



HAL
open science

Etude de sources lumineuses compatibles avec les technologies CMOS à base d'alliage de GeSn pour la photonique Silicium

Lara Casiez

► **To cite this version:**

Lara Casiez. Etude de sources lumineuses compatibles avec les technologies CMOS à base d'alliage de GeSn pour la photonique Silicium. Physique [physics]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALY055 . tel-03985966

HAL Id: tel-03985966

<https://theses.hal.science/tel-03985966>

Submitted on 13 Feb 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : PHYS - Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Unité de recherche : Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information (LETI - CEA)

Etude de sources lumineuses compatibles avec les technologies CMOS à base d'alliage de GeSn pour la photonique Silicium

Study of light sources compatible with CMOS technologies based on GeSn alloy for silicium photonic

Présentée par :

Lara CASIEZ

Direction de thèse :

Vincent CALVO
CEA

Directeur de thèse

Vincent REBOUD
Ingénieur, CEA-LETI

Co-encadrant de thèse

Nicolas PAUC
INGENIEUR HDR, CEA

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

CHARLES CORNET
Professeur des Universités, INSA RENNES

THIERRY TALIERCO
Professeur des Universités, UNIVERSITE DE MONTPELLIER

Thèse soutenue publiquement le **7 octobre 2022**, devant le jury composé de :

CHARLES CORNET
Professeur des Universités, INSA RENNES

Rapporteur

THIERRY TALIERCO
Professeur des Universités, UNIVERSITE DE MONTPELLIER

Rapporteur

KUNTHEAK KHENG
Professeur des Universités, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Président

XAVIER LETARTRE
Directeur de recherche, CNRS DELEGATION RHONE AUVERGNE

Examineur



Table des matières

Table des matières.....	0
Table des empilements LED	8
Introduction générale	14
0.1. La photonique sur silicium	14
0.2. Effet laser avec les éléments du groupe IV	15
0.2.A. Effet laser par pompage optique dans des couches de GeSn.....	16
0.3. Injection électrique dans des hétérostructures GeSn/Ge	18
0.3.A. Teneur en étain dans la couche active	18
0.3.B. Structure de la couche active : couches simples ou multi-puits quantiques	19
0.4. Contexte et problématique	20
Chapitre 1 : Généralités et Stratégies de fabrications de LED à base de GeSn.....	23
1.1. Théorie générale sur les LEDs	24
1.1.A. Principe d'une jonction p-n.....	24
1.1.A.1. Jonction p-n à l'équilibre	24
1.1.A.2. Jonction hors équilibre.....	24
1.1.B. Emission spontanée	26
1.1.B.1. Fonctionnement d'une LED.....	28
1.1.B.2. Amélioration des performances d'une LED.....	29
1.2. Croissances d'alliages de (Si)Ge(Sn) et contraintes associées	33
1.2.A. Epitaxies de Ge, GeSn et de SiGeSn par RP-CVD.....	33
1.2.B. Stabilité thermique du GeSn.....	33
1.3. Fabrication de LEDs à base de GeSn	36
1.3.A. Structure des LEDs.....	36
1.3.B. Elaboration de couches dopées compatibles avec une structure à base de GeSn	36
1.3.B.1. Couches dopées <i>in situ</i> compatibles avec les alliages à base de GeSn.....	38
1.3.B.2. Utilisation du dopage <i>ex situ</i> compatible avec une structure à base de GeSn	38
1.3.C. Réalisation de composants	42
1.3.C.1. Epitaxies des empilements	42
1.3.C.2. Gravure	42
1.3.C.3. Dépôt d'oxyde.....	44
1.3.C.4. Dépôt métallique	44
1.3.D. Caractérisations morphologiques et chimiques.....	45

1.3.D.1. <i>In situ</i> réflectométrie à résolution temporelle (TRR)	45
1.3.E. Caractérisations électriques	46
1.3.E.1. Mesures 4 pointes	46
1.3.E.2. Mesures de distance de transfert (TLM)	47
1.3.F. Caractérisations électro-optiques.....	49
1.3.F.1. Banc de caractérisations en température	49
1.3.F.2. Station prober	51
1.3.F.3. Imagerie infrarouge	51
1.3.F.4. Calibration de la puissance optique mesurée	51
1.4. Conclusion du Chapitre 1	52
Chapitre 2 : Développement de couches d'injection de type n pour les LEDs à base de GeSn.....	54
2.1. Couche d'injection en Ge dopé <i>in situ</i> au phosphore.....	55
2.1.A. Elaboration des hétérostructures Ge(n+)/GeSn/Ge(p+)	55
2.1.B. Caractéristiques morphologiques de l'empilement de référence.....	55
2.1.C. Caractéristiques électriques des couches de Ge dopés	56
2.1.C.1. Etude de l'empilement de référence N0c	56
2.1.C.2. Influence du niveau de dopage dans la couche de Ge n+	58
2.1.D. Performances des LEDs Ge(n+)/GeSn/Ge(p+).....	58
Partie A : Couches d'injection en poly-silicium dopé	60
2.A1. Élaboration de couches dopées en poly-Si.....	60
2.A1.a. Dépôts de Si amorphe (a-Si)	60
2.A1.b. Implantation ionique	61
2.A1.c. Cristallisation et activation des dopants par recuit UV-NLA	62
2.A2. Développement d'un poly-Si dopé n obtenu par PECVD	66
2.A2.a. Identification du seuil d'endommagement de la couche	66
2.A2.b. Guérison du silicium amorphe	67
2.A2.c. Caractérisations électriques du <i>poly-Si</i> PECVD.....	77
2.A2.d. Perspectives d'améliorations du Si PECVD	80
2.A3. Développement d'un poly-Si dopé n obtenu par dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	80
2.A3.a. Éléments incorporés durant le dépôt PVD	81
2.A3.b. Etude du dopage et de la cristallisation du a-Si déposé sur SiO ₂	81
2.A3.c. Cristallisation du poly-Si sur substrat Si.....	87
2.A3.d. Intégration du poly-Si (PVD) sur une hétérostructure Si/GeSn/Ge	88
2.A4. Conclusions et perspectives.....	90

Partie B : Couches d'injection en GeSn.....	92
2.B1. Dopage <i>ex situ</i> du GeSn.....	92
2.B1.a. Développement d'un procédé de fabrication	92
2.B1.b. Caractérisations morphologiques [36]	92
2.B1.c. Caractérisations électriques de couches de GeSn dopée	108
2.B1.d. Premières démonstrations de LEDs.....	110
2.B1.e. Conclusion	116
2.B2. Epitaxie de GeSn (dopage <i>in situ</i>).....	117
2.B2.a. Caractérisations électriques de la couche dopée et de l'interface métal - SC	117
2.B2.b. Evaluations de la jonction p-i-n	118
Bilan comparatif	121
1. Caractéristiques des différentes couches d'injection développées.....	121
2. Caractéristiques d'un contact NiPt/TiN/Ti/Au sur les différentes couches d'injection développées	121
3. Caractéristiques des LEDs avec différentes couches d'injection développées	121
Conclusion du Chapitre 2	122
Chapitre 3 : Simulations de structures de bandes et étude de l'électroluminescence de LEDs à base de GeSn.....	124
3.1. Simulations de la structure de bandes d'hétérostructures à base de (Si)Ge(Sn)	125
3.1.A. Principe de la méthode k-p à 8 bandes.....	126
3.1.A.1. Calcul de l'énergies des gaps direct et indirect.....	127
3.1.B. Alignement des bandes entre deux matériaux	131
3.1.B.1. Méthode Van de Walle.....	132
3.1.B.2. Méthode analytique simple de M. Jaros [108].....	133
3.1.B.3. Application aux hétérostructures de (Si)Ge(Sn).....	133
3.1.B.4. Calculs des décalages de bandes de valence pour des alliages de SiGeSn et de GeSn	133
3.2. Etude de l'électroluminescence de LEDs de GeSn	136
3.2.A. Fabrication des composants.....	136
3.2.B. Influence de la composition en étain sur la longueur d'émission de LEDs à base de GeSn	138
3.2.B.1. Position de la jonction dans une couche épaisse de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$	140
3.2.B.2. Position de la jonction dans une structure à couches intermédiaires.....	142
3.2.C. Influence de la composition en étain sur le signal émis.....	142
3.2.C.1. Influence de la directivité de la couche active	143
3.2.C.2. Influence de la qualité cristalline.....	144

3.2.C.3. Confinement des porteurs	144
3.3. Conclusion du Chapitre 3	149
Chapitre 4 : Etude du confinement des porteurs et de l'extraction de la lumière dans les LEDs.....	150
4.1. A la recherche de couches de confinement idéales	151
4.1.A. Simulations de confinement des porteurs	151
4.1.A.1. Couches barrière de SiGe(Sn)	152
4.1.A.2. Couches barrière de GeSn	152
4.1.B. Croissance de couches barrière	155
4.1.B.1. Epitaxies de couches fines de GeSi	155
4.1.B.2. Epitaxies de couches minces de SiGeSn.....	156
4.1.B.3. Des couches d'injection en GeSn comme couche barrière	156
4.1.C. Hétérostructures avec des barrières en SiGeSn.....	156
4.1.C.1. Epitaxies et caractérisations des empilements.....	156
4.1.C.2. Simulations des structures de bandes des hétérostructures.....	160
4.1.C.3. Etude de l'électroluminescence en température	162
4.1.D. Hétérostructures avec des barrières en GeSn basse concentration	166
4.1.D.1. Epitaxies et caractérisations des couches de GeSn dopées <i>in situ</i>	166
4.1.D.2. Simulations de la structure de bande des hétérostructures	167
4.1.D.3. Etude de l'électroluminescence des LEDs	168
4.2. Amélioration de l'extraction de lumière	173
4.2.A. Influence de la couche fenêtre	173
4.2.B. Influence du design des LEDs.....	175
4.2.B.1. Comparaison des designs A1 et IDS1	177
4.2.B.2. Comparaison des designs A et IDD	178
4.2.B.3. Conclusion et perspectives d'amélioration	184
4.3. Conclusion du Chapitre 4	185
Conclusion générale et perspectives.....	186
Perspectives.....	187
Références.....	189
Annexe A : Spectroscopie Raman.....	202
Annexe B : Méthode rapide et non destructive de caractérisation de couche recristallisée de GeSn et d'identification du seuil de fusion totale.....	204
Annexe C : Valeurs utilisées dans le modèle k-p	206

Remerciements

Ma thèse s'est déroulée entre plusieurs laboratoires du Commissariat aux Energies Atomiques et Alternatives de Grenoble, au milieu des montagnes. J'y ai découvert le monde de la recherche dans ses facettes appliquée et fondamentale. Parmi les différentes façons de mener des travaux de recherche, la mienne s'inscrit dans une démarche expérimentale et assez polyvalente : au cours de ces quatre années, j'ai eu l'occasion de rencontrer et d'apprendre une infinité de choses de la part de nombreuses personnes. Je tiens à les remercier dans ces premières pages.

En premier lieu, je remercie du fond du cœur mes trois encadrants, Vincent Calvo, Vincent Reboud et Nicolas Pauc. Votre complémentarité forme un beau trio d'encadrement. Vous m'avez fait preuve de votre patience, de votre envie de transmettre vos savoirs et votre culture. J'ai appris beaucoup avec vous, énormément sur le plan scientifique théorique et expérimental. Nicolas, tu m'as initié à la fabrication de composants en salle blanche et tu m'as beaucoup guidé sur la caractérisation des LEDs et sur la physique des semiconducteurs, Vincent (R.), tu m'as immergé dans le monde de la photonique sous toutes ces couleurs, je n'aurais pas pu faire toutes mes études sans ta motivation, ta persévérance et ta diplomatie. Enfin Vincent (C.) m'a initié aux caractérisations en cryogénie, et m'a accompagné en optique et en gestion de thèse. Merci pour tes mille et un conseils que j'ai essayé d'appliquer à la lettre aussi souvent que possible. Je te présente mes excuses, ainsi qu'aux lecteurs et lectrices, de ne pas avoir suivi le conseil des 120 pages.

D'autres membres complètent l'équipe travaillant sur le GeSn au CEA. Au niveau de la croissance, je remercie Jean-Michel, Rami et Marvin pour vos études sur la croissance, qui m'ont permis de faire briller toujours plus fort les LEDs de GeSn. Côté contact, merci à Andrea, Philippe et Nicolas C. pour les développements de contacts ohmiques. Enfin, il reste les personnes de spécialité composants : Mathieu, Quang, Jérémie, Clément, Maxime, Alexei, Vincent R. & C., Nicolas P. Ce fut un plaisir de travailler avec vous, de débattre, d'avancer tous ensemble, chacun posant ses briques. Cher petit thésard Clément, j'espère t'avoir bien transmis les bagages des thésards GeSn et qu'elles te servent pour tes propres aventures. Un grand merci pour ton aide et je te souhaite les plus beaux échantillons fait main à la PTA !

En parallèle de cette belle équipe, j'ai eu la chance de travailler en étroite collaboration avec Pablo, qui m'a accompagné et énormément appris sur le recuit laser. Ce fut passionnant de travailler avec toi et malgré nos deux têtes en l'air, nous avons pu aboutir à de beaux résultats. Je ne pense pas que l'occasion se reproduira de développer un matériau et d'aboutir à la démonstration de fonctionnement d'un composant.

Au chapitre de la fabrication des composants, je remercie le personnel des différentes salles blanches de la PTA, du 41 et du BHT. Merci à Fanny pour son implication dans les traitements humides avec enchainement rapide.

Pour ce qui est du domaine de la caractérisation, de nombreuses personnes m'ont aidé à étudier ce matériau encore un peu exotique qu'est le GeSn. J'en profite pour envoyer une volée de mercis à Jérôme Richy, qui m'a beaucoup guidé en diffraction des rayons X. Merci à Yann pour tout le développement en PP-TOFMS, qui malheureusement n'a pas pu être valorisé. Merci également à Alexis pour sa disponibilité et ses belles images MEB. Pour leur expertise,

persévérance et discussions, merci à Nicolas Bernier, Florian Castioni, Hugo Dansas, Nicolas Gauthier, Denis Mariolle.

Du côté des caractérisations électro-optiques, je me tourne vers l'institut IRIG et du laboratoire Pheliqs, qui hébergent et m'ont mis à disposition un banc de mesures. Merci à Mathieu, Vincent C. et Nicolas de m'avoir légué ce banc fonctionnel, et de m'avoir épaulé pour son ajustement et sa continuelle amélioration. Je pense aussi à l'aide précieuse d'Eric. Enfin, merci également aux collègues Manu, Pascal, Manu P., J.B. pour leur accueil chaleureux et leur convivialité.

Pour les caractérisations électriques, je remercie particulièrement André, Philippe, Olivier. Mille mercis à Pierre, qui détient plusieurs clés précieuses dont entre autres la clé du décryptage Labview, mais aussi celle de la caméra IR et celle d'un objectif de fort grandissement. Une sorte de petit génie grâce à qui la lumière infrarouge des LEDs GeSn a pu être cartographiée.

Une collaboration avec un institut de Juelich m'a permis de compléter une belle étude, je suis particulièrement reconnaissante à Dan Buca et Omar Conception.

Je remercie également mes rapporteurs d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit, et à tous les membres du jury d'avoir assisté à ma défense et de s'être intéressés à mes travaux.

Enfin, difficile d'avoir une aussi belle entrée dans le monde du travail que dans le laboratoire du LCO. Ce fut un plaisir d'aller trouver tous les matins cette ambiance de d'équipe. Merci à tous les co-bureaux que j'ai pu côtoyer de m'avoir supporté : Jérémie (vive LP !), Jhouben (stand straight !), Joris (Vive l'optoméca :p), Boris (pause chocolat ?). Je m'échappais parfois pour aller prendre un thé avec Joël et discuter XRD, chocolat, épitaxie ou aventures. Merci à tous les collègues du labo avec qui ce fut une joie de partager un moment, que ce soit le matin, le soir, à H3 ou autour d'un café. Cette thèse a subi les premiers confinements de notre histoire, je n'oublierai pas nos précieux jeudis soirs.

Pour finir, je n'oublierai jamais le soutien de mes potes et de mes amis, juste de par le fait qu'ils existent mais aussi pour leur soutien. Je pense fort à Laura, Jérémie (toujours le même <3), Manue, Maxime B., Maxime D., Etienne, Joël, Gabriel, Mathilde, Thomas. Un clin d'œil à mon chirurgien, qui m'a donné l'occasion de prendre le temps de guérir avant de reprendre le travail. Des gargouillis de mercis à Mr. Bonnat et ses chocolats. A ma femme d'amitié Maïté, qui est toujours là. Mille merci à Boris, qui a semé des papillons et des calories dans la dernière ligne droite. Une pensée à ma mère, qui aurait été fière de sa fille.

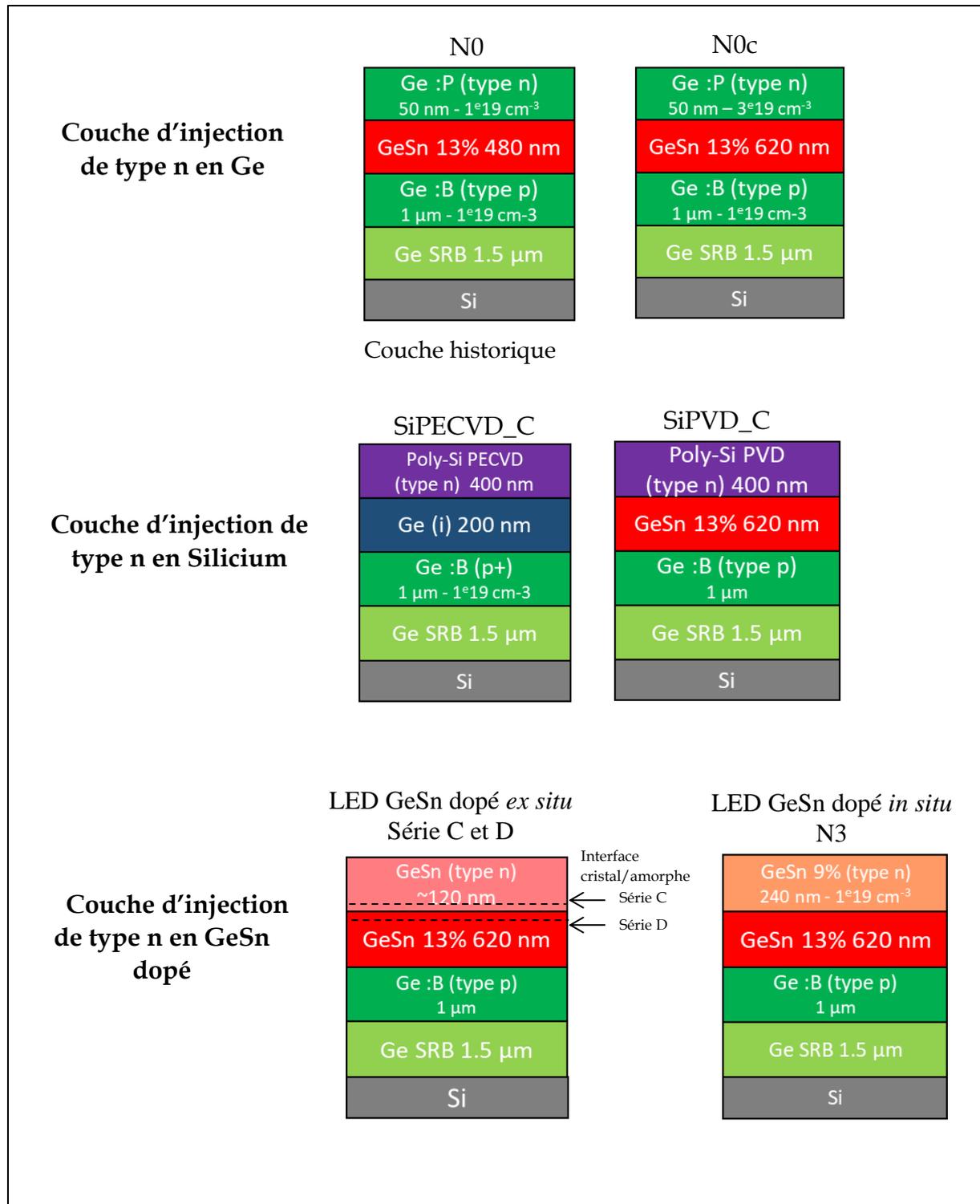
À ma mère,

« Nous ne nous reverrons plus, que de l'autre côté de la mer »

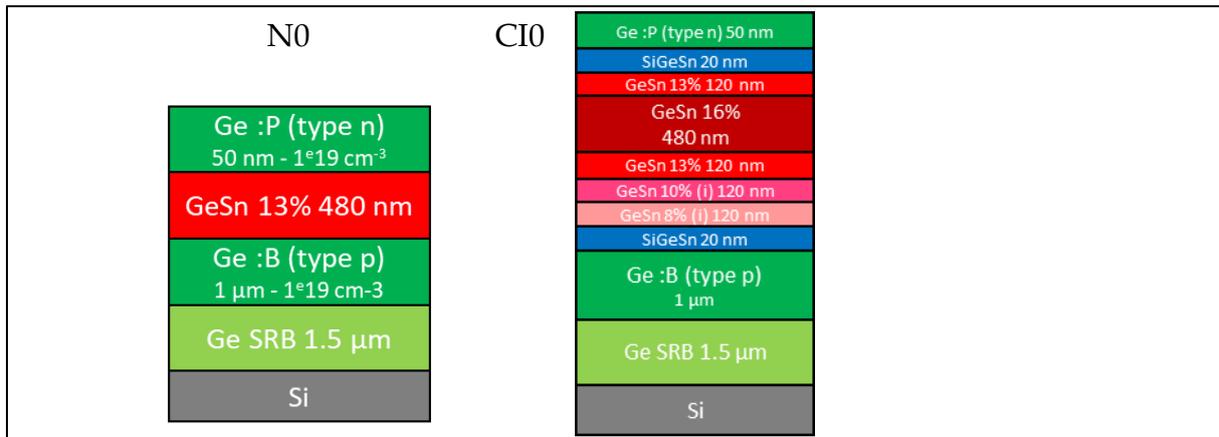
Souvenir, Feu! Chatterton

Table des empilements LED

Chapitre 2 : Développement de couches d'injection de type n pour les LEDs à base de GeSn

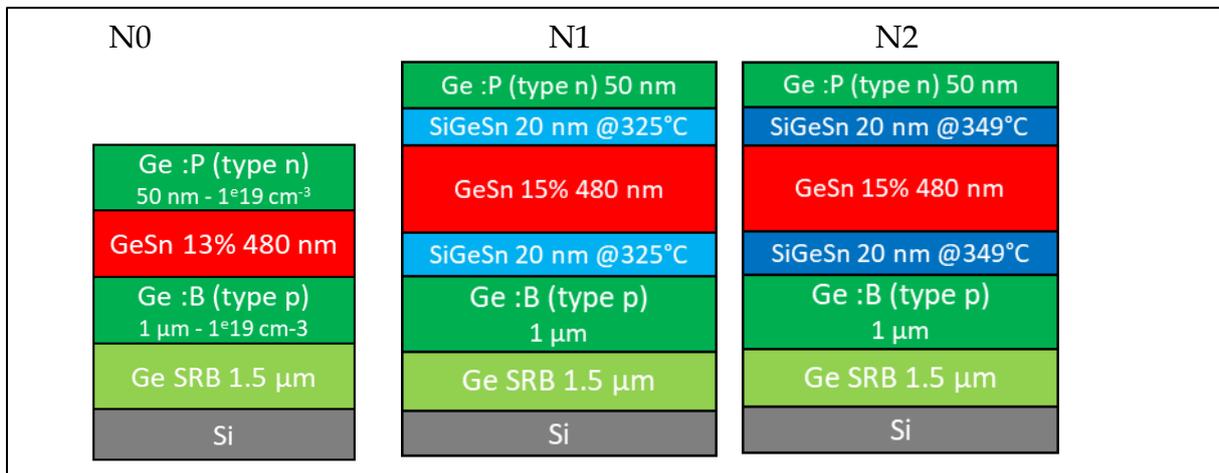


Chapitre 3 : Simulations de structures de bandes et étude de l'électroluminescence de LEDs GeSn

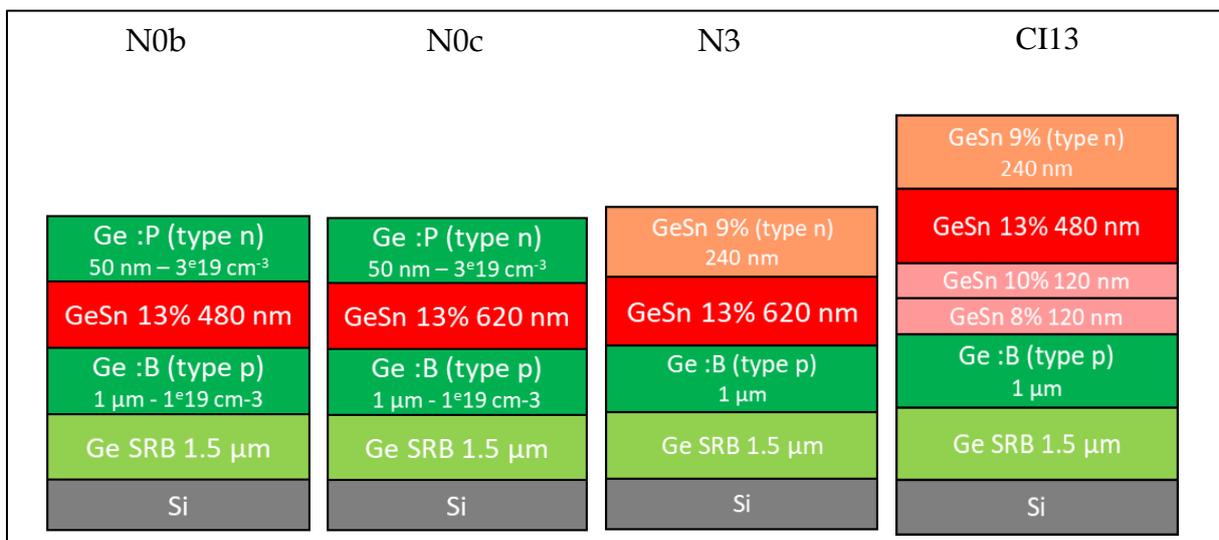


Chapitre 4 : Amélioration des performances par le confinement des porteurs et le design

- Partie 4.2.C



- Partie 4.2.D



Introduction générale

Les échanges de données sont au cœur du fonctionnement de notre société actuelle. L'avènement d'internet, la rapidité des transferts, la facilité de génération et de stockage ont fait exploser le nombre de données circulant dans le monde entier. Les télécommunications et les capteurs sont donc en pleine expansion, à la conquête des caractéristiques mesurables, de la miniaturisation et de la réduction des coûts de transfert et de fabrication.

La télécommunication se définit comme la transmission d'informations en utilisant des technologies électroniques, optiques et informatiques. Une liaison de télécommunication est composée d'un émetteur, d'un média de transmission et d'un récepteur. Historiquement, les télécommunications font appel à l'électronique, avec des médias de transmission en câble coaxial. L'avènement du transport de l'information par la lumière survient avec l'invention du laser (1960) et de la fibre optique (1970). Internet est désormais fourni par fibre optique à plusieurs échelles (intercontinentale et locale). La fibre optique présente une large bande passante avec une consommation en énergie et une atténuation moindre. Au niveau de la source, l'information électrique est transformée en signal lumineux à l'aide de lasers ; elle se propage dans la fibre optique avant d'être reconvertie en signal électrique à destination.

Les capteurs regroupent les dispositifs transformant l'état d'une grandeur physique en une grandeur utilisable. Il existe plusieurs familles de capteurs, qui font appel à de nombreux principes physiques et chimiques. Le domaine de l'infrarouge (IR) est particulièrement intéressant car un grand nombre de molécules ont une fréquence de vibration dans ce domaine d'énergie. De plus, les niveaux d'énergies IR sont en général peu offensifs vis-à-vis de l'homme et de la matière vivante. Les capteurs IR sont donc idéaux pour la détection de molécules à l'état gazeux ou liquide. Ce type de capteurs se retrouve dans les domaines de l'agroalimentaire, de l'environnement, médical, militaire, spatial, etc.

0.1. La photonique sur silicium

La photonique sur silicium est un domaine de la recherche appliquée qui cherche à unifier les divers usages de la télécommunication en utilisant la lumière comme principal vecteur d'informations même pour des communications à très courtes distances, au sein d'une même puce par exemple. Pour cela, l'émission, la détection, la modulation et la propagation de la lumière est étudiée. Le choix du silicium s'explique par ses excellentes propriétés optiques (transparence dans l'infrarouge) et électriques mais surtout par les moyens de fabrication et le savoir-faire développés. La maîtrise de ces derniers dans la microélectronique permet un contrôle précis des propriétés optiques et électriques du Si.

La photonique sur silicium propose actuellement un large panel de composants pour former des circuits photoniques intégrés (PIC) à partir du silicium et du germanium, éléments de la colonne IV et selon un procédé de fabrication dit « CMOS compatible ». Le catalogue de composants est presque complet : modulateurs, détecteurs, multiplexeurs et démultiplexeurs, guides, etc. Le seul élément manquant est la source de lumière monolithiquement intégrée sur silicium. Les sources de lumière à base de Si et de Ge existent mais sont extrêmement peu efficaces. Actuellement, les seuls lasers efficaces fonctionnant aux longueurs d'ondes des télécommunications (1,3 μm et 1,55 μm) sont composés de matériaux des colonnes III et V. Leurs performances sont excellentes, mais leur fabrication doit être réalisée en dehors des

salles blanches dédiées au silicium. Pour d'autres applications, ces éléments chimiques sont utilisés comme dopants naturels du Si et peuvent changer ses propriétés électriques (conductivité, mobilité). Les sources laser III-V sont donc fabriquées dans des salles blanches spécifiques et leur co-intégration est réalisée par collage après la fabrication des circuits photoniques. Nombreux sont les sujets de recherche dédiés à la réduction des coûts liés à cette intégration, relativement coûteuse. Ces intégrations hétérogènes sont possibles, à l'échelle industrielle pour certains, par assemblage, épitaxie directe de III/V sur Si [1], impression par transfert [2] ou par collage [3], [4]. Un autre axe de recherche plus en amont se concentre sur la fabrication de sources lasers à partir d'éléments de la colonne IV, dont la fabrication serait compatible avec les technologies CMOS.

Les applications de la photonique sur silicium se diversifient, dans les télécommunications et particulièrement dans le domaine des capteurs. Les longueurs d'onde d'utilisation des composants peuvent être facilement élargies au proche et moyen infra rouge (respectivement NIR et MIR) et se prêtent à la détection de lumière IR [5] et de molécules [6], à l'imagerie [7] et à la spectroscopie infrarouge [8]. L'essor des véhicules autonomes et des drones favorise également le développement du LIDAR (pour *light detection and ranging* en anglais), technologie équivalente à celle du RADAR mais avec des fréquences optiques [9].

0.2. Effet laser avec les éléments du groupe IV

Le silicium et le germanium sont des semiconducteurs à bande interdite indirecte. Cela signifie que le minimum de la bande de conduction n'est pas aligné dans l'espace des vecteurs d'onde k avec le maximum de la bande de valence (Figure 0-1.a). L'émission de lumière par l'interaction exciton-photon n'est pas efficace car elle nécessite une interaction avec un phonon. Afin de s'affranchir de cette interaction avec les phonons, le minimum de la bande de conduction doit être aligné avec le maximum de la bande de valence (Figure 0-1.b). Le matériau est alors à largeur de bande interdite directe. Par anglicisme et par soucis de fluidité de lecture, l'expression de matériau à gap direct est plus communément utilisée.

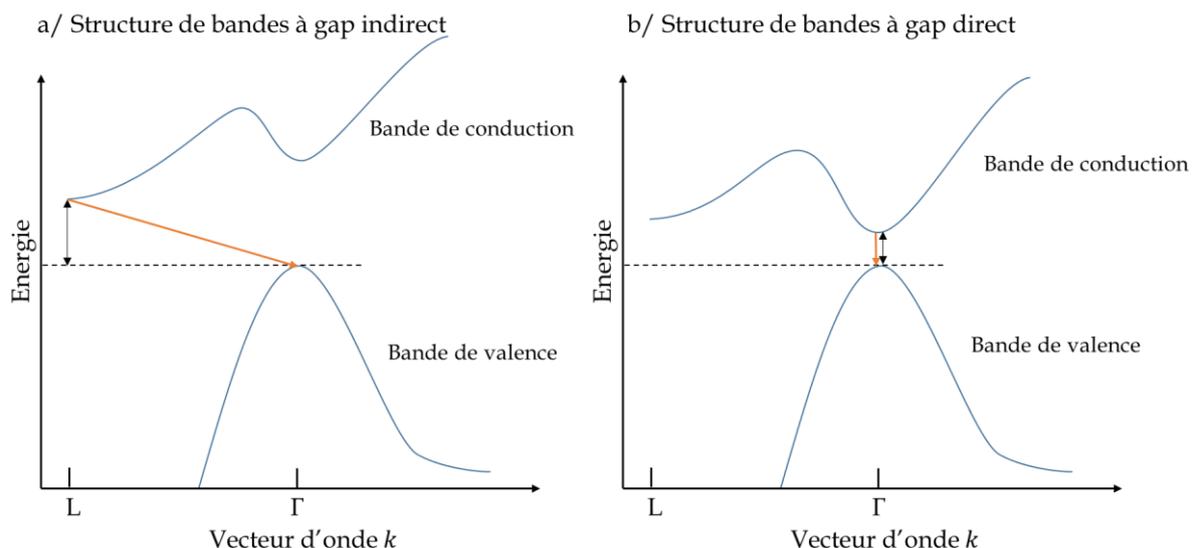


Figure 0-1 : Structures de bandes a/ à gap indirect et b/ à gap direct (représenté par une double flèche noire). La transition d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence est schématisée par la flèche orange. Dans le cas d'un gap indirect, l'interaction exciton-photon nécessite un phonon, ce qui n'est pas le cas dans un gap direct.

Il est possible de modifier les propriétés électroniques d'un semiconducteur (i.e. la structure de bandes) afin de transformer son gap indirect en gap direct. Par rapport au silicium, le germanium présente l'avantage d'avoir la transition directe en Γ à seulement 0,14 eV à température ambiante au-dessus de sa transition fondamentale, situé en L. Les efforts se sont donc concentrés sur le germanium pour obtenir un gap direct. Il existe deux manières de modifier la structure de bandes : la déformation mécanique et la formation d'un alliage.

Il a été observé que la mise en tension mécanique du germanium permet de réduire l'énergie des gaps directs et indirects du Ge [10]. En fonction de la direction cristalline de contrainte, la diminution du gap direct est plus rapide, et il est possible d'obtenir un matériau à gap direct. Pour décrire le caractère direct d'un matériau, la directivité est utilisée et est définie comme l'écart énergétique entre les vallées Γ et L tel que $\Delta E = E_L - E_\Gamma$. En fonction de la contrainte en tension du germanium, le matériau peut devenir direct mais sa directivité reste assez faible [11].

Pour augmenter la directivité tout en limitant la contrainte du Ge, le dopage de type n est utilisé pour « geler » les états fondamentaux dans la vallée L. C'est en couplant le dopage et la mise en tension du Ge que Liu *et al.* ont revendiqué un premier effet laser par pompage optique dans le Ge en 2010. [12] Cet article a été perçu comme très encourageant pour le développement de sources lasers CMOS-compatible.

0.2.A. Effet laser par pompage optique dans des couches de GeSn

La troisième approche consiste à incorporer de l'étain dans la matrice de Ge. L'étain (Sn) est le 4ème élément de la colonne IV, sous le germanium. Dans la phase α -Sn, cet élément est le seul de la colonne à ne pas avoir un gap indirect, avec un gap nul en Γ . En 1983, Goodman prédit qu'une solution solide de germanium avec 50% d'étain permettrait d'obtenir un matériau à gap direct [13]. Cette prédiction est ensuite affinée par des calculs de structures de bandes. Fitzgerald *et al.* prédisent une transition lorsque la concentration dépasse 25% dans une couche non contrainte. Soref *et al.* proposent une transition à 20% [14] puis quelques décennies plus tard, Sun *et al.* arrivent à une estimation plus basse avec une teneur en étain de 6% [15].

De faibles teneurs en étain semblent donc nécessaires pour obtenir un matériau à gap direct. Cependant, la faible solubilité de l'étain dans le Ge (<0,1%) a rendu l'épitaxie de couches de GeSn longtemps impossible [16]. C'est en 2015 qu'une épitaxie de GeSn avec des teneurs comprises entre 8 et 13% est accompagnée par la démonstration de l'effet laser sous pompage optique [17]. L'effet laser est observé par pompage optique d'une cavité Fabry-Pérot de $\text{Ge}_{0,874}\text{Sn}_{0,126}$ avec un seuil de 325 kW/cm² à 20 K, puis jusqu'à une température de 90 K (Figure 0-2.a.). Découplée de l'état de contrainte, l'inversion est ici calculée à $x_{\text{Sn}} \cong 9\%$ (Figure 0-2.b.). L'élément Sn est plus volumineux que le germanium : plus l'incorporation en étain est importante et plus la couche est contrainte en compression. La compression tend à contrebalancer l'effet de l'étain et à réduire la directivité du matériau (Figure 0-2.b.).

Dans un second temps, l'effet de la compression peut être retirée par sous-gravure de la couche de GeSn. Des structures laser sous forme de micro-disques suspendus ont été fabriquées par Stange *et al.* : la gravure de la couche de Ge amène à relâcher les contraintes dans le micro-disque de GeSn. Par comparaison, la contrainte est de -0,71% dans le guide composé de $\text{Ge}_{0,874}\text{Sn}_{0,126}$, de -0,37% au centre et de -0,14% au bord du micro-disque à composition équivalente de $\text{Ge}_{0,875}\text{Sn}_{0,125}$. La présence d'une partie de la couche de Ge encore

présente sous la couche maintient cette compression résiduelle. Deux conséquences découlent de cette relaxation partielle : des seuils laser plus bas et des températures de fonctionnement 40 K plus hautes, soit 130 K [18].

L'état de contrainte, ainsi que la teneur en étain, sont deux paramètres clés dans le fonctionnement des lasers GeSn. Un travail de fabrication et d'ingénierie des couches permet de s'affranchir de la compression engendrée par le désaccord de maille avec le substrat de Ge. Ainsi, des couches plus riches en étain ont pu être épitaxiées avec des teneurs allant jusqu'à 16% et la contrainte en compression a pu être relâchée grâce à un contrôle de la gravure du substrat de Ge. Ces structures micro-disques ont démontré un effet laser jusqu'à 180 K [19], [20].

L'inversion de la contrainte a été réalisée grâce à la fabrication de micro-ponts en GeSn, améliorant les performances avec un effet laser observé jusqu'à 273 K [21].

La gestion des défauts dans les alliages de GeSn est un autre axe de travail, qui a abouti à une diminution importante des seuils laser à basse température [22], [23].

La démonstration de l'effet laser par pompage optique montre le potentiel de l'alliage de GeSn comme source de lumière dans le MIR. Dans la continuité de ces avancées, l'injection électrique est étudiée dans le but ultime de développer des diodes laser fonctionnant à température ambiante et intégrable sur puces grâce à une fabrication CMOS compatibles. La diode laser GeSn viendrait alors compléter le puzzle de la photonique silicium. La modulabilité de la longueur d'ondes du GeSn, par une gestion de la contrainte et de la teneur en étain, en fait également une source de lumière pertinente dans le domaine des capteurs, de plus en plus miniaturisés [24].

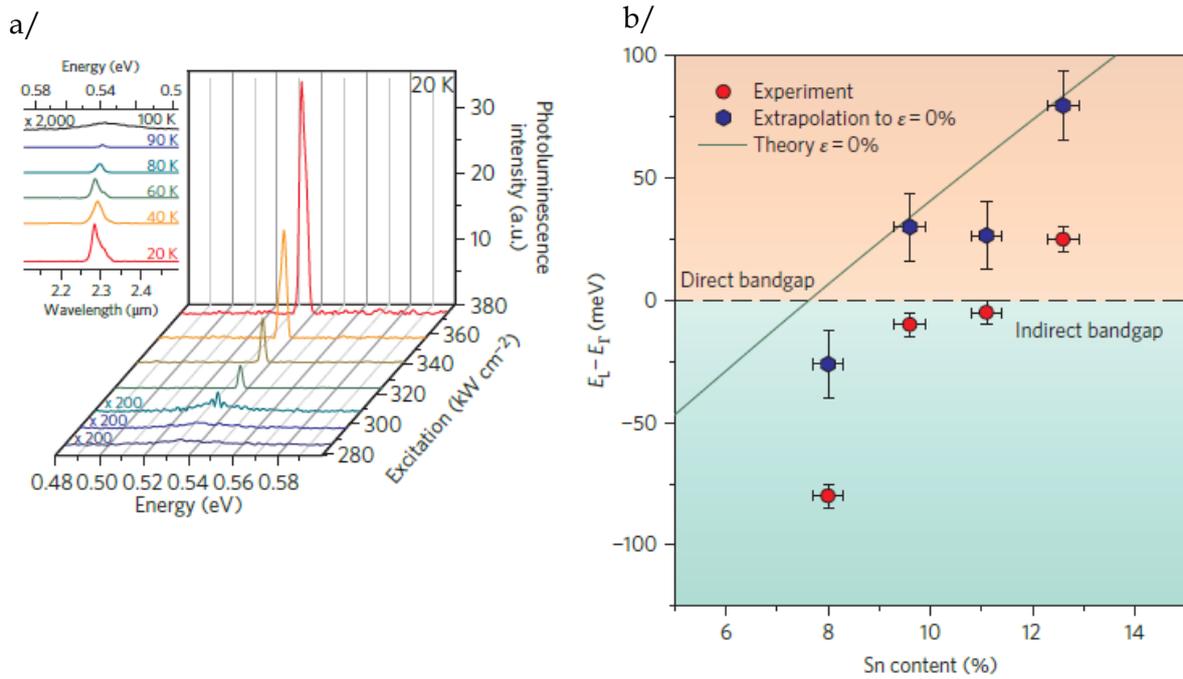


Figure 0-2 : Première démonstration de l'effet laser dans une cavité Fabry-Pérot à base de GeSn avec 12,6 % d'étain par Wirths et al [5]. a/ Spectres de photoluminescence en fonction de la puissance d'une cavité de guide d'ondes Fabry-Pérot de 5 μm de large et de 1 mm de long. Encart : spectres de photoluminescence en fonction de la température (20-100 K) avec un pompage optique de 1 000 kWcm⁻². b/Directivité du GeSn en fonction de la teneur en étain.

0.3. Injection électrique dans des hétérostructures GeSn/Ge

L'injection électrique dans une couche de GeSn est plus complexe à mettre en œuvre. Outre la gestion de la contrainte qui tend à réduire la directivité, l'injection électrique nécessite la mise en place d'une jonction p-i-n pour former des composants actifs, comme les diodes électroluminescentes (LED) ou des photodiodes.

0.3.A. Teneur en étain dans la couche active

En 2011, la première LED avec 1,1% en étain est fabriquée par Oehme *et al.* avec des spectres d'électroluminescence observés à température ambiante [25]. Pour former la jonction, trois couches ont été successivement fabriquées en épitaxie par jets moléculaires (MBE pour *molecular beam epitaxy* en anglais). Une première couche de Ge dopée bore forme la couche de type p, puis 300 nm de Ge_{0,989}Sn_{0,011} sont épitaxiés à 85 °C. Pour former la couche d'injection de type n, la température est remontée à 160°C pour la croissance d'une couche de Ge dopée à l'antimoine (Sb).

Par la suite, Oehme *et al.* arrivent à augmenter la concentration à 4%, au prix de l'apparition de défauts dans la couche [26]. Ils montrent une versatilité des composants à base de GeSn, avec l'utilisation du GeSn pour la réalisation de photodétecteurs. La responsivité optique du GeSn, c'est-à-dire la capacité du GeSn à absorber de la lumière, est mesurée entre 1,200 et 1,650 μm.

Gassenq *et al.* réalisent des photodétecteurs avec une jonction p-i-n de type Ge(n)/GeSn/Ge(p) par dépôt en phase vapeur à pression réduite (RP-CVD pour *Reduced*

Pressure-Chemical Vapor Deposition) et arrive à incorporer jusqu'à 9% en étain dans la couche active [27].

Finalement, les premiers spectres d'électroluminescence sur des LEDs à base de GeSn à gap direct sont obtenus en 2017 par Stange *et al.* sur une homojonction de type GeSn(n+)/Ge_{0,875}Sn_{0,125}/GeSn(p+) [28].

0.3.B. Structure de la couche active : couches simples ou multi-puits quantiques

Les premières démonstrations de LEDs ont été réalisées à partir de structures p-i-n simples, i.e. avec une couche active de GeSn. Afin d'améliorer les performances, Stange *et al.* proposent en 2016 des LEDs avec des alternances de couches minces GeSn/Ge [29]. L'idée de croître une alternance est de garder la bonne qualité cristalline des couches pseudomorphiques de GeSn et de favoriser le confinement des porteurs dans les couches de GeSn par les couches barrière de Ge ou de SiGeSn. En contrepartie, la directivité du GeSn est réduite par une plus grande compression des couches fines. Pour former la jonction p-i-n, une couche dopée de GeSn au phosphore a été épitaxiée sur la couche active. Deux couches actives sont comparées : une couche épaisse de GeSn et des multi-puits quantiques (MQW pour *multiple quantum wells* en anglais) avec une alternance de couches fines et de GeSn et de Ge (voir Figure 0-3). La structure à MQW ne montre pas de meilleures performances par rapport à la structure simple, quelle que soit la température. La simulation de la structure de bandes met en évidence un confinement limité par les barrières de Ge, avec une perte des porteurs dans la vallée L des barrières.

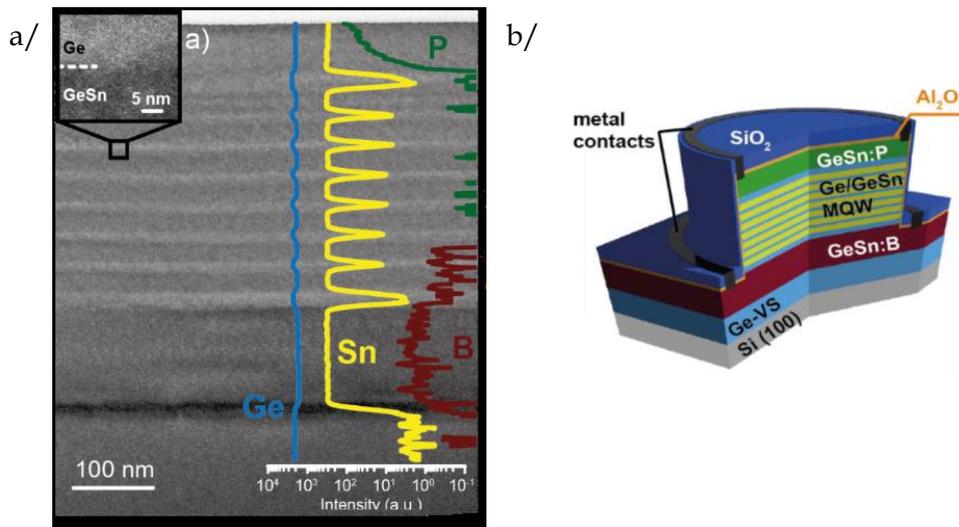


Figure 0-3 : a/ Micrographie par microscopie électronique des MQW et profil des éléments Ge, Sn, P et B par spectroscopie de masse b/ profil schématique d'une LED fabriquée d'après [29].

La famille des alliages à base de GeSn s'élargit avec la possibilité de croissance d'alliages ternaires de SiGeSn, réalisées par MBE ou par CVD. Tout comme le GeSn, l'épitaxie de l'alliage ternaire est délicate à mettre en œuvre, à cause de la faible solubilité du Ge et du Sn, et de la non solubilité du Si et du Sn. L'alliage ternaire présente l'avantage de donner un degré de liberté supplémentaire avec la variation de la teneur en silicium. L'insertion du silicium est également intéressante car il présente un plus grand gap que le Ge et le GeSn et tend à augmenter le gap d'un alliage de SiGeSn.

En fonction de sa composition, le SiGeSn peut être utilisé comme couche barrière, couche d'injection [30], voire comme couche active. En effet, des calculs de structures de bandes pour des alliages de SiGeSn, montre qu'il est possible d'obtenir un gap direct avec des alliages de SiGeSn [31]-[33].

Des LEDs à MQW GeSn/SiGeSn ont ainsi été réalisées et ont montré de meilleures performances en comparaison avec une structure équivalente simple à couche épaisse, grâce à une amélioration du confinement des porteurs dans la couche active [28].

Enfin, durant ces travaux de thèse, l'effet laser en électrique a pour la première fois été obtenu sur un guide de $\text{Ge}_{0,89}\text{Sn}_{0,11}$ par Zhou *et al.* en 2020 [34]. La couche active est partiellement relaxée grâce à une épaisseur de $1\ \mu\text{m}$ et à une croissance sur une couche buffer de GeSn (voir Figure 0-4.a). L'injection est faite grâce à des couches de SiGeSn dopées, qui participent également au confinement des électrons. De manière complémentaire, la couche intermédiaire de GeSn agit comme couche barrière pour les porteurs de type trou (Figure 0-4.b). Ces différents éléments ont permis d'observer un effet laser jusqu'à 100 K avec une densité d'injection de $3,9\ \text{kA}/\text{cm}^2$ (Figure 0-4.c).

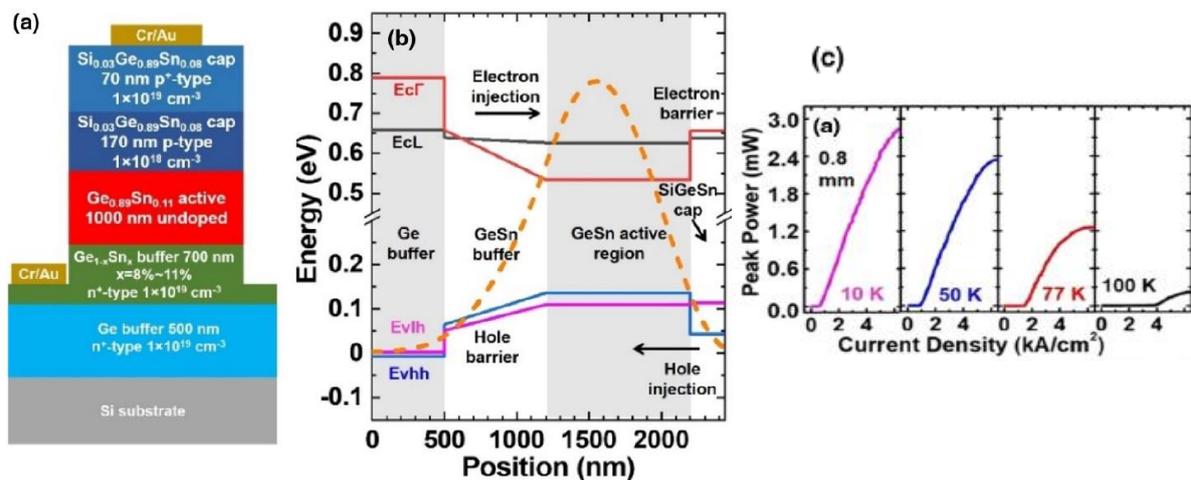


Figure 0-4 : D'après Zhou *et al.* en 2020 [34]. a/ Schéma en coupe de la diode laser, b/ Simulations de la structure de bandes et profil du mode fondamental TE. La structure de bandes montre un alignement de type II entre la couche active de GeSn et les couches de SiGeSn avec la bande des trous légers. 75% du mode optique est couvert par la couche active. c/ Courbes LI (lumière émise versus courant injecté) d'une cavité de 0,8mm de long entre 10 et 100 K.

0.4. Contexte et problématique

Au début de ces travaux de thèse, l'effet laser dans des structures à base de GeSn a été démontré à des températures élevées par pompage optique. L'heure est alors au développement de structures adaptées à l'injection électrique. Le caractère métastable du GeSn limite les possibilités et complexifie la mise en tension des structures. Au sein du CEA, au début de ces travaux de thèse, des épitaxies de GeSn avec des teneurs assez élevées, jusqu'à 16% en étain, sont possibles, permettant d'obtenir un matériau à gap direct. Les premières LEDs de GeSn réalisées à partir d'une hétérostructure épitaxiée $\text{Ge}(n+)/\text{GeSn}/\text{Ge}(p+)$ ont montré des résultats encourageants [35].

Dans ce contexte, l'objectif de ma thèse est de comprendre les limitations de sources de lumière avec une couche active de GeSn et d'améliorer leurs performances, dans le but de débloquent les verrous qui aideront à obtenir l'effet laser par injection électrique.

Dans le **premier chapitre**, des rappels théoriques sont donnés sur le fonctionnement et les performances des LEDs. La croissance des alliages de GeSn est ensuite introduite et les contraintes thermiques associées à l'utilisation de GeSn sont établies. Plusieurs matériaux et procédés de fabrication sont ensuite identifiés dans le but de réaliser une couche d'injection de type n compatibles avec une couche active de GeSn. Enfin la fabrication et les caractérisations des composants étudiés durant ces travaux sont détaillés.

Dans un **second chapitre**, je montre les limites de la première couche d'injection de type n utilisé en Ge. Les solutions identifiées dans le premier chapitre nécessitent le développement de nouveaux procédés de fabrication adaptés aux contraintes du GeSn. J'ai travaillé sur le dopage de type n de silicium déposé à basse température, implanté et recuit par traitement laser. Je me suis également penchée sur le dopage *ex situ* (par implantation ionique et recuit laser) du GeSn. Durant la dernière partie de ma thèse, des travaux menés en parallèle par Marvin Frauenrath ont mené à la croissance de couches de GeSn dopées *in situ* (durant la croissance). J'ai pu comparer les performances des différentes couches de type n par l'étude des propriétés électriques de ces couches et par l'étude de LEDs fabriquées. Les premières LEDs avec une couche de GeSn dopé *ex situ* ouvrent la perspective d'une intégration plus simple tandis que les LEDs avec un GeSn dopé *in situ* s'avèrent les plus performantes.

Dans un **troisième chapitre**, je m'intéresse plus particulièrement à l'émission de LEDs. L'électroluminescence observée en température me permet de faire le lien entre la teneur en étain, la directivité et la qualité cristalline. Je m'appuie également sur un modèle k-p, développé au sein de l'équipe pour étudier la structure de bandes des alliages de (Si)Ge(Sn). En fixant plusieurs hypothèses, je présente les variations des structures de bandes d'alliages de (Si)Ge(Sn) en fonction de la composition et de la contrainte, tout en mettant en avant les incertitudes du modèle.

Dans un **quatrième et dernier chapitre**, je cherche à améliorer les performances des LEDs. Plusieurs axes d'études sont explorés :

- le confinement des porteurs,
- l'influence de la couche dite « fenêtre » sur la dispersion du courant et
- l'influence des designs des LEDs.

Pour étudier le confinement des porteurs, je m'appuie sur les simulations faites à partir du modèle k-p et sur l'étude en température de l'électroluminescence de LEDs. Plusieurs couches barrière, composées de différents alliages de SiGeSn et de GeSn ont été implémentées dans les empilements pour cette étude. Les mesures sont réalisées à température ambiante, à partir du signal intégré des LEDs et à l'aide de cartographies de l'émission infrarouge réalisées avec une caméra thermique. A partir des résultats, plusieurs pistes sont proposées pour améliorer l'efficacité des LEDs.

Chapitre 1 : Généralités et Stratégies de fabrications de LED à base de GeSn

Dans ce premier chapitre, je commence par rappeler brièvement le principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes (LED), ainsi que plusieurs manières d'améliorer les performances. Dans un second temps, je présente les spécificités d'alliages de GeSn, principalement contraignantes au niveau thermique. A partir de ces contraintes identifiées, je présente les matériaux et procédés de fabrications qui sont compatibles avec les alliages de GeSn, dans le but de développer des LEDs avec une couche active en GeSn. Enfin, je détaille les processus de fabrication des LEDs étudiées au cours de ces travaux de thèse, ainsi que les différents moyens de caractérisation.

1.1. Théorie générale sur les LEDs

Pour réaliser des diodes électroluminescentes, le principe de la jonction p-i-n est utilisée. L'intérêt de cette structure est de laisser passer le courant dans un seul sens. Je vais rappeler dans cette partie quelques principes théoriques d'une structure simplifiée, la jonction p-n idéale.

1.1.A. Principe d'une jonction p-n

1.1.A.1. Jonction p-n à l'équilibre

Une jonction p-n est constituée de deux couches mises en contact, l'une est dopée avec une concentration en électrons libres n et la seconde en trous libres p . La concentration de donneurs est notée N_D , celles des accepteurs N_A . Tous les dopants sont considérés ionisés et donc $n = N_D$ et $p = N_A$. Au voisinage de l'interface, les électrons de la couche n diffusent dans la couche p et se recombinent avec les trous présents en forte densité. Le phénomène équivalent se produit avec les trous, qui diffusent dans la couche n. Ces diffusions forment une couche déplétée en porteurs libres, appelée zone de charge d'espace (ZCE). Une barrière de potentiel apparaît du fait de la présence de charges opposées de part et d'autre de la ZCE : ce courant de dérive « drif » stabilise le courant de diffusion. L'expression de ce potentiel de barrière, appelé tension de diffusion est donnée dans l'équation (1-1) :

$$V_d = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad (1-1)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, e la charge et n_i la concentration de porteurs intrinsèques dans le semiconducteur. En pratique, les porteurs libres doivent franchir cette barrière de potentiel afin d'atteindre la ZCE où se trouvent les porteurs de charge opposée. La largeur de la ZCE, notée W_D , dépend de la densité de porteurs et est définie en fonction de la polarisation V appliquée à la jonction telle que :

$$W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e} (V_d - V) \left(\frac{1}{N_D} + \frac{1}{N_A}\right)} \quad (1-2)$$

Avec ε la permittivité diélectrique statique du matériau. Par convention, des valeurs positives de V correspondent une polarisation dans le sens passant.

1.1.A.2. Jonction hors équilibre

Lorsque la jonction p-n est polarisée dans le sens direct (ou sens passant), la ZCE est fortement réduite car la barrière de potentiel est diminuée : les électrons diffusent alors du côté p et réciproquement. La région de type n est reliée à un potentiel de référence à 0 V et les résistances série dans les régions neutres sont considérées négligeables. Le potentiel appliqué aux bornes de la diode est alors équivalent au potentiel aux bornes de la jonction. Si les contacts sont placés suffisamment loin, un courant dit de génération-recombinaison apparaît dans une zone dite active et entraîne l'émission de photons.

Dans le cas d'une polarisation positive V , la différence de potentiel entre la région n ($V_n = 0$) et la région p (V_p) devient $V_n - V_p = V_d - V$. La hauteur de potentiel est réduite à une valeur de $e(V_d - V)$. La barrière n'est plus suffisante pour arrêter la diffusion, les porteurs diffusent et un courant se forme, circulant de la région p vers la région n.

Lorsque la tension de polarisation est négative, la différence de potentiel aux bornes de la ZCE augmente, et devient $V_n - V_p = V_d + |V|$. Les porteurs sont repoussés par le champ électrique vers les contacts, empêchant toute diffusion et recombinaison.

1.1.A.2.a. Caractéristique courant - tension d'une diode

La caractéristique courant tension $I(V)$ d'une jonction p-n a été développée par Shockley, qui a donné son nom à l'équation reliant le potentiel appliqué au courant généré. Cette équation s'écrit telle que :

$$I = eA \left(\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \frac{n_i^2}{N_D} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \frac{n_i^2}{N_A} \right) \left(e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1 \right) = I_S \left(e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (1-3)$$

Avec A l'aire de la cross section de la diode, $D_{n,p}$ et $\tau_{n,p}$ les constantes de diffusion des électrons et des trous, et les temps de vie des porteurs minoritaires.

Dans le sens bloquant, le courant sature, son expression est alors donnée par le préfacteur I_S . Dans le sens passant, les valeurs de tension sont typiquement bien supérieures à $k_B T/e$. Le terme $\left(e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1 \right)$ peut alors être approximé par $e^{\frac{eV}{k_B T}}$. D'après l'équation (1-3), dans le sens passant, l'équation Shockley s'écrit :

$$I = eA \left(\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} N_A + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} N_D \right) e^{\frac{e(V-V_D)}{k_B T}} \quad (1-4)$$

L'équation (1-5) illustre bien le comportement de la diode : le courant augmente fortement dès que le potentiel aux bornes de la diode approche la valeur de la tension de diffusion V_D . Le terme de tension de seuil (V_{th}) décrit ce point de bascule où le courant croit fortement, et peut être approximé par la valeur de la tension de diffusion.

L'équation de Shockley décrit le comportement d'une jonction p-n idéale. Dans le cas réel, un facteur d'idéalité est introduit, tel que :

$$I = I_S e^{eV/(n_{idéal} k_B T)} \quad (1-6)$$

Ce facteur prend une valeur de 1 pour une diode idéale. En réalité, les valeurs de $n_{idéal}$ sont de l'ordre de 1,1 à 1,5. Dans certains composants à base de matériaux III-V, des valeurs plus élevées, de 2,0 et de 5,0 ont été mesurées.

L'écart entre la diode idéale et une diode réelle vient de la présence de différentes résistances dans le composant : certaines ont un comportement de résistance série et d'autres de résistance parallèle. Les résistances de type série sont dues à un mauvais contact (résistance de contact élevée) ou à un faible dopage des couches n et p. La résistance parallèle apparaît lorsque des canaux de passage des porteurs se forment en parallèle de la jonction p-n. Les porteurs peuvent traverser la jonction par des zones défectueuses, dans le matériau ou en surface.

Ces résistances parasites sont prises en compte par l'équation de Shockley (dans le sens passant) réécrite ci-dessous, avec la résistance parallèle (ou résistance de shunt) R_p et la résistance série R_s :

$$I - \frac{V - IR_s}{R_p} = I_S e^{e(V-IR_s)/(n_{idéal} k_B T)} \quad (1-7)$$

Avec $R_p \rightarrow \infty$ et $R_s = 0$, le comportement tend vers celui d'une diode idéale.

Différentes contributions composent la caractéristique d'une LED. Le courant de diffusion, créé par la formation de la jonction, est dominant dans le sens passant et à des polarisations élevées. La génération et recombinaison de porteurs dans ou à proximité de la zone de déplétion engendre un excès de courant dominant à faible polarisation directe (recombinaison de porteurs) et pour toute polarisation en sens bloquant (génération de porteurs). Lorsque les niveaux de dopage sont très élevés dans une jonction p-n (ou dans une couche active intrinsèquement dopée par la présence de défauts), des recombinaisons par effet tunnel sont observées. Ce mécanisme a été découvert et étudié en 1958 par Esaki, qui étudiait des diodes p-n fortement dopées. Si le concept a permis le développement de composants dont le fonctionnement est basé sur l'effet tunnel (diode à effet tunnel), ces recombinaisons dans une LED peuvent contribuer au courant d'obscurité élevé ou à l'apparition d'une résistance négative à faible polarisation directe. Deux types de recombinaisons sont alors impliqués : le courant par effet tunnel assisté sur les défauts est observé (TAT pour *trap assisted tunneling* en anglais) et le courant de recombinaison par effet tunnel bande à bande (BTBT pour *band to band tunneling* en anglais).

1.1.B. Emission spontanée

La structure de base dans les diodes électroluminescences est la jonction p-n. Afin d'avoir un volume de recombinaison plus important, il est possible d'augmenter artificiellement la largeur de la zone de charge d'espace en insérant une couche intrinsèque (non dopée) entre les deux couches dopées. La jonction est alors de type p-i-n. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'émission spontanée dans la couche intrinsèque, appelée couche active.

Plusieurs types d'interactions photon-exciton existent dans un matériau semiconducteur : les transitions intra-bandes, les transitions inter-bandes, les transitions sur des niveaux d'impuretés, la création ou l'annihilation d'excitons... Les transitions inter-bandes, qui nous intéressent ici dans le cas de l'émission spontanée dans une jonction p-i-n, peuvent être décrites par un modèle semi-classique basé sur l'approche d'Einstein (modèle classique de l'électromagnétisme et quantification de la matière). Selon le modèle d'Einstein de 1917, l'émission spontanée d'un photon φ d'énergie $h\nu$ est associée à la désexcitation d'un électron d'énergie E_2 de la bande de conduction du semiconducteur vers un niveau E_1 tel que :

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1-8)$$

La probabilité d'un électron d'être dans un état d'énergie E_2 est associée à la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(E_2) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_2 - E_c}{k_B T}}} \quad (1-9)$$

La probabilité d'émettre un photon est liée à sa probabilité de désexcitation radiative $\frac{1}{\tau_{sp}}$.

Le paramètre τ_{sp} est un paramètre quantique lié à la probabilité d'un électron à être dans le niveau d'énergie E_2 et à ne pas être dans le niveau d'énergie E_1 . Cette probabilité s'exprime en fonction de la durée de vie d'émission spontanée τ_{sp} tel que :

$$p_{sp} = \frac{1}{\tau_{sp}} f(E_2)(1 - f(E_1)) \delta(E_2 - E_1 - h\nu) \delta(k_2 - k_1) \quad (1-10)$$

Cette équation s'applique dans le cas d'une interaction avec un seul électron. Lorsque plusieurs électrons sont en jeu, il faut prendre en compte les densités d'état. Les états quantiques vérifiant les règles de conservation d'énergie et de l'impulsion sont décrits par la densité d'états optiquement joints $\rho_j(h\nu)$:

$$\rho_j(h\nu) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{h\nu - E_g} \quad (1-11)$$

Le taux d'émission spontanée de photons d'énergie $h\nu$ vaut donc :

$$r_{sp}(h\nu) = \frac{1}{\tau_{sp}} f(E_2)(1 - f(E_1)) \rho_j(h\nu) \quad (1-12)$$

Le spectre d'émission d'une LED est donné par la dépendance de r_{sp} par rapport à l'énergie du photon. A l'équilibre, le niveau de Fermi permet de décrire la population d'électrons. Hors équilibre, on introduit la notion de quasi niveaux de Fermi, qui permet de décrire séparément la population d'électrons dans la bande de conduction (E_{FC}) et dans la bande de valence (E_{FV}). Dans le cas d'un régime de faible injection (hors équilibre), les électrons sont considérés comme des particules classiques. L'approximation de Boltzmann permet d'établir que :

$$f(E_2) = \exp\left(-\frac{E_2 - E_{FC}}{k_B T}\right) \text{ et } f(E_1) = \exp\left(\frac{E_1 - E_{FV}}{k_B T}\right)$$

où E_{FC} et E_{FV} sont les quasi niveaux de Fermi.

Le taux d'émission spontanée de photons d'énergie $h\nu$ dépend alors uniquement de $h\nu$ (et de la température) :

$$r_{sp}(h\nu) = K_{sp} \sqrt{h\nu - E_g} e^{-\frac{h\nu - E_g}{k_B T}} \quad (1-13)$$

avec $K_{sp} = \frac{1}{\tau_{sp}} * \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\Delta E_F - E_g}{k_B T}}$.

En dérivant, cette équation, il est possible de caractériser le spectre d'émission d'une LED. Le maximum du spectre est noté $h\nu_{peak}$ et vaut :

$$h\nu_{peak} = E_g + \frac{k_B T}{2} \quad (1-14)$$

La largeur à mi-hauteur s'exprime selon l'équation (1-15) :

$$\Delta h\nu_{FWHM} = 1,8 k_B T \quad (1-15)$$

Le taux d'émission global R_{sp} correspond aux recombinaisons sur les différents niveaux d'énergie disponibles r_{sp} :

$$R_{sp} = \int_{E_{gap}}^{\infty} r_{sp}(h\nu) d h\nu \quad (1-16)$$

Le coefficient de recombinaison bimoléculaire B est défini en fonction des densités de porteurs libres dans la bande de conduction N_C et dans la bande de valence N_V :

$$B = \frac{1}{\tau_{sp}} * \frac{1}{N_C N_V} * 2 \left(\frac{2\pi m_r k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1-17)$$

Ce coefficient bimoléculaire prend des valeurs différentes selon les matériaux et permet d'écrire simplement la résolution de l'équation (1-18) tel que :

$$R_{sp} = B \cdot n \cdot p \quad (1-18)$$

Dans le cas de l'électroluminescence des LEDs, ce sont les recombinaisons spontanées hors équilibre ΔR_{sp} qui nous intéressent. Ce taux est défini à partir du taux d'émission spontanée à l'équilibre thermodynamique (i.e. rayonnement du corps noir) R_0 :

$$\Delta R_{sp} = R - R_0 \quad (1-19)$$

Dans le cas d'une injection faible, la concentration des porteurs injectés est négligeable devant celle des porteurs à l'équilibre. Le taux ΔR_{sp} s'écrit alors :

$$\Delta R_{sp} = \frac{\Delta n}{t_{rad}} \quad (1-20)$$

Avec t_{rad} la durée de vie radiative.

Les désexcitations ne sont pas toujours radiatives. Dans les semiconducteurs, les recombinaisons d'une paire électron-trou se classent en deux types de mécanismes : les recombinaisons dites radiatives et celles dites non radiatives. La recombinaison radiative d'une paire électron-trou engendre l'émission d'un photon d'énergie équivalente à la transition de l'électron. Dans le cas d'une recombinaison non radiative, toute une famille de processus dissipatifs peut avoir lieu, ayant en commun de générer *in fine* des phonons dans le réseau cristallin. Plusieurs mécanismes dans un cristal impliquent une recombinaison non radiative, comme les recombinaisons de surface, de type Auger ou de type Shockley-Read-Hall (SRH). Les défauts de type dislocations, lacunes, contamination par des éléments étrangers, ont des niveaux d'énergies pouvant se répartir dans la bande interdite du semiconducteur, chacun ayant sa section efficace de capture ou de réémission de porteurs. Ces processus de transitions électron-trou assistés par des états discrets dans le gap résultent en une série de transitions, le plus souvent non radiatives, réduisant la proportion de recombinaisons radiatives bande à bande, et altérant donc l'efficacité de la LED. En prenant compte ces recombinaisons sur les défauts, une composante $\Delta R_{non\ radiative}$ est rajoutée au calcul de ΔR_{sp} . La notion de rendement quantique interne est alors introduite :

$$\eta_{interne} = \frac{\Delta R_{sp}}{\Delta R} = \frac{t_{non\ rad}}{t_{non\ rad} + t_{rad}} \quad (1-21)$$

Autrement dit, le rendement quantique interne représente le ratio de photons émis dans un processus bande à bande par rapport au nombre total de recombinaisons de paires électron trou dans le semiconducteur.

1.1.B.1. Fonctionnement d'une LED

Il est possible d'évaluer la puissance émise par une LED en tenant compte de plusieurs efficacités :

- l'efficacité de génération de photons,
- l'efficacité optique,

- l'efficacité globale et
- l'efficacité à la prise.

La première correspond au rendement quantique interne. Un temps de recombinaisons radiatives petit devant celui des recombinaisons non radiatives permet un bon rendement quantique interne.

L'efficacité optique est définie à partir du nombre de photons émis qui sortent du matériau. Une grande partie est perdue dans le matériau, en profondeur, par réflexion, par transmission, ... L'angle solide $\theta_c = \arcsin(1/n_{opt})$ définit l'angle dans lequel les photons sont émis hors du matériau. L'efficacité optique d'une couche émettrice (dans l'air) dépend de son indice optique $n_{optique}$ et s'écrit d'après [36] :

$$\eta_{optique} = \frac{1}{n_{optique}(n_{optique} + 1)^2} \quad (1-22)$$

L'efficacité globale, ou rendement externe, correspond au produit des deux efficacités de générations de photons et optique :

$$\eta_{ext} = \eta_{interne} \cdot \eta_{optique} \quad (1-23)$$

L'efficacité à la prise (WPE pour *wall plug efficiency* en anglais) est égale au rapport de la puissance optique émise par la puissance électrique apportée :

$$WPE = \frac{P_{optique}}{P_{électrique}} \quad (1-24)$$

1.1.B.2. Amélioration des performances d'une LED

La qualité cristalline est prépondérante dans l'optimisation du rendement quantique interne. Il est également possible d'ajuster de nombreux paramètres pour améliorer les performances d'une LED : niveaux de dopage, encapsulation, design, couche antireflet et couche fenêtre, confinement des porteurs, ... Dans ces travaux de thèse, nous nous intéressons plus particulièrement au confinement des porteurs dans la couche active, qui limite les fuites de porteurs vers les zones d'injection et les recombinaisons non radiatives dans les couches intermédiaires. Nous évaluerons également l'influence de la couche dite « fenêtre » (définie en 1.1.B.2.b) sur le volume de recombinaisons radiatives.

1.1.B.2.a. Confinement des porteurs

Afin de favoriser les recombinaisons radiatives dans la couche active, des couches dites barrière sont insérées dans la structure p-i-n entre la couche active et les couches d'injection. Ces couches barrière ont, dans l'idéal, un gap plus grand que celui de la couche active. La répartition des porteurs libres dans la couche active suit la distribution de Fermi Dirac convoluée par la densité d'états de ces porteurs libres. Cette dernière s'exprime telle que :

$$\rho_{DOS} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c} \quad (1-25)$$

avec E_c le niveau minimal de la bande de conduction. Le nombre total de porteurs dans la bande de conduction s'écrit :

$$n_{total} = \int_{E_C}^{\infty} \rho_{DOS} f_{FD}(E) dE \quad (1-26)$$

Dans le but d'évaluer l'efficacité d'une couche barrière, nous avons tracé la proportion de porteurs confinés en fonction de la hauteur de barrière ΔE_C , en considérant que la couche émettrice est dégénérée, telle que $E_{Fn} = E_C = 0$. La Figure 1-1 suit l'évolution de ce rapport et montre que pour une hauteur d'énergie de $k_B T$, $3k_B T$ et $5k_B T$, respectivement 35%, 85% et 98% des porteurs sont confinés dans la couche active. La fraction restante peut diffuser dans les couches adjacentes. **Dans ces travaux de thèse, nous considérons qu'une couche barrière est efficace si la hauteur de barrière est supérieure à $3k_B T$.** Ce choix, arbitraire, ne tient pas compte de la polarisation appliquée.

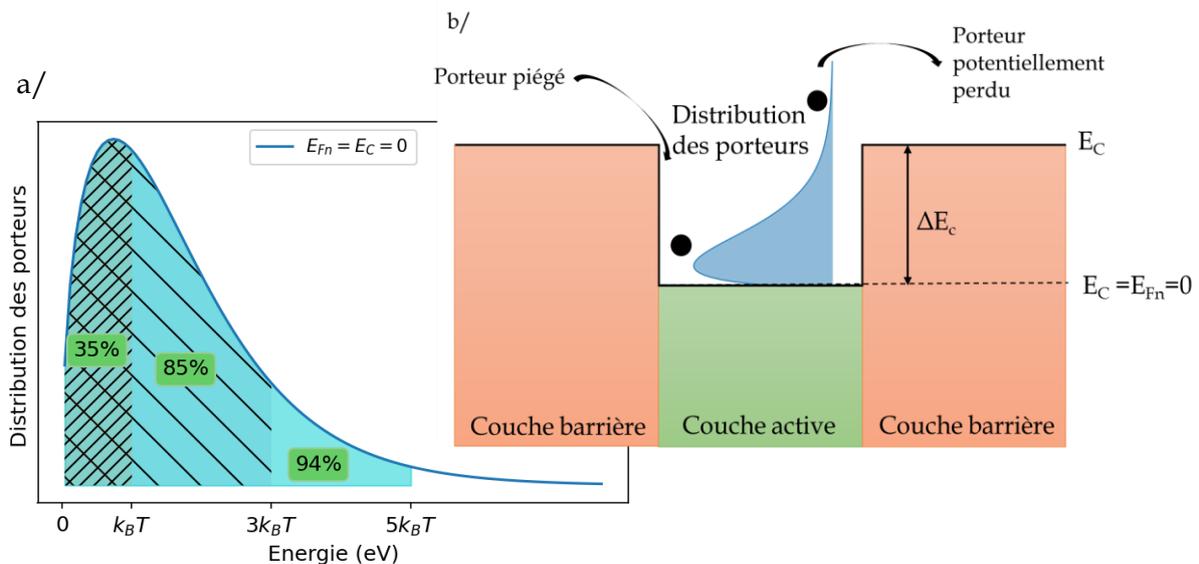


Figure 1-1 : a/ Distribution des porteurs libres dans la bande de conduction de la couche active. Pour ce calcul, le niveau de Fermi est considéré au niveau du minimum de la bande de conduction, à 0 eV. b/ Schéma de principe illustrant le confinement des porteurs dans la bande de conduction.

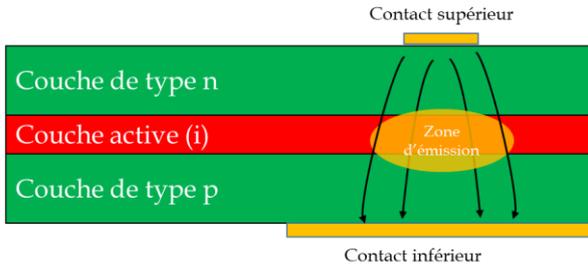
1.1.B.2.b. Géométrie d'injection

Les contacts métalliques sont opaques et réfléchissent les photons émis par la couche active. Lorsque la couche émettrice est localisée sous le contact, le champ électrique associé à la polarisation de la LED est concentré sous le contact (voir Figure 1-2.a). L'insertion d'une couche dopée épaisse sous le contact, appelé couche « fenêtre » ou couche d'étalement (*current spreading layer* ou *cladding layer* en anglais) aide à courber les lignes de champ de telle façon que la ZCE est élargie (voir Figure 1-2.b).

L'épaisseur de la couche fenêtre est un des paramètres clés vis-à-vis de l'extraction de la lumière. Une couche trop fine présente un effet limité car la variation de volume de ZCE est trop faible. A l'inverse, une couche trop épaisse nuit aux performances de la LED. Premièrement, une dispersion trop importante des porteurs favorise les recombinaisons de surface aux bords de la LED et ainsi diminuer l'efficacité. Deuxièmement, l'insertion d'une couche intermédiaire épaisse, rajoute une contribution à la résistance série de la LED, particulièrement si des défauts sont présents dans la couche.

La théorie de la dispersion du courant sous un contact de type guide/digité a été développée par Thompson en 1980 [37]. Le potentiel et la densité de courant J_0 sous le contact

a/ Empilement sans couche fenêtre



b/ Empilement avec couche fenêtre

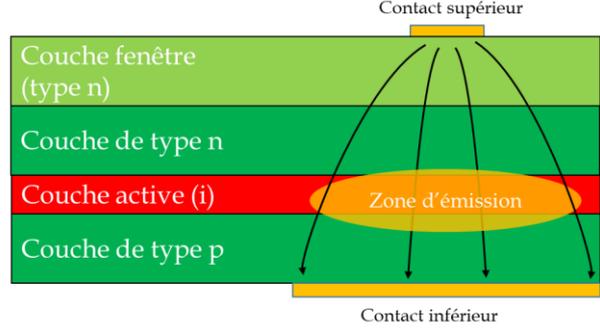


Figure 1-2 : Dispersion du courant dans un empilement p-i-n : a/ sans couche fenêtre et b/ avec couche fenêtre

métallique (de rayon r_c) sont considérés comme constants. Le potentiel est également pris comme constant à travers l'empilement. La densité de courant est établie dans le plan normal à la surface, selon la distance x avec le contact par :

$$J(x) = \frac{2 \cdot J_0}{\left[\frac{x - r_c}{L_s} + \sqrt{2}\right]^2} \quad (x \geq r_c) \quad (1-27)$$

Avec L_s la longueur de dispersion du courant, donnée par la relation suivante :

$$L_s = \sqrt{\frac{e_{CF} * n * k * T}{\rho * J_0 * e}} \quad (1-28)$$

où e_{CF} l'épaisseur de la couche fenêtre, n le coefficient d'idéalité de la diode, T la température, ρ la résistivité de la couche fenêtre et J_0 la densité de courant.

Schubert a ensuite développé un modèle pour des contacts à géométrie circulaire permettant de relier l'évolution de la densité de courant dans la direction latérale à l'épaisseur de la couche fenêtre [38]. Leur première hypothèse consiste à considérer que la densité de courant aux bords de la zone de dispersion, soit à $x = r_c + L_s$, présente un facteur de e^{-1} par rapport à J_0 . La seconde est que la différence de potentiel de part et d'autre de la couche fenêtre (soit entre le contact et la jonction) est de $\frac{nkT}{e}$ par rapport au potentiel sous le contact. La relation suivante en découle :

$$e_{CF} = \rho * L_s \left(r_c + \frac{L_s}{2} \right) \left(J_0 \frac{e}{nkT} \right) \ln \left(1 + \frac{L_s}{r_c} \right) \quad (1-29)$$

L'évolution de l'épaisseur de la couche fenêtre en fonction de la longueur de dispersion du courant est tracée en Figure 1-3. Les conditions choisies s'approchent de celles d'une LED étudiée dans le chapitre 2, avec un contact de $75 \mu\text{m}$ de rayon et une couche fenêtre avec une résistivité de $0,4 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ et une densité de courant de 1 kA/cm^2 . Pour une épaisseur de la couche fenêtre allant du nanomètre à la dizaine de microns, la longueur de dispersion du courant varie de quelques microns à une centaine de microns. Pour améliorer l'efficacité globale par le biais de la dispersion du courant, les variations d'épaisseur doivent être supérieures à la centaine de nanomètres pour que la longueur de dispersion du courant augmente significativement.

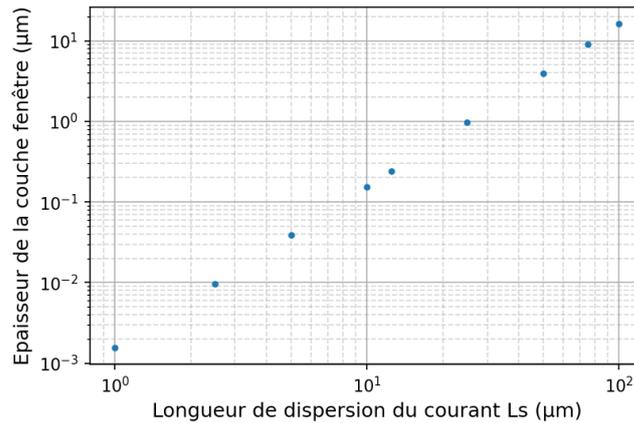


Figure 1-3 : Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre sur la longueur de dispersion du courant pour une densité de courant de 1 kA/cm², un contact de 75 μm de rayon, un coefficient d'idéalité de 1 et une couche fenêtre avec une résistivité de 0,4 m Ω .cm. Ce cas de figure correspond à une couche de GeSn dopée étudiée dans le chapitre suivant (2.B2).

Cette dépendance est d'autant plus limitée lorsque les densités de courant engagées sont élevées. D'après l'équation (1-28), la dépendance de la longueur de dispersion du courant est proportionnelle à $1/\sqrt{J_0}$. Cette dépendance est représentée en Figure 1-4 pour une couche fenêtre de 240 nm avec une résistivité à 0,4 m Ω .cm (épaisseur d'une couche d'injection en GeSn étudiée dans le chapitre suivant en 2.B2). Pour une densité de courant de 10 A/cm², l'épaisseur de la couche fenêtre engendre une longueur de dispersion de 12 nm. Dans le cas d'un régime de forte injection, régime actuel de fonctionnement des composants à émission en GeSn, les densités d'injection usuelles sont de l'ordre du kA/cm². A 1 kA/cm², la longueur de dispersion du courant chute à 1,2 nm. Ceci est principalement dû au fait qu'à forte densité courant, les lignes de champ électrique se concentrent sous les plots d'injection.

L'étalement dans le plan de la distribution de porteurs permet d'améliorer le rendement externe des LEDs. Dans le cas des structures à base de GeSn, deux conditions vont limiter les améliorations possibles. Le budget thermique lié à la stabilité de la couche, limite les taux de croissance des matériaux qu'il est possible de faire croître. Les épaisseurs envisageables sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de nanomètres, loin des dizaines de microns de couche fenêtre dans les LEDs à matériaux III-V. Le régime de forte injection vient également limiter le potentiel effet de la couche fenêtre.

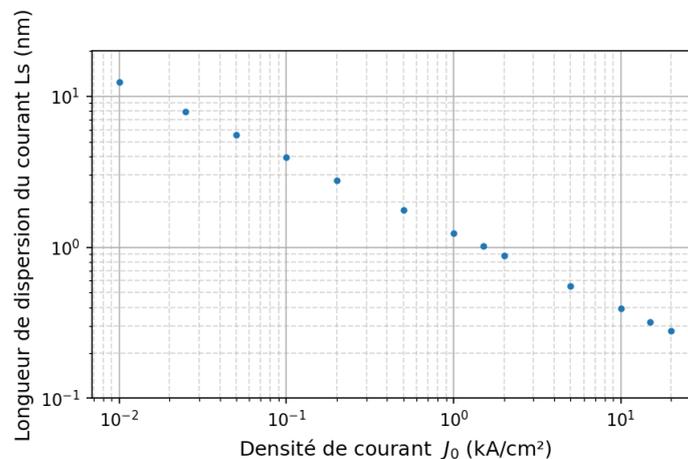


Figure 1-4 : Longueur de dispersion L_s en fonction de la densité de courant pour un contact de 75 μm de diamètre sur une couche fenêtre de 240 nm dont la résistivité est de 0,4 m Ω .cm

1.2. Croissances d'alliages de (Si)Ge(Sn) et contraintes associées

1.2.A. Epitaxies de Ge, GeSn et de SiGeSn par RP-CVD

Les épitaxies d'alliages de Ge, GeSn et SiGeSn sont réalisées à l'aide d'un bâti d'épitaxie de dépôt en phase chimique à pression réduite (RP-CVD pour *Reduced Pressure-Chemical Vapor Deposition*) 200 mm Centura. Les gaz digermane (Ge_2H_6) et tétrachlorure d'étain (SnCl_4) sont utilisés comme précurseurs adaptés à la basse température [19]. Les différents empilements étudiés durant ces travaux de thèse ont été épitaxiés sur un substrat virtuel de germanium de $2,5 \mu\text{m}$, fabriqué à 750°C . Dû aux coefficients de dilatation thermique différents entre le silicium et le germanium, le substrat virtuel de Ge, abrégé par la suite par SRB (pour *strain relaxed buffer* en anglais), présente une légère tension résiduelle, avec une relaxation d'environ 104%. A l'équilibre thermodynamique, 1,1% d'étain peut être incorporé au maximum dans la maille de germanium (à 390°C). Pour atteindre des concentrations en étain menant à un matériau à gap direct, les épitaxies de (Si)GeSn sont réalisées hors équilibre, en combinant de très basses températures et des vitesses de croissance élevées. Grâce à cette stratégie, des concentrations de 16% en étain ont été atteintes pour l'alliage binaire de GeSn [19]. Les épitaxies de GeSn sont réalisées entre 300 et 350°C en fonction de la teneur en étain à incorporer. Les épitaxies d'alliage ternaire SiGeSn seront détaillées dans le chapitre 4.

Lorsque l'épaisseur de la couche épitaxiée est inférieure à une épaisseur dite « critique », le paramètre de maille du (Si)GeSn épitaxié est celui du substrat de croissance, la couche est qualifiée comme étant pseudomorphique. Au-delà de cette épaisseur, la couche relaxe : plus l'épaisseur est importante, plus le paramètre de maille tend vers la valeur à l'état entièrement relaxé. La relaxation s'accompagne de la formation de dislocations ou une ségrégation de l'étain. L'épaisseur critique dépend de la composition de l'alliage et du substrat de croissance.

L'épitaxie de Ge dopé a été développée à basse température pour être compatible avec les alliages de GeSn. Un point de fonctionnement d'épitaxie de Ge dopé au phosphore a été proposé à la température critique du GeSn sur des temps courts (i.e. 350°C) [39]. Pour une couche de Ge :P sur un Ge SRB légèrement dopé au bore, la concentration de dopants activés est élevée et mesurée à $7,5 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$ [39]. La phosphine, précurseur utilisé pour l'incorporation de phosphore, augmente la vitesse de croissance du Ge:P à 350°C , passant de 5 nm/min pour un ratio de débit massique nul de PH_3 ($F(\text{PH}_3)/F(\text{H}_2) * 10^{-6} = 0$) à 11 nm/min pour un ratio de 10 ($F(\text{PH}_3)/F(\text{H}_2) * 10^{-6} = 10$). Ces vitesses d'épitaxie restent très faibles par comparaison à la température standard de croissance du Ge (750°C), où la vitesse de croissance est de 100 nm/min . Ainsi, pour que la consommation de précurseurs reste raisonnable et pour éviter une relaxation de la couche, l'épaisseur maximale a été arbitrairement fixée à 50 nm , soit un temps de croissance de 4 min et 30 secondes.

Les épitaxies sur plaques entières de 200 mm de diamètre sont ensuite caractérisées par diffraction des rayons X (DRX, à l'aide d'un diffractomètre JV-DX de chez Bruker) et par microscopie à force atomique (AFM, Dimension FastScan system de chez Bruker) pour contrôler la qualité cristalline.

1.2.B. Stabilité thermique du GeSn

Une fois épitaxié, l'alliage est instable : à partir d'une température critique, l'étain ségrège : les atomes d'étain s'agglomèrent et altèrent le cristal de GeSn, alors dépleted en étain. Les travaux de Zaumeil *et al.* montrent que la matrice de Ge contient une faible concentration en

étain (de l'ordre de 1%) et les agglomérats sont composés d'étain sous sa forme tétragonale (notée β -Sn) [40]. La température critique dépend de la teneur en étain dans la couche, de la contrainte dans la couche et de la qualité de la couche (voir Figure 1-5.a et b). Dans le cas d'une contrainte pseudomorphique, l'énergie emmagasinée par le désaccord de maille diminue la stabilité de l'alliage (voir Figure 1-5.c).

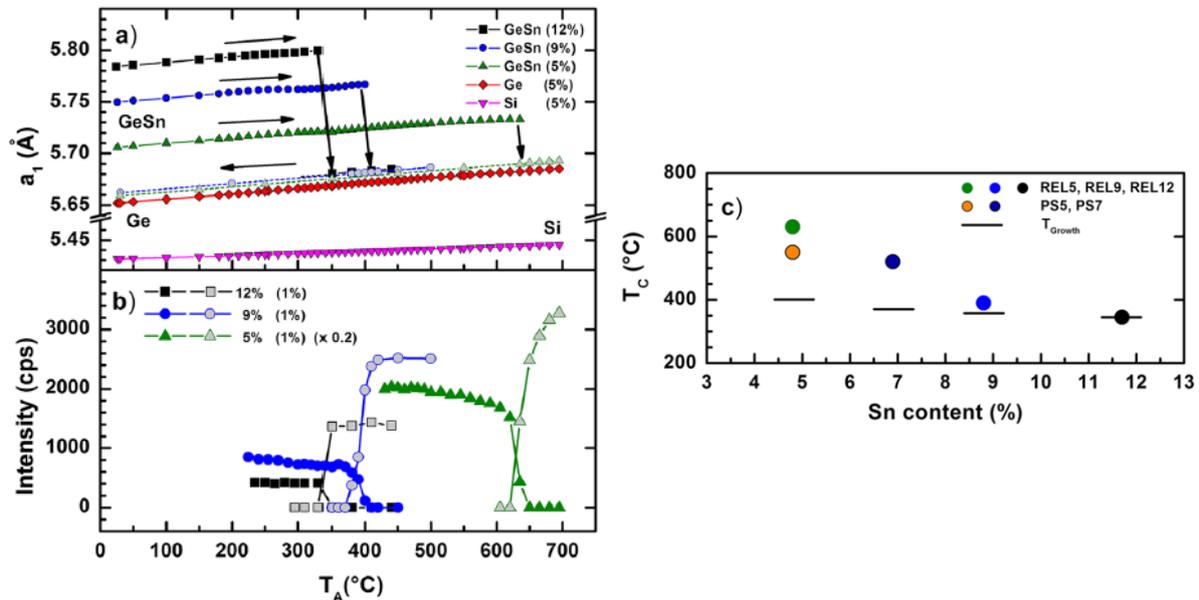


Figure 1-5 : a/ Suivi par DRX du paramètre de maille de différents alliages de GeSn à l'état relaxé en fonction de la température. La flèche noire indique le cycle de température. b/ Intensité du pic principal de DRX associé au GeSn en fonction de la température de recuit (T_A) c/ Température critique de ségrégation de l'étain en fonction de la teneur en étain et de la contrainte de la couche (pseudomorphique et relaxé) [40].

