

N° D'ORDRE : 15/2012-D/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE « HOUARI BOUMEDIENE »  
FACULTE DE PHYSIQUE



## Thèse

### Présentée pour l'obtention du grade de Doctorat

En : PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux

Par : FEDALA Abdelkrim

Intitulée :

**Apport du germanium dans les couches minces de silicium :  
Elaboration, Caractérisation et Application aux dispositifs  
électroniques**

Soutenue publiquement le 08/01/2012 , devant le jury composé de :

Mr. A. CHAMI	Professeur à l'USTHB	Président
Mr. T. MOHAMMED-BRAHIM	Professeur à l'univ. Rennes1/France	Directeur de Thèse
Mr. M. KECHOUANE	Professeur à l'USTHB	Co-Directeur de thèse
Mr. M. HADDADI	Professeur à l'ENP	Examineur
Mr. S. HAMZAOUI	Professeur à l'USTO	Examineur
Mr. N. BENREKAA	Maître de Conférences A à l'USTHB	Examineur
Mr. C. SIMON	Maître de Conférences A à l'univ. Rennes1/France	Examineur

A la mémoire de mon grand-père  
Et  
A la mémoire du regretté professeur AOUCHER Moussa.

## Remerciements

Le présent travail de thèse de doctorat a été initié par feu AOUCHER Moussa, décédé en septembre 2006. L'étude du SiGe élaboré par pulvérisation a été réalisée sous sa direction au sein de l'équipe Couches Minces et Semi-conducteurs du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'USTHB. Je tiens à exprimer mes sentiments profonds de gratitude à l'encadreur, au scientifique, et à l'homme qu'il était. Si je peux aujourd'hui me reconnaître le titre de scientifique, c'est grâce à lui.

Mes vifs remerciements au Professeur MOHAMMED-BRAHIM Tayeb, Professeur à l'université de Rennes 1, qui a eu l'obligeance de continuer la direction de ce travail. Je le remercie également de m'avoir donné l'opportunité de réaliser le travail de technologie à l'université de Rennes 1.

Je remercie également Professeur KECHOUANE Mohamed d'avoir accepté de co-encadrer ce travail et pour son soutien permanent.

Je remercie Professeur A. CHAMI d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse et d'en être président.

Professeur C. SIMON de l'université de Rennes 1 a réalisé toutes les mesures Raman de ce travail. Je le remercie pour cela et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie Messieurs Professeur S. HAMZAOUÏ de l'université d'Oran (USTO), Professeur M. HADDADI de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, et Professeur N. BENREKAA de l'USTHB d'avoir accepté de participer au jury.

Je remercie également tous les membres de l'équipe CMS pour la bonne ambiance de travail au laboratoire. Mes remerciements vont particulièrement à Mme RAHAL Abla, Mme SMAÏL Tania et Mr. CHERFI Rabah.

J'ai passé 18 mois de formation au sein du groupe de Microélectronique de L'IETR de Rennes 1. Je les remercie profondément de m'avoir fait bon accueil. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ceux de l'équipe qui m'ont aidé à réaliser le travail d'élaboration du matériau et du composant en salle blanche. Merci Nathalie, Claude, Khaled, et Khalid. Merci à toute l'équipe technique.

Toute ma reconnaissance également à ma famille qui a toujours su apporter son soutien au bon moment.

Je remercie enfin tous ceux qui ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I: Généralités .....</b>	<b>10</b>
Introduction .....	11
I. A Les matériaux .....	11
I. A. 1 Le silicium monocristallin.....	11
I. A. 2 Le silicium amorphe en couche mince.....	12
I. A. 3 Le silicium microcristallin en couche mince.....	14
I. A. 4 Le Ge dans le Si .....	15
I. B Les méthodes d'élaboration .....	17
I. B. 1 La CVD .....	17
a. LPCVD.....	18
b. PECVD.....	18
c. HW CVD.....	19
I. B. 2 La pulvérisation.....	19
I. C Les applications en technologie .....	21
I. C. 1 Les cellules photovoltaïques .....	21
I. C. 2 La technologie CMOS et HBT.....	22
I. C. 3 FET ou TFT.....	23
I. D Techniques de caractérisations et principales caractéristiques .....	24
I. D. 1 RBS (Rutherford Back Scattering).....	24
I. D. 2 Techniques d'analyse spectroscopique .....	25
a. Diffusion Raman .....	25
b. Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier: FTIR .....	27
c. Transmission optique .....	28
I. D. 3 Mesure de conductivité en fonction de la température .....	30
<b>Chapitre II: SiGe déposé par pulvérisation.....</b>	<b>35</b>
Introduction .....	36
II. A Elaboration du matériau .....	36
II. A. 1 Le groupe de dépôt.....	36
a. Le contrôle des débits de gaz .....	36
b. La température du dépôt.....	36
c. La puissance de la décharge .....	38
d. La fraction de germanium .....	38
e. Préparation des substrats .....	38
f. Procédure du dépôt.....	38
II. A. 2 Les paramètres de dépôt étudiés.....	39
II. B Effet de l'hydrogène.....	40
II. B. 1 Cinétique du dépôt .....	41
II. B. 2 Analyse RBS .....	42
II. B. 3 Analyse FTIR .....	44

a.	Analyse qualitative .....	44
b.	Analyse quantitative .....	46
II. B. 4	Propriétés optiques .....	48
II. B. 5	Caractéristiques électriques .....	50
II. C	Etude en fonction de la fraction x Ge .....	53
II. C. 1	Analyse de la composition .....	55
II. C. 2	Cinétique du dépôt .....	55
II. C. 3	Analyse FTIR .....	56
II. C. 4	Propriétés optiques .....	60
II. C. 5	Comportement électrique .....	61
II. D	Discussion des résultats .....	62
II. D. 1	Effet de H dans le SiGe .....	62
II. D. 2	Effet de la teneur en germanium .....	62
<b>Chapitre III:</b>	<b>SiGe déposé par PECVD .....</b>	<b>64</b>
	Introduction .....	65
III. A	Description du groupe de dépôt PECVD .....	66
III. A. 1	Description du groupe de dépôt .....	66
a.	Chambre du dépôt .....	67
b.	Groupe de pompage .....	67
c.	Arrivée des gaz .....	68
III. A. 2	Procédure du dépôt .....	68
a.	Nettoyage du substrat .....	68
b.	Préparation de l'enceinte et dépôt .....	68
III. B	Conditions du dépôt .....	68
III. B. 1	Conditions d'obtention du $\mu\text{c-Si}$ .....	68
III. B. 2	Conditions de dépôt du SiGe .....	70
III. C	Analyses et caractérisations .....	71
III. C. 1	Structurales .....	71
a.	Analyse de la composition .....	71
b.	Analyse Raman .....	72
III. C. 2	Optique .....	76
III. C. 3	Electrique .....	77
III. D	Discussion .....	80
III. D. 1	Dilution en $\text{H}_2$ .....	80
III. D. 2	Dilution en $\text{H}_2$ et Ar .....	80
III. E	Effet d'un très faible contenu en germanium (<7%) .....	82
III. F	Conclusion sur l'effet de l'incorporation de germanium dans le silicium microcristallin .....	85
<b>Chapitre IV:</b>	<b>Elaboration et caractérisation des TFTs .....</b>	<b>86</b>
	Introduction .....	87
IV. A	Structure et fonctionnement d'un TFT .....	89
IV. A. 1	Structure d'un TFT .....	89

IV. A. 2	Fonctionnement .....	89
IV. A. 3	Caractéristiques courant-tension des TFTs .....	90
a.	Caractéristique de transfert.....	90
b.	Caractéristique de sortie .....	91
IV. A. 4	Extraction des paramètres : .....	92
a.	Mobilité d'effet de champ .....	92
b.	Tension seuil .....	93
c.	Pente sous le seuil .....	93
d.	Rapport $I_{ON}/I_{OFF}$ .....	93
IV. A. 5	Étapes technologique de fabrication .....	93
a.	Description des différentes étapes.....	93
b.	Opérations technologiques .....	97
c.	Remarques concernant le procédé technologique : .....	99
IV. B	Conditions de dépôt des couches constituant le TFT.....	99
IV. B. 1	Couche dopée : .....	99
IV. B. 2	Couche isolante .....	100
a.	Oxyde de silicium.....	100
b.	Nitride de silicium.....	100
IV. B. 3	Couche intrinsèque.....	100
IV. C	Résultats TFTs.....	100
IV. C. 1	Effet de Ge dans le canal du TFT.....	101
a.	Oxyde de silicium comme isolant de grille.....	101
b.	Nitride de silicium comme isolant de grille.....	102
c.	Etude de la stabilité .....	104
IV. C. 2	Etude en fonction de la teneur x en germanium.....	105
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>109</b>
	<b>Références .....</b>	<b>112</b>

# **Introduction générale**

Dans une société où l'information doit être disponible en continu pour le plus grand nombre, un besoin croissant de dispositifs miniatures, légers, flexibles ou pliables, fiables, peu coûteux, se fait jour. Ces contraintes exigent de dépasser les technologies actuelles de l'électronique pour aller vers de nouvelles techniques et de nouveaux matériaux à propriétés particulières utilisables sur des substrats légers et flexibles. Ces substrats ne supportent pas généralement les habituelles températures élevées des technologies actuelles. Il est donc nécessaire de prendre en compte cette nécessité de faible température dans la recherche de nouvelles techniques ou de nouveaux matériaux. Cette nécessité rejoint d'ailleurs parfaitement le besoin d'un coût faible par l'abaissement du budget thermique de fabrication.

Dans ces nouveaux matériaux ayant des propriétés particulières, l'alliage Silicium-Germanium (SiGe) occupe une place particulière dans le développement des technologies électroniques [Haramé 2004]. Il permet une évolution en douceur de la technologie silicium actuelle pour dépasser les limites du silicium tout en restant dans une technologie compatible avec ce matériau. Il permet par exemple de dépasser les limites en fréquence des composants à base de silicium, ou de donner une meilleure efficacité aux cellules solaires à base de silicium.

En fait l'ajout du germanium dans le silicium introduit des contraintes dans la structure du matériau, une variation des distances interatomiques et donc un changement de la structure de bandes du matériau.

Cet effet est utilisé dans la technologie CMOS à base de wafers de silicium monocristallin pour augmenter la mobilité des porteurs dans le matériau et ainsi la vitesse d'exécution des composants.

Dans le domaine des couches minces, qui nous concerne plus particulièrement dans ce travail, l'introduction du germanium permet de diminuer la bande interdite du silicium amorphe hydrogéné, d'élargir ainsi la gamme de longueur d'onde du spectre solaire absorbée par le matériau et d'augmenter l'efficacité des cellules solaires au silicium amorphe.

Toujours dans ce domaine des couches minces, les transistors en couche mince (dits TFT pour Thin Film Transistors) au silicium microcristallin fabriqués sur verre ou sur plastique et utilisables dans l'adressage des écrans plats ou dans l'électronique de contrôle et de traitement de capteurs, souffrent actuellement d'une mobilité de porteurs trop faible pour leur potentiel. L'introduction du germanium devrait introduire un effet de contrainte dans la structure qui pourrait augmenter la mobilité des porteurs et ainsi la vitesse d'exécution de ces transistors dans la technologie CMOS.

Toutes ces possibilités de l'alliage silicium-germanium en couche mince nous ont mené à l'optimisation du contenu en germanium de couches de silicium amorphe et microcristallin pour les applications précitées ; cellules solaires et transistors.

Pour les cellules solaires, l'optimisation a pour but l'obtention d'un alliage amorphe silicium-germanium ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  où  $x$  est le pourcentage de Ge dans le matériau) à gap variable en fonction de  $x$  Ge, stable, et avec de bonnes qualités optoélectroniques. Le travail



d'optimisation tient sa difficulté du fait que l'incorporation du germanium au sein du silicium amorphe a tendance en général à diminuer les qualités de photoconduction du matériau [Paul 1993].

Pour les transistors, l'optimisation consiste à faire évoluer le contenu  $x$  de Ge afin d'obtenir la plus grande mobilité de porteurs compatible avec une bonne tenue mécanique de la couche.

Dans cette double optique, une étude systématique de l'effet de l'incorporation de différentes quantités de germanium dans des matrices de silicium amorphe hydrogéné et de silicium microcristallin, aboutissant à différentes stœchiométries  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  avec  $x$  variable, a été effectuée durant ce travail. L'étude a nécessité la mise en œuvre d'un grand nombre de techniques de caractérisations structurale optique et électrique, à savoir la RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), l'analyse infrarouge, la transmission optique et la conductivité électrique en fonction de la température sous obscurité et sous lumière blanche.

Les couches minces de silicium-germanium amorphe hydrogéné ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ) ont été déposées par une co-pulvérisation de cibles de silicium et de germanium dans un plasma mélange d'argon et d'hydrogène assisté d'un champ magnétique.

Les couches minces de silicium microcristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ) ont été déposées par Dépôt Chimique en Phase Vapeur assisté par un Plasma Radio-Fréquence (13,56 MHz) (RF-PECVD Plasma-Enhanced CVD) d'un mélange de silane, germane, hydrogène et argon.

Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier est consacré aux généralités concernant la présentation des matériaux, leurs propriétés, leurs élaborations et leurs applications. Le deuxième chapitre est consacré au SiGe déposé par co-pulvérisation à Alger. Le troisième chapitre est consacré au SiGe déposé par PECVD à Rennes 1 (France). Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présentons les résultats des transistors en couches minces (TFT).

# **Chapitre I: Généralités**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur le silicium en couche mince et son alliage avec le germanium. Après une description générale des principales caractéristiques de ces matériaux, nous présentons les techniques de leurs élaborations les plus répandues dans les laboratoires. Les effets de l'introduction du germanium dans le silicium en couche mince sont exploités pour l'amélioration des performances des transistors et des cellules photovoltaïques. La troisième partie de ce chapitre est consacrée alors aux principales applications de ces matériaux dans différents domaines technologiques. La présente étude repose sur des techniques de caractérisations spécifiques et bien adaptées aux couches minces. Elles sont présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

### I. A Les matériaux

#### I. A. 1 Le silicium monocristallin

Le silicium monocristallin possède une structure diamant. Un atome de silicium est lié aux quatre plus proches voisins situés aux sommets d'un tétraèdre. Du fait de la périodicité à longue distance, les calculs par la mécanique quantique reposant sur la théorie de Bloch conduisent à un schéma de bandes d'états d'énergies des électrons bien précis : une bande de valence et une bande de conduction séparées par une bande interdite d'énergie 1.12 eV. Aucun état énergétique n'est toléré à l'intérieur de la bande interdite.

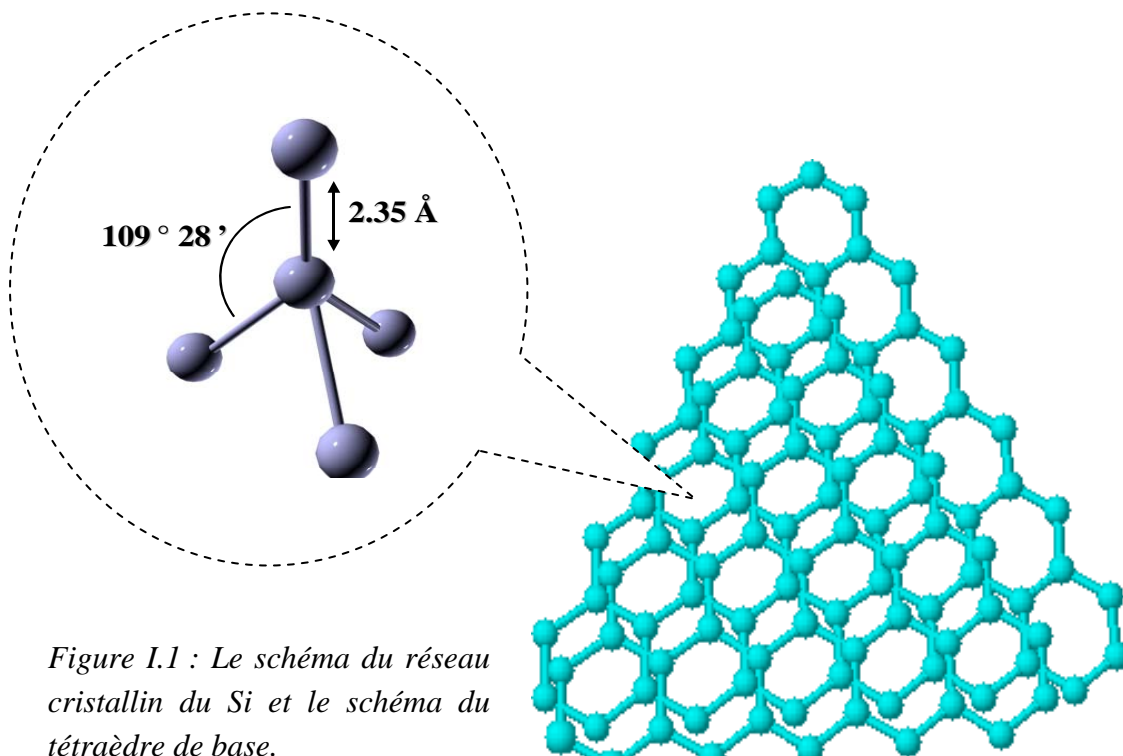


Figure I.1 : Le schéma du réseau cristallin du Si et le schéma du tétraèdre de base.

## **I. A. 2 Le silicium amorphe en couche mince**

Les premiers travaux sur le silicium en couche mince montraient qu'il était amorphe. Il se caractérise par l'absence d'un ordre dans la structure atomique. Les premières études sur le a-Si datant des années 1960, n'auguraient guère un bon avenir à ce matériau. Car, il n'était pas photoconducteur et contenait un grand nombre de défauts électroniques. Les travaux sur ce matériau s'accéléchèrent après la découverte des bienfaits de son hydrogénation [Chittik 1969]. En effet, l'hydrogénation du a-Si a permis la réduction du nombre de défauts et a rendu possible son dopage. Et à partir de là, l'intérêt suscité par le silicium amorphe hydrogéné a-Si:H n'a cessé de s'accroître. Les nombreuses applications que trouve le a-Si:H dans le domaine de la microélectronique en témoignent. Nous donnons un aperçu sur ces applications au courant de ce chapitre.

Le silicium en couche mince a connu d'intenses travaux de recherches pour élucider ces propriétés physico – chimiques. La grande fluctuation de ses propriétés non seulement par rapport à la méthode de son élaboration mais aussi aux conditions de dépôt n'a pas rendu la tâche facile à la communauté scientifique.

Des caractérisations de structure atomique ont montré que l'arrangement atomique dans le a-Si reste basé sur la liaison tétraédrique covalente qu'on rencontre dans le silicium monocristallin. L'état amorphe se caractérise par l'absence de l'ordre à longue distance. Néanmoins, l'ordre à courte distance peut être maintenu jusqu'aux seconds voisins. Dans le a-Si, localement l'atome Si reste dans un arrangement tétraédrique. La perte de l'ordre à longue distance dans la structure atomique se traduit par différents types de défauts. Les liaisons Si-Si se distordent et leurs longueurs fluctuent. En outre, on trouve des liaisons de l'atome Si qui ne sont pas satisfaites (appelées "liaisons pendantes"). Des études sur du a-Si déposé par évaporation ont montré l'existence d'une importante densité de liaisons pendantes d'environ  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  [Brodsky 1970].

L'hydrogène dans le silicium amorphe a pour rôle principal de guérir ces défauts. L'incorporation de l'hydrogène dans le matériau se fait lors de son élaboration. On trouve entre 4 % et 40 % d'hydrogène dans le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Les liaisons pendantes se trouvent réduites à environ  $10^{15}$  à  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Cette densité de défauts dépend essentiellement des conditions d'élaboration du matériau.

En plus de la diminution des liaisons pendantes, la présence de l'hydrogène dans le matériau a pour effets l'élargissement du gap et la relaxation du matériau (moins de contraintes internes) [Brodski 1977, Knights 1978].

La "guérison" des défauts du a-Si par l'hydrogène rend le matériau, d'une part, photoconducteur et d'autre part, efficace au dopage par le bore ou par le phosphore [Spear 1975]. Ces deux conséquences ont permis au matériau a-Si:H de trouver des applications diverses dans le domaine de l'électronique notamment dans les transistors en couches minces (TFT :Thin film Transistor) et dans les cellules photovoltaïques.

L'hydrogène dans le a-Si:H peut être sous forme lié avec le silicium ou non lié. L'analyse des spectres infrarouges sur le a-Si:H révèle l'existence de liaisons SiH, SiH<sub>2</sub>, et SiH<sub>3</sub>.

On pense que l'hydrogène joue un rôle très important dans la métastabilité photo-induite du matériau. Cette propriété est spécifique aux matériaux amorphes. Elle se traduit par un changement des propriétés électrique et optique du matériau, après une longue exposition à la lumière. Elle est connue sous le nom de l'effet Staebler-Wronski, relativement aux auteurs d'un article, paru en 1977 [Staebler 1977], mettant en évidence ce phénomène. C'est une propriété qui constitue un inconvénient majeur pour les applications du a-Si:H, particulièrement dans le domaine de la conversion photovoltaïque. En effet, le rendement des cellules solaires, réalisées à base du a-Si:H, se dégrade considérablement après une longue exposition à la lumière.

L'ensemble des défauts de structures suscités engendrent des états énergétiques localisés à l'intérieur de la bande interdite. A l'aide de calculs et d'expériences, de nombreux travaux dans les années 70 et 80 ont contribué à la compréhension des propriétés et du comportement du a-Si:H. L'apparition jusqu'à nos jours de travaux sur ce matériau prouve qu'il n'a pas encore livré tous ses secrets.

Le modèle de densité d'états qui rend compte le mieux des résultats expérimentaux observés dans le a-Si:H est décrit par la présence de deux queues de bandes (de valence et de conduction) ainsi qu'une densité d'états profonds dans le gap. Ce modèle a expliqué de nombreux résultats expérimentaux, notamment ceux relatifs aux transports dans le matériau.

La queue de bande de valence (QBV) et la queue de bande de conduction (QBC) sont des prolongements vers l'intérieur du gap des états étendus de la bande de valence et de la bande de conduction, respectivement. Elles sont dues aux fluctuations des angles et des longueurs des liaisons Si-Si. Leurs densités d'états sont décrites par des décroissances exponentielles, vers l'intérieur du gap, à partir du bord de la bande de valence ( $E_V$ ) et du bord de la bande de conduction ( $E_C$ ), respectivement.

L'allure du coefficient d'absorption optique reflète cette densité d'états. La figure I.2 montre le spectre d'absorption optique typique du a-Si:H. Le spectre se caractérise par trois zones d'absorptions :

- Une zone de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) due aux transitions électroniques entre états étendus.
- Une zone de moyenne absorption ( $\alpha$  entre  $10^2$  et  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) où les transitions électroniques font intervenir les queues de bandes (QBV et QBC).
- Une zone de faible absorption (où  $\alpha < 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ), engendrée par les transitions électroniques faisant intervenir les défauts profonds dans le gap.

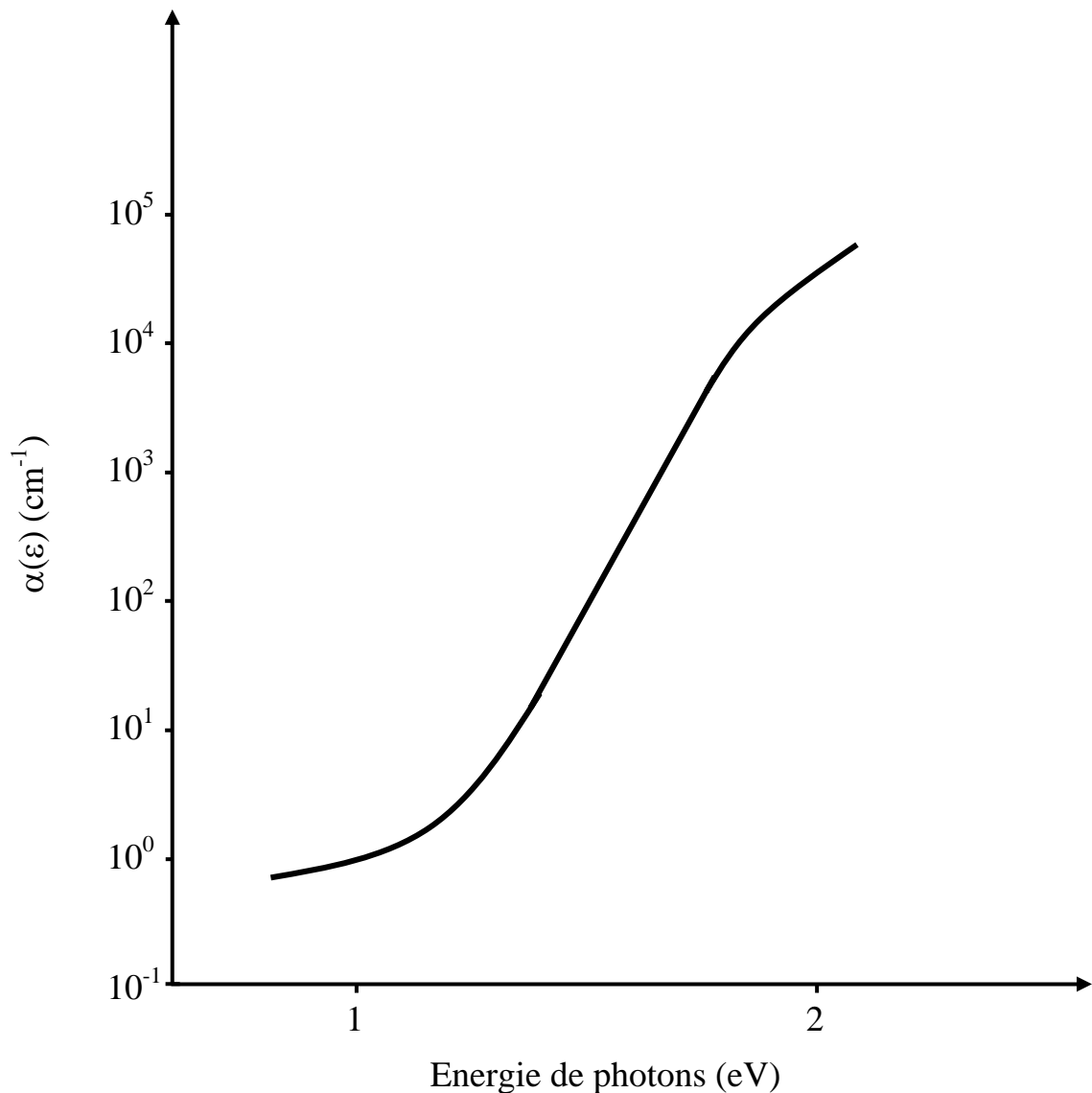


Figure I.2 : Coefficient d'absorption optique mettant en évidence l'absorption dans différents domaines.

### I. A. 3 Le silicium microcristallin en couche mince

On peut rencontrer entre l'état complètement amorphe du Si et sa structure monocristalline des états de structure atomique intermédiaires dans lesquels subsistent les deux états. Ces états se caractérisent par une structure dans laquelle se trouve des grains de Si bien cristallisés séparés par des zones de structure désordonnée, plus ou moins étendues (allant d'une simple interface à un véritable matériau). Ces zones sont appelées joints de grains. On distingue ces états intermédiaires par la taille moyenne des grains. Alors, des nominations différentes sont données. La taille des grains peut aller de l'ordre de quelques nm jusqu'à quelques  $\mu\text{m}$ . La

figure I.3 donne un récapitulatif des nominations de structures qu'on peut rencontrer dans la littérature en fonction de la taille des grains.

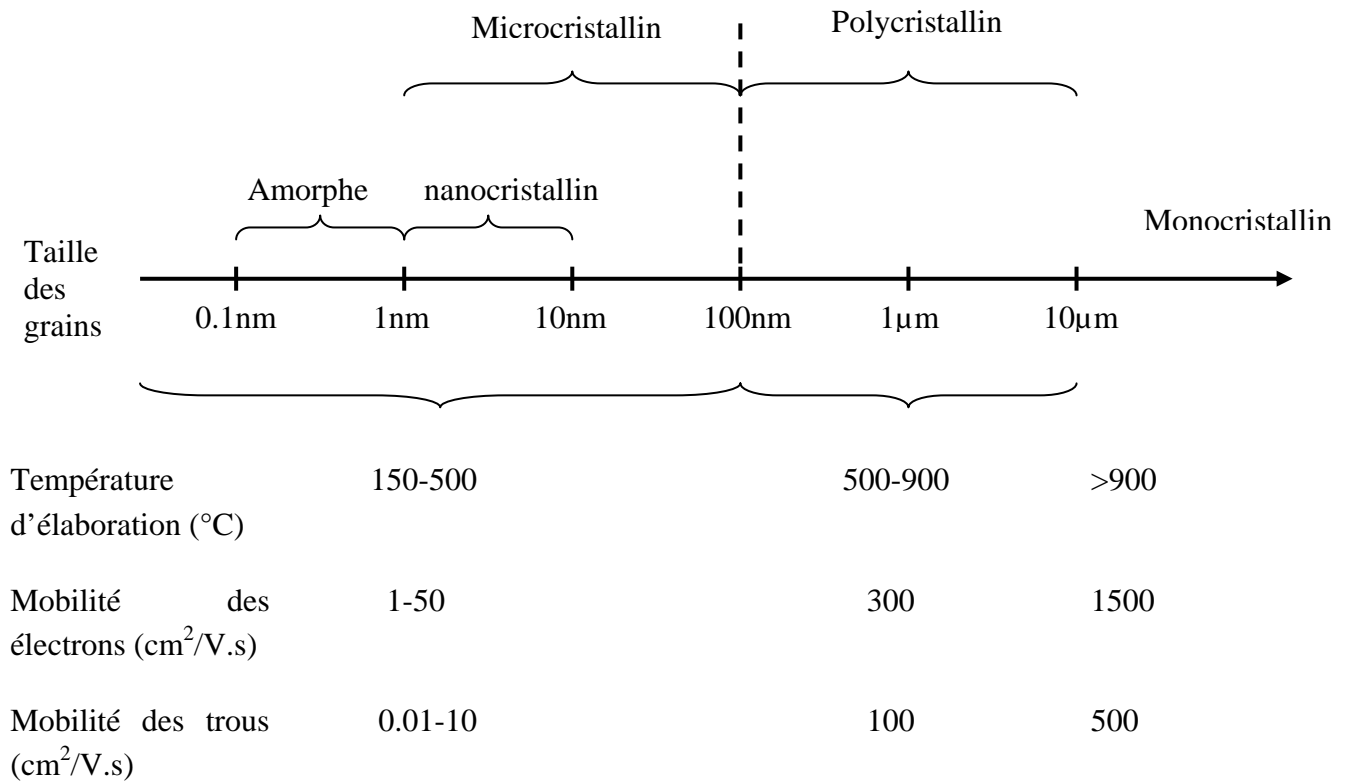


Figure I.3 : Convention d'appellation en fonction de la taille des grains [Wagner].

Les joints de grains jouent un rôle important dans les propriétés de transport du silicium microcristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ). Le taux de cristallisation dans le  $\mu\text{c-Si}$  reflète la prédominance d'un état sur l'autre. Les qualités électroniques du matériau et des composants réalisés à base de celui-ci en dépendent fortement. La qualité de cristallisation du  $\mu\text{c-Si}$  est déterminée par la technique d'élaboration et les conditions de dépôt et de post-traitement. Dans la section B de ce chapitre, nous donnons un aperçu général sur les techniques de dépôt les plus répandues en ce moment dans les laboratoires ainsi que la qualité du matériau déposé.

#### I. A. 4 Le Ge dans le Si

Le germanium est le 32<sup>ème</sup> élément du tableau de Mendeliev. Il appartient à la famille des semi-conducteurs de la colonne IV. Il a été découvert en 1886 par Clemens Winkler. Un excellent article de E.E Haller [Haller 2006] retrace l'historique de cet élément depuis sa découverte à nos jours.

Le Ge cristallise dans la structure diamant ; la même que le silicium. Il possède un gap indirect de 0.7 eV. Le premier transistor fabriqué en 1947 était à base du germanium.

Pourquoi la technologie actuelle est basée sur le silicium ? Quatre facteurs essentiels sont à l'origine de cela.

(1) le matériau est un semiconducteur élémentaire, composé d'un seul élément et ayant donc une chimie bien déterminée

(2) un gap de 1.1 eV permet aux diodes à base de silicium de bien bloquer le courant en inverse à température ambiante tout en autorisant un courant direct acceptable. Les diodes à base de germanium ont des courants inverses trop élevés à température ambiante. Les diodes à base de carbone (l'autre élément de la colonne IV avec un gap de 5.45 eV) ont par contre un courant direct trop faible

(3) un oxyde naturel stable  $\text{SiO}_2$  qui protège aussi la surface des composants et agit comme une surface de protection

(4) une faible densité d'états de surface à l'interface  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ .

Les développements dans la technologie du silicium ont permis une miniaturisation de plus en plus poussée. Il en résulte que le nombre de composants par puce double chaque 18 mois. Cette évolution est connue sous le nom de « la loi de Moore » [Bondyopadhyay 1998]. Cependant, les dimensions sont tellement petites que ce développement constant de plus de 40 ans commence à atteindre ses limites. Alors, la réflexion sur une amélioration basée sur les propriétés fondamentales doit être trouvée pour remplacer l'amélioration sur les dimensions.

La mobilité des trous et des électrons sont l'une de ces propriétés à améliorer. C'est alors dans cette optique qu'apparaît le rôle de l'alliage SiGe. En effet, lors de cette dernière décennie d'intenses activités de recherches se font pour l'amélioration des performances de la technologie CMOS en utilisant le concept de l'ingénierie du gap [Haramé 2004, Saraswat 2006].

Vu les applications nombreuses que trouve le SiGe dans le domaine de l'électronique, l'effet du Ge dans le Si en couche mince est très étudié depuis plus de deux décennies. L'introduction du Ge dans le Si modifie considérablement les propriétés optiques et électroniques du matériau. Le taux d'incorporation est un élément très important dans l'alliage. Les caractéristiques de l'alliage en dépendent fortement. Par exemple, le gap optique du SiGe amorphe hydrogéné est modulé entre 1.1 et 2 eV par le taux de Ge dans l'alliage. Cette propriété est exploitée pour réaliser des cellules tandem (multicouches) dans le domaine du photovoltaïque [Deng 2000, Van Veen 2002, Shah 2003].

Ce dernier effet est aussi utilisée pour fabriquer des transistors bipolaires à hétérojonction (HBT) capable de fonctionner à des fréquences plus élevées que les transistors bipolaires à jonction par la réduction de la résistance parasite de la région de base du transistor. Il y a deux moyens pour cela, réduire la taille de l'émetteur ou diminuer la résistivité du matériau en augmentant le dopage. Le germanium permet d'augmenter le dopage. La présence de germanium dans la base de type P diminue la bande interdite de 100 meV et crée un champ



électrique entre l'émetteur et le collecteur, HBT de type NPN. Les électrons traversent plus vite la base car ils sont soumis à un champ électrique plus intense, la fréquence de transition augmente de 30% et il y a moins de bruit [Mitrovic 2005].

L'introduction du Ge dans le silicium mono ou poly cristallin introduit des contraintes (stress en anglais) dans la structure du matériau. Ceci lui fait augmenter la mobilité électronique.

Dans notre travail, nous étudions l'alliage SiGe à différentes concentrations de germanium. Le matériau alliage est obtenu par deux techniques de dépôt : la pulvérisation DC magnétron réalisée à Alger et la PECVD réalisée à Rennes (France).

## **I. B Les méthodes d'élaboration**

Le souci d'améliorer les propriétés électroniques du Si et la réduction du coût de fabrication ont conduit les chercheurs à diversifier et développer les techniques d'élaboration de ce matériau. Fondamentalement, il existe trois méthodes de dépôt pour le silicium en couche mince :

- Evaporation.
- Décomposition chimique d'un gaz porteur de Si (CVD : Chemical Vapor Decomposition).
- Pulvérisation d'une cible solide du matériau.

La première méthode, la plus ancienne, consiste à évaporer sous vide une cible de silicium. L'hydrogénation peut se faire après ou en cours du dépôt. De point de vue qualité électronique le matériau obtenu présente de nombreux défauts structuraux et électroniques. C'est une technique peu répandue dans les laboratoires car aussi elle est coûteuse.

### **I. B. 1 La CVD**

La décomposition chimique d'un gaz (CVD : Chemical Vapor Decomposition) est la technique la plus utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie de la microélectronique. Son principe consiste à décomposer un gaz porteur de silicium (généralement le silane  $\text{SiH}_4$ ). Pour réaliser un dopage ou un alliage, on aura qu'à rajouter dans l'enceinte lors du dépôt un gaz porteur de l'élément dopant ou de l'élément alliage. La CVD se caractérise par avoir de nombreuses variantes. La source d'énergie pour décomposer le gaz peut être thermique ou électromagnétique. Nous citons ci-après succinctement les variantes les plus répandues dans les laboratoires. L'accent sera mis sur la PECVD car c'est la technique que nous avons utilisée dans notre travail.

**a. LPCVD**

Dans la Low Pressure CVD la source d'énergie pour la décomposition du gaz est thermique. Tout se passe dans un four sous vide qu'on peut porter à haute température. Les substrats sont mis sur un chariot. La pression des gaz est relativement faible et les températures utilisées sont généralement élevée ( $>450^{\circ}\text{C}$ ). Les couches obtenues par cette technique de dépôt ont généralement une structure Polycristalline [Mohammed-Brahim 1997].

**b. PECVD**

La PECVD est sans doute la technique de dépôt la plus répandue dans les laboratoires et dans l'industrie de la microélectronique. Elle repose sur le principe de décomposition de gaz mélange de silane ( $\text{SiH}_4$ ) ou de disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_4$ ) et de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) dans un plasma créé par décharge Radio Fréquence. Notons que la présence de  $\text{H}_2$  dans le mélange gazeux n'est pas indispensable. La fréquence usuelle de la décharge RF est de 13.56 MHz. Les substrats sont fixés sur la cathode ou l'anode qui est chauffée. La pression des gaz dans l'enceinte lors du dépôt est maintenue constante.

La température du substrat est comprise entre  $150^{\circ}$  et  $400^{\circ}$  C. Ce paramètre est très influent sur la qualité du matériau obtenu. Les autres paramètres de dépôt les plus influents sur les caractéristiques des couches élaborées sont les flux des gaz utilisés, la pression des gaz et la puissance de la décharge.

Les exigences industrielles en termes de réduction de coût et de l'utilisation de substrats flexibles ne supportant pas des températures élevées ( $<200^{\circ}\text{C}$ ) ; incitent les chercheurs à réduire le plus possible la température de dépôt et celle des processus technologiques tout en gardant les qualités du matériau et celles du composant [Kandoussi 2006, Strikhilev 2006].

La vitesse de dépôt par PECVD est relativement lente ; de l'ordre de quelques nanomètres par minutes.

Dans la plage de température citée, le matériau obtenu est généralement amorphe. Parmi les techniques les plus utilisées pour avoir un matériau cristallisé en partie est la forte dilution du silane dans l'hydrogène lors du dépôt. On obtient alors un matériau microcristallin. L'hydrogène favorise l'obtention d'un matériau microcristallin [Kim 1997, Kroll 1998, Gueunier 2002]. L'addition d'un gaz rare tel que l'argon dans le mélange gazeux améliore également la cristallisation [Kandoussi 2006, Fedala 2010].

Le dopage du matériau est réalisé par l'addition d'un gaz porteur d'un élément dopant. Les gaz utilisés généralement pour cela sont le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) pour le dopage type P ou la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) pour le dopage type N [Kandoussi 2006]. Le dopage est d'autant plus délicat quand la température de dépôt est réduite.

L'alliage Si avec un autre élément, le Ge par exemple, se fait par l'addition d'un gaz porteur de l'élément additif dans l'enceinte lors du dépôt. Dans le cas du germanium, on utilise le germane ( $\text{GeH}_4$ ) [Paul 1980, Mackenzie 1985] ou le fluorure de germanium ( $\text{GeF}_4$ ) [Shirai 1999, Ambrosio 2004]. La difficulté d'obtenir du SiGe microcristallin en augmentant la

fraction de germanium dans l'alliage par cette technique a été rapportée dans la littérature [Ganguly 1998, Krause 2002, Podraza 2006].

Dans le présent travail, nous avons élaboré des couches de SiGe par PECVD à basse température (<200°C). Nous présentons alors cette technique en détail au chapitre 3 ; où nous présentons également les résultats de l'étude du matériau. Cette partie du travail est réalisée à l'université de Rennes 1.

### **c. HW CVD**

La Hot Wire CVD est une technique utilisant le principe de la décomposition d'un gaz porteur de silicium ou (et) de germanium à l'aide d'un filament chaud en présence d'hydrogène. La température du filament varie entre 1500 et 1900°C. Cette technique se caractérise par des vitesses de dépôt relativement importante qui sont de l'ordre de 10 Å/s et même plus [Mahan 2002, Gordjin 2006]. Les températures de substrats utilisées varient entre 200°C et 400°C. Ce dernier paramètre joue un rôle important dans les caractéristiques du matériau [Jadkar 2007].

L'intérêt de la communauté scientifique portée à cette technique est en nette croissance ces deux dernières décennies. Vu les bonnes qualités de photoconduction du matériau obtenu par cette méthode, les couches élaborées sont le plus souvent utilisées dans la réalisation des cellules solaires [Van Veen 2002, Schroeder 2003, Kupich 2004, Gordjin 2006, Mahan 2009].

La température du substrat, celle du filament, ainsi que les débits des gaz sont les paramètres les plus influents sur la qualité du matériau. L'augmentation de la dilution de l'hydrogène dans le mélange gazeux favorise la cristallisation des couches élaborées [Guillet 2000, Han 2003, Kupich 2004].

L'alliage SiGe peut être obtenu par l'introduction dans l'enceinte d'un gaz porteur de Ge ; exemple : le GeH<sub>4</sub> [Sheng 2002, Xu 2003, Jadkar 2007]. Le dopage N et P sont possibles grâce à l'introduction des gaz porteurs d'éléments dopants [Puigdollers 1995, Guillet 2000, Mukherjee 2001, Fonrodona 2004, Gordjin 2006].

