



Titre: La conductivité intrinsèque des semi-conducteurs $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ hors
Title: équilibre

Auteur: Coralie Bellemare
Author:

Date: 2024

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bellemare, C. (2024). La conductivité intrinsèque des semi-conducteurs
Citation: $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ hors équilibre [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal].
PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/62009/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/62009/>
PolyPublie URL:

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

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

La conductivité intrinsèque des semi-conducteurs $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ hors équilibre

CORALIE BELLEMARE

Département de génie physique

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

Génie physique

Décembre 2024

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

La conductivité intrinsèque des semi-conducteurs $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ hors équilibre

présenté par **Coralie BELLEMARE**

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

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

Jolanta-Ewa SAPIEHA, présidente

Oussama MOUTANABBIR, membre et directeur de recherche

Giovanni CAPELLINI, membre externe

DÉDICACE

*À mes parents, ma sœur et mes grands-parents, pour leur amour inconditionnel et leur
soutien tout au long de mes études.
Et à tous mes amis, pour les moments précieux.*

REMERCIEMENTS

Avant tout, je tiens à exprimer ma gratitude à mon directeur de recherche, Prof. Oussama Moutanabbir, pour les discussions, les précieux conseils et les nombreuses opportunités offertes au cours des deux dernières années, qui ont été grandement formatrices. Je remercie également le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et le Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT) pour leur soutien financier. Je remercie aussi les membres du jury, Prof. Jolanta-Ewa Sapieha et Prof. Giovanni Capellini, pour le temps consacré à la lecture et à l'évaluation de ce mémoire.

Un immense merci à mes collègues du laboratoire pour les discussions enrichissantes et le généreux partage de leurs expertises. En particulier, j'aimerais remercier Dr. Mahmoud Atalla pour le partage de ses connaissances en microfabrication et en caractérisation optoélectronique. Sa disponibilité lors de sessions de mesure, le temps consacré à nos nombreuses discussions et ses conseils ont grandement enrichi mon travail. Je souhaite également remercier Dr Simone Assali pour la croissance des échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, Dr Patrick Daoust pour les mesures de XRD-RSM, Dr Sebastian Koelling pour la caractérisation au TEM et à l'APT, Gérard Daligou pour les calculs par la méthode $k \cdot p$ et Dre Lu Luo pour son aide précieuse dans les mesures optoélectroniques. J'aimerais aussi exprimer un remerciement spécial à mes collègues et amis Nicolas Rotaru, Dre Lu Luo, Anthony Nomezine et Dr Patrick Del Vecchio. Leur amitié précieuse a créé de beaux souvenirs que je garderai précieusement, rendant cette expérience en recherche d'autant plus agréable et mémorable. Travailler à leurs côtés a été un véritable plaisir.

Je souhaite également remercier mes amis, qui m'ont accompagnée tout au long de mon parcours académique et avec qui j'ai eu la chance de forger des liens encore plus forts. Les moments précieux passés avec eux ont rendu mon expérience universitaire inoubliable.

Enfin, je dédie ces dernières lignes à ma famille, pour leur amour inconditionnel et leur soutien constant tout au long de mes études qui ont été plus que précieux pour ma réussite.

RÉSUMÉ

Le germanium-étain ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$), un alliage isovalent composé d'éléments du groupe IV, suscite un intérêt marqué en raison de son potentiel à couvrir une large gamme de longueurs d'onde dans l'infrarouge, provenant de la modulation de l'énergie de sa bande interdite par le contrôle de la concentration en étain (Sn) dans le germanium (Ge). En effet, l'incorporation de Sn réduit l'énergie de la bande interdite, permettant une extension de la longueur d'onde d'opération dans l'infrarouge, voire l'obtention d'un semi-conducteur à bande interdite directe, un atout stratégique pour les émetteurs de lumière. De plus, le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ offre un avantage considérable en permettant une intégration monolithique sur le silicium (Si), le rendant compatible avec les procédés industriels CMOS utilisés pour les circuits intégrés (ICs). Ceci ouvre la voie au développement d'une plateforme photonique intégrée et compatible avec les ICs, permettant une co-intégration de ces deux technologies sur une seule puce.

Cependant, certains défis liés à la croissance du matériau doivent encore être relevés pour que le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ concrétise son potentiel et qu'un transfert technologique se produise. En effet, l'obtention d'un matériau de haute qualité cristalline est essentielle afin de garantir un contrôle précis de ses propriétés optoélectroniques. Cependant, la croissance du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ doit être effectuée dans des conditions hors équilibre, à basse température et avec un désaccordement de son paramètre de maille avec son substrat, tous des phénomènes favorisant la présence de défauts. Ces défauts peuvent être électriquement actifs, menant à une conductivité intrinsèque supérieure dans le semi-conducteur, qui réduit le contrôle des propriétés optoélectroniques et, par conséquent, mène à une diminution des performances des dispositifs fabriqués à partir de cet alliage. Une étude de cette conductivité intrinsèque, essentielle pour la réalisation de dispositifs reproductibles et performants, approfondit la compréhension de l'influence de la microstructure et des défauts, permettant ainsi d'optimiser les conditions de croissance du matériau. À ce jour, la majorité des études se sont concentrées sur des échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ présentant une conductivité intrinsèque de type p. Cependant, une conductivité intrinsèque de type n est aussi envisageable, et une étude de cette dernière permet d'élargir les connaissances sur ce matériau afin de mieux prévoir son comportement.

Dans cette perspective, la microstructure du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ et sa conductivité intrinsèque sont étudiées à l'aide de diverses techniques de caractérisation optoélectronique pour évaluer leur influence sur les performances des dispositifs. Pour ce faire, deux échantillons présentant une conductivité intrinsèque opposée et des contraintes résiduelles différentes sont étudiés.

Les résultats montrent que la conductivité intrinsèque de type n modifie significativement le comportement optoélectronique du matériau, altérant les caractéristiques normalement attendues des dispositifs fabriqués à partir du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. En effet, un courant sombre inférieur d'un ordre de grandeur est observé pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type n, avec une réponse fréquentielle en inversion nettement supérieure à celle du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type p. Finalement, une étude de la responsivité du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ a démontré qu'une incorporation de seulement 3.5 at. % de Sn a permis d'obtenir une longueur d'onde de coupure de $1.95 \mu\text{m}$, permettant ainsi de couvrir toutes les bandes de télécommunication. Également, l'étude de la microstructure montre qu'une relaxation complète permet une incorporation supérieure de 0.5 at. % de Sn lors de la réduction de la contrainte compressive de -0.2 % à 0 %, entraînant un gain de 100 nm sur la longueur d'onde de coupure.

ABSTRACT

Germanium-tin ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$), a Group IV semiconductor, has drawn significant interest for its ability to cover a wide range of wavelengths in the infrared region of the electromagnetic spectrum. This extended coverage arises from its tunable bandgap, controlled by the accurate incorporation of tin (Sn) atoms into the germanium (Ge) lattice, which yields a cutoff wavelength deeper in the infrared. Moreover, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ can transition from an indirect to a direct bandgap at a sufficient Sn concentration, thus proving highly valuable for light emitting devices. The $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ also offers a considerable advantage by its monolithic integration on silicon (Si), making it compatible with industrial CMOS processes used for integrated circuits (ICs). This paves the way for the development of an integrated photonics platform compatible with ICs, enabling these two technologies to be combined on a single chip.

However, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ faces several challenges related to its growth that must be addressed to fully harness its full potential and achieve a real-world impact on technology. In fact, obtaining a high crystalline quality material is essential to ensure a precise control over its optoelectronic properties. However, the growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ requires non-equilibrium conditions, at relatively low temperature and with a large lattice mismatch with the growth substrate, all of which promote the formation of defects. These defects can be electrically active, leading to an increased intrinsic conductivity in the semiconductor, which reduces the control of the optoelectronic properties and consequently decreases the performance of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ devices. The investigation of the intrinsic conductivity is crucial for achieving reproducible and high-performance devices and deepening our understanding of the impact of microstructure and defects, thus, ultimately facilitating the optimization of the material's growth conditions. To date, most studies have focused on $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ exhibiting a p-type intrinsic conductivity. However, although rare, n-type intrinsic conductivity is also possible, and studying its effects broadens our knowledge of this material, enabling more accurate predictions of its behavior.

In this work, the microstructure of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ and its intrinsic conductivity are investigated using various optoelectronic characterization techniques to assess their impact on device performance. For this purpose, materials with opposite type of intrinsic conductivity and different residual strains are studied. Results show that n-type intrinsic conductivity significantly alters the optoelectronic behavior of the material, changing the characteristics typically expected for $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -based devices. Specifically, an order of magnitude lower dark current is observed for the n-type $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, with a much stronger inversion frequency response than

that of p-type $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Finally, the study of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ responsivity has shown that a concentration of only 3.5 at. % Sn yields a cutoff wavelength of 1.95 μm , thereby covering all telecommunication bands. The microstructural analysis reveals that full relaxation allows for an additional 0.5 at. % Sn incorporation when the compressive strain is reduced from -0.2 % to 0 %, resulting in a 100 nm increase in the cutoff wavelength.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Éléments de la problématique	4
1.2 Objectifs de recherche	5
1.3 Plan du mémoire	6
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	7
2.1 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, un matériau métastable	7
2.1.1 Dispositifs à faible teneur en Sn et applications	9
2.2 Les défauts dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$	11
2.2.1 Les types de défauts	12
2.2.2 Relaxation et formation des défauts dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$	14
2.2.3 Activité électrique des défauts dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$	17
2.3 Conclusion	22
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES	24
3.1 Croissance de l'alliage $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$	24
3.2 Microfabrication de dispositifs électriques sur $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$	26
3.3 Mesure du courant sombre	28
3.4 Mesure de la capacité-tension	31
3.5 Mesure de la responsivité spectrale	33

CHAPITRE 4	IMPACT DE LA CONDUCTIVITÉ INTRINSÈQUE ET DE LA RELAXATION SUR LES PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES DU $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ À BASSE CONCENTRATION DE SN	37
4.1	Choix des échantillons à basse concentration de Sn et caractérisation des matériaux	37
4.1.1	Composition et contrainte	40
4.1.2	Résumé des deux ensembles d'échantillons	43
4.2	Caractérisation optoélectronique : analyse de la conductivité intrinsèque et impact de la relaxation	44
4.2.1	Caractérisation du courant sombre	44
4.2.2	Mesure de la capacité-tension : extraction du dopage résiduel et comportement en forte inversion	48
4.2.3	Mesure de la responsivité et plage d'opération dans le SWIR	52
CHAPITRE 5	CONCLUSION	56
5.1	Synthèse des travaux	56
5.2	Perspectives	60
5.2.1	Dopage <i>ex situ</i> pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$	60
5.2.2	Montage expérimental pour la caractérisation de SPADs	61
CHAPITRE 6	ADDENDUM	67
RÉFÉRENCES		73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1	Tableau récapitulatif des caractéristiques des échantillons : épaisseur, composition et contrainte.	43
-------------	---	----

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	a) Structure de bande du Ge pur montrant les positions relatives de la vallée Γ et de la vallée L. b) Structure de bande du $\text{Ge}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}$ illustrant le point de transition entre les bandes de conduction directe et indirecte, indiquant le changement de nature du matériau vers une bande interdite directe.	7
Figure 2.2	Schéma des différents types de défauts ponctuels principaux dans un cristal : (1) défaut substitutionnel, où un atome du réseau est remplacé par une impureté, (2) défaut interstitiel, où un atome supplémentaire occupe une position entre les nœuds du réseau, et (3) lacune, qui correspond à l'absence d'un atome dans le réseau.	12
Figure 2.3	a) Représentation de la structure cubique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ et du Ge soulignant leur différence de paramètre de maille. b) Représentation de la croissance pseudomorphique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, c) suivie de sa relaxation par l'introduction de défauts de mésadaptation.	14
Figure 2.4	Prédiction du modèle de PB et MB pour l'épaisseur critique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ où $x \leq 0.17$ % et comparaison avec différentes valeurs expérimentales [66]. © 2015 par AIP Publishing. Reproduit avec permission. . .	15
Figure 2.5	Position des niveaux d'énergie de défauts agissant comme pièges ou comme centres de GR, illustrant les mécanismes de capture et de GR des porteurs de charge.	19
Figure 3.1	Illustration du processus de croissance épitaxiale par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).	25
Figure 3.2	Étapes de microfabrication des dispositifs utilisés pour la caractérisation optoélectronique : photolithographie, déposition de couches minces par évaporation par faisceau d'électrons (e-beam) et relâchement des couches.	27
Figure 3.3	Mesures démontrant l'augmentation du courant sombre en fonction de la concentration de Sn dans les alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ pour des concentrations de Sn supérieures à 10 at. % [24]. © 2020 par John Wiley and Sons. Reproduit avec permission.	29

Figure 3.4	Diagramme de la structure MSM avec les jonctions Schottky aux interfaces, illustrant les différences pour un semi-conducteur a) de type p et b) de type n sous polarisation, mettant en évidence la présence d'une barrière uniquement pour les électrons.	30
Figure 3.5	Diagramme des bandes d'énergie pour un semi-conducteur de type p en accumulation a), en déplétion b) et en inversion c), suivi d'un schéma d) illustrant la courbe caractéristique capacitance-voltage. C_d représente la capacité de la zone de charge d'espace, C_{ox} la capacité de l'oxyde et d_{ox} son épaisseur.	31
Figure 3.6	Montage expérimental pour la mesure de la responsivité spectrale. . .	35
Figure 4.1	a) Image TEM visualisant le plan (220) d'un échantillon du premier ensemble d'échantillons relaxés. b) Image TEM de haute résolution (HR-TEM) du volume de GeSn relaxé servant à produire c) le diagramme de diffraction révélant une haute cristallinité.	38
Figure 4.2	Diagramme présentant les dimensions de a) l'ensemble d'échantillons relaxés présentant 800 nm d'épaisseur de $Ge_{1-x}Sn_x$ et b) l'ensemble d'échantillons contraints présentant 200 nm d'épaisseur de $Ge_{1-x}Sn_x$	39
Figure 4.3	XRD-RSM autour du pic asymétrique ($\bar{2}\bar{2}4$) pour l'échantillon a) relaxé et b) contraint, avec la ligne de relaxation liant le substrat de Si jusqu'à l'origine de la cartographie RSM.	40
Figure 4.4	a) Carte de distribution spatiale (SDM) provenant des mesures par APT, reconstruction des plans cristallins du GeSn relaxé. b) Profil de composition par APT de Sn dans l'échantillon GeSn relaxé. c) Profil de composition par STEM-EDX de l'ensemble de la structure relaxée.	42
Figure 4.5	a) Schéma des contacts métalliques de la structure MSM utilisés pour les mesures de courant sombre. b) Image au microscope optique des contacts après fabrication sur l'échantillon relaxé.	45
Figure 4.6	Courant sombre en fonction de la tension pour les échantillons de $Ge_{1-x}Sn_x$ contraint et relaxé, ainsi que pour l'échantillon de Ge de référence, sur une échelle logarithmique a) et une échelle linéaire b).	45
Figure 4.7	Agrandissement du courant sombre pour l'échantillon GeSn relaxé démontrant un comportement non linéaire typique d'un contact de nature Schottky.	47
Figure 4.8	a) Image au microscope optique du dispositif MOSCAP B2B et b) schéma avec vue en coupe de la structure utilisée pour la caractérisation CV.	48

Figure 4.9	Mesure CV pour le GeSn contraint et le GeSn relaxé à une fréquence de 800 kHz, et pour l'échantillon de Ge de référence à 500 kHz. . . .	49
Figure 4.10	Mesure CV pour a) l'échantillon de GeSn contraint et b) pour l'échantillon de GeSn relaxé, pour des fréquences allant de 100 kHz à 700 kHz avec des incréments de 100 kHz.	50
Figure 4.11	Responsivité absolue en fonction de la longueur d'onde des échantillons de Ge de référence, de GeSn contraint et de GeSn relaxé.	53
Figure 4.12	Spectre de PL à température ambiante mesuré avec un laser d'excitation à 808 nm pour le GeSn relaxé et le GeSn contraint.	55
Figure 5.1	Montage expérimental de caractérisation du SPAD utilisant un système de TCSPC.	62
Figure 6.1	Microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface de l'échantillon exposé à une fluence de 0.3 J/cm^2	68
Figure 6.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface de l'échantillon traité au LTA à une fluence de 0.5 J/cm^2	69
Figure 6.3	Mesures IV des dispositifs MSM : a) échantillon de référence tel que cultivé, b), c) et d) pour les échantillons implantés au phosphore et traités par LTA avec des fluences respectives de 0.3 J/cm^2 , 0.4 J/cm^2 et 0.5 J/cm^2 . À noter que les échelles des axes diffèrent entre la figure a) et les figures b), c) et d).	71

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

APD	Photodiode à effet avalanche
AC	Courant alternatif
APT	Tomographie par sonde atomique
B2B	Dos-à-dos
CV	Capacité-tension
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DC	Courant continu
DEL	Diode électroluminescente
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DLTS	Spectroscopie transitoire des niveaux profonds
FLP	Verrouillage du niveau de Fermi
FTIR	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier
FWHM	Largeur à mi-hauteur
GR	Génération-recombinaison
HP-Ge	Germanium ultra-pur
IC	Circuit intégré
IV	Courant-tension
LiDAR	Détection et télémétrie par la lumière
LPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression
LTA	Recuit par laser ultrarapide
MBE	Épitaxie par jets moléculaires
MEB	Microscopie électronique à balayage
MOSCAP	Condensateur métal-oxyde-semi-conducteur
MOSFET	Transistor à effet de champ à structure métal-oxyde-semi-conducteur
MS	Métal-semi-conducteur
MSM	Métal-semi-conducteur-métal
PAS	Spectroscopie d'annihilation de positrons
PC	Photoconducteur
PD	Photodétecteur
PL	Photoluminescence
RSM	Cartographie de l'espace réciproque
SDM	Carte de distribution spatiale
SRH	Shockley-Read-Hall

STEM-EDX	Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie en microscopie électronique en transmission à balayage
SPAD	Diode avalanche à photon unique
SWIR	Infrarouge de courte longueur d'onde
TCA	Recuit cyclique thermique
TCSPC	Comptage de photons corrélés en temps
TEM	Microscopie électronique à transmission
XRD	Diffraction des rayons X
ZCE	Zone de charge d'espace

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le silicium (Si) constitue le matériau de base pour la fabrication des circuits électroniques intégrés de presque toutes les technologies qui nous entourent. Plusieurs facteurs ont contribué à la prédominance du Si, notamment la facilité de fabrication d'une couche d'oxyde native stable et de haute qualité, essentielle pour les dispositifs métal-oxyde-semi-conducteur (MOS), pour les processus de photolithographie et de passivation [1]. De plus, le Si est le deuxième élément le plus abondant dans la croûte terrestre, ce qui le rend rentable et facile à obtenir. Ainsi, avec l'industrie microélectronique centrée sur le Si, la majorité des dispositifs électroniques les plus performants sont basés sur ce matériau [2, 3], mais celui-ci possède des limitations inhérentes à ses propriétés fondamentales. En effet, avec sa bande interdite de 1.1 eV, les photodétecteurs (PDs) à base de Si sont limités à opérer dans la région visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique [3, 4].

Les matériaux dominants pour la détection dans le SWIR appartiennent aux familles III-V de semi-conducteurs composés, parmi lesquels l'arséniure d'indium-gallium (InGaAs) domine en maturité [3, 5]. En particulier, l'alliage de composition $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.37}\text{As}$ est le plus utilisé pour les applications dans cette région spectrale. Il est également possible d'augmenter la longueur d'onde d'opération du matériau en augmentant la concentration d'indium à 80 %, obtenant ainsi ce qui est couramment appelé le $\text{In}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}$ étendu. Avec cette nouvelle composition, il est possible d'atteindre jusqu'à $2.3 \mu\text{m}$ en longueur d'onde. En contrepartie, le $\text{In}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}$ souffre d'un plus grand désaccordement de paramètre de maille avec son substrat de phosphure d'indium (InP), ce qui augmente ainsi les défauts cristallins [4] et apporte la nécessité d'opération à des températures cryogéniques pour réduire le courant sombre, ce qui augmente le coût et la complexité d'assemblage. Ainsi, bien que les technologies III-V soient présentement les plus utilisées sur le marché, elles sont associées à des coûts de fabrication élevés [6, 7]. Cela s'explique en partie par l'utilisation des substrats d'InP, qui sont à la fois coûteux et limités à des tranches de diamètre plus petit, ainsi que par la nécessité de passer par une intégration hybride sur Si au lieu de monolithique avec les circuits électroniques par des techniques de collage direct de puces (*direct die bonding*) [8], qui ajoute également en complexité et diminue le rendement. Ces défis touchant la fabrication limitent la viabilité économique des technologies III-V pour une production à grande échelle et à faible coût [4].

De nombreuses recherches ont été menées pour identifier des matériaux alternatifs pour la détection infrarouge. Une technologie prometteuse est l'utilisation du germanium (Ge) comme absorbeur intégré de façon monolithique sur le Si pour la fabrication de PDs et d'émetteurs [2, 3]. En effet, le Ge possède la même structure diamant que le Si et une différence de

paramètre de maille de 4.2 % avec ce dernier, ce qui rend possible la croissance épitaxiale du Ge directement sur le Si et une compatibilité avec les technologies CMOS [2, 9, 10], qui peut être réalisée par croissance épitaxiale sélective [2, 11]. L'amélioration de la croissance épitaxiale a permis des avancées majeures du côté des détecteurs de Ge, en passant par le développement de PDs à incidence normale, de PDs en guides d'onde intégrés [12] et de photodiodes à effet avalanche (APDs) [5].

Cependant, un désavantage majeur du Ge est sa forte baisse en absorption autour de $1.55 \mu\text{m}$, en raison de la transition de sa bande interdite de nature directe vers une nature indirecte [7, 13]. Bien que l'absorption soit possible jusqu'à la bande interdite indirecte à $1.879 \mu\text{m}$, elle est nettement moins efficace en raison de l'intervention d'un phonon pour permettre la transition. De plus, l'opération à basse température réduit la longueur d'onde de coupure à $1.408 \mu\text{m}$ (0.88 eV) à 78 K [5] et $1.476 \mu\text{m}$ (0.84 eV) à 125 K [3] pour la transition directe. Ainsi, malgré que le Ge propose une solution intéressante aux matériaux coûteux du groupe III-V, il ne parvient pas à couvrir une large plage dans la région du SWIR et reste principalement limité aux applications nécessitant des longueurs d'onde inférieures à $1.55 \mu\text{m}$ [14].

Plusieurs stratégies ont été explorées pour surmonter cette limitation, telles que l'utilisation de Ge fortement dopé de type n afin d'augmenter la proportion de transitions directes et de réduire l'énergie apparente de la bande interdite [4, 15, 16], l'application d'une contrainte en tension visant à réduire l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur [14, 17], ou une combinaison de ces deux approches [16].

Au cours des dernières années, une stratégie prometteuse a émergé, qui consiste à introduire de l'étain (Sn) dans la matrice de Ge, formant ainsi un alliage de germanium-étain ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$). L'introduction de Sn abaisse les minima de la bande de conduction aux points Γ et L du Ge, permettant d'étendre la plage de détection vers des longueurs d'onde plus élevées dans l'infrarouge, voire l'obtention d'une bande interdite directe [18]. Cet alliage permet une modulation plus importante que celle obtenue par l'application de contraintes en tension sur le Ge [19]. De plus, les stratégies d'ingénierie de la structure de bande développées pour le Ge sont également applicables au $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ [20, 21].

L'utilisation du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ permet ainsi de débloquent des applications au dessus de $1.55 \mu\text{m}$, et ce, de façon plus économique pour sa compatibilité avec le Si et ouvrant la voie aux technologies nécessitant une production à haut volume. De nombreux efforts ont été consacrés au développement d'alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à haute concentration de Sn afin de repousser les limites de détection [22]. Cependant, la croissance de matériau possédant une haute cristallinité devient plus difficile à mesure que la teneur en Sn augmente. En revanche, l'utilisation

du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn présente de nombreux avantages, notamment en ce qui a trait à la qualité cristalline et aux traitements post-croissance [21, 22], tout en maintenant une responsivité supérieure et une extension de la longueur d'onde d'opération par rapport au Ge [19], et en restant compatible avec les applications précédemment mentionnées. En effet, une faible teneur en Sn minimise le désaccordement de paramètre de maille avec le substrat de Ge, permet la croissance de couches plus épaisses et offre un budget thermique supérieur comparativement aux alliages à haute teneur en Sn. Pour les dispositifs nécessitant une faible densité de défauts et un contrôle précis de la conductivité, comme les diodes avalanche à photon unique (SPADs), le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn s'avère prometteur.

1.1 Éléments de la problématique

Malgré les avantages offerts par le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn, certains défis subsistent, principalement dans le contrôle des propriétés optoélectroniques, dans la qualité cristalline du matériau et dans le faible budget thermique qui pose problème pour les traitements de post-croissance.

Pour débiter, les défauts dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ restent encore mal compris et constituent un facteur limitant pour le contrôle de ses propriétés optoélectroniques. En effet, les défauts participent à la dégradation du transport des porteurs de charge par une multitude de mécanismes, tels que la capture, la génération et la recombinaison des porteurs libres, réduisant ainsi leur temps de vie et leur mobilité [7]. De plus, ils compliquent le contrôle de la densité de charges libres dans le semi-conducteur et sont reconnus pour induire une conductivité non intentionnelle de type p [23, 24], dont l'origine exacte est incertaine, bien qu'elle soit souvent attribuée aux dislocations et aux lacunes dans le matériau [25, 26]. Puisque cette conductivité influence de manière significative les propriétés optoélectroniques, son origine et ses répercussions sur les performances du semi-conducteur ont fait l'objet de plusieurs études [27]. Une conductivité de type n est également envisageable, mais n'a été rapportée qu'une seule fois dans la littérature [28]. L'impact d'une telle conductivité n'a pas été analysé ou comparé à la conductivité intrinsèque de type p normalement observée. Ainsi, les effets d'une conductivité intrinsèque opposée restent inexplorés dans la littérature, limitant la compréhension de son influence sur les propriétés optoélectroniques du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ et sur les paramètres de performance des PDs basés sur cet alliage, tels que la responsivité, le courant sombre, l'efficacité quantique, la détectivité, la bande passante, etc.

Ensuite, les propriétés de la microstructure, telles que la contrainte, l'épaisseur et la densité de défauts influencent largement les propriétés optoélectroniques. Puisque le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ possède un plus grand paramètre de maille que le Ge, l'utilisation de ce dernier comme substrat induit une contrainte compressive dans la couche de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Lorsqu'une certaine épaisseur critique est atteinte, la contrainte est relâchée par la formation de défauts dans le cristal, et la couche est alors dite relaxée. Cependant, si la couche n'atteint pas cette épaisseur critique, la couche est en contrainte compressive et elle est alors dite pseudomorphique pour son paramètre de maille similaire au substrat. Chacune de ces configurations possède ses avantages et ses désavantages. Pour la couche pseudomorphique, le principal désavantage est la contrainte compressive. Celle-ci augmente l'énergie de la bande interdite du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ [6, 29, 30] et limite l'incorporation de Sn [18, 31, 32], réduisant ainsi l'effet escompté de l'utilisation de cet alliage. De plus, l'épaisseur d'une couche pseudomorphique est contrainte à rester inférieure à l'épaisseur critique, ce qui limite l'absorption du matériau. En contrepartie, une couche

pseudomorphique a le potentiel de fournir une cristallinité supérieure en évitant la formation de défauts. À l’opposé, pour la couche relaxée, le principal désavantage est la formation de défauts à l’interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$, qui ont le potentiel de se propager dans la couche supérieure et de réduire la qualité cristalline [31]. Cependant, si les défauts sont restreints à l’interface, la couche supérieure peut également posséder une bonne cristallinité, en plus de profiter d’une épaisseur supérieure, ce qui est recherché pour augmenter la responsivité des PDs. Le principal avantage d’une couche relaxée se trouve dans une incorporation accrue de Sn sans nécessiter une diminution de la température de croissance, ce qui permet d’augmenter le budget thermique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ tout en exploitant pleinement le gain potentiel en termes de longueur d’onde de coupure. Ainsi, l’optimisation des performances d’un PD reste ambiguë concernant l’utilisation d’une couche pseudomorphique ou relaxée. Il est nécessaire de fournir plus d’informations sur les propriétés optoélectroniques en fonction de la microstructure du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn.

Finalement, une limitation significative du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est son faible budget thermique en raison de la solubilité de Sn limitée à < 1 at. % dans le Ge. Ainsi, pour les processus post-croissance et pour les alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ dont la concentration de Sn est supérieure à cette limite, il est nécessaire de développer des procédés hors équilibre afin d’éviter la ségrégation et la précipitation du Sn. Cette contrainte réduit considérablement la diversité des processus de post-croissance applicables. Dans cette optique, les recuits par laser ultrarapide seraient une solution à explorer [33].

1.2 Objectifs de recherche

Pour ce mémoire, les propriétés intrinsèques du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn seront investiguées afin de répondre aux défis énoncés dans la section précédente. Pour ce faire, deux objectifs principaux sont établis :

1. Analyser l’influence du type de conductivité intrinsèque du matériau sur ses propriétés optoélectroniques, en établissant pour la première fois une comparaison entre deux échantillons de conductivité intrinsèque opposée dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$.
2. Évaluer la performance des couches relaxées et sous contraintes pour la photodétection utilisant des alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basses concentrations de Sn, en prenant en compte l’impact sur la cristallinité, la formation de défauts et l’incorporation de Sn.

1.3 Plan du mémoire

Afin de répondre aux objectifs mentionnés ci-dessus, ce mémoire est structuré en cinq chapitres principaux.

Le chapitre 2 présente une revue de la littérature, divisée en deux sections principales. La section 2.1 porte sur le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, en détaillant ses propriétés optoélectroniques, les défis et stratégies liés à la croissance de cet alliage, et termine en effectuant une revue de l'utilisation du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à faible concentration de Sn ainsi que ses applications. La section 2.2 se concentre sur les défauts dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, en détaillant leurs mécanismes de formation et l'impact de leur activité électronique. Une revue de la littérature est également effectuée afin de recenser et de synthétiser les niveaux d'énergie associés aux défauts rapportés dans les différentes études portant sur $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Ensuite, le chapitre 3 décrit les différentes techniques employées pour réaliser la caractérisation optoélectronique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Pour suivre, le chapitre 4 permet de remplir les deux objectifs de ce mémoire. La section 4.1 présente les deux séries d'échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à faible concentration de Sn sélectionnées, en détaillant leurs caractéristiques microstructurales. La section 4.2 traite de la caractérisation optoélectronique des échantillons, en analysant l'impact de la conductivité intrinsèque et de la relaxation sur le matériau. Finalement, le chapitre 5 conclut ce mémoire et expose les perspectives futures associées à ce travail.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, un matériau métastable

Le Sn, élément du groupe IV situé sous le Ge, est classé comme semi-métal en raison du chevauchement de ses bandes de conduction et de valence au point Γ de la zone de Brillouin, entraînant une énergie de bande interdite négative de -0.41 eV [34], ce qui lui confère un comportement conducteur par la formation d'une bande partiellement remplie. Il possède une phase solide α -Sn ayant une structure diamant, similaire au Ge et au Si [35], ce qui le rend compatible avec ces derniers. Le Ge, quant à lui, possède une énergie de bande interdite indirecte de 0.66 eV ($1.879 \mu\text{m}$) et directe de 0.80 eV ($1.550 \mu\text{m}$) [2]. L'incorporation de Sn dans le Ge réduit la bande interdite de ce dernier, suscitant un intérêt particulier dans la communauté scientifique en raison de la possibilité de transition vers une bande interdite directe dans l'alliage $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, théorisée pour la première fois en 1982 [36]. Comme illustré à la figure 2.1, la transition s'explique par la diminution plus rapide du point Γ par rapport au point L sous l'effet de l'incorporation de Sn. Ce phénomène, combiné avec la faible différence de 140 meV entre les bandes interdites directe et indirecte du Ge, conduit à un point de transition qui marque le passage du matériau vers une bande interdite directe à environ 8 at. % de Sn [37].

