

L'exploitation et l'amélioration des propriétés optiques et
électriques du germanium pour la conception et la réalisation
de dispositifs de mesures optoélectroniques

par

Ibtihel CHaabane

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE, CONCENTRATION
ÉNERGIES RENOUVELABLES ET EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE
M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 24 JUILLET 2017

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Ibtihel chaabane, 2017



Cette licence [Creative Commons](#) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

Prof. Sylvain G. Cloutier, directeur de mémoire
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

Prof. Oualid Touayar, codirecteur de mémoire
Département électronique à l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie

M. Jean-François Boland, président du jury
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Frederic Nabki, membre du jury
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 30 MAI 2017

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Ce projet n'aurait pas été possible sans l'aide de certaines parties et personnes. Les mots ne pourront jamais assez exprimer ma gratitude envers eux, mais je profite quand même de cette occasion pour leur adresser un petit mot de remerciement et je leur dédie ce rapport comme fruit de tout ce qu'ils ont pu faire pour moi.

Du côté professionnel, je tiens tout d'abord à remercier Professeur Sylvain G. Cloutier qui a cru en moi lors de notre premier entretien et m'a accueilli au sein de son groupe de recherche. Professeur Cloutier est un exemple à suivre. Avec sa bonne humeur et sa confiance en ce que nous pouvons donner etachever, il a ce pouvoir de créer une agréable atmosphère au laboratoire. Il nous a toujours offert tous les éléments nécessaires au bon déroulement du travail et a été toujours à l'écoute de nos suggestions. Il était là pour nous soutenir même quand les choses ne vont pas. Tout cela pour dire que c'était un vrai plaisir de travailler sous sa supervision durant ce projet de maîtrise.

Je voudrais également remercier mon co-superviseur Professeur Oualid Touayar pour son professionnalisme et son intégrité qui m'a soutenu tout au long de ma formation et a été toujours là pour me faciliter le chemin pour que ce projet arrive à son aboutissement. Je remercie aussi Madame Zahra Ben Achour ma première co-encadrante qui, malheureusement a quitté le projet à sa moitié.

Je profite de cette occasion aussi pour remercier toutes les personnes qui ont collaboré avec moi pour que ce projet arrive à son aboutissement. Je vais donc prendre le temps de les remercier une par une. Tout d'abord, je tiens à remercier Debika Banerjee étudiante en phd et qui travaille sur un projet proche au mien mais sur du Silicium. Debika m'a été d'une grande aide depuis le début du projet que ce soit en termes des longues discussions constructives en ce qui concerne nos projets, que ce soit en termes de son assistance au laboratoire avec la manipulation de l'acide HF et la prospection des facilités disponibles dans les laboratoires des universités de Montréal. Ensuite, je voudrais remercier Riad Néchache membre de notre groupe de recherche pour avoir réalisé l'analyse de mes échantillons sous XRD et Madame Zahra Ben Achour qui m'a aidé dans l'interprétation de ces résultats. De même, je voudrais

remercier conjointement Luis Felipe Gerlein-reyes et Francois Xavier Fortier pour leurs collaborations dans la conception et la réalisation du masque pour le contact avant de mon dispositif. Je remercie aussi Nelson Landry l'associé de recherche de notre laboratoire pour tous ses conseils techniques et sa réactivité dans l'achat du matériels (substrats, solutions chimiques...). Jaime Alberto Benavides est aussi une personne que je voudrais remercier, d'abord parce qu'il est le responsable du laboratoire chimique et qu'il veille toujours au bon déroulement des choses avec ses conseils et son expertise dans le domaine de la chimie mais aussi pour ses astuces Hi-tech qu'il n'hésite pas à partager à chaque fois avec moi. A tous les membres de notre équipe de recherche avec qui j'ai pu partager des agréables discussions et moments dans une atmosphère chaleureuse et pleine de convivialité, Je vous adresse un grand merci.

Je n'oublie pas de remercier aussi Hussein Monajati, Gwenael Chamouloud et Josianne Lefebvre les responsables des machines SEM du laboratoire mécanique à l'ÉTS, AFM du laboratoire NANOQAM à UQAM et SIMS du laboratoire LASM à polytechnique respectivement pour leurs collaborations et leurs réactivités dans la réalisation de ces analyses.

Finalement, je remercie la Mission Universitaire de la Tunisie à Montréal d'avoir financé cette maîtrise de recherche et de m'avoir donné la possibilité de venir au CANADA pour la poursuite de mes études, je remercie également les chaires de recherches du CANADA et NSERC programme de découverte permettant à Professeur Cloutier de financer ce projet.

Du côté personnel, je ne pourrais jamais remercier assez ma chère mère, mon père, mon frère, mes sœurs, mes nièces, mon neveu, mes cousines, et ma belle-famille pour tous leurs soutiens. Je ne pourrais jamais avancer dans ma vie sans eux. À tous mes ami(e)s Amina, Iheb, Yosr, Aymen, Tiyam, Fadwa (et la liste est longue) qui sont devenus ma petite famille à Montréal et qui ont tout fait pour être toujours là à mes côtés aux besoins.

Finalement, à mon unique, mon homme, Wessim, qui m'a encouragé à venir vivre cette expérience au Canada, qui a supporté la distance entre nous et m'a soutenu chaque jour et chaque nuit durant cette maîtrise.

L'EXPLOITATION ET L'AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET ÉLECTRIQUES DU GERMANIUM POUR LA CONCEPTION ET LA RÉALISATION DE DISPOSITIFS DE MESURES OPTOÉLECTRONIQUES

Ibtihel CHaabane

RÉSUMÉ

Étant donné le contexte énergétique actuel, les exigences par rapport à l'exactitude des instruments de mesure radiométriques deviennent de plus en plus cruciales et les matériaux nécessaires aux dispositifs convertissant l'énergie en un courant électrique donnent lieu à de nombreuses recherches et développement. Tout ceci implique que ces matériaux doivent être plus performants de point de vue sensibilité au changement de la température ou du rayonnement lumineux. La sensibilité d'un instrument de mesure radiométrique est le rapport entre la sortie qui est le courant électrique et la puissance lumineuse incidente. Cette dernière s'exprime aussi en fonction du coefficient de réflexion du matériau et du rendement quantique. Ce projet a été réalisé dans le but d'améliorer ces deux paramètres en exploitant les propriétés structurales du Germanium pour l'amélioration de ses caractéristiques optiques dans un premier temps et pour l'amélioration potentielles de ses caractéristiques électriques.

La plus grande partie du projet a été consacrée à la réflexion optique de ce matériau. En effet, des recherches ont été réalisées dans le but d'établir une méthode originale de gravure à coût réduit qui permet de porosifier la surface active du dispositif permettant ainsi d'augmenter le ratio surface/air afin de piéger les photons incidents et de créer plus de pairs électrons-trous. Différents traitements ont été testés qui s'appuient sur des gravures autocatalytiques dans des bains de solutions chimiques. Le traitement qui a encouragé à faire plus d'investigations est le traitement à l'eau régale puisque l'observation de ses résultats sous le Microscope Électronique à Balayage (MEB) montrait un réseau de cavités en forme de V peu profond et homogène. Une analyse topographique plus précise par l'étude de l'influence de la durée du bain en utilisant un Microscope à Force Atomique (AFM), une analyse cristallographique en utilisant la technique de Diffraction des Rayons X (XRD) et une analyse de la réflexion optique à l'aide de la technique UV-VIS- NIR spectroscopie ont été menées afin de comprendre le comportement et la nature de la surface gravée. La conclusion de ces analyses a été que le traitement à l'eau régale permettait de porosifier la surface d'une façon contrôlable tout en conservant sa nature cristalline et qu'un traitement rapide de 5 min à l'eau régale pouvait diminuer la réflexion de 12-14% par rapport au Ge brut alors qu'un traitement d'une heure pouvait diminuer la réflexion sous les 14%.

Une autre partie du projet a été concentrée sur la conception et à la réalisation d'une photodiode au Germanium à jonction PN. Cette étape a été réalisée dans le but d'identifier tous les points à considérer et à contrôler lors du processus de réalisation d'une photodiode à jonction PN et dans le but de commenter les anomalies détectées dans cette première réalisation afin de pouvoir les améliorer dans le futur. Afin de faciliter la collecte des électrons générés par le circuit extérieur et d'éviter les recombinaisons des porteurs de charge pour l'amélioration du rendement quantique, les paramètres d'implantation de la couche dopée pour la formation de

la jonction PN étaient choisis sur la base de la simulation et de la bibliographie de telle sorte que la couche supérieure soit fortement dopée et proche de la surface. La qualité de l'implantation réalisée a été ensuite discutée. Aussi le choix des métaux pour le dépôt des électrodes a été effectué de telle sorte à permettre la possibilité de l'obtention de contacts ohmiques. D'un autre côté, l'électrode supérieure devrait répondre aux critères de transparence et de conductivité ce qui a conduit à mener une étude de la forme de l'électrode supérieure.

La définition de la configuration de la photodiode à jonction PN au Germanium avec tous ses paramètres et la caractérisation de la couche poreuse, permettent de sélectionner les paramètres de gravure adéquats pour proposer l'intégration de cette porosité sur la face avant de la photodiode au Germanium.

Mots clés : semi-conducteur, mesure infrarouge, Germanium, Germanium poreux, gravure autocatalytique, eau régale, photodiodes, jonction PN, réflectivité.

OPERATION AND AMELIORATION OF GERMANIUM'S OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES FOR THE DESIGN OF OPTOELECTRONIC DEVICES

Ibtihel CHaabane

ABSTRACT

Based on current energy context, the requirements regarding the accuracy of radiometric instruments are becoming increasingly critical and the materials needed for devices converting energy into an electric current gives rise to numerous research and development. All this, implies that these materials should be more efficient from the point of view sensitivity to temperature change and light radiation. The sensitivity of a device for radiometric measurements is the ratio between the output which is the electric current and the input which is the incident light power. The latter is also expressed in terms of the material's reflection coefficient and the quantum efficiency. This project was carried out with the aim of improving these two parameters by exploiting the structural properties of Germanium to first improve its optical characteristics and for the potential improvement of its electrical ones.

Most of the project was devoted to the optical reflectance of this material. Indeed, research has been conducted with the aim of establishing an original and low cost-effective method of etching allowing the porosification of the device active surface and thus increasing the surface to air ratio to trap the incident photons and create more electron-hole pairs. Different treatments have been tested which are all chemical-solution based baths. The treatment that encouraged us to do further investigation is the aqua-regia treatment since the observation of its results under the Scanning Electron Microscopy (SEM) showed homogeneous and shallow V-shaped nanotextured pit arrays. A more precise topographic analysis by studying the influence of the bath time using an Atomic Force Microscope (AFM), a crystallographic analysis using the X-Ray Diffraction technique (XRD) and analysis of optical reflection using the UV-VIS-NIR spectroscopy have been conducted in order to understand the nature and the behavior of the etched surface. The conclusion of this analyzes was that the aqua regia treatment allowed not only the porosification of the surface in a controllable way while maintaining its crystalline structure but also showed that rapid treatment of 5min immersion could reduce the reflection by 12-14% compared to bulk Ge and a one-hour treatment could reduce reflection under 14%.

Another part of the project focuses on the design and the implementation of a Germanium photodiode PN-junction based. This step was carried out with the aim of identifying all the points to be considered and to be checked during the realization process of a PN junction photodiode and with the aim of commenting on the anomalies detected in this first embodiment in order to be able to improve them in the future. To facilitate the collection of the generated electrons by the external circuit and to prevent the recombination of the charged carriers to improve the quantum efficiency, the implantation parameters of the doped layer for the formation of the PN junction were chosen in the basis of the simulation and the bibliography allowing the upper layer of the device to be highly doped and close to the surface. The quality of the realized implantation was then discussed. Also, the choice of metals for electrodes deposition has been made in such a way to make possible, an ohmic contact formation. On the

other hand, the upper electrode must meet the requirements of transparency and conductivity, which has led to a study of the shape of the upper electrode. The realization of the crude Ge-based photodiode with this configuration will allow us later, after the characterization of the porous layer, to make another similar photodiode, but based on porous Ge.

The definition of the Germanium PN junction photodiode's configuration with all its parameters and the characterization of the porous layer allow us to select the appropriate engraving parameters to propose the integration of this porosity on the front face of the Germanium photodiode.

Keywords: Semiconductor, infrared measurements, germanium, porous germanium, electroless etching, aqua regia, photodiodes, PN junction, reflectivity.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	5
1.1 Introduction.....	5
1.2 Spectre électromagnétique	5
1.3 Radiométrie & photométrie	7
1.4 Grandeurs radiométriques et Unités de mesure	7
1.5 DéTECTEURS radiométriques	9
1.5.1 DéTECTEURS thermiques.....	10
1.5.1.1 Radiomètre à substitution électrique (RSE) et radiomètre cryogénique (référence primaire).....	10
1.5.2 DéTECTEURS quantiques (photoniques).....	14
1.5.2.1 Photodiodes autoétalonnables (référence primaire).....	14
1.5.2.2 DéTECTEUR piège	16
1.5.2.3 Couche antireflet et apport de la porosité	17
1.6 Types et principe de fonctionnement des photodiodes	18
1.6.1 Principe de fonctionnement d'une jonction PN	19
1.6.2 Caractéristiques d'une photodiode à base de jonction PN	21
1.6.2.1 Circuit équivalent et caractéristiques électroniques.....	21
1.6.2.2 La caractéristique I-V et les caractéristiques dérivées	23
1.7 Conclusion	25
CHAPITRE 2 RÉALISATION D'UNE PHOTODIODE À BASE DE GERMANIUM BRUT	27
2.1 Introduction.....	27
2.2 Étapes de réalisation d'une photodiode à base de Germanium.....	27
2.3 Réalisation de la jonction PN.....	29
2.3.1 Description de la technique d'implantation ionique	29
2.3.2 Simulation du profil de diffusion de l'espèce à doper	31
2.3.3 Traitement thermique post implantation et caractérisation de la couche dopée	35
2.3.3.1 Recuit standard au four (RSF)	35
2.3.3.2 Processus thermiques rapides (PTR)	38
2.3.3.3 Caractérisation de la jonction PN	40
2.4 Contacts avant et arrière.....	43
2.4.1 Couche mince d'oxyde transparent et conducteur	44
2.4.2 La métallisation.....	46
2.5 Conclusion	49
CHAPITRE 3 TECHNIQUES DE GRAVURES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	51

3.1	Introduction.....	51
3.2	Différentes techniques de porosification	52
3.2.1	La gravure à sec	52
3.2.1.1	La gravure physique à sec.....	53
3.2.1.2	Gravure chimique à sec.....	53
3.2.1.3	Gravure par ions réactifs.....	53
3.2.1.4	La gravure par implantation ionique.....	54
3.2.2	La gravure humide	55
3.2.2.1	La gravure humide électrochimique	55
3.2.2.2	La gravure humide autocatalytique.....	57
3.3	Méthodologie expérimentale	58
3.4	Les différentes techniques de caractérisation	58
3.4.1	Microscope électronique à balayage (MEB) ou Secondary Electron Microscopy (SEM).....	59
3.4.2	Microscope à Force Atomique (AFM)	61
3.4.3	Diffraction des rayons X (XRD)	62
3.5	Les trois techniques de gravure autocatalytique et leurs résultats expérimentaux	64
3.5.1	Le déplacement galvanique.....	65
3.5.2	Gravure autocatalytique assistée par un métal.....	67
3.5.3	Élimination des particules Ag de la surface du Ge	69
3.5.4	Gravure autocatalytique acide à l'eau régale	72
3.6	Conclusion	74
CHAPITRE 4 TRAITEMENT DE LA SURFACE DU GERMANIUM POUR LA RÉALISATION D'UNE PHOTODIODE À BASE DE GERMANIUM POREUX.....		75
4.1	Introduction.....	75
4.2	Caractérisation du Germanium poreux obtenu par immersion dans des bains à l'eau régale.....	75
4.2.1	La morphologie de surface étudiée par AFM	75
4.2.2	L'analyse structurale par diffraction des rayons X.....	77
4.2.3	Impact de la couche poreuse sur les caractéristiques optiques du Ge.....	79
4.3	Réalisation d'une photodiode au Ge avec et sans l'intégration d'une couche poreuse	82
4.4	Banc expérimental et résultats de caractérisation I-V	84
4.5	Conclusion	87
CONCLUSION		89
RECOMMANDATIONS ET TRAVAUX FUTURS.....		93
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....		95

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1-1	Grandeurs radiométriques selon le Système d'unités International
Tableau 2-1	Paramètres du masque métallique.....
Tableau 3-1	Spécificités techniques de chaque type de canon à électrons
Tableau 4-1	Mesures relatives des statistiques de surface avec différentes.....

LISTE DES FIGURES

	Page	
Figure 1-1	Spectre électromagnétique	6
Figure 1-2	Principe de fonction d'un radiomètre à substitution électrique	11
Figure 1-3	Exemple de radiomètre cryogénique de de type LASERAD du LNE-INM de France	13
Figure 1-4	Configuration d'un détecteur piège	16
Figure 1-5	Diagramme de bande d'énergie d'une jonction PN	19
Figure 1-6	Barrière de potentiel d'une jonction PN	21
Figure 1-7	Circuit électrique équivalent à une photodiode	22
Figure 1-8	Aperçue sur l'allure de la caractéristique I-V d'une cellule solaire	24
Figure 2-1	Étapes prévues pour la réalisation d'une photodiode à base de Ge. a) Substrat Ge-type P, b) Implantation ionique pour la formation de la jonction PN, c) Déposition d'une couche de protection SiO ₂ avant le traitement thermique, d) Conception et fabrication du masque pour la déposition de l'électrode supérieure, e) Déposition de l'électrode supérieure et inférieure	28
Figure 2-2	Principe de fonctionnement d'un implanteur ionique standard	30
Figure 2-3	Effet de l'angle d'inclinaison sur le profil du dopage	32
Figure 2-4	Simulation du profil de diffusion du phosphore dans le Germanium avec une énergie de 150 KeV et un angle d'inclinaison de 7°	33
Figure 2-5	Comparaison des résultats SIMS et simulation SRIM du profil de distribution d'une couche de Phosphore dopée par implantation ionique ..	34
Figure 2-6	Recuit thermique sous différentes atmosphères et températures	36
Figure 2-7	Caractérisation SIMS pour la détermination du profil de diffusion du phosphore dans le Germanium avant et après traitement thermique pour différents états de surface	37
Figure 2-8	Comparaisons du profil de diffusion du phosphore avant et après deux types de recuit (recuit standard et recuit laser rapide)	38

Figure 2-9	Système d'un recuit flash rapide	39
Figure 2-10	Profile de dopage des atomes de P dans le Ge (SIMS avant profilométrie).....	42
Figure 2-11	Profile de dopage des atomes de P dans le Ge (Profile SIMS après profilométrie)	42
Figure 2-12	Transmittance des films ITO et IWO.....	45
Figure 2-13	Transmittance d'une couche AZO et ZNO-H	46
Figure 2-14	Contact ohmique métallique selon le type du semiconducteur.....	47
Figure 2-15	Aperçu de la première conception du masque sur SolidWorks	48
Figure 2-16	Différentes réalisations du masque pour la déposition du contact avant	49
Figure 3-1	Isotropie et anisotropie.....	52
Figure 3-2	Exemple de dispositif expérimental de la technique d'anodisation électrochimique.....	56
Figure 3-3	Courbe radar pour la comparaison des trois canons à électrons en se basant sur six critères de choix.....	60
Figure 3-4	Principes de fonctionnement d'un microscope à force atomique.....	62
Figure 3-5	Rayon x et loi de Bragg de la diffraction.....	63
Figure 3-6	Résultats du déplacement galvanique après un bain de particules d'argent à la concentration 10^{-6} M pendant 6h	66
Figure 3-7	Résultats de gravure autocatalytique assisté par un métal sur 2 étapes.....	68
Figure 3-8	Un échantillon avant et après nettoyage dans un bain de HNO_3 pendant 1h	70
Figure 3-9	Un échantillon après nettoyage à $\text{HCl: HNO}_3: 3: 1$ pendant 1h	71
Figure 3-10	Échantillon au Germanium gravé, après un traitement de 15 min à l'eau régale. (a) Vue à (45°) d'inclinaison à basse résolution. (b) Vue à (45°) d'inclinaison à plus haute résolution. (c) Vue de haut de la structure en fosse de pyramides inversées à haute résolution.....	73
Figure 4-1	Images AFM des échantillons gravés dans un bain à l'eau régale pendant (a) 5 minutes, (b) 7 minutes, (c) 10 minutes, (d) 12 minutes, (e) de 15 minutes, (f) 30 minutes et (g) 60 minutes du temps d'immersion.....	76

Figure 4-2	XRD du Germanium avant et après une immersion de 15 minutes dans une solution à l'eau régale.....	78
Figure 4-3	Réflectivité du Ge brut et du Ge traité en fonction de la durée d'immersion dans un bain à l'eau régale	80
Figure 4-4	Étapes de réalisation d'une photodiode au Ge avec et sans l'intégration d'une couche poreuse.....	83
Figure 4-5	Une photodiode au Germanium brut.....	84
Figure 4-6	Banc de mesure de la caractéristique I-V, a) vu d'ensemble du banc, b) connexion entre le Keithley et la photodiode	85
Figure 4-7	Caractéristique I-V d'une photodiode au Germanium brut	86

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

Abréviations

ANM	Agence Nationale de Métrologie
ATR	Attenuated Total Reflectance
AFM	Atomic Force Microscope
BIPM	Bureau International des Poids et de Mesures
CMC	Calibration and Measurements Capabilites ou Capabilité d'un moyen de mesure
DEF-NAT	Défense Nationale, laboratoire de métrologie
EDX	Energy Dispersive X-ray
FAO	Fabrication Assistée par Ordinateur
FTIR	Fourier Transform InfraRed
FWHM	Full Width Half Maximum
INRAP	Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique
INSAT	Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie
INM	Institut National de Métrologie
LNE	Laboratoire National d'Étalonnage
LCAE	Laboratoire Central d'Analyse et des Essais
LACIM	Laboratoire de Communication et d'Intégration de la Microélectronique
MMA	Matériaux, Mesures, et Applications
MEB	Microscope électronique à Balayage
NIST	National Institute of Standards and Technology
NPL	National Physical Laboratory
OTC	Oxyde Transparent et Conducteur
PTR	Processus Thermique Rapide
PS	Primary Standard
PSPD	Position Sensitive Photodiode
QE	Quantum Efficiency

QED	Quantum Efficiency Diode
QM	Quinn et Martin
RBS	Spectrométrie Rétrodiffusée Rutherford ou Rutherford Backscattering spectrometry
RSF	Recuit Standard Au Four
RIE	Reactive Ion Etching
RSE	Radiomètre à Substitution Électrique
SI	Système International
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter
XRD	X-Ray Diffraction
ZCE	Zone de Charge d'Espace

Éléments chimiques

Ag	Argent
AgNO ₃	Nitrate d'argent
AZO	Oxyde de Zinc dopé à l'aluminium
BCl ₂	Dichlorure de bore
Cl ₂	Dichlorure
CF ₄	Tétrafluorure de carbone
DI	Déionisé
F ₂	Di-fluore
Ge	Germanium
GaAs	Arséniure de gallium
HCl	Chlorure d'hydrogène
HNO ₃	Acide Nitrique
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
HI	Iodure d'hydrogène
HBr	Bromure d'hydrogène

HF	Acide fluorhydrique
ITO	Indium Tin Oxide
In ₂ O ₃	Indium
NF ₃	Tri fluorure d'azote
N ₂	Diazote
Si	Silicium
SiO ₂	Silicium dioxyde
Si ₃ N ₄	Nitrure de silicium
SF ₆	hexafluorure de soufre
SnO ₂	Dioxyde d'étain
ZnO	Oxyde de Zinc
ZnO-H	Oxyde de Zinc dopé à l'hydrogène

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

ÉNERGÉTIQUES

E	Quantité d'énergie lumineuse	J
Δt	Unité de temps	s
ϕ_e	Flux énergétique	W
ϕ_p	Flux photonique	s^{-1}
ϕ_L	Flux lumineux	lm
I_e	Intensité énergétique	Wsr^{-1}
I_p	Intensité photonique	$s^{-1} sr^{-1}$
I_L	Intensité lumineuse	cd
L_e	Luminance énergétique	$Wm^{-2}sr^{-1}$
L_P	Luminance photonique	$s^{-1}m^{-2}sr^{-1}$
L_L	Luminance lumineuse	$Cd.m^{-2}$
E_e	Éclairement énergétique	Wm^{-2}
E_p	Éclairement photonique	$s^{-1}m^{-2}$
E_l	Éclairement lumineux	lx
n	Nombre des photons	0
h	Constante de Planck	J·s
ν	Fréquence du rayonnement	m/s
e	La charge de l'électron	C
I	Le courant	mA
$S(\lambda)$	La sensibilité	mA/W
η	Rendement quantique interne	0
$\rho(\lambda)$	Facteur de réflexion	0
λ	Longueur d'onde	nm

ÉLECTRIQUES

ρ	La résistivité du substrat	$\Omega \cdot \text{m}$
R_C	La résistance de contact	Ω
ϵ_{Ge}	La permittivité du Germanium	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
ϵ_0	La permittivité d'un milieu de référence	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
μ	La mobilité électrique	$\text{Cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
V_A	La tension de polarisation	V
V_{bi}	La tension de polarisation	V
I_D	Le courant d'obscurité	A
I_{sat}	Le courant de saturation inverse	A
q	La charge d'électron	C
k_B	la constante de Boltzmann	J/K
T	La température absolue	K
C_J	La capacité de la jonction	F
I_p	Le photo-courant	A
C	La célérité	m/s
I_{sc}	Le courant de court-circuit	A
V_{oc}	La tension en circuit ouvert	A
FF	Le facteur de remplissage	0
V_s	La tension seuil	V
R_s	La résistance série	Ω
R_{sh}	La résistance shunt	Ω
I_{mp}	Le courant de puissance maximale	A
V_{mp}	La tension de puissance maximale	V

AUTRES

R_a	Rugosité	m
W_s	Épaisseur du substrat	m
W_d	Épaisseur de la zone de déplétion	m
W_v	Épaisseur de la bande de valence	m
W_c	Épaisseur de la bande de conduction	m
A	la surface diffuse de la jonction	m^2
n	Nombre entier dans la loi de Bragg	0
d	L'espacement des couches cristallines	m
θ	L'angle d'incidence	$^\circ$
L	Diamètre moyen	m

INTRODUCTION

Le Bureau International des Poids et de Mesures (BIPM) a été créé par la convention du Mètre signée à Paris en 1875(Quinn, 1995). Bien que l'activité de ce bureau se limitait à ses débuts aux mesures de longueur, de masse et aux études métrologiques en relation avec ces grandeurs, les activités du BIPM ont été vite étendues aux étalons de mesure électrique en 1927, à la photométrie et la radiométrie en 1937, aux rayonnements ionisants en 1960, aux échelles de temps en 1988 et à la chimie en 2000(Quinn, 1995). Ce bureau a pour mission d'assurer l'unification mondiale des mesures physiques et inclut, à la date de mars 2016, 57 états membres et 44 pays associés(BIPM, 2006). En effet, chaque état dispose de sa propre infrastructure métrologique qui est gérée par un Laboratoire National de Métrologie. Généralement, le BIPM communique avec ce dernier.

Le Laboratoire National de Métrologie est responsable, entre autres, des échanges avec les différents types de laboratoires qui forment le système métrologique national. La République tunisienne est un état membre du BIPM depuis 2012 et elle est représentée par l'Agence Nationale de Métrologie (ANM). A cette date, l'ANM a désigné deux laboratoires nationaux qui sont le laboratoire de métrologie de la Défense Nationale (DEFNAT) pour les domaines temps-Fréquences et Electricité-Magnétisme et l'Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique (INRAP) pour l'analyse physico-chimique (BIPM, 2012). Ces laboratoires nationaux, grâce à leurs succès dans le développement de référence de mesures primaires au niveau national et leurs participations à des comparaisons clés à l'échelle internationale, ont pu déclarer leurs aptitudes en matière de mesure et d'étalonnage (CMC) au BIPM. De ce fait, les références de ces laboratoires nationaux sont raccordées au niveau international pour assurer la traçabilité des mesures.

Dans cette même optique, l'équipe de recherche métrologie des rayonnements optiques et thermiques du laboratoire Matériaux, Mesures et Applications (MMA) au sein de l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (INSAT) travaille en étroite collaboration avec l'ANM pour le développement et la mise en place de *références nationales dans le domaine de la photométrie et de la radiométrie* ainsi que le développement d'*étalon de*

transfert (photo-détecteurs) pour la mesure des rayonnements optiques dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Des prototypes ayant abouti à des résultats concluants ont déjà été réalisés au sein du laboratoire MMA(Ben Achour et al., 2007; Ben Achour, Touayar et Sifi, 2012). En effet, l'équipe de recherche a réussi à réaliser un détecteur de transfert à base de silicium poreux au moyen de la technique électrochimique dont les caractéristiques optiques et électriques sont stables au cours du temps. Ceci l'a encouragé à en faire de même pour le Germanium (Akkari et al., 2009), donnant lieu, là encore, à des résultats encourageants (Akkari, Touayar et Bessais, 2011; Akkari et al., 2013).En effet, l'exploitation de la technique électrochimique a aussi permis la création d'une surface poreuse sur le Germanium permettant de piéger le flux incident et de ce fait de réduire la réflectivité de la face avant du détecteur à base de Germanium.

Le présent projet vise à explorer et à modifier les propriétés structurales du Germanium par des techniques de gravure et d'implantation afin d'améliorer ses caractéristiques optiques et électriques. La caractéristique finale à vouloir améliorer est la sensibilité. Cette dernière dépend du rendement quantique interne de la structure et du coefficient de réflexion. Par le choix rigoureux de la conception du dispositif et par la porosification maîtrisée de la face supérieure, nous visons la diminution du coefficient de réflexion et de ce fait l'amélioration du rendement quantique interne.

Toutes les expérimentations et les résultats de ce projet se sont bâtis au sein de la chaire de recherche du CANADA sur les matériaux et composants optoélectriques hybrides dirigée par le Professeur Sylvain Cloutier. La proposition de ce projet était en commun accord avec les travaux de recherche de la chaire dans une optique de modification des caractéristiques intrinsèques des matériaux pour améliorer leurs propriétés. En effet, des travaux de recherches au sein de la chaire concernant la réalisation de pores et de nanofils sur le Silicium en utilisant la gravure autocatalytique ont été déjà entrepris (Banerjee et al., 2016), rendant ainsi intéressant d'explorer le comportement du Germanium face à cette technique.

Pour exposer l'ensemble des travaux réalisés au cours de ce projet, nous allons, dans le chapitre1 passer en revue les notions métrologiques de base de point de vue référence, raccordement et traçabilité. Nous allons aussi présenter les deux différents types de

photodiodes les plus répondues, le principe de fonctionnement de la photodiode à jonction PN qui est le type avec lequel nous avons travaillé, et finalement le schéma électrique équivalent d'une photodiode et les principales caractéristiques électriques qui la représente.

Le chapitre 2 sera consacré à la réalisation d'une photodiode à base de Germanium. Pour ce faire, deux grandes étapes sont essentielles et qui sont : la réalisation de la jonction PN par implantation ionique et la déposition des contacts avant et arrière. Des sous-étapes sont nécessaires pour la réalisation et seront décrites plus bas.

Dans le chapitre 3, nous allons présenter brièvement les différentes techniques de gravure, la méthodologie expérimentale et les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisé. Par la suite, nous allons nous intéresser à la technique autocatalytique dans laquelle nous pouvons distinguer trois différents phénomènes : le déplacement galvanique, la gravure électrolytique assistée par un métal et la gravure acide. De ce fait, nous allons exposer des résultats préliminaires de ces derniers et nous allons sélectionner la méthode de gravure acide que nous avons jugé encourageante et sur laquelle nous avons fait plus d'investigations.

Enfin, les différents résultats de traitement de surface au moyen de la gravure acide à l'eau régale ainsi que toutes les caractérisations réalisées seront présentés et décrits dans le chapitre 4, et ce dans le but de diminuer la réflexion du Ge pour la réalisation d'une photodiode à base de germanium poreux.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Introduction

Mesurer c'est déterminer une quantité ou une grandeur en la comparant à une quantité ou une grandeur de même nature prise comme *référence* (JCGM, 2008). De là est née toute une science de mesure qui est la métrologie. Cette science définit les principes et les méthodes permettant de garantir et de maintenir la confiance envers les résultats des processus de mesure. Il s'agit d'une science transversale qui s'applique dans tous les domaines où des mesures quantitatives sont effectuées.

Dans ce projet, nous nous intéressons à la *mesure des rayonnements* optiques et plus précisément à la mesure dans la région du proche infrarouge (700nm-1700nm) du *spectre électromagnétique*. Dans le présent chapitre, nous allons d'abord décrire le spectre électromagnétique. Par la suite, nous allons clarifier la confusion entre la radiométrie et la photométrie. Puis, nous allons présenter les références de mesures radiométriques primaire et secondaire parmi lesquelles les photodiodes. La dernière partie de ce chapitre, présentera les deux types de photodiodes les plus répandues, le principe de fonctionnement d'une photodiode à base de jonction PN qui est le type avec lequel nous avons travaillé, et finalement les différentes caractéristiques électriques propre à une photodiode.

