



FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI  
*Dipartimento di Fisica "Edoardo Amaldi"*

*Dottorato di ricerca in fisica - XXIII ciclo*

# **Eteroepitassia di Ge su Si per dispositivi mesoscopici**

Marialilia Pea

*Coordinatore:*  
Prof. G. Altarelli

*Tutore:*  
Prof. F. Evangelisti  
Dott. L. Di Gaspare

AA: 2010/2011



---

# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	V
<b>CAPITOLO 1 Eterostrutture di Si, Ge, SiGe</b>	1
1.1.1 Ingegneria di banda in eterostrutture SiGe/Si	2
1.2.2 DEG e modulazione di drogaggio	9
1.3 Eterostrutture con disaccordo reticolare	13
Riferimenti Bibliografici	17
<b>CAPITOLO 2 Crescita di eterostrutture SiGe ad alto contenuto di Ge</b>	19
2.1 Cinetica di crescita epitassiale	20
2.2 Difetti e dislocazioni	24
2.3 Apparato di crescita per deposizione chimica da fase vapore in ultra alto vuoto (UHV-CVD)	28
2.4 Tecnica di caratterizzazione morfologica e di composizione	31
2.4.1 Fotoemissione da raggi X (XPS)	31
2.4.2 Microscopia a forza atomica (AFM)	33
2.4.3 Tecnica Raman	35
2.4.4 Diffrazione da raggi X (XRD)	36
2.4.5 Microscopia elettronica a scansione e trasmissione TEM/STEM	37
2.5 Eterostrutture cresciute	39
2.5.1 Crescita di Ge su Si	39
2.5.2 Crescita di SiGe rilassato	46
Riferimenti bibliografici	62
<b>CAPITOLO 3 Caratterizzazione elettrica delle eterostrutture</b>	65

---

3.1 Trasporto nei semiconduttori	66
3.1.1 Trasporto in eterostrutture di semiconduttore	66
3.1.2 Trasporto per impurezze	68
3.2 Efficienza di trasferimento	74
3.3 Realizzazione di barre di Hall: fabbricazione e ottimizzazione dei contatti	78
3.3.1 Litografia ottica	78
3.3.2 Attacco con ioni reattivi (RIE)	79
3.3.3 Ottimizzazione dei contatti ohmici	80
3.4 Apparati sperimentali di misura	86
3.4.1 Strumentazione elettronica	86
3.4.2 Apparati criogenici	87
3.5 Introduzione alle misure elettriche	89
3.6 Studio del drogaggio	90
3.7 Caratteristiche elettriche del germanio cresciuto	94
3.7.1 Analisi delle misure nell'intervallo di "alta temperatura"	98
3.7.2 Analisi delle misure nell'intervallo di "bassa temperatura"	108
3.8 Caratteristiche elettriche del SiGe cresciuto su substrato virtuale graduale invertito	110
3.8.1 Analisi delle misure nell'intervallo di "alta temperatura"	112
3.8.2 Analisi delle misure nell'intervallo di "bassa temperatura"	114
3.9 Caratterizzazione di campioni intrinseci	115
3.9.1 Analisi di strati di SiGe cresciuti su SiGe graduale invertito	115
3.9.2 Analisi di eterostrutture su SiGe a singolo step	117
3.11 Caratterizzazioni elettriche di eterostrutture per la realizzazione di un gas bidimensionale	118

---

3.11.1 Eterostrutture con strato drogato spesso e canale di germanio	119
3.11.2 Eterostrutture con strato drogato sottile	124
3.11.3 Eterostrutture con strato drogato sottile e canale di germanio	129
Riferimenti bibliografici	136
<b>CONCLUSIONI</b>	139



# INTRODUZIONE

Le eterostrutture, ossia sequenze di strati di semiconduttori diversi, hanno attratto e ancora suscitano un crescente interesse per le loro possibili applicazioni in ambito tecnologico e per studi fondamentali. Infatti, tramite l'ingegneria di banda è possibile controllare le proprietà elettroniche (energia di gap e allineamenti di banda) agendo sulla sequenza di crescita. La disponibilità di queste strutture artificiali ha permesso quindi di aprire nuovi fronti per la realizzazione di dispositivi elettronici e optoelettronici innovativi con elevate prestazioni [1]. Per quanto riguarda la scienza di base la realizzazione di profili controllati di banda per gli elettroni e le lacune permette di confinare i portatori nella direzione di crescita delle eterostrutture: si realizzano così sistemi bidimensionali, quali gas di elettroni e lacune a elevata mobilità, con cui accedere allo studio dei fenomeni caratteristici della fisica mesoscopica [2]. In questa branca della fisica si studiano le proprietà di sistemi (2D, 1D e 0D) le cui dimensioni geometriche sono minori di alcune lunghezze caratteristiche del sistema stesso (come la lunghezza d'onda di Fermi, il libero cammino medio, la lunghezza di coerenza di fase). Dispositivi mesoscopici permettono pertanto di studiare fenomeni quali il trasporto balistico, la quantizzazione della conduttanza, l'interferenza di fase quantistica, il bloccaggio coulombiano, fenomeni legati al manifestarsi della natura discreta della carica elettrica e degli effetti di confinamento quantistico [3].

Fra le possibili eterostrutture un ruolo particolare è riservato a quelle fra semiconduttori del IV gruppo quali Si, Ge e loro leghe SiGe. Fra i vantaggi fondamentali nell'uso di tali sistemi [4] ricordiamo la loro compatibilità con l'attuale, ben sviluppata tecnologia per l'elettronica in Si, e la capacità di essere impiegati come rivelatori per le

comunicazioni optoelettroniche in terza finestra [5], [6]. Molto recentemente si è sviluppato un vivace interesse nella comunità scientifica e tecnologica per lo studio di eterostrutture contenenti Ge e SiGe ad alta concentrazione di Ge. L'interesse è motivato dalle ben note proprietà del germanio: il Ge infatti ha una più elevata mobilità dei portatori rispetto al Si, dovuta a una minore massa efficace e grazie ai valori della gap diretta e indiretta di energia, pari a 0.66 e 0.8 eV è pienamente utilizzabile per la rivelazione di segnali optoelettronici [7]. Queste caratteristiche lo rendono uno dei materiali più interessanti per un'ampia gamma di applicazioni. Ad esempio l'alta mobilità dei portatori permetterebbe la realizzazione sia di transistor a effetto di campo a modulazione di drogaggio (MOD-FET), sia di transistor metallo-ossido-semiconduttore a effetto di campo (MOSFET) con canali di germanio, con prestazioni migliori rispetto al Si. L'importanza delle eterostrutture basate su leghe SiGe ad alta concentrazione di Ge è legata anche alla possibilità di ottenere sistemi integrabili con banda proibita quasi-diretta: infatti modelli teorici prevedono che grazie alla vicinanza in energia attesa dei minimi in banda di conduzione nel punto  $\Gamma$  e nel punto L della zona di Brillouin sia possibile ottenere, con opportune sequenze di strati di SiGe, una gap quasi-diretta [8].

Il principale ostacolo nell'uso sia in ambito scientifico che tecnologico di eterostrutture Ge e SiGe con elevato contenuto di Ge su Si è legato alla difficoltà di crescere campioni con adeguata qualità cristallina, difficoltà legate alla presenza di disaccordo reticolare fra silicio e germanio, pari al 4% (nelle leghe il disaccordo reticolare varia linearmente con il contenuto di Ge fra 0 e 4%).

Di contro la crescita di materiali con disaccordo reticolare, capace di produrre eterostrutture soggette a campi di deformazione elastica, permette di modificare la simmetria cristallina dei materiali da cubica a tetragonale. La ridotta simmetria ottenibile si riflette direttamente nelle proprietà elettroniche dei materiali depositati, modificando ad esempio i valori delle discontinuità di banda e le degenerazioni degli stati, costituisce quindi un parametro aggiuntivo nella progettazione dei diagrammi di banda desiderati ingegneria di banda (ingegneria di banda) [9][10][11].

I progressi nella comprensione dei meccanismi di crescita di eterostrutture con differente parametro reticolare hanno permesso una rapida evoluzione che ha già portato ad ottenere eterostrutture SiGe su Si di alta qualità almeno nel caso di leghe con concentrazione di Ge relativamente basse [12].

Come già accennato, in questo momento nella comunità scientifica l'attenzione è focalizzata sulla possibilità di depositare in maniera controllata strati di lega SiGe con elevato contenuto di Ge, attraverso una sequenza integrabile direttamente su silicio.

Sono presenti in letteratura varie tecniche che mirano a risolvere tali problematiche, come la crescita di substrati virtuali realizzati partendo da uno strato di silicio e crescendo strati con concentrazione di Ge crescente [13], oppure tecniche che sfruttano strati realizzati con temperature differenti [14].

I lavori finora effettuati su eterostrutture ad alto contenuto di Germanio hanno permesso lo studio delle proprietà ottiche di MQWs, tramite l'analisi mirata a investigare le transizioni interbanda e intersottobanda [15], e lo studio le proprietà elettriche tramite la realizzazione di un gas bidimensionale di buche (2DHG) ad alta mobilità [16].

Il lavoro di questa tesi di dottorato si inserisce in questo ambito e si pone come obiettivo la realizzazione di eterostrutture contenenti strati di germanio e di SiGe ad alto contenuto di Ge cresciuti direttamente su Si e la loro caratterizzazione morfologica, strutturale ed elettrica. Lo scopo finale del progetto è quello di realizzare strati di SiGe e Ge di buona qualità strutturale e buona mobilità.

Partendo da questi materiali si potranno iniziare gli studi che mirano alla realizzazione di un gas bidimensionale di elettroni (2DEG) in canali di Germanio. La realizzazione innovativa di un 2DEG di questo tipo, infatti, permetterebbe l'introduzione di dispositivi a più alta mobilità in sistemi integrabili con la tecnologia vigente.

Il lavoro di tesi è stato organizzato in tre capitoli.

Nel primo capitolo verranno spiegati i meccanismi che permettono la realizzazione di allineamenti controllati nelle eterostrutture, con particolare attenzione allo studio dei materiali utilizzati in questa tesi. Verranno infatti mostrate tutte le tipologie di allineamento teorizzate per la crescita di eterostrutture di SiGe con strati a differente concentrazione di Ge, mostrando anche gli studi già effettuati per verificare tali allineamenti e i problemi ancora aperti. In tal modo viene inquadrato il lavoro effettuato e viene mostrato lo scopo finale del progetto in cui è inserito. In questo capitolo viene introdotta la discussione sulle difficoltà di crescita in presenza di disaccordo reticolare.

Nel capitolo 2 sarà mostrato lo studio effettuato per la realizzazione e la caratterizzazione morfologica e strutturale di eterostrutture SiGe/Si e Ge/Si. In particolare verranno spiegate le tecniche e gli apparati utilizzati per la crescita (deposizione chimica da fase vapore UHV-CVD) e la caratterizzazione (fotoemissione da raggi x, XPS;

microscopia a forza atomica, AFM; effetto Raman; diffrazione da raggi X, XRD; microscopia elettronica a scansione e trasmissione, TEM/STEM) di questi materiali. Verrà dato ampio spazio all'analisi dei vari approcci utilizzati per crescere tali eterostrutture e si esporranno i risultati ottenuti.

Nel terzo capitolo verrà mostrata la caratterizzazione elettrica. Verranno spiegati i meccanismi di trasporto che si manifestano in eterostrutture in cui sono presenti più canali conduttivi. Verranno quindi mostrate le tecniche di fabbricazione e i processi di ottimizzazione delle procedure per realizzare delle barre di Hall su questi materiali. Verranno mostrati gli apparati e le tecniche utilizzati per le misure, che sono state effettuate fino a temperature criogeniche. Verranno prima mostrati i risultati ottenuti sulle eterostrutture illustrate nel secondo capitolo e poi mostrata la caratterizzazione di eterostrutture più complesse, il cui allineamento previsto dovrebbe permettere la realizzazione di un 2DEG con canale di Ge.

## § Lista delle pubblicazioni e presentazioni a convegni

- A. Notargiacomo, R. Bagni, E. Giovine, V. Foglietti, S. Carta, **M. Pea**, L. Di Gaspare, G. Capellini, F. Evangelisti, “Fabrication of air-bridge Schottky diodes on germanium for high speed IR detectors”, *Microelectronic Engineering* (accettato).
- G. Capellini, M. De Seta, Y. Busby, **M. Pea**, F. Evangelisti, G. Nicotra, C. Spinella, M. Nardone, and C. Ferrari, “Strain relaxation in high Ge content SiGe layers deposited on Si”, *Journal of Applied Physics*, 107, 063504, 2010.
- L. Di Gaspare, A. Notargiacomo, E. Giovine, M. De Seta, G. Capellini, **M. Pea**, G. Ciasca F. Evangelisti, "2DEG based on strained Si on SGOI substrate", *Physica E*, 40, 1611–1613, 2008.
- G. Capellini, M. De Seta, **M. Pea**, Y. Busby, C. Ferrari, M. Nardone, and F. Evangelisti, “CMOS-compatible, High-Ge-content Thin SiGe/Si Virtual Substrates“, *Meet. Abstr. - Electrochem. Soc.* 802, 2399 (2008)
- MNE 2010 – 36th International Conference on Micro & Nano Engineering, 19/09/2010-22/09/2007 (2007), Genova (Italy)
  - “Fabrication of air-bridge Schottky diodes on germanium for high speed IR detectors”, A. Notargiacomo, R. Bagni, E. Giovine, V. Foglietti, S. Carta, **M. Pea**, L. Di Gaspare, G. Capellini, F. Evangelisti
- E-MRS 2010 Spring Meeting - June 7-11, 2010 – Strasbourg, (France)
  - “ Strain relaxation in high Ge content SiGe layers deposited on Si”, G. Capellini M. De Seta, Y. Busby, **M. Pea**, and F. Evangelisti, G. Nicotra and C. Spinella.
- Transalp’Nano 201 – The Second Transalpine Conference on Nanoscience and Nanotechnologies, 3/06/2010-5/06/2010, Como (Italy)
  - “Fabrication of Germanium-based Schottky-diode devices for application as high speed infrared detectors”,”, A. Notargiacomo, R. Bagni, E. Giovine, V. Foglietti, S. Carta, **M. Pea**, L. Di Gaspare, G. Capellini, F. Evangelisti

- EP2DS17 -International Conference on Electronic Properties of Two-dimensional Systems , 15/07/2007-20/07/2007, Genova (Italy)
  - *"High mobility two dimensional electron gas on SGOI substrates"*, L. Di Gaspare, A. Notargiacomo, E. Giovine, M. De Seta, G. Capellini, **M. Pea** and F. Evangelisti.

## § Riferimenti bibliografici

- [1] F. Capasso, “Band-Gap Engineering: From Physics and Materials to New Semiconductor Devices,” *Science*, 235, n°. 4785, 172-176, 1987.
- [2] D. K. Ferry e S. M. Goodnick, *Transport in nanostructures*. Cambridge University Press, 1999.
- [3] J. H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. Cambridge University Press, 1998.
- [4] F. Schäffler, “Strained Si/SiGe heterostructures for device applications,” *Solid-State Electronics*, 37, n°. 4, 765-771, 1994 .
- [5] L. Colace, G. Masini, e G. Assanto, “Ge-on-Si approaches to the detection of near-infrared light,” *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 35, n°. 12, 1843-1852, 1999.
- [6] C. Masini, L. Calace, G. Assanto, Hsin-Chiao Luan, e L. Kimerling, “High-performance p-i-n Ge on Si photodetectors for the near infrared: from model to demonstration,” *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 48, n°. 6, 1092-1096, 2001.
- [7] G. Zou et al., “Facile Chemical Solution Deposition of High-Mobility Epitaxial Germanium Films on Silicon,” *Angewandte Chemie*, 122, n°. 10, 1826-1829, 2010.
- [8] M. Virgilio e G. Grosso, “Type-I alignment and direct fundamental gap in SiGe based heterostructures,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 1021, 2006.
- [9] Y. Shiraki e A. Sakai, “Fabrication technology of SiGe hetero-structures and their properties,” *Surface Science Reports*, 59, n°. 7, 153-207, 2005.
- [10] D. J. Paul, “Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits,” *Semiconductor Science and Technology*, 19, n°. 10, R75-R108, 2004.
- [11] F. Schäffler, “High-mobility Si and Ge structures,” *Semiconductor Science and Technology*, 12, 1515, 1997.
- [12] K. Ismail, M. Arafa, K. L. Saenger, J. O. Chu, e B. S. Meyerson, “Extremely high electron mobility in Si/SiGe modulation-doped heterostructures,” *Applied Physics Letters*, 66, n°. 9, 1077, 1995.
- [13] Y. Bogumilowicz et al., “High-temperature growth of very high germanium content SiGe virtual substrates,” *Journal of Crystal Growth*, 290, n°. 2, 523–531, 2006.
- [14] M. Myronov, D. R. Leadley, e Y. Shiraki, “High mobility holes in a strained Ge quantum well grown on a thin and relaxed Si[sub 0.4]Ge[sub 0.6]/LT-Si[sub

- 0.4]Ge[sub 0.6]/Si(001) virtual substrate,” *Applied Physics Letters*, 94, n° 9, 092108, 2009.
- [15] M. De Seta et al., “Conduction band intersubband transitions in Ge/SiGe quantum wells,” *Applied Physics Letters*, 95, n° 5, 051918, 2009.
- [16] H. Von Känel, D. Chrastina, B. Rössner, G. Isella, J. P. Hague, e M. Bollani, “High mobility SiGe heterostructures fabricated by low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Microelectronic Engineering*, 76, n° 1, 279–284, 2004.

# Capitolo 1

## Eterostrutture di Si, Ge e SiGe

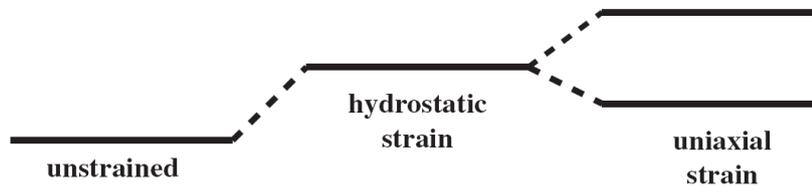
La realizzazione di eterostrutture e il controllo della deformazione degli strati che la realizzano, come già introdotto, permette di ottenere profili di banda differenti in base alla sequenza degli strati cresciuti. In questo capitolo verranno spiegate le conseguenze che si manifestano sulla struttura a bande del materiale in presenza di queste deformazioni. Verrà quindi effettuata una panoramica su tutti i possibili allineamenti di banda che si realizzano crescendo un eterostruttura formata da strati di SiGe con concentrazioni differenti. Verranno mostrati gli studi già effettuati per confermare questi allineamenti e sfruttarli per la realizzazioni di dispositivi.

In questo ambito si inquadra il lavoro mostrato nella tesi, che ha come scopo quello di caratterizzare morfologicamente ed elettricamente eterostrutture ad alta concentrazione di Ge, con possibili sviluppi futuri nella realizzazione di un canale di Ge ad alta mobilità, ossia nella realizzazione di un gas bidimensionale di elettroni.

## § 1.1 Ingegneria di banda in eterostrutture SiGe/Si

Depositando materiali con banda proibita differente si vengono a formare profili di potenziale lungo la direzione di crescita che permettono di confinare i portatori e manipolare così il loro comportamento (ingegnerizzazione delle bande) [1]. In più utilizzando materiali con differente parametro reticolare, come nel caso di eterostrutture SiGe a differente concentrazione, è possibile deformare il materiale che si deposita, attraverso un adattamento delle celle cristalline dell'epistrato a quelle del substrato nel piano di crescita e conseguente variazione nella direzione perpendicolare. Le modalità con cui questo processo avviene verranno spiegate più avanti. Per ora introduciamo gli effetti di questa deformazione sulle proprietà elettroniche. I materiali deformati avranno una simmetria non più cubica, ma tetragonale, che modifica la struttura a bande, rendendo la deformazione del materiale un ulteriore parametro di controllo dell'allineamento di banda.

Vediamo quindi in particolare gli effetti della deformazione del cristallo sulla banda di conduzione  $B_C$  e di valenza  $B_V$ , soffermandoci sulle conseguenze in strati di Si, Ge e loro leghe[2][3][4]. La deformazione influisce sulla struttura a bande attraverso le due componenti: sforzo idrostatico e sforzo uniassiale (**Figura 1**).



**Figura 1: diagramma schematico del contributo dello sforzo idrostatico e uniassiale ad una banda doppiamente degenera [3].**

Il primo corrisponde ad un cambiamento del volume del materiale ( $v$ ) e comporta uno spostamento in energia sia della banda di valenza ( $\Delta E_V$ ) sia di conduzione ( $\Delta E_C$ ) [3]:

$$\Delta E_C = a_c \frac{\Delta V}{V}$$

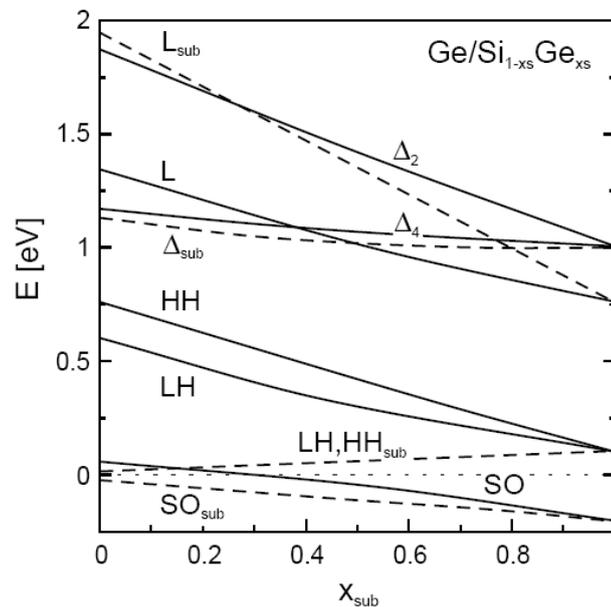
$$\Delta E_V = a_v \frac{\Delta V}{V}$$

con  $a_c$   $a_v$  potenziali di deformazione idrostatica.

Lo sforzo uniassiale invece riduce la simmetria del sistema e può rimuovere le degenerazioni dei livelli in  $B_V$  e  $B_C$ . In particolare in  $B_C$  per quanto riguarda il Si una deformazione lungo la direzione (1,0,0) separa i sei minimi nel punto  $\Delta$  della zona di

Brillouin in un livello  $\Delta_2$  con degenerazione 2 e uno  $\Delta_4$  con degenerazione 4. Il Ge ha il minimo della banda di conduzione nel punto L e in tal caso non vi è rimozione della degenerazione. Per quanto riguarda la banda di valenza il minimo è nel punto  $\Gamma$  sia per il Si che per il Ge: in presenza di deformazione viene rimossa la degenerazione delle bande di buca pesante (HH heavy hole) e di buca leggera (LH light hole) e la differenza di energia con la banda di spin-orbita viene variata.

E' stato accennato che la crescita di un epistrato su un substrato con parametro reticolare differente, induce una deformazione dell'epistrato stesso. Vediamo un esempio che mostra gli effetti di questa deformazione al variare delle caratteristiche del substrato. In particolare si considera uno strato di Ge deformato cresciuto su uno substrato di SiGe di concentrazione  $x_{sub}$ . La **Figura 2** spiega come varia la posizione in energia del massimo della banda di valenza e il minimo della banda di conduzione, del substrato (linee tratteggiate) e dell'epistrato (linee continue), al variare della concentrazione  $x_{sub}$  nell'eterostruttura descritta. E' indicata anche la posizione nello spazio reciproco di tali punti estremali.



**Figura 2: posizione dei minimi in banda di conduzione e dei massimi in banda di valenza in un eterostruttura  $Ge/Si_{1-x_{sub}}Ge_{x_{sub}}$  in funzione della concentrazione di germanio nel substrato  $x_{sub}$  [5].**

Gli andamenti relativi al substrato, avente simmetria cubica, sono tipici di una lega SiGe al variare della concentrazione di germanio, con la caratteristica variazione della



$(x_{\text{epi}}, x_{\text{sub}})$  [3],[5],[6]. La **Figura 3** [7] mostra, come esempio, i risultati di un conto di tipo "tight binding": le ascisse sono relative alle concentrazioni dell'epistrato ( $x_{\text{epi}}$ ) e le ordinate sono relative alla concentrazione del substrato ( $x_{\text{sub}}$ ). Sono mostrate l'energia di gap (**Figura 3a**), la discontinuità in banda di valenza (**Figura 3b**), la discontinuità in banda di conduzione (**Figura 3c**), la tipologia di allineamento (**Figura 3d**).

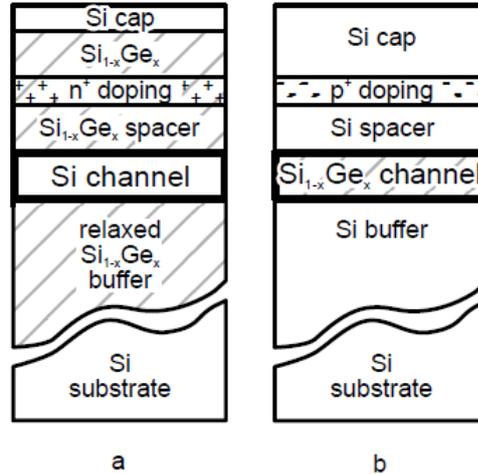
L'allineamento teorico mostrato è stato già verificato sperimentalmente per alcune combinazioni di concentrazioni attraverso la realizzazione di strutture mesoscopiche. Sfruttando l'allineamento sopra esposto, infatti, e utilizzando la tecnica di modulazione di drogaggio, che verrà spiegata in dettaglio nel paragrafo successivo, è possibile realizzare canali bidimensionali ad alta mobilità sia di tipo p, con buche di potenziale in banda di valenza (2DHG two-dimensional hole gas), sia di tipo n, con buche di potenziale in banda di conduzione (2DEG two-dimensional electron gas).

Nella **Figura 3d** è riportata schematicamente la tipologia di allineamento che si realizza all'interfaccia tra epistrato e substrato. Ricordiamo che sono possibili due tipi di allineamento delle bande, che generano comportamenti differenti: nell'allineamento di tipo I la banda proibita più piccola è contenuta all'interno di quella più grande, mentre nel tipo II esiste un intervallo di energia comune alle due bande proibite, ma la più piccola non è totalmente contenuta all'interno di quella maggiore. Il piano  $x_{\text{epi}}, x_{\text{sub}}$  è suddiviso in quattro zone, sono inoltre visualizzati gli intervalli  $(x_{\text{epi}}, x_{\text{sub}})$  ampiamente esplorati nell'ultimo decennio (evidenziati in verdi) e alcune regioni di maggiore interesse e di studio nella ricerca attuale (zone rosse). Vediamo in dettaglio l'allineamento realizzato in ogni zona e gli studi effettuati:

regione i. In questo intervallo si ha un allineamento di tipo II con una buca di potenziale per gli elettroni in banda di conduzione nell'epistrato e per le buche nel substrato.

I primi studi di eterostrutture di SiGe sono iniziati proprio con strati di materiali con concentrazioni corrispondenti a questa zona, ossia contenenti basse concentrazioni di germanio (zona A). Questo perché sono di più facile realizzazione essendo possibile depositarli direttamente su Si, realizzando eterostrutture con basso disaccordo reticolare. In più sono completamente integrabili nella tecnologia al silicio. Sono stati realizzati gas bidimensionali di elettroni (2DEG) con eterostrutture in cui il canale è formato da uno strato

di silicio deformato tensilmente cresciuto su un substrato di SiGe con concentrazione di Ge di circa il 20-30% (**Figura 4a**) [8]. E' stata ottenuta una mobilità record di  $5.2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 0.4 K [9].



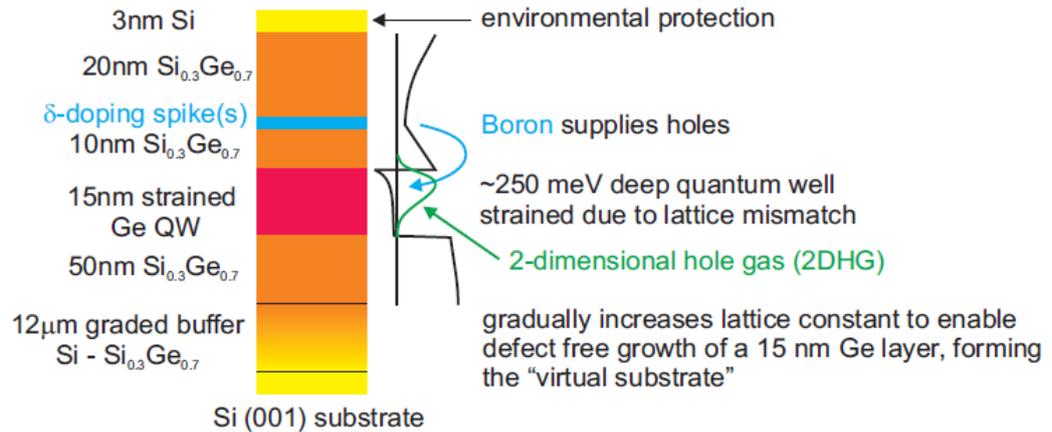
**Figura 4:** sequenza di strati tipica per: (a) 2DEG con canale di silicio, (b) 2DHG con canale di SiGe [8].

regione ii. L'allineamento previsto teoricamente in questo intervallo è oggetto di discussioni. Diversi studi prevedono un allineamento di tipo I con la presenza nel substrato di una buca di potenziale sia per gli elettroni che per le buche [7], come indicato nella **Figura 3d**. Non vi sono studi sperimentali che confermano tale ipotesi. In questo progetto di tesi sono state poste le basi per la crescita di eterostrutture in grado di studiare tale allineamento, attraverso la realizzazione di un substrato di germanio rilassato su cui crescere uno strato deformato di SiGe ad alta concentrazione (zona D).

regione iii. Anche in questo caso è previsto un allineamento di tipo I, con la presenza di una buca di potenziale sia per gli elettroni che per le buche nell'epistrato. Si possono quindi realizzare sia gas bidimensionali di buche sia di elettroni.

Sono iniziati da pochi anni gli studi relativi alla realizzazione di 2DHG (zona B). Sfruttando la discontinuità in banda di valenza che si presenta crescendo uno strato di germanio deformato su SiGe cubico con concentrazioni di Germanio che variano intorno al 60-70% [10][11][12][13][14], si è arrivati a mobilità record di  $120000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 2 K [15]. La **Figura 5** mostra un esempio tipico di una sequenza di strati necessaria per la realizzazione del 2DHG con canale di germanio deformato. Notiamo in **Figura 5** che ottenere

un SiGe avente simmetria cubica significa depositare su un wafer di Si un SiGe non deformato, cioè rilassato al suo parametro reticolare naturale. Questo aspetto verrà approfondito nel capitolo 2, per ora assumiamo i termini rilassato e a simmetria cubica come sinonimi.



**Figura 5** esempio di sequenza di strati che permettono la realizzazione di un 2DEG con canale di germanio deformato.

Non sono ancora presenti in letteratura studi sperimentali inerenti il gas bidimensionale di elettroni. L'allineamento in banda di conduzione che si dovrebbe creare nella zona C in base ai calcoli permette la realizzazione di un gas di elettroni in un canale di germanio deformato su un substrato di SiGe ad alta concentrazione di Ge. Lo scopo finale di questo progetto è quello di crescere eterostrutture in grado di studiare questa tipologia di allineamento.

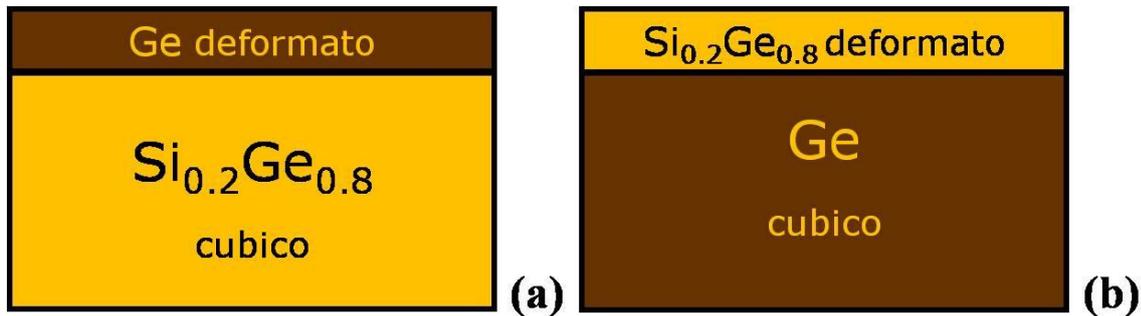
regione iv. In questo intervallo è presente un allineamento di tipo II, e quindi è possibile realizzare una buca di potenziale per le lacune in banda di valenza nell'epistrato. A conferma di tale allineamento sono stati realizzati dei campioni in cui si utilizza un canale di SiGe deformato cresciuto su silicio rilassato (**Figura 4b**) o su un buffer di SiGe con concentrazione di germanio minore dell'epistrato. In tal caso si raggiungono mobilità dell'ordine dei  $5\text{-}6 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 4K [16].

Lo scopo finale del progetto all'interno del quale si inserisce questa tesi di dottorato è quello di realizzare un gas bidimensionale di elettroni con un canale di germanio. Lo

studio mira, infatti, a porre le basi per la realizzazione di tale gas. Come è stato già accennato ci sono due allineamenti possibili per ottenere lo scopo:

- SiGe deformato ad alta concentrazione di Ge su Ge cubico (zona D).
- Ge deformato su SiGe cubico ad alta concentrazione di Ge (zona C).

Le sequenze sopra descritte sono mostrate in **Figura 6**; ricordiamo che in base all'allineamento di banda previsto in entrambi i casi si realizza una buca di potenziale in  $B_C$  nel Ge.



**Figura 6:** schema di eterostrutture che permettono la realizzazione di un gas bidimensionale di elettroni in un canale di Ge: (a) corrispondente alla zona C di Figura 3d e (b) corrispondente alla zona D di Figura 3d.

Il primo obiettivo di questa tesi è quindi quello di realizzare due tipologie di substrati differenti completamente rilassati (simmetria cubica) e di buona qualità: Ge rilassato e SiGe con una concentrazione di Ge pari a circa 80%. La necessità di crescere questa tipologia di eterostrutture a partire da un wafer di silicio, come abbiamo già accennato in precedenza, è di difficile realizzazione a causa dell'alto disaccordo reticolare tra gli strati da crescere. Verranno quindi affrontati approcci differenti per minimizzare la presenza di difetti e realizzare substrati planari, rilassati e di buona qualità. Verranno analizzate sia le proprietà morfologiche, sia le proprietà elettriche di questi materiali.

Il passo successivo è quello di realizzare l'intera eterostruttura, e di effettuare delle misure che siano in grado di rilevare la presenza del gas bidimensionale. Come vedremo sono state realizzate alcune sequenze di strati del tipo corrispondente alla zona C e ne sono state effettuate caratterizzazioni elettriche.

## § 1.2 2DEG e modulazione di drogaggio

Vediamo in dettaglio perché un confinamento degli elettroni permette la realizzazione di un gas bidimensionale e come si ottiene tale confinamento.

La condizione per avere un sistema confinato in una direzione  $z$  è che lo spazio  $Lz$ , accessibile ai portatori in quella direzione sia minore della lunghezza d'onda di Fermi  $\lambda_F$  degli elettroni:  $Lz < \lambda_F$ . Si può esprimere il vettore di Fermi  $\lambda_F = 2\pi/k_F$  attraverso la densità degli elettroni  $n$ , nel caso tridimensionale questo corrisponde a porre  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$  da cui la condizione di confinamento diventa:  $Lz < \lambda_F = 2\pi/k_F = \left(\frac{8\pi}{3n}\right)^{1/3}$ . Se si considera la distanza media tra due elettroni  $d = n^{-1/3}$  si ottiene  $Lz < \lambda_F \sim 2d$  ossia lo spessore della regione occupata non deve superare circa il doppio di tale grandezza. In materiali semiconduttori si riesce a soddisfare la condizione di confinamento anche con spessori dell'ordine delle decine di nanometri.

La discontinuità di banda presente all'interfaccia può essere schematizzata come un potenziale esterno che agisce sui portatori e può quindi essere trattato in approssimazione di massa efficace, tramite la quale è possibile descrivere l'elettrone in un solido come libero, ma con una massa pari ad una massa efficace  $m^*$ , nel caso di elettroni con energia vicino al minimo della banda di conduzione o al massimo della banda di valenza. Si consideri quindi l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo in tre dimensioni per un elettrone di massa  $m^*$  soggetto ad un potenziale esterno  $V(\mathbf{R})$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\mathbf{R}) \right] \psi(\mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{R}) \quad (1.2.1)$$

Nel caso di un gas bidimensionale il potenziale di confinamento dipende solo dalla coordinata spaziale legata alla direzione di crescita che viene identificata con  $z$  per cui  $V(\mathbf{R}) = V(z)$  e l'equazione precedente diventa:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(z) \right] \psi(x,y,z) = E \psi(x,y,z) \quad (1.2.2)$$

in cui si è supposta la massa efficace  $m^*$  isotropa. Si può ipotizzare che gli elettroni siano descritti da una funzione d'onda del tipo:

$$\psi(x,y,z) = e^{ik_x x} e^{ik_y y} u(z) \quad (1.2.3)$$

dove le onde piane descrivono il moto libero dell'elettrone nel piano ( x, y). Sostituendo la funzione d'onda 1.2.3 nella 1.2.2 si ottiene l'equazione di Schrödinger unidimensionale dipendente dalla coordinata z

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{d^2}{dz^2} \right) + V(z) \right] u(z) = \varepsilon u(z) \quad (1.2.4)$$

con  $\varepsilon$  che contiene anche la dipendenza da  $k_x$  e  $k_y$

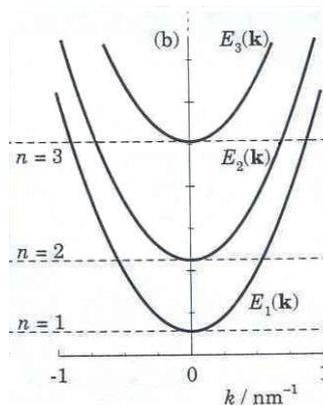
$$\varepsilon = E - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} - \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} \quad (1.2.5)$$

Per descrivere il sistema bidimensionale consideriamo quindi  $V(z)$  come una buca di potenziale di cui conosciamo gli autovalori  $\varepsilon_n$  quantizzati per cui l'energia totale del sistema tridimensionale iniziale risulta

$$E_n(k_x, k_y) = \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} \quad (1.2.6)$$

Definendo quindi per semplicità il vettore bidimensionale  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  si può scrivere:

$$E_n(k_x, k_y) = \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \quad (1.2.7)$$



**Figura 7: bande di energia di un gas bidimensionale**

Come mostrato in **Figura 7** la relazione di dispersione dell'energia in funzione del modulo  $k$  è semplicemente un insieme di paraboloidi aventi il minimo a diversi valori di  $\varepsilon_n$ . Ogni paraboloide è chiamato sottobanda o modo.

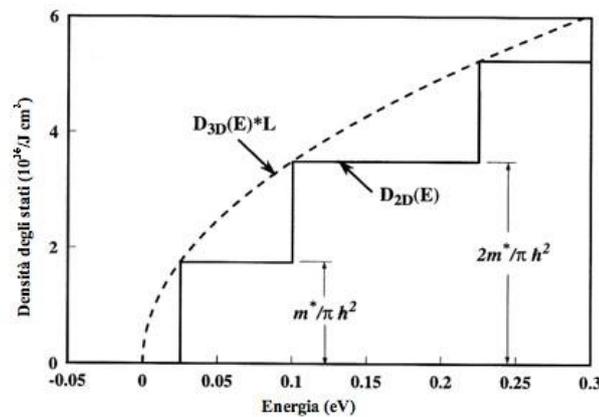
Si può passare quindi allo studio della densità degli stati di questo sistema. Sapendo che per una sottobanda  $i$ -esima l'espressione della densità degli stati è [17]:

$$D(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \Theta(E - \varepsilon_i) \quad (1.2.8)$$

si può generalizzare la densità degli stati del sistema in [18]:

$$D(E) = \sum_i \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \Theta(E - \varepsilon_i) \quad (1.2.9)$$

dove la somma è su tutte le  $i$ -esime sottobande. La densità degli stati mostra quindi all'aumentare dell'energia una serie di gradini con contributo costante per ciascuna sottobanda.



**Figura 8: densità degli stati di un sistema bidimensionale (curva continua) e di un sistema tridimensionale (curva tratteggiata)**

La densità di elettroni in un sistema bidimensionale si ottiene, quindi, integrando il prodotto della densità degli stati per la funzione di distribuzione di Fermi [1]:

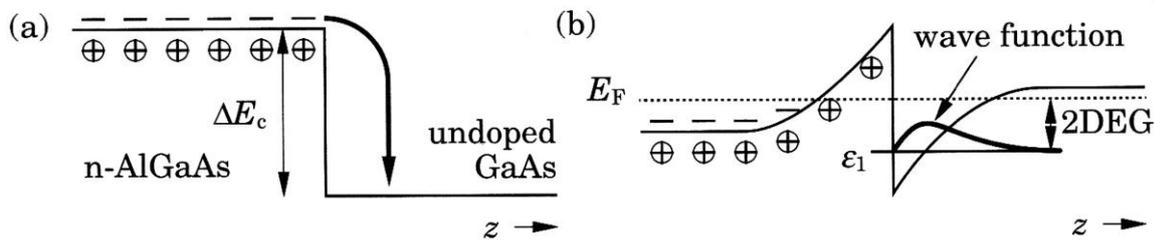
$$n_{2d} = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) f(E, E_f) dE \quad (1.2.10)$$

che per un sistema di elettroni degeneri (limite di basse temperature) diventa

$$n_{2d} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \sum_i (E_f - \varepsilon_i) \Theta(E_f - \varepsilon_i) \quad (1.2.11)$$

Finché il livello di Fermi del sistema è al di sotto del valore minimo della seconda sottobanda, ossia solamente una banda risulta occupata, gli elettroni si comportano come se fossero in un sistema realmente bidimensionale con una densità degli stati a singolo gradino. Se gli elettroni arrivano ad occupare anche i livelli successivi il sistema diventa quasi-bidimensionali.

Il gas bidimensionale è ottenuto mediante tecnica di modulazione di drogaggio; lo schema tipico è mostrato in **Figura 9**, per il sistema n-AlGaAs-GaAs.



**Figura 9: 2DEG in eterostrutture GaAs/AlGaAs.** Nello schema è riportato il profilo della banda di conduzione lungo la direzione di crescita. Gli elettroni nella banda di conduzione del AlGaAs migrano nella buca di potenziale presente nel GaAs (a); per effetto del campo elettrico generato dal trasferimento degli elettroni nel GaAs si incurva la banda di conduzione originando una buca di potenziale triangolare all'interfaccia (b) [1].

Inizialmente il materiale è neutro e gli elettroni risiedono sui siti donori (**Figura 9a**), nel momento in cui si genera la giunzione gli elettroni migrano verso il GaAs dove rimangono intrappolati e spazialmente separati dalle cariche positive dei loro donori. Il campo elettrico creato da questo sbilanciamento di cariche tende a riportare gli elettroni nell' AlGaAs, ma la presenza della barriera non lo permette, in tal modo il profilo di banda si modifica e gli elettroni risultano quindi intrappolati all'interfaccia tra n-AlGaAs e GaAs in una buca che può essere approssimata come triangolare e dell'ordine di 10nm. Per una buca di tali dimensioni l'energia dei livelli risulta quantizzata e il moto è confinato nella direzione di crescita ( $z$ ). Come già detto nel caso in cui solamente il primo livello energetico sia occupato gli elettroni sono confinati nella direzione  $z$  e liberi di muoversi nel piano ( $x, y$ ) formando così un gas bidimensionale di elettroni (2DEG). Questo tecnica permette di ottenere 2DEG aventi elevate mobilità a bassa temperatura

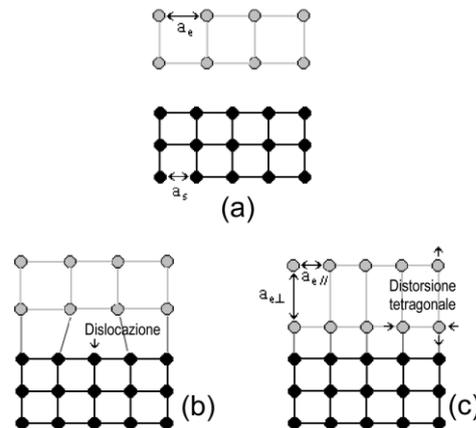
perché diminuisce lo scattering con le impurezze, che risulta essere il meccanismo dominante nella limitazione della mobilità a basse temperature.

### § 1.3 Eterostrutture con disaccordo reticolare

Il SiGe su Si rappresenta un esempio di eterostruttura con disaccordo reticolare tra substrato e epistrato. Disaccordo che si riflette nella crescita e nella possibile qualità cristallina dell'eterostruttura stessa, anche se ci permette, come abbiamo visto, di introdurre un parametro in più di controllo sull'allineamento delle bande di un eterostruttura.

#### *Crescita rilassata e crescita coerente*

In uno schema semplificato la eteroepitassia tra materiali con disaccordo reticolare può dar luogo a due tipi di crescita:



**Figura 10: schema di crescita eteroepitassiale: (a) substrato e epistrato con diverso parametro reticolare; (b) crescita rilassata e formazione delle dislocazioni da disaccordo reticolare; (c) crescita coerente con distorsione tetragonale del film.**

- *rilassata* (o incoerente): il film cresce con il proprio parametro reticolare e si generano delle dislocazioni (“*misfit dislocation*” assenza di file di atomi all’interfaccia) per compensare il disaccordo reticolare (**Figura 10b**);
- *pseudomorfa* (o coerente): il parametro reticolare  $a_{\parallel}$  nel piano parallelo a quello di crescita si conserva uguale a quello del substrato con conseguente riduzione o allungamento del parametro reticolare nella direzione ortogonale  $a_{\perp}$ . Nello strato

così depositato è presente una deformazione che modifica la simmetria cristallina da cubica a tetragonale (**Figura 10c**).

Il tipo di crescita che effettivamente si realizza è quello a cui è associata una minore energia del film. Per stabilire se la crescita è rilassata o coerente occorre perciò confrontare l'energia di deformazione elastica che si accumula in un film con l'energia necessaria per la formazione delle dislocazioni.

Nella crescita coerente a causa della distorsione tetragonale, gli atomi dell'epistrato subiscono una deformazione elastica nel piano parallelo a quello di deposizione:

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a-a_0}{a_0} \quad (1.3.1)$$

dove  $a_0$  è la costante reticolare dello stesso materiale non soggetto a sforzi, ed  $a$  la costante reticolare nel piano del materiale deformato.

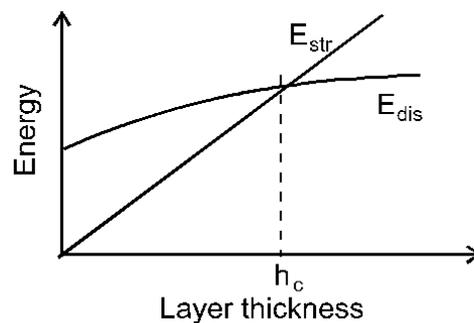
Nella direzione di crescita la deformazione elastica, espressa attraverso il coefficiente di Poisson  $\sigma$ , è:

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{zz} = -2 \frac{\sigma \varepsilon_0}{1 - \sigma} \quad (1.3.2)$$

L'energia associata al campo di deformazione si calcola, nella teoria dell'elasticità, sommando i contributi dovuti alla tensione nelle tre direzioni principali. Nel caso in considerazione si ricava l'energia di deformazione per unità di superficie [19]:

$$E_{\text{strain}} = -2 G \frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} \varepsilon^2 h \quad (1.3.3)$$

in cui  $G$  è il coefficiente di elasticità e  $h$  lo spessore del film.