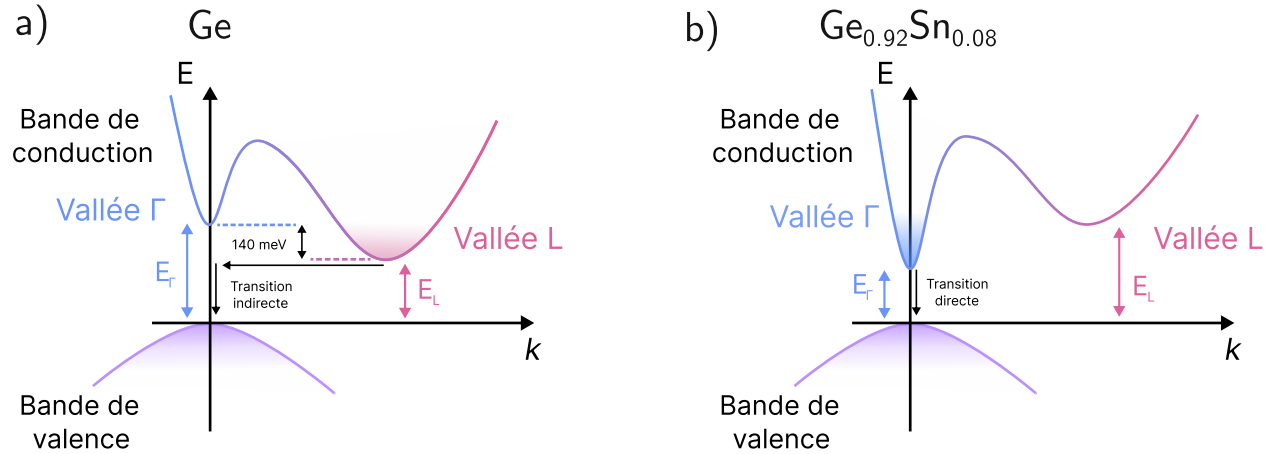


FIGURE 2.1 a) Structure de bande du Ge pur montrant les positions relatives de la vallée Γ et de la vallée L. b) Structure de bande du $\text{Ge}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}$ illustrant le point de transition entre les bandes de conduction directe et indirecte, indiquant le changement de nature du matériau vers une bande interdite directe.

Il est donc possible de moduler l'énergie de la bande interdite de l'alliage par un contrôle

précis de la concentration de Sn introduite. De plus, un second degré de liberté peut être obtenu en ajustant la structure de bande de l'alliage sous l'application de contraintes, où une tension (compression) réduit (élargit) l'énergie de la bande interdite [6,38]. L'obtention d'une bande interdite directe offre plusieurs avantages. Tout d'abord, elle entraîne un coefficient d'absorption plus élevé pour les PDs [39], une efficacité quantique d'émission supérieure pour les dispositifs émetteurs de lumière, tels que les lasers et les diodes électroluminescentes (DELs) [40], ainsi qu'une augmentation de la mobilité des trous par rapport au Ge pur [41], un atout important pour les transistors à effet de champ à structure métal-oxyde-semi-conducteur (MOSFETs) [6]. Ceci dit, même sans atteindre une bande interdite directe, l'incorporation de Sn dans le Ge présente un avantage considérable grâce à la réduction de l'énergie de la bande interdite, qui permet de prolonger la longueur d'onde de coupure du matériau [24] et d'améliorer sa réponse dans les longueurs d'onde de télécommunication [42].

Malgré les nombreux avantages de cet alliage, le principal enjeu du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ réside dans la solubilité de Sn limitée à < 1 at. % dans le Ge. Pour éviter la ségrégation et la précipitation de Sn [42], il est nécessaire d'adopter des procédés de croissance métastable à basse température.

Les deux techniques principalement utilisées sont l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) et la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cependant, malgré les avancées réalisées dans ces méthodes, la croissance épitaxiale du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ continue de présenter plusieurs défis. Les structures diamant de α -Sn, Si et Ge présentent des paramètres de maille respectifs de 5.431 Å, 5.658 Å et 6.489 Å [35], représentant des différences de 19.5 % entre le Sn et le Si, et de 14.7 % entre le Sn et le Ge. Par conséquent, l'alliage de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ possède un paramètre de maille supérieur au Ge et au Si, avec un écart plus important avec le Si. Cette disparité peut induire des défauts pouvant se propager dans le matériau et altérer ses propriétés électroniques [32], comme détaillé en section 2.2.

Pour intégrer le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sur le Si, une couche tampon de Ge, aussi appelée substrat virtuel, est utilisée pour minimiser ces écarts, menant à une structure hétéroépitaxiale $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}/\text{Si}$, induisant une contrainte de compression biaxiale dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Cette compression contre-balance l'incorporation de Sn en élargissant la bande interdite du semi-conducteur, ce qui réduit la longueur d'onde de coupure et augmente la concentration de Sn nécessaire pour atteindre le point de transition [6,29,30]. De plus, la compression, avec la température, sont reconnues comme étant les paramètres limitant l'incorporation de Sn dans le Ge [18,31,32].

Pour contourner les effets négatifs de la compression, une méthode consiste à faire croître la couche épitaxiale au-dessus de son épaisseur critique [34]. À des teneurs élevées en Sn, des couches à gradient progressif sont utilisées, permettant, idéalement, une relaxation plastique à chaque interface du gradient par la formation d'une matrice de défauts Lomer. Ce mécanisme

limite la propagation des dislocations et favorise une couche supérieure de haute qualité cristalline [18,43]. Les mécanismes de formation des défauts et leurs impacts optoélectroniques seront examinés plus en détail dans la section 2.2.

Pour conclure, malgré les défis associés à la croissance du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, les efforts et la collaboration de la communauté scientifique ont permis de développer une grande variété de PDs [44–53] et d’émetteurs [20, 21, 37, 54–60], ouvrant ainsi la voie à l’intégration monolithique sur Si de dispositifs infrarouges.

2.1.1 Dispositifs à faible teneur en Sn et applications

Le développement des technologies dans la région spectrale du SWIR est d’une importance stratégique pour une large gamme d’applications, telles que la détection des gaz à effet de serre [51], les technologies LiDAR [5], l’information quantique [61] et la télécommunication par fibre optique à faible perte [62,63], pour ne citer que quelques exemples.

En contrepartie, le Ge possède une responsivité décroissante après $1.55\ \mu\text{m}$ due à son absorption qui devient indirecte jusqu’à sa longueur d’onde de coupure ($1.879\ \mu\text{m}$) [19]. Ainsi, bien que l’absorption soit possible jusqu’à $1.879\ \mu\text{m}$, elle est beaucoup moins efficace en raison de l’intervention d’un phonon pour une transition indirecte. Pour étendre la longueur d’onde de coupure du Ge, une stratégie est de le soumettre à une contrainte en tension. Cependant, cette solution augmente la complexité de la fabrication des dispositifs [64]. De plus, les matériaux alternatifs du groupe III-V sont coûteux et leur intégration sur le Si demeure difficile [6, 7]. Une alternative à ces approches pour utiliser la région spectrale du SWIR est l’incorporation d’une faible concentration de Sn dans le Ge. Pour des concentrations se situant entre 2 – 3 at. % de Sn, il est possible de couvrir l’ensemble des bandes de télécommunication, de la bande O à la bande U [19]. L’utilisation d’une faible concentration de Sn facilite la transition commerciale des technologies tout en offrant des avantages considérables pour ce qui est de la qualité du matériau. L’utilisation du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à faible teneur en Sn constitue une stratégie optimale pour les applications dans le SWIR.

En effet, une réduction de Sn entraîne une diminution de la différence de réseau avec le Ge, ce qui réduit la densité des dislocations générées lors de la relaxation, favorisant ainsi une qualité cristalline supérieure [21,65]. De plus, puisque la relaxation plastique se produit à des épaisseurs plus élevées [66], ceci permet la croissance d’une couche pseudomorphique plus épaisse, tout en limitant la génération de dislocations à l’interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ et leur propagation, et ainsi de profiter d’une augmentation de la réponse des PDs [23] sans réduction de la performance par une présence accrue de défauts. De plus, la croissance épitaxiale se fait à une température plus élevée pour des alliages à faible teneur en Sn, ce qui réduit la

formation de défauts ponctuels [22] tout en augmentant le budget thermique. En effet, la température critique de ségrégation dépend fortement de la contrainte et de la concentration de Sn dans l'alliage [67], passant de 750 °C pour 2 at. % de Sn [6] à 600 °C pour 6 at. %, et réduisant davantage jusqu'à 400°C pour 9 at. % de Sn [68]. Ainsi, pour les processus de post-croissance, la température de croissance de l'alliage constitue une limite supérieure déterminante [33, 34].

Mathews et al. [19] ont réalisé le premier PD à basse concentration de Sn en 2009 afin de prolonger la longueur d'onde de coupure du Ge au-dessus de 1.55 μm . Par la suite, une multitude de dispositifs novateurs ont été fabriqués à partir de basses concentrations de Sn. Une stratégie consiste à utiliser des alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn, d'appliquer une contrainte en tension et, ainsi, de passer à une bande interdite directe à des concentrations beaucoup plus basses de Sn [69]. Par exemple, le premier laser à injection optique en régime continu a été démontré à partir d'un alliage de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de seulement 5.4 at. % de Sn de nature directe, effectivement rendu possible par la conversion de sa faible contrainte en compression en contrainte en tension par l'utilisation d'un stresseur SiN_x [21]. Ainsi, grâce à une ingénierie de la contrainte, il est possible de profiter de la qualité supérieure du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à faible teneur en Sn, tout en bénéficiant des avantages associés à une bande interdite directe.

Le principal avantage de l'utilisation d'un alliage à basse teneur en Sn réside dans les applications nécessitant des PDs ultra-précis pour des longueurs d'onde de la télécommunication, tels que les APDs et les SPADs. Au cours des dernières années, plusieurs APDs ont été réalisés avec des alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ intégrés sur le Si, tous à basse concentration de Sn ($x < 10$ at. %) [64, 70–73]. Pour ces dispositifs, une concentration élevée de Sn implique une couche tampon relaxée plus épaisse pour préserver la qualité de la couche de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, entraîne une augmentation du bruit causé par une présence accrue de défauts et complique le contrôle du dopage non intentionnel, ce qui perturbe la distribution du champ électrique dans la région de multiplication et d'absorption [29].

Finalement, quelques travaux ont proposé et simulé des SPADs intégrant un absorbeur de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ afin d'étendre la longueur d'onde d'opération de ces dispositifs [11, 74]. Cependant, la fabrication d'un SPAD reste à réaliser et la présence de défauts dans le matériau impacte fortement leurs performances [34] et rend l'utilisation de l'alliage de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ difficile. La qualité du matériau d'absorption et de l'interface avec la couche de multiplication est cruciale pour garantir que les porteurs de charge atteignent la zone de multiplication sans être capturés par des états liés aux défauts dans la bande interdite. De plus, la présence de défauts à l'interface augmente la probabilité d'une avalanche initiée par la génération de porteurs sans

absorption de photon [5], connu sous le nom de pulse sombre, constituant un faux signal et empêchant la détection d'un photon durant cette avalanche. Également, un délai minimal entre deux avalanches, appelé temps mort, est nécessaire pour permettre la relaxation des états pièges et éviter qu'ils ne déclenchent une nouvelle avalanche immédiatement après la précédente, un phénomène désigné sous le terme de *afterpulsing* [75]. Ce dernier pose une limite considérable sur la vitesse d'opération de ces dispositifs si la densité de défauts est élevée. Par conséquent, ces dispositifs nécessitent une qualité cristalline de haut niveau, et les alliages à faible concentration de Sn sont très prometteurs pour satisfaire aux exigences de performance.

Ainsi, pour les avantages que procurent les alliages à faible concentration de Sn, les échantillons analysés seront restreints à des concentrations < 5 at. % afin d'étudier leurs propriétés optoélectroniques et l'impact des défauts dans les alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. De plus, un échantillon complètement relaxé et un échantillon en contrainte de compression seront étudiés afin d'évaluer l'impact de la relaxation sur les propriétés électriques du matériau à basse concentration de Sn, et de déterminer laquelle, entre une couche sous contrainte ou relaxée, procure la meilleure performance pour des applications de photodétection.

2.2 Les défauts dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

Les cristaux se caractérisent par un arrangement périodique et hautement structuré d'atomes, formant une maille cristalline. Cependant, en réalité, des défauts se forment lors de la croissance et ceux-ci perturbent la périodicité du cristal, ce qui peut introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite des semi-conducteurs. Ceci vient ainsi altérer la conductivité du matériel en créant des centres de recombinaison et de génération (GR), des pièges à électrons-trous, et du dopage non intentionnel [76]. Comme mentionnée, le principal défi du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ réside dans sa croissance cristalline de haute qualité, signifiant qu'une densité élevée de défaut est souvent présente. Cependant, la caractérisation et la compréhension de l'impact optoélectronique de défauts spécifiques dans cet alliage restent limitées et mal maîtrisées en raison du développement encore récent de ce champ de recherche.

Dans cette section, un rappel des différents types de défauts sera effectué, suivi d'une analyse des principaux mécanismes de formation lors de la croissance épitaxiale du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. L'activité électrique des défauts et leur impact sur la conductivité seront ensuite explorés, avant de conclure par une revue de la littérature actuelle sur la compréhension de la formation des niveaux d'énergie associés dans la bande interdite.

2.2.1 Les types de défauts

Les défauts les plus importants dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sont les défauts ponctuels et les défauts linéaires, en raison de leur plus faible énergie de formation comparativement aux défauts tridimensionnels, ce qui les rend plus abondants dans le matériau. Les défauts ponctuels sont ceux dont la taille est de l'ordre des dimensions interatomiques. Ils comprennent les défauts substitutionnels (1), les défauts interstitiels (2) et les lacunes (3), illustrés à la figure 2.2.

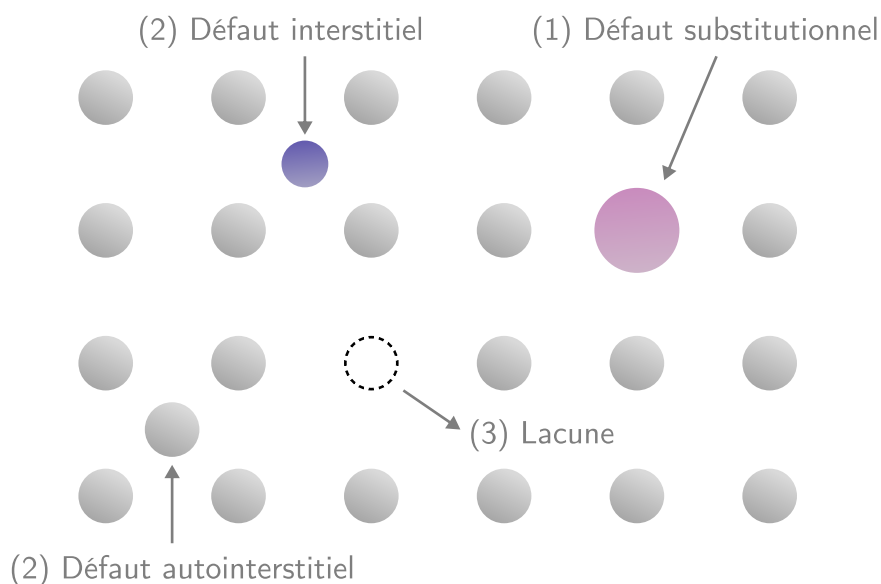


FIGURE 2.2 Schéma des différents types de défauts ponctuels principaux dans un cristal : (1) défaut substitutionnel, où un atome du réseau est remplacé par une impureté, (2) défaut interstitiel, où un atome supplémentaire occupe une position entre les nœuds du réseau, et (3) lacune, qui correspond à l'absence d'un atome dans le réseau.

Les défauts substitutionnels (1) correspondent à des impuretés qui remplacent un atome hôte sur un nœud du réseau cristallin. Ensuite, les défauts interstitiels (2) sont des atomes qui s'insèrent entre les nœuds de la maille. Ils peuvent être des impuretés ou des atomes hôtes (autointerstitiels). Ainsi, les défauts substitutionnels et interstitiels résultent de l'introduction d'espèces étrangères au semi-conducteur, de façon volontaire ou involontaire, les rendant extrinsèques au matériau. Leur introduction peut être limitée en contrôlant les sources de contamination lors de la croissance épitaxiale, soit en ayant une chambre très propre, en nettoyant les surfaces, en s'assurant d'utiliser un substrat très pur, etc.

Finalement, la lacune (3) est l'absence d'un atome hôte sur un nœud du réseau. Ces défauts sont présents de manière intrinsèque dans le réseau. En effet, il existe une compétition entre l'énergie requise pour la formation des lacunes et l'augmentation de l'entropie du cristal générée par le désordre qu'elles engendrent, afin de minimiser l'énergie libre de Gibbs. Par

conséquent, une certaine concentration de lacunes est imposée thermodynamiquement. Ainsi, même dans des conditions de croissance idéales, une densité volumique minimale de lacunes sera toujours présente dans le cristal [77]. En plus de cette densité minimale, la formation des lacunes peut être amplifiée par une croissance épitaxiale hors équilibre à basse température pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ [7, 25, 26], ainsi que par de multiples phénomènes dans le cristal tels que les interactions entre les dislocations et leurs déplacements [6, 78, 79].

Un autre type de défauts fréquemment observés dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sont les défauts linéaires, soit les dislocations. Contrairement aux défauts ponctuels, ceux-ci se forment exclusivement lors de la croissance ou de la déformation des cristaux, puisque leur énergie de formation est élevée [1]. Ces défauts sont définis par deux vecteurs importants : le vecteur unitaire $\vec{l}$, orienté dans la direction de la ligne de la dislocation, et le vecteur de Burgers $\vec{b}$. Ce dernier est défini comme le vecteur nécessaire pour fermer un circuit rectangulaire autour d'une dislocation dans le réseau du cristal. La direction de ce vecteur correspond au plan de glissement de la dislocation, et son amplitude à l'ampleur de la déformation du cristal. Dans un cristal parfait, le vecteur de Burgers est nul et le circuit se referme sur lui-même. Le type de dislocation est défini par l'angle entre les vecteurs $\vec{l}$ et $\vec{b}$, permettant de distinguer trois catégories de dislocations : la dislocation coin, la dislocation vis et la dislocation mixte.

- La dislocation coin se caractérise par une ligne où se termine un demi-plan atomique dans le réseau cristallin [80]. La ligne de dislocation $\vec{l}$ est tangente au bord de ce demi-plan et orthogonale au vecteur de Burgers $\vec{b}$, d'où l'appellation de dislocation 90° . Ces dislocations sont créées en appliquant une force de cisaillement perpendiculaire à la dislocation. Cela se produit, par exemple, lors de la croissance épitaxiale d'un matériau ayant un paramètre de maille différent de celui de son substrat. Les atomes subiront une force en compression ou en tension perpendiculaire à la direction de la croissance. Pour soulager le champ de contrainte lié à cette différence de réseau, un demi-plan atomique peut se former à l'interface et laisser une ligne d'atomes possédant des liaisons pendantes. Ces types de dislocations comportent aussi les dislocations Lomer, qui sont les plus efficaces pour soulager le champ de contrainte produit par une différence de réseau entre deux matériaux [1, 32].
- La dislocation vis est plutôt définie par une ligne de dislocation $\vec{l}$ parallèle au plan de glissement $\vec{b}$. Un circuit rectangulaire fermé autour de la dislocation aura son point d'arrivée décalé par rapport au point de départ, se retrouvant directement en dessous ou au-dessus de celui-ci, à l'image du déplacement le long du filetage d'une vis.
- La dislocation mixte est une combinaison entre la dislocation coin et la dislocation vis. L'angle entre le vecteur de Burgers $\vec{b}$ et le vecteur unitaire $\vec{l}$ prend donc une valeur intermédiaire entre 0° et 90° . Les dislocations mixtes sont souvent définies par cet angle,

comme par exemple les dislocation mixtes 60° qui sont retrouvées en grand nombre dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ [31].

2.2.2 Relaxation et formation des défauts dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

La formation des défauts est un phénomène complexe, influencé par de nombreuses variables, tels les écarts de réseau entre les couches, les méthodes et paramètres de croissance [66], ainsi que les multiples interactions entre les défauts [32]. Plusieurs travaux ont étudié les mécanismes de formation des défauts liés à la relaxation lors de la croissance épitaxiale du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sur Ge [31, 32, 66], où le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ possède un paramètre de maille supérieur au Ge, comme illustré à la figure 2.3a). Deux régimes de croissance influençant la formation de défauts ont été identifiés, illustré à la figure 2.3 b) et c) [31].

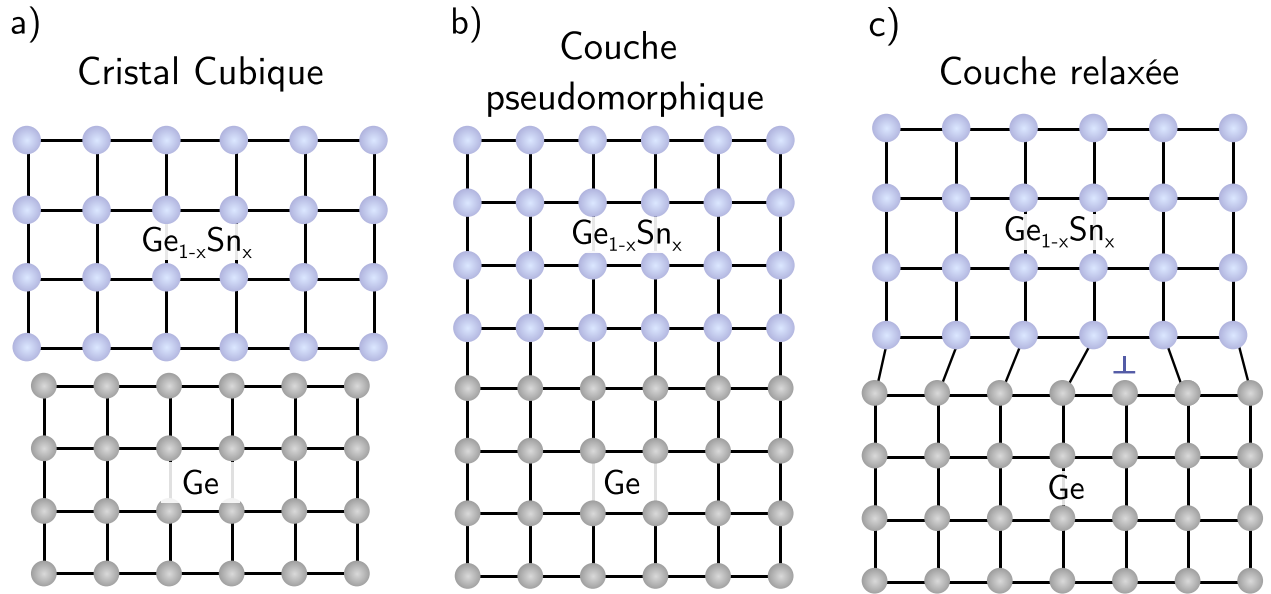


FIGURE 2.3 a) Représentation de la structure cubique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ et du Ge soulignant leur différence de paramètre de maille. b) Représentation de la croissance pseudomorphique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, c) suivie de sa relaxation par l'introduction de défauts de mésadaptation.

Le premier régime correspond à une croissance où les atomes déposés suivent la structure cristalline du substrat, comme illustré à la figure 2.3b). Puisque la maille imite faussement (pseudo) la forme (morph-) du substrat, la couche est qualifiée de pseudomorphique. À ce moment, la différence de réseau est compensée par une contrainte élastique en compression de longue portée qui induit une déformation tétragonale de la maille [81] et les deux réseaux semblent s'accorder. Dans ce régime, l'interface reste cohérente et la couche épitaxiale de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ présente généralement peu de défauts, à l'exception de ceux provenant du substrat

qui s'y propage [31]. Cependant, cette croissance pseudomorphique n'est maintenue que pour des épaisseurs inférieures à une épaisseur critique, où l'énergie associée à la contrainte élastique dans le réseau est inférieure à l'énergie nécessaire pour la formation de défauts [65, 79].

Pour déterminer cette épaisseur critique, deux modèles principaux ont été développés, soit le modèle Matthews et Blakeslee (MB) et le modèle de People et Bean (PB). Leur prédiction respective peut être observée à la figure 2.4 pour différentes compositions d'alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$.

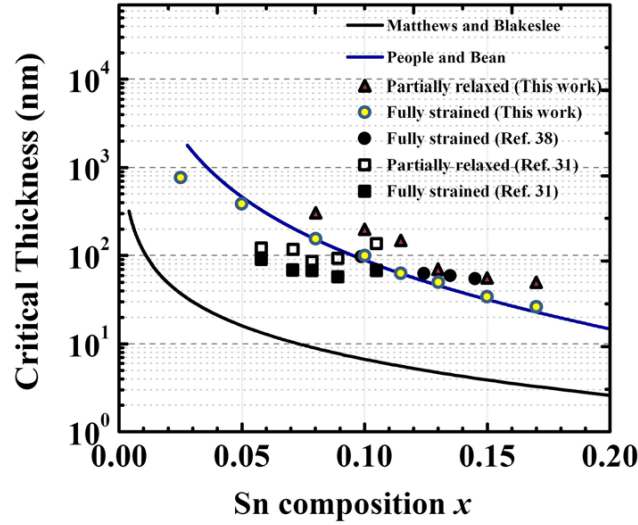


FIGURE 2.4 Prédiction du modèle de PB et MB pour l'épaisseur critique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ où $x \leq 0.17$ % et comparaison avec différentes valeurs expérimentales [66]. © 2015 par AIP Publishing. Reproduit avec permission.

Le modèle développé par Matthews et Blakeslee [82] stipule que, pour un matériau ayant au préalable des dislocations, l'épaisseur critique est atteinte lorsque la tension interne de la dislocation égale la tension exercée sur celle-ci par la contrainte du réseau. À ce moment, les dislocations commencent à se propager dans les couches supérieures du substrat. Le deuxième modèle théorique développé par People et Bean [83] propose que, pour un matériau initialement sans défaut, l'épaisseur critique est atteinte lorsque la densité d'énergie surfacique d'une dislocation isolée égale celle liée à la contrainte élastique dans le réseau. Sachant que cette épaisseur critique dépend de la méthode de croissance et de la qualité des substrats utilisés, il est difficile d'établir une valeur précise pour les différentes compositions d'alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Cependant, lors de la croissance épitaxiale de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sur Ge, où peu de dislocations existent initialement dans le substrat, les données expérimentales rapportées par plusieurs études ont démontré une tendance similaire au modèle de People et Bean [31, 32, 66] plutôt qu'au modèle de Matthews et Blakeslee, comme il peut être observé à la figure 2.4.

Le deuxième régime de croissance se situe lorsque l'épaisseur de la couche déposée dépasse l'épaisseur critique. À ce moment, il devient énergétiquement favorable de créer des défauts de mésadaptation à l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ afin de relâcher la contrainte à l'intérieur du réseau, comme illustré à la figure 2.3c) où une dislocation de Lomer peut être observée. Seule la composante coin d'une dislocation permet de relaxer la contrainte, ce qui rend les dislocations de type Lomer les plus efficaces pour la relaxation du matériau [1]. Cependant, dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, les dislocations mixtes 60° sont les plus abondantes et les premières à se former en raison de leur grande mobilité et de leur énergie de nucléation plus faible comparativement aux dislocations Lomer [31,32,66,84]. En effet, les dislocations 60° ont un vecteur de Burgers orienté dans la famille de direction $\langle 110 \rangle$, avec un plan de glissement dans la famille $\{111\}$, qui sont respectivement les directions et les plans de plus haute densité atomique dans le cristal de structure cubique à faces centrées (c.f.c) [85]. Sachant que l'énergie élastique des dislocations peut être approximée comme proportionnelle à b^2 [1], le vecteur de Burgers au carré, les dislocations mixtes 60° ont une énergie de formation plus faible. De plus, le plan de glissement (111) permet un déplacement par commutation des liaisons atomiques, contrairement aux dislocations de type Lomer où la diffusion d'un atome complet est nécessaire, ce qui les rend beaucoup moins mobiles [84].

Toutefois, il a été observé que les dislocations 60° contribuent à la relaxation pour des épaisseurs près de l'épaisseur critique, mais qu'une relaxation complète de la couche se produit pour des épaisseurs plus importantes, où la densité énergétique surfacique de contrainte élevée permet aux dislocations 60° de se multiplier, de glisser et de se recombinaison ou se dissocier à travers divers processus pour former les dislocations de Lomer [31,32]. Un processus commun de formation est la combinaison de deux dislocations mixtes 60° qui glissent sur leur plan respectif pour se recombinaison à l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ sur le plan (100) [31,32]. Selon la règle de Frank [1], cette réaction est favorisée lorsque la somme des carrés des vecteurs de Burgers des dislocations résultantes est inférieure à celle des dislocations initiales, permettant de réduire l'énergie totale associée aux dislocations. Dans le cas idéal, la majorité des dislocations 60° se termine à l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ où une matrice de défauts Lomer se forme, favorisant ainsi les défauts sessiles et restreignant la formation de dislocations traversantes causées par la propagation des dislocations 60° dans la structure [18,30,32].

Ce processus de relaxation peut induire plusieurs effets sur la couche épitaxiale de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Tout d'abord, la relaxation facilite une incorporation accrue de Sn dans le réseau cristallin et constitue une stratégie pour augmenter l'incorporation de Sn [31,32,34,43,86]. En effet, elle entraîne une augmentation du paramètre de maille, permettant ainsi l'incorporation d'un plus grand nombre d'atomes de Sn, qui possède un rayon covalent supérieur de 14.7 % à celui du Ge [87]. De plus, une couche dépassant l'épaisseur critique peut permettre de

réduire la densité de dislocation dans la partie supérieure, générant une couche de plus haute cristallinité [6].

Cependant, la présence accrue de dislocations à la suite de la relaxation peut avoir un impact néfaste sur le comportement électrique du matériau par la génération d'états dans la bande interdite du semi-conducteur. En effet, les dislocations peuvent posséder des liaisons pendantes dans le cœur du défaut et, par conséquent, contribuer à l'activité électrique [1, 79]. De plus, le mouvement des dislocations, facilités par les défauts ponctuels existants, contribue également à la génération de nouveaux défauts ponctuels qui peuvent être électriquement actifs [26, 78, 79]. L'impact de cette activité électrique est traité dans la prochaine section.

2.2.3 Activité électrique des défauts dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

Les défauts, tels que les dislocations et les défauts ponctuels présentés dans les sections précédentes, introduisent généralement des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Le phénomène à l'origine de ces niveaux varie selon le type de défaut. Pour commencer, les mécanismes responsables de la formation de ces niveaux d'énergie seront explorés, pour ensuite discuter de leur impact sur le comportement électrique du matériau. Par la suite, une revue des connaissances actuelles concernant les niveaux d'énergie liés aux défauts dans le Ge et le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sera présentée.

