elle-même n'a pas d'impact sur les résultats et que la région détectée représente la surface réelle du matériau. Cependant, on sait que les rayons X endommagent les surfaces en général, plusieurs études montrent que des monocouches auto-assemblées se désorbent en fonction du temps d'exposition aux rayons X [225, 226]. Il est donc possible que la couche d'iode créée par le traitement T2 soit endommagée par les rayons X à cause des analyses à répétition, réduisant alors sa capacité passivatrice. Cette hypothèse est d'ailleurs transposable à la couche de passivation d'atomes de soufre. (iii) La spectroscopie XPS implique de larges variations de pression, et en plus le processus d'étude implique la variation fréquente d'une pression atmosphérique de 10^3 Torr lors de l'exposition à l'air ambiant à une pression de 10^{-9} Torr au sein de la chambre d'analyse. L'hypothèse de désorption de la couche d'iode (ou de soufre dans le cas de T1 et T3) à cause du gradient de pression ne peut donc pas être exclue.

Quant à T3, la croissance de l'oxyde suit une tendance similaire pour les deux surfaces de Ge et de GeSn. On constate cependant que la croissance de l'oxyde est plus rapide sur le GeSn (la valeur juste après le traitement est plus élevée que sur la surface du Ge) mais que c'est pourtant le Ge qui retrouvera son état d'oxydation de référence le plus rapidement. Après 4 heures d'exposition, sur le Ge épitaxial, GeO_x (11 %) atteint presque de nouveau sa valeur de référence avant avoir subi un traitement (14 %), alors sur le GeSn la quantité de Ge oxydé (14 %) reste bien en dessous de son état de référence (21 %). De plus, nous rappelons la différence entre les surfaces de Ge et de GeSn constatée dans la section précédente (4.1.3) : aucun pic résiduel d'iode n'est observé sur le Ge et seul un pic de S2p (à 161.6 eV) est détecté, alors qu'à la surface du GeSn en plus du pic de S2p, l'iode résiduel I3d (619.2 eV) est détecté jusqu'à une heure d'exposition à l'air. Notons que l'ordre de trempage dans le traitement doit jouer un rôle sur la nature des espèces présentes en surface. Néanmoins, d'après ces observations on peut supposer que l'iode est plus sujet à rester lié aux atomes de Sn à la surface du GeSn.

4.2.3 État des surfaces après traitements

La figure ci-dessous montre l'état de la surface du GeSn avant et après les traitements T1, T2 et T3. Globalement, on constate que les différents traitements laissent la surface intacte et que la rugosité (voir le Tableau 4.1 qui présente les RMS du GeSn et du Ge avant et après les différents traitements) reste sensiblement la même : aucune consommation ou décomposition de surface n'est observée.

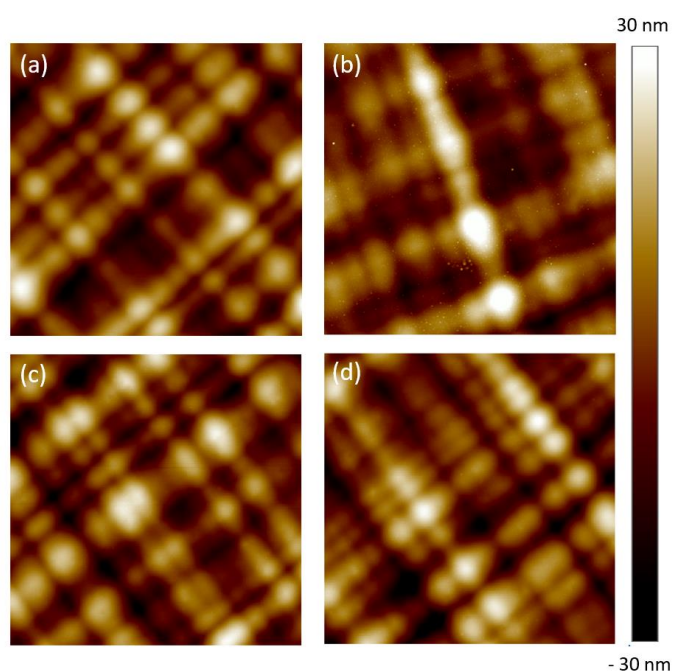


Figure 4.13 Images AFM de la surface du GeSn : (a) avant traitement; (b) après T1; (c) après T2; (d) après T3. La dimension des images est $10 \times 10 \mu\text{m}^2$

En revanche pour le Ge, les résultats sont plus nuancés. Comme exposé à la Figure 4.14, une contamination de la surface est observée pour les traitements T1 et T3 puisque des particules sont visibles sur les images AFM. L'origine de cette contamination peut être associée au choix de ne pas rincer les échantillons après les traitements. En effet, une surface avec des résidus de produits chimiques peut apparaître contaminée, car elle promeut l'adsorption de particules à la surface. Mais une étape de rinçage permettrait de s'affranchir de cet effet indésirable en retirant tous les résidus

de produits chimiques, étape donc nécessaire si l'on utilise ce traitement avant dépôts de contacts métallique ou bien dépôt d'une couche de diélectrique qui nécessitent une surface propre. De plus, une légère augmentation de la rugosité est observée pour tous les traitements, mais celle-ci est plus importante pour T1 et T3 à cause des particules et autres résidus à la surface. T2 apparaît donc moins délétère pour la morphologie de la surface du Ge et donc davantage prometteur pour la passivation du Ge.

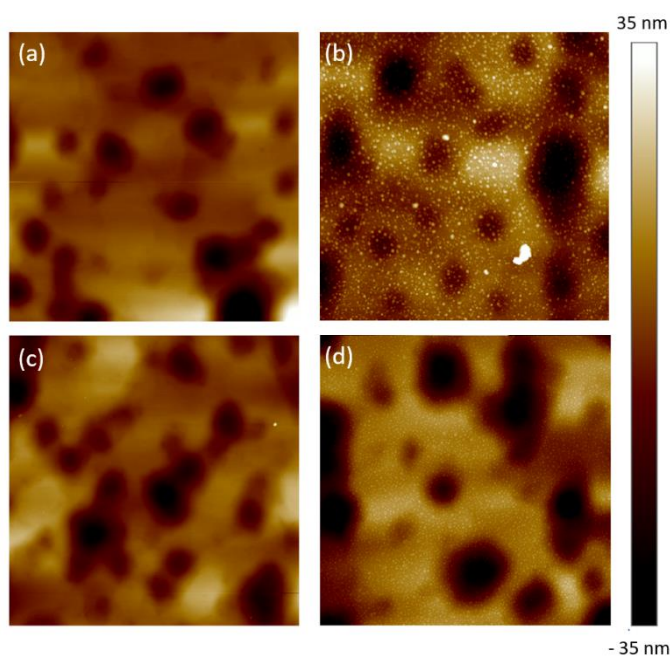


Figure 4.14 Images AFM du Ge épitaxial: (a) avant traitement; (b) après T1; (c) après T2; (d) après T3. La dimension des images est $10 \times 10 \mu\text{m}^2$

Tableau 4.1 RMS du Ge et du GeSn avant et après les traitements

	Référence	T1	T2	T3
GeSn	9.9 nm	10.1 nm	10 nm	10 nm
Ge	8.7 nm	11.6 nm	9.1 nm	12.7 nm

4.3 Résumé de l'étude et nécessité de confirmer les résultats

Nous avons démontré qu'il était possible de supprimer les oxydes dans les semi-conducteurs à base de GeSn à l'aide des traitements T1, T2 et T3. Les résultats présentés ci-dessus indiquent clairement qu'une stabilisation des surfaces de Ge et GeSn peut être obtenue pendant quelques heures à l'aide des différents traitements présentés, et particulièrement pour ceux comprenant une étape de trempage dans du sulfure d'ammonium. En effectuant une gravure chimique aqueuse en utilisant HI suivi de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, nous avons montré qu'une quantité négligeable d'oxydes reste en surface (beaucoup moins qu'avec $\text{HF} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$) et que ce traitement est plus stable que lorsque la surface est uniquement traitée par HI, indiquant par conséquent une supériorité du traitement T3 sur les autres. D'autre part, alors que la surface du GeSn reste intacte après l'utilisation des produits chimiques aqueux, le Ge quant à lui semble être plus sensible à la contamination par des particules à cause d'éventuels résidus chimiques en surface, mais cette contamination est facilement évitable si l'on rajoute une étape de rinçage dans le procédé de traitement. En ce qui concerne la contamination organique, malheureusement, peu de conclusions peuvent être tirées pour la réduction de la contamination par le carbone, car le pic C1s est chevauché par des pics Auger du Ge dans les spectres XPS du GeSn et du Ge épitaxial, la quantification de cette contamination est par conséquent rendue compliquée. Par ailleurs, nous avons constaté des différences entre les deux matériaux de Ge et de GeSn : après des semaines d'exposition à l'air ambiant subséquentes à la croissance des matériaux, le ratio des atomes de Ge oxydés à la surface du GeSn atteint une valeur plus haute que celle du Ge épitaxial à cause de l'électropositivité supérieure des atomes de Sn qui tendent à attirer davantage les espèces oxygénées. Aussi, des différences de stabilité ont été observées pour les différents traitements, et ce surtout pour T2 qui semble être beaucoup plus prometteur à la surface de Ge qu'à celle de GeSn en termes de suppression d'oxyde, stabilité ainsi que propreté de la surface. De plus, notre étude sur l'effet des traitements sur le Ge épitaxial est une première, car, en effet, la grande majorité des études de passivation sur le Ge sont effectuées sur des gaufres de Ge massif et non pas du Ge sur Si. Globalement, bien que les traitements auparavant étudiés dans la littérature (T1 et T2) sur le Ge massif soient moins stables sur le Ge épitaxial, ils n'en sont pas moins inopérants, au contraire, une large réduction d'oxyde ainsi qu'une stabilisation de la surface sont tout de même observées sur le Ge épitaxial. Enfin, nos résultats,

comparés à ceux de la littérature, nous ont amené à envisager que le processus d'étude puisse avoir un impact sur la manière dont évolue la surface dans le temps. Nous proposons donc dans la partie suivante une étude complémentaire faite à l'aide de l'ellipsométrie qui nous permet de nous affranchir des éventuels effets subtils qui pourraient être associés à la spectroscopie XPS résultant de larges gradients de pression et l'exposition de la surface aux rayons X. Cette étude ellipsométrique est réalisée *in situ* sous conditions ambiantes afin de suivre la régénération en temps réel de la couche d'oxyde, et ce en gardant des conditions d'étude stables.

