

Dipartimento di Fisica "E. Amaldi"

Università degli Studi Roma Tre

Scuola Dottorale in Scienze Matematiche e Fisiche - Sezione di Fisica

XXI ciclo

Buche quantiche di Si/SiGe:crescita e caratterizzazione

Coordinatore

prof. Guido Altarelli

Relatore interno prof. Monica De Seta

Gabriele Ciasca

A.A. 2008

Indice

Introduzione

| 1 | Pro | oprietà delle eterostrutture di SiGe | q |
|----------|---|---|--|
| T | 11 | Eteroepitassia in presenza di campi di deformazione elastica | 9 |
| | 1.1 | Modalità di crescita nell'eteroepitassia di materiali con disac- | 0 |
| | 1.2 | cordo reticolare | 15 |
| | 1.3 | Elementi di crescita epitassiale per le leghe di SiGe | 18 |
| | 1.4 | Proprietà elettroniche delle eterogiunzioni di SiGe | 20 |
| | | 1.4.1 Proprietà delle leghe di SiGe bulk | 20 |
| | | 1.4.2 Effetti dello strain sulla struttura a bande | 22 |
| | | 1.4.3 Allineamento delle bande | 25 |
| | 1.5 | Sviluppo di quantum well di Si/SiGe in banda di conduzione . | 28 |
| | 1.6 | Assorbimento elettronico intersottobanda in QW basate su | |
| | | silicio e germanio | 31 |
| | | | |
| ~ | • | | |
| 2 | Ap | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- | |
| 2 | Apj zazi | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- ione | 35 |
| 2 | App zazi 2.1 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- ione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto | 35 35 |
| 2 | Apj zaz 2.1 2.2 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- ione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto Tecniche di caratterizzazione delle epitassie <i>in-situ</i> ed <i>ex-situ</i> . | 35 35 39 |
| 2 | Apj zaz 2.1 2.2 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- ione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto Tecniche di caratterizzazione delle epitassie <i>in-situ</i> ed <i>ex-situ</i> . 2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X | 35 35 39 39 |
| 2 | Apj zaz i 2.1 2.2 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- ione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto Tecniche di caratterizzazione delle epitassie <i>in-situ</i> ed <i>ex-situ</i> . 2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X 2.2.2 La tecnica di Microscopia a Forza Atomica (AFM) | 35 35 39 39 41 |
| 2 | Apj zazi 2.1 2.2 2.3 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- ione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto Tecniche di caratterizzazione delle epitassie <i>in-situ</i> ed <i>ex-situ</i> . 2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X 2.2.2 La tecnica di Microscopia a Forza Atomica (AFM) Spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier | 35 35 39 39 41 44 |
| 2 | Apj zazi 2.1 2.2 2.3 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratterizione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto Tecniche di caratterizzazione delle epitassie <i>in-situ</i> ed <i>ex-situ</i> . 2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X 2.2.2 La tecnica di Microscopia a Forza Atomica (AFM) Spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier 2.3.1 Set up sperimentale | 35 39 39 41 44 47 |
| 2 3 | Apj zazi 2.1 2.2 2.3 Cre | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- ione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto Tecniche di caratterizzazione delle epitassie <i>in-situ</i> ed <i>ex-situ</i> . 2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X 2.2.2 La tecnica di Microscopia a Forza Atomica (AFM) Spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier 2.3.1 Set up sperimentale | 35 35 39 39 41 44 47 51 |
| 2 | App zazi 2.1 2.2 2.3 Cree 3.1 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- ione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto Tecniche di caratterizzazione delle epitassie <i>in-situ</i> ed <i>ex-situ</i> . 2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X 2.2.2 La tecnica di Microscopia a Forza Atomica (AFM) Spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier 2.3.1 Set up sperimentale | 35 39 39 41 44 47 51 52 |
| 2 | Apj zazi 2.1 2.2 2.3 Cre 3.1 3.2 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz-ioneIl sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuotoTecniche di caratterizzazione delle epitassie in-situ ed ex-situ .2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X2.2.2 La tecnica di Microscopia a Forza Atomica (AFM)Spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier2.3.1 Set up sperimentale | 35 35 39 39 41 44 47 51 52 66 |
| 2 | App zazi 2.1 2.2 2.3 Cree 3.1 3.2 3.3 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratterizione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto Tecniche di caratterizzazione delle epitassie <i>in-situ</i> ed <i>ex-situ</i> . 2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X 2.2.2 La tecnica di Microscopia a Forza Atomica (AFM) Spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier 2.3.1 Set up sperimentale | 35 39 39 41 44 47 51 52 66 |
| 2 | Apj zazi 2.1 2.2 2.3 Cre 3.1 3.2 3.3 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- ione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto \dots . Tecniche di caratterizzazione delle epitassie <i>in-situ</i> ed <i>ex-situ</i> . 2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X 2.2.2 La tecnica di Microscopia a Forza Atomica (AFM) Spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier 2.3.1 Set up sperimentale | 35 35 39 39 41 44 47 51 52 66 72 |
| 2 | Apj zazi 2.1 2.2 2.3 Cre 3.1 3.2 3.3 3.4 | parato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratteriz- ione Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto \dots . Tecniche di caratterizzazione delle epitassie <i>in-situ</i> ed <i>ex-situ</i> . 2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X 2.2.2 La tecnica di Microscopia a Forza Atomica (AFM) Spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier 2.3.1 Set up sperimentale | 35 35 39 39 41 44 47 51 52 66 72 75 |

 $\mathbf{7}$

| | | 3.5.1 | Configurazione di misura per la caratterizzazione elet- | |
|---|---|---------|--|--|
| | | | trica delle multistrutture | |
| | | 3.5.2 | Caratterizzazione elettrica dei 2DEG e delle MQW 81 | |
| 4 | Tra | nsizior | ii intersottobanda in Quantum Well di Silicio 87 | |
| | 4.1 | Geom | etria della misura ottica e preparazione dei campioni $\ .\ .\ 88$ | |
| | 4.2 | Ottim | izzazione della struttura guidante | |
| | 4.3 | Trans | izioni intersottobanda nelle MQW | |
| | | 4.3.1 | Modello tight-binding per gli stati elettronici in eterostrut- | |
| | | | ture di $Si/Si_{1-x}Ge_x$ | |
| | | 4.3.2 | Risultati sperimentali al variare dello spessore delle QW101 | |
| | 4.4 | Intens | ità delle transizioni intersottobanda | |
| | 4.5 Larghezza di riga per le transizioni intersottobanda \ldots | | | |
| | | 4.5.1 | Teoria della larghezza di riga in approssimazione di | |
| | | | singola particella | |
| | | 4.5.2 | Larghezze di riga sperimentali al variare dello spessore | |
| | | | delle QWs | |
| | 4.6 | Dipen | denza delle transizioni intersottobanda dalla temperatura 112 | |
| | | 1 | - | |

Conclusioni

Introduzione

L'enorme sviluppo della ricerca nel campo dei film a semiconduttore, dalla fine degli anni '70 ad oggi, è stato fortemente influenzato dall'avvento delle tecniche di crescita epitassiale. Tali tecniche permettono di depositare sequenze di strati atomici di composizione differente, dette eterostrutture, caratterizzate da un'elevatissima qualità cristallina. In tali strutture, mediante il controllo dei parametri di crescita, è possibile influire profondamente sulle bande elettroniche dei materiali di cui sono composte (ingegneria delle bande) [10]. Le peculiari proprietà che ne derivano, hanno consentito di realizzare un gran numero di dispositivi innovativi, attualmente disponibili in commercio [73].

Quest'area di ricerca e le problematiche ad essa correlate hanno visto il predominio dei semiconduttori III-V, mentre il Silicio, che, come è ben noto, è il semiconduttore più importante per l'elettronica, ha svolto un ruolo marginale [9].

Due principali ragioni possono essere individuate: in primo luogo l'assenza di altri semiconduttori con lo stesso parametro reticolare del silicio ha reso difficoltosa la crescita di eterostrutture di buona qualità cristallina; in secondo luogo la bassa efficienza radiativa del silicio, dovuta alla sua gap indiretta, ha rallentato lo sviluppo di una nanofotonica basata sul silicio.

I recenti progressi ottenuti nella crescita epitassiale di strutture stressate, hanno posto le basi per il superamento della prima limitazione; in particolare, la comprensione delle eterostrutture di silicio germanio ha raggiunto una maturità tale da rendere possibile la realizzazione di profili di composizione, la cui variazione sia sufficientemente ampia da implementare un'efficace ingegneria delle bande [53].

D'altro canto, un' efficace ingegnerizzazione degli stati elettronici in eterostrutture di silicio germanio, apre la strada allo sviluppo di soluzioni alternative al problema della bassa efficienza radiativa dei semiconduttori del IV gruppo. Da questo punto di vista, una delle strategie più promettenti è rappresentata dallo sviluppo di dispositivi fotonici unipolari, basati su transizioni intersottobanda, quali, ad esempio, i Laser a Cascata Quantica (QCL) [31, 37, 18, 56]. Strutture di questo genere sono già state realizzate con successo per i semiconduttori III-V nel range del medio infrarosso (MIR) e, successivamente, nella regione dei Terahertz (THz) [25, 49]. In particolare, la realizzazione di un QCL-THz, basato sui III-V, ha generato un grande interesse in vista della realizzazione di un'analoga sorgente THz basata sul silicio. Un dispositivo di questo genere presenterebbe molti vantaggi rispetto a quello realizzato per mezzo dei III-V, sia dal punto di vista di un'eventuale produzione su larga scala, per la completa compatibilità con la preesistente tecnologia del silicio, sia da un punto di vista delle proprietà fisiche, in virtù della natura non polare dei semiconduttori del IV gruppo. Infatti, l'assenza dello scattering elettrone-fonone LO, considerato come il principale meccanismo per il rilassamento intersottobanda non radiativo degli elettroni, dovrebbe migliorare sensibilmente i tempi di vita delle transizioni, consentendo un guadagno maggiore ed una migliorata dipendenza dalla temperatura rispetto al laser QC III-V.

Studi recenti, mirati alla realizzazione di un emettitore a cascata quantica, basato su eterostrutture di Si/SiGe, sono stati incentrati sull'utilizzo della banda di valenza, principalmente in virtù della presenza di robusti off-set di banda. Inoltre le lacune sono caratterizzate da una massa efficace minore nella direzione di tunneling, che permette la crescita di barriere più spesse per l'iniezione di portatori e, quindi, più facili da realizzare. Questi studi hanno condotto all'osservazione di fenomeni di elettroluminescenza da strutture a cascata quantica di Si/SiGe sia nel medio infrarosso che nei terahertz, ma l'azione laser non è stata ancora raggiunta [18, 56].

Recentemente, tuttavia diversi lavori teorici hanno richiamato l'attenzione sulla possibilità di utilizzare le transizioni intersottobanda in banda di conduzione in strutture drogate n [22, 37, 32].

L'utilizzo della banda di conduzione consentirebbe, per prima cosa, una semplificazione della fase progettuale del dispositivo, evitando le complicazioni derivanti dalla degenerazione della banda di valenza ed, inoltre, risolverebbe il problema dello scattering di lega, grazie al fatto che il confinamento degli elettroni è ottenuto in strati di silicio puro. Quest'ultimo punto è di grande rilevanza, in quanto, la presenza di un elevato scattering di lega è considerato il maggiore ostacolo alla realizzazione di un laser in banda di valenza. Inoltre diversi lavori teorici hanno predetto, per un'eterostruttura di tipo $Si/Si_{1-x}, Ge_x \text{ con } 0.2 < x < 0.5$, la presenza di un off set di banda di conduzione dell'ordine di 100-300 meV [73, 86, 88]. Tali discontinuità proibiscono la realizzazione di un QCL operante nel MIR, ma sono perfettamente adatte al disegno delle regioni attive per QCL nei Teraherz.

In questo contesto si inserisce il presente lavoro di tesi, il cui obiettivo è quello di realizzare e caratterizzare multi-quantum-well (MQW) basate sul-

l'eterostruttura $Si/Si_{1-x}Ge_x$, per ottenere transizioni intersottobanda, in banda di conduzione, nel range dei THz.

In letteratura sono presenti pochissimi lavori sperimentali su tali transizioni [35, 27] e nessuno di questi riporta dati misurati su campioni ottenuti mediante la tecnica di Deposizione Chimica da fase Vapore da noi utilizzata che è l'unica tecnica compatibile con le produzione ULSI. Lo studio effettuato in questa tesi rappresenta quindi un passaggio importante per dimostrare l'effettiva utilizzabilità della banda di conduzione per la realizzazione di un laser a cascata quantica con tecnologie compatibili con la produzione su larga scala. Naturalmente per progettare un laser a cascata quantica è necessario conoscere con accuratezza il profilo a bande della multistruttura e i suoi stati elettronici. Viceversa attualmente non è neanche possibile trovare in letteratura un generale accordo sui valori esatti delle discontinuità di banda che realizzano il confinamento degli elettroni. Per tale ragione la presente tesi è parte di una collaborazione più ampia, all'interno della quale, lo studio teorico delle proprietà elettroniche delle eterostrutture realizzate è affidato al gruppo di ricerca del Prof. G. Grosso, presso la Università Degli Studi di Pisa. Tale collaborazione ha permesso di confrontare la caratterizzazione sperimentale delle transizioni intersottobanda, effettuata durante la presente tesi, con i risultati teorici ottenuti dal gruppo del Prof. G. Grosso mediante un nuovo approccio, basato su calcoli tight binding, per la descrizione delle proprietà elettroniche delle eterostrutture di SiGe[84, 86].

In tal modo è stato possibile quantificare gli offset di banda presenti all'interfaccia buca-barriera delle nostre strutture e verificare l'adeguatezza del modello tight binding per la descrizione delle multistrutture di SiGe in vista del suo utilizzo in strutture più complesse.

Le MQW sono state realizzate mediante la tecnica della Deposizione Chimica da Fase Vapore (CVD) presso il Laboratorio di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori dell'Università degli Studi di Roma III . Una parte rilevante di tale lavoro di tesi è stata proprio quella di ottimizzare i parametri di crescita quali la pressione dei gas di crescita e le temperature di deposizione nonchè la procedura di pulizia dei diversi substrati utilizzati per realizzare multistrutture caratterizzate da un elevata qualità cristallina, con il profilo composizionale e di strain adatto alla formazione di buche quantiche in banda di conduzione e con interfacce abrupte.

Le proprietà strutturali delle MQW sono state studiate mediante microscopia elettronica in trasmissione, microscopia a forza atomica e spettroscopia Raman.

Le transizioni intersottobanda all'interno delle MQW sono state studiate mediante la tecnica della Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR), presso il laboratorio "IRS" dell'università degli studi "La Sapienza".

Il lavoro della presente tesi è articolato in quattro capitoli:

Nel primo capitolo verranno descritti gli aspetti fondamentali della crescita epitassiale del silicio e delle leghe di SiGe. Cercheremo poi di comprendere le problematiche che intervengono nella crescita di eterostrutture in presenza di disaccordo reticolare. In questo caso la trattazione sarà principalmente orientata alla descrizione dei meccanismi e degli accorgimenti mediante i quali è possibile realizzare multistrutture deformate, planari e di buona qualità cristallina, indispensabili per ottenere MQW con le proprietà ottiche volute. Quindi discuteremo alcuni aspetti teorici concernenti le proprietà elettroniche delle eterogiunzioni di silicio-germanio. Particolare attenzione sarà dedicata al ruolo dello strain e della composizione chimica degli strati nel determinare gli allineamenti e le discontinuità di banda. A partire da questa descrizione, definiremo la tipica sequenza di strati necessaria per ottenere delle MQW caratterizzate da un pozzo di silicio tensile, che presentino sottobande quantizzate adatte a produrre transizioni nei THz .

Nel secondo capitolo descriveremo l'apparato di crescita CVD, utilizzato per la deposizione delle MQW, e le tecniche, in-situ ed ex-situ, utilizzate per la caratterizzazione morfologica delle epitassie. Verrà infine descritta la tecnica dello FTIR, mediante la quale sono state studiate le transizioni intersottobanda nelle MQW realizzate.

Nel terzo capitolo verranno descritti tutti gli aspetti relativi alla realizzazione delle MQW. Presenteremo, in primo luogo, la caratterizzazione di alcuni dei substrati da noi utilizzati per la crescita epitassiale: il Silicon Germanium on Insulator (SGOI) e lo Strained Silicon on Insulator (SSOI). Questo argomento verrà trattato ampiamente, considerato il fatto che tali substrati rappresentano una recente innovazione nell'ambito della crescita delle eterostrutture di SiGe.

Verranno poi descritte le procedure di preparazione di uno strato cubico rilassato di $Si_{1-x}Ge_x$, indispensabile per la deposizione delle MQW. Anche in questo caso, particolare attenzione verrà riservata alle procedure di preparazione implementate per lo SGOI e lo SSOI, che rappresentano un risultato orginale della presente tesi.

In seguito, verrà descritta la procedura di realizzazione delle MQW e verrà presentata una caratterizzazione morfologica e composizionale ottenuta mediante le tecniche di microscopia forza atomica (AFM), di microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e spettroscopia Raman.

Verrà infine presentata un'analisi delle proprietà di trasporto elettrico delle

multistrutture realizzate, effettuata mediante misure di effetto Hall classico. Tale caratterizzazione ha lo scopo di verificare la buona qualità delle strutture cresciute e di fornire importanti informazioni, quali, ad esempio, la densità elettronica all'interno delle sottobande quantizzate.

Nel quarto capitolo saranno, infine, mostrati i risultati ottenuti da una caratterizzazione ottica delle transizioni intersottobanda nelle MQW realizzate. In particolare verrà presentato uno studio dettagliato della posizione, della larghezza di riga e della dipendenza in temperatura delle transizioni studiate.

Capitolo 1

Proprietà delle eterostrutture di SiGe

In questo capitolo affronteremo, in primo luogo, gli aspetti teorici generali della crescita epitassiale, con particolare riferimento al silicio e alle leghe di SiGe. Una delle caratteristiche fondamentali in questo tipo di crescite è la presenza di un elevato disaccordo reticolare che induce delle deformazioni (strain) negli strati depositati. La presenza dello strain rappresenta, come vedremo, da un lato un ostacolo alla crescita di strutture di buona qualità cristallina, dall'altro un importante grado di libertà nell'ingegnerizzazione di eterostrutture con ben precise proprietà optoelettroniche.

Quindi discuteremo alcuni aspetti teorici concernenti le proprietà elettroniche delle eterogiunzioni di silicio-germanio, soffermandoci, in particolare, sul ruolo dello strain nel determinare gli allineamenti e le discontinuità di banda.

La discussione sulle problematiche di crescita delle eterostrutture di SiGe e la descrizione delle loro proprietà elettroniche, ci consentirà di definire la tipica sequenza di strati necessaria per ottenere delle MQW caratterizzate da un pozzo di silicio tensile, che presentino sottobande quantizzate adatte a produrre transizioni nei THz. Infine tratteremo brevemente alcuni aspetti concernenti l'assorbimento elettronico intersottobanda in QW basate su Si e Ge

1.1 Eteroepitassia in presenza di campi di deformazione elastica

Una crescita si dice epitassiale se lo strato depositato (epistrato) conserva l'orientazione cristallografica del substrato su cui si deposita e gli strati ottenuti sono aderenti e uniformi.

Se l'epistrato cresce in modo ordinato su un substrato dello stesso tipo di materiale, si parla di *omoepitassia*; se la crescita dell'epistrato avviene su un materiale diverso, si parla di *eteroepitassia*.