Origine de l'activité électrique

Pour commencer, trois causes principales peuvent expliquer l'activité électrique des dislocations [79] :

- **Présence de liaisons pendantes :** La première concerne la présence de liaisons pendantes pour les dislocations possédant une composante coin [1, 79], associée au demi-plan atomique mentionné dans la section 2.2.1. Le Ge et le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ possèdent une structure diamant, dans laquelle chaque atome est entouré de quatre autres atomes selon une configuration tétraédrique, avec des liaisons formées par des orbitales hybrides sp^3 . L'énergie des électrons sur ces orbitales est quadruplement dégénérée. Une liaison pendante apparaît lorsqu'un atome de Ge ou de Sn possède trois coordinations au lieu de quatre, laissant une liaison non satisfaite. Cette liaison pendante peut adopter théoriquement trois états de charge : positif (aucun électron sur la liaison pendante), neutre (un électron) ou négatif (deux électrons) [88]. Dans le cas du Ge, des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) réalisés par Weber et al. [88, 89] ont montré que la liaison pendante se comporte comme un état accepteur toujours négativement chargé. Sur la ligne de dislocation, les multiples liaisons pen-

dantes interagissent entre elles, formant ainsi une bande d'énergie plutôt qu'un niveau discret [76]. La présence de dislocations peut donc induire des bandes d'énergie, avec un comportement accepteur par la nature des liaisons pendantes [79]. Ce mécanisme ne s'applique pas aux dislocations vis, qui ne possèdent pas de liaison pendante.

- **Champ de contrainte** : Par la suite, la deuxième cause de l'activité électrique des dislocations peut être attribuée au champ de contrainte qu'elles génèrent, perturbant légèrement la périodicité du cristal et modifiant ainsi les extrémités de la bande interdite. Par exemple, les niveaux d'énergie liés aux dislocations propres sont généralement peu profonds, ayant un aspect de capture de porteur de charge.
- **Décoration par des défauts ponctuels** : La troisième cause d'activité électrique est liée aux dislocations décorées par la présence de défauts ponctuels, potentiellement des lacunes. Ceux-ci génèrent des états profonds au milieu de la bande interdite avec un caractère accepteur dans le Ge [76, 90].

Finalement, la lacune est un défaut ponctuel important dans le Ge et dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, en raison des conditions de croissance à basse température et de leur génération lors de la relaxation par le mouvement des dislocations, comme mentionné dans la section 2.2.2. L'activité électrique de ce type de défaut résulte de quatre liaisons pendantes générées par l'absence d'un atome. Weber et al. [88, 89] ont identifié cinq états de charge pour une lacune (+2, +1, 0, -1, -2), l'état neutre correspondant à la situation où chaque liaison pendante est occupée par un électron. Les transitions entre ces états se situent dans la bande interdite, signifiant que leur présence dépend du niveau de Fermi dans le matériau. L'état de plus haute énergie, soit l'état doublement négatif (-2), est favorisé lorsque le niveau de Fermi est supérieur à 0.38 eV au-dessus de la bande de valence. Les calculs DFT utilisés pour déterminer ces niveaux d'énergie sont élaborés et n'ont pas été réalisés pour des complexes de lacunes ou pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Cependant, ces conclusions seront tout de même considérées valides pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn étudié dans le présent travail.

Interaction des défauts avec les porteurs de charge

Ensuite, comme mentionné au début de cette section, les défauts créent une perturbation de la périodicité du cristal, provoquant une déformation de la structure de bande du semi-conducteur. Lorsque les propriétés électroniques du défaut sont similaires à celles des atomes du réseau, la déformation de la structure de bande est souvent légère. Ceci conduit à la formation de niveaux peu profonds dans la bande interdite, comme pour les dislocations dont l'activité électrique est causée par un champ de contrainte. À l'opposé, si la configuration électronique du défaut diffère fortement des atomes du semi-conducteur, il créera une grande

perturbation dans la structure de bande et des niveaux d'énergie profonds dans la bande interdite seront générés [76]. C'est par exemple le cas pour les lacunes, où la configuration électronique du site est grandement modifiée par l'absence d'un atome.

De plus, selon la position des niveaux d'énergie des défauts dans la bande interdite, ces derniers peuvent agir comme centre de GR, ou comme pièges pour les charges libres, comme illustré à la figure 2.5.

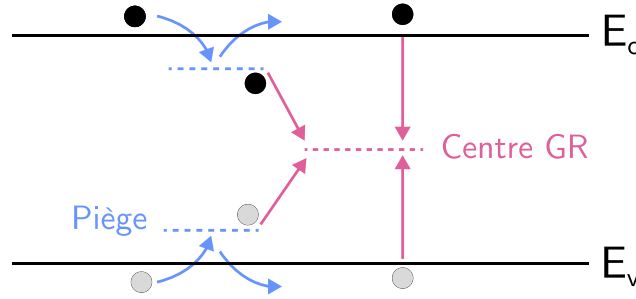


FIGURE 2.5 Position des niveaux d'énergie de défauts agissant comme pièges ou comme centres de GR, illustrant les mécanismes de capture et de GR des porteurs de charge.

Les défauts peu profonds ont généralement pour action de piéger temporairement les porteurs de charge, ayant une plus grande probabilité de capturer les trous (électrons) si le niveau est près de la bande de valence (conduction). La faible probabilité de capturer le porteur opposé explique pourquoi ces niveaux n'agissent pas comme centre de GR. Ce phénomène complique le contrôle de la densité des porteurs de charge dans le semi-conducteur [25]. Par exemple, ces défauts ont un impact critique sur le fonctionnement des SPADs, responsables des effets de *afterpulsing* et limitant ainsi la vitesse de ces dispositifs, comme mentionné à la section 2.1.1.

Les défauts profonds agissent comme centres de GR thermiques via le mécanisme de Shockley-Read-Hall (SRH). Ceci réduit le temps de vie des porteurs de charge par la recombinaison SRH et augmente le courant sombre dans les dispositifs par la génération SRH [7, 25, 80, 91]. Ceci a donc un impact important sur l'efficacité des dispositifs émetteurs de lumière et sur la détectivité des PDs [30, 34, 78].

Finalement, le taux de GR est plus élevé pour une bande interdite étroite et lorsqu'un nombre élevé de défauts sont présents dans le semi-conducteur. En effet, les porteurs capturés par les niveaux peu profonds peuvent se recombiner plus facilement dans le centre de GR en raison de la réduction de l'énergie requise pour atteindre le centre de GR. Ce phénomène est également illustré à la figure 2.5.

Finalement, l'ionisation des défauts introduit des porteurs libres dans le semi-conducteur, apportant un dopage non intentionnel. En effet, une lacune doublement négative génère un trou dans la bande de valence, augmentant ainsi la concentration de trous libres et contribuant à une conductivité de type p. Inversement, lorsque la lacune est positive, elle émet un électron dans la bande de conduction et agit comme donneur, favorisant une conductivité de type n.

Niveaux d'énergie liés aux défauts dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ et le Ge

Les couches épitaxiales de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ présentent généralement une conductivité intrinsèque de type p élevée, avec une densité de porteurs dépendante de la teneur en Sn [92], de l'ordre de 10^{16} à 10^{17} cm^{-3} [23,24,78,93–95]. Les défauts ponctuels et les dislocations sont présumés être la source de ce dopage non intentionnel. Toutefois, la nature exacte de ces états accepteurs reste une question ouverte pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Dans cette optique, plusieurs type de défauts ont été identifiés comme ayant un comportement accepteur dans le Ge et le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, des études antérieures utilisant la spectroscopie d'annihilation de positrons (PAS) [26], la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) [25] et l'analyse d'Arrhenius de la conductance [93] ont suggéré que la présence de dilacunes chargées négativement à température ambiante, avec des états accepteurs simples et doubles situés au milieu de la bande interdite [96], contribuerait à la conductivité de type p observée. Quelques travaux expérimentaux ont également tenté d'attribuer un niveau d'énergie spécifique à ces dilacunes dans le Ge et le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Premièrement, pour le Ge, des variations existent dans les valeurs rapportées [97]. Petersen et al. [96] ont identifié un niveau d'énergie à $E_V + 0.19 \text{ eV}$ pour la dilacune, alors que Fage-Pedersen et al. [97] ont associé à cette dernière un niveau de $E_V + 0.385 \text{ eV}$. Pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, Schulte-Braucks et al. [93] ont observé un niveau d'énergie identique à celui rapporté par Fage-Pedersen et al. [97] pour diverses concentrations de Sn ($x < 12.5 \text{ at. } \%$), qu'ils ont également lié à la dilacune. De plus, Takeuchi et al. [25] ont identifié un niveau à $E_C - 0.23 \text{ eV}$, correspondant à $E_V + 0.38 \text{ eV}$, pour un échantillon de $\text{Ge}_{0.968}\text{Sn}_{0.032}$, l'attribuant cependant soit aux dilacunes, soit aux complexes lacune-oxygène, soit à un défaut relié au Sn. Sachant que le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est fréquemment comparé aux valeurs du Ge pour en tirer une conclusion, les divergences dans les valeurs rapportées compliquent davantage l'attribution des niveaux d'énergie à un type spécifique de défaut. En résumé, les défauts associés aux dilacunes sont rapportés comme des défauts profonds avec un comportement accepteur, ce qui concorde avec les calculs DFT de Weber et al. [89], mentionnés plus haut pour la lacune.

Pour suivre, des états accepteur et donneur ont été observés pour les dislocations. Des travaux sur le Ge ultra-pur (HP-Ge) ont été réalisés pour déterminer le niveau d'énergie de certains

types de dislocation précise. Pour ce faire, une déformation plastique est appliquée après croissance afin d'induire le type de dislocation voulu.

Pour une déformation induisant une majorité de dislocations 90° ou 60° , un état accepteur avec une bande d'énergie de largeur de 0.2 eV [98] et une neutralité à $E_V + 0.09$ eV a été observée [99]. En observant la concentration de charges libres en fonction de la température, il a été constaté que la densité de trous dépassait celle des dopants accepteurs à température ambiante, suggérant que ces dislocations génèrent des porteurs de type p dans le Ge. Cependant, à basse température, une compensation de la concentration de dopant accepteur est observée, suggérant un comportement de type n avec capture des trous libres [79].

Ensuite, pour une déformation induisant une majorité de dislocations vis, deux nouveaux niveaux ont été observés : un niveau accepteur, rempli à température ambiante et situé près de la bande de valence, avec une limite supérieure à $E_V + 0.035$ eV, présentant également un comportement de type n avec capture de trous libres à basse température dans le p-Ge ; et un niveau vide, à $E_V + 0.59$ eV, près de la bande de conduction et agissant comme un piège à électrons dans le n-Ge à basse température [100].

Pour les dislocations formées durant la croissance d'un échantillon de HP-Ge plutôt que par une déformation post-croissance, Simoen et al. [101] ont identifié deux niveaux continus de type accepteur, à $E_V + 0.025$ eV et $E_V + 0.1$ eV, qu'ils ont respectivement attribués au champ de contrainte des dislocations et au niveau neutre des dislocations 90° ou 60° mentionné précédemment. Ils ont également identifié un niveau à $E_C - 0.09$ eV qu'ils ont attribué au champ de contrainte des dislocations mixte 60° ou purement vis. Finalement, pour des dislocations formées durant la croissance d'un échantillon de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, Takeuchi et al. [25] ont associé des dislocations traversantes à des niveaux peu profonds inférieurs à $E_V + 0.05$ eV de type accepteur. Également, Gupta et al. [78] ont associé un état donneur aux dislocations propres 60° , autour de $E_V + 0.16$ eV à température ambiante.

Ainsi, comme mentionné plus haut, il peut être observé que les dislocations propres, qui sont des dislocations exemptes de défauts ponctuels, ont majoritairement été associées à la génération de défauts peu profonds de type accepteur, qui concordent avec l'impact du champ de contrainte sur les extrémités de la bande mentionné ci-dessus.

Cependant, lorsque les dislocations traversantes sont décorées par la présence de défauts ponctuels, possiblement des lacunes, ils génèrent des états profonds au milieu de la bande interdite avec un caractère accepteur [76, 90]. En effet, dans le Ge, Tezner et al. [102] et Gonzalez et al. [90] ont chacun associé un niveau profond de type accepteur, respectivement $E_V + 0.325$ eV et $E_C - 0.40$ eV, à des dislocations traversantes décorées par la présence de défauts ponctuels. Dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, Gupta et al. [103] ont associé un niveau profond

($E_V + 0.19$ eV) à des dislocations traversantes. Cependant, ce dernier n'a pas établi de lien avec la décoration de la dislocation par des défauts ponctuels.

En résumé, plusieurs niveaux d'énergie liés aux défauts ont été identifiés. Des états profonds, tous à comportement accepteur, ont été observés pour les dilacunes et les dislocations décorées par des défauts ponctuels. En revanche, pour les dislocations propres, des niveaux d'énergie peu profonds ont été identifiés. Bien que les états accepteurs soient prédominants, des états donneurs ont également été détectés.

Ces observations mettent en évidence la forte présence d'états accepteurs pour une grande diversité de défauts dans le Ge et le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Ainsi, plusieurs défauts peuvent contribuer à la conductivité de type p, ce qui explique que le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ présente souvent ce type de conductivité. Les défauts doivent introduire une densité d'états accepteurs supérieure à celle des états donneurs, la concentration de trous libres résultant de la différence entre les concentrations d'accepteurs et de donneurs ionisés.

Cependant, il est intéressant de remarquer que la conductivité de type n a été rapportée seulement deux fois, à notre connaissance, dans une étude concernant le SiGeSn [23] et une étude sur le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ dont la croissance a été réalisée par MBE [28]. Cette rareté est peu surprenante, considérant la prédominance des états accepteurs par rapport aux états donneurs dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ et le Ge. Pour obtenir un $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ présentant une conductivité non intentionnelle de type n, une densité d'états donneurs supérieure serait nécessaire dans le matériau.

Dans ce mémoire, une conductivité intrinsèque de type n est rapportée, et la caractérisation optoélectronique de cet échantillon est réalisée afin d'établir une base permettant à de futurs travaux de corrélérer leurs résultats. Ainsi, une analyse comparative sera effectuée entre le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type n et un échantillon typique de type p ayant des conditions de croissance quasi identiques, dans le but d'identifier l'impact du type de conductivité sur les propriétés optoélectroniques du matériau.

2.3 Conclusion

Dans la première section, les avantages de l'utilisation du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ont été présentés, particulièrement sa bande interdite modulable en fonction de la concentration de Sn et de la contrainte. Les défis de croissance associés ont également été abordés. Les bénéfices d'un alliage à faible concentration de Sn ont ensuite été détaillés, incluant une qualité supérieure du matériau pour des dispositifs électroniques plus performants et une plus grande facilité à exploiter le degré de liberté offert par l'ingénierie de la contrainte. Ces avantages ouvrent

la voie à la fabrication de dispositifs de haute sensibilité, tels que les SPADs et les APDs, pour les applications dans le SWIR. La deuxième section présente ensuite une revue de littérature détaillée sur les défauts, rappelant les différents types de défauts et leurs mécanismes de formation dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. L'impact des défauts sur l'activité électronique est ensuite exploré, suivi d'une revue de l'état de l'art des niveaux d'énergie des défauts et de leurs types de conductivité, mettant en évidence la prédominance des états accepteurs.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Dans cette section, les différentes procédures expérimentales et techniques de caractérisation utilisées pour accomplir l'analyse des propriétés du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sont présentées. Pour débiter, la section 3.1 décrit la croissance du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ par CVD, en présentant d'abord les étapes générales du processus, pour ensuite détailler la croissance spécifique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ utilisée pour ce mémoire. Ensuite, la section 3.2 présente les procédés de microfabrication adaptés au $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, utilisés pour la fabrication de dispositifs destinés à la caractérisation opto-électronique des échantillons. Pour suivre, les principales techniques de caractérisation sont présentées. À la section 3.3, la méthodologie pour les mesures de courant sombre est expliquée, qui permet d'obtenir une indication indirecte de la cristallinité du matériel ainsi que du type de conductivité. Ensuite, la section 3.4 détaille les mesures de capacité-tension (CV) qui permettent de déterminer la densité de charges résiduelles dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Finalement, la section 3.5 présente la caractérisation de la responsivité du matériau, afin d'évaluer sa capacité à convertir un signal optique en un signal électrique.

3.1 Croissance de l'alliage $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

La croissance épitaxiale permet le dépôt contrôlé de couches minces en adoptant l'orientation cristallographique du substrat, où l'homoépitaxie désigne le dépôt d'une couche de même nature que le substrat, par opposition à l'hétéroépitaxie qui implique des matériaux différents. Dans les débuts de la croissance du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, le MBE a été la méthode principale par faute de précurseurs disponibles pour le CVD [6]. Cependant, aujourd'hui, le CVD est favorisé en industrie pour son taux de croissance plus élevé [22], la disponibilité de précurseurs et l'uniformité de la déposition sur des tranches de grande surface [104].

Dans ce travail, les échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sont crûs par la méthode CVD, qui consiste à la réaction de composés chimiques en phase vapeur qui contiennent les éléments nécessaires à la formation de la couche mince [105]. Le processus de croissance CVD peut être divisé en plusieurs étapes, illustrées à la figure 3.1.

1. Premièrement, les gaz réactifs (précurseurs) sont transportés dans la chambre vers le substrat par la convection forcée résultant du débit d'un gaz inerte.
2. Deuxièmement, les gaz réactifs sont absorbés à la surface, où ils sont activés par l'apport d'énergie thermique du substrat, pour ensuite se dissocier.
3. Troisièmement, les adatoms (atomes adsorbés) diffusent vers des sites du réseau cris-

tallin en réagissant avec les atomes présents à la surface pour former une couche continue.

4. Finalement, il y a une désorption des produits de réaction qui sont transportés vers le conduit d'échappement et expulsés du système.

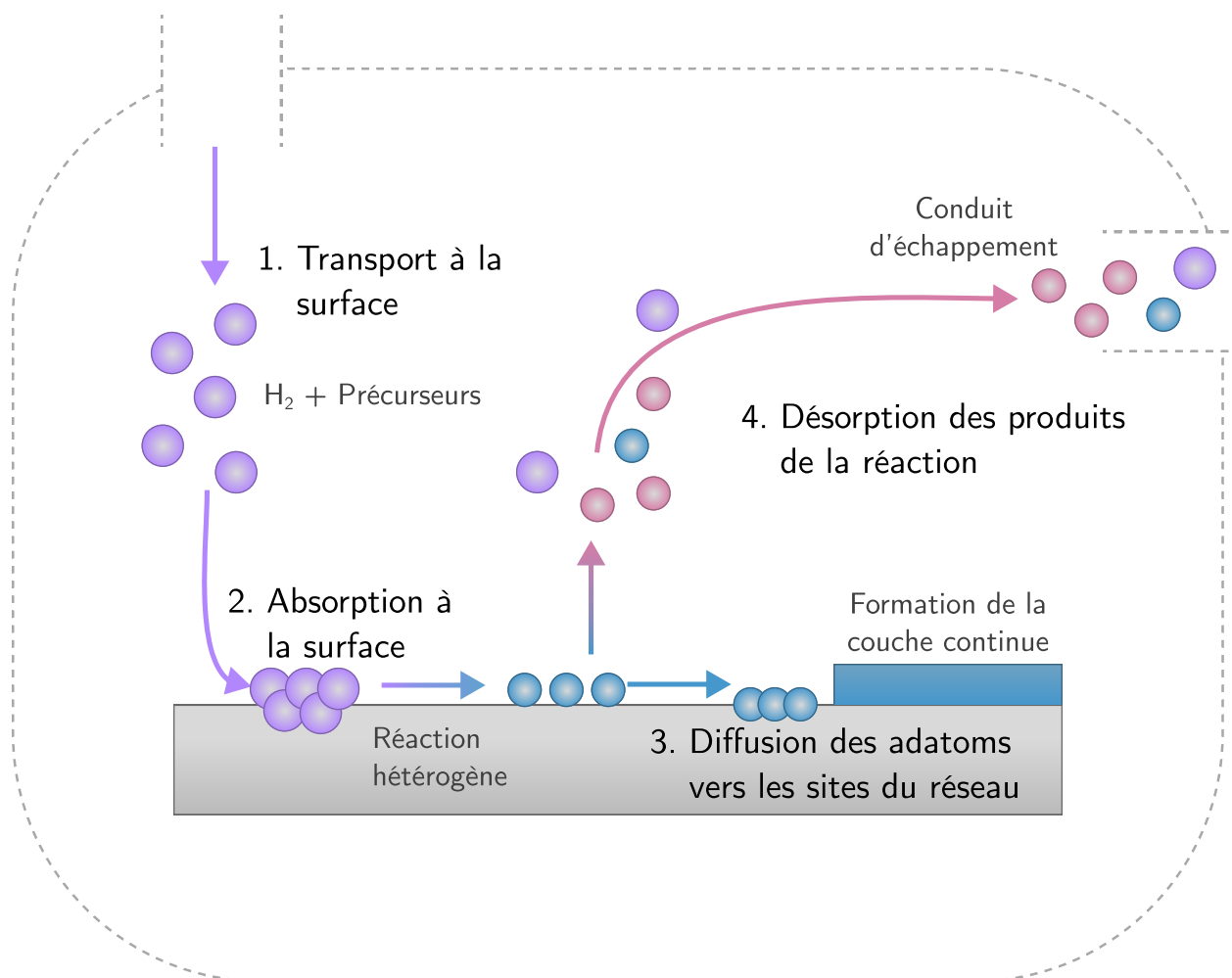


FIGURE 3.1 Illustration du processus de croissance épitaxiale par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Puisque le $Ge_{1-x}Sn_x$ est formé à une température relativement basse (300-420 °C), le taux de croissance n'est pas limité par le débit des précurseurs, mais plutôt par la cinétique des réactions de surface, qui sont contraintes par l'énergie thermique disponible [6]. La qualité de la surface de la couche déposée dépend donc directement du contrôle précis de la température. Pour obtenir des taux de croissance plus élevés, une stratégie consiste à utiliser des hydrures d'ordre supérieur, plus réactifs à des températures inférieures pour le $Ge_{1-x}Sn_x$.

Les précurseurs les plus couramment utilisés sont le germane (GeH_4) ou le digermane (Ge_2H_6)

pour le Ge, et le tétrachlorure de Sn (SnCl_4). Ce dernier a été introduit pour la première fois en 2011 par Vincent et al. [106], permettant l'utilisation exclusive de précurseurs commerciaux et ouvrant la voie à une intégration facilitée de la croissance dans les fonderies de semi-conducteurs.

Dans ce travail, la croissance des échantillons est réalisée sur une tranche de 4 pouces de Si(100) à partir d'un CVD sous basse pression (LPCVD). Les tranches sont nettoyées en utilisant une solution diluée de 2% d'acide fluorhydrique (HF), puis soumises à un recuit à haute température (850-875 °C) dans une atmosphère de dihydrogène (H_2) afin d'éliminer tout oxyde résiduel. Les échantillons sont placés sur un suscepteur en graphite recouvert de carbure de silicium (SiC) chauffé à partir d'une bobine SiC. La température est monitorée à partir d'un thermocouple placé sous le substrat qui mesure les radiations infrarouges. Afin de réduire la contrainte de compression dans la couche de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, la croissance d'une couche tampon de Ge est effectuée en suivant un processus à deux étapes de température [107], la première aux environs de 400 °C pour le dépôt du germe de Ge et la seconde à une température plus élevée, aux alentours de 600 °C. Ensuite, trois cycles de recuit cyclique thermique (TCA) sont appliqués pour améliorer la cristallinité des substrats de Ge. Pour la croissance de la couche de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, du H_2 ultra-pur est utilisé comme gaz inerte permettant le transport des précurseurs du Sn et du Ge, soit respectivement le SnCl_4 et le GeH_4 , dilué à 10% dans le H_2 . Le débit est contrôlé par un régulateur de débit massique, tandis qu'un bulleur est utilisé pour le précurseur SnCl_4 en phase liquide. Finalement, la désorption des produits de la réaction, soit l'hydrogène et le chlorure, marque l'étape finale du processus de croissance, qui constitue également l'étape limitante du taux de croissance. Les produits de la réaction et le H_2 sont tous expulsés par le conduit d'échappement.

Une stratégie proposée afin d'augmenter le taux de croissance de l'alliage $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ consiste à utiliser le Ge_2H_6 plutôt que le GeH_4 , en raison de sa réactivité supérieure, qui lui permet de se décomposer à un plus haut taux, et ce, même à des températures plus basses. Cela est attribué aux plus faibles liaisons Ge-Ge [30, 106], ainsi qu'à la formation de GeH_4 par la liaison d'une molécule de GeH_3 avec un atome d'hydrogène, facilitant la désorption de l'hydrogène [108]. Cependant, le Ge_2H_6 est hautement réactif, et le GeH_4 reste une option préconisée par l'industrie pour son coût abordable et sa stabilité à température ambiante [32].

3.2 Microfabrication de dispositifs électriques sur $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

Les dispositifs utilisés dans ce travail ont été fabriqués dans les installations du LMF. Les deux principaux dispositifs utilisés pour la caractérisation optoélectronique sont des contacts métalliques pour les mesures de courant sombre et de responsivité, ainsi que des condensa-

teurs métal-oxyde-semi-conducteur (MOSCAPs) dos-à-dos (B2B). La fabrication est largement similaire pour ces deux dispositifs, impliquant une photolithographie, une déposition de métaux et finalement un processus de relâchement (*lift-off*).

Avant de commencer la fabrication, les échantillons sont nettoyés au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) avec des temps et des concentrations permettant une élimination efficace du carbone et de l'oxyde natif de Ge [109,110]. Ensuite, les étapes illustrées à la figure 3.2 sont suivies pour les deux types de dispositifs fabriqués.

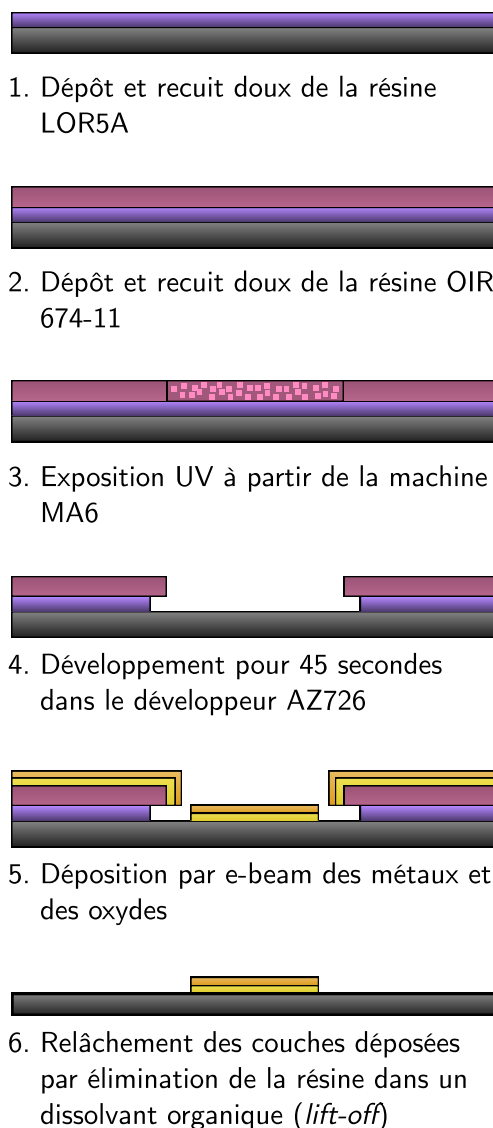


FIGURE 3.2 Étapes de microfabrication des dispositifs utilisés pour la caractérisation opto-électronique : photolithographie, déposition de couches minces par évaporation par faisceau d'électrons (e-beam) et relâchement des couches.

Pour commencer, une photolithographie est réalisée pour créer les motifs définissant les dispositifs. Une déshydratation initiale est effectuée à 180 °C pour une durée de 5 minutes afin d'améliorer l'adhésion des résines. Ensuite, deux résines sont déposées par centrifugation : une première résine neutre (LOR5A), dont l'épaisseur doit être 1.2 à 1.3 fois l'épaisseur totale des couches à déposer pour un *lift-off* efficace, suivie d'une résine photosensible positive (OIR 674-11), soluble dans les régions exposées. De plus, après chaque centrifugation, un recuit doux est appliqué pour évaporer les solvants résiduels. Par la suite, l'échantillon est exposé à la lumière UV dans un instrument MA6 à travers un masque, puis il est développé dans la solution AZ726 pour approximativement 45 secondes, ce qui crée le motif de déposition pour les contacts. La prochaine étape consiste en l'évaporation par faisceau d'électrons (e-beam) des métaux et diélectriques. Pour les métaux, l'or (Au) est utilisé pour sa basse résistivité et sa faible oxydation, alors que le titane (Ti) est employé comme couche d'adhésion pour l'or [111]. Pour les dispositifs MOSCAPs B2B, une couche de dioxyde de silicium (SiO_2) est déposée avant les métaux. Pour finir, le relâchement des couches (*lift-off*) est effectué avec un dissolvant organique (REMOVER1165) afin d'éliminer la résine.

3.3 Mesure du courant sombre

Un PD est conçu pour générer un signal électrique uniquement lorsqu'il est exposé à une radiation dont l'énergie est supérieure ou égale à son gap énergétique. Tout autre signal est considéré comme du bruit et vient réduire les performances du dispositif [40]. Dans les alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, le courant sombre est une source importante de bruit [7, 27]. Ce courant représente le courant de fuite lorsque les PDs sont polarisés, mais non exposés à une radiation [40]. Le courant sombre dans un matériel est une caractéristique primordiale pour la performance des PDs et encore plus pour les PDs très sensibles, comme les APDs ou les SPADs. Un courant sombre élevé implique une réduction du rapport signal sur bruit, de la détectivité ainsi que de la responsivité du PD [27, 29, 63, 78, 91, 112].

Pour les PDs de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, un inconvénient majeur réside dans le courant sombre élevé [27, 91]. Ce courant est dicté par la probabilité de génération thermique des porteurs de charge et peut fournir une indication qualitative de leur densité. Le courant sombre élevé dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est en partie attribuable à sa bande interdite étroite [113], qui augmente la probabilité de génération thermique, et en partie à l'introduction de défauts due à la mésadaptation des réseaux [7, 27, 91, 114] ainsi qu'aux basses températures de croissance du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ [7, 25, 26]. Par conséquent, il a été observé qu'une augmentation de la concentration de Sn résulte en une augmentation du courant sombre [24, 113], comme illustré à la figure 3.3.

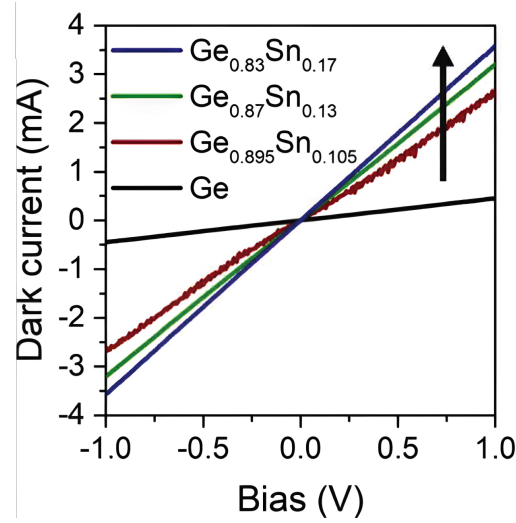


FIGURE 3.3 Mesures démontrant l'augmentation du courant sombre en fonction de la concentration de Sn dans les alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ pour des concentrations de Sn supérieures à 10 at. % [24]. © 2020 par John Wiley and Sons. Reproduit avec permission.

La mesure du courant sombre permet ainsi de caractériser directement les performances du matériau pour des applications de photodétection, tout en fournissant une indication sur la qualité cristalline du semi-conducteur.