4.4 Étude dynamique ellipsométrique

Pour confirmer le comportement des surfaces observé avec l'étude XPS, une étude ellipsométrique complémentaire est menée. Tous les changements à la surface peuvent être traqués en mesurant en temps réel les changements dans la partie imaginaire de la fonction pseudo-diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$, qui présentera une valeur d'autant plus grande que la surface sera propre et lisse. La Figure 4.15 montre l'évolution de $\langle \epsilon_2 \rangle$ en temps réel sous conditions ambiantes pour le Ge et le GeSn après les trois traitements chimiques. Dans la partie grisée, pour un temps $t < 0$, les valeurs de référence de $\langle \epsilon_2 \rangle$ sont données. Cette comparaison de $\langle \epsilon_2 \rangle$ au point critique en énergie E_2 (4.2 eV), montre des valeurs en moyenne (entre Ge et GeSn) $\sim 5\%$, $\sim 3\%$ et $\sim 9\%$ plus haute après les traitements T1, T2 et T3, respectivement, par comparaison avec la valeur de référence. Manifestement, le traitement T3 donne la valeur de $\langle \epsilon_2 \rangle$ la plus élevée pour le Ge et le GeSn, ce qui indique une haute efficacité du traitement à passiver la surface pour les deux semiconducteurs, supportant ainsi les résultats XPS exposés ci-dessus.

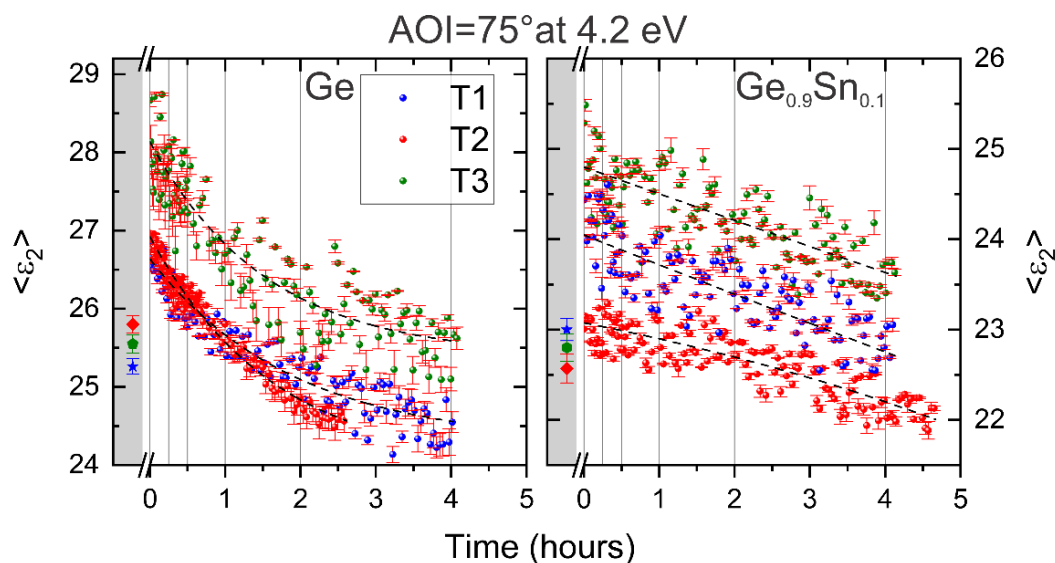


Figure 4.15 Suivi dynamique de $\langle \epsilon_2 \rangle$ pour les surfaces de Ge (à gauche) et le GeSn (à droite) traitées par T1, T2 et T3 sous conditions ambiante, proche du point d'énergie critique E_2 (proche de 4.2 eV). Les lignes noires pointillées sont un ajustement sigmoïdal pour guider l'œil. "AOI" pour angle d'incidence.

La figure suivante montre l'épaisseur effective de la couche d'oxyde sur le Ge et le GeSn après les traitements T1, T2 et T3 qui a été évaluée grâce au modèle BEMA. Le choix de ce modèle a été motivé par les mesures XPS présentées en Figure 4.10. On note la cohérence avec les résultats XPS d'avoir considéré les dioxydes comme paramètres du modèle puisqu'au-delà de 15 min d'exposition à l'air ambiant, pour tous les traitements, en plus de suboxydes, des dioxydes stables apparaissent, soient GeO_2 (sur le Ge et le GeSn) et SnO_2 (sur le GeSn). De plus, les ratios d'oxyde calculés grâce aux mesures XPS durant la croissance de l'oxyde (Figure 4.10 et Figure 4.12) furent utilisés comme données dans le modèle optique dans le but d'obtenir une estimation EMA (%) de chaque matériau. Sur la Figure 4.16, les lignes pointillées décrivant l'épaisseur de la couche externe selon le temps d'exposition à l'air ambiant pour chaque traitement sont ajustées avec un modèle logistique pour guider l'œil. Les données dans la partie grisée pour $t < 0$ correspondent aux épaisseurs de référence avant qu'un traitement soit effectué. Les barres d'erreur sont relatives à la modélisation optique. Enfin, les lignes verticales correspondent aux mêmes temps d'exposition que ceux exposés dans l'étude XPS.

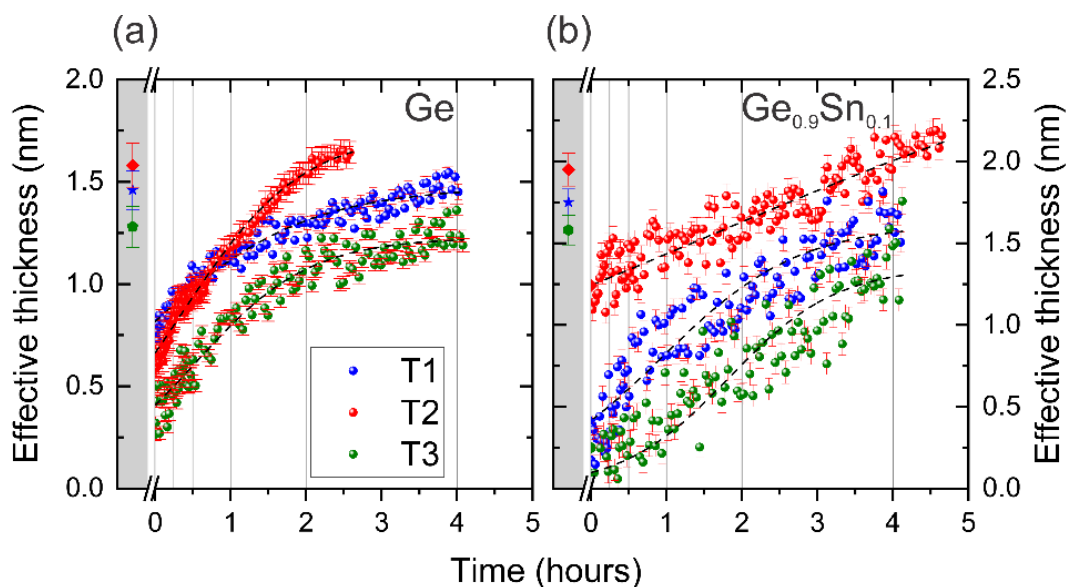


Figure 4.16 Estimation de l'épaisseur de la couche externe par étude SE pour (a) Ge et (b) GeSn pour tous les différents traitements (T1, T2 et T3). La partie grisée à $t < 0$ correspond aux épaisseurs de référence avant traitement. Les lignes pointillées sont tracées pour guider l'œil. Les lignes grises verticales correspondent aux temps où des mesures XPS avaient été enregistrées (comme montré dans la Figure 4.10).

Tout d'abord, on note que la fluctuation dans l'estimation de l'épaisseur de la couche externe est plus importante pour le GeSn que pour le Ge. Ce phénomène pourrait provenir de l'instabilité de $\langle \epsilon_2 \rangle$ observée à 4.2 eV exposé à la Figure 4.15. Suite aux trois traitements chimiques, une diminution de l'épaisseur de l'oxyde est observée. Plus précisément, une diminution moyenne (entre les valeurs de Ge et de GeSn) de 60 %, 47 % et 76 % est estimée, immédiatement après T1, T2 et T3, respectivement. De manière intéressante, l'utilisation de l'approximation du modèle BEMA en entrant en paramètres les ratios d'oxyde calculés grâce aux mesures XPS (Figure 4.12) résulte en une bonne correspondance avec les données expérimentales SE. Globalement, on constate que pour les surfaces de Ge et GeSn traitées par T1 ou T3, les résultats de la modélisation des mesures SE montrent la même tendance qualitative par rapport aux analyses XPS exposées plus tôt. De même, la couche d'oxyde en surface du Ge est généralement plus mince que celle à la surface du GeSn, confirmant alors la tendance du GeSn à s'oxyder de manière plus importante en raison de la différence d'électronégativité en surface. Manifestement, le traitement T3 mène, de manière prolongée, à une épaisseur d'oxyde moins importante par rapport aux surfaces traitées par