Il silicio ed il germanio sono gli unici elementi del IV gruppo completamente miscibili, vale a dire formano una serie continua di soluzioni solide sostituzionali. E' quindi possibile combinare i due elementi per formare leghe cristalline $Si_{1-x}Ge_x$ 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 [73]. E' stato dimostrato, inoltre, che l'occupazione dei siti sostituzionali da parte degli atomi di Si e Ge è puramente statistica e non vi sono fenomeni di ordinamento [48].

I parametri reticolari di silicio e germanio sono significativamente diversi $(a_{Si} = 5.431 \text{\AA}, a_{Ge} = 5.646 \text{\AA} \text{a} \text{T}=300 \text{K})$ e determinano un elevato disaccordo reticolare, definito come $|a_{Si} - a_{Ge}|/a_{Si}$, e pari al 4.2%.

Il parametro reticolare di una lega di composizione frazionaria x può essere espresso mediante la legge [19]:

$$a_{SiGe} = a_{Si} + 0.200326x(1-x) + [a_{Ge} - a_{Si}]x^2$$
(1.1)

L'eteroepitassia tra un epistrato ed un substrato con elevato disaccordo reticolare può dar luogo a due tipi di crescita, schematizzati in figura 1.1.1 [58]:

- *rilassata* (o incoerente): l'epistrato cresce con il proprio parametro reticolare e si generano delle dislocazioni (*misfit dislocation*) - assenza di piani atomici cristallini - per compensare il disaccordo reticolare;
- *pseudomorfa* (o coerente): l'epistrato cresce con il parametro reticolare parallelo al piano dell'interfaccia uguale a quello del substrato, determinando una deformazione che ne modifica la simmetria cristallina da cubica a tetragonale.

Il tipo di crescita che effettivamente si realizza è quello a cui è associata una minore energia del film.

Allo scopo di stabilire se la crescita sia coerente o rilassata, occorre determinare l'energia associata allo stato tensionale di un determinato strato pseudomorfo e confrontarla con l'energia necessaria per la formazione delle dislocazioni [72].



Figura 1.1.1: 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.

Stato tensionale dell'epistrato e densità di energia di deformazione

Lo stato tensionale di un solido è noto una volta assegnate le sei componenti indipendenti delle tensioni $\sigma = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{xz})$, dove le componenti σ sono dette sforzi normali e le τ sono detti sforzi di taglio.

Le tensioni sono legate alle deformazioni $\epsilon = (\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}, \epsilon_{xy}, \epsilon_{yz}, \epsilon_{xz})$ che modificano il film, mediante la legge di Hook:

$$\sigma = \mathbf{R}\epsilon \tag{1.2}$$

dove \mathbf{R} è detta matrice rigidezza e, per un solido isotropo, può essere espressa come [4]:

$$\mathcal{R} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

Le C_{11} , C_{12} e C_{14} sono le costanti elastiche caratteristiche del materiale, riportate in tabella 1.1, per il silicio, il germanio e le leghe di SiGe.

| | Si | Ge | $Si_{1-x}Ge_x$ |
|-----------------|-------|-------|-----------------------------------|
| C_{11} (Mbar) | 1.658 | 1.285 | $(1-x)C_{11}^{Si} + xC_{11}^{Ge}$ |
| C_{12} (Mbar) | 0.639 | 0.483 | $(1-x)C_{12}^{Si} + xC_{12}^{Ge}$ |
| C_{44} (Mbar) | 0.796 | 0.668 | $(1-x)C_{12}^{Si} + xC_{12}^{Ge}$ |

Tabella 1.1: Costanti elastiche misurate per i cristalli bulk di Si e Ge [73]. Le costanti elastiche delle leghe bulk di $Si_{1-x}Ge_x$ possono essere ottenute mediante un interpolazione lineare. [61]

L'energia elastica o lavoro di deformazione per unità di volume è definito dalla relazione [4]:

$$U_{strain} = \frac{1}{2} \left(\sigma_{xx} \epsilon_{xx} + \sigma_{yy} \epsilon_{yy} + \sigma_{zz} \epsilon_{zz} + \tau_{xy} \epsilon_{xy} + \tau_{xz} \epsilon_{xz} + \tau_{yz} \epsilon_{yz} \right)$$
(1.3)

Nel caso di uno sforzo biassiale, imposto da una crescita pseudomorfa di un epistrato di parametro reticolare a_e su un substrato di parametro reticolare a_s , i termini nella 1.3 possono essere esplicitati nel seguente modo:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon = |a_s - a_e|/a_s;$$

$$\epsilon_{zz} = \epsilon_{\perp} = -2\epsilon C_{12}/C_{11}$$

$$\epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} = \epsilon_{xy} = 0$$

$$\sigma_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{xz} = \tau_{yz} = 0$$

(1.4)

Sostituendo le relazioni 1.4 e 1.2 nella 1.3, si ottiene:

$$U_{strain} = \left[C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}}\right]\epsilon^2 \tag{1.5}$$

che, integrata, fornisce la densità di energia elastica E_{strain} immagazzinata per unità di superficie:

$$E_{strain} = \left[C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}}\right]\epsilon^2 h = A\epsilon^2 h \tag{1.6}$$

dove la costante A è detta modulo biassiale [4]. La 1.6 può essere trovata anche nella forma [72]:

$$E_{strain} = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \epsilon^2 h \tag{1.7}$$

dove $G \in \nu$ sono detti, rispettivamente, modulo di scorrimento e rapporto di Poisson e, nel caso di un solido isotropo, sono legati alle costanti elastiche $C_{11} \in C_{12}$ dalle relazioni $G = (C_{11} - C_{12})/2 \in \nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$ [4]

Calcolo dello spessore critico e introduzione di dislocazioni

Dall'analisi delle relazioni 1.6 e 1.7, si nota che la densità di energia di deformazione cresce linearmente con lo spessore dell'epistrato sottoposto a sforzo biassiale.

Esiste uno spessore limite che può essere depositato prima che avvenga un rilassamento plastico della struttura, mediante l'inserimento di dislocazioni. Tale parametro, detto spessore critico h_c , è definito come lo spessore per il quale la densità di energia di deformazione, E_{strain} , coincide con la densità di energia per l'introduzione di una dislocazione, E_D [72]. Tale energia dipende dal tipo specifico di dislocazione: misfit, a vite, di bordo, a semicerchio, ecc. L'energia per l'introduzione di una dislocazione a vite, che, come dimostrato in [62, 72], presenta il valore minimo di E_D , può essere stimata mediante l'espressione [72]:

$$E_D \approx \left(\frac{Gb^2}{8\pi\sqrt{2}a(x)}\right) ln\left(\frac{h}{b}\right)$$
 (1.8)

dove a(x), definito mediante la 1.1, è il parametro reticolare di bulk dell'epistrato, h è lo spessore del film, b è il modulo del vettore di Burgers e Gil modulo di scorrimento.

Uguagliando le relazioni 1.7 e 1.8 ed imponendo $h=h_c$, si ottiene un espressione che consente di stimare lo spessore critico per una determinata coppia substrato-episrato [40]:

$$h_c \approx \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{(2)}}\right) \left[\frac{b^2}{a(x)}\right] \left[\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right) ln\left(\frac{h_c}{b}\right)\right]$$
(1.9)

In figura 1.1.2 calcoliamo, mediante la teoria esposta, l'andamento di h_c per l'eterostruttura $Si/Si_{1-x}Ge_x$, di interesse per il presente lavoro di tesi, al variare della concentrazione nell'intervallo 0.1 < x < 1. Dall'esame di figura 1.1.2 si nota, ad esempio, che lo spessore massimo di silicio tensile che può essere cresciuto su un substrato di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ è di circa 170 nm.

Oltre allo spessore critico h_c per un singolo strato epitassiale, può essere definito un secondo spessore limite, che chiameremo H_c , riferito a multistrutture, quali ad esempio superreticoli o MQW.

Mentre lo spessore limite del singolo strato non può essere superato, in quanto è una caratteristica intrinseca della coppia substrato-epistrato utilizzata, quello relativo alla multistruttura può essere aumentato sensibilmente tramite la realizzazione dei cosiddetti multistrati a deformazione compensata. In tali strutture la tensione elastica viene annullata alternando opportunamente epistrati con deformazione tensile e compressiva. La condizione grazie alla quale ciò risulta possibile, può essere ricavata, nell'ambito della teoria



Figura 1.1.2: Andamento di h_c per l'eterostruttura $Si/Si_{1-x}Ge_x$, calcolato secondo la relazione 1.9, al variare della concentrazione nell'intervallo 0.1 < x < 1.

dell'elasticità lineare, richiedendo che il doppio strato tensile/compressivo raggiunga il suo stato di minima energia, che corrisponde all'assenza di tensione media sulla coppia.

Indicando con a_{e1} e a_{e2} i parametri reticolari di bulk per la coppia tensile/compressivo e con t_{e1} e t_{e2} i rispettivi spessori, la densità di energia di deformazione media, U_{av} , del sistema può essere scritta come:

$$U_{av} = \frac{U_1 t_{e1} + U_2 t_{e2}}{t_{e1} + 1_{e2}} \tag{1.10}$$

dove le espressioni per $U_1 \in U_2$ possono essere ottenute dall'equazione 1.5, sostituendo alla deformazione ϵ calcolata nelle relazioni 1.4, rispettivamente, le quantità $\epsilon_1 = |a_s - a_{e1}|/a_s \in \epsilon_2 = |a_s - a_{e2}|/a_s$.

Imponendo $\partial U_{av}/\partial \epsilon_1 \equiv 0$, si ottiene la condizione di sforzo medio nullo nel piano dell'interfaccia, mediante la quale possono essere ottenuti valori di Hc virtualmente infiniti. Tale condizione può essere espressa mediante la relazione [61]:

$$t_1 A_1 \epsilon_1 a_{e1} + t_2 A_2 \epsilon_2 a_{e2} = 0 \tag{1.11}$$

Nel caso sia verificata l'equazione 1.11, la relazione tra le costanti reticolari della coppia tensile/compressiva e la costante reticolare del substrato cubico è data da:

$$a_s = \frac{t_1 A_1 a_{e1} a_{e2}^2 + t_2 A_2 a_{e2} a_{e1}^2}{t_1 A_1 a_{e2}^2 + t_2 A_2 a_{e1}^2}$$
(1.12)

La relazione 1.12 consente di stimare lo spessore critico H_c di una struttura in cui la condizione di compensazione non sia esattamente verificata [61]. Tale evenienza è spesso correlata al fatto che non tutte le strutture che soddisfano la condizione 1.11 sono realmente realizzabili da un punto di vista sperimentale.

Per una coppia tensile/compressiva non perfettamente bilanciata la relazione 1.12 fornirà un valore di a_s diverso, diciamo a'_s , dal valore del parametro reticolare effettivo dello srato cubico sul quale viene depositata la coppia di strati. In tal caso possiamo dare un'espressione del disaccordo reticolare tra lo strato cubico e la coppia tensile/compressiva mediante la relazione $\epsilon' = (a_s - a'_s)/a_s$. Il valore di H_c può quindi essere stimato utilizzando il valore di ϵ' nell'equazione 1.9, facendo attenzione a definire correttamente i parametri a(x) e G.

1.2 Modalità di crescita nell'eteroepitassia di materiali con disaccordo reticolare

La descrizione fatta nel precedente paragrafo è valida esclusivamente per deposizioni di film planari su substrati considerati indeformabili. In realtà la planarità dell'epistrato è una condizione che può essere ottenuta esclusivamente in determinate condizioni. Infatti una via alternativa alla riduzione dell'energia elastica mediante rilassamento plastico è rappresentata dalla formazione di aggregati tridimensionali (detti cluster o isole), che deformano i piani reticolari dell'epistrato.

Il caso di una deformazione compressiva (caso del Ge/Si), viene rappresentato in figura 1.2.1.

Dall'esame di figura 1.2.1, si nota che nella parte alta dell'isola la cella si allarga, rilassando quindi lo strain e l'energia elastica, mentre ai bordi della base si comprime.

Tale meccanismo di rilassamento fa diminuire l'energia elastica complessiva accumulata ma comporta un incremento dell'energia superficiale del film, correlato all'aumento di superficie.



Figura 1.2.1: Meccanismo di rilassamento dello strain mediante la formazione di aggregati tridimensionali per il sistema $Si_{1-x}Ge_x/Si$

La competizione tra il termine di energia di strain ed energia superficiale determina la modalità di crescita di un film epitassiale e la sua morfologia. Esiste una classificazione standard [6] che lega le modalità di crescita di un'eteroepitassia al rapporto tra il disaccordo reticolare ϵ ed il coefficiente di adesione W. Quest'ultimo è definito come la differenza relativa delle tensioni superficiali di epi- e substrato, secondo la formula $W = (\gamma_{sv} - \gamma_{ev})/\gamma_{sv}$, dove γ_{sv} e γ_{ev} sono rispettivamente, le tensioni superficiali relative alle interfacce substrato/vuoto ed epistrato/vuoto).

Tale classificazione, schematizzata in figura 1.2.2, prevede l'esistenza di tre dinamiche di crescita

- Dinamica di crescita di Volmer-Weber (VW) [87]: il materiale depositato nuclea a gocce direttamente sul substrato. Tali aggregati possono essere sia epitassiali che disorientati. Si verifica per W<0 o, ad alti valori di ε, per W>0;
- 2. Dinamica di Franck-Van der Merwe (FM) [26]: la crescita avviene in modo planare e coerente fino ad hc. In seguito il film rilassa per inserzione di dislocazioni mantenendosi essenzialmente planare. Tale meccanismo di crescita si verifica per $\epsilon < 2\%$ e W>0;
- 3. Dinamica di crescita di Stranski-Krastanov (SK) [77]:intermedia tra le due precedenti. Il film cresce planarmente (wetting layer WL) ed in modo pseudomorfico fino ad un dato spessore critico hc, al di sopra del quale si ha la formazione di aggregati (isole) epitassiali parzialmente



Figura 1.2.2: Classificazione di Bauer per i modi di crescita eteroepitassiali.

rilassate. Per tale regime si ha necessità di W>0 e di un disaccordo reticolare tanto più grande quanto maggiore è W.

Poiché Ge e Si hanno un disaccordo reticolare del 4.2% e il Ge ha una energia superficiale minore del Si, la crescita di Ge/Si segue una dinamica di tipo Stranski-Krastanov.

Ovviamente il disaccordo reticolare diminuisce nelle eterostrutture del tipo $Si_{1-y}Ge_y/Si_{1-x}Ge_x$ e, quindi, se la concentrazione y di Ge nell'epistrato è maggiore della concentrazione x nel substrato, la crescita tende a diventare bidimensionale (modalità FM) quando la differenza tra x e y diventa piccola. Viceversa se y<x, si avrebbe, in base a tale classificazione, una crescita di tipo Volmer-Weber, indipendentemente dai valori di x e y.

E' importante considerare il fatto che la classificazione proposta da Bauer vale in condizioni di equilibrio termodinamico e, quindi, deve essere vista come una tendenza del sistema verso una certa modalità di crescita. Infatti 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.

Inoltre la classificazione proposta non tiene conto di effetti di segregazione e

di interdiffusione che possono presentarsi nella deposizione di leghe di SiGe. In tali sistemi la morfologia degli epistrati dipende quindi fortemente dalle condizioni di crescita utilizzate (temperatura del substrato, flusso dei gas, presenza di gas di trasporto o sulfattanti etc.). In particolare, abbassando la temperatura di crescita si riescono a depositare strati planari epitassiali anche laddove, in condizioni di equilibrio termodinamico, sarebbe prevista una crescita a isole. Parte del lavoro da me svolto in questa tesi è stato proprio quello di ottimizzare la crescita planare dei vari strati delle multi-quantum well. Tale procedimento, nella crescita mediante CVD, è reso complicato dal fatto che, come vedremo nel prossimo paragrafo, le temperature devono comunque essere sufficientemente elevate, da permettere la pirolisi delle specie gassose sulla superficie del substrato.

1.3 Elementi di crescita epitassiale per le leghe di SiGe

Gli strati di Si e di SiGe, che compongono le eterostrutture oggetto della presente tesi, sono stati depositati mediante la tecnica di *Deposizione Chimica da Fase Vapore* (CVD), in un apparato di ultra alto vuoto (UHV), che verrà descritto in dettaglio nel prossimo capiolo.

Nella tecnica CVD il materiale che si vuole depositare è incluso in un *precursore* gassoso che giunge sulla superficie del substrato posto ad una temperatura T.

Il processo di crescita, attivato termicamente, può essere schematizzato nelle seguenti fasi:

- 1. trasporto del gas precursore sulla superficie del substrato;
- 2. adsorbimento sulla superficie dei gas reagenti inclusi nel precursore;
- 3. decomposizione molecolare (pirolisi) dei reagenti, con liberazione della specie chimica da depositare, in forma di adatomi o radicali adsorbiti dalla superficie del substrato. Ad esempio la reazione di crescita epitassiale di silicio, a partire dal gas SiH_4 (silano) come precursore, è : $SiH_4(g) \rightarrow Si(s) + 2H_2(g);$
- 4. desorbimento dei prodotti della reazione di pirolisi;

5. allontanamento di tali prodotti.

In funzione della temperatura T del substrato, il fattore dominante nella reazione di crescita può essere la velocità con cui le specie reagenti vengono trasportate fino alla superficie del campione (fase cinetica, ad alte temperature) o la velocità della reazione sulla superficie di crescita (fase diffusiva, a basse temperature). La presenza di questi due tipi di meccanismi è illustrata in figura 1.3.1, in cui è riportato l'andamento della velocità di crescita in funzione di T, nel caso di una crescita omoepitassiale di silicio, per diversi tipi di gas precursore [78].

In figura 1.3.1, sono evidenziate due regioni: la regione A e la regione B.



Figura 1.3.1: Dipendenza dalla temperatura delle velocità di crescita degli strati di silicio per diversi tipi di gas precursori. Nella regione B la deposizione avviene per controllo del trasferimento di massa, nella regione A per controllo della reazione di superficie.

Nella regione B la velocità di crescita dipende dal controllo del trasferimento di massa ed è sostanzialmente indipendente dalla temperatura, mentre nella regione A segue una legge esponenziale del tipo $\nu \sim exp(-E_a/kT)$, in cui il processo di crescita è regolabile attraverso la temperatura ed è legato al controllo delle reazioni di superficie.

Nella crescita eteroepitassiale delle leghe di SiGe, il gas precursore del Ge, il

 GeH_4 (Germano), si decompone sulla superficie in modo analogo al SiH_4 , ma con energie di attivazione dei processi di adsorbimento ed incorporazione più basse. Ne segue che le energie di attivazione per la deposizione di una lega $Si_{1-x}Ge_x$ sono più basse rispetto a quelle del silicio puro ed, in particolare, l'energia di attivazione complessiva del processo decresce all'aumentare del contenuto di Ge nella lega.

Tuttavia, la velocità di crescita di leghe di $Si_{1-x}Ge_x$ mostra dipendenze diverse dalla concentrazione di Ge, al variare della temperatura. In particolare, la velocità di crescita diminuisce al crescere della concentrazione di Ge a 700°C, mentre aumenta monotonamente a 570 °C. A temperature intermedie, all'aumentare della concentrazione di Ge è stato osservato un picco nelle velocità di crescita del film [43]. La dipendenza descritta è dovuta al fatto che il Ge aumenta il desorbimento dell'idrogeno dalla superficie di reazione [43].