Dans ce mémoire, pour la caractérisation du courant sombre, deux contacts sont utilisés dans une configuration métal-semi-conducteur-métal (MSM) correspondant à une diode Schottky B2B, avec des jonctions de Schottky aux interfaces métal-semi-conducteur (MS). Lors de l'application d'une polarisation entre les deux contacts, l'un se trouve en polarisation directe alors que le second est en polarisation inverse, entraînant la formation de deux jonctions de Schottky de hauteurs distinctes. Le courant sombre sera alors contrôlé par la barrière de hauteur la plus faible [115], puisque les porteurs de charge majoritaires générés dans le semi-conducteur se dirigeront vers le contact en polarisation directe. Il résultera ainsi un comportement courant-tension (IV) symétrique dû à la symétrie de la configuration des jonctions MS.

Sachant que, dans un contact MS, les porteurs majoritaires sont responsables pour le transport, la forme de la courbe caractéristique IV résultante peut fournir une indication sur le type de conductivité. En effet, un verrouillage du niveau de Fermi (FLP) très près de la bande de valence est observé pour le Ge et le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ [115–117], causé par une distribution de charge à l'interface, et ce, peu importe le travail de sortie du métal [118]. Comme discuté à la section 2.2.3, les liaisons pendantes dans le Ge possèdent un caractère accepteur et sont toujours négativement chargées [88, 89]. Lors de la formation de l'interface MS, ces charges

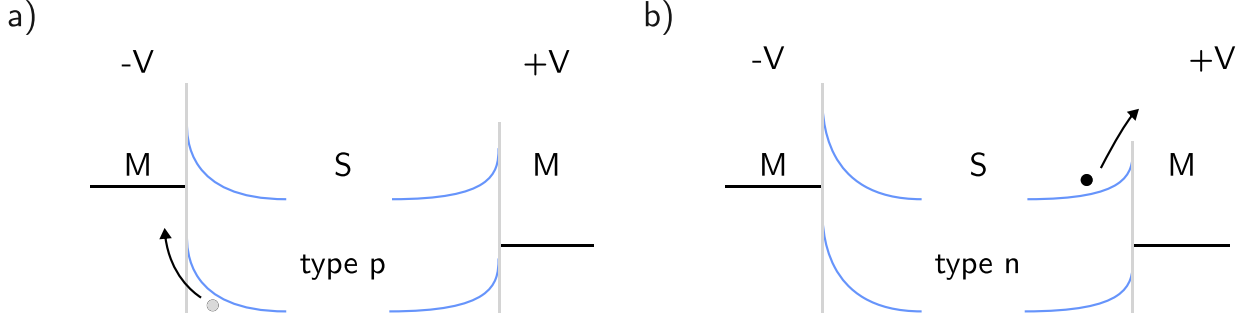


FIGURE 3.4 Diagramme de la structure MSM avec les jonctions Schottky aux interfaces, illustrant les différences pour un semi-conducteur a) de type p et b) de type n sous polarisation, mettant en évidence la présence d'une barrière uniquement pour les électrons.

sont transférées au métal jusqu'à ce que le niveau de Fermi atteigne le niveau de neutralité de charge des liaisons pendantes, ce qui génère une accumulation de trous à l'interface et crée le FLP. Ce processus engendre une courbure des bandes générant une barrière énergétique pour les électrons seulement, tel qu'illustré à la figure 3.4.

Pour une interface métal- $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type p (figure 3.4a)), le contact sera de nature ohmique, ce qui signifie que la résistance de la jonction Schottky devient négligeable et seulement la résistance du semi-conducteur est prise en compte. Le courant résultant suit alors la loi d'Ohm, qui démontre donc une dépendance linéaire du courant avec la tension appliquée :

$$I_{\text{Ohmique}} = \frac{V}{R_{\text{tot}}} , \quad (3.1)$$

où V est la tension appliquée et R_{tot} est la résistance totale, incluant la résistance des deux contacts et la résistance du semi-conducteur.

Ensuite, pour une interface métal- $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type n (figure 3.4b)), le contact sera de nature Schottky et la résistance de la jonction est dominante. Pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, un semi-conducteur intrinsèque ayant une haute mobilité, le courant provient de l'émission thermoélectrique à température ambiante (300 K) [40,119]. Ainsi, le courant suit donc une relation exponentielle avec la tension appliquée [120] :

$$I_{\text{Schottky}} \propto (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) , \quad (3.2)$$

où q est la charge élémentaire, k la constante de Boltzmann et T la température.

Ainsi, le comportement IV du semi-conducteur est caractéristique de son dopage. Pour un $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type p, une dépendance IV linéaire est observée, alors que, pour un $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

de type n, une dépendance exponentielle est observée.

3.4 Mesure de la capacité-tension

La mesure du courant sombre fournit une indication qualitative de la densité de porteurs libres dans le semi-conducteur. Cependant, pour une mesure directe, les mesures CV sont utilisées. De plus, le comportement en fréquence des courbes caractéristiques CV constitue un outil puissant pour extraire des informations supplémentaires sur les porteurs minoritaires.

Trois régimes d'opération sont importants pour le présent travail, soit les régimes d'accumulation, de déplétion et d'inversion, comme illustré à la figure 3.5c). Pour un semi-conducteur de type p, le régime d'accumulation est atteint sous tension négative, alors que le régime de forte inversion se produit sous tension positive. L'explication ci-dessous est effectuée pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type p, mais le même raisonnement est applicable pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type n, mais en inversant les tensions.

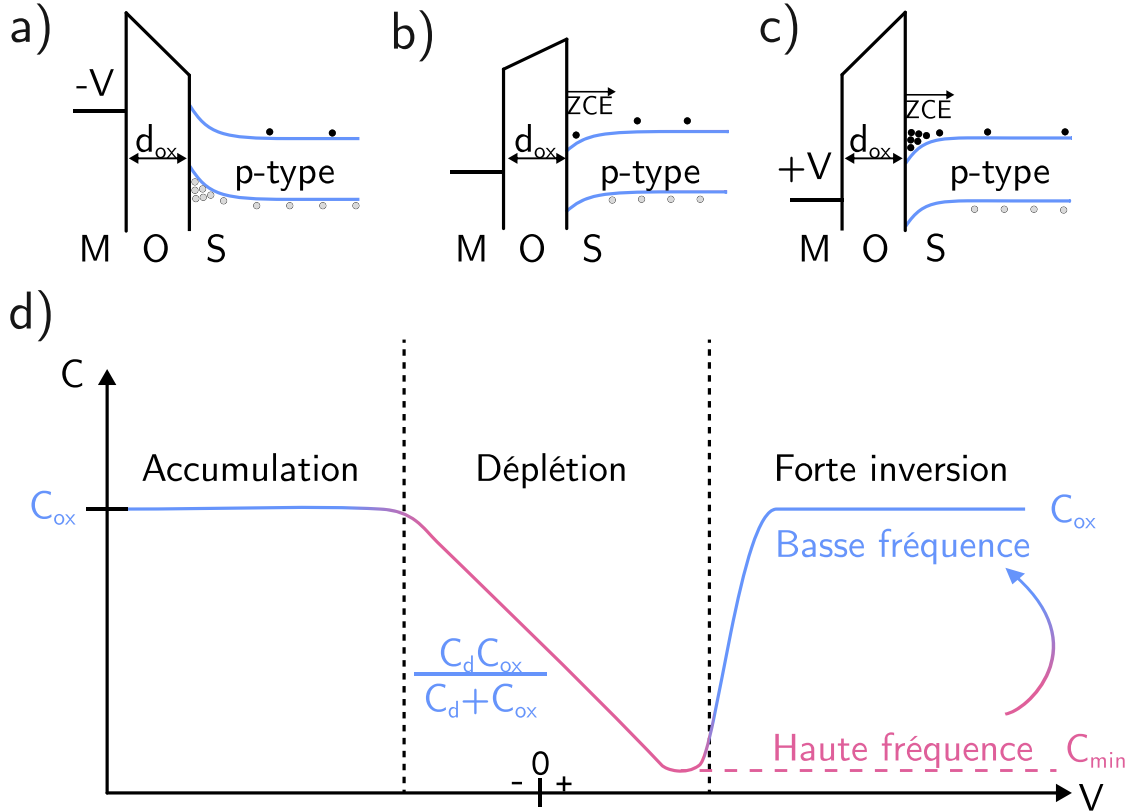


FIGURE 3.5 Diagramme des bandes d'énergie pour un semi-conducteur de type p en accumulation a), en déplétion b) et en inversion c), suivi d'un schéma d) illustrant la courbe caractéristique capacité-tension. C_d représente la capacité de la zone de charge d'espace, C_{ox} la capacité de l'oxyde et d_{ox} son épaisseur.

Le régime d'accumulation se produit lorsqu'une tension négative est appliquée sur le métal, générant ainsi une accumulation de trous à l'interface, soit les porteurs majoritaires dans le semi-conducteur de type p comme illustré à la figure 3.5a). Puisqu'une abondance de porteurs de charge majoritaires sont disponibles pour compenser les charges à l'interface métal-oxyde, la capacité n'est pas limitée par le semi-conducteur, mais plutôt par l'épaisseur de l'oxyde. La capacité mesurée est maximale en accumulation et correspond à la capacité de l'oxyde :

$$C_{acc} = C_{ox} = A \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{d_{ox}} , \quad (3.3)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_{ox} la permittivité relative de l'oxyde, soit de 3.9 pour le SiO_2 , d_{ox} son épaisseur, et A est l'aire de la surface où il y a accumulation de charge au semi-conducteur.

Par la suite, le deuxième régime important est celui de déplétion, correspondant au régime linéaire de transition entre l'accumulation et la forte inversion illustré à la figure 3.5d). Pour cette région, une tension positive est appliquée, générant une accumulation d'électrons à l'interface et ainsi une zone de déplétion, également appelée zone de charge d'espace (ZCE) (figure 3.5b)). La capacité de cette dernière peut être approximée comme la capacité d'une jonction abrupte n^+p , qui est alors en série avec la capacité de l'oxyde, atteignant un minimum lorsque la ZCE est maximale. En effet, la ZCE diminue la capacité totale puisqu'elle agit comme diélectrique [40]. La pente de la capacité dans la région linéaire peut donc être utilisée afin d'extraire la densité de charge active [120] :

$$N_0 = \frac{2}{q \epsilon_0 \epsilon_{sc} A^2 \frac{d(1/C^2)}{dV}} , \quad (3.4)$$

où ϵ_{sc} est la permittivité relative du semi-conducteur.

Finalement, le dernier régime, dit de forte inversion, survient lorsqu'une tension positive plus élevée est appliquée. Un critère permettant de confirmer l'atteinte de ce régime est que la surface semi-conducteur-oxyde devienne aussi fortement de type n que le semi-conducteur est de type p dans son volume [121]. Dans ce régime, la compensation de la charge est assurée par les porteurs minoritaires et la contribution de ces charges dépend fortement de la fréquence de la tension appliquée, ce qui leur confère une réponse à l'inversion qui dépend de la fréquence.

Pour caractériser la réponse à l'inversion des porteurs minoritaires, le signal continu (DC) de la tension est superposé à un faible signal alternatif (AC).

À basse fréquence, les porteurs minoritaires provenant du volume du semi-conducteur peuvent traverser la ZCE pour rejoindre la surface semi-conducteur-oxyde. Dans le régime de forte

inversion, une augmentation de la tension n'entraîne pratiquement plus d'extension de la ZCE. Par conséquent, l'accumulation de charges permet de compenser les charges à l'interface métal-oxyde, telles qu'en régime d'accumulation, et la capacité mesurée revient à C_{ox} . Cependant, si la fréquence est plus élevée, les porteurs n'ont pas suffisamment de temps pour traverser la ZCE. Dans ce cas, la réponse en inversion provient uniquement de l'apport de porteurs minoritaires à l'interface oxyde-semi-conducteur, générés par des pièges dans la ZCE via le mécanisme de GR de SRH pour compenser la capacité de l'oxyde [40, 93, 122]. Lorsque la fréquence devient trop élevée, de sorte que ces processus n'ont pas suffisamment de temps pour se produire, la capacité reste à son point minimum, atteint dans le régime de déplétion.

Dans ce mémoire, pour effectuer les mesures CV, une structure MOSCAP est fabriquée dans une configuration B2B, selon la procédure détaillée dans la section 3.2. Une épaisseur de SiO_2 est déposée, pour suivre avec une couche de Ti et de Au. L'analyseur paramétrique Keithley 4200a est utilisé, et celui-ci extrait directement la densité de porteur de charge à partir de la région linéaire correspondant à la zone de déplétion en utilisant l'équation 3.4. De plus, pour analyser la réponse des charges minoritaires, différentes fréquences sont appliquées pour chaque échantillon.

3.5 Mesure de la responsivité spectrale

La responsivité d'un matériau mesure la capacité à convertir un signal optique en un signal électrique, en fonction de la longueur d'onde des photons incidents. Pour caractériser la responsivité d'un PD, le courant généré en réponse à une lumière incidente est mesuré. En effet, le photocourant est proportionnel à la lumière absorbée par le matériel, permettant ainsi de déterminer la capacité d'un matériau à convertir cette portion de lumière en signal électrique. Cette mesure est cruciale pour déterminer la plage d'opération du matériel, déterminant ainsi ses applications potentielles.

La responsivité R d'un PD est définie comme le rapport entre le photocourant généré (I_{ph}) et la puissance optique envoyée (P) :

$$R = \frac{I_{ph}}{P} \quad \left[\frac{\text{A}}{\text{W}} \right], \quad (3.5)$$

où I_{ph} est le courant photoélectrique et P est la puissance de la lumière envoyée. La responsivité peut être influencée par plusieurs facteurs, mais elle est dominée par l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur utilisé. En effet, par l'effet photoélectrique interne d'un semi-conducteur, l'absorption d'un photon entraîne l'excitation d'un électron dans la bande de conduction seulement si le photon possède une énergie égale ou supérieure à celle

de la bande interdite du semi-conducteur, ce qui se traduit par une limite supérieure sur la longueur d'onde détectable [40] :

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda} \geq E_g \Rightarrow \lambda \leq \frac{hc}{E_g}, \quad (3.6)$$

où E_g est l'énergie de la bande interdite, h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et λ est la longueur d'onde du photon.

Au-delà de cette longueur d'onde, la responsivité diminue drastiquement, indiquant que le matériau devient transparent aux photons. La mesure de la responsivité en fonction de la longueur d'onde permet donc de déterminer la longueur d'onde de coupure d'un matériau. Cependant, pour les semi-conducteurs de nature indirecte comme le Ge et le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn, le coefficient d'absorption est très faible pour une transition indirecte [39], en raison de l'implication d'un phonon dans la transition [40]. Par conséquent, pour les mesures de responsivité effectuées dans ce travail, la longueur d'onde de coupure mesurée correspond à la bande interdite directe, puisque la bande interdite indirecte est difficilement détectable.

Pour caractériser la responsivité du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, des photoconducteurs (PCs) sont fabriqués avec deux couches superposées de métal, soit de Ti et de Au. Le principe de base consiste à illuminer la région située entre les deux contacts polarisés et de collecter les charges générées par l'illumination provenant de la source infrarouge. Le montage expérimental est illustré à la figure 3.6. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Vertex 80 de Bruker utilise une lampe au tungstène et un interféromètre de Michelson. La lumière à large bande émise par la lampe passe par un diviseur de faisceau, qui dirige un rayon vers un miroir fixe et un autre vers un miroir mobile. Le mouvement de ce dernier génère différentes figures d'interférences lors de la recombinaison des faisceaux, ce qui entraîne la présence de différentes longueurs d'onde à chaque position du miroir. Le miroir mobile se déplace par pas discrets, et la lumière résultante est modulée par un hacheur mécanique qui permet de créer un signal lumineux alternatif à une fréquence bien définie avant d'atteindre le PD, qui est polarisé à une tension constante de 1 V. Le photocourant est mesuré pour chaque position discrète du miroir.

Le courant résultant est envoyé en entrée dans un préamplificateur de courant, puis acheminé vers un amplificateur synchrone de Zurich Instrument. Celui-ci est verrouillé à la fréquence de référence du hacheur mécanique, ce qui lui permet d'isoler et d'amplifier le signal du PD en démodulant la fréquence de référence des autres composantes de fréquence provenant de bruits ou de lumières parasites.

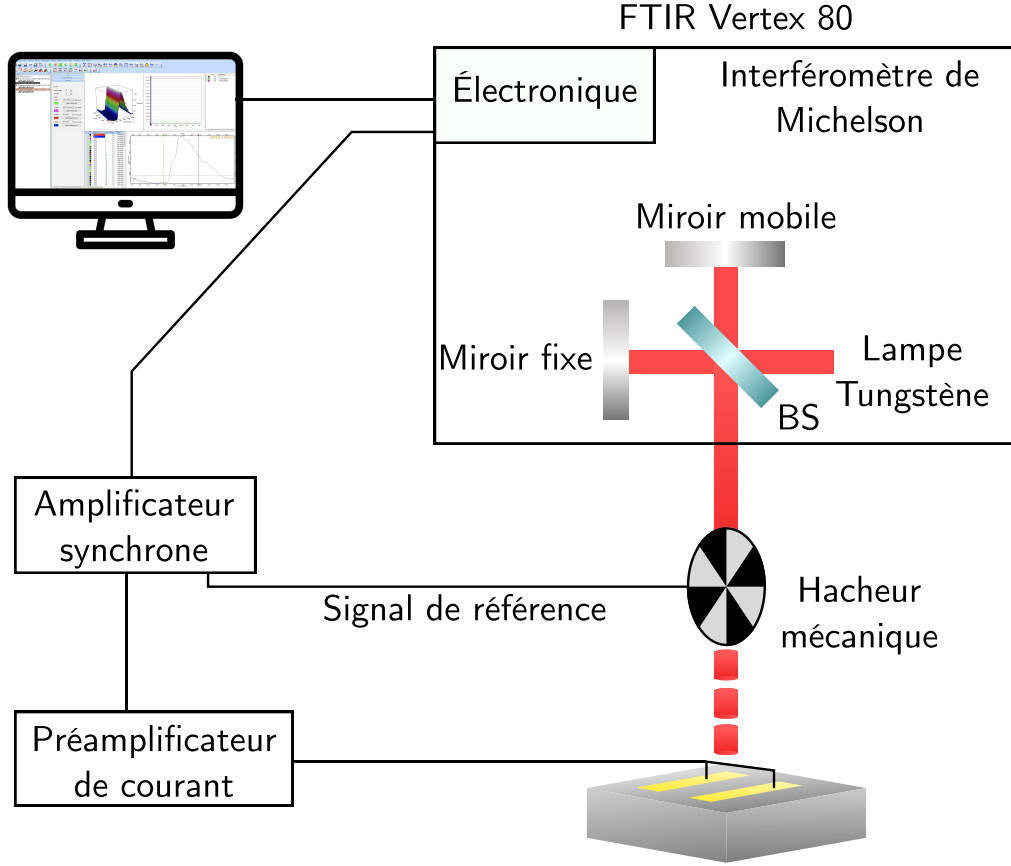


FIGURE 3.6 Montage expérimental pour la mesure de la responsivité spectrale.

Par la suite, la sortie de l'amplificateur synchrone est envoyée à l'électronique du FTIR, qui effectue un traitement de signal pour finalement obtenir un interférogramme. Le Vertex 80 réalise alors une transformée de Fourier sur ces données pour obtenir une intensité en fonction de la longueur d'onde, soit I_{FTIR} . Ensuite, cette intensité est divisée par la puissance de la lampe au tungstène calibrée au préalable pour obtenir une responsivité brute :

$$R_{FTIR} = \frac{I_{FTIR}}{P} \quad (3.7)$$

Cependant, la responsivité obtenue directement à partir du FTIR inclut des facteurs de multiplication provenant du traitement de signal de l'électronique du FTIR et des composants du système optique, qui peuvent altérer la puissance incidente sur le détecteur par rapport à celle mesurée et calibrée au préalable. Ainsi, pour déterminer la responsivité absolue, un facteur de correction M doit être appliqué. Pour ce faire, la responsivité absolue est mesurée à une longueur d'onde précise puis est divisée par la responsivité du FTIR à cette même longueur d'onde, permettant d'obtenir l'écart entre la responsivité mesurée par le FTIR et

la véritable responsivité du détecteur.

Concrètement, la responsivité absolue est mesurée à l'aide d'un laser à $1.55 \mu\text{m}$ et d'un analyseur paramétrique Keithley 4200a connecté à une station de mesure. Le laser est modulé pour générer un état illuminé et non illuminé, et la différence de courant entre ces deux états correspond au photocourant absolu généré par le PD, soit :

$$I_{ph,abs} = I_{illuminé} - I_{non \text{ illuminé}} , \quad (3.8)$$

où $I_{illuminé}$ est le courant obtenu sous illumination, et $I_{non \text{ illuminé}}$ correspond au courant sombre, mesuré en l'absence de lumière. Ensuite, la puissance incidente du laser est mesurée à l'aide d'un puissancemètre et la responsivité absolue à $1.55 \mu\text{m}$, soit $r_{abs,1.55 \mu\text{m}}$, est obtenue. Le facteur de correction peut alors être calculé selon :

$$M = \frac{r_{abs,1.55 \mu\text{m}}}{R_{FTIR,1.55 \mu\text{m}}} \quad (3.9)$$

Puisque le facteur de multiplication lié au traitement de signal du FTIR est indépendant de la longueur d'onde et en considérant que les propriétés des composantes optiques sont constantes dans le régime spectral utilisé, le facteur de correction peut être appliqué pour obtenir la responsivité absolue sur l'ensemble du spectre :

$$R_{abs} = M \cdot R_{FTIR} \quad (3.10)$$

Ainsi, avec ce traitement de données, la responsivité en fonction de la longueur d'onde est extraite. Puisque la longueur d'onde de coupure peut être modifiée par l'incorporation de Sn, la mesure de responsivité est un outil puissant pour caractériser l'impact de la concentration de Sn sur les propriétés optiques du matériau.

CHAPITRE 4 IMPACT DE LA CONDUCTIVITÉ INTRINSÈQUE ET DE LA RELAXATION SUR LES PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES DU $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ À BASSE CONCENTRATION DE SN

Dans cette section, les deux objectifs du mémoire sont abordés par la comparaison entre deux séries d'échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn. Ceux-ci possèdent une croissance presque identique, à l'exception du temps de croissance, permettant d'obtenir une série de $\text{Ge}_{0.965}\text{Sn}_{0.035}$ relaxé et une série de $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$ sous contrainte. De plus, ces deux ensembles d'échantillons présentent également une conductivité intrinsèque opposée, permettant une comparaison de l'impact du type de conductivité sur les propriétés optoélectroniques. Ainsi, l'analyse et la comparaison d'échantillons provenant de ces deux séries permettent de répondre aux deux objectifs de ce mémoire de façon simultanée, en étudiant l'influence de la conductivité intrinsèque et de la contrainte résiduelle sur les propriétés optoélectroniques.

Dans la section 4.1, le processus de croissance des deux échantillons est présenté, suivi d'une analyse de la microstructure, de la composition et de la contrainte. Ensuite, dans la section 4.2, des mesures de courant sombre, de CV et finalement de responsivité sont effectuées afin d'évaluer l'impact de la conductivité intrinsèque et de la relaxation sur le comportement optoélectronique du matériau.

4.1 Choix des échantillons à basse concentration de Sn et caractérisation des matériaux

La croissance des deux échantillons analysés dans ce travail a été effectuée à partir d'un LPCVD, selon le protocole décrit à la section 3.1. Pour débiter, une couche tampon est déposée en suivant un processus à deux étapes de température, soit de 460 °C pendant 28 minutes pour déposer la couche germe, et ensuite 600 °C pendant 45 minutes. Avant la croissance du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, un TCA en trois cycles est ensuite appliqué à des températures variant de 700 °C à 840 °C afin de limiter les dislocations traversantes dans la couche de Ge [123], lesquelles présentent un risque de propagation dans la couche de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ [31].

Pour les deux échantillons, la croissance de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ a été réalisée de manière continue et à une température relativement élevée de 360 °C afin de cibler une faible concentration de Sn [124]. De plus, la croissance est effectuée dans des conditions identiques de pression et avec les mêmes débits pour les gaz précurseurs et pour le gaz inerte. Cependant, le temps de croissance a été fixé à 120 minutes pour obtenir une série d'échantillons relaxés et à 30

minutes pour obtenir une série d'échantillons sous contraintes. Cela a permis de produire deux séries d'échantillons avec des conditions de croissance identiques, à l'exception de leur épaisseur, et, par conséquent, de leur contrainte résiduelle en compression. Ces deux séries d'échantillons seront désignées par les termes GeSn relaxé et GeSn contraint.

Afin d'analyser la structure microscopique des échantillons, la microscopie électronique à transmission (TEM) en coupe transversale à basse résolution est utilisée. Celle-ci permet d'estimer l'épaisseur des couches, d'avoir un aperçu de la qualité cristalline et peut permettre l'observation de défauts dans le volume et aux interfaces. La figure 4.1 présente les résultats de TEM d'un échantillon de GeSn relaxé.

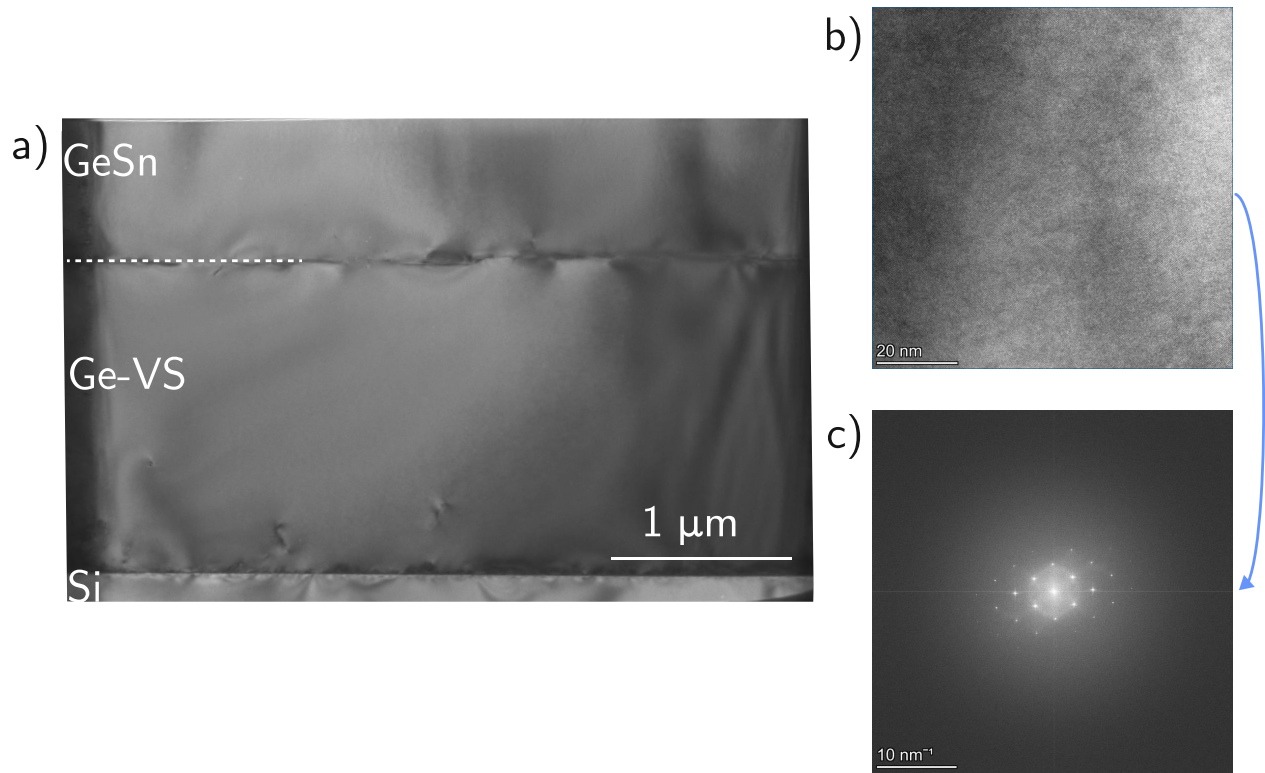


FIGURE 4.1 a) Image TEM visualisant le plan (220) d'un échantillon du premier ensemble d'échantillons relaxés. b) Image TEM de haute résolution (HR-TEM) du volume de GeSn relaxé servant à produire c) le diagramme de diffraction révélant une haute cristallinité.

La figure 4.1a) illustre une image TEM à basse résolution du plan (220) de l'échantillon relaxé, présentant une couche de 800 nm de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sur un substrat de 1800 nm d'épaisseur, pour une épaisseur totale de 2600 nm. Une image TEM de haute résolution du volume de l'échantillon GeSn à la figure 4.1b) permet d'obtenir le diagramme de diffraction à la figure 4.1c) qui démontre localement une haute cristallinité. Cependant, il est nécessaire de coupler ces résultats à des mesures électriques afin d'obtenir une indication de la qualité cristalline sur un plus grand volume.

Également, à partir de l'image TEM à la figure 4.1a), il est possible d'observer qu'une multitude de défauts se retrouvent à l'interface Ge/Si et $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$, indiquant une relaxation plastique potentielle de la couche, comme expliqué à la section 2.2.2. De cette façon, une haute cristallinité de la couche supérieure pourrait avoir été favorisée par la formation d'une matrice de défauts Lomer à l'interface [18, 30, 32].

Pour l'ensemble d'échantillons contraints, l'épaisseur de la couche $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est approximée en utilisant le ratio des temps de croissance par rapport au premier ensemble, soit de 30 minutes contre 120 minutes, correspondant à un ratio de 1 pour 4. Cette approximation est valable, car le taux de croissance est proportionnel à la température [36], et les deux échantillons ont été soumis à la même température de croissance. Ainsi, l'épaisseur de la couche de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ du deuxième échantillon est estimée à 200 nm. Sachant que le processus de croissance de la couche tampon est identique, l'épaisseur totale du second ensemble d'échantillons est approximée à 2000 nm. Un diagramme des deux ensembles d'échantillons est présenté à la figure 4.2.

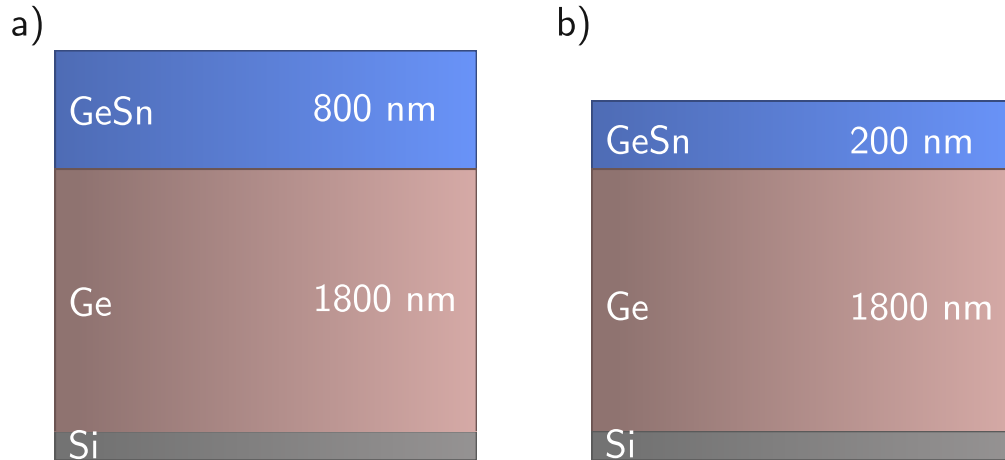


FIGURE 4.2 Diagramme présentant les dimensions de a) l'ensemble d'échantillons relaxés présentant 800 nm d'épaisseur de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ et b) l'ensemble d'échantillons contraints présentant 200 nm d'épaisseur de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$.