T1 et T2, observation en adéquation avec les résultats XPS exposés plus tôt. En particulier, sur le GeSn traité par T3, on observe la couche d'oxyde la plus fine sur une longue période, atteignant 1.3 nm après 4 h d'exposition contre 1.6 nm pour T1. En revanche, de manière surprenante, T2 montre la plus épaisse couche d'oxyde sur le GeSn à partir des premières minutes d'exposition à l'air (~ 1.2 nm vs. ~ 0.4 nm et ~ 0.1 nm pour T1 et T3 respectivement), alors qu'en se fiant uniquement aux données XPS, c'était le traitement le plus réducteur. Cette différence pourrait s'expliquer par le choix de considérer les propriétés optiques de GeO₂ et SnO₂ trouvées dans la littérature qui correspondent à des couches plus épaisses (> 100 nm) déposées thermiquement alors que les couches que nous considérons sont de l'ordre du nm. Cela pourrait conduire à une surestimation de l'épaisseur de la couche externe, les valeurs présentées ci-dessus peuvent donc être considérées comme des bornes supérieures. Cependant, cette hypothèse s'applique également à T1 et T3 et ne peut donc pas expliquer à elle seule la différence observée pour T2. Une autre explication pour ces écarts entre les résultats XPS et SE pour T2 pourrait provenir de la différence entre les liaisons I et S à la surface et leurs propriétés optiques relatives qui seraient susceptibles de compromettre le modèle optique utilisé pour T2. Une dernière hypothèse concerne la structure de la couche de passivation d'iode, il est possible qu'elle soit moins dense ou plus épaisse que celle de soufre et donc qu'elle provoque la mesure d'une couche externe plus volumineuse. Néanmoins, la Figure 4.4 montre clairement la réduction d'oxyde la plus faible pour T2, il est donc difficile de nier l'efficacité réductrice de HI sur les surfaces GeSn et Ge, la différence avec l'analyse SE doit donc provenir de la modélisation compromise par la présence d'iode dont les propriétés à la surface du Ge et du GeSn sont encore mal connues.

Ainsi, cette étude ellipsométrique confirme l'évolution de la régénération d'oxyde à la surface du Ge et du GeSn pour les traitements T1 et T3 et, en particulier, fortifie notre conclusion concernant l'efficacité supérieure de T3 à supprimer l'oxyde natif et à stabiliser la surface des deux semiconducteurs grâce aux liaisons soufre.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous résumons les résultats les plus saillants de l'étude. Nous rappelons l'intérêt technologique des semiconducteurs GeSn et l'importance de développer une passivation de surface pour ceux-ci. Ensuite nous concluons sur les résultats présentés dans l'étude systématique de la passivation de surface du Ge et du GeSn et nous soulignons l'originalité de ces travaux. Enfin, nous mettons en lumière les interrogations soulevées par ces travaux et nous donnons des pistes pour de futures études pour l'élaboration de la passivation de surface du GeSn.

5.1 Conclusion

Les semiconducteurs GeSn offrent la possibilité de fabriquer des dispositifs optoélectroniques et photoniques actifs et passifs opérant dans le MIR et le SWIR, leur avantage principal étant leur compatibilité avec le Si. En effet, cette compatibilité avec les procédés CMOS associés implique un faible coût de production ainsi qu'une production à grande échelle facilitée. Le développement de ces semiconducteurs bénéficierait notamment au domaine de la communication optique et la communication des données en permettant l'intégration de composantes électroniques et photoniques sur la même puce. Cette avancée permettrait de largement réduire la consommation énergétique liée à l'utilisation exponentielle du web et de l'émergence de l'IoT qui requièrent des *data centers* d'envergure.

Afin d'améliorer l'efficacité des dispositifs à base de semiconducteurs, la passivation de surface est une technique couramment utilisée. En effet, la surface des semiconducteurs contient des états électroniquement actifs en raison de liaisons de surface insaturées ou liaisons pendantes. Ces états se comportent comme des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite et modifient le comportement intrinsèque du matériau. De même, la couche d'oxyde natif en surface contient des défauts qui entraînent le piégeage des porteurs de charge, diminuant alors leur mobilité. La mauvaise qualité de la surface peut diminuer le taux de transitions radiatives et contribuer au courant d'obscurité, ce qui est indésirable pour les dispositifs optoélectroniques. Une passivation

efficace est donc nécessaire pour améliorer les performances optoélectroniques du GeSn. Une couche de passivation permettrait une meilleure séparation des charges, une réduction de la recombinaison des charges aux états de surface, ainsi qu'une diminution de la réactivité de surface par la passivation des liaisons pendantes. Cette passivation devrait idéalement créer une barrière protectrice pour une durée prolongée.

Tout d'abord, nous avons démontré l'efficacité de trois traitements chimiques aqueux à supprimer une majeure partie de l'oxyde natif en surface et à créer de nouvelles liaisons avec le GeSn et le Ge. Ces traitements sont : HF + (NH₄)₂S (traitement T1), HI (traitement T2) et HI + (NH₄)₂S (traitement T3). Par ailleurs, nous avons constaté que les traitements n'entraînaient pas de consommation majeure de la surface du GeSn et qu'elle restait quasi intacte après traitement. En ce qui concerne les particules parfois observées à la surface du Ge, elles peuvent être facilement supprimées par une étape supplémentaire de rinçage à l'eau déionisée. Pour mieux évaluer la capacité passivatrice des traitements aqueux, nous avons prolongé l'étude en réalisant des mesures systématiques XPS au cours du temps pour évaluer la durée de la stabilisation de surface qu'offraient T1, T2 et T3. Nous avons remarqué que les traitements contenant une étape de trempage dans (NH₄)₂S bénéficiaient d'une diminution de la réactivité sur une durée prolongée grâce aux liaisons passivatrices du soufre, alors que les surfaces traitées par HI montraient une quantité moindre d'oxyde dans les premières minutes, même si les liaisons iode échouaient à égaler la capacité passivatrice du soufre. La conclusion principale est que le traitement T3 semble surpasser les autres traitements, dont T1 qui avait été déterminé comme le plus efficace sur GeSn dans les études disponibles dans la littérature [183, 227]. Plus précisément, T3 combine la capacité réductrice de HI avec une stabilisation supérieure de surface grâce aux liaisons S créées en surface par le (NH₄)₂S et semble être un traitement innovateur et prometteur pour les surfaces des deux semiconducteurs, Ge et GeSn. Par ailleurs, nous avons observé des différences de réactivité entre les deux matériaux, par exemple le GeSn semble plus susceptible à l'oxydation de sa surface : il s'oxyde plus rapidement après les traitements et atteint une quantité d'atomes oxydés plus importante après une longue exposition à l'air ambiant. Cette observation est expliquée par la présence d'atomes d'étain, dans le GeSn, moins électronégatifs qui tendent à attirer d'avantage les espèces oxygénées et à se lier avec, le GeSn est alors d'autant plus réactif que le Ge. Une autre hypothèse est la différence de morphologie entre le Ge et le GeSn, le *cross-hatch pattern* pourrait

jouer un rôle dans la réactivité de la surface qui serait potentiellement augmentée au niveau des aspérités de surface.

D'autre part, notre étude apporte des informations supplémentaires pour la passivation du Ge épitaxial. En effet, la majorité des études disponibles portent sur le Ge massif [136, 147-150, 153, 165, 177], et la littérature sur l'effet de traitements chimiques à la surface de Ge-sur-Si est quasiment inexistante. Nous avons donc fourni des informations sur la durabilité et l'efficacité de trois traitements qui pourraient être utilisés sur le Ge-sur-Si, servant à l'intégration de photodétecteurs opérant dans la gamme 1.3 – 1.55 μm sur plateforme de Si [228]. Notre étude apporte également des connaissances supplémentaires sur l'efficacité réductrice et la durabilité de traitements sur le GeSn, les études XPS ont révélé que bien que T2 soit le plus réducteur dans les premières minutes suivant la réaction chimique, les liaisons passivatrices d'iode sont néanmoins peu durables, d'où la nécessité d'étudier dynamiquement l'évolution de la passivation pour connaître son potentiel selon l'application et la fenêtre temporelle nécessaire. En général, la littérature sur les traitements de passivation ne fait état que de l'effet immédiat de traitements et peut donc fausser les attentes. En ce qui concerne l'étude dynamique ellipsométrique, elle a permis de confirmer notre conclusion concernant T3 mais a soulevé des questions sur T2. Les données disponibles dans la littérature sur les propriétés optiques des oxydes de Sn et de Ge se limitent à des oxydes déposés thermiquement, d'épaisseur élevée, et les connaissances sur les propriétés des couches d'iode et de soufre sont limitées, ce qui a rendu l'interprétation des données ellipsométriques difficiles. Pour pallier ces problèmes, améliorer la qualité de l'analyse et expliquer les résultats étonnants concernant T2, des études complémentaires sur les propriétés des oxydes natifs de Sn et de Ge, sur la manière dont se forment les couches passivatrices de soufre et d'iode en surface ainsi que sur leurs propriétés optiques seraient utiles afin de raffiner le modèle optique.

La suppression de l'oxyde ainsi que la formation d'une couche de passivation suffisamment stable sont d'une importance primordiale pour la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques nécessitant la formation de contacts métalliques à faible résistance ou bien le dépôt de couches diélectriques. Par ailleurs, il est important de préciser que la fabrication de ces dispositifs est réalisée dans des salles blanches, soit un environnement contrôlé où l'humidité, le nombre de particules ou encore la pression sont imposés et contrôlés. Dans un tel environnement les traitements sont supposés avoir une stabilité accrue puisque l'air environnant est beaucoup moins chargé en particules pouvant d'adsorber ou bien en molécules oxydantes. Concernant le

dépôt de contacts métalliques, l'élimination de l'oxyde natif est importante, mais aussi, il est souhaitable de passiver les liaisons pendantes à la surface afin d'induire un dépilage au niveau de Fermi (*Fermi depinning*) et permettre la formation de contacts ohmiques. En particulier, dans plusieurs études, le dépilage au niveau de Fermi observé a été attribué aux les liaisons de soufre créées à la surface de Ge [178, 179]. Par extrapolation, T1 et T3 pourraient donc être utiles pour l'amélioration des dispositifs qui nécessitent des contacts ohmiques sur le GeSn. Concernant T2, en se basant uniquement sur les analyses XPS, il offre une fenêtre de 30 minutes où la couverture d'oxyde est inférieure à 10 % et pourrait alors servir préalablement à un dépôt diélectrique pour l'élimination de l'oxyde natif.