Des mesures de DRX ont été réalisées en température pour déterminer la température critique d'une couche épaisse de 480 nm de $Ge_{0,87}Sn_{0,13}$ épitaxiée au CEA à 325°C (représentée en Figure 1-6.a). Les cartographies de l'espace réciproque sont présentées en Figure 1-6 à trois températures de recuit : 290 °C, 310 °C et 330 °C. Après environ 25 minutes de recuit à 290°C (Figure 1-6.b), la cartographie de l'espace réciproque de l'échantillon est similaire à celle obtenue à température ambiante (aux décalages liés à la dilatation thermique près). En revanche, après environ 25 minutes de recuit à 310°C, la ségrégation est initiée dans le matériau (Figure 1-6.c). L'élargissement du pic associé au Ge SRB témoigne de l'apparition d'une couche faiblement enrichie en étain. A des températures plus élevées (et un temps de recuit équivalent), la ségrégation est plus rapide : l'intensité des taches associées aux différentes couches de GeSn diminuent et les tâches disparaissent complètement à 330°C (Figure 1-6.d).

La température critique d'une couche épaisse de $Ge_{0,87}Sn_{0,13}$ (partiellement relaxée) est identifiée à 310°C pour des recuits longs (d'une durée de plusieurs dizaines de minutes). Pour des recuits plus courts de type RTA (pour *rapid thermal annealing* en anglais), nous avons vérifié (mesures DRX et suivi du signal de photoluminescence) que l'alliage reste globalement stable après un recuit de type RTA à 350 °C pendant 30 s. Les mesures de photoluminescence (PL) ont montré une équivalence de la puissance du signal émis par photoexcitation avant et après

le recuit. Visuellement, les défauts présents post-épitaxie se sont étendus pendant le recuit. La couche est donc globalement stable, hormis aux zones de défauts.

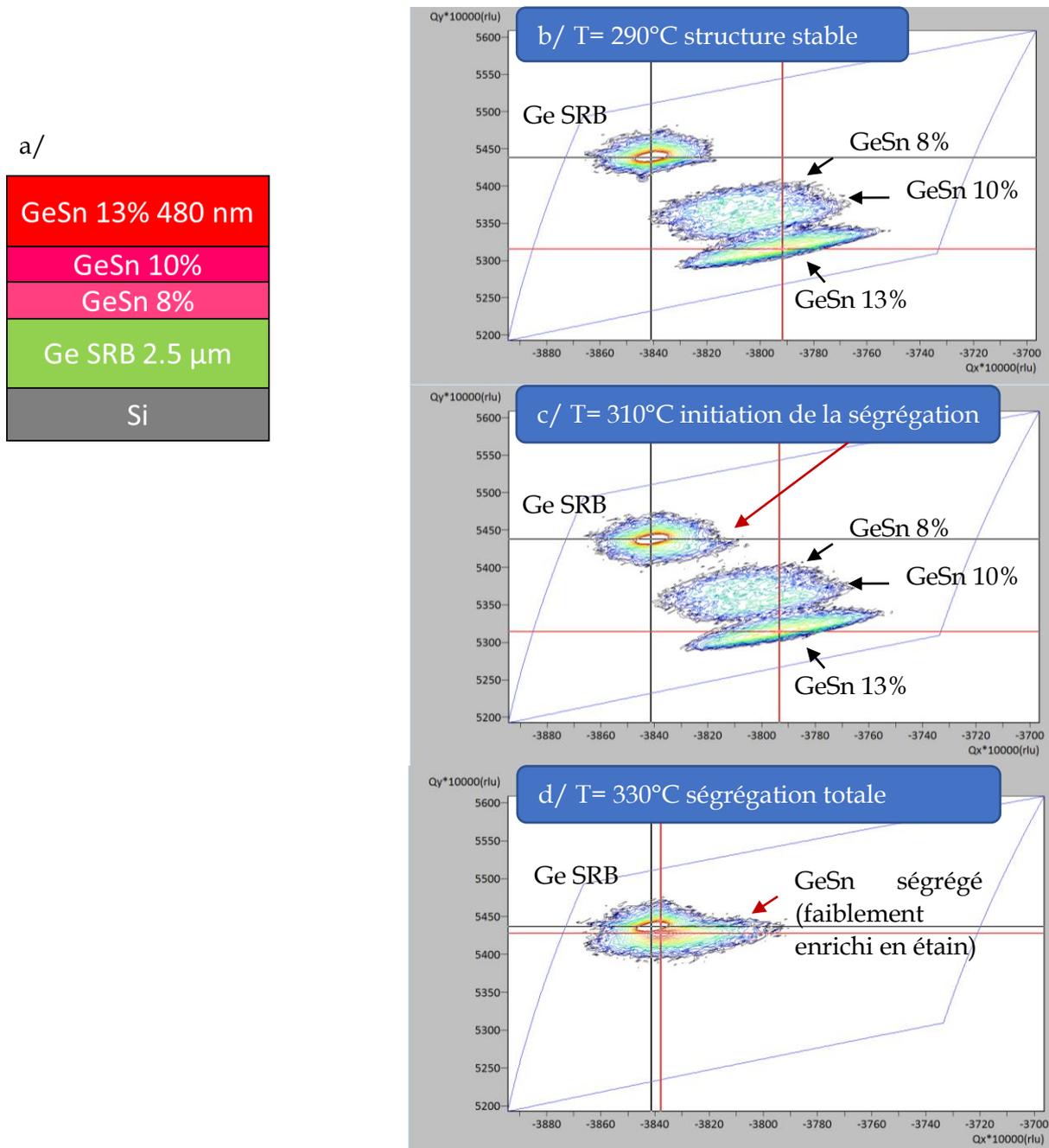


Figure 1-6 : a/ Schéma de l'empilement étudié, cartographies DRX de l'empilement après un recuit d'environ 25 minutes à b/ 290°C, c/ 310°C et d/ 330°C de l'empilement après un recuit d'environ 25 minutes à 310°C. La ségrégation se distingue par l'élargissement du pic du Ge, montrant l'apparition d'une phase cristalline pauvre en Sn (flèche rouge). En parallèle, l'intensité des tâches associées aux GeSn diminue (faiblement en c/ et totalement en d/).

1.3. Fabrication de LEDs à base de GeSn

1.3.A. Structure des LEDs

L'injection électrique dans les composants LED peut être latérale [41] ou verticale. Dans l'état de l'art actuel du GeSn (cf. 0.3), seules des structures verticales ont été présentées, car l'injection latérale nécessite des briques technologiques pas encore développées pour les alliages à base de GeSn (dopage *ex situ* du (Si)GeSn ou épitaxie locale).

Dans ces travaux de thèse, la LED est donc fixée avec une structure verticale de type mesa. Le phosphore, incorporé dans la partie dopée du Ge SRB durant l'épitaxie, diffuse dans les couches supérieures de GeSn [42], [43]. Le dopage a donc été fixé au bore (de type p) dans le substrat virtuel. L'électrode positive constitue alors la partie inférieure de l'empilement et l'électrode négative, la partie supérieure. Cette dernière est formée par dopage *in situ* du substrat virtuel de Ge. Elle n'est pas soumise à une contrainte de budget thermique car elle est réalisée avant la croissance du GeSn.

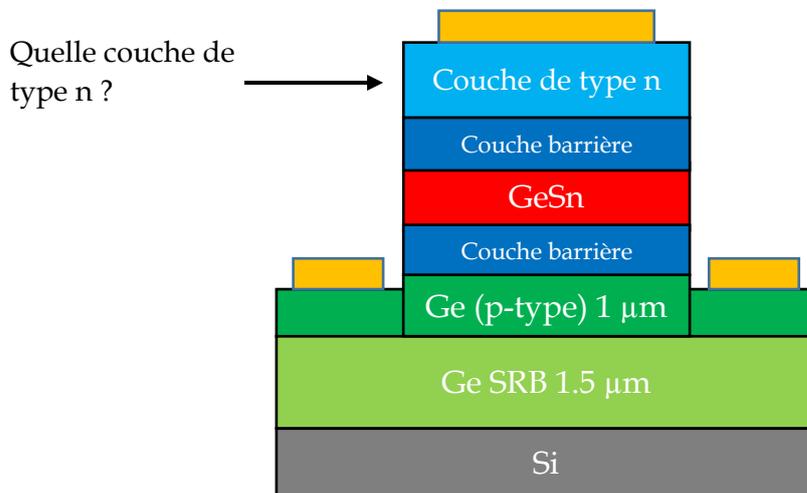


Figure 1-7 : Représentation d'une LED avec une couche active de GeSn. La couche d'injection de type p est constituée par la partie supérieure du buffer de Ge dopée au bore.

Pour la zone active, des couches épaisses de plusieurs centaines de nanomètres de GeSn sont utilisées. La teneur en étain varie entre 13% et 16%. Pour atteindre des concentrations d'environ 16% tout en conservant une bonne qualité cristalline, une stratégie de couches intermédiaires avec des paliers de concentration en étain croissante est appliquée. Le détail des différentes épitaxies est donné dans les prochains chapitres ; les empilements sont récapitulés dans le marque-page et la table des échantillons. L'implémentation de couches barrière fait l'objet du chapitre 4.

Dans la partie suivante, je m'intéresse aux couches d'injection de type n qui peuvent être formées sur la couche active, (i) avec une épaisseur suffisamment importante et (ii) en respectant la température critique identifiée ci-dessus. La fonctionnalité de la couche de type n en tant que couche fenêtre sera approfondie dans le chapitre 4.

1.3.B. Elaboration de couches dopées compatibles avec une structure à base de GeSn

Dans une structure p-i-n, l'injection de porteurs dans la couche active nécessite deux couches fortement dopées. Pour doper un matériau semi-conducteur, il existe communément deux types de procédés : le dopage *in situ* et le dopage *ex situ*.

Le dopage *in situ* consiste à épitaxier un alliage dopé en mélangeant les précurseurs nécessaires à la construction du cristal avec un précurseur associé à un dopant. Pour les matériaux de la colonne IV, la phosphine est le gaz précurseur pour un dopage de type n au phosphore tandis que le diborane est utilisé pour le dopage de type p. Dans la chambre de croissance, les différents précurseurs gazeux se décomposent chimiquement à la surface du substrat. Les dopants sont ainsi insérés majoritairement sur des sites substitutionnels et donc majoritairement actifs. Cette technique ne nécessite pas, dans les applications standard, d'étapes de procédés supplémentaires pour l'activation des dopants. Lorsque des niveaux élevés de dopage sont recherchés, un recuit succède à l'épitaxie afin d'augmenter le taux d'activation des dopants. De manière générale, le dopage *in situ* permet d'obtenir des couches cristallines dopées de très bonnes qualités.

Dans le cas du dopage *ex situ*, les dopants sont apportés dans le matériau par une implantation ionique. L'épaisseur de matériau amorphisé dépend de l'énergie du faisceau d'ions et du type de dopants.

Afin de placer les atomes dopants dans des sites substitutionnels et de libérer l'électron supplémentaire ou manquant, un recuit d'activation est nécessaire. Il permet également de reconstruire l'ordre cristallin dans le matériau amorphisé. Les méthodes classiques consistent à recuire la couche implantée. Des recuits à haute température et de longue durée (de l'ordre de plusieurs heures) permettent au matériau de cristalliser et aux dopants de se placer préférentiellement dans des sites substitutionnels : ils sont alors majoritairement activés. Dans certains matériaux, le recuit engendre une diffusion ou une évaporation des dopants, réduisant leur concentration. Le traitement thermique dit RTA (*Rapid Thermal Annealing*) est alors utilisé : il s'agit d'un procédé qui permet d'atteindre de très hautes températures sur des temps courts (typiquement des températures supérieures à 1000 °C en quelques secondes).

Les couches dopées *ex situ* présentent de façon générale, des qualités cristallines inférieures à celles obtenues par épitaxie. Il est difficile d'obtenir une très bonne qualité cristalline après une destruction de l'ordre cristallin consécutive à l'introduction des dopants dans le matériau, malgré les recuits qui permettent une reconstruction monocristalline ou polycristalline. En revanche, le dopage *ex situ* est bien plus facile à mettre en œuvre pour la fabrication de composants et permet l'intégration d'architectures complexes (structure à injection latérale par exemple). Le dopage *in situ* peut être localisé, mais nécessite beaucoup de développements.

Respecter la contrainte associée à la stabilité thermique du GeSn est absolument indispensable pour conserver la qualité cristalline et pour réaliser des dispositifs MIR efficaces. Différentes stratégies ont été évaluées pour fabriquer de telles couches d'injection. La première consiste à utiliser un dopage *in situ*, avec des dopants de type n ou de type p tels que le phosphore ou le bore incorporés dans des couches de (Si)Ge(Sn) pendant la croissance. Des couches de SiGeSn dopées *in situ* de type p et de type n ont par exemple été utilisées pour fabriquer le premier laser à pompage électrique [34] et des LEDs à puits quantiques multiples (MQW) GeSn/SiGeSn [9,10]. Des couches de Ge dopées bore *in situ* ont également été utilisées pour recouvrir des couches actives épaisses à haute teneur en étain [24], des MQW [44] et des couches actives épaisses à faible teneur en étain [45]. Cependant, l'épitaxie du Ge pur à des températures aussi basses implique des vitesses de croissance réduites et une consommation élevée de gaz précurseur. La croissance de couches épaisses d'injection électrique en Ge est donc difficilement réalisable sur des couches de GeSn. De plus, une épaisseur trop importante entraîne une relaxation plastique et donc une grande quantité de dislocations délétères.

Dans la partie suivante, différentes combinaisons de procédés et de matériaux sont listées afin de trouver les solutions les plus adéquates pour la réalisation de composants optoélectroniques en GeSn. La contrainte commune aux différents procédés de fabrication de couches dopées est la température, qui ne doit pas dépasser les températures critiques établies précédemment.

1.3.B.1. Couches dopées *in situ* compatibles avec les alliages à base de GeSn

Une épitaxie implique la croissance d'un matériau dont le paramètre de maille est proche de celui de la couche de GeSn. L'épitaxie à basse température, et particulièrement celle de couches dopées *in situ*, est une nouvelle stratégie encore peu maîtrisée à l'heure actuelle. Dans le cadre du développement d'architectures 3D qui visent à réduire les tailles de transistors, ces procédés d'épitaxie à basse température sont activement recherchés. De récents progrès ont permis de réduire la température d'épitaxie de silicium à 450°C, mais elle reste trop élevée pour les alliages de GeSn [46], [47].

Au CEA, au début de ces travaux de thèse, seul le Ge pouvait être épitaxié à basse température et des études de dopage ont montré la faisabilité de croître un Ge:P à 350°C. Les premières démonstrations de LEDs ont donc été réalisées sur des hétérostructures Ge(n)/GeSn/Ge(p) [35], [48].

Le dopage au bore du GeSn a été étudié par [49], [50] et le dopage au phosphore par Margetis *et al.* [51]. Dans le cadre de développement de couches d'injection dopés pour les LEDs de GeSn, le dopage *in situ* au phosphore et bore sur des couches fines (inférieures à 100 nm) de GeSn à basse température a été étudié par Frauenrath *et al.* au CEA-Leti [52], [53]. Sur des couches fines de GeSn avec une teneur en étain entre 6,0 et 6,6%, les mesures ECV (mesures électrochimiques de capacitance, ECV pour *electrochemical capacitance-voltage* en anglais) montrent une concentration de dopants actifs jusqu'à 10^{20} cm⁻³. La formation de complexes électriquement inertes limite la concentration de dopants actifs dans le cas du dopage de type n. Ces niveaux obtenus sont cependant supérieurs à ceux d'une couche fine de Ge dopé à 350°C (10^{19} cm⁻³). Durant la dernière année de cette thèse, les premières couches de GeSn dopées *in situ* et épaisses (supérieures à 100 nm) ont pu être caractérisées et implémentées sur des hétérostructures p-i-n dédiées à la fabrication de LEDs.

1.3.B.2. Utilisation du dopage *ex situ* compatible avec une structure à base de GeSn

Dans le cas du dopage *ex situ*, le dopage s'effectue par implantation ionique sur une couche existante. Celle-ci peut être formée par épitaxie ou par dépôt. La contrainte thermique s'applique à deux niveaux du processus de fabrication : (i) à la croissance (épitaxie ou dépôt) et (ii) au recuit de (re) cristallisation et d'activation des dopants après l'implantation ionique.

1.3.B.2.a. Croissance des couches épitaxiées

La contrainte de croissance de couches épitaxiées est développée dans la partie précédente 1.3.B.1. Peu d'éléments peuvent être épitaxiés à des températures inférieures à 310 °C, tout en respectant les règles d'épitaxies (faible désaccord de paramètre de maille avec la couche de GeSn). Les possibilités se cantonnent aux couches de GeSn et de Ge. Pour les couches en Ge, une limite de 50 nm est imposée par la température d'épitaxie à 350°C et la faible vitesse de croissance. L'épitaxie étant réalisée à basse température, Nous nous intéressons au dopage *ex situ* de couches de GeSn, qui ouvre la possibilité d'une homojonction p-i-n en GeSn avec des couches d'injection épaisses.

1.3.B.2.b. Croissance des couches par dépôts à basse température

Les dépôts de matériaux sont moins contraignants vis-à-vis de l'affinité des paramètres de maille et des cinétiques de croissance. Les matériaux répondant aux critères précédemment établis pour la couche d'injection (température de procédé inférieure à 310°C, transparence dans le MIR, propriétés électriques compatibles) restent cependant limités. Le silicium est un élément particulièrement intéressant : selon le procédé de dépôt, la température peut être assez basse ; ses propriétés optiques sont adaptées aux sources dans le MIR et cet élément standard de la microélectronique est bien connu.

Le gap du silicium est indirect et l'énergie de la bande interdite est de 1,2 eV. Cette largeur de bande interdite, supérieure à celles des alliages de GeSn, lui confère une transparence dans le MIR. Le dopage maîtrisé du silicium, ainsi que son coût de la matière première faible, en font un élément standard dans les domaines du photovoltaïque et de la microélectronique.

Au CEA-Leti, deux types de Si amorphe peuvent être déposés à des températures inférieures à 310°C et sur plaques de 200 mm. La première technique est un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et la seconde, un dépôt physique en phase vapeur de Si amorphe.

Si amorphe obtenu par dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est réalisé à 240°C et utilise du silane hydrogéné (SiH_4 :H) comme précurseur gazeux. Il est possible de doper de manière *ex situ* ce Si amorphe par implantation ionique et recuit. Les températures de recuit standard sont comprises entre 700 et 1050°C. Les matériaux déposés par cette technique, typiquement du SiO_2 , SiN ou a-Si, sont fortement hydrogénés à cause de l'incorporation du gaz précurseur H_2 durant le dépôt. Le silicium hydrogéné est intéressant pour ses propriétés optoélectroniques : l'hydrogène permet de passiver les défauts en formant des liaisons entre les atomes d'hydrogène et les défauts structuraux, localisés plus particulièrement aux joints de grains et au niveau des dislocations. L'hydrogénation des couches réduit la densité des défauts électriquement actifs [54], [55]. Cependant, une forte teneur en hydrogène dans la couche est à l'origine de la formation de pores dans le matériau (*voids* ou *blisters* en anglais). Ce problème de formation de cloques est bien connu dans le domaine du photovoltaïque, qui utilise le silicium amorphe dans ses procédés standard. Le bullage peut être contrôlé et réduit en optimisant les conditions de dépôt ou de recuit. Typiquement, la concentration en hydrogène incorporé pendant le dépôt est estimée entre 10 et 25% [56]. La désorption de l'hydrogène peut être réalisée par traitement thermique avec un recuit dans un four [57] ou par traitement laser [58]. Les deux techniques peuvent également être combinées dans le cas de substrats fragiles thermiquement [59] mais les températures impliquées restent supérieures à 400°C. Des travaux de déhydrogénation uniquement par traitement laser ont été menés par Mei *et al.* et Toet *et al.*, qui utilisent une série d'impulsions laser avec des densités d'énergies croissantes [58], [60].

Lorsque l'argon est utilisé comme gaz porteur, celui-ci peut être incorporé lors du dépôt PECVD. Contrairement aux atomes de silicium, il ne forme pas de liaisons chimiques avec la matrice [61] : son incorporation engendre donc des défauts structurels sous la forme de cavités ou de sites interstitiels. Lors du recuit, une ablation de la couche peut être observée et attribuée à une exodiffusion des atomes d'argon. Comme l'hydrogène, sa température d'effusion dépend de l'incorporation dans le silicium [62], [63]. L'atome est cependant bien plus volumineux que l'hydrogène, de très faibles quantités peuvent suffire pour engendrer une

ablation de la couche lors d'un recuit. Néanmoins, il est beaucoup plus stable que l'hydrogène, et l'ablation n'est observée pour des températures ou des densités d'énergie de recuit très élevées. Une des solutions pour remédier à ce type de défaut incorporé est de supprimer l'argon comme gaz porteur et d'utiliser un gaz plus léger (et donc plus facile à dégazer) comme l'hydrogène par exemple. Dans ces travaux de thèse, l'argon a été utilisé et nous évaluerons son influence dans le matériau formé.

Si amorphe déposé par dépôt physique en phase vapeur (PVD)

La plupart des dépôts métalliques sont réalisés par des procédés physiques en phase vapeur. Ici, nous utiliserons une technique de PVD par pulvérisation à l'aide d'un faisceau argon pour déposer un silicium dopé au bore à température ambiante. L'avantage de ce type de dépôt est sa basse température (température ambiante). Cependant, une incorporation importante du gaz pulvérisateur est attendue [64] et risque de générer une ablation de la couche pour des températures élevées de recuit. Une fois déposé, l'insertion de dopants dans ces différents matériaux (GeSn, a-Si PECVD et a-Si PVD) est réalisée par implantation ionique et l'activation par recuit.

1.3.B.2.c. Recuit d'activation et de cristallisation

Le second défi du dopage *ex situ* est l'activation des dopants. Celui-ci doit généralement être effectué au-dessus de la température de fusion du matériau (ou de la température d'épitaxie). Dans le cas du GeSn, un recuit dans des conditions standard n'est pas envisageable. Une étude interne, antérieure à ces travaux de thèse, a montré qu'un recuit standard (au-delà de la température d'épitaxie) de GeSn implanté engendre une démixtion de l'étain et ne permet de reconstruire le cristal de GeSn.

La fusion du Si amorphe est estimée à 1150°C à l'équilibre : un recuit à basse température (inférieure à la température critique du GeSn de 310°C) ne peut aboutir à une cristallisation et donc à l'activation des dopants.

Des techniques de recuit hors équilibre existent, avec durée très courte, allant jusqu'à la femto seconde. Le dopage *ex situ* de Ge et GeSn a été étudié par Prucnal *et al.* avec le recuit par lampe flash sur la face arrière (r-FLA)[65], [66]. Le temps de recuit r-FLA est court, de l'ordre de quelques millisecondes, avec un rayonnement sur un large spectre de longueurs d'onde, limitant la diffusion de phosphore. Des couches dopées moins défectueuses ont été formées par r-FLA par rapport au front-FLA [65]. Cependant, le r-FLA implique un recuit à travers la structure entière, du substrat vers la surface supérieure.

Recuit laser UV nanoseconde (UV-NLA)

Le NLA (*nanosecond laser annealing* en anglais) est une alternative prometteuse aux recuits classiques car il permet un recuit à haute température et de très courte durée limité à la région de la surface [67]. Le NLA a déjà été utilisée avec succès en microélectronique, par exemple dans l'intégration séquentielle 3D avec des limitations drastiques du budget thermique pendant la fabrication des structures supérieures afin de ne pas dégrader les couches inférieures [68]. Grâce à sa très courte durée d'impulsion et à sa faible longueur d'onde, le recuit par laser ultra-violet nanoseconde (UV-NLA) permet d'atteindre des températures très élevées près de la surface du matériau absorbant. Pendant ce temps, les couches situées en dessous restent à des températures plutôt basses. Le recuit laser a permis par exemple (i) de reconstruire une couche monocristalline de Si de 20 nm d'épaisseur (sur un substrat SOI) après une amorphisation par implantation ionique et (ii) d'activer électriquement les dopants

implantés [69], [70]. Ce type de recuit semble donc parfaitement adapté aux contraintes thermiques des empilements à base de GeSn. Il a d'ailleurs été récemment utilisé pour obtenir des concentrations effectives de porteurs élevées dans du poly-GeSn [71] ou pour fabriquer des contacts à faible résistance [72].

Le recuit laser UV-NLA peut être une réponse à la problématique du dopage *ex situ* du GeSn mais également pour d'autres matériaux utilisés sur des empilements à base de GeSn. Nous étudierons ainsi son impact sur des couches implantées au phosphore de GeSn, de Si déposé par PECVD et par PVD.

Présentation de l'équipement

Les échantillons ont été soumis à un traitement UV-NLA dans l'outil SCREEN LT-3100 avec un laser excimer XeCl ($\lambda = 308 \text{ nm}$) avec une durée d'impulsion de 160 ns (largeur totale à mi-hauteur, voir Figure 1-8.a) et une fréquence de répétition de 4 Hz. Le faisceau laser est spatialement homogénéisé (<3% d'uniformité) afin d'obtenir un faisceau en créneau de 10x10 mm² ou de 15x15 mm² (Figure 1-8.b). Ainsi, plusieurs conditions de recuit peuvent être testées sur une plaque entière de 200 mm Figure 1-8.c. Par la suite, un échantillon correspond à une zone de 10x10 ou de 15x15 mm². Plus de détails sur le fonctionnement de l'équipement peuvent être trouvés en référence [73].

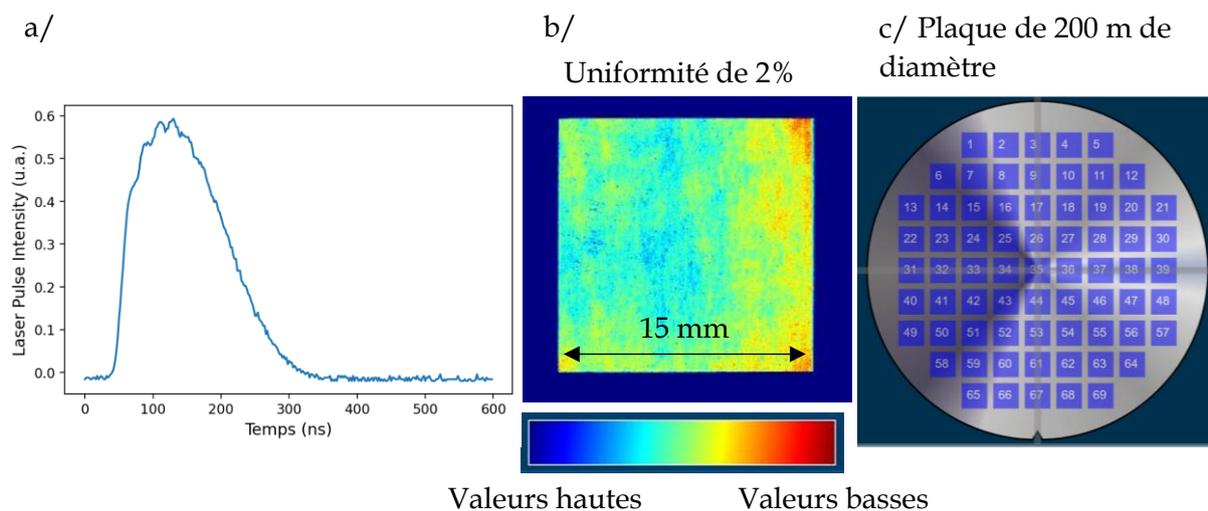


Figure 1-8 : a/ Profil de l'intensité de l'impulsion laser b/ Mesures de l'uniformité du faisceau laser pour un masque de 15 x 15 mm². L'uniformité, définie par $U = (\max - \min) / (\max + \min)$ est dans cet exemple de 1,69%. c/ Exemple de la répartition de 69 zones exposées au recuit laser sur une plaque de 200 mm de diamètre.

Dans cette partie, différents matériaux et procédés ont été identifiés (Tableau 1-1) pour former la couche d'injection de type n de jonctions p-i-n avec des couches intrinsèques de GeSn. Une fois les hétérostructures p-i-n sont élaborées, des LEDs ou composants de test peuvent être fabriquées.

Matériau	Croissance	Dopage
Ge	épitaxie	<i>In situ</i> P
Poly Si	dépôt de a-Si par PVD	<i>Ex situ</i> (implantation ionique et UVNLA)
Poly Si	dépôt de a-Si par PECVD	<i>Ex situ</i> (implantation ionique et UVNLA)
GeSn	épitaxie	<i>Ex situ</i> (implantation ionique et UVNLA)
GeSn	épitaxie	<i>In situ</i> P

Tableau 1-1 : Récapitulatif des différentes couches d'injection identifiées pour l'injection électrique dans des LEDs à base de GeSn étudiées dans ce chapitre

1.3.C. Réalisation de composants

La structure LED étudiée est une structure verticale de type mesa, comme le montrent les schémas en Figure 1-9. Sur ce type LED, quelle que soit la couche d'injection de type n, la couche de type p est constituée d'une partie du buffer de Ge dopée bore sur 1 μm . Les caractéristiques de cette couche seront présentées dans le chapitre suivant.

La réalisation de LEDs mesa implique quatre niveaux principaux de fabrication :

- l'épitaxie,
- la gravure anisotrope des mesas,
- le dépôt d'oxyde pour isoler électriquement les plots de connexion sur les mesas,
- le dépôt de métal pour former les contacts d'injection électrique.

Les motifs de chaque niveau sont dessinés par lithographie optique ou par lithographie laser. L'enchaînement des étapes de fabrication est donné en Figure 1-9.

1.3.C.1. Epitaxies des empilements

Le détail des épitaxies des différents empilements sera donné au fur et à mesure du manuscrit, lors de la présentation des échantillons. Tous les empilements p-i-n présentés dans le manuscrit sont rassemblés dans la table des échantillons et dans le marque-page.

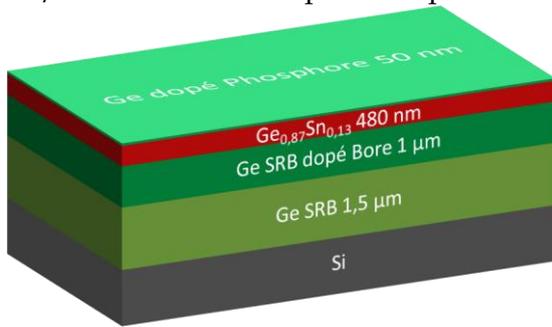
1.3.C.2. Gravure

Deux types de gravure ont été développés pour les matériaux Ge, GeSn et SiGeSn : isotropes et anisotropes. Ces gravures sont réalisées par gravure sèche assistée par plasma radiofréquence (ICP-RF pour *Inductively coupled plasma etching* en anglais) à partir de mélanges gazeux O_2 et Cl_2 détaillés dans le Tableau 1-2. Pour la gravure du silicium (amorphe et polycristallin), une recette à base de SF_6 , d' O_2 et d'Ar est utilisée.

Type de gravure	Pression (mT)	Flux des gaz (sscm)					Puissance RF (W)	Puissance ICP (W)
		Cl_2	N_2	O_2	SF_6	Ar		
anisotrope (Ge et GeSn)	10	100	25	10	0	0	100	200
isotrope (Ge et GeSn)	50	30	40	50	0	0	500	0
Anisotrope (Si)	20	0	0	5	100	50	100	300

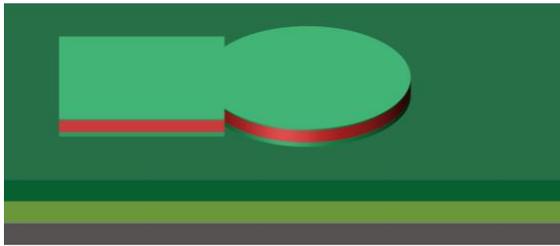
Tableau 1-2 : Détails des recettes de gravures anisotropes et isotropes du Ge et du GeSn dans un réacteur ICP-RF d'après [74].

a/ croissance de l'empilement p-i-n



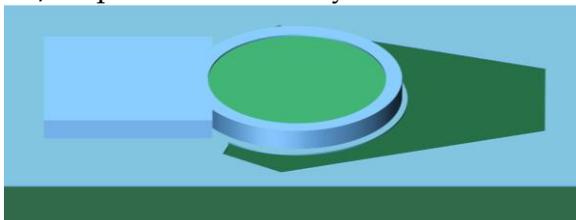
- Epitaxies par RP-CVD sur plaque entière
- Couche n+ : détaillée dans le chapitre 2
- Clivage des échantillons

b/ définition des mesa par gravure sèche



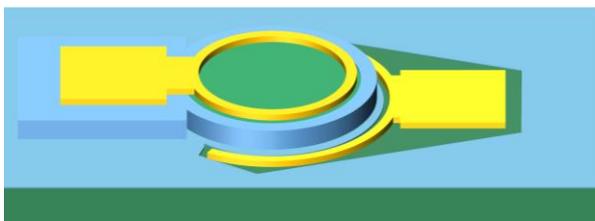
- Nettoyage
 - Acétone/Isopropanol/Eau
- Lithographie
 - Etallement/exposition/développement
- Gravure ICP-RF
 - Gravure anisotrope de l'empilement (cf. Tableau 1-2)
 - Retrait de la résine par O₂

c/ dépôt de 50 nm d'oxyde de silicium



- Nettoyage
- Lithographie
- Dépôt de 50 nm de SiO₂ par PVD
- Lift-off et retrait de la résine

d/ dépôts de l'intermétallique et des métaux de contact



- Nettoyage
- Lithographie
- Nettoyage dans un bain d'acide fluorhydrique
- Plasma argon
- 1^{er} dépôt : NiPt/TiN
- 2^{ème} dépôt : Ti/Au
- Lift-off et retrait de la résine

SiO₂

Intermétallique et métaux

GeSn

Ge (n/i/p)

Figure 1-9 : Représentations schématiques et détails des étapes des quatre principaux niveaux de fabrication des LEDs : a/ empilement post-épitaxie (ici avec une couche active de GeSn de 480 nm et d'une couche d'injection en Ge de 50 nm), b/ Définition des mesa par gravure sèche, c/ dépôt de 50 nm d'oxyde de silicium, d/ dépôts des intermétalliques et des métaux de contact. Plusieurs matériaux seront utilisés pour la couche d'injection supérieure, avec différentes épaisseurs. Plusieurs épaisseurs de couches actives de Ge_{0,87}Sn_{0,13} seront étudiées, ainsi que d'autres configurations avec des couches intermédiaires.

1.3.C.3. Dépôt d'oxyde

Un dépôt de 50 nm est réalisé dans le but d'isoler électriquement le plot de connexion sur la mesa de la couche de GeSn sous-jacente. L'épaisseur est trop fine pour que la couche fasse office de couche anti reflet. En considérant un indice de réfraction effectif d'une couche de 50 nm de SiO₂ de 1,45 et une longueur d'onde d'émission à 2,9 μm (longueur d'onde d'émission d'un alliage d'une couche de 480 nm de Ge_{0,87}Sn_{0,13} à température ambiante), l'épaisseur de SiO₂ doit être de 500 nm pour être efficace en tant que couche antireflet.

1.3.C.4. Dépôt métallique

La formation des contacts consiste à métalliser une partie de la LED (Figure 1-9.d). Ce dépôt sur la surface d'un semiconducteur ne permet pas un contact de bonne qualité, notamment à cause de l'interface abrupte entre les deux matériaux. L'alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux engendre une barrière de potentiel dite barrière de Schottky. La résistance est alors importante tant que le potentiel ne dépasse cette barrière de Schottky : le contact est alors de type redresseur. Pour éviter ce phénomène et avoir un comportement ohmique du contact, c'est-à-dire une résistance constante quelle que soit la tension appliquée, une couche tampon et/ou un intermétallique est intercalé entre les deux matériaux. Cette dernière est une couche de semiconducteur fortement dopée (n++ ou p++). L'intermétallique est quant à lui une phase intermédiaire M_xS_y entre le métal M et le semiconducteur S. Le métal est choisi en fonction du semiconducteur et de la solubilité entre les deux matériaux. Un recuit du contact permet ensuite la formation de l'intermétallique.

La couche de nickel est déposée sur une couche de Ge ou de GeSn et l'empilement est recuit pour former une phase intermétallique NiGe(Sn). Celle-ci présente une plus faible résistance de couche et améliore l'interface du contact [75]. Dans le cas du GeSn, les températures de recuit sont limitées, car l'intermétallique engendre une ségrégation de l'étain et une agglomération de Ni(GeSn). Pour pallier la faible stabilité thermique du Ni(GeSn), des alliages de nickel - platine (Ni_{0,9}Pt_{0,1}) ou nickel - cobalt (NiCo) ont été proposés comme alternatives. L'utilisation de platine permet d'augmenter la stabilité de l'intermétallique formé et la température de recuit pour former un contact électrique optimal à 350°C (voir Figure 1-10) est compatible avec la température critique du GeSn [76].

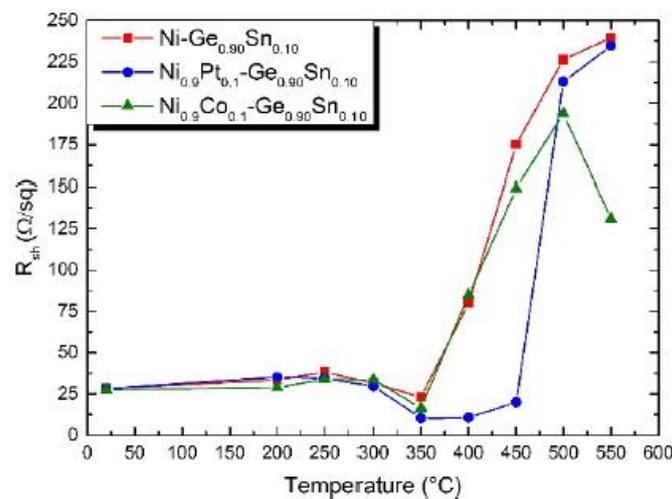


Figure 1-10 : Résistance de couche en fonction de la température de recuit RTA (30 s sous azote) pour les systèmes de Ni-GeSn, NiCo-GeSn, NiPt-GeSn. Une température de recuit de 350°C du système NiPt-GeSn donne une résistance de couche optimale (mesures 4 pointes sur plaque entière) [76]

Ainsi, le niveau du dépôt métallique se décompose en plusieurs étapes, selon un protocole établi avant le début de ses travaux de thèse :

1. Un nettoyage de 30 s dans un bain d'acide fluorhydrique dilué à 45°C,
2. L'enchaînement avec la mise sous vide du wafer dans l'équipement de dépôt avec un temps de transfert limité à dix minutes afin de limiter l'oxydation de la couche d'injection (Ge ou GeSn),
3. Un nettoyage par plasma argon à très faible puissance, qui permet de retirer l'oxyde formé durant ce laps de temps,
4. Le dépôt PVD de l'alliage métallique et de sa couche de protection : 7 nm de NiPt, encapsulé par 10 nm de TiN,
5. Le dépôt par évaporation d'une couche d'accroche de 10 nm de Ti suivi du métal de remplissage pour le contact avec les points (190 nm d'Au).
6. Le recuit à 350°C pendant 30s est ensuite effectué afin de former l'intermétallique NiPtGeSn, d'après les travaux réalisés au sein de l'équipe [76].

Remarques sur le recuit de l'intermétallique

Au cours de ces travaux de thèse, des TLM ont été réalisées avant et après le recuit de formation de l'intermétallique. Contrairement aux résultats obtenus par Quintero *et al.* [76] (mesure 4 pointes réalisées sur un dépôt sur plaque entière), les TLM ne montrent pas d'amélioration des propriétés de contact (résistance et résistivité surface de contact). Une étude est en cours afin d'identifier une formation de l'intermétallique non-intentionnelle en amont du recuit.

De plus, il s'avère que les mesures électriques avant recuit sont plus homogènes sur un même échantillon. L'homogénéité des mesures électriques avant recuit semblent indiquer que le recuit engendre la propagation de défauts très localisés, perturbant seulement une partie des composants.

Dans ce manuscrit, la plupart des LEDs ont été réalisées suivant le protocole établi précédemment. Pour certains échantillons, le protocole a été légèrement adapté et sera détaillé lors de la description des échantillons. Dans le cas des échantillons traités par recuit laser, le recuit de formation de l'intermétallique n'a pas été réalisé afin de pouvoir conclure quant à l'influence du recuit laser.

1.3.D. Caractérisations morphologiques et chimiques

Les profils de profondeur du Sn ont été obtenus par analyse des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) par TEM. La morphologie des surfaces a été évaluée grâce à un microscope à force atomique (AFM, système Dimension FastScan de Bruker, scans 10×10 μm² et 1×1 μm²). Enfin, des cartographies de l'espace réciproque (RSM) autour des ordres DRX (004), (113) et/ou (224) ont été réalisées sur les échantillons en utilisant la diffraction des rayons X à haute résolution (HR DRX) dans un diffractomètre Bruker afin d'accéder au degré macroscopique de relaxation, à la déformation et à la teneur en Sn, d'après la procédure donnée par Chrétien *et al.* [21].

1.3.D.1. *In situ* réflectométrie à résolution temporelle (TRR)

Pour la plupart des semi-conducteurs, la réflectivité de la phase liquide est beaucoup plus élevée que celle de la phase solide [77], [78]. L'indice de réfraction et, par conséquent, la réflectivité varient également avec la température, bien que l'effet soit plus faible. Lors de

l'enregistrement de la TRR, le changement de phase (fusion ou solidification) se manifeste par une forte variation de la réflectivité. En comparaison, l'échauffement sans fusion entraîne des variations de réflectivité beaucoup plus faibles, mais néanmoins faciles à mesurer. Dès que la réflectivité augmente radicalement, nous pouvons supposer que la couche exposée au laser commence à fondre. La diminution du signal TRR qui suit, soit ce pic d'intensité, soit un plateau, est due à la solidification de la couche. La durée du plateau d'intensité est donc associée au temps de fusion. L'analyse des signaux TRR est décrite plus en détails dans le chapitre 2 (2.A1.c.2).

Les mesures *in situ* de réflectométrie à résolution temporelle (TRR pour *Time-Resolved Reflectometry* en anglais) sont réalisées au sein de l'équipement de recuit laser SCREEN LT-3100. Une diode de 635 nm est utilisée comme source de lumière TRR. Placée à 45° par rapport à la surface de l'échantillon, le signal réfléchi est collecté par une photodiode.

1.3.E. Caractérisations électriques

Afin de caractériser les différents matériaux développés au cours de ces travaux de thèse, deux méthodes de caractérisations électriques ont été utilisées : les mesures 4 pointes et la mesure de distance de transfert (TLM). Les mesures 4 pointes ont été réalisées sur plaque entière en salle blanche. La mesure de distance de transfert nécessite la fabrication de composants dédiés, caractérisés électriquement sur une station prober.

La station prober sera utilisée pour réaliser ces TLM mais également pour caractériser électriquement les différentes diodes et LEDs fabriquées au cours de cette thèse.

1.3.E.1. Mesures 4 pointes

La mesure 4 pointes est la plus commune des techniques de mesures de résistivité de couches. Le schéma de principe présenté en Figure 1-11 montre les 4 pointes placées à équidistance. Un courant constant I est imposé par les 2 pointes extérieures et une différence de potentiel ΔV est mesurée par les 2 pointes intérieures. Pour une couche semi-conductrice d'épaisseur W , bien inférieure à la dimension d de l'échantillon, la résistivité est donnée par l'équation (1-30) :

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot W \cdot CF = R_{sheet} \cdot W \quad (1-30)$$

CF est un facteur de correction prenant en compte la géométrie de la structure, plus particulièrement le ratio d/S (avec S la distance entre les pointes). Cette valeur avoisine 4,54 pour un ratio $d/S > 20$ [79]. La plupart des équipements 4-pointes mesurent la résistance de couche afin de s'affranchir de l'épaisseur de la couche. A partir de cette grandeur, l'équation (1-30) permet de remonter à la résistivité quand l'épaisseur W de la couche conductrice est connue.

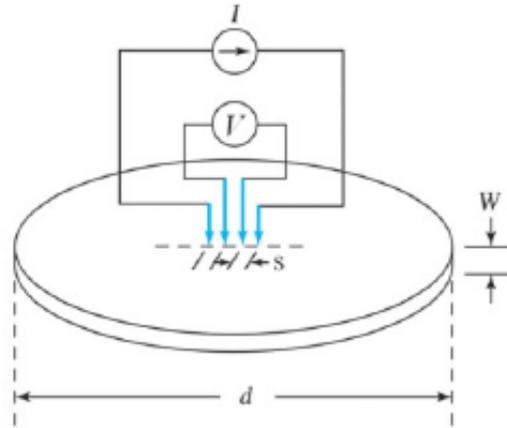


Figure 1-11 : Principe de la mesure de résistance de couche par mesure 4 pointes [79]

Cette équation est valable dans le cas d'une seule couche conductrice. Dans certains cas, l'inhomogénéité de certains matériaux sur l'ensemble de la plaque 200 mm impacte les mesures. Afin de prendre en compte d'éventuelles différences de conductivité au sein des couches de même dopage, nous pouvons considérer que la résistance sondée est la résultante des résistances parallèles correspondant à chacune des sous-couches de dopage bien déterminé. L'empilement est supposé orthogonal au champ électrique appliqué entre les deux pointes. Dans ce cas de figure, les résistances de couche sont considérées comme des résistances en parallèle R_i et nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{R_{totale}} = \sum_i^{nb\ de\ couches} \frac{1}{R_i} \quad (1-31)$$

1.3.E.2. Mesures de distance de transfert (TLM)

La technique de mesure de distance de transfert dites « TLM » pour *Transfer Length Measurements* en anglais, permet de caractériser la valeur de la résistance (absolue et surfacique) d'un contact et de la résistivité de la couche d'injection, à la différence des mesures 4 pointes qui minimisent l'effet des pointes et de la résistance de contact et ne procurent qu'une information sur le niveau de dopage de la couche sondée.

1.3.E.2.a. Principe de la mesure TLM

Une géométrie simplifiée, illustrée en Figure 1-12, permet de représenter la couche dopée sondée. Les contacts sont formés de part et d'autre du semi-conducteur avec une largeur de contact W_c . La résistance totale R_{Totale} est composée de la résistance du métal R_m , de celle du semi-conducteur R_{SC} et de l'interface métal/semi-conducteur $R_{contact}$, suivant les équations suivantes :

$$R_{Totale} = 2 * R_m + 2 * R_{contact} + R_{SC} \quad (1-32)$$

$$R_{Totale} \cong 2 * R_{contact} + R_{SC} \quad (1-33)$$

Les métaux utilisés dans notre étude (Ni, NiPt, Ti et Au) sont des métaux standard de très faible résistivité, avec des valeurs respectives de l'ordre de 10^{-7} et 10^{-8} $\Omega.cm$. Ces résistivités sont assez faibles donc $R_{contact} \gg R_m$ et donc R_m peut-être ignorée.

La résistance du semi-conducteur est liée à la résistance de couche par l'équation (1-34) :

$$R_{SC} = R_{sheet} * \frac{L}{W_c} \quad (1-34)$$

Avec L la distance entre les deux contacts.

L'équation (1-35) met en évidence la dépendance de la résistance totale en fonction de la largeur sondée de la couche semi-conductrice :

$$R_{Totale} = 2 * R_{contact} + R_{sheet} * \frac{L}{W_c} \quad (1-35)$$

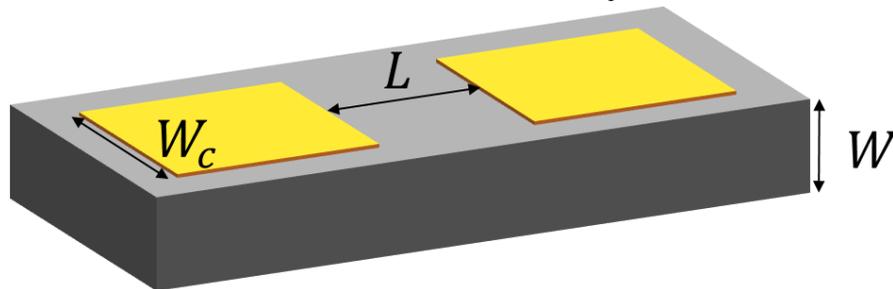


Figure 1-12 : Représentation de deux contacts (représentés en jaune) sur une couche semi-conductrice (représentée en gris)

Ainsi, en formant des contacts sur un semi-conducteur avec des distances variables L_i et en mesurant les caractéristiques $I(V)_{L_i}$ il est possible de décorrérer la résistance de contact de la résistance de la couche semi-conductrice en extrapolant R_{totale} à $L = 0$ (Figure 1-13).

1.3.E.2.b. Extraction de la résistance totale

Contact ohmique

Dans le cas d'un contact ohmique, la chute de potentiel à l'interface entre le métal et le semiconducteur est faible devant celle de part et d'autre du semiconducteur. La caractéristique $I(V)$ est linéaire et la résistance est constante quel que soit le potentiel appliqué. La résistance est alors extraite par la relation suivante :

$$I = \frac{1}{R_{totale}} * V \quad (1-36)$$

Contact redresseur (Schottky)

Dans le cas d'un contact avec un comportement redresseur, la caractéristique $I(V)$ n'est pas linéaire et la résistance totale varie selon le potentiel appliqué, à cause de la barrière de potentiel à l'interface métal/semi-conducteur. Dans ce cas, le contact est qualifié de contact redresseur et les caractéristiques ne sont pas calculées.

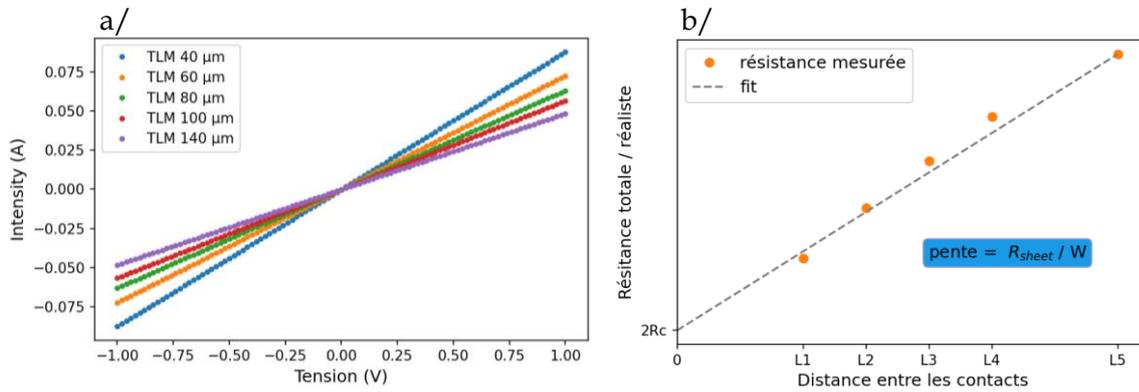


Figure 1-13 : a/ $I(V)$ entre plusieurs plots métalliques, espacés de 40 à 140 μm b/ Extraction des caractéristiques de contact et de la couche semi-conductrice à partir des différentes caractéristiques $I(V, L_i)$

1.3.E.2.c. Caractéristiques de contact et de la couche semi-conductrice

La résistance du contact s'obtient directement à partir de l'équation (1-35). La résistivité surfacique du contact s'obtient à partir de la résistance de contact et de l'aire du contact telle que :

$$\rho_{contact} = R_{contact} * A_{contact} \quad (1-37)$$

La résistivité du semiconducteur est calculée à partir de la résistance de couche (1-30) et de l'équation (1-35). Les TLM permettent également d'extraire la distance de transfert L_T . Cette grandeur correspond à la distance moyenne que parcourt un porteur de charge sous le contact avant de pénétrer dans la couche métallique. Cette grandeur est importante pour le design des composants : pour garder une faible résistance de contact, la largeur du contact doit être plus grande que la distance de transfert.

1.3.F. Caractérisations électro-optiques

Quatre bancs ont été utilisés pour la caractérisation électro-optiques des LEDs. Un premier banc permet une caractérisation spectrale sur une gamme de température allant de 10 K à la température ambiante. Le second est une station prober, sur laquelle il est possible de caractériser le comportement électrique et le signal intégré émis de LEDs à l'aide d'un photodétecteur PbSe. Un banc équipé d'une caméra infrarouge est consacré à la cartographie de l'émission des LEDs. Enfin, mon laboratoire d'accueil a acquis une station FTIR durant ma thèse. Grâce au stage de Clément Cardoux qui consistait à calibrer ce banc pour l'étude de sources lumineuses à base de GeSn, nous avons pu mesurer des spectres d'électroluminescence plus résolus à température ambiante que sur le premier banc.

1.3.F.1. Banc de caractérisations en température

1.3.F.1.a. Présentation du banc

Afin d'étudier expérimentalement le spectre d'électroluminescence de composants optoélectroniques actifs dans la gamme MIR en température, un banc a été initialement mis en place par Mathieu Bertrand, Nicolas Pauc (Figure 1-14). La lumière émise par les LEDs est collimatée puis focalisée à l'aide de miroirs sur les fentes en entrée du monochromateur. Dans ce dernier, un miroir collimate la lumière sur le réseau et un second miroir focalise la longueur d'onde sélectionnée sur les fentes de sortie. A la sortie du monochromateur, la lumière diffractée est de nouveau collimatée puis focalisée sur un détecteur InSb refroidi sensible sur une gamme de 2,0 μm à 5,5 μm . Le courant émis par le photodétecteur passe par un amplificateur de tension et est ensuite traité à l'aide d'une détection synchrone. Une dérivation

permet de visualiser à l'aide d'une caméra le positionnement des LEDs dans le cryostat. Dans le monochromateur, la lumière est diffractée par un réseau de 150 traits/mm centré à 4 μm .

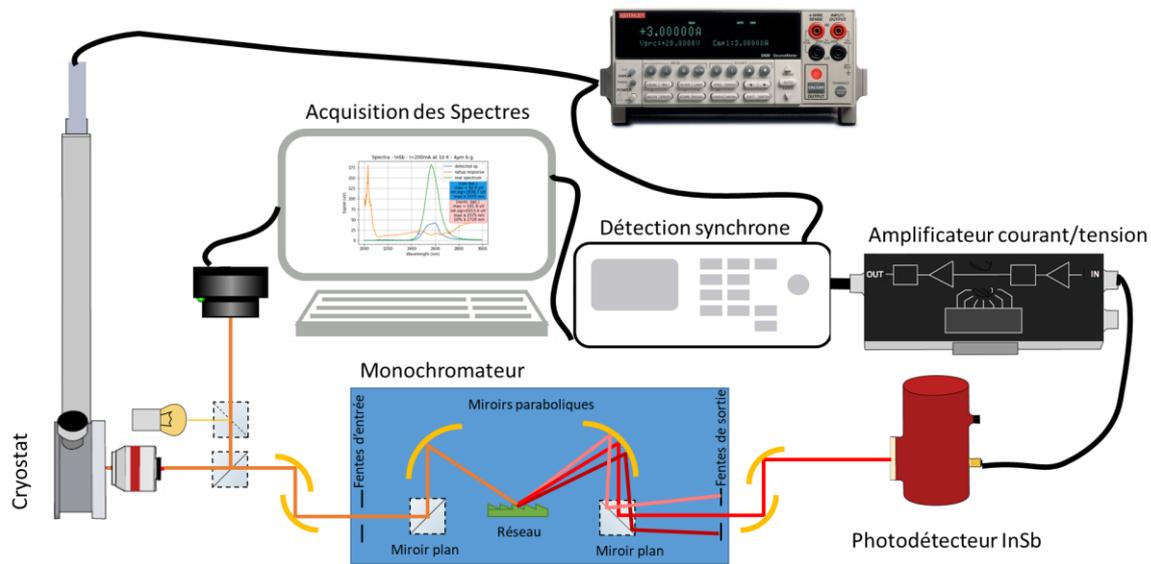


Figure 1-14 : Schéma représentatif du banc optique de caractérisation des LEDs en température

Les mesures I-V-T et l'alimentation des LEDs sont effectuées par une source multifonctions Keithley. Au début de la thèse, la source permettait de délivrer un courant pulsé à 98 Hz avec un rapport cyclique de 50%. Ensuite, l'acquisition d'une nouvelle source a permis de réduire la durée des impulsions à quelques microsecondes (toujours pour un rapport de cycle de 50%) avec une fréquence de 26 kHz.

1.3.F.1.b. Calibration et réponse spectrale du banc optique

Chaque élément du banc optique a une réponse spectrale propre. Les fenêtres du cryostat en spectrosil®, le monochromateur et le détecteur ont une réponse spectrale très variable dans le MIR. L'acquisition du spectre d'une lampe blanche dont le spectre est connu permet de connaître la réponse globale du montage, afin d'obtenir des spectres expérimentaux au plus proche de la réalité. La réponse spectrale du photodétecteur InSb est donnée par le constructeur. La gamme de longueur d'ondes d'émission des composants à base de GeSn non contraint se situe entre 2 et 4 μm . Dans cette gamme de longueur d'ondes apparaît l'absorption de plusieurs molécules, plus particulièrement l'eau, qui absorbe sur une large bande comprise entre 2,50 et 2,75 μm (Figure 1-15, d'après la modélisation de [80] et la base de données HITRAN2012). L'acquisition du spectre d'une lampe blanche permet d'établir une fonction de correction des spectres, atténuant l'effet de l'absorption de l'eau et corrigeant les réponses spectrales des différents composants du banc. Cette fonction associée à la réponse globale du montage, est tracée en Figure 1-15, et est appliquée sur tous les spectres.

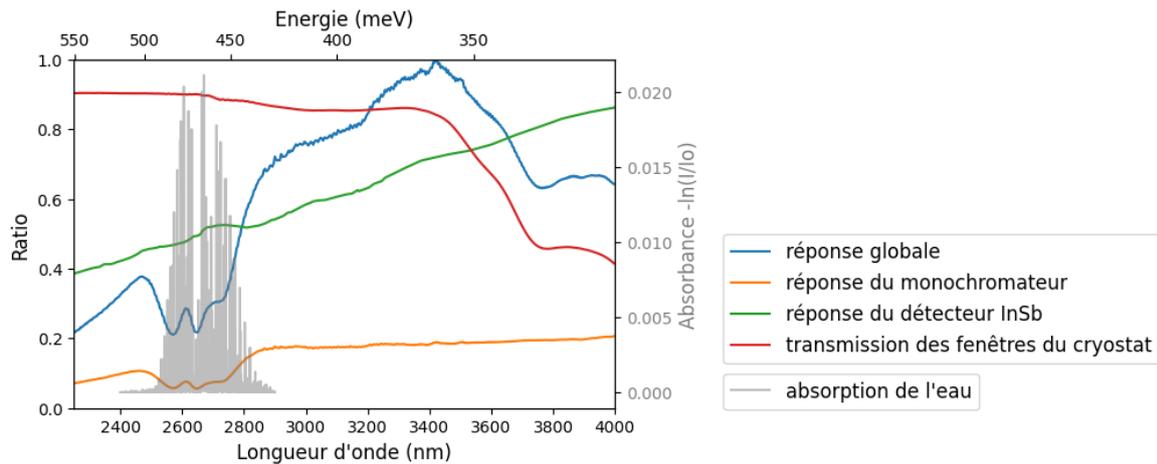


Figure 1-15 : Réponse spectrale des différents composants du banc d'électroluminescence et réponse spectrale totale du montage.

Cette correction permettra de comparer l'intensité de LEDs émettant à différentes longueurs d'onde.

Dans le cryostat, les LEDs sont collées sur un support de type TO8 et des fils d'or sont soudés d'un côté sur les contacts et de l'autre sur des plots reliés à la source Keithley pour l'injection électrique.

1.3.F.2. Station prober

Un montage a été réalisé sur un banc de test I-V de type prober : la LED est polarisée par deux pointes et dans lequel un système à deux lentilles situées à la verticale de la LED collecte le signal optique émis et le focalise sur un détecteur PbSe. Un filtre passe bande entre 2,100 et 3,370 μm est utilisé pour isoler l'émission du rayonnement thermique des composants.

1.3.F.3. Imagerie infrarouge

Le dernier montage est constitué d'une caméra thermique FLIR. Equipée de photodétecteurs InSb et d'un objectif à fort grandissement, les mesures permettent une cartographie résolue de l'émission IR de LEDs mesa d'environ 200 μm de diamètre.

1.3.F.4. Calibration de la puissance optique mesurée

Afin d'estimer la puissance optique des LEDs à base de GeSn, un banc FTIR a été calibré par Clément Cardoux afin de convertir le signal mesuré par un photodétecteur InSb en puissance collectée. Pour cela, une micro source carrée de plusieurs centaines de microns de côté a été utilisée. Il s'agit d'un filament chauffé par effet Joule, avec un rayonnement thermique très large dans l'infrarouge. La puissance optique de la micro source est connue car mesurée à l'aide d'un puissance-mètre. L'acquisition du spectre de la micro source dans les mêmes conditions que les LEDs GeSn permet de comparer les puissances et estimer celle collectée des LEDs GeSn. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte lors de la comparaison, notamment l'efficacité de collection du système (13% pour la micro source) et la bande spectrale du filtre utilisé pour la mesure.

1.4. Conclusion du Chapitre 1

Dans ce premier chapitre, le fonctionnement d'une LED a été rappelé, ainsi que quelques points clés amenant à l'amélioration de l'efficacité ; le confinement des porteurs et l'influence de la couche fenêtre ont notamment été mis en avant. Dans une seconde partie, la croissance de couches de GeSn est présentée et permet d'identifier les contraintes associées aux alliages de GeSn. L'instabilité de l'alliage impose une température maximale d'utilisation, au-delà de laquelle la ségrégation de l'étain détériore la qualité de l'alliage et ses propriétés. Cette température critique est identifiée à 290°C pour exposition longue (au-delà d'une dizaine de minutes) et à 350°C pour des temps courts de recuit (de type RTA) pour des structures de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, les premières LEDs réalisées au CEA sont composées d'une couche d'injection de type n fine en Ge. Cependant, cette couche n'est pas optimale en terme de confinement des porteurs et de géométrie d'injection. A partir de la contrainte thermique, j'ai identifié et détaillé différentes stratégies d'élaboration de structures p-i-n verticales, compatibles avec les alliages de GeSn. Le dopage *in situ* du GeSn a été développé par Marvin Frauenrath et J.M. Hartmann. Le dopage *ex situ*, qui consiste à implanter une couche intrinsèque puis à la recristalliser par recuit, apparaît envisageable à basse température sur trois matériaux : le GeSn et le poly silicium déposé amorphe par PECVD et PVD. Le recuit de recristallisation et d'activation par traitement laser UV (UV-NLA) s'avère être potentiellement compatible avec les empilements à base de GeSn. Enfin, le procédé de fabrication de composants suivi est décrit, ainsi que les différents bancs de mesure qui ont été utilisés pour les caractérisations électriques et opto-électriques entre 10 K et la température ambiante.

Chapitre 2 : Développement de couches d'injection de type n pour les LEDs à base de GeSn

Dans ce chapitre, je m'intéresse aux performances de LEDs à base de GeSn. Cinq familles d'empilements ont été élaborées à partir des différents matériaux identifiés dans le précédent chapitre : Ge, Si et GeSn. Le dopage *ex situ* du Si et du GeSn a nécessité la mise en place d'un processus de fabrication adaptés aux contraintes du GeSn, identifiées dans le premier chapitre. La Figure 2-1 illustre le cheminement suivi dans ce chapitre. Pour le développement de la couche d'injection de type n, je me suis intéressée dans un premier temps au Ge, qui constitue pour la suite une référence. Ensuite, dans la partie A, j'explore des couches plus atypiques de poly-Si formées à partir de deux dépôts (PECVD et PVD). Une partie B est consacrée au dopage *ex situ* et *in situ* du GeSn. Pour les couches de poly-Si, un effort de développement (guérison de certaines couches nécessaire) a été réalisé avant l'activation des dopants. Concernant le dopage *ex situ* du GeSn, l'activation des dopants et la recristallisation sont des points critiques de par l'instabilité de l'alliage et de par la limitation du budget thermique. Pour chacun des matériaux explorés, j'ai pu évaluer le fonctionnement de LEDs. Enfin, un récapitulatif est donné pour comparer les performances des différents matériaux.

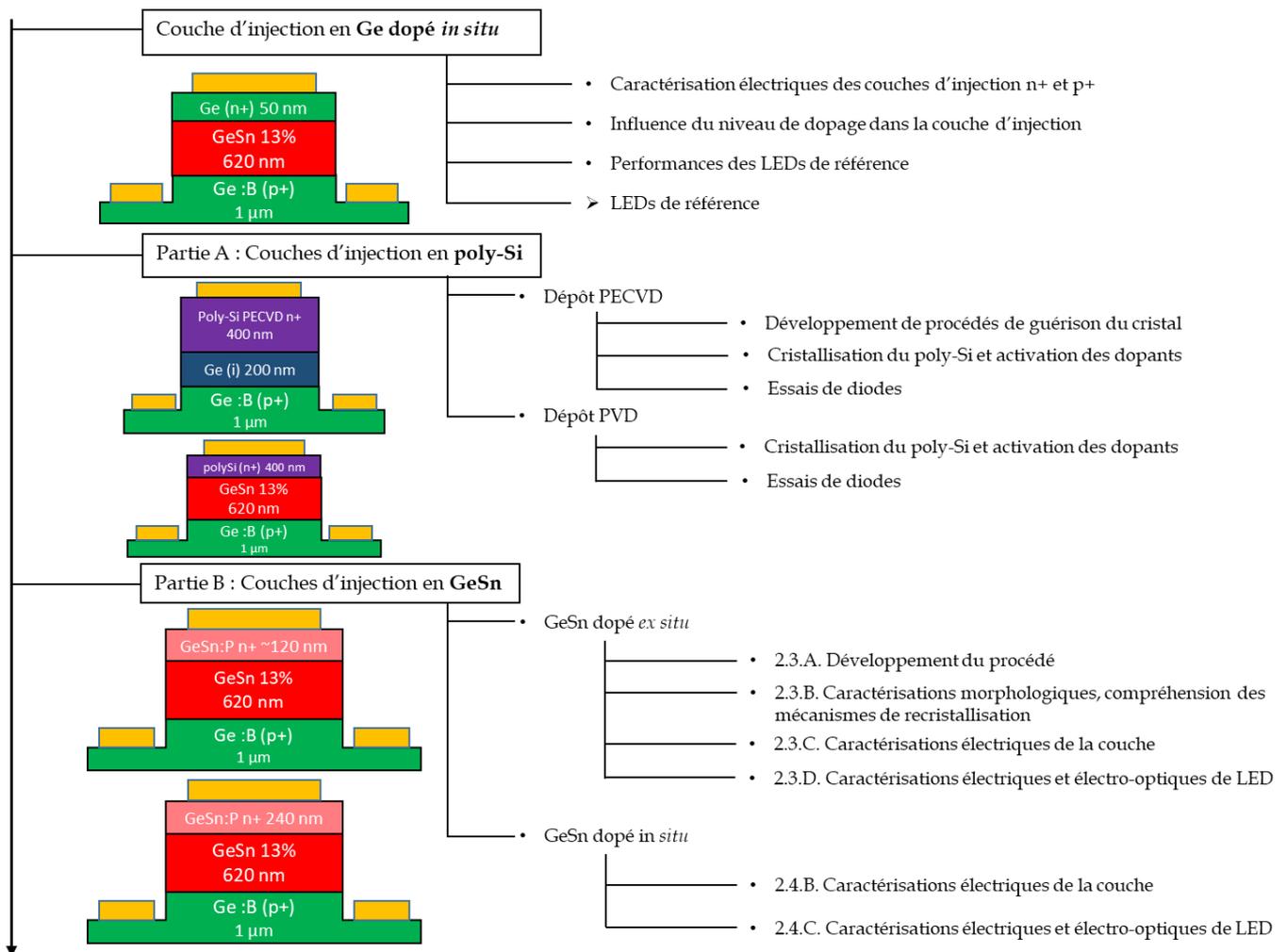


Figure 2-1 : Sommaire schématique du chapitre 2

2.1. Couche d'injection en Ge dopé *in situ* au phosphore

Dans cette partie, nous nous intéressons à la couche d'injection historiquement développée pour les composants LEDs à base de GeSn. Un point de fonctionnement d'épitaxie de Ge dopé au phosphore a été proposé à la température critique du GeSn (i.e. 350°C pendant 5 minutes environ) sur des temps courts, en réponse aux besoins énoncés dans le chapitre précédent (1.3.A) [39]. Pour une couche de Ge dopée phosphore épitaxiée sur un Ge SRB légèrement dopé au bore, la concentration de dopants actifs est élevée, mesurée à $7,5 \cdot 10^{19}$ at/cm³ [39]. La phosphine, précurseur utilisé pour l'incorporation de phosphore, augmente la vitesse de croissance du Ge:P à 350°C, passant de 5 nm/min pour un ratio de débit massique nul de PH₃ ($F(\text{PH}_3)/F(\text{H}_2) \cdot 10^{-6} = 0$) à 11 nm/min pour un ratio de 10 ($F(\text{PH}_3)/F(\text{H}_2) \cdot 10^{-6} = 10$). Ces vitesses d'épitaxie restent très faibles en comparaison à celles obtenues à la température standard de croissance du Ge (750°C), où la vitesse de croissance est typiquement de 100 nm/min. Pour que la consommation de précurseurs reste raisonnable et pour éviter la relation de la couche, l'épaisseur maximale a été arbitrairement limitée à 50 nm. Dans un premier temps, les propriétés de la couche de Ge(n+) sont caractérisées, puis, dans un second temps, les performances de LED Ge(n+)/GeSn/Ge(p+) sont évaluées.

2.1.A. Elaboration des hétérostructures Ge(n+)/GeSn/Ge(p+)

Plusieurs hétérostructures ont été réalisées dans le cadre de ces travaux de thèse. Historiquement, l'empilement de référence est composé d'un Ge SRB en partie dopé Bore sur lequel une couche épaisse de 480 nm de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ à gap direct a été épitaxiée. Cette couche est encapsulée par 50 nm de Ge, dont le niveau de dopage phosphore est de $1 \cdot 10^{19}$ at/cm³. Par la suite, cette structure est désignée par l'abréviation N0 (cf. Remerciements)

Ma thèse s'est déroulée entre plusieurs laboratoires du Commissariat aux Energies Atomiques et Alternatives de Grenoble, au milieu des montagnes. J'y ai découvert le monde de la recherche dans ses facettes appliquée et fondamentale. Parmi les différentes façons de mener des travaux de recherche, la mienne s'inscrit dans une démarche expérimentale et assez polyvalente : au cours de ces quatre années, j'ai eu l'occasion de rencontrer et d'apprendre une infinité de choses de la part de nombreuses personnes. Je tiens à les remercier dans ces premières pages.

En premier lieu, je remercie du fond du cœur mes trois encadrants, Vincent Calvo, Vincent Reboud et Nicolas Pauc. Votre complémentarité forme un beau trio d'encadrement. Vous m'avez fait preuve de votre patience, de votre envie de transmettre vos savoirs et votre culture. J'ai appris beaucoup avec vous, énormément sur le plan scientifique théorique et expérimental. Nicolas, tu m'as initié à la fabrication de composants en salle blanche et tu m'as beaucoup guidé sur la caractérisation des LEDs et sur la physique des semiconducteurs, Vincent (R.), tu m'as immergé dans le monde de la photonique sous toutes ces couleurs, je n'aurais pas pu faire toutes mes études sans ta motivation, ta persévérance et ta diplomatie. Enfin Vincent (C.) m'a initié aux caractérisations en cryogénie, et m'a accompagné en optique et en gestion de thèse. Merci pour tes mille et un conseils que j'ai essayé d'appliquer à la lettre aussi souvent que possible. Je te présente mes excuses, ainsi qu'aux lecteurs et lectrices, de ne pas avoir suivi le conseil des 120 pages.

D'autres membres complètent l'équipe travaillant sur le GeSn au CEA. Au niveau de la croissance, je remercie Jean-Michel, Rami et Marvin pour vos études sur la croissance, qui m'ont permis de faire briller toujours plus fort les LEDs de GeSn. Côté contact, merci à Andrea, Philippe et Nicolas C. pour les développements de contacts ohmiques. Enfin, il reste les personnes de spécialité composants : Mathieu, Quang, Jérémie, Clément, Maxime, Alexei, Vincent R. & C., Nicolas P. Ce fut un plaisir de travailler avec vous, de débattre, d'avancer tous ensemble, chacun posant ses briques. Cher petit thésard Clément, j'espère t'avoir bien transmis les bagages des thésards GeSn et qu'elles te servent pour tes propres aventures. Un grand merci pour ton aide et je te souhaite les plus beaux échantillons fait main à la PTA !

En parallèle de cette belle équipe, j'ai eu la chance de travailler en étroite collaboration avec Pablo, qui m'a accompagné et énormément appris sur le recuit laser. Ce fut passionnant de travailler avec toi et malgré nos deux têtes en l'air, nous avons pu aboutir à de beaux résultats. Je ne pense pas que l'occasion se reproduira de développer un matériau et d'aboutir à la démonstration de fonctionnement d'un composant.

Au chapitre de la fabrication des composants, je remercie le personnel des différentes salles blanches de la PTA, du 41 et du BHT. Merci à Fanny pour son implication dans les traitements humides avec enchainement rapide.

Pour ce qui est du domaine de la caractérisation, de nombreuses personnes m'ont aidé à étudier ce matériau encore un peu exotique qu'est le GeSn. J'en profite pour envoyer une volée de mercis à Jérôme Richy, qui m'a beaucoup guidé en diffraction des rayons X. Merci à Yann pour tout le développement en PP-TOFMS, qui malheureusement n'a pas pu être valorisé. Merci également à Alexis pour sa disponibilité et ses belles images MEB. Pour leur expertise, persévérance et discussions, merci à Nicolas Bernier, Florian Castioni, Hugo Dansas, Nicolas Gauthier, Denis Mariolle.

Du côté des caractérisations électro-optiques, je me tourne vers l'institut IRIG et du laboratoire Pheliqs, qui hébergent et m'ont mis à disposition un banc de mesures. Merci à Mathieu, Vincent C. et Nicolas de m'avoir légué ce banc fonctionnel, et de m'avoir épaulé pour son ajustement et sa continuelle amélioration. Je pense aussi à l'aide précieuse d'Eric. Enfin, merci également aux collègues Manu, Pascal, Manu P., J.B. pour leur accueil chaleureux et leur convivialité.

Pour les caractérisations électriques, je remercie particulièrement André, Philippe, Olivier. Mille mercis à Pierre, qui détient plusieurs clés précieuses dont entre autres la clé du décryptage Labview, mais aussi celle de la caméra IR et celle d'un objectif de fort grandissement. Une sorte de petit génie grâce à qui la lumière infrarouge des LEDs GeSn a pu être cartographiée.

Une collaboration avec un institut de Juelich m'a permis de compléter une belle étude, je suis particulièrement reconnaissante à Dan Buca et Omar Conception.

Je remercie également mes rapporteurs d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit, et à tous les membres du jury d'avoir assisté à ma défense et de s'être intéressés à mes travaux.

Enfin, difficile d'avoir une aussi belle entrée dans le monde du travail que dans le laboratoire du LCO. Ce fut un plaisir d'aller trouver tous les matins cette ambiance de d'équipe. Merci à tous les co-bureaux que j'ai pu côtoyer de m'avoir supporté : Jérémie (vive LP !), Jhouben (stand straight !), Joris (Vive l'optoméca :p), Boris (pause chocolat ?). Je m'échappais parfois pour aller prendre un thé avec Joël et discuter XRD, chocolat, épitaxie ou aventures. Merci à tous les collègues du labo avec qui ce fut une joie de partager un moment, que ce soit le matin, le soir, à H3 ou autour d'un café. Cette thèse a subi les premiers confinements de notre histoire, je n'oublierai pas nos précieux jeudis soirs.

Pour finir, je n'oublierai jamais le soutien de mes potes et de mes amis, juste de par le fait qu'ils existent mais aussi pour leur soutien. Je pense fort à Laura, Jérémie (toujours le même <3), Manue, Maxime B., Maxime D., Etienne, Joël, Gabriel, Mathilde, Thomas. Un clin d'œil à mon chirurgien, qui m'a donné l'occasion de prendre le temps de guérir avant de reprendre le travail. Des gargouillis de mercis à Mr. Bonnat et ses chocolats. A ma femme d'amitié Maïté, qui est toujours là. Mille merci à Boris, qui a semé des papillons et des calories dans la dernière ligne droite. Une pensée à ma mère, qui aurait été fière de sa fille.

À ma mère,

« Nous ne nous reverrons plus, que de l'autre côté de la mer »

Souvenir, Feu! Chatterton

Table des empilements LED)

Plusieurs verrous technologiques liés au bâti d'épitaxie ont été débloqués durant ces travaux de thèse et ont permis (i) la croissance de couches de GeSn plus épaisses (jusqu'à 240 nm) et (ii) l'augmentation du niveau de dopage phosphore dans la couche de Ge. L'augmentation de l'épaisseur de la couche active est intéressante dans le cas du GeSn car elle permet une relaxation plus importante du GeSn, rendant possible une plus grande incorporation de l'étain dans la couche. La couche formée est donc de plus grande directivité. L'impact de ce changement sera étudié dans le chapitre 3. Le dopage a également pu être augmenté jusqu'à $3 \cdot 10^{19}$ at/cm³. Afin de suivre l'impact de ces évolutions, différentes hétérostructures Ge(n+)/GeSn/Ge(p+) ont été fabriquées et sont référencées dans la table des échantillons.

Dans ce chapitre, l'empilement N0c, représenté en Figure 0-1.a, constitue la référence à laquelle seront comparés les empilements avec les nouvelles couches d'injection développées pour le GeSn. Il est composé d'une couche active de Ge_{0,87}Sn_{0,13} de 620 nm d'épaisseur et d'un niveau de dopage au phosphore dans la couche de Ge de $3 \cdot 10^{19}$ cm⁻³.

2.1.B. Caractéristiques morphologiques de l'empilement de référence

La morphologie de surface est inspectée par microscopie à force atomique (AFM). L'image associée est illustrée en Figure 0-1.a et met en évidence une surface peu rugueuse (RMS de 3,4 nm et R_{max} de 45,6 nm). La texturation de surface avec une trame selon les directions cristallographiques <110> est typique des épitaxies de GeSn par RP-CVD. Pour le système SiGe/Si cette structuration est l'émergence du réseau de dislocations de *misfit* à l'interface entre le Ge SRB et le GeSn. La qualité cristalline est caractérisée par DRX grâce à la cartographie de l'espace réciproque des plans (224) et est représentée en Figure 0-1.c. La faible dispersion et l'intensité des différentes tâches montrent des couches de bonne qualité cristalline. Le pic de diffraction correspondant au Ge SRB est observé aux coordonnées (Q_x, Q_z) de (-4,99, 7,08) nm⁻¹, celui de la couche épaisse de GeSn en (-4,91, 6,92) nm⁻¹, et celui de la couche supérieure de Ge en (-4,93, 7,15) nm⁻¹.

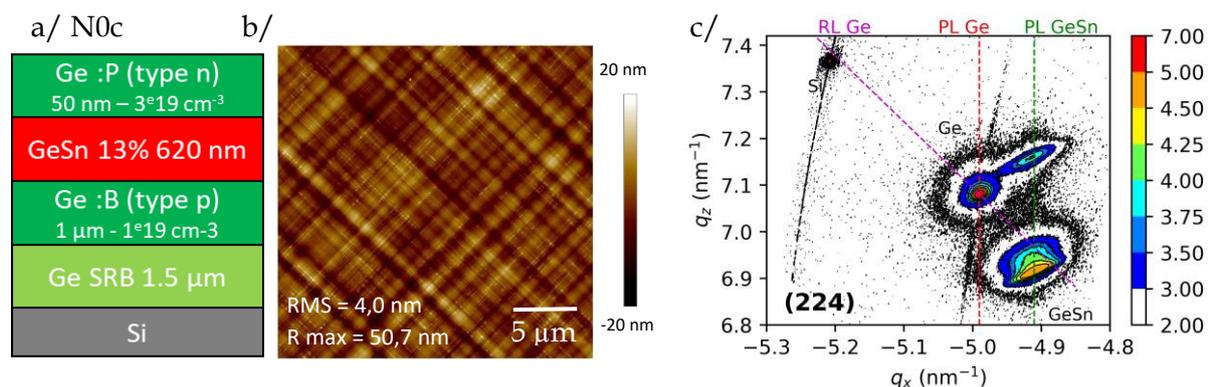


Figure 0-1 : a/ Schéma de l'hétérostructure de référence N0c avec une couche d'injection en Ge et une couche active de Ge_{0,87}Sn_{0,13} de 620 nm. b/ Image AFM de la surface post-épitaxie (25x25 μm²) c/ DRX - Cartographie de l'espace réciproque des plans (224) de l'empilement.

L'analyse des cartographies est réalisée selon le protocole décrit par Chrétien *et al.* [21] et permet de connaître l'état de contrainte des différentes couches. Le Ge SRB présente une relaxation de 104% et la couche d'encapsulation de Ge dopé au phosphore est en tension de

1,5%. La relaxation de la couche épaisse $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ est calculée à 81%. La différence de coefficient de dilatation thermique du Ge et du Si est à l'origine de la tension résiduelle dans le Ge SRB. En revanche, la contrainte importante dans la couche supérieure de Ge est essentiellement due au désaccord de paramètre de maille du Ge par rapport à celui de la couche de GeSn : plus la teneur en étain est importante, plus le désaccord sera grand. Le paramètre de maille de la couche de 50 nm de Ge est de $5,74 \text{ \AA}$, légèrement plus petit que celui de la couche de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ de $5,75 \text{ \AA}$. La couche de Ge est pseudomorphique sur le GeSn avec un écart de paramètre de maille de 0,1%. Malgré la forte contrainte dans la couche de Ge, cette couche est de très bonne qualité cristalline (vérifiée par microscopie électronique en transmission à balayage ou STEM pour *scanning transmission electronic microscopy* en anglais).

Des LEDs et des structures pour TLM ont été fabriquées pour caractériser électriquement la couche de Ge n+ et les contacts, suivant le protocole détaillé en 1.3.C. (Figure 0-2.a).

2.1.C. Caractéristiques électriques des couches de Ge dopés

2.1.C.1. Etude de l'empilement de référence N0c

Les caractérisations TLM réalisées sur la couche de Ge de type n sont présentées en Figure 0-2. Les caractéristiques des courbes I-V pour les différents espacements de plots sont tracées en Figure 0-2.b. Les résistances extraites pour chaque espacement, les caractéristiques de la couche et des contacts sont présentées en Figure 0-2.c. Les caractéristiques I-V montrent un comportement légèrement redresseur du contact sur la couche semi conductrice. La résistivité de la couche ρ_{SC} est mesurée à $0,2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Quant aux contacts, la résistance de contact est de 12Ω , la résistivité de contact $\rho_{contact}$ est de $0,4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et la longueur de transfert L_T de $33 \mu\text{m}$. En comparaison, les contacts développés sur Ge pour des applications CMOS présentent des résistivités de contact inférieures ou de l'ordre de $1 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ et des longueurs de transfert de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ [81].

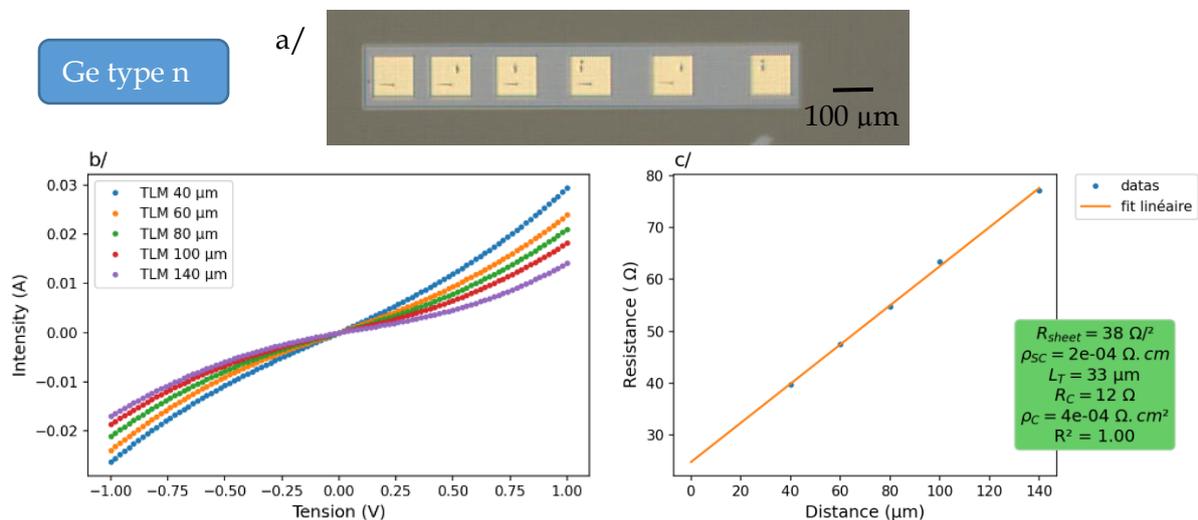


Figure 0-2 : TLM de la couche supérieure de Ge n+ (dopage visé à $3\cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$) de l'empilement de référence : a/ Image en microscopie optique des structures de tests TLM, b/ I(V) entre chaque plot métallique et b/ résistances extraites des I(V) entre chaque plot et extraction des caractéristiques électriques de la couche et du contact.

Suivant le même protocole, des TLM ont été réalisées sur la couche de Ge de type p (concentration de dopants bore actifs de $1\cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$). La couche supérieure de Ge, celle de GeSn et une partie de la couche dopée du substrat virtuel (Figure 0-2.a) ont été gravées afin de

former les contacts sur le Ge de type p. L'épaisseur de la couche dopée est de 550 nm après la gravure. Les mesures sont présentées en Figure 0-3. Les caractéristiques I-V montrent un contact parfaitement ohmique. La résistivité de la couche R_{SC} est extraite à $0,4 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ et peut être associée à une concentration de dopants de quelques $10^{19} \text{ at}/\text{cm}^3$ [82]. Quant aux contacts, la résistance de contact $R_{contact}$ est de 3Ω , la résistivité de contact $\rho_{contact}$ est de $0,1 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ et la longueur de transfert de $46 \mu\text{m}$.

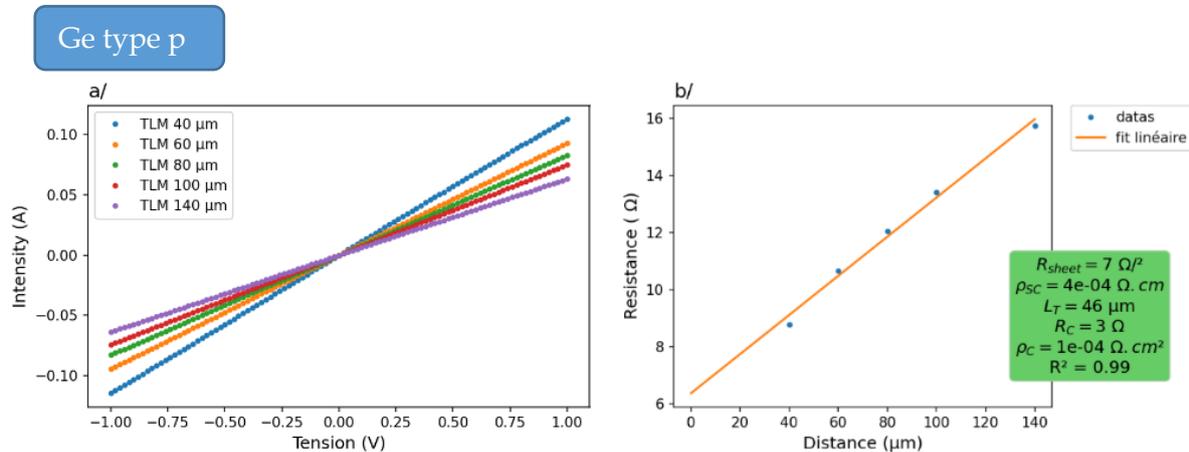


Figure 0-3 : TLM sur la couche Ge de type p de l'empilement de référence : a/ I(V) entre chaque plot métallique et b/ résistances extraites des I(V) entre chaque plot et extraction des caractéristiques électriques de la couche et du contact.

Le contact sur Ge p+ n'est pas affecté par la problématique de la barrière Schottky entre le contact et la couche dopée. La couche d'injection en Ge (p+) et ce type de contact ohmique seront utilisés comme anode sur tous les empilements étudiés dans cette thèse. L'intérêt est porté sur l'amélioration de l'injection électrique au niveau du contact n+.

2.1.C.2. Influence du niveau de dopage dans la couche de Ge n+

Afin de quantifier l'impact du changement du niveau de dopage dans la couche d'injection en Ge sur la structure N0c par rapport à la structure historique N0, des structures TLM ont été réalisées sur l'empilement N0 Ge(n+)/GeSn/Ge(p+), dont le niveau de dopage en phosphore dans la couche de Ge est de $1 \cdot 10^{19} \text{ at}/\text{cm}^3$. Les caractéristiques I(V) pour une série de contacts TLM sont présentées en Figure 0-4. L'allure des courbes montre un comportement redresseur du contact sur la couche de Ge n pour ce niveau de dopage. Une analyse quantitative de ces courbes est impossible, la résistance totale étant quasi constante (environ 100Ω) en fonction de la distance entre les plots.

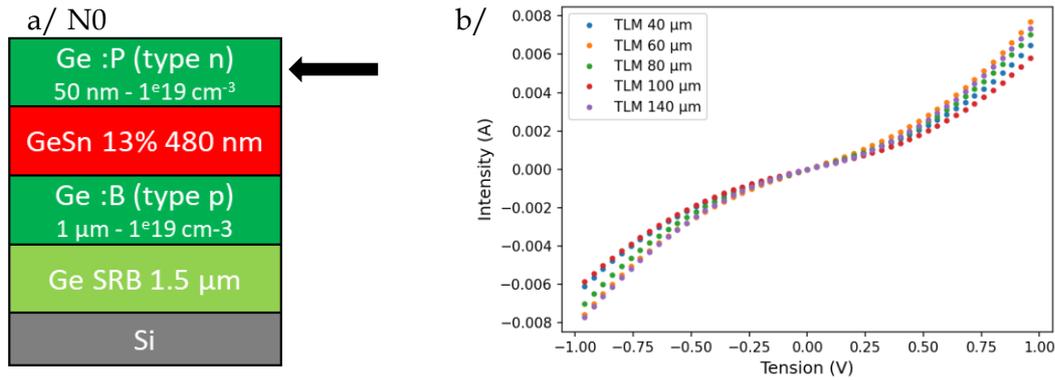


Figure 0-4 : a/ Structure N0, b/ TLM avec les différents plots métalliques sur la couche de Ge dopé n+ de 50 nm de N0 avec un niveau de dopage visé à $1 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$

Les mesures réalisées sur différents niveaux de dopage montrent que pour un dopage visé à $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, la concentration de dopants actifs n'est pas assez élevée pour permettre d'observer un contact de type ohmique. En effet, le niveau de Fermi est « pinné » au niveau des états de valence du Ge à l'interface Ge/métal de contact. La barrière de potentiel que doit franchir un trou est donc faible au niveau du contact mais s'avère beaucoup plus grande dans le cas d'un électron. Cela explique la propension naturelle des contacts sur Ge p à former de bons contacts ohmiques, et le caractère redresseur observé pour le cas Ge de type n. La diminution de la zone de charge d'espace formée à l'interface semiconducteur/métal via un fort dopage est alors la seule façon d'améliorer la résistance de contact ; cependant, cette stratégie se heurte aux difficultés d'incorporation du phosphore dans le Ge. Les résultats obtenus à des concentrations de phosphore (actifs) de $3 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$ sont de ce point de vue tout à fait honorables pour le domaine.

2.1.D. Performances des LEDs Ge(n+)/GeSn/Ge(p+)

Des LEDs ont ensuite été fabriquées suivant le même procédé que les structures TLM (Figure 0-5.a) Une image par microscopie électronique à balayage (MEB) est donnée en Figure 0-5.b et les caractéristiques d'une LED sont présentées en Figure 0-5.c et d. La caractéristique $I(V)$ à température ambiante de l'empilement p-i-n montre qu'une jonction est bien formée, avec une résistance dynamique à 1,0 V de $3,2 \Omega$. Le courant d'obscurité est de -22 mA à une polarisation de -1 V. L'analyse du courant d'obscurité sera abordée dans le Chapitre 4 : à forte polarisation inverse, il est attribué à un courant de recombinaison par effet tunnel bande à bande. La Figure 0-5.d montre le spectre associé à cette LED, acquis à température ambiante par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le spectre d'émission est centré autour de 2875 nm ; il présente une largeur spectrale de 71 meV à mi-hauteur, avec une émission radiative entre 2,1 μm et 3,5 μm . Un faible rayonnement thermique est observé au-delà de 3,5 μm , jusqu'à la coupure du photodétecteur InSb.