## **I. B. 2 La pulvérisation**

La pulvérisation consiste à bombarder, dans une enceinte sous vide, une cible de silicium par les ions d'un plasma. Le gaz utilisé pour le plasma est généralement l'argon. Des atomes de la cible sont alors arrachés et se déposent sur un substrat placé pas loin de celle-ci. La présence de l'hydrogène à l'intérieur de l'enceinte lors du dépôt assure l'hydrogénation du matériau. L'alimentation du plasma peut se faire par une alimentation en Radio Fréquence ou en continue.

Les paramètres de dépôt qui conditionnent les qualités de la couche sont principalement : les débits de gaz argon et hydrogène et la température du substrat lors du dépôt.

Cette technique n'est pas très répandue dans les laboratoires s'intéressant aux dépôts des semiconducteurs en couches minces. Elle présente un certain nombre d'inconvénients mais aussi des avantages.

Parmi ses inconvénients, nous pouvons citer : La difficulté du dopage. L'uniformité des couches n'est pas excellente. La difficulté d'avoir un matériau micro – cristallin ; les couches déposée par cette technique sont amorphes jusqu'à des températures de dépôt atteignant les 600°C [Cherfi 2001].

Quant aux avantages de la technique de pulvérisation, nous pouvons citer la simplicité de sa mise en œuvre et elle n'est pas coûteuse. Elle a aussi l'avantage de ne pas utiliser des gaz toxiques. Donc, elle n'est pas dangereuse et elle n'exige pas des mesures de sécurité aussi élaborées et onéreuses que dans les techniques CVD. En effet, les gaz utilisés dans les CVD sont pour la plupart très dangereux : inflammables et toxiques. Donc, il est impératif de prendre un certains nombres de précautions tels que l'installation de détecteurs et leurs entretien. La pulvérisation offre aussi l'avantage de découpler les sources du matériau (i.e. le silicium et l'hydrogène).

Le groupe de dépôt dont dispose notre laboratoire est opérationnel depuis plus de deux décennies [Mohammed-Brahim 1991]. Des travaux d'optimisation des conditions de dépôt sont réalisés par différents chercheurs du laboratoire [Beldi 1993, Cherfi 2001]. Nous avons aussi réussi au sein de notre équipe à déposer le nitrure de silicium [Mokeddem 2006] et le carbure de silicium [Brighet 2010]. D'autres travaux ont montré la possibilité du dopage type P par le bore [Khelifati 2010] et type N par le phosphore [Brighet 2008].

Les échantillons de SiGe, sur lesquels cette présente étude est effectuée, sont obtenus par la technique de pulvérisation continue assistée d'un champ magnétique [Fedala 2006]. Ce dernier est généré par la présence d'un magnétron au dessous de la cible de Si, ce qui permet d'atteindre de grande vitesse de dépôt ( $\approx 15 \text{ \AA}/\text{sec}$ ). Pour contrôler la composition en germanium dans le matériau, des grains de germanium pur sont déposés à la surface de la cible de Si. Ainsi différentes stœchiométries sont obtenues en faisant varier le nombre de grains de Ge lors de la pulvérisation.

Cette technique est utilisée dans la littérature pour le dépôt de l'alliage SiGe [Rana 2006]. Pour avoir un alliage SiGe dopé P, Emil V. Jelenkovic et all. ont utilisé la pulvérisation RF d'une cible de Si sur laquelle on a disposé des grains de Ge et des brins de bore [Jelenkovic 2006].

Les sources du matériau alliage Si et Ge peuvent être entièrement séparées [Nakamura 2006]. Il s'agit dans ce cas de deux cibles à pulvériser l'une en Si pur et l'autre en Ge pur. Les puissances de pulvérisation de l'une et de l'autre sont indépendantes. La fraction de germanium est alors contrôlée par la puissance de pulvérisation appliquée à chacune des deux sources. Le matériau obtenu est microcristallin à une température de dépôt de 400°C, avec une concentration en germanium de 55% [Nakamura 2006].

Le dopage peut être obtenu par pulvérisation d'une cible dopé N ou P [Rantzer 2001]. Aussi par co-pulvérisation d'une cible pure de Si sur laquelle on dispose de petits morceaux de Si dopé [Ohmura 2001].

On peut aussi rencontrer dans la littérature un nouveau système de pulvérisation où la cible est une cathode de forme en bec creuse [Hubick 2002]. Le matériau obtenu par cette nouvelle méthode est amorphe. En utilisant deux sources de matériaux Si et Ge, on peut déposer du SiGe par cette technique [Soukup 2004].

Dans le deuxième chapitre, nous présentons en détail notre groupe de dépôt pulvérisation cathodique en continu assistée d'un champ magnétique.

## **I. C Les applications en technologie**

### **I. C. 1 Les cellules photovoltaïques**

La fabrication des cellules photovoltaïques à base du a-Si:H a été rendue possible depuis la démonstration de la possibilité de son dopage en 1975 [Spear 1975]. Depuis, une activité de recherche intensive est menée par la communauté scientifique afin d'améliorer le rendement de ces cellules solaires.

À l'état actuel de la recherche, le a-Si:H est le matériau le plus prometteur pour la réalisation des cellules solaires à faible coût. Le challenge fixé par les chercheurs est d'atteindre le rendement de 15% avec un faible coût [DeMeo 1991]. Des efforts restent encore à faire pour atteindre cet objectif.

Deux inconvénients majeurs limitent encore le développement de cette application pour le silicium. Le premier est la non-stabilité du rendement des cellules réalisées à base du Si amorphe. Ce phénomène apparaît comme une dégradation du rendement après une durée d'éclairement. La dégradation est due à la non-stabilité des propriétés de photoconduction du matériau a-Si:H, qui est due à son tour à l'apparition des défauts métastables lors de l'éclairement. Ce dernier est connu sous le nom de l'effet Staebler Wronski [Staebler 1977].

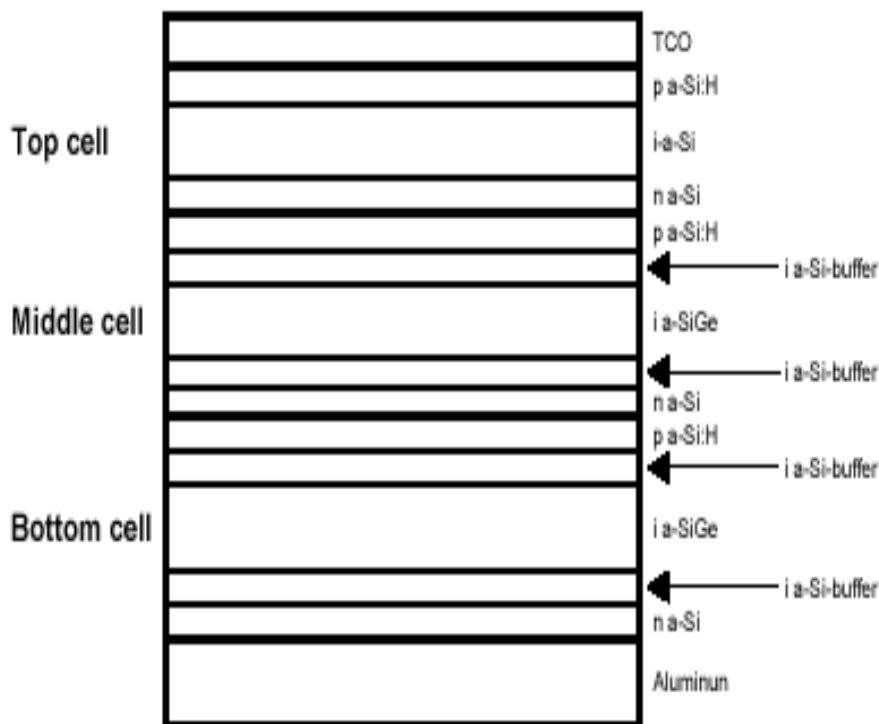
Le deuxième inconvénient est le faible rendement de ces cellules comparativement aux cellules à base du silicium monocristallin. Il est de 8 à 9% pour des cellules PIN en monocouches [Agarwal 2002, Shah 2003], et de 10 à 14 % pour des cellules en multicouches [Deng 2000, Maruyama 2002, Shah 2003, Yang 2003].

La réalisation des cellules en multi-couches, qui est une superposition de plusieurs PIN l'une sur l'autre (voir figure I.4), améliore considérablement le rendement mais aussi la stabilité. En effet, un record a été franchi par les laboratoires américains NREL, en 1997 [Yang 1997]. Ils ont pu réaliser des cellules avec un rendement stable à 13%. Ce rendement est une performance pour le silicium amorphe obtenu grâce à la modulation du gap du silicium amorphe par le germanium.

La modulation du gap par l'introduction du Ge dans le Si permet d'exploiter le maximum de la lumière du spectre solaire. Le a-Si:H possède un gap de l'ordre de 1.8 eV. Donc il n'absorbe que dans le bleu. La partie du spectre au tour du rouge est inexploitée. L'utilisation du SiGe avec un gap autour de 1.5 eV permet l'exploitation de cette partie du spectre. Le Ge

permet la modulation du gap de pratiquement 1.1 eV (gap du a-Ge) jusqu'à 1.8 eV (celui de a-Si:H).

L'application du silicium et de l'alliage SiGe dans les cellules photovoltaïques est en constante croissance dans l'industrie de l'électronique [Avrutin 2011]. Beaucoup d'espoir est basé sur le Si et son alliage avec le germanium pour établir dans le futur proche une industrie photovoltaïque performante et pas coûteuse [Wronski 2008, Parida 2011]. Afin d'atteindre cet objectif, de nombreux laboratoires s'attèlent sur l'optimisation des matériaux, des structures en multicouches, et des interfaces.



*Figure I.4 : Schéma d'une structure triple jonction d'une cellule photovoltaïque [Yang 1997].*

## **I. C. 2 La technologie CMOS et HBT**

L'amélioration des performances des microprocesseurs et d'autres systèmes électroniques a nécessité le développement de la technologie CMOS basée sur la miniaturisation. Cependant, nous savons que physiquement il existe une limite au dessous de laquelle on ne peut plus descendre.

Le SiGe vient alors apporter une autre solution à l'amélioration des performances. En effet, durant la dernière décennie l'impact du SiGe dans la technologie CMOS a été très positif. D'importantes améliorations dans les performances des composants et par conséquent dans les systèmes électroniques ont été obtenues [Harame 2004].

Les études sur l'effet du "stress" du germanium dans le SiGe ont débuté dans les années 80 [Abstreiter 1985]. Les applications en technologie ne sont apparues que les années 2000. L'introduction du germanium dans la matrice de silicium avec une certaine fraction entraîne un effet de contrainte dans la structure du matériau. Cet effet introduit des changements dans la structure de bande du matériau, entraînant ainsi l'augmentation de la mobilité des électrons et la diminution de la masse effective des trous. Ces deux effets associés font augmenter la mobilité totale du matériau et donc améliorent considérablement les performances des composants en particulier les transistors CMOS.

Un autre grand avantage de l'utilisation de l'alliage SiGe c'est qu'il permet de rester dans la technologie compatible silicium.

Un récapitulatif des performances enregistrés dans la technologie MOSFET avec un historique et de la littérature abondante peut être trouvé dans l'article de Lee [Lee 2005].

L'autre utilisation séduisante du SiGe est la fabrication des transistors bipolaires à hétérojonction (HBT) capable de fonctionner à des fréquences plus élevées que les transistors bipolaires à jonction par la réduction de la résistance parasite de la région de base du transistor. Il y a deux moyens pour cela, réduire la taille de l'émetteur ou diminuer la résistivité du matériau en augmentant le dopage. Le germanium permet d'augmenter le dopage. La présence du germanium dans la base de type P diminue la bande interdite de 100 meV et crée un champ électrique entre l'émetteur et le collecteur, HBT de type NPN. Les électrons traversent plus vite la base car ils sont soumis à un champ électrique plus intense, la fréquence de transition augmente de 30% et il y a moins de bruit [Mitrovic 2005].

Le matériau SiGe pour ces deux dernières applications est le plus souvent élaboré par la technique MBE (Molecular Beam Epitaxial), la VHVCVD (Very High Vacuum Chemical Vapour Deposition), et la LPCVD.

### **I. C. 3 FET ou TFT**

L'utilisation principale des transistors à effet de champ en couche mince (TFT : Thin Film Transistor) est sans doute dans l'adressage des matrices actives des écrans plats. Le semi-conducteur le plus utilisé dans cette application reste le silicium amorphe hydrogéné et cela en dépit de sa faible mobilité et de sa mauvaise stabilité. Cependant, le développement enregistré dans la nature des écrans plats (OLED : Organic Light Emitting Diode) nécessitent des TFTs à plus forte mobilité. La recherche est actuellement orientée vers le silicium microcristallin.

Les TFTs réalisés à base du  $\mu\text{-Si}$  se caractérisent par une mobilité meilleure et parfois même excellente mais avec une très mauvaise stabilité [Belarbi 2008].

## **I. D Techniques de caractérisations et principales caractéristiques**

L'amélioration des performances et la compréhension des caractéristiques de composants de la micro-électronique tel que les TFT, MOSFET, ou cellules photovoltaïque requiert souvent la connaissance des caractéristiques du matériau de base constituant le composant. Pour cela une panoplie de techniques existe pour extraire des caractéristiques structurales, optiques, et électriques. Nous présentons dans cette partie du chapitre les techniques que nous avons utilisées dans notre travail. Nous décrivons donc le principe de chaque technique ainsi que les résultats communément trouvées pour chacune d'elles.

### **I. D. 1 RBS (Rutherford Back Scattering)**

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS : Rutherford BackScattering) est une méthode d'analyse nucléaire. Son principe repose sur l'étude du phénomène de collision élastique entre un faisceau d'ions ayant une forte énergie cinétique (quelques MeV) et les atomes d'une cible (échantillon à étudier). La détection de l'énergie des ions incidents et de leurs nombres qui reviennent vers l'arrière après le choc nous renseigne sur la masse de l'atome sur lequel à eu lieu l'interaction et la profondeur à laquelle se trouve ce dernier. On peut ainsi remonter aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires en fonction de la profondeur de l'échantillon sondé.

La technique RBS est une technique utilisée pour déterminer le profil est la concentration d'éléments tel que le Si ou le Ge dans une couche mince de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Les mesures obtenues sont absolues. Cette technique offre plusieurs avantages relativement aux autres techniques d'analyses stœchiométriques. C'est une technique non destructive, elle trace le profil en profondeur des composés et elle est très précise. Elle s'adapte particulièrement bien pour nos couches SiGe à faibles concentrations de Ge ; de l'ordre de 1%. D'autres éléments peuvent être détectés à l'exemple de l'oxygène et des éléments dopants tels le bore ou le phosphore.

On appelle facteur cinématique K le rapport entre l'énergie du projectile avant et après la collision avec l'atome cible. Lorsqu'un ion de masse M1, de charge Z1 et d'énergie E0 interagit avec un noyau de masse M2 (Z2), il diffuse élastiquement dans une direction donnée (dépend du paramètre d'impact), avec l'énergie E1 < E0 car le noyau cible recule avec une énergie de recul Er.

$$E = K^2 E_0 \quad (\text{I.1})$$

$$\text{Avec : } K = \frac{m \cdot \cos \theta + (M^2 - m^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2}}{m + M}$$



Où  $m$  est la masse de la particule incidente,  $M$  est la masse de la particule cible et  $\theta$  l'angle de détection.

Un spectre RBS contient une information sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible. On peut ainsi convertir le spectre initialement représenté en énergie de particules rétrodiffusées (ou canaux) en un profil de concentration pour chaque élément présent dans l'échantillon. L'analyse des spectres RBS est faite de façon itérative en prenant une composition initiale supposée de l'échantillon puis en ajustant les spectres expérimental et calculé. Les logiciels de traitement généralement utilisés sont RUMP ou SIMNRA.

L'analyse RBS est réalisée en collaboration avec le laboratoire Sciences Nucléaires et Interaction Rayonnement Matière de la faculté de Physique de l'USTHB par MM. M. ABDESLAM et A.C. CHAMI.

## **I. D. 2    Techniques d'analyse spectroscopique**

### **a.    Diffusion Raman**

Cette technique consiste à envoyer un faisceau Laser monochromatique sur la surface de l'échantillon et analyser la lumière diffusée. Cette dernière est directement liée aux fréquences de vibrations des liaisons atomiques du réseau du matériau. La fréquence ou la position nous renseigne alors sur la nature de la vibration ainsi que l'environnement dans lequel elle se trouve.

L'analyse Raman effectuées sur nos échantillons est faite à l'université de Rennes1 sur un banc de mesure type HR 800 (Jobin Yvon). La longueur d'onde du faisceau Laser est de 632.8 nm.

Le silicium amorphe en couche mince peut être cristallisé par plusieurs méthodes. Parmi elles, l'utilisation d'un faisceau Laser intense. L'introduction du germanium favorise une cristallisation plus facile de la couche. Alors, des précautions particulières doivent être prises quand il s'agit de faire l'analyse Raman sur des échantillons SiGe. En particulier, si la puissance du faisceau Laser est importante, il y'a risque de cristalliser la couche au cours de la mesure ; ce qui fausserais complètement la mesure. La puissance du faisceau Laser habituellement utilisée dans la caractérisation du Si risque de ne pas convenir aux couches de SiGe. De ce fait, il est recommandé de réduire cette puissance quand il s'agit des couches de SiGe.

En exemple, la figure I.5 (a) montre deux spectres Raman ; l'un est celui d'une couche silicium microcristallin et l'autre est celui d'une couche de silicium-germanium microcristallin déposées dans le cadre de cette thèse. Le spectre de la couche  $\mu\text{-Si}$  est caractérisé par un pic autour de la fréquence de  $520 \text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement à gauche autour de  $480 \text{ cm}^{-1}$ . Le pic caractérise la vibration de la liaison Si-Si en mode optique dans un environnement cristallin. Le spectre Raman du Si monocristallin par exemple se caractérise par un pic unique et très fin à  $520 \text{ cm}^{-1}$ . L'épaulement est dû aux vibrations des liaisons Si-Si dans un environnement amorphe. L'absence du pic autour de  $520 \text{ cm}^{-1}$ , dans certains cas, est

synonyme d'une structure complètement amorphe. Dans ce cas on observe une seule bosse autour de  $480 \text{ cm}^{-1}$ .

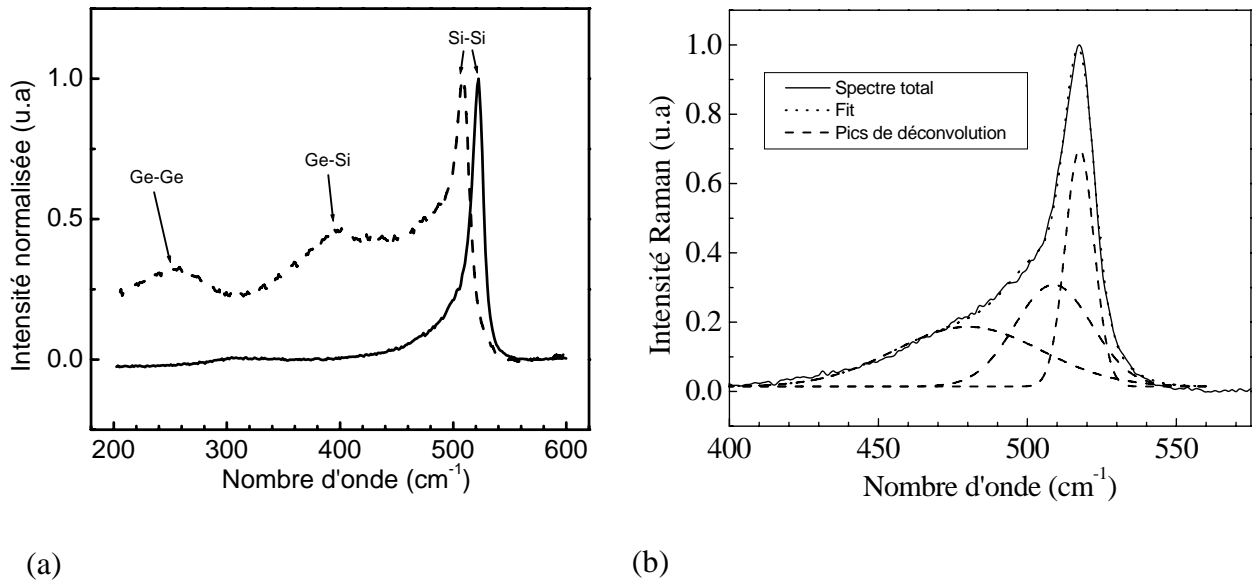


Figure I.5 : (a) Spectres d'analyse Raman normalisés d'un échantillon de silicium microcristallin (en trait plein) et d'un échantillon de silicium-germanium (en trait discontinu) déposées par PECVD. (b) Décomposition du spectre Si en trois gaussiennes situées autour de  $480$ ,  $510$ , et  $520 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre Raman de la couche SiGe (figure I.5 (a)), se caractérise par :

- le pic Si-Si qui se décale de  $520 \text{ cm}^{-1}$  à  $510 \text{ cm}^{-1}$ .
- deux bosses l'une autour de  $400 \text{ cm}^{-1}$ , associée à la liaison Ge-Si, et l'autre autour de  $250 \text{ cm}^{-1}$  associée à la liaison Ge-Ge [Alonso 1989].

La décomposition du pic d'absorption autour de  $520 \text{ cm}^{-1}$  se fait en trois gaussiennes (voir figure I.5 (b)). La première autour de  $520 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la phase cristalline, la deuxième autour de  $480 \text{ cm}^{-1}$  associée à l'état amorphe et une autre autour de  $510 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux joints de grains cristallins [Brodsky 1977, Tsu 1982, Bustarret 1988]. On caractérise ces trois gaussiennes par leurs aires sous la courbe  $I_c$ ,  $I_a$ , et  $I_i$ , respectivement. Le taux de cristallisation  $F_c$  est alors calculé à l'aide la relation I.2.

$$F_c(\%) = \frac{I_i + I_c}{I_a + I_i + I_c} \times 100 \quad (\text{I.2})$$

Le décalage (ou shift en anglais) du pic à  $520 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas du silicium micro ou poly cristallin est attribué à des contraintes dans la structure du matériau [Tsang 1994] ou à l'effet alliage [Miyazaki 2002].

**b. Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier : FTIR**

L'analyse infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform InfraRed) en modes transmission ou réflexion sur une couche de Si dans le domaine infrarouge, renseigne sur les liaisons chimiques dans le matériau et particulièrement celles faisant intervenir l'hydrogène (H). Le spectre FTIR d'une couche mince de silicium ou de SiGe montre des bandes d'absorption dues aux vibrations des liaisons atomiques dans différents modes de la liaison H avec un autre atome du réseau (Si ou Ge).

L'analyse FTIR est systématiquement réalisée sur nos échantillons déposés à Alger à l'aide d'un appareil de chez Perkin Elmer type Spectrum One. La gamme de fréquence utilisée est de 400 à 7000  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse FTIR est réalisée sur la couche déposée sur le substrat de type silicium monocristallin polie des deux faces.

La figure I.6 montre un exemple de spectre FTIR lissé obtenu sur une couche de SiGe déposée par pulvérisation. Les sinusoïdes entre les fréquences 2200 et 7000  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux réflexions multiples entre les deux interfaces de la couche. Ce spectre est obtenu en tenant compte du spectre de référence pris sur un substrat nu. Afin d'extraire le coefficient d'absorption du spectre brut, un ensemble d'étapes de traitement sont nécessaires.

- Après le lissage du spectre, on définit une ligne de base (LB(x)) linéaire plus une sinusoïde de la forme suivante :

$$LB(x) = ax + b + c \sin(\beta(x - x_0)) \quad (I.3)$$

Avec a, b, c,  $\beta$ , et  $x_0$  sont des constantes à définir pour avoir une ligne de base la plus proche du spectre réel. x est le nombre d'onde.

- Soutirer la ligne de base du spectre brut en faisant le rapport entre les deux. Après cela, on obtient le spectre de transmission de la couche.
- En fin, extraire le coefficient d'absorption en utilisant la loi de Beer-Lambert définie comme suit :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T'}\right) \quad (I.4)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, d est l'épaisseur de la couche, et T' le taux de transmission obtenu après élimination de la ligne de base.

Dans le spectre d'absorption  $\alpha$  apparaissent des bandes centrées à des fréquences spécifiques. Nous discutons de l'attribution de ces bandes au chapitre II. En outre, nous y présentons la

méthode de calcul de la concentration des liaisons à partir de l'intensité intégrée des bandes d'absorptions.

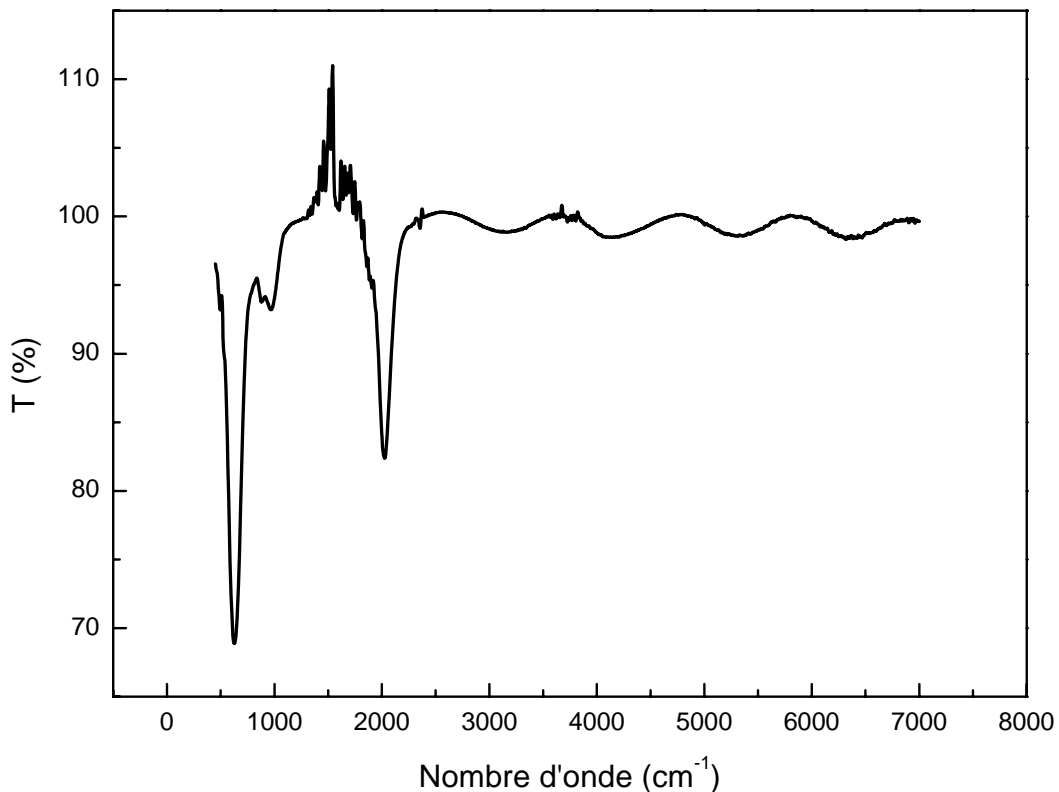


Figure I.6 : Spectre FTIR lissé d'une couche de SiGe déposé par pulvérisation.

### c. Transmission optique

La transmission optique est une technique simple d'utilisation qui se fait à l'aide d'un spectrophotomètre uv-visible. Le principe de mesure de la technique consiste à éclairer l'échantillon par une lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  variable et mesurer l'intensité de la lumière transmise. Nos mesures sont réalisées sur un Carry 500 de chez Jobin-Yvon à la faculté de chimie de l'université de Rennes1. Les mesures se font à la température ambiante et à l'air libre. La gamme de longueur d'onde utilisée est de 350 à 2500 nm. Cette technique s'adapte très bien aux semi-conducteurs en couches minces. L'échantillon à caractériser est déposé sur verre Corning qui est transparent dans la gamme de longueur d'onde utilisée.

La transmission optique est utilisée pour explorer les caractéristiques optiques du matériau. Elle permet d'atteindre l'indice de réfraction de la couche, son épaisseur, et le coefficient d'absorption.

La figure I.7 représente le spectre de transmission  $T(\lambda)$  d'une couche SiGe déposée par pulvérisation.  $T(\lambda)$  représente le rapport entre l'intensité transmise à travers l'échantillon sur l'intensité incidente sur la surface de l'échantillon.

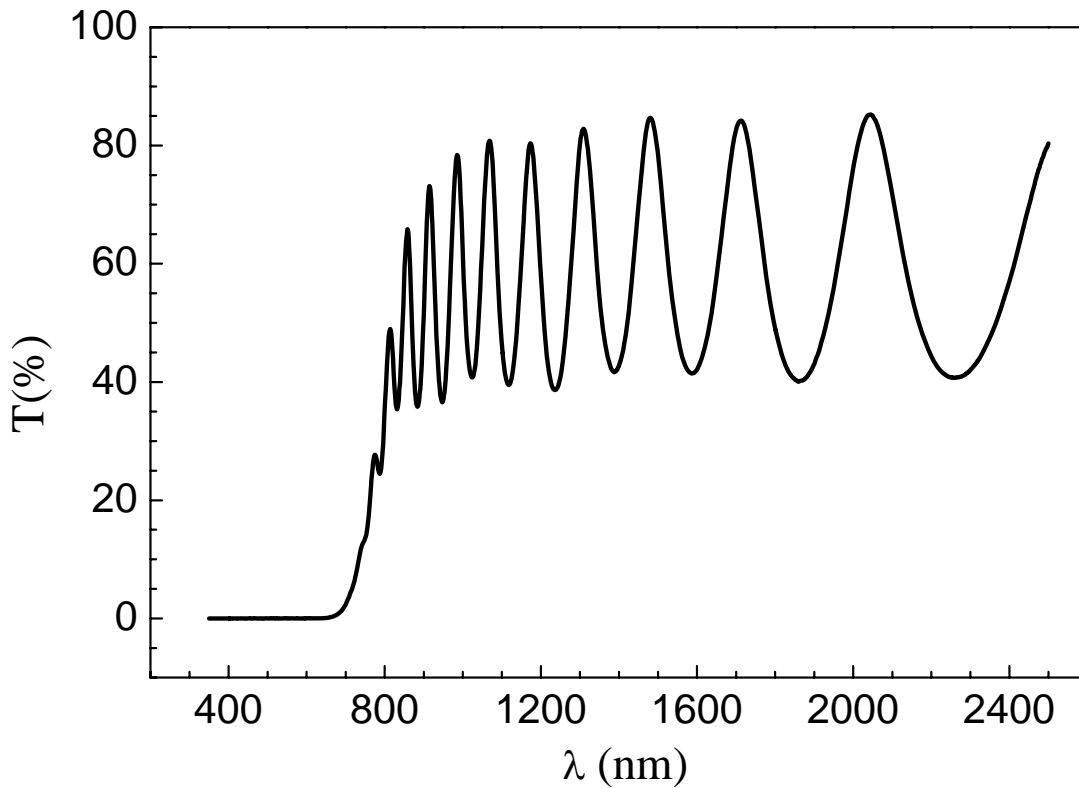


Figure I.7 : Spectre de transmission optique d'une couche de a-Si:H.

L'expression générale de la transmission optique d'une couche mince déposée sur un substrat épais est :

$$T = \frac{A \exp(-\alpha d)}{B + 2C \exp(-\alpha d) + D \exp(-2\alpha d)} \quad (I.5)$$

Avec :

$$A = 16N(n^2 + k^2)$$

$$B = (k^2 + (n+1)^2)((n+N^2)(n+1) + k^2)$$

$$C = ((n^2 + k^2 - 1)(N^2 - n^2 - k^2) + 2k^2(N^2 + 1)) \cos(2\Phi) \\ + k(2(n^2 + k^2 - N^2) + (N^2 + 1)(n^2 + k^2 - 1)) \sin(2\Phi)$$

$$D = ((n-1)^2 + k^2)(n - N^2)(n-1) + k^2$$

Où  $d$  est l'épaisseur de la couche,  $n$  est l'indice de réfraction de la couche,  $N$  est l'indice de réfraction du substrat,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption de la couche,  $k$  le coefficient d'extinction relié à  $\alpha$  par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{I.6})$$

et  $\Phi$  est le déphasage dû à la différence de marche optique et vaut :

$$\Phi = \frac{2\pi nd}{\lambda} \quad (\text{I.7})$$

Nous décrivons succinctement les étapes du traitement qui permettent d'atteindre des paramètres caractéristiques de la couche :

- A partir des valeurs des maximums et des minimums situés dans la zone de transparence (de pratiquement 1500 à 2500 nm), nous pouvons extraire l'indice de réfraction de la couche, et son épaisseur moyennant l'ordre d'interférence.
- Dans la zone de faible absorption (de pratiquement 800 à 1500 nm), nous déterminons l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption optique aux points maximums et minimums.
- Dans la zone de forte absorption (de pratiquement 350 à 800 nm), l'extrapolation de l'indice de réfraction à partir des valeurs obtenues dans la zone de faible absorption nous permet de déterminer le coefficient d'absorption  $\alpha$ .

Notons enfin que les limites des intervalles de longueur d'onde qu'on vient de citer sont propres au spectre donné à la figure I.7. En effet, ces limites peuvent différer d'une couche à une autre suivant la valeur de son épaisseur et de son gap optique.

Nous avons développé au sein de notre équipe un logiciel avec une interface graphique respectant les étapes déjà décrites. L'utilisation de ce logiciel permet un gain de temps considérable dans le dépouillement des spectres de transmission, puisque moins de cinq minutes suffisent pour extraire tous les paramètres.

### **I. D. 3 Mesure de conductivité en fonction de la température**

La mesure de la conductivité sous obscurité et sous lumière blanche est réalisée systématiquement sur tous nos échantillons. Pour cette caractérisation, nous utilisons la mesure en configuration coplanaire sur des couches déposées sur substrats de verre. Donc au

préalable, on évapore de l'aluminium dans une enceinte sous vide pour former des barrettes rectangulaires sur l'échantillon moyennant un masque. La figure I.8 montre la forme des électrodes obtenues sur la couche avec une longueur ( $L$ ) et une distance entre-électrodes  $\ell$ .

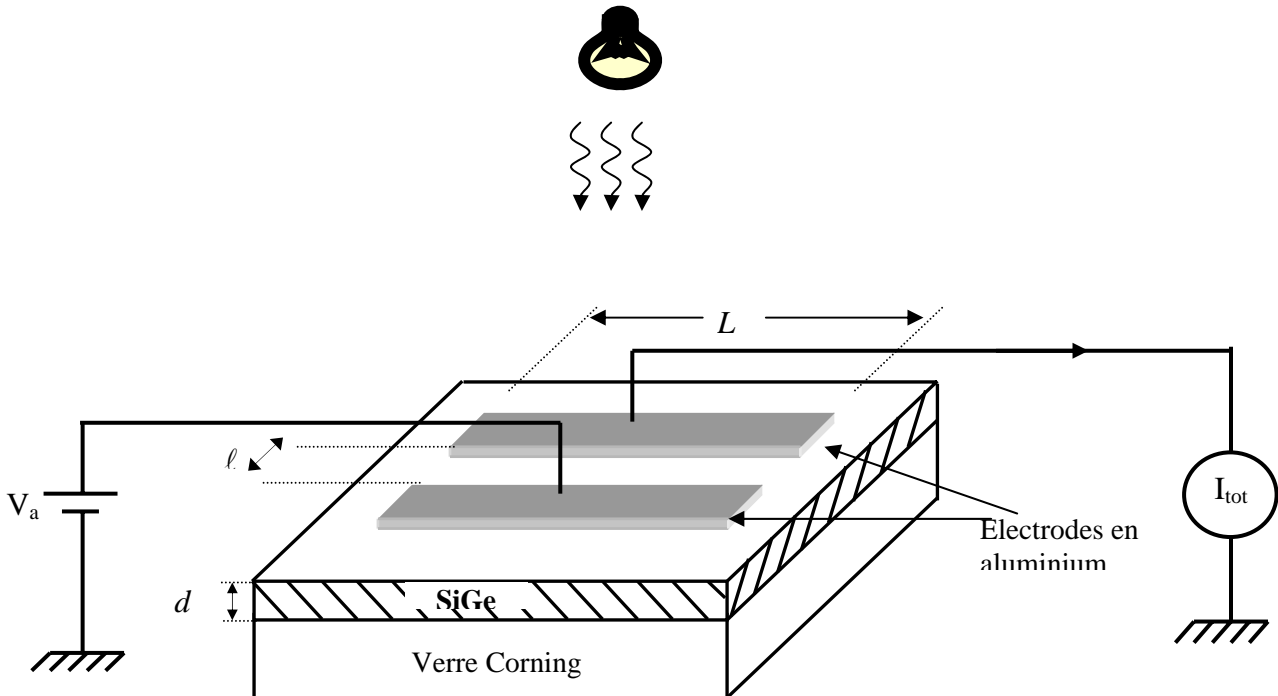


Figure I.8 : Couche mince de SiGe sur un substrat verre Corning. Mesure de courant en configuration coplanaire.

Les échantillons ainsi préparés sont ensuite placés dans un cryostat pour la mesure de la conductivité, sous vide secondaire. Le cryostat est muni de sorties électriques étanches de hautes impédances. Ceci permet de faire des mesures de faibles courants (de l'ordre de  $10^{-14}$  A) et sous un bon vide secondaire.

Les mesures se font sur un banc de mesure complètement automatisé i.e. le contrôle et l'acquisition des mesures se font par micro-ordinateur. Le logiciel de commande et d'acquisition est réalisé au sein de notre équipe où un savoir faire dans ce domaine est acquis.

La conductivité est mesurée en fonction de la température sur une gamme qui peut aller de 77 à 600 K. Lors des mesures de la conductivité sous lumière, l'échantillon est éclairé par une lumière blanche de puissance mesurée à la place de l'échantillon de  $40 \text{ mW/cm}^2$ . Un appareil appelé Scanner type Keithley 706 permet de faire l'aiguillage de la mesure par l'intermédiaire d'un électromètre type Keithley 617 sur plusieurs échantillons. Sur le banc dont nous disposons à Alger, six échantillons peuvent être suivis à la fois et quatre dans celui de Rennes.

*Protocole de mesure :*

- Après avoir collé les échantillons et les contacts électriques, on procède avant tout par un contrôle des contacts électriques.
- Lancer le vide primaire ensuite le secondaire.
- Une fois que la pression résiduelle a atteint un niveau de l'ordre de  $4 \text{ à } 2 \cdot 10^{-5}$  mbar, on entame un chauffage linéaire de l'ambiante jusqu'à une température  $T_r$  (étape (a) sur la figure I.9).  $T_r$  est légèrement inférieure à la température du dépôt afin de ne pas modifier la structure du matériau. On fait recuire l'échantillon à la température  $T_r$  (étape (b)) afin de dégazer toutes les particules collées à la surface de l'échantillon tel que la vapeur d'eau. Le temps du recuit utilisé pour les échantillons déposés par pulvérisation est d'une demi-heure. En revanche, pour les échantillons déposés par PECVD ce temps est de deux heures. Cette différence peut être due à la structure des couches déposées par PECVD qui présentent des pores. Ces derniers prennent plus de temps pour dégazer.
- Après le recuit des échantillons, on refroidit jusqu'à l'ambiante ou à l'azote liquide. On lance une deuxième montée à vitesse de chauffage de  $4^\circ/\text{min}$  avec cette fois une mesure du courant en fonction de la température (étape au-delà). La température finale  $T_f$  à atteindre peut être égale ou inférieure à  $T_r$ . Cette étape est appelée montée de référence.
- Après la montée de référence et refroidissement des échantillons jusqu'à la température ambiante ou à l'azote liquide, on réalise une montée similaire à la précédente mais cette fois sous lumière blanche (étape (d)). Cette étape nous permet de réaliser la mesure de la photoconductivité.

Quand l'échantillon est éclairé par une lumière incidente, le courant mesuré, entre les électrodes, est la somme du courant d'obscurité et du photocourant engendré par la lumière.

En tenant compte de la géométrie de l'échantillon et des électrodes, la conductivité ( $\sigma$ ) est déduite à partir de la mesure du courant  $I$ , par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{\ell I}{dL V_a} \quad (\text{I.8})$$

Où  $\ell$ ,  $L$ ,  $d$  sont les dimensions de l'échantillon (voir figure I.8), et  $V_a$  la tension de polarisation de l'échantillon.



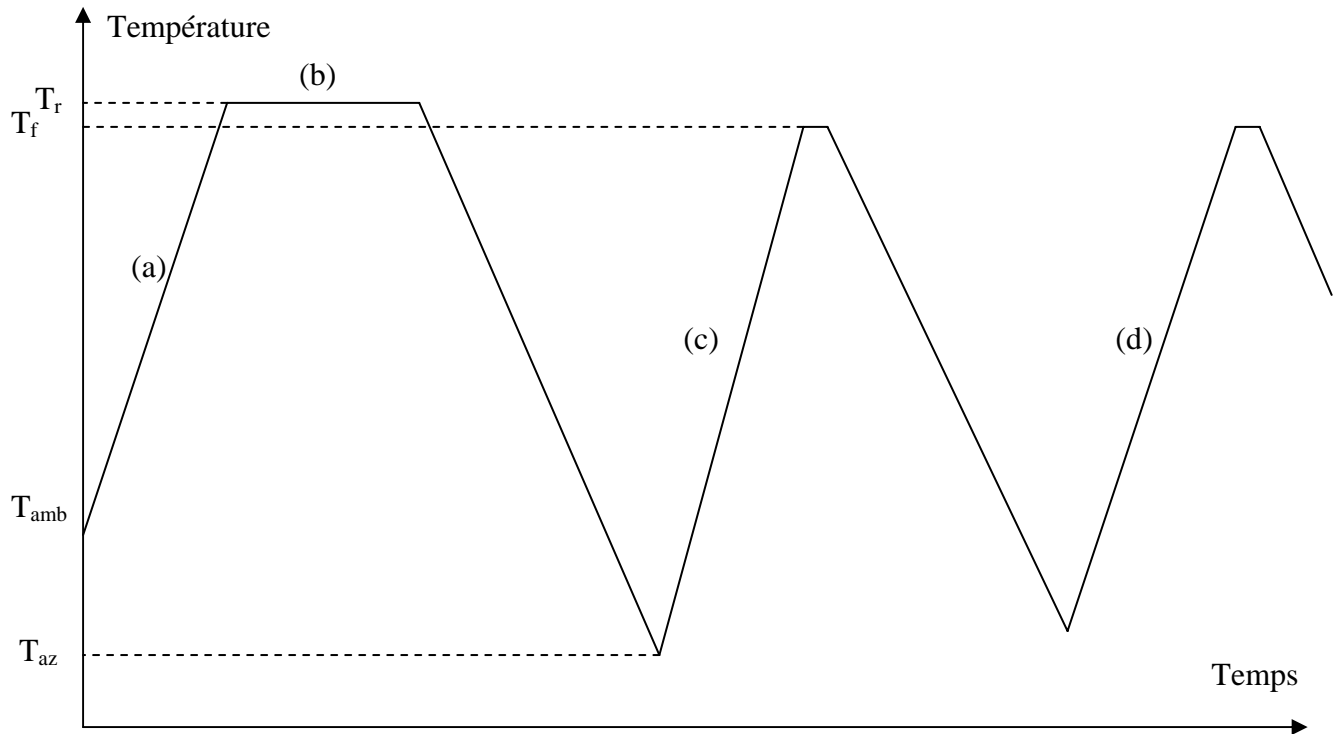


Figure I.9 : Protocole de mesure suivi pour la caractérisation électrique en fonction de la température.