5.2 Perspectives pour de futurs travaux

Quelques points restent à éclaircir pour ces méthodes de passivation. Par exemple, à cause du chevauchement au pic associé au carbone avec les pics Auger du Ge sur les spectres XPS, il était impossible de déterminer la réduction de la contamination carbonique en surface. Pour classer les traitements selon cet aspect, il faudrait mener des études supplémentaires avec par spectroscopie Auger qui permettrait de visualiser précisément si la contamination carbonique a été diminuée. Par ailleurs, une couche passivatrice idéale doit recouvrir uniformément toute la surface et pour s'assurer que les traitements remplissent cet objectif, une étude complémentaire au MET permettrait d'optimiser les temps de trempage et les concentrations des solutions afin d'obtenir l'uniformité de la couche de passivation. Une autre étude pertinente serait d'essayer ces traitements pour de plus hautes compositions en Sn. Si on se fie à notre analyse concernant la différence d'oxydation entre le Ge et le GeSn, la présence d'étain semble provoquer une oxydation plus rapide et plus importante de la surface à cause de son affinité supérieure avec les espèces oxygénées et les traitements montreraient probablement une efficacité stabilisatrice légèrement inférieure.

Enfin, des études supplémentaires doivent être menées pour déterminer si ces traitements peuvent mener à une amélioration optoélectronique du GeSn. Des mesures C-V accompagnées d'une modélisation pourraient permettre de calculer la densité de défauts d'interface, pour déterminer lequel de ces traitements permet de réduire au maximum les défauts entraînant le piégeage des charges. De même, des mesures I-V sur des dispositifs ayant été traités préalablement par T1, T2

ou T3 permettraient de déterminer dans quelle mesure ces traitements peuvent réduire le courant d'obscurité originaire des défauts de surface et liaisons pendantes. Aussi, à l'aide de mesures optiques telles que des mesures de photoluminescence, il serait possible de déterminer l'impact de la passivation sur l'émission des couches minces de GeSn. Enfin, pour améliorer la passivation de surface, ces techniques de traitement aqueux pourraient être couplées à la déposition d'une couche d'oxyde par ALD afin d'améliorer les performances des dispositifs optoélectroniques créés. En effet, le dépôt d'une couche ultrafine de Al_2O_3 par ALD sur la surface du GeSn permet d'augmenter la hauteur de la barrière Schottky à l'interface semiconducteur-métal et d'obtenir un courant d'obscurité plus faible [229].

RÉFÉRENCES

- [1] Executive Perspectives, "Cisco Annual Internet Report - Cisco Annual Internet Report (2018–2023) White Paper."
- [2] "How to stop data centres from gobbling up the world's electricity," *Nature.com*.
- [3] A. S. Andrae and T. Edler, "On global electricity usage of communication technology: trends to 2030," *Challenges*, vol. 6, no. 1, pp. 117-157, 2015.
- [4] R. n. Canada, "Cahier d'information sur l'énergie 2019-2020."
- [5] Z. Zhou, B. Yin, and J. Michel, "On-chip light sources for silicon photonics," *Light: Science & Applications*, vol. 4, no. 11, p. e358, 2015.
- [6] R. Soref, D. Buca, and S.-Q. Yu, "Group IV photonics: driving integrated optoelectronics," *optics and photonics news*, vol. 27, no. 1, pp. 32-39, 2016.
- [7] R. Soref, "Mid-infrared photonics in silicon and germanium," *Nature photonics*, vol. 4, no. 8, pp. 495-497, 2010.
- [8] L. Pavesi and D. J. Lockwood, "Silicon photonics III," *Topics in applied physics*, vol. 119, 2016.
- [9] A. Rickman, "The commercialization of silicon photonics," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 8, pp. 579-582, 2014.
- [10] G. P. Agrawal, "Optical communication: its history and recent progress," in *Optics in Our Time*: Springer, Cham, 2016, pp. 177-199.
- [11] D. Thomson *et al.*, "Roadmap on silicon photonics," *Journal of Optics*, vol. 18, no. 7, p. 073003, 2016.
- [12] D. Liang and J. E. Bowers, "Recent progress in lasers on silicon," *Nature photonics*, vol. 4, no. 8, pp. 511-517, 2010.
- [13] J. E. Bowers, J. Bovington, A. Liu, and A. Gossard, "A path to 300 mm hybrid silicon photonic integrated circuits," in *OFC 2014*, 2014: IEEE, pp. 1-3.
- [14] A. H. Atabaki *et al.*, "Integrating photonics with silicon nanoelectronics for the next generation of systems on a chip," *Nature*, vol. 556, no. 7701, pp. 349-354, 2018.
- [15] J. Liu *et al.*, "Tensile-strained, n-type Ge as a gain medium for monolithic laser integration on Si," *Optics express*, vol. 15, no. 18, pp. 11272-11277, 2007.
- [16] J. Liu *et al.*, "High-performance, tensile-strained Ge p-i-n photodetectors on a Si platform," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 10, p. 103501, 2005.
- [17] C. Eckhardt, K. Hummer, and G. Kresse, "Indirect-to-direct gap transition in strained and unstrained Sn x Ge 1-x alloys," *Physical Review B*, vol. 89, no. 16, p. 165201, 2014.
- [18] S. Gupta, B. Magyari-Köpe, Y. Nishi, and K. C. Saraswat, "Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 7, p. 073707, 2013.

- [19] S. Assali, J. Nicolas, S. Mukherjee, A. Dijkstra, and O. Moutanabbir, "Atomically uniform Sn-rich GeSn semiconductors with 3.0–3.5 μm room-temperature optical emission," *Applied Physics Letters*, vol. 112, no. 25, 2018.
- [20] A. Attiaoui and O. Moutanabbir, "Indirect-to-direct band gap transition in relaxed and strained $\text{Ge}_{1-x}\text{SixSn}_y$ ternary alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 6, p. 063712, 2014.
- [21] R. A. Soref, F. De Leonardis, and V. M. Passaro, "On-chip detection of trace gases using photonic matched filters," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 37, no. 4, pp. 1388-1395, 2019.
- [22] C. L. Tan and H. Mohseni, "Emerging technologies for high performance infrared detectors," *Nanophotonics*, vol. 7, no. 1, pp. 169-197, 2018.
- [23] C. Downs and T. E. Vandervelde, "Progress in infrared photodetectors since 2000," *Sensors*, vol. 13, no. 4, pp. 5054-5098, 2013.
- [24] H. Chen, M. Salman Asif, A. C. Sankaranarayanan, and A. Veeraraghavan, "FPA-CS: Focal plane array-based compressive imaging in short-wave infrared," in *Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 2015, pp. 2358-2366.
- [25] S. Pizzini, *Physical chemistry of semiconductor materials and processes*. John Wiley & Sons, 2015.
- [26] M. Bosi and G. Attolini, "Germanium: Epitaxy and its applications," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 56, no. 3-4, pp. 146-174, 2010.
- [27] J. A. Kubby and J. J. Boland, "Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces," *Surface science reports*, vol. 26, no. 3-6, pp. 61-204, 1996.
- [28] V. Richard D'Costa, W. Wang, Q. Zhou, E. Soon Tok, and Y.-C. Yeo, "Above-bandgap optical properties of biaxially strained GeSn alloys grown by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 2, p. 022111, 2014.
- [29] K. Wada, L. C. Kimerling, Y. Ishikawa, D. D. Cannon, and J. Liu, "Ge photodetectors," ed: Google Patents, 2004.
- [30] J. Michel, J. Liu, and L. C. Kimerling, "High-performance Ge-on-Si photodetectors," *Nature photonics*, vol. 4, no. 8, pp. 527-534, 2010.
- [31] S. Gupta, B. Magyari-Köpe, Y. Nishi, and K. C. Saraswat, "Band structure and ballistic electron transport simulations in GeSn alloys," *Proc. Simul. Semicond. Processes Devices*, vol. 3, 2012.
- [32] C. Goodman, "Direct-gap group IV semiconductors based on tin," *IEE Proceedings I (Solid-State and Electron Devices)*, vol. 129, no. 5, pp. 189-192, 1982.
- [33] J. Aubin, "Low temperature epitaxy of Si, Ge, and Sn based alloys," 2017.
- [34] D. W. Jenkins and J. D. Dow, "Electronic properties of metastable $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ alloys," *Physical Review B*, vol. 36, no. 15, p. 7994, 1987.
- [35] K. Mäder, A. Baldereschi, and H. Von Känel, "Band structure and instability of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys," *Solid state communications*, vol. 69, no. 12, pp. 1123-1126, 1989.