1.2 Spectre électromagnétique

Qu'est-ce que la lumière ? Pendant environ trois siècles, une controverse a opposé les partisans de la théorie ondulatoire pour qui, la lumière est une vibration qui se propage, à ceux de la théorie corpusculaire pour qui, la lumière est un flux de particules. Finalement la physique quantique à la fin du 20e siècle a pu concilier les deux hypothèses : selon son interaction avec la matière, la lumière peut se manifester sous forme d'onde ou sous forme de corpuscules (photons). Une onde est caractérisée par une longueur d'onde, aussi un photon possède une

énergie. Mais sur quelle étendue ? Sur quelle gamme ? La figure 1-1 illustre les différentes gammes des longueurs d'onde appelées spectre électromagnétique.

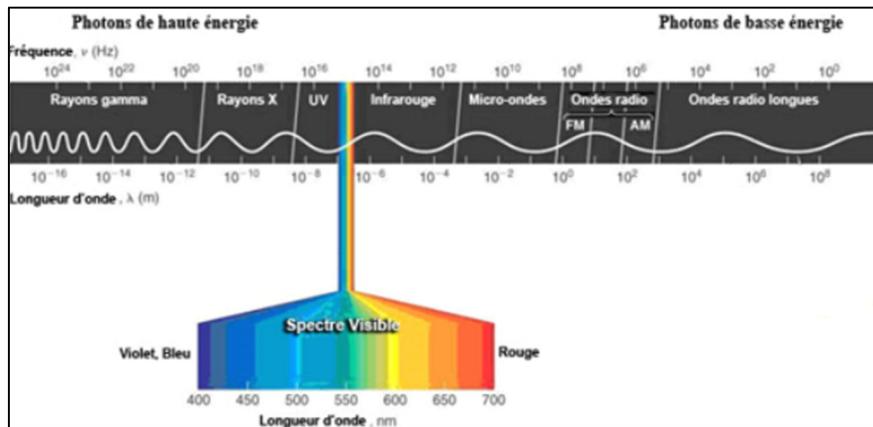


Figure 1-1 Spectre électromagnétique
tiré de(Jung, 2008)

La première gamme, découverte par Newton (Guthmann, 2010), avec l'expérience du prisme de verre dans le filet d'un rayon du soleil. Par réfraction, la lumière blanche se divise en un arc-en-ciel de lumière définissant ainsi le spectre des rayons visibles (du rouge au violet). Plus tard en 1800 (Gaussorgues et al., 1996), Herschel découvre l'existence d'un autre rayon invisible avec l'expérience du thermomètre lorsqu'il s'aperçoit que la température continue de monter au-delà du rouge là où l'œil ne voit plus et les appela ainsi les ondes infrarouges. Un an plus tard (Gaussorgues et al., 1996), l'ultraviolet fut découvert. L'échelle radiométrique a commencé d'être mesurée par Thomas Young (Bouchareine, 2002) lorsqu'il traite les couleurs comme une manifestation de la longueur d'onde. Sa célèbre expérience des franges interférentes lui permet de mesurer les longueurs d'onde en question qui sont de l'ordre des microns.

D'autres expériences suivirent pour arriver ainsi au spectre complet tel qu'il est défini aujourd'hui (Jung, 2008).

1.3 Radiométrie & photométrie

La photométrie en physique regroupe toutes les mesures en rapport avec la lumière blanche. C'est la science qui étudie le rayonnement lumineux tel qu'il est perçu par la vision humaine. Vers les années 1700 (Walsh, 1953), avant même de comprendre la composition de la lumière blanche et son spectre de couleurs, les premiers principes fondamentaux de la photométrie ont été établis, mais la lumière n'était pas quantifiable par absence de procédure de mesurage. Dans la quête d'une référence, plusieurs inventions de lumière artificielle ont vu le jour.

La mesure de la lumière est devenue de plus en plus exacte ce qui constitue une limitation pour la photométrie qui s'appuie sur la sensibilité de l'œil humain, qui, n'est pas la même à toutes les longueurs d'onde du visible. De plus, les mesures des rayonnements se sont étendues en deçà et au-delà du spectre du visible (Designes, 1992; Desvignes, 1991). C'est ainsi que la radiométrie est née, avec les détecteurs thermiques et quantiques, qui s'intéresse à l'énergie rayonnante émise par une source ou reçue par un détecteur sans se préoccuper de l'impression produite sur l'œil avec des grandeurs similaires, mais avec d'autres unités. Pour conclure, la photométrie, en faisant intervenir la sensibilité de l'œil dans la mesure, devient donc un cas particulier de la radiométrie.

Pour le cas de ce projet, nous nous intéressons donc à la radiométrie. Ainsi, nous allons présenter les grandeurs et les unités radiométriques ainsi que les différents détecteurs radiométriques parmi lesquels le radiomètre cryogénique (pris comme référence primaire) et les étalons de transferts.

1.4 Grandeurs radiométriques et Unités de mesure

La grandeur principale (Designes, 1992; Meyzonnnette et Jean-Louis, 2002) à mesurer est le flux qui représente la quantité d'énergie lumineuse E passant à travers une surface pendant une unité de temps Δt et qui est illustrée dans l'équation (1.1)

$$\phi = \frac{E}{\Delta t} \quad (1.1)$$

Le flux lumineux ou la puissance lumineuse sont deux grandeurs équivalentes. Trois types d'unités quantifient ce flux. Suivant la théorie ondulatoire, nous parlons de flux énergétique ϕ_e qui est exprimé en Watt, aussi suivant la théorie corpusculaire, le flux photonique ϕ_p s'exprime en s^{-1} , et finalement le flux lumineux (ou visuel) ϕ_L sert à quantifier la stimulation visuelle perçue par un œil standard. Pour ce cas l'unité est le lumen et ce flux dépend du récepteur et de la nature du rayonnement. Toutes les autres grandeurs radiométriques (Designes, 1992; Pérez et Françon, 2000) sont des grandeurs qui découlent de l'expression du flux tel que l'intensité, la luminance, et l'éclairement et dont les unités pour les différentes branches (énergétique, photonique et visuelle) sont illustrées dans le tableau 1-1 suivant :

Tableau 1-1 Grandeurs radiométriques selon le Système d'unités International

	Unité énergétique	Unité photonique	Unité visuelle
Flux	Watt (W)	s^{-1}	Lumen (lm)
Intensité	Wsr^{-1}	$s^{-1} sr^{-1}$	Candela (cd)
Luminance	$Wm^{-2}sr^{-1}$	$s^{-1}m^{-2}sr^{-1}$	$Cd.m^{-2}$
Éclairement	Wm^{-2}	$s^{-1}m^{-2}$	Lux(lx)

En effet, ces grandeurs représentent des manifestations géométriques qui décrivent adéquatement les caractéristiques, non seulement, des sources, mais aussi des récepteurs et des matériaux éclairés dans une situation expérimentale donnée.

Pour le cas de cette étude, nous nous intéressons à améliorer la sensibilité d'une photodiode à base de Germanium en diminuant la réflectivité de sa surface. Cette sensibilité, s'exprimant en fonction du courant de sortie du dispositif, doit être proportionnel au flux lumineux énergétique en Watt incident provenant d'une source de lumière.

1.5 DéTECTEURS RADIOMÉTRIQUES

Pour présenter les différents types de détecteurs radiométriques, nous pouvons nous baser sur plusieurs classifications. La classification la plus répandue pour la mesure des rayonnements étant de diviser les détecteurs en détecteurs quantiques et thermiques. Ils sont très différents par leurs propriétés de bruit et d'étendue spectrale. Une autre distinction peut être faite en raison du coefficient de réflexion et dans ce cas, nous parlons de détecteurs plans et de détecteurs cavités. Aussi, souvent dans le domaine de la métrologie, nous pouvons distinguer entre détecteurs primaires et détecteurs de transfert. De nombreuses autres caractéristiques (la sélectivité spectrale, la directivité et la spécialisation pour les grandeurs d'éclairement ou de luminance) enrichissent encore cette famille, mais nous n'allons pas les aborder pour le cas de cette étude.

En métrologie, la notion de référence primaire et de référence de transfert est très générale. La référence primaire est un instrument capable de réaliser des mesures d'une grandeur en ne se référant qu'à la définition du système international d'unités (SI). Pour les mesures radiométriques, le watt est une unité secondaire du SI.

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter *un détecteur thermique* qui est le radiomètre à substitution électrique fonctionnant à la température de l'hélium liquide appelé encore radiomètre cryogénique, et *un détecteur quantique* qui est la photodiode à efficacité quantique (QED), tous deux considérés comme *référence primaire*.

Nous allons aussi parler *des étalons de transfert* qui sont des instruments étalonnés par comparaison, soit directement à une référence primaire, ils sont alors qualifiés *de références secondaires*, soit à un autre instrument de transfert lui-même traçable à la référence primaire. Les instruments de transfert sont très utiles surtout pour le domaine industriel dans lequel nous avons besoin d'une bonne exactitude. Les instruments primaires, quant à eux, sont souvent trop complexes à mettre en place et à étalonner et sont, pour la plupart du temps, trop difficile à transporter. C'est pour cette raison que généralement les références primaires sont réalisées et préservées dans *les laboratoires nationaux* et ne sont pas utilisées sur le terrain. Cependant, il

faut savoir que l'incertitude est dégradée à chaque transfert et que la dérive est inévitable donc l'instrument nécessite un réétalonnage régulier.

Pour les rayonnements optiques, les instruments de transfert sont soit des détecteurs quantiques spécialisés pour un domaine spectral (photodiodes au silicium, au germanium ou à l'arséniure de gallium-indium), soit des détecteurs thermiques de type thermopile ou pyroélectrique.

1.5.1 Détecteurs thermiques

Dans les détecteurs de cette famille, l'énergie du rayonnement est d'abord transformée en chaleur. L'élévation de température est observée au moyen d'un phénomène thermoélectrique. Cela peut se faire, par exemple, en utilisant le couple thermoélectrique (thermopiles), ou en utilisant le département de charges électriques en fonction de la température dans certains cristaux isolants (détecteurs pyroélectriques). Une autre façon de faire s'appuie sur la variation de résistance électrique (bolomètres).

Pour le cas de cette revue, nous allons présenter les détecteurs à substitution électrique, qui sont réalisés à partir de détecteurs thermiques.

1.5.1.1 Radiomètre à substitution électrique (RSE) et radiomètre cryogénique (référence primaire)

Le principe opérationnel d'un radiomètre à substitution électrique se base sur la comparaison de l'effet de chauffage d'une radiation optique avec une quantité substitutionnelle de chauffage électrique en joule, d'où l'appellation de radiomètre à substitution électrique (Zwinkels et al., 2010). Le principe de fonctionnement d'un radiomètre à substitution électrique peut être trouvé dans l'étude de Issa et Mercier (2012) et il est illustré sur la figure 1-2. En effet, un radiomètre typique, fonctionnant dans des conditions ambiantes, se compose d'un élément d'absorption optique relié à un dissipateur de chaleur de référence maintenu à une température constante.

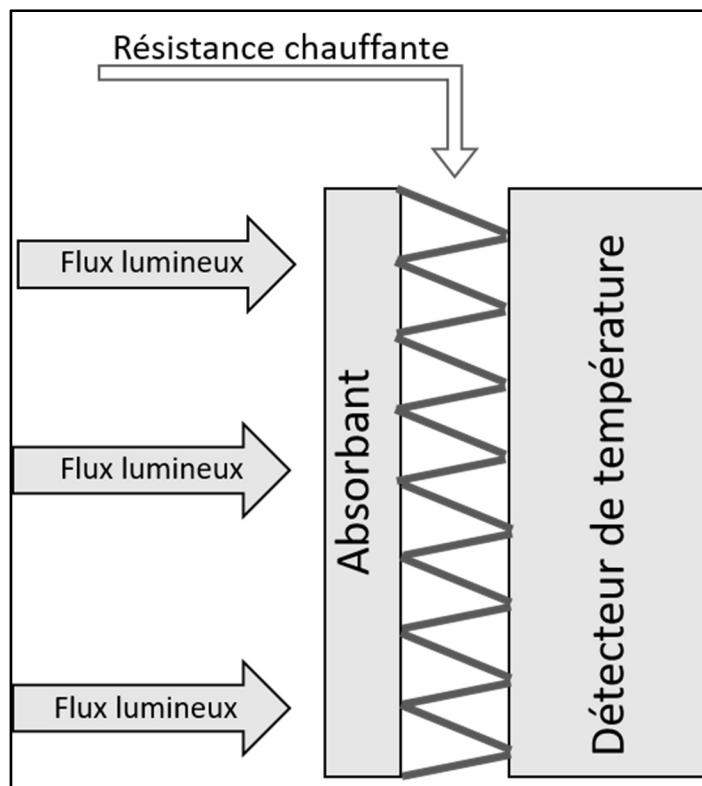


Figure 1-2 Principe de fonction d'un radiomètre à substitution électrique

Lorsque l'énergie optique incidente est sur l'élément absorbant, elle est partiellement absorbée (selon les propriétés d'absorption du matériau de surface) ce qui crée un gradient de température entre l'absorbeur et le dissipateur thermique de référence, proportionnel à la quantité d'énergie optique incidente. Ce gradient de température peut être détecté et quantifié par une certaine forme d'élément de détection de chaleur. Quantifier l'énergie optique, en termes de puissance de rayonnement et des unités SI de watt, nécessite la substitution de l'élément absorbant et la référence directe à un autre phénomène physique mesurable.

Le concept de la substitution électrique est que l'effet de chauffage de la puissance électrique mesurée est directement équivalent à celui de la puissance optique incidente. Malheureusement, dans le cas général, et à la température ambiante, ceci n'est pas le cas à cause de plusieurs sources d'erreurs (Zwinkels et al., 2010) parmi lesquelles nous pouvons citer :

- la perte du rayonnement optique en raison d'absorbance imparfaite,
- la non-équivalence en raison de la résistance thermique (différence) entre la chaleur générée optique et électrique,
- la mesure incorrecte de l'énergie électrique due au chauffage Joule dans les dérivations,
- les différences de flux thermiques entre les chemins optiques et électriques,
- les changements du rayonnement de fond.

Pour remédier à ces problèmes et diminuer l'incertitude des mesures, plusieurs études ont été réalisé(Hengstberger, 1989). A la fin des années 1970, des chercheurs se sont rendu compte que la majorité de ces sources d'erreurs peuvent être sensiblement réduites par le refroidissement du radiomètre à des températures cryogéniques, en particulier la température de l'hélium liquide à 5K ~ (Coutin et Rougie, 2016; Martin, Fox et Key, 1985; Touayar, Coutin et Bastie, 1999; Touayar et al., 1995; Touayar et al., 1998; Touayar, Coutin et Bastie, 1995). Le principe de fonctionnement d'un radiomètre cryogénique est le même que celui du RSE mais avec l'avantage de fonctionner à très basse température réduisant ainsi, l'ensemble des paramètres qui limitent la précision du RSE à la température ambiante et diminuant les erreurs à un niveau très bas. Une récente revue du sujet et de ses applications peuvent être trouvées à (Fox et Rice, 2005), mais pour un traité plus complet voir (Quinn et Martin, 1985).

Il est à noter que le premier radiomètre cryogénique(Quinn et Martin, 1985), qui est réalisé par Quinn et Martin (QM), n'était pas conçu pour effectuer des mesures radiométriques. En effet, il était conçu pour la détermination de la constante de Stefan-Boltzmann (σ), et la température thermodynamique par thermométrie totale du rayonnement sur la gamme [-40°C, +100°C]. L'application du radiomètre cryogénique à la radiométrie optique a d'abord été suggérée par Geist en collaboration avec Blevin et Quinn(Fox, 1995), et a conduit à une expérience réalisée par Zalewski et Martin pour comparer la photodiode au silicium autoétalonnable avec le radiomètre QM ce qui a encouragé, par la suite, le Laboratoire National de Physique (NPL) à concevoir un nouveau radiomètre cryogénique optimisé pour le rayonnement laser, le soi-disant Primary Standard (PS) radiomètre (Martin, Fox et Key, 1985). Des instruments similaires sont maintenant largement utilisés à l'intérieur des Instituts Nationaux de Métrologie

(INM) comme références primaires des mesures radiométriques et photométriques et permettent la mesure des rayons sur une large gamme allant de 250nm à 2 μ m. Un exemple du radiomètre cryogénique de type LASERAD du Laboratoire National d'Étalonnage (LNE-INM) de France peut être trouvé dans le rapport de Bastie et Galvan (2006) et il est illustré sur la figure 1-3. En effet, et tel que nous avons mentionné précédemment, l'utilisation d'un radiomètre cryogénique est lourde et nécessite la mise en place de bancs de caractérisation annexes comme ceux pour la mesure de transmission des hublots par exemple. En plus du groupe de pompage pour atteindre le vide poussé requis, il faut un système de régulation en puissance électrique pour les générateurs qui alimentent les résistances chauffantes.

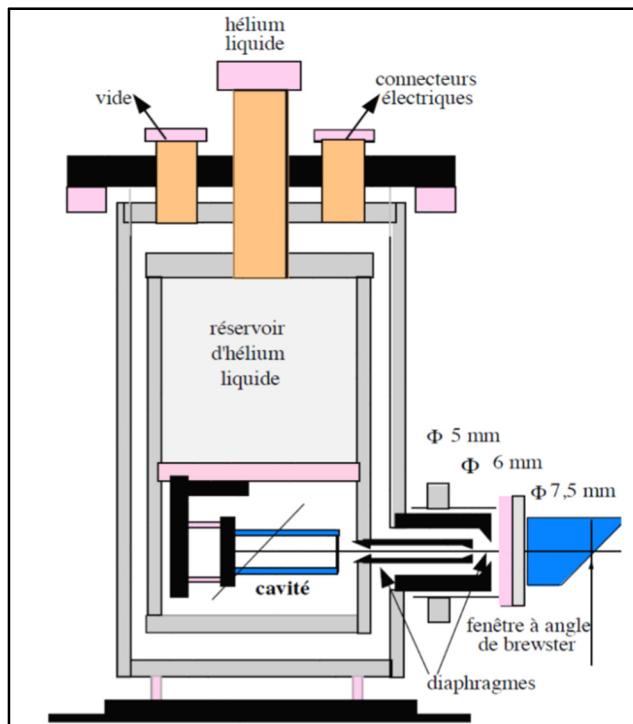


Figure 1-3 Exemple de radiomètre cryogénique de type LASERAD du LNE-INM de France tirée de (Bastie et Galvan, 2006)

Aussi, pour le refroidissement, un approvisionnement en Hélium liquide est nécessaire. Toutes ces contraintes rendent l'utilisation du radiomètre cryogénique coûteuse, mais aussi permettent de maintenir les niveaux d'incertitudes autour de 10⁻⁴ avec un intervalle de confiance. Ceci

justifie aussi le recours à des références secondaires et aux étalons de transferts qui, eux à l'encontre, sont facilement transportables.

1.5.2 Détecteurs quantiques (photoniques)

Lorsque nous parlons de détecteur quantique, nous faisons référence aux photons et à l'énergie qu'ils transportent avec le rayonnement électromagnétique. Pour un détecteur quantique, un photon avec une énergie supérieure à une valeur limite $h\nu$ provoque un effet sur la matière. Cet effet peut se manifester par l'ionisation d'un atome, la modification chimique, l'éjection d'un électron du milieu, ou par le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction d'un semi-conducteur.

Comme la base d'un détecteur quantique est le plus souvent un semi-conducteur, sa réponse qui est le courant, est proportionnelle aux nombres de photons incidents. En effet, chaque impulsion créée par un photon incident peut être comptée pour les faibles flux, par contre, l'intensité du courant peut être mesurée en moyenne pour le cas des flux élevés. Pour cette étude, nous nous limiterons aux effets du rayonnement lumineux sur une jonction semi-conductrice PN : qui est la base du détecteur quantique de référence et la base de notre dispositif.

1.5.2.1 Photodiodes autoétalonnables (référence primaire)

Ce type de photodiode a été mis en place par le National Institut of Standard and Technology (NIST) en 1979 avec l'étude de Geist et Zalewski(Geist et Zalewski, 1979). En effet, leur recherche concerne la prédition du rendement quantique, d'une photodiode au Silicium dans le domaine du visible, qui s'avère très élevé avoisinant l'unité. De ce fait, ce type de photodiode n'a pas besoin d'être étalonné et pouvait être considéré comme référence potentielle sous réserve de vérifier d'autres paramètres tels que la stabilité au cours du temps, etc.

Dans un détecteur quantique idéal, chaque photon incident génère un électron. Un rayonnement de puissance constante Φ , de fréquence ν transportant n photons par unité de

temps, a un flux énergétique $\Phi = n \cdot h \cdot v$ et le courant électrique généré est $i = n \cdot e$ (e étant la charge élémentaire de l'électron). La sensibilité i/Φ , appelée encore la réponse spectrale, d'un tel détecteur peut s'écrire sous la forme (1.2) suivante :

$$S(\lambda) = \frac{I(mA)}{\Phi(w)} = \eta \frac{e}{h\nu} [1 - \rho(\lambda)][1 - \delta(\lambda)] \quad (1.2)$$

Avec :

$\rho(\lambda)$: facteur de réflexion de la surface active,

η : rendement quantique interne,

e : charge de l'électron,

h : constante de Planck,

et ν : fréquence du rayonnement incident.

Le facteur de correction $\delta(\lambda)$ est lié à la réflectance $\rho(\lambda)$ du détecteur et au rapport ($\frac{\text{pertes}}{\text{gains}}$) des porteurs de charge dans la photodiode. Ce dernier facteur de correction détermine le rendement quantique interne de la photodiode alors que le rendement quantique externe comprend également les pertes des photons dues aux réflexions.

Le terme $\frac{\eta e}{h\nu}$ dans l'équation correspond à la sensibilité d'un détecteur idéal, où chacun des photons entrants produit une paire électron-trou à mesurer dans un circuit électrique externe. Ce type de détecteur fonctionnerait comme un convertisseur d'électrons-photon idéal avec une efficacité de conversion de l'unité. Si un convertisseur idéal de photons en électrons était disponible, le problème de mesure du flux de photons (monochromatiques) pourrait être converti en un problème plus simple consistant à mesurer le courant électrique.

Dans une photodiode pratique, la recombinaison de paires d'électrons-trous et les défauts cumulés lors de la réalisation réduisent considérablement la sensibilité par rapport à un détecteur idéal. Pour améliorer la sensibilité du dispositif, il faut diminuer le facteur de réflexion et augmenter le rendement quantique. Plusieurs solutions ont été proposées pour

l'amélioration de ces deux paramètres. Un moyen commode de diminuer la réflexion spéculaire des pertes est de disposer plusieurs photodiodes dans une configuration de détecteur piège (Fox, 1991) et de mesurer le photocourant combiné de toutes les diodes, un autre moyen est l'ajout d'une couche antireflet que nous détaillons plus bas.

1.5.2.2 Détecteur piège

Dans un tel détecteur piège, la réflexion spéculaire de la lumière, à une incidence oblique, est successivement dirigée d'une photodiode à une autre. Un exemple de ce détecteur a été présenté dans les travaux de Zwinkels et al. (2010) et sa configuration est illustré sur la figure 1-4.

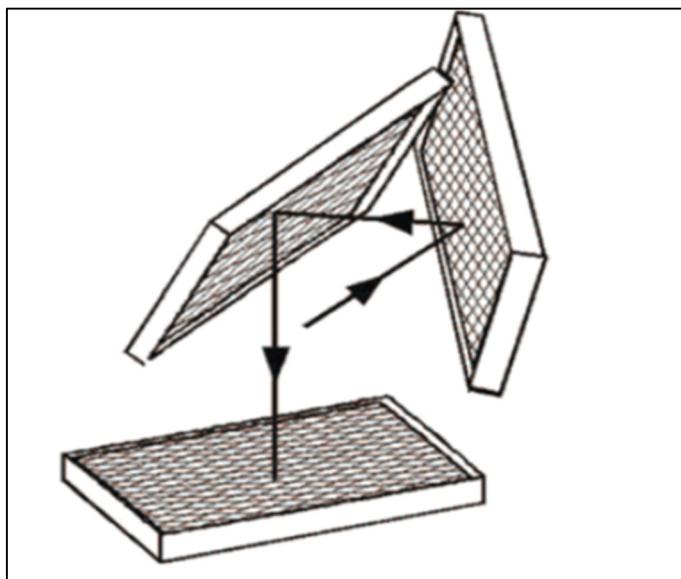


Figure 1-4 Configuration d'un détecteur piège
tiré de Zwinkels et al. (2010)

Dans ce détecteur, la troisième photodiode est alignée à une incidence normale de telle sorte que le faisceau lumineux sort du détecteur au bout de cinq réflexions. Dans le visible, la réflectance globale résiduelle de ce détecteur est généralement de 0,3%, une valeur qui est suffisamment faible pour permettre une interpolation entre quelques mesures de réflexion avec un facteur d'incertitude moins de 0,01% dans la réceptivité (Haapalinna, Kärhä et Ikonen, 1998). Cependant, la réflectance spéculaire n'est pas le seul paramètre qui influence la

sensibilité du détecteur piège, car il y a aussi la réflectance diffuse, l'absorption des photons sans génération de porteurs de charge, en plus du ratio relié aux porteurs de charge les ($\frac{\text{pertes}}{\text{gains}}$), où le troisième effet est généralement plus important. Leur effet combiné peut être déterminé à une longueur d'onde laser choisi en comparant la sensibilité du détecteur piège à celle d'un radiomètre cryogénique absolue(Martin, Fox et Key, 1985; Varpula, Seppa et Saari, 1989) fonctionnant à des températures de l'hélium liquide. Ces radiomètres cryogéniques fournissent une référence pour les étalonnages de détecteur piège à un niveau d'incertitude élargie de 0,008%(Goebel et al., 1997). Des modèles d'efficacité quantique interne ont été mis au point dans le but d'interpoler les résultats d'étalonnage entre les longueurs d'onde laser(Gentile, Houston et Cromer, 1996; Kübarsepp, Kärhä et Ikonen, 2000). Par conséquent, la sensibilité du détecteur piège, et ainsi l'efficacité de conversion des photons en électrons, peuvent être déterminées avec des incertitudes élargies d'environ 0,02% dans des conditions optimales(Werner et al., 2000).

1.5.2.3 Couche antireflet et apport de la porosité

Une autre façon pour diminuer la réflexion du photo-détecteur est de réaliser un traitement de surface (Raut et al., 2011). La critique de Raut et al (2011) constitue une revue profonde sur le sujet. Le concept de base de cette méthode consiste à ajouter une couche transparente dans la gamme des longueurs d'onde étudiée qui possède un indice de réfraction n intermédiaire entre celui de l'air n_0 et celui du semi-conducteur n_2 de la face rayonnée du dispositif tel que $n = \sqrt{n_0 n_2}$. Par effets d'interférences, le rayonnement incident subit quelques réflexions avant de quitter la surface. La limitation de cette technique de dépôt d'une monocouche transparente est que cette couche antireflet doit être ajustée en épaisseur d pour servir une longueur d'onde particulière λ_0 tel que d est un multiple impair de $\frac{\lambda_0}{4}$. Cette monocouche n'est donc pas efficace sur toute la gamme. L'utilisation d'un film multicouches ou la disposition de plusieurs films anti-reflets dont l'indice de réfraction est graduellement réduit en partant de l'indice de réfraction du substrat jusqu'à celui de l'air ont été aussi discuté dans l'étude suscitée ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

D'autres études se sont orientées vers le traitement de la surface (Sai et al., 2006; Ting et al., 2008; Xu et al., 2008) qui vise à augmenter le ratio surface-air rendant ainsi la surface rugueuse sur une échelle micro- ou nano-scopique et permettant de piéger le flux incident. Plusieurs sont les techniques à utiliser, dans ce projet de recherche, nous nous intéressons à une technique particulière de gravure qui est la gravure autocatalytique humide par immersion. Après une brève présentation de toutes les techniques de gravure, cette technique ainsi que les résultats obtenus seront discutés dans les chapitres 3 et 4 de ce présent rapport.

1.6 Types et principe de fonctionnement des photodiodes

Les photodiodes sont des détecteurs radiométriques quantiques à base de semi-conducteurs. Par différentes techniques de dopage, il est devenu possible de créer une barrière de potentiel contrôlable à l'intérieur du matériau qui oriente la direction des électrons libres. Cette barrière est créée grâce à la jointure de deux semi-conducteurs, un de type P et un de type N d'où l'appellation de jonction PN. Les photodiodes à base de jonction PN sont les photodiodes les plus basiques et sont celles qui donnent les résultats les plus aboutis de point de vue de la sensibilité. C'est pour cette raison qu'elles sont utilisées comme référence quantique pour le cas des mesures radiométriques dans le domaine visible. Afin d'élargir la zone active, un autre type de jonction a été proposé et qui est la jonction PIN dans laquelle une zone intrinsèque épaisse est introduite entre les zones P et N. De ce fait la zone de charge d'espace qui contient le champ électrique interne s'étend sur toute la zone intrinsèque rendant ainsi la collecte des charges plus facile.

Dans ce qui suit, nous allons nous focaliser sur la jonction PN qui est le type de jonction qui nous intéresse. Nous allons ainsi parler de son principe de fonctionnement et nous allons, par la suite, présenter les caractéristiques électriques principales d'une photodiode à base de jonction PN.

1.6.1 Principe de fonctionnement d'une jonction PN

Avant de parler de la jonction, la compréhension de la structure atomique d'un semi-conducteur isolé (intrinsèque, type N ou type P) et l'interaction interatomique pour la construction de la bande d'énergie interdite doivent être comprises(Sze, 2008).

Le Germanium, par exemple, est un semi-conducteur ayant une énergie de bande interdite de 0,67 eV à température ambiante. Ceci est le décalage entre la bande de valence et la bande de conduction. A la température du zéro absolu, la bande de valence est complètement remplie et la bande de conduction est vacante. Lorsque la température augmente, les électrons sont excités et passent de la bande de valence à la bande de conduction par l'effet de l'énergie thermique. Les électrons peuvent également passer à la bande de conduction en absorbant l'énergie des particules ou des photons avec des énergies supérieures à 0.67 eV, ce qui correspond à des longueurs d'onde plus courtes que 1850 nm. Les électrons résultants dans la bande de conduction sont libres de conduire le courant. Maintenant, par des différentes techniques de dopage, nous sommes devenus capables de créer un surplus de porteurs de charges dans le Germanium (ou n'importe quel semi-conducteur) non dopé. Ces porteurs de charges peuvent être soit positifs et dans ce cas nous parlons de Ge-type P, soit négatifs et dans ce cas nous parlons de Ge-type N.

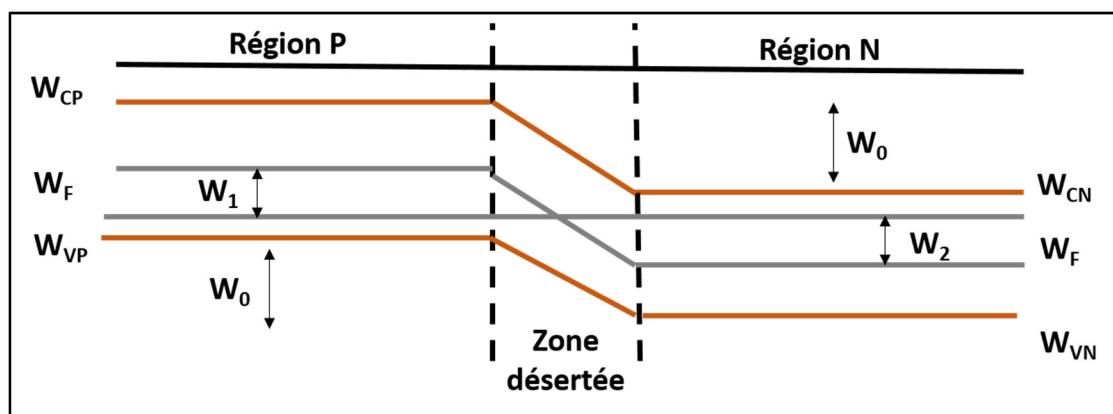


Figure 1-5 Diagramme de bande d'énergie d'une jonction PN

Lorsque nous joignons deux parties de Ge l'un de type P et l'autre de type N, en raison d'un gradient de concentration, la diffusion des électrons de la région de type N vers la région de type P et la diffusion de trous de la région de type P vers la région de type N, développe une tension intégrée à travers la jonction. L'inter-diffusion des électrons et des trous entre les régions P et N à travers la jonction engendre une région dépourvue de porteurs libres appelée zone désertée ou encore zone de charge d'espace (ZCE) tel que le montre la figure 1-5.

L'établissement de cette zone désertée par la répartition des charges crée un champ électrique et une barrière de potentiel. Comme le montre la figure 1-6, cette barrière de potentiel est contrôlable par l'application d'une polarisation externe qui peut être directe ou inverse. Une polarisation directe (quadrant où la tension est positive dans la caractéristique I-V) engendre la diminution de la barrière facilitant ainsi le passage des porteurs de charge, alors qu'une polarisation inverse (quadrant où la tension est négative dans la caractéristique I-V) augmente la barrière et de ce fait devient difficile à franchir par les porteurs de charge. Pour les deux cas, les charges qui franchissent la barrière vont être collectées par le circuit externe générant ainsi un courant.