Le tracé de la conductivité dans la représentation d'Arrhénius présente généralement une variation linéaire pour la plupart des semi conducteurs en couches minces (figure I.10).

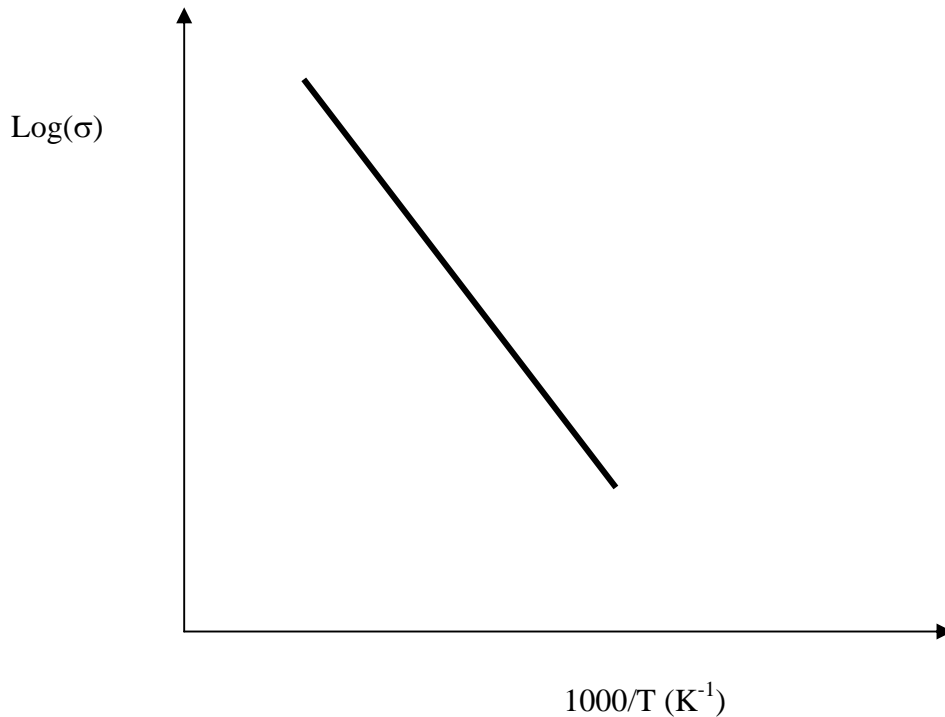


Figure I.10 : Conductivité en fonction de la température en représentation d'Arrhénius.

Ce comportement témoigne d'une conduction thermiquement activée. Elle fait intervenir les porteurs de charge des états étendus de la bande de valence et de la bande de conduction [Aoucher 1984]. La loi de variation de la conductivité sous obscurité  $\sigma(T)$  peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{I.10})$$

où  $k$  est la constante de Boltzman,  $\sigma_0$  est un facteur pré-exponentiel, et  $E_a$  est l'énergie d'activation thermique de la conductivité.

$E_a$  est une caractéristique propre au matériau. Sa valeur varie d'un échantillon à un autre. Elle caractérise la position du niveau de Fermi par rapport au bord de la bande de conduction ou de valence, selon que le semi-conducteur est de type N ou de type P, respectivement. Pour un semi-conducteur intrinsèque  $E_a$  représente la moitié du gap.

## **Chapitre II: SiGe déposé par pulvérisation**

## **Introduction**

Le présent chapitre est dédié aux résultats de l'étude sur le matériau SiGe déposé à Alger par la technique de co-pulvérisation en continu assistée par un champ magnétique. Nous abordons ce chapitre par la description du groupe de dépôt. Ensuite, nous présentons la démarche suivie pour l'optimisation du matériau. L'effet de la pression d'hydrogène sur le matériau et l'effet de la teneur de germanium sont étudiés par les techniques de caractérisations adaptées que nous avons présentées au premier chapitre.

## **II. A Elaboration du matériau**

### **II. A. 1 Le groupe de dépôt**

La figure (II.1) représente le schéma descriptif du groupe de dépôt par pulvérisation utilisé pour l'élaboration de nos couches de SiGe. Ce schéma montre les principales parties constituant le groupe.

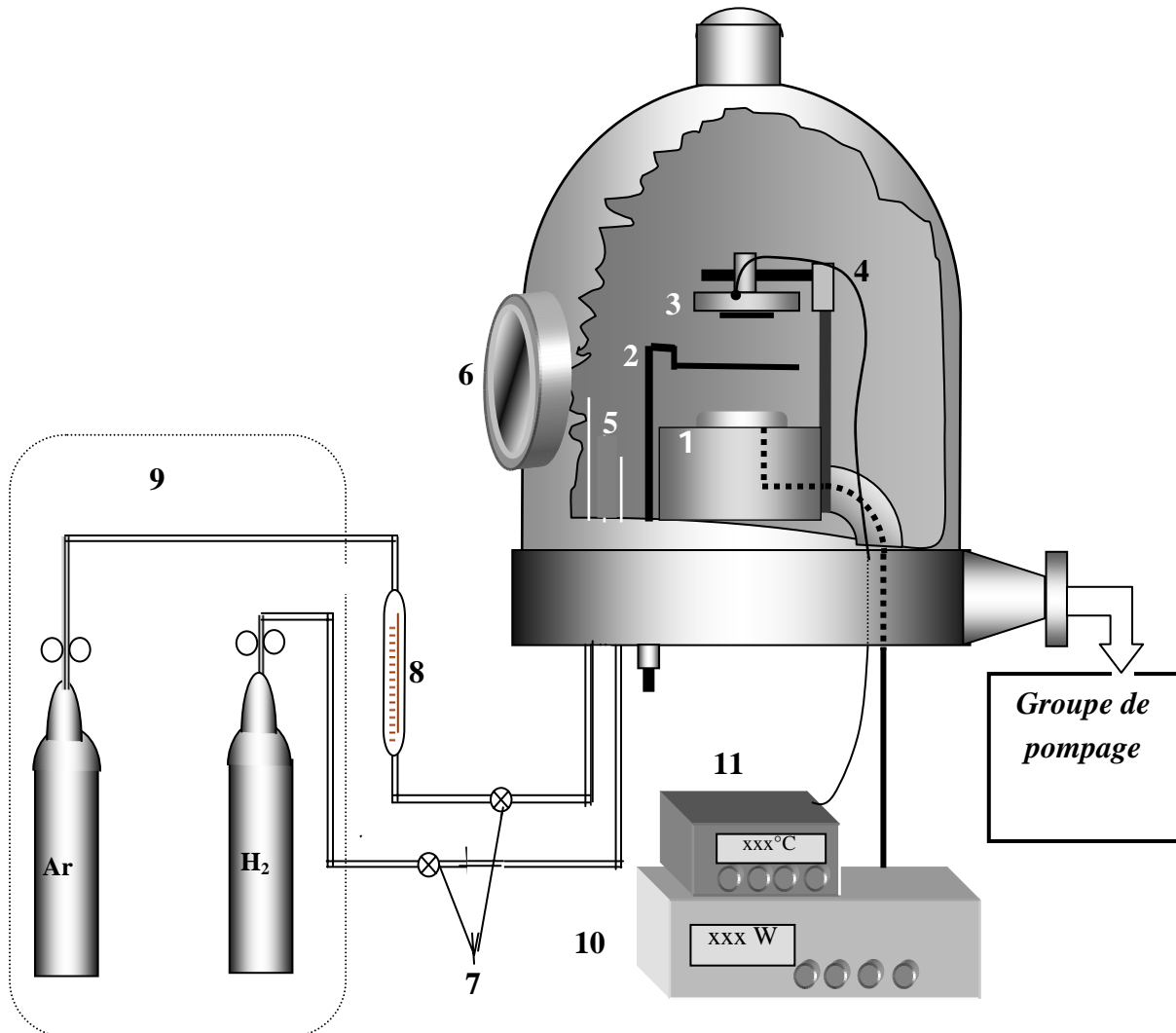
#### **a. Le contrôle des débits de gaz**

Les gaz utilisés dans la pulvérisation sont l'hydrogène et l'argon. Pour chacun des deux gaz, nous disposons d'une bouteille de haute pureté. Lors de nos dépôts de SiGe, le débit d'argon est contrôlé par une micro-vanne suivi d'un débitmètre à bille. Le débit d'hydrogène est contrôlé par seulement une micro-vanne. L'ouverture micrométrique de la micro-vanne est contrôlée par un pointeau lié à une tige graduée. Afin de garantir la reproductibilité des quantités de gaz introduites pour une même ouverture de la micro-vanne, on met à chaque fois la même pression en amont des micro-vannes. Cette pression est contrôlée par le manodétendeur des bouteilles. L'autre moyen de vérifier les quantités de gaz introduites lors de nos dépôts est la lecture de la pression dans l'enceinte. En effet, avant chaque dépôt nous nous assurons de la reproductibilité des pressions partielles et totales des gaz. En règle générale, si les étapes de préparations sont scrupuleusement respectées, on atteint une bonne reproductibilité des conditions de dépôt notamment la correspondance entre les pressions des gaz et les débits utilisés.

#### **b. La température du dépôt**

La température de dépôt est celle du porte-substrats au cours du dépôt. Le chauffage du porte-substrats se fait à l'aide d'un fil enrobé. L'arrivée du courant de chauffage d'une source de tension extérieure se fait via une sortie étanche. La température de dépôt est mesurée sur l'arrière du porte-substrats à l'aide d'un thermocouple muni d'une sortie étanche qui assure la liaison au coffret de lecture. Une vérification antérieure [Cherfi 2002] a montré que la

température mesurée est pratiquement la même que celle des substrats. A chaque dépôt, on s'assure de la correspondance entre la température du dépôt et le courant de chauffage.



- |   |  |
|---|--|
| 1. Cible de silicium monocristallin et le magnétron en dessous. | 7. Micro-vannes.                       |
| 2. Cache rotatif.   | 8. Débitmètre à bille.                 |
| 3. Porte-substrat.  | 9. Bouteilles de gaz.                  |
| 4. Thermocouple.  | 10. Générateur de plasma.              |
| 5. Entrées de gaz (Ar, H <sub>2</sub> ).                        | 11. Coffret de lecture de température. |
| 6. Fenêtre d'observation.                                       |  |

*Figure II.1 : Schéma descriptif du groupe de dépôt par pulvérisation en continu assistée par un champ magnétique.*

**c. La puissance de la décharge**

Un générateur asservi en puissance sert à alimenter le plasma. La cible de silicium de haute pureté est collée sur un bloc de cuivre adéquat. De bons contacts thermique et électrique sont nécessaires pour le déclenchement et le maintien du plasma. L'arrivée de la polarisation se fait sur le support de cuivre. En jouant sur le couple courant-tension le générateur assure une puissance constante lors du dépôt.

**d. La fraction de germanium**

En l'absence d'une cible de SiGe, nous avons disposé des grains de germanium sur la cible de silicium. Les grains de Ge sont ainsi pulvérisés en même temps que le silicium. La concentration en germanium dans l'alliage est contrôlée par le nombre de grains de Ge présents sur la cible lors du dépôt. Les grains de germanium sont de géométrie aléatoire puisqu'ils sont obtenus en cassant une pastille de Ge de haute pureté. Leurs dimensions varient entre 4 et 8 mm.

**e. Préparation des substrats**

Selon les techniques de caractérisation envisagées, différents types de substrats sont placés sur le porte-substrats. Il s'agit de substrats de verre, de Si monocristallin poli des deux faces pour l'analyse infrarouge et des substrats Si mono fortement dopés, N et P. Les substrats verre sont nettoyés à l'alcool. Les substrats en Si sont nettoyés en deux étapes. D'abord en les introduisant dans une solution HF diluée à 4% pendant environ 2 min puis en les rinçant à l'alcool. Le nettoyage à l'HF sert à enlever la couche d'oxyde natif qui se forme à la surface. Les substrats ainsi nettoyés sont tout de suite placés sur le porte-substrats et mis sous vide dans l'enceinte.

**f. Procédure du dépôt**

Les substrats placés, le pompage lancé, et une fois que la pression résiduelle atteint un niveau assez bas de l'ordre de  $4 \text{ à } 2 \cdot 10^{-5}$  mbar, on procède à un chauffage du porte-substrats à une température supérieure à la température du dépôt pendant quelques heures. Le but de ce chauffage est de dégazer au maximum les particules collées au porte-substrats et aux substrats eux-mêmes. Plus de détails sur la procédure que nous avons respectée pour nos dépôts sont donnés dans la thèse de N. Beldi [Beldi 1993]. L'introduction des gaz et le dépôt ne se font qu'une fois la pression résiduelle avec chauffage est inférieure au niveau de  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Une fois l'étape du dégazage assurée, on entame la procédure du dépôt par le réglage des paramètres du dépôt. On commence par régler la température du dépôt et ensuite injecter les gaz avec les débits et les pressions choisis. On réduit l'ouverture de la vanne de pompage par étranglement afin d'augmenter le temps de présence des gaz dans l'enceinte et augmenter la pression de travail. Une fois tous ces paramètres réglés, on lance la pulvérisation en alimentant le générateur du plasma. Le cache rotatif étant en place, le dépôt ne se fait pas sur les substrats. Cette étape est appelée la pré-pulvérisation. Elle dure entre cinq et dix minutes. Elle a pour but la stabilisation des paramètres de dépôt et le nettoyage de la cible. Enfin, on

retire le cache rotatif et le dépôt commence à se faire sur les substrats. La durée du dépôt dépend de l'épaisseur de la couche désirée. D'une façon générale et dans les conditions habituelles de travail, une demi-heure suffit pour déposer une couche autour de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Après arrêt du plasma, le chauffage du poste-substrats est coupé juste après. Ensuite, on coupe les gaz. On laisse enfin l'enceinte se refroidir tranquillement sous pompage secondaire. Les échantillons sont retirés quand la température du porte-substrats avoisine celle de l'ambiante.

## **II. A. 2 Les paramètres de dépôt étudiés**

Afin d'optimiser les paramètres de dépôt du groupe dont dispose notre équipe à Alger, plusieurs travaux ont été réalisés depuis plus de deux décennies [Beldi 1993, Cherfi 2002, Ben Abdelmoumen 2007]. Des études systématiques sur l'effet de certains paramètres sur les propriétés du matériau ont été faites.

Les travaux de N. Beldi, ont d'abord montré la faisabilité de déposer du silicium amorphe hydrogéné par pulvérisation dc avec relativement de bonne qualités électroniques [Mohammed-Brahim 1991]. Les paramètres de la décharge plasma sont déterminés et étudiés. L'influence d'un certain nombre de paramètres de dépôt sur les caractéristiques des couches de a-Si:H est étudiée. Il s'agit notamment de la distance du porte-substrats à la cible, la vitesse de dépôt, les pressions des gaz argon et hydrogène.

Les travaux de R. CHERFI ont porté sur les paramètres : température de dépôt, débit d'hydrogène et d'argon [Cherfi 2001, Cherfi 2002]. Il a montré que le matériau déposé reste amorphe jusqu'à des températures proches de 600°C.

M. Ben Abdelmoumen quand à lui, a tenté de déposer du silicium micro-cristallin en adoptant un nouveau protocole de dépôt [Ben Abdelmoumen 2007]. Le protocole consiste à réaliser le dépôt avec une modulation du débit d'hydrogène. En outre, il a étudié l'effet de la polarisation du porte-substrats. Il a trouvé que la polarisation négative du porte-substrats réduit la contamination en oxygène des couches [Cherfi 2009].

Pour notre étude de l'alliage SiGe, nous avons gardé fixes certains paramètres de dépôt en s'appuyant sur les études précédentes au laboratoire réalisées sur le même bâti de dépôt. Ces conditions de dépôt permettent d'avoir un matériau amorphe [Cherfi 2001].

Pour la température de dépôt, nous avons adopté 150°C. Cette température est choisie en vue de développer des procédés à basse température dans les travaux futurs, en particulier pour le développement d'une électronique sur substrat plastique. En effet, le silicium amorphe a été optimisé à des températures entre 200 et 300°C, non compatibles avec un substrat plastique transparent. Le débit d'argon est le même pour tous les dépôts réalisés par pulvérisation. Nous l'avons fixé à 10mm sur le débitmètre à bille, ce qui est l'équivalent d'une pression partielle de  $4.10^{-4}$  mbar. La distance entre la cible et le porte-substrats est fixée à 35 mm.

Les paramètres de dépôt variables étudiés pour le matériau SiGe sont donc le débit d'hydrogène et la concentration en germanium dans le pulvérisât.

## **II. B Effet de l'hydrogène**

L'effet de l'hydrogène sur le silicium et ses alliages en couches minces reste encore une étude d'actualité, puisqu'on assiste encore à de nombreux travaux sur ce sujet [Ganguly 1996, Chou 1998, Fujiwara 2001, Budaguan 2002, Gueunier 2002, Miyazaki 2002, Podraza 2006]. L'hydrogène agit lors du dépôt en contrôlant la croissance et ainsi la qualité du matériau final mais aussi sur la stabilité du matériau après dépôt [Gueunier 2002, Miyazaki 2002, Podraza 2006]. Comme nous l'avons déjà signalé, le dépôt par la technique de pulvérisation que nous avons utilisée ici possède l'avantage de découpler les sources du matériau qui sont le Si et le H et ainsi de pouvoir étudier séparément les effets de chacun des deux.

Nous verrons dans cette étude l'effet de la pression d'hydrogène sur les caractéristiques structurales, optique, et optoélectronique du SiGe déposé par pulvérisation de magnétron. Nous verrons par exemple, que la vitesse de dépôt est considérablement réduite au-delà d'une certaine pression d'hydrogène. Aussi, nous montrerons à travers cette étude que l'optimum de la pression d'hydrogène dépend de la teneur en germanium.

L'effet de l'hydrogène est étudié en variant la quantité d'hydrogène introduite dans l'enceinte lors du dépôt tout en gardant fixes les autres paramètres pour chaque dépôt. A cet effet, deux séries d'échantillons en fonction de la pression de H<sub>2</sub> sont préparées. La différence entre les deux séries est la quantité de germanium dans le pulvérisât lors des dépôts. Nous appellerons ces deux séries E et F. Dans la série E, le nombre de grains de germanium dans le pulvérisât est 10, et dans la série F, il est de 16.

### ***Paramètres de dépôt fixes pour les deux séries :***

Débit d'argon : 10 mm équivalent à une pression résiduelle de  $4.10^{-4}$  mbar.

Température de dépôt : 150 °C.

Puissance de pulvérisation : 100 Watts.

Durée du dépôt : 30 min.

### ***Paramètre de dépôt variable :***

**Série E :** Quantité de grains de germanium sur la cible de Silicium : 10 grains.

Le paramètre de dépôt à varier dans cette série est la quantité de gaz d'hydrogène dans la chambre. Elle est réglée par le nombre de tours de la micro-vanne par laquelle passe l'hydrogène. On donne dans le tableau II.1 qui suit les débits d'hydrogène utilisés et les pressions correspondantes.



*Tableau II.1 : Conditions de préparation des échantillons de la série E, le nombre de tours de la micro-vanne d'hydrogène, et la pression partielle correspondante.*

<b>Echantillons</b>	E1	E2	E3	E4
<b>Tr (H<sub>2</sub>)</b>	2	2.5	2.75	3.00
<b>PrH<sub>2</sub> (mbar)</b>	6x10 <sup>-5</sup>	7x10 <sup>-5</sup>	7.5x10 <sup>-5</sup>	8x10 <sup>-5</sup>

**Série F** : Quantité de grains de germanium sur la cible de Silicium : 16 grains.

Le paramètre de dépôt à varier dans cette série est la quantité de gaz d'hydrogène dans la chambre. On donne dans le tableau qui suit les débits d'hydrogène utilisés.

*Tableau II.2 : Conditions de préparations des échantillons de la série F, le nombre de tours de la micro-vanne d'hydrogène et la pression partielle correspondante.*

<b>Echs</b>	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
<b>Tr (H<sub>2</sub>)</b>	2.6	2.8	3	3.15	3.3	3.5	3.75	3.9
<b>PrH<sub>2</sub> (mbar)</b>	7.2x10 <sup>-5</sup>	7.6x10 <sup>-5</sup>	8x10 <sup>-5</sup>	8.3x10 <sup>-5</sup>	8.6x10 <sup>-5</sup>	9x10 <sup>-5</sup>	9.5x10 <sup>-5</sup>	9.8x10 <sup>-5</sup>

## **II. B. 1 Cinétique du dépôt**

L'épaisseur de nos couches de SiGe est déterminée à partir du traitement des spectres de transmission optique. Elle est de l'ordre du µm. Plus de détails sur ce traitement sont donnés au premier chapitre. La vitesse de dépôt est déduite du rapport de l'épaisseur de la couche par le temps de dépôt.

La figure II.2 montre la vitesse de dépôt des échantillons SiGe des deux séries E et F. Pour des pressions d'hydrogène inférieures à 8.10<sup>-5</sup> mbar, la vitesse de dépôt est pratiquement fixe autour de 8 Å/s. Elle diminue légèrement pour les échantillons déposés à des pressions d'hydrogène supérieures à 8.10<sup>-5</sup> mbar. La chute de la vitesse de dépôt au-delà d'une certaine pression d'hydrogène dans l'enceinte peut être expliquée par la diminution de l'efficacité de pulvérisation. Cette efficacité est liée aussi à d'autres paramètres comme la pression d'argon lors du dépôt [Beldi 1993, Cherfi 2002].

Notons que comparativement aux autres techniques de dépôt du silicium en couche mince la vitesse de dépôt de 8 Å/s reste importante.

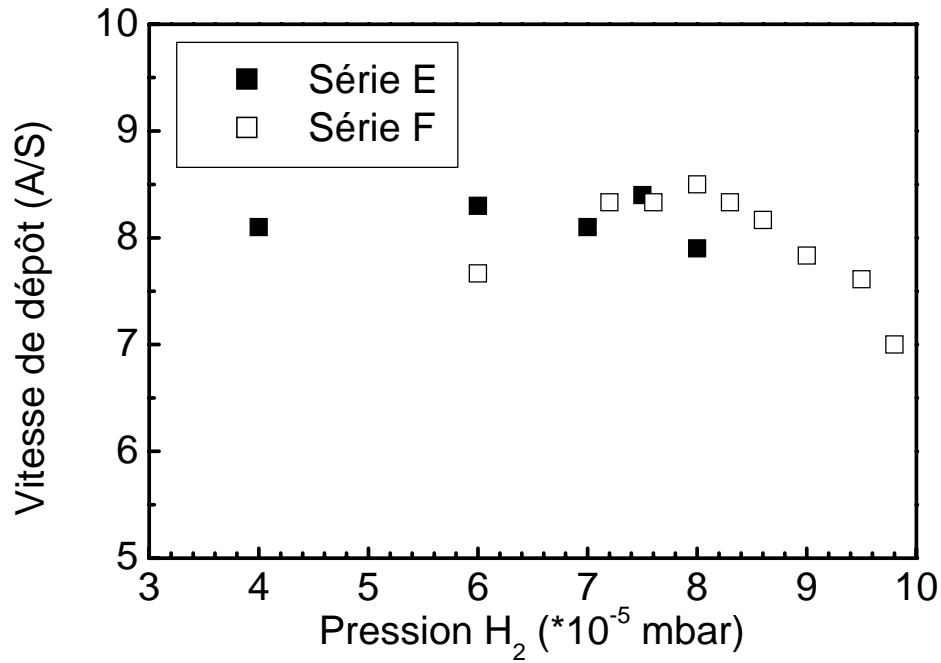


Figure II.2 : Vitesse de croissance des couches de SiGe déposées par pulvérisation DC en fonction de la pression d'hydrogène lors du dépôt.

## II. B. 2 Analyse RBS

Nous avons réalisé l'analyse RBS sur un échantillon de la série E et une partie des échantillons de la série F. Nous représentons sur la figure II.3 à titre comparatif les spectres d'un échantillon de la série E et un autre de la série F déposés dans les mêmes conditions de dépôt mais différents par la quantité de Ge dans le pulvérisât.

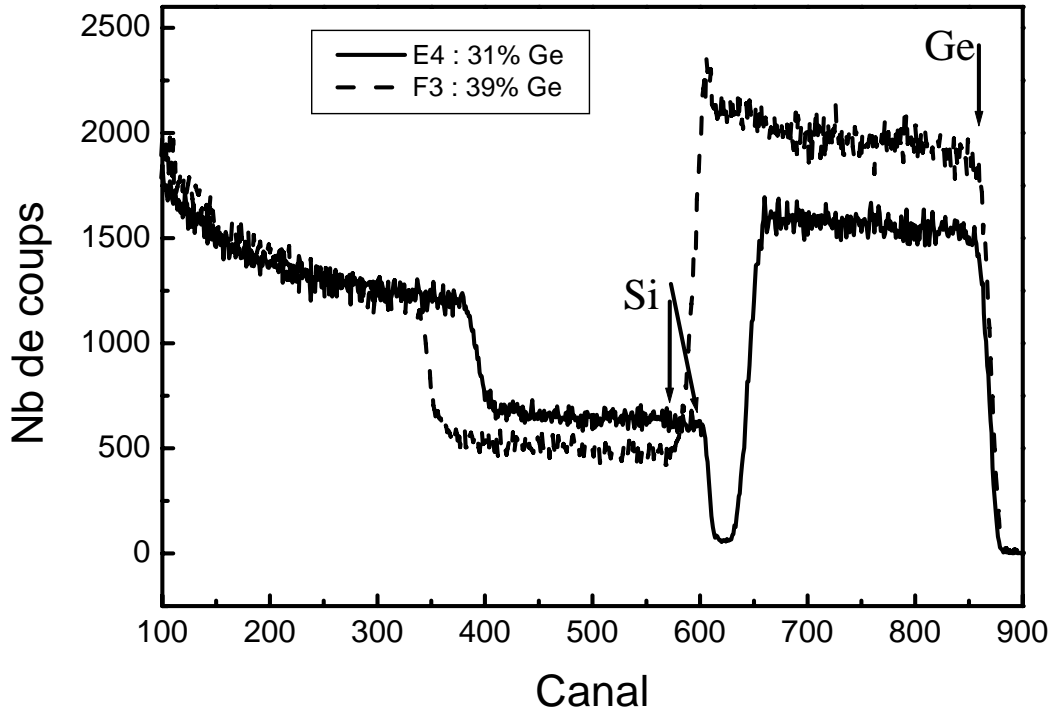


Figure II.3 : Spectres bruts de RBS des échantillons E4 et F3 déposés dans les mêmes conditions de dépôt à la seule différence de la quantité de Ge dans le pulvérisât E4 : 10 grains ; F3 : 16 grains.

L'analyse des spectres RBS révèle les fractions atomiques en Ge et Si dans l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Nous donnons dans la figure II.4 qui suit les concentrations  $x$  de Ge pour tous les échantillons analysés ainsi que la concentration  $1-x$  de Si.

D'après la figure II.4, l'échantillon E4 de la série E déposé avec 10 grains de Ge possède une fraction  $x$  de germanium de 0.31. Quand aux échantillons de la série F, cette fraction diminue de 0.42 pour l'échantillon F3 à 0.38 pour l'échantillon F7. Nous remarquons donc une légère diminution de la concentration en Ge dans le matériau quand on augmente la pression d'hydrogène lors du dépôt. Ceci suggère également que l'efficacité de pulvérisation du Ge accuse une légère diminution en augmentant l'hydrogène dans le plasma de  $8 \cdot 10^{-5}$  à  $9.5 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Les échantillons déposés comportent pour la série une concentration presque identique. Une éventuelle différence entre leurs propriétés ne pourrait provenir que d'une différence entre les contenus en hydrogène, ou dans la structure elle-même ou de liaisons hydrogène différentes.

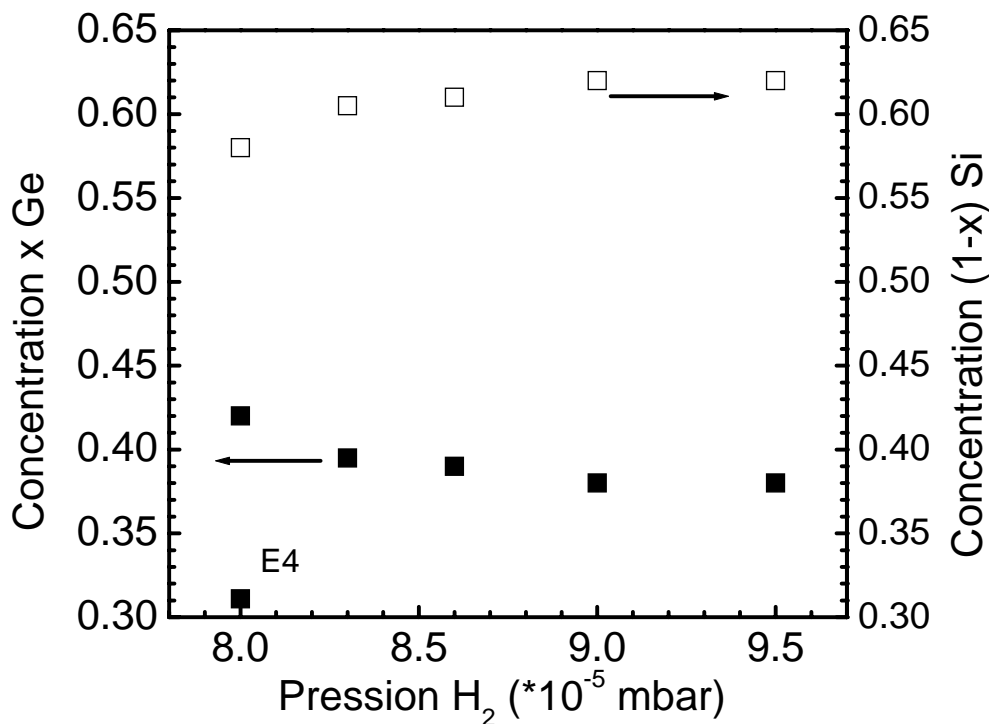


Figure II.4 : A gauche : Concentration  $x$  en Ge dans les échantillons E4 (10 grains de Ge), F3, F4, F5, F6 et F7 (16 grains de Ge) ; à droite : c'est la concentration  $1-x$  de silicium pour les mêmes échantillons  $Si_{1-x}Ge_x$  de la série F.

## II. B. 3 Analyse FTIR

### a. Analyse qualitative

Pour notre étude sur l'effet de l'hydrogène, nous avons réalisé des mesures FTIR sur la série E uniquement. Ces mesures sont effectuées à l'université de Rennes 1 (France).

La figure II.5 montre les spectres d'analyse infrarouge après traitement des échantillons de la série E. La méthode de traitement des spectres FTIR bruts est détaillée dans le chapitre I.

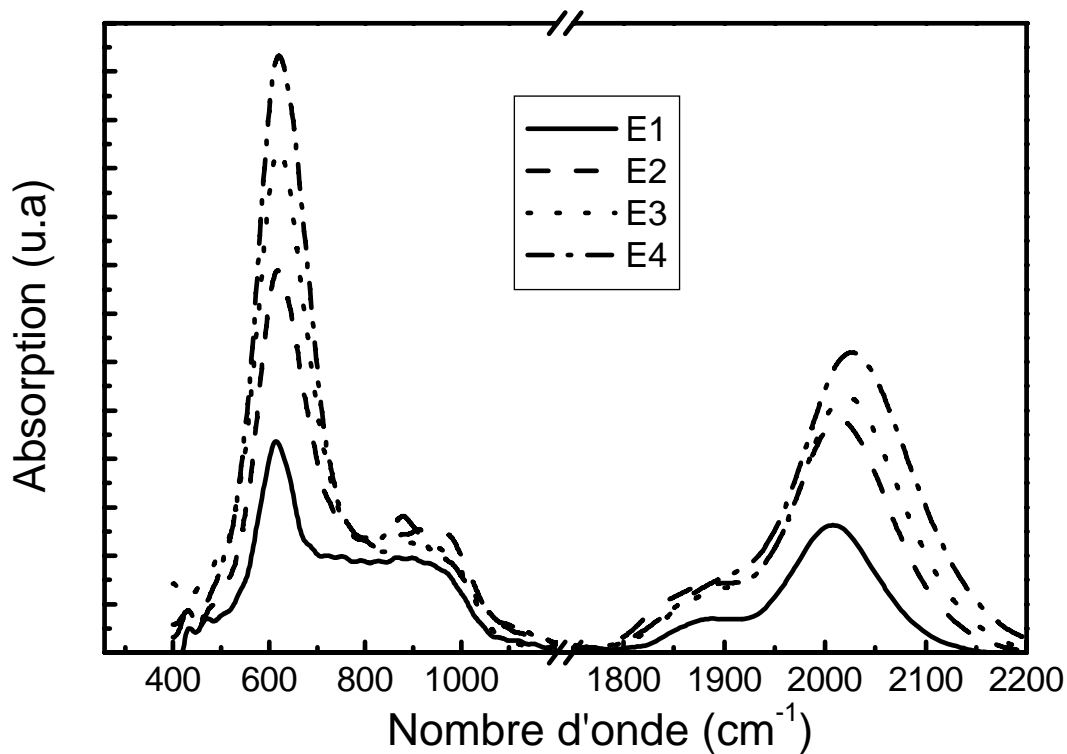


Figure II.5 : Spectres d'absorption Infrarouge pour les quatre échantillons  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  de la série E déposés à différentes pressions d'hydrogène.

Sur ces spectres d'absorption infrarouge, nous remarquons une bande d'absorption autour de  $620\text{ cm}^{-1}$ . Elle est associée aux vibrations des liaisons Si-H en mode de cisaillement. D'après la littérature, l'absorption due à la vibration de la liaison Ge-H en mode de cisaillement apparaît autour de  $570\text{ cm}^{-1}$ , et celle due à la liaison Si-H apparaît à  $640\text{ cm}^{-1}$  [Bermejo 1979, Cardona 1983]. Sur nos spectres, la bande à  $570\text{ cm}^{-1}$  n'apparaît pas d'une manière distincte. Elle se trouve noyée dans le pic à  $620\text{ cm}^{-1}$ . L'effet du germanium apparaît donc sur l'ensemble des spectres dans le décalage du pic Si-H vers les faibles nombres d'onde. Par ailleurs, nous remarquons que la bande d'absorption à  $620\text{ cm}^{-1}$  augmente en augmentant la quantité d'hydrogène introduite lors du dépôt. Ceci dénote de l'augmentation de l'hydrogène lié dans le matériau.

La bande d'absorption entre  $840$  et  $1000$  est associée aux modes de vibration de flexion des groupements  $\text{SiH}_2$  et  $\text{GeH}_2$  [Bermejo 1979, Cardona 1983].

Nous remarquons également sur les spectres d'absorption infrarouge (voir figure II.5) des bandes d'absorption situées dans la gamme des nombres d'ondes allant de  $1800$  à  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Principalement, on remarque une bande située autour de  $2000$  et une autre sous forme d'épaule autour de  $1900\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $2000$  est associée à la vibration des liaisons Si-H en mode d'élongation. La liaison Si-H peut être dans la configuration mono-hydrure (SiH)

ou poly-hydrure ( $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ). Généralement, on sépare les deux contributions par la décomposition de la bande à 2000 en deux gaussiennes : la première autour de 2000 pour les groupements mono-hydrure et la deuxième autour de 2100  $\text{cm}^{-1}$  pour les groupements poly-hydrure [Bermejo 1979, Cardona 1983].

L'épaule située autour de 1900  $\text{cm}^{-1}$  qui apparaît pour tous les échantillons de la série E est associée aux vibrations en mode d'élongation des liaisons Ge-H [Bermejo 1979].

Notons que les bandes d'absorption que nous avons observées sur nos spectres sont celles que nous retrouvons généralement dans la littérature [Cardona 1983, Soukup 2005].

### **b. Analyse quantitative**

La bande à 2000  $\text{cm}^{-1}$  peut donc être décomposée en trois bandes en forme de gaussiennes comme le montre la figure II.6. La première située à 1890, la deuxième à 2010, et la troisième à 2090  $\text{cm}^{-1}$  [Soukup 2005]. Comme on l'a décrit précédemment, ces bandes sont associées aux vibrations en mode d'élongation des liaisons Ge-H, Si-H en groupement monohydrure et  $\text{SiH}_2$  en groupement poly-hydrure.

En plus de la caractérisation des espèces par leurs modes de vibration, la spectroscopie infrarouge permet aussi d'accéder à la concentration des liaisons vibrantes. Cette dernière est proportionnelle à l'absorption intégrée sous la bande d'absorption relative au mode de vibration des liaisons en question [Brodsky 1977, Fang 1980]. La relation couramment utilisée pour cela est donnée comme suit :

$$N[A - B] = C \int \frac{\alpha}{\omega} d\omega \quad (\text{II.1})$$

Avec : A et B sont les espèces chimiques faisant intervenir la vibration, C une constante d'intégration, et  $\omega$  le nombre d'onde. La constante C est déterminée par calibration en utilisant une autre technique d'analyse qui détermine d'une manière absolue la concentration de l'hydrogène.

Intéressons nous à présent à l'évolution des liaisons de l'hydrogène avec le Si ou le Ge quand on augmente l'hydrogène dans la couche.

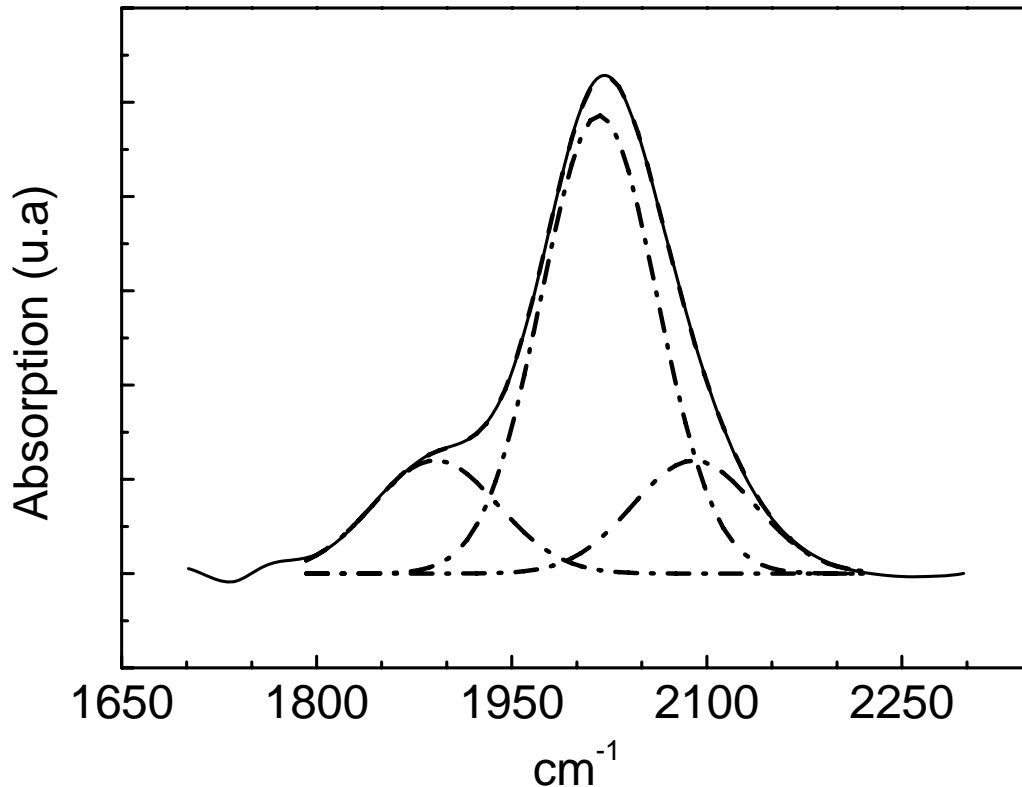


Figure II.6 : Décomposition de la bande à 2000 en trois gaussiennes : Ge-Ge à 1880, Mono Si-H à 2000-2010  $\text{cm}^{-1}$  poly Si-H à 2090  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure II.7 représente l'évolution des aires intégrées sous la courbe de chaque bande en fonction de la pression d'hydrogène lors du dépôt de l'ensemble des échantillons de la série E. D'après la figure II.7, on remarque l'augmentation des A2000 et A2090 à chaque fois qu'on augmente la pression de  $\text{H}_2$ . En revanche, A1890 n'a augmenté que pour le deuxième échantillon et reste à la même intensité à partir de  $\text{PrH}_2 = 7.10^{-5}$  mbar. Ceci signifie l'augmentation des concentrations des monohydrides et des polydrides SiH à chaque fois qu'on augmente la pression  $\text{H}_2$ . Par contre, la concentration des liaisons GeH sature au delà d'une certaine pression d'hydrogène.

L'augmentation de la concentration de l'hydrogène lié total dans l'alliage a-SiGe:H avec l'augmentation de la pression d'hydrogène est confirmée par l'augmentation de bande d'absorption à 620  $\text{cm}^{-1}$ . En revanche, le pic autour de 1890  $\text{cm}^{-1}$  associé au groupe Ge-H ne montre pas une évolution notable.