- [36] P. Moontragoon, Z. Ikonić, and P. Harrison, "Band structure calculations of Si–Ge–Sn alloys: achieving direct band gap materials," *Semiconductor science and technology*, vol. 22, no. 7, p. 742, 2007.
- [37] K. Lu Low, Y. Yang, G. Han, W. Fan, and Y.-C. Yeo, "Electronic band structure and effective mass parameters of Ge_{1-x}Sn_x alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 10, p. 103715, 2012.
- [38] B. Dutt *et al.*, "Theoretical analysis of GeSn alloys as a gain medium for a Si-compatible laser," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 19, no. 5, pp. 1502706-1502706, 2013.
- [39] W.-J. Yin, X.-G. Gong, and S.-H. Wei, "Origin of the unusually large band-gap bowing and the breakdown of the band-edge distribution rule in the Sn x Ge 1– x alloys," *Physical Review B*, vol. 78, no. 16, p. 161203, 2008.
- [40] K. Alberi *et al.*, "Band anticrossing in highly mismatched Sn x Ge 1– x semiconducting alloys," *Physical Review B*, vol. 77, no. 7, p. 073202, 2008.
- [41] M. Polak, P. Scharoch, and R. Kudrawiec, "The electronic band structure of Ge_{1-x}Sn_x in the full composition range: indirect, direct, and inverted gaps regimes, band offsets, and the Burstein–Moss effect," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, no. 19, p. 195103, 2017.
- [42] W. Huang, B. Cheng, C. Xue, and Z. Liu, "Comparative studies of band structures for biaxial (100)-, (110)-, and (111)-strained GeSn: a first-principles calculation with GGA+ U approach," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 16, p. 165704, 2015.
- [43] F. Freitas, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Marques, and L. Teles, "Influence of the composition fluctuations and decomposition on the tunable direct gap and oscillator strength of Ge_{1-x}Sn_x alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 9, p. 092101, 2016.
- [44] É. Bouthillier, "Non-Equilibrium Germanium-Tin Microstructures for Silicon-Compatible Mid-Infrared Photonics," Polytechnique Montréal, 2019.
- [45] C. Xu, C. L. Senaratne, R. J. Culbertson, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, "Deviations from Vegard's law in semiconductor thin films measured with X-ray diffraction and Rutherford backscattering: The Ge_{1-y}Sn_y and Ge_{1-x}Sn_x cases," *Journal of Applied Physics*, vol. 122, no. 12, 2017, doi: 10.1063/1.4996306.
- [46] R. Olesinski and G. Abbaschian, "The Ge– Sn (Germanium– Tin) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 3, pp. 265-271, 1984.
- [47] H. Tran *et al.*, "Si-Based GeSn Photodetectors toward Mid-Infrared Imaging Applications," *ACS Photonics*, vol. 6, no. 11, pp. 2807-2815, 2019.
- [48] S. Oguz, W. Paul, T. Deutsch, B. Y. Tsaur, and D. Murphy, "Synthesis of metastable, semiconducting Ge-Sn alloys by pulsed UV laser crystallization," *Applied physics letters*, vol. 43, no. 9, pp. 848-850, 1983.
- [49] S. I. Shah, J. Greene, L. Abels, Q. Yao, and P. Raccach, "Growth of single-crystal metastable Ge_{1-x}Sn_x alloys on Ge (100) and GaAs (100) substrates," *Journal of crystal growth*, vol. 83, no. 1, pp. 3-10, 1987.

- [50] G. He and H. A. Atwater, "Synthesis of epitaxial $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloy films by ion-assisted molecular beam epitaxy," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 106, no. 1-4, pp. 126-132, 1995.
- [51] G. He and H. A. Atwater, "Interband transitions in $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys," *Physical review letters*, vol. 79, no. 10, p. 1937, 1997.
- [52] A. Talochkin and V. Mashanov, "Formation of GeSn alloy on Si (100) by low-temperature molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 26, p. 263101, 2014.
- [53] J. Werner *et al.*, "Germanium-tin pin photodetectors integrated on silicon grown by molecular beam epitaxy," *Applied physics letters*, vol. 98, no. 6, p. 061108, 2011.
- [54] J. Doherty *et al.*, "Progress on Germanium–Tin Nanoscale Alloys," *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 11, pp. 4383-4408, 2020.
- [55] J. Margetis *et al.*, "Growth and characterization of epitaxial $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys and heterostructures using a commercial CVD system," *ECS Transactions*, vol. 64, no. 6, p. 711, 2014.
- [56] J. Taraci *et al.*, "Simple chemical routes to diamond-cubic germanium–tin alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 23, pp. 3607-3609, 2001.
- [57] S. Assali, J. Nicolas, and O. Moutanabbir, "Enhanced Sn incorporation in GeSn epitaxial semiconductors via strain relaxation," *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 2, p. 025304, 2019.
- [58] J. Aubin and J. Hartmann, "GeSn growth kinetics in reduced pressure chemical vapor deposition from Ge_2H_6 and SnCl_4 ," *Journal of Crystal Growth*, vol. 482, pp. 30-35, 2018.
- [59] J. Aubin *et al.*, "Growth and structural properties of step-graded, high Sn content GeSn layers on Ge," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 32, no. 9, p. 094006, 2017.
- [60] S. A. Ghetmiri *et al.*, "Shortwave-infrared photoluminescence from $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ thin films on silicon," *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 32, no. 6, p. 060601, 2014.
- [61] J. Margetis *et al.*, "Fundamentals of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ and $\text{Si}_y\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x$ RPCVD epitaxy," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 70, pp. 38-43, 2017.
- [62] Y. Chibane, B. Bouhafs, and M. Ferhat, "Unusual structural and electronic properties of $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys," *physica status solidi (b)*, vol. 240, no. 1, pp. 116-119, 2003.
- [63] C. Xu, C. L. Senaratne, R. J. Culbertson, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, "Deviations from Vegard's law in semiconductor thin films measured with X-ray diffraction and Rutherford backscattering: The $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ and $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ cases," *Journal of Applied Physics*, vol. 122, no. 12, p. 125702, 2017.
- [64] S. Su, D. Zhang, C. Xue, and B. Cheng, "Influence of growth and annealing temperature on the strain and surface morphology of $\text{Ge}_{99.5}\text{Sn}_{0.005}$ epilayer," *Applied Surface Science*, vol. 340, pp. 132-137, 2015.
- [65] D. Stange *et al.*, "Optical Transitions in Direct-Bandgap $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Alloys," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 11, pp. 1539-1545, 2015.

- [66] A. Mosleh *et al.*, "Investigation on the formation and propagation of defects in GeSn thin films," *ECS Transactions*, vol. 64, no. 6, p. 895, 2014.
- [67] J. Hartmann, A. Abbadie, J. Barnes, J. Fédéli, T. Billon, and L. Vivien, "Impact of the H₂ anneal on the structural and optical properties of thin and thick Ge layers on Si; Low temperature surface passivation of Ge by Si," *Journal of crystal growth*, vol. 312, no. 4, pp. 532-541, 2010.
- [68] J. Hartmann and J. Aubin, "Assessment of the growth/etch back technique for the production of Ge strain-relaxed buffers on Si," *Journal of Crystal Growth*, vol. 488, pp. 43-50, 2018.
- [69] J. Hartmann, A. Papon, V. Destefanis, and T. Billon, "Reduced pressure chemical vapor deposition of Ge thick layers on Si (0 0 1), Si (0 1 1) and Si (1 1 1)," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 24, pp. 5287-5296, 2008.
- [70] J.-M. Hartmann, A. Abbadie, N. Cherkashin, H. Grampeix, and L. Clavelier, "Epitaxial growth of Ge thick layers on nominal and 6 off Si (0 0 1); Ge surface passivation by Si," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 24, no. 5, p. 055002, 2009.
- [71] É. Bouthillier, S. Assali, J. Nicolas, and O. Moutanabbir, "Decoupling the effects of composition and strain on the vibrational modes of GeSn," *arXiv preprint arXiv:1901.00436*, 2019.
- [72] S. Al-Kabi *et al.*, "Optical characterization of Si-based Ge_{1-x}Sn_x alloys with Sn compositions up to 12%," *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, no. 4, pp. 2133-2141, 2016.
- [73] W. Dou *et al.*, "Investigation of GeSn strain relaxation and spontaneous composition gradient for low-defect and high-Sn alloy growth," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1-11, 2018.
- [74] J. Margetis, S.-Q. Yu, N. Bhargava, B. Li, W. Du, and J. Tolle, "Strain engineering in epitaxial Ge_{1-x}Sn_x: a path towards low-defect and high Sn-content layers," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 32, no. 12, p. 124006, 2017.
- [75] É. Bouthillier, S. Assali, J. Nicolas, and O. Moutanabbir, "Decoupling the effects of composition and strain on the vibrational modes of GeSn semiconductors," *Semiconductor Science and Technology*, 2020.
- [76] Y. Wu *et al.*, "Sub- $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$ Specific Contact Resistivity on P-type Ge and GeSn: In-situ Ga Doping with Ga Ion Implantation at 300° C, 25° C, and 100° C," in *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2018: IEEE, pp. 35.5. 1-35.5. 4.
- [77] C.-E. Tsai, F.-L. Lu, P.-S. Chen, and C. Liu, "Boron-doping induced Sn loss in GeSn alloys grown by chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 660, pp. 263-266, 2018.
- [78] C. Senaratne, J. Gallagher, T. Aoki, J. Kouvetakis, and J. Menendez, "Advances in light emission from group-IV alloys via lattice engineering and n-type doping based on custom-designed chemistries," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 20, pp. 6033-6041, 2014.
- [79] S. Prucnal *et al.*, "Ex situ n⁺ doping of GeSn alloys via non-equilibrium processing," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 33, no. 6, p. 065008, 2018.