Pour le cas des photodiodes, là où le but c'est de mesurer la puissance du rayonnement incident. Les paires électrons-trous doivent être générées au niveau de la jonction c'est pour cette raison que la polarisation inverse est le plus souvent utilisée dans le but d'élargir la zone de déplétion. Le courant généré est ainsi proportionnel à la lumière incidente ou à la puissance de rayonnement.

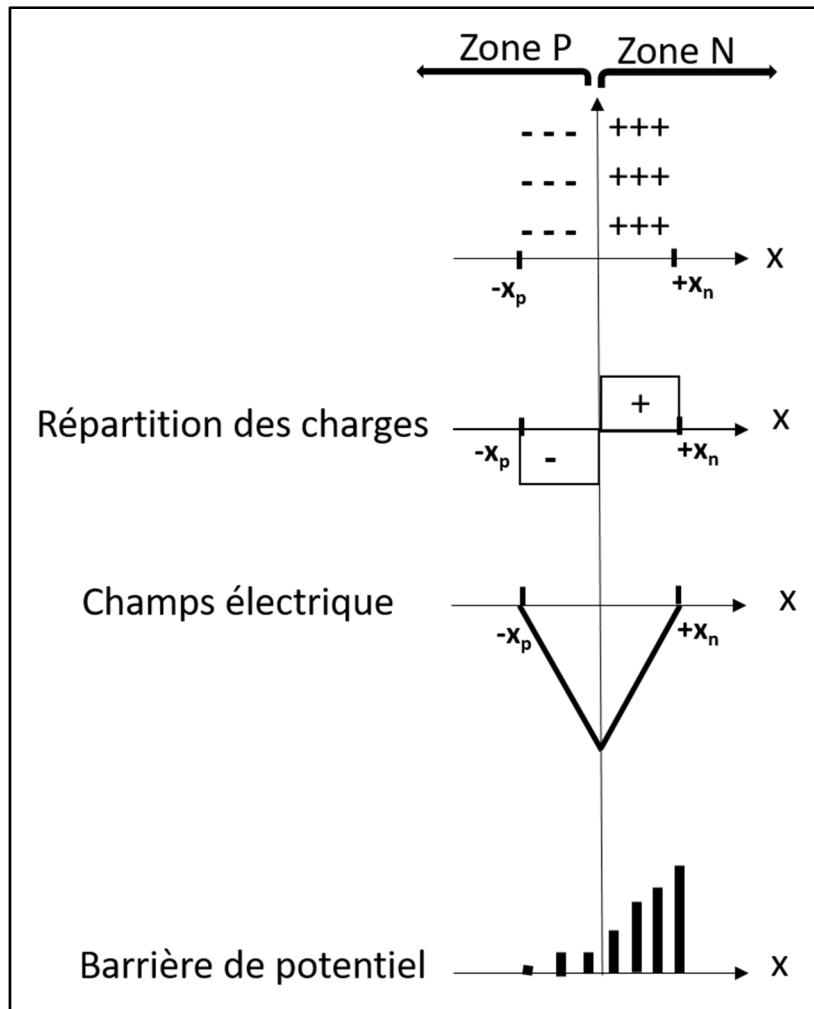


Figure 1-6 Barrière de potentiel d'une jonction PN

1.6.2 Caractéristiques d'une photodiode à base de jonction PN

Afin de bien comprendre le fonctionnement d'une photodiode, il est indispensable de comprendre son circuit électrique équivalent ainsi que sa réponse suite à une excitation.

1.6.2.1 Circuit équivalent et caractéristiques électroniques

Par le circuit équivalent d'une photodiode, nous voulons au mieux représenter ses différents composants et leurs interactions afin de nous rapprocher le plus possible de la réalité. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de considérer trois paramètres qui sont R_s , R_{sh} et C_j . En effet, une photodiode au Germanium (ou au Silicium) peut être représentée par une source de

courant en parallèle avec une diode idéale (Optoelectronics, 2013) tel que montré sur la figure 1-7. La source de courant représente le courant généré par le rayonnement incident, et la diode représente la jonction p-n. En outre, une capacité de jonction (C_j) et une résistance de dérivation (R_{sh}) sont en parallèle avec les autres composants. Une résistance série (R_s) est connectée en série avec tous les composants de ce modèle.

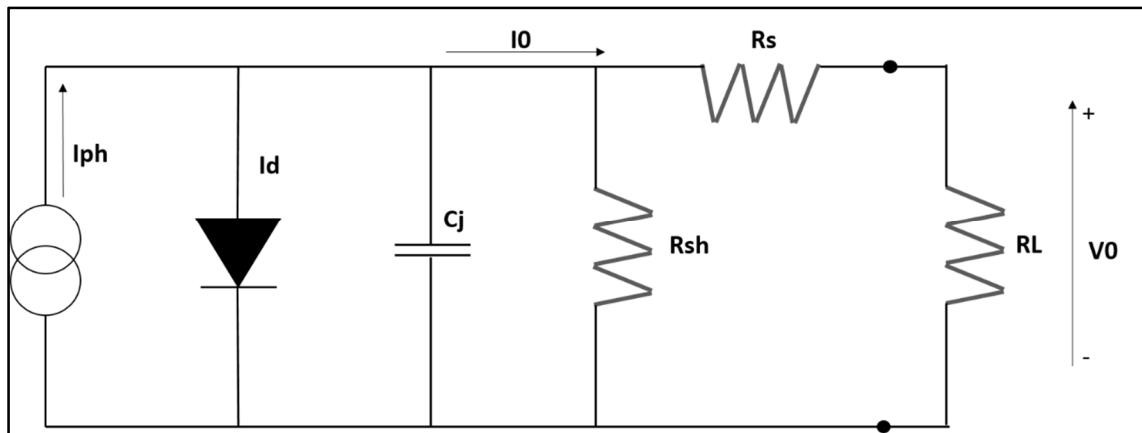


Figure 1-7 Circuit électrique équivalent à une photodiode

La Résistance Shunt (R_{sh}) est la pente de la courbe courant-tension de la photodiode à l'origine, à savoir $V = 0$. Expérimentalement, elle est obtenue en appliquant $\pm 10-20$ mV, en mesurant le courant et en calculant la résistance. La résistance shunt est utilisée pour déterminer le courant de bruit dans la photodiode sans polarisation (mode photovoltaïque). Pour des meilleures performances de la photodiode, la résistance de shunt la plus élevée est souhaitée. La Résistance en série R_s , quant à elle, provient de la résistance des contacts et de la résistance du semi-conducteur. Elle est donnée par (1.3) :

$$R_s = \frac{(W_s - W_d)\rho}{A} + R_c \quad (1.3)$$

Où W_s est l'épaisseur du substrat, W_d est la largeur de la zone de déplétion, A est la surface diffuse de la jonction, ρ est la résistivité du substrat et R_c est la résistance de contact. La résistance série est utilisée pour déterminer la linéarité de la photodiode en mode photovoltaïque (pas de polarisation, $V = 0$).

Finalement, la capacité de la jonction C_J représente les limites de la région de déplétion qui agissent comme les plaques d'un condensateur à plaques parallèles. La capacité de jonction est directement proportionnelle à la surface diffuse et inversement proportionnelle à la largeur de la zone de déplétion. En outre, les substrats avec une résistivité plus élevée, ont une plus faible capacité de jonction qui dépend de la polarisation inverse et exprimée par (1.4) :

$$C_J = \frac{\epsilon_{Ge}\epsilon_0 A}{\sqrt{2\epsilon_{Ge}\epsilon_0\mu\rho(V_A + V_{bi})}} = \frac{\epsilon_{Ge}\epsilon_0 A}{W_d} \quad (1.4)$$

Avec profondeur de la zone de déplétion $W_d = \sqrt{2\epsilon_{Ge}\epsilon_0\mu\rho(V_A + V_{bi})}$.

Ce paramètre est généralement utilisé pour déterminer le profil de dopage du substrat afin de localiser la jonction en variant la tension inverse V avec des incrémentations dV très petits et en mesurant la capacité correspondante. Le profil de dopage des impuretés peut être déterminé à partir de la formule (1.5) tel que :

$$N(x) = \frac{-C^3}{q\epsilon_{Ge}\epsilon_0 A^2} \left[\frac{dC}{dV} \right]^{-1} \quad (1.5)$$

Avec x la profondeur par rapport à la surface (x=0), A est la surface de la jonction, ϵ_{Ge} la permittivité du semiconducteur et ϵ_0 la permittivité du milieu de référence.

Cette technique est connue sous le nom de la technique de mesure C-V. Cependant cette technique n'est pas la seule à être utiliser pour cette fin, la technique de Spectroscopie de masse des ions secondaire connue sous le nom de la technique SIMS est plus sophistiquée et offre plus de précision sur le dopage. Cette technique sera détaillée plus bas dans ce rapport.

1.6.2.2 La caractéristique I-V et les caractéristiques dérivées

La caractéristique courant-tension d'une photodiode sans lumière incidente est similaire à une diode de redressement. Lorsque la photodiode est polarisée, il y a une augmentation

exponentielle du courant. Lorsqu'une polarisation inverse est appliquée, un petit courant inverse de saturation apparaît et qui est lié à un courant d'obscurité tel que (1.6):

$$I_D = I_{sat} \left(e^{\frac{qV_A}{k_B T}} - 1 \right) \quad (1.6)$$

Où I_D est le courant d'obscurité de la photodiode, I_{sat} est le courant de saturation inverse, q est la charge de l'électron, V_A est la tension de polarisation appliquée, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, est la constante de Boltzmann et T est la température absolue (273 K = 0 °C).

La courbe typique d'une caractéristique I-V peut être trouvée dans Optoelectronics (2013) et elle représentée sur la figure 1-8.

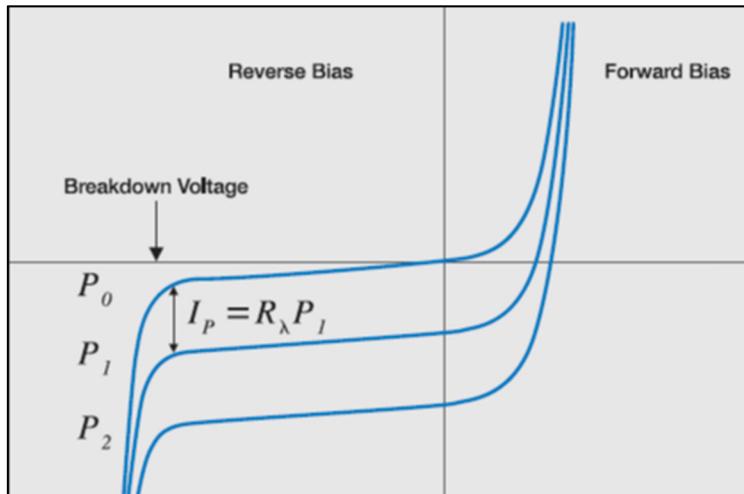


Figure 1-8 Aperçue sur l'allure de la caractéristique I-V d'une cellule solaire tirée de (Optoelectronics, 2013)

Selon le voltage appliqué, nous pouvons constater trois scénarios :

- $V = 0$: dans cet état, le courant d'obscurité et le photo-courant $I_P = 0$. Ceci étant le cas d'une photodiode idéale. En pratique, cette quantité est différente de zéro et doit être soustraite lors de la mesure du courant total ;

- b) $V = +V$: dans cet état le courant augmente de façon exponentielle. Cet état est également connu comme le mode de polarisation directe ou mode photovoltaïque ;
- c) $V = -V$: quand une très grande polarisation inverse est appliquée à la photodiode, le courant d'obscurité est le courant de saturation inverse, I_{SAT} .

Maintenant, lorsque la photodiode est éclairée avec un rayonnement optique, ceci décale la courbe I -V par la quantité de photocourant (I_p). Ainsi le courant total peut s'écrire sous la forme de l'équation (1.7) :

$$I_{TOTAL} = I_{SAT} \left(e^{\frac{qV_A}{K_{ST}}} - 1 \right) - I_p \quad (1.7)$$

I_p étant le photo-courant.

L'augmentation de la polarisation inverse engendre une forte augmentation du courant dans la photodiode. La polarisation inverse appliquée à un certain point appelée tension de claquage, définit le maximum de polarisation inverse qui peut être appliquée. L'utilisation de la photodiode doit donc être en dessous de cette valeur.

1.7 Conclusion

À travers ce chapitre, nous avons d'abord pu comprendre le processus de dissémination et du raccordement de la mesure radiométrique pour assurer sa traçabilité et son unification sur une échelle internationale. En effet, pour caractériser la vraie performance de n'importe quel dispositif optoélectronique conçu et réalisé (la photodiode au Ge pour le cas de ce projet), une première étape serait de relever ses caractéristiques optiques et électriques. Si les résultats ne sont pas satisfaisants, il faut détecter les anomalies et travailler sur l'amélioration. Lorsque nous jugeons que les résultats sont encourageants, à ce moment-là, il serait intéressant d'aller plus loin vers une étude métrologique par la mesure de la sensibilité et sa stabilité au cours du temps. Si ces derniers s'avèrent intéressants, nous pouvons continuer l'étude par la comparaison des mesures prises avec le dispositif réalisé à celles prises en utilisant une référence primaire de mesure radiométrique ou un étalon de transfert pour fin de raccordement.

Malheureusement, il n'existe pas de référence quantique primaire pour les mesures qui s'étendent sur le domaine du proche infrarouge tel qu'est le cas des photodiodes au Si autoétalonnables pour le domaine du visible. C'est pour cette raison que le radiomètre cryogénique, qui est un détecteur thermique, devient la seule référence primaire de mesure radiométrique dans le proche infrarouge.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons orienté notre attention sur le dispositif lui-même. Nous avons donc présenté le dispositif que nous avons fabriqué et qui est une photodiode à base de jonction PN sur du Germanium. Aussi, nous avons parlé des points à contrôler lorsque nous visons l'amélioration des caractéristiques d'un tel dispositif. Ces paramètres sont principalement la réflexion optique et le rendement quantique, d'où la sensibilité. Plus loin encore, nous avons introduit les solutions utilisées pour la diminution du facteur de réflexion, ainsi que les caractéristiques électriques définissant la performance d'une photodiode.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les investigations réalisées au cours de ce projet pour diminuer la réflexion du Germanium et qui sont basées sur le traitement de surface. Nous allons parler de réalisation de dispositifs *avec* et *sans* traitement de la surface afin de pouvoir étudier, dans le futur, l'impact de la couche antireflet sur leurs caractéristiques.

CHAPITRE 2

RÉALISATION D'UNE PHOTODIODE À BASE DE GERMANIUM BRUT

2.1 Introduction

Tel que nous l'avons présenté au chapitre précédent, toute mesure doit avoir *une référence*. Pour le cas de cette étude, nous désignons par référence tout ce qui implique le Germanium brut. Afin de déterminer l'impact de la surface poreuse que nous avons réalisé sur l'ensemble des caractéristiques, la référence pour la comparaison c'est toujours le Ge brut. De plus, et dans des investigations futures, nous devrons prélever des mesures une fois sur la photodiode basique au Germanium brut et une autre fois sur la photodiode ayant subie le traitement de surface : Ceci se fera dans le but de pouvoir analyser l'amélioration apportée par cette couche poreuse sur les caractéristiques du dispositif.

Une attention a été réservée à toutes les étapes de fabrication parce que l'objectif de cette étude est d'améliorer la sensibilité de la photodiode au Germanium. Cette dernière s'exprime en fonction du facteur de réflexion et du rendement quantique que nous cherchons à réduire par la structure poreuse sur la surface avant et par la configuration du dispositif. Toutes les étapes de fabrication doivent donc être soigneusement étudiées et c'est sur quoi nous avons travaillé au cours de cette première réalisation.

2.2 Étapes de réalisation d'une photodiode à base de Germanium

Après la procurement du substrat commercial Ge (100) type P (figure 2-1(a)), au moins deux étapes sont nécessaires pour la réalisation d'une photodiode. La première est la réalisation de la jonction PN (figure 2-1(b)) et la deuxième c'est le dépôt des contacts (figure 2-1(e)). Des sous-étapes s'ajoutent au processus de fabrication pour s'adapter aux conditions expérimentales. La figure 2-1 décrit le premier plan de réalisation d'une photodiode sur la base de la recherche bibliographique.

Comme nous pouvons constater, deux étapes supplémentaires s'ajoutent à la réalisation. En effet, l'implantation ionique doit être suivie par un traitement thermique pour une durée t à une température T . En se basant sur la littérature(Chroneos et al., 2006), un moyen de protéger la surface contre l'extra-diffusion des dopants et de déposer une couche de protection avant le traitement thermique (figure 2-1(c)) qui doit être enlevée une fois qu'il est achevé. Ensuite, l'étape de la métallisation se fait sur deux sous-étapes (figure 2-1(d, e)). Vu que le contact avant est en forme de grille, il faudrait donc concevoir un masque et le fabriquer avant de faire la déposition métallique. Toutes ces étapes seront discutées et détaillées dans ce qui suit.

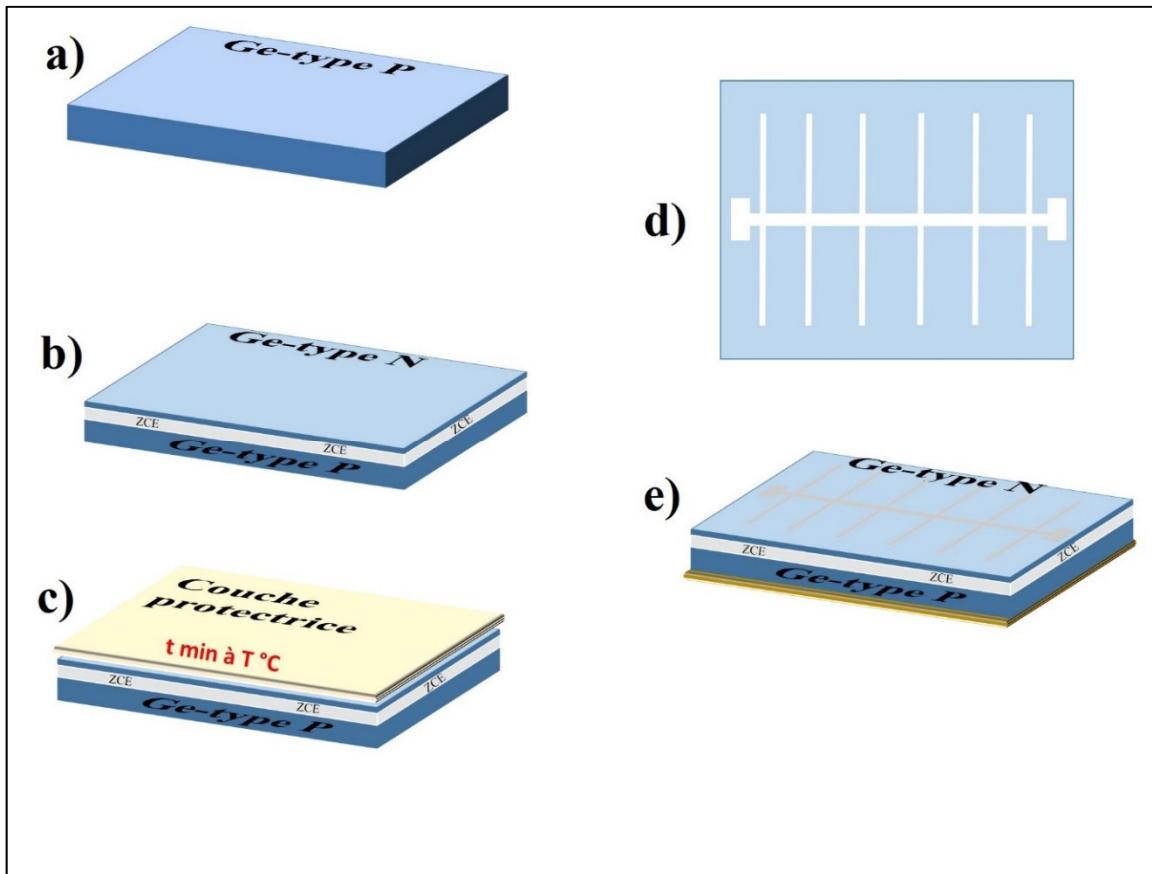


Figure 2-1 Étapes prévues pour la réalisation d'une photodiode à base de Ge. a) Substrat Ge-type P, b) Implantation ionique pour la formation de la jonction PN, c) Déposition d'une couche de protection SiO₂ avant le traitement thermique, d) Conception et fabrication du masque pour la déposition de l'électrode supérieure, e) Déposition de l'électrode supérieure et inférieure

(Note : cette figure est juste à titre indicatif, elle n'est pas mise à l'échelle)

2.3 Réalisation de la jonction PN

Pour garder la jonction proche de la surface, nous avons fixé la profondeur de la couche à doper à 500nm. L'amélioration du ratio surface/air s'est faite donc dans cet intervalle. Aussi, pour le cas du dopage de type N pour la formation de la jonction PN sur du Ge, les atomes de phosphore sont préférés à d'autres atomes plus lourds (As, Sb) de la classe V du tableau périodique qui risquent d'engendrer des défauts incurables. Si nous partons d'un point A vers un point B, le point A serait un substrat au Germanium type P et le point B serait d'avoir une couche de Ge type N dopé au phosphore de profondeur 500nm. Dans cette section, nous allons décrire comment du point A, nous arrivons au point B.

Pour ce faire, nous allons décrire la technique d'implantation ionique qui est la technique utilisée pour le dopage. La réalisation de cette technique se fait automatiquement avec une machine d'implantation en salle blanche. Cette machine programmable prend comme entrée certains paramètres pour lancer l'exécution. Nous avons déterminé ces derniers à partir de la bibliographie et à travers la simulation Monte-Carlo du profil de diffusion du phosphore dans le Ge avec le logiciel 'Stopping and Range of Ions in Matter' (SRIM).

Finalement, ce traitement chimique engendre malheureusement des défauts dans la structure qui rendent certaines zones amorphes. Pour soigner ces défauts et recristalliser le Germanium, aussi pour activer le phosphore, un traitement thermique est nécessaire. Il faut faire attention à la nature et la procédure du traitement thermique, car celui-ci encore a une grande influence sur les caractéristiques du dispositif final.

2.3.1 Description de la technique d'implantation ionique

C'est la technique la plus évidente pour la réalisation des jonctions sur du Ge lorsque des dopants standards du groupe III ou V dans le tableau périodique sont utilisés.

Le dopage par implantation ionique consiste à faire accélérer des impuretés ionisées avec un champ électrique afin de leur conférer l'énergie nécessaire pour rentrer dans le matériau à

doper. Cette technique permet de dépasser la solubilité limite et d'introduire des éléments ou miscibles dans le substrat. Elle se déroule généralement sur trois étapes : Le nettoyage préimplantation, le traitement chimique, et le traitement thermique post implantation.

Pour ce projet, les substrats achetés sont directement envoyés du fournisseur à la société INNOVION et sont ouverts pour la première fois dans la salle blanche de l'opération, ce qui a rendu l'étape de prénettoyage inutile. À travers la simulation du profil de diffusion de la couche à doper, nous avons pu déterminer les paramètres à utiliser dans l'opération du traitement chimique de l'implantation que nous avons, par la suite, envoyé à la société de l'implantation.

Le principe de fonctionnement d'un implanteur standard est schématisé dans (King) et il est illustré sur la figure 2-2.

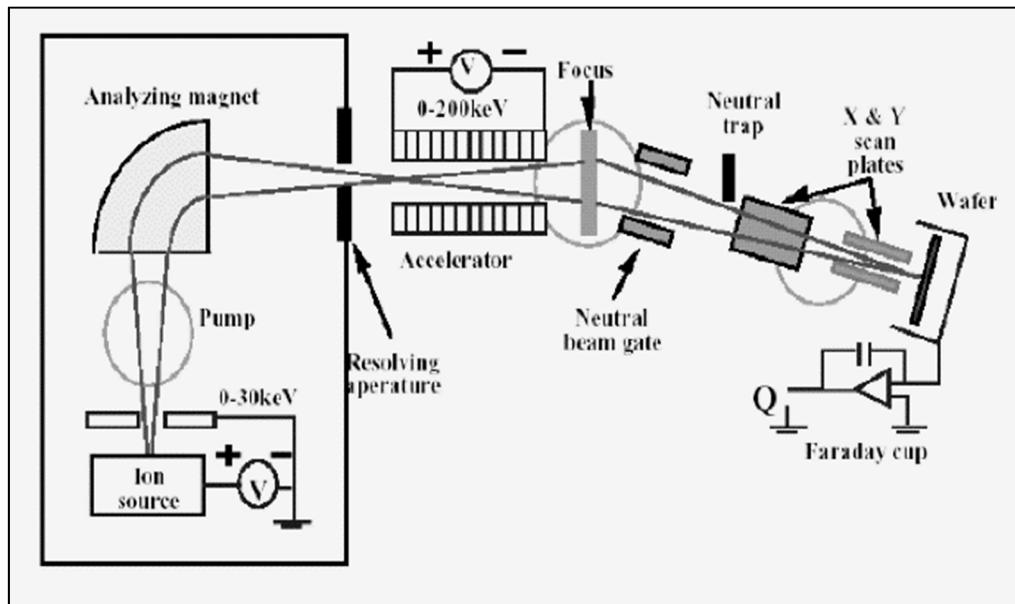


Figure 2-2 Principe de fonctionnement d'un implanteur ionique standard tiré de (King)

En effet, un bloc source permet de sélectionner les électrons à implanter. Premièrement, une source d'ions émet des électrons (par un filament chauffant) qui ionisent un gaz contenant l'espèce à implanter. A la sortie de la source, un champ électrostatique est appliqué pour extraire les ions du compartiment. Par la suite, un champ magnétique est appliqué permettant

la sélection du faisceau d'ions émis, et ce en les triant selon le rapport masse sur charge. A la sortie du bloc source, une fente est placée permettant de sélectionner une seule espèce d'ions avec une énergie déterminée au moyen d'un accélérateur d'ions à l'énergie d'implantation souhaitée. Un Dispositif de balayage de la cible permet d'obtenir une répartition homogène sur toute la surface à partir d'un faisceau ponctuel.

Il est à noter qu'après le traitement chimique, l'échantillon doit être rincé à l'eau dé-ionisée afin d'enlever toutes traces de particules déposées par la machine d'implantation, ensuite il doit être correctement séché à l'azote, puisqu'une plaquette mal séchée peut induire à une explosion pendant le traitement thermique.

Dans les sections suivantes, la simulation et le traitement thermique seront développés.

2.3.2 Simulation du profil de diffusion de l'espèce à doper

En fixant la profondeur limite de la jonction, la simulation du profil de diffusion de la couche dopée reste nécessaire, nous avons donc effectué une revue de littérature pour déterminer la nature et la valeur de certains des paramètres, suivie par une simulation Monte-Carlo en utilisant le logiciel SRIM pour déterminer la dose et la concentration du dopage ainsi que le profil de diffusion et confirmer la position d'arrêt des ions implantés avant la réalisation du traitement thermique.

Après la définition de l'espèce à doper, qui est pour notre cas le phosphore, trois autres paramètres sont à fixer lors de la manipulation de l'implantation : l'énergie avec laquelle les espèces à planter vont être injectées et qui est exprimée en keV, la dose de ces espèces exprimée en cm^{-2} , et l'angle d'inclinaison de l'injection par rapport au substrat à planter.

En effet, des Implants *avec la même dose et différentes énergies* nous permettent d'étudier la variation de la distribution du dopant. Une même dose avec des énergies croissantes permet d'avoir une couche plus profonde (Chroneos et al., 2006) tout en gardant le même ordre du pique de distribution.

Aussi, des implants *avec des doses différentes et une même énergie* nous permettent d'étudier l'amorphisation engendrée par l'augmentation des dommages de radiations(Claverie et al., 2010; Koffel et al., 2006). Jusqu'à une certaine limite de concentration, le caractère cristallin de la structure peut être récupéré par le traitement thermique post-implantation. Au-delà de cette limite, la recristallisation devient partielle ce qui influence les caractéristiques du dispositif ultérieurement.

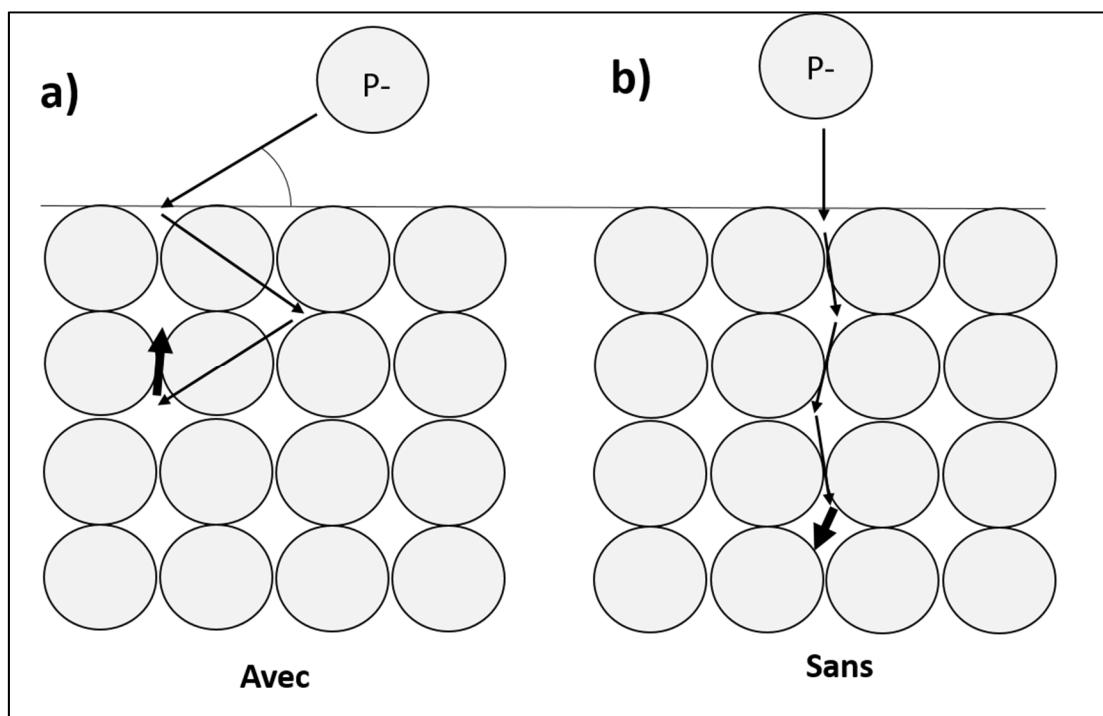


Figure 2-3 Effet de l'angle d'inclinaison sur le profil du dopage

Enfin, pour une meilleure uniformité de la couche à doper et moins de profondeur, l'opération d'implantation ionique est toujours réalisée avec un angle d'inclinaison(Cho et al., 1985; Michel et al., 1984) par rapport au plan normal du substrat pour éviter un phénomène dit de canalisation (channeling effect) tel que décrit sur la figure 2-3.

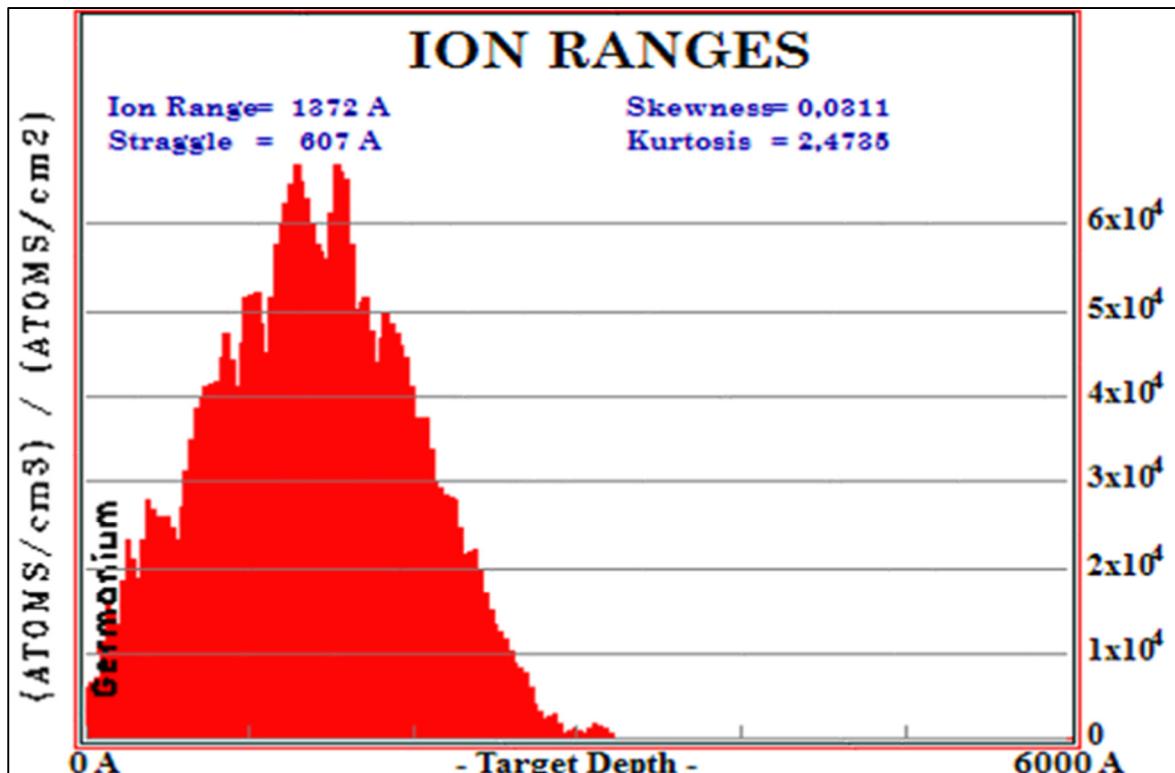


Figure 2-4 Simulation du profil de diffusion du phosphore dans le Germanium avec une énergie de 150 KeV et un angle d'inclinaison de 7°

En nous basant sur la littérature (Satta et al., 2006) et en ayant comme consigne une profondeur de la couche dopée après traitement thermique d'environ 500nm pour permettre la collection rapide des électrons par le circuit électrique après leurs créations au niveau de la jonction, nous avons pu fixer l'énergie à 150 KeV, et l'angle d'inclinaison à 7°. La simulation Monte-Carlo avec le logiciel SRIM illustrée sur la figure 2-4 montre le profil de la distribution des atomes de phosphore dans le substrat au Germanium.

