NNT/NL : 0000AIXM0000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
Le 19 décembre 2024 par

Anne-Flore MALLET

Etude et réalisation de substrats $Si_{0,5}Ge_{0,5}OI$ pour les capteurs d'image NIR

Discipline
Physique et sciences de la matière

Spécialité
Optique, Photonique et Traitement d'Image

École doctorale
ED352, Physique et Sciences de la matière

Laboratoire/Partenaires de recherche
IM2NP
STMicroelectronics

Composition du jury

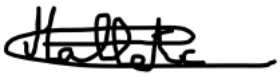
Jean-Michel HARTMANN Directeur de recherche, CEA LETI	Rapporteur
Ludovic DESPLANQUE Maitre de conférences, IEMN	Rapporteur
Caroline BONAFOS Directrice de recherche, CEMES	Examinatrice
Eric TOURNIE Professeur des universités, IES	Président du jury
Isabelle BERBEZIER Directrice de recherche, IM2NP	Directrice de thèse
Luc FAVRE Associate professor et maitre de conférences, IM2NP	Co-encadrant de thèse
Olivier GOURHANT Ingénieur docteur, STMicroelectronics	Co-encadrant de thèse
Christophe DULUARD Ingénieur docteur, STMicroelectronics	Membre invité

Affidavit

Je soussignée, Anne-Flore Mallet, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Isabelle Berbezier, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Crolles, le 22 octobre 2024



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences

1) Liste des publications et/ou brevet [1] réalisées dans le cadre du projet de thèse :

    1. Mallet A-F, Gourhant O, Duluard C, Berbezier I and Favre L 2022 Stress Relaxation in SGOI Structure Obtained by Condensation ECS Trans. 109 261 DOI : 10.1149/10904.0261ecst

    2. Bouabdellaoui M, Bollani M, Salvalaglio M, Assaf E, Favre L, Abel M, Ronda A, Gourhant O, Deprat F, Duluard C, Mallet A-F, Vennegues P, Aqua J-N and Berbezier I 2023 Engineering epitaxy and condensation: Fabrication of Ge nanolayers, mechanism and applications Appl. Surf. Sci. 630 157226 https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157226

2) Participation aux conférences[2] et écoles d'été au cours de la période de thèse :
    1. Summer School sur le sujet de l'épitaxie
    2. 242nd Electrochemical Society (ECS) meeting, présentation orale
    3. European Materials Resarch Society (E-MRS), présentation orale
    4. International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM), présentation orale

[1] Cette liste comprend les articles publiés, les articles soumis à publication et les articles en préparation ainsi que les livres, chapitres de livre et/ou toutes formes de valorisation des résultats des travaux propres à la discipline du projet de thèse. La référence aux publications doit suivre les règles standards de bibliographie et doit être conforme à la charte des publications d'AMU.

[2] Le terme « conférence » est générique. Il désigne à la fois « conférence », « congrès », « workshop », « colloques », « rencontres nationales et/ou internationales » … etc.

Indiquer si vous avez fait une présentation orale ou sous forme de poster.

Résumé

Des années de recherche ont permis l'évolution des capteurs d'images électroniques en passant par les capteurs CCD qui existent depuis 1969, vers les capteurs CMOS dans les années 1990, qui sont une alternative plus performante et moins onéreuse. Les capteurs d'images CMOS sont composés d'un substrat en Si qui absorbe la lumière et la transforme en courant électrique. Cependant, le coefficient d'absorption du Si proche infrarouge est faible. Les performances du dispositif peuvent être améliorées en modifiant le matériau du substrat par un alliage SiGe. En effet, le coefficient d'absorption pour un alliage $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ est trois fois supérieur par rapport au Si. Afin d'optimiser les performances, il est crucial d'avoir une couche épaisse de l'ordre du µm avec une bonne qualité cristalline ce qui est impossible en dépassant l'épaisseur critique.

Dans ce travail, une alternative a été développée par la combinaison d'épitaxie (RP-CVD) et de condensation en utilisant des conditions industrielles sur des plaques de 300 mm. Cette méthode repose sur la croissance d'une épitaxie fine faiblement concentrée en Ge qui sera oxydé jusqu'à la concentration en Ge souhaitée. Par la suite, une reprise d'épitaxie permettra d'atteindre des fortes épaisseurs sans générer de défaut. Une des difficultés majeures est la formation d'une couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ épaisse tout en ayant une bonne qualité cristalline.

L'évolution de la déformation de la couche SGOI à différentes concentrations en Ge a mis en avant la présence de dislocations et ce peu importe la concentration. Pour cela, les paramètres critiques (épaisseur et concentration en Ge) de la couche SiGe ont été étudiés permettant d'obtenir une couche SGOI contrainte avec une très bonne qualité cristalline et ce même pour une couche $Si_{0,45}Ge_{0,55}OI$. Le paramètre clef limitant la variation du profil de Ge dans la couche SGOI a été déterminé par un calcul traduisant les mécanismes de conservation des espèces lors de la condensation et a été confirmé expérimentalement divisant par deux la variation de l'épaisseur de la couche SGOI. Afin de limiter la formation de défauts lors de la reprise d'épitaxie, la recette a été adaptée au profil de Ge de la couche SGOI. Cependant, un travail améliorant la préparation de surface a été nécessaire afin de développer une couche $Si_{0,53}Ge_{0,47}$ épaisse épitaxiée sans dislocation et partiellement relaxée.

Mots clés : Capteurs d'images CMOS, épitaxie, condensation, SiGe, SGOI, qualité cristalline, contrainte

Abstract

Years of research have led to the evolution of electronics image sensors, starting with CCD sensors that have existed since 1969, to CMOS sensors in the 1990's, which are a more efficient and less expensive alternative. CMOS images sensors are composed of a Si substrate that absorbs light and converts it into electric current. However, the absorption coefficient of Si near-infrared is low. The performance of the device can be improved by modifying the substrate material with a SiGe alloy. Indeed, the absorption coefficient for a $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ alloy is three times higher compared to Si. To optimize performance, it is crucial to have a thick layer on the order of μm with good crystalline quality, which is impossible beyond the critical thickness.

In this work, an alternative was developed by combining epitaxy (RP-CVD) and condensation using industrial conditions on 300 mm wafers. This method relies on the growth of a thin epitaxy with low Ge concentration that will be oxidized to the desired Ge concentration. Subsequently, an epitaxy regrowth will achieve high thickness without generating defects. One of the major challenges is forming a thick $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ layer while maintaining good crystalline quality.

The evolution of the strain in the SGOI layer at different Ge concentrations highlighted the presence of dislocations regardless of the concentration. Therefore, the critical parameters (thickness and Ge concentration) of the SiGe layer were studied, allowing for a strained SGOI layer with very good crystalline quality, even for a $Si_{0,45}Ge_{0,55}$OI layer. The key parameter limiting the variation of the Ge profile in the SGOI layer was determined by a calculation translating the species conservation mechanisms during condensation and was experimentally confirmed, halving the variation in the SGOI layer thickness. To limit defect formation during epitaxy regrowth, the recipe was adapted to the Ge profile of the SGOI layer. However, work improving surface preparation was necessary to develop a thick, dislocation-free, and partially relaxed $Si_{0,53}Ge_{0,47}$ epitaxial layer.

Keywords : CMOS image sensors, epitaxy, condensation, SiGe, SGOI, crystalline quality, strain.

Remerciements

Selon une étude statistique très sérieuse menée par mes soins auprès d'un large panel de doctorants et de jeunes docteurs sélectionnés arbitrairement, les résultats ont démontré que les remerciements constituaient la partie la plus lue d'un manuscrit de thèse. Je vais donc essayer de m'appliquer pour satisfaire le cœur de cible de cet ouvrage. (N'hésitez pas à lire le reste du manuscrit, il y a de jolies images). Je voudrais donc remercier les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de cette étude.

Tout d'abord un immense merci à mes encadrants au sein de STMicroelectronics, Olivier Gourhant et Christophe Duluard, qui ont su me guider durant ces trois dernières années. Merci de m'avoir fait découvrir l'univers de la R&D industrielle, ainsi que pour votre disponibilité mais également pour vos encouragements et conseils lors des différents questionnements sur les résultats. Je tiens également à remercier chaleureusement Isabelle Berbezier d'avoir dirigé cette thèse en t'impliquant autant dans ce sujet. Mais également, merci Luc Favre, mon encadrant au sein de l'IM2NP, pour ta disponibilité et tes précieuses explications sur les mesures de contrainte d'un matériau. Je tenais à tous vous remercier de m'avoir fait confiance à mener à bien cette étude, mais également pour vos éclairages. J'ai adoré nos discussions scientifiques qui ont été très enrichissantes et qui ont su m'aiguiller tout au long de la thèse.

J'aimerais également remercier tous les membres du jury d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Notamment, Eric Tournié qui a accepté d'être président du jury, Jean-Michel Hartmann et Ludovic Desplanque qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail et Caroline Bonafos qui a accepté d'être examinatrice. Merci à vous tous pour le temps que vous avez consacré à la lecture de mon manuscrit et également aux différentes interrogations que vous avez pu avoir sur cette étude.

Je souhaiterais remercier les personnes qui ont collaboré à cette étude en apportant leur expertise coté ST au sein de l'équipe Carphy : Merci à Véronique et Sébastien pour les nombreuses analyses AFM réalisées tout au long de ces trois dernières années. Merci à Céline pour la préparation des lames TEM. Merci à Stéphane pour les analyses XPS. Merci à Marc pour le SIMS. Merci à Damien pour les analyses Raman, ta thèse a débuté pile au bon moment pour moi et j'espère que tu as réussi à valoriser ces échantillons.

Je tiens également à remercier Adam et Ismail pour les préparations des lames TEM et pour les analyses GPA que vous avez réalisé. Adam, je te souhaite bon courage pour la fin de ta thèse.

J'ai eu la chance de travailler à ST au sein de l'équipe TT coté épitaxie et coté four durant ces trois dernières années. Merci à vous tous pour la bonne ambiance, l'entre-aide, la

bienveillance dont vous faites preuve, ne changez rien ! Merci à la team four : Alexandra, Clément P, Estelle, Julien, Manon, Marie-Reine, Monique, Nathalie, Olivier et Yanis. Merci également à la team épi : Clément L, Eliott, Evan, Fabien, Jorge, Kylian, Marvin, Pascal et Rémi. Ce fut un réel plaisir d'avoir pu travailler avec vous.

Cette équipe ne serait pas la même sans les « jeunes » de l'équipe. Je souhaiterais remercier mes co-bureaux que j'ai pu avoir durant cette thèse. Merci Ivane pour ta bonne humeur, et de m'avoir intégré au sein de l'équipe « jeunes » (sans oublier les pauses café). Merci Alan pour les moments de rire et ta bonne humeur si communicative. J'ai adoré ton calendrier de l'avent version rédaction de thèse. Merci Sandra, pour nos conversations scientifiques ou non. Merci également Marie-Reine, pour ton soutien lors des péripéties de fin de thèse.

Merci Justine, Jérémy, Fabien, j'ai été ravie d'avoir pu faire ma première conférence avec vous. Justine, Ivane et Jeremy, j'ai également adoré nos vacances passées en Floride après la conférence, ce fut une expérience unique.

Merci Adrien pour ta bonne humeur, ta gentillesse, ton écoute, (sans oublier nos différentes discussions potins), mais également pour l'organisation des événements. Le groupe ne serait pas pareil sans toi.

Adonis, je te souhaite bon courage pour la suite de ce sujet, et j'espère que tu l'apprécieras autant que moi !

Je souhaite à tous les thésards de beaux résultats et un bon courage pour la fin de vos thèses : Alice, Andréa, Hugo, Jérémi, Julie, Mattéo, Mounir et Océane.

Merci également Erwan, Fanny, Florian, Jenny, Loan et Monique. Je vous souhaite à tous de belles réussites professionnelles et personnelles.

Je tenais également à remercier mes amis parisiens pour votre amitié depuis de nombreuses années, en particulier merci Florine et Imane.

Je tenais également à remercier Clément pour les différentes relectures du manuscrit, mais également pour ton soutien de tous les jours notamment lors de la fin de la thèse (merci encore pour tes plats préparés, sans oublier les ravitaillements).

Merci également à Pépito et Ramsès, de m'avoir épaulé durant cette thèse notamment lors de la rédaction en me forçant à faire des pauses régulières « ouvertures de porte ».

Pour finir, je tenais à remercier mes parents de m'avoir soutenu tout le long de mes études, mais également mes frères et ma sœur. Merci encore pour votre présence le jour de la soutenance malgré les nombreux kilomètres qui nous sépare.

Je vous souhaite une bonne lecture.

Table des matières

Affidavit 2
Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences 3
Résumé 4
Abstract 5
Remerciements 6
Table des matières 9
Table des figures 12
Table des acronymes 20
Introduction 23
1. Etat de l'art 26
1.1. Contexte de l'étude 26
1.1.1. Capteurs d'images 26
1.1.2. Photodiode CMOS : du Si vers le Ge 28
1.2. Propriétés de l'alliage SiGe 29
1.2.1. Structure cristalline du SiGe 29
1.2.2. Diagramme de phase de l'alliage SiGe 32
1.2.3. Diagramme de bande 32
1.3. Epitaxie du SiGe 36
1.3.1. Les différents régimes de croissance du SiGe 36
1.3.2. Description de la contrainte 39
1.3.3. Déformation de la maille 39
1.3.4. Epitaxie SiGe épaisse 46
1.4. Condensation du SiGe 47
1.4.1. Généralités 47
1.4.2. Oxydation sélective du silicium 48
1.4.3. Interdiffusion du SiGe 52
1.4.4. Influence du substrat SOI 53
1.4.5. Les différentes approches de condensation 55
1.5. Relaxation de la couche SGOI par recuit 59
1.5.1. Interface SiGe/BOX 59
1.5.2. Phénomène de fluage du BOX 60
1.6. Conclusion du chapitre 61
2. Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation 62
2.1. Le substrat SOI 62
2.1.1. Fabrication du lingot de Silicium 62
2.1.2. La technologie Smart Cut™ pour les substrats SOI 63

2.1.3. Affinage du substrat 65
2.2. Epitaxie de la couche SiGe 65
2.2.1. Etape de préparation de surface : SiCoNi 65
2.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) 66
2.2.3. Description de l'équipement 67
2.3. Oxydation et recuit 68
2.3.1. Description du four industriel 68
2.3.2. Conditions expérimentales 69
2.4. Techniques de caractérisation 70
2.4.1. Ellipsométrie spectroscopique 70
2.4.2. Microscopie à force atomique 74
2.4.3. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM/STEM) 77
2.4.4. Analyse par phase géométrique (GPA) 80
2.4.5. Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) 81
2.5. Conclusion du chapitre 83
3. Etude de l'influence de l'uniformité de la couche SiGe sur la couche SGOI 84
3.1. Calcul théorique des mécanismes de condensation 84
3.2. Méthode expérimentale 89
3.3. Description de la chambre de dépôt 90
3.3.1. Répartition des flux de gaz 90
3.3.2. Répartition de la chaleur 91
3.4. Amélioration de l'uniformité de la couche SiGe 92
3.4.1. Sur substrat Si 92
3.4.2. Sur substrat SOI 97
3.5. Conclusion 101
4. Fabrication d'une couche SGOI contrainte 102
4.1. Méthode expérimentale 102
4.1.1. Méthode de prédiction des paramètres expérimentaux 102
4.1.2. Protocole expérimental 103
4.2. Morphologie de la couche SiGe 104
4.3. Influence des paramètres SiGe sur la qualité de la couche SGOI 106
4.3.1. Définition de la qualité d'une couche SGOI 106
4.3.2. Influence de la concentration finale en Ge 107
4.3.3. Influence des différents paramètres sur la couche SGOI 111
4.4. Propriétés de la couche SGOI optimisée 118
4.4.1. Couche SGOI optimisée 118
4.4.2. Evolution de la déformation de la couche SGOI en fonction de la concentration en Ge 129
4.5. Conclusion du chapitre 131

5. Création d'une couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ épaisse en minimisant la formation de défauts cristallins 132
5.1. Développement d'une couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ épaisse épitaxiée 132
5.1.1. Choix des conditions d'épitaxie 132
5.1.2. Adaptation des paramètres de reprise d'épitaxie avec la couche SGOI 136
5.1.3. Caractérisation sur un substrat SOI 140
5.2. Etude de la relaxation de la contrainte de la couche SGOI 144
5.2.1. Influence du recuit sur la contrainte de la couche SGOI 144
5.2.2. Réalisation de structures mésa dans la couche SGOI 150
5.3. Epitaxie épaisse SiGe 50% sur substrat SGOI 154
5.3.1. Influence de la reprise d'épitaxie sur SGOI 154
5.3.2. Amélioration de la préparation de surface avant la reprise d'épitaxie 165
5.4. Conclusion du chapitre 171
Conclusion générale 173
Bibliographie 177

Table des figures

Figure 1 : Première image électronique prise par les capteurs CCD par Willard Boyle (à gauche) et George E. Smith (à droite) en 1969 dans les laboratoires Bells. 26
Figure 2 : Principe de fonctionnement d'un capteur d'image CMOS [7] 27
Figure 3 : Schéma du fonctionnement d'une photodiode [8] 28
Figure 4 : Coefficient d'absorption de différents matériaux en fonction de la longueur d'onde (a) et en fonction de l'énergie du photon pour un alliage SiGe (b) [9]. 29
Figure 5 : Schéma d'une structure cristalline de l'alliage SiGe 30
Figure 6 : Tableau des coordonnées des atomes de l'alliage SiGe 30
Figure 7 : Graphique représentant la loi de Vegard (en noir) et la loi de Dismukes (en rouge) 31
Figure 8 : Diagramme de phase du SiGe [15] 32
Figure 9 : Exemples de structures de bande pour un isolant, un semiconducteur et un métal 33
Figure 10 : Schéma des deux types de semi-conducteurs : à gap direct et à gap indirect 34
Figure 11 : Diagrammes de bandes du silicium (à gauche) et du germanium (à droite) [7] 35
Figure 12 : Schéma de la première zone de Brillouin pour le Si et le Ge 35
Figure 13 : Evolution de l'énergie de la bande interdite de l'alliage SiGe contraint (courbe bleu turquoise) et relaxé (courbe violette) sur du silicium en fonction de la concentration de germanium [20] 36
Figure 14 : Schéma représentant les trois modes de croissance épitaxiale : a) le mode Frank Van Der Merwe (2D) ; b) le mode Volmer-Weber (3D) ; c) le mode Stranski-Krastanov (2D puis 3D) 37
Figure 15 : Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de l'épaisseur critique de la transition 2D-3D en fonction du désaccord de paramètre de maille du SiGe sur un substrat Si. [29] 38
Figure 16 : Schéma d'une couche SiGe pseudomorphique sur un substrat de Si 40
Figure 17 : Schéma d'une relaxation élastique de la couche SiGe sur un substrat de Si 40
Figure 18 : a) Image MEB d'une couche $Si_{0.84}Ge_{0.16}$ contrainte avec une épaisseur de 140 nm déposée à 810°C par RTCVD. La couche présente des ondulations orientées dans les deux directions <100> de la surface Si(100) ; b) Image AFM d'une couche $Si_{0.82}Ge_{0.18}$ contrainte avec une taille de scan de 3 $\mu m \times 3\ \mu m$. [27] 41
Figure 19 : Schéma d'une relaxation plastique de la couche SiGe sur un substrat de Si par nucléation d'une dislocation d'interface. 41

Figure 20 : L'épaisseur critique en fonction du modèle de People et Bean (noir) et des résultats expérimentaux (rouge) extraits de [37] 43
Figure 21 : Evolution du désaccord de maille mesuré par XRD en fonction de la concentration en Ge pour différentes épaisseurs de couche [40] 44
Figure 22 : Définition du circuit de Burgers 45
Figure 23 : Schéma d'un plan de glissement [44] 46
Figure 24 : Image TEM d'une couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ épitaxiée par la méthode de couches tampons sur un substrat Si selon Bogumilowicz [45](a) et selon Hartmann [46](c), ainsi que l'image AFM (b) de la couche tampon $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ (10×10 μm^2). 47
Figure 25 : Schéma du processus de condensation 48
Figure 26 : Epaisseur de l'oxyde au carré en fonction du temps d'oxydation pour le Si, SiGe10% et le SiGe30% [55] 52
Figure 27 : Schéma du mécanisme de diffusion pour un interstitiel et une lacune 52
Figure 28 : Cinétiques d'oxydation de différents substrats sous une atmosphère O_2 à 1000°C : Si massif, SiGe sur Si massif et SiGe sur SOI [3] 54
Figure 29 : Evolution du profil de Ge sur différents substrats (SOI et Si massif) lors de la condensation [3] 54
Figure 30 : Epaisseur critique de la couche SiGe en fonction de la teneur en Ge sur différents substrats : Si massif, substrat SOI avec une couche SOI avec des épaisseurs comprises entre 200 et 25 nm, substrat SOI avec des structures mésa de différentes tailles sur une couche de 25 nm de SOI. [75] 55
Figure 31 : Schéma du mécanisme de condensation à haute température sous une atmosphère O_2. 56
Figure 32 : Schéma du mécanisme de condensation à basse température sous une atmosphère O2. 57
Figure 33: Schéma de l'évolution de la structure SiGe durant la condensation à basse température [53] 57
Figure 34 : Profil ToF-SIMS du Ge pour une couche obtenue par condensation à basse température entre 700 et 800 °C. [3] 58
Figure 35 : a) Image TEM de la structure après gravure STI. b) Comparaison de la déformation dans le plan xx d'une structure après gravure STI soit mesurée par DFEH, soit obtenue par simulation FEM classique basée sur la théorie élastique, ainsi que par simulation FEM incluant également un mécanisme de glissement aux interfaces SGOI/BOX nommé FEM relâchement [79] 59
Figure 36 : Viscosité du $SiO2$ en fonction de la température [81] 61
Figure 37 : Image TEM d'une couche $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ sur un substrat SOI après condensation avec le phénomène de flambage [1] 61
Figure 38 : Schéma de la fabrication d'un lingot de Silicium [91] 63
Figure 39 : Schéma de la fabrication d'une plaque SOI par la technologie Smart-Cut [92] 63
Figure 40 : Schéma des directions cristallographiques d'un substrat SOI tourné 64
Figure 41 : Affinage de la couche SOI par oxydation thermique 65

Figure 42 : Etapes de la technique de dépôt en phase vapeur [96] 66
Figure 43 : Schéma de l'Epi Centura 300 mm d'Applied Materials. 67
Figure 44 : Schéma d'un réacteur de four vertical 68
Figure 45 : Evolution de la température et de l'atmosphère utilisée lors de la condensation en fonction du temps. 69
Figure 46 : Schéma du principe de l'ellipsométrie spectroscopique [97] 71
Figure 47 : Schéma du montage par élément tournant 71
Figure 48 : Exemple d'une mesure SE d'un substrat SOI après une épitaxie de SiGe : a) structure du substrat épitaxié ; b) Création du modèle théorique par l'empilement des différentes couches de l'échantillon correspondant à la structure du matériau avec les épaisseurs visées de chaque couche ; c) Variation des différents paramètres du modèle théorique jusqu'à la superposition du spectre théorique et expérimental ; d) Résultat des paramètres des différentes couches du matériau 73
Figure 49 : Cartographie des mesures SE sur une plaque 74
Figure 50 : Schéma du principe de la topographie d'un échantillon par microscopie à force atomique (AFM) [99] 75
Figure 51 : Schéma des trois modes de fonctionnement d'un microscope à force atomique [100] 76
Figure 52 : Schéma du principe de fonctionnement du TEM à gauche et du STEM à droite [102] 78
Figure 53 : Schéma des différentes zones des détecteurs en STEM [102] 79
Figure 54 : Image de diffraction obtenue à partir d'une image HR-TEM 80
Figure 55 : a) Image représentant la zone de référence choisie dans la phase de l'image ; b) Image représentant le calcul du champ de déformation 81
Figure 56 : Schéma du principe d'un spectromètre de masse des ions secondaires à temps de vol [105] 82
Figure 57 : Evolution de l'épaisseur (en haut) et du pourcentage de Ge (en bas) de la couche SiGe (cercles bleus) et de la couche SGOI (cercles rouges) après condensation par ellipsométrie spectroscopique (SE) en fonction de la position sur le substrat. 85
Figure 58 : Schéma du procédé de condensation. 86
Figure 59 : Evolution des paramètres initiaux (épaisseur et concentration de Ge) de la couche SiGe sur le rayon du substrat par SE 88
Figure 60 : Schéma des différents types d'injection des gaz dans la chambre de dépôt d'épitaxie 90
Figure 61 : Schéma des zones de chauffage des lampes dans la chambre de dépôt. 91
Figure 62 : Mesure de l'épaisseur de la couche SiGe sur un substrat Si par SE avec modification de la répartition du flux de gaz secondaire : Ajout ou soustraction de 20 sccm de flux secondaire GeH_4 et DCS par rapport à la recette de référence. 93
Figure 63 : Mesure de l'épaisseur de la couche SiGe sur un substrat Si par SE avec modification de la répartition du flux de gaz secondaire : augmentation et/ou diminution simultanée de 20 sccm du flux secondaire de GeH_4 et DCS par rapport à la recette de référence. 94

Figure 64 : Mesure de l'épaisseur de la couche SiGe et du pourcentage de Ge sur un substrat Si par SE avec modification de la répartition du flux de gaz par l'ajout d'un gaz auxiliaire : augmentation de 10 sccm et 20 sccm de flux auxiliaire de GeH_4 par rapport à la recette de référence. 95
Figure 65 : Mesure de l'épaisseur de la couche SiGe sur un substrat Si par SE avec modification de la répartition de la chaleur durant le dépôt de la couche SiGe : augmentation et diminution de 2% de la répartition de puissance des lampes sur les zones inférieures et supérieures par rapport à la recette de référence. 96
Figure 66 : Comparaison de la recette de référence du dépôt de la couche SiGe sur un substrat Si et sur un substrat SOI avec une épaisseur de BOX de 25 nm par SE. 98
Figure 67 : Tableau des paramètres SiGe (Epaisseur et concentration en Ge) de la recette de référence obtenues sur un substrat Si et SOI. 98
Figure 68 : Comparaison de l'épaisseur et de la concentration en Ge de la couche SiGe obtenues sur un substrat SOI avec la recette initiale (courbe bleue) et optimisée (courbe rouge) mesurés par SE 99
Figure 69 : Comparaison de l'épaisseur et de la concentration en Ge de la couche SGOI mesurées par SE et obtenues avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) optimisation de la recette du dépôt de la couche SiGe. 100
Figure 70 : Calcul des paramètres de la couche SGOI en partant d'une structure initiale de $Si0{,}8Ge0{,}2$ avec une épaisseur de 250 Å et une couche SOI de 80 Å. 103
Figure 71 : Description du protocole expérimental de la fabrication d'une couche SGOI. 104
Figure 72 : Image AFM 10 ×10 μm^2 d'une couche SiGe épitaxiée avec une épaisseur de 25 nm et une concentration en Ge de 20 %. 105
Figure 73 : Cartographies par photoluminescence d'un substrat SOI avant (colonne de droite) et après épitaxie de SiGe (colonne de gauche) scannées en profondeur et sur des zones sur des zones de 145 ×175 μm^2. 106
Figure 74 : Evolution de la déformation de la couche SGOI en fonction de la concentration en Ge, mesurée par AFM 10×10 μm^2. 108
Figure 75 : Schéma des lignes de glissement en surface par rapport aux plans de glissement dans la structure SGOI. 109
Figure 76 : Profils en hauteur des lignes de glissement des dislocations à partir des images AFM des couches SGOI à des concentrations en Ge de 45 % et 53 %, réalisés avec le logiciel Gwyddion. 110
Figure 77 : Déformation de compression en fonction de la fraction en Ge pendant la condensation de Ge avec comme paramètre variable l'épaisseur (à gauche) et la fraction en Ge de la couche SiGe épitaxiée initiale (à droite) selon l'étude de Takagi et al. [109] 113
Figure 78 : Compression du SGOI dans le plan en fonction de son épaisseur pour une concentration de 60% en Ge. Dans ce cas, la couche épitaxiale avait une concentration de 28%, avec des épaisseurs comprises entre 33 et 68 nm. Les données sont tirées de la publication de Takagi et al.[109] 113
Figure 79 : Evolution de la contrainte en compression de la couche SGOI en fonction de sa teneur en Ge selon l'étude de Jo et al. [110] 114

Figure 80 : Comparaison de la déformation en compression dans le plan de la couche SGOI pour deux dilutions (N_2/O_2) conduisant à des oxydations plus ou moins lentes, selon l'étude de Valenducq et al [3]. 115
Figure 81 : Influence de la densité des lignes de glissement de la couche SGOI (mesurée par AFM) en fonction de l'épaisseur de la couche SiGe. Les ellipses englobent tous les résultats obtenus pour chaque épaisseur de la couche SiGe épitaxiée. 116
Figure 82 : Influence des paramètres de la couche SiGe épitaxiée : concentration en Ge (en ordonnée) et (épaisseur en abscisse), sur la qualité de la couche SGOI à une concentration en Ge de 50%. 117
Figure 83 : Images AFM des couches SGOI en partant d'une couche SiGe initiale de 20 nm et des concentrations en Ge de : a) 20,1 % et b) 19,7 %. Les couches SGOI ont dans les deux cas des concentrations en Ge proches de 50 %. 118
Figure 84 : Paramètres de la couche SGOI obtenues à partir de la couche SiGe optimisée et mesurés par SE sur un substrat de 300 mm. 119
Figure 85 : Profil SIMS en profondeur du Ge (courbe bleue) et de l'oxygène (courbe verte) dans la structure SiO2/SGOI/SiO2/Si avec la couche SGOI optimisée au centre de la plaque de 300 mm. 120
Figure 86 : Images AFM au centre et à mi-rayon de la couche SGOI optimisée. 121
Figure 87 : Images PL avec une gamme de longueur d'onde d'acquisition comprise entre 1400 nm et 1650 nm de la couche SGOI optimisée. 122
Figure 88 : Images de la couche SGOI pour une coupe réalisée au centre de la plaque à différents grandissements par HRSTEM (a, b, c, d) 123
Figure 89 : Zoom de l'image (d) de la Figure 88 montrant l'arrangement cristallin de la couche SGOI. 123
Figure 90 : Images de la couche SGOI pour une coupe réalisée à mi-rayon de la plaque à différents grandissements par HRSTEM (a, b, c, d). 124
Figure 91 : Evolution de la compression dans le plan de croissance de la couche SGOI en fonction de la concentration en Ge obtenue par Raman. 125
Figure 92 : a) Image HRSTEM d'un échantillon SGOI au centre de la plaque obtenue avec les paramètres d'épitaxie optimisés ; b) Figure de diffraction du matériau ; c) Phase du matériau au point 1 ; d) Phase du matériau au point 2. 126
Figure 93 : a) Image de la déformation de la couche SGOI au centre de la plaque selon l'axe εxx ; b) Profil de la déformation suivant εxx ; c) Image de la déformation de la couche SGOI selon l'axe εyy ; d) Profil de la déformation suivant εyy. 126
Figure 94 : a) Image HRSTEM d'un échantillon SGOI à mi rayon de la plaque obtenue avec les paramètres d'épitaxie optimisés ; b) Figure de diffraction du matériau ; c) Phase du matériau au point 2 ; d) Phase du matériau au point 3. 128
Figure 95 : a) Image de la déformation de la couche SGOI à mi rayon de la plaque selon l'axe εxx ; b) Profil de la déformation suivant εxx ; c) Image de la déformation de la couche SGOI selon l'axe εyy ; d) Profil de la déformation suivant εyy. 129
Figure 96 : Evolution de la morphologie de surface de la couche SGOI à partir d'une couche SiGe optimisée en fonction de la concentration en Ge, mesurée par AFM 10×10 μm^2. 130

Figure 97 : Evolution de la concentration en Ge de la couche SiGe épitaxiée en fonction du rapport des flux de précurseurs gazeux pour différentes températures d'épitaxie : 630 °C, 600 °C, 575 °C et 550 °C.....133
Figure 98 : Vitesse de croissance de la couche SiGe épitaxiée en fonction du rapport des flux de précurseurs gazeux pour différentes températures d'épitaxie : 630 °C, 600 °C, 575 °C et 550 °C. 133
Figure 99 : Vitesse de croissance de la couche SiGe pour différentes températures de dépôt en prenant un MFR fixé à 0,2.....134
Figure 100 : Schéma de la position d'injection du flux de gaz secondaire (X-flow) dans la chambre de d'épitaxie utilisée dans cette partie. 137
Figure 101 : Schéma de la répartition des flux de gaz principal dans la chambre de dépôt d'épitaxie. 137
Figure 102 : Evolution du profil de Ge dans la couche épitaxiée et dans la couche SGOI en fonction de la position sur un substrat Si pour les différents tests réalisés. 138
Figure 103 : Evolution du profil de Ge dans la couche épitaxiée et dans la couche SGOI en fonction de la position sur un substrat SOI pour les différents tests réalisés. 139
Figure 104 : Images STEM de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SOI à différents grandissements. Les observations sont effectuées au centre de la plaque. 141
Figure 105 : Image TEM et profil EDX de la couche SiGe épitaxiée sur un substrat SOI observée au centre de la plaque. 142
Figure 106 : Image STEM en coupe du système et cartographies des déformations $\varepsilon xx\ et\ \varepsilon yy$ correspondantes. Analyse quantitative GPA dans les différentes composantes : substrat Si (1 *et* 4); couche SOI (2 et 5) et couche SiGe (3 et 6). La couche SiGe épaisse est épitaxiée sur un substrat SOI (mesures effectuées au centre de la plaque de 300mm). 143
Figure 107 : Epaisseur et concentration en Ge de la couche SGOI avant et après un recuit à 1000°C durant 4 h sous une atmosphère N_2 obtenues par ellipsométrie spectroscopique. 145
Figure 108 : Profil SIMS de la concentration en Ge dans la couche SGOI après un recuit à 1000°C durant 4 h sous une atmosphère N_2 obtenue au centre et à mi-rayon sur la plaque de 300 mm. 146
Figure 109 : Morphologie de la couche SGOI au centre de la plaque après un recuit de 4 h sous une atmosphère N_2 à 1000 °C, 1030 °C et 1060 °C mesurée par AFM (scans de 10×10 μm^2 et de 30×30 μm^2).....147
Figure 110 : Morphologie de la couche SGOI à mi-rayon de la plaque après un recuit de 4 h sous une atmosphère N_2 à 1000 °C, 1030 °C et 1060 °C mesurée par AFM (scan de 10×10 μm^2). 147
Figure 111 : Images STEM en coupe de la couche SGOI après un recuit à 1000 °C (en haut) et 1060 °C (en bas) sous une atmosphère N_2 obtenues au centre de la plaque (images : a,b,d,e,f) et à mi-rayon (image : c). 148
Figure 112 : Image STEM-BF, cartographie et profil EDX de la couche SGOI après un recuit à 1060 °C durant 4 h sous une atmosphère N_2. 149

Figure 113 : Evolution de la compression (obtenue par µRaman) dans le plan de croissance de la couche SGOI après 4 h de recuit sous une atmosphère N_2 à : 1000 °C, 1030 °C et 1060 °C en fonction de la concentration en Ge.....150
Figure 114 : Etapes de fabrication des structures mésa sur un substrat SGOI.....151
Figure 115 : Schémas et images MEB des deux réseaux de mésas utilisés.....152
Figure 116 : Images STEM-BF de la structure mésa dans la couche SGOI à différentes échelles.....153
Figure 117 : Image STEM-HAADF (a) et cartographies de la phase (b) et des déformations en x et en y (c-d) de la couche SGOI sans recuit dans un mésa au centre de la plaque.....154
Figure 118 : Evolution de la concentration en Ge de la couche SGOI et des reprises d'épitaxie SiGe épaisse sur un substrat SGOI avec ou sans recuit (à gauche) obtenue par ellipsométrie. Evolution de l'épaisseur de des reprises d'épitaxie SiGe sur des substrats SGOI avec ou sans recuit en fonction du rayon (à droite).....155
Figure 119 : Images AFM de la morphologie de surface de la couche épaisse de $Si_{0,54}Ge_{0,46}$ sur un substrat SGOI sans recuit (les zones scannées sont de 90×90 µm² et 30×30 µm²).....156
Figure 120 : Images AFM de la morphologie de la couche épitaxiée épaisse de $Si_{0,54}Ge_{0,46}$ sur un substrat SGOI après un recuit de 1000 °C durant 4 h (les zones scannées sont de 30×30 µm² et 10×10 µm²).....157
Figure 121 : Images optiques obtenues à différentes localisations sur le rayon des échantillons SiGe épais sur une couche SGOI avec et sans recuit et réalisées par réflexion d'un laser vert en surface.....158
Figure 122 : Profils SIMS de la concentration en Ge en profondeur des échantillons ayant eu une reprise d'épitaxie sur un substrat SGOI avec ou sans recuit localisés au centre et à mi rayon sur la plaque.....159
Figure 123 : Images STEM-HAADF de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SGOI sans recuit à différents grossissements, observées au centre et à mi rayon de la plaque.....160
Figure 124 : Images STEM-HAADF à différents grossissements de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SGOI avec un recuit à une température de 1000 °C durant 4 h sous une atmosphère N_2, observées au centre et à mi rayon de la plaque.....161
Figure 125 : Image HRTEM de glissements successifs de plusieurs plans de réseau et macles d'une structure condensée $Si_{0,5}Ge_{0,5}OI$ selon Hirashi et al.[107].....162
Figure 126 : Image STEM-HAADF et cartographies EDX correspondantes (Ge, Si, O) et analyse quantitative d'un agglomérat à l'interface SGOI/BOX (il s'agit ici de la couche SiGe épaisse / SGOI après recuit à 1000 °C, observée au centre.....162
Figure 127 : Evolution de la compression dans le plan de croissance des couches SGOI avec et sans recuit et des échantillons SiGe épaisse sur les précédents substrats en fonction de la concentration en Ge obtenue par µRaman.....163
Figure 128 : Image représentant les points de contact métalliques formés sur la plaque (à gauche) ; Analyse courant-tension (I-V) mesurée sur la couche SiGe épitaxiée sur un substrat SGOI sans recuit au préalable (à droite).....164

Figure 129 : Analyses XPS de la présence de trois éléments : l'oxygène, le Si et le Ge obtenues sur un substrat SGOI avec l'oxyde retiré par une préparation de surface classique (HF + SC1).....166
Figure 130 : Analyses XPS de la présence de quatre éléments : l'oxygène, le C, le Si et le Ge obtenues sur un substrat SGOI avec l'oxyde retiré par une préparation de surface modifiée de type HF avec un rinçage IPA.....167
Figure 131 : Images HRSTEM à différents grossissements de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SGOI après recuit à 1000 °C et une préparation de surface de type HF, observées au centre de la plaque. 168
Figure 132 : Image STEM et cartographie et profil EDX de la structure (au centre de la plaque) : couche SiGe épaisse / SGOI (recuit à 1000 °C)/BOX/Si substrat. La couche SGOI a subi un nettoyage optimisé (type HF).....169
Figure 133 : Mesure au centre de la plaque de la déformation de la couche SGOI et de la reprise d'épitaxie SiGe obtenue par GPA.....170
Figure 134 : Images STEM-HAADF, images de la phase et mesure de la déformation de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SGOI avec recuit obtenue par GPA 171

Table des acronymes

A
a : paramètre maille
ADF : Annular Dark Fied (champ sombre annulaire)
AFM : Atomic force microscopy (microscopie des forces atomqiues
ATG : Asarro-Tiller-Grinfeld

B
BF : Bright Field (Fond clair)
BOX : Buried OXide

C
CCD : Charge Coupled Device
CFC : Cubique Face Centrée
CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor
CVD : Chemical Vapor Deposition

D
DFEH : Dark Field Electron Holography
DCS : DiChloroSilane

E
E_F : Energie de fermi
EDS : Energy Dispersive Spectroscopy
EDX : Energy Dispersive X-ray
EDXS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy

F
FD-SOI : Fully Depleted Silicon On Insulator
FEM : Finite Element Method
FFT : Fast Fourrier Transform
Fin-FET : Fin- Field Effect Transistors
FOUP : Front Opening Unified Pods

G
Ge : Germanium
GeH_4 : Germane
GPA : Geometrical Phase Analysis

H
HAADF : High Angle Annular Dark Field
HF : HydroFluoric
HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy
HRSTEM: High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy

I
IPA : IsoPropyl Alcohol

L
LPE : Liquid Phase Epitaxy

M
MBE : Molecular Beam Epitaxy
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MFR : Mass Flow Ratio
MOSFET :Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

N
NIR : Near Infrared

P
PL : Photoluminescence

Q
QE : efficacité quantique

R
RMS : Root Mean Square
RPCVD : Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition
RTCVD : Reduced Temperature Chemical Vapor Deposition
RTO : Rapid Thermal Oxidation

S
SC1 : Standard Clean 1
Si : Silicium
SiGe : Silicium Germanoim
SE : Spectroscopic Ellispometry
SGOI : Silicon Germanium On Insulator
SOI : Silicon On insulator
SPM : Sulfuric Peroxide Mix
STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy
STI : Shallow Trench Isolation

T
TEM : Transmission Electron Microscopy

ToF-SIMS : Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

U

UV : UltraViolet

X

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD : X-Ray Diffraction

Z

ZCE : Zone de Charge d'Espace

Introduction

Le progrès technologique a toujours eu pour objectif de faciliter la vie quotidienne avec entre autres les innovations des appareils photos numériques, de l'ordinateur, du téléphone portable, des équipements automobiles. De nos jours, la technologie est omniprésente dans notre quotidien. Ces nombreux progrès ont pu être possibles grâce à une seule découverte : le transistor. En 1947, John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley mirent au point un transistor permettant de remplacer les tubes à vides et ainsi réduire la taille des appareils électroniques tout en augmentant leurs performances. Cette invention, récompensée par un prix Nobel en 1956, fut révolutionnaire et a donné les concepts de base de la microélectronique. Par la suite, en 1958, Jack Kilby a eu l'idée de combiner plusieurs transistors en une seule puce donnant lieu au premier circuit intégré. A partir de cette innovation, l'accroissement du nombre de transistors par puce a augmenté de façon exponentielle. A tel point qu'en 1965, Gordon Moore a prédit que le nombre de transistors à effet de champ métal-oxyde semiconducteur (MOSFET) sur une puce de circuit intégré allait doubler tous les deux ans, permettant d'améliorer les performances tout en réduisant la consommation des circuits. Cette prévision de la miniaturisation des composants a été renommée loi de Moore et s'est vérifiée pendant de nombreuses années.

Cependant, les limites de la miniaturisation ont été atteintes. En effet, réduire la taille des transistors est devenu de plus en plus difficile à réaliser. Et en même temps, réduire la taille conduit à des compromis entre performances et consommation électrique. Il a donc fallu trouver d'autres solutions pour continuer à augmenter les performances, comme les boosters de performances, donnant lieu à l'ère de More Moore. Les solutions sont nombreuses, comme de nouveaux matériaux pour le canal tel le Si contraint en tension et les oxydes à haute permittivité . L'augmentation des performances a également pu se faire par l'introduction de nouvelles architectures verticales comme le Fin-FET, ou planaires comme le Fully Depleted Silicon On Insulator (FD-SOI).

Depuis les années 1990, différents matériaux suscitent un grand intérêt pour la microélectronique comme l'alliage SiGe et plus récemment le Ge pur. De nombreuses années de recherche ont permis d'étudier leurs propriétés et leurs avantages : tout d'abord, le Ge présente une plus grande mobilité des trous que le Si [1–3]. Il peut donc être utilisé dans des MOSFET plus rapides. Par ailleurs, il peut aussi servir de stressor (s'il est contraint) pour induire une contrainte en tension dans le canal en Si d'un MOSFET. De plus, sa structure de bandes est modifiée par la mobilité accrue des porteurs de charges qui améliore les performances des dispositifs électroniques. Parallèlement, le Ge est aussi étudié comme une alternative au Si pour les capteurs d'image électroniques. Les capteurs CCD qui existent depuis 1969, ont évolué vers les capteurs CMOS dans les années 1990 qui sont une alternative plus performante et moins onéreuse. Les capteurs d'images CMOS

sont composés d'un substrat en Si qui absorbe la lumière et la transforme en courant électrique.

Le but de la thèse est d'améliorer les performances dans le proche infrarouge (NIR) des photodiodes à base de SiGe pour les capteurs d'images CMOS. Les applications sont nombreuses, notamment pour les télécommunications, les téléphones à reconnaissance faciale, l'imagerie 3D ou encore pour la sécurité automobile et les systèmes d'aide à la conduite. Pour ces derniers, il est primordial que le capteur soit efficace dans le proche infrrouge et plus particulièrement à 940 nm. A cette longueur d'onde la lumière du soleil est plus faible (en raison de l'absorption par les gouttelettes d'eau dans l'atmosphère), ce qui réduit les interférences avec le soleil. D'autre part, cette longueur d'onde étant au-delà du spectre visible, elle est sûre pour les yeux et invisible et elle ne distrait pas les conducteurs. L'amélioration du mécanisme de transformation de la lumière en courant électrique, nommée efficacité quantique se base sur l'alliage SiGe présent dans la photodiode et plus particulièrement sur sa teneur en Ge. En effet, le Ge a un coefficient d'absorption environ 150 fois plus élevé que le Si à la longueur d'onde de 940 nm, le gap du Ge correspondant à l'énergie de la bande interdite du Ge étant plus petit que celui du Si. Cependant, il est crucial d'avoir un matériau de très bonne qualité cristalline car chaque défaut présent peut amener à une recombinaison de paires électrons-trous et ainsi diminuer les performances. Seulement la croissance d'un alliage SiGe avec une forte teneur en Ge sur un substrat Si conduit à une grande densité de dislocations en raison du désaccord du paramètre de maille entre le Si et le Ge qui est de 4,2%. Des études ont permis de mettre au point un processus en deux étapes impliquant la croissance d'une couche tampon de SiGe suffisamment épaisse pour qu'elle soit totalement relaxée. La couche est réalisée en augmentant de façon graduelle la concentration en Ge jusqu'à la concentration ciblée, puis de continuer la croissance d'une couche totalement relaxée de SiGe. Cette méthode induit des temps de dépôt très longs et n'enlève pas la présence de défauts dans le matériau. C'est pour cela que dans cette thèse, nous avons étudié une méthode alternative utilisant une technique appelée condensation du Ge. La méthode que nous proposons repose d'une part sur la croissance d'une couche fine de SiGe faiblement concentrée en Ge puis sur l'oxydation thermique sélective du Si (condensation) jusqu'à la concentration en Ge souhaitée et enfin sur une reprise d'épitaxie qui devrait permettre d'atteindre des fortes épaisseurs en minimisant la présence de défauts enterrés, ce qui est nécessaire afin d'absorber le maximum de lumière.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres et est organisé de la manière suivante :

- Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique du sujet. Plus précisément le contexte de ce travail, les bases théoriques. Les différentes problématiques de ce sujet sont également expliquées.

- Le chapitre II décrit les différentes techniques d'élaboration comme la technique d'épitaxie par RP-CVD (Reduced Pressure-Chemical Vapor Deposition) utilisée pour la croissance des couches SiGe, et la technique de traitement thermique utilisée pour

l'oxydation et le recuit du matériau. Les différentes techniques de caractérisation des échantillons, que ce soit morphologique ou structurale, sont expliquées par la suite.

- Le chapitre III porte sur l'étude de l'uniformité de la couche SiGe épitaxiée sur la couche SGOI condensée. Pour cela, le calcul théorique des mécanismes se déroulant lors de la condensation permettent de prédire l'impact des paramètres de la couche d'épitaxie sur ceux après condensation. Différents essais sur les paramètres de la chambre de dépôt, comme la répartition de la chaleur et des flux de gaz montrent l'amélioration de l'uniformité de la couche SiGe et ainsi de la variation de la concentration en Ge sur l'ensemble de la plaque.

- Le chapitre IV s'intéresse à la fabrication d'une couche SGOI contrainte. Dans un premier temps, la qualité cristalline de la couche SiGe est étudiée, puis, l'influence des paramètres de la couche SiGe épitaxiée sur la qualité cristalline de la couche SGOI ; en particulier l'influence de l'épaisseur et de la concentration en Ge de la couche SiGe. Dans un second temps, les propriétés de la couche SGOI avec les valeurs optimisées permettant de ne pas avoir de défaut dans le matériau sont présentées. Enfin, l'évolution de la déformation de la couche SGOI en fonction de sa concentration en Ge montre l'amélioration de la qualité cristalline.

- Le chapitre V présente la formation d'une couche SiGe épaisse et relaxée. Pour cela, le choix de conditions de dépôt compatibles à l'échelle industrielle est crucial. L'épitaxie d'une couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ épaisse directement sur un substrat Si étant impossible sans la formation de défauts, l'étude vise à obtenir d'une part une couche SGOI fine et totalement relaxée, et d'autre part effectuer une reprise d'épitaxie sur cette couche SGOI tampon afin d'obtenir une couche épaisse sans défauts.

1. Etat de l'art

1.1. Contexte de l'étude

1.1.1. Capteurs d'images

Dans le début des années 1970, deux chercheurs américains George E. Smith et Willard Boyle ont mis au point des capteurs d'images Charge Coupled Device (CCD) dans les laboratoires Bells (Figure 1). Ils eurent le prix Nobel de Physique en 2009 pour leur invention. Un peu plus tard, dans les années 1990, la technologie des capteurs d'images CMOS développée dans les années 1960 a refait surface grâce aux progrès de la technologie de miniaturisation.



Figure 1 : Première image électronique prise par les capteurs CCD par Willard Boyle (à gauche) et George E. Smith (à droite) en 1969 dans les laboratoires Bells.

Un capteur d'image a pour objectif de retranscrire pixel par pixel l'image formée par un système optique dans un temps très court de l'ordre de la nanoseconde [4]. Plusieurs étapes sont nécessaires jusqu'à la retranscription de l'image, et sont illustrées dans la Figure 2 pour un capteur d'image CMOS. Tout d'abord, la source lumineuse va émettre des photons à différentes longueurs d'onde, qui vont être en partie réfléchis sur l'image et ainsi transmettre les informations au capteur. La lentille principale placée devant le capteur permet de focaliser l'image sur une matrice de pixels en traversant des filtres. Ceux-ci laisseront passer la lumière dans différents domaines de longueur d'onde, comme le proche infrarouge (NIR) utilisé par exemple pour la reconnaissance faciale. Par la suite,

les photons sont focalisés sur chaque pixel grâce à des microlentilles. Après avoir traversé le Si, les photons sont convertis en électrons traduisant l'effet photoélectrique. Les charges collectées sont converties en tension à l'aide de transistors. Les tensions sont lues pixel par pixel donnant un signal électrique qui sera converti en un signal numérique permettant de coder les informations facilitant leur transport et ainsi d'obtenir une image. Pour obtenir des images avec couleurs, des filtres Bayer sont intercalés entre les microlentilles et le Si [4–6].

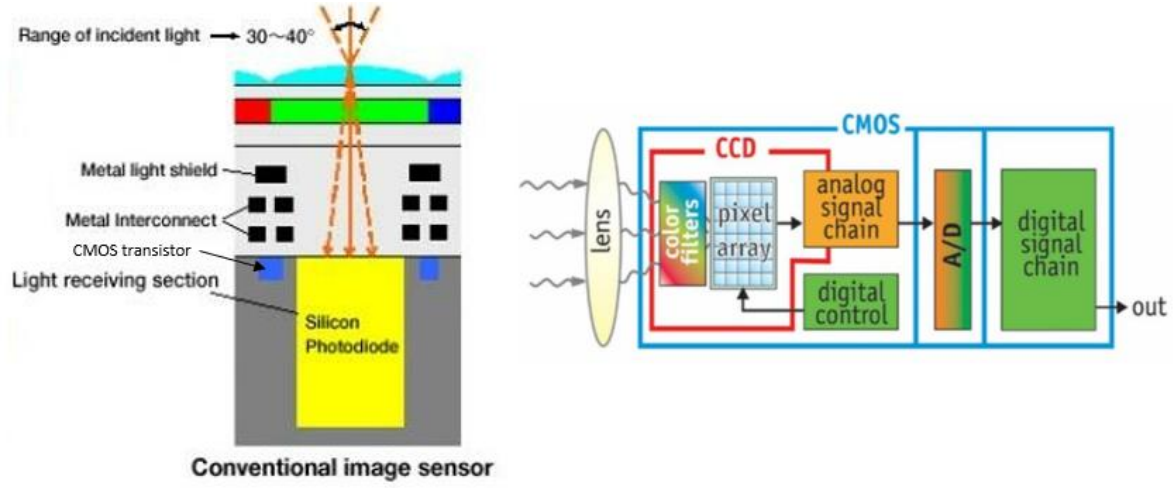


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'un capteur d'image CMOS [7]

La différence de fonctionnement majeure entre un capteur CCD et CMOS provient de la conversion des charges. En effet, dans un capteur CMOS, les charges sont converties directement au niveau du site du photosite de génération par un amplificateur sur chaque pixel. Dans un capteur CCD, les charges sont transférées d'un pixel à un autre par ligne ou colonne en se basant sur le principe de libération des charges dans les photodiodes jusqu'au photosite [5,6].

Les deux types de capteurs d'images que sont les CCD et CMOS sont complémentaires et n'ont pas exactement les mêmes applications. Les capteurs d'images CCD ont pour applications l'astronomie et la photographie avec des appareils de type reflex, tandis que les capteurs d'images CMOS sont utilisés dans les smartphones, les caméras de sécurité, etc. Les appareils électroniques utilisent majoritairement les capteurs CMOS pour leur rapidité de vitesse de lecture ainsi que pour leur coût et leur consommation d'énergie plus faible. Leurs différents avantages leurs permettent d'avoir une place centrale sur le marché des capteurs d'images en occupant 70% du marché. C'est dans ce cadre que l'étude s'est focalisée sur les capteurs CMOS.

1.1.2. Photodiode CMOS : du Si vers le Ge

Une photodiode a pour rôle de transformer la lumière (photons) en courant électrique par effet photoélectrique. Une photodiode est donc une jonction PN mais utilisée en polarisation inverse afin de créer un courant [4]. Trois zones distinctes sont nécessaires pour former une photodiode :

- Une région dopée de type P
- Une région dopée de type N
- Une zone de charge d'espace (ZCE), également nommée zone de déplétion.

L'effet photoélectrique n'a lieu seulement si l'énergie du photon incident est supérieure à la largeur de la bande interdite. En effet, si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de la bande interdite, alors un électron de bande de valence a suffisamment d'énergie pour atteindre la bande de conduction et ainsi former une paire électron/trou créant ainsi des charges qui vont être collectées pour former un courant [4,6].

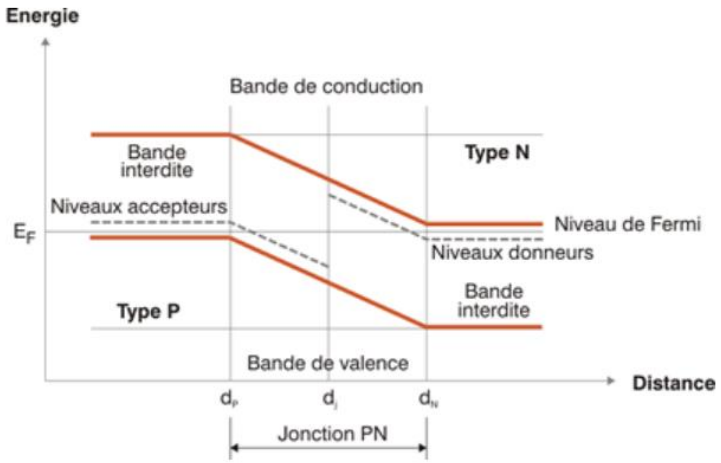


Figure 3 : Schéma du fonctionnement d'une photodiode [8]

Une caractéristique primordiale de la photodiode est l'efficacité quantique (QE). Elle permet de connaitre la probabilité pour qu'un photon soit converti en porteur de charge. Le photocourant généré par une photodiode peut être calculé par rapport à l'efficacité quantique [6] :

$$i_{photocourant} = QE\frac{q\lambda\phi}{hc}$$

Avec : QE l'efficacité quantique ; q la charge de l'électron ; λ la longueur d'onde de la lumière incidente ; ϕ le flux de photons ; h la constante de Planck ; c la vitesse de la lumière dans le vide.

Pour des longueurs d'ondes supérieures à 800 nm, le Si a un faible coefficient d'absorption se traduisant par une faible efficacité quantique. Une modification du matériau sur le

substrat pour la photodiode, permettrait un gain important sur le coefficient d'absorption et donc une efficacité quantique plus élevée. Par exemple comme l'illustre la Figure 4, en prenant du Ge, le coefficient d'absorption augmenterait de deux décades à une longueur d'onde de 940 nm (proche infrarouge).

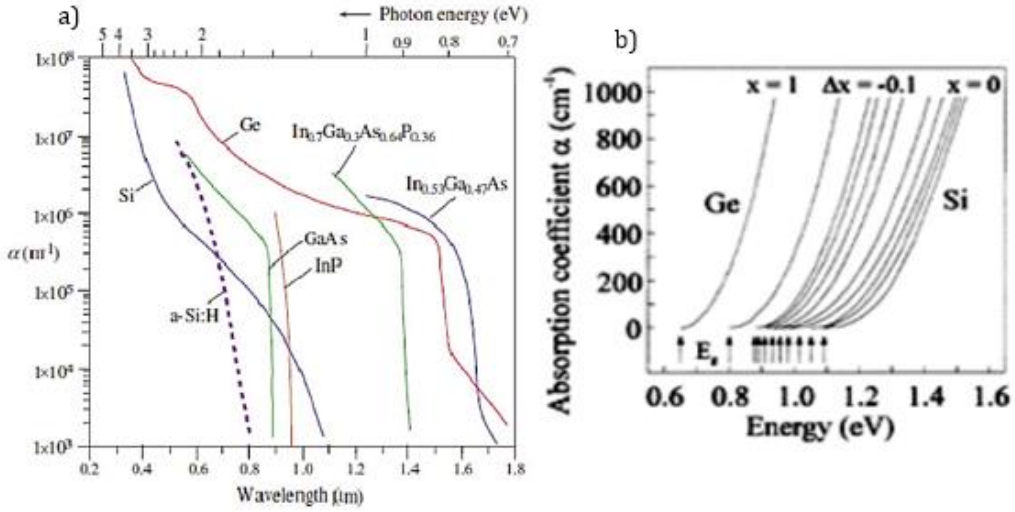


Figure 4 : Coefficient d'absorption de différents matériaux en fonction de la longueur d'onde (a) et en fonction de l'énergie du photon pour un alliage SiGe (b) [9].

Cependant, le Ge pur a une température de fusion plus faible que le Si rendant son intégration dans des procédés industriels plus compliquée. C'est pour cela, que l'alliage SiGe à une concentration en Ge de 50% semble être un bon compromis (voir 1.2.2). L'alliage SiGe possède un coefficient d'absorption nettement supérieur à celui du Si mais est toutefois plus faible que celui du Ge pur. Pour une couche SiGe à une concentration en Ge de 50%, le coefficient d'absorption serait multiplié par trois (Figure 4).

1.2. Propriétés de l'alliage SiGe

1.2.1. Structure cristalline du SiGe

L'alliage $Si_{1-x}Ge_x$ est une structure composée de deux éléments chimiques de la colonne IV du tableau de Mendeleïev : le silicium (Si) et le germanium (Ge). Ces deux éléments ont chacun 4 électrons de valence et possèdent une structure cristalline de type diamant ($Fd\bar{3}m$) représentée ci-dessous (Figure 5). La structure diamant correspond à la superposition de deux réseaux cubique face centré (CFC) décalés d'un vecteur $\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$. Il y a donc 8 atomes dans une maille cristalline diamant.

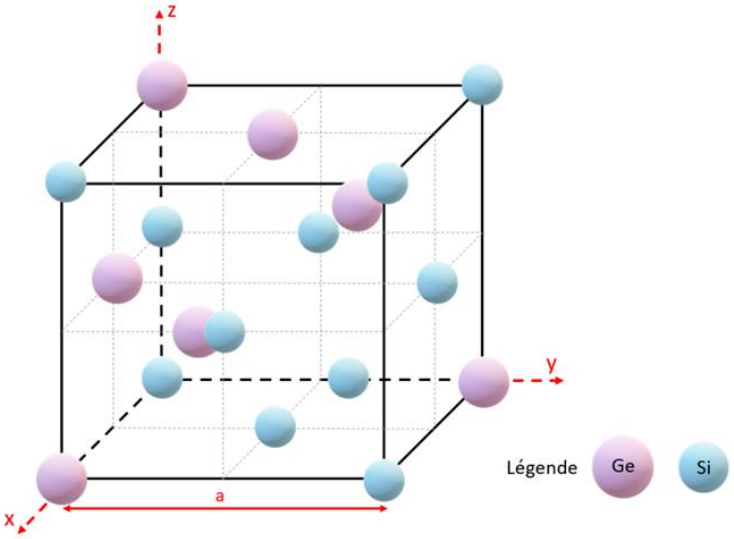


Figure 5 : Schéma d'une structure cristalline de l'alliage SiGe

Les coordonnées de ces 8 atomes sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Atomes	Position
1	(0,0,0)
2	$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$
3	$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$
4	$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$
5	$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$
6	$\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$
7	$\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)$
8	$\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$

Figure 6 : Tableau des coordonnées des atomes de l'alliage SiGe

Les deux atomes les plus proches dans la structure sont liés de manière covalente et sont espacés d'une distance $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ où « *a* » représente le paramètre de maille. Le silicium et le germanium sont miscibles en toutes proportions, c'est-à-dire que les atomes sont répartis sans différenciation. Le paramètre de maille à température ambiante (T=300K) du silicium pur est de $a_{Si} = 5{,}431$ Å alors que celui du germanium est de $a_{Ge} = 5{,}658$ Å formant ainsi un désaccord de maille de 4,2 %.

Il existe deux lois permettant de calculer le paramètre de maille de l'alliage SiGe : la loi de Vegard et la loi de Dismukes.

La loi de Vegard (loi des mélanges) est une relation entre les paramètres de maille et la concentration des différents éléments de l'alliage considérant que le paramètre de maille varie linéairement avec la composition atomique [10–12], soit :

$$a_{SiGe}(x) = a_{Ge}x + (1-x)a_{Si}$$

Avec a_{SiGe}, a_{Ge}, a_{Si} les paramètres de maille de l'alliage SiGe, du Ge, du Si respectivement et x la concentration en Ge.

D'autres lois ont été rapportées dans la littérature pour mieux simuler les résultats expérimentaux qui mettent en évidence une légère diminution du paramètre de maille principalement aux alentours des 50 % de Ge. La loi de Dismukes en particulier, est une loi parabolique simulant mieux la détermination expérimentale [13,14]. En effet, la relation de Vegard montre une différence de paramètre de maille qui correspondrait à une variation de composition de ±4 % atomiques. Afin de calculer le paramètre de maille le plus proche de la réalité, Dismukes a pris en compte les effets d'élasticité du système aux 1er et 2nd ordres. Le paramètre de maille de l'alliage s'écrit sous la forme :

$$a_{SiGe}(x) = 0{,}002733x^2 + 0{,}01992x + 0{,}5431$$

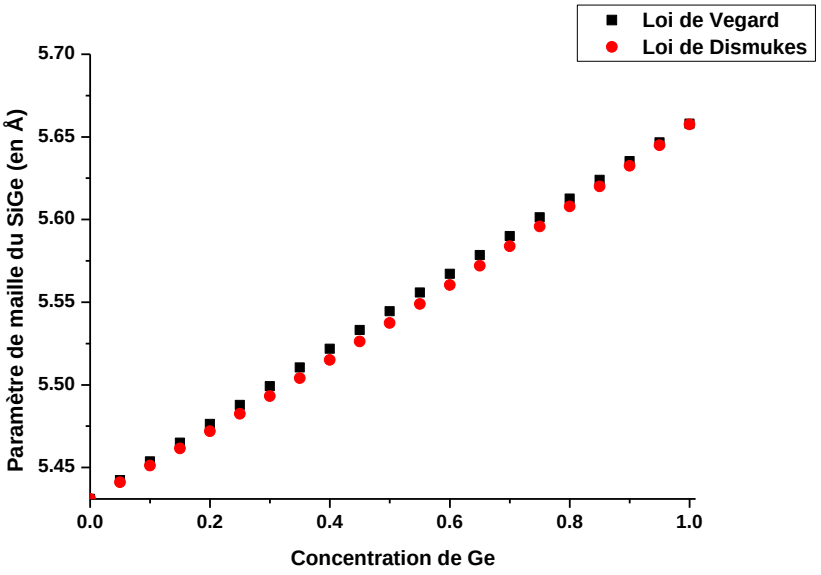


Figure 7 : Graphique représentant la loi de Vegard (en noir) et la loi de Dismukes (en rouge)

Le graphique ci-dessus (Figure 7) représentant la loi de Vegard et la loi de Dismukes permet de mettre en évidence l'évolution du paramètre de maille de l'alliage SiGe en fonction de la concentration en germanium. On observe que le paramètre de maille

expérimental de l'alliage SiGe diffère très légèrement de la valeur théorique par un facteur correctif de ±0,3 % atomique de Ge.

1.2.2. Diagramme de phase de l'alliage SiGe

Le silicium et le germanium sont complètement miscibles permettant ainsi à l'alliage d'être stable quelle que soit sa composition, c'est-à-dire entre $0 < x < 1$. La température de fusion est de 1414 °C pour du silicium pur et de 938,3 °C pour du germanium pur. Cette différence des températures de fusion va faire évoluer la température de fusion de l'alliage en fonction de sa composition chimique [15]. Le SiGe a une concentration en Ge de 50% possède une température de fusion de 1100°C environ, ce qui reste compatible avec les procédés utilisés classiquement en microélectronique.

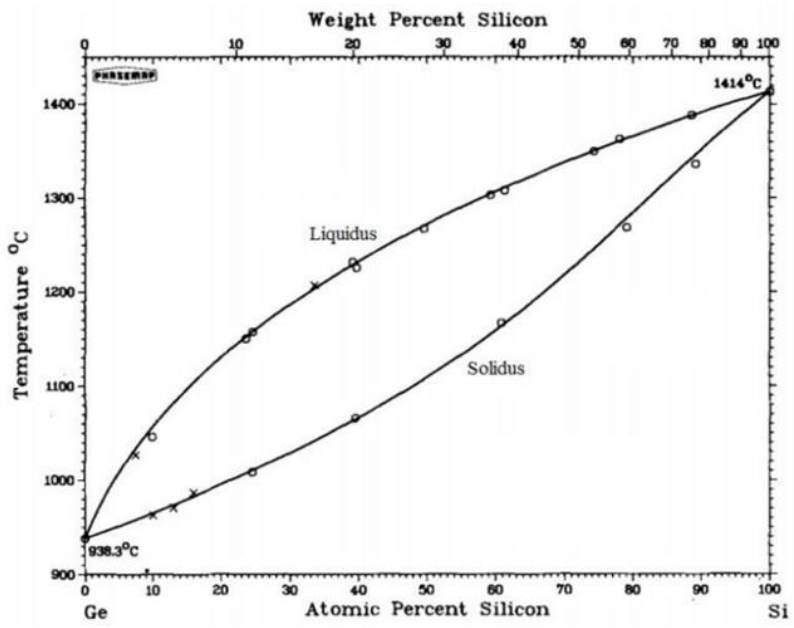


Figure 8 : Diagramme de phase du SiGe [15]

Le diagramme de phase se compose de trois phases : une phase solide, une phase liquide et une phase de coexistence de la phase solide et liquide (Figure 8).

1.2.3. Diagramme de bande

Un matériau solide peut être considéré comme un réseau d'atomes. Lorsqu'ils sont espacés, les niveaux d'énergie des électrons peuvent être assimilés à des niveaux atomiques notés « n », « l », « m » et « s » en mécanique quantique. Lorsqu'on réduit la distance interatomique entre les atomes du réseau, les niveaux atomiques peuvent se diviser et former x niveaux distincts en suivant le principe de Pauli. Ces niveaux atomiques regroupés forment des bandes d'énergie et chaque bande possède un certain nombre

d'électrons associés. Le système est à l'état fondamental lorsque les électrons occupent l'état d'énergie le plus bas. Tandis que le niveau énergétique le plus élevé occupé dans l'état fondamental correspond à l'énergie de Fermi notée « E_F ».