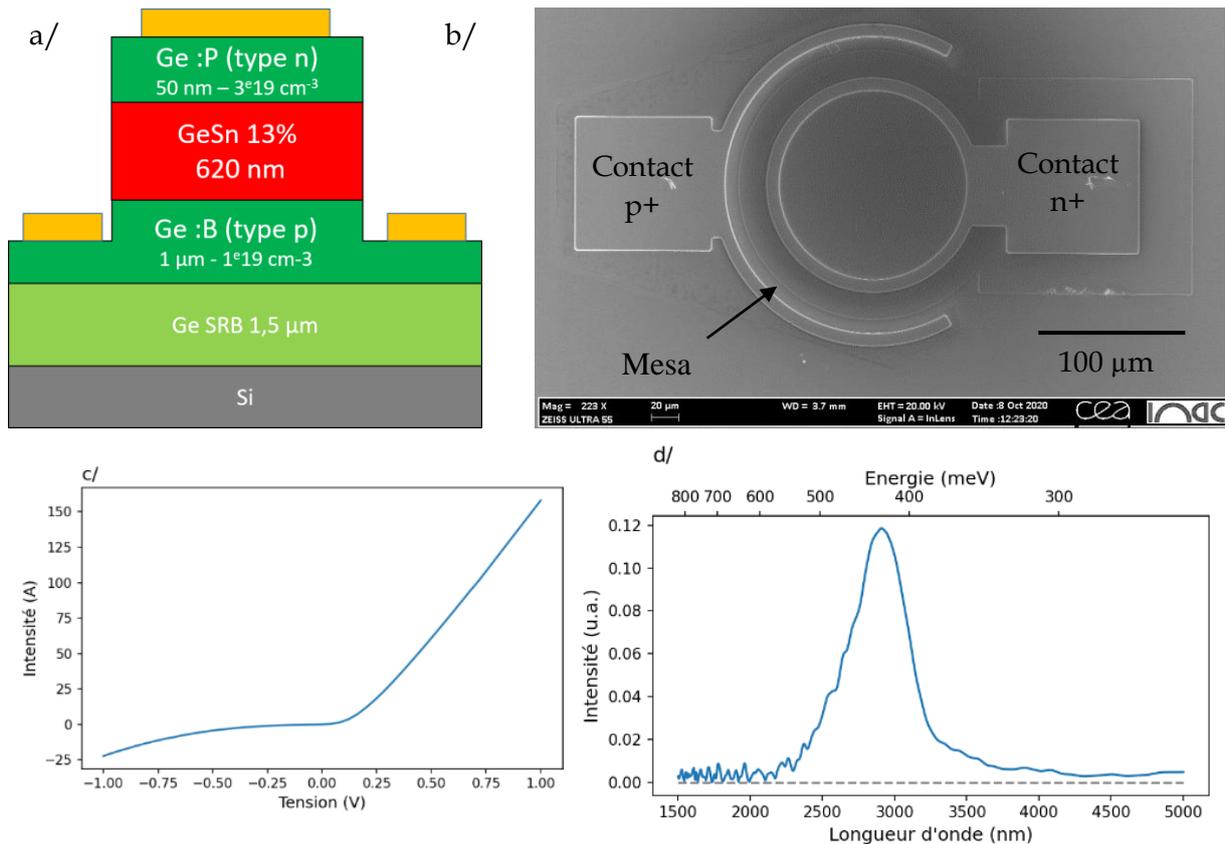


Figure 0-5 : LED de type Ge(n⁺)/GeSn/(Ge(p⁺)) sur la structure N0c : a/ Schéma en coupe, b/ Image MEB, c/ I(V) et d/ Spectre d'électroluminescence pour un courant de 200 mA (soit une densité de courant de 4,0 kA/cm²) pulsé à 970 Hz avec un temps de cycle de 50%. La ligne en pointillé désigne la ligne de base.

La calibration en puissance de la mesure par spectroscopie FTIR permet d'estimer la puissance optique de la LED collectée sur le détecteur InSb à 108 nW. La puissance optique des LEDs a également été mesurée sur plusieurs composants par la mesure du signal intégré sur la station prober (banc décrit en 1.3.F.1). Les mesures sur plusieurs dizaines de LEDs de même design montrent une tension moyenne mesurée du photodétecteur de $13,2 \pm 0,6$ mV.

Ainsi, au début de ces travaux de thèse, la couche d'injection de type n des LEDs à base de GeSn est composée de 50 nm de Ge avec une concentration de dopants de $1 \cdot 10^{19}$ at/cm³. Ce type de couche présente un caractère redresseur. L'augmentation de la concentration de phosphore d'un facteur 3 a permis d'obtenir un contact quasi-ohmique. Cependant, les possibilités d'améliorations avec ce type de ce matériau sont très limitées : l'épaisseur ne peut être augmentée et la baisse de la température d'épitaxie n'est pas possible à ce jour et justifient le développement et l'implémentation d'autres matériaux comme alternatives. Les empilements Ge(n⁺)/GeSn/Ge(p⁺) sont présentés ici comme une référence : les caractéristiques des couches et des LEDs de référence seront des points de comparaison pour les différentes alternatives proposées par la suite.

Partie A : Couches d'injection en poly-silicium dopé

Le poly-silicium est une alternative intéressante, d'un part pour ses propriétés optiques (transparence dans le MIR) et d'autre part pour la possibilité d'avoir une couche dopée épaisse afin de limiter les pertes optiques pour de futures architectures résonantes. Au sein du CEA-Leti, deux types de dépôt de silicium amorphe sont possibles à des températures inférieures à 350 °C. Pour chaque type de dépôt, un procédé de fabrication de poly-Si dopé avec un budget thermique de 350°C est d'abord recherché. Dans un second temps, ces couches sont intégrées sur des empilements p-i-n à base de Ge et de GeSn.

2.A1. Élaboration de couches dopées en poly-Si

2.A1.a. Dépôts de Si amorphe (a-Si)

2.A1.a.1. Dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) d'a-Si

Dans la salle blanche du CEA-Leti, le dépôt de silicium par PECVD est réalisé dans un équipement de type P5000D, développé par l'entreprise Applied Materials. La chimie du dépôt à 240°C est composée de SiH₄ et d'argon. Trois empilements ont été fabriqués sur des plaques de silicium de 200 mm de diamètre (Figure 0-6). Une couche de 400 nm de silicium amorphe a été déposée sur des substrats avec différents empilements :

1. Une couche de SiO₂ de 500 nm d'épaisseur sur un substrat de standard de Si (série SiPECVD_A)
2. Un substrat de standard de Si (série SiPECVD_B)
3. Une couche de 200 nm de Ge intrinsèque sur 1 µm de Ge dopé au bore avec une concentration de 10¹⁹ at.cm⁻³ sur une couche de 1,5 µm de Ge SRB intrinsèque sur un substrat de standard de Si (série SiPECVD_C)

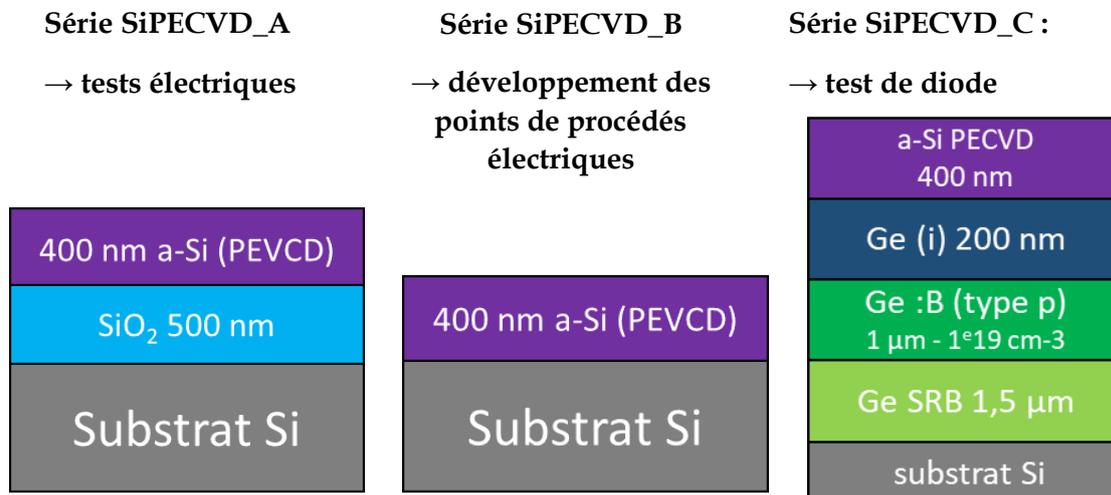


Figure 0-6 : Description des empilements dédiés au développement du poly-Si dopé au P à basse température à partir d'un dépôt PECVD

2.A1.a.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'a-Si

La seconde technique de dépôt de silicium amorphe possible sous la température critique est un dépôt physique en phase vapeur d'a-Si par pulvérisation Ar, effectué dans un équipement de type Endura® (Applied Materials). Suivant un protocole similaire à l'étude du Si déposé par PECVD, trois empilements ont été fabriqués sur des plaques de Si de 200 mm de

diamètre (représentés en Figure 0-7). Une couche de 400 nm de silicium amorphe a été déposée sur trois différents substrats :

1. Une couche de SiO₂ de 500 nm d'épaisseur sur un substrat de standard de Si (série SiPVD_A).
2. Un substrat de standard de Si (série SiPVD_B),
3. Une couche de 620 nm de GeSn intrinsèque sur une couche de Ge de 1,0 µm dopé au bore (avec une concentration de 10¹⁹ at.cm⁻³) sur un 2,5 µm de Ge intrinsèque sur Si (série SiPVD_C).

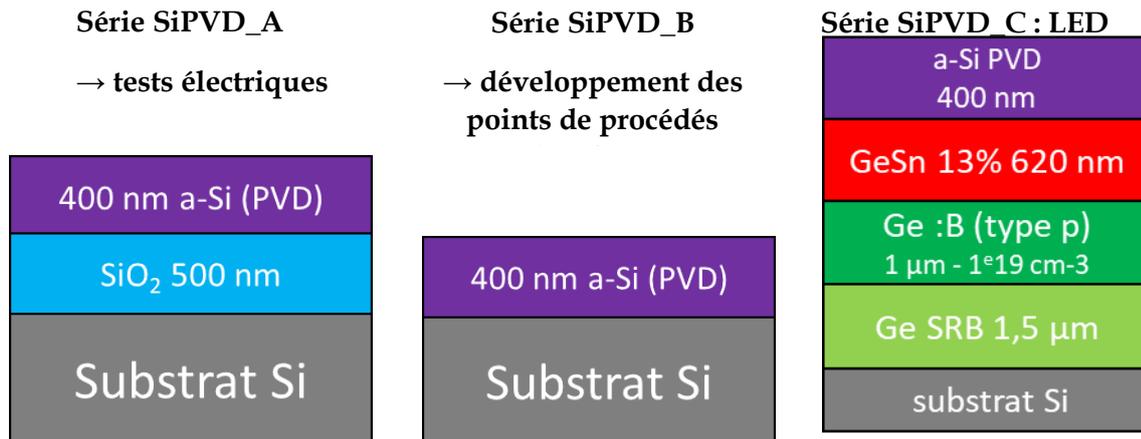


Figure 0-7 : Description des empilements dédiés au développement du poly-Silicium dopé au P à basse température à partir d'un dépôt PVD

Les séries SiPECVD_A et SiPVD_A permettent d'isoler la couche de silicium pour les caractérisations électriques à l'aide d'une couche épaisse de SiO₂. Les séries SiPECVD_B et SiPVD_B servent de support au développement des points de procédés sur un empilement thermiquement proche de l'application sur GeSn. Les points de procédés seront ensuite adaptés sur la structure de type p-i-(n+) des séries SiPECVD_C et SiPVD_C, pour une première démonstration de diodes. Pour ces séries, un bain à l'acide fluorhydrique dilué a été effectué afin de désoxyder la surface après les épitaxies des couches de Ge et de GeSn, ainsi qu'avant le dépôt.

2.A1.b. Implantation ionique

Le code de modélisation du transport cristallin des ions dans la matière (Crystal-TRIM) permet de simuler les profils d'incorporation des dopants dans une couche en fonction des paramètres régissant l'implantation : le type de dopant, l'énergie d'accélération des ions (en keV) et la dose d'ions à incorporer (en at/cm²) [83]. Pour le dopage de type n du silicium, un élément largement utilisé est le phosphore, avec une concentration moyenne visée de l'ordre de 10²⁰ at/cm³. Les paramètres d'implantation ionique ont été choisis de façon à implanter du phosphore en profondeur dans la couche de silicium amorphe sans endommager la couche sous-jacente. Les profils d'implantation dans 400 nm de silicium amorphe ainsi que les paramètres choisis sont recensés dans la Figure 0-8.

Empilement	a-Si 400 nm / SiO ₂
Dose (at/cm ²)	2 x 3e15
Energie (keV) - étape 1	80
Energie (keV) - étape 2	150

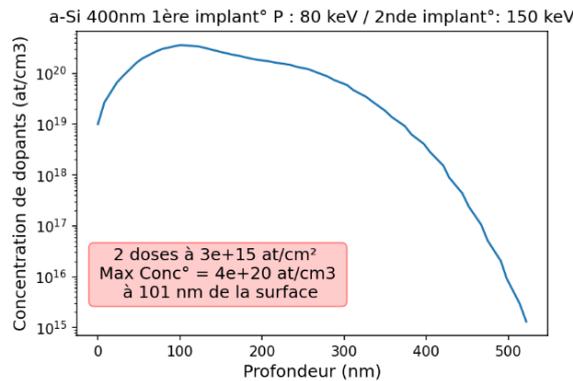


Figure 0-8 : Paramètres d'implantation choisis d'après les simulations CTRIM

Dans le cas d'un silicium monocristallin, une concentration d'impuretés électriquement actives de 10^{20} at/cm³ correspond à une résistivité de 0,8 mΩ.cm [79]. Pour des niveaux de dopage élevés (supérieurs à 10^{19} at/cm²), la résistivité du poly-silicium tend vers celle du silicium monocristallin, quelle que soit la taille des grains [84]. Une activation de l'intégralité des dopants dans le silicium polycristallin permettrait ainsi d'obtenir tout au mieux une résistivité de l'ordre de 1 mΩ.cm. Cette valeur de résistivité est légèrement plus élevée que celle de la couche d'injection en Ge développée pour les hétérostructures à base de Ge/GeSn. La dose d'implantation standard maximale dans la salle blanche du CEA-LETI est de $3 \cdot 10^{15}$ at/cm², la résistivité des couches formée sera dans le meilleur des cas de l'ordre du mΩ.cm. Il est possible d'augmenter la dose d'implantation (configuration non standard) mais pour ces premiers essais de développement de procédés à basse température, nous avons fait le choix de rester dans les conditions d'implantation standard.

2.A1.c. Cristallisation et activation des dopants par recuit UV-NLA

Comme cela a été détaillé dans le premier chapitre, un recuit standard de type RTA n'est pas compatible avec les contraintes thermiques des alliages de GeSn (1.3.B.2.c). Je m'intéresse alors au recuit laser nanoseconde, avec un longueur d'onde de 308 nm, ce qui permet une absorption de l'énergie en extrême surface et ainsi localiser le traitement thermique en surface de l'empilement (1.3.B.2.c). Le CEA-Leti dispose d'un équipement développé par SCREEN-LASSE permettant de réaliser ce type de recuit. Un logiciel de simulations adapté à ce type de recuit a également été développé par SCREEN-LASSE [85], [86]. Le logiciel LIAB est basé sur une méthode d'éléments finis de type Lagrangien, avec un maillage défini par l'utilisateur. Les calculs sont effectués en couplant une solution harmonique temporelle des équations de Maxwell pour la source de chaleur, avec les équations de diffusion de la chaleur. Les paramètres du matériau irradié évoluent avec la température, ce qui modifie l'absorption de la lumière. De multiples boucles sont alors réalisées, permettant ainsi de simuler, entre autres, l'évolution temporelle de la température. L'analyse de ce type de simulations permet d'identifier les gammes de densité d'énergie appropriées au recuit du silicium amorphe.

2.A1.c.1. Simulations de l'évolution de la température dans le matériau en fonction de la densité d'énergie du laser

La conductivité thermique et la température de fusion de différents matériaux sont listées dans le Tableau 0-1. La conductivité thermique a été estimée à 12 W/m/K pour un polyGe_{0,955}Sn_{0,045} avec une taille moyenne de grains de 113 nm [87]. La température de ségrégation d'un alliage de GeSn dépend de la composition et de l'état de contrainte de l'alliage. La fusion ne peut être atteinte sans démixtion de l'étain. Cependant, les variations de température engendrées par une impulsion laser sont hors équilibre thermodynamique, et une fusion peut être atteinte sans ségrégation de l'alliage. L'alliage de GeSn n'a pas pu être intégré dans le logiciel de simulation car la plupart des paramètres nécessaires sont à ce jour inconnus, particulièrement leur évolution en température. Lors de l'interprétation des résultats de simulations, le GeSn a donc été approximé au Ge, et est considéré comme fondu lorsque la température dépasse 350°C.

	Conductivité thermique (W/m/K)	Température de fusion (°C)
a-Si		1150 ^a
SiO ₂	1,4 ^b	1713 ^b
Si	157 ^c	1410 ^{a,c} [88]
Ge	60 ^d	937 ^e
GeSn	12 ^f	--

Tableau 0-1 : Valeurs utilisées de conductivité thermique (à température ambiante) et température de fusion pour les simulations avec le logiciel LIAB. La valeur donnée pour le GeSn est donnée à titre indicative, elle a été mesurée sur poly-Ge_{0,96}Sn_{0,04} Références : ^a [89], ^b [86], ^c [88], ^d [90], ^e [91], ^f [87].

Les simulations sur l'empilement de 400 nm de silicium amorphe sur 500 nm de SiO₂ identifient un seuil de fusion dès 0,4 J/cm² et une fusion totale dès 400 nm de la couche entre 1,2 et 1,3 J/cm² (Figure 0-9.a et b). Dans un empilement de 400 nm de silicium amorphe sur deux microns de Ge, le silicium amorphe fond dès 0,6 J/cm² et la fusion totale est identifiée pour une densité d'énergie de 1,1 J/cm² (Figure 0-9.c et d). L'oxyde de Si a un coefficient de conductivité thermique faible, il agit comme une barrière thermique pour le recuit de la couche d'a-Si. A partir de 1,4 J/cm², la durée de la fusion totale dépasse 1 ms (Figure 0-9.a) à cause du SiO₂ et des températures atteintes bien supérieures à la température de fusion. Cette différence de conductivité thermique entre les substrats engendre un gradient thermique plus faible dans un empilement a-Si sur SiO₂ (0,3°C/nm, Figure 0-10.a) que sur un empilement avec Si, Ge ou GeSn (0,5 °C/nm pour du a-Si sur Ge, Figure 0-10.b) et explique les différences de seuils de fusion partielle et de fusion totale de la couche de a-Si entre les empilements.

Les simulations illustrent bien l'impact très localisé de l'échauffement avec un recuit laser nanoseconde UV. Dans le cas d'un empilement a-Si/Ge recuit à 1,1 J/cm², la température en surface atteint 1400°C alors que la surface de la couche de Ge ne dépasse pas les 480°C pendant le recuit. Il est important de noter que ces simulations se basent sur les propriétés optiques et thermiques de silicium LPCVD (technique de dépôt la plus courante du silicium dans l'industrie), avec une teneur en hydrogène et en argon nulle. Dans les parties suivantes, nous verrons que la stabilité et le comportement du silicium amorphe dépend fortement du type de dépôt et de la quantité d'argon et d'hydrogène incorporé. Dans un premier temps, je m'intéresse au Si déposé par PECVD puis au Si amorphe obtenu par PVD. Ces deux siliciums seront implémentés dans des structures LEDs et caractérisés électriquement.

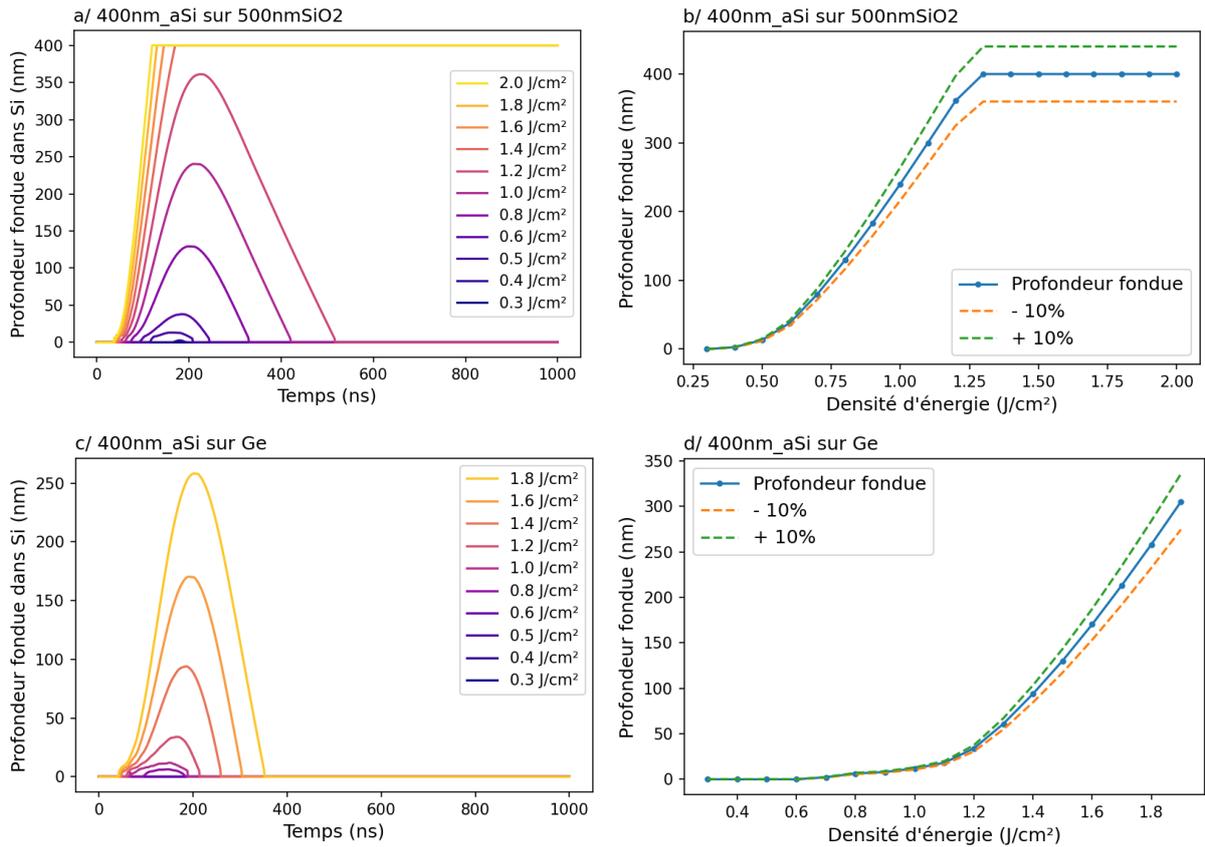


Figure 0-9 : Simulations de la profondeur fondue de silicium pour un recuit UV_NLA sur un empilement de 400 nm de a-Si sur 500 nm de SiO₂ (a/ et b/) et sur un empilement de 400 nm de a-Si sur 2µm de Ge (c/ et d/) en fonction du temps (a/ et c/) et de la densité d'énergie (b/ et d/) pour des densités d'énergie de 0,10 à 2,00 J/cm².

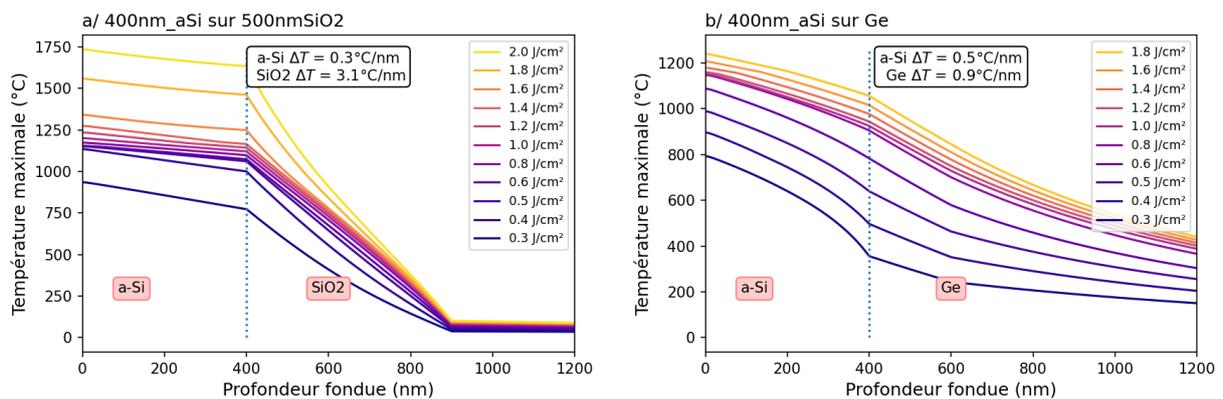


Figure 0-10 : Simulations du maximum de température atteint lors d'un recuit UV-NLA dans un empilement de a/ 400 nm de a-Si sur 500 nm de SiO₂ et b/ 400 nm de a-Si sur 2 µm de Ge en fonction de la profondeur pour des densités d'énergie allant de 0,1 à 2,0 J/cm².

2.A1.c.2. Fusion et solidification par recuit laser

Deux phénomènes de fusion sont observés lorsqu'un matériau amorphe est recuit par laser. Ces deux phénomènes sont suivis par réflectométrie à résolution temporelle durant l'impulsion laser (TRR, cf. 2.A1.c.2) Plusieurs exemples de signaux TRR sont donnés en Figure 0-11.a. Au-delà, d'un premier seuil de densité d'énergie, un court pic est observé sur le signal

de TRR au début de l'impulsion laser et correspond à un phénomène connu sous le nom de "cristallisation explosive" (C.E.) [89], [92]–[94]. Après un second seuil de densité d'énergie (cas de figure présenté en Figure 0-11.a), ce pic de cristallisation explosive (entre 70 et 98 ns) est suivi d'une seconde fusion de la couche.

La cristallisation explosive est une transformation initiée dès que des parties de la phase amorphe fondent près de la surface ; une fine couche liquide se forme dans un état de non-équilibre, la température de fusion de la phase amorphe étant inférieure à celle de la phase cristalline. La phase liquide solidifie, libérant alors la chaleur latente (changement de phase liquide/solide) ce qui permet la propagation à grande vitesse au matériau amorphe environnant d'un phénomène de fusion/cristallisation auto-entretenue. Une étude approfondie de la cristallisation explosive est toujours en cours [94].

Ainsi, à 98 ns, la totalité de la couche amorphe devrait être solidifiée. La variation de réflectivité qui s'ensuit (deuxième pic TRR entre 98 et 240 ns, voir Figure 0-11.a) est attribuée à une deuxième fusion/solidification de la couche. Au fur et à mesure que la densité d'énergie augmente, le silicium est fondu plus profondément, ce qui entraîne un temps de seconde fusion plus long.

Lorsqu'un balayage en densité d'énergie est effectué sur une plaque (une densité d'énergie par échantillon, cf. Figure 1-8), toutes les acquisitions peuvent être rassemblées sur la carte de couleurs présentée en Figure 0-11.b. Chaque ligne horizontale correspond au signal TRR enregistré pendant l'exposition au laser UV-NLA à l'énergie correspondante sur l'axe vertical. Ces cartographies permettent de mettre en évidence la queue de la cristallisation explosive (indiquée par une flèche noire sur le graphique) et la seconde fusion du matériau (flèche grise).

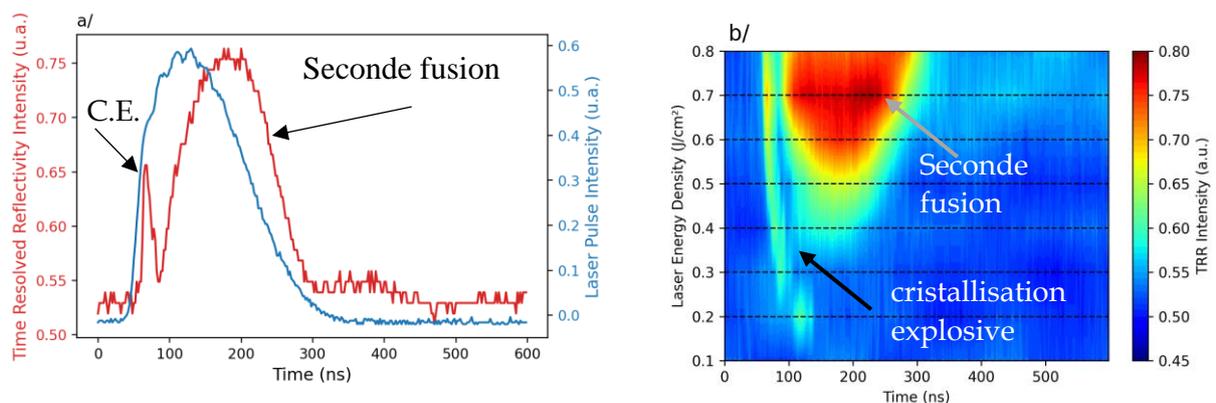


Figure 0-11 : a/ signal TRR à une densité d'énergie donnée de 0,6 J/cm² et b/ exemple de cartographie TRR

2.A2. Développement d'un poly-Si dopé n obtenu par PECVD

Dans cette étude, j'évalue la possibilité d'utiliser le recuit laser nanoseconde UV pour cristalliser et activer les dopants introduits par implantation ionique dans des couches d'a-Si déposé par PECVD. Je m'intéresse aux éléments incorporés durant le dépôt, à leur dégazage, puis à la cristallisation et à l'activation des dopants dans ce type de silicium amorphe implanté.

2.A2.a. Identification du seuil d'endommagement de la couche

En premier lieu, le comportement de la couche de Si exposé à une seule impulsion laser est examiné. Pour cela, un balayage en densité d'énergie entre 0,10 et 0,40 J/cm² a été réalisé sur un échantillon de test composé de l'empilement suivant : 500 nm de silicium amorphe déposé sur 1 μm de SiO₂. Les caractérisations TRR et MEB ont permis de caractériser les différentes conditions de recuit. Pour des densités d'énergie inférieures à 0,30 J/cm², le suivi de la réflectivité par TRR (Figure 0-12.a) montre une faible fluctuation du signal réfléchi durant l'impulsion laser. Ce changement des propriétés optiques du matériau est significatif d'un échauffement du matériau sans changement d'état. A partir de 0,24 J/cm², les mesures TRR montrent une variation sur quelques nanosecondes de la réflectivité au début de l'impulsion laser, associée à la cristallisation explosive du silicium amorphe (phénomène expliqué en 2.A1.c.2). L'intensité du signal réfléchi est plus faible après l'impulsion laser. Au-delà de 0,26 J/cm², elle atteint des valeurs très faibles. Ces signes peuvent être associés à un endommagement de la couche, qui est confirmée par une observation MEB de la zone recuite (Figure 0-12.b). A cause de l'inhomogénéité de la couche sur la plaque 200 mm, une incertitude de 0,02 J/cm² est associée au seuil d'endommagement, qui survient donc à 0,24 ± 0,02 J/cm².

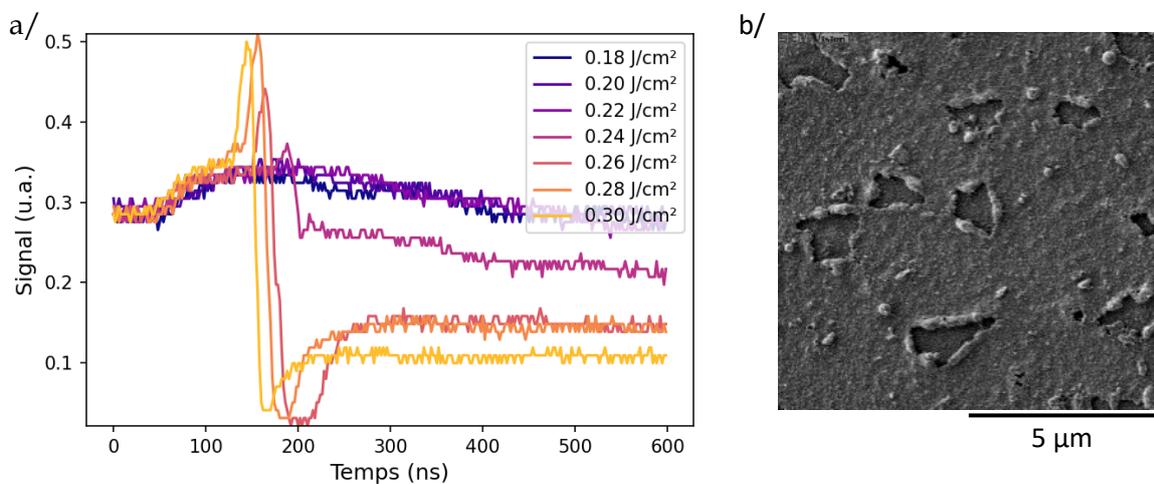


Figure 0-12 : a/ Profils de réflectométrie résolue dans le temps (TRR) pour des impulsions laser comprises entre 0,18 et 0,3 J/cm², b/ Observations MEB d'une couche de 500 nm d'a-Si sur SiO₂ recuite à 0,30 J/cm²

Le recuit laser est un procédé ultra-rapide et les densités d'énergie nécessaires pour activer les dopants échauffent localement le matériau à des températures élevées. Ces variations ultra-rapides de grande amplitude de température peuvent provoquer une effusion brutale des éléments incorporés pendant le dépôt (hydrogène, argon). Ces premiers essais montrent qu'une forte teneur en hydrogène est incorporée dans la couche et que celle-ci entraîne un endommagement de la couche à basse température, avant que la fusion soit atteinte. Il apparaît donc nécessaire d'effectuer un prétraitement thermique dit de « dégazage » ou de guérison avant l'irradiation laser, permettant de fondre la couche [58], [95], [96] et d'activer les dopants.

Le terme de déhydrogénation désigne plus particulièrement le dégazage de l'hydrogène. Des essais de recuit laser avec plusieurs impulsions successives à faibles densités d'énergie peuvent permettre de mettre en place un dégazage progressif de l'hydrogène et la cristallisation d'un silicium dopé.

2.A2.b. Guérison du silicium amorphe

Différentes recettes de guérison ont été envisagées et peuvent être catégorisées en trois classes. Pour les deux premières classes, les recettes sont composées d'une première partie dédiée à la guérison du cristal et d'une seconde partie constituée d'une impulsion laser à plus haute densité d'énergie pour l'activation des dopants. La première classe propose un processus de guérison avec une densité d'énergie constante, tandis que la seconde propose une augmentation progressive de la densité d'énergie. La troisième classe propose une continuité en densité d'énergie entre la guérison et l'activation des dopants avec une seule séquence. Les trois schémas de recettes sont résumés dans le Tableau 0-2.

	1 ^{ère} étape	2 ^{nde} étape
1.	Guérison à densité d'énergie (D.E.) constante <ul style="list-style-type: none"> - Répétée plusieurs fois - Inférieure à la D.E. d'endommagement 	Activation des dopants avec une impulsion à plus haute D.E.
2.	Guérison avec une montée progressive de la D.E. <ul style="list-style-type: none"> - Chaque palier est répété une fois ou plusieurs fois - La D.E. de départ est inférieure à l'énergie d'endommagement 	Activation des dopants avec une impulsion à plus haute D.E.
3.	Guérison et activation de dopants avec une montée progressive de la D.E. <ul style="list-style-type: none"> - Chaque palier est répété une fois ou plusieurs fois - La D.E. de départ est inférieure à la D.E. d'endommagement - La D.E. finale est assez haute pour permettre l'activation des dopants 	

Tableau 0-2 : Récapitulatif des trois classes de recettes de guérison développés pour le Si PECVD

2.A2.b.1. Guérison à énergie constante

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet de l'étape de guérison de la 1^{ère} classe de recettes. 12 recettes ont été créées, chacune avec une énergie de recuit et un même nombre de répétition par palier. Six densités d'énergie sous le seuil d'endommagement de la couche ont été sélectionnées entre 0,08 et 0,22 J/cm² et deux niveaux de répétition : 10 et 100. Des échantillons de la série SiPECVD_A ont été exposés à ces différentes recettes puis inspectés par MEB et mesure 4 pointes. La TRR a également été enregistrée pour chaque recuit.

L'analyse des profils TRR révèle que pour tous les échantillons recuits, aucun changement de phase n'est observé (pas de fusions de la couche). La faible variation du signal TRR réfléchi, représentée en Figure 0-13.a pour l'échantillon exposé à 10 impulsions de 0,18 J/cm², est attribuée à l'échauffement de la couche. L'observation visuelle de l'état de la surface (Figure 0-13.b) montre que plus la densité d'énergie de guérison augmente, plus le recuit se distingue du silicium implanté d'apparence miroir avec une teinte grise. Le silicium recuit se différencie en prenant une teinte rose de plus en plus prononcée avec une densité d'énergie croissante. Ce changement de teinte est un marqueur d'une transformation de plus en plus importante dans le matériau. Les images MEB montrent que le silicium exposé à des densités d'énergie inférieures à 0,22 J/cm² présentent une morphologie granuleuse avec des motifs de 40 à 90 nm

de diamètre, comparable au silicium amorphe implanté (dont les images sont présentées en Figure 0-14.a). Au niveau microscopique, aucun changement d'état n'est observé en surface.

La résistivité du silicium amorphe implanté n'a pas pu être mesurée mais est estimée à quelques $10^{10} \Omega/\square$. Les mesures 4 pointes réalisées sur les couches recuites montrent que la résistance de couche diminue plus l'énergie du recuit se rapproche du seuil d'endommagement (Figure 0-13.c). Elle est de $2,53 \cdot 10^{10} \Omega/\square$ pour dix recuits à $0,08 \text{ J}/\text{cm}^2$ et décroît de manière exponentielle jusqu'à $4,21 \cdot 10^8 \Omega/\square$ pour dix recuits à $0,20 \text{ J}/\text{cm}^2$. La décroissance est plus forte pour la série avec 100 répétitions de l'impulsion laser, où l'échantillon recuit 100 fois à $0,20 \text{ J}/\text{cm}^2$ présentent une résistance de couche de $1,6 \cdot 10^8 \Omega/\square$. Les recuits laser en phase solide améliorent la conductivité du silicium amorphe, mais les différentes couches restent très résistives.

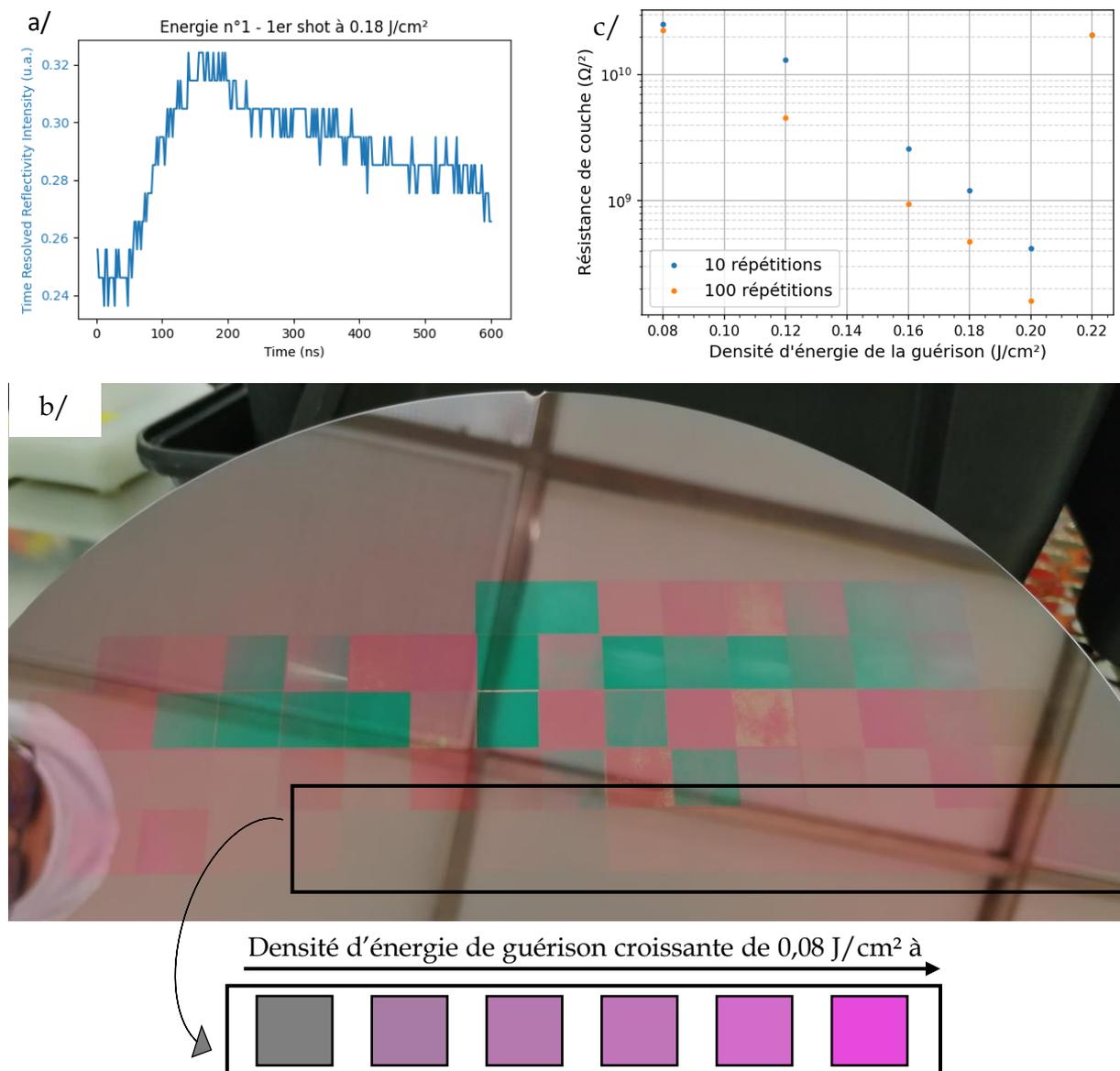


Figure 0-13 : a/ Signal TRR de la première impulsion laser sur l'échantillon recuit 10 fois à $0,18 \text{ J}/\text{cm}^2$ (sous le seuil d'endommagement et de C.E.). b/ Résistance de couche en fonction de la densité d'énergie des 12 échantillons traités à densité d'énergie constante. c/ Image d'une plaque avec différents traitements laser. La série à guérison à densité d'énergie de guérison croissante est regroupée dans le

rectangle noire. Une représentation schématique du changement de couleur de l'échantillon est également donnée en fonction de la densité d'énergie des recuits.

Cas particulier à 0,22 J/cm²

Le profil TRR de l'échantillon exposé à dix impulsions de 0,22 J/cm² (Figure 0-14.a) montre que le silicium amorphe cristallise de manière explosive dès la première impulsion. Pendant les impulsions suivantes, aucun changement de phase n'est observé. La résistance de couche est du même ordre de grandeur qu'avant le recuit, avec une valeur d'environ 10¹⁰ Ω/□. D'après les images MEB présentées en Figure 0-14.c et d, ce silicium cristallisé explosivement présente une morphologie de surface très proche de celle du silicium amorphe, avec des motifs de rugosité similaires. Les observations MEB par électrons rétrodiffusés (BSE pour *back-scattered electrons* en anglais) mettent en évidence la présence de cavités au centre de chaque grain (Figure 0-14.c). La taille des cavités est de l'ordre de quelques nanomètres et augmente avec la taille des grains (flèches noires). Ces cavités ne sont pas visibles avec les électrons secondaires (SE pour *secondary electrons* en anglais), plus sensible à la topologie de la surface (Figure 0-14.d). Ces cavités sont attribuées à des bulles d'hydrogène générées pendant la cristallisation explosive et piégées dans les grains, la cristallisation explosive étant ultra-rapide et ne durant que quelques nanosecondes (cf. 2.A1.c.2). La résistance de la couche, d'une valeur proche de la référence, montre que la cristallisation explosive du silicium amorphe lors du premier recuit n'améliore pas la conductivité du matériau, les dopants ne sont donc pas activés. Il est également intéressant de remarquer que les recuits suivants (après la cristallisation explosive) n'engendrent pas de diminution de la résistivité et ne permettent donc pas de guérir le cristal. Les agglomérats d'hydrogène restent bloqués dans les grains cristallisés explosivement plus stables.

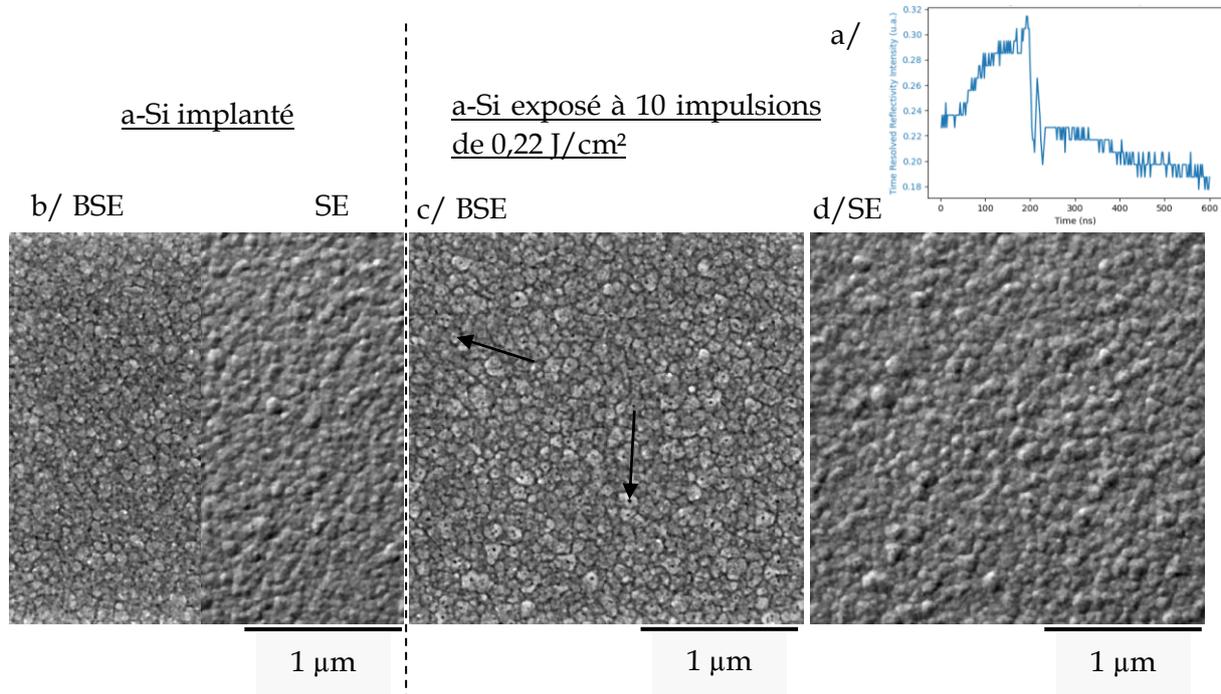


Figure 0-14 : a/ Signal TRR de la première impulsion laser sur l'échantillon recuit 10 fois à 0,22 J/cm². b/ Images MEB en mode SE et BSE de la référence de silicium amorphe implanté. c/ Image en mode BSE et d/ Image en mode SE du silicium guéri avec une densité d'énergie constante de 0,22 J/cm² répétée dix fois. Les flèches noires en c/ indiquent deux cavités au milieu de deux grains.

Les recuits en phase solide (i) à densité d'énergie constante, (ii) sous le seuil d'endommagement de la couche et (iii) sous le seuil de cristallisation explosive initient une guérison du cristal et permettent de **diminuer la résistance de couche de deux ordres de grandeur. Nous allons désormais évaluer la stabilité de ces siliciums recuits par rapport au Si amorphe implanté.** Ces différents essais de guérisons sont suivis d'un recuit dit « d'activation » à une densité d'énergie au-dessus du seuil d'endommagement. Un silicium est dit « guéri » si la fusion peut être atteinte sans impliquer un endommagement de la couche. La cristallisation peut alors survenir sans ces défauts et le dopage peut être activé.

2.A2.b.2. Recuits d'activation après une guérison à densité d'énergie constante

Pour l'impulsion laser dédiée à l'activation des dopants, différentes densités d'énergie comprises entre 0,24 et 0,28 J/cm² ont été testées sur les différents échantillons recuit à densité d'énergie constante de la série SiPECVD_A (Figure 0-6). Les profils TRR et des observations MEB ont été étudiés pour identifier un potentiel changement de phase.

A une densité d'énergie d'activation de 0,28 J/cm², les différents échantillons recuits en phase solide présentent une surface endommagée. En revanche, pour une énergie d'activation de 0,26 J/cm², seul le silicium traité avec une densité d'énergie de 0,20 J/cm² ne présente pas de signe d'endommagement. Le pic associé à la cristallisation explosive est observé sur le profil TRR. Ces observations confirment donc que plus la densité d'énergie de la guérison est faible, plus l'amélioration de la stabilité de la couche est faible. La guérison avec une énergie constante légèrement inférieure au seuil d'endommagement (soit 0,20 J/cm²) permet d'améliorer la qualité de la couche et d'atteindre la cristallisation explosive sans endommagement de la couche. Cependant, la stabilité thermique des couches recuites en phase solide n'est pas assez élevée pour atteindre la fusion de la couche à des densités d'énergie plus élevées.

Ces premiers essais montrent que les recuits en phase solide à densité d'énergie constante permettent une légère amélioration de la stabilité thermique mais insuffisante pour une guérison totale du cristal. Ce type de guérison est limité par le seuil d'endommagement de la couche. La diminution linéaire de la résistance de couche nous mène à imaginer un deuxième processus de guérison, avec une succession de recuits dont la densité d'énergie est progressivement augmentée.

2.A2.b.3. Recuits à densités d'énergie croissante

Une augmentation progressive de la densité d'énergie présente l'intérêt d'échauffer le matériau de plus en plus en profondeur, en commençant par la surface avec une faible densité d'énergie de 0,08 J/cm². L'augmentation progressive de la densité d'énergie présente également l'avantage de dégazer successivement les différents complexes formés pendant le dépôt. Plus un complexe est stable, plus la densité d'énergie requise pour le désorber est importante. Ce type de traitement a déjà été utilisé pour guérir le silicium [58], [60]. Les recuits classiques dans un four appliquent une méthode équivalente avec des températures croissantes. Les éléments qui effusent aux plus basses températures sont attribués aux atomes d'hydrogène non liés à la matrice de silicium. Les complexes les plus stables sont ceux de type SiH à cause des liaisons fortes formées entre les atomes de la matrice [97], [98]. L'argon, également utilisé comme précurseur dans ce type de dépôt, peut être présent en quantité non négligeable dans le silicium amorphe. La stabilité de cet atome (classé dans la colonne des gaz nobles) nécessite un recuit à des températures élevées pour provoquer son effusion.

Pour l'étude de recuits à densités d'énergie croissantes, deux variables ont été choisies :

- Le nombre de répétitions par palier de densité d'énergie (1, 10 ou 100),
- La densité d'énergie maximale de recuit, comprise entre 0,220 et 0,500 J/cm².

L'énergie minimale est fixée à 0,080 J/cm² (contrainte de l'équipement) et la différence entre deux paliers d'énergie est fixée à 0,020 J/cm² pour des densités d'énergie comprises entre 0,080 et 0,300 J/cm² puis à 0,025 J/cm² au-delà de 0,300 J/cm². Les différents essais sont présentés dans le Tableau 0-3.

Nb de répétitions par palier (→)	1		100
Densité d'énergie maximale de recuit(J/cm ²) (↓)	0,220	EDmax0,220x1	
			
	0,500		EDmax0,500x100

Tableau 0-3 : Schéma de construction des recettes à densités d'énergie croissante. L'exemple EDmax0,220x1 signifie que l'énergie maximale est de 0,220 J/cm² et est atteinte avec des paliers répétés 1 seule fois.

Pour ces essais, les profils TRR ont été extraits pour chaque impulsion. L'état de surface a été vérifié par MEB et microscopie optique. La résistivité a également été suivie par mesure 4 pointes.

La Figure 0-14 présente les images MEB des échantillons EDmax0,220x1, EDmax0,260x1 et EDmax0,260x10.

La guérison progressive jusqu'à 0,220 J/cm² sans répétition (EDmax0,220x1) peut être comparée à la recette de guérison constituée de 10 recuits à 0,220 J/cm². Deux améliorations sont à noter par rapport à la guérison avec une densité d'énergie constante : (i) la résistance de la couche est divisée par 43 et passe à 2,0*10⁴ Ω/□ et (ii) il n'y a pas de cavité au centre de chaque grain observé, comme observée précédemment (Figure 0-15.a, à comparer avec la Figure 0-14.b). La guérison EDmax0,220x1 montre cependant ses limites dès que l'énergie maximale atteint 0,260 J/cm². Comme l'illustre l'image MEB en Figure 0-15.b, la surface est texturée et très rugueuse. Visuellement, la couche est endommagée.

En augmentant à 10 le nombre de répétitions par palier de densité d'énergie, le phénomène de cristallisation explosive apparaît à la première impulsion laser de 0,260 J/cm² et n'engendre pas d'endommagement de la couche (Figure 0-15.c). La morphologie de surface est identique à la recette EDmax0,220x1. En augmentant progressivement l'énergie maximale de guérison avec 10 et 100 répétitions par palier, nous avons observé la fusion du silicium à respectivement 0,375 J/cm² et 0,420 J/cm². Cette valeur est proche de celle prévue par la simulation (entre 0,300 et 0,400 J/cm²). Les recuits à densité d'énergie croissante permettent donc de suffisamment déshydrogéner le silicium et d'atteindre la fusion du matériau.

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de la différence de densité d'énergie pour le seuil de fusion en fonction de la guérison. Les recuits en phase solide changent les propriétés du silicium, dont la réflectivité (cf. Figure 0-13.c). Si la réflectivité augmente, la densité d'énergie associée à la température nécessaire pour fondre le cristal est plus importante. Le second phénomène est associé à la déshydrogénation du silicium. La composition du silicium

amorphe joue sur sa température de fusion, des variations du taux d'hydrogène incorporé influent sur la température de fusion. Enfin, la morphologie de surface joue également sur les seuils de fusion. Lorsque la rugosité est importante, de petits volumes sont isolés de la couche et fondent à des températures légèrement inférieures à la température de fusion associée à un matériau de volume considéré comme infini.

a/ recette EDmax0,22Jx1

b/ recette EDmax0,26Jx1

c/ recette EDmax0,26Jx10

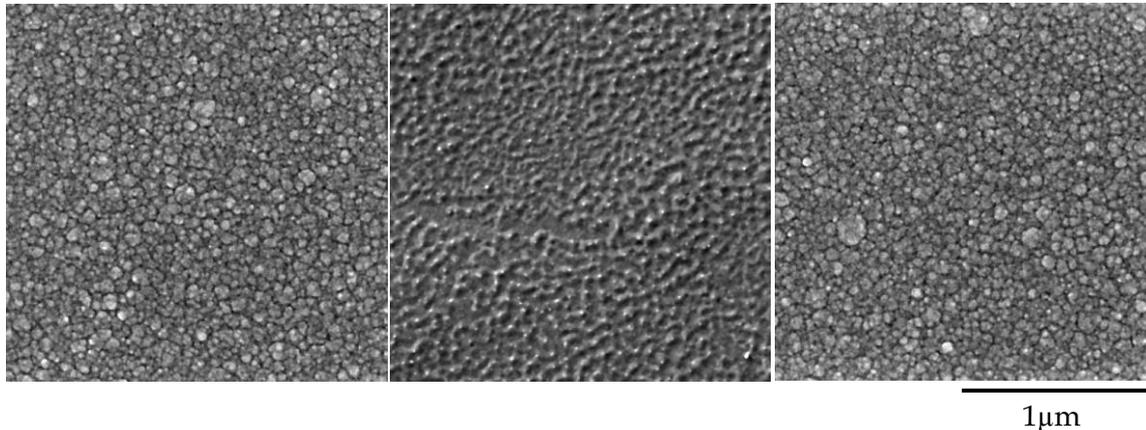


Figure 0-15 : Images MEB en mode BSE du silicium après différentes recettes de recuit avec des densités d'énergie croissante

Par la suite, nous nous focaliserons sur les recuits avec 10 répétitions par palier de densités d'énergie. La Figure 0-16 présente les images MEB en mode SE et BSE des recettes avec 10 répétitions par palier de densités d'énergie et des densités d'énergie maximales comprises entre 0,300 et 0,500 J/cm².

D'après les images MEB, le changement de morphologie est très marqué une fois que la fusion est observée : les grains sont de taille similaire à ceux formés après la cristallisation explosive mais les joints de grain sont moins distinguables en mode BSE (Figure 0-16). Des cavités de taille variable entre 10 et 100 nm se sont formées durant chaque impulsion impliquant une fusion de la couche. Leur taille augmente avec la valeur de la densité d'énergie. Ces cavités sont attribuées à la présence d'argon ou d'hydrogène résiduel (plus particulièrement à des complexes hydrogénés plus stables). L'argon est un élément plus stable, son exo diffusion nécessite des températures élevées qui peuvent être atteintes à ces densités d'énergie. Ces cavités apparaissent lorsque les bulles d'Ar se forment et évoluent vers la surface pendant le recuit.

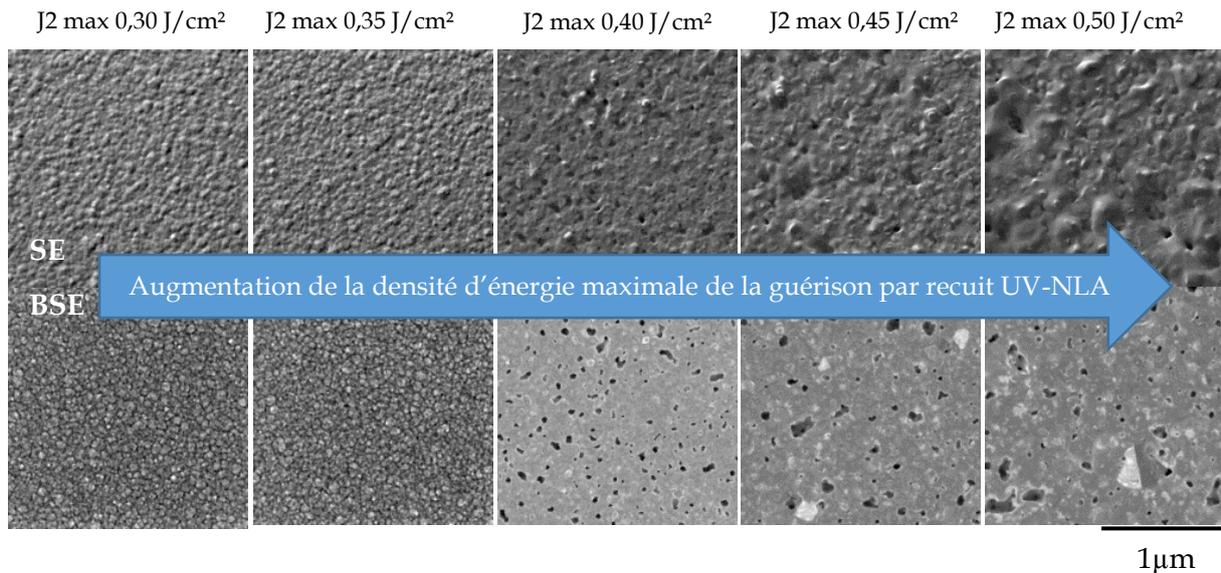


Figure 0-16 : Images MEB des différents recuits de guérison sur la série SiPECVD_A. Les recettes sont des successions d'impulsions dont l'énergie est croissante. La densité d'énergie finale et maximale est donnée au-dessus des images.

Afin de comprendre plus précisément le processus de dégazage en phase solide et l'origine des cavités dans le poly-Si fondu, des analyses par spectroscopie de masse de type ToF-SIMS (Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol) ont été réalisées pour différentes recettes de recuit et comparées à une référence de silicium implanté. Les profils sont présentés en Figure 0-17 pour les éléments oxygène (Figure 0-17.b), hydrogène (Figure 0-17.c), silicium (Figure 0-17.d) et germanium (Figure 0-17.e). L'intensité en nombre de coups de l'élément phosphore a pu être étalonnée et reliée à une concentration atomique (Figure 0-17.f) grâce à un étalon de Si monocristallin dopé au phosphore. Aucune trace d'argon n'a pu être détectée par ToF-SIMS. La limite de détection pour cet élément est de l'ordre de 10^{18} at/cm³. S'il y a eu une incorporation d'argon, celle-ci serait équivalente à un faible dopage et peut impliquer des modifications substantielles de la stabilité. Des analyses plus fines par SIMS permettraient d'approfondir ce point.

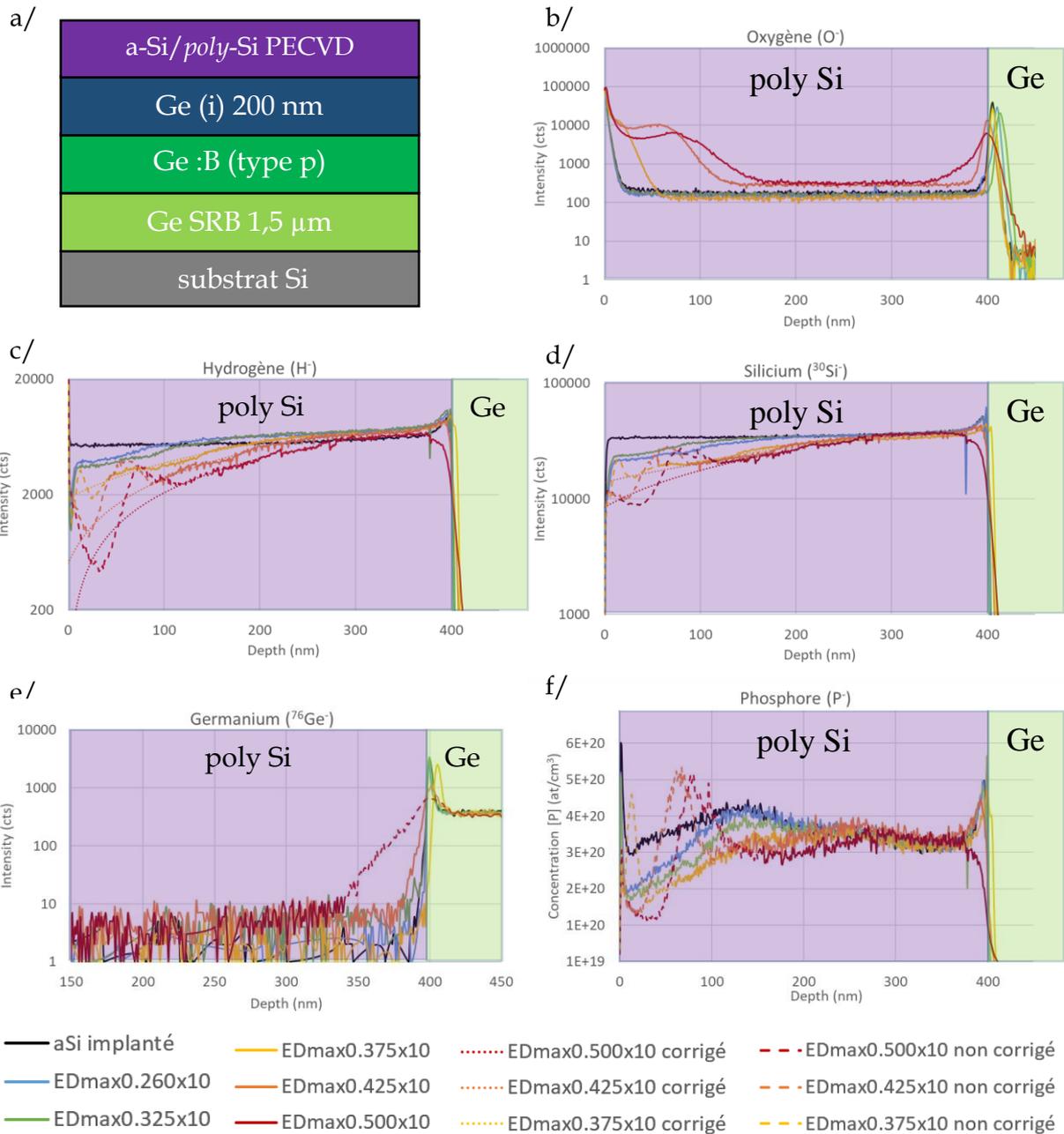


Figure 0-17 : Analyse ToF-SIMS d'échantillons traités avec différentes recettes de recuit UV_NLA sur la série SiPECVD_C (Si PECVD sur Ge). a/ Vue en coupe de l'empilement. Suivi des éléments b/ oxygène, c/ hydrogène, d/ silicium, e/ germanium et f/ phosphore. Les lignes en pointillés correspondent à une correction de l'effet de l'oxydation. Celles avec des tirets correspondent aux portions de profils affectées par l'oxydation mais non corrigées.

Le suivi de l'oxygène montre une variation de la quantité d'oxygène dans la couche selon les conditions de recuit laser. Une augmentation de l'oxygène apparaît après les recuits de la EDmax0,375x10 : plus l'énergie maximale est élevée, plus l'incorporation de l'oxygène est profonde ; jusqu'à 150 nm de profondeur pour la recette EDmax0,500x10. La fusion de la couche entraîne donc l'incorporation d'oxygène dans la couche cristallisée. Il ne s'agit pas d'une oxydation de la couche mais d'une incorporation de l'oxygène : Monflier *et al.* ont montré l'absence de formation de liaison de type O_x avec la matrice de silicium dans des couches traitées par UV-NLA [99]. Une augmentation du signal associée à l'oxygène est

également mesurée à l'interface silicium/germanium. Malgré le bain dans l'acide fluorhydrique dilué, l'enchaînement n'a pas été assez rapide pour empêcher l'oxydation de la surface de Ge avant le dépôt de silicium. Un élargissement du pic d'oxyde est à noter pour la recette EDmax0,500x10, montrant une diffusion en phase solide de l'oxygène pendant ce recuit. Le suivi de l'oxygène est donc important pour l'analyse des profils des autres éléments car une incorporation importante d'oxygène entraîne une augmentation des rendements d'ionisation de tous les éléments électronégatifs. L'analyse des profils des échantillons associés aux recettes EDmax0,375x10, EDmax0,425x10 et EDmax0,500x10 doit prendre en compte ce phénomène, particulièrement jusqu'à 60 nm, 125 nm et 160 nm de profondeur respectivement.

Les profils de l'hydrogène (Figure 0-17.c) montrent une incorporation homogène dans toute la couche. Il n'a pas été possible d'étalonner la concentration en hydrogène dans ces couches. Le facteur de sensibilité relatif (RSF) permet de faire le lien entre le nombre de coups associé à un ion de cet élément et détecté par l'analyseur de temps de vol, et la concentration d'un élément, tel que :

$$[X] = RSF \cdot \frac{Intensité_{\text{element}}}{Intensité_{\text{matrice}}} \quad (0-1)$$

Le RSF dépend fortement de la matrice sondée et d'autres éléments qui peuvent influencer le rendement d'ionisation des ions sondés. La quantification d'un élément nécessite de connaître précisément son RSF avec un ou plusieurs étalons composés d'une matrice équivalente. Dans une matrice silicium cristalline standard, le RSF de l'hydrogène est de l'ordre de $6,1 \cdot 10^{21}$ at/cm³. L'incertitude sur le RSF est d'autant plus importante parce que (i) la matrice n'est pas la même (Si standard versus Si amorphe) et (ii) le RSF d'un élément n'est pas le même si l'élément est un dopant ou s'il compose une matrice binaire. Autrement dit, le RSF d'un élément est associé à une gamme de concentration et à une matrice donnée. En appliquant ce RSF sur les mesures, il est possible d'obtenir un ordre de grandeur de la quantité d'hydrogène incorporé dans le dépôt, avec une grande incertitude. La concentration est ainsi estimée à 10^{22} at/cm³ soit environ 20% at. Cette valeur est en cohérence avec la basse température du dépôt (240°C) et la littérature, qui estime l'incorporation en hydrogène entre 10% et 25% [56]. L'étude des profils montre une diminution de l'hydrogène dans la couche en fonction des recuits : plus l'énergie est élevée, plus la diminution est profonde et importante en surface. Pour les trois recettes à hautes énergies (EDmax0,375x10, EDmax0,425x10 et EDmax0,500x10), la hausse du signal en proche surface est attribuée à un artefact de mesure dû à l'incorporation de l'oxygène de la couche. Les lignes en pointillés simulent une correction de cet effet en considérant une continuité linéaire de la courbe dans la zone plus riche en oxygène. Cet effet pris en compte (courbes en pointillés), la concentration en hydrogène diminue linéairement selon la profondeur. Pour la recette EDmax0,260x10, la diminution est observée jusqu'à 90 nm tandis que pour la recette EDmax0,500x10, elle est visible jusqu'à 270 nm. L'évolution de la profondeur de ce seuil est également proportionnelle à l'énergie maximale de la recette.

L'analyse des profils de silicium (dans les zones non enrichies en O pour les trois échantillons a-Si implanté, EDmax0,260x10 et EDmax0,325x10), montre également une diminution quasi-linéaire de l'intensité du signal de l'isotope ³⁰Si en fonction de la profondeur. Les courbes des 3 autres échantillons ont été corrigées avec la même considération faite pour l'hydrogène (continuité de la diminution linéaire dans les zones enrichies en O). Pour les recettes EDmax0,425x10 et EDmax0,500x10, la correction des profils met en évidence une forte

diminution du signal de ^{30}Si en proche surface décorrélée de l'incorporation en O de la couche. La diminution du signal de la matrice du matériau peut être attribuée à deux phénomènes : un changement de l'état cristallin ou un endommagement de la couche. Dans le cas du silicium, le rendement d'ionisation est plus élevé pour un arrangement amorphe que pour un état cristallisé [100]. Ce phénomène est observé en comparant le signal de la matrice de la référence et celui de l'étalon en silicium monocristallin. Les images MEB des échantillons recuits avec les recettes EDmax0,260x10 et EDmax0,325x10 ne montrent pas de signe d'endommagement de la couche alors que les trois autres recettes génèrent des cavités en surface du silicium. La diminution brutale du signal en surface, observée sur les échantillons recuits au-dessus du seuil de fusion, est associée à l'apparition de cavités en surface (observées au MEB, Figure 0-16) et est attribuée à un endommagement partiel de la couche. En revanche, la diminution progressive du signal en profondeur et en fonction de l'énergie est un marqueur de la transition d'un état amorphe à un état polycristallin du silicium. **La recette EDmax0,500x10 en Si montre ainsi une cristallisation de la couche amorphe jusqu'à 270 nm de profondeur.**

Le 4^{ème} élément suivi est le germanium. Les courbes des différents échantillons se superposent (toujours en tenant compte de l'incorporation d'oxygène dans certains échantillons) avec des valeurs sous le seuil de détection dans la majeure partie de la couche de silicium. L'augmentation du signal associé au Ge pour les recuits à des densités d'énergies supérieures à $0,425 \text{ J/cm}^2$ est un artefact de mesure dû à la diffusion en phase solide de l'O. Dans le cas d'un transfert sur GeSn et d'une fusion totale de la couche, la diffusion du Ge et du Sn peut former une couche ternaire composée de Si, Ge, Sn. Cet alliage est utilisé dans le Chapitre 4 pour améliorer le confinement des porteurs dans la couche active. Cette diffusion pourrait donc s'avérer bénéfique pour les jonctions p-i-n Si/GeSn.

Enfin, le dernier élément tracé lors de l'analyse ToF-SIMS est le phosphore, dont le signal a été converti en concentration atomique par la mesure d'un étalon dopé à hauteur de $1,0 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$. Le RSF associé à cet élément a ainsi été évalué à $2,4 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$. Le profil du phosphore dans la référence post-implantation montre qu'il a été incorporé quasi uniformément dans toute la couche de silicium, avec une moyenne de $3,2 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$. La quantité de phosphore mesurée ($1,3 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$) est surestimée par rapport aux doses d'implantation ($2 \cdot 3,0 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$). Son suivi pour les échantillons non enrichis en oxygène montre une diminution progressive du signal en surface. Le suivi est plus complexe dans les zones enrichies en O car aucune continuité ne peut être mise en évidence entre les deux types de zone. Celle plus riche de l'échantillon EDmax0,260x10 est assez fine (60 nm), et une diminution progressive du niveau de phosphore est observée jusqu'à 250 nm. L'hypothèse que la tendance s'observe également sur les deux autres échantillons enrichis en O est donc établie. Cette diminution apparaît à 80 nm de la surface pour EDmax0,260x10, avec une concentration en proche surface de $2,0 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$. Plus l'énergie maximale de la recette est élevée, plus la diminution est importante, avec un seuil de plus en plus profond (environ 270 nm pour une énergie maximale de $0,500 \text{ J/cm}^2$) et une concentration en proche surface plus faible ($1,9 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$ pour une énergie maximale de $0,325 \text{ J/cm}^2$). Cette baisse de la quantité peut être attribuée à une diminution réelle dans la couche ou à une évolution du rendement d'ionisation. Les variations des profils du phosphore suivant celle du silicium, l'hypothèse d'une diminution du rendement d'ionisation avec l'état cristal du silicium est retenue, celle d'une éventuelle évaporation des dopants est donc écartée.

Ainsi, les différentes analyses morphologiques montrent l'efficacité des recettes développées pour guérir le silicium amorphe. L'analyse ToF-SIMS révèle que l'hydrogène est le principal vecteur de l'endommagement de la couche. Une guérison du cristal peut donc être associée à une déshydrogénation de celui-ci. Les recuits en phase solide, avec une augmentation progressive de la densité d'énergie et une répétition des recuits à chaque densité d'énergie, permettent de déshydrogéner suffisamment le cristal de silicium amorphe pour atteindre la fusion de la couche. Cette déshydrogénation s'accompagne en revanche d'une incorporation d'oxyde en surface. La guérison du cristal n'est pas totale : l'énergie engagée pour fondre le silicium amorphe active l'exodiffusion de nouveaux éléments, qui se manifeste par la formation de cavités émergentes.

Le phosphore est uniformément incorporé lors de l'implantation avec une moyenne de $3,2 \cdot 10^{20}$ at/cm³ sur toute la couche. Les recuits à 0,500 J/cm² modifient la répartition du phosphore jusqu'à 270 nm de profondeur, mais aucun indice n'est donné par l'analyse morphologique afin d'avancer l'hypothèse d'une activation des dopants dans toute la couche. Les caractérisations électriques de ces couches apporteront plus de réponses sur cet aspect-là. **L'analyse morphologique montre un impact du recuit laser sur les premiers 270 nm.**

2.A2.c. Caractérisations électriques du *poly-Si* PECVD

Des mesures 4 pointes ont été réalisées sur les couches recuites avec ce schéma de guérison (série SiPECVD_C) et une énergie maximale comprise entre 0,300 et 0,500 J/cm², les mesures sont présentées en Figure 0-18.a. La résistance de la couche n'a pas pu être isolée à cause d'une résistance de couche trop élevée pour le jeu de pointes utilisé. Des structures TLM ont également été réalisées et caractérisées sur l'échantillon associé à la recette EDmax0,500x10. Les contacts ont été fabriqués suivant le même protocole des LEDs GeSn également décrits en 1.3.C. Le recuit RTA à 350°C n'a pas été effectué afin de ne pas biaiser l'impact du recuit laser sur la structure dopée. Les caractéristiques I(V) sont tracées sur la Figure 0-18.b et celle R(d) en Figure 0-18.c.

La résistance de couche diminue de manière quasi-exponentielle lorsque l'énergie maximale des recuits augmente : pour une énergie maximale de 0,300 J/cm², la résistance de couche est de 8985 Ω/\square ; pour la recette EDmax0,500x10, elle est de 163 Ω/\square . Les TLM donnent une valeur de résistance de couche proche à 106 Ω/\square . Le contact présente un comportement ohmique, avec une résistance du contact évaluée à 22 Ω et une résistivité de contact de 0,5 m Ω .cm². Ces valeurs sont légèrement supérieures, mais du même ordre de grandeur, à celles obtenues sur Ge dopé n.

La diminution progressive de la résistance de couche peut être attribuée à deux facteurs : la guérison du cristal (2.A2.b.1), et l'activation progressive des dopants. En considérant une profondeur fondue est de 270 nm, la résistivité associée est de 2,9 m Ω .cm. Ces valeurs sont proches de celle du silicium monocristallin dopé avec une concentration de dopants actifs de 10^{20} at/cm³. Les valeurs obtenues pour des recuits à énergie maximale supérieure à 0,400 J/cm² indiquent une activation progressive des dopants.

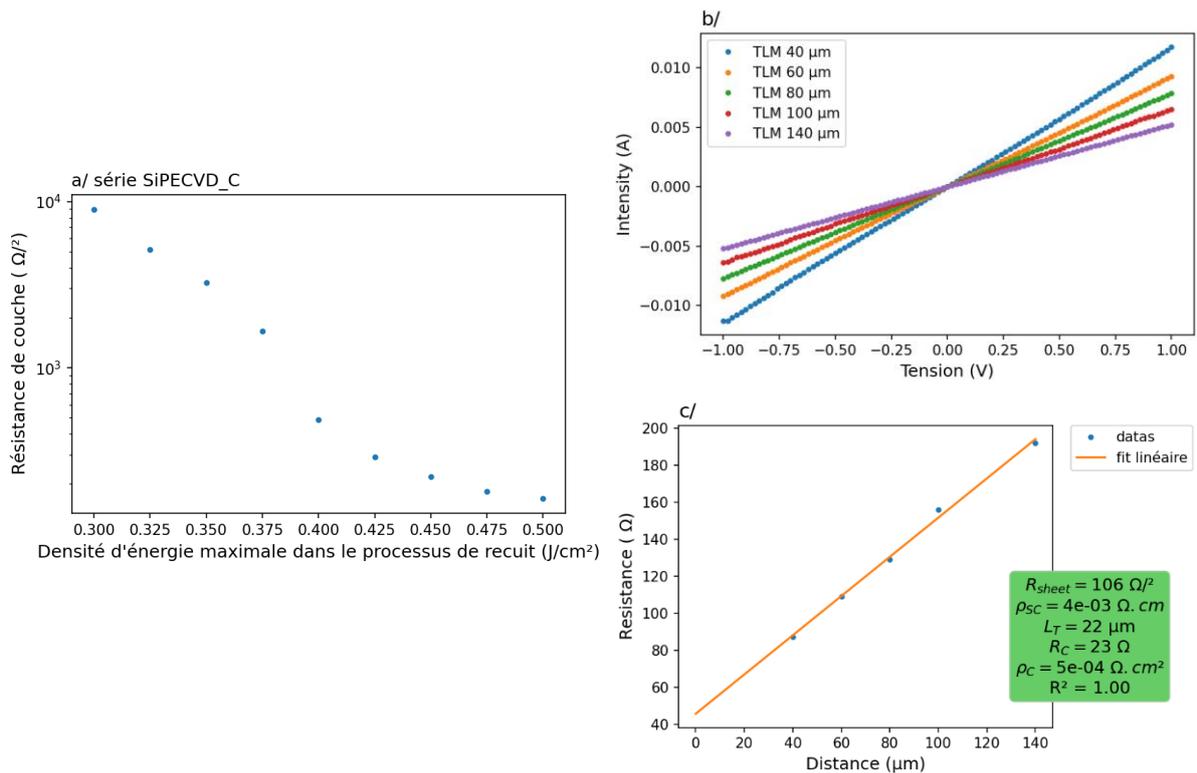


Figure 0-18 : a/ Résistance de couche obtenue par mesure 4 pointes sur la série SiPECVD_C b/ Mesures I(V) des TLM réalisés sur l'échantillon associé à la recette EDmax0.500x10 et c/ Extraction des résistances R(D) et des caractéristiques de la couche dopée et du contact.

Il est intéressant de noter que la résistance de couche continue à diminuer une fois le seuil de fusion dépassé, malgré l'apparition des cavités à partir de 0,375 J/cm², l'augmentation de leur taille avec la densité d'énergie maximale et l'évaporation d'une partie des dopants. Les mesures morphologiques et électriques montrent que le Si cristallisé est dopé mais que des défauts apparaissent avec la formation du polycristal. Des mesures complémentaires doivent être envisagées afin de décorréliser les différentes contributions liées à la diminution de la résistance de couche, mais également pour estimer l'épaisseur de silicium sur laquelle les dopants ont été activés.

Ainsi, les mesures électriques montrent une cristallisation de la couche de silicium et une activation des dopants. L'étude des contacts révèle la formation d'un bon contact sur la couche de silicium dopée, avec un comportement ohmique et une résistivité de contact de 0,5 mΩ.cm² proche de celle sur Ge. La réalisation de diodes sur l'empilement Si/Ge de la série SiPECVD_C est envisageable et peut mettre en évidence la présence d'une jonction.

Nous avons évalué la couche d'injection de poly-Si-PECVD traité avec la recette EDmax0.500x10 sur une hétérojonction Si/Ge (SiPECVD_C, rappelée à droite de la Figure 0-19). Des diodes ont été fabriquées suivant le même protocole des LEDs GeSn également décrits en 1.3.C. Des diodes de référence ont également été réalisées sur une homojonction p-i-n en Ge (Figure 0-19). Le recuit RTA à 350°C n'a pas été effectué sur l'hétérojonction Si/Ge afin de ne pas biaiser l'impact du recuit laser sur la structure dopée. Les caractéristiques I(V) entre -1 et +1 V sont tracées en Figure 0-19. Dans le cas de l'homojonction en Ge, la jonction est bien présente, avec un courant d'obscurité très faible, de 0,4 mA à -1 V, une résistance dynamique de 20 Ω à 1V et un ratio I_{on}/I_{off} à ±1 V de 71. Dans le cas de l'hétérojonction de

Si/Ge, la caractéristique I(V) montre une caractéristique de jonction très résistive, avec une résistance dynamique de l'ordre de $10^6 \Omega$ à 1 V. Le courant passant entre les contacts à 1 V est de $0,24 \mu\text{A}$ soit 7 ordres de grandeur en dessous de la diode de référence en Ge. Ce résultat montre que la recette EDmax0,500x10 ne permet pas de former une jonction p-i-n sur l'empilement Si-PECVD_C. Les caractérisations de la couche de Si implantée et recuite ont montré une activation des dopants et une résistivité comparable à celle du Ge. Cependant, l'analyse ToF-SIMS de la couche a montré une influence des recuits à $0,500 \text{ J/cm}^2$ sur la répartition du phosphore jusqu'à 270 nm en profondeur. Il est donc possible que l'activation des dopants soit effective jusqu'à 270 nm de profondeur pour cette condition. En fonction de l'état de guérison de cette partie de la couche, la couche intermédiaire entre le Si dopé n et le Ge peut être très résistive. L'analyse ToF-SIMS a montré que ces 130 nm de la couche de Si ont une composition similaire à la référence, ce qui indique que la guérison n'est pas effective dans cette partie de la couche. La résistivité de cette couche est donc très élevée. Pour rappel, la résistance de couche a été mesurée à $24 \text{ G}\Omega/\square$ sur la plaque implantée Si-PECVD_A (silicium déposé sur SiO_2). Par rapport à la jonction Si/Ge, cette couche agit comme une résistance en série entre la couche poly-Si dopé n et la couche intrinsèque de Ge. L'observation d'une jonction très résistive vient étayer cette hypothèse, et explique la résistance dynamique à 1 V de l'ordre du $\text{M}\Omega$.

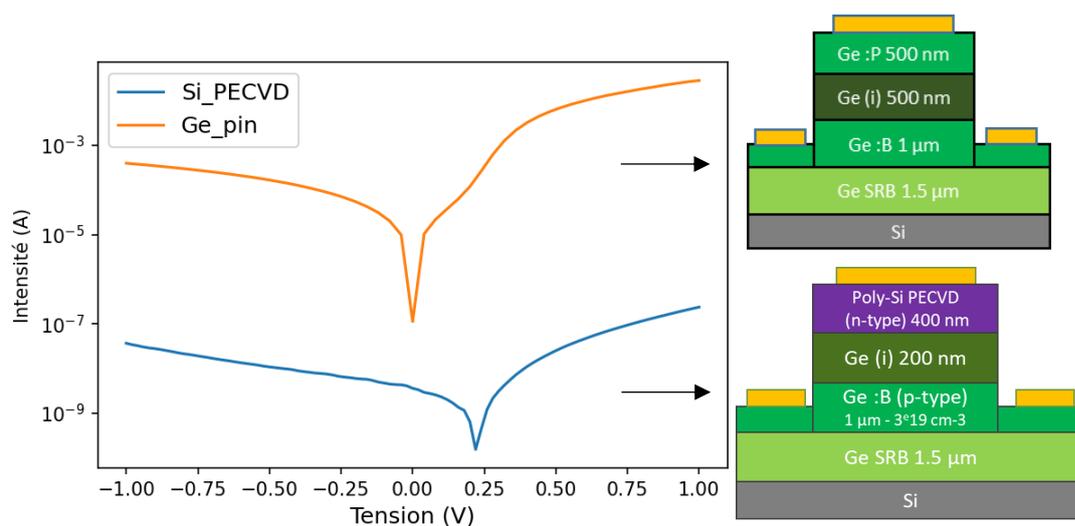


Figure 0-19 : Schémas des empilements et I(V) de diodes fabriquées sur un empilement Ge p-i-n et Si(implanté phosphore et recuit)/Ge(i)/Ge(p+). La recette de recuit laser du Si est EDmax0,500x10.

Le processus de guérison et d'activation des dopants par traitement laser a permis d'obtenir une couche de silicium dopé avec un budget thermique limité au cœur de l'empilement mais sur une épaisseur limitée. Le contact sur cette couche est ohmique et sa résistivité est comparable à la couche de référence en Ge. Le traitement laser, qui consiste en une succession d'impulsions à densité d'énergie croissante, permet de déshydrogéner la couche et ainsi d'atteindre la fusion de la couche. Une fois la fusion atteinte, l'activation des dopants est suffisante pour obtenir des résistances de couche de l'ordre de $100 \Omega/\square$. L'énergie nécessaire à la fusion a cependant activé l'exodiffusion de complexes plus stables qui ont engendré des défauts dans la couche, sans toutefois endommager la couche. L'impact du traitement est resté localisé à la surface de la couche ; il est estimé à 270 nm en profondeur pour le traitement actuellement optimal. Le traitement laser n'a donc pas permis de guérir et doper les 400 nm de silicium amorphe et de démontrer une jonction p-i-n sur une hétérostructure Si/Ge.

Plusieurs pistes d'améliorations sont à envisager afin de parvenir à un tel résultat. L'utilisation d'un autre procédé de dépôt de silicium amorphe moins hydrogéné est une alternative explorée par la suite.

2.A2.d. Perspectives d'améliorations du Si PECVD

L'étude dans le cadre de cette thèse du dopage de silicium amorphe déposé par PECVD, implanté et recuit n'a pas abouti à la formation d'une jonction p-i-n. Plusieurs pistes restent à explorer afin de trouver un procédé adéquat pour obtenir une couche dopée et compatible avec un budget thermique limité à 350°C.

Le processus de déshydrogénation par recuit laser a été brièvement étudié. Des essais complémentaires de traitement laser, accompagnés de caractérisations plus poussées et plus systématiques (spectroscopie photo-électronique par rayons X, TEM) pourraient rendre possible l'identification des différents types de défauts et de comprendre les mécanismes de déshydrogénation impliqués dans les différents régimes identifiés. Une analyse plus systématique par ToF-SIMS permettrait de mieux appréhender les processus de déshydrogénation et l'activation des dopants. L'évaporation des dopants peut être limitée en minimisant le nombre de recuits pour la guérison du cristal. Enfin, l'impact de la potentielle présence d'argon reste à étudier. Une compréhension plus avancée des mécanismes de déshydrogénation et d'exodiffusion de l'Ar peut mener à l'amélioration de la qualité cristalline en réduisant la densité de défauts.

Une deuxième piste consiste à adapter l'épaisseur du silicium de la couche de silicium amorphe. Le recuit laser a montré une efficacité de guérison sur une épaisseur limitée. Dans ce cas, la courte durée de l'impulsion ne permet pas de guérir l'ensemble de la couche de manière homogène, ce qui mène à la présence d'une couche très résistive entre la couche dopée et la couche intrinsèque de la jonction. Pour adapter l'impact limité du traitement laser sur ce type de couche peu stable, il faudrait réduire l'épaisseur de la couche. Appliquer l'actuel traitement optimal sur une couche plus fine devrait mener à une guérison et une activation totale de la couche de silicium. Le compromis reste à évaluer entre (i) l'épaisseur de la couche et la préservation de la couche active (à terme en GeSn) et (ii) une couche fine de meilleure qualité et plus homogène et un impact sur la couche active de GeSn.

Les processus de déshydrogénation sont des phénomènes lents. Malgré des traitements avec des impulsions laser successives, une profondeur limite semble être identifiée. L'utilisation de laser à durée d'impulsion plus longue constitue une troisième piste plus adaptée à la guérison de couches épaisses de silicium.

Enfin, pour diminuer le gradient thermique en profondeur sans réduire l'épaisseur de la couche, une autre alternative peut être imaginée avec l'utilisation d'un support chauffant. En donnant de l'énergie à l'ensemble du système, le traitement laser devrait être plus efficace en profondeur de la couche exposée.

2.A3. Développement d'un poly-Si dopé n obtenu par dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Dans cette étude, je m'intéresse à la possibilité de former une couche de poly-Si dopé à partir d'un dépôt de type PVD à basse température.

Le procédé de dépôt par pulvérisation ne forme pas un silicium hydrogéné, contrairement au dépôt PECVD. En outre, l'élément de pulvérisation étant de l'argon, cet élément est

incorporé dans le dépôt dans des quantités qui dépendent des conditions de dépôt. Le dépôt est également légèrement dopé au bore à cause de la cible en Si dopée. L'incorporation de dopants de type n ne peut être réalisée durant le dépôt : une étape de contre-dopage par implantation ionique est donc nécessaire. Les avantages et inconvénients de ce dépôt sont regroupés dans le Tableau 0-4.

Avantages	Inconvénients
✓ Peu hydrogéné → meilleure stabilité lors de la fusion	X Incorporation de bore → contre dopage nécessaire
✓ Moins résistif	X Incorporation d'argon → instabilité lors de la fusion à haute température

Tableau 0-4 : Avantages et inconvénients du silicium amorphe déposé par PVD

Afin de doper les couches déposées, ces dernières sont implantées phosphore et recuites par traitement laser UV-NLA. Les conditions favorables à l'activation des dopants sont recherchées : pour cela, différents échantillons ont été préparés et ont été détaillés dans la partie 2.A1 (Figure 0-7). Les premières études seront réalisées sur la série Si-PVD_A (a-Si/SiO₂/Si) afin d'isoler électriquement la couche dopée. Les points de procédés seront ensuite transférés sur la série Si-PVD_B (a-Si/Si) puis sur la série Si-PVD_C (a-Si/GeSn(i)/Ge(p+)) dans le but d'évaluer les performances de LEDs composées d'une hétérojonction de poly-Si(n+)/GeSn(i)/Ge(p+).

2.A3.a. Éléments incorporés durant le dépôt PVD

Tout d'abord, la composition du silicium amorphe implanté est caractérisée par ToF-SIMS afin d'identifier les éléments incorporés. Cette mesure n'a pas été réalisée en même temps que celle sur le silicium amorphe déposé par PECVD, mais les conditions expérimentales (pression dans la chambre, vitesse et fréquence d'abrasion) similaires rendent les mesures comparables. Le signal provenant de l'isotope 29 du silicium est du même ordre de grandeur pour les deux échantillons. Il est légèrement plus faible pour l'échantillon PECVD (facteur 4) à cause de la composition binaire avec l'hydrogène (estimé avec une grande incertitude à 20%). Le signal de l'hydrogène est quant à lui 275 fois plus faible dans l'a-Si PVD par rapport au a-Si PECVD. Ces mesures confirment donc que le silicium n'est pas fortement hydrogéné mais qu'une proportion de l'ordre du dopage est présente dans la couche. Enfin, l'argon n'a pas été détecté dans les deux types de silicium (limite de détection de l'Ar de l'ordre de 10^{18} at/cm^3).

2.A3.b. Etude du dopage et de la cristallisation du a-Si déposé sur SiO₂

Dans un premier temps, il est important d'évaluer l'influence de la faible quantité de Bore incorporée durant le dépôt PVD sur les caractéristiques de la couche contre dopée de type n. Les performances du contre dopage sont étudiées sur une couche isolante de SiO₂ pour identifier la résistivité de la couche avec la plus faible incertitude.