1.4 Proprietà elettroniche delle eterogiunzioni di SiGe

Eterostrutture con precise caratteristiche elettroniche possono essere realizzate sfruttando le discontinuità che si creano, in banda di valenza e conduzione, alle interfacce tra materiali aventi differenti gap proibite.

Per determinare la forma delle bande di una generica eterostruttura di tipo $Si_{1-y}Ge_y/Si_{1-x}Ge_x$ è, in primo luogo, necessario studiare come varia la gap fondamentale nelle leghe di SiGe bulk. Devono essere poi considerate le modificazioni della struttura a bande dell'epistrato indotte dalle presenza dello strain. Infine deve essere compreso il ruolo dello strain e della natura chimica degli strati nel determinare l'allineamento delle bande.

Sulla base della schematizzazione accennata, in questa sezione, verranno brevemente descritti alcuni aspetti teorici concernenti l'allineamento delle bande nelle eterogiunzioni di SiGe.

1.4.1 Proprietà delle leghe di SiGe bulk

Nel silicio e nel germanio il minimo della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza occorrono in punti diversi dello spazio k. La banda proibita fondamentale è, quindi, di tipo indiretto ed assume, rispettivamente, il valore di $E_g=1.11$ eV per il silicio e $E_g=0.66$ eV per il germanio, a 300K. Il minimo della banda di conduzione per il silicio (minimo Δ) è sei volte degenere e si trova tra il punto X e Γ della prima zona di Brillouin, mentre per il germanio è quattro volte degenere ed è posizionato nel punto L [73, 83]. La dipendenza della gap indiretta dalla concentrazione di germanio nelle leghe di SiGe è stata determinata sperimentalmente per la prima volta nel lavoro di Braustein et al.[8], mediante misure di assorbimento ottico, al quale sono seguiti diversi lavori sperimentali e teorici, tra i quali il lavoro di Weber e Alonso, basato su misure di fotoluminescenza [48], ed i conti a bande di Krishnamurthy e Sher [50], effettuati utilizzando il metodo VCA (Virtual Cristal Approximation) e MCPA (Molecular Coherent Potential Approximation).

I risultati dei lavori citati vengono confrontati in figura 1.4.1.

Tali lavori sono concordi nel dimostrare che, al pari del Si e del Ge, anche



Figura 1.4.1: Energia della banda proibita della lega $Si_{1-x}Ge_x$, rilassata [8, 48, 50] e coerente ad un substrato di Si [71], in funzione della concentrazione di Ge. Per x=0.85 nella lega rilassata avviene la transizione da minimi di conduzione tipo silicio a minimi di tipo germanio

la gap delle leghe di $Si_{1-x}Ge_x$ è indiretta e decresce in maniera monotona all'aumentare della concentrazione di germanio, da 1.17 eV a 0.74 eV, alla temperatura di circa 4K. La struttura delle bande delle leghe di $Si_{1-x}Ge_x$ è, inoltre, di tipo silicio, con sei minimi degeneri lungo la direzione Δ , fino ad un valore di x=0.85, ed è di tipo germanio, con quattro minimi degeneri lungo la direzione L, per x>0.85 [8, 48, 50].

Allo scopo di ottenere una dipendenza analitica dell'andamento dell'ener-

gia di gap, in funzione della concentrazione di germanio, è utile riportare la parametrizzazione effettuata in [48]:

$$E_g = 1.155 - 0.43x + 0.0206x^2 \quad [eV] \qquad per \quad x < 0.85 \tag{1.13}$$

$$E_g = 2.010 - 1.27x \quad [eV] \qquad per \quad x < 0.85 \tag{1.14}$$

E', inoltre, importante far subito notare che, in presenza di una deformazione biassiale, si verifica una consistente variazione della gap indiretta. Il problema della determinazione della gap indiretta per leghe di $Si_{1-x}Ge_x$

Il problema della determinazione della gap indiretta per legne di $Si_{1-x}Ge_x$ pseudomorfe ad un substrato di silicio cubico, è stata studiata, nell'intervallo 0 < x < 0.75, in numerosi articoli sperimentali, mediante misure di fotoluminescenza in [71, 40, 76, 16], assorbimento ottico [20] e mediante lo studio del trasporto in Si/SiGe/Si-HBT (*Hetero Bipolar Transistor*).

L'andamento dell'energia di gap può essere stimato mediante l'espressione:

$$E_q = 1.17 - 0.896x + 0.396x^2 \quad [eV] \tag{1.15}$$

ottenuta in [71], interpolando le misure di fotoluminescenza. I valori di E_g ottenuti dall'equazione 1.15 sono riportati in figura 1.4.1 per 0<x<0.75.

Dall'esame di figura 1.4.1 è evidente che, nel caso di SiGe pseudomorfo al silicio, la presenza di una deformazione biassiale provoca una netta riduzione della banda proibita rispetto al valore della lega rilassata. Come la presenza di uno strain biassiale influisca sulla struttura a bande verrà discusso nella prossima sezione.

1.4.2 Effetti dello strain sulla struttura a bande

Come specificato precedentemente, un film cresciuto in maniera coerente su un substrato cubico è sottoposto ad uno sforzo biassiale. La deformazione tetragonale che ne risulta può essere decomposta in un termine idrostatico, legato alla variazione frazionaria di volume del film, ed un termine uniassiale. Tali termini sono dati dalle relazioni [83]:

strain idrostatico:
$$(2\epsilon_{||} + \epsilon_{\perp}) = \Delta V/V$$

strain uniassiale: $(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{||})$ (1.16)

La presenza delle due componenti dello strain determina una modificazione dello schema a bande dell'eterostruttura, che può essere descritta mediante l'utilizzo di quantità note come potenziali di deformazione [83].

La componente idrostatica dello strain determina uno shift della posizione

media della banda di conduzione e di valenza, $\Delta E_{c,av}$ e $\Delta E_{v,av}$, dato dalle formule [83, 92]:

$$\Delta E_{c,av} = a_c \Delta V/V = a_c (2\epsilon_{||} + \epsilon_{\perp})$$

$$\Delta E_{v,av} = a_v \Delta V/V = a_v (2\epsilon_{||} + \epsilon_{\perp})$$
(1.17)

dove a_c ed a_v sono i potenziali di deformazione idrostatici per la banda di conduzione e valenza .

La componente uniassiale determina, invece, la rimozione delle degenerazioni in energia presenti nei punti estremali in banda di valenza e conduzione.

Per quanto concerne i punti estremali della banda di valenza, ricordiamo che sono due volte degeneri e sono situati a k = 0. In particolare, le bande di valenza sono dette lacune pesanti (heavy holes, HH) e leggere (light holes, LH) dal valore della loro massa efficace, $m_{HH}=0.49m_0$ e $m_{LH}=0.16m_0$.

E' da notare anche la presenza di una terza banda di valenza, detta banda SO, separata da quelle estremali per appena 0.044 eV per effetto dell'accoppiamento spin-orbita.

Gli shift delle bande LH, HH ed SO, dovuti alla combinazione del contributo dello strain uniassiale e dell'effetto spin-orbita, sono dati dalle formule [83, 92]:

$$\Delta E_{v,LH} = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E + \frac{1}{2}[\Delta^2 + \Delta_0\delta E + \frac{9}{4}(\delta E)^2]^{1/2}$$

$$\Delta E_{v,HH} = \frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E \qquad (1.18)$$

$$\Delta E_{v,SO} = \frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E - \frac{1}{2}[\Delta^2 + \Delta_0\delta E + \frac{9}{4}(\delta E)^2]^{1/2}$$

dove Δ_0 è la separazione dovuta all'effetto spin-orbita, la quantità δE , per uno strain uniassiale nella direzione [001], è data da $\delta E_{[100]} = 2b(\epsilon_{\perp} - \epsilon ||)$ e il parametro *b* è il potenziale di deformazione nel caso di distorsioni tetragonali. Per quanto concerne la banda di conduzione, la presenza di uno strain uniassiale lungo la direzione [001], nel caso, ad esempio, di un silicio tensile o compressivo, determina una rimozione della degenerazione dei minimi lungo la direzione [001] rispetto a quelli lungo le [010] e le [001]. Tali shift sono descritti dalle formule [83, 92]:

$$\Delta E_c^{\ 001} = \frac{2}{3} \Xi_u^{\ \Delta} (\epsilon_{\perp} - \epsilon ||)$$

$$\Delta E_c^{\ 100,010} = -\frac{1}{3} \Xi_u^{\ \Delta} (\epsilon_{\perp} - \epsilon ||)$$
(1.19)

dove Ξ_u^{Δ} è il potenziale di deformazione uniassiale in banda di conduzione. Il minimo lungo la direzione [001] è due volte degenere ed è detto Δ_2 , il minimo

lungo le [100], [010] è quattro volte degenere ed è detto Δ_4 .

La banda di conduzione in L non viene modificata dalla presenza dello strain uniassiale lungo la direzione [001].

Un elenco dei parametri utilizzati per determinare gli shift nelle equazioni 1.17, 1.18 ed 1.19 viene presentato in tabella 1.2.

Il parametro Δ_0 e i potenziali di deformazione sono stati ricavati teorica-

| | Si teorico | Si sperimentale | Ge teorico | Ge sperimentale |
|------------------|------------|------------------|------------|------------------|
| Δ_0 | - | 0.04 | - | 0.30 |
| a_c | 4.18 | 3.3 | 2.55 | - |
| a_v | 2.46 | 1.80 | 1.24 | - |
| Ξ_u^{Δ} | 9.16 | $8.6 {\pm} 0.4$ | 9.42 | - |
| b | -2.35 | -2.10 ± 0.10 | -2.55 | -2.86 ± 0.15 |

Tabella 1.2: Valori dello shift SO e dei potenziali di deformazione, espressi in eV [83]

mente e misurati sperimentalmente per il silicio ed il germanio puri, mentre non è stata fatta alcuna stima dei parametri relativi alle leghe $Si_{1-x}Ge_x$, per le quali viene utilizzata un'interpolazione lineare [88, 83].

Utilizzando le equazioni 1.17, 1.18 ed 1.19, è possibile stimare l'effetto dello strain sulla struttura a bande delle leghe di silicio germanio.

In figura 1.4.2 viene illustrato, a titolo di esempio, l'effetto della componente idrostatica ed uniassiale sulle bande di un Si pseudomorfo ad uno strato di $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ cubico. Come accennato in precedenza si nota che la componente idrostatica determina uno shift coerente della posizione media delle bande, mentre la componente uniassiale determina la rottura delle degenerazioni in banda di valenza e conduzione, lasciando, però, inalterata la banda L.

Possiamo fare un ulteriore precisazione circa la diversa natura della degenerazione in banda di valenza ed in banda di conduzione. La degenerazione presente nel massimo della banda di valenza è di natura orbitale ed è dovuta al fatto che le bande contengono diverse composizione degli orbitali $p_x p_y$ e p_z . L'effetto della componente uniassiale dello strain è quindi esclusivamente quello di separare in energia le bande HH ed LH. La degenerazione presente in banda di conduzione è invece di tipo spaziale, ovvero sono presenti sei minimi equivalenti nelle direzioni [001],[010] e [001]. La rimozione delle suddetta degenerazione spaziale, oltre a definire, come nel caso precedente, la posizione in energia del minimo della banda di conduzione ne definisce anche la posizione nello spazio reciproco.

Facciamo infine notare che la teoria esposta rende conto in maniera diret-



Figura 1.4.2: Modificazioni della banda di conduzione e valenza dovute ai contributi dello strain idrostatico ed uniassiale per il sistema $Si/Si_{0.7}Ge_{0.3}$ [73].

ta della variazione di energia di gap, riportata in figura 1.4.1, per un film di SiGe pseudomorfo ad un substrato di silicio. In particolare il valore della gap in presenza di strain, può essere calcolato sottraendo il massimo della banda di valenza, ottenuto applicando le relazioni 1.18, al minimo della banda di conduzione, ottenuto mediante le relazioni 1.19.

1.4.3 Allineamento delle bande

Un altro elemento fondamentale per determinare il profilo di banda nelle eterostrutture è l'allineamento della banda proibita, che si realizza nelle eterogiunzioni tra diversi materiali semiconduttori.

Il problema dell'allineamento delle bande risente di due tipi di effetti: gli effetti dovuti allo strain, discussi nella precedente sezione, e gli effetti derivanti dalla differente natura chimica degli elementi coinvolti [88, 89].

Indipendentemente dal valore della banda proibita, per la generica giunzione $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-x_s}Ge_{x_s}$, sono possibili due tipi di allineamento, schematizzati in figura 1.4.3: l'allineamento di tipo I e l'allineamento di tipo II.

Nell'allineamento di tipo I la banda proibita più piccola è contenuta all'interno di quella più grande, mentre nell'allineamento di tipo II esiste un intervallo di energia comune alle due bande, ma la più piccola non è completamente contenuta all'interno della maggiore [1].



Figura 1.4.3: I due tipi di allineamento possibili per una giunzione di tipo $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-x_s}Ge_{x_s}$

Per definire in maniera completa lo schema a bande dell'eterogiunzione è necessario conoscere, altre alla gap fondamentale della lega di SiGe rilassato e gli effetti dello strain, anche uno dei due off-set di banda: quello in banda di conduzione, $\Delta E_c = E_c^{min}(x) - E_c^{min}(x_s)$, o quello in banda di valenza $\Delta E_v = E_v^{min}(x) - E_v^{min}(x_s)$.

La discontinuità in banda di valenza è stata ottenuta, considerando sia gli effetti di strain che di natura chimica, nel lavoro di Van der Walle et. al. [88], mediante un calcolo autoconsistente. In particolare, in questo lavoro, sono stati calcolati gli allineamenti di banda per tre valori della concentrazione di germanio nel substrato, pari a $x_s = 0$, $x_s = 1$ e $x_s = 0.4$, ottenendo una debole dipendenza lineare. Il valore della discontinuità di banda in tutto l'intervallo di concentrazioni è stato quindi ottenuto, dalle tre curve, mediante un'interpolazione lineare, che riportiamo nella seguente formula:

$$\Delta_v^{av} = (x - x_s)(0.47 - 0.06x_s) \tag{1.20}$$

Nota la discontinuità in banda di valenza è possibile determinare lo schema a bande per tutto il range composizionale, seguendo la procedura [88, 73]:

- 1. Si somma al valore di E_g , riportato ad esempio in [8], il valore della discontinuità in banda di valenza calcolata mediante la relazione 1.20, in modo da ottenere la posizione media della banda di conduzione.
- 2. il valore ottenuto deve essere corretto per il contributo dello strain idrostatico ed uniassiale, secondo le leggi 1.17 e 1.19.

3. Si somma alla discontinuità Δ_v^{av} la correzione dovuta alla presenza della componente uniassiale dello strain secondo le formule 1.18, in modo da ottenere il massimo della banda di valenza. E' importante puntualizzare che la correzione dovuta alla componente idrostatica dello strain non deve essere aggiunta in quanto è già considerata in Δ_v^{av} .

In figura 1.4.4 vengono riportati i valori di $\Delta E_c \in \Delta E_v$ per una generica eterostruttura $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-x_s}Ge_{x_s}$, ottenuti, in tutto l'intervallo composizionale mediante la teoria esposta [73]. Bisogna però tenere presente che, sebbene ci sia un generale accordo sul tipo di allineamento presente nelle eterogiunzioni al variare di $x \in x_s$, i valori delle discontinuità sono tuttora dibattuti in letteratura.

Dalle curve di livello si ricava che il valore più alto del massimo della banda di valenza si trova sempre nello strato a più alta concentrazione di germanio. Per $x < x_s$ il minimo della banda di conduzione giace nello strato deformato e, dal momento che in questo caso $\Delta E_v < 0$, l'allineamento è di tipo II. Quindi una eterogiunzione $Si/Si_{1-x_s}Ge_{x_s}$ è sempre di tipo II per ogni valore di x_s nel caso di crescita coerente.



Figura 1.4.4: Discontinuità delle bande di conduzione ΔE_C e di valenza ΔE_V , espresse in meV, per una struttura con substrato cubico ed epistrato pseudomorfo [73]

1.5 Sviluppo di quantum well di Si/SiGe in banda di conduzione

Come accennato in precedenza, sebbene la teoria discussa nei paragrafi 1.4.2 e 1.4.3 sia generalmente accettata, non esiste un preciso accordo sulla determinazione degli off-set di banda ΔE_c che sono, altresì, attualmente oggetto di ricerca da un punto di vista teorico e sperimentale [86, 88, 70].

Per questa ragione, la presente tesi è, in realtà, parte di una collaborazione più ampia ed, in particolare, lo studio teorico delle proprietà elettroniche delle eterostrutture realizzate è stato effettuato dal Professor G. Grosso e dal Dottor M. Virgilio, presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Pisa, mediante un nuovo approccio basato su calcoli di tipo Tight Binding. La discussione dei risultati ottenuti mediante tale metodo ed il confronto con i dati sperimentali di questa tesi verrà presentata nel capitolo 4. Per adesso, ci limiteremo ad una discussione di tipo qualitativo mirata a delineare una sequenza di strati che consenta di ottenere effetti di confinamento elettronico in una quantum well, all'interno della banda di conduzione.

Un risultato generalmente condiviso nei lavori teorici presenti in letteratura è che, come accennato in precedenza, l'eterogiunzione $Si/Si_{1-x}Ge_x$ mostra, per ogni x, un allineamento di tipo II e, quindi, un minimo spaziale della banda di conduzione nella regione del silicio. Tale eterogiunzione può essere, in principio, utilizzata per ottenere delle strutture a buca quantica, caratterizzate da un pozzo in silicio ed una barriera in SiGe.

In realtà, come discusso nel paragrafo 1.1, la presenza di un rilevante disaccordo reticolare, tra il silicio ed una lega di $Si_{1-x}Ge_x$ ad alti x, può produrre problemi relativi al rilassamento plastico delle strutture cresciute. Ciò riduce l'intervallo di effettivo interesse sperimentale a valori di x \leq 0.5. E', inoltre, naturale, che anche valori troppo piccoli di x risultino inadeguati, in quanto possono dar luogo ad off-set di banda insufficienti per ottenere fenomeni di confinamento in QW . Per questa ragione l'intervallo di concentrazioni utili per la realizzazione delle eterostrutture può essere ulteriormente ridotto a 0.2 < x < 0.5. Tale intervallo fornisce un valore dell'off-set di banda compreso tra circa 100 e 300 meV [73, 86].

A questo punto, possediamo tutti gli strumenti per definire una generica sequenza di strati che consenta realizzare una quantum well in banda di conduzione.

Definiremo, in particolare, due tipologie di strutture:

1. una struttura di tipo $Si_{1-x}Ge_x/Si/Si_{1-x}Ge_x$, nella quale gli strati di silicio germanio svolgono la funzione di barriera ed il confinamento elettronico avviene nello strato di silicio tensile.

2. una struttura di tipo $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-y}Ge_y/Si_{1-y}Ge_y/Si_{1-x}Ge_x$, con y>x, che presenta le medesime caratteristiche della precedente ed inoltre, mediante l'inserimento dello strato compressivo $Si_{1-y}Ge_y$, consente di ottenere una compensazione dello strain, secondo la teoria esposta nella paragrafo 1.1.



Figura 1.5.1: Allineamento in banda di conduzione per una generica struttura di tipo $Si_{1-x}Ge_x/Si/Si_{1-x}Ge_x$ (in alto) e di tipo $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-y}Ge_y/Si_{1-x}Ge_0x$ (in basso).