Un matériau solide peut donc être représenté par sa structure de bande. La structure de bande est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons dans le matériau formant des continuums d'énergie. Le continuum d'énergie provient donc de l'interaction entre les atomes du cristal. Chaque matériau présente donc une structure de bande composée d'une bande de valence et d'une bande de conduction qui sont séparées par une bande interdite. Le remplissage de ces bandes se fait par énergie croissante à la température $T = 0\,K$. Les propriétés du matériau proviennent de la localisation des électrons dans les bandes d'énergies, c'est-à-dire si la bande est remplie, vide ou partiellement remplie. Il existe trois types de matériaux schématisés ci-dessous : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.

Dans le cas d'un semi-conducteur, la largeur de la bande interdite est suffisamment faible pour permettre une conductivité non négligeable à température ambiante. La largeur de la bande interdite est déterminée par la position de l'élément chimique dans le tableau périodique ainsi que par la pureté du matériau. Les semi-conducteurs agissent comme des isolants à basse température et comme des conducteurs à haute température. Ce phénomène est dû aux électrons qui, à basse température, sont liés et ne peuvent donc pas bouger librement dans le matériau. Cependant, lorsque la température augmente, le système reçoit de l'énergie permettant aux électrons de se détacher de leurs liaisons covalentes et de se déplacer librement dans le réseau [16–18].

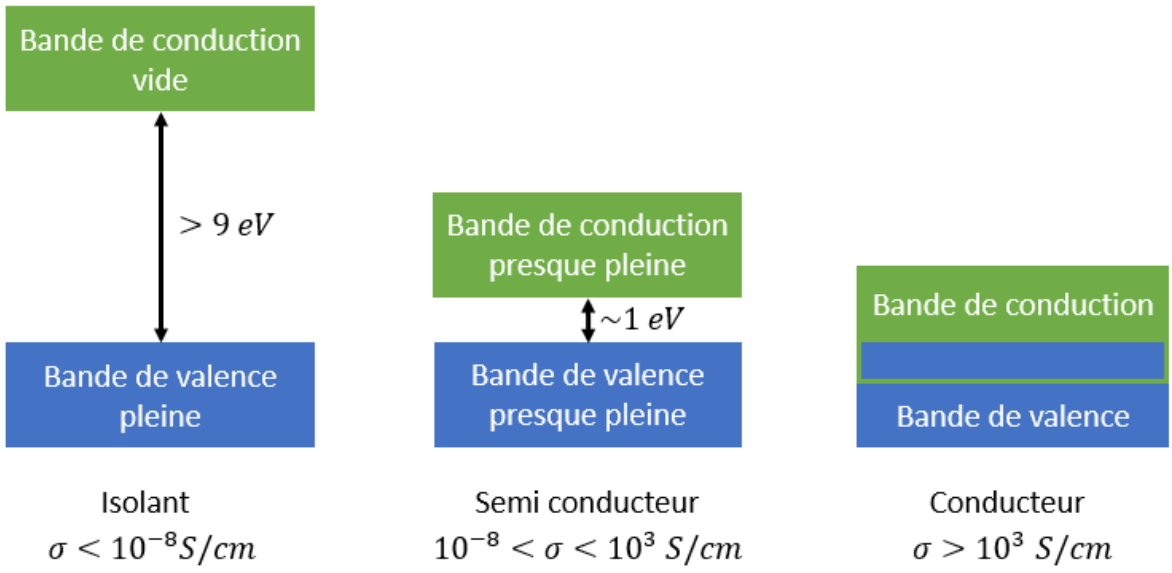


Figure 9 : Exemples de structures de bande pour un isolant, un semiconducteur et un métal

Il existe deux types de semi-conducteurs, ceux avec un gap direct et ceux avec un gap indirect. La nature du gap a un impact dans l'interaction d'un rayonnement lumineux avec

le matériau. Les semi-conducteurs à gap direct sont utilisés dans les composants optoélectroniques. A l'équilibre, les électrons possèdent une énergie correspondant aux états localisés dans la bande de valence, c'est l'état lié. Lorsqu'un photon interagit avec un électron, il va lui transmettre son énergie si son niveau énergétique final est autorisé. Une transition électronique n'est possible que si elle respecte les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement notée $\vec{p} = \frac{h}{2\pi}\vec{k}$. Si l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite alors l'électron passera de la bande de valence à la bande de conduction. Cette transition va créer une paire électron-trou c'est-à-dire un électron « libre » dans la bande de conduction ainsi qu'une lacune dans la bande de valence. La transition à gap direct est une transition où la différence de quantité de mouvement associée au vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin est nulle, c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence correspond au minimum de la bande de conduction. Tandis que la transition à gap indirect ne satisfait pas les règles de conservation, la différence entre les vecteurs d'ondes est non nulle. Une troisième particule (un phonon) va intervenir pour conserver la quantité de mouvement. Un phonon est une vibration du réseau qui apporte ou absorbe une quantité de mouvement.

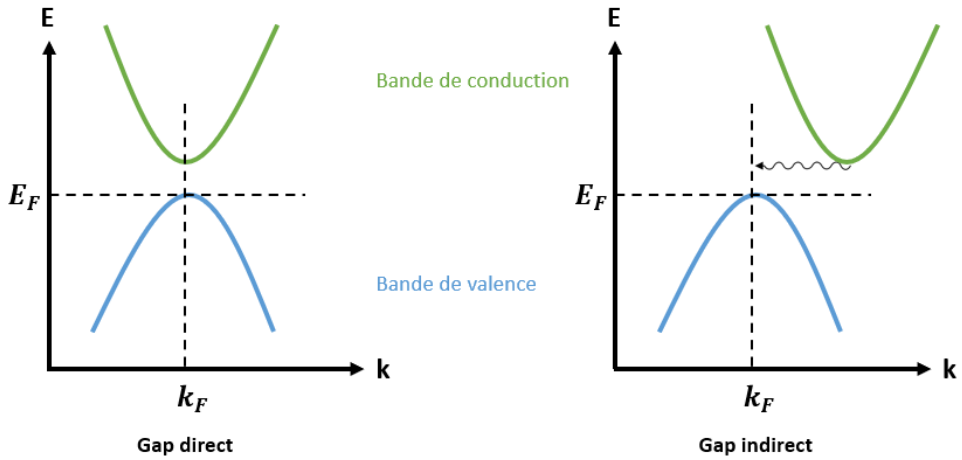


Figure 10 : Schéma des deux types de semi-conducteurs : à gap direct et à gap indirect

Le Si et le Ge possèdent un gap indirect à une température de 300 K. Les diagrammes de bande du silicium et du germanium sont représentés ci-dessous (Figure 11). L'énergie du gap de silicium est de 1,12 eV tandis que celle du germanium est de 0,66 eV. L'alliage $Si_{1-x}Ge_x$ possède également un gap indirect avec une énergie de gap dans la gamme [1,12-0,66] eV évoluant plus ou moins linéairement en fonction de la concentration de germanium entre 0 et 100 %. La zone de Brillouin est définie par la maille primitive dans l'espace réciproque et est représentée ci-dessous dans le cas du Si et du Ge. Dans le cas du Si, la bande de conduction est six fois dégénérée suivant la direction {100} avec les minimas localisés au point X dans la zone de Brillouin autrement appelés minima Δ (Figure 12). Dans le cas du Ge, la bande de conduction est huit fois dégénérée suivant la direction {111} autrement appelés minima L [19].

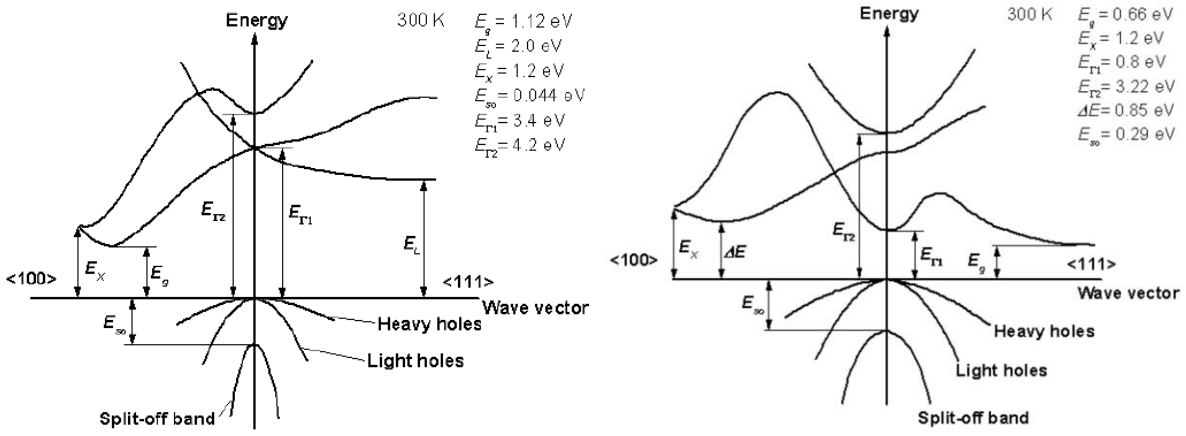


Figure 11 : Diagrammes de bandes du silicium (à gauche) et du germanium (à droite) [7]

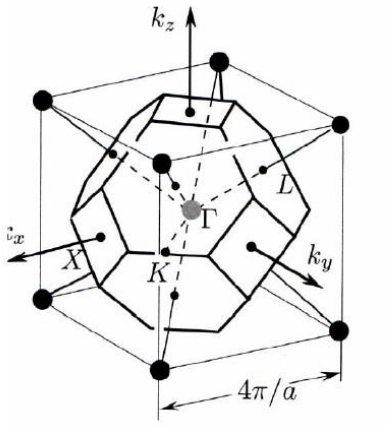


Figure 12 : Schéma de la première zone de Brillouin pour le Si et le Ge

Le graphique ci-dessous (Figure 13) représente l'évolution de l'énergie de la bande interdite en fonction de la concentration de l'alliage SiGe contraint et relaxé sur un substrat de silicium. Pour connaître cette énergie, il est nécessaire d'avoir une information sur la concentration de germanium dans l'alliage mais également la contrainte de l'alliage. En effet, plus la contrainte augmente dans la couche SiGe, plus la différence d'énergie de gap est importante entre le SiGe contraint et le SiGe relaxé sur un substrat de Si [19–23]. La courbe turquoise représente l'alliage SiGe pseudomorphique sur un substrat Si. La contrainte induit un fractionnement de la bande de valence et seule la contrainte compressive est schématisée sur cette figure. Tandis que la courbe bleue nous donne une indication de la valeur de l'énergie de la bande interdite pour un alliage non contraint. Pour une concentration en Ge inférieure à 85 %, le minima de la bande de conduction de l'alliage est en Δ comme dans le cas de la structure de bande du Si. Au-delà d'une concentration à 85 % de Ge, le minima de la bande de conduction est au point L suivant ainsi la structure de bande du Ge créant ainsi une discontinuité de l'énergie de la bande interdite en fonction de la concentration en Ge de l'alliage [19].

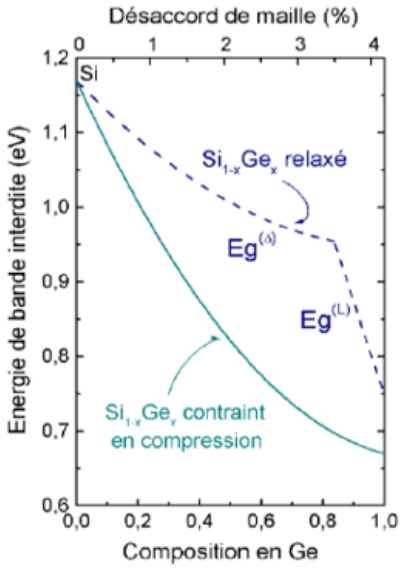


Figure 13 : Evolution de l'énergie de la bande interdite de l'alliage SiGe contraint (courbe bleu turquoise) et relaxé (courbe violette) sur du silicium en fonction de la concentration de germanium [20]

A la longueur d'onde de 940 nm, c'est-à-dire proche infrarouge, le Si a un coefficient d'absorption faible car son gap est trop grand. Les propriétés de l'alliage SiGe sont donc une alternative intéressante. En effet, le Ge a un coefficient d'absorption plus élevé que le Si, induit par le gap du Ge plus petit que celui du Si. C'est pour cela que les propriétés du Ge sont intéressantes pour la réalisation des capteurs d'images CMOS infrarouge.

1.3. Epitaxie du SiGe

1.3.1. Les différents régimes de croissance du SiGe

L'épitaxie est une technique de croissance cristalline performante grâce à l'amélioration constante des techniques de croissance sous atmosphère contrôlée. L'épitaxie vient des mots grecs « Epi » et « Taxis » signifiant respectivement « dessus » et « ordre ». On distingue en général l'hétéro-épitaxie et l'homo-épitaxie. Il s'agit de faire croître un film soit sur un substrat différent du film (hétéro-épitaxie) comme un alliage SiGe sur un substrat de Si, soit au contraire avec un substrat identique au film (homo-épitaxie) comme du Si sur un substrat de Si. Il existe principalement trois méthodes de croissance cristalline : l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), l'épitaxie en phase liquide (LPE) ainsi que l'épitaxie en phase vapeur (CVD) qui est la méthode utilisée durant cette étude. Lors de la croissance, il y a un échange moléculaire entre la source et le substrat. Les adatomes, c'est-à-dire les atomes (molécules) mobiles déposés sur la surface, peuvent être piégés par le potentiel périodique imposé par le cristal. Les minimas du potentiel forment des réseaux réguliers de sites d'adsorption en surface permettant aux atomes soit

de rejoindre d'autres atomes formant des nucléis, soit de s'incorporer en bord de marche et soit de désorber.

D'un point de vue thermodynamique, le mode de croissance ainsi que la morphologie d'une couche épitaxiée sont déterminés par : l'énergie libre de surface du substrat nommée γ_S, l'énergie libre de surface du film nommée γ_F, l'énergie de surface interfaciale nommée γ_I ainsi que l'énergie élastique emmagasinée dans la couche épitaxiée.

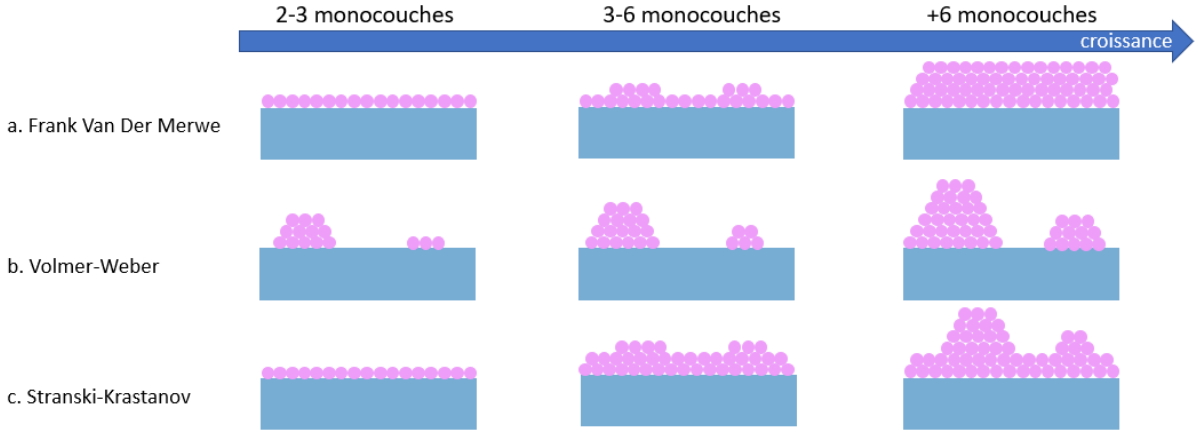


Figure 14 : Schéma représentant les trois modes de croissance épitaxiale : a) le mode Frank Van Der Merwe (2D) ; b) le mode Volmer-Weber (3D) ; c) le mode Stranski-Krastanov (2D puis 3D).

On peut distinguer trois modes de croissance [24–26] illustrés Figure 14:

- Lorsque $\gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_I$ et lorsque la différence de paramètre de maille est négligeable, les atomes recouvrent le substrat et éliminent ainsi la contribution de l'énergie de surface du substrat (γ_S) qui est élevée. Les adatomes vont diffuser en surface et s'incorporer aux bords de marche conduisant à un système bidimensionnel de croissance couche par couche (2D), comme le montre la Figure 14-a. C'est le mode de croissance Frank Van Der Merwe observé préférentiellement lors de l'homo-épitaxie.
- Lorsque $\gamma_S < \gamma_F + \gamma_I$, il est plus favorable énergétiquement de garder la surface du substrat sans atome. Les adatomes vont donc se regrouper en forme d'îlots tridimensionnels sur la surface du substrat (Figure 14-b). C'est le mode de croissance de Volmer-Weber (3D) qui est observé préférentiellement lorsque le système est fortement désadapté avec une différence de paramètre de maille au-dessus de quelques pour cent.
- Lorsque $\gamma_S > \gamma_F + \gamma_I$ et lorsque la différence de paramètre de maille est non négligeable, on observe une croissance couche par couche (2D) de plusieurs monocouches suivies par la formation d'îlots (3D). En effet, lors de la croissance couche par couche (2D) l'énergie élastique emmagasinée dans la couche épitaxiale augmente et le passage à la croissance d'îlots 3D permet de diminuer la déformation élastique. L'épitaxie de SiGe sur Si suit un mode de croissance Stranski-Krastanov qui est schématisé dans la Figure 14-c [24,25]. A noter que, lors

de la croissance du SiGe, c'est le pourcentage de germanium (c'est-à-dire la contrainte compressive bi-dimensionnelle) qui joue un rôle prédominant sur la transition 2D / 3D. On s'attend à des mécanismes de croissance différents entre le Ge pur et l'alliage SiGe dilué. En effet, le paramètre de maille du SiGe dilué est plus proche de celui du substrat Si induisant des déformations plus petites. De plus, l'énergie de surface du film SiGe est aussi plus proche de celle du substrat. Ces deux paramètres permettent de retarder le passage 2D - 3D avec une épaisseur critique variant de quelques monocouches dans le cas du Ge pur jusqu'au µm comme dans le cas d'un l'alliage SiGe 10 % par exemple. Dans ce cas de concentrations en Ge faibles (typiquement < 20 %), il n'y a pas de passage entre une croissance 2D à une croissance 3D (îlots), néanmoins, quand l'épaisseur de la couche déposée augmente, il y a la formation d'ondulations de surface provenant d'une instabilité de surface appelée Asarro-Tiller-Grinfeld (ATG). Ces ondulations de surface permettent une relaxation élastique partielle de la couche et elles représentent un minimum local d'énergie pour lequel l'augmentation de l'énergie de surface (surface développée plus importante) est surcompensée par la réduction de l'énergie élastique. Par ailleurs, ce phénomène est rendu possible grâce au transport des espèces par diffusion de surface [27]. En effet, dans ce système la cinétique joue aussi un rôle important. En effet, une température de croissance basse implique une réduction de la diffusion des atomes et donc une croissance 2D avec un retard de la transition 2D/îlots 3D [20,28].

Dans le cas de notre étude, la formation de couche Ge épaisse est impossible sans dépasser l'épaisseur critique. Cependant, il est possible de réaliser une couche 2D parfaite en réalisant une couche SiGe faiblement concentrée en Ge de l'ordre de 20% avec une épaisseur comprise entre 20 et 30 nm.

L'évolution de cette transition de mode de croissance est schématisée ci-dessous avec l'épaisseur critique de la couche tracée en fonction du désaccord de paramètre de maille par MBE à une température de 400 °C.

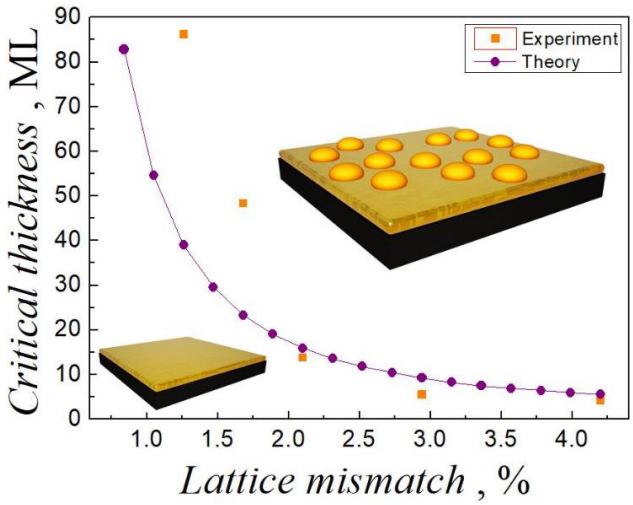


Figure 15 : Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de l'épaisseur critique de la transition 2D-3D en fonction du désaccord de paramètre de maille du SiGe sur un substrat Si. [29]

1.3.2. Description de la contrainte

Par définition, la contrainte représente une force rapportée à une surface notée $\sigma = \frac{F_i}{S_X}$ avec i l'indice de la composante F selon l'axe X. Le volume du matériau peut être représenté par 9 composantes. Ces 9 composantes forment le tenseur des contraintes qui s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Lors de la croissance du SiGe sur un substrat de Si, la couche est soumise à des forces extérieures et s'adapte en se déformant. Cette déformation est due à la différence de paramètre de maille entre le substrat de Si et l'alliage SiGe déposé. Cette distorsion du cristal est directement reliée aux liaisons entre les atomes qui le composent. La déformation du matériau peut être représentée par le tenseur de déformation lié aux vecteurs de déplacement :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

La contrainte peut donc être reliée à un déplacement relatif du réseau (par rapport à sa position initiale), créé par la déformation de la structure cristalline du matériau et engendré par la contrainte. Pour formaliser cette contrainte, on utilise la loi de Hooke qui relie la contrainte et la déformation dans le cas de petites déformations comme la compression bi-axiale dans le cas de l'épitaxie SiGe. La loi de Hooke établit une relation de proportionnalité entre contrainte (σ) et déformation (ε) en utilisant le module d'élasticité (E) du matériau. Elle s'écrit sous la forme :

$$\sigma = E\varepsilon$$

Où E est aussi appelé le module de Young.

1.3.3. Déformation de la maille

1.3.3.1. Morphologie durant la croissance du film

Lors de la croissance de la couche SiGe sur le substrat de silicium, le désaccord de maille entre le Si et le Ge donne lieu à une déformation dans le matériau. Cette déformation va modifier les propriétés thermodynamiques du système et modifier la morphologie de croissance de la couche. La croissance peut être pseudomorphique (contrainte), ou bien

relaxée (relaxation plastique). Les différentes morphologies sont expliquées ci-dessous [30].

La morphologie pseudomorphique correspond à un film SiGe compressé sur le substrat de Si comme le montre la Figure 16 ci-dessous. Cette morphologie est obtenue au début de la croissance de la couche SiGe. Son paramètre de maille présente une déformation tétragonale : dans le plan il est le même que celui du substrat c'est-à-dire que $a_{SiGe\parallel} = a_{Si}$ tandis que hors du plan il est plus grand que celui du substrat c'est-à-dire que $a_{SiGe\perp} > a_{Si}$.

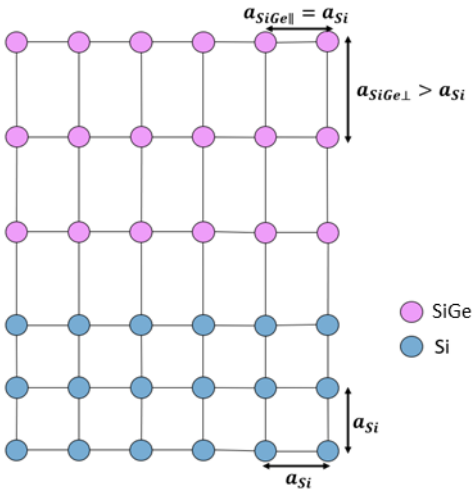


Figure 16 : Schéma d'une couche SiGe pseudomorphique sur un substrat de Si

Lorsque l'épaisseur du film continue de croître avant d'atteindre l'épaisseur critique de nucléation des dislocations, comme vu précédemment la morphologie du film change avec l'apparition d'instabilités ATG : c'est la relaxation élastique. Cette relaxation élastique a été décrite précédemment.

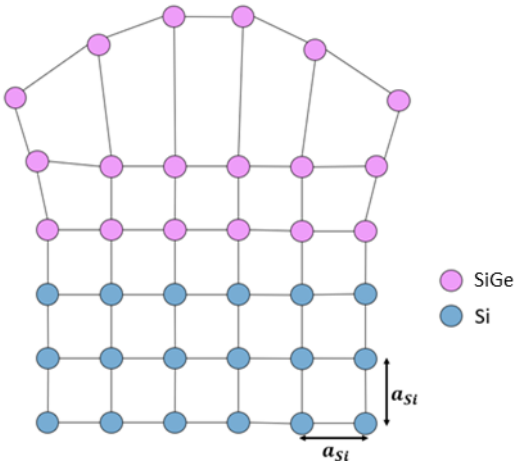


Figure 17 : Schéma d'une relaxation élastique de la couche SiGe sur un substrat de Si

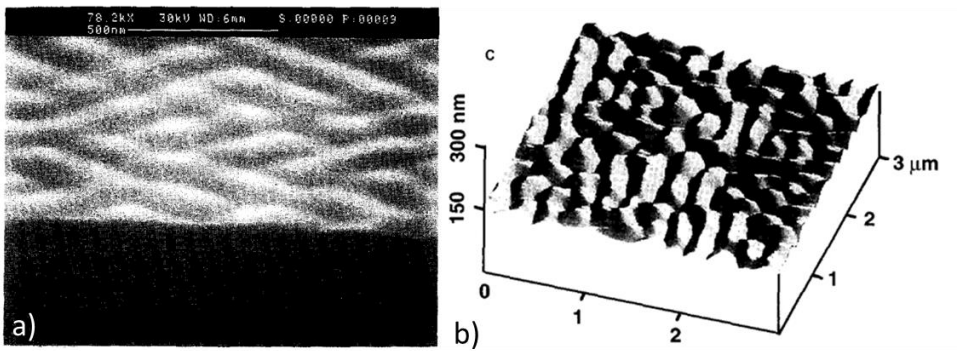


Figure 18 : a) Image MEB d'une couche $Si_{0.84}Ge_{0.16}$ contrainte avec une épaisseur de 140 nm déposée à 810°C par RTCVD. La couche présente des ondulations orientées dans les deux directions <100> de la surface Si(100) ; b) Image AFM d'une couche $Si_{0.82}Ge_{0.18}$ contrainte avec une taille de scan de $3\ \mu m\ \times 3\ \mu m$. [27]

Puis, lorsque le film SiGe atteint l'épaisseur critique de relaxation plastique (nucléation des dislocations), la relaxation élastique ne suffit plus pour que le système soit thermodynamiquement stable. Le système va relaxer la contrainte par la formation de défauts étendus appelés en anglais « misfit dislocation » représentés dans la Figure 19. L'introduction de ces défauts ne devient énergétiquement favorable qu'au-delà d'une certaine épaisseur, dite épaisseur critique plastique. Cependant, en raison de la barrière de nucléation pour former le défaut, la couche peut rester dans un état métastable et la nucléation de ces défauts peut apparaître à des épaisseurs plus élevées que l'épaisseur critique thermodynamique.

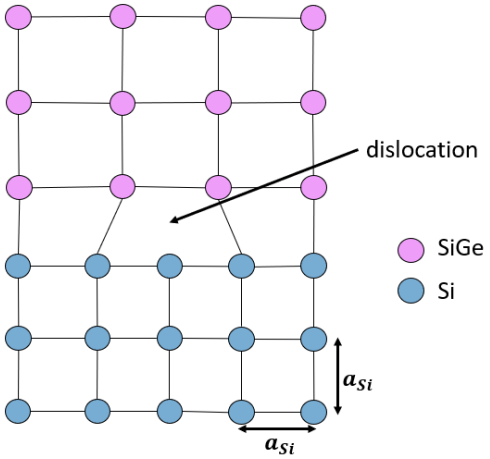


Figure 19 : Schéma d'une relaxation plastique de la couche SiGe sur un substrat de Si par nucléation d'une dislocation d'interface.

1.3.3.2. Notion d'épaisseur critique

Nous avons vu qu'il y a deux épaisseurs critiques, celle qui correspond à la relaxation élastique (transition 2D/3D) et celle qui correspond à la relaxation plastique (nucléation des dislocations) pour laquelle le film n'est plus pseudomorphe. L'épaisseur critique pour la relaxation plastique a fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières décennies et a en particulier été étudiée par Matthews et Blakeslee en 1974 [31]. Ils abordent le problème d'un point de vue purement thermodynamique sans tenir compte des paramètres cinétiques (température et vitesse de croissance). L'épaisseur critique est définie par le bilan énergétique entre l'énergie de déformation locale du réseau induite par l'introduction du défaut, l'énergie élastique et l'énergie de surface. Ils considèrent qu'il y a des dislocations préexistantes dans le film SiGe et que l'épaisseur critique correspond au glissement et à la propagation de ces dislocations donnant lieu à des lignes de dislocations. Le déplacement des dislocations s'effectue de proche en proche par rupture et recollement des liaisons atomiques de la couche, ce mouvement est donc conservatif. La propagation des dislocations se fait dans les directions imposées par la symétrie du cristal.

Le bilan énergétique conduit à la détermination de l'épaisseur critique qui se résume par l'équation ci-dessous :

$$t_c = \frac{b(1 - \upsilon cos^2\theta)}{8\pi(1+\upsilon)\varepsilon cos\lambda} ln\left(\frac{\alpha t_c}{b}\right)$$

Avec comme paramètres : t_c l'épaisseur critique pour la relaxation plastique, b le vecteur de Burgers de la dislocation, υ le coefficient de Poisson de la couche épitaxiée, ε la contrainte due au désaccord du réseau entre le substrat et la couche SiGe, θ représente l'angle entre la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers, λ est l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne dans l'interface perpendiculaire à la ligne de dislocation ainsi que α représentant le coefficient lié à l'énergie du noyau de dislocation.

Cependant, de nombreuses divergences ont été observées entre les épaisseurs critiques théoriques et expérimentales [32]. Ceci peut s'expliquer par le fait que le modèle de Matthews et Blakeslee prend seulement en compte les considérations énergétiques. En effet, il est nécessaire de prendre également en considération les barrières cinétiques qui peuvent retarder la relaxation par déformation plastique. En 1985, People et Bean ont développé un modèle prenant en compte à la fois les considérations énergétiques et la cinétique englobant la cinétique de nucléation, la multiplication, le glissement des dislocations, etc [33–36]. Dans le cas du SiGe, ces barrières cinétiques sont particulièrement importantes et ont un impact conséquent sur l'épaisseur critique. Elles peuvent ainsi permettre d'obtenir des couches SiGe sans dislocation avec une épaisseur critique 10 fois supérieure à celle obtenue par le modèle théorique de Matthews et Blakeslee. Cependant, le modèle de People et Bean ne peut pas reproduire avec précision la plupart des valeurs expérimentales dues au trop grand nombre de variables inconnues.

En 2011, Hartmann a étudié l'épaisseur critique de relaxation plastique pour différentes concentrations en Ge et différentes températures de croissance, sur des plaques de 200 mm [37–39].

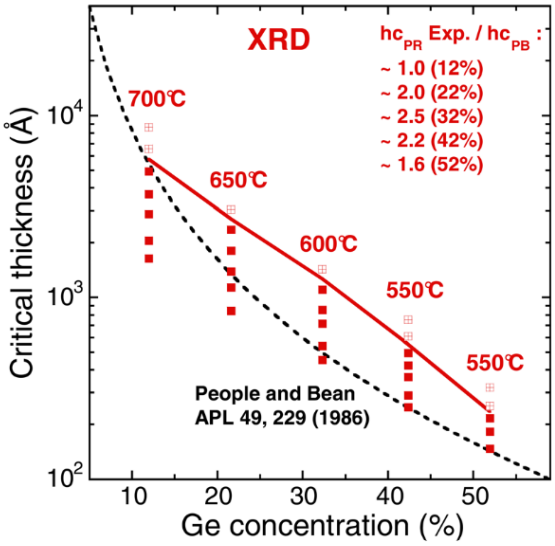


Figure 20 : L'épaisseur critique en fonction du modèle de People et Bean (noir) et des résultats expérimentaux (rouge) extraits de [37]

Dans la Figure 20, la ligne en pointillée noire représente le modèle de People et Bean. Tandis que la ligne continue rouge représente l'épaisseur critique obtenue expérimentalement par Hartmann. L'étude a été menée sur différentes épaisseurs et des concentrations différentes de germanium. Les carrés rouges pleins sont assimilés à une couche complètement contrainte et les carrés rouges avec une croix à l'intérieur correspondent à une couche partiellement relaxée par la déformation plastique. Les auteurs montrent que la valeur de l'épaisseur critique augmente lorsque la température de dépôt est réduite. En prenant l'exemple du SiGe avec une teneur en Ge de 22 %, il a obtenu une épaisseur critique environ deux fois supérieure à l'épaisseur critique prédite par la théorie de People and Bean comme le montre la Figure 20 ci-dessus.

Des études récentes ont montré qu'il était possible de repousser encore plus haut l'épaisseur critique en utilisant d'autres techniques d'épitaxie [40,41]. En 2022, Tsukamoto a démontré qu'il était possible d'augmenter l'épaisseur critique par pulvérisation cathodique en utilisant des températures relativement basses [400-560] °C [40]. Il a obtenu des couches SiGe contraintes avec une teneur en Ge comprise entre 24 et 51 % comme le montre la Figure 21 ci-dessous.

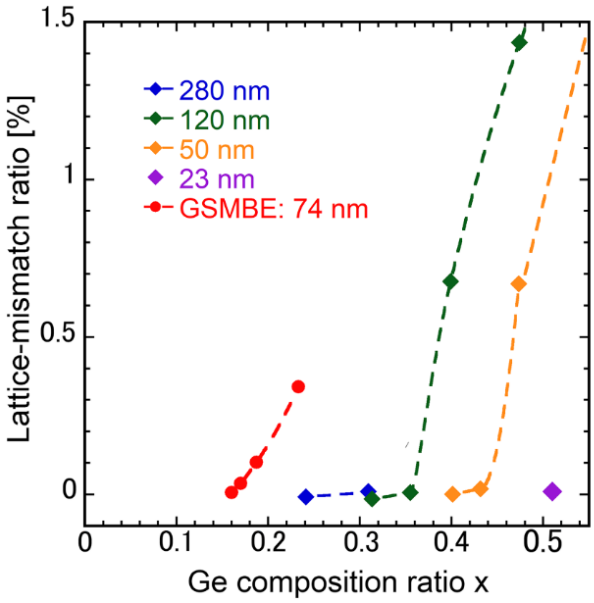


Figure 21 : Evolution du désaccord de maille mesuré par XRD en fonction de la concentration en Ge pour différentes épaisseurs de couche [40]

Cette différence s'expliquerait par des mécanismes de croissance différents entre CVD et pulvérisation cathodique. La croissance par CVD nécessite la décomposition des molécules de gaz et la désorption de l'hydrogène de la surface du substrat avec une température de croissance minimale de 500 °C ; typiquement 550 °C comme dans le cas de l'étude de la Figure 20 [37]. La méthode par pulvérisation cathodique ne nécessite pas de désorption d'hydrogène à la surface ce qui permettrait de faire croitre le SiGe à plus basse température (400 °C) et ainsi d'augmenter l'épaisseur critique [40].

1.3.3.3. Les défauts dans la couche SiGe

Les différents types de défauts rencontrés dans les couches SiGe sont : (i) les défauts ponctuels tels que les impuretés, les interstitiels, les lacunes et (ii) les défauts étendus tels que les dislocations, les fautes d'empilement, les mâcles. Nous nous intéresserons ici uniquement aux dislocations d'interface qui nucléent lorsque l'épaisseur critique est atteinte, et qui permettent de relaxer la contrainte du système. Les dislocations sont des défauts linéaires (uni-dimensionnels) et sont définis par leur vecteur de Burgers $\vec{b}$, leur direction $\vec{\xi}$ ainsi que leur plan de glissement $\vec{n}$.
Le vecteur de Burgers donne des informations sur la direction et l'amplitude du glissement produit par la dislocation. Le vecteur de Burgers est mesuré en comparant le circuit fermé nommé circuit de Burgers autour de la dislocation au même circuit de Burgers dans le cristal avant la présence de dislocation comme le montre la Figure 22.

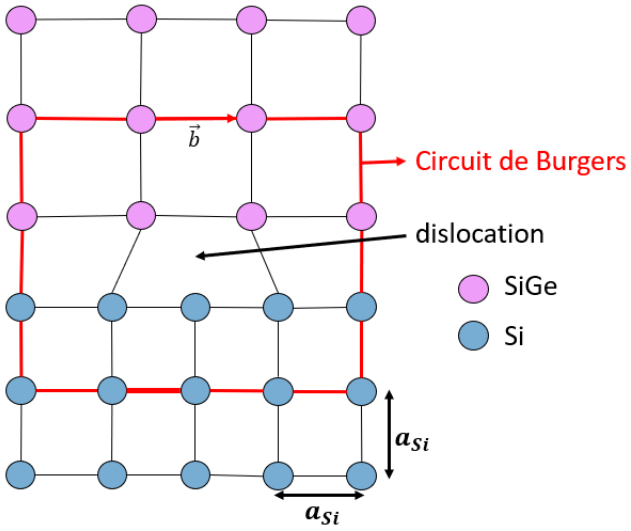


Figure 22 : Définition du circuit de Burgers

Il existe 3 différents types de dislocations qui sont classées en fonction de l'angle entre le vecteur de Burgers $\vec{b}$ et la direction de ligne $\vec{\xi}$:

- Les dislocations coins : $\vec{b} \perp \vec{\xi}$
- Les dislocations vis : $\vec{b} // \vec{\xi}$
- Les dislocations mixtes qui sont un mélange entre les dislocations coins et vis c'est-à-dire qu'elles forment un angle quelconque entre $\vec{b}$ et $\vec{\xi}$ [3,30].

Dans le cas du SiGe, le type de dislocation le plus fréquemment observé est la dislocation mixte à 60° [32,42,43]. Le vecteur de Burgers associé est dirigé selon la famille de direction {110} et s'écrit sous la forme suivante :

$$\vec{b} = \frac{a}{2} < 110 >$$

Avec a le paramètre de maille.

Les dislocations créées peuvent se propager grâce au mécanisme de glissement. Afin de connaître les plans cristallins suivant lesquels le glissement est le plus énergétiquement favorable, on doit calculer le facteur de Schmid. Le facteur de Schmid exprime le fait que la contrainte appliquée au système n'agit pas de la même façon selon le plan et la direction et s'écrit sous la forme :

$$\Psi = \cos(\chi)\cos(\lambda)$$

Avec χ l'angle entre l'axe de contrainte et la normale du plan de glissement ; λ l'angle entre l'axe de traction et la direction de glissement.

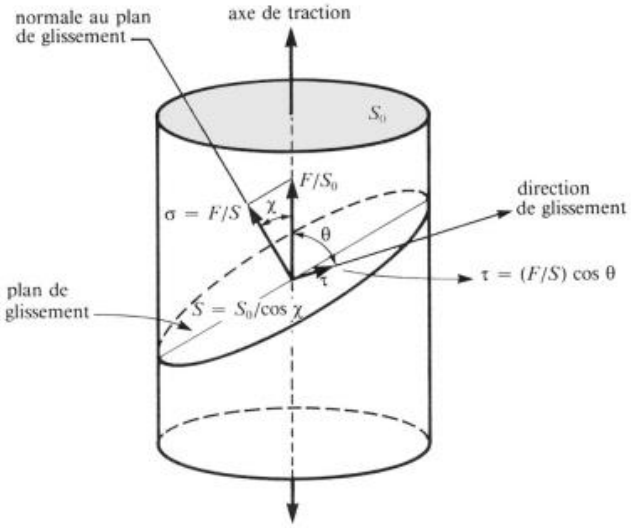


Figure 23 : Schéma d'un plan de glissement [44]

Le glissement aura lieu dans le plan du plus fort facteur de Schmid. Dans le cas du SiGe, le déplacement s'effectue via les plans cristallins <111> en faisant un angle de 54.7° par rapport au plan de croissance du cristal.

1.3.4. Epitaxie SiGe épaisse

De nombreuses études ont été menées afin de pouvoir élaborer des couches SiGe épaisses avec le moins de défauts possible. La technique la plus aboutie et la plus utilisée repose sur l'utilisation d'une couche tampon, nommée « buffer layers » en anglais, entre le substrat et la couche d'intérêt. Le principe consiste à augmenter progressivement la teneur en Ge dans la couche SiGe épitaxiée jusqu'à atteindre la concentration en Ge ciblée. Des défauts cristallins apparaissent nécessairement lors de l'augmentation progressive de la concentration en Ge et l'épaisseur de cette couche tampon, permettant une relaxation graduelle de la contrainte de la couche en surface. L'épitaxie peut alors se poursuivre, à la concentration en Ge ciblée, en limitant l'apparition de nouveaux défauts cristallins. Une couche de bonne qualité cristalline est alors obtenue, reposant sur une couche tampon dans laquelle les défauts cristallins sont enterrés.

Cette méthode nécessite un contrôle précis des conditions de dépôt. Concernant l'alliage $Si_{0,5}Ge_{0,5,}$ Bogumilowicz et al. [45] et Hartmann et al. [46] ont ainsi montré la possibilité de réduire la densité de dislocations de la couche surfacique (hors couche tampon) jusqu'à des niveaux records de l'ordre de $10^5 cm^{-2}$ [45–48] (Figure 24-a,b,c).

Cependant, la couche tampon présente de nombreux défauts, comme le montrent les images en microscopie électroniques en transmission (TEM) en section transverse (Figure 24-a et Figure 24-c). De plus, de tels empilements ont des surfaces en double tôle ondulée, comme illustré par AFM Figure 24-a pour une concentration en Ge de 20%.

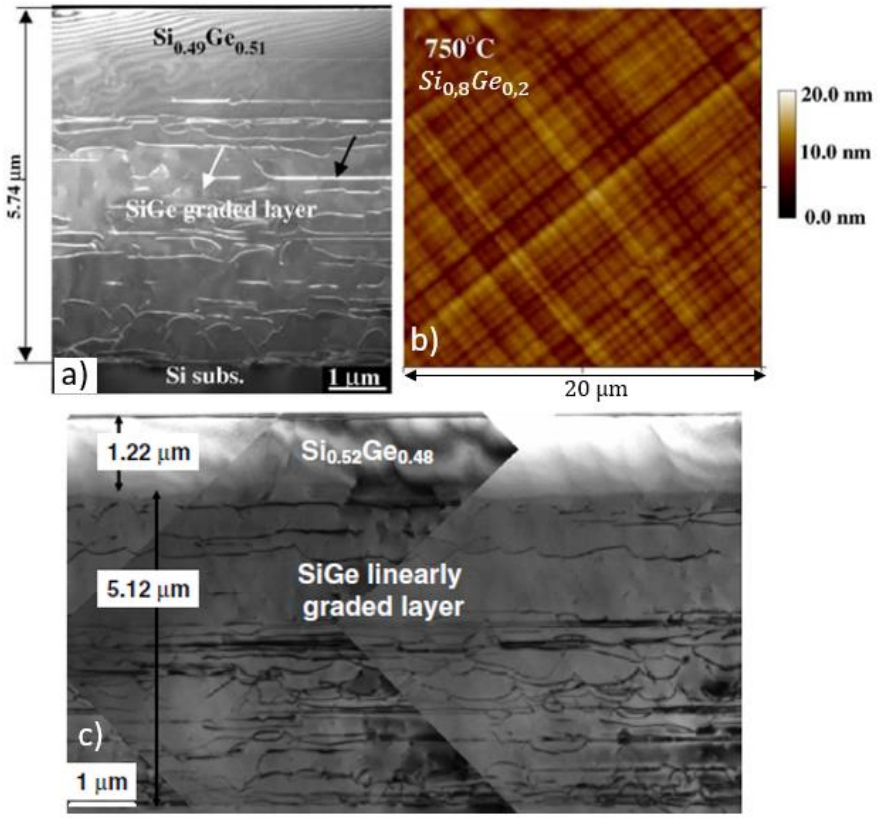


Figure 24 : Image TEM d'une couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ épitaxiée par la méthode de couches tampons sur un substrat Si selon Bogumilowicz [45](a) et selon Hartmann [46](c), ainsi que l'image AFM (b) de la couche tampon $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ (10×10 μm^2).

Toutefois, cette méthode requiert une durée de dépôt très longue et n'enlève pas la présence de défauts dans le matériau. Certes les défauts sont enterrés dans la couche tampon. Toutefois, cette couche tampon est comme un réservoir de dislocations qui pourront s'étendre lors des étapes suivantes servant à former la puce complète et finalement affecter la photodiode. C'est pour cela qu'une méthode alternative est évaluée dans cette étude, utilisant une technique appelée condensation du SiGe.

1.4. Condensation du SiGe

1.4.1. Généralités

Précédemment, nous avons vu les différentes problématiques liées à la croissance d'une couche SiGe avec une concentration élevée en Ge, et en particulier la limitation due à l'épaisseur critique. En 2001, Tezuka et son équipe ont proposé une nouvelle méthode permettant la réalisation d'une couche de Ge sur isolant (en anglais Ge-On-Insulator : GeOI) ou de couches SiGe sur isolant (SGOI) avec comme objectif d'améliorer la croissance

des canaux Si contraints [49]. Cette nouvelle méthode permet d'obtenir des couches SGOI fortement concentrées en Ge tout en gardant une bonne qualité cristalline, et donc de repousser l'épaisseur critique. Cette méthode basée sur l'oxydation des atomes de Si permet un enrichissement en Ge de la couche SiGe épitaxiée sur un substrat SOI comme le montre la Figure 25. Par la suite, cette technique a été nommée technique de condensation par les auteurs. Le mécanisme d'enrichissement de la couche SiGe est expliqué par les différentes énergies de formation de liaisons SiO_2 et GeO_2. La formation de liaisons de SiO_2 ($E_{SiO_2} = -8{,}2\ eV$) est plus favorable que la formation de liaisons de GeO_2 ($E_{GeO_2} = -4{,}7\ eV$) [3,20,30,49,50].

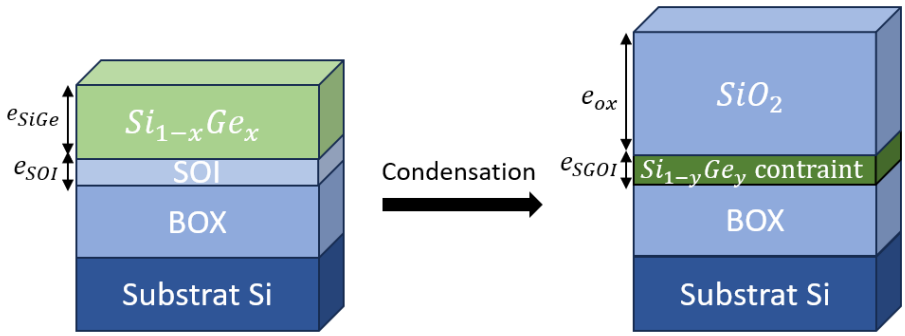


Figure 25 : Schéma du processus de condensation

Avec comme paramètre dans la Figure 25 ci-dessus : e_{SiGe} l'épaisseur initiale de la couche SiGe épitaxiée, e_{SOI} l'épaisseur de la couche silicium sur Isolant (SOI), e_{ox} l'épaisseur d'oxyde formée durant le processus de condensation et e_{SGOI} l'épaisseur de la couche SiGe contrainte et enrichie en Ge, formée suite au processus de condensation.

Durant la condensation, deux mécanismes physico-chimiques interviennent : l'oxydation sélective du Si dans la couche SiGe et la diffusion du Ge dans les couches de SiGe et de Si. Ces différents mécanismes sont détaillés dans les paragraphes suivants.

1.4.2. Oxydation sélective du silicium

1.4.2.1. Oxydation thermique du silicium : le modèle de Deal et Grove

Depuis les années 1960, de nombreuses études ont été réalisées sur l'oxydation du Si pour comprendre la formation de l'oxyde de grille, la passivation de surface, etc.
Les réactions chimiques lors de l'oxydation thermique du silicium pur exposé soit à une atmosphère d'oxygène, soit à une atmosphère de vapeur d'eau s'écrivent respectivement sous la forme [51] :

$$Si_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)}$$
$$Si_{(s)} + 2\,H_2O_{(g)} \rightarrow SiO_{2(s)} + 2\,H_{2(g)}$$

Ligenza et son équipe ont montré la diffusion des espèces oxydantes (O_2 ou H_2O) de la surface vers l'interface Si/SiO_2. De plus, grâce à la densité et aux masses moléculaires, on peut en déduire que la croissance d'une couche SiO_2 d'épaisseur notée e_{ox} correspond à la consommation d'une couche de Si d'épaisseur $0{,}44e_{ox}$. On peut écrire la relation sous la forme suivante :

$$e_{Si} = 0{,}44.\, e_{ox}$$

En 1965, les chercheurs Deal et Grove ont proposé un modèle théorique de l'oxydation thermique du Si [52]. Le modèle est valide sous certaines conditions de température [700-1300] °C, de pression partielle [0,1-1] atm, et d'épaisseur d'oxyde [300-20000] Å. Il se base sur un processus en trois étapes :

- L'espèce oxydante est transportée du gaz oxydant vers la surface où il réagit ou s'adsorbe.
- L'espèce oxydante diffuse depuis la surface de l'oxyde à travers la couche d'oxyde vers l'interface Si/SiO2.
- L'espèce oxydante réagit avec les atomes de Si à l'interface oxyde/Si pour former du SiO2.

Ils ont modélisé l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation, à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{e_{ox}(t_{ox})}{\frac{A}{2}} = \sqrt{(1 + \frac{t_{ox} + \tau_{ox}}{\frac{A^2}{4B}})} - 1$$

Avec : e_{ox} l'épaisseur d'oxyde, t_{ox} le temps d'oxydation, A et B des constantes reliées aux paramètres physiques du modèle, τ_{ox} le temps du régime transitoire permettant d'obtenir l'oxyde natif à la surface de l'échantillon.

Deal et Grove ont déterminé deux régimes de croissance en fonction du temps :

- Pour des temps courts ($t \ll \frac{A^2}{4B}$), le régime de croissance tend vers une approximation linéaire, avec $\frac{B}{A}$ comme constante linéaire d'oxydation. La croissance de l'oxyde est limitée par la réaction de surface.

$$\frac{e_{ox}(t_{ox})}{\frac{A}{2}} \approx \frac{1}{2}(\frac{t_{ox} + \tau_{ox}}{\frac{A^2}{4B}})$$

$$e_{ox}(t_{ox}) \approx \frac{B}{A}(t_{ox} + \tau_{ox})$$

- Pour des temps longs d'oxydation ($t \gg \frac{A^2}{4B}$), le régime tend vers une approximation parabolique, où e_{ox} dépend de B (la constante de vitesse) outre le temps d'oxydation. La vitesse d'oxydation va être limitée par la diffusion des espèces oxydantes à travers l'oxyde.

$$\frac{e_{ox}(t_{ox})}{\frac{A}{2}} \approx \sqrt{(\frac{t_{ox}}{\frac{A^2}{4B}})}$$
$$e_{ox}(t_{ox}) \approx \sqrt{t_{ox}B}$$

Cependant, le modèle possède des limites notamment pour la croissance d'oxydes fins (<30 nm), où on peut observer des différences avec les valeurs expérimentales. Pour repousser ces limites, de nombreux chercheurs ont modifié le modèle de Deal et Grove en se basant sur la réaction d'oxydation à l'interface [53,54] ou, par la suite, sur la diffusion des espèces oxydantes à travers la couche d'oxyde [55–57]. C'est cette dernière hypothèse qui obtient le consensus des chercheurs.

1.4.2.2. Oxydation du SiGe

Avant d'aborder l'oxydation du SiGe, il est nécessaire de rappeler certaines considérations thermodynamiques. Nous allons considérer seulement le système Si-Ge-O car les sous-oxydes de silicium (SiO_x) et de germanium (GeO_x) ont des enthalpies de formation plus faibles. Afin de déterminer quel oxyde est le plus stable thermodynamiquement dans le système, nous avons considéré l'équation suivante ainsi que le tableau récapitulant les enthalpies de formation des différents éléments :

$$GeO_2 + Si = SiO_2 + Ge$$

Enthalpies libres de formation (kJ.mol^{-1})	GeO_2	Si	SiO_2	Ge	O_2
	-641,31	-30,39	-981,78	-44,12	-220,93

L'enthalpie libre de réaction du système vaut $\Delta G = -354{,}2\ kJ.mol^{-1}$ sous pression atmosphérique et à une température de 1000 K, signifiant ainsi que la phase $SiO_2 + Ge$ prédomine et le Ge est thermodynamiquement stable avec SiO_2. Durant l'oxydation, GeO_2 peut quand même se former brièvement mais est immédiatement réduit par le Si pour former le SiO_2. L'oxydation du SiGe est thermodynamiquement sélective en Si quelle que soit la concentration en Ge [58].

La comparaison de l'oxydation du SiGe par rapport à celle du Si a fait l'objet de nombreuses études. Une des principales différences est l'accumulation des atomes de Ge à l'interface d'oxydation ainsi que la vitesse d'oxydation. Il est également important de

noter qu'il est compliqué de réellement comparer les différentes études à cause des conditions d'oxydation et des épaisseurs d'oxydes différentes. En fonction des conditions d'oxydation, le Ge s'accumule à l'interface d'oxydation à des vitesses variables [59].

Les résultats bibliographiques divergent sur l'influence de la présence de Ge sur la vitesse d'oxydation du SiGe : certaines études ont montré que la présence de Ge permet une oxydation plus rapide, d'autres études obtiennent une vitesse identique [55,60–63]. Les deux phénomènes principaux expliquant la cinétique d'oxydation du SiGe sont la réaction interfaciale et la diffusion des espèces oxydantes (qui limite l'oxydation).

De nombreux auteurs ont exposé dans la littérature différentes hypothèses qui expliqueraient l'augmentation de la cinétique d'oxydation du SiGe par la réaction interfaciale, et sont explicitées ci-dessous :

- L'énergie de liaison Si-Ge est plus faible que l'énergie de liaison Si-Si ce qui augmenterait la vitesse interfaciale et donc la vitesse d'oxydation [64].
- La formation de l'oxyde GeO et la baisse de Si à l'interface pourrait être une réaction se déroulant en même temps que l'oxydation du Si et permettrait une augmentation de la cinétique d'oxydation [65].
- Une unité de volume de Si est convertie en 2,25 volumes de SiO_2 ce qui induirait une contrainte à l'interface Si/SiO_2. La diffusion des atomes de Si suivrait un mécanisme interstitiel par migration à travers les sites interstitiels dans le substrat de Si. Les interstitiels sont des atomes qui se sont insérés entre les atomes du réseau. Une partie de ces interstitiels serait dans le substrat et provoquerait une sursaturation [66].
- Le paramètre de maille du SiGe étant plus grand que celui du Si, cela génèrerait une contrainte et permettrait une réduction du nombre d'interstitiels pour relâcher celle-ci. De plus, cette sursaturation serait supprimée pour l'oxydation du SiGe par rapport à l'oxydation du Si grâce à l'énergie de formation des interstitiels plus élevée dans le SiGe que le Si [67].
- La cinétique d'oxydation du SiGe plus élevée que celle du Si pourrait s'expliquer par les interstitiels qui n'ont pas le temps de diffuser loin de l'interface Si/SiO2 et s'accumulent dans le Si sous l'oxyde ralentissant la vitesse d'oxydation du Si [68].

Néanmoins, la principale hypothèse dans la littérature expliquant la vitesse de la cinétique d'oxydation du SiGe est qu'il y a différentes diffusion de O_2 à travers l'oxyde thermique selon le matériau (soit Si ou SiGe) [62].

Dans des conditions expérimentales par RTO à 1100°C, une relation entre la vitesse d'oxydation et la concentration de Ge dans la couche a été démontrée, comme le montre Figure 26 suivante [30,55] :

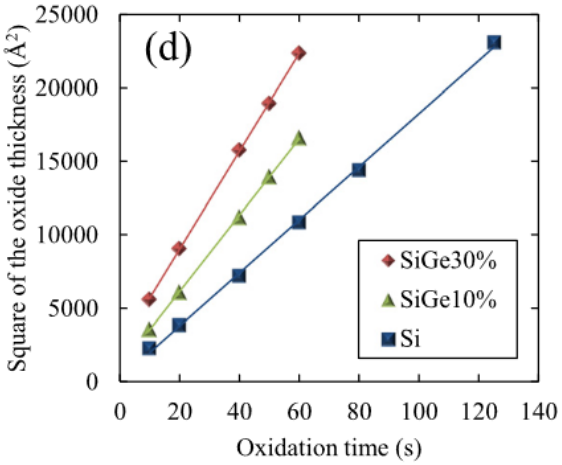


Figure 26 : Epaisseur de l'oxyde au carré en fonction du temps d'oxydation pour le Si, SiGe10% et le SiGe30% [55]

Des résultats similaires ont été obtenus lors d'une oxydation en four [3].

1.4.3. Interdiffusion du SiGe

Il existe deux principaux mécanismes de diffusion dans les matériaux monocristallins : le mécanisme sans défaut et le mécanisme via le déplacement des défauts ponctuels. Le mécanisme sans défaut correspond aux échanges entre atomes mais n'est pas le mécanisme préférentiel dans le cas du SiGe [69]. Le mécanisme de diffusion par les défauts ponctuels comme les interstitiels et les lacunes est le mécanisme dominant en ce qui concerne l'interdiffusion Si/SiGe. C'est l'interdiffusion Si/SiGe qui permet d'homogénéiser la composition des couches de part et d'autre de l'interface. Les interstitiels sont des atomes qui se sont insérés entre les atomes du réseau, tandis que les lacunes sont des atomes manquant dans le réseau. Le mécanisme de diffusion par interstitiels permet à un atome interstitiel de sauter d'un site interstitiel à un autre. Tandis que lors de la diffusion par lacunes, l'atome diffusant saute sur une lacune voisine comme le montre le schéma ci-dessous :

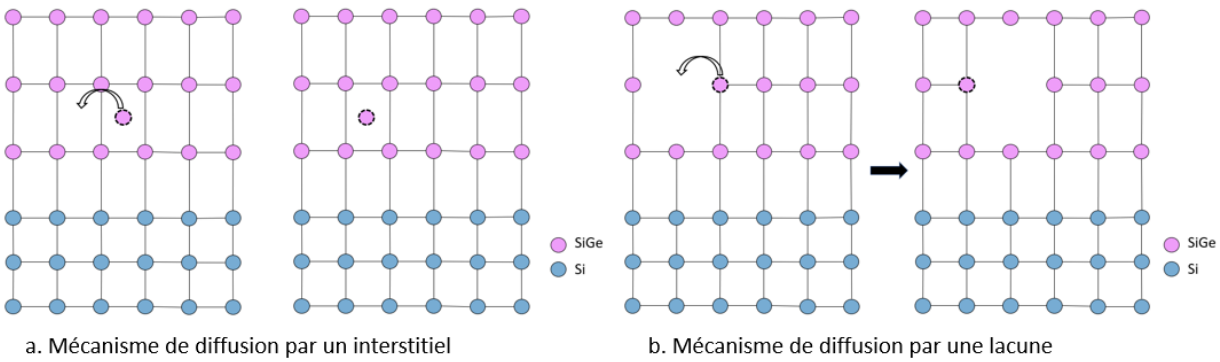


Figure 27 : Schéma du mécanisme de diffusion pour un interstitiel et une lacune

Le coefficient de diffusion permet de calculer le déplacement atomique des défauts ponctuels et est noté $D_{Si,Ge}$. Il correspond à la somme des contributions des coefficients de diffusion des interstitiels et des lacunes, notés respectivement $D^I_{Si,Ge}$ et $D^L_{Si,Ge}$:

$$D_{Si,Ge} = D^I_{Si,Ge} + D^L_{Si,Ge}$$

Il est également possible de séparer la contribution de la diffusion du Ge de celle du Si. En négligeant les effets chimiques sur les coefficients de diffusion du Si et du Ge, la loi de Darken permet de déterminer le coefficient d'interdiffusion du SiGe noté $\widetilde{D}_{SiGe}$:

$$\widetilde{D}_{SiGe}(x) = D_{Si}x + D_{Ge}(1-x)$$

Avec x la concentration de Ge dans la couche SiGe, D_{Si} le coefficient de diffusion du Si dans la couche SiGe, D_{Ge} le coefficient de diffusion du Ge dans la couche SiGe.

Dans le cas des couches de SiGe en compression, il y a une corrélation entre la concentration en Ge et l'augmentation de l'interdiffusion. Celle-ci s'expliquerait par l'augmentation du nombre de liaisons Si-Ge et Ge-Ge par rapport au nombre de liaisons Si-Si plus rigides [70], par l'augmentation de la contrainte et par la taille des atomes de Ge. Le coefficient de diffusion du Ge dans la couche SiGe est donc plus élevé que celui du Si dans la couche SiGe et est d'autant plus élevé lorsque la concentration de Ge augmente [53,55, 56].

L'interdiffusion est un phénomène thermiquement activé qui suit une loi d'Arrhénius qui dépend de façon exponentielle de la température s'écrivant comme suit :

$$D_{Ge}(T) = D_0 e^{-\frac{\Delta H}{k_B T}}$$

Avec D_0 le coefficient de diffusion initial ; ΔH l'enthalpie libre d'activation de la diffusion ; k_B la constante de Boltzmann ; T la température du traitement thermique.

1.4.4. Influence du substrat SOI

Le fait de choisir un substrat SOI présente plusieurs avantages notamment sur la diffusion du Ge lors de l'oxydation ainsi que sur le relâchement de la déformation élastique. En effet, lors de la condensation, l'oxyde de silicium nommé BOX (Buried OXide) dans le reste de l'étude, sert de barrière de diffusion du Ge, piégeant ainsi les atomes de Ge entre les deux couches d'oxydes. Cependant, le changement de substrat ne joue pas de rôle sur la cinétique d'oxydation du SiGe comme a montré l'étude de Valenducq dans la Figure 28 [3].

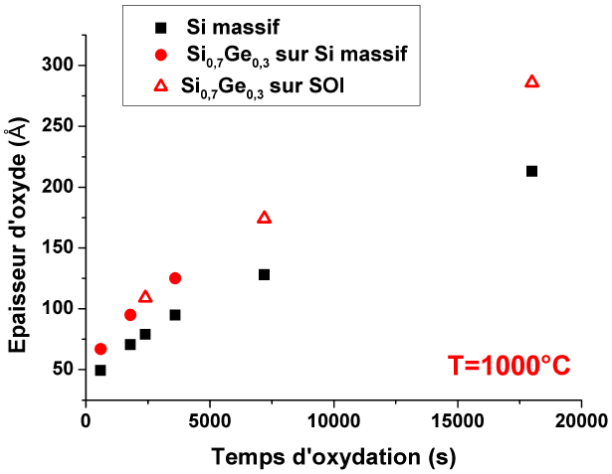


Figure 28 : Cinétiques d'oxydation de différents substrats sous une atmosphère O_2 à 1000°C : Si massif, SiGe sur Si massif et SiGe sur SOI [3]

En revanche, même si les cinétiques d'oxydation sont similaires sur les deux substrats, l'évolution du profil de Ge au cours du temps lors de la condensation est différente en fonction du substrat. L'évolution du profil de Ge en profondeur est représentée ci-dessous Figure 29 [3]. La condensation a été réalisée à 1000 °C sous une atmosphère O_2 durant 30 min avec deux types de substrats : Si massif et SOI, permettant ainsi de comparer l'effet du substrat. Sur un substrat Si massif, un étalement en profondeur de la couche SiGe épitaxiée préalablement est constaté, lié à la diffusion du Ge dans le Si. Ainsi, la concentration en Ge a tendance à diminuer. Tandis que sur le substrat SOI, une augmentation de la concentration de Ge ainsi qu'une diminution de l'épaisseur de la couche SiGe sont observées, grâce à la limitation de la diffusion de Ge par le BOX [3].

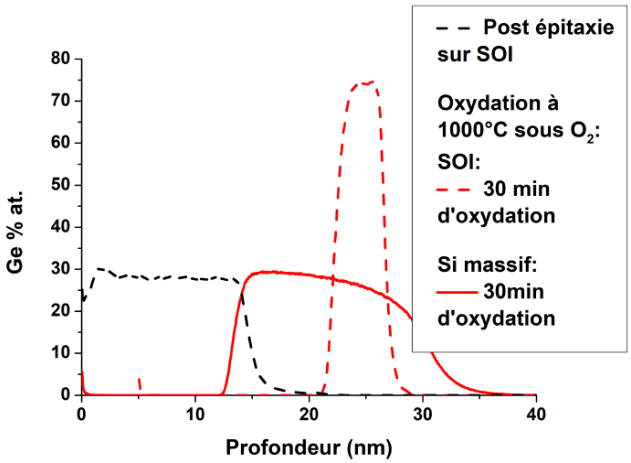


Figure 29 : Evolution du profil de Ge sur différents substrats (SOI et Si massif) lors de la condensation [3]

De plus, l'interface SOI/BOX joue un rôle non négligeable sur le relâchement de la déformation. Les propriétés du BOX permettent de modifier la structure de l'interface rendant le substrat plus « mou » par rapport à un substrat Si massif [72]. Le BOX a un module de Young inférieur à celui du Si, modifiant ainsi l'équilibre énergétique à l'interface. Le BOX absorbe donc la totalité de l'énergie élastique en excès. Le système limite la formation de dislocations dans la couche SGOI en minimisant son énergie grâce à l'accumulation d'énergie du BOX [73,74].

Une étude a également montré que diminuer l'épaisseur de la couche SOI et des dimensions du substrat permettent de limiter la formation de dislocations dans le SiGe sur un substrat SOI par rapport à un substrat Si comme le montre la Figure 30 [75].

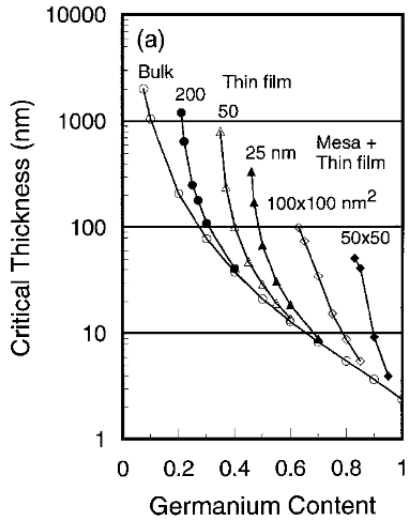


Figure 30 : Epaisseur critique de la couche SiGe en fonction de la teneur en Ge sur différents substrats : Si massif, substrat SOI avec une couche SOI avec des épaisseurs comprises entre 200 et 25 nm, substrat SOI avec des structures mésa de différentes tailles sur une couche de 25 nm de SOI. [75]

1.4.5. Les différentes approches de condensation

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'oxydation du SiGe s'appuie sur deux mécanismes : la formation d'un oxyde de Si (SiO2) et l'accumulation des atomes de Ge sous cet oxyde. Ce phénomène dans sa globalité est appelé condensation. Il permet la formation de couches totalement contraintes et très riches en Ge, qui ne peuvent pas être obtenues par croissance (pour des raisons encore mal expliquées à ce jour). Cependant, il existe plusieurs approches de condensation : la condensation haute température et basse température.

1.4.5.1. La condensation haute température

Le régime d'oxydation que l'on appelle à « haute température » correspond en général à des températures supérieures à 900 °C (sans bien sûr dépasser le point de fusion de l'alliage SiGe). Ce régime permet une interdiffusion plus importante entre les couches SOI et SiGe. Il permet donc d'obtenir plus facilement une concentration homogène en Ge dans toute l'épaisseur de la couche SiGe. Comme nous l'avons déjà expliqué, lors de l'oxydation d'une structure composée de SiGe/SOI c'est-à-dire SiGe/Si/BOX/Si(100), une couche de SiO_2 se forme au-dessus de la couche de SiGe et en parallèle les atomes de Ge sont repoussés à l'interface avec cet oxyde de surface. Puis, le germanium va diffuser dans la couche SiGe grâce au fort coefficient d'interdiffusion du Ge dans le SiGe à ces températures [69]. Cela peut s'expliquer par la barrière de diffusion, qui est faible à haute température permettant au Ge de diffuser plus facilement et de créer une couche SiGe homogène grâce à la diffusion rapide du Ge dans la couche SiGe [3,61,69,76–78]. En parallèle cette couche de SiGe interdiffuse aussi avec le Si du SOI pour former une couche plus diluée en Ge. Il y a donc à la fois enrichissement en Ge par oxydation et dilution en Ge par interdiffusion avec le SOI.