**Figura 11 : energia di deformazione elastica e di formazione di una dislocazione in funzione dello spessore del film depositato. Per  $h < h_c$  la crescita è coerente, per  $h > h_c$  è rilassata.**

L'energia legata alla formazione di una dislocazione, come vedremo più avanti, ha una dipendenza dallo spessore  $h$  del film di tipo logaritmico. Dal confronto degli andamenti

dell'energia di deformazione e di dislocazione, mostrati nella **Figura 11** si deduce l'esistenza di uno spessore critico  $h_c$ , che separa la crescita coerente da quella rilassata.

Al di sotto di  $h_c$  la crescita del film è coerente in quanto l'energia di deformazione, inizialmente nulla, è inferiore all'energia di dislocazione. Quindi, superato lo spessore  $h_c$  l'energia di deformazione supera quella di dislocazione, il film riduce la sua energia totale introducendo i difetti e inizia a crescere in modo rilassato.

Questo approccio non ha però tenuto conto della diversa energia di superficie, in generale costante, fra epistrato e substrato. In definitiva la modalità di crescita di un film epitassiale e la sua morfologia sono legate alle competizione tra i termini di energia superficiale e i termini di energia elastica [20]. Se si considera la variazione superficiale di energia libera  $\Delta\gamma$  associata al ricoprimento del substrato con lo strato epitassiale, chiamando  $\gamma_e$  e  $\gamma_s$  le energie libere superficiali rispettivamente dello strato epitassiale e del substrato e  $\gamma_i$  è l'energia libera relativa all'interfaccia substrato-epistrato si ha che:

$$\Delta\gamma = \gamma_e + \gamma_i - \gamma_s \quad (1.3.4)$$

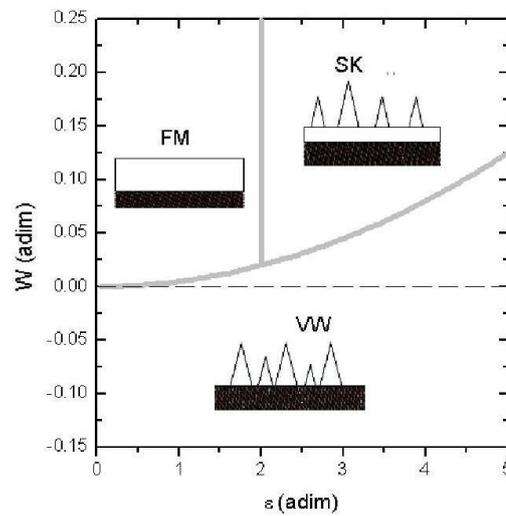
Per  $\Delta\gamma > 0$  prevarrà un meccanismo di crescita tridimensionale in cui si formeranno isole di materiale mentre per  $\Delta\gamma < 0$  la crescita sarà bidimensionale e quindi planare.

Inoltre introducendo anche la deformazione può essere effettuata una classificazione dettagliata di questi processi, anche in funzione del disaccordo reticolare  $f$  ( $f = \frac{a_{Si} - a_{Ge}}{a_{Ge}}$ ) e del coefficiente di adesione  $W$ . Quest'ultimo è definito come la differenza relativa delle tensioni superficiali di epistrato e substrato. La crescita di film cristallini in condizioni vicine all'equilibrio può avvenire attraverso tre possibili meccanismi:

- Dinamica di crescita Frank-van der Merve (FM): la crescita avviene in modo planare e coerente (deformata) fino ad uno spessore critico ( $h_c$ ). In seguito il film rilassa (assumendo simmetria cubica) per inserzione di dislocazioni mantenendosi essenzialmente planare. Tale meccanismo di crescita è favorito per  $f < 2\%$  e  $W > 0$ ;
- Dinamica di crescita di Volmer-Weber (VW): il materiale depositato nuclea a gocce direttamente sul substrato formando aggregati tridimensionali (isole), è tipico per  $W < 0$ , ad alti valori di  $f$ , per  $W > 0$ .
- Dinamica di crescita di Stranski -Krastanov (SK): è intermedia tra le due precedenti. Il film cresce planarmente (wetting layer WL) ed in modo coerente fino ad un dato spessore critico  $h_c$ , al di sopra del quale si ha un rilassamento della tensione elastica

accumulata tramite la formazione di aggregati (isole) parzialmente epitassiali. Per tale regime si ha necessità di  $W > 0$  e di un disaccordo reticolare tanto più grande quanto maggiore è  $W$ .

E' importante considerare il fatto che questa classificazione (proposta da Bauer), mostrata in **Figura 12**, vale in condizioni di equilibrio termodinamico e, quindi, deve essere vista come una tendenza del sistema verso una certa modalità di crescita. Durante la deposizione dei film, che avviene tipicamente in condizioni di non equilibrio termodinamico, intervengono effetti cinetici che possono influire in maniera consistente sulla morfologia dell'epistrato.



**Figura 12 : Classificazione di Bauer per i modi di crescita eteroepitassiali: Frank–van der Merwe (FM), Volmer–Weber (VW), Stranski–Krastanov (SK)**

## § 1.4 Riferimenti bibliografici

- [1] J. H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. Cambridge University Press, 1998.
- [2] F. Schäffler, “High-mobility Si and Ge structures,” *Semiconductor Science and Technology*, 12, 1515, 1997.
- [3] D. J. Paul, “Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits,” *Semiconductor Science and Technology*, 19, n°. 10, R75-R108, 2004.
- [4] Y. Shiraki e A. Sakai, “Fabrication technology of SiGe hetero-structures and their properties,” *Surface Science Reports*, 59, n°. 7, 153-207, 2005.
- [5] “High-mobility Si and Ge structures,” *Semiconductor Science and Technology*, 12, 1515–1549, 1997.
- [6] M. M. Rieger e P. Vogl, “Electronic-band parameters in strained Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys on Si<sub>1-y</sub>Ge<sub>y</sub> substrates,” *Physical Review B*, 48, n°. 19, 14276, 1993.
- [7] M. Virgilio e G. Grosso, “Type-I alignment and direct fundamental gap in SiGe based heterostructures,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 1021, 2006.
- [8] G. Abstreiter, H. Brugger, T. Wolf, H. Jorke, e H. J. Herzog, “Strain-Induced Two-Dimensional Electron Gas in Selectively Doped Si/Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> Superlattices,” *Physical Review Letters*, 54, n°. 22, 2441, 1985.
- [9] K. Ismail, M. Arafa, K. L. Saenger, J. O. Chu, e B. S. Meyerson, “Extremely high electron mobility in Si/SiGe modulation-doped heterostructures,” *Applied Physics Letters*, 66, n°. 9, 1077, 1995.
- [10] M. Myronov et al., “Temperature dependence of transport properties of high mobility holes in Ge quantum wells,” *Journal of Applied Physics*, 97, n°. 8, 083701, 2005.
- [11] M. Myronov, D. R. Leadley, e Y. Shiraki, “High mobility holes in a strained Ge quantum well grown on a thin and relaxed Si<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.6</sub>/LT-Si<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.6</sub>/Si(001) virtual substrate,” *Applied Physics Letters*, 94, n°. 9, 092108, 2009.
- [12] T. Irisawa, T. Ueno, H. Miura, e Y. Shiraki, “Thermal stability of Ge channel modulation doped structures,” *Journal of Crystal Growth*, 227, n°. 228, 796–800, 2001.
- [13] K. Sawano, Y. Abe, H. Satoh, Y. Shiraki, e K. Nakagawa, “Compressive strain dependence of hole mobility in strained Ge channels,” *Applied Physics Letters*, 87,

- n°. 19, 192102, 2005.
- [14] H. Von Känel, D. Chrastina, B. Rössner, G. Isella, J. P. Hague, e M. Bollani, “High mobility SiGe heterostructures fabricated by low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Microelectronic Engineering*, 76, n°. 1, 279–284, 2004.
- [15] B. Rössner, D. Chrastina, G. Isella, e H. von Kanel, “Scattering mechanisms in high-mobility strained Ge channels,” *Applied Physics Letters*, 84, n°. 16, 3058, 2004.
- [16] Y. H. Xie, D. Monroe, E. A. Fitzgerald, P. J. Silverman, F. A. Thiel, e G. P. Watson, “Very high mobility two-dimensional hole gas in Si/GexSi1-x/Ge structures grown by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, 63, n°. 16, 2263, 1993.
- [17] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, 1997.
- [18] D. K. Ferry e S. M. Goodnick, *Transport in nanostructures*. Cambridge University Press, 1999.
- [19] R. People e J. C. Bean, “Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for GexSi1-x/Si strained-layer heterostructures,” *Applied Physics Letters*, 47, n°. 3, 322, 1985.
- [20] J. E. Ayers, *Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth, and Characterization*, 1° ed. CRC Press, 2007.

# Capitolo 2

## Crescita di eterostrutture SiGe ad alta concentrazione di Ge

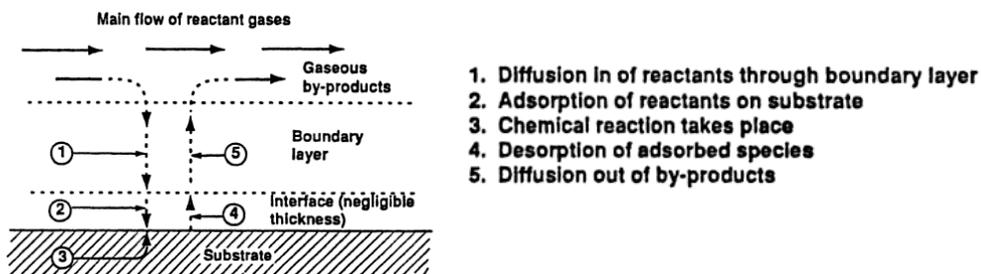
Uno degli obiettivi di questo lavoro di tesi è la realizzazione di strati di SiGe ad alto contenuto di Ge (80%; 100%) con spessore, deformazione e concentrazione di Ge controllati, partendo da substrati di silicio. Sono state già in parte introdotte le problematiche legate a crescite di eterostrutture in presenza di alto disaccordo reticolare. In questo capitolo verranno approfondite tali problematiche e analizzati gli approcci necessari per risolverle. Vengono espone inoltre le tecniche utilizzate per la crescita e le analisi morfologiche effettuate.

## § 2.1 Cinetica della crescita epitassiale

Una crescita si dice epitassiale se lo strato depositato conserva l'orientazione cristallografica del substrato su cui si deposita. Lo studio dei processi di crescita prevede un'accurata analisi della cinetica dei meccanismi che permettono la deposizione, risulta quindi utile introdurre la tecnica utilizzata in questa tesi. La crescita degli epitassi che costituiscono l'eterostruttura avviene mediante tecnica di deposizione *chimica da fase vapore* (CVD) in un apparato di ultra alto vuoto (UHV) con pressioni di base dell'ordine di  $10^{-10}$  Torr, necessarie per ridurre al minimo la presenza di elementi contaminanti, quali il carbonio e l'ossigeno.

Nella tecnica CVD il materiale che si vuole depositare (specie reagente) è incluso in un *precursore* gassoso che giunge sulla superficie del substrato posto a temperatura T. I gas utilizzati per la crescita delle eterostrutture studiate in questa tesi sono silano ( $\text{SiH}_4$ ) e germano ( $\text{GeH}_4$ ). Il processo di crescita, attivato termicamente, può essere schematizzato nelle seguenti fasi [1]:

1. *trasporto* del gas precursore sulla superficie del substrato;
2. *adsorbimento* sulla superficie dei reagenti;
3. decomposizione molecolare (*pirolisi*) dei reagenti con liberazione della specie chimica da depositare in forma di adatom o radicali adsorbiti dalla superficie del substrato.
4. *desorbimento* dei prodotti della reazione di pirolisi;
5. allontanamento di tali prodotti



**Figura 1** schema del processo di deposizione chimica da fase vapore [2]

La **Figura 1** mostra questa schematizzazione del processo di crescita.

Allo scopo di descrivere la cinetica di reazione [1] indichiamo con:

$C_g$ : la concentrazione di una specie S nella miscela di gas inviato verso il substrato,

$C_s$ : la concentrazione di S alla superficie,

$C_f$ : la concentrazione di S all'interno del film cresciuto,

$\Phi_{gs}$ ,  $\Phi_{sf}$ : flussi del reagente del gas precursore alla superficie e da questa al film (incorporazione),

$h_g$ ,  $k_s$ : coefficienti di trasporto di massa in fase gassosa e velocità di reazione alla superficie.

I flussi possono essere espressi come:

$$\Phi_{gs} = h_g (C_g - C_s) \quad \Phi_{sf} = k_s C_s$$

In condizioni stazionarie di crescita i due flussi saranno uguali per cui:

$$\Phi_{gs} = \Phi_{sf} = \Phi \quad h_g (C_g - C_s) = k_s C_s$$

La velocità di crescita del cristallo sarà data dal flusso in condizioni stazionarie  $\Phi$  diviso il numero di atomi incorporati in una unità di volume del film

$$v = \frac{\Phi}{C_f} = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_g}{C_f} = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_t y}{C_f}$$

dove  $y$  è la frazione molare della specie reagente e  $C_t$  è il numero totale di molecole per  $\text{cm}^3$  nel gas. Fissate le frazioni molari dei reagenti, la velocità del processo  $v$  è quindi limitata dal processo più lento tra il trasporto di massa e la velocità di reazione superficiale. I due casi limite sono:

$$v \sim k_s \left( \frac{C_t}{C_f} \right) y \quad \text{per } k_s \ll h_g \quad (1) \quad \textit{regime cinetico} \quad (1)$$

$$v \sim h_g \left( \frac{C_t}{C_f} \right) y \quad \text{per } h_g \ll k_s \quad (2) \quad \textit{regime diffusivo} \quad (2)$$

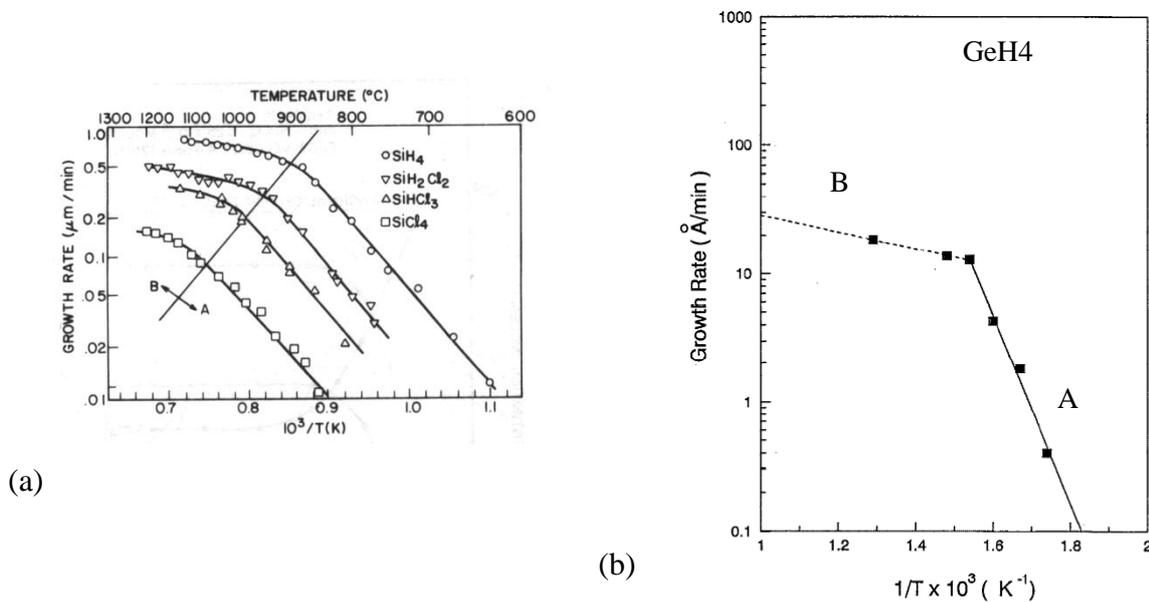
Le reazioni chimiche di superficie dipendono esponenzialmente della temperatura, mentre il processo di trasporto di massa è indipendente da  $T$ . Per basse temperature di deposizione il processo è limitato dalla scarsa efficienza della reazione superficiale: in pratica poche molecole vengono pirolizzate e si hanno quindi pochi atomi liberi della specie  $S$  disponibili per la reazione di crescita (regime cinetico, descritto dalla (1)). Per alte temperature di crescita la reazione chimica di superficie è efficiente e quindi la limitazione è portata dall'efficienza del trasporto di materiale verso la superficie stessa (regime di diffusivo (2)).

Dato un materiale, la temperatura di transizione tra i due regimi di crescita è determinata dal tipo di precursore impiegato e dai flussi dei reagenti utilizzati.

In **Figura 2a** è riportato l'andamento della velocità di crescita omoepitassiale di un film di silicio in funzione della temperatura al variare dei reagenti utilizzati, tra cui anche il

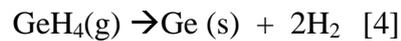
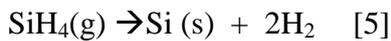
SiH<sub>4</sub> presente in alcuni dei nostri processi, mentre la **Figura 2b** mostra la velocità di crescita del germanio con gas precursore GeH<sub>4</sub>.

Sono chiaramente visibili le due tipologie di comportamento sopradescritte; nella regione "A" (bassa temperatura) la velocità di crescita segue una legge esponenziale del tipo  $v \propto \exp(-E_a/kT)$ , in cui il processo di crescita è regolabile attraverso la temperatura ed è legato al controllo delle reazioni di superficie, mentre nella regione "B" (alta temperatura) dipende dal controllo del trasferimento di massa ed è sostanzialmente indipendente dalla temperatura.



**Figura 2: dipendenza dalla temperatura delle velocità di crescita degli strati di silicio omoepitassiali (a) e di Ge (b) per diversi tipi di gas precursori [3][4].**

Entrando più in dettaglio le reazioni chimiche che descrivono il processo di crescita di un film di Si o di Ge a partire da silano e germano sono rispettivamente



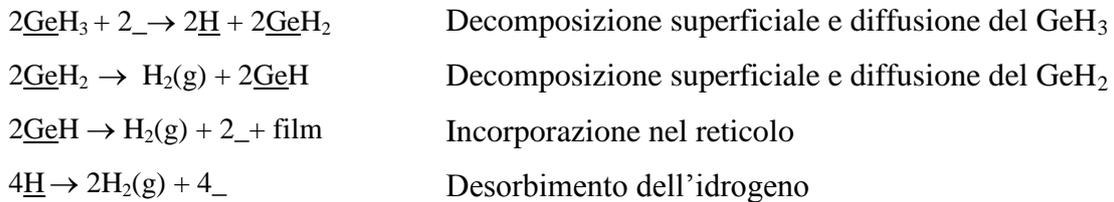
dove (g) e (s) individuano rispettivamente la forma gassosa e quella solida.

La spiegazione di queste reazioni può essere effettuata considerando la sequenza di passi necessaria per realizzarle, di seguito è mostrato l'esempio del GeH<sub>4</sub>.

La molecola viene trasportata fino alla superficie dove subisce una prima dissociazione



avendo indicato con  $\_$  un sito in cui l'atomo presenta un legame libero della superficie (*dangling bond*), con  $\underline{X}$  il legame tra una specie chimica ed il substrato e con (g) la forma gassosa. È evidente quindi la necessità di avere legami liberi sulla superficie che possano attivare la dissociazione. Una volta prodotta la prima pirolisi la reazione procede con successive decomposizioni, legami e desorbimento dei prodotti di reazione:



Vediamo quindi in particolare la tipologia di crescita che si realizza se si cresce con la tecnica CVD uno strato di Ge su Si.

### *Tipologia di crescita Ge/Si*

Introduciamo prima le caratteristiche dei materiali considerati. Il silicio e il germanio condividono l'appartenenza al IV gruppo della tavola periodica e la struttura cristallina del diamante. Le loro simili proprietà chimico-fisiche garantiscono la loro completa miscibilità. È quindi possibile combinare i due elementi per formare leghe cristalline  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  stabili per qualsiasi valore di composizione  $x$ , le cui proprietà fisiche variano gradualmente con la concentrazione, passando da quelle del silicio puro a quelle del germanio puro. I parametri reticolari di silicio e germanio sono significativamente diversi ( $a_{\text{Si}}=5.431\text{Å}$   $a_{\text{Ge}}=5.646\text{Å}$ ) e determinano un elevato disaccordo reticolare  $f = \frac{|a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}|}{a_{\text{Si}}}$  pari al 4.2%. Il parametro reticolare di una lega SiGe di composizione frazionaria  $x$  può essere espressa, in prima approssimazione, mediante la legge di Vegard  $a_{\text{SiGe}} = x a_{\text{Ge}} + (1 - x) a_{\text{Si}}$ . La crescita di Ge/Si o SiGe/Si comporta quindi la presenza di un elevato disaccordo reticolare. Per questo motivo e per la maggiore energia superficiale del Ge rispetto al Si, la crescita di Ge su Si, secondo la classificazione di Bauer esposta ne paragrafo 1.2, dovrebbe seguire all'equilibrio una dinamica di tipo Stranki-Krastanov, con crescita a isole. Tuttavia durante la deposizione dei film, che però avviene tipicamente in condizioni di non equilibrio termodinamico, intervengono effetti cinetici che possono influire in maniera consistente sulla morfologia dell'epistrato. In particolare per quanto riguarda la deposizione del Ge abbiamo visto che nel regime di bassa temperatura 300-375°C, la velocità di crescita è limitata dalle reazioni superficiali ed è presente un'energia di attivazione dovuta alla decomposizione del GeH. In tal caso

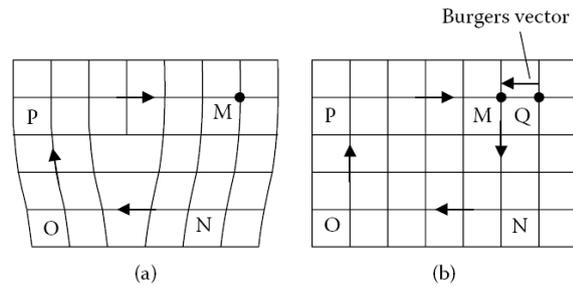
l'idrogeno può agire da surfattante, satura legami liberi e rende più difficile il moto delle specie  $\text{GeH}_x$  sulla superficie prevenendo in tal modo la formazione di isole e rendendo possibile la deposizione di film planari [4] necessari per la crescita delle eterostrutture studiate in questa tesi. Al di sopra dei  $375^\circ\text{C}$  la velocità di crescita è invece controllata dalla diffusione e dall'adsorbimento del  $\text{GeH}_4$  in fase gassosa e non risente più dell'effetto dell'idrogeno. In tal caso si viene a creare una superficie con formazione di isole tridimensionali.

## § 2.2 Difetti e dislocazioni

Lo scopo iniziale di questa tesi è di realizzare strati planari di SiGe e con deformazione controllata. La realizzazione di strati rilassati cresciuti su substrati con parametri reticolari differenti, come abbiamo già mostrato, comporta l'introduzione di difetti nel materiale che permettano di rilassare plasticamente la tensione elastica accumulata. In questo paragrafo verranno approfondite le descrizioni di tali difetti con particolare attenzione a quelli presenti in eterostrutture contenenti leghe SiGe.

In particolare negli strati epitassiali possono essere presenti tre tipologie di difetti: dislocazioni di tipo "misfit", dislocazioni di tipo "threading" (viaggianti) e "stacking fault".

Una dislocazione [6] è un difetto di linea (file di atomi mancanti). È identificabile attraverso un vettore detto di Burger  $\vec{B}$ , definito come segue. Se si disegna un percorso chiuso attraverso gli atomi che racchiudono questa linea di difetto e poi si riporta tale percorso su un reticolo perfetto, questo non si chiuderà mai su se stesso e il vettore che unisce il punto iniziale con quello finale di tale circuitazione identifica il vettore di Burger  $\vec{B}$  della dislocazione (**Figura 3**). Per definizione quindi il vettore di Burger è un vettore di traslazione di reticolo. Sebbene la direzione di propagazione di una dislocazione ( $\vec{u}$ ) può variare arbitrariamente il vettore di Burger è per lo più costante. Le dislocazioni possono essere suddivise in varie tipologie a seconda dell'angolo tra la direzione di propagazione del difetto e il suo vettore di Burger. Si definiscono a vite (screw) se  $\vec{B}$  è parallelo o antiparallelo ad  $\vec{u}$ , di bordo (edge) se  $\vec{B}$  è perpendicolare ad  $\vec{u}$ , miste se hanno una configurazione intermedia.

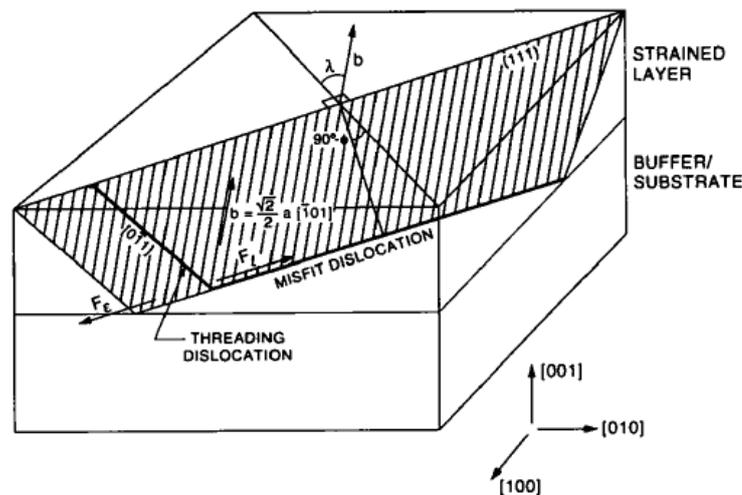


**Figura 3 :** (a) la circuitazione di Burger MNOPM inizia dal punto M e termina nello stesso punto M (la linea di dislocazione è perpendicolare al foglio); (b) in un reticolo perfetto lo stesso circuito inizia in M e termina in Q.  $\overline{QM}$  è il vettore di Burger. [7]

Ci sono prevalentemente due tipologie di moti delle dislocazioni: “per scivolamento” (glide) sul piano contenente  $\vec{B}$  e  $\vec{u}$  (piano di glide) oppure “per salita” (climb). Il primo avviene per ricombinazione di legami, che permettono di muovere il centro della dislocazione facendola scivolare lungo il piano, tale moto è aiutato dalla creazione di movimenti a gomito su scala atomica. Il secondo avviene attraverso la creazione e la distruzione di vacanze, in tal modo la dislocazione può saltare da un piano all’altro.

Una dislocazione, una volta che si è creata, non può terminare all’interno del cristallo in un punto qualsiasi, ma deve terminare o su una superficie esterna, o in un nodo con un altro difetto, o su se stessa. Per questo motivo la fine di una dislocazione di tipo “misfit”, che come abbiamo mostrato in precedenza si viene a creare in presenza di rilassamento all’interfaccia tra due materiali, a meno che non arrivi fino al bordo del cristallo o incontri altri difetti, deve dar vita ad un altro tipo di dislocazioni: le “threading” (**Figura 4**). Queste dislocazioni, se non intercettano altri difetti a cui unirsi, attraversano l’epistrato e arrivano fino in superficie rovinando l’omogeneità del campione. Le dislocazioni di tipo “threading” sono estremamente deleterie per le applicazioni elettriche, perchè possono avere legami liberi (dangling bonds) che danno vita a centri attivi elettricamente nelle zone di conduzione del dispositivo. La presenza di dislocazioni di tipo “misfit”, invece, è maggiormente tollerabile perchè è possibile distanziare tali difetti dagli strati attivi del dispositivo.

L’introduzione di una dislocazione durante la crescita di un’eterostruttura, come abbiamo già mostrato, è uno dei principali meccanismi con sui il sistema rilassa la tensione elastica accumulata (“stress”).



**Figura 4: dislocazione di tipo “misfit” che termina in una dislocazione di tipo “threading”. [8]**

La componente del vettore di Burger che effettivamente rilassa lo strain può essere definita come:

$$\vec{B}_{\text{efficace}} = \vec{B} \cos \lambda$$

dove  $\lambda$  è l'angolo tra  $\vec{B}$  e un vettore giacente sul piano di interfaccia e perpendicolare ad  $\vec{u}$ .

In un'interfaccia SiGe/Si nel piano (1,0,0) le dislocazioni efficaci nel rilassare la tensione elastica accumulata, in condizioni di basso disaccordo reticolare (<2%), hanno un vettore di Burger giacente nei piani (1,1,1) e si ha una prevalenza di dislocazioni del tipo 60° ( $\vec{B} = \frac{a}{2} \langle 101 \rangle$ ), dove questo angolo è quello che separa  $\vec{B}$  ed  $\vec{u}$ . In condizioni di alto disaccordo (>2%), invece, si ha una prevalenza di dislocazioni di bordo di tipo 90° ( $\vec{B} = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ ), che hanno il vettore di propagazione  $\vec{u}$  sul piano di interfaccia e sono molto efficaci nel rilassare la tensione elastica.

A seconda del tipo di dislocazioni che si inseriscono si hanno proprietà morfologiche e strutturali differenti. Il rilassamento tramite la tipologia a 60° gradi realizza una rugosità superficiale maggiore, questo perché la terminazione più probabile è una dislocazione di tipo “threading”. La presenza di dislocazioni di tipo 90° permette invece di ottenere superfici maggiormente planari, sia perché la densità di dislocazioni totale è più bassa, in quanto hanno una capacità doppia di rilassare lo strain, sia perché il loro vettore di

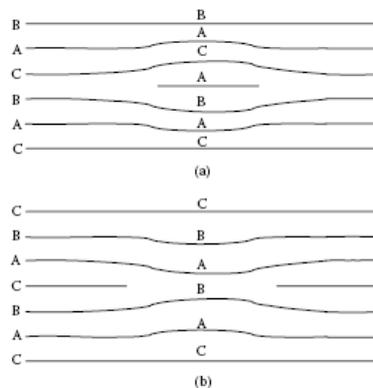
propagazione è parallelo all'interfaccia. Per questo rimangono confinate sul piano di interfaccia, e non si propagano fino alla superficie [10].

Per quanto riguarda l'energia associata alla formazione di una dislocazione si riscontra una dipendenza dal tipo ("misfit", a vite, di bordo, a semicerchio, ecc.). L'energia iniziale per la loro formazione è elevata in quanto comporta la rottura di una linea di legami atomici. L'energia minima per la creazione di dislocazioni a vite risulta inferiore di un fattore 1.4 rispetto a quella necessaria per l'inserzione di dislocazioni di bordo [11]. Comunque la densità di energia per area associata con una singola dislocazione a vite ad una distanza  $h$  dalla superficie di energia libera è approssimativamente pari a [11]:

$$E_d \sim \left( \frac{GB^2}{8\pi\sqrt{2}a_f} \right) \ln \left( \frac{h}{B} \right)$$

Dove  $G$  è il modulo di taglio,  $B$  è il modulo del vettore di Burger,  $a_f$  è la costante reticolare del film e  $h$  lo spessore del film.

Gli "stacking fault" sono invece difetti planari. La formazione di questi può avvenire in due modi: di taglio o per agglomerazione di punti di difetto (**Figura 5**). Nel primo caso vengono rimossi alcuni atomi da un piano e sostituiti con quelli di un altro (di tipo estrinseco), nel secondo caso si può considerare la presenza di una o più vacanze su un piano che creano un collasso dei piani adiacenti (di tipo intrinseco) [12][13][14]. Questa tipologia di difetti non crea dangling bond nella zona corrispondente all'interfaccia mancante, per questo la loro superficie risulta inattiva elettricamente. Tuttavia sulle zone di confine possono esistere legami liberi che possono causare attività elettrica.



**Figura 5:** schema illustrativo di "stacking fault" all'interno di un cristallo con una struttura di tipo zinco-blenda: (a) "stacking fault" di tipo estrinseco (b) "stacking fault" di tipo intrinseca [14].

Altre tipologie di difetto che si possono presentare sono di tipo puntuale; come vacanze (atomi mancanti) che si comportano come accettori, o siti di difetto interstiziali che si vengono a formare inserendo un atomo in uno dei siti interstiziali all'interno della struttura cristallina e che invece si comportano come donori.

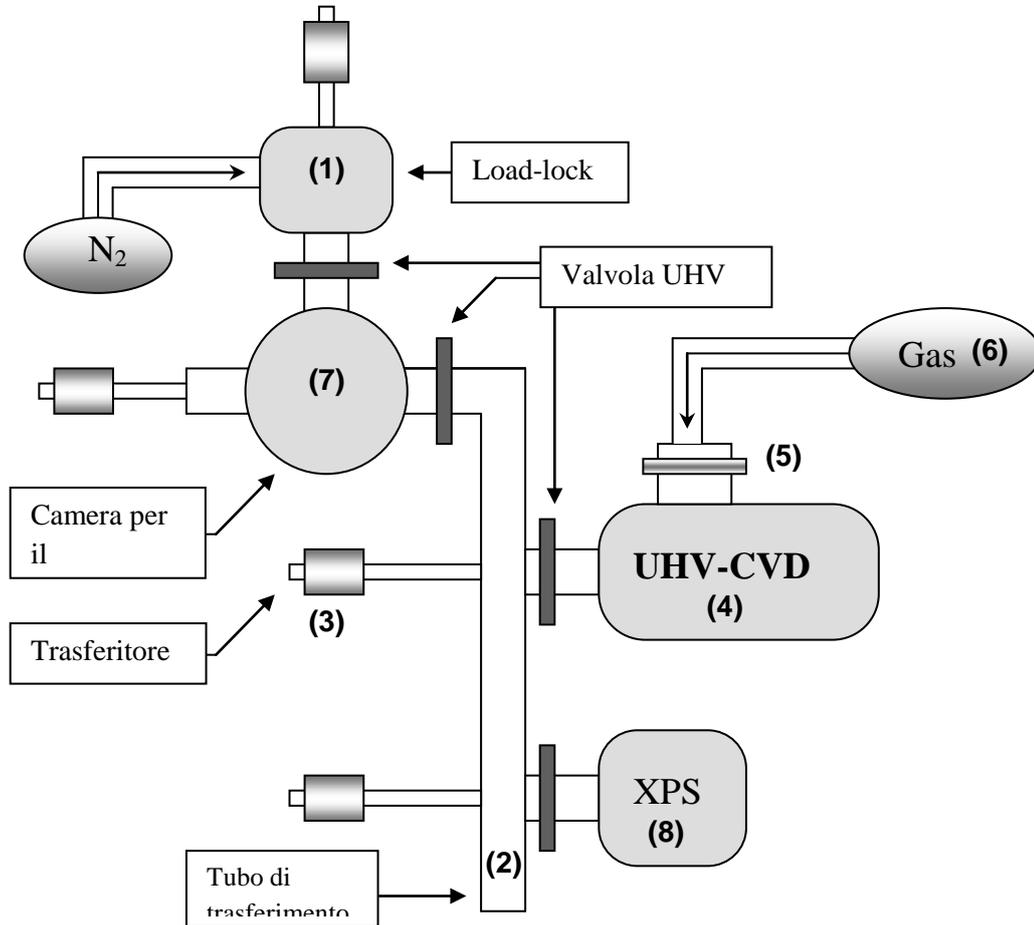
I difetti quindi possono recare un danneggiamento non solo delle proprietà morfologiche ma anche delle caratteristiche elettriche dei materiali. Solitamente i difetti introducono livelli energetici all'interno della gap. Sono stati effettuati ampi studi in campioni di Si, SiGe e Ge [6], per identificare tali livelli e associarli ai difetti che li generano, tramite misure DLTS (deep level transient spectroscopy), EBIC (electron beam induced current) e TEM (Transmission electron microscopy). Sono stati identificati livelli relativi sia a trappole di buche (hole trap), che si comportano come stati accettori, sia a trappole elettroniche (electron trap) che si comportano come stati donori. La presenza di questi livelli, che verrà approfondita nel capitolo successivo, influenza molto le caratteristiche elettriche di dispositivi, in particolare può generare effetti di compensazione di drogaggio e di generazione e ricombinazione.

## § 2.3 Apparato di crescita per deposizione chimica da fase vapore in ultra alto vuoto (UHV-CVD)

La crescita dei materiali utilizzati per questo lavoro di tesi ha avuto luogo presso il Laboratorio di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori dell'Università Roma TRE, dove è presente una camera pulita equipaggiata con un sistema di deposizione epitassiale in ultra alto vuoto (UHV) mediante CVD di semiconduttori del IV gruppo, un ambiente depolverizzato in flusso laminare con cappa chimica ed una serie di tecniche di caratterizzazione dei materiali.

Nella **Figura 6** è riportato uno schema dell'apparato di crescita epitassiale e di caratterizzazione in situ. Tutto il sistema riportato nella figura è in ultra alto vuoto ovvero a pressioni  $< 10^{-9}$  Torr, ad eccezione di una camera di caricamento (*load-lock*) (**1**), che permette la comunicazione con l'esterno e raggiunge una pressione minima dell'ordine di  $10^{-7}$  Torr per mezzo di un sistema composto da una pompa rotativa e una pompa turbomolecolare. Il resto dell'apparato si articola intorno ad una camera cilindrica a forma di tubo (**2**), alla quale sono collegate, mediante delle valvole da UHV, diverse altre camere per il trattamento *in-situ* dei substrati, per la crescita e la caratterizzazione dei

materiali depositati. Il trasferimento del substrato nelle le varie camere è effettuato attraverso dei bracci trasferitori controllati da un sistema di manipolatori magnetici esterni (3) sempre in condizioni di UHV.

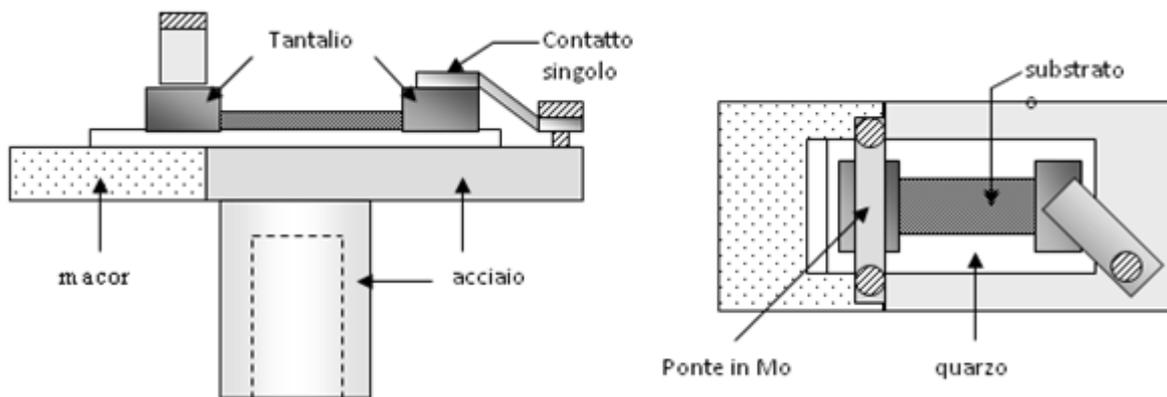


**Figura 6: schema dell'apparato di crescita epitassiale e analisi in ultra alto vuoto.**

La camera in cui avviene la crescita epitassiale dei materiali per UHV-CVD (4) è costituita da un corpo cilindrico di acciaio a basso contenuto di carbonio e nichel ed è equipaggiata con una “camicia raffreddante ad acqua” esterna che diminuisce il desorbimento delle impurezze adsorbite sulle pareti interne durante le fasi di deposizione. Il sistema di evacuazione della camera è costituito da una pompa rotativa ed una pompa turbomolecolare a doppio stadio, che permettono di raggiungere pressioni del vuoto residuo dell'ordine di  $10^{-10}$  Torr. Il raggiungimento di pressioni così ridotte è una condizione fondamentale per evitare la contaminazione dei substrati e quindi permettere la crescita di materiali di ottima qualità. La pressione è misurata tramite una testa termoionica (per i regimi di alto vuoto) ed un vacuometro capacitivo (per i regimi di

basso vuoto). Gli accessi alla camera dall'esterno sono due. Il primo (1) viene utilizzato per introdurre i campioni nel tubo di trasferimento (2), il secondo, controllato da valvole elettropneumatiche (5), è costituito dalle linee di trasporto dei gas provenienti dai serbatoi (6), muniti di flussimetri che regolano la quantità di gas immesso.

Una pompa rotativa e una pompa turbomolecolare evacuano il tratto della linea che precede l'entrata in camera dei gas reagenti e un computer, equipaggiato con interfacce GPIB e DAQ della National Instruments e di un programma di guida in linguaggio grafico "G" (LabView), controlla l'immissione, il flusso e la pressione in camera ed è in grado di gestire un piano di crescita precedentemente stabilito.



**Figura 7: Disegno schematico del portacampioni in metallo ed isolante, adatto alle condizioni di vuoto e alle alte temperature di crescita.**

Il campione è inserito nel sistema di UHV attraverso il *load-lock* (1). Questo è posto in una zona depolverizzata e in leggera sovrappressione sotto flusso laminare; all'interno di questa stessa zona è presente anche una cappa chimica in flusso laminare in cui viene effettuato il trattamento *ex-situ* dei substrati che, dopo essere stati fissati su un apposito portacampione, vengono immediatamente posti nella camera di caricamento. Da qui il portacampione, mostrato schematicamente nel disegno di **Figura 7**, può essere spostato in una camera intermedia (7) o nella camera di crescita nelle quali è presente un passante elettrico con un perno isolato elettricamente ed un manipolatore che permette di effettuare un contatto elettrico con un estremo del substrato anch'esso isolato. Ciò permette di riscaldare il substrato mediante effetto Joule facendo passare una corrente sul campione, dal perno all'altro estremo del substrato che è in contatto elettrico con la massa del sistema. La temperatura voluta è controllata mediante un pirometro ottico attraverso delle finestre trasparenti a tenuta di UHV.

## § 2.4 Tecniche di caratterizzazione morfologica e di composizione

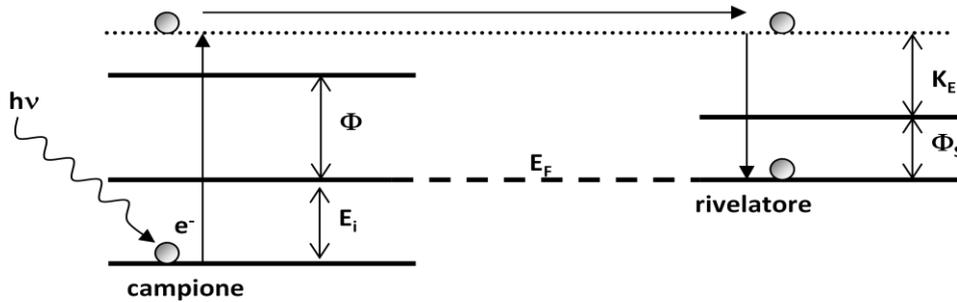
La caratterizzazione dei materiali cresciuti è stata effettuata mediante molteplici tecniche. Le tecniche di fotoemissione da raggi X (XPS) e Microscopia a Forza Atomica (AFM) sono state utilizzate direttamente in prima persona e di tali tecniche ne verrà data un'ampia descrizione. Le analisi Raman, di microscopia a scansione e trasmissione (TEM/STEM), e di diffrazione di raggi X (XRD) sono state eseguite in collaborazione con enti esterni, pertanto ne verrà data una descrizione solamente introduttiva.

### § 2.4.1 Fotoemissione da raggi X (XPS)

L'apparato per la spettroscopia di fotoemissione da raggi X è collegato al sistema in ultra alto vuoto del Laboratorio di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori dell'Università Roma TRE (**Figura 6**, apparato 8). È costituito da una sorgente di radiazioni X e da un analizzatore di elettroni, il tutto contenuto in una apposita camera da ultra alto vuoto. La sorgente di radiazione X emette fotoni con energia pari a 1486.6 eV (Al  $K_{\alpha}$ ) prodotti dalla ricombinazione radiativa di coppie elettrone-lacuna generate dall'impatto di elettroni termoemessi da un catodo di tungsteno ed accelerati su di un film di alluminio che ha le funzioni di anodo. Per migliorare la risoluzione ed eliminare le righe satelliti e il fondo viene utilizzato un monocromatore toroidale che, sfruttando la riflessione alla Bragg su di un cristallo di quarzo, riduce la larghezza della riga da ~1.1 eV a ~0.3 eV. Il potere penetrante dei fotoni emessi varia da 1 a 10  $\mu\text{m}$  circa. Essi interagiscono con gli atomi per effetto fotoelettrico provocando l'emissione di elettroni. Il cammino dei fotoelettroni all'interno del materiale è dell'ordine di una decina di Angstrom. L'XPS è quindi in grado di indagare solo la superficie dei campioni in esame.

Di fronte alla sorgente di raggi X è situato un analizzatore di elettroni emisferico utilizzato per misurare le intensità dei fotoelettroni e la loro energia cinetica. Al fine di rivelare sempre con la stessa risoluzione sperimentale elettroni di energia cinetica differente, l'analizzatore lavora in configurazione di *ritardo*. In questo modo di utilizzo gli elettroni sono accelerati o decelerati da un *potenziale di ritardo*  $V_{\text{rit}}$  applicato su due griglie all'ingresso dell'analizzatore e solo quegli elettroni che hanno una specifica energia cinetica pari ad un valore  $E_p$ , detta *energia di passo*, seguiranno la traiettoria corretta per essere rivelati.

La rivelazione degli elettroni all'interno dell'analizzatore, infine, è realizzata con un sistema multicanale, costituito da una matrice di *Channeltron* (Perkin-Elmer  $\Phi$  250) in grado di amplificare il segnale di un fattore  $10^6$ . La risoluzione in energia dello strumento dipende dalla geometria dell'analizzatore, dall'apertura delle fenditure e dall'energia di passo scelta nonché dalla forma di riga della sorgente della radiazione incidente. Nel nostro apparato, con l'energia di passo più piccola disponibile, si ottiene una risoluzione complessiva  $\Delta E=0.35$  eV.



**Figura 8: Meccanismo generale della spettroscopia di fotoemissione. Il fotone fornisce all'elettrone una energia  $h\nu$  nota e maggiore della somma di  $E_i$  (energia di un orbitale) e di  $\Phi$  (funzione lavoro del campione). Se l'ambiente è in condizione di ultra alto vuoto il cammino libero medio dell'elettrone è sufficiente per farlo giungere al rivelatore dove avviene la misura l'energia cinetica  $K_E$ . Nota la funzione lavoro  $\Phi_S$  l'energia di un orbitale si ricava dalla relazione  $K_E=h\nu-E_i-\Phi_S$ .**

In **Figura 8** è spiegato in che modo il sistema è in grado di misurare l'energia di legame  $E_i$  di un orbitale atomico di una specie chimica presente nel campione. Descriviamo per semplicità il meccanismo generale non in configurazione di ritardo [15]. Dal momento che il campione e il rivelatore sono in contatto essi hanno la stessa energia di Fermi  $E_F$  che diventa quindi il riferimento delle energie del sistema. Con  $\Phi$  e  $\Phi_S$  indichiamo le funzioni lavoro rispettivamente del campione e del rivelatore. Quest'ultimo misura l'energia cinetica  $K_E$  degli elettroni fotoemessi che, come è mostrato in **Figura 8**, è uguale a  $h\nu-E_i-\Phi_S$ . Noto il valore di  $\Phi_S$  da una taratura iniziale, è facile ricavare l'energia dell'orbitale atomico dal quale ha origine l'elettrone fotoemesso e risalire così alle specie chimiche presenti sulla superficie del campione. In configurazione di ritardo tutti gli elettroni che arrivano sul rivelatore hanno la stessa  $K_E$  e per ricavare la  $E_i$  sarà sufficiente aggiungere il contributo energetico dovuto a  $V_{rit}$ .