Les résultats de l'analyse RBS ont montré que les concentrations de germanium et de silicium étaient pratiquement les mêmes en variant les pressions d'hydrogène lors du dépôt. La faible variation de ces concentrations ne peut à elle seule expliquer les évolutions observées des concentrations d'hydrogène lié aux Ge et Si. L'explication évidente est que l'hydrogène

préfère se lier plutôt au silicium qu'au germanium. Cette constatation a été rapportée dans la littérature [Paul 1980].

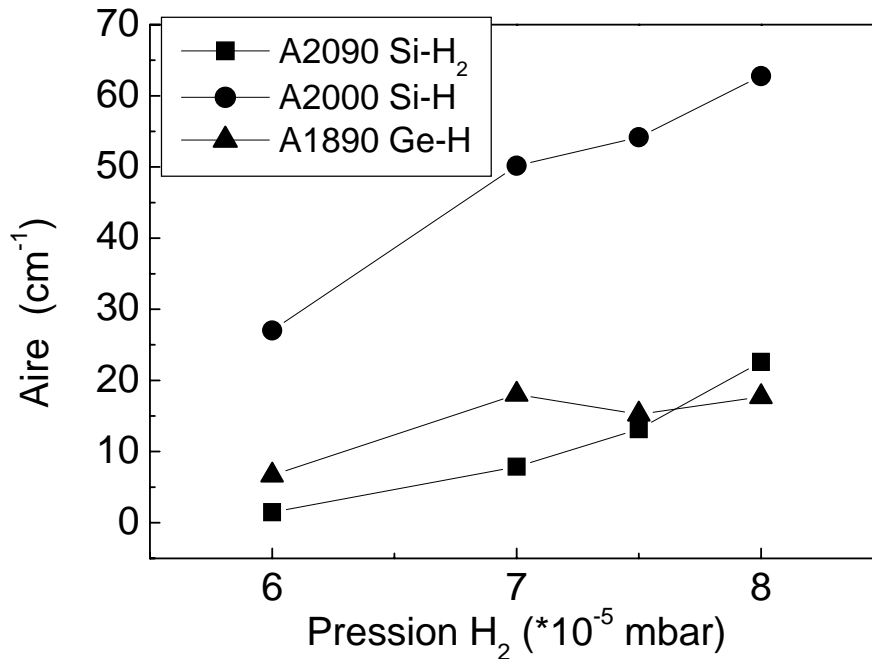


Figure II.7 : Les aires intégrées des bandes d'absorption liées aux vibrations en mode d'élongation des liaisons Si-H aux positions 2090, 2010, et 1890 cm<sup>-1</sup>, respectivement. La courbe est en fonction de la pression d'hydrogène lors du dépôt.

## II. B. 4 Propriétés optiques

Le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie de photons ( $h\nu$ ) est obtenu à partir des mesures de transmission optique. La figure II.8 représente les spectres  $\alpha(h\nu)$  des échantillons de la série E. Nous remarquons le déplacement du front d'absorption vers les fortes énergies de photons quand la pression d'hydrogène augmente. La valeur importante de  $\alpha$  qui varie entre  $10^4$  à  $10^5$  cm<sup>-1</sup> dans la zone de forte absorption est observée pour tous les échantillons.

A noter que les échantillons de la série F présentent le même comportement sur toute la gamme de pression d'hydrogène étudiée.



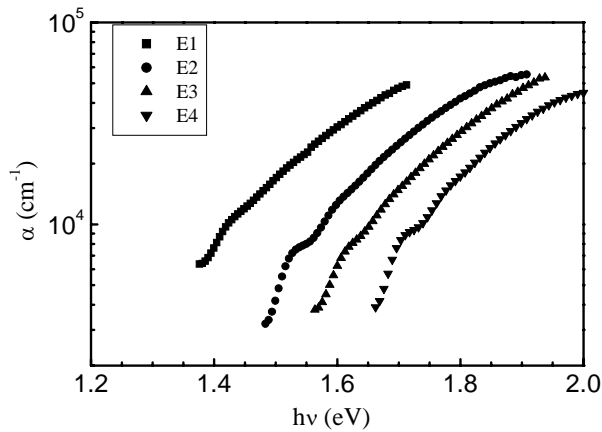


Figure II.8 : Coefficient d'absorption optique des échantillons de la série E.

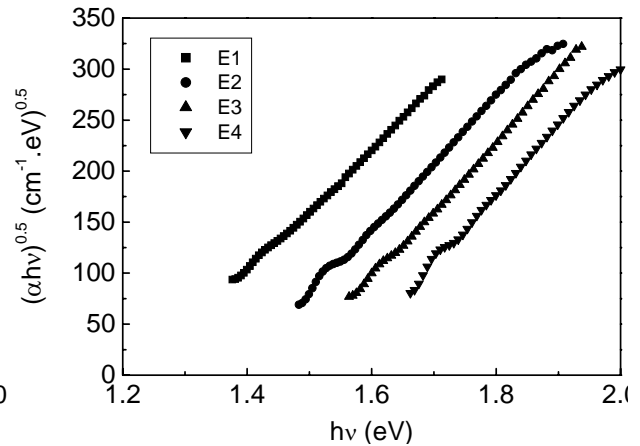


Figure II.9 : Représentation de Tauc du coefficient d'absorption.

La figure II.9 représente le coefficient d'absorption en représentation de Tauc :  $(\alpha hv)^{1/2}$  en fonction de  $hv$ . Les spectres  $(\alpha hv)^{1/2}$  présentent une partie linéaire. L'extrapolation de cette partie linéaire coupe l'axe  $\alpha=0$  en un point qui est défini comme le gap optique de Tauc. La relation de Tauc [Tauc 1972] qui permet d'extraire le gap  $E_g$  est donnée comme suit :

$$(\alpha \cdot hv)^{1/2} = B(hv - E_g) \quad (II.2)$$

où B est un facteur de proportionnalité.

La figure II.10 représente le gap optique  $E_g$  des échantillons des séries E et F. Pour les deux séries, nous remarquons une augmentation linéaire du gap en fonction de la pression d'hydrogène introduites lors du dépôt. Ces droites sont pratiquement parallèles. Pour une même pression de  $H_2$ , le gap de l'échantillon de la série E est de 0.2 eV plus grand que celui de l'échantillon de la série F. Ceci traduit bien la fraction x en germanium dans la série E qui est plus faible que dans la série F.

Il est connu que la présence de l'hydrogène dans le silicium en couche mince ou dans son alliage avec le germanium augmente le gap optique. L'augmentation est expliquée par le fait que le matériau est plus relaxé.

Pour les deux séries d'échantillons ;  $E_g$  varie entre les valeurs 1 et 1.6 eV. Ces valeurs témoignent tout de même d'un matériau à faible gap optique comparativement au a-Si:H standard (1.8 à 2 eV). Ces faibles valeurs du gap sont dues à l'effet de l'alliage avec le germanium.

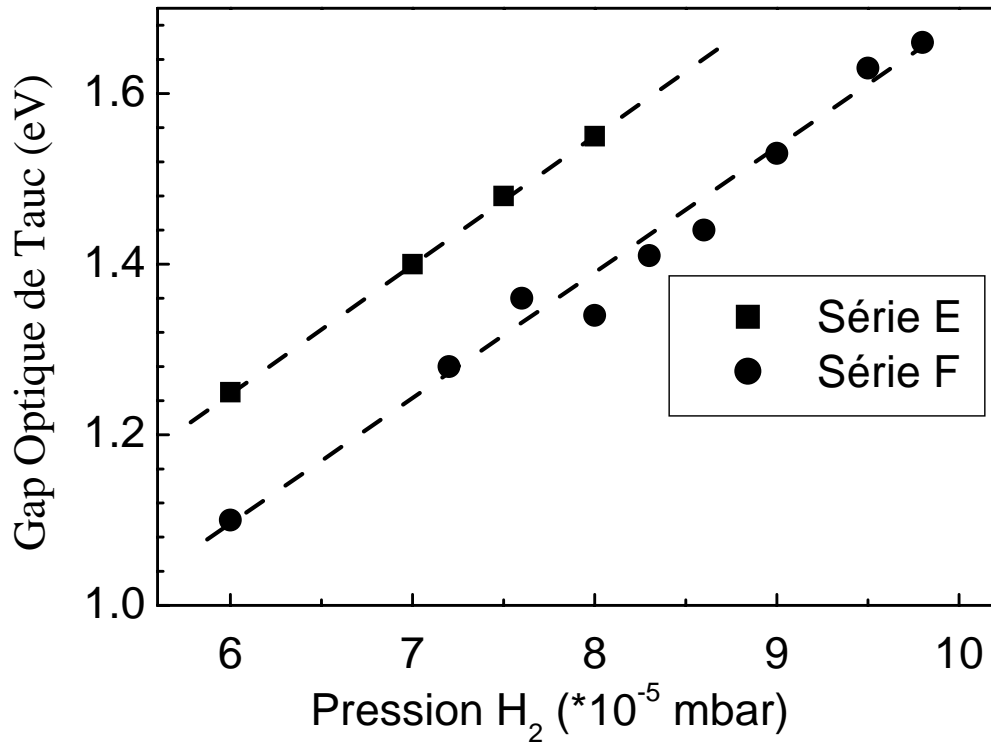


Figure II.10 : Gap optique de Tauc des échantillons SiGe de la série E et de la série F.

## II. B. 5 Caractéristiques électriques

Les propriétés électriques de nos couches sont explorées à partir des mesures de conductivité en fonction de la température sous obscurité et sous lumière blanche. La gamme de température d'étude est de 77 K à 420 K. Les mesures sont faites selon un protocole bien précis qui est le même pour tous les échantillons (protocole décrit au § I.D.3 du premier chapitre). L'intensité de la lumière mesurée à la place de l'échantillon est de 40 mW/cm<sup>2</sup>.

La figure II.11 représente les courbes de conductivité sous obscurité ( $\sigma_d$ ) et de conductivité sous lumière blanche (photoconductivité  $\sigma_{ph}$ ) en représentation d'Arrhenius. Pour la clarté de la figure, nous avons présenté seulement les mesures des échantillons de la série E. Les courbes  $\sigma_d$  se présentent comme des droites et les courbes  $\sigma_{ph}$  montrent que nos échantillons sont sensibles à la lumière.

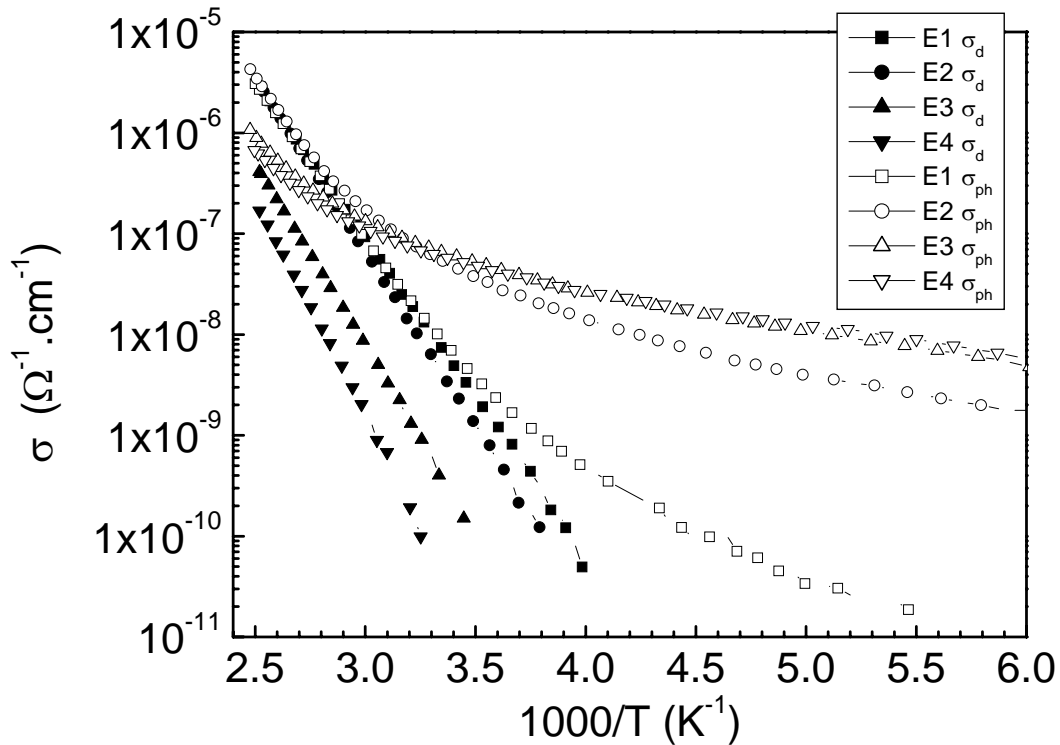


Figure II.11 : Conductivité sous obscurité ( $\sigma_d$ ) et sous lumière blanche ( $\sigma_{ph}$ ) des échantillons de la série E.

Pour comparaison entre les échantillons, on prélève sur ces courbes les valeurs de  $\sigma_d$  et  $\sigma_{ph}$  à la température ambiante de 300 K.

La figure II.12 représente les conductivités ( $\sigma_d$ ) et ( $\sigma_{ph}$ ) à 300 K en fonction de la pression d'hydrogène lors du dépôt. Les variations de  $\sigma_d$  et  $\sigma_{ph}$  présentent les mêmes allures pour les deux séries. On observe une diminution de  $\sigma_d$  en augmentant  $\text{PrH}_2$ . En particulier, pour chaque série on observe une diminution drastique de  $\sigma_d$  à partir d'une certaine pression d'hydrogène. Cette valeur critique de la pression  $\text{H}_2$  est de  $7 \cdot 10^{-5}$  mbar pour la série E, et de  $8.5 \cdot 10^{-5}$  mbar pour la série F.

Nous rappelons que les échantillons SiGe de la série F ont plus de germanium dans l'alliage que ceux de la série E (la fraction  $x$  de Ge pour la série E est autour de 0.3 et pour la série F autour de 0.4). Les résultats de la conductivité  $\sigma_d$  nous suggèrent que la valeur critique de la pression d'hydrogène à partir de laquelle on observe une diminution de  $\sigma_d$  dépend de la teneur en germanium dans le matériau.

Pour les deux séries, en augmentant la pression d'hydrogène la valeur de la photoconductivité augmente légèrement, passe par un optimum, puis diminue. Pour ces deux optimums, la valeur de la photoconductivité est pratiquement la même mais ils ne sont pas à la même pression d'hydrogène. En effet, la photoconductivité est maximale à la pression  $7.5 \cdot 10^{-5}$  mbar pour la série E et à la pression de  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar pour la série F. En augmentant la fraction de

germanium dans le matériau l'optimum de la photoconductivité se déplace vers de plus forte pression d'hydrogène.

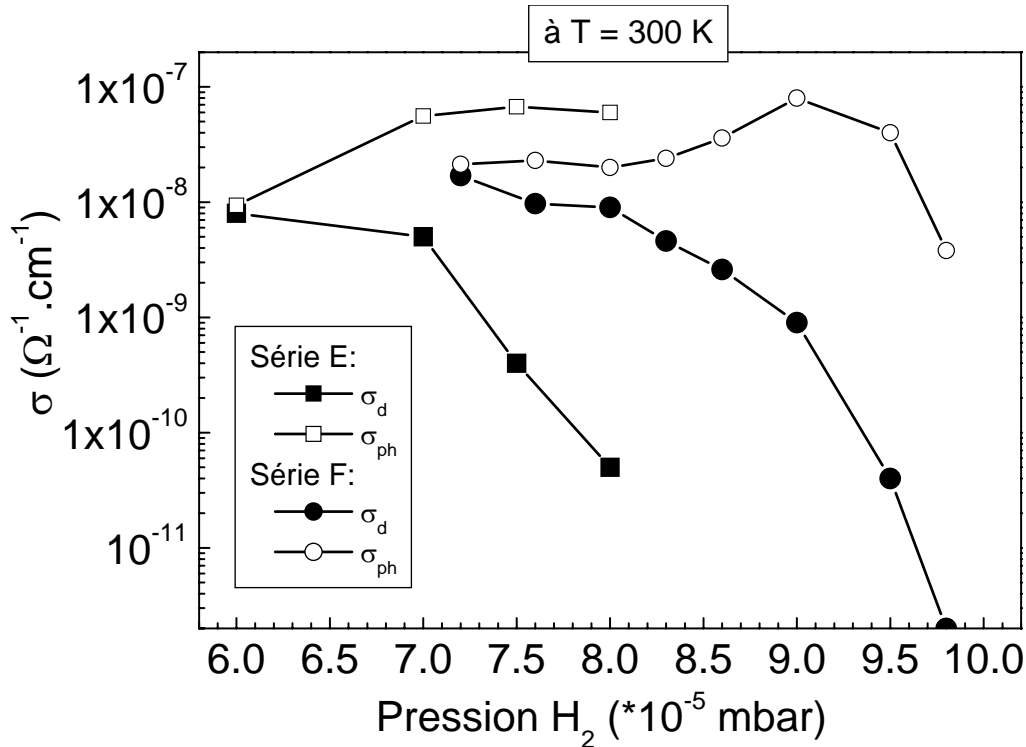


Figure II.12 : Conductivité sous obscurité ( $\sigma_d$ ) et sous lumière blanche ( $\sigma_{ph}$ ) à la température ambiante (300 K), des échantillons des deux séries E et F, en fonction de la pression d'hydrogène utilisée dans le dépôt. Série E :  $x_{Ge} = 0.3$ , Série F :  $x_{Ge} = 0.4$ .

La partie linéaire des courbes  $\sigma_d$  dans la représentation d'Arrhenius peut être lissée par une expression de la forme suivante :

$$\sigma_d = \sigma_{d0} \exp(-E_a / kT) \quad (II.3)$$

où  $\sigma_{d0}$  est un facteur pré-exponentiel,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $E_a$  est l'énergie d'activation thermique de la conductivité.

La valeur de  $E_a$  peut être extraite à partir des courbes de conductivité  $\sigma_d$  en faisant un fit par la relation précédente sur la partie linéaire dans la représentation d'Arrhénius. L'énergie  $E_a$  est généralement associée au niveau de Fermi. Si la conductivité est liée aux électrons (ou aux trous) alors  $E_a$  est la distance entre le niveau de Fermi et la bande de conduction (ou la bande de valence).

La figure II.13 représente  $E_a$  pour les échantillons SiGe des deux séries E et F. Nous remarquons l'augmentation de  $E_a$  en fonction de la pression d'hydrogène, avec une

accélération à partir de  $7.5 \cdot 10^{-5}$  mbar pour la série E et à la pression de  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar pour la série F. Cette accélération est liée à la diminution brusque de la conductivité vue dans la figure précédente (II.12). L'augmentation de  $E_a$  peut être expliquée en partie par l'augmentation du gap optique (voir figure II.10). Nous pouvons remarquer également que nos échantillons restent intrinsèques car l'énergie  $E_a$  reste proche de la moitié du gap.

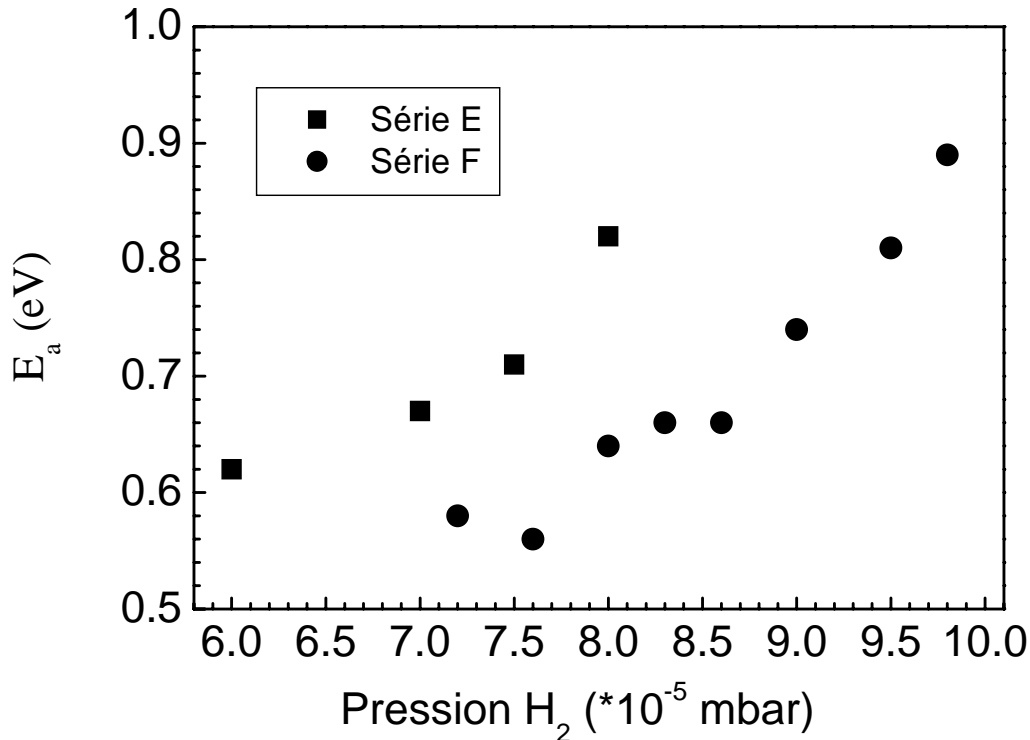


Figure II.13 : Energie d'activation thermique de la conductivité des échantillons des deux séries E et F, en fonction de la pression d'hydrogène utilisée dans le dépôt. Série E :  $x_{Ge} = 0.3$ , Série F :  $x_{Ge} = 0.4$ .

## II. C Etude en fonction de la fraction $x_{Ge}$

Deux séries de dépôt sont réalisées dans les mêmes conditions en fonction de la quantité de germanium dans le pulvérisât. La seule différence entre les deux séries est la pression d'hydrogène utilisée. On appellera ces deux séries G et H. La pression d'hydrogène de la série G est inférieure à celle de la série H.

### Conditions de dépôt communes aux deux séries G et H :

Débit d'argon :  $D_{Ar} = 10$  mm équivalent en pression à  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar.

Température de dépôt :  $150$  °C

Puissance de pulvérisation :  $100$  Watts

Durée du dépôt : 30 min.

**Conditions de dépôt variables :**

**Série G :**

Débit d'hydrogène : Nombre de tours de la micro-vanne : 3.15 tr équivalent à  $8.10^{-5}$  mbar.

Le paramètre à varier dans cette série d'échantillons est la quantité de germanium à pulvériser sur la cible. Nous reportons dans le tableau suivant les conditions de chaque échantillon de la série ainsi que le nom de référence qui lui est attribué.

*Tableau II.3 : Echantillons de la série G, le nombre de grains utilisés lors du dépôt, et la composition x Ge déterminée par la technique d'analyse RBS (Rutherford Back Scattering).*

Echantillon	G1	G2	G3	G4	G5	G6
N grains Ge	8	10	12	14	16	20
x Ge (RBS)	27	30	34	35	39	39.5

Nous reportons également dans ce tableau les fractions atomiques x Ge dans les échantillons. Elles sont déterminées à partir de l'analyse RBS.

**Série H :**

Débit d'hydrogène : Nombre de tours de la micro-vanne : 3.45 tr équivalent à environ  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Le paramètre à varier dans cette série de dépôt est la quantité de germanium à pulvériser sur la cible. Nous reportons dans le tableau suivant les conditions de chaque échantillon de la série ainsi que le nom qui lui est attribué.

*Tableau II.4 : Echantillons de la série H, le nombre de grains utilisés lors du dépôt, et la composition x Ge déterminée par la technique d'analyse RBS (Rutherford Back Scattering).*

Echantillon	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
N grains Ge	0	3	7	10	13	17	24
x Ge (RBS)	0	0.22	0.30	0.34	0.44	0.47	0.61

Nous reportons également dans ce tableau les fractions atomiques  $x$  Ge dans les échantillons. Elles sont déterminées à partir des mesures RBS.

### **II. C. 1 Analyse de la composition**

Vu le caractère non uniforme de la taille des grains de germanium utilisés dans la pulvérisation, nous ne pouvons pas nous attendre à une corrélation directe entre ce paramètre et la fraction  $x$  Ge dans l'alliage. Toutefois d'après les résultats des deux tableaux précédents, nous remarquons l'augmentation de  $x$  Ge dans le matériau à chaque fois qu'on augmente le nombre de grains.

D'après les nombreux dépôts que nous avons effectués, il a été remarqué que pour un même nombre de grains la fraction  $x$  Ge peu être différente d'un dépôt à un autre. L'orientation et la position du grain de Ge sur la cible influent sur cette fraction.

La conclusion que nous pouvons tirer des mesures de la composition est seulement une approximation en fonction des grains de Ge utilisés dans la pulvérisation. Dans un premier temps, ceci ne pose pas de problème puisqu'il s'agit tout d'abord de vérifier la faisabilité du dépôt et d'étudier les caractéristiques du matériau obtenu.

### **II. C. 2 Cinétique du dépôt**

La figure II.14 représente la vitesse de dépôt en fonction de la fraction  $x$  Ge dans le matériau SiGe. Pour les deux séries G et H, nous remarquons une augmentation de la vitesse de dépôt quand  $x$  Ge augmente.

Cet effet a été rapporté dans la littérature sur du SiGe préparé par PECVD. En effet, la vitesse du dépôt augmente avec l'augmentation du rapport de germane dans le mélange gazeux avec le silane [Chou 1998, Budaguan 2002, Jadkar 2002, Matsui 2006]. Dans le dépôt par PECVD, ceci est expliqué par le fait que la liaison Ge-H est plus facile à dissocier que la liaison Si-H lors du dépôt plasma [Chou 1998, Matsui 2006].

On n'a pas rencontré dans la littérature une étude similaire sur la vitesse du dépôt en fonction du germanium par co-pulvérisation. Dans notre cas, l'augmentation de la vitesse de dépôt avec le taux de germanium peut être expliquée par la taille des atomes de Ge qui est plus importante que celle du Si (et ou) à la pulvérisation du Ge qui est plus efficace que Si.

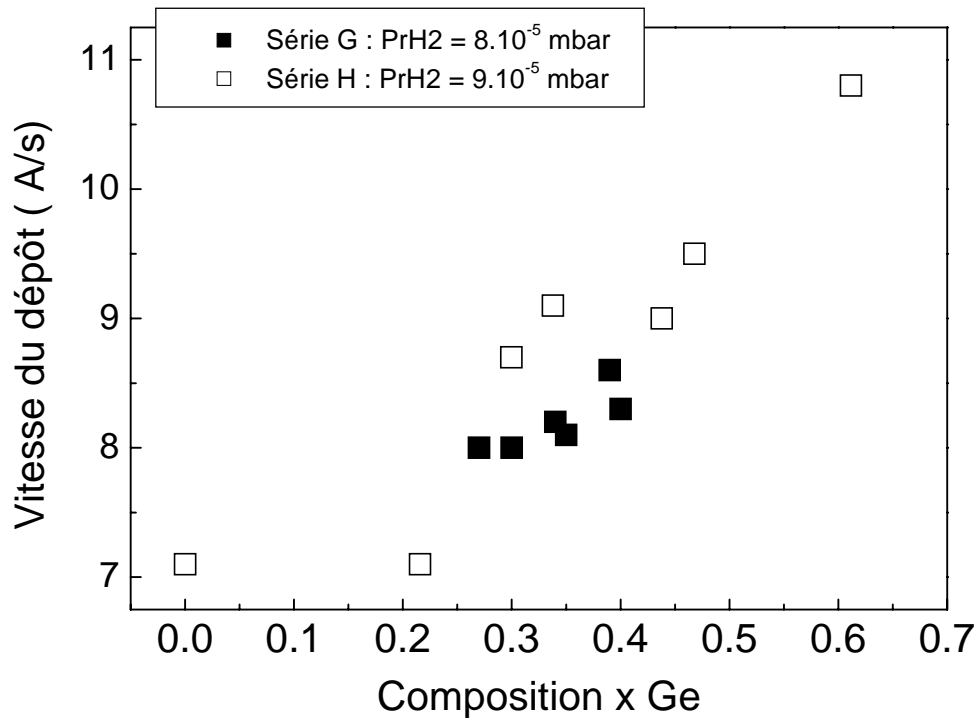


Figure II.14 : Vitesse de dépôt en fonction de la composition  $x$  en germanium des échantillons de l'alliage SiGe, séries G et H.

### II. C. 3 Analyse FTIR

La figure II.15 représente les spectres du coefficient d'absorption obtenus à partir des mesures de spectroscopie InfraRouge par Transformée de Fourier des échantillons de la série H. L'échantillon H1 correspond au matériau Si:H sans germanium. On n'observe alors sur le spectre H1 que les bandes d'absorption relatives au a-Si:H.

Les effets de l'addition du germanium sur les spectres infrarouges apparaissent sur les spectres H2-H7 au fur et à mesure que le taux de germanium augmente dans l'alliage. Ces effets peuvent être résumés en les points suivants :

- La bande à  $640 \text{ cm}^{-1}$  relative aux vibrations de la liaison Si-H en mode de cisaillement se décale dans le sens des nombre d'onde plus faible. Le maximum de cette bande est situé à  $640 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon H1 et à  $620 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon H7.
- Sur l'ensemble des spectres, la bande liée à la vibration de la liaison Ge-H en mode de cisaillement à  $570 \text{ cm}^{-1}$  n'apparaît pas d'une façon distincte.



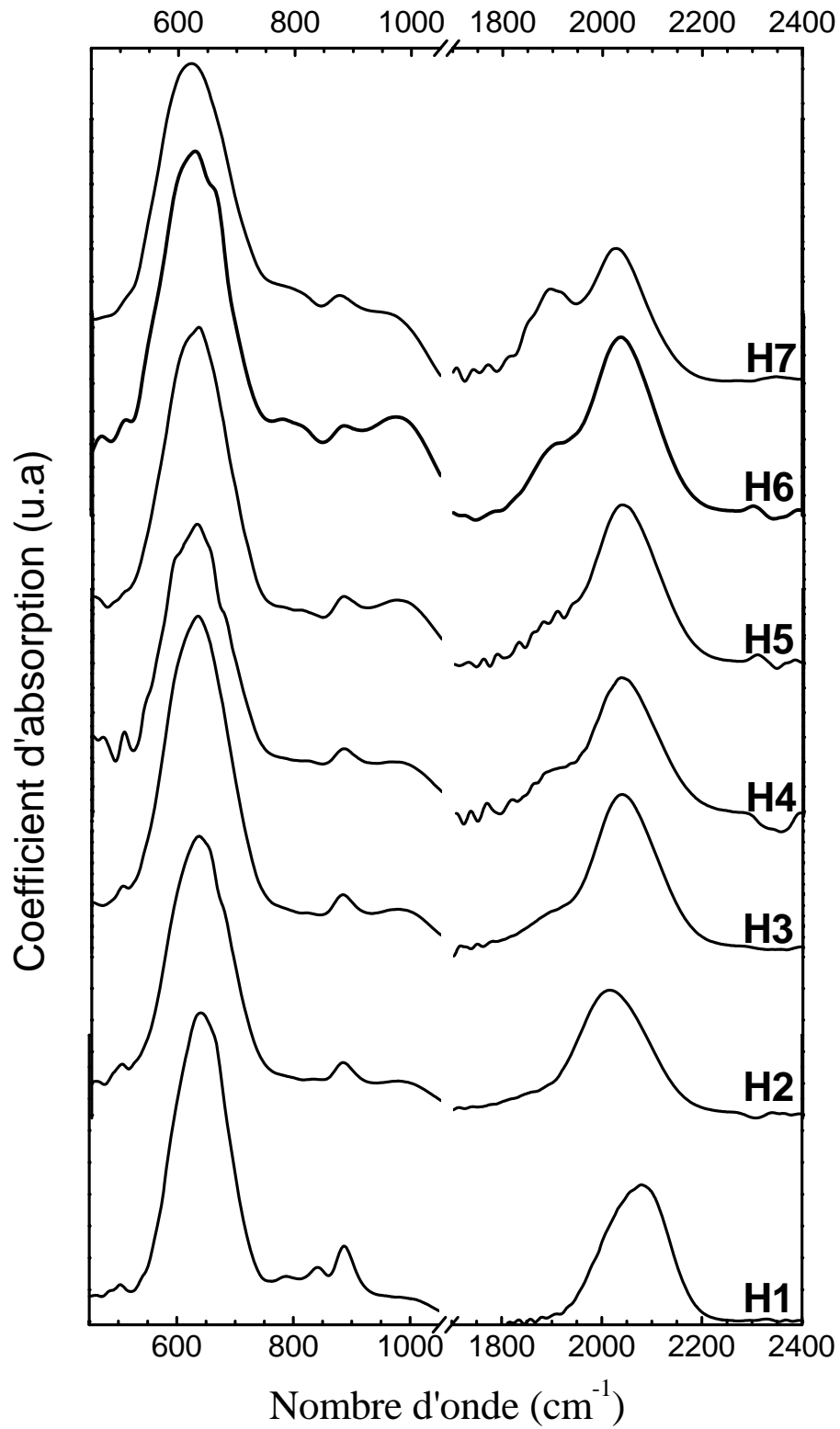


Figure II.15 : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons SiGe de la série H.

- Pour l'échantillon H1 la bande à  $2090\text{ cm}^{-1}$  est plus importante que la bande à  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Ceci dénote de la forte présence des liaisons polyhydride dans le a-Si:H dans les conditions de dépôt de la série.
- En augmentant la fraction  $x\text{ Ge}$  de H2 à H7, l'épaule située autour de  $1900\text{ cm}^{-1}$  prend place et le maximum de la bande à  $2000$  se décale vers les faibles nombres d'onde.
- Les bandes d'absorptions situées entre  $750$  et  $950\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations des groupements Si-H<sub>2</sub> et Ge-H<sub>2</sub> [Bermejo 1979, Cardona 1983].

En valeur absolue l'intensité de la bande à  $640\text{ cm}^{-1}$  diminue en augmentant  $x\text{ Ge}$ . La figure II.16 montre l'évolution de l'aire sous la courbe de cette bande (A640) en fonction de  $x\text{ Ge}$  pour les deux séries d'échantillons G et H. A640 est directement liée à la quantité d'hydrogène lié dans l'alliage [Fang 1980]. Nous pouvons alors déduire à partir de la diminution de A640 que le taux d'hydrogène total lié dans l'alliage SiGe diminue quand le taux de germanium augmente.

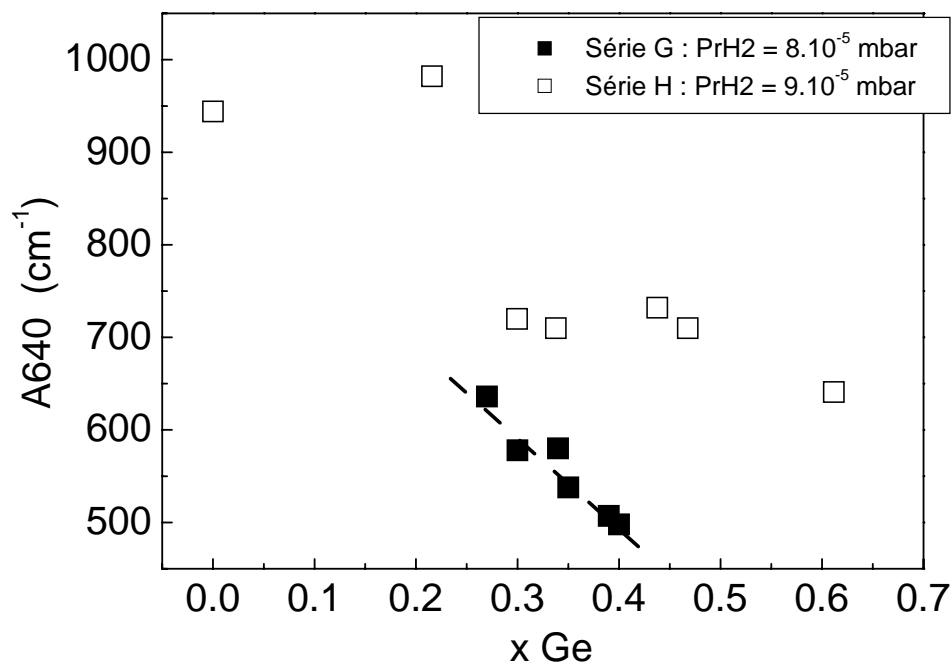


Figure II.16 : Aires sous la courbe de la bande à  $640\text{ cm}^{-1}$  extraites des spectres FTIR des échantillons SiGe des séries G et H.

Afin de suivre l'évolution de la concentration de l'hydrogène lié au Si et Ge dans l'alliage, nous nous intéressons à la bande  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande comme nous l'avons montré précédemment peut être décomposée en trois gaussiennes (voir figure II.6). La première située à  $1880\text{ cm}^{-1}$  relative à la liaison Ge-H, la deuxième à  $2010\text{ cm}^{-1}$  relative à la liaison Si-H, et la troisième à  $2090\text{ cm}^{-1}$  relative au groupement SiH<sub>2</sub> [Soukup 2005].

Nous pouvons déterminer alors la concentration de l'hydrogène lié N(Ge-H), N(Si-H) et N(Si-H<sub>2</sub>) en utilisant la relation II.1 de l'absorption intégrée [Brotsky 1977].

Pour les valeurs de la constante de calibration C, nous utilisons les références [Langford 1992, Nelson 1998].

$$C(\text{Si-H}) = 9.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$$

$$C(\text{Si-H}_2) = 2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$$

$$C(\text{Ge-H}) = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$$

La figure II.17 montre l'évolution des concentrations de l'hydrogène lié N(Si-H), N(Si-H<sub>2</sub>), et N(Ge-H) dans les configurations SiH, SiH<sub>2</sub> et GeH, respectivement. Cette évolution est représentée en fonction du taux de germanium dans l'alliage SiGe des échantillons de la série H. Nous remarquons sur cette figure, la diminution des concentrations N(Si-H<sub>2</sub>) et N(Si-H). La réduction du Si dans le matériau ne peut à elle seule expliquer cette diminution importante de l'hydrogène lié au silicium dans le matériau. En revanche, N(Ge-H) augmente légèrement avec l'augmentation de x Ge dans le matériau. Cependant cette augmentation n'est pas aussi importante que la diminution des N(Si-H) et des N(Si-H<sub>2</sub>).

Nous pouvons déduire des constatations faites sur la figure II.17, que l'augmentation du taux de germanium dans l'alliage SiGe réduit la concentration de l'hydrogène lié dans le matériau. Ce résultat conforte encore la constatation faite sur la réduction de A640 qui est directement lié au taux d'hydrogène lié dans le matériau.

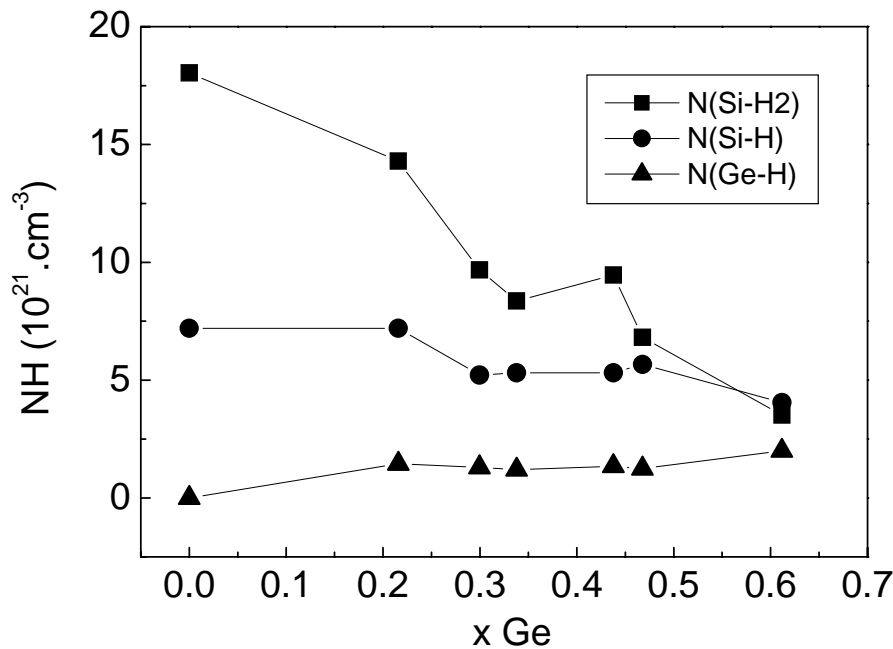


Figure II.17 : Concentration des liaisons de l'hydrogène lié dans différentes configurations au silicium et au germanium.

## II. C. 4 Propriétés optiques

Les spectres d'absorption déduits des mesures de transmission optique des échantillons des séries G et H sont similaires à ceux déjà rencontrés dans l'étude en fonction de l'hydrogène. On a observé le décalage du front d'absorption vers les faibles énergies de photons au fur et à mesure que le taux de germanium augmente dans l'alliage. Le gap optique est déduit à partir de ces mesures par la méthode expliquée au § II.B.4.

La figure II.18 représente alors le gap optique de Tauc ( $E_g$ ) en fonction de la fraction  $x$  Ge pour les deux séries G et H. Pour les deux séries, on observe une variation presque linéaire de  $E_g$  en fonction de  $x$  Ge. Les deux droites sont pratiquement parallèles. La relation linéaire entre  $E_g$  et  $x$  Ge peut s'écrire sous la forme :

$$\text{Pour la série G : } E_g = 1.91 - 1.3.x$$

$$\text{Pour la série H : } E_g = 2.05 - 1.22.x$$

La pente de la droite de décroissance de  $E_g$  pour la série G est de 1.3 et elle est de 1.22 pour la série H.