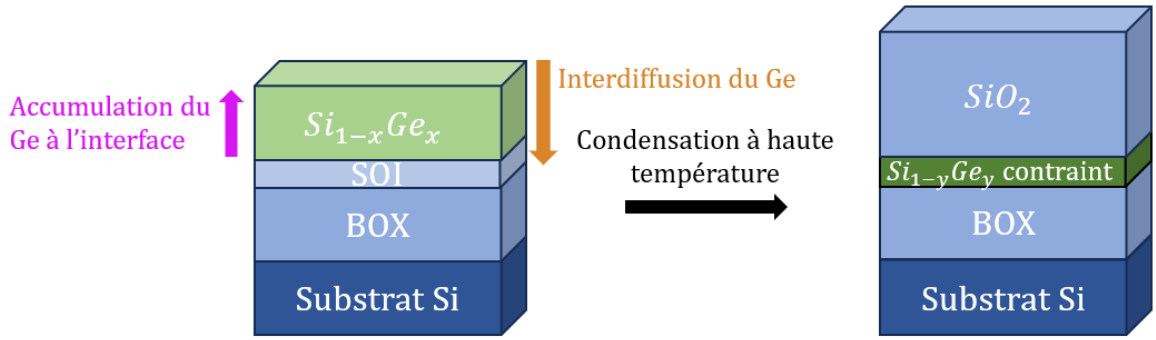


Figure 31 : Schéma du mécanisme de condensation à haute température sous une atmosphère O_2.

Dans le cas de notre étude, le choix a été fait de réaliser la condensation à haute température sous une atmosphère d'oxygène diluée N_2/O_2. Le fait de diluer le flux d'oxygène durant la condensation permet d'obtenir une cinétique d'oxydation très lente et d'homogénéiser les profils de Ge en profondeur. En effet, la consommation du silicium est plus lente étant donné la plus faible vitesse d'oxydation par rapport à une condensation sous une atmosphère O_2 pure. Tandis que le mécanisme de diffusion du germanium dans la couche SiGe est favorisé à haute température. Il est possible d'ajuster l'épaisseur d'oxyde (et donc la concentration de germanium) en modifiant la durée de condensation et la dilution de l'oxygène.

1.4.5.2. La condensation basse température

Le régime « basse température » c'est-à-dire inférieure à 900 °C suit un mécanisme différent par rapport au régime « haute température ». De même que précédemment, une couche de SiO2 se forme au-dessus de la couche de SiGe avec en parallèle l'accumulation de Ge à l'interface SiGe/SiO_2 comme schématisé dans la Figure 32.

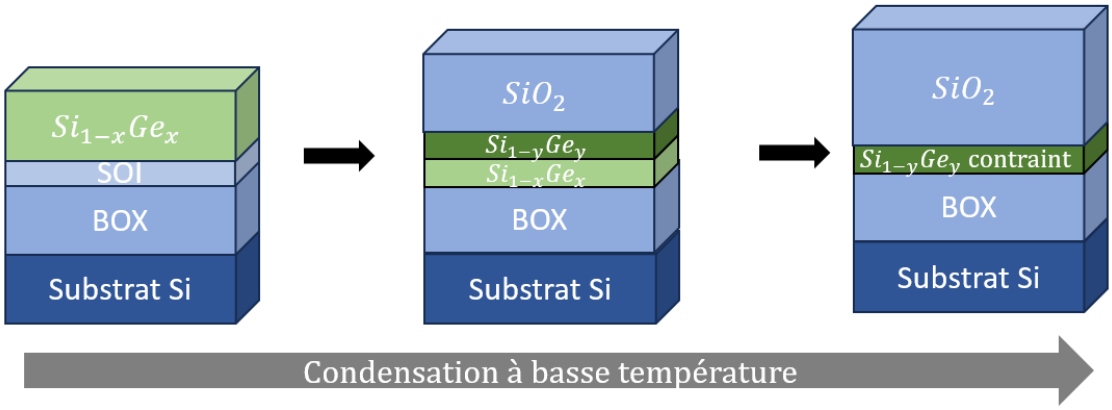


Figure 32 : Schéma du mécanisme de condensation à basse température sous une atmosphère O2.

La diffusion des atomes de Ge dans la couche SiGe reste faible par rapport à la diffusion de l'oxygène. La barrière cinétique de diffusion du germanium est élevée empêchant ainsi l'interdiffusion du germanium avec le SiGe et avec le SOI [3,20,61]. Cependant, ce régime de condensation présente l'inconvénient de difficilement permettre une homogénéisation des couches et de conserver l'empilement SiGe50%/SiGe/Si/BOX/Si(100).

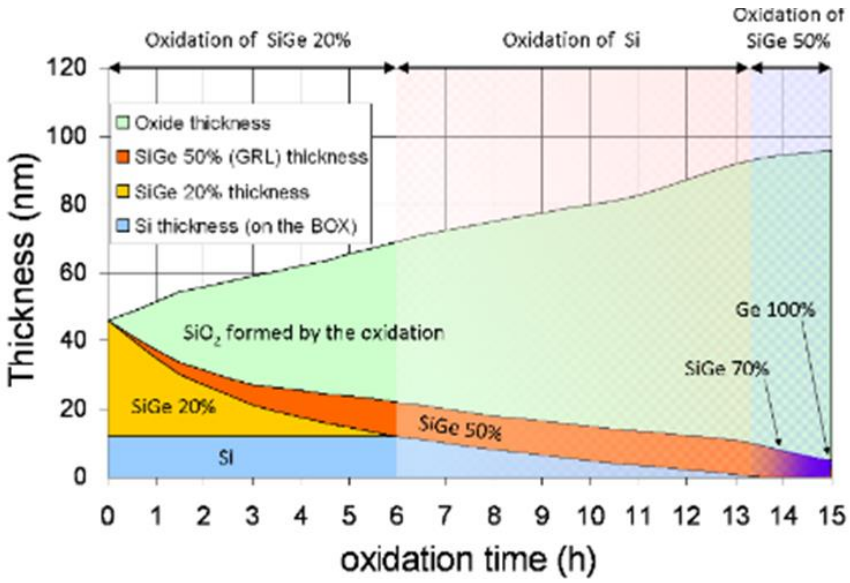


Figure 33: Schéma de l'évolution de la structure SiGe durant la condensation à basse température [53]

Pour les condensations donnant une couche stable de SiGe50%, on distingue trois étapes différentes :

- La première étape d'oxydation, comprise entre 0 et 6h, correspond à la complète oxydation de la structure initiale $Si_{0,8}Ge_{0,2}$. La couche initiale $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ se transforme progressivement en une couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ au cours du temps formant ainsi un empilement des deux couches. L'épaisseur d'oxyde ainsi que l'épaisseur de la couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ augmente à raison de la racine carrée du temps. Le mécanisme est limité par la diffusion.
- La deuxième étape d'oxydation, comprise entre 6h et 13h, correspond à l'oxydation du Si. La couche SOI est oxydée tandis que la couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ reste constante mais se décale vers le BOX au fur et à mesure de l'oxydation du SOI. L'étape se termine lorsque la couche SOI est totalement oxydée.
- La troisième étape d'oxydation, comprise entre 13h et 15h, correspond à l'oxydation de la couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$. Les atomes présents dans la couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ vont être oxydés permettant d'enrichir la concentration de Ge jusqu'au germanium pur.

Suivant les conditions d'oxydation, des résultats très différents ont été montrés : d'une part il a été rapporté que la concentration de la couche SiGe riche en Ge était indépendante des conditions d'oxydation et restait constante à 50 % tout au long du processus de condensation (Figure 32 et Figure 33). Alors que dans d'autres conditions (pour des températures similaires) il a été montré que cette concentration dépendait de la température [3] (Figure 34). Dans cette dernière étude, les condensations à 800°C, 750°C et 700°C donnent des concentrations en Ge de 50 %, 55 % et 60 % respectivement. Néanmoins, dans les deux cas, le mécanisme est le même, à savoir la formation d'une couche SiGe de composition stable, résultant d'un équilibre entre les vitesses d'oxydation et de diffusion.

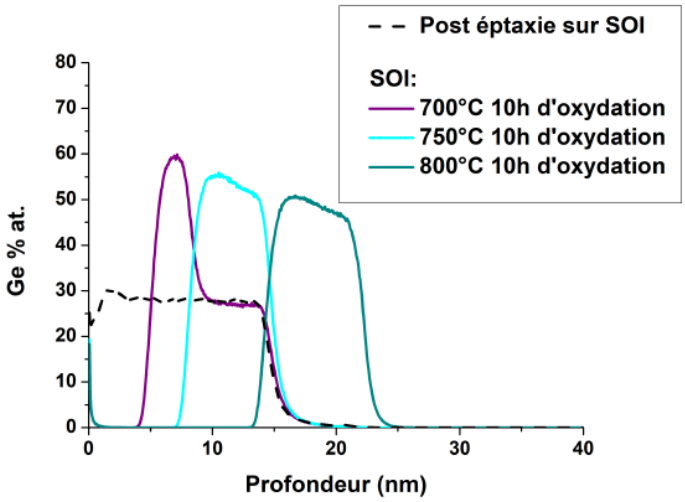


Figure 34 : Profil ToF-SIMS du Ge pour une couche obtenue par condensation à basse température entre 700 et 800 °C. [3]

1.5. Relaxation de la couche SGOI par recuit

Nous avons vu dans la partie précédente comment obtenir une couche SGOI contrainte, homogène et riche en Ge. Cependant, afin de réaliser une ré-épitaxie épaisse sans créer de défauts, il est nécessaire de relaxer cette couche SGOI. Pour cela, un recuit à une température comprise entre 1000°C et 1060°C sera utilisé sous une atmosphère N_2. L'atmosphère N_2 est une atmosphère inerte permettant de ne pas oxyder le matériau durant le recuit. Durant ce recuit, il a été observé une relaxation partielle des contraintes qui s'accompagne d'une ondulation de la couche SiGe. Ces mécanismes ne sont pas encore totalement compris, cependant, deux hypothèses permettent de les expliquer : la première est la très faible adhésion à l'interface SGOI/BOX ce qui permet un glissement facile à haute température. La seconde est qu'à une certaine température, le BOX est proche de sa température de transition vitreuse rendant le substrat plus « mou », donnant lieu ainsi à une réorganisation de la structure.

1.5.1. Interface SiGe/BOX

Une étude de V. Boureau et al. a mis en évidence le phénomène de relâchement de la contrainte proche des tranchées d'isolation électrique (que l'on appelle STI pour « Shallow Trench Isolation ») en comparant leurs résultats expérimentaux à des simulations basées sur la théorie élastique [79].

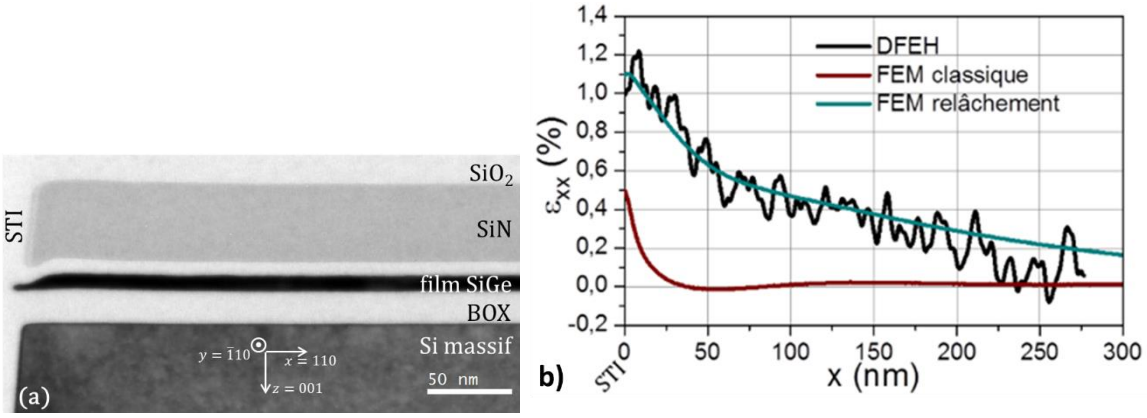


Figure 35 : a) Image TEM de la structure après gravure STI. b) Comparaison de la déformation dans le plan xx d'une structure après gravure STI soit mesurée par DFEH, soit obtenue par simulation FEM classique basée sur la théorie élastique, ainsi que par simulation FEM incluant également un mécanisme de glissement aux interfaces SGOI/BOX nommé FEM relâchement [79]

L'holographie électronique en champ sombre nommé DFEH pour « Dark Field Electron Holography » est une technique d'analyse permettant de mesurer la déformation à partir de la phase géométrique obtenue par une configuration holographique. Le principe repose sur l'enregistrement simultané de la phase et de l'amplitude de l'onde. La Figure 35 représente la déformation suivant l'axe xx obtenue par DFEH ainsi que par deux simulations par la méthode des éléments finis (FEM). La première méthode de simulation dite classique prend en compte les propriétés usuelles utilisées par la théorie élastique classique. Tandis que la seconde méthode de simulation prend en compte l'hypothèse d'un relâchement aux interfaces SiGe/BOX par le biais d'une force de rappel élastique anisotrope à l'interface, représentant ainsi un BOX plus « mou ». Les deux simulations montrent un phénomène de relaxation au bord de la tranchée STI. Les résultats expérimentaux corroborent la simulation FEM relâchement suggérant une influence des propriétés mécaniques de l'interface SiGe/BOX et notamment la présence du Ge à l'interface qui affaiblirait cette interface par les liaisons Ge-O par rapport à celle du Si [30,79] et entraînerait un glissement à l'interface. Des résultats similaires ont été montrés par spectroscopie Raman. En effet, la relaxation d'un film SiGe sur un substrat Si suit la théorie élastique tandis que la distance de relaxation d'un film SGOI est plus longue, suggérant des propriétés mécaniques à l'interface SiGe/BOX différentes [80].

1.5.2. Phénomène de fluage du BOX

De plus, différentes études ont montré qu'au cours d'un recuit à haute température, le BOX devient visqueux et instable morphologiquement. La viscosité de l'oxyde thermique est dépendante de la température et suit une loi d'Arrhenius comme le montre la Figure 36. La température de transition vitreuse se trouve autour de 960 °C [81–83]. Des études ont montré que la relaxation de la couche SGOI pouvait se produire lorsque l'écoulement visqueux du BOX est suffisant. Quant à l'ondulation de la couche SGOI observée, le mécanisme mis en jeu serait le flambage de cette couche dû à la faible viscosité du BOX. La relaxation a été observée lors des températures élevées ainsi que pour des longues durées de recuit. A partir d'une certaine température, le BOX deviendrait suffisamment visqueux pour relâcher une partie de sa déformation en générant des ondulations et ainsi provoquer une relaxation partielle de la couche SGOI (Figure 37) [1,84–90]. Cependant, lors de la relaxation partielle, une rotation des plans cristallographiques accompagnée par un gonflement / épaississement de la couche ont aussi été observés. Ces phénomènes sont attribués à la diffusion et redistribution de la matière à l'interface SGOI/BOX et seraient une étape intermédiaire avant le flambage de la couche [1].

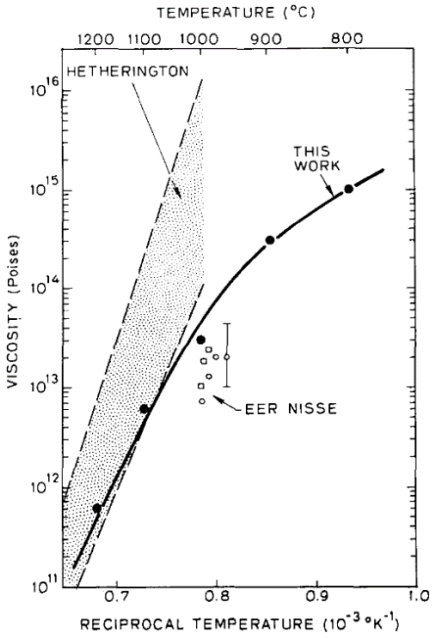


Figure 36 : Viscosité du SiO_2 en fonction de la température [81]

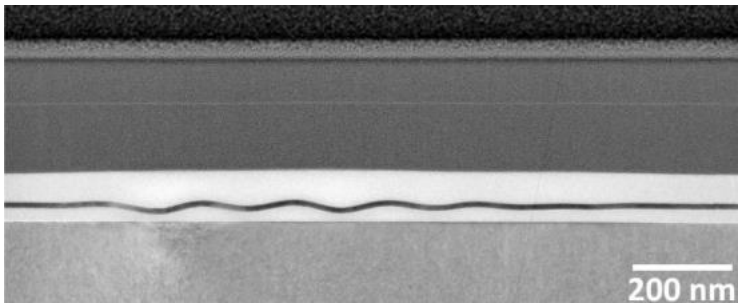


Figure 37 : Image TEM d'une couche $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ sur un substrat SOI après condensation avec le phénomène de flambage [1]

1.6. Conclusion du chapitre

Les capteurs d'images CMOS ont été introduits ainsi que ses limitations pour une application proche infrarouge. La modification du matériau utilisé dans la photodiode permettrait d'augmenter les performances grâce aux propriétés de l'alliage SiGe qui ont été exposées. Cependant, la photodiode nécessite d'être profonde afin d'absorber un maximum de lumière, ce qui est impossible au vu de l'épaisseur critique lors de l'épitaxie. C'est pour cela qu'une méthode alternative, la condensation, a été proposée et expliquée ainsi que les différentes hypothèses d'un recuit sur des substrats SGOI. De ce fait, les différentes problématiques de ce sujet sont donc exposées.

2. Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

2.1. Le substrat SOI

2.1.1. Fabrication du lingot de Silicium

Dans le domaine de la microélectronique, le matériau le plus utilisé est le silicium en raison de son abondance sur terre, de la stabilité de son oxyde, de sa non-toxicité et de sa stabilité à haute température. Il existe deux méthodes principales de fabrication du silicium, permettant d'obtenir des substrats de Si : la méthode « Saw Damage Removal » et la méthode « Float zone ».

La méthode « Float zone » consiste à obtenir le lingot de silicium à partir d'un bain fondu. La technique permet d'obtenir une qualité de haute pureté des cristaux obtenus. Cela implique de très faibles concentrations d'impuretés comme le carbone, l'oxygène, l'azote et les contaminations métalliques. Cette méthode n'étant pas utilisée pour la fabrication des substrats de nos études, nous ne la détaillerons pas.

La méthode « Saw Damage Removal » comprend deux étapes ; la première s'appuie sur la méthode de croissance Czochralski mise au point en 1918 par Jan Czochralski, un scientifique Polonais. Le principe repose sur le contrôle de la cristallisation du germe en se basant sur la transition de la phase liquide vers la phase solide. La maitrise des conditions de croissance du lingot (température, pression et environnement gazeux) est le point clef afin d'obtenir des substrats de bonnes qualités, c'est-à-dire sans défaut. Le temps de croissance dépend du diamètre ciblé et peut durer plusieurs semaines pour obtenir des lingots de quelques centaines de cm^3, et de ce fait le système a de fortes contraintes. Cette technique de tirage est la plus souvent utilisée car elle présente différents avantages comme une résistance aux contraintes thermiques faible, sa rapidité de production ainsi que son coût. Le montage se compose d'un four comprenant un creuset en silice, d'un mécanisme de rotation dans le sens horaire, d'un chauffage par induction ainsi que d'une alimentation en énergie. Le mécanisme d'extraction comprend un porte germe et un mécanisme de rotation dans le sens antihoraire. Il est également nécessaire d'avoir une régulation ambiante comprenant une source de gaz, qui est le plus souvent de l'argon, une régulation de débit ainsi qu'un système d'échappement. Dans une deuxième étape le barreau est coupé en tranches d'une épaisseur de 775 µm à l'aide d'une scie diamantée. L'étape cruciale est ensuite l'élimination de tous les défauts engendrés par cette découpe. Les plaques sont immergées dans une solution chimique acide de type $HF + HNO_3$ permettant de dissoudre une fine couche de Si en surface retirant les

dommages causés par la scie. Pour finir, les plaques sont rincées à l'eau désionisée retirant les traces de produits chimiques.

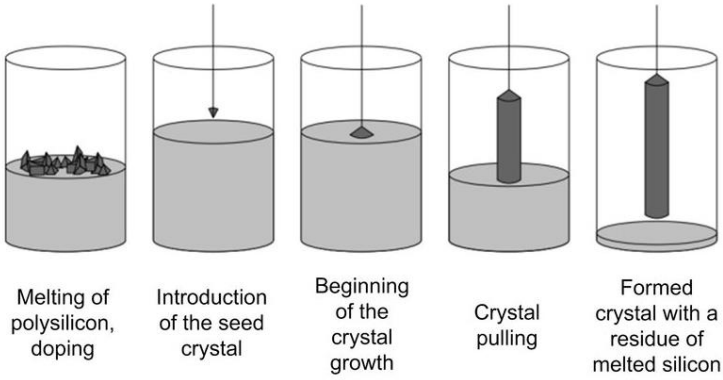


Figure 38 : Schéma de la fabrication d'un lingot de Silicium [91]

2.1.2. La technologie Smart Cut™ pour les substrats SOI

La technologie Smart Cut a été découverte au CEA-Leti en 1993, où des chercheurs ont développé une méthode de transfert de couches cristallines. Le principe de la méthode se base sur l'implantation d'ions légers ainsi que sur le collage par adhésion moléculaire. Les étapes du processus de fabrication d'un substrat SOI sont représentées par le schéma ci-dessous.

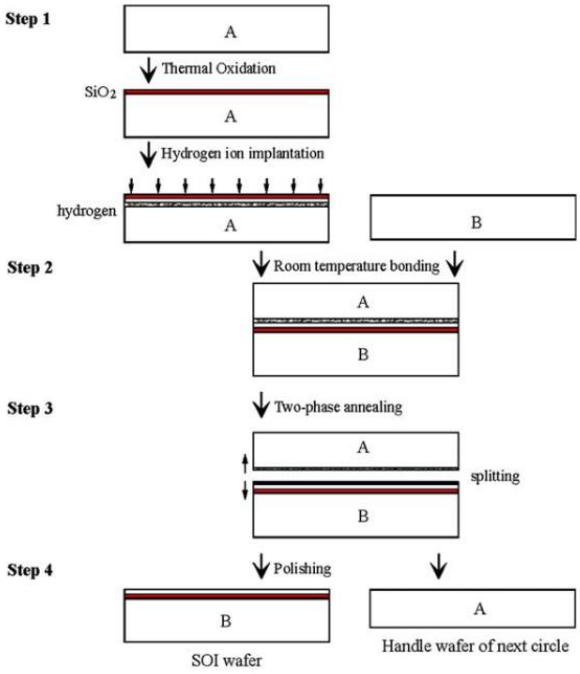


Figure 39 : Schéma de la fabrication d'une plaque SOI par la technologie Smart-Cut [92]

La première étape correspond à un substrat de Si nommé A, qui va être oxydé thermiquement, puis exposé à une implantation ionique d'hydrogène à température ambiante. L'oxydation thermique permet de contrôler l'épaisseur ainsi que la qualité de la couche SiO_2. Tandis que l'implantation ionique d'hydrogène comprise entre $3{,}5 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17} cm^{-2}$ permet d'introduire des microcavités nécessaires pour la suite du processus. La deuxième étape consiste en un nettoyage chimique de la couche de SiO_2 en surface du substrat A et de la surface du Si bulk pour le substrat B, permettant d'obtenir des liaisons hydrophiles à température ambiante. Ces liaisons vont lier les deux substrats par collage moléculaire via les liaisons Van Der Waals. Le substrat de silicium sous la couche de SiO_2 se retrouve en surface de la structure collée et fournit la couche de Silicium sur isolant (SOI) de la structure finale.

La troisième étape consiste tout d'abord à recuire l'assemblage (A + B) à [400-600] °C afin de cliver le substrat au niveau de la zone implantée en hydrogène grâce à l'augmentation de la pression du gaz d'hydrogène emprisonné dans les cavités localisées à la profondeur maximale d'implantation d'hydrogène. Un second recuit, est ensuite effectué à plus haute température (environ 1100 °C), afin d'éliminer les défauts d'irradiation dus à l'implantation d'hydrogène et de renforcer les liaisons chimiques entre les deux substrats.

La quatrième étape correspondant au polissage du substrat SOI (le substrat B) par une méthode mécano-chimique donnant lieu à une surface de haute qualité (rugosité, densité de défauts et contaminants). Le substrat A peut également être recyclé pour ce même processus [92–94].

Dans cette étude, les substrats utilisés ont les caractéristiques suivantes : une couche de BOX de 25 nm et une couche SOI de 11,5 nm. La figure suivante représente le schéma des directions cristallographiques des substrats SOI utilisés. La surface est orientée suivant le plan (100). L'entaille en bord de plaque illustrée par un triangle sur la Figure 40, nommée « notch » en anglais, est orientée suivant la direction <110>. Ce repère sur la plaque permet de positionner le substrat de façon identique et répétable dans les différents équipements en salle blanche. La direction <100> est donc à 45° par rapport à l'entaille de la plaque. Ces différentes orientations concernent la couche SOI et le Si du substrat, même si un twist de quelques degrés (entre la couche de Si-top et le substrat) est quelques fois observé.

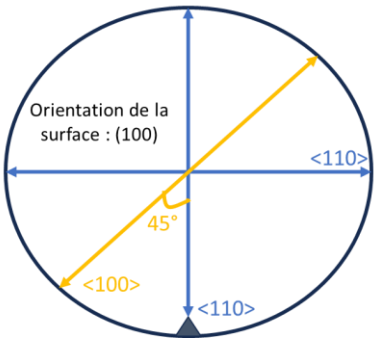


Figure 40 : Schéma des directions cristallographiques d'un substrat SOI tourné

2.1.3. Affinage du substrat

Les substrats SOI ont été préalablement affinés par oxydation thermique avant l'étape d'épitaxie, permettant de réduire l'épaisseur de la couche SOI de 11.5 nm à 8 nm. Pour cela, un nettoyage chimique humide HF-SC1 (c'est-à-dire un mélange NH_4OH-H_2O_2-H_2O) - HCl est tout d'abord employé afin de (i)retirer l'oxyde natif et (ii) générer, en consommant environ 5 Å de Si, un oxyde chimique de 1 nm d'épaisseur exempt de particules et de métaux. Puis, une oxydation thermique est réalisée à 860 °C dans un four industriel permettant de créer un oxyde de silicium de 7,5 nm et ainsi obtenir une couche SOI de 8 nm. Cet oxyde est par la suite enlevé par gravure HF-SC1-HCl. Ces différentes étapes sont schématisées dans la Figure 41 ci-dessous.

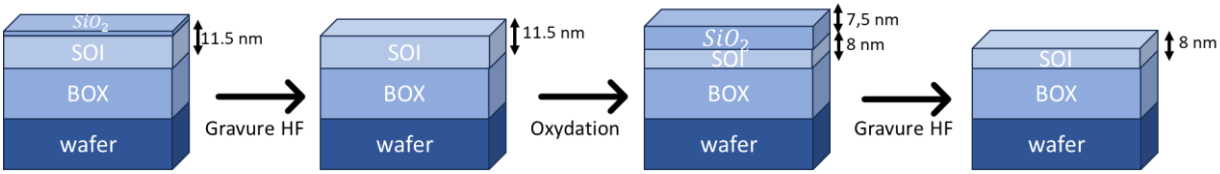


Figure 41 : Affinage de la couche SOI par oxydation thermique

2.2. Epitaxie de la couche SiGe

2.2.1. Etape de préparation de surface : SiCoNi

Afin d'éviter d'éventuelles contaminations de surface comme le carbone (venant de l'atmosphère) et l'oxygène (venant de l'oxyde natif en surface du substrat), un procédé de nettoyage de surface appelé usuellement SiCoNi a été utilisé. Le réacteur SiCoNi et le réacteur où se déroule le dépôt de la couche SiGe font partie du même équipement, reliés entre eux par une chambre de transfert sous une atmosphère inerte, ce qui permet d'enchainer les deux procédés, empêchant tout risque de réoxydation de la surface entre les deux procédés.

Selon Raynal et al., le procédé SiCoNi se déroule en trois étapes [95] :

- Création d'un plasma qui va réagir avec l'oxyde de surface :

$$NF_3 + NH_3 \rightarrow NH_4F + NH_4F - HF$$

- L'oxyde de surface (SiO_2) se transforme en un sel fluoré à une température aux alentours de 30 °C :

$$NH_4F \; ou \; NH_4F - HF \; + SiO_2 \rightarrow (NH_4)_2SiF_6(s) + H_2O$$

- Le sel est sublimé à 180 °C :

$$(NH_4)_2SiF_6(s) \rightarrow SiF_4(g) + 2NH_3(g) + 2HF\ (g)$$

Dans notre cas, la SiCoNi se déroule sous une atmosphère He à 3 Torr et permet le retrait de 20 Å d'oxyde thermique avant le début de l'étape d'épitaxie.

2.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais pour « Chemical Vapor Deposition ») permet de réaliser un dépôt solide par la réaction d'un ou plusieurs précurseurs gazeux à la surface du substrat. Ce processus comporte plusieurs étapes qui sont illustrées dans la Figure 42 suivante.

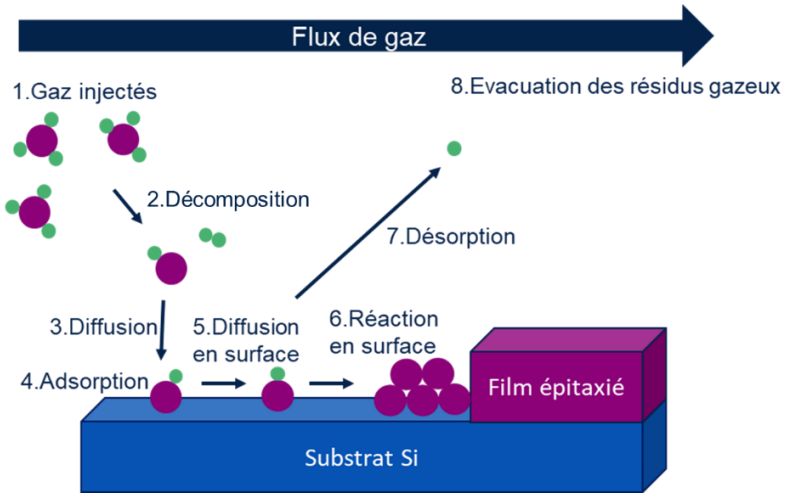


Figure 42 : Etapes de la technique de dépôt en phase vapeur [96]

Dans un premier temps, les précurseurs sont transportés dans le réacteur à l'aide d'un gaz porteur, qui dans notre cas est du H_2. Les molécules des précurseurs vont réagir entre elles, entrainant la décomposition des molécules et la formation d'espèces réactives. Puis, les espèces gazeuses comprenant les précurseurs et les espèces réactives sont transportées par diffusion vers le substrat. A la surface du substrat, différentes réactions ont lieu : adsorption des espèces gazeuses, diffusion sur le substrat amenant aux étapes de nucléation et de croissance, formation d'un film et de produits de réaction, du fait des réactions chimiques. Puis, lors de la réaction chimique, les produits gazeux peuvent se désorber, tandis que les produits et les espèces n'ayant pas réagi sont transportés par diffusion vers la sortie du réacteur.

Diverses techniques de dépôt en phase vapeur ont été développées au cours du temps avec des distinctions suivant les critères de dépôt à réaliser, comme la gamme de pression, le mode de chauffage ou bien la possibilité d'être assisté par plasma. La méthode de dépôt dépend des propriétés visées du film déposé, des applications et également des avantages et des limites de la technique.

2.2.3. Description de l'équipement

Les différents dépôts que sont l'épitaxie fine et l'épitaxie épaisse du SiGe ont été réalisés dans des chambres Epi Centura 300 mm de l'équipementier Applied Materials, utilisant la technique Rapid Thermal et Reduced Pressure - Chemical Vapor Deposition (RT et RP-CVD). L'équipement est de type monoplaque avec une gamme de pression comprise entre 5 et 600 Torr. L'équipement est composé de trois réacteurs et de quatre chambres interconnectées, illustré Figure 43 :

- Deux chambres de chargement (load-lock A et B) permettant de charger et décharger les plaques. Les chambres de chargement ont un débit constant d'azote à pression réduite afin d'isoler la chambre de transfert de l'environnement salle blanche.
- Une chambre de transfert permettant de transférer les plaques d'une chambre à une autre.
- Une chambre de refroidissement.
- Deux réacteurs de dépôt nommés chambre A et B.
- Un réacteur de préparation de surface in-situ par SiCoNi nommé chambre D.

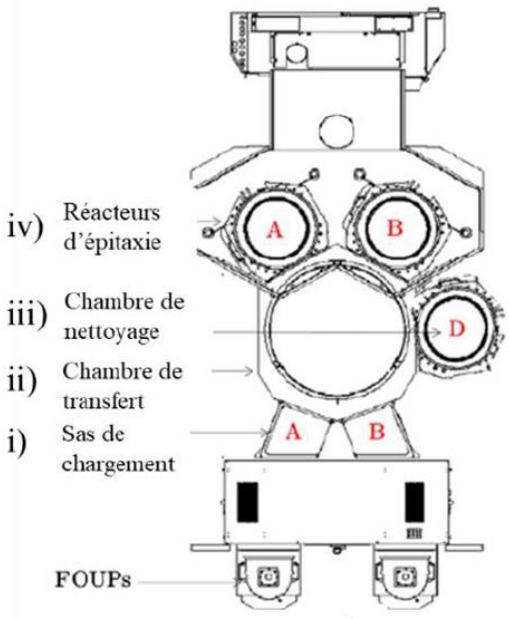


Figure 43 : Schéma de l'Epi Centura 300 mm d'Applied Materials.

Dans le réacteur de dépôt, les plaques sont placées sur un suscepteur en graphite qui peut tourner autour d'un axe vertical reposant sur trois « doigts » en quartz. La température de la chambre est contrôlée par deux pyromètres optiques : un inférieur contrôlant la température de surface du suscepteur et un supérieur contrôlant la température à la surface de la plaque. Lors du dépôt, la plaque est en rotation à environ 30 tours par minute assurant une bonne uniformité.

La croissance de la couche SiGe fine a été développée à une température de 670 °C permettant un bon contrôle de la teneur en Ge dans la gamme comprise entre 15 et 20 %. Les précurseurs gazeux sont le Germane (GeH_4), le DiChloroSilane (DCS) ainsi que le HCl rendant le dépôt sélectif sur un substrat masqué, c'est-à-dire que lors de la croissance de la couche SiGe, le HCl grave simultanément la couche SiGe. La vitesse de gravure de la couche SiGe par le HCl dépend de la température utilisée et est bien inférieure à la vitesse de croissance de la couche SiGe. Dans ce cas, la présence d'HCl inhibe la nucléation puis la croissance des poly-cristaux sur les zones recouvertes de diélectriques, tandis que la croissance a lieu dans les fenêtres de Si (ou de SiGe). L'ajout d'HCl engendre une diminution de la vitesse de croissance du SiGe et une augmentation de la concentration en Ge.

2.3. Oxydation et recuit

2.3.1. Description du four industriel

Les oxydations ainsi que les recuits ont été réalisés dans un équipement Tokyo Electron (TEL) et plus précisément le modèle TEL INDY qui est un four industriel avec une capacité de 55 plaques. L'équipement est composé de plusieurs zones : de quatre zones de chargement (load-port), d'un espace de stockage interne des FOUP (Front Opening Unified Pods), d'un espace de chargement des plaques dans le Boat et d'un réacteur.

Le réacteur, quant à lui, est composé de trois parties, illustrées dans la Figure 44: un tube en quartz pouvant être assimilé aux parois du réacteur, un support des plaques en quartz appelé « boat » et des résistances entourant le tube. Celles-ci assurent le chauffage du réacteur et sont séparées en cinq zones de chauffe permettant d'obtenir un chauffage homogène sur tout le long du tube. La température est contrôlée par dix capteurs : cinq au niveau de la zone de chauffe et cinq positionnés au plus près du tube. Afin de garantir une répartition homogène de la température et une répétabilité, la totalité du boat doit être rempli lors du lancement des expériences. Pour cela, des plaques de Si réutilisables sont ajoutées automatiquement afin de remplir complètement le boat.

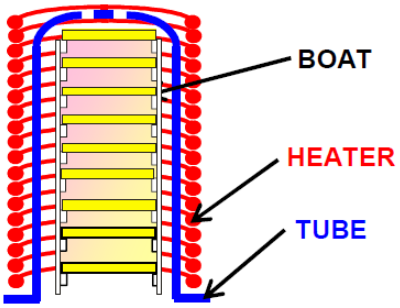


Figure 44 : Schéma d'un réacteur de four vertical

2.3.2. Conditions expérimentales

Une étape de préparation de surface ex-situ a été effectuée avant chaque étape de condensation. Le retrait isotrope et sélectif de la couche d'oxyde se fait par attaque chimique et passivation hydrogène de la surface. Tout d'abord, l'acide fluorhydrique (HF) va attaquer l'oxyde en surface et remplacer les atomes d'oxygène par des atomes de fluor, puis par des atomes d'hydrogène dans un second temps rendant la surface hydrophobe. Une étape de rinçage est nécessaire à la fin de l'attaque HF. A la fin de la gravure HF, un oxyde chimique de SiO_2 d'une épaisseur de 1 nm est réalisé en consommant 5 Å de Si dans l'optique de protéger la surface.

Durant les différents essais dans le four industriel, que ce soit pour le procédé d'oxydation ou bien le recuit, les plaques ont été placées au centre du boat permettant d'assurer la répétabilité du traitement thermique. Les oxydations ont été réalisées sous une atmosphère diluée avec un mélange de diazote et de dioxygène (N_2/O_2) à une pression de 690 Torr. Ce procédé est considéré comme une oxydation sèche, car seul le dioxygène est réactif lors de l'oxydation, l'azote permettant juste d'avoir une atmosphère inerte afin d'éviter toute oxydation non contrôlée pendant les phases de montée et de descente en température. Entre les procédés, la température du four est maintenue constamment à 450 °C.

Le procédé se déroule en quatre phases (représentées dans la Figure 45) comprenant la stabilisation de la température, une rampe de chauffage, un plateau d'oxydation ainsi qu'un refroidissement.

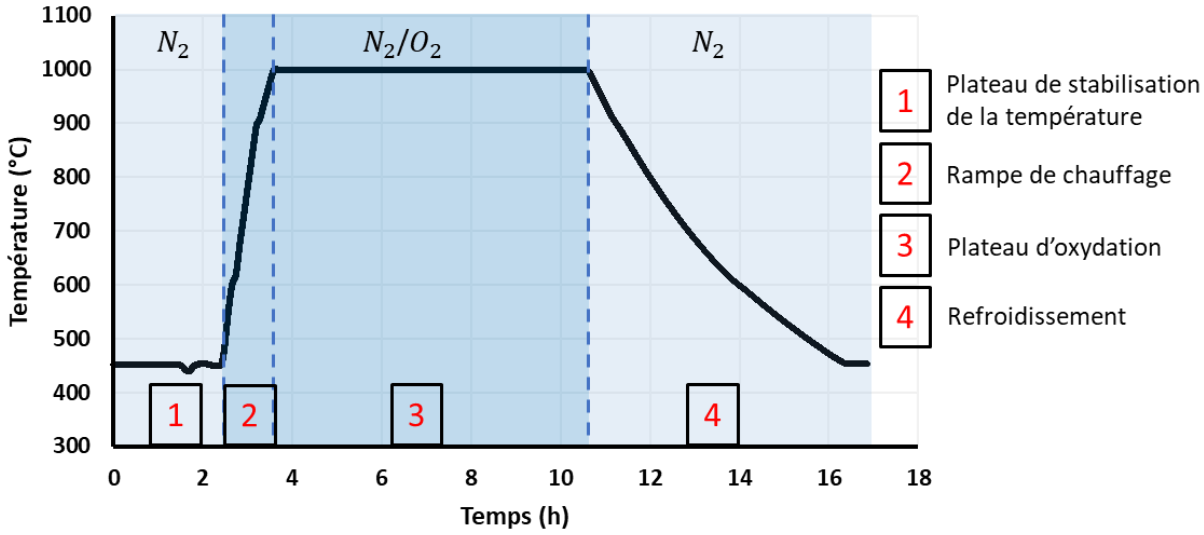


Figure 45 : Evolution de la température et de l'atmosphère utilisée lors de la condensation en fonction du temps.

Tout d'abord, le four procède à une stabilisation de la température sous une atmosphère N_2, comprenant différentes étapes comme le chargement des plaques dans le boat et le chargement du boat dans le tube avec une stabilisation de température à la température de veille de 450°C. La seconde phase correspond à la montée en température sous une atmosphère N_2/O_2 jusqu'à la température fixée du plateau. Le mélange N_2/O_2 correspond à une dilution de 0.5 slm (standard litre par minute) de dioxygène dans un flux de 11 slm de diazote. Le fait d'incorporer une faible quantité d'oxygène lors de la montée en température permet d'initier l'oxydation, servant à passiver la surface du SiGe et ainsi éviter le phénomène de démouillage pouvant intervenir à haute température en cas de surface à nu. La rampe de chauffage est réalisée en deux temps : la montée en température est fixée à 10 °C/min jusqu'à 900 °C puis est abaissée à 5 °C/min jusqu'à la température voulue du plateau. Le fait de réaliser une montée en température plus lente permet de limiter les inhomogénéités de température dans le four. Une fois la température de 1000°C du plateau atteinte, le flux de diazote est ajusté à 16 slm permettant d'avoir une pression partielle d'oxygène de 21 Torr. La diminution de la pression partielle d'oxygène sur le plateau d'oxydation a pour objectif d'améliorer le profil de Ge en profondeur de la couche SGOI et a été décrit précédemment dans le chapitre 1. La dernière phase consiste en la descente en température jusqu'au retour à 450 °C par l'inertie du four sous un flux de N_2. Après arrêt de la rotation du boat, celui-ci sort du tube permettant le refroidissement. Les plaques sont déchargées lorsqu'elles atteignent une température stabilisée de 450 °C.

Dans le cas du recuit, les quatre étapes du procédé vues précédemment sont aussi effectuées mais elles se déroulent exclusivement sous une atmosphère N_2 (les rampes de températures sont conservées par rapport au procédé de condensation).

2.4. Techniques de caractérisation

2.4.1. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique basée sur la variation de polarisation du rayonnement électromagnétique lors de sa réflexion sur la surface plane de l'échantillon comme illustrée Figure 46. L'ellipsomètre spectroscopique permet d'effectuer des mesures sur tout un spectre de longueurs d'ondes analysant ainsi des multicouches, tandis que l'ellipsomètre effectue des mesures seulement sur une longueur d'onde ne permettant d'analyser que des monocouches. Cette méthode est non-destructive et présente un autre avantage, la rapidité des acquisitions, faisant de celle-ci une méthode d'analyse privilégiée en microélectronique. L'ellipsométrie spectroscopique permet de caractériser les fonctions diélectriques d'un matériau. Le phénomène général repose sur l'interaction entre la lumière et la matière.

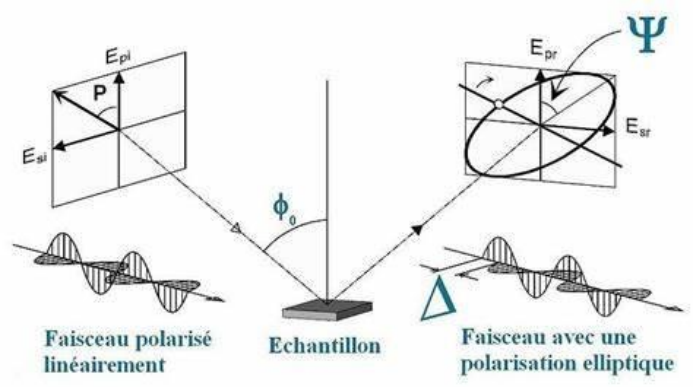


Figure 46 : Schéma du principe de l'ellipsométrie spectroscopique [97]

Les propriétés du matériau sont reliées directement à la mesure du changement de polarisation du faisceau après réflexion sur le matériau et sont données par la relation :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi\, e^{i\Delta}$$

Avec r_p et r_s les coefficients de réflexion de Fresnel pour respectivement une polarisation parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

Ces informations sont déterminées par différentes techniques comprenant un montage optique, une détection du signal ainsi qu'un traitement du signal. Il existe différents modèles de montage optique : la méthode par extinction, la méthode par élément tournant ainsi que la méthode par modulation de phase. Dans le cas de cette étude, l'équipement possède le montage par élément tournant et est illustré sur le schéma ci-dessous.

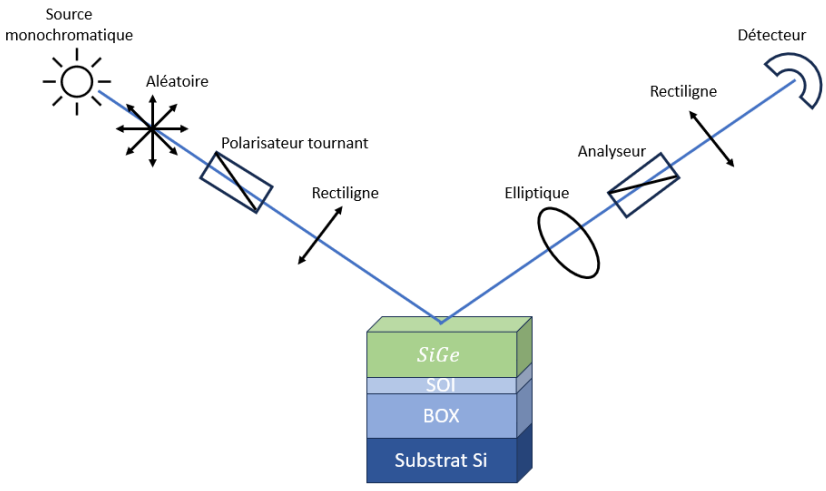


Figure 47 : Schéma du montage par élément tournant

Le montage de l'appareil possède deux polariseurs, dont le premier en entrée joue le rôle de polariseur tournant et le second en sortie joue le rôle d'analyseur qui lui est fixe. Le polarisateur tournant permet d'obtenir une lumière polarisée linéairement de par l'axe

de ce dernier qui tourne en fonction du temps. Par la suite, lors de sa réflexion sur la surface plane de l'échantillon, la polarisation devient elliptique. Puis, les informations sont récoltées par un photodétecteur.

Pour extraire les informations du photodétecteur, il est nécessaire d'utiliser un modèle théorique. Ce dernier permet de reproduire le spectre obtenu expérimentalement en jouant sur les paramètres du modèle comme l'épaisseurs des couches, la composition, etc. En effet, les paramètres du spectre théorique vont être modifiés de façon à coïncider avec le spectre expérimental, permettant ainsi d'en déduire les paramètres du matériau. Le modèle du matériau permettant d'extraire les informations de l'échantillon se base sur l'empilement des couches. Le modèle de dispersion permet d'obtenir la fonction diélectrique de l'échantillon à partir d'une combinaison des fonctions diélectriques de chaque couche de l'échantillon. Cela correspond à un mélange physique de différents matériaux que ce soit par leur concentration ou leur composition et permet d'établir la structure la plus proche de l'échantillon.

Si les modèles des couches de silicium et du SiO_2 sont bien connus, le modèle de la couche SiGe l'est moins. Dans cette étude, le modèle développé par Nolot et al. sera utilisé. Celui-ci permet de simuler les propriétés optiques d'une couche de SiGe pseudomorphique avec une concentration en Ge allant jusqu'à 54 %, couvrant ainsi les besoins de l'étude [98]. En effet, l'évolution de l'indice optique en fonction de la concentration en germanium n'est connue que sur un intervalle restreint d'indice optique, du fait de la difficulté d'obtenir des couches SiGe pseudomorphiques au-delà de 54 % sur un substrat Si. Cette technique a donc été utilisée afin de caractériser les échantillons à chaque étape du processus de fabrication. L'incertitude des résultats est la résultante de deux incertitudes, celle de l'équipement et celle du modèle utilisé. L'incertitude de mesure de l'équipement est de 2 Å donnée par l'équipementier, tandis que celle du modèle est de 3 Å obtenue par des simulations successives de la même acquisition. Un exemple d'une mesure par ellipsométrie est illustré ci-dessous. Cet échantillon correspond à un substrat SOI après une épitaxie fine de SiGe.

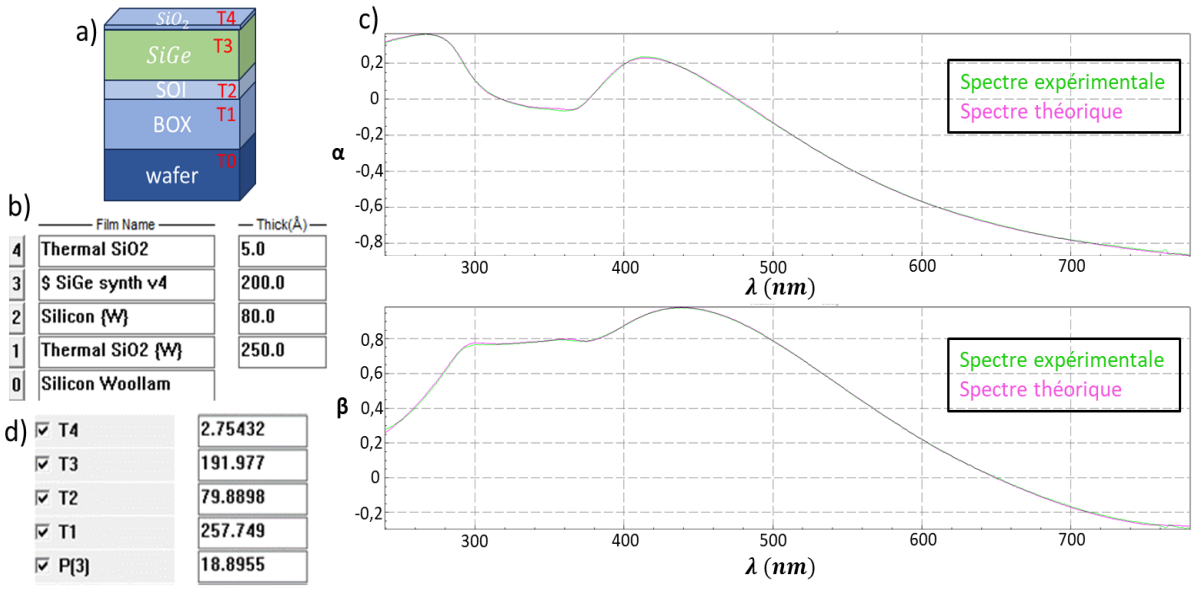


Figure 48 : Exemple d'une mesure SE d'un substrat SOI après une épitaxie de SiGe : a) structure du substrat épitaxié ; b) Création du modèle théorique par l'empilement des différentes couches de l'échantillon correspondant à la structure du matériau avec les épaisseurs visées de chaque couche ; c) Variation des différents paramètres du modèle théorique jusqu'à la superposition du spectre théorique et expérimental ; d) Résultat des paramètres des différentes couches du matériau.

Dans le modèle, la lettre « T » symbolise l'épaisseur et la lettre « P » pour le pourcentage de Ge. L'empilement des couches a été établi de la façon suivante :

- Le substrat de Si noté T0 ;
- La couche BOX notée T1 ;
- La couche SOI notée T2 ;
- La couche SiGe notée T3 pour l'épaisseur et P(3) pour le pourcentage de Ge ;
- La couche d'oxyde de surface notée T4.

Les deux graphiques représentent respectivement les coefficients α et β et sont indépendants de l'intensité de la source. Les équations de ces derniers s'écrivent comme suit :

$$\begin{cases} \alpha = \dfrac{\tan^2 \Psi - \tan^2 \mathrm{A}}{\tan^2 \Psi + \tan^2 \mathrm{A}} \\ \beta = 2 \cos \Delta \dfrac{\tan \Psi \tan \mathrm{A}}{\tan^2 \Psi + \tan^2 \mathrm{A}} \end{cases}$$

Avec A l'angle de l'analyseur.

Deux courbes sont présentées sur la Figure 48, la courbe verte correspond au spectre expérimental et la courbe rose au spectre théorique. Cependant, du fait de la superposition du spectre théorique et expérimental, les couleurs des deux courbes ne sont pas différentiables. Ces deux spectres superposés permettent d'extraire les paramètres de la couche grâce au modèle présenté précédemment.

Une cartographie de 49 mesures ellipsométriques a été réalisée sur chaque plaque et est illustrée Figure 49. Leurs localisations correspondent à deux diamètres de la plaque perpendiculaires entre eux.

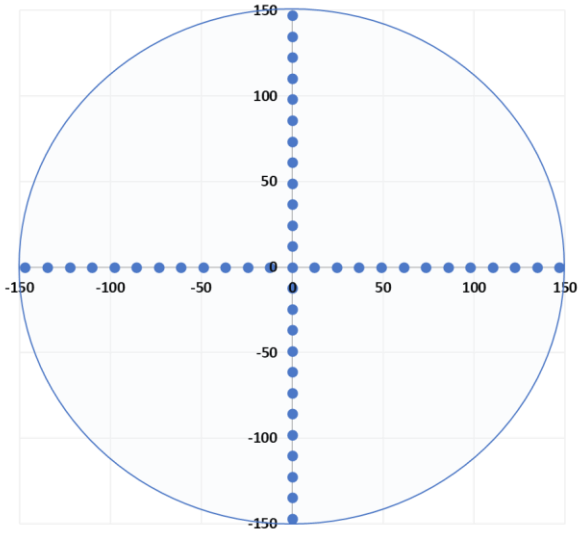


Figure 49 : Cartographie des mesures SE sur une plaque

2.4.2. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique nommée Atomic Force Microscopy (AFM) en anglais, est une technique permettant d'obtenir la topographie de la surface des échantillons. Le principe de l'imagerie de la surface de l'échantillon repose sur les forces d'interactions s'exerçant entre les atomes de la surface et celles de la pointe de la sonde.

La pointe est fixée à l'extrémité du levier et va balayer la surface de l'échantillon à courte distance, donnant lieu à des variations de déflexion du levier lors du déplacement de la pointe. Ces variations proviennent des différentes interactions pointe/surface qui vont déformer le levier. Ces déformations vont être mesurées par des capteurs de déplacements appliquant la loi de Hooke ($dF = k.dz$).

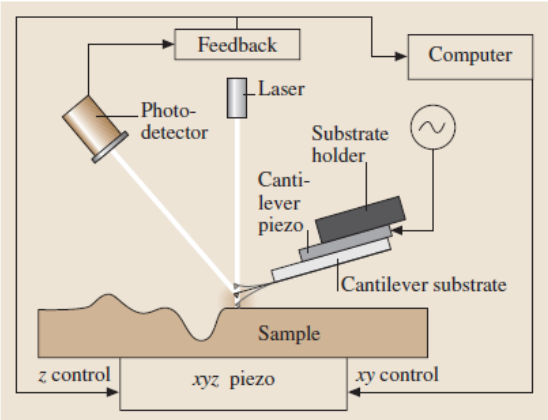


Figure 50 : Schéma du principe de la topographie d'un échantillon par microscopie à force atomique (AFM) [99]

Ces déformations sont dues à différents phénomènes reliés à la nature des forces électromagnétiques [100,101]:

- Les forces de répulsion à courte portée sont reliées au principe d'exclusion de Pauli lors de l'interpénétration du cortège électronique et des interactions électrostatiques répulsives entre les charges nucléaires. Cette force est de courte portée et est de l'ordre $r \approx 0.1\ nm$.
- Les forces de Van der Waals-London sont reliées aux interactions électrostatiques de type dipôle - dipôle induit ou dipôle permanent. Cette force est de longue portée et est comprise entre $0.1\ nm \leq r \leq 100\ nm$.
- Les forces électrostatiques venant des interactions électrostatiques entre les charges coulombiennes (charge positive ou négative). Cette force est de longue portée et est comprise entre $0.1\ nm \leq r \leq 100\ nm$.

L'imagerie de la surface par microscopie à force atomique peut être réalisée suivant trois modes représentés Figure 51. Le mode contact (zone 1) correspond à des distances pointe/surface inférieures à l'angström avec des forces de contact répulsives. Tandis que le mode sans contact (zone 2) à des distances pointe/surface plus importantes comprises entre 1 et 10 nm avec des forces attractives. Le dernier mode correspond au mode de contact intermittent (zone 3) et est un mélange entre les deux modes précédents.

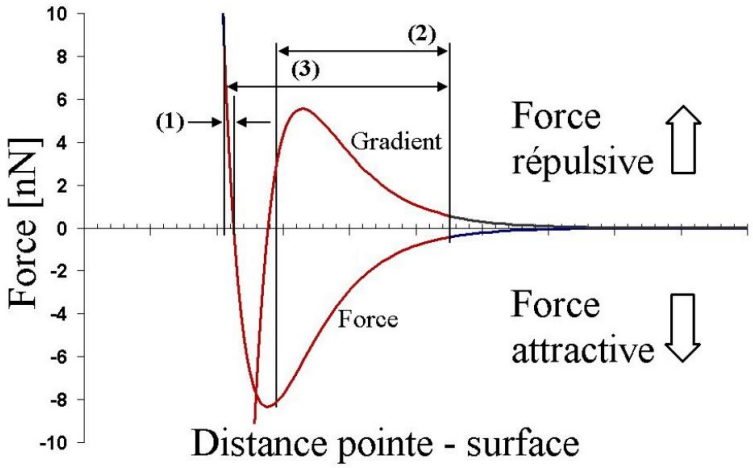


Figure 51 : Schéma des trois modes de fonctionnement d'un microscope à force atomique [100]

Dans le cas de cette étude, la topographie est obtenue par le mode de contact intermittent pouvant être assimilé à une oscillation forcée du levier au niveau de la décroissance de sa fréquence de résonnance et ne met en jeu que les forces répulsives. Cette méthode de contact intermittent permet également de limiter l'endommagement de la surface de l'échantillon à la suite des forces de frictions et d'adhésions. La topographie est donc déduite par la variation de hauteur de la pointe à la surface de l'échantillon en effectuant un balayage ligne par ligne sur la surface analysée à une fréquence de 0.5 Hz. La résolution des images obtenues en hauteur est de l'ordre de l'angström et est comprise entre 1 et 1,5 nm en latéral. Au cours de cette thèse, nous avons réalisé des images typiquement de 512×512 pixels avec une amplitude de 18 nm pour les images de 10×10 µm et de 30×30 µm. Les incertitudes de l'équipement sont de l'ordre de ± 3 % suivant x et y, et de l'ordre de ± 5 % suivant z. Les échantillons ont tous été placés horizontalement suivant la direction <110> permettant de différencier les effets de balayage et les lignes de glissement des dislocations. Par cette méthode d'analyse, il est possible de déterminer la présence ou non de défauts émergents à la surface de l'échantillon, mais également la rugosité de surface qui est en général mesurée par la rugosité moyenne quadratique noté RMS (et nommé en anglais Root Mean Square), correspond à l'écart type des valeurs Z avec une zone donnée.

$$RMS = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \frac{(Z_i - Z_{average})^2}{N}}$$

Avec : Z_i la valeur actuelle de Z ; $Z_{average}$ la valeur Z moyennée sur une surface donnée, N le nombre de points avec une surface donnée.

2.4.3. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM/STEM)

2.4.3.1. Principe de la microscopie en transmission

La microscopie électronique en transmission, notée TEM pour « Transmission Electron Microscopy » est une technique électronique permettant d'obtenir une image de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de 0,5 Å. Le principe repose sur le caractère ondulatoire des électrons. En effet, le fait d'utiliser des électrons accélérés à plusieurs centaines de kilovolts, permet de réduire leur longueur d'onde de manière à rendre négligeables les phénomènes de diffraction. De plus, en limitant les angles d'ouverture à une dizaine de milliradians, les aberrations optiques du microscope sont limitées et permettent d'abaisser la résolution.

Les principes de fonctionnement du TEM et du STEM (Scanning Transmission Electron Micoscopy) sont schématisés ci-dessous (Figure 52). L'équipement est composé d'un canon (source), d'un système d'illumination composé de lentilles condenseurs, d'une lentille objectif, d'un système de projection et d'un détecteur. Lors de l'utilisation du microscope en TEM, les lentilles condenseurs permettent de former un faisceau parallèle à la surface de l'échantillon, tandis que lors du fonctionnement en STEM le faisceau est focalisé et balayé à la surface de l'échantillon. La lentille objectif donne dans son plan image, une image de l'échantillon et dans son plan focal, une figure de diffraction. Le changement de mode (image ou diffraction) se fait en changeant la distance focale de la lentille intermédiaire.

Les observations TEM se font sur des lames minces qui peuvent être préparées de différentes façon (amincissement mécanique puis ionique ou lame FIB). Dans cette thèse, les lames TEM ont été réalisées soit au sein de STMicroelectronics soit dans l'équipe NOVA (IM2NP, Marseille). Les images HR-TEM et HR-STEM ont été réalisées sur un microscope Thermo Fishers Spectra 200 (CRHEA, Nice). La plupart des images présentées dans la thèse sont des images STEM.

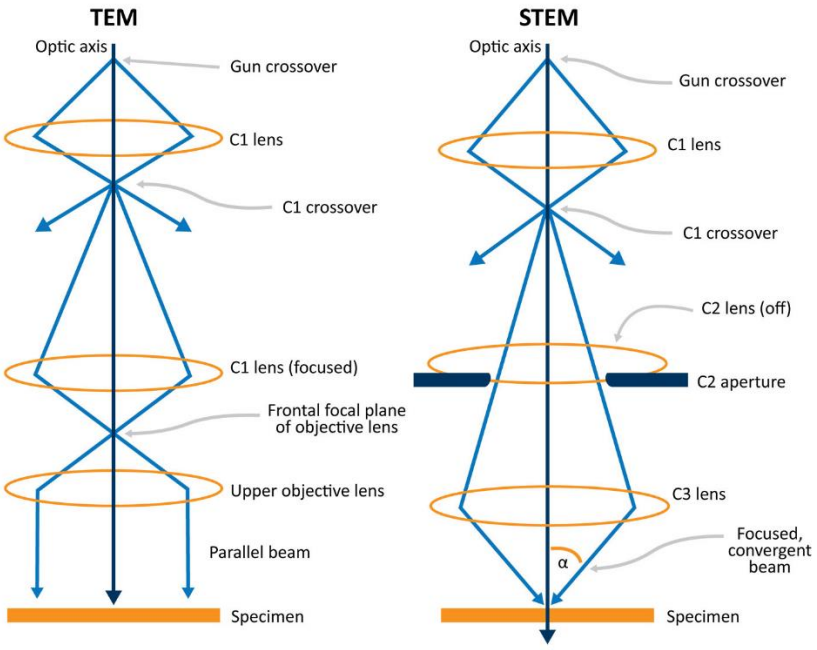


Figure 52 : Schéma du principe de fonctionnement du TEM à gauche et du STEM à droite [102]

La microscopie TEM/STEM permet d'étudier un échantillon à l'échelle atomique. L'avantage du STEM est sa capacité à donner des informations chimiques très localisées grâce au faisceau focalisé. Ce dernier agit comme une sonde et permet de balayer l'échantillon tout en collectant plusieurs signaux en même temps comme les images en fond clair (BF), les images en fond sombre annulaire (ADF), en fond sombre annulaire à angle élevé (HAADF) et les images chimiques en EDX. La figure suivante expose les zones des différents détecteurs en STEM. Le mode BF se trouve dans l'axe du faisceau focalisé et permet de collecter les électrons localement et est similaire à ce qu'on obtient en TEM. Tandis que le fond sombre annulaire (ADF) est un détecteur en forme d'anneau qui entoure la zone du détecteur BF et permet ainsi de collecter les électrons diffractés de Bragg. Le fond sombre annulaire à angle élevé, quant à lui, permet d'analyser les électrons diffusés à un angle élevé, c'est-à-dire les électrons de Rutherford provenant des interactions entre les électrons incidents et les noyaux atomiques.

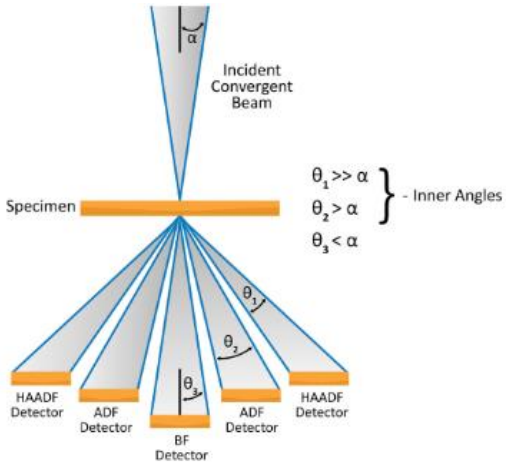


Figure 53 : Schéma des différentes zones des détecteurs en STEM [102]

Dans un microscope en transmission, en plus de l'imagerie ou de la diffraction, il est possible de réaliser des cartographies chimiques des échantillons soit par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDXS), soit par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Les analyses chimiques les plus résolues sont obtenues en mode STEM.

2.4.3.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM)

Le TEM à haute résolution (HR-TEM) est un mode spécifique d'imagerie TEM permettant une résolution atomique des images. Le faisceau d'électrons parallèle est formé grâce aux lentilles condenseur, avant d'atteindre la lamelle. Pour le mode d'observation à haute résolution, il est nécessaire que la lamelle ait une épaisseur de l'ordre de 50 nm afin que cette dernière soit transparente permettant ainsi aux électrons de traverser l'échantillon tout en ayant une propagation minimale. Les contrastes de l'image sont dus aux interférences entre le faisceau transmis et diffracté. La déformation d'un cristal contraint peut alors être évaluée par le biais de l'analyse de phase géométrique (GPA).

2.4.3.3. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDXS)

Le principe de l'analyse EDXS se base sur la diffusion inélastique des électrons incidents. L'émission X provient d'une désexcitation radiative correspondant à une transition entre deux niveaux électroniques discrets dont l'énergie est celle du photon émis et permet ainsi de caractériser les éléments chimiques présents dans l'échantillon.

2.4.4. Analyse par phase géométrique (GPA)

L'analyse par phase géométrique nommée GPA pour « Geometrical Phase Analysis » est une analyse de traitement d'images consistant à caractériser la phase géométrique des images HR-TEM, permettant ainsi de mesurer la contrainte d'une couche. La démarche d'analyse est explicitée ci-dessous.

Tout d'abord, l'image d'un cristal peut être décrite par une série de Fourier par [103] :

$$I(\vec{r}) = A_0 + \sum_{g>0} 2A_g \cos(2\pi \vec{g}.\vec{r} + P_g)$$

Avec $I(\vec{r})$ l'intensité de l'image suivant l'axe $\vec{r}$; $\vec{g}$ la périodicité correspondant aux réflexions de Bragg ; A_g l'amplitude de la composante de Fourier ; P_g la phase de la composante de Fourier.

Le logiciel calcule la transformée de Fourier rapide (FFT) de l'image pouvant être assimilée à une image de diffraction, puis deux points sont choisis permettant de créer un repère (Figure 54). Les points 1 et 2 représentent respectivement : $A_{g1} \cos(2\pi \overrightarrow{g_1}.\vec{r} + P_{g1})$ et $A_{g2} \cos(2\pi \overrightarrow{g_2}.\vec{r} + P_{g2})$.