In figura 1.5.1 viene mostrato, per le due eterostrutture proposte, lo schema degli allineamenti in banda di conduzione. Tali schemi tengono conto, in maniera qualitativa, degli shift dovuti alla presenza dello strain, descritti nelle precedenti sezioni.

Come accennato in precedenza, in entrambe le strutture il minimo spaziale in banda di conduzione è nella regione di silicio.

I minimi del cristallo rilassato di $Si_{1-x}Ge_x$, in $\Delta_2 \in \Delta_4$, sono degeneri. Il silicio, a causa della deformazione biassiale tensile, ha il minimo in Δ_2 , mentre il $Si_{1-y}Ge_y$, a causa dello stress biassiale compressivo, ha il minimo in Δ_4 .

Il profilo delineato dall'andamento dei minimi in Δ_2 , nelle varie regioni dell'eterostruttura, fornisce il potenziale di confinamento V(z) per gli elettroni. Senza avere la pretesa di effettuare una descrizione rigorosa delle proprietà elettroniche di un sistema analogo a quello descritto in figura 1.5.1, ci proponiamo di stimare gli spessori di silicio che è necessario crescere per ottenere una separazione in energia, E_{10} , tra i primi due livelli confinati dell'ordine di $E_{10} \sim 20$ -40 meV. Una separazione di questo genere consentirebbe di ottenere delle transizioni intersottobanda nell'intervallo 5÷10 Thz, di interesse per la presente tesi.

Per effettuare tale stima possiamo utilizzare l'approssimazione di massa ef-



Figura 1.5.2: Andamento del livello fondamentale E_0 , del primo livello eccitato E_1 e della loro differenza E_{10} , in funzione dello spessore del pozzo. I valori sono stati calcolati utilizzando un potenziale di confinamento di 200 meV

ficace e risolvere l'equazione di Schröedinger, in presenza del potenziale V(z) di figura 1.5.1, mediante il modello di buca finita. In figura 1.5.2 mostriamo il calcolo dei livelli E_0 ed E_1 effettuati utilizzando una massa efficace $m_{ZZ} = 0.98$ per il silicio ed un valore del potenziale di confinamento V(z) pari a 200 meV (è stato scelto un valore intermedio tra quelli previsti per le discontinuità di banda per l'eterogiunzione $Si/Si_{1-x}Ge_x$ con 0.2 < x < 0.5). Dall'esame di figura 1.5.2 risulta che gli spessori delle well devono essere com-

presi nell'intervallo 4-8 nm. Film planari caratterizzati da uno spessore di

quest'ordine, come dimostreremo nel capitolo 3 e 4, possono essere cresciuti nel nostro apparato UHV-CVD, mediante un accurato controllo delle pressioni e delle temperature di crescita.

Per concludere questo paragrafo, è opportuno fare un'ulteriore considerazione riguardo la crescita di un'eterostruttura del tipo descritto, per la quale è necessaria la deposizione di uno strato cubico rilassato della lega $Si_{1-x}Ge_x$. In questi casi viene comunemente utilizzato un substrato di Si cubico rilassato, a partire dal quale è possibile ottenere una lega cubica rilassata di $Si_{1-x}Ge_x$, di buona qualità cristallina, mediante una procedura lunga e complessa, che descriveremo nel capitolo 3. Tale procedura può essere evitata grazie all'utilizzo di nuovi substrati disponibili in commercio: il Silicon Germanium On Insulator (SGOI) e lo Strained Silicon On Insulator (SSOI). Questi nuovi substrati permettono la deposizione diretta di una lega di $Si_{1-x}Ge_x$, con x=0.2. Per tale ragione questo valore è stato scelto come concentrazione x_s dei substrati su cui crescere le eterostrutture.

1.6 Assorbimento elettronico intersottobanda in QW basate su silicio e germanio

In questo paragrafo verrà presentata una derivazione delle regole di selezione per le transizioni intersottobanda in banda di conduzione in QW basate su silicio e germanio come sistema materiale. Tali regole di selezione sono importanti per definire la geometria del set-up sperimentale per le misure di assorbimento che saranno descritte nel capitolo 4.

Affinchè una transizione tra uno stato iniziale $\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ ed uno stato finale $\varphi_f(\mathbf{r}, \mathbf{k}')$ sia permessa, il sistema deve presentare un accoppiamento finito tra il campo elettromagnetico incidente ed il moto elettronico, ovvero un elemento di matrice $M(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ non nullo.

L'elemento di matrice $M(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ può essere scritto nella forma [5]:

$$M(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -i\hbar \frac{eA_0}{m_0} \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \int \varphi_f^*(\mathbf{r}, \mathbf{k}') \nabla_{\mathbf{r}} \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d^3 \mathbf{r}$$
(1.21)

dove è stata utilizzata l'espressione standard per il potenziale di interazione radiazione-materia $V_I = (eA_0/m_0)\mathbf{e}_{\lambda}\cdot\mathbf{p}$ ed in cui A_0 è il modulo del potenziale vettore del campo elettromagnetico incidente, \mathbf{e}_{λ} e il versore polarizzazione, m_0 la massa dell'elettrone e $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}$ l'operatore impulso.

Utilizzando la relazione $\nabla_{\mathbf{r}}\varphi(\mathbf{r},\mathbf{k}) = (im/\hbar^2)[\nabla_k E_k]\varphi(\mathbf{r},\mathbf{k})$, valida genericamente per un elettrone in una banda $E_{\mathbf{k}}$ [5], l'equazione 1.21 assume la forma:

$$M(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = (eA_0/\hbar)\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \int \varphi_f^*(\mathbf{r}, \mathbf{k}') \left[\nabla_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}\right] \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d^3\mathbf{r}$$
(1.22)

Per un semiconduttore multivalle, la relazione di dispersione $E_{\mathbf{k}}$ può essere espressa utilizzando il tensore della massa efficace m_{ij} [5]:

$$E_{\mathbf{k}} = \sum_{ij} \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2m_{ij}} \qquad i, j = x, y, z \tag{1.23}$$

Sostituendo l'equazione 1.23 nell'equazione 1.22 ed indicando i versori degli assi x, y, z rispettivamete con $\mathbf{i}_x, \mathbf{i}_y, \mathbf{i}_z$ si ottiene:

$$M(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = eA_0\hbar \left\{ \left(\frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_x}{m_{xx}} + \frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_y}{m_{xy}} + \frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_z}{m_{xz}} \right) \int d^3 \mathbf{r} \varphi_f^* k_x \varphi_i + \left(\frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_x}{m_{xy}} + \frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_y}{m_{yy}} + \frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_z}{m_{yz}} \right) \int d^3 \mathbf{r} \varphi_f^* k_y \varphi_i + \left(\frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_x}{m_{xz}} + \frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_y}{m_{yz}} + \frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_z}{m_{zz}} \right) \int d^3 \mathbf{r} \varphi_f^* k_z \varphi_i \right\}$$
(1.24)

Per transizioni tra stati confinati all'interno di Quantum Well, le funzioni d'onda $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ possono essere fattorizzate nel seguente modo:

$$\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i\mathbf{k}_{||} \cdot \boldsymbol{\rho}) \phi(z) U_{\mathbf{k}}^{c}(\mathbf{r})$$
(1.25)

dove con z è indicata la direzione di crescita, $\mathbf{k}_{\parallel} \equiv (k_x, k_y)$, $\boldsymbol{\rho} \equiv (x, y)$, $\phi(z)$ è la soluzione dell'equazione di Schröedinger unidimensionale in presenza di un potenziale di confinamento V(z), e $U_k^c(\mathbf{r})$ è la parte periodica della funzione di Block.

Sfruttando il fatto che le ϕ sono lentamente variabili rispetto alle U_k^c è possibile applicare la seguente approssimazione agli integrali nella relazione 1.24 [5]:

$$\int d^{3}\mathbf{r}\varphi_{f}^{*}k_{j}\varphi_{i} = \int d^{3}\mathbf{r}U_{\mathbf{k}'}^{c}k_{j}U_{\mathbf{k}}^{c} \cdot \frac{1}{S} \int d^{3}\mathbf{r}e^{i(\mathbf{k}'_{||}-\mathbf{k}_{||})\cdot\boldsymbol{\rho}}\phi_{f}(z)\phi_{i}(z) + \int d^{3}\mathbf{r}U_{\mathbf{k}'}^{c}U_{\mathbf{k}}^{c} \cdot \frac{1}{S} \int d^{3}\mathbf{r}e^{i(\mathbf{k}'_{||}-\mathbf{k}_{||})\cdot\boldsymbol{\rho}}\phi_{f}(z)k_{j}\phi_{i}(z)$$
(1.26)

dove j = x, y, z.

Per le transizioni intersottobanda, il primo termine a secondo membro nell'equazione 1.26 si annulla in virtù delle proprietà di ortogonalità delle $\phi(z)$, pertanto, gli integrali nell'equazione 1.24, possono essere esplicitati nel seguente modo:

$$\int d^{3}\mathbf{r}\varphi_{f}^{*}k_{x,y}\varphi_{i} = \int dxdy e^{i(\mathbf{k}'_{||}-\mathbf{k}_{||})}k_{x,y}\int dz\phi_{f}(z)\phi_{i}(z) = 0$$

$$\int d^{3}\mathbf{r}\varphi_{f}^{*}k_{z}\varphi_{i} = \frac{1}{S}\int dxdy e^{i(\mathbf{k}'_{||}-\mathbf{k}_{||})}\int dz\phi_{f}(z)k_{z}\phi_{i}(z)$$
(1.27)

L'applicazione delle relazioni 1.27 all'equazione 1.24 consente di ottenere un'espressione generale per l'elemento di matrice $M(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ per le transizioni intersottobanda nel caso di massa anisotropa:

$$M(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = eA_0 \hbar \langle k_z \rangle \,\delta_{\mathbf{k}_{||}, \mathbf{k}'_{||}} \left[\frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_x}{m_{xz}} + \frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_y}{m_{yz}} + \frac{\mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{i}_z}{m_{zz}} \right]$$
(1.28)

dove $\langle k_z \rangle = \int \phi_f(z) k_z \phi_i(z) dz$.

Nel caso di semiconduttori a gap diretta, come ad esempio i III-V, gli elementi non diagonali del tensore della massa efficace sono nulli, $m_{xz}=m_{yz}=0$. Ne segue che, per questi sistemi, è possibile definire una regola di selezione sulla polarizzazione del campo elettromagnetico incidente. In particolare, le transizioni intersottobanda, tra uno stato iniziale φ_i e uno stato finale φ_f , vengono eccitate esclusivamente da un campo con una componente diversa da zero lungo la direzione di crescita z (equazione 1.28).

Per semiconduttori a gap indiretta, in cui il minimo della banda di conduzione non si trova in Γ , come il Si ed il Ge, tale regola di selezione può non essere esattamente verificata ed, in particolare, le transizioni intersottobanda possono essere eccitate anche da un campo polarizzato nel piano xy, per via degli elementi non diagonali del tensore di massa [91].

| materiale | direzione | $1/m_{xz}$ | $1/m_{yz}$ | $1/m_{zz}$ |
|-----------|---------------|------------|------------|------------|
| Si | (100) | 0 | 0 | 1.02 |
| 51 | (100) (110) | 2.12 | 0 | 3.14 |
| | (111) | 0.87 | 0.5 | 3.85 |
| Ge | (100) | 1.25 | 0.91 | 8.33 |
| | (110) | 0 | 2.73 | 4.47 |
| | (111) | 0 | 0 | 061 |

Riportiamo in tabella 1.3 un calcolo dei termini rilevanti del tensore della

Tabella 1.3: Elementi rilevanti del tensore delle masse efficaci per il Si ed il Ge, al variare dell'orientazione di crescita.

massa efficace per il silicio ed il germanio, effettuato nel lavoro di Yang et al. [91]. Dall'esame di tabella 1.3 si vede che nel Si(100), utilizzato nella presente tesi per la realizzazione delle eterostrutture, i termini non diagonali del tensore di massa sono nulli e quindi la regola di selezione descritta in precedenza è valida esattamente. Questa regola di selezione, come vedremo in seguito, avrà un ruolo determinante nella scelta del set-up di misura ottico per la rilevazione delle transizioni intersottobanda.

E' però importante notare che, nel caso del Ge(100), ad esempio, tutte le polarizzazioni del campo incidente sono permesse. Tale risultato può avere importanti applicazioni nel campo dei rilevatori QWIP. In particolare, l'utilizzo, in array di rivelatori, di QW in Ge potrebbe evitare la realizzazione dei *grating*, che vengono comunemente utilizzati per ottenere l'accoppiamento con la radiazione incidente [7, 5].

Alcune utili informazioni sulle transizioni intersottobanda possono essere ottenute in approssimazione di buca infinita. In questo caso le autofunzioni $\phi(z)$ possono essere espresse mediante le relazioni $\phi=(2/L)^{-1/2}cos(\pi nz/L)$, per ndispari, e $\phi=(2/L)^{-1/2}sen(\pi nz/L)$, per n=pari. Sostituendo tali espressioni nel termine $\langle k_z \rangle$ dell'equazione 1.28, si ottiene una seconda regola di selezione per le transizioni intersottobanda che, in presenza di un potenziale di confinamento simmetrico, possono avvenire esclusivamente tra sottobande caratterizzate da un indice n di differente parità [15, 5].

Restando in approssimazione di buca infinita, è possibile stimare la forza del'oscillatore, f, relativa ad una transizione intersottobanda tra un generico livello n ed un generico livello n'. In questa approssimazione f può essere calcolata in maniera molto semplice secondo l'espressione [67]:

$$f = eL\frac{8}{\pi^2} \frac{n^2 {n'}^2}{(n'^2 - n^2)^3}$$
(1.29)

Sostituendo n = 1 ed n' = 2, è possibile vedere che quasi tutta la forza dell'oscillatore (f=0.960), è distribuita sulla transizione fondamentale. Ciò ha un'importante conseguenza per gli esperimenti ottici, nei quali, nel caso sia popolata solo la prima sottobanda, è generalmente osservabile esclusivamente la transizione fondamentale.
Capitolo 2

Apparato di crescita UHV-CVD e tecniche di caratterizzazione

In questo capitolo verranno descritti l'apparato per la deposizione dei materiali utilizzati per la realizzazione delle MQW e dei gas di elettroni bidimensionali (2DEG) e le tecniche di caratterizzazione in-situ ed ex-situ a nostra disposizione. Queste ultime sono state essenziali sia per ottimizzare e tenere sotto controllo le procedure in uso, sia per testare la qualità dei materiali prodotti. Quindi illustreremo le tecnica di assorbimento infrarosso utilizzata per studiare le transizioni intersottobanda nelle MQW, oggetto del presente lavoro di tesi.

2.1 Il sistema di deposizione per CVD in ultra alto vuoto

La crescita dei materiali utilizzati per questo lavoro ha avuto luogo presso il Laboratorio di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori dell'Università di Roma TRE, dove è presente una camera pulita equipaggiata con un sistema di deposizione epitassiale in ultra alto vuoto (UHV) 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 2.1.1 è riportato uno schema dell'apparato di crescita epitassiale del silicio e delle leghe di silicio-germanio. Tutto il sistema è in condizioni di ultra alto vuoto dinamico, 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 turbo-molecolare. Il resto dell'apparato si articola intorno ad una camera cilindrica



Figura 2.1.1: Schema dell'apparato per la crescita epitassiale e analisi in ultra alto vuoto

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 varie camere è effettuato attraverso dei bracci trasferitori, controllati da un sistema di manipolatori magnetici esterni (3), sempre in condizioni di UHV.

La camera in cui avviene la crescita epitassiale dei materiali, mediante 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 LabView, controlla l'immissione, il flusso e la pressione in camera ed è in grado di gestire un piano di crescita precedentemente stabilito.

Il campione è inserito nel sistema di UHV attraverso il load-lock (1). Questo



Figura 2.1.2: Disegno schematico del portacampioni in metallo ed isolante, adatto alle condizioni di vuoto e alle alte temperature di crescita.

è posto in una zona depolverizzata e in leggera sovrapressione 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 (descritto nel prossimo capitolo) 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 2.1.2, 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 applicando una tensione al perno, dal momento che l'altro estremo del substrato è in contatto elettrico con la massa del sistema. Per effetto Joule è possibile scaldare il substrato e portarlo alla temperatura voluta, controllata mediante un pirometro ottico attraverso delle finestre trasparenti a tenuta UHV. La procedura di riscaldamento a temperature dell'ordine di alcune centinaia di gradi ha lo scopo di far desorbire il più possibile i contaminanti adsorbiti sulla superficie del substrato. Il tempo di riscaldamento può variare a seconda del tipo di substrato e dipende fortemente dalle procedure adottate nei trattamenti di pulizia *ex-situ*.

Descriviamo ora come è realizzato il portacampione (vedi Figura 2.1.2). Questo è costituito da un supporto di acciaio cilindrico, sagomato in modo da permettere l'aggancio con le pinze terminali dei bracci trasferitori, e da una base parallelepipeda bicomponente: un lato è formato da un metallo (Inconel: acciaio ad alto contenuto di molibdeno) mentre l'altro da una ceramica isolante (macor), compatibile con le condizioni di UHV. Al di sopra è situata una lastrina di quarzo di 1 mm di spessore, dove viene appoggiato il substrato. Esso è tenuto in posizione sul quarzo da un lato tramite un ponte in molibdeno, isolato elettricamente dal resto del portacampioni e fissato alla ceramica con due viti, dall'altro con un contatto a singola vite, sempre in molibdeno, fissato sull'acciaio. Per avere un contatto elettrico il più omogeneo possibile sul substrato viene inserito uno spessore di tantalio, metallo estremamente malleabile e adatto alle condizioni di UHV.

Effettuando un contatto elettrico sul ponte si rende possibile il passaggio di corrente attraverso il substrato, il cui secondo estremo è collegato alla massa dell'apparato. L'utilizzo della lamina di tantalio,opportunamente sagomata, e di un contatto mediante la molletta a singola vite, assicura un buon contatto elettrico ma non induce un blocco meccanico rigido del substrato, attenuando così le deformazioni plastiche subite durante i trattamenti ad alta temperatura, necessari per la pulizia *in-situ*. Ciò riduce la formazione di dislocazioni che influenzerebbero i processi di deposizione e la qualità dei materiali. Il molibdeno è stato scelto, invece, per le sue buone caratteristiche chimiche e strutturali a temperature elevate (1100°C ed oltre).

2.2 Tecniche di caratterizzazione delle epitassie in-situ ed ex-situ

In questo paragrafo verranno brevemente descritte due tecniche di laboratorio, una *in-situ* (Spettroscopia di fotoemissione da raggi X: XPS) e l'altra *exsitu* (Microscopia a Forza Atomica :AFM), utilizzate per la caratterizzazione dei processi di crescita e dei materiali. La prima in particolare permette di avere informazioni riguardo all'energia di legame chimico degli elementi presenti e al grado di contaminazione della superficie dei substrati. La seconda fornisce la topografia superficiale del film cresciuto, la quale può essere messa in relazione alla qualità cristallina del materiale ed alla presenza di difetti.

2.2.1 La spettroscopia di fotoemissione da raggi X

L'apparato per la spettroscopia di fotoemissione da raggi X a nostra disposizione 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_{α}), 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 μ 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 Ångstrom. 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_{rit} applicato su due griglie all'ingresso dell'analizzatore. Ciò fa si che solo quegli elettroni che hanno una specifica energia cinetica pari ad un valore E_p , detta *energia di passo*, seguano 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*



Figura 2.2.1: 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 Φ (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 Φ_S , l'energia di un orbitale si ricava dalla relazione $K_E = h\nu - E_i - \Phi_S$.