Nel caso di leghe SiGe si possono rilevare fotoelettroni provenienti dai livelli 2s e 2p per il Si e 3d, 3p, 3s, 2p per il Ge. La concentrazione di Si e Ge nella lega si determina dall'intensità relativa dei picchi di emissione del Si (2p) e del Ge(3d) normalizzata alle sezioni d'urto.

Le informazioni riguardo al grado di contaminazione del substrato sono ottenute dall'analisi XPS a partire dalle intensità dei picchi relativi alle specie chimiche di interesse, tipicamente ossigeno e carbonio.

### § 2.4.2 Microscopia a forza Atomica

La microscopia a forza atomica è una tecnica di analisi morfologica che permette di ottenere immagini topografiche delle superfici di campioni con la possibilità di sondare aree di dimensioni che variano da pochi nanometri fino a decine di  $\mu\text{m}$ . Il microscopio a forza atomica (AFM) utilizzato in questo lavoro di tesi è situato presso il Laboratorio Interdipartimentale di Microscopia Elettronica presso l'Università Roma TRE.

Il principio di funzionamento di un microscopio AFM [16] è relativamente semplice: si basa sul controllo della forza variabile esercitata dagli atomi della superficie in esame su di una punta di dimensioni nanometriche, posta ad un estremo di una microleva, che esegue una scansione sull'area di interesse. Il "contatto" con la superficie del campione viene mantenuto costante tramite un sistema di controreazione e il risultato della misura non è prettamente un'immagine "ottica", bensì una ricostruzione digitalizzata delle altimetrie ottenute durante la scansione.

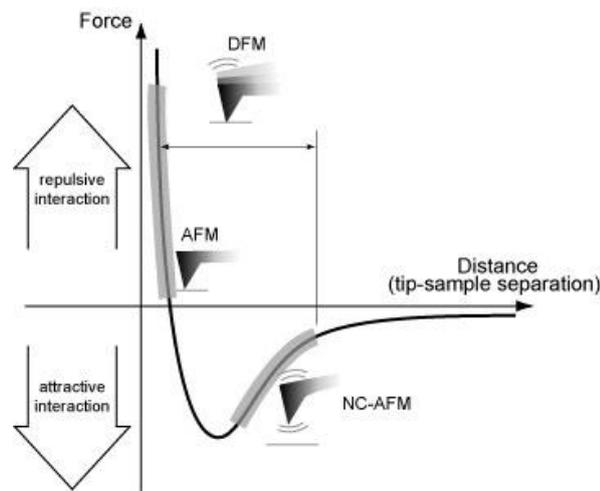


Figura 9: Potenziale di tipo Lennard-Jones e modalità di utilizzo dell'AFM.

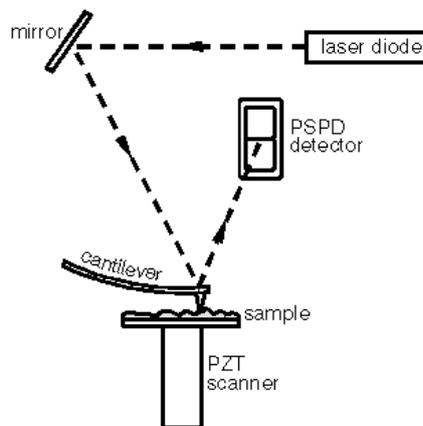
Il principio fondamentale della tecnica AFM è quello di sfruttare l'interazione, descritta da un potenziale di tipo Lennard-Jones (vedi **Figura 9**), tra la punta e la superficie da analizzare. Questo potenziale è usualmente utilizzato per rappresentare l'interazione tra due atomi o molecole vicine: nella tecnica AFM una descrizione accurata dovrebbe essere quella di una sferetta (la punta) che interagisce con un piano (la superficie in esame). Qualitativamente si ha però lo stesso andamento: una forza repulsiva per distanze relativamente piccole e una forza attrattiva per distanze maggiori. Un potenziale di questo tipo permette di operare in due configurazioni:

- nel *modo a contatto*, in cui la punta si muove nella regione repulsiva delle forze;
- nel *modo non a contatto*, se la punta deve fare resistenza contro le forze attrattive.

Quest'ultimo modo di operazione è più utilizzato per lo studio di tutti quei campioni che potrebbero deteriorarsi durante la misura, mentre, in generale, come nel nostro caso, si opera prevalentemente nel modo a contatto.

L'acquisizione della topografia non avviene mediante una misura diretta della forza, ma come misura dello spostamento lungo la direzione  $z$ , perpendicolare alla superficie del campione, necessario per mantenere invariata l'interazione tra la superficie del campione e la punta della sonda AFM che è montata su di una leva meccanica.

Nel *modo non a contatto* si controlla la frequenza di oscillazione  $\omega$  della leva e si agisce sulla posizione "z" del campione per renderla costante. Si può dimostrare che mantenere costante questa frequenza implica mantenere costante il gradiente della forza esercitata sull'estremo della leva. Poiché questa forza è una funzione univoca dello spostamento lungo l'asse  $\hat{z}$ , il controllo e l'informazione degli spostamenti effettuati punto per punto sulla superficie del campione permette di ottenere il risultato voluto.



**Figura 10: schema di funzionamento per un AFM che opera in modo a contatto.**

Nel *modo a contatto*, schematizzato in **Figura 10**, la punta AFM viene posta in contatto col campione fino ad ottenere un valore di deflessione della microleva che viene preso come riferimento. L'entità della deflessione rispetto a quella di riferimento viene registrata mediante la posizione su di un rivelatore a quattro quadranti di un fascio laser incidente sul dorso della punta e da qui riflesso.

Le variazioni di deflessione durante la scansione vengono compensate in tempo reale agendo sulla posizione  $z$  del campione mediante le ceramiche piezoelettriche. Questi piccoli spostamenti controllati permettono punto per punto di ricostruire le variazioni di topografia della superficie del campione.

La risoluzione ottenibile nelle 3 direzioni  $x,y,z$  è riconducibile alla precisione degli spostamenti tramite le ceramiche piezoelettriche permettendo in linea teorica la risoluzione atomica: spostamenti sul piano  $xy$  dell'ordine dell'Angstrom e spostamenti lungo la direzione  $z$  dell'ordine della frazione di Angstrom. In realtà il fattore maggiormente limitante deriva dalla dimensione finita della sonda (punta AFM) per cui l'immagine che essa fornisce è affetta da artefatti dovuti alla convoluzione della forma della punta con le caratteristiche topografiche. Sonde AFM con punte di raggio di curvatura apicale dell'ordine di 10÷15 nm sono commercialmente reperibili e permettono nella maggior parte dei casi di estrarre informazioni corrette sulle caratteristiche del materiale studiato.

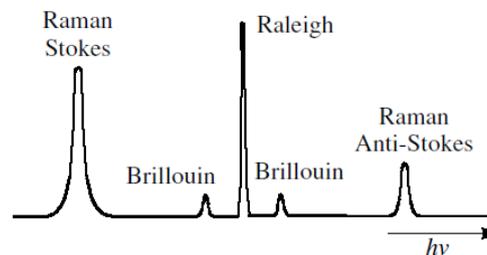
In questa modalità il contatto meccanico col campione determina l'esercizio di una forza (e quindi di una pressione che dipende dalla superficie della punta a contatto) calcolabile in base alle caratteristiche tabulate delle sonde commerciali. Per una valutazione numerica di esempio consideriamo una tipica sonda che operi nel modo contatto e che si defletta di 100 nm. Un valore tipico della costante elastica della microleva dell'ordine di 1 N/m fornisce una forza esercitata dell'ordine di 100 nN, i cui effetti sui nostri campioni di semiconduttore sono tranquillamente trascurabili.

Nel nostro caso è stato utilizzato un microscopio Veeco CPII poggiato su tavolo antivibrante e dotato di uno schermo acustico ed elettromagnetico, la sensibilità nel piano  $x,y$  è di circa 10nm.

### **§ 2.4.3 Tecnica Raman**

Le misure sono state effettuate grazie alla collaborazione con il Prof. Nardone del Dipartimento di Fisica dell'Università dell'Aquila.

La spettroscopia Raman si basa sull'effetto Raman e permette di studiare l'energia vibrazionale dei fononi ottici. La luce diffusa da una superficie contiene sia la stessa frequenza della radiazione incidente (scattering Raleigh), sia altre frequenze dovute all'interazione con il materiale (**Figura 11**). Lo scattering Raman avviene se il fotone incidente interagisce con i fononi ottici del reticolo. In particolare se cede energia al reticolo eccitando un fonone ottico (emissione di un fonone), il fotone sarà emesso con un'energia inferiore ed analizzando la luce diffusa (picco di Stokes), si risale all'energia del fonone coinvolto nell'interazione. Se invece il fotone incidente assorbe l'energia di un fonone emergerà con un'energia maggiore (picco di Anti-Stokes). Se l'interazione avviene con un fonone acustico si ha lo scattering di Brillouin [17].



**Figura 11: distribuzione di energia della luce diffusa.**

Il sistema di acquisizione presente all'Università dell'Aquila è composto da un micro-Raman "LabRAM" confocale (Jobin-Yvon) con lunghezza d'onda di eccitazione  $\lambda=632\text{nm}$  operante ad un ingrandimento ( $20\times$ ). Questo apparato di acquisizione è consistente con una risoluzione in frequenze  $\Delta\nu=3\text{cm}^{-1}$ .

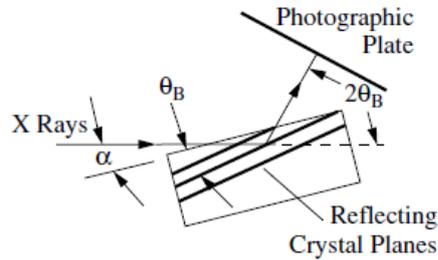
L'analisi Raman è stata utilizzata in questa tesi per caratterizzare la composizione e la deformazione  $\epsilon$  delle leghe SiGe cresciute.

#### **§ 2.4.4 Diffrazione da raggi X (XRD)**

Le misure sono state effettuate in collaborazione con la sezione IMEN-CNR di Parma (Dr. Ferrari).

La tecnica della diffrazione da raggi X si basa sullo scattering elastico coerente: il fenomeno macroscopico della diffrazione nasce infatti dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che appartengono alla stessa famiglia di piani reticolari. La tecnica si basa sul fenomeno per cui un fascio di raggi X con lunghezza d'onda  $\lambda$  incidente ad un angolo  $\alpha$  sulla superficie di un cristallo perfetto con piani reticolari distanziati di una lunghezza  $d$ , verrà in parte trasmesso, in parte assorbito ed

emergerà un fascio diffratto in una direzione pari a due volte l'angolo di Bragg ( $\theta_B$ ):  $2d \sin \theta_B = \lambda$  [17].



**Figura 12: schema semplificato di diffrazione da raggi X**

L'apparato XRD di Parma è un diffrattometro XPertPro Philips, che lavora vicino al punto 422 dello spazio reciproco. Il suo utilizzo ha permesso di analizzare e confrontare con le misure ottenute con le altre tecniche le concentrazioni di lega e lo stato di strain delle eterostrutture realizzate.

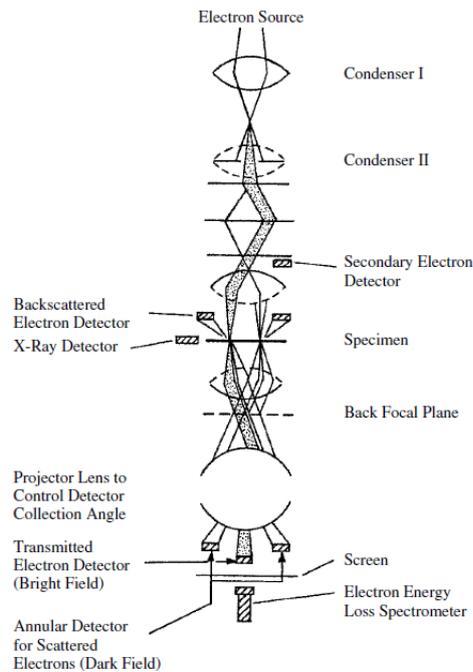
### **§ 2.4.5 Microscopia elettronica a scansione e trasmissione TeM/STEM**

Le misure sono state effettuate in collaborazione con l'istituto IMM-CNR di Catania. (Dr. Nicotra e Dr Spinella).

Il microscopio elettronico a trasmissione utilizza come radiazione un fascio di elettroni accelerato con alte tensioni (100-400KV) e focalizzato attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche sul campione, che deve avere uno spessore tale da essere trasparente agli elettroni. Il fascio arriva sul campione con un diametro di pochi micron. Lo schema di un microscopio a trasmissione TEM è mostrato in **Figura 13**. Gli elettroni trasmessi e quelli diffusi in avanti formano un pattern di diffrazione nel piano focale posteriore e un immagine ingrandita nel piano dell'immagine. Con l'utilizzo di lenti addizionali è possibile proiettare l'immagine o il pattern di diffrazione su uno schermo fluorescente. L'immagine formata solamente dagli elettroni trasmessi è denominata in "bright-field", mentre l'immagine formata da specifici fasci diffratti è in "dark-field" (LAADF a bassi angoli, HAADF ad angoli grandi). [17]

Un immagine STEM è invece effettuata con un fascio di elettroni focalizzato con diametro più piccolo (circa 0.1nm) che scansiona il campione, delle lenti ricombinano gli elettroni trasmessi da tutti i punti scansionati dal fascio incidente in una regione del piano

focale posteriore. Gli elettroni primari nello STEM producono elettroni secondari, elettroni diffusi indietro, raggi X e luce al di sopra del campione. Sotto il campione gli elettroni diffusi inelasticamente possono essere analizzati in funzione della loro energia (EELS Electron Energy Loss Spectroscopy). [17]



**Figura 13: schema di un microscopio a trasmissione (TEM) [17]**

L'apparato di Catania comprende un microscopio JEOL 2010F TEM/STEM equipaggiato con sorgente Schottky ad emissione di campo ( $\text{LaB}_6$ ) da 200 kV, e lente obbiettivo ad ultra alta risoluzione grazie al correttore di aberrazione sferica ( $C_s=0.5\text{mm}$ ). La microscopia elettronica a trasmissione convenzionale (C-TEM) è stata affiancata a misure a scansione (STEM, HR-TEM: high resolution) in configurazione sia di Cross-Section (X-TEM), in sezione, che di Plan-View (PV-TEM) sul piano.

Questa tecnica ha permesso di studiare sia gli spessori degli strati cresciuti sia le tipologie di difetti creati durante la crescita.

## § 2.5 Eterostrutture cresciute

Ricordiamo che il primo obiettivo di questo lavoro di tesi prevede l'implementazione del processo di crescita di eterostrutture SiGe/Si e Ge/Si. La volontà di crescere su silicio mira a favorire l'integrabilità dei dispositivi realizzati su questi nuovi materiali, ma ha aumentato la difficoltà di fabbricazione a causa dell'elevato disaccordo reticolare tra Si e Ge, sono state quindi sperimentate varie tecniche per la crescita di questi materiali. Due tipologie di materiali depositati studiati sono:

- Ge rilassato
- Si<sub>0.2</sub>Ge<sub>0.8</sub> rilassato

Le sequenze realizzate costituiranno poi i substrati virtuali in una eventuale studio dell'ingegneria di banda. Per l'analisi degli strati realizzati sono state utilizzate le molteplici tecniche esposte nel paragrafo precedente.

### 2.5.1 Crescita di Ge su Si

Illustriamo la deposizione di uno strato di Ge direttamente sul silicio.

Sono state effettuate diverse prove di deposizione che possono essere riassunte in due principali tipologie di approcci utilizzati, che chiameremo:

- Ge 3 step
- Ge VS

Prima di esporre le metodologie di crescita e le analisi effettuate sui due materiali, mostriamo la procedura di pulizia del substrato utilizzata, comune a tutte le crescite effettuate in questo lavoro.

#### *Pulizia dei substrati di Si*

I substrati di Si di partenza sono stati trattati attraverso una pulizia ex situ costituita da un bagno in alcool isopropilico in ultrasuoni per alcuni minuti e risciacquo in acqua deionizzata. La pulizia in-situ invece consiste in un annealing termico a 500°C, che ha lo scopo di eliminare le impurezze adsorbite sul substrato e sul portacampioni ed un annealing ad alta temperatura (~ 1150° C), in atmosfera di idrogeno ( $P_{H_2} \sim 4\text{mTorr}$ ), che consente di eliminare il carbonio e l'ossigeno chimicamente legati alla superficie. Successivamente viene cresciuto un buffer di qualche centinaia di nm ad una temperatura di 800°C e una pressione di 1.2mTorr. Questo strato è necessario per segregare

all'interfaccia tra lo strato cresciuto e il buffer le possibili contaminazioni residue e ricostruire uno strato di Si di buona qualità, su cui iniziare la crescita degli strati successivi.

### *Ge 3step*

La crescita di uno strato di germanio su silicio può essere effettuata utilizzando la tecnica di deposizione a doppia temperatura [18], che prevede la deposizione di un primo strato di Ge a bassa temperatura (LT 350°), ed un secondo ad una temperatura superiore, che spiegheremo in dettaglio più avanti. In questo lavoro sono stati effettuati degli studi per ottimizzare questa procedura variando ulteriormente la temperatura e i tempi di deposizione degli strati di Ge cresciuti. Vediamo in dettaglio il risultato ottenuto.

Lo strato di germanio cresciuto è stato depositato mediante tre fasi caratterizzate da temperature diverse (3 step):

- fase a bassa T: 350° (LT low temperature),
- fase a T intermedia: 600° (HT high temperature),
- fase ad alta T: 700 (VHT very high temperature).

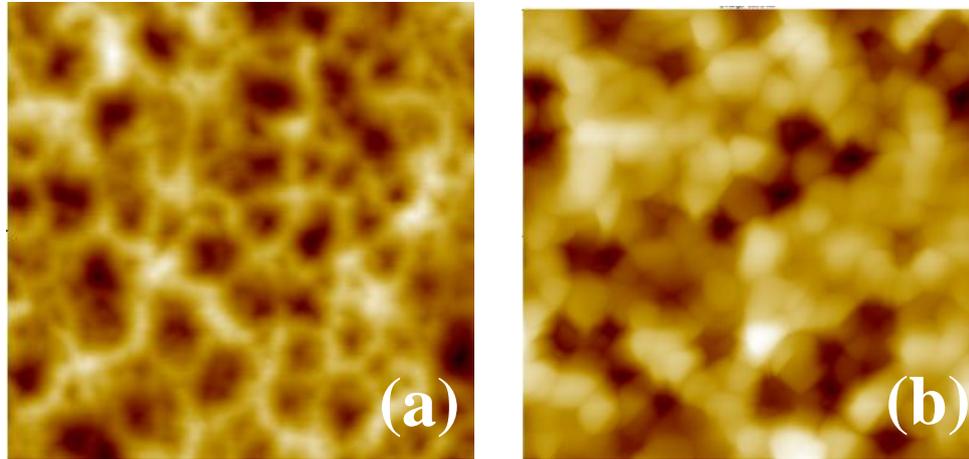
La pressione viene mantenuta costante e pari a 1.2mTorr durante tutto il processo di deposizione. E lo spessore cresciuto è pari a circa 500nm.



**Figura 14: schema dei campioni Ge3step**

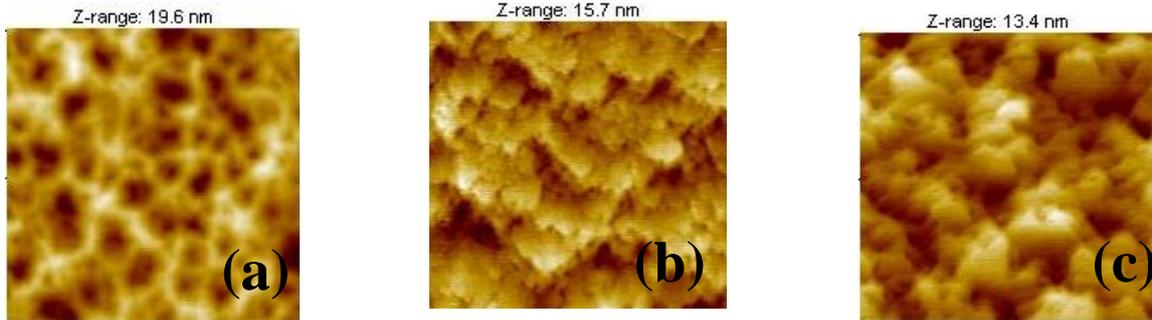
Lo scopo del primo step è di permettere un graduale rilassamento della tensione elastica attraverso l'introduzione di dislocazioni di tipo "misfit" ed evitando la nucleazione di isole tridimensionali. Come spiegato nel paragrafo 1.3 la tipologia di crescita dipende fortemente dalla temperatura ed è possibile realizzare una crescita planare (Frank-der Merve) solo rimanendo al di sotto di una temperatura critica di circa 375°C [4]. La **Figura 15** mostra infatti due immagini AFM 5x5µm<sup>2</sup>: la figura a mostra un campione cresciuto a 350°C la figura b uno cresciuto a 380°. La differente morfologia evidenzia un

diverso meccanismo di crescita, nel primo caso planare con rugosità di circa 3nm e un escursione in z di massimo 10nm, nel secondo ad isole con rugosità pari a 50nm ed escursione in z di circa 200nm.



**Figura 15:** Immagini AFM  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  di uno strato di Ge depositato su Si rispettivamente a  $T=350^\circ\text{C}$  (a) e  $T= 380^\circ\text{C}$  (b). L'immagine (a) mostra uno strato planare con un escursione in z di massimo 10nm; l'immagine (b) mostra una superficie ad isole con un escursione in z di circa 200nm.

Una volta realizzato questo primo step che ci ha permesso di ottenere uno strato di Ge planare, viene aumentata la temperatura di crescita come previsto della tecnica a due step [18]. Questo processo permette di migliorare la qualità cristallina e diminuire il tempo di deposizione totale. Il valore ottimale di temperatura è risultato essere pari a  $600^\circ\text{C}$  (HT). Il lavoro effettuato in questa tesi ci ha mostrato che inserire un altro step a più alta temperatura migliora ulteriormente la qualità del materiale, come mostreremo nell'analisi seguente. È stato quindi introdotto uno step di deposizione a  $700^\circ\text{C}$  (VHT). In **Figura 16** sono riportate le immagini AFM  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  delle superficie di Ge depositato su Si ottenute dopo il primo step di crescita LT (a), dopo il secondo HT (b) e dopo il terzo VHT (c). Si può notare che la superficie del campione migliora all'aumentare della temperatura. Già nel secondo step di temperatura (**Figura 16b**), infatti, sono visibili delle terrazze atomiche ben definite, le cui dimensioni aumentano dopo il terzo step (**Figura 16c**), rendendo la superficie ancora più planare. La rugosità diminuisce ad ogni step fino ad arrivare ad un valore pari a circa 1.5 nm.

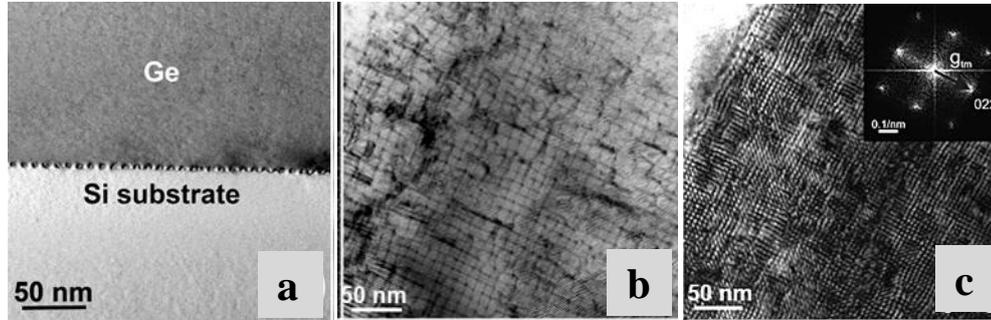


**Figura 16: immagini AFM della superficie di GeLT (a), GeHT (b), GeVHT (c)**

Per lo studio del rilassamento di queste eterostrutture sono state effettuate misure Raman e XRD. In questa sezione non verrà trattata in maniera approfondita l'analisi di queste misure ma ne verrà unicamente esposto il risultato, perché risulta maggiormente interessante entrare in dettaglio successivamente nei substrati di SiGe dove è presente anche l'incertezza sulla concentrazione. Le misure mostrano un completo rilassamento dello strato di Ge, come ci si aspettava considerando che lo spessore critico atteso per queste eterostrutture risulta essere pari a 1nm, superato di gran lunga dai nostri campioni che hanno spessori fino a 700nm.

Lo studio dei meccanismi di rilassamento della tensione elastica è stato effettuato tramite misure TEM. In **Figura 17** sono mostrate le misure TEM relative ad un campione di Ge/Si cresciuto con la tecnica appena descritta. La **Figura 17a** mostra un'immagine a campo chiaro (BF-TEM) in sezione nella regione di interfaccia tra Ge e Si. Sono chiaramente evidenti le terminazioni delle dislocazioni di tipo "misfit" all'interfaccia. La **Figura 17b** è un immagine BF-TEM in Plan view, si vede chiaramente la presenza di un reticolo regolare di dislocazioni di tipo "misfit" e la presenza di dislocazioni di tipo "threading" (linee di forma irregolare). La **Figura 17c** mostra il pattern di Moirè generato dall'interferenza dei due fasci elettronici trasmessi rispettivamente dagli strati di Ge e di Si. Le interruzioni di tale reticolo sono dovute alla presenza delle dislocazioni di tipo "misfit". Dall'analisi delle immagini TEM è stato possibile quindi individuare la presenza di "misfit" all'interfaccia, come principale meccanismo di rilassamento dell'energia elastica. Sono presenti anche dislocazioni di tipo "threading", la cui densità è stimata tramite l'analisi di immagini STEM realizzate in campo scuro a bassi angoli (LAADF-STEM) ed è dell'ordine di  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

É stato inoltre possibile stimare dalle immagini TEM (**Figura 17a**) la spaziatura tra le dislocazioni di tipo “misfit” che risulta pari a  $\delta=8.8$  nm. Questo valore è inferiore di quello che ci si aspetterebbe se l’energia elastica di deformazione fosse completamente rilassata da dislocazioni di bordo a  $90^\circ$  descritte nel paragrafo 1.2, infatti in tal caso dovrebbe essere pari a 9.6 nm [19].



**Figura 17:** (a) immagine BF-TEM in sezione in cui sono evidenti le terminazioni delle dislocazioni di tipo “misfit”, (b) C-TEM in visione planare dell’interfaccia Ge/Si, (c) frange di Moirè ottenute con un’immagine BF-TEM in visione planare, l’inserito nella figura corrisponde all’immagine nello spazio reciproco calcolata tramite un’analisi nello spazio di Fourier.

Questa discrepanza implica la presenza di dislocazioni di altro tipo, si assume quindi che la differenza sia dovuta a dislocazioni di tipo  $60^\circ$ . stato già mostrato nel paragrafo 1.2, infatti, che la tipologia a  $60^\circ$  è il principale meccanismo di rilassamento in eterostrutture di SiGe, ma che viene affiancata in presenza di alto disaccordo reticolare dalla tipologia a  $90^\circ$ . A partire dal dato ottenuto dall’analisi delle immagini TEM è possibile dare una stima delle concentrazioni relative ( $C_{60^\circ}$  e  $C_{90^\circ}$ ) delle due specie, assumendo la presenza solamente di queste due tipologie ( $C_{60^\circ} + C_{90^\circ} = 1$ ).  $\delta$  è legata al vettore di Burger efficace dalla relazione:

$$\delta = \frac{|B_{eff}|}{\gamma}$$

dove  $\gamma$  è il rilassamento plastico introdotto con l’introduzione delle dislocazioni, ossia

$$f = \text{disaccordo totale} = \frac{a_{Si0} - a_{Ge0}}{a_{Ge0}} = \varepsilon + \gamma$$

dove  $a_{Si0}$  e  $a_{Ge0}$  sono i parametri reticolari dei materiali rilassati e  $\varepsilon$  è la deformazione elastica residua dell’epistrato [20].

Dalle misure Raman è stato possibile verificare che la deformazione elastica residua  $\varepsilon$  è pari a zero e quindi possiamo assumere  $\gamma=f$ . Ricordando che nel caso di eterostrutture

SiGe (struttura del diamante) valgono le relazioni  $|B^{90^\circ}| = |B_{eff}^{90^\circ}| = |B^{60^\circ}| = \frac{1}{2}|B_{eff}^{60^\circ}| = \frac{\sqrt{2}}{2}a_{Ge}$  si ottiene:

$$\delta = \frac{|B_{eff}^{90^\circ}|}{f} \left( \frac{1}{2c_{60^\circ} + c_{90^\circ}} \right) = \frac{\sqrt{2} a_{Ge}}{2 f} \left( \frac{1}{2c_{60^\circ} + c_{90^\circ}} \right)$$

Dal valore misurato della spaziatura tra le “misfit” si ottiene che circa il 90% delle dislocazioni di tipo “misfit” sono della tipologia a 90°, mentre il 10 % sono del tipo a 60°, come ci si aspetta per eterostrutture ad alto disaccordo. Questo permette una ampia riduzione dei difetti in superficie e la realizzazione di una superficie planare confermata dalle immagini AFM mostrate in precedenza.

### Ge VS

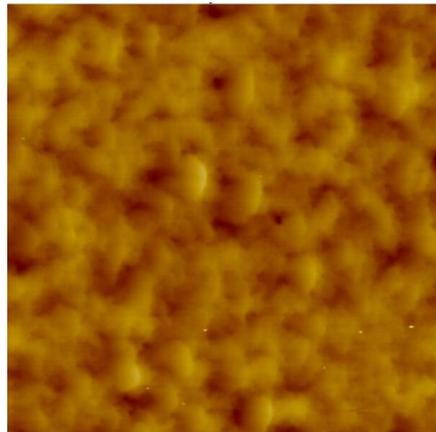
La seconda tipologia di processo utilizzato per ottenere un germanio rilassato (GeVS virtual substrate) parte dallo stesso principio di variazione a tre step di temperatura del substrato precedente, ma vengono ulteriormente ottimizzate alcune procedure di realizzazione. In **Figura 18** è mostrata la sequenza di strati cresciuti per ottenere il GeVS.



**Figura 18:** sequenza degli strati di Ge cresciuti nel substrato Ge VS

La prima ottimizzazione riguarda l’aumento della velocità di crescita, attraverso l’utilizzo di una pressione maggiore rispetto al caso del Ge3step e pari a 4 mTorr. Questo aumento serve per aiutare il sistema a mantenersi al di fuori dell’equilibrio, sappiamo infatti che nella fase a bassa temperatura (quando il film non è ancora rilassato plasticamente) una deposizione all’equilibrio comporterebbero una crescita ad isole. Una conseguenza utile di questo cambiamento è, inoltre, la possibilità di diminuire i tempi di fabbricazione

grazie all'aumento delle velocità di crescita. In questo modo si rende possibile la realizzazione di substrati più spessi, anche in vista di eterostrutture più complesse da realizzare al di sopra di questo substrato, mantenendo i tempi di crescita compatibili con la sperimentazione. È stato inoltre introdotto uno step a 800°C a pressioni molto più basse di quelle di crescita  $p=0.2$  mTorr, in ambiente di GeH<sub>4</sub>. Si introduce con questa procedura un annealing del materiale cresciuto, che aumenta la velocità di diffusione delle dislocazioni, rendendole maggiormente mobili e aumentando la probabilità di annichilazione di queste in un loop o con altre dislocazioni prima dell'arrivo in superficie. Si diminuisce così la densità di dislocazioni totale. Infine è stata aggiunta una fase finale in cui si deposita uno strato (cap) di ricostruzione dello strato di Ge alla pressione di 1.2mTorr e 500°C, ossia in condizioni ottimali di crescita del buffer di germanio rilassato. Lo spessore depositato è pari a circa 750nm. In **Figura 19** è presente un immagine AFM 25x25  $\mu\text{m}^2$ , che mostra la planarità della superficie di questi campioni.



**Figura 19: immagine AFM 25x25  $\mu\text{m}^2$  di un GeVS, dislivello in z pari a 40nm.**

Sebbene le caratteristiche morfologiche di questi campioni risultano compatibili con quelle di campioni cresciuti con la tecnica a tre temperature precedentemente mostrata, tuttavia, si vedrà più avanti, che le caratteristiche elettriche di campioni realizzati utilizzando come substrato virtuale il GeVS sono migliori rispetto a quelli in cui si è utilizzato il Ge3step.

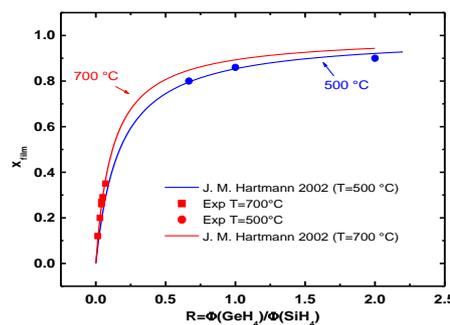
### **2.5.2 Crescita di SiGe rilassato**

Lo scopo di questo studio è quello realizzare substrati di SiGe rilassati sottili e con concentrazione di Ge pari a circa l'80%. Per ottimizzare le procedure di deposizione è necessario capire i meccanismi di rilassamento della tensione elastica, i difetti ad esso associati e la loro propagazione negli strati cresciuti. Sono state prevalentemente studiate due diverse metodologie di deposizione:

- SiGe a singola concentrazione di lega
- SiGe graduale invertito (reverse graded).

Prima di passare alla discussione dei singoli approcci illustro alcuni risultati derivanti dal lavoro preliminare che ho effettuato per determinare la relazione tra le concentrazioni dei reagenti nei gas precursori e quelle di Si e Ge nella fase solida.

In pratica per crescere questi substrati sono stati necessari degli studi preliminari del fattore di incorporazione e delle velocità di crescita di questi materiali. Sono stati realizzati diversi campioni con strati di SiGe, cresciuti su Ge/Si, con rapporti di flussi di  $\text{SiH}_4$  e  $\text{GeH}_4$  differenti e con tempi di crescita diversi ad una temperatura di  $500^\circ\text{C}$  e pressione pari a 1.2mTorr. Tramite analisi TEM è stato così possibile stimare la velocità di crescita rilevate a questi parametri di deposizione, che risulta essere pari a 4.8 nm/min e non varia molto con la concentrazione (per concentrazioni di Ge pari a 80-100%). È stato quindi studiato il fattore di incorporazione dei gas che permette di ottenere il rapporto tra i flussi di gas necessario per ottenere la concentrazione di Ge nella lega SiGe desiderata.



**Figura 20: studio del fattore di incorporazione per campioni di SiGe con diverse concentrazioni di Ge cresciuti a diverse temperature confrontati con dei calcoli teorici [21]**

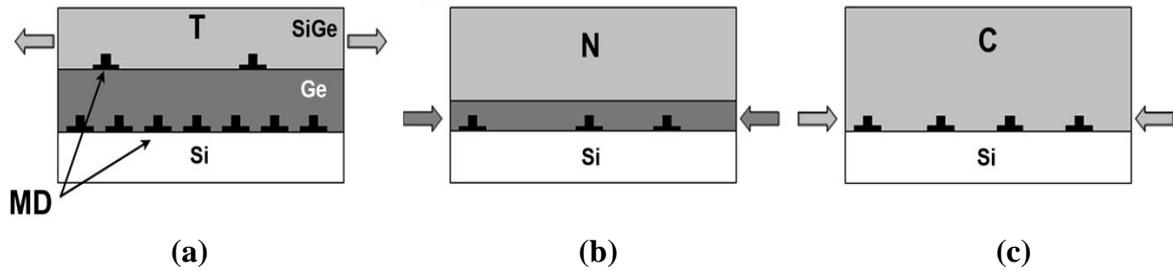
In **Figura 20** è riportata la concentrazione di Ge nella lega  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  in funzione del rapporto tra i flussi di Ge e di Si per diverse temperature di deposizione. Nel grafico sono presenti, oltre ai dati ottenuti dai campioni inerenti il mio lavoro tramite analisi XPS, anche il confronto con delle curve teoriche [21] e con i dati relativi alle leghe SiGe a bassa concentrazione di Ge cresciute a  $700^\circ\text{C}$ , già da tempo studiate nel nostro laboratorio. C'è una buona compatibilità con la letteratura e si può quindi assumere di avere una stima iniziale dei parametri necessari per avere un controllo delle concentrazioni. Si è potuto procedere quindi all'ottimizzazione del substrato, di seguito verranno espone le caratteristiche dei substrati ottenuti. Uno studio più approfondito delle singole tipologie di strati realizzati è stato effettuato tramite misure Raman e XRD, studio che verrà illustrato nei paragrafi successivi.

*Prima tipologia di campioni: SiGe a singola concentrazione di lega*

Cominciamo quindi a discutere la prima metodologia di crescita, ampiamente indagata. Gli studi effettuati su questa tipologia sono stati recentemente pubblicati [22]. Sono stati sperimentati tre approcci di crescita:

- campioni di tipo T: SiGe su Ge rilassato su Si;
- campioni di tipo N: SiGe su Ge rilassato al parametro reticolare del SiGe su Si;
- campioni di tipo C: SiGe su Si.

Facciamo una breve descrizione della tipologia di sequenza realizzata in ogni approccio, schematizzata in **Figura 21**. La tipologia T, come accennato, è ottenuta crescendo partendo da un wafer di Si uno strato di Ge rilassato, del tipo Ge3step, che viene usato come substrato virtuale per la successiva deposizione dello strato di SiGe ad alta concentrazione. Quest'ultimo risente di una tensione ("stress") di tipo tensile che diminuisce all'aumentare dello spessore dello strato di lega. La temperatura di crescita dello strato di SiGe è pari a  $500^\circ\text{C}$ , la pressione a 1.2mTorr e i flussi dei gas vengono mantenuti costanti durante la deposizione. Lo schema descritto è mostrato in **Figura 21a**, dove sono rappresentati sia la tipologia di "stress" a cui è sottoposto lo strato di SiGe, tramite delle frecce, sia la regione in cui si inseriscono le dislocazioni di tipo "misfit" che verranno evidenziate dall'analisi successiva.



**Figura 21:** schema della struttura dei campioni T, N, C. Le frecce grigie indicano la tipologia di tensione elastica presente (compressiva se le frecce sono verso l'interno, tensile viceversa). I simboli neri indicano la presenza di dislocazioni di tipo "misfit", il loro numero rappresenta schematicamente la densità attesa in base alla tensione elastica.

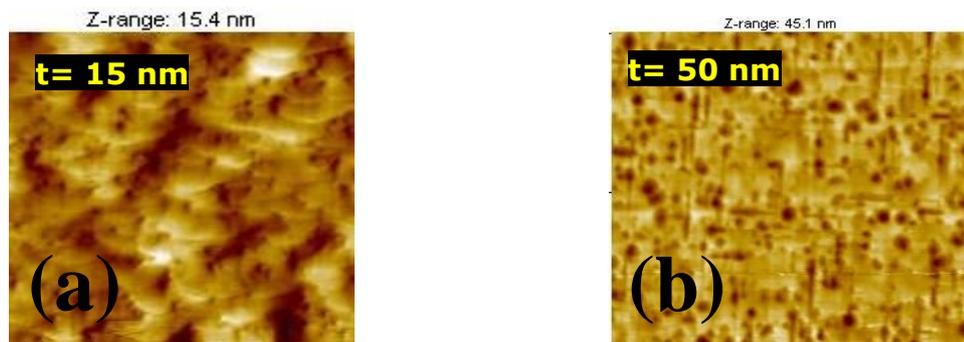
La tipologia N è ottenuta, invece, crescendo lo strato di SiGe su un substrato virtuale costituito da uno strato di Ge rilassato solo parzialmente. Il parziale rilassamento si ottiene depositando solamente lo strato di Ge a bassa temperatura del Ge 3step, che ha uno spessore tale da mantenere una tensione elastica residua. Tramite lo studio del rilassamento del Ge/Si in funzione dello spessore di Ge depositato è stato possibile identificare lo spessore di Ge necessario per ottenere un rilassamento a cui corrisponde un parametro reticolare uguale a quello di una lega  $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$  con struttura cubica. Lo spessore di Ge deve essere pari a 40nm. Crescendo quindi su questo germanio uno strato di SiGe con concentrazione pari circa all'80% si ottiene una crescita coerente con un interfaccia SiGe/Ge che non risente di tensione elastica (**Figura 21b**). Come mostrato nello schema in questo caso ci si aspetta presenza di dislocazioni di tipo "misfit" solo all'interfaccia Si/Ge. Anche in questi campioni la temperatura di crescita dello strato di SiGe è pari a 500°C, la pressione è pari a 1.2mTorr e i flussi dei gas vengono mantenuti costanti durante la deposizione dello strato.

I campioni di tipo C invece sfruttano la tecnica di doppia temperatura già utilizzata per il germanio. Viene quindi cresciuto a bassa temperatura ( $T=370^\circ$ ) un primo strato di SiGe di circa 120 nm direttamente sul buffer di Silicio e successivamente viene alzata la temperatura a 600°C e continuata la deposizione arrivando a spessori dell'ordine di 600nm. La pressione di crescita è pari a 1.2mTorr e i flussi dei gas vengono mantenuti costanti durante tutta la deposizione. In questo caso lo strato di SiGe risente di una

tensione elastica compressiva dovuta alla differenza di parametro reticolare con il Si sottostante.

Passiamo quindi alle analisi effettuate che, come già esposto, mirano alla comprensione delle caratteristiche degli strati di SiGe cresciuti. In particolare viene effettuato uno studio sia delle composizioni di questi strati, sia delle eventuali tensioni elastiche residue, sia dei meccanismi principali di rilassamento delle tensioni elastiche accumulate.

Iniziamo la discussione con l'analisi della tipologia di campioni di tipo T. In particolare mostriamo l'evoluzione della deformazione residua in funzione dello spessore dello strato di SiGe cresciuto. Un approccio qualitativo al problema può essere effettuato con l'analisi della morfologia delle superfici all'aumentare dello spessore dello strato depositato. La **Figura 22** mostra immagini AFM  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  di due campioni di SiGe di tipo T, con spessori ( $t$ ) differenti dello strato SiGe. La **Figura 22a** mostra un campione di spessore pari a 15nm ed è visibile una superficie planare. In **Figura 22b** lo spessore dello strato di SiGe è pari a 50 nm: risultano inoltre nettamente visibili dei solchi profondi decine di nm allineati lungo le direzioni equivalenti alla [110] e delle buche più profonde con distribuzione casuale. I solchi sono segni distintivi di un “cross hatch pattern” invertito. Questa tipologia di superficie è caratteristica del rilassamento della tensione elastica in leghe SiGe con stress tensile e basso “misfit” reticolare (in questo caso si ha un disaccordo reticolare molto più piccolo rispetto all'interfaccia Ge/Si). Il pattern si realizza a causa delle dislocazioni a  $60^\circ$ , che modulano localmente le velocità di crescita [23]. È

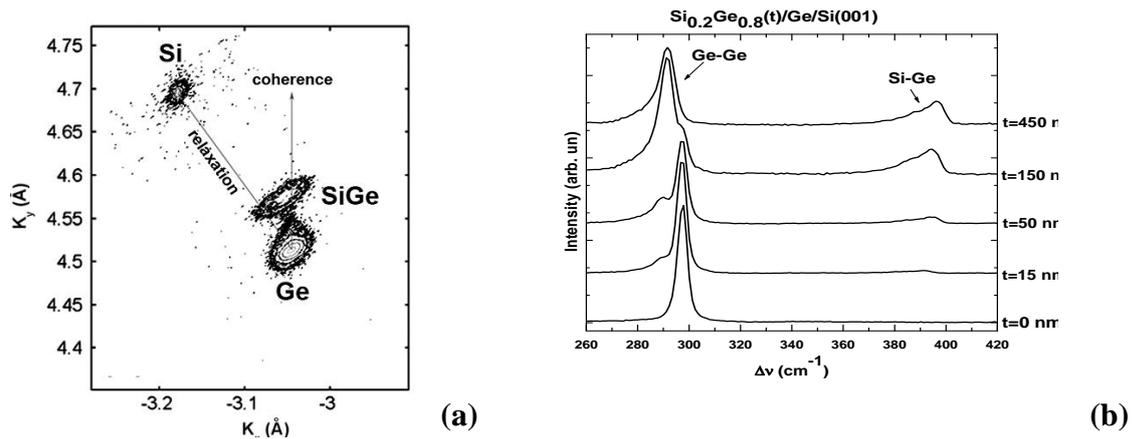


**Figura 22: immagini AFM di campioni di tipo T con spessori di lega ( $t$ ) differenti: (a)  $t=15\text{nm}$ , la superficie risulta planare e presenta terrazze atomiche (b)  $t=50\text{ nm}$  la superficie presenta la caratteristiche peculiari di un “cross hatch pattern” invertito.**

visibile quindi dalle misure AFM che il materiale inizialmente mantiene una tensione elastica e la superficie rimane planare, ma all'aumentare dello spessore rilassa tale

tensione introducendo le dislocazioni che comportano la presenza del “cross hatch pattern” invertito. Lo strato risulta comunque planare con una rugosità finale in campioni rilassati pari a  $\sim 5\text{nm}$ .

Per effettuare un’analisi quantitativa della deformazione elastica accumulata residua in questi campioni sono state eseguite misure Raman e XRD. In **Figura 23a** è mostrata una mappa relativa alle misure XRD di un substrato di tipo T con spessore di SiGe di 48nm. Sono visibili tre spot: uno relativo al Ge rilassato, uno del silicio rilassato e l’altro corrispondente al SiGe. Quest’ultimo si trova a metà tra la linea relativa ad un substrato completamente rilassato e la linea di coerenza col substrato di Ge. É quindi parzialmente rilassato, a causa di uno spessore troppo piccolo. Questa tipologia di misure permette di calcolare il parametro reticolare dello strato considerato e da questo calcolare la deformazione elastica residua. I risultati di questa analisi verranno mostrati insieme ai risultati dell’analisi Raman. La **Figura 23b** mostra alcuni spettri Raman acquisiti su

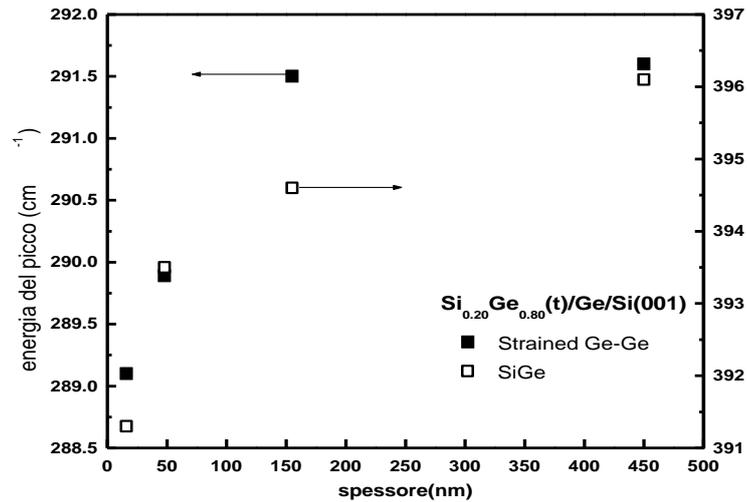


**Figura 23:** (a) mappa nello spazio reciproco (RMSs) vicina al punto (422) ottenuta con misure XRD di un campione T con spessore dello strato di lega pari a 48nm; (b) spettri Raman di campioni di tipo T con diverso spessore  $t$  dello strato di lega.

campioni con differente spessore dello strato di lega e concentrazione di Ge pari allo 80%. Gli spettri mostrano chiaramente due picchi caratteristici che sono riconducibili ai modi fononici di oscillazione di tipo Ge-Ge ( $\omega_{\text{Ge-Ge}} \sim 300\text{ cm}^{-1}$ ) e Si-Ge ( $\omega_{\text{Si-Ge}} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) [24],[25]. In questi spettri non è visibile il picco relativo all’oscillazione Si-Si ( $\omega_{\text{Si-Si}} \sim 520\text{ cm}^{-1}$ ) poiché la lunghezza di penetrazione della radiazione utilizzata non permette di eccitare il silicio bulk sottostante. Il picco relativo al Ge-Ge risulta avere due componenti una a più bassa frequenza, dovuto allo strato di lega, ed uno a più alta dovuto al sottostante substrato virtuale Ge3step: si nota come all’aumentare dello spessore il

picco relativo alla lega risulti più pronunciato rispetto al picco del substrato. Infine notiamo che l'oscillazione Si-Ge aumenta con lo spessore diventando sempre più pronunciata.