4.1.1 Composition et contrainte

Dans cette section, la contrainte des couches ainsi que la composition sont analysées en utilisant la cartographie de l'espace réciproque (RSM) en diffraction des rayons X (XRD), effectuée autour du pic asymétrique $(\bar{2}\bar{2}4)$. Cependant, puisque le XRD-RSM est connu pour sous-estimer les valeurs de composition d'environ ~ 1 at. %, la tomographie par sonde atomique (APT) de l'échantillon relaxé est utilisée comme référence de calibration, tandis que les résultats de XRD-RSM des deux échantillons sont comparés. Cela permet de déduire plus précisément la composition réelle de l'échantillon sous contrainte et de réduire la dépendance à de nombreuses mesures APT. De plus, une mesure par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie en microscopie électronique en transmission à balayage (STEM-EDX) est également effectuée sur l'échantillon relaxé afin d'obtenir son profil de composition à travers toute l'épaisseur de la couche.

Les analyses XRD-RSM pour les deux échantillons sont démontrées à la figure 4.3. Elles permettent de vérifier si les épaisseurs respectives ont conduit à une couche supérieure de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ relaxée pour l'échantillon de plus grande épaisseur, et à une couche contrainte pour l'échantillon de plus faible épaisseur.

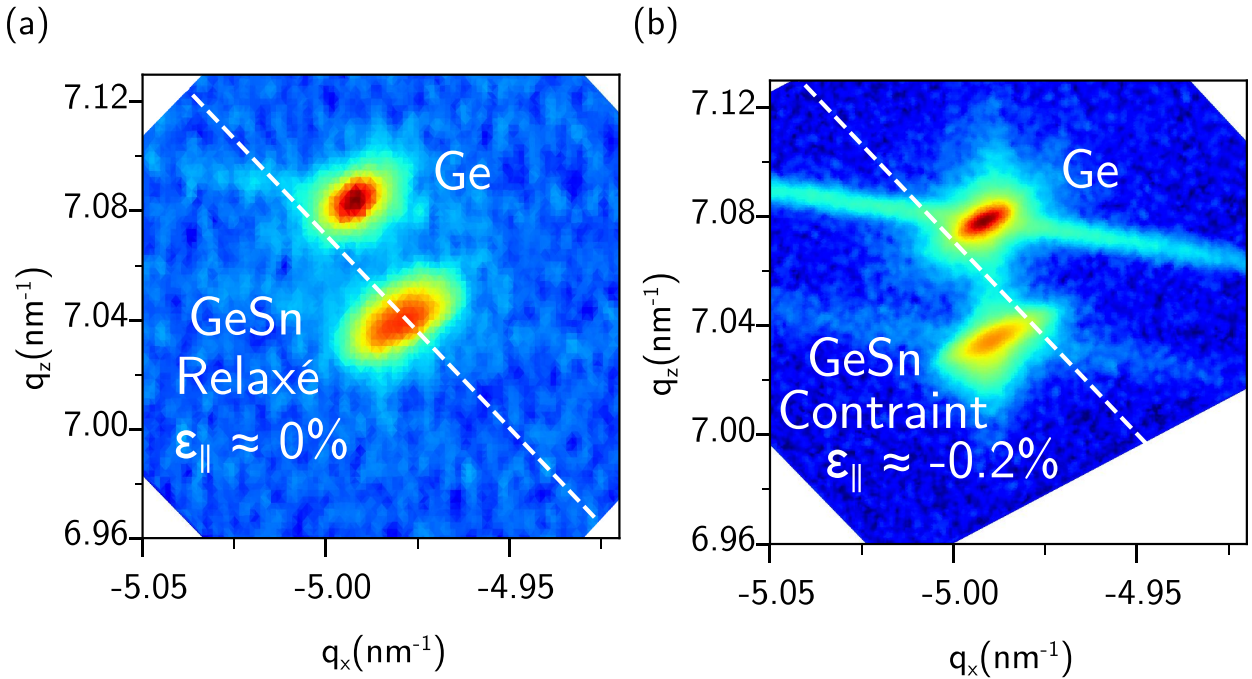


FIGURE 4.3 XRD-RSM autour du pic asymétrique $(\bar{2}\bar{2}4)$ pour l'échantillon a) relaxé et b) contraint, avec la ligne de relaxation liant le substrat de Si jusqu'à l'origine de la cartographie RSM.

Pour l'échantillon de plus grande épaisseur, la ligne de relaxation intersecte précisément le pic RSM du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ dans la figure 4.3a), étant une indication que la couche supérieure est relaxée. Ceci est également confirmé par le calcul d'une contrainte de 0 %. De plus, pour l'échantillon de plus faible épaisseur, présenté à la figure 4.3b), les pics RSM de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ et de Ge sont tous deux alignés sur l'axe q_x , impliquant qu'ils possèdent le même paramètre de maille dans le plan. Ceci indique que la couche supérieure de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est pseudomorphique, soit dans la configuration illustrée à la figure 2.3b) à la section 2.2.2. De plus, une contrainte en compression de ~ 0.2 % est ainsi calculée, avec un concentration d'environ 0.5 at. % de Sn en moins comparativement à l'échantillon relaxé.

Ainsi, la relaxation a été possible par une épaisseur dépassant l'épaisseur critique pour la relaxation. La croissance du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sur Ge s'effectue dans un régime non-équilibré [125], où l'épaisseur critique peut être estimée entre 500 et 1000 nm pour des compositions de 3-5 at. % de Sn, comme il peut être déduit en se référant à la figure 2.4 selon le modèle de People et Bean [66], détaillé à la section 2.2.2. Pour des épaisseurs inférieures à cette épaisseur critique, la couche reste pseudomorphique, ce qui engendre une contrainte de compression, comme observé dans le second ensemble d'échantillons. La formation de défauts à l'interface est minimisée, mis à part les défauts provenant du substrat qui se propagent dans la couche supérieure [31]. En revanche, pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur critique, il devient énergétiquement favorable de relâcher la contrainte dans la couche en formant un réseau de dislocations à l'interface, aboutissant à une couche presque complètement relaxée [31, 43], comme observé dans le premier ensemble d'échantillons. En effet, avec une épaisseur de 800 nm, qui se situe dans la plage de valeurs prédites par le modèle de People et Bean pour de basses concentrations de Sn [66], la couche supérieure a atteint son épaisseur critique dans les conditions de croissance données, indiquant également que l'épaisseur critique doit nécessairement être inférieure à 800 nm. Ceci confirme l'origine des nombreuses dislocations observées à l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ dans l'image TEM présentée à la figure 4.1a).

Pour suivre, les méthodes APT et STEM-EDX, illustrées à la figure 4.4, ont été réalisées pour confirmer l'épaisseur obtenue par les images TEM et pour obtenir la composition du matériau. Bien que le STEM-EDX surestime la concentration d'environ ~ 0.5 -1 at. %, cette méthode a l'avantage de fournir le profil de concentration à travers l'entièreté de la structure, tandis que l'APT, avec sa sensibilité atteignant les parties par million (ppm) [31], peut fournir des valeurs de composition plus précises, bien qu'elle soit très exigeante en ressources. Pour ces raisons, l'APT se concentre sur la couche de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ relaxée, tandis que le STEM-EDX permet de sonder l'ensemble de la structure.

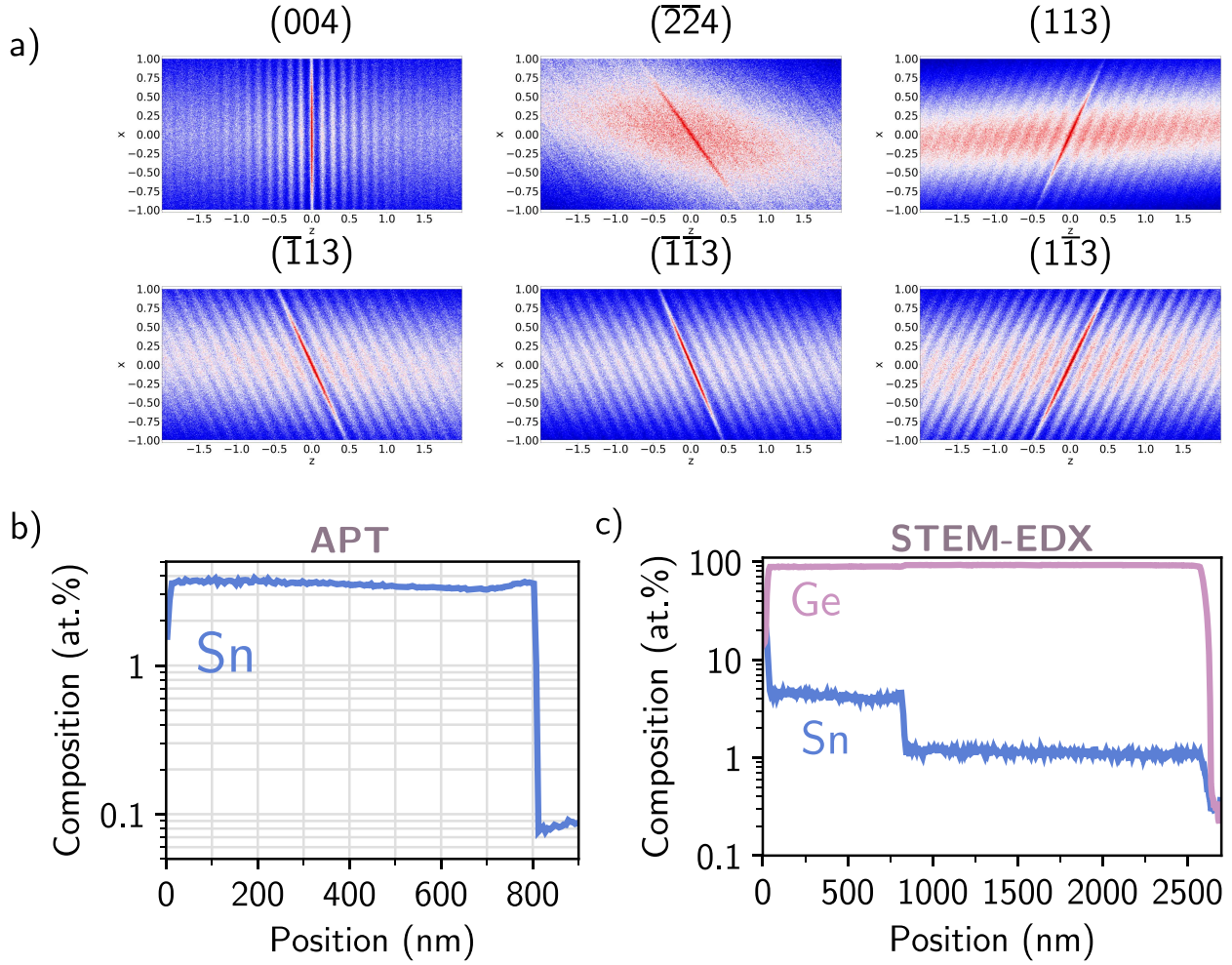


FIGURE 4.4 a) Carte de distribution spatiale (SDM) provenant des mesures par APT, reconstruction des plans cristallins du GeSn relaxé. b) Profil de composition par APT de Sn dans l'échantillon GeSn relaxé. c) Profil de composition par STEM-EDX de l'ensemble de la structure relaxée.

À la figure 4.4a), des cartes de distribution spatiale (SDM), dérivées des mesures par APT, montrent six ensembles de plans cristallins bien définis, confirmant la haute qualité cristalline de la couche de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Les plans $(\bar{2}\bar{2}4)$ ont une résolution inférieure en raison du processus de traitement de l'échantillon, qui entraîne un angle supérieur entre ces plans et le détecteur, réduisant ainsi la résolution.

Pour suivre, le profil de composition à la figure 4.4b), obtenu par APT, démontre une composition de 3 at. % de Sn près de l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$, jusqu'à atteindre 4 at. % de Sn dans la partie supérieure de la couche, avec une moyenne de 3.5 at. % de Sn sur l'ensemble de l'épaisseur. Ce type de profil, caractérisé par une augmentation de la concentration de Sn en fonction de l'épaisseur, a été observé lors de croissances continues à composition fixe [43,126],

suggérant une incorporation accrue de Sn favorisée par le processus de relaxation. Un autre aspect notable du profil de composition est l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ bien définie, sans diffusion de Sn dans la couche de Ge, où la teneur en Sn chute à 0 at. %. Enfin, le profil de composition obtenu par STEM-EDX à la figure 4.4c) démontre une épaisseur de 800 nm de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ainsi qu'une épaisseur de 1800 nm pour le substrat de Ge, confirmant ainsi l'épaisseur approximée par l'image TEM à la figure 4.1a).

Finalement, pour l'échantillon sous contrainte, les mesures XRD-RSM ont révélé une concentration en Sn inférieure de 0.5 at. % par rapport à celle de l'échantillon relaxé. En utilisant la valeur mesurée par APT, une concentration de 3 at. % de Sn est ainsi déduite pour l'échantillon sous contrainte.

4.1.2 Résumé des deux ensembles d'échantillons

Pour résumer, deux échantillons ont été sélectionnés afin de caractériser la conductivité intrinsèque du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn ainsi que l'impact de la relaxation sur ses propriétés. À cette fin, deux séries d'échantillons ont été préparées avec des temps de croissance différents, permettant d'obtenir des épaisseurs distinctes, mais sous une même température élevée de 360 °C. De cette façon, une variation de l'incorporation de Sn est attribuée à la différence en contrainte entre ces deux échantillons. Le tableau 4.1 résume les propriétés structurales et compositionnelles des deux échantillons.

TABLEAU 4.1 Tableau récapitulatif des caractéristiques des échantillons : épaisseur, composition et contrainte.

Échantillon	Durée/température de croissance du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$	Épaisseur $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$	Composition Sn (at. %)	Contrainte (%)
Relaxé	120 min / 360 °C	800 nm/1800 nm	3.5	0
Sous contrainte	30 min / 360 °C	200 nm/1800 nm	3	-0.2

Ainsi, la première série d'échantillons possède une couche supérieure de 800 nm de $\text{Ge}_{0.965}\text{Sn}_{0.035}$ complètement relaxé, tandis que la deuxième série dispose d'une couche supérieure de 200 nm de $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$ avec une contrainte compressive de 0.2 %, indiquant tout de même une légère relaxation de la couche. L'augmentation de 0.5 at. % de Sn pour l'échantillon de plus grande épaisseur est attribuée à la relaxation de la contrainte. Cette relaxation implique un élargissement du paramètre de maille dans le plan, ce qui permet une incorporation relativement plus grande d'atomes de Sn dans l'alliage $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Ce phénomène est bien observé lors de la

comparaison entre ces deux échantillons, qui ont exactement le même processus de croissance mis à part pour leur épaisseur, et donc leur temps de croissance.

4.2 Caractérisation optoélectronique : analyse de la conductivité intrinsèque et impact de la relaxation

Afin de déterminer la différence dans le comportement optoélectronique des deux échantillons, des mesures de courant sombre ainsi que de CV sont effectuées aux sections 4.2.1 et 4.2.2. La mesure de la concentration de porteurs libres permet d'obtenir une comparaison entre les deux matériaux au niveau de l'impact des défauts sur l'activité électronique. En effet, une concentration supérieure peut être une indication d'une augmentation des défauts contribuant à la densité des porteurs libres. Finalement, les mesures de responsivité sont effectuées à la section 4.2.3 pour caractériser l'impact de la conductivité intrinsèque et de la relaxation sur le photocourant obtenu et sur la longueur d'onde de coupure des échantillons de GeSn relaxé et de GeSn contraint.

4.2.1 Caractérisation du courant sombre

Pour la caractérisation du courant sombre, des dispositifs MSM ont été fabriqués selon le processus décrit à la section 3.2 sur les échantillons de GeSn contraint et de GeSn relaxé. En complément, un échantillon de référence de Ge a été caractérisé parallèlement afin d'élucider l'effet de l'incorporation de Sn à faible concentration. La croissance de cet échantillon de référence est réalisée dans la même chambre LPCVD, avec des paramètres de croissance presque identiques à ceux utilisés pour les couches tampons des échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ étudiés. La seule différence réside dans le temps de croissance, fixé à 75 minutes pour le Ge de référence, contre 45 minutes pour les couches tampons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Cela a permis d'obtenir une épaisseur de 2500 nm pour l'échantillon de référence de Ge, comparable à l'épaisseur totale des échantillons de GeSn contraint (2000 nm) et de GeSn relaxé (2600 nm).

Les contacts ont été réalisés par la déposition e-beam de Au sur Ti, pour des épaisseurs respectives de 60 nm et 20 nm. Un masque a permis de définir des contacts avec 60 μm de hauteur, 30 μm de largeur et séparée d'une distance de 20 μm . Un schéma des contacts ainsi obtenus et une image au microscope optique de ceux-ci sont présentés à la figure 4.5.

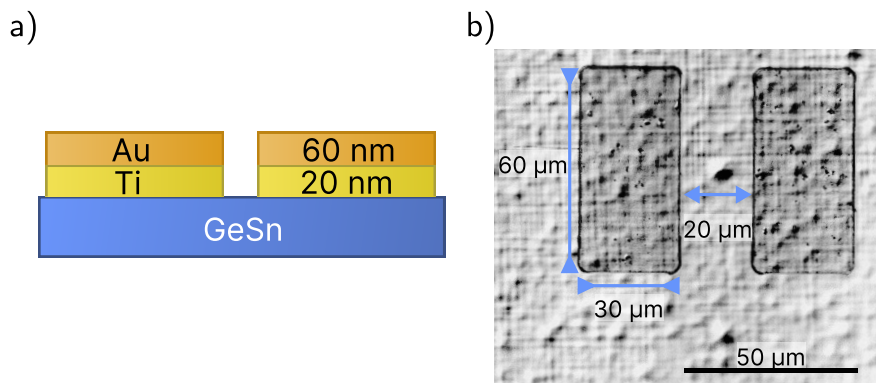


FIGURE 4.5 a) Schéma des contacts métalliques de la structure MSM utilisés pour les mesures de courant sombre. b) Image au microscope optique des contacts après fabrication sur l'échantillon relaxé.

Pour la mesure, un analyseur paramétrique Keithley 4200a connecté à une station de mesure à température ambiante est utilisé. Un balayage linéaire de tension allant de -1 V à 1 V est effectué avec des incréments de 0.01 V. Les mesures de courant sombre ainsi obtenues sont illustrées à la figure 4.6.

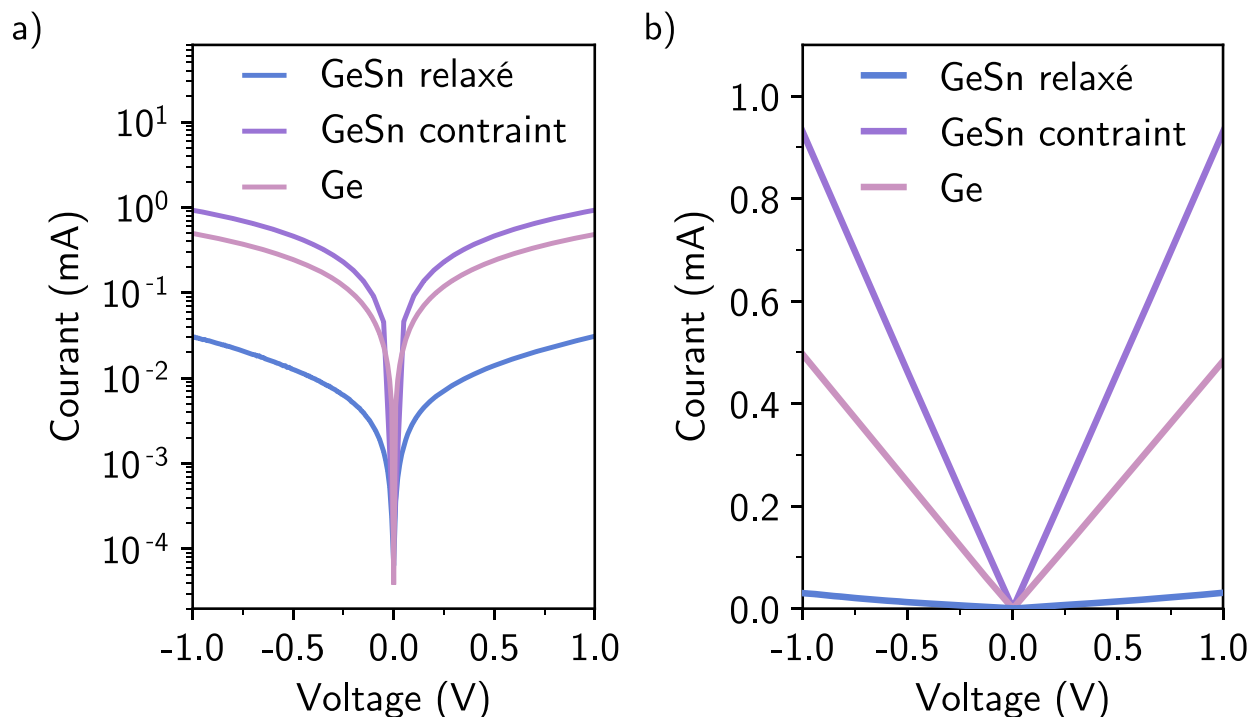


FIGURE 4.6 Courant sombre en fonction de la tension pour les échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ contraint et relaxé, ainsi que pour l'échantillon de Ge de référence, sur une échelle logarithmique a) et une échelle linéaire b).

En analysant les figures 4.6a) et 4.6b), la symétrie des courants par rapport à la polarisation positive et négative de la tension confirme le comportement attendu de la structure MSM décrit à la section 3.3. Également, pour la tension maximale appliquée, le Ge, le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ contraint et le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ relaxé démontrent respectivement un courant sombre de 0.5 mA, 0.93 mA et 0.03 mA.

En effet, l'échantillon relaxé démontre un courant sombre inférieur d'un ordre de grandeur par rapport à l'échantillon contraint et au Ge de référence. Normalement, une augmentation continue du courant sombre est observée avec une augmentation de la concentration de Sn, comme présenté à la figure 3.3 de la section 3.3 [7, 24, 113], et/ou de l'épaisseur de la couche [24]. En effet, la plus grande mésadaptation des réseaux génère une densité de défauts plus élevée lors de la relaxation [7, 27, 91, 114], qui introduit des niveaux dans la bande interdite et augmente le taux de GR selon le mécanisme SRH [7]. De plus, une réduction de la bande interdite réduit également l'énergie nécessaire pour l'émission de charges libres. Avec ces deux phénomènes combinés, une augmentation du courant sombre est attendue lors de l'incorporation de Sn et lors de la relaxation [24, 113]. Pour l'échantillon contraint, cette tendance est observée, avec un courant sombre deux fois plus grand que celui du Ge.

Cependant, un courant de fuite supérieur aurait également été attendu pour l'échantillon relaxé. Bien que la relaxation de la contrainte puisse générer une couche de haute cristallinité si les défauts sont confinés à l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ [30], l'image de la surface obtenue par microscope optique à la figure 4.5 démontre un motif hachuré évident, typique de la présence de dislocations traversantes issues du substrat de Ge ou de l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ [31]. Ainsi, un courant sombre aussi faible n'était pas attendu *a priori*.

Davantage d'informations peuvent être extraites de la forme distinctive de la courbe caractéristique. En effet, le comportement IV des diodes Schottky B2B est caractéristique du type de porteur responsable de la conductivité. Cela découle directement du FLP, comme détaillé dans la section 3.3. Le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est connu pour présenter une conductivité non intentionnelle de type p, [23, 26, 78, 93], ce qui génère des contacts de nature ohmique [33, 115]. En effet, lors de la génération de charges dans le semi-conducteur, les trous ne rencontreront pas de barrière lors de leur passage vers le métal, négligeant ainsi la résistance liée à la jonction Schottky et résultant en un courant suivant le comportement décrit par l'équation 3.1. Ce comportement est observé à la figure 4.6b) pour l'échantillon de GeSn contraint ainsi que pour l'échantillon de Ge, qui démontrent tous deux une courbe caractéristique IV linéaire, indiquant fortement un dopage non intentionnel typique de type p.

Cependant, pour le GeSn relaxé, un comportement non linéaire est observé et mis en évidence par l'agrandissement de la courbe IV de cet échantillon présenté à la figure 4.7.

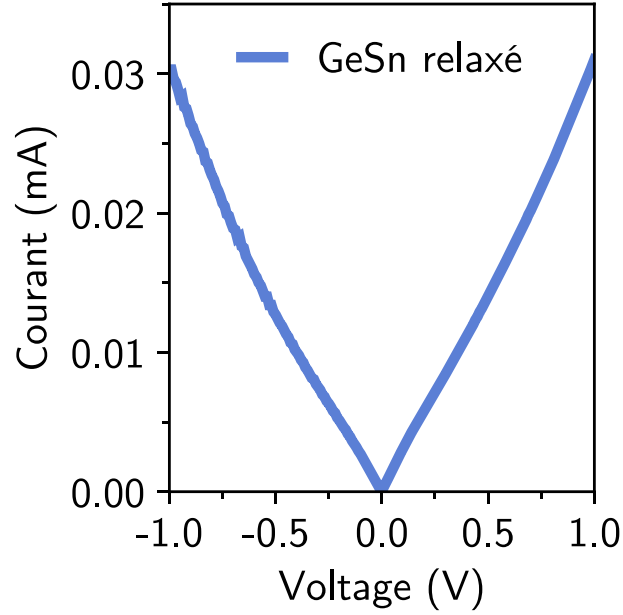


FIGURE 4.7 Agrandissement du courant sombre pour l'échantillon GeSn relaxé démontrant un comportement non linéaire typique d'un contact de nature Schottky.

Le comportement non linéaire observé à la figure 4.7 est consistant avec un contact Schottky, où la jonction MS devient prédominante par rapport à la résistance des contacts et du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Ainsi, le courant sombre suit plutôt un comportement d'une diode Schottky de type n décrit par l'équation 3.2 plutôt qu'un comportement ohmique. Ceci suggère que les porteurs responsables du courant rencontrent désormais une barrière énergétique lors de leur passage vers le métal, indiquant ainsi que des électrons, plutôt que des trous, agissent comme porteurs majoritaires. Si cette hypothèse est correcte, la présence de cette barrière expliquerait le faible courant sombre observé dans l'échantillon relaxé.

Bien que ces informations fournissent des indications précieuses sur le comportement électrique du matériau, les conclusions relatives au type de conductivité demeurent spéculatives. De plus, le comportement Schottky de l'échantillon relaxé complique la comparaison des deux échantillons au niveau de l'effet de la relaxation. En effet, une diminution des défauts implique normalement une diminution des porteurs libres et donc du courant sombre. Cependant, dans ce cas-ci, la réduction du courant sombre pour l'échantillon relaxé est plutôt attribuée au contact de nature Schottky plutôt qu'à une qualité cristalline supérieure. Ainsi, des mesures quantitatives de la densité de porteurs libres sont nécessaires.

4.2.2 Mesure de la capacité-tension : extraction du dopage résiduel et comportement en forte inversion

Pour valider les hypothèses formulées dans la section 4.2.1, des dispositifs MOSCAPs ont été fabriqués dans le but d'obtenir une mesure quantitative de la densité de porteurs de charge ainsi qu'une confirmation du type de porteur majoritaire pour chacun des échantillons.

Pour les mesures CV, la structure MOSCAP B2B utilisée est illustrée à la figure 4.8. Cette dernière est fabriquée selon la procédure détaillée dans la section 3.2, avec une épaisseur de 23 nm de SiO_2 , 20 nm de Ti et 80 nm de Au.

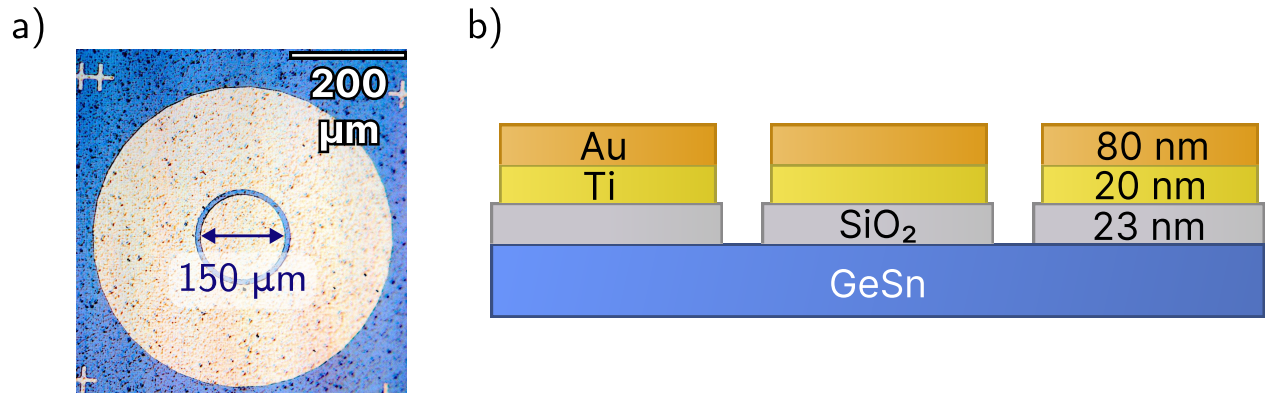


FIGURE 4.8 a) Image au microscope optique du dispositif MOSCAP B2B et b) schéma avec vue en coupe de la structure utilisée pour la caractérisation CV.

Pour la prise de mesures, l'analyseur paramétrique Keithley 4200a est utilisé. Un balayage linéaire de la tension de 1 V à -2 V est effectué avec des incréments de -0.1 V. Par la suite, le Keithley 4200a calcule directement la concentration de dopants non intentionnels à partir de la région linéaire correspondant à la zone de déplétion, en utilisant l'équation 3.4. Finalement, un échantillon de Ge de référence, dont la concentration de porteur est connue, est ajouté aux mesures afin de vérifier la qualité de fabrication des dispositifs MOSCAPs et de la validité des densités de porteurs extraites. Les mesures CV obtenues sont présentées à la figure 4.9.

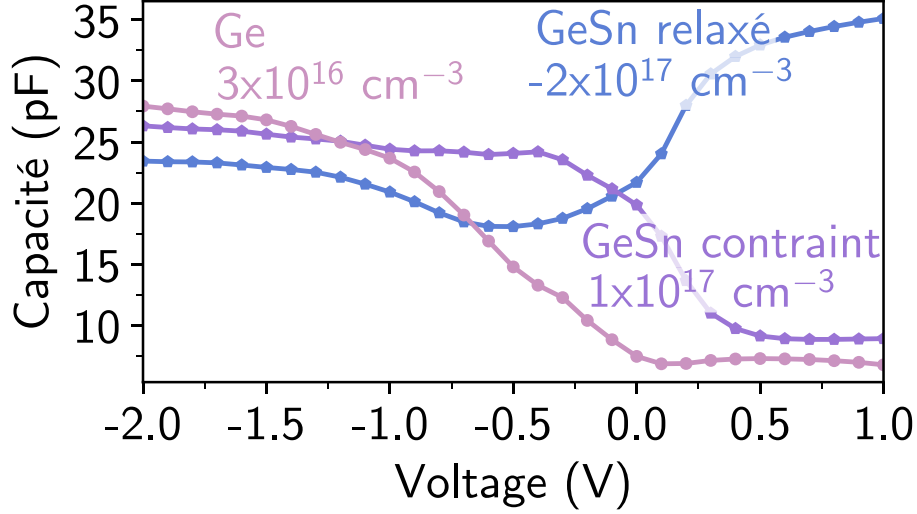


FIGURE 4.9 Mesure CV pour le GeSn contraint et le GeSn relaxé à une fréquence de 800 kHz, et pour l'échantillon de Ge de référence à 500 kHz.