La simulation donne une position d'arrêt post-implantation à 320nm avant le traitement thermique. Une étude comparative entre la simulation SRIM et la mesure expérimentale SIMS effectuée en 2006 par l'équipe de Chroneos et al. (2006) a montré que la limite de cette simulation réside surtout dans son incapacité à décrire correctement la queue de la gaussienne avec une différence d'environ 150nm tel qu'illustré sur la figure 2-5.

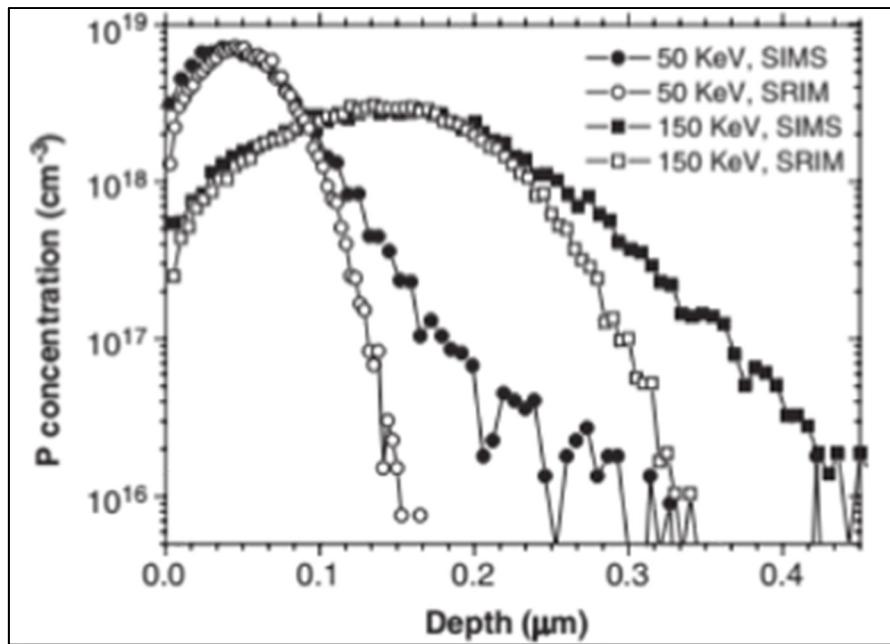


Figure 2-5 Comparaison des résultats SIMS et simulation SRIM du profil de distribution d'une couche de Phosphore dopée par implantation ionique tirée de (Chroneos et al., 2006)

Nous admettons donc que les paramètres choisis engendrent une profondeur supérieure à 450nm selon les résultats suggérés par Chroneos et al. (2006) et que le traitement thermique post-implantation provoque une diffusion supplémentaire des atomes vers l'intérieur de la masse permettant ainsi d'avoisiner les 500nm.

À partir de la figure 2-4, nous pouvons aussi extraire une autre information qui est la dose d'implantation. En effet le pic de la distribution que nous appelons pic ratio a une valeur de $7.10^4 \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3}$ et qui est le rapport entre la concentration qui s'exprime en $(\text{atoms}/\text{cm}^3)$ et la dose qui s'exprime en $(\text{atoms}/\text{cm}^2)$. D'après Simoen et al. (2006), la solubilité maximale du P dans le Ge est de $2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$. De ce fait, nous pouvons déterminer la dose maximale admissible pour retrouver la cristallinité du Germanium est qui est d'environ $3.10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Pour laisser une marge d'erreur au logiciel de simulation, nous avons décidé de travailler avec une dose de 10^{15} cm^{-2} et ainsi la couche supérieure sera fortement dopée avec une concentration de $7.10^{19} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ sans dépasser la solubilité maximale du matériau.

2.3.3 Traitement thermique post implantation et caractérisation de la couche dopée

Normalement, la sous-traitance de l'implantation ionique inclut le traitement thermique post-implantation et la caractérisation du profil réalisé pour être sûr qu'il n'y a pas eu d'anomalie. Néanmoins, aucun traitement thermique et aucune caractérisation n'ont été fait de la part de la société INNOVION (Société de sous-traitance de l'implantation ionique). Nous avons donc effectué une revue sur les traitements thermiques post-implantation.

Le traitement thermique post-implantation se fait pour retrouver la cristallinité du substrat, diminuer la résistance de la couche dopée et activer les porteurs de charge tout en minimisant l'extra-diffusion pour que les dopants ne montent pas en surface et l'intra-diffusion pour obtenir le plus possible une jonction brusque proche de la surface.

Plusieurs techniques sont utilisées. Les appellations peuvent varier, mais pointent sur l'une des catégories suivantes : d'une part, le recuit standard (ou conventionnel) au four, et d'une autre part les processus thermiques rapides, parmi lesquels nous distinguons le recuit laser, le recuit thermique rapide ou encore le recuit flash rapide.

Bien que dans le paragraphe suivant nous allons présenter toutes les possibilités de recuit, le choix de la technique est dicté par les ressources disponibles et par le temps alloué à l'étape.

2.3.3.1 Recuit standard au four (RSF)

Plusieurs paramètres sont à considérer afin d'optimiser cette technique de recuit. En effet, il y a le volume du four, l'ambiance à l'intérieur du four (air, N₂, vide), la température et la durée du recuit et finalement l'influence de la couche de protection sur les profils de dopage après le traitement thermique (échantillon nu, couvert de SiO₂, Si₃N₄).

En ce qui concerne le volume du four, un four plus petit est meilleur parce que l'origine de perte du substrat par évaporation du monoxyde de Germanium provient des oxydants présents au four (oxygène et vapeur d'eau dans le flux de gaz et le système). En d'autres termes, un four plus grand contient plus d'oxydants donc conduit à plus de pertes.

Dans la plupart des procédés de traitement thermique, lorsque les matériaux sont chauffés, ils réagissent avec les gaz atmosphériques. Si cette réaction est indésirable, le four doit être chauffé en présence de certains gaz ou mélange de gaz autre que l'air normal. L'étude de R.J.Kaiser(2011) concerne la mesure de perte du substrat dans plusieurs atmosphères du four, à noter l'air atmosphérique, le N₂ et le vide. La figure 2-6 montre que les conditions du vide engendrent les meilleurs résultats.

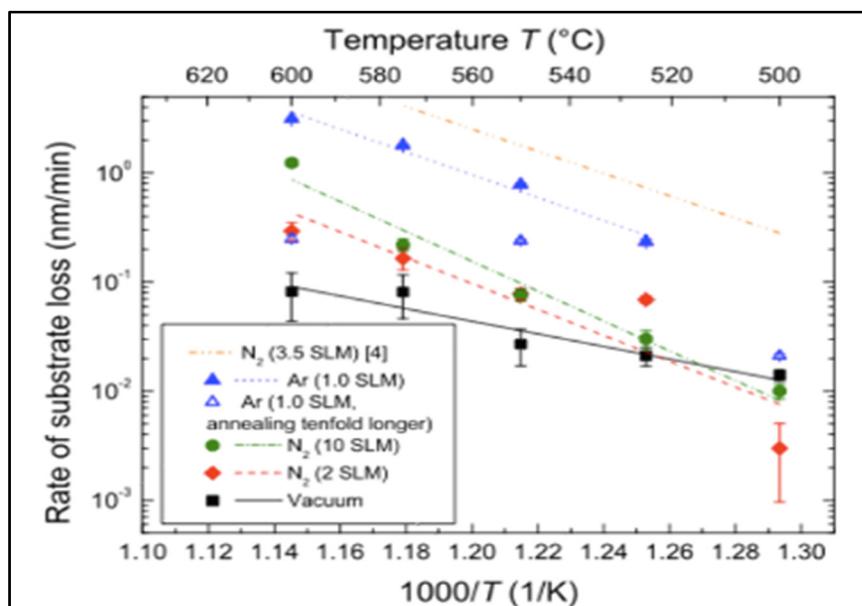


Figure 2-6 Recuit thermique sous différentes atmosphères et températures tirée de (Kaiser et al., 2011)

D'autres études se sont focalisées sur l'influence de la température du recuit sur des différents paramètres de la couche dopée tels que la cristallinité, la résistance et le ratio d'activation des porteurs. Parmi ces études, celle d'al Anisuzzaman et Sadoh (2012) et dans laquelle les auteurs ont, entre autres, montré que pour une implantation du phosphore dans le Germanium sous les conditions expérimentales suivantes : une dose de 10¹⁵ cm⁻², une énergie de 100 KeV, une durée de recuit de 30 minutes, la température de 400°C est suffisante pour la recristallisation et pour réduire la résistance. Par contre le ratio d'activation des porteurs n'est qu'à 40% pour ces conditions. Une température de 550°C, quant à elle, permet d'atteindre presque les 80%.

Finalement, une autre source de perte de masse du Germanium se manifeste par le fait de réaliser le recuit sans couvrir la surface. En effet, laisser la surface nue lors du traitement provoque une grande perte des espèces dopées. Canneaux et al. (2008) ont analysé ces pertes pour des traitements thermiques d'une durée d'une et quatre heures aux températures 523°C et 700°C pour des échantillons nus et encapsulés avec Si₃N₄ et ils ont conclu qu'un petit budget en temps et en température avec une surface encapsulée engendre moins de perte.

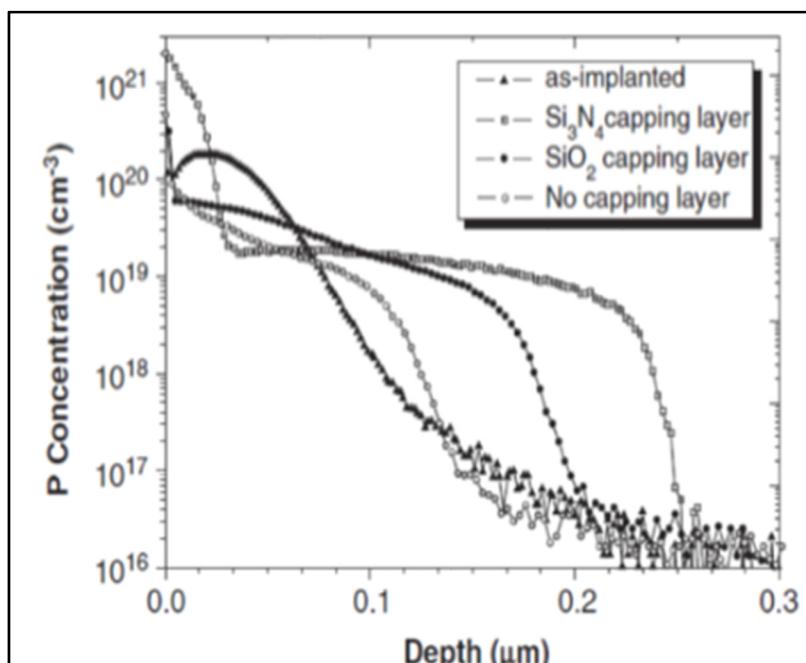


Figure 2-7 Caractérisation SIMS pour la détermination du profil de diffusion du phosphore dans le Germanium avant et après traitement thermique pour différents états de surface tirée de (Chroneos et al., 2006)

En 2006, deux ans avant cette étude et dans le même contexte, Chroneos et al. (2006) ont réalisé une étude comparative du point de vue des perte en concentration entre deux types de couches d'encapsulation (SiO₂ et Si₃N₄) par rapport à une surface nue et ont conclu que, quelle que soit la couche d'encapsulation, elle n'élimine pas la perte, mais la réduit. De ce fait, le Si₃N₄ s'avère meilleur que le SiO₂. Les résultats de l'analyse SIMS de cette étude sont montrés sur la figure 2-7.

Pour conclure et sur la base de la littérature, si nous travaillons avec un recuit standard, les meilleures conditions d'utilisation sont de faire un traitement thermique dans un petit four sous vide à une température de 525°C pendant 30 minutes et la surface du Germanium doit être encapsulée et protégée par une couche mince de Si_3N_4 d'une dizaine de nanomètres. Toutefois, il y a le facteur de disponibilité des équipements qui nous amènent des fois à choisir non pas la meilleure alternative, mais à faire des compromis. Aussi, en ce qui concerne la couche d'encapsulation, cette dernière doit être complètement éliminée une fois le recuit est fini. Le SiO_2 paraît à priori plus facile à éliminer avec un bain de solution HF 2% pendant environ 5 à 10 minutes.

2.3.3.2 Processus thermiques rapides (PTR)

Les recuits standards au four sont de plus en plus supplantés par les processus thermiques rapides. La raison est que les recuits conventionnels ont une durée de traitement relativement longue ce qui provoque, d'un côté, une diffusion interne supplémentaire des dopants, et d'un autre côté, une perte de concentration plus importante sur la surface due à la diffusion extérieure.

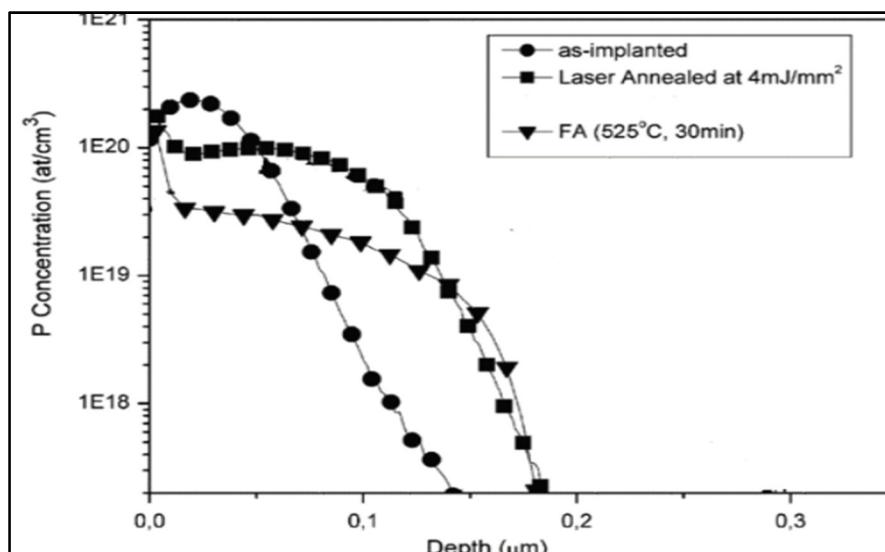


Figure 2-8 Comparaisons du profil de diffusion du phosphore avant et après deux types de recuit (recuit standard et recuit laser rapide) adaptée de (Tsuroureas et al., 2008)

Les PTR fixent ce problème par des cycles thermiques très réduits qui vont de quelques ns à quelques minutes plutôt que des heures comme pour le cas des RSF. Une étude comparative (Tsouroutas et al., 2008) a été réalisée entre le recuit standard au four avec des conditions optimisées (525°C, 30min, ambiance N₂ et encapsulation avec 60nm de Si₃N₄) et le recuit laser ultrarapide de 5 pulsations à la longueur d'onde ultra-violette à 355nm (avec une énergie de 4 mJ/mm² à la fréquence de 1hz dont chaque impulsaison a une durée de 4ns). Cette étude montre qu'un recuit standard avec des paramètres optimisés affecte surtout la diffusion extérieure soit la perte de concentration en surface, plus que la diffusion intérieure comme nous pouvons le constater à travers la figure 2-8.

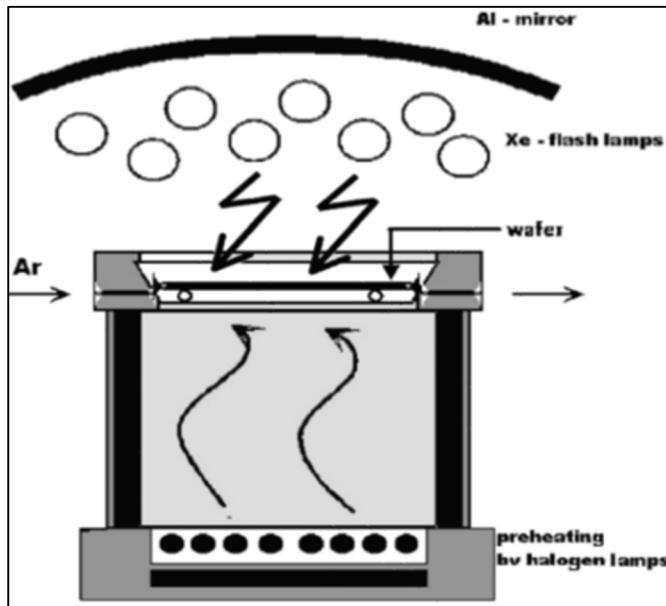


Figure 2-9 Système d'un recuit flash rapide
tiré de (McMahon et al., 2007)

D'autres techniques que ne pouvons citer dans cette catégorie sont la machine de traitement thermique rapide et le flash recuit(McMahon et al., 2007; Roozeboom et Parekh, 1990). La machine se distingue par sa rompe en température très rapide en moins d'une minute et fonctionne sous vide. Plusieurs groupes de recherches ont rapporté leurs résultats en utilisant cette technique (Koffel et al., 2011; Koffel et al., 2008) et qui concernent la diffusion et l'activation des dopants type-n dans le Germanium par simulation et par essais expérimentaux. Aussi, le flash recuit (McMahon et al., 2007) dont l'équipement dédié est décrit dans la figure

2-9 se fait sur deux étapes. Un premier pré-recuit par une lampe halogène, par exemple, pendant quelques minutes à des températures moyennement élevées (environ 450°C) suivi par un recuit utilisant une lampe Xenon flash à des hautes températures (800°C-900°C) pendant quelques millisecondes.

En nous basant sur cette revue et sur les équipements disponibles, nous avons opté pour un recuit standard au four. Ce traitement est performé à la température de 525°C pour 30 minutes sous ambiance N₂ et avec 30nm de couche d'encapsulation de SiO₂ déposée au préalable par sputtering que nous éliminons par la suite à l'aide d'un bain de HF 2% pendant environ 5-10 minutes. Les résultats de caractérisation de ce choix sont discutés dans le paragraphe suivant au moyen de la technique SIMS avant et après la profilométrie.

2.3.3.3 Caractérisation de la jonction PN

Dans la section précédente, nous nous sommes basés sur la littérature pour déterminer les meilleures conditions de recuit. En effet, nous avons pu déterminer la température et la durée de recuit optimum, en plus d'autres paramètres qui permettent de minimiser les pertes. Parmi ces paramètres, il y a la couche de passivation (ou de protection) SiO₂ qui permet de minimiser la diffusion extérieure des dopants en dehors de la surface. Pour ce faire, nous avons décidé de performer une spectrométrie de la masse des ions secondaires (SIMS) pour deux objectifs. Le premier étant de connaître le profil de diffusion du phosphore afin de localiser la profondeur de la jonction pour des étapes ultérieures. Le deuxième c'est de comparer le profil de dopage du phosphore de deux échantillons ayant subi le même recuit avec et sans encapsulation avec le profil d'un échantillon tel qu'implanté pour confirmer les décisions basées sur la littérature et sur la simulation.

Avant de présenter les résultats, nous commençons par définir la technique SIMS. Cette technique est utilisée pour analyser la composition des surfaces solides et des couches minces par pulvérisation cathodique à la surface de l'échantillon avec un faisceau focalisé d'ions primaires. Le bombardement permet de collecter et d'analyser des ions secondaires

éjectés de la surface. Les ratios masse / charge de ces ions secondaires sont mesurés avec un spectromètre de masse pour déterminer la composition élémentaire isotopique ou moléculaire de la surface. En raison de la grande variation des probabilités d'ionisation entre les différents matériaux, la technique SIMS est généralement considérée comme étant une technique qualitative, bien que la quantification soit possible avec l'utilisation des normes.

En ce qui concerne les surfaces que nous avons analysé, malgré qu'elles contiennent un nombre important de contaminations sur les premiers scans, ces derniers sont vite négligés lorsque le cratère creuse et rentre dans la matière. Pour avoir des données plus proches de la réalité, c'est toujours mieux d'augmenter le nombre de scans d'une même surface avant de recreuser. Pour le cas de cette étude, nous nous sommes intéressés précisément au phosphore. La détection de ce dernier a été très difficile ce qui nous a amené à faire un scan très lent. Ceci n'était pas attendu vu que la couche supérieure était supposée être fortement dopée selon les paramètres sélectionnés au moyen de la bibliographie et de la simulation. Le profil de diffusion obtenu est illustré dans la figure 2-10. En effet, nous avons analysé trois échantillons différents, le premier est une jonction PN tel que reçue de l'accélérateur ionique, le deuxième c'est un échantillon ayant subi un recuit de 30 minutes à 525° dans une ambiance N₂ et le troisième est identique à l'échantillon 2 et muni en plus d'une couche mince de SiO₂ déposée par pulvérisation cathodique (sputtering) juste avant le traitement thermique et qui a été par la suite éliminé après le recuit par un bain de HF.

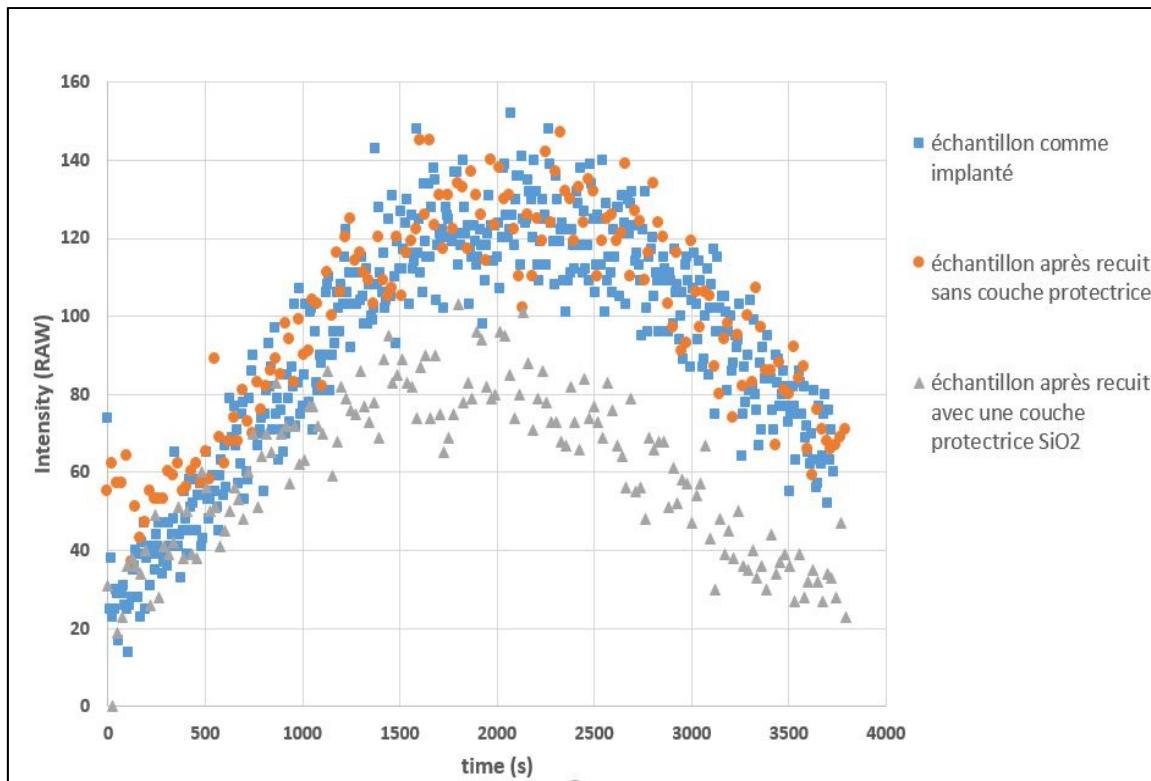


Figure 2-10 Profile de dopage des atomes de P dans le Ge (SIMS avant profilométrie)

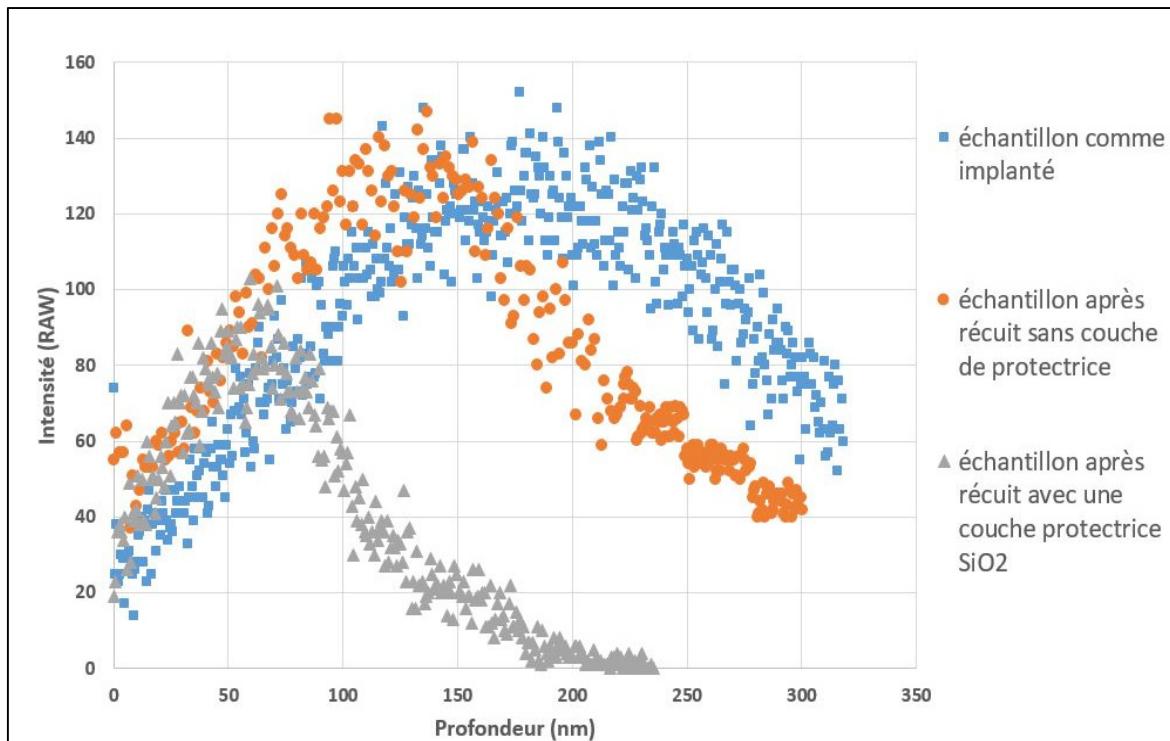


Figure 2-11 Profile de dopage des atomes de P dans le Ge (Profile SIMS après profilométrie)

Tel que nous pouvons constater, la conversion de l'échelle du temps de pénétration du cratère de la machine SIMS par la mesure de la profondeur finale du creux et en connaissant la profondeur de pénétration de chacune des creusés (figure 2-11) indique que la couche de phosphore est aux alentours de 320nm. Cette valeur est inférieure à la valeur attendue qui devait atteindre les 500nm.

L'autre information que nous avons tirée c'est que le recuit n'a pas impliqué une intradiffusion par contre il a provoqué une extradiffusion. Finalement, les pertes sont plus grandes lors de l'utilisation de la couche de SiO_2 . Une des raisons probables qui peut expliquer cette perte, c'est que lors de l'élimination de la couche de SiO_2 par HF, il y a aussi une perte de masse du Germanium. Le temps d'élimination de la couche de protection n'a pas été optimisé et nous avons décidé de faire le traitement sans la couche de protection. Ce qui est intéressant avec l'analyse SIMS, c'est qu'en connaissant la valeur réelle du creux nous pouvons éviter le court-circuit de la jonction. La valeur pratique de la profondeur de la jonction est donc passée de 500nm à 320nm. Cette valeur rend la porosification plus difficile à réaliser puisque la couche poreuse doit être encore plus mince.

2.4 Contacts avant et arrière

Le dispositif que nous avons réalisé est un dispositif optoélectronique illuminée par la face avant. Bien que le contact arrière est relativement simple à réaliser vu que la surface est toute couverte par le métal, la réalisation du contact avant doit faire un compromis entre la transparence et la conductivité. Pour ce faire deux choix, distincts ou combinés s'offrent à nous, soit la déposition d'une *Couche mince d'Oxyde Transparent et Conducteur (OTC)* sur toute la surface avant, soit la déposition d'un contact avant métallique.

Pour cette étude, nous avons choisi d'optimiser la nature et la forme d'un contact métallique, mais d'abord, avant de détailler l'ensemble des travaux réalisés, nous allons présenter brièvement ce qu'est une couche mince transparente et conductrice.

2.4.1 Couche mince d'oxyde transparent et conducteur

Le premier rapport d'un OTC a été publié par Badeker (1907) lorsqu'il a rapporté que des films minces du métal Cd déposé dans une chambre de décharge luminescente peuvent être oxydés pour devenir transparents tout en restant électriquement conducteurs. Dès lors, des innombrables investigations se sont focalisées sur le domaine et plusieurs variétés de OTC ont vu le jour dont la majorité est de type N et dans le domaine du visible.

Le plus connu étant le Indium Tin Oxyde (ITO) dopé SnO_2 ou In_2O_3 avec ses hautes performances assurant à la fois une excellente conductivité électrique $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et une haute transmittance $\sim 90\%$, quand la couche est déposée sur un substrat de verre (Kim). Malheureusement, cette couche possède ses limites dont son coût élevé, l'instabilité chimique, la faible rugosité de surface et sa nature toxique.

Tous ces inconvénients ont stimulé les efforts pour trouver une solution alternative. Parmi ces matériaux, l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), un des candidats les plus prometteurs, qui possède une conductivité élevée et un facteur de transmission de plus de 90% dans la gamme du visible(Gong et al., 2010), même dans des échantillons cultivés à la température ambiante. Non seulement cela, mais en plus, avec un faible coût, une grande stabilité, une excellente uniformité de surface, et une bonne sélectivité de gravure. Les films OTC à base de Zinc sont donc considérés comme des substituts prometteurs pour le film ITO(Kim).

Le problème qui se pose maintenant c'est que ni l'ITO ni l'AZO ne répondent au critère de transparence dans la région proche infrarouge qui est la zone d'application de notre photodiode. En effet, la majorité des OTC sont transparents dans le domaine du visible et deviennent opaques dans le proche infrarouge.

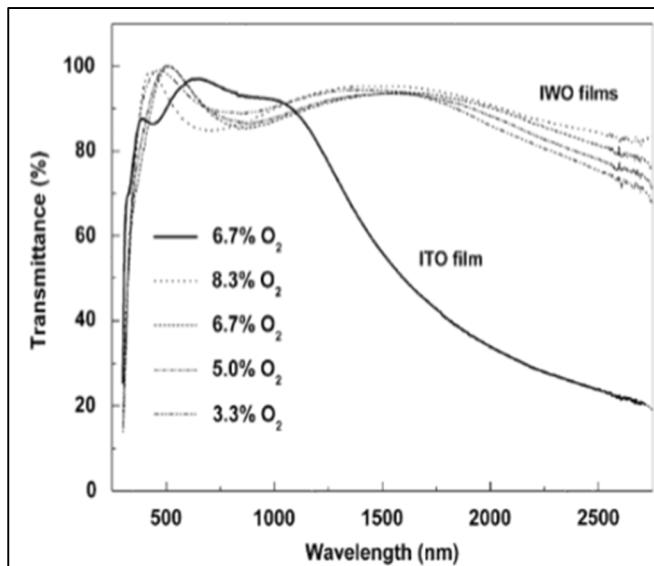


Figure 2-12 Transmittance des films ITO et IWO
tirée de (Yang et al., 2008)

Seulement quelques travaux concernant l'étude des OTC dans le proche infrarouge (Wang, Zhi et Müllen, 2008; Yang et al., 2008; Yeh et al., 2012) ont été trouvé. Le manque d'information sur le sujet nous a découragé à considérer ces alternatives mais nous résumons ce que nous avons pu savoir sur le sujet dans ce qui suit :

- une première étude de Yang et al. (2008) a été conduite pour montrer le caractère transparent et conducteur du film de tungstène dopé à l'Indium oxyde dans la région proche infrarouge en la comparant avec les performances d'un film ITO avec plusieurs % d'oxydation. Les résultats de cette étude sont montrés sur la figure 2-12. Si nous analysons la zone d'activité de la photodiode au Ge, soit de 700nm à 1700nm, la transmittance est toujours plus que 80% et dépasse même les 90% pour la région 1250nm-1750nm ;
- l'autre étude de Yeh et al. (2012) qui s'est intéressée à la comparaison de la propriété optique de deux films de ZnO, l'un dopé à l'Aluminium et l'autre dopé en hydrogène. Dans cette étude, les auteurs ont plutôt varié l'épaisseur et l'ont utilisé comme critère de comparaison au lieu du % d'oxygène. De même, le caractère opaque de la couche AZO apparaît et on se retrouve avec 70% de transmittance à 1200 nm et atteignant 50% à 1400nm relevés sur la figure 2-13.