Nella **Figura 24** vengono riportate le posizioni del picco Ge-Ge relativo alla lega e del picco Si-Ge al variare dello spessore dello strato di lega, ottenuti dall'analisi Raman.



**Figura 24: spostamento in frequenza del picco Ge-Ge relativo alla lega e del picco Si-Ge in campioni di tipi T.**

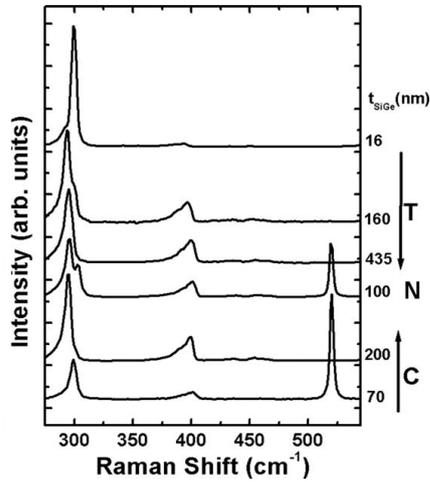
Lo spostamento in frequenza dei picchi è legato alla differenza di parametro reticolare che lo strato di lega assume al variare dello spessore e quindi della quantità di energia elastica rilasciata. Partendo quindi da queste misure è possibile risalire allo stato di deformazione nel piano  $\epsilon$  (paragrafo 1.3) e alla concentrazione  $x$  di Ge, risolvendo il sistema:

$$\begin{cases} \omega_{\text{Si-Si}}(x,\epsilon) = \omega_{\text{Si-Si}}^0 - 66.9 x + b_{\text{Si}} \epsilon \\ \omega_{\text{Si-Ge}}(x,\epsilon) = \omega_{\text{Si-Ge}}^0 - 24.5 x - 4.5 x^2 - 33.5 x^3 + b_{\text{SiGe}} \epsilon \\ \omega_{\text{Ge-Ge}}(x,\epsilon) = \omega_{\text{Ge-Ge}}^0 + 19.4 x + b_{\text{Ge}} \epsilon \end{cases} \quad 3.1.2.1$$

Dove  $\omega^0$  sono le frequenze dei modi estrapolate per  $\epsilon \rightarrow 0$ , ossia nelle leghe rilassate, e  $b$  sono dei parametri fenomenologici dipendenti dalle costanti elastiche del materiale [24],[25].

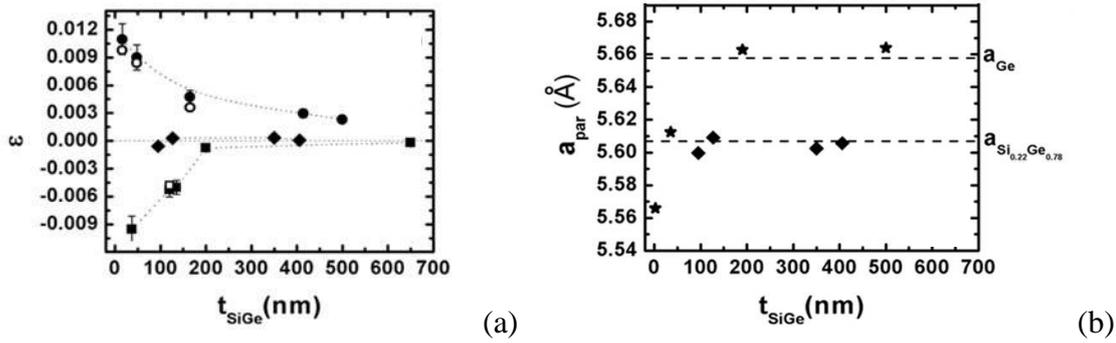
Queste misure e le analisi sono state effettuate su tutte e tre le tipologie di campioni. In **Figura 25** sono mostrati alcuni spettri Raman acquisiti su campioni selezionati delle tre

tipologie. Sono ben visibili i picchi dei modi fononici Ge-Ge e Si-Ge esposti in precedenza, nei campioni N e nei campioni C di basso spessore è visibile anche il picco relativo al Si-Si.



**Figura 25:** spettri Raman ottenuti da campioni delle tipologie T, C, N; è indicato anche lo spessore  $t_{\text{SiGe}}$  dello strato SiGe a lato della figura.

Utilizzando quindi le relazioni 3.1.2.1 e le misure XRD possiamo determinare in tutte le tre tipologie la dipendenza di  $\varepsilon$  e  $a_{\text{par}}$  dallo spessore dello strato di lega. I risultati ottenuti sono riportati in **Figura 26**. Il segno di della deformazione residua  $\varepsilon$  nel piano evidenzia la tipologia di tensione elastica a cui è sottoposto il campione analizzato. I valori di  $\varepsilon$  ottenuti con le misure Raman sui campioni di tipo T (cerchi scuri), con tensione di tipo tensile, diminuiscono all'aumentare dello spessore grazie ad un progressivo rilassamento plastico dello strato. Si mantiene comunque per campioni di spessori di circa 500nm una parziale deformazione residua pari a 0.2%. Nei campioni di tipo C (quadrati scuri) sottoposti a tensione compressiva i valori di  $\varepsilon$  partono da un valore negativo e aumentano fino ad essere pari a zero per spessori maggiori di 200nm, rilassano quindi molto velocemente. I campioni di tipo N (rombi), che invece sono cresciuti direttamente sul Ge rilassato al parametro reticolare del SiGe, non sono tensionati ed  $\varepsilon$  rimane costante e nullo ad ogni spessore. I dati sono confermati anche dalle misure XRD (simboli bianchi). In **Figura 26b** invece è mostrato il parametro reticolare calcolato sia per i substrati di tipo Ge 3step, visti nel paragrafo precedente (stelle), sia per i campioni di tipo C (rombi) confrontati con il valore di un substrato rilassato di pari concentrazione (rette tratteggiate) e il risultato è in buon accordo.

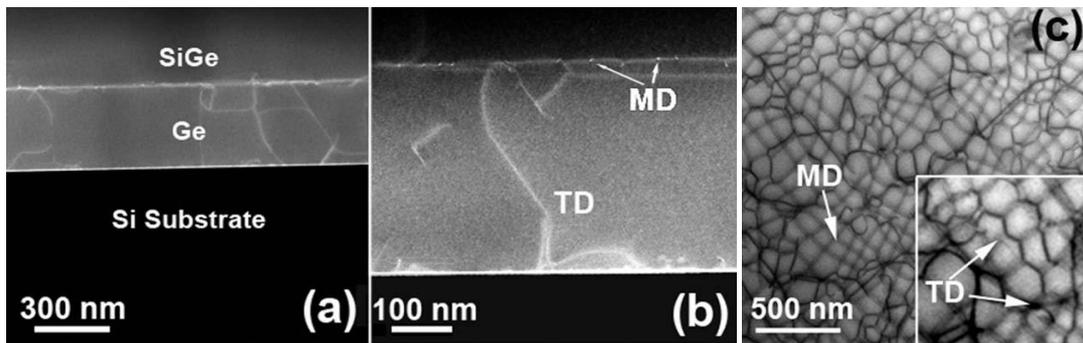


**Figura 26:** (a) deformazione residua nel piano in funzione dello spessore calcolata tramite misure Raman (simboli scuri) e XRD (chiari) per campioni di tipo T (cerchi), C (quadrati), N (rombi) in funzione dello spessore ( $t_{\text{SiGe}}$ ) dello strato di SiGe; (b) parametro reticolare nel piano ( $a_{\text{par}}$ ) calcolato da misure Raman per campioni di tipo N (rombi) e per campioni di tipo Ge3step (stelle).

Le misure Raman ed XRD permettono inoltre di stimare la concentrazione di germanio presente nella lega. I risultati ottenuti sono compatibili con le misure XPS e mostrano una concentrazione pari a circa 0.78% in tutti i campioni.

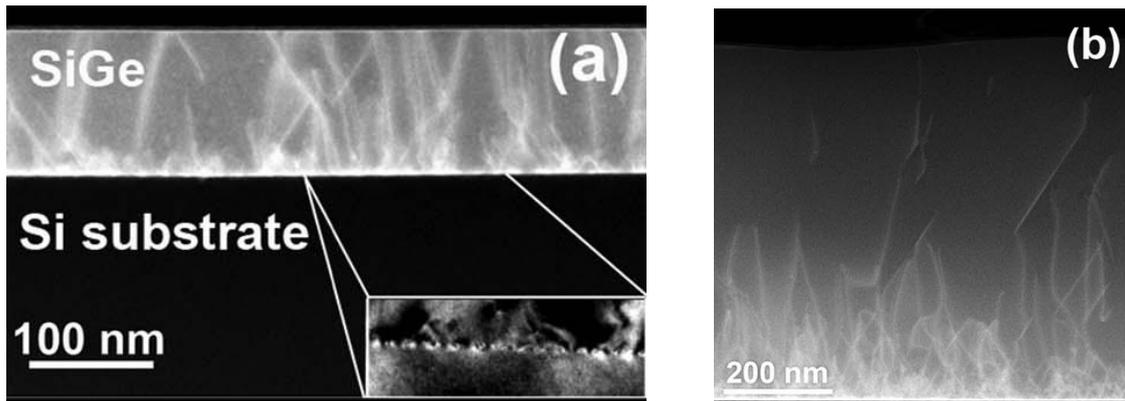
Per discutere i meccanismi di rilassamento della tensione elastica nei tre tipi di campioni mostriamo quindi i risultati ottenuti dalle analisi TEM. La **Figura 27** mostra alcune immagini TEM di un campione di tipo T. Nelle **Figura 27 a e b** sono visibili due immagini STEM in campo scuro a bassi angoli (LAADF-STEM) effettuate su una sezione di un campione composto da 200nm di Ge e 400nm di SiGe. L'interfaccia Ge/Si appare brillante a causa dello scattering degli elettroni con le dislocazioni di tipo "misfit", che hanno un'elevata densità. Anche l'interfaccia SiGe/Ge è caratterizzata dalla presenza di dislocazioni di tipo "misfit" distanti tra loro di 50-100nm. Quest'ultime dislocazioni sono dovute al rilassamento dello strato SiGe che è sottoposto ad una tensione di tipo tensile. Si possono osservare anche alcune dislocazioni di tipo "threading" che partono dall'interfaccia Ge/Si e si propagano attraverso lo strato di Ge. È interessante osservare che la presenza di dislocazioni di tipo "misfit" all'interfaccia SiGe/Ge ha un effetto benefico di riduzione dei difetti, poichè le "misfit" bloccano la propagazione delle "threading" provenienti dallo strato sottostante. La densità di dislocazioni di tipo "threading" in superficie su SiGe di tipo T, infatti, è di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella trovata nello strato di Ge studiato in precedenza, ed è pari a  $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . La **Figura 27c** è un immagine STEM in campo chiaro e in visione planare

dell'interfaccia SiGe/Ge. Sono evidenti reticoli di dislocazioni ordinate orientate lungo le direzioni equivalenti (1,1,0), sovrapposti a reticoli esagonali di dislocazioni di tipo "misfit". Il reticolo esagonale è formato dall'interazione tra le dislocazioni di tipo "misfit" a 60°, tipiche di eterostrutture a basso disaccordo reticolare. Nella figura risultano visibili dei segmenti più scuri corrispondenti alle dislocazioni di tipo "threading", provenienti dallo strato di Ge. Queste, come già detto, interagiscono fortemente con le dislocazioni di tipo "misfit" e vengono deviate e forzate a propagarsi lungo il piano di interfaccia.



**Figura 27:** immagini TEM dei substrati di SiGe a singolo step di tipo T: in sezione LAADF-STEM (a e b) e in visione planare (BF-STEM) (c).

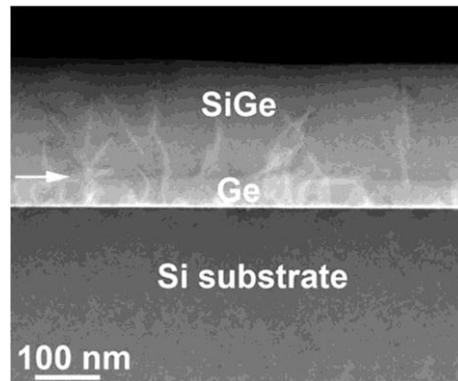
Discutiamo ora i processi di rilassamento nel campione C. In **Figura 28** sono riportate due immagini STEM in campo scuro a bassi angoli. In **Figura 28a** è mostrato un campione ottenuto crescendo uno strato di SiGe a bassa temperatura di 120nm, mentre **Figura 28b** è mostrato un campione di tipo C completo (120nm LT + 500nm HT). In entrambe le immagini si identifica chiaramente un'interfaccia SiGe/Si brillante, corrispondente ad un'alta densità di dislocazioni di tipo "misfit". L'insero della figura (a) mostra un'immagine C-TEM che evidenzia le dislocazioni di tipo "misfit" in questo campione. La distanza tra le dislocazioni di tipo "misfit" nel campione in cui è presente solo lo strato a bassa temperatura è pari a  $\delta=14.1\text{nm}$ , mentre nel campione completo è pari a  $\delta=7.4\text{nm}$ , questo perché il primo non è completamente rilassato.



**Figura 28:** immagini LAADF-STEM di due campioni di tipo C: (a) con strato di SiGe di 120nm cresciuto a bassa temperatura (370°C); (b) con strato di SiGe di 720nm di cui 120nm a bassa temperatura (370°C) e 500nm ad alta (500°C).

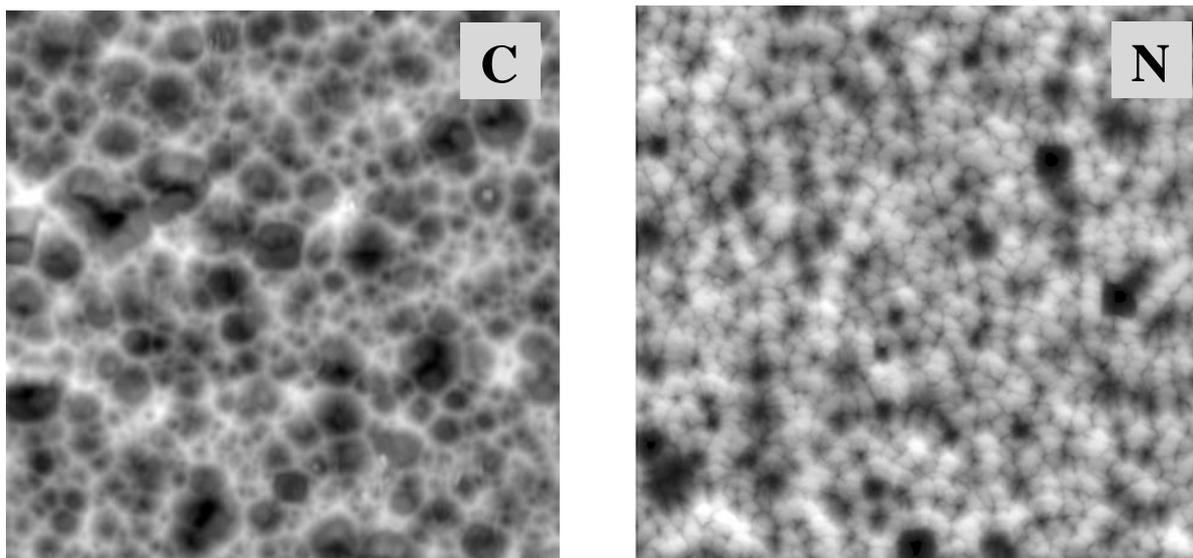
Anche per questo campione è stata calcolata la densità di dislocazioni di tipo “threading” e risulta essere pari a  $\sim 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . La densità di dislocazioni in questa tipologia di campioni risulta maggiore anche rispetto agli strati di Ge mostrati in precedenza. Abbiamo attribuito questo risultato alla presenza di silano nei gas di crescita, che diminuisce la qualità della crescita epitassiale in condizioni di bassa temperatura. È stato mostrato, infatti, che in tali condizioni basse percentuali di silano nel gas di crescita raddoppiano la densità di dislocazioni di tipo “threading”, in leghe di SiGe ad alta concentrazione di Ge [26]. Non è però possibile incrementare la temperatura di crescita iniziale perchè si entrerebbe nel regime di crescita a isole (Stranski- Krastanov). In **Figura 28b** si nota inoltre una forte riduzione dei difetti nello strato cresciuto ad alta temperatura. Questo è prevalentemente dovuto ad un aumento della velocità di propagazione delle dislocazioni che permette loro di muoversi rapidamente e annichilarsi all’interno del nuovo materiale depositato. Sono visibili anche alcuni difetti di tipo stacking fault, identificabili con i segmenti di rette presenti nella figura, ma anche la loro densità diminuisce nello strato ad alta temperatura. Discutiamo infine i processi di rilassamento nel campione N. La **Figura 29** mostra un immagine STEM in campo scuro a larghi angoli di un campione in cui è presente uno strato di 40 nm di Ge cresciuto a bassa temperatura e uno strato di 190nm di SiGe cresciuto ad alta T. L’interfaccia Ge/Si mostra la presenza di dislocazioni di tipo “misfit” con una spaziatura pari a  $\delta \sim 13 \text{ nm}$ , compatibile con un parziale rilassamento dello strato e coerente con uno strato di Ge avente il parametro reticolare di una lega SiGe all’80%. Per questo all’interfaccia SiGe/Ge non

sono presenti dislocazioni di tipo “misfit”. Le dislocazioni di tipo “threading” che si originano nello strato di Ge si propagano quindi nello strato di SiGe senza essere bloccate da difetti all’interfaccia. Per questo, anche se lo strato di SiGe risulta completamente rilassato, ha un alta densità di dislocazioni di tipo “threading” e “stacking fault” dell’ordine di  $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ .



**Figura 29: immagine LAADF-STEM di un campione di tipo N composto da 40nm di Ge cresciuto a bassa T e da 190nm di SiGe cresciuto ad alta T. L’interfaccia SiGe/Ge è evidenziata dalla freccia bianca.**

Dall’analisi TEM risulta quindi che lo strato di SiGe con minore densità di dislocazioni di tipo “threading” è quello realizzato con l’approccio di tipo T.



**Figura 30: immagini AFM di campioni C e N di  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ . Nel campione C la scala in altezza è pari a 50nm, nel campione N è pari a 20nm.**

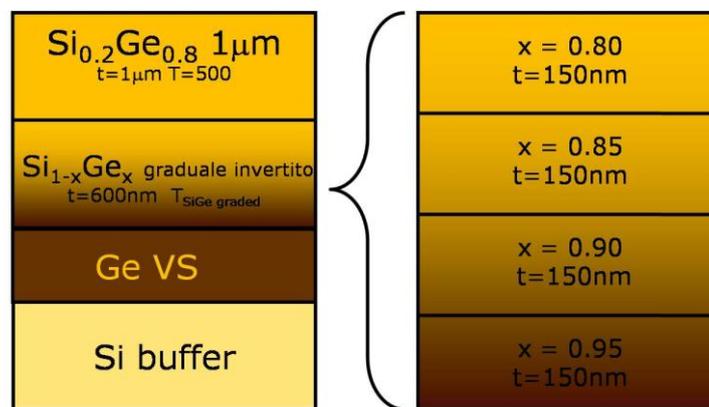
Le conseguenze dei differenti meccanismi di rilassamento nelle tre tipologie si riscontrano anche nell'analisi delle superfici dei campioni. È stato già mostrato l'impatto delle dislocazioni sulla tipologia di superficie ottenuta sui campioni di tipo T. Mostriamo quindi gli effetti del rilassamento anche sulle superfici dei campioni C e N. La **Figura 30** mostra due immagini AFM di  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  di un campione C e un campione N. In entrambi i casi non è visibile alcun ordinamento o "cross hatch pattern", ma sono presenti profondi crateri disordinati. Anche lo studio delle immagini AFM dimostra una migliore qualità della superficie nei campioni T (**Figura 22b**) che hanno una rugosità di 5nm, rispetto agli altri in cui arriva a 15nm.

In conclusione il metodo di realizzazione di uno strato di SiGe rilassato su Si più promettente è quello di tipo T. Ha, infatti, una minore densità di difetti anche se mantiene una piccola percentuale di strain residuo. Da ora in poi quando verrà menzionato il SiGe a singolo step ci si riferirà alla tipologia T.

#### *SiGe graduale invertito (reverse graded)*

Uno degli approcci principalmente utilizzati per la realizzazione di strati di SiGe ad alta concentrazione di Germanio è quello di crescere substrati virtuali di SiGe in cui il contenuto di germanio nella lega viene aumentato progressivamente fino alla composizione voluta, partendo direttamente dal Si (graded VS). In tal modo infatti si rilassa gradualmente la tensione elastica in ogni strato a concentrazione costante, introducendo dislocazioni che rimangono confinate tra le varie interfacce. La crescita di strati ad alta concentrazione di germanio tramite substrati graduali diretti è stata effettuata con varie tecniche: RPCVD (Reduced Pressure CVD)[27], MBE (Molecular Beam Epitaxy),[28], UHV-CVD[29], LEPECVD (low energy plasma-enhanced CVD) [30],[31],[32],[33]. Per lo più viene utilizzata una velocità di variazione di concentrazione di 7-10% / $\mu\text{m}$  e il campione è usualmente completato da uno strato di 1-2 $\mu\text{m}$  a concentrazione costante. Lo spessore totale del substrato risulta essere di circa una decina di  $\mu\text{m}$ . I substrati vengono cresciuti a temperature elevate, 700-900°C. Substrati così spessi comportano però una rugosità superficiale molto ampia con un profondo "cross hatch pattern". Per ottenere superfici planari di bassa rugosità è necessaria quindi una pulizia chimica ex situ che interrompe la crescita. L'utilizzo di questa tecnica può essere effettuata alla fine del processo di crescita oppure in una fase intermedia [34]:

viene cresciuto prima un substrato graduale fino al 50% con 1  $\mu\text{m}$  successivo a concentrazione costante, poi planarizzato il campione e cresciuto nuovamente uno strato graduale di SiGe fino alla concentrazione voluta. In tal modo si riesce ad ottenere substrati planari con rugosità pari a pochi nm. Le strutture risultano avere un rilassamento  $>90\%$  e una densità di dislocazioni massima di  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Questi substrati sono stati studiati anche da un punto di vista elettrico realizzando varie tipologie di dispositivi. I risultati più significativi si sono ottenuti tramite la fabbricazione di eterostrutture che permettono la realizzazione di 2DHG. In questo caso si è ottenuta la mobilità record di  $120000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a  $T=2\text{K}$  [31]. Lo svantaggio di tale approccio consiste essenzialmente nella difficoltà del processo di planarizzazione intermedia e nella lunga durata temporale del processo di deposizione.



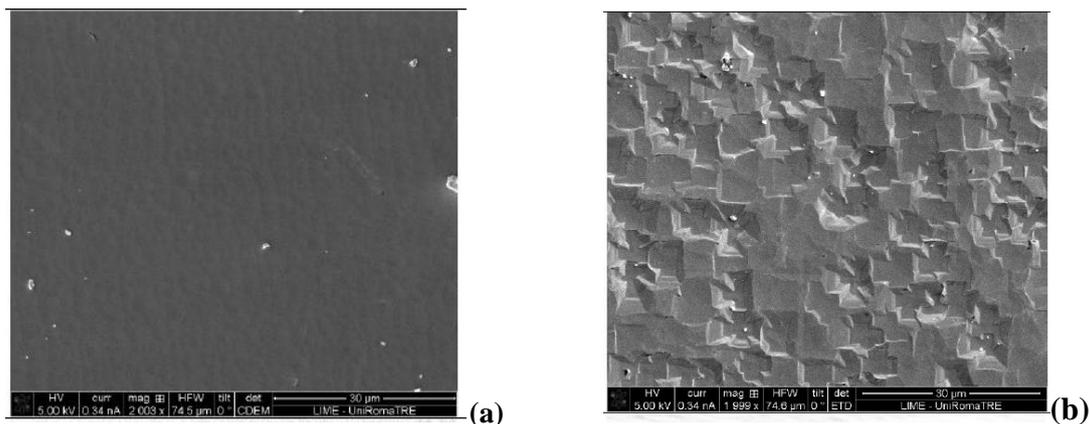
**Figura 31:** schema dei campioni realizzati tramite l'utilizzo di un substrato virtuale graduale invertito. La tipologia A (B) è stata effettuata con una temperatura di crescita del substrato virtuale pari a  $T_{\text{SiGe}_\text{graded}}=500^\circ\text{C}$  ( $800^\circ\text{C}$ ).

Lo scopo di questo studio è invece quello di realizzare un substrato graduale a partire dallo strato di Ge realizzato su Si, illustrato in precedenza. Si parte quindi dal germanio e si aumenta la concentrazione di Si fino al valore desiderato. La convenienza nella realizzazione di un substrato invertito è legata alla possibilità di crescere un substrato meno spesso, su cui si forma quindi un “cross hatch pattern” meno profondo e che non necessita di pulizie chimiche ex situ. Questo permette di crescere direttamente ipotetici strati attivi sul substrato, senza dover interrompere la crescita e sottoporre il substrato a possibili contaminazioni. Inoltre rende i tempi di deposizioni accessibili anche a strumentazioni, come la nostra, che prevedono velocità di crescita molto basse, con una conseguente maggiore qualità del substrato. Finora non ci sono molti studi riguardanti strutture di questo tipo. Solo recentemente è stato pubblicato un lavoro riguardante lo

studio morfologico di substrati virtuali graduali invertiti ad alta concentrazione di Ge, con tecnica RPCVD [35], ma non è ancora stato affrontato uno studio delle caratteristiche elettriche di questi materiali.

In questo lavoro di tesi sono stati realizzati alcuni campioni di SiGe graduale invertito, in particolare ne sono state sperimentate due tipologie, realizzate entrambe partendo dallo stesso substrato di GeVS, utilizzando temperature di crescita differenti. Una tipologia a bassa temperatura che chiameremo A, prevede che il substrato virtuale graduale invertito sia cresciuto a  $T=500^{\circ}\text{C}$ ; ed una ad alta temperatura, indicato con B, in cui lo strato graduale viene cresciuto a  $T=800^{\circ}\text{C}$ . Per raggiungere la concentrazione di germanio pari a 80%, sono stati realizzati 4 strati con una variazione pari al 5% di concentrazione per strato. Al di sopra di tale strato graduale è stato cresciuto uno strato di circa  $1\ \mu\text{m}$  di SiGe a concentrazione costante e pari all'80% di Ge. La **Figura 31** mostra uno schema dei campioni cresciuti.

Le analisi dettagliate di questi campioni sono ancora in fase di studio, tuttavia mostriamo di seguito alcune misure effettuate. La morfologia superficiale dei due campioni è stata analizzata tramite immagini SEM e AFM. La **Figura 32** mostra due immagini di  $80 \times 80\ \mu\text{m}^2$  dei due campioni. Già da queste immagini si può evidenziare una sostanziale differenza della morfologia superficiale dei campioni. La tipologia A risulta maggiormente planare (**Figura 32a**), si evidenziano infatti nella tipologia B varie strutture quadrate che si sovrappongono (**Figura 32b**).

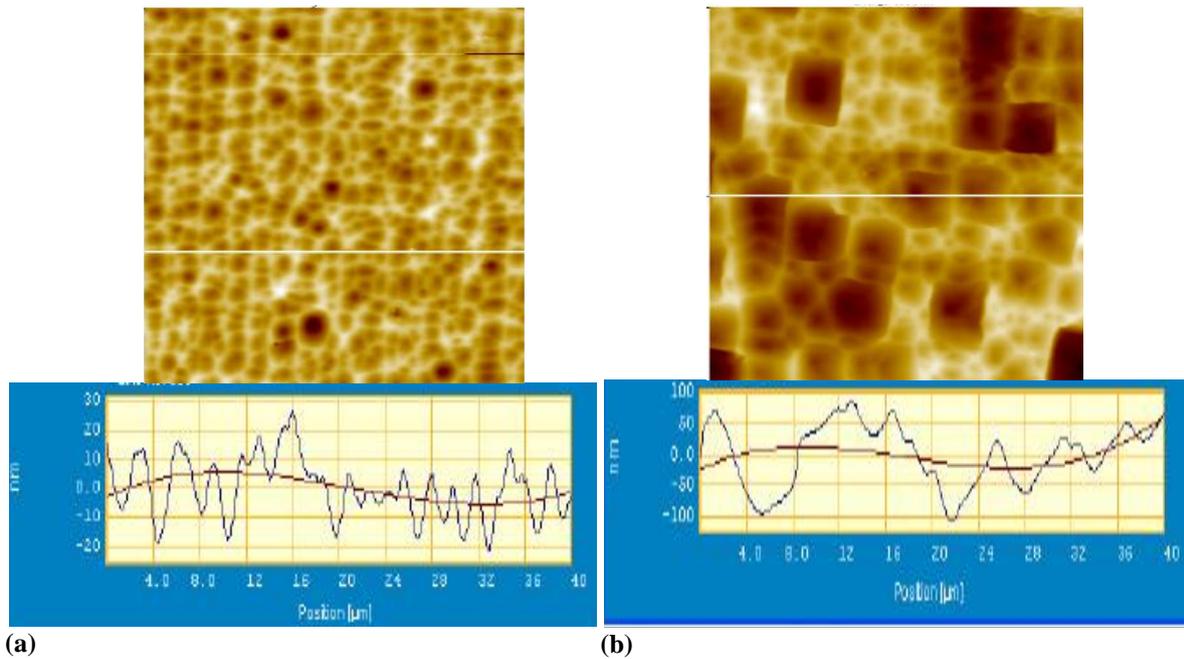


**Figura 32: immagini SEM  $80 \times 80\ \mu\text{m}^2$  di un substrato virtuale graduale invertito di tipo A (a) e di tipo B (b).**

Per analizzare più approfonditamente le superfici sono state anche effettuate delle immagini AFM. Nella **Figura 33** mostriamo due immagini AFM  $40 \times 40\ \mu\text{m}^2$ , la prima (a)

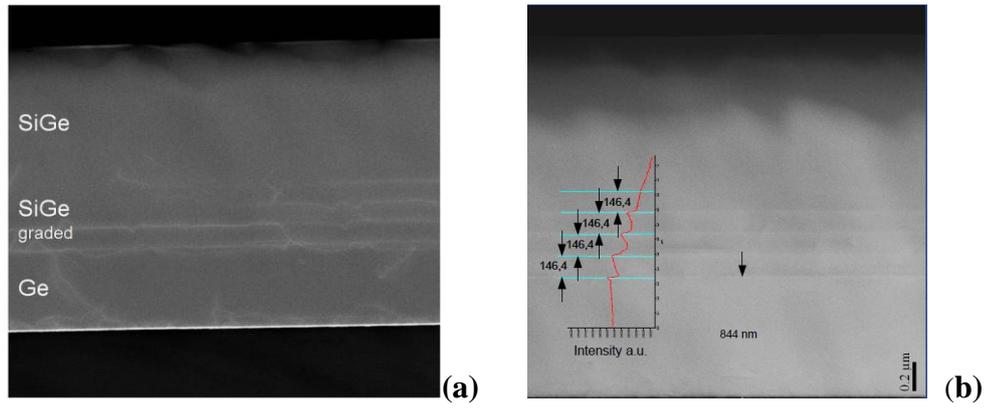
relativa alla tipologia A e la seconda alla tipologia B. Sono mostrati anche due profili corrispondenti alle linee bianche sulle figure AFM. Con queste immagini è possibile avere una visione maggiormente quantitativa della differenza tra i due campioni. Il substrato A risulta maggiormente planare con un dislivello in z pari a 50nm, che nel substrato di tipo B è arriva a 200nm .

Sono anche state effettuate analisi Raman che evidenziano un rilassamento maggiore rispetto ai campioni di tipo T mostrati in precedenza.



**Figura 33: immagini AFM  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  di un substrato virtuale graduale invertito di tipo A (a) e uno di tipo B (b). Sono mostrati anche i profili in z corrispondenti alle linee bianche sulle immagini AFM.**

È stata effettuata anche un'analisi TEM preliminare dei campioni. In Figura 34 sono mostrate due immagini STEM in sezione di un campione di tipo A. In **Figura 34a** è presente un'immagine effettuata a campo scuro e bassi angoli. Si nota un'interfaccia tra Ge/Si molto brillante dovuta alle dislocazioni di tipo “misfit”. Sono inoltre visibili le interfacce corrispondenti agli strati a concentrazione graduale, grazie all'effetto che queste hanno sulle dislocazioni di tipo “threading”, che vengono bloccate o deviate lungo i piani di interfaccia. In **Figura 34b** sono evidenziate tali interfacce mostrando l'intensità rilevata e analizzando lo spessore di ogni singolo step.



**Figura 34** sezioni TEM di un campione di SiGe graded invertito (a) LAADF-STEM (b) HAADF

Da questa prima analisi morfologica i campioni realizzati seguendo l'approccio di tipo A sembrano essere morfologicamente molto promettenti.

## § Riferimenti bibliografici

- [1] S. M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology, 2nd Edition*, 2° ed. Wiley, 2001.
- [2] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition [i.e. deposition] (CVD): principles, technology, and applications*. William Andrew, 1999.
- [3] S. M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology*. Wiley, 1985.
- [4] B. Cunningham, J. O. Chu, e S. Akbar, "Heteroepitaxial growth of Ge on (100) Si by ultrahigh vacuum, chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, 59, n° 27, 3574, 1991.
- [5] S. M. Gates, C. M. Greenlief, S. K. Kulkarni, e H. H. Sawin, "Surface reactions in Si chemical vapor deposition from silane," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 8, n° 3, 2965-2969, 1990.
- [6] R. Hull e J. C. Bean, *Germanium silicon: physics and materials*. Academic Press, 1999.
- [7] J. E. Ayers, *Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth, and Characterization*, 1° ed. CRC Press, 2007.
- [8] E. A. Fitzgerald, "Dislocations in strained-layer epitaxy: theory, experiment, and applications," *Materials Science Reports*, 7, n° 3, 87-140, 1991.
- [9] W. Wegscheider e H. Cerva, "Effect of compressive and tensile strain on misfit dislocation injection in SiGe epitaxial layers," in *Proceedings of the 12th molecular-beam epitaxy workshop*, 11, 1056-1063, 1993.
- [10] Y. Shiraki e A. Sakai, "Fabrication technology of SiGe hetero-structures and their properties," *Surface Science Reports*, 59, n° 7, 153-207, 2005.
- [11] R. People e J. C. Bean, "Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  strained-layer heterostructures," *Applied Physics Letters*, 47, n° 3, 322, 1985.
- [12] S. Mahajan, "Growth- and processing-induced defects in semiconductors," *Progress in Materials Science*, 33, n° 1, 1-84, 1989.
- [13] S. Mahajan, "Defects in semiconductors and their effects on devices," *Acta Materialia*, 48, n° 1, 137-149, 2000.
- [14] J. Ayers, *Heteroepitaxy of Semiconductors*. CRC Press, 2007.
- [15] C. Fadley, *Electron Spectroscopy* 2. ed C. Brundle e A. Baker, Academic Press, 1978.

- [16] C. Quate, "The AFM as a tool for surface imaging," *Surface Science*, 299, 980-995, 1994.
- [17] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley and Sons, 2006.
- [18] L. Colace et al., "Metal–semiconductor–metal near-infrared light detector based on epitaxial Ge/Si," *Applied Physics Letters*, 72, n°. 24, 3175, 1998.
- [19] M. Dornheim e H. Teichler, "Atomistic Modeling of Misfit Dislocations for Ge/(001) Si and Ge/(111) Si," *physica status solidi(a)*, 171, n°. 1, 267–274, 1999.
- [20] E. A. Fitzgerald, "Dislocations in strained-layer epitaxy: theory, experiment, and applications," *Materials Science Reports*, 7, n°. 3, 87-140, 1991.
- [21] J. M. Hartmann et al., "SiGe growth kinetics and doping in reduced pressure-chemical vapor deposition," *Journal of Crystal Growth*, 236, n°. 1, 10-20, 2002.
- [22] G. Capellini et al., "Strain relaxation in high Ge content SiGe layers deposited on Si," *Journal of Applied Physics*, 107, n°. 6, 063504, 2010.
- [23] S. B. Samavedam e E. A. Fitzgerald, "Novel dislocation structure and surface morphology effects in relaxed Ge/Si-Ge (graded)/Si structures," *Journal of Applied Physics*, 81, 3108, 1997.
- [24] F. Pezzoli et al., "Strain-induced shift of phonon modes in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9, n°. 4, 541-545, 2006.
- [25] F. Pezzoli et al., "Phonon strain shift coefficients in Si<sub>[sub 1-x]</sub>Ge<sub>[sub x]</sub> alloys," *Journal of Applied Physics*, 103, n°. 9, 093521, 2008.
- [26] D. D. Cannon et al., "Germanium-rich silicon-germanium films epitaxially grown by ultrahigh vacuum chemical-vapor deposition directly on silicon substrates," *Applied Physics Letters*, 91, n°. 25, 252111, 2007.
- [27] Y. Bogumilowicz et al., "High-temperature growth of very high germanium content SiGe virtual substrates," *Journal of Crystal Growth*, 290, n°. 2, 523–531, 2006.
- [28] Y. H. Xie, D. Monroe, E. A. Fitzgerald, P. J. Silverman, F. A. Thiel, e G. P. Watson, "Very high mobility two-dimensional hole gas in Si/Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Ge structures grown by molecular beam epitaxy," *Semicond. Sci. Technol*, 7, 260, 1992.
- [29] Minjoo L. Lee, C. W. Leitz, Z. Cheng, A. J. Pitera, T. Langdo, M. T. Currie, G. Taraschi, and E. A. Fitzgerald "Strained Ge channel p-type metal–oxide–semiconductor field-effect transistors grown on Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si virtual substrates," *Applied Physics Letters*,

- 79, n°. 20, 3344-3346, 2001.
- [30] M. Kummer et al., “Low energy plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Materials Science and Engineering B*, 89, n°. 1, 288-295, 2002.
- [31] B. Rossner, D. Chrastina, G. Isella, e H. von Kanel, “Scattering mechanisms in high-mobility strained Ge channels,” *Applied Physics Letters*, 84, n°. 16, 3058, 2004.
- [32] H. V. Kanel, M. Kummer, G. Isella, E. Muller, e T. Hackbarth, “Very high hole mobilities in modulation-doped Ge quantum wells grown by low-energy plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Applied Physics Letters*, 80, n°. 16, 2922, 2002.
- [33] S. Thomas et al., “Structural characterization of thick, high-quality epitaxial Ge on Si substrates grown by low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Journal of Electronic Materials*, 32, n°. 9, 976-980, 2003.
- [34] Y. Bogumilowicz et al., “High-temperature growth of very high germanium content SiGe virtual substrates,” *Journal of Crystal Growth*, 290, n°. 2, 523–531, 2006.
- [35] V. A. Shah, A. Dobbie, M. Myronov, e D. R. Leadley, “Reverse graded SiGe/Ge/Si buffers for high-composition virtual substrates,” *Journal of Applied Physics*, 107, n°. 6, 064304, 2010.

# Capitolo 3

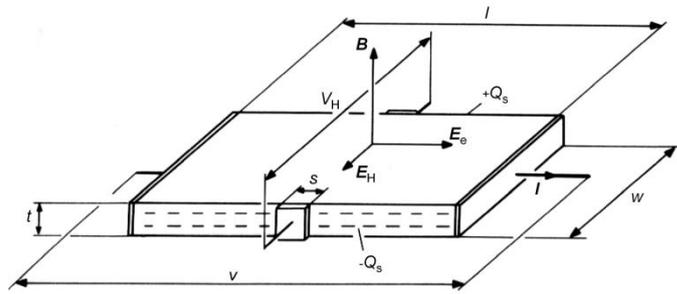
## Caratterizzazione elettrica delle eterostrutture

In questo capitolo verranno analizzate e discusse le proprietà elettriche dei materiali cresciuti sulla base di misure di resistività e di Hall, da temperatura ambiente a temperature criogeniche. La caratterizzazione elettrica delle eterostrutture mostrate nel capitolo precedente, risulta fondamentale per l'analisi della qualità di questi materiali, ai fini dello studio del trasporto per un loro possibile utilizzo nella tecnologia vigente. È stata inoltre effettuata la caratterizzazione di eterostrutture più complesse, in grado di realizzare un gas bidimensionale, per verificarne la presenza.

## § 3.1 Trasporto nei semiconduttori

### § 3.1.1 Trasporto in eterostrutture di semiconduttore

Nello studio del trasporto in eterostrutture bisogna considerare la possibilità di avere più canali di conduzione in parallelo che contribuiscono alla corrente. Ci interessa quindi il fenomeno dell'effetto Hall in presenza di due canali paralleli, nel caso specifico di un canale di elettroni e uno di lacune. Ricordiamo che in generale se si considera un conduttore in cui fluisce corrente, la presenza di un campo magnetico in direzione perpendicolare alla corrente produce una forza elettromotrice lungo il conduttore nella direzione perpendicolare alla corrente e al campo (effetto Hall) [1].



**Figura 1: configurazione per le misure di Hall**

Riassumiamo brevemente il fenomeno dell'effetto Hall in presenza di un unico canale di tipo n. Si consideri un semiconduttore infinito, con corrente che scorre nella direzione x e campo magnetico perpendicolare alla superficie (lungo la direzione z). Le equazioni del moto per gli elettroni in presenza di un campo elettrico (E) e magnetico (B) perpendicolari tra loro possono essere scritte nella forma:

$$\begin{cases} \dot{v}_x = -\left(\frac{e}{m_e^*}\right) E_x - \omega v_y \\ \dot{v}_y = -\left(\frac{e}{m_e^*}\right) E_y - \omega v_x \end{cases} \quad 3.1.1$$

dove  $\omega = (eB/m_e^*)$ .

Lungo la direzione y non scorre corrente, si può quindi imporre che la velocità dell'elettrone in tale direzione sia nulla. Si ottiene quindi una conducibilità pari a :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e^*} = ne\mu_H \quad \left( \sigma = \frac{pe^2\tau}{m_e^*} = pe\mu_H \text{ per un canale di tipo p} \right) \quad 3.1.2$$

e un coefficiente di Hall pari a:

$$R_H = \frac{E_y}{BJ_x} = -\frac{1}{ne} \quad (R_H = 1/pe \text{ per un canale di tipo p}) \quad 3.1.3$$

Vediamo quindi gli effetti del campo elettrico e magnetico in presenza di entrambi i canali di conduzione. La presenza del campo elettrico fa assumere una velocità di trascinarsi opposta alle lacune e agli elettroni. Il campo magnetico, invece, tende a far accumulare le cariche, anche se di segno opposto, dallo stesso lato del campione rispetto al verso della corrente. In presenza di più canali quindi il campo magnetico permette un bilanciamento delle correnti dovute agli elettroni e alle buche, in modo tale da ottenere  $j_y=0$  anche se le singole velocità non sono individualmente nulle. Per risolvere il problema bisogna quindi calcolare le densità delle correnti nelle direzioni x e y. Ripartiamo dalle equazioni del moto per gli elettroni (3.1.1). Risolvendo il sistema con l'introduzione di variabili complesse e calcolando poi la densità di corrente, si ottiene:

$$\begin{cases} J_x = -\left(\frac{ne^2}{m_e^*}\right) \left(\frac{\tau E_x}{1+\omega^2\tau^2} - \frac{\omega\tau^2 E_y}{1+\omega^2\tau^2}\right) \\ J_y = -\left(\frac{ne^2}{m_e^*}\right) \left(\frac{\tau E_y}{1+\omega^2\tau^2} - \frac{\omega\tau^2 E_x}{1+\omega^2\tau^2}\right) \end{cases} \quad 3.1.4$$

Per ottenere le densità di correnti in presenza di un canale di buche basta sostituire il segno di  $\omega$  nella 3.1.4. La densità di corrente totale sarà quindi:

$$\begin{cases} J_x = J_{xe} + J_{xh} \\ J_y = J_{ye} + J_{yh} \end{cases} \quad 3.1.5$$

dove  $J_{ik}$  è la densità di corrente nella direzione i, della carica di tipo j (j=e elettroni; j=h lacune)

A questo punto imponendo  $j_y=0$  si ricava la relazione  $E_y/E_x$ . Da cui, ricordando le relazioni 3.1.1 e  $\omega=(eB/m_e^*)$ , si ottiene:

$$R_H = \frac{(p-nb^2) + \mu_e^2 B^2 (p-n)}{(bn+p)^2 + \mu_e^2 B^2 (p-n)^2} \frac{1}{e} \quad 3.1.6$$

Con  $b=\mu_e/\mu_h$

Da cui, se si assume una condizione di bassi campi magnetici  $\mu B < 1$ , si ottiene:

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{(p-nb^2)}{(bn+p)^2} = \frac{1}{e} \frac{(p\mu_h^2 - n\mu_e^2)}{(\mu_e n + \mu_h p)^2} \quad 3.1.7$$

Se invece si considera la presenza di strati di spessore differente ( $t_i$ ) il calcolo va effettuato partendo dalle correnti nelle due direzioni:

$$\begin{cases} I_x = W (J_{xe} t_e + J_{xh} t_h) \\ I_y = L (J_{ye} t_e + J_{yh} t_h) \end{cases} \quad 3.1.8$$

Dove L e W sono rispettivamente la lunghezza e la larghezza del conduttore.

Imponendo l'annullamento della corrente lungo la direzione y si ottiene in condizioni di bassi campi [2]:

$$\frac{R_H}{t} = \frac{p_{2D} \mu_H^2 - n_{2D} \mu_e^2}{e (p_{2D} \mu_H + n_{2D} \mu_e)^2} = \frac{p_{2D} - b^2 n_{2D}}{e (n_{2D} b + p_{2D})^2} \quad 3.1.9$$

dove  $p_{2D} = p t_h$ ,  $n_{2D} = n t_e$  e  $t = t_h + t_e$ .