(Perkin-Elmer Φ 250), in grado di amplificare il segnale di un fattore 10⁶. 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 $\Delta E=0.35$ eV.

In figura 2.2.1 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 [24]. 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 $\Phi \in \Phi_S$ indichiamo le funzioni lavoro (cioè l'energia necessaria a liberare un elettrone legato con energia E_F), rispettivamente, del campione e del rivelatore. Quest'ultimo misura l'energia cinetica K_E degli elettroni fotoemessi che, come è mostrato in figura 2.2.1, è uguale a $h\nu - E_i - \Phi_S$. Noto il valore di Φ_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} .

Le informazioni riguardo al grado di contaminazione del substrato od alle concentrazioni delle leghe cresciute sono ottenute dall'analisi XPS a partire dalle intensità dei picchi relativi alle specie chimiche di interesse, tipicamente ossigeno, carbonio, per i contaminanti, e germanio per le leghe. Le intensità dei picchi, normalizzate alla loro sezione d'urto per il processo di fotoemissione, sono rapportate a quella del silicio e possono essere tenute sotto controllo durante i vari passi di pulizia e crescita *in-situ*. Inoltre dal valore dell'energia di legame degli elementi presenti è possibile capire se un dato elemento è chimicamente legato al substrato o semplicemente adsorbito sulla superficie.

2.2.2 La tecnica di Microscopia a Forza Atomica (AFM)

La microscopia a forza atomica è una tecnica di analisi della morfologia superficiale che permette di ottenere immagini topografiche dei campioni, con la possibilità di sondare aree tipicamente quadrate, il cui lato va da pochi nanometri fino a decine di μ m.

Il principio di funzionamento di un microscopio AFM [68] è relativamente semplice: esso 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 (immagine) della misura non è prettamente un'immagine "ottica", bensì una ricostruzione digitalizzata delle altimetrie ottenute durante la scansione.

Vediamo ora i fondamenti generali della tecnica di AFM e quali principi fisici vengono utilizzati per la ricostruzione della topografia. Il principio fondamentale è quello di sfruttare la presenza, tra la punta e superficie da analizzare, di un potenziale di tipo Lennard-Jones (vedi figura 2.2.2)

Questo è il potenziale che sussiste tra due atomi o molecole vicine, sebbene la descrizione più 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;



Figura 2.2.2: Potenziale di tipo Lennard-Jones e modalità di utilizzo dell'AFM

• 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 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 ω 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, il controllo e l'informazione degli spostamenti effettuati punto per punto sulla superficie del campione permette di ottenere il risultato voluto.

In entrambi i modi di acquisizione il movimento del campione rispetto alla sonda viene pilotato, sul piano della superficie e su quello perpendicolare ad esso, tramite un sistema di ceramiche piezoelettriche.

Nel modo a contatto, schematizzato in figura 2.2.3, la punta AFM viene posta



Figura 2.2.3: Schema di funzionamento per un AFM che opera in modo a contatto.

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'Ångstrom e spostamenti lungo la direzione z dell'ordine della frazione di Ångstrom. 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 $10\div15$ 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, ad 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.

Per quanto riguarda l'interpretazione delle misure presentate, vogliamo puntualizzare che la presenza di ossido sulla superficie, una volta che il campione è entrato in contatto con l'atmosfera, non falsifica l'immagine acquisita in quanto riproduce la topografia sottostante introducendo un contributo minimo alla corrugazione media.

2.3 Spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier

La Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) è basata sull'utilizzo, come spettrometro, dell'interferometro sviluppato per la prima volta da Michelson nel 1880.

Il funzionamento di un interferometro di Michelson può essere spiegato, utilizzando la schematizzazione mostrata in figura 2.3.1.

Un fascio luminoso viene emesso dalla sorgente S, collimato ed inviato su una lamina separatrice di fascio (Beam Splitter, BS) che divide il fascio in due componenti, una trasmessa e l'altra riflessa. La parte trasmessa viene successivamente riflessa da uno specchio piano fisso (SF), posto a distanza D dal BS ed inviata nuovamente sul BS, dove si combina con l'altra componente del fascio la quale, dopo essere stata riflessa dal BS, ha inciso su uno specchio mobile (SM), la cui distanza dal BS è la quantità variabile nel tempo D + x (dove x è lo spostamento dello specchio). Le due componenti, ricombinandosi, creano un fenomeno di interferenza dovuto alla differenza di cammino ottico, possibile solo se il tempo di coerenza della sorgente, $\tau_0,$ è maggiore del ritardo temporale $\tau = \frac{2\mathbf{x}}{\mathbf{c}}$, dove 2x la differenza di cammino ottico. Il fascio così ricombinato viene quindi inviato al rivelatore (R) che ne misura l'intensità al variare della posizione dello specchio mobile (vengono rilevati, cioè, massimi e minimi di interferenza). Si ottiene così l'interferogramma I(x) (un esempio è mostrato in figura 2.3.2), centrato rispetto allo ZPD (zero path difference x=0).

L'interferogramma $I(\mathbf{r}, \tau)$, descritto dall'equazione 2.1, dipende dalla sovrapposizione dei due campi incidenti, cioè dal quadrato del modulo della loro



Figura 2.3.1: Schematizzazione dell'interferometro di Michelson (i simboli sono spiegati nel testo).

somma, ed è dunque una funzione della differenza di cammino ottico dei due fasci, o analogamente del ritardo temporale τ tra i due fasci, che varia con lo spostamento dello specchio M.

L'intensità media incidente sul rivelatore, definito Til periodo della radiazione, è dato da:

$$I(\mathbf{r},t) = \frac{c}{8\pi T} \int_{-T/2}^{+T/2} dt |\frac{1}{2} (\mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \mathbf{E}(\mathbf{r},t+\tau))|^2$$
(2.1)

E' noto che una radiazione elettromagnetica $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, con una dipendenza temporale periodica, può essere sviluppata in serie di Fourier:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega B^{\frac{1}{2}}(\omega) e^{i(\omega t - \mathbf{kr})}$$
(2.2)

dove $B(\omega)$ è lo spettro di frequenza ed è na funzione pari $B(\omega)=B(-\omega)$. L'interferogramma è dunque scrivibile in relazione allo spettro in frequenza sostituendo nell'equazione 2.1 gli sviluppi di Fourier delle quantità $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ e



Figura 2.3.2: Esempio di interferogramma (a destra) e di spettro infrarosso (a sinistra).

 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t+\tau)$:

$$I(\tau) = \frac{I_0}{2} + \frac{c}{16\pi^2 T} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega B(\omega) \cos(\omega\tau)$$
(2.3)

dove I_0 è l'intensità allo ZPD.

E' quindi evidente che, acquisendo un interferogramma, è possibile risalire allo spettro in frequenza, mediante una trasformata di Fourier. Ipotizzando una simmetria dell'interferogramma rispetto allo ZPD, si ottiene:

$$B(\omega) = \int_0^{\tau_0} C(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau$$
 (2.4)

dove $C(\tau) \sim I(\tau) - I_0/2$ e $\tau_0 = L/c$ con L pari al massimo spostamento dello specchio M. Facciamo notare che è possibile dimostrare che la risoluzione $\Delta \omega$ dell'interferometro dipende da L ed in particolare, $\Delta \omega \sim 1/L$.

In realtà, dal punto di vista sperimentale l'acquisizione dell'interferogramma avviene per punti e non in maniera continua, per cui l'integrale 2.4 deve essere discretizzato.

Per campionare l'acquisizione dei dati si misurano le frange di interferenza di un laser a He-Ne che percorre lo stesso cammino ottico della radiazione usata per le misure. La luce monocromatica genera un'interferogramma sinusoidale e a ogni zero di intensità il sistema acquisisce.

Sia N il numero di punti acquisiti durante il movimento dello specchio, Δx il suo spostamento tra due punti successivi di acquisizione e $\Delta \omega$ lo step in frequenza risultante, possiamo scrivere lo spettro *B* a una frequenza $k\Delta \omega$ come la trasformata discreta dell'interferogramma:

$$B(k\Delta\omega) = \sum_{0}^{N-1} I(n\Delta x) e^{\frac{i2\pi k\Delta\omega n\Delta x}{N}}$$
(2.5)

Nell'equazione 2.5, a differenza della 2.4 compaiono le funzioni seno e coseno, tramite l'esponenziale complesso, in quanto, nel caso reale, non si ha una simmetria vera e propria attorno allo ZPD. Un esempio di spettro è mostrato in figura 2.3.2

Per dare un quadro completo circa il calcolo dello spettro di potenza bisognerebbe trattare altri argomenti, quali il problema dell'apodizzazione, della correzione di fase e dell'aliasing, che per brevità non riporteremo, rimandando a testi specifici [21].

2.3.1 Set up sperimentale

Le misure di questo lavoro di tesi sono state svolte nel laboratorio IRS, diretto dal Professor P. Calvani, presso l'Università degli Studi La Sapienza. Il set up sperimentale, mediante il quale sono state condotte le misure, è costituito da un interferometro Interferometro Bruker IFS 66v/S da una sorgente Gobar (MIR, IR, NIR) e da diversi detector (un Bolometro al Silicio ed un MCT)

Interferometro Bruker IFS 66v/S

L'IFS 66v/S consente di studiare il range spettrale $10 \div 30.000 \ cm^{-1}$ e può lavorare in condizioni di vuoto dinamico, grazie al fatto che tutte le componenti ottiche sono comandate mediante un software. Tale caratteristica si è rivelata indispensabile per i nostri scopi, in quanto ha consentito di eliminare il fondo dovuto all'assorbimento atmosferico, che altrimenti avrebbe saturato il segnale relativo alla regione spettrale di interesse ($10 \div 200 meV$).

L'interferometro è suddiviso in diversi compartimenti, che possono essere isolati l'uno dall'altro per non alterare le condizioni di misura. Uno schema dell'interferometro è mostrato in figura 2.3.3.

Il compartimento A è occupato dall'interferometro, ed è composto da un beam-splitter, diverso a seconda del range spettrale che si vuole studiare, uno specchio fisso, uno specchio mobile libero di spostarsi su un cuscinetto d'aria alimentato ad azoto alla pressione di circa 2 bar. Nel compartimento A troviamo anche due locazioni per le sorgenti, diverse a seconda del range spettrale studiato.



Figura 2.3.3: Schema dell'interferometro Bruker 66v/s.

Il compartimento B (*sample compartment*) è utilizzato per ospitare i campioni da misurare, che nel nostro caso erano contenuti in un criostato a flusso d'elio.

Il compartimento C ospita le ottiche (specchi piani ed ellittici), che consentono di convogliare il fascio sui detector alternati, assieme ai beam-splitter e alle sorgenti, in base al range di frequenze all'interno del quale si vuole studiare il comportamento del campione.

Sorgente Globar

La sorgente utilizzata in questo lavoro è il GLOBAR, una barra di carburo di silicio, resistente anche a temperature molto elevate.

Queste condizioni termiche per la sorgente sono dettate dal bisogno di avere la massima intensità possibile di luce emessa: dato che l'intensità è proporzionale alla quarta potenza della temperatura del corpo nero che emette, è necessario lavorare attorno ai 2000K.

Il Globar ha una curva di emissione sufficientemente allargata in frequenza da ricoprire sia il medio che il lontano infrarosso ed il picco di emissione per $\omega \sim 2500 \ cm^{-1}$.

I rivelatori

I rivelatori prevalentemente utilizzati durante questa tesi sono:

- Bolometro: rivelatore termico, il cui principio di funzionamento si basa sulla conversione di energia termica in energia elettrica. Il suo elemento sensibile è descrivibile da una resistenza R funzione della temperatura. Assorbendo radiazione IR si registrano delle variazioni di R che vengono trasdotte in un segnale elettrico. Il bolometro viene utilizzato per rilevare la radiazione del lontano infrarosso (tra 10 ÷ 650 cm⁻¹).
- MCT, fotoresistenza HgCdTe: questo rivelatore di tipo fotonico si usa per misure negli intervalli spettrali del medio e vicino infrarosso 500 \div 12000 cm^{-1}). All'arrivo della radiazione l'MCT produce un segnale elettrico indotto, generando cioè una variazione della conducibilità elettrica che può essere facilmente misurata.

Capitolo 3

Crescita dei materiali e realizzazione delle MQW

In questo capitolo verranno descritti tutti gli aspetti della realizzazione delle MQW, a partire dalla preparazione dei substrati, fino alla crescita delle multistrutture vere e proprie.

Per la deposizione delle MQW abbiamo impiegato tre diversi tipi di substrati: un silicio (100) di tipo n (floating zone, FZ), un substrato di tipo Silicon Germanium On Insulator (SGOI) ed un substrato di tipo Strained Silicon On Insulator (SSOI). I substrati di SGOI e SSOI rappresentano una recente innovazione nell'ambito della crescita delle eterostrutture di SiGe e, per questo motivo, all'inizio del presente capitolo, verrà effettuata una caratterizzazione approfondita di questi substrati, ponendo particolare attenzione allo studio della stabilità termica.

Descriveremo poi le diverse fasi necessarie alla realizzazione delle MQW, molte delle quali sono frutto di ottimizzazioni implementate durante il lavoro di tesi. In particolare, un risultato del tutto originale è rappresentato dallo sviluppo delle procedure che permettono l'impiego dei substrati di SGOI e SSOI nella realizzazione di questo tipo di eterostrutture.

Ogni fase del processo è stata attentamente caratterizzata mediante l'utilizzo di numerose tecniche quali, Spettroscopia di Fotoemissione di Raggi X (XPS), Microscopia a Forza Atomica (AFM), Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM) e spettroscopia RAMAN.

Verrà, infine, presentata una caratterizzazione elettrica delle eterostrutture cresciute, che permetterà, da un lato, di valutare l'efficacia delle procedure di preparazione dei substrati e di crescita dei campioni implementate, dall'altro di stimare la densità di portatori nelle MQW.

3.1 Studio della stabilità termica dei substrati di SGOI ed SSOI

I substrati di SGOI e SSOI da noi utilizzati sono prodotti dalla SOITEC mediante la tecnica SMURT-CUT [66] e sono caratterizzati da una sequenza di strati, di spessori e concentrazioni nominali, data rispettivamente da:

- SGOI : Si(1mm)/SiO₂(150nm)/Si_{0.8}Ge_{0.2}(21 \pm 7nm)
- SSOI : Si(1mm)/ $SiO_2(125nm)/Si_{tensile}(60\pm5nm)$

La tecnologia SMURT-CUT è relativamente recente [66] e, pertanto, una caratterizzazione completa dei substrati ha una valenza sia scientifica che tecnologica.

L'interesse nei confronti di questo tipo di substrati risiede principalmente nel fatto che lo sfruttamento della tecnologia basata su SiGe e Si-tensile su SiO_2 , permette di implementare un'efficace ingegneria delle bande su substrato isolante, grazie al quale è possibile ridurre le capacità parassite e le perdite di corrente nei dispositivi [66, 11].

In questa sezione saranno presentate le problematiche affrontate e risolte nell'impiego dei substrati di SGOI e SSOI. In particolare, verranno riportate le prime osservazioni sperimentali, per questi substrati, di un fenomeno di instabilità morfologica rispetto ai cicli termici ad alta temperatura. Tale fenomeno è detto agglomerazione ed è stato studiato dettagliatamente in letteratura per substrati di SOI (*Silicon on Insulator*) caratterizzati da un film di silicio ultrasottile (<30 nm)[54, 13, 65, 36, 41]. Il problema della stabilità dei substrati rispetto ai cicli termici è un aspetto estremamente importante per il loro utilizzo. Infatti la crescita epitassiale necessita della pulizia della superficie del substrato stesso, che viene ottenuta mediante il desorbimento ad alta temperatura dei contaminanti [38].

In figura 3.1.1 sono mostrate delle immagini di microscopia ottica e di microscopia elettronica a scansione (SEM), relative ad un substrato di SGOI sottoposto ad una serie di annealing termici ad alta temperatura, che evidenziano le caratteristiche principali di questo fenomeno.

L'analisi di figura 3.1.1 A, permette di osservare la presenza di difetti di forma rettangolare nello strato superficiale di SiGe. Questi difetti, detti *void*, espongono lo strato di SiO_2 sottostante, come mostrato da immagini TEM (non riportate), e sono caratterizzati da bordi diretti lungo le direzioni $\langle 010 \rangle$ ed equivalenti.

In figura 3.1.1 B e C, vengono riportate delle immagini SEM che mostrano, rispettivamente, un ingrandimento di una regione periferica e di una regione centrale di uno dei *void*. Gli ingrandimenti rivelano una morfologia ancora



Figura 3.1.1: Pannello A (immagine di microscopia ottica 10 x 10 μ m): sono ben visibili void di forma rettangolare con bordi orientati nelle direzioni $\langle 010 \rangle$ o equivalenti, che interrompono il film piatto di SiGe. Pannello B (Immagine SEM 400 x 200 nm): è mostrato il dettaglio del bordo di un void che presenta dei finger che si separano dando luogo alle isole. Pannello C (Immagine SEM 2.4 x 1.6 μ m): dettaglio delle isole nella regione centrale di un void.

più complessa che comprende la nucleazione di strutture approssimativamente cilindriche, dette *finger*, in prossimità dei bordi dei vuoti e la presenza di file ordinate di isole.

Come mostrato da immagini TEM, sia i *finger* (immagine non riportata) che le isole (figura 3.1.2) poggiano direttamente sullo strato d'ossido sepolto.

Durante gli studi sull'agglomerazione nei substrati di SOI sono state isolate numerose caratteristiche distintive del fenomeno.

Innanzi tutto è stato dimostrato che esiste una temperatura critica Tc, definita come la temperatura in corrispondenza della quale l'agglomerazione viene osservata, per la prima volta, per tempi fissati degli annealing [13].

Lo spessore del film ultrasottile di silicio è il parametro fondamentale che determina il valore della temperatura critica Tc, le dimensioni dei finger, delle isole agglomerate e la densità delle isole all'interno dei *void* [65]. In particolare è stata riscontrata una dipendenza lineare dallo spessore dello strato superficiale di silicio di Tc, dell' altezza e della larghezza delle isole e una dipendenza iperbolica della densità di queste ultime [65].

Sulla base delle osservazioni TEM e SEM riportate in [36, 65, 54], sono stati



Figura 3.1.2: Micrografia TEM che mostra una sezione di un substrato di SGOI agglomerato. Le isole, che sono caratterizzate da un angolo di contatto $\theta_c = 74^\circ \pm 3^\circ$, poggiano direttamente sulla strato d'ossido.

ipotizzati dei modelli cinetici di propagazione del fenomeno dell'agglomerazione [13, 65].

Nel lavoro di Danielson et. al. [13], l'agglomerazione viene considerato come un processo guidato dalla minimizzazione dell'energia superficiale e viene diviso in cinque fasi:

1) un difetto di dimensioni sovra-critiche deve essere formato mediante nucleazione eterogenea nel film ultrasottile di Si;

2) a causa di un fenomeno di capillarità, che si manifesta in prossimità del bordo del *void*, si verifica un flusso di atomi di Si dal bordo verso la regione piatta de film. Tale flusso determina un aumento dell'area del *void*.