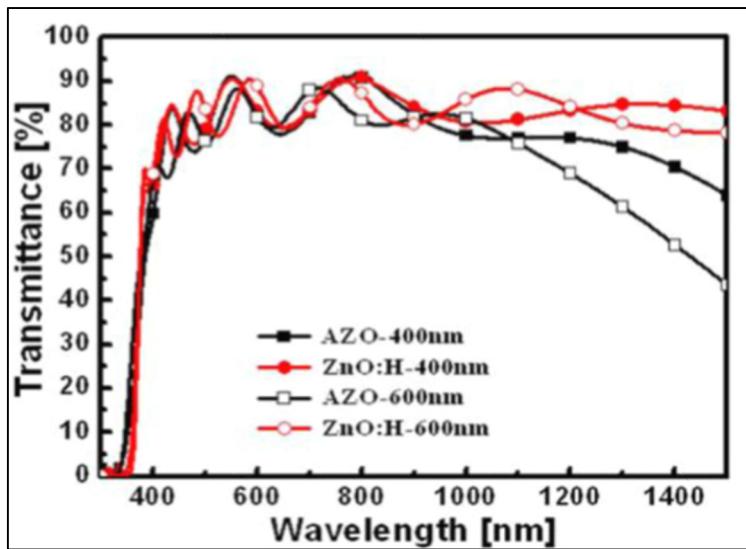


Figure 2-13 Transmittance d'une couche AZO et ZNO-H tirée de (Yeh et al., 2012)

La région analysée dans cette étude s'arrête à 1500 nm malheureusement, mais ce que nous pouvons conclure c'est que la transmittance du film ZnO-H est entre 80%-85% dans la région de notre intérêt.

Si nous devions choisir un parmi les deux résultats présentés pour ces travaux, nous aurions choisi d'investir dans l'utilisation d'un film en tungstène dopé In_2O_3 là où la transmission est d'environ 90% : Ce film servira en tant qu'électrode transparente et conductrice. Pour le cas de cette étude, nous avons choisi de travailler plutôt avec des électrodes métalliques.

2.4.2 La métallisation

L'étape de métallisation passe d'abord par le choix des métaux à déposer ainsi que la technique de déposition, ensuite elle se focalise sur l'étude du contact avant. Li (2012) dans le chapitre 10 de son livre « semiconductor physical electronics » présente une liste des différents métaux permettant d'avoir un contact ohmique selon la nature et le type du semi-conducteur et qui est représentée sur la figure 2-14. Pour notre cas, le contact avant se fera avec du Ge type N et le contact arrière se fera avec du Ge type P.

La technique de déposition disponible dans le laboratoire de Communication et d'Intégration de la Microélectronique (LACIME) c'est la technique de pulvérisation cathodique avec des cibles en Aluminium, en Argent, en Chrome, en Cuivre et en Titane. En comparant ce qui est disponible avec la liste des métaux permettant d'avoir un contact ohmique (Li, 2012) , nous avons décidé de choisir l'aluminium comme contact avant et le cuivre comme contact arrière.

Bien que la face arrière est toute couverte par le métal, le contact sur la face avant est en forme de grille. D'où l'importance d'optimiser la forme de la grille, de concevoir et de réaliser le masque avec lequel va se faire la déposition.

Semiconductor	Metals
Ge (N)	Ag-Al-Sb, Al, Au, Bi, Al-Au-P, Sb, Sn, Pb-Sn
Ge (P)	Ag-Al, Au, Cu, Ga, Ga-In, In, Al-Pd, Ni, Pt, Sn
Si (N)	Ag-Al, Al-Au, Au, Ni, Pt, Cu, In, Ge-Sn, Au-Sb, Al-Cu,
Si (P)	Ag, Al, Al-Au, Au, Ni, Pt, Sn, In, Pb, Ga, Ge, Al-Cu
GaAs (N)	Au-Ge (88%, 12%)-Ni, Ag-In (95%, 5%)-Ge, Ag-Sn
GaAs (P)	Au-Zn (84%, 16%), Ag-In-Zn, Ag-Zn
GaP (N)	Ag-Te-Ni, Al, Au-Si, Au-Sn, In-Sn
GaP (P)	Au-In, Au-Zn, Ga, In-Zn, Zn, Ag-Zn
GaAsP (N)	Au-Sn
GaAsP (P)	Au-Zn
GaAlAs (N)	Au-Ge-Ni
GaAlAs (P)	Au-Zn
InAs (N)	Au-Ge, Au-Sn-Ni, Sn
InGaAs (N)	Au-Ge, Ni
InGaAs (P)	Au-Zn, Ni
InP (N)	Au-Ge, In, Ni, Sn
InSb (N)	Au-Sn, Au-In, Ni, Sn
InSb (P)	Au-Ge
CdS (N)	Ag, Al, Au, Au-In, Ga, In, Ga-In
CdTe (N)	In
CdTe (P)	Au, In-Ni, Pt, Rh
ZnSe (N)	In, In-Ga, Pt, In-Hg
SiC (N)	W, Ni
SiC (P)	Al-Si, Si, Ni
GaN (P)	Pd-Ni, Au-Ni
GaN (N)	Ti-Al, Ti-Al-Ni-Au

Figure 2-14 Contact ohmique métallique selon le type du semi-conducteur tirée de (Li, 2012)

La simulation des paramètres de la grille a été d'abord effectuée à l'aide du simulateur en ligne PVlighthouse en se basant sur la littérature pour la définition des paramètres(Burgers, 1999;

Jayachandran et Chockalingam, 1986; Kumar et Sarkar, 2013). Le contact en grille contient 3 composantes qui sont les doigts, le bus et les tampons. Une première conception du masque a été faite en satisfaisant les 6% optimum de couverture de la surface telle que montrée sur la figure 2-15. Néanmoins, nous étions contraints par la résolution du laser lors du découpage de la plaquette d'acier inoxydable (base sur laquelle se fera le masque) ainsi que la mauvaise qualité de déposition dans les fines rainures. La meilleure résolution que nous avons pu obtenir est autour de 12% de couverture.

Ensuite, ces paramètres sont utilisés pour la conception du masque avec le logiciel SOLIDWORKS. Celui-ci génère un fichier d'extension FDX dont l'aperçu est montré sur la figure 2-15 que nous intégrons comme entrée dans une machine de Fabrication Assistée par Ordinateur (FAO) pour la fabrication du masque.

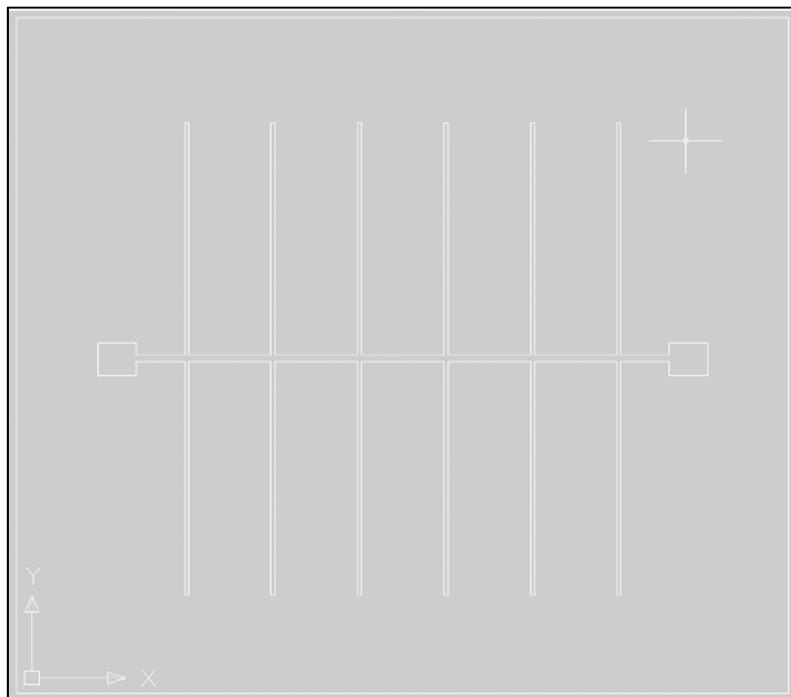


Figure 2-15 Aperçu de la première conception du masque sur SolidWorks

La configuration telle que montrée sur la figure 2-15 a évolué pour répondre à la résolution de la machine de FAO et pour permettre une bonne qualité de déposition et une bonne

conductivité. Ceci a donc conduit à l’élargissement des dimensions du bus, des doigts et des tampons du masque tel que montré sur la figure 2-16 pour finir avec un masque aux paramètres illustrés dans le tableau 2-1.



Figure 2-16 Différentes réalisations du masque pour la déposition du contact avant

Tableau 2-1 Paramètres du masque métallique

Épaisseur de l’acier inoxydable	Largeur des doigts (µm)	Largeur du bus (µm)	Largeur du tampon (µm)
Le plus mince possible	150	200	1000

2.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons détaillé toutes les étapes nécessaires pour aboutir à une photodiode au Germanium à base de jonction PN.

En effet, nous avons d’abord présenté la technique d’implantation ionique pour le dopage et la formation de la jonction. Nous avons expliqué notre approche et la démarche que nous avons suivie pour le choix des paramètres à utiliser lors de la réalisation de la jonction.

Ensuite, nous avons reporté toutes les méthodes pour effectuer le traitement thermique post-implantation. Notre choix s’est fixé sur la technique du recuit standard au four avec des

paramètres optimisés selon l'infrastructure disponible. En effet, nous avons opté pour un traitement thermique dans un four à tube de quartz sous ambiance N₂ à une température de 525° pendant 30 minutes tout en protégeant les substrats par une couche de SiO₂ qui permet d'éviter la diffusion des dopants à l'extérieur du substrat. Une fois que le traitement thermique est réalisé, nous sommes passés à la caractérisation de la couche implantée avant et après recuit, avec et sans couche SiO₂ au moyen de la technique SIMS. Contrairement à nos attentes, la couche dopée qui devait se prolonger jusqu'à 500 nm s'arrête à 320 nm ce qui représente un inconvénient majeur pour la suite des travaux. Aussi le profil du dopage pour le cas de l'utilisation de la couche SiO₂ s'avère désintéressant. C'est pour cette raison que l'utilisation de la couche de protection est écartée. Sans oublier que la difficulté de détection des atomes de phosphore lors de l'analyse SIMS est une preuve que la couche supérieure n'est pas fortement dopée. Tout ceci pour dire que la jonction réalisée ne correspond pas du tout à ce que nous avons voulu obtenir et elle sera sujette d'amélioration dans les investigations futures.

Une fois que ceci a été cadre, nous sommes passés à la déposition des contacts. Là encore, dans cette section, nous avons discuté les deux choix qui existent pour le contact avant qui doit assurer conductivité et transparence vu que la face avant c'est la face qui sera illuminée. Donc entre couche d'oxyde transparent et conducteur ou un contact métallique, nous avons choisi la métallisation en forme de grille. Nous avons aussi travaillé sur l'optimisation des paramètres de la grille et la bonne déposition métallique permettant d'avoir une bonne conductivité.

A l'issue de ce chapitre, après l'étude et la discussion de toutes les étapes de fabrication d'une photodiode à base de germanium, nous avons pu comprendre le processus de fabrication et les points à contrôler pour aboutir à une bonne qualité de dispositif.

A ce niveau, il est très intéressant de se focaliser sur la surface avant (la surface active qui sera illuminée) de la photodiode et au problème de la réflectivité du Germanium

CHAPITRE 3

TECHNIQUES DE GRAVURES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

3.1 Introduction

La gravure est l'une des méthodes utilisées pour modifier les propriétés intrinsèques des matériaux afin d'augmenter ou de réduire la valeur d'un paramètre spécifique en fonction du besoin. Il existe plusieurs techniques de gravure. Celles-ci sont divisées en catégories et en sous-catégories et sont, d'une part, utilisées pour nettoyer et/ou passiver la surface des matériaux et d'autre part pour déposer une couche ou pour augmenter le ratio surface/air. Une recherche bibliographique a été conduite pour faire le bilan et classer les différentes techniques de gravure. Il existe deux grandes familles de gravure. Il y a la famille de gravure à sec avec ses trois techniques qui sont la technique par pulvérisation cathodique, la technique de gravure en phase vapeur et la technique de gravure par ions réactifs. Une quatrième technique que nous pouvons joindre à cette famille, mais sur laquelle il y a peu d'information est la technique d'implantation ionique. La deuxième famille de gravure est la gravure humide. Dans cette catégorie, nous trouvons aussi deux sous catégories qui sont la gravure humide par pulvérisation et la gravure humide par immersion. La sous-catégorie de la gravure humide par immersion fait appel dans certains cas à la polarisation, c'est pourquoi, là encore, nous parlons de gravure électrochimique et de gravure chimique autocatalytique.

Dans le présent chapitre, nous allons dans une première partie présenter brièvement les différentes catégories suscitées et faire le choix de la technique sur laquelle s'est porté nos travaux et qui est la gravure humide autocatalytique par immersion. Dans une deuxième partie, nous allons présenter la méthodologie expérimentale et les techniques utilisées pour la caractérisation de la couche poreuse obtenue. Finalement, nous clôturons ce chapitre par les résultats expérimentaux préliminaires satisfaisants qui nous ont encouragés à faire plus de caractérisation sur la couche poreuse.

3.2 Différentes techniques de porosification

Avant de parler des différentes catégories et techniques de gravure, deux notions doivent être introduites et qui sont l’isotropie et l’anisotropie. Quand un matériau est attaqué par un liquide ou une vapeur pour en extraire de la matière, cette extraction peut se faire, soit dans toutes les directions donc dite extraction isotropique, soit uniformément selon la direction verticale donc anisotropique. Le schéma descriptif de l’extraction peut être trouvé dans le rapport de Karouta (2014) ainsi que sur la figure 3-1.

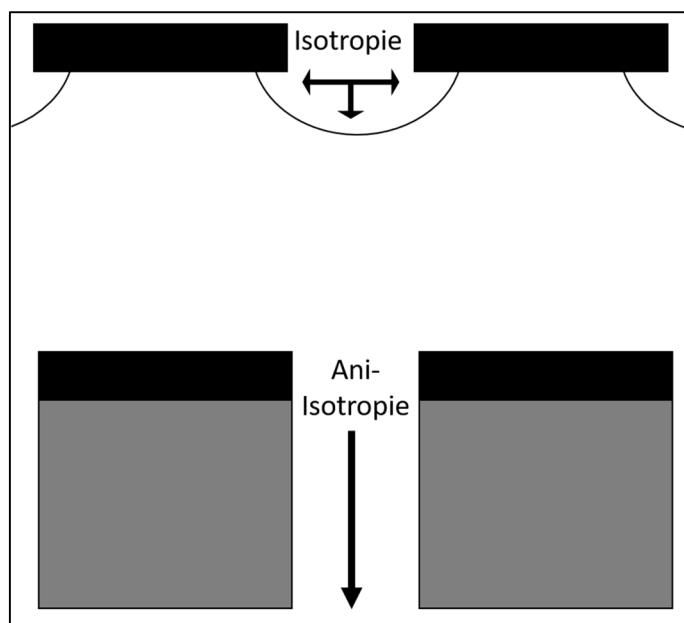


Figure 3-1 Isotropie et anisotropie

Pour le cas de cette étude, le type de gravure est isotrope vu que la gravure est à 100% basée sur l’immersion dans des bains acides.

3.2.1 La gravure à sec

La gravure à sec utilise du plasma ou du gaz comme agent d’attaque. La réaction qui prend place se fait soit en utilisant une énergie cinétique élevée d’un faisceau de particules, soit une réaction chimique, soit une combinaison des deux ce qui implique à distinguer quatre techniques.

3.2.1.1 La gravure physique à sec

La gravure physique à sec (Manos et Flamm, 1989), appelée encore gravure à plasma ou gravure par évaporation cathodique, nécessite un bombardement ionique d'énergie cinétique très élevée pour arracher des atomes de la matière. Cela se passe sur deux étapes : en effet, les atomes du plasma 1) attaquent la surface, et les atomes à la surface de la matière à graver et qui ne sont pas protégés par le masque sont 2) évacués sous forme de vapeur. Il n'y a aucune réaction chimique dans cette technique et la forme de la gravure obtenue est définie par le masque.

3.2.1.2 Gravure chimique à sec

La gravure chimique à sec (Kurogi, 1982), appelée encore la gravure en phase vapeur, utilise des agents d'attaque sous forme gazeuse parmi lesquels il y a le tétrafluorométhane (CF_4), le sulfure hexafluorine(SF_6), le nitrogène trifluorine (NF_3), ou le difluorure (F_2).

Ce processus est généralement isotrope et expose une sélectivité élevée ce qui limite la capacité de réaliser des gravures de résolution fine avec un ratio d'aspect élevée par rapport à la gravure anisotrope. Pour cette technique aussi, il y a deux étapes 1) L'interaction entre les ions réactifs et le substrat et 2) une réaction entre les ions réactifs et les atomes surfaciques du substrat engendre l'extraction de ces derniers chimiquement.

3.2.1.3 Gravure par ions réactifs

La gravure par ions réactifs (ou Reactive Ion Etching (RIE)) (Franssila et Sainiemi, 2008) combine les deux mécanismes d'interaction physique et chimique de la gravure à sec ce qui permet d'atteindre une résolution de gravure élevée en un temps rapide. La collision ionique à haute énergie permet de dissocier les molécules réactives en espèces encore plus réactives. En plus de l'attaque ionique du plasma, les gaz typiques utilisés pour cette technique sont CF_4 , SF_6 et $BCl_2 + Cl_2$.

3.2.1.4 La gravure par implantation ionique

L'implantation ionique, comme son nom l'indique, est utilisée pour implanter des ions dans des matériaux afin de changer leurs propriétés physiques. L'utilisation de ce procédé est généralement reliée à la fabrication de dispositif à base de semi-conducteur pour la création des jonctions comme nous l'avons discuté au chapitre précédent. La machine d'implantation ionique ainsi que son environnement de fonctionnement (salle blanche) sont coûteux. Sans oublier que c'est une technologie de pointe et de haute précision qui n'est disponible que dans certains établissements.

Quelques travaux, parmi lesquels ceux de Kaiseser et al. (2010), ont montré que pour former une couche fine très concentrée donc avec des doses élevées d'ions implantés, une structure inadmissible de peigne de miel d'abeille est créée à la surface du matériau. La façon d'exploiter cette structure n'est pas encore déterminée par contre les facteurs d'influence de façon à l'éviter sont étudiés. D'un autre côté, Toinin et al. (2015) ont su comment exploiter cette technique en la combinant avec la technique de pulvérisation, et ont su comment soigner les défauts engendrés pour fabriquer avec succès un film fin de germanium poreux. Les informations et les travaux concernant l'utilisation de cette technique dans le but de créer des pores restent peu disponibles d'où l'incapacité d'aller plus loin dans cette direction.

Bien que ces techniques de gravure à sec utilisent tous des technologies de pointe qui permettent de contrôler d'une façon précise les paramètres des structures micro- ou nanométriques à réaliser, le coût et l'accessibilité à ces technologies restent, malheureusement, élevés et limités. Dans cette étude, nous avons creusé et nous sommes retournés aux racines afin d'établir des procédures de gravure simple, efficace et peu coûteuse basée sur la gravure humide et adaptée au Germanium.

3.2.2 La gravure humide

La gravure humide ou encore la gravure chimique ou la gravure liquide est celle qui implique l'utilisation de solution chimique. De cette catégorie, dérivent plusieurs techniques qui sont tous accessibles, de prix pas cher à raisonnable, et permettent d'avoir des résultats intéressants.

Par immersion ou par pulvérisation, avec ou sans polarisation, les parties gravées sont les parties nues qui ne sont pas protégées par un masque. La structure cristallographique peut aussi intervenir pour conduire la réaction vers une gravure sélective.

Les travaux de recherches de la chaire et du laboratoire MMA s'orientent vers la gravure du Silicium et du Germanium en utilisant la gravure humide.

3.2.2.1 La gravure humide électrochimique

Plusieurs travaux se sont focalisés sur la porosification des semi-conducteurs (Si, GaAs et Ge) au moyen de cette technique. De même, des travaux ultérieurs de l'équipe MMA ont déjà été conduits sur du Si et du Ge et ont abouti à des résultats encourageants. En ce qui suit, nous allons considérer la porosification du Germanium pour présenter cette technique, mais le principe est le même pour tous les semi-conducteurs.

L'anodisation électrochimique consiste en une attaque électrochimique de la surface d'une plaquette de germanium par une solution comprenant un acide d'halogénure que nous appelons électrolyte (HI, HBr, HCl, HF...) et dont la concentration varie suivant la porosité désirée(Fang, Föll et Carstensen, 2006). Ici, le courant est utilisé pour diriger la réaction et son intensité est variable. D'autres paramètres évidemment peuvent influencer le résultat tel que le temps et la température du bain par exemple.

Sans rentrer dans la chimie de la matière, le principe de la formation du GeP résulte d'une dissolution locale d'atomes de germanium présents dans le cristal. Le dispositif expérimental de cette technique peut être trouvé dans l'article de Akkari et al. (2009) tel qu'illustré dans la

figure 3-2. En effet, le dispositif est composé de deux compartiments essentiels qui sont la cellule d'électrolyse (bain acide) et le potentiostat (régulateur de courant).

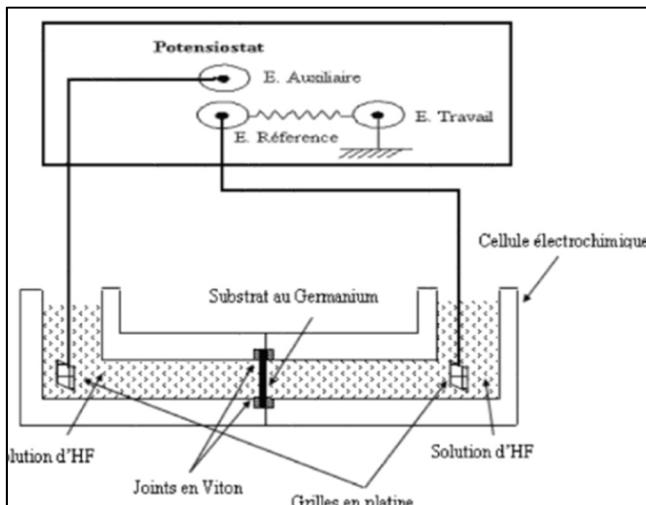


Figure 3-2 Exemple de dispositif expérimental de la technique d'anodisation électrochimique, tirée de (Akkari et al., 2009)

La cellule est composée de deux réservoirs dans lesquels est placé le mélange de l'Électrolyte(Artmann, Frey et Laermer, 2004). L'échantillon est complètement immergé dans la solution et il est placé au milieu de la cellule avec l'aide de joints en viton : ces derniers jouent le rôle de barrière et divisent ainsi l'enceinte en deux réservoirs. Ensuite, deux électrodes en platine (inaltérables à l'attaque des acides) sous forme de grille sont placées aux extrémités de chaque demi-réservoir et permettent d'avoir des lignes de champ uniformes et par conséquent des couches poreuses homogènes. Lors de la réaction électrochimique pour la formation de la couche poreuse, la face arrière du substrat de Ge est généralement portée à un potentiel positif et se comporte comme une anode, alors que sa facette avant, est maintenue à un potentiel négatif par rapport à la face arrière, et se comporte comme une cathode.

La différence entre cette technique et la technique autocatalytique réside dans l'utilisation du courant et la chimie de gravure derrière change complètement lorsque des électrons sont injectés dans la solution. Pour la suite de ce chapitre, nous allons nous focaliser sur la gravure autocatalytique.

3.2.2.2 La gravure humide autocatalytique

Contrairement à la gravure électrochimique qui fait intervenir, en plus de l'électrolyte, une polarisation, cette technique de gravure se base uniquement sur des réactions d'oxydo-réduction. En effet, par un ensemble de composants chimiques, nous pouvons changer le phénomène de gravure simplement en contrôlant certains paramètres. Le succès de ce type d'expérience repose donc sur la compréhension du rôle de chaque composant dans la réaction. Parmi les paramètres nous pouvons citer l'orientation cristalline du substrat, la concentration du dopage, les agents solvants utilisés, leurs concentrations, le type (s'il y a lieu) et la technique de dépôt de masque, la température, la durée et l'agitation. Le type de gravure obtenu est généralement isotrope même en présence d'un masque. Puisque l'agent de gravure est liquide, ce dernier peut pénétrer sous le masque. Donc, si la direction est très importante pour le transfert du motif à haute résolution, la gravure chimique humide n'est normalement pas utilisée.

Tel que mentionné précédemment, le traitement de surface du Germanium dans le contexte de ce projet de maîtrise est une continuité des travaux de recherches sur les traitements de surface des semi-conducteurs déjà réalisés au sein de la chaire de recherche du CANADA sur les matériaux et les composants optoélectroniques hybrides et du laboratoire MMA auxquels nous appartenons. En effet, des travaux de recherches sur la porosification du Silicium et du Germanium par la technique d'anodisation électrochimique ont été élaborés dans le contexte de deux thèses de doctorat au laboratoire MMA(Akkari, Touayar et Bessais, 2011; Ben Achour, Touayar et Sifi, 2012). De même, à la chaire de recherche du CANADA sur les matériaux et les composants optoélectroniques hybrides , un projet de doctorat sur le traitement de surface du Silicium pour la réalisation de nanofils au moyen de la technique autocatalytique (Banerjee et al., 2016) est en cours de réalisation. D'où la décision d'explorer et d'étudier le comportement du Germanium face à la technique autocatalytique.

Dans les sections qui suivent, nous allons présenter la méthodologie expérimentale, les différentes techniques de caractérisation et les résultats obtenus au moyen de ces techniques ainsi que leurs analyses et interprétations.

3.3 Méthodologie expérimentale

Les procédés de porosification sont entièrement réalisés dans une hotte de laboratoire dans des conditions ambiantes. Tous les échantillons sont produits à l'aide de substrat commercial Ge (100) type n avec des résistivités $\rho = 0,1\text{-}0,5 \Omega\text{cm}$, et qui sont achetés auprès de MTI Corporation. Ces plaquettes sont de diamètre de 2 ", 500 μm d'épaisseur et d'un seul côté brillant (SSP). Les acides qui sont utilisés comme l'acide nitrique (HNO_3) à 70%, l'acide chlorhydrique (HCl) à 37% et l'acide fluorhydrique HF à 48% sont tous achetés auprès de Sigma-Aldrich, enfin l'eau déminéralisée (DI- H_2O) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sont achetés du laboratoire MAT.

Tout d'abord, les tranches Ge sont clivées en morceaux de 1cm^2 à l'aide d'un scribe en diamant, puis sont rincées à l'eau déminéralisée et sont séchées par soufflage avec de l'azote ultra haute pureté (N_2). Ensuite, les échantillons nettoyés sont plongés immédiatement dans un bain spécifique pour la gravure. Une fois le temps de gravure souhaité est écoulé, les échantillons sont retirés du bain de la solution et sont rincés à l'eau déminéralisée, suivie par un séchage à l'aide de N_2 . Les échantillons microstructurés du Ge sont ensuite scellés dans des récipients propres fermés pour les différentes techniques de caractérisation.

3.4 Les différentes techniques de caractérisation

La caractérisation des propriétés morphologique et cristallographique de la couche poreuse est très importante pour évaluer la qualité de la couche gravée pour son intégration future dans les dispositifs optoélectroniques. Dans cette section, trois techniques de caractérisation de couches seront présentées. La caractérisation morphologique est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM, Hitachi modèle SU-70), tandis que la topographie de la structure de la surface obtenue est mesurée à l'aide d'un Microscope à Force Atomique (Bruker modèle multimodes 8 équipé ScanAsyst mode de balayage) et analysée en utilisant le logiciel gratuit Gwyddion pour extraire les statistiques relatives à la structure des pores et la rugosité de surface. Finalement, la cristallinité est analysée en utilisant la technique

thêta-2thêta scan sous Diffraction des Rayons X (PANalytical X'Pert MRD 4-cercle diffractomètre).

3.4.1 Microscope électronique à balayage (MEB) ou Secondary Electron Microscopy (SEM)

C'est la technique la plus répandue pour la caractérisation morphologique des couches en surface. Quelques notions doivent être comprises lors de l'utilisation de ce microscope. Pour cette raison nous avons sélectionné trois composantes que nous avons jugé importantes à comprendre et qui sont :

- la source d'électron ou Canon d'électron : Il existe trois sources d'électrons différentes et qui sont : le canon à électrons à effet de champ, le canon à électrons à effet de Transmission et le canon à émission Schottky. La figure 3-3 (JEOL, 2016) établit une courbe radar comparant les trois types de sources en se basant sur les 6 critères suivants et qui sont détaillés dans le tableau 3-1: la taille de la source d'électron, la luminosité, l'énergie de dispersion, la durée de vie, la température de la cathode et la fluctuation du courant. À partir de cette courbe, le canon à effet de champ est la source qui possède le taux de couverture le plus grand. C'est donc la source la plus efficace selon les critères de comparaison et permet d'avoir des images de haute résolution. Le modèle de microscope SEM utilisé est le FE-SEM, Hitachi modèle SU-70 et inclut justement cette source d'électron ;
- les électrons émis par l'échantillon : Bien que les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés ne sont pas les seuls électrons émis par le substrat (il y a aussi les électrons Auger, les rayon x et cathodoluminescence), ces deux types sont ceux qui sont collectés pour la production de l'image. La principale différence entre ces deux types d'électrons c'est que les électrons secondaires possèdent une très faible énergie et donc ils sont très sensibles surtout à la surface, alors que l'énergie des électrons rétrodiffusés est plus grande donc ils sont plus sensibles à la composition du substrat. En effet, quand l'énergie du faisceau incident augmente, des électrons à l'intérieur du substrat sont excités et sont rétrodiffusés à l'extérieur du substrat en arrière. Pour collecter le maximum d'électron, il est toujours meilleur que le rayon incident

frappe la surface du substrat d'une façon oblique. Ceci peut être expliqué par la simulation Monte-Carlo ;

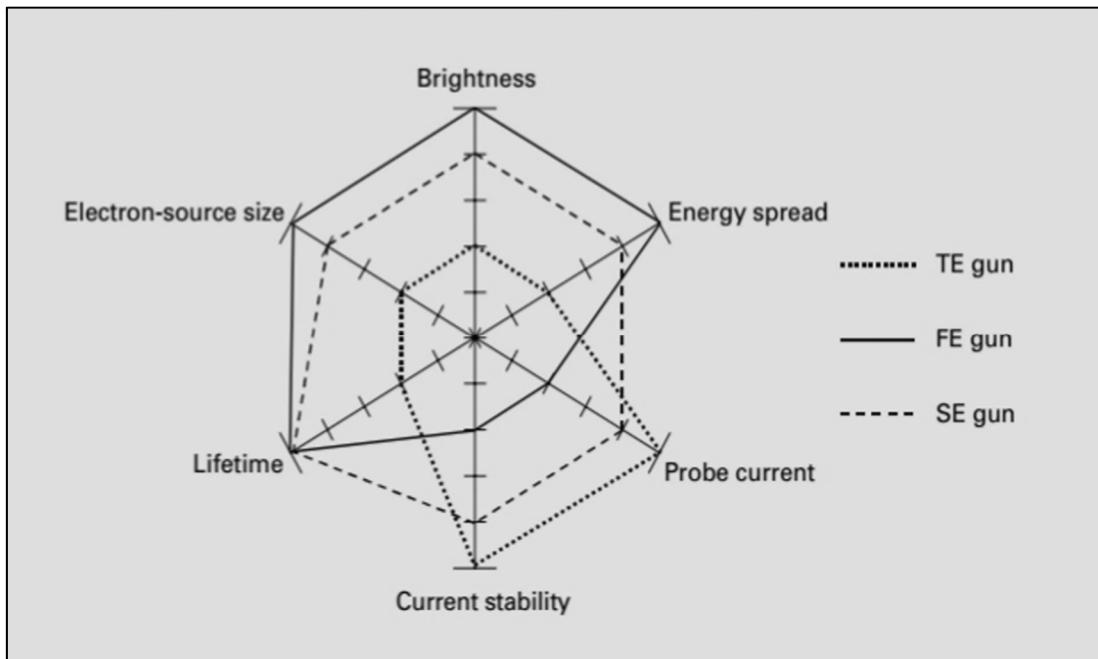


Figure 3-3 Courbe radar pour la comparaison des trois canons à électrons en se basant sur six critères de choix tirée de (JEOL, 2016)

- le voltage ou l'énergie (en keV) : quand la tension d'accélération change, la pénétration des électrons incidents change par conséquent. Plus le voltage est grand, plus la pénétration est grande. De ce fait un voltage qui augmente donne plus d'information sur la composition intérieure du substrat donnant lieu ainsi à un arrière-plan dans l'image obtenue qui dégrade le contraste sur la surface. Par conséquent, afin d'observer clairement les structures de la surface, c'est mieux d'utiliser une tension d'accélération inférieure.