### § 3.1.2 Trasporto per impurezze

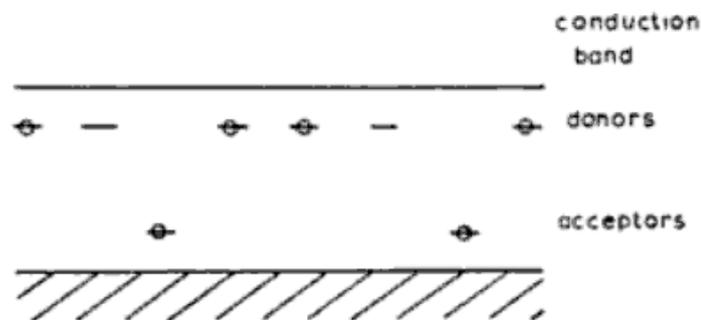
Il trasporto nei semiconduttori drogati è dovuto principalmente all'eccitazione termica degli elettroni in banda di conduzione, per semiconduttori drogati n; per drogaggi di tipo p, invece, i portatori sono costituiti da buche in banda di valenza che si formano grazie all'eccitazione degli elettroni negli stati accettori [3].

In un semiconduttore drogato è però possibile un secondo processo di conduzione, competitivo con il precedente e che agisce in parallelo, costituito dalla conduzione per impurezze (impurity conduction) [4]. In un semiconduttore di tipo n, per esempio, gli elettroni che risiedono sugli stati donori, in determinate condizioni che spiegheremo più avanti, hanno una probabilità non nulla di saltare da un atomo donore ad un altro generando un processo di hopping. Naturalmente gli elettroni in banda di conduzione hanno una mobilità molto più alta, rendendo la tipologia di trasporto usuale dominante ad alte temperature. La mobilità di un elettrone che si muove tra i livelli d'impurezze, infatti, è molto piccola, essendo dovuta all'interazione tra impurezze spazialmente separate e lontane. Tuttavia a bassa temperatura la conduzione da impurezze può dominare, grazie alla maggiore densità di elettroni sugli stati donori rispetto a quelli in banda di conduzione.

Questo fenomeno è stato ampiamente studiato negli anni '60. L'interesse è motivato da molteplici cause. Tra queste vi è la necessità di conoscere e controllare le caratteristiche di trasporto dei semiconduttori drogati, importanti sia per la fisica di base sia da un punto di vista tecnologico. Un'altra importante motivazione è la possibilità di studiare in questi materiali la mobilità di elettroni che si muovono in sistemi disordinati, in cui il trasporto può avvenire solamente per hopping. Le impurezze infatti sono distribuite nel solido in

maniera casuale, diventando così un esempio di sistema in cui gli elettroni si muovono in un campo di forze non periodico. La peculiarità che permette di rendere questa tipologia di materiali particolarmente attraente per lo studio di questo fenomeno è l'estremo controllo che si riesce ad ottenere sul disordine attraverso la variazione del doping. Si ha inoltre la possibilità, come verrà spiegato più avanti, di studiare una transizione metallo isolante controllata dalla densità di portatori.

La comprensione della conduzione da impurezze può essere effettuata secondo due tipologie di approcci, naturalmente concordanti tra loro. Una spiegazione qualitativa può essere illustrata considerando un semiconduttore drogato n. La presenza di atomi donori comporta livelli energetici nella gap. Le funzioni d'onda degli elettroni che risiedono su questi livelli sono localizzate e hanno un'energia leggermente al di sotto del minimo della banda di conduzione. La loro funzione d'onda è confinata in una piccola regione intorno allo stato donore e decade esponenzialmente con la distanza; il corrispondente elettrone ha un valore quantizzato di energia. Ad alta temperatura la maggior parte degli elettroni provenienti dagli stati donori è eccitato in banda di conduzione. Con l'abbassarsi della temperatura tutti gli elettroni si sistemano sugli stati donori occupandoli.

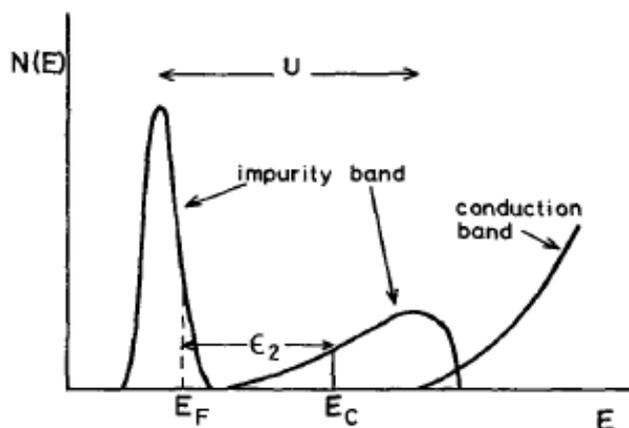


**Figura 2 diagramma di energia di un semiconduttore contenete donori e accettori. I tratti in neretto rappresentano i centri, i cerchi gli elettroni.**

Poiché però è presente una piccola, ma finita sovrapposizione delle funzioni d'onda su siti donori adiacenti, un elettrone su un atomo donore ha una probabilità non nulla di muoversi per effetto tunnel su un sito donore vicino non occupato, senza essere attivato in banda di conduzione. Questo processo diventa quindi possibile in presenza di stati donori liberi. Una condizione per cui questo si verifica è la presenza di compensazione, ossia impurezze minoritarie, nel nostro esempio centri accettori. Queste impurezze accolgono alcuni elettroni provenienti dai donori (accettori ionizzati) lasciando liberi alcuni stati

donori (ionizzati) e permettendo quindi il movimento di elettroni dallo stato occupato a uno vuoto (**Figura 2**) (fenomeno di hopping). La conduzione per impurezze in assenza di compensazione non è possibile, a meno che la sovrapposizione tra i centri non sia molto grande, tale da creare una piccola banda delocalizzata. In tale condizione, corrispondente al superamento di una concentrazione d'impurezze critica " $N_c$ ", si instaura la transizione metallo isolante e gli elettroni si comportano come un gas di elettroni degeneri.

Un secondo possibile approccio descrive la conduzione da impurezze nell'ambito delle teorie sviluppate per i sistemi disordinati e non ne verrà effettuata una trattazione approfondita [6]. Si assume che a causa della presenza di impurezze in un semiconduttore sia presente una banda energetica all'interno della gap. Questa banda risulta suddivisa in due sottobande (di Hubbard) distanziate in energia dal termine di Hubbard ( $U$ ), come mostrato in **Figura 5**. Gli stati nelle sottobanda di Hubbard inferiore in energia sono localizzati (stati di Anderson). Gli stati presenti nella sottobanda di Hubbard superiore



**Figura 3:** densità degli stati nella banda di Hubbard superiore e inferiore per basse concentrazioni di donori.  $E_F$  è l'energia di Fermi a  $T=0$  per un campione debolmente compensato [5].

sono relativi a livelli energetici corrispondenti a stati donori doppiamente occupati. All'interno di questa sottobanda può essere definita una "mobility edge"  $E_c$  cioè un'energia che delimita gli stati localizzati da quelli estesi (**Figura 3**).

Il livello di Fermi a  $T=0$  giace all'interno di queste sottobande e la sua posizione dipende dalla densità di donori presenti e dal grado di compensazione [5]. Quando il livello di

Fermi giace al di sotto della “mobility edge”, ossia in corrispondenza degli stati localizzati dovuti ai donori, esistono due tipologie di trasporto possibili:

- per hopping all’interno della stessa sottobanda, in cui un elettrone salta da un atomo donore ad un altro
- per eccitazione al di sopra della mobility edge. In questo caso il trasporto può essere descritto come un processo di hopping attraverso stati donori doppiamente ionizzati.

Le energia di attivazione dei due processi sono differenti.

Se il livello di Fermi giace al di sopra della mobility edge (elettroni delocalizzati) non si ha più una conduzione per hopping, ma diventa una conduzione per stati estesi (transizione metallo-isolante). Questa possibilità avviene in presenza di alti drogaggi (per il Ge drogato con fosforo è pari a  $2.5 \cdot 10^{17}$  [7]) e si ha una conduzione all’interno della banda di Hubbard superiore, aumentando ulteriormente il drogaggio la banda di Hubbard si sovrappone alla banda di conduzione e con essa anche il livello di Fermi e si ha una condizione tipica di un gas degenere [7] (il drogaggio a cui avviene questa transizione viene assunto pari a  $1.7 \cdot 10^{18}$  sia per Ge drogato con fosforo, sia con arsenico [7]).

Vediamo quindi gli effetti che questi processi hanno sulla conduzione. Tralasciamo la conduzione in presenza di drogaggio al di sopra della transizione metallo-isolante e vediamo le conseguenze del trasporto per hopping. Il calcolo della conducibilità in presenza di hopping prende le basi dalla teoria di Miller Abrahams [8] a primi vicini [6],[9]. La probabilità per unità di tempo che un elettrone salti da un centro ad un altro a distanza  $R$ , che ha un energia maggiore di una quantità  $W$ , avviene grazie al contributo di un fonone ed è pari a:

$$p = p_0 \exp(-2\alpha R - W/kT)$$

Il primo termine dell’esponenziale è legato alla sovrapposizione delle funzioni d’onda ossia alla probabilità di tunnel, mentre il secondo è il fattore di Boltzmann, che da il numero di fononi di energia  $W$ . Il calcolo della conducibilità prevede: una media su tutti i possibili processi di hopping e energie  $W$ , il calcolo del numero di elettroni per unità di volume con energia pari ad un intorno  $kT$  dell’energia di Fermi e il calcolo della differenza di energia di hopping nelle due direzioni.

Si ottiene quindi:

$$\sigma = e^2 N(E_F) p R_D^2$$

dove  $N(E_F)$  è la densità degli stati all'energia di Fermi e  $R_D$  è la distanza media tra due centri donori. Inoltre in approssimazione di primi vicini il fattore  $\alpha R$  viene sostituito con  $\alpha R_0$ , dove  $R_0$  è la distanza media tra primi vicini, e si ottiene  $\alpha R_0 \ll 1$ . In tal modo è possibile esprimere

$$\sigma = \sigma_3 \exp(-\varepsilon_3/kT)$$

con  $\varepsilon_3$  energia di attivazione del processo di hopping.

Se si considera invece la conducibilità in condizione di eccitazione di elettroni al di sopra della mobility edge si avrà un andamento della conducibilità pari a:

$$\sigma = \sigma_2 \exp(-\varepsilon_2/kT)$$

con  $\varepsilon_2 = E_C - E_F$  dove  $E_C$  è l'energia corrispondente alla mobility edge.

Escludendo le possibilità di delocalizzazione e degenerazione si può quindi esprimere la conducibilità come somma di tre esponenziali:

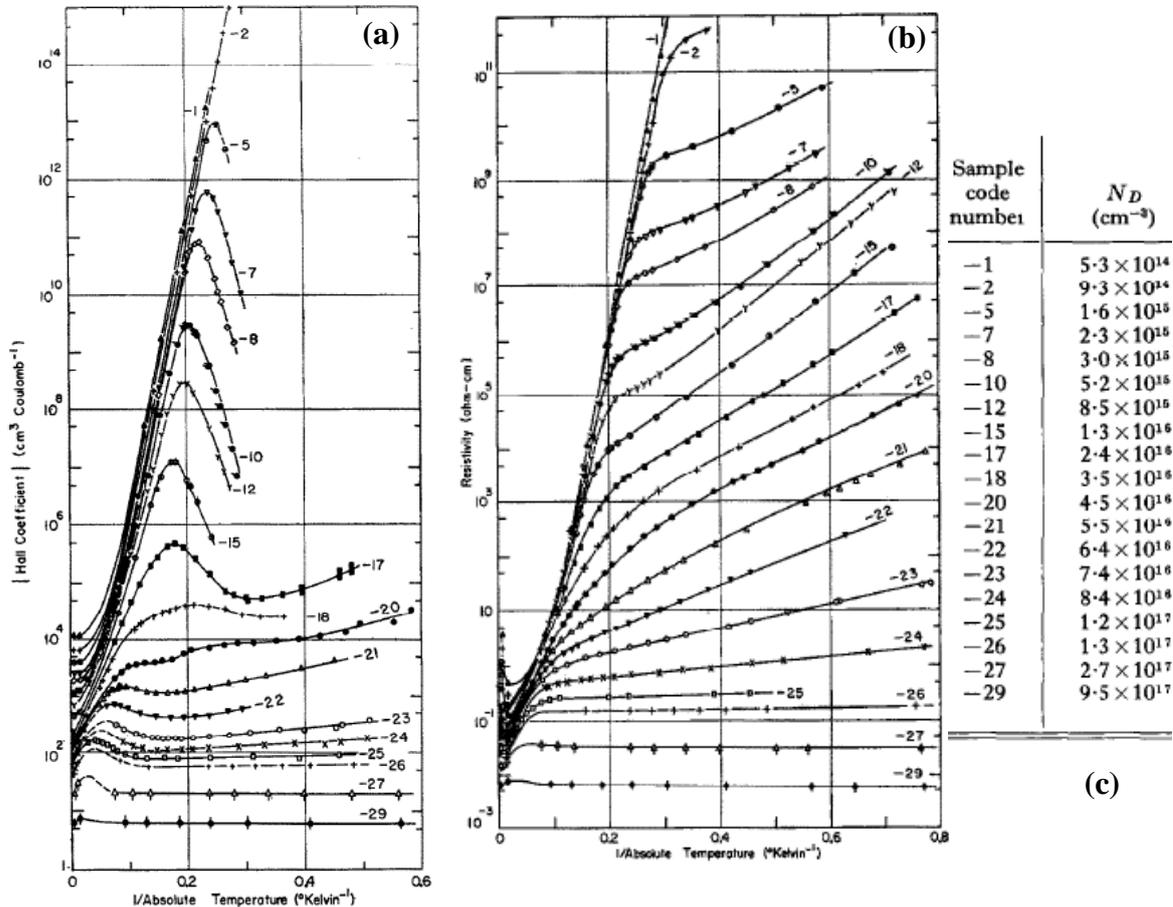
$$\sigma = \sigma_D \exp(-\varepsilon_D/kT) + \sigma_2 \exp(-\varepsilon_2/kT) + \sigma_3 \exp(-\varepsilon_3/kT)$$

dove  $\varepsilon_D$  è l'energia necessaria per eccitare gli elettroni degli stati donori in banda di conduzione.

Sperimentalmente il fenomeno della conduzione da impurezze è stato osservato per la prima volta nel germanio da Hung e Gliessmann [10][11] nel 1950, come un nuovo meccanismo di conduzione predominante alle basse temperature in semiconduttori drogati. Le caratteristiche sperimentali peculiari di questo fenomeno sono maggiormente visibili nell'andamento in temperatura della resistività e del coefficiente di Hall. Questi infatti non incrementano indefinitamente con la riduzione della temperatura, come predetto dalle usuali teorie dei semiconduttori, ma il coefficiente di Hall ha un massimo, mentre la resistività tende a un valore di saturazione. Vediamolo in dettaglio. Poiché, come già accennato, la presenza di compensazione è una circostanza fondamentale per rendere possibile la conduzione da impurezze, è conveniente affrontare la problematica tenendo costante la compensazione e studiando l'andamento delle grandezze caratteristiche,  $\rho$  e  $R_H$ , in funzione della concentrazione da impurezze. Lo studio viene effettuato quindi a parità di compensazione e variando la temperatura. Si possono suddividere le possibili concentrazioni di impurezze droganti in tre regimi

- Basso
- Intermedio
- Alto

Per studiare tali andamenti si possono utilizzare come esempio dei campioni drogati n, con antimonio, con basso grado di compensazione ( $K=(N_A/N_D)\sim 0.05$ ) presi da uno degli articoli di Fritzsche del 1957 [12].



**Figura 4:** (a) coefficiente di Hall in funzione di  $1/T$ , (b) resistività in funzione di  $1/T$  di campioni di germanio drogati antimonio con drogaggi equivalenti mostrati in tabella (c).

Regime di bassa concentrazione:

Per concentrazioni di donori  $N_D < 10^{16} \text{cm}^{-3}$  (curve 1-12), come è visibile nella **Figura 4**, le curve del coefficiente di Hall mostrano un unico picco che si sposta all'aumentare di  $N_D$  verso più alte temperature. Questo massimo si manifesta alle temperature in cui il contributo alla conduzione dovuto al processo di hopping è pari all'usuale conduzione in banda di conduzione. Al di sopra di questa temperatura il processo di conduzione prevalente è dovuto agli elettroni eccitati in banda di conduzione, mentre per temperature inferiori prevale la conduzione da impurezze [4]. Se la resistività viene visualizzata in

scala logaritmica, a questa temperatura inizia a cambiare pendenza. Dallo studio di questa pendenza si può risalire all'energia di attivazione  $\epsilon_3$ .

#### Regime di concentrazione intermedia:

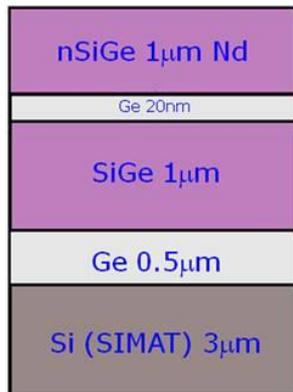
Questo regime è identificato da una densità di donori pari a:  $10^{16} < N_D < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (curve 13-24). In tal caso la resistività mostra, oltre alle caratteristiche descritte in precedenza, anche una pendenza intermedia, riconducibile al processo di eccitazione degli elettroni al di sopra della mobility edge, sono quindi presenti e calcolabili tutte e tre le energie di attivazione. Il coefficiente di Hall mostra un comportamento più complicato a causa della combinazione delle tre tipologie di conduzione. Rispetto a basse concentrazioni il modulo della resistività e del coefficiente di Hall diminuiscono.

#### Regime di alta concentrazione

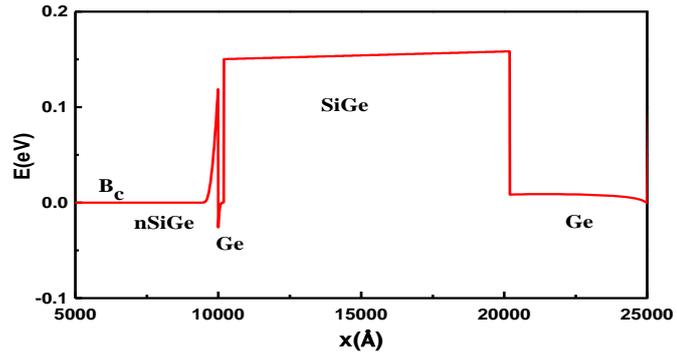
Per alta concentrazione si intende  $N_D > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Diminuendo la temperatura si osserva un piccolo massimo intorno ai 50 K nel coefficiente di Hall e un aumento della resistività fino alla stessa temperatura. Al di sotto di questa temperatura entrambe le grandezze mostrano un andamento costante. Questo comportamento è dovuto all'insorgere del processo di delocalizzazione o di degenerazione.

## § 3.2 Efficienza di trasferimento

Nel capitolo 1 sono state illustrate le eterostrutture in grado di realizzare un gas bidimensionale di elettroni in un canale di Ge. La realizzazione del gas, come abbiamo visto, si basa sull'utilizzo del fenomeno di modulazione di drogaggio, che permette di popolare il gas. Per stimare l'efficienza di trasferimento di carica all'interno della buca in eterostrutture simili a quelle realizzate in questa tesi, abbiamo utilizzato un programma di simulazione di tipo Schrödinger-Poisson [13][14]. Lo studio è stato condotto ipotizzando un eterostruttura, mostrata in **Figura 5a**, in cui è presente uno strato di Germanio deformato, cresciuto su un SiGe completamente rilassato. Questa struttura prevede un andamento del profilo in banda di conduzione ideale del tipo mostrato in **Figura 5b**, in cui è presente una buca di potenziale all'interfaccia tra il germanio e il silicio germanio drogato.



(a)



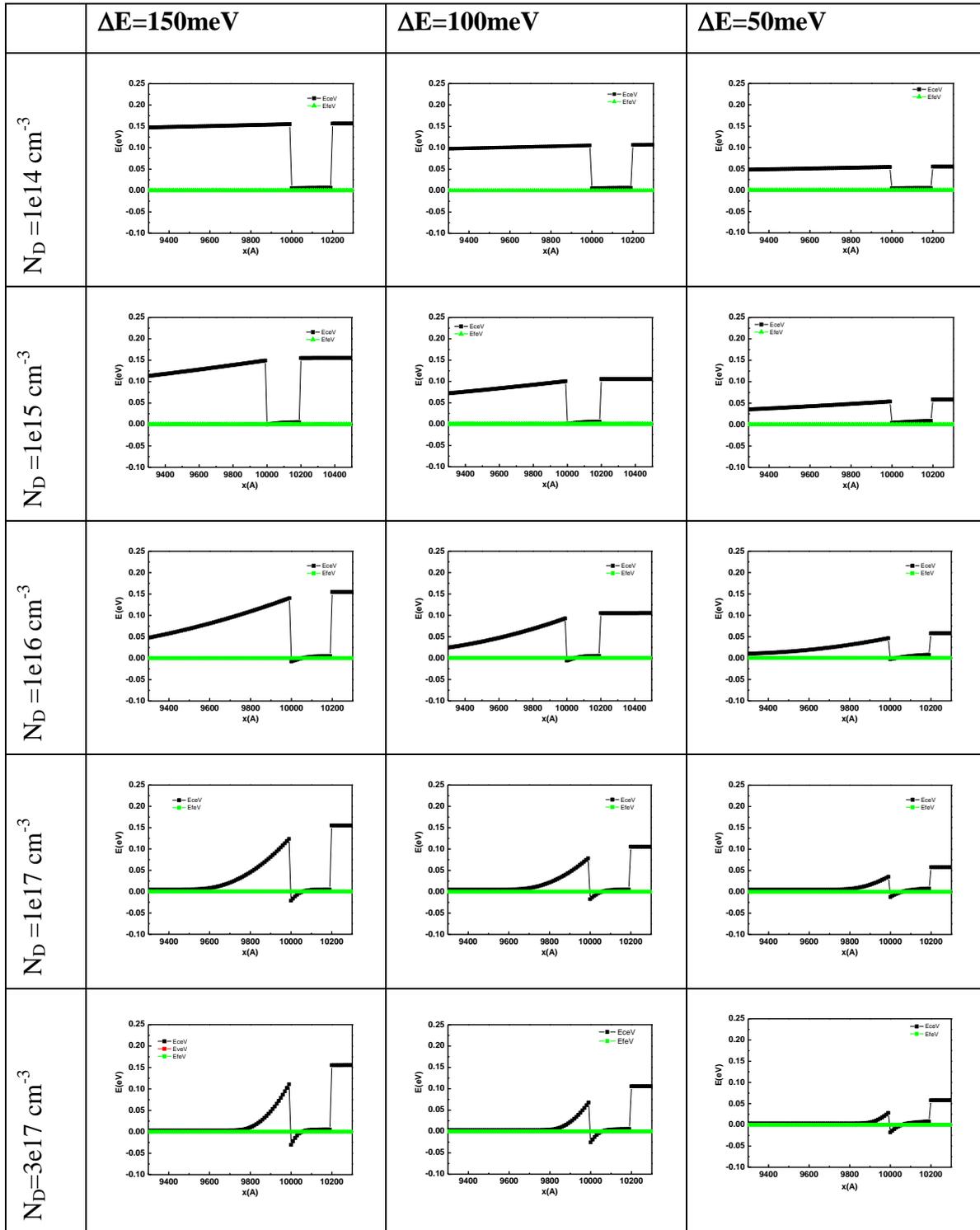
(b)

**Figura 5:** (a) schema dell'eterostruttura utilizzata per la simulazione; (b) tipico profilo in banda di conduzione in funzione della distanza dalla superficie in Angstrom.

Le condizioni di deformazione degli strati non vengono trattate nel modello, per effettuare una simulazione più corretta è stata quindi inserita manualmente la discontinuità di banda adeguata, che tenga conto del contributo all'allineamento in  $B_c$  dovuto alla deformazione del cristallo. Le simulazioni sono state effettuate variando tale discontinuità. In tal modo si è considerata anche la possibilità di avere una diminuzione della discontinuità di banda rispetto ai calcoli teorici, dovuti per esempio ad un substrato non completamente rilassato. È stata inoltre variata la densità di donori nello strato drogato. Sono state effettuate simulazioni sia a temperatura ambiente sia a 17K, temperatura minima raggiungibile nel criostato utilizzato maggiormente in questa tesi.

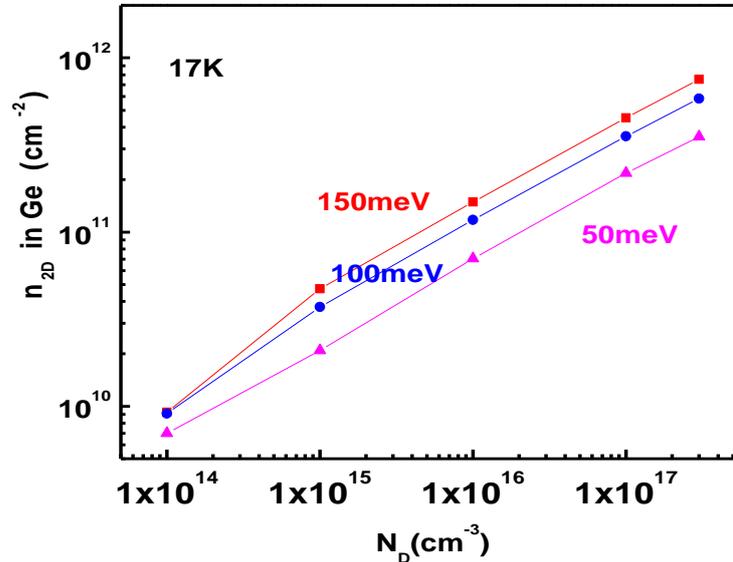
In **Figura 6** è presente una tabella in cui è possibile visualizzare l'andamento del profilo in banda di conduzione in funzione della densità di donori presenti nello strato drogato, per vari valori della discontinuità di banda alla una temperatura di 17K. Le ascisse dei grafici corrispondono al valore della distanza dalla superficie in Angstrom. La curva nera mostra il profilo della banda di conduzione. La posizione del livello di Fermi, che rappresenta lo zero dell'energia, è evidenziata in verde. Il confronto tra la sua posizione e il profilo della banda di conduzione permette di valutare qualitativamente il trasferimento dei portatori.

Le curve mostrano, come atteso, la presenza di un incurvamento della banda di conduzione all'interfaccia con la buca di potenziale e un aumento di questo e del trasferimento di carica all'aumentare del drogaggio.



**Figura 6:** simulazione del profilo della banda di conduzione (curva nera) e livello di Fermi (linea verde) di un eterostruttura nSiGe/Ge/SiGe/Ge/Si in funzione della distanza dalla superficie in Angstrom, al variare della densità di doni dello strato drogato ( $N_D$ ) e al variare del discontinuità in banda di conduzione ( $\Delta E$ ).

Queste simulazioni permettono anche di effettuare un'analisi più quantitativa e di calcolare la densità bidimensionale di portatori nella buca al variare dei parametri considerati.



**Figura 7: Densità di portatori in buca al variare della densità di donori presenti nello strato drogato.**

Il risultato ottenuto è visualizzato in **Figura 7**, dove si riporta la densità di portatori bidimensionale in funzione del drogaggio  $N_D$  a 17K. Per tutti i valori di discontinuità in banda di conduzione imposti si ha un aumento del trasferimento di carica all'aumentare del drogaggio, coerente con ciò che era atteso e già osservato nelle curve simulate. Da queste simulazioni risulta quindi necessario un drogaggio maggiore di  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  per ottenere un trasferimento dell'ordine di circa  $10^{11} \text{cm}^{-2}$ , anche in presenza di condizioni sfavorevoli di allineamento di banda.

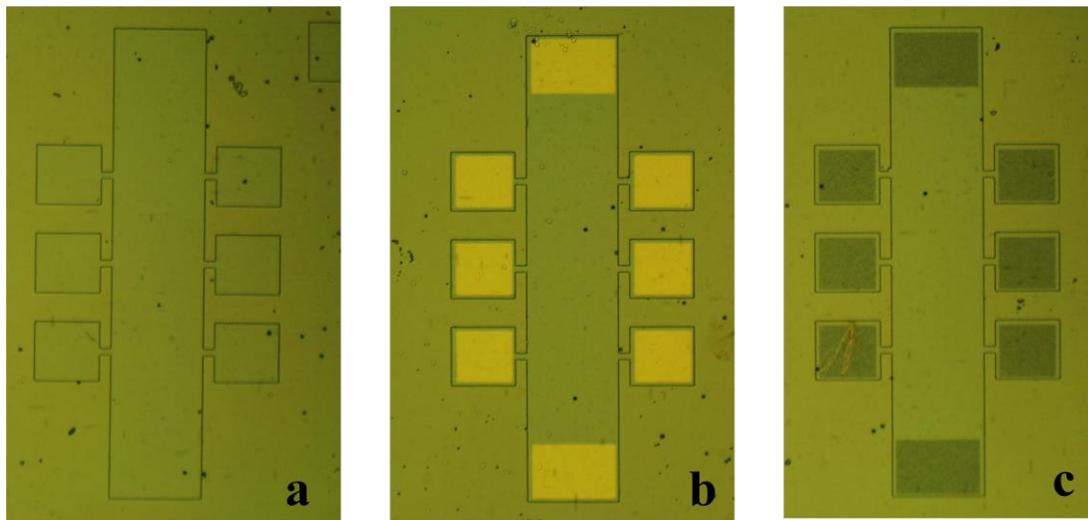
Queste simulazioni sono effettuate sullo schema idealizzato che non prevede la presenza di difetti. Come è stato precedentemente ampiamente spiegato, i difetti, anche in condizioni ottimali, sono sicuramente presenti almeno alle interfacce Ge/Si e Ge/SiGe. L'ipotesi effettuata è che l'effetto della presenza di difetti all'interfaccia sia diminuito dallo spessore del substrato, che allontana le zone attive (canale di germanio e successivo strato drogato) da tali difetti. Si ipotizza inoltre che le altre tipologie di difetto non influiscano significativamente.

### § 3.3 Realizzazione delle barre di Hall: fabbricazione e ottimizzazione dei contatti

Per le misure elettriche è necessario definire delle barre di Hall sul campione depositato. Ho eseguito i processi necessari utilizzando le apparecchiature presenti presso l'Istituto di Fotonica e Nanotecnologie del CNR (Roma).

Il processo di fabbricazione delle barre di Hall è costituito da due fasi di litografia ottica. La prima permette di ottenere sul campione il disegno delle barre di Hall realizzato con un film polimerico (*resist*). In seguito le barre vengono isolate tra loro rimuovendo il materiale al loro esterno tramite attacco con ioni reattivi (RIE). La **Figura 8a** mostra la mesa della barra di Hall scavata sul campione. La seconda litografia invece consente di deporre il resist su tutto il campione lasciando aperte delle finestre di materiale dove si vuole depositare il metallo per i contatti. Il metallo necessario per la loro realizzazione viene evaporato e, una volta rimosso il resist (**Figura 8b**), riscaldato (processo di annealing) in un forno in ambiente di  $N_2$  per 30 minuti (**Figura 8c**).

Descriviamo brevemente i singoli passaggi impiegati.



**Figura 8:** Immagini al microscopio ottico delle mesa delle barre di Hall (a), dei contatti di oro prima (b) e dopo l'annealing (c).

#### § 3.3.1 Litografia ottica

La litografia è un processo di trasferimento di una struttura geometrica (*pattern*) su un film polimerico depositato su di un substrato. Essa si basa sulla proprietà che hanno i *resist* di interagire con la radiazione luminosa di una definita lunghezza d'onda. I fotoni che incidono su di un *resist* causano un rafforzamento o indebolimento dei legami tra le

catene polimeriche, con l'effetto di modificare la solubilità del *resist* in specifiche soluzioni dette sviluppi. Esponendo alla radiazione solo alcune aree di un film di *resist* e immergendolo successivamente nello sviluppo, si ottiene quindi una rimozione selettiva del materiale polimerico.

Nel sistema di litografia ottica a nostra disposizione la sorgente è una lampada ultravioletta (con lunghezza d'onda di 365 nm), la cui radiazione viene fatta incidere sul campione con l'interposizione di una maschera posta a contatto con esso. Il limite di risoluzione ottenibile con la litografia ottica è dovuto a fenomeni di diffrazione ed è quindi dell'ordine della lunghezza d'onda della radiazione incidente [15].

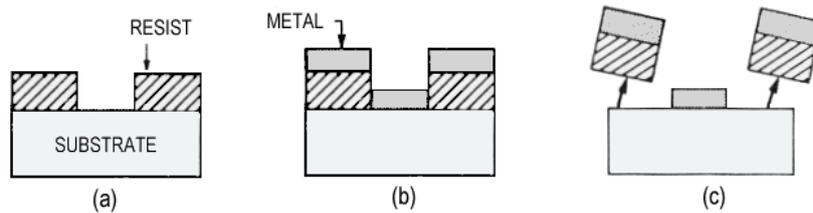
### **§ 3.3.2 Attacco con ioni reattivi (RIE)**

Con il termine "attacco" si indica il generico processo di rimozione chimica del materiale (sia esso semiconduttore, isolante o metallico) che interviene nella realizzazione di un dispositivo. La tecnica di attacco utilizzata in questa tesi è in ambiente gassoso (attacco a ioni reattivi). L'attacco in ambiente gassoso si realizza attraverso una serie di tecniche basate su due meccanismi: i) il processo fisico, non selettivo, di espulsione di molecole causato dal bombardamento ionico e ii) il processo chimico, selettivo, di reazione degli ioni del plasma con la superficie. L'attacco con ioni reattivi (RIE) è una tecnica intermedia che combina in modo sinergico i due processi chimico-fisici. I radicali reattivi, ottenuti dalle molecole dei gas immessi mediante interazione con elettroni attivati da una radiofrequenza, si combinano con il substrato per formare prodotti volatili che vengono quindi agevolmente rimossi. Il sistema a disposizione permette l'uso di gas fluorinati, che forniscono i radicali, quali CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub> e SF<sub>6</sub>. Sono inoltre disponibili Ossigeno ed Argon. Il primo è utilizzato in miscela con gli altri gas per regolare l'efficienza, la velocità e la verticalità dell'attacco, o puro al fine di rimuovere i residui organici dai substrati. Il secondo invece partecipa negli attacchi mediante bombardamento della superficie in modo da favorire la rimozione del materiale.

Tra i vantaggi offerti dal RIE vi è la possibilità di ottenere attacchi che siano al tempo stesso selettivi e altamente direzionali. La selettività dell'attacco è dovuta alla chimica degli ioni e dei radicali contenuti nel plasma. Si possono così realizzare plasmi che attaccano un tipo di materiale molto più velocemente rispetto ad altri, usati come maschere per il processo. Inoltre dal momento che gli ioni vengono accelerati perpendicolarmente verso il campione, l'attacco procede in modo ortogonale alla

superficie e le pareti che si formano possono essere verticali. Quindi la tecnica RIE permette di ottenere profondità d'attacco uniformi e ottima riproducibilità grazie alla possibilità di avere un accurato controllo dei parametri che determinano le caratteristiche del plasma che opera il processo.

Sono state effettuate diverse prove sperimentali e si è ottenuto che la miscela più appropriata per l'attacco delle eterostrutture ad alta concentrazione di germanio è costituita da SF<sub>6</sub> (25 sccm) per una pressione totale di 30 mTorr e ad una densità di potenza della radiofrequenza pari a 55 mW/cm<sup>-2</sup>.



**Figura 9** : schema del processo di *lift-off*. Sul substrato con il *resist* esposto e sviluppato (a), viene depositato per evaporazione uno strato metallico (b), che viene rimosso selettivamente dalle aree ricoperte dal *resist* mediante un solvente (c) [15]. Successivamente il campione viene sottoposto ad un annealing in ambiente N<sub>2</sub>.

### § 3.3.3 Ottimizzazione dei contatti ohmici

Sono stati effettuati alcuni studi per la realizzazione di contatti ohmici su Ge. Lo scopo è di ottenere contatti ohmici con bassa resistenza di contatto. Il processo di realizzazione dei contatti, è stato già esposto in precedenza e viene mostrato in **Figura 9**.

Le prove sono state effettuate evaporando differenti materiali (Au/Sb e Al) e utilizzando diverse temperature e tempi di annealing. La scelta dei materiali è stata effettuata seguendo le indicazioni presenti in letteratura. L'Au/Sb risulta infatti essere molto usato per i contatti su Ge drogato n [15], [16], [17]. Tuttavia recentemente ci sono alcuni lavori che utilizzano anche l'Al per i contatti ohmici su Ge molto drogati [18].

Per lo studio dei contatti inizialmente è stato utilizzato come substrato di partenza un wafer di germanio di spessore circa 500µm, resistività di 1-10Ωcm, drogato con antimonio ( 10<sup>14</sup>-10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>). L'utilizzo del wafer ci ha permesso sia di studiare le caratteristiche elettriche dei contatti, ma anche di verificare che questo processo non alterasse in alcun modo il campione, confrontando le misure ottenute con le caratteristiche nominali del wafer. I contatti realizzati sono stati analizzati tramite misure

FIB/SEM, che permettono uno studio del materiale sia in superficie sia in profondità. Sono state inoltre effettuate misure elettriche a 2 e 4 punte per lo studio della resistenza di contatto.

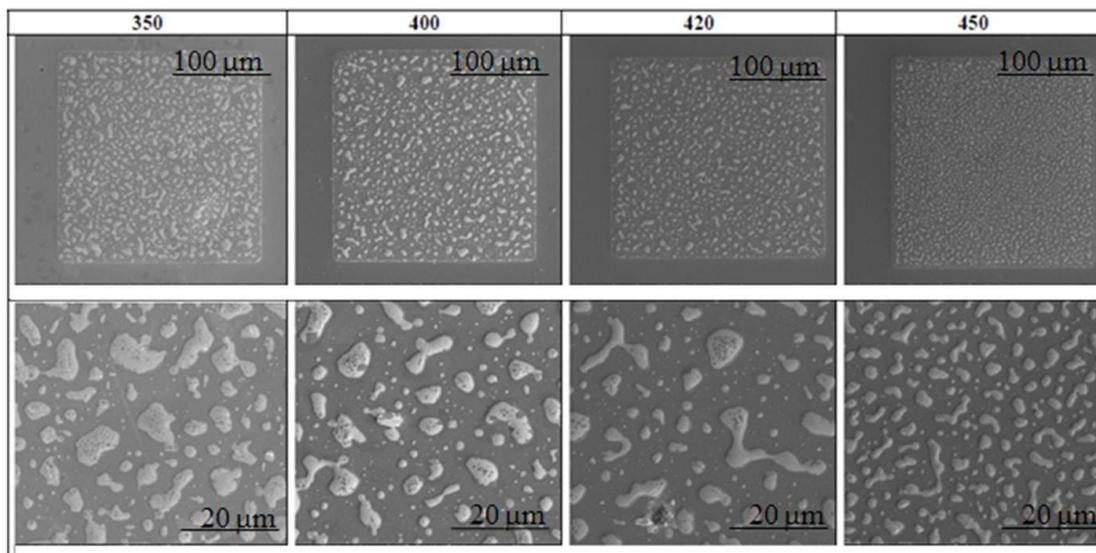
*Dual Beam – focused ion Beam (DB-FIB)*

Il sistema Dual Beam Focused Ion Beam (DB-FIB) utilizzato in questa tesi è situato presso il Laboratorio Interdipartimentale di Microscopia Elettronica presso l'Università n Roma TRE. Le misure sono state effettuate grazie alla collaborazione del Dott Notargiacomo.

Un DB-FIB É composto da una colonna ionica e da una colonna elettronica, i cui fasci sono in coincidenza, assemblate nella stessa camera da vuoto. Questo sistema permette di effettuare micro- e nano-lavorazioni su di un substrato mediante un fascio ionico focalizzato e osservare, eventualmente anche in tempo reale, il risultato della lavorazione mediante indagine di microscopia elettronica a scansione (SEM).

Un DB-FIB basato su una sorgente di ioni di gallio accelerati ad un'energia di 30keV è stato utilizzato in questo lavoro di tesi per analizzare in superficie e in profondità campioni e contatti. Un piattello porta campioni con 5 gradi di libertà permette di portare la superficie del campione perpendicolarmente al fascio ionico mediante il quale si sono infatti realizzati dei fori rettangolari le cui pareti laterali, perpendicolari alla superficie, espongono la sezione (cross section) del campione. La colonna elettronica, inclinata di un angolo di 52 gradi rispetto alla colonna ionica permette l'osservazione in sezione del campione. La presenza di un rivelatore di raggi X nella stessa camera ha permesso di effettuare microanalisi spettroscopica a dispersione di raggi X (EDS) per lo studio degli elementi che compongono il materiale.

I contatti in alluminio, realizzati con e senza annealing, sono risultati maggiormente resistivi e con un comportamento poco ohmico. In più dallo studio morfologico si è potuto notare che l'alluminio, se riscaldato, diffonde anche nel campione stesso al di là della zona di evaporazione, realizzando quindi un contatto non molto controllato. Mostriamo quindi solamente i risultati ottenuti con l'utilizzo di Au/Sb.



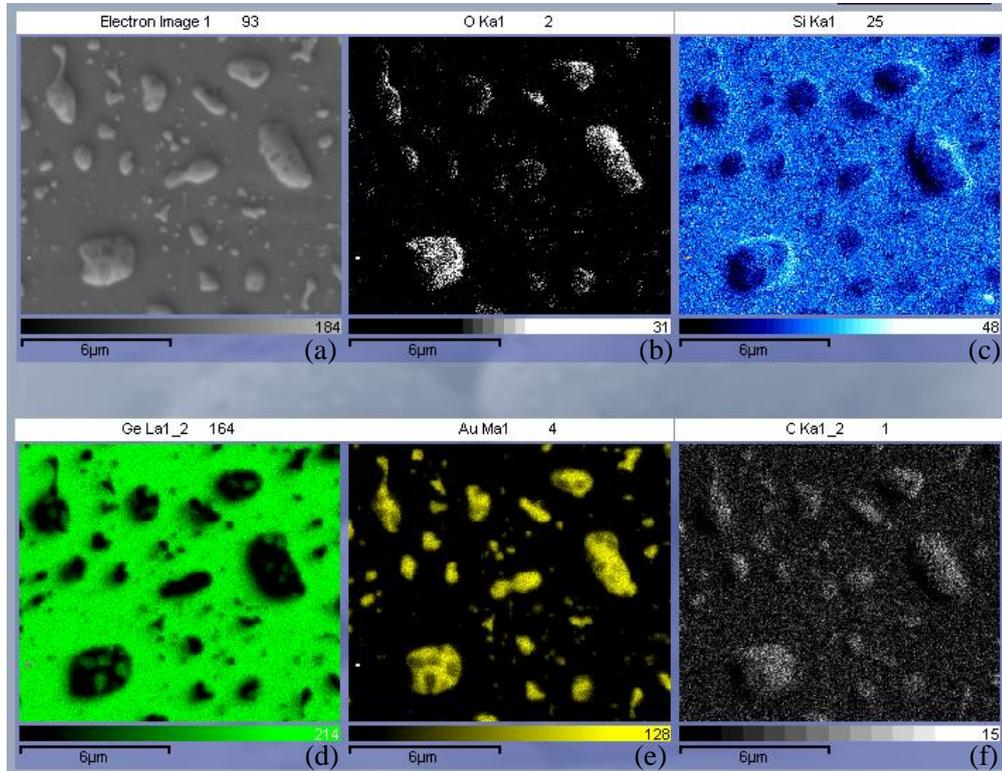
**Figura 10:** mostra immagini SEM delle superfici dei contatti ottenuti con Au/Sb, sottoposte alle differenti temperature di annealing usate ( 450°C, 420 °C, 400 °C, 350°C). La seconda riga corrisponde ad un ingrandimento delle figure della prima fila

Per realizzare il contatto è stato evaporato un film di 50 nm di Au/Sb e sono stati utilizzate 4 differenti temperature di “annealing”:

- 450 °C,
- 420 °C,
- 400 °C,
- 350°C.

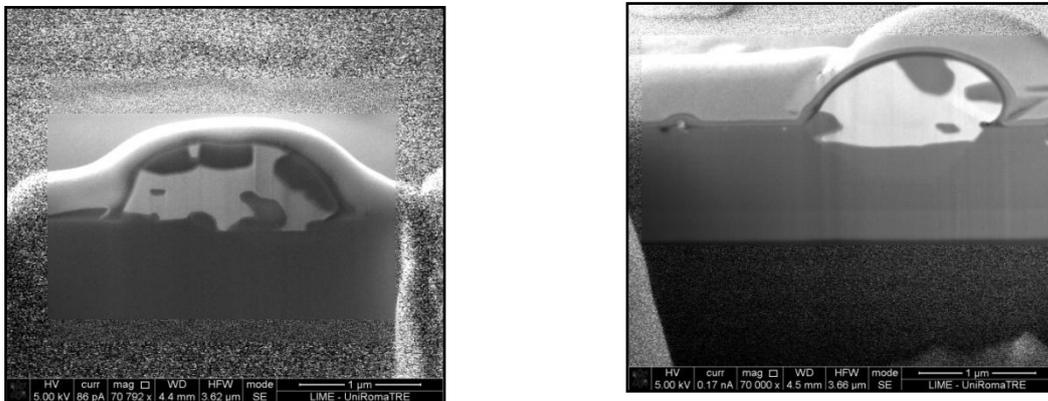
In **Figura 10** sono mostrate immagini SEM delle superfici dei contatti ottenute alla fine del processo con differenti temperature di “annealing”. Attraverso queste immagini SEM si nota che, dopo l’annealing, sono presenti dei cluster di materiale. Questi cluster diventano più grandi e numericamente meno densi al diminuire della temperatura. Lo studio della loro composizione è stato ottenuto attraverso la microanalisi effettuata con l’utilizzo del FIB. Come esempio di questa analisi mostriamo in **Figura 11** una zona di un contatto, realizzato con annealing a 350°C, su un substrato di SiGe a singolo step. In **Figura 11a** è presente l’immagine SEM dell’area studiata, le altre immagini sono delle mappe corrispondenti alle distribuzioni delle varie specie. In particolare sono mostrati in nero l’ossigeno (fig b), in blu il silicio (fig c), in verde il germanio (fig d), in giallo l’oro (fig e) e in grigio il carbonio (fig f); le scale sotto le immagini mostrano il numero di

conteggi ottenuti per ogni elemento. Si nota quindi che l'oro si condensa in cluster al cui interno sono presenti delle zone più scure con un'alta concentrazione di Ge probabilmente relative alla formazione di una lega oro-germanio.



**Figura 11: (a) immagine SEM di una zona di contatto, mappe spaziali della distribuzione di ossigeno (b), di silicio (c), di germanio (d), di oro (e), di carbonio (f).**

È stato anche eseguito uno studio in sezione di questi cluster che fa ipotizzare un comportamento sostituzionale dell'oro rispetto al germanio, sembra, infatti, che l'oro scenda in profondità facendo salire a sua volta questa lega oro-germanio.

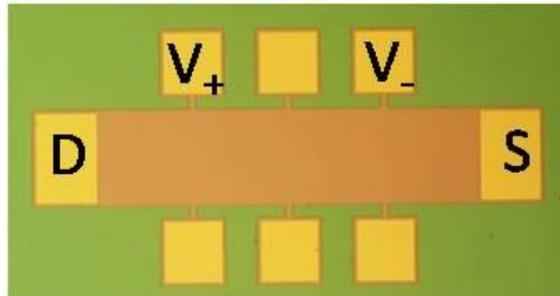


**Figura 12: immagini FIB/SEM di sezioni di contatto.**

In **Figura 12** sono presenti immagini delle sezioni di due cluster differenti e si nota una vasta zona al di sotto del cluster di colore grigio chiaro. Probabilmente dovuto alla lega oro-germanio. Questo dimostra quindi che il contatto diffonde in profondità ben al di sotto della zona bianca, identificata con l'oro.