3) la diffusione degli atomi determina un ispessimento del bordo che è soggetto ad un'instabilità morfologica che ne determina la rottura [46, 47]. Tale processo è stato attribuito ad un fenomeno di instabilità di Rayleigh generalizzata [13];

4) il bordo, dopo la rottura, evolve in una fila di *finger* equi-spaziate che si allungano man mano che l'area del *void* si allarga.

5) a causa di una seconda instabilità morfologica, le fingers si spaccano in delle file ordinate di isole. Nell'articolo di Danielson et al., anche questa seconda rottura viene attribuita ad un fenomeno di instabilità di Rayleigh.

Nel lavoro di Nuryadi et al. [65], viene proposto uno modello che sfrutta una sequenza simile di step, ma che si basa sulla minimizzazione dello strain indotto da perturbazioni locali della superficie del film sottile, anziché sulla minimizzazione dell'energia superficiale.

Riporteremo, di seguito, una caratterizzazione del fenomeno dell'agglomerazione nei substrati di SGOI e SSOI. Allo scopo di avere un confronto con la letteratura precedente, gli esperimenti condotti su questi substrati, verranno ripetuti su SOI e verrà sistematicamente effettuato un paragone dei risultati ottenuti. Particolare attenzione verrà riservata alla comprensione dell'effettivo ruolo dello strain nel fenomeno dell'agglomerazione. L'analisi completa del fenomeno è oggetto di un articolo sottomesso per la pubblicazione a *Journal of Applied Physics*

Metodologia per la determinazione della temperatura critica di agglomerazione

La precisa determinazione di Tc è di cruciale importanza, in quanto tale parametro impone severe limitazioni ai processi termici che possono essere effettuati su questo tipo di substrati [13].

Tc, oltre a dipendere dal materiale e dallo spessore dello strato superficiale di Si o SiGe, dipende anche dalla durata degli annealing termici e, di conseguenza, dallo specifico processo che si intende realizzare sul substrato [54, 13, 65, 36, 41].

Per tale ragione è necessario sviluppare una procedura, di validità generale, che consenta di determinare Tc e che sia applicabile a diversi substrati ed a diversi processi.

Durante questo lavoro di tesi è stata implementata una metodologia *in-situ*, basata su misure XPS. Tale metodologia verrà illustrata per uno dei campioni di SGOI che vengono normalmente utilizzati nelle crescite e la cui struttura, come mostrato da misure TEM e di ellissometria visibile (non riportate), è data dalla sequenza di strati Si 1mm $/SiO_2$ 125 nm $/Si_{0.8}Ge_{0.2}$ 14±2 nm . Il campione, in seguito ad un trattamento chimico mediante le miscele H_2O : $H_2O_2:H_2SO_4=2:1:6$ ed HF: $H_2O=1:100$, il cui scopo verrà chiarito nella prossima sezione, è stato sottoposto ad una serie di annealing termici della durata di 30 secondi, a temperatura sempre crescente, nella camera UHV-CVD, in atmosfera di idrogeno alla pressione di 1,6 mTorr.

Dopo ciascun annealing sono stati acquisiti degli spettri XPS nell'intervallo 0-600 eV. Riportiamo, in particolare, in figura 3.1.3, tre spettri XPS ritenuti significativi, in quanto sono chiaramente correlati ad una variazione morfologica del substrato in seguito ai cicli termici. La scelta di tali spettri si rivelerà utile al fine di descrivere con chiarezza il metodo proposto.

In figura 3.1.3 A, mostriamo uno spettro XPS del substrato, in seguito ad un annealing alla temperatura di 430°C.

In figura sono chiaramente distinguibili tre intensi picchi alle energie ~ 29 eV, ~ 99 eV e ~ 536 eV attribuibili, rispettivamente, ai livelli Ge 3d, Si 2p e O 1s [52]. E' inoltre possibile notare la presenza di una struttura satellite del picco Si 2p, che mostra, rispetto a quest'ultimo, uno shift ad alte energie.



Figura 3.1.3: Pannello A, B, C: sono mostrati degli spettri XPS nell'intervallo 0-600 eV (i dati compresi tra 100 e 450 eV non sono riportati), acquisiti su un campione di SGOI, avente uno spessore del top layer di 14 nm, in seguito ad annealing termici fino alla temperatura di 430°C (A), 890°C (B), 920°C (C). Negli in-set è riportato il dettaglio del picco Si 2p (96-109 eV), dal quale è possibile osservare la presenza di un picco dovuto allo shift chimico dei livelli 2p appartenenti allo strato d'ossido. Pannello A',B',C': è mostrato un modello schematico dello stato morfologico del campione dopo gli annealing termici fino alla temperatura di 430°C (A'), 890°C (B'), 930°C (C').

Nell'inset di figura 3.1.3 A, mostriamo un dettaglio ad alta risoluzione del doppietto Si 2p, dal quale si nota che il picco satellite presenta uno shift di circa 4 eV rispetto al doppietto Si 2p. Data l'entità dello spostamento in energia, tale struttura può essere attribuita allo shift chimico dei livelli 2p degli atomi di silicio appartenenti ad uno strato d'ossido SiO_x non perfettamente stechiometrico [52].

Il picco O 1s ed il picco correlato al chemical shift dei livelli 2p del silicio indicano, come mostrato in figura 3.1.3 A', la presenza dello strato d'ossido protettivo non stechiometrico dovuto al trattamento chimico nella miscela di $H_2O:H_2O_2:H_2SO_4=2:1:6$.

In figura 3.1.3 B si vede che, dopo l'annealing a 890°C, il picco O 1s ed il picco dovuto al chemical shift dei livelli Si 2p sono scomparsi, indicando che è avvenuto un desorbimento termico dell'ossido chimico protettivo. In figura 3.1.3 B' viene mostrato uno schema della morfologia del campione in questa fase del processo.

In figura 3.1.3 C si osserva che, dopo un ulteriore incremento di temperatura (annealing a 920°C), si ha la ricomparsa del picco 1s dell'ossigeno e del 2p del Si nello strato d'ossido. In questo caso, però, quest'ultimo mostra uno shift di 6 eV rispetto al doppietto Si 2p e, pertanto, risulta attribuibile ai livelli 2p degli atomi di Si facenti parte di uno strato di SiO_2 altamente stechiometrico. L'incremento dei segnali correlati alla presenza di ossigeno, può essere spiegato con l' apertura e l'allargamento dei *void* che espongono lo strato di SiO_2 sepolto, come dimostrato da immagini AFM e SEM di campioni estratti a questo stadio del processo. In figura 3.1.3 C' viene mostrato uno schema della morfologia del campione in questa fase del processo.

L'analisi di figura 3.1.3 dimostra che l'evoluzione dei segnali XPS, correlati alla presenza di ossigeno sul substrato, può essere utilizzata per monitorare lo stato di evoluzione del processo di agglomerazione.

In figura 3.1.4 viene mostrata l'evoluzione del segnale $[SiO_2]$ (figura 3.1.4 A), $[O_2]$ (figura 3.1.4 B) e [Ge] (figura 3.1.4 C) in seguito a ciascun annealing termico. Tali segnali sono definiti come:

$$[SiO_2] = I_{SiO_2} / (I_{Si} + I_{Ge} + I_O)$$
(3.1)

$$[O_2] = I_O / (I_{Si} + I_{Ge} + I_O)$$
(3.2)

$$[Ge] = I_{Ge} / (I_{Si} + I_{Ge} + I_O)$$
(3.3)

dove I_{Si} , I_{SiO2} , I_O e I_{Ge} sono, rispettivamente, le intensità integrate dei picchi 2p del Si, 2p del Si nell'ossido, 1s dell' O e 3d del Ge, normalizzate con il fattore di struttura atomico σ corrispondente (σ_{Si} , σ_O e σ_{Ge}).

Il valore della temperatura critica Tc può essere determinato dall'analisi di figura 3.1.4 A e B. Da tale figura si nota che i segnali $[SiO_2]$ ed $[O_2]$ restano



Figura 3.1.4: Andamento dei segnali $[O_2]$, $[SiO_2]$ e [Ge] in funzione della tempertura di annealing.

costanti nell'intervallo di temperature comprese tra 430°C e 800°C. Per annealing a temperature superiori, si ha un rapido decremento dei segnali, che diventano prossimi a zero alla temperatura di 890°C. Tale andamento è compatibile con un fenomeno di decomposizione termica dello strato di ossido chimico. Come mostrato, infatti, nel lavoro di Gulbransen et al. [33], l'inizio del processo di decomposizione termica del SiO_2 avviene, mediante la reazione chimica $Si + SiO_2 \rightarrow 2SiO \uparrow$, a partire dalla temperatura di 800°C. L'elevata tensione di vapore del SiO, per temperature maggiori di 800°C, rende possibile il desorbimento dello strato di ossido.

Per annealing a temperature superiori a 910°C si ha un incremento dei segnali $[SiO_2]$ e $[O_2]$, che indica, come dimostrato, l'inizio del processo di agglomerazione.

L'andamento riportato in figura 3.1.4 A e B permette di stimare un valore della temperatura critica pari a $Tc = (910 \pm 10)^{\circ}C^{1}$.

¹l'incertezza su Tc è pari all' intervallo di temperatura compreso tra l'annealing precedente e l'annealing successivo al valore riportato. Tale incertezza deve essere pertanto

E', inoltre, possibile notare che, in seguito all'inizio del processo di desor-



Figura 3.1.5: Confronto tra gli andamenti del segnale $[O_2]$, in funzione della temperatura di annealing, per un substrato di SGOI (14 nm) e di SSOI (60 nm)

bimento dello strato di ossido chimico, si verifica un aumento dell'intensità del segnale [Ge] che è indice di un fenomeno di segregazione superficiale².

Dopo il completo desorbimento dello strato d'ossido chimico (890°C), l'intensità del picco di germanio decresce leggermente a causa di una parziale evaporazione degli atomi che hanno raggiunto la superficie.

A temperature ancora maggiori, una volta iniziato il fenomeno dell'agglomerazione, si ha una brusca diminuzione del segnale di germanio, dovuto all'incremento del segnale del Si correlato all' esposizione dello strato di SiO_2 . Per concludere la presente sezione, effettuiamo un confronto tra il comportamento dei substrati di SGOI e SSOI, descritti all'inizio del presente paragrafo, in seguito a cicli termici.

A tale scopo, mostriamo in figura 3.1.5 l'andamento del segnale $[O_2]$ per il

considerata un errore massimo

²Facciamo notare che l'incremento di [Ge] non è un artefatto dovuto alla scomparsa del termine I_{O2} dal denominatore, in quanto lo stesso andamento è apprezzabile qualora si effettui una normalizzazione del tipo I_{Ge}/I_{Si}

substrato di SGOI, già riportato in figura 3.1.4 B, con una curva analoga per un substrato di SSOI.

Le due curve appaiono molto differenti. In particolare, si nota che, per il substrato di SSOI, una volta desorbito lo strato di ossido superficiale, si ha un ampio intervallo di temperature, in cui non si manifesta l'incremento del segnale $[O_2]$, indice dell'inizio del fenomeno dell'agglomerazione, mentre per il substrato di SGOI tale intervallo è dell'ordine di 10°C. Questa osservazione è coerente con la dipendenza lineare di Tc dallo spessore dell'epistrato, accennata in precedenza e riportata in [65, 13, 41]. A tale proposito, ricordiamo, infatti, che il substrato di SSOI e SGOI presentano, rispettivamente, un film superficiale dello spessore di 60 nm e 14 nm.

Ruolo dello strain nel processo di agglomerazione

SOI

SOI

SOI

c1 c2

c3

In questa sezione verrà effettuata una comparazione del fenomeno dell'agglomerazione nei substrati di SSOI, SGOI e SOI. Tale studio si propone principalmente di approfondire la comprensione del ruolo dello strain in questo fenomeno, mediante lo studio delle dipendenze caratteristiche elencate all'inizio di questo paragrafo (temperatura critica, densità e dimensioni delle isole). A tale scopo sono stati utilizzati substrati di SSOI e SOI caratterizzati da diversi spessori dello strato superficiale, ottenuti assottigliando i substrati commerciali mediante la tecnica del *Reactive Ion Etching* (RIE) [78].

| campione | substrato | tecnica | t-SiO2 | t-Top-layer | t-SiO2 bulk |
|----------|-----------|---------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|
| a | SGOI | TEM | $1.0{\pm}0.5~\mathrm{nm}$ | $14\pm2 \text{ nm}$ | $150 \mathrm{~mm}$ |
| b1 | SSOI | Ellissometria | $1.6{\pm}0.5~\mathrm{nm}$ | $10.3{\pm}1~\mathrm{nm}$ | 125 nm |
| b2 | SSOI | Ellissometria | $1.6{\pm}0.5~\mathrm{nm}$ | $13.9{\pm}1~\mathrm{nm}$ | 125 nm |
| b3 | SSOI | Ellissometria | 1.7 ± 0.5 nm | $26.9\pm1 \text{ nm}$ | 125 nm |

 $1.2 \pm 0.5 \text{ nm}$

 $1.2 \pm 0.5 \text{ nm}$

 2 ± 1 nm

 11.3 ± 1 nm

 $15.9 \pm 1 \text{ nm}$

 26 ± 1 nm

150 nm

150 nm

150 nm

In tabella 3.1 vengono descritte le caratteristiche dei substrati utilizzati e

Tabella 3.1: Struttura dei substrati utilizzati

Ellissometria

Ellissometria

Ellissometria

viene fatto riferimento alle tecniche adoperate per misurarne la struttura. Un primo confronto tra il processo di agglomerazione negli SGOI, nei SOI e negli SSOI può essere effettuato mediante una comparazione qualitativa della morfologia di tre substrati agglomerati di spessori comparabili. Dalle immagini SEM, mostrate in figura 3.1.6, appare evidente che il fenomeno



Figura 3.1.6: In alto: Micrografie SEM di void agglomerati formati su differenti substrati. Pannello (a) ($100x100 \mu m$) substrato di SGOI di spessore pari a 14 nm; pannello (b) ($50x50 \mu m$) substrato di SOI di spessore pari a 13.9 nm; pannello (c) ($100x100 \mu m$) substrato di SSOI di spessore pari a 15.9 nm. In basso: panello (d),(e),(f) micrografie SEM ($6.4x6\mu m$) che mostrano dettagli dei bordi dei void.

dell'agglomerazione avviene, con caratteristiche praticamente identiche, nei tre diversi substrati.

Importanti informazioni circa lo stato tensionale e composizionale dei substrati agglomerati possono essere ottenute da un analisi Raman degli spettri relativi al fonone ottico del silicio, della quale riporteremo esclusivamente i risultati principali. Un'analisi completa verrà proposta in un articolo sottomesso a *Journal of Applied Physics* [29].

Da tale analisi risulta che gli annealing ad alta temperatura non determinano alcuna modificazione nelle regioni planari del film, nè per quanto concerne la composizione dello strato superficiale dello SGOI, nè per quanto concerne la quantità di strain immagazzinata negli SSOI. E', inoltre, possibile dimostrare che le isole agglomerate nello SGOI sono formate da una lega con una concentrazione in Ge pari a circa il 10%, anzichè il 20% caratteristico del film planare. L'arricchimento in silicio all'interno delle isole è, con ogni probabilità, dovuto ad un fenomeno di segregazione superficiale, seguita da desorbimento degli atomi di Ge. Tale processo è favorito dalle alte temperature, dall'aumento del rapporto superficie-volume, che avviene nella transizione da film planare ad isola, e dall'aumento del raggio di curvatura che favorisce il desorbimento del Ge. Infine, gli spettri Raman mostrano che le isole di silicio nei substrati di SSOI sono completamente rilassate.

Utilizzando la metodologia sviluppata nel precedente paragrafo, è possibile misurare la temperatura critica T_c al variare dello spessore t del film superficiale ultrasottile, per i diversi tipi di substrati utilizzati.

La temperatura critica T_c è indicativa dell'energia necessaria a innescare il processo di agglomerazione, che porta il sistema da uno stato termodinamicamente metastabile, rappresentato da un film piatto di Si o SiGe su ossido, ad uno stato termodinamicamente stabile, rappresentato dalle isole su ossido. Una misura di T_c , effettuata al variare delle condizioni di energia elastica immagazzinata nel film sottile, consente quindi di valutare se questa abbia o meno un ruolo nell'innescare il processo di agglomerazione.

In figura 3.1.7 viene mostrato l'andamento della temperatura critica T_c in funzione dello spessore del film sottile superficiale t, per i campioni descritti in tabella 3.1.

Indipendentemente dalla composizione e dallo stato tensionale del film su-



Figura 3.1.7: Andamento della temperatura critica in funzione dello spessore t del film sottile. L'andamento è ben descritto dalla relazione $T_c = 690 + 17t$, indipendentemente dal tipo di substrato.

perficiale, T_c mostra un andamento lineare, qualitativamente in accordo con quanto riportato in letteratura per i substrati di SOI [65, 13, 41].

L'indipendenza dell'andamento di T_c dallo stato tensionale del film superficiale è consistente con la teoria di Danielson et. al, secondo la quale, l'agglomerazione sarebbe un fenomeno di dewetting guidato dalla minimizzazione dell'energia superficiale [13], anzichè da variazioni locali dello strain, come suggerito in [65].

Si osserva, inoltre, che il valore di T_c per il substrato di SGOI non si discosta dall'andamento per gli SSOI ed i SOI. Tale risultato non è sorprendente, in quanto è naturale che le energie superficiali per un film di Si e $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ siano molto simili e che lo stesso valga per le energie relative alle interfacce Si/SiO_2 e $Si_{0.8}Ge_{0.2}/SiO_2$. Questa ipotesi è confermata da una misura dell'angolo di contatto, θ_c , tra l'isola agglomerata e lo strato sottostante di ossido nel campione di SGOI. Dalla micrografia TEM, mostrata in figura 3.1.2, è possibile stimare un valore di $\theta_c \sim 74^{\circ} \pm 3^{\circ}$. Tale angolo è consistente con il valore, $\theta_c \sim 73^{\circ}$, previsto per un'interfaccia Si/SiO₂, mediante la ben nota formula:

$$\theta_c = \arccos\left(\gamma_{SiO_2 - vac} - \gamma_{Si - SiO_2}\right) / \gamma_{Si - vac} \tag{3.4}$$

dove $\gamma_{SiO_2-vac} \sim 0.75 j/m^2$, $\gamma_{Si-SiO_2} \sim 0.3 j/m^2$ e $\gamma_{Si-vac} \sim 1.5 j/m^2$ sono, rispettivamente, le tensioni superficiali delle interfacce ossido/vuoto, silicio/ossido e silicio/vuoto [23, 75, 82].

Una volta dimostrato che la presenza di energia elastica, nell'intervallo dei parametri utilizzati, non mostra effetti sulla temperatura critica di formazione dei *void*, verifichiamo se tale parametro ha un influsso sulla morfologia delle isole agglomerate. Questo aspetto è molto importante in quanto l'agglomerazione è stata proposta come processo per ottenere isole nanometriche di Si e SiGe su ossido [54, 44].

A tale scopo effettuiamo un'analisi quantitativa della morfologia dei *finger* e delle isole agglomerate, che sono il prodotto di due successive instabilità di Reyleigh, descritte nel lavoro di Danielson et al.