À partir des mesures CV présentées à la figure 4.9, il est possible de remarquer que le régime d'accumulation est atteint sous tension négative pour les échantillons de GeSn contraint et de Ge, ce qui est indicateur d'une conductivité de type p. Cette observation confirme les hypothèses établies dans la section 3.3 sur la base des mesures de courant sombre. Pour l'échantillon de Ge, une concentration résiduelle de porteurs libres de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ est extraite, alors que, pour l'échantillon de GeSn contraint, une concentration plus élevée de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ est obtenue. En comparant ces valeurs avec celles rapportées dans la littérature, les résultats se situent dans la plage généralement observée, soit une concentration moyenne à élevée de l'ordre de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour le Ge, et de $1 - 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour le GeSn, dépendamment de la concentration en Sn [23, 24, 93].

Pour l'échantillon GeSn relaxé, le régime d'accumulation est observé en tension positive, indiquant une conductivité de type n. Cette observation concorde également avec le contact de nature Schottky obtenu lors de la mesure du courant sombre. Une concentration de charges libres de type n de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ est extraite pour cet échantillon. Cette concentration élevée, similaire en ordre de grandeur à celle obtenue pour le GeSn contraint, confirme que le faible courant sombre mesuré ne provient pas d'une cristallinité supérieure, mais plutôt de la présence d'une barrière énergétique rencontrée par les électrons dans la structure MSM d'une diode Schottky B2B.

Ensuite, la réponse en fréquence procure également des informations pertinentes qui soutiennent la présence d'une conductivité de type n et mettent en évidence l'impact de conductivités intrinsèques opposées. En effet, le GeSn contraint et le GeSn relaxé ont été soumis

à une tension alternative de 800 kHz. Cependant, une différence notable est observée dans leur réponse en inversion : l'échantillon relaxé possède une réponse en inversion beaucoup plus élevée que le GeSn contraint. En effet, l'échantillon contraint ne parvient plus à répondre à une fréquence de 800 kHz ; sa capacité diminue et reste à sa valeur minimale. Ceci indique donc que les porteurs minoritaires sont sujets à des conditions différentes dans les deux échantillons. La réponse en forte inversion résulte de l'apport en charge minoritaire à l'interface oxyde-semi-conducteur, par les processus de GR liés au mécanisme de SRH, afin de compenser l'accumulation de charges à l'interface métal-oxyde générée par l'application d'une tension [40, 93, 122]. Ainsi, la dépendance en fréquence provient de la vitesse de génération des porteurs minoritaires dans la ZCE, qui, elle, dépend de plusieurs facteurs, comme la température, la variation du gap interdit, la mobilité des porteurs minoritaires, la position des défauts dans la bande interdite, etc. Afin d'obtenir plus d'information sur le comportement des charges minoritaires, la réponse en inversion en fonction de la fréquence de la tension appliquée est analysée. Pour ce faire, des fréquences de 100 à 700 kHz sont balayées avec des incréments de 100 kHz, et les résultats sont présentés à la figure 4.10.

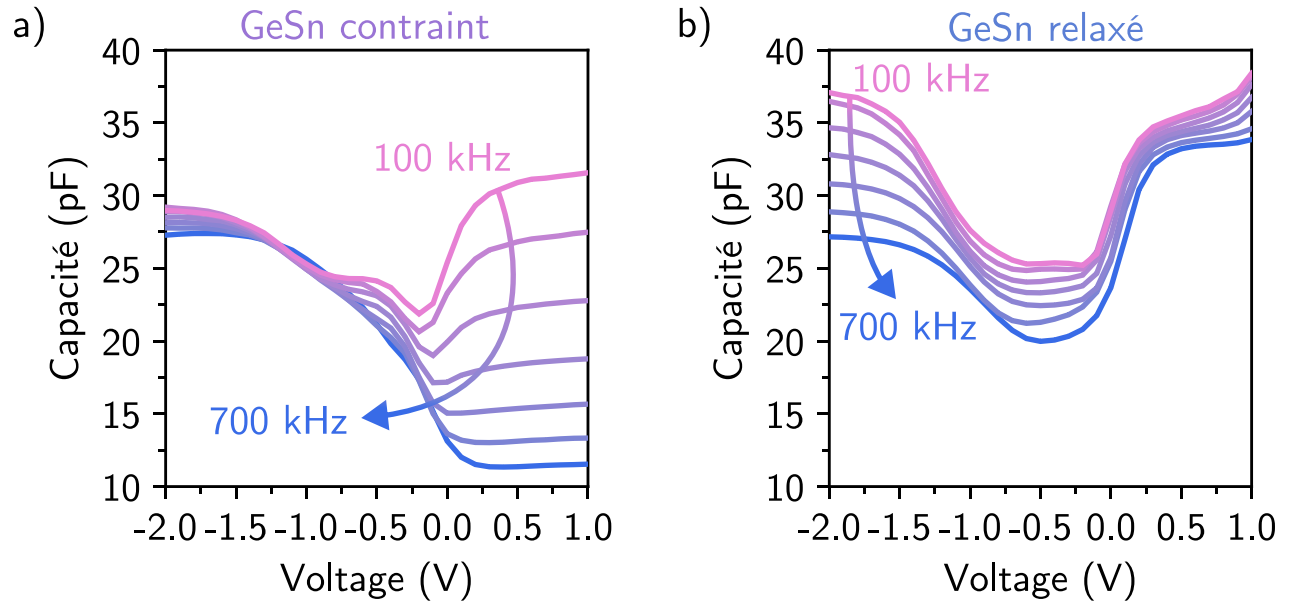


FIGURE 4.10 Mesure CV pour a) l'échantillon de GeSn contraint et b) pour l'échantillon de GeSn relaxé, pour des fréquences allant de 100 kHz à 700 kHz avec des incréments de 100 kHz.

Pour commencer, l'effet de la bande interdite peut être observé en comparant le GeSn contraint et le Ge de référence ; les porteurs minoritaires du GeSn contraint démontrent une réponse fréquentielle plus élevée que le Ge, une conséquence directe de sa bande interdite plus étroite [93, 95, 122]. En effet, à la figure 4.10a), il est possible de remarquer que le GeSn

contraint possède une réponse en inversion à 500 kHz, alors que la capacité du Ge de référence reste à sa capacité minimale à cette même fréquence, comme observé à la figure 4.9.

Pour suivre, une différence en réponse devient notable en comparant la forte inversion pour le GeSn contraint à la figure 4.10a) et pour le GeSn relaxé à la figure 4.10b). Cependant, l'effet de la réduction de la bande interdite est écarté comme cause possible. En effet, les deux échantillons présentent une différence de concentration de Sn de seulement 0.5 at. %, alors que de plus faibles variations en réponse en inversion sont généralement observées pour des écarts de concentration plus élevés [93]. Dans ce cas-ci, la disparité des réponses est plutôt attribuée à une mobilité supérieure des charges minoritaires dans l'échantillon de type n. La méthode k·p à 8 bandes est utilisée pour évaluer la mobilité des charges à température ambiante, pour un échantillon complètement relaxé et avec une concentration de 3.5 at. % de Sn afin de représenter la concentration obtenue pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ relaxé. Pour les trous légers (LH) et les trous lourds (HH), des masses effectives de $m_{LH} = 0.0461m_0$ et $m_{HH} = 0.212m_0$ ont été calculées, avec m_0 la masse au repos de l'électron. De plus, puisque les échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ étudiés sont de nature indirecte, les électrons responsables du courant SRH se trouvent principalement dans la vallée L [7]. Pour un déplacement longitudinal dans le GeSn relaxé, une masse effective de $m_{L,\text{longitudinal}} = 1.566m_0$ est obtenue. Ceci démontre que les trous légers et les trous lourds ont respectivement une mobilité 34 fois et 7 fois supérieure à celle des électrons responsables du transport dans ce matériau. Les trous, possédant une mobilité supérieure, répondent plus rapidement au signal alternatif en tant que porteurs minoritaires dans le GeSn relaxé, comparativement aux électrons dans le GeSn contraint, ce qui explique donc la réponse élevée à haute fréquence de l'échantillon GeSn relaxé [95]. Cette observation renforce la conclusion d'une conductivité de type n.

En résumé, les deux échantillons présentent une densité de porteurs libres du même ordre de grandeur, indiquant que les défauts présents dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ génèrent une concentration similaire de charge libre, à un facteur de deux près, alors que le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ relaxé possède une épaisseur quatre fois plus grande. Cette concentration plus élevée de presque un ordre de grandeur par rapport au Ge de référence démontre que le désaccordement de paramètre de maille à l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ et la basse température de croissance contribuent fortement à la densité de défauts électriquement actifs dans les échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Cependant, une conductivité de type opposée est observée pour l'échantillon relaxé, ce qui explique le courant sombre très faible obtenu à la section 4.2.1. Ce résultat suggère que la densité de charge provenant des défauts ionisés de type donneur est supérieure à celle des défauts ionisés de type accepteur, ce qui contraste avec les observations habituelles. Par conséquent, les électrons deviennent les porteurs majoritaires, alors que les trous agissent comme porteurs minoritaires, générant une réponse en inversion nettement plus élevée en raison de leur mobi-

lité supérieure. Cette différence observée en inversion ainsi que dans le courant sombre illustre l'impact substantiel de la conductivité intrinsèque sur le comportement optoélectronique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Le contrôle du dopage non intentionnel est crucial pour garantir des dispositifs aux performances répétitives et prévisibles.

4.2.3 Mesure de la responsivité et plage d'opération dans le SWIR

À la section 4.1, il a été démontré qu'une augmentation de 0.5 at. % de Sn a été réalisée grâce à la relaxation d'un échantillon de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn. La relaxation de la contrainte compressive dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est connue pour favoriser l'incorporation de Sn [31, 32], mais peut également compromettre la qualité cristalline du matériau, ce qui pourrait affecter l'efficacité quantique des PDs en raison des processus de recombinaison ou de capture des porteurs de charge photogénérés. Également, la conductivité intrinsèque influence la détectivité des PDs, puisqu'elle affecte directement le courant sombre, qui limite l'intensité du signal détectable. Dans cette section, la mesure de la responsivité permet de vérifier l'impact de la relaxation et de la conductivité intrinsèque, tout en évaluant le gain en longueur d'onde de coupure pour les échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn.

Pour la mesure de la responsivité, les dispositifs utilisés sont identiques à ceux employés pour la mesure du courant sombre, présentés à la figure 4.5. Ceux-ci consistent en un semi-conducteur avec deux contacts métalliques, formant ainsi une structure MSM. Dans la section 3.3, ces dispositifs sont désignés comme des diodes Schottky B2B pour mettre en avant la présence de la jonction Schottky dans une structure MSM, qui détermine le comportement du courant sombre. Dans cette section, cette structure sera plutôt qualifiée de PC, afin de souligner l'augmentation de la conductivité sous l'illumination du semi-conducteur dans ce type de dispositif [40]. De plus, un échantillon de référence de Ge est ajouté aux mesures dans le but de caractériser l'effet de l'incorporation de Sn à basse concentration sur la longueur d'onde de coupure. L'échantillon de référence sélectionné est le même que celui employé pour la mesure du courant sombre. Cet échantillon procure l'avantage d'avoir une épaisseur de 2500 nm, presque identique à l'épaisseur totale du GeSn relaxé (2600 nm). Cette caractéristique est importante, puisque la responsivité dépend de l'épaisseur du matériau utilisé [127].

Le montage expérimental est illustré à la figure 3.6. En résumé, une source infrarouge est incidente sur un PC, qui est connecté à un préamplificateur de courant et mesuré par un amplificateur synchrone de Zurich Instruments. Cet amplificateur est synchronisé en fréquence avec un hacheur mécanique afin d'éliminer le bruit et de permettre la détection de faibles signaux. Le signal est ensuite transmis à l'électronique du FTIR Vertex 80 de Bruker. Finalement, une tension de 1 V est appliquée entre les deux contacts séparés de 20 μm , ce qui

génère une champ électrique de 0.5 kV/cm dans le semi-conducteur.

La responsivité absolue mesurée est présentée à la figure 4.11, où deux éléments principaux seront étudiés, soit l'intensité du signal et la longueur d'onde de coupure des échantillons.

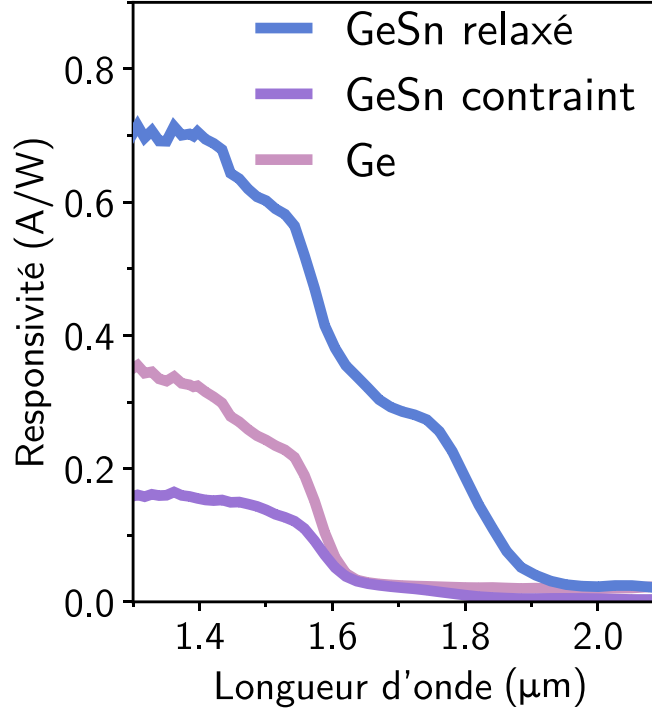


FIGURE 4.11 Responsivité absolue en fonction de la longueur d'onde des échantillons de Ge de référence, de GeSn contraint et de GeSn relaxé.

Tout d'abord, les résultats de la figure 4.11 démontre que le GeSn contraint possède une responsivité quatre fois plus faible que celle du GeSn relaxé pour des longueurs d'onde inférieures à 1.55 μm . Avec une composition en Sn similaire, cette différence est attribuée à la disparité d'épaisseur entre ces deux échantillons [23], où l'échantillon relaxé est quatre fois plus épais que l'échantillon contraint. L'impact de l'épaisseur est également observable lorsque le GeSn contraint est comparée au Ge de référence, qui possède une épaisseur supérieure de 500 nm. Ces résultats démontrent que la relaxation n'est pas un facteur limitant pour la collecte de porteurs photogénérés dans la couche supérieure de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, malgré la propagation de dislocations traversantes issues du substrat ou de dislocations mixtes 60° provenant de l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ [31], responsables de la surface hachurée observée à la figure 4.5b). Au contraire, l'épaisseur supérieure permet de réaliser un gain significatif de performance.

La comparaison devient d'autant plus intéressante lorsque le GeSn relaxé est comparé avec

le Ge de référence. En effet, ces deux échantillons possèdent une épaisseur quasi identique, avec une différence de seulement 100 nm. L'introduction de 3.5 at. % de Sn permet de réduire la bande interdite et ainsi d'augmenter l'absorption du matériau par une plus grande densité d'états disponibles [128] par rapport au Ge, ce qui se traduit par une augmentation de l'intensité du signal obtenue [42]. Ainsi, le GeSn possède une efficacité supérieure au Ge pour convertir le signal optique en signal électrique dans l'infrarouge.

L'impact sur la longueur d'onde de coupure est d'autant plus révélateur. Les mesures à la figure 4.11 indiquent une longueur d'onde de coupure de $1.6 \mu\text{m}$ pour le Ge, ce qui est légèrement étendu par rapport à la valeur typique d'environ $1.55 \mu\text{m}$ correspondant à la transition directe du Ge. Ce décalage peut être attribué à une contrainte de tension causée par la différence des coefficients de dilatation thermique entre le Si et le Ge [23]. Par ailleurs, les PCs à base de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ présentent également une diminution de la responsivité autour de $1.55 \mu\text{m}$, provenant de la contribution du substrat de Ge dans cette région spectrale. Par contre, il est évident que l'ajout de la couche de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ se révèle efficace pour étendre la longueur de coupure du matériau, permettant ainsi d'atteindre la bande U des télécommunications ($1.625\text{-}1.675 \mu\text{m}$). En effet, le GeSn contraint et le GeSn relaxé démontrent une longueur d'onde de coupure de $1.85 \mu\text{m}$ et $1.95 \mu\text{m}$ respectivement. Ceci représente un gain de 100 nm attribuable à la relaxation du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, laquelle a favorisé une plus grande incorporation de Sn. Afin de confirmer ces valeurs, une mesure de photoluminescence (PL), présentée à la figure 4.12, a été effectuée sur les deux échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, à partir du FTIR Vertex 80 de Bruker, et avec un laser d'excitation à 808 nm de longueur d'onde. Les résultats sont présentés à la figure 4.12.

De la figure 4.12, la valeur maximale de PL pour le GeSn contraint est observée à $1.75 \mu\text{m}$ et se trouve décalée à $1.85 \mu\text{m}$ pour le GeSn relaxé, confirmant ainsi les longueurs d'onde de coupure obtenues dans les mesures de responsivité, qui se situent généralement 100 nm au-delà des maxima de PL [24, 37].

Finalement, le dernier point à examiner concerne l'impact de la conductivité intrinsèque de type n sur le PC. Cette conductivité produit un contact de nature Schottky, observé lors des mesures de courant sombre pour le GeSn relaxé de type n, provenant de la présence d'une barrière énergétique pour les électrons lors de leur collecte aux électrodes. Les électrons responsables du photocourant sont générés par l'absorption de photons dont l'énergie est égale ou supérieure à celle de la bande interdite, leur octroyant une quantité d'énergie supplémentaire par rapport au minimum de la bande de conduction. Cette énergie additionnelle leur permet de surmonter la barrière de Schottky et de contribuer au photocourant. En l'absence d'illumination, les électrons sont bloqués, ce qui entraîne un faible courant sombre, comme

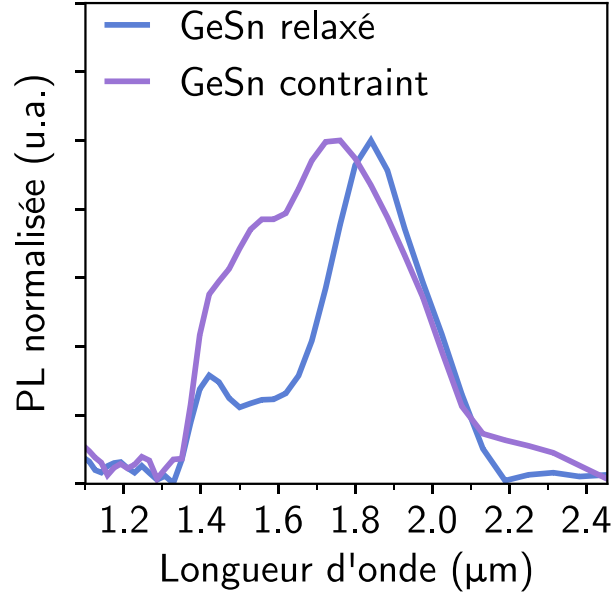


FIGURE 4.12 Spectre de PL à température ambiante mesuré avec un laser d'excitation à 808 nm pour le GeSn relaxé et le GeSn contraint.

observé à la figure 4.6. L'illumination lève ce blocage, générant ainsi un photocourant élevé et une responsivité accrue, permettant ainsi d'obtenir un dispositif caractérisé par un faible courant sombre tout en maintenant un photocourant élevé, sans dépendre d'une faible densité de charge résiduelle.

En résumé, les mesures de la responsivité ont permis d'obtenir plusieurs résultats. Premièrement, bien que la relaxation puisse induire une densité élevée de défauts [31], leur présence ne semble pas avoir d'impact négatif sur la collecte de porteurs photogénérés. Au contraire, une épaisseur supérieure permet d'obtenir une responsivité élevée par rapport à un échantillon plus mince en contrainte compressive. La relaxation se révèle avantageuse pour les PCs afin de profiter d'un gain en épaisseur [6,42]. Deuxièmement, l'incorporation de Sn a permis, d'une part, d'augmenter l'intensité de la responsivité et, d'autre part, d'étendre la longueur d'onde de coupure en réduisant la bande interdite directe et indirecte. Finalement, cette section a permis de démontrer que le type de conductivité influence significativement le comportement du PC. Une conductivité de type n permet de maintenir un dispositif à faible courant sombre tout en produisant un photocourant élevé, alors qu'une conductivité de type p le permettrait par une faible densité de porteurs de charge résiduels.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, un retour sur les avantages et les défis du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est effectué, suivi d'une synthèse des principaux résultats obtenus en réponse aux deux objectifs de ce mémoire. Pour conclure, une perspective sur les travaux futurs nécessaires au développement de SPADs de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn opérant dans le SWIR est présentée.

5.1 Synthèse des travaux

Le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est un matériau stratégique pour les applications infrarouges. En effet, son énergie de bande interdite modulable, la possibilité d'obtenir un semi-conducteur de nature directe et son intégration monolithique sur le Si sont des atouts qui lui ont valu une attention particulière dans le domaine des hautes technologies. Cependant, sa croissance métastable à basse température, combinée au désaccordement de paramètre de maille avec son substrat, peut générer un nombre considérable de défauts, entre autres, des dislocations traversantes, des défauts Lomer, des dislocations 60° mobiles et des lacunes, tous possiblement électriquement actifs et rendant le contrôle de la conductivité intrinsèque difficile. Cependant, l'utilisation de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn réduit légèrement ces difficultés, par un désaccordement de paramètre de maille plus faible avec le Ge, une température de croissance plus élevée qui introduit une moindre concentration de lacunes et un budget thermique supérieur. Le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn est également très prometteur pour le SWIR, puisque ce matériau offre une alternative avantageuse au Ge, qui possède une longueur d'onde de coupure à $1.55 \mu\text{m}$, où l'absorption se voit considérablement diminuée. Un défi quant au développement de cette technologie réside dans le contrôle de sa conductivité intrinsèque, qui possède une influence considérable sur les propriétés optoélectroniques du matériau. Dans le but d'élargir les connaissances liées à ce matériau prometteur, deux objectifs ont été atteints dans le présent mémoire, soit l'étude de l'impact de la conductivité intrinsèque sur les propriétés électroniques et l'analyse de l'influence de la microstructure du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ dans la perspective d'applications pour les PDs.

Pour ce faire, deux séries d'échantillons ont été investigués. Ceux-ci ont été sélectionnés pour leur croissance à température relativement élevée de 360°C afin de garantir l'obtention d'une faible concentration de Sn dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. La croissance des deux séries d'échantillons se démarque dans le temps de croissance, qui permet d'obtenir deux épaisseurs distinctes de 800 nm pour une série, et 200 nm pour l'autre, dans le but de générer une couche sous contrainte et une couche relaxée. Des analyses au XRD-RSM ont permis de vérifier la

contrainte résiduelle des deux échantillons. L'échantillon ayant une épaisseur de 200 nm a révélé avoir une contrainte compressive de -0.2 %, contrairement à l'échantillon de 800 nm qui possède une contrainte de 0 %, démontrant l'obtention d'une couche complètement relaxée. Les analyses au TEM ont permis d'observer la structure de l'échantillon relaxé, où une multitude de défauts à l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ ont été localisés. Selon les études précédentes sur le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, une relaxation partielle se produit lorsque l'épaisseur de la couche atteint une épaisseur critique, où la formation de défauts 60° est prédominante. Cependant, une relaxation complète est atteinte lorsque l'épaisseur de la couche dépasse largement l'épaisseur critique. À ce moment, la densité énergétique surfacique de contrainte devient suffisamment élevée pour permettre la formation de défauts Lomer, qui sont les plus efficaces pour relâcher la contrainte et permettre une relaxation totale de la couche. Ainsi, une hypothèse avancée est qu'une matrice de défauts Lomer s'est formée, expliquant les nombreux défauts observés à l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ et la relaxation complète de la couche. Finalement, la composition a été obtenue à partir du profil de composition par APT, permettant de conclure qu'une concentration de 3.5 at. % de Sn est obtenue dans la couche de GeSn relaxé, comparative-ment à 3 at. % de Sn dans la couche en contrainte compressive, confirmant l'obtention de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à faible teneur en Sn. De plus, la relaxation a permis une incorporation supérieure de 0.5 at. %, au détriment d'une densité de défauts potentiellement plus élevée. Ces deux échantillons fournissent donc une base de comparaison entre une structure sous contrainte et une structure relaxée.

Ensuite, la conductivité intrinsèque a été étudiée par des mesures de courant sombre et de CV, permettant de comparer l'impact d'un dopage non intentionnel de type opposé. Les mesures de courant sombre ont été réalisées sur des diodes Schottky fabriquées à partir d'une structure MSM, en appliquant une méthodologie comparative utilisant un échantillon de Ge de référence. L'échantillon de GeSn contraint a démontré une conductivité intrinsèque supérieure à celle du Ge, tel qu'attendu considérant le désaccordement plus large des réseaux et la température de croissance inférieure du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Cependant, pour le GeSn relaxé, un courant sombre très faible a été mesuré, inférieur à celui du Ge et démontrant un comportement IV non linéaire. En s'appuyant sur les connaissances des mécanismes de transport de charge dans les diodes Schottky, il a été conclu que l'obtention d'un comportement non linéaire révèle la présence d'une barrière énergétique pour les porteurs majoritaires lors de leur collecte aux électrodes, indiquant que le faible courant sombre résulte directement de la conductivité intrinsèque du matériau, et non d'une cristallinité supérieure. Pour suivre, des mesures CV ont été réalisées à partir de dispositifs MOSCAPs, permettant d'extraire la concentration de porteurs libres majoritaires et d'analyser le comportement des porteurs minoritaires. Pour les deux échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, une densité de porteurs similaire a

été observée, démontrant que la relaxation n'a pas généré une augmentation significative de la concentration de charges libres. Cependant, une conductivité de type opposé est obtenue pour le GeSn relaxé, présentant un dopage non intentionnel de type n, et une différence marquée dans le comportement en inversion. En effet, la réponse en inversion est dictée par le comportement des charges minoritaires, qui sont maintenant des trous pour le GeSn relaxé. Ceux-ci possèdent une mobilité largement supérieure à celle des électrons, ce qui leur procure une capacité accrue à répondre à des fréquences élevées de signal alternatif, comparativement aux échantillons de GeSn contraint et de Ge de référence, où les électrons sont les porteurs minoritaires. Ainsi, cette conductivité de type n modifie substantiellement le comportement de la diode Schottky et du dispositif MOSCAP. En effet, la diode Schottky devient bloquante pour les porteurs majoritaires, soit les électrons, permettant ainsi d'obtenir un dispositif à faible courant sombre, alors que le dispositif MOSCAP révèle maintenant une haute réponse en inversion. Cette comparaison met en lumière l'impact significatif de la conductivité intrinsèque et révèle un aspect important : la possibilité d'obtenir une conductivité intrinsèque de type n.

Cette conductivité intrinsèque opposée constitue une observation inattendue. La conductivité intrinsèque découle des niveaux d'énergie générés dans la bande interdite par les défauts présents dans le semi-conducteur. Dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, ces niveaux d'énergie sont supposés provenir de l'activité électrique des lacunes et des dislocations, majoritairement rapportées comme étant de type accepteur, ce qui explique la conductivité de type p généralement observée. Une explication de l'origine de la conductivité de type n est complexe, car une multitude de défauts peuvent coexister et interagir. Une hypothèse pourrait être la présence de défauts générant une densité d'états donneurs suffisante pour compenser la conductivité de type p habituellement induite par les défauts présents dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. En contrepartie, un recensement des niveaux d'énergie associés aux défauts dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ effectué à la section 2.2.3 montre que peu d'entre eux sont associés à un comportement de type donneur. Cependant, Gupta et al. [78] ont rapporté un état donneur pour les dislocations mixtes 60° , alors que Wagner et al. [100] ont identifié un état donneur compensateur lié aux dislocations vis. Ainsi, une hypothèse pourrait être la présence d'un nombre accru de dislocations mixtes 60° générées lors de la relaxation. De plus, un mécanisme de neutralisation des défauts accepteurs pourrait également être présent. Par exemple, les lacunes peuvent être désactivées électriquement par la formation de complexes lacune-Sn. Considérant le rayon covalent supérieur du Sn par rapport au Ge, sa liaison avec une lacune permet de réduire l'énergie de contrainte ressentie par l'atome de Sn, ce qui rendrait le complexe Sn-lacune énergétiquement favorable lors de la relaxation du matériau [92, 129]. Par conséquent, une concentration accrue de ces lacunes pourrait être présente dans le GeSn relaxé. Cependant, une multitude de mécanismes simul-

tanés peuvent contribuer à cette conductivité et, bien que les hypothèses offrent des pistes d'exploration, l'utilisation de méthodes expérimentales demeure indispensable pour obtenir plus d'informations. Dans cette optique, des mesures CV en fonction de la température devraient être explorées afin de fournir des données supplémentaires sur le comportement du dopage non intentionnel en fonction de la position du niveau de Fermi. En effet, les états de charge favorisés énergétiquement peuvent varier en fonction de la température, ce qui peut fournir plus d'informations quant à la position des niveaux d'énergie dans la bande interdite potentiellement responsable de la conductivité de type n dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Ceci permettrait de cibler les types de défauts probablement responsables de ce type de conductivité. Une compréhension supérieure de l'origine du dopage non intentionnel est essentielle pour l'optimisation des conditions de croissance, dans le but de maîtriser le type de conductivité intrinsèque.

Finalement, la responsivité a été évaluée pour les deux échantillons. Une responsivité élevée est obtenue pour le GeSn relaxé comparativement au GeSn contraint, en raison de l'épaisseur supérieure de sa couche. Il est conclu que la relaxation n'est pas nuisible à la collecte des porteurs photogénérés, mais permet plutôt d'obtenir une responsivité accrue, ce qui rend l'obtention d'une structure relaxée avantageuse pour une absorption supérieure. Cependant, pour des dispositifs verticaux, une épaisseur plus élevée peut également réduire la vitesse d'opération, constituant ainsi un compromis pour une absorption supérieure. Également, le passage des porteurs par l'interface $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ peut augmenter la probabilité de capture par les défauts localisés, ce qui réduirait l'efficacité quantique. Ainsi, pour des dispositifs verticaux dont la vitesse est primordiale, une structure sous contrainte devrait être privilégiée, alors qu'une structure relaxée serait préférable pour des dispositifs latéraux nécessitant une très haute responsivité. De plus, il est observé que la responsivité du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type n n'est pas restreinte par la présence d'un contact de nature Schottky. Au contraire, cela permet d'obtenir un PC à faible courant sombre tout en conservant une responsivité élevée. Finalement, l'utilisation d'un alliage de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn se révèle être une stratégie très efficace pour étendre la longueur d'onde de coupure du Ge, permettant de couvrir une portion plus large de la région du SWIR. Également, la relaxation a permis un gain de 100 nm dans l'extension de la longueur d'onde de coupure, grâce à une incorporation de Sn supérieure de 0.5 at. %. Une incorporation de seulement 3.5 at. % de Sn dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ permet d'obtenir une longueur d'onde de coupure de 1.95 μm , couvrant ainsi toutes les bandes de télécommunication.