Per quanto riguarda la caratterizzazione elettrica, come già introdotto, sono state effettuate misure a due e a quattro punte a differenti temperature. La **Figura 13** mostra un'immagine al microscopio ottico di una barra di Hall. La misura a due punte viene effettuata applicando una tensione tra i terminali DS e misurando la variazione di corrente tra gli stessi. Nella misura a 4 punte si applica sempre una tensione tra i terminali DS, ma si misura la variazione di corrente in funzione della tensione misurata dai terminali  $V_+$   $V_-$ . La resistenza a 4 punte ci permette di stimare il contributo del materiale. Da queste misure è possibile risalire alla resistenza di contatto.

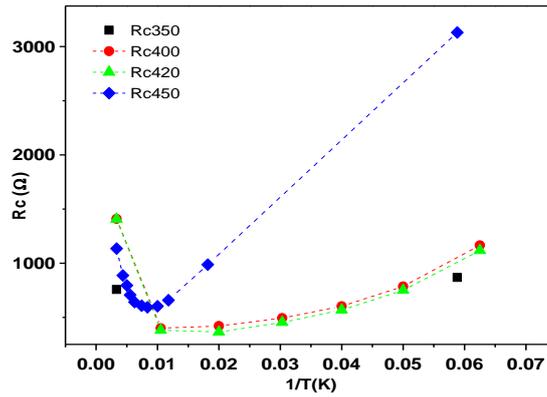
$$R_c = \frac{(R_{DS} - 2R_{V_+V_-})}{2}$$



**Figura 13: immagine al microscopio ottico di una barra di Hall**

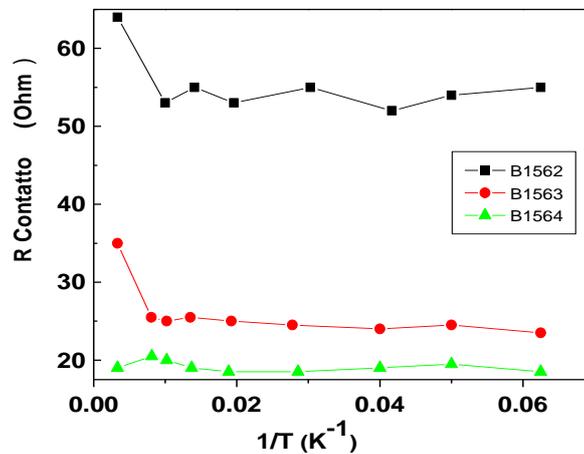
L'andamento della corrente in funzione della tensione misurata a due punte ci permette inoltre di distinguere tra un comportamento di tipo ohmico o di tipo Schottky. Le misure effettuate a due punte per tutte le tipologie di contatto e a tutte le temperature di misura sono lineari. I contatti realizzati dimostrano quindi un comportamento ohmico.

Il grafico di **Figura 14** mostra invece l'andamento della resistenza di contatto in funzione della temperatura di misura, per contatti realizzati con le diverse temperature di annealing. Si vede che in tutte le misure la resistenza di contatto risulta non essere molto elevata giacché minore di  $4K\Omega$ . In particolare i campioni sottoposti ad una temperatura di annealing di  $350^\circ C$  hanno resistenze di contatto inferiori agli altri e pari a  $850 \Omega$  a  $17K$ .



**Figura 14:** grafico della resistenza di contatto per le differenti temperature di annealing: 350°C (quadrati neri), 400°C (cerchi rossi), 420°C (triangoli verdi), 450°C (rombi blu).

La procedura che ottimizza i contatti ohmici risulta essere quindi quella di utilizzare Au/Sb con un annealing a 350°. Le specifiche condizioni sono: tempo di annealing pari a 30 min in ambiente N<sub>2</sub> e spessore dei film evaporato pari a 50 nm (abbiamo osservato che spessori maggiori inducevano una diffusione incontrollata nel materiale).



**Figura 15:** resistenze di contatto in funzione della temperatura per campioni di SiGe drogati.

L'efficacia del processo di fabbricazione dei contatti è stato verificata anche sui campioni cresciuti, per dimostrarne la reale possibilità di utilizzo nello studio delle nostre eterostrutture. Il grafico di **Figura 15** mostra a scopo esemplificativo le resistenze di

contatto relative a campioni di SiGe drogato su Ge/Si, che analizzeremo più avanti e che sono stati usati per studiare l'efficienza del doping. Questi campioni hanno un drogaggio molto elevato, al di sopra del livello di degenerazione. Le resistenze di contatto misurate su questi campioni sono molto piccole, arrivano anche ad essere pari a poche decine di ohm. Tale differenza con le misure effettuate sul wafer è legata all'elevato drogaggio presente in questi campioni che permette un'efficienza di contatto migliore.

Si sta inoltre portando avanti uno studio sulla realizzazione di contatti di tipo Schottky su questi materiali, lo scopo è di realizzare elettrodi di gate in grado di controllare la presenza di portatori all'interno di un canale conduttivo sottostante. Essendo però in fase ancora preliminare di realizzazione ed essendo marginale ai fini del tema di questa tesi non verrà approfondito ulteriormente questo argomento ([19]).

### **§ 3.4 Apparatii sperimentali di misura**

Per la misurazione elettrica delle barre di Hall i campioni sono stati opportunamente incollati su apposite basette portacampioni compatibili con i criostati utilizzati. Il contatto tra i pad metallici presenti sulle basette e i contatti elettrici realizzati sui campioni è stato effettuato tramite fili di alluminio, saldati con una saldatrice ad ultrasuoni presente nell'Istituto di Fotonica e Nanotecnologia. Le misure dei campioni sono state effettuate sia presso il Laboratorio di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori dell'Università Roma Tre, sia presso il laboratorio di Spettroscopia Infrarossa IRS dell'Università La Sapienza di Roma.

#### **§ 3.4.1 Strumentazione elettronica**

Per le misure di trasporto elettrico effettuate in questo lavoro di tesi sono stati utilizzati i seguenti strumenti appartenenti al Laboratorio di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori dell'Università Roma Tre.

- Generatore di funzioni (Stanford Research System (SRS) DS360)
- Picoamperometro (KEYTHLEY 6485)
- Multimetri Digitali (DMM) (HP 3478A)

Tutta la procedura di acquisizione è gestita in maniera automatica da un computer che controlla gli strumenti utilizzati mediante interfacce GPIB, attraverso l'utilizzo di programmi in linguaggio "G" tramite il pacchetto LabView della National Instruments.

### **Generatore di Funzioni (SRS DS360)**

Il generatore DS360 della Stanford research Sistem permette di effettuare scansioni sia in tensione continua, variando l'offset DC, sia in tensione alternata, fornendo eccitazioni sinusoidali sovrapposte ad una polarizzazione in continua. Permette di fornire tensione continua in un intervallo di  $\pm 20V$ , con un passo minimo compreso tra 0.01mV e 10mV a seconda del valore della tensione continua erogata. In alternata è in grado di generare tutte le funzioni d'onda comuni (sinusoidale, quadra, ecc.) con un'ampiezza minima di 5 $\mu V$ , la frequenza può essere invece variata con una risoluzione di 1mHz.

### **Picoamperometro (KEYTHLEY 6485)**

Il picoamperometro KEYTHLEY 6485 permette di ottenere misure di corrente con risoluzione massima di 10 fA. È in grado di misurare un intervallo di correnti da 2nA a 20mA. Le misure effettuate in questa tesi, generalmente comprese in un intervallo di corrente dai 2 $\mu A$  ai 20  $\mu A$ , sono affette da un errore dell'ordine dei nA. Lo strumento è stato interfacciato e quindi inserito nel sistema di misura durante questo lavoro di tesi.

### **Multimetri Digitali (HP 3478A)**

Per misure di tensioni in dispositivi con impedenze inferiori ai  $M\Omega$  sono stati utilizzati dei multimetri digitali HP, con impedenza di ingresso di  $10^{10}\Omega$ .

## **§ 3.4.2 Apparatı criogenici**

Per la caratterizzazione dei dispositivi è necessario studiare il comportamento del sistema a temperature criogeniche. Per effettuare le misure sono stati quindi utilizzati due apparati che permettono di raggiungere intervalli di temperatura differenti:

- un criostato a compressione che lavora da temperatura ambiente fino a 15K presente presso il Laboratorio di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori dell'Università Roma Tre.;
- un criostato a flusso continuo (ST100-FTIR JANIS RESEARC CO) che permette di raggiungere la temperatura di 6 K, presente presso il laboratorio di Spettroscopia infrarossa IRS dell'Università La Sapienza di Roma;

Il **criostato a compressione** è costituito da due camere poste in serie. La prima contiene elio che viene compresso a 16 atmosfere da un compressore esterno raffreddato ad acqua,

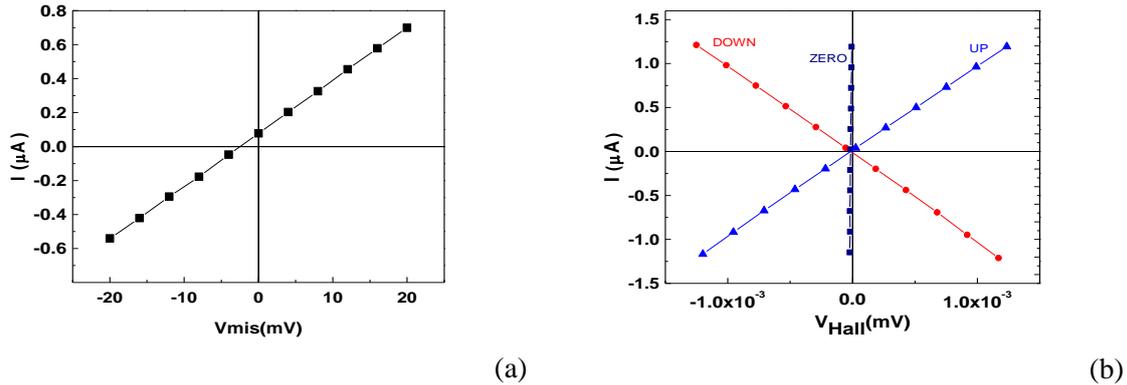
la seconda è in vuoto (con una pressione di  $10^{-3}$  mbar) e termina con un'asta metallica raffreddante, dito freddo. Alla sua estremità è montato un supporto di rame, che assicura il contatto termico, su cui è fissato il campione. Il dito freddo viene ricoperto da uno schermo metallico, con cui è in contatto termico e il tutto è a sua volta chiuso da un coperchio in acciaio. Il collegamento elettrico con l'esterno del criostato avviene tramite dei cavetti in rame smaltato che sono connessi nella parte terminale del dito freddo e che sono accessibili dall'esterno grazie ad una serie di connettori coassiali schermati (BNC). Alla base del dito freddo vi è un diodo per la misura della temperatura e un riscaldatore controllato da un generatore esterno che permette di impostare la temperatura del sistema con continuità da 15K fino a 300K. Tale sistema permette inoltre di effettuare misure di effetto Hall, in quanto la coda terminale del criostato può essere posizionata in corrispondenza delle bobine di un magnete che genera un campo magnetico di intensità massima pari a 0.7 Tesla.

**Il criostato a flusso continuo di elio** funziona basandosi sul principio di un trasferimento di liquido criogenico continuo e controllato da un contenitore di stoccaggio (dewar) al criostato stesso.

Il criostato è formato da un canale discendente nel quale è possibile inserire il tubo di transfer, da questo fuoriesce il liquido criogenico che si deposita sul fondo formando il bagno di elio. Il canale discendente è schermato dall'esterno da due intercapedini sottovuoto. Il bagno criogenico è accoppiato termicamente ad uno schermo termico e ad un dito freddo di rame, sul quale è fissato il portacampioni, che è mantenuto in vuoto. Quando il liquido criogenico entra all'interno del criostato inizia a scambiare calore con il sistema evaporando, il gas in eccesso viene espulso tramite la porta di ventilazione. Per mantenere il sistema in temperatura è quindi necessario un flusso continuo di elio proveniente del dewar. La durata di mantenimento della temperatura minima dipende dalla capacità del dewar utilizzato.

Dietro al portacampioni è posizionato il sensore di temperatura, costituito da un diodo di silicio, mentre sul dito freddo è avvolta una resistenza che consente di riscaldare il portacampioni alla temperatura voluta (temperature control system). La temperatura viene mantenuta stabile sia variando il flusso di elio in entrata, sia attraverso il riscaldatore. Il vuoto nel criostato è realizzato tramite una pompa turbomolecolare con la quale è possibile ottenere un vuoto di  $10^{-6}/10^{-7}$  Torr.





**Figura 17 : (a) caratteristica I-V: corrente in funzione della tensione misurata a 4 punte; (b) caratteristica I-V: corrente in funzione della tensione di Hall misurata rispettivamente a campo nullo (quadrati neri), a campo UP (triangoli blu), a campo DOWN (cerchi rossi) di un campione di germanio drogato n.**

La **Figura 17a** evidenzia il comportamento del campione misurato a 4 punte e la corrispondente curva I-V mostra un andamento lineare. Dalle curve di **Figura 17b** invece è possibile evidenziare e calcolare il coefficiente di Hall. Queste misure sono state effettuate a differenti temperature, in un intervallo che varia in funzione della configurazione usata. Per le misure di Hall è possibile esplorare l'intervallo  $T= 15\text{-}300\text{K}$ , mentre per le misure di resistività è possibile arrivare fino a  $T=6\text{K}$ .

È stato quindi possibile associare ad ogni campione una misura di conducibilità e di coefficiente di Hall in funzione della temperatura. In questa trattazione verrà mostrato sempre il modulo del coefficiente di Hall e indicata nel testo la tipologia di portatori (elettroni o lacune) identificata con queste misure.

È stata inoltre verificata la riproducibilità delle misure crescendo due campioni per ogni drogaggio, misurando due barre su ognuno e confrontando le curve ottenute. Di seguito verranno mostrati i risultati ottenuti concentrando lo studio su una singola barra per tipologia di struttura.

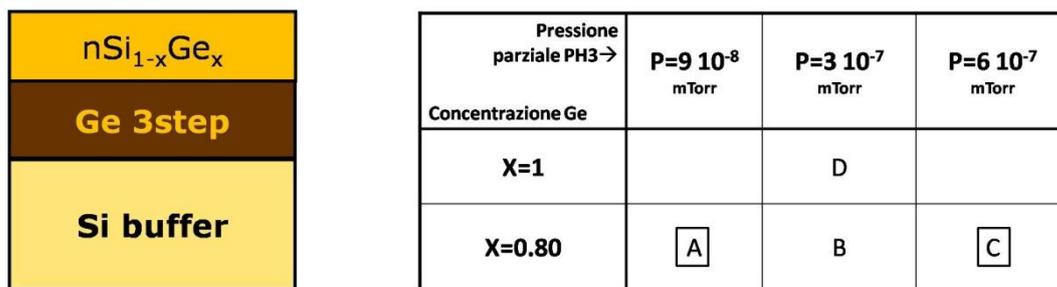
### **3.6 Studio del drogaggio**

La volontà di effettuare una caratterizzazione elettrica delle eterostrutture cresciute e di realizzare un gas bidimensionale rende necessario lo studio per ottenere una crescita di strati con drogaggio controllato. Lo studio dei parametri di crescita adeguati per drogare

eterostrutture ad alta concentrazione di Ge è stato iniziato nel nostro laboratorio durante questo lavoro di tesi.

Il drogaggio è stato eseguito utilizzando la fosfina ( $\text{PH}_3$ ), in particolare è stata unita alla miscela di gas di crescita una bassa percentuale di  $\text{PH}_3$  in una miscela di  $\text{PH}_3+\text{H}_2$  all'1%. Il fosforo è un elemento del V gruppo ed è quindi in grado di drogare n germanio e silicio, il suo livello energetico si posiziona circa 13meV al di sotto della banda di conduzione del germanio.

Per misurare l'efficienza di drogaggio sono stati realizzati dei campioni di nSiGe e nGe con diversi apporti di fosfina nelle crescite. Questi strati drogati di spessore pari a 300 nm, sono stati cresciuti direttamente sul Ge3step, discusso nel paragrafo 2.5.1, ad una temperatura di  $T=500^\circ\text{C}$  e pressione pari a  $p=1.2\text{mTorr}$ . Lo schema in **Figura 18** mostra la sequenza di strati in questi campioni, la tabella invece mostra le pressioni parziali di fosfina utilizzate e le concentrazioni di Ge nello strato drogato

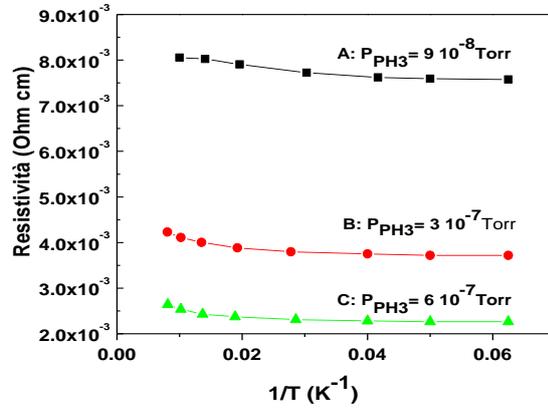


**Figura 18: schema dei campioni utilizzati per lo studio del drogaggio; tabella delle concentrazioni di Ge e di pressione parziale di  $\text{PH}_3$  utilizzati per lo strato di SiGe drogato. I campioni con il riquadro sono stati analizzati anche con misure SIMS**

Le proprietà elettriche sono state misurate tramite misure di effetto Hall, l'incorporazione di fosfina nel reticolo è stata valutata tramite misure SIMS (secondary ion mass spectroscopy).

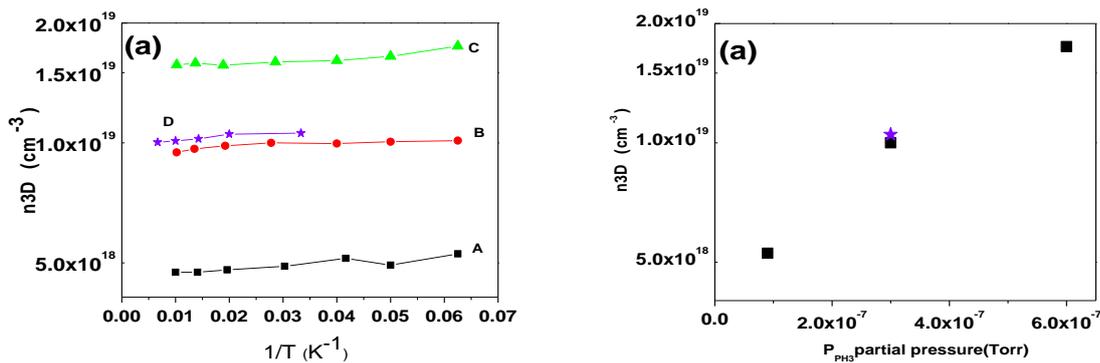
Vediamo prima la caratterizzazione elettrica. Assumiamo la presenza di un unico canale conduttivo e illustreremo più avanti la validità di tale ipotesi. La resistività è data da  $\rho = 1/ne\mu$ . La **Figura 19** mostra l'andamento delle misure di resistività in funzione dell'inverso della temperatura per i campioni di concentrazione pari all'80% di Ge. L'andamento è pressoché costante con la temperatura in tutti i campioni. Questo è un

comportamento tipico di un drogaggio degenerare. Il valore di resistività misurato, a parità di temperatura, per ogni campione, mostra chiaramente una diminuzione della resistività all'aumentare della pressione parziale di fosfina.



**Figura 19:** resistività dei campioni di nSiGe: A quadrati neri, B cerchi rossi, C triangoli verdi.

Anche le misure di Hall mostrano un andamento del coefficiente di Hall costante con la temperatura, confermando un comportamento tipico di un drogaggio degenerare. Mostriamo direttamente la densità di portatori ricavata dal coefficiente di Hall per individuare una relazione tra pressione parziale di PH<sub>3</sub> e la densità di portatori ottenuta. Ricordiamo che:  $|R_H| = 1/ne$ .



**Figura 20:** (a) andamento della densità di portatori in funzione dell'inverso della temperatura nSiGe (quadrati neri A, cerchi rossi B, triangoli verdi C) e nGe (stelline viola D); (b) densità tridimensionale di portatori in funzione della pressione parziale di fosfina.

La **Figura 20** riporta l'andamento della densità di portatori al variare dell'inverso della temperatura per i campioni di SiGe all'80% di Ge e per il campione (D) in cui lo strato drogato è di germanio (stelline). La densità di portatori in tutti i campioni, come già anticipato dal comportamento del coefficiente di Hall, ha un andamento costante con la temperatura.

L'estrema compatibilità tra le misure relative ai campioni di nGe (D) e nSiGe (B) con pressione di fosfina pari a  $3 \cdot 10^{-7}$  Torr, ci permette di assumere un fattore di incorporazione della fosfina uguale nel SiGe ad alta concentrazione di Ge e nel Ge. La densità di portatori inferiore ottenuta è pari a  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Questo valore è compatibile con la letteratura secondo cui il limite di degenerazione del Ge è ottenuto con una densità di portatori tridimensionale di  $1.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (paragrafo 3.1.2).

È stato effettuato uno studio della variazione di densità di portatori in funzione della pressione parziale di  $\text{PH}_3$  (**Figura 20b**). Il numero di portatori scala in maniera lineare con la pressione di fosfina inserita come atteso, permettendoci così di stimare in maniera controllata il rapporto tra la pressione di fosfina e la densità di portatori. La mobilità ricavata dalle misure di resistività e di Hall in questi campioni è pari a circa  $200 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , indipendentemente dal drogaggio, dalla temperatura di annealing e di misura. Per l'analisi di queste misure è stata ipotizzata la presenza di un unico canale conduttivo. L'andamento costante con la temperatura di tutte le grandezze misurate mostra chiaramente la validità di questa ipotesi. La presenza di uno strato drogato di spessore pari a 300 nm con densità di drogante ampiamente al di sopra del livello di degenerazione predomina la conduzione.

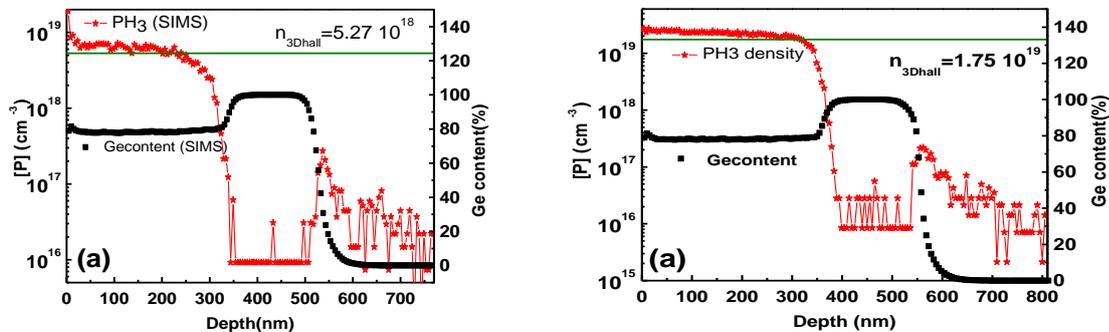
Le misure di Hall permettono di ottenere la densità di atomi donori attivi elettricamente, ma non la concentrazione effettiva di atomi donori. Tramite le misure SIMS è possibile misurare la concentrazione delle varie specie presente negli strati. Il confronto quindi tra queste misure e i risultati ottenuti tramite l'effetto Hall permette di ottenere un confronto tra gli elettroni attivi e quelli non attivi.

#### *Spettroscopia di massa da ioni secondari (SIMS)*

Le misure SIMS sono state effettuate presso la sede inglese della Evans Analytic Group LLC. La spettroscopia di massa da ioni secondari è una tecnica distruttiva, in cui un fascio di ioni primario viene mandato sul campione e gli atomi espulsi vengono analizzati tramite un filtro in energia e uno spettrometro di massa. Solamente gli atomi ionizzati possono essere rivelati da questa tecnica [20]. Lo strumento con cui sono stati analizzati i

campioni ha un limite di rivelazione che varia da  $10^{10}$  a  $10^{16}$  at/cm<sup>3</sup> a seconda della specie identificata, per il germanio è di circa  $10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>.

I grafici della **Figura 21** mostrano misure SIMS effettuate sui campioni di nSiGe (A e C). Le curve con le stelle rosse corrispondono alla concentrazione di fosfina (asse di sinistra), le curve con i quadrati neri alla percentuale di germanio (asse di destra), mentre la retta verde corrisponde al valore di densità di portatori ottenuta con le misure di Hall. Si è verificato quindi che per drogaggi superiori al limite di degenerazione e per spessori dello strato drogato di 300 nm la densità di portatori ottenuta con le misure di Hall coincide con la densità di atomi droganti. Si è verificato quindi che, in queste condizioni, si riesce a ionizzare tutti i donori inseriti.



**Figura 21: confronto fra le misure SIMS e i dati ottenuti con l'effetto Hall per i campioni A (a) e C (b).**

L'analisi delle misure SIMS relative alle concentrazioni di Ge confermano ulteriormente le capacità di controllo della concentrazioni di germanio nelle leghe e degli spessori cresciuti.

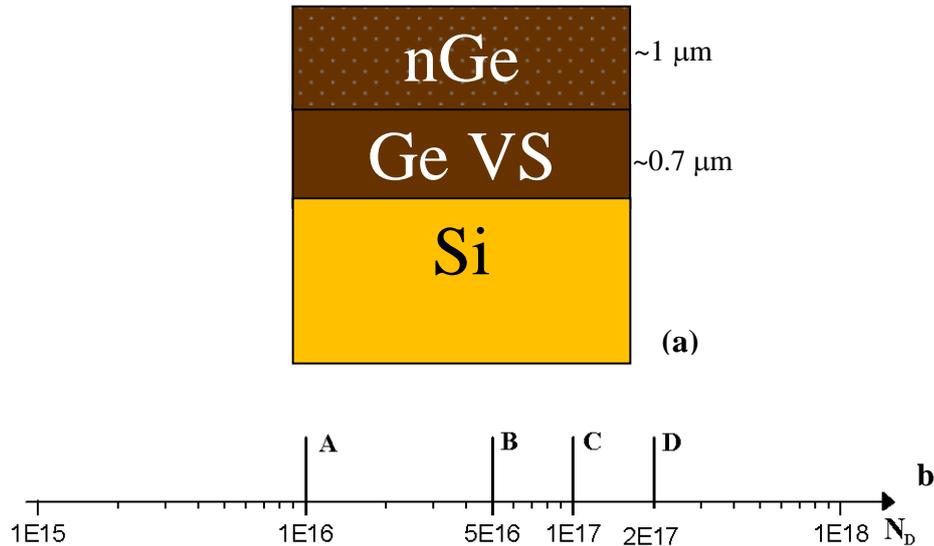
In conclusione si riesce a controllare il drogaggio e a ottenere uno strato in cui tutti gli atomi donori risultino elettricamente attivi, in presenza di alti drogaggi.

### § 3.7 Caratteristiche elettriche del germanio cresciuto

Le caratteristiche elettriche del germanio cresciuto sono state studiate attraverso l'analisi di una serie di campioni di germanio drogato, formati dal substrato virtuale Ge VS, esposto nel paragrafo 2.5.1, su cui è stato realizzato uno strato di circa 1 μm di germanio

drogato. Mantenendo costanti i parametri di crescita, temperatura, tempo e pressione degli altri gas, è stata variata la pressione di fosfina e quindi il drogaggio equivalente.

Si può associare un drogaggio nominale a ciascuno dei campioni basandosi sulla taratura effettuata sul SiGe, assumendo che i fattori di incorporazione del fosforo, nel germanio e nel SiGe con 80% di germanio, siano uguali (paragrafo precedente).



**Figura 22:** (a) schema dei campioni di nGE e (b) schematizzazione del doping associato ad ogni campione

In **Figura 22a** è mostrato uno schema degli strati cresciuti per realizzare questa tipologia di campioni, mentre in **Figura 22b** è presente la suddivisione in gruppi distinti in funzione del drogaggio associato.

Prima di passare all'analisi delle misure effettuate, è importante discutere i possibili contributi degli strati conduttivi presenti nei campioni.

L'analisi iniziale delle misure può essere effettuata considerando lo strato drogato come il canale di conduzione predominante nel trasporto a tutte le temperature. La presenza di uno strato intermedio di Ge intrinseco di spessore inferiore, infatti, dovrebbe avere una conduttanza completamente trascurabile rispetto allo strato drogato considerato.

Una stima dell'eventuale contributo alla conduttanza del substrato di silicio sottostante, a temperatura ambiente, può essere effettuata calcolandone la resistenza. Il valore ottenuto risulta sostanzialmente dello stesso ordine di grandezza dello strato drogato. Tuttavia, la presenza dello strato di germanio nominalmente intrinseco, che come vedremo più avanti in realtà ha un'ampia densità di stati accettori, crea una giunzione p-n tra il substrato stesso e il contatto dando luogo ad una resistenza serie rilevante. Quindi il substrato di Si

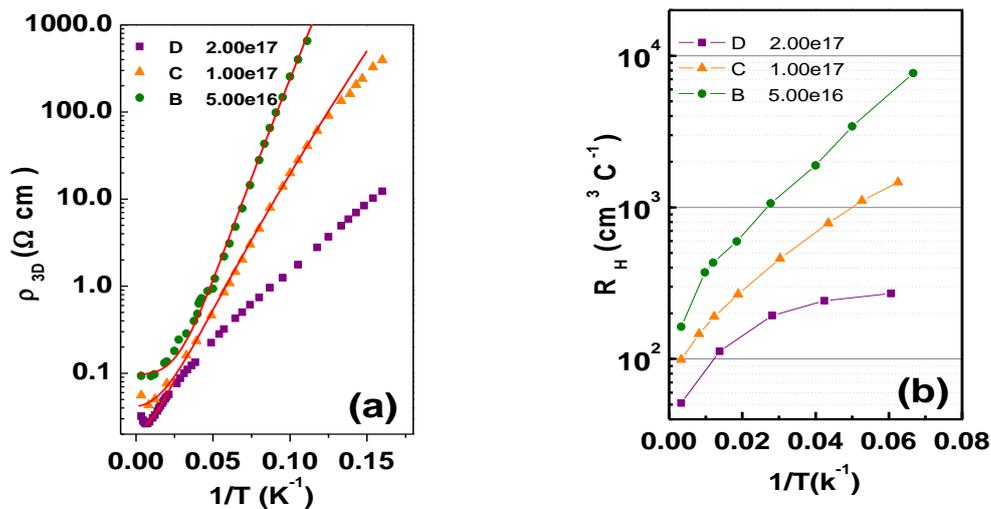
non modifica né gli andamenti in temperatura, né l'ordine di grandezza dei parametri misurati.

Di seguito verranno mostrate le misure effettuate e la loro analisi.

I campioni A risultano troppo resistivi e i contatti sono ohmici solo a temperatura ambiente, dove il campione mostra un trasporto dominato da portatori di tipo n. Risulta difficile quindi l'individuazione dei parametri cercati alle altre temperature.

Analizziamo quindi i dati dei campioni con drogaggio maggiore.

I grafici in **Figura 23** mostrano l'andamento della resistività e del coefficiente di Hall in funzione dell'inverso della temperatura dei tre campioni. Come già detto è stato possibile misurare la resistività fino a temperature pari a 6K, grazie all'utilizzo sia del criostato a compressione, sia del criostato a flusso continuo (paragrafo 3.4.2). Tuttavia il campione B è risultato molto resistivo e non è stato possibile effettuare una misura a 4 punte al di sotto di  $T=9K$ .



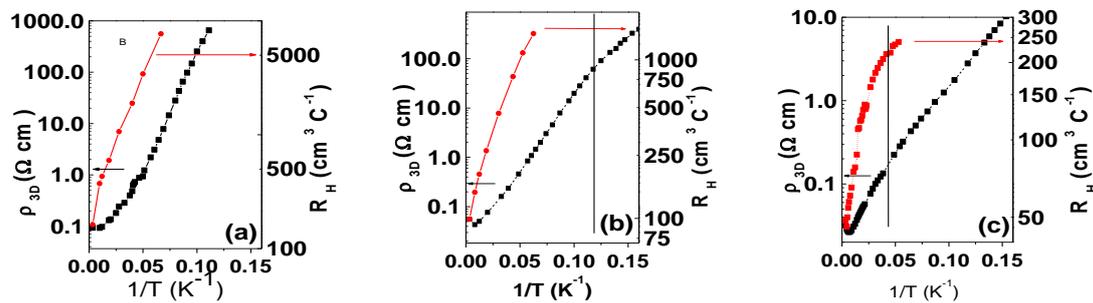
**Figura 23:** (a) Resistività dei campioni B, C, D. Sono presenti anche le curve corrispondenti ai “fit” dei dati di resistività discussi in seguito; (b) Coefficiente di Hall misurato sui campioni B, C, D.

La **Figura 23a** mostra una diminuzione della resistività all'aumentare del drogaggio efficace e quindi conferma un aumento dei portatori; le curve rosse sovrapposte ai dati sperimentali mostrano i “fit” della resistività e verranno spiegate più avanti. In **Figura 23b** sono mostrati i grafici relativi al coefficiente di Hall fino alla temperatura minima di

circa 17K. L'andamento di queste misure in funzione del drogaggio è coerente con il comportamento atteso, ossia di una diminuzione del coefficiente di Hall all'aumentare del drogaggio.

Al decrescere della temperatura la resistività delle curve C e D, mostra una diminuzione della pendenza a basse temperature.

Per analizzare il significato di questo andamento conviene confrontare per ogni campione le misure di resistività e del coefficiente di Hall ottenute. I grafici in **Figura 24**, mostrano



**Figura 24 : grafici della resistività e del coefficiente di Hall misurati in funzione dell'inverso della temperatura per i campioni B (a), C (b), D (c).**

l'andamento sia della resistività, sia del coefficiente di Hall in scala logaritmica, in funzione dell'inverso della temperatura di ogni campione.

Nelle curve relative al campione D è possibile notare la presenza di un cambiamento di pendenza della curva di resistività, alla stessa temperatura di circa 25K in cui il coefficiente di Hall cambia a sua volta pendenza. Nel campione C è presente un leggero incurvamento, ma le misure di Hall non arrivano fino alla temperatura in cui si modifica la resistività; mentre nel campione B non è visibile nessuna variazione di pendenza a bassa temperatura.

Queste fenomenologie sono tipiche della presenza di due regimi di conduzione differenti che entrano in competizione. Per studiare quindi le misure risulta utile differenziare due regioni di trasporto e analizzarne separatamente il contributo.

- alta temperatura
  - B intervallo T: 300-6 K
  - C intervallo T: 300-8 K

- D intervallo T: 300-25 K
- bassa temperatura
  - B (non misurato)
  - C intervallo T: 8-6 K
  - D intervallo T: 25-6 K

**§ 3.7.1 Analisi delle misure nell'intervallo di "alta temperatura"**

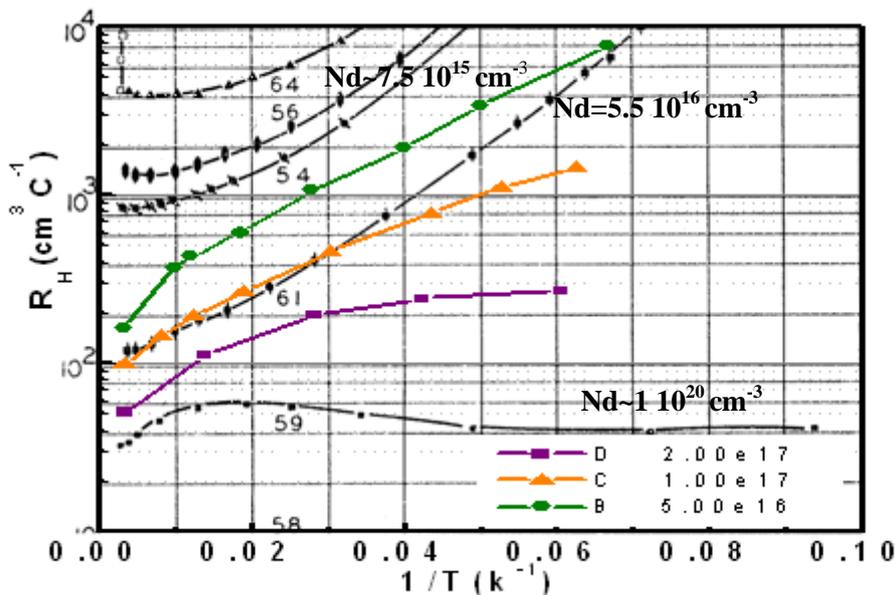
Idealmente i campioni mostrati dovrebbero essere dei semiconduttori drogati n con assenza di livelli accettori droganti, in quanto l'unica tipologia di impurezza inserita è il fosforo. Ricordiamo che la resistività dovrebbe essere semplicemente:

$$\rho = 1/ne\mu \tag{3.7.10}$$

e il coefficiente di Hall:

$$R_H = -1/ne \tag{3.7.2}$$

Tuttavia non è stato possibile riprodurre l'andamento in temperatura utilizzando queste espressioni, senza considerare la presenza di livelli accettori nel sistema. Inoltre confrontando i dati sperimentali con i dati esistenti in letteratura riferiti a dei "bulk" di germanio si nota una discrepanza, anche qualitativa, dell'andamento in temperatura.



**Figura 25: Coefficiente di Hall misurato per i tre campioni B, C, D confrontato con dati estrapolati dalla letteratura, relativi a campioni "bulk" drogati con arsenico [21].**

La **Figura 25** riporta il grafico relativo agli andamenti del coefficiente di Hall, in funzione dell'inverso della temperatura, dei campioni B (cerchi verdi), C (triangoli arancioni), D (quadrati viola), in confronto con i dati relativi all'articolo di Debye e Conwell (simboli neri) [21]. Bisogna precisare che i dati di letteratura provengono da "bulk" di germanio drogati con arsenico; l'energia di attivazione dell'arsenico è pari a circa 14meV e differisce di circa 1meV dall'energia del fosforo. Per questo si può assumere un andamento in temperatura molto simile della densità di portatori in campioni drogati con i due elementi. La figura mostrata può quindi dare un buon confronto del comportamento atteso. Il grafico in **Figura 25** mostra un andamento in temperatura differente tra i campioni "bulk" e quelli di questa tesi. Si presenta infatti nei grafici di letteratura una leggera concavità verso l'alto a temperature prossime a quella ambiente. Viceversa nei campioni B,C si nota una leggera concavità verso il basso. Il campione D risulta maggiormente compatibile con l'andamento dei dati di letteratura, in quanto la densità di drogaggio in questo campione è tale che il materiale risente maggiormente dell'interazione tra gli stati donori ed è molto vicina alla densità critica che porta alla transizione metallo isolante. Oltre questa densità infatti il coefficiente di Hall tende a variare poco con la temperatura, assumendo un valore pressoché costante.

Una delle ipotesi plausibili per spiegare questo comportamento anomalo è di pensare ad una maggiore presenza di difetti in superficie e in profondità nei nostri campioni rispetto ai "bulk". La presenza di difetti nel materiale infatti può produrre livelli energetici nella gap, che creano stati di trappole di buche e di elettroni.

#### *Livelli di trappola e stati di difetto in materiale SiGe e Ge*

In strati epitassiali di germanio e di leghe SiGe sono stati effettuati diversi studi per identificare tali livelli ed individuarne la causa generante. Una rassegna di tutti i livelli identificati in funzione della concentrazione di germanio nelle leghe è riportata nella ref [22].

In particolare sono stati individuati tramite misure di DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) diversi livelli attribuibili a punti di difetto e dislocazioni; ad esempio, in eterostrutture SiGe cresciute con tecnica RTCVD (Rapid Termal Chemical Vapor Deposition) a singolo step di concentrazione (pari al 30% di Ge), sono stati identificati i livelli accettori corrispondenti a dislocazioni di tipo "misfit" e a dislocazioni di tipo "threading" [23].

La presenza di questi stati nella gap può arrivare a modificare il comportamento elettrico dei materiali in modo tale da rendere possibile anche un'inversione di segno dei portatori per compensazione. Ad esempio in un eterostruttura SiGe/Si a bassa concentrazione di germanio (30%), cresciuta tramite un substrato con variazione graduale della concentrazione mediante tecnica UHVCVD, è stato misurato un trasporto di tipo p in uno strato debolmente drogato n. La causa di questo trasporto è stata identificata in punti di difetti molto instabili con la temperatura. Un annealing ad 800° ha riportato il campione ad una conduzione tipica di uno strato n [24].

In letteratura si è dato meno spazio allo studio dei livelli di trappola presenti in eterostrutture ad alta concentrazione di Ge e alle conseguenze della presenza di questi stati sulle applicazioni elettriche di tali materiali. Sono stati effettuati studi di eterostrutture cresciute con UHV-CVD su substrati realizzati con una variazione graduale della concentrazione di Ge, da zero fino ad un valore pari al 30%, 73% e 100%. Sono stati identificati dei difetti in cui l'energia dei livelli di trappola corrispondenti varia con la concentrazione di Ge nella lega. In particolare la variazione in energia di tali livelli è stata interamente associata alla variazione del profilo di banda dovuta alla differenza di concentrazione tra i campioni [25]. Questo ha permesso di identificare con più semplicità la tipologia di difetti associati alle trappole in eterostrutture ad alta concentrazione, basandosi sull'ampia letteratura degli strati a bassa concentrazione. Tale evidenza sperimentale permette inoltre di ipotizzare un comportamento elettrico di compensazione, simile a quello visto in campioni a bassa concentrazione, anche in eterostrutture ad alta concentrazione.

Una rilevante densità di stati accettori è stata misurata anche in eterostrutture di germanio realizzate tramite il processo di condensazione. In questa tecnica un substrato SGOI (silicon germanium on insulator), con bassa concentrazione di germanio, viene sottoposto ad un'ossidazione in atmosfera di ossigeno a temperature maggiori di 1000°C; durante questo processo si forma un ossido prevalentemente di silicio, il germanio viene respinto dallo strato di ossido che si forma e si condensa nello strato di SGOI rimanente. Questi campioni mostrano una conducibilità di tipo p con densità di buche che varia da  $10^{16}$  a  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. La causa di tale trasporto è stata identificata con le linee di difetto che generano il "cross hatch pattern" che si osserva su questi campioni [26][27]. Questa tipologia di crescita è molto differente dalla nostra e prevede un materiale finale con una maggiore densità di difetti rispetto a quelli cresciuti in questa tesi. Tuttavia, in questo studio si identifica una tipologia di difetti che probabilmente sono presenti anche in alcuni

campioni studiati in questa tesi in cui gli strati di SiGe mostrano un evidente “cross hatch pattern”.

In letteratura sono inoltre presenti diversi studi che identificano anche la presenza di stati accettori di difetto sulla superficie libera di campioni di germanio e all’interfaccia tra germanio e ossido. Questi difetti sono in grado di bloccare (“pinnare”) il livello di Fermi vicino alla banda di valenza, influenzando in tal modo il comportamento elettrico [28],[29].

Sono stati inoltre effettuati studi in cristalli di germanio molto puri, che hanno permesso di identificare livelli energetici relativi a varie tipologie di dislocazioni presenti in questi materiali. In particolare sono stati identificati due livelli predominanti di tipo accettore, con energie di ionizzazione che sono state stimate pari a 25-40meV e 80-100meV [30] [31]. Si tratta di campioni (tecnica di crescita Czochralsky) molto differenti da quelli mostrati in questa tesi, ma che identificano una tendenza di questo materiale a inserire difetti che si manifestano come livelli accettori nella gap.

Dopo questa breve digressione sugli studi presenti in letteratura inerenti la presenza di livelli energetici di trappola nella gap dovuti a difetti del materiale, torniamo quindi all’analisi dei campioni cresciuti.

Ipotizziamo anche nei nostri campioni la presenza di alcune di queste tipologie di difetto e quindi di stati accettori nella gap. In uno strato drogato n, questi stati tendono a spostare il livello di Fermi verso il centro della gap, diminuendo la densità di portatori efficace a causa di un processo di compensazione. In strati non intenzionalmente drogati, come il substrato di Ge, possono formare un vero e proprio canale di conduzione di tipo p.

#### *Strato drogato n con un alto livello di compensazione*

L’andamento della densità di portatori di tipo n nello strato drogato in funzione della temperatura, in presenza degli stati accettori, può essere calcolato partendo dalla condizione di neutralità di carica:

$$p + N_{D+} = n + N_{A-} = n + N_{A-} - N_{A*} \quad 3.7.3$$

Dove  $N_A$  è la densità di stati accettori,  $N_{A-}$  è la densità di stati accettori ionizzati,  $N_{A*}$  è la densità di stati accettori neutri,  $N_{D+}$  la densità di stati donori ionizzati,  $p$  la densità di lacune,  $n$  la densità degli elettroni.

Per un semiconduttore di tipo n,  $N_{A^*}$  e p possono essere trascurati, quindi si ha:

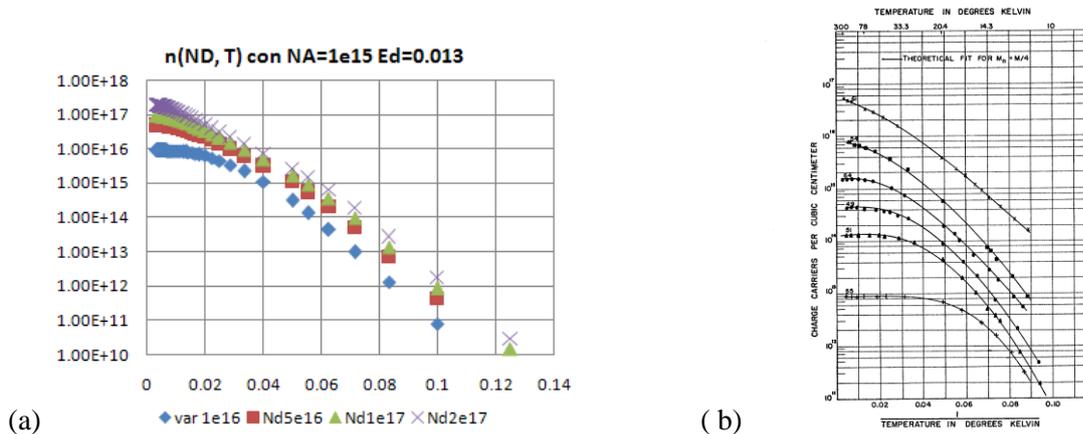
$$N_{D^+} \approx n + N_A \quad 3.7.4$$

Introducendo  $N_C$  (densità efficace degli stati della banda di conduzione) e  $N_D$  (densità totale dei centri donori), si ottiene la seguente formula [32]:

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_C}{2} e^{-\frac{(\epsilon_C - \epsilon_D)}{KT}} \quad 3.7.5$$

Dove  $\Delta\epsilon_D = \epsilon_C - \epsilon_D$  è l'energia di ionizzazione degli stati donori.

L'andamento di n, secondo la formula 3.7.5, per drogaggi pari a quelli nominali dei nostri campioni viene mostrato in **Figura 26a**. In **Figura 26b** è presente per confronto un grafico di letteratura inerente all'andamento di n in campioni drogati con antimonio con un basso grado di compensazione.