Da un'analisi dettagliata di numerose immagini SEM, è possibile verificare che i finger sono, in buona approssimazione equispaziati. In figura 3.1.8 viene mostrato l'andamento della distanza tra finger³, D_{FF} , in funzione dello spessore t del film superficiale, per i tre tipi di substrati utilizzati. D_{FF} segue un andamento approssimativamente lineare, sia nel caso del SOI che del SSOI, sebbene nel secondo caso si abbiano valori sistematicamente più bassi che nel

 $^{^{3}}$ la distanza tra le fingers è misurata facendo una media tra la distanza tra i bordi esterni di due fingers e la distanza tra due bordi interni della stessa coppia di finger, in modo che il valore misurato sia assimilabile ad una distanza tra interassi



Figura 3.1.8: Andamento della distanza dei finger, D_{FF} al variare dello spessore del film sottile t.

primo. La distanza tra i *finger* nel substrato di SGOI è consistente, all'interno degli errori sperimentali, con l'andamento mostrato dai substrati di SOI. La differenza tra l'andamento della distanza delle fingers, tra i campioni di SOI ed SSOI, porta a pensare che vi sia un'influenza, da parte dell'energia superficiale o dell'energia di strain, sul fenomeno di instabilità che induce la formazione dei *finger*. Il fatto che il valore dello SGOI sia consistente con l'andamento mostrato dal SOI, fa propendere per la seconda ipotesi, dato che le energie superficiali del SSOI e dello SGOI sono comparabili [79].

L'influenza dello strain sulla morfologia dei substrati agglomerati è ancora più evidente nelle isole.

In figura 3.1.9 vengono riportate la densità delle isole nei *void* e la dimensione media della base delle isole, definita come la radice quadrata dell'area.

Chiaramente le isole nei campioni di SSOI sono più dense e più piccole rispetto a quelle sui campioni di SGOI e SOI.

La diminuzione delle dimensioni delle isole in presenza di strain può essere facilmente spiegata comparando l'energia del film prima e dopo l'agglomerazione.

L'energia del film planare, prima dell'agglomerazione, può essere scritta me-



Figura 3.1.9: Densità delle isole agglomerate (a sinistra) ed ampiezza della base (a destra) in funzione dello spessore t, per i tre substrati utilizzati.

diante la formula:

$$E_{2D} = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \epsilon^2 t + \gamma_{Si-vac} + \gamma_{Si-SiO_2}$$
(3.5)

mentre l'energia per un isola agglomerata su ossido, imponendo la conservazione del volume ed un angolo di contatto di 90°, può essere espressa mediante la formula:

$$E_{3D} = \frac{3t}{2R} \left(2\gamma_{Si-vac} + \gamma_{Si-SiO_2} - \gamma_{SiO_2-vac} \right) - \gamma_{Si-SiO_2}$$
(3.6)

Se ignoriamo il processo di transizione da film planare a isola, considerando solo gli stati iniziali e finali, è possibile ottenere un raggio critico, R_c , per la stabilità dell'isola, pari a:

$$R_c = \frac{\frac{3t}{2} \left(2\gamma_{Si-vac} + \gamma_{Si-SiO_2} - \gamma_{SiO_2-vac} \right)}{2G\frac{1+\nu}{1-\nu}\epsilon^2 t + \gamma_{Si-vac} + \gamma_{Si-SiO_2} + \gamma_{SiO_2-vac}}$$
(3.7)

Da tale relazione è evidente che la presenza di una deformazione nello strato superficiale stabilizza isole di dimensioni minori rispetto a quelle che si avrebbero se si considerasse solo il termine di energia superficiale. In particolare, sostituendo nelle equazioni precedenti i valori riportati in letteratura per le tensioni superficiali, per il modulo di scorrimento G e per il modulo di Poisson ν [13], si ottiene una diminuzione del 20% di R_c per le isole agglomerate su SSOI rispetto a quelle su SOI, nell'intervallo di spessori t considerati.

3.2 Procedura di preparazione dei substrati di SGOI ed SSOI

Durante questo lavoro di tesi è stata messa a punto una procedura di pulizia per i substrati di SGOI e SSOI che consente di eliminare la presenza di eventuali contaminanti, senza deteriorare le proprietà cristalline e la struttura morfologica dei substrati.

Tale procedura, necessaria per preparare i substrati alla successiva deposizione delle MQW, è costituita da due fasi fondamentali, una pulizia chimica *ex-situ* ed una pulizia termica *in-situ*. La pulizia termica è stata implementata tenendo conto dell'instabilità morfologica dei substrati di SGOI e, per questa ragione, utilizza temperature massime di 900°C.

Sebbene, come mostrato in figura 3.1.5, il substrato di SSOI non sia soggetto alle modificazioni morfologiche indotte dal processo di agglomerazione, viene comunque danneggiato in seguito a cicli ad alta temperatura. E' stato, infatti, precedentemente verificato per substrati simili che, in seguito ad annealing superiori a 950-1000°C, lo strato di ossido sepolto inizia a diffondere nel silicio, degradando le sue proprietà isolanti e difettando lo strato superficiale [64].

Il primo passo della pulizia chimica consiste in un bagno ultrasonico in alcol isopropilico della durata di 10 minuti che ha lo scopo di rimuovere impurità macroscopiche quali, ad esempio, la polvere.

In seguito il campione viene immerso in una miscela di perossido di idrogeno ed acido solforico nei rapporti $H_2O: H_2O_2: H_2SO_4 = 2:1:6$, che permette di rimuovere contaminanti organici e metallici. Una successiva immersione in HF diluito al 1% consente di rimuovere l'ossido nativo e di passivare con idrogeno la superficie del campione [39]. In seguito, il campione viene nuovamente immerso nella miscela $H_2O: H_2O_2: H_2SO_4 = 2:1:6$, il cui ben noto potere ossidante consente di ottenere uno strato di ossido chimico controllato dello spessore di circa 1-2 nm⁴[78, 38]. La presenza di questo ossido protettivo è indispensabile per i nostri scopi, in quanto permette di trasferire il campione nella camera UHV-CVD, senza che avvengano contaminazioni dello strato di Si tensile o SiGe ed, inoltre, consente di avere una superfi-

 $^{^{4}}$ valore ottenuto da misure di ellissometria ed XPS non riportate

cie protetta durante gli annealing termici ad alta temperatura, che vengono effettuati nella seconda fase del trattamento. Il campione viene infine sciacquato in acqua corrente deionizzata (resistività 18 MΩcm), asciugato in N_2 gassoso ultrapuro ed immediatamente inserito nell'apparato ad ultra alto vuoto, secondo le modalità descritte in precedenza (Capitolo II).

In figura 3.2.1 viene mostrato uno spettro XPS di un substrato di SGOI in



Figura 3.2.1: Spettro XPS dopo la pulizia chimica ex-situ. Nell'in-set è mostrato un dettaglio del segnale C 1s.

corrispondenza di questa fase del processo. Dalla figura è possibile stimare una concentrazione residua di carbonio inferiore a $0.5\%^5$ (inset di figura 3.2.1 intervallo 255-305 eV). A circa 540 eV si nota un intenso segnale O 1s relativo allo strato di ossido superficiale, ottenuto mediante il trattamento del campione con la miscela $H_2O: H_2O_2: H_2SO_4 = 2: 1: 6$.

Risultati analoghi sono stati ottenuti per il substrato di SSOI (le misure non vengono riportate).

 $^{^5 \}rm valore$ calcolato rispetto alla concentrazione totale di silicio e germanio, secondo la procedura esposta nel capitolo II

La concentrazione di germanio nello SGOI è stata monitorata, prima e dopo il trattamento chimico, mediante misure XPS dei segnali Si 2p e Ge 3d. Tali misure hanno confermato che non vi è alterazione della concentrazione di germanio all'interno della lega.

In seguito alla pulizia chimica, il campione viene introdotto nell' apparato ad ultra alto vuoto, dove lo strato di ossido chimico viene rimosso mediante annealing termici.

Si effettua un riscaldamento iniziale di 30 minuti, alla temperatura di 500°C,



Figura 3.2.2: Spettro XPS dopo la pulizia termica in-situ. Nell'inset è mostrato un dettaglio del segnale C1s.

in atmosfera di idrogeno (pressione 1mTorr), allo scopo di rimuovere le impurezze adsorbite sul portacampioni (principalmente H_2O), quando ancora lo strato di ossido chimico protegge il substrato. In seguito, il campione viene sottoposto a numerosi cicli di riscaldamento a temperature crescenti, partendo da 550°C fino a circa 900°C, della durata di 15 secondi. Durante tali cicli, in seguito ad ogni riscaldamento, la temperatura viene riportata al valore di 500°C per 2 minuti.

Lo scopo dei cicli di riscaldamento a bassa temperatura ($<800^{\circ}C$) è quello di



Figura 3.2.3: Spettro XPS del substrato in seguito ad una procedura di pulizia modificata.

rimuovere le impurezze adsorbite sul campione e sul portacampioni in presenza dello strato di ossido protettivo. La presenza di quest'ultimo impedisce, infatti, alle impurezze di legarsi al substrato. I cicli ad alta temperatura consentono, invece, di rimuovere lo strato di ossido chimico superficiale rendendo così il substrato pronto per la crescita epitassiale.

In figura 3.2.2 viene mostrato uno spettro XPS del substrato, una volta ultimata la procedura descritta. Dall'osservazione di figura 3.2.2 e dell'inset si nota che le concentrazioni di contaminanti, quali ossigeno e carbonio, sono inferiori allo 0.1%.

Il raggiungimento di una temperatura di circa 900°C è indispensabile per i nostri scopi. E' stato infatti mostrato nel precedente paragrafo che temperature inferiori lasciano un livello di contaminazione da ossido insoddisfacente per una crescita epitassiale (figura 3.1.3 A e B).

Risultati analoghi sono stati ottenuti per i substrati di SSOI (le misure XPS non vengono riportate).

La procedura descritta è il risultato di numerosi tentativi ed ottimizzazioni.

Tra i tentativi effettuati, ci sembra utile descriverne uno che, sebbene abbia condotto a risultati decisamente insoddisfacenti, consente di sottolineare l'importanza della crescita dello strato di ossido protettivo.

In questa procedura non è stata effettuata l'immersione nella miscela di $H_2O: H_2O_2: H_2SO_4 = 2: 1: 6$, prima dell'inserimento del campione nel sistema ad ultra alto vuoto, terminando la pulizia chimica con l'immersione nella soluzione di HF. Il campione ottenuto in questo modo non termina con uno strato di ossido protettivo, bensì risulta passivato dall'idrogeno. In tali condizioni, in seguito ai primi cicli di riscaldamento termico, utili per dosorbire lo strato di idrogeno, si verifica una contaminazione dovuta al carbonio fisiosorbito. In figura 3.2.3 viene mostrato uno spettro XPS di un substrato trattato nel modo descritto. Dagli spettri è possibile stimare una concentrazione di carbonio dell'ordine del 4-5% (inset di figura 3.2.3) che rende il substrato inutilizzabile per la crescita epitassiale di strutture di buona qualità.

Una volta ultimata la procedura di preparazione ottimale, viene deposi-



Figura 3.2.4: Pannello a: topografia AFM di un buffer di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, cresciuto su SGOI (rugosità rms 0.8 nm); pannello b: topografia AFM di un buffer di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, cresciuto su SSOI (rugosità rms 2 nm).

tato sui substrati di SGOI e SSOI un buffer di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ cubico rilassato dello spessore di circa 150 nm che ha lo scopo di migliorare la qualità della superficie sulla quale depositare le MQW. In virtù del fatto che i substrati utilizzati presentano lo stesso parametro reticolare dell' epistrato da realizzare , la sequenza di crescita è molto semplice e prevede, immediatamente dopo la procedura di pulizia, la deposizione della lega di SiGe in un flusso di
SiH_4 e di GeH_4 pari, rispettivamente, a 6 sccm e a 0.24 sccm, alla pressione di 1.2 mTorr e ad una temperatura di 800°C.

La qualità del buffer è stata controllata analizzandone la morfologia superficiale tramite topografie AFM.

In figura 3.2.4 (a) e (b) sono mostrati due tipici buffer di 150 nm di spessore cresciuti, rispettivamente, su substrati di SGOI e SSOI.

Da tali misure si riscontra la presenza di finestre di 60 x 60 $[\mu m]^2$ prive di difetti dovuti a contaminanti e caratterizzate da una rugosità superficiale media di 0.8 nm nel caso dello SGOI e 2 nm nel caso del SSOI.

Le ondulazioni presenti sul buffer cresciuto sul SSOI, che gli conferiscono una maggiore rugosità rispetto al buffer cresciuto sullo SGOI, sono compensate dall'assenza dei difetti morfologici legati all'agglomerazione. Misure di fotoluminescenza (non riportate) non hanno, inoltre, mostrato segni rilevabili di dislocazioni otticamente attive.

In figura 3.2.5, mostriamo un immagine TEM di un buffer realizzato su SGOI. Si nota che non è possibile osservare la presenza di un interfaccia tra il buffer di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ cresciuto e lo strato di SiGe superficiale dello SGOI, nè la presenza di dislocazioni, in accordo con le misure di fotoluminescenza.



Figura 3.2.5: Sezione TEM di un buffer di 150 nm cresciuto su SGOI. Si nota la presenza dello strato di ossido sepolto (BOX) e l'assenza di segni di dislocazioni o della presenza di una superficie di separazione tra lo strato di SiGe del substrato e degli strati cresciuti.

3.3 Procedura di preparazione dei substrati di Si Fz (100) e realizzazione di un substrato virtuale $Si_{0.8}Ge_{0.2}/Si$

La realizzazione di una lega cubica rilassata di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, a partire da un silicio cubico, introduce delle ulteriori difficoltà, legate alla presenza del disaccordo reticolare, rispetto al caso dello SGOI e del SSOI.

Come nel caso precedente, prima della deposizione della lega di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, viene effettuata una pulizia del substrato Si Fz di partenza. Tale procedura è estremamente semplice e consta, anch'essa, di un procedimento *ex-situ* ed uno *in-situ*.

La pulizia *ex-situ* consiste nella sola immersione in alcol isopropilico e nel trattamento in ultrasuoni per alcuni minuti.

La pulizia *in-situ* 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 a alta temperatura (~ 1100°), in atmosfera di idrogeno (P_{H_2} ~4mTorr), che consente di eliminare il carbonio e l'ossigeno chimicamente legati alla superficie [38].

La concentrazione dei contaminanti, ottenuta mediante analisi XPS, al termine di questo processo, è trascurabile ovvero al di sotto della soglia di rivelazione dell'apparato, che è dell'ordine di qualche parte su 10000. Per quanto concerne la realizzazione di una lega rilassata di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, a partire da un substrato di Si FZ, la sequenza di crescita prevede inizialmente la deposizione di un film epitassiale di Si di circa 1μ m che consente di ricostruire una superficie di buona qualità cristallina. Tale strato è realizzato in un flusso di SiH_4 pari a 6 sccm, alla pressione di 1 mTorr e ad una temperatura di 850° C.

Una volta ottenuta una superficie di buona qualità per la crescita eteroepitassiale, deve essere realizzato uno strato di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ completamente rilassato, partendo da uno strato di Si cubico.

Come discusso nel capitolo 1, un film depositato su un substrato con diverso parametro reticolare, rilassa per spessori maggiori dello spessore critico, introducendo un'elevata densità di dislocazioni penetranti $(10^9 \div 10^{11}) \ cm^{-2}$, che possono difettare pesantemente gli strati attivi [74].

La densità di dislocazioni può essere drasticamente ridotta (fino a $10^6 \ cm^{-2}$), realizzando il cosiddetto substrato virtuale.

Quest'ultimo viene cresciuto alla temperatura di 800°C e si compone di due parti.

La prima si ottiene aumentando gradualmente il rapporto germano/silano nella camera di crescita, in modo da ottenere una variazione graduale,da 0



Figura 3.3.1: Pannello (a): sezione TEM di un substrato virtuale realizzato su Si FZ. Si distingue chiaramente la regione a concentrazione di Ge variabile, contraddistinta dalla presenza di strutture attribuibili alla presenza di dislocazioni e la regione a concentrazione costante. Pannello (b): Immagine AFM (80 x 80 μ m) del cross-hatch pattern del substrato virtuale (in alto) e schema del meccanismo di formazione dell'ondulazione dovuta alla distorsione elastica dei piani del SiGe cresciuto su un substrato di Si.

fino al 20%, della concentrazione di Ge nella lega . La velocità di incremento della concentrazione nella lega, detta grading rate ⁶ è di circa 8.7%(Ge)/µm e lo spessore totale è di 2.4μ m. La seconda regione del substrato virtuale è costituita da una lega di SiGe ad una concentrazione costante pari al 20% in germanio dello spessore di $1.7\mu m$.

Come dimostrato dall'immagine TEM riportata in figura 3.3.1 (a), la procedura di crescita descritta, determina un confinamento delle dislocazioni all'interno del primo strato di SiGe a concentrazione variabile, mentre lo strato a concentrazione fissa cresce partendo da una condizione di quasi totale rilassamento. Si nota infatti che, in prossimità dell'interfaccia con il substrato

⁶definita come l'aumento percentuale della concentrazione di germanio nella lega per micron di campione cresciuto

di Si, i segmenti di dislocazione hanno dimensioni e orientamento irregolari, mentre nella regione a concentrazione variabile tendono ad ordinarsi fino a diventare lunghi e paralleli. In prossimità dello strato uniforme tali segmenti risultano scomparsi.

Dal punto di vista della morfologia superficiale, i substrati virtuali presentano una caratteristica trama, detta cross-hatch pattern [12], visibile in figura 3.3.1 (b) in cui si riporta la topografia AFM di uno dei substrati realizzati. Essa è costituita da ondulazioni regolari della superficie, disposte lungo le direzioni <110> ed equivalenti, dovute alla tensione non omogenea, schematizzata in figura 3.3.1 (b), che è associata alla mappa di dislocazioni dovute al disaccordo reticolare. Queste tensioni locali possono determinare deposizioni non uniformi, specialmente nelle crescite ad alta temperatura, quando l'elevata lunghezza di diffusione sulla superficie permette agli atomi di collocarsi nei punti di minima energia. Dall'immagine è possibile stimare una rugosità dell'ordine dei 10 nm.

In conclusione è possibile fare un confronto tra i substrati di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ realizzati su SGOI ed SSOI con quelli realizzati su Si Fz.

E'evidente che i substrati realizzati su SGOI e SSOI risultano di qualità superiore, data la bassa rugosità e l'assenza di dislocazioni, rispetto al substrato virtuale. Tali caratteristiche rendono questi substrati particolarmente adatti alla realizzazione di dispositivi per il trasporto elettronico ad elevata mobilità, in quanto la rugosità delle interfacce è uno dei principali fattori che limitano la mobilità dei portatori [81]. Un vantaggio non meno importante è rappresentato dal fatto che i buffer realizzati su tali substrati sono molto meno onerosi da un punto di vista del tempo di realizzazione delle strutture e, di conseguenza del costo di realizzazione. A tale proposito, basta pensare che la realizzazione dei substrati virtuali richiede circa 8 ore, mentre, per ottenere dei buffer di una buona qualità cristallina su SGOI e SSOI, è sufficiente una deposizione di circa 40 minuti.

In questo lavoro abbiamo depositato le MQW sui tre tipi di substrato descritti, in modo da confrontare tra loro i relativi spettri di assorbimento infrarosso. Inoltre, nonostante i substrati virtuali presentino gli svantaggi elencati rendono più facile l'interpretazione degli spettri infrarossi. In particolare, come dimostrato da misure di assorbimento IR (non riportate), su MQW realizzate su SSOI e SGOI, sono presenti assorbimenti relativi ai modi di stretching Si-O-Si, negli intervalli 92-109 meV e 130-160 meV. Tali assorbimenti risultano molto intensi per via della geometria di misura a multipla riflessione, che verrà descritta nel prossimo capitolo, e rendono difficoltosa l'individuazione dei picchi relativi alle transizioni intersottobanda.