2.A3.b.1. Morphologie du silicium déposé sur SiO₂ implanté et recuit

Le changement de morphologie du silicium est étudié après une impulsion laser pour des densités d'énergie comprises entre 0,30 J/cm² et 2,00 J/cm². Les simulations présentées en 2.A1.c.1 montrent que l'initiation de la fusion de la couche, ainsi que la fusion totale de la couche devraient être observées dans cette gamme de densités d'énergie. La cartographie TRR des recuits sur un empilement de 400 nm de a-Si sur 500 nm de SiO₂ est présentée en Figure 0-20.b. La cristallisation explosive (2.A1.c.2) est observée à partir 0,30 J/cm² (Figure 0-20.c), la

queue de cette cristallisation explosive est indiquée par la flèche noire sur la Figure 0-20.b). Au-delà de $0,35 \text{ J/cm}^2$, la cristallisation explosive initiale est suivie de la seconde fusion de la couche de poly-Si (Figure 0-20.d à f). Au fur et à mesure que la densité d'énergie augmente, le silicium est fondu plus profondément, ce qui entraîne un temps de fusion plus long. La durée de la fusion augmente avec la densité d'énergie jusqu'à $1,00 \text{ J/cm}^2$: entre $1,20$ et $1,80 \text{ J/cm}^2$, la durée de fusion plafonne autour de 450 ns avant de s'effondrer à 225 ns à $2,00 \text{ J/cm}^2$ (Figure 0-20.c et d).

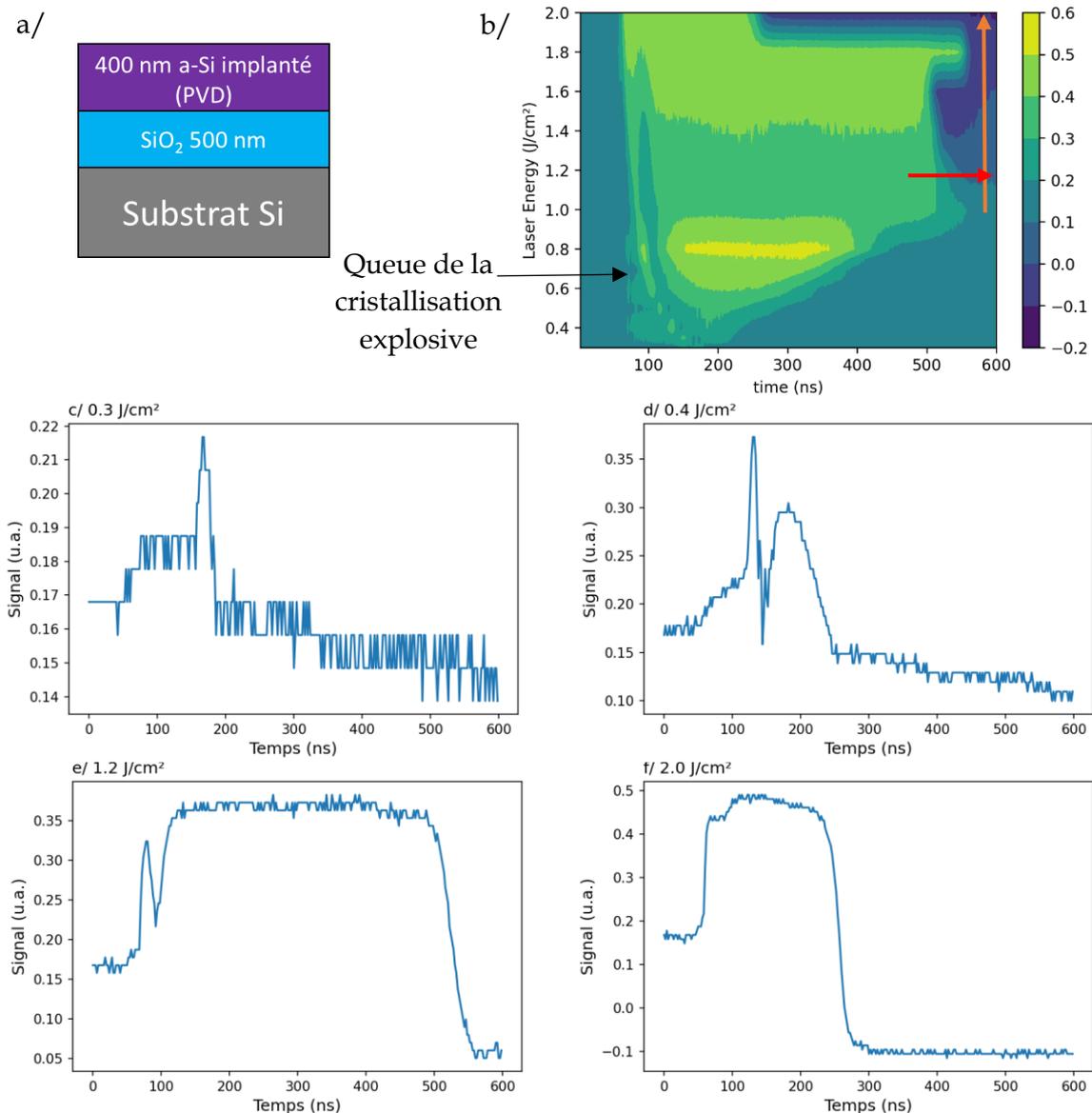


Figure 0-20 : a/ Structure Si_PVD_A. Conditions d'implantation : deux doses de $3 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, 1^{ère} implantation à 80 keV et la seconde à 150 keV . b/ Cartographie TRR du Si PVD implanté au phosphore et recuit par UV-NLA (échantillons de la série SiPVD_A). La cristallisation explosive de l'amorphe est détectée à partir de $0,30 \text{ J/cm}^2$ (flèche noire) et la fusion qui suit à partir de $0,35 \text{ J/cm}^2$. c/ à f/ Profils de réflectométrie résolue dans le temps pour une impulsion laser à une densité d'énergie de a/ $0,30 \text{ J/cm}^2$, b/ $0,40 \text{ J/cm}^2$, c/ $1,20 \text{ J/cm}^2$ et d/ $2,00 \text{ J/cm}^2$.

Le silicium déposé par PVD est beaucoup plus stable que le Si obtenu par PECVD : la fusion de la couche est atteinte sans endommagement de la couche. Le plateau observé pour la durée de fusion indique que la fusion totale de la couche d'a-Si est atteinte entre $1,00$ et $1,20 \text{ J/cm}^2$.

Le comportement du Si PVD est très proche des simulations sur a-Si/SiO₂ avec des différences de seuils de fusion et de fusion totale de $\pm 0,05$ J/cm². Le suivi de l'intensité réfléchi après le recuit montre une chute brutale du signal réfléchi à partir de 1,20 J/cm² (Figure 0-20.d et indiqué par une flèche rouge en .b), qui ne correspond pas à un refroidissement progressif de la couche. Cette observation, corrélée avec la baisse du signal réfléchi après la fusion à partir de 1,20 J/cm² (symbolisé par une flèche orange sur la Figure 0-20.b), sont des signes d'endommagement de la couche à partir de 1,20 J/cm².

Les images MEB de la surface (Figure 0-21) illustrent les différents régimes observés en TRR. Le Si amorphe implanté présente une surface avec une faible rugosité et des amas de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Ils ne sont plus visibles sur le silicium cristallisé explosivement, témoignant d'un changement de la phase. La rugosité augmente légèrement sur le poly-Si explosif avec l'apparition de petites cavités. Ces cavités peuvent être associées à une effusion de l'hydrogène qui n'implique pas d'endommagement du poly-Si. A 0,50 J/cm² (Figure 0-21.c.), le poly-Si est formé en surface avec des grains de l'ordre de la centaine de nanomètres (+/- 50 nm) de diamètre. La taille de grains augmente avec la densité d'énergie : à 1,00 J/cm² (Figure 0-21.d.), les grains ont un diamètre compris entre 100 et 300 nm. La taille des cavités augmente et deux catégories de cavités se distinguent : celles proches peuvent fusionner et former des cavités de 250 nm de large environ alors que la taille des petites cavités atteint au maximum 25 nm. A 1,20 J/cm², le poly-Si devient très poreux ; la rugosité et la taille des cavités augmentent fortement (Figure 0-21.e.). Les billes visibles posées sur la surface montrent que l'endommagement apparaît de manière ponctuelle et très localisée. Ces billes proviennent de zones endommagées et sont composées de poly-Si projeté sur la surface. A 2,00 J/cm², l'endommagement de la couche est total : la surface qui apparaît visuellement de couleur vert foncé, correspond au SiO₂. Toute la couche est endommagée, quelques portions de la couche de Si sont visibles sous la forme de billes posées sur la couche de SiO₂ (Figure 0-21.f).

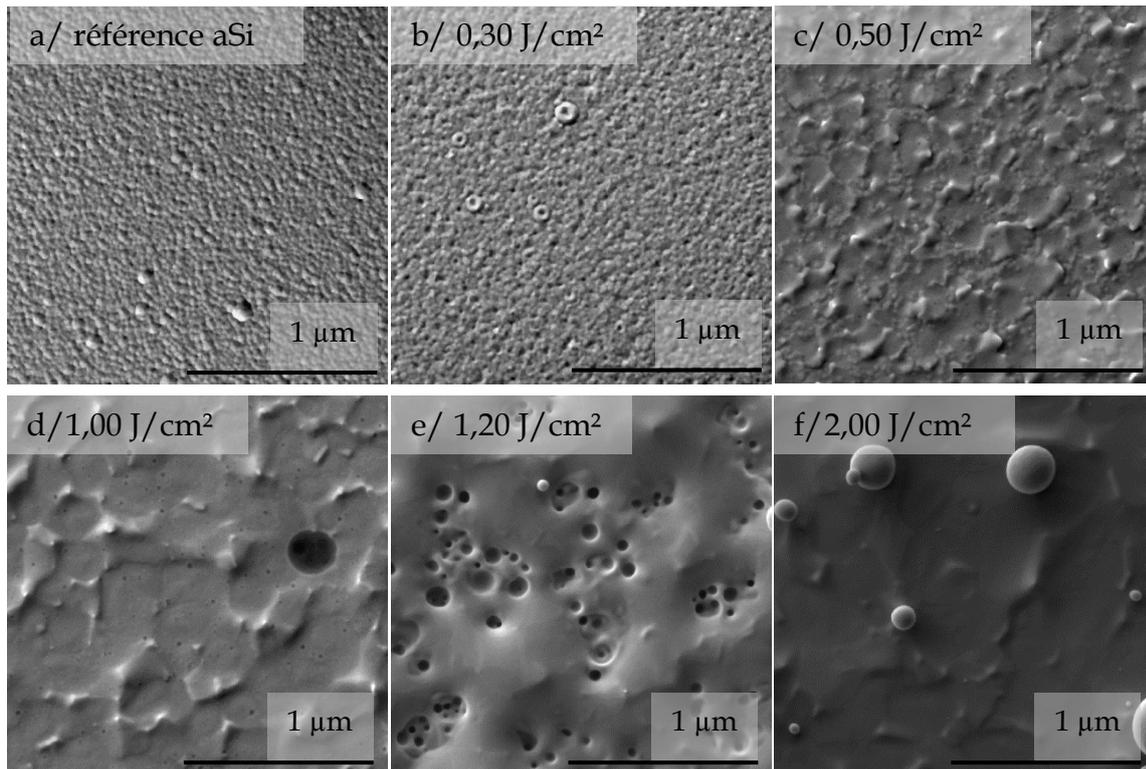


Figure 0-21 : Images MEB en mode électrons secondaires sur les échantillons de la série SiPVD_A a/ implanté, b/ recuit à 0,30 J/cm², c/ recuit à 0,50 J/cm², d/ recuit à 1,00 J/cm², e/ recuit à 1,20 J/cm² et f/ recuit à 2,00 J/cm².

Le silicium amorphe déposé par PVD est beaucoup plus stable que le silicium PECVD car une plus faible quantité d'hydrogène est incorporée durant la pulvérisation. Contrairement au Si déposé par PECVD, il fond et cristallise sous une seule impulsion laser. L'argon et l'hydrogène incorporés perturbent tout de même la cristallisation du poly-Si. A faible densité d'énergie (< 1,00 J/cm²), de petites cavités se forment lors de la cristallisation. Au-delà de 1,00 J/cm², ces bulles ont assez d'énergie pour effuser vers la surface, la couche commence à être endommagée : localement pour des densités d'énergie proche du seuil d'endommagement et sur la totalité de la couche pour une densité d'énergie autour de 2,00 J/cm². La compréhension de ces mécanismes de démouillage n'a pas pu être approfondie dans le cadre de ces travaux. Ce démouillage à des densités d'énergie plus importantes que dans le cas du Si PECVD, peut être attribué à l'exodiffusion de l'argon lors du recuit. En effet, l'argon est un atome volumineux et sa diffusion engendre des ouvertures dans le réseau. La température de diffusion dépend de la configuration dans laquelle l'argon est piégé. Plus de détails peuvent être trouvés dans les références suivantes : [62], [63], [101]-[104].

2.A3.b.2. Estimation du dopage résiduel du dépôt

La résistance de couche du silicium amorphe déposé sur oxyde est estimée par mesure 4 pointes à 14 MΩ/□. La limite haute des pointes standard étant d'environ 1MΩ/□, un autre jeu de 2 pointes à plus grand rayon de courbure a été utilisé pour ces mesures. Les conditions ont été identifiées dans la partie précédente pour former un polycristal. Une plaque de la série SiPVD_A avec 400 nm de Si (PVD) déposé sur un oxyde de Si et non implanté a ainsi été soumise à des recuits laser entre 0,30 et 1,60 J/cm² afin de former un polycristal non dopé. Les mesures 4 pointes sur ces différents recuits montrent une résistance de couche de l'ordre de MΩ/□. La concentration de bore est de l'ordre de 10¹⁸ at/cm³ [105].

2.A3.b.3. Activation des dopants – étude du poly-Si déposé sur SiO₂ implanté et recuit

L'activation des dopants est suivie sur les échantillons de la série SiPVD_A par mesures 4 pointes et TLM. Les mesures 4 pointes (Figure 0-22) montrent une diminution de la résistance de couche dès que le seuil de fusion est franchi. La résistance de couche est de 14 MΩ/□ sur une couche implantée et de 5 kΩ/□ pour un silicium cristallisé explosivement. Elle diminue jusqu'à 77 Ω/□ pour une couche recuite à 1,20 J/cm. Les dopants sont donc progressivement activés en profondeur, en fonction de la durée de fusion. L'optimum est atteint à 1,20 J/cm². La couche étant considérée comme entièrement fondue sur 400 nm, la résistivité associée est de 3 mΩ.cm. A plus haute densité d'énergie, lorsqu'un endommagement partiel est observé, la résistance augmente légèrement. Quand l'endommagement de la couche est total, la résistivité est non mesurable (supérieure à 1 MΩ/□ d'après les spécifications des pointes standards utilisées pour ces mesures).

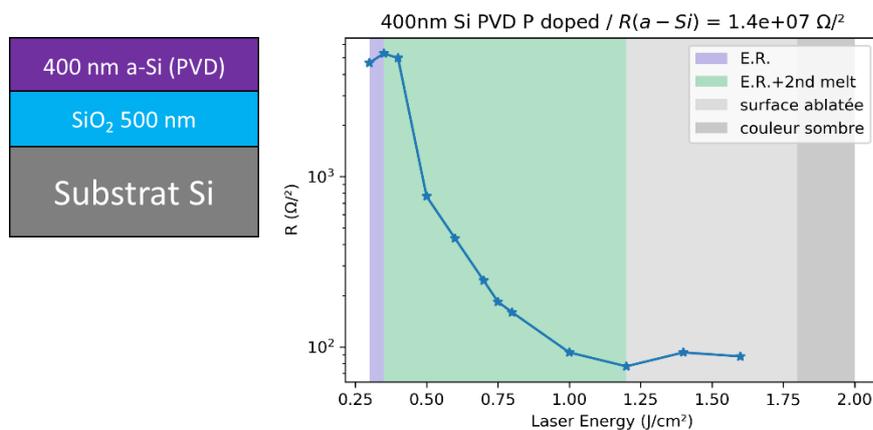


Figure 0-22 : Mesures 4 pointes sur la série SiPVD_A recuite avec des densités d'énergie comprises entre 0,30 J/cm² et 2,00 J/cm². Les mesures à 1,8 J/cm² et 2,0 J/cm² sont en dehors des spécifications des pointes utilisées, la résistance de couche est supérieure à 1 MΩ/□

Des structures pour TLM ont été fabriquées sur différents échantillons de la série SiPVD_A selon le protocole décrit en 1.3.C. Le contact utilisé pour cette étude est l'empilement composé d'une couche d'accroche de 10 nm de Ti et d'une couche de 190 nm d'au. Le recuit RTA à 350°C n'a pas été effectué pour préserver les effets du traitement UV-NLA. Les TLM sur différentes conditions de recuit permettent de confirmer l'activation des dopants et de caractériser le contact métallique sur le poly-Si dopé. Trois conditions de recuit ont été étudiées et comparées à une référence implantée : 0,40, 0,75 et 1,00 J/cm². La Figure 0-23.a montre les caractéristiques I(V) des différents motifs réalisées sur une structure TLM de l'échantillon exposé à 1,2 J/cm² et la Figure 0-23.b présente les caractéristiques du poly-Si et des contacts. Le Tableau 0-5 récapitule les données extraites des mesures TLM (moyenne des mesures réalisées sur plusieurs dizaines de structures TLM) pour plusieurs échantillons de la série SiPVD_A.

Le contact est parfaitement ohmique sur la référence et quelle que soit la condition de recuit. La résistance de couche du silicium amorphe est équivalente à celle obtenue par mesure 4 pointes sur la série SiPVD_A (17 MΩ/□ vs 14 MΩ/□). La résistance de couche diminue lorsque l'énergie augmente, une fois que la couche fond. Pour un recuit de 1,00 J/cm², la résistance de couche est de 71 Ω/□. En considérant la couche entièrement cristallisée, la résistivité associée est de 3 mΩ.cm. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par les mesures 4 pointes. La

résistance de contact $\rho_{contact}$ est de 4 à 14 Ω pour les différentes conditions de recuit et la résistance de contact diminue quand la densité d'énergie croît : elle est de 0,3 m Ω .cm² pour un recuit à 0,40 J/cm² et de 0,02 m Ω .cm² à 1,00 J/cm². Ces mesures confirment l'activation progressive des dopants dans la couche. **Les valeurs obtenues pour une couche de poly-Si entièrement cristallisée sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur Ge.**

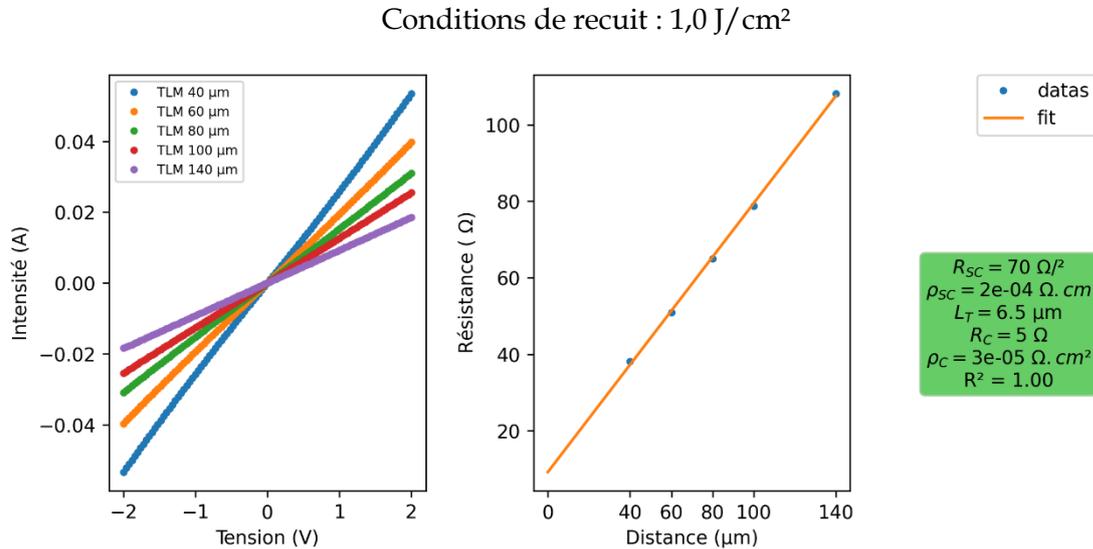


Figure 0-23 : Mesures I-V sur une structure TLM, issu de l'échantillon recuit à 1 J/cm²

Energie du recuit (J/cm ²)	Couche Si			Contact Ti/Au	
	R_{SC} (Ω/\square)	ρ_{SC} ($\Omega.cm$)	L_T (μm)	$R_{contact}$ (Ω)	$\rho_{contact}$ (m $\Omega.cm^2$)
Pas de recuit	17 M	700	2	0,3 M	1000
0,40	135		5	4	0,3
0,75	133		10	14	0,1
1,00	71	0,003	6	4	0,02

Tableau 0-5 : Caractéristiques électriques extraites des TLMs réalisées sur différents échantillons de la série SiPVD_A : une référence de silicium amorphe implantée et des poly-Si formés avec des densités d'énergie de 0,40, 0,75 et 1,00 J/cm². Les données sont les moyennes des mesures sur plusieurs dizaines de structures TLM.

L'étude de la cristallisation du poly-Si sur 500 nm d'oxyde de Si permet de caractériser électriquement la couche dopée et d'identifier les conditions optimales pour l'activation des dopants. La résistivité minimale est obtenue lorsque la couche a entièrement fondu et cristallisé, sans que l'endommagement soit total (autour de 1,0 J/cm²). L'endommagement n'a pas d'impact sur le comportement électrique. Toutefois, si la porosité de la couche dopée n'altère pas ses caractéristiques électriques, elle influe sur celles optiques. Comme le montre le signal TRR après l'impulsion laser, la surface poreuse diffuse la lumière. Selon les applications, une couche d'injection poreuse intégrée sur un composant émissif peut améliorer la quantité de lumière émise en diffusant les photons. Dans un second temps, l'étude de la cristallisation du poly-Si est réitérée sur un substrat différent : le poly-Silicium est directement déposé sur silicium. Nous cherchons ainsi à évaluer l'impact de la barrière thermique de SiO₂ sur les seuils des différents régimes identifiés, mais également l'influence du substrat sur la formation des cavités.

2.A3.c. Cristallisation du poly-Si sur substrat Si

Pour identifier les différents régimes, des recuits laser avec des densités d'énergie comprises entre 0,30 et 1,30 J/cm² ont été réalisés sur différents échantillons de la série SiPVD_B. La conductivité thermique du Si est environ 100 fois supérieure à celle du SiO₂, le seuil de fusion est plus élevé que dans le cas d'un empilement a-Si/SiO₂/Si. D'après les simulations, le seuil de fusion est décalé de 0,6 J/cm², à une densité d'énergie de 0,9 J/cm².

2.A3.c.1. Caractérisations morphologiques

Les mesures TRR permettent d'identifier la cristallisation explosive dès 0,35 J/cm² et le début de la fusion de la couche dès 0,40 J/cm². L'absence de la barrière thermique décale les seuils de +0,5 J/cm² par rapport à l'empilement SiPVD_A. Ces décalages sont moins importants que ceux prévus par la simulation. Les observations MEB de la surface de différentes conditions de recuit sont présentées en Figure 0-24. Elles confirment la formation d'un poly-Silicium avec de larges grains (~100 nm ± 50 nm) dès que la fusion est atteinte à 0,40 J/cm². A 1,00 et 1,30 J/cm², les grains formés sont encore plus larges. Des cavités apparaissent dans le polycristal formé, avec une densité croissante avec l'augmentation de la densité d'énergie du recuit. Leur taille augmente également avec la densité d'énergie mais reste inférieure à 30 nm. Contrairement à ce qui a été observé sur la série SiPVD_A, il n'y a pas de grande cavité de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre, ni d'augmentation de la rugosité. Ces phénomènes pourraient survenir à des densités d'énergie plus élevées.

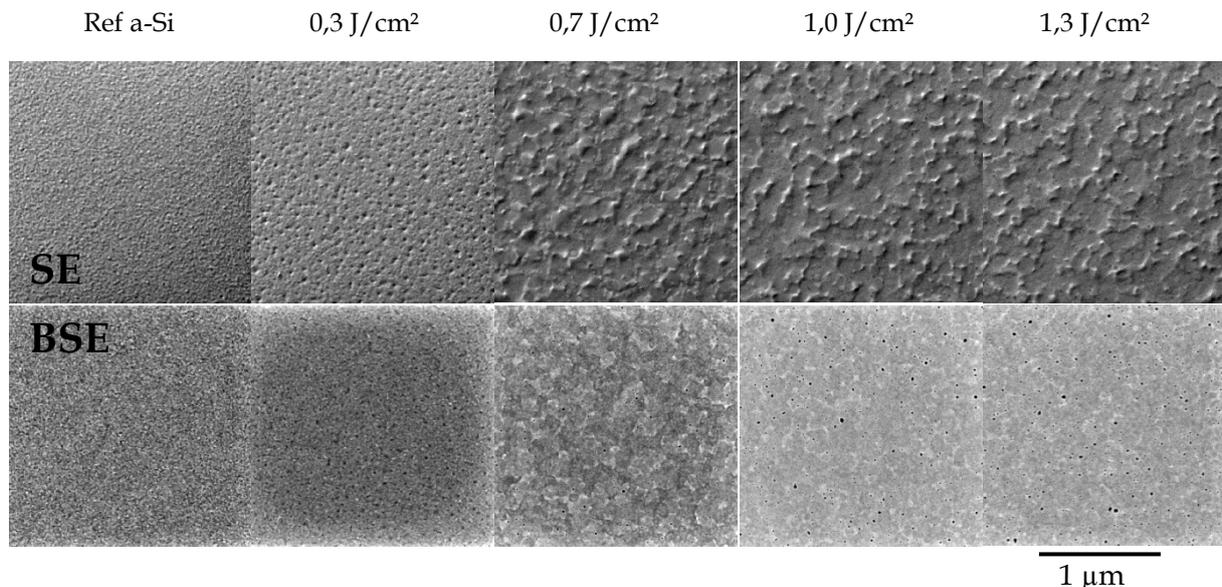


Figure 0-24 : Images MEB en mode SE et BSE des recuits sur la série SiPVD_B d'échantillons recuits à différentes densité d'énergie.

2.A3.c.2. Essais de guérison du poly-Si (PVD)

Des essais de dégazage des éléments incorporés ont été testés, en prenant appui sur les recettes développées pour le Si déposé par PECVD. Les recettes optimales pour le Si PECVD ont été adaptées à la gamme d'énergie du Si PVD mais les essais n'ont pas été concluants. Comme cela a été discuté en 2.A3.b.1, l'identification plus poussée des éléments incorporés aiderait à la compréhension des mécanismes de démouillage et donc à un possible dégazage de ces éléments. Il semblerait toutefois que l'argon, contrairement à l'hydrogène, soit plus

complexe à extraire de la matrice, et l'utilisation de l'hydrogène comme gaz porteur serait à privilégier [106].

Le bilan du développement d'une couche dopée de poly-Si PVD est le suivant. Les cavités ne génèrent **pas de rugosité ou d'endommagement de la couche**. De plus, la densité des cavités observées est relativement faible, et ces défauts affectent peu les performances de la couche. Nous avons donc développé une couche dopée avec une **résistivité comparable à la couche de référence en Ge, avec un meilleur contact ohmique** et en respectant le budget thermique donné. Il est donc envisageable de poursuivre l'intégration de ces couches sur GeSn afin d'estimer l'efficacité d'une hétérostructure de type Si/GeSn/Ge.

2.A3.d. Intégration du poly-Si (PVD) sur une hétérostructure Si/GeSn/Ge

Afin de comparer les performances de la couche d'injection en poly-Si par rapport à la couche d'injection en Ge, le procédé développé précédemment a été reproduit sur un empilement de GeSn, schématisé sur la Figure 0-25. Un micron du buffer de Ge a été dopé Bore ($1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) pour former la couche d'injection de type p, puis une couche épaisse de 620 nm de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ a été épitaxiée. 400 nm de silicium amorphe ont été déposés par PVD puis implanté phosphore (conditions données en Figure 0-8). Deux étapes de nettoyage de type HF last ont été insérées dans le processus de fabrication des empilements dans le but de minimiser la présence d'oxyde et de défauts dans la couche poly-Si et à l'interface poly-Si/GeSn. Un nettoyage de 30 s dans un bain d'acide fluorhydrique dilué à 45°C a été effectué avant le dépôt de silicium et avant l'étape d'implantation ionique afin de retirer les oxydes natifs et les impuretés en surface. La conductivité thermique du GeSn étant plus faible que celle du Si, un balayage en densité d'énergie du laser est analysé afin de trouver le point de procédé optimal pour une activation des dopants sur toute l'épaisseur de la couche de silicium.

2.A3.d.1. Caractérisations du poly-Si sur GeSn

Le suivi TRR en fonction de la densité d'énergie permet de tracer la cartographie de la TRR (Figure 0-25.b). La cristallisation explosive est observée dès $0,30 \text{ J/cm}^2$, et est suivie de la fusion à partir de $0,35 \text{ J/cm}^2$. La durée de fusion augmente avec la densité d'énergie jusqu'à $1,20 \text{ J/cm}^2$. Entre $1,20$ et $1,60 \text{ J/cm}^2$, la durée de fusion reste constante et plafonne à 280 ns. Le seuil de fusion de la couche est ainsi estimé à $0,35 \text{ J/cm}^2$ et celui de la fusion totale à $1,20 \text{ J/cm}^2$.

Les mesures 4 pointes montrent une diminution de la résistance de couche dès que la fusion est initiée dans la couche de silicium et atteint une valeur minimale de $10,7 \text{ } \Omega/\square$ à $1,40 \text{ J/cm}^2$. Au-delà, la résistance de couche augmente légèrement à $11,8 \text{ } \Omega/\square$.

La condition de $1,40 \text{ J/cm}^2$ apparaît idéale : la TRR nous indique une couche entièrement fondue et les mesures 4 pointes une résistance de couche optimale. En complément de ces mesures, une observation MEB et une caractérisation ToF-SIMS ont été réalisées sur cette condition idéale afin d'évaluer la morphologie et la profondeur de l'impact du recuit laser sur la structure. Les images MEB (Figure 0-26.a pour le mode SE et .b pour le mode BSE) mettent en évidence un démouillage moins important que sur les empilements précédents. Les cavités présentes en surface ont des tailles variables de l'ordre de la dizaine de nanomètres et leur densité est très faible. Dans l'attente d'une recette de guérison adaptée au silicium déposé par PVD, nous considérons que ces cavités n'ont qu'un faible impact sur la performance des LEDs.

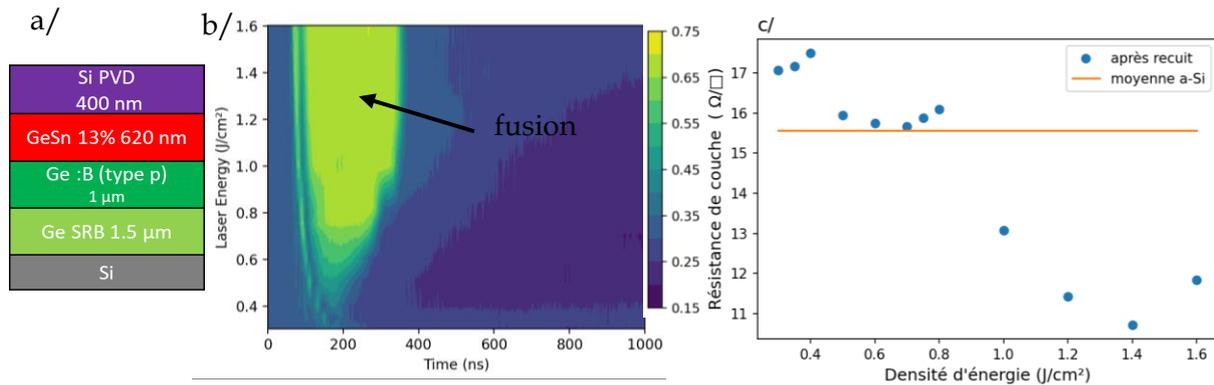


Figure 0-25 : a/ Rappel de l'empilement Ge(p+)/GeSn(i)/poly-Si(n?) de la série SiPVD_C b/ Cartographie TRR des différents recuits c/ Mesures 4 pointes en fonction de la densité d'énergie du recuit UV-NLA

Les profils des éléments SnGe-, O-, ²⁹Si- et P- sont donnés en Figure 0-26.c. Le profil des ions oxygène et du phosphore avant le recuit laser sont représentés pour comparaison. Cette dernière montre que l'oxygène a diffusé de part et d'autre de l'interface Si/GeSn, exaltant ainsi les signaux des ions SnGe-, O-, ²⁹Si- et P- de part et d'autre de l'interface. Le niveau de phosphore après recuit est sensiblement équivalent à celui mesuré avant le recuit : plus particulièrement, la queue d'implantation est toujours présente. Cette observation nous permet d'émettre l'hypothèse que la couche n'a pas fondu entièrement. La diffusion de l'oxygène est une conséquence de l'échauffement de l'empilement lors du recuit.

Des LEDs et TLMs ont ensuite été fabriquées avec cette condition de recuit de 1,40 J/cm². Malheureusement, la gravure (étape de définition des mesa) a engendré une rugosité au niveau de la surface du Ge p+, et les contacts métalliques n'ont pas adhéré à la surface. La recette utilisée pour la gravure du poly-Si ne semble pas homogène entre les grains et les joints de grain, nécessitant une phase de développement complémentaire. Quelques caractéristiques I-V ont tout de même été réalisées, montrant une droite avec une résistance d'environ 180 Ω. Ces résultats ne mettent pas en évidence la formation d'une jonction p-i-n sur cet échantillon. Plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- La résistance de contact sur la couche d'injection Ge p+ est très élevée, générant une résistance série qui ne permet pas de faire apparaître la jonction,
- La couche de Si ne semble pas avoir entièrement fondu, et c'est la résistance de couche de la couche partie amorphe restante à l'interface avec le Ge qui est sondée.

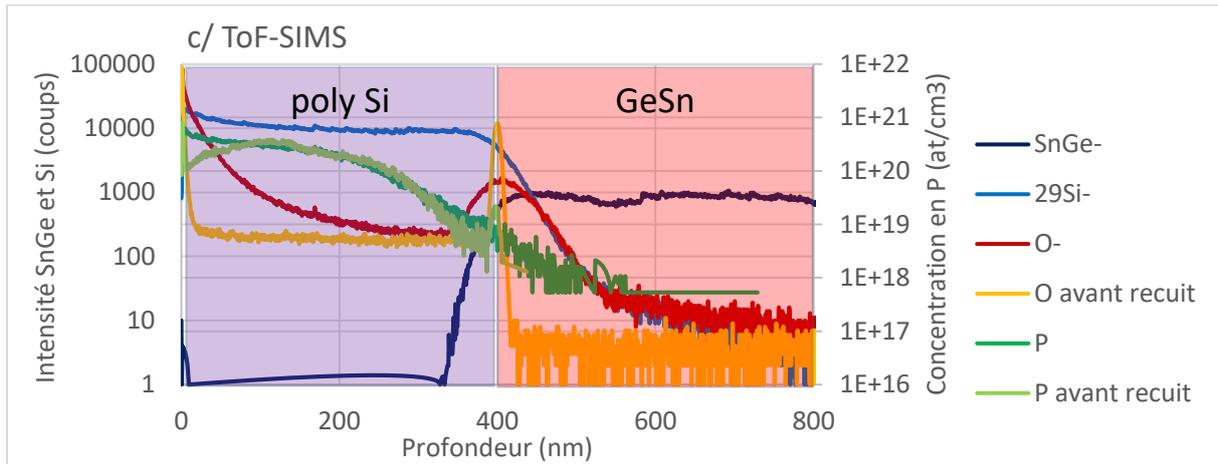
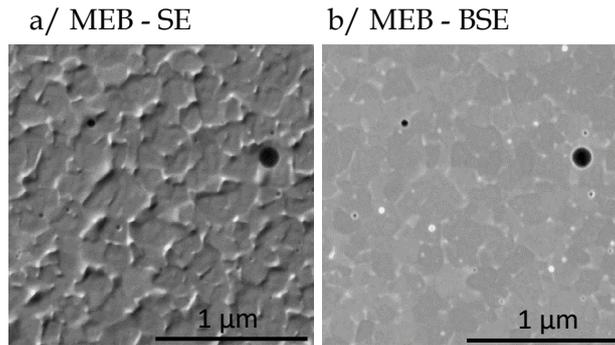


Figure 0-26 : Caractérisations de l'échantillon SiPVD_C Ge(p+)/GeSn(i)/poly-Si(n?) recuit à 1,40 J/cm² a/ Image MEB en mode SE et b/ Image MEB en mode BSE de la surface, c/ Analyse ToF-SIMS et suivi des éléments SnGe-, O-, ²⁹Si- et P-. Le profil des ions O- et P- avant le recuit laser sont également représentés.

2.A4. Conclusions et perspectives

Le développement d'un procédé de dopage de couches de silicium compatible avec les alliages de GeSn a permis d'obtenir **des couches de poly-silicium avec un contact ohmique et de résistivités comparables à celle de la référence**. Cependant, **l'intégration de ces couches n+ sur un empilement de type i-p+ à base de Ge et GeSn n'a pas pu mener à la démonstration de LEDs Si(n+)/GeSn/Ge(p+)**.

Dans le cas du silicium déposé par PECVD, le taux d'hydrogène incorporé nécessite un traitement de guérison par recuit laser : plusieurs impulsions à basse densité d'énergie croissante font évaporer une grande partie de l'hydrogène et permettent la cristallisation du poly-Si, associée à l'activation des dopants. Cependant, ce traitement n'est efficace que sur les 270 nm premiers nanomètres. Il serait intéressant de se tourner vers des lasers à impulsion plus longue (par exemple de l'ordre de la microseconde) pour dégager l'hydrogène plus en profondeur. La compatibilité avec les alliages de GeSn pourrait être remise en cause. Une solution plus facile à mettre en œuvre est, dans un premier temps, de réduire l'épaisseur de silicium à 200 nm.

Dans le cas du silicium déposé par PVD, l'alliage est plus stable et cristallise après une impulsion au-dessus du seuil de fusion. Un phénomène d'exodiffusion (attribué à celle de l'argon et qui reste à approfondir), engendre des défauts de type cavités à densités d'énergie plus élevées (au-dessus du seuil de fusion). Il est difficile à l'heure actuelle d'estimer

précisément l'épaisseur de la couche de poly-Silicium. Plusieurs axes d'études sont à approfondir pour progresser dans les conclusions :

- L'adaptation de la recette de gravure ou l'utilisation d'une autre recette pour les poly-Si rendrait possible la réalisation de LEDs avec un bon contact sur Ge p+.
- Des mesures de type ECV caractériseraient la profondeur de l'activation des dopants dans le poly-Si et la présence éventuellement d'une couche de forte résistivité dans la jonction p-i-n.
- Une épaisseur de 100 nm et 200 nm voire 250 nm pour les couches de silicium devrait mener à la réalisation des premières diodes Si(n+)/Ge/Ge(p+) et LEDs Si(n+)/GeSn/Ge(p+).

Partie B : Couches d'injection en GeSn

Dans cette seconde partie, le matériau exploré est le GeSn. Le dopage *in situ* est d'abord développé, suivi par le dopage *in situ*.

2.B1. Dopage *ex situ* du GeSn

Le procédé utilisé est similaire à celui pour le Si : l'implantation ionique est suivie d'un recuit laser. Dans ce cas, le recuit UV-NLA est intéressant pour deux aspects :

- il permet de préserver la couche active sous-jacente d'un recuit,
- les conditions de recuit sont hors équilibre de par la durée de l'impulsion, la démixtion de l'étain dans la couche dopée pour des températures supérieures à 350°C pourrait ainsi être évitée.

Dans un **premier volet**, le regard est porté sur la **reconstruction cristalline** de couches épaisses de $\text{Ge}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$ implantées au phosphore. Dans un **second temps**, **l'activation des dopants est approfondie avec des caractérisations électriques de couches**. Enfin, je **présenterai les premières LEDs** avec une couche d'injection en GeSn dopé *ex situ*.

2.B1.a. Développement d'un procédé de fabrication

Des couches de $\text{Ge}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$ de 480 nm d'épaisseur ont été épitaxiées sur des substrats virtuels de Ge sur deux plaques de Si standard dans un bâti de 200 mm Epi Centura 5200 RP-CVD d'Applied Materials. La diffraction des rayons X à haute résolution (HR-DRX) a confirmé la qualité cristalline des couches épitaxiées. Les échantillons d'une première plaque (regroupés dans la série A) ont ensuite été recouverts de 30 nm de SiO_2 pour éviter la pulvérisation et limiter une texturation de la surface du GeSn pendant l'implantation ionique [107]. Une étape d'implantation au phosphore a été réalisée à 80 keV pour la série A et à 50 keV pour la série B, avec une fluence de 3×10^{15} at/cm². La couche d'encapsulation de SiO_2 sur la série A a été retirée après l'implantation ionique grâce à un nettoyage dans un bain d'acide fluorhydrique dilué. Ensuite, les échantillons ont été soumis à un traitement UV-NLA dans l'équipement SCREEN LT-3100. Sauf indications contraires, les échantillons étudiés pour la partie suivante sont ceux de la série A.

2.B1.b. Caractérisations morphologiques [108]

2.B1.b.1. Identification des différents régimes de recuit

Les signaux TRR observés pour la série A sont donnés en Figure 0-27.a à d. Toutes les acquisitions sont rassemblées sur la carte de couleurs présentée en Figure 0-27.e. Chaque ligne horizontale correspond au signal TRR enregistré pendant l'exposition au laser UV-NLA à une certaine densité d'énergie, indiquée sur les graphiques.

A faible densité d'énergie (0,1 J/cm²), de faibles variations d'intensité du signal TRR (Figure 0-27.a) sont observées lors de l'irradiation laser, indiquant que l'échantillon est chauffé en phase solide sans fusion. A partir de 0,2 J/cm², le pic de la cristallisation explosive (cf. 2.A1.c.2), large de quelques nanosecondes, est perceptible au début de l'impulsion laser (Figure 0-27.b).

Au-dessus de 0,4 J/cm², après la cristallisation explosive, une fusion partielle de la couche de GeSn est observée (Figure 0-27.c. et e.). Lorsque la densité d'énergie augmente encore, la durée de la fusion s'allonge et le signal TRR augmente également. A 0,8 J/cm², le signal TRR sature, ce qui signifie que la couche fond plus profondément que la profondeur de pénétration de la diode laser TRR (635 nm).

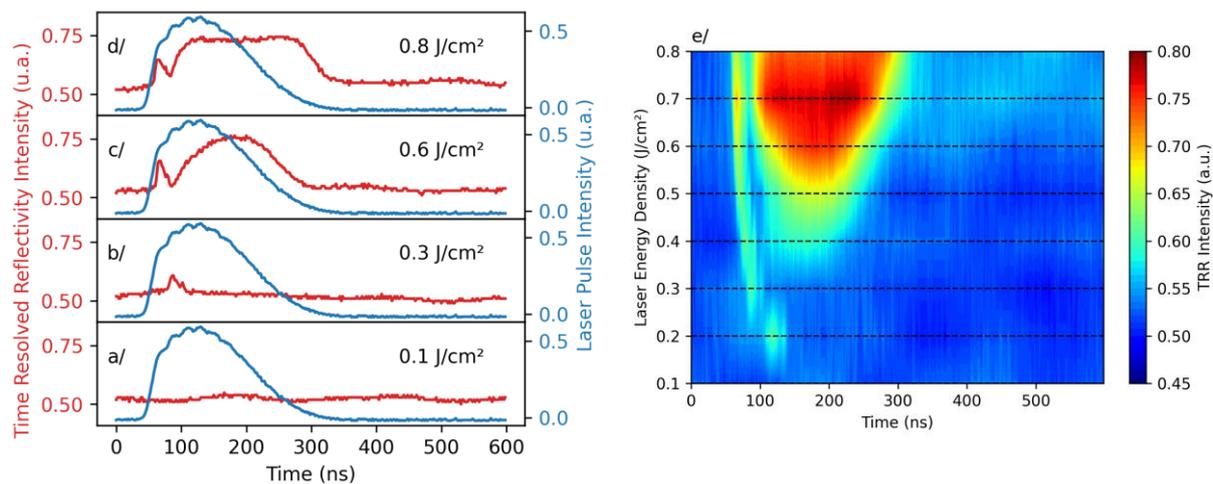


Figure 0-27 : Profils de réflectométrie résolue dans le temps pour une impulsion laser à une densité d'énergie de a/ 0,1 J/cm², b/ 0,2 J/cm², c/ 0,6 J/cm² et d/ 0,8 J/cm². Cartographie TRR du Ge_{0,92}Sn_{0,08} implanté au phosphore (série A). La cristallisation explosive est détectée à partir de 0,2 J/cm² tandis que la seconde fusion est observée à partir de 0,4 J/cm². Une description plus détaillée des signaux TRR est donnée dans la partie 2.A1.c.2.

La caractérisation de surface permet d'aller plus loin dans l'identification des différents régimes. Des images de surface AFM sont présentées dans la Figure 0-28. La texturation le long des directions cristallines <110> et la rugosité de surface de l'échantillon implanté (Figure 0-28.b) sont similaires à celles de l'échantillon post-épitaxie (Figure 0-28.a).

Après la cristallisation explosive, c'est-à-dire pour les échantillons recuits avec des densités d'énergie comprises entre 0,2 J/cm² et 0,4 J/cm², la texturation de surface est toujours visible mais est estompée (Figure 0-28.c). Les scans de 5x5 μm² montrent la présence de petits cristallites ou de grains circulaires avec des diamètres allant de 25 à 30 nm. Dès que la fusion commence à être observée par TRR (pour des densités d'énergie supérieures à 0,4 J/cm²), la texturation de surface n'est plus clairement observée. Deux types de grain sont alors présents à la surface (Figure 0-28.d) : des petits grains, similaires à ceux observés à 0,2 J/cm², et des grains plus gros dont le diamètre varie de 30 à 60 nm, ce qui entraîne une augmentation de la rugosité de surface. À une densité d'énergie de 0,8 J/cm², l'image AFM (Figure 0-28.e) montre des grains de taille uniforme d'environ 100 nm et d'orientation aléatoire. À une densité d'énergie plus élevée de 1,0 J/cm², des formes rectangulaires avec des orientations cristallines <110> apparaissent, avec une largeur toujours autour de 100 nm (Figure 0-28.f).

L'analyse de la surface peut mettre en évidence la transition entre la fusion partielle et la fusion totale. Lorsque la cristallisation est initiée dans la couche amorphe (régime de fusion partielle), le front de recristallisation est alimenté par le matériau solide endommagé et amorphe restant (fusion partielle, Figure 0-29.a). En conséquence, le matériau recristallisé donne un matériau polycristallin avec des cristallites orientés de manière aléatoire. Si le front de solidification commence à partir d'un substrat monocristallin non endommagé et le réseau cristallin est reconstruit en un matériau polycristallin ou monocristallin orienté (régime de fusion totale, Figure 0-29.b).

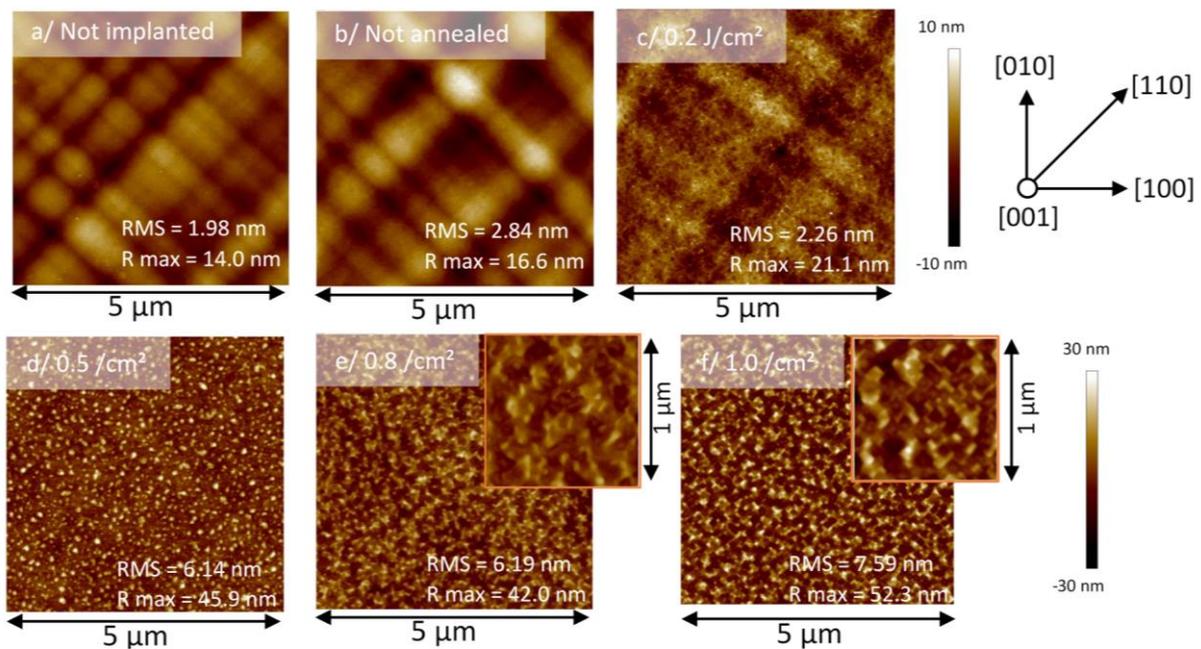


Figure 0-28 : Images AFM 5 μm * 5 μm a/ post-épitaxie de la couche de $\text{Ge}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$ (série A), b/ après implantation phosphore et recuit à c/ 0,2 J/cm², d/ 0,5 J/cm², e/ 0,8 J/cm² et f/ 1,0 J/cm².

Dans cette étude, la transition du régime de fusion partielle au régime de fusion totale peut être identifiée par la forme et l'orientation des grains recristallisés. A 0,8 J/cm², les grains ont des formes aléatoires dues à une recristallisation initiée dans le GeSn amorphe restant. A 1,0 J/cm², tous les grains ont une forme rectangulaire avec des orientations cristallines $\langle 110 \rangle$. Cette observation suggère que la fusion complète est atteinte pour des densités d'énergie supérieures à 0,8 J/cm² : l'interface cristal/amorphe et une partie de la couche de GeSn monocristalline restante sous-jacente sont fondues et la recristallisation se produit avec des orientations dictées par la couche monocristalline sous-jacente.

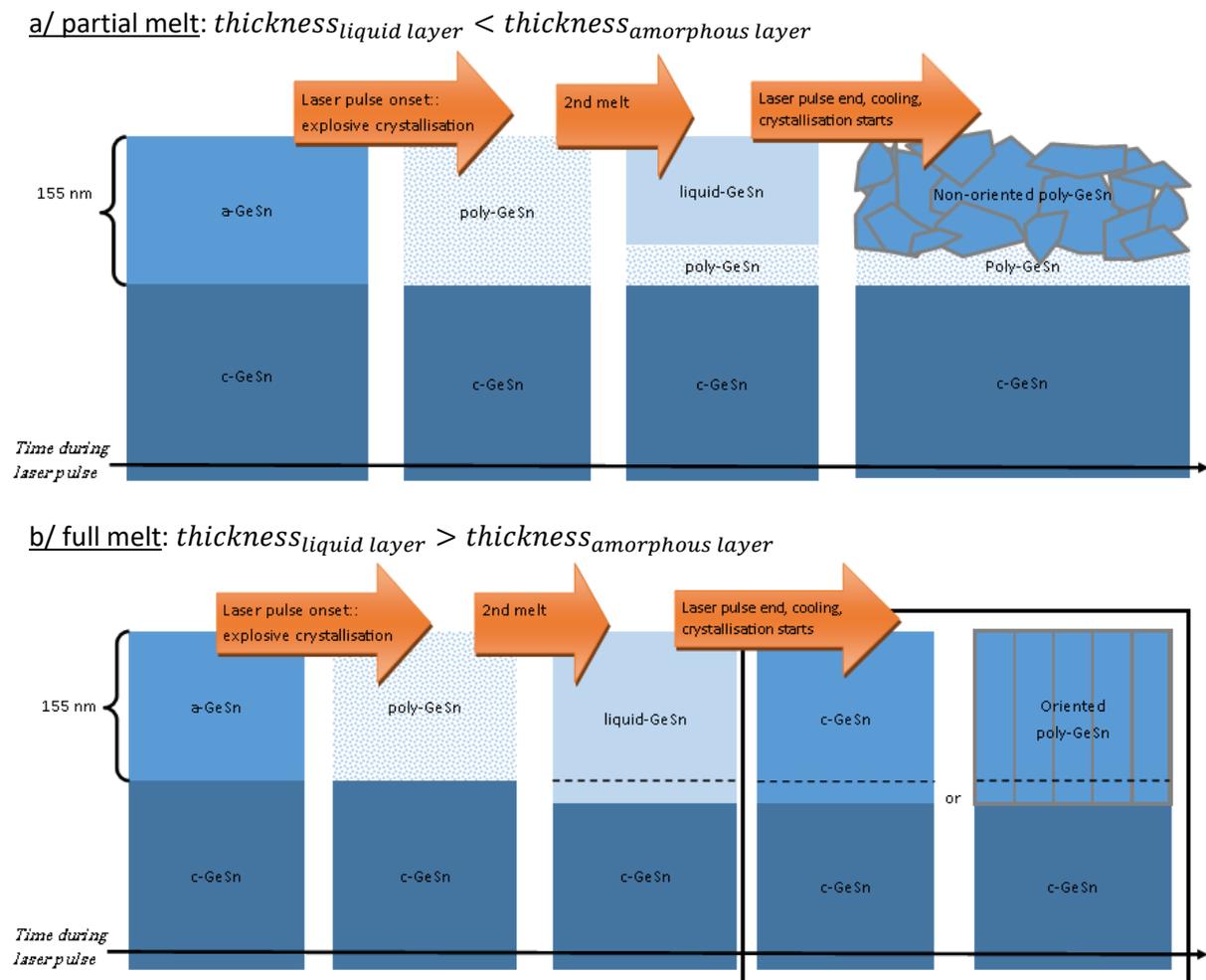


Figure 0-29 : Schéma des mécanismes de cristallisation en jeu dans le cas : a/ d'une fusion partielle et b/ d'une fusion complète lors une impulsion de recuit laser

2.B1.b.2. Caractérisations cristallines

Des lames ont été préparées pour des observations par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM), en coupe transversale, en mode d'imagerie à champ sombre et en mode rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les Figures 2-31 à 2-33 montrent des micrographies STEM pour des échantillons non recuits et des échantillons recuits à 0,3, 0,8 et 1,0 J/cm² respectivement. L'implantation d'ions entraîne une profondeur d'amorphisation de 155 nm dans la couche de GeSn, avec une surface lisse (Figure 0-30.a) et une rugosité d'environ 10 nm à l'interface cristal/amorphe (encart bleu sur la Figure 0-30.b). Aucun défaut étendu n'a été observé dans la couche cristalline sous-jacente. La profondeur implantée mesurée est en accord avec la simulation CTRIM pour une couche de Ge [83]. Le cliché de diffraction des électrons par nano faisceau (NBED) d'un échantillon implanté et non recuit présente un signal diffus et uniforme sans aucun motif de diffraction bien défini (Figure 0-30.c). L'implantation d'ions phosphore dans ces conditions expérimentales a donc entraîné une amorphisation complète de la couche implantée sur une profondeur de 155 nm.

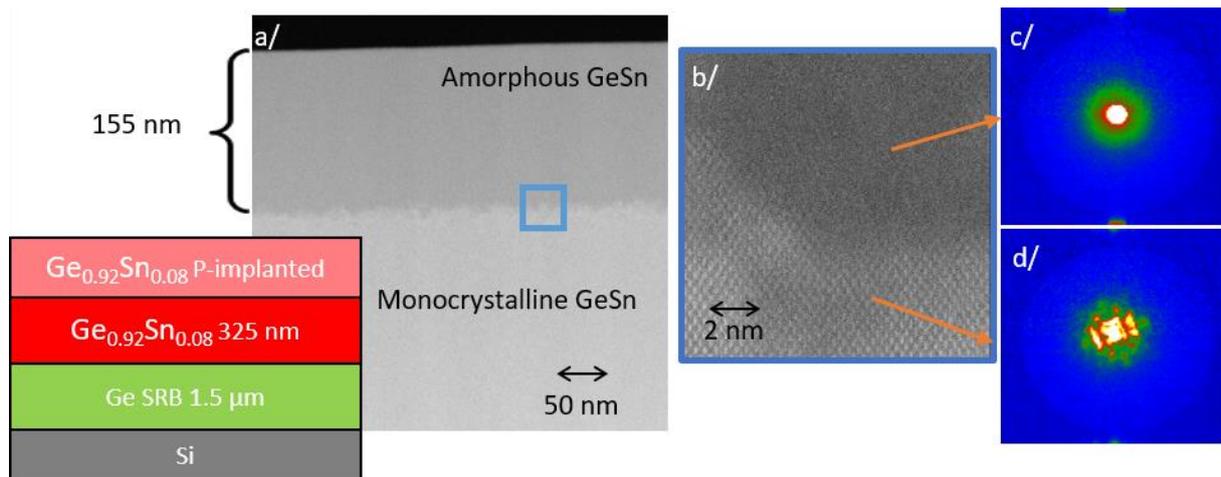


Figure 0-30 : $\text{Ge}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}$ implanté au phosphore (série A): a/ Image STEM, b/ Micrographie STEM en haute résolution, c/ NBED sur une zone d'intérêt dans la partie implantée de la lame, d/ NBED sur une partie non implantée de la lame.

La Figure 0-31 montre des micrographies STEM d'un échantillon recuit à $0,3 \text{ J/cm}^2$ (présentant donc une cristallisation explosive). L'interface amorphe/cristalline est toujours présente, avec une rugosité d'interface d'environ 10 nm (Figure 0-31.a). Les Figure 0-31.b, c, d et e montrent des micrographies haute résolution en champ sombre annulaire à grand angle (HR-HAADF pour *High-Resolution High-Angle Annular Dark-Field* en anglais) à différentes profondeurs dans la couche implantée et recuite ; leur emplacement est illustré par des encarts colorés sur la Figure 0-31.a. Au-dessus de l'interface amorphe/cristalline, des nanocristallites sont observées. Ces nanocristallites ont un diamètre de 5 nm et plus (Figure 0-31.b - encart bleu). Au milieu de la couche recuite (Figure 0-31.c - encart orange), les nanocristallites ont des diamètres allant de 5 nm à $15 - 20 \text{ nm}$. Un contraste de niveau de gris apparaît avec des zones plus claires à 40 nm sous la surface (Figure 0-31.d - encart vert). Des zones plus brillantes en mode HAADF indiquent des cristallites enrichis en étain. Ce point sera discuté plus en détails dans la partie 2.B1.b.3. Il est intéressant de noter que les délimitations des cristallites ne correspondent pas à ces zones plus brillantes. Une superposition de plusieurs cristallites est observée ici car les cristallites sont plus fins que la lamelle TEM (diamètres d'environ quelques nm contre 80 nm d'épaisseur). La zone brillante observée sur la Figure 0-31.d (délimitée par des pointillés rouges) correspond à un cristallite situé derrière celui dont l'orientation est visible en HAADF (délimité par des pointillés verts). Enfin, juste sous la surface, des micrographies telles que celle de la Figure 0-31.e (encart violet) montrent la présence de cristallites bien définis et de plus grande taille (diamètre de 20 nm et plus).

La recristallisation explosive est initiée dès que des parties de la surface de GeSn amorphe fondent et se solidifient rapidement en GeSn polycristallin à gros grains (diamètre de 20 nm et plus). La réaction exothermique se propage ensuite progressivement à travers toute la couche amorphe, générant des grains plus petits.

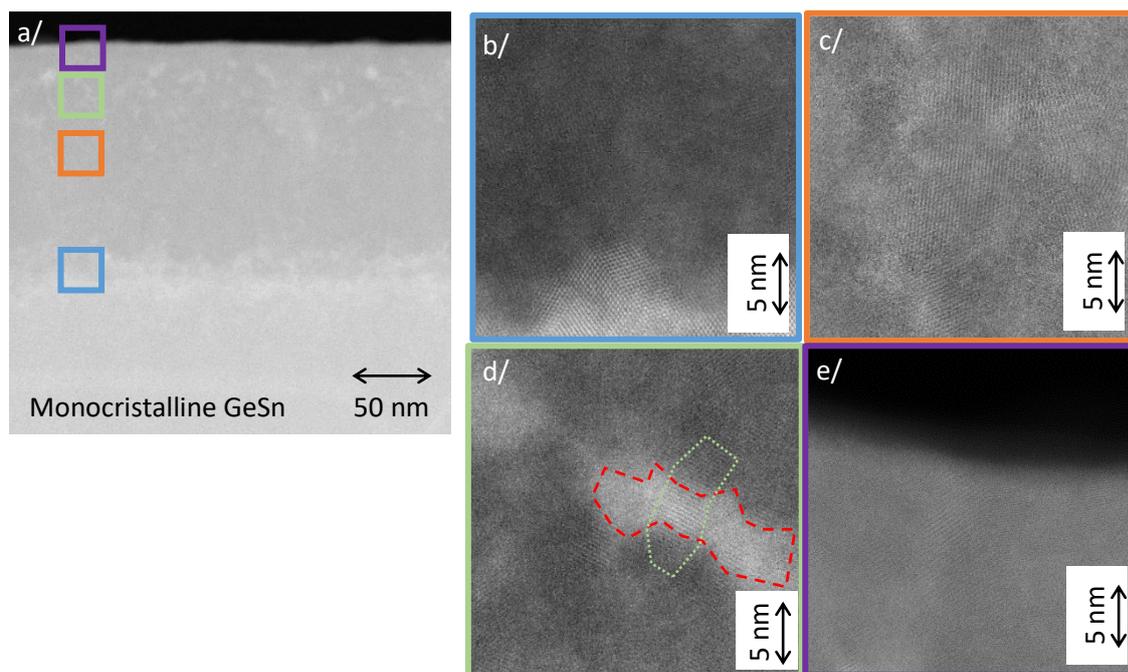


Figure 0-31 : Micrographies STEM du $\text{Ge}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$ implanté au phosphore et recuit à $0,3 \text{ J/cm}^2$ (série A) a/ Vue d'ensemble de la couche implantée et recuite à faible grandissement, b/ à e/ : régions d'intérêt à fort grandissement à différentes profondeurs depuis l'interface cristal/amorphe (b/) jusqu'à la surface (e/). La localisation de chaque région d'intérêt est représentée par des encarts en couleur en a/.

La Figure 0-32 montre des micrographies du régime de fusion (recuit à $0,8 \text{ J/cm}^2$). La Figure 0-32.a. montre une couche polycristalline avec des joints de grains et de gros grains dont le diamètre varie de 10 à 100 nm. Cependant, une partie du matériau reste amorphe juste au-dessus de l'interface cristallin/amorphe. L'interface est un mélange de matériau amorphe, polycristallin et monocristallin (sous la couche monocristalline de GeSn) (Figure 0-32.b. - encart bleu de la Figure 0-32.a). Cette fusion partielle de la couche amorphe à $0,8 \text{ J/cm}^2$ est confirmée par les observations STEM de l'échantillon recuit à $1,0 \text{ J/cm}^2$ (Figure 0-33). A $1,0 \text{ J/cm}^2$, la structure de la couche recuite est complètement différente avec deux sous-couches distinctes : (i) la sous-couche inférieure, labellisée A sur la Figure 0-33 avec un contraste gris foncé uniforme et (ii) la sous-couche supérieure, labellisée B, avec des contrastes importants avec des structures verticales plus claires. L'interface cristallin/amorphe paraît lisse. Elle se trouve à 210 nm de la surface et les sous-couches A et B ont une épaisseur respective de 75 nm et 135 nm. La sous-couche A a la même orientation cristalline que la couche inférieure, la partie originelle de GeSn (Figure 0-33.b - encart orange de la Figure 0-33.a). Le GeSn reste parfaitement monocristallin dans la sous-couche A (Figure 0-33.c - encart rouge de la Figure 0-33.a) jusqu'à l'interface avec la sous-couche B. Dans cette sous-couche apparaissent des variations chimiques (déduites des images HAADF de la Figure 0-33.d - encart brun de la Figure 0-32.a), qui n'affectent pas la structure monocristalline des couches. Les micrographies HAADF de la Figure 0-33.e (encart vert de la Figure 0-33.a) et Figure 0-32.f (encart bleu de la Figure 0-33.a) se concentrent sur la sous-couche B. Elles montrent une couche monocristalline, dans la continuité de la couche monocristalline sous-jacente. Les zones plus claires dans la couche monocristalline de GeSn peuvent être assimilées à des structures verticales de 2 nm de large avec une base plus large (environ 15 nm) en bas de la sous-couche B. Entre ces structures verticales, le contraste est uniforme et de niveau plus sombre.

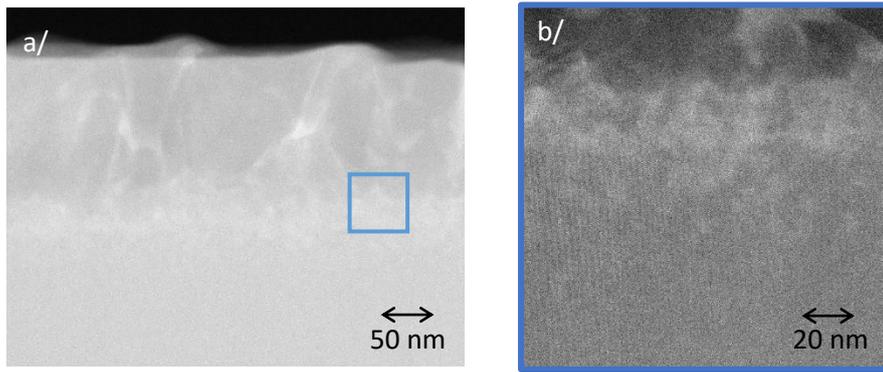


Figure 0-32 : Micrographies STEM de $\text{Ge}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$ implanté et recuit à $0,8 \text{ J/cm}^2$ (série A). a/ Vue d'ensemble de la zone implantée et recuite, b/ Micrographie à plus fort grossissement de l'interface cristal/amorphe.

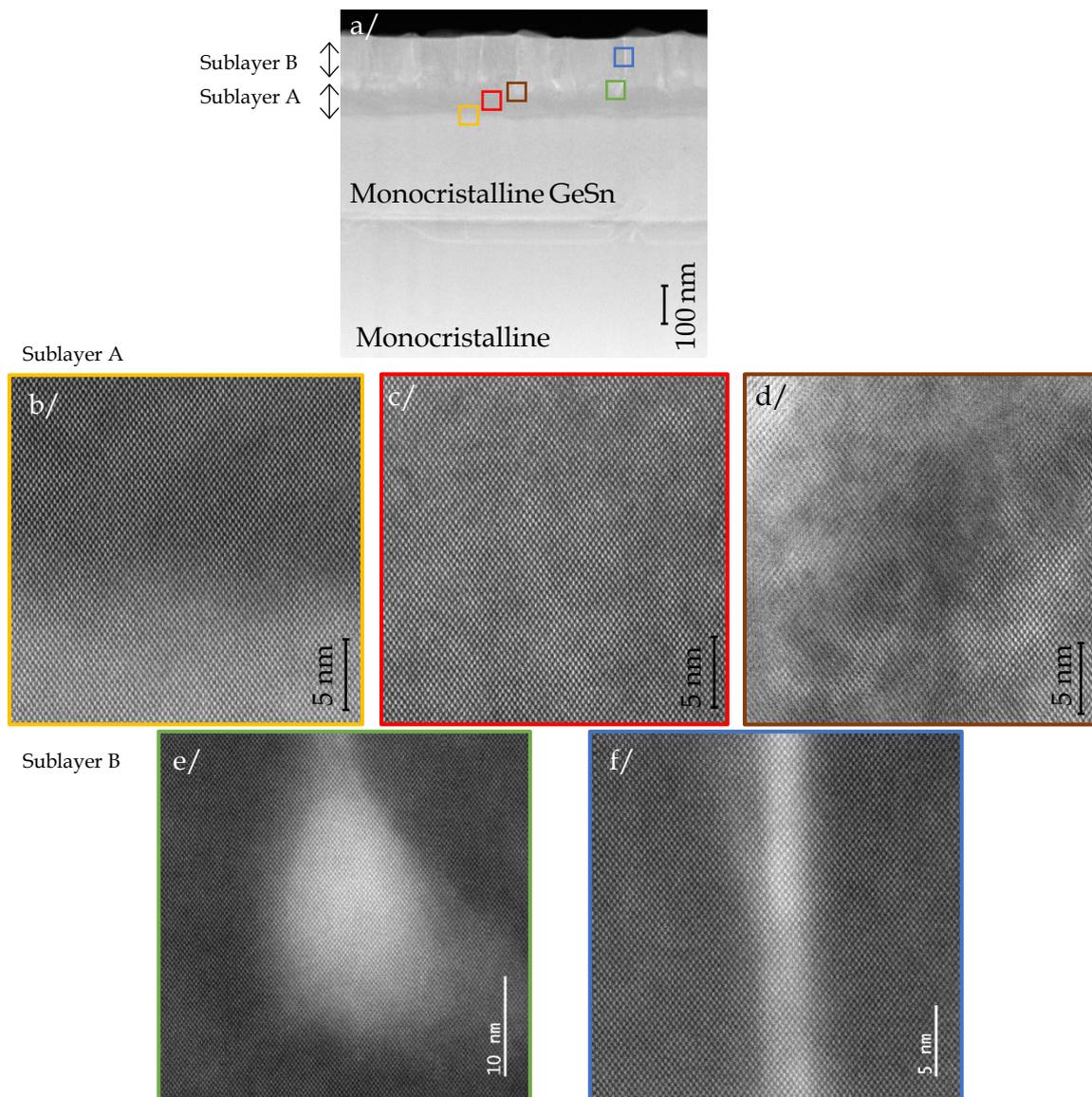


Figure 0-33 : Micrographies STEM-HAADF de $\text{Ge}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$ implanté et recuit à $1,0 \text{ J/cm}^2$ (série A). a/ Vue d'ensemble de la zone implantée et recuite, b/, c/ et d/ Micrographies à plus fort grandissement de la sous-couche A. e/ et f/ Micrographies à fort grandissement de deux zones d'intérêt dans la sous-

couche B. La localisation de chaque zone d'intérêt est représentée par des encarts de couleur sur l'image a/.

En résumé, la **fusion partielle** engendre une **couche polycristalline de GeSn** avec de gros grains. En revanche, la **fusion totale** forme deux sous-couches : une **sous-couche A uniforme et sans défaut en profondeur** et une **sous-couche B proche de la surface avec un GeSn homogène et de fines structures verticales enrichies en étain**.

Des informations cristallines complémentaires près de la surface peuvent être déduites de la spectroscopie Raman pour tous les échantillons implantés, notamment après la recristallisation explosive mise en évidence dans le TRR. L'étude est présentée en Annexe B.

2.B1.b.3. Composition chimique et ségrégation du Sn

La teneur en étain de l'alliage GeSn et la ségrégation de l'étain ont été évaluées par des mesures TEM-EDX en coupe transversale. La Figure 0-34 montre les profils de la teneur en étain de la surface au fond de la couche monocristalline de GeSn. On observe une légère augmentation de la concentration d'étain du bas vers le haut de la couche de GeSn lorsque la contrainte s'est relâchée pendant la croissance. La valeur moyenne de la concentration d'étain dans toute la couche de GeSn est d'environ 8 % après l'amorphisation et après le recuit à 0,3 J/cm² (Figure 0-34.a et b.). Il est intéressant de rappeler que l'EDX est une technique de quantification semi-quantitative mais que pour l'échantillon de référence, les données actuelles sont en bon accord avec les données issues des mesures DRX (non présentées). Le profil EDX de la Figure 0-34.c obtenu sur l'échantillon GeSn recuit à 0,8 J/cm² met en évidence (i) un appauvrissement de la teneur en étain de 110 à 150 nm sous la surface et (ii) une accumulation d'étain à la surface. À 1,0 J/cm², le profil EDX de la Figure 0-34.d est enregistré entre les structures verticales de la couche homogène. Il existe de manière similaire une couche déplétée de 150 à 220 nm sous la surface. La couche déplétée en étain correspond à la sous-couche A de la Figure 0-33.a. Le profil de profondeur du Sn est différent de celui de la Figure 0-34.c, avec un enrichissement en étain juste au-dessus de la sous-couche A, à environ 110 nm sous la surface. Au-dessus de cette couche et jusqu'à la surface, la concentration d'étain reste constante à environ 7,5 %.

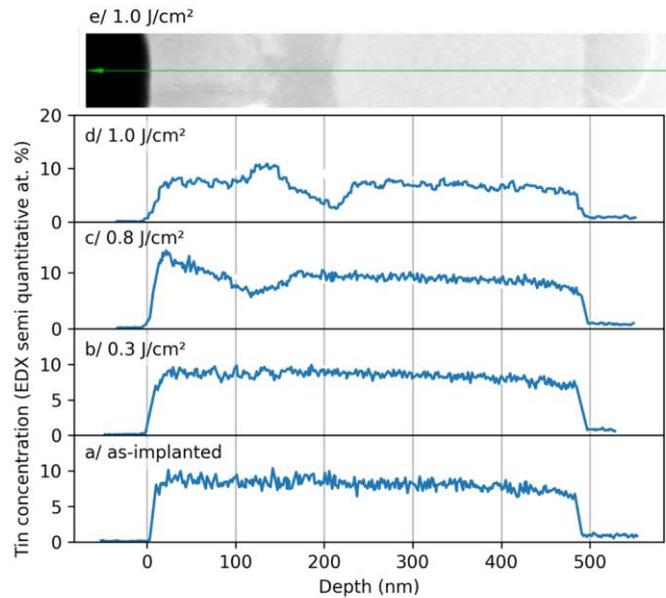


Figure 0-34 : Profils TEM-EDX de $\text{Ge}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$ a/ implanté et des échantillons recuits de la série A à b/ 0,3 J/cm², c/ 0,8 J/cm² et d/ 1,0 J/cm². e/ Micrographie TEM de l'échantillon recuit à 1,0 J/cm². La flèche verte sur la micrographie indique la position du profil, entre deux structures verticales pour l'acquisition EDX représentée en d/.

Les variations de concentration en étain dans l'échantillon cristallisé explosivement et dans l'échantillon recuit ont été évaluées grâce aux cartographies TEM-EDX (Figure 0-35). Trois schémas de ségrégation ont été observés, en fonction de la densité d'énergie et de la profondeur de fusion. A 0,3 J/cm², les micrographies de la Figure 0-31.b.2 et des Figure 0-35.a1 et .a2 montrent un contraste entre les nanocristallites dans les 40 nm supérieurs de la couche recuite. Ce contraste observé en mode HAADF peut être attribué à des variations chimiques très localisées. Une acquisition en TEM-EDX a également été réalisée dans cette région d'intérêt (Figure 0-35.b). Les cartes montrent que des nanocristallites enrichis en étain (zones vertes et plus claires en modes TEM-EDX et HAADF, respectivement) et appauvris en étain (zones rouges et plus sombres en modes TEM-EDX et HAADF, respectivement) ont été formés pendant la cristallisation explosive. À 0,8 J/cm², l'étain a ségrégué à la surface et aux joints de grains (Figure 0-35.b). Cependant, une fois que la fusion complète a été atteinte à 1,0 J/cm² et au-delà, il n'y a pas de ségrégation de l'étain en surface.

Les micrographies HAADF de la Figure 0-33.d et la carte EDX associée de la Figure 0-35.c. montrent au contraire une accumulation de Sn en forme de « racine » à une profondeur de 135 nm, au-dessus de la sous-couche A déplétée. Des structures similaires ont été observées dans le Si dopé à l'As et au Sb [109], [110] et dans le GeSn [72]. La Figure 0-35.d.1 présente une micrographie TEM de ces structures enrichies en étain et la Figure 0-35.d.2 la cartographie TEM-EDX associée. Les structures sont très fines : la largeur des structures verticales est de l'ordre d'un à deux nanomètres. La largeur des racines est plus aléatoire, allant de 5 à 10 nm environ. La cartographie EDX montre que la concentration est supérieure à 50% dans le cœur de la racine. La structure est trop fine (elle n'occupe pas toute l'épaisseur de la lame) pour permettre une quantification précise de la concentration en étain. Nous verrons par la suite qu'il est possible d'affiner cette estimation grâce aux mesures de déformation.

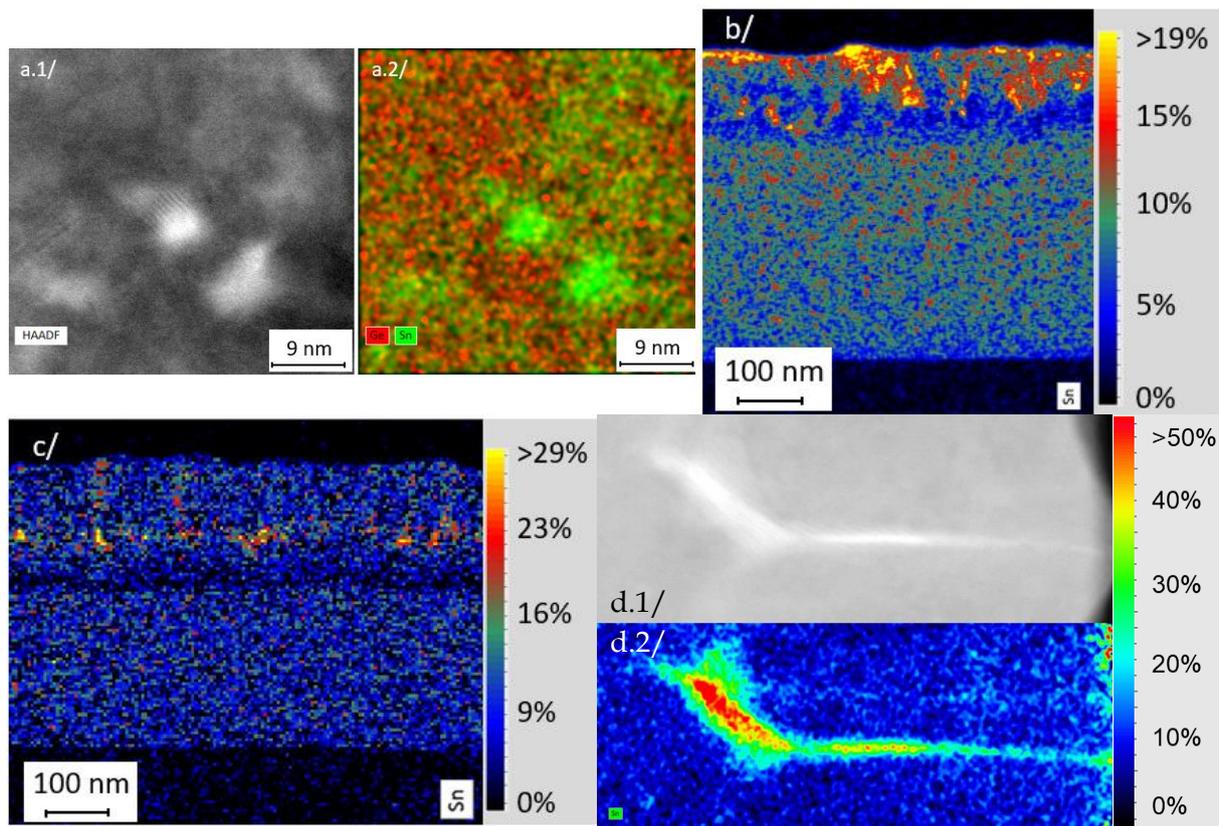


Figure 0-35 : a.1/ Micrographie TEM-HAADF et cartographies TEM-EDX des éléments Sn et Ge dans les échantillons de la série A a.2/ recuit à $0,3 \text{ J/cm}^2$ sur une zone d'intérêt dans les 40 premiers nm de GeSn sous la surface, b/ recuit à $0,8 \text{ J/cm}^2$ et c/ recuit à $1,0 \text{ J/cm}^2$. d.1/ Micrographie TEM-HAADF et d.2/ Cartographie TEM-EDX associée de l'élément Sn.

L'amorphisation n'a aucun impact sur la répartition de l'étain, comme le montre la Figure 0-34.a. Les recuits pour lesquels seule la cristallisation explosive est observée, entre $0,2 \text{ J/cm}^2$ (seuil de la cristallisation explosive) et $0,4 \text{ J/cm}^2$ (seuil de fusion), ne modifient pas la distribution globale de l'étain (Figure 0-34.a). Cependant, des variations très localisées (de l'ordre de quelques nanomètres) de l'étain sont visibles dans les 40 premiers nm sous la surface avec des cristallites enrichis et appauvris par recristallisation explosive. La fusion et la cristallisation explosives sont initiées à la surface. La chaleur latente libérée entraîne la propagation d'un front de cristallisation à travers la couche. Il reste peu de matière amorphe entre les cristallites en profondeur dans la couche. Une fois que le seuil de fusion est atteint à $0,4 \text{ J/cm}^2$, le GeSn amorphe recristallise d'abord de manière explosive en poly-GeSn. Ensuite, la deuxième fusion se produit. La profondeur de la fusion dépend de la densité d'énergie. Lorsque la densité d'énergie atteint le seuil de fusion totale ($1,0 \text{ J/cm}^2$), toute la couche cristallisée explosivement fond, c'est-à-dire tout le GeSn polycristallin et le GeSn amorphe restant, ainsi que l'interface et le sommet du GeSn monocristallin sous-jacent. Lorsque la température commence à diminuer, la recristallisation est initiée à l'interface entre la phase liquide et le GeSn monocristallin sous-jacent. Cette couche de GeSn non fondue agit comme substrat lors de la cristallisation de la couche fondue. La couche recristallisée croît avec l'orientation du substrat, ce qui permet une continuité de l'orientation cristalline avec la couche formée monocristalline. La teneur en étain dans la couche recristallisée est homogène dans le plan parallèle à la surface mais pas selon la normale de ce plan. Lorsque la recristallisation est initiée à l'interface entre la phase liquide et le substrat, le GeSn recristallisé a une teneur en

étain inférieure à celle du substrat. La teneur en étain augmente de 2,5 % à 10,5 % lorsque le front de cristallisation se déplace vers la surface. L'étain restant, non incorporé, diffuse dans le GeSn liquide. Lorsque le front de cristallisation atteint 135 nm sous la surface, la cristallisation du GeSn suit un autre processus : le GeSn cristallise avec une teneur constante en étain de 7,5 % tandis que le GeSn enrichi en Sn (de l'ordre de 50% à 100% d'étain) cristallise en structures verticales au-dessus des racines également enrichies en étain.

2.B1.b.4. État de déformation et incorporation de Sn

Une meilleure compréhension de l'incorporation d'étain dans le régime de fusion complète peut être obtenue en examinant l'état de déformation de la couche recristallisée. La déformation résiduelle de la matrice cristalline dépend fortement des teneurs locales en étain et de la présence ou non d'un substrat. Le recuit nanoseconde induit des variations de concentration en étain dans la couche entièrement recristallisée (2.B1.b.3) ; des variations de contrainte sont donc également attendues. L'état de contrainte est suivi par des mesures de précession par diffraction des électrons (PED pour *precession electron diffraction* en anglais). La mesure de contrainte est relative à une couche de référence dans l'empilement. Ainsi, afin d'obtenir des valeurs réelles, il est nécessaire de connaître l'état de contrainte d'une des couches sondées. Nous nous concentrons ici sur l'échantillon entièrement recristallisé (échantillon recuit à 1,0 J/cm²), comme échantillon d'intérêt pour les applications de dopage. La mesure sur cet échantillon est effectuée sur une zone comprenant le GeSn et le Ge sous-jacent ; la micrographie associée est présentée en Figure 0-36.a. La partie supérieure du substrat virtuel de Ge fait office de référence pour les mesures de déformation. Les cartographies des différentes contraintes obtenues par PED sont présentées en Figure 0-36.b à e. La déformation dans le plan parallèle à la surface est représentée en Figure 0-36.b, celle dans le plan normal à la surface en Figure 0-36.c, celle en cisaillement en Figure 0-36.d et celle en rotation en Figure 0-36.e.

La cartographie de la déformation hors du plan (Figure 0-36.b) montre deux états de contrainte par rapport au substrat de Ge. La sous couche A en profondeur présente le même état de contrainte en tension que la couche monocristalline de GeSn (non impactée par l'amorphisation et le recuit) par rapport au Ge. Dans la sous-couche B (matrice et structures verticales), la contrainte en tension est plus élevée. La cartographie de la déformation dans le plan (Figure 0-36.c) met en évidence trois niveaux de contrainte dans la sous couche A. Concernant la déformation en cisaillement et en rotation, les cartographies sont uniformes sur l'ensemble de la surface sondée, sur le Ge, GeSn et le GeSn recristallisé. Les variations ponctuelles observées mettent en évidence la présence de dislocations, particulièrement à l'interface Ge/GeSn. Les variations observées dans la couche recristallisée peuvent être associées aux fortes variations de contrainte au niveau des racines des structures verticales dans la sous-couche B.

Les niveaux de contraintes sur les cartographies sont donnés par rapport au substrat virtuel de Ge. Il est possible de remonter aux paramètres de maille réels de chaque couche grâce la relation suivante :

$$\varepsilon_{PED} = \frac{a_{réel} - a_{GeSRB}}{a_{GeSRB}} \quad (0-2)$$

Si la composition de chaque couche est connue, il est possible d'obtenir les valeurs réelles pour chaque couche à partir du paramètre de maille à l'état relaxé :

$$\varepsilon_{réel} = \frac{a_{réel} - a_{relaxé}}{a_{relaxé}} \quad (0-3)$$

Le paramètre de maille du GeSn totalement relaxé est donné par une déviation positive de la loi de Végard et un paramètre d'ajustement β_{GeSn} de 0,041 Å [21] :

$$a_{GeSn}^0(x_{Sn}) = x_{Sn}a_{Sn}^0 + (1 - x_{Sn})a_{Ge}^0 + x_{Sn}(1 - x_{Sn})\beta_{GeSn} \quad (0-4)$$

a_{Sn}^0 and a_{Ge}^0 étant respectivement les paramètres de maille de Sn et de Ge, pris selon Aubin *et al.* [19].

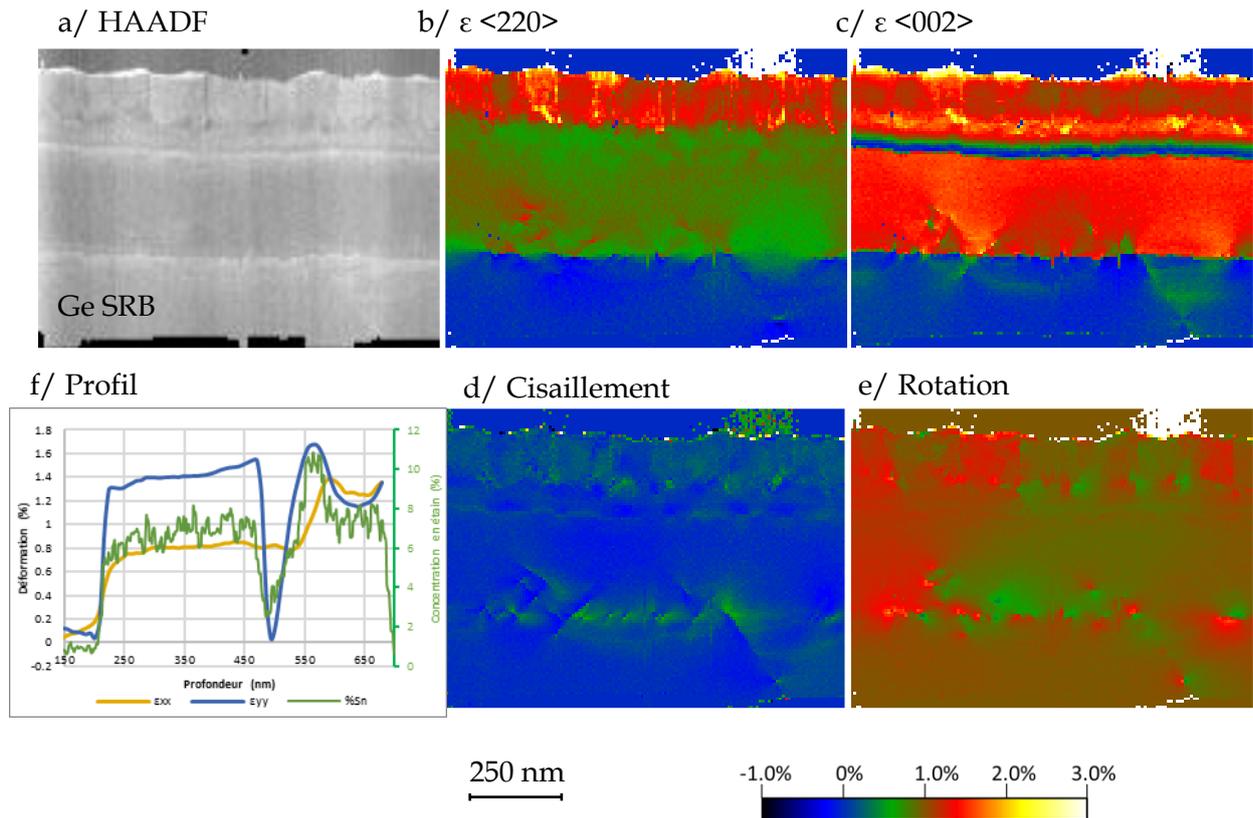


Figure 0-36 : Mesures PED sur l'échantillon recuit à 1,0 J/cm² de la série A, a/ micrographie HAADF pour la visualisation, cartographies de la déformation dans b/ le plan parallèle à la surface, c/ le plan normal à la surface, d/ de cisaillement, et e/ en rotation. La zone de référence est la partie supérieure du substrat virtuel de Ge.

A partir des équations (2-3) à (2-5), et les concentrations obtenues par les mesures EDX, les déformations réelles des différentes régions ont été calculées et présentées dans le Tableau 0-6.

Dans la couche de GeSn originelle, une faible déformation en compression est mesurée ($\varepsilon = -0,22\%$). La cartographie et les valeurs de la déformation ε selon <220> montrent une croissance pseudomorphique de la sous-couche A lors de la recristallisation, avec un paramètre de maille dans le plan égal à celui de la couche de GeSn sous-jacente. C'est la déformation hors du plan qui évolue avec l'incorporation progressive en étain : plus la teneur en étain est importante, plus la déformation est importante. Ces deux grandeurs présentent d'ailleurs la même évolution en fonction de la profondeur (Figure 0-36.f). La sous-couche B se démarque par un état de contrainte différent : les valeurs de déformation dans et hors du plan tendent vers une même valeur (Figure 0-36.f), montrant un phénomène de relaxation de la

couche. La valeur réelle de déformation montre que la couche est déformée en tension de 0,32%.

Pour les structures colonnaires enrichies en étain, la composition est estimée entre 50 et 100% d'après la mesure TEM-EDX. Pour un $\text{Ge}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$, la déformation associée dans le plan est de -5,36%. L'étain pur existe sous deux phases : la phase cubique α -Sn et la phase tétragonale β -Sn. En supposant qu'il s'agit de la phase β de l'étain, la déformation associée est calculée à -1,27%. Cette valeur de déformation plus réaliste, ainsi que les caractérisations de DRX présentées dans la partie 2.B1.b.5, convergent vers l'idée que les structures colonnaires sont composées d'étain sous la forme β . Cette phase β -Sn peut contenir une faible concentration atomique en Ge, dans cas, le terme β -SnGe serait plus approprié.

Région	a// mesurée (Å)	%Sn (%)	$\epsilon//$ (%)	$\epsilon\perp$ (%)
GeSn monocristallin	5,715	8,0	-0,22	+0,33
Sous-couche A- partie inférieure	5,712	2,5	+0,57	-0,22
Sous-couche A - milieu	5,712	4,0	+0,35	+0,15
Sous-couche A - partie supérieure	5,712	10,0	-0,56	-0,37
Sous-couche B - matrice	5,741	7,4	+0,32	+0,22
Sous-couche B - structures enrichies	5,758	100% β -Sn	-1,27	

Tableau 0-6 : Données de concentration en étain et de déformation dans le plan et hors du plan extraites des mesures PED, EDX et des équations (2-3) à (2-5).

La sous couche A est en contrainte pseudomorphique par rapport au GeSn sous-jacent (déformation dans le plan nul par rapport au GeSn sous-jacent), indiquant que la partie inférieure de la couche de GeSn originelle agit comme un substrat pour la recristallisation. La faible solubilité du Sn dans le Ge (environ 1 % entre 300 K et 900 K [16]) donne lieu à une couche recristallisée de $\text{Ge}_{0,975}\text{Sn}_{0,025}$ déplétée en étain (Figure 0-34). Le désaccord de maille entre le substrat $\text{Ge}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$ et la faible teneur en étain engendre une contrainte en tension de 0,57% à l'interface, favorisant l'incorporation d'étain jusqu'à 10% dans la sous-couche recristallisée A. Le même mécanisme est d'ailleurs observé lors de l'épitaxie de la couche épaisse de GeSn de référence (Figure 0-34.a). Il est intéressant de souligner que la recristallisation est initiée avec une teneur en étain d'environ 2,5% (Figure 0-34.d), au-dessus de la limite de solubilité du Sn dans le Ge à 1%. Le recuit laser nanoseconde et hors équilibre thermodynamique est une condition favorable pour maintenir les atomes de Sn dans des sites substitutionnels. Le recuit laser a d'ailleurs déjà permis d'obtenir une activation de dopants élevée dans le Si, avec des concentrations effectives bien supérieures à la limite de solubilité solide ($4 \cdot 10^{21}$ at.cm⁻³)[111]. Ici, la concentration de Sn est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des dopants, mais l'impact du recuit est similaire. En parallèle, l'excès d'étain s'accumule dans la phase liquide au-dessus du front de recristallisation, ce qui amène à un processus de cristallisation différent dans la sous-couche B. L'étain en excès s'agglomère en "racines" et au-dessus dans des structures verticales, tandis que le $\text{Ge}_{0,026}\text{Sn}_{0,074}$ continue de cristalliser vers la surface, déformé en tension de 0,32% par la couche sous-jacente et par les structures verticales enrichies en étain.