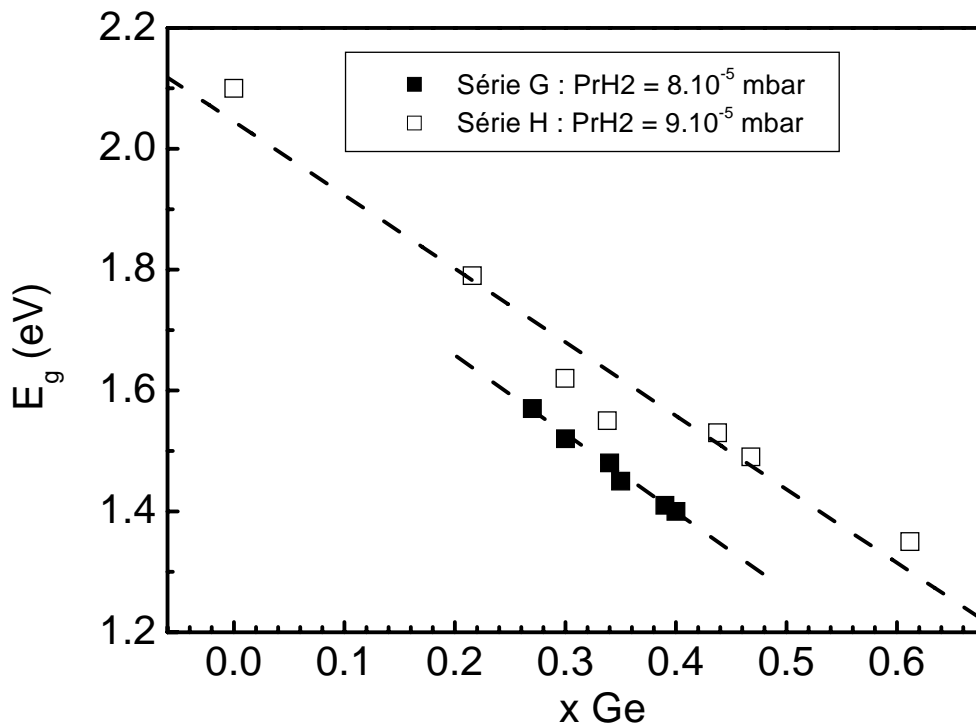


Figure II.18 : La variation du gap optique de Tauc en fonction de la composition  $x$  en germanium dans l'alliage SiGe pour les échantillons des deux séries G et H.

Cette variation linéaire du gap optique en fonction de la composition  $x$  Ge a été observée dans la littérature sur des échantillons SiGe mais avec des pentes moins importantes variant entre 0.6 et 0.9 [Mackenzie 1985, Wickboldt 1997, Gueunier 2002]. Le SiGe étudié dans ces références est préparé par la technique PECVD.

## II. C. 5 Comportement électrique

La figure II.19 montre la conductivité sous obscurité et sous lumière blanche prise à la température ambiante de 300 K. La puissance de l'éclairement mesurée au niveau de l'échantillon est de  $40 \text{ mW/cm}^2$ . Les mesures concernent les échantillons des deux séries G et H (pour les conditions d'élaborations voir § II.C).

La variation de  $\sigma_d$  en fonction de  $x$  Ge montre une évolution linéaire. Elle varie de  $10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$  pour l'échantillon sans germanium à  $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  pour l'échantillon SiGe avec 60% de germanium. La faible conductivité observée sur l'échantillon H1 (Si:H) est due aux conditions de dépôt choisies et en particulier à la relativement forte pression d'hydrogène.

Les valeurs de  $\sigma_{ph}$  montrent que les échantillons de la série H sont plus photoconducteurs que ceux de la série G. Ceci peut être dû au taux d'hydrogène qui est plus important dans la série H.

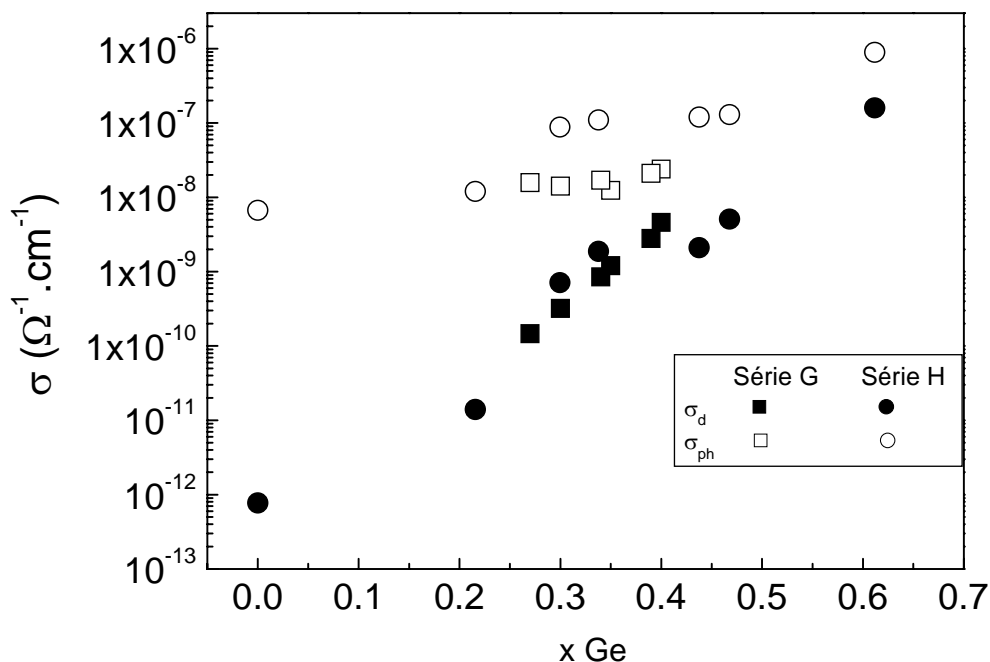


Figure II.19 : Conductivité et photoconductivité sous lumière blanche de puissance  $40 \text{ mW/cm}^2$  des échantillons SiGe des séries G ( $PrH_2 = 8.10^{-5} \text{ mbar}$ ) et H ( $PrH_2 = 9.10^{-5} \text{ mbar}$ ).

## **II. D Discussion des résultats**

### **II. D. 1 Effet de H dans le SiGe**

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre les résultats d'étude de l'influence de la pression d'hydrogène lors du dépôt du matériau alliage silicium germanium amorphe hydrogéné  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  déposé par co-pulvérisation de cibles de Si et de Ge. Les résultats présentés concernent deux séries d'échantillons appelés E et F. La fraction  $x$  Ge déterminée par RBS est autour de 0.3 pour les échantillons la série E et de 0.4 pour ceux de la série F.

L'ensemble des caractéristiques du matériau présentées en fonction de la pression d'hydrogène lors du dépôt présentent les mêmes allures pour les deux séries E et F. Le gap optique augmente linéairement en fonction de la pression d'hydrogène. Cet effet classique est généralement expliqué par la relaxation du matériau avec l'augmentation du taux d'hydrogène.

L'augmentation de l'hydrogène lié dans le matériau en augmentant la pression d'hydrogène lors du dépôt est confirmée par l'analyse des spectres FTIR. En outre, la décomposition de ces spectres nous a permis de suivre les concentrations de l'hydrogène lié au Si et au Ge séparément. L'hydrogène lié au Si augmente d'une manière plus importante que celui lié au Ge. Ce résultat dénote de l'attachement préférentiel de l'hydrogène au silicium dans l'alliage SiGe.

L'étude des caractéristiques de conduction et de photoconduction nous a révélée l'existence d'un optimum de la pression d'hydrogène. A cet optimum la conductivité sous obscurité n'a pas encore diminuée drastiquement et la photoconductivité est au maximum. Cependant, pour les deux séries E et F cet optimum n'est pas à la même pression d'hydrogène. Cela suggère que la pression optimale d'hydrogène pour avoir un matériau de meilleure photoconduction dépend de la fraction  $x$  de germanium dans l'alliage SiGe. La pression optimale d'hydrogène est plus importante pour le SiGe ayant la plus forte concentration de Ge [Fedala 2006].

### **II. D. 2 Effet de la teneur en germanium**

Dans la deuxième partie du présent chapitre, nous avons étudié l'effet de la teneur en germanium sur l'alliage SiGe pour deux séries d'échantillons appelées G et H. La série H est préparée avec plus d'hydrogène que la série G.

Le gap optique est modulé linéairement par la fraction de germanium dans l'alliage. Les valeurs de pentes de variation trouvées sont plus importantes que celles rencontrées dans la littérature sur du SiGe préparé par PECVD.

Pour les deux séries d'échantillons, nous avons observés une diminution du taux d'hydrogène lié total dans l'alliage en augmentant la fraction de germanium. En outre, la décomposition des spectres FTIR nous a révélée une diminution importante de l'hydrogène lié au silicium

qui ne peut être expliquée par la seule diminution du taux de silicium dans le matériau. L'hydrogène lié au germanium augmente légèrement avec l'augmentation du Ge.

L'ensemble des constatations faites sur l'hydrogène lié au silicium et au germanium sur les quatre séries d'échantillons SiGe préparées par pulvérisation dc, nous suggère de faire les conclusions suivantes :

- L'optimum de la pression d'hydrogène dépend de la fraction de germanium dans l'alliage. Plus il y'a de germanium dans l'alliage plus est grande la pression d'hydrogène qu'il faut pour avoir un matériau optimisé.
- L'hydrogène préfère se lier au silicium qu'au germanium dans l'alliage SiGe.
- L'augmentation de la fraction de germanium dans l'alliage SiGe fait diminuer le taux total d'hydrogène lié dans le matériau.
- La diminution du silicium ne peut à elle seule expliquer la diminution de l'hydrogène lié au Si. La présence du germanium rend difficile l'établissement de la liaison SiH et plus encore la liaison SiH<sub>2</sub>.

Notons enfin que l'ordre de grandeur des valeurs de la conductivité observées est celui généralement rencontrées dans la littérature [Jadkar 2002, Matsui 2006]

## **Chapitre III: SiGe déposé par PECVD**



## **Introduction**

L'obtention du silicium microcristallin à faibles température ( $< 300^{\circ}\text{C}$ ) est une véritable avancée dans le domaine de l'élaboration des couches minces pour des applications en électronique grande surface. L'une des techniques utilisée dans les dépôts par CVD est la forte dilution de silane dans l'hydrogène. En effet, il a été montré que dans les dépôts par PECVD, on assiste à une transition de matériau amorphe vers un microcristallin en augmentant la dilution en hydrogène à la limite de 7.5 % de concentration de silane dans l'hydrogène pour une température de dépôt de  $225^{\circ}\text{C}$  [Kroll 1998]. H. Fujiwara et al. [2001] ont montré par des mesures spectroscopiques d'ellipsométrie une amélioration de la cristallinité quand R ( $R = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ ) passe de 15 à 40 à la température de dépôt de  $230^{\circ}\text{C}$ . S. Zhang et al. [2004] ont montré que la transition de l'état amorphe à l'état microcristallin débutait à  $R > 50$  à la température de dépôt de  $225^{\circ}\text{C}$ .

Le taux de dilution en hydrogène qui permet un dépôt de couches microcristallines dépend des autres paramètres de dépôt ; tels que la pression totale des gaz, la température de dépôt, etc.... D'autres travaux tentent alors de faire un diagramme montrant la variation de ce taux de dilution en fonction d'autres paramètres de dépôt comme : la température de dépôt et la pression totale des gaz lors du dépôt [Lihui 2000], et la puissance de la décharge plasma [Collins 2002].

Plus récemment encore, on a montré que la présence de l'argon lors du dépôt par PECVD, en plus du silane et de l'hydrogène, améliore considérablement la cristallinité des couches [Kandoussi 2006], et cela même à des températures inférieures à  $200^{\circ}\text{C}$ .

L'addition du germane dans le mélange gazeux complique quelque peu les choses. En effet, d'après la littérature, l'addition du germanium dans l'alliage augmente le désordre dans le matériau Si:H [Gueunier 2002, Krause 2002]. Ainsi, la présence du germanium rend difficile l'obtention d'un alliage microcristallin. N. Podraza et al. [2006] ont montré à travers un "diagramme de phase de dépôt" que la dilution en hydrogène doit augmenter avec l'augmentation du taux de germane dans le mélange gazeux afin d'avoir un matériau microcristallin. La température du dépôt utilisée dans ce travail est de  $200^{\circ}\text{C}$ . Krause et al. [2002], aussi trouvent que la zone de transition amorphe au microcristallin intervient à des taux de dilution d'hydrogène de plus en plus important au fur et à mesure que le taux de germanium augmente dans l'alliage. La température du substrat lors du dépôt est de  $200^{\circ}\text{C}$ .

L'alliage SiGe destiné particulièrement aux applications photovoltaïques est généralement déposé amorphe [Wickboldt 1997, Shima 1998, Budaguan 2002, Boshta 2003] mais aussi microcristallin [Gueunier 2002, Krause 2002, Matsui 2006, Podraza 2006]. Par ailleurs, il a été rapporté que le "meilleur matériau" est obtenu avec une dilution qui se situe juste à la frontière entre amorphe et microcristallin, c'est-à-dire, juste avant la cristallisation [Collins 2002, Shah 2002, Guha 2003, Zhang 2006].

A travers le bref rappel bibliographique que nous venons de citer sur le dépôt par PECVD du SiGe et du Si, nous pouvons remarquer l'effort considérable de la communauté scientifique de réduire de plus en plus la température du dépôt. Notons également la difficulté d'élaborer un matériau SiGe microcristallin. Dans ce dernier cas, la solution généralement adoptée est l'augmentation de la dilution du silane dans l'hydrogène afin de compenser la tendance à l'amorphisation induite par la présence de germanium dans la décharge.

L'étude menée dans ce travail consiste à essayer d'augmenter la faible mobilité d'effet de champ des transistors en silicium microcristallin en introduisant une infime quantité de germanium dans le silicium afin d'introduire des contraintes dans la structure du matériau bénéfiques aux propriétés de transport.

Il s'agit alors de déterminer les conditions optimales utilisables pendant le dépôt du silicium-germanium par PECVD pour introduire cet effet de contrainte sans détériorer la qualité cristalline du matériau.

Nous entamons le chapitre par la description du bâti de dépôt PECVD. Ensuite, nous présentons les résultats de caractérisations structurale, optique et électrique des couches.

Au cours de cette étude sur le matériau SiGe, plusieurs séries d'échantillons ont été déposées et caractérisées. Nous présentons ici l'essentiel des résultats obtenus.

## **III. A Description du groupe de dépôt PECVD**

### **III. A. 1 Description du groupe de dépôt**

La figure III.1 représente le schéma synoptique du groupe de dépôt PECVD utilisé pour l'élaboration de nos couches SiGe. Pour simplifier sa description, nous le présentons en trois parties principales qui sont les suivantes :

- Chambre de dépôt.
- Groupe de pompage.
- Arrivée des gaz.

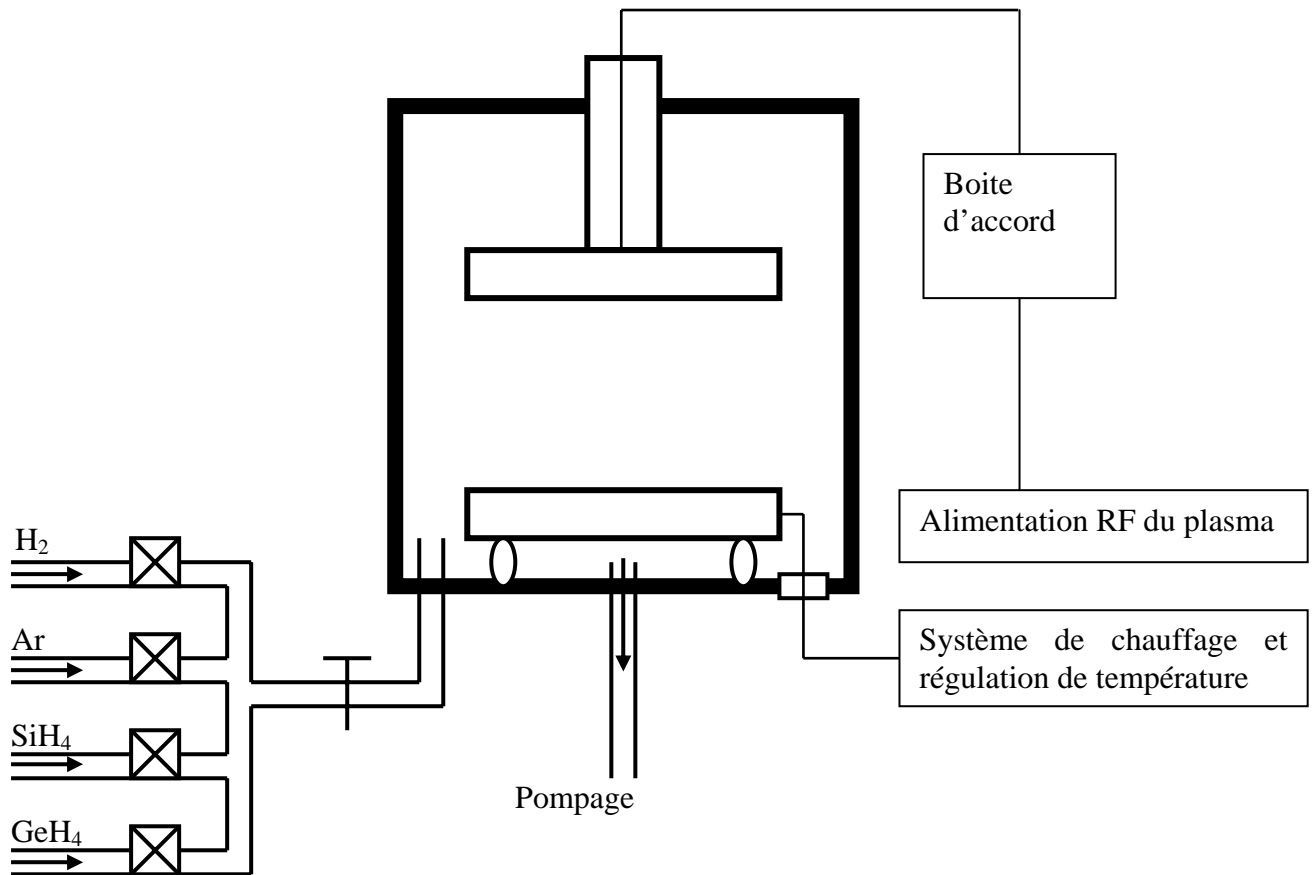


Figure III.1 : Schéma synoptique de la chambre de dépôt PECVD.

#### a. Chambre du dépôt

C'est là où se fait le dépôt. La chambre de dépôt est munie d'une entrée de gaz, d'une sortie de pompage, et des sorties électriques pour le chauffage du porte substrat, la lecture de la température, et la polarisation de la cathode. On trouve à l'intérieur de l'enceinte deux électrodes planes : l'anode et la cathode. Elles sont en forme de disques parallèles de 200 mm de diamètre. La cathode située en haut est munie d'un circuit de refroidissement en eau. Les substrats sont posés sur la cathode située en bas et qui peut être chauffée. Lors du dépôt, la température est maintenue constante grâce à un système de régulation.

#### b. Groupe de pompage

Le pompage de l'enceinte est assuré par un système de pompes primaire et secondaire. La pompe secondaire est une turbo-moléculaire (500 l/min). La pression résiduelle atteinte par ce système avoisine  $10^{-6}$  mbar. Au moment du dépôt, le pompage est basculé sur une pompe primaire de haut débit sécurisé par une circulation d'azote de laminage.

### **c. Arrivée des gaz**

L'enceinte est munie d'une arrivée de gaz sur laquelle on trouve une vanne à fermeture en quart de tour. Le contrôle des gaz est assuré en amont par des débitmètres massiques. Ces derniers sont reliés à un coffret de lecture des débits affichés en unité sccm.

## **III. A. 2 Procédure du dépôt**

### **a. Nettoyage du substrat**

Le substrat utilisé est le verre Corning Eagle. La procédure de nettoyage des substrats consiste en un simple lavage à l'alcool et un séchage à l'azote sec.

### **b. Préparation de l'enceinte et dépôt**

Après un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar, atteint après environ cinq heures de pompage, on lance la procédure de dépôt. Le chauffage du porte-substrats au cours du pompage secondaire lui assure un bon dégazage. On entame le dépôt par le réglage de la température du dépôt, le transfert du pompage sur la pompe primaire à haut débit et juste après, l'injection des gaz. Après le réglage des débits de gaz, on fixe la pression de travail. Afin de maintenir la pression constante à la valeur désirée, une vanne à fermeture électronique se charge de varier l'ouverture de la vanne de pompage via un appareil de régulation. Un temps d'attente de cinq à dix minutes est nécessaire pour s'assurer de la stabilité de tous les paramètres du dépôt. Après ça, on déclenche le plasma et le dépôt du matériau commence.

Au bout de la durée de dépôt désirée qui varie entre 30 et 60 minutes, on arrête le plasma et le chauffage du porte substrat. On coupe les gaz et on attend le refroidissement du porte-substrats avant de retirer les échantillons à la température ambiante.

Après avoir retiré les échantillons, on procède au nettoyage de l'enceinte à l'aide du papier spécial imbibé d'alcool afin de retirer le dépôt sur les parois et éventuellement la poudre qui se forme pour certaines conditions de dépôt. Suite à cela, on prépare un autre chargement de substrats pour le prochain dépôt.

Les études d'homogénéité ont montré que les couches déposées sont homogènes sur toute la surface du substrat [Kandoussi 2007].

## **III. B Conditions du dépôt**

### **III. B. 1 Conditions d'obtention du $\mu$ -Si**

Pour le choix des paramètres du dépôt, nous nous sommes appuyés sur les études de dépôt du Si au sein de l'équipe de Rennes sur des bâtis de dépôt PECVD similaires à celui utilisé pour le dépôt du SiGe [Kandoussi 2007]. Le choix de ces paramètres est basé sur l'obtention d'un

matériau de bonnes propriétés électronique et structurale. Les analyses Raman sur le matériau optimisé ont montré qu'il possède une structure microcristalline [Kandoussi 2007].

La figure III.2 montre le spectre Raman d'une couche mince de silicium de l'ordre de 100 nm d'épaisseur déposée par PECVD dans les conditions optimisées suivantes :

- Température du dépôt : 165°C.
- Puissance du plasma : 32 watts avec une fréquence de 13.56 MHz.
- Pression des gaz : 0.9 mbar.
- Distance entre électrodes : 45 mm.
- Débit d'argon [Ar] : 50 sccm.
- Débit d'hydrogène [H<sub>2</sub>] : 100 sccm.
- Débit de silane [SiH<sub>4</sub>] : 1.5 sccm.

Le spectre Raman de la couche déposée dans ces conditions exhibe un taux de cristallinité de 77%. C'est un taux relativement élevé. Il est calculé par la méthode décrite au chapitre I. Notons que la vitesse de dépôt dans ces conditions est d'environ 3 nm/mn.

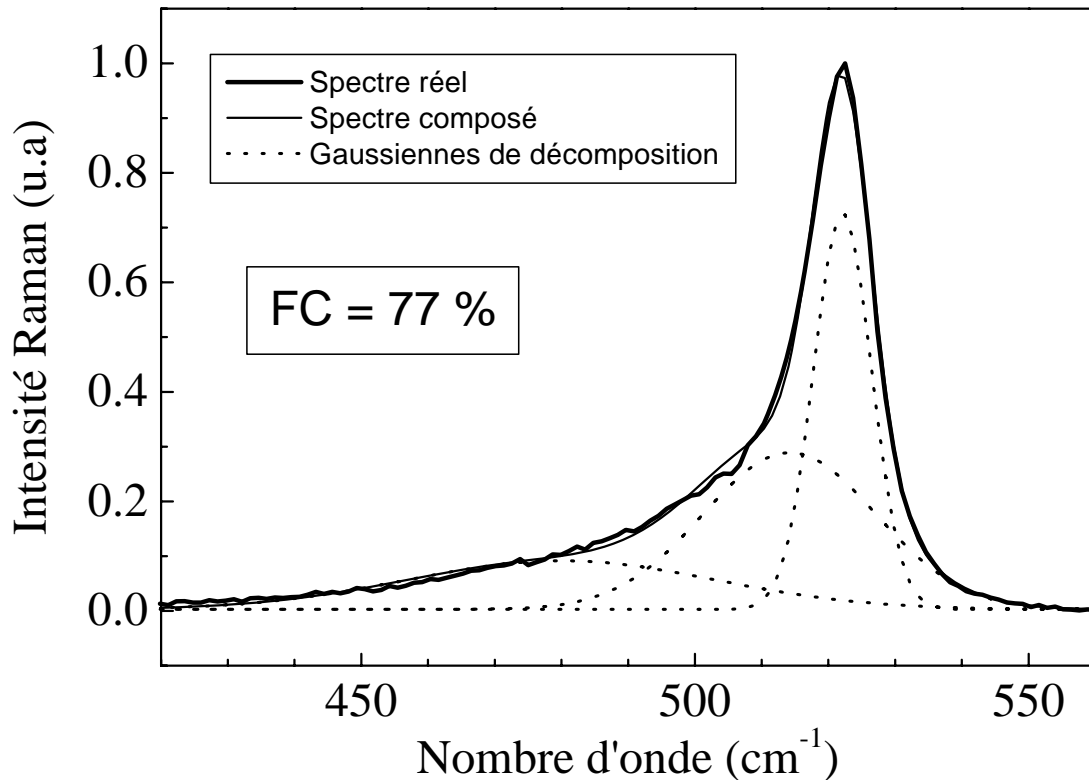


Figure III.2 : Décomposition du spectre Raman d'un échantillon de µc-Si de 100 nm d'épaisseur déposé par PECVD à  $T_d = 165^\circ\text{C}$ .

La mesure de la conductivité en fonction de la température est faite sur cet échantillon dans un cryostat sous un bon vide secondaire. La conductivité sous obscurité montre une valeur de  $3.5 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à la température 300 K. L'énergie d'activation obtenue est de 0.5 eV. C'est une valeur qui témoigne d'un matériau cristallisé non dopé sans trop d'impuretés.

### III. B. 2 Conditions de dépôt du SiGe

Partant des conditions de dépôt précédentes, nous avons élaboré par PECVD deux séries d'échantillons de l'alliage SiGe pour lesquelles la fraction de germane (GeH<sub>4</sub>) dans le mélange gazeux est variable. Nous les appelons dans la suite série I et série J. Dans la série I, la dilution est faite avec uniquement de l'hydrogène et dans la série J avec l'hydrogène et l'argon. Les conditions de dépôt fixes communes aux deux séries sont :

- Température du dépôt : 165°C.
- Puissance du plasma : 32 watts.
- Pression des gaz : 0.9 mbar.
- Distance entre les électrodes : 45 mm.

On définit la fraction de germane (P<sub>GeH<sub>4</sub></sub>) dans le mélange gazeux par :

$$P_{\text{GeH}_4} = 100 * \frac{[\text{GeH}_4]}{[\text{GeH}_4] + [\text{SiH}_4]} \quad (\text{III.1})$$

où [GeH<sub>4</sub>] et [SiH<sub>4</sub>], sont les débits des gaz germane et silane, respectivement. Dans la suite les débits d'hydrogène et d'argon seront dénommés de même [H<sub>2</sub>] et [Ar].

Dans les deux séries I et J, la fraction de germane P<sub>GeH<sub>4</sub></sub> lors du dépôt est variée, avec pour chaque échantillon [GeH<sub>4</sub>] + [SiH<sub>4</sub>] = 1.5 sccm. Dans la série I, les gaz GeH<sub>4</sub> et SiH<sub>4</sub> sont dilués à 1% dans H<sub>2</sub>. Dans la série J, les gaz GeH<sub>4</sub> et SiH<sub>4</sub> sont dilués à 1% dans H<sub>2</sub> et Ar.

**Dans la série I** le débit d'hydrogène est fixé à 150 sccm. Le tableau III.1 donne les références des échantillons déposés dans cette série ainsi que les débits de gaz [SiH<sub>4</sub>] et [GeH<sub>4</sub>].

*Tableau III.1 : Débits de silane et de germane utilisés lors du dépôt des échantillons SiGe de la série I.*

Référence	I1	I2	I3	I4	I5	I6
[SiH <sub>4</sub> ]	1.5	1.49	1.48	1.46	1.40	1.30
[GeH <sub>4</sub> ]	0	0.01	0.02	0.04	0.1	0.2
P <sub>GeH<sub>4</sub></sub>	0	0.67	1.33	2.67	6.67	13.33

**Dans la série J** le débit d'hydrogène est fixé à 100 sccm et celui de l'argon à 50 sccm. Le tableau III.2 donne les références des échantillons déposés dans cette série et les débits des gaz [SiH<sub>4</sub>] et [GeH<sub>4</sub>].

Tableau III.2 : Débits de silane et de germane utilisés lors du dépôt des échantillons SiGe de la série J.

Référence	J1	J2	J3	J4	J5	J6
[SiH <sub>4</sub> ]	1.5	1.49	1.48	1.46	1.40	1.30
[GeH <sub>4</sub> ]	0	0.01	0.02	0.04	0.1	0.2
PgeH <sub>4</sub>	0	0.67	1.33	2.67	6.67	13.33

### III. C Analyses et caractérisations

#### III. C. 1 Structurales

##### a. Analyse de la composition

Les analyses RBS sur une série d'échantillons déposés dans des conditions similaires à celles des séries I et J, montrent une évolution linéaire du contenu en germanium dans l'alliage SiGe en fonction de la concentration en germane dans la limite de PgeH<sub>4</sub> de moins de 30%. La figure III.3 montre la courbe de x Ge en fonction de PgeH<sub>4</sub>.

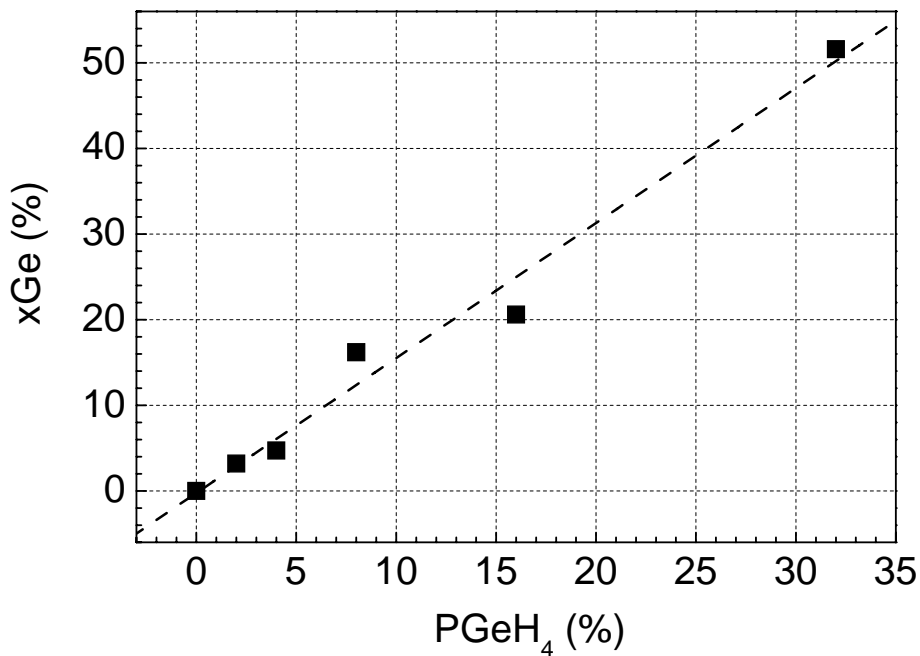


Figure III.3 : Evolution de la fraction atomique  $x$  en germanium dans l'alliage SiGe en fonction de la concentration de germane PgeH<sub>4</sub>.

La droite d'interpolation de l'ensemble des points de la figure III.3 passe par le point zéro et présente une pente de valeur 1.57. Ceci nous amène à écrire la relation linéaire qui suit entre x Ge en % et PGeH<sub>4</sub> :

$$x\text{Ge}(\%) = 1.57 \times \text{PGeH}_4 \quad (\text{III.2})$$

A partir de la relation précédente, on donne les valeurs de la fraction atomique x Ge pour les différents échantillons des deux séries I et J, dans le tableau ci-dessous.

*Tableau III.3 : Pourcentage de la fraction en germanium (x Ge %) pour tous les échantillons des séries I et J.*

Série I	I1	I2	I3	I4	I5	I6
Série J	J1	J2	J3	J4	J5	J6
PgeH <sub>4</sub>	0	0.67	1.33	2.67	6.67	13.33
x Ge (%)	0	1	2.1	4.2	10.5	21

La valeur supérieure à 1 de la pente de la courbe de la figure III.3 témoigne d'une incorporation du germanium dans l'alliage SiGe qui est plus efficace que celle du silicium. Ce résultat a été rapporté dans la littérature par plusieurs auteurs [Chou 1998, Jadkar 2002, Matsui 2006]. L'explication généralement admise est que la liaison Ge-H est moins énergétique que la liaison Si-H, donc plus facile à dissocier [Chou 1998, Jadkar 2002, Matsui 2006]. D'où l'efficacité de dissociation de germane qui est plus importante que le silane.

## **b. Analyse Raman**

### ***Série I (dilution H<sub>2</sub>)***

L'analyse spectroscopique Raman est une technique disponible à l'Université de Rennes 1. Nos échantillons sont donc systématiquement analysés par cette technique. L'analyse des spectres Raman permet d'avoir des renseignements sur la structure cristalline du matériau, tel que le taux de cristallinité. Cette technique est très utilisée dans les laboratoires afin d'analyser la structure de l'alliage SiGe.

La figure III.4 représente les spectres Raman normalisés des six échantillons de la série I (H<sub>2</sub>).



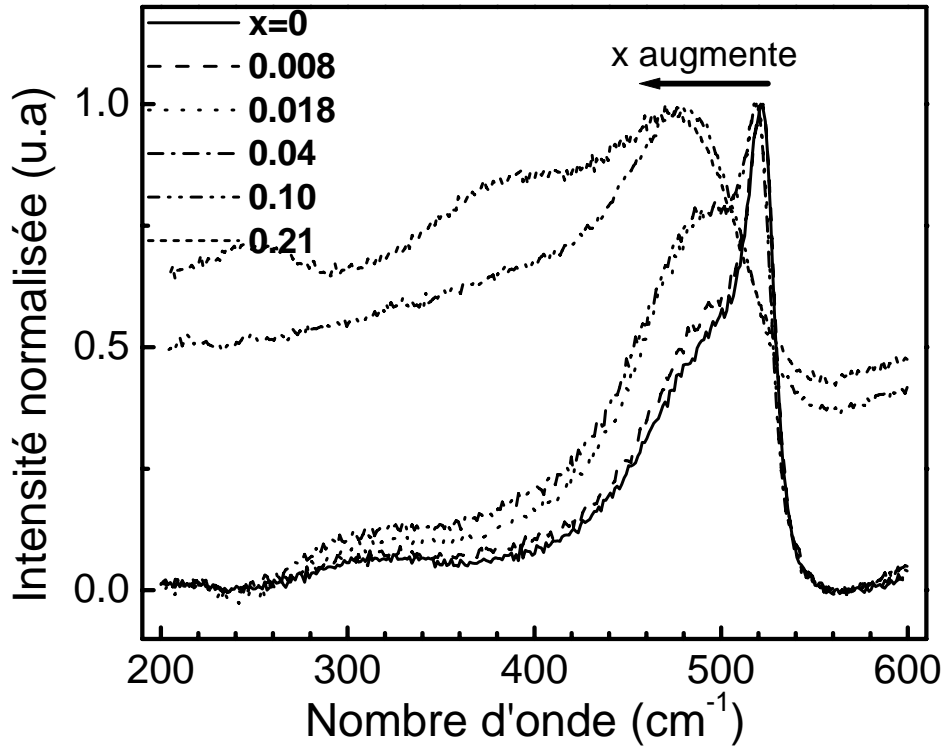


Figure III.4 : Spectres de diffusion Raman des échantillons SiGe de la série I ( $H_2$  pur).

Les spectres Raman des échantillons I1 ( $x=0$ ), I2 ( $x=0.008$ ), I3 ( $x=0.018$ ), et I4 ( $x=0.04$ ) présentent un pic autour de  $520\text{ cm}^{-1}$  relatif aux vibrations en mode optique des liaisons Si-Si dans un environnement cristallin. La présence de ce pic indique la présence d'une fraction cristalline dans le matériau. L'introduction du germanium induit à ce niveau le déplacement du pic autour de  $520\text{ cm}^{-1}$  vers les faibles nombres d'ondes.

A côté du pic à  $520\text{ cm}^{-1}$ , on observe également pour les échantillons I1-I4 un épaulement autour de  $480\text{ cm}^{-1}$  relatif aux vibrations en mode optique des liaisons Si-Si dans un environnement amorphe. Cet épaulement augmente quand le taux de germanium dans l'alliage augmente.

Les deux échantillons I5 ( $x=0.1$ ) et I6 ( $x=0.21$ ) ne présentent pas de pic autour de  $520\text{ cm}^{-1}$ . Pour ces deux échantillons, seulement apparaît le pic à  $480\text{ cm}^{-1}$  synonyme d'une structure complètement amorphe. On assiste donc à un effet d'amorphisation complet de la structure en augmentant le taux de germanium dans le matériau de 4% à 10%.

Les bandes relatives aux vibrations de la liaison Ge-Ge autour de  $250\text{ cm}^{-1}$  et de la liaison Ge-Si autour de  $380\text{ cm}^{-1}$  n'apparaissent clairement que pour l'échantillon I6 ( $x=0.21$ ).

#### Série J (dilution $H_2 + Ar$ )

La figure III.5 représente les spectres d'analyse Raman des échantillons de la série J déposés avec une dilution hydrogène plus argon. Le pic à  $520\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la présence d'un

état cristallin est présent sur tous les spectres. On remarque que ce pic se déplace vers les faibles nombres d'onde en augmentant la fraction de germanium dans le matériau.

Nous pouvons remarquer également sur les spectres de la figure III.5, que la bande à  $480\text{ cm}^{-1}$  croît en intensité au fur et à mesure que le germanium augmente dans l'alliage SiGe. Ceci signifie que la phase amorphe prend de l'ampleur dans la structure du matériau.

Comme pour la série I, les bandes relatives à la présence du germanium ne se manifestent que pour l'échantillon J6 ( $x=0.21$ ). On observe en effet pour cet échantillon une bande centrée autour de  $395\text{ cm}^{-1}$ , et une autre autour de  $250\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont associées respectivement aux modes de vibrations des liaisons Si-Ge et Ge-Ge.

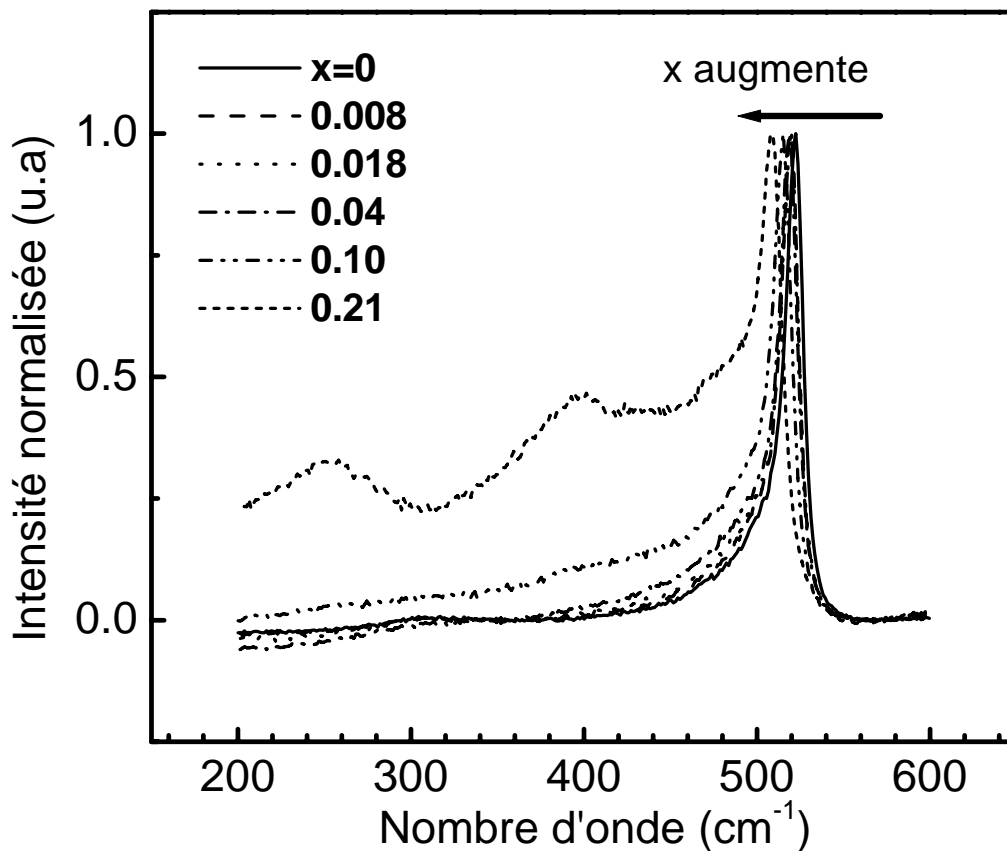


Figure III.5 : Spectres de diffusion Raman des échantillons SiGe de la série J ( $H_2+ Ar$ ).

### Discussion des résultats de l'analyse Raman

A partir des spectres d'analyse Raman des échantillons I et J, deux paramètres peuvent être extraits.

Le premier est la fraction cristalline  $F_c$  dont la méthode d'extraction est détaillée au § I.D.2. Nous rappelons brièvement la méthode. La bande Si-Si qui s'étale de pratiquement  $450$  à  $550\text{ cm}^{-1}$  peut être décomposée en trois gaussiennes. La première autour de  $480\text{ cm}^{-1}$  relative à l'état amorphe dans le matériau, la deuxième autour de  $520\text{ cm}^{-1}$ , relative à l'état cristallin dans le matériau, et la troisième autour de  $500\text{ cm}^{-1}$  relative à un état intermédiaire due à la

dilatation des liaisons aux joints de grains [Brodsky 1977, Tsu 1982, Bustarret 1988].  $I_a$ ,  $I_c$ , et  $I_i$  représentent, respectivement, les aires sous les courbes de ces gaussiennes. La fraction cristalline  $F_c$  est alors calculée en utilisant la formule suivante :

$$F_c(\%) = \frac{I_i + I_c}{I_a + I_i + I_c} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Le deuxième paramètre à extraire est le décalage du pic Si-Si cristallin (autour de  $520\text{cm}^{-1}$ ). Ce décalage qu'on va appeler  $\Delta\omega_{\text{Si-Si}}$  est calculé par la relation suivante :

$$\Delta\omega_{\text{Si-Si}} = \omega_{\text{Si-Si}}(x=0) - \omega_{\text{Si-Si}}(x) \quad (\text{III.4})$$

Avec :  $\omega_{\text{Si-Si}}(x=0)$  est la position du pic Si-Si pour l'échantillon sans germanium, et  $\omega_{\text{Si-Si}}(x)$  est la position du pic Si-Si pour l'échantillon à  $x$  germanium. On estime l'incertitude sur la valeur de  $\Delta\omega_{\text{Si-Si}}$  qui est due aux conditions de mesure et à sa détermination à  $\pm 1\text{ cm}^{-1}$

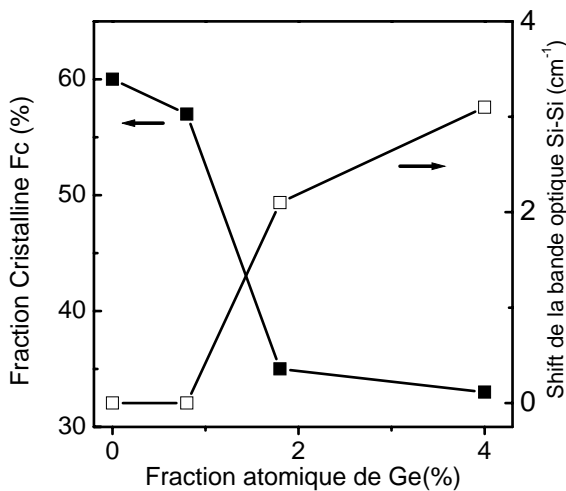


Figure III.6 : Fraction cristalline (à gauche) et shift de la bande optique Si-Si (à droite) des échantillons de la série I ( $\text{H}_2$ ).