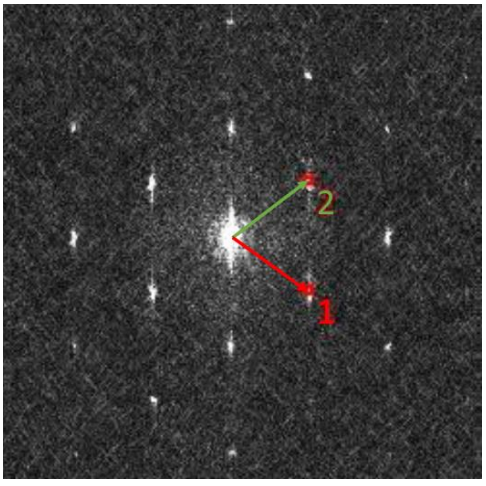


Figure 54 : Image de diffraction obtenue à partir d'une image HR-TEM

Par la suite, le logiciel va calculer la phase de l'image pour chaque point, correspondant à l'inverse de la FFT, permettant d'extraire la phase de l'image suivant la relation :

$$B_g(\vec{r}) = 2A_g \cos(2\pi \vec{g}.\vec{r} - 2\pi \vec{g}.\vec{u} + P_g)$$

Soit

$$P_g(\vec{r}) = -2\pi \vec{g}.\vec{u} + P_g$$

Une zone de référence est ensuite choisie dans la phase de l'image (Figure 55). Dans notre cas, la référence est le substrat Si (bulk). La zone de la phase de référence va être soustraite de la carte de phase permettant d'obtenir une carte des déformations. Puis, la valeur du déplacement ($\vec{u}$) est extraite à partir de l'équation précédente. Les valeurs du champ de déformation sont obtenues suivant des axes orthogonaux xx ou yy arbitrairement choisis.

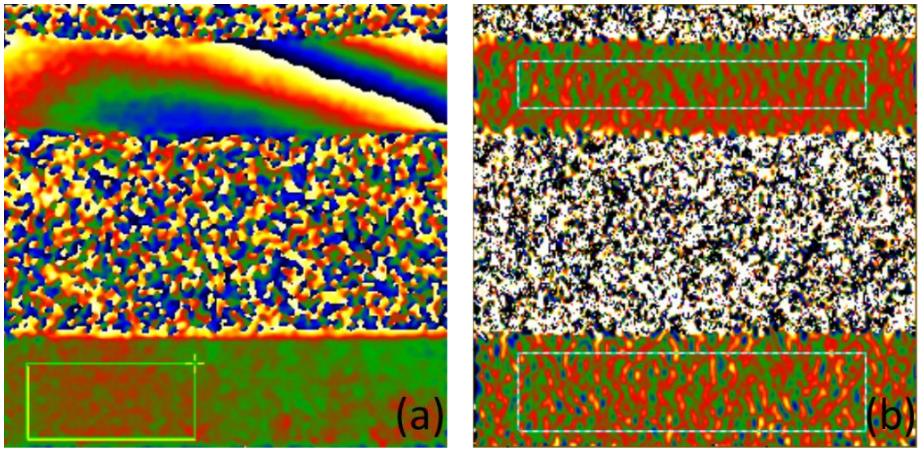


Figure 55 : a) Image représentant la zone de référence choisie dans la phase de l'image ; b) Image représentant le calcul du champ de déformation

La valeur du champ de déformation est donnée par [104] :

$$\varepsilon = \frac{a_{SiGe} - a_{Si}}{a_{Si}}$$

Avec a_{SiGe} et a_{Si} le paramètre de maille respectivement du SiGe et du Si.

Il est très difficile de quantifier les incertitudes venant de cette méthode, en raison de plusieurs facteurs, notamment de la qualité des lames TEM ainsi que des images HR-TEM. Les analyses GPA de cette étude ont été réalisées par l'équipe NOVA de l'IM2NP.

2.4.5. Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol, nommée ToF-SIMS pour « Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry » en anglais, est une technique basée sur la détection des ions secondaires par la pulvérisation d'une source d'ions primaires chargés positivement ou négativement à la surface de l'échantillon. Cette technique permet de caractériser la composition chimique à partir de la surface des échantillons et est destructive.

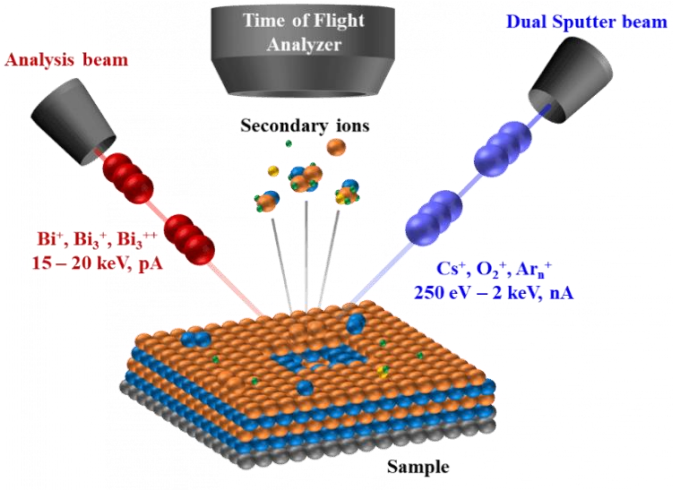


Figure 56 : Schéma du principe d'un spectromètre de masse des ions secondaires à temps de vol [105]

La Figure 56 représente le schéma du principe d'un spectromètre de masse des ions secondaires à temps de vol. Un faisceau composé d'ions primaires Bi^+ avec une énergie de quelques keV est dirigé vers la surface de l'échantillon. Ce bombardement d'ions permet d'arracher les particules de la surface de l'échantillon sous la forme de particules positives ou négatives. Ces dernières contiennent des ions secondaires qui sont analysés par le spectromètre à temps de vol. Dans ce système, une tension d'extraction va accélérer les ions leurs donnant une énergie cinétique identique à leur charge, puis, ils vont être collectés dans le tube après un « temps de vol » caractéristique, d'où l'éponyme de la technique. La vitesse d'abrasion de la surface est contrôlée par un second faisceau. Il permet d'extraire un profil de concentration en profondeur de l'échantillon (correspondant à la masse d'un seul type d'ions secondaires).

Dans cette étude, l'abrasion est effectuée par des ions O_2^+ à une énergie de 500 eV limitant l'endommagement de la surface de la couche. Tandis que le faisceau d'analyse est composé d'ions Bi^+ à une énergie de 25 keV permettant d'extraire les ions Ge^+ et ainsi obtenir le profil de Ge en profondeur. La quantification de la concentration en Ge a été effectuée par un échantillon de référence.

2.5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, le processus de fabrication des échantillons de cette étude, les méthodes expérimentales de fabrication des échantillons ainsi que les différentes techniques de caractérisation ont été développés.

Tout d'abord, la fabrication d'un substrat SOI a été détaillée allant de l'obtention du substrat SOI à partir d'un substrat de Si jusqu'à l'affinage réalisé avant l'étape d'épitaxie. Les différents procédés utilisés tels que le dépôt d'une couche SiGe et les étapes en four industriel ont été explicités par le biais de la description de l'équipement et des conditions expérimentales.

Ensuite, les principales techniques de caractérisation ont été présentées et permettent d'obtenir des informations sur les propriétés des échantillons comme l'épaisseur des différentes couches, la concentration en Ge par ellipsométrie spectroscopique et ToF-SIMS. Mais également sur la morphologie de surface ainsi que sur sa qualité cristalline par l'AFM, HR-TEM et EDXS. Pour finir, la technique GPA afin d'avoir une information sur la déformation de la couche SiGe.

3. Etude de l'influence de l'uniformité de la couche SiGe sur la couche SGOI

Ce chapitre présente l'étude des paramètres permettant l'amélioration de l'uniformité de la couche SGOI. En effet, l'uniformité de la concentration en Ge de cette dernière est primordiale dans le cas d'une reprise d'épitaxie. L'identification du paramètre clef permettant d'améliorer l'uniformité va être démontrée par le calcul des mécanismes se déroulant lors de la condensation. Une fois déterminé, les différents paramètres de la chambre de dépôt vont être variés séparément sur des substrats Si afin de voir leur impact sur l'uniformité. Par la suite, la recette de la couche SiGe va être optimisée permettant une forte amélioration de l'uniformité de la couche SGOI.

3.1. Calcul théorique des mécanismes de condensation

Il est possible de prédire la vitesse d'oxydation et donc les propriétés de la couche SGOI à partir des différents paramètres initiaux de la couche SiGe comme l'épaisseur ainsi que la concentration de cette dernière. Dans la suite du manuscrit, la couche après épitaxie sera notée SiGe, et la couche après condensation sera notée SGOI pour « Silicon Germanium On Insulator » (voir Figure 58). L'évolution de l'épaisseur et l'évolution du pourcentage de Ge de la couche SiGe après l'étape d'épitaxie (cercles bleus), ainsi qu'après le procédé de condensation (cercles rouges) sont présentées ci-dessous Figure 57. Les variations d'uniformité en fonction du rayon de la plaque ont été mises en avant sur les différents graphiques. Les résultats étant symétriques sur le diamètre, seul le rayon a été représenté pour plus de lisibilité. La variation d'épaisseur sur l'ensemble de la plaque sur 300 mm est de ~2 nm ±2 Å (passant de 17 Å à 19 Å) et la variation de la concentration de Ge est de 3,7 % ±3,7 % (passant de 0,1 % à 7,6 %). La différence de variation de l'épaisseur lors de l'étape de condensation est négligeable, tandis que la différence de variation de la concentration en Ge est significative.

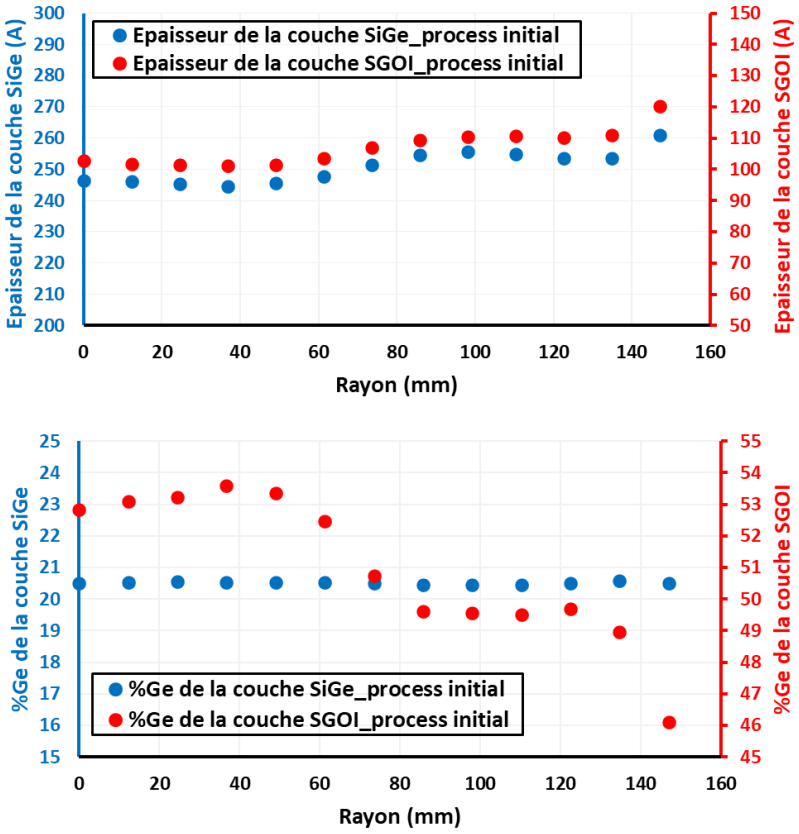


Figure 57 : Evolution de l'épaisseur (en haut) et du pourcentage de Ge (en bas) de la couche SiGe (cercles bleus) et de la couche SGOI (cercles rouges) après condensation par ellipsométrie spectroscopique (SE) en fonction de la position sur le substrat.

Dans le but de réaliser un substrat SGOI épais par le biais d'une reprise d'épitaxie, il est primordial d'avoir une concentration en Ge homogène sur l'ensemble de la couche, permettant ainsi de ne pas créer de défaut lors de la reprise d'épitaxie. Il est possible de prédire les propriétés de la couche SGOI en se basant sur les lois de conservation et les transformations qui ont lieu durant la condensation. À partir de différentes propriétés des couches SiGe et SGOI, la variation radiale de concentration en germanium sur la plaque peut être calculée en fonction de la concentration en Ge finale souhaitée. Pour cela, il est nécessaire de déterminer quel paramètre de la couche SiGe présente la plus grande influence sur la variation d'uniformité de la concentration en Ge de la couche SGOI. On fixera le pourcentage de variation acceptable pour le SGOI. Le schéma du procédé de condensation est rappelé ci-dessous avec les différents paramètres clés (Figure 58).

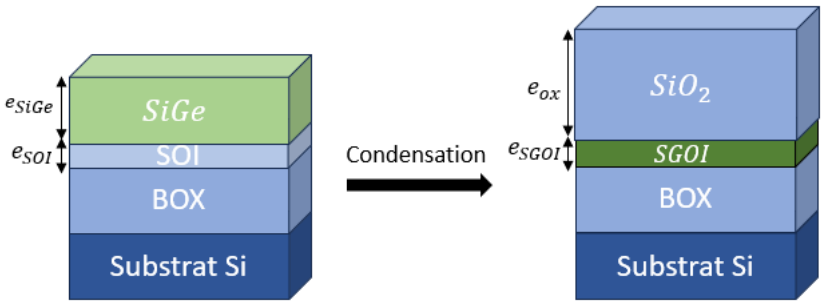


Figure 58 : Schéma du procédé de condensation.

Les différents paramètres utilisés dans les équations suivantes sont résumés ci-dessous :

- e_{SiGe} : L'épaisseur de la couche SiGe ;
- e_{SOI} : L'épaisseur de la couche SOI ;
- x : La concentration initiale en Ge dans la couche SiGe ;
- e_{ox} : L'épaisseur d'oxyde finale de la couche SGOI ;
- e_{SGOI} : L'épaisseur de la couche SGOI ;
- y : La concentration finale en Ge dans la couche SGOI.

A noter, la concentration finale en Ge et l'épaisseur de la couche SGOI sont considérées comme homogènes, sur l'ensemble de la plaque.

Le calcul se base sur les hypothèses des trois lois de conservation/transformation se déroulant durant la condensation. Tout d'abord, la conservation des atomes de Ge durant le procédé de condensation dû à l'oxydation sélective du Si, qui a été expliquée au chapitre 1 (§ 1.4.2.2). En effet, les densités des numéros atomiques, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'un type donné par unité de volume, des atomes de Si et de Ge sont très proches, avec pour valeurs respectivement $4{,}99 \times 10^{22}\ at.cm^{-3}$ et $4{,}42 \times 10^{22}\ at.cm^{-3}$.

La conservation des atomes de Ge durant le procédé de condensation s'écrit :

$$e_{SiGe}x = e_{SGOI}y$$

La deuxième hypothèse repose sur les densités respectives de Si et SiO_2. Lors du processus d'oxydation, un volume de Si génèrera 2,25 volumes de SiO_2, soit :

$$1\ volume_{Si} = 2{,}25\ volume_{SiO_2}$$

La troisième hypothèse repose sur la conservation des atomes de Si durant la condensation, et s'écrit sous la forme :

$$e_{SOI} + e_{SiGe}(1-x) = e_{SGOI}(1-y) + \frac{e_{ox}}{2{,}25}$$

La quantité de matière étant conservée durant la condensation, les paramètres de la couche SGOI peuvent donc être calculés à partir de la couche initiale, soit :

$$\begin{cases} e_{SGOI} = e_{SOI} + e_{SiGe} - \dfrac{e_{ox}}{2{,}25} \\ \\ y = \dfrac{e_{SiGe}x}{e_{SOI} + e_{SiGe} - \dfrac{e_{ox}}{2{,}25}} \end{cases}$$

Lors de la suite du calcul, la couche SOI présente dans la structure initiale est totalement consommée durant la condensation. Sa variation étant nulle lors de la condensation, l'hypothèse suivante peut donc être émise : $\Delta e_{SOI} = 0$.
En se basant sur l'équation de la concentration finale en Ge, sa variation sur l'ensemble de la plaque peut être déduite en prenant en compte la variation de l'épaisseur de la couche SiGe notée Δe_{SiGe} ainsi que la variation de la concentration initiale en Ge de la couche SiGe notée Δx.

A partir des équations précédentes, la variation de la concentration en Ge de la couche SGOI s'écrit :

$$\Delta y = A.\Delta e_{SiGe} + B.\Delta x$$

Avec :

$$\begin{cases} A = \dfrac{x\left(e_{SOI} - \dfrac{e_{ox}}{2{,}25}\right)}{\left(e_{SOI} + e_{SiGe} - \dfrac{e_{ox}}{2{,}25}\right)^2} \\ \\ B = \dfrac{e_{SiGe}}{e_{SOI} + e_{SiGe} - \dfrac{e_{ox}}{2{,}25}} \end{cases}$$

La recherche du facteur ayant l'impact le plus important sur la variation de la concentration en Ge de la couche SGOI est cruciale. Pour cela, il est nécessaire de connaitre les variations d'épaisseurs et le pourcentage de Ge de la couche SiGe obtenus lors de l'épitaxie.

La Figure 59 représente la mesure des paramètres initiaux de la couche SiGe après épitaxie par ellipsométrie spectroscopique. Les variations de l'épaisseur et de la concentration en Ge de la couche SiGe sont notées respectivement Δe_{SiGe} et Δx. Expérimentalement, les valeurs des variations des paramètres initiaux de la couche d'épitaxie sont : $\Delta e_{SiGe} = 20$ Å et $\Delta x = 0{,}1$ %.

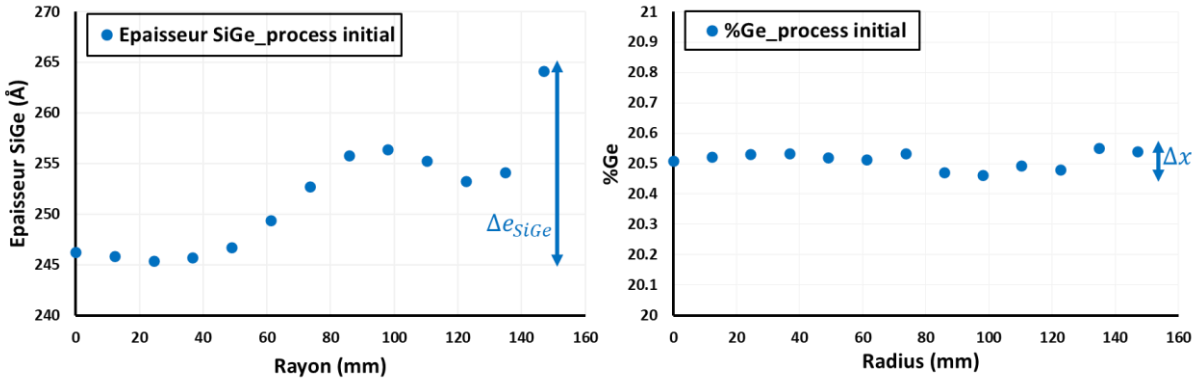


Figure 59 : Evolution des paramètres initiaux (épaisseur et concentration de Ge) de la couche SiGe sur le rayon du substrat par SE.

En prenant en compte les valeurs expérimentales obtenues, les valeurs des paramètres sont les suivantes :

$$\begin{cases} A = 0{,}03 \\ B = 2{,}4 \\ \Delta e_{SiGe} = 2\ nm \\ \Delta x = 0{,}001 \end{cases}$$

$$\Delta y = A.\Delta e_{SiGe} + B.\Delta x = 6{,}2\%$$

D'après le calcul, la variation de l'épaisseur de la couche SiGe étant assez importante, elle est le paramètre ayant le plus d'influence sur la variation de la concentration en Ge de la couche SGOI. Il est donc crucial de réduire la variation de l'épaisseur de la couche SiGe afin d'obtenir une couche SGOI avec une variation de concentration en Ge acceptable (≤ 3%), afin de limiter la création de défauts lors de la reprise d'épitaxie épaisse qui doit être réalisée après les étapes de condensation/recuit.
Dans la suite du chapitre, les paramètres de dépôt de la couche SiGe visant à améliorer l'uniformité de l'épaisseur de la couche SiGe ont été optimisés.

3.2. Méthode expérimentale

Les résultats présentés ci-dessous ont été réalisés sur des substrats Si (100) ainsi que sur des substrats SOI. Dans un premier temps, l'objectif étant d'améliorer l'uniformité d'épaisseur de la couche SiGe, les paramètres d'épitaxie ont été modifiés sur des substrats Si ayant pour seule différence leur émissivité jouant sur la vitesse de croissance de la couche SiGe. En effet, la différence d'émissivité entre les deux substrats fausse la mesure de température, influant ainsi sur la vitesse de croissance. Le choix de réaliser des essais sur des substrats Si plutôt que sur un substrat SOI est justifié pour des raisons de coût (un substrat SOI est six fois plus cher qu'un substrat Si). Par la suite, les tests d'épitaxie de la couche SiGe ont été finalisés sur des substrats SOI permettant de réaliser les condensations et ainsi de comparer les variations de concentrations en Ge dans la couche SGOI.

Pour les substrats SOI, les couches de Si ont été préalablement affinées par oxydation thermique, réduisant leur épaisseur de 12 nm à 8 nm, comme expliqué précédemment dans la partie 2.1.3. Une préparation de surface ex-situ avec un traitement de passivation chimique de surface (HF) a été utilisée avant chaque étape d'épitaxie et d'oxydation thermique, permettant de nettoyer la surface tout en faisant croître un oxyde de 1 nm à la surface par un traitement SC1.

Pour les substrats Si, aucune préparation de surface ex-situ n'a été utilisée. Une préparation de surface in-situ (SiCoNi) a été réalisée sur tous les échantillons, que ce soit sur substrat Si ou SOI. Durant le processus de dépôt de la couche SiGe, la pression, ne jouant pas un rôle sur l'uniformité, a été fixée à 10 Torr. Les autres paramètres fixés sont la température du dépôt à 670 °C ainsi que le choix des gaz utilisés (GeH_4, dichlorosilane (DCS) et HCl). Les paramètres jouant un rôle sur l'uniformité sont le rapport des flux de gaz de GeH_4 sur DCS ainsi que la répartition de la chaleur lors du dépôt. Ces paramètres peuvent être modifiés de différentes façons et sont explicités dans la partie suivante.

Après l'étape d'épitaxie sur substrat SOI, une oxydation thermique à une température de 1000 °C sous une atmosphère diluée N_2/O_2 a été réalisée sur les échantillons. Les différents paramètres de condensation ont été exposés dans le chapitre précédent, au paragraphe 2.3.2.

Les variations d'épaisseur et de concentration ont été mesurées à chaque étape par ellipsométrie spectroscopique (SE), avec la méthode expliquée dans le chapitre 2 du manuscrit (paragraphe 2.4.1).

3.3. Description de la chambre de dépôt

3.3.1. Répartition des flux de gaz

Un des moyens d'améliorer l'uniformité d'épaisseur de la couche SiGe est d'optimiser la répartition des flux de gaz dans la chambre lors du dépôt. Le schéma ci-dessous représente les différents types d'injection des gaz (Figure 60).

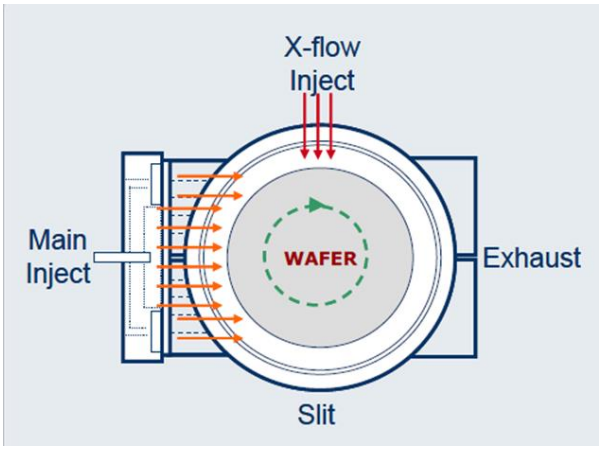


Figure 60 : Schéma des différents types d'injection des gaz dans la chambre de dépôt d'épitaxie.

Le flux de gaz principal noté « main inject » sur le schéma (Figure 60) transporte le gaz porteur H_2 ainsi que les gaz précurseurs lors du dépôt. Il est divisé en trois zones distinctes, une zone intérieure et deux zones extérieures contrôlées chacune par deux vannes. Il est possible de répartir les quantités de gaz allant vers les zones intérieures et extérieures. Par exemple, lorsque 200 sccm sont injectés en gaz principal, la décomposition du flux sur les différentes zones sera la suivante : 100 sccm dans la zone intérieure et 50 sccm dans chacune des deux zones extérieures.

Cependant, il est possible de rajouter un ou plusieurs précurseurs dans le flux principal en tant que gaz auxiliaire et de sélectionner sa sortie soit dans la zone intérieure soit dans une des deux zones extérieures. En reprenant l'exemple précédent, si on rajoute un gaz auxiliaire de +10 sccm sur les zones extérieures, la zone intérieure aura un flux de 100 sccm et chacune des deux zones extérieures aura un flux de 60 sccm.

Un autre levier concernant la répartition des gaz est le flux de gaz secondaire, noté « X-flow inject » sur le schéma. Il est injecté perpendiculairement au flux principal et peut transporter différents précurseurs lors du dépôt. Ce paramètre permet de faire varier l'épaisseur ou la concentration en Ge en bord de plaque.

Après avoir circulé sur la plaque, les différents gaz s'évacuent vers la vanne de sortie nommée « exhaust » sur le schéma.

Pour résumer, il existe trois différents types d'injection de gaz dans la chambre de dépôt : le flux principal, le flux de gaz auxiliaire et le flux de gaz secondaire. La répartition dans ces différents injecteurs va être étudiée par la suite.

3.3.2. Répartition de la chaleur

La répartition de la chaleur dans la chambre de dépôt peut également être un levier permettant d'améliorer l'uniformité d'épaisseur de la couche SiGe lors de l'épitaxie. Le schéma ci-dessous représente les différentes zones de chauffe dans la chambre de dépôt (Figure 61). En conservant une température globale dans la chambre de 670 °C, il est possible de faire varier la répartition de la chaleur sur différentes zones de la plaque.

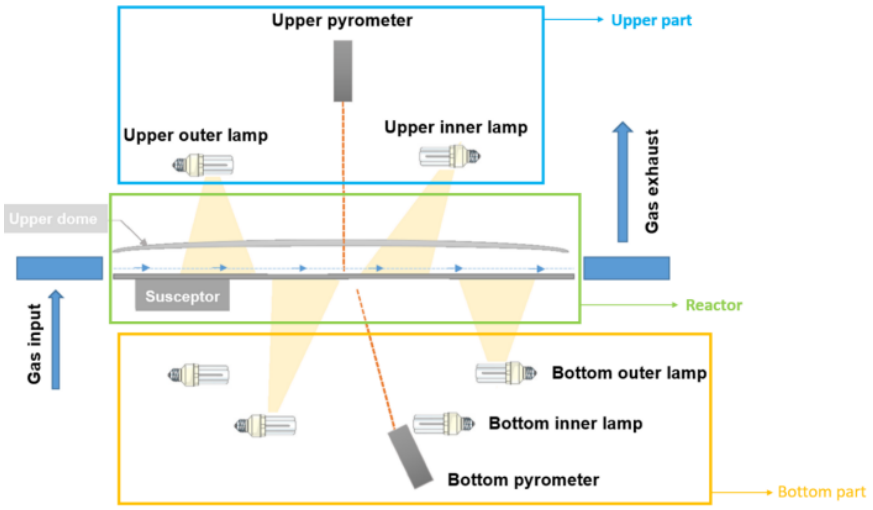


Figure 61 : Schéma des zones de chauffage des lampes dans la chambre de dépôt.

La plaque est chauffée par quatre modules de lampes localisés de part et d'autre, émettant un rayonnement IR. La totalité de la plaque est donc chauffée par intermittence par les modules de lampes supérieurs et inférieurs qui chauffent respectivement la partie supérieure et la partie inférieure de la plaque. Par la suite, les quatre zones de chauffage de la plaque vont être différenciées comme suit : supérieure intérieure, supérieure extérieure, inférieure intérieure et inférieure extérieure. La puissance totale des zones de chauffage des lampes est constamment égale à 100 %. De ce fait, la modification d'une zone de chauffage modifie automatiquement une autre zone de chauffage, par exemple pour la zone inférieure intérieure, la différence est reportée sur la zone de chauffage inférieure extérieure.

La température est contrôlée par pyrométrie optique à l'aide de deux pyromètres localisés respectivement au-dessus et en dessous de la plaque. Le pyromètre supérieur

contrôle la température de la surface de la plaque, tandis que le pyromètre inférieur contrôle la température de surface du suscepteur en relation avec la température de la plaque. Le contrôle de la température est réalisé au centre de la plaque. La chambre de dépôt est refroidie par eau et à l'aide d'un échangeur de chaleur pouvant être assimilé à un ventilateur, permettant le refroidissement par air des modules de lampes.

3.4. Amélioration de l'uniformité de la couche SiGe

3.4.1. Sur substrat Si

Dans le début du chapitre, il a été montré que le facteur le plus important, permettant de réduire la variation de la concentration en Ge de la couche SGOI, est la variation de l'épaisseur de la couche SiGe lors de l'épitaxie. C'est pour cela que seuls les résultats représentant la variation de l'épaisseur de la couche SiGe sur un substrat Si vont être présentés ci-dessous. Les différents paramètres de la chambre de dépôt expliqués précédemment ont été modifiés indépendamment les uns des autres, afin de connaitre les zones impactées sur l'ensemble de la plaque. Les variations d'épaisseur de la couche de SiGe de la recette initiale (cercles noirs) ont été utilisées comme référence sur l'ensemble des différents graphiques afin de permettre de comparer l'influence des différents paramètres.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à étudier l'influence de la répartition des gaz dans la chambre sur la variation de l'épaisseur sur l'ensemble de la plaque. Nous avons fait varier les flux de gaz secondaires GeH_4 et DCS de façon indépendante lors du dépôt de la couche SiGe, d'une valeur de plus ou moins 20 sccm par rapport à la recette de référence (Figure 62).

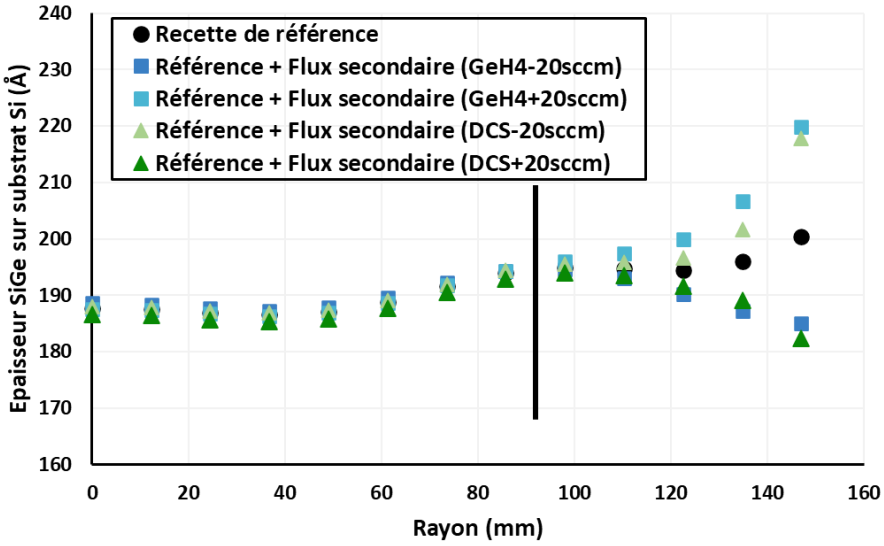


Figure 62 : Mesure de l'épaisseur de la couche SiGe sur un substrat Si par SE avec modification de la répartition du flux de gaz secondaire : Ajout ou soustraction de 20 sccm de flux secondaire GeH_4 et DCS par rapport à la recette de référence.

La Figure 62 montre l'influence du flux de gaz secondaire sur le diamètre de la plaque (c'est-à-dire sur 150 mm en partant du centre). Le flux de gaz secondaire étant perpendiculaire au flux principal, il va impacter exclusivement le bord de la plaque comme on peut le voir sur le graphique : l'évolution n'est visible qu'à partir de 90 mm à partir du centre. Il est très clair que l'augmentation (respectivement la diminution) de 20 sccm de GeH_4 ou la diminution (respectivement l'augmentation) de 20 sccm de DCS ont les mêmes effets par rapport à la recette de référence, ils induisent une augmentation (respectivement une diminution) de l'épaisseur de la couche SiGe en bord de plaque, de +2 nm pour une augmentation, ou -1,7 nm pour une diminution. Ces fluctuations sont dues à une augmentation représentées sur la figure par des triangles verts foncés (ou une diminution représentées par des carrés bleus foncés) du rapport de flux F(GeH4)/F(DCS) en bord de plaque, accélérant (ou ralentissant) la croissance de par la présence en plus grand nombre (en plus faible nombre) d'atomes de Ge en surface. Ceux-ci sont en effet des sites préférentiels pour la désorption des atomes d'hydrogène passivant la surface, libérant des sites pour la croissance cristalline. Plus il y en aura, plus la vitesse de croissance du SiGe sera élevée.

Après avoir observé l'évolution de la répartition des flux de gaz secondaire de GeH_4 et de DCS de façon indépendante sur l'ensemble de la plaque, les différents paramètres précédents ont également été modifiés ensemble et comparés à la recette de référence comme le montre la Figure 63 ci-dessous.

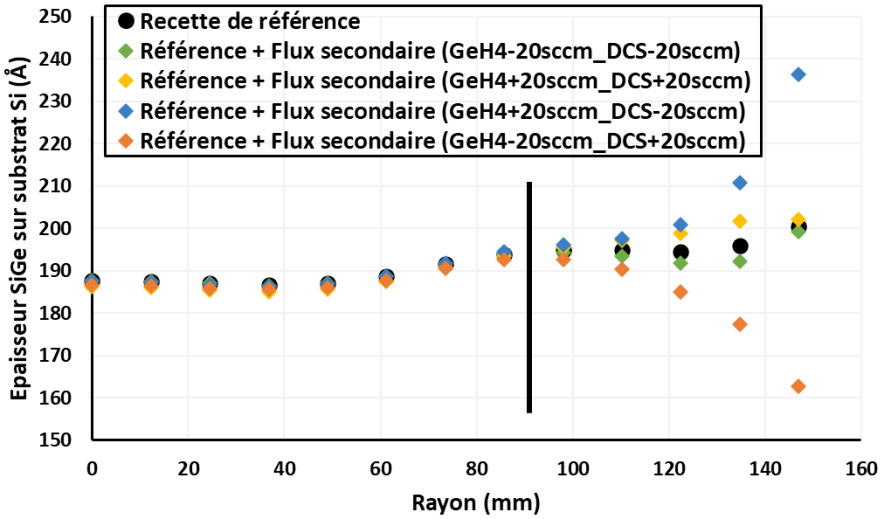


Figure 63 : Mesure de l'épaisseur de la couche SiGe sur un substrat Si par SE avec modification de la répartition du flux de gaz secondaire : augmentation et/ou diminution simultanée de 20 sccm du flux secondaire de GeH_4 et DCS par rapport à la recette de référence.

Sur le graphique, trois tendances distinctes sont observées en bord de plaque à partir de 60 mm du bord de la plaque. La première tendance correspond aux recettes auxquelles ont été ajoutés ou retirés simultanément 20 sccm de GeH_4 et de DCS, représentée respectivement par les losanges jaunes et par les losanges verts. Une tendance similaire est observée par rapport à la recette de référence. Cependant, lors de l'ajout de 20 sccm de GeH_4 et de DCS par rapport à la recette de référence (losanges jaunes), le rapport des flux de gaz secondaires $F(GeH_4)/F(DCS)$ augmente, engendrant une hausse de l'épaisseur de l'ordre de 10 Å entre 120 mm et 140 mm du rayon. A contrario, en soustrayant 20 sccm de GeH_4 et de DCS par rapport à la recette de référence (losanges verts), le rapport des flux de gaz secondaires $F(GeH_4)/F(DCS)$ diminue, provoquant une baisse de l'ordre de 3Å entre 120 mm et 140 mm du rayon. La deuxième tendance correspond à la recette avec une augmentation de 20 sccm de GeH_4 et une diminution de 20 sccm de DCS par rapport à la recette de référence et est illustrée par les losanges bleus sur le graphique. L'augmentation de $F(GeH_4)/F(DCS)$ dans le flux de gaz secondaire provoque une hausse de l'épaisseur en bord de plaque de l'ordre de 36 Å par rapport à la référence. Tandis que la troisième tendance correspond à la recette avec la diminution de 20 sccm de GeH_4 et l'augmentation de 20 sccm de DCS par rapport à la recette de référence et est représentée par les losanges oranges sur la figure. La baisse du flux de GeH_4 induit une diminution de l'épaisseur de la couche SiGe en bord de plaque de 40 Å par rapport à la référence.

Pour résumer les deux graphiques précédents, il a été montré que la zone d'influence du flux de gaz secondaire commence à partir de 60 mm du bord de la plaque. Mais il existe également une corrélation directe entre l'augmentation ou la diminution du rapport de flux $F(GeH_4)/F(DCS)$ et la hausse ou la baisse de l'épaisseur de la couche SiGe. Par la suite l'influence du flux de gaz auxiliaire GeH_4 intérieur et extérieur a été étudiée, en faisant

varier de 10 et 20 sccm le flux de GeH_4 arrivant en supplément du flux principal. Le flux auxiliaire a été préalablement expliqué dans la partie 3.3.1 du manuscrit.

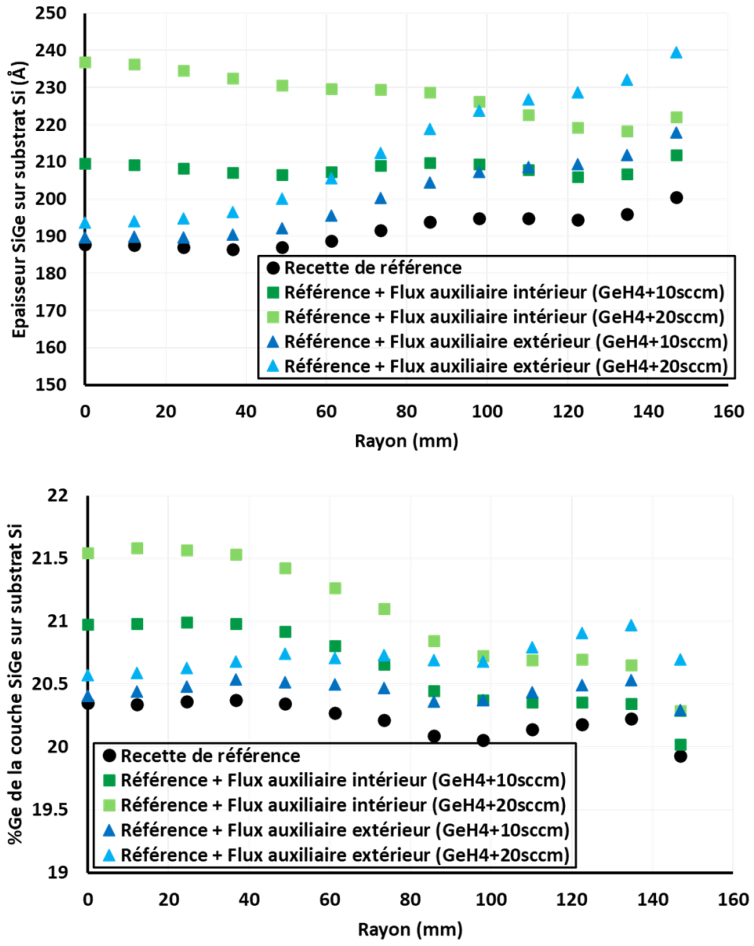


Figure 64 : Mesure de l'épaisseur de la couche SiGe et du pourcentage de Ge sur un substrat Si par SE avec modification de la répartition du flux de gaz par l'ajout d'un gaz auxiliaire : augmentation de 10 sccm et 20 sccm de flux auxiliaire de GeH_4 par rapport à la recette de référence.

L'évolution de l'épaisseur et du pourcentage de Ge de la couche SiGe sur la totalité d'un rayon du substrat de Si, en ajoutant un flux auxiliaire intérieur et extérieur de GeH_4 sont présentées Figure 64. Trois paliers de variation d'épaisseurs sont visibles en fonction de la distance au centre du substrat. Le premier palier est proche du centre (compris entre 0 et 50 mm), le deuxième est à mi-rayon (compris entre 50 mm et 110 mm) et le troisième est en bord de plaque (compris entre 110 mm et 150 mm).
Concernant l'ajout d'un gaz auxiliaire intérieur, une augmentation de l'épaisseur a été obtenue sur l'ensemble de la plaque mais est plus importante sur le premier palier de l'ordre de 20 Å et de 50 Å pour l'ajout de 10 et 20 sccm respectivement, par rapport à la recette de référence. Également, une augmentation du pourcentage de Ge allant jusqu'à

1,3 % pour l'ajout de 20 sccm de GeH_4 représentée par la courbe verte claire a été constatée. Lors de l'éloignement du centre de la plaque, cette augmentation d'épaisseur diminue progressivement. L'ajout d'un flux de gaz intérieur permet donc de réduire la variation d'épaisseur, mais augmente en parallèle la variation du pourcentage de Ge.
Tandis que l'ajout du gaz auxiliaire extérieur a un effet maximal en bord de plaque dans la zone du troisième palier, c'est-à-dire localisé entre 110 mm et 150 mm. Lors de l'ajout de 20 sccm, une augmentation de 50 Å par rapport à la recette de référence est obtenue en bord de plaque, représentée par la courbe bleue claire, et respectivement de 18 Å lors de l'ajout de 10 sccm de GeH_4, représentée par la courbe bleue foncée sur la figure.

En résumé, le fait d'ajouter le flux auxiliaire permet de réduire la variation de l'épaisseur sur le rayon de la plaque mais augmente considérablement la variation de la concentration en Ge. En effet, la variation de concentration en Ge passe de 0,1 % pour la référence à 1,5 % lors de l'ajout de l'auxiliaire intérieur. Tandis que, lors de l'ajout de l'auxiliaire extérieur, la variation de la concentration en Ge varie de 0,5 % mais la variation de l'épaisseur double par rapport à la recette de référence.

Par la suite, les différents paramètres de la répartition de la chaleur dans la chambre de dépôt ont été étudiés. La répartition de puissance des lampes inférieures et supérieures au centre de la chambre de dépôt a été modifiée en augmentant ou en diminuant la puissance de 2 % par rapport à la recette de référence.

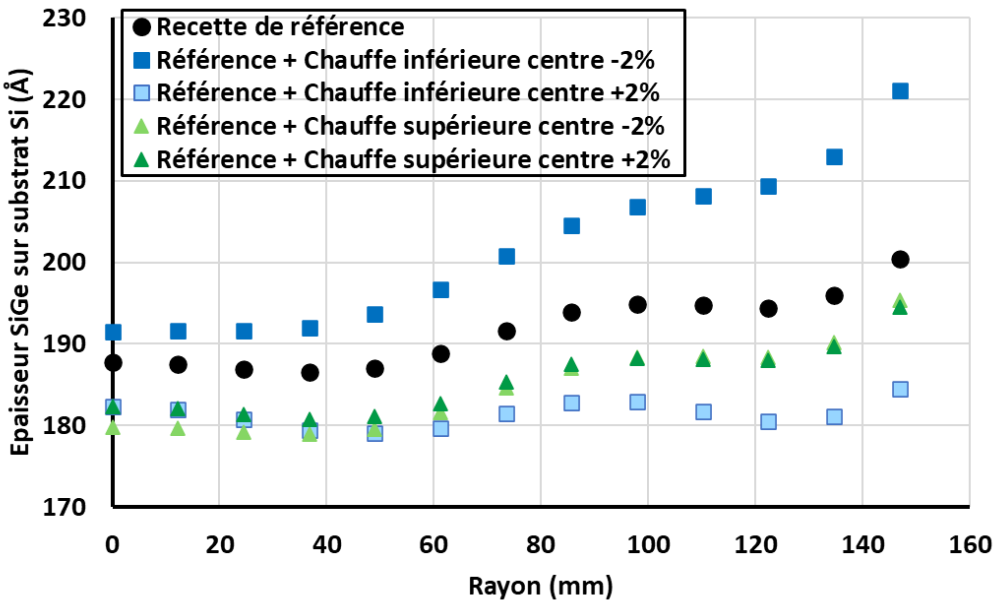


Figure 65 : Mesure de l'épaisseur de la couche SiGe sur un substrat Si par SE avec modification de la répartition de la chaleur durant le dépôt de la couche SiGe : augmentation et diminution de 2% de la répartition de puissance des lampes sur les zones inférieures et supérieures par rapport à la recette de référence.

La Figure 65 représente la variation de l'épaisseur de la couche SiGe en fonction du rayon de la plaque. Lorsque la puissance délivrée à la zone de chauffage inférieure pointant vers le centre de la plaque diminue de 2 %, l'épaisseur de la couche SiGe augmente, notamment en bord de plaque par rapport à la recette de référence. Ceci est dû au fait que la puissance délivrée à la zone inférieure pointant vers le bord de la plaque compense la répartition de puissance, comme expliqué dans la partie 3.3.2. La variation de l'épaisseur sur l'ensemble de la plaque augmente également par rapport à la référence et est de l'ordre de 30 Å. A contrario, lorsque la puissance délivrée à la zone de chauffage inférieure pointant vers le centre augmente de 2 %, l'épaisseur de la couche SiGe diminue de 6 Å au centre de la plaque et jusqu'à 16 Å en bord de plaque. La variation d'épaisseur de la couche SiGe est quant à elle améliorée, passant à une variation de 14 Å pour la référence à une variation d'épaisseur de 5 Å.
Par ailleurs, lorsqu'on change la répartition de chaleur dans la zone supérieure, la variation d'épaisseur suit la même tendance que la recette de référence avec une épaisseur réduite de 6 Å sur l'ensemble de la plaque.

Ces différentes expériences sur un substrat Si ont permis de montrer la corrélation entre les différents paramètres de la chambre de dépôt et l'épaisseur de la couche SiGe. Afin d'améliorer la variation de la concentration de Ge de la couche SGOI après condensation, il est nécessaire de trouver un compromis lors du dépôt de la couche SiGe entre l'amélioration de la variation de l'épaisseur et la conservation d'une faible variation de la concentration en Ge. Pour cela, la modification des flux principaux et secondaires de GeH_4 et de DCS ainsi que de la répartition de chaleur dans la chambre de dépôt permettent d'améliorer significativement l'uniformité d'épaisseur de la couche SiGe sur l'ensemble de la plaque.

3.4.2. Sur substrat SOI

Dans la partie précédente, les différents paramètres de la chambre de dépôt ont été modifiés sur un substrat Si. La seule différence entre les substrats Si et SOI est l'émissivité du substrat. En effet, la présence d'une couche de BOX d'une épaisseur de 25 nm et de ses interfaces avec le Si ont un impact sur l'émissivité de la plaque, donnant lieu à des vitesses de croissance différentes de la couche SiGe.

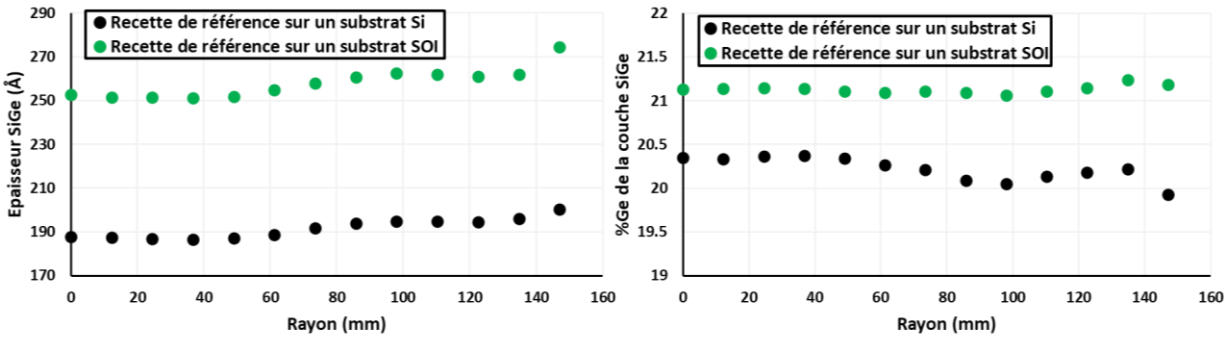


Figure 66 : Comparaison de la recette de référence du dépôt de la couche SiGe sur un substrat Si et sur un substrat SOI avec une épaisseur de BOX de 25 nm par SE.

La recette de référence a été réalisée sur les deux types de substrats : Si et SOI, puis a été comparée dans la Figure 66. Les mesures des caractéristiques de la couche SiGe, soit l'épaisseur et la concentration en Ge montrent l'impact de la différence d'émissivité des substrats sur la vitesse de croissance du dépôt. Les valeurs obtenues sur les différents substrats ont été récapitulées dans le tableau ci-dessous et ont été mesurées au centre de la plaque.

	Substrat Si	**Substrat SOI**
Epaisseur SGOI (Å)	188	252
Concentration en Ge (%)	20,3	21,1
Variation de l'épaisseur (Å)	14	20
Variation de la concentration en Ge (%)	0,5	0,1

Figure 67 : Tableau des paramètres SiGe (Epaisseur et concentration en Ge) de la recette de référence obtenues sur un substrat Si et SOI.

La différence de vitesse de croissance et de concentration en Ge, dû au changement d'émissivité des substrats, a donc été prise en compte lors de l'optimisation de la recette d'épitaxie. En combinant les différents paramètres de la chambre de dépôt vus précédemment, la variation de l'épaisseur de la couche SiGe a été optimisée.

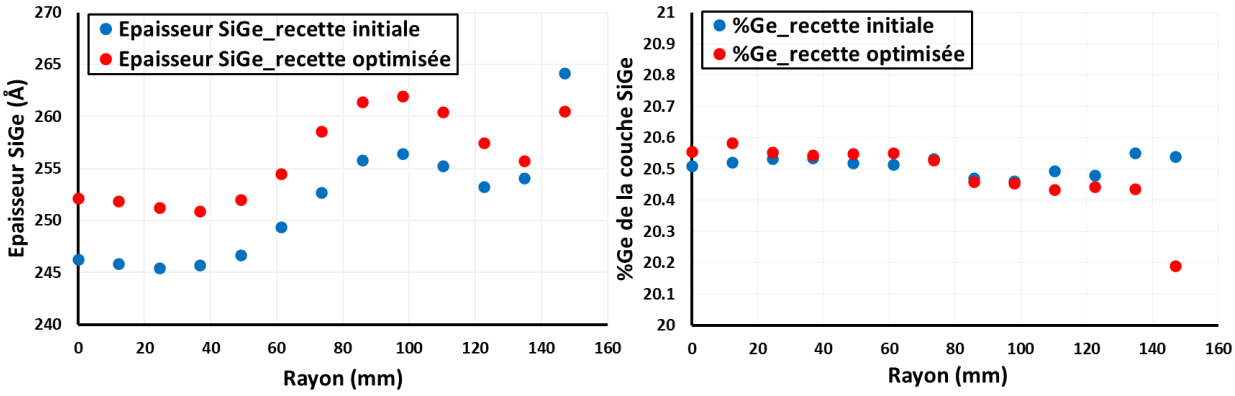


Figure 68 : Comparaison de l'épaisseur et de la concentration en Ge de la couche SiGe obtenues sur un substrat SOI avec la recette initiale (courbe bleue) et optimisée (courbe rouge) mesurés par SE

Les caractéristiques de la couche SiGe obtenues en utilisant la recette initiale et de la recette optimisée réalisée sur un substrat SOI ont été comparées Figure 68. La recette optimisée a permis d'améliorer la variation d'épaisseur de la couche SiGe, en passant d'une variation de $\Delta e_{SiGe,initiale} = 20$ Å à une variation de $\Delta e_{SiGe,optimisée} = 12$ Å sur l'ensemble de la plaque de 300 mm. En revanche, l'amélioration de la variation de l'épaisseur sur l'ensemble de plaque a conduit à une augmentation de la variation du pourcentage de Ge, passant ainsi d'une variation de $\Delta x_{initiale} = 0{,}1$ % à une variation de $\Delta x_{optimisée} = 0{,}3$ %. Cependant, la variation du pourcentage de Ge est de l'ordre de 0,1 % sur l'ensemble de la plaque excepté en extrême bord de plaque, c'est-à-dire entre 138 mm et 150 mm, perdant ainsi 0,2 % de Ge.

L'optimisation de la recette a donc permis d'améliorer la variation de l'épaisseur sur l'ensemble de la plaque, tout en conservant une variation du pourcentage de Ge identique à la recette initiale, excepté en extrême bord de plaque. Le procédé de condensation a été réalisé sur la recette d'épitaxie optimisée afin de confronter l'expérimental et la théorie.

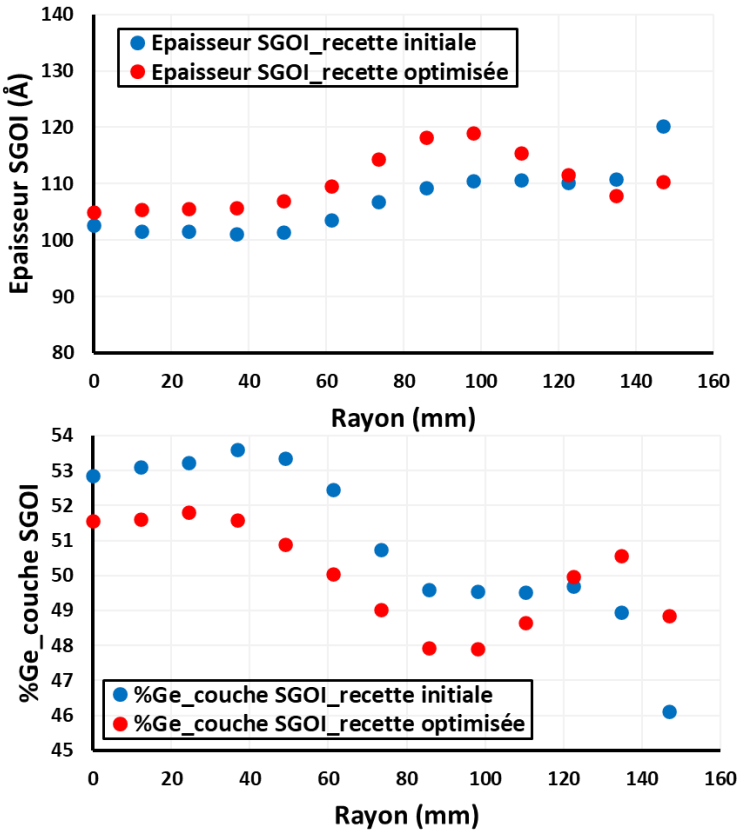


Figure 69 : Comparaison de l'épaisseur et de la concentration en Ge de la couche SGOI mesurées par SE et obtenues avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) optimisation de la recette du dépôt de la couche SiGe.

L'impact de l'optimisation des conditions de dépôt de la couche SiGe sur les paramètres de la couche SGOI, soit après condensation, est illustré Figure 69. La variation de l'épaisseur de la couche SGOI passe de 19 Å avec la recette initiale à 14 Å avec la recette optimisée. La tendance de la variation d'épaisseur reste similaire avant et après optimisation. Tandis que la variation de la concentration en Ge après condensation avec la recette optimisée est presque divisée par deux par rapport à la recette initiale, allant ainsi d'une variation de 7,6 % à une variation de 4 % sur l'ensemble de plaque.

Les variations des paramètres de la couche SGOI sont résumées ci-dessous.
Avec la recette d'épitaxie initiale :

$$\Delta e_{SGOI,initiale} = 19 \text{ Å}$$
$$\Delta y_{initiale} = 7{,}6\ \%$$

Et après optimisation de la recette d'épitaxie :

$$\begin{cases} \Delta e_{SGOI,initiale} = 14 \text{ Å} \\ \Delta y_{initiale} = 4\ \% \end{cases}$$

La variation d'épaisseur de la couche SiGe est donc le paramètre ayant le plus d'impact sur la variation de la concentration finale après condensation. Les valeurs expérimentales corroborent le calcul théorique des mécanismes de condensation vu précédemment dans la partie 3.1 de ce chapitre. L'optimisation de la variation d'épaisseur de la couche SiGe a permis de réduire la variation de la concentration finale de la couche SGOI après condensation et ainsi de limiter la création de défauts lors de la reprise d'épitaxie dans la suite du procédé.

3.5. Conclusion

Un des défis de la réalisation d'un substrat SGOI épais, par condensation suivie d'une reprise d'épitaxie épaisse, est de réduire la création de défauts lors du procédé. Pour cela il est primordial d'avoir une couche SGOI avec une variation de concentration en Ge la plus faible possible. Les caractéristiques (épaisseur/concentration en Ge) de la couche SGOI peuvent être prédites en se basant sur la conservation des espèces lors du procédé de condensation.

Dans ce chapitre, les mécanismes se déroulant durant la condensation ont été explicités et les caractéristiques des couches SGOI attendues ont été calculées. Il a été montré que la variation de l'épaisseur de la couche SiGe initiale est le paramètre ayant l'impact le plus important sur la variation de la concentration finale après condensation de la couche SGOI. Nous nous sommes donc concentrés sur la réduction de l'inhomogénéité en épaisseur de la couche SiGe initiale. Pour cela, les différents paramètres de la chambre de dépôt ont été optimisés. Nous avons étudié en particulier : (i) la répartition des gaz dans la chambre de dépôt comprenant, le flux de gaz secondaire arrivant perpendiculairement au flux principal et l'ajout d'un gaz auxiliaire dans le flux principal, et (ii) la répartition de la chaleur dans la chambre de dépôt. Ces différents paramètres ont pu être testés sur un substrat Si avant leur optimisation sur un substrat SOI.

Les résultats montrent que la réduction de la variation de l'épaisseur de la couche SiGe, tout en conservant la variation initiale de la concentration de Ge, a permis de diviser par deux la variation de la concentration de la couche SGOI passant ainsi de 7,6 % à 4 % après optimisation.

4. Fabrication d'une couche SGOI contrainte

Ce chapitre a pour objectif la fabrication d'une couche SGOI contrainte ayant une concentration élevée en Ge comprise entre 40 et 50 %. L'intérêt de ces couches fines pour la microélectronique est d'améliorer les performances du canal contraint dans l'architecture FD-SOI. Pour ce faire, la méthode par le calcul permettant la prédiction des paramètres expérimentaux de la couche SGOI va être expliquée. Par la suite, l'étude permettra de mettre en avant l'influence des paramètres initiaux d'épitaxie de la couche SiGe comme l'épaisseur et la concentration en Ge sur la qualité cristalline de la couche SGOI. La qualité cristalline va ainsi être étudiée à chaque étape du processus de fabrication. Après avoir optimisé les différents paramètres de l'épitaxie initiale menant à la création d'une couche SGOI contrainte, l'évolution de la déformation de cette dernière en fonction de la concentration en Ge va être comparée par rapport aux paramètres initiaux.

4.1. Méthode expérimentale

4.1.1. Méthode de prédiction des paramètres expérimentaux

La prédiction des différents paramètres de la structure après condensation est nécessaire, permettant ainsi de réaliser le dépôt en utilisant les paramètres expérimentaux souhaités lors de l'épitaxie. Dans le chapitre précédent, le calcul théorique des paramètres de la couche SGOI à partir des paramètres initiaux de la couche SiGe a été décrit en se basant sur les mécanismes qui se déroulent lors de la condensation. La relation entre les paramètres de la couche SGOI et la couche SiGe établie dans la partie 3.1 est rappelée ci-dessous :

$$\begin{cases} e_{SGOI} = e_{SOI} + e_{SiGe} - \dfrac{e_{ox}}{2{,}25} \\ \\ y = \dfrac{e_{SiGe}x}{e_{SOI} + e_{SiGe} - \dfrac{e_{ox}}{2{,}25}} \end{cases}$$

En traçant les relations entre les paramètres de la couche SGOI en fonction de l'épaisseur d'oxyde formée, il est possible de prédire les valeurs des paramètres

(concentration en Ge, épaisseur de la couche SiGe et épaisseur de la couche SOI) de la structure couche SiO_2/SGOI/SOI/SiO_2/Si obtenus à partir des paramètres expérimentaux. La Figure 70 représente un exemple d'un calcul de prédiction de la structure finale utilisé lors des condensations. Dans cet exemple, la structure initiale est composée d'une couche de $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ avec une épaisseur de 250 Å et une couche SOI de 80 Å. Durant la condensation, la relation d'un volume de Si qui génère 2,25 volumes de SiO_2 dû aux différentes densités du Si et du SiO_2, induit une loi linéaire entre l'épaisseur de la couche SGOI et l'épaisseur de l'oxyde formées durant la condensation. Tandis que le pourcentage de Ge en fonction de l'épaisseur d'oxyde formée suit une loi hyperbolique. La concentration en Ge dans la couche SGOI augmente donc de plus en plus rapidement en fonction du temps d'oxydation (mais elle évolue linéairement avec la quantité de Si). C'est une des raisons pour lesquelles il est nécessaire de contrôler avec précision le temps d'oxydation. Ce dernier est adapté en fonction de l'épaisseur d'oxyde visée et donc de la concentration visée. La vitesse d'oxydation est donc le paramètre clé permettant de prédire la structure finale lors de la condensation. Bien sûr, pour un temps d'oxydation identique, les paramètres de la couche SiGe influent sur les paramètres de la couche SGOI après condensation, c'est pour cela que ce calcul est ajusté en fonction de la couche épitaxiale initiale de SiGe.

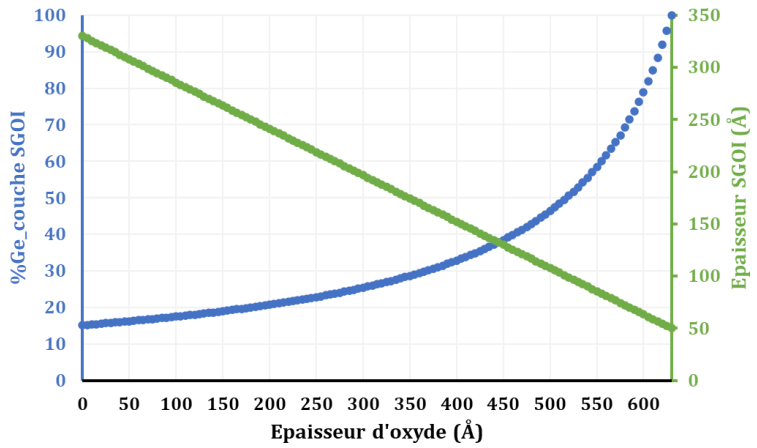


Figure 70 : Calcul des paramètres de la couche SGOI en partant d'une structure initiale de $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ avec une épaisseur de 250 Å et une couche SOI de 80 Å.

4.1.2. Protocole expérimental

Les substrats SOI avec une couche SOI de 8 nm et un BOX de 25 nm ont été utilisés dans cette partie. Ces substrats sont obtenus à partir de substrats SOI conventionnels (avec une couche de Si de 11,5 nm) par un amincissement de la couche de Si (par oxydation thermique puis une attaque chimique de l'oxyde). Les détails concernant l'affinage des substrats SOI ont été précédemment développés dans la partie 2.1.3 de ce manuscrit. Le

protocole expérimental est schématisé Figure 71. Après le retrait de l'oxyde en surface, un nettoyage de la surface par procédé SiCoNi est réalisé, suivi du dépôt d'une couche SiGe par RPCVD suivant les conditions expérimentales expliquées partie 2.2.
Le but de cette partie est de déterminer les paramètres de la couche initiale de SiGe et leur influence sur la qualité de la couche SGOI après condensation. Pour cela, les paramètres de la couche SiGe épitaxiée ont été variés d'une épaisseur allant de 15 nm à 25 nm avec une concentration allant de 18 % à 20,5 %.

Un traitement de surface HF-SPM-SC1-HCl est systématiquement réalisé avant le procédé de condensation par oxydation thermique. Les conditions expérimentales de condensation sous une atmosphère N_2/O_2 à une température de 1000 °C ont été exposées précédemment (partie 2.3.2). Seule la durée d'oxydation a été variée afin d'obtenir des concentrations de la couche SGOI similaires.

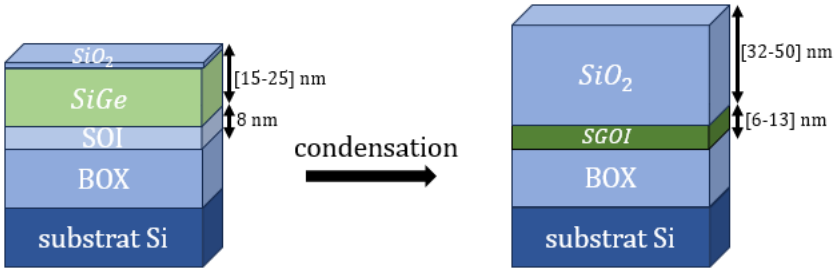


Figure 71 : Description du protocole expérimental de la fabrication d'une couche SGOI.

Diverses techniques ont été utilisées afin de caractériser les structures avant et après condensation : ellipsométrie spectroscopique et cartographies AFM, permettant d'évaluer la morphologie des couches associées, soit la présence de défauts émergeants au sein de la couche ou de dislocations. Des mesures de photoluminescence ont été réalisées sur des échantillons ne présentant pas de défaut émergeant par cartographie AFM, afin d'analyser la présence de défauts en volume. La déformation élastique présente a été mesurée par Raman et GPA sur les échantillons les plus pertinents.

4.2. Morphologie de la couche SiGe

La qualité cristalline de la couche SGOI dépend de celle de la couche SiGe épitaxiée. En effet, lors du dépôt si l'épaisseur de la couche SiGe dépasse l'épaisseur critique cela se caractérisera par la création de défauts étendus. Pour rappel, l'épaisseur critique de la couche SiGe dépend de l'énergie élastique emmagasinée (concentration en Ge, épaisseur de la couche) et de paramètres cinétiques tels que la température et la vitesse de croissance durant le dépôt. Des défauts présents initialement dans la couche SiGe induiront des défauts dans la couche SGOI. C'est pour cette raison qu'il est primordial que la couche épitaxiale ait une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique.

Dans un premier temps, l'épaisseur initiale de la couche SiGe a été fixée à 25 nm avec une concentration en Ge de 20 %. Ces paramètres initiaux sont inférieurs aux épaisseurs critiques thermodynamiques (modèle de People and Bean), ainsi que du modèle expérimental plus récent de Hartmann expliqué précédemment dans la partie 1.3.3.2. Des images AFM et des cartographies de photoluminescence ont été réalisées après l'épitaxie, afin de confirmer l'absence de défaut dans la couche SiGe.

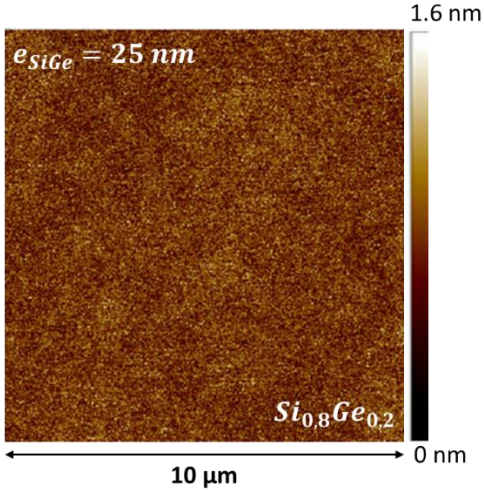


Figure 72 : Image AFM 10 ×10 µm² d'une couche SiGe épitaxiée avec une épaisseur de 25 nm et une concentration en Ge de 20 %.

L'image AFM de 10 ×10 µm² de la surface est présentée Figure 72. La surface de la couche est continue avec une faible rugosité moyenne quadratique (Root Mean Square = RMS) de 0,21 nm. La couche SiGe est donc supposée contrainte du fait de l'absence de défaut étendu à la surface.

Des mesures de photoluminescence ont été réalisées afin de vérifier la présence de défauts en volume dans la couche SiGe et dans le Si du substrat (Figure 73). La gamme de longueur d'onde d'acquisition est comprise entre 1400 nm et 1650 nm et les images ont une échelle de 145 ×175 µm². Un scan en profondeur a été réalisé de la surface des échantillons jusqu'à une profondeur de 37 µm et avec un pas de 1 µm sur la surface jusqu'à 9 µm en profondeur sur l'échantillon épitaxié. Les mesures ont été répétées sur un substrat SOI affiné servant de référence. Les images de la surface des deux échantillons montrent une multitude de « spots blancs » qui sont des défauts non focalisés et localisés dans le substrat Si. Des défauts identiques et de même densité sont également présents dans le substrat SOI, i.e. avant l'étape d'épitaxie fine. Ceci montre qu'aucun défaut n'a été créé lors du dépôt. Par ailleurs, des boucles de dislocation sont aussi observées dans les deux échantillons (avant et après épitaxie) donc dans le substrat SOI. Des analyses complémentaires ont été réalisées sur des substrats Si et n'ont pas montrés la présence de défaut. La présence de ces défauts en photoluminescence pourrait provenir du processus de smartcut lors des étapes de fabrication du substrat SOI expliquées précédemment dans la partie 2.1.2 de ce manuscrit.