La transition de la sous-couche A à la sous-couche B se produit lorsque l'excès d'étain atteint une valeur critique dans la phase liquide. Selon la théorie de la nucléation, l'énergie libre de l'interface et l'énergie libre de la masse d'un système sont en compétition : en dessous d'un rayon critique r^* , l'énergie libre de l'interface prédomine. Au-dessus ($r > r^*$), l'énergie libre globale permet la formation de nucléi. Dans notre système Ge-Sn, la teneur en étain du liquide

doit être suffisamment élevée pour que l'équilibre se déplace vers la formation de structures enrichies en étain. La transition se stabilise sur quelques dizaines de nanomètres et donne naissance à la sous-couche B, avec un film homogène $\text{Ge}_{0,026}\text{Sn}_{0,074}$ et des traits verticaux enrichis en étain.

En résumé, dès que la fusion complète est obtenue par UV-NLA, les analyses TEM confirment la recristallisation du GeSn dopé au P en deux sous-couches de GeSn, orientées comme la couche de GeSn. Une première sous-couche A pseudomorphique présente une teneur en étain allant de 2,5 à 10%. La deuxième sous-couche B est soumise à une contrainte en tension de 0,32 % et est constituée de $\text{Ge}_{0,026}\text{Sn}_{0,074}$. La contrainte en tension élevée de la sous-couche A est due à la croissance pseudomorphique d'une sous-couche déplétée en étain sur le substrat sous-jacent. Ces résultats montrent que l'UV-NLA permet d'inverser la déformation des couches de GeSn, car un recuit UV-NLA de couches de GeSn en compression conduit à des couches de GeSn déformées par traction. Pour une teneur en étain donnée, plus la contrainte de traction est élevée, plus la bande d'énergie interdite est directe [112]. Le recuit laser UV-NLA pourrait donc être intéressant pour les applications photoniques, avec des couches à faible teneur en Sn utilisées comme sources de lumière. Cette possibilité doit être étudiée plus en détails.

L'analyse TEM de l'état de déformation et la teneur en étain est une technique destructive de l'échantillon car elle nécessite une préparation d'une lame spécifique fabriquée en général à l'aide d'une sonde ionique focalisée (FIB pour *focused ion beam* en anglais). Elle est pertinente pour la compréhension des mécanismes de recristallisation mais il est important de développer une méthode alternative non destructive afin de caractériser la couche recristallisée et d'identifier la transition d'une fusion partielle de la couche amorphisée vers une fusion totale. Ainsi, une méthode a été développée par DRX et est présentée en Annexe C.

2.B1.b.5. GeSn recuit : monocristallin ?

Les analyses haute résolution en TEM et DRX montrent un GeSn recristallisé selon l'orientation cristalline du substrat de GeSn. Une analyse complémentaire a été réalisée en angle rasant de DRX sur deux échantillons de la série B (Figure 0-37), afin de suivre l'évolution de la cristallinité du GeSn recuit et de valider l'hypothèse d'un GeSn recuit monocristallin. Les cartographies de l'espace réciproque ont été acquises en basse résolution en mode In Plane (IP-RSM).

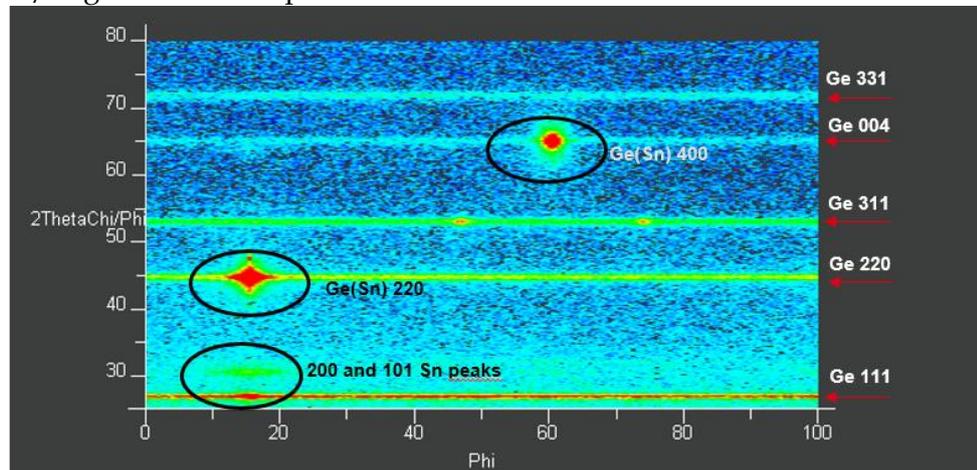
Dans le cas de l'échantillon recuit de la série B sous le seuil de fusion totale à $0,8 \text{ J/cm}^2$ (désigné par la suite comme l'échantillon B1), différents plans diffractent quel que soit l'angle de balayage φ (Figure 0-37.a). Plusieurs tâches apparaissent plus intenses ponctuellement sur ces lignes de plans qui diffractent. Une tâche apparaît en dehors de ces lignes, aux coordonnées $(18^\circ, 30^\circ)$. Pour l'échantillon recuit à $0,9 \text{ J/cm}^2$, au-dessus du seuil de fusion totale (Figure 0-37.b), les lignes disparaissent et laissent place à des tâches ponctuelles. Cet échantillon sera désigné par l'abréviation B2 par la suite.

Les plans diffractant pour tout φ montrent un état polycristallin du GeSn recuit, avec des plans perpendiculaires à la surface sans orientation préférentielle. L'indexation des deux cartographies de l'espace réciproque montre que les différentes tâches observées sont attribuées à trois matériaux : le Ge, le GeSn et le Sn. Les différents plans sont indexés sur les Figure 0-37.a et b. Les lignes de diffraction de l'échantillon B1 sont associées aux plans (331), (004), (311), (220) et (111) du GeSn. Les points intenses sur ces lignes correspondent à la

diffraction des plans (400) et (220) des couches monocristallines du substrat virtuel de Ge et de la couche non amorphisée et non recuite de GeSn. L'acquisition étant réalisée en basse résolution pour capter un signal polycristallin, le signal de ces deux couches se confondent. La tâche en dehors de ces lignes est attribuée aux plans (200) et (101) de la phase tétragonale de l'étain (Figure 0-37.a. et b). La position de ce point, au même φ que les couches monocristallines, met en exergue que cette phase est en épitaxie avec le GeSn sous-jacent.

Lorsque la fusion totale de la couche amorphisée est atteinte, les tâches ponctuelles du Ge, du GeSn et du β -Sn subsistent alors que les lignes de diffraction disparaissent. D'autres tâches ponctuelles apparaissent, symbolisées par des triangles sur la Figure 0-37.b. L'indexation attribue ces tâches à la phase β de l'étain. Les plans (400), (112), (301), (211), (200), (101) sont en épitaxie sur le Ge et GeSn (220). Les tâches à plus ou moins 15° en φ autour du Ge et du GeSn (400) peuvent être associées à la famille de plans (321) du β -Sn. Une indexation similaire a été faite par Quintero *et al.* [113], qui a travaillé sur la formation d'intermétalliques NiGeSn pour des contacts prometteurs sur Ge et GeSn.

a/ régime de fusion partielle



b/ régime de fusion totale

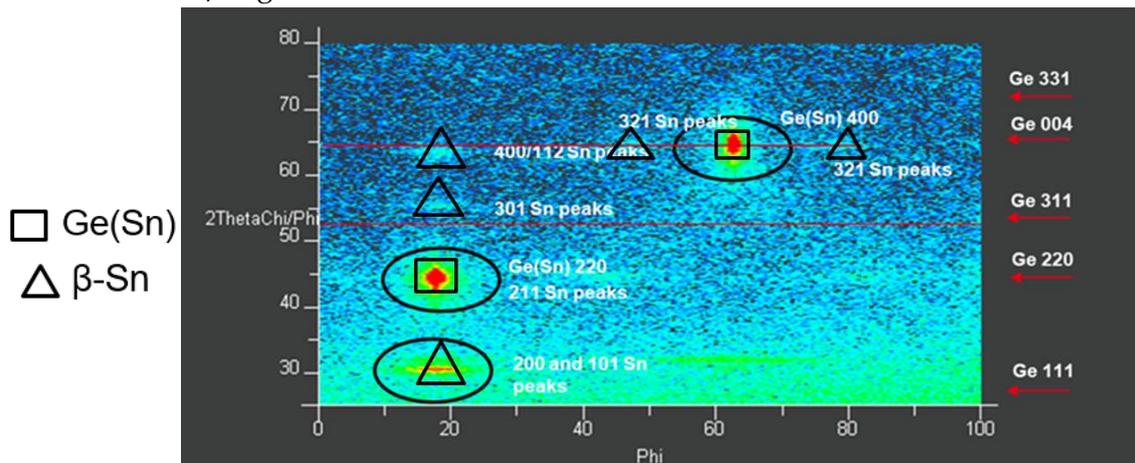


Figure 0-37 : IP-RSM d'un échantillon recuit : a/ sous le seuil de fusion totale de la couche amorphisée (B1, 0,8 J/cm²) et b/ au-dessus du seuil de fusion totale de la couche amorphisée (B2, 0,9 J/cm²). Conditions d'analyse: faisceau parallèle avec un analyseur à lames parallèles d'ouverture angulaire de 0,5° pour un balayage 2θ - ω avec un collimateur à lames parallèles

Les cartographies IP-RSM mettent ainsi en évidence **la formation d'un polycristal de GeSn après la fusion partielle de la couche amorphisée et la reconstruction monocristalline du GeSn consécutivement à la fusion totale**. Des précipités d'étain apparaissent sous la phase β , orientés et non orientés selon les couches monocristallines sous-jacentes, dans les deux régimes de fusion. L'alternative développée (Annexe B) par analyse en haute résolution de la DRX de la famille de plans (004) et (113) est donc tout à fait pertinente pour identifier la transition de fusion partielle à totale et pour caractériser le GeSn recristallisé.

Ces résultats peuvent être mis en relation avec les observations TEM présentées en Figure 0-38. Des observations TEM des structures colonnaires ont été réalisées en série sur toute la largeur de la lame préparée. La micrographie en Figure 0-38.a est extraite de cette série : elle illustre deux structures colonnaires typiquement observées sur la largeur de la lame. Il s'avère que l'inclinaison de la racine des structures enrichies est marquée à 57° par rapport au plan parallèle à la surface (sur les structures les plus distinctes). La Figure 0-38.b est un rappel de la Figure 0-33 où la continuité cristalline entre la structure colonnaire et la matrice de GeSn est remarquable. Enfin, l'image MEB en Figure 0-38.c montre la surface d'un échantillon équivalent à l'échantillon B2 recuit au-dessus du seuil de fusion totale. Cette image permet de faire le lien entre la largeur des carrés composant le damier en surface (représentée par une flèche orange) et la distance typique entre deux structures colonnaires mesurée en TEM (de l'ordre de 100 nm).

La structuration en damiers de la surface s'explique donc par la présence de ces structures colonnaires, qui s'apparentent en réalité à des parois perpendiculaires à la surface. L'image MEB met en exergue l'orientation de ces parois, qui suivent les directions cristallines $\langle 110 \rangle$. L'angle de 57° de formation de ces structures correspond quant à lui à la famille de plan $\{111\}$ du cristal cubique de GeSn. Ces observations mènent à considérer la croissance des structures verticales de type cristalline et orientées selon la même orientation que la matrice de GeSn environnante. Cette hypothèse est en accord avec l'observation des différentes orientations cristallines de la phase β -Sn en épitaxie sur le GeSn mais n'explique pas la formation des plans (321) à $\pm 15^\circ$. Des travaux sur la compréhension de l'instabilité de l'interface cristal/liquide lors de la croissance de lingots SiGe ont montré la formation de structures colonnaires similaires. Celles-ci se forment lorsque l'interface solide/liquide n'évolue pas à la même vitesse en tout point. Certaines parties solidifient plus ou moins vite et engendrent une interface dentelée, à motifs dendritiques ou cellulaires [114], [115]. La présence de défauts (dislocations) ou une différence de réflectivité des éléments sont à l'origine de ces interfaces rugueuses. Dans le cas du GeSn recuit par laser, ce phénomène peut être transposé : des défauts à l'interface peuvent engendrer une rugosité de l'interface, favorisant l'accumulation d'étain à certains points de la phase liquide. La croissance du GeSn se poursuit alors en parallèle des structures enrichies en étain.

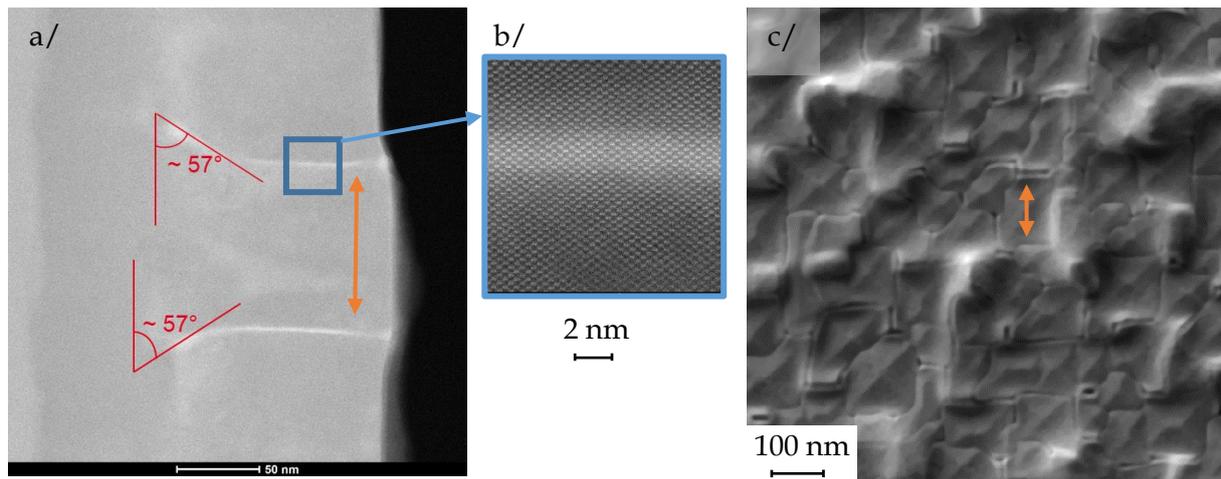


Figure 0-38 : a/ et b/ Micrographies HAADF de l'échantillon recuit à $1,0 \text{ J/cm}^2$. c/ Image MEB en mode SE de la surface d'un échantillon de la série B recuit au-delà du seuil de fusion totale.

La faible résolution de la configuration In Plane ne permet pas d'obtenir des informations plus précises sur la composition et l'état de contrainte des différents GeSn recristallisés. La profondeur de pénétration est assez faible en mode In Plane (de l'ordre de 10 nm). Cependant, la taille des échantillons étant petite, le faisceau incident pénètre également sur le bord de l'échantillon. Le signal provenant de cette zone n'est pas négligeable et est responsable de l'apparition des tâches du GeSn et du Ge monocristallins sur les cartographies. Cette technique ne permet donc pas de situer la phase β -Sn dans le volume recristallisé. D'après les analyses TEM, les plans associés à la phase β -Sn semblent provenir de structures verticales initiées sur des zones de défauts.

2.B1.c. Caractérisations électriques de couches de GeSn dopée

Dans la partie précédente, nous avons montré qu'il est possible de reconstruire un cristal de GeSn après une implantation ionique par recuit UV-NLA. Dans cette partie, je m'intéresse aux propriétés électriques de la couche implantée et recuite. Dans un premier temps, des mesures 4-pointes ont été réalisées à différentes énergies de recuit sur la série d'échantillons B. Les mesures sont présentées en Figure 0-39 avec les différents régimes de fusion. La couche sondée n'est pas isolée électriquement, seules les variations relatives de la résistance de couche sont étudiées.

La résistance de couche pour l'échantillon amorphisé est de $139,5 \Omega/\square$. La recristallisation explosive provoque une légère diminution de la résistance de couche de $3 \Omega/\square$. La fusion entraîne une baisse progressive de la résistance de couche : elle est de $124,2 \Omega/\square$ pour un recuit de $0,4 \text{ J/cm}^2$ et passe à $93,1 \Omega/\square$ à $0,8 \text{ J/cm}^2$. Une fois la fusion totale atteinte, une chute de la résistance de couche est observée : elle est 4,3 fois plus faible que celle de l'échantillon amorphisé. Dès que la fusion totale est atteinte, la résistance de couche est de l'ordre de $30 \Omega/\square$. Elle est minimale avec une valeur de $29,6$ à $1,0 \text{ J/cm}^2$ et augmente légèrement jusqu'à $34,3 \Omega/\square$ pour un recuit à $1,2 \text{ J/cm}^2$.

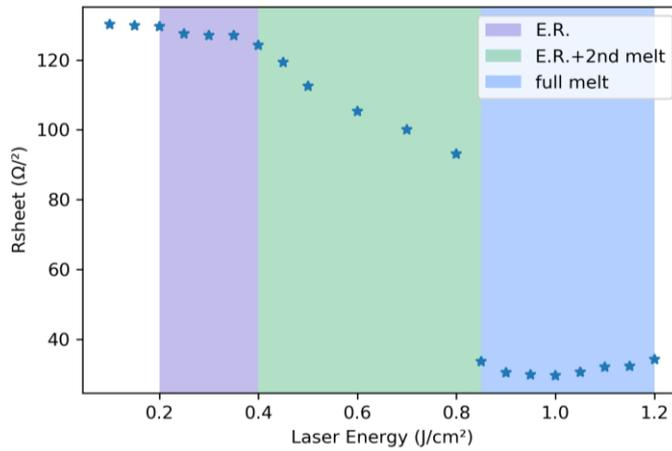


Figure 0-39 : Mesures 4 pointes sur la série d'échantillons B

La diminution brutale d'un facteur 4,3 de la résistance de couche peut être attribuée à une activation de dopants dès que la fusion totale de la couche implantée est atteinte. Afin de confirmer cette hypothèse, le niveau en phosphore a été suivie par ToF-SIMS pour la concentration globale et par mesures électrochimiques de capacité en fonction de la tension appliquée (ECV pour *electrochemical capacitance-voltage* en anglais) pour la concentration de dopants actifs. Les mesures pour l'échantillon recuit à 1,2 J/cm² sont représentées en Figure 0-40. Les mesures ECV, ont été réalisées par Omar Concepción dans le cadre d'un partenariat avec le centre de recherche de Juliech.

La concentration en étain a également été suivie par ToF-SIMS afin de localiser l'interface GeSn recuit/non-recuit, située à environ 210 nm (± 10 nm) au niveau de la chute de la concentration de 8% à 2%. La concentration en phosphore est de l'ordre de $2,8 \cdot 10^{20}$ at/cm³ dans les 100 premiers nanomètres sous la surface. Elle diminue ensuite pour passer sous le seuil de sensibilité à 200 nm (quelques 10^{19} at/cm³). Ces valeurs sont proches de la concentration simulée pour l'implantation par CTRIM ($2,6 \cdot 10^{20}$ at/cm³ dans les 100 premiers nanomètres). Le phosphore est réparti de manière uniforme dans le GeSn recristallisé et ne semble pas être impacté par les variations de concentration en étain. Les mesures ECV montrent un profil similaire de la concentration de dopants actifs, avec une concentration de l'ordre de 10^{21} at/cm³ dans les 100 premiers nanomètres. L'incertitude de cette mesure est importante, certainement à cause de la présence des structures verticales riches en étain qui perturbe la mesure.

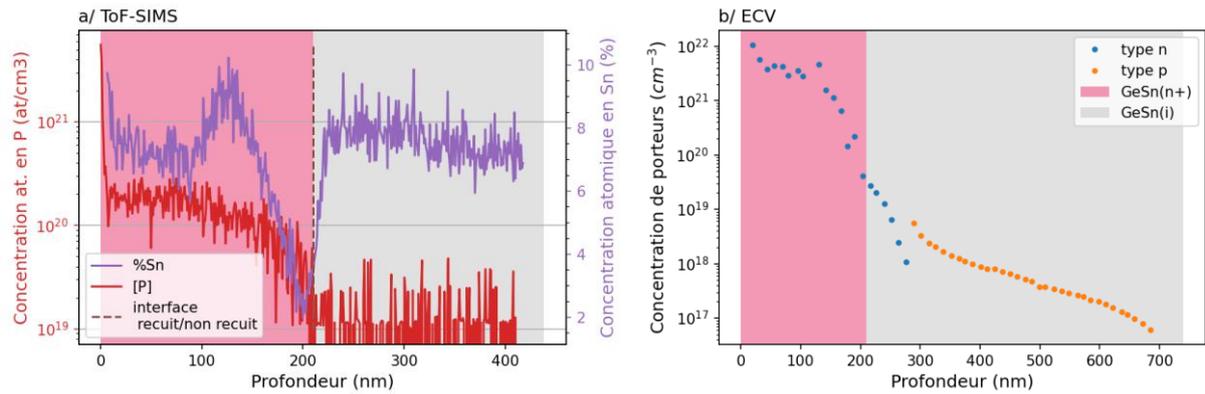


Figure 0-40 : Caractérisations de l'échantillon recuit à $1,2 \text{ J/cm}^2$ (série B) a/ Suivi par ToF-SIMS des concentrations atomiques en phosphore et en étain. Le profil de l'étain permet de localiser la partie recristallisée du GeSn. b/ Concentration atomique des dopants actifs par mesures ECV.

Les caractérisations ToF-SIMS montrent qu'une concentration de dopants de l'ordre de 10^{20} at/cm^3 a été incorporé. L'incertitude la mesure ECV ne permet pas d'obtenir une mesure fiable de la proportion de dopants activés mais tend à montrer qu'une proportion importante voire totale de dopants a été activée. Le dopage *ex situ* du GeSn semble donc effectif, avec une concentration de dopants élevée.

2.B1.d. Premières démonstrations de LEDs

Les études précédentes sont focalisées sur la caractérisation morphologique (2.B1.b) puis électrique (2.B1.c) du GeSn dopé *ex situ*. Ici, je m'intéresse à l'intégration du procédé sur un empilement de GeSn dédié à la réalisation de LEDs. Les performances d'une couche d'injection faite de GeSn dopé de manière *ex situ* est évaluée par l'étude d'une jonction p-i-n dans une structure GeSn/Ge.

2.B1.d.1. Fabrication de l'hétérostructure GeSn(n+)/GeSn/Ge(p+)

Pour cette étude, la couche active de l'empilement est une couche de 620 nm de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$. La concentration en étain de la couche d'injection est fixée à une concentration inférieure et correspond à celle de l'étude précédente (8%). Une plus faible teneur en étain confère à cette couche une énergie de bande interdite plus grande que celle de la couche active et peut favoriser le confinement des porteurs dans la couche active. Ce point est abordé plus en détails dans le chapitre 4. Le détail de l'empilement est donné en Figure 0-41.a. Deux conditions d'implantation ionique ont été adoptées : une première étude consiste à doper la couche à faible teneur en étain, en conservant une faible partie de cette couche dopée intrinsèquement et l'interface avec la couche active intacte. Cette couche fine a le potentiel d'agir comme couche de confinement des porteurs dans la couche active. La seconde condition reprend les conditions d'implantation proches de celle choisies dans la partie 2.B1.b avec une amorphisation sur 155 nm.

La formation de l'empilement par épitaxie RP-CVD commence par la croissance d'un substrat virtuel de Ge de $2,5 \mu\text{m}$ dont le micron supérieur est dopé *in situ* Bore à la hauteur de 10^{19} at/cm^3 . Une couche de 620 nm de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ a ensuite été épitaxiée, suivie d'une couche de 100 nm de $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$. Les épaisseurs de chaque couche ont été mesurées par une observation TEM en coupe. La qualité cristalline a été vérifiée et les jeux de concentrations et les états de contrainte obtenus par analyse en DRX (Figure 0-41.b). La teneur en étain est

légèrement plus élevée (9,1%) que celle visée (8%). Ceci s'explique par le paramètre de maille du substrat de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ qui est plus large que celui des étalons de conversion. Ces derniers, réalisés sur un substrat virtuel de Ge, permettent de faire le lien entre les flux de précurseurs et la concentration en étain. Un paramètre de maille plus large de substrat de croissance de la couche favorise l'incorporation de l'étain, ce qui explique la concentration obtenue. Un nettoyage de 30 s dans un bain d'acide fluorhydrique dilué a été effectué avant l'étape d'implantation ionique. Deux conditions d'implantation ionique de phosphore ont été appliquées sur deux quarts différents de la plaque 200 mm. Pour la première condition, l'énergie est de 30 keV avec une dose de $3 \cdot 10^{15}$ at/cm² (série C). L'énergie de la 2nde condition (série D) est fixée à 68 keV et la dose de phosphore $1,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² (la dose est ajustée de façon à avoir une quantité de dopants comparable à la première condition). Les simulations TRIM se sont avérées proches de la réalité dans la partie 2.B1.b à ± 5 nm : elles prédisent ici une interface amorphe/cristalline respectivement à 70 et 130 nm de profondeur. Une fois les différents quarts implantés, l'amorphisation de la couche est vérifiée par DRX (Figure 0-41.c) puis les échantillons ont été soumis à un traitement UV-NLA dans l'équipement SCREEN LT-3100 à différentes densités d'énergie.

La fusion totale des couches implantées a été identifiée par mesures DRX, comme cela est détaillé en Annexe B. Pour une énergie d'implantation de 30 keV (série C), la fusion totale est identifiée dès 0,7 J/cm². Pour la série D avec une implantation à 68 keV, la transition est observée entre 0,70 et 0,75 J/cm². La couche recristallisée entre les structures enrichies en étain est un $\text{Ge}_{0,926}\text{Sn}_{0,074}$ relaxé à 123% ($\epsilon=0,28\%$) et un $\text{Ge}_{0,916}\text{Sn}_{0,084}$ relaxé à 142% ($\epsilon=0,47\%$, voir Figure 0-41.d), respectivement. Les mesures 4 pointes montrent un point optimal de résistance de couche respectivement à 0,90 J/cm² et 0,75 J/cm² (Figure 0-41.e). Dans le cas d'une épaisseur fine d'amorphisation, le minimum de résistance de couche n'est pas observé au seuil de la fusion totale, contrairement à ce qui a été précédemment observé. Un phénomène transitoire semble intervenir entre 0,7 et 0,9 J/cm² et doit être étudié plus en détails.

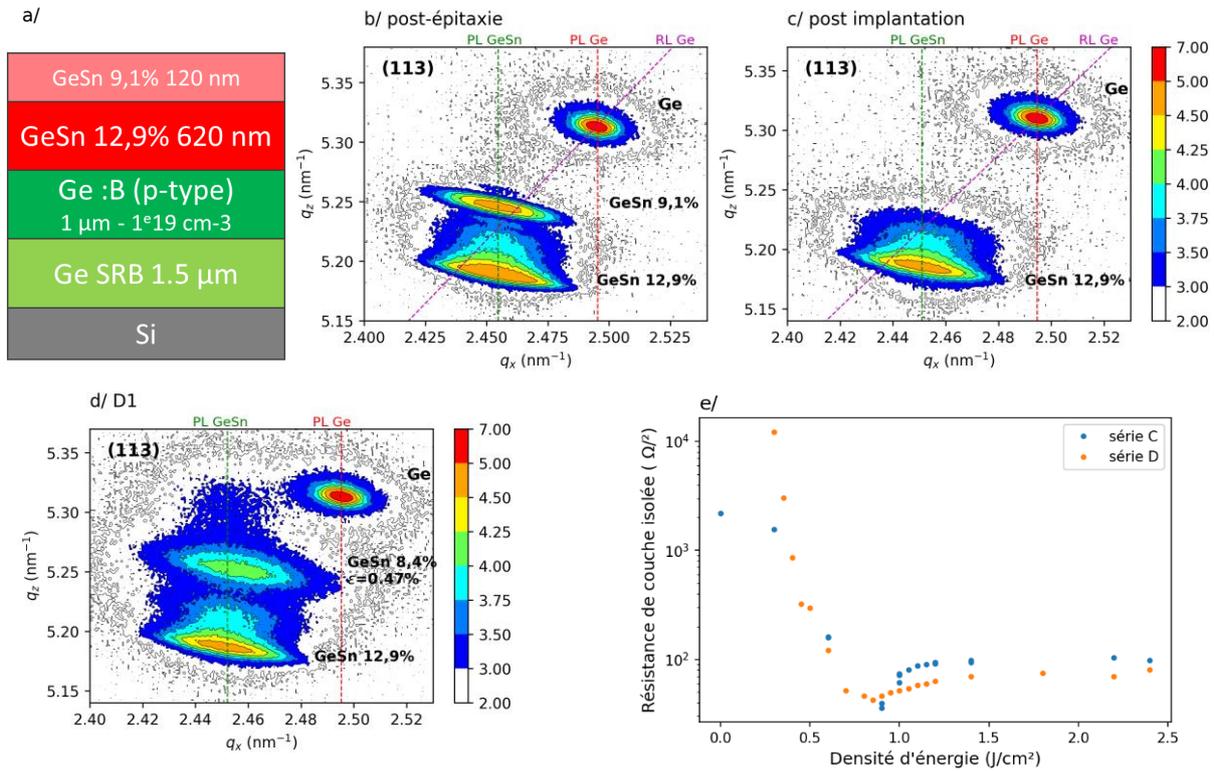


Figure 0-41 : a/ Schéma de l'empilement épitaxié pour la réalisation de LEDs avec une couche d'injection de type n en GeSn dopé *ex situ*. Cartographies (113) DRX : a/ de la plaque post-épitaxie, b/ d'un échantillon après implantation (série C) et c/ de l'échantillon D1, implanté et recuit à 0,8 J/cm² (seuil de fusion total).

Des LEDs et des structures TLM ont été fabriquées à partir de différentes conditions d'implantation et de recuit, détaillées dans le Tableau 0-7. Les deux conditions de recuit laser donnant une résistance de couche minimales ont été sélectionnées, ainsi que la condition observée pour obtenir un contact ohmique sur le GeSn dopé *ex situ* (2.B1.c). La procédure décrite dans le chapitre 1 a été suivie pour la réalisation des structures TLM et des LEDs ; Le contact est composé d'un empilement NiPt/TiN/Ti/Au mais le recuit RTA à 350°C n'a pas été effectué afin de ne pas biaiser l'impact du recuit laser sur la structure dopée.

Nom d'échantillons	Implantation P	Densité d'énergie du recuit laser (J/cm ²)	Spécificités
C1	30 keV	0,9	Minimum de R _{sc}
D1	68 keV	0,8	Seuil de fusion totale + Minimum de R _{sc}
D2	68 keV	1,0	Régime de fusion
D3	68 keV	1,2	Régime de fusion

Tableau 0-7 : Récapitulatif des conditions d'implantation et de recuit laser pour les différentes LEDs fabriquées

2.B1.d.2. Caractéristiques électriques du contact

Les caractéristiques I-V entre deux plots espacés de 40 μm d'une structure TLM sont présentés en Figure 0-42.a. Les mesures TLM sur ces 4 échantillons mettent en évidence un comportement du contact ohmique pour les échantillons C1 et D1, quasi-ohmique pour D2 et

plus redresseur pour D3. Pour le contact ohmique D1, toutes les grandeurs montrent un bon contact par rapport au Ge : la résistance de la couche est évaluée à $4 \Omega/\square$ (i.e. une résistivité de $0,04 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ pour une couche d'environ 100 nm). La résistance de contact est de 2Ω avec une résistivité surfacique de contact de $0,09 \Omega.\text{cm}^2$. La longueur de transfert est également faible, avec une valeur de $44 \mu\text{m}$. Les grandeurs extraites pour les autres échantillons sont listées dans le Tableau 0-8 : le caractère plus redresseur des contacts sur D2 et D3 engendre une erreur (non évaluée) sur l'extraction des données.

Ainsi, parmi les échantillons de la série D, le contact est meilleur pour l'échantillon D1. Cela peut s'expliquer par le fait que l'énergie de recuit de D1 est la plus faible de la série : l'épaisseur de la couche fondue et recristallisée est la plus petite. La concentration en phosphore activé y est donc plus élevée en moyenne que pour les couches plus épaisses. A partir de $1,0 \text{ J}/\text{cm}^2$ (condition D2), la concentration en phosphore n'est plus assez élevée pour obtenir un contact parfaitement ohmique sur le GeSn dopé. La perte du caractère est progressive entre la condition de recuit à $0,8 \text{ J}/\text{cm}^2$ et celle à $1,2 \text{ J}/\text{cm}^2$. En appliquant ce raisonnement sur l'échantillon C1, le niveau de dopage de cette couche semble équivalent à l'échantillon D3.

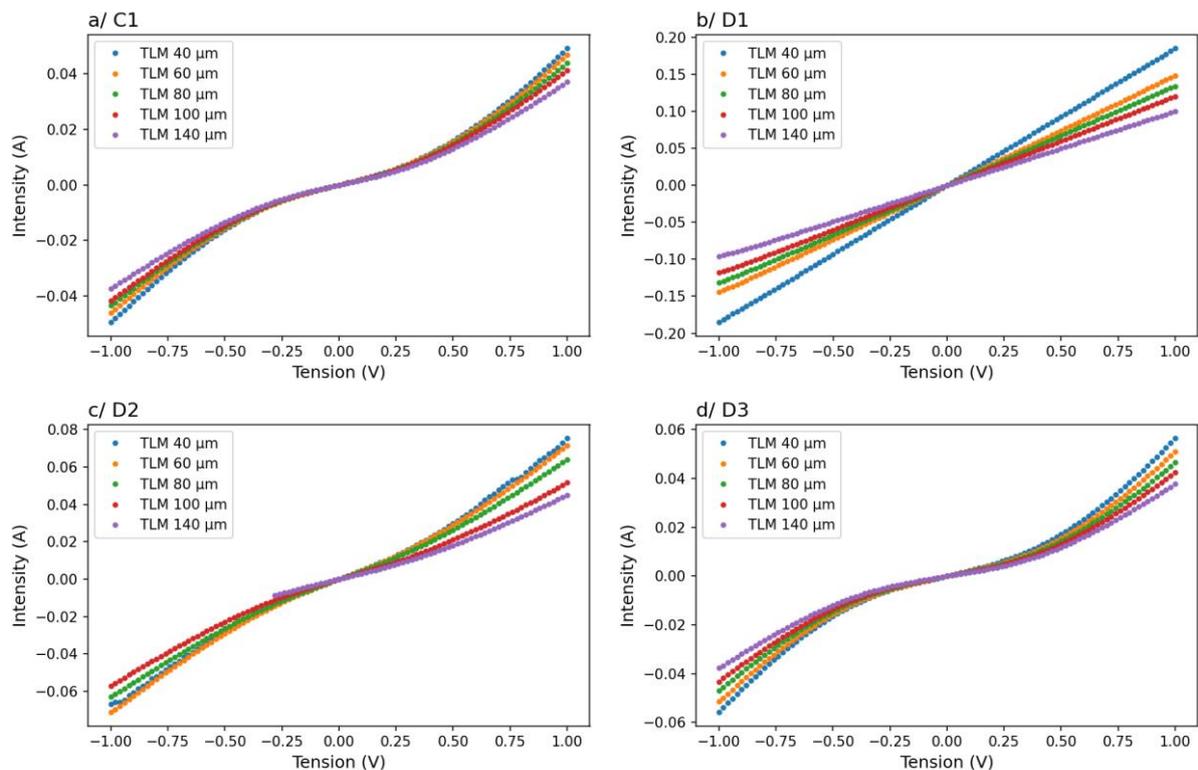


Figure 0-42 : a/ $I(V)$ sur deux plots espacés de $40 \mu\text{m}$ sur une structure TLM. La couche de GeSn dopé est ainsi sondée sur les échantillons C1, D1, D2 et D3.

	$R_{SC}(\Omega/\square)$	$\rho_{SC}(\text{m}\Omega.\text{cm})^*$	$R_C(\Omega)$	$\rho_C(\text{m}\Omega.\text{cm}^2)$	$L_T(\mu\text{m})$
C1	7	0,07	11	2	159
D1	4	0,04	2	0,09	44
D2	10	0,1	5	0,3	51
D3	10	0,1	9	0,8	86

Tableau 0-8 : Grandeurs caractéristiques de la couche de GeSn dopé et du contact. La résistivité de la couche dopée ρ_{SC} est calculée pour une épaisseur approximée à 100 nm . Le coefficient d'erreur R^2 de la mesure sur D2 vaut $0,95$, l'incertitude sur les grandeurs mesurées est importante.

2.B1.d.3. Caractérisations électriques des LEDs

Les mesures I-V à température ambiante sur les LEDs C1, D1, D2, D3 et la référence N0c (Figure 0-43) montrent la présence d'une jonction p-i-n pour les échantillons C1, D2 et D3. L'échantillon D1 présente un comportement linéaire typique d'une résistance ($R= 5 \Omega$). La résistance dynamique à 1 V de C1 et de D3 est équivalente à celle de la référence en Ge, avec une valeur de $5 \pm 0,5 \Omega$; elle est plus élevée pour l'échantillon D2 (11Ω). Le courant d'obscurité est plus élevé que sur la référence : à -1 V, il est de 22 mA pour la référence en Ge contre 78 mA pour C1, 69 mA pour D2 et 81 mA pour D3.

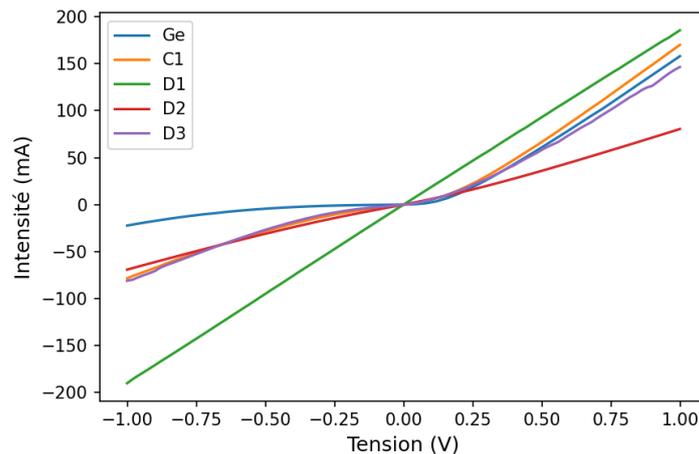


Figure 0-43 : I-V à température ambiante sur des LEDs des échantillons C1, D1, D2, D3, comparés à une LED de référence avec une couche fine de Ge dopé n (N0c).

Les échantillons de la série D mettent en évidence l'apparition progressive de la jonction avec l'augmentation de la densité d'énergie : à $0,8 \text{ J/cm}^2$ (D1), une résistance est mesurée entre les deux contacts de la LED. A $1,0 \text{ J/cm}^2$, le ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ à $\pm 1\text{V}$ est de 0,86 (D2) et l'inflexion apparaît à faible polarisation directe. A $1,2 \text{ J/cm}^2$ (D3), l'inflexion est plus franche et le ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ augmente à une valeur de 0,55.

Il est intéressant de remarquer que, dans le cas de la série D, la formation de la jonction dans la structure ne correspond pas à la chute de la résistance de couche observée au seuil de la fusion totale dans le cas de la série D (Figure 0-41.e), elle est plus tardive. En revanche, l'échantillon C1 (conditions de résistance de couche minimale dans la série C) présente une jonction et son I(V) est très similaire à celle de l'échantillon D3. Une étude plus large sur la série C aiderait à comprendre les différences observées selon les conditions d'implantation et le processus d'activation des dopants.

La présence d'un courant d'obscurité plus important que les LEDs de référence, s'explique par une différence de qualité cristalline. Des mesures par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) réalisées sur différents échantillons implantés et recuits (effectuées sur la série B, non présentées ici) montrent une bonne qualité cristalline des couches, mais inférieure à celle de couches épitaxiées de Ge et GeSn. Les défauts cristallins semblent donc être à l'origine du fort courant d'obscurité.

En résumé, **la formation d'une jonction p-i-n GeSn/Ge avec un dopage *ex situ* de la couche GeSn de type n a été ici mise en évidence.** Différentes conditions d'implantation et de recuit ont été identifiées afin d'obtenir la caractéristique d'une jonction. La fusion totale de

la couche est une condition nécessaire pour l'obtention d'une diode, et les caractérisations électro-optiques sont requises pour mettre en évidence la formation de LEDs.

2.B1.d.4. Caractérisations électro-optiques des LEDs

Le signal émis par les LEDs des différents échantillons de la série C et D a été mesuré puis comparé aux LEDs de référence en Ge. Pour cela, des premières mesures ont été réalisées sur une station prober (1.3.F.1). La couche active étant la même que celle de l'échantillon de référence, le spectre d'émission devrait être sensiblement identique à la référence, avec une émission attendue entre 2,40 μm et 3,20 μm .

Les mesures électro-optiques des échantillons des séries C et D montrent une émission MIR pour les échantillons C1, D2 et D3. Les résultats des mesures sont synthétisés dans le Tableau 0-9. Le signal émis par les LEDs avec une couche d'injection en GeSn dopé *ex situ* est du même ordre de grandeur que les LEDs de référence. Les LEDs émettent en moyenne 3 fois moins que la référence pour l'échantillon C1, 6 fois moins pour les échantillons D2 et D3.

	Signal intégré (mV)
Référence Ge (N0c)	18,1 \pm 0,4
C1 - recuit à 0,9 J/cm ²	5,8 \pm 0,2
D2 - recuit à 1,0 J/cm ²	2,7 \pm 0,1
D3 - recuit à 1,2 J/cm ²	3,0

Tableau 0-9 : Récapitulatif des mesures de signal intégré sur les LEDs alimenté par un courant de 200 mA, avec un temps de cycle de 50% et une fréquence de modulation de 970 Hz.

Le spectre d'une LED C1 est représenté en Figure 0-44 et comparé à celui de la référence N0c. Les spectres ont la même largeur spectrale (Figure 0-44.b), avec un rayonnement de recombinaison radiatif entre 2,5 μm et 3,2 μm et un rayonnement thermique au-delà de 4,25 μm . Les spectres ont été mesurés par FTIR sur un banc de mesure calibré en puissance optique, la puissance optique mesurée sur le détecteur de la LED C1 est de 30 nW, soit 3,6 fois plus faible par rapport à la référence N0c. Les mesures de signal intégré montrent que l'efficacité est moindre pour les LEDs avec des couches d'injection en GeSn dopé *ex situ*, avec une plus grande part d'émission thermique. Cette différence d'efficacité, corrélée avec le fort courant d'obscurité, peut s'expliquer par une densité de défauts plus importante dans la couche dopée de GeSn.

L'intensité du courant appliqué place le niveau d'injection dans le régime de forte injection. L'impact de l'échauffement sur la structure reste à évaluer, particulièrement au niveau des structures riches en étain qui composent le GeSn dopé *ex situ*.

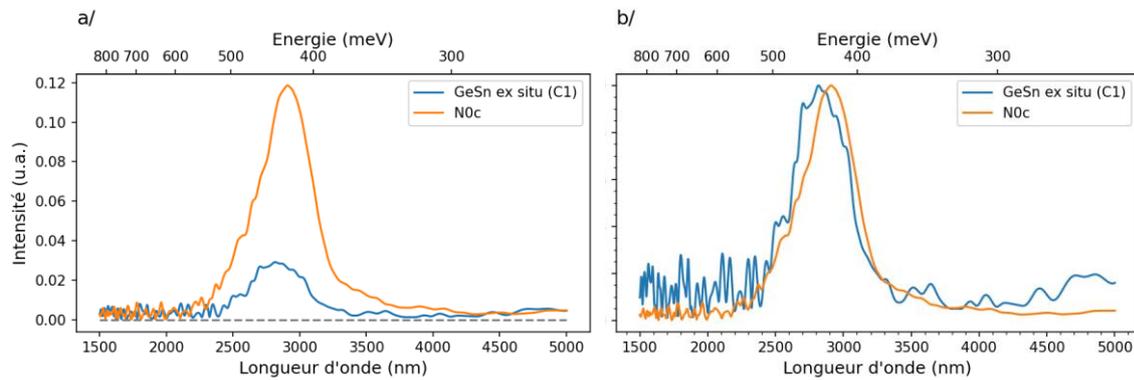


Figure 0-44 : Spectres d'émission d'une LED C1 d'une LED de référence N0c. a/ corrigés par la réponse du détecteur InSb). b/ corrigés et normalisés pour faciliter la comparaison. Les mesures ont été faites par spectroscopie FTIR à température ambiante, avec un courant de 200 mA, pulsé à 997 Hz avec un temps de cycle de 50%.

2.B1.e. Conclusion

Le développement du dopage *ex situ* du GeSn a permis la réalisation de LEDs sur un empilement *p-i-n*. L'efficacité de ces LEDs est inférieure à des LEDs avec des couches d'injection dopé *in situ* mais la puissance optique émise lors de cette première démonstration est du même ordre de grandeur que pour la référence en Ge. Ces premiers essais ouvrent une perspective vers une intégration plus souple pour les LEDs et les diodes laser en GeSn, d'autant plus que la mise en tension mécanique de certaines couches de la structure pourrait être utilisée pour améliorer la directivité d'un alliage de GeSn.

2.B2. Epitaxie de GeSn (dopage *in situ*)

Durant ces travaux de thèse, Marvin Frauenrath et J.M. Hartmann ont développé le dopage *in situ* du GeSn [52], [53] et les premières couches de GeSn dopées *in situ* ont pu être implémentées sur une hétérostructure GeSn/Ge durant la dernière année de la thèse. Les performances de ce type de LED ont pu être comparées aux précédentes hétérostructures.

Dans le cadre de mes travaux, une couche de GeSn dopé *in situ* est étudiée sur un empilement p-i-n. Sur un substrat virtuel de Ge en partie dopé Bore, une couche épaisse de 620 nm de GeSn à gap direct a été épitaxiée, suivi d'une couche d'environ 240 nm de GeSn dopé aux conditions optimales données par l'étude préliminaire [52]. Le niveau de dopage est d'environ $1 \cdot 10^{19}$ at/cm³ d'après des mesures ECV. La caractérisation DRX des plans (224) de cet empilement, désigné par la suite N3, est présentée en Figure 0-45. La cartographie de l'espace réciproque des plans (004) et (224) montrent une couche active de Ge_{0,863}Sn_{0,137} relaxé à 84% et une couche d'injection de type n de Ge_{0,909}Sn_{0,091} déformée en tension de 0,36%. La cartographie (224) met en évidence la faible relaxation de la couche d'injection, dont le paramètre de maille proche de celui de la couche active, l'écart relatif entre les deux paramètres de maille étant de 0,4%. La concentration visée en étain était de 6,0% mais le paramètre de maille du substrat de la couche de GeSn (plus large que le Ge) a engendré une incorporation plus importante d'étain, 9,1%. L'impact du phosphore dans la maille de la couche n'a pas été pris en compte dans le calcul de la concentration en étain, la valeur extraite serait donc légèrement surestimée.

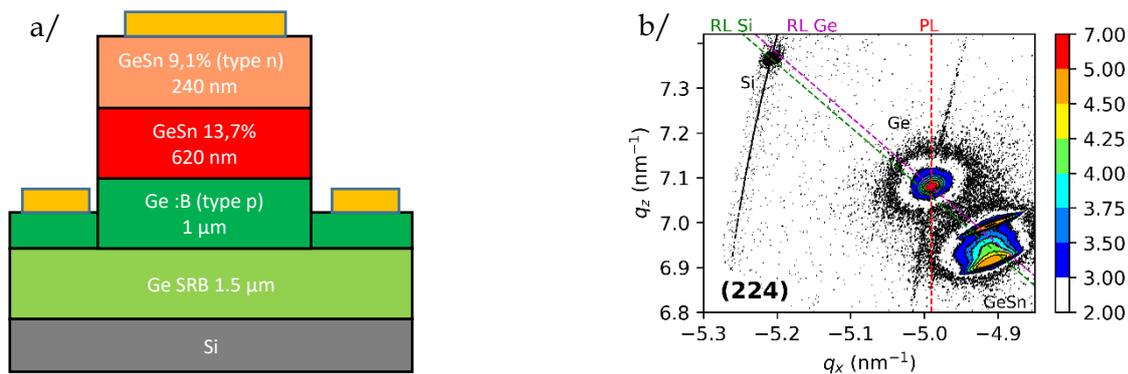


Figure 0-45 : a/ Schéma de l'empilement épitaxié pour la réalisation de LED avec une couche d'injection de type n en GeSn dopé *in situ* b/ Cartographie DRX RSM des plans (224) de cet empilement

2.B2.a. Caractérisations électriques de la couche dopée et de l'interface métal - SC

Pour la caractérisation électrique de la couche dopée et de son contact, des structures TLM ont été fabriquées suivant le protocole décrit en 1.3.C. Les mesures électriques sur des structures mesa pour des mesures TLM sont présentées en Figure 0-46. La résistivité de la couche dopée ρ_{SC} est estimée à 0,4 mΩ.cm (soit une résistance de couche R_{SC} de 17 Ω/□). L'ordre de grandeur est le même que pour la couche de référence en Ge(n+) et le contact présente un comportement quasi-ohmique. La résistance de contact R_C est de 5 Ω et la résistivité de contact ρ_C de 0,1 mΩ.cm².

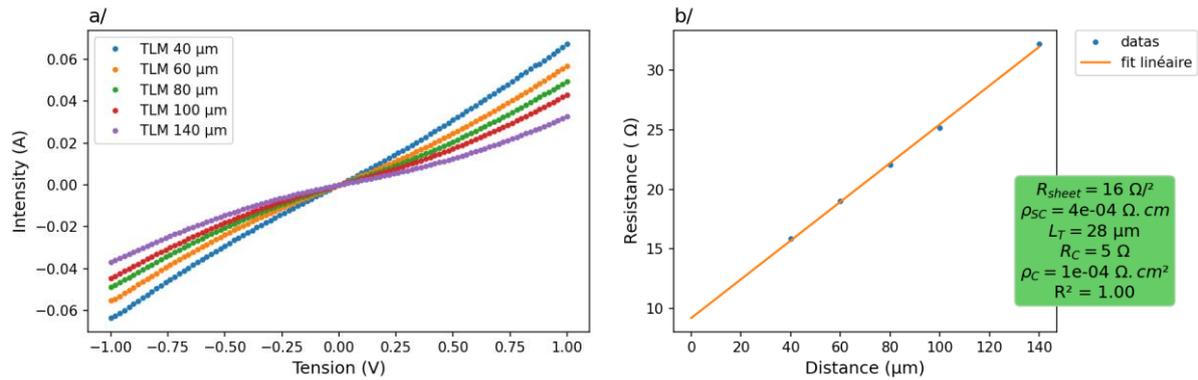


Figure 0-46 : a/ Mesures I(V) sur les différents plots d'une méssa de GeSn dopé *in situ* (empilement représenté en Figure 0-45) entre -1 et 1 V, b/ Résistance extraite pour chaque I(V) en fonction de la distance des plots métalliques et extraction des caractéristiques de la couche dopée et du contact métallique.

2.B2.b. Evaluations de la jonction p-i-n

Des structures LEDs ont ensuite été fabriquées suivant le même procédé que les structures TLM. La caractéristique I(V) de l'empilement p-i-n est comparée à celle la jonction p-i-n de référence Ge(n+)/GeSn(i/p)/Ge(p+) en Figure 0-47. Une jonction est bien formée avec la structure p-i-n, avec des caractéristiques proches de la LED de référence. La résistance dynamique à 1,0 V est la même pour les deux LEDs avec une valeur de 3,3 Ω. Le courant d'obscurité est plus élevé avec la couche d'injection en GeSn dopé *in situ* : il est respectivement de -44 mA (N3, GeSn(n+)) et de -22 mA (N0c, Ge(n+)) pour une couche d'injection dans le GeSn et le Ge à une polarisation de -1 V. L'écart entre les deux courants d'obscurité se creuse plus la polarisation inverse est forte.

Les structures formées *in situ* et *ex situ* présentent des taux de dopage n et p très élevés. Par conséquent, la zone de charge d'espace est relativement fine, ce qui peut donner lieu à un transport par effet tunnel (BTBT), expliquant en grande partie le courant d'obscurité de nos structures à forte polarisation inverse. En revanche, lorsque la tension de polarisation augmente, la dépendance est de type exponentiel, mais avec un facteur d'idéalité bien supérieur à 2. Ce type de comportement révèle des recombinaisons par effet tunnel assisté par des défauts (TAT pour *Trat Assisted Tunneling*). Lorsque la tension est légèrement passante, les électrons (respectivement des trous) passent également par effet tunnel des états de conduction (respectivement de valence) vers les états de valence (respectivement de conduction) par l'intermédiaire d'états discrets pièges dans le gap. Les courants dans le sens passant des deux types de diode sont équivalents. Cependant, le courant d'obscurité est plus important pour la structure GeSn dopé *in situ*, trahissant probablement une zone de charge d'espace plus fine que pour la LED Ge dopé n dû à un dopage un peu plus élevé du GeSn n. Ces hypothèses concernant le mécanisme de transport dans nos jonctions se trouvent étayées par l'observation d'une résistance différentielle négative à basse température sur différents empilements de nos jonctions, phénomène apparaissant à faible polarisation passante, lorsque les mécanismes BTBT et TAT entrent en compétition.

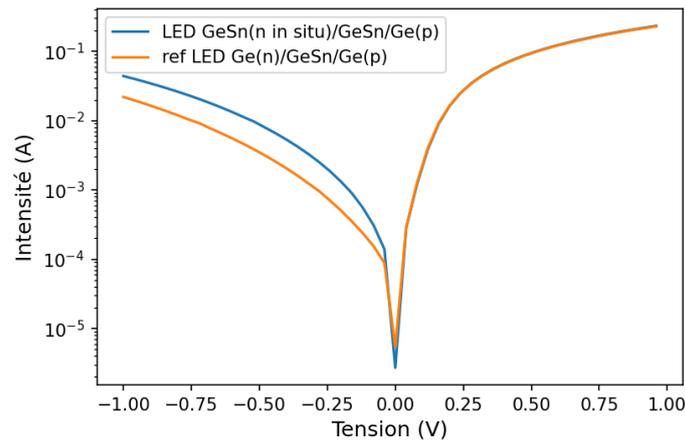


Figure 0-47 : I(V) de LEDs avec deux couches d'injection différentes : GeSn et Ge

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'électroluminescence des LEDs Ge(n+)/GeSn(i)/Ge(p+). Le signal émis par les LEDs a été mesuré puis comparé aux LEDs de référence en Ge. Pour cela, des premières mesures ont été réalisées sur prober avec un photodétecteur en PbSe, comme détaillé dans le chapitre 1. La couche active composée de 620 nm de Ge_{0,863}Sn_{0,137} et relaxée à 84% présente une composition et un état de contrainte similaires à ceux de l'échantillon de référence (620 nm de Ge_{0,868}Sn_{0,132} relaxée à 78%). Le spectre d'émission devrait être sensiblement identique à celui de la référence.

Les mesures électro-optiques sur plusieurs dizaines de LEDs montrent une émission dans le MIR ; les résultats des mesures sont synthétisés dans le Tableau 0-10. Le signal émis par les LEDs N3 avec une couche d'injection en GeSn dopé *in situ* est supérieur à celui des LEDs de référence N0c d'un facteur 1,4.

Empilement	Signal intégré (mV)
N3 - GeSn(n <i>in situ</i>)	18,9 ± 0,5
N0c - Ge(n+)	13,2 ± 0,6

Tableau 0-10 : Récapitulatif des mesures de signal intégré sur les LEDs. Conditions de mesures sur la station prober : intensité de courant appliqué de 200 mA, temps de cycle de 50%, fréquence de modulation de 970 Hz

Les spectres de deux LEDs N0c et N3 ont été acquis par mesure FTIR (Figure 0-48). Les spectres ont la même largeur spectrale (72 meV pour N0c et 66 meV pour N3 meV à mi-hauteur), avec une émission radiative entre 2,1 μ m et 3,5 μ m et un faible rayonnement thermique au-delà de 3,5 μ m. **L'émission radiative est 2,0 fois plus importante pour N3 que pour la LED de référence en Ge N0c.** Inversement, la part de l'émission thermique par rapport à l'émission globale est moins importante pour N3, ce qui tend à montrer un meilleur rendement quantique interne de la jonction GeSn (n *in situ*)/GeSn(i)/Ge(p+). **La puissance optique mesurée sur le détecteur de la LED N3 (GeSn n *in situ*) est estimée à 219 nW (vs. 108 nW pour N0c) pour un courant de 200 mA (4,0 kA/cm²).**

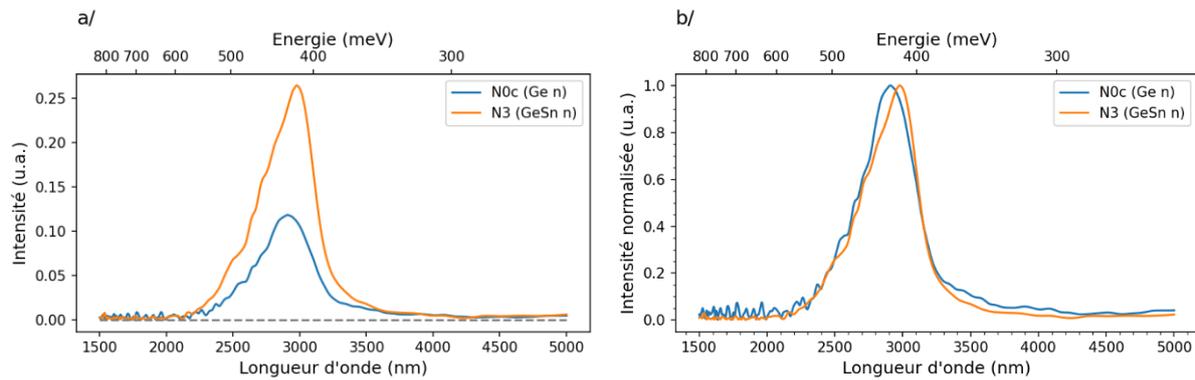


Figure 0-48 : a/ Spectres d'électroluminescence d'une LED avec une couche d'injection en GeSn dopé *in situ* et d'une LED de référence en Ge (corrigés par la réponse du détecteur InSb). b/ Ces spectres sont normalisés pour faciliter la comparaison. Les mesures ont été faites par FTIR à température ambiante, avec un courant de 200, pulsé à 997 Hz avec un temps de cycle de 50%.

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer l'amélioration de la puissance optique mesurée sur les LED N3. L'utilisation d'un alliage de GeSn de faible concentration comme couche d'injection permet d'avoir une structure de bandes plus propice au confinement des porteurs dans la couche active, en comparaison à une couche d'injection en Ge (cf. 1.1.B.2.a). Le second mécanisme pouvant être impliqué dans l'amélioration de l'émission collectée est l'épaisseur de la couche d'injection n+. La croissance d'une couche d'injection épaisse de 240 nm, au lieu des 50 nm de Ge permet d'augmenter la longueur de dispersion du courant (cf. 1.1.B.2.b), ce qui augmente le volume d'émission non recouvert par les contacts métalliques. Ces mécanismes sont étudiés plus en détails dans le chapitre 4.

En conclusion, l'étude du dopage *in situ* du GeSn a permis de faire croître des couches épaisses et fortement dopées à basse température (337°C). L'implémentation de ce type de couche sur un empilement p-i-n de type GeSn(n+ *in situ*)/GeSn(i)/Ge(p+) est un premier pas vers la formation d'homojonction en GeSn. **Les LEDs fabriquées à partir de cet empilement ont montré une amélioration de la puissance optique mesurée, avec une valeur mesurée 1,4 à 2,0 fois supérieure aux LEDs Ge/GeSn/Ge.**

Bilan comparatif

Un bilan comparatif des différentes couches est ici donné afin de comparer les performances des différentes couches d'injection développées.

1. Caractéristiques des différentes couches d'injection développées

	Méthode de croissance	Dopage	ρ (m Ω .cm)
Ge (dopé à hauteur de $1 \cdot 10^{19}$ at/cm ³)	épitaxie	<i>In situ</i>	-
Ge (dopé à hauteur de $3 \cdot 10^{19}$ at/cm ³)	épitaxie	<i>In situ</i>	0,2
poly-Si	Dépôt PECVD	<i>Ex situ</i>	2,9
poly-Si	Dépôt PVD	<i>Ex situ</i>	0,2
GeSn	épitaxie	<i>Ex situ</i>	7
GeSn	épitaxie	<i>In situ</i>	0,4

2. Caractéristiques d'un contact NiPt/TiN/Ti/Au sur les différentes couches d'injection développées

	Type de contact	R _{contact} (Ω)	ρ_{contact} (m Ω .cm ²)	Distance de transfert (μm)
Ge (dopé à hauteur de $1 \cdot 10^{19}$ at/cm ³)	Redresseur			
Ge (dopé à hauteur de $3 \cdot 10^{19}$ at/cm ³)	Légèrement Redresseur	12	0,4	33
poly-Si PECVD	ohmique	23	0,5	22
poly-Si PVD	ohmique	5	0,03	6,5
GeSn (<i>ex situ</i>)	Quasi*-ohmique	11	2	160
GeSn (<i>in situ</i>)	Quasi-ohmique	5	0,1	28

*Selon les conditions de recuit : presque à totalement ohmique

3. Caractéristiques des LEDs avec différentes couches d'injection développées

	Jonction observée	Puissance optique (nW) à I=200 mA
Ge (dopé à hauteur de $1 \cdot 10^{19}$ at/cm ³)	Oui	74
Ge (dopé à hauteur de $3 \cdot 10^{19}$ at/cm ³)	Oui	108
poly-Si PECVD	Non	0
poly-Si PVD	Non**	0
GeSn (<i>ex situ</i>)	Oui	30
GeSn (<i>in situ</i>)	Oui	220

**Difficilement mesurable

Conclusion du Chapitre 2

Dans ce chapitre, je me suis intéressée à l'injection électrique dans une couche active en GeSn. Au début de ces travaux de thèse, l'empilement p-i-n dédié aux développements de LEDs en GeSn était composé d'une hétérojonction Ge(n+)/GeSn(i/p)/Ge(p+). La fine couche d'injection de Ge de type n+ n'est pas optimale, de par ses conditions de croissance qui limite son épaisseur et de par le besoin d'avoir un niveau de dopage élevé pour avoir un contact performant. Des améliorations ont été apportées sur ce type de couche, comme le niveau de dopage mais l'épaisseur critique reste encore actuellement un verrou. L'implémentation de nouveaux matériaux s'est donc avérée nécessaire. Ainsi, d'autres matériaux ont été sélectionnés, associés à différents procédés d'élaboration comme alternatives au Ge. La contrainte thermique imposée par la faible stabilité du GeSn impose de nombreuses limites dans le choix des matériaux et des procédés. Dans ce contexte, cinq types de couche d'injection ont été étudiés et comparés à l'empilement de référence.

La croissance par épitaxie d'autres matériaux que le GeSn (et le Ge) n'est pas envisageable, à cause des contraintes thermiques et d'affinité cristalline. A l'heure actuelle, il n'y a pas de matériau pouvant être épitaxié à basse température et dont le paramètre de maille est proche du GeSn. En première alternative, un procédé de dopage *ex situ* a été développé permettant de préserver la couche active. L'implantation ionique est un procédé standard d'incorporation de dopants ; son effet est localisé à la couche d'intérêt. Le recuit d'activation et de cristallisation de la couche implantée est l'étape la plus critique dans le cas d'un dopage *ex situ*. Le choix s'est porté vers un recuit thermique par traitement laser UV-NLA. Les propriétés optiques et temporelles du laser UV-NLA lui confèrent un impact thermique très localisé. Le dopage *ex situ* a été utilisé ici sur des couches de GeSn épitaxié et sur du silicium amorphe.

Le silicium amorphe s'est avéré être un candidat intéressant, de par sa possibilité d'être déposé à basse température et de par ses propriétés optiques de transparence dans l'infrarouge. Dopé par implantation ionique et recuit, les caractéristiques électriques du poly-Si dopé sont compétitives par rapport à celles du Ge. Deux types de dépôts ont été identifiés : PECVD et PVD. Le silicium déposé par PECVD est fortement hydrogéné. Une fois implanté, ce silicium doit être déshydrogéné afin de fondre la couche sans risque d'endommagement. Un traitement laser, composé d'une succession de recuit à densité d'énergie croissante, a rendu possible la formation d'un poly-Si dopé phosphore sur environ 270 nm. Le silicium PVD ne requiert pas de recuit de guérison, et une impulsion laser permet de former une couche de poly-Si dont l'épaisseur reste encore à déterminer. 400 nm de ces deux types de Si ont été déposés sur un empilement de GeSn(i)/Ge(p+) afin d'évaluer le potentiel de LEDs en Si/GeSn/Ge mais n'ont pas abouti à la démonstration d'une jonction.

Le dopage *ex situ* par implantation ionique et recuit laser a également été étudié sur des couches intrinsèques de GeSn. La croissance par épitaxie de couches épaisses de GeSn avec des teneurs en étain inférieures à celle de la couche active est déjà une stratégie utilisée pour encapsuler des couches fortement concentrées en étain. Dans le cas des structures LED et comme nous le verrons dans le chapitre 4, cette configuration d'empilement est favorable au confinement des porteurs dans la couche active. Le dopage *ex situ* du GeSn a été étudié sur des couches implantées au phosphore sur des épaisseurs variables entre 70 et 150 nm. Une première étude focalisée sur les différents régimes en fonction de la densité d'énergie du recuit a mis en évidence les mécanismes de recristallisation du GeSn. Lorsque la fusion totale de la

couche implantée est atteinte, une structure spécifique est observée. Une première couche en profondeur recristallise en contrainte pseudomorphique par rapport au substrat, avec une incorporation en étain croissante. Au sommet de cette couche se forme une seconde couche, composée de structures colonnaires riches en étain et d'une matrice de GeSn en tension légèrement déplétée en étain par rapport à la concentration initiale. Le GeSn recristallisé est monocristallin et les caractérisations électriques montrent une activation électrique de la couche. La réalisation de premières LEDs a permis d'obtenir des puissances optiques légèrement inférieures mais du même ordre de grandeur que les LEDs de référence. **Cette première démonstration de dopage *ex situ* du GeSn ouvre la porte à une flexibilité de fabrication de composants. Cette flexibilité pourrait être appréciée particulièrement dans la mise en tension des couches supérieures de l'empilement pour améliorer la directivité de la couche active.**

Enfin, le **dopage *in situ* du GeSn** a été étudié par Marvin Frauenrath au sein de l'équipe épitaxie au CEA. Un premier empilement p-i-n avec une couche de GeSn dopé issue de cette étude, arrivé tardivement durant la thèse, a pu être étudié. Les LEDs fabriquées à partir de cet empilement montrent une **amélioration d'un facteur 1,4 à 2,0 de l'émission de lumière mesurée** par rapport à l'empilement de référence et ouvrent la porte à de nouvelles améliorations pour les structures LEDs et lasers.

La compréhension des différents mécanismes en jeu dans chaque empilement nécessite d'être approfondie afin d'améliorer l'efficacité des LEDs et, à terme, d'obtenir un effet laser par injection électrique dans des hétérostructures GeSn/Ge. Pour cela, l'étude de la structure de bande des différents empilements est essentielle et permet d'évaluer l'impact de chaque type de couche d'injection. Des couches dédiées au confinement des porteurs (couches barrière) peuvent également être imaginées et implémentées dans les hétérostructures GeSn/Ge. Enfin, tout un travail sur les géométries des structures est à faire afin d'optimiser la puissance optique émise et de démontrer le potentiel des sources d'émission MIR à base de GeSn. Une partie de ces volets sera abordée dans le chapitre 4.

Chapitre 3 : Simulations de structures de bandes et étude de l'électroluminescence de LEDs à base de GeSn

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la problématique de l'injection des porteurs dans la jonction p-i-n et nous avons démontré la présence d'une jonction p-i-n avec différents matériaux pour la couche de type n. Dans ce troisième chapitre, nous nous intéressons à l'électroluminescence de diodes composées d'une couche active en GeSn. Dans le but de simuler les structures de bandes d'empilements à base de Ge, GeSn et SiGeSn, un modèle basé sur la méthode $k \cdot p$ a été développé par Laurent Milord, Kevin Guillois et Mathieu Bertrand. J'ai repris ce modèle et je l'ai adapté aux empilements étudiés. En premier lieu, je présente les principaux résultats de simulations : calculs des gaps et des alignements des bandes en fonction de la composition et de la contrainte. Je mets également en lumière les différentes sources d'incertitudes sur les résultats donnés par le modèle, dans le but de quantifier les incertitudes liées aux paramètres choisis. Dans une seconde partie, l'électroluminescence de deux empilements LEDs est caractérisée et comparée aux simulations $k \cdot p$. L'étude de deux couches de GeSn avec des stœchiométries différentes permet de faire le lien entre la teneur en étain de la couche active et la longueur d'onde d'émission. D'autres changements s'opèrent en fonction de la concentration en étain de la couche active comme la directivité et la qualité cristalline. Nous nous intéresserons ici à l'impact ces facteurs sur les performances des LEDs.

3.1. Simulations de la structure de bandes d'hétérostructures à base de (Si)Ge(Sn)

Les semiconducteurs forment une famille de matériaux avec des propriétés électroniques et optiques intéressantes : en fonction de leurs caractéristiques, souvent modulables, le transport des électrons et de la lumière peut se faire de manière contrôlée. Pour caractériser le comportement d'un semiconducteur, la structure de bandes du matériau est généralement modélisée. La structure de bandes est une représentation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons. Une bande est une courbe d'énergie $E_m(\vec{k})$ en fonction du vecteur d'onde \vec{k} . L'indice m représente l'indice de la bande et E est l'énergie des électrons. Les semiconducteurs sont des matériaux solides cristallins, ordonnés pour la plupart selon un réseau cubique à faces centrées. La périodicité du cristal, et donc du réseau réciproque dans l'espace des vecteurs d'onde, simplifie l'étude au niveau d'une cellule primitive, dite 1^{ère} zone de Brillouin, et représentée en Figure 3-1. Plusieurs points de haute symétrie sont repérés comme points d'intérêt pour la suite : le centre de la zone, désigné par le point Γ , et le point L de coordonnées $\left[\frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)\right]$.

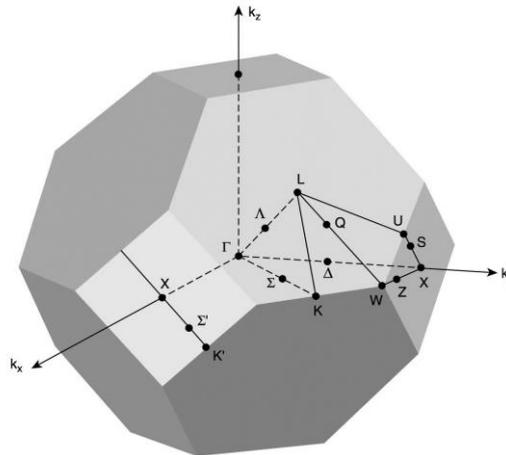


Figure 3-1 : Représentation de la 1^{ère} zone de Brillouin dans un réseau cubique centré, avec les points et directions d'intérêt

La relation entre l'énergie et le vecteur d'onde d'un électron $E_m(\vec{k})$ est dite relation de dispersion ; elle est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger. Dans le cas de l'approximation de Bloch, où l'électron considéré est soumis à un potentiel moyen périodique $V(\vec{r})$ (approximation de Bloch), l'équation de Schrödinger s'écrit telle que :

$$H\psi = \left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi \quad (3-1)$$

Avec H l'hamiltonien du système, ψ la fonction d'onde associée à l'énergie E , p l'opérateur de l'impulsion, $V(\vec{r})$ le potentiel périodique observé par l'électron par rapport aux atomes du cristal et m_0 la masse de l'électron.

Pour modéliser la structure de bandes et résoudre l'équation de Schrödinger, plusieurs modèles existent : la méthode des pseudo-potentiels [116]-[118], la théorie de la fonctionnelle

de densité (DFT pour *Density Functional Theory* en anglais, [119]), le modèle des liaisons fortes (TB pour *tight-binding* en anglais, [120]) et les méthodes k-p.

La théorie de la structure de bandes basée sur la méthode k-p (abrégée en modèle k-p) présente l'avantage de décrire la structure de bandes d'un semiconducteur avec peu de ressources de calcul et un nombre ajustable de paramètres. Avec un faible nombre de paramètres à implémenter, il est possible de décrire une structure de bandes simple. Il est nécessaire cependant de connaître précisément certaines caractéristiques du semiconducteur pour décrire l'émission et la structure de bandes. Avec un hamiltonien à 8 bandes, il est possible de décrire la bande de valence et la première bande de conduction dans un semiconducteur au voisinage du centre de la zone de Brillouin.

Les premiers calculs de Luttinger [121] et Dresselhaus [122] ont permis de décrire le sommet de la bande de valence en Γ . Kane a décrit le couplage de la bande de valence avec la bande de conduction en reliant la masse effective, l'énergie de la bande interdite et le couplage spin orbite [123]. Par la suite, Pidgeon et Brown ont combiné les deux théories et construisent un hamiltonien à 8 bandes avec des paramètres de type Luttinger qui simulent l'influence des bandes non prises en compte [124]. Il est alors possible de décrire la bande de valence et la première bande de conduction de semiconducteurs à gap direct au voisinage du point Γ . D'autres avancées ont permis d'étendre le domaine de validité de la méthode et d'améliorer la précision, avec des calculs incluant un nombre élevé de bandes jusqu'à 30 bandes [125]. Cependant, dans le contexte de l'étude d'alliages de GeSn et de SiGeSn, pour lesquels peu de paramètres sont connus, nous nous arrêterons sur un modèle à 8 bandes.

Un modèle k-p à 8 bandes a été développé dans l'équipe du CEA par Laurent Milord, Kevin Guillois et Mathieu Bertrand pour caractériser des empilements à base de (Si)Ge(Sn). Leurs travaux se basent sur la caractérisation en température par photoluminescence (PL) de différents alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ avec différents états de contrainte [126]. J'ai repris et adapté ce modèle, en sélectionnant les paramètres les plus adaptés aux hétérostructures étudiées et évaluant l'influence des différentes méthodes et paramètres choisis.

3.1.A. Principe de la méthode k-p à 8 bandes

La théorie de perturbation de la mécanique quantique établie que la résolution de l'équation est une somme de termes dont un est associé à l'état à l'équilibre du système et les autres à l'état perturbé. Le terme de perturbation devient petit lorsque \vec{k} s'approche de 0. Avec la méthode k-p, peu de paramètres sont nécessaires pour le calcul de valeurs proches de $\vec{k}=0$. Il est possible d'étendre le calcul sur toute la zone de Brillouin si suffisamment de paramètres sont donnés.

La bande de valence se divise en trois niveaux dégénérés. Le couplage spin-orbite lève partiellement la dégénérescence en Γ et fait apparaître la bande split off à basse énergie, séparée d'une énergie Δ des deux autres. La première bande est dégénérée deux fois en Γ et, en raison de l'anisotropie de la masse effective des porteurs libres, une bande est qualifiée de bande de trous lourds et une bande de trous légers. Enfin, deux bandes permettent de décrire la bande de conduction qui se divise en deux niveaux avec l'effet du couplage spin-orbite.

L'opérateur hamiltonien d'un modèle à 8 bandes s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V(r) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar k \cdot p}{m_0} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c_0^2} (\sigma \times \nabla V) \cdot (\hbar k \cdot p) \quad (3-2)$$

Avec c la vitesse de la lumière, et σ l'ensemble des trois matrices de Pauli. Cet hamiltonien peut-être décomposé sous la forme matricielle :

$$H = H_0 + H_{k \cdot p} + H_R + H_{SO} \quad (3-3)$$

avec $H_{k \cdot p}$ l'hamiltonien d'interaction $k \cdot p$, où apparait le terme $k \cdot p$ qui a donné son nom à la méthode, H_R l'hamiltonien renormalisé de l'interaction $k \cdot p$, H_{SO} l'hamiltonien décrivant le couplage spin-orbite et l'hamiltonien non perturbé H_0 indépendant de k :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + V \quad (3-4)$$

L'hamiltonien final prenant en compte la déformation s'écrit :

$$H = H_0 + H_{déformation} \quad (3-5)$$

Les paramètres à implémenter dépendent, pour la plupart d'entre eux, de la composition de l'alliage. Une loi de composition linéaire à partir des données pour les éléments Si, Ge, Sn est utilisée pour calculer les paramètres des alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ et de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$. Le détail de ces paramètres est donné en Annexe C.

3.1.A.1. Calcul de l'énergie des gaps direct et indirect

Pour le calcul de l'énergie de bande interdite dans les vallées Γ et L pour un alliage de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, la loi de Végard est utilisée avec un coefficient de déviation quadratique β_{GeSn} telle que :

$$E^{\Gamma,L}(X_{\text{Sn}}) = x_{\text{sn}} E_{\text{Sn}}^{\Gamma,L} + (1 - x_{\text{sn}}) E_{\text{Ge}}^{\Gamma,L} - \beta_{\text{GeSn}}^{\Gamma,L} x_{\text{Ge}} (1 - x_{\text{sn}}) \quad (3-6)$$

De la même façon, dans le cas du SiGeSn , les coefficients de déviation quadratique β_{SiSn} et β_{GeSi} sont utilisés pour le calcul des énergies de gap :

$$E^{\Gamma,L}(x_{\text{Si}}, x_{\text{Sn}}) = x_{\text{si}} E_{\text{Si}}^{\Gamma,L} + (1 - x_{\text{si}} - x_{\text{sn}}) E_{\text{Ge}}^{\Gamma,L} + x_{\text{sn}} E_{\text{Sn}}^{\Gamma,L} - \beta_{\text{GeSn}}^{\Gamma,L} x_{\text{Sn}} (1 - x_{\text{si}} - x_{\text{sn}}) - \beta_{\text{SiGe}}^{\Gamma,L} x_{\text{Si}} (1 - x_{\text{si}} - x_{\text{sn}}) - \beta_{\text{SiSn}}^{\Gamma,L} x_{\text{Sn}} x_{\text{Si}} \quad (3-7)$$

3.1.A.1.a. Variabilité des énergies de transitions interbandes en Γ et L en fonction des paramètres d'ajustement β

Le SiGeSn est un alliage ternaire encore très peu fabriqué, les mesures expérimentales sont donc peu nombreuses sur les gaps direct et indirect et les valeurs proposées dans la littérature ne font pas consensus. Le gap est calculé avec une loi de Végard à partir des matériaux Si, Ge et α -Sn. Des paramètres d'ajustement (ou coefficient de déviation quadratique) sont également appliqués pour corriger l'écart à la loi linéaire : β_{GeSn} , β_{SiGe} et β_{SiSn} .

Malgré le fait que l'alliage de SiGe soit plus communément utilisé avec de fortes teneurs en Si, les paramètres de fit $\beta_{\text{GeSi}}^{\Gamma,L}$ ne sont pas bien connus. Comme discuté par D'Costa *et al.* [127], les valeurs du paramètre d'ajustement sont assez faibles pour cet alliage. De plus, pour le paramètre d'ajustement en Γ , l'énergie de la transition E_0 (transition de plus faible énergie en Γ) est masquée par la transition prédominante E_2 (transition de plus faible énergie au point X), ce qui rend la mesure plus complexe (réalisée par ellipsométrie spectroscopique et photoréfectance). Nous prendrons pour $\beta_{\text{GeSi}}^{\Gamma}$ au point Γ la valeur proposée de 0,21 eV [127].

Pour les valeurs de β_{GeSn} en Γ , Moontragoon *et al.* ont calculé un paramètre de fit de 2,49 eV [128], D'Costa *et al.* ont mesuré un paramètre de fit de 1,94 eV à basse température et de 2,26 eV à température ambiante [127]. Gallagher *et al.* propose une relation dépendante de la

composition : $\beta_{\text{GeSn}}^{\Gamma}(x_{\text{Sn}}) = 2,66 - 5,4 \cdot x_{\text{Sn}}$ et $\beta_{\text{GeSn}}^{\text{L}}(x_{\text{Sn}}) = 1,11 - 0,78 \cdot x_{\text{Sn}}$ [129]. Dans le modèle, nous utiliserons au point Γ la valeur de 1,94 eV obtenue par D'Costa *et al.* [127].

Pour le paramètre β_{SiSn} , particulièrement au point Γ , la dispersion des valeurs s'étend sur plus de 20 eV. Moontragoon *et al.* ont calculé une valeur de 3,9 eV [128] et D'Costa *et al.* ont proposé une valeur de 13,2 eV [130] et de 17,9 eV [131]. Lin et al ont obtenu de manière indirecte un paramètre d'ajustement négatif (-21 ± 4 eV) sur des couches de SiGeSn épitaxiées par MBE [132]. D'un autre côté, Tolle *et al.* émettent l'hypothèse que ce paramètre serait dépendant de la composition de l'alliage [133], comme cela est observé pour les alliages de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ [134]. Pour un alliage de $\text{Si}_{1-y}\text{Sn}_y$, le paramètre d'ajustement est de 14 eV pour $y = 0,2$ et de 4 eV pour $y = 0,5$. Cette dépendance à la composition est également observée par Driesch *et al.* (Figure 3-2). J'ai fait le choix d'un paramètre d'ajustement β_{SiSn} de 19,2 eV, calculé par Driesch *et al.* pour un jeu de concentration proche de ceux utilisés durant ces travaux de thèse (Figure 3-2).

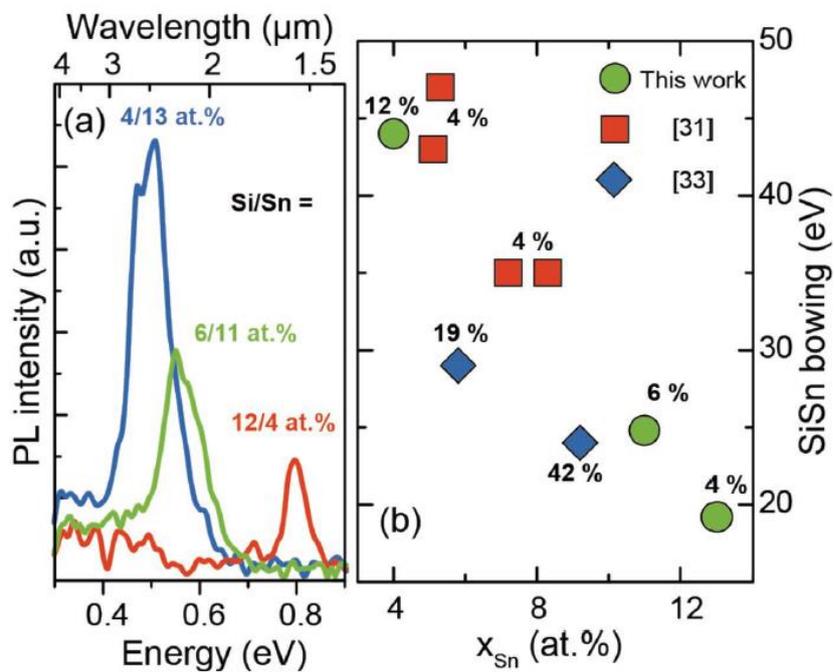


Figure 3-2 : Décalage de la photoluminescence d'alliages ternaires de SiGeSn. b/ Paramètres d'ajustement pour le SiSn qui donne la meilleure correspondance avec les données de photoluminescence en a/ et comparés à la littérature. La dépendance avec la composition est indiquée par les résultats (la composition en silicium est donnée à côté des points). [135]

3.1.A.1.b. Calcul des énergies de bande interdite en Γ et en L pour un alliage de SiGeSn relaxé

Les énergies en Γ et en L sont calculées pour un alliage de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ d'après les paramètres d'ajustement donnés ci-dessus et sont représentées à 0 K en Figure 3-3. L'alliage ternaire de SiGeSn présente un gap indirect sur une large gamme de composition. Comme attendu, le gap est direct pour des concentrations faibles en silicium et élevées en étain. L'énergie varie en Γ de 0,297 à 2,187 eV. Au niveau de la vallée L, le gap se maintient à des valeurs comprises entre 0,473 et 0,870 eV. Ces tendances sont relativement proches de celles proposés par Xu et Beeler *et al.* [30], [32]. Leurs calculs montrent que le gap en Γ d'un alliage ternaire de SiGeSn est direct quelle que soit la teneur en silicium (sur la gamme de simulation

entre 0 et 40%) et pour une teneur en étain minimale comprise entre 11,5 à 15,5% (fonction de la teneur en silicium).

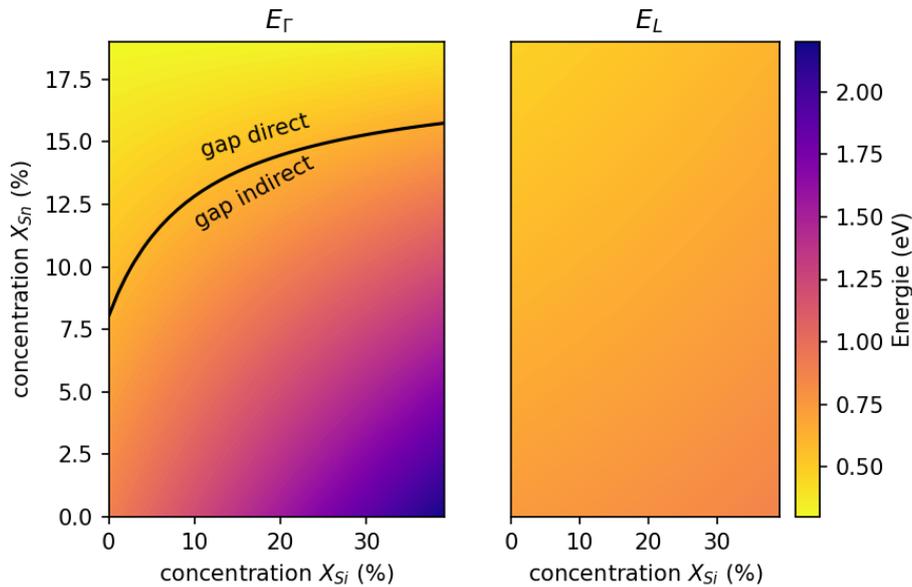


Figure 3-3 : Energies de la bande interdite en Γ et en L pour un alliage de $Si_xGe_{1-x-y}Sn_y$ relaxé avec une teneur en étain allant de 0 à 20% et une teneur en silicium allant de 0 à 40%. La transition d'un matériau à gap direct à gap indirect est identifiée par la ligne noire sur la cartographie de l'énergie en Γ . Les différents paramètres choisis pour ces calculs sont donnés en Annexe C.

L'alliage ternaire composé d'éléments de la colonne IV donne une large gamme de valeurs de gap et de directivité en fonction de sa composition. L'utilisation de ce matériau comme couche émettrice est limitée aux concentrations pour lesquelles le gap est direct. En revanche, un large jeu de composition permet d'obtenir des énergies de bande interdite plus grandes que celles d'un alliage de GeSn. Cela permet d'envisager les alliages de SiGeSn comme couches de confinement des porteurs pour améliorer le rendement quantique interne. Ce point sera abordé plus en détails dans le Chapitre 4.

3.1.A.1.c. Calcul des énergies de bande interdite en Γ et L d'un alliage de GeSn déformé de manière biaxiale

Les énergies des bandes interdites en Γ et L d'un alliage de $Ge_{1-x}Sn_x$ ont été calculées avec les paramètres donnés en Annexe C pour une composition en étain allant de 0% à 20% et pour une déformation biaxiale comprise entre -1,0% à 3,0%. Les énergies sont représentées en Figure 3-4 : pour une couche relaxée, la transition d'une couche à gap direct vers un gap indirect est observée pour une concentration en étain de 8,0%. Cette valeur correspond à la mesure expérimentale sur un micro disque relaxé [23]. Comme pour le germanium, plus le matériau est en tension, plus la directivité augmente et plus la teneur en étain nécessaire pour obtenir un matériau à gap direct est faible.

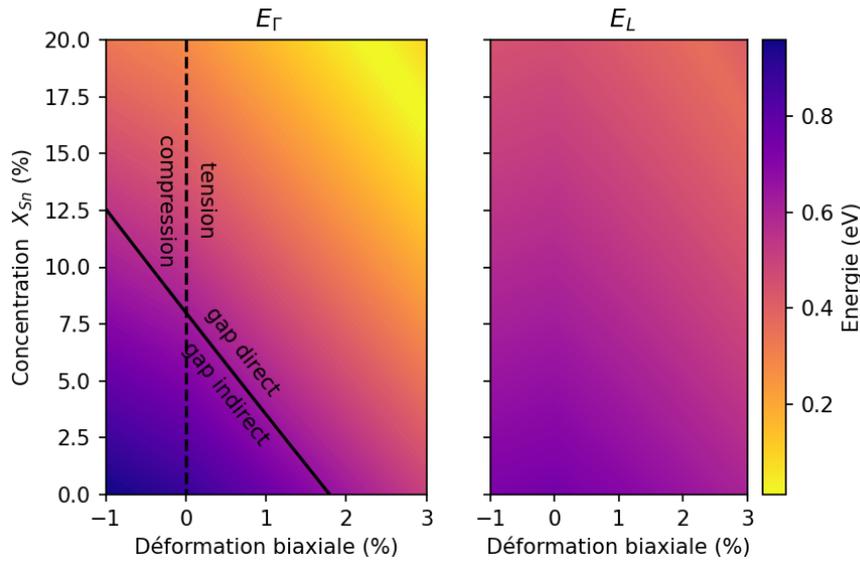


Figure 3-4 : Evolution du gap en Γ et en L pour un alliage de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ avec x allant de 0 à 20,0% et une déformation biaxiale comprise entre -1,0 et +3,0%.

3.1.A.1.d. Evolution des énergies de bande interdite en fonction de la température

L'énergie du gap évolue avec la température par le biais de deux phénomènes. Le premier est l'expansion thermique de la maille cristalline, couplée aux changements de niveaux d'énergie des électrons dans un volume donné. Dans la plupart des matériaux, le coefficient d'expansion thermique est positif : l'augmentation de la température induit une dilatation de la maille cristalline. Le potentiel observé par les électrons diminue, augmentant la longueur d'onde d'émission. La seconde contribution, qui provient de l'interaction phonon-électron, domine à des températures élevées (supérieures à 100 K) et réduit le gap avec la température [136]. La dépendance est linéaire à haute température mais ne l'est plus à basse température. La relation semi-empirique donnée par Varshni [137] prédit le comportement du gap en fonction de la température avec une fonction du type :

$$E(T) = E_g(0) - \frac{\alpha * T^2}{T + \beta} \quad (3-8)$$

Bertrand *et al.* ont montré que l'énergie de la vallée Γ d'un alliage de GeSn suivait une loi de Varshni et ont proposé des valeurs pour α_{Sn}^Γ , β_{Sn}^Γ et E_{Sn}^Γ [126]. L'ensemble des paramètres utilisés pour les lois de Varshni du Si, Ge et Sn sont rassemblées dans le Tableau 3-1. Pour les paramètres de la vallée L du Sn, l'énergie E_0^L est estimée à 0,1202 eV [128] et les paramètres de Varshni α_{Sn}^L et β_{Sn}^L sont pris arbitrairement comme égaux à ceux du germanium.

	Si	Ge	Sn
α^Γ (eV/K)	$3,91 \cdot 10^{-4}$ ^a	$5,82 \cdot 10^{-4}$ ^c	$-7,94 \cdot 10^{-4}$ ^d
β^Γ (K)	125 ^a	296 ^c	20 ^d
$E_0^\Gamma(T = 0 K)$ (eV)	4,34 ^a	0,892 ^c	-0,4102 ^d
α^L (eV/K)	$5,367 \cdot 10^{-4}$ ^b	$4,774 \cdot 10^{-4}$ ^c	$4,77 \cdot 10^{-4}$
β^L (K)	745,8 ^b	235 ^c	235
$E_0^L(T = 0 K)$ (eV)	1,1708 ^b	0,7412 ^c	0,1202 ^e

Tableau 3-1 : Valeurs des paramètres de la loi de Varshni utilisés pour les éléments Si, Ge et Sn d'après ^a[138], ^b[139], ^c[140], ^d[141], ^e[128].

Ainsi, pour une température donnée, les énergies E^{FL} des éléments Si, Ge et Sn sont calculées puis injectées dans l'équation (3-8) comme détaillé par Bertrand et al. [126].