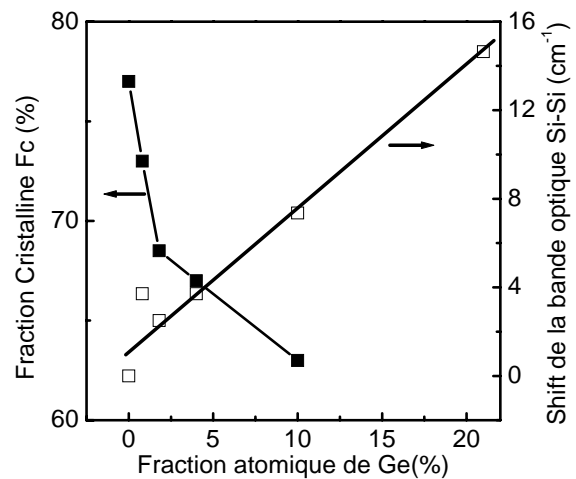


Figure III.7 : Fraction cristalline (à gauche) et shift de la bande optique Si-Si (à droite) des échantillons de la série J ( $\text{H}_2+\text{Ar}$ ).

Les paramètres  $F_c$  et  $\Delta\omega_{\text{Si-Si}}$  sont représentés sur la figure III.6 pour les échantillons de la série I et sur la figure III.7 pour les échantillons de la série J.

$F_c$  diminue en augmentant la fraction de germanium dans l'alliage pour les deux séries d'échantillons. L'ajout du germanium au matériau fait diminuer la fraction cristalline. Cette dégradation de la cristallinité est plus importante pour la série I ( $\text{H}_2$ ) que pour la série J

(H<sub>2</sub>+Ar). En effet, pour la série I, Fc diminue de 60% pour x=0 à 30% pour x(%)=4. Tandis que, pour la série J, Fc diminue de 80% pour x=0 à 66 % pour x(%)=4.

En comparant les fractions cristallines entre les séries I et J, on remarque que Fc est plus important pour les échantillons de la série J (déposés avec une dilution à l'argon et hydrogène). La présence de l'argon dans le plasma lors du dépôt améliore donc la cristallinité d'une part, et d'autre part ralentit sa dégradation due à l'introduction du germanium dans le silicium.

Par ailleurs, le décalage  $\Delta\omega_{\text{Si-Si}}$  varie pratiquement d'une façon linéaire en fonction de la fraction x Ge dans l'alliage SiGe. Toutefois, pour les échantillons à très faibles teneur en germanium le décalage est de l'ordre de l'erreur de mesure.

Le décalage peut être attribué à l'effet alliage seulement ou alors à un effet de contrainte dans le réseau cristallin du matériau. Afin d'apporter une première réponse, il est intéressant de regarder la pente de la variation du décalage avec le contenu en germanium particulièrement pour la série J où la pente peut être calculée sans beaucoup d'erreur. La valeur trouvée de cette pente est de 0.63. Cette valeur est plus proche des valeurs de la littérature trouvées pour l'alliage SiGe cristallisé en volume et non contraint (libre de stress) que pour un alliage stressé déposé en couche mince.

En effet, Tsang et al [1994], à partir des mesures de contraintes dans la structure et des mesures Raman trouvent pour un matériau SiGe complètement "stressé" une valeur de la pente de 0.297. Alonso et al. [1989] trouvent une valeur de la pente de 0.70 pour du SiGe polycristallin libre de stress. Il semble donc, au vu de cette comparaison que le décalage du pic Raman est plus dû à un effet de diminution de la taille des grains qu'à un effet de contraintes introduit par le germanium.

### **III. C. 2 Optique**

La transmission optique est utilisée pour évaluer l'effet de l'introduction du germanium dans le spectre d'absorption du silicium. Vu la faible épaisseur de nos couches (100nm), les franges d'interférences n'apparaissent pas dans les spectres. Il est donc difficile de caractériser complètement le matériau. Il est possible par contre d'évaluer un éventuel décalage du front d'absorption.

En ajoutant le Ge dans le matériau, nous avons observé le décalage du front d'absorption vers les faibles énergies de photons. Pour rendre compte de cet effet, nous avons représenté sur la figure III.8 l'énergie de photons pour laquelle la transmission optique est de 5%. Cette valeur de la transmission correspond à la forte absorption. Donc, la variation de cette énergie est équivalente à celle du gap optique.

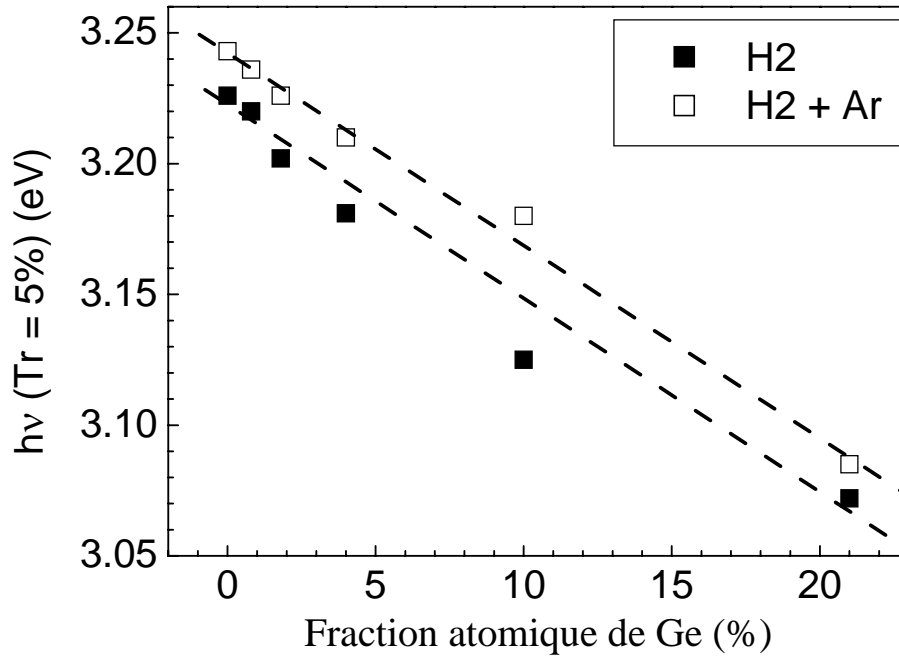


Figure III.8 : Energie de photons  $h\nu$  pour laquelle la transmission optique est de 5%, pour les échantillons SiGe des séries I ( $H_2$ ) et J ( $Ar+H_2$ ).

Pour les deux séries d'échantillons I et J, la position énergétique du front d'absorption décroît linéairement en fonction de la fraction atomique  $x$  de germanium dans l'alliage SiGe. Le décalage est dû à la diminution du gap optique du matériau. Les lois de variation de ces courbes peuvent être écrites comme suit :

$$\text{Pour la série I (H}_2\text{)} : h\nu(\text{Tr} = 5\%) = 3.22 - 0.74x$$

$$\text{Pour la série J (H}_2\text{+Ar)} : h\nu(\text{Tr} = 5\%) = 3.24 - 0.73x$$

Les valeurs des pentes sont proches de celles données dans la littérature pour du SiGe déposé par PECVD. En effet, Gueunier et al. [2002] trouvent une diminution linéaire de l'énergie du gap avec une pente de 0.82 sur des échantillons SiGe déposés par PECVD. Wickboldt [1997] et al. ont élaboré l'alliage SiGe amorphe hydrogéné par PECVD.  $E_{04}$  décroît linéairement en fonction de la fraction  $x$  Ge avec une pente de 0.72.  $E_{04}$  est défini comme étant l'énergie pour laquelle le coefficient d'absorption vaut  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

### III. C. 3 Electrique

D'une manière générale, la conductivité électrique du silicium microcristallin est supérieure à celle de l'amorphe.

La conductivité électrique est un paramètre déterminant dans les qualités des composants électroniques fabriqués à base des semi-conducteurs en couche minces. Notamment au sein de

l'équipe de Rennes, les couches élaborées et étudiées sont utilisées par la suite dans le procédé de fabrication des transistors en couche minces. La couche doit avoir une bonne conductivité électrique tout en gardant son caractère intrinsèque. La mesure de la conductivité en fonction de la température nous renseigne en premier lieu sur la valeur de la conductivité ensuite sur l'énergie d'activation pour reconnaître le caractère intrinsèque ou non de la couche.

La conductivité sous obscurité et sous lumière blanche sont réalisées sur nos deux séries d'échantillons SiGe. Cette mesure est réalisée dans un cryostat sous vide secondaire de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar après un recuit de deux heures à  $160^{\circ}\text{C}$ . La mesure est réalisée de la température de l'azote liquide ( $77\text{ K}$ ) jusqu'à la température proche de celle du dépôt  $160^{\circ}\text{C}$ . Les détails relatifs à la mesure et à ses conditions sont exposés au § I.D.3.

Lors des mesures de conductivité sur nos échantillons SiGe PECVD, nous avons remarqué que l'atmosphère ambiante influe considérablement sur la valeur de la conductivité. D'où la nécessité de prendre des précautions particulières, notamment faire attention à la durée de recuit. Le comportement de la conductivité et de la photoconductivité ressemble à celui observé dans le SiGe déposé par pulvérisation décrit au deuxième chapitre. La conductivité sous obscurité dans la représentation d'Arrhenius présente une partie linéaire.

Les figures III.9 et III.10 montrent les conductivités sous obscurité et les photoconductivités sous lumière blanche prises à la température  $300\text{ K}$ , pour les échantillons des deux séries I et J, respectivement.

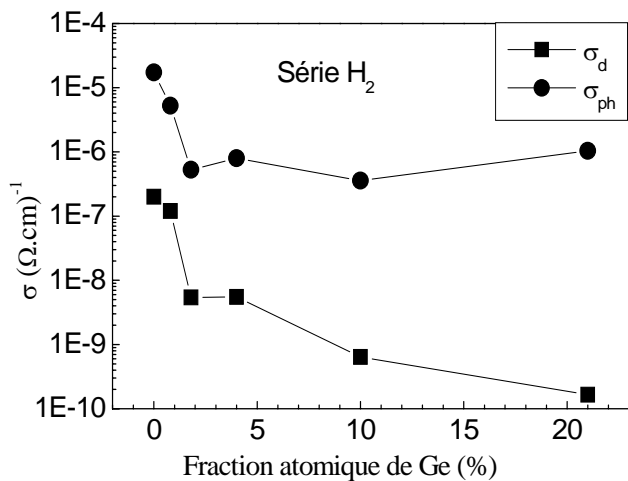


Figure III.9 : Conductivité et photoconductivité à  $T=300\text{ K}$  des échantillons de la série I ( $\text{H}_2$ ).

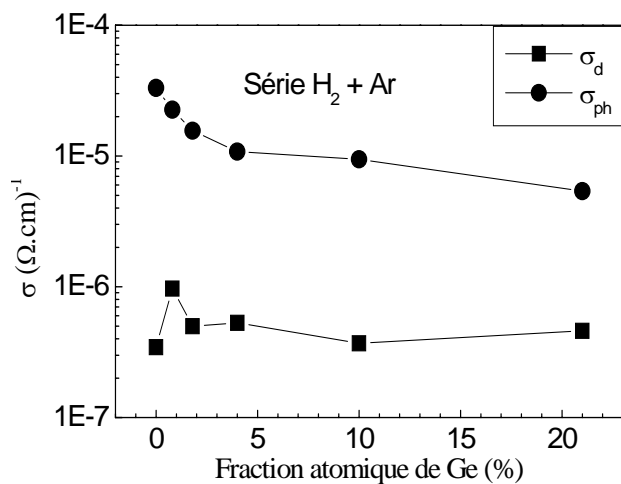


Figure III.10 : Conductivité et photoconductivité à  $T=300\text{ K}$  des échantillons de la série J ( $\text{H}_2+\text{Ar}$ ).

Nous rappelons à ce niveau que les deux séries d'échantillons I et J sont préparées en fonction de la fraction de germane. La série I avec une dilution en hydrogène et la série J avec une dilution en hydrogène plus argon.

Pour les échantillons de la série I (dilués  $H_2$ ), la conductivité sous obscurité ( $\sigma_d$ ) diminue en augmentant de 0 à 20 % la fraction atomique de germanium (voir figure III.9). Elle est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  pour le  $\mu\text{-Si}$  et de l'ordre de  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  pour le SiGe à 20% de Ge. Une diminution de trois ordres de grandeurs est ainsi observée. La photoconductivité ( $\sigma_{ph}$ ) également diminue de pratiquement deux ordres de grandeurs pour les plus faibles fractions de Ge ( $\approx 2\%$ ).

En revanche, nous constatons sur la figure III.10 que  $\sigma_d$  est pratiquement constant pour tous les échantillons de la série J (dilués  $H_2+Ar$ ). Elle est de l'ordre de  $5.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ . Notons aussi, que cette valeur est légèrement supérieure à celle du  $\mu\text{-Si}$  de la série I. Quand à la photoconductivité, elle reste du même ordre de grandeur ; autour de quelques  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Elle diminue légèrement avec l'augmentation de la fraction  $x$  Ge dans l'alliage SiGe.

La figure III.11 montre l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de la conductivité des échantillons dilués  $H_2$  (symbole carré plein) et des échantillons dilués  $H_2+Ar$  (symbole carré vide).

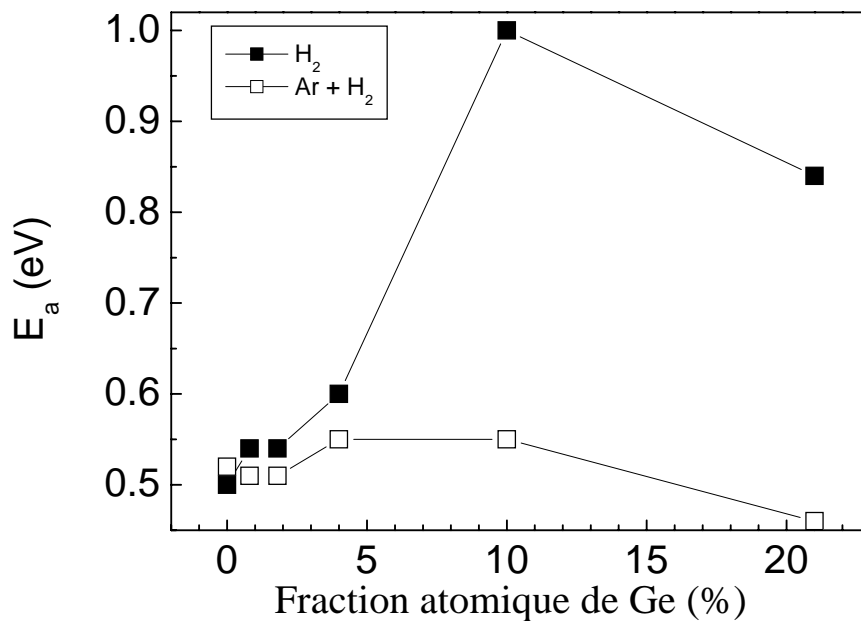


Figure III.11 : Energie d'activation thermique de la conductivité des échantillons de la série I dilués  $H_2$  (symbole carré plein) et de la série J dilués  $H_2+Ar$  (symbole carré vide).

Pour les premiers échantillons de la série I (I1-I4), la valeur de  $E_a$  augmente légèrement de 0.5 à 0.6 eV. On observe pour cette série, une brutale transition de  $E_a$  de la valeur de 0.6 à une valeur grande proche de 1 eV, quand  $x$  Ge passe de 4% à 10%. Cette transition se fait au même endroit où se fait la transition microcristallin – amorphe observée à partir des résultats Raman.

Pour la série J, la valeur de  $E_a$  fluctue entre 0.5 et 0.55 eV. 0.5 eV est la valeur généralement observée pour le silicium microcristallin intrinsèque exempt d'impuretés.

## **III. D Discussion**

Dans cette partie de notre étude, nous avons élaboré et caractérisé l'alliage SiGe. Il est déposé par RF-PECVD à faible concentration de Ge. La concentration de germanium déterminée par l'analyse RBS varie de 0 à 21%. Les conditions de dépôt utilisées sont celles du  $\mu$ -Si de bonnes qualités structurale et électronique [Kandoussi 2007].

Deux séries d'échantillons, appelées I et J, sont élaborées dans les mêmes proportions de germane. Dans la série I, le germane et le silane sont dilués à 1% dans uniquement de l'hydrogène. Dans la série J, le silane et le germane sont dilués à 1% dans l'hydrogène et l'argon.

Une étude antérieure au sein de l'équipe de Rennes a montré que la présence de l'argon dans le mélange gazeux lors du dépôt améliore les qualités électronique et structurale du matériau [Kandoussi1 2006].

### **III. D. 1 Dilution en H<sub>2</sub>**

Dans la série avec hydrogène, l'addition du germanium dégrade rapidement les qualités structurale et électronique du matériau. L'analyse Raman a montré que pour une concentration entre 4 et 10 % de Ge, le matériau devient complètement amorphe. La fraction cristalline diminue rapidement de 60% pour l'échantillon à  $x = 0$ , à  $F_c=32\%$  pour l'échantillon ayant seulement une fraction de germanium  $x = 4\%$ . L'effet d'amorphisation du  $\mu$ -Si par l'introduction du germanium est largement observé dans la littérature [Kim 1997, Collins 2002, Krause 2002, Podraza 2006].

La conductivité sous obscurité diminue de trois ordres de grandeurs en introduisant le germanium de 0 à 20%. Au niveau de la photoconductivité, on assiste à une diminution de moins de deux ordres de grandeurs pour l'échantillon à  $x = 2\%$ , ensuite elle se stabilise. Donc, la photoconductivité se dégrade moins que la conductivité sous obscurité dans la plage de variation de la fraction de germanium étudiée. Quand à l'énergie d'activation, elle confirme également le caractère amorphe du matériau. En effet, l'amorphisation se traduit par une augmentation brusque de  $E_a$  de la valeur de 0.6 eV à une valeur proche de 1 eV.

D'après ces constatations, la dégradation des propriétés du matériau apparaît rapidement en introduisant des quantités infimes de germanium dans l'alliage SiGe élaboré avec une dilution en hydrogène sans argon.

Il semble alors difficile d'obtenir un alliage SiGe cristallisé en utilisant uniquement la méthode de forte dilution du silane dans l'hydrogène.

### **III. D. 2 Dilution en H<sub>2</sub> et Ar**

Les améliorations de la présence de l'argon dans le plasma du dépôt par PECVD ont été montrées sur le matériau  $\mu$ -Si [Khalid 2006].



L'analyse Raman sur les échantillons de la série J a montré que l'introduction du germanium à faible quantité de 0 à 20% diminue aussi la fraction cristalline du matériau. Cependant, la dégradation est moins importante que celle observée dans la série I. Le pic Si-Si à  $520\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'un matériau cristallisé est observé dans tout le domaine de fraction de germanium étudié. Le shift de ce pic présente une linéarité dans tout le domaine. Ce shift Raman est synonyme d'un matériau SiGe contraint ou alors d'un alliage cristallisé en volume.

Pour attribuer l'effet du shift Raman de nos échantillons, des mesures de caractérisations supplémentaires sont requises. Cependant, à ce stade, nous allons comparer nos résultats à ceux de la littérature.

Nous avons représenté dans la figure III.12 la position du pic Si-Si en fonction de la fraction de germanium rapportée par différents auteurs. Nous remarquons que la tendance de nos résultats concorde avec celle de Alonso, Miyazaki, et Olivares. L'alliage SiGe rapporté par ces auteurs est qualifié être cristallisé en volume et non contraint [Alonso 1989, Olivares 2000, Miyazaki 2002].

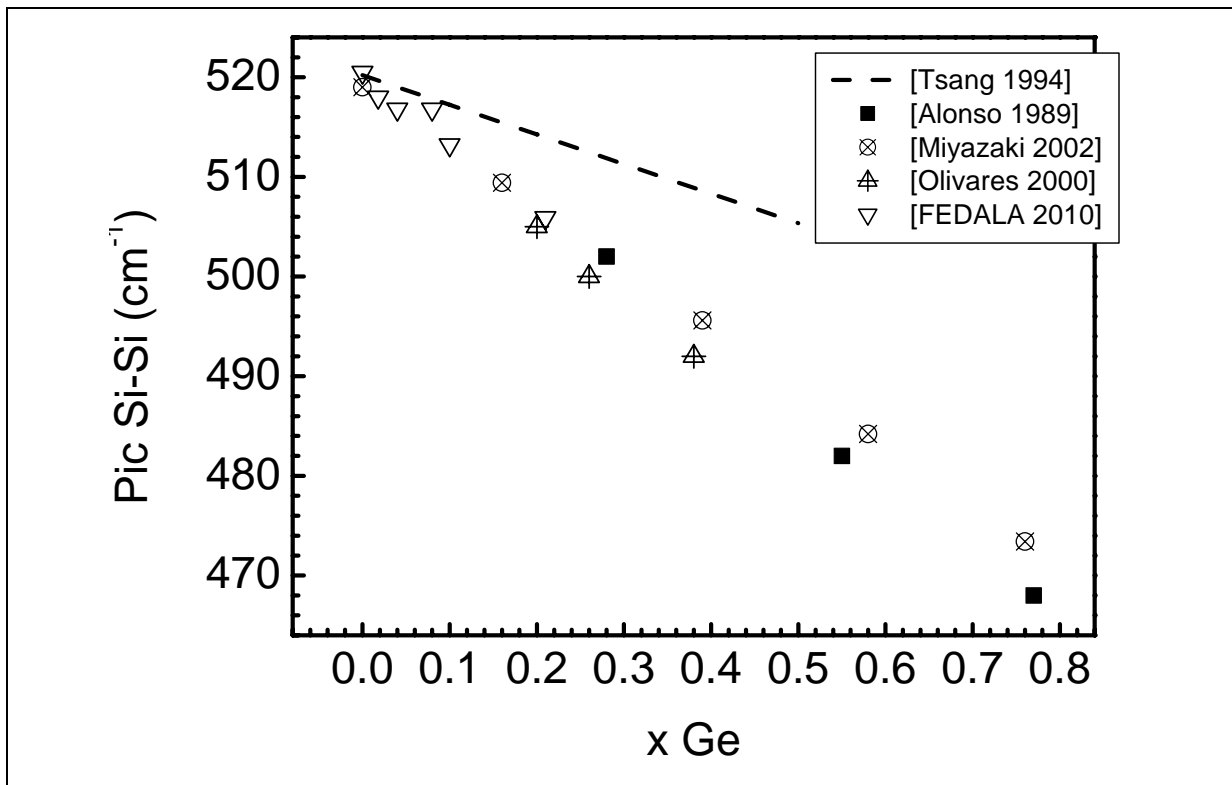


Figure III.12 : Résultats de la littérature sur le décalage du pic Raman Si-Si en mode optique en comparaison avec les résultats de la présente étude.

Comparativement à la série I, les mesures électriques montrent que le matériau ne se dégrade pas trop en augmentant la fraction de germanium de 0 à 20%. En effet,  $\sigma_{\text{obs}}$  reste aux environs de  $5 \cdot 10^{-7}\text{ S.cm}^{-1}$  et la photoconductivité diminue de moins d'un ordre de grandeur.

L'argon ralentit les effets de dégradation des propriétés structurales et électriques du SiGe pour x Ge de 0 à 20%.

Nos mesures de conductivité montrent des valeurs proches de celles de la littérature pour ce genre de matériau [Matsui 2006] où la dégradation de la photoconductivité est souvent observée dans l'alliage SiGe en augmentant la fraction en germanium dans l'alliage [Krause 2002, Matsui 2006]. Cette dégradation est généralement associée à l'augmentation des défauts électroniques dans l'alliage. En effet, des mesures de densité d'états profonds par la mesure du coefficient d'absorption optique pour des énergies inférieures au gap optique montrent une augmentation des défauts électroniques dans le gap [Krause 2002].

### **III. E Effet d'un très faible contenu en germanium (<7%)**

Les résultats précédents ont été obtenus sur une large gamme de variation du contenu en germanium. Nous avons vu en particulier l'effet de dégradation de la qualité électrique du matériau sous l'effet de l'incorporation du germanium. Cette dégradation est très amoindrie lorsque le dépôt est effectué en présence d'argon.

Nous avons aussi observé un shift vers les faibles nombres d'onde du pic Raman Si-Si situé aux environs de  $520 \text{ cm}^{-1}$ . Un tel shift est normalement attribué à des contraintes de structure ou à une diminution de la taille des grains. Par comparaison avec la littérature, nous avons pu attribuer le shift essentiellement à une diminution de la taille des grains et à un effet d'alliage dans le volume libre de contraintes. Cette attribution peut être vraie sur une grande gamme de concentration de germanium. Cependant, il serait intéressant d'obtenir des précisions sur l'effet d'une très faible concentration de germanium. Autrement, l'effet de dégradation de la qualité cristalline intervient-il dès l'introduction d'une concentration quelconque de germanium ou pas ?

Pour cela, une série d'échantillons K a été élaborée dans les conditions de la série J précédente, en utilisant une dilution de silane dans un mélange hydrogène-argon, mais avec un très faible débit de germane. Le tableau III.4 donne les échantillons déposés avec la concentration en germanium déduite des mesures RBS.

*Tableau III.4 : Pourcentage de germanium (x Ge %) pour les échantillons de la série K.*

Série K	K1	K2	K3	K4	K5	K6
x Ge (%)	0	1.4	2.8	4.1	5.5	6.9

La figure III.13 présente les spectres Raman de cette série. Le pic Si-Si aux alentours de  $520 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une structure cristalline est bien présent pour tous les échantillons. Par ailleurs le faible épaulement vers  $480 \text{ cm}^{-1}$  indique bien la faible contribution de la phase amorphe et donc une bonne cristallinité. Le pic Si-Si aux alentours de  $520 \text{ cm}^{-1}$  se déplace

bien vers les faibles nombres d'onde comme attendu au vu des résultats obtenus sur la série J précédente. La fraction cristalline, déterminée à partir de ces spectres Raman, ainsi que la valeur du déplacement du pic par rapport au pic de l'échantillon K1 de silicium sans germanium sont données dans le tableau III.5. A titre de comparaison, la taille moyenne des grains obtenue par une observation de la surface des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) est aussi donnée dans ce tableau. Les allures générales de ces trois grandeurs en fonction du pourcentage en germanium sont données dans la figure III.14.

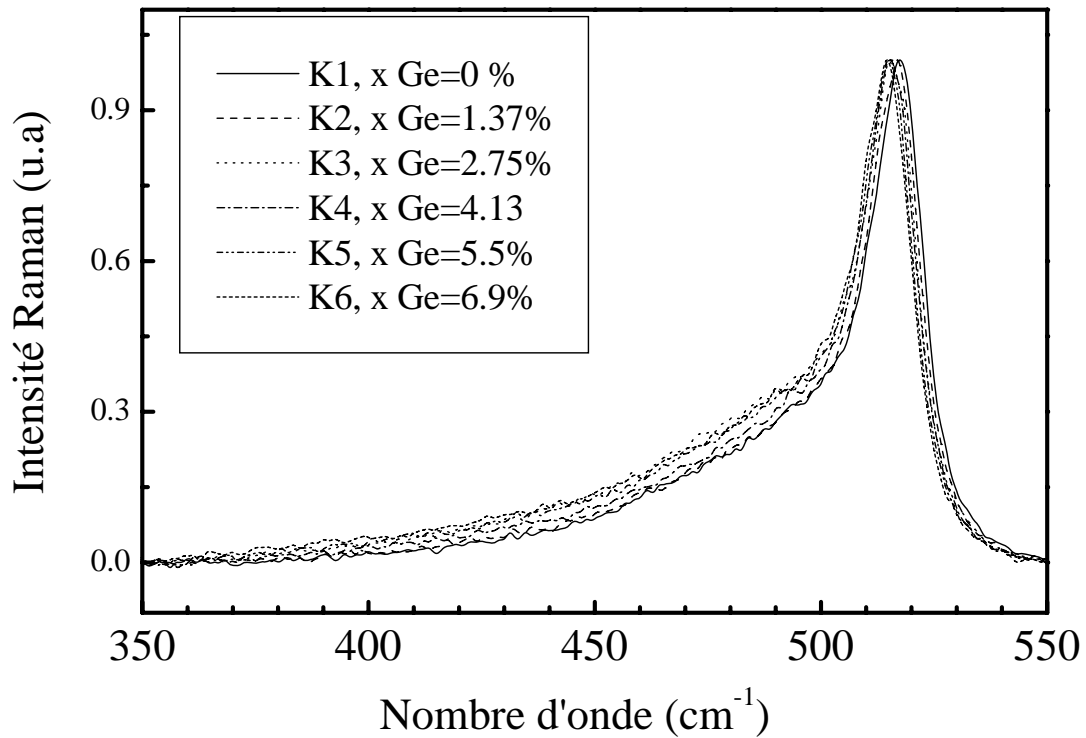


Figure III.13 : Spectres Raman des échantillons de la série K.

Tableau III.5 : Fraction cristalline  $F_C$ , déplacement  $\Delta\omega_{Si-Si}$  du pic Si-Si par rapport à sa position pour l'échantillon K1 (Si pur) et taille moyenne des grains observés par microscopie électronique à balayage pour les échantillons de la série K.

Série K	K1	K2	K3	K4	K5	K6
x Ge (%)	0	1,37	2,75	4,13	5,5	6,9
$F_C$ (%)	63	61	54	59	55	54
$\Delta\omega_{Si-Si}$ (cm <sup>-1</sup> )	0	0,63	1,88	2,19	2,50	2,82
Grains (nm)	46	47	46	41	39	37

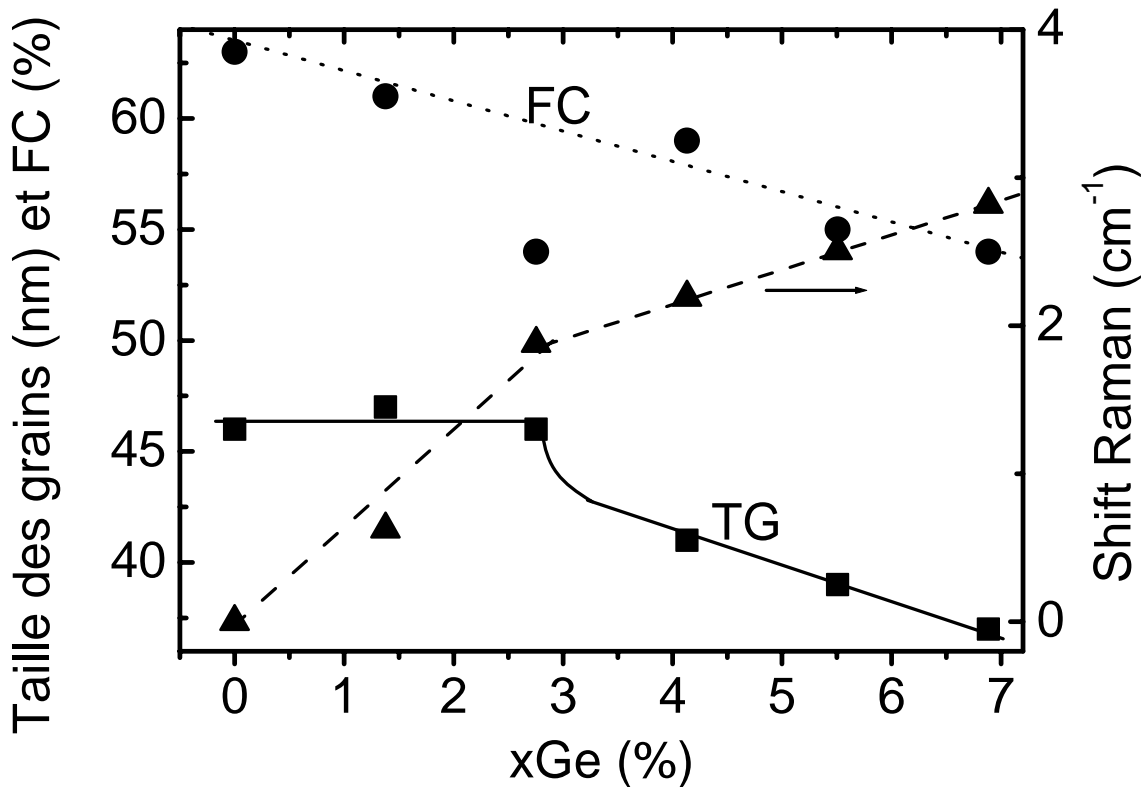


Figure III.14 : Fraction cristalline FC (symboles rond) et taille moyenne des grains (TG) obtenue par une observation MEB (symboles carrés), définies par l'axe des ordonnées à gauche et déplacement du pic Raman Si-Si par rapport au pic de l'échantillon K1 de silicium (symbole triangulaire) défini par l'axe des ordonnées à droite, en fonction du contenu en germanium de la série K.

L'analyse des allures des trois paramètres montre des différences intéressantes, non observées avec la série J précédente dans laquelle les valeurs des concentrations de germanium étaient dispersées sur une plus grande gamme. Avec la série K, nous voyons une diminution régulière de la fraction cristalline comme avec la série J. Cependant, l'allure du déplacement du pic Raman présente deux pentes distinctes avec un changement à 3% de Ge. Ce changement de pente indique un changement d'origine du déplacement ou au moins l'introduction d'un autre effet. L'allure de la taille des grains confirme ce changement vers 3% de Ge. La taille est en effet constante jusqu'à ces 3% puis diminue pour des concentrations de Ge plus grandes.

Il semble alors que le déplacement du pic Raman avant 3% de Ge est principalement dû à l'introduction des contraintes dans la structure du matériau silicium. L'introduction de Ge augmente comme attendu la distance inter-atomique introduisant l'effet de contrainte.

Pour les concentrations de Ge supérieures à 3%, la taille décroissante des grains est liée à une difficulté croissante de la cristallisation vue dans la série J.

Ce résultat pourrait être très intéressant pour les performances des transistors au silicium microcristallin. L'introduction d'une faible quantité de Ge, inférieure à 3%, devrait introduire

des contraintes, favorables à une augmentation de la mobilité d'effet de champ, sans changer le caractère cristallin du matériau ni détériorer ses qualités électroniques.

### **III. F Conclusion sur l'effet de l'incorporation de germanium dans le silicium microcristallin**

Partant des conditions de dépôt d'un silicium microcristallin de propriétés structurales et électroniques optimisées, nous avons élaboré par RF-PECVD l'alliage SiGe avec de faibles fractions de germanium. Les propriétés des couches sont étudiées par différentes techniques de caractérisations. L'effet de la dilution à l'hydrogène seul et à l'hydrogène plus argon sont étudiés.

L'alliage SiGe préparé avec une dilution à l'hydrogène seul est rapidement dégradé avec l'introduction même petite d'une quantité de Ge dans le matériau. La cristallinité est réduite pour disparaître complètement à  $x$  Ge supérieur à 4%. La conductivité également est diminuée de quatre ordres de grandeurs.

La dilution à l'hydrogène plus argon améliore les choses. En effet, dans la plage des concentrations  $x$  Ge étudiée ( $< 20\%$ ) le matériau obtenu est cristallisé en partie. La dégradation de la cristallinité est amoindrie. La conductivité quand à elle reste pratiquement la même.

En voulant pousser plus loin notre investigation sur l'effet d'une légère quantité de germanium dans le matériau, nous avons préparé une série de six échantillons à  $x$  Ge variable ne dépassant pas 7%. Les analyses structurales montrent des effets intéressants pour  $x$  Ge autour de 3%. En effet, pour cette concentration particulière, l'effet de contrainte disparaît. Le shift Raman présente deux pentes ; la première pour  $x$  Ge entre 0 et 3%, la deuxième pour  $x$  Ge entre 3 et 7 %.

Des TFTs sont élaborés à partir des couches étudiées dans cette dernière série. Nous présentons dans la suite les résultats obtenus sur ces TFTs.

## **Chapitre IV: Elaboration et caractérisation des TFTs**

## **Introduction**

Le présent chapitre est consacré aux transistors en couche minces (TFT : Thin film transistor) réalisés à base de notre matériau alliage SiGe élaboré par PECVD.

Un besoin important d'une information disponible en temps réel et en tout lieu caractérise la société actuelle. Ce besoin nécessite la mise au point de microsystèmes complètement intégrés, portables et éventuellement flexibles. Les applications vont de la visualisation aux réseaux de capteurs optiques, mécaniques et biologiques à multiple fonction. L'ensemble de ces systèmes nécessite l'intégration de l'électronique de commande et de traitement directement sur le substrat où sont implantées ces fonctions optiques, mécaniques et biologiques.

Il est donc nécessaire de mettre au point une électronique intégrée directement sur un support quelconque, pouvant être transparent, flexible ou ne pouvant supporter des températures élevées. Comme toute électronique, cette nouvelle technologie nécessite la mise au point de transistors qui ne sont que l'élément premier de toute électronique.

Les transistors de l'électronique classique sont fabriqués à des températures supérieures à 900°C. Ces températures sont trop élevées pour que la fabrication puisse se faire sur un support quelconque. La technologie des écrans plats a dû adapter la température de fabrication à la tenue du verre de l'écran, qui est de l'ordre de 400°C. Ceci a donné lieu à l'électronique dite de grande surface sur verre basée sur le dépôt de couches minces de silicium et non sur l'utilisation de plaquettes de silicium. Les transistors fabriqués par cette technique sont dits transistors en couche mince (ou en anglais TFT pour Thin Film Transistor).

Si l'on veut aller plus loin que le verre et mettre au point une technologie sur plastique transparent, il est nécessaire d'abaisser encore plus la température de fabrication. C'est donc le substrat plastique qui va fixer cette température maximale.

La structure des substrats plastiques peut être amorphe ou semi-cristalline. La figure IV.1 fournie obligeamment par Dupont Teijin Films [MacDonals 2009] montre la température maximale d'utilisation de quelques plastiques ayant l'une des deux structures. Les plastiques amorphes ont apparemment une meilleure tenue en température. Cependant, leur comportement mécanique en température est limité par la température Tg alors que celui des plastiques semi-cristallins ne l'est pas. Ainsi la température maximale d'utilisation du PEN stabilisé est de 180°C alors que son Tg est de 120°C. Les plastiques amorphes résistent moins à l'humidité. Les plastiques semi-cristallins sont un peu plus rigides (module d'Young de 6 pour le PEN stabilisé contre 2.5 pour le Kapton par exemple) ; ce qui facilite leur maniabilité lors de la fabrication des dispositifs.

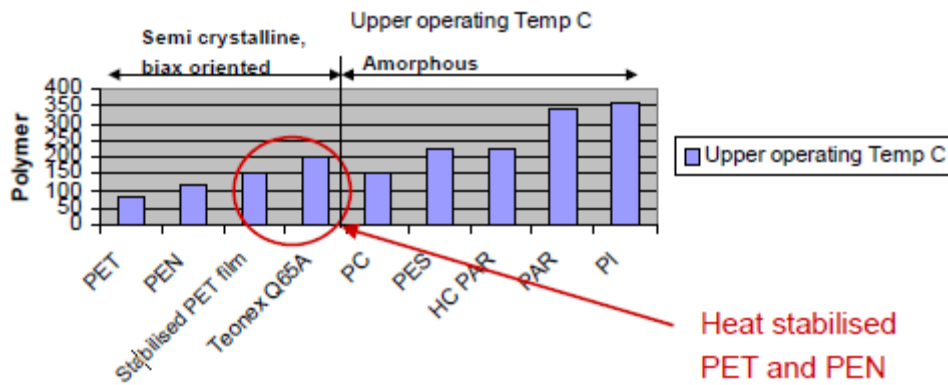


Figure IV.1 : Température maximale d'utilisation de quelques plastiques amorphes ou semi-cristallins [MacDonals 2009].

Il semble ainsi que les plastiques semi-cristallins semblent plus appropriés comme substrats transparents de support de dispositifs électroniques. L'un d'entre eux, le PEN stabilisé, supporte la plus grande température pour un procédé de fabrication de dispositifs électroniques, à savoir 180°C. La température maximale lors de la mise au point de nos transistors a ainsi été fixée à 180°C.

Tenant compte de cette limitation, quelle technologie silicium pourrait-on choisir pour la fabrication de nos transistors ?

A des températures inférieures à 180°C, le silicium peut être déposé amorphe ou micro(nano)-cristallin. La structure cristallisée présentant un potentiel plus élevé en termes de stabilité et de possibilité de réalisation d'une électronique CMOS, le silicium micro(nano)-cristallin a d'abord été choisi comme matériau de base dans l'IETR Rennes. Une électronique CMOS a été effectivement mise au point [Kandoussi 2007, Belarbi 2010, Isman 2011]. Elle souffre cependant des propriétés limitées du matériau silicium déposé à très basse température. La mobilité d'effet de champ est en effet trop faible induisant ainsi une limitation dans la fréquence de fonctionnement de l'électronique. La tension de seuil des transistors est trop négative, nécessitant alors un ajustement.

Il nous a alors paru judicieux d'étudier l'effet de l'incorporation de germanium dans le silicium déposé à très basse température sur les performances des TFT réalisés à partir de ce matériau.