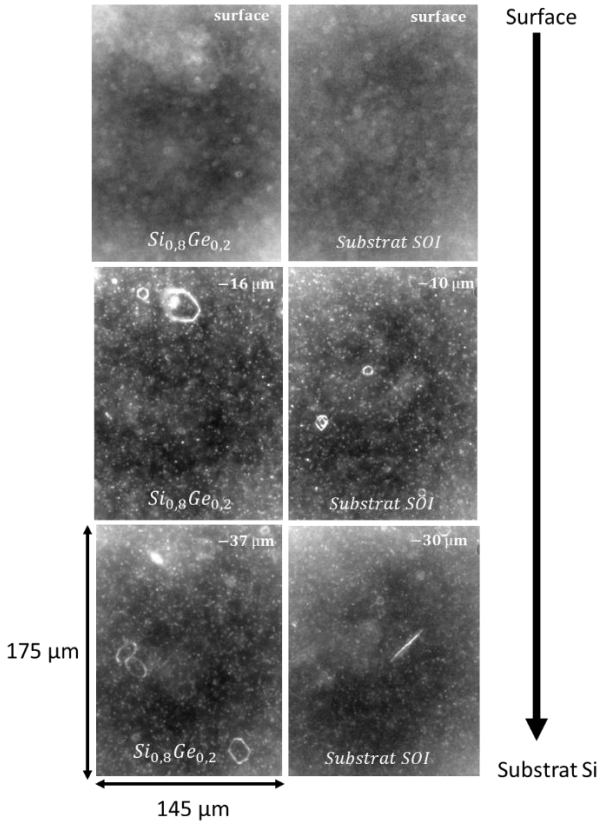


Figure 73 : Cartographies par photoluminescence d'un substrat SOI avant (colonne de droite) et après épitaxie de SiGe (colonne de gauche) scannées en profondeur et sur des zones sur des zones de 145 ×175 µm^2.

Ces deux caractérisations ont permis de montrer qu'il n'y avait de défaut ni en surface ni en volume dans la couche SiGe. De ce fait, la couche SiGe peut être assimilée à une couche contrainte. Des analyses réalisées sur une couche SiGe épitaxiée d'une épaisseur de 20 nm arrivent aux mêmes conclusions.

4.3. Influence des paramètres SiGe sur la qualité de la couche SGOI

4.3.1. Définition de la qualité d'une couche SGOI

La qualité de la couche SGOI peut être définie par le compromis entre différents critères :

- Le premier critère est la teneur élevée en Ge dans la couche SGOI, permettant ainsi d'améliorer l'absorption des photons dans le proche infrarouge. Cependant,

augmenter la concentration en Ge a pour conséquence d'augmenter la déformation élastique de la couche jusqu'au relâchement plastique par la formation de défauts cristallins dans la couche SGOI. Les différents mécanismes inerrants à la déformation de la maille ont été expliqués dans le premier chapitre.

- Le deuxième critère est l'absence de défaut. Ce critère de qualité cristalline a été analysé par AFM sur tous les échantillons, ainsi que par PL et TEM pour les échantillons les plus prometteurs.

- Le troisième critère est l'obtention d'une déformation élastique maximale, c'est-à-dire un matériau totalement contraint. Ceci se traduit par le compromis entre les deux précédents critères, c'est-à-dire une teneur en Ge maximale tout en étant dans le régime de déformation élastique avant l'apparition de défauts cristallins. En effet, la déformation élastique est proportionnelle à la concentration en Ge. La déformation élastique a été mesurée par des mesures Raman et GPA sur les échantillons les plus pertinents.

- Le dernier critère est l'uniformité sur des substrats de 300 mm (uniformité qui doit être similaire aux résultats obtenus dans le chapitre précédent).

De ce fait, connaitre l'évolution de la déformation de la couche SGOI en fonction de sa teneur en Ge est nécessaire afin d'améliorer la qualité de la couche. Les travaux suivants se concentrent sur l'influence des paramètres d'épitaxie initiaux sur la qualité de la couche SGOI après condensation.

4.3.2. Influence de la concentration finale en Ge

Le principal intérêt du procédé de condensation est de repousser le seuil de relaxation plastique, pour une contrainte en compression donnée, par l'enrichissement de la couche SiGe durant l'oxydation (glissement à l'interface SiGe/BOX relativement fragile), afin de former une couche SGOI contrainte fortement concentrée en Ge. Dans la littérature, les défauts apparaissent à la surface des échantillons pour des concentrations de l'ordre de 50 % de Ge et les résultats mettent en évidence deux régimes en fonction de la concentration en Ge de la couche SGOI [3,106]. Le premier régime correspond à des couches SGOI pseudomorphiques avec une déformation élastique maximale pour des valeurs de concentration en Ge inférieures à 55 %. Dans ce régime, il y a un taux de relâchement inférieur à 5 %, c'est-à-dire que la déformation dans la couche SGOI est proche des valeurs théoriques. En revanche, dans le second régime, il y a un relâchement partiel de la déformation élastique par le biais des défauts.

Une étude préliminaire a été réalisée afin de situer la concentration critique en Ge, c'est-à-dire la concentration en Ge maximale avant la formation de défauts. Les couches SGOI ont été obtenues par condensation sous une atmosphère N_2/O_2 à une température

de 1000 °C sur une plaque de 300 mm. Les paramètres initiaux de la couche SiGe ont été gardés constants (épaisseur de 25 nm ; concentration en Ge de 20 %). Seul le temps de condensation a été augmenté de façon à obtenir une concentration en Ge de plus en plus importante jusqu'à atteindre le relâchement partiel (défauts en surface). Avant de caractériser la morphologie de surface de la couche SGOI, l'oxyde thermique a été retiré par un traitement HF-SC1-HCl. L'évolution morphologique de la couche SGOI a été évaluée par des images AFM (scan de 10 ×10 μm^2) permettant de mettre en évidence les défauts étendus présents (Figure 74). Une attention particulière a été portée à la recherche de défauts émergeants identifiés par la présence de réseaux de lignes à 90° (selon les directions <110>) qui proviennent de deux types de dislocations :

- Les dislocations de désaccord de maille, nommées « misfit dislocations » en anglais, proviennent de la différence de paramètre de maille entre le Si et le SiGe et se localisent généralement à l'interface entre deux matériaux, ici entre le BOX et la couche SGOI.

- Les dislocations émergentes, nommées « threading dislocations » en anglais, qui traversent la couche suivant les directions <110> et s'étendent de l'interface jusqu'à la surface de la couche. Ces dislocations sont le plus souvent dues à la propagation des dislocations de désaccord du réseau.

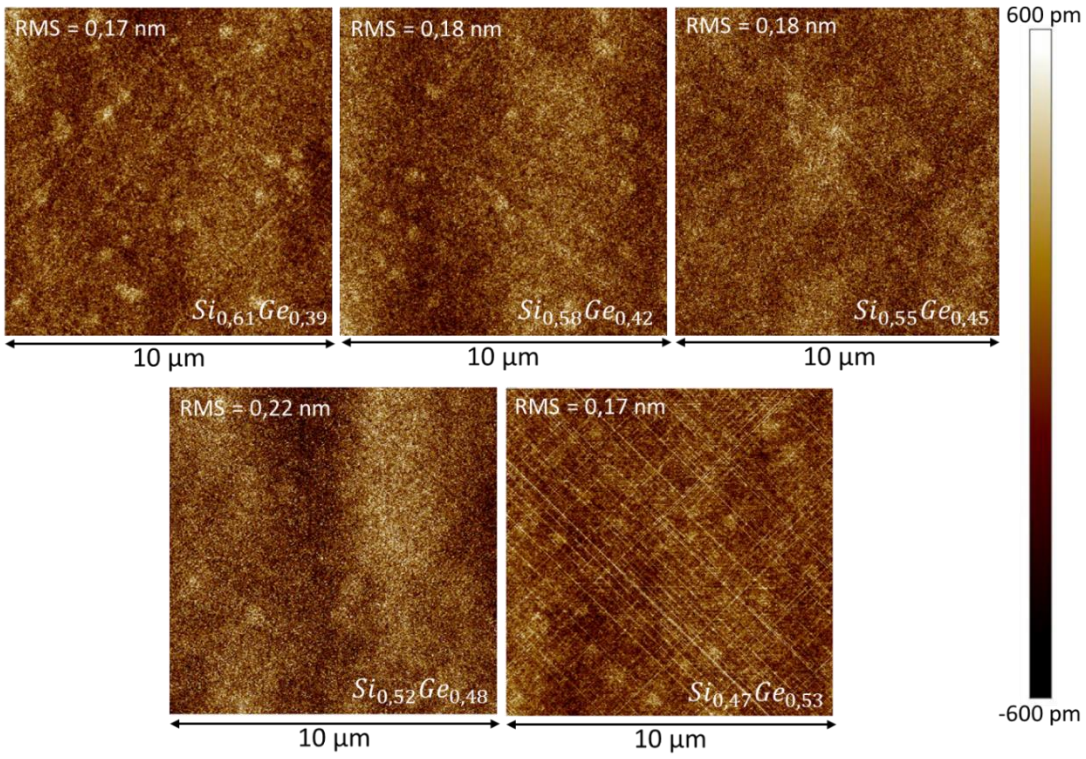


Figure 74 : Evolution de la déformation de la couche SGOI en fonction de la concentration en Ge, mesurée par AFM 10×10 μm^2.

Pour des concentrations comprises entre 39 % et 48 %, la couche SGOI obtenue est lisse en surface avec une rugosité RMS comprise entre 0,17 nm et 0,22 nm. Sur certaines images, on note néanmoins la présence de lignes de glissement orientées suivant les directions <110> qui sont dues à des décalages atomiques à la surface de la couche provoqués par des dislocations glissantes selon les plans {111} ou de désaccord suivant les directions <110>. Ces dislocations observées en surface des échantillons sont typiques des défauts observés dans la littérature, avec des rugosités RMS comprises entre 0,15 à 0,2 nm [88]. La formation de défauts linéaires résulte de glissements multiples des dislocations de désaccord, elles-mêmes induites par une déformation biaxiale accumulée au cours de la condensation trop importante à partir d'une concentration critique en Ge. Le mécanisme de glissements croisés, c'est-à-dire selon les plans de glissements (111) et $(1\bar{1}1)$, favoriserait la multiplication des dislocations émergentes [107] qui s'étendent jusqu'au BOX. En effet, une étude a révélé les mêmes dislocations à l'interface avec le BOX, mesurées après le retrait de la couche SGOI et qui seraient dues à la viscosité du BOX lors de l'oxydation à haute température [107]. L'apparition des lignes de glissement a été schématisée ci-dessous.

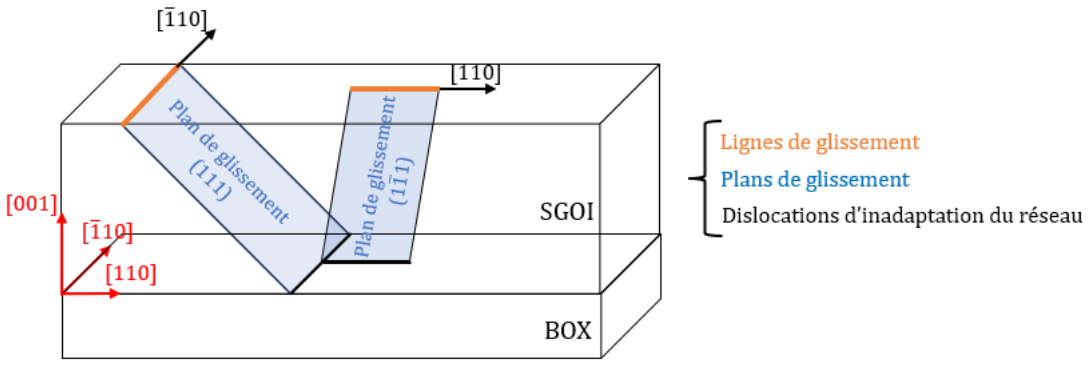


Figure 75 : Schéma des lignes de glissement en surface par rapport aux plans de glissement dans la structure SGOI.

La vitesse de glissement des dislocations a été étudiée dans la littérature par Houghton et al. permettant d'estimer la distance de propagation d'une dislocation au sein d'une couche SiGe [34]. La vitesse de glissement peut être écrite sous la forme :

$$V = 9{,}8 \times 10^4 . {\tau_{eff}}^2 . e^{-\frac{2{,}25}{kT}}$$

Avec τ_{eff}, la contrainte effective en MPa.

Le processus étant activé thermiquement, au-delà d'une température de 900 °C, la vitesse de glissement est de l'ordre de 0,1 à 1 cm/s. De plus, la longueur maximale de propagation d'une dislocation est de 300 mm, soit la taille de la plaque. De ce fait, quelques dizaines à quelques centaines de secondes sont suffisantes afin de traverser totalement la plaque de part en part, c'est-à-dire qu'il est probable qu'une dislocation visible sur une image AFM soit présente sur la totalité de la plaque.

Le traitement des images AFM par le logiciel Gwyddion a permis d'obtenir les profils en hauteur des lignes de dislocations mesurées à la surface des différents échantillons. Les profils ont été réalisés perpendiculairement aux lignes de glissement observées en surface et ont été moyennés par 128 lignes de mesures par rapport à la ligne tracée initialement, permettant de limiter les variations de hauteur autour des lignes de glissement. Les profils des hauteurs ont une variation positive à la surface du cristal : ces variations positives représentent l'amplitude des lignes de glissement. Pour les concentrations en Ge allant de 39 % à 48 %, les profils sont similaires et seul un des profils a été présenté Figure 76. Dans cette gamme de concentration, les lignes de glissement ont une amplitude peu élevée par rapport aux bruits avec des hauteurs comprises, en moyenne, entre 0,1 nm et 0,17 nm.
Pour une concentration de 53 %, soit après la concentration critique, les lignes de glissement ont des hauteurs de l'ordre de 0,2 nm (comprises entre 0,15 nm et 0,29 nm). La ligne de glissement notée 1 sur l'image AFM a une hauteur de 0,29 nm et est plus profonde que les autres lignes de glissement. Elle pourrait provenir d'une dislocation mixte à 60° qui produit un déplacement de l'ordre de 0,28 nm pour une couche de SiGe sur un substrat Si (d'après Legoues et al. [77]).

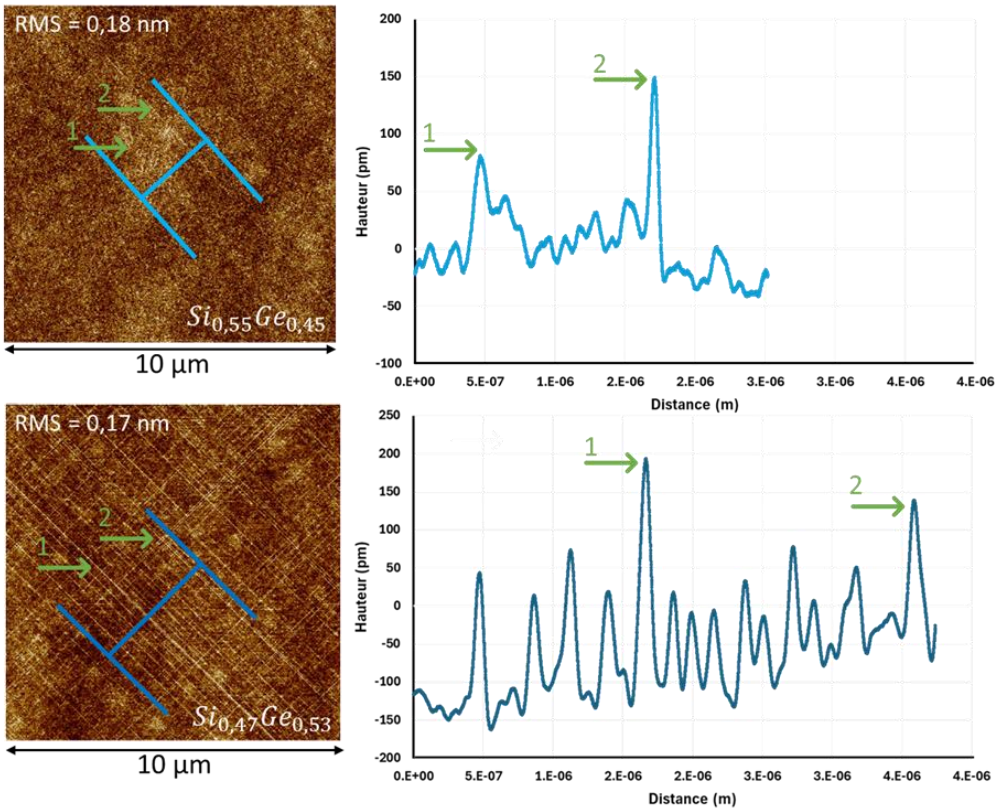


Figure 76 : Profils en hauteur des lignes de glissement des dislocations à partir des images AFM des couches SGOI à des concentrations en Ge de 45 % et 53 %, réalisés avec le logiciel Gwyddion.

La densité de dislocations a été calculée à partir de la moyenne des densités de dislocations sur différentes images AFM scannées sur des zones de 10×10 μm^2 et de 30×30 μm^2 (Figure 74). L'incertitude sur la densité de dislocations calculée en ajoutant une dislocation sur les images AFM est de l'ordre de $0,5\times10^5$ cm^{-2}. La densité de dislocations calculée pour les concentrations comprises entre 39 % à 48 % est de l'ordre de 10^5 cm^{-2}. Le désaccord de paramètre de maille de la couche SGOI a été calculé par la loi de Dismukes. Pour ces concentrations, le désaccord de paramètre de maille théorique varie entre 0,082 Å à 0,102 Å, soit de 1,5 % à 1,8 % respectivement. Dans ces gammes de concentration, la littérature indique un taux de relâchement inférieur à 5 % par rapport à la valeur maximale théorique. On peut donc supposer que ces échantillons se situent dans le régime pseudomorphique, c'est-à-dire sans relaxation de la déformation élastique (la couche est complètement contrainte).
L'image AFM de la couche SGOI, avec une concentration en Ge de 53 %, a mis en évidence la présence d'une densité de dislocations supérieure à $10^{10}cm^{-2}$ représentant des lignes de glissement ainsi que des dislocations de désaccord du réseau. Cependant, la surface de l'échantillon reste lisse avec une rugosité RMS de 0,17 nm. De ce fait, à une concentration de 53%, le régime de relaxation plastique de la déformation à travers les défauts a été atteint avec un désaccord de paramètre de maille théorique de 0,113 Å, soit 2 %. La concentration critique en Ge de la couche SGOI est donc comprise entre 48 % et 53 % avec un désaccord de maille théorique respectivement de 1,8 % et 2 %.
Ces résultats sont en accord avec littérature. Néanmoins, des défauts sont observés quelle que soit la concentration en Ge de la couche SGOI. En dessous d'une concentration en Ge de 50%, la densité de lignes de glissement est faible mais est suffisante pour diminuer les propriétés du matériau. Pour cette raison, il est primordial de comprendre l'origine de ces défauts en modifiant les paramètres de la couche SiGe initiale.

La suite de l'étude va se focaliser sur l'influence des paramètres initiaux d'épitaxie sur la couche SGOI après condensation et plus précisément sur l'épaisseur et la concentration de la couche SiGe. Pour cela, nous allons rester dans la gamme des échantillons pseudomorphiques avec une densité de dislocations $\leq10^5cm^{-2}$ c'est-à-dire avec des concentrations maximales à 50 %.

4.3.3. Influence des différents paramètres sur la couche SGOI

La qualité de la couche SGOI est influencée par différents paramètres liés d'une part à la couche épitaxiale de SiGe, et d'autre part aux conditions de condensation utilisées. Dans la littérature, la technique la plus couramment utilisée afin de mesurer la contrainte de la couche condensée (vue son épaisseur très faible) est la spectroscopie Raman. Par cette technique il est possible de comparer les déformations obtenues par rapport à la déformation élastique théorique attendue dans le cas d'une couche totalement contrainte.

Lorsque la valeur de la déformation mesurée est inférieure à la déformation élastique théorique, cela traduit une relaxation partielle ou totale de la couche SGOI. La déformation élastique théorique dans le plan d'une couche SGOI est décrite par l'équation suivante [108]:

$$\varepsilon_{contrainte} \approx \frac{a_{Si} - a_{SGOI}(x_{contraint})}{a_{SGOI}(x_{contraint})}$$

Avec a_{SGOI} calculé théoriquement par la loi de Dismukes en fonction de la concentration en Ge.

Différentes études ont montré l'influence des paramètres de la couche SiGe sur la qualité de la couche SGOI. Tout d'abord, des condensations sous une atmosphère O_2 ont été effectuées avec une température de condensation en palier, afin de maintenir une température inférieure à la température de fusion de l'alliage SiGe. Les résultats montrent l'impact de l'épaisseur et de la concentration en Ge sur la contrainte en compression de la couche SGOI dans le plan. Par exemple, l'étude de Takagi et al. peut être résumée par les deux courbes de la Figure 77 qui montrent l'impact de l'épaisseur (courbe de gauche) et de la concentration (courbe de droite) de la couche SiGe sur la déformation en compression de la couche SGOI. Il faut tout de même souligner que l'étude de Takagi a été conduite sur des substrats sSOI, c'est-à-dire en tension (1,3 GPa). Cela a un impact non négligeable sur la contrainte en compression car la couche $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ n'est pas contrainte en compression sur du sSOI contrairement au substrat $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ sur un SOI standard utilisé dans notre étude. Cette différence de substrat SOI a plusieurs impacts, comme l'augmentation de la concentration en Ge sur des substrats sSOI, mais a également un impact sur la compression de la couche lors de la condensation. En effet, au début d'une relaxation plastique, la couche n'aura pas de nécessité de nucléer des dislocations qui sont déjà présentes dans le sSOI ($\sim 10^5 cm^{-2}$) et qui se propageront.

L'étude permet de déterminer un compromis entre les épaisseurs et les concentrations critiques au-dessous desquelles les couches SGOI restent complètement contraintes. Typiquement une épaisseur ~40 nm (pour une concentration de 28 %) permet de maintenir une contrainte totale jusqu'à des concentrations en Ge de la couche SGOI à 85 %. En parallèle, un abaissement de la concentration à 16 % (pour une épaisseur de 40 nm) permet de maintenir une contrainte totale dans la couche SGOI jusqu'à des concentrations de 88 %.

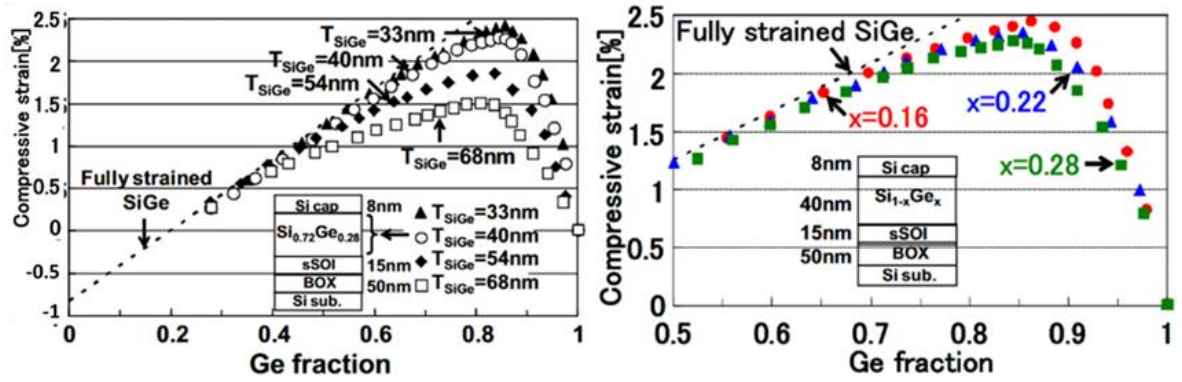


Figure 77 : Déformation de compression en fonction de la fraction en Ge pendant la condensation de Ge avec comme paramètre variable l'épaisseur (à gauche) et la fraction en Ge de la couche SiGe épitaxiée initiale (à droite) selon l'étude de Takagi et al. [109]

Ces résultats permettent de déterminer un couple épaisseur/concentration permettant d'augmenter la contrainte en compression de la couche SGOI jusqu'à des concentrations en Ge de l'ordre de 90 % (mais bien sûr avec des épaisseurs plus faibles, puisque proportionnelles à la quantité de Ge dans la couche initiale). L'hypothèse de ce phénomène s'expliquerait par la réduction de l'énergie de déformation totale au début du procédé de condensation qui permet de retarder la génération des défauts dus à la relaxation plastique. Par conséquent, l'accumulation de l'énergie élastique dans la couche SGOI est le point clé menant à sa relaxation plastique. Typiquement, pour une couche épitaxiée avec 28 % de Ge on obtient une épaisseur initiale de 33 nm qui permet d'obtenir une contrainte compressive de 1,65 % dans la couche SGOI car l'énergie élastique est plus faible (en raison d'une quantité totale de Ge plus faible liée à l'épaisseur finale plus faible).

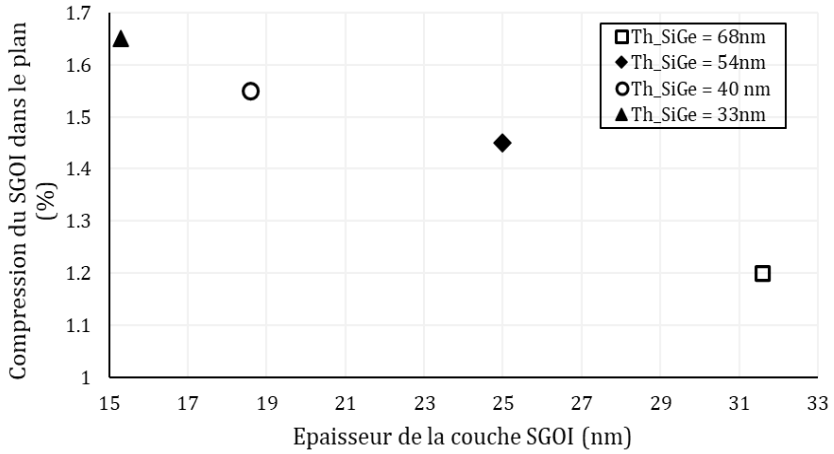


Figure 78 : Compression du SGOI dans le plan en fonction de son épaisseur pour une concentration de 60% en Ge. Dans ce cas, la couche épitaxiale avait une concentration de 28%, avec des épaisseurs comprises entre 33 et 68 nm. Les données sont tirées de la publication de Takagi et al.[109]

Cette étude fixe déjà les limites que l'on peut atteindre pour des échantillons de 1 cm^2 avec une épaisseur de BOX deux fois plus élevée que dans notre étude (50 nm) et avec une couche SOI contrainte. Dans notre cas, la difficulté est d'obtenir des couches parfaitement contraintes mais sur des plaques de 300 mm. Il est donc important de comparer ces résultats en considérant nos conditions expérimentales qui sont très différentes, à la fois pour le substrat et pour les conditions de condensation (atmosphère diluée).

D'autres études ont mis en lumière l'impact d'un des paramètres de la couche SiGe (épaisseur ou concentration en Ge) sur la déformation de la couche SGOI avec un substrat SOI plus proche de notre étude [107,110,111]. Citons l'étude de Jo et al., qui a été réalisée avec un substrat SOI présentant un BOX de 25 nm et une couche SOI de 10 nm, ce qui correspond à nos conditions expérimentales. Dans cette étude, la concentration en Ge a été fixée à 25 % pour tous les échantillons, seule l'épaisseur a été variée de 40 nm à 60 nm (Figure 79). L'étude a montré qu'il est possible d'obtenir une couche de SGOI de Ge pur très contrainte (mais d'une épaisseur très faible) en partant d'une épaisseur initiale plus faible (la compression passe de 1,45 % à 1,8 % pour des épaisseurs respectives de 60 nm et de 40 nm). Ces résultats montrent qu'il est important de partir d'une énergie élastique plus faible dans la couche SiGe initiale pour les premiers stades de la condensation, mais qu'il est également important de maintenir cette énergie élastique faible tout au long du procédé (ce qui induit une épaisseur plus faible de la couche SGOI).

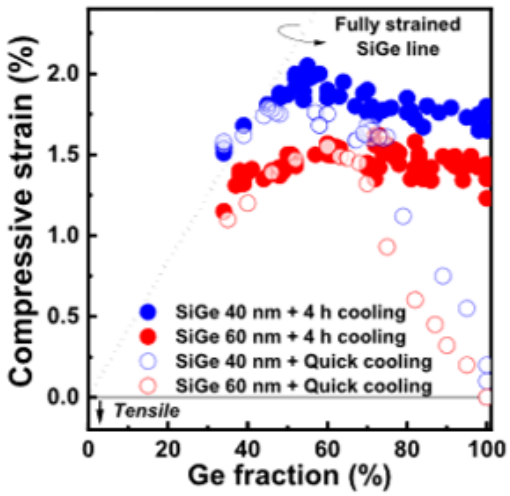


Figure 79 : Evolution de la contrainte en compression de la couche SGOI en fonction de sa teneur en Ge selon l'étude de Jo et al. [110].

Plus récemment, une étude s'est concentrée sur les conditions de condensation en utilisant des substrats SOI identiques (BOX de 25 nm et couche SOI de 7,5 nm) et une couche SiGe de 15 nm d'épaisseur avec une concentration en Ge de 30 %. L'étude a démontré une augmentation de la contrainte grâce à la diminution de la concentration en oxygène dans l'atmosphère de condensation qui induit une vitesse d'oxydation plus lente

(Figure 80). Dans cette étude, la diminution de la contrainte en compression dans la couche SGOI observée pour des concentrations élevées (>60 %) est attribuée à la compétition entre la vitesse d'oxydation et la vitesse de diffusion du Ge lors de la condensation [3,106].

Par ailleurs, différentes études dont celle de Nakaharai et al. [111] et celle d'Hirashita et al. [107] ont montré qu'une condensation plus rapide, sous une atmosphère O_2 en partant de SiGe avec une épaisseur de 20 nm et une concentration en Ge fixée à 15%, induisait une couche SGOI avec une densité de dislocations élevée ($\sim 10^8 cm^{-2}$) dès que la concentration en Ge de la couche SGOI atteignait 20 % [107,111].

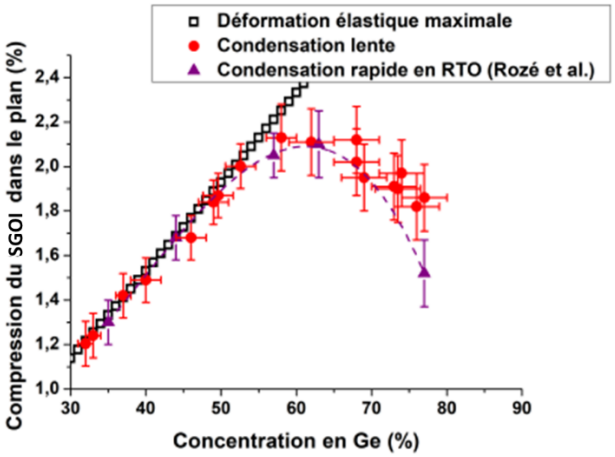


Figure 80 : Comparaison de la déformation en compression dans le plan de la couche SGOI pour deux dilutions (N_2/O_2) conduisant à des oxydations plus ou moins lentes, selon l'étude de Valenducq et al [3].

Nous avons donc vu que différents paramètres permettent d'améliorer la contrainte de la couche SGOI (et sa qualité cristalline) comme l'atmosphère utilisée lors de la condensation, la température et les paramètres (épaisseur/concentration) de la couche SiGe initiale. Dans la suite de cette étude l'influence des différents paramètres initiaux ont été étudiés afin d'obtenir une couche SGOI totalement contrainte à une concentration en Ge ~50 %, tout en gardant comme critère l'obtention d'une couche SGOI pas trop fine pour permettre une reprise d'épitaxie épaisse et une condensation jusqu'au Ge pur.

4.3.3.1. Influence de l'épaisseur de la couche SiGe

L'influence de l'épaisseur de la couche SiGe sur la qualité de la couche SGOI a été étudiée en faisant varier les épaisseurs de SiGe de 15 nm à 25 nm. Lors de l'oxydation, seul le temps d'oxydation a été varié permettant ainsi d'obtenir des concentrations en Ge variant entre 40 et 50 %. La Figure 81 représente l'évolution de la densité de lignes de glissement en surface de la couche SGOI en fonction de la quantité de Ge présente dans la couche SiGe. Nous avons choisi d'utiliser la quantité totale de Ge dans la couche SiGe,

obtenue par la multiplication de l'épaisseur de la couche SiGe (en Å) et de sa concentration en Ge (plus représentative que les épaisseurs/concentrations qui peuvent varier légèrement). La densité de lignes de glissement a été mesurée par AFM, en faisant la moyenne sur différentes images AFM de 10×10 µm² et de 30×30 µm².

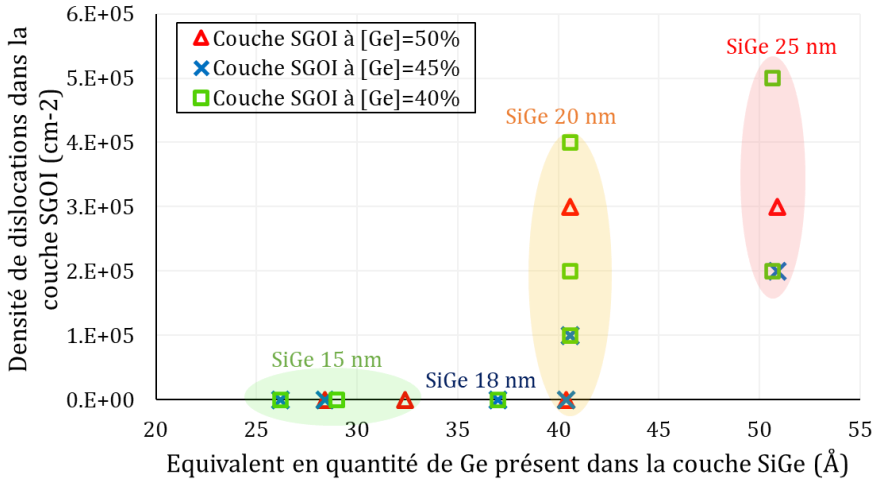


Figure 81 : Influence de la densité des lignes de glissement de la couche SGOI (mesurée par AFM) en fonction de l'épaisseur de la couche SiGe. Les ellipses englobent tous les résultats obtenus pour chaque épaisseur de la couche SiGe épitaxiée.

Les ellipses sur la figure englobent tous les résultats obtenus pour chaque épaisseur initiale de la couche SiGe : 15 nm en vert, 20 nm en orange et 25 nm en rouge. Les concentrations en Ge de la couche SGOI ont été mesurées par ellipsométrie. Nous avons testé trois concentrations de la couche SGOI : 40 % (carrés verts) ; 45 % (croix bleues) et 50 % (triangles rouges). A une même concentration en Ge, il est possible d'avoir des densités différentes du fait des incertitudes de mesure à partir des images AFM.

D'une façon générale, la réduction de l'épaisseur de la couche SiGe de 25 nm à 15 nm permet de supprimer totalement les dislocations de la couche SGOI qui passent d'une densité de 4×10^5 cm^{-2} à 0, même si pour une couche plus épaisse (20 nm) avec une plus faible quantité de Ge dans la couche SiGe, un résultat identique est obtenu. Ces résultats montrent que la densité de dislocations est reliée principalement à la quantité de Ge présente dans la couche SiGe, (i.e. à une épaisseur critique de Ge pur). Typiquement, lorsque la quantité de Ge dans la couche SiGe est inférieure à 40 Å, il n'y a plus de défaut en surface dans la couche SGOI.

4.3.3.2. Influence de la concentration initiale en Ge

Le paragraphe précédent a mis en évidence l'influence de la quantité totale de Ge en faisant varier l'épaisseur de la couche SiGe sur la qualité de la couche SGOI. Dans cette partie, nous étudions l'influence de la concentration en Ge dans la couche SiGe entre ~18

et 21 % (Figure 82). Les couches SGOI avec une densité de disclocations ≥ $10^5\ cm^{-2}$ sont représentées par des cercles rouges, tandis que les couches SGOI sans défaut émergeant sont représentées par des carrés verts.

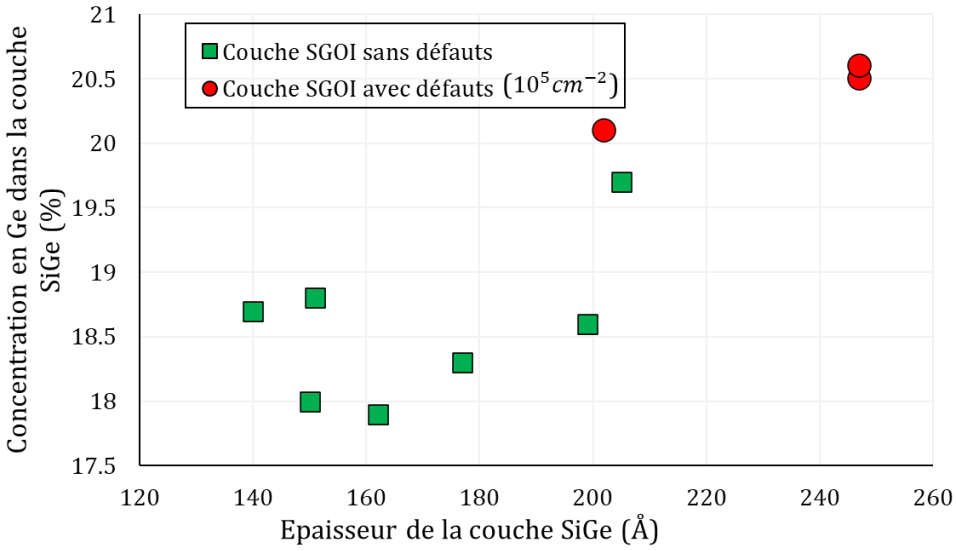


Figure 82 : Influence des paramètres de la couche SiGe épitaxiée : concentration en Ge (en ordonnée) et (épaisseur en abscisse), sur la qualité de la couche SGOI à une concentration en Ge de 50%.

Les images AFM (Figure 83) montrent que la couche SGOI, obtenue à partir d'une couche SiGe à une épaisseur de 20 nm, et ayant une concentration en Ge de 20,1 %, présente trois lignes de glissement suivant les directions <110> (signalées par des flèches blanches), tandis que celle obtenue à partir de la couche SiGe à 19,7 % présente une surface sans défaut émergeant.

Ces résultats mettent en évidence un seuil critique de la concentration en Ge de la couche SiGe initiale qui est compris entre 19,7 % et 20,1 %. En-dessous de cette concentration initiale critique il n'y a plus de dislocation (suivant un effet similaire à celui observé avec l'épaisseur) . Etant donné qu'une variation très faible de concentration en Ge (de 0,4 % sur l'ensemble de la plaque de 300 mm) a un impact considérable sur la qualité de la couche SGOI, l'uniformité de la concentration sur la plaque est primordiale afin de ne pas dépasser la concentration critique. On peut aussi fixer la concentration critique de la couche SiGe à ≤ 20 % pour obtenir des couches SGOI sans défaut.

Ce résultat est en accord avec le phénomène d'énergie élastique emmagasinée critique, au-delà de laquelle une relaxation de la déformation s'opère par la germination de dislocations [3,88,107,109,110].

A partir de ces études préliminaires, dans nos conditions expérimentales, (i.e. condensation sous atmosphère diluée d'O2, un BOX de 25 nm et une couche de SOI de

7,5nm), nous avons démontré que les paramètres critiques de la couche SiGe sont une épaisseur ≤20 nm et une concentration ≤20 % (sachant que 20,1% représente le début de la relaxation par l'apparition des dislocations).

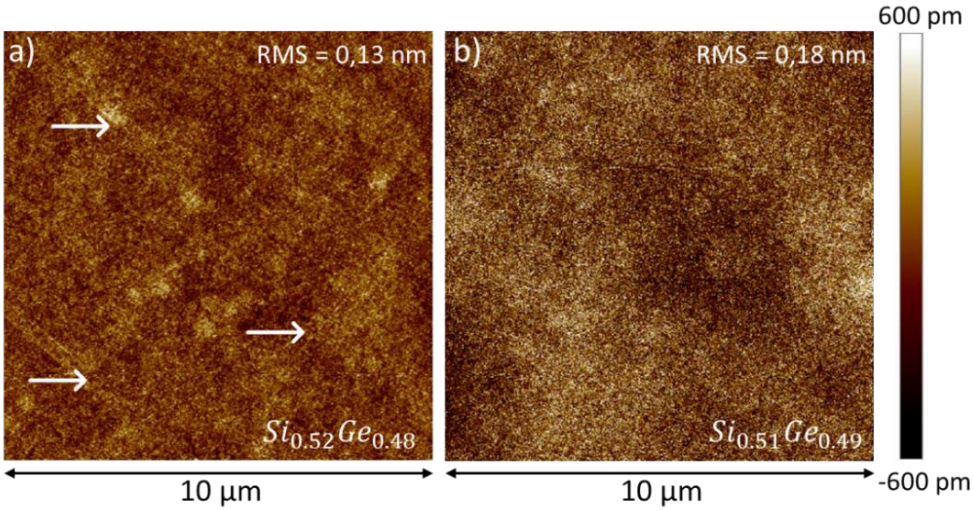


Figure 83 : Images AFM des couches SGOI en partant d'une couche SiGe initiale de 20 nm et des concentrations en Ge de : a) 20,1 % et b) 19,7 %. Les couches SGOI ont dans les deux cas des concentrations en Ge proches de 50 %.

4.4. Propriétés de la couche SGOI optimisée

4.4.1. Couche SGOI optimisée

Dans les paragraphes précédents nous avons mis en avant l'importance des paramètres de la couche SiGe, notamment l'épaisseur et la concentration en Ge, sur la qualité de la couche SGOI. Cette étude a permis de démontrer l'amélioration de la contrainte de la couche SGOI et l'augmentation de cette dernière grâce à l'optimisation des paramètres de la couche SiGe.

Les paramètres optimisés de la couche SiGe ont été fixés à 15 nm pour l'épaisseur et 18% pour la concentration. Différentes analyses ont été réalisées afin de caractériser plus en détail la couche SGOI d'un point de vue des propriétés par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique, ainsi que le profil de Ge en profondeur dans la couche. Mais également d'un point de vue de la qualité de cette dernière, en caractérisant la morphologie de surface par des images AFM et en volume par le biais de la photoluminescence, ainsi que des images TEM et des analyses EDS. Pour finir, la contrainte a été mesurée par GPA et par Raman permettant de connaitre la déformation de la couche SGOI. Certaines mesures

locales ne pouvant pas être réalisées sur l'ensemble de la plaque, elles ont été réalisées au centre ainsi qu'à mi-rayon.

4.4.1.1. Caractéristiques de la couche SGOI

Dans un premier temps, l'épaisseur et la composition de la couche SGOI ont été analysées par ellipsométrie spectroscopique et par SIMS pour avoir des informations sur le profil en Ge dans la couche SGOI.

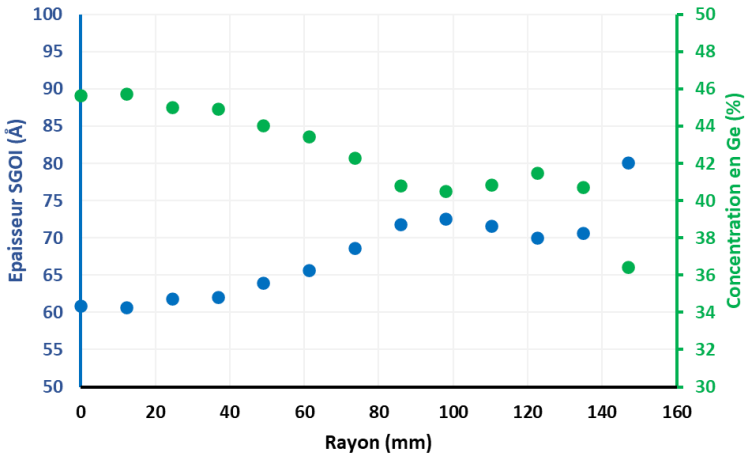


Figure 84 : Paramètres de la couche SGOI obtenues à partir de la couche SiGe optimisée et mesurés par SE sur un substrat de 300 mm.

Les mesures d'ellipsométrie spectroscopique sur la plaque de 300 mm de l'épaisseur et de la concentration en Ge sont représentées Figure 84. L'épaisseur de la couche SGOI varie de 61 Å au centre de la plaque à 69 Å à mi-rayon, avec des concentrations respectives en Ge de 45,6 % et de 42 %. Les variations d'uniformités, en excluant le point en extrême bord de la plaque, sont de 12 Å pour l'épaisseur et de 5 % concernant la concentration en Ge. Ces résultats sont en accord avec le chapitre précédent sur l'amélioration de l'uniformité de la couche SGOI.

L'analyse SIMS a permis de connaitre le profil de Ge en profondeur au centre de la plaque (Figure 85). Les atomes de Ge sont présents uniquement dans la couche SGOI. Le profil en Ge, représenté par la courbe bleue, est uniforme en profondeur et a une concentration de 42,5 %. Le pic de concentration en Ge observé à l'interface BOX/SGOI est un artéfact de mesure également observé dans la littérature [106]. L'épaisseur de la couche SGOI extraite du profil en Ge est de 6 nm, correspondant ainsi à la valeur obtenue précédemment par ellipsométrie. Néanmoins, il y a une différence de concentration en Ge de 3,1 % entre les deux techniques, ce qui reste inférieur aux incertitudes cumulées de chaque technique (par exemple l'incertitude de la mesure en SIMS est de ± 3 % sur la mesure au-dessus de 40 % en Ge). De ce fait, les résultats entre les deux techniques semblent cohérents. Sur les profils SIMS en profondeur (Figure 85), le profil de l'intensité

de l'oxygène permet d'identifier les quatre couches, soit : le SiO_2, la couche SGOI, le BOX ainsi que le substrat Si. Les différences d'intensité dans le substrat Si et dans la couche SGOI sont dues aux effets de bord. Il est difficile de déterminer si la couche SGOI contient de l'oxygène ou non.

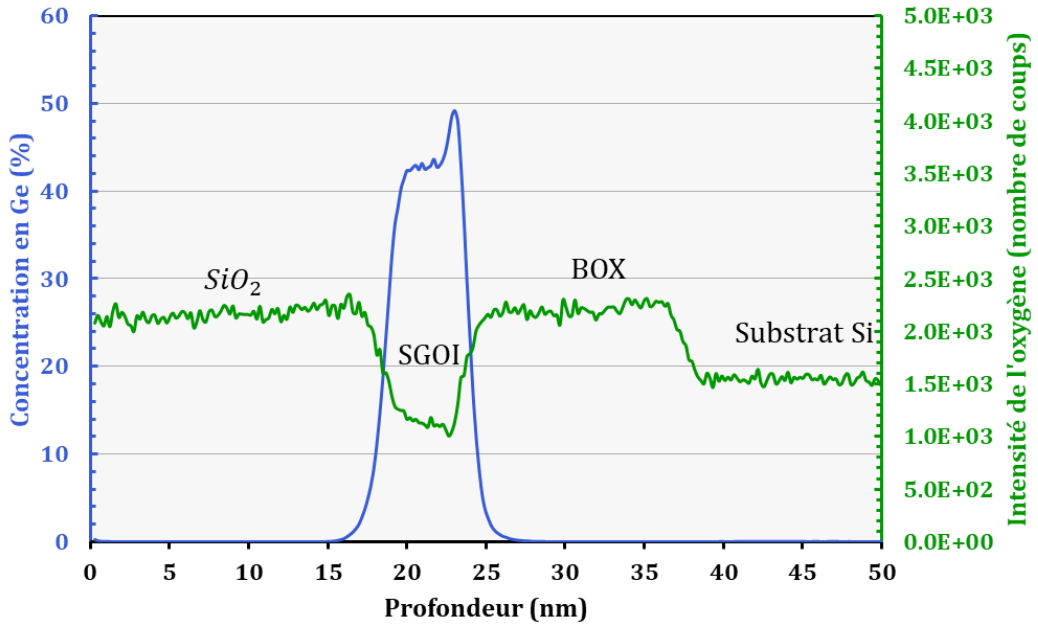


Figure 85 : Profil SIMS en profondeur du Ge (courbe bleue) et de l'oxygène (courbe verte) dans la structure SiO2/SGOI/SiO2/Si avec la couche SGOI optimisée au centre de la plaque de 300 mm.

4.4.1.2. Qualité cristalline de la couche SGOI

Les analyses de la morphologie de la couche SGOI ont été réalisées en surface par des images AFM, mais également en volume par photoluminescence et par TEM. Afin de réaliser la caractérisation AFM, la couche SiO_2 a été retirée par une attaque chimique HF. Les images AFM (Figure 86) ont été acquises au centre et à mi-rayon avec deux tailles d'images de 10×10 µm² et de 30×30 µm². Les échantillons présentent tous une surface lisse sans défaut émergeant, avec une faible rugosité RMS ~0,18 nm ±0,02 nm.

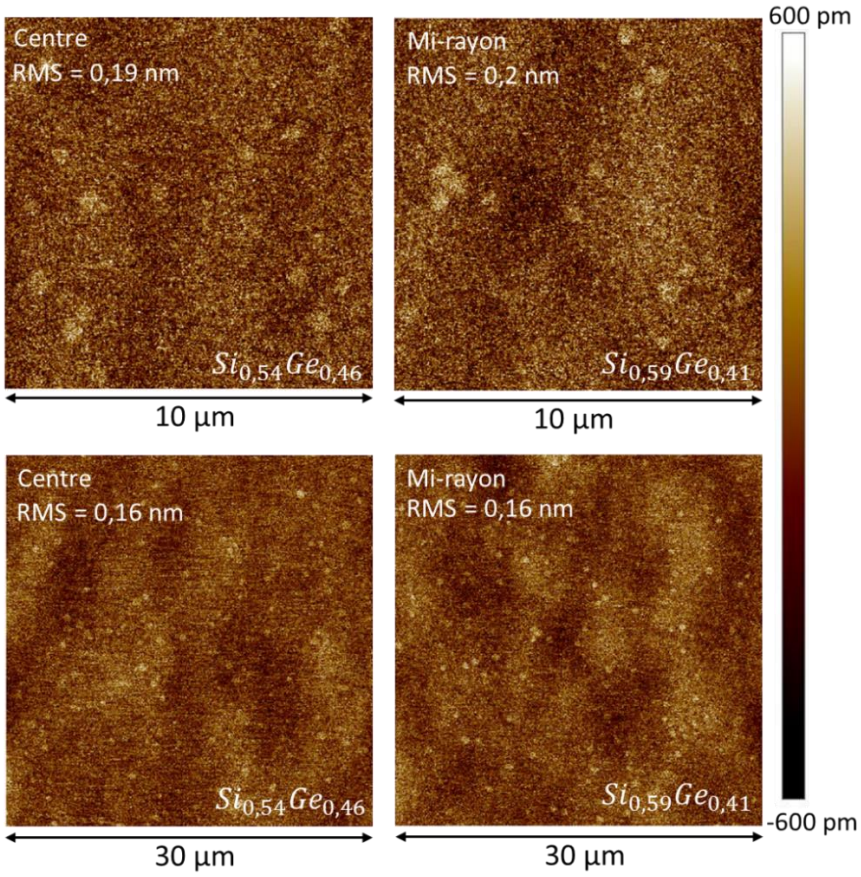


Figure 86 : Images AFM au centre et à mi-rayon de la couche SGOI optimisée

La couche n'ayant pas de défaut émergeant visible par AFM en surface, une analyse de photoluminescence a permis de contrôler la qualité de la couche en profondeur. Pour cela, une cartographie de 49 points a été réalisée sur l'ensemble de la plaque avec une gamme de longueur d'onde d'acquisition comprise entre 1400 nm et 1650 nm. Seules trois images sont présentées au vu de la similitude entre les différentes acquisitions. Les images ont été réalisées au centre, à mi-rayon et également au bord sur le même diamètre de la plaque. Ces trois images de photoluminescence (Figure 87) ne mettent en évidence aucun défaut dans la couche SGOI mais des défauts dans le substrat Si non focalisés en surface. Ces résultats sont similaires aux images de photoluminescence obtenues après l'épitaxie fine et également des images du substrat SOI présentées dans la section 4.2 de ce chapitre.

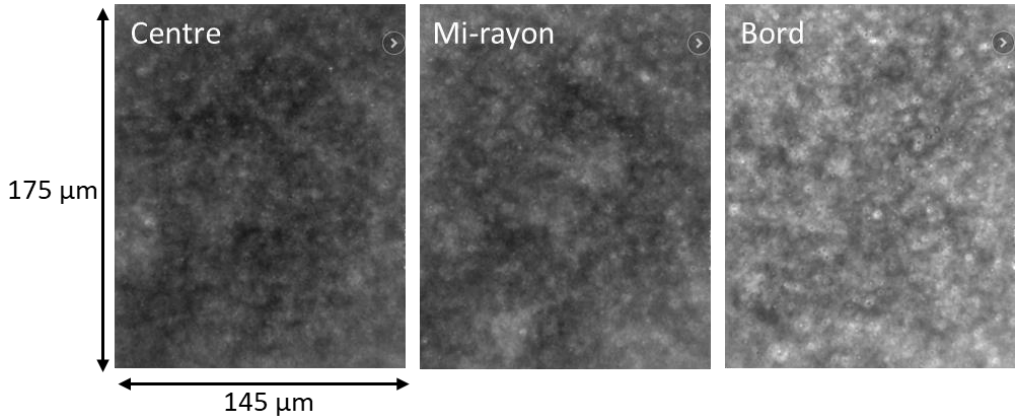


Figure 87 : Images PL avec une gamme de longueur d'onde d'acquisition comprise entre 1400 nm et 1650 nm de la couche SGOI optimisée.

En plus des analyses de photoluminescence, la couche a été caractérisée en HRSTEM permettant de visualiser la qualité cristalline en volume de l'échantillon à deux localisations différentes sur la plaque, soit au centre et à mi-rayon. Pour ce faire, les lames TEM réalisées au centre de la plaque (Figure 88) et à mi-rayon (Figure 90) ont été visualisées à différents grandissements. Les images ont été réalisées en utilisant le microscope électronique à transmission par balayage (STEM) en champ clair. Les traits verticaux observés sur l'ensemble des images sont des artefacts (reliefs) liés à la préparation de la lame et ne correspondent en rien à la qualité de la couche SGOI. Sur les différentes images, en partant de bas en haut, les couches suivantes sont visibles : le substrat Si, le BOX, la couche SGOI et la couche de SiO_2. Le choix de garder l'oxyde de Si en surface permet de réduire les ondulations de la couche SGOI sous le faisceau d'électrons lors de l'imagerie. Cependant, même avec l'oxyde en surface, les couches SiO_2 commencent à onduler du fait de la viscosité de l'oxyde à partir d'une certaine température. Le phénomène d'ondulation permet de relaxer la couche SGOI par la réorganisation de la matière. De ce fait, obtenir la contrainte réelle du matériau après l'ondulation sous le faisceau rend les mesures d'analyse géométrique de la phase (GPA) très difficiles (perte de l'axe de zone) et n'est pas forcément représentatif de la contrainte du reste de la couche.

Les images montrent une couche SGOI lisse et uniforme à différents grandissements sur les images a, b, c et d. Les différentes images confirment l'absence de défaut dans la couche SGOI, notamment par les plans cristallins qui ne sont pas déformés (image d) comme le montre un zoom de cette image sur la Figure 89. Les plans cristallins sont parfaitement alignés sur toute la surface de la couche et ne présentent pas de dislocation. Les épaisseurs des couches ont été mesurées sur l'image (c) donnant ainsi un BOX d'une épaisseur de 25,2 nm et une couche SGOI de 6 nm. Les mesures sont en corrélation avec les épaisseurs obtenues par ellipsométrie (~6,1 nm). Ces observations STEM permettent de confirmer localement l'absence de défaut dans la couche SGOI.

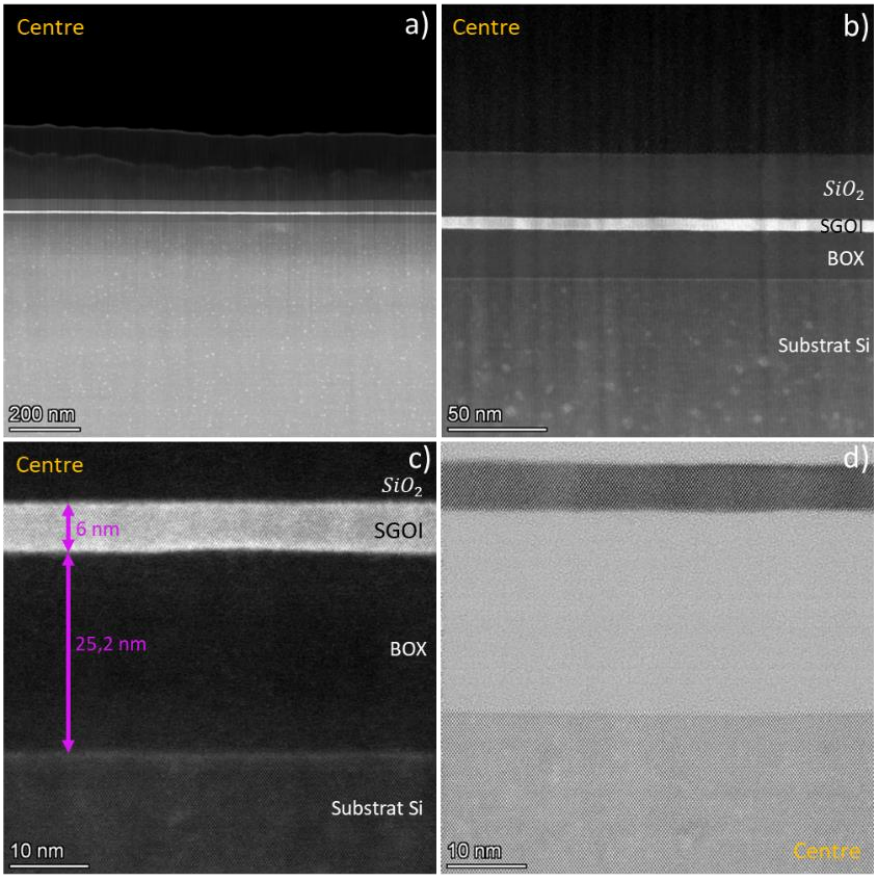


Figure 88 : Images de la couche SGOI pour une coupe réalisée au centre de la plaque à différents grandissements par HRSTEM (a, b, c, d)

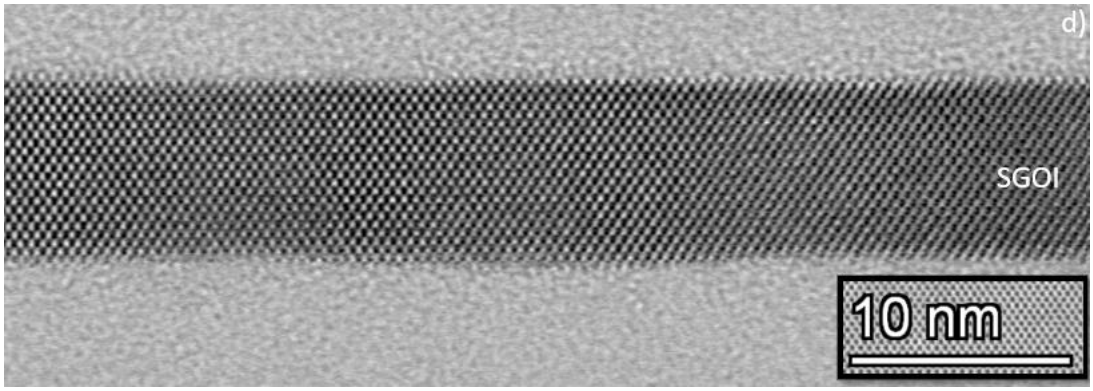


Figure 89 : Zoom de l'image (d) de la Figure 88 montrant l'arrangement cristallin de la couche SGOI.

Les analyses de la lame STEM à mi-rayon ont donné les mêmes résultats qu'au centre de la plaque, c'est-à-dire une absence de défaut dans la couche SGOI (Figure 90). La couche SGOI est lisse et uniforme sur toute la longueur de 1,5 µm. La maille cristalline n'a pas été déplacée par la formation de défauts cristallins. Les mesures des épaisseurs réalisées concordent avec les valeurs obtenues par ellipsométrie. Cependant, une différence

d'épaisseur de 0,7 nm a été constatée entre deux images TEM, pouvant venir d'une ondulation de la couche ou bien d'une réorganisation de la matière. Ces résultats montrent la réalisation d'une couche SGOI uniforme et sans défaut, que ce soit en surface et en volume sur la totalité d'une plaque 300 mm en utilisant des équipements industriels.

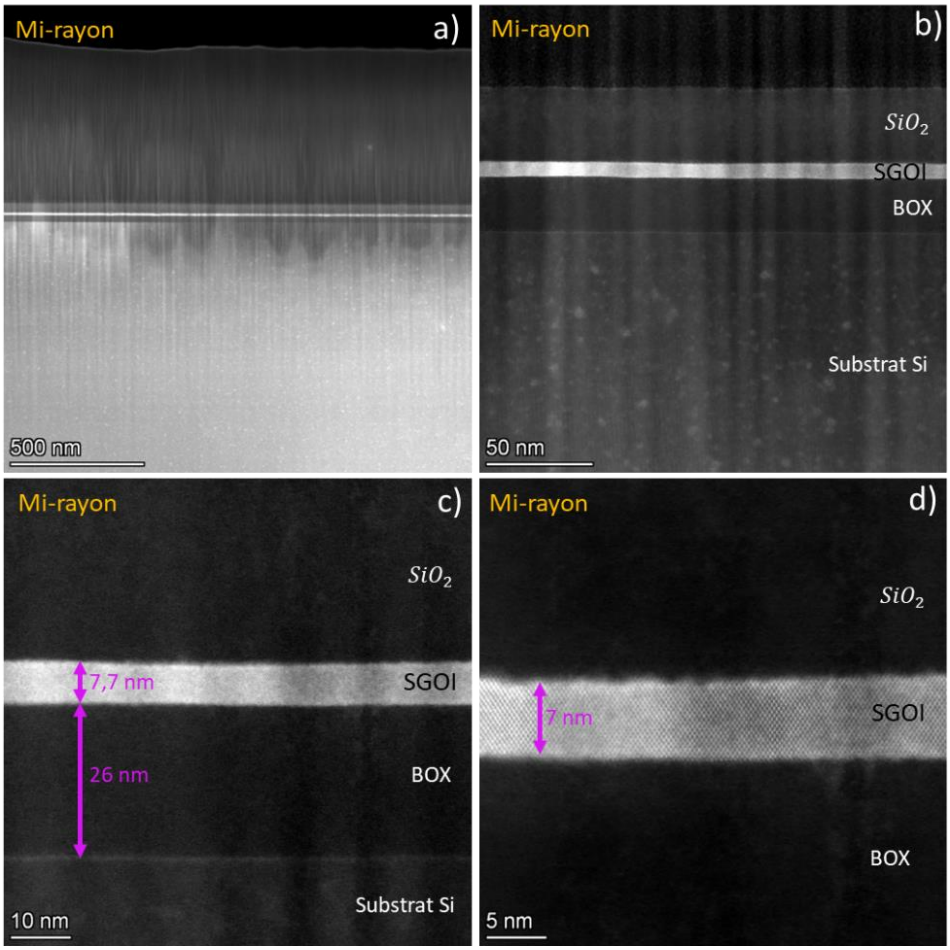


Figure 90 : Images de la couche SGOI pour une coupe réalisée à mi-rayon de la plaque à différents grandissements par HRSTEM (a, b, c, d).

4.4.1.3. Contrainte de la couche SGOI

Les analyses précédentes ont permis de démontrer l'absence de défaut en surface et en volume de la couche SGOI après avoir optimisé les paramètres d'épitaxie. La déformation élastique des couches SGOI étudiées précédemment a été mesurée par µRaman (Figure 91) en se basant sur la méthode développée par Rouchon [108]. La déformation élastique maximale d'une couche SiGe a été tracée comme référence selon la loi de Dismukes établie dans la partie 1.2.1. Différents échantillons ont été analysés : celui ayant une concentration initiale en Ge de 20,1 % et présentant des lignes de glissement, et celui ayant une concentration initiale de 19,7 %. Ils ont des valeurs de contrainte compressive dans le plan respectivement de 1,6 % et 1,5%, donc à peu près similaires aux

incertitudes de mesure. La réduction de l'épaisseur de la couche SiGe ainsi que de la concentration ont permis d'améliorer la contrainte de la couche SGOI.

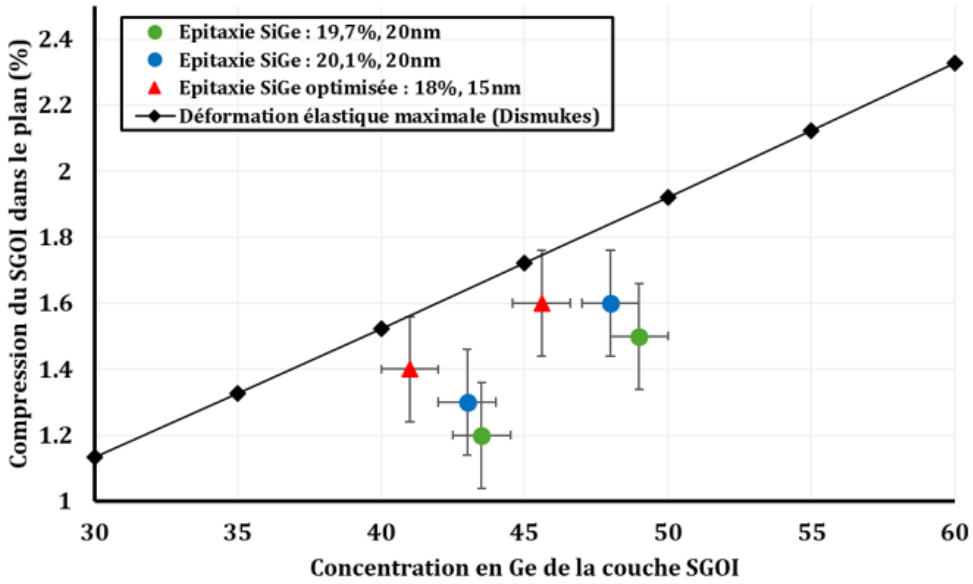


Figure 91 : Evolution de la compression dans le plan de croissance de la couche SGOI en fonction de la concentration en Ge obtenue par Raman.

Une analyse complémentaire de la contrainte a été réalisée par GPA sur la couche SGOI avec une couche SiGe optimisée au centre et à mi rayon sur l'échantillon. Les Figure 92 et Figure 93 montrent l'analyse GPA d'une image HRSTEM de la couche SGOI au centre de la plaque. Le substrat de Si a été choisi comme référence lors de l'analyse GPA. Lors de l'analyse des cartes de déformation, une prudence est de mise en raison des nombreuses perturbations qui altèrent les résultats. En effet, la présence de la fréquence de balayage lors de l'acquisition de l'image a un effet sur les résultats mais également le bruit sur le profil de déformation dû à la faible épaisseur de la couche SGOI. De plus, des effets de bord provoquent une bande blanche autour de la couche SGOI observable sur la Figure 93-c. Afin de réduire ces perturbations, l'image de diffraction a été réalisée par la moyenne de plusieurs images HRSTEM permettant d'affiner le diagramme de diffraction, puis six images de phases ont également été réalisées. A partir des images de la déformation, l'intégration de la déformation le long de l'axe x dans le plan (c'est-à-dire parallèle à la surface de la couche SGOI) et de l'axe y hors du plan (c'est-à-dire perpendiculaire à la surface de la couche SGOI) a pu être obtenue.