3.1.B. Alignement des bandes entre deux matériaux

L'étude de la structure de bandes pour une hétérostructure nécessite de connaître la barrière de potentiel à l'interface de deux matériaux différents. L'alignement des niveaux de Fermi engendre à l'interface des discontinuités de bande. En fonction de la composition et de la contrainte dans les matériaux, ces décalages (appelés également offsets) sont plus ou moins importants mais sont déterminants pour les performances et les propriétés d'un empilement.

Plusieurs cas de figure se présentent lorsque deux semiconducteurs A et B sont mis en contact (Figure 3-5). Dans le cas d'un confinement dit de **type I**, les conditions suivantes sont rassemblées : (i) le gap du matériau A est plus grand que celui de B et (ii) l'alignement est tel que la bande de valence de A est plus basse en énergie que celle de B et (iii) la bande de conduction de A est plus élevée que celle de B. Un confinement de type I implique alors que les deux types de porteurs (électrons et trous) sont confinés dans le matériau B. Dans le cas d'un confinement de **type II**, l'alignement des bandes est tel que les niveaux des bandes de valence et de conduction du matériau A sont soit plus basses ou soit plus élevées que celles de B. Ici, seul un type de porteurs est confiné dans le matériau B. A titre d'exemple, sur la Figure 3-5, le configuration présente un alignement favorable aux trous. Le confinement de **type III** correspond aux configurations où le niveau de valence du matériau B est plus élevé que le minimum de la bande de conduction en A (ou inversement, si le minimum de la bande de valence de A est plus énergétique que le minimum de la bande de conduction en B). Le gap est alors dit « cassé ».

Le confinement de porteurs de type I est particulièrement recherché pour l'émission de lumière : il permet d'augmenter le rendement quantique interne en favorisant les recombinaisons dans la couche active de plus petit gap. Le type II est plutôt utilisé pour des applications de détection de lumière, où la séparation des paires électron-trou requiert de chaque côté de la jonction un confinement spécifique à un porteur.

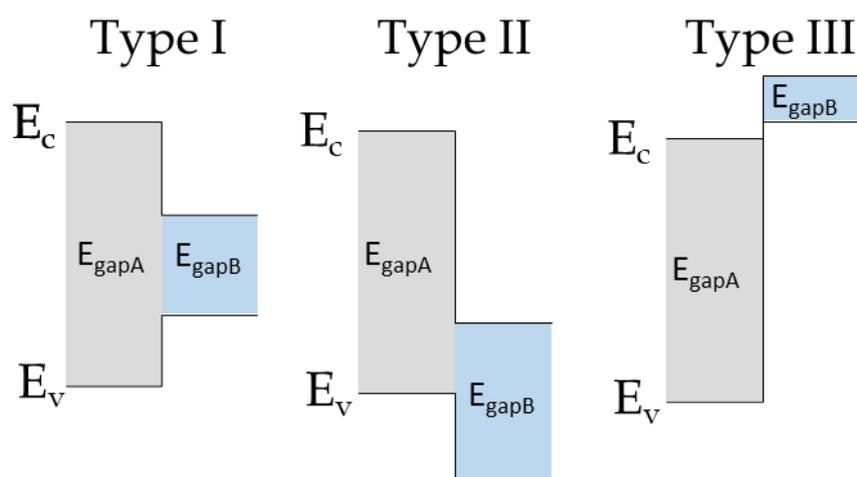


Figure 3-5 : Trois configurations de confinement en fonction de l'alignement de bande entre deux semiconducteurs. Le schéma simplifié ne représente pas les discontinuités aux interfaces.

Dans le cas d'un métal, la barrière de potentiel d'un électron est déterminée à partir du travail de sortie du matériau, qui correspond à l'énergie minimale requise pour l'extraire dans

le vide depuis le niveau de Fermi. Dans le cas d'un semiconducteur, le niveau de Fermi fluctue en fonction du niveau de dopage, et hormis dans le cas d'un semiconducteur dégénéré, le niveau de Fermi n'est pas occupé par des électrons. La barrière de potentiel nécessaire pour arracher un électron correspond alors à l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction. Cette grandeur est l'affinité électronique $e\chi$ d'un semiconducteur.

Pour calculer la structure de bandes dans le cas d'une hétérostructure composée de plusieurs semiconducteurs en état de contrainte, plusieurs techniques ont été développées à partir de la théorie de la fonctionnelle de densité locale ou la théorie des pseudo-potentiels *ab initio*. A partir de cette dernière, plusieurs méthodes simples ont été proposées, comme celle de Van de Walle et le modèle analytique de Jaros. Ci-dessous, les méthodes décrites par Van de Walle et Jaros, les plus simples à mettre en place, sont présentées.

3.1.B.1. Méthode Van de Walle

Van de Walle propose en 1989 une méthode de calcul simple avec peu de paramètres et peu de puissance de calcul [142].

Tout d'abord, la moyenne de la bande de valence $E_{V_{average}}$ en Γ est introduite afin de prendre en compte la dissociation de la bande de valence due aux effets de spin-orbite Δ_0 :

$$E_{V_{average}} = E_{V_{average_0}} + \frac{\Delta_0}{3} \quad (3-9)$$

avec $E_{V_{average_0}}$ une valeur intrinsèque qui dépend de l'affinité électronique et du gap du matériau :

$$E_{V_{average_0}} = e\chi - E_{gap} \quad (3-10)$$

Dans le cas d'un matériau en contrainte, un décalage relatif des bandes de valence ($\Delta E_{V_{average}}$) est considéré d'après le potentiel de déformation hydrostatique a_v de la bande de valence et une composante de déformation :

$$\Delta E_{V_{average}} = a_v \frac{\Delta\Omega}{\Omega} \quad (3-11)$$

La composante de déformation $\frac{\Delta\Omega}{\Omega}$ correspond au changement de volume unitaire engendré par la déformation :

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = Tr(\bar{\epsilon}) = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \quad (3-12)$$

Ainsi, l'écart ΔE_V entre les bandes de valence de deux couches voisines composées d'un matériau A et B s'écrit différemment en fonction du désaccord de maille à l'interface :

Interface sans contrainte	$\Delta E_V = E_{V_{average_B}} - E_{V_{average_A}}$	(3-13)
---------------------------	------------------------------------------------------	--------

Interface avec contrainte	$\Delta E_V = E_{V_{average_B}} + a_{v_B} \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_B - E_{V_{average_A}} - a_{v_A} \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega}\right)_A$	(3-14)
---------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------

3.1.B.2. Méthode analytique simple de M. Jaros [143]

Ce modèle, basé sur la théorie des électrons presque libres de premier ordre, ne requiert comme paramètres d'entrée que la constante diélectrique et le paramètre de maille du matériau. La position des bandes dépend de l'énergie de Fermi de l'électron presque libre. Pour deux matériaux A et B de même paramètre de maille, le décalage des bandes à l'interface est :

$$\delta E = \frac{E_g(A) - E_g(B)}{2} \quad (3-15)$$

avec E_g le gap moyen. Enfin, l'alignement des bandes est effectué par rapport à l'énergie de la bande de valence tel que :

$$\delta E \cong \Delta E_V \quad (3-16)$$

Les valeurs obtenues par ce modèle sont en accord avec les mesures expérimentales pour d'autres systèmes à hétérojonction [15].

3.1.B.3. Application aux hétérostructures de (Si)Ge(Sn)

Toutes les valeurs impliquées dans le calcul des offsets de bandes ($a_V, \Delta_0, E_{V_{average_0}}$, les constantes élastiques C_{ij} pour le calcul de la matrice de déformation) sont calculées stœchiométriquement à partir des valeurs données pour les éléments Si, Ge et Sn. Pour le calcul de l'énergie de la bande de valence, deux méthodes peuvent être utilisées. La première consiste à utiliser l'équation 3-10 et les valeurs d'affinité électronique et de bande interdite. La seconde méthode reprend le modèle développé par M. Jaros [143] et est utilisée dans les calculs de structures de bandes pour des hétérostructures de (Si)Ge(Sn) [15], [28], [128], [144]. Les épitaxies d'hétérostructures de SiGeSn étant réalisées sur substrat virtuel de germanium, la bande de valence du Ge est prise comme référence et fixée à 0 eV. Le décalage relatif par rapport au substrat virtuel de l'énergie moyenne de la bande de valence d'un alliage de $Si_yGe_{1-x-y}Sn_x$, d'après les énergies de bande interdite donnée par M. Jaros [143] est donné simplement par la relation suivante :

$$\Delta E_{V_{average_0}} = -0,48y + 0,69x \quad (3-17)$$

Polak et al. ont proposé un paramètre de fit dans le cas d'un alliage de $Ge_{1-x}Sn_x$ [145], tel que :

$$\Delta E_{V_{average_0}} = 0,69x - 0,59 \quad (3-18)$$

A notre connaissance, dans le cas des hétérostructures à base de (Si)Ge(Sn), aucune validation expérimentale des décalages de bandes n'a été montrée à ce jour et ne permet de privilégier une des deux méthodes. Dans le cadre de ces travaux de thèse, les différents empilements étudiés présentent des couches plus ou moins relaxées par rapport au substrat. Pour déterminer l'alignement des bandes, nous avons donc choisi la méthode de Van de Walle qui permet de prendre en compte la contrainte.

3.1.B.4. Calculs des décalages de bandes de valence pour des alliages de SiGeSn et de GeSn

Les différents paramètres étant fixés, les décalages de bandes par rapport à une couche relaxée de Ge sont calculés pour des couches pseudomorphiques de $Si_xGe_{1-x-y}Sn_{1-x}$ (Figure 3-6) et pour une couche de $Ge_{1-x}Sn_x$ avec un état de relaxation allant de 0 à 100% (Figure 3-7). En ce qui concerne les alliages de $Si_xGe_{1-x-y}Sn_{1-x}$, ces décalages évoluent entre -175 meV et 50 meV,

avec des variations dépendantes au premier ordre de la variation en silicium puis de la variation en étain. Plus la contrainte est importante, plus l'impact de la variation en étain est faible. Dans le cas d'une couche relaxée, la simulation évalue un décalage vers de plus hautes énergies pour des couches riches en étain et pauvres en silicium. Autrement, dans les autres cas de compositions, le décalage s'opère vers des niveaux de plus faibles énergies. C'est également le cas pour tous les jeux de compositions de couches pseudomorphiques de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_{1-x}$.

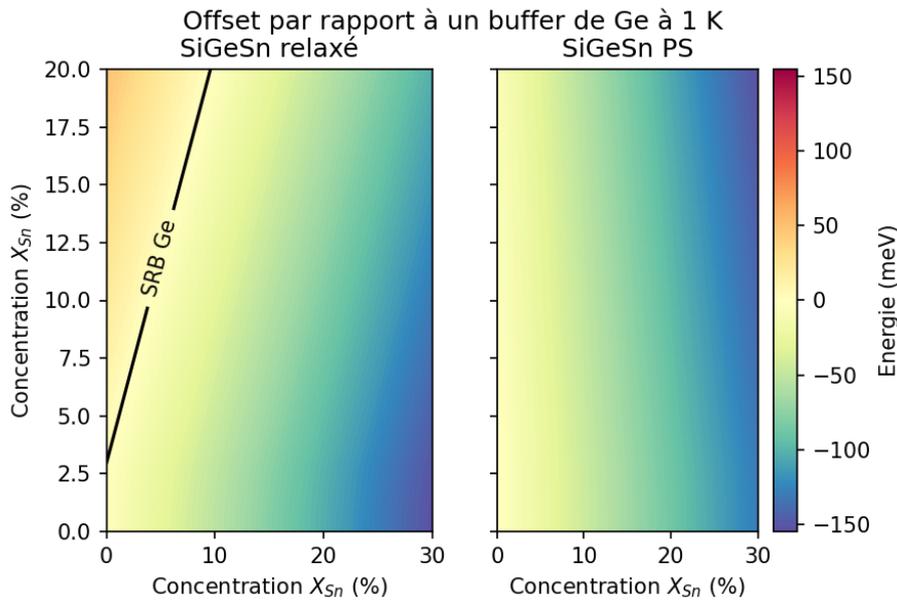


Figure 3-6 : Valeurs de décalage de bandes de couches relaxées et pseudomorphiques de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_{1-x}$ par rapport à un substrat virtuel de Ge. Le cas d'un alignement de la bande de valence avec la couche de Ge est rappelé par la ligne noire.

Dans le cas d'un $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_{1-x}$, les décalages de bande de valence varient sur une échelle plus réduite de 60 meV (Figure 3-7). Quelle que soit la contrainte et la composition (pour une teneur en étain comprise entre 0 et 20%), le décalage est positif, soit une position de la bande de valence supérieure à celle du Ge.

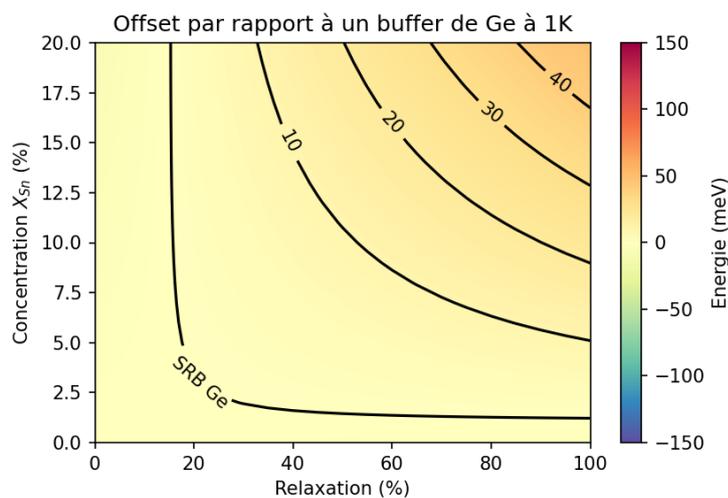


Figure 3-7 : Valeurs de décalage de bandes à appliquer sur la structure de bandes de couches de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_{1-x}$ épitaxiées un substrat virtuel de Ge et pour des contraintes allant de la contrainte

pseudomorphiques à l'état relaxé. Le cas d'un alignement avec la couche de Ge est rappelé par la ligne noire.

Les tendances observées découlent directement de la stratégie adoptée pour le calcul des structures de bandes. La méthode proposée par Van de Walle est basée principalement sur le niveau moyen de la bande de valence et le calcul des différents paramètres intrinsèques des alliages de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_{1-y}$ à l'aide d'une loi de composition linéaire. Les niveaux d'énergie de la bande de valence du germanium et de l'étain sont assez proches, avec une différence de 90 meV. En revanche, l'écart avec le silicium est plus important (de 420 meV avec le germanium et de 510 meV avec l'étain). C'est cet écart qui est responsable au premier ordre des fortes variations du décalage de bandes pour les alliages de SiGeSn.

En résumé, **un modèle de simulation des structures de bandes a été construit à partir de la méthode k·p et de la méthode de Van de Walle pour l'alignement des bandes**. Pour pallier à la méconnaissance des paramètres intrinsèques des alliages à base de Si, Ge et Sn, les paramètres ont été calculés avec une loi de composition. Des paramètres d'ajustement ont pu être déterminés expérimentalement pour le calcul des gaps. Le dopage n'est pas encore pris en compte, malgré un niveau de dopage intrinsèque important de l'ordre de 10^{17} à de 10^{18} at/cm³ dans les couches de (Si)GeSn, dus à une forte densité de défauts. Les énergies de bande interdite obtenues avec le modèle sont proches de celles proposées par d'autres modèles dans la littérature. Cependant, il est **important de garder à l'esprit les incertitudes importantes** liées à la validité du modèle, à la dispersion des valeurs et des méthodes proposées dans la littérature. Des validations expérimentales manquent encore pour consolider le modèle et identifier clairement les mécanismes de confinement des porteurs. Ces incertitudes sont particulièrement importantes dans le calcul des énergies de bande interdite et des décalages de bandes des alliages de SiGeSn. En revanche, ces incertitudes sont réduites lorsque des empilements similaires sont comparés.

3.2. Etude de l'électroluminescence de LEDs de GeSn

Je m'intéresse ici à l'électroluminescence de LEDs à base d'alliage de GeSn. Deux empilements sont étudiés avec des couches actives épaisses de 480 nm : le premier est constitué d'un $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$, et la couche active du second d'un $\text{Ge}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}$. L'étude en température de l'électroluminescence de ces LEDs est comparé dans un premier temps avec le calcul des gaps du modèle k·p présenté précédemment. Ensuite, l'influence de la composition sur la longueur d'onde et la puissance émise est approfondie.

3.2.A. Fabrication des composants

Le détail des deux empilements p-i-n épitaxiés est donnée en Figure 3-8. Le premier empilement (Figure 3-8.a.1) est constitué d'une couche active nominale de 480 nm de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$. Une couche d'injection en Ge dopé au phosphore à hauteur de 1×10^{19} at/cm³ constitue la couche de type n de la jonction. Pour la couche de type p, un micron du buffer de Ge est dopé au bore à hauteur de 1×10^{19} at/cm³. Les couches d'injection Ge :B et Ge :P sont identiques pour le second empilement (Figure 3-8.b.1). Pour obtenir une concentration de l'ordre de 16% en étain dans la couche active, une autre stratégie d'épitaxie a été développée. En effet, pour des concentrations supérieures à 13%, le désaccord de maille avec le substrat se traduit par un écart relatif supérieur à 2% : la contrainte dans les couches épitaxiées favorise la ségrégation de l'étain [19]. Pour obtenir des couches de GeSn avec des concentrations en étain supérieures à 13% de bonne qualité cristalline, des couches intermédiaires avec des concentrations en étain croissantes par paliers sont d'abord épitaxiées. Le paramètre de maille s'élargit progressivement et les contraintes sont moins importantes dans la couche fortement enrichie en $\text{Ge}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}$. Cette stratégie permet d'obtenir des couches de bonne qualité cristalline avec une teneur de 16% [19]. La température d'épitaxie d'une couche avec 16% d'étain est proche de 300°C alors que l'épitaxie de la couche d'injection en Ge se déroule à 350°C. Pour protéger cette couche active de la remontée en température, une couche à concentration intermédiaire de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ est épitaxiée. Enfin, deux couches fines de SiGeSn épitaxiées à 349°C sont présentes de part et d'autre des couches de GeSn dans le but de confiner les porteurs dans la couche active (uniquement dans l'empilement C10). Par la suite, le premier empilement sera désigné par l'abréviation N0 (N pour « nominal ») et le second C10 (C pour « couches intermédiaires »).

Ma thèse s'est déroulée entre plusieurs laboratoires du Commissariat aux Energies Atomiques et Alternatives de Grenoble, au milieu des montagnes. J'y ai découvert le monde de la recherche scientifique. Remerciements

mener des travaux de recherche, la mienne s'inscrit dans une démarche expérimentale et assez polyvalente : au cours de ces quatre années, j'ai eu l'occasion de rencontrer et d'apprendre une infinité de choses de la part de nombreuses personnes. Je tiens à les remercier dans ces premières pages.

En premier lieu, je remercie du fond du cœur mes trois encadrants, Vincent Calvo, Vincent Reboud et Nicolas Pauc. Votre complémentarité forme un beau trio d'encadrement. Vous m'avez fait preuve de votre patience, de votre envie de transmettre vos savoirs et votre culture. J'ai appris beaucoup avec vous, énormément sur le plan scientifique théorique et expérimental.

Nicolas, tu m'as initié à la fabrication de composants en salle blanche et tu m'as beaucoup guidé sur la caractérisation des LEDs et sur la physique des semiconducteurs, Vincent (R.), tu m'as immergé dans le monde de la photonique sous toutes ces couleurs, je n'aurais pas pu faire toutes mes études sans ta motivation, ta persévérance et ta diplomatie. Enfin Vincent (C.) m'a initié aux caractérisations en cryogénie, et m'a accompagné en optique et en gestion de thèse. Merci pour tes mille et un conseils que j'ai essayé d'appliquer à la lettre aussi souvent que possible. Je te présente mes excuses, ainsi qu'aux lecteurs et lectrices, de ne pas avoir suivi le conseil des 120 pages.

D'autres membres complètent l'équipe travaillant sur le GeSn au CEA. Au niveau de la croissance, je remercie Jean-Michel, Rami et Marvin pour vos études sur la croissance, qui m'ont permis de faire briller toujours plus fort les LEDs de GeSn. Côté contact, merci à Andrea, Philippe et Nicolas C. pour les développements de contacts ohmiques. Enfin, il reste les personnes de spécialité composants : Mathieu, Quang, Jérémie, Clément, Maxime, Alexei, Vincent R. & C., Nicolas P. Ce fut un plaisir de travailler avec vous, de débattre, d'avancer tous ensemble, chacun posant ses briques. Cher petit thésard Clément, j'espère t'avoir bien transmis les bagages des thésards GeSn et qu'elles te servent pour tes propres aventures. Un grand merci pour ton aide et je te souhaite les plus beaux échantillons fait main à la PTA !

En parallèle de cette belle équipe, j'ai eu la chance de travailler en étroite collaboration avec Pablo, qui m'a accompagné et énormément appris sur le recuit laser. Ce fut passionnant de travailler avec toi et malgré nos deux têtes en l'air, nous avons pu aboutir à de beaux résultats. Je ne pense pas que l'occasion se reproduira de développer un matériau et d'aboutir à la démonstration de fonctionnement d'un composant.

Au chapitre de la fabrication des composants, je remercie le personnel des différentes salles blanches de la PTA, du 41 et du BHT. Merci à Fanny pour son implication dans les traitements humides avec enchainement rapide.

Pour ce qui est du domaine de la caractérisation, de nombreuses personnes m'ont aidé à étudier ce matériau encore un peu exotique qu'est le GeSn. J'en profite pour envoyer une volée de mercis à Jérôme Richy, qui m'a beaucoup guidé en diffraction des rayons X. Merci à Yann pour tout le développement en PP-TOFMS, qui malheureusement n'a pas pu être valorisé. Merci également à Alexis pour sa disponibilité et ses belles images MEB. Pour leur expertise, persévérance et discussions, merci à Nicolas Bernier, Florian Castioni, Hugo Dansas, Nicolas Gauthier, Denis Mariolle.

Du côté des caractérisations électro-optiques, je me tourne vers l'institut IRIG et du laboratoire Pheliqs, qui hébergent et m'ont mis à disposition un banc de mesures. Merci à Mathieu, Vincent C. et Nicolas de m'avoir légué ce banc fonctionnel, et de m'avoir épaulé pour son ajustement et sa continuelle amélioration. Je pense aussi à l'aide précieuse d'Eric. Enfin, merci également aux collègues Manu, Pascal, Manu P., J.B. pour leur accueil chaleureux et leur convivialité.

Pour les caractérisations électriques, je remercie particulièrement André, Philippe, Olivier. Mille mercis à Pierre, qui détient plusieurs clés précieuses dont entre autres la clé du décryptage Labview, mais aussi celle de la caméra IR et celle d'un objectif de fort grandissement. Une sorte de petit génie grâce à qui la lumière infrarouge des LEDs GeSn a pu être cartographiée.

Une collaboration avec un institut de Juelich m'a permis de compléter une belle étude, je suis particulièrement reconnaissante à Dan Buca et Omar Conception.

Je remercie également mes rapporteurs d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit, et à tous les membres du jury d'avoir assisté à ma défense et de s'être intéressés à mes travaux.

Enfin, difficile d'avoir une aussi belle entrée dans le monde du travail que dans le laboratoire du LCO. Ce fut un plaisir d'aller trouver tous les matins cette ambiance de d'équipe. Merci à tous les co-bureaux que j'ai pu côtoyer de m'avoir supporté : Jérémie (vive LP !), Jhouben (stand straight !), Joris (Vive l'optoméca :p), Boris (pause chocolat ?). Je m'échappais parfois pour aller prendre un thé avec Joël et discuter XRD, chocolat, épitaxie ou aventures. Merci à tous les collègues du labo avec qui ce fut une joie de partager un moment, que ce soit le matin, le soir, à H3 ou autour d'un café. Cette thèse a subi les premiers confinements de notre histoire, je n'oublierai pas nos précieux jeudis soirs.

Pour finir, je n'oublierai jamais le soutien de mes potes et de mes amis, juste de par le fait qu'ils existent mais aussi pour leur soutien. Je pense fort à Laura, Jérémie (toujours le même <3), Manue, Maxime B., Maxime D., Etienne, Joël, Gabriel, Mathilde, Thomas. Un clin d'œil à mon chirurgien, qui m'a donné l'occasion de prendre le temps de guérir avant de reprendre le travail. Des gargouillis de mercis à Mr. Bonnat et ses chocolats. A ma femme d'amitié Maïté, qui est toujours là. Mille merci à Boris, qui a semé des papillons et des calories dans la dernière ligne droite. Une pensée à ma mère, qui aurait été fière de sa fille.

À ma mère,

« Nous ne nous reverrons plus, que de l'autre côté de la mer »

Souvenir, Feu! Chatterton

Table des empilements LED).

La qualité cristalline des deux empilements a été observée par DRX et par TEM. Les cartographies dans l'espace réciproque des plans (004) et (113), représentées en Figure 3-8.a.2 et Figure 3-8.b.2, permettent de vérifier la qualité cristalline et de connaître précisément la composition et l'état de contrainte des différentes couches. L'analyse des RSM montre que la couche active de la structure N0 est composée de $\text{Ge}_{0,868}\text{Sn}_{0,132}$ et présente une relaxation de 80%. Dans le cas de la structure à couches intermédiaires CI0, la couche active est un $\text{Ge}_{0,846}\text{Sn}_{0,154}$ relaxée à 81%. La structure CI0 a également été caractérisée par EDX-TEM afin de déterminer précisément les concentrations des différentes couches de GeSn et de SiGeSn. L'analyse des contraintes par TEM et PED est détaillée dans le chapitre 4 (4.1.C.1.a). Les différentes données de concentration et de contrainte sont listées en Figure 3-8.b.3.

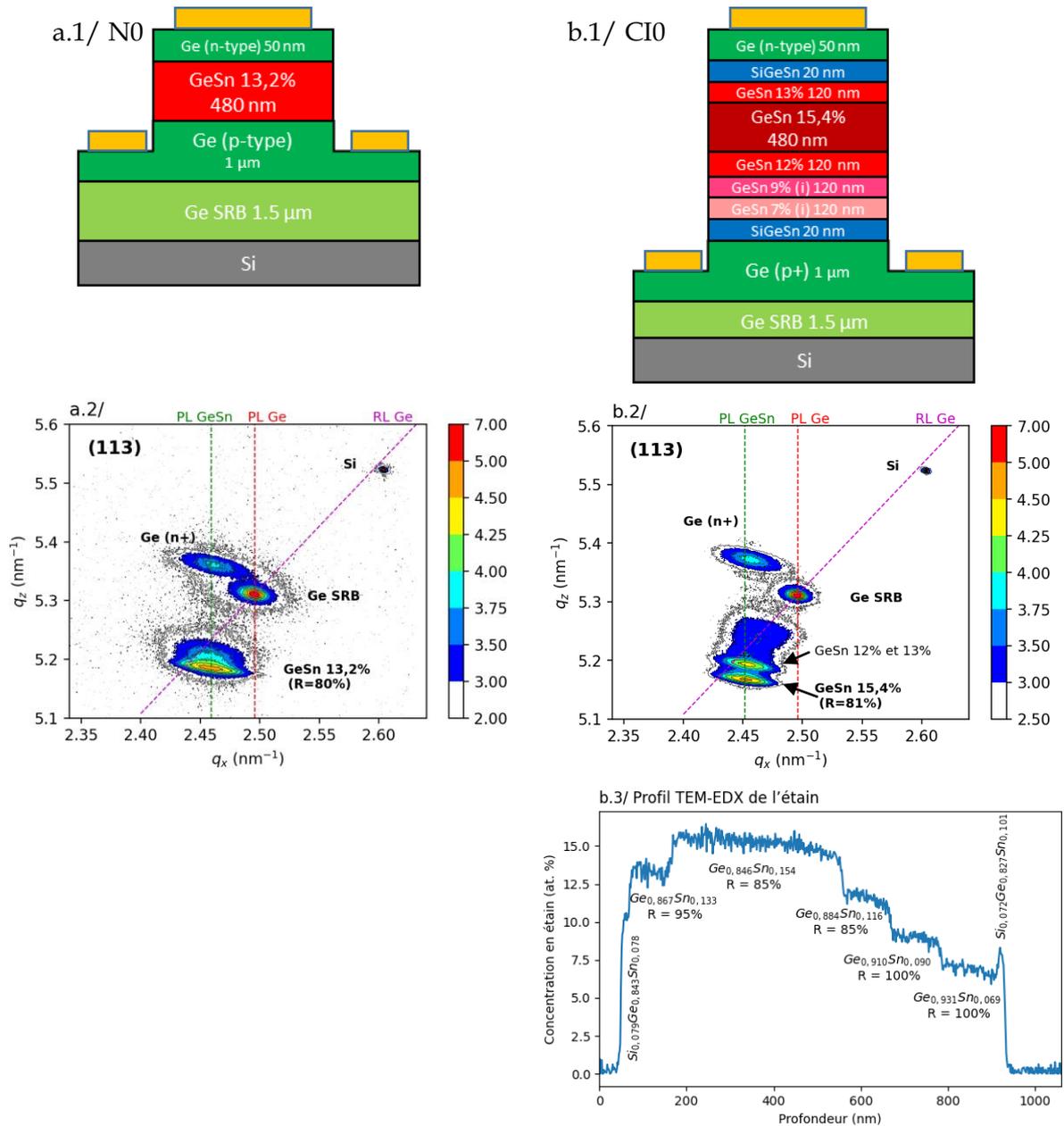


Figure 3-8 : a.1/ et b.1/ Descriptif des empilements étudiés a.2/ et b.2/ cartographie (113) des deux empilements montrant la bonne qualité cristalline des empilements. b.3/ Profil TEM-EDX de l'élément Sn réalisé sur toute l'épaisseur de la structure CI0.

A partir des valeurs obtenues par l'analyse des RSM, les gaps en Γ et en L ont été calculés avec le modèle k-p. Les valeurs prédites à 10 K sont détaillées dans le Tableau 0-1. Les deux couches actives présentent un gap direct, dont l'énergie est de 484 meV pour N0 et 422 meV pour CI0. De par une incorporation plus importante en étain, la directivité de la couche avec 15,4% d'étain est plus grande de 32 meV.

10K	Couches actives	Energie du gap en Γ (meV)	Energie du gap en L (meV)	Directivité du gap $\Delta E_{L-\Gamma}$ (meV)
N0	Ge _{0,868} Sn _{0,132}	484	543	59
CI0	Ge _{0,846} Sn _{0,154}	422	513	91

Tableau 0-1 : Valeurs prédites par le modèle k-p pour les couches actives des structures N0 et CI0 à 10 K d'après les caractérisations DRX.

A partir des épitaxies, des LEDs ont été réalisées en suivant le protocole décrit en 1.3.C. Un contact NiPt/TiN/Ti/Au a été déposé et un recuit RTA à 350°C pendant 30 s a été effectué.

3.2.B. Influence de la composition en étain sur la longueur d'émission de LEDs à base de GeSn

L'électroluminescence de deux LEDs de structure N0 et CI0 a été caractérisée en température. Les LEDs sont alimentées à respectivement 250 et 200 mA (soit des densités d'injection de 4 et 5 kA/cm²), à une fréquence de 98 Hz et un temps de cycle de 50%. Les spectres acquis entre 10 K et la température ambiante sont présentés en Figure 0-9. Les mesures à température ambiante ont un ratio signal sur bruit très faible sur le banc : des mesures complémentaires ont donc été réalisées par spectroscopie FTIR (banc plus résolu), les spectres sont donnés en Figure 0-10.

Remarque sur l'influence de l'absorption de l'eau

Comme le montre la réponse spectrale du banc de mesure en 1.3.F.1, la sensibilité est assez faible entre 2,50 et 2,75 μm , notamment à cause de l'absorption de l'eau. Il est difficile, à partir d'une certaine température, de corriger et d'estimer la largeur à mi-hauteur sur les spectres, la position du gap ou encore le signal intégré, selon le rapport signal sur bruit et la position du spectre. Entre 2,50 et 2,80 μm , les spectres sont affectés par l'absorption de l'eau, avec des absorptions maximales autour de 2,550 μm et de 2,650 μm . Les variations de l'humidité de la pièce au cours d'une expérience de mesure d'électroluminescence en température ne permettent pas de corriger correctement les spectres. A 10 K, le maximum du spectre de N0 se trouve à 2,500 μm . La partie du spectre à plus grande longueur d'onde se trouve donc dans la zone de l'absorption de l'eau. Lorsque la température augmente, le spectre se décale vers de plus grande longueur d'onde ; à 90 K, les LEDs de l'hétérostructure N0 émettent principalement dans la zone d'absorption la plus marquée. La diminution du signal intégré entre 10 K et 90 K est attribuée à une part croissante de recombinaisons non radiatives des porteurs. L'absorption de l'eau mal corrigée peut également fausser l'évolution du signal intégré en température. A partir de 90 K et jusqu'à 260 K, les spectres sortent peu à peu de la zone d'absorption. A 295 K, le spectre n'est plus influencé par cette absorption.

A 10 K, le maximum d'émission de la LED N0 est à 2505 nm et la largeur à mi-hauteur du spectre est de 20 meV. Plus la température augmente, plus l'émission se décale vers les plus grandes longueurs d'onde. A 295 K, le maximum est mesuré à 2680 nm et le spectre s'est élargi : la largeur à mi-hauteur est de 70 meV. Pour la LED CI0, les mêmes tendances sont observées : l'émission à 10 K est centrée à 2789 nm et se décale jusqu'à environ 3100 nm à température ambiante. La largeur à mi-hauteur est de 24 meV à 10 K et augmente avec la température jusqu'à 70 meV à 295 K.

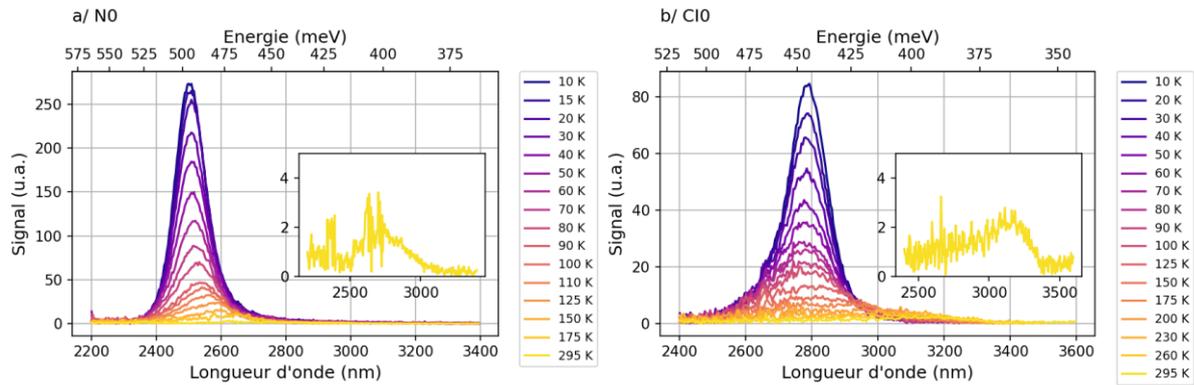


Figure 0-9 : Spectres d'électroluminescence de LEDs N0 et C10 en fonction de la température. Conditions de mesures : courant de 250 mA pour N0 et 200 mA pour C10, fréquence de 98 Hz et rapport de cycle de 50%. Les encarts avec les spectres en jaune représentent la mesure à température ambiante.

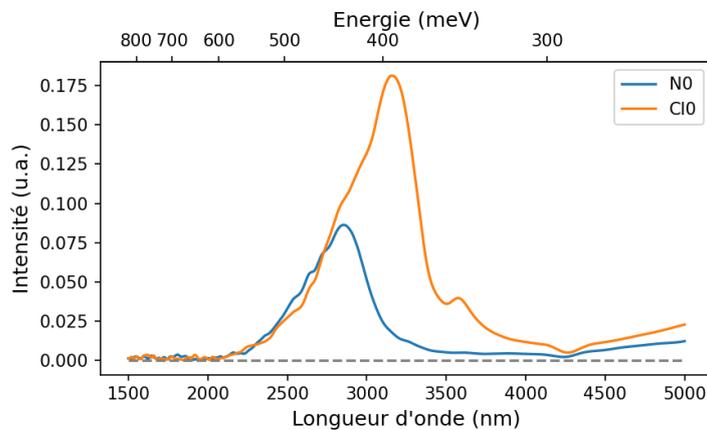


Figure 0-10 : Spectres d'électroluminescence de LEDs N0 et C10 par spectroscopie FTIR à température ambiante. Conditions d'acquisition : courant de 200 mA, fréquence de 970 Hz et temps de cycle de 50%.

En considérant que la plus petite énergie de photon mesurée correspond à l'énergie du gap de la couche émettrice, la position du gap est extraite arbitrairement à 10% du maximum du spectre, à grandes longueurs d'onde. La courbure des bandes par l'application d'un potentiel électrique tend également à réduire légèrement l'énergie de l'émission spectrale, nous faisons ici et par la suite l'hypothèse d'un profil de bandes plates et de négliger cet effet. Ainsi, la position du gap obtenue expérimentalement est comparée à l'énergie calculée par le modèle k-p pour les deux structures sur la Figure 0-11. Les spectres de la structure N0 n'ont pas été exploités au-delà de 200 K à cause de l'absorption de l'eau et du faible rapport signal sur bruit.

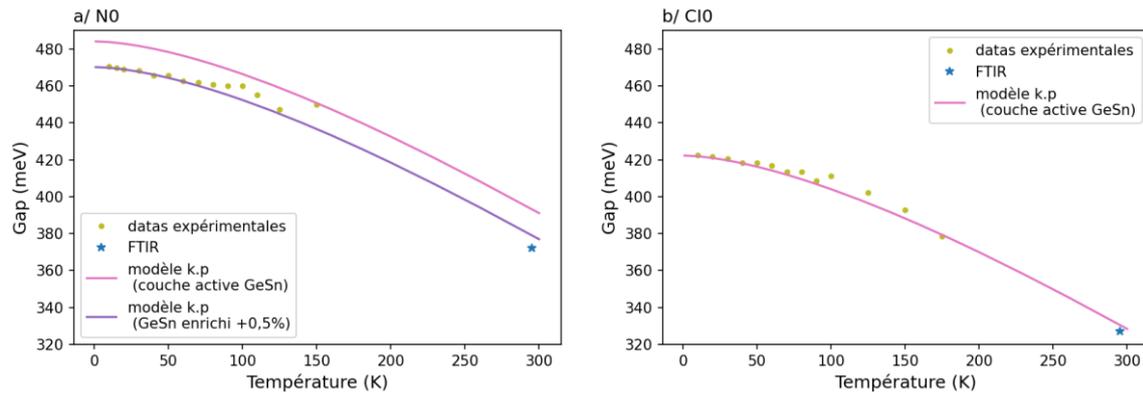


Figure 0-11 : Evolution en fonction de la température de la position du gap d’après les mesures expérimentales et le modèle k-p sur les structures N0 (a/) et CI0 (b/). Les courbes roses correspondent aux calculs d’après les caractérisations morphologiques. La courbe violette donne le gap à une couche enrichie de 0,5 % en étain par rapport à la couche active de N0. Cette couche correspond à la partie supérieure légèrement enrichie en étain de la zone active, où la ZCE est attendue (cf. 3.2.B.1).

Expérimentalement, la position des gaps de N0 et CI0 se décalent vers de plus faibles énergies lorsque la température augmente. Les énergies de gap extraites pour N0 sont légèrement plus faibles que celle proposées par le modèle k-p. avec un faible décalage d’environ 14 meV entre 10 et 125 K. Dans le cas de la structure CI0, à basse température, les énergies mesurées sont en adéquation avec le modèle ($\Delta E = 0$ meV à 10 K). Malgré la correction grâce à la fonction de réponse du montage, les spectres sont déformés à partir de 150 K (175 K pour CI0) et l’incertitude sur la position du gap devient importante. Les mesures à température ambiante effectuées par spectroscopie FTIR et représentées par des étoiles en figure 0-11, montrent que les valeurs de gap extraites sont proches des valeurs simulées. Les mesures peu bruitées sur les deux LEDs montrent une surestimation du gap plus importante pour la LED CI0 que pour la LED N0. Il est difficile de quantifier la valeur de la surestimation, la méthode d’extraction du gap à partir des spectres d’électroluminescence étant arbitraire. Malgré les incertitudes de calculs et la procédure de mesure expérimentale du gap, les mesures peu bruitées sur la LED CI0 montrent **une bonne adéquation entre la mesure expérimentale sur CI0 et le modèle k-p**. Dans le cas de N0, la position de la jonction dans la partie supérieure de la couche active de N0 peut expliquer le faible décalage observé.

3.2.B.1. Position de la jonction dans une couche épaisse de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$

La position de la jonction dans un empilement avec une couche épaisse de GeSn a été évaluée par mesure EBIC par Mathieu Bertrand et Adrien Yeche. L’analyse EBIC (courant induit par faisceau d’électrons, soit *electron-beam-induced current* en anglais) de semiconducteur est une technique réalisée dans l’enceinte d’un microscope électronique à balayage (MEB) ou dans un microscope électronique en transmission à balayage (STEM). Le faisceau d’électrons induit la génération de paires électron-trou, et donc d’un courant induit mesuré. La taille du spot du faisceau d’électrons permet d’obtenir des mesures résolues de la position de la jonction, mais également d’identifier certains défauts et les propriétés de transport électronique des porteurs minoritaires.

Pour ces mesures, des LEDs ont été réalisées sur un empilement légèrement différent, présenté plus en détails dans le Chapitre 4. La couche active de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ de 480 nm est entourée de couches fines de SiGeSn de 50 nm (empilement désigné par l'abréviation N2 par la suite, cf. Remerciements

Ma thèse s'est déroulée entre plusieurs laboratoires du Commissariat aux Energies Atomiques et Alternatives de Grenoble, au milieu des montagnes. J'y ai découvert le monde de la recherche dans ses facettes appliquée et fondamentale. Parmi les différentes façons de mener des travaux de recherche, la mienne s'inscrit dans une démarche expérimentale et assez polyvalente : au cours de ces quatre années, j'ai eu l'occasion de rencontrer et d'apprendre une infinité de choses de la part de nombreuses personnes. Je tiens à les remercier dans ces premières pages.

En premier lieu, je remercie du fond du cœur mes trois encadrants, Vincent Calvo, Vincent Reboud et Nicolas Pauc. Votre complémentarité forme un beau trio d'encadrement. Vous m'avez fait preuve de votre patience, de votre envie de transmettre vos savoirs et votre culture. J'ai appris beaucoup avec vous, énormément sur le plan scientifique théorique et expérimental. Nicolas, tu m'as initié à la fabrication de composants en salle blanche et tu m'as beaucoup guidé sur la caractérisation des LEDs et sur la physique des semiconducteurs, Vincent (R.), tu m'as immergé dans le monde de la photonique sous toutes ces couleurs, je n'aurais pas pu faire toutes mes études sans ta motivation, ta persévérance et ta diplomatie. Enfin Vincent (C.) m'a initié aux caractérisations en cryogénie, et m'a accompagné en optique et en gestion de thèse. Merci pour tes mille et un conseils que j'ai essayé d'appliquer à la lettre aussi souvent que possible. Je te présente mes excuses, ainsi qu'aux lecteurs et lectrices, de ne pas avoir suivi le conseil des 120 pages.

D'autres membres complètent l'équipe travaillant sur le GeSn au CEA. Au niveau de la croissance, je remercie Jean-Michel, Rami et Marvin pour vos études sur la croissance, qui m'ont permis de faire briller toujours plus fort les LEDs de GeSn. Côté contact, merci à Andrea, Philippe et Nicolas C. pour les développements de contacts ohmiques. Enfin, il reste les personnes de spécialité composants : Mathieu, Quang, Jérémie, Clément, Maxime, Alexei, Vincent R. & C., Nicolas P. Ce fut un plaisir de travailler avec vous, de débattre, d'avancer tous ensemble, chacun posant ses briques. Cher petit thésard Clément, j'espère t'avoir bien transmis les bagages des thésards GeSn et qu'elles te servent pour tes propres aventures. Un grand merci pour ton aide et je te souhaite les plus beaux échantillons fait main à la PTA !

En parallèle de cette belle équipe, j'ai eu la chance de travailler en étroite collaboration avec Pablo, qui m'a accompagné et énormément appris sur le recuit laser. Ce fut passionnant de travailler avec toi et malgré nos deux têtes en l'air, nous avons pu aboutir à de beaux résultats. Je ne pense pas que l'occasion se reproduira de développer un matériau et d'aboutir à la démonstration de fonctionnement d'un composant.

Au chapitre de la fabrication des composants, je remercie le personnel des différentes salles blanches de la PTA, du 41 et du BHT. Merci à Fanny pour son implication dans les traitements humides avec enchainement rapide.

Pour ce qui est du domaine de la caractérisation, de nombreuses personnes m'ont aidé à étudier ce matériau encore un peu exotique qu'est le GeSn. J'en profite pour envoyer une volée de mercis à Jérôme Richy, qui m'a beaucoup guidé en diffraction des rayons X. Merci à Yann pour tout le développement en PP-TOFMS, qui malheureusement n'a pas pu être valorisé. Merci également à Alexis pour sa disponibilité et ses belles images MEB. Pour leur expertise, persévérance et discussions, merci à Nicolas Bernier, Florian Castioni, Hugo Dansas, Nicolas Gauthier, Denis Mariolle.

Du côté des caractérisations électro-optiques, je me tourne vers l'institut IRIG et du laboratoire Pheliqs, qui hébergent et m'ont mis à disposition un banc de mesures. Merci à Mathieu, Vincent C. et Nicolas de m'avoir légué ce banc fonctionnel, et de m'avoir épaulé pour son ajustement et sa continuelle amélioration. Je pense aussi à l'aide précieuse d'Eric. Enfin, merci également aux collègues Manu, Pascal, Manu P., J.B. pour leur accueil chaleureux et leur convivialité.

Pour les caractérisations électriques, je remercie particulièrement André, Philippe, Olivier. Mille mercis à Pierre, qui détient plusieurs clés précieuses dont entre autres la clé du décryptage Labview, mais aussi celle de la caméra IR et celle d'un objectif de fort grandissement. Une sorte de petit génie grâce à qui la lumière infrarouge des LEDs GeSn a pu être cartographiée.

Une collaboration avec un institut de Juelich m'a permis de compléter une belle étude, je suis particulièrement reconnaissante à Dan Buca et Omar Conception.

Je remercie également mes rapporteurs d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit, et à tous les membres du jury d'avoir assisté à ma défense et de s'être intéressés à mes travaux.

Enfin, difficile d'avoir une aussi belle entrée dans le monde du travail que dans le laboratoire du LCO. Ce fut un plaisir d'aller trouver tous les matins cette ambiance de d'équipe. Merci à tous les co-bureaux que j'ai pu côtoyer de m'avoir supporté : Jérémie (vive LP !), Jhouben (stand straight !), Joris (Vive l'optoméca :p), Boris (pause chocolat ?). Je m'échappais parfois pour aller prendre un thé avec Joël et discuter XRD, chocolat, épitaxie ou aventures. Merci à tous les collègues du labo avec qui ce fut une joie de partager un moment, que ce soit le matin, le soir, à H3 ou autour d'un café. Cette thèse a subi les premiers confinements de notre histoire, je n'oublierai pas nos précieux jeudis soirs.

Pour finir, je n'oublierai jamais le soutien de mes potes et de mes amis, juste de par le fait qu'ils existent mais aussi pour leur soutien. Je pense fort à Laura, Jérémie (toujours le même <3), Manue, Maxime B., Maxime D., Etienne, Joël, Gabriel, Mathilde, Thomas. Un clin d'œil à mon chirurgien, qui m'a donné l'occasion de prendre le temps de guérir avant de reprendre le travail. Des gargouillis de mercis à Mr. Bonnat et ses chocolats. A ma femme d'amitié Maité, qui est toujours là. Mille merci à Boris, qui a semé des papillons et des calories dans la dernière ligne droite. Une pensée à ma mère, qui aurait été fière de sa fille.

À ma mère,

« Nous ne nous reverrons plus, que de l'autre côté de la mer »

Souvenir, Feu! Chatterton

Table des empilements LED). Les couches d'injection sont en Ge, avec 1 μm de Ge dopée au bore dans le buffer et une couche de 50 nm de Ge dopé au phosphore en surface. L'empilement est représenté en Figure 0-1.a et les mesures EBIC réalisées en coupe en Figure 0-1.b. La cartographie est une vue inclinée de l'empilement pour un grandissement de $\times 30k$, une tension d'accélération de 3 keV, un gain de 10^4 et une polarisation de la LED nulle. La mesure EBIC repose sur le principe que le courant collecté est fonction de la distance entre le faisceau d'électron et la jonction [146]–[149], la jonction est localisée par la position du niveau maximal de courant induit. Ainsi, après la correction angulaire des épaisseurs, la jonction est estimée à environ 100 nm de la surface sur l'empilement N2.

La position de la jonction est donc située dans la partie supérieure de la couche active de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ à environ 50 nm de l'interface avec la couche de SiGeSn. Ces mesures sont cohérentes avec les différentes mesures électriques réalisées sur des couches de GeSn, qui mettent en évidence un dopage intrinsèque de type p dû aux défauts dans le cristal. L'empilement est donc en réalité de la forme $\text{Ge}(p+)/\text{GeSn}(p)/\text{Ge}(n+)$, et la jonction dans ce type de structure tend à être plus proche vers la couche n+.

Dans le cas de la structure N0, la position de la jonction est donc attendue entre 50 à 70 nm de l'interface avec la couche d'injection en Ge. Les caractérisations morphologiques des couches actives montrent de manière générale que la relaxation du GeSn s'opère progressivement au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. En conséquence, plus la couche est épaisse, plus l'incorporation en étain est favorisée par la relaxation du matériau. La caractérisation TEM de la structure N2 (détaillée dans le chapitre 4) montre une valeur moyenne de la couche active de 14,5% et une valeur maximale atteinte dans la partie supérieure de 15,6% (valeur moyenne sur les 90 nm supérieurs). Pour la structure N0, sans barrières de SiGeSn, la caractérisation morphologique a été réalisée uniquement par XRD. Le barycentre de la tâche intense associée à la couche active correspond à une couche de GeSn de 13,2% et la tâche s'étend vers des concentrations en étain plus faibles et plus importantes (valeurs de q_z plus grandes et plus petites, respectivement). Des mesures TEM sur des empilements similaires montrent un enrichissement dans la partie supérieure de la couche active, due à une relaxation plus importante. Il est donc pertinent de calculer le gap à partir de la teneur moyenne en étain de la partie supérieure de la couche active. L'évolution en température d'un GeSn enrichi de 0,5% par rapport à la valeur moyenne de la couche (13,2%), à déformation égale, est représentée en violet sur la Figure 0-11.a. Cette valeur correspond aux mesures de concentration TEM-EDX moyenne dans la partie supérieure de couche active de GeSn. Les valeurs calculées sont plus proches de la valeur expérimentale. **En tenant compte que la position de la jonction dans des couches épaisses de GeSn est située dans la partie supérieure, proche du contact n et où le matériau présente une plus grande directivité, les calculs du gap sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.**

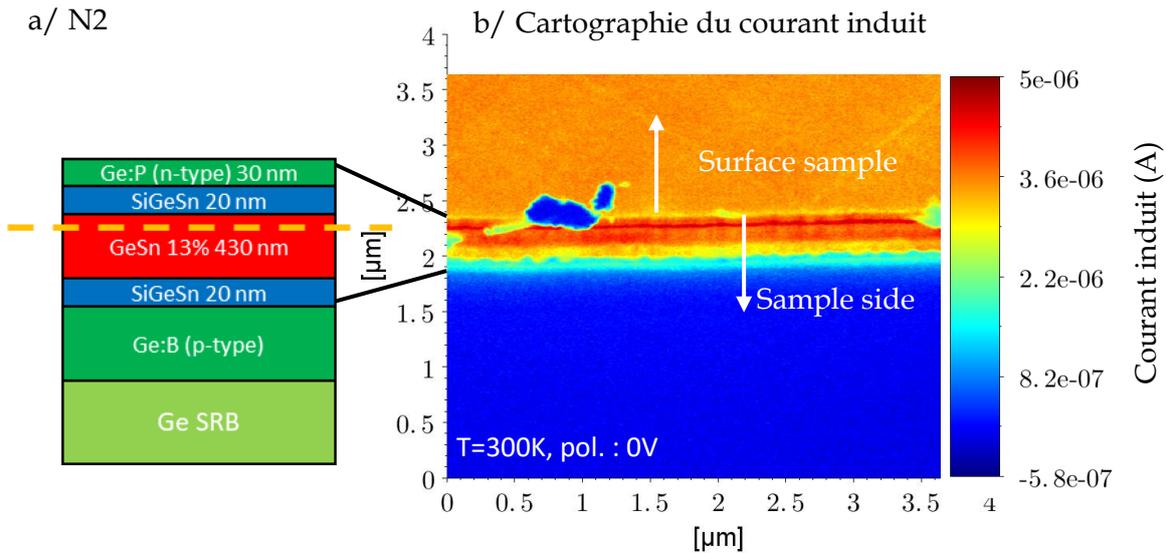


Figure 0-1 : a/ Structure utilisée pour la réalisation de LED étudiée par mesures EBIC (N2), b/ Cartographie du courant induit par mesure EBIC sur une coupe de LED N2. Les conditions d'analyse sont les suivantes : grandissement de x 30k, tension d'accélération de 3 keV, gain de 10^4 et polarisation nulle de la LED.

3.2.B.2. Position de la jonction dans une structure à couches intermédiaires

Dans le cas de la structure à couche intermédiaires, les mesures expérimentales de la position du gap confirment que les recombinaisons ont lieu dans la couche la plus directe de $\text{Ge}_{0,848}\text{Sn}_{0,152}$. La stratégie de croissance avec des couches intermédiaires permet d'obtenir des concentrations plus homogènes dans les couches plus riches en étain que dans une couche équivalente nominale (Figure 3-8.b.3). Le dopage intrinsèque est toujours estimée de type p, la jonction est donc attendue dans la partie supérieure de la couche active de la structure CI0.

Ainsi, les mesures expérimentales des spectres d'électroluminescence en température présentent un accord acceptable avec les paramètres liés à la dépendance en température de la loi de Varshni.

3.2.C. Influence de la composition en étain sur le signal émis

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la puissance émise en fonction de la température. Un élargissement de l'émission (cf. équation 1-15) est attendu lorsque la température augmente en raison de l'élargissement des distributions de porteurs induit par l'énergie thermique. D'un autre côté, l'augmentation de la température active de plus en plus de défauts, favorisant les recombinaisons non radiatives de type SRH. Nous allons discuter de l'influence (i) de la directivité de la couche active, (ii) des défauts dans les couches et (iii) du potentiel confinement des porteurs par les couches adjacentes sur l'évolution de la puissance émise avec la température.

L'évolution du signal émis est étudiée par le biais du signal intégré des spectres des LEDs N0 et CI0 en fonction de la température, représenté en Figure 0-2. Le signal intégré diminue avec l'augmentation de la température d'un facteur 37 pour N0 et 11 pour CI0 entre 10 et 295 K. La diminution du signal est beaucoup plus prononcée pour l'échantillon N0 par rapport à l'échantillon CI0 : à 10 K, l'échantillon N0 émet 2,5 fois plus de signal que CI0 (en tenant compte de la différence de 50 mA de courant injecté, le rapport est en réalité de 2,0). Les

mesures à température ambiante sont de grande incertitude (encarts en Figure 0-9) mais les intensités sont confirmées par spectroscopie FTIR (Figure 0-10). La puissance optique mesurée sur le détecteur est évaluée à 74 nW pour N0 et 180 nW pour CI0 pour un courant injecté de 200 mA, soit un rapport de 2,4. D'après les mesures en température, le rapport entre les deux échantillons s'inverse entre 125 et 150 K.

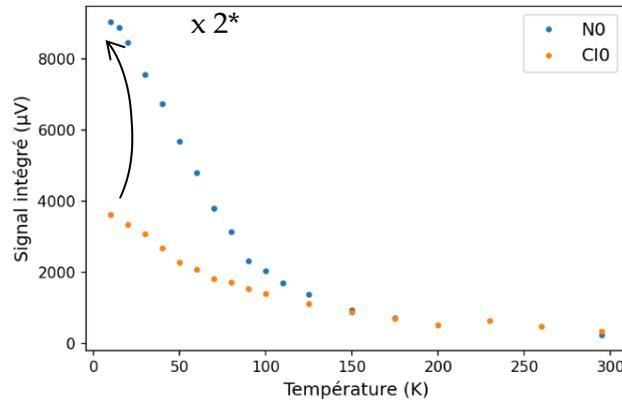


Figure 0-2 : Signal intégré des échantillons N0 et CI0 fonction de la température, extrait des spectres présentés en Figure 0-9. Le ratio est de 2,5 sur le graphique mais est de 2,0 pour un même courant injecté.

295 K - 200 mA	
Puissance optique* (nW)	
N0	74
CI0	180

Tableau 0-1 : Puissances optiques à température ambiante *mesurées sur le photodétecteur InSb calibré en puissance du banc de spectroscopie FTIR. Conditions de mesures : courant de 200 mA pour N0, fréquence de 98 Hz et rapport de cycle de 50%.

3.2.C.1. Influence de la directivité de la couche active

Le faible ratio du signal intégré entre 10 K et 295 K observé pour la structure CI0 peut s'expliquer par une plus grande directivité de la couche active. Elle est estimée d'après le modèle k-p à 32 meV plus grande pour la couche active de CI0 par rapport à celle de N0, l'émission est donc moins affectée par le transfert des porteurs des états Γ aux états L quand la température augmente dans les LEDs CI0. Si la différence d'énergie entre les vallées L et Γ est assez importante, les porteurs se recombinent préférentiellement en Γ , quelle que soit la température. Si la différence d'énergie est faible, les porteurs se répartissent entre la vallée Γ et L selon leur densité d'états, augmentant le taux de recombinaisons non radiatives. Ce phénomène est d'autant plus exacerbé lorsque la température augmente et lorsque l'injection se place en régime de forte injection. Plus la quantité de porteurs est importante, plus les niveaux d'énergie élevés se remplissent, favorisant les diffusions dans la vallée indirecte, particulièrement à haute température.

Si la structure à plus grande directivité (CI0) présente de faibles pertes de rendement (de recombinaisons radiatives) en fonction de la température, la puissance émise est du même ordre de grandeur à température ambiante et est 2,0 fois moins importante que les LEDs N0 à 10 K. Deux phénomènes peuvent expliquer ce comportement : la qualité cristalline et le confinement des porteurs dans la couche active.

3.2.C.2. Influence de la qualité cristalline

La croissance de couches riches en étain (environ 16% at.) permet d'obtenir un matériau avec une plus grande directivité et donc un rendement moins affecté par l'agitation thermique. Cependant, plus la teneur en étain est importante, plus la croissance de l'alliage est critique et le désaccord de maille avec le substrat virtuel de Ge est important. Pour une couche nominale épaisse ou une couche épitaxiée sur des couches intermédiaires, la croissance de la couche de $\text{Ge}_{0,846}\text{Sn}_{0,154}$ se déroule à 313°C et à de grandes vitesses de croissance. L'épitaxie hors équilibre engendre des défauts de formation dans le cristal et le désaccord de maille d'une couche relaxée de $\text{Ge}_{0,846}\text{Sn}_{0,154}$ est de 2,3% par rapport au substrat virtuel de Ge. La structure avec des paliers de concentrations intermédiaires en étain permet d'obtenir des couches de meilleures qualités cristallines, avec une augmentation progressive du paramètre de maille. De plus, les défauts générés par le désaccord de maille ne se propagent pas d'une couche à l'autre, stoppés par les interfaces. En revanche, si les défauts des couches intermédiaires ne se propagent pas dans la couche active, la couche sous-jacente de $\text{Ge}_{0,168}\text{Sn}_{0,132}$ ne constitue pas un substrat de croissance exempt de défauts. Enfin, la remontée en température nécessaire pour épitaxier la couche d'encapsulation de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ puis la couche d'injection Ge dopée P est également une source d'énergie pour initier une potentielle ségrégation de zones de défauts dans la couche active.

L'influence de la qualité cristalline sur l'émission de lumière peut être discutée par les résultats obtenus sur les structures pompées optiquement. Deux tendances claires ont été observées : (i) lorsque la teneur en étain diminue, les seuils diminuent également grâce à une densité de défauts plus faible et (ii) lorsque la teneur en étain augmente, la température maximale où l'effet laser est observé augmente [22], [118], [150]-[152]. Le second phénomène s'explique par une meilleure directivité de la zone active ; la structure est moins affectée par les recombinaisons non radiatives et les pertes dans la vallée L. Ces résultats sur les lasers GeSn convergent avec ceux obtenus sur les LEDs N0 et CI0.

3.2.C.3. Confinement des porteurs

Le second phénomène potentiellement impliqué dans l'évolution de la puissance émise avec la température est le confinement des porteurs dans la zone active (cf. 1.1.B.2.A). En fonction de l'alignement des bandes, les couches de part et d'autre de la couche active peuvent participer au confinement des porteurs dans la couche active. Dans le chapitre 1, nous avons posé le critère qu'un confinement est considéré comme efficace lorsque la hauteur de barrière est supérieure à $3k_B T$ (cf. 1.1.B.2.a). Cette hauteur correspond à une énergie de 2,6 meV à 10 K et de 76,3 meV à 295 K.

Les structures de bandes des différentes couches des structures N0 et CI0 ont été simulées à partir du modèle k-p et sont présentées en Figure 0-3. Les décalages des bandes par rapport à la couche active sont représentées en Figure 0-4 en fonction de la température. La transition fondamentale d'un électron ayant lieu entre la bande de conduction et la bande de trous lourds, les décalages donnés pour la bande de valence sont ceux de cette dernière. Pour la couche N0, les paramètres d'entrée pour une couche de 13,7% relaxée à 80% ont été utilisés. La teneur en étain n'étant pas homogène dans la couche active, le gradient en étain a été pris en compte par le biais d'une couche intermédiaire (CI) de 12,1 % relaxée à 96 % (données extraites d'après le barycentre de la tâche associé au gradient sur les cartographies XRD). Dans le cas de la structure CI0, les données implémentées sont celles obtenues par TEM-EDX et PED.

3.2.C.3.a. Cas de la structure N0

Le calcul des énergies de gap des différentes couches de l'empilement N0 en fonction de la température (Figure 0-3.a) montre que le gradient et les couches d'injection ont des gaps plus grands que celui de la couche active mais la structure de bandes (Figure 0-3.b) montre un alignement des bandes favorable au confinement des électrons dans la couche active, au détriment de celui des trous.

La couche intermédiaire, dont le gap est proche de celui de la couche active, présente un confinement de type II mais ne participe au confinement des électrons que pour des températures inférieures à 180 K (Figure 0-4.a.1).

Les couches d'injection en Ge présentent un gap indirect suffisamment grand pour confiner un voire les deux types de porteurs. L'alignement des bandes tend à être d'un type II favorable au confinement des électrons. Tout en gardant à l'esprit l'incertitude liée à l'alignement des bandes, la tension dans la couche de Ge dopé de type n engendre une levée de dégénérescence des bandes de valence, avec un décalage vers des niveaux d'énergie plus importants de la bande des trous légers. Il est donc probable que la couche d'injection Ge (n+) présente une source de fuite des trous, avec un niveau d'énergie intermédiaire par rapport à la bande interdite de la couche active.

Le confinement des électrons est recherché plus particulièrement du côté de la jonction de type p+ (où les trous sont injectés). Les deux couches sous-jacentes à la couche active ont un décalage de bandes de valence négligeable par rapport à la couche active. D'après la simulation, la couche intermédiaire participe au confinement des électrons jusqu'à environ 180 K et la couche d'injection en Ge dopé au bore présente un décalage d'environ 240 meV. Globalement, un **confinement des électrons semble favorisé grâce aux couches sous-jacentes à la couche active**. Ainsi, en tenant compte des incertitudes du modèle, la **structure N0 présente une fuite des trous dans la couche d'injection Ge (n+) qui pourrait participer à la diminution importante du signal**.

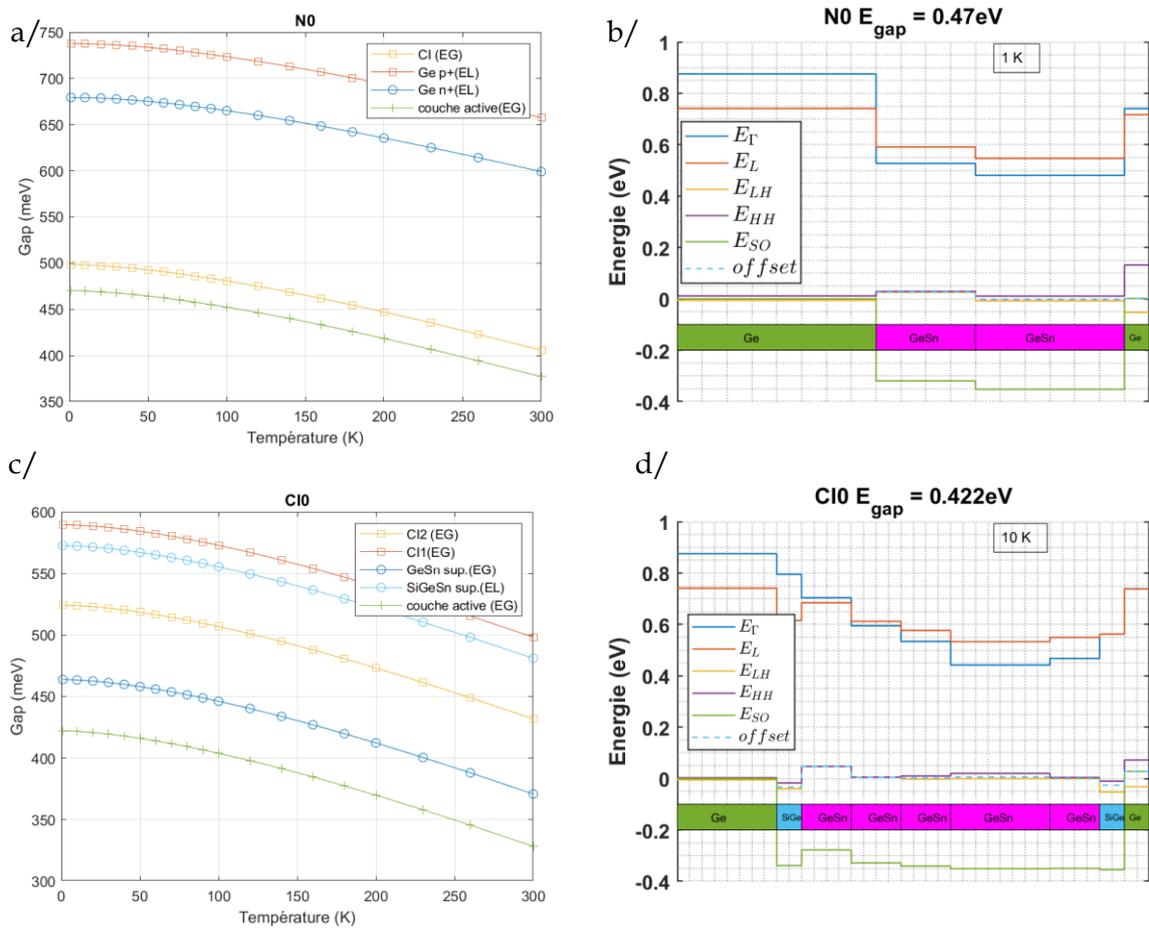


Figure 0-3 : Evolution des gaps en fonction de la température pour les différentes couches des structures N0 (a/) et CI0 (c/) ; structures de bandes des hétérostructures N0 (b/) et CI0 (d/) à 10 K. CI désigne la couche intermédiaire sous-jacente à la couche active.

3.2.C.3.b. Cas de la structure CI0

La structure de l'empilement CI0 est plus complexe : seules les 4 couches de part et d'autre de la couche active sont considérées pour le confinement des porteurs. Les couches de SiGeSn insérées entre les couches de GeSn et les couches d'injection en Ge ont été ajoutées afin d'améliorer le confinement des porteurs. Cependant, seule l'influence de la couche supérieure de SiGeSn sera étudiée ici, la couche inférieure apparaissant trop éloignée de la couche active pour avoir une influence. Les énergies des bandes interdites de la couche active, des couches $\text{Ge}_{0,867}\text{Sn}_{0,133}$ (couche supérieure de GeSn), $\text{Ge}_{0,884}\text{Sn}_{0,116}$ (CI2), $\text{Ge}_{0,910}\text{Sn}_{0,090}$ (CI1) et de la couche de SiGeSn supérieure sont représentées en Figure 0-3.c.

Toutes les couches représentées possèdent un gap (direct ou indirect) plus important que la couche active. Le profil de bandes de l'empilement est représenté à 10 K en Figure 0-3.d et les décalages des bandes des 4 couches adjacentes à la couche active sont illustrés en Figure 0-4 en fonction de la température. L'alignement des bandes tend globalement à être d'un type II favorable au confinement des électrons, comme pour la structure N0. Le décalage au niveau de la bande de valence est de 10 meV à 16 meV quelle que soit la couche ; il est considéré comme négligeable au vu des incertitudes du modèle. Seule la couche supérieure de SiGeSn présente une hauteur de barrière plus importante de 30 meV. Le décalage des bandes de conduction (par rapport à la couche active) est estimé à 153 meV et 92 meV pour les couches intermédiaires sous la couche active. Entre la couche active et la couche d'injection de type n,

les deux couches de GeSn et de SiGeSn présentent également des niveaux de conduction plus élevés (respectivement de 25 meV et de 121 meV).

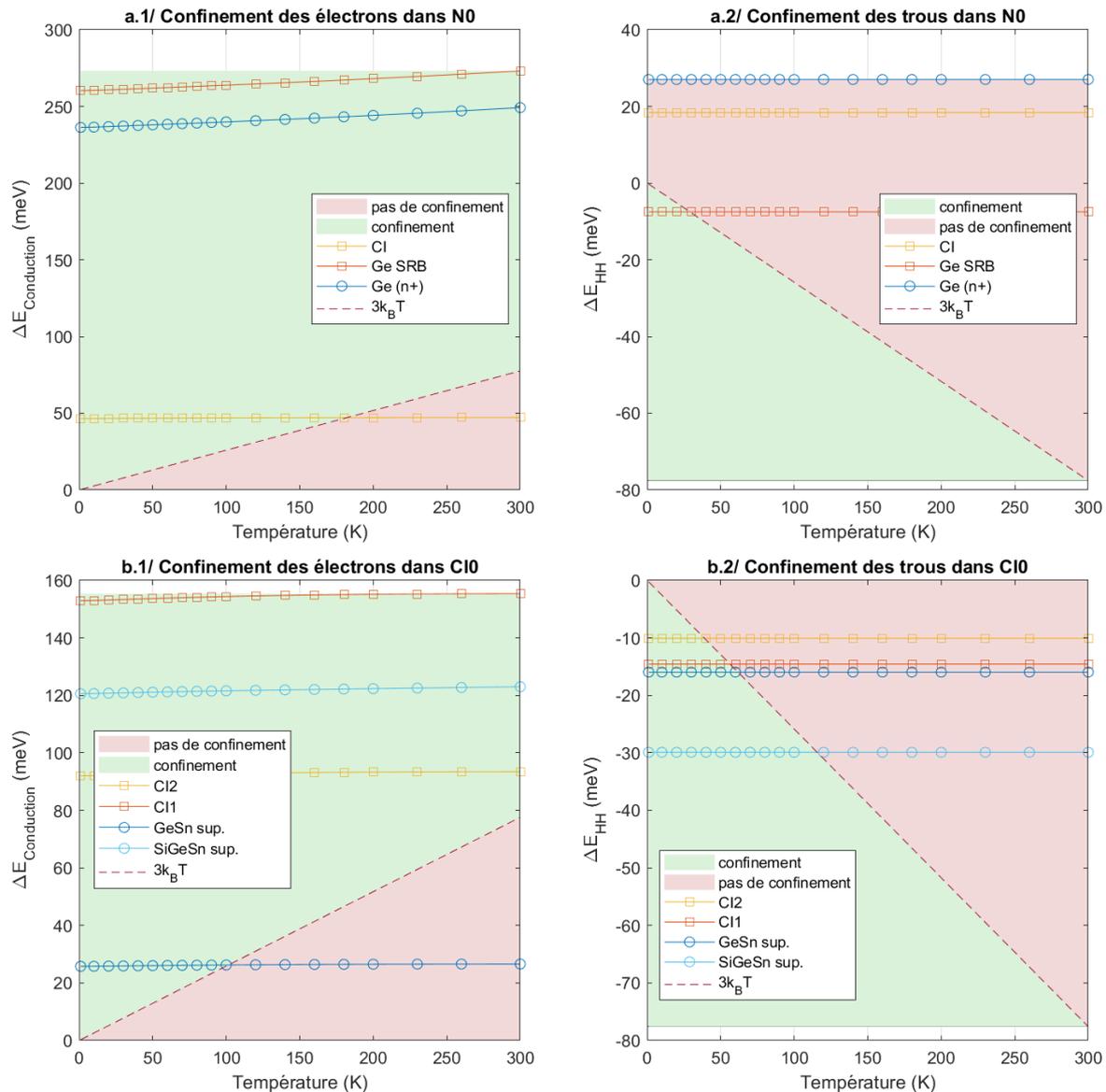


Figure 0-4 : Modélisation des décalages des bandes de conduction et de valence par rapport à la couche active dans les structures N0 (a.1/ et a.2/) et Cl0 (b.1/ et b.2/). Dans le cas de la structure Cl0, seules les 4 couches adjacentes à la couche active sont représentées (Cl1 correspond à la couche inférieure en contact avec la couche active et Cl2 la couche en dessous). Pour la bande de conduction, les décalages de bandes sont représentés par rapport au point le plus bas de la bande de conduction de chaque couche. La hauteur de barrière minimale pour un confinement efficace, estimée à $3k_B T$, est représentée par la ligne en pointillé rouge. La zone rouge indique les points pour lesquels la hauteur de barrière est inefficace, voire source de niveaux dans la bande interdite. La zone en vert est associée à un confinement efficace.

Aucune couche ne semble permettre un confinement des trous efficace jusqu'à température ambiante. Au mieux, la couche supérieure de SiGeSn confine les trous jusqu'à 120 K (Figure 0-4.b.2). Certaines présentent une source de fuite pour ces porteurs, toutefois limitée de par la position éloignée de ces couches (1^{ère} couche intermédiaire et couche d'injection de type n). En contrepartie, les hauteurs de barrière des couches inférieures et de la couche supérieure de

SiGeSn sont assez élevées pour favoriser un confinement des électrons pour toutes les températures (sauf celle de SiGeSn qui apparaît moins efficace au-delà de 100 K).

Les mesures expérimentales ne mettent pas en évidence une amélioration du signal intégré à basse température grâce à un potentiel confinement des porteurs. Il semblerait ainsi que les pertes importantes liées à la qualité cristalline de la couche active soient prédominantes par rapport à des fuites de porteurs dans les couches adjacentes. La caractérisation d'un empilement à couches intermédiaires sans couche barrière apporterait plus d'informations pour de telles considérations.

En résumé, plusieurs phénomènes expliquent les différentes évolutions du signal intégré en fonction de la teneur en étain de la couche active. La diminution d'un facteur 37 du signal observé **pour la structure N0** est attribuée à **une directivité plus faible de la couche active**, mais également à **une fuite des porteurs dans la couche d'injection de type n**. La diminution non linéaire du signal intégré (Figure 0-2) peut s'expliquer par une perte en efficacité du confinement des électrons autour de 180 K par la partie inférieure de la couche nominale de GeSn (cf. Figure 0-4). Il est possible que l'absorption de l'eau difficile à corriger sur le banc de mesure actuel contribue à ce phénomène. La **diminution du signal intégré pour la LED CI0 est plus faible (ratio de 10), grâce à une plus grande directivité** et grâce **aux couches de GeSn moins riche en étain et d'une couche de SiGeSn** entre la couche active et la couche d'injection Ge (n+) qui **confinent les électrons**. En revanche, la forte teneur en étain et la complexité de l'empilement génèrent **une densité de défauts dans le cristal plus importante, rendant la LED CI0 moins puissante à basse température que la LED N0**. Ces observations sont corroborés par les résultats sur les différentes structures laser pompés optiquement.

3.3. Conclusion du Chapitre 3

Un modèle k-p a été construit dans l'équipe afin de mieux appréhender les structures de bandes d'empilements à base d'alliages de Si, Ge et de Sn. Le modèle présente actuellement de grandes incertitudes à cause d'une connaissance encore limitée des paramètres intrinsèques des alliages (Si)Ge(Sn). Malgré cela, j'ai pu montrer que le modèle est correct pour prédire la longueur d'onde d'émission d'une couche active de GeSn en fonction de la température. En tenant compte que la jonction est située dans la partie supérieure de la couche active, l'erreur de prédiction est faible (< 10 meV). Le modèle permet également de guider la compréhension de profil de bandes d'empilements (Si)Ge(Sn) et d'identifier les couches participant à un confinement des porteurs. Plusieurs aspects restent à améliorer, comme notamment la prise en compte du dopage intrinsèque des alliages de GeSn et du dopage extrinsèque des couches d'injection.

Malgré ces incertitudes, le calcul des gaps des couches actives en fonction de la température est en accord avec l'étude de l'électroluminescence de deux empilements à base de (Si)GeSn. Deux concentrations en étain ont été ciblées sur 480 nm d'épaisseur : une couche de $\text{Ge}_{0,868}\text{Sn}_{0,132}$ (N0) et une de $\text{Ge}_{0,846}\text{Sn}_{0,154}$ (CI0). La comparaison de ces empilements révèle l'influence de la directivité et de la qualité cristalline de la couche active. Le signal émis par la LED avec une couche active de plus grande directivité est relativement peu affecté par l'énergie thermique et présente des pertes d'un facteur 10 de signal émis entre la basse température (10 K) et la température ambiante. En revanche, la qualité cristalline est moindre en comparaison à la structure moins directe (N0). Cette différence se traduit par un signal émis plus faible à basse température et un confinement des porteurs inefficace. Pour la structure moins riche en étain (N0), l'énergie thermique affecte les performances d'un facteur plus important (37). Cependant, la qualité cristalline et le confinement des porteurs amène à une forte augmentation de l'émission de lumière à basse température.

Les puissances mesurées à température ambiante par ces empilements N0 et CI0 sont respectivement de 74 et de 180 nW. L'étude de l'électroluminescence en température a mis en avant que les recombinaisons non radiatives sont une source de pertes importante. Plusieurs voies peuvent être explorées afin d'améliorer ces performances, en parallèle d'un travail sur la qualité cristalline au niveau de la croissance. L'amélioration du confinement des porteurs (et donc du rendement quantique interne) et de l'efficacité d'extraction de la lumière (et donc de l'efficacité globale) peuvent être ciblées. Les simulations des énergies de bandes interdites par le modèle k-p montrent que les couches de GeSn à basse teneur en étain et les couches de SiGeSn présentent un certain potentiel grâce à des énergies plus grandes que les couches de GeSn à gap direct. Les couches à plus grand gap peuvent être pertinentes comme couches barrière. Par la suite, nous cherchons à comprendre le confinement des porteurs dans des empilements de (Si)Ge(Sn) en utilisant le modèle k-p.

Chapitre 4 : Etude du confinement des porteurs et de l'extraction de la lumière dans les LEDs

Dans le chapitre précédent, l'étude de la structure de bandes des empilements montre que le confinement des porteurs est un paramètre à améliorer. Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'amélioration du rendement quantique interne, sans le quantifier, en travaillant sur le confinement des porteurs à l'aide de couches barrière. L'influence d'alliages à base de Ge, Si et Sn est explorée avec le modèle k-p. Plusieurs couches barrière ont été identifiées, puis intégrées sur des empilements p-i-n avec une couche active en GeSn. L'étude en température de l'électroluminescence de ces composants met en exergue une augmentation du signal émis grâce à un confinement de porteurs. Dans un second temps, je cherche à améliorer la puissance optique émise, en regardant l'influence de l'épaisseur de la couche d'injection et l'influence de la géométrie des LEDs.

4.1. A la recherche de couches de confinement idéales

Plusieurs architectures existent pour confiner les porteurs dans le matériau où siègent les recombinaisons radiatives. La structure la plus répandue est un empilement de multi-puits quantiques (MQW pour *multiple quantum wells* en anglais). Une alternance de couches fines de deux matériaux A et B, avec un matériau A à petit gap et B à grand gap, permet de confiner les porteurs dans la couche émettrice A. L'alternance des couches fines d'A et B est nécessaire pour obtenir un volume important de couche active A. Les matériaux III-V utilisent principalement cette technique [153]. La croissance de fines couches en alternance est un défi technologique : réalisés par épitaxie, les deux matériaux doivent avoir (i) un paramètre de maille proche pour limiter l'apparition de défauts et (ii) des températures de croissance compatibles. Une alternative aux MQW consiste à réaliser une hétérostructure composée de couches barrière de part et d'autre de la couche active. Le terme de couche bloqueuse d'électrons/trous, de l'anglais *electron/hole blocking layer* (EBL, HBL), est également utilisé lorsque l'objectif est de cibler le confinement d'un porteur spécifique. Ce type de couches est d'ailleurs utilisé en complément des MQW.

L'utilisation de couches de SiGeSn a été identifiée comme potentiel de couches « barrière » grâce à une composition proche du GeSn et d'un plus grand gap. L'intérêt du silicium dans l'alliage ternaire réside dans sa contribution à augmenter le gap. Sachant que le gap direct du Si est de 1,15 eV contre 0,875 eV pour le Ge et 0,358 eV pour un alliage de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$. L'alliage ternaire présente les avantages d'avoir deux degrés de liberté, permettant notamment de jouer sur la structure de bandes en restant proche du paramètre de maille du GeSn. Cet atout est crucial pour le design d'hétérostructures, particulièrement dans les MQW. Soref et al. sont les premiers à avoir calculé le gap du SiGeSn à partir des propriétés du Si, Ge et Sn [33]. Les épitaxies de SiGeSn ont ensuite permis d'affiner les calculs de structures de bandes [128], [130], [154], [155]. Différents composants optoélectroniques ont été proposés avec des couches de confinement de porteurs en SiGeSn : des couches barrière simples [156] et dopées [34], mais également des MQW Ge/SiGeSn [29], [144] et GeSn/SiGeSn par [157], [158].

Dans cette partie, nous cherchons à développer des couches barrière pour les LEDs à base de GeSn, en utilisant des couches fines de part et d'autre de couches épaisses de GeSn pour confiner les porteurs dans les LEDs à base de GeSn. Tout d'abord, la simulation des décalages de bande par rapport à une couche de GeSn d'alliages de (Si)Ge(Sn) sont estimées selon la composition et la contrainte de l'alliage. Dans un second temps, des études ciblées sur l'épitaxie de couches minces de GeSi et de SiGeSn permettent de lister les différents alliages qu'il est possible de réaliser à basse température. Enfin, plusieurs jeux de couches barrière sont implémentées dans des structures LEDs et l'impact sur le signal émis est mesuré.

4.1.A. Simulations de confinement des porteurs

Les décalages de bandes par rapport au Ge ont été calculés d'après la méthode de Van de Walle pour des alliages de SiGeSn et de GeSn dans le chapitre 2. Les notations utilisées pour décrire ces offsets sont introduites en Figure 4-1. Afin de visualiser le confinement des porteurs dans cette partie, les décalages des bandes de conduction et de valence sont simulés par rapport à une couche de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ relaxée à 80% (contrainte dans une couche standard épaisse de 480 nm). Les décalages de bande de conduction sont calculés par rapport au minimum de la bande, située en Γ et en L selon la directivité du matériau. Au vu des incertitudes du modèle k·p, qui résident dans les paramètres méconnus et l'hypothèse que la méthode de Van de Walle

est correcte pour les alliages de (Si)Ge(Sn), seules les grandes tendances dessinées par la simulation sont considérées.

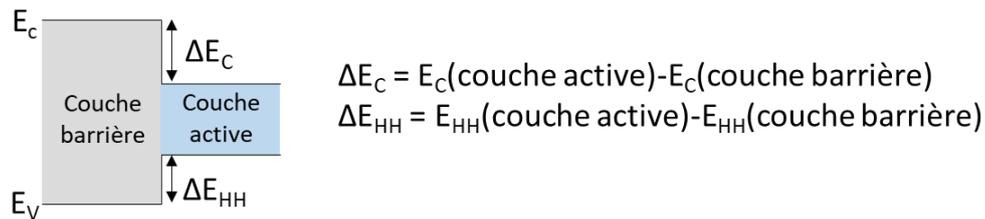


Figure 4-1 : Notations utilisées pour décrire les hauteurs de barrière

4.1.A.1. Couches barrière de SiGe(Sn)

Le premier cas étudié en Figure 4-2.a est celui de couches de $\text{Si}_y\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_{1-y}$ à l'état relaxé. L'enrichissement en silicium permet d'obtenir un confinement important des trous avec des valeurs de décalages supérieures à 100 meV dès $y > 10\%$. La composition en étain a une influence de second ordre et tend à diminuer le décalage de bande de valence. Ces variations en Sn se répercutent de la même façon sur les décalages de la bande de conduction, mais les variations de gap de la couche barrière sont de premier ordre. Ainsi, le confinement des électrons dépend principalement de la composition en étain. Comme ce dernier tend à réduire le gap en Γ et L, le confinement des électrons est observé pour des concentrations inférieures à celle de la couche active. Les décalages les plus importants sont observés pour des couches relaxées et de composition proche d'un germanium (x_{Sn} et x_{Si} tendent vers 0). La hauteur de barrière est supérieure à 100 meV pour une concentration en étain inférieure à environ 10% ; cette hauteur augmente lorsque la concentration en silicium tend vers 0.

L'état relaxé est obtenu dans le cas où le paramètre de maille est proche de celui du substrat de croissance. Autrement, il faut des couches épaisses, dont l'épaisseur doit être supérieure à l'épaisseur critique de relaxation du matériau. Dans le cas de couches barrière, de faibles épaisseurs suffisent pour confiner les porteurs. La deuxième étude porte donc sur des couches de SiGeSn en contrainte pseudomorphique sur la couche active de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ relaxée à 80% (Figure 4-2.b). Cet état de contrainte correspond à celui d'une couche fine épitaxiée sur la couche active. La simulation montre que l'enrichissement en silicium et en étain permet d'obtenir un confinement important des trous, avec des valeurs supérieures à 100 meV pour $x_{Sn} > 12\%$ et $x_{Si} > 20\%$. Un confinement de type II avec un niveau de valence plus élevé que celui de la couche active apparaît pour un alliage avec des concentrations élevées en silicium et faible en étain. Ce changement de comportement est directement lié à l'état de déformation de la couche, représenté en Figure 4-2.b. Plus la couche est riche en silicium, plus la couche est en tension sur la couche active de GeSn. En revanche, plus la couche est riche en étain, plus la couche est en compression. La tension dans les couches tend à lever la dégénérescence dans la bande de valence et à diminuer l'énergie de la bande interdite avec un niveau de la bande des trous lourds plus élevé.

4.1.A.2. Couches barrière de GeSn

Le dernier cas se concentre sur les décalages de bandes entre la couche active en GeSn et des alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, selon la composition et une déformation biaxiale allant d'une compression de 1% à une tension de 3%. Il est intéressant de noter ici que les incertitudes sont ici plus faibles : aucun alliage de SiGeSn n'étant impliqué dans le calcul de structure de bandes,

les décalages des bandes sont relatifs et dépendent moins des paramètres implémentés. La Figure 4-2.c illustre que, pour des déformations comprises entre -1 et +1%, les décalages de bande de valence sont faibles et compris entre -60 et 20 meV. Dans les autres cas, la bande de valence est une source de fuite. Le confinement des porteurs de type trou va être uniquement privilégié par une faible teneur en étain et une compression de la couche inférieure à 1%. Quant aux confinements des électrons, la tendance est linéaire et rejoint les observations pour le confinement des trous, et plus généralement le cas du SiGeSn. L'étain couplé à une mise en tension des alliages ont tendance à réduire le gap : ce sont donc les couches avec de faibles teneur en étain et en compression qui présentent les couches barrière les plus intéressantes. Respecter ces deux tendances est difficilement envisageable à cause du lien entre teneur en étain et contrainte lors de la croissance. Une couche à faible teneur en étain épitaxiée sur un substrat virtuel de Ge présente un faible désaccord de maille et donc une faible valeur de compression. Dans le cas où le substrat de croissance d'une telle couche est une couche riche en étain, ladite couche sera en tension.

En résumé, les couches barrière les plus propices à confiner des porteurs dans une couche active de GeSn à gap direct sont des couches à plus grand gap (direct ou indirect). La tension dans les couches de SiGeSn et de GeSn n'est pas propice aux confinements des trous. Deux critères ont été identifiés pour obtenir un confinement des porteurs dans une couche active de GeSn à gap direct :

- Une faible teneur en étain,
- Pas de déformation en tension.

Différentes études ont été menées afin d'évaluer la possibilité de fabriquer des couches respectant ces critères dans des alliages de SiGeSn.

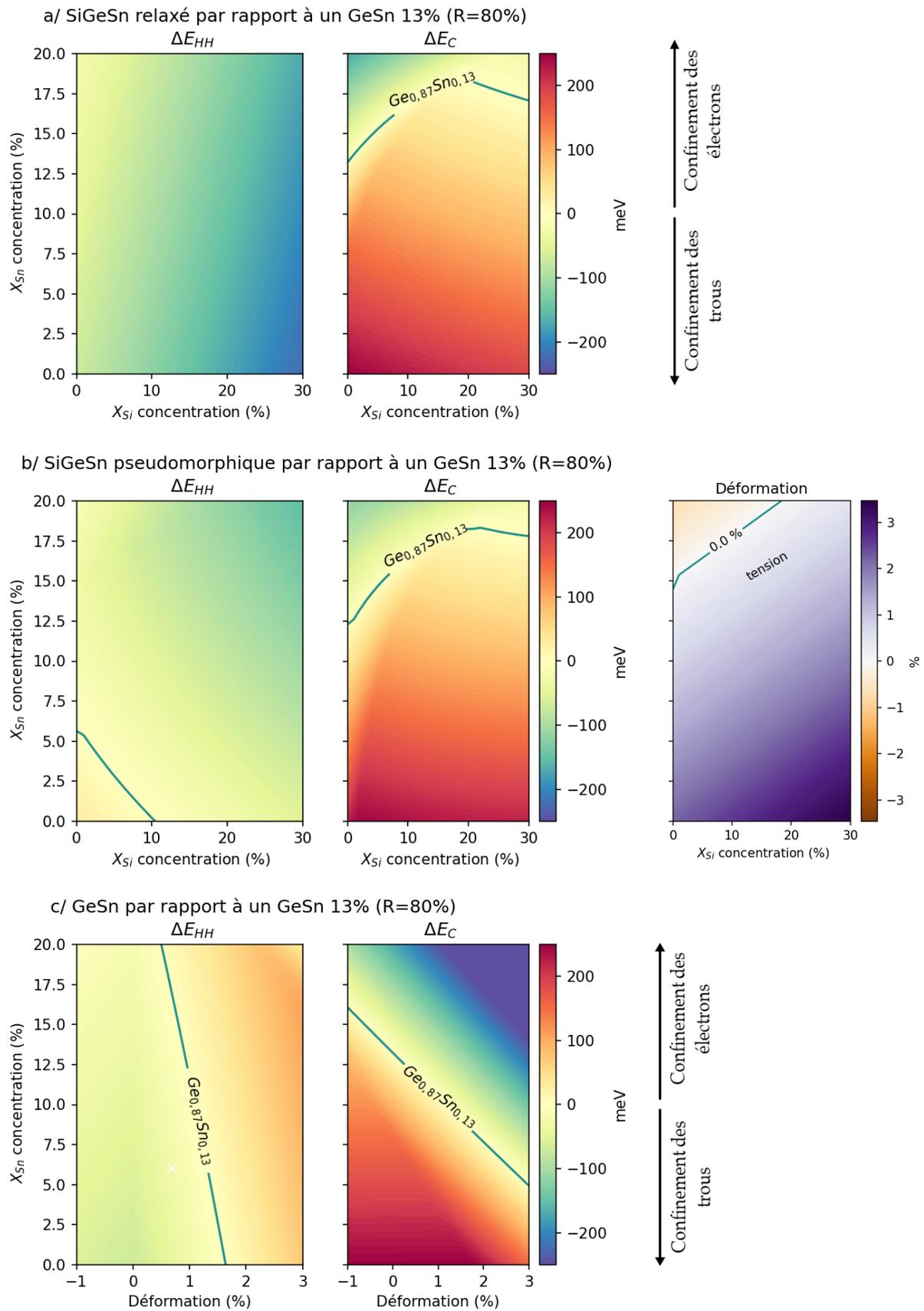


Figure 4-2 : Décalages des bandes de conduction et de valence dans le cas d'alliages de $\text{Si}_y\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_{1-y}$ a/ en contrainte pseudomorphique, b/ à l'état relaxé et c/ d'alliages de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ par rapport à une couche épaisse de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ relaxée à 80%.