Nous avons réalisé des TFTs à base de SiGe à différentes concentrations de germanium ne dépassant pas les 30%. Nous présentons dans ce chapitre l'essentiel des résultats obtenus.



## IV. A Structure et fonctionnement d'un TFT

### IV. A. 1 Structure d'un TFT

Le transistor en couche mince (TFT : Thin film Transistor) est un composant à trois contacts : la source, le drain, et la grille ; le substrat étant flottant. La figure IV.2 représente le schéma en coupe d'un transistor TFT en architecture coplanaire grille en-dessus (top-gate). Il existe plusieurs autres architectures pour les TFTs [Kuo 2004]. Chacune d'elles présente des avantages et des inconvénients. Le schéma présenté dans la figure IV.2 est celui utilisé dans le présent travail. Dans cette structure, le canal se forme sous la grille, dans la partie supérieure de la couche intrinsèque qui est du silicium microcristallin ou silicium-germanium microcristallin non-dopé. Sachant que la qualité cristalline de ces matériaux s'améliore avec l'épaisseur, la partie supérieure de la couche intrinsèque est donc la mieux cristallisée et celle qui a les meilleures propriétés de transport électronique. C'est là l'un des avantages de cette architecture.

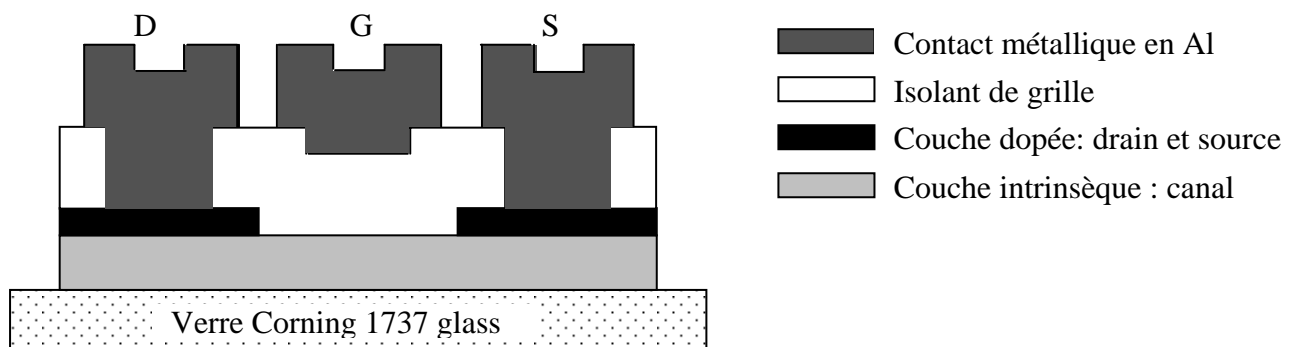


Figure IV.2 : Vue en coupe d'un transistor en couche mince (TFT : Thin Film Transistor), en architecture coplanaire grille en dessus.

### IV. A. 2 Fonctionnement

Le transistor en couche mince TFT est un transistor à effet de champ. Son principe de fonctionnement est le même que le transistor MOSFET qui est bien connu en électronique. La différence réside dans la couche où se forme le canal. Dans le MOSFET de type N, cette couche est de type P et les régions de source et de drain sont de type N. Dans cette configuration le courant d'électrons allant de la source vers le drain ne peut passer. Pour qu'il passe, il faut créer un chemin de conduction entre la source et le drain. Ce chemin dit canal se forme lors de l'inversion de la couche de type P sous l'effet d'un potentiel de grille positif transformant la région sous la grille en type N.

Dans le TFT de type N, le passage du courant entre la source de type N et le drain de type N est limité par la forte résistance de la zone intermédiaire non-dopée (couche intrinsèque dans

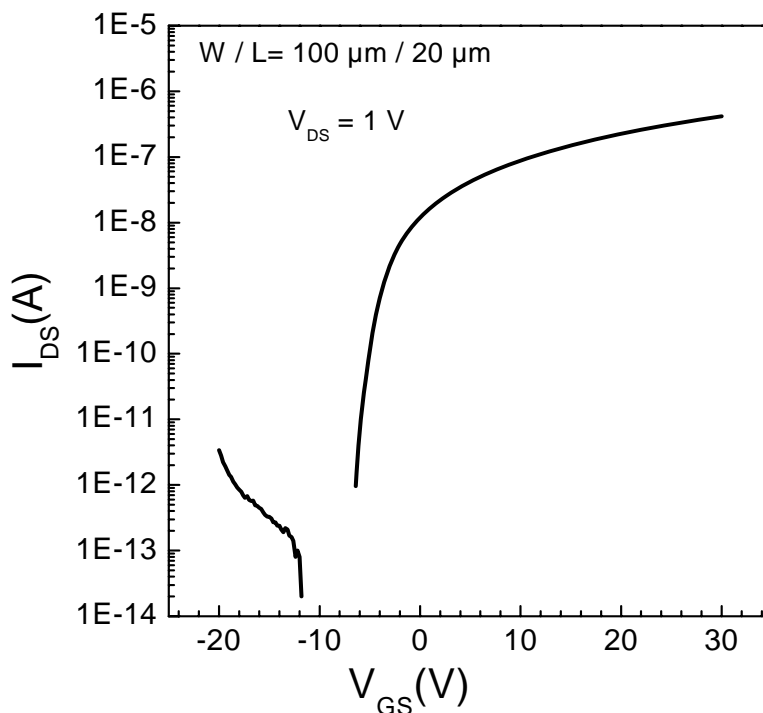
le schéma). Pour augmenter ce courant, il faut créer un chemin de conduction ayant une résistance faible. Ceci est réalisé par l'application d'une tension positive sur la grille qui attire des électrons sous la grille, diminuant ainsi la résistance de la région sous la grille. Le courant passe ainsi sous l'effet de l'accumulation des électrons sous la grille. On dit que le TFT fonctionne en accumulation alors que Le MOSFET de type N fonctionne en inversion.

### **IV. A. 3 Caractéristiques courant-tension des TFTs**

Pour établir la caractéristique statique du transistor TFT, on met généralement le contact source à la masse. La caractéristique de transfert d'un TFT est représentée par le courant du canal  $I_{DS}$  (drain-source) en fonction de la tension de grille  $V_{GS}$  à tension de drain  $V_{DS}$  constante. La caractéristique de sortie est obtenue en mesurant le courant  $I_{DS}$  en fonction de  $V_{DS}$  à tension de grille  $V_{GS}$  constante.

#### **a. Caractéristique de transfert**

La figure IV.3 représente une courbe typique de la caractéristique de transfert  $I_{DS} = f(V_{GS})$  à  $V_{DS}$  constante pour un TFT où la couche dopée est de type N.  $W$  est la largeur du canal et  $L$  sa longueur.



*Figure IV.3 : Caractéristique de transfert  $I_{DS} = f(V_{GS})$  à  $V_{DS} = 1$  V, d'un transistor réalisé dans le cadre de notre travail.*

Selon la caractéristique de transfert, nous pouvons distinguer trois zones de fonctionnement du TFT.

*Transistor dans l'état bloqué* : En polarisation négative inférieure à une tension seuil, le courant  $I_{DS}$  est très faible. C'est le courant qui doit circuler entre le drain et la source en traversant la couche non-dopée qui a par définition une très grande résistance. Le TFT se trouve dans l'état bloqué (OFF). Dans cette plage de tension  $V_{GS}$  le canal de conduction n'est pas encore formé.

*Transistor dans l'état passant avant saturation* : A partir d'une certaine tension  $V_{GS}$ , on assiste à une brusque augmentation du courant  $I_{DS}$  sur plusieurs décades suivi d'un coude où cette augmentation est ralentie. Le canal conducteur entre la source et le drain commence à se former dans cette zone de polarisation. La vitesse d'augmentation du courant  $I_{DS}$  est définie par un paramètre appelé "pente sous le seuil". Ce dernier caractérise la vitesse de formation du canal, c'est-à-dire la rapidité de création d'une zone de très faible résistivité entre la source et le drain. Cette vitesse est ralentie si cette zone comporte des défauts électriquement actifs. La pente sous le seuil renseigne donc sur la qualité électrique de la zone sous l'isolant de grille.

*Transistor dans l'état passant en saturation* : Enfin, à partir d'une certaine tension positive  $V_{GS}$  le canal est bien formé et le courant arrive à saturation. Le transistor est dans l'état ON.

### b. Caractéristique de sortie

La caractéristique de sortie est obtenue en mesurant  $I_{DS} = f(V_{DS})$  à  $V_{GS}$  constant. La figure IV.4 montre des courbes  $I_{DS} = f(V_{DS})$  typiques d'un TFT prises pour plusieurs valeurs de  $V_{GS}$ . Les caractéristiques des figures IV.3 et IV.4 concernent le même TFT.

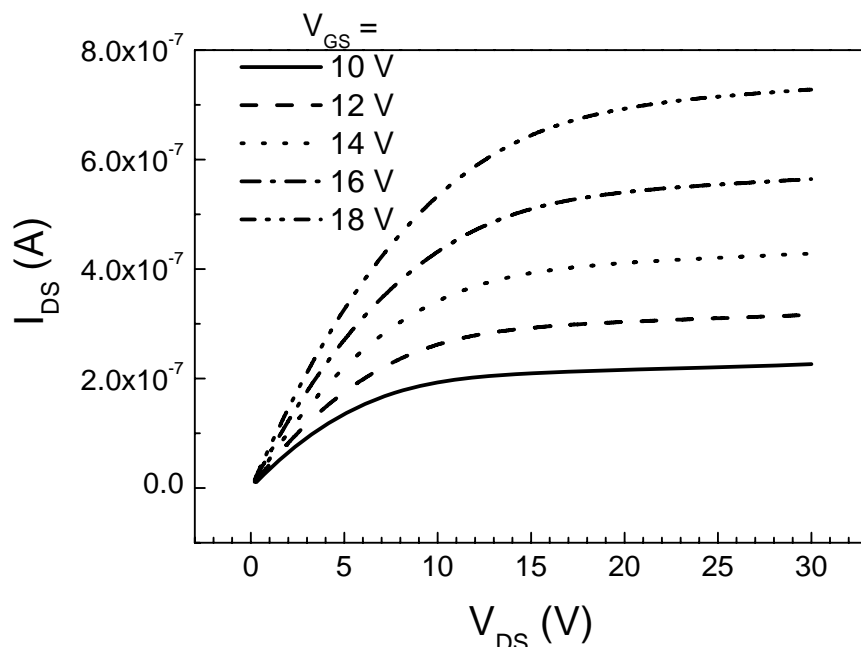


Figure IV.4 : Caractéristique de sorties  $I_{DS} = f(V_{DS})$  à différents  $V_{GS}$  constants d'un TFT  $\mu$ c-Si.

Sur l'ensemble des courbes caractéristiques de sortie, on observe un comportement linéaire du courant  $I_{DS}$  pour les faibles valeurs de  $V_{DS}$ . La plage de la variation linéaire augmente en augmentant la tension  $V_{GS}$ . Ensuite,  $I_{DS}$  tend rapidement vers la saturation en augmentant  $V_{DS}$ . Le courant de saturation augmente en augmentant la tension de polarisation de grille  $V_{GS}$ .

#### IV. A. 4 Extraction des paramètres :

Pour caractériser les performances d'un TFT, quelques paramètres sont à déterminer à partir des caractéristiques de transfert et de sortie présentées ci-dessus. L'extraction de ces paramètres repose sur la théorie bien connue établie pour les MOSFET.

##### a. Mobilité d'effet de champ

Pour les faibles valeurs de  $V_{DS}$  ( $V_{DS} < V_{GS} - V_T$ ) la variation du courant  $I_{DS}$  en fonction de  $V_{DS}$  est linéaire, et s'écrit sous la forme suivante :

$$I_{DS} = \mu^{FET} \frac{W}{L} C_{is} (V_{GS} - V_T) V_{DS} \quad (IV.1)$$

Où  $\mu^{FET}$  est la mobilité effective des porteurs,  $W$  la largeur du canal,  $L$  la longueur du canal,  $C_{is}$  la capacité par unité de surface de l'isolant, et  $V_T$  la tension seuil du transistor.

La transconductance en régime linéaire est déduite de la relation précédente comme suit :

$$g_m = \left( \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}=Cte} = \mu^{FET} \frac{W}{L} C_{is} V_{DS} \quad (IV.2)$$

Le calcul de la mobilité effective des porteurs se fait en calculant la transconductance  $g_m$  par l'expression précédente puis en utilisant la relation :

$$\mu^{FET} = g_m \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{C_{is}} \cdot \frac{1}{V_{DS}} \quad (IV.3)$$

Le régime de saturation est atteint lorsque  $V_{DS} > V_{GS} - V_T$ . Le courant  $I_{DS}$  dans ce cas ne dépend plus de  $V_{DS}$  ; il s'écrit de la manière suivante :

$$I_{DS} = \mu^{FET} \frac{W}{2L} C_{is} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (IV.4)$$

La transconductance en régime de saturation est déduite de la relation précédente comme suit :

$$g_m = \left( \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}=Cte} = \mu^{FET} \frac{W}{L} C_{is} (V_{GS} - V_T) \quad (IV.5)$$

### **b. Tension seuil**

La tension seuil  $V_{TH}$  (threshold voltage) caractérise la tension de grille à partir de laquelle le transistor est dans l'état ON. Le tracé de  $I_{DS}$  en fonction de  $V_{GS}$  en échelle linéaire présente une partie linéaire. L'extrapolation de cette partie linéaire coupe l'axe des  $V_{GS}$  en un point qui définit la tension de seuil  $V_{TH}$ .

### **c. Pente sous le seuil**

La pente sous le seuil caractérise la rapidité avec laquelle le transistor passe de l'état bloquant (OFF) à l'état passant (ON). Elle se calcule en Volt/décade. Sa valeur est la pente en échelle logarithmique de la partie ascendante de la courbe  $I_{DS} = f(V_{GS})$

### **d. Rapport $I_{ON}/I_{OFF}$**

Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  s'obtient en divisant le courant de saturation à l'état ON sur le courant en inverse OFF à l'état bloquant.

## **IV. A. 5 Etapes technologique de fabrication**

Le procédé technologique est connu pour être très sensible à l'environnement ambiant, notamment, à la poussière et à l'humidité. Par conséquent, un niveau de propreté et d'environnement contrôlé en température et en humidité sont exigés. C'est pour cela que la réalisation de nos TFTs se fait en salle blanche qui est un espace qui répond à ces exigences.

Nos transistors sont fabriqués sur un substrat de verre Corning 1737 ( $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ). Le procédé de fabrication est un enchaînement d'étapes de dépôts sur toute la surface de la plaque et de lithographie à l'aide de masques et de gravures. Nous décrivons succinctement ces étapes par ordre chronologique dans le cas d'un transistor en architecture coplanaire grille en dessus (top-gate) schématisé dans la figure IV.2.

### **a. Description des différentes étapes**

Les figures ci-dessous schématisent les différentes étapes qui interviennent dans la réalisation des TFTs. Le processus est décrit dans son ordre chronologique.

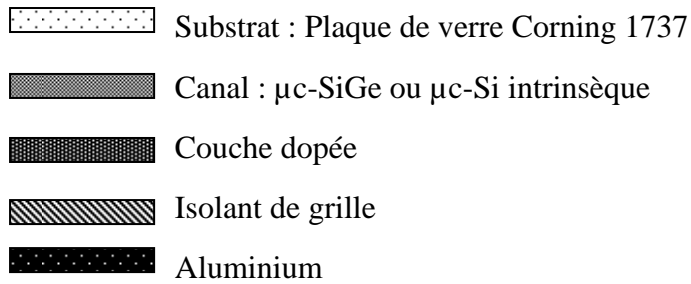
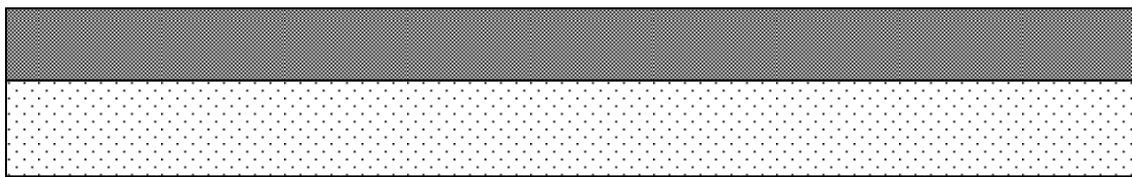


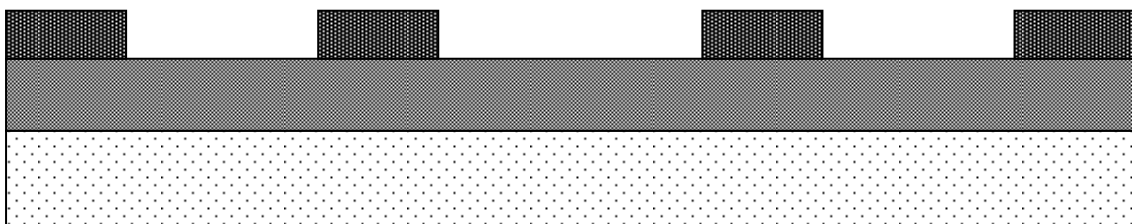
Figure IV.5 : Nomenclature des différents matériaux.



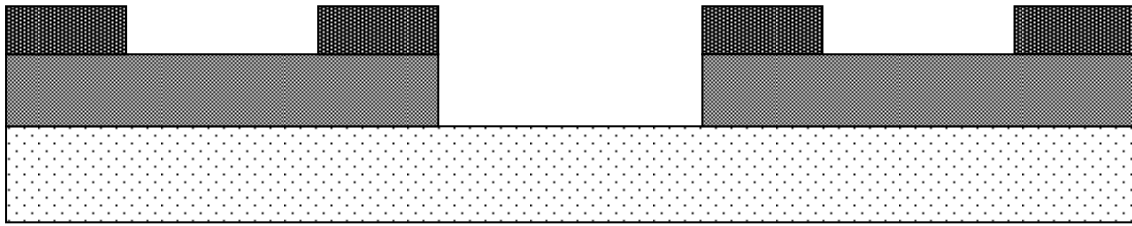
**Etape 1 :** Dépôt de la couche de  $\mu\text{-Si}$  ou de  $\mu\text{-SiGe}$  non-dopée qui va constituer le canal du TFT.



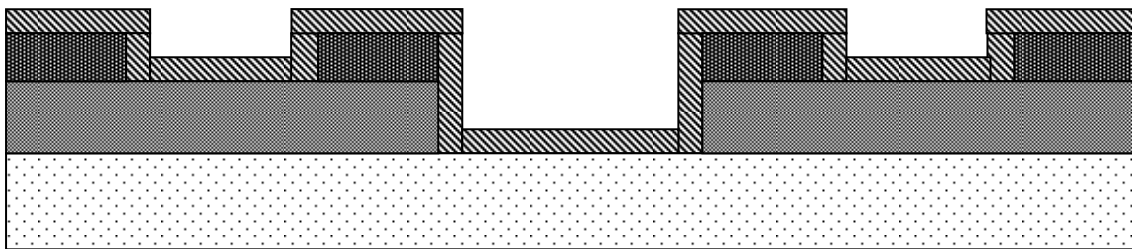
**Etape 2 :** Dépôt de la couche  $\mu\text{-Si}$  dopé N pour un TFT de type N (ou dopé P pour un TFT de type P) qui va constituer les zones de drain et de source du TFT.



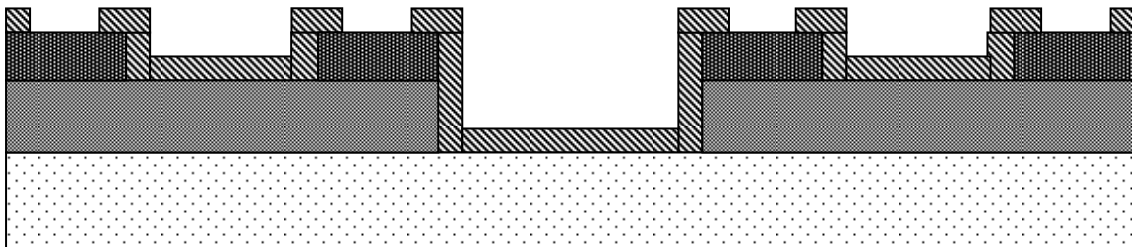
**Etape 3 :** 1<sup>er</sup> masque, gravure de la couche dopée pour la définition des zones de drain et de source du TFT.



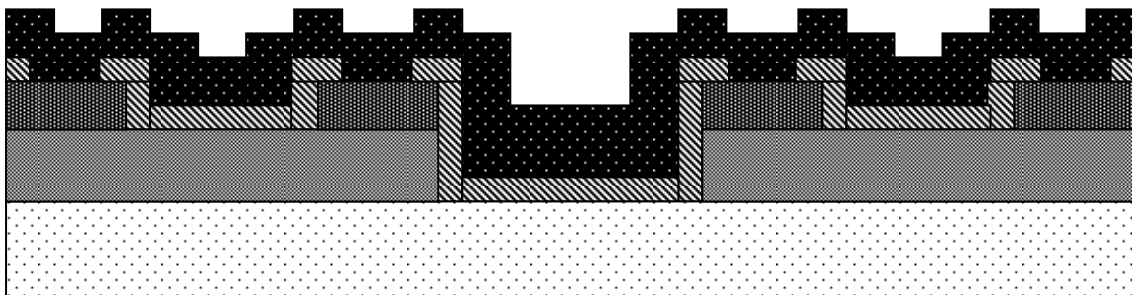
**Etape 4 :** 2<sup>ème</sup> masque, gravure de la couche intrinsèque pour isoler les transistors entre eux.



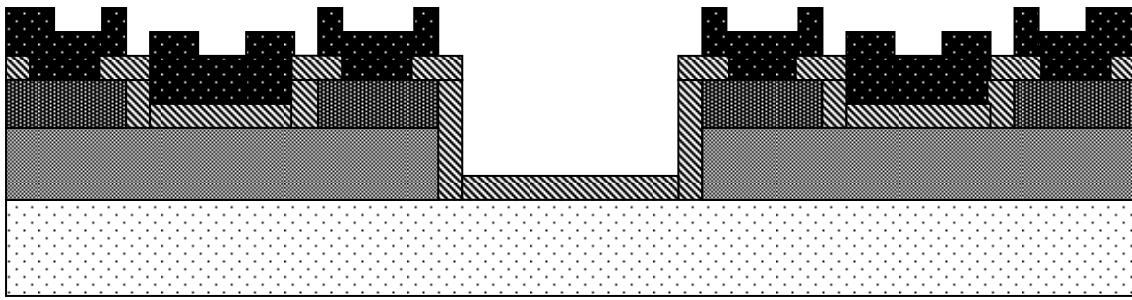
**Etape 5 :** Dépôt d'une couche isolante qui va être la grille du TFT. C'est l'étape la plus importante et la plus délicate qui conditionne le succès de la fabrication. En effet, l'interface entre l'isolant et le silicium se situe dans la région où se formera le canal du transistor. Il est important que cette région soit exempte de défauts électriques et par définition une interface est un défaut.



**Etape 6 :** 3<sup>ème</sup> masque, gravure de la couche isolante pour atteindre les régions de drain et de source du TFT.



**Etape 7 :** Dépôt d'une couche d'aluminium pour les contacts électriques.



**Etape 8 :** 4<sup>ème</sup> masque, gravure de la couche d'aluminium pour séparer les contacts source, drain et grille du TFT.

**Etape 1 :** Le processus est entamé par le dépôt de la couche SiGe intrinsèque dans des conditions de dépôt bien définies. Le canal du transistor va se former dans la partie supérieure de cette couche.

**Etape 2 :** Le dépôt de la couche intrinsèque est directement suivi du dépôt de la couche N. Cette couche est du silicium microcristallin dopé au phosphore.

Les deux premiers dépôts se font dans des enceintes séparées. Au sein de l'équipe de Rennes, on dispose de 1+3 réacteurs de dépôts PECVD. Les dépôts de la couche SiGe intrinsèque se fait dans l'un des 3 réacteurs. Et la couche  $\mu$ c-Si dopée N se fait dans le réacteur 1. Le passage entre les deux réacteurs se fait le plus rapidement possible afin de minimiser l'oxydation de la couche lors du transfert à l'air libre.

Dans une précédente étude, il a été montré que lorsque ces deux premiers dépôts se font dans une même enceinte sans arrêter le dépôt, les performances du transistor étaient meilleures [Kandoussi2 2006]. Cependant, après le dépôt de la couche N, si on désire déposer un autre type de matériaux (intrinsèque par exemple), un nettoyage rigoureux de l'enceinte suivi d'un dépôt à perte pendant quelques heures sont indispensables afin d'éviter les problèmes de contamination.

C'est pour ces raisons que les dépôts des différentes couches constituant notre TFT se font dans des réacteurs différents.

**Etape 3 :** Réalisation du premier masque pour définir les régions de sources et drains des différents TFT de la plaque. Après l'étalage d'une couche de résine à la surface on procède à l'insolation de la plaque couverte par le premier masque. Par la suite, on développe la résine afin d'avoir les motifs dessinés sur la surface de la plaque. La plaque est mise par la suite dans une enceinte sous vide où on réalise un plasma SF<sub>6</sub> afin d'enlever la couche dopée. Cette gravure sèche est dite ionique réactive (RIE pour Reactive-Ion Etching). A la fin de cela, on vérifie à l'aide d'un dispositif quatre pointes la conductivité de la gravure. Si on a la conductivité de la couche intrinsèque, c'est bon ; sinon on relance la procédure et on réalise une gravure additionnelle. La gravure de la couche dopée est l'étape la plus délicate. En effet, il est important d'arrêter le plasma au moment où on finit la gravure de la couche dopée.



Après la gravure on enlève la résine par un liquide appelé Remove. Et on finit par un rinçage à l'eau déionisée. On obtient à la fin de cette étape les motifs de la figure étape 3.

Cette étape ne demande pas un alignement rigoureux lors de la procédure de masquage-insolation.

**Etape 4 :** Dans cette étape on réalise le deuxième masque. L'objectif étant de séparer les transistors entre eux. Après dépôt de résine, masquage, et développement, on dépose notre plaque dans l'enceinte de gravure RIE. On réalise une gravure à l'aide d'un plasma SF<sub>6</sub>. L'arrêt de gravure se fait après avoir retiré toute la couche intrinsèque. Une petite sur-gravure lors de cette étape n'est pas préjudiciable au bon fonctionnement du TFT.

**Etape 5 :** Cette étape consiste à déposer l'isolant de grille. Mais avant cela, on réalise un nettoyage RCA afin d'enlever toute particule et toutes les traces engendrées par les deux masques précédents. Aussi, juste avant d'introduire les plaques dans l'enceinte de dépôt de l'isolant, on réalise une légère trempe de la plaque dans une solution d'acide HF dilué pour enlever la couche d'oxyde natif à la surface.

Deux types d'isolants de grille sont possibles au sein de l'équipe de Rennes. L'oxyde de silicium et le nitrure de silicium. Le premier est réalisé par pulvérisation à la température ambiante. Et le second est réalisé par PECVD dans l'un des 3 réacteurs PECVD. Les détails sur les conditions de dépôt de la couche isolante sont donnés au § IV.B.2 qui suit.

**Etape 6 :** Dans cette étape, on réalise le troisième masque du procédé qui a pour objectif l'ouverture de l'oxyde pour atteindre les régions de drain et de source. Après dépôt de résine, masquage, et développement, on réalise la gravure de l'isolant. Pour le nitrure de silicium la gravure est réalisée par plasma SF<sub>6</sub>. L'oxyde de silicium est gravé par voie humide.

**Etape 7 :** Elle consiste à déposer sur toute la plaque une couche d'aluminium d'environ 300 nm d'épaisseur par évaporation sous vide.

**Etape 8 :** Cette étape est réalisée par le quatrième masque et qui est le dernier. L'objectif étant de séparer les contacts drain, source, et grille du TFT. Après dépôt de résine, masquage, et développement, on réalise une gravure de l'aluminium par une solution chimique. La plaque est plongée dans la solution pendant environ une minute. Cette étape également est délicate puisqu'une sur-gravure induit de mauvais contacts et une sous-gravure induit un court-circuit entre les contacts du TFT. Le contrôle de la fin de gravure se fait à l'œil nu.

## **b. Opérations technologiques**

Les opérations technologiques intervenant en salle blanche sont diverses. Toutes doivent être réalisées dans le plus grand soin. Une sur-gravure par-ci ou une sous-gravure par-là peut induire directement un mauvais fonctionnement du TFT. Voici donc succinctement une description des opérations technologiques intervenant dans la réalisation de nos TFTs.

**Lithographie :** Elle consiste à reproduire les motifs d'un masque sur la surface de la plaque. Pour cela, on entame l'opération par l'étalage d'une résine photosensible positive suivi d'un recuit pendant une minute à 100 °C. La plaque est ensuite placée sur un appareil pour

insolation à travers le masque approprié. Après insolation, on introduit la plaque dans une solution pour le développement. Après développement, la résine insolée est enlevée. On aura ainsi à la surface le dessin du masque et la plaque est prête pour la gravure.

**Gravure :** Principalement, il existe deux types de gravure : sèche et humide. La première se fait par plasma réactif et la deuxième se fait à l'aide d'une solution chimique. La gravure du silicium non dopé, dopé, et du nitrure de silicium se font par gravure sèche. Elle consiste à placer la plaque dans une enceinte sous vide. Après pompage secondaire, on introduit le gaz SF6 et on réalise un plasma dans des conditions bien déterminées. La réaction du plasma sur la surface induit l'enlèvement du silicium non protégé par la résine.

La gravure humide concerne l'oxyde de silicium et l'aluminium. Pour chacun des deux, il existe une solution chimique appropriée qui a pour effet de réagir avec la matière à enlever.

**Nettoyage de la résine :** Après gravure, on place la plaque dans une solution chimique qui aura pour rôle d'enlever toute la résine déposée sur la plaque. Après cela, on rince la plaque avec de l'eau déionisée. Au final, on aura la plaque avec les motifs du masque en dessus.

**Nettoyage RCA :** Le procédé de nettoyage RCA est utilisé dans les procédés de technologie silicium. C'est une succession d'opérations de trempes des plaques dans des solutions chimiques. Voici les détails relatifs à ces opérations.

*Tableau IV.1 : Détails relatifs aux opérations de nettoyage RCA.*

<i>Opérations</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Durée (min)</i>	<i>Observations</i>
<b>SC1</b> : H <sub>2</sub> O (5) + NH <sub>4</sub> OH(0.25) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	70	10	200/10/40 ml (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> versé à 70°C)
Rinçage H <sub>2</sub> O DI		5	
<b>SC2</b> : H <sub>2</sub> O (5) + HCl(1) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	80	10	200/40/40 ml (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> versé à 80°C)
Rinçage H <sub>2</sub> O DI		5	
Désoxydation HF : solution à 2%	20	qq sec	400 ml d'H <sub>2</sub> O DI / 16 ml d'HF Test d'hydrophobie
Rinçage H <sub>2</sub> O DI		10	
Séchage azote			

<b>Formule :</b>	<b>Désignation</b>
H <sub>2</sub> O (1)	Un volume d'eau déionisée (ou H <sub>2</sub> O DI)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	1 volume d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Peroxyde d'hydrogène : solution mère tirée à 30 % (ou eau oxygéné)
NH <sub>4</sub> OH(0.25)	0.25 volume de NH <sub>4</sub> OH. Ammoniaque solution mère tirée à 25%.
HCl(1)	1 volume de HCl Acide chlorhydrique : solution mère tirée à 37%.
HF	Solution de HF à 2% : 16 ml d'HF dans 400 ml d'eau DI. Acide fluorhydrique : solution mère tirée à 50 %.

**c. Remarques concernant le procédé technologique :**

Il est bien évident que chacune des opérations décrites succinctement ici est réalisée suivant un protocole bien déterminé et en suivant des paramètres très précis comme le temps, la température, etc. On devine alors aisément que les étapes technologiques de réalisation des TFTs nécessitent un savoir faire qui ne peut s'acquérir que par une pratique répétée et incessante. Par conséquent, nos résultats TFTs que nous présentons ici sont le fruit de plusieurs tentatives de réalisation de séries de plaques de TFTs : certaines concluantes et d'autres moins.

## **IV. B Conditions de dépôt des couches constituant le TFT**

### **IV. B. 1 Couche dopée :**

La couche dopée N qui constitue le drain et la source du TFT est du silicium microcristallin dopé à l'arsenic déposé par PECVD. La haute qualité électronique de la couche est le fruit d'une étude d'optimisation menée au sein de l'équipe de Rennes [Kandoussi 2007]. Les conditions de dépôt sont les suivantes :

- Température des substrats : 165°C.
- Pression totale des gaz : 0.9 mbar
- Débits des gaz : H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> et AsH<sub>3</sub> sont de 100, 1, et 7 .10<sup>-3</sup> sccm, respectivement.
- Puissance du plasma : 15 W.

L'épaisseur de la couche dopée est de l'ordre de 70 nm.

## **IV. B. 2 Couche isolante**

Comme couche isolante, nous pouvons utiliser soit l'oxyde de silicium soit le nitrure de silicium.

### **a. Oxyde de silicium**

Il est déposé par pulvérisation RF sans chauffer le porte-substrat dans les conditions suivantes : une distance inter-électrodes de 8 cm, une puissance de pulvérisation de 200W, un mélange de gaz Ar et O<sub>2</sub> (30% O<sub>2</sub>), une pression de  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar. Le dépôt est suivi d'un traitement plasma de 15 min, avec une puissance de 100 W, et un mélange de gaz oxygène et hydrogène (10 et 20 sccm, respectivement).

### **b. Nitrure de silicium**

Il est déposé par PECVD dans les conditions suivantes : Les débits des gaz azote (N<sub>2</sub>), silane (SiH<sub>4</sub>) et ammoniac (NH<sub>3</sub>) sont de 150, 2, et 40 sccm, respectivement ; la température de dépôt = 150°C ; la puissance = 100 W ; et enfin la pression totale des gaz = 0.6 mbar. L'épaisseur de la couche est d'environ 300 nm.

Le nitrure de silicium utilisé dans ce travail est le résultat d'une optimisation dans le cadre d'un travail de thèse de doctorat [Belarbi 2010]. Ce dépôt est réalisé dans l'enceinte 2 des 3 réacteurs PECVD. Vu les risques de contamination ce réacteur est dédié exclusivement au dépôt de nitrure de silicium.

## **IV. B. 3 Couche intrinsèque :**

Nous avons adopté comme conditions de dépôts du SiGe celles du silicium microcristallin optimisé dont l'efficacité des performances est prouvée. Une fraction de germanium est introduite dans le matériau. Les conditions de dépôt de la couche intrinsèque sont données avec les résultats TFTs.

## **IV. C Résultats TFTs**

Nous présentons ici l'essentiel de nos résultats TFTs. Dans une première partie, on présente les résultats des TFTs ayant comme canal conducteur du silicium microcristallin (TFT  $\mu$ c-Si) ou du silicium germanium microcristallin (TFT  $\mu$ c-SiGe). Dans les deux cas, l'isolant de grille peut être de l'oxyde de silicium ou du nitrure de silicium.

Dans une seconde partie, nous présentons les résultats des TFTs réalisés avec une couche active du SiGe à différentes teneur en germanium. La couche isolante utilisée dans ce cas est le nitrure de silicium.

### IV. C. 1 Effet de Ge dans le canal du TFT

#### a. Oxyde de silicium comme isolant de grille

Nous avons réalisé deux TFTs dans les mêmes conditions d'élaboration à la différence de la couche active constituant le canal du transistor. Le canal de l'un est du  $\mu\text{-Si}$  et celui de l'autre du  $\mu\text{-SiGe}$  avec une très faible fraction de germanium. Les contacts drain et source sont du  $\mu\text{-Si}$  dopé N, et l'isolant de grille est l'oxyde de silicium. Les conditions d'élaboration des couches dopées et isolantes sont données au paragraphe précédent.

La couche active  $\mu\text{-Si}$  est déposée par PECVD dans les conditions suivantes : la température de dépôt =  $165^\circ\text{C}$ , les débits de  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , et Ar, respectivement = 1, 60, et 40 sccm ; la pression totale = 0.9 mbar ; et une puissance = 32 W. Dans ces conditions de dépôt le taux de cristallinité de la couche est de 80 %. La conductivité mesurée à 300 K est  $2.4 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . L'épaisseur de la couche est de 180 nm.

La couche active  $\mu\text{-SiGe}$  est déposée dans exactement les mêmes conditions que le  $\mu\text{-Si}$  avec l'addition d'une fraction de germane  $5 \cdot 10^{-3}$  sccm. Dans ces conditions, la fraction atomique de germanium dans le matériau serait entre 1 et 2%. Le taux de cristallinité de cette couche est de 72%. La conductivité à 300 K est de  $1.3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . L'épaisseur de la couche est de 110 nm.

La figure IV.6 présente les caractéristiques de transfert des deux TFTs.

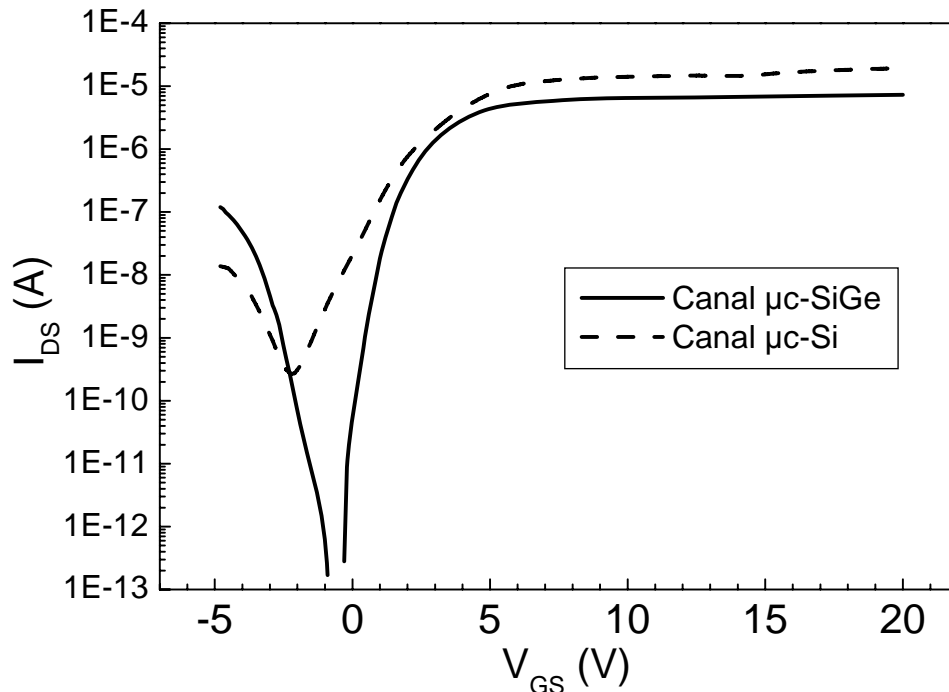


Figure IV.6 : Caractéristiques de transfert de deux TFTs ; l'un comme couche active le  $\mu\text{-Si}$  et l'autre du  $\mu\text{-SiGe}$ . L'isolant de grille est l'oxyde de silicium.

*Tableau IV.2 : Les paramètres caractéristiques des deux TFTs  $\mu\text{-Si}$  et  $\mu\text{-SiGe}$  tirés des courbes de la figure IV.6.*

	$\mu^{\text{FET}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	S (V/dec)	$V_{\text{TH}}$ (V)	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$
TFT $\mu\text{-Si}$	16.5	1.2	2.7	$10^3$
TFT $\mu\text{-SiGe}$	8	0.4	2.1	$10^2$

D'après la figure IV.6 et les résultats du tableau IV.2, nous pouvons faire les observations suivantes :

- Le courant OFF du TFT  $\mu\text{-SiGe}$  est plus faible que celui du TFT  $\mu\text{-Si}$ .
- Le courant de saturation du TFT  $\mu\text{-SiGe}$  est moins important que celui du TFT  $\mu\text{-Si}$ .
- La pente sous le seuil S est moins importante dans le TFT  $\mu\text{-SiGe}$ .
- La tension seuil est moins importante dans le TFT  $\mu\text{-SiGe}$ .

Donc les améliorations apportées avec le  $\mu\text{-SiGe}$  TFT réside dans la réduction du courant en inverse et la réduction de la pente sous le seuil. En revanche, la mobilité est réduite de moitié.

Il est connu que le plus grand souci des TFTs avec le silicium microcristallin avec oxyde de silicium comme isolant de grille est la stabilité. Les études de reproductibilité de la caractéristique du TFT ont montré que les TFTs à base d'oxyde de silicium présentent des caractéristiques non reproductibles. Ce phénomène est étudié dans la thèse de K. Belarbi [Belarbi 2008, Belarbi 2010].

### **b. Nitrure de silicium comme isolant de grille**

Les TFTs  $\mu\text{-Si}$  et  $\mu\text{-SiGe}$  sont réalisés cette fois en utilisant le nitrure de silicium comme couche isolante. La couche  $\mu\text{-Si}$  est déposée dans les conditions optimisées précédentes. Le  $\mu\text{-SiGe}$  est déposé dans les mêmes conditions que la couche  $\mu\text{-Si}$  mais avec un ajout de germane avec une concentration de  $\text{PgeH}_4$  de 4%. On rappelle que la fraction de germane  $\text{PgeH}_4$  (%) dans le mélange gazeux est donnée par la relation :

$$\text{PGeH}_4 = 100 * \frac{[\text{GeH}_4]}{[\text{GeH}_4] + [\text{SiH}_4]} \quad (\text{IV.6})$$

Les grilles isolantes des deux TFTs sont du nitrure de silicium. La couche dopée N, qui est la même pour les deux transistors, est du  $\mu\text{-Si}$  dopé à l'arsenic. Les conditions de dépôt de ces deux couches sont citées dans le paragraphe IV.B.

La figure IV.7 présente les caractéristiques de transfert  $I_{\text{DS}} = f(V_{\text{GS}})$  des TFTs  $\mu\text{-Si}$  et  $\mu\text{-SiGe}$ .