- [80] D. Kohen *et al.*, "Enhanced B doping in CVD-grown GeSn: B using B δ -doping layers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 483, pp. 285-290, 2018.
- [81] D. Yuan, "Germanium-Tin Infrared Photodetectors: Device Design, Process Development, and Technology Demonstration," National University of Singapore (Singapore), 2016.
- [82] K. Ye *et al.*, "Absorption coefficients of GeSn extracted from PIN photodetector response," *Solid-State Electronics*, vol. 110, pp. 71-75, 2015.
- [83] J. Mathews, R. Roucka, J. Xie, S.-Q. Yu, J. Menéndez, and J. Kouvetakis, "Extended performance GeSn/Si (100) p-i-n photodetectors for full spectral range telecommunication applications," *Applied physics letters*, vol. 95, no. 13, p. 133506, 2009.
- [84] J. Mathews *et al.*, "Near IR photodiodes with tunable absorption edge based on Ge_{1-y}Sn_y alloys integrated on silicon," *ECS Transactions*, vol. 33, no. 6, p. 765, 2010.
- [85] P. J. Winzer, D. T. Neilson, and A. R. Chraplyvy, "Fiber-optic transmission and networking: the previous 20 and the next 20 years," *Optics express*, vol. 26, no. 18, pp. 24190-24239, 2018.
- [86] E. Rene-Jean, G. Kramer, and P. Winzer, "Capacity limits of optical fiber networks," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 28, no. 4, pp. 662-701, 2010.
- [87] M. R. Atalla *et al.*, "All-Group IV membrane room-temperature mid-infrared photodetector," *arXiv preprint arXiv:2007.12239*, 2020.
- [88] A. Gassenq *et al.*, "GeSn/Ge heterostructure short-wave infrared photodetectors on silicon," *Optics express*, vol. 20, no. 25, pp. 27297-27303, 2012.
- [89] B. R. Conley *et al.*, "Si based GeSn photoconductors with a 1.63 A/W peak responsivity and a 2.4 μ m long-wavelength cutoff," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 22, p. 221117, 2014.
- [90] T. Pham *et al.*, "Systematic study of Si-based GeSn photodiodes with 2.6 μ m detector cutoff for short-wave infrared detection," *Optics express*, vol. 24, no. 5, pp. 4519-4531, 2016.
- [91] Y. Dong *et al.*, "Two-micron-wavelength germanium-tin photodiodes with low dark current and gigahertz bandwidth," *Optics Express*, vol. 25, no. 14, pp. 15818-15827, 2017.
- [92] H. Tran *et al.*, "High performance Ge_{0.89}Sn_{0.11} photodiodes for low-cost shortwave infrared imaging," *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 1, p. 013101, 2018.
- [93] S. Xu *et al.*, "High-speed photo detection at two-micron-wavelength: technology enablement by GeSn/Ge multiple-quantum-well photodiode on 300 mm Si substrate," *Optics express*, vol. 27, no. 4, pp. 5798-5813, 2019.
- [94] Y. Zhou *et al.*, "WA2. 3-Development of GeSn Emitters and Detectors towards Integrated Mid-Infrared Photonics Applications," in *2019 IEEE Photonics Society Summer Topical Meeting Series (SUM)*, 2019: IEEE, pp. 1-2.
- [95] K.-C. Lee *et al.*, "Planar GeSn photodiode for high-detectivity photodetection at 1550 nm," *Applied Physics Letters*, vol. 117, no. 1, p. 012102, 2020.
- [96] G.-E. Chang, S.-W. Chang, and S. L. Chuang, "Strain-Balanced $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ Multiple-Quantum-Well Lasers," *IEEE journal of Quantum Electronics*, vol. 46, no. 12, pp. 1813-1820, 2010.

- [97] S. Wirths *et al.*, "High-k gate stacks on low bandgap tensile strained Ge and GeSn alloys for field-effect transistors," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 62-67, 2015.
- [98] G. Sun, R. Soref, and H. Cheng, "Design of a Si-based lattice-matched room-temperature GeSn/GeSiSn multi-quantum-well mid-infrared laser diode," *Optics express*, vol. 18, no. 19, pp. 19957-19965, 2010.
- [99] G. Sun, R. Soref, and H. Cheng, "Design of an electrically pumped SiGeSn/GeSn/SiGeSn double-heterostructure midinfrared laser," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 3, p. 033107, 2010.
- [100] D. Stange *et al.*, "GeSn/SiGeSn heterostructure and multi quantum well lasers," *ACS photonics*, vol. 5, no. 11, pp. 4628-4636, 2018.
- [101] S. Assali, A. Dijkstra, A. Attiaoui, É. Bouthillier, J. E. Haverkort, and O. Moutanabbir, "Mid-infrared emission and absorption in strained and relaxed GeSn semiconductors," *arXiv preprint arXiv:2004.13858*, 2020.
- [102] Y. Zhou *et al.*, "Optically pumped GeSn lasers operating at 270 K with broad waveguide structures on Si," *ACS Photonics*, vol. 6, no. 6, pp. 1434-1441, 2019.
- [103] J. Margetis *et al.*, "Si-based GeSn lasers with wavelength coverage of 2–3 μm and operating temperatures up to 180 K," *ACS Photonics*, vol. 5, no. 3, pp. 827-833, 2017.
- [104] W. Dou *et al.*, "Optically pumped lasing at 3 μm from compositionally graded GeSn with tin up to 22.3%," *Optics letters*, vol. 43, no. 19, pp. 4558-4561, 2018.
- [105] S. Al-Kabi *et al.*, "An optically pumped 2.5 μm GeSn laser on Si operating at 110 K," *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 17, p. 171105, 2016.
- [106] J. r. m. Chrétien *et al.*, "GeSn lasers covering a wide wavelength range thanks to uniaxial tensile strain," *ACS Photonics*, vol. 6, no. 10, pp. 2462-2469, 2019.
- [107] H. Zhou *et al.*, "High-efficiency GeSn/Ge multiple-quantum-well photodetectors with photon-trapping microstructures operating at 2 μm ," *Optics Express*, vol. 28, no. 7, pp. 10280-10293, 2020.
- [108] Q. Thai *et al.*, "2D hexagonal photonic crystal GeSn laser with 16% Sn content," *Applied Physics Letters*, vol. 113, no. 5, p. 051104, 2018.
- [109] V. Reboud *et al.*, "Optically pumped GeSn micro-disks with 16% Sn lasing at 3.1 μm up to 180 K," *Applied Physics Letters*, vol. 111, no. 9, p. 092101, 2017.
- [110] D. Stange *et al.*, "Optically pumped GeSn microdisk lasers on Si," *ACS photonics*, vol. 3, no. 7, pp. 1279-1285, 2016.
- [111] A. Elbaz *et al.*, "Ultra-low-threshold continuous-wave and pulsed lasing in tensile-strained GeSn alloys," *Nature Photonics*, vol. 14, no. 6, pp. 375-382, 2020.
- [112] G. V. Hansson and R. I. Uhrberg, "Photoelectron spectroscopy of surface states on semiconductor surfaces," *Surface science reports*, vol. 9, no. 5-6, pp. 197-292, 1988.
- [113] L. J. Brillson, *Surfaces and interfaces of electronic materials*. John Wiley & Sons, 2010.

- [114] B. Joyce, L. Chang, and K. Ploog, "Molecular beam epitaxy and heterostructures," *Dordrecht: Martinus Nijhoff*, 1985.
- [115] E. A. Irene, *Surfaces, interfaces, and thin films for microelectronics*. Wiley-Interscience New York, 2008.
- [116] A. Dimoulas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, and E. Evangelou, "Fermi-level pinning and charge neutrality level in germanium," *Applied physics letters*, vol. 89, no. 25, p. 252110, 2006.
- [117] P. Ponath, A. B. Posadas, and A. A. Demkov, "Ge(001) surface cleaning methods for device integration," *Applied Physics Reviews*, vol. 4, no. 2, 2017, doi: 10.1063/1.4984975.
- [118] K. Reinhardt and W. Kern, *Handbook of silicon wafer cleaning technology*. William Andrew, 2018.
- [119] M. Liehr, J. Lewis, and G. W. Rubloff, "Kinetics of high-temperature thermal decomposition of SiO₂ on Si (100)," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 5, no. 4, pp. 1559-1562, 1987.
- [120] R. Yang and C. Wong, "Mechanism of carbon gasification—conformation of etch pits on graphite surface with and without tungsten catalyst," *AIChE Journal*, vol. 29, no. 2, pp. 338-340, 1983.
- [121] R. Yang and R. Duan, "Kinetics and mechanism of gas-carbon reactions: Conformation of etch pits, hydrogen inhibition and anisotropy in reactivity," *Carbon*, vol. 23, no. 3, pp. 325-331, 1985.
- [122] S. Verhaverbeke *et al.*, "The effect of metallic impurities on the dielectric breakdown of oxides and some new ways of avoiding them," in *International Electron Devices Meeting 1991 [Technical Digest]*, 1991: IEEE, pp. 71-74.
- [123] A. Rotondaro *et al.*, "Impact of Fe and Cu contamination on the minority carrier lifetime of silicon substrates," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, no. 9, p. 3014, 1996.
- [124] T. Hattori, S. Heusler, J. Webb, and T. Hattori, *Ultraclean surface processing of silicon wafers: secrets of VLSI manufacturing*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [125] G. Celler, P. Hemment, K. West, and J. Gibson, "High quality Si-on-SiO₂ films by large dose oxygen implantation and lamp annealing," *Applied physics letters*, vol. 48, no. 8, pp. 532-534, 1986.
- [126] M. Green, E. Gusev, R. Degraeve, and E. Garfunkel, "Ultrathin (< 4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 5, pp. 2057-2121, 2001.
- [127] P. W. Loscutoff and S. F. Bent, "Reactivity of the germanium surface: chemical passivation and functionalization," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 57, pp. 467-495, 2006.
- [128] C.-H. Jan *et al.*, "A 32nm SoC platform technology with 2 nd generation high-k/metal gate transistors optimized for ultra low power, high performance, and high density product applications," in *2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2009: IEEE, pp. 1-4.