4.1.B. Croissance de couches barrière

4.1.B.1. Epitaxies de couches fines de GeSi

Nous avons étudié l'alliage de SiGe comme candidat potentiel. Composé d'éléments de la colonne IV, ce matériau reste proche de l'alliage de GeSn. Nous avons vu que l'incorporation de silicium permet d'augmenter l'énergie de la bande interdite (Figure 3-3). Le SiGe est un alliage couramment utilisé en microélectronique avec des concentrations en Si supérieures à 30 %. Il est notamment utilisé pour la mobilité élevée de ses porteurs comme source et drain dans les transistors CMOS [159], [160]. Nous nous intéressons à des teneurs plus faibles en silicium, afin de garder un paramètre de maille proche du GeSn. La structure de bandes à 10 K d'un empilement $\text{Ge}_{0,93}\text{Si}_{0,07}$ / $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ / $\text{Ge}_{0,93}\text{Si}_{0,07}$, est simulée en Figure 4-3.a.. Elle prévoit un confinement de type I de part et d'autre de la couche active. Le gap d'un alliage de $\text{Ge}_{0,93}\text{Si}_{0,07}$ pseudomorphique sur du Ge, indirect, est calculé à 746 meV. Pour la couche supérieure pseudomorphique, le gap est indirect et estimé à 682 meV. Seule la dégénérescence de la bande de valence de la couche supérieure, due à la forte tension de 1,9% dans la couche, limite le confinement.

Actuellement, l'alliage de SiGe est très peu utilisé avec de faible teneur en silicium. Une étude a été menée par J.M. Hartmann afin de réduire la température d'épitaxie de SiGe en dessous de 500°C [47] : Des croissances ont été réalisées à basse température, jusqu'à 325°C, avec une qualité cristalline réduite. Des îlots apparaissent sur la surface pour des températures inférieures à 400°C [47]. Deux empilements GeSi/GeSn ont été épitaxiés avec une couche à gap direct de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ et une ou deux couches barrière de $\text{Ge}_{0,93}\text{Si}_{0,07}$ (voir les encarts en Figure 4-3.a. et b.). Cependant, la présence d'îlots, mise en évidence par les images AFM post-épitaxies (Figure 4-3.c. et d.), montre que la qualité cristalline des empilements est dégradée, même dans le cas où une seule couche barrière est épitaxiée avant la couche de GeSn (Figure 4-3.c.). Une amélioration de la qualité cristalline des couches de GeSi est nécessaire avant d'envisager des empilements GeSi/GeSn.

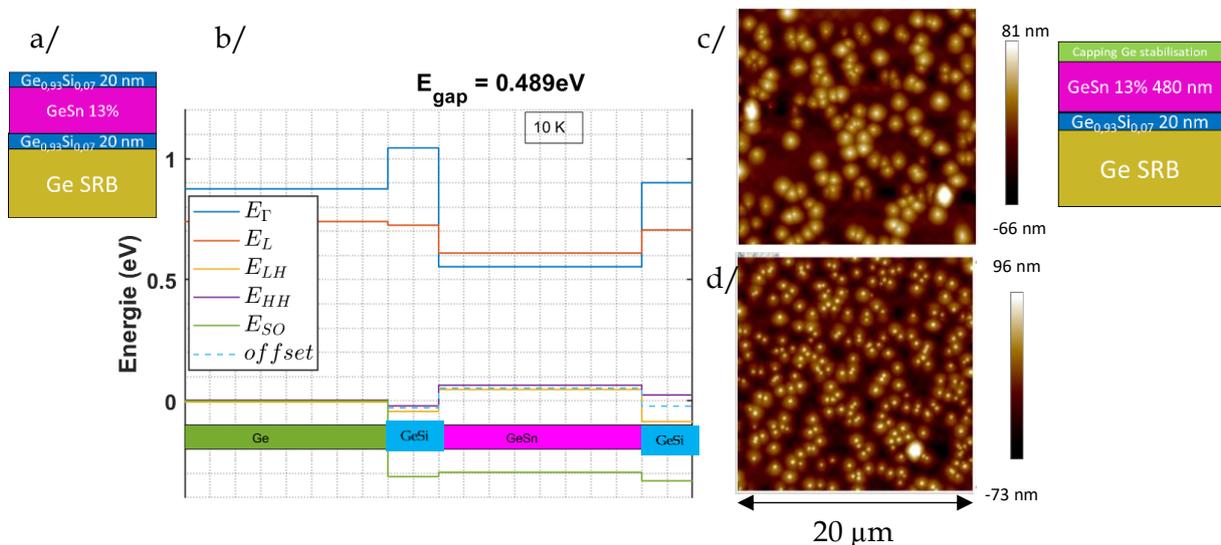


Figure 4-3 : a/ Schéma de l'empilement avec une couche active épaisse de 480 nm de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ et des couches de confinement pseudomorphique de $\text{Ge}_{0,93}\text{Si}_{0,07}$. b/ Structure de bande associée à l'empilement à 300 K. c/ Image AFM associée avec une zone scannée de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. d/ Image AFM d'un empilement simplifié avec une couche de Ge à la place de la couche supérieure de GeSi. La zone scannée est de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

4.1.B.2. Epitaxies de couches minces de SiGeSn

Au sein du CEA-Leti, le développement d'alliages de SiGeSn a été étudié par Khazaka et al. [161]. Différents jeux de composition ont été obtenus en variant le flux du gaz précurseur Si_2H_2 et la température de croissance entre 313°C et 349 °C. Les couches de SiGeSn épitaxiées contiennent entre 0 et 15% de silicium et entre 6 et 13% en étain. Les auteurs ont mis en évidence une corrélation entre l'incorporation de l'étain et celle du silicium à flux de Si_2H_2 constant : la concentration en étain est inversement proportionnelle à celle du silicium. Cette observation montre qu'il n'est pas possible d'obtenir une couche d'alliage optimale par rapport à la simulation (soit $x_{\text{Sn}} > 12\%$ et $x_{\text{Si}} > 20\%$).

4.1.B.3. Des couches d'injection en GeSn comme couche barrière

Dans le chapitre 1, nous nous sommes focalisés sur la caractérisation électrique de couches de GeSn dopées *in situ*. Ici, nous nous intéressons à leur influence sur le confinement des porteurs dans la couche active.

Le choix des matériaux est donc limité pour confiner les porteurs dans une couche à gap direct de GeSn. Les alliages de GeSi, GeSn et de SiGeSn ont été identifiés comme candidats potentiels. La croissance de GeSi avec de faibles teneurs en silicium reste à explorer afin d'améliorer la stabilité de l'alliage à basse température. Les premières épitaxies sur GeSn ou à basse température sur Ge montrent qu'il est possible d'obtenir des couches de GeSn et de SiGeSn de bonne qualité cristalline. Ces couches (décrites dans les parties suivantes) ont été intégrées sur des empilements p-i-n à base de GeSn et l'effet sur le confinement des porteurs évaluées par l'étude de l'électroluminescence en température de LEDs.

4.1.C. Hétérostructures avec des barrières en SiGeSn

4.1.C.1. Epitaxies et caractérisations des empilements

Pour l'étude de couches barrière en SiGeSn, deux points de procédés ont été sélectionnés à partir des travaux de Khazaka *et al.* [161]. Pour le premier empilement, les couches de SiGeSn sont épitaxiées à la même température que la couche active, i.e. 325°C. Cette condition permet la formation d'un alliage de $\text{Si}_{0,054}\text{Ge}_{0,841}\text{Sn}_{0,105}$ sur Ge. Le second échantillon est quant à lui composé de couches épitaxiées à plus haute température avec un flux de Si_2H_2 plus important, afin d'obtenir des concentrations plus élevées en silicium ($\text{Si}_{0,083}\text{Ge}_{0,839}\text{Sn}_{0,078}$).

Ces couches ont été implémentées sur un empilement équivalent à la structure N0, étudiée dans le chapitre 3. Il est composé d'un substrat virtuel de Ge, dont une partie est dopée au bore, d'une couche nominale de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ épaisse de 480 nm et d'une couche d'injection de type n de 50 nm en Ge dopé au phosphore. Les couches barrière de SiGeSn sont épitaxiées de part et d'autre de la couche nominale de GeSn. Les différents empilements sont présentés en Figure 4-4. Par la suite, l'empilement avec les barrières de SiGeSn épitaxiées à 325°C est désigné par l'abréviation N1 tandis que l'empilement avec les barrières épitaxiées à 349°C est noté N2 (cf. Remerciements

Ma thèse s'est déroulée entre plusieurs laboratoires du Commissariat aux Energies Atomiques et Alternatives de Grenoble, au milieu des montagnes. J'y ai découvert le monde de la recherche dans ses facettes appliquée et fondamentale. Parmi les différentes façons de mener des travaux de recherche, la mienne s'inscrit dans une démarche expérimentale et assez polyvalente : au cours de ces quatre années, j'ai eu l'occasion de rencontrer et d'apprendre une infinité de choses de la part de nombreuses personnes. Je tiens à les remercier dans ces premières pages.

En premier lieu, je remercie du fond du cœur mes trois encadrants, Vincent Calvo, Vincent Reboud et Nicolas Pauc. Votre complémentarité forme un beau trio d'encadrement. Vous m'avez fait preuve de votre patience, de votre envie de transmettre vos savoirs et votre culture. J'ai appris beaucoup avec vous, énormément sur le plan scientifique théorique et expérimental. Nicolas, tu m'as initié à la fabrication de composants en salle blanche et tu m'as beaucoup guidé sur la caractérisation des LEDs et sur la physique des semiconducteurs, Vincent (R.), tu m'as immergé dans le monde de la photonique sous toutes ces couleurs, je n'aurais pas pu faire toutes mes études sans ta motivation, ta persévérance et ta diplomatie. Enfin Vincent (C.) m'a initié aux caractérisations en cryogénie, et m'a accompagné en optique et en gestion de thèse. Merci pour tes mille et un conseils que j'ai essayé d'appliquer à la lettre aussi souvent que possible. Je te présente mes excuses, ainsi qu'aux lecteurs et lectrices, de ne pas avoir suivi le conseil des 120 pages.

D'autres membres complètent l'équipe travaillant sur le GeSn au CEA. Au niveau de la croissance, je remercie Jean-Michel, Rami et Marvin pour vos études sur la croissance, qui m'ont permis de faire briller toujours plus fort les LEDs de GeSn. Côté contact, merci à Andrea, Philippe et Nicolas C. pour les développements de contacts ohmiques. Enfin, il reste les personnes de spécialité composants : Mathieu, Quang, Jérémie, Clément, Maxime, Alexei, Vincent R. & C., Nicolas P. Ce fut un plaisir de travailler avec vous, de débattre, d'avancer tous ensemble, chacun posant ses briques. Cher petit thésard Clément, j'espère t'avoir bien transmis les bagages des thésards GeSn et qu'elles te servent pour tes propres aventures. Un grand merci pour ton aide et je te souhaite les plus beaux échantillons fait main à la PTA !

En parallèle de cette belle équipe, j'ai eu la chance de travailler en étroite collaboration avec Pablo, qui m'a accompagné et énormément appris sur le recuit laser. Ce fut passionnant de travailler avec toi et malgré nos deux têtes en l'air, nous avons pu aboutir à de beaux résultats. Je ne pense pas que l'occasion se reproduira de développer un matériau et d'aboutir à la démonstration de fonctionnement d'un composant.

Au chapitre de la fabrication des composants, je remercie le personnel des différentes salles blanches de la PTA, du 41 et du BHT. Merci à Fanny pour son implication dans les traitements humides avec enchainement rapide.

Pour ce qui est du domaine de la caractérisation, de nombreuses personnes m'ont aidé à étudier ce matériau encore un peu exotique qu'est le GeSn. J'en profite pour envoyer une volée de mercis à Jérôme Richy, qui m'a beaucoup guidé en diffraction des rayons X. Merci à Yann pour tout le développement en PP-TOFMS, qui malheureusement n'a pas pu être valorisé. Merci également à Alexis pour sa disponibilité et ses belles images MEB. Pour leur expertise, persévérance et discussions, merci à Nicolas Bernier, Florian Castioni, Hugo Dansas, Nicolas Gauthier, Denis Mariolle.

Du côté des caractérisations électro-optiques, je me tourne vers l'institut IRIG et du laboratoire Pheliqs, qui hébergent et m'ont mis à disposition un banc de mesures. Merci à Mathieu, Vincent C. et Nicolas de m'avoir légué ce banc fonctionnel, et de m'avoir épaulé pour son ajustement et sa continuelle amélioration. Je pense aussi à l'aide précieuse d'Eric. Enfin, merci également aux collègues Manu, Pascal, Manu P., J.B. pour leur accueil chaleureux et leur convivialité.

Pour les caractérisations électriques, je remercie particulièrement André, Philippe, Olivier. Mille mercis à Pierre, qui détient plusieurs clés précieuses dont entre autres la clé du décryptage Labview, mais aussi celle de la caméra IR et celle d'un objectif de fort grandissement. Une sorte de petit génie grâce à qui la lumière infrarouge des LEDs GeSn a pu être cartographiée.

Une collaboration avec un institut de Juelich m'a permis de compléter une belle étude, je suis particulièrement reconnaissante à Dan Buca et Omar Conception.

Je remercie également mes rapporteurs d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit, et à tous les membres du jury d'avoir assisté à ma défense et de s'être intéressés à mes travaux.

Enfin, difficile d'avoir une aussi belle entrée dans le monde du travail que dans le laboratoire du LCO. Ce fut un plaisir d'aller trouver tous les matins cette ambiance de d'équipe. Merci à tous les co-bureaux que j'ai pu côtoyer de m'avoir supporté : Jérémie (vive LP !), Jhouben (stand straight !), Joris (Vive l'optoméca :p), Boris (pause chocolat ?). Je m'échappais parfois pour aller prendre un thé avec Joël et discuter XRD, chocolat, épitaxie ou aventures. Merci à tous les collègues du labo avec qui ce fut une joie de partager un moment, que ce soit le matin, le soir, à H3 ou autour d'un café. Cette thèse a subi les premiers confinements de notre histoire, je n'oublierai pas nos précieux jeudis soirs.

Pour finir, je n'oublierai jamais le soutien de mes potes et de mes amis, juste de par le fait qu'ils existent mais aussi pour leur soutien. Je pense fort à Laura, Jérémie (toujours le même <3), Manue, Maxime B., Maxime D., Etienne, Joël, Gabriel, Mathilde, Thomas. Un clin d'œil à mon chirurgien, qui m'a donné l'occasion de prendre le temps de guérir avant de reprendre le travail. Des gargouillis de mercis à Mr. Bonnat et ses chocolats. A ma femme d'amitié Maïté,

qui est toujours là. Mille merci à Boris, qui a semé des papillons et des calories dans la dernière ligne droite. Une pensée à ma mère, qui aurait été fière de sa fille.

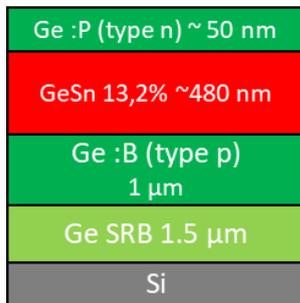
À ma mère,

« Nous ne nous reverrons plus, que de l'autre côté de la mer »

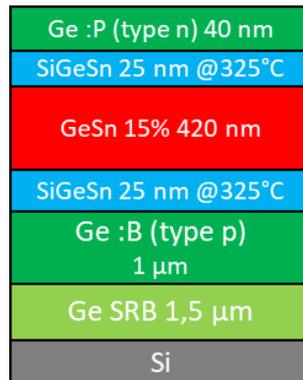
Souvenir, Feu! Chatterton

Table des empilements LED).

a/ structure N0 (Chapitre 3)



b/ structure N1



c/ structure N2

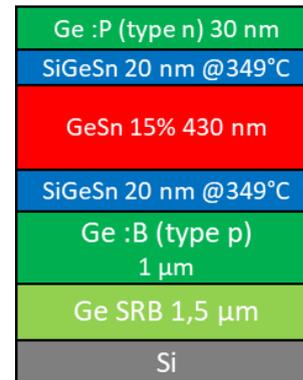


Figure 4-4 : Représentation schématique des empilements étudiés : a/Rappel de la référence étudiée dans le chapitre 3. b/ et c/ Des couches de SiGeSn ont été insérées de part et d'autre de la couche active, avec une température de croissance à 325°C (b/) et 349°C (c/).

Les deux empilements ont été caractérisés par XRD pour vérifier la qualité cristalline des couches et extraire les compositions et contraintes. Les cartographies XRD-RSM des plans (113) données en Figure 0-5 montrent la bonne qualité cristalline des empilements. Les couches du Si, du substrat virtuel de Ge, la couche épaisse de GeSn ainsi que la couche d'injection de type n sont visibles. La partie en GeSn est composée d'un gradient avec une teneur en étain croissante (partie de la tâche à plus grand q_z) avant une stabilisation de la concentration (partie de la tâche à faible q_z et de plus grande intensité). Les couches de Ge n+ apparaissent pseudomorphiques par rapport à la couche de GeSn. Sur la RSM (113) de la structure N1, l'élargissement de la tâche associée au Ge (dans l'axe d'une contrainte pseudomorphique par rapport à cette couche) est attribué à la couche sous-jacente de SiGeSn. Autrement, les couches de SiGeSn n'apparaissent pas sur les cartographies XRD, le signal émanant étant trop faible ou masqué par les autres couches. Les caractéristiques (composition et contrainte) pour les différentes couches observées ont été extraites à partir de cartographies des plans (004) et (113) et sont rassemblées dans le Tableau 0-1. Les concentrations en étain dans la couche active sont plus importantes que celles visées : 14,6% pour N1 et 15,0% pour N2. En conséquence, les taux de relaxation sont plus faibles en comparaison à la structure N0 avec respectivement des valeurs de 62% et 76%. Cet enrichissement s'explique par un changement de bouteille de gaz précurseur de l'étain (SnCl_4), qui a engendré une variation temporaire entre les points de procédés développés et les valeurs obtenues.

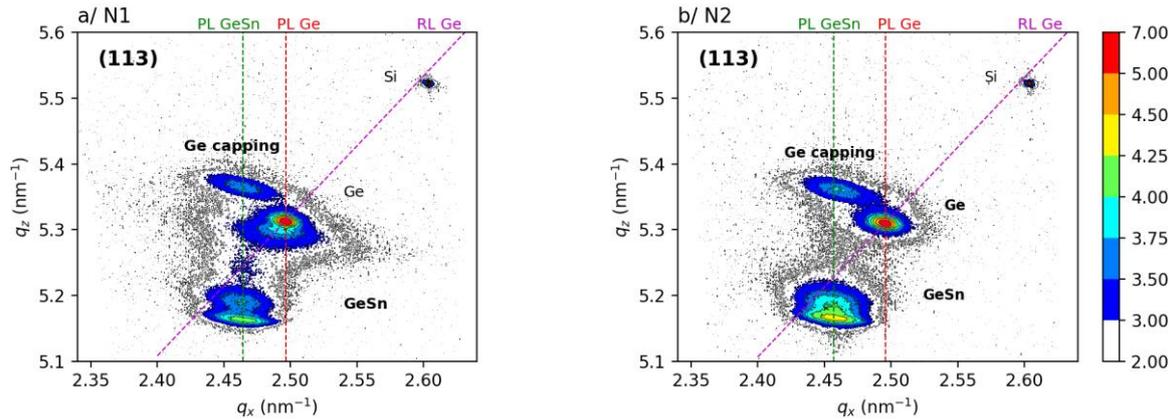


Figure 0-5 : RSM des plans (113) pour les structures N1 et N2.

4.1.C.1.a. Caractérisations des couches fines de SiGeSn

L'analyse XRD ne permet pas de déterminer la concentration des couches de SiGeSn dans ces empilements complexes. Les conditions de croissance de la couche supérieure de SiGeSn sont différentes de la couche inférieure, car le substrat en GeSn a un paramètre de maille plus grand. Afin de mesurer l'impact de ce changement, une caractérisation précise de l'empilement est nécessaire. De plus, il est également intéressant de vérifier si la croissance d'une couche de GeSn sur une couche de SiGeSn n'a pas eu d'impact sur l'épitaxie de cette dernière (en terme de contrainte).

Ce travail de caractérisation des différents empilements a donc été réalisé par STEM. La composition des différentes couches est évaluée par une technique de caractérisation avancée en TEM-EDX. Différentes procédures de quantification existent pour convertir le nombre de coups comptés sur le détecteur en concentration atomique. Dans notre cas, une méthode de quantification corrigée de l'absorption basée sur le facteur ζ (IZAC en anglais) a été utilisée [162]. Cette méthode dite « facteur ζ » nécessite la caractérisation en parallèle d'échantillons étalons. Les profils des empilements sont représentés en Figure 4-4. Les concentrations des couches actives sont comparées avec les mesures XRD dans le Tableau 0-1. Les données sont très proches des valeurs obtenues par XRD, avec des écarts inférieurs à 0,5%at.. Comme cela a été observé dans la structure N0, la couche s'enrichit en parallèle du processus de relaxation. La teneur moyenne de la partie supérieure, où la ZCE a été mesurée par EBIC (3.2.B.1), est estimée à 14,6% pour N1 et 15,5% pour N2. Les compositions des alliages ternaires de SiGeSn sont données dans le Tableau 0-2.

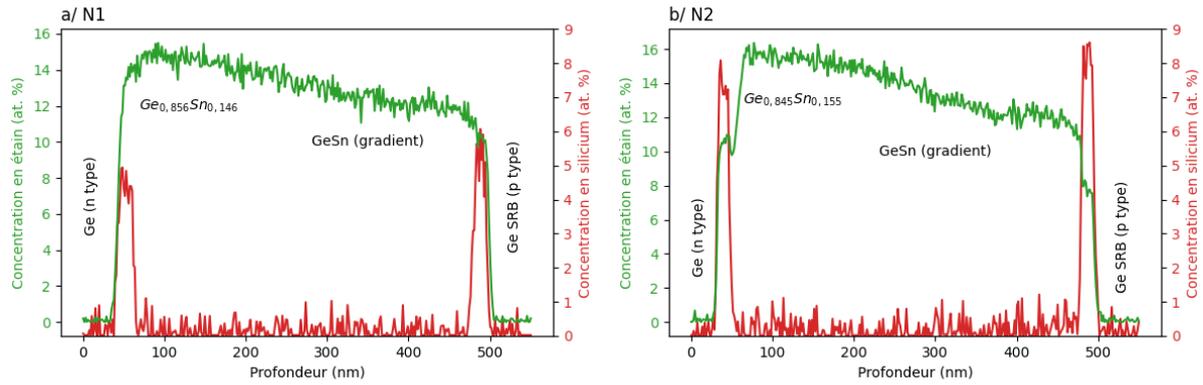


Figure 0-6 : Profils TEM-EDX des éléments Sn et Si. La quantification est réalisée avec la méthode du facteur ζ .

		GeSn			Couche de Ge :P
Structure	Technique	Sn (%at.)	ε (%)	Relaxation (%)	ε (%)
N1	XRD	14,6	-0,79	62	1,4
	TEM	14,6	-0,73	64	1,2
N2	XRD	15,0	-0,48	74	1,6
	TEM	15,5	--	--	1,4

Tableau 0-1 : Caractérisation XRD et TEM de la partie supérieure de la couche de GeSn sur les structures N1 et N2

Pour la mesure de contrainte, deux techniques ont été couplées pour obtenir une quantification locale et précise sur l'ensemble de l'empilement. La précession par diffraction des électrons (PED) permet une mesure de contrainte par rapport à une couche de référence dans l'empilement. Il s'agit généralement du substrat, ou dans notre cas, du substrat virtuel de germanium. Pour obtenir la contrainte pour chaque couche, il est nécessaire de garder une vue d'ensemble de tout l'empilement. Cette technique présente donc une limite pour des empilements épais, la vue d'ensemble ne permet pas d'avoir une résolution suffisante pour des couches fines. Florian Castioni et Nicolas Bernier ont proposé de coupler à cette technique une analyse de phase géométrique (GPA pour *Geometrical Phase Analysis* en anglais) ; leurs travaux sont en cours de publication. La GPA analyse la déformation et l'état de contrainte de la maille à partir d'images HAADF résolues (avec une zone d'acquisition d'environ $100 \times 100 \mu\text{m}^2$). Le couplage GPA-PED permet donc d'obtenir une mesure de contrainte locale et résolue couche par couche et avec les valeurs réelles de déformation.

La déformation mesurée en PED, notée ε_{PED} , est convertie en déformation réelle à l'aide des équations (2-3) à (2-5), données en 2.B1.b.4. Pour les alliages de SiGeSn, le paramètre de maille à l'état relaxé est donné par la relation suivante :

$$a_{SiGeSn}^0 = x_{Sn}a_{Sn}^0 + (1 - x_{Sn} - x_{Si})a_{Ge}^0 + x_{Si}a_{Si}^0 + x_{Sn}(1 - x_{Sn} - x_{Si})\beta_{GeSn} \quad (0-1)$$

Les valeurs de concentration acquises par TEM-EDX, ainsi que les valeurs de déformation réelles déduites des couches de SiGeSn sont présentées dans le Tableau 0-2.

échantillon	Température d'épitaxie (°C)	Couche inférieure de SiGeSn				Couche supérieure de SiGeSn			
		%Si	%Ge	%Sn	$\epsilon_{//}$ (%)	%Si	%Ge	%Sn	$\epsilon_{//}$ (%)
N1	325	5,7	84,0	10,3	0,37	4,6	83,9	14,0	-0,30
N2	349	8,1	84,0	7,9	-0,32	7,2	82,2	10,6	0,67

Tableau 0-2 : Valeurs données par la caractérisation TEM-EDX pour les concentrations et GPA couplé PED pour les contraintes

Les valeurs de concentration pour les couches inférieures sont similaires à celles obtenues par Khazaka *et al.* [161]. Les valeurs de contrainte associées montrent que les couches inférieures ne sont pas pseudomorphiques par rapport au substrat virtuel de Ge. La couche SiGeSn épitaxiée à 349°C (N2) est en compression de -0,32%, soit une relaxation de 52%. La couche inférieure épitaxiée à 325 °C (N1) est en tension de 0,37%. Ces différences s'expliquent par l'influence de la couche de GeSn épitaxiée sur ces couches fines de SiGeSn : l'épaisseur critique de relaxation n'est pas liée uniquement à l'épaisseur de la couche de SiGeSn ; elle dépend également de la nature de la couche substrat et des couches supérieures.

Les jeux de concentration des couches supérieures sont différents, pour des mêmes conditions de croissance. Le substrat est une couche de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$, le paramètre de maille est donc plus grand. Cette différence de substrat de croissance est favorable à une incorporation plus importante d'étain pour les deux températures de croissance (+3,7% pour N1 et +2,7% pour N2). La concentration de silicium suivant une tendance inversement proportionnelle à la concentration de l'étain [161], elle se trouve réduite à 4,6% et 7,2% pour N1 et N2, respectivement.

Ainsi, la mise en place d'une analyse TEM couplant l'EDX, la PED et la GPA a permis de caractériser précisément l'état de contrainte et la composition de toutes les couches. Les structures de bandes des différents empilements peuvent maintenant être comparées à l'aide du modèle k-p, plus particulièrement les variations de hauteur de barrière par rapport à la couche active.

4.1.C.2. Simulations des structures de bandes des hétérostructures

Les simulations des structures de bandes des échantillons N1 et N2 à 10 K sont présentées en Figure 0-7. Les hauteurs de barrière par rapport à la couche active (CA) sont données en Figure 0-7.c à f. Le gradient dans la couche nominale de GeSn est pris en compte par le biais d'une couche intermédiaire (CI) de $\text{Ge}_{0,880}\text{Sn}_{0,120}$ relaxée à 83% pour N1 et de $\text{Ge}_{0,864}\text{Sn}_{0,136}$ relaxée à 86% pour N2.

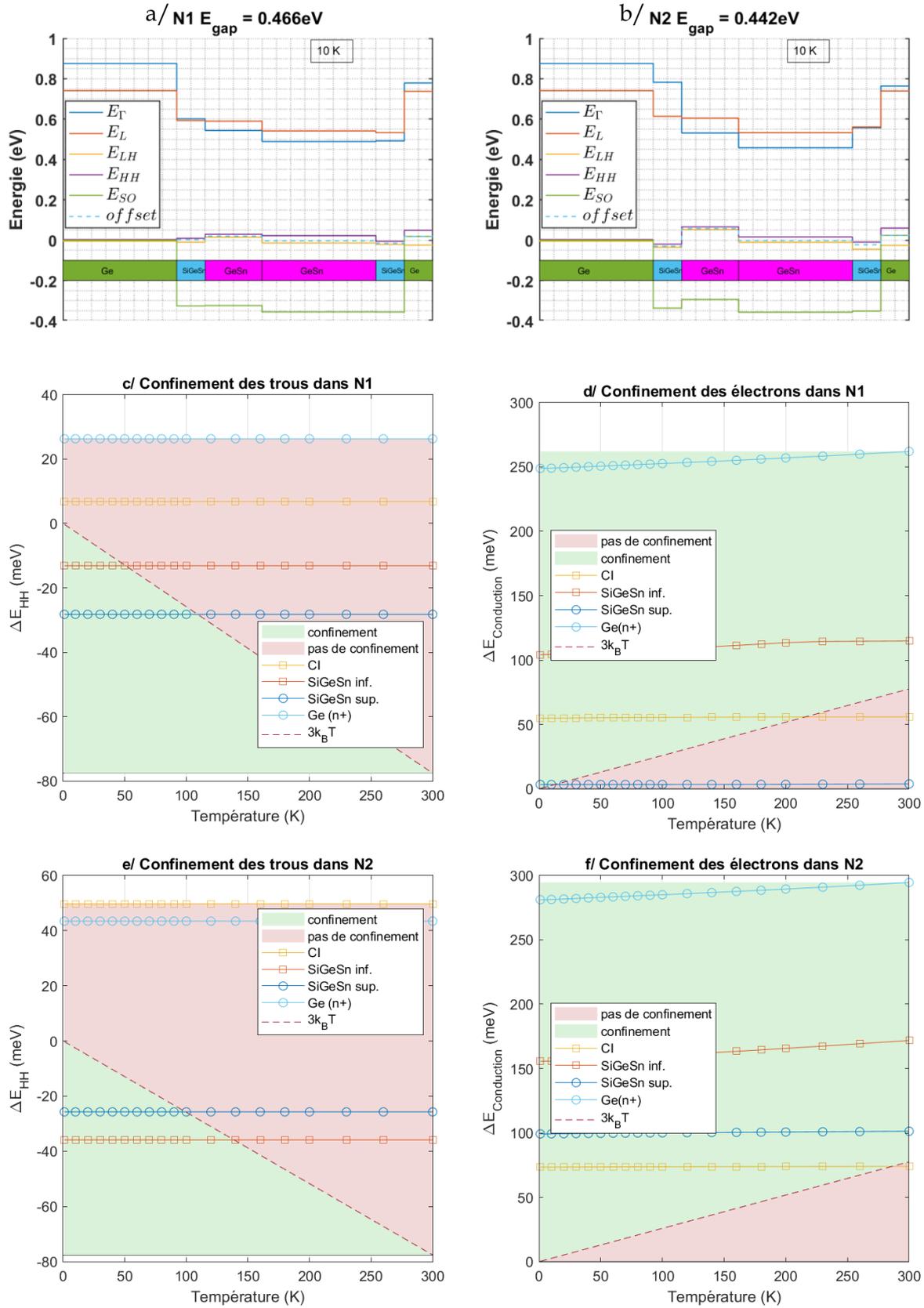


Figure 0-7 : Structures de bandes des empilements a/ N1 et b/ N2 à 10 K. Evolution des hauteurs de barrières des couches adjacentes à la couche active dans la bande de valence pour N1 (c/) et N2 (d/) et dans la bande de conduction pour N1 (e/) et N2 (f/). Les données sont également résumées dans le Tableau 0-3.

4.1.C.2.a. Confinement des trous

Globalement, les conclusions des études préliminaires sont observées : aucune couche n'est favorable au confinement des trous à température ambiante. Les couches intermédiaires et la couche de Ge (n+) sont sources de fuites pour ce type de porteurs. Cependant, les couches supérieures de SiGeSn, positionnées entre la couche active et la couche de Ge(n+), présentent un plus grand gap et une hauteur de barrière très légèrement favorable aux confinements des trous à basse température. L'insertion de ces couches de SiGeSn vient contrer la fuite des porteurs dans la couche d'injection Ge(n+).

4.1.C.2.b. Confinement des électrons

Comme cela était attendu, le confinement est dans l'ensemble favorable au confinement des électrons. La plupart des couches participent au confinement de ces porteurs jusqu'à température ambiante avec des hauteurs de barrière augmentant progressivement de la couche intermédiaire, aux couches de Ge.

Le Tableau 0-3 récapitule les résultats obtenus avec les simulations (Figure 0-7). Les barrières semblent plus efficaces pour le confinement des électrons. Les couches de SiGeSn apportent peu de confinement au niveau des trous : les couches supérieures sont présumées être efficaces jusqu'à environ 100 K pour N1 et N2. Ce comportement n'est pas surprenant au vu des conditions nécessaires pour obtenir un bon confinement (cf. 4.1.A.1).

Confinement des électrons				
	SiGeSn inférieure	GeSn couche intermédiaire	SiGeSn supérieure	Ge (n+)
N1	Toutes les T°	T<200 K	Pas d'offset	Toutes les T°
N2	Toutes les T°	Toutes les T°	Toutes les T°	Toutes les T°

Confinement des trous				
	SiGeSn inférieure	GeSn couche intermédiaire	SiGeSn supérieure	Ge (n+)
N1	T<50K	Pas d'offset	T<110 K	Fuite
N2	T < 140 K	Fuite	T<100 K	Fuite

Tableau 0-3 : Récapitulatif des simulations des structures de bandes pour les échantillons N1 et N2.

4.1.C.3. Etude de l'électroluminescence en température

Des LEDs ont été fabriquées à partir des structures N0, N1 et N2 et l'électroluminescence a été étudiée en température entre 10 K et la température ambiante sur le banc d'électroluminescence. Les spectres à température ambiante ont également été obtenus par spectroscopie FTIR.

Les spectres des trois échantillons sont représentés à 10 K, 90 K et à température ambiante sur la Figure 0-8. A 10 K, le maximum du pic d'émission est mesuré à 496 meV (2500 nm) pour N0, 458 meV (2680 nm) pour la structure N1 et 472 meV (2630 nm) pour l'échantillon N2. Ces différences sont dues aux différentes concentrations de la couche, comme l'ont montré les caractérisations DRX et TEM des structures (Figure 0-5, Figure 0-6 et Tableau 0-1). Le gap, extrait arbitrairement à 10% du signal ($E_{min10\%}$), est de 428 et 443 meV pour les structures N1 et N2, respectivement. Le modèle simule des énergies respectivement de 466 meV et de 442 meV. La valeur prédite est très proche de la valeur réelle dans le cas de la structure N2, quelle que soit la température (Figure 0-8.d). Par la suite, nous tiendrons compte de la différence de directivité des structures N1 et N2 par rapport à la référence.

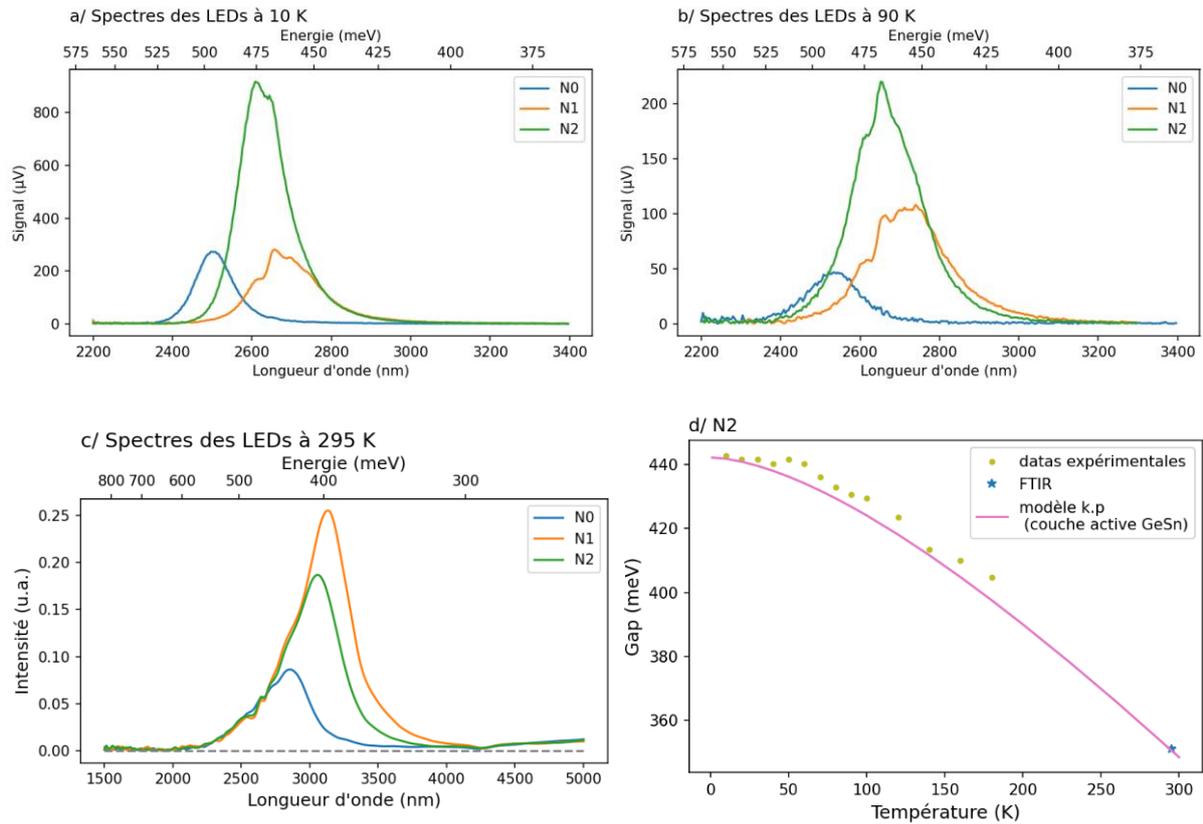


Figure 0-8 : Spectres d'électroluminescence de LEDs à a/ 10 K, b/ 90 K, c/ 295 K des trois empilements étudiés : la référence N0 et les empilements N1 et N2. d/ Evolution de la position du gap d'après les mesures expérimentales et le modèle k-p sur les structures N2. Conditions d'acquisition: le courant appliqué est de 250 mA, soit une densité de courant de 5 kA/cm², pulsé à 98 Hz (997 Hz en c/) avec un rapport cyclique de 50%.

LED	295 K - 200 mA Puissance optique* (nW)
N0	74
N1	223
N2	163

Tableau 0-4 : Les puissances optiques à température ambiante *mesurées sur le photodétecteur InSb calibré en puissance d'après les spectres obtenus par spectroscopie FTIR à température ambiante (Figure 0-8). Conditions d'acquisition : courant pulsé de 200 mA, fréquence de 970 Hz et un rapport de cycle de 50%.

4.1.C.3.a. Cas particulier de la structure N1

Afin d'expliquer l'écart entre la valeur de gap prévue par le modèle et la mesure expérimentale du gap sur la LED N1 ($\Delta E = 38$ meV soit 236 nm), j'é mets l'hypothèse que la ZCE est positionnée dans la couche supérieure de SiGeSn. Dans le chapitre 2 (3.2.B.1), nous avons montré que la position de la jonction était située dans le GeSn à 50 nm de l'interface avec la couche supérieure de SiGeSn dans la structure N2. L'enrichissement en étain dans la couche de SiGeSn supérieure de N1, couplé à l'incorporation de silicium, lui confère un gap direct avec une faible directivité ΔE_{r-L} de 10 meV. La modélisation de la structure de bandes de N1 évalue le gap de la couche supérieure de SiGeSn direct, à 498 meV. Le gap calculé ne correspond pas à celui mesuré. La différence peut être attribuée à l'absence de mesure expérimentale des paramètres liés au SiGeSn (particulièrement les coefficients de la matrice de

rigidité). Dans l'attente de mesures complémentaires, la couche active de GeSn reste considérée comme le siège des recombinaisons radiatives.

4.1.C.3.b. Confinement des porteurs

L'évolution du signal intégré est également suivie avec la température sur la Figure 0-8. A 10 K, l'échantillon N2 émet 4,0 fois plus de signal que la référence N0 ; le facteur est de 1,5 pour l'échantillon N1. Avec la montée en température, le signal décroît fortement, de manière exponentielle entre 10 et 100 K dans le cas de l'échantillon N2. A 140 K, le niveau de signal est équivalent à celui de l'échantillon N1, dont la diminution est plus faible entre 10 K et 140 K.

Nous avons vu dans le chapitre 3 (3.2.C) que le signal intégré de l'échantillon de référence N0 diminue avec l'augmentation de la température : le ratio est de 37 entre 10 et 295 K. Ce ratio est de 32 et de 111 pour les échantillons N1 et N2 : pour des températures inférieures à 200 K, il y a une nette amélioration du signal des LED N2 et N3. Au-delà, l'incertitude de la mesure ne permet pas de mettre en évidence un signal plus intense pour les échantillons N1 et N2. La mesure de la puissance optique (Tableau 0-4) à température ambiante pour un courant injecté de 200 mA sur les trois LED montre que la puissance mesurée est plus élevée pour N1 (223 nW) et N2 (163 nW). Comme discuté dans le chapitre 3, cette amélioration peut être attribuée à la plus grande directivité des couches actives de N1 et N2.

A basse température, l'augmentation importante du signal intégré des deux LEDs N1 et N2 est principalement attribuée à un meilleur confinement des porteurs. Les modélisations des structures prédisent une amélioration du confinement des électrons, particulièrement pour N2. La faible hauteur de barrière des couches supérieures de SiGeSn ne mène pas à un confinement efficace sur toute la gamme de température mais limite les fuites de porteurs dans la couche de Ge (n+) à basse température. L'incertitude de la simulation ne permet pas de comprendre les meilleurs résultats de la structure N2 à basse température. Il est possible que l'alignement des bandes d'un SiGeSn par rapport à un GeSn soit incorrect et qu'en pratique, la structure de bandes de N2 présente un confinement de type I plus efficace que pour N1.

Il est intéressant de noter que le comportement des couches N1 et N2 à plus grande directivité se distingue de celui de N0 mais également de celui de la structure CI0. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la plus grande directivité d'un $\text{Ge}_{0,846}\text{Sn}_{0,154}$ (empilement CI0) permettait de préserver le rendement quantique interne lors de la montée en température et ainsi d'obtenir un ratio plus faible entre 10 K et 295 K, avec un signal plus puissant à température ambiante. Ici, les LEDs N1 et N2 présentent un ratio plus important que la LED N0, avec des puissances optiques à température ambiante plus élevées. L'évolution du signal intégré est donc majoritairement influencée par un confinement des porteurs dépendant de la température.

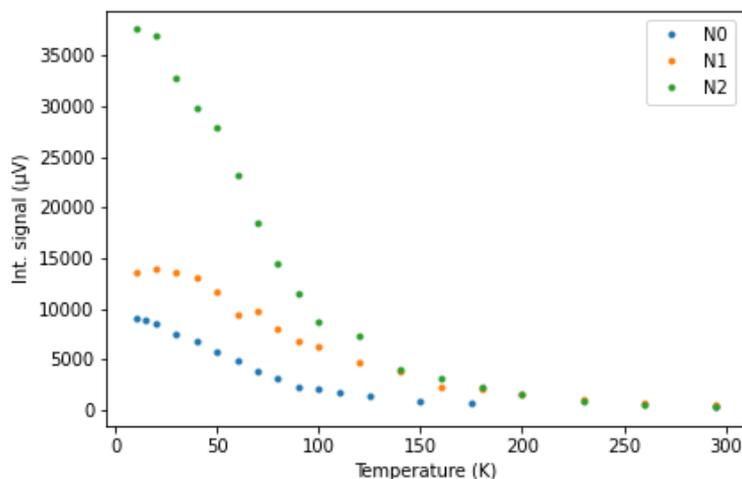


Figure 0-9 : Signal intégré des structures N0, N1 et N2 en fonction de la température. Conditions d'acquisition : le courant appliqué est de 250 mA, soit une densité de courant de 5,0 kA/cm², pulsé à 98 Hz avec un temps de cycle de 50%.

La simulation et l'expérience montrent que (i) l'efficacité du confinement dépend de la composition et de la contrainte de l'alliage ternaire et que (ii) les différents jeux de SiGeSn épitaxiés ne sont pas optimaux en terme de confinement. A l'heure actuelle, les contraintes de budget thermique d'épitaxie ne permettent pas d'avoir accès à un choix des concentrations et contraintes (par le biais de l'épaisseur) adaptées. Il serait intéressant de poursuivre les études de croissance de SiGeSn afin d'approfondir le lien entre le paramètre de maille du substrat, température de croissance et le flux des précurseurs. Cela permettrait de mieux appréhender l'incorporation du Si et du Sn dans les couches de SiGeSn et ainsi d'obtenir des couches adaptées au confinement des porteurs. La caractérisation morphologique avancée des différents empilements a mis en évidence que l'augmentation du paramètre de maille favorise l'incorporation de l'étain et tend donc à réduire le gap. La plus-value de la barrière supérieure est donc limitée par un petit gap, qui ne permet, dans le meilleur des cas, un confinement de type I efficace à basse température.

Malgré les compositions non optimales de SiGeSn, les mesures expérimentales ont mis en évidence une augmentation de la puissance émise par les LEDs jusqu'à un facteur 4 à basse température. Les mesures expérimentales ne sont pas toujours en accord avec la simulation mais les tendances globales sont corrélées. Il serait pertinent de travailler sur des hétérostructures à simple barrière afin de dissocier l'impact de chaque barrière. Cela permettrait de valider ou non certains paramètres choisis pour les simulations. Malheureusement, la croissance de couches fines de part et d'autre de la couche active influence la composition et la contrainte de la couche active, ajoutant un biais à une telle étude comparative.

D'un autre côté, l'incorporation élevée d'étain dans la couche supérieure de SiGeSn peut mener à un matériau à gap direct. Une autre architecture de LED peut être envisagée, en utilisant la couche de GeSn non pas comme couche active, mais comme couche substrat de croissance (buffer). Cette configuration apporte deux avantages : (i) il est possible de former une couche fine pseudomorphique de bonne qualité, avec (ii) un paramètre de maille plus large (et donc plus propice à un gap direct). Une couche supplémentaire serait ensuite

nécessaire pour confiner les porteurs dans cette couche, avant la croissance de la couche d'injection.

4.1.D. Hétérostructures avec des barrières en GeSn basse concentration

Dans le chapitre 1, nous nous sommes focalisés sur la caractérisation électrique de couches de GeSn dopées *in situ*. Ici, nous nous intéressons à leur influence sur le confinement des porteurs dans la couche active.

4.1.D.1. Epitaxies et caractérisations des couches de GeSn dopées *in situ*

Deux hétérostructures ont été épitaxiées avec une couche d'injection de GeSn dopé *in situ* au phosphore. Les empilements sont schématisés dans la Figure 0-10.a.1 et .b.1. Les épitaxies de GeSn sont réalisées à partir d'un substrat virtuel de germanium de 2,5 μm . Le micron supérieur de cette couche est dopé à hauteur de $1 \cdot 10^{19}$ at/cm^3 afin de former la couche d'injection p+ de la jonction. La première hétérostructure présente une couche intrinsèque nominale de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ et épaisse de 620 nm. Pour la seconde, la couche de GeSn active est une couche de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ épaisse de 480 nm, épitaxiée sur une couche de concentration intermédiaire. Par la suite, la notation CI13 est utilisée pour la structure à couche intermédiaire et l'appellation N3 désigne la structure nominale.

Les différentes caractérisations morphologiques (AFM et DRX) sont présentées dans la Figure 0-10. Les valeurs extraites des cartographies (004) (non représentées) et (224), illustrées en Figure 0-10.b, évaluent que la couche active est un alliage de $\text{Ge}_{0,869}\text{Sn}_{0,131}$ relaxé à 81% pour CI13 et de $\text{Ge}_{0,869}\text{Sn}_{0,137}$ relaxé à 84% pour N3. Les cartographies DRX des plans (224) (Figure 0-10.b) mettent en évidence la différence entre les deux types de couche active. Celle de la structure nominale N3 présente un gradient en concentration, due à la relaxation progressive de la contrainte par rapport au buffer de germanium. Pour la structure CI13, la tache associée à la couche active est plus étroite et se dissocie d'une seconde tache associée à la couche intermédiaire. Les contraintes sont plus relâchées dans le cas de la couche nominale épaisse et permettent ainsi d'obtenir un enrichissement de 0,6% en étain par rapport à la structure avec une couche intermédiaire. Dans les deux configurations, la couche d'injection n+ est composée de $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ et est pseudomorphique par rapport à la couche active avec une tension résiduelle de 0,34%. Les valeurs extraites des cartographies (004) et (224) sont récapitulées en Figure 0-10.a. Enfin, la texturation des surfaces observées sur les images AFM de la surface (Figure 0-10.c), ainsi que la largeur des taches sur la cartographie DRX des empilements après épitaxie témoignent d'une bonne qualité cristalline.

Ces structures sont comparées à deux structures de référence avec des couches d'injection en germanium, N0b et N0c. La couche active de la référence N0b est une couche de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ de 480 nm tandis que pour la seconde N0c, la couche active de $\text{Ge}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$ est épaisse de 620 nm. L'empilement N0b est similaire à l'empilement N0, à la différence du niveau de dopage de la couche supérieure de Ge. Une concentration de dopants $3 \cdot 10^{19}$ at/cm^3 (N0b) forme un contact presque ohmique sur le Ge(n+) tandis que le contact est redresseur pour un niveau de dopage de $1 \cdot 10^{19}$ at/cm^3 (N0).

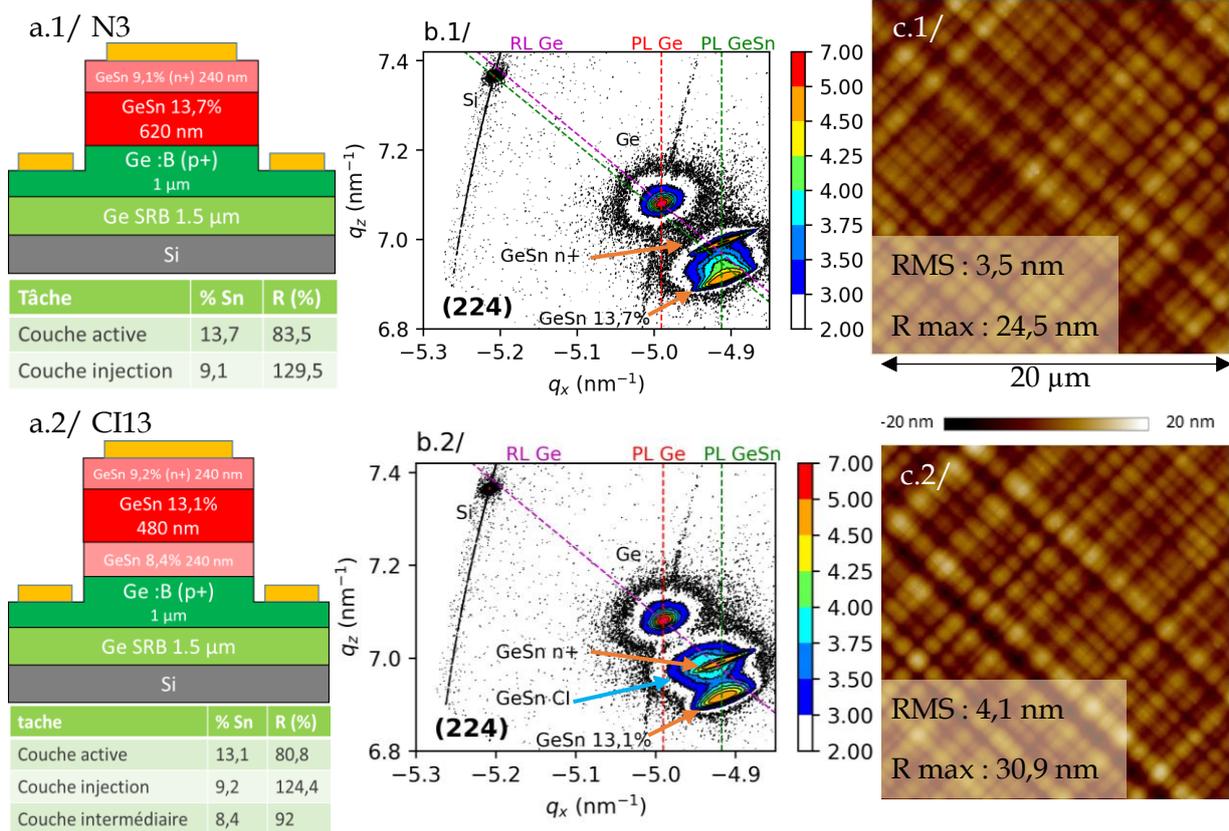


Figure 0-10 : a/ Schémas des LEDs fabriquées à partir des deux empilements N3 et CI3. b/ RSM du plan (224) mettant en évidence la principale différence entre les deux structures : les couches de concentrations intermédiaires en étain avant la couche active de GeSn. c/ Images AFM sur la surface après l'épitaxie.

4.1.D.2. Simulations de la structure de bande des hétérostructures

La composition et l'état de contrainte de l'empilement étant identifiés, l'énergie de la bande interdite de la couche active et les structures de bandes peuvent être simulées à l'aide du modèle k-p. Les deux empilements étant proches, seule la structure avec la couche intermédiaire est représentée en Figure 0-11. Pour l'échantillon avec une couche de GeSn active nominale, le gradient observé dans la couche peut être assimilé à la couche intermédiaire de la structure représentée en Figure 0-11.

Pour la structure CI13, le gap est calculé à 485 meV à 10 K. Le léger enrichissement en étain et la plus grande relaxation de la couche active de N3 engendre un décalage en énergie de 20 meV, avec un gap prévu à 465 meV. La directivité de N3 (72 meV) est plus importante de 12 meV par rapport à la structure CI13 (60 meV).

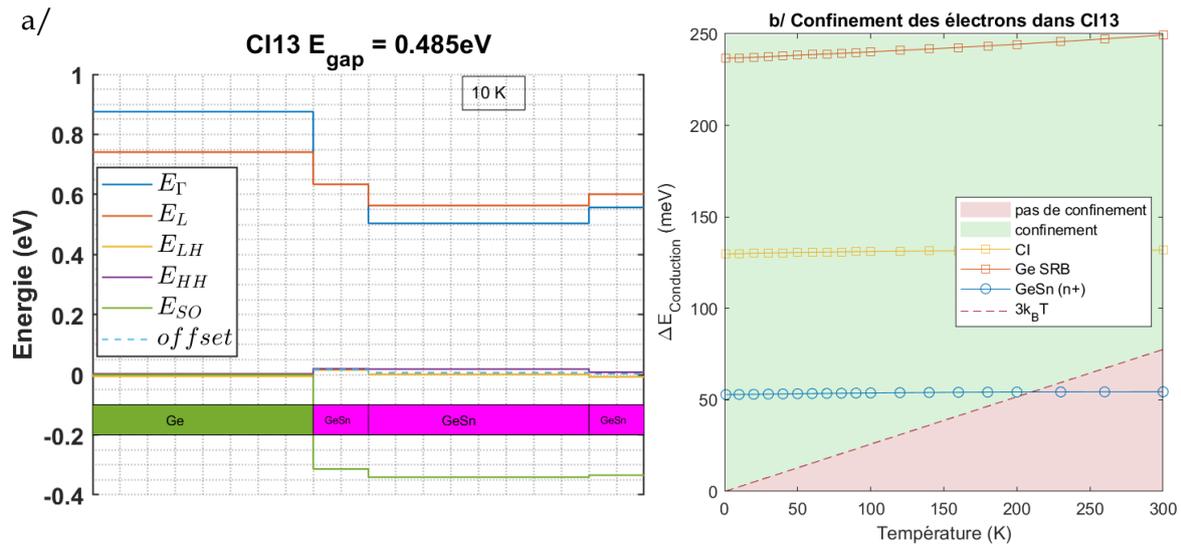


Figure 0-11 : a/ Simulation de la structure de bandes de CI13 et N3 (dont la structure est proche), b/influence de la température sur le confinement des électrons.

La simulation prédit que ces empilements présentent une structure de type I favorable aux électrons. Les deux couches de part et d'autre de la couche active sont alignées au niveau de la bande de valence (à ± 10 meV) mais font office de couches barrière pour les électrons. En tenant compte de la distribution des porteurs, la couche supérieure est efficace jusqu'à 200 K et les couches inférieures le sont pour toutes les températures. L'incorporation en étain plus importante que celle initialement visée dans la couche supérieure de GeSn dopé limite le confinement. Cependant, aucune bande de part et d'autre de la couche active ne se place à des niveaux d'énergie dans la bande interdite de la couche active, ce qui est une amélioration par rapport aux couches d'injection Ge.

4.1.D.3. Etude de l'électroluminescence des LEDs

Des LEDs ont été fabriquées sur les quatre empilements selon le protocole donné en 1.3.C et l'électroluminescence a été caractérisée de la basse température à la température ambiante.

4.1.D.3.a. Evolution du signal intégré en fonction de la température

Le signal intégré en fonction de la température est comparé en Figure 0-12 avec les deux références N0b et N0c (couche d'injection en Ge n+). A basse température, les deux LEDs N3 et CI13 se distinguent des références par une augmentation significative du signal : il y a un facteur 16 entre l'échantillon N3 et la référence équivalente N0b ; il est de 7 entre N3 et la référence équivalente N0c. L'échantillon CI13 émet quant à lui 5 fois plus de signal que la référence équivalente N0b. L'augmentation du signal est progressive avec la diminution en température entre la température ambiante et 10 K, les ratios sont de 62 et de 65 respectivement pour les échantillons N3 et CI13.

Lorsque la température diminue, l'augmentation du signal intégré des structures N3 et CI13 est plus importante que pour les structures N0b et N0c, et ce dès que la température est inférieure à 100 K. La principale différence entre les deux jeux d'empilement réside dans la couche supérieure d'injection : l'augmentation notable du signal peut donc être attribuée au confinement des porteurs par la couche supérieure. **La couche supérieure de GeSn agit comme une barrière, efficace particulièrement à basse température.** Cette conclusion est en

accord avec le modèle k-p, qui prévoit qu'elle soit efficace quelle que soit la température pour les électrons et jusqu'à 50 K environ pour les trous (cf. Figure 0-11.b).

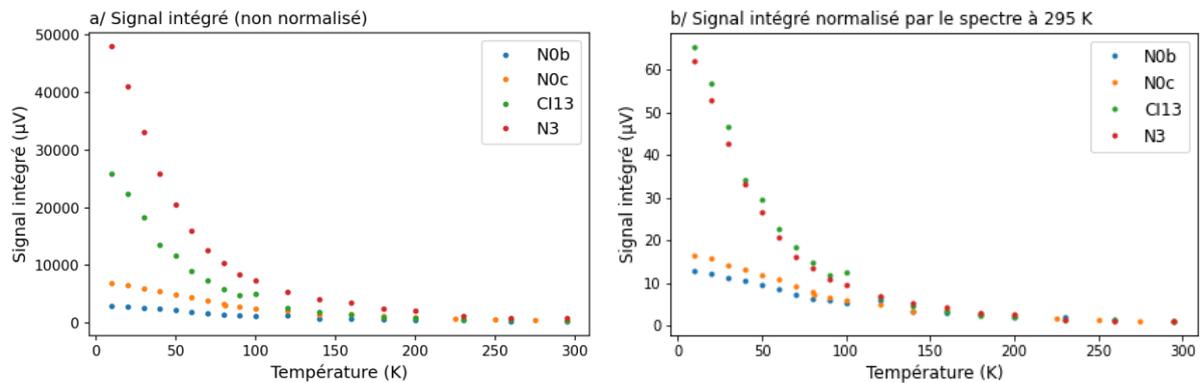


Figure 0-12 : a/ Signal intégré pour des LEDs avec deux types de couches d'injection : GeSn et Ge b/ Signal intégré normalisé par rapport au signal à température ambiante pour les mêmes LEDs.

Le signal intégré des différents échantillons est normalisé par rapport au signal intégré à température ambiante sur la Figure 0-12.b. La normalisation met en évidence deux tendances : d'un côté, nous avons une évolution similaire du signal intégré en température des structures N0b et N0c avec un ratio de 15 ± 2 . Le choix de la structure de la partie inférieure de la couche de GeSn (couche intermédiaire ou gradient dans une couche nominale) n'affecte donc pas l'évolution en température du signal intégré. D'un autre côté, les échantillons CI13 et N3 présentent une évolution similaire du signal intégré avec la température des échantillons avec un ratio d'environ 65 entre 10 K et la 295 K. **Ce comportement similaire entre ces 2 structures montre que l'effet du confinement des porteurs par la couche de GeSn (n+) prédomine devant la différence de directivité entre les structures N3 et CI3.**

Influence de l'épaisseur de la couche active

Sur la Figure 0-13.a sont représentés les ratios entre le signal intégré des LEDs CI13 par rapport à N3 et les LEDs de référence N0b par rapport à N0c. Quelle que soit la température, la valeur du ratio est de deux pour les structures à couche d'injection en GeSn et est légèrement inférieure à 2 pour le jeu de référence. Les valeurs à basse température présentent une plus faible incertitude que celles extraites pour des températures supérieures à 100 K. Malgré le rapport signal sur bruit assez faible, ces ratios sont proches de ceux obtenus par mesures statistiques sur prober. Ce facteur d'environ deux sur les deux jeux de LEDs montre une amélioration de l'efficacité des LEDs lorsque la couche active est plus épaisse (620 nm) à toutes les températures. **Deux hypothèses peuvent expliquer cette amélioration : la première concerne la qualité cristalline de la couche active et la seconde sa directivité.**

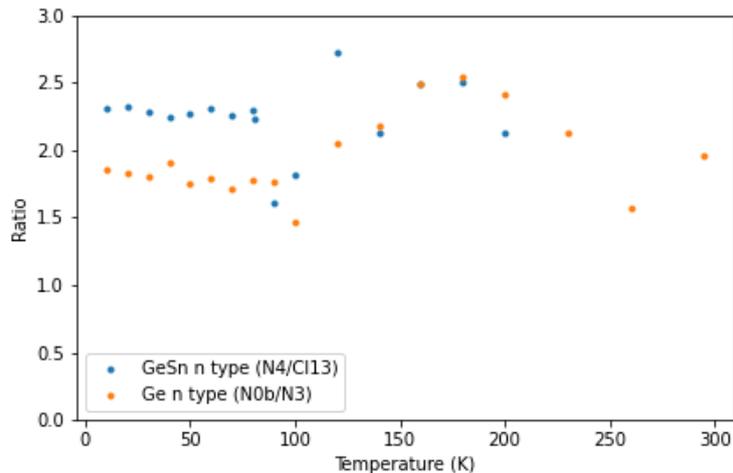


Figure 0-13 : Ratio du signal intégré des LEDs avec une couche active de 620 nm par rapport à une couche active de 480 nm pour deux jeux de LEDs : le premier jeu étant celui avec des couches d'injection en GeSn et le second étant celui avec des couches de Ge

La qualité cristalline est un aspect primordial qui entre en jeu dans l'efficacité d'une LED. Dans le cas du GeSn, le niveau de défauts est très important, et explique les niveaux de puissance optique mesurée (de l'ordre de la centaine de nW) alors que nous sommes dans le régime de forte injection (quelques kA/cm²). D'après les différentes observations réalisées par TEM sur des hétérostructures de GeSn, des boucles de dislocations se forment au niveau des interfaces de couches de GeSn. Cette interface peut générer des défauts supplémentaires dans la couche active et ainsi favoriser des recombinaisons non radiatives. Il est également possible que l'épaisseur de la couche soit suffisamment grande pour que la contrainte soit stabilisée, la qualité cristalline impliquée dans la ZCE peut être ainsi meilleure. Des mesures de photoluminescence des différents empilements post-épitaxie ont été effectuées sur les différentes structures. Le signal est plus important sur les échantillons avec des couches d'injection en GeSn par rapport aux échantillons de référence avec du Ge. Le signal de CI13 est très légèrement plus faible que celui de N3 (x0,9), montrant ainsi que **ces deux empilements présentent une qualité cristalline équivalente**.

Quant à la directivité, des mesures EBIC ont montré que la jonction se trouvait dans la partie supérieure de la couche active, près de l'interface avec la couche d'injection de type n. La ZCE est donc localisée dans l'extrême surface de la couche active. Les caractérisations DRX ont montré que les couches épaisses ont un taux d'étain incorporé légèrement plus important que leurs homologues plus fines. Ces couches ont donc une plus grande directivité, le rendement quantique interne de la LED se trouve ainsi amélioré. L'hypothèse que des couches épaisses permettent d'**améliorer la puissance optique par le biais d'une plus grande directivité** est donc privilégiée.

4.1.D.3.b. Etude à température ambiante de l'électroluminescence des LEDs

L'étude des spectres à température ambiante complète l'argumentation sur l'influence de l'épaisseur de la couche active. Sur la Figure 0-14.a sont représentés les spectres mesurés par spectroscopie FTIR à température ambiante des quatre échantillons. La Figure 0-14.b représente les mêmes spectres normalisés. Les spectres à température ambiante ont été mesurés par spectroscopie FTIR afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. L'analyse de ces

spectres n'est pas impactée par l'absorption de l'eau, car les longueurs d'onde d'émission des différentes LEDs sont assez élevées à cette température.

Les spectres des échantillons N3 et CI13 montrent une émission comprise entre 2,1 μm et 3,5 μm , avec un maximum d'émission à 2980 nm pour N3 et 2845 nm pour CI13 et une largeur à mi-hauteur de 66 et 80 meV, respectivement. Il est intéressant de noter que les spectres se superposent deux à deux : celui de la structure N0b avec CI13 et N0c avec N3 (Figure 0-14). La position du spectre en énergie dépend du gap de la couche active. Il est ici mis en évidence la différence de gap en fonction de l'épaisseur de la couche active. Le décalage d'environ 100 nm (environ 40 meV) entre les deux types de spectre est relativement proche de la différence prévue de 20 meV par le calcul.

Le Tableau 0-5 récapitule les mesures à température ambiante de signal intégré et de puissance optique mesurée sur le photodétecteur. Un facteur d'amélioration sur le signal intégré d'environ 1,6 est observé pour une même couche d'injection (en Ge) mais une couche active plus épaisse (N0c). Ce facteur est plus faible dans le cas d'une couche d'injection en GeSn (valeur de 1,1).

Cette observation étaye l'hypothèse selon laquelle **l'efficacité des LEDs est légèrement améliorée grâce à une plus grande directivité** dans la ZCE des couches actives de 620 nm.

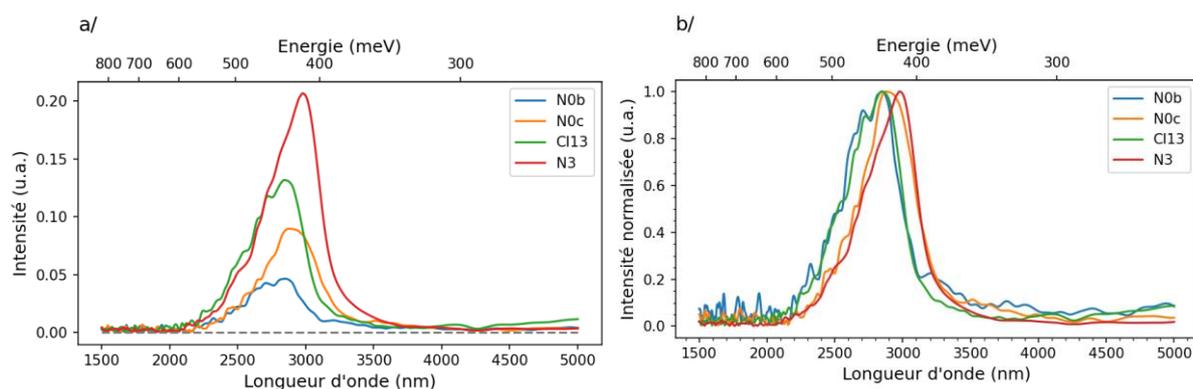


Figure 0-14 : a/ Spectres non normalisés et b/ Spectres normalisés des 4 échantillons à température ambiante par spectroscopie FTIR. Conditions d'acquisition : le courant appliqué est de 200 mA, soit une densité de courant de 4,0 kA/cm², pulsé à 970 Hz avec un temps de cycle de 50%.

Détails des empilements		Signal intégré (mV) Sur un dizaine de LEDs	Puissance optique* sur une LED (nW)
N0b	480nm GeSn/Ge	5,4 ± 0,2	63
N0c	620nm GeSn/Ge	8,9 ± 0,2	108
CI13	CI GeSn/480nm GeSn/GeSn	12,0 ± 0,4	167
N3	620nm GeSn/GeSn	13,7 ± 0,3	219

Tableau 0-5 : Récapitulatifs des mesures à température ambiante : (i) du signal intégré de quelques dizaines de LEDs mesurés sur la station prober, (ii) des puissances optiques *mesurées sur le photodétecteur InSb calibré en puissance d'après les spectres obtenus par spectroscopie FTIR en Figure 0-14. Conditions de mesures : voir Figure 0-14.

Une dernière comparaison peut être faite entre les couches d'injection de type n en Ge et celles en GeSn. Un facteur d'amélioration d'environ 1,5 est observé lorsque la couche d'injection de 50 nm en Ge est remplacée par une couche de 240 nm GeSn (N3/N0c). Le ratio

est de 2,2 lorsque CI3 est comparé à N0b. Deux améliorations ont été apportées avec la couche d'injection en GeSn de 240 nm. Premièrement, les propriétés électriques et l'alignement des bandes sont différentes et plus favorables qu'une couche de Ge. Les simulations montrent cependant une efficacité de confinement limitée à température ambiante de cette couche. Deuxièmement, l'épaisseur de la couche a été considérablement augmentée, passant de 50 nm à 240 nm. L'augmentation de l'épaisseur permet à la couche d'injection de faire office de couche « fenêtre », ou d'étalement. Définie en 1.1.B.2, une telle couche permet de disperser horizontalement les porteurs avant qu'ils atteignent la ZCE. Grâce à une épaisseur de couche dopée plus importante, les lignes de champ électrique formées sous le contact sont plus courbes et les porteurs sont dispersés horizontalement dans le cas d'une structure mesa (1.1.B.2.b). Une étude à la caméra thermique se focalise sur cette problématique dans la partie 4.2.A.

En résumé, la performance des LEDs avec une couche d'injection en GeSn (n+) est fortement améliorée à basse température, grâce à un confinement des porteurs efficace apporté par cette même couche. Le modèle k-p prévoit un confinement de type II à basse température. Dès que la température augmente, le confinement dans la bande de valence devient également négligeable. Nous avons également mis en avant l'influence de la meilleure directivité des échantillons à couche épaisse de 620 nm sur la puissance optique mesurée. En combinant ces deux effets, une amélioration d'un facteur 2,5 sur la puissance optique mesurée est apportée à température ambiante ; ce facteur est de 7 à 10 K.

4.2. Amélioration de l'extraction de lumière

Précédemment, nous nous sommes intéressés à l'amélioration du rendement quantique interne (sans toutefois le quantifier) grâce à l'implémentation de couches barrière de part et d'autre de la couche active. Dans cette seconde partie, nous cherchons à améliorer l'extraction de la lumière en jouant sur deux aspects : la capacité de la couche d'injection à disperser les porteurs et le design des LEDs.

4.2.A. Influence de la couche fenêtre

Dans la partie précédente, les structures p-i-n avec une couche épaisse dopée de GeSn ont montré une puissance optique supérieure à leur homologue avec couche d'injection en Ge. A température ambiante, le facteur d'amélioration est de 1,5 à 2,2. Ce facteur augmente jusqu'à 7 lorsque la température diminue pour une couche active de 620 nm car la couche d'injection GeSn confine les porteurs à basse température. Pour expliquer le facteur de deux à température ambiante, l'hypothèse a été émise que la couche de GeSn permet une meilleure dispersion des porteurs grâce à une épaisseur plus importante de 240 nm par rapport aux 50 nm de la couche de Ge. Afin d'évaluer cette hypothèse, l'émission des LEDs est suivie à la caméra thermique. Les structures N0c et N3 sont comparées par le biais de LED mesa avec un contact métallique placé à 30 μm du bord de la mesa (Figure 0-15).

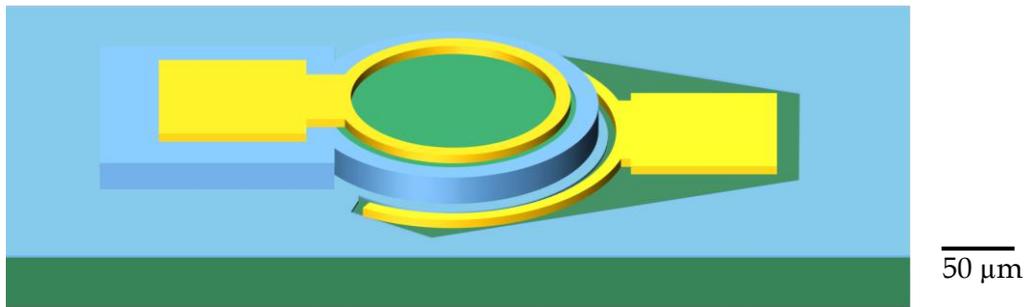


Figure 0-15 : Schéma d'une LED mesa avec un contact de type anneau.

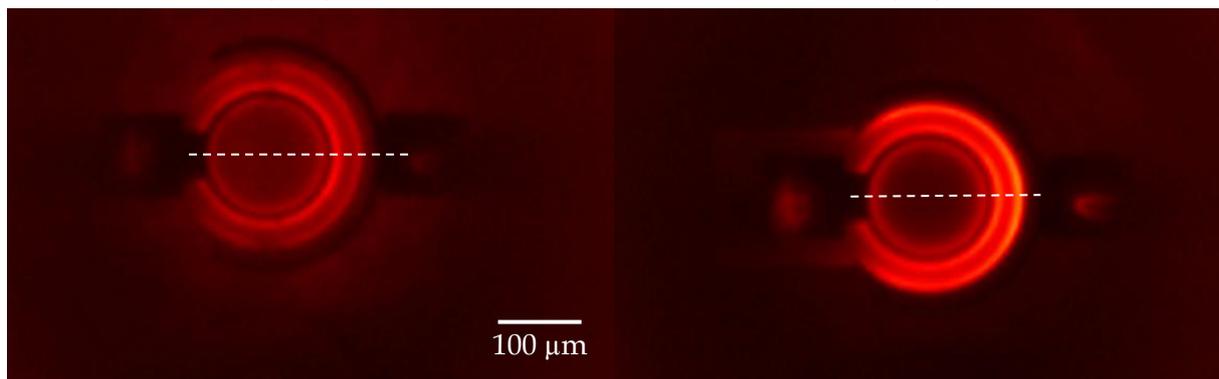
Les images IR sont présentées en Figure 0-16 : les mêmes conditions d'acquisition ont été choisies afin de comparer les intensités respectives des LEDs N0c (Figure 0-16.a) et N3 (Figure 0-16.b). L'échelle d'intensité est donc identique pour les deux acquisitions. Les profils de l'intensité des LEDs sont extraits en Figure 0-16.c d'après les lignes en pointillés représentées sur les Figure 0-16.a et b. Quatre zones d'émission se distinguent : une sous le contact supérieur, générant une lumière intense de part et d'autre du contact. Le halo de lumière au niveau des flancs de la mesa constitue la seconde zone. La troisième zone regroupe l'émission de plus faible intensité provenant des autres parties de la mesa. Les images des LEDs N0c et N3 montrent un halo assez intense sur 10 à 15 μm à partir de l'extérieur de l'anneau métallique supérieur. Un halo de plus faible intensité est également visible de l'autre côté du contact, sur le bord interne de l'électrode. Dans cette zone, l'émission est plus intense sur N3 que sur N0c. Au-delà, une émission moins intense est observée sur le reste de la mesa : le niveau d'intensité diminue légèrement pour les deux LEDs, tout en restant toujours à des intensités supérieures pour N3 par rapport à N0c (Figure 0-16.c). Enfin, l'émission est plus intense autour de la mesa, avec des niveaux d'intensité plus élevés que pour le halo proche de l'électrode dans le cas de N3. Seule l'émission au cœur de la mesa est plus importante dans la structure N0c par rapport à N3.

Les halos de part et d'autre de l'électrode au-dessus de la couche active confirment que l'émission est générée principalement sous l'électrode et qu'une partie de la lumière est perdue par réflexion sur le métal opaque. Les images mettent également en évidence une émission plus intense et plus étalée avec la couche d'injection plus épaisse de la structure N3. Une contribution plus importante est apportée au niveau des flancs de la mesa. Deux phénomènes semblent donc être engagés dans l'augmentation de la puissance optique émise avec ce type de couche : (i) une plus grande efficacité du confinement des porteurs dans la couche active et (ii) une meilleure dispersion du courant grâce à l'épaisseur de la couche. Il serait intéressant de graver 190 nm de la couche de GeSn dopée pour dissocier les deux phénomènes.

Couches d'injection :

a/ 50 nm de Ge (N0c)

b/ 240 nm de GeSn (N3)



c/ Profils de l'intensité

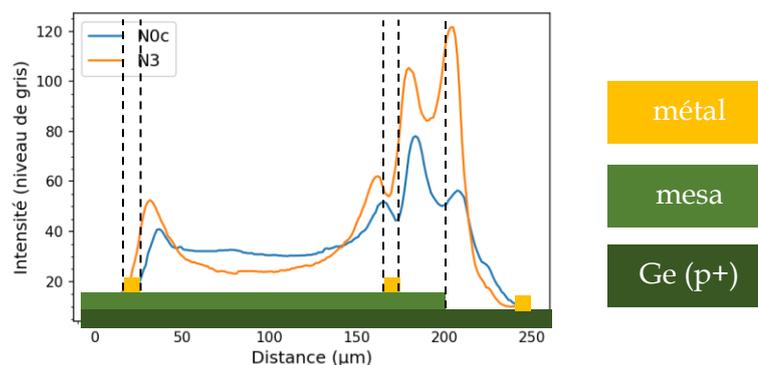


Figure 0-16 : Images thermiques de l'émission de LED avec filtre : a/ N0c et b/ N3 c/ Profil d'intensité selon la coupe en pointillé blanche sur les images a/ et b/. Les éléments composants la LED sont rappelés sous le graphique.

L'imagerie MIR permet d'étudier la cartographie de l'émission en fonction de la couche d'injection n+. Ces images mettent en évidence que la couche de GeSn de 240 nm dopée courbe les lignes de champ électrique, dispersant horizontalement les porteurs avant qu'ils se recombinent dans la ZCE. Le facteur de 1,5 entre le rendement observé pour les LEDs N0c et les LEDs N3 est associé en partie à une augmentation du volume de la ZCE. Ces images montrent également que l'émission est principalement générée sous, autour du contact et entre les deux contacts. Dans la partie suivante, nous nous intéressons à l'influence des paramètres de géométrie de LED sur l'extraction de la lumière.

4.2.B. Influence du design des LEDs

Dans la communauté du groupe IV, le design communément utilisé sur des LEDs de type mesa est le contact de type anneau, illustré sur la Figure 0-15 [28], [163], [164]. La mesa circulaire est contactée par un anneau métallique, de même pour le contact opposé, formé au pied de la mesa. Les plots d'injection sont éloignés de la zone d'émission et sont plus larges pour faciliter la pose des pointes ou la soudure de fils d'or. La puissance optique mesurée d'une telle LED est de 219 nW, à température ambiante sur la structure N3 (Ge(p+)/GeSn/GeSn(n+)) et alimentée à 200 mA.

Dans la partie précédente, la ZCE a été localisée principalement sous le contact métallique et sur les flancs de la mesa. L'électrode étant complètement opaque, la puissance optique émise est limitée à cause de la réflexion sous l'électrode d'une grande partie de la lumière. Afin de pallier ce phénomène, plusieurs designs de LEDs ont été imaginés avec des longueurs de contact plus importantes. Une augmentation de la longueur des contacts s'accompagne d'une augmentation totale de la surface de contact et permet de réduire la densité de courant injecté pour un courant donné. Dans cette partie, nous mettons en évidence les paramètres de géométrie influant sur l'émission de lumière.

Les caractéristiques des différents designs proposés sont schématisées dans la Figure 0-17 et rassemblées dans le Tableau 0-6 ; celles du design de type anneau est également rappelée (Figure 0-17.a). La mesa avec en surface la couche de type n+ est représentée en vert, les électrodes en jaune, et la couche de SiO₂ est en hachure bleue. Par soucis de clarté, la couche d'injection Ge de type p n'est pas représentée et correspond à la surface blanche. Enfin, les grandeurs caractéristiques sont illustrées en Figure 0-18.

Deux familles de designs ont été créées : les designs de type inter-digités simples et de type inter-digités doubles. Les termes peignes simples et doubles seront utilisés pour éviter des occurrences trop fréquentes. Pour les designs inter-digités simples (IDS), la mesa circulaire est conservée. Le contact en anneau sur la mesa est remplacé par un contact en forme de peigne, comme illustré dans la Figure 0-17.b. Ce type de contact vise à augmenter l'efficacité d'extraction en augmentant la surface et le périmètre du contact n. Dans la famille des inter-digités doubles (IDD), les deux types de contact sont de type peigne. Pour cela, la mesa circulaire est remplacée par une mesa en forme de peigne, avec un contact sur chaque branche (Figure 0-17.c à .e). Pour le premier design IDD1, la surface d'injection est sensiblement la même que celle du design A. Les contacts peigne ont un périmètre 5 fois plus long. Avec la forme inter-digitée du contact p, la longueur d'interface entre le contact n et le contact p est également multipliée par 5. La longueur des contacts est multipliée par 10 pour le design IDD2 grâce à une densité de peignes plus élevée. Les designs IDD3 et IDD4 présentent une longueur d'interface équivalente au design A. En contrepartie, la surface de la mesa et donc la densité d'injection sont respectivement 10 fois et 3,5 fois plus petites.

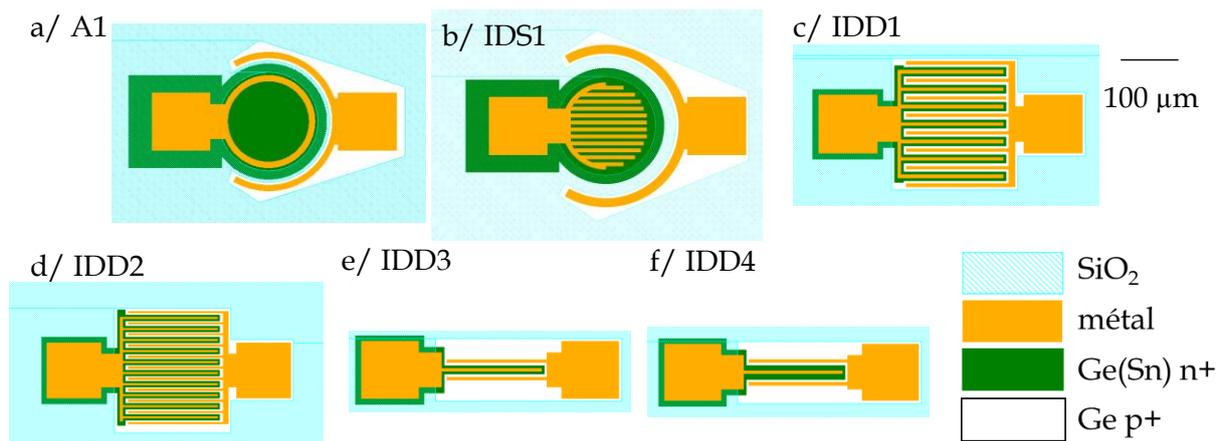


Figure 0-17 : Schéma des différents designs de LED étudiés

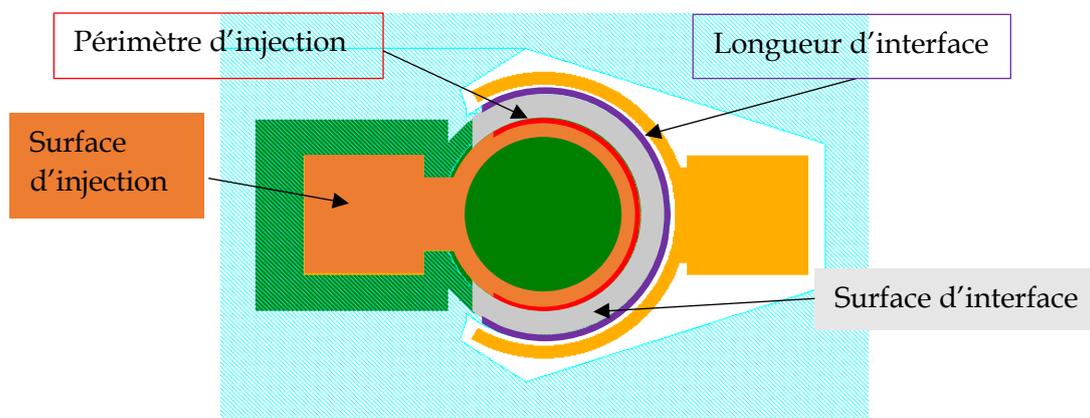


Figure 0-18 : Illustrations des grandeurs caractéristiques des designs, données en Tableau 0-6.

Famille de design	Nom	Contact n+		Mesa		Distance contact n+ - bord de mesa (µm)
		Surface d'injection (µm ²)	Périmètre d'injection (µm)	Longueur d'interface (µm)	Surface d'interface (µm ²)	
Anneau	A1	5040	340	420	7540	20
	A2	5040	340	460	11940	30
	A3	9120	340	420	7540	20
Inter-digités simples	IDS1	10230	8520	420*	7540*	25
Inter-digités doubles	IDD1	6280	2100	2100	13430	5
	IDD2	5400	3700	3670	12450	3,5
	IDD3	1430	400	400	2180	5
	IDD4	1430	400	400	3930	10

Tableau 0-6 : Détails des grandeurs caractéristiques pour les différents designs étudiés (*pour le design IDS1, les valeurs sont considérées comme étant proches de celle du design A).

Ces designs ont été fabriqués sur la structure N3, dont la puissance optique mesurée est la plus importante. Pour la réalisation des designs inter-digités doubles avec des largeurs de peignes métalliques de 3 à 5 µm, les niveaux de définition des motifs ont été réalisés par photolithographie à faisceau d'électrons. La résolution de la lithographie optique dépend des conditions de contact avec le masque (résolution entre 1 et 4 µm) et de l'erreur d'alignement

($\pm 1 \mu\text{m}$). La lithographie à faisceau d'électrons permet de former des motifs de l'ordre de la dizaine de nanomètre mais également de s'affranchir de la conception d'un masque de lithographie avec de nouveaux designs LED. Deux échantillons ont été fabriqués : le premier par lithographie optique avec les designs A et IDS et le second par lithographie à faisceau d'électrons avec les designs A et IDD. Le protocole décrit en 1.3.C a été suivi pour l'élaboration des deux échantillons à l'exception du bain d'acide fluorhydrique dilué qui n'a pas été effectué. Cette étape est réalisée sur un équipement de type tournette et il s'avère que les motifs fins sur la résine sont déformés par la force centrifuge appliquée sur le liquide. La Figure 0-19 présente les images MEB d'une LED IDD2 fabriquée par lithographie à faisceau d'électrons.

Pour étudier l'influence des designs et des variables étudiées, les échantillons ont été caractérisés sur une station prober afin de suivre le signal intégré et les caractéristiques électriques, puis à la caméra thermique pour cartographier l'émission.

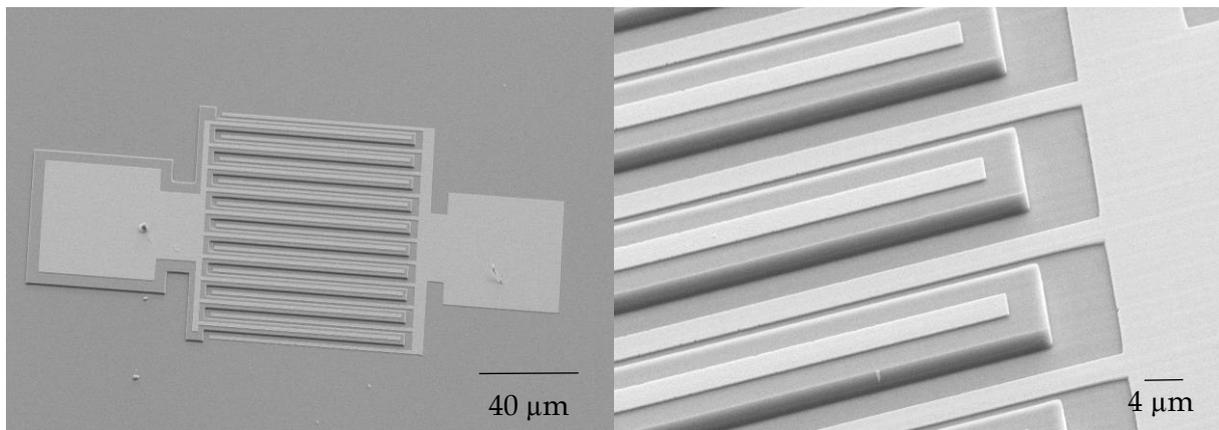


Figure 0-19 : Images MEB en mode SE d'une LED IDD2 réalisée par lithographie à faisceau d'électrons sur la structure N3 : a/ Vue d'ensemble de la LED, b/ Extrémités de la mesa et des contacts de type n en forme de peigne.

4.2.B.1. Comparaison des designs A1 et IDS1

Les images thermiques de deux LEDs de design A1 et IDS1 sont représentées en Figure 0-20. Les LEDs de design A1 présentent une émission répartie dans trois régions de la structure :

- de part et d'autre de l'électrode métallique supérieure, montrant ainsi une émission importante sous l'électrode,
- entre l'électrode métallique supérieure et le bord de la mesa,
- sur les flancs de la mesa, grâce à la diffusion horizontale des porteurs par la couche d'injection épaisse.

L'émission des LEDs de design IDS1 est similaire à celle du design A1 avec une émission en forme d'anneau entre les parties périphériques de l'électrode et le flanc de la mesa. L'émission sous les dents du peigne est également présente mais n'est pas homogène sur l'ensemble du peigne : une faible proportion de lumière est observée entre les dents à proximité du plot d'injection. L'émission est majoritairement localisée aux extrémités de chaque peigne, au plus proche de l'électrode positive. A ces endroits, l'intensité lumineuse atteint un maximum, supérieur à celui mesuré pour le design A1.

a/ LED N3 – design A1

signal intégré : $17,1 \pm 0,9$ mV



b/ LED N3 – design IDS1

signal intégré : $15,0$ mV \pm $0,7$ mV

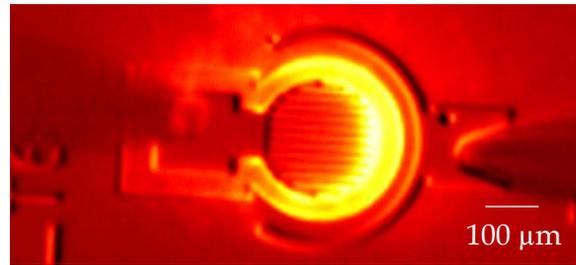


Figure 0-20 : Images IR des LEDs A1 et IDS1.

Le signal intégré, mesuré sur la station prober pour un courant de 200 mA, est légèrement plus élevé pour les LEDs A1, qui présente une valeur moyenne de $17,1 \pm 0,9$ mV, que pour les LEDs IDS1, qui ont une valeur moyenne de $15,0$ mV \pm $0,7$ mV. Une densité de courant deux fois plus faible pour IDS1 ($2,0$ kA/cm²) par rapport au design A ($4,0$ kA/cm²), peut expliquer cette différence. Ce lien entre les deux variables est abordé dans la partie 4.2.B.2.a.

L'augmentation du périmètre des contacts de l'électrode supérieure n'améliore pas l'intensité de la lumière collectée des LEDs. La majorité de l'émission est localisée aux extrémités des peignes, dans un anneau compris entre les flancs de la mesa et les parties des peignes les plus proches de l'anode. Les motifs avec des doubles contacts inter-digités (IDD) ont le potentiel d'augmenter cette surface d'émission, avec une équidistance des contacts plus longue que dans le design A1.

4.2.B.2. Comparaison des designs A et IDD

Nous nous intéressons ici à l'échantillon réalisé par lithographie à faisceau d'électrons, qui est composé des LEDs de type A et IDDx.