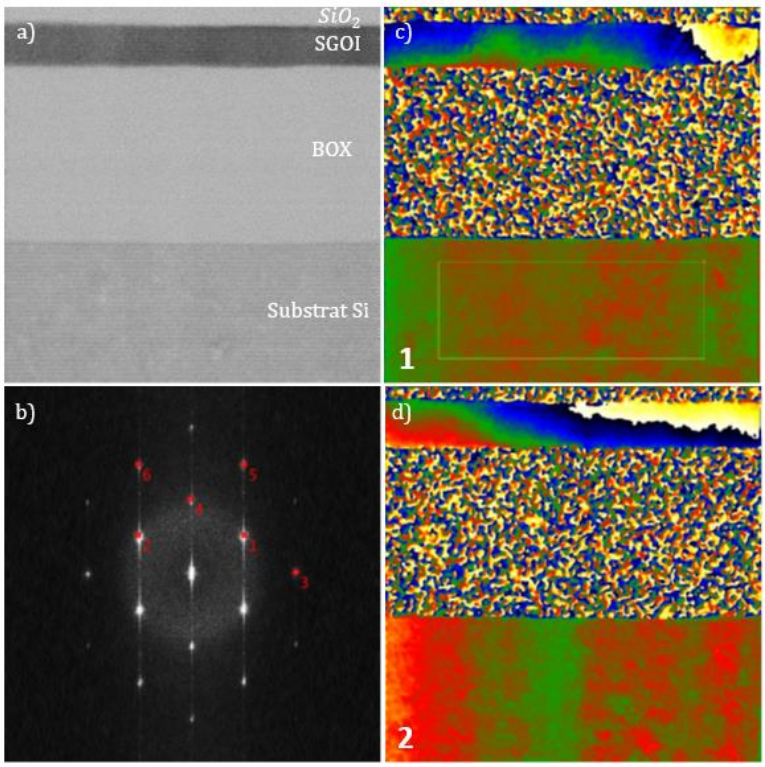


Figure 92 : a) Image HRSTEM d'un échantillon SGOI au centre de la plaque obtenue avec les paramètres d'épitaxie optimisés ; b) Figure de diffraction du matériau ; c) Phase du matériau au point 1 ; d) Phase du matériau au point 2.

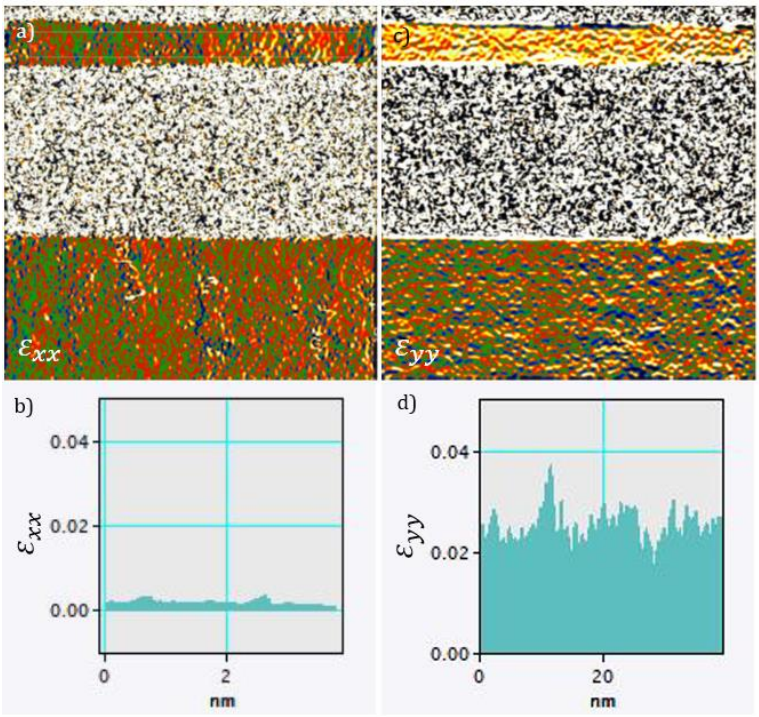


Figure 93 : a) Image de la déformation de la couche SGOI au centre de la plaque selon l'axe ε_{xx} ; b) Profil de la déformation suivant ε_{xx} ; c) Image de la déformation de la couche SGOI selon l'axe ε_{yy} ; d) Profil de la déformation suivant ε_{yy}.

Le profil de déformation dans le plan (ε_{xx}) est nul par rapport à la référence prise dans le substrat Si comme le montre celui de la Figure 93-b. Cela signifie que le paramètre de maille de la couche SGOI est identique au substrat Si suivant cette direction. La déformation hors du plan quant à elle est moyennée le long de la direction dans le plan, elle est tracée en fonction de la profondeur et est de 2,5 %. La déformation hors du plan est homogène et positive sur l'échantillon suivant la modélisation de Poisson. Cette augmentation de 2,5 % du paramètre de maille de la couche SGOI par rapport au paramètre de maille du Si correspond à une distorsion tétragonale du paramètre de maille le long de l'axe y. Ce résultat montre que la couche SGOI est déformée tétragonalement. La concentration en Ge de la couche SGOI a pu être extraite de l'image HRSTEM à partir de la loi de Poisson. La couche SiGe relaxée a été calculée à partir de la loi de Dismukes explicitée dans la partie 1.2.1. Tandis que la couche SiGe contrainte a été calculée par :

$$a_{SiGe_{contraint}}(x) = (1+P)a_{SiGe_{relaxée}}(x) - P.a_{Si}$$

Avec P le coefficient de Poisson, soit :

$$P = \frac{2\nu}{1-\nu}$$

Et ν qui dépend de la concentration en Ge :

$$\nu(x) = 0{,}278 - 0{,}005 \times x$$

L'hypothèse lors du calcul de la déformation de la maille est que la couche est pseudomorphe dû à l'absence de défaut et a été calculée par l'équation :

$$\varepsilon(\%) = \frac{a_{SiGe_contraint} - a_{Si}}{a_{Si}} \times 100$$

Pour rappel, lors de l'analyse GPA la référence prise est celle du substrat Si.

La déformation théorique a été calculée dans le cas d'une couche contrainte, mais également relaxée à une concentration en Ge de 45,6 % et est respectivement de $\varepsilon_{SiGe\ contraint} = 3$ % et de $\varepsilon_{SiGe\ relaxée} = 1{,}7\%$. De ce fait la valeur obtenue par GPA est proche de la valeur théorique d'une couche SiGe contrainte. Une déformation en y de 2,5 %, correspond à une couche contrainte avec une concentration en Ge de 40 %. Cette différence pourrait s'expliquer par la technique de mesure qui possède des incertitudes importantes. Mais également aux incertitudes de mesure de la concentration dans la couche SGOI. En effet, les mesures SIMS au centre de la plaque donnent une concentration en Ge de 42,5 %, ce qui correspondrait à une déformation dans la couche de 2,8 %.

Une seconde analyse GPA a également été réalisée sur la même plaque, mais cette fois-ci à mi rayon permettant ainsi de vérifier la contrainte du matériau sur l'ensemble de l'échantillon. Comme pour l'analyse au centre de la plaque, l'image de diffraction a été réalisée sur la moyenne d'une vingtaine d'images HRTEM et six images de phases ont été réalisées. Le profil de déformation dans le plan est nul par rapport à la référence prise

dans le substrat Si comme le montre le profil de déformation Figure 95-b, indiquant l'absence de contrainte suivant l'axe x. La déformation hors du plan quant à elle est moyennée le long de la direction dans le plan, elle est tracée en fonction de la profondeur et est de 2 %. La couche SGOI semble également contrainte. La déformation correspond donc à une distorsion tétragonale de 2 % suivant l'axe y. Le calcul de concentration en Ge pour une déformation de 2 % est de 36 %. Cet écart est cohérent avec les résultats obtenus par ellipsométrie avec une différence identique à celle trouvée au centre de la plaque.

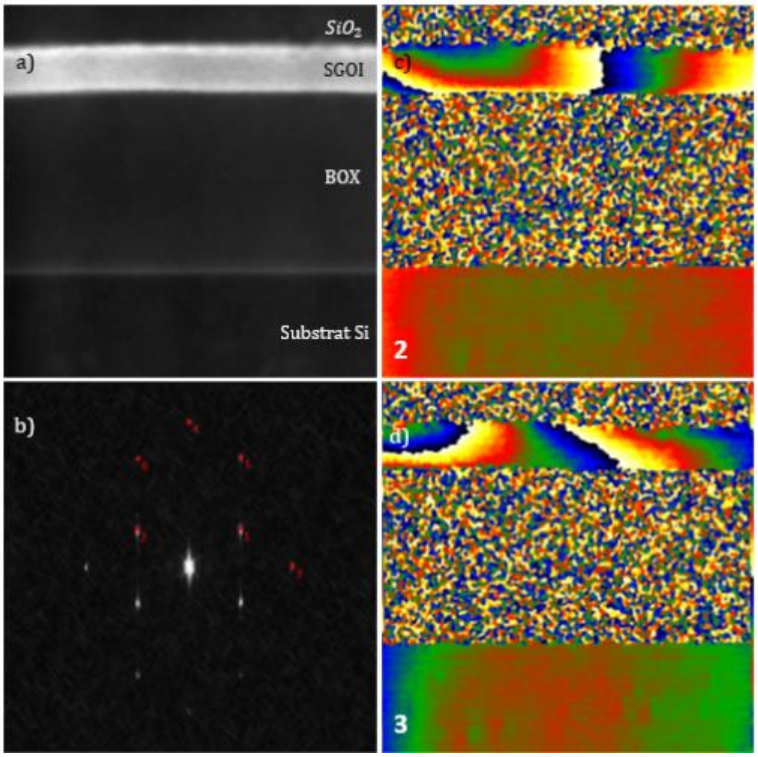


Figure 94 : a) Image HRSTEM d'un échantillon SGOI à mi rayon de la plaque obtenue avec les paramètres d'épitaxie optimisés ; b) Figure de diffraction du matériau ; c) Phase du matériau au point 2 ; d) Phase du matériau au point 3.

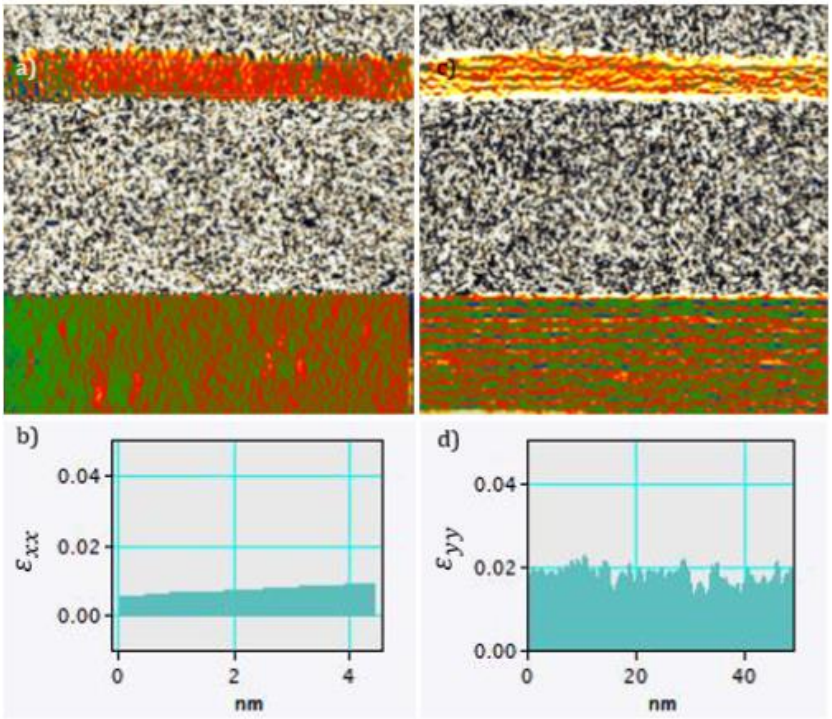


Figure 95 : a) Image de la déformation de la couche SGOI à mi rayon de la plaque selon l'axe ε_{xx} ; b) Profil de la déformation suivant ε_{xx} ; c) Image de la déformation de la couche SGOI selon l'axe ε_{yy} ; d) Profil de la déformation suivant ε_{yy}.

Les analyses Raman et STEM/GPA montrent que la couche SGOI est contrainte, confirmant ainsi l'absence de défaut dans la couche. Les spectres Raman et les analyses GPA sont complémentaires du fait des différences de surface analysées. En effet, une mesure Raman est moyennée sur de grandes surfaces de l'ordre de quelques µm² par rapport aux analyses GPA.

4.4.2. Evolution de la déformation de la couche SGOI en fonction de la concentration en Ge

Une fois les paramètres de la couche SiGe optimisés, l'évolution de la déformation de la couche SGOI en fonction de la concentration en Ge a été déterminée, permettant de comparer l'évolution de la concentration en Ge vue précédemment pour une couche SiGe avec une épaisseur de 25 nm et une concentration à 20 %. Les paramètres initiaux du dépôt de la couche SiGe ont été identiques à tous les substrats et correspondent aux paramètres optimisés, c'est-à-dire une épaisseur de 15 nm avec une concentration en Ge de 18 %. Les images AFM ont été réalisées à deux tailles différentes de 10×10 µm² et de 30×30 µm² permettant de cartographier un maximum de surface sur l'échantillon (après retrait de l'oxyde de surface). Les échantillons avec une concentration en Ge respectivement de 41 %, 47 %, 50 %, 52 % et 55 % présentent une surface plane sans défaut émergeant avec une rugosité RMS comprise entre 0,12 nm et 0,2 nm. Ce résultat

permet de comparer l'évolution de la déformation de la couche SGOI avec les paramètres optimisés par rapport à ce qui a été obtenu au début de ce chapitre 4.3.

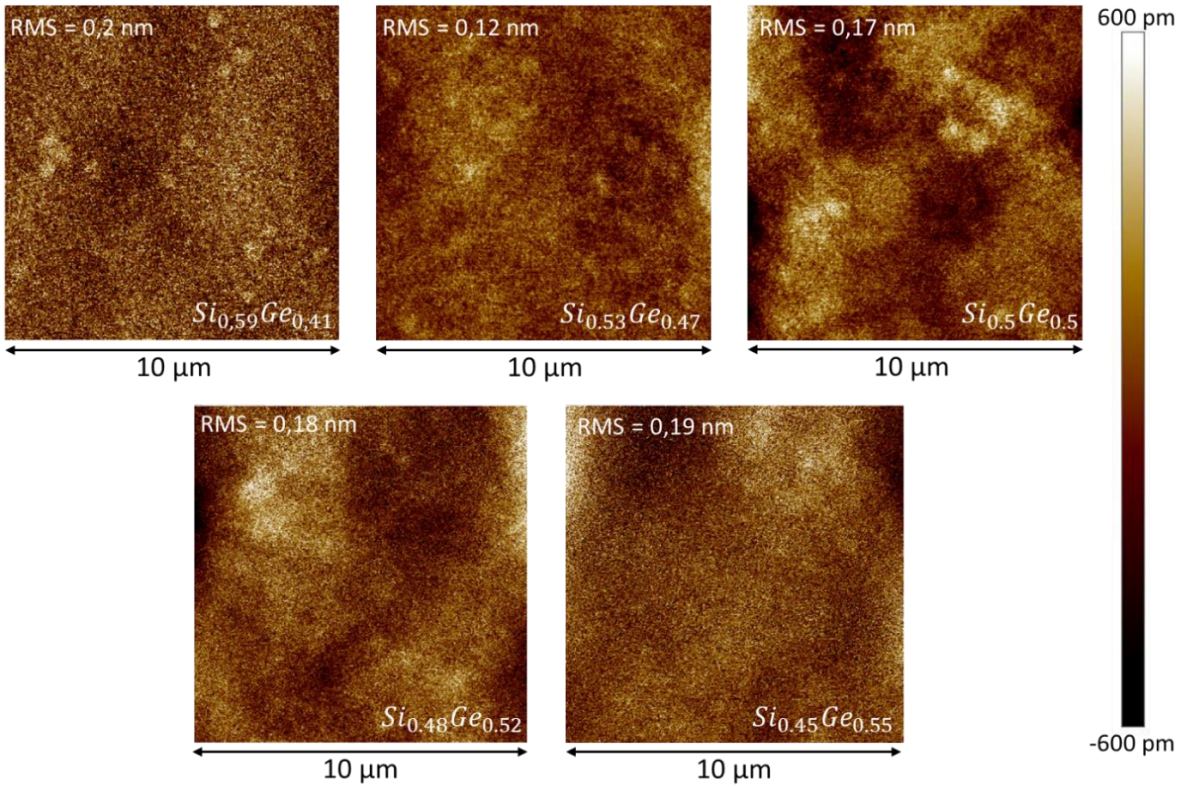


Figure 96 : Evolution de la morphologie de surface de la couche SGOI à partir d'une couche SiGe optimisée en fonction de la concentration en Ge, mesurée par AFM 10×10 µm^2.

En réalisant l'épitaxie fine avec les paramètres optimisés, l'apparition du régime de relaxation partielle de la déformation élastique à travers la présence de défauts a été repoussé, permettant d'obtenir des couches SGOI contraintes avec une concentration en Ge plus élevée qu'à l'état initial. Ainsi, avec les paramètres initiaux de la couche SiGe d'une épaisseur de 25 nm et d'une concentration en Ge de 20 %, une couche SGOI relaxée avec une concentration en Ge de 53 % a été obtenue avec un désaccord de paramètre de maille théorique calculé par la loi de Dismukes de 11,3 pm soit 2 %. Tandis qu'avec les paramètres de la couche SiGe optimisés, une couche SGOI contrainte et sans défaut avec une concentration en Ge de 55 % a été obtenue avec un désaccord de paramètre de maille théorique de 11,8 pm soit 2,13 %. L'ajustement des paramètres SiGe a permis d'obtenir des couches SGOI sans défaut et ce malgré la concentration de la couche SGOI supérieure à 50 %.

En comparant avec l'évolution de la déformation obtenue au début du chapitre, le fait de diminuer les paramètres de la couche SiGe a retardé l'accumulation maximale de l'énergie de déformation, permettant ainsi d'obtenir des couches SGOI sans défaut avec des concentrations en Ge plus élevées.

4.5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de déterminer un protocole expérimental permettant d'obtenir une couche SGOI avec une concentration en Ge de 50 % totalement contrainte. Les calculs théoriques visant à établir les temps de condensation en fonction de la concentration en Ge ciblée ont été explicités. La qualité de la couche SiGe a été déterminée par des analyses AFM et PL qui ont permis de montrer l'absence de défaut après l'étape d'épitaxie.

Par la suite, les critères d'obtention d'une couche SGOI sans défaut ont été listés et investigués. Ils permettent d'obtenir une couche avec une teneur en Ge élevée tout en ayant une déformation élastique maximale, c'est-à-dire avant la formation de défauts dans la couche. De ce fait, l'évolution de la déformation de la couche SGOI en fonction de la concentration en Ge a été étudiée à partir de l'épitaxie initiale, permettant ainsi de connaitre les valeurs critiques de la teneur en Ge et de l'épaisseur associées à la transition entre les déformations élastique et plastique. Pour une concentration de 50 % en Ge dans la couche SGOI, il y a déjà une densité de dislocations de 10^5 cm^{-2} (i.e. lignes de dislocations présentes en surface).

Dans le but d'obtenir une couche SGOI totalement contrainte, j'ai étudié l'influence des paramètres d'épitaxie sur la qualité cristalline. J'ai ainsi pu déterminer les trois paramètres expérimentaux critiques : l'épaisseur, la concentration en Ge et les conditions d'oxydation (condensation) i.e. sous atmosphère diluée. J'ai montré que les dislocations apparaissent pour une épaisseur critique de 20 nm à une concentration en Ge de 20,1 %. Par contre, avec une concentration de 19,7 % la couche ne présente pas de défaut. Ceci s'explique par une trop grande accumulation d'énergie élastique.

Les paramètres optimaux de la couche d'épitaxie ont été fixés à une épaisseur de 15nm avec une teneur en Ge de 18 %. Des analyses AFM, PL, SIMS, Raman, STEM et GPA ont pu démontrer l'absence de défaut sur l'ensemble de la plaquette de 300 mm et l'obtention d'une couche SGOI totalement contrainte.

5. Création d'une couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ épaisse en minimisant la formation de défauts cristallins

Le chapitre précédent a montré le processus de fabrication d'une couche SGOI sans la présence de défaut. Cependant, comme expliqué au chapitre 1, cette épaisseur n'est pas suffisante pour les applications de photodiode dans l'infrarouge. C'est pour cela que ce chapitre s'inscrit dans l'objectif de créer une couche SiGe épaisse avec une forte teneur en Ge, sans défaut. Cette étude démontrera l'intérêt de la reprise d'épitaxie sur un substrat SGOI. Tout d'abord, un travail préparatoire sera nécessaire concernant le développement d'une couche épitaxiée SiGe de même concentration en Ge que la couche SGOI obtenue précédemment. Dans le but d'éviter la formation de défauts à partir d'une épaisseur critique lors de la reprise d'épitaxie, une étude portant sur la relaxation de la couche SGOI par deux techniques sera présentée. Pour finir, l'influence de la reprise d'épitaxie sur la couche SGOI sera exposée avec des efforts sur la préparation de surface avant la reprise d'épitaxie.

5.1. Développement d'une couche $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ épaisse épitaxiée

5.1.1. Choix des conditions d'épitaxie

Dans un premier temps, les essais concernant le choix des conditions d'épitaxie ont été réalisés sur des substrats Si. Ces essais ont pour objectif de déterminer la température de croissance de la reprise d'épitaxie permettant d'atteindre la concentration en Ge ciblée dans des conditions industrielles. Pour tous les essais, le temps de dépôt a été fixé à 45 min, permettant ainsi avoir une épaisseur au plus proche d'un micromètre et avec une pression fixée à 20 torrs. Les précurseurs gazeux sont le DiChloroSilane (DCS : SiH_2Cl_2) et le Germane (GeH_4) dilué à 1,5 % avec H_2 comme gaz porteur. Seul le flux de Germane a été modifié permettant d'augmenter la concentration en Ge dans la couche. La gamme de température de dépôt est comprise entre 550 °C et 630 °C. Les résultats ont été synthétisés sur les deux graphiques ci-dessous. La concentration en Ge ainsi que la vitesse de croissance ont été analysées en fonction des rapports des flux (MFR) utilisés lors du dépôt. La concentration en Ge ainsi que la vitesse de croissance ont été calculées

respectivement à partir de la moyenne de la concentration en Ge et de la moyenne de l'épaisseur de la couche SiGe sur l'ensemble de la plaque de 300 mm.

A noter toutefois que les concentrations en Ge des couches épitaxiées ont toutes été mesurées uniquement par ellipsométrie à partir du modèle de Nolot. Pour des couches relaxées, ce modèle surestime la concentration en Ge entre 2 % et 4 % par rapport à des mesures réalisées par diffraction des rayons X (DRX) [98].

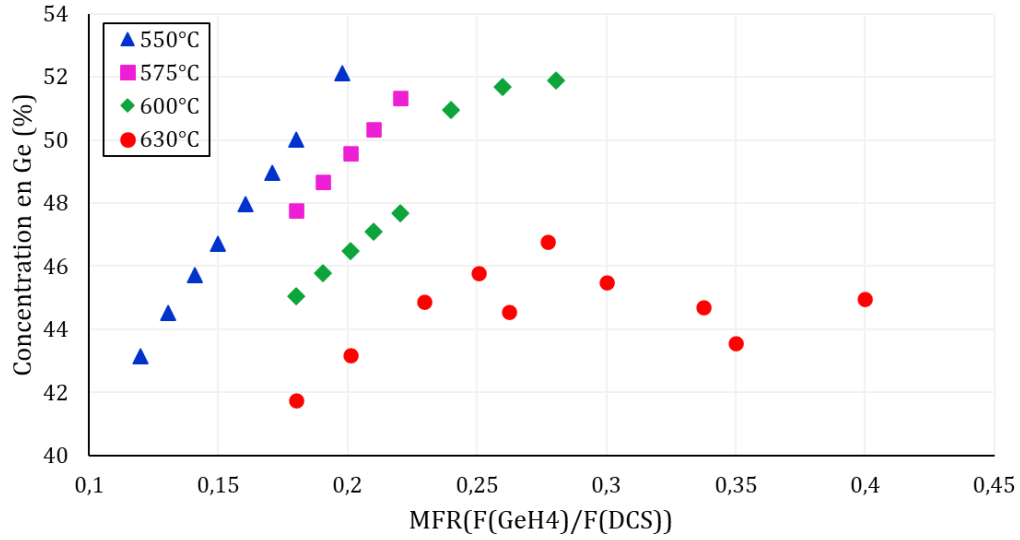


Figure 97 : Evolution de la concentration en Ge de la couche SiGe épitaxiée en fonction du rapport des flux de précurseurs gazeux pour différentes températures d'épitaxie : 630 °C, 600 °C, 575 °C et 550 °C.

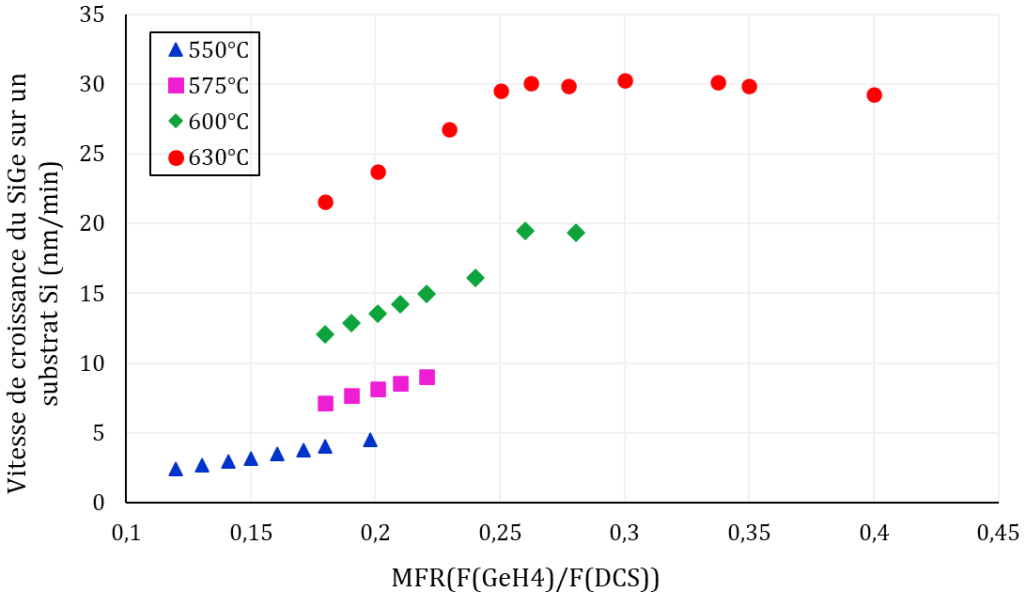


Figure 98 : Vitesse de croissance de la couche SiGe épitaxiée en fonction du rapport des flux de précurseurs gazeux pour différentes températures d'épitaxie : 630 °C, 600 °C, 575 °C et 550 °C.

Les deux figures ci-dessus montrent clairement que la diminution de la température de dépôt permet d'obtenir des couches plus concentrées en Ge, mais induit également une diminution de la vitesse de croissance. Par exemple, pour un MFR de 0,2 la vitesse de croissance augmente d'un facteur 5 entre 550 et 630 °C (Figure 99).

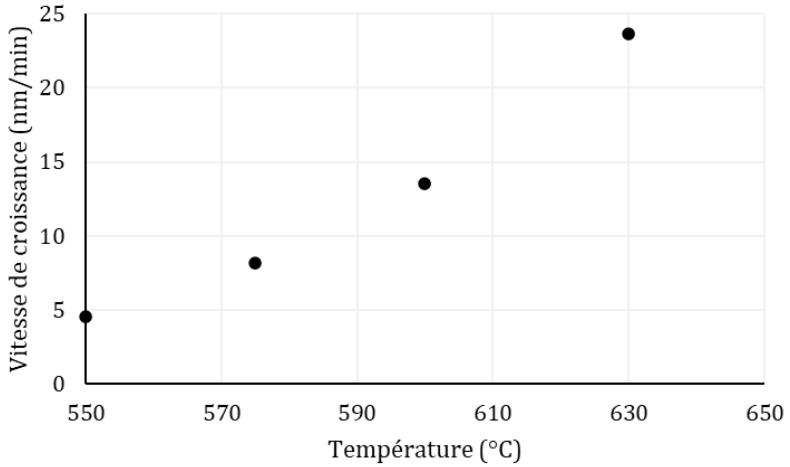


Figure 99 : Vitesse de croissance de la couche SiGe pour différentes températures de dépôt en prenant un MFR fixé à 0,2.

La vitesse de croissance suit une évolution exponentielle en fonction de la température choisie, en accord avec les résultats présentés dans la littérature avec des conditions expérimentales proches de celles utilisées dans notre cas [112–114]. Selon Suh et al, le schéma de la réaction des précurseurs lors du dépôt peut s'écrire sous la forme [112,114]:

- Pour le DCS :

$$SiH_2Cl_{2(g)} + v \rightarrow SiH_2Cl_{2(g)} + nGe_{(s)} \rightarrow Si_{(s)}$$
$$SiH_2Cl_{2(g)} \leftrightarrow SiCl_{2(g)} + H_{2(g)}$$
$$SiCl_{2(g)} + v \rightarrow SiCl_{2(s)} + nGe_{(s)} \rightarrow Si_{(s)}$$

- Pour le GeH_4 :

$$GeH_{4(g)} + v \rightarrow GeH_{4(g)} \rightarrow Ge_{(s)}$$
$$GeH_{4(g)} \leftrightarrow GeH_{2(s)} + H_{2(g)}$$
$$GeH_{2\,(g)} + v \rightarrow GeH_{2(s)} \rightarrow Ge_{(s)}$$

Avec v, un site vacant sur la surface de l'échantillon.

Lors du dépôt, les espèces moléculaires DCS et GeH_4 peuvent s'adsorber de deux manières différentes : soit sous leur forme moléculaire, soit après décomposition en $SiCl_2$ et GeH_2. Cette dernière adsorption reste la plus probable selon la théorie et les valeurs

expérimentales observées. L'adsorption de H_2 et de HCl est négligeable par rapport à celle du Si et du Ge. Il existe deux hypothèses expliquant comment un atome de Cl adsorbé sur un atome de Si peut se détacher de la surface. La première est la rupture de la liaison avec le Si qui est une désorption directe. La seconde est la désorption à partir d'un atome de Ge en surface dû à une énergie de liaison plus faible que celle avec un atome de Si en surface. Deux régimes de températures ont été décrits dans la littérature, l'un à haute température avec des valeurs comprises entre 850 °C et 950 °C et l'autre à basse température avec des valeurs comprises entre 550 °C et 650 °C comme dans le cas de cette étude. Un régime transitoire a également été observé dans la littérature entre ces deux gammes de températures. A noter, que la température de 550°C ne permet pas d'atteindre des concentrations inférieures à 35 % avec le précurseur DCS [115].

Comme le montre la Figure 97, la concentration en Ge augmente avec le flux de GeH_4 selon une relation telle que celle extraite de l'étude de Suh et al [112]:

$$\frac{x^2}{1-x} = mF(GeH4)/F(DCS)$$

Avec m comprenant les constantes expérimentales telles que la pression et la température.

L'augmentation de la concentration en Ge en diminuant la température de dépôt peut s'expliquer par la diminution linéaire des énergies d'activation. Par exemple, à une température de 600 °C, l'énergie d'activation permettant de faire croitre la couche SiGe est de 57 kcal.mol^{-1} pour une concentration en Ge de 18,2 % et passe à 41 kcal.mol^{-1} pour une concentration en Ge de 44,5 % [114].

Liaisons	Forces de liaisons (kcal.mol^{-1})
Si-H	47
Ge-H	37
Si-Cl	90
Ge-Cl	51

Il a été rapporté (Hartmann et al.) que pour une concentration en Ge faible, c'est la désorption de l'hydrogène et du chlore sur les atomes de Si et de Ge respectivement qui permettent de rendre vacants des sites et ainsi de réguler l'augmentation de la vitesse de croissance en fonction de la température. Mais lorsque la concentration en Ge de la couche augmente, la désorption principale vient de l'hydrogène sur les atomes de Si et de Ge [113,114].

Cependant, des plateaux de saturation des espèces réactives apparaissent (Figure 97 et la Figure 98). A 630 °C, pour une concentration en Ge de 45 % avec une vitesse de croissance de 30 nm/min et à 600 °C pour une concentration en Ge de 52 % avec une vitesse de croissance de 19 nm/min. Il est probable que ces plateaux de saturation existent également à 575 °C et 550 °C à des rapports de flux plus élevés. Ces deux plateaux

sont dus à la stabilisation de la désorption de l'hydrogène ne permettant plus l'augmentation de l'incorporation des atomes de Ge quand augmente le flux de GeH4.

Une température de dépôt de 600 °C a été choisie pour la reprise d'épitaxie pour plusieurs raisons. Tout d'abord, c'est la température maximale pour atteindre la concentration de 50 % et par ailleurs, la vitesse de croissance à cette température permet d'atteindre l'épaisseur ciblée (±800 nm) en environ une heure de dépôt par plaque. De plus, le plateau de saturation permet d'assurer un procédé robuste ainsi qu'une variabilité minimale. Par la suite, nous utiliserons donc une température de 600 °C avec un MFR de 0,19.

Pour réduire le temps du dépôt en bénéficiant de vitesses de croissance encore plus élevées à 630 °C, on pourrait aussi modifier les flux de gaz (ce qui n'a pas été testé), et augmenter la concentration en GeH_4 dans les bouteilles de gaz (afin d'être à même d'atteindre une concentration en Ge de 50 %). Ici, celle utilisée est une dilution de 1,5 % mais il existe également une bouteille avec une dilution de 10 %. Soit en baissant le flux de gaz porteur H_2 permettant d'augmenter l'incorporation en Ge lors du dépôt.

5.1.2. Adaptation des paramètres de reprise d'épitaxie avec la couche SGOI

5.1.2.1. Paramètres de l'équipement

Après le choix de la température, il est aussi nécessaire d'adapter le profil de la concentration en Ge de la reprise d'épitaxie par rapport au profil de la concentration en Ge de la couche SGOI. Dans la partie 3.3.1, la répartition des flux de gaz dans la chambre a été expliquée, en particulier l'ajout du gaz auxiliaire ainsi que l'injection du flux de gaz secondaire. Cependant, la reprise d'épitaxie n'a pas été réalisée dans le même équipement et a donc des spécificités propres à l'équipement qui vont être expliquées.

Nous avons vu dans la partie 3.3.1 la répartition du flux de gaz, notamment l'ajout d'un flux secondaire. Pour rappel, le flux secondaire était localisé à 90° du flux principal permettant de modifier la quantité de flux de différents précurseurs au bord de la plaque avec un impact entre 90 mm et 150 mm par rapport au centre de la plaque. Dans l'équipement utilisé maintenant, ce flux secondaire est décalé par rapport à l'ancien flux secondaire comme illustré sur la Figure 100. Cette modification de position a pour but de réduire la zone d'action à l'extrême bord de plaque.

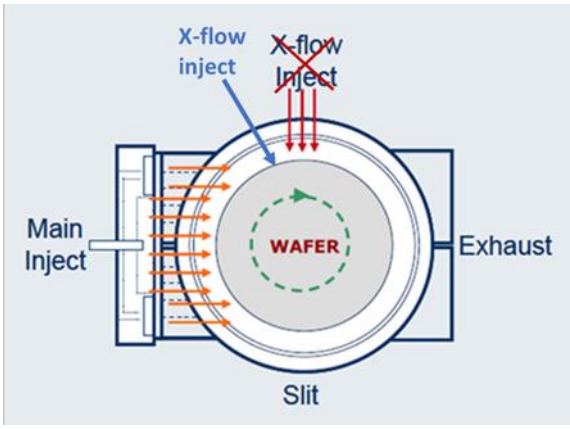


Figure 100 : Schéma de la position d'injection du flux de gaz secondaire (X-flow) dans la chambre de d'épitaxie utilisée dans cette partie.

Sur l'équipement utilisé, un nouveau changement est également à prendre en compte sur la répartition des gaz du flux principal, expliqué précédemment dans la partie 3.3.1. Pour rappel, le précédent flux principal était divisé en 3 zones distinctes : une zone intérieure ainsi que deux zones extérieures. Tandis que sur cet équipement le flux principal est divisé en 5 zones distinctes comme le montre la Figure 101 : deux zones extérieures, deux zones intermédiaires ainsi qu'une zone centrale. Il est possible de choisir la quantité de flux allant vers ces différentes zones. Dans le cas initial, le flux de gaz principal se réparti de façon équitable en fonction des zones, c'est-à-dire un tiers sur les zones extérieures, un tier sur les zones intermédiaires ainsi qu'un tiers sur la zone centrale. Cette nouvelle répartition du flux principal garantit une meilleure uniformité sur la plaque.

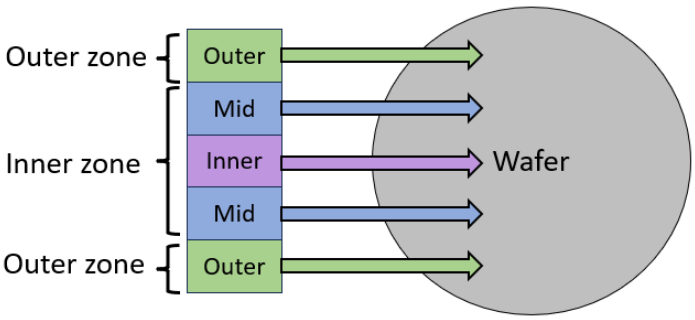


Figure 101 : Schéma de la répartition des flux de gaz principal dans la chambre de dépôt d'épitaxie.

5.1.2.2. Comparaison de la concentration en Ge

Afin d'éviter la contrainte liée au désaccord de maille entre la couche SGOI et la couche SiGe épitaxiée, il est nécessaire d'obtenir une concentration en Ge similaire dans les deux couches sur l'ensemble de la plaque. En effet, la couche SGOI après condensation présente une variation radiale de concentration en Ge de 5 %. Les premiers essais ont été réalisés sur un substrat Si avec pour objectif de faire correspondre le profil de concentration de la couche après reprise d'épitaxie avec celui de la couche SGOI puis un ajustement des paramètres a été réalisé sur des substrats SOI.
Le profil en Ge de la couche SGOI montre une concentration plus élevée de 5 % au centre de la plaque par rapport au bord comme l'indique la courbe rouge de la Figure 102. L'idée a été de recréer cette variation grâce à la répartition des flux et en particulier celui de GeH_4. Les différents tests ont consisté d'une part à ajouter un flux de gaz auxiliaire de GeH_4 au centre de la plaque (essais 1 et 2) et à modifier la répartition du flux de gaz principal de GeH_4 (essai 3). Ces différents essais réalisés sur des substrats Si ont été comparés avec le profil de Ge de la couche SGOI dans la Figure 102 ci-dessous. Les différentes conditions expérimentales sont listées ci-dessous.

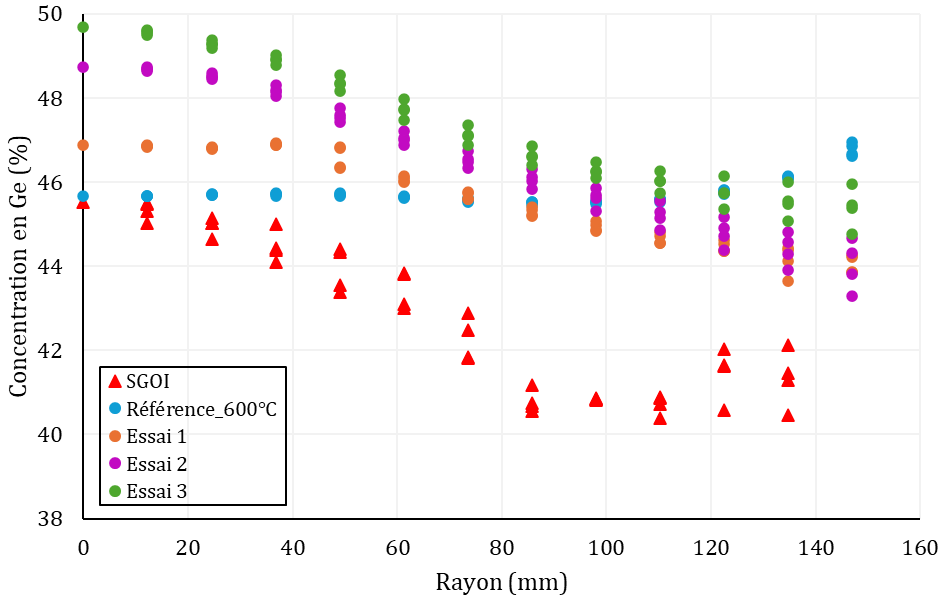


Figure 102 : Evolution du profil de Ge dans la couche épitaxiée et dans la couche SGOI en fonction de la position sur un substrat Si pour les différents tests réalisés.

	Modifications des flux
Essai 1	Augmentation de 50 sccm du flux auxiliaire de GeH_4 au centre
Essai 2	Augmentation de 90 sccm du flux auxiliaire de GeH_4 au centre
Essai 3	Augmentation de 90 sccm du flux auxiliaire de GeH_4 au centre et de 8 % du flux principal de GeH_4 au centre

Le profil de concentration pour un dépôt à 600 °C a été tracé en bleue et sert de référence lors des différentes modifications des répartitions de flux. Le profil en Ge de la courbe de référence (courbe bleue) est relativement homogène (variation d'un pourcent) sur l'ensemble de la plaque. Lors de l'ajout d'un flux auxiliaire de GeH_4 de 50 sccm au centre de la plaque (courbe orange), cette variation du profil en Ge passe de 1 % de Ge à 2,8 %. Cet ajout de flux de GeH_4 étant insuffisant, un autre essai a été réalisé cette fois-ci à 90 sccm (courbe mauve) permettant d'atteindre une variation de 5,4 % de Ge sur la plaque. Un autre essai (courbe verte) été réalisé en ajoutant en plus des 90 sccm de flux auxiliaire de GeH_4 au centre, 8 % du flux principal de GeH_4 en plus au centre par rapport au bord de plaque permettant d'atteindre une variation de 5 points de Ge sur l'ensemble de la plaque. Les deux derniers essais permettent d'obtenir des profils de concentration similaires à celui de la couche SGOI au centre de la plaque dans la gamme du rayon comprise entre 0 et 70 mm mais également entre 130 et 145 mm, même s'ils présentent une concentration en Ge globale plus élevée. En conclusion, la nouvelle répartition du flux principal permet de mieux reproduire la forme du profil en Ge de la couche SGOI, notamment au centre ainsi qu'en bord de plaque. Cependant, il existe une différence de 1,5 % à mi rayon de la plaque par rapport au profil de la couche SGOI. Par ailleurs, ils présentent une concentration en Ge globalement plus élevée, de 3 à 4 %, qu'il convient de corriger.

Il aurait également été possible de modifier la répartition de puissance dans la chambre de dépôt afin de modifier le profil en Ge. Cependant, ces résultats ont été obtenus sur des substrats Si. D'autres modifications ont été nécessaires sur des substrats SOI afin d'ajuster la valeur moyenne de la concentration en Ge sur la plaque comme le montre la Figure 103. La répartition des flux est donnée dans le tableau ci-dessous.

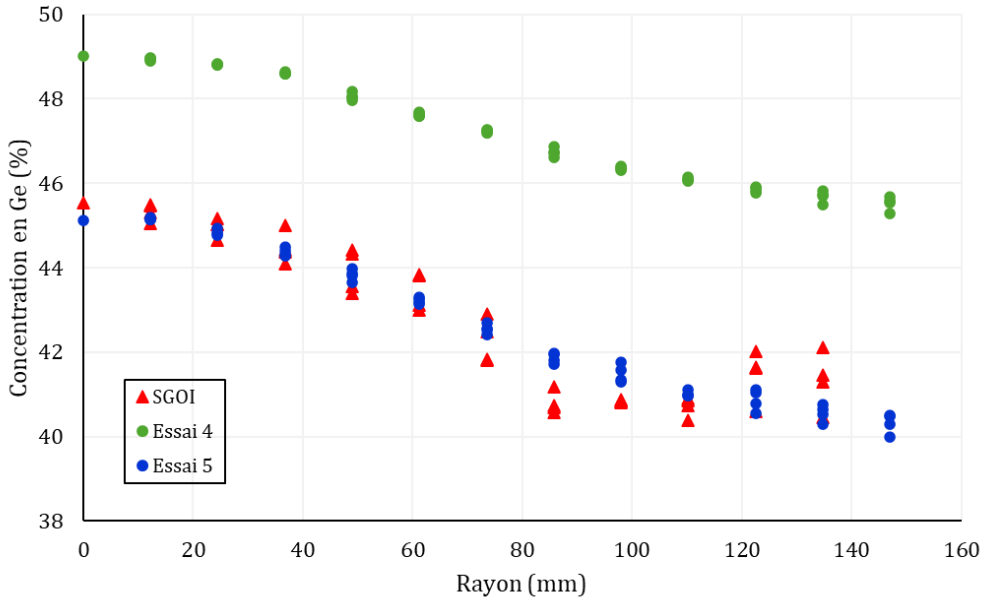


Figure 103 : Evolution du profil de Ge dans la couche épitaxiée et dans la couche SGOI en fonction de la position sur un substrat SOI pour les différents tests réalisés.

	Modifications de la répartition des flux
Essai 4	Augmentation de 90 sccm du flux auxiliaire de GeH_4 au centre et augmentation de 8 % du flux principal de GeH_4 au centre
Essai 5	Augmentation de 90 sccm du flux auxiliaire de GeH_4 au centre et augmentation de 8 % du flux principal de GeH_4 au centre, ainsi qu'une diminution de 175 sccm du flux de GeH_4

La même condition de dépôt a été réalisée sur substrat Si et SOI afin de déterminer les modifications induites par le substrat sur le profil de Ge. L'essai 3 de la Figure 102 et l'essai 4 de la Figure 103 ont pour seule différence le substrat utilisé lors du dépôt. La variation du profil de Ge passe de 5 % sur un substrat Si à 4 % sur un substrat SOI, mais la forme générale du profil de concentration en Ge reste inchangée. En plus de la concentration en Ge, la vitesse de croissance de la couche s'en trouve modifiée. L'essai 5 montre le profil en Ge ajusté par rapport au profil de la couche SGOI. Pour cela, la baisse de 175 sccm du flux de GeH_4 a été nécessaire. Sur l'ensemble du profil de Ge de la couche SGOI et de la couche après reprise d'épitaxie, une différence maximale de 1 % à 85 mm du rayon de la plaque a été mesurée.

5.1.3. Caractérisation sur un substrat SOI

Une couche de SiGe déposée directement sur un substrat SOI, en utilisant les conditions expérimentales de l'essai 5, a été caractérisée par TEM. Dans ces conditions, la couche SiGe a une différence de paramètre de maille de 1,7 % par rapport au substrat SOI. Au centre de l'échantillon, la couche SiGe a une concentration en Ge de 45,2 % avec une épaisseur de 800 nm. Les images TEM obtenues, avec différents grandissements, montrent que la couche SiGe présente une densité de défauts supérieure à 10^{10} cm^{-2}, avec une densité encore plus importante à l'interface BOX/SOI comme illustré sur la Figure 104. Ces dislocations permettent de réduire la contrainte du système. Elles nucléent en général en cours de croissance et se propagent vers l'interface entre les deux couches. Le glissement des défauts à l'interface est le plus favorable énergétiquement. L'image TEM à fort grandissement montre également la présence des défauts au sein de la couche SOI.

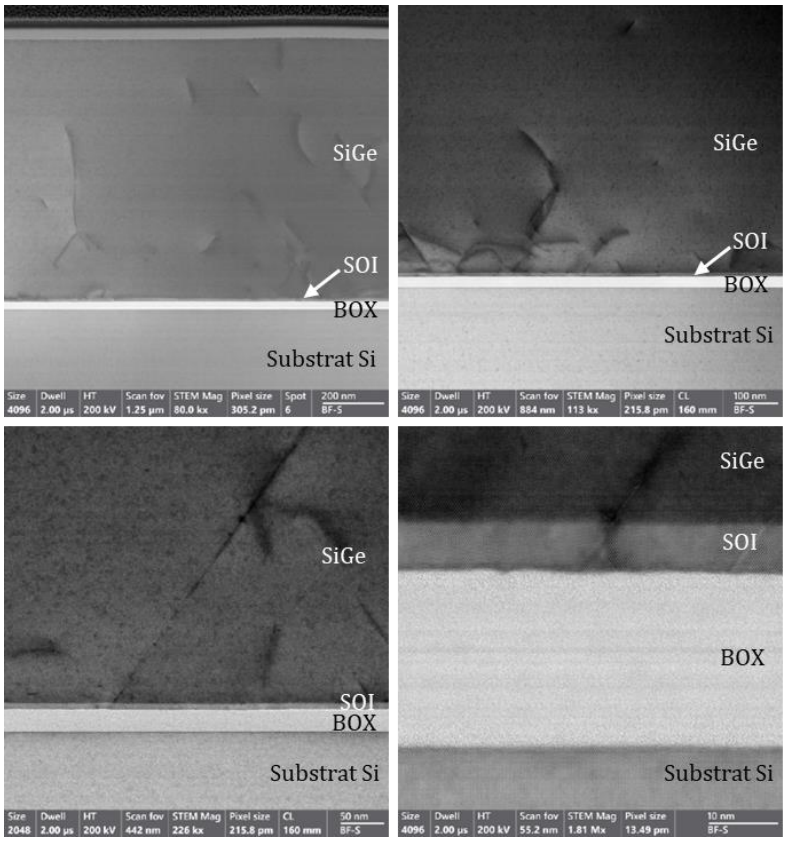


Figure 104 : Images STEM de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SOI à différents grandissements. Les observations sont effectuées au centre de la plaque.

L'image ci-dessous (Figure 105) montre le profil chimique des atomes de Si, Ge et O. Cependant au vu du grossissement, seuls quelques dizaines de nm de la couche SiGe ont pu être mesurés et non l'ensemble de la couche. L'image STEM montre clairement plusieurs lignes de dislocations présentes dans la couche SOI de 8 nm ainsi que dans la couche SiGe. Les défauts ne sont pas présents dans le substrat Si. Le profil EDX montre la composition dans le substrat 100 % Si, puis dans le BOX (SiO_2) de 25 nm, dans la couche SOI montrant 100 % de Si i.e. qu'aucun atome de Ge n'a diffusé avec une interface assez abrupte et enfin dans la couche de SiGe montrant une concentration de 37 %. Cette faible concentration en Ge pourrait être expliquée par l'incertitude de mesure des concentrations lors du linescan.

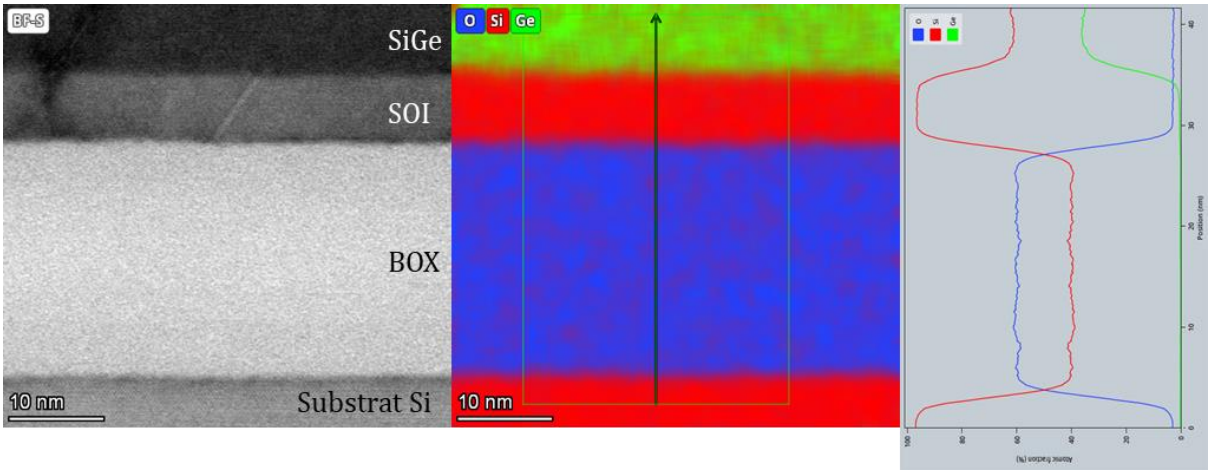


Figure 105 : Image TEM et profil EDX de la couche SiGe épitaxiée sur un substrat SOI observée au centre de la plaque.

Des mesures de la contrainte ont été réalisées par GPA à partir des images HR-STEM faites au centre de la plaque et analysées Figure 106. La contrainte a été analysée selon les axes de déformation ε_{xx} (direction parallèle à la surface) et ε_{yy} (direction perpendiculaire à la surface). Le substrat Si a été choisi comme référence car il est relaxé et a un paramètre de maille connu. Toutes les déformations (ε_{xx} et ε_{yy}) seront donc exprimées par rapport au silicium, quelle que soit la nature de la couche étudiée. Pour des raisons d'imagerie (car il est nécessaire d'avoir la référence et la couche à analyser sur la même image), seuls quelques nm de la couche SiGe ont pu être analysés. Afin de réduire les perturbations dues à l'acquisition de l'image, la transformée de Fourier a été réalisée par la moyenne de plusieurs images HRSTEM comme évoqué précédemment dans la partie 4.4.1.3.

Sur l'image de déformation suivant les axes ε_{xx}, le profil de déformation du substrat Si qui est également notre référence est bien égal à 0 %. Les couches SOI et SiGe, elles, présentent la même valeur de déformation de 1 %, visible sur les profils de déformation 2 et 3 de la Figure 106. On en déduit que la couche SOI et la couche SiGe présentent le même paramètre de maille dans le plan : il s'agit d'une hétéroépitaxie pseudomorphe. Néanmoins, la couche SOI ne présente plus le paramètre de maille du silicium : elle s'est déformée, augmentant son paramètre de maille de 1 % dans le plan. Elle est donc en tension. Cette déformation, permet de minimiser la contrainte dans la couche SiGe qui va s'adapter à un paramètre de maille plus proche de son paramètre de maille naturel. Sa contrainte en compression est donc moindre que pour une épitaxie sur silicium massif. On parle de partage de contrainte ou « strain sharing », en anglais. Ce phénomène explique probablement la présence de défauts traversant la couche SOI, observés sur la figure 89, car elle est soumise à des contraintes en tension et déformée. Cette croissance pseudomorphe induit une déformation hors plan différente pour la couche SOI en tension, et la couche SiGe en compression : la déformation ε_{yy} est de -0,6 % pour le SOI (image 5) et de 1,3 % pour le SiGe (image 6). On retrouve bien, ici, les conséquences d'une contrainte

en tension pour le SOI et d'une contrainte en compression pour le SiGe. Une couche SiGe présentant une concentration en germanium de 37 % doit, selon nos modèles (voir partie 4.4.1.3) présenter une élongation hors plan ε_{yy} de 1,7 %, si elle est déformée en compression de ε_{xx} = 1 % dans le plan. La valeur mesurée, ε_{yy} = 1,3 %, correspond, théoriquement, à une couche de 30,6 % de germanium. Une couche SiGe à 37 % de germanium complètement contrainte sur Si relaxé présenterait des déformations ε_{xx} = 0 % et ε_{yy} = 2,5 %. À l'inverse, une couche complètement relaxée présenterait des déformations $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ = 1,42 %.

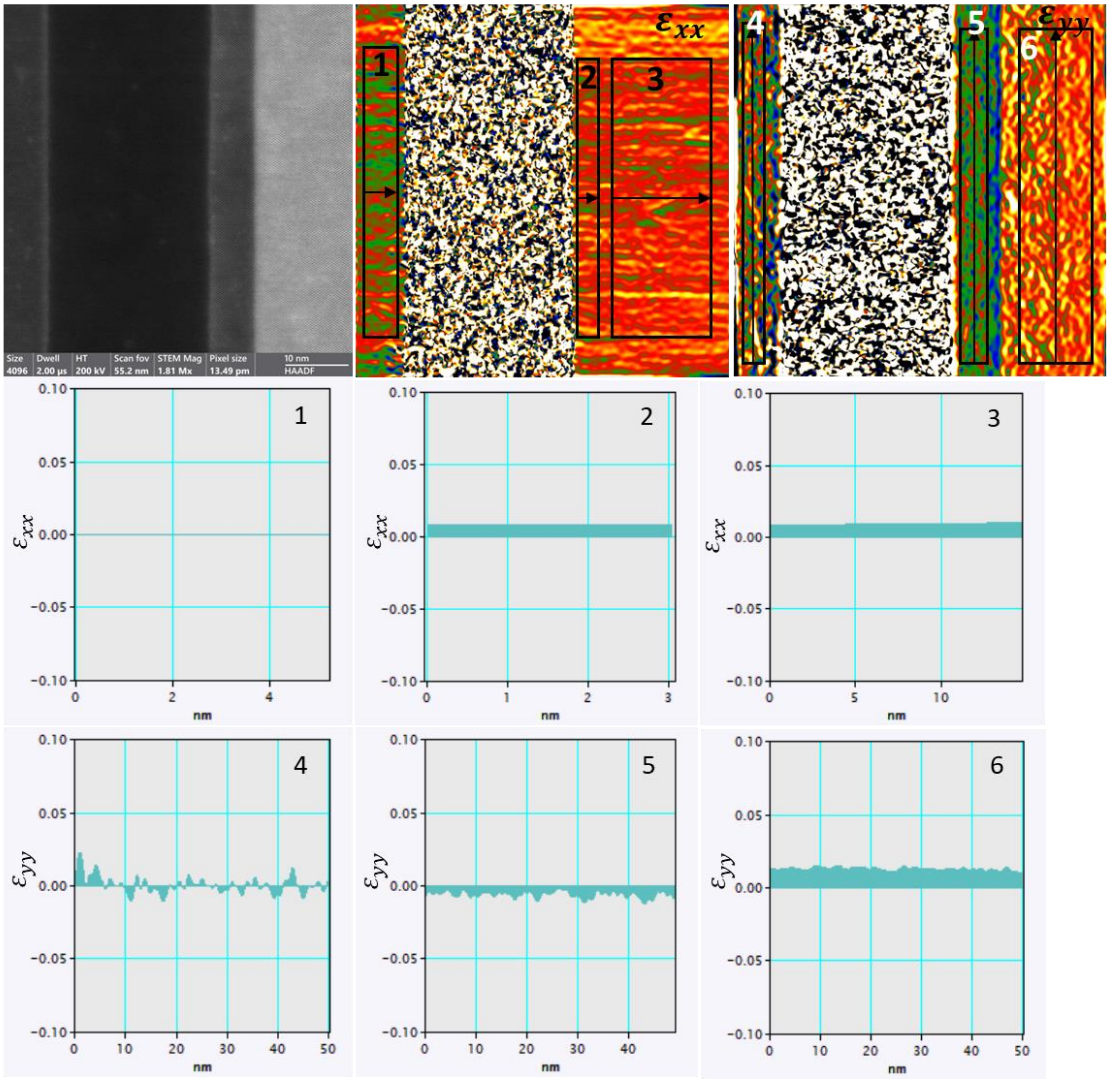


Figure 106 : Image STEM en coupe du système et cartographies des déformations ε_{xx} et ε_{yy} correspondantes. Analyse quantitative GPA dans les différentes composantes : substrat Si (1 et 4); couche SOI (2 et 5) et couche SiGe (3 et 6). La couche SiGe épaisse est épitaxiée sur un substrat SOI (mesures effectuées au centre de la plaque de 300mm).

Les nombreuses lignes de dislocations présentes dans la couche SOI et SiGe diminueraient les performances d'une photodiode dans la gamme de longueurs d'ondes

proche infrarouge. De ce fait, afin de réduire le nombre de défauts, il est nécessaire de passer par l'approche de la condensation avec la couche SGOI qui permet d'effectuer une reprise d'épitaxie sur un substrat ayant le même paramètre de maille, ce qui limite les contraintes/dislocations.

5.2. Etude de la relaxation de la contrainte de la couche SGOI

5.2.1. Influence du recuit sur la contrainte de la couche SGOI

L'obtention d'une couche SGOI contrainte a été étudiée dans la partie 4.4. Cependant, afin de réaliser une reprise d'épitaxie sans créer de défaut, il est nécessaire de relaxer la couche SGOI. Pour cela, un recuit a été réalisé sous une atmosphère N_2 sur la couche SGOI contrainte. L'atmosphère N_2 est une atmosphère inerte permettant de ne pas oxyder le matériau durant ce processus. La relaxation durant un recuit à 900 °C a déjà été observée dans la littérature [1,116]. Deux hypothèses majeures permettraient d'expliquer ce phénomène et ont été détaillées dans la partie 1.5 : d'une part une faible énergie d'adhésion à l'interface SGOI/BOX qui permet un glissement facile du SOI et d'autre part la viscoélasticité du BOX qui est proche de sa température de transition vitreuse durant le recuit donnant lieu ainsi à une réorganisation de la matière.

L'influence du recuit a été étudiée en fonction de la température fixée à 1000°C, 1030°C et 1060°C afin d'être sous la courbe de température de fusion du SiGe. En effet, pour un alliage $Si_{0,5}Ge_{0,5}$, le point de fusion est de 1100 °C. Le temps de recuit quant à lui a été fixé à 4 h pour chaque température. La couche SiO_2 de 33 nm obtenue lors de la condensation d'une durée de 7 h a été conservée lors du recuit pour éviter le démouillage de la couche SGOI.

Des mesures des paramètres de la couche SGOI avant et après chaque recuit ont été réalisées permettant de vérifier la structure du matériau. Elles ont confirmé l'obtention d'épaisseurs et de la concentration en Ge identiques. En effet, le recuit n'a pas d'influence sur les paramètres de la couche SGOI, quelle que soit la température du recuit comme l'illustre la Figure 107 pour une température de recuit à 1000 °C. Les faibles variations constatées, sont dues aux incertitudes de l'acquisition et de l'analyse. Ces variations pour l'épaisseur de la couche SGOI sont au maximum de 1 Å et de 0,5 % pour la concentration en Ge. Des analyses complémentaires ont été réalisées au centre et à mi rayon de la plaque de 300 mm permettant de connaitre l'état morphologique de la couche SGOI. Au centre de la plaque, l'épaisseur de la couche SGOI est de 5,8 nm avec une concentration en Ge de 47,7 %, tandis qu'à mi-rayon les valeurs des paramètres sont respectivement de 6,7 nm et de 43,3 %.

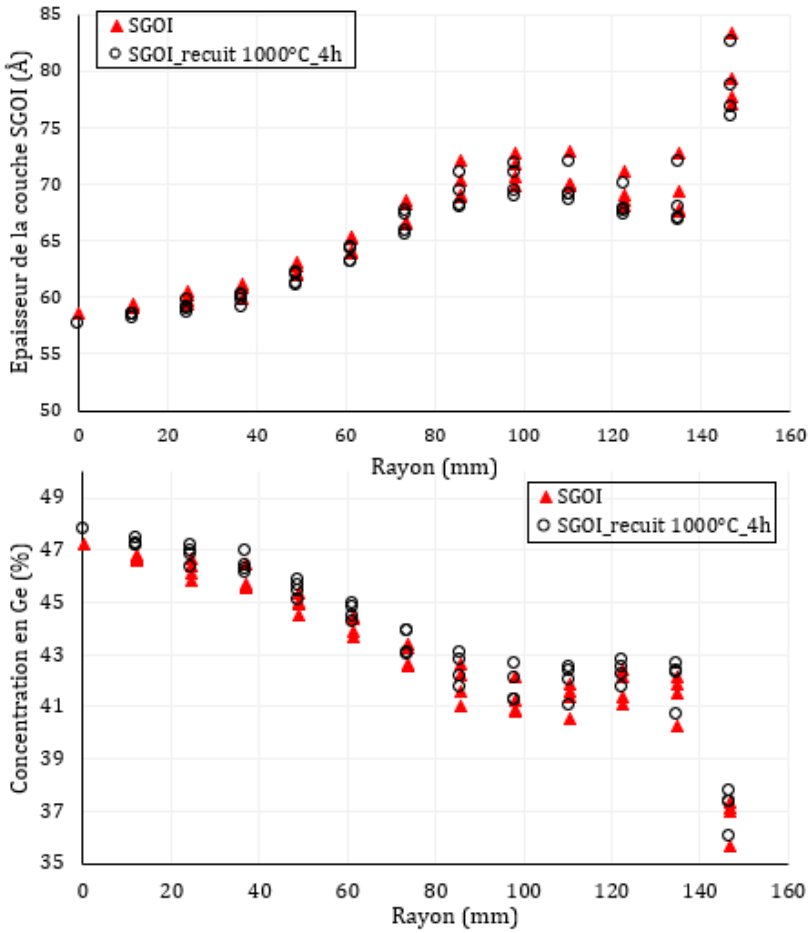


Figure 107 : Epaisseur et concentration en Ge de la couche SGOI avant et après un recuit à 1000°C durant 4 h sous une atmosphère N_2 obtenues par ellipsométrie spectroscopique.

Ces valeurs obtenues par ellipsométrie ont pu être confirmées par des analyses SIMS au centre et à mi rayon de la plaque comme l'illustre la Figure 108 ci-dessous. En effet, les analyses SIMS montrent le profil en Ge en profondeur dans la couche SGOI au centre représenté par la courbe bleue et à mi rayon représenté par la courbe rouge. Ces profils en Ge démontrent la présence de Ge uniquement dans la couche SGOI et la concentration en Ge est uniforme en profondeur. Le pic de concentration en Ge observé à l'interface BOX/SGOI est un artéfact de mesure également observé dans la littérature [106] mais également dans l'analyse SIMS de la couche SGOI avant recuit, présenté dans la partie 5.2.1. Au centre de la plaque la concentration en Ge est de ~45 % et de ~41 % à mi rayon. La différence avec les mesures d'ellipsométrie est de 2,5 % et peut s'expliquer par l'incertitude de la mesure SIMS qui est de $\pm$3 % pour une concentration en Ge supérieure à 40 %. Les épaisseurs au centre et à mi rayon extraites des analyses SIMS sont de 5,5 nm et de 6,5 nm respectivement. Ces valeurs sont concordantes avec les valeurs obtenues précédemment par ellipsométrie.

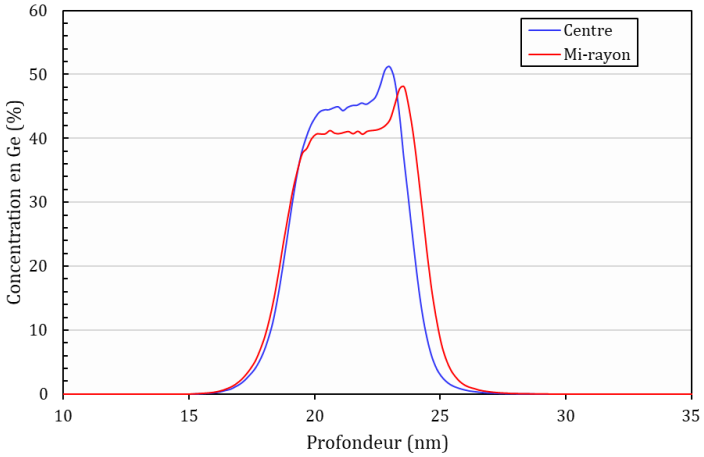


Figure 108 : Profil SIMS de la concentration en Ge dans la couche SGOI après un recuit à 1000°C durant 4 h sous une atmosphère N_2 obtenue au centre et à mi-rayon sur la plaque de 300 mm.

Un des points fondamentaux lors du recuit est de ne pas relaxer la couche SGOI par la formation de défauts. Les échantillons obtenus à différentes températures de recuit ont donc été caractérisés par AFM afin de voir l'état morphologique en surface de la couche SGOI. Pour cela, l'oxyde de condensation de 33 nm en surface de l'échantillon, conservé lors du recuit a été retiré par un traitement chimique HF. Des cartographies AFM ont été réalisées au centre et à mi rayon sur chaque plaque, pour des recuits à 1000 °C, 1030 °C et 1060 °C.

Les images AFM (Figure 109 et Figure 110) ont été acquises sur des zones de 10×10 μm^2 et de 30×30 μm^2. Les échantillons présentent tous une surface lisse sans défaut émergeant, avec une faible rugosité RMS allant de 0,15 nm à 0,2 nm pour une taille d'image de 10×10 μm^2 et de 30×30 μm^2 respectivement. La rugosité RMS reste similaire pour les trois températures testées. Cette faible rugosité sur les plaques à différentes températures montre qu'il n'y a pas de formation de défaut étendu à la surface de la couche SGOI, même après un recuit à 1060 °C.