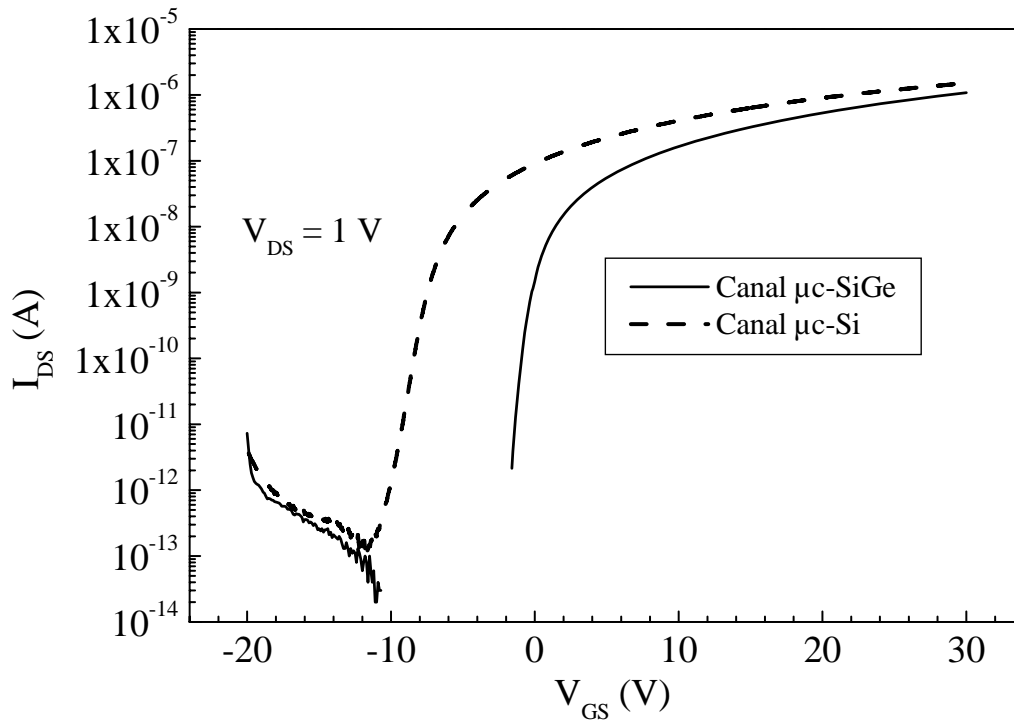


Figure IV.7 : Caractéristiques de transfert des deux TFTs ; l'un comme couche active le  $\mu\text{-Si}$  et l'autre du  $\mu\text{-SiGe}$ . L'isolant de grille est du nitrure de silicium.

Le courant en inverse des TFTs est très faible. Ceci grâce à la bonne qualité électrique de l'isolant. Nous remarquons un net décalage de la tension seuil du  $\mu\text{-Si}$  TFT par rapport au  $\mu\text{-SiGe}$  TFT. La saturation se fait pratiquement aux mêmes valeurs du courant de drain. Le tableau IV.3 résume les résultats des paramètres caractéristiques des deux TFTs. On remarque également sur ces valeurs l'amélioration de la pente sous le seuil  $S$  qui passe de 0.8 V/dec pour le TFT  $\mu\text{-Si}$  à 0.5 V/dec pour le TFT  $\mu\text{-SiGe}$ .

Tableau IV.3 : Paramètres caractéristiques du TFT  $\mu\text{-Si}$  et du TFT  $\mu\text{-SiGe}$ , avec comme couche d'isolant de grille le nitrure de silicium.

	$\mu$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$S$ (V/dec)	$V_{\text{TH}}$ (V)	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$
TFT $\mu\text{-Si}$	0.6	0.8	-8	$10^6$
TFT $\mu\text{-SiGe}$	0.56	0.5	0	$10^6$

**c. Etude de la stabilité**

Des études sur la stabilité électrique sont réalisées sur nos deux TFTs avec nitrure de silicium comme isolant de grille. Un stress de tension  $V_{GS}$  de 15 V est appliqué pendant quatre heures avec le drain et la source reliés à la masse. A des durées bien déterminées (20mn, 1h, 2h, 3h, et 4h), le stress est interrompu pour prélever la caractéristique  $I_{DS} = f(V_{GS})$  à  $V_{DS} = 1V$ . Le prélèvement de cette caractéristique dure environ deux minutes.

La figure IV.8 présente les caractéristiques de transfert après différentes durées de stress obtenues pour les deux types de TFTs.

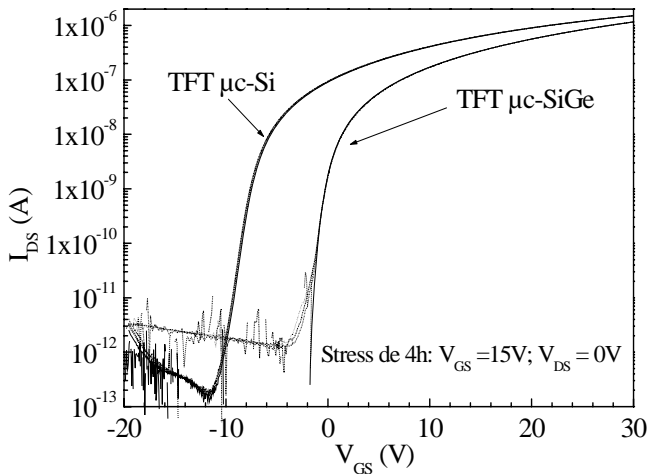


Figure IV.8 : Caractéristiques de transfert après différentes durées de stress appliquées aux TFT  $\mu c-Si$  et  $\mu c-SiGe$ .

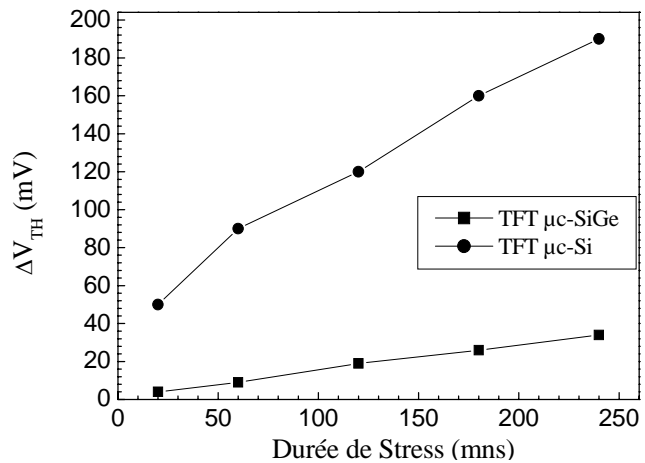


Figure IV.9 : Décalage de la tension seuil après différentes durées de stress.

A première vue, les caractéristiques après stress sont pratiquement superposées pour les deux TFTs. Le courant inverse, la pente sous le seuil, et la mobilité ne sont pas affectés par le stress en tension. On observe cependant un très léger décalage de la tension seuil.

La figure IV.9 représente le décalage de la tension seuil ( $\Delta V_{TH}$ ) calculée à partir des courbes caractéristiques mesurées après différentes durées de stress de la figure IV.8.  $\Delta V_{TH}$  est calculé par la relation suivante :

$$\Delta V_{TH}(t) = V_{TH}(t) - V_{TH}(0) \tag{IV.7}$$

Avec  $V_{TH}(t)$  la tension seuil après un stress de durée  $t$ , et  $V_{TH}(0)$  la tension seuil initiale avant tout stress.

Avec un  $\Delta V_{TH}$  de moins de 0.2 V, les deux TFTs peuvent être qualifiés d'électriquement stables. Nous pouvons aussi remarquer que le décalage de la tension seuil est moins important pour le TFT  $\mu c-SiGe$ . Ceci témoigne d'une meilleure stabilité pour ce dernier.



### IV. C. 2 Etude en fonction de la teneur x en germanium

Nous avons vu dans le chapitre III qu'aux faibles teneurs en germanium, l'effet d'incorporation du Ge se traduit d'abord par un effet de contrainte dans la structure puis par un début d'amorphisation pour des teneurs supérieures à 3%. Nous reprenons ici ces couches à teneur en Ge inférieure à 7% pour les utiliser comme couches actives non-dopées de transistors et nous analysons l'effet du Ge sur les caractéristiques des transistors.

Nous rappelons dans le tableau IV.4 la teneur en Ge de ces couches. Elles ont été déposées dans les conditions suivantes : température de dépôt = 165 °C ; pression totale des gaz = 0.9 mbar ; puissance du plasma = 32 W ; débit de germane + débit de silane = 1.5 sccm ; débit d'hydrogène = 100 sccm ; et débit d'argon = 50 sccm.

Tableau IV.4 : Teneur en Ge des couches de SiGe non-dopées de la série K.

Série F	K1	K2	K3	K4	K5	K6
x Ge (%)	0	1.4	2.8	4.1	5.5	6.9

Les conditions de dépôt de la couche dopée N et de l'isolant de grille qui est du nitrure de silicium d'épaisseur 300nm, sont données dans le § IV.B.

La figure IV.10 montre les caractéristiques de transfert des TFTs de la série K.

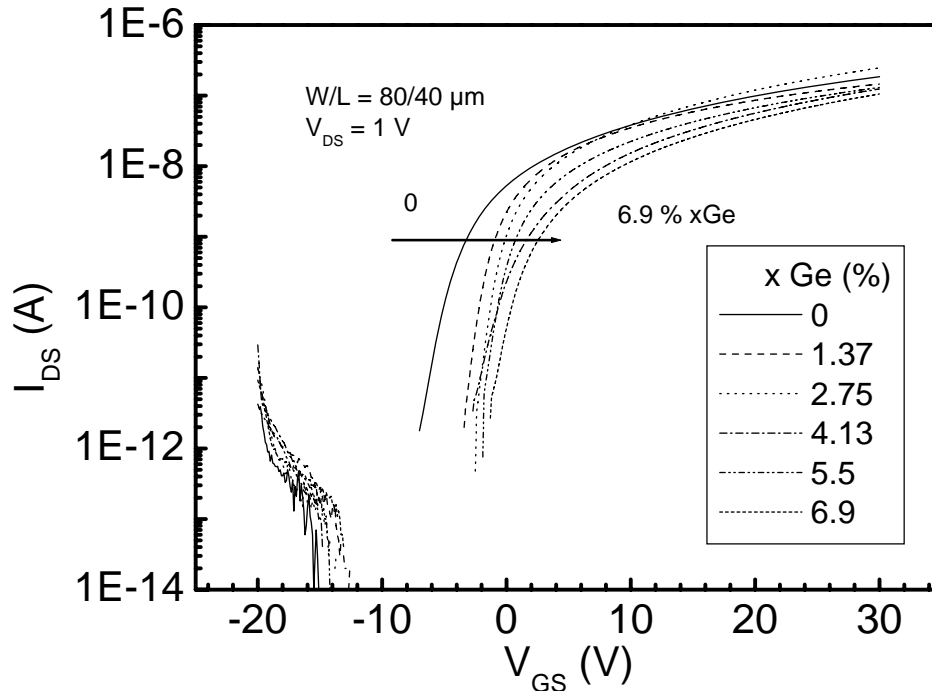
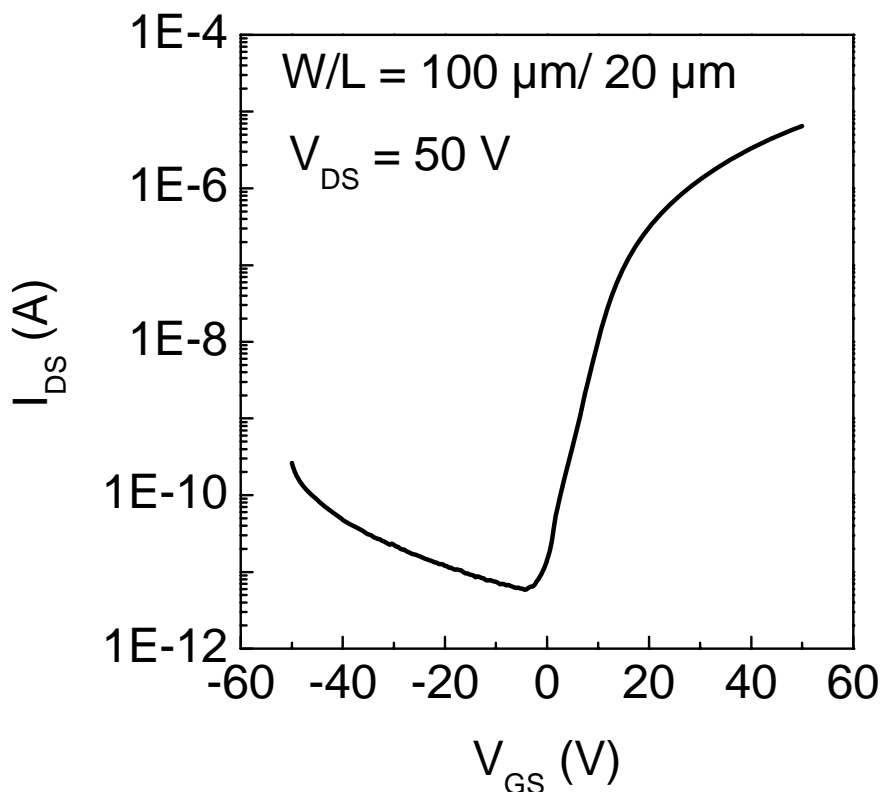


Figure IV.10 : Caractéristiques de transfert des TFTs à canal  $\mu$ c-SiGe à différentes teneurs en Ge, croissant de 0% à 6.9%.

Les caractéristiques I-V de la figure IV.10 montrent une tendance au déplacement vers les tensions  $V_{GS}$  positives quand la teneur en germanium augmente. Ceci peut être très intéressant pour fixer la tension de seuil des transistors particulièrement lorsqu'on doit appairer des transistors de type P et de type N dans une électronique CMOS. Par ailleurs, le courant en inverse ( $I_{OFF}$ ) de tous les TFTs est très faible (inférieur à  $10^{-13}$  A). Ceci témoigne de la très haute résistivité de la couche non-dopée et de sa relativement bonne qualité électrique, d'une part, et d'autre part de la bonne qualité de l'isolant de grille. En effet, le courant inverse dans les transistors à base de silicium désordonné a tendance toujours à beaucoup augmenter quand la tension inverse  $V_{GS}$  augmente. Cette augmentation est due aux défauts électriques présents près du drain et activés par le champ entre la grille et le drain. La figure IV.10 montre que le courant ne commence à augmenter qu'à partir d'une tension  $V_{GS}$  inférieure à -12V. Il faut donc un champ électrique élevé pour commencer à voir un courant mesurable dû à l'activation des défauts. Ceci indique principalement que le nombre de défauts près du drain est très faible. Cette bonne qualité est confirmée par la figure IV.11 où un transistor utilisant une couche non-dopée de  $Si_{1-x}Ge_x$  avec  $x=1.4\%$  est caractérisé avec  $V_{GS}$  variant entre -50V et +50V et un  $V_{DS}$  de +50V. Même dans ces conditions de polarisations extrêmes, le courant inverse reste à des valeurs raisonnables de l'ordre de  $10^{-10}$  A.



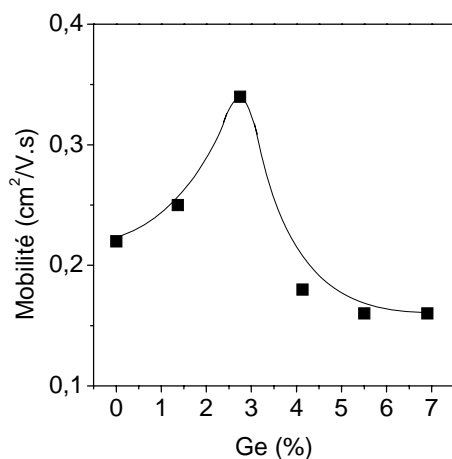
*Figure IV.11 : Caractéristique de transfert d'un transistor utilisant une couche non-dopée de  $Si_{1-x}Ge_x$  avec  $x=1.37\%$  tracée pour un  $V_{GS}$  variant entre -50V et +50V et un  $V_{DS}$  de +50V*

Cette caractéristique montre que les transistors peuvent supporter de très grandes tensions. Une telle qualité est activement recherchée actuellement pour le développement de nouveaux écrans LCD dits à « Blue Phase Mode » qui peuvent avoir une réponse très rapide entre 10 et 100 msec permettant une reproduction d'image avec une vitesse de trame supérieure à 240 Hz. Ces nouveaux cristaux liquides rapides nécessitent cependant l'application de tensions élevées de l'ordre de 50V que ne peuvent supporter les actuels transistors en couche mince (TFT).

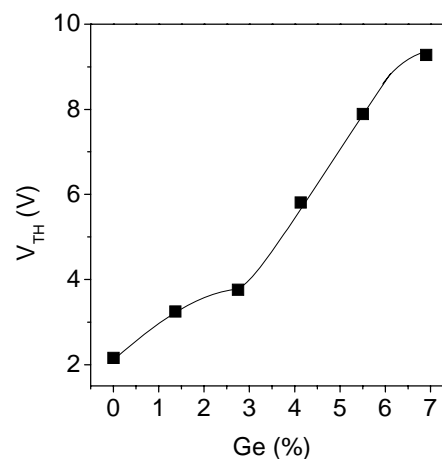
Les figures IV.12, IV.13, et IV.14 représentent, respectivement, la mobilité d'effet de champ des électrons ( $\mu^{\text{FET}}$ ), la tension seuil ( $V_{\text{TH}}$ ) et la pente sous le seuil (S) des TFTs  $\mu\text{-SiGe}$ . Ces paramètres sont extraits des courbes caractéristiques I-V de la figure IV.10 suivant la méthode décrite dans le paragraphe IV.A.4 de ce chapitre.

La mobilité présente un maximum pour une teneur en germanium autour de 3%. La tension de seuil augmente avec l'augmentation de la teneur en germanium mais avec un changement de pente vers 3%. Enfin, la pente sous le seuil présente un minimum à 3% de germanium aussi.

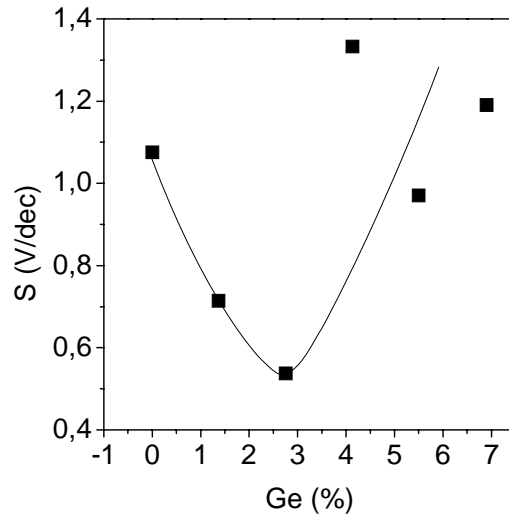
Ainsi la teneur de 3% en germanium semble être une valeur particulière pour laquelle l'ensemble des paramètres des transistors présentent une particularité. Il est nécessaire de rappeler qu'un "bon" transistor doit avoir la plus grande mobilité possible et la plus faible pente sous le seuil possible. Dans la série fabriquée, le transistor fabriqué à partir d'une couche de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  avec  $x=3\%$  présente bien les meilleures caractéristiques.



*Figure IV.12 : Mobilité d'effet de champ des électrons des TFTs  $\mu\text{-SiGe}$  tirée des caractéristiques de la figure IV.10. Le trait continu constitue juste un guide pour l'œil.*



*Figure IV.13 : Tension seuil des TFTs  $\mu\text{-SiGe}$  tirée des caractéristiques de la figure IV.10. Le trait continu constitue juste un guide pour l'œil.*



*Figure IV.14 : Pente sous le seuil des TFTs  $\mu$ c-SiGe tirée des caractéristiques de la figure IV.10. Le trait continu constitue juste un guide pour l'œil*

Ce résultat est à rapprocher de la conclusion du chapitre 3 sur le matériau  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Dans cette conclusion, on avait en effet vu un effet de contrainte croissant avec  $x$  jusqu'à une teneur en germanium de 3% sans changement notable de la taille des grains cristallins. L'amorphisation n'est mesurable que pour des teneurs plus élevées. Nous pouvons ainsi conclure que l'effet de contrainte dans la structure a tendance à améliorer la qualité de transport électronique de la couche de silicium contenant une très faible teneur en germanium. L'amélioration de la mobilité des transistors en est la preuve.

Le résultat est donc explicable et satisfaisant. Cependant, l'amélioration notable sur la mobilité n'est pas encore suffisante par rapport au challenge fixé par les exigences des nouvelles technologies [Schropp 2002, Belarbi 2008]. Il faudrait pouvoir introduire une plus grande teneur en germanium sans dégrader la qualité cristalline du matériau. Les futures recherches doivent aller dans ce sens. Ici, l'apport d'argon dans le mélange gazeux pendant le dépôt a permis de ne détériorer la qualité cristalline qu'à partir de 3% de Ge alors que sans argon cette détérioration est immédiate.

## **Conclusion générale**

Le présent manuscrit est dédié à l'étude de l'apport du germanium dans le silicium en couche mince. La motivation principale de cette étude est le nombre important d'applications que trouve l'alliage SiGe dans différents domaines de la microélectronique dite grande surface tels que les cellules photovoltaïques, les écrans plats, ou la technologie CMOS.

Pour ce faire le matériau alliage est élaboré par deux techniques à basse température (<200°C) : la pulvérisation en continu assistée par un champ magnétique (à Alger) et la PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à Rennes.

Les effets de deux paramètres de dépôt sont étudiés sur le SiGe déposé par pulvérisation : la pression d'hydrogène et la teneur en germanium dans l'alliage.

L'étude de la pression d'hydrogène lors du dépôt, d'après les mesures FTIR, a révélé que la concentration d'hydrogène lié au silicium augmente plus rapidement que celle lié au germanium avec l'augmentation de l'hydrogène total lié dans le matériau. Ceci nous suggère la liaison préférentielle de l'hydrogène au silicium. En outre, il existe une pression d'hydrogène optimale pour laquelle le matériau présente une conductivité et une photoconductivité intéressante pour l'application photovoltaïque. L'ensemble des résultats suggèrent que cet optimum dépend de la teneur en germanium. En effet, cette pression optimale augmente avec l'augmentation de la teneur en germanium dans l'alliage.

Pour l'étude de l'effet de la teneur de germanium,  $x$  Ge dans le matériau est varié de 0 à 60%. Le gap optique du matériau diminue linéairement avec l'augmentation de  $x$  Ge. L'analyse FTIR a montré la diminution de l'hydrogène totale lié en augmentant  $x$  Ge. Aussi, l'hydrogène lié au silicium diminue fortement et celui lié au germanium ne change pratiquement pas. On rencontre là aussi la difficulté de guérir les défauts par l'hydrogène en incorporant le germanium.

Le SiGe déposé par PECVD est étudié en utilisant la dilution en hydrogène seul et une dilution en hydrogène plus argon.  $X$  Ge dans le matériau est varié de 0 à 20%

Pour une dilution à l'hydrogène seul, l'introduction du germanium diminue fortement le taux de cristallinité du matériau. Il devient complètement amorphe pour  $x$  Ge supérieur à 4 %. En revanche pour le SiGe dilué à  $H_2 + Ar$ , le taux de cristallinité diminue avec une importance moindre et il subsiste sur toute la plage de  $x$  Ge étudiée. Nous pouvons déduire alors que l'argon non seulement améliore la cristallinité mais aussi ralentit sa dégradation en introduisant le germanium dans le matériau. La comparaison de nos résultats du shift Raman avec ceux de la littérature nous a confirmée la structure d'alliage libre de contrainte dans la structure du matériau.

En voulant pousser plus loin notre investigation, nous avons étudié l'effet d'une très petite teneur en germanium. Pour cela,  $x$  Ge est varié entre 0 et 7%. Les analyses structurales effectuées nous ont montré deux effets possibles sur la structure par l'introduction du germanium. Pour  $x$  Ge inférieur à 3 %, on observe un effet de contrainte qui se traduit par une amélioration des qualités électriques du matériau. Pour  $x$  Ge supérieur à 3 %, l'effet

prédominant est l'effet alliage c'est-à-dire une structure alliage libre de contraintes avec une dégradation graduelle des qualités structurales et électroniques du matériau.

Pour répondre à la question : quel serait l'effet de l'utilisation du SiGe comme canal dans un TFT, des transistors en couches minces sont réalisés à base de l'alliage SiGe préparé par PECVD.

Des TFTs SiGe sont réalisés avec comme isolant de grille l'oxyde de silicium ou le nitrure de silicium. Les premiers présentent d'importantes mobilités d'effet de champ. En revanche, leur stabilité électrique reste à améliorer [Belarbi 2010]. L'effet du germanium observé sur ces TFTs est le décalage de la tension seuil vers 0V et la réduction du courant en inverse.

Les TFTs SiGe avec nitrure de silicium comme isolant de grille présentent des mobilités de l'ordre de celle des TFTs en silicium amorphe. L'effet du germanium sur les TFTs est de ramener la tension seuil au voisinage de 0 V. Cet effet est très intéressant particulièrement quand il s'agirait d'appairer les TFTs type N et type P sur un dispositif. La stabilité des réponses électrique des TFTs avec nitrure de silicium comme isolant de grille est excellente.

L'autre amélioration observée sur tous les TFTs SiGe réalisés au courant de ce travail est la réduction de la pente sous le seuil.

Pour observer l'effet d'un graduel ajout de germanium dans le canal du TFT, nous avons réalisé des TFTs avec les couches de l'étude du SiGe à très faible teneur en germanium (<7%). L'isolant de grille dans ce cas est le nitrure de silicium. Les caractéristiques de transfert des TFTs montrent des effets intéressants avec le SiGe. On retrouve la particularité de la concentration de 3% dans les paramètres électriques des TFTs. En effet, la concentration 3 % de x Ge dans le canal du TFT semble améliorer tous les paramètres. La mobilité d'effet de champ, la pente sous le seuil et la tension seuil présentent des valeurs particulières à cette concentration de germanium. Des tests sur nos TFTs SiGe montrent qu'ils peuvent continuer à fonctionner correctement sous de très forts champs électriques. Ceci dénote également de leur excellente stabilité.

On peut déduire enfin que l'utilisation du SiGe avec une très faible concentration en germanium dans le canal des TFTs pourrait être une solution à suivre pour palier aux manquements dont souffrent ces composants avec nitrure de silicium comme isolant de grille. En particulier, la faible mobilité d'effet de champ et la tension seuil trop négative.

# Références

- Abstreiter G.**, H. Burgger, T. Wolf, et H.J. Herzog, *Physical Revue Letters* (1985); 54:2491.
- Agarwal P.**, H. Povolny, S. Han, et X. Deng, *Journal of Non-Crystalline Solids* 299–302 (2002) 1213–1218.
- Alonso M.I.**, et K. Winer, *Physical Review B*, Vol. 39, Number 14, (1989) 10056-10062.
- Ambrosio R.**, A. Torres, A. Kosarev, A. Ilinski, C. Zuniga, et A.S. Abramov, *Journal of Non-Crystalline Solids* 338–340 (2004) 91–96.
- Aoucher M.**, Thèse de Magistère en Physique, USTHB, Alger (1984).
- Avrutin V.**, N. Izyumskaya, et H. Morkoç, *Superlattices and Microstructures* ; 49 (2011) 337-364.
- Belarbi K.**, K. Kandoussi, N. Coulon, C. Simon, R. Cherfi, A. Fedada, et T. Mohammed-Brahim ; *Electrochemical Society Transactions* Volume 16, Issue 9 (2008) P. 121-129.
- Belarbi K.**, Thèse de Doctorat en Electronique, Université Rennes 1, Rennes (2010).
- Beldi N.**, Thèse de Magistère en Physique, USTHB, Alger (1993).
- Ben Abdelmoumen A.**, Thèse de Magistère en physique, USTHB, Alger (2007).
- Bermejo D.**, et M. Cardona, *Journal of Non-Crystalline Solids* 32 (1979) 421-430.
- Bondyopadhyay PK.** Moore's law governs the silicon revolution. *Proc IEEE* 1998;86:78–81.
- Boshta M.**, R.Braunstein, et G.Ganguly, *Journal of Non-Crystalline Solids* 315 (2003) 223–227.
- Brighet A.**, Mémoire de Magistère en Physique, USTHB, Alger (2008).
- Brighet A.**, K. Mokkaem, A. Fedala, et M. Kechouane, *Physica Status Solidi C* 7, No. 3–4, (2010) 561– 564.
- Brodsky M.H.**, R.S. Tittle, K.Weiser et G.D. Petit, *Physical Review B* 1 (1970) 2632.
- Brodsky M.H.**, M. Cardona, et J.J. Cuomo, *Physical Review B* 16 (1977) 3556-3571
- Budaguan B. G.**, A. A. Sherchenkov, et G.L. Gorbulin, *Journal of Non-Crystalline Solids* 297 (2002) 205-209.
- Bustarret E.**, M. A. Hachicha, et M. Brunel, *Appl. Phys. Lett.*, 52 No 20 (1988) 1675 – 1677.
- Cardona M.**, *Physica Status Solidi (b)* 118, (1983), 463.
- Cherfi R.**, G. Farhi, M. Aoucher, et K. Zellama, *Thin Solid Films* 383 (2001) 192-195.
- Cherfi R.**, Thèse de Magistère en physique, USTHB, Alger (2002).
- Cherfi R.**, A. Ben Abdelmoumen, M. Kechouane, A. Rahal, M. Aoucher, et T. Mohammed-Brahim, *Physica Status Solidi A*, 1-6 (2009)
- Chittik R.C.**, J.H. Alexander, et H.F. Sterling, *J. Electrochemical Soc.* 126 (1969) 77.



- Chou** Y.P. et S. C. Lee, *Journal of Applied Physics* Vol. 83, Num. 8, (1998) 4111-4123.
- Collins** R.W., et A.S. Ferlauto, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) 425–437.
- DeMeo** E.A., *Proceedings of the 10<sup>th</sup> EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, (1991) p. 1269.
- Deng** X., X. Liao, S. Han, H. Povolny, et P. Agarwal, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 62 (2000) 89-95.
- Fang** C.J., K.J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, G. Müller, et S. Kalbitzer, *Journal of Non-Crystalline Solids* 35&36 (1980) 255-260.
- Fedala** A., R. Cherfi, M. Aoucher, et T. Mohammed-Brahim, *Materials Science in Semiconductor Processing* 9 (2006) 690–693.
- Fedala** A., C. Simon, N. Coulon, T. Mohammed-Brahim, M. Abdeslam, et A. Chami, *Physica Status Solidi C* 7, No. 3–4, (2010), 762– 765.
- Fonrodona** M., D. Soler, J. Escarre, J.M. Asensi, J. Bertomeu, et J. Andreu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 338–340 (2004) 659–662.
- Fujiwara** H., M. Kondo, et A. Matsuda, *Physical Review B*, Volume 63, (2001) 115306.
- Ganguly** G., et A. Matsuda, *Journal of Non-Crystalline Solids* 198-200 (1996) 559-562.
- Ganguly** G., M. Fukawa, T. Ikeda, et A. Matsuda, *Journal of Non-Crystalline Solids* (1998) 1069- 1073.
- Gordjin** A., J. Francke, J. K. Rath, et R.E.I. Schropp; *Thin Solid Films* 501 (2006) 338 – 340.
- Gueunier** M. E., J. P. Kleider, R. Brüggemann, S. Lebib, P. Roca i Cabarrocas, R. Meaudre, et B. Canut, *Journal of Applied Physics* Volume 92, Number 9 (2002) 4959-4967.
- Guha** S., J. Yang, A. Banerjee, B. Yan, et K. Lord, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 78 (2003) 329–347.
- Guillet** J., C. Niikura, J.E. Bourée, J.P. Kleider, C. Longeaud, et R. Brüggemann, *Materials Science and Engineering* B69–70 (2000) 284–288.
- Haller** E.E., *Materials Science in Semiconductor Processing* 9 (2006) 408–422.
- Han** D., et K. Wang, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 78 (2003) 181–233.
- Harame** D.L., S.J. Koester, G. Freeman, P. Cottrel, K. Rim, G. Dehlinger, D. Ahlgren, J.S. Dunn, D. Greenberg, A. Joseph, F. Anderson, J.-S. Rieh, S.A.S.T. Onge, D. Coolbaugh, V. Ramachandran, J.D. Cressler, et S. Subbann, *Applied Surface Science* 224 (2004) 9–17.
- Hubick** Z., G. Pribil, R.J. Soukup, et N.J. Ianno; *Surface and Coatings Technology* 160 (2002) 114–123.
- Isman** S., Thèse de Doctorat en Electronique, Université Rennes 1, Rennes (2011).
- Jadkar** S.R., J.V. Sali, S.T. Kshirsagar, et M.G. Takwale, *Materials Letters* 52 (2002) 399–403.
- Jadkar** S.R., J.V. Sali, A.M. Funde, Nabeel Ali Bakr, P.B. Vidyasagar, R.R. Hawaldar, et

- D.P. Amalnerkar, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 714–720.
- Jelenkovic** E.V., K.Y. Tong, W.Y. Cheung, S.P. Wong, B.R. Shi, et G.K.H. Pang, *Solid-State Electronics* 50 (2006) 199–204.
- Kandoussi1** K., C. Simon, N. Coulon, T. Mohammed-Brahim, et A. Moreac, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 968–971.
- Kandoussi2** K., A. Gaillard, C. Simon, N. Coulon, T. Pier, et T. Mohammed-Brahim, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 1728–1731.
- Kandoussi** K., Thèse de Doctorat en Electronique, Université Rennes 1, Rennes (2007).
- Khelifati** N., S. Tata, A. Raha, R. Cherfi, A. Fedala, M. Kechouane, et T. Mohammed-Brahim ; *Physica Status Solidi C* 7, No. 3–4, (2010) 679– 682.
- Kim** H-Y., K-Y. Lee, et J-Y. Lee, *Thin Solid Films* 302 (1997) 17-24.
- Knights** J.C., G. Lukovski, et R.J. Nemanich, *Phil. Mag. B*, 37, (1978) 467.
- Krause** M., H. Stiebig, R. Carius, U. Zastrow, H. Bay, et H. Wagner; *Journal of Non-Crystalline Solids* 299–302 (2002) 158–162.
- Kroll** U., J. Meier, P. Torres, J. Pohl, et A. Shah, *Journal of Non-Crystalline Solids* 227–230 (1998) 68–72.
- Kuo** Y., *Thin Film Transistors, vol.2 : polycrystalline silicon thin film transistors, chap.4 ed.* Kluwer Academic Publishers, 2004.
- Kupich** M., D. Grunsky, P. Kumar, et B. Schröder; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 81 (2004) 141–146.
- Langford** A.A., M.L. Fleet, B.P. Nelson, W.A. Lanford, et N. Maley, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13367.
- Lee** M. L., Eugene A. Fitzgerald, Mayank T. Bulsara, Matthew T. Currie, et A. Lochtefeld, *Journal of Applied Physics* 97, (2005) 011101.
- Lihui** G., et L. Rongming, *Thin Solid Films* 376 (2000) 249-254.
- MacDonalds** B., "Latest Developments in Substrates for Flexible Electronics", Private Comm. Dupont Teijin Films, (2009).
- Mackenzie** K.D., J.R. Eggert, D.J. Leopold, Y.M. Li, S. Lin et W. Paul, *Physical Review B*, Vol. 31, Number 4, (1985) 2198-2212.
- Mahan** A.H., Y. Xu, E. Iwaniczko, D.L. Williamson, B.P. Nelson, et Q. Wang; *Journal of Non-Crystalline Solids* 299–302 (2002) 2–8.
- Mahan** A.H., Y. Xu, L.M. Gedvilas, et D.L. Williamson, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3532–3535
- Maruyama** E., S. Okamoto, A. Terakawa, W. Shinohara, M. Tanaka, et S. Kiyama, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 74 (2002) 339–349.
- Matsui** T., K. Ogata, M. Isomura, et M. Kondo, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 1255-1258.

- Mitrovic** I.Z., O. Buiu, S. Hall, D.M. Bagnall, et P. Ashburn, *Solid-State Electronics* 49 (2005) 1556–1567.
- Miyazaki** S., H. Takahashi, H. Yamashita, M. Narasaki, et M. Hirose, *Journal of Non-Crystalline Solids* 299–302 (2002) 148–152.
- Mohammed-Brahim** T., A. Rahal, N. Ababou, N. Beldi, M. Aoucher, D. Mencaraglia, C. Longeaud, J.P. Kleider, O. Glodt, et Z. Djebour, *Proceeding 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Lisbon, Portugal, 1991.
- Mohammed-Brahim** T., M. Sarret, D. Briand, K. Kis-Sion, L. Haji, et O. Bonnaud, *Philosophical Magazine B*, Vol.76, No. 2, (1997) 193-212.
- Mokeddem** K., M. Aoucher, et T. Smail, *Superlattices and Microstructures* 40 (2006) 598–602.
- Mukherjee** C., U. Weber, H. Seitz, et B. Schröder, *Thin Solid Films* 395 (2001) 310–314.
- Nakamura** I., T. Ajiki, H. Abe, D. Hoshi, et M. Isomura; *Vacuum* 80 (2006) 712–715.
- Nelson** B.P., Y. XU, D.L. Williamson, B. von Roedern, A. Mason, S. Heck, A. H. Mahan, S.E. Schmitt, A.C. Gallagher, J. Webb, R. Reedy, *MRS Proc.* 507 (1998) 447.
- Ohmura** Y., M. Takahashi, M. Suzuki, N. Sakamoto, et T. Meguro; *Physica B* 308–310 (2001) 257–260.
- Olivares** J., P. Martin, A. Rodriguez, J. Sangrador, J. Jimenez, et T. Rodriguez, *Thin Solid Films*, 358 (2000) 56-61.
- Parida** B., S. Iniyar, et R. Goic, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1625–1636.
- Paul** W., D. K. Paul, B. Von Roedern, J. Blake, et S. Oguz; *Physical Review Letters* Vol. 46, N 15, (1980) 1016-1020.
- Paul** W., D.K. Paul, J.H. Chen, E.Z. Liu, A.E. Wetsel, et P. Wickboldt, *J. Non-Cryst. Solids* 164- 166 (1993) I.
- Podraza** N.J., C.R. Wronski, et R.W. Collins; *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 1263-1267.
- Puigdollers** J., J. Cifre, M.C. Polo, J.M. Asensi, J. Bertomeu, J. Andreu, et A. Lloret, *Applied Surface Science* 86 (1995) 600-603.
- Rana** M. M., et Donald P. Butler, *Thin Solid Films* 514 (2006) 355–360.
- Rantzer** A., H. Arwin, J. Birch, B. Hjörvarsson, J.W.P. Bakker, et K. Järrendahl; *Thin Solid Films* 394 (2001) 256-263.
- Saraswat** K., C.O. Chui, T. Krishnamohan, D. Kim, A. Nayfeh, et A. Pethe, *Materials Science and Engineering B* 135 (2006) 242–249.
- Schropp** R.E.I., B. Stannowski, et J.K. Rath, *Journal of Non-Crystalline Solids* 299-302 (2002) 1304-1310.
- Schroeder** B.; *Thin Solid Films* 430 (2003) 1–6.

- Shah** A., J. Meier, E. Vallat-Sauvain, C. Droz, U. Kroll, N. Wyrsh, J. Guillet, et U. Graf, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 179–187.
- Shah** A.V., J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, et U. Graf, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 78 (2003) 469–491.
- Sheng** S.R., G.S. Sun, J. Liebe, A. Kattwinkel, R. Braunstein, B.P. Nelson, B. von Roedern, et K. Bärner, *Materials Science and Engineering A325* (2002) 490–496.
- Shima** M., A. Terakawa, M. Isomura, H. Haku, M. Tanaka, K. Wakisaka, S. Kiyama, et S. Tsuda, *Journal of Non-Crystalline Solids* 227–230 (1998) 442–446.
- Shirai** H., Y. Fukuda, T. Nakamura, et K. Azuma; *Thin Solid Films* 350 (1999) 38-43.
- Soukup** R.J., N.J. Ianno, G. Pribil, et Z. Hubick, *Surface and Coatings Technology* 177 –178 (2004) 676–681.
- Soukup** R. J., N.J. Ianno, Scott A. Darveau, et Christopher L. Exstrom, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87 (2005) 87-98.
- Spear** W. E. et P. G. LeComber, *Solid State Comm.* 17 (1975) 1193.
- Staebler** D.L et C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 292.
- Strikhilev** D., A. Nathan, Y. Vygranenko, P. Servati, C. H. Lee, et A. Sazonov, *Journal Of Display Technology*, Vol. 2, NO. 4, December 2006.
- Tauc** J., in "Optical Properties of Solids", ed. F. Abelès (North-Holland, Amsterdam, 1972) p. 277.
- Tsang** J.C., P.M. Mooney, F. Dacol, et J.O. Chu, *Journal of Applied Physics* 75 (12) (1994) 8098-8108.
- Tsu** R., J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee, et K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, 40 No6 (1982) 534 - 535.
- Van Veen** M.K., P.A.T.T. van Veenendaal, C.H.M. van der Werf, J.K. Rath, et R.E.I. Schropp, *Journal of Non-Crystalline Solids* 299–302 (2002) 1194–1197.
- Wagner** S., M. Wu, B. G. R. Min, et I. C. Chen, *Polycrystalline Semiconductors VI – Bulk Materials*.
- Wickboldt** P., D. Pang, W. Paul, J.H. Chen, F. Zhong, C.C. Chen, J.D. Cohen et D.L. Williamson, *J. Appl. Phys.* 81 (9) (1997) 6252-6267.
- Wronski** C.R., B. Von Roedern, et A. Kolodziej; *Vacuum* 82 (2008) 1145–1150.
- Xu** Y., B.P. Nelson, L.M. Gedvilas, et R.C. Reedy, *Thin Solid Films* 430 (2003) 197–201.
- Yang** J., A. Banerjee, et S. Guha, *Applied Physics Letters* 70 (22) (1997) 2975-2977.
- Yang** J., A. Banerjee, et S. Guha, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 78 (2003) 597–612.
- Zhang** S., X. Liao, Y. Xu, R. Martins, E. Fortunato, et G. Kong, *Journal of Non-Crystalline Solids* 338–340 (2004) 188–191.
- Zhang** S., X. Liao, L. Raniero, E. Fortunato, Y. Xu, G. Kong, H. Aguas, I. Ferreira, et R. Martins, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 3001–3008.