- [129] K. Mistry *et al.*, "A 45nm logic technology with high-k+ metal gate transistors, strained silicon, 9 Cu interconnect layers, 193nm dry patterning, and 100% Pb-free packaging," in *2007 IEEE International Electron Devices Meeting*, 2007: IEEE, pp. 247-250.
- [130] M. Groner, J. Elam, F. Fabreguette, and S. M. George, "Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates," *Thin solid films*, vol. 413, no. 1-2, pp. 186-197, 2002.
- [131] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. Anthony, "High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations," *Journal of applied physics*, vol. 89, no. 10, pp. 5243-5275, 2001.
- [132] M. D. McDaniel *et al.*, "Atomic layer deposition of crystalline SrHfO₃ directly on Ge (001) for high-k dielectric applications," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 5, p. 054101, 2015.
- [133] M. D. McDaniel, T. Q. Ngo, S. Hu, A. Posadas, A. A. Demkov, and J. G. Ekerdt, "Atomic layer deposition of perovskite oxides and their epitaxial integration with Si, Ge, and other semiconductors," *Applied Physics Reviews*, vol. 2, no. 4, p. 041301, 2015.
- [134] C. Hu *et al.*, "A low-leakage epitaxial high- κ gate oxide for germanium metal-oxide-semiconductor devices," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 8, pp. 5416-5423, 2016.
- [135] Y. Kamata, "High-k/Ge MOSFETs for future nanoelectronics," *Materials today*, vol. 11, no. 1-2, pp. 30-38, 2008.
- [136] S. R. Amy, Y. J. Chabal, F. Amy, A. Kahn, C. Krugg, and P. Kirsch, "Wet chemical cleaning of germanium surfaces for growth of high-k dielectrics," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 917, 2006.
- [137] K. Prabhakaran and T. Ogino, "Oxidation of Ge (100) and Ge (111) surfaces: an UPS and XPS study," *Surface Science*, vol. 325, no. 3, pp. 263-271, 1995.
- [138] X. J. Zhang *et al.*, "Thermal desorption of ultraviolet-ozone oxidized Ge (001) for substrate cleaning," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 11, no. 5, pp. 2553-2561, 1993.
- [139] K. Kita, T. Takahashi, H. Nomura, S. Suzuki, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Control of high-k/germanium interface properties through selection of high-k materials and suppression of GeO volatilization," *Applied surface science*, vol. 254, no. 19, pp. 6100-6105, 2008.
- [140] M. Zhao, R. Liang, J. Wang, and J. Xu, "Improved electrical properties of Ge metal-oxide-semiconductor devices with HfO₂ gate dielectrics using an ultrathin GeSnO_x film as the surface passivation layer," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 14, p. 142906, 2013.
- [141] K. Kato *et al.*, "Formation of high-quality oxide/Ge_{1-x}Sn_x interface with high surface Sn content by controlling Sn migration," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 12, p. 122103, 2014.
- [142] P. Guo *et al.*, "Germanium-Tin (GeSn) N-channel MOSFETs with low temperature silicon surface passivation," 2013, doi: 10.1109/VLSI-TSA.2013.6545615.

- [143] N. von den Driesch *et al.*, "Thermally activated diffusion and lattice relaxation in (Si) GeSn materials," *Physical Review Materials*, vol. 4, no. 3, p. 033604, 2020.
- [144] J. Nicolas, S. Assali, S. Mukherjee, A. Lotnyk, and O. Moutanabbir, "Dislocation pipe diffusion and solute segregation during the growth of metastable GeSn," *Crystal Growth & Design*, vol. 20, no. 5, pp. 3493-3498, 2020.
- [145] J. Aubin *et al.*, "Impact of thickness on the structural properties of high tin content GeSn layers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 473, pp. 20-27, 2017.
- [146] N. Von den Driesch *et al.*, "Direct bandgap group IV epitaxy on Si for laser applications," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 13, pp. 4693-4702, 2015.
- [147] S. Sun, Y. Sun, Z. Liu, D.-I. Lee, S. Peterson, and P. Pianetta, "Surface termination and roughness of Ge (100) cleaned by HF and HCl solutions," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 2, p. 021903, 2006.
- [148] J. Kim, K. Saraswat, and Y. Nishi, "Study of germanium surface in wet chemical solutions for surface cleaning applications," *ECS Trans*, vol. 1, no. 3, pp. 214-219, 2005.
- [149] B. Onsia *et al.*, "A study of the influence of typical wet chemical treatments on the germanium wafer surface," *Solid State Phenomena*, vol. 103, no. 104, pp. 27-30, 2005.
- [150] J. Y. Kim, J. McVittie, K. Saraswat, and Y. Nishi, "Passivation Studies of Germanium Surfaces," *Solid State Phenomena*, vol. 134, pp. 33-36, 2007.
- [151] H. Seo, K. Chung, J. Long, and G. Lucovsky, "Preparation of Native Oxide and Carbon-Minimized Ge Surface by NH₄OH-Based Cleaning for High-k/ Ge MOS Gate Stacks," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, no. 11, p. H813, 2009.
- [152] J. Kim, J. McVittie, K. Saraswat, Y. Nishi, S. Liu, and S. Tan, "Germanium surface cleaning with hydrochloric acid," *ECS Transactions*, vol. 3, no. 7, p. 1191, 2006.
- [153] S. Rivillon, Y. J. Chabal, F. Amy, and A. Kahn, "Hydrogen passivation of germanium (100) surface using wet chemical preparation," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 25, p. 253101, 2005.
- [154] K. Choi and J. M. Buriak, "Hydrogermylation of alkenes and alkynes on hydride-terminated Ge (100) surfaces," *Langmuir*, vol. 16, no. 20, pp. 7737-7741, 2000.
- [155] H. Okumura, T. Akane, and S. Matsumoto, "Carbon contamination free Ge (100) surface cleaning for MBE," *Applied surface science*, vol. 125, no. 1, pp. 125-128, 1998.
- [156] W. Klesse, G. Scappucci, G. Capellini, and M. Simmons, "Preparation of the Ge (001) surface towards fabrication of atomic-scale germanium devices," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 14, p. 145604, 2011.
- [157] Y.-R. Luo and J. Kerr, "Bond dissociation energies," *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, vol. 89, p. 89, 2012.
- [158] G. Anderson, M. Hanf, P. Norton, Z. Lu, and M. Graham, "The S-passivation of Ge (100)-(1×1)," *Applied physics letters*, vol. 66, no. 9, pp. 1123-1125, 1995.
- [159] J. Y. Maeng, J. Y. Lee, Y. E. Cho, S. Kim, and S. K. Jo, "Surface dihydrides on Ge (100): A scanning tunneling microscopy study," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 19, pp. 3555-3557, 2002.

- [160] J. Jer-Hueih Chen, N. A. Bojarczuk, H. Shang, M. Copel, and J. B. Hannon, "Ultrathin Al₂O₃ and HfO₂ gate dielectrics on surface-nitrided Ge," *IEEE transactions on electron devices*, vol. 51, no. 9, pp. 1441-1447, 2004.
- [161] P. Ponath, A. B. Posadas, R. C. Hatch, and A. A. Demkov, "Preparation of a clean Ge (001) surface using oxygen plasma cleaning," *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 31, no. 3, p. 031201, 2013.
- [162] K. D. Sen, C. K. Jørgensen, and J. A. Alsono, *Electronegativity*. Springer Berlin Heidelberg, 1987.
- [163] S. Gupta, R. Chen, J. S. Harris, and K. C. Saraswat, "Atomic layer deposition of Al₂O₃ on germanium-tin (GeSn) and impact of wet chemical surface pre-treatment," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 24, p. 241601, 2013.
- [164] P. E. Raynal *et al.*, "GeSn surface preparation by wet cleaning and in-situ plasma treatments prior to metallization," *Microelectronic Engineering*, vol. 203-204, pp. 38-43, 2019.
- [165] A. Molina, J. R. Shallenberger, and S. E. Mohny, "Vapor phase passivation of (100) germanium surfaces with HBr," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 38, no. 2, p. 023208, 2020.
- [166] F. M. Brunbauer, E. Bertagnolli, and A. Lugstein, "Gate-Tunable Electron Transport Phenomena in Al-Ge(111)-Al Nanowire Heterostructures," *Nano letters*, vol. 15, no. 11, pp. 7514-7518, 2015.
- [167] V. K. Gueorguiev, L. I. Popova, G. D. Beshkov, and N. A. Tomajova, "Wet etching of thin SnO₂ films," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 24, no. 1, pp. 61-63, 1990, doi: 10.1016/0924-4247(90)80049-b.
- [168] X. Gong *et al.*, "Sulphur passivation of InAs(Sb)," *Applied surface science*, vol. 113, pp. 388-392, 1997.
- [169] M. Perotin *et al.*, "Passivation of GaSb by sulfur treatment," *Journal of electronic materials*, vol. 23, no. 1, pp. 7-12, 1994.
- [170] C. Sandroff, R. Nottenburg, J. C. Bischoff, and R. Bhat, "Dramatic enhancement in the gain of a GaAs/AlGaAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation," *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 1, pp. 33-35, 1987.
- [171] O. Takahisa, "Passivation of GaAs (001) surfaces by chalcogen atoms (S, Se and Te)," *Surface science*, vol. 255, no. 3, pp. 229-236, 1991.
- [172] Y. Tao, A. Yelon, E. Sacher, Z. Lu, and M. Graham, "S-passivated InP (100)-(1×1) surface prepared by a wet chemical process," *Applied physics letters*, vol. 60, no. 21, pp. 2669-2671, 1992.
- [173] Z. Lu, M. Graham, X. Feng, and B. Yang, "Structure of S-passivated InP (100)-(1×1) surface," *Applied physics letters*, vol. 60, no. 22, pp. 2773-2775, 1992.
- [174] D. Sheela and N. DasGupta, "Optimization of surface passivation for InGaAs/InP pin photodetectors using ammonium sulfide," *Semiconductor science and technology*, vol. 23, no. 3, p. 035018, 2008.