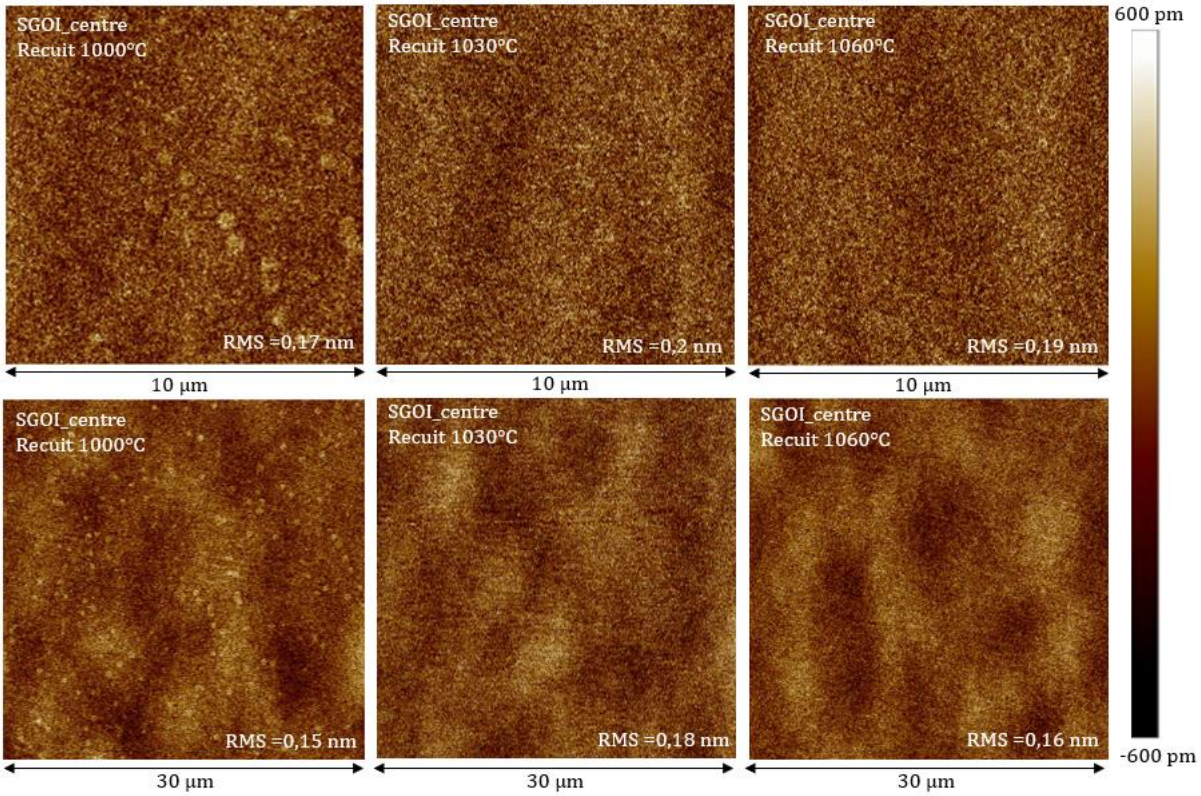


Figure 109 : Morphologie de la couche SGOI au centre de la plaque après un recuit de 4 h sous une atmosphère N_2 à 1000 °C, 1030 °C et 1060 °C mesurée par AFM (scans de 10×10 µm^2 et de 30×30 µm^2).

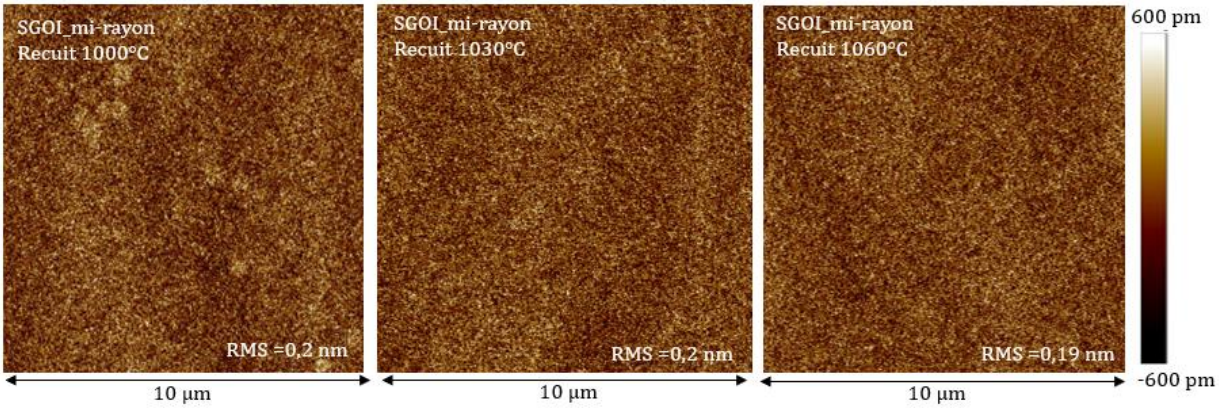


Figure 110 : Morphologie de la couche SGOI à mi-rayon de la plaque après un recuit de 4 h sous une atmosphère N_2 à 1000 °C, 1030 °C et 1060 °C mesurée par AFM (scan de 10×10 µm^2).

Cependant, les analyses AFM ne sont pas suffisantes pour confirmer l'absence de défaut dans la couche SGOI. En effet, ces analyses déterminent seulement la présence de défauts émergents en surface. Des analyses complémentaires ont été réalisées par HRSTEM sur les échantillons ayant subi un recuit à 1000 °C et à 1060 °C, afin de vérifier la composition, l'épaisseur et les microstructures de la couche en volume aux mêmes localisations que les analyses AFM, (c'est-à-dire au centre et à mi rayon des plaques). Les images de la Figure

111 ont été réalisées par STEM-HAADF. L'oxyde de Si présent au-dessus de la couche SGOI a été conservé lors de la préparation de l'échantillon afin de réduire les ondulations de la couche sous le faisceau lors de l'acquisition des images. Les différents échantillons ont été observés à différents grossissements permettant ainsi de connaitre la qualité cristalline sur l'ensemble de la lame TEM. Les couches suivantes sont visibles sur les images : le substrat Si, le BOX, la couche SGOI puis l'oxyde de Si. Les images montrent une couche SGOI lisse et uniforme aux différentes échelles d'observation, ainsi que l'absence de défaut dans la couche SGOI aux deux températures de recuit. Les plans cristallins ne sont pas déformés suite au recuit comme l'illustre l'image f. L'épaisseur de la couche SGOI mesurée sur ces images STEM (exemple sur l'image d), est de 6 nm. Cette valeur concorde avec les valeurs obtenues par ellipsométrie et SIMS.

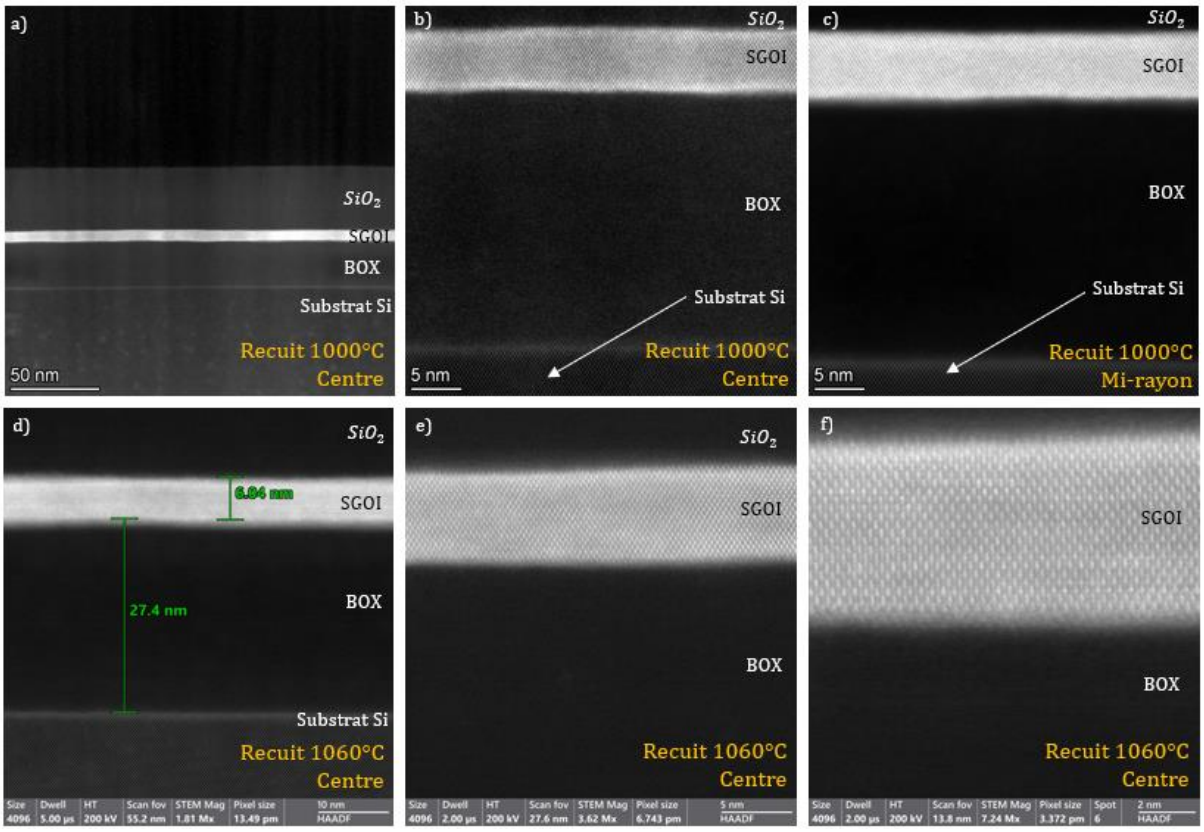


Figure 111 : Images STEM en coupe de la couche SGOI après un recuit à 1000 °C (en haut) et 1060 °C (en bas) sous une atmosphère N_2 obtenues au centre de la plaque (images : a,b,d,e,f) et à mi-rayon (image : c).

Pour l'échantillon recuit à 1060 °C, localisé au centre de la plaque, le profil EDX en profondeur des trois éléments chimiques Si, Ge et O ont été tracés sur la Figure 112. On retrouve l'empilement de bas en haut du substrat Si, puis le BOX d'épaisseur de 25 nm, suivi de la couche SGOI d'une épaisseur de 6 nm et une concentration en Ge de 40 %, et pour finir la couche SiO_2. Le profil en Ge sur l'ensemble de la couche SGOI est uniforme. L'épaisseur est similaire à celle obtenue avec les deux autres techniques de mesure (SE et SIMS). Par contre, la concentration en Ge est inférieure à celle mesurée par ces techniques.

Cette différence s'explique par les fortes incertitudes sur la concentration des éléments dû au linescan, traduisant la valeur de la concentration en Ge plus faible que celle obtenue par ellipsométrie et SIMS. D'ailleurs, cela se constate également avec le BOX présentant une concentration en Si de 40 % au lieu de 33 % attendue.

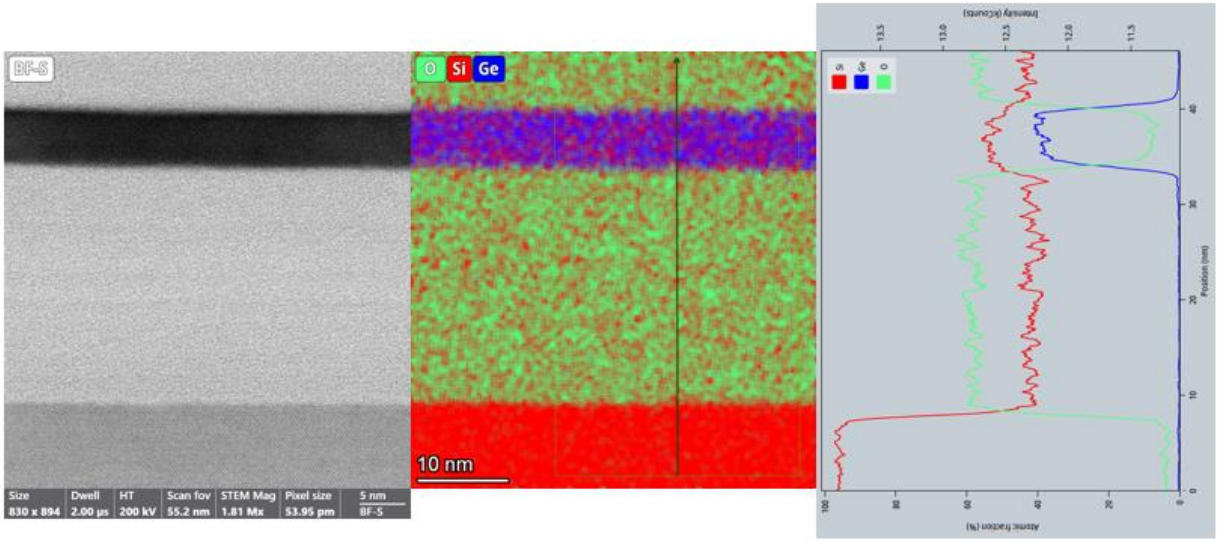


Figure 112 : Image STEM-BF, cartographie et profil EDX de la couche SGOI après un recuit à 1060 °C durant 4 h sous une atmosphère N_2.

Dans les paragraphes précédents, il a été montré que les échantillons ayant eu un recuit à différentes températures ne présentaient pas de défaut en surface mais également en volume. L'un des points importants est de connaitre l'état de compression dans le plan de la couche SGOI après le recuit à différentes gammes de températures. En effet, la couche SGOI était initialement contrainte avant le recuit comme l'a démontré la partie 4.4.1.3. Pour vérifier la contrainte, tous les échantillons ont été analysés par spectroscopie µRaman toujours au centre et à mi rayon des plaques (Figure 113). La déformation élastique maximale d'une couche SiGe servant de référence a été tracée selon la loi de Dismukes préalablement expliquée dans la partie 1.2.1.

La couche SGOI avec les paramètres d'épitaxie optimisés (analysée dans la partie 4.4) a été tracée en référence (couche identique mais sans recuit). Elle a une valeur de compression dans le plan de la couche SGOI de 1,6 % et est représentée par des triangles rouges.

La compression dans le plan est légèrement plus faible pour les couches SGOI ayant subi des recuits que pour celle sans recuit, montrant un début de relaxation. Par exemple la couche ayant subi le recuit à 1060 °C présente une déformation de 1,5 % pour une concentration en Ge de 46 % au centre de la plaque. Lorsque le recuit est effectué à 1000°C il n'y a quasiment pas de relaxation : déformation de 1,6 % pour une concentration en Ge de 47,7 % au centre de la plaque. Les valeurs de la compression dans le plan sont similaires sur l'ensemble de la plaque, indiquant l'uniformité de la contrainte sur l'ensemble de la couche SGOI. Cependant au vu des très faibles relaxations, il est difficile

de conclure sur la valeur ajoutée des recuits. Par contre, même à ces hautes températures et pour des recuits de 4 h, le recuit n'a pas eu d'effet négatif sur la qualité cristalline de la couche SGOI, ni sur son évolution morphologique.

Par ailleurs, le temps de recuit sur les différentes températures n'a pas été varié, ce qui pourrait permettre d'avoir une couche SGOI plus relaxée et sans dislocation. Il faut noter, que ces résultats contredisent des résultats de la littérature qui avaient montré un début de relaxation de la couche (de 1 %) pour un recuit sous ultra-vide à 900 °C. Nous suggérons que l'atmosphère N2 influe peut-être sur la rigidité de la couche.

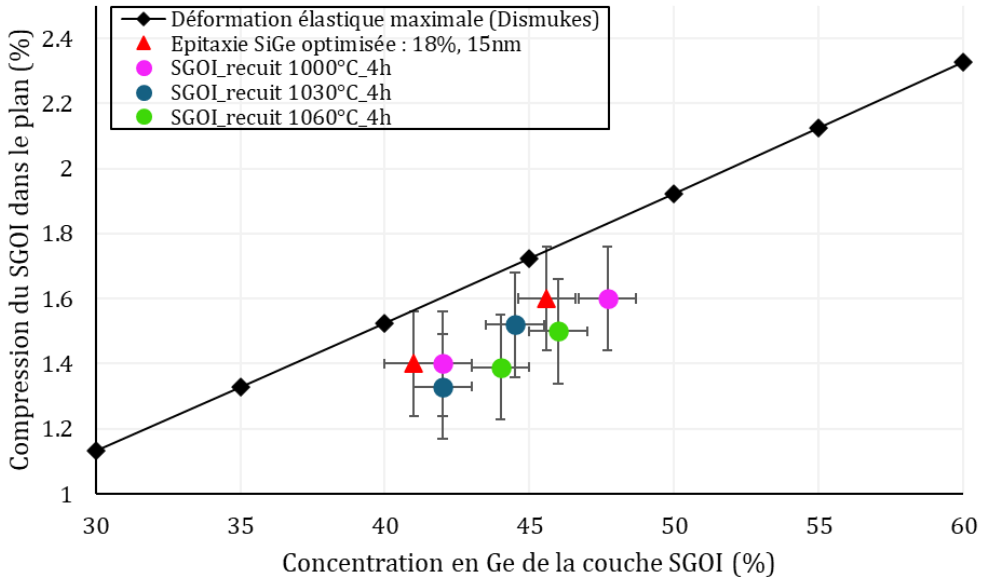


Figure 113 : Evolution de la compression (obtenue par µRaman) dans le plan de croissance de la couche SGOI après 4 h de recuit sous une atmosphère N_2 à : 1000 °C, 1030 °C et 1060 °C en fonction de la concentration en Ge.

5.2.2. Réalisation de structures mésa dans la couche SGOI

Un autre moyen d'obtenir une couche SGOI relaxée est de réaliser des nano-structurations avec des structures mesa, permettant ainsi de relâcher la contrainte à partir des bords des différents motifs dans la couche. Le choix de réaliser les structures mésa après l'étape de condensation a été opté pour différentes raisons. Après condensation, la couche SGOI est contrainte et sans défaut comme il a été démontré précédemment dans la partie 4.4.1.3. Avec cet enchainement d'étapes, peu de modifications sont à prévoir par rapport aux échantillons pleine plaque. Par contre, si le choix s'était porté sur la fabrication des structures mésa après l'étape d'épitaxie SiGe, cela aurait posé différents problèmes, notamment l'étape de condensation aurait été plus complexe (elle n'aurait plus été en 2D mais en 3D) vu que la vitesse d'oxydation de la

couche SOI n'est pas la même que celle de la couche SiGe, comme l'a démontré l'étude de Dechoux [117]. Par ailleurs, la gravure permettant de retirer l'oxyde aurait également gravé le BOX pouvant aller jusqu'à l'interface BOX/substrat entre les motifs, ce qui aurait été néfaste pour la suite des étapes.

Les structures mésa sont réalisées par photolithographie, ce qui permet de transférer l'image des motifs présents sur un masque sur un substrat, qui est ici la couche SGOI. Les différentes étapes de fabrication des structures mésa sont présentées dans la Figure 114 ci-dessous. La première étape consiste à déposer une couche de résine photosensible sur le substrat. Cette couche est soumise à une insolation, c'est-à-dire à une exposition de certaines zones de la résine par un rayonnement UV créant ainsi l'image dans la résine. A cette étape, le motif est créé seulement sur la résine, et c'est par une étape de gravure que le motif va être créé sur le substrat. Une dernière étape consiste à enlever la résine par un nettoyage chimique.

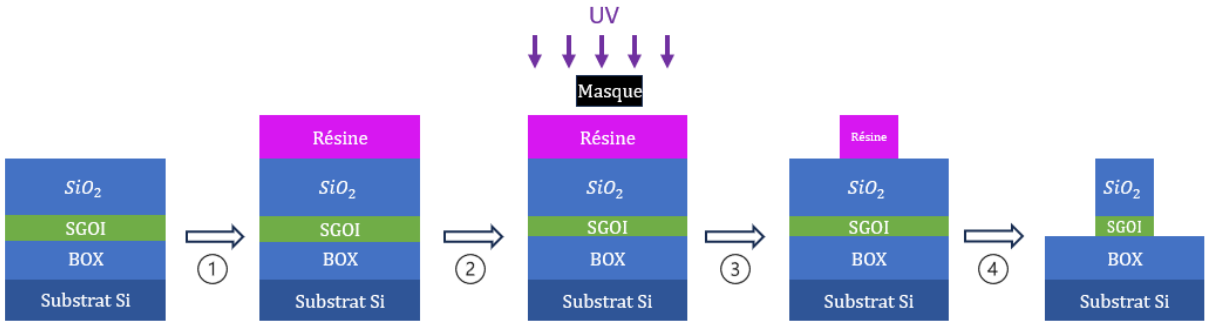


Figure 114 : Etapes de fabrication des structures mésa sur un substrat SGOI.

Dans cette étude, le masque qui a été choisi possède des réseaux de motifs et nous avons choisi d'utiliser les réseaux de rectangles de deux tailles différentes (Figure 115) : 200 nm x 282 nm et 282 nm x 2,2 µm.
Ces deux réseaux ont le même espacement entre les motifs, d'environ 500 nm horizontalement (axe x) et verticalement (axe y).

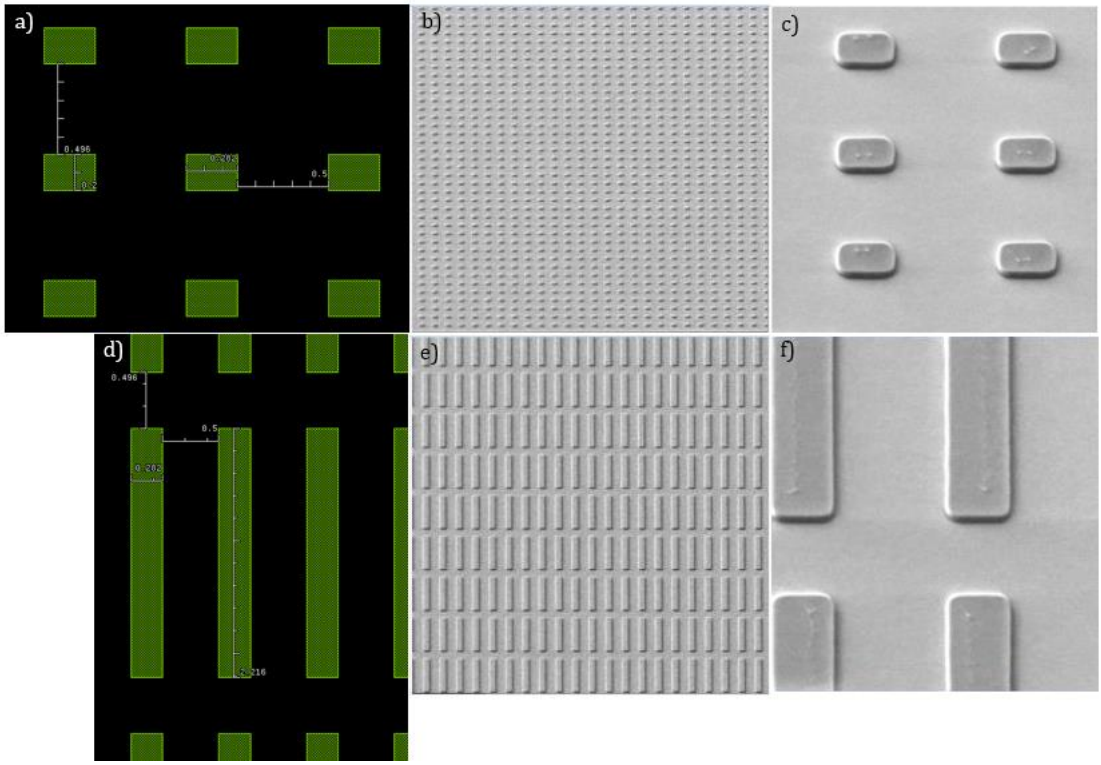


Figure 115 : Schémas et images MEB des deux réseaux de mésas utilisés.

Des images STEM ont été réalisées permettant de se rendre compte de la configuration des motifs et de l'impact sur la qualité cristalline de la couche SGOI. La lame TEM a été réalisée sur les motifs des petits rectangles comme illustré dans la Figure 115-c, coupée de façon horizontale au centre de la plaque.

Avant la création des structures mésa, la couche SGOI avait une concentration en Ge de 52,5 % et une épaisseur de 5,2 nm au centre de la plaque. L'oxyde formé lors de la condensation avait une épaisseur de 35 nm. La Figure 116 présente les motifs de type « mesa » à différentes échelles. L'image (a) montre que la couche SGOI est uniforme pour trois motifs alignés. Les dimensions des différentes couches visibles sur l'image (c), correspondent à ce qui était attendu, c'est-à-dire une couche SGOI de 5 nm d'épaisseur avec un oxyde de 37 nm dessus. Les différentes étapes de fabrication des structures mésa n'ont pas endommagé la qualité cristalline de la couche SGOI illustrée sur l'image (d).

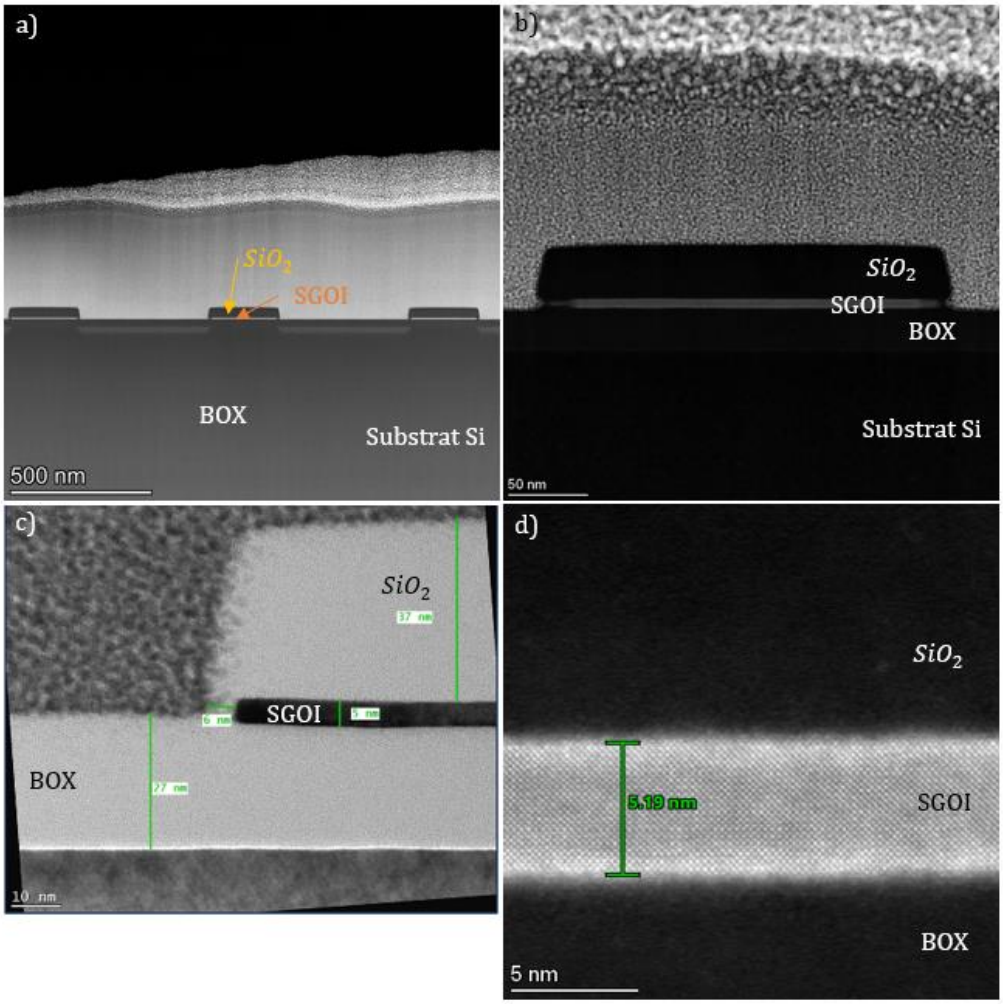


Figure 116 : Images STEM-BF de la structure mésa dans la couche SGOI à différentes échelles.

Une analyse GPA sur une des structures mésa a permis de connaitre l'état de la contrainte de la couche SGOI par rapport à ce qu'on avait obtenu sur une couche SGOI pleine plaque. Comme précédemment, la contrainte a été analysée selon les axes de déformation ε_{xx} et ε_{yy} et le substrat Si a été choisi comme référence comme le montre la Figure 117. Afin de réduire les perturbations dues à l'acquisition de l'image, l'image de diffraction a été réalisée par la moyenne de plusieurs images HR-STEM comme expliqué dans la partie 4.4.1.3. Sur l'image de déformation suivant l'axe ε_{xx}, la valeur de déformation de la couche SGOI est de 2,5 % par rapport à la maille du Si, c'est-à-dire que la maille de la couche SGOI suivant l'axe x est supérieure à celle du Si. Tandis que suivant l'axe ε_{yy}, la valeur de déformation de la couche SGOI est de 1,9 % par rapport à la maille du Si. La couche SGOI est donc relaxée. D'après le calcul permettant de déduire la concentration en Ge à partir de la déformation, la couche SGOI devrait avoir une concentration en Ge de 54,5 %. Si elle était totalement relaxée, la valeur de la déformation suivant ε_{yy} devrait être de 2 %, ce qui est similaire à la valeur de la déformation obtenue.

De ce fait, la couche SGOI est relaxée grâce à la création des structures mésa. Ces résultats sont en corrélation avec l'étude d'Ogura [80].

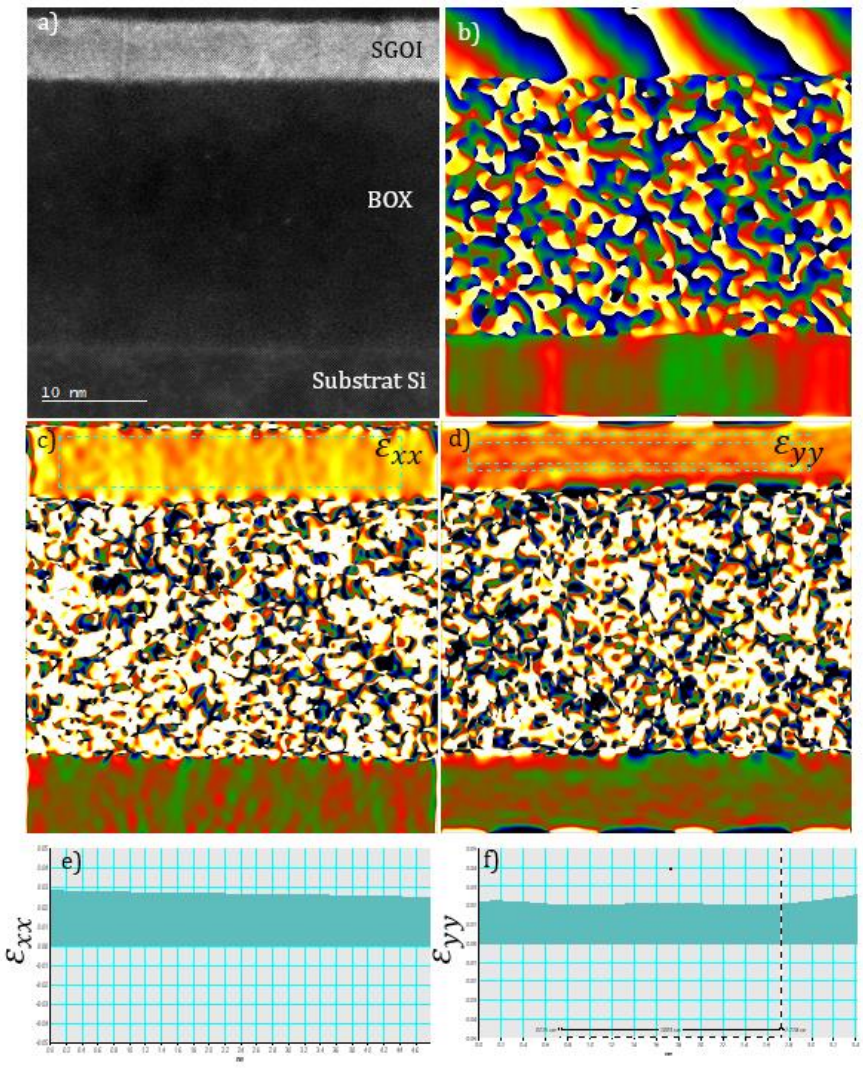


Figure 117 : Image STEM-HAADF (a) et cartographies de la phase (b) et des déformations en x et en y (c-d) de la couche SGOI sans recuit dans un mésa au centre de la plaque.

5.3. Epitaxie épaisse SiGe 50% sur substrat SGOI

5.3.1. Influence de la reprise d'épitaxie sur SGOI

La reprise d'épitaxie a été réalisée sur les substrats obtenus précédemment, c'est-à-dire une couche SGOI avec ou sans recuit de 4 h à une température de 1000 °C sous une atmosphère N_2. L'oxyde de Si formé lors de la condensation a été retiré par un traitement

chimique HF/SC1, permettant de graver les 35 nm d'oxyde de Si et de faire croître, en consommant quelques plans atomiques de Si, un oxyde de 1 nm à la surface. Les conditions de reprise d'épitaxie ont été étudiées dans la partie 5.1.2. Pour rappel, la recette de dépôt de la couche SiGe épaisse utilisée est à une température de 600 °C avec un MFR de 0,19. Le temps de dépôt a été fixé à 90 min, visant à obtenir une couche au plus proche du micron. Comme lors de l'épitaxie fine de la couche SiGe au début du processus, une SiCoNi a été réalisée avant le dépôt, permettant le retrait d'un oxyde thermique de 2 nm et ainsi de retirer l'oxyde de 1 nm formé lors de l'étape de nettoyage qui protégeait la surface.

Les paramètres de la reprise d'épitaxie, c'est-à-dire la concentration en Ge ainsi que l'épaisseur de la couche SiGe, illustrés dans la Figure 118, ont été mesurés dans un premier temps par ellipsométrie. La concentration en Ge de la couche SGOI sert de référence par rapport aux deux courbes obtenues après la reprise d'épitaxie. Les profils de la concentration en Ge de la reprise d'épitaxie de la couche SGOI avec et sans recuit au préalable, montre un profil similaire que ce soit en concentration ou en épaisseur sur l'ensemble de la plaque. Une différence sur le profil de Ge est toutefois à noter dans l'intervalle 85 à 125 mm. En effet, la valeur de la concentration en Ge pour l'échantillon ayant eu un recuit est moins concentrée de 1,5 % de Ge sur cet intervalle. Malgré un profil similaire entre ces deux échantillons, le profil en Ge est différent par rapport à celui de la couche SGOI. La concentration de la couche SGOI varie de 45,6 % au centre allant jusqu'à 42 % à mi rayon et est représentée par des triangles rouges sur le graphique. Tandis que les échantillons avec une reprise d'épitaxie ont une concentration en Ge allant de 44,5 % au centre à 43,6 % à mi rayon, et présentent une augmentation inhabituelle de la concentration en Ge à mi rayon entre 73 mm et 85 mm. Cette différence apparait également sur la variation de l'épaisseur à mi rayon à la même localisation sur le rayon des plaques. L'épaisseur des échantillons est de 822 nm au centre de la plaque passant à 675 nm à mi rayon. Ce décalage inhabituel entre 73 mm et 85 mm peut s'expliquer par une forte rugosité à partir du mi rayon jusqu'au bord de la plaque. Cette différence d'épaisseur a pu être observée à l'œil nu lors d'une inspection visuelle par une différence de teinte en surface de la plaque, formant un anneau.

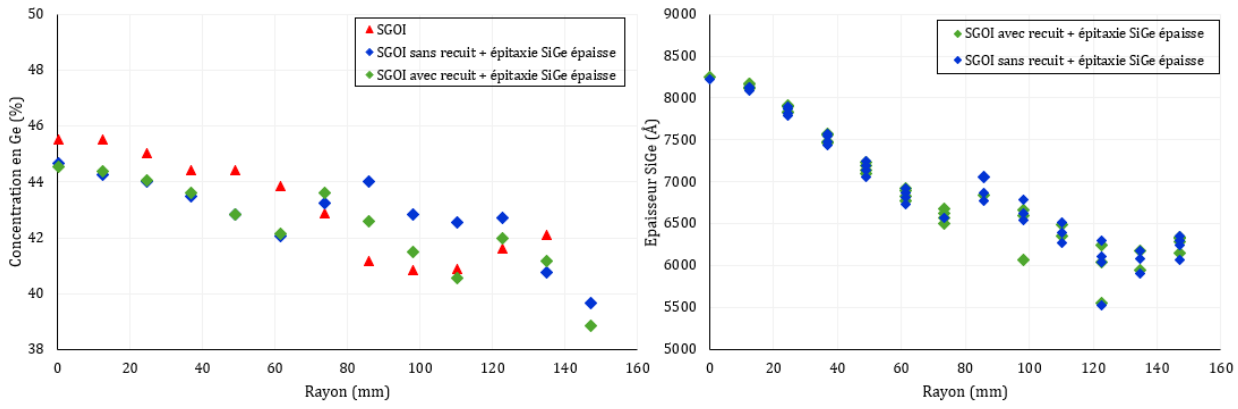


Figure 118 : Evolution de la concentration en Ge de la couche SGOI et des reprises d'épitaxie SiGe épaisse sur un substrat SGOI avec ou sans recuit (à gauche) obtenue par ellipsométrie.

Evolution de l'épaisseur de des reprises d'épitaxie SiGe sur des substrats SGOI avec ou sans recuit en fonction du rayon (à droite).

Les états morphologiques des deux substrats SGOI sur lesquels il y a eu une reprise d'épitaxie avec ou sans recuit ont été caractérisés par AFM (Figure 119 et Figure 120). Au centre de la plaque, les images AFM montrent une forte rugosité RMS en surface de ~5 +/- 0,5 nm en fonction de la zone scannée. Tandis qu'à mi rayon cette rugosité RMS augmente d'un facteur 4 par rapport au centre de la plaque, avec une rugosité RMS ~19,5 +/- 2,5 nm. De nombreux défauts de croissance mais également de nombreuses lignes de dislocations sont visibles en surface. L'augmentation de la rugosité entre le centre et le mi rayon s'explique par la présence de ces défauts. Cette augmentation de la rugosité provient de la reprise d'épitaxie. En effet, la couche SGOI (avec et sans recuit) avait une rugosité très faible ≤0,2 nm sur l'ensemble de la plaque.

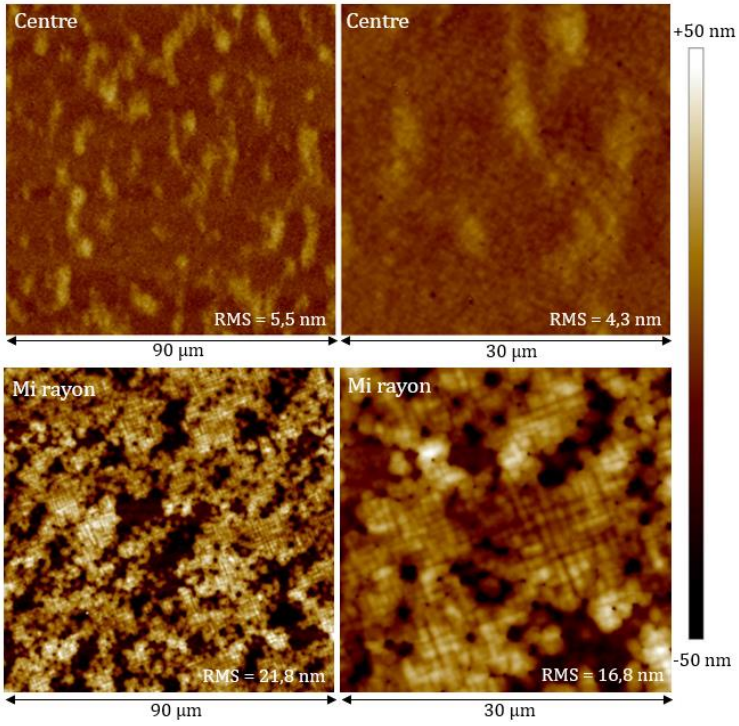


Figure 119 : Images AFM de la morphologie de surface de la couche épaisse de $Si_{0,54}Ge_{0,46}$ sur un substrat SGOI sans recuit (les zones scannées sont de 90×90 µm² et 30×30 µm²).

La morphologie a été comparée à celle de l'échantillon après recuit avant le dépôt épais. Les images AFM de l'échantillon avec recuit (Figure 120) montrent également une forte rugosité et des défauts. Cependant, la rugosité RMS a été divisée par deux au centre de l'échantillon en passant de 4,3 nm à 2,5 nm pour une taille d'image identique (30×30 µm²) mais elle est similaire à mi rayon ~20 nm. La forte rugosité à mi rayon pose des problèmes d'approche de la pointe AFM ce qui rend l'image flou, mais des lignes de dislocations et les défauts de croissance sont visibles en surface comme sur l'échantillon sans recuit. Le recuit a donc eu un impact sur la rugosité en surface de la couche SiGe au centre.

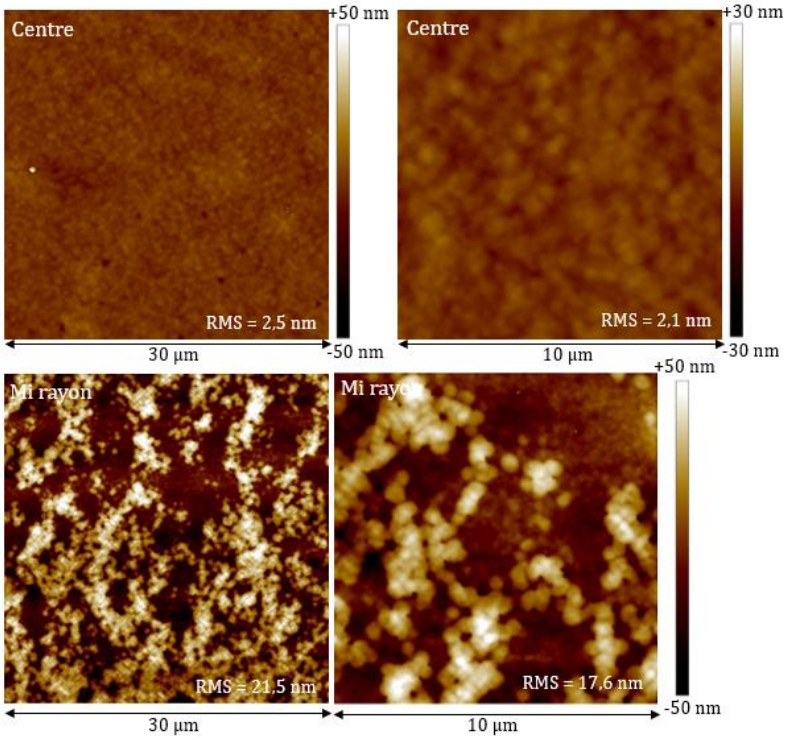


Figure 120 : Images AFM de la morphologie de la couche épitaxiée épaisse de $Si_{0,54}Ge_{0,46}$ sur un substrat SGOI après un recuit de 1000 °C durant 4 h (les zones scannées sont de 30×30 µm^2 et 10×10 µm^2).

Une analyse complémentaire de la morphologie de surface a été réalisée sur le diamètre des deux échantillons avec et sans recuit grâce à des images optiques obtenues par réflexion laser avec une lumière verte en surface. Seules les images optiques sur un rayon de la plaque sont montrées ci-dessous (Figure 121) au vu de la similitude sur le second rayon analysé. A des localisations identiques, les images optiques montrent des états morphologiques similaires entre les échantillons avec et sans recuit. Cependant, une évolution morphologique est visible sur le rayon. Au centre des échantillons une forte rugosité est constatée, puis en se décalant du centre la rugosité en surface semble diminuer. Tandis qu'à partir du mi rayon, la rugosité augmente par la formation d'ilots de croissance qui semblent se rejoindre pour ainsi former une couche uniforme en bord de plaque. Sur ces deux localisations, c'est-à-dire aux points 3 et 4, de nombreuses lignes de dislocations sont visibles. L'échantillon avec recuit au point 3 présente moins d'îlots de croissance par rapport à l'échantillon sans recuit et les lignes de dislocations semblent être uniquement visibles sur les îlots présents en surface.

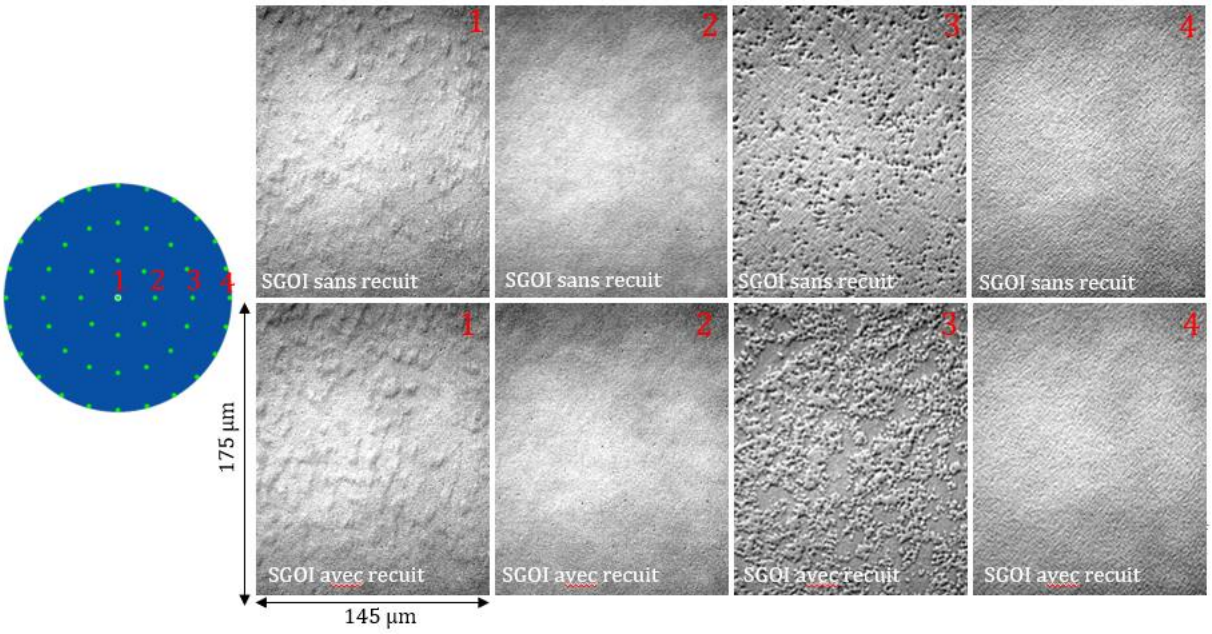


Figure 121 : Images optiques obtenues à différentes localisations sur le rayon des échantillons SiGe épais sur une couche SGOI avec et sans recuit et réalisées par réflexion d'un laser vert en surface.

Le profil de Ge en profondeur a été mesuré par SIMS au centre et à mi rayon sur les échantillons ayant eu une épitaxie épaisse de $Si_{0,54}Ge_{0,46}$ sur un substrat SGOI sans et avec recuit (à 1000 °C). Le profil de la concentration en Ge n'est pas uniforme en profondeur sur l'ensemble de la couche pour les deux échantillons. En effet, au niveau de la reprise d'épitaxie au centre de la plaque, une diminution rapide ainsi qu'une remontée lente de la concentration a été observée sur une zone s'étendant à 150 nm. Au niveau de la couche SGOI, une diminution constante de la concentration a été observée sur 50 nm allant de 41% à 36%. Puis la concentration en Ge a augmenté progressivement sur 100 nm jusqu'à atteindre 39 %. Cette concentration a été constante sur 550 nm, soit le reste du dépôt. Les épaisseurs totales des couches SiGe au centre de la plaque pour les échantillons avec recuit et sans recuit sont de 750 nm et de 680 nm respectivement. Cette différence qui n'est pas observée sur le profil d'épaisseur obtenue par ellipsométrie vient de la zone analysée. En effet, le profil d'épaisseur diminue très rapidement sur l'ensemble de la plaque. Le profil à mi rayon est similaire à celui obtenu au centre de la plaque, c'est-à-dire que la concentration en Ge baisse au début de la reprise d'épitaxie sur 50 nm, puis remonte progressivement sur 100 nm jusqu'à obtenir la concentration de la couche SGOI. Ensuite, la concentration en Ge est uniforme jusqu'à la surface de la couche SiGe et est de 37 %. Cependant la différence de concentration lors de la reprise d'épitaxie est moins forte à mi rayon par rapport au centre de la plaque. Ce phénomène d'augmentation de la concentration en Ge lors de l'épitaxie a déjà été observé dans la littérature, et pourrait être dû à la relaxation plastique graduelle de la couche SiGe au-dessus du SiGeOI contraint [118].

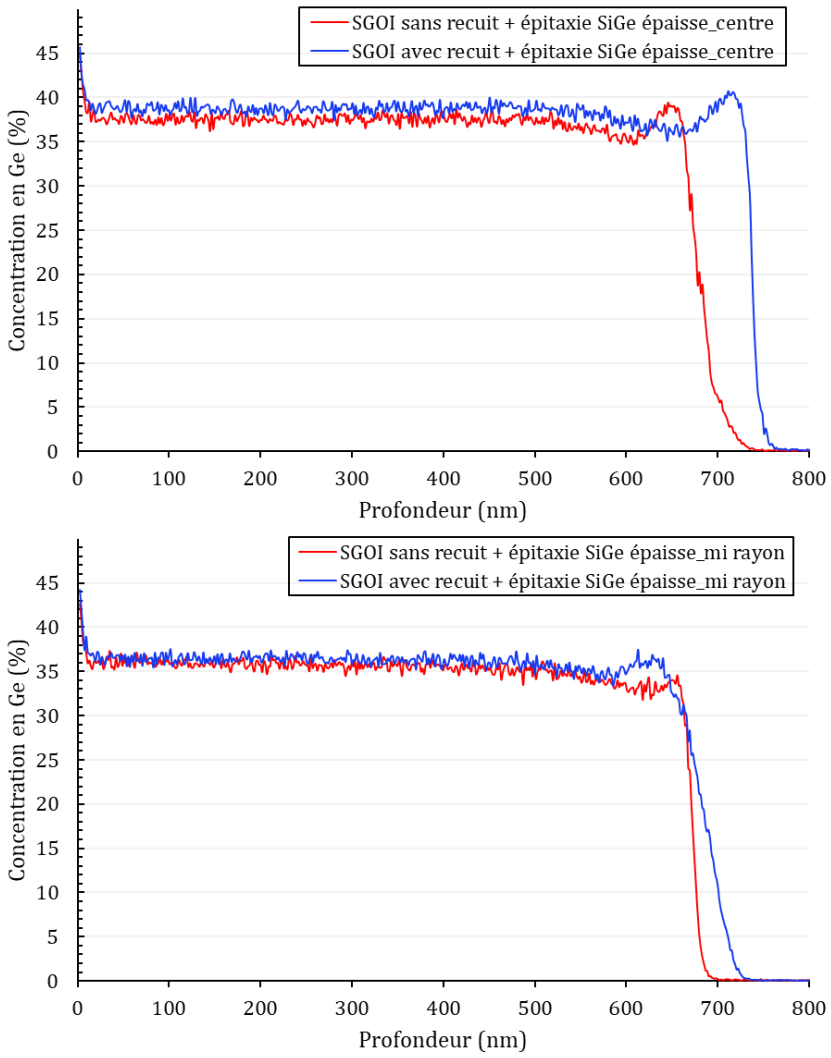


Figure 122 : Profils SIMS de la concentration en Ge en profondeur des échantillons ayant eu une reprise d'épitaxie sur un substrat SGOI avec ou sans recuit localisés au centre et à mi rayon sur la plaque.

Ce phénomène de déplétion en Ge, lors du début de la reprise d'épitaxie, a également été observé lors de l'épitaxie SiGe épaisse sur un substrat SOI qui a été étudiée précédemment dans la partie 5.1.3.

Les deux échantillons ont été caractérisés par STEM-HAADF afin de voir l'état morphologique de la couche en volume (Figure 123 et Figure 124). Au vu des différences morphologiques observées sur les images AFM et sur les images optiques, il a été choisi d'observer ces échantillons au centre et à mi rayon de la plaque. Les différents échantillons ont été observés à différents grossissements permettant ainsi de connaitre la qualité cristalline sur l'ensemble de la lame TEM.

Les images STEM de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SGOI sans recuit sont présentées Figure 123. De nombreuses lignes de dislocations de glissement sont visibles dans la couche SiGe et sont localisées sur toute l'épaisseur de la couche, que ce soit au centre ou à mi rayon. Certaines sont émergeantes expliquant les lignes observées

en AFM. En plus des dislocations, des agglomérats d'une taille d'environ 20 nm sont visibles à l'interface SiGe/BOX (images b, c, e et f). Ces défauts n'étaient pas présents dans la couche fine de SGOI en compression et sont apparus lors de la reprise d'épitaxie. Cependant, les agglomérats ne sont pas sur la couche SGOI mais l'ont traversé jusqu'à l'interface avec le BOX. Ces agglomérats semblent être également le point de départ de la majorité des dislocations. La densité de dislocation a été calculée à partir des différentes images STEM. Au centre de la plaque, 39 dislocations ont été comptabilisées soit une densité de $5 \times 10^9 cm^{-2}$, tandis qu'à mi rayon, seul 8 dislocations sont visibles soit une densité de dislocation de $4 \times 10^9 cm^{-2}$.

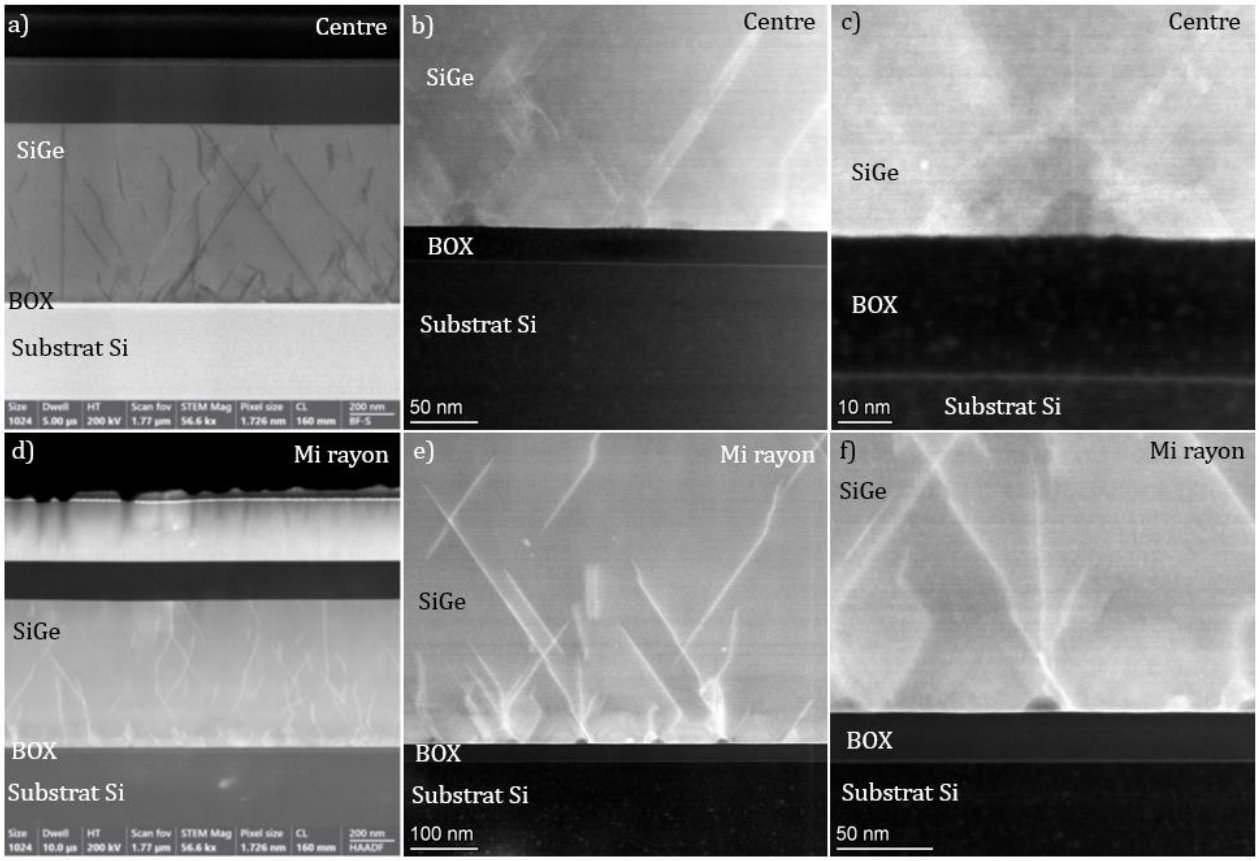


Figure 123 : Images STEM-HAADF de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SGOI sans recuit à différents grossissements, observées au centre et à mi rayon de la plaque.

Les images STEM de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SGOI avec un recuit à 1000 °C durant 4 h sous une atmosphère N_2 sont présentées Figure 124. De nombreux défauts sont également présents sur l'ensemble de la plaque. Cependant, le nombre de dislocations a diminué à la suite de l'ajout d'un recuit. Les agglomérats observés sur l'échantillon sans recuit sont également visibles à l'interface SiGe/BOX. La taille des agglomérats sur cet échantillon semble similaire par rapport à l'échantillon sans recuit, de l'ordre de 20 nm. La densité de dislocation a diminué lors de la reprise d'épitaxie sur un substrat ayant eu un recuit. Au centre de la plaque, 27 dislocations ont été comptabilisées soit une densité de $3 \times 10^9 cm^{-2}$, tandis qu'à mi rayon, seul 3 dislocations

sont visibles soit une densité de dislocation de $10^9 cm^{-2}$. La diminution du nombre de dislocations pourrait venir du fait que la distance entre deux agglomérats est plus grande après recuit. Sur l'image c) des macles sont visibles et sont créées au niveau des agglomérats et du BOX. Ces macles nommées « microtwins » en anglais, ont également été observées dans la littérature, notamment par l'équipe de recherche de Nakaharai et al.[111]. Les macles sont attribuées au glissement successif des dislocations partielles de Shockley à 90° sur des plans <111> adjacents [119]. Les largeurs des macles sont liées à la concentration en Ge dans la couche SGOI. En effet, plus la concentration augmente et plus la largeur de la macle augmente et permet de relaxer la couche. Un exemple de macle obtenue dans une couche SGOI et similaire à ce qu'on a obtenu est illustré Figure 125 [107].

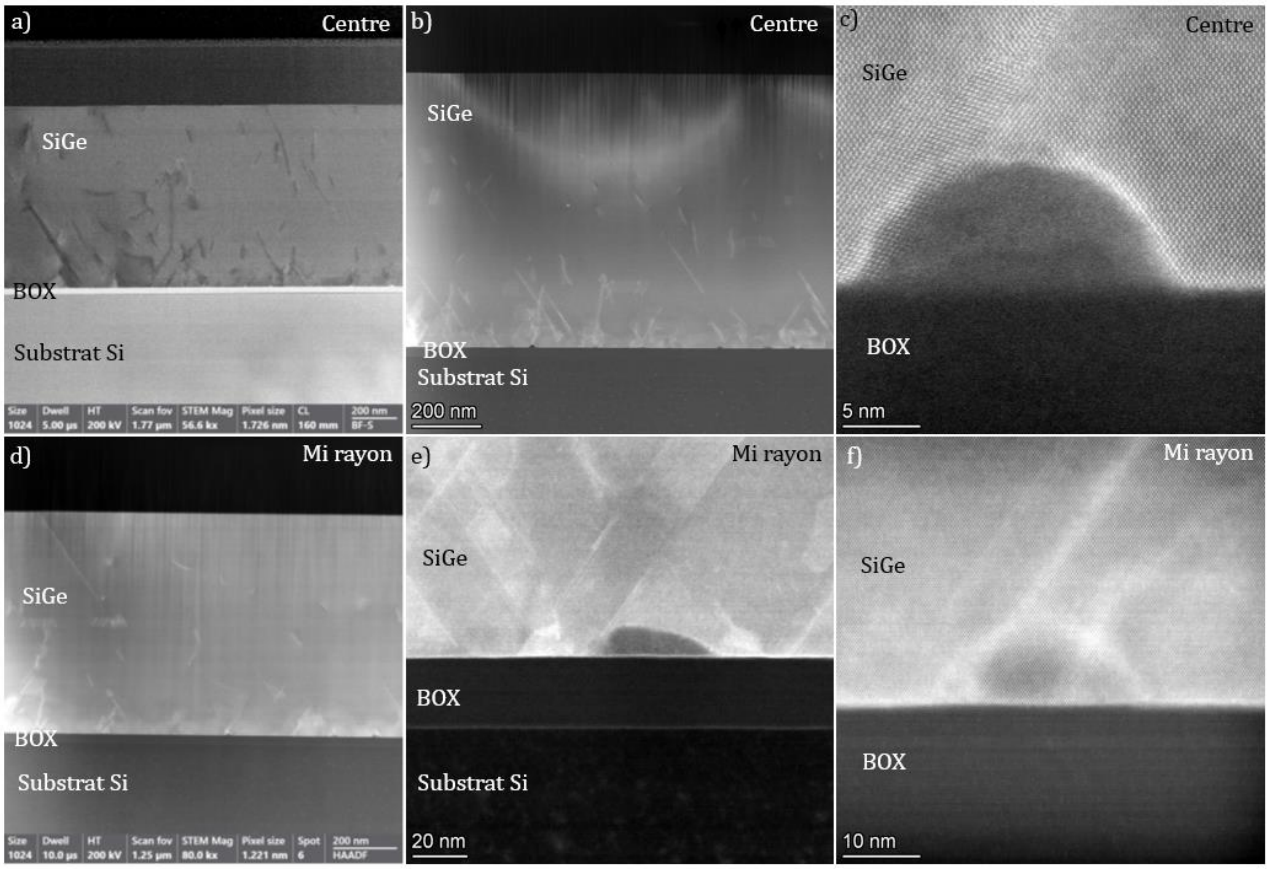


Figure 124 : Images STEM-HAADF à différents grossissements de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SGOI avec un recuit à une température de 1000 °C durant 4 h sous une atmosphère N_2, observées au centre et à mi rayon de la plaque.

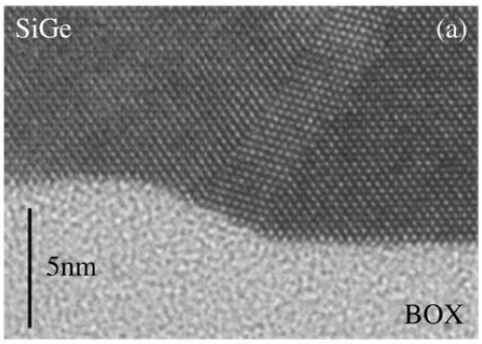


Figure 125 : Image HRTEM de glissements successifs de plusieurs plans de réseau et macles d'une structure condensée $Si_{0,5}Ge_{0,5}OI$ selon Hirashi et al.[107]

Des analyses EDX (Ge, Si et O) ont été réalisées sur les agglomérats observés à l'interface SGOI/BOX sous la couche SiGe épaisse (sur un substrat SGOI après un recuit à 1000°C). Un exemple est présenté Figure 126. L'agglomérat se compose uniquement de Si et d'oxygène et possède la même composition chimique que le BOX, soit du SiO_2.

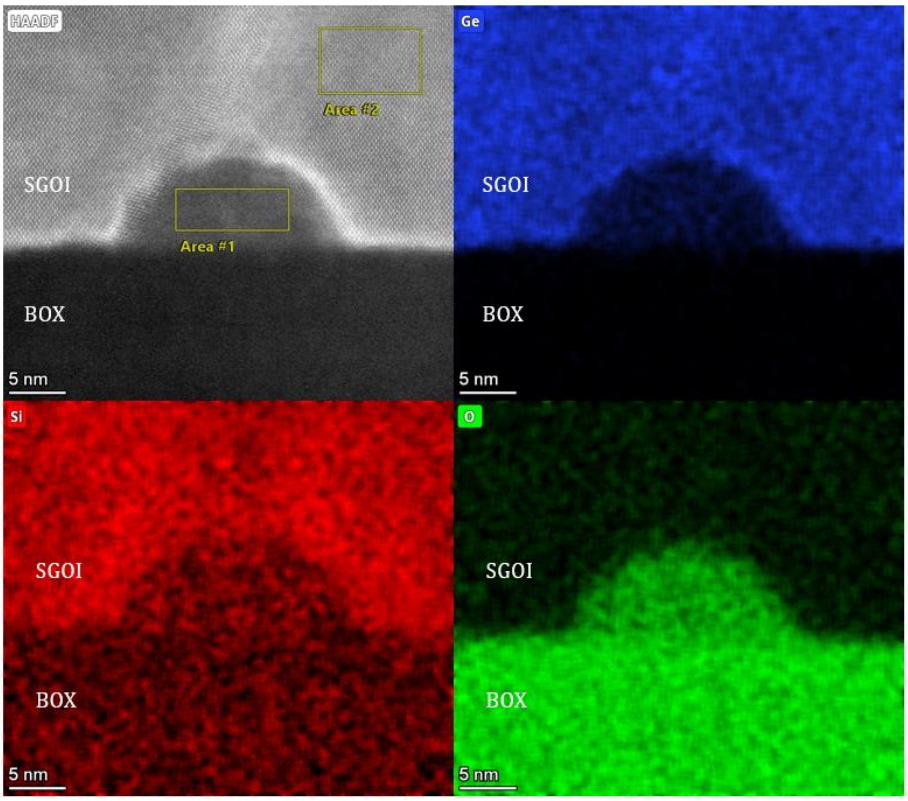


Figure 126 : Image STEM-HAADF et cartographies EDX correspondantes (Ge, Si, O) et analyse quantitative d'un agglomérat à l'interface SGOI/BOX (il s'agit ici de la couche SiGe épaisse / SGOI après recuit à 1000 °C, observée au centre.

Différentes hypothèses pourraient expliquer la présence des agglomérats de SiO_2 à l'interface SiGe/BOX. La première hypothèse viendrait de la difficulté à retirer totalement

l'oxygène avant la reprise d'épitaxie. En effet, après la condensation de la couche SGOI et après le recuit, l'interface SiO_2/SGOI possède des liaisons Si-O mais également des liaisons Ge-O au vu de la forte teneur en Ge de la couche. Il est plus facile de graver les liaisons Si-O que les liaisons Ge-O car ces dernières se reforment immédiatement après leur retrait. La seconde hypothèse proviendrait du Cl qui favorise la nucléation de l'oxygène et formerait les précipités d'oxygène. Une autre hypothèse viendrait de la température de dépôt à 600 °C qui favoriserait la nucléation de l'oxygène au vu de la température qui est dans la limite de solubilité de l'oxygène dans le SiGe. L'échantillon avec le recuit a moins de défauts grâce à la température de 1000 °C du recuit qui permet de guérir les précipités d'oxygène dans la couche SGOI. Il semblerait qu'un problème de préparation de surface avant la reprise d'épitaxie soit à l'origine de la formation des agglomérats.

Malgré la présence de nombreux défauts, la compression de la couche a tout de même été évaluée sur les deux échantillons, soit avec et sans recuit, par µRaman sur les deux localisations observées en STEM, soit le centre et à mi rayon (Figure 127). Les valeurs de compression dans le plan des substrats avant reprise d'épitaxie ont été tracées comme référence avant la reprise d'épitaxie. Pour rappel, la couche SGOI est contrainte tandis que l'ajout d'un recuit a permis d'obtenir un début de relaxation de la couche. La couche SiGe de la reprise d'épitaxie sur les deux types de substrats a la même valeur de compression dans le plan, soit de 0,2 % au centre de la couche et de 0,4 % à mi rayon. La couche SiGe ré-épitaxiée est totalement relaxée sur les deux types de substrat, ce qui est dû aux nombreux défauts observés en surface et en volume.