4.2.B.2.a. Influence du design sur la puissance optique

Les images MIR enregistrées à la caméra thermique sont données pour cinq designs en Figure 0-21. Le signal intégré et les caractéristiques I-V des LEDs ont été mesurés sur la station prober avant et après le recuit de formation de l'intermétallique (RTA à 350 °C) pour comparaison. Les mesures électriques mettent en évidence des propriétés de contact équivalentes mais plus bruitées alors que les mesures optiques montrent une nette diminution du signal sur les structures de type IDD. Il semblerait que ce recuit RTA ait particulièrement altéré ce type de LEDs. Ces structures fines présenteraient une moins bonne stabilité que des mesa pleines, à cause d'une surface de GeSn exposée plus importante. Une étude est actuellement en cours pour expliquer cette perte de signal. Ainsi, pour les données de signal intégré, nous nous baserons sur les mesures effectuées avant le recuit. Les images à la caméra thermique ayant été réalisées après le recuit, nous éviterons de comparer les niveaux de signal entre les différents designs à partir de ces données.

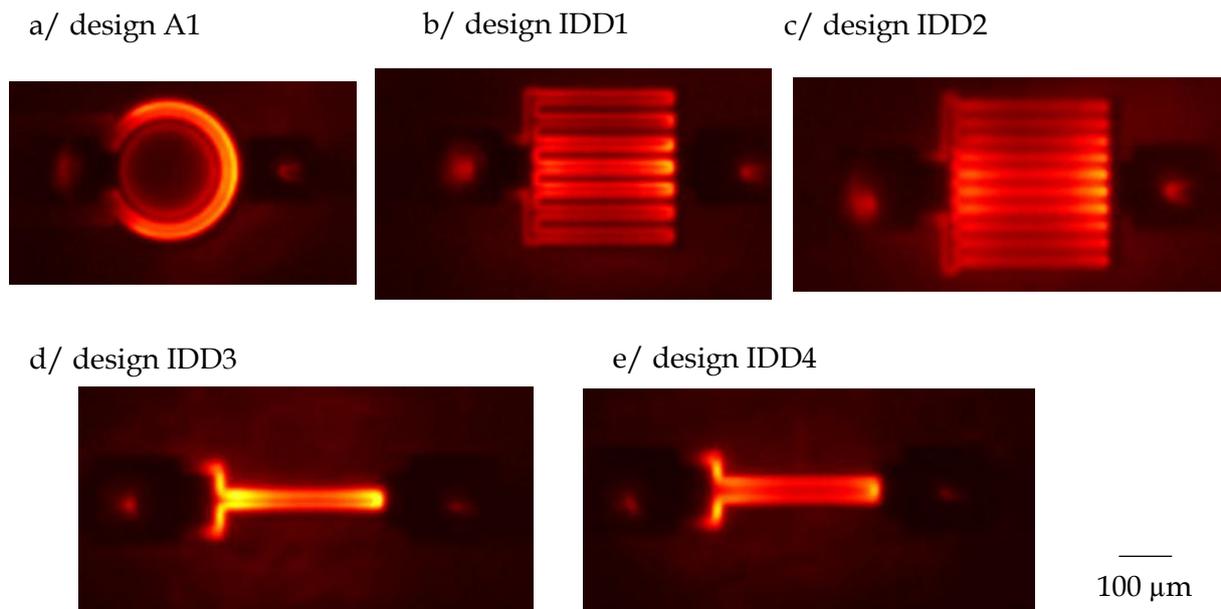


Figure 0-21 : Images IR par caméra thermique des différents designs de LEDS réalisées sur la structure N3 pour les designs a/ A1, b/ IDD1, c/ IDD2, d/ IDD3 et e/ IDD4. Chaque LED est alimentée avec un courant de 200 mA d'intensité, pulsé à 970 Hz avec un temps de cycle de 50%. Le niveau d'intensité est normalisé par rapport à l'intensité maximale de chaque LED.

La cartographie de l'émission du design A1 est identique à celle de la LED A1 décrite dans la partie 4.2.A, avec une émission qui s'étend principalement sur une région délimitée d'un côté par le bord intérieur de la cathode (émission sous et proche du contact) et de l'autre par le flanc de la mesa (émission sur le flanc). Sur les différents designs IDDx, qu'ils soient à une branche ou plusieurs, l'émission est observée sur toute la surface de la mesa. L'émission n'est pas homogène sur tous les peignes : elle est plus intense sur les peignes centraux et plus encore sur les deux extrémités de ces peignes. Chaque peigne semble guider la lumière. La caméra thermique met en évidence une émission plus étalée (répartie sur l'ensemble de la surface de la mesa), et plus uniforme de l'émission sur les designs inter-digités doubles par rapport aux motifs à mesa circulaire.

Afin de décorréler l'influence des différents paramètres, nous nous intéressons à l'étude du signal intégré mesuré en fonction des différents types de LED. L'intensité lumineuse est mesurée par le biais de la lecture de la tension du photodétecteur sur la station prober. Les mesures ont été réalisées avant le recuit RTA, avec un filtre passe bande entre 2100 et 3370 nm et pour un courant imposé de 200 mA, pulsé à 970 Hz avec un rapport de cycle de 50%. Nous allons voir que trois caractéristiques de géométrie influent principalement sur le signal.

Influence de la longueur d'interface

Sur la Figure 0-22, la puissance optique est représentée en fonction de la longueur d'interface. Pour les designs à surface d'injection comparable (A1, A2, A3, IDD1 et IDD2, cf. Tableau 0-6), la puissance optique augmente avec la longueur d'interface des contacts. En passant d'une longueur d'interface de 420 μm pour A1 à 3670 μm pour IDD2, la puissance optique mesurée est multipliée par 1,3. La longueur d'interface est donc un des paramètres influant sur l'efficacité des LEDs. L'amélioration est cependant limitée par une non-uniformité de l'émission sur l'ensemble des peignes (Figure 0-21.b et .c). L'intensité tend à diminuer

lorsque la distance avec le pad augmente : cette hétérogénéité s'explique par la résistivité des contacts qui limitent l'injection de porteurs sur plusieurs centaines de microns.

Les designs de type anneaux, IDD3 et IDD4 ont des longueurs d'interface équivalentes aux motifs Ax (420 ou 400 μm) mais la puissance optique des LEDs est plus élevée. La longueur d'interface n'est donc pas l'unique paramètre affectant l'efficacité des composants.

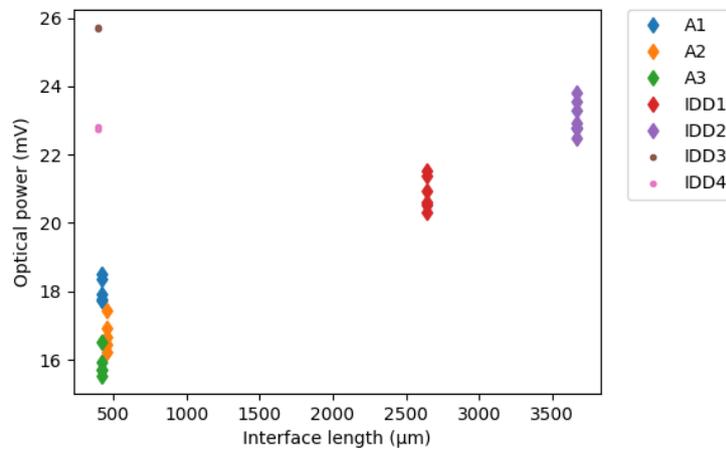


Figure 0-22 : Signal intégré mesuré sur une station prober en fonction de la longueur d'interface (cf. Figure 0-18) des LEDs N3. Les symboles utilisés regroupent les designs comparables entre eux. Toutes les LEDs sont alimentées par un courant de 200 mA, pulsé à 970 Hz avec un temps de cycle de 50%.

Influence de la densité de courant et de la surface d'injection

La puissance optique est tracée en fonction de la surface d'injection et de la densité de courant en Figure 0-23. En fixant la longueur d'interface à 400 μm et le courant appliqué à 200 mA, il apparaît clairement que la puissance optique augmente lorsque la densité de courant augmente. La puissance optique est multipliée par 1,6 lorsque la surface d'injection passe de 9120 μm^2 (A3) à 1430 μm^2 (IDD3).

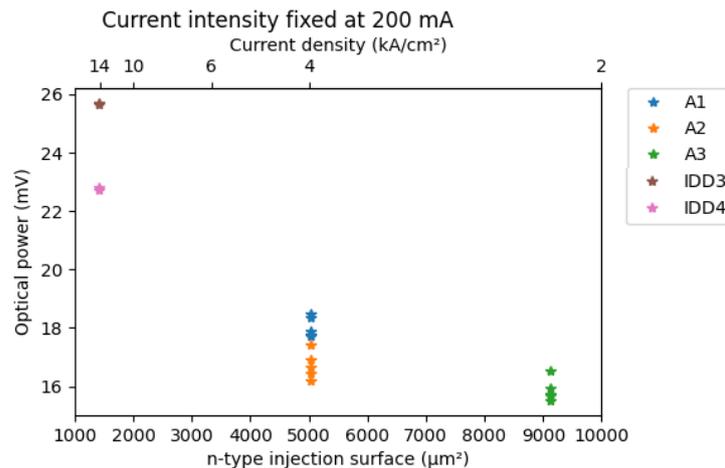


Figure 0-23 : Signal intégré mesuré sur une station prober en fonction de la densité d'injection et de la surface d'injection du contact n+ (cf. Figure 0-18) des LEDs N3. Les symboles utilisés regroupent les designs comparables entre eux. Toutes les LEDs sont alimentées par un courant de 200 mA, pulsé à 970 Hz avec un temps de cycle de 50%.

Lorsque la surface d'injection est réduite à $1430 \mu\text{m}^2$ (IDD3), la densité de courant atteint des valeurs de 14 kA/cm^2 . Afin d'évaluer l'impact de cette densité de courant élevée sur l'émission, les spectres des différentes LEDs ont été acquis par spectroscopie FTIR et sont illustrés en Figure 0-24. Les puissances optiques mesurées confirment les tendances observées par l'étude du signal intégré. Normalisés, les spectres montrent une largeur à mi-hauteur quasi-constante à $63 \pm 2 \text{ meV}$ et une position du gap légèrement décalée vers de plus petites énergies pour les designs IDDx, par rapport au design A1. L'écart le plus important est de 8 meV pour IDD2. L'évolution de cet écart et de la FWHM n'est cependant pas linéaire avec la densité de courant injectée, et n'est donc pas corrélé uniquement à une légèrement augmentation de l'échauffement. D'autres effets peuvent être impliqués, comme l'homogénéité de l'alliage dans l'échantillon, ou la différence de courbure de bandes en fonction du potentiel généré à 200 mA selon les designs.

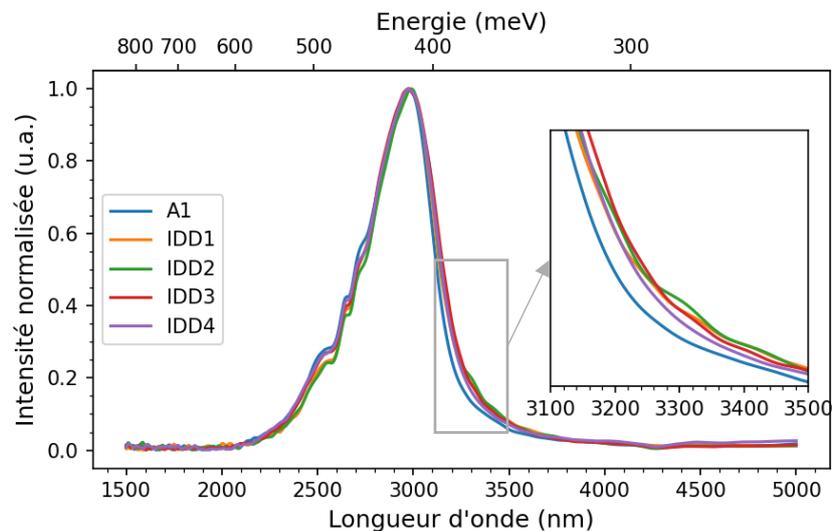


Figure 0-24 : Spectres FTIR des différents designs mesurés après le recuit RTA. Les intensités ont été normalisées pour comparer les formes des spectres et l'échauffement de la LED en fonction des designs

Influence de la distance entre le contact n+ et le bord de mesa

Les designs IDD3 et IDD4 présentent la même longueur d'interface et la même surface d'injection sur le contact n+ mais une différence de 3 mV est notable sur les 6 LEDs mesurées de chaque motif. La différence entre ces deux structures réside uniquement dans la distance entre le contact n+ et le bord de la mesa (densité de courant de $14,0 \text{ kA/cm}^2$ et longueur d'interface de $420 \mu\text{m}$). Il apparaît que le contact le plus proche du bord de mesa engendre une intensité lumineuse plus importante.

Cette tendance s'observe de manière plus générale sur tous les motifs, comme l'illustre la Figure 0-25.a. Sur cette dernière, chaque famille de symbole représente une valeur de densité de courant : les étoiles correspondent à une densité de courant de $14,0 \text{ kA/cm}^2$, les carrés à une densité de courant de $2,0 \text{ kA/cm}^2$ et les triangles à une densité de courant comprise entre $3,2$ et $4,0 \text{ kA/cm}^2$.

Ce phénomène peut être dû à des effets de géométrie, mais également à l'absorption de photons par le GeSn (illustré en Figure 0-26). Les photons émis dans la ZCE à une énergie supérieure à celle du gap, ou légèrement inférieure (queue d'absorption d'Urbach), peuvent

être absorbés par le matériau avant d'atteindre le détecteur. Ici, nous mettons ce phénomène en évidence avec une absorption d'autant plus conséquente que la distance parcourue par le photon est importante.

La diminution de la distance entre le contact n+ et le bord de la mesa tend à réduire le volume de matériau actif. Afin de vérifier si cette diminution a un impact sur le volume de ZCE, la Figure 0-25.b représente le signal intégré en fonction de la surface d'interface. Cette grandeur est définie comme le produit de la longueur d'interface par la distance entre le contact n et le bord de la mesa (cf. Figure 0-18) et est directement liée au volume de la ZCE. Il apparaît que la diminution de cette surface, à densité de courant constante, n'a pas d'impact direct sur la puissance optique et donc sur le volume de ZCE.

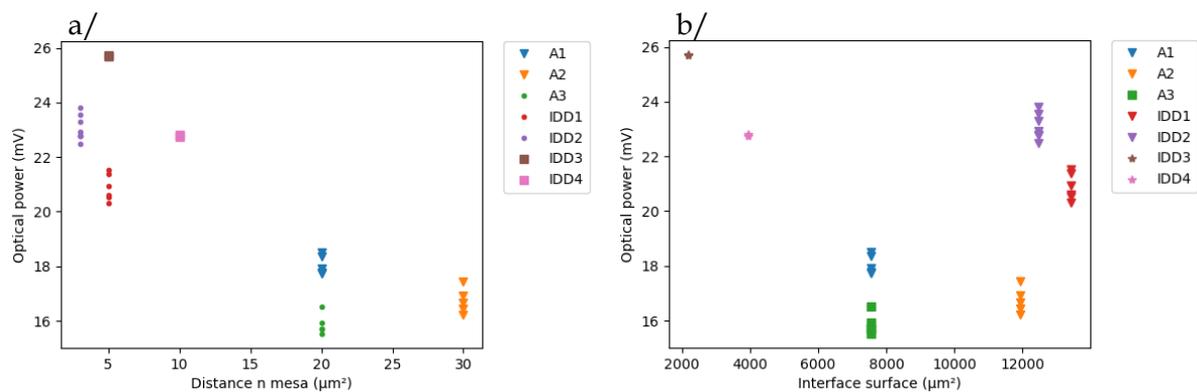


Figure 0-25 : Signal intégré mesuré sur une station prober en fonction de : a/ la distance et b/ la surface d'interface entre le contact n+ et le bord de la mesa (cf. Figure 0-18) des LEDs N3. Chaque famille de symbole représente une valeur de densité de courant : les étoiles correspondent à une densité de courant de 14,0 kA/cm², les carrés à une densité de courant de 2,0 kA/cm² et les triangles à une densité de courant comprise entre 3,2 et 4,0 kA/cm². Toutes les LEDs sont alimentées par un courant de 200 mA, pulsé à 970 Hz avec un temps de cycle de 50%.

a/ contact éloigné du bord de mesa

b/ contact rapproché du bord de mesa

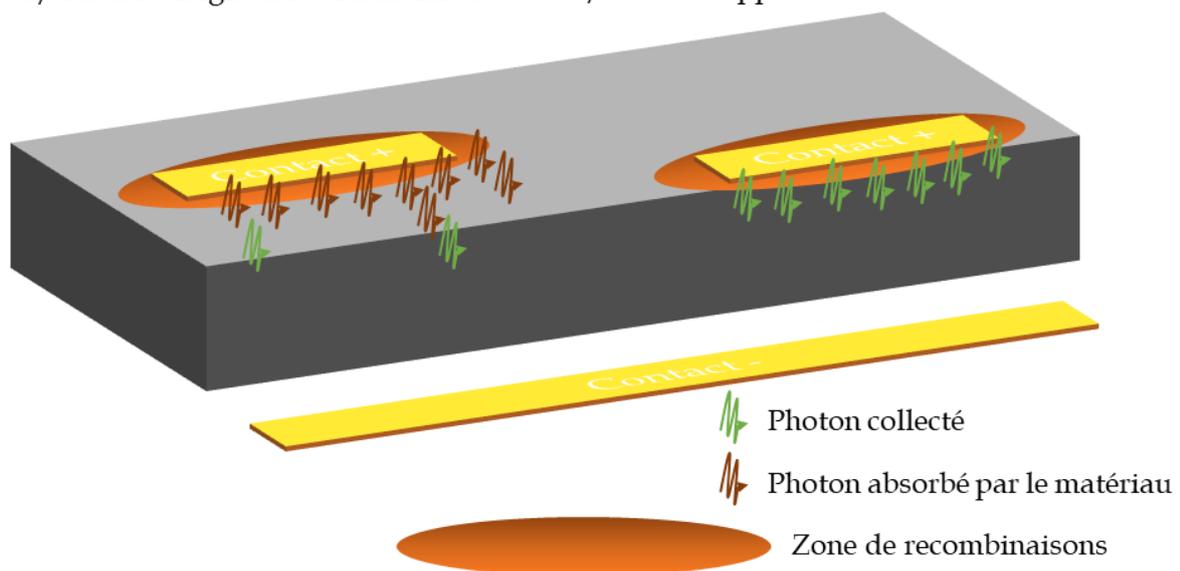


Figure 0-26 : Schéma illustrant le mécanisme d'absorption en fonction de la distance entre le contact + et le bord de la mesa.

4.2.B.2.b. Influence du design sur les caractéristiques I(V)

Les caractéristiques I-V des différents types de LEDs ont été mesurées et sont représentées en Figure 0-27.a. La résistance dynamique à 1 V et le courant d'obscurité à -1,0 et -2,0 V ont été extraits et donnés dans le Tableau 0-7.

Dans le sens bloquant, trois tendances sont observées : les designs IDD3 et IDD4 présentent les plus faibles courants d'obscurité, avec une valeur de 20 mA à -1,0 V et entre 80 et 91 mA à -2,0 V. Pour les autres (IDD1 et IDD2 et la famille A), le courant d'obscurité augmente plus rapidement que pour IDD3 et IDD4 : à -1,0 V il est de l'ordre de 40 à 47 mA. Au-delà, le courant augmente plus fortement pour IDD1 et IDD2 (environ 205 mA à -2,0 V) que pour les motifs A (environ 150 mA à -2,0 V). Dans le sens passant, les designs se classent en deux catégories : IDD3 et IDD4 se distinguent par une résistance d'environ 3 Ω , plus faible que pour les autres motifs, dont la résistance est mesurée autour de 5 Ω .

Les différences de courant d'obscurité s'expliquent par une variation du volume de recombinaison. Comme le montre l'évolution du courant d'obscurité à -2 V en fonction de la surface d'interface illustré en Figure 0-27.b, le courant d'obscurité à forte polarisation diminue avec ce paramètre (et donc avec le volume de recombinaison). Le courant d'obscurité à forte polarisation est attribué à un courant de recombinaison par effet tunnel bande à bande (BTBT pour *band to band tunneling* en anglais). Plus le volume est important, plus le courant BTBT est important et contribue au courant d'obscurité à forte polarisation. Les travaux de Schulte-Braucks et al. montrent la même tendance sur des diodes en GeSn [165]. A plus faible polarisation inverse (-1 V), la surface d'interface a moins d'influence sur le courant d'obscurité. A faible polarisation passante, d'autres types de courant sont prédominants comme le courant de diffusion, de shunt et le courant de recombinaison sur les défauts par effet tunnel (TAT). Comme avancé par Schulte-Braucks et al., l'effet TAT est dépendant de la densité de défauts et n'est donc pas dépendant du volume de recombinaison (à polarisation passante) [165].

La diminution de la résistance dynamique est plus faible pour des longueurs d'interface plus grandes. Pour les plus grandes longueurs d'interface (2100 μm pour IDD1 et 3670 μm pour IDD2), la résistance dynamique est 2,8 Ω alors que pour des longueurs d'interface d'environ 400 μm , la résistance dynamique est d'environ 5 Ω . Les autres paramètres (densité d'injection) ne semblent pas présenter de lien avec la résistance dynamique. Une résistance dynamique équivalente entre les designs IDD1 et IDD2 peut s'expliquer par l'inhomogénéité de l'injection dans ces peignes. La caméra thermique a mis en exergue une injection moins efficace dans les peignes extérieurs. La valeur prise d'après le Tableau 0-6 n'est donc pas représentative de la longueur d'interface réelle. Une valeur efficace de la longueur d'interface pourrait permettre de mieux représenter la relation entre la résistance dynamique et la longueur d'interface.

D'un point de vue électrique, les motifs IDD1 et IDD2 présentent la valeur de résistance dynamique la plus faible (2,8 Ω), grâce à l'augmentation conséquente de la longueur d'interface. Les designs IDD3 et IDD4 permettent quant à eux de réduire le courant d'obscurité grâce à une diminution du volume de recombinaison. Le ratio $I_{\text{On}}/I_{\text{Off}}$ à 1,0 V est optimal avec une valeur de 9,4 avec une LED de type IDD3.

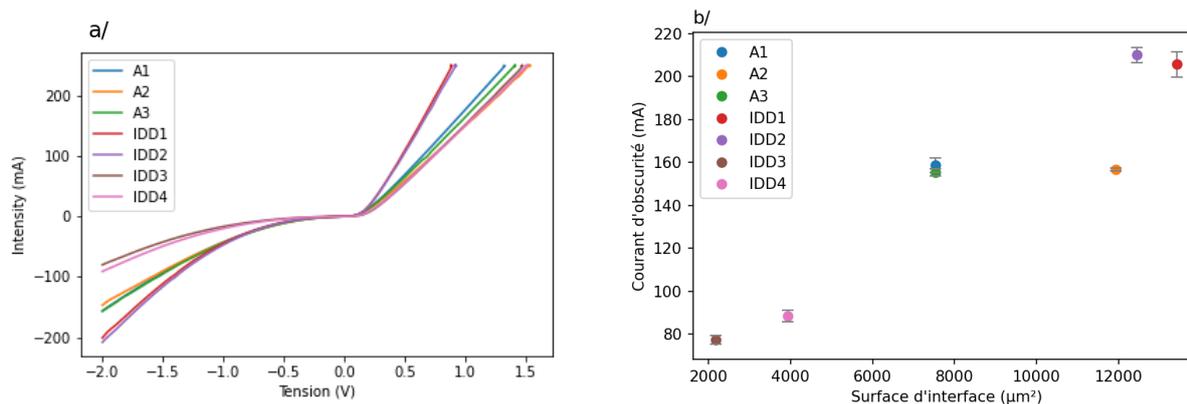


Figure 0-27 : a/ Mesures I-V des différents designs de LEDs sur l'empilement N3, b/ Extraction du courant d'obscurité à 2V en fonction de la surface d'interface (cf. Figure 0-18).

Design	Rd à 1 V (Ω)	Courant d'obscurité (mA)		Ratio I_{on}/I_{off} à ± 1 V
		à -1,0 V	à -2,0 V	
A1	5,0	42	156	$4,02 \pm 0,17$
A2	5,5	43	147	$3,53 \pm 0,04$
A3	4,9	44	156	$3,80 \pm 0,06$
IDD1	2,7	45	201	$6,16 \pm 0,22$
IDD2	2,9	47	208	$6,01 \pm 0,23$
IDD3	5,0	17	80	$9,36 \pm 0,17$
IDD4	5,1	20	91	$8,07 \pm 0,36$

Tableau 0-7 : Caractéristiques des I(V) des LEDs N3 en fonction du design : Résistance dynamique à 1 V et courant d'obscurité à 1 et 2 V. Les mesures ont été effectuées avant le recuit RTA pour une comparaison avec les mesures de signal intégré présentées en 4.2.B.2.a.

4.2.B.3. Conclusion et perspectives d'amélioration

L'amélioration apportée par la couche fenêtre en GeSn se place sur le même ordre de grandeur que celle apportée par le travail sur les designs des LEDs. L'identification des paramètres clés des motifs de LED permet d'améliorer d'un facteur 1,6 la puissance optique tandis que la structure avec une couche d'injection en GeSn de 240 nm augmente la puissance optique d'un facteur 1,4. Pour augmenter l'efficacité de la LED, deux types de design peuvent être envisagés. La **première approche** consiste à **augmenter le volume de la zone de charge d'espace en allongeant la longueur d'interface entre le contact n et le contact p**, comme le permettent les motifs IDD1 et IDD2. Dans la **seconde approche**, **c'est la densité d'injection, qui, augmentée par une diminution de la surface d'injection, permet une meilleure extraction de lumière**. Ces deux approches peuvent être **couplées à un autre paramètre : la distance entre le contact n+ et le bord de la mesa**. Plus le contact est proche du bord de la mesa, plus l'émission est importante, montrant ainsi que l'absorption est prédominante par rapport à la dispersion du courant.

Ces premiers résultats montrent qu'il est intéressant de travailler sur le design des LEDs pour améliorer l'extraction de la lumière et ouvrent la voie à des études plus rigoureuses sur l'influence du design. L'étude de structures où un paramètre est étudié sur plusieurs jeux de valeurs permettrait de l'optimiser. Des simulations de cartographie du champ électrique généré constitueraient également des données pertinentes pour optimiser le design des LEDs.

4.3. Conclusion du Chapitre 4

Dans ce chapitre, nous avons cherché à améliorer la puissance optique émise par les LEDs à base de GeSn. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés au confinement des porteurs dans la couche active, en s'appuyant sur le modèle k-p présenté dans le Chapitre 3. Si les gaps d'alliages de SiGeSn et de GeSn montrent que ces couches sont de potentielles bonnes barrières (en fonction de la composition et de l'état de contrainte), les simulations montrent que le confinement des trous apparaît difficile à obtenir à température ambiante. Expérimentalement, nous avons pu montrer l'efficacité de barrière de SiGeSn épitaxiées de part et d'autre de la couche active en GeSn, à basse température. Les couches épitaxiées à 349°C ont amélioré la puissance optique mesurée sur le photodétecteur d'un facteur 4 à 10 K. Les incertitudes du modèle k-p, liées aux paramètres encore inconnus des alliages GeSn et SiGeSn ne permettent pas de comprendre précisément les mécanismes de fuite en jeu grâce à la simulation. Dans le cas des empilements avec SiGeSn, les simulations tendent à montrer un meilleur confinement des électrons et une couche barrière supérieure de SiGeSn efficace à basse température pour les trous, qui fuiraient dans la couche d'injection Ge n⁺ dans la structure de référence.

Les couches de GeSn dopé *in situ* ont été étudiées dans ce chapitre tout d'abord comme couches barrière. Une amélioration d'un facteur 7 est observée à 10 K et d'un facteur 2,5 à température ambiante. Une partie de ce gain est attribuée à une plus grande directivité de la couche active de GeSn. Le confinement des porteurs à basse température explique quant à lui en grande partie la hausse du signal intégré. D'après le modèle k-p, la perte d'efficacité en température est due à de faibles hauteurs de barrière au niveau de la bande de valence.

Dans une seconde partie, l'amélioration de l'extraction de la lumière est recherchée suivant deux axes : la dispersion des porteurs par une couche fenêtre (ou couche d'étalement) et le design de la LED. Le développement des couches de GeSn dopé *in situ* a permis de croître des couches d'injection plus épaisses. Même si le changement est de faible proportion (facteur 5), la cartographie de l'émission montre une meilleure dispersion de la lumière, avec une émission plus importante sur les flancs de la mesa. Le régime de fonctionnement en forte injection des LEDs de GeSn limite cependant l'efficacité de la dispersion. Des mesures complémentaires sur l'empilement, avec une couche de GeSn dopé *in situ* de même épaisseur que la référence, sont nécessaires afin de dissocier l'effet de la dispersion du courant et du confinement des porteurs à température ambiante.

Enfin, l'étude des différents designs de LED, couplée à l'étude du signal intégré et de la cartographie de l'émission MIR a mis en évidence les paramètres clés pour améliorer l'efficacité des LEDs. L'allongement de la longueur d'interface entre les contacts n⁺ et p⁺ permet d'augmenter la puissance optique via un plus grand volume de recombinaison (x1,3). La réduction de la distance entre le contact n et le bord de la mesa limite l'absorption et augmente fortement l'émission sur le flanc des mesa (x1,5). Enfin, la réduction de la surface d'injection, à courant constant, engendre un gain allant jusqu'à 1,6. Nous avons vérifié que la densité de courant importante engendrée (jusqu'à 14 kA/cm²) ne déforme pas le spectre d'émission. Une puissance optique mesurée sur le photodétecteur de 334 nW pu être obtenue avec un design de type peigne simple. Ces études préliminaires sur les designs ouvrent la porte à des études plus complètes et prometteuses pour l'amélioration de l'extraction de la lumière.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, j'ai abordé le développement de l'injection électrique dans des composants émissifs à base de GeSn par l'expérimentation physique. J'ai développé des procédés de fabrication et réalisé des composants optoélectroniques dans différentes salles blanches : une de type de recherche académique et une de type R&D. L'épitaxie de ces nouveaux matériaux et peu connus à base de GeSn a impliqué un travail de caractérisation important, ainsi que des collaborations avec des chercheurs spécialisés dans chacune de ces techniques. Une fois les composants fabriqués, j'ai caractérisé entre 10 K et la température ambiante leur émission et leurs propriétés électriques. Pour cela, j'ai utilisé et adapté un banc d'électroluminescence en température, une station prober, ainsi qu'un banc optique équipé d'une caméra thermique. Enfin, j'ai modifié un modèle k-p existant pour simuler les structures de bandes d'empilements à base de Ge, GeSn et SiGeSn, et pour comprendre les phénomènes observés expérimentalement.

Plusieurs alternatives à la couche d'injection des électrons en Ge utilisé pour les premières LEDs à base de GeSn ont été explorées. Une approche est concentrée sur deux types de silicium déposés à basse température implantés et recuits localement par impulsion laser (UV-NLA). D'un autre côté, le dopage *ex situ* et *in situ* n⁺ du GeSn a été travaillé. Le dopage *ex situ* par implantation ionique et recuit par UV-NLA a abouti aux premières LEDs fabriquées à partir d'un dopage *ex situ* du GeSn. En parallèle, les avancées sur le dopage *in situ* du GeSn ont mené à des LEDs plus efficaces, limitant pour l'instant l'intérêt des couches d'injection obtenues par dopage *ex situ*. Le dopage *ex situ* du GeSn nécessite encore des études complémentaires mais ouvre l'accès à plus de géométries de structures émissives, par exemple compatibles avec une injection latérale. Cette dernière géométrie est particulièrement intéressante lorsque l'injection doit être couplée à une mise en tension des couches de GeSn pour gagner en directivité.

L'étude en température de l'émission de LEDs avec deux teneurs en étain montrent que plus la directivité est importante, meilleures sont les performances à température ambiante. En revanche, une meilleure directivité implique une plus forte teneur en étain et une qualité cristalline moindre. La qualité cristalline affecte considérablement le rendement d'émission et n'est pas compensée par la directivité à basse température. Ainsi, à basse température, les LEDs avec 13,2% en étain émettent plus que les LEDs avec 15,4% d'étain.

Je me suis également intéressée au confinement des porteurs dans les hétérostructures à base de (Si)Ge(Sn), à la fois sur un plan expérimental et théorique. Le choix de matériaux pour les couches barrière est limité, rejoignant la problématique des couches d'injection. La caractérisation d'empilements avec des couches barrière de SiGeSn a mis en évidence une amélioration de la puissance optique d'un facteur 4, à basse température uniquement.

L'implémentation de couches dopées *in situ* de GeSn sur les LEDs a permis d'augmenter l'efficacité globale grâce à trois contributions. Le contact sur GeSn (n⁺) est quasi-ohmique, avec une faible résistivité de contact de 0,1 mΩ.cm². D'un point de vue électronique, la faible teneur en étain confine les porteurs dans une couche active de GeSn à gap direct. Enfin, un autre avantage de cette couche réside dans l'épaisseur qu'il est possible d'épitaxier. Les premiers essais ont abouti à des couches de 240 nm d'épaisseur, soit 5 fois plus épaisses que la couche initiale de Ge. Les contacts sont donc désormais plus éloignés de la zone d'émission, augmentant l'émission de lumière. Le développement toujours en cours du dopage du GeSn

et du SiGeSn est prometteur pour la croissance de couches encore plus épaisses. L'expérience montre que ces contributions apportent une émission 7 fois plus importante à basse température et 3,5 fois à température ambiante.

Enfin, l'imagerie infrarouge a permis d'identifier les zones d'émission dans les composants et d'orienter les géométries des LEDs afin d'extraire au mieux la lumière émise, pour un rendement global plus important. J'ai pu mettre en évidence que le matériau absorbe une partie de la lumière émise et que le rapprochement des contacts supérieurs, vers le bord de la mesa, permet de limiter cet effet. En couplant ce rapprochement avec, soit (i) l'augmentation de la longueur d'interface entre les contacts n+ et p+, soit (ii) la réduction de la surface d'injection (i.e. l'augmentation de la densité d'injection à courant constant), une proportion plus grande de photons est émise. Ainsi, l'amélioration de l'extraction sur une LED GeSn dopé *in situ* avec une zone active contenant 13,7% d'étain a mené à la mesure d'une puissance optique collectée de 334 nW. Cette valeur montre une augmentation d'un facteur 5 de la puissance émissive collectée par rapport aux premières LEDs avec une couche d'injection n+ en Ge de 50 nm.

Perspectives

Les propriétés intrinsèques des alliages de GeSn et de SiGeSn sont encore peu explorées à l'heure actuelle, leur étude est primordiale pour une meilleure compréhension et appréhension des phénomènes observés. La mobilité, les décalages de bandes, les constantes élastiques et thermiques sont encore inconnues et doivent être évaluées.

Plusieurs solutions ont été proposées dans ce manuscrit pour améliorer les performances, sans toutefois atteindre des changements de plusieurs ordres de grandeur. Une meilleure qualité cristalline du GeSn apporterait des changements bien plus conséquents : au niveau des couches les plus directes, cela engendrerait une augmentation significative de la puissance émise. Une des possibilités consiste à utiliser un substrat de paramètre de maille plus proche de celui d'un GeSn à gap direct. Par exemple, un substrat de GeSn relaxé pourrait être bénéfique pour réduire la densité de défauts. Une autre possibilité consiste à reporter des couches de GeSn à forte teneur en étain pour retirer les défauts aux interfaces (avec les couches intermédiaires) générés lors de l'épitaxie. Cette technique a déjà montré son efficacité sur les niveaux et les températures maximales de seuil laser [22], [150].

Au CEA, le développement au niveau de l'épitaxie a été axé sur l'enrichissement en étain, le dopage du GeSn et du SiGeSn. Ces recherches ont montré que les dopants élargissent la gamme des concentrations accessibles et compatibles avec des couches de GeSn à gap direct. Ces résultats sont encourageants pour l'amélioration du confinement des porteurs, qui est actuellement peu efficient à température ambiante. Progressivement, des couches et des empilements de plus en plus épais pourraient être réalisés et être prometteurs pour le confinement des porteurs, la dispersion du courant mais également les pertes optiques dans le cas de structures résonantes.

Ces sources de lumière IR à base de GeSn ouvrent la porte à des composants à bas coût et miniaturisés pour la détection de molécules, comme le méthane par exemple [6], [166]. En parallèle de l'amélioration de l'efficacité des LEDs GeSn, un défi plus important réside dans la réalisation d'un composant de type diode laser et de la démonstration de l'effet laser pompé électriquement. L'effet laser a été récemment démontré à température ambiante par pompage

optique grâce aux reports de couches de GeSn, permettant une gestion des défauts et des contraintes dans la couche active. Pour atteindre la température ambiante, la zone active est très riche en étain (17,2%) et les contraintes relaxées par une structure de type micro-disque [150]. L'ingénierie des couches s'avère nécessaire pour une gestion des défauts et un confinement des porteurs optimaux. Elle constitue probablement un des principaux défis à révéler pour abaisser les seuils et augmenter la température de fonctionnement des futures structures électro-pompées.

Références

- [1] S. Chen *et al.*, « 1.3 μ m InAs/GaAs Quantum-Dot Laser Monolithically Grown on Si Substrates Using InAlAs/GaAs Dislocation Filter Layers », in *2014 International Semiconductor Laser Conference*, sept. 2014, p. 88-89. doi: 10.1109/ISLC.2014.177.
- [2] M. A. Meitl *et al.*, « Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp », *Nat. Mater.*, vol. 5, n° 1, p. 33-38, janv. 2006, doi: 10.1038/nmat1532.
- [3] G.-H. Duan *et al.*, « Hybrid III-V Silicon Photonic Integrated Circuits for Optical Communication Applications », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 22, n° 6, p. 379-389, nov. 2016, doi: 10.1109/JSTQE.2016.2614661.
- [4] G. Roelkens *et al.*, « III-V/Si photonics by die-to-wafer bonding », *Mater. Today*, vol. 10, n° 7-8, p. 36-43, 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70178-5.
- [5] J. Michel, J. Liu, et L. C. Kimerling, « High-performance Ge-on-Si photodetectors », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 8, p. 527-534, août 2010, doi: 10.1038/nphoton.2010.157.
- [6] L. Casiez *et al.*, « GeSn heterostructures LEDs for gas detection », in *2020 IEEE Photonics Conference (IPC)*, sept. 2020, p. 1-2. doi: 10.1109/IPC47351.2020.9252514.
- [7] D. Pajani et L. Audaire, « Thermographie - Technologies et applications », *Contrô Non Destr.*, mars 2013, doi: 10.51257/a-v2-r2741.
- [8] T. T. D. Dinh *et al.*, « Silicon photonic on-chip spatial heterodyne Fourier transform spectrometer exploiting the Jacquinot's advantage », *Opt. Lett.*, vol. 46, n° 6, p. 1341-1344, mars 2021, doi: 10.1364/OL.418278.
- [9] J. Sun *et al.*, « Two-dimensional apodized silicon photonic phased arrays », *Opt. Lett.*, vol. 39, n° 2, p. 367-370, janv. 2014, doi: 10.1364/OL.39.000367.
- [10] K. Guilloy *et al.*, « Germanium under High Tensile Stress: Nonlinear Dependence of Direct Band Gap vs Strain », *ACS Photonics*, vol. 3, n° 10, p. 1907-1911, oct. 2016, doi: 10.1021/acsphotonics.6b00429.
- [11] F. T. Armand Pilon *et al.*, « Lasing in strained germanium microbridges », *Nat. Commun.*, vol. 10, n° 1, p. 1-8, juin 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10655-6.
- [12] J. Liu, X. Sun, R. Camacho-Aguilera, L. C. Kimerling, et J. Michel, « Ge-on-Si laser operating at room temperature », *Opt. Lett.*, vol. 35, n° 5, p. 679-681, mars 2010, doi: 10.1364/OL.35.000679.
- [13] C. H. L. Goodman, « Direct-gap group IV semiconductors based on tin », *IEE Proc. Solid-State Electron Devices*, vol. 129, n° 5, p. 189-192, oct. 1982, doi: 10.1049/ip-i-1.1982.0043.
- [14] R. A. Soref et L. Friedman, « Direct-gap Ge/GeSn/Si and GeSn/Ge/Si heterostructures », *Superlattices Microstruct.*, vol. 14, n° 2, p. 189-193, sept. 1993, doi: 10.1006/spmi.1993.1122.

- [15] G. Sun, R. A. Soref, et H. H. Cheng, « Design of an electrically pumped SiGeSn/GeSn/SiGeSn double-heterostructure midinfrared laser », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 3, p. 033107, août 2010, doi: 10.1063/1.3467766.
- [16] R. W. Olesinski et G. J. Abbaschian, « The Ge–Sn (Germanium–Tin) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 5, n° 3, p. 265-271, juin 1984, doi: 10.1007/BF02868550.
- [17] S. Wirths *et al.*, « Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si », *Nat. Photonics*, vol. 9, n° 2, p. 88-92, févr. 2015, doi: 10.1038/nphoton.2014.321.
- [18] D. Stange *et al.*, « Optically Pumped GeSn Microdisk Lasers on Si », *ACS Photonics*, vol. 3, n° 7, p. 1279-1285, juill. 2016, doi: 10.1021/acsp Photonics.6b00258.
- [19] J. Aubin *et al.*, « Growth and structural properties of step-graded, high Sn content GeSn layers on Ge », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 9, p. 094006, août 2017, doi: 10.1088/1361-6641/aa8084.
- [20] V. Reboud *et al.*, « Optically pumped GeSn micro-disks with 16% Sn lasing at 3.1 μm up to 180 K », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, n° 9, p. 092101, août 2017, doi: 10.1063/1.5000353.
- [21] 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, doi: 10.1021/acsp Photonics.9b00712.
- [22] A. Elbaz *et al.*, « Ultra-low-threshold continuous-wave and pulsed lasing in tensile-strained GeSn alloys », *Nat. Photonics*, vol. 14, n° 6, p. 375-382, juin 2020, doi: 10.1038/s41566-020-0601-5.
- [23] A. Elbaz *et al.*, « Reduced Lasing Thresholds in GeSn Microdisk Cavities with Defect Management of the Optically Active Region », *ACS Photonics*, vol. 7, n° 10, p. 2713-2722, oct. 2020, doi: 10.1021/acsp Photonics.0c00708.
- [24] L. Casiez, « Impact of carrier confinement on the emission of mid-infrared GeSn heterojunction LEDs », *Photonics West 2020*, 4 février 2020.
- [25] M. Oehme *et al.*, « Room-Temperature Electroluminescence From GeSn Light-Emitting Pin Diodes on Si », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 23, n° 23, p. 1751-1753, déc. 2011, doi: 10.1109/LPT.2011.2169052.
- [26] M. Oehme, E. Kasper, et J. Schulze, « GeSn Heterojunction Diode: Detector and Emitter in One Device », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, n° 4, p. R76, févr. 2013, doi: 10.1149/2.002305jss.
- [27] A. Gassenq *et al.*, « GeSn/Ge heterostructure short-wave infrared photodetectors on silicon », *Opt. Express*, vol. 20, n° 25, p. 27297-27303, déc. 2012, doi: 10.1364/OE.20.027297.
- [28] D. Stange *et al.*, « Short-wave infrared LEDs from GeSn/SiGeSn multiple quantum wells », *Optica*, vol. 4, n° 2, p. 185-188, févr. 2017, doi: 10.1364/OPTICA.4.000185.

- [29] D. Stange *et al.*, « Study of GeSn based heterostructures: towards optimized group IV MQW LEDs », *Opt. Express*, vol. 24, n° 2, p. 1358-1367, janv. 2016, doi: 10.1364/OE.24.001358.
- [30] R. T. Beeler, D. J. Smith, J. Kouvetakis, et J. Menéndez, « GeSiSn Photodiodes With 1 eV Optical Gaps Grown on Si(100) and Ge(100) Platforms », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 2, n° 4, p. 434-440, oct. 2012, doi: 10.1109/JPHOTOV.2012.2206568.
- [31] S. Wirths *et al.*, « SiGeSn growth studies using reduced pressure chemical vapor deposition towards optoelectronic applications », *Thin Solid Films*, vol. 557, p. 183-187, avr. 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.10.078.
- [32] C. Xu *et al.*, « Synthesis and optical properties of Sn-rich Ge_{1-x-y}Si_xSn_y materials and devices », *Thin Solid Films*, vol. 557, p. 177-182, avr. 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.08.043.
- [33] R. A. Soref et C. H. Perry, « Predicted band gap of the new semiconductor SiGeSn », *J. Appl. Phys.*, vol. 69, n° 1, p. 539-541, janv. 1991, doi: 10.1063/1.347704.
- [34] 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, doi: 10.1364/OPTICA.395687.
- [35] M. Bertrand *et al.*, « Mid-Infrared GeSn-Based LEDs with Sn Content up to 16% », in *2019 IEEE 16th International Conference on Group IV Photonics (GFP)*, août 2019, p. 1-2. doi: 10.1109/GROUP4.2019.8926121.
- [36] H. Mathieu et H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 6ème édition: Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2009.
- [37] G. H. B. Thompson, « Physics of semiconductor laser devices », *Chichester*, 1980, Consulté le: 21 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1980wi...book.....T/abstract>
- [38] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes (3rd Edition)*. E. Fred Schubert, 2018.
- [39] J. Aubin, J. M. Hartmann, J. P. Barnes, J. B. Pin, et M. Bauer, « Very Low Temperature Epitaxy of Heavily In Situ Phosphorous Doped Ge Layers and High Sn Content GeSn Layers », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, n° 1, p. P21, déc. 2016, doi: 10.1149/2.0091701jss.
- [40] P. Zaumseil *et al.*, « The thermal stability of epitaxial GeSn layers », *APL Mater.*, vol. 6, n° 7, p. 076108, juill. 2018, doi: 10.1063/1.5036728.
- [41] J. Jiang *et al.*, « Strain-Induced Enhancement of Electroluminescence from Highly Strained Germanium Light-Emitting Diodes », *ACS Photonics*, vol. 6, n° 4, p. 915-923, avr. 2019, doi: 10.1021/acsp Photonics.8b01553.
- [42] S. Koffel, P. Scheiblin, A. Claverie, et V. Mazzocchi, « Doping of germanium by phosphorus implantation: Prediction of diffused profiles with simulation », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 154-155, p. 60-63, déc. 2008, doi: 10.1016/j.mseb.2008.08.007.

- [43] V. Mazzocchi *et al.*, « Diffusion and activation of Boron and Phosphorus in preamorphized and crystalline Germanium using ultra fast spike anneal », in *2009 17th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors*, sept. 2009, p. 1-5. doi: 10.1109/RTP.2009.5373459.
- [44] L. Peng *et al.*, « Room-temperature direct-bandgap electroluminescence from type-I GeSn/SiGeSn multiple quantum wells for 2 μm LEDs », *J. Lumin.*, vol. 228, p. 117539, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117539.
- [45] M. Oehme *et al.*, « GeSn Heterojunction LEDs on Si Substrates », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 26, n° 2, p. 187-189, janv. 2014, doi: 10.1109/LPT.2013.2291571.
- [46] V. Mazzocchi, J.-M. Hartmann, M. Veillerot, J.-B. Pin, et M. Bauer, « Benchmark of Disilane and Liquid Si for the Low Temperature Epitaxial Growth of Si, SiGe and SiGeB », *ECS Trans.*, vol. 86, n° 7, p. 177, juill. 2018, doi: 10.1149/08607.0177ecst.
- [47] J. M. Hartmann, « Very low temperature growth of GeSi alloys with digermane, disilane and dichlorosilane », *J. Cryst. Growth*, vol. 546, p. 125789, sept. 2020, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125789.
- [48] M. Bertrand *et al.*, « Optoelectrical Characterizations of GeSn Heterojunction Photodiodes with 6% to 16% of Sn », in *2018 IEEE 15th International Conference on Group IV Photonics (GFP)*, août 2018, p. 1-2. doi: 10.1109/GROUP4.2018.8478709.
- [49] B. Vincent *et al.*, « Undoped and in-situ B doped GeSn epitaxial growth on Ge by atmospheric pressure-chemical vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 15, p. 152103, oct. 2011, doi: 10.1063/1.3645620.
- [50] J. Margetis, S.-Q. Yu, N. Bhargava, B. Li, W. Du, et J. Tolle, « Strain engineering in epitaxial Ge_{1-x}Sn_x: a path towards low-defect and high Sn-content layers », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 12, p. 124006, nov. 2017, doi: 10.1088/1361-6641/aa7fc7.
- [51] J. Margetis *et al.*, « Growth and Characterization of Epitaxial Ge_{1-x}Sn_x Alloys and Heterostructures Using a Commercial CVD System », *ECS Trans.*, vol. 64, n° 6, p. 711, août 2014, doi: 10.1149/06406.0711ecst.
- [52] M. Frauenrath *et al.*, « An In-Depth Study of the Boron and Phosphorous Doping of GeSn », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 10, n° 8, p. 085006, août 2021, doi: 10.1149/2162-8777/ac1d27.
- [53] M. Frauenrath, J.-M. Hartmann, et E. Nolot, « Boron and Phosphorous Doping of GeSn for Photodetectors and Light Emitting Diodes », *ECS Trans.*, vol. 98, n° 5, p. 325, sept. 2020, doi: 10.1149/09805.0325ecst.
- [54] D. Jousse, S. L. Delage, et S. S. Iyer, « Grain-boundary states and hydrogenation of fine-grained polycrystalline silicon films deposited by molecular beams », *Philos. Mag. B*, vol. 63, n° 2, p. 443-455, févr. 1991, doi: 10.1080/13642819108205949.
- [55] R. A. Ditzio, G. Liu, S. J. Fonash, B. -C. Hseih, et D. W. Greve, « Short time electron cyclotron resonance hydrogenation of polycrystalline silicon thin-film transistor structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, n° 12, p. 1140-1142, mars 1990, doi: 10.1063/1.102543.

- [56] C. C. Tsai et H. Fritzsche, « Effect of annealing on the optical properties of plasma deposited amorphous hydrogenated silicon », *Sol. Energy Mater.*, vol. 1, n° 1, p. 29-42, févr. 1979, doi: 10.1016/0165-1633(79)90054-6.
- [57] R. H. Buitrago *et al.*, « Polycrystalline silicon thin film solar cells prepared by PECVD-SPC », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 13, p. 3522-3525, juill. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.03.040.
- [58] D. Toet *et al.*, « Laser crystallization and structural characterization of hydrogenated amorphous silicon thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 11, p. 7914-7918, juin 1999, doi: 10.1063/1.370607.
- [59] Z. Said-Bacar *et al.*, « CW laser induced crystallization of thin amorphous silicon films deposited by EBE and PECVD », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 23, p. 9359-9365, sept. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.04.023.
- [60] P. Mei *et al.*, « Laser dehydrogenation/crystallization of plasma-enhanced chemical vapor deposited amorphous silicon for hybrid thin film transistors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, n° 9, p. 1132-1134, févr. 1994, doi: 10.1063/1.110829.
- [61] W. Beyer, « Infrared absorption and hydrogen effusion of hydrogenated amorphous silicon-oxide films », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 266-269, p. 845-849, mai 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(99)00853-4.
- [62] R. Saleh, L. Munisa, et W. Beyer, « Microstructure characterization in dc sputtered a-SiC:H films by inert gas effusion measurements », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 338-340, p. 517-520, juin 2004, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.032.
- [63] G. F. Cerofolini *et al.*, « Hydrogen precipitation in highly oversaturated single-crystalline silicon », *Phys. Status Solidi A*, vol. 150, n° 2, p. 539-586, août 1995, doi: 10.1002/pssa.2211500202.
- [64] I. Ouerghi *et al.*, « Polysilicon nanowire NEMS fabricated at low temperature for above IC NEMS mass sensing applications », in *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, déc. 2015, p. 18.3.1-18.3.4. doi: 10.1109/IEDM.2015.7409726.
- [65] S. Prucnal, « Ultra-doped n -type germanium thin films for sensing in the mid-infrared | Scientific Reports », 2016, doi: 10.1038/srep27643.
- [66] S. Prucnal *et al.*, « Ex situ n doping of GeSn alloys via non-equilibrium processing », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 6, p. 065008, mai 2018, doi: 10.1088/1361-6641/aabe05.
- [67] L. Dagault *et al.*, « Investigation of recrystallization and stress relaxation in nanosecond laser annealed Si_{1-x}Ge_x/Si epilayers », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 527, p. 146752, oct. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146752.
- [68] C. Fenouillet-Beranger *et al.*, « First Demonstration of Low Temperature ($\leq 500^\circ\text{C}$) CMOS Devices Featuring Functional RO and SRAM Bitcells toward 3D VLSI Integration », in *2020 IEEE Symposium on VLSI Technology*, juin 2020, p. 1-2. doi: 10.1109/VLSITechnology18217.2020.9265092.

- [69] S. Kerdilès *et al.*, « Dopant activation and crystal recovery in arsenic-implanted ultra-thin silicon-on-insulator structures using 308nm nanosecond laser annealing », in *2016 16th International Workshop on Junction Technology (IWJT)*, mai 2016, p. 72-75. doi: 10.1109/IWJT.2016.7486677.
- [70] P. Acosta Alba *et al.*, « Nanosecond Laser Annealing for Phosphorous Activation in Ultra-Thin Implanted Silicon-On-Insulator Substrates », in *2016 21st International Conference on Ion Implantation Technology (IIT)*, sept. 2016, p. 1-4. doi: 10.1109/IIT.2016.7882896.
- [71] K. Takahashi, M. Kurosawa, H. Ikenoue, M. Sakashita, O. Nakatsuka, et S. Zaima, « High n-type Sb dopant activation in Ge-rich poly-Ge_{1-x}Sn_x layers on SiO₂ using pulsed laser annealing in flowing water », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, n° 6, p. 062104, févr. 2018, doi: 10.1063/1.4997369.
- [72] E. Galluccio, G. Mirabelli, A. Harvey, M. Conroy, E. Napolitani, et R. Duffy, « Cell formation in stanogermanides using pulsed laser thermal anneal on Ge_{0.91}Sn_{0.09} », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 121, p. 105399, janv. 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105399.
- [73] L. Dagault, « Investigation of Si_{1-x}Ge_x epilayers behavior upon ultraviolet nanosecond laser annealing », Theses, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.laas.fr/tel-03637329>
- [74] V. Reboud *et al.*, « Lasing in Group-IV Materials », in *Silicon Photonics IV: Innovative Frontiers*, D. J. Lockwood et L. Pavesi, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2021, p. 105-195. doi: 10.1007/978-3-030-68222-4_3.
- [75] A. Quintero *et al.*, « Impact and behavior of Sn during the Ni/GeSn solid-state reaction », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 53, n° 3, juin 2020, doi: 10.1107/S1600576720003064.
- [76] A. Quintero, P. Gergaud, J. Hartmann, V. Reboud, E. Cassan, et P. Rodriguez, « Effects of alloying elements (Pt or Co) on nickel-based contact technology for GeSn layers », in *2019 19th International Workshop on Junction Technology (IWJT)*, juin 2019, p. 1-4. doi: 10.23919/IWJT.2019.8802618.
- [77] G. E. Jellison et D. H. Lowndes, « Measurements of the optical properties of liquid silicon and germanium using nanosecond time-resolved ellipsometry », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 5, p. 352-354, août 1987, doi: 10.1063/1.98438.
- [78] G. E. Jellison, « Optical functions of GaAs, GaP, and Ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry », *Opt. Mater.*, vol. 1, n° 3, p. 151-160, sept. 1992, doi: 10.1016/0925-3467(92)90022-F.
- [79] S. Sze et K. K. Ng, « Physics of Semiconductor Devices: Third Edition », *Phys. Semicond. Devices Third Ed.*, p. 1-815, avr. 2006, doi: 10.1002/9780470068328.
- [80] C. S. Goldenstein, V. A. Miller, R. Mitchell Spearrin, et C. L. Strand, « SpectraPlot.com: Integrated spectroscopic modeling of atomic and molecular gases », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 200, p. 249-257, oct. 2017, doi: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.007.

- [81] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, 2015.
- [82] S. M. Sze et J. C. Irvin, « Resistivity, mobility and impurity levels in GaAs, Ge, and Si at 300°K », *Solid-State Electron.*, vol. 11, n° 6, p. 599-602, juin 1968, doi: 10.1016/0038-1101(68)90012-9.
- [83] M. Posselt et J. P. Biersack, « Computer simulation of ion implantation into crystalline targets », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 64, n° 1, p. 706-710, févr. 1992, doi: 10.1016/0168-583X(92)95562-6.
- [84] N. C. C. Lu, L. Gerzberg, et J. D. Meindl, « A quantitative model of the effect of grain size on the resistivity of polycrystalline silicon resistors », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 1, n° 3, p. 38-41, mars 1980, doi: 10.1109/EDL.1980.25222.
- [85] M. Hackenberg *et al.*, « Enthalpy based modeling of pulsed excimer laser annealing for process simulation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 23, p. 9347-9351, sept. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.01.130.
- [86] A. La Magna, P. Alippi, V. Privitera, G. Fortunato, M. Camalleri, et B. Svensson, « A phase-field approach to the simulation of the excimer laser annealing process in Si », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, n° 9, p. 4806-4814, avr. 2004, doi: 10.1063/1.1690861.
- [87] N. Uchida *et al.*, « Carrier and heat transport properties of poly-crystalline GeSn films for thin-film transistor applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 126, n° 14, p. 145105, oct. 2019, doi: 10.1063/1.5085470.
- [88] S. de Unamuno et E. Fogarassy, « A thermal description of the melting of c- and a-silicon under pulsed excimer lasers », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 36, n° 1, p. 1-11, janv. 1989, doi: 10.1016/0169-4332(89)90894-5.
- [89] M. O. Thompson *et al.*, « Melting Temperature and Explosive Crystallization of Amorphous Silicon during Pulsed Laser Irradiation », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, n° 26, p. 2360-2363, juin 1984, doi: 10.1103/PhysRevLett.52.2360.
- [90] J. R. Meyer, M. R. Kruer, et F. J. Bartoli, « Optical heating in semiconductors: Laser damage in Ge, Si, InSb, and GaAs », *J. Appl. Phys.*, vol. 51, n° 10, p. 5513-5522, oct. 1980, doi: 10.1063/1.327469.
- [91] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate, et D. C. Jacobson, « Calorimetric studies of crystallization and relaxation of amorphous Si and Ge prepared by ion implantation », *J. Appl. Phys.*, vol. 57, n° 6, p. 1795-1804, mars 1985, doi: 10.1063/1.334406.
- [92] C. Buchner et W. Schneider, « Explosive crystallization in thin amorphous layers on heat conducting substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 117, n° 24, p. 245301, juin 2015, doi: 10.1063/1.4922787.
- [93] G. C. Egan, T. T. Li, J. D. Roehling, J. T. McKeown, et G. H. Campbell, « In situ dynamic TEM characterization of unsteady crystallization during laser processing of amorphous germanium », *Acta Mater.*, vol. 143, p. 13-19, janv. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2017.10.003.

- [94] G. C. Egan, T. W. Heo, A. Samanta, et G. H. Campbell, « A novel liquid-mediated nucleation mechanism for explosive crystallization in amorphous germanium », *Acta Mater.*, vol. 179, p. 190-200, oct. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.08.026.
- [95] I. D. Calder *et al.*, « Cw laser crystallization of glow discharge a-Si:H on glass substrates », *J. Electron. Mater.*, vol. 11, n° 2, p. 303-320, mars 1982, doi: 10.1007/BF02654674.
- [96] M. Mulato, D. Toet, G. Aichmayr, P. V. Santos, et I. Chambouleyron, « Short-pulse laser-induced crystallization of intrinsic and hydrogenated amorphous germanium thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 82, n° 10, p. 5159-5166, nov. 1997, doi: 10.1063/1.366320.
- [97] S. Oguz et M. A. Paesler, « Kinetic analysis of hydrogen evolution from reactively sputtered amorphous silicon-hydrogen alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 22, n° 12, p. 6213-6221, déc. 1980, doi: 10.1103/PhysRevB.22.6213.
- [98] S. Oguz, R. W. Collins, M. A. Paesler, et W. Paul, « Effects of partial evolution of H from a-Si:H on the infrared vibrational spectra and the photoluminescence », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 35-36, p. 231-236, janv. 1980, doi: 10.1016/0022-3093(80)90599-2.
- [99] R. Monflier *et al.*, « Investigation of oxygen penetration during UV nanosecond laser annealing of silicon at high energy densities », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 546, p. 149071, avr. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149071.
- [100] « Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42383210-analyses-de-surface-et-de-materiaux/download/p2618/spectrometrie-de-masse-d-ions-secondaires-sims-et-tof-sims.html> (consulté le 26 janvier 2022).
- [101] U. Bangert, P. J. Goodhew, C. Jeynes, et I. H. Wilson, « Low-energy (2-5 keV) argon damage in silicon », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 19, n° 4, p. 589-603, avr. 1986, doi: 10.1088/0022-3727/19/4/013.
- [102] G. J. Willems et H. E. Maes, « Hydrogen as the cause of pit formation during laser recrystallization of silicon-on-insulator films », *J. Appl. Phys.*, vol. 66, n° 9, p. 4444-4455, nov. 1989, doi: 10.1063/1.343941.
- [103] G. Andrä, J. Bergmann, et F. Falk, « Laser crystallized multicrystalline silicon thin films on glass », *Thin Solid Films*, vol. 487, n° 1, p. 77-80, sept. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.01.082.
- [104] M. He, R. Ishihara, W. Metselaar, et K. Beenakker, « Agglomeration of amorphous silicon film with high energy density excimer laser irradiation », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 5, p. 2872-2878, janv. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.08.019.
- [105] J. Y. W. Seto, « The electrical properties of polycrystalline silicon films », *J. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 12, p. 5247-5254, déc. 1975, doi: 10.1063/1.321593.

- [106] Z. Said-Bacar, « Elaboration et caractérisations de silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe », phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Consulté le: 5 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00680303>
- [107] B. Stritzker, R. G. Elliman, et J. Zou, « Self-ion-induced swelling of germanium », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 175-177, p. 193-196, avr. 2001, doi: 10.1016/S0168-583X(00)00597-8.
- [108] L. Casiez *et al.*, « Recrystallization of thick implanted GeSn layers with nanosecond laser annealing », *J. Appl. Phys.*, vol. 131, n° 15, p. 153103, avr. 2022, doi: 10.1063/5.0085107.
- [109] C. W. White, P. P. Pronko, S. R. Wilson, B. R. Appleton, J. Narayan, et R. T. Young, « Effects of pulsed ruby-laser annealing on As and Sb implanted silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 5, p. 3261-3273, mai 1979, doi: 10.1063/1.326366.
- [110] « Cell formation and interfacial instability in laser-annealed Si-In and Si-Sb alloys: Journal of Applied Physics: Vol 53, No 2 ». <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.330559> (consulté le 8 janvier 2021).
- [111] R. Daubriac *et al.*, « Superconducting Polycrystalline Silicon Layer Obtained by Boron Implantation and Nanosecond Laser Annealing », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 10, n° 1, p. 014004, janv. 2021, doi: 10.1149/2162-8777/abdc41.
- [112] D. Sukhdeo, Y. Kim, S. Gupta, K. Saraswat, B. Dutt, et D. Nam, « Theoretical Modeling for the Interaction of Tin Alloying With N-Type Doping and Tensile Strain for GeSn Lasers », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 37, n° 10, p. 1307-1310, oct. 2016, doi: 10.1109/LED.2016.2603162.
- [113] A. Quintero *et al.*, « Texture of NiGe(Sn) on Ge(100) and its evolution with Sn content », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 54, n° 5, p. 1306-1316, oct. 2021, doi: 10.1107/S1600576721007172.
- [114] D. Dutartre, « Defects and solidification front morphologies in lamp zone-melting-recrystallized silicon-on-insulator films », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 4, n° 1, p. 211-216, oct. 1989, doi: 10.1016/0921-5107(89)90244-4.
- [115] M. Mokhtari *et al.*, « Instability of crystal/melt interface in Si-rich SiGe », *J. Appl. Phys.*, vol. 124, n° 8, p. 085104, août 2018, doi: 10.1063/1.5038755.
- [116] J. R. Chelikowsky et M. L. Cohen, « Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 14, n° 2, p. 556-582, juill. 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.14.556.
- [117] M. M. Rieger et P. Vogl, « Electronic-band parameters in strained Si(1-x)Gex alloys on Si(1-y)Gey substrates », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 19, p. 14276-14287, nov. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.14276.
- [118] Q. M. Thai *et al.*, « GeSn optical gain and lasing characteristics modelling », *Phys. Rev. B*, vol. 102, n° 15, p. 155203, oct. 2020, doi: 10.1103/PhysRevB.102.155203.

- [119] X. Zhang, C. Ying, Z. Li, et G. Shi, « First-principles calculations of structural stability, elastic, dynamical and thermodynamic properties of SiGe, SiSn, GeSn », *Superlattices Microstruct.*, vol. 52, n° 3, p. 459-469, sept. 2012, doi: 10.1016/j.spmi.2012.06.001.
- [120] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, et F. Bassani, « Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 11, p. 6493-6507, mars 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.6493.
- [121] J. M. Luttinger et W. Kohn, « Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields », *Phys. Rev.*, vol. 97, n° 4, p. 869-883, févr. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.97.869.
- [122] G. Dresselhaus, A. F. Kip, et C. Kittel, « Cyclotron Resonance of Electrons and Holes in Silicon and Germanium Crystals », *Phys. Rev.*, vol. 98, n° 2, p. 368-384, avr. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.98.368.
- [123] E. O. Kane, « Band structure of indium antimonide », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 1, n° 4, p. 249-261, janv. 1957, doi: 10.1016/0022-3697(57)90013-6.
- [124] C. R. Pidgeon et R. N. Brown, « Interband Magneto-Absorption and Faraday Rotation in InSb », *Phys. Rev.*, vol. 146, n° 2, p. 575-583, juin 1966, doi: 10.1103/PhysRev.146.575.
- [125] S. Richard, « Modélisation physique de la structure électronique, du transport et de l'ionisation par choc dans les matériaux IV-IV massifs, contraints et dans les puits quantiques », phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2004. doi: 10/document.
- [126] M. Bertrand *et al.*, « Experimental Calibration of Sn-Related Varshni Parameters for High Sn Content GeSn Layers », *Ann. Phys.*, vol. 531, n° 6, p. 1800396, 2019, doi: 10.1002/andp.201800396.
- [127] V. R. D'Costa *et al.*, « Optical critical points of thin-film GeSn alloys: A comparative GeSn/GeSi study », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 12, p. 125207, mars 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.125207.
- [128] P. Moontragoon, R. A. Soref, et Z. Ikonc, « The direct and indirect bandgaps of unstrained $\text{SixGe}_{1-x-y}\text{Sny}$ and their photonic device applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 7, p. 073106, oct. 2012, doi: 10.1063/1.4757414.
- [129] J. D. Gallagher, C. L. Senaratne, J. Kouvetakis, et J. Menéndez, « Compositional dependence of the bowing parameter for the direct and indirect band gaps in $\text{Ge}_{1-y}\text{Sny}$ alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 14, p. 142102, oct. 2014, doi: 10.1063/1.4897272.
- [130] V. R. D'Costa, Y.-Y. Fang, J. Tolle, J. Kouvetakis, et J. Menéndez, « Tunable Optical Gap at a Fixed Lattice Constant in Group-IV Semiconductor Alloys », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 10, p. 107403, mars 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.107403.
- [131] V. R. D'Costa, Y. -Y. Fang, J. Tolle, J. Kouvetakis, et J. Menéndez, « Direct absorption edge in GeSiSn alloys », *AIP Conf. Proc.*, vol. 1199, n° 1, p. 39-40, janv. 2010, doi: 10.1063/1.3295471.

- [132] H. Lin, R. Chen, W. Lu, Y. Huo, T. I. Kamins, et J. S. Harris, « Structural and optical characterization of $\text{SixGe}_{1-x-y}\text{Sny}$ alloys grown by molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 14, p. 141908, avr. 2012, doi: 10.1063/1.3701732.
- [133] J. Tolle *et al.*, « Low temperature chemical vapor deposition of Si-based compounds via $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_3$: Metastable $\text{SiSn/GeSn/Si}(100)$ heteroepitaxial structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 23, p. 231924, déc. 2006, doi: 10.1063/1.2403903.
- [134] S.-H. Wei et A. Zunger, « Giant and Composition-Dependent Optical Bowing Coefficient in GaAsN Alloys », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, n° 4, p. 664-667, janv. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.76.664.
- [135] N. von den Driesch *et al.*, « SiGeSn Ternaries for Efficient Group IV Heterostructure Light Emitters », *Small*, vol. 13, n° 16, p. 1603321, 2017, doi: 10.1002/sml.201603321.
- [136] P. B. Allen et V. Heine, « Theory of the temperature dependence of electronic band structures », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 9, n° 12, p. 2305-2312, juin 1976, doi: 10.1088/0022-3719/9/12/013.
- [137] Y. P. Varshni, « Temperature dependence of the energy gap in semiconductors », *Physica*, vol. 34, n° 1, p. 149-154, janv. 1967, doi: 10.1016/0031-8914(67)90062-6.
- [138] « NSM Archive - Band structure and carrier concentration of Silicon (Si) ». <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/bandstr.html#Temperature>
- [139] R. Pässler, « Comparison of different analytical descriptions of the temperature dependence of the indirect energy gap in silicon », *Solid-State Electron.*, vol. 39, n° 9, p. 1311-1319, sept. 1996, doi: 10.1016/0038-1101(96)00037-8.
- [140] « Band structure and carrier concentration of Germanium (Ge) ». <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/bandstr.html>
- [141] S. H. Groves, C. R. Pidgeon, A. W. Ewald, et R. J. Wagner, « Interband magnetoreflexion of $\alpha\text{-Sn}$ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 31, n° 9, p. 2031-2049, sept. 1970, doi: 10.1016/0022-3697(70)90006-5.
- [142] C. G. Van de Walle, « Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory », *Phys. Rev. B*, vol. 39, n° 3, p. 1871-1883, janv. 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.39.1871.
- [143] M. Jaros, « Simple analytic model for heterojunction band offsets », *Phys. Rev. B*, vol. 37, n° 12, p. 7112-7114, avr. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.7112.
- [144] J. Menéndez et J. Kouvetakis, « Type-I $\text{Ge/Ge}_{1-x-y}\text{SixSny}$ strained-layer heterostructures with a direct Ge bandgap », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 7, p. 1175-1177, août 2004, doi: 10.1063/1.1784032.
- [145] 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 », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 19, p. 195103, avr. 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa67bf.

- [146] J. Boersma, J. J. E. Indenkleeff, et H. K. Kuiken, « A diffusion problem in semiconductor technology », *J. Eng. Math.*, vol. 18, n° 4, p. 315-333, déc. 1984, doi: 10.1007/BF00042845.
- [147] F. Berz et H. K. Kuiken, « Theory of life time measurements with the scanning electron microscope: Steady state », *Solid-State Electron.*, vol. 19, n° 6, p. 437-445, juin 1976, doi: 10.1016/0038-1101(76)90003-4.
- [148] V. K. S. Ong, J. C. H. Phang, et D. S. H. Chan, « A direct and accurate method for the extraction of diffusion length and surface recombination velocity from an EBIC line scan », *Solid-State Electron.*, vol. 37, n° 1, p. 1-7, janv. 1994, doi: 10.1016/0038-1101(94)90096-5.
- [149] D. S. H. Chan, V. K. S. Ong, et J. C. H. Phang, « A direct method for the extraction of diffusion length and surface recombination velocity from an EBIC line scan: planar junction configuration », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 42, n° 5, p. 963-968, mai 1995, doi: 10.1109/16.381995.
- [150] J. Chrétien *et al.*, « Room temperature optically pumped GeSn microdisk lasers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 120, n° 5, p. 051107, janv. 2022, doi: 10.1063/5.0074478.
- [151] A. Bjelajac *et al.*, « Up to 300 K lasing with GeSn-On-Insulator microdisk resonators », *Opt. Express*, vol. 30, n° 3, p. 3954-3961, janv. 2022, doi: 10.1364/OE.449895.
- [152] Q. M. Thai *et al.*, « GeSn heterostructure micro-disk laser operating at 230 K », *Opt. Express*, vol. 26, n° 25, p. 32500-32508, déc. 2018, doi: 10.1364/OE.26.032500.
- [153] S. Nakamura *et al.*, « InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 1B, p. L74, janv. 1996, doi: 10.1143/JJAP.35.L74.
- [154] M. Bauer *et al.*, « Synthesis of ternary SiGeSn semiconductors on Si(100) via SnxGe1-x buffer layers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 11, p. 2163-2165, sept. 2003, doi: 10.1063/1.1606104.
- [155] C. Xu, C. L. Senaratne, J. Kouvetakis, et J. Menéndez, « Compositional dependence of optical interband transition energies in GeSn and GeSiSn alloys », *Solid-State Electron.*, vol. 110, p. 76-82, août 2015, doi: 10.1016/j.sse.2015.01.015.
- [156] S. A. Ghetmiri *et al.*, « Study of a SiGeSn/GeSn/SiGeSn structure toward direct bandgap type-I quantum well for all group-IV optoelectronics », *Opt. Lett.*, vol. 42, n° 3, p. 387-390, févr. 2017, doi: 10.1364/OL.42.000387.
- [157] D. Stange *et al.*, « GeSn/SiGeSn Heterostructure and Multi Quantum Well Lasers », *ACS Photonics*, vol. 5, n° 11, p. 4628-4636, nov. 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.8b01116.
- [158] C. Chang *et al.*, « The strain dependence of Ge1-xSnx (x=0.083) Raman shift », *Thin Solid Films*, vol. 593, p. 40-43, oct. 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.09.040.
- [159] T. Manku, J. M. McGregor, A. Nathan, D. J. Roulston, J.-P. Noel, et D. C. Houghton, « Drift hole mobility in strained and unstrained doped Si/sub 1-x/Ge/sub x/ alloys », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 40, n° 11, p. 1990-1996, nov. 1993, doi: 10.1109/16.239739.

- [160] T. Ghani *et al.*, « A 90nm high volume manufacturing logic technology featuring novel 45nm gate length strained silicon CMOS transistors », in *IEEE International Electron Devices Meeting 2003*, déc. 2003, p. 11.6.1-11.6.3. doi: 10.1109/IEDM.2003.1269442.
- [161] R. Khazaka, E. Nolot, J. Aubin, et J.-M. Hartmann, « Growth and characterization of SiGeSn pseudomorphic layers on 200 mm Ge virtual substrates », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 12, p. 124011, nov. 2018, doi: 10.1088/1361-6641/aaea32.
- [162] M. Watanabe et D. B. Williams, « The quantitative analysis of thin specimens: a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new ζ -factor methods », *J. Microsc.*, vol. 221, n° 2, p. 89-109, 2006, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2006.01549.x>.
- [163] B. Schwartz *et al.*, « Electroluminescence of GeSn/Ge MQW LEDs on Si substrate », *Opt. Lett.*, vol. 40, n° 13, p. 3209-3212, juill. 2015, doi: 10.1364/OL.40.003209.
- [164] Y. Zhou *et al.*, « Systematic study of GeSn heterostructure-based light-emitting diodes towards mid-infrared applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 120, n° 2, p. 023102, juill. 2016, doi: 10.1063/1.4958337.
- [165] C. Schulte-Braucks *et al.*, « Negative differential resistance in direct bandgap GeSn p-i-n structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 4, p. 042101, juill. 2015, doi: 10.1063/1.4927622.
- [166] C. Cardoux *et al.*, « Room temperature spectral characterization of direct band gap Ge_{0.85}Sn_{0.15} LEDs and photodiodes », in *Silicon Photonics XVII*, mars 2022, vol. 12006, p. 54-63. doi: 10.1117/12.2608964.
- [167] S. Adachi, « Phys. Rev. B 43, 12316 (1991) - Optical dispersion relations in amorphous semiconductors ». <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.43.12316> (consulté le 6 janvier 2021).
- [168] M. Wihl, M. Cardona, et J. Tauc, « Raman scattering in amorphous Ge and III-V compounds », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 8-10, p. 172-178, juin 1972, doi: 10.1016/0022-3093(72)90132-9.
- [169] A. Gassenq *et al.*, « Raman spectral shift versus strain and composition in GeSn layers with 6%-15% Sn content », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 11, p. 112101, mars 2017, doi: 10.1063/1.4978512.
- [170] P. Moontragoon, « Band structure calculation of Si-Ge-Sn binary and ternary alloys, nanostructures and devices », phd, University of Leeds, 2009. Consulté le: 3 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://etheses.whiterose.ac.uk/5850/>
- [171] G.-E. Chang, S.-W. Chang, et S. L. Chuang, « Strain-Balanced GeSn/SiGeSn Multiple-Quantum-Well Lasers », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 46, n° 12, p. 1813-1820, déc. 2010, doi: 10.1109/JQE.2010.2059000.

Annexe A : Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour évaluer l'état cristallin en suivant la dispersion des fréquences des phonons de la liaison Ge-Ge. Un spectromètre Raman In Via de Renishaw équipé de lasers à 785 nm et à 532 nm a été utilisé pour sonder le matériau sous la surface. La longueur de pénétration dépend du coefficient d'absorption. Compte tenu de la faible teneur en étain de l'alliage, le coefficient d'absorption dans le GeSn a été approximé comme étant celui du Ge. Il est cependant difficile d'estimer la longueur de pénétration exacte, car le coefficient d'absorption change avec l'état cristallin. Dans le cas du Ge, la profondeur de pénétration à $\lambda = 785$ nm diminue d'environ 200 nm dans le Ge monocristallin à 60 nm dans le Ge amorphe. À $\lambda = 532$ nm, la profondeur de pénétration reste à peu près constante entre les deux états cristallins à environ 20 nm [167].

Les spectres Raman des couches de GeSn brutes, implantées et implantées puis recuites sont présentés dans la Figure . Tous les spectres sont normalisés pour pouvoir être comparés entre eux. Le mince pic de phonons optiques longitudinaux (LO) Ge-Ge à 295 cm^{-1} avec une largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de 5 cm^{-1} et un faible bruit pour le spectre de l'échantillon brut est caractéristique de la bonne qualité cristalline de la couche monocristalline $\text{Ge}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$. Le faible épaulement à 260 cm^{-1} est associé au mode Ge-Sn [158]. Après implantation ionique, il y a, au lieu d'un pic Ge-Ge bien défini, deux larges pics avec des largeurs de 100 cm^{-1} centrés à 150 cm^{-1} et 263 cm^{-1} . Ils sont attribués à deux modes de phonons Ge-Ge. Ce sont des signatures claires que la symétrie monocristalline a été brisée et que le matériau est amorphe [168].

Après un recuit laser à $0,3 \text{ J/cm}^2$, on peut remarquer des contributions amorphes et cristallines. Le large pic de faible intensité entre 150 et 200 cm^{-1} est une contribution amorphe, tandis que le pic fin à $289,3 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ et son épaulement entre 250 et 280 cm^{-1} sont générés par le matériau cristallin (Figure A-1.a). La Figure .b montre différents spectres acquis avec des longueurs de pénétration du laser différentes et qui confirment les observations TEM : la couche est cristallisée près de la surface. En outre, des contributions amorphes apparaissent lorsque la profondeur de pénétration du laser est plus importante, ce qui signifie qu'il y a du GeSn amorphe dans la profondeur de l'échantillon. À $0,8 \text{ J/cm}^2$ et $1,0 \text{ J/cm}^2$, les contributions amorphes disparaissent et la FWHM du pic principal atteint une valeur stable de 7 cm^{-1} légèrement supérieure à celle de l'échantillon brut. Le pic dû à la liaison Ge-Sn, à $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$, est distinguable à partir de $0,8 \text{ J/cm}^2$. Ce pic et le pic Ge-Ge étroit et intense démontrent la recristallisation totale du GeSn, près de la surface. La diffusion sur la surface rugueuse augmente le bruit observé entre 100 et 400 cm^{-1} . Plus la surface est rugueuse, plus la lumière laser est diffusée et moins il y a d'interaction avec le volume sondé. L'intensité du signal Raman diminue ainsi que le rapport signal/bruit. Enfin, il est intéressant de remarquer que, si le mode phonon de Ge-Ge est à $295,0 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ après épitaxie, il est légèrement décalé vers les basses énergies après implantation et recuit, par exemple entre $289,3$ et $293,4 \text{ cm}^{-1}$. La déformation et la teneur en étain dans la couche peuvent être déterminées par le décalage du mode phononique optique longitudinal Ge-Ge (ω), par rapport à une couche relaxée Ge non dopée (ω_{Ge}) avec l'équation (A-1) :

$$\Delta\omega = \omega - \omega_{Ge} = a * x_{Sn} + b * \varepsilon_{//} \quad (\text{A} - 1)$$

Les valeurs a et b adoptées ici sont celles déduites par Gassenq et al, avec $a = -88 \text{ cm}^{-1}$ et $b = -521 \text{ cm}^{-1}$ [169]. Le décalage Raman ω_{Ge} est mesuré sur une plaque de Ge complètement relaxée à $300,7 \text{ cm}^{-1}$. Celui observé après implantation et recuit est ainsi associé à une variation de la teneur en étain ou à un état de déformation différent dans la couche sondée, ou à une combinaison des deux. Ceci est discuté dans la section suivante.

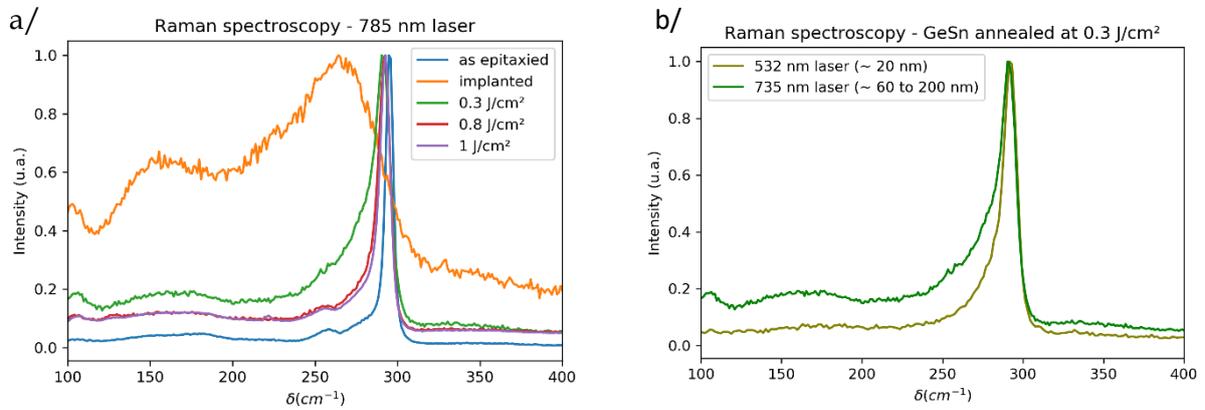


Figure A-1 : a/ Spectres Raman normalisés, acquis avec un laser émettant à 785 nm (longueur de pénétration estimée entre 60 et 20 nm selon l'état cristallin dans le Ge) pour un GeSn post-épitaxie, implanté et implanté et recuit à 0,3, 0,8 et 1,0 J/cm² de la série A. b/ Spectres Raman normalisés, acquis avec des lasers émettant à 532 et 785 nm pour un échantillon implanté et recuit à 0,3 J/cm² afin de comparer l'état cristallin selon la profondeur de pénétration du laser.

Une fois que la recristallisation explosive est atteinte, la reconstruction cristalline est progressive, de plus en plus profonde, avec un rétrécissement du pic principal près de la position à celle du GeSn monocristallin brut jusqu'à 1,0 J/cm². À 0,3 J/cm², une partie amorphe subsiste entre les nanocristallites, surtout en profondeur dans la couche implantée.

En résumé, la fusion complète lors du recuit laser nanoseconde est atteinte pour des densités d'énergie supérieures à 0,8 J/cm². Dans un premier temps, le GeSn amorphe (après implantation ionique) recristallise de manière explosive en poly-GeSn. Ensuite, la couche fond ainsi que la partie supérieure du GeSn monocristallin sous-jacent. Cette couche agit comme une couche de nucléation pendant la cristallisation, conduisant à la formation de GeSn monocristallin.

Annexe B : Méthode rapide et non destructive de caractérisation de couche recristallisée de GeSn et d'identification du seuil de fusion totale

L'acquisition de cartographies de l'espace réciproque (RSM) en DRX permet d'extraire l'état de déformation et la teneur en étain dans des alliages de GeSn. Contrairement aux images TEM, l'analyse DRX est non destructive, ne nécessite pas de préparation spécifique et peut être réalisées sur plaque entière. Il est important de rappeler que seuls les états cristallins sont observés et, dans le cas de cartographies réciproques en haute résolution, seule une orientation cristalline est sondée (celle du substrat de silicium ou de germanium selon la configuration utilisée).

La cartographie RSM des plans (004) donne les paramètres de maille perpendiculaires du Ge et du GeSn, en utilisant la tâche du substrat de Si comme référence, selon l'équation suivante :

$$a_{\perp} = \frac{4}{Q_z}, Q_z \text{ étant la coordonnée réciproque hors du plan}$$

Le paramètre de maille parallèle $a_{//}$ est déduite par la RSM des plans (113) à partir de la relation suivante :

$$a_{//} = \frac{\sqrt{2}}{Q_x}, Q_x \text{ étant la coordonnée réciproque dans le plan}$$

Le paramètre du réseau GeSn complètement relaxé est donné par une déviation positive de la loi de Vegard et un paramètre d'ajustement β_{GeSn} of 0,041 Å [21] :

$$a_{GeSn}^0(x_{Sn}) = x_{Sn}a_{Sn}^0 + (1 - x_{Sn})a_{Ge}^0 + x_{Sn}(1 - x_{Sn})\beta_{GeSn}$$

a_{Sn}^0 and a_{Ge}^0 étant respectivement les paramètres de maille de Sn et de Ge, pris selon Aubin *et al.* [19].

Les degrés macroscopiques de relaxation des contraintes, de déformation et de teneur en étain peuvent être extraits entre autre à partir de $a_{//}$ et a_{\perp} , comme expliqué par Chrétien *et al.* [21]. La Figure B-1 montre les RSMs de deux échantillons : la première est celle de l'échantillon recuit à 0,8 J/cm² (Figure B-1.a) et la seconde correspond à l'échantillon recuit à 1,0 J/cm² (Figure B-1.b). Trois pics sont visibles sur la Figure B-1.a, associés à la couche de GeSn intacte (non implantée et non recuite), au Ge SRB et au substrat de Si. Sur la Figure B-1, deux autres pics distincts s'ajoutent à ces 3 premiers pics et peuvent être associés au GeSn recristallisé, un pour chaque sous-couche. Le pic à (Q_x, Q_z) de (2,472, 5,237) nm⁻¹ en (113) correspond à la couche de GeSn sous le GeSn recristallisé, avec une teneur en Sn d'environ 7,9% et un degré de relaxation de 83%. La tâche moins intense proche du pic Ge SRB ((Q_x, Q_z) de 2,468 et 5,308 nm⁻¹ sur la RSM (113)) est associée à une couche de GeSn avec une teneur en Sn d'environ 3,1% (+/- 1%). Celle-ci est attribuée à la sous-couche A recristallisée décrite dans la Figure A-1. La déformation est une tension estimée à environ 0,8%. Une analyse précise de cette couche est difficile en raison de sa proximité avec la tâche intense du Ge. La troisième couche identifiable est la couche GeSn post-épitaxie à (Q_x, Q_z) de (2,466, 5,264) nm⁻¹ sur la RSM (113). Elle correspond à une couche Ge_{0,931}Sn_{0,069} déformée en tension ($\varepsilon = 0,39$ %). Il s'agit de la sous-

couche B (Figure B-1). Ces valeurs sont très proches des valeurs obtenues lors des acquisitions EDX en TEM. La caractérisation DRX est donc tout à fait pertinente pour caractériser le GeSn recristallisé. De plus, la DRX permet d'identifier le seuil d'énergie de transition d'une fusion partielle à totale. La caractérisation d'échantillons sous le seuil de fusion ne permet pas d'observer le polycristal formé. Ce n'est qu'une fois que la fusion est totale et que la recristallisation est conditionnée par le GeSn sous-jacent intact que le GeSn recristallisé apparaît sur les RSMs.

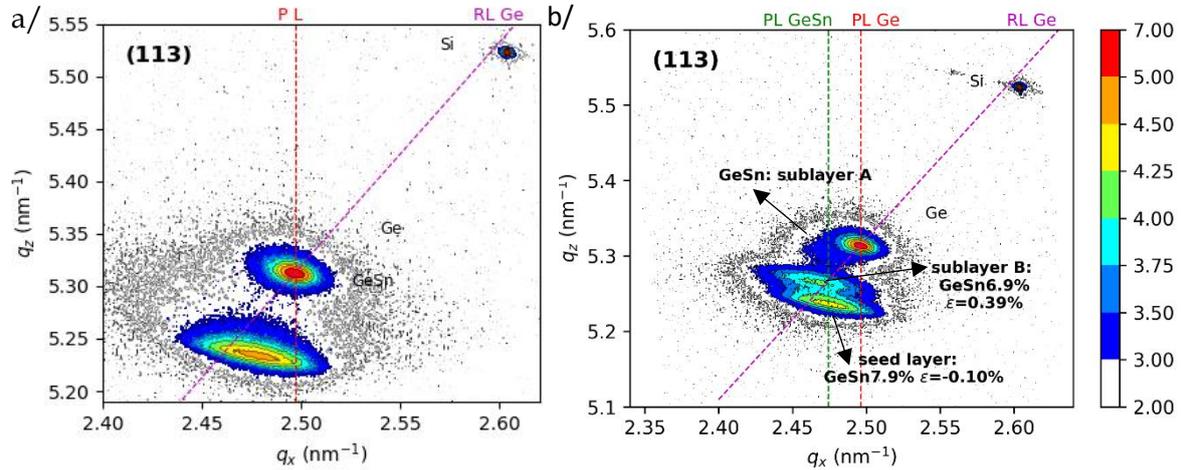


Figure B-1 : Cartographies de l'espace réciproque (RSM) autour des plans asymétriques (113) pour les échantillons recuits de la série A a/ à $0,8 \text{ J/cm}^2$ et b/ à $1,0 \text{ J/cm}^2$. La ligne de contrainte pseudomorphique par rapport au Ge (PL) de Ge est représentée par la ligne rouge et la ligne de la relaxation totale (RL) par rapport au Ge par la ligne violette.

Lien avec la spectroscopie Raman

La teneur en étain et la déformation de la sous-couche B peuvent être implémentées dans l'équation XX pour comparer les données issues de la DRX et de la spectroscopie Raman. La position de la raie est égale à $292,6 \text{ cm}^{-1}$, en très bon accord avec celle mesurée à $291,9 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. La teneur en étain et l'état de déformation ne peuvent pas être facilement décorrélés en spectroscopie Raman. Couplée aux mesures DRX, la spectroscopie Raman montre aussi bien que les mesures DRX la contrainte élevée en tension de la couche de GeSn recristallisée.

Annexe C : Valeurs utilisées dans le modèle k·p

	Si	Ge	α -Sn
Constantes élastiques			
C_{11} (GPa)	166 ^a	122 ^b	68 ^b
C_{12} (GPa)	63,9 ^a	47 ^b	34 ^b
C_{44} (GPa)	79,6 ^a	86 ^b	53 ^b
$E_{V_{average}e_0}$ (eV)	-5,18	-4,76	-4,67
a_v (eV)	2,46	1,24	1,58
Δ_{S0} (eV)	0,0441	0,297	0,8
$e\chi$ (eV)	-4,05	-4,0	-4,40
a_0 (Å)	5,65785	5,431	6,489
Potentiels de déformation (bandes interdites)			
Potentiel hydrostatique de la vallée L	-10,06	-8,24	-6,00
Potentiel hydrostatique de la vallée Γ	-0,66 [142]	-1,54 [142]	-2,14 [142]
Potentiel hydrostatique de la bande de valence	2,46 [142]	1,24 [142]	1,58 [142]
Potentiel de déformation en cisaillement	-2,1 [142]	-2,9 [142]	-2,7 [142]
Paramètres de Luttinger			
γ_1^l	4,285	13,38 ^a	-25,19 [170]
γ_2^l	0,339	4,24 ^a	-15,11 [170]
γ_3^l	1,446	5,69 ^a	-13,53 [170]
Energie de Kane E_p (eV)	21,60 ^a	26,30 ^a	24,0 ^a
Paramètre de Pikus-Bir	-4,85	-5,3	-0,39

Tableau 0-1 : Valeurs prises pour le modèle k·p Références : ^a[171], ^b[145], [170]

Les différentes valeurs de paramètres d'ajustement utilisés dans le modèle sont listés le Tableau 0-2.

	Vallée Γ	Vallée L
β_{GeSn}	1,94 ^a	0,99 ^a
β_{GeSi}	0,21 ^a	0,169 ^c
β_{SiSn}	19,2 ^b	0,925 ^c

Tableau 0-2 : d'après ^a[127], ^b[135], ^c[171].