- [175] M. M. Frank *et al.*, "Hafnium oxide gate dielectrics on sulfur-passivated germanium," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 11, p. 112905, 2006.
- [176] T. Hanrath and B. A. Korgel, "Chemical surface passivation of Ge nanowires," *J Am Chem Soc*, vol. 126, no. 47, pp. 15466-72, Dec 1 2004.
- [177] D. Bodlaki, H. Yamamoto, D. Waldeck, and E. Borguet, "Ambient stability of chemically passivated germanium interfaces," *Surface Science*, vol. 543, no. 1-3, pp. 63-74, 2003.
- [178] A. V. Thathachary, K. Bhat, N. Bhat, and M. Hegde, "Fermi level depinning at the germanium Schottky interface through sulfur passivation," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 15, p. 152108, 2010.
- [179] T. Maeda, S. Takagi, T. Ohnishi, and M. Lippmaa, "Sulfur passivation of Ge (001) surfaces and its effects on Schottky barrier contact," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 9, no. 4-5, pp. 706-710, 2006.
- [180] P. F. Lyman *et al.*, "Structure of a passivated Ge surface prepared from aqueous solution," *Surface Science*, vol. 462, no. 1-3, pp. L594-L598, 2000, doi: 10.1016/s0039-6028(00)00508-2.
- [181] C. Fleischmann *et al.*, "Impact of ammonium sulfide solution on electronic properties and ambient stability of germanium surfaces: towards Ge-based microelectronic devices," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 26, pp. 4105-4113, 2013.
- [182] R. Xie and C. Zhu, "Effects of sulfur passivation on germanium MOS capacitors with HfON gate dielectric," *IEEE electron device letters*, vol. 28, no. 11, pp. 976-979, 2007.
- [183] M. A. Mahjoub *et al.*, "Impact of Wet Treatments on the Electrical Performance of Ge_{0.9}Sn_{0.1}-Based p-MOS Capacitors," *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 260-268, 2019.
- [184] C. Schulte-Braucks *et al.*, "Correlation of bandgap reduction with inversion response in (Si) GeSn/high-k/metal stacks," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 10, pp. 9102-9109, 2017.
- [185] D. Lei *et al.*, "Ge_{0.83}Sn_{0.17} p-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistors: Impact of sulfur passivation on gate stack quality," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 2, p. 024502, 2016.
- [186] K. Siegbahn and K. Edvarson, "β-Ray Spectroscopy in the Precision Range of 1: 105," *Nuclear Physics*, vol. 1, no. 8, pp. 137-159, 1956.
- [187] Z. Abboud, "In situ studies of volatile molecules trapping in zirconium alloy-based non-evaporable getter," École Polytechnique de Montréal, 2016.
- [188] K. Siegbahn, "Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter," *Reviews of Modern Physics*, vol. 54, no. 3, p. 709, 1982.
- [189] D. Briggs, "Practical surface analysis," *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, vol. 1, pp. 151-152, 1990.
- [190] D. Briggs, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy CD Wanger, WM Riggs, LE Davis, JF Moulder and GE Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division,

- Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195," *Surface and Interface Analysis*, vol. 3, no. 4, pp. v-v, 1981.
- [191] H. Züchner, "JW Niemantsverdriet: Spectroscopy in catalysis—an introduction, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, ISBN 3-527-28593-8, 1993, 289 Seiten, Preis DM 148,—," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 98, no. 10, pp. 1349-1350, 1994.
- [192] C. J. Powell and A. Jablonski, "Evaluation of calculated and measured electron inelastic mean free paths near solid surfaces," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 28, no. 1, pp. 19-62, 1999.
- [193] N. Stojilovic, "Why can't we see hydrogen in X-ray photoelectron spectroscopy?," *Journal of Chemical Education*, vol. 89, no. 10, pp. 1331-1332, 2012.
- [194] F. Hoffmann and R. De Paola, "Anomalous CO bond weakening of side-on-bonded carbon monoxide on a potassium-promoted Ru (001) surface," *Physical review letters*, vol. 52, no. 19, p. 1697, 1984.
- [195] C. Wagner, L. Davis, M. Zeller, J. Taylor, R. Raymond, and L. Gale, "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis," *Surface and interface analysis*, vol. 3, no. 5, pp. 211-225, 1981.
- [196] C. Wagner, "Sensitivity factors for XPS analysis of surface atoms," *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, vol. 32, no. 2, pp. 99-102, 1983.
- [197] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, and M. Katayama, *Surface science: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [198] "NIST Standard Reference Database Number 20," 2000, doi: 10.18434/T4T88K.
- [199] S. Hofmann, *Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [200] G. Bracco and B. Holst, *Surface science techniques*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [201] G. G. Wielgoszewski "Schematic of an atomic force microscope with optical detection of the deflection of the microcantilever." [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:AFM_schematic_\(EN\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:AFM_schematic_(EN).svg).
- [202] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [203] G. Jellison, G. Irene, and H. Tompkins, "Handbook of ellipsometry," edited by HG Tompkins and EA Irene Springer, Heidelberg, 2005.
- [204] H. Yao and P. G. Snyder, "In situ ellipsometric studies of optical and surface properties of GaAs (100) at elevated temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 206, no. 1-2, pp. 283-287, 1991.
- [205] B. D. Johs, J. Hale, N. J. Ianno, C. M. Herzinger, T. E. Tiwald, and J. A. Woollam, "Recent developments in spectroscopic ellipsometry for in-situ applications," in *Optical Metrology Roadmap for the Semiconductor, Optical, and Data Storage Industries II*, 2001, vol. 4449: International Society for Optics and Photonics, pp. 41-57.

- [206] G. Bruno, P. Capezzuto, and M. Losurdo, "Real-time spectroscopic ellipsometry for III–V surface modifications hydrogen passivation, oxidation and nitridation by plasma processing," *Vacuum*, vol. 57, no. 2, pp. 189-199, 2000.
- [207] L. Pilione, K. Vedam, J. Yehoda, R. Messier, and P. McMarr, "Thickness dependence of optical gap and void fraction for sputtered amorphous germanium," *Physical Review B*, vol. 35, no. 17, p. 9368, 1987.
- [208] D. E. Aspnes, "Optical properties of thin films," *Thin solid films*, vol. 89, no. 3, pp. 249-262, 1982.
- [209] T. N. Nunley *et al.*, "Optical constants of germanium and thermally grown germanium dioxide from 0.5 to 6.6 eV via a multisample ellipsometry investigation," *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 34, no. 6, p. 061205, 2016.
- [210] J. Chen, "Spectroscopic ellipsometry studies of II-VI semiconductor materials and solar cells," University of Toledo, 2010.
- [211] D. Schmeisser *et al.*, "Surface oxidation states of germanium," *Surface science*, vol. 172, no. 2, pp. 455-465, 1986.
- [212] M. Kwoka, G. Czempik, and J. Szuber, "X-ray photoemission spectroscopy study of the surface chemistry of laser-assisted chemical vapour deposition SnO_x thin films after exposure to hydrogen," *acta physica slovacica*, vol. 55, no. 3, pp. 331-339, 2005.
- [213] J. Szuber, G. Czempik, R. Larciprete, D. Koziej, and B. Adamowicz, "XPS study of the L-CVD deposited SnO₂ thin films exposed to oxygen and hydrogen," *Thin Solid Films*, vol. 391, no. 2, pp. 198-203, 2001.
- [214] G. Brown, *The inaccessible earth: an integrated view to its structure and composition*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [215] J. Bühler, F. Steiner, and H. Baltes, "Silicon dioxide sacrificial layer etching in surface micromachining," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 7, no. 1, p. R1, 1997.
- [216] T. Pangaribuan, K. Yamada, S. Jiang, H. Ohsawa, and M. Ohtsu, "Reproducible fabrication technique of nanometric tip diameter fiber probe for photon scanning tunneling microscope," *Japanese journal of applied physics*, vol. 31, no. 9A, p. L1302, 1992.
- [217] M. Ohtsu and H. Hori, *Near-field nano-optics: from basic principles to nano-fabrication and nano-photonics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [218] V. C. Holmberg and B. A. Korgel, "Corrosion resistance of thiol-and alkene-passivated germanium nanowires," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 12, pp. 3698-3703, 2010.
- [219] G. G. Hickling, "Gravimetric analysis: The synthesis of tin iodide," *Journal of Chemical Education*, vol. 67, no. 8, p. 702, 1990.
- [220] S. Siekierski and R. Olszer, "Relation between the partition coefficient of GeX₄ molecules (X= Cl, Br, I) and the solubility parameter of the solvent," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 25, no. 11, pp. 1351-1357, 1963.

- [221] E. W. Washburn, C. J. West, N. E. Dorsey, C. National Research, C. International Research, and S. National Academy of, *International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology*, 1st ed. ed. New York: Published for the National Research Council by the McGraw-Hill Book Co., 1926.
- [222] Y. Yamamoto, P. Zaumseil, T. Arguirov, M. Kittler, and B. Tillack, "Low threading dislocation density Ge deposited on Si (1 0 0) using RPCVD," *Solid-State Electronics*, vol. 60, no. 1, pp. 2-6, 2011.
- [223] L. Lai and E. Irene, "Limiting Si/SiO₂ interface roughness resulting from thermal oxidation," *Journal of applied physics*, vol. 86, no. 3, pp. 1729-1735, 1999.
- [224] L. Lai and E. Irene, "Si/SiO₂ interface roughness study using Fowler–Nordheim tunneling current oscillations," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 3, pp. 1159-1164, 2000.
- [225] P. Rieke, D. Baer, G. Fryxell, M. Engelhard, and M. Porter, "Beam damage of self-assembled monolayers," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 11, no. 4, pp. 2292-2297, 1993.
- [226] D. Zerulla and T. Chasse, "X-ray induced damage of self-assembled alkanethiols on gold and indium phosphide," *Langmuir*, vol. 15, no. 16, pp. 5285-5294, 1999.
- [227] D. Lei *et al.*, "Germanium-Tin (GeSn) P-Channel Fin Field-Effect Transistor Fabricated on a Novel GeSn-on-Insulator Substrate," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 65, no. 9, pp. 3754-3761, 2018.
- [228] J. Wang and S. Lee, "Ge-photodetectors for Si-based optoelectronic integration," *Sensors*, vol. 11, no. 1, pp. 696-718, 2011.
- [229] W. Wang *et al.*, "High-performance GeSn photodetector and fin field-effect transistor (FinFET) on an advanced GeSn-on-insulator platform," *Optics express*, vol. 26, no. 8, pp. 10305-10314, 2018.