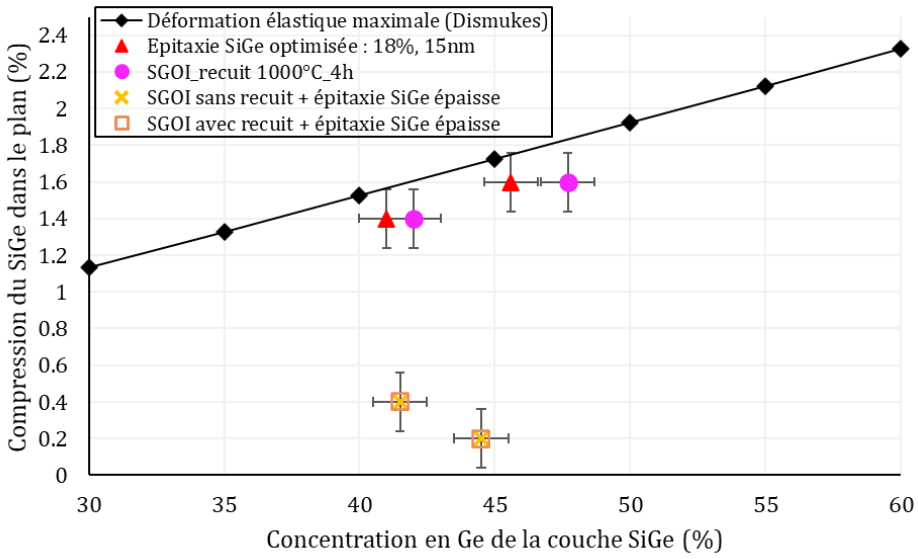


Figure 127 : Evolution de la compression dans le plan de croissance des couches SGOI avec et sans recuit et des échantillons SiGe épaisse sur les précédents substrats en fonction de la concentration en Ge obtenue par µRaman.

Les propriétés électriques de la couche SiGe ont été analysées malgré la présence des nombreux défauts liés aux agglomérats. Pour cela, un morceau de deux cm de long sur un cm de large a été prélevé au centre de la plaque. Des contacts métalliques carrés (2 mm × 2 mm) composés d'or palladium (AuPd) ont été déposés par pulvérisation cathodique comme le montre la Figure 128-a.

La courbe courant-tension (I-V) a été acquise sous obscurité notée « light OFF » et sous une lumière blanche notée « light ON » sur la Figure 128-b. Sous obscurité, la courbe I-V a un comportement similaire à celle d'une diode Schottky. En effet, la forme de la courbe reste similaire que ce soit pour une tension de polarisation positive ou négative, ce qui est caractéristique d'une structure de type semi-conducteur/SiO_2/semi-conducteur. Le faible courant d'obscurité obtenue est un élément important lors de la fabrication d'un photodétecteur photosensible car le courant d'obscurité constitue un bruit non souhaité sur le signal. A des courants très faible, les électrons circulent de l'électrode vers le SiGe puis le BOX puis le substrat Si. Ceci est possible grâce à une bonne qualité du BOX présentant une faible densité de défauts et une bonne isolation. Puis, lorsque le courant augmente, le transport des électrons à travers le BOX est possible grâce passage des électrons à travers une barrière de potentiel sous un champ électrique (mécanisme de conduction de Fowler-Nordheim). Pour une polarisation positive, les mécanismes de conduction restent inchangés.

Cependant, lorsque l'échantillon est sous une lumière blanche, le courant mesuré augmente par rapport aux valeurs sous obscurité. En effet, les porteurs de charges photogénérés dans la couche SiGe sont séparés et collectés ce qui explique cette augmentation lors de l'analyse avec une lumière. Cette augmentation du courant implique une photosensibilité élevée et démontre l'efficacité de la photodiode et ce malgré la présence de nombreux défauts dans l'échantillon.

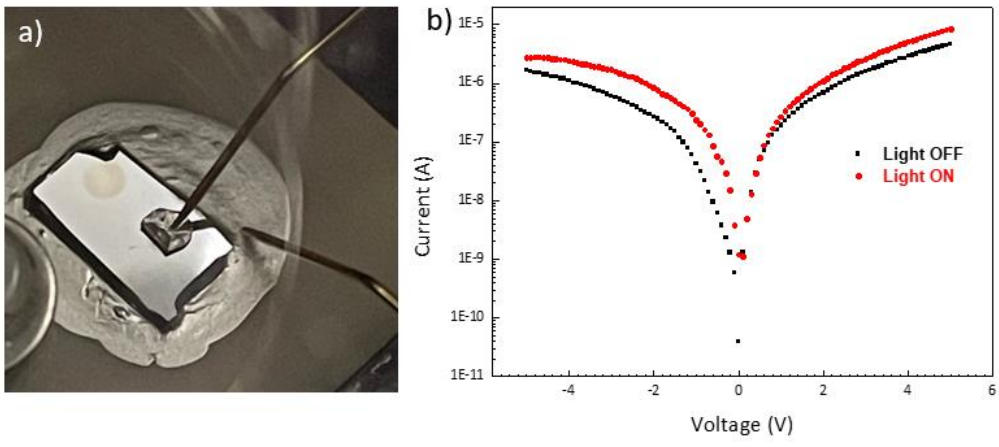


Figure 128 : Image représentant les points de contact métalliques formés sur la plaque (à gauche) ; Analyse courant-tension (I-V) mesurée sur la couche SiGe épitaxiée sur un substrat SGOI sans recuit au préalable (à droite).

5.3.2. Amélioration de la préparation de surface avant la reprise d'épitaxie

L'hypothèse principale retenue précédemment, qui expliquerait la présence des agglomérats de SiO_2, est la préparation de surface insuffisante avant la reprise d'épitaxie. Afin de confirmer cette hypothèse, des analyses XPS ont été réalisées avant la reprise d'épitaxie. Pour rappel, avant la reprise d'épitaxie, l'oxyde formé lors de la condensation a été retiré par un HF et un oxyde de 1 nm à la surface nommé SC1 a été formé, qui est par la suite retiré par une préparation de surface SiCoNi dans la chambre de dépôt lors de la reprise d'épitaxie. Les étapes du nettoyage de la plaque ont été divisées en deux parties et une mesure XPS a été réalisée permettant de confirmer la présence des liaisons à l'interface. Les analyses XPS de la préparation de surface ont été mesurées au centre, à mi rayon et au bord de la plaque pour chaque échantillon. Le temps entre le nettoyage et la mesure a été sous 2 h afin de limiter l'oxydation de la plaque. La première analyse a été réalisée sur la préparation de surface qui avait été réalisée lors de la reprise d'épitaxie et est illustrée Figure 129. Trois éléments ont été analysés, soit l'oxygène, le Si et le Ge. La localisation des mesures est la suivante : rouge pour le centre, vert pour le mi rayon et bleu pour le bord de la plaque. La composition de la surface est différente au centre par rapport aux autres localisations. Cependant, la zone présentant le plus d'oxydes est à mi rayon comme le signal du Si et de l'oxygène. Il y a deux types de liaisons, les liaisons Si-O présentes de façon majoritaire et les liaisons Ge-O qui sont minoritaires. La concentration de la présence des éléments et l'épaisseur de la couche d'oxyde ont pu être extraites et ont été résumées ci-dessous :

	Oxygène (at.%)	Silicium (at.%)	Germanium (at.%)	Epaisseur SiO_2 (Å)
Centre	68,3	31,6	0,1	215
Mi rayon	56,7	32,4	10,9	47
Bord	48,6	35,2	16,3	27

Au centre de l'échantillon, l'épaisseur de l'oxyde est nettement supérieure et présente très peu de liaison Ge-O. Cependant à mi rayon et au bord de la plaque, l'analyse démontre la présence de liaison Ge-O à la surface, ce qui expliquerait la présence des agglomérats de SiO_2 lors de la reprise d'épitaxie.

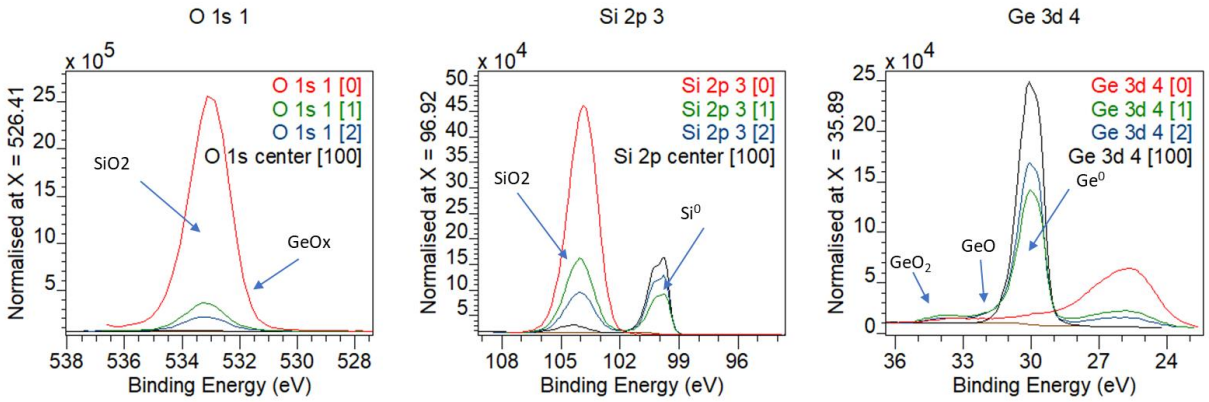


Figure 129 : Analyses XPS de la présence de trois éléments : l'oxygène, le Si et le Ge obtenues sur un substrat SGOI avec l'oxyde retiré par une préparation de surface classique (HF + SC1).

La préparation de surface classiquement utilisée forme à la surface de l'échantillon des liaisons Si-O mais également des liaisons Ge-O qui ne sont pas retirées lors de la préparation de surface SiCoNi. Afin de limiter les liaisons Ge-O, le choix s'est porté sur une préparation de surface de type HF sans faire croitre l'oxyde de 1 nm. Le type de rinçage de l'échantillon lors du nettoyage a également été modifié, passant de l'eau désionisé à un rinçage IPA réduisant la formation de marques en surface. L'analyse XPS réalisée après ce nettoyage est présentée ci-dessous Figure 130. La présence de quatre éléments chimiques a été analysée soit : l'oxygène, le carbone, le Si et le Ge. Le code couleur concernant la localisation des mesures sur la plaque est resté identique que précédemment c'est-à-dire rouge pour le centre, vert pour le mi rayon et bleu pour le bord de la plaque. Les analyses montrent clairement la présence unique des liaisons Si-O, mais également l'absence d'une contamination carbone en surface de l'échantillon. L'épaisseur de l'oxyde est probablement due à l'oxydation entre le nettoyage et la mesure. De ce fait, la reprise d'épitaxie doit être effectuée avec un temps d'attente minimale. La concentration de la présence des éléments et l'épaisseur de la couche d'oxyde ont pu être extraites et ont été résumées ci-dessous :

	Oxygène (at.%)	Silicium (at.%)	Germanium (at.%)	Epaisseur SiO_2 (Å)
Centre	10 ,1	43	46,8	5,2
Mi rayon	8,5	47,3	44,2	3,4
Bord	7,5	50,4	42,1	2

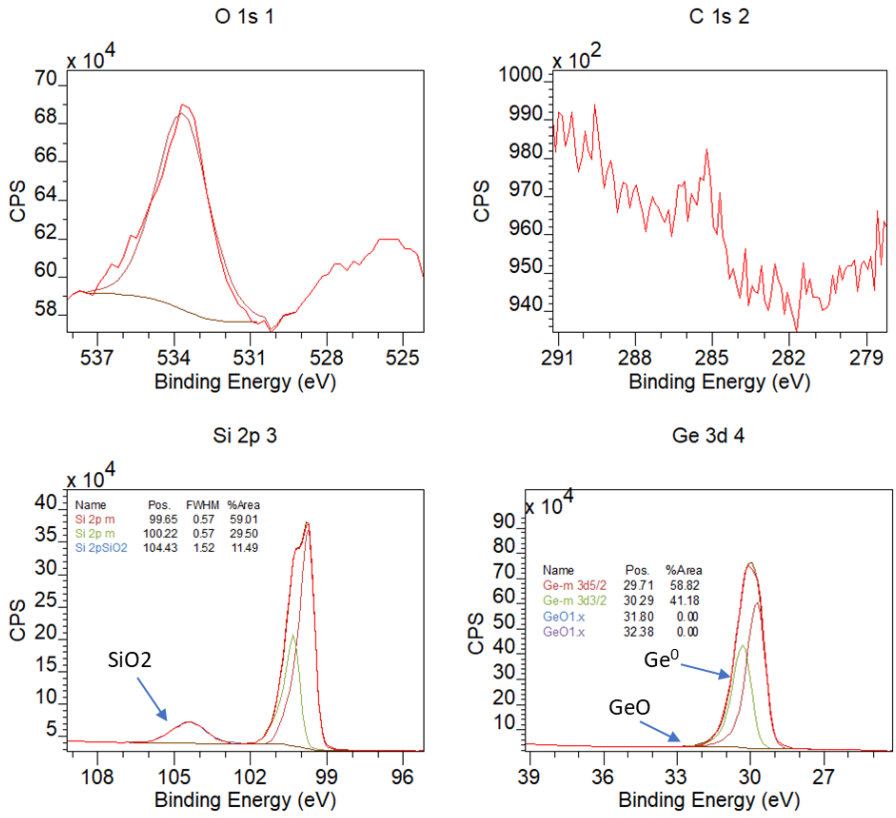


Figure 130 : Analyses XPS de la présence de quatre éléments : l'oxygène, le C, le Si et le Ge obtenues sur un substrat SGOI avec l'oxyde retiré par une préparation de surface modifiée de type HF avec un rinçage IPA.

Au vu des analyses XPS, la préparation de surface de type HF avec un rinçage IPA a été utilisée pour la reprise d'épitaxie. Le dépôt a été réalisé avec un temps d'attente de moins d'une heure par rapport au nettoyage, permettant de limiter la croissance de l'oxyde en surface. L'état morphologique de la couche SiGe épaisse après reprise d'épitaxie sur SGOI fin a été analysé par HRSTEM à différents grossissements au centre de la plaque et est illustré ci-dessous Figure 131. La couche SiGe ne présente plus d'agglomérat de SiO_2, ce qui permet de démontrer l'importance de la préparation de surface dans le cas d'une reprise d'épitaxie. La couche SiGe ne présente pas de dislocation sur l'ensemble de la couche SiGe ayant une épaisseur de 832 nm au centre de la plaque. Néanmoins, quelques défauts ponctuels non étendus sont présents comme le montrent les images (a, b, c). Ces défauts ont une extension limitée, de l'ordre de quelques nm et sont répartis de manière aléatoire sur l'ensemble de la couche SiGe. Différents zooms ont été réalisés sur la couche SiGe. L'image (d) localisée à l'interface BOX/SGOI/SiGe démontre la qualité cristalline de la reprise d'épitaxie, mais également la couche SGOI qui est visible du fait de la différence de concentration en Ge au début de la reprise d'épitaxie, tandis que l'image (e) a été réalisée dans l'épaisseur de la reprise d'épitaxie. L'image (f) est un zoom sur un défaut très peu étendu présent dans la couche SiGe. Ce défaut est dû à l'insertion d'un atome dans la maille décalant le plan cristallin d'une colonne atomique sur une dizaine d'atomes, puis se termine par l'insertion d'un autre atome.

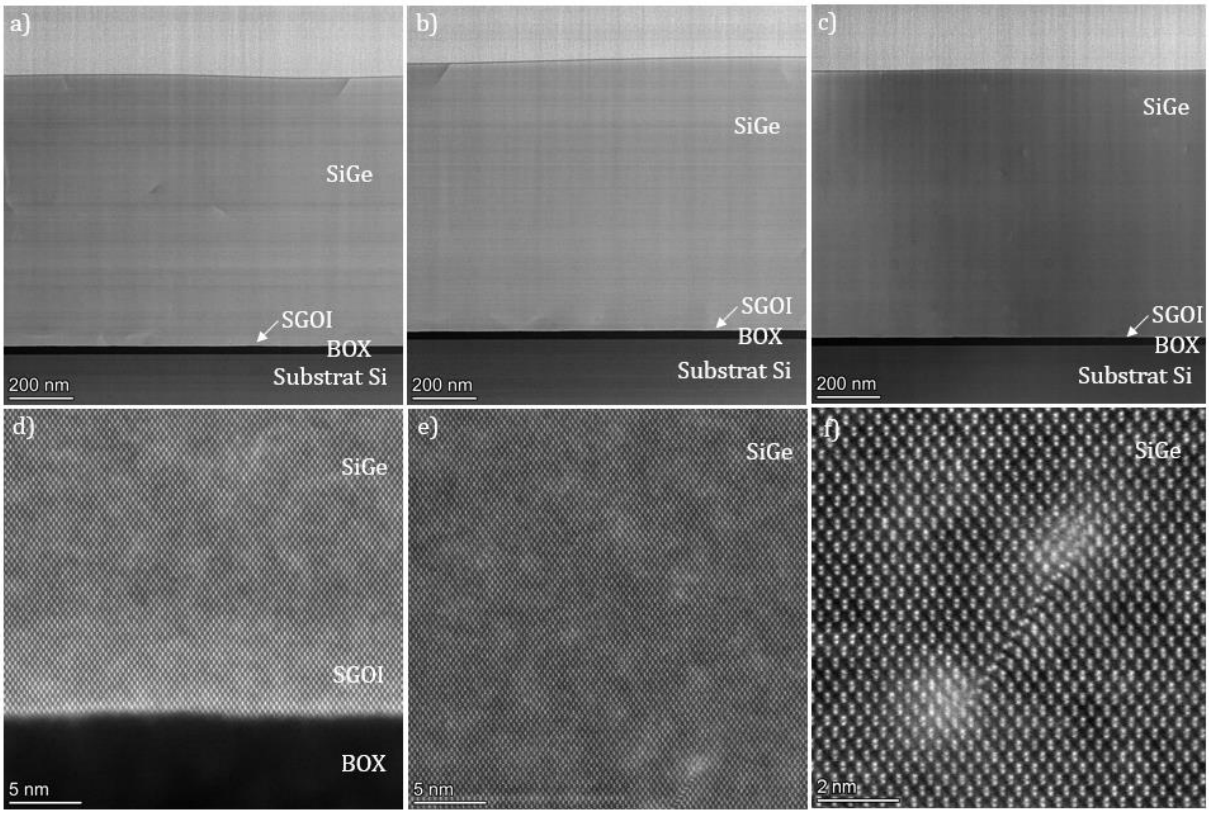


Figure 131 : Images HRSTEM à différents grossissements de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SGOI après recuit à 1000 °C et une préparation de surface de type HF, observées au centre de la plaque.

Une cartographie et un profil EDX (O, Si et Ge) ont été réalisés sur une image STEM-HAADF. L'image STEM-HAADF montre la couche SGOI obtenue par condensation ainsi que la reprise d'épitaxie. En effet, la concentration en Ge est plus élevée par rapport au début de la reprise d'épitaxie comme le montre l'image STEM avec les éléments chimiques. Le profil en Ge montre que la couche SGOI a une concentration en Ge de 42 % sur toute son épaisseur (6 nm), puis une forte diminution de la concentration jusqu'à 35 % est observée lors du début de la reprise d'épitaxie. Par la suite, la concentration en Ge augmente très progressivement au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur.

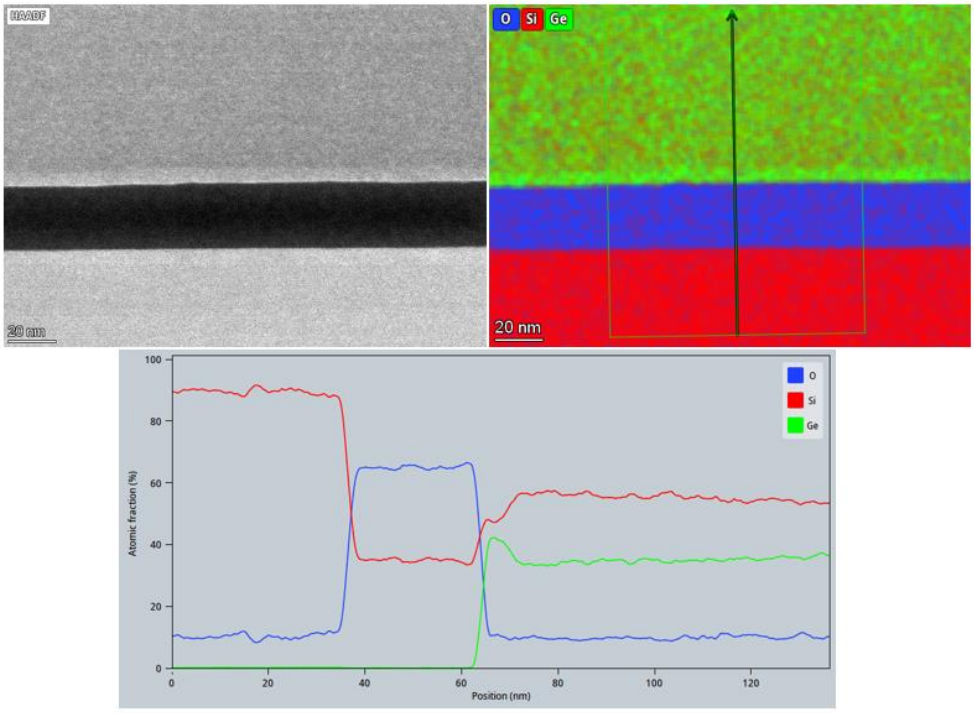


Figure 132 : Image STEM et cartographie et profil EDX de la structure (au centre de la plaque) : couche SiGe épaisse / SGOI (recuit à 1000 °C)/BOX/Si substrat. La couche SGOI a subi un nettoyage optimisé (type HF).

Des mesures de la contrainte ont été réalisées par GPA à partir des images HR-STEM faites au centre de la plaque. Dans le cas de couches épaisses à caractériser, l'inconvénient de la technique GPA est le besoin d'avoir une référence connue visible sur la même image. C'est pour cela que l'analyse GPA s'est faite en deux étapes d'analyses. La première a permis de connaitre la contrainte de la couche SGOI par rapport au substrat Si servant de référence (Figure 133). Puis, pour la deuxième étape d'analyse, les images HRSTEM ont été compilées pour simuler la couche épaisse en une seule image. Seulement, le substrat Si n'étant pas visible, la référence choisie n'est plus le substrat Si mais la couche SGOI analysée lors de la première étape (Figure 134).

La contrainte de l'interface SGOI/SiGe épitaxiée a été analysée selon les axes de déformation ε_{xx}et ε_{yy}. Le substrat Si a été choisi comme référence car il est relaxé. Suivant les deux axes de déformation, la déformation entre la couche SGOI et la reprise d'épitaxie sont similaires. Sur l'image de déformation suivant l'axe ε_{xx}, le profil de déformation de la couche SGOI et du début de la reprise d'épitaxie est de 1,3 %, c'est-à-dire que le paramètre de maille suivant l'axe x est supérieur à celui du Si qui est notre référence. Le paramètre de maille de la couche SiGe s'allonge sous l'effet de la contrainte. Tandis que sur l'image de déformation suivant l'axe ε_{yy}, le profil de déformation est de 2,2 % dû au coefficient de poisson qui est différent pour le Si et le SiGe. D'après le calcul expliqué précédemment dans la partie 4.4.1.3, permettant de déduire la concentration en Ge à partir de la déformation, la couche SiGe a une concentration en Ge de 46,2 %. Cette valeur de concentration en Ge, correspond bien à la valeur attendue par rapport aux résultats

ellipsométriques. Pour une déformation en y de 2,2 %, la valeur théorique obtenue par GPA est similaire à la valeur théorique d'une couche SiGe contrainte.

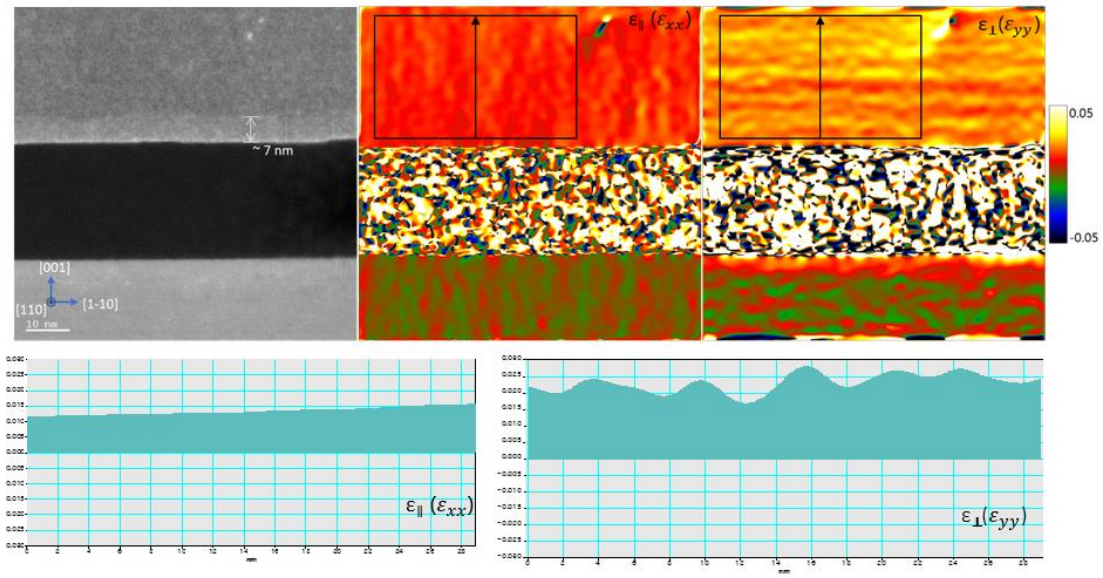


Figure 133 : Mesure au centre de la plaque de la déformation de la couche SGOI et de la reprise d'épitaxie SiGe obtenue par GPA.

Par la suite, afin d'analyser la contrainte dans la couche SiGe épaisse sur l'ensemble de l'épaisseur, la couche SiGe a été reconstruite par la superposition des images HRSTEM acquises et ont été notées de 1 à 4 comme l'illustre la Figure 134. Cette fois ci, la couche SGOI contrainte a été choisie comme référence.

Sur les images de déformation suivant l'axe ε_{xx}, le profil de déformation de la couche SiGe augmente progressivement du début de la reprise d'épitaxie jusqu'à la surface, passant de 0,12 % à 0,40 %, c'est-à-dire que le paramètre de maille suivant l'axe x est supérieur à celui de la couche SGOI contrainte qui est notre référence. Tandis que sur les images de la déformation suivant l'axe ε_{yy}, le profil de déformation de la couche SiGe augmente progressivement du début de la reprise d'épitaxie jusqu'à la surface passant de -0,70 % à -0,31 %, mais reste toutefois négative. Cela signifie que le paramètre de maille de la couche SiGe est plus petit que celui de la couche SGOI. La couche SiGe est donc partiellement relaxée.

Les valeurs de la déformation ainsi que de la concentration en Ge correspondantes dans la couche SiGe sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Images HRSTEM	ε_{xx} en %	ε_{yy} en %	[Ge] en %
SGOI	-	-	49,7
1	0,12	-0,70	41,2
2	0,30	-0,57	44,9
3	0,36	-0,52	46,2
4	0,40	-0,31	49,6

La concentration en Ge augmente progressivement lors du dépôt jusqu'à retrouver la concentration de la couche SGOI.

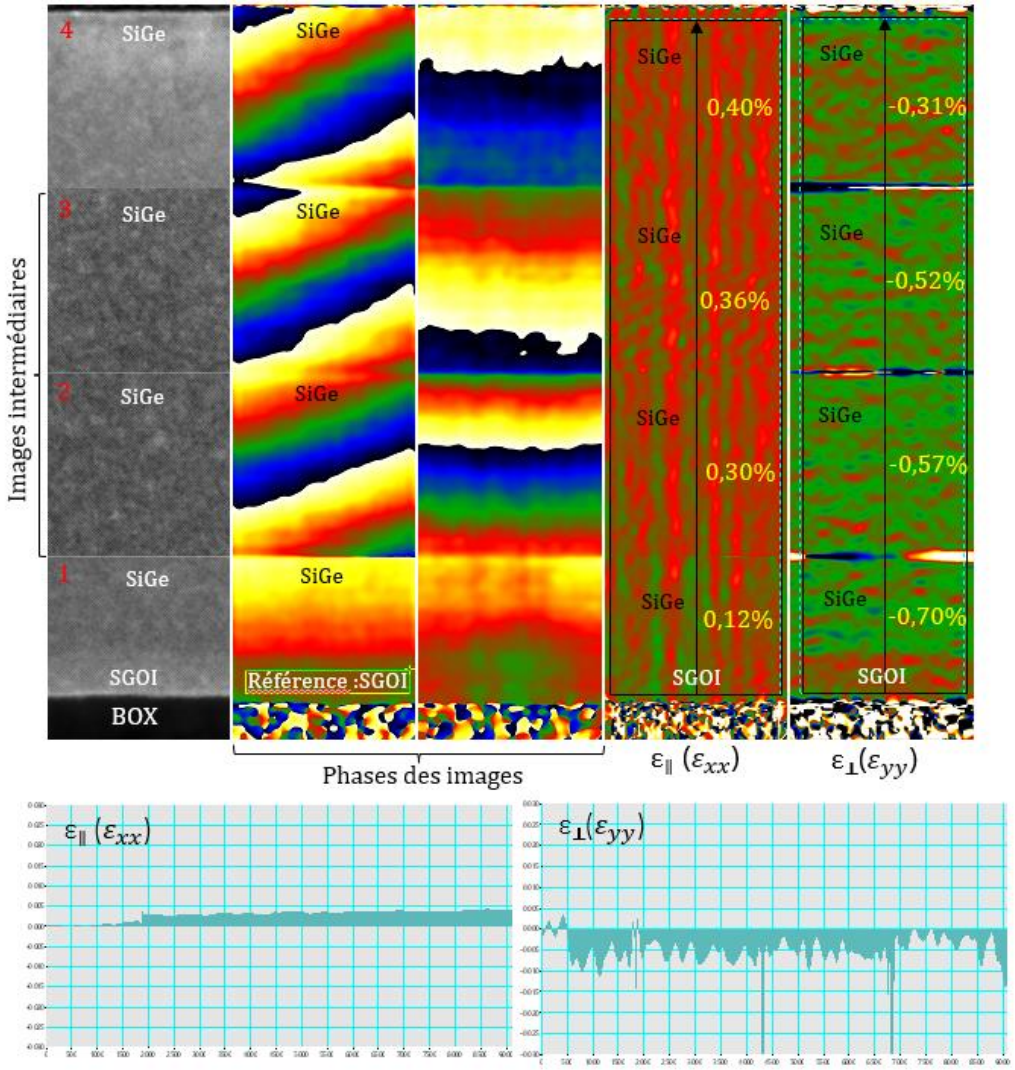


Figure 134 : Images STEM-HAADF, images de la phase et mesure de la déformation de la couche SiGe épaisse épitaxiée sur un substrat SGOI avec recuit obtenue par GPA

Des caractérisations photocourants sont également en cours d'analyse, visant à connaitre la qualité d'absorption de la couche SiGe et les performances électriques du substrat de la photodiode.

5.4. Conclusion du chapitre

L'objectif était d'améliorer les performances dans le proche infrarouge (NIR) des photodiodes à base de SiGe pour les capteurs d'images CMOS. La fabrication d'une couche SiGe épaisse, tout en minimisant la formation de défauts, est cruciale pour atteindre ce

but. L'enjeu de ce chapitre a été de répondre à cette problématique. En effet dans le chapitre précédent, une couche SGOI contrainte sans défaut a été obtenue mais l'épaisseur n'est pas suffisante pour améliorer les performances des photodiodes.

La première partie de ce chapitre a concerné le développement de la recette d'une couche SiGe épaisse épitaxie. Pour cela, différentes températures de dépôt ainsi que différents rapports de flux ont été étudiés afin d'obtenir une forte teneur en Ge de 50 %, mais également avec un temps de dépôt compatible à l'échelle industrielle. Il est important dans l'industrie d'avoir un dépôt répétable avec un temps de dépôt minimal tout en conservant les propriétés. La recette de dépôt choisie a été fixée à une température de 600 °C avec un MFR de 0,19. Par la suite, cette recette a été adaptée afin de correspondre au profil de Ge de la couche SGOI permettant ainsi de limiter la formation de défauts lors de la reprise d'épitaxie. La reprise d'épitaxie directement sur un substrat SOI a montré la présence de nombreuses dislocations dans la couche SOI et SiGe. C'est pour cela que la présence de la couche SGOI lors de l'épitaxie épaisse est cruciale afin d'éviter la formation de défauts. En effet, effectuer une reprise d'épitaxie sur un substrat ayant le même paramètre de maille limite les contraintes.

La seconde partie a montré l'influence de la température d'un recuit d'une durée de 4h sous une atmosphère N_2 sur une couche SGOI contrainte. Une gamme de température comprise entre 1000 °C et 1060 °C, c'est-à-dire sous le point de fusion de l'alliage $Si_{0,5}Ge_{0,5}$, a été analysée. Les résultats ont démontré que la température induit une faible relaxation de la couche SGOI mais n'induit pas de défaut. Cependant, une autre méthode a permis de relaxer totalement la couche en réalisant des structures mésas dans la couche SGOI.

Par la suite, la reprise d'épitaxie a été réalisée sur une couche SGOI sans recuit mais aussi avec un recuit au préalable. Les résultats ont montré une évolution morphologique différente sur la plaque en fonction du rayon et ce sur les deux échantillons. De nombreuses dislocations étaient visibles par AFM ainsi que sur des images optiques à mi rayon sur la plaque. Mais également la présence d'agglomérats de SiO_2 à l'interface SiGe/BOX, la majorité des défauts partant de ces agglomérats. Cependant, l'échantillon ayant eu un recuit a présenté moins d'agglomérats et donc moins de défauts. L'hypothèse principale de la présence de ces agglomérats proviendrait d'un problème de préparation de surface avant la reprise d'épitaxie. Des analyses SIMS ont validé cette hypothèse, en montrant la présence de liaisons Ge-O à la surface de l'échantillon qui sont plus difficilement retirées. En modifiant la préparation de surface, il a été possible de fabriquer une couche $Si_{0,53}Ge_{0,47}$ épaisse épitaxiée sans dislocation et partiellement relaxée.

Conclusion générale

Des années de recherche ont permis l'évolution des capteurs d'images électroniques en commençant par les capteurs CCD qui existent depuis 1969, puis les capteurs CMOS dans les années 1990 qui sont une alternative plus performante et moins onéreuse. Les capteurs d'images CMOS sont composés d'un substrat en Si qui absorbe la lumière et la transforme en courant électrique. Ce courant électrique est mesuré par des transistors CMOS générant par la suite l'image. Les performances du dispositif peuvent être améliorées en ajoutant un matériau plus absorbant sur le substrat de Si, par exemple, un alliage SiGe. En effet, la présence du Ge apporte une plus grande mobilité des trous par rapport au Si et la structure de bande du matériau est modifiée par l'augmentation des porteurs de charges. L'objectif de ce travail est d'améliorer les performances des photodiodes en introduisant une couche tampon épaisse de SiGe à forte concentration en Ge pour les capteurs d'images CMOS, dans le proche infrarouge (NIR) et plus précisément à une longueur d'onde de 940 nm qui est la plus adaptée pour l'automobile. A cette longueur d'onde, le Ge a une efficacité quantique cent cinquante fois supérieure au Si. Afin d'améliorer les performances, la photodiode doit avoir une très bonne qualité cristalline avec une forte teneur en Ge, tout en ayant une épaisseur suffisante pour absorber la lumière au maximum (pour absorber 60% de la lumière incidente, il faut environ 60µm de Si et seulement 0,4µm de Ge). Cependant, pour bénéficier des avantages de la technologie CMOS, la photodiode doit être intégrée sur substrat Si. Mais le désaccord du paramètre de maille entre le Si et le Ge étant de 4,2%, cela conduit lors de la croissance de l'alliage SiGe à une grande densité de dislocations d'interface et/ou de glissement. Pour répondre à cette problématique, nous avons proposé une méthode alternative, basée sur différentes étapes d'épitaxie et de condensation dans le but d'obtenir une couche épaisse relaxée de SiGe avec une forte teneur en Ge tout en conservant une bonne qualité cristalline.

Une étude bibliographique du sujet, a permis d'expliquer les bases théoriques ainsi que les diverses problématiques comme l'épaisseur critique lors d'une épitaxie, la nucléation des défauts. La technique alternative que nous proposons est aussi détaillée. Cette méthode repose sur la croissance d'une couche épitaxiale fine faiblement concentrée en Ge qui, par oxydation thermique sélective des atomes de Si va s'enrichir en Ge jusqu'à la concentration souhaitée, entre 40 % et 50%. Après oxydation, la couche reste contrainte en compression, elle doit donc subir une étape de recuit pour relaxer les contraintes. Les conditions de recuit sont critiques car il doit permettre un glissement à l'interface entre l'oxyde et la couche SiGe sans apparition de défauts étendus. Donc d'une part la température doit être suffisamment élevée et d'autre part la teneur en Ge doit aussi être élevée (liaisons faibles entre Ge et SiO_2). La dernière étape est la reprise d'épitaxie qui

permet d'atteindre des épaisseurs de l'ordre du µm sans la présence de défaut enterré et ainsi améliorer l'absorption de la lumière.

La première partie de l'étude a concerné l'optimisation des conditions expérimentales pour obtenir une couche riche en Ge, parfaitement homogène et exempte de défauts cristallins. Les résultats ont montré l'impact de l'uniformité de la couche initiale de SiGe sur la couche SGOI, le but étant d'avoir une variation de la concentration en Ge minimale, afin de limiter la formation de défauts lors de l'épitaxie épaisse sur un substrat SGOI de même concentration. Pour cela, un calcul traduisant la conservation des espèces lors de la condensation a permis de prédire les paramètres de la couche SGOI, i.e. son épaisseur et sa concentration en Ge en fonction des paramètres de la couche initiale. Les calculs ont démontré que c'est l'épaisseur de la couche initiale qui impacte le plus la variation de la concentration en Ge de la couche SGOI. Par ailleurs, l'optimisation des paramètres de la chambre de dépôt, comme la répartition des flux de gaz et la répartition de la chaleur, a permis d'uniformiser l'épaisseur de la couche SiGe épitaxiale (d'abord sur un substrat Si puis sur un substrat SOI). L'uniformisation de l'épaisseur de la couche SiGe a permis de diviser par deux la variation de la concentration en Ge de la couche SGOI.

Dans la seconde partie, un protocole expérimental a été établi permettant de fabriquer une couche SGOI contrainte à une concentration en Ge de 50%. Pour cela, nous avons calculé le temps de condensation à partir de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée lors de la condensation sous une atmosphère N_2. Nous avons montré que pour une couche SiGe fixée à une d'épaisseur de 25 nm avec une concentration en Ge de 20%, il y a la présence de dislocations dès le début de la condensation (quelle que soit la concentration de la couche SGOI). Cependant, la densité de dislocations passe de 10^5 cm^{-2} à une densité supérieure à $10^{10}cm^{-2}$ quand la concentration en Ge dépasse les 50%. Afin d'obtenir une couche SGOI contrainte, il était donc crucial de déterminer les paramètres expérimentaux critiques de la couche SiGe (épaisseur / concentration) et de vérifier la qualité cristalline à chaque étape du processus de fabrication. Le choix des paramètres de la couche SiGe initiale (épaisseur de 15 nm pour une concentration en Ge à 18%) ont permis d'obtenir une couche SGOI contrainte sans défaut en surface et en volume avec des concentrations en Ge supérieures à 50%. Diverses techniques de caractérisation ont pu confirmer la qualité cristalline de la couche SGOI telles que l'AFM, PL, STEM, GPA et µ-Raman. A cette étape, nous avons réussi à obtenir un substrat SGOI contraint.

L'épaisseur de la couche SGOI atteinte par condensation est très limitée et insuffisante pour absorber de façon optimale la lumière. Dans cette troisième partie, nous avons donc chercher à obtenir une couche SGOI épaisse et relaxée. Une recette de dépôt d'une couche SiGe avec une teneur en Ge proche de 50% a été développée dans une gamme de températures comprises entre 575°C et 630°C avec différents rapports de flux $F(GeH_4)/F(SiH_2Cl_2)$. La recette de dépôt choisie correspondant à l'échelle industrielle a été fixée à une température de 600°C avec un rapport de flux de 0,19. Afin de limiter la formation de défauts lors de la reprise d'épitaxie, la recette a permis d'imiter le profil en Ge de la couche SGOI. Dans une étude préliminaire, nous avons réalisé une épitaxie

épaisse sur un substrat SOI. Les résultats ont démontré la présence de nombreux défauts étendus en volume. Cette couche a servi de référence pour comparer les résultats obtenus pour des couches SiGe épaisses épitaxiées sur un substrat SGOI de concentration (et profil de concentration) identiques. Néanmoins, réaliser une épitaxie épaisse sur une couche contrainte pourrait engendrer des défauts. Nous avons donc introduit une étape de recuit de relaxation (d'une durée de 4h sous une atmosphère N_2) et nous avons étudié son influence sur une couche SGOI contrainte. Différentes températures de recuit comprises entre 1000°C et 1060°C ont été analysées. Cependant, les résultats ont montré que quelle que soit la température, le recuit n'induit pas de défaut, mais pas de relaxation non plus. Lors de la reprise d'épitaxie, l'importance de la préparation de surface a été démontrée. En effet, en réalisant une préparation de surface HF/SC1-SiCoNi de la couche SGOI, de nombreux agglomérats de SiO_2 étaient présents à l'interface SiGe/BOX, qui étaient à l'origine de nombreux défauts. L'ajout d'une étape de recuit a réduit le nombre d'agglomérats ainsi que le nombres de défauts. L'apparition de ces agglomérats provient de la présence de liaisons Ge-O à la surface de l'échantillon, ce qui a été confirmé par XPS. L'optimisation de la préparation de surface a permis de développer une couche $Si_{0,53}Ge_{0,47}$ épaisse épitaxiée sans dislocation et partiellement relaxée. Pour aller plus loin, dans une dernière partie, nous avons mis en œuvre une méthode alternative afin de relaxer totalement la couche SGOI : la réalisation de structures mésas. Cette alternative a permis d'obtenir une couche SGOI totalement relaxée.

Ce travail de thèse a permis d'améliorer les caractéristiques d'un substrat SGOI prometteur pour la fabrication de photodiodes opérationnelles dans le proche infrarouge. Un des points cruciaux à adresser concerne l'efficacité quantique des structures réalisées. Différents tests sont en cours, mais nous n'avons pas pu obtenir les résultats à temps pour les inclure dans ce manuscrit. Par ailleurs, d'un point de vue matériau/croissance, plusieurs améliorations pourraient encore être réalisées. Tout d'abord, une étude pourrait être menée visant à améliorer la recette de la reprise d'épitaxie. En effet, l'augmentation progressive de la concentration en Ge lors de l'épitaxie SiGe épaisse diminue les performances du substrat SiGe. Un contrôle de l'émissivité de la surface lors du dépôt ainsi qu'une adaptation de la température durant l'épitaxie pourrait améliorer l'uniformité de la concentration en Ge sur l'ensemble de l'épaisseur. Une étude importante pourrait également être menée sur la nanostructuration des substrats SGOI (avec des structures mésas) afin de mieux relaxer les contraintes et de réduire les défauts sur l'ensemble de la reprise d'épitaxie.
Finalement, une amélioration significative des performances est possible en augmentant la concentration en Ge jusqu'au Ge pur afin d'éviter les variations de concentration. Pour cela, des structures mésas sont indispensables pour des concentrations supérieures à 50% afin de ne pas dépasser l'énergie élastique critique, qui provoquerait des dislocations dans la couche.

Bibliographie

[1] Assaf E, Berbezier I, Bouabdellaoui M, Abbarchi M, Ronda A, Valenducq D, Deprat F, Gourhant O, Campos A and Favre L 2022 Local defect-free elastic strain relaxation of Si1-xGex embedded into SiO2 *Appl. Surf. Sci.* **590**

[2] Bouabdellaoui M, Bollani M, Salvalaglio M, Assaf E, Favre L, Abel M, Ronda A, Gourhant O, Deprat F and Duluard C 2023 Engineering epitaxy and condensation: Fabrication of Ge nanolayers, mechanism and applications *Appl. Surf. Sci.* **630** 157226

[3] Valenducq D and Blanquet E 2021 *Study of SiGe condensation for strained channels development : application to advanced CMOS technologies, Etude de la condensation du SiGe pour l'élaboration de canaux contraints : application aux technologies CMOS avancées* (Université Grenoble Alpes [2020-....])

[4] Bardonnet F, Benisty H and Crocherie A 2023 *Improving the optical performances of CMOS image sensors in the Near Infrared, Etude de l'amélioration des performances optiques des capteurs d'images CMOS dans le proche infrarouge* (Université Paris-Saclay)

[5] Zimouche H and Sicard G 2011 *High Dynamic Range CMOS vision sensor with a perturbation insensibility, Capteur de vision CMOS à réponse insensible aux variations de température* (Université de Grenoble)

[6] Slangen P, Long N and Picart P 2016 High speed Digital Imaging, Imagerie numérique ultrarapide *Techniques de l'Ingénieur - Mesures - Analyses Mesures mécaniques et dimensionnelles - Métrologie par imagerie et microscopie* (Techniques de l'ingénieur) p Réf : R6733 v1

[7] Slange P and PICART P Principes de bases des capteurs d'images *Opt. Pour Ing.*

[8] Anon Effets photoélectrique et électroluminesncent

[9] Barbarino G, Asmundis R, De Rosa G, Mollo C M, Russo S and Vivolo D 2011 Silicon Photo Multipliers Detectors Operating in Geiger Regime: an Unlimited Device for Future Applications

[10] Fournet G 1953 Étude de la loi de Vegard *J Phys Radium* **14** 374–80

[11] Jacob K T, Raj S and Rannesh L 2007 Vegard's law: a fundamental relation or an approximation? **98** 776–9

[12] Kasper E, Schuh A, Bauer G, Holländer B and Kibbel H 1995 Test of Vegard's law in thin epitaxial SiGe layers *Silicon Mol. Beam Epitaxy 1995* **157** 68–72

[13] Dismukes J P, Ekstrom L and Paff R J 1964 Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys **68** 3021–7

[14] Dismukes J P, Ekstrom L, Steigmeier E F, Kudman I and Beers D S 1964 Thermal and Electrical Properties of Heavily Doped Ge-Si Alloys up to 1300°K *J. Appl. Phys.* **35** 2899–907

[15] Littlejohns C G, Gardes F Y, Nedeljkovic M, Mashanovich G Z and Reed G T 2014 Silicon Diffusion Engineering in Rapid Melt Growth of Silicon-Germanium on Insulator *ECS Trans.* **64** 155

[16] Ekuma C E, Jarrell M, Moreno J and Bagayoko D 2013 Re-examining the electronic structure of germanium: A first-principle study *Phys. Lett. A* **377** 2172–6

[17] Anon Semiconductors on NSM

[18] Servagent N *Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux*

[19] Schäffler F 1997 High-mobility Si and Ge structures *Semicond. Sci. Technol.* **12** 1515–49

[20] Bouabdellaoui M 2018 *Épitaxie, condensation et gravure des nanostructures Si/Si1-xGex pour des applications photoniques et microélectroniques.*

[21] Lang D V, People R, Bean J C and Sergent A M 1985 Measurement of the band gap of GexSi1-x strained layer heterostructures *Appl. Phys. Lett.* **47** 1333

[22] Lianfeng Yang, Jeremy R Watling, Richard C W Wilkins, Mirela Boriçi, John R Barker, Asen Asenov, and Scott Roy 2004 Si/SiGe heterostructure parameters for device simulations *Semicond. Sci. Technol.* **19** 1174

[23] Dutartre D, Brémond G, Souifi A and Benyattou T 1991 Excitonic photoluminescence from Si-capped strained ${\mathrm{Si}}_{1\mathrm{\ensuremath{-}}\mathit{x}}$${\mathrm{Ge}}_{\mathit{x}}$ layers *Phys. Rev. B* **44** 11525–7

[24] Prieto J E and Markov I 2017 Stranski–Krastanov mechanism of growth and the effect of misfit sign on quantum dots nucleation *Surf. Sci.* **664** 172–84

[25] Norris D J and Walther T 2018 Stranski–Krastanov growth of (Si)Ge/Si(001): transmission electron microscopy compared with segregation theory *Mater. Sci. Technol.* **34** 1539–48

[26] Lozovoy K A, Korotaev A G, Kokhanenko A P, Dirko V V and Voitsekhovskii A V 2020 Kinetics of epitaxial formation of nanostructures by Frank–van der Merwe, Volmer–Weber and Stranski–Krastanow growth modes *Surf. Coat. Technol.* **384** 125289

[27] Dutartre D, Warren P, Chollet F, Gisbert F, Bérenguer M and Berbézier I 1994 Defect-free Stranski-Krastanov growth of strained Si1-xGex layers on Si *J. Cryst. Growth* **142** 78–86

[28] Halbwax M, Bouchier D, Yam V, Débarre D, Nguyen L H, Zheng Y, Rosner P, Benamara M, Strunk H P and Clerc C 2005 Kinetics of Ge growth at low temperature on Si(001) by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition *J. Appl. Phys.* **97** 064907

[29] Lozovoy K A, Korotaev A G, Kokhanenko A P, Dirko V V and Voitsekhovskii A V 2020 Kinetics of epitaxial formation of nanostructures by Frank–van der Merwe, Volmer–Weber and Stranski–Krastanow growth modes *Surf. Coat. Technol.* **384** 125289

[30] Rozé F, Blanquet E and Bertin F 2018 *Study of Thermal Oxidation of SiGe for Advanced CMOS FD-SOI Technologies, Etude de l'oxydation thermique du SiGe pour application aux technologies CMOS FD-SOI avancées* (Université Grenoble Alpes)

[31] Matthews J W 1975 Defects associated with the accommodation of misfit between crystals *J. Vac. Sci. Technol.* **12** 126–33

[32] People R and Bean J C 1985 Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for GexSi1−x/Si strained-layer heterostructures *Appl. Phys. Lett.* **47** 322–4

[33] Dodson B W and Tsao J Y 1987 Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow *Appl. Phys. Lett.* **51** 1325–7

[34] Houghton D C 1991 Strain relaxation kinetics in Si1−xGex/Si heterostructures *J. Appl. Phys.* **70** 2136–51

[35] Wang T C, Zhang Y W and Chua S J 2001 Dislocation dynamics of strain relaxation in epitaxial layers *J. Appl. Phys.* **89** 6069–72

[36] Menéndez J 2009 Analytical strain relaxation model for Si1−xGex/Si epitaxial layers *J. Appl. Phys.* **105** 063519

[37] Hartmann J M, Abbadie A and Favier S 2011 Critical thickness for plastic relaxation of SiGe on Si(001) revisited *J. Appl. Phys.* **110** 083529

[38] Wirths S, Buca D, Tiedemann A T, Bernardy P, Holländer B, Stoica T, Mussler G, Breuer U and Mantl S 2013 Low temperature RPCVD epitaxial growth of Si1−xGex using Si2H6 and Ge2H6 *Sel. Pap. 6th Int. SiGe Technol. Device Meet. ISTDM 2012* **83** 2–9

[39] Salomon A, Aberl J, Vukušić L, Hauser M, Fromherz T and Brehm M 2022 Relaxation Delay of Ge-Rich Epitaxial SiGe Films on Si(001) *Phys. Status Solidi A* **219** 2200154

[40] Tsukamoto T, Aoyagi Y, Nozaki S, Hirose N, Kasamatsu A, Matsui T and Suda Y 2022 Increasing the critical thickness of SiGe layers on Si substrates using sputter epitaxy method *J. Cryst. Growth* **600** 126900

[41] Johnson J A, Need R, Brown D, Hatem C, Adams B, Li X and Jones K S 2022 Strain and Defect Evolution of Si1-xGex/Si Heterostructures Grown by Pulsed Laser Induced Epitaxy *Surf. Interfaces* **32** 102149

[42] Matthews J W and Blakeslee A E 1974 Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations *J. Cryst. Growth* **27** 118–25

[43] Kasper E and Herzog H-J 1977 Elastic strain and misfit dislocation density in Si0.92Ge0.08 films on silicon substrates *Thin Solid Films* **44** 357–70

[44] Chastel Y *Chapitre 13 : Mécanismes physique de la déformation*

[45] Bogumilowicz Y, Hartmann J M, Laugier F, Rolland G, Billon T, Cherkashin N and Claverie A 2005 High germanium content SiGe virtual substrates grown at high temperatures *J. Cryst. Growth* **283** 346–55

[46] Hartmann J M, Abbadie A, Guinche Y, Holliger P, Rolland G, Buisson M, Defranoux C, Pierrel F and Billon T 2007 Tensile-strained Si layers grown on Si0.6Ge0.4 and Si0.5Ge0.5 virtual substrates: I. Film thickness and morphology *Semicond. Sci. Technol.* **22** 354

[47] Liu Y, Gradwohl K-P, Lu C-H, Remmele T, Yamamoto Y, Zoellner M H, Schroeder T, Boeck T, Amari H, Richter C and Albrecht M 2022 Role of critical thickness in SiGe/Si/SiGe heterostructure design for qubits *J. Appl. Phys.* **132** 085302

[48] Taoka N, Sakai A, Egawa T, Nakatsuka O, Zaima S and Yasuda Y 2005 Growth and characterization of strain-relaxed SiGe buffer layers on Si(001) substrates with pure-edge misfit dislocations *Proc. Second Int. SiGe Technol. Device Meet. ISTDM 2004 Kleist-Forum Frankf. Oder Ger. 16 - 19 May 2004 Mater. Process Technol. Device* **8** 131–5

[49] Tezuka T, Sugiyama N, Mizuno T, Suzuki M and Takagi S 2001 A Novel Fabrication Technique of Ultrathin and Relaxed SiGe Buffer Layers with High Ge Fraction for Sub-100 nm Strained Silicon-on-Insulator MOSFETs *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 2866

[50] Nakaharai S, Tezuka T, Sugiyama N, Moriyama Y and Takagi S 2003 Characterization of 7-nm-thick strained Ge-on-insulator layer fabricated by Ge-condensation technique *Appl. Phys. Lett.* **83** 3516–8

[51] Ligenza J R and Spitzer W G 1960 The mechanisms for silicon oxidation in steam and oxygen *J. Phys. Chem. Solids* **14** 131–6

[52] Deal B E and Grove A S 1965 General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon *J. Appl. Phys.* **36** 3770–8

[53] Massoud H Z, Plummer J D and Irene E A 1985 Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime: I . Experimental Results *J. Electrochem. Soc.* **132** 2685

[54] Massoud H Z, Plummer J D and Irene E A 1985 Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime: II . Physical Mechanisms *J. Electrochem. Soc.* **132** 2693

[55] Rozé F, Gourhant O, Blanquet E, Bertin F, Juhel M, Abbate F, Pribat C and Duru R 2017 Oxidation kinetics of Si and SiGe by dry rapid thermal oxidation, in-situ steam generation oxidation and dry furnace oxidation *J. Appl. Phys.* **121** 245308

[56] Cui H, Sun Y, Yang G Z, Yang G W and Wang C X 2009 Size-dependent oxidation behavior for the anomalous initial thermal oxidation process of Si *Appl. Phys. Lett.* **94** 083108

[57] Watanabe T, Tatsumura K and Ohdomari I 2006 New Linear-Parabolic Rate Equation for Thermal Oxidation of Silicon *Phys. Rev. Lett.* **96** 196102

[58] Paine D C, Caragianis C and Schwartzman A F 1991 Oxidation of Si1−xGex alloys at atmospheric and elevated pressure *J. Appl. Phys.* **70** 5076–84

[59] Long E, Galeckas A and Kuznetsov A Yu 2012 A comparative analysis of oxidation rates for thin films of SiGe versus Si *Phys. Status Solidi A* **209** 1934–9

[60] Tanaka M, Ohka T, Sadoh T and Miyao M 2008 Abnormal oxidation characteristics of SiGe/Si-on-insulator structures depending on piled-up Ge fraction at SiO2/SiGe interface *J. Appl. Phys.* **103** 054909

[61] David T, Benkouider A, Aqua J-N, Cabie M, Favre L, Neisius T, Abbarchi M, Naffouti M, Ronda A, Liu K and Berbezier I 2015 Kinetics and Energetics of Ge Condensation in SiGe Oxidation *J. Phys. Chem. C* **119** 24606–13

[62] Shimura T, Okamoto Y, Inoue T, Hosoi T and Watanabe H 2010 Residual order in the thermal oxide of a fully strained SiGe alloy on Si *Phys. Rev. B* **81** 033308

[63] Li C, Cai K, Zhang Y, Lai H and Chen S 2008 Oxidation Behavior of Strained SiGe Layer on Silicon Substrate in Both Dry and Wet Ambient *J. Electrochem. Soc.* **155** H156

[64] Holland O W, White C W and Fathy D 1987 Novel oxidation process in Ge+-implanted Si and its effect on oxidation kinetics *Appl. Phys. Lett.* **51** 520–2

[65] Prabhakaran K, Nishioka T, Sumitomo K, Kobayashi Y and Ogino T 1993 In situ oxidation of a thin layer of Ge on Si(001): Observation of GeO to SiO2 transition *Appl. Phys. Lett.* **62** 864–6

[66] Dunham S T and Plummer J D 1986 Point-defect generation during oxidation of silicon in dry oxygen. I. Theory *J. Appl. Phys.* **59** 2541–50

[67] Napolitani E, Di Marino M, De Salvador D, Carnera A, Spadafora M, Mirabella S, Terrasi A and Scalese S 2005 Silicon interstitial injection during dry oxidation of SiGe/Si layers *J. Appl. Phys.* **97** 036106

[68] LeGoues F K, Rosenberg R and Meyerson B S 1989 Kinetics and mechanism of oxidation of SiGe: dry versus wet oxidation *Appl. Phys. Lett.* **54** 644–6

[69] Kube R, Bracht H, Hansen J, Larsen A, Haller E, Paul S and Lerch W 2010 Composition dependence of Si and Ge diffusion in relaxed Si1−xGex alloys *J. Appl. Phys.* **107** 073520–073520

[70] Dong Y, Lin Y, Li S, McCoy S and Xia G 2012 A unified interdiffusivity model and model verification for tensile and relaxed SiGe interdiffusion over the full germanium content range *J. Appl. Phys.* **111** 044909

[71] Castrillo P, Pinacho R, Jaraiz M and Rubio J E 2011 Physical modeling and implementation scheme of native defect diffusion and interdiffusion in SiGe heterostructures for atomistic process simulation *J. Appl. Phys.* **109** 103502

[72] LeGoues F K, Powell A and Iyer S S 1994 Relaxation of SiGe thin films grown on Si/SiO2 substrates *J. Appl. Phys.* **75** 7240–6

[73] Bonera E, Gatti R, Isella G, Norga G, Picco A, Grilli E, Guzzi M, Texier M, Pichaud B, von Känel H and Miglio L 2013 Dislocation distribution across ultrathin silicon-on-insulator with epitaxial SiGe stressor *Appl. Phys. Lett.* **103** 053104

[74] Rehder E M, Inoki C K, Kuan T S and Kuech T F 2003 SiGe relaxation on silicon-on-insulator substrates: An experimental and modeling study *J. Appl. Phys.* **94** 7892–903

[75] Huang F Y 2000 Theory of Strain Relaxation for Epitaxial Layers Grown on Substrate of a Finite Dimension *Phys. Rev. Lett.* **85** 784–7

[76] Sugiyama N, Tezuka T, Suzuki M, Ishikawa Y, Shibata N and Takagi S 2004 Temperature effects on Ge condensation by thermal oxidation of SiGe-on-insulator structures *J. Appl. Phys.* **95** 4007–11

[77] Wang G H, Toh E-H, Foo Y-L, Tung C-H, Choy S-F, Samudra G and Yeo Y-C 2006 High quality silicon-germanium-on-insulator wafers fabricated using cyclical thermal oxidation and annealing *Appl. Phys. Lett.* **89** 053109

[78] Balakumar S, Lo G Q, Tung C H, Kumar R, Balasubramanian N, Kwong D L, Ong C S and Li M F 2006 SiGe amorphization during Ge condensation in silicon germanium on insulator *Appl. Phys. Lett.* **89** 042115

[79] Boureau V, Claverie(claverie@cemes.fr) A, Benoit D and Hÿtch M J 2016 *Strains induced during FDSOI transistors manufacturing : a study by dark-field electron holography, Déformations introduites lors de la fabrication de transistors FDSOI : une contribution de l'holographie électronique en champ sombre* (Université de Toulouse III - Paul Sabatier)

[80] Usuda K, Tezuka T, Kosemura D, Tomita M and Ogura A 2013 Characterization of anisotropic strain relaxation after isolation for strained SGOI and SiGe/Si structure with newly developed high-NA and oil-immersion Raman method *Sel. Pap. 6th Int. SiGe Technol. Device Meet. ISTDM 2012* **83** 46–9

[81] D. . -B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix, and K. C. Saraswat 1988 Two-dimensional thermal oxidation of silicon. II. Modeling stress effects in wet oxides *IEEE Trans. Electron Devices* **35** 25–37

[82] Doremus R H 2002 Viscosity of silica *J. Appl. Phys.* **92** 7619–29

[83] EerNisse E P 2008 Viscous flow of thermal SiO2 *Appl. Phys. Lett.* **30** 290–3

[84] Hobart K D, Kub F J, Fatemi M, Twigg M E, Thompson P E, Kuan T S and Inoki C K 2000 Compliant substrates: A comparative study of the relaxation mechanisms of strained films bonded to high and low viscosity oxides *J. Electron. Mater.* **29** 897–900

[85] Huang R and Suo Z 2002 Wrinkling of a compressed elastic film on a viscous layer *J. Appl. Phys.* **91** 1135–42

[86] Liang J, Huang R, Yin H, Sturm J C, Hobart K D and Suo Z 2002 Relaxation of compressed elastic islands on a viscous layer *Acta Mater.* **50** 2933–44

[87] Yu C-Y, Lee C-J, Lee C-Y, Lee J-T, Liao M H and Liu C W 2006 Buckling characteristics of SiGe layers on viscous oxide *J. Appl. Phys.* **100** 063510

[88] Gunji M, Marshall A F and McIntyre P C 2011 Strain relaxation mechanisms in compressively strained thin SiGe-on-insulator films grown by selective Si oxidation *J. Appl. Phys.* **109** 014324

[89] Mooney P M, LeGoues F K, Chu J O and Nelson S F 1993 Strain relaxation and mosaic structure in relaxed SiGe layers *Appl. Phys. Lett.* **62** 3464–6

[90] Tezuka T, Sugiyama N and Takagi S 2003 Dislocation-free relaxed SiGe-on-insulator mesa structures fabricated by high-temperature oxidation *J. Appl. Phys.* **94** 7553–9

[91] Mesquita D, Lucas de Souza Silva J, Moreira H, Kitayama da Silva M and Villalva M 2019 *A review and analysis of technologies applied in PV modules*

[92] Feng X-Q and Huang Y 2004 Mechanics of Smart-Cut® technology *Int. J. Solids Struct.* **41** 4299–320

[93] Bruel M 1996 Application of hydrogen ion beams to Silicon On Insulator material technology *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **108** 313–9

[94] Anon Site SOITEC

[95] Raynal P-E, Loup V, Vallier L, Bernier N, Hartmann J M and Besson P 2020 WET and Siconi® cleaning sequences for SiGe epitaxial regrowth *Mater. Sci. Eng. B* **262** 114696

[96] Imam M 2015 Chemical vapour deposition of boron-carbon thin films from organoboron precursors

[97] Blanc R 2014 *Development and characterization of Si3N4 spacers etch processes for FDSOI technologies*

[98] Nolot E, Hartmann J-M and Hilfiker J 2014 Optical Constants Determination of Pseudomorphic Si1-XGex Layers on Si(001), with 0<x<0.54 *ECS Trans.* **64** 455

[99] Valenducq D and Blanquet E 2021 *Study of SiGe condensation for strained channels development : application to advanced CMOS technologies, Etude de la condensation du SiGe pour l'élaboration de canaux contraints : application aux technologies CMOS avancées* (Université Grenoble Alpes [2020-....])

[100] Douillard L Cours Master 2 : Méthodes d'analyse des surfaces de l'université Paris Saclay

[101] Binnig G, Quate C F and Gerber C 1986 Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56** 930–3

[102] Williams D and Barry Carter C 2009 *Transmission Electron Microscopy*

[103] Hÿtch M J, Snoeck E and Kilaas R 1998 Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs *Ultramicroscopy* **74** 131–46

[104] David T, Liu K, Fernandez S, Richard M-I, Ronda A, Favre L, Abbarchi M, Benkouider A, Aqua J-N, Peters M, Voorhees P, Thomas O and Berbezier I 2016 Remarkable Strength Characteristics of Defect-Free SiGe/Si Heterostructures Obtained by Ge Condensation *J. Phys. Chem. C* **120** 20333–40

[105] Anon 2023 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Laboratory

[106] D. Valenducq, O. Gourhant, E. Blanquet, F. Deprat, F. Abbate, V. Guyader, and D. Rouchon 2019 Reduced oxygen partial pressure SiGe condensation for the fabrication of compressively strained SGOI substrates *2019 Joint International EUROSOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSOI-ULIS)* 2019 Joint International EUROSOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSOI-ULIS) pp 1–4

[107] Hirashita N, Nakaharai S, Moriyama Y, Usuda K, Tezuka T, Sugiyama N and Takagi S 2008 Planar defect formation mechanism in Ge-rich SiGe-on-insulator substrates during Ge condensation process *Fifth Int. Conf. Silicon Epitaxy Heterostruct. ICSI-5* **517** 407–11

[108] Rouchon D, Mermoux M, Bertin F and Hartmann J M 2014 Germanium content and strain in Si1−xGex alloys characterized by Raman spectroscopy *J. Cryst. Growth* **392** 66–73

[109] Takagi S, Tomiyama K, Dissanayake S and Takenaka M 2010 Critical Factors for Enhancement of Compressive Strain in SGOI Layers Fabricated by Ge Condensation Technique *ECS Trans.* **33** 501

[110] Jo K-W, Kim W-K, Takenaka M and Takagi S 2019 Impact of SiGe layer thickness in starting substrates on strained Ge-on-insulator pMOSFETs fabricated by Ge condensation method *Appl. Phys. Lett.* **114**

[111] Nakaharai S, Tezuka T, Hirashita N, Toyoda E, Moriyama Y, Sugiyama N and Takagi S 2006 The generation of crystal defects in Ge-on-insulator (GOI) layers in the Ge-condensation process *Semicond. Sci. Technol.* **22** S103

[112] Suh K Y and Lee H H 2000 Ge composition in Si1−xGex films grown from SiH2Cl2/GeH4 precursors *J. Appl. Phys.* **88** 4044–7

[113] Hartmann J M, Benevent V, Damlencourt J F and Billon T 2012 A benchmarking of silane, disilane and dichlorosilane for the low temperature growth of group IV layers *Thin Solid Films* **520** 3185–9

[114] Hartmann J M 2007 Low temperature growth kinetics of high Ge content SiGe in reduced pressure-chemical vapor deposition *J. Cryst. Growth* **305** 113–21

[115] Hartmann J M, Clavelier L, Jahan C, Holliger P, Rolland G, Billon T and Defranoux C 2004 Selective epitaxial growth of boron- and phosphorus-doped Si and SiGe for raised sources and drains *J. Cryst. Growth* **264** 36–47

[116] David T, Berbezier I, Aqua J-N, Abbarchi M, Ronda A, Pons N, Domart F, Costaganna P, Uren G and Favre L 2021 New Strategies for Engineering Tensile Strained Si Layers for Novel n-Type MOSFET *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 1807–17

[117] Dechoux N, Damlencourt J F, Rivallin P, Brianceau P, Bernasconi S, Benevent V, Vallée C, Barbe J C, Billon T and Bensahel D 2010 Influence of induced stress on enrichment kinetic during local Ge condensation of SiGe/SOI mesas *Sixth Int. Conf. Silicon Epitaxy Heterostruct.* **518** S92–5

[118] Rengo G, Porret C, Hikavyy A Y, Rosseel E, Ayyad M, Morris R J H, Pourtois G, Loo R and Vantomme A 2021 Effect of Strain on the Epitaxy of B-Doped Si0.5Ge0.5 Source/Drain Layers *ECS Trans.* **104** 167

[119] Bedell S W, Sadana D K, Fogel K, Chen H and Domenicucci A 2004 Quick Turnaround Technique for Highlighting Defects in Thin Si/SiGe Bilayers *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** G105