Tableau 3-1 Spécificités techniques de chaque type de canon à électrons selon (JEOL, 2016)

	Canon TE		Canon FE	Canon SE
	Tungstène	LaB ₆		
La taille de la source	15-20 µm	10 µm	5-10 nm	15-20 nm
La luminosité (Acm⁻² rad⁻²)	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁸	10 ⁸
L'énergie de dispersion (eV)	3-4	2-3	0.3	0.7-1
La durée de vie	50h	500h	Plusieurs années	1 à 2 ans
La température de la cathode (K)	2800	1900	300	1800
La fluctuation du courant (par heure)	<1%	<2%	>10%	<1%

3.4.2 Microscope à Force Atomique (AFM)

Pour la compréhension du fonctionnement du microscope à Force Atomique (AFM), nous avons besoin de comprendre comment la machine arrive à sentir la topographie de la surface, les méthodes de détection et la construction de l'image.

En effet, un AFM (Systems, 2015) utilise un porte à faux avec une pointe très fine pour numériser la surface de l'échantillon. Comme la pointe se rapproche de la surface, à courte portée, la force d'attraction entre la surface et la pointe provoque la déviation du porte à faux vers la surface. Cependant, lorsque le porte à faux est amené encore plus proche de la surface, de telle sorte que la pointe entre en contact avec elle, une force de répulsion prend le relais et provoque la déviation du porte à faux loin de la surface. La figure 3-4 illustre le principe de fonctionnement de l'AFM. Afin de détecter les déviations du porte à faux, un faisceau laser est utilisé pour détecter des déflexions en porte à faux vers ou à l'écart de la surface. En réfléchissant un faisceau incident sur le dessus plat du cantilever, toute déviation du cantilever entraînera des légers changements dans la direction du faisceau réfléchi. Une photodiode sensible à la position (PDSP) peut être utilisée pour suivre ces changements.

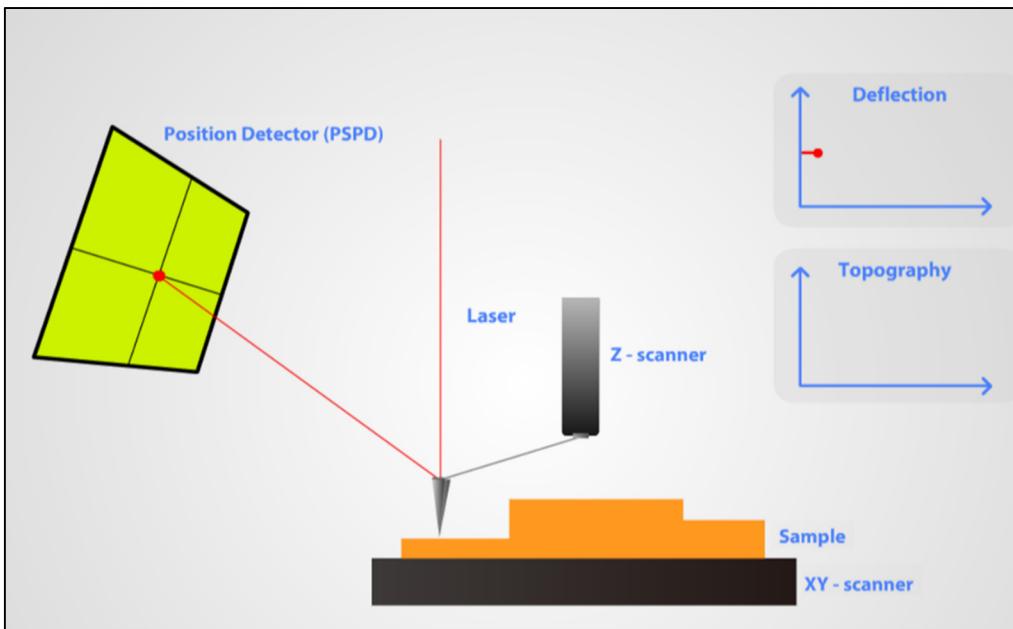


Figure 3-4 Principes de fonctionnement d'un microscope à force atomique adaptée de (Systems, 2015)

Ainsi, si la pointe de l'AFM passe au-dessus d'un élément de surface en relief, la déflexion du cantilever résultante (et le changement ultérieur dans la direction du faisceau réfléchi) est enregistrée par le PDSP.

Le balayage de la surface avec le porte à faux sur une région d'intérêt et les données enregistrées par la photodiode de chaque segment permettent de reconstituer la topographie de surface. Les structures élevées et abaissées présentes sur la surface d'échantillon influencent le porte à faux et provoquent la déformation de la poutre, qui est surveillée par le PDSP. En utilisant une boucle de rétroaction pour contrôler la hauteur de la pointe au-dessus de la surface, ainsi la position du laser est maintenue constante, permettant à l'AFM de générer une carte topographique précise des caractéristiques de surface.

3.4.3 Diffraction des rayons X (XRD)

La matière solide peut être décrite soit comme amorphe là où les atomes sont disposés de manière aléatoire similaire au désordre que nous trouvons dans un liquide (les verres sont des matériaux amorphes), soit comme cristalline et dans ce cas les atomes sont disposés selon un

motif régulier, et par la répétition de ce plus petit élément du volume en trois dimensions, le cristal est décrit. Cet élément est appelé la cellule unitaire. Les dimensions de la cellule unitaire est décrite par trois axes a , b , c et les angles entre eux alpha, bêta et gamma.

Lorsqu'un rayon X faisceau frappe un atome, les électrons autour de l'atome commencent à osciller avec la même fréquence que le faisceau entrant. Dans presque toutes les directions, nous aurons une interférence destructive qui résulte de la combinaison des ondes déphasées et de ce fait, il n'y a pas d'énergie résultante qui quitte l'échantillon solide. Cependant, les atomes d'une structure cristalline sont agencés selon un motif régulier, et dans très peu de directions, nous aurons une interférence constructive. Les ondes seront en phase et les faisceaux de rayons X seront bien définis lorsqu'ils quittent l'échantillon à différentes directions. Par conséquent, un faisceau diffracté peut être décrit comme un faisceau composé d'un grand nombre de rayons dispersés qui se renforcent mutuellement les uns aux autres. La figure 3-5 illustre ce phénomène.

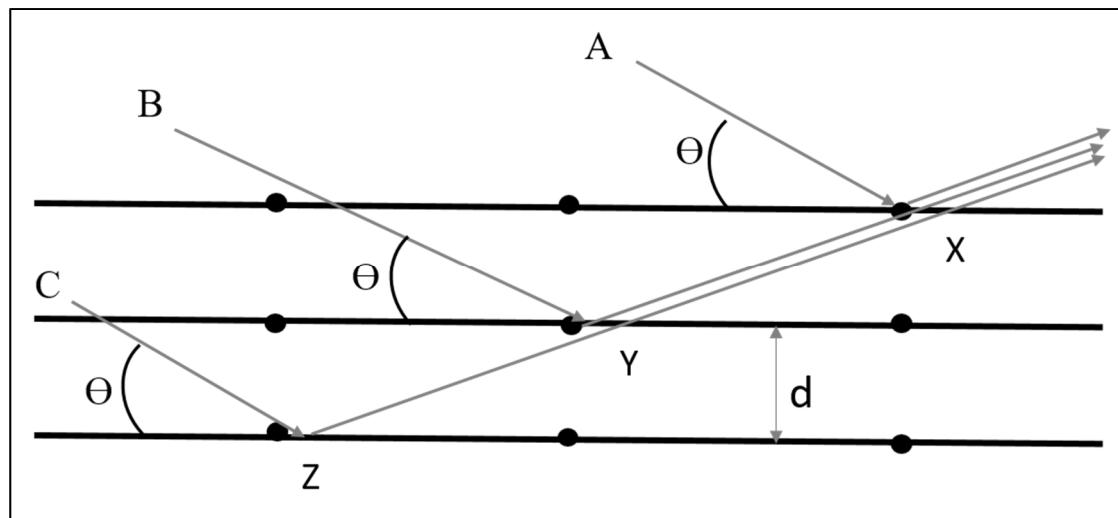


Figure 3-5 Rayon x et loi de Bragg de la diffraction

Les rayons X monochromatiques incidents (Chemistry.libre.text, 2014) frappent toujours la surface suivant un angle Θ . Seuls les rayons qui frappent les atomes de la structure cristallographique vont être capable de diffracter. Ce phénomène est décrit par la loi de Bragg

(3.1) qui explique la relation entre le rayon X incident dans la surface et sa réflexion hors de la surface du cristal.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Avec :

λ = la longueur d'onde des rayons X,

d = l'espacement des couches cristallines (différence de trajet),

θ = l'angle d'incidence (l'angle entre les rayons incidents et le plan de dispersion),

n = un nombre entier.

3.5 Les trois techniques de gravure autocatalytique et leurs résultats expérimentaux

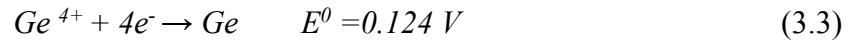
Il existe trois phénomènes différents pour porosifier le Germanium au moyen de la gravure autocatalytique : le déplacement galvanique, la gravure autocatalytique assistée par un métal et la gravure autocatalytique acide. Pour ce faire, nous avons besoin de trois familles de solution :

- 1) Un agent oxydant tel que HNO_3 ou H_2O_2 qui sert à oxyder la surface ;
- 2) Un acide de la famille d'halogénure tel que HCl , HF , HBr qui contribue à affaiblir les liens interatomiques permettant la gravure ;
- 3) Une solution de sel métallique AgNO_3 . La fonction de cette dernière varie selon la concentration, le temps d'immersion et les ingrédients du mélange du bain. Elle peut agir en tant que masque ou en tant qu'agent double oxydante et de gravure.

Dans cette section, nous allons expliquer les différentes techniques et présenter quelques résultats qui décrivent les phénomènes sans rentrer dans les détails de la chimie qui les gouvernent.

3.5.1 Le déplacement galvanique

Deux simples ingrédients sont nécessaires pour cette expérience. Le premier est une solution de sel métallique, pour notre cas nous avons choisi la solution de AgNO_3 . Le deuxième c'est le H_2O pour le changement de concentration. Les propriétés électrochimiques de l'Ag et du Ge sont idéales pour le déplacement galvanique. La force directive pour la formation des nanoparticules Ag sur la surface du substrat au Ge est déterminée par la différence du potentiel standard des deux demi-cellules Ag^+/Ag et Ge^{4+}/Ge de la réaction d'oxydoréduction :



En effet le potentiel de la cellule pour cette réaction s'exprime par :



Et est positif est d'environ 0.676V et la réaction est fortement favorisée.

La réaction du déplacement galvanique est simple dans la réalisation. Maintenant, avoir le bon profil de gravure c'est là où se fait l'investigation (la bonne concentration et la bonne durée du bain). Si la concentration de la solution du sel métallique est importante (de l'ordre de mM), le phénomène de déposition métallique dominera (Scudiero, Fasasi et Griffiths, 2011; Yang et Griffiths, 2007), car il y aura un nombre important de particules d'Ag qui vont se poser sur la surface et vont vite agglomérer pour former un film métallique continu. Les particules d'Ag formées sur la surface du Ge doivent être discontinues (Aizawa et al., 2005) pour permettre une gravure en forme de pores.

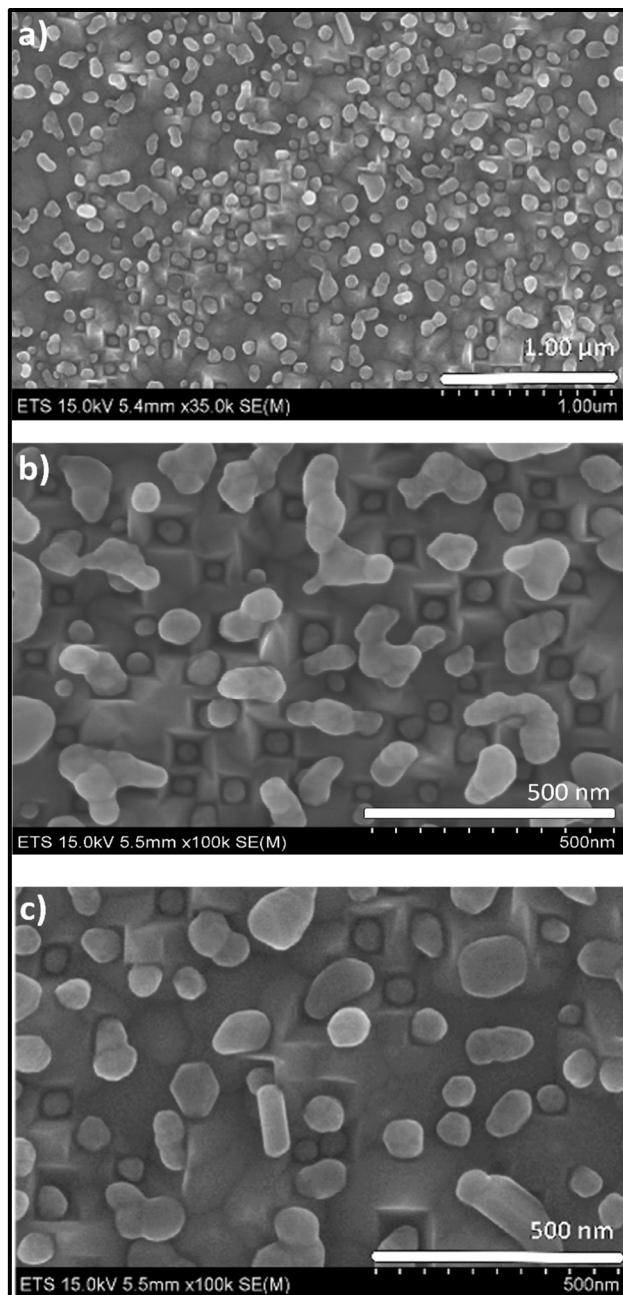


Figure 3-6 Résultats du déplacement galvanique
après un bain de particules d'argent
à la concentration 10^{-6} M pendant 6h.

La gravure n'a lieu que pour des durées de bain relativement longues. La gravure est vraiment structurée et notable lorsque les bains sont réalisés pour des durées de 5h et plus avec des concentrations faibles de 10^{-5} M ou moins. La figure 3-6 par exemple présente les résultats de gravure que nous avons obtenu sous microscope MEB pour un bain de 6h avec une

concentration de 10^{-6} M AgNO₃. Tel qu'il est bien clair sur les figures 3-6 (b-c), après un bain de 6h, les atomes d'argent grâce à leurs pénétrations dans le Ge, ont réussi à créer des pores sur la surface du Ge

La profondeur pour ce cas est d'environ 100nm mais il est clair que pour le cas de notre utilisation, il faut enlever complètement les particules Ag de la surface à la fin du bain. Ce traitement sera traité un peu plus bas dans cette section.

3.5.2 Gravure autocatalytique assistée par un métal

Contrairement à la technique de gravure par déplacement galvanique décrite dans le paragraphe précédent, les particules d'Ag dans ce cas agissent comme un masque. Reprenons le même cas de figure où les particules Ag doivent se poser sur la surface du Ge d'une façon discontinue par déplacement galvanique, seules les parties nues du Germanium vont être gravées. Les surfaces protégées sous les particules Ag ne vont pas subir un arrachement de matière. Les temps d'immersion doivent être réduits pour permettre juste la déposition des particules. Plusieurs tests ont été réalisés, avec des différentes concentrations et différents temps de gravure, la figure 3-7 montre un exemple des résultats de gravure sous microscope MEB pour une procédure de gravure autocatalytique assistée par un métal (particules d'Ag). Pour se faire, deux étapes sont nécessaires :

- la première permet la déposition du masque métallique sur le substrat au Ge. Cette étape est toujours brève. À une concentration de 5mM AgNO₃, et dans un bain rapide de 1 minute pour éviter l'agglomération, les particules d'Ag vont se poser sur la surface du Ge par le phénomène de déplacement galvanique.
- la deuxième permet d'oxyder et de fragiliser les connexions interatomiques du Ge pour l'arrachement de la matière. Pour ce cas, nous avons utilisé le H₂O₂ comme agent oxydant à 0.1M et le HF à 4.8M comme acide d'halogénure pour la gravure pendant 30minutes.

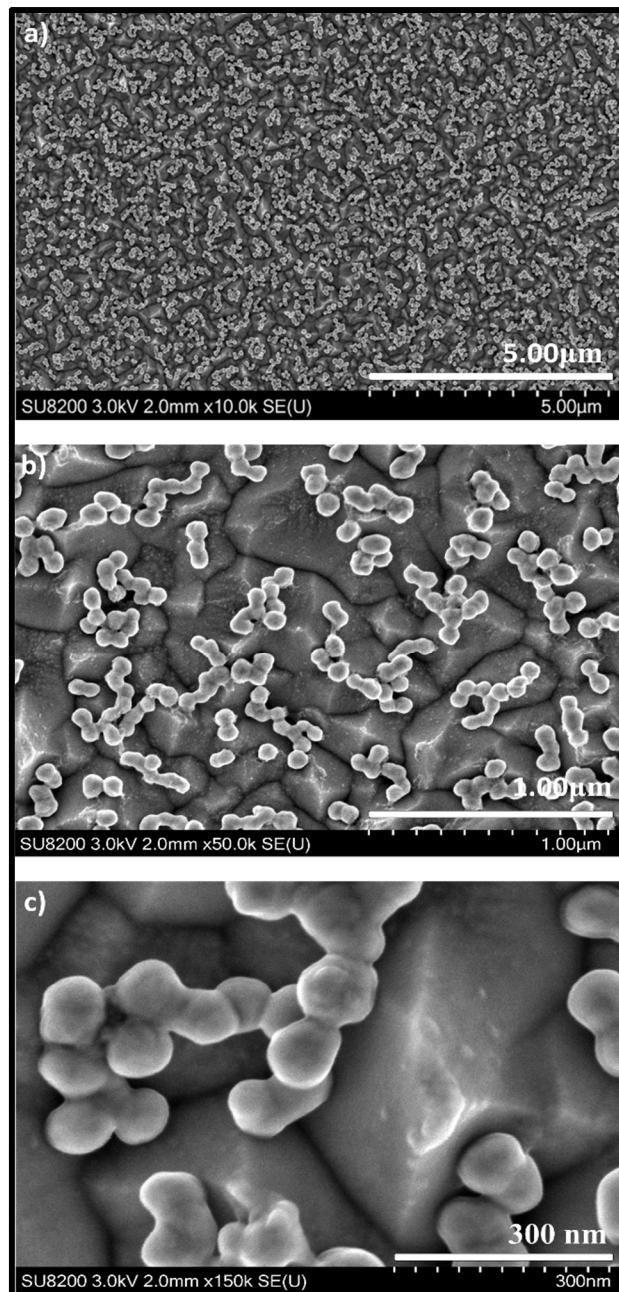


Figure 3-7 Résultats de gravure autocatalytique assisté par un métal sur 2 étapes

Enfin et comme pour le cas précédent, il faut enlever complètement les particules Ag de la surface à la fin du bain. Les différentes alternatives que nous avons essayées sont présentées dans le paragraphes suivants.

3.5.3 Élimination des particules Ag de la surface du Ge

Tout d'abord, il faut savoir que plus la durée du bain est longue plus la liaison à l'interface métal-semiconducteur est dure à casser. Comme mentionné plus haut, les particules métalliques que nous avons utilisées sont les particules d'argent Ag. L'acide le plus utilisé pour oxyder l'argent est l'acide HNO_3 . Nous l'avons donc utilisé concentré ou dilué, seul ou en lui rajoutant l'acide HCl , avec ou sans agitation et pour des durées de bains différentes. Les conclusions que nous avons tirées après plusieurs observations sont les suivantes :

- le HNO_3 est plus puissant lorsqu'il est dilué que lorsqu'il est concentré : en effet il est capable de dissoudre l'argent de pureté élevée que lorsque l'eau est ajoutée parce que cet acide oxyde l'argent et la couche d'oxydation protège ce dernier d'être digéré après. L'eau peut donc absorber une grande quantité d'argent ;
- l'agitation au moyen de l'ultrasonication aide à éliminer les particules ;
- le problème avec l'utilisation du HNO_3 c'est qu'une quantité de particules résiduelles d'argent restent présentes sur la surface ;
- l'ajout du HCl à HNO_3 (avec un volume ratio 3 :1 et donc une solution de l'eau régale) aide à éliminer toutes les particules d'argent en contrepartie d'une gravure additionnelle,
- les durées des bains efficaces pour l'élimination des particules Ag doivent durer au moins une heure.

Pour le premier cas de gravure avec la réaction du déplacement galvanique par exemple, là où la durée des bains est de 5h et plus, il ne nous a pas été possible d'éliminer complètement les particules d'argent tout en maintenant une surface poreuse homogène. Par contre, pour le cas de gravure assisté par un métal, le HNO_3 est capable d'éliminer la majorité des particules d'argent mais une petite quantité résiduelle reste attachée à la surface même après plusieurs bains. La figure 3-8 compare la densité des particules Ag avant et après le bain de nettoyage. Malgré que la figure 3-8.b montre une diminution de densité très importante après un bain de HNO_3 : $\text{H}_2\text{O}:1:10$ pendant 1h sous ultra-sonication, aucune amélioration additionnelle n'est observée pour des bains plus longs.

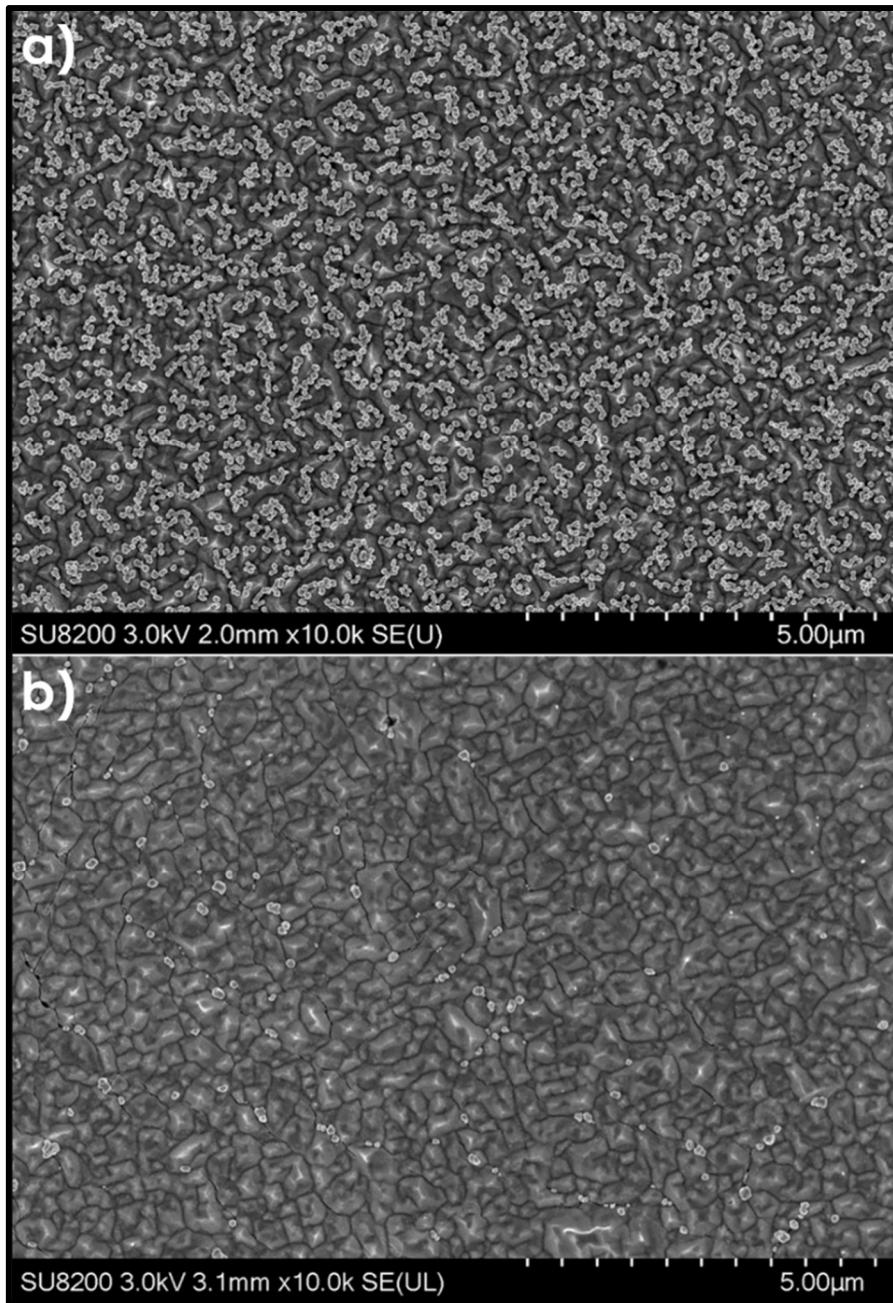


Figure 3-8 Un échantillon avant et après nettoyage dans un bain de HNO_3 pendant 1h

Par contre, l'utilisation d'un bain de HCl: HNO_3 pendant la même durée nous a permis d'éliminer complètement les particules, mais avec une très grande gravure additionnelle passant de 100nm à 4 microns telle que montrée dans la figure 3-9.

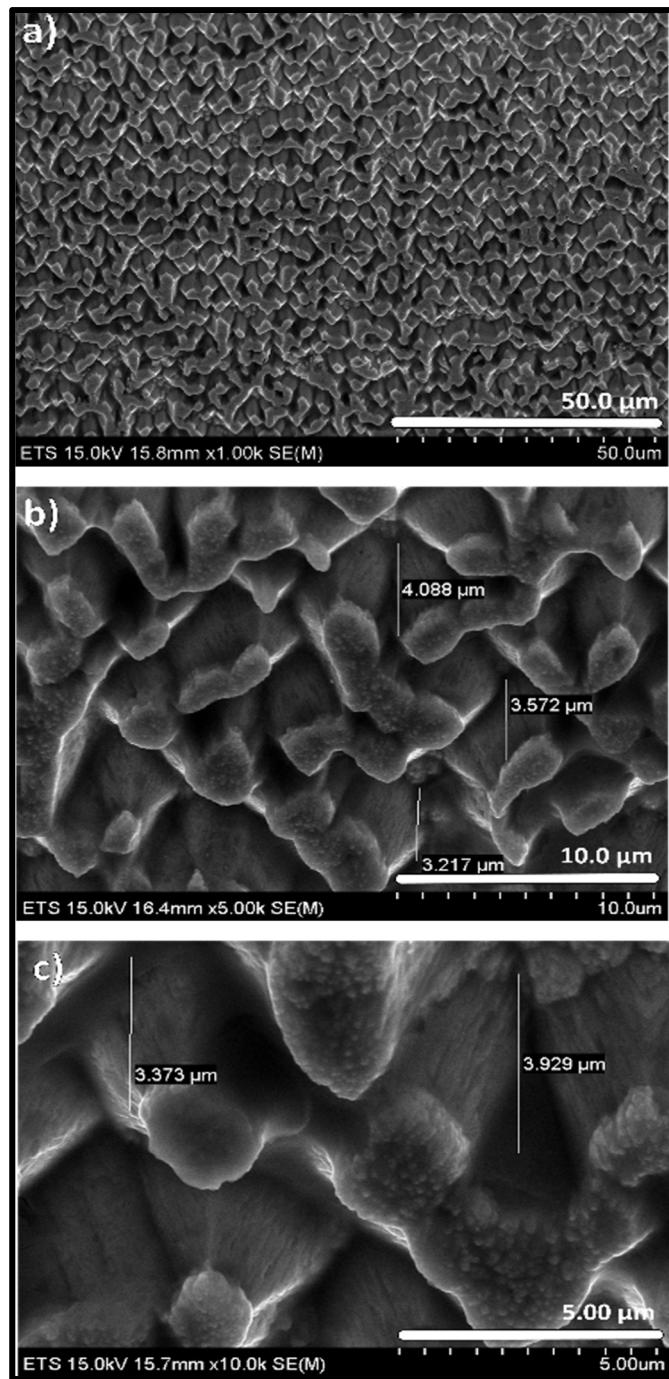


Figure 3-9 Un échantillon après nettoyage à
HCl: HNO₃: 3: 1 pendant 1h

En conclusion, les tests réalisés au cours de ce projet pour l'élimination des particules d'argent nous ont conduits à la conclusion suivante : ce n'est pas possible d'éliminer complètement les particules d'argent sans avoir de gravure supplémentaire causée par les acides. Si la surface

poreuse de quelques microns est acceptable alors les résultats de la gravure assistée par un métal sont considérés comme satisfaisants. Pour notre cas, nous sommes limités par la profondeur de la jonction et la couche de pores qui ne doit pas dépasser les 0,32 micron. Les résultats obtenus jusque-là en utilisant ces deux méthodes ne répondent donc pas à ces besoins spécifiques. Des investigations futures sont intéressantes à faire pour étudier comment éliminer efficacement les particules d'argent sans causer de gravure supplémentaire significative.

3.5.4 Gravure autocatalytique acide à l'eau régale

Par l'utilisation d'un mélange de HCl : HNO_3 avec un ratio en volume 3:1, nous nous attendons à ce que HNO_3 agisse comme un agent oxydant et HCl , comme HF , HBr et HI est un halogénure donc contribuera à affaiblir les liens interatomiques permettant la gravure.

Le plan expérimental pour un tel mélange implique 3 paramètres clés (1) la concentration de HCl , (2) la concentration de HNO_3 et (3) la température du bain et le temps d'immersion. Ici, nous nous sommes fixés à une solution de HCl : HNO_3 à 3:1 (eau régale) et toutes les immersions ont été effectuées à la température ambiante.

En effet, la figure 3-10 montre des micrographies MEB d'un échantillon typique après une immersion dans un bain à l'eau régale pendant 15 minutes à température ambiante. La micrographie à basse résolution comme le montre la figure 3-10 (a) confirme que la surface est uniformément gravée alors que les micrographies à haute résolution montrées sur les figures 3-10 (b,c) confirment la structure en forme de pyramide qui indique clairement l'aspect anisotrope de la gravure.

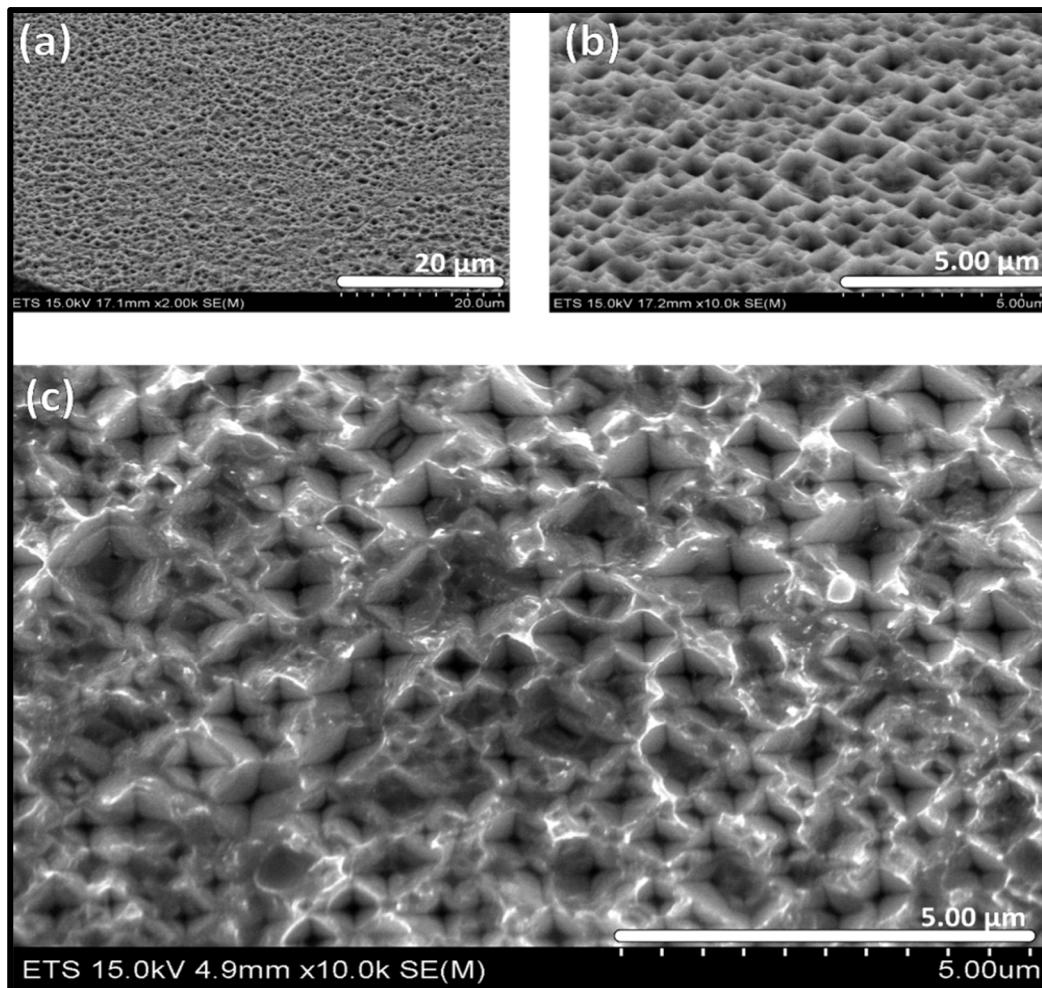


Figure 3-10 Échantillon au Germanium gravé, après un traitement de 15 min à l'eau régale. (a) Vue à (45°) d'inclinaison à basse résolution. (b) Vue à (45°) d'inclinaison à plus haute résolution. (c) Vue de haut de la structure en fosse de pyramides inversées à haute résolution.