**Figura 26 (a) simulazione di n effettuata utilizzando la formula 4.1.2 con  $N_A=10^{15} \text{cm}^{-3}$   $\Delta E_D=0.013 \text{ eV}$  e  $N_D$  variabile in funzione dell'inverso della temperatura; (b) variazione dei portatori in funzione dell'inverso della temperatura per campioni con drogaggi n differenti [21].**

Abbiamo quindi analizzato la resistività utilizzando questi andamenti per la densità di portatori nello strato drogato. Per tale studio si ipotizza inizialmente solamente la presenza dello strato drogato. Alcune considerazioni sui possibili errori, dovuti al fatto che viene trascurata la presenza dello strato di Ge non drogato e del substrato di Si, verranno effettuate alla fine di questa sezione. Per dare una stima approssimata del meccanismo di conduzione presente nei campioni, si trascura la dipendenza dalla temperatura della mobilità. Quest'assunzione è accettabile considerando che la variazione con la temperatura della mobilità per drogaggi di questo ordine di grandezza non è molto

alta, come mostrato in Figura 27. Si evidenzia che per drogaggi compresi tra  $5.5 \cdot 10^{16}$  e  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  la mobilità ha una debole variazione con la temperatura.

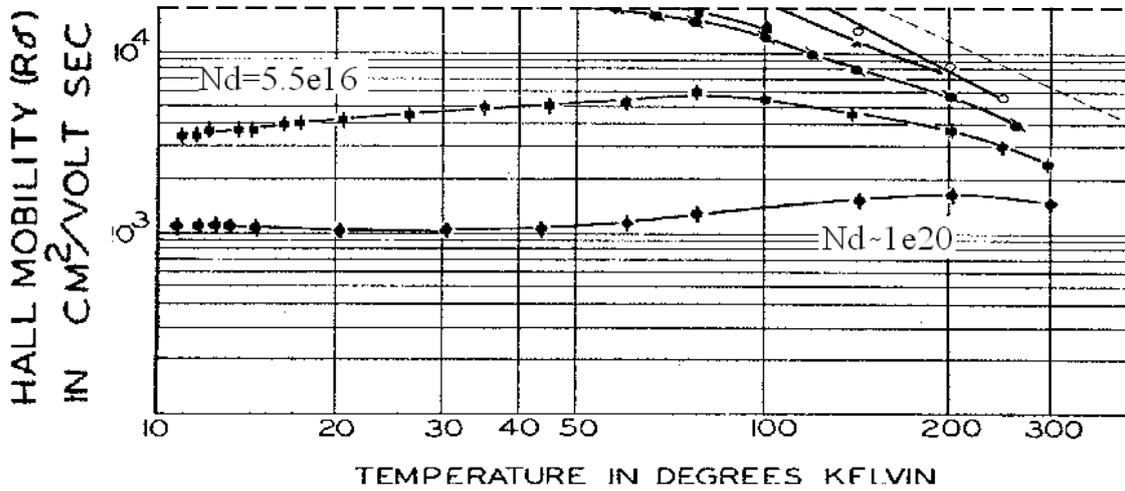


Figura 27: mobilità di Hall in campioni drogati con antimonio [21].

È stata effettuata un'analisi della resistività attraverso un "fit" di  $\rho$  in funzione della temperatura, con le assunzioni effettuate finora su  $n$  e  $\mu$  e usando come parametri  $N_A$ ,  $N_D$  ed  $\Delta E_D$ . I "fit" migliori ottenuti da questa procedura sono mostrati in **Figura 23a** (linee rosse), e i valori ricavati sono mostrati nella tabella sottostante.

campioni	B	C	D
$N_D$	$1.66 \cdot 10^{16}$	$9.07 \cdot 10^{16}$	$2.34 \cdot 10^{17}$
$\Delta E_D$	7.56 meV	4.57 meV	4.16 meV
$N_A$	$1.20 \cdot 10^{16}$	$7.21 \cdot 10^{16}$	$1.98 \cdot 10^{17}$

I dati ottenuti sono in realtà puramente indicativi perchè, anche se si riesce ad ottenere un buon "fit" in tutti e tre i campioni, i parametri  $N_D$  e  $N_A$  sono strettamente correlati ed una piccola variazione di entrambi non modifica significativamente il "fit". Tuttavia l'analisi dei risultati ottenuti mostra che il drogaggio equivalente è in prima approssimazione concordante con il drogaggio nominale. Risulta inoltre che la concentrazione di accettori aumenta all'aumentare del doping. Probabilmente la presenza di impurezze droganti aumenta il disordine e la densità di difetti presenti nello strato drogato, aumentando in tal modo anche la densità di centri di trappola.

Per quanto riguarda l'energia di attivazione è palese sia la discordanza dal valore nominale di 13 eV dell'energia di attivazione del fosforo, sia la variazione con la densità

di drogaggio presente. La spiegazione di tale fenomeno viene esposta nella sezione seguente.

*Analisi dell'energia di attivazione*

Gli intervalli di drogaggio utilizzati nei campioni B, C e D sono molto vicini al valore per cui si ottiene una transizione metallo-isolante (paragrafo 3.1.2). Per questo le misure possono risentire del comportamento non più ideale del semiconduttore: infatti a queste densità non possono essere più trascurati effetti di interazione e di schermo e bisogna introdurre correzioni alla trattazione in termini di atomo idrogenoide e di massa efficace. Le cause della diminuzione dell'energia di ionizzazione all'aumentare della densità di atomi droganti sono identificate prevalentemente in tre fenomeni [21]:

1. abbassamento del fondo della banda di conduzione dovuto al potenziale di attrazione degli elettroni di conduzione con i donori ionizzati [33].
2. variazione del livello fondamentale degli stati donori, dovuto ad un effetto di schermo legato alla presenza di portatori liberi [34].
3. l'incremento della costante dielettrica dovuto alla presenza di donori neutri polarizzabili.

Affiancati a questi tre effetti vi è anche la presenza di un allargamento e di uno spostamento dei livelli di impurezze [35].

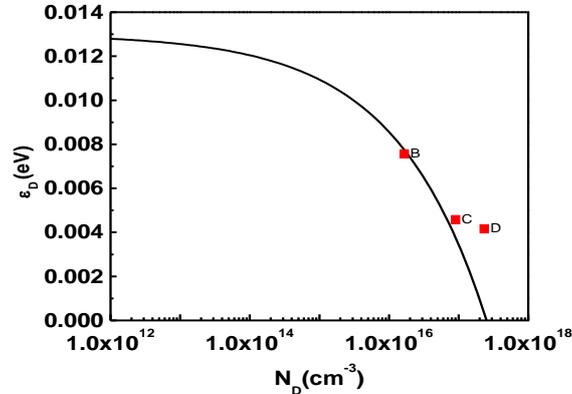
La diminuzione dell'energia di attivazione con l'aumentare del drogaggio risulta coerente con la presenza degli effetti di non idealità precedentemente citati. Seguendo il lavoro [21], che considera la predominanza del primo degli effetti elencati sopra, si può effettuare una stima della compatibilità dei valori ricavati sperimentalmente e la trattazione teorica. Quest'ultima si basa sul fatto che in un semiconduttore drogato  $n$  gli elettroni in banda di conduzione tendono a schermare gli ioni, così che in media ogni piccola regione del cristallo è elettricamente neutra. Ne risulta quindi un'energia potenziale di attrazione, che aumenta con la concentrazione di impurezze. Questa energia è inversamente proporzionale alla distanza media di separazione ( $d$ ) tra le impurezze

$\left(\frac{4\pi d^3 N_D}{3} = 1\right)$ , ne risulta:

$$\Delta\varepsilon_D(N_D) = \Delta\varepsilon_D(0) - \alpha N_D^{1/3} \quad 3.7.6$$

Si può effettuare quindi un confronto tra l'andamento teorico indicato dall'equazione 3.7.6 e i dati sperimentali ottenuti. La costante  $\alpha$  può essere calcolata empiricamente

secondo la seguente procedura [36],[21]: si suppone  $\alpha$  tale da poter ottenere un annullamento dell'energia di attivazione a valori di drogaggio prossimi alla delocalizzazione degli elettroni (paragrafo 1.5).



**Figura 28 Confronto tra le energie di attivazione in banda di conduzione misurate sperimentalmente nei campioni B,C,D e la curva teorica [21]**

In tal modo si ottiene la curva continua mostrata in Figura 28, a cui sono sovrapposti i dati sperimentali ottenuti con la precedente analisi dei campioni B,C,D. I campioni B e C hanno un andamento simile alla curva teorica mostrata. Per il campione D si potrebbe supporre che risenta maggiormente degli altri effetti che sono stati trascurati. Naturalmente l'impossibilità di ottenere valori sperimentali con un accuratezza tale da poter confrontare tali dati con la curva teorica ci permette solamente di identificare un andamento qualitativo e non un confronto quantitativo.

Lo studio della resistività è stato effettuato ipotizzando solamente la presenza dello strato drogato. L'andamento della conducibilità non è influenzato in maniera significativa dalla presenza del canale p non intenzionale, il cui contributo si somma a quello del canale n. Nell'ipotesi di uguale mobilità, infatti, la formula della conducibilità dipenderebbe linearmente dalla somma delle due densità di portatori.

$$\sigma = e \mu (n + p)$$

Se si considera una densità di portatori nel canale parallelo, inferiore o uguale alla densità di elettroni nello strato drogato, si ha quindi al massimo un fattore due sulla stima della densità di portatori di tipo n ottenuta. Si vedrà più avanti che questa assunzione è confermata dall'analisi effettuata con le misure del coefficiente di Hall. Trascurare

l'effetto del canale p nello studio della resistività quindi non modifica né l'andamento in temperatura, né l'ordine di grandezza dei valori ottenuti da questa analisi.

Dopo l'analisi dei risultati ottenuti dal "fit" della resistività si può confermare quindi l'ipotesi iniziale di un'alta concentrazione di stati accettori compensatori in questi campioni. Con questa assunzione si continua quindi l'analisi con lo studio del coefficiente di Hall. Inizialmente si è tentato di spiegare i dati relativi al coefficiente di Hall considerando unicamente la presenza dello strato drogato compensato. Non è stato possibile però "fittare" i dati con questa ipotesi, risulta dunque necessario tener conto della presenza dello strato non intenzionalmente drogato di Ge sottostante. È stato mostrato come la presenza di un canale p non influisca significativamente sulla resistività, se non per un fattore correttivo, in quanto le densità di portatori di tipo n e p si sommano nella conducibilità. La formula del coefficiente di Hall in presenza di due canali con portatori di segno opposto, di dimensioni differenti, in approssimazione di campo debole è stata mostrata nel paragrafo 3.1 e la riportiamo di seguito [1] [2].

$$\frac{R_H}{t} = \frac{p_{2D} \mu_H^2 - n_{2D} \mu_e^2}{e (p_{2D} \mu_H + n_{2D} \mu_e)^2} = \frac{p_{2D} - b^2 n_{2D}}{e (n_{2D} b + p_{2D})^2} = -\frac{1}{n_{MIS} e} = -\frac{1}{n_{3DMIS} t e} \quad 3.7.7$$

Dove  $t$  è lo spessore totale degli strati conduttivi,  $n_{2D}$  è la densità bidimensionale di elettroni,  $p_{2D}$  la densità bidimensionale di buche,  $\mu_e$  e  $\mu_H$  le rispettive mobilità e  $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ .  $n_{MIS}$  e  $n_{3DMIS}$  sono dei parametri ricavabili dalle misure di Hall: in presenza di più canali, essi non hanno un vero significato fisico, ma corrispondono alla densità di portatori, rispettivamente bidimensionale e tridimensionale, che si avrebbe in presenza di un unico strato conduttivo. Nella formula 3.7.7 al numeratore compare una differenza tra le densità di portatori di lacune ed elettroni, che rende molto importante il contributo del canale parallelo di tipo p. In particolar modo se quest'ultimo ha una densità simile a quello di tipo n, modifica completamente il valore del coefficiente di Hall stimato.

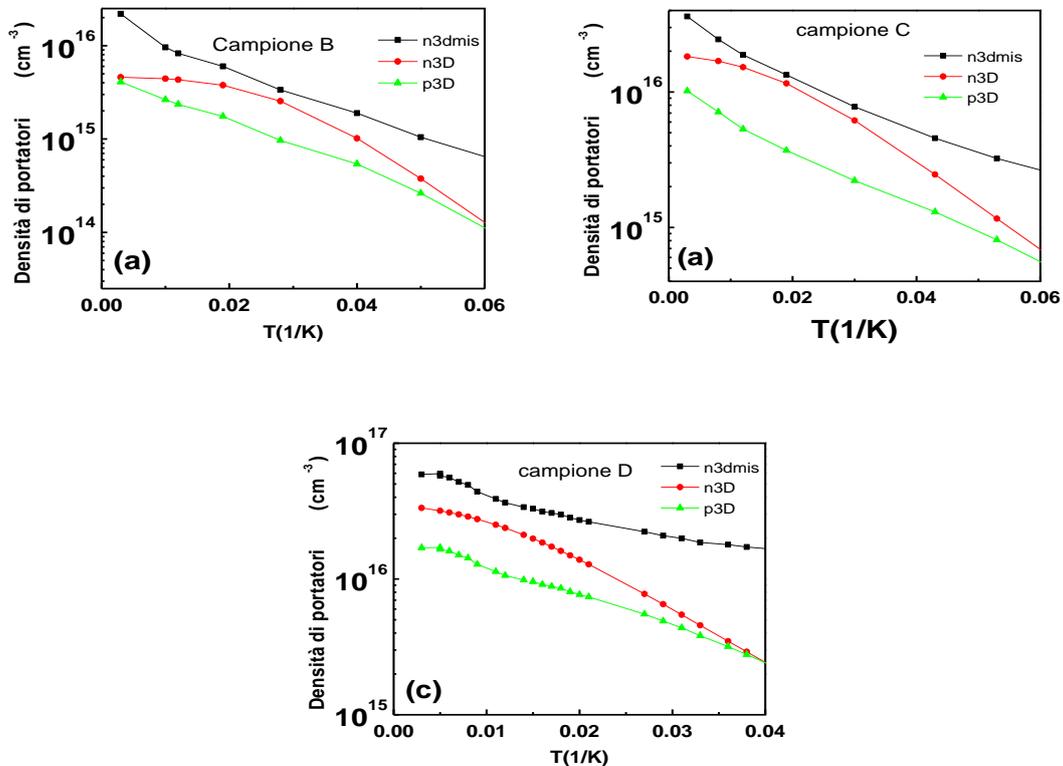
L'approssimazione di campo magnetico debole è plausibile perchè ci si aspetta una mobilità inferiore a  $6000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Figura 27) ed il campo magnetico utilizzato è pari a 0.7 T. Per cui è verificata la condizione di campo magnetico debole:  $(\mu B)_{MAX} = 0.42 < 1$ .

L'andamento "anomalo" trovato del coefficiente di Hall è attribuito quindi alla presenza di un parallelo tra un canale di trasporto di tipo n e uno di tipo p. Il canale drogato n è corrispondente allo strato drogato il cui spessore è pari a  $1 \mu\text{m}$  e viene descritto dai

parametri ricavati dall'analisi della resistività. Il canale p è corrispondente allo strato di Ge sottostante (**Figura 22**). Questo strato viene inoltre considerato con una densità di difetti costante su tutto lo spessore. Naturalmente questa schematizzazione è una semplificazione del problema, sia perchè i difetti aumentano avvicinandosi al buffer di silicio, sia perchè non è nota la profondità a cui arriva il contatto elettrico. Non è quindi noto l'effettivo spessore con cui lo strato contribuisce alla conduzione.

Con queste ipotesi e con l'utilizzo della formula 3.7.7 si può analizzare il coefficiente di Hall (b viene posto uguale a 1).

Il risultato di questa analisi è mostrata nei seguenti grafici:



**Figura 29** Densità di portatori tridimensionali ricavata dal coefficiente di Hall nell'assunzione di singolo canale (nMIS), e densità di buche (p) ed elettroni (n) nell'assunzione di doppio canale per i campioni B(a), C(b) e D(c)

I grafici mostrano i valori di  $n_{3DMIS}$ , della densità di portatori nel canale drogato di tipo n ( $n_{3D}$ ) e nel substrato sottostante di tipo p ( $p_{3D}$ ).

Risulta evidente che il canale di tipo p ha una densità leggermente inferiore rispetto a quella del canale n, ma dello stesso ordine di grandezza. Si conferma quindi l'assunzione

di un canale p di densità inferiore al canale n come è stato assunto per l'analisi della resistività.

L'andamento stimato della densità di portatori per il canale p in funzione della temperatura è molto simile all'andamento che ci si attende in un campione drogato, in cui i portatori diminuiscono con la temperatura per un processo di congelamento. Questo ci rende confidenti della plausibilità dell'analisi effettuata. La densità di buche presenti nel substrato a temperatura ambiente risulta dell'ordine di  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

In conclusione quindi è presente un forte contributo di livelli di tipo accettore non intenzionali, dovuto a difetti presenti sia nello strato drogato, dove compensano in parte il drogaggio n presente, sia nel substrato sottostante dove creano un vero e proprio canale p parallelo.

### **§ 3.7.2 Analisi delle misure nell'intervallo di “bassa temperatura”**

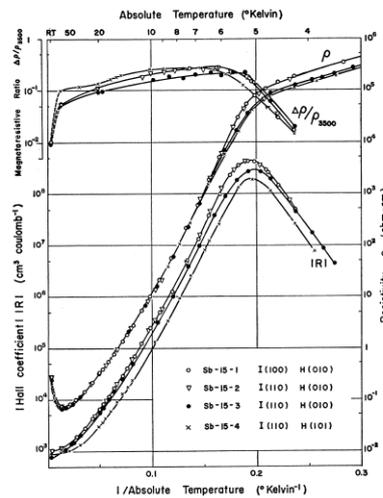
Si discute ora brevemente l'andamento delle misure nella regione identificata con bassa temperatura.

In questo intervallo si può considerare trascurabile l'effetto dei portatori del canale p parallelo dovuto al substrato di Ge. Questo perchè l'andamento mostrato in precedenza, tipico di un congelamento di portatori, comporta una bassa densità di buche in banda di valenza a basse temperature.

I cambiamenti di pendenza della resistività (**Figura 24**) sono dovuti alla presenza di una seconda tipologia di trasporto, che entra in competizione con il caratteristico trasporto in banda di conduzione tipico di un semiconduttore drogato n. In particolare questo altro canale di trasporto può essere dovuto ad un fenomeno detto conduzione da banda di impurezze, spiegato nel paragrafo 3.1.2. Ricordiamo che in tal caso è presente a basse temperature un meccanismo di trasporto che avviene tramite i siti di impurezze donori. La presenza di stati donori infatti può dar vita a due tipologie di trasporto a seconda della densità di drogante; per hopping, in cui, grazie alla sovrapposizione delle funzioni d'onda relative ai livelli energetici degli stati donori, un elettrone può saltare da un sito donore ad un sito vicino; oppure per via di una transizione da isolante a metallo, possibile solo ad alti drogaggi. In tal caso l'alta densità di siti donori rende la sovrapposizione dei livelli tale da generare una piccola banda estesa.

La concentrazione dei droganti nei nostri campioni è tale da rendere plausibile la presenza di un trasporto per hopping. In tal caso si può considerare la presenza di un canale a bassa

mobilità che compete con il trasporto usuale. All'abbassarsi della temperatura la densità di portatori in banda di conduzione diminuisce ed aumenta la densità di elettroni che rimangono sui propri atomi donori e non vengono eccitati. Questi elettroni hanno una probabilità non nulla di generare un canale di trasporto per hopping. Esisterà quindi una temperatura "critica" in cui il contributo di questa tipologia di processo di conduzione sarà pari a quello dei portatori in banda di conduzione. Al di sotto di tale temperatura il trasporto avverrà per hopping. In **Figura 30** si mostrano le curve di resistività e coefficiente di Hall tipiche un trasporto di questo tipo.



**Figura 30: resistività, coefficiente di Hall, e magnetoresistenza di vari campioni di germanio drogato con antimonio [12].**

In particolare al di sotto di questa temperatura il processo di conduzione è caratterizzato da un'energia di attivazione molto più piccola rispetto all'energia di attivazione dei donori in  $B_C$ , con una conseguente diminuzione della pendenza della curva di resistività. La conducibilità viene ad essere proporzionale ad un esponenziale:

$$\sigma \propto A e^{\frac{\epsilon_j}{kT}} \quad 4.1.11$$

dove  $\epsilon_j$  è l'energia di attivazione del processo di conduzione considerato. L'energia di attivazione può essere semplicemente stimata attraverso un "fit" lineare del grafico della resistività in scala logaritmica, in quanto l'intervallo di temperatura è in realtà molto piccolo e le variazioni dovute a leggi di potenza, presenti nella mobilità e nella variazione

di  $n$  ( $N_c$ ), possono considerarsi trascurabili nello studio dell'andamento in temperatura di  $\rho$ .

Nei campioni C e D è possibile quindi stimare una seconda energia di attivazione  $\epsilon_H^*$  e la temperatura  $T_1$  a cui avviene il cambiamento di trasporto.

<b>campione</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
$\epsilon_H^*$	3.6 meV	3.1 meV
$T_1$	8K	25K

La minore energia di attivazione del processo nel campione D è legata alla presenza di una densità più alta di stati donori e quindi ad una sovrapposizione maggiore delle funzioni d'onda degli elettroni su questi stati. Inoltre anche lo spostamento della temperatura di manifestazione del processo verso valori maggiori risulta coerente con l'aumento della densità degli stati droganti.

### **§ 3.8 Caratteristiche elettriche del SiGe cresciuto su substrato virtuale graduale invertito.**

Una volta analizzate le caratteristiche elettriche dei substrati di germanio si è passati allo studio di campioni in cui fosse presente uno strato drogato di SiGe.

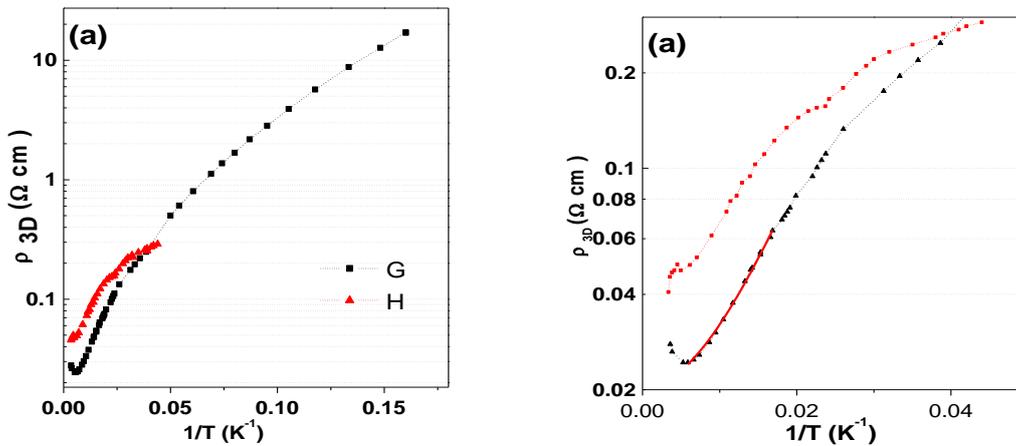
In particolare sono stati realizzati alcuni campioni in cui lo strato drogato di  $Si_{0.2}Ge_{0.8}$  è stato cresciuto sopra il substrato a concentrazione graduale esposto nel paragrafo 2.5.2. Sono stati utilizzati i due substrati virtuali gradualmente invertiti di SiGe cresciuti rispettivamente ad una temperatura di 500°C (campione G) e di 800°C (campione H). La temperatura di crescita dello strato drogato è stata mantenuta in entrambi i casi pari a 500°C e il drogaggio nominale associato è pari a  $N_D = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

In questa tipologia di eterostrutture le misure mostrano una maggiore disomogeneità del campione, rispetto ai campioni precedenti. Le curve relative a barre differenti, infatti, sono leggermente traslate tra loro. Tuttavia, l'andamento in funzione della temperatura rimane lo stesso ed è possibile analizzare il comportamento del campione attraverso lo studio delle misure di un'unica barra.



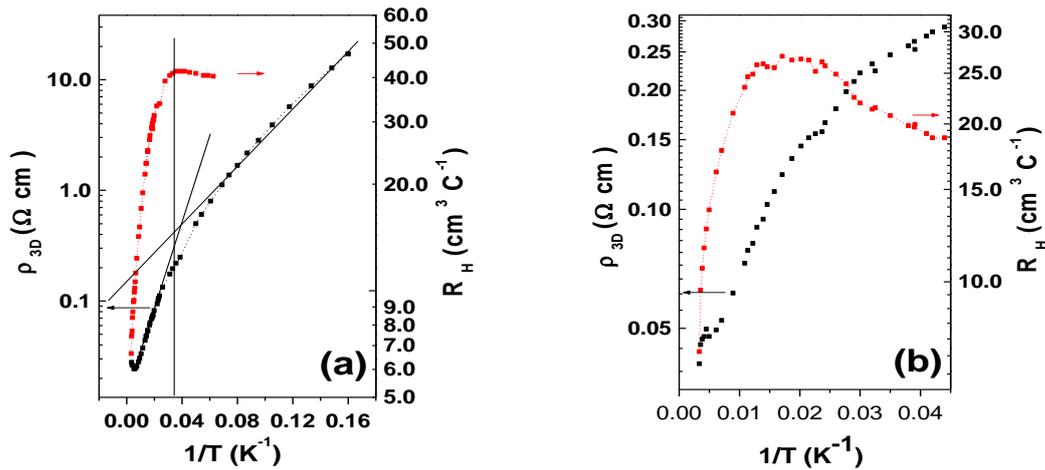
**Figura 31:** schema della sequenza di strati dei campioni G ( $T_{\text{SiGe}}=500^\circ\text{C}$ ) e H ( $T_{\text{SiGe}}=800^\circ\text{C}$ )

Il campione G è stato misurato fino a 6 K e mostra un netto cambiamento di pendenza della resistività intorno a 35 K visibile in Figura 32a. Anche in questo caso si evidenziano quindi due differenti tipologie di trasporto. Nel campione H si può ipotizzare lo stesso comportamento, ma le misure terminano a 20K e non è stimabile una pendenza ben definita della curva per basse temperature.



**Figura 32 :** a) resistività dei campioni G e H, b) ingrandimento del grafico a).

Si ipotizza anche in questo caso la presenza di un meccanismo di conduzione da impurezze a basse temperature. L'analisi del coefficiente di Hall può dare la conferma dell'ipotesi effettuata. In entrambi i campioni risulta visibile un picco nel coefficiente di Hall, caratteristico di queste fenomenologie.



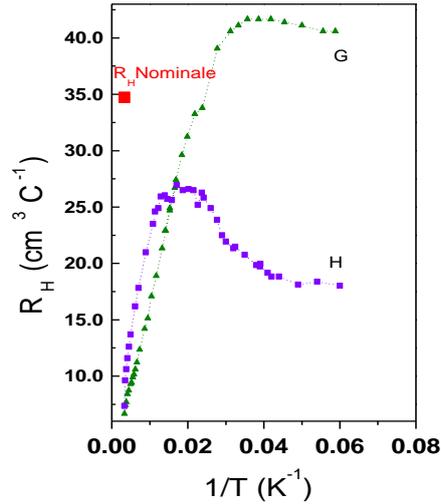
**Figura 33** confronto tra la resistività e il coefficiente di Hall del campione G (a) e del campione H (b).

L'analisi dell'andamento in temperatura delle misure effettuate di resistività e coefficiente di Hall permette quindi di distinguere due intervalli di trasporto in funzione della temperatura:

- alta temperatura
  - G intervallo T: 300-35 K
  - H intervallo T: 300-50 K
- bassa temperatura
  - G intervallo T: 35-6 K
  - H intervallo T: 50-20 K

### **§ 3.8.1 Analisi delle misure nell'intervallo di “alta temperatura”**

Nello studio delle misure nell'intervallo di “alta temperatura” si può osservare un comportamento simile a quello discusso nel paragrafo precedente. In particolare il valore misurato del coefficiente di Hall a temperatura ambiente arriva ad essere di un ordine di grandezza inferiore (**Figura 34**) rispetto al valore stimato per un drogaggio pari a quello nominale. Questo aumento efficace del coefficiente di Hall misurato è compatibile con la presenza di un canale parallelo di tipo p.



**Figura 34: confronto tra i coefficienti di Hall dei due campioni misurati. È riportato anche il valore corrispondente al coefficiente di Hall nominale**

Adottiamo quindi per l'analisi delle misure la stessa procedura utilizzata per i campioni del paragrafo precedente. Le assunzioni di bassi campi magnetici e mobilità costante possono considerarsi plausibili anche in questo caso, poichè ci si aspetta, a parità di drogaggio, una mobilità inferiore in campioni di SiGe rispetto a strati di Ge, a causa dello scattering di lega.

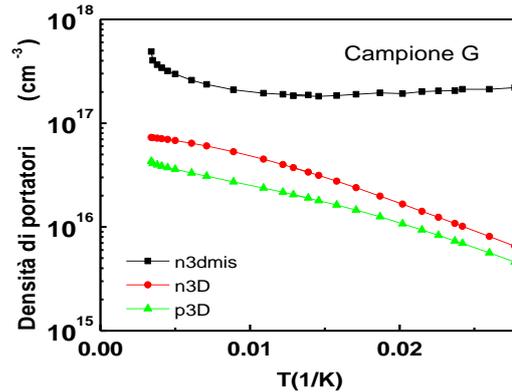
L'andamento della resistività del campione H non permette un'analisi accurata, questo è probabilmente dovuto ad un alta densità di difetti. La morfologia del campione (paragrafo 2.5.2) infatti mostra una superficie molto rugosa, che può essere sintomo di una crescita con un alta densità di difetti. Lo studio verrà quindi concentrato sulle misure effettuate sul campione G. I risultati del “fit” della curva di resistività del campione G sono mostrati in Figura 32b e nella seguente tabella sono riassunti i valori ottenuti per i parametri di “fit”.

campione	G
$N_D$	$2.7 \cdot 10^{17}$
$\Delta\varepsilon_D^*$	7.57 meV
$N_A$	$2 \cdot 10^{17}$

Anche in questo campione come in precedenza il “fit” ha un buon accordo con i dati sperimentali nell'intervallo di temperature considerato, anche se i valori ottenuti di  $N_A$  e  $N_D$  sono correlati. Anche in questo caso i risultati mostrano valori compatibili con il

drogaggio nominale, e la presenza di un alta concentrazione di stati accettori. L'energia di attivazione risulta leggermente più alta in questi campioni rispetto ai campioni di germanio con stesso drogaggio.

Si continua l'analisi con lo studio del coefficiente di Hall. Attraverso la formula 3.7.7 si può ottenere il confronto tra l'andamento di  $n_{mis}$ , della densità di portatori nel canale drogato di tipo n e quella nel substrato sottostante di tipo p, come mostrato in **Figura 35**.



**Figura 35: Densità di portatori ricavata dal coefficiente di Hall nell'assunzione di singolo canale (nMIS), e di n e p nell'assunzione di doppio canale per il campione G**

Anche in questo caso si ha un andamento in temperatura compatibile con l'andamento di un semiconduttore di tipo p in fase di congelamento dei portatori. La densità di buche ottenuta con questa analisi a temperatura ambiente è pari a circa  $4 \cdot 10^{16}$ .

**§ 3.8.2 Analisi delle misure nell'intervallo di “bassa temperatura”**

L'analisi dell'intervallo di “bassa temperatura” permette anche in questo caso di identificare le caratteristiche tipiche di un trasporto da impurezze. In questi campioni l'effetto di questo canale si manifesta a più alte temperature, permettendo di identificare oltre alla variazione di pendenza della resistività un netto picco del coefficiente di Hall. Procedendo come in precedenza con un “fit” lineare della resistività in scala logaritmica è possibile anche in questo caso identificare delle energie di attivazione di questo processo.

Campioni	G	H
$\epsilon_H^*$	2.4 meV	1.6meV
$T_p$	26K	57K

Nella precedente tabella  $T_p$  identifica la temperatura a cui si manifesta il picco del coefficiente di Hall. Tale temperatura corrisponde alla situazione in cui l'effetto sulla conduzione dei portatori in banda eguaglia l'effetto dell'hopping dei portatori sui siti donori. L'aumento di questa temperatura, a parità di doping, potrebbe essere sintomo di una maggior presenza di trappole di buche in questa tipologia di campioni, rispetto agli strati di germanio esposti nel paragrafo precedente.

In conclusione si può affermare che l'effetto dei difetti nei campioni di SiGe risulta molto più importante rispetto ai campioni di germanio analizzati in precedenza. Infatti in questi campioni è presente sia un canale p in parallelo di densità maggiore rispetto al campione B di drogaggio simile, sia un fenomeno di hopping più rilevante che si manifesta a più alte temperature. Probabilmente in questi campioni è presente una maggiore densità di difetti per la presenza della zona a concentrazione graduale.

### § 3.9 Caratterizzazione di campioni intrinseci

Un metodo per verificare l'effettiva presenza di stati accettori è quello di realizzare campioni nominalmente intrinseci e verificarne la tipologia di trasporto.

#### § 3.9.1 Analisi di strati di SiGe cresciuti su SiGe graduale invertito

Sono stati cresciuti due campioni intrinseci identici a G e H, che chiameremo rispettivamente  $G_0$  e  $H_0$  (lo schema è in Figura 36).



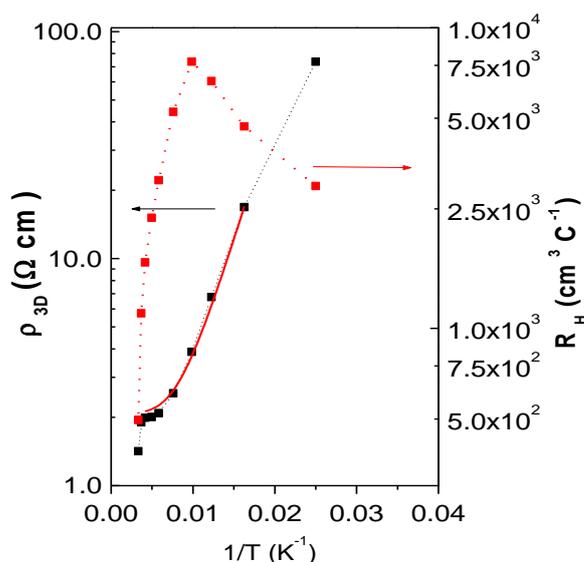
Figura 36: schema dei campioni  $G_0$  ( $T_{SiGe} = 500^\circ C$ ) e  $H_0$  ( $T_{SiGe} = 800^\circ C$ )

Questi campioni confermano la presenza di stati accettori non intenzionali, in quanto mostrano un comportamento di tipo p a tutte le temperature.

La resistività al diminuire della temperatura mostra un notevole aumento ed è possibile misurare i campioni solo fino a circa  $T=40\text{K}$ .

Verranno mostrate le misure relative al campione  $H_0$ . L'andamento della resistività e del coefficiente di Hall sono mostrati in **Figura 37**.

L'analisi viene effettuata considerando un unico canale di spessore efficace pari a  $1.7\mu\text{m}$ , ossia dovuto sia al substrato virtuale di germanio, sia allo strato intrinseco di SiGe. Come in precedenza viene trascurato il contributo del substrato di silicio. In questo caso però l'assunzione di trascurare il substrato di silicio è meno corretta, poichè il canale è nominalmente intrinseco. Tuttavia, anche in questo caso la presenza di una giunzione p-n tra il contatto e lo strato di silicio (p= strato intrinseco, n = silicio) aumenta la resistenza del canale di trasporto attraverso il substrato.



**Figura 37: resistività e coefficiente di Hall del campione  $H_0$**

Per analizzare i dati delle misure bisogna individuare l'andamento della densità di lacune in funzione della temperatura. Un procedimento molto simile a quello mostrato in precedenza per i campioni di tipo n (equazioni 3.7.3-5) porta alla formula [32]:

$$\frac{p(p + N_D)}{N_A - N_D - p} = \frac{N_V}{4} e^{-\frac{(\Delta E_A)}{KT}} \quad 3.9.1$$

Ponendo  $N_D=0$  è possibile analizzare le misure di resistività con le stesse ipotesi di campo debole e mobilità costante, effettuate in precedenza.

I risultati ottenuti con questo “fit” mostrano un valore di  $N_A$  che varia di circa un ordine di grandezza ( $10^{15}$ - $10^{16}$ ) al variare della mobilità. Il miglior “fit”, presente in **Figura 37** (curva rossa continua), si ottiene assumendo una mobilità pari a 200, con parametri di “fit” pari a  $N_A=3.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  e  $\Delta\varepsilon_A=40\text{meV}$ . Possiamo comunque assumere una densità media di stati accettori a temperatura ambiente dell'ordine di grandezza dell'ordine di  $10^{15}$ - $10^{16}$ .

L'analisi del coefficiente di Hall a temperatura ambiente, sempre nell'ipotesi di singolo canale, permette di stimare una densità di lacune pari a  $1.26 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Il confronto tra la stima della densità di impurezze effettuata con l'analisi di  $\rho$  e la misura della densità di lacune tramite effetto Hall, mostra una buona compatibilità a temperatura ambiente.

L'analisi dell'andamento in temperatura del coefficiente di Hall è di più difficile interpretazione e verrà quindi tralasciato. Probabilmente questo andamento complicato è dovuto alla presenza di varie tipologie di difetti nel campione.

In conclusione queste misure ci permettono di accertare la presenza di difetti di tipo accettore in campioni di SiGe cresciuti sul substrato a concentrazione graduale, con una densità di stati accettori dell'ordine di  $10^{15}$ - $10^{16}$ . Finora tale concentrazione era stata ipotizzata solamente partendo dalle fonti presenti in letteratura e utilizzata per l'analisi dei dati.

### **§ 3.9.2 Analisi di eterostrutture cresciute su SiGe a singolo step**

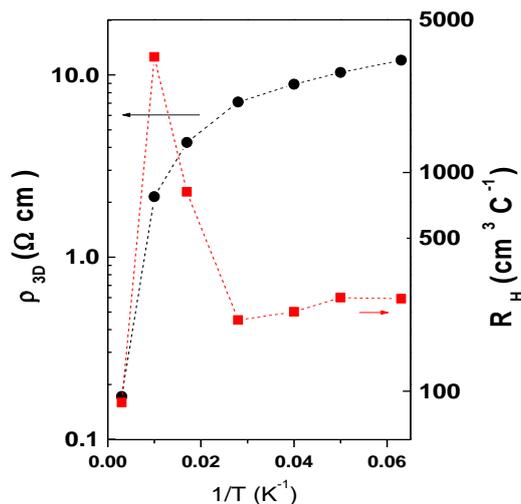
L'analisi continua con lo studio di un campione (M0) non intenzionalmente drogato in cui è presente un piccolo strato di germanio (15 nm), immerso in uno strato spesso di  $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ .



**Figura 38: sequenza di strati del campione M0.**

Lo schema del campione è mostrato in **Figura 38**.

In Figura 39 sono mostrati gli andamenti della resistività e del coefficiente di Hall in funzione dell'inverso della temperatura. Le misure mostrano anche in questo caso un trasporto di tipo p a tutte le temperature, tuttavia non risulta possibile effettuare una stima accurata dei parametri perché il campionamento è esiguo rispetto all'intervallo di temperatura misurato.



**Figura 39: Resistività e coefficiente di Hall del campione M0.**

Anche questo campione quindi conferma la presenza di stati accettori e di un conseguente trasporto di lacune. Assumendo che tutto lo spessore cresciuto sia responsabile di questo trasporto si può calcolare la densità di lacune e la loro mobilità, che a temperatura ambiente sono rispettivamente pari a  $p_{3D} = 7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  e  $\mu = 500 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

### § 3.10 Caratterizzazioni elettriche di eterostrutture per la realizzazione di un gas bidimensionale.

Le eterostrutture in grado di realizzare un canale bidimensionale di Ge, come abbiamo già mostrato nel capitolo 1, sono di due tipologie: Ge deformato su SiGe rilassato e SiGe deformato su Ge rilassato. In questo lavoro di tesi sono state cresciute eterostrutture della prima tipologia (corrispondente alla zona C della figura 3d nel capitolo 1). Queste

eterostrutture possono generare un allineamento in banda di conduzione che permette di creare una buca di potenziale nel germanio all'interfaccia con lo strato drogato di SiGe. Di seguito verranno mostrate le sequenze realizzate e le misure effettuate.

### § 3.10.1 Eterostrutture con strato drogato spesso e canale di germanio

La prima eterostruttura studiata è mostrata in **Figura 40**. Su un substrato di SiGe a singolo step viene cresciuto un piccolo strato di germanio tensile (circa 20 nm) e uno strato di 200 nm di SiGe drogato. Sia lo strato drogato sia uno strato di 50 nm al di sotto della buca hanno una concentrazione di germanio pari all'85%. La motivazione per cui sono stati utilizzati strati con differenti concentrazioni di Ge sono legate alla possibile presenza di una parziale deformazione residua nel substrato di SiGe all'80%. Questa tipologia di sequenza permette di realizzare una crescita dello strato di SiGe all'85% coerente con il substrato sottostante e completamente rilassato.

Sono stati studiati due differenti drogaggi nominali:

- campione E :  $N_D = 6.4E+16 \text{ cm}^{-3}$
- campione F :  $N_D = 5.9E+15 \text{ cm}^{-3}$

La scelta di utilizzare drogaggi bassi e al di sotto del livello di degenerazione è legata alla volontà di studiare il trasporto del canale di Ge (20 nm). Abbassando la temperatura, infatti, si ipotizza un congelamento dei portatori nello strato drogato diminuendone la conduzione, si mette così in evidenza la conduzione all'interno della buca anche nell'ipotesi di un trasferimento di carica molto basso.



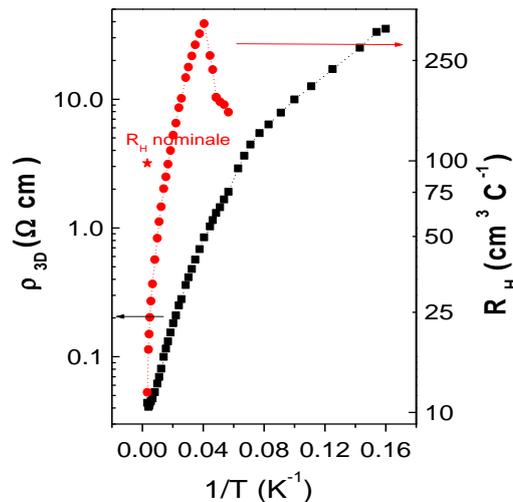
**Figura 40: schema dell'eterostruttura realizzata**

Anche in questo caso il campione F risulta molto resistivo e presenta contatti con comportamento ohmico solo a temperatura ambiente, dove mostra un trasporto di tipo p

con una densità di portatori misurata pari a  $p_{3D} = 3.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  con una mobilità di circa  $500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ , anche in questo caso quindi l'ipotesi della presenza di un canale p parallelo trova credibilità e non sembra visibile il contributo di un canale ad alta mobilità dovuto allo strato di Ge.

Il campione E invece mostra un trasporto di tipo n a tutte le temperature di misura. L'analisi della **Figura 41**, ossia l'andamento in temperatura sia del coefficiente di Hall sia della resistività, mostra le stesse caratteristiche generali riscontrate nei grafici dei campioni precedenti. Sembra quindi plausibile l'assunzione della presenza di un trasporto per banda di impurezze al di sotto dei 25K anche in questo campione.

Lo studio ad "alta temperatura" mostra un comportamento compatibile con la presenza di un canale parallelo di tipo p, infatti anche in questo caso il coefficiente di Hall nominale atteso dal drogaggio inserito è di circa un ordine di grandezza maggiore di quello misurato.

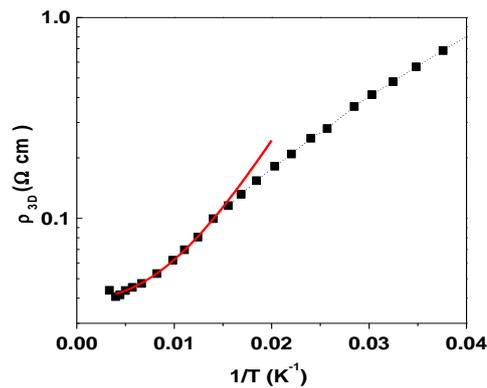


**Figura 41: Resistività e coefficiente di Hall tridimensionali relativi al campione E.**

Se si analizza l'andamento della resistività ad "alta temperatura" (300-25K) in funzione dell'inverso della temperatura, si nota un andamento differente rispetto ai campioni finora discussi. Si possono identificare, infatti, in questo caso due pendenze differenti visibili nella Figura 42. Al di sotto dei 60K ( $1/T=0.016$ ) è visibile infatti una diminuzione di pendenza di difficile analisi. Tale andamento può essere dovuto ad una combinazione di

vari canali di trasporto: la conduzione in  $B_C$  del SiGe drogato, la conduzione nel canale di Germanio e anche la presenza di un trasporto di impurezze per eccitazioni al di sopra della mobility edge, ossia trasporto tramite donori doppiamente occupati (carichi negativamente), spesso visibile in letteratura per campioni con drogaggi simili.

L'analisi del trasporto nell'intervallo di temperatura 300-60K è stata effettuata come nei campioni precedenti, con le stesse assunzioni e con l'utilizzo della formula 3.7.7, il "fit" ottenuto è mostrato in Figura 42.

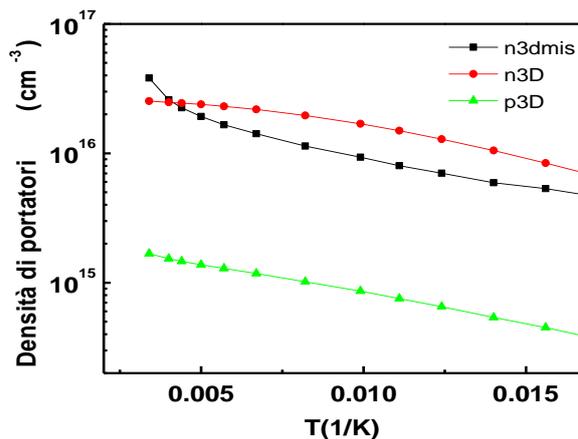


**Figura 42 ingrandimento della resistività del campione E riportata in Figura 41, confrontata con il "fit" ottenuto.**

I risultati ottenuti sono mostrati nella seguente tabella:

<b>campioni</b>	<b>E</b>
$N_D$	$1.8 \cdot 10^{17}$
$\epsilon_D^*$	10.46 meV
$N_A$	$1.6 \cdot 10^{17}$

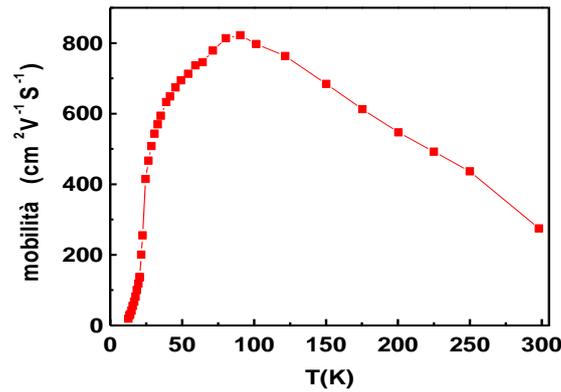
L'analisi del coefficiente di Hall tramite la formula 3.7.7 permette di ottenere il seguente grafico:



**Figura 43** Densità di portatori ricavata dal coefficiente di Hall nell'assunzione di singolo canale (nMIS), e di n e p nell'assunzione di doppio canale nel campione E

Anche in questo caso l'andamento ricavato risulta coerente con la presenza di stati accettori compensatori e si stima una densità di buche a temperatura ambiente dell'ordine di  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Finora è stata per lo più trascurata la presenza dello strato di germanio intrinseco ed il trasporto che si può creare in questo canale. Per cercare di vedere la plausibilità di questa assunzione si deve pensare che il trasporto di un canale di questo tipo, in grado di realizzare un gas bidimensionale, dovrebbe essere dominante, almeno al diminuire della temperatura, rispetto agli altri canali conduttivi. In tal caso si potrebbe schematizzare il trasporto come dovuto a questo unico canale. Si potrebbe quindi, partendo dalle misure di coefficiente di Hall e resistività, risalire alle caratteristiche di tale canale. Se però si effettua tale ipotesi si nota che questo trasporto comporterebbe una densità di portatori che tende ad un valore costante alle temperature in cui il trasporto in buca diventa dominante. Si presuppone inoltre che la mobilità di questo canale sia crescente al diminuire della temperatura e molto più alta del canale drogato in parallelo (sia in caso di trasporto in banda di conduzione sia di trasporto per hopping), dominando il comportamento della mobilità a bassa temperatura. In **Figura 44** è mostrata la mobilità ottenuta considerando l'ipotesi di singolo canale, l'andamento decrescente al diminuire della temperatura al di sotto di circa 100K e il valore molto basso della mobilità a bassa temperatura ci fa pensare che l'effetto del canale di germanio non sia visibile.