Ainsi, l'utilisation du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn s'avère une avenue prometteuse pour les applications dans le SWIR, notamment pour la télécommunication par fibre optique et pour les voitures autonomes, en raison de sa capacité de répondre aux besoins majeurs

dans ces secteurs. Dans le domaine des télécommunications, une saturation de la bande C est anticipée en raison de l'utilisation accrue d'applications à bande passante élevée, telles que l'intelligence artificielle, l'Internet des objets, le 5G, etc. [130]. L'utilisation de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn permet de couvrir les bandes supérieures, offrant ainsi un accès à la bande L sans compromettre la responsivité, contrairement au Ge. Ensuite, les voitures autonomes utilisent une technologie LiDAR reposant sur des détecteurs SPADs, qui doivent offrir, indépendamment des conditions environnementales, une détection ultra-sensible afin de repérer tout objet environnant, que ce soit à proximité immédiate ou à longue distance. Ainsi, une haute vitesse d'opération et une puissance de laser élevée sont exigées. Tous ces critères nécessitent d'opérer dans une région du spectre électromagnétique assurant une sécurité oculaire accrue et une transmission atmosphérique supérieure, tout en offrant des dispositifs à faible coût de fabrication en vue d'une intégration dans un véhicule. Les SPADs à base de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn opérant dans le SWIR ont le potentiel de répondre aux nombreuses exigences de cette technologie.

Cependant, ces dispositifs présentent des défis significatifs, nécessitant des efforts considérables pour leur réalisation. La section suivante propose une perspective sur les travaux futurs à entreprendre pour la fabrication et la caractérisation d'un SPAD à base de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$.

5.2 Perspectives

Le développement de détecteurs SPADs demande, la plupart du temps, des géométries sophistiquées, réalisées à l'aide de processus post-croissance. Cependant, pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, ces procédés sont limités par le faible budget thermique du matériau. De plus, la caractérisation des SPADs requiert un montage élaboré, optimisé en fonction des spécificités du matériau et de sa longueur d'onde d'opération.

Dans la perspective du développement d'un SPAD, cette section aborde notamment le développement d'une technique de dopage *ex situ* utilisant un recuit laser ultrarapide et la conception d'un montage expérimental pour leur caractérisation.

5.2.1 Dopage *ex situ* pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

Un problème majeur lié au $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est son faible budget thermique dû à la solubilité de Sn limitée à < 1 at. % dans le Ge. Ainsi, pour un alliage de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ possédant une concentration de Sn supérieure à cette limite, une attention particulière doit être portée aux processus post-croissance nécessitant des recuits à haute température, au risque d'induire la précipitation et la ségrégation de Sn. Ceci limite la diversité des processus de post-croissance

employables puisqu'ils sont limités à la température de croissance de l'alliage [33, 34], située entre 300-420 °C.

Une technique largement utilisée pour la fabrication de dispositifs est le dopage *ex situ* par implantation ionique, réalisée après croissance. Elle permet un contrôle précis de la position de la région implantée ainsi que de son profil de concentration et offre une grande diversité d'espèces dopantes. Cette stratégie permet de couvrir une grande variété de profils de dopage, allant des couches enfouies aux profils peu profonds, ce qui est essentiel pour la fabrication d'un grand éventail d'applications, telles que les MOSFETs, les diodes p-i-n latérale, ou pour la formation de contacts ohmiques. Cependant, l'implantation ionique possède le désavantage d'introduire une quantité élevée de défauts dans la structure cristalline en raison du bombardement de la surface par des ions hautement énergétiques qui déplacent les atomes de Ge et de Sn de leur site substitutionnel. Ces défauts peuvent être électriquement actifs et entraîner une compensation des espèces implantées, particulièrement problématiques pour le dopage de type n en raison de la prédominance des défauts de type accepteur dans le Ge [131] et dans le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Également, à des doses élevées d'espèce implantée et pour des ions hautement énergétiques, le processus est susceptible de rendre le matériau amorphe [79].

Un recuit à haute température est alors nécessaire pour accomplir deux fonctions principales, la première étant de retrouver la structure cristalline du matériau, et la deuxième de fournir l'énergie nécessaire afin de déplacer les atomes dopants sur des sites substitutionnels afin qu'ils soient électriquement actifs. Malgré que le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn offre un budget thermique supérieur à celui des alliages à haute concentration, son caractère métastable expose néanmoins le matériau à un risque de précipitation et de ségrégation du Sn [132]. Il est donc essentiel de développer des procédés de recuit hors équilibre pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ afin de prévenir ces phénomènes indésirables. Un procédé à explorer est l'utilisation d'un recuit par laser ultrarapide, qui promeut un procédé hors équilibre. Cette technique de recuit rapide à l'avantage d'être extrêmement courte, soit dans les nanosecondes, et localisée à la surface, ce qui limite le budget thermique sur le volume tout en permettant une haute activation électrique pour le dopage peu profond. Le développement de l'utilisation d'une telle technique pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ permettrait ainsi de limiter les risques de ségrégation et de précipitation dans le volume, tout en permettant de fonctionnaliser des géométries plus complexes pour les dispositifs.

5.2.2 Montage expérimental pour la caractérisation de SPADs

Dans l'optique d'une fabrication de dispositifs SPADs à partir du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn, un montage expérimental particulier se doit d'être mis en place afin de caractériser

ceux-ci après leur fabrication. Pour ce faire, un système de caractérisation de détecteurs à photon unique basé sur le comptage de photons corrélés en temps (TCSPC) a été conceptualisé. La conception de ce montage est élaborée dans la présente section, en vue de préparer la caractérisation des dispositifs en cours de fabrication.

Ce montage est conçu dans le but de caractériser les figures de mérites d'un SPAD qui sont élaborées, avec le principe d'opération du dispositif, dans divers ouvrages spécialisés [3, 133]. En résumé, le principe de fonctionnement du montage est le suivant : un laser est envoyé de manière pulsée de façon à n'avoir qu'un photon incident sur le SPAD, qui est alors polarisé au-dessus de sa tension de claquage. L'envoi du pulse laser marque le temps de départ, la détection du photon marque le temps d'arrivée, et le système TCSPC permet de corréler ces deux événements. Afin de réaliser ces mesures, le montage peut être divisé en trois parties, soit la partie optique, la partie électronique et la partie du TCSPC, illustré à la figure 5.1.

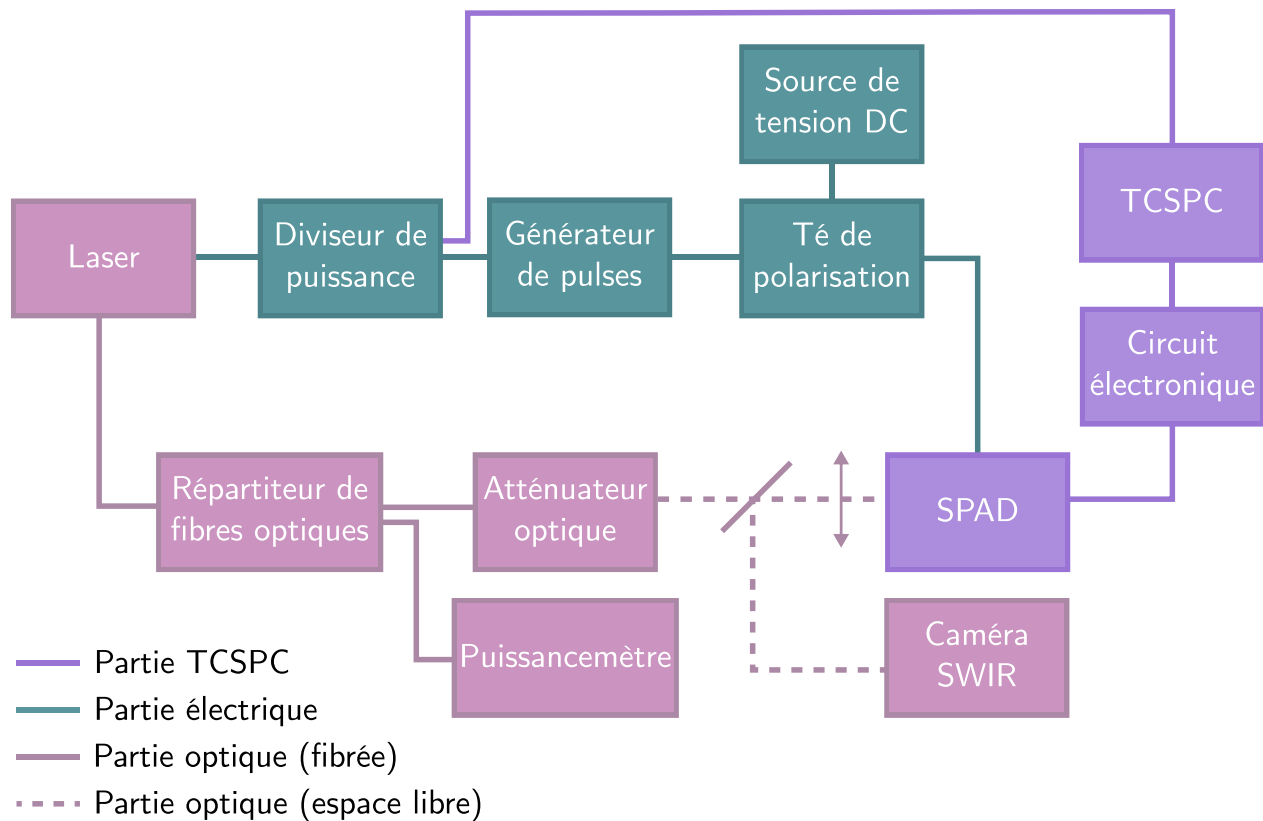


FIGURE 5.1 Montage expérimental de caractérisation du SPAD utilisant un système de TCSPC.

Pour débiter, un aspect essentiel est la synchronisation temporelle des différentes sections du montage. Pour ce faire, les temps de départ sont synchronisés avec une horloge de référence qui aligne l'électronique, la mesure TCSPC et le pulse laser. Dans le montage proposé, cette

horloge de référence est intégrée dans le laser, ce qui réduit la complexité du montage en matière de compatibilité entre les composants. Ainsi, le pulse laser est envoyé en cooccurrence avec un pulse NIM standard de -0.8 V, dirigé vers un diviseur de puissance, qui permet à la fois d'envoyer le signal de départ à l'électronique et au système TCSPC.

Partie électrique

Pour le chemin électrique, le signal sortant du diviseur de puissance est dirigé vers un générateur de pulse, lui-même connecté à un té de polarisation. Ce dernier comporte trois ports, soit un port DC connecté à une source de tension, un port AC relié au générateur de pulses et un port de sortie combinant les signaux AC et DC, connecté au SPAD. Ainsi, le port DC polarise le SPAD juste en dessous de sa tension de claquage, le plaçant dans un *gated mode*, alors que le port AC laisse passer les pulses haute fréquence du générateur, qui se superposent au signal DC. Cette combinaison permet de polariser temporairement le SPAD au-delà de sa tension de claquage, le plaçant en mode Geiger. Le SPAD peut alors initier une avalanche lors de l'incidence d'un photon sur sa zone active, laquelle est détectée par le circuit électronique.

Partie optique

Pour le chemin optique, le pulse laser est couplé à une fibre optique afin de simplifier l'alignement du système, au détriment d'une transmission réduite qui diminue la puissance de sortie du laser par rapport à une configuration en espace libre. Un répartiteur de fibres optiques divise alors le signal optique en deux, dirigeant un signal vers l'atténuateur optique et l'autre vers un puissancemètre calibré au préalable. Cette partie du chemin optique permet de garantir qu'un seul photon est incident sur le SPAD, en limitant le flux de photons à moins de 0.1 photon par pulse en moyenne. Finalement, le signal atténué est converti en espace libre et est dirigé vers un diviseur de faisceau pour être envoyé simultanément sur le SPAD et une caméra infrarouge, permettant ainsi d'aligner le faisceau sur la région active du SPAD.

Dans ce chemin optique, une attention particulière doit être portée au choix du type de puissancemètre et à sa calibration, essentielle au contrôle du nombre de photons incidents sur le SPAD. Les puissancemètres mesurent une puissance moyenne sur un cycle temporel défini. Cependant, si ce cycle est long par rapport à la durée du pulse laser, la puissance rapportée peut être largement sous-estimée, parfois même sous le seuil de détection du puissancemètre. Également, un puissancemètre conventionnel ne dispose pas de la sensibilité nécessaire pour détecter un pulse laser de l'ordre de la picoseconde. Avec ces deux phénomènes combinés, la puissance mesurée par un puissancemètre conventionnel risque d'être largement sous-estimée. Pour contourner ce problème, l'utilisation d'un puissancemètre à haute bande passante per-

met de résoudre un pulse de l'ordre de la picoseconde, tout en moyennant sur des cycles plus courts, augmentant ainsi la puissance mesurée pour garantir une détection dans le régime opérationnel du puissancemètre.

Ensuite, la calibration est cruciale pour la précision du nombre de photons envoyés. Celle-ci doit prendre en compte l'erreur potentielle de l'atténuateur optique. Pour débiter, la puissance nécessaire pour garantir un certain nombre de photons est estimée selon l'équation 5.1 :

$$P = \frac{E_{\text{photon}} N_{\text{photon}}}{t_{\text{pulse}}}, \quad (5.1)$$

où P est la puissance, E_{photon} est l'énergie du photon, t_{pulse} est la largeur temporelle de l'impulsion laser et N_{photon} est le nombre de photons envoyés. Dans le montage proposé, P est la puissance incidente sur le SPAD, qui correspond à la puissance mesurée au puissancemètre P_m multipliée par un facteur d'atténuation A . Ce dernier peut être déterminé selon l'équation 5.2 :

$$A = \frac{P}{P_m} \quad (5.2)$$

Ainsi, le facteur d'atténuation est ajusté de façon à obtenir la puissance P nécessaire pour garantir théoriquement un nombre de photons inférieur à 0.1 photon par pulse, selon la mesure obtenue à partir du puissancemètre P_m . Cette procédure correspond à une première approximation puisqu'elle ne prend pas en compte l'erreur liée à l'atténuateur optique. Il est donc nécessaire de recourir à une stratégie permettant de vérifier le nombre de photons incidents à la sortie de l'atténuateur. Pour ce faire, deux méthodes sont proposées. La première consiste à utiliser un Si-SPAD caractérisé au préalable par le fournisseur, et à mesurer la moyenne de photons envoyés sur plusieurs cycles d'impulsions laser. L'atténuateur peut alors être ajusté au besoin afin d'obtenir une moyenne de moins de 0.1 photon par pulse pendant la mesure. Cependant, cette stratégie présente l'inconvénient d'une calibration réalisée dans la plage d'opération du Si (visible ou proche infrarouge) et non dans celle du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ (SWIR). Cela impose un choix de composants optiques ayant des performances similaires dans les deux plages, au risque d'invalidier la calibration, ce qui limite fortement les options disponibles. Si ces options sont inexistantes, il devient alors nécessaire d'adapter les composants à chaque régime d'opération et de tenir compte des variations de performance lors de la calibration, augmentant considérablement le potentiel d'erreur. La deuxième solution consiste à utiliser un second puissancemètre à bande passante élevée afin de mesurer la puissance à la sortie de l'atténuateur optique. Cette approche permet d'évaluer l'erreur associée à cette composante

et d'ajuster cette dernière afin d'obtenir la puissance correspondant à 0.1 photon par pulse, et ce, sans dépendre d'une mesure à une autre longueur d'onde.

Partie TCSPC

Le second signal provenant du diviseur de puissance électrique est dirigé vers le système TCSPC, initiant ainsi la mesure. Ce système est connecté à un circuit électronique qui envoie le signal d'arrivée du photon lorsque le SPAD déclenche une avalanche et détermine le temps d'arrêt de la mesure. Cette configuration permet de corréler le moment de l'émission du photon avec celui de sa détection par le SPAD. Cette corrélation temporelle permet de générer un histogramme des détections de photons, à partir duquel l'efficacité de détection de photons uniques (SPDE) est déterminée.

Ensuite, la mesure du taux de pulse sombre (DCR) est effectuée en enregistrant les événements de détection alors que le pulse laser n'est pas activé.

Les mesures de *afterpulsing* correspondent aux pulses sombres survenant après un temps précis après une avalanche. Ainsi, pour mesurer ce paramètre, une avalanche est déclenchée et le taux de pulse sombre est mesuré après un temps Δt . Ceci permet d'établir la probabilité de *afterpulsing* après un temps Δt et de déterminer le temps mort optimal pour minimiser cet *afterpulsing*, tout en gardant une vitesse d'opération acceptable.

Finalement, le temps de gigue est également évalué à partir de l'histogramme des détections de photons généré par le TCSPC. Cet histogramme est construit en utilisant plusieurs blocs de mémoire temporelle, chacun représentant une plage de temps spécifique et enregistrant le nombre de photons détectés pour chacune. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de cet histogramme est ensuite calculée afin de déterminer le temps de gigue du système. En effet, le temps de gigue obtenu par le TCSPC représente la variation temporelle du système de caractérisation complet, incluant la partie électronique, la partie optique, la partie du TCSPC et le temps de gigue du détecteur SPAD. Une déconvolution est donc nécessaire pour isoler la contribution du détecteur. Cependant, pour le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, un temps de gigue largement dominant par rapport aux autres sources de variation temporelle est attendu, permettant ainsi d'estimer le FWHM comme le temps de gigue du détecteur. Malgré cette estimation, la deuxième source d'erreur temporelle la plus importante est le temps de gigue du système TCSPC, un paramètre déterminant pour sa performance. Une attention particulière doit être accordée à ce paramètre lors de la sélection du système TCSPC, puisqu'un temps de gigue trop élevé pourrait devenir non négligeable dans la mesure du FWHM de l'histogramme, entraînant une surestimation du temps de gigue du SPAD. Ce paramètre est toutefois crucial à déterminer avec précision, puisqu'il représente la variation temporelle entre l'arrivée du pho-

ton et l'impulsion électrique générée par l'avalanche du SPAD, définissant ainsi l'incertitude temporelle du SPAD. Ceci se traduit directement en incertitude sur les distances mesurées, alors qu'une haute précision est essentielle dans les applications utilisant la technologie LiDAR, comme les voitures autonomes.

La sélection du système TCSPC est donc cruciale pour la précision de la calibration du SPAD. En effet, ce dernier doit permettre une opération dans les fréquences utilisées et posséder une assez bonne précision temporelle pour extraire les figures de mérites du SPAD sans interférer dans les résultats.

Spécifications de calibration pour les SPADs de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

Pour la calibration d'un SPAD de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, certaines spécifications sont nécessaires pour satisfaire aux exigences temporelles et de longueur d'onde d'opération.

Pour commencer, le SPAD de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn se doit d'être caractérisé dans le SWIR. Pour ce faire, des lasers de longueur d'onde de 1310 nm et 1750 nm sont choisis afin d'évaluer les performances du détecteur dans différentes régions du SWIR. Les fibres optiques, les répartiteurs de fibres, les lentilles en espace libre et les diviseurs de faisceau doivent donc tous être adaptés à ces longueurs d'onde d'opération pour garantir une transmission optimale et minimiser les pertes de puissance.

De plus, un temps mort relativement élevé est anticipé pour les SPADs de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, en raison des nombreux défauts potentiellement présents dans la couche d'absorption et à l'interface avec le substrat, susceptibles de générer du *afterpulsing*. Afin de limiter les événements de *afterpulsing* lors de la caractérisation du SPAD, les pulses laser et électriques doivent être émis à basse fréquence, dans l'ordre du kilohertz en se basant sur les résultats obtenus pour des SPADs de Ge [5,75]. Ceci impose une contrainte sur les lasers pulsés employables, qui doivent être modulés à une fréquence de répétition très faible. Autrement, il devient nécessaire de recourir à une technique de modulation externe, telle qu'un hacheur mécanique, introduisant une source supplémentaire d'incertitude temporelle.

Finalement, le pulse laser doit être de l'ordre de quelques picosecondes afin de réduire le temps de gigue associé. Le pulse électrique, quant à lui, doit durer quelques dizaines de nanosecondes afin de polariser le SPAD en mode Geiger suffisamment longtemps pour permettre la détection du photon par la génération d'une avalanche.

CHAPITRE 6 ADDENDUM

L'implantation ionique et la méthode de recuit par laser ultrarapide (LTA) appliquées au $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ à basse concentration de Sn sont analysées dans cette section. Le traitement LTA est réalisée en collaboration avec U.S. Army DEVCOM Armament Center - Benet Laboratories. Trois échantillons de la série de GeSn contraint ont été implantés avec des atomes de phosphore (P) et soumis à un traitement LTA à des fluences distinctes afin d'obtenir un dopage de type n. À titre de référence, les caractéristiques liées à la microstructure de cette série d'échantillons sont présentées au tableau 4.1. Deux paramètres importants doivent être choisis avec soin, soit la profondeur d'implantation ionique et la fluence utilisée lors du traitement LTA.

Pour débiter, la profondeur d'implantation ionique doit être optimisée pour que la région implantée soit incluse dans la région recristallisée par le traitement LTA. Abdi et al. [117] ont rapporté une recristallisation sur une épaisseur de 200 nm dans des échantillons de $\text{Ge}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}$, en utilisant le même montage expérimental pour le LTA que celui employé dans le présent travail. Des simulations réalisées à partir du programme SRIM ont permis de déterminer une énergie d'implantation de 100 keV pour atteindre une concentration maximale de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à une profondeur de 100 nm, décroissant selon un profil gaussien jusqu'à 200 nm. Ce profil peu profond permet de localiser la majorité des dopants dans la zone affectée par le laser, favorisant ainsi leur activation électrique et la recristallisation de la couche affectée.

Ensuite, le choix de la fluence doit être guidé en considérant l'interaction énergétique du laser avec le matériau, influençant la solidification et la stabilité de la phase liquide formée dans la couche supérieure du matériau exposé au laser [134]. La solidification de cette couche s'initie à partir de la couche solide sous-jacente, qui agit comme couche germe, et progresse à une vitesse dictée par la vitesse de déplacement ascendante de l'interface liquide/solide (v). La couche sous-jacente doit donc posséder une haute cristallinité, ce qui souligne l'importance d'une liquéfaction qui dépasse l'épaisseur de la couche affectée par l'implantation de phosphore. Cependant, si la fluence est trop grande, l'interface liquide/solide sera trop profonde et v trop faible, résultant en une interface instable et pouvant entraîner une dégradation cellulaire et une instabilité morphologique. Ainsi, la fluence optimale se situe entre ces deux régions, soit assez élevée pour dépasser la région implantée, tout en restant suffisamment basse pour préserver la stabilité de cette interface et minimiser l'impact thermique sur le matériau [134]. Pour un échantillon de $\text{Ge}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}$ exposé à une fluence de 0.4 J/cm^2 , Abdi et al [117]

ont approximé une profondeur de liquéfaction de ~ 200 nm, avec la présence de structures colonnaires riches en Sn qu'ils ont associée à la diffusion par canaux [125]. Cependant, dans ce mémoire, les échantillons de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ présentent une concentration en Sn beaucoup plus faible, soit de 3 at. % de Sn, ce qui leur procure un budget thermique supérieur. Ainsi, trois fluences ont été sélectionnées : 0.3, 0.4 et 0.5 J/cm^2 . Ce choix vise à évaluer la fluence nécessaire pour liquéfier la couche au-delà de la région implantée, tout en limitant l'impact thermique induit par une fluence trop élevée, susceptible de provoquer des dommages par ablation.

Le traitement LTA est réalisé à l'aide d'un laser Nd:YAG à fréquence triplée, opérant à une longueur d'onde de 355 nm (Ekspla), avec une largeur de pulse de 6 ns à FWHM et un diamètre de faisceau initial de 8 mm. Un masque en Si doté d'une ouverture de 3 x 3 mm est utilisé pour uniformiser le faisceau, ce qui engendre toutefois des effets de diffraction aux extrémités de la zone irradiée. L'échantillon est déplacé en mode raster sur une distance de 5 mm, assurant un espacement de 2 mm entre les bords des zones adjacentes. Cette procédure permet de former une grille 2 x 2 sur chaque échantillon, résultant ainsi en quatre zones irradiées à une fluence identique.

Afin de comparer l'impact de la fluence sur la surface des échantillons, ces derniers sont analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électron secondaire (SE). Les résultats pour l'échantillon exposé à une fluence de 0.3 J/cm^2 sont présentés à la figure 6.1.

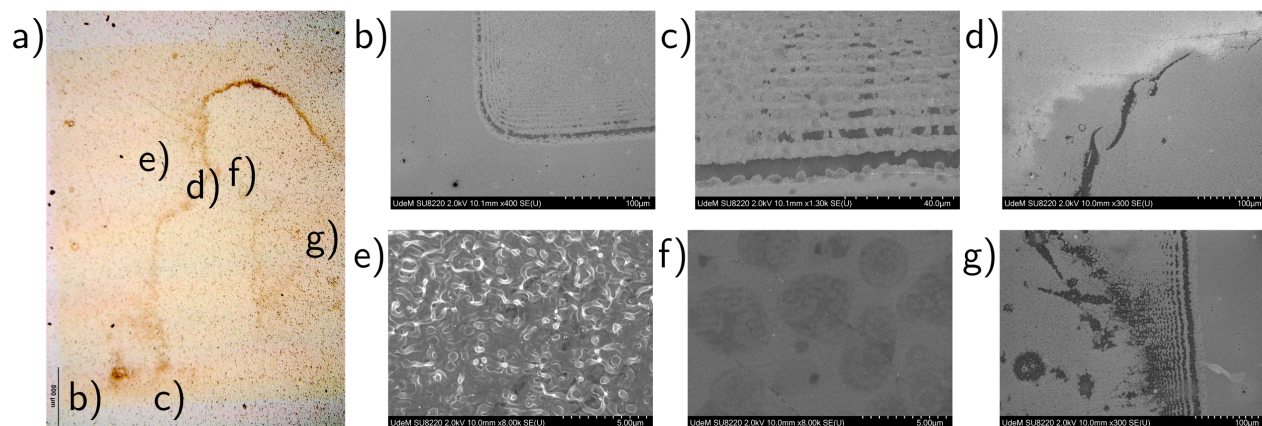


FIGURE 6.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface de l'échantillon exposé à une fluence de 0.3 J/cm^2 .

La figure 6.1a) présente une vue globale de l'échantillon afin de localiser les régions analysées au MEB. Une surface non uniforme est observée, caractérisée par la présence de lignes foncées. Ces lignes sont retrouvées seulement sur les zones exposées à une fluence de 0.3 J/cm^2 , et

aucune ligne foncée n'est détectée pour les fluences supérieures. Aux figures 6.1b) et c), les effets de diffraction causés par la présence de l'ouverture du masque de Si sont apparents, réduisant l'uniformité aux bords de la zone irradiée sur une distance d'environ 0.08 mm. Ensuite, les figures 6.1d)-f) mettent en évidence la non-uniformité de la surface recristallisée. Pour la région présentée à la figure 6.1e), des motifs d'une largeur de 2 à 5 μm sont observés, tandis que des motifs circulaires environ 10 fois plus larges, avec un diamètre d'environ 35 μm , apparaissent à la figure 6.1f) et sont également visibles à la figure 6.1g). Ainsi, les figures 6.1d)-f) mettent en évidence la non-uniformité de la surface recristallisée pour une fluence de 0.3 J/cm². Une hypothèse pourrait être l'utilisation d'une fluence trop faible qui ne permet pas de dépasser la région affectée par l'implantation ionique. Ainsi, la recristallisation de la couche se ferait à partir d'une couche de moins haute qualité cristalline, menant à une couche désordonnée. Des mesures au TEM permettraient de déterminer l'origine de ces différentes morphologies.

Ensuite, les images MEB de l'échantillon exposé à une fluence de 0.5 J/cm² sont présentées à la figure 6.2.

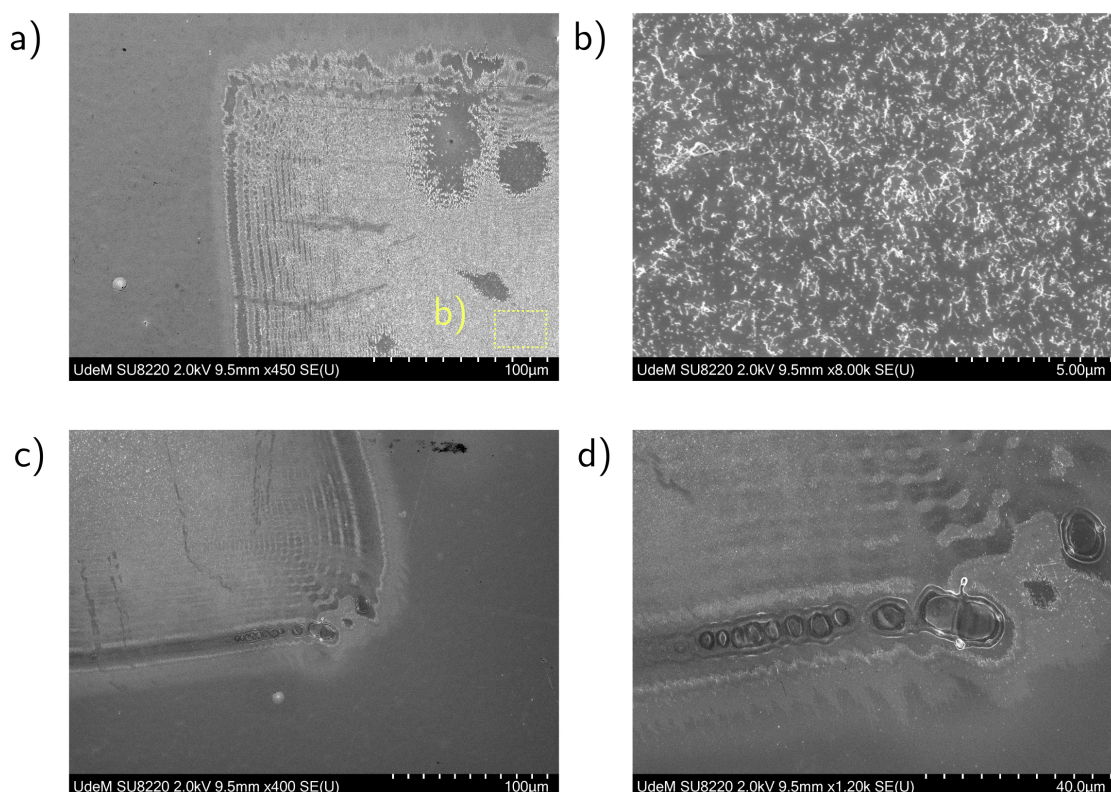


FIGURE 6.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface de l'échantillon traité au LTA à une fluence de 0.5 J/cm².

À la figure 6.2a), les effets de diffraction sont observés sur une distance d'environ 0.1 mm à partir du bord de la région exposée. La figure 6.2b) montre un agrandissement du centre de l'échantillon, où une région uniforme est visible, caractérisée par des grains nettement plus fins comparativement à l'échantillon exposé à une fluence de 0.3 J/cm². Ensuite, les figures 6.2c) et d) révèlent la présence de gouttelettes à la surface, qui semblent s'être déplacées le long des stries générées par l'interférence constructive du laser induite par les effets de diffraction. Ces gouttelettes pourraient résulter d'une ségrégation de Sn, un phénomène observé lors de la séparation de phase dans le Ge_{1-x}Sn_x [125]. En effet, une fluence trop élevée réduit la vitesse de déplacement v de l'interface solide/liquide, augmentant ainsi la probabilité d'accumulation de Sn dans la phase liquide et favorisant la formation de ségrégation. Dans leur ensemble, les échantillons exposés à une fluence de 0.4 J/cm² (non présenté) et 0.5 J/cm² démontrent une uniformité supérieure, pointant vers une fluence qui permet une liquéfaction dépassant la profondeur d'implantation ionique.

Afin d'évaluer l'efficacité de l'activation des dopants pour les différentes fluences, des dispositifs MSM sont fabriqués. Dans le cas d'un dopage de type n, deux phénomènes permettent d'estimer cette activation. Le premier est l'obtention d'une courbe IV caractéristique d'un contact de nature Schottky. Le second est une diminution du courant mesuré, révélant un renforcement du caractère de type n du matériau dû à l'activation des dopants, ce qui conduit à une augmentation de la barrière énergétique perçue par les électrons.