Deux raisons nous ont encouragé et ont conduit à la décision de caractériser les résultats de gravure autocatalytique avec l'eau régale (aqua regia). La première est la difficulté d'éliminer complètement les particules d'argent de la surface sans avoir de gravure supplémentaire importante lors du déplacement galvanique et lors de la gravure autocatalytique assistée par un métal. Ceci constitue un problème pour notre dispositif et court-circuitera notre jonction qui est proche de la surface. Des investigations futures sont intéressantes à faire afin d'éliminer les particules sans influencer les résultats de gravure. La deuxième raison c'est qu'aucun rapport scientifique n'a été trouvé traitant la porosification du Germanium avec cette solution.

3.6 Conclusion

Au cours du chapitre 3, nous avons pu mettre le point sur toutes les techniques de gravure. Après avoir argumenté notre choix pour l'utilisation d'une technique spécifique qui est la technique de gravure autocatalytique, nous avons présenté la méthodologie expérimentale des essais en laboratoire et les techniques de caractérisation sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour la compréhension du comportement du Germanium face au traitement chimique.

Finalement, parmi les trois phénomènes de gravure distincts et possibles de la technique autocatalytique basée exclusivement sur des solutions chimiques, seule la technique de gravure à base d'acide a présenté des résultats encourageants répondant aux besoins du projet. Ce choix a été dicté par l'impossibilité d'éliminer les particules d'argent complètement de la surface tout en conservant le même ordre de profondeur des pores. C'est pour cette raison que nous avons décidé de continuer l'étude avec une seule alternative parmi les trois qui est la gravure acide à l'eau régale. Il est important de préciser qu'aucun article scientifique n'a été trouvé concernant l'utilisation de l'eau régale dans le but de graver le Ge. Toutes les caractérisations réalisées seront présentées et interprétées dans le chapitre 4.

CHAPITRE 4

TRAITEMENT DE LA SURFACE DU GERMANIUM POUR LA RÉALISATION D'UNE PHOTODIODE À BASE DE GERMANIUM POREUX

4.1 Introduction

À travers le chapitre 3, nous avons pu nous fixer sur l'utilisation de la gravure humide par immersion dans un bain acide qui est l'eau régale ainsi que sur les techniques de caractérisation de la surface que nous avons utilisées. Ce traitement est réalisé dans le but d'augmenter le ratio surface/air afin de réduire la réflectivité et de ce fait augmenter l'absorption du rayonnement lumineux incident. Une étape importante à faire c'est de comprendre le comportement du matériau face au traitement afin de pouvoir l'ajuster selon l'objectif du projet.

Au cours de ce chapitre, les résultats de l'analyse topographique, cristallographique et optique seront, analysés et interprétés. Aussi, les étapes finales de réalisation d'une photodiode au Germanium avec et sans l'intégration d'une couche poreuse sur la face active seront récapitulés et le fonctionnement défectueux du dispositif sera discuté grâce à la caractérisation I-V.

4.2 Caractérisation du Germanium poreux obtenu par immersion dans des bains à l'eau régale

Dans ce paragraphe nous présentons une analyse topographique plus précise par l'étude de l'influence de la durée du bain sur la surface en utilisant un Microscope à Force Atomique (AFM), une étude cristallographique en utilisant la technique de Diffraction des Rayons X (XRD) ainsi qu'une analyse optique par l'analyse de l'impact de la couche poreuse sur la réflectivité du Ge au moyen du spectrophotomètre UV-VIS-NIR.

4.2.1 La morphologie de surface étudiée par AFM

L'analyse AFM prudemment représentée sur la figure 4-1 indique comment la morphologie de surface évolue en augmentant le temps d'immersion à l'eau régale de 5 à 60 minutes. À

l'exception de quelques traces résiduelles du bullage observé à l'œil nu lors de la réaction chimique, les structures poreuses sont réparties uniformément sur la surface. Le tableau 4-1 présente les statistiques de surface en fonction des temps d'immersions, y compris la rugosité (Ra), la moyenne et la hauteur maximale (par rapport au point le plus bas pris comme référence).

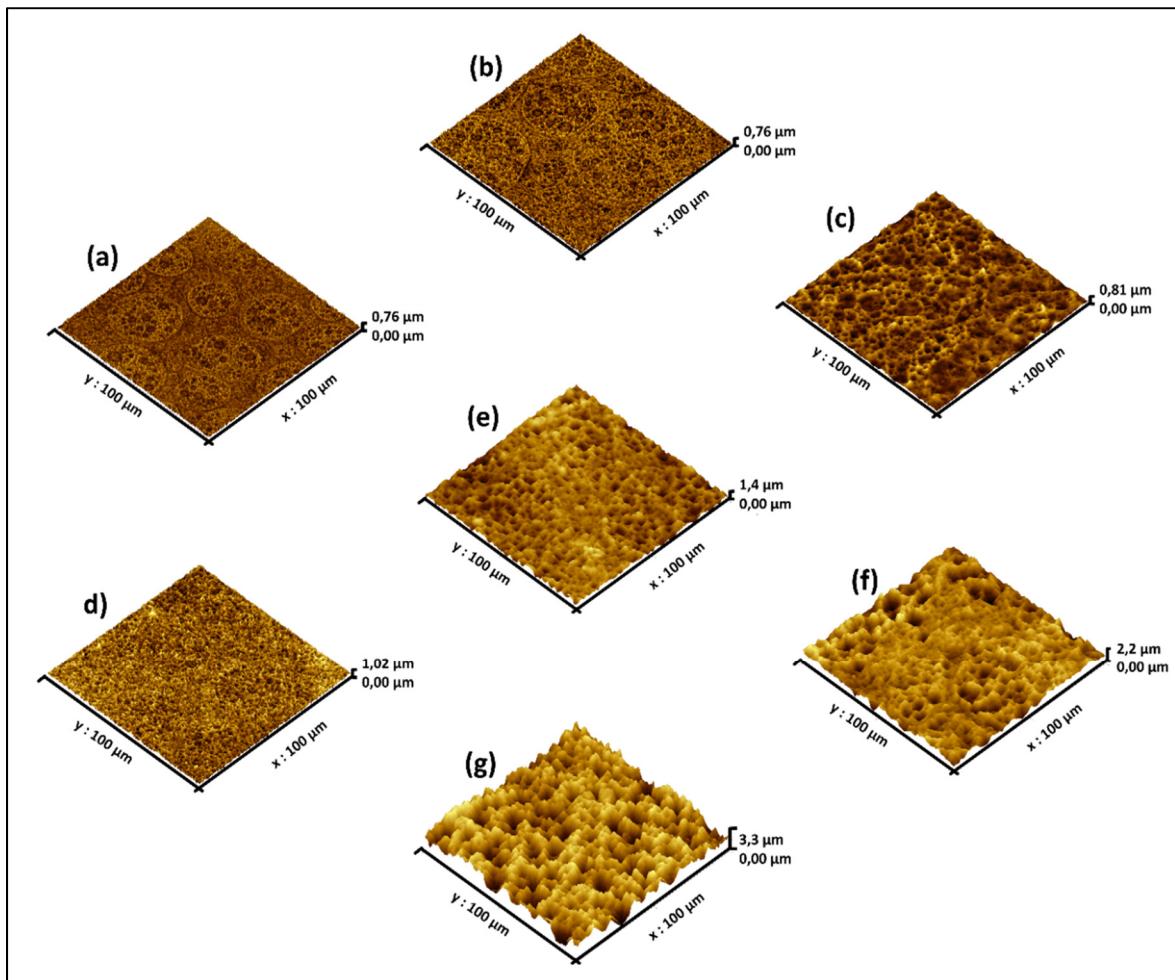


Figure 4-1 Images AFM des échantillons gravés dans un bain à l'eau régale pendant (a) 5 minutes, (b) 7 minutes, (c) 10 minutes, (d) 12 minutes, (e) de 15 minutes, (f) 30 minutes et (g) 60 minutes du temps d'immersion

Tableau 4-1 Mesures relatives des statistiques de surface avec différentes durées d'immersion allant de 5 à 60 minutes générées par le logiciel d'analyse gratuit Gwyddion à partir des images de l'AFM de la figure 4-1

Échantillon	Temps d'Immersion (min)	Hauteur moyenne (µm)	Hauteur maximum (µm)	Rugosité (µm)
(a)	5	0.31	0.70	0.06
(b)	7	0.33	0.76	0.06
(c)	10	0.35	0.81	0.07
(d)	12	0.42	1.02	0.07
(e)	15	0.75	1.37	0.13
(f)	30	1.27	2.16	0.19
(g)	60	1.98	3.28	0.40

Il est clair que de plus longues durées d'immersion conduisent à une gravure plus profonde. Cependant, les bulles de gaz qui restent attachés à la surface et qui sont observables à l'œil nu lors de la réaction, provoquent éventuellement le ralentissement de gravure dans certaines régions et aussi l'agitation des échantillons à l'intérieur de la solution pendant la réaction. Un bon exemple de l'instabilité montré dans le tableau 4-1 pour des temps d'immersion faibles est d'une hauteur moyenne de 0,75 µm avec une rugosité (Ra) de 0,13 µm (17 %) après un traitement de 15 minutes.

4.2.2 L'analyse structurale par diffraction des rayons X

L'analyse de surface en utilisant la Diffraction des Rayons X (DRX) peut être effectuée pour déterminer la cristallinité de l'échantillon gravé et la taille des cristallites. En effet, les données de diffraction des rayons X de la figure 4-2 mettent en évidence deux pics correspondant aux trois plans réticulaires différents(Ballato et al., 2009; Ko et Lin, 2006). Le pic principal correspond à l'orientation cristallographique (004) suivi d'un second pic moins intense plus proche de la position 53 correspondant à la l'orientation cristallographique (103) pour le Germanium nu. Après l'attaque chimique, un pic large centré à 53.5° correspondant à la (311) d'orientation cristallographique est présent dans les données XRD.

Si nous comparons les résultats XRD du Germanium nu (non traité) avant et après immersion de 15 minutes à l'eau régale, il est suggéré que le traitement a éliminé GeO₂ dans le plan (103)

(Jia et al., 2014), tout en préservant la nature cristalline du matériau et en favorisant la croissance le long de la direction (311) (exposer ce plan cristallin), pour former les structures en pyramides inversées.

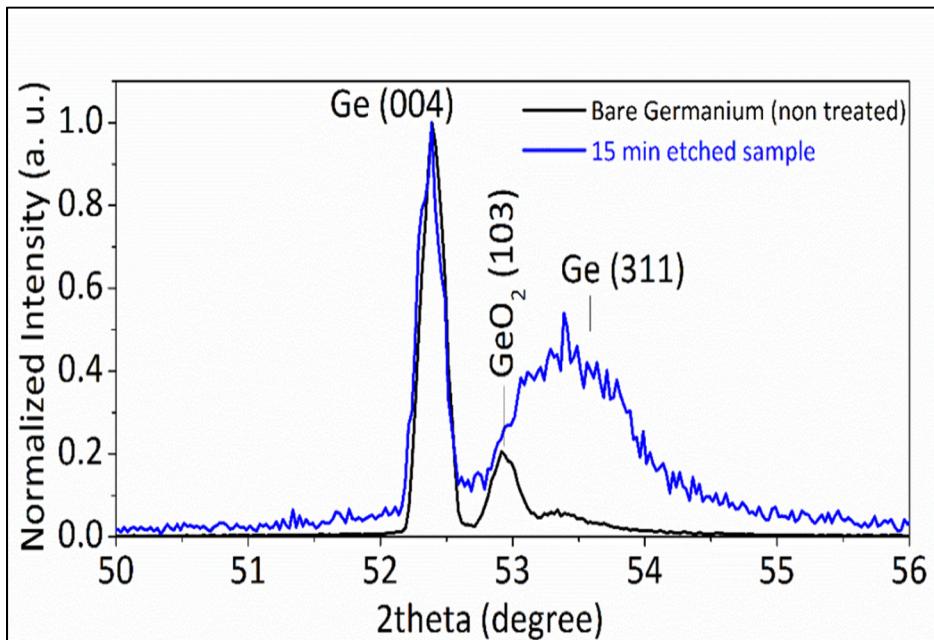


Figure 4-2 XRD du Germanium avant et après une immersion de 15 minutes dans une solution à l'eau régale

Sur la base de ces données, la formule Scherer peut être utilisée pour évaluer le diamètre moyen L des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan hkl sous l'hypothèse que l'élargissement de la ligne est principalement dû à la fragmentation du cristallin dans de petites zones de la taille de diffraction cohérente L (<1000 Å). Ce paramètre L peut être estimé en utilisant (Patterson, 1939):

$$L_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{b \cos \theta} \quad (4.1)$$

Où b est la pleine largeur angulaire à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction, θ est l'angle de Bragg défini par la position de pointe et λ est la longueur d'onde de la source ($K\alpha_{1,2}$ de cuivre = 1.5418\AA).

Les données de diffraction des rayons X sur la figure 4-2 permettent de calculer la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) du pique (311) pour les échantillons gravés et qui est de $1,0 \pm 0,1$ degré.

Ce calcul suggère que la taille des cristallites de l'échantillon traité au Germanium est de 29,87Å dans le plan Ge (311). En réalité, cette évolution est due non seulement à la croissance de la taille des cristallites, mais aussi pourrait être due à des paramètres instrumentaux, des déformations locales induites par la dislocation ou à la variation de la concentration dans le cas d'une solution solide(Degallaix, 2007).

Sur la base de cette analyse, la facette des creux en forme de V semble correspondre à la direction (311) (Stekolnikov et Bechstedt, 2005) et l'évolution du pic de diffraction pourrait être causée par la variation de concentration de la solution solide après la gravure dans la direction perpendiculaire au plan (311) (Degallaix, 2007).

4.2.3 Impact de la couche poreuse sur les caractéristiques optiques du Ge

Pour observer l'amélioration apportée par la couche poreuse sur le facteur de réflexion, nous avons effectué une spectroscopie de réflectance de 950 -1700 nm en fonction du temps d'immersion à l'aide d'un UV-VIS-NIR spectrophotomètre de la marque PERKIN-ELMER modèle Lambda 750 qui est équipé d'une sphère d'intégration de 60mm.

Comme il est indiqué sur la figure 4-3, le facteur de réflexion du Germanium primitif varie de 54,8 à 58,5% entre 905 et 1700 nm. Un traitement rapide de 5 minutes d'immersion donne déjà une diminution de la réflectance de 12-14%. Une longue immersion diminue encore la réflectance, qui tombe sous 15% pour une immersion de 60 minutes. Sur la base de l'analyse AFM, cette dernière valeur de réflexion correspond à une profondeur moyenne d'environ 2 μm et peut atteindre près de 4 μm de hauteur crête à crête.

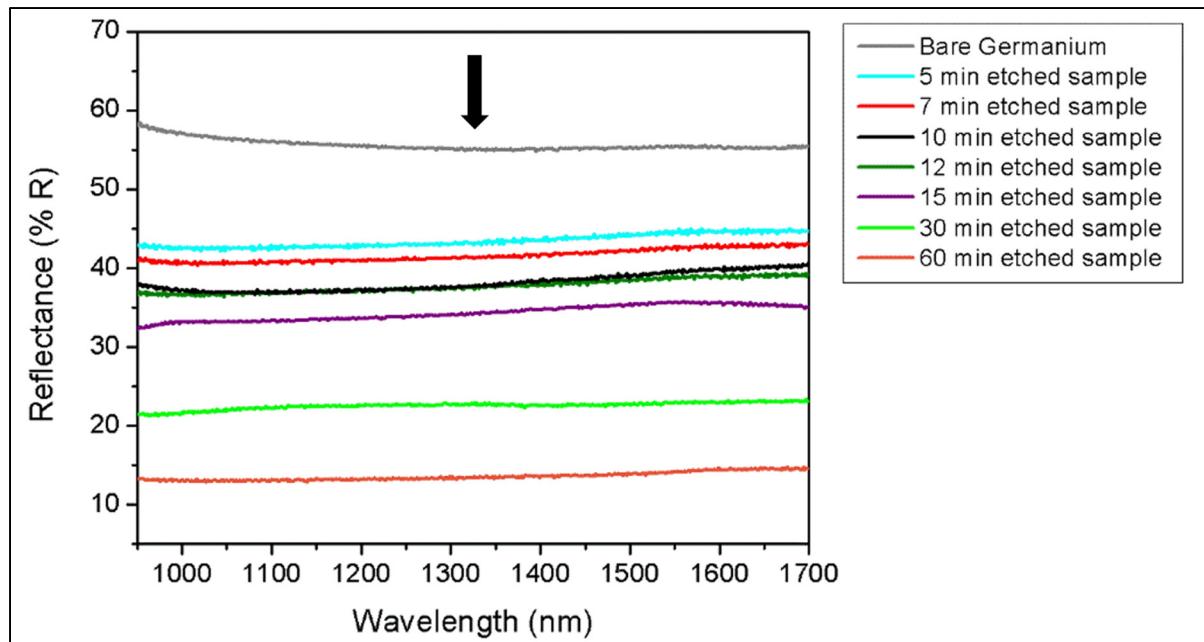


Figure 4-3 Réflectivité du Ge brut et du Ge traité en fonction de la durée d'immersion dans un bain à l'eau régale

En tant que tel, ce traitement à faible coût peut diminuer le facteur de réflexion totale et génèrent un grand gain d'absorbance 950-1700 nm.

En nous basant sur les résultats de caractérisation de la jonction PN au moyen de la technique SIMS présentée dans le chapitre 2 et qui indiquent que la jonction se situe à une profondeur d'à peu près 320 nm sous la surface, aussi en nous basant sur l'analyse AFM discutée dans le paragraphe précédent, nous pouvons conclure que le bain rapide de 5 minutes à l'eau régale fournit une profondeur moyenne des pores dont la valeur moyenne respecte les 310 nm. Ceci avec une valeur maximale qui peut atteindre les 700 nm dans certains points. En effet, après un bain de 5 min, l'amélioration de la réflexion est entre 12-14% par rapport au Germanium brut. Il est important de rappeler que pour des jonctions plus profondes, l'amélioration de la réflexion sera meilleure. Si par exemple notre jonction était à 1 μ m de la surface, les bains de 10 à 12 minutes pouvaient être acceptables et ces derniers sont capables de réduire la réflexion aux alentours de 37% ce qui donne tout aussi une amélioration de presque 37% par rapport au Germanium brut. Ici nous pouvons commenter que le choix de la profondeur de la jonction

très proche de la surface a rendu la porosification très difficile vu la nature de la gravure avec laquelle nous travaillons.

Nous avons voulu comparer nos résultats à d'autres travaux réalisés sur des substrats au Germanium visant à réduire la réflectivité et nous avons sélectionné deux :

- le premier rapport que nous avons sélectionné c'est un article résumant les travaux de Akkari et al. (2009) et dans lequel une couche de Germanium poreux a été créée par la technique électrochimique. Dans ce rapport la réflectance est représentée en fonction de la densité du courant de la réaction. Sur le même intervalle des longueurs d'ondes de notre étude, la réflectance n'est pas stable et peut subir une variable allant de 10 à 20%. La valeur de la réflectance la plus basse reportée et qui est plus ou moins stable est de 38% suite à une gravure avec un courant de 50mA/cm^2 pendant 5min.
- le deuxième article que nous avons sélectionné c'est celui de Jung Woo Leem (2011). Dans ce travail, la gravure du Germanium est réalisée par un plasma en utilisant un nano-patron en or comme masque. Dans cet article, les structures formées ont été optimisé par la variation de plusieurs paramètres de gravure. Pour ce faire, un seul paramètre est varié à la fois et la relevée des mesures de réflectance correspondante est prise sur une large gamme de longueurs d'onde allant de 400nm à 2000nm. En prenant les paramètres de référence par exemple, et en variant seulement la taille des particules entre 5 et 15nm, la meilleure réflectance reportée sur le même intervalle de notre étude est entre 25 et 30%. La puissance RF et ICP, la pression, la durée de gravure ainsi que l'angle d'inclinaison ont été aussi optimisés. Le meilleur résultat avec toutes les optimisations permet d'obtenir une réflectance de 10%. Pour notre cas nous avons pu réduire la réflectance sous les 14% pour un bain d'une heure, mais la différence c'est que la profondeur des pores correspondante à cette valeur est de 2 micron alors que celle reporté par Jung Woo Leem (2011) est de 700nm. Ce résultat est encourageant car pour notre cas nous n'avons pas encore optimisé les résultats pour voir l'influence de certains paramètres sur la gravure, aussi compte tenu de la nature de la gravure utilisée, nos résultats sur la réflectivité sont considérés comme intéressants.

Finalement, après avoir relevé l'impact de la couche poreuse sur l'amélioration de la réflectivité et qui est de 12-14% pour une profondeur de pores avoisinant en moyenne les 300nm et après avoir comparé nos résultats à des travaux de pairs, nous allons résumer les étapes de conception et de réalisation d'une photodiode au Ge avec l'intégration de la couche poreuse et présenter quelques tests électriques préliminaires réalisés sur les dispositifs.

4.3 Réalisation d'une photodiode au Ge avec et sans l'intégration d'une couche poreuse

Comme nous avons pu voir au cours du chapitre 2, les étapes de réalisation de la photodiode au Germanium ont subi un changement par rapport aux étapes prévues sur la base de la littérature. Les étapes finales retenues pour la réalisation sont donc résumées sur la figure 4-4.

D'abord, le traitement thermique (figure 4-4(c)) est effectué sans couche de protection. En effet, et comme nous l'avons déjà expliqué, la caractérisation SIMS a montré que pour le cas d'un traitement thermique réalisé avec une couche protectrice SiO_2 qui est ensuite éliminée par un bain de HF, il y a beaucoup de perte en concentration des atomes de phosphore. Nous avons donc opté pour faire le traitement thermique à 525° pour 30 minutes sans la couche protectrice dans un petit four et sous ambiance N_2 vu que l'analyse n'a pas montré de pertes notables pour ce cas.

Ensuite, pour le cas de fabrication d'une photodiode au GeP, le traitement chimique consiste à immerger le substrat au Germanium dans un bain à l'eau régale pendant une durée Δt (figure 4-4(d)). Dans le cadre de ce projet et suivant l'analyse AFM et SIMS, la durée d'immersion doit être très courte et ne doit pas dépasser les 5 minutes vu que la jonction est très proche de la surface et la profondeur des pores doit se situer aux alentours des 300nm.

Finalement et pour reprendre toutes les étapes rapidement, après procurement du substrat type P (figure 4-4(a)), nous avons simulé les paramètres (de la jonction) que nous avons envoyé à la compagnie d'implantation INNOVION pour la réalisation (figure 4-4(b)). Une fois la jonction réalisée, un traitement thermique est nécessaire pour l'activation des espèces dopées, la récupération de la cristallinité de la structure et la diminution de la résistance de la couche

dopée (figure 4-4(c)). Ce traitement thermique a été réalisé sans la déposition de la couche SiO_2 .

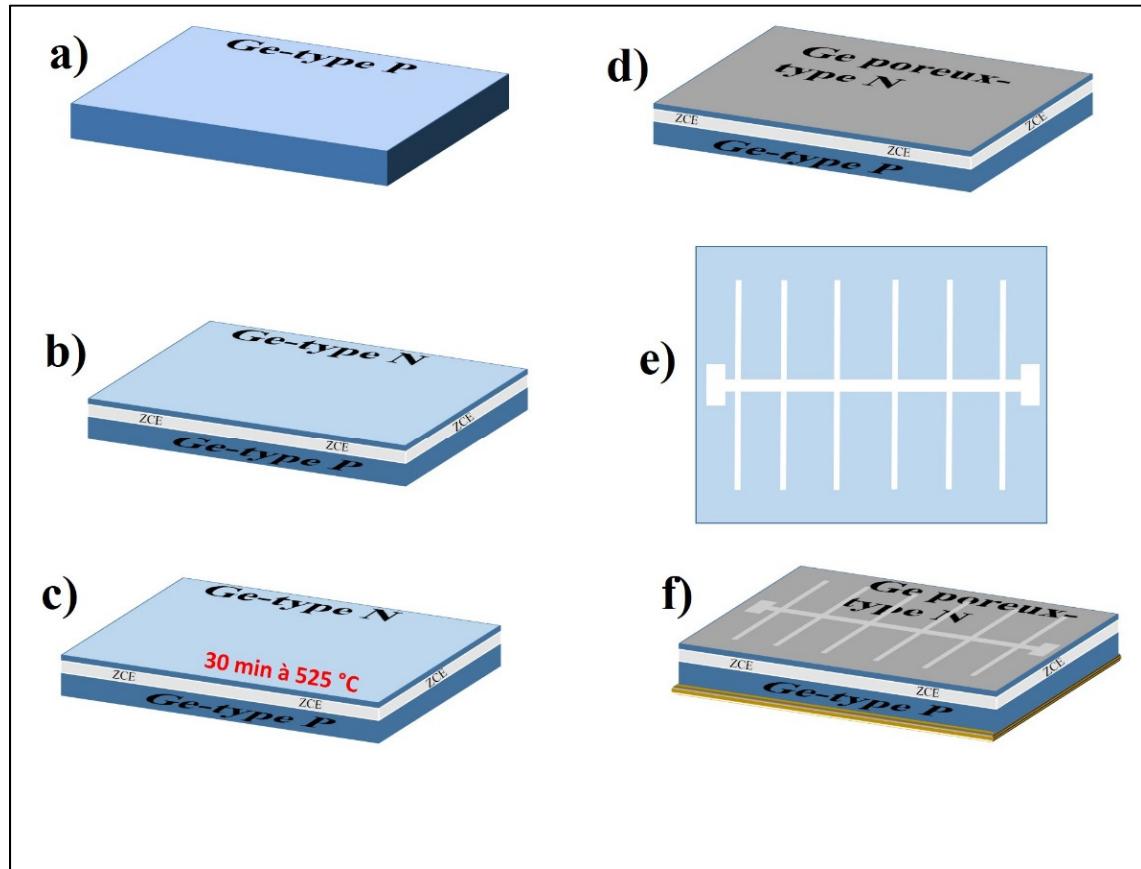


Figure 4-4 Étapes de réalisation d'une photodiode au Ge avec et sans l'intégration d'une couche poreuse

Une fois le traitement est fait, l'échantillon est nettoyé et séché pour la dernière étape qui consiste à la réalisation des contacts (figure 4-4(f)). La déposition métallique se fait sur deux étapes. Tout d'abord, en utilisant la technique de pulvérisation cathodique sous vide. Le contact avant est en aluminium et est déposé à l'aide d'un masque en forme de grille (figure 4-4(e)). Les paramètres du masque sont simulés à l'aide du simulateur en ligne PVlighthouse et la conception est réalisée à l'aide du logiciel SOLIDWORKS. Le fichier format FXD est intégré dans une machine de gravure laser et le motif est gravé sur une feuille d'acier inoxydable que nous utilisons comme masque pour graver le motif avec de l'aluminium sur la face avant de la jonction. Le contact arrière, quant à lui, est en cuivre et toute la surface du substrat est couverte

en utilisant aussi la technique de pulvérisation. Un exemple de réalisation d'une photodiode au Germanium brut est montré sur la figure 4-5 ci-dessous.

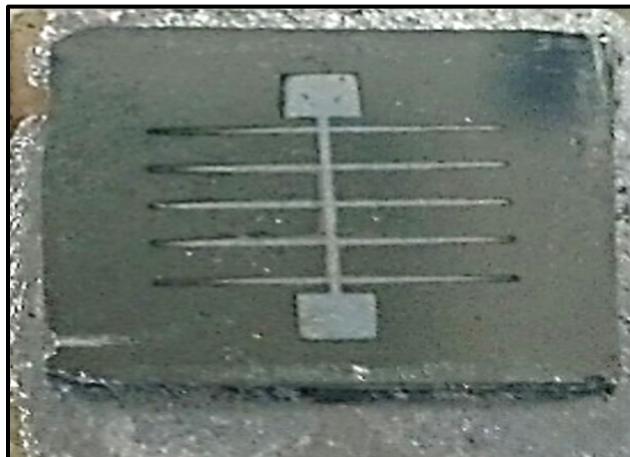


Figure 4-5 Une photodiode au Germanium brut

Malgré que les chances de fonctionnement de ce dispositif soient minimes vu la mauvaise qualité de la jonction PN que nous avons pu constater au cours de la caractérisation, nous avons voulu faire quelques tests électriques avec un simulateur solaire (keithley) pour la détermination de l'allure de la caractéristique I-V. Dans le paragraphe suivant, nous allons d'abord définir le banc de mesures expérimentales et nous allons par la suite présenter et interpréter des résultats de cette manipulation.

4.4 Banc expérimental et résultats de caractérisation I-V

Le banc expérimental pour la mesure de la caractéristique I-V et dont les éléments sont montrés sur la figure 4-6 (a) est composé de 3 parties essentielles (le keithley, l'ordinateur et la lampe). Nous trouvons le keithley qui est le dispositif contenant la source de tension et permettant non seulement la polarisation de la photodiode mais aussi la lecture de la réponse du dispositif qui est le courant. D'un côté, le keithley est connecté à la photodiode à l'aide de fils conducteur et de pinces métalliques comme le montre la figure 4-6 (b), et d'un autre, il est connecté à un ordinateur qui, grâce à une interface LabVIEW, nous permet de configurer les différents paramètres d'entrées et de visualiser la courbe I-V.

En plus du keithley et de l'ordinateur, nous trouvons la lampe, qui est un élément indispensable à la manipulation, et qui est calibré de façon à permettre l'illumination de la photodiode avec une puissance de 1SUN. La prise de mesure se fait une fois à l'obscurité et une autre fois sous illumination.

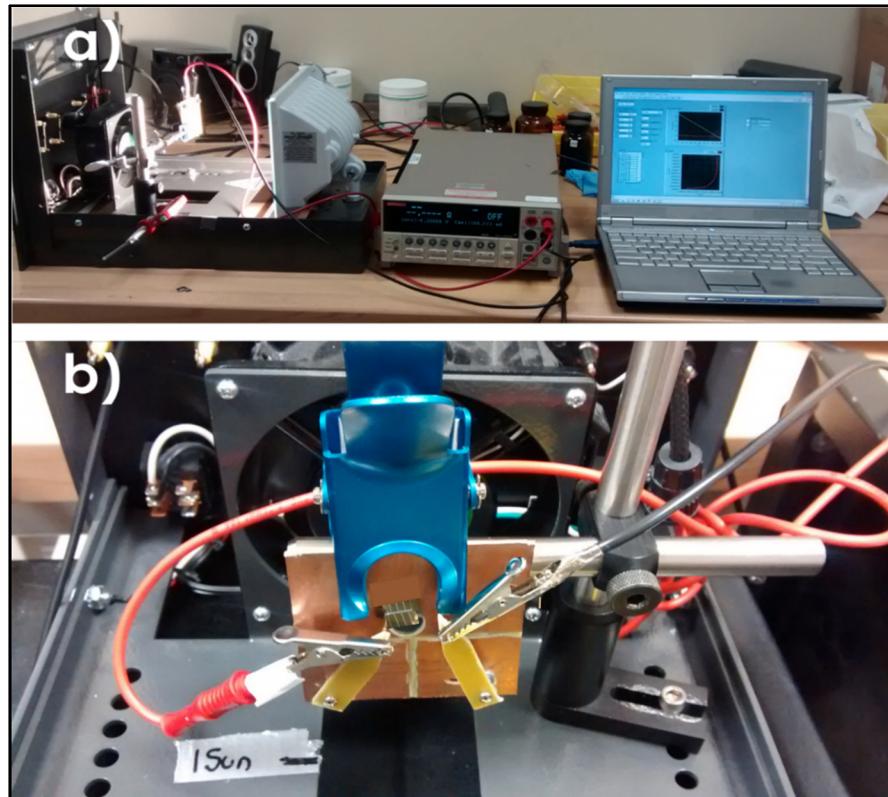


Figure 4-6 Banc de mesure de la caractéristique I-V, a) vu d'ensemble du banc, b) connexion entre le keithley et la photodiode

La courbe I-V à l'obscurité (en absence d'illumination) d'une cellule solaire est tout aussi importante. En absence d'illumination, cette dernière agit comme une diode. Les deux premiers paramètres à vérifier de cette courbe pour un cas comme le nôtre là où la jonction est de mauvaise qualité sont 1) l'allure de la courbe I-V pour voir si la réponse correspond bien à une réponse d'une diode conventionnelle, et 2) la valeur de la tension seuil V_s qui nous indique si la réponse du dispositif provient de la jonction du semi-conducteur ou d'une autre barrière. Il faut donc toujours vérifier si cette dernière est proportionnelle à la bande d'énergie du semi-conducteur.