**Figura 44 Mobilità del campione E in funzione della temperatura**

Si possono effettuare due ipotesi: il gas bidimensionale non è presente oppure risulta mascherato dalla presenza di un canale in parallelo con mobilità molto bassa. Nel caso di questa seconda ipotesi, utilizzando la schematizzazione di due canali in parallelo entrambi di conduzione n: uno dovuto al trasporto per hopping, l'altro dovuto al canale di germanio (si considera il canale p parallelo influente). Per avere la compatibilità con i dati sperimentali, la mobilità massima che si può ottenere per un gas presente in parallelo con uno strato con mobilità molto bassa (hopping circa  $20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) sarebbe pari a circa  $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , nell'ipotesi che il canale drogato abbia una densità di portatori maggiore di almeno di due ordini di grandezza dei portatori in buca. In conclusione quindi non è possibile distinguere tra la presenza di un gas con caratteristiche non molto buone e l'assenza di questo.

Lo studio del comportamento della resistività a bassa temperatura permette di stimare un'energia di eccitazione e una temperatura di picco del coefficiente di Hall pari a:

campione	E
$\epsilon_H^*$	2.0 meV
$T_p$	25K

### **§ 3.10.2 Eterostrutture con strato drogato sottile**

Nel paragrafo precedente è stato mostrato il comportamento di un'eterostruttura contenente un canale di germanio e uno strato spesso drogato con una densità equivalente inferiore al livello di degenerazione. Assumendo che la discontinuità in banda di conduzione sia tale da permettere la realizzazione del gas bidimensionale, una delle possibili motivazioni per cui non è stato possibile rilevare la presenza del gas è una scarsa popolazione di quest'ultimo. Una causa plausibile per questo fenomeno può essere la presenza di un drogaggio troppo basso all'interfaccia che non permetta un buon trasferimento di carica (il contrasto con le simulazioni potrebbe essere dovuto al modello troppo ideale utilizzato). Un'altra ipotesi è la necessità di utilizzare un livello di drogaggio degenere che permetta di bloccare il livello di Fermi vicino alla banda di conduzione a tutte le temperature, per mantenere sempre l'energia dello stato fondamentale nella buca al di sotto del livello di Fermi.

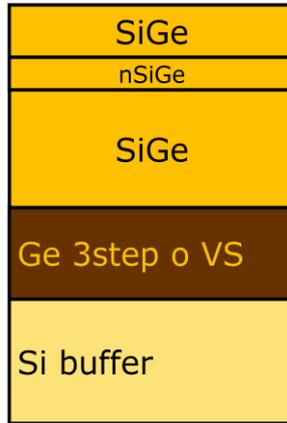
Per questo si è passati a studiare degli strati con una maggiore concentrazione di drogaggio, in particolare con valori superiori al livello di degenerazione. Naturalmente non è possibile considerare eterostrutture con strati drogati degeneri spessi altrimenti la conduzione sarebbe fortemente dominata da tale canale e anche in presenza di gas sarebbe molto difficile discriminarlo. Per questo si è iniziato a studiare dei canali sottili molto drogati senza canale di Ge, per poi passare allo studio delle eterostrutture più complesse. In questo paragrafo verranno quindi discusse le caratteristiche elettriche ricavate dalle misure effettuate su campioni in cui è presente un sottile strato drogato di SiGe con spessore variabile, cresciuto sopra il substrato virtuale di SiGe a singolo step. Questi canali vengono sepolti con uno strato intrinseco di SiGe di circa 100 nm (cap)(**Figura 45**), per allontanare gli strati attivi dalla superficie dove stati di difetto potrebbero influenzare il trasporto e l'allineamento di banda.

I campioni si differenziano per spessore dello strato drogato. Si possono inoltre suddividere in funzione della tipologia di substrato di germanio utilizzato: campioni cresciuti su germanio a tre step e su germanio virtuale (paragrafo 3.1.1)

#### *Campioni su substrato Ge 3step*

Sul substrato di Ge 3step sono stato cresciuti due campioni:

- campione I , spessore nSiGe 25 nm,  $N_D=5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- campione L, spessore nSiGe 15 nm,  $N_D=5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$



**Figura 45:** schema dei campioni con uno strato sottile drogato (I, L, N).

La presenza di strati sottili pone dei dubbi sulla possibilità di trascurare la presenza dello strato nominalmente intrinseco, che finora abbiamo visto formare un canale p, anche nello studio della resistenza. La resistenza relativa a un canale di conduzione è  $R = \rho \frac{L}{W t}$  (dove L e W sono la lunghezza e la larghezza della barra di Hall e t è lo spessore del canale). Se assumiamo la presenza di un canale n drogato con densità di elettroni dell'ordine di  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ , con mobilità dell'ordine delle centinaia e spessore dell'ordine delle decine di nm si otterrà una resistenza dell'ordine di  $10^5 \Omega$ , che corrisponde alla resistenza di un canale p con densità di buche dell'ordine di  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ , con mobilità dell'ordine delle centinaia e spessore di  $\mu\text{m}$ . In tal caso naturalmente entrambi i canali non possono essere trascurati. La resistenza totale sarà pari al parallelo dei due canali. Introduciamo quindi la resistenza per quadrato  $R_q$ :

$$R_q = R \frac{W}{L} = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 t_2 + \rho_2 t_1}$$

*Analisi a temperatura ambiente*

Analizziamo prima il comportamento a temperatura ambiente. Per quanto riguarda il coefficiente di Hall a temperatura ambiente questi campioni mostrano un trasporto di tipo p. Si comportano quindi in maniera differente rispetto ai campioni con strato drogato spesso, mostrati in precedenza.

Le misure di Hall del campione I a temperatura ambiente mostrano un coefficiente di Hall che corrisponde ad un valore di  $p_{3\text{DMIS}} = 2.1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ , mentre nel campione L è pari a  $p_{3\text{DMIS}} = 6.6 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . Si può nuovamente considerare questo valore come l'espressione della combinazione di due canali. Assumiamo il canale di tipo n corrispondente al canale

drogato con densità di portatori pari al drogante nominale ( $N_D=5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) e spessore pari allo strato drogato dei campioni. Per il canale di tipo p assumiamo una densità di buche pari alla densità di portatori misurata nel campione intrinseco mostrato in precedenza, M0 ( $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). Si ricorda che questo campione è molto simile ai campioni I e L, hanno infatti lo stesso substrato. Si ipotizza un rapporto delle mobilità  $\left(\frac{\mu_n}{\mu_p}\right)$  pari a 0,4 (viene assunto  $\mu_n$  pari a circa 200 che corrisponde al valore stimato nei canali degeneri utilizzati per la taratura del drogaggio e  $\mu_p$  pari a 500 corrispondente alla mobilità del campione M0). Con l'utilizzo della formula 3.7.7 si ottiene: per il campione I un valore di densità di portatori totale di tipo p pari a  $2.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  coerente col valore misurato di  $2.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ; anche per il campione L si ottiene una buona compatibilità tra le stime,  $p_{3D \text{ MIS}}=1.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , e la misura effettuata  $p_{3D \text{ MIS}}=6.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Questa è un'analisi solamente indicativa, in quanto le assunzioni necessarie per schematizzare il processo di trasporto non permettono un'analisi più precisa, ma si ottiene comunque una buona compatibilità. Per quanto riguarda la resistività un'analisi qualitativa delle misure effettuate è di difficile esecuzione e interpretazione pertanto al momento è tralasciata. Analizziamo ora il comportamento del campione in funzione della temperatura.

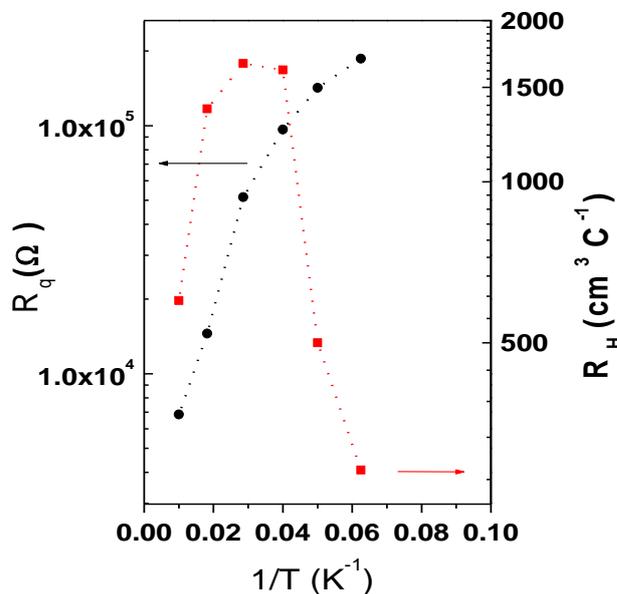


Figura 46 : resistenza per quadrato  $R_q$  e coefficiente di Hall  $R_H$  del campione I

*Andamento in funzione della temperatura*

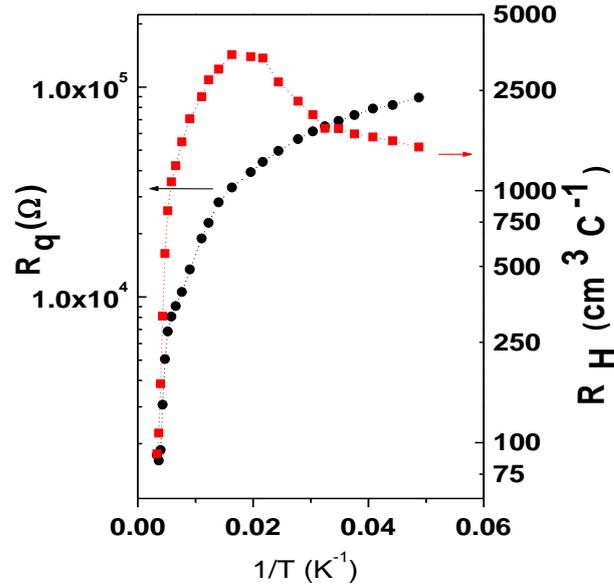
CAMPIONE I

Il grafico in **Figura 46** mostra l'andamento della resistenza per quadrato e il coefficiente di Hall del campione I. In questo campione ci si attende un resistività e una densità dello strato drogato debolmente variabile con la temperatura in quanto nettamente al di sopra del livello di degenerazione. La **Figura 46** mostra invece un'ampia variazione con la temperatura della resistività. Questa può essere in parte associata alla presenza del canale parallelo, il cui comportamento è coerente con un aumento della resistività per congelamento dei portatori nel canale p. Al diminuire della temperatura questo però dovrebbe portare alla predominanza sulla conduzione dello strato drogato degenerare e ci si aspetterebbe, al di sotto di una certa temperatura, un andamento quasi costante sia di  $R_q$  sia di  $R_H$ . Ma è ben visibile una diminuzione del coefficiente di Hall. La motivazione di questo andamento anomalo è probabilmente nuovamente legata all'alta densità di difetti nel materiale che creano canali conduttivi che competono tra loro.

CAMPIONE L

Il grafico in **Figura 47** mostra la resistenza per quadrato e il coefficiente di Hall del campione L. Il trasporto in questo campione è di tipo p a tutte le temperature. L'andamento della resistività mostra un comportamento esponenziale ad alta temperatura con due energie di attivazione (114meV da 251 a 213K e 14.1meV da 151 a 81K). Queste sono solo delle stime approssimative e possono essere riconducibili a possibili energie di ionizzazione di livelli accettori. Intorno ai 60K la resistenza cambia nuovamente pendenza mostrando probabilmente un comportamento di conduzione dovuto a un trasporto tramite siti di difetto, con un'energia di attivazione del processo è pari a 2.1meV. L'andamento del coefficiente di Hall mostra un picco alla temperatura a circa 55K.

Questi due campioni (I, L) mostrano un comportamento molto diverso tra loro in funzione della temperatura. Nel campione I si manifesta un trasporto di tipo n al diminuire della temperatura mentre il campione L mantiene un comportamento di tipo p a tutte le temperature. Si vede quindi come diminuendo lo spessore dello strato drogato, il contributo del canale p al coefficiente di Hall diventi superiore al contributo degli strati non intenzionalmente drogati.



**Figura 47:** resistenza per quadrato  $R_q$  e coefficiente di Hall  $R_H$  misurati nel campione L

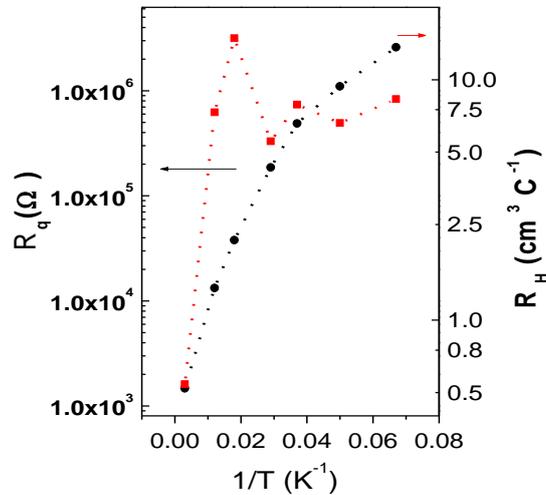
#### *Campioni su substrato Ge VS*

La presenza del canale p dovuto ai difetti rende interessante caratterizzare campioni con substrati differenti. Per questo è stato realizzato il campione N identico al campione L, ma cresciuto sul substrato di Ge VS, invece del substrato Ge3step.

A temperatura ambiente le misure mostrano valori simili a quelli del campione precedente con valore di  $p_{3DMIS}$  pari a  $1.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . È stato effettuato anche in questo caso il calcolo che permette di stimare il valore  $p_{3DMIS}$ . Se si considera un parallelo tra uno strato drogato con le caratteristiche nominali e lo strato p stimato dal campione M0. Con le stesse ipotesi di mobilità utilizzate per il campione precedente ( $\frac{\mu_n}{\mu_p} = 0,4$ ), si ottiene una stima che si avvicina molto al valore misurato (stima  $p_{TOT} = 1.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

Scendendo in temperatura il comportamento del campione si differenzia totalmente dal precedente e il trasporto diventa di tipo n. Probabilmente si può associare questo miglioramento all'utilizzo del substrato di germanio GeVS e ad una sua densità inferiore di difetti elettricamente carichi in questo substrato. L'ottimizzazione del Ge VS, infatti, come mostrato nel paragrafo 2.5.1, avviene anche tramite l'introduzione di uno step a  $800^\circ\text{C}$ , che può diminuire la presenza dei difetti elettricamente attivi [24]. La densità di

difetti non è comunque trascurabile perchè il suo contributo a temperatura ambiente al coefficiente di Hall ancora supera il contributo dello stato drogato.



**Figura 48: resistività tridimensionale e coefficiente di Hall misurati sul campione N**

La **Figura 48** mostra la resistenza per quadrato e il coefficiente di Hall in funzione dell'inverso della temperatura. L'andamento di  $R_q$  è molto simile a quello mostrato nel campione I, con un aumento della resistenza probabilmente dovuta ad una diminuzione del contributo del canale p. L'andamento del coefficiente di Hall è probabilmente legato al bilanciamento dei contributi di più canali. Non risulta però possibile effettuare un'analisi quantitativa degli andamenti.

### **§ 3.10.3 Eterostrutture con strato drogato sottile e canale di germanio**

In questo paragrafo vengono mostrate le caratteristiche elettriche di alcuni campioni contenenti un eterostruttura con un canale di germanio deformato e un sottile strato drogato (Figura 49).

Anche in questo caso sono stati utilizzati vari substrati, Ge 3step e Ge VS, e spessori differenti di drogaggio. Lo spessore della buca è stato mantenuto pari a 15 nm.

L'analisi delle misure elettriche di questi campioni verrà effettuata da un punto di vista prevalentemente qualitativo. La combinazione di più canali conduttivi in parallelo con caratteristiche differenti risulta infatti di difficile interpretazione ed è impossibile riuscire a risalire alle caratteristiche di ogni singolo canale.



**Figura 49: schema dei campioni con canale di germanio deformato**

*Campioni su substrato Ge 3step*

Sono stati cresciuti tre campioni differenti utilizzando questo substrato di Ge:

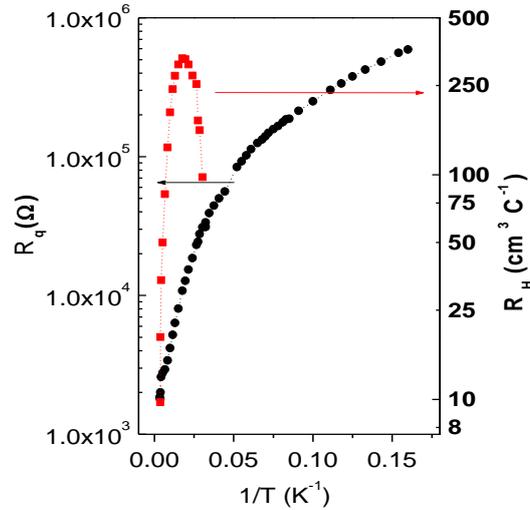
- campione O: spessore dello strato SiGe drogato 50 nm ,  $N_D=8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- campione P: spessore dello strato SiGe drogato 25 nm ,  $N_D=8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- campione Q: spessore dello strato SiGe drogato 15 nm ,  $N_D=5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Iniziamo l'analisi con il campione P. Il trasporto di questo campione è di tipo p ad alta temperatura (fino a circa 270K) e poi diventa di tipo n.

Si può effettuare un'analisi dei dati misurati a temperatura ambiente come in precedenza. Identifichiamo il canale parallelo di tipo p con le misure effettuate sul campione M0. Ipotizziamo la presenza di un canale drogato n con caratteristiche pari ai valori nominali e con un rapporto tra le mobilità pari a  $\frac{\mu_n}{\mu_p}=0.4$ . Anche in questo caso c'è una buona compatibilità tra la stima effettuata ( $p_{3D}=4.0 \cdot 10^{17}$ ) e il valore misurato ( $p_{3DMIS}= 5.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ).

L'andamento in temperatura della resistività per quadrato e del coefficiente di Hall del campione P è mostrata in **Figura 50**. Si nota un andamento molto simile ai campioni precedenti. Non sembra quindi visibile un contributo significativo del canale di Ge. La resistività infatti aumenta anche in questo caso probabilmente per effetto del congelamento del canale non intenzionalmente drogato e si evidenzia un comportamento di trasporto per difetti a bassa temperatura, confermato dalla presenza di un picco nel

coefficiente di Hall. È possibile stimare in questo intervallo un'energia di attivazione del processo a bassa temperatura pari a 1.3 meV.

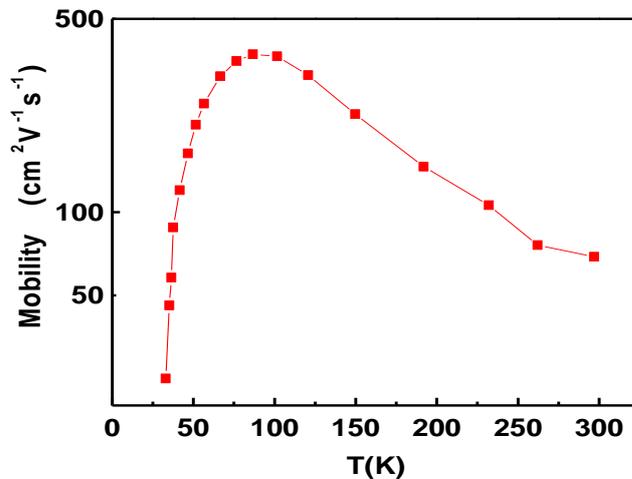


**Figura 50: resistenza per quadrato e coefficiente di Hall del campione P**

Nell'analisi delle misure effettuate è stato trascurato l'effetto del canale bidimensionale di Ge. Se fosse presente un canale bidimensionale ad alta mobilità si avrebbe una predominanza di questo canale sugli altri in tal caso, come effettuato in precedenza, si potrebbe effettuare un'analisi delle misure in approssimazione di singolo canale. In **Figura 51** è mostrata la mobilità ricavata con tale ipotesi. L'andamento decrescente di quest'ultima e i valori ottenuti, che a 35K sono inferiori a  $50 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-2}$  già a 35K, mostrano che anche in questo campione il gas bidimensionale sembra non essere presente oppure avere una mobilità molto bassa. Si può effettuare lo stesso calcolo eseguito in precedenza nel campione E per stimare la mobilità massima che potrebbe avere un gas se fosse in parallelo con il canale che compie trasporto per difetti ed in questo caso si ha un risultato a 35K pari a  $270 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-2}$  (con un trasferimento di  $2 \cdot 10^{11}$ ). Quindi, se presente, si ha un gas di scarsa qualità.

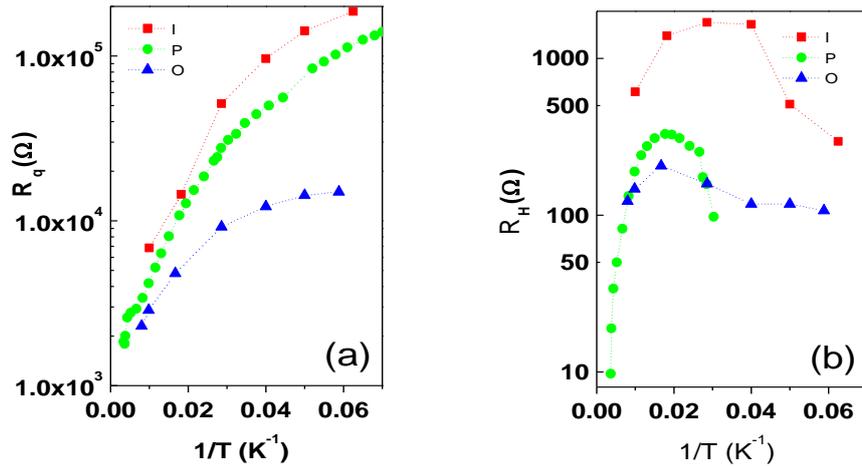
Per cercare di identificare il contributo di un possibile canale bidimensionale è utile confrontare i dati relativi ai campioni O e P con i dati del campione I, visto in precedenza. Ricordiamo che il campione I ha la stessa struttura del campione P da cui differisce, solo per la presenza della buca e per un drogaggio leggermente più alto. La **Figura 50** sono mostrate le curve di resistività per quadrato e del coefficiente di Hall dei campioni I, P e O. Si nota una leggera diminuzione della resistenza a bassa temperatura nel campione P

rispetto ad I, che potrebbe essere dovuto alla densità di drogaggio iniziale maggiore del campione P, oppure essere legato alla presenza del canale aggiuntivo, ma non è possibile stabilire con certezza quale sia l'effettiva causa. Per quanto riguarda il campione O si nota una resistenza più bassa legata, probabilmente allo spessore maggiore dello strato drogato e un coefficiente di Hall confrontabile con quello del campione P come atteso. Quindi anche da questa analisi è impossibile individuare la presenza di un canale bidimensionale a bassa mobilità.



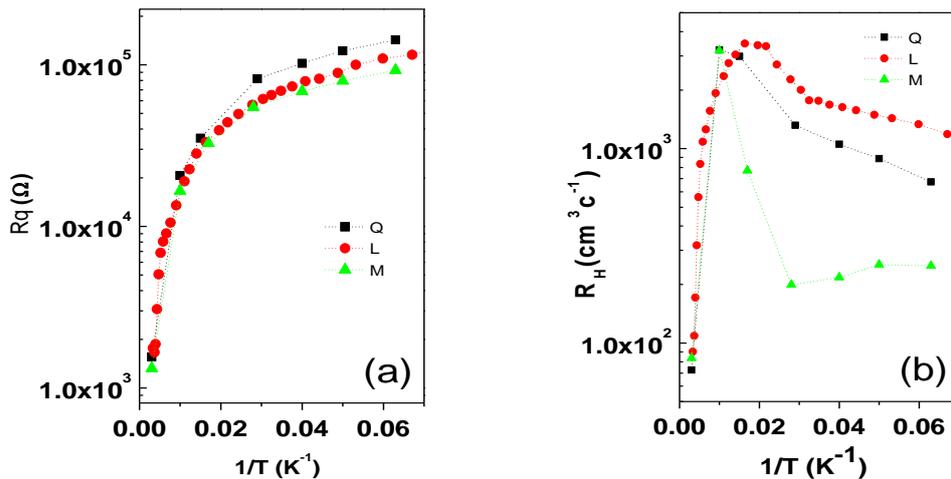
**Figura 51: mobilità del campione P in funzione della temperatura**

Analizziamo quindi le misure relative al campione Q. In questo campione il trasporto è di tipo p a tutte le temperature. Quindi anche in questo caso abbassando lo spessore dello strato drogato su campioni cresciuti su substrato di tipo Ge3 step si evidenzia il contributo del canale p a bassa T. Sono stati effettuati tre campioni di questa tipologia (Q) con uno spessore di drogaggio di 15 nm e densità nominale pari a  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , ma ne viene mostrato uno solo in quanto hanno un comportamento molto simile tra loro. Questo campione differisce dal campione L solo per la presenza della buca e dal campione M<sub>0</sub> per la presenza dello strato drogato, ma tutti i campioni mostrano un comportamento p a tutte le temperature. Per cui verranno mostrati dei grafici con gli andamenti del coefficiente di Hall e della resistività di tutti i campioni.



**Figura 52:** (a) confronto tra le curve resistenza per quadrato in funzione dell'inverso della temperatura dei campioni I P e O; (b) confronto tra le curve del coefficiente di Hall in funzione dell'inverso della temperatura dei campioni I P e O.

In **Figura 53** sono mostrati due grafici con le curve di resistività per quadrato (a) e coefficiente di Hall (b) dei campioni Q, L M0. Le curve mostrano che i campioni hanno un comportamento molto simile tra loro, la differenza in presenza dello strato drogante o del canale non è visibile negli andamenti in temperatura. Solamente a bassa temperatura si differenzia leggermente il comportamento tra i vari campioni, pur rimanendo con un andamento molto simile.

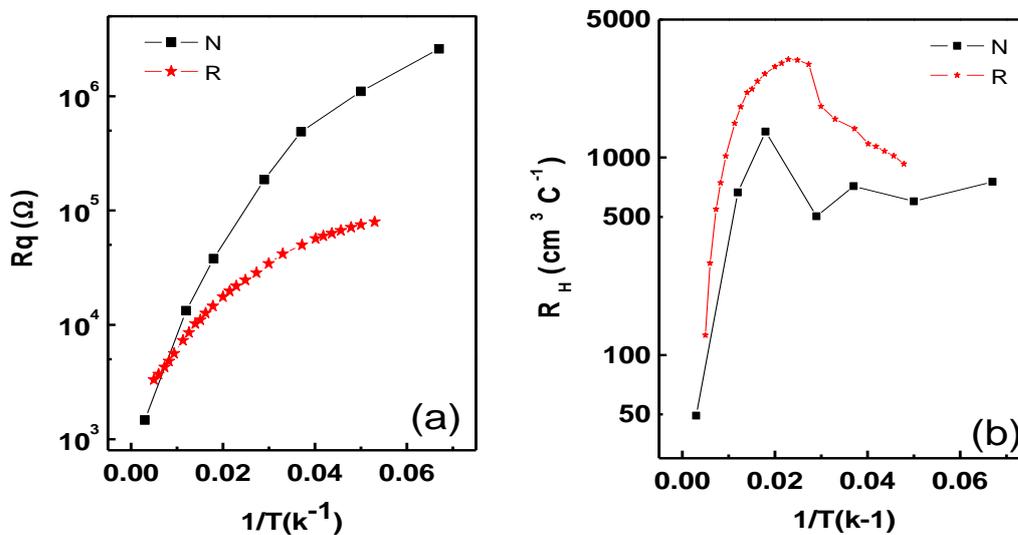


**Figura 53:** resistenza per quadrato e coefficiente di Hall dei campioni Q (quadrati neri), L (tondi rossi), M0 (triangoli verdi).

### Campioni su substrato Ge 3step

La stessa eterostruttura del campione Q (15 nm di buca, 15 nm di strato drogato con  $N_D=5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) è stata realizzata anche su substrato virtuale di germanio VS (campione R). Anche per questo campione il trasporto a temperatura ambiente è di tipo p. In questo caso assumendo gli stessi parametri espressi in precedenza per il canale p e per il canale n, vi è una compatibilità minore tra la stima ( $1.8 \cdot 10^{13}$ ) e la misura ( $7.4 \cdot 10^{13}$ ), con l'assunzione di un rapporto tra le mobilità pari a 0.4, se invece si assume una mobilità del canale n maggiore fino ad arrivare ad un rapporto tra le mobilità pari a 0.88, si ha un'ottima compatibilità.

In **Figura 54** sono presenti gli andamenti in funzione della temperatura del campione R e del campione N (che non possiede la buca). Anche se entrambi mostrano un andamento molto simile i valori assoluti sia della resistività sia del coefficiente di Hall sono differenti. La diminuzione della resistenza nel campione R rispetto al campione N può essere dovuta alla presenza del canale di germanio. Si può effettuare una stima della resistenza per quadrato che dovrebbe avere tale canale per giustificare questa variazione



**Figura 54: resistenza per quadrato (a) e coefficiente di Hall (b) dei campioni di tipo R (stelline rosse) e N (quadrati neri)**

di resistenza tra i due campioni. Da questo valore si ricava una stima della mobilità del canale bidimensionale pari a circa  $700 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , con una densità di portatori nel canale pari a circa  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Anche il coefficiente di Hall mostra un aumento in valore assoluto,

anche se l'andamento in temperatura non sembra confermare tale ipotesi mostrando una diminuzione a bassa temperatura. Ma tale anomalia può essere sempre legata alla presenza dei difetti che influiscono sulla conduzione. Anche in questi campioni il trasporto a temperatura ambiente risulta essere di tipo p in tutte le tipologie.

In conclusione anche in presenza di canale di Ge si nota quindi che in campioni cresciuti su substrato di tipo Ge3step riducendo lo spessore dello strato drogato si manifesta un trasporto di tipo p a tutte le temperature; mentre in campioni su substrato di tipo GeVS si mantiene un trasporto di tipo n al diminuire della temperatura per tutti i drogaggi utilizzati. Le proprietà elettriche del substrato di tipo Ge VS dimostrano una minor contributo dei difetti di tipo p, tale da permettere di rilevare una diminuzione della resistenza in presenza di un canale di germanio nell'eterostruttura, probabilmente dovuta alla realizzazione di un gas bidimensionale anche se di scarsa qualità.

## § Riferimenti bibliografici

- [1] R. A. Smith e S. I. D. fisica, *Semiconductors*. Academic Press, 1963.
- [2] R. L. Petritz, "Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface," *Physical Review*, 110, n°. 6, 1254, 1958.
- [3] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [4] N. F. Mott e W. D. Twose, "The theory of impurity conduction," *Advances in Physics*, 10, n°. 38, 107, 1961.
- [5] N. F. Mott, "Impurity band conduction. Experiment and theory", *Le Journal de Physique Colloques*, 37, n°. 4, C4-301-C4-306, 1976.
- [6] S. N. F. Mott e E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press, 1979.
- [7] M. N. Alexander e D. F. Holcomb, "Semiconductor-to-Metal Transition in n-Type Group IV Semiconductors," *Reviews of Modern Physics*, 40, n°. 4, 815, 1968.
- [8] A. Miller e E. Abrahams, "Impurity Conduction at Low Concentrations," *Physical Review*, 120, n°. 3, 745, 1960.
- [9] O. Madelung, *Introduction to solid-state theory*. Springer, 1996.
- [10] C. S. Hung e J. R. Gliessman, "The Resistivity and Hall Effect of Germanium at Low Temperatures," *Physical Review*, 79, n°. 4, 726, 1950.
- [11] C. S. Hung e J. R. Gliessman, "Resistivity and Hall Effect of Germanium at Low Temperatures," *Physical Review*, 96, n°. 5, 1226, 1954.
- [12] H. Fritzsche, "Resistivity and hall coefficient of antimony-doped germanium at low temperatures," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 6, n°. 1, 69-80, 1958.
- [13] I. Tan, G. L. Snider, L. D. Chang, e E. L. Hu, "A self-consistent solution of Schrodinger-Poisson equations using a nonuniform mesh," *Journal of Applied Physics*, 68, n°. 8, 4071, 1990.
- [14] G. L. Snider, I. Tan, e E. L. Hu, "Electron states in mesa-etched one-dimensional quantum well wires," *Journal of Applied Physics*, 68, n°. 6, 2849, 1990.
- [15] S. M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology*. Wiley, 1985.
- [16] F. Auret, W. Meyer, S. Coelho, M. Hayes, e J. Nel, "Electrical characterization of defects introduced during electron beam deposition of Schottky contacts on n-type Ge," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9, n°. 4, 576-579, 2006.

- [17] M. Hayes, F. Schrempel, S. M. M. Coelho, F. D. Auret, J. M. Nel, e W. Wesch, “RBS investigation of annealed thin gold layers on crystalline germanium,” in *Journal of Physics: Conference Series*, 100, 042005, 2008.
- [18] G. Scappucci, G. Capellini, W. C. T. Lee, e M. Y. Simmons, “Ultradense phosphorus in germanium delta-doped layers,” *Applied Physics Letters*, 94, n°. 16, 162106, 2009.
- [19] A. Notargiacomo, R. Bagni, E. Giovine, V. Foglietti, S. Carta, M. Pea, L. Di Gaspare, G. Capellini and F. Evangelisti, “Fabrication of air-bridge Schottky diodes on germanium for high speed IR detectors,” *Microelectronic Engineering - Elsevier (MEE)* (accettato).
- [20] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley and Sons, 2006.
- [21] P. P. Debye e E. M. Conwell, “Electrical Properties of N-Type Germanium,” *Physical Review*, 93, n°. 4, 693, 1954.
- [22] R. Hull e J. C. Bean, *Germanium silicon: physics and materials*. Academic Press, 1999.
- [23] A. Souifi, “Characterization of Si<sub>1-x</sub>Gex/Si (100) heterostructures by photoluminescence and admittance spectroscopy,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 10, n°. 4, 2002, 1992.
- [24] P. N. Grillot, S. A. Ringel, J. Michel, e E. A. Fitzgerald, “Structural, electronic, and luminescence investigation of strain-relaxation induced electrical conductivity type conversion in GeSi/Si heterostructures,” *Journal of Applied Physics*, 80, n°. 5, 2823, 1996.
- [25] P. Grillot, S. Ringel, e E. Fitzgerald, “Effect of composition on deep levels in heteroepitaxial GexSi<sub>1-x</sub> layers and evidence for dominant intrinsic recombination-Generation in relaxed ge layers on Si,” *Journal of Electronic Materials*, 25, n°. 7, 1028-1036, 1996.
- [26] H. Yang, D. Wang, e H. Nakashima, “Evidence for existence of deep acceptor levels in SiGe-on-insulator substrate fabricated using Ge condensation technique,” *Applied Physics Letters*, 95, n°. 12, 122103, 2009.
- [27] N. Hirashita, Y. Moriyama, S. Nakaharai, T. Irisawa, N. Sugiyama, e S. Takagi, “Deformation Induced Holes in Ge-Rich SiGe-on-Insulator and Ge-on-Insulator Substrates Fabricated by Ge Condensation Process,” *Applied Physics Express*, 1, 101401, 2008.

- [28] R. H. Kingston, "Review of Germanium Surface Phenomena," *Journal of Applied Physics*, 27, n° . 2, 101, 1956.
- [29] D. Kuzum, K. Martens, T. Krishnamohan, e K. C. Saraswat, "Characteristics of surface states and charge neutrality level in Ge," *Applied Physics Letters*, 95, n° . 25, 252101, 2009.
- [30] E. Simoen, P. Clauws, e J. Vennik, "DLTS of grown-in dislocations in p- and n-type high-purity germanium," *Solid State Communications*, 54, n° . 12, 1025-1029, Giu. 1985.
- [31] M. Sande, L. Goethem, L. Laet, e H. Guislain, "Dislocations in high-purity germanium and its relation to gamma-ray detector performance," *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 40, n° . 4, 257-261, 1986.
- [32] K. Seeger, *Semiconductor physics: an introduction*. Springer, 2004.
- [33] G. L. Pearson e J. Bardeen, "Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus," *Physical Review*, 75, n° . 5, 865, 1949.
- [34] G. W. Lehman e H. M. James, "Interaction of Impurities and Mobile Carriers in Semiconductors," *Physical Review*, 100, n° . 6, 1698, 1955.
- [35] T. F. Lee e T. C. McGill, "Variation of impurity-to-band activation energies with impurity density," *Journal of Applied Physics*, 46, n° . 1, 373, 1975.
- [36] G. L. Pearson e J. Bardeen, "Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus," *Physical Review*, 75, n° . 5, 865, 1949.

# CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono state realizzate e caratterizzate dal punto di vista morfologico, strutturale ed elettrico eterostrutture realizzate con leghe di SiGe ad alta concentrazione di Ge a partire da substrati di Si.

Lo scopo primario di questa tesi è la realizzazione di strati di Ge e SiGe ad alta concentrazione di Ge completamente rilassati. La deposizione epitassiale di questi materiali è resa difficoltosa sia dall'elevato disaccordo reticolare, sia dalla differenza di energie superficiali, che si manifestano in un processo di crescita all'equilibrio di tipo Stranski Krastanov, ossia con la realizzazione di isole tridimensionali di materiale depositato.

Sfruttando l'effetto combinato dell'idrogeno presente nei gas di crescita e l'utilizzo di una crescita iniziale a bassa temperatura è stato possibile realizzare strati planari di Ge/Si. La realizzazione è stata possibile riprendendo e ottimizzando la tecnica di crescita a due temperature. In particolare sono state utilizzate tre fasi di crescita a temperature differenti (Ge3step). Le analisi XRD e Raman hanno mostrato un completo rilassamento dello strato cresciuto e l'analisi TEM ha permesso di identificare la presenza di dislocazioni di tipo "misfit" all'interfaccia, come principale meccanismo di rilassamento della tensione elastica. Inoltre tramite questa analisi, è stato possibile identificare la prevalenza di dislocazioni di tipo "misfit" a 90° in queste strutture (~90%). La presenza di questa tipologia di dislocazioni, tipica di eterostrutture ad alto disaccordo reticolare, ha permesso di ottenere superfici planari senza la presenza di "cross hatch pattern". Questa tipologia di difetti infatti permette una minore formazione di dislocazioni di tipo "threading" che si propagano nel campione. L'analisi TEM ha permesso di stimare una densità di

dislocazioni di tipo “threading” di  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  e l’analisi AFM ha confermato la tipologia di superficie ottenuta e permesso di verificare l’efficacia del processo di ottimizzazione della tecnica di crescita, mostrando un miglioramento della superficie di crescita dopo ogni passo della procedura. La superficie finale risulta planare con ampie terrazze atomiche e con una rugosità pari a 1.5 nm. La crescita è stata poi ulteriormente perfezionata (GeVS) aumentando la velocità di deposizione e inserendo una fase ad alta temperatura ( $800^\circ\text{C}$ ) e bassa pressione ( $p=0.2 \text{ mTorr}$ ) in grado di effettuare un annealing del materiale.

Per quanto riguarda la crescita dello strato di SiGe con concentrazione di Ge pari a circa 80%, sono stati studiati due differenti approcci: uno strato a singola concentrazione di lega e un substrato graduale invertito. Il primo è stato ampiamente approfondito e pubblicato in [1],[2]. Lo studio è stato effettuato attraverso l’analisi di tre diverse tipologie di crescita: di tipo T, in cui il SiGe deve rilassare una tensione elastica tensile rispetto allo strato sottostante ( $\text{SiGe}/\text{Ge}_{\text{rilassato}}/\text{Si}$ ); di tipo N, in cui il SiGe cresce coerente con lo strato sottostante ( $\text{SiGe}/\text{Ge}_{\text{deformato}}/\text{Si}$ ); C in cui il SiGe deve rilassare una tensione elastica compressiva ( $\text{SiGe}/\text{Si}$ ). Mediante analisi Raman, XRD, AFM e TEM è stato possibile studiare la concentrazione di Ge presente nella lega, il rilassamento degli strati cresciuti, le superfici ottenute e le tipologie di meccanismi di rilassamento presenti negli strati. La tipologia di approccio di tipo T è risultata più promettente, anche se i campioni mantengono una parziale deformazione residua. Da un punto di vista morfologico, infatti, le superfici mostrano la presenza di un cross hatch pattern invertito con rugosità superficiale, pari a 5 nm, inferiore alle superfici dei campioni di tipo C e N, in cui è pari a 15 nm. Si stima inoltre una densità di dislocazioni di tipo “threading” nettamente inferiore nei campioni di tipo T sia rispetto alle altre due tipologie sia rispetto al substrato virtuale di Ge che viene utilizzato per questa crescita. E’ stato possibile verificare che questa bassa densità di dislocazioni, pari a  $10^{-7} \text{ cm}^{-2}$ , è dovuta alla presenza di dislocazioni di tipo “misfit” a  $60^\circ$  all’interfaccia SiGe/Ge con basso disaccordo reticolare, dovute al rilassamento della tensione presente. Questo reticolo di dislocazioni interagisce con le dislocazioni di tipo “threading” sottostanti deviandole lungo il piano di interfaccia e diminuendo la densità di dislocazioni finale. Lo studio del substrato graduale invertito è invece in fase di sviluppo, ma le prime analisi mostrano che in questi campioni la presenza di interfacce a diversa concentrazione e con basso mismatch reticolare tende a

deviare le dislocazioni di tipo “threading” all’interfaccia, bloccando la propagazione di queste fino alla superficie. Sembrano essere quindi dei substrati molto promettenti.

E’ stata inoltre effettuata la caratterizzazione elettrica delle eterostrutture cresciute. Per effettuare tale studio è stato necessario ottimizzare i processi di fabbricazione delle barre di Hall e in particolare sono stati ottimizzati i processi di attacco con ioni reattivi e la realizzazione dei contatti ohmici. Le misure FIB/SEM e elettriche hanno mostrato che contatti realizzati con Au/Sb, con spessore depositato pari a 50nm e sottoposti ad un annealing di 30 min in ambiente N<sub>2</sub> con temperatura pari a 350°C, mostrano contatti che formano cluster di materiale, sono di tipo ohmico e hanno resistenza di contatto molto bassa, inferiore alle resistenze di contatto di campioni sottoposti a più alte temperature di annealing. Grazie all’ottimizzazione di questi processi sono stati iniziati degli studi per la realizzazione e la caratterizzazione di contatti shottky su questi materiali [3].

Durante questo lavoro di tesi è stato inoltre introdotto nel nostro laboratorio lo studio del drogaggio in strati ad alta concentrazione di Ge, arrivando ad ottenere un drogaggio controllato tramite la pressione di fosfina inserita. Misure SIMS hanno inoltre mostrato che per alti drogaggi si riescono ad attivare elettricamente tutti gli atomi droganti inseriti.

Le misure di resistività e di effetto Hall dei campioni cresciuti sono state effettuate al variare della temperatura fino a temperature criogeniche, grazie ad un criostato a compressione e un criostato a flusso continuo di elio. Sono state identificate le caratteristiche salienti di un trasporto per impurezze a bassa temperatura. I risultati delle misure effettuate mostrano, inoltre, la presenza di un’alta densità di difetti elettricamente attivi, che comportano la presenza di stati accettori nella gap. E’ stata stimata una densità di portatori media dovuta al substrato che varia tra 10<sup>15</sup> e 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> a temperatura ambiente. La presenza di trappole di buche dovute a difetti è compatibile con molti studi presenti in letteratura, che mostrano una tendenza del germanio e delle eterostrutture di leghe SiGe ad avere difetti di questo tipo.

E’ stato inoltre effettuato uno studio di eterostrutture più complesse, con una sequenza di strati in grado di realizzare un gas bidimensionale di elettroni in canali di Ge deformato. Sono state cresciute e caratterizzate sia eterostrutture contenenti strati spessi di SiGe con drogaggi al di sotto del livello di degenerazione, sia sequenze di strati sottili sepolti di SiGe con drogaggi degeneri. Anche in questi campioni le misure risentono molto della presenza di difetti di tipo p, che spesso si manifesta esplicitamente a temperatura ambiente, mostrando un trasporto di lacune invece che di elettroni. Lo studio di

eterostrutture cresciute partendo dai diversi substrati di Ge ottimizzati ha permesso di evidenziare un comportamento migliore dei campioni cresciuti su substrato di tipo GeVS. In campioni cresciuti su substrati di tipo Ge3step, infatti, si manifesta anche a bassa temperatura un trasporto di tipo p al diminuire dello spessore dello strato drogante. Mentre i campioni cresciuti su GeVS a bassa temperatura mostrano sempre un contributo maggiore del canale drogato rispetto alla conduzione dovuta ai difetti, che si manifesta con un trasporto di tipo n a bassa temperatura per tutti gli spessori di drogante utilizzato. Questo miglioramento è probabilmente legato alla fase di crescita ad alta temperatura presente nel GeVS, che permette di eliminare alcuni difetti elettricamente carichi, ma instabili con la temperatura. Non è stato possibile in questi campioni evidenziare un comportamento predominante di un gas bidimensionale di Ge. La causa è probabilmente legata alla presenza dei difetti, che oltre a creare un canale parallelo che nasconde la conduzione del gas, comportano sicuramente un'alta densità di centri di scattering in grado di diminuire la mobilità del gas stesso rendendolo pressoché invisibile a misure di trasporto. Tuttavia in campioni cresciuti su SiGe di tipo T su GeVS, è stato possibile evidenziare una netta diminuzione della resistenza in eterostrutture che contengono un canale di germanio, che può essere attribuita alla realizzazione del gas bidimensionale, seppur di scarsa qualità. È stata stimata la compatibilità di tale andamento con la presenza di un gas di mobilità pari a circa  $700 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  in condizione di carica nella buca pari a  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

- [1] G. Capellini et al., "Strain relaxation in high Ge content SiGe layers deposited on Si," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, n°. 6, pag. 063504, 2010.
- [2] "CMOS-compatible, High-Ge-content Thin SiGe/Si Virtual Substrates," *ECS Meeting Abstracts*, vol. 802, n°. 37, pag. 2399, Ago. 2008.
- [3] A. Notargiacomo, R. Bagni, E. Giovine, V. Foglietti, S. Carta, M. Pea, L. Di Gaspare, G. Capellini and F. Evangelisti, "Fabrication of air-bridge Schottky diodes on germanium for high speed IR detectors," *Microelectronic Engineering - Elsevier (MEE)* (accettato).