Des mesures IV sont effectuées sur plusieurs contacts présentant des distances de séparation comprises entre 3 μm et 20 μm . Les résultats obtenus sont présentés à la figure 6.3.

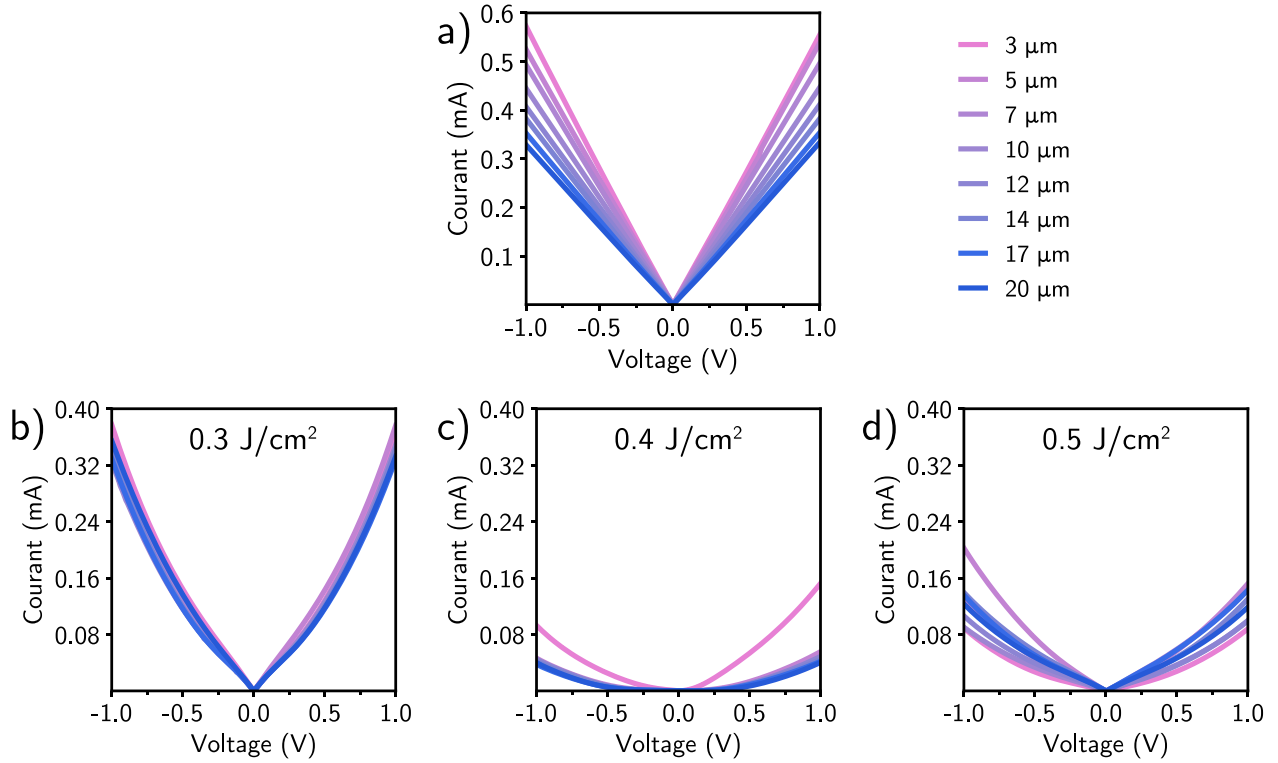


FIGURE 6.3 Mesures IV des dispositifs MSM : a) échantillon de référence tel que cultivé, b), c) et d) pour les échantillons implantés au phosphore et traités par LTA avec des fluences respectives de 0.3 J/cm^2 , 0.4 J/cm^2 et 0.5 J/cm^2 . À noter que les échelles des axes diffèrent entre la figure a) et les figures b), c) et d).

À la figure 6.3a), les mesures IV pour un échantillon tel que cultivé sont présentées. Un comportement ohmique est obtenu, mis en évidence par la linéarité de la courbe caractéristique et par l'augmentation proportionnelle du courant en fonction de la distance entre les contacts.

Pour les échantillons implantés et traités par LTA, présentés aux figures 6.3a), b) et c), un comportement Schottky est observé, typique du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ de type n, indiquant une activation des dopants. Également, la dépendance du courant à la distance entre les contacts n'est plus observée. Ceci est une conséquence de la jonction Schottky qui domine maintenant la résistance totale du dispositif. Les faibles divergences de courant pour différentes distances sur un même dispositif pourraient provenir d'une surface non uniforme résultant du traitement LTA, engendrant des variations au niveau des interfaces MS, ou encore un contact de qualité inférieure. Les mesures IV correspondant à une fluence de 0.3 J/cm^2 , présentées à la figure 6.3b), révèlent une légère diminution du courant sombre, atteignant en moyenne 0.35 mA pour les différentes distances entre les contacts sous une polarisation de 1 V . Une réduction significative est toutefois observée à 0.4 J/cm^2 à la figure 6.3c), avec une moyenne de seule-

ment 0.043 mA sous 1 V, indiquant une barrière de potentiel supérieure pour les électrons et, par conséquent, une activation plus importante des dopants. Finalement, la fluence de 0.5 J/cm², présentée à la figure 6.3d), ne montre aucune amélioration notable par rapport à la fluence de 0.4 J/cm². Au contraire, une augmentation du courant est observée, atteignant une valeur moyenne de 0.12 mA sous une polarisation de 1 V. Cette hausse pourrait être attribuée à une fluence excessive, susceptible de provoquer la formation de ségrégations de Sn ou d'induire une instabilité morphologique. Des analyses TEM en coupe transversale seront nécessaires pour vérifier ces hypothèses.

Pour conclure, une fluence de 0.4 J/cm² semble suffisante pour activer les dopants, et semble également générer une plus haute cristallinité par l'uniformité des mesures IV obtenues. Les images obtenues par MEB de l'échantillon soumis à une fluence de 0.3 J/cm² démontrent une surface non uniforme, alors que les mesures IV indiquent une activation des dopants vraisemblablement insuffisante. Utiliser une fluence de 0.5 J/cm² augmente cependant l'impact thermique sur la couche, sans conférer un gain apparent en terme d'activation de dopants. Afin de confirmer ces hypothèse, des mesures CV devront être effectuées afin de déterminer la concentration de porteurs de charges libres. Ensuite, des mesures TEM en coupe transversale seront nécessaires pour analyser l'impact de l'implantation ionique sur la cristallinité à travers la couche et pour évaluer la recristallisation après le traitement LTA. Ces mesures permettront également de vérifier la présence de structures colonnaires riche en Sn [117]. Finalement, des mesures APT seront réalisées afin de mesurer le profil de concentration du P à travers la couche.

RÉFÉRENCES

- [1] D. B. Holt et B. G. Yacobi, *Extended Defects in Semiconductors : Electronic Properties, Device Effects and Structures*. New York, NY : Cambridge University Press, 2007.
- [2] J. Michel, J. Liu et L. C. Kimerling, “High-performance Ge-on-Si photodetectors,” *Nature Photonics*, vol. 4, n° 8, p. 527–534, août 2010.
- [3] F. Ceccarelli *et al.*, “Recent advances and future perspectives of single-photon avalanche diodes for quantum photonics applications,” *Advanced Quantum Technologies*, vol. 4, n° 2, p. 2000102, févr. 2021.
- [4] Y. Miao *et al.*, “Review of Ge(GeSn) and InGaAs avalanche diodes operating in the SWIR spectral region,” *Nanomaterials*, vol. 13, n° 3, p. 606, janv. 2023.
- [5] P. Vines *et al.*, “High performance planar germanium-on-silicon single-photon avalanche diode detectors,” *Nature Communications*, vol. 10, n° 1, p. 1086, mars 2019.
- [6] S. Wirths, D. Buca et S. Mantl, “Si–Ge–Sn alloys : From growth to applications,” *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 62, n° 1, p. 1–39, mars 2016.
- [7] S. Ghosh *et al.*, “Dark current analysis on GeSn p-i-n photodetectors,” *Sensors*, vol. 23, n° 1717, p. 7531, janv. 2023.
- [8] T. Komljenovic *et al.*, “Heterogeneous silicon photonic integrated circuits,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 34, n° 1, p. 20–35, janv. 2016.
- [9] J. Xie *et al.*, “Synthesis, stability range, and fundamental properties of Si-Ge-Sn semiconductors grown directly on Si(100) and Ge(100) platforms,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, n° 12, p. 3779–3789, juin 2010.
- [10] C. Claeys et E. Simoen, *Germanium-Based Technologies*. Oxford, UK : Elsevier, 2007.
- [11] R. A. Soref, F. De Leonardis et V. M. N. Passaro, “Simulations of nanoscale room temperature waveguide-coupled single-photon avalanche detectors for silicon photonic sensing and quantum applications,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, n° 12, p. 7503–7512, déc. 2019.
- [12] N. J. D. Martinez *et al.*, “Single photon detection in a waveguide-coupled Ge-on-Si lateral avalanche photodiode,” *Optics Express*, vol. 25, n° 14, p. 16130–16139, juill. 2017.
- [13] E. Kasper, “Alternative Ge applications,” dans *Germanium-Based Technologies*, C. Claeys et E. Simoen, édit. Oxford, UK : Elsevier, 2007, ch. 12, p. 387–415.

- [14] D. D. Cannon *et al.*, “Tensile strained epitaxial Ge films on Si(100) substrates with potential application in L-band telecommunications,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, n° 6, p. 906–908, févr. 2004.
- [15] E. Kasper *et al.*, “Room temperature direct band gap emission from Ge p-i-n heterojunction photodiodes,” *Advances in OptoElectronics*, vol. 2012, n° 1, p. 916275, janv. 2012.
- [16] R. Camacho-Aguilera *et al.*, “Direct band gap narrowing in highly doped Ge,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, n° 15, p. 152106, avr. 2013.
- [17] M. El Kurdi *et al.*, “Band structure and optical gain of tensile-strained germanium based on a 30 band k·p formalism,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, n° 1, p. 013710, janv. 2010.
- [18] O. Moutanabbir *et al.*, “Monolithic infrared silicon photonics : The rise of (Si)GeSn semiconductors,” *Applied Physics Letters*, vol. 118, n° 11, p. 110502, mars 2021.
- [19] J. Mathews *et al.*, “Extended performance GeSn/Si(100) p-i-n photodetectors for full spectral range telecommunication applications,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, n° 13, p. 133506, oct. 2009.
- [20] J. Chrétien *et al.*, “GeSn lasers covering a wide wavelength range thanks to uniaxial tensile strain,” *ACS Photonics*, vol. 6, n° 10, p. 2462–2469, oct. 2019.
- [21] A. Elbaz *et al.*, “Ultra-low-threshold continuous-wave and pulsed lasing in tensile-strained GeSn alloys,” *Nature Photonics*, vol. 14, n° 6, p. 375–382, juin 2020.
- [22] Y. Miao *et al.*, “Review of Si-based GeSn CVD growth and optoelectronic applications,” *Nanomaterials*, vol. 11, n° 10, p. 2556, sept. 2021.
- [23] S. Assali *et al.*, “Micrometer-thick, atomically random $\text{Si}_{0.06}\text{Ge}_{0.90}\text{Sn}_{0.04}$ for silicon-integrated infrared optoelectronics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 132, n° 19, p. 195305, nov. 2022.
- [24] M. R. Atalla *et al.*, “All-group IV transferable membrane mid-infrared photodetectors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, n° 3, p. 2006329, janv. 2021.
- [25] W. Takeuchi *et al.*, “Characterization of shallow- and deep-level defects in undoped $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ epitaxial layers by electrical measurements,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 5, n° 4, p. P3082, déc. 2015.
- [26] S. Assali *et al.*, “Vacancy complexes in nonequilibrium germanium-tin semiconductors,” *Applied Physics Letters*, vol. 114, n° 25, p. 251907, juin 2019.
- [27] M. R. M. Atalla *et al.*, “Dark current in monolithic extended-SWIR GeSn PIN photodetectors,” *Applied Physics Letters*, vol. 122, n° 3, p. 031103, janv. 2023.

- [28] P. Tao *et al.*, “Optoelectronic properties for the compressively strained $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ films grown on Ge(004),” *Materials Research Express*, vol. 7, n° 3, p. 035902, mars 2020.
- [29] L. Finazzi *et al.*, “Modeling and design of GeSn avalanche photodiodes with high tin content for applications at $3.3\ \mu\text{m}$,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 31, n° 1 : SiGeSn Infrared Photon. and Quantum Electronics, p. 1–9, janv. 2025.
- [30] N. von den Driesch *et al.*, “Direct bandgap group IV epitaxy on Si for laser applications,” *Chemistry of Materials*, vol. 27, n° 13, p. 4693–4702, juill. 2015.
- [31] S. Assali, J. Nicolas et O. Moutanabbir, “Enhanced Sn incorporation in GeSn epitaxial semiconductors via strain relaxation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 125, n° 2, p. 025304, janv. 2019.
- [32] 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, n° 1, p. 5640, avr. 2018.
- [33] S. Abdi, “Towards ultra-low specific contact resistance on high Sn-content GeSn for mid-infrared optoelectronics,” mémoire de maîtrise, Dép. de génie physique, École Polytechnique Montréal, 2020. [En ligne]. Disponible : <https://publications.polymtl.ca/5471/>
- [34] V. Reboud *et al.*, “Advances in GeSn alloys for MIR applications,” *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, vol. 58, p. 101233, févr. 2024.
- [35] O. Madelung, *Semiconductors : Data Handbook*. Heidelberg, GE : Springer, 2004.
- [36] C. Goodman, “Direct-gap group IV semiconductors based on tin,” *IEEE Proceedings I (Solid-State and Electron Devices)*, vol. 129, n° 5, p. 189–192, oct. 1982.
- [37] M. R. M. Atalla *et al.*, “Extended-SWIR GeSn LEDs with reduced footprint and efficient operation power,” *ACS Photonics*, vol. 10, n° 5, p. 1649–1653, mai 2023.
- [38] S. Gupta *et al.*, “Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, n° 7, p. 073707, févr. 2013.
- [39] H. Tran *et al.*, “Systematic study of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ absorption coefficient and refractive index for the device applications of Si-based optoelectronics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 119, n° 10, p. 103106, mars 2016.
- [40] S. M. Sze et K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [41] J. D. Sau et M. L. Cohen, “Possibility of increased mobility in Ge-Sn alloy system,” *Physical Review B*, vol. 75, n° 4, p. 045208, janv. 2007.

- [42] E. Kasper *et al.*, “Growth of silicon based germanium tin alloys,” *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 8, p. 3195–3200, févr. 2012.
- [43] J. Aubin *et al.*, “Growth and structural properties of step-graded, high Sn content GeSn layers on Ge,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 32, n° 9, p. 094006, août 2017.
- [44] X. Li *et al.*, “30 GHz GeSn photodetector on SOI substrate for 2 μm wavelength application,” *Photonics Research*, vol. 9, n° 4, p. 494–500, avr. 2021.
- [45] X. Liu *et al.*, “Sn content gradient GeSn with strain controlled for high performance GeSn mid-infrared photodetectors,” *Photonics Research*, vol. 10, n° 7, p. 1567–1574, juill. 2022.
- [46] L. Luo *et al.*, “Extended-SWIR photodetection in all-group IV core/shell nanowires,” *ACS Photonics*, vol. 9, n° 3, p. 914–921, mars 2022.
- [47] E. Talamas Simola *et al.*, “CMOS-compatible bias-tunable dual-band detector based on GeSn/Ge/Si coupled photodiodes,” *ACS Photonics*, vol. 8, n° 7, p. 2166–2173, juill. 2021.
- [48] G. Daligou *et al.*, “Group IV mid-infrared thermophotovoltaic cells on silicon,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 13, n° 5, p. 728–735, sept. 2023.
- [49] S. Wen *et al.*, “Room-temperature extended short-wave infrared GeSn photodetectors realized by ion beam techniques,” *Applied Physics Letters*, vol. 123, n° 8, p. 081109, août 2023.
- [50] J. Cui *et al.*, “Sn component gradient GeSn photodetector with 3 dB bandwidth over 50 GHz for extending L band telecommunication,” *Optics Letters*, vol. 48, n° 23, p. 6148–6151, déc. 2023.
- [51] M. R. M. Atalla *et al.*, “High-bandwidth extended-SWIR GeSn photodetectors on silicon achieving ultrafast broadband spectroscopic response,” *ACS Photonics*, vol. 9, n° 4, p. 1425–1433, avr. 2022.
- [52] Q. Chen *et al.*, “A route toward high-detectivity and low-cost short-wave infrared photo-detection : GeSn/Ge multiple-quantum-well photodetectors with a dielectric nanohole array metasurface,” *ACS Nano*, vol. 17, n° 13, p. 12151–12159, juin 2023.
- [53] F. Yang *et al.*, “Highly enhanced SWIR image sensors based on $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ -graphene heterostructure photodetector,” *ACS Photonics*, vol. 6, n° 5, p. 1199–1206, mai 2019.
- [54] D. Buca *et al.*, “Room temperature lasing in GeSn microdisks enabled by strain engineering,” *Advanced Optical Materials*, vol. 10, n° 22, p. 2201024, 2022.

- [55] C.-Y. Chang *et al.*, “Mid-infrared resonant light emission from GeSn resonant-cavity surface-emitting LEDs with a lateral p-i-n structure,” *Photonics Research*, vol. 10, n° 10, p. 2278–2286, oct. 2022.
- [56] J. Chrétien *et al.*, “Room temperature optically pumped GeSn microdisk lasers,” *Applied Physics Letters*, vol. 120, n° 5, p. 051107, févr. 2022.
- [57] Y. Jung *et al.*, “Optically pumped low-threshold microdisk lasers on a GeSn-on-insulator substrate with reduced defect density,” *Photonics Research*, vol. 10, n° 6, p. 1332–1337, juin 2022.
- [58] B. Marzban *et al.*, “Strain engineered electrically pumped SiGeSn microring lasers on Si,” *ACS Photonics*, vol. 10, n° 1, p. 217–224, janv. 2023.
- [59] Y. Zhou *et al.*, “Electrically injected GeSn lasers on Si operating up to 100 K,” *Optica*, vol. 7, n° 8, p. 924–928, août 2020.
- [60] S. Wirths *et al.*, “Lasing in direct-bandgap gesn alloy grown on si,” *Nature Photonics*, vol. 9, n° 2, p. 88–92, févr. 2015.
- [61] N. Gisin *et al.*, “Quantum cryptography,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 74, n° 1, p. 145–195, mars 2002.
- [62] R. Soref, “Enabling 2 μm communications,” *Nature Photonics*, vol. 9, n° 6, p. 358–359, juin 2015.
- [63] G. Chen *et al.*, “High-speed photodetectors on silicon photonics platform for optical interconnect,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 16, n° 12, p. 2200117, 2022.
- [64] Y. Dong *et al.*, “Germanium-tin on Si avalanche photodiode : Device design and technology demonstration,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 62, n° 1, p. 128–135, janv. 2015.
- [65] H. Jia *et al.*, “Impact of ex-situ annealing on strain and composition of MBE grown GeSn,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 53, n° 48, p. 485104, sept. 2020.
- [66] W. Wang *et al.*, “Critical thickness for strain relaxation of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x \leq 0.17$) grown by molecular beam epitaxy on Ge(001),” *Applied Physics Letters*, vol. 106, n° 23, p. 232106, 2015.
- [67] J.-H. Fournier-Lupien, “Les alliages germanium-étain et silicium-germanium-étain : croissance, propriétés structurales et stabilité thermique,” mémoire de maîtrise, Dép. de génie physique, École Polytechnique Montréal, août 2015. [En ligne]. Disponible : <https://publications.polymtl.ca/1894/>
- [68] P. Zaumseil *et al.*, “The thermal stability of epitaxial GeSn layers,” *APL Materials*, vol. 6, n° 7, p. 076108, juill. 2018.

- [69] D. Rainko *et al.*, “Impact of tensile strain on low Sn content GeSn lasing,” *Scientific Reports*, vol. 9, n° 1, p. 259, janv. 2019.
- [70] Y. Dong *et al.*, “Germanium-tin multiple quantum well on silicon avalanche photodiode for photodetection at two micron wavelength,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, n° 9, p. 095001, juill. 2016.
- [71] M. Wanitzek *et al.*, “Low-temperature performance of GeSn-on-Si avalanche photodiodes toward single-photon detection,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 176, p. 108303, juin 2024.
- [72] D. Zhang *et al.*, “GeSn on Si avalanche photodiodes for short wave infrared detection,” communication présentée à Optical Sensing and Imaging Technologies and Applications, Beijing, CN, déc. 2018, p. 108461B. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1117/12.2504669>
- [73] J. Rudie *et al.*, “Monolithic germanium tin on si avalanche photodiodes,” *arXiv preprint arXiv : 2405.13761*, mai 2024.
- [74] Q. Chen *et al.*, “Simulation of high-efficiency resonant-cavity-enhanced GeSn single-photon avalanche photodiodes for sensing and optical quantum applications,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 21, n° 13, p. 14789–14798, juill. 2021.
- [75] F. Thorburn *et al.*, “Ge-on-Si single-photon avalanche diode detectors for short-wave infrared wavelengths,” *Journal of Physics : Photonics*, vol. 4, n° 1, p. 012001, nov. 2021.
- [76] H. Tetzner, “Investigations of the electrical activity of defects in group IV and group III-N alloys integrated on Si substrates,” thèse de doctorat, BTU, Cottbus - Senftenberg, DE, 2024. [En ligne]. Disponible : <https://opus4.kobv.de/opus4-btu/6681>
- [77] R. J. D. Tilley, *Defects in Solids*. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [78] S. Gupta *et al.*, “Electrical properties of extended defects in strain relaxed GeSn,” *Applied Physics Letters*, vol. 113, n° 2, p. 022102, juill. 2018.
- [79] C. Claeys et E. Simoen, *Extended Defects in Germanium*. Berlin, GE : Springer, 2009.
- [80] A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors*. New York, NY : Springer, 2008.
- [81] F. Gencarelli *et al.*, “Crystalline properties and strain relaxation mechanism of CVD grown GeSn,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 2, n° 4, p. P134–P137, janv. 2013.
- [82] J. W. Matthews et A. E. Blakeslee, “Defects in epitaxial multilayers : I. misfit dislocations,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 27, p. 118–125, déc. 1974.
- [83] R. People et J. C. Bean, “Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 47, n° 3, p. 322–324, août 1985.

- [84] Y. B. Bolkhovityanov et L. V. Sokolov, “Ge-on-Si films obtained by epitaxial growing : edge dislocations and their participation in plastic relaxation,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, n° 4, p. 043001, avr. 2012.
- [85] J. Vanhellemont *et al.*, “Grown-in defects in germanium,” dans *Germanium-Based Technologies*, C. Claeys et E. Simoen, édit. Oxford, UK : Elsevier, 2007, ch. 2, p. 41–66. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1016/B978-008044953-1/50006-5>
- [86] L. Luo *et al.*, “Mid-infrared imaging using strain-relaxed $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys grown on 20 nm Ge nanowires,” *Nano Letters*, vol. 24, n° 16, p. 4979–4986, avr. 2024.
- [87] J. A. Van Vechten et J. C. Phillips, “New set of tetrahedral covalent radii,” *Phys. Rev. B*, vol. 2, p. 2160–2167, sept. 1970.
- [88] J. R. Weber *et al.*, “Dangling-bond defects and hydrogen passivation in germanium,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, n° 14, p. 142101, oct. 2007.
- [89] J. R. Weber, A. Janotti et C. G. Van de Walle, “Dangling bonds and vacancies in germanium,” *Physical Review B*, vol. 87, n° 3, p. 035203, janv. 2013.
- [90] M. Gonzalez *et al.*, “Defect assessment and leakage control in Ge junctions,” *Microelectronic Engineering*, vol. 125, p. 33–37, août 2014.
- [91] H. Zhou *et al.*, “Photo detection and modulation from 1,550 to 2,000 nm realized by a GeSn/Ge multiple-quantum-well photodiode on a 300-mm Si substrate,” *Optics Express*, vol. 28, n° 23, p. 34772–34786, nov. 2020.
- [92] O. Nakatsuka *et al.*, “Mobility behavior of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ layers grown on silicon-on-insulator substrates,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 49, n° 4S, p. 04DA10, avr. 2010.
- [93] 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, n° 10, p. 9102–9109, mars 2017.
- [94] —, “Low temperature deposition of high-k/metal gate stacks on high-Sn content (Si)GeSn-alloys,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, n° 20, p. 13133–13139, mai 2016.
- [95] 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, n° 1, p. 62–67, janv. 2015.
- [96] M. Christian Petersen, A. Nylandsted Larsen et A. Mesli, “Divacancy defects in germanium studied using deep-level transient spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 82, n° 7, p. 075203, août 2010.

- [97] J. Fage-Pedersen, A. N. Larsen et A. Mesli, “Irradiation-induced defects in Ge studied by transient spectroscopies,” *Physical Review B*, vol. 62, n° 15, p. 10116–10125, oct. 2000.
- [98] U. Del Pennino et S. Mantovani, “Width of the dislocation energy band in germanium,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 38, n° 1, p. 109–113, nov. 1976.
- [99] F. H. Baumann et W. Schröter, “Deformation-induced defects in p-type germanium,” *physica status solidi (a)*, vol. 79, n° 2, p. K123–K126, 1983.
- [100] R. Wagner, “Elektronenzustände von schraubenversetzungen in germanium,” *physica status solidi (a)*, vol. 24, n° 2, p. 575–590, 1974.
- [101] E. Simoen, P. Clauws et J. Vennik, “DLTS of grown-in dislocations in p- and n- type high-purity germanium,” *Solid State Communications*, vol. 54, n° 12, p. 1025–1029, juin 1985.
- [102] H. Tetzner *et al.*, “Unintentional p-type conductivity in intrinsic Ge-rich SiGe/Ge heterostructures grown on Si(001),” *Applied Physics Letters*, vol. 122, n° 24, p. 243503, juin 2023.
- [103] S. Gupta *et al.*, “Identification of deep levels associated with extended and point defects in GeSn epitaxial layers using DLTS,” *ECS Transactions*, vol. 53, n° 1, p. 251, mai 2013.
- [104] S. Zaima *et al.*, “Growth and applications of GeSn-related group-IV semiconductor materials,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 16, n° 4, p. 043502, juill. 2015.
- [105] L.-Q. Xia et M. Chang, “Chemical vapor deposition,” dans *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology*, R. Doering et Y. Nishi, édit. Boca Raton, FL : CRC Press, 2008, ch. 13, p. 13–1–13–82.
- [106] B. Vincent *et al.*, “Undoped and in-situ B doped GeSn epitaxial growth on Ge by atmospheric pressure-chemical vapor deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, n° 15, p. 152103, oct. 2011.
- [107] L. Colace *et al.*, “Metal–semiconductor–metal near-infrared light detector based on epitaxial Ge/Si,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, n° 24, p. 3175–3177, juin 1998.
- [108] F. Gencarelli *et al.*, “Low-temperature Ge and GeSn chemical vapor deposition using Ge₂H₆,” *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 8, p. 3211–3215, févr. 2012.
- [109] P. Ponath, A. B. Posadas et A. A. Demkov, “Ge(001) surface cleaning methods for device integration,” *Applied Physics Reviews*, vol. 4, n° 2, p. 021308, juin 2017.
- [110] S. Sun *et al.*, “Surface termination and roughness of Ge(100) cleaned by HF and HCl solutions,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, n° 2, p. 021903, janv. 2006.

- [111] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology, Three-Volume Set*. Boca Raton, FL : CRC Press, 2011.
- [112] M. R. M. Atalla *et al.*, “Extended short-wave infrared high-speed all-GeSn PIN photo-detectors on silicon,” *APL Photonics*, vol. 9, n° 5, p. 056103, mai 2024.
- [113] G.-E. Chang *et al.*, “Achievable performance of uncooled homojunction GeSn mid-infrared photodetectors,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 28, n° 2 : Optical Detectors, p. 1–11, mars 2022.
- [114] E. R. Simoen *et al.*, “Germanium content dependence of the leakage current of recessed SiGe source/drain junctions,” *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 18, n° 7, p. 787–791, juill. 2007.
- [115] C. Schulte-Braucks *et al.*, “Schottky barrier tuning via dopant segregation in NiGeSn-GeSn contacts,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, n° 20, p. 205705, mai 2017.
- [116] A. Dimoulas *et al.*, “Fermi-level pinning and charge neutrality level in germanium,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, n° 25, p. 252110, déc. 2006.
- [117] S. Abdi *et al.*, “Recrystallization and interdiffusion processes in laser-annealed strain-relaxed metastable Ge_{0.89}Sn_{0.11},” *Journal of Applied Physics*, vol. 131, n° 10, p. 105304, mars 2022.
- [118] T. Nishimura, K. Kita et A. Toriumi, “Evidence for strong fermi-level pinning due to metal-induced gap states at metal/germanium interface,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, n° 12, p. 123123, sept. 2007.
- [119] Y. Chuang *et al.*, “Schottky barrier height modulation of metal/n-GeSn contacts featuring low contact resistivity by in situ chemical vapor deposition doping and NiGeSn alloy formation,” *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 3, n° 3, p. 1334–1340, mars 2021.
- [120] D. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices : Basic Principles*. New York, NY : McGraw-Hill, 2012.
- [121] B. G. Streetman et S. K. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*. Harlow, UK : Pearson, 2016.
- [122] P. Batude *et al.*, “Insights on fundamental mechanisms impacting Ge metal oxide semiconductor capacitors with high-k/metal gate stacks,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, n° 3, p. 034514, août 2007.
- [123] J. M. Hartmann *et al.*, “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, n° 4, p. 532–541, févr. 2010.

- [124] J. Aubin et J. M. Hartmann, “GeSn growth kinetics in reduced pressure chemical vapor deposition from Ge_2H_6 and SnCl_4 ,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 482, p. 30–35, janv. 2018.
- [125] J. Nicolas *et al.*, “Dislocation pipe diffusion and solute segregation during the growth of metastable GeSn,” *Crystal Growth & Design*, vol. 20, n° 5, p. 3493–3498, mai 2020.
- [126] J. Aubin *et al.*, “Impact of thickness on the structural properties of high tin content GeSn layers,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 473, p. 20–27, sept. 2017.
- [127] G. Ghione, *Semiconductor Devices for High-Speed Optoelectronics*. Cambridge University Press, 2009.
- [128] M. P. Polak, P. Scharoch et R. Kudrawiec, “The electronic band structure of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 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, n° 19, p. 195103, avr. 2017.
- [129] O. Nakatsuka *et al.*, “Development of epitaxial growth technology for $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloy and study of its properties for Ge nanoelectronics,” *Solid-State Electronics*, vol. 83, p. 82–86, mai 2013.
- [130] F. Gunning et B. Corbett, “Time to open the 2 μm window?” *Optics and Photonics News*, vol. 30, n° 3, p. 42–47, 2019.
- [131] M. Koike *et al.*, “Diffusion and activation of n-type dopants in germanium,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n° 2, p. 023523, juill. 2008.
- [132] C. Schulte-Braucks *et al.*, “Process modules for GeSn nanoelectronics with high Sn-contents,” *Solid-State Electronics*, vol. 128, p. 54–59, févr. 2017.
- [133] S. Cova *et al.*, “Avalanche photodiodes and quenching circuits for single-photon detection,” *Applied Optics*, vol. 35, n° 12, p. 1956–1976, avr. 1996.
- [134] J. M. Warrender, “Laser hyperdoping silicon for enhanced infrared optoelectronic properties,” *Applied Physics Reviews*, vol. 3, n° 3, p. 031104, août 2016.