Nous avons réalisé quelques tests sur des photodiodes au Germanium brut. Un exemple de résultat typique que nous avons pu relever est représenté sur la figure 4-7 ci-dessous.

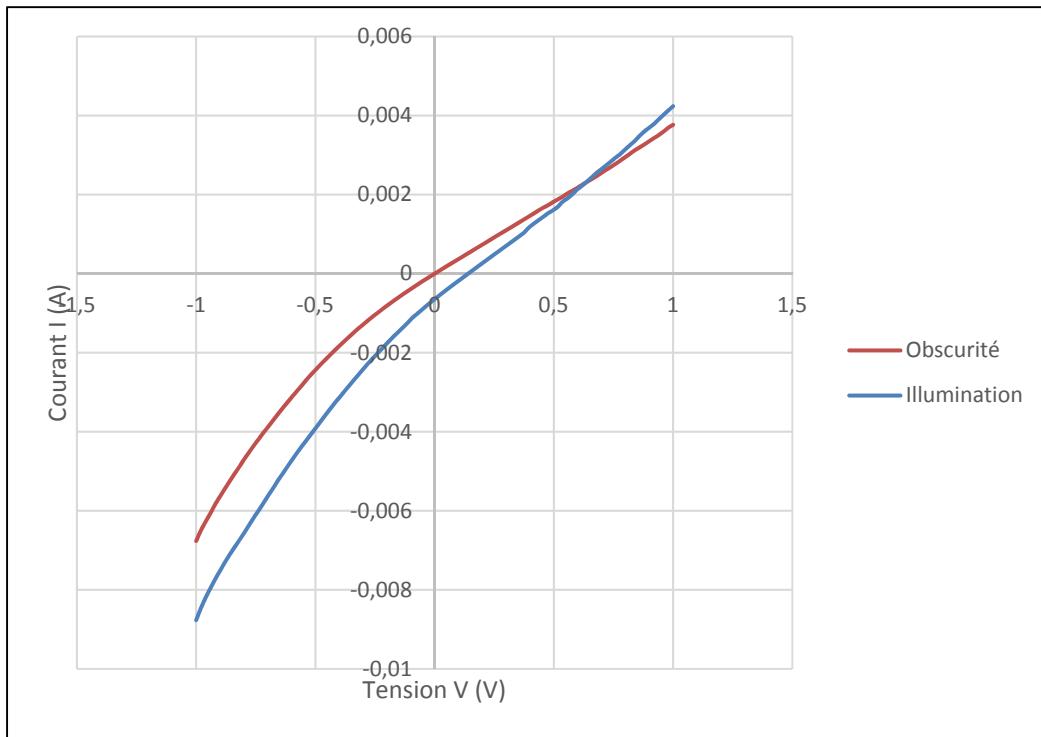


Figure 4-7 Caractéristique I-V d'une photodiode au Germanium brut

Tel qu'attendu, l'allure des courbes I-V ne correspond pas à celle d'une diode conventionnelle et les valeurs des tensions V_s et V_{oc} sont très faibles ce qui indique que ces réponses ne proviennent pas de la jonction PN. Le dispositif réalisé ne fonctionne donc pas tel que souhaité. Une telle réponse peut être justifiée par le fait que la jonction réalisée est de mauvaise qualité et par la faible valeur de la résistance shunt résultante des défauts accumulés lors de la fabrication d'où la domination du comportement résistif. Cette réponse ne provient donc pas de la jonction PN à l'intérieur du semi-conducteur mais provient plutôt de la jonction à l'interface entre le métal et le semi-conducteur.

Malheureusement, les résultats électriques obtenus montrent que le dispositif réalisé à partir de la jonction PN discutée au cours du chapitre 2 n'est pas fonctionnel. Seul une réponse propre nous permettra de quantifier l'impact de la couche poreuse sur les performances du dispositif.

Les contacts métalliques doivent subir d'autres améliorations au niveau de la forme et de la technique de dépôt pour voir si ceci améliore (ou pas) les résultats I-V. Aussi, de plus amples investigations doivent se faire sur la jonction pour diagnostiquer les problèmes plus précisément et pour savoir comment les soigner dans le futur.

4.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu caractériser la structure poreuse obtenue par immersion dans un bain acide à l'eau régale. D'une part, l'étude topographique AFM nous a permis de déterminer l'influence de la durée de bain sur la profondeur des pores créés. En effet, des plus longues immersions conduisent à des pores plus profonds et plus homogènes. D'une autre part, l'étude cristallographique XRD nous a permis de confirmer la conservation de la cristallinité de la surface après traitement. Ceci est important lorsque l'intégration de la couche poreuse dans des dispositifs optoélectroniques est envisagée. Finalement, la mesure de la réflectivité des surfaces exposées à différents temps d'immersion dans des bain à l'eau régale a permis de mesurer l'impact de la couche poreuse sur la caractéristique optique de la surface.

En considérant le résultat de l'analyse SIMS discuté dans le chapitre 2 et qui indique une localisation de la jonction à 320nm de la surface, le bain d'immersion de 5 minute est considéré comme le plus adéquat pour ce cas d'étude et permet de diminuer la réflectivité entre 12-14% par rapport au Ge brut.

Finalement, nous avons présenté les étapes finales à retenir pour cette première réalisation de la photodiode à jonction PN au Ge avec et sans l'intégration de couche poreuse sur la surface active.

Malgré la mauvaise qualité de la jonction, nous avons effectué quelques tests électriques pour la détermination de la courbe I-V et dont le résultat typique a été présenté dans le dernier paragraphe de ce chapitre. Tel qu'attendu, la réponse du dispositif ne correspondait pas à celle d'une diode conventionnelle mais plutôt à une jonction métal-semiconducteur. Ceci a été principalement causé par la jonction défectueuse. Seule une jonction fonctionnelle nous

permettra d'apprécier l'impact de la couche poreuse sur les caractéristiques électriques de deux dispositifs réalisés d'une façon identique : l'un avec et l'autre sans la couche poreuse.

CONCLUSION

Le comportement du Germanium face à des techniques de gravure autocatalytique et l'impact de l'ajout d'une couche poreuse sur les caractéristiques optiques du Germanium ont été étudiés au cours de ce projet. Aussi, un modèle de photodiode à jonction PN à base de Germanium a été conçu et réalisé et les différentes étapes du processus de fabrication ont été discutées.

Le premier chapitre a été élaboré dans le but de mettre le projet dans un contexte métrologique qui justifie le besoin d'améliorer les caractéristiques optiques et électriques d'un matériau tel que le Germanium pour son intégration potentielle dans des dispositifs optoélectroniques offrant une meilleure sensibilité aux rayonnements incidents. En outre, ce chapitre a permis d'introduire la jonction PN et ses caractéristiques électriques qui influencent la sensibilité.

Le deuxième chapitre a été consacré à la réalisation d'une photodiode à base de Germanium. Trois étapes ont été développées pour atteindre cet objectif. Une première étape concerne l'implantation ionique et la réalisation de la jonction. En passant par une revue de littérature sur des travaux similaires, nous avons pu choisir les paramètres d'implantation et qui sont une couche N dopée au phosphore avec une dose de 10^{15} cm^{-2} à 150 KeV avec une inclinaison de 7° : La profondeur attendue de la jonction était de 500 nm. Une autre revue de littérature sur les différentes techniques de traitement thermique a permis de classer les traitements thermiques selon deux catégories et a permis de connaître les meilleures conditions de traitement. Cependant la disponibilité du matériel a imposé le choix de la technique de recuit utilisée qui est un traitement thermique dans un four. Les conditions de ce dernier ont été optimisées en s'appuyant sur la littérature. De ce fait le traitement a été élaboré dans un petit four sous ambiance N₂ à 525° pendant 30 min. Ensuite une caractérisation SIMS a été réalisée dans le but de vérifier la profondeur de la jonction attendue et qui est de 500 nm. Malheureusement, la profondeur réelle obtenue était de 320 nm seulement. Cette localisation de la jonction a été prise en considération lors de la phase de gravure discutée dans le chapitre 3 et 4 mais ceci n'empêche pas le fait qu'elle a rendu la gravure encore plus difficile en termes de faisabilité. Finalement, une autre revue de littérature a été conduite sur les contacts avant et arrière et la métallisation permettant ainsi de faire le choix sur les matériaux suivants ceux qui

sont disponibles. Ces matériaux sont l'aluminium pour le contact avant et le cuivre pour le contact arrière. Le contact avant devait répondre aux critères de conductivité et de transparence c'est pour cette raison qu'un masque a été conçu, fabriqué et a subi des évolutions pour répondre aux critères de faisabilité et de qualité.

Dans le troisième chapitre, nous avons résumé à travers une revue de littérature toutes les techniques de gravure possible et nous avons présenté les techniques de caractérisation manipulées pour la compréhension du comportement de la surface face à la porosification. Finalement, nous avons dédié la dernière partie de ce chapitre à la gravure autocatalytique. Parmi les trois différentes techniques testées, une seule nous a encouragé à continuer les investigations et qui est la gravure à l'eau régale basée sur des acides. Les deux autres techniques impliquaient l'utilisation d'atomes d'argent, qui, nous a été impossible d'éliminer sans avoir de gravure supplémentaire malgré plusieurs essais.

Finalement, le chapitre 4 a été dédié à la caractérisation de la couche poreuse en forme de V élaboré par gravure autocatalytique à l'eau régale. Une analyse topographique AFM, une analyse cristallographique XRD et une analyse optique de réflectivité ont été détaillées. La couche poreuse résultante dont la profondeur des pores dépend du temps d'immersion nous a permis de déterminer le temps d'immersion adéquat pour notre réalisation et qui est de 5 minutes. Ce bain bref permet d'obtenir des pores aux alentours de 300nm de profondeur et permet de diminuer la réflectivité de 12-14% par rapport au Germanium brut. Pour clôturer, un petit récapitulatif des étapes de réalisation d'une photodiode au Germanium avec et sans la couche poreuse a été présenté et le fonctionnement défectueux du dispositif causé par la mauvaise qualité de la jonction a été discuté grâce à la caractérisation électrique I-V.

Les différents résultats et analyses effectués dans le cadre de ce projet en ce qui concerne la gravure à l'eau régale et qui sont présentées dans ce rapport ainsi que d'autres analyses complémentaires et plus profondes effectuées par la suite, nous ont permis de rédiger un article scientifique de journal soumis à mdpi materials (Chaabane et al., 2017).

Les limites du projet

La contrainte principale pour ce projet est la jonction. D'une part, cette dernière s'avère beaucoup plus proche de la surface que prévu. Si nous avions une profondeur de jonction plus large, nous aurions pu diminuer beaucoup plus la réflexion par la création de pores plus profonds. D'une autre part, la difficulté de détection du phosphore lors de l'analyse SIMS est une preuve que la surface supérieure du semi-conducteur n'est pas fortement dopée ce qui empêche la formation d'un bon contact ohmique entre le semi-conducteur et le métal.

En ce qui concerne les métaux utilisés pour les électrodes parmi ceux qui sont disponibles, ces derniers ne sont pas les meilleurs pour le germanium et pourraient contribuer à l'apparition d'un comportement résistif du dispositif.

RECOMMANDATIONS ET TRAVAUX FUTURS

Pour des investigations futures, la première chose à recommander c'est de prendre une jonction plus profonde et plus loin de la surface d'environ $1\mu\text{m}$. Une jonction à cette profondeur permettra d'avoir des résultats beaucoup plus intéressants surtout lors de l'utilisation de technique de gravure chimique (à faible coût). $1\mu\text{m}$ de profondeur donne plus de flexibilité par rapport à la réalisation des pores et permettra de toujours conserver la jonction intacte. La couche supérieure du semi-conducteur doit être aussi fortement dopée pour garantir l'obtention d'un contact ohmique.

La deuxième chose à recommander c'est de faire l'implantation chez un fournisseur qui réalise le traitement thermique rapide juste après l'implantation et la caractérisation de l'implantation.

Aussi, il est toujours préférable de travailler sur un même lot de substrats dès le départ parce que chaque lot est différent du point de vue de la résistivité, de la concentration, des défauts cristallins...ce qui influence les résultats.

Et finalement, pour les électrodes métalliques, nous recommandons de travailler avec de l'or et de l'Indium au lieu de l'aluminium et du cuivre.

Ceci étant en ce qui concerne les recommandations. Maintenant, pour donner suite au projet, il serait intéressant de continuer l'étude électrique sur les photodiodes réalisées. En effet, il faut continuer l'amélioration des contacts métalliques pour voir si cela peut améliorer les résultats. Seule une réponse propre du dispositif nous permettra d'apprécier l'impact de la couche poreuse sur les caractéristiques électriques de la photodiode au Ge. Le diagnostic complet des anomalies de la jonction réalisée est nécessaire aussi pour savoir comment y remédier dans le futur.

Des investigations supplémentaires pourront aussi se faire sur l'élimination complète des particules d'argent de la surface du Ge sans provoquer de gravure supplémentaire lors de la gravure assistée par un métal et lors du déplacement galvanique afin de pouvoir exploiter les résultats de gravure de ces derniers.

La caractérisation de masse solide perdue est tout aussi importante dans le cas de l'intégration de la gravure dans des dispositifs optoélectroniques à jonctions semi-conductrices. Des expériences doivent être conduites dans ce sens, nous pourrons par exemple peser les substrats (avec une balance à très haute résolution) avant et après la gravure pour voir si la perte de masse est proportionnelle aux pores créés ou s'il y a existence d'autres pertes de matières au cours du processus de gravure. L'autre expérience qui peut être réalisée c'est de protéger une partie de l'échantillon (que nous laissons à l'extérieur de la solution lors de la gravure) pour connaître la vraie hauteur de la perte de la matière solide.

Et finalement, les couches d'Oxydes transparents et conducteurs (OTC) et les couches de passivation telles que les solutions de ZnS et de MgF₂ dans la région proche infrarouge peuvent être étudiés pour leur intégration probable sur du Germanium.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- Aizawa, Masato, Anne M Cooper, Marek Malac et Jillian M Buriak. 2005. « Silver nano-inukshuks on germanium ». *Nano letters*, vol. 5, n° 5, p. 815-819.
- Akkari, Emna, Z Benachour, S Aouida, O Touayar, B Bessais et J Benbrahim. 2009. « Study and characterization of porous germanium for radiometric measurements ». *physica status solidi (c)*, vol. 6, n° 7, p. 1685-1688.
- Akkari, Emna, Oualid Touayar et Brahim Bessais. 2011. « Reflectivity, absorption and structural studies of porous germanium ». *Sensor Letters*, vol. 9, n° 6, p. 2295-2298.
- Akkari, Emna, Oualid Touayar, F Javier Del Campo et Josep Montserrat. 2013. « Improved electrical characteristics of porous germanium photodiode obtained by phosphorus ion implantation ». *International Journal of Nanotechnology*, vol. 10, n° 5-7, p. 553-562.
- Anisuzzaman, Mohammad, et Taizoh Sadoh. 2012. « Effects of dose on activation characteristics of P in Ge ». *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 8, p. 3255-3258.
- Google Patents. 2004. *Electrochemical etching cell*.
- Badeker, K. 1907. « Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds ». *Ann. Phys*, vol. 22, p. 749.
- Ballato, John, T Hawkins, P Foy, B Yazgan-Kokuz, R Stolen, C McMillen, NK Hon, B Jalali et R Rice. 2009. « Glass-clad single-crystal germanium optical fiber ». *Optics express*, vol. 17, n° 10, p. 8029-8035.
- Banerjee, Debika, Charles Trudeau, Luis Felipe Gerlein et Sylvain G Cloutier. 2016. « Phonon processes in vertically aligned silicon nanowire arrays produced by low-cost all-solution galvanic displacement method ». *Applied Physics Letters*, vol. 108, n° 11, p. 113109.
- Bastie, Jean, et Laura Patricia Gonzalez Galvan. 2006. « Radiometric and photometric measurements at the LNE-INM/ CNAM ». *measurement*, vol. 1, p. 3x10-5.
- Ben Achour, Z, O Touayar, E Akkari, J Bastie, B Bessais et J Ben Brahim. 2007. « Study and realization of a transfer detector based on porous silicon for radiometric measurements ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 579, n° 3, p. 1117-1121.
- Ben Achour, Zahra, Oualid Touayar et Nejmeddine Sifi. 2012. « Stability Study of the Metrological Characteristics of a ZnO/PS/C-Si Photodiode (PSiZ) Used as a Transfer ». *Modern Instrumentation*, vol. 1, n° 02, p. 21.

- BIPM. 2006. « Système international d'unités ». In *The International System of Units, 7th Edition, Sèvres*.
- BIPM. 2012. « La République tunisienne / Infrastructure de qualité ». <<http://www.bipm.org/fr/about-us/member-states/tn/links.html>>.
- Bouchareine, Patrick. 2002. « Interférences de la lumière. Théorie et applications ». *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, n° R6475, p. R6475. 1-R6475. 25.
- Burgers, AR. 1999. « How to design optimal metallization patterns for solar cells ». *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, vol. 7, n° 6, p. 457-461.
- Canneaux, Th, D Mathiot, JP Ponpon, S Roques, S Schmitt et Ch Dubois. 2008. « Diffusion of phosphorus implanted in germanium ». *Materials Science and Engineering: B*, vol. 154, p. 68-71.
- Chaabane, I, D Banerjee, O Touayar et S. G. Cloutier. 2017. « Shallow V-shape nanostructured pit arrays in Germanium using aqua regia electroless chemical etching ». *article en soumission à mdpi materials*.
- Chemistry.libre.text. 2014. « Bragg's Law ». <http://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Diffraction/Bragg's_Law>.
- Cho, K, WR Allen, TG Finstad, WK Chu, J Liu et JJ Wortman. 1985. « Channeling effect for low energy ion implantation in Si ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 7, p. 265-272.
- Chroneos, A, D Skarlatos, C Tsamis, A Christofi, DS McPhail et R Hung. 2006. « Implantation and diffusion of phosphorous in germanium ». *Materials science in semiconductor processing*, vol. 9, n° 4, p. 640-643.
- Claverie, A, S Koffel, N Cherkashin, G Benassayag et P Scheiblin. 2010. « Amorphization, recrystallization and end of range defects in germanium ». *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 9, p. 2307-2313.
- Coutin, Jeanne-Marie, et Bernard Rougie. 2016. « Caractérisation et validation d'un nouveau radiomètre cryogénique au LNE-LCM Characterization and validation of a new cryogenic radiometer at the LNE-LCM ».
- Degallaix, Suzanne. 2007. *Caractérisation expérimentale des matériaux: Propriétés physiques, thermiques et mécaniques*, 1. PPUR presses polytechniques.

- Designes, Francois. 1992. « Radiométrie. photométrie ». *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, vol. 7, n° R6410.
- Desvignes, François. 1991. *Rayonnements optiques*. Masson.
- Fang, C, H Föll et J Carstensen. 2006. « Electrochemical pore etching in germanium ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 589, n° 2, p. 259-288.
- Fox, NP. 1991. « Trap detectors and their properties ». *Metrologia*, vol. 28, n° 3, p. 197.
- Fox, NP. 1995. « Radiometry with cryogenic radiometers and semiconductor photodiodes ». *Metrologia*, vol. 32, n° 6, p. 535.
- Fox, NP, et JP Rice. 2005. « Absolute Radiometers in Optical radiometry », ed. Parr AC, Datla, RU, and Gardiner JL ».
- Franssila, Sami, et Lauri Sainiemi. 2008. « Reactive Ion Etching (RIE) ». In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. p. 1772-1781. Springer.
- Gaussorgues, Gilbert, François Micheron, Jean-Paul Pocholle et Jean-Louis Meyzonnnette. 1996. « DéTECTEURS infrarouges ». *Techniques de l'ingénieur. Electronique*, vol. 6, n° E4060, p. E4060. 1-E4060.
- Geist, Jon, et Edward F Zalewski. 1979. « The quantum yield of silicon in the visible ». *Applied Physics Letters*, vol. 35, n° 7, p. 503-505.
- Gentile, TR, JM Houston et CL Cromer. 1996. « Realization of a scale of absolute spectral response using the National Institute of Standards and Technology high-accuracy cryogenic radiometer ». *Applied Optics*, vol. 35, n° 22, p. 4392-4403.
- Goebel, R, R Pello, KD Stock et H Hofer. 1997. « Direct comparison of cryogenic radiometers from the BIPM and the PTB ». *Metrologia*, vol. 34, n° 3, p. 257.
- Gong, Li, Zhizhen Ye, Jianguo Lu, Liping Zhu, Jingyun Huang, Xiuquan Gu et Binghui Zhao. 2010. « Highly transparent conductive and near-infrared reflective ZnO: Al thin films ». *Vacuum*, vol. 84, n° 7, p. 947-952.
- Guthmann, Claude. 2010. « Newton et la naissance de la théorie des couleurs ». *Document mis en ligne en octobre*.
- Haapalinna, Atte, Petri Kärhä et Erkki Ikonen. 1998. « Spectral reflectance of silicon photodiodes ». *Applied optics*, vol. 37, n° 4, p. 729-732.
- Hengstberger, F. 1989. *Absolute Radiometry: Electrical Calibrated Thermal Detectors of Optical Radiation*. Boston, Academic Press.

- Issa, S., et F. Mercier. 2012. « La Chaîne métrologique dans le domaine de l'éclairage ». <<http://coxfab.pagesperso-orange.fr/Eclairage.htm>>.
- Jayachandran, M, et Mary Juwana Chockalingam. 1986. « Design and optimization of a contact grid pattern for circular Cu₂s-cds solar cell-a case study ». *Bulletin of Electrochemistry*, vol. 2, n° 1, p. 83-86.
- JCGM. 2008. « International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) ». <<http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html>>.
- JEOL. 2016. « Scanning Electron Microscope A to Z ». <<http://www.jeolusa.com/RESOURCES/Electron-Optics/Documents-Downloads/EntryId/598>>.
- Jia, Haiping, Richard Kloepsch, Xin He, Juan Pablo Badillo, Martin Winter et Tobias Placke. 2014. « One-step synthesis of novel mesoporous three-dimensional GeO₂ and its lithium storage properties ». *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, n° 41, p. 17545-17550.
- Jung, Dr. Thomas. 2008. « Light Sensitivity ». *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks SCENIHR*
- Jung Woo Leem, Young Min Song, and Jae Su Yu. 2011. « Broadband antireflective germanium surfaces based on subwavelength structures for photovoltaic cell applications ». *optics express*.
- Kaiser, RJ, S Koffel, P Pichler, AJ Bauer, B Amon, A Claverie, G Benassayag, P Scheiblin, L Frey et H Ryssel. 2010. « Honeycomb voids due to ion implantation in germanium ». *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 9, p. 2323-2325.
- Kaiser, RJ, S Koffel, P Pichler, AJ Bauer, B Amon, L Frey et H Ryssel. 2011. « Germanium substrate loss during thermal processing ». *Microelectronic Engineering*, vol. 88, n° 4, p. 499-502.
- Karouta, Fouad. 2014. « A practical approach to reactive ion etching ». *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, n° 23, p. 233501.
- Kim, Sunyoung Sohn and Hwa-Min. « Transparent Conductive Oxide (TCO) Films for Organic Light Emissive Devices (OLEDs) ».
- King, Lim Soo. *Microelectronic Fabrication edition 3- chapter6*. Coll. « Ion imolantion »: Universiti Tunku Abdul Rahman

- Ko, Chih-Yuan, et Wen-Tai Lin. 2006. « SiO₂-and CuO-enhanced growth of Ge–Si_{1–x}Ge_xO_y and GeO₂–Si_{1–x}Ge_xO_y core–shell nanowires on a Si substrate via carbothermal reduction ». *Nanotechnology*, vol. 17, n° 17, p. 4464.
- Koffel, S, A Claverie, G BenAssayag et P Scheiblin. 2006. « Amorphization kinetics of germanium under ion implantation ». *Materials science in semiconductor processing*, vol. 9, n° 4, p. 664-667.
- Koffel, S, RJ Kaiser, AJ Bauer, B Amon, P Pichler, J Lorenz, L Frey, P Scheiblin, V Mazzocchi et J-P Barnes. 2011. « Experiments and simulation of the diffusion and activation of the n-type dopants P, As, and Sb implanted into germanium ». *Microelectronic Engineering*, vol. 88, n° 4, p. 458-461.
- Koffel, S, P Scheiblin, A Claverie et V Mazzocchi. 2008. « Doping of germanium by phosphorus implantation: Prediction of diffused profiles with simulation ». *Materials Science and Engineering: B*, vol. 154, p. 60-63.
- Kübarsepp, Toomas, Petri Kärhä et Erkki Ikonen. 2000. « Interpolation of the spectral responsivity of silicon photodetectors in the near ultraviolet ». *Applied optics*, vol. 39, n° 1, p. 9-15.
- Kumar, E Suresh, et Bijan Sarkar. 2013. « Optimization of finger spacing in photovoltaic modules for minimum power loss ». *Asian journal of computer science and information technology*, vol. 3, n° 2.
- Kurogi, Y. 1982. « Recent trends in dry etching ». *Thin Solid Films*, vol. 92, n° 1, p. 33-40.
- Li, Sheng S (280). 2012. *Semiconductor physical electronics*. Microdevices physics and fabrication technologies.
- Manos, Dennis M, et Daniel L Flamm. 1989. *Plasma etching: an introduction*. Elsevier.
- Martin, JE, NP Fox et PJ Key. 1985. « A cryogenic radiometer for absolute radiometric measurements ». *Metrologia*, vol. 21, n° 3, p. 147.
- McMahon, RA, MP Smith, KA Seffen, M Voelskow, W Anwand et W Skorupa. 2007. « Flash-lamp annealing of semiconductor materials—applications and process models ». *Vacuum*, vol. 81, n° 10, p. 1301-1305.
- Meyzonnnette, et Jean-Louis. 2002. *Radiométrie et détection optiques*. Ecole supérieure d'optique.
- Michel, AE, RH Kastl, SR Mader, BJ Masters et JA Gardner. 1984. « Channeling in low energy boron ion implantation ». *Applied Physics Letters*, vol. 44, n° 4, p. 404-406.

Optoelectronics, Osi. 2013. « Photodiodes parameters and characteristics ». < <http://www.osiopoelectronics.com/application-notes/an-photodiode-parameters-characteristics.pdf> >.

Patterson, AL. 1939. « The Scherrer formula for X-ray particle size determination ». *Physical review*, vol. 56, n° 10, p. 978.

Pérez, José-Philippe, et Maurice Françon. 2000. *Optique: fondements et applications avec 200 exercices et problèmes résolus/J.-P. Pérez; préf. de Maurice Françon*. Masson.

Quinn, Terry J, et JE Martin. 1985. « A Radiometric Determination of the Stefan-Boltzmann Constant and Thermodynamic Temperatures between-40 degrees C and+ 100 degrees C ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 316, n° 1536, p. 85-189.

Quinn, TJ. 1995. « Base units of the International System , their accuracy, dissemination and international traceability ». *Metrologia*, vol. 31, n° 6, p. 515.

Raut, Hemant Kumar, V Anand Ganesh, A Sreekumaran Nair et Seeram Ramakrishna. 2011. « Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review ». *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n° 10, p. 3779-3804.

Roozeboom, Fred, et N Parekh. 1990. « Rapid thermal processing systems: A review with emphasis on temperature control ». *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 8, n° 6, p. 1249-1259.

Sai, Hitoshi, Homare Fujii, Koji Arafune, Yoshio Ohshita, Masafumi Yamaguchi, Yoshiaki Kanamori et Hiroo Yugami. 2006. « Antireflective subwavelength structures on crystalline Si fabricated using directly formed anodic porous alumina masks ». *Applied physics letters*, vol. 88, n° 20, p. 201116.

Satta, Alessandra, Tom Janssens, Trudo Clarysse, Eddy Simoen, Marc Meuris, Alessandro Benedetti, Ilse Hoflijk, Brice De Jaeger, Caroline Demeurisse et Wilfried Vandervorst. 2006. « P implantation doping of Ge: Diffusion, activation, and recrystallization ». *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 24, n° 1, p. 494-498.

Scudiero, Louis, Ayuba Fasasi et Peter R Griffiths. 2011. « Characterization of a controlled electroless deposition of copper thin film on germanium and silicon surfaces ». *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 9, p. 4422-4427.

Simoen, Eddy, Alessandra Satta, Antonio D'Amore, Tom Janssens, Trudo Clarysse, Koen Martens, B De Jaeger, Alessandro Benedetti, Ilse Hoflijk et Bert Brijs. 2006. « Ion-implantation issues in the formation of shallow junctions in germanium ». *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 9, n° 4, p. 634-639.

- Stekolnikov, AA, et F Bechstedt. 2005. « Shape of free and constrained group-IV crystallites: Influence of surface energies ». *Physical Review B*, vol. 72, n° 12, p. 125326.
- Systems, Park. 2015. « How AFM works ».
[<http://www.parkafm.com/index.php/medias/nano-academy/how-afm-works>](http://www.parkafm.com/index.php/medias/nano-academy/how-afm-works).
- Sze, Simon Min. 2008. *Semiconductor devices: physics and technology*. John Wiley & Sons.
- Ting, Chia-Jen, Fuh-Yu Chang, Chi-Feng Chen et CP Chou. 2008. « Fabrication of an antireflective polymer optical film with subwavelength structures using a roll-to-roll micro-replication process ». *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, n° 7, p. 075001.
- Toinin, Jacques Perrin, Alain Portavoce, Khalid Hoummada, Michaël Texier, Maxime Bertoglio, Sandrine Bernardini, Marco Abbarchi et Lee Chow. 2015. « Nanoporous Ge thin film production combining Ge sputtering and dopant implantation ». *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 6, n° 1, p. 336-342.
- Touayar, O, JM Coutin et J Bastie. 1999. « Le radiomètre cryogénique: référence primaire du BNM-INM pour les mesures de rayonnements optiques ». *Bulletin du BNM*, vol. 3, p. 117.
- Touayar, O, H Reyn, J Bastie et T Varpula. 1995. « Indirect comparison of cryogenic radiometers from the INM (France) and the VTT (Finland) with a QED-200 from the VSL (Netherlands) ». *Metrologia*, vol. 32, n° 6, p. 561.
- Touayar, O, B Rougié, JM Coutin et J Bastie. 1998. « Measurement of the reflectance of the INM cryogenic radiometer cavity at several wavelengths ». *Metrologia*, vol. 35, n° 4, p. 387.
- Touayar, Oualid, JM Coutin et M Jean Bastie. 1995. « Use of INM cryogenic radiometer to calibrate transfer standard detectors at 1550 nm ». In *SPIE's 1995 International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation*. p. 65-73. International Society for Optics and Photonics.
- Tsouroutas, P, D Tsoukalas, I Zergioti, N Cherkashin et A Claverie. 2008. « Diffusion and activation of phosphorus in germanium ». *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 11, n° 5, p. 372-377.
- Varpula, Timo, Heikki Seppa et Juha-matti Saari. 1989. « Optical power calibrator based on a stabilized green He-Ne laser and a cryogenic absolute radiometer ». *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, vol. 38, n° 2, p. 558-564.
- Walsh, J.W.T. 1953. *Photometry, constable*.

- Wang, Xuan, Linjie Zhi et Klaus Müllen. 2008. « Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells ». *Nano letters*, vol. 8, n° 1, p. 323-327.
- Werner, L, J Fischer, U Johannsen et J Hartmann. 2000. « Accurate determination of the spectral responsivity of silicon trap detectors between 238 nm and 1015 nm using a laser-based cryogenic radiometer ». *Metrologia*, vol. 37, n° 4, p. 279.
- Xu, Hongbo, Nan Lu, Dianpeng Qi, Juanyuan Hao, Liguo Gao, Bo Zhang et Lifeng Chi. 2008. « Biomimetic antireflective Si nanopillar arrays ». *Small*, vol. 4, n° 11, p. 1972-1975.
- Yang, Jyisy, et Peter R Griffiths. 2007. « Preparation and characterization by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy of silver nanoparticles formed on germanium substrates by electroless displacement ». *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 388, n° 1, p. 109-119.
- Yang, Ming, Jiahua Feng, Guifeng Li et Qun Zhang. 2008. « Tungsten-doped In₂O₃ transparent conductive films with high transmittance in near-infrared region ». *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, n° 15, p. 3474-3477.
- Yeh, Chi-Li, Hung-Ru Hsu, Sheng-Hui Chen et Yung-sheng Liu. 2012. « Near infrared enhancement in CIGS-based solar cells utilizing a ZnO: H window layer ». *Optics express*, vol. 20, n° 106, p. A806-A811.
- Zwinkels, Joanne C, Erkki Ikonen, Nigel P Fox, Gerhard Ulm et Maria Luisa Rastello. 2010. « Photometry, radiometry and ‘the candela’: evolution in the classical and quantum world ». *Metrologia*, vol. 47, n° 5, p. R15-R32.