3.4 Realizzazione delle MQW

A partire dai buffer di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, realizzati sui tre substrati disponibili, è stata cresciuta una famiglia di MQW caratterizzate, da un pozzo in silicio tensile di spessore variabile e da una barriera in SiGe, di composizione e spessore anch'essi variabili.

La presenza di un rilevante disaccordo reticolare in questo tipo di eterostrutture pone dei limiti agli spessori degli strati ed al numero di QW che è possibile crescere prima che si verifichi un rilassamento totale o parziale dello strain accumulato.

Abbiamo visto che tale rilassamento può avvenire tramite l'inserimento di dislocazioni (rilassamento plastico) o tramite la formazione di strutture tridimensionali (rilassamento elastico).

Entrambe le evenienze devono essere accuratamente evitate in quanto, come spiegato in dettaglio nel paragrafo 1.4, le proprietà elettroniche delle eterostrutture realizzate sono strettamente correlate alla presenza dello strain.

Per quanto concerne il rilassamento plastico mediante l'introduzione di dislocazioni, lo strain accumulato nel singolo strato di Si-tensile e lo strain complessivo di tutta la struttura devono essere al di sotto del valore critico per l'introduzione di dislocazioni.

In strutture con barriere rilassate di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ il numero di strati di Si tensile che si possono depositare risulta quindi limitato dal valore dello spessore critico, $h_c \approx 170$ nm, calcolato in figura 1.1.2, secondo il modello di Peaple e Bean [72]. Viceversa tale numero può essere incrementato depositando multistrati a deformazione compensata, in cui gli strati di Si tensile sono alternati a strati di SiGe con deformazione compressiva, come descritto nel paragrafo 1.1.

Poiché la realizzazione di laser a cascata quantica prevede la deposizione di molti strati pseudomorfici, abbiamo ottimizzato i parametri di crescita, oltre che per la deposizione di barriere di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ rilassate, anche per la realizzazione di strati planari compressivi di $Si_{1-y}Ge_y$, con y>0.2, cresciuti sugli strati di cubici di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$.

E' noto che in questi sistemi la crescita planare è limitata a spessori tanto maggiori quanto minore è il disaccordo reticolare $\epsilon = (a_{film} - a_{sub})/a_{sub}$, dove a_{film} e a_{sub} sono, rispettivamente il parametro reticolare del film di $Si_{1-y}Ge_y$ e del substrato.

Quanto affermato può essere visto nella figura 3.4.1, in cui sono mostrate tre immagini AFM (3 x 3 μ m) di strati di $Si_{1-y}Ge_y/Si_{0.8}Ge_{0.2}$ con y crescente, a parità degli altri parametri di crescita. Come riportato in figura 3.4.1, all'aumentare di y nella lega, aumenta il disaccordo reticolare ϵ .

Per tali strati sono stati stimati degli spessori equivalenti pari a circa 20 nm,



Figura 3.4.1: Immagini AFM (3 x 3 μ m) di uno strato $Si_yGe_{1-y}/Si_{0.8}Ge_{0.2}$ al variare della concentrazione di germanio e quindi del disaccordo reticolare.

tramite misure di ellissometria visibile e AFM su substrati patternati (misure non riportate).

Dall'esame di figura 3.4.1 è possibile vedere che, al diminuire del disaccordo reticolare si ha una variazione molto significativa della morfologia del campione ed in particolare che per $\epsilon=0,0132$ si ha la formazione di domes, per $\epsilon=0,0112$ di hut cluster, mentre per $\epsilon=0,0066$ si ha una morfologia planare. Anche se lo spessore che è possibile crescere in forma planare decresce a parità di condizioni di crescita con il disaccordo reticolare, bisogna considerare il fatto che maggiore è la concentrazione di Ge nella lega, maggiore è la deformazione compressiva presente, e minore lo spessore necessario per ottenere la compensazione della deformazione tensile prodotta nel silicio.

In particolare, in questo lavoro di tesi ci siamo concentrati sulla deposizione di MQW con barriere di spessore di 10 e 20 nm di $Si_{0.64}Ge_{0.36}$ compressivo e $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ cubico.

Utilizzando la relazione 1.11, è possibile stimare che le condizioni di perfetta compensazione dello strain, per una quantum well di 6 nm di silicio pseudomorfo ad un buffer di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, si ottengono alternando allo strato di Si tensile una barriera di $Si_{0.64}Ge_{0.36}$ dello spessore di 10 nm. E' comunque

importante ribadire il fatto che, anche se la condizione di bilanciamento dello strain non viene verificata in maniera esatta, la semplice introduzione di una coppia di strati compressivo/tensile, consente di ottenere degli spessori critici H_c molto elevati. Ad esempio se utilizziamo uno strato di $Si_{0.64}Ge_{0.36}$ di 4 nm, anzichè di 10 nm, è possibile ottenere un valore dello spessore critico $H_c>1\mu$ m (tale valore è stato ottenuto seguendo la procedura esposta nella parte finale del paragrafo 1.1).

Nessuna delle MQW realizzate durante la presente tesi verifica esattamente le condizioni di bilanciamento dello strain, sebbene tale condizione, grazie all'ottimizzazione dello strato planare di $Si_{0.64}Ge_{0.36}$, possa essere facilmente realizzata nel nostro apparato di crescita. Comunque tutte le MQW sono state cresciute in modo che lo strain accumulato nella struttura fosse al di sotto del valore critico. L'assenza di rilassamento plastico è stata verificata quindi sperimentalmente mediante l'analisi TEM in alta risoluzione e la spettroscopia Raman, come vedremo in seguito.

Per ottimizzare la morfologia dei vari strati planari abbiamo depositato



Figura 3.4.2: Sezione TEM di un multistrato cresciuto su SGOI (a sinistra) e su substrato virtuale (a destra)

diversi campioni al variare della temperatura. Tenendo conto che la stessa temperatura di crescita deve essere utilizzata per tutti gli strati coinvolti nella MQW, un giusto compromesso tra qualità del materiale, effetti di interdiffusione alle interfacce e rugosità di superficie sui singoli strati, è risultato l'utilizzo di temperature di crescita di 700°C.

Gli strati attivi delle MQW sono stati, quindi, realizzati a 700°C e ad una pressione di 1.2 mTorr in un flusso di SiH_4 pari a 6 sccm e di GeH_4 variabile, a seconda della concentrazione della barriera, tra 0.24 sccm e 0.4 sccm.

Le rate di crescita dei vari strati nella regione attiva sono state tarate medi-

ante misure TEM e di ellissometria visibile.

A titolo di esempio, in figura 3.4.2 viene mostrata un' immagine TEM di un multistrato da noi realizzato su SGOI e su substrato virtuale.

Dall'analisi di figura 3.4.2 si nota che i multistrati hanno interfacce abrupte e planari, non presentano dislocazioni e non ci sono evidenze di fenomeni di segregazione. Alcune MQWs sono anche state analizzate mediante spettroscopia Raman eccitata con radiazione di lunghezza d'onda λ =632 nm. Le misure sono state fatte nel laboratorio del Professor. M. Nardone all'Università degli Studi dell'Aquila, mediante un microscopio confocale micro-Raman "Labram".

Nella figura 3.4.3 viene riportato lo spettro Raman di una MQW composta



Figura 3.4.3: Spettro Raman di una MQW composta da 10 buche di $Si/Si_{0.8}Ge_{0.2}$ (in alto); spettri Raman dei substrati di SSOI e SGOI (in basso).

da 10 buche di 6 nm di Si confinate da barriere di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ cresciute su substrato SSOI. Tale spettro è confrontato con quelli relativi ai substrati SSOI e SGOI, il cui stato di strain e la composizione sono noti.

Si può osservare che tutti e tre gli spettri presentano un picco a 521 cm^{-1} dovuto al fonone ottico del Si del substrato di Si rilassato (la parte al di sotto dell'ossido). Nello spettro del substrato di SSOI si osserva un secondo picco

a 515.1 cm^{-1} , dovuto al fonone ottico dello strato di silicio tensile, mentre in quello del substrato di SGOI si osserva un picco a 508.7 cm^{-1} , dovuto alla vibrazione Si-Si nello strato di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ rilassato di tale del substrato. Nello spettro della MQW si osserva la presenza di tutti e tre i picchi, le cui energie coincidono entro $0.4 cm^{-1}$ con quelli precedentemente elencati. Inoltre l'intensità dei picchi dovuti agli strati del Si tensile e del $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ rilassato sta nel rapporto 1:2.8, in accordo con gli spessori complessivi relativi, presenti nella struttura (110 nm di Si tensile e 310 nm di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$). Questo conferma che le barriere depositate sono effettivamente formate da $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ rilassato e che le buche di Si sono pseudomorfe rispetto a queste, ossia la struttura non è rilassata plasticamente.

Le sottobande quantizzate all'interno delle QW sono state popolate mediante transfer doping, ovvero abbiamo drogato con atomi di fosforo la regione corrispondente alla barriera di SiGe, mentre la regione delle QW di silicio non è stata drogata. Il drogaggio avviene per mezzo dell'introduzione di una piccola quantità di fosfina (PH_3) in camera durante la crescita della barriera. Il rapporto delle pressioni parziali della fosfina rispetto al silano e germano è dell'ordine di 10^{-5} , a cui corrisponde una concentrazione di donori di circa 10^{18} cm^{-3} . La presenza dei livelli di impurezza elettronici nella regione di barriera determina uno squilibrio nel livello di Fermi, che induce un trasferimento delle cariche nella regione di buca. La separazione delle cariche che ne risulta, genera un potenziale elettrostatico che dà luogo ad una distorsione del profilo di banda, detta band bending.

L'efficienza del trasferimento di carica è legata in maniera complessa a parametri caratteristici delle MQW, quali, ad esempio, la concentrazione dei droganti nella regione di barriera, l'entità del fenomeno del band bending, la larghezza del pozzo in silicio, il valore dell'off-set dell'eterogiunzione, la distanza tra la regione drogata e la buca. In particolare, nel nostro caso, il drogaggio all'interno della buca è stato variato, a secondo delle necessità, cambiando la concentrazione di impurezze di fosforo nella regione di barriera oppure introducendo uno strato di SiGe intrinseco, detto *spacer*, tra la regione drogata della barriera e la buca.

3.5 Caratterizzazione elettrica delle eterostrutture

In questa sezione verrà effettuata una caratterizzazione elettrica delle multistrutture realizzate mediante misure di mobilità μ e densità di portatori n_{2d} . Tale caratterizzazione è necessaria, in primo luogo, per testare la qualità delle strutture cresciute sui substrati di SGOI e SSOI, valutando, in tal modo, l'efficacia della procedura di preparazione dei substrati descritta nella precedente sezione.

A tale scopo sono stati realizzati dei gas bidimensionali di elettroni (2DEG) cresciuti su SGOI e su substrato virtuale, al fine di compararne le caratteristiche. Particolare attenzione è stata destinata alla misura della mobilità dei portatori. Il raggiungimento di un elevato valore di μ infatti, può essere ritenuto un buon indicatore della qualità dei campioni cresciuti, in quanto presuppone l'assenza di fenomeni di rilassamento dello strain che generano dislocazioni e, più in generale, di irregolarità nelle interfacce (interfacce non abrupte, elevate rugosità ecc.).

Una volta testata la qualità dei campioni mediante lo studio dei 2DEG , sono state effettuate misure di effetto Hall sulle multi-quantum well vere e proprie. La caratterizzazione elettrica delle MQW ha lo scopo di fornire indicazioni preliminari per la comprensione degli spettri infrarossi. Tali misure consentono infatti di verificare se è avvenuto un trasferimento di carica nei livelli quantizzati del pozzo di silicio, di determinare la densità di portatori bidimensionali trasferiti ed inoltre di studiare le caratteristiche del drogaggio in funzione delle condizioni di crescita.

3.5.1 Configurazione di misura per la caratterizzazione elettrica delle multistrutture

La stima di mobilità e di densità bidimensionale di portatori nei 2DEG e nelle MQW è stata condotta mediante misure di effetto Hall classico [14].

Il dispositivo utilizzato, mostrato in figura 3.5.1 insieme allo schema elettrico di misura, è una barra di Hall realizzata mediante litografia ottica e attacco RIE (*reactive Ion Etching*).

Con questa tecnica, tramite misure I-V in campo magnetico è possibile ricavare la densità di portatori n_{2D} e la conducibilità σ partendo dall'espressione delle componenti del tensore *resistività* [14]. Tali componenti sono legate a quantità note, quali la lunghezza L, la larghezza W della barra e il valore del campo magnetico B, e a quantità misurabili, quali la corrente I che fluisce nella barra, la caduta di tensione V_x longitudinale e la caduta di tensione di Hall trasversale V_H .

$$\rho_{xx} = \frac{V_x \cdot W}{I \cdot L} = \sigma^{-1} \tag{3.8}$$

$$\rho_{yx} = \frac{V_H}{I} = \frac{B}{q \cdot n_{2d}} \tag{3.9}$$



Figura 3.5.1: Barra di Hall e schema del circuito elettrico per la misura di effetto Hall. La porzione di 2DEG delimitata dal dispositivo comprende una regione rettangolare e le piazzole per la metallizzazione dei contatti elettrici.

Misurando la tensione di Hall V_H e la corrente I che scorre nella barra, una volta nota l'intensità del campo magnetico, si calcola la densità dei portatori n_{2D} . Misurata poi direttamente la conducibilità, attraverso la relazioni nota $\sigma = |n_{2D} \cdot \mu|$, si usa la n_{2D} per ricavare il valore della mobilità μ .

3.5.2 Caratterizzazione elettrica dei 2DEG e delle MQW

Al fine di confrontare il materiale cresciuto su substrati di SGOI e su substrato virtuale abbiamo depositato su entrambi una sequenza tipica di strati, studiata per ottenere un gas bidimensionale di elettroni ad elevata mobilità (figura 3.5.2) [28].

Il confinamento degli elettroni viene realizzato mediante la crescita del canale di *Si pseudomorfo* al buffer di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$. Lo strato drogato di tipo n fornisce, per trasferimento di carica, gli elettroni per formare il gas. Lo strato separatore serve a distanziare il film drogato dal canale del 2DEG, portando ad una riduzione dello scattering coulombiano degli elettroni del gas con le impurezze ionizzate dello strato drogato.

I gas di elettroni sono stati studiati nell'intervallo di temperatura 0.4-300K. In figura 3.5.3 vengono riportati gli andamenti in funzione della temperatura



Figura 3.5.2: Schema delle sequenza di strati depositati su substrato virtuale e SGOI per ottenere un 2DEG ad elevata mobilità.

di μ (Pannello A) e n_{2D} (Pannello B) per due campioni da noi cresciuti su substrato virtuale e su SGOI.

Al diminuire della temperatura si riscontra un aumento della mobilità μ dei portatori per entrambi i campioni che va da circa 2000 cm^{-1}/Vs a 300K a $10^5 \ cm^{-1}/Vs$ a 0.4 K. Tale aumento è dovuto alla diminuzione dello scattering da fononi che è il meccanismo principale che limita la mobilità ad alte temperature [3, 81].

Il valore ottenuto per il 2DEG cresciuto su SGOI è prossimo a quello del 2DEG cresciuto su substrato virtuale. E', però, prevedibile che la realizzazione di un 2DEG sul substrato di SSOI, sul quale come dimostrato nella precedente sezione, non vi sono difetti dovuti all'agglomerazione, produca dei valori di mobilità più elevati. Tale struttura è attualmente in preparazione e sarà oggetto presto oggetto di studio.

Il confronto con le mobilità misurate per altri 2DEG in eterostrutture Si/SiGe indica che i campioni da noi realizzati hanno mobilità molto elevate, confrontabile con i migliori risultati riportati in letteratura [74].

Al diminuire della temperatura la densità di portatori diminuisce, per entrambi i campioni, fino a diventare pressoché costante al di sotto di 30 K



Figura 3.5.3: Mobiltà e concentrazione dei portatori in funzione della temperatura per un 2DEG cresciuto su SGOI e su substrato virtuale.

raggiungendo il valore di circa $2 \cdot 10^{11} \ cm^{-2}$ per lo SGOI e $1 \cdot 10^{12} \ cm^{-2}$ per il substrato virtuale. Tale diminuzione è dovuta al congelamento dei portatori nei canali di conduzione paralleli al Si deformato. E' però possibile notare che la dipendenza di n_{2D} dalla temperatura è molto più blanda nel caso del gas di elettroni cresciuto su SGOI e che il valore di n_{2D} a temperatura ambiente è di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello esibito dal 2DEG su substrato virtuale ($n_{2D} \approx 3.6 \cdot 10^{13} \ cm^{-2}$ per il substrato virtuale e $n_{2D} \approx 1 \cdot 10^{12} \ cm^{-2}$ per lo SGOI). Tale differenza è dovuta al fatto che, nel caso del 2DEG su SGOI il canale di silicio tensile è cresciuto in prossimità dello strato di ossido isolante, in modo da sopprimere i contributi parassiti al trasporto dovuti al substrato. Tale risultato presenta importanti risvolti tecnologici se considerato in vista della realizzazione di dispositivi mesoscopici funzionanti a temperature non criogeniche.

A tale proposito è importante notare che la presenza di canali di conduzione paralleli, sebbene drasticamente ridotta, non è ancora completamente scomparsa.

In figura 3.5.4 viene mostrata la mobilità a temperatura ambiente misurata su campioni di struttura nominale e drogaggio identici.

Dall'analisi di 3.5.4 è possibile riscontrare un andamento lineare tra la mobil-



Figura 3.5.4: Misure di mobilità a T=300K effettuate su diversi 2DEG di struttura nominale e drogaggio identici.

ità μ e la densità di portatori n_{2D} . Tale proporzionalità può essere spiegata ipotizzando che lo strato di SiGe drogato fornisca un canale di conduzione parallelo, che diventa rilevante ad alte temperature ed ad elevati drogaggi. L'analisi convenzionale a singolo strato conduttore effettuata produce, in presenza di canali paralleli di conduzione, una sovrastima del valore di n_{2D} compatibile con la variazione in osservata in figura 3.5.4. Come conseguenza, i valori i mobilità ottenuti a temperatura ambiente, mostrati in figura 3.5.4, sottostimano il valore reale della mobilità del canale del canale di Si tensile che è di circa 2000 cm^{-1}/Vs

Una volta verificata la qualità delle strutture cresciute e l'efficacia della procedura di pulizia dei substrati, sono state effettuate misure di n_{2d} al variare della temperatura e del numero di buche per un set di MQW cresciute su SGOI ed SSOI. Le MQWs studiate sono caratterizzate da un spessore del pozzo pari a 6 nm e da una barriera di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ dello spessore di 10nm.

Le misure hanno lo scopo di stimare il numero di portatori trasferiti all'interno delle MQW e di valutare la riproducibilità del drogaggio.

Le singole QW facenti parte della MQW possono essere ritenute canali paralleli di conduzione. In presenza di più canali di conduzione in parallelo, la



Figura 3.5.5: Andamento della densità di portatori n2D misurata a temperatura ambiente ed a 10 K in funzione del numero Quantum Well drogate. L'errore è stato determinato effettuando misure in diverse regioni di ogni singolo campione.

mobilità μ e la densità di portatori n possono essere espresse mediante le formule:

$$\mu = \frac{\Sigma n_i {\mu_i}^2}{\Sigma n_i {\mu_i}} \tag{3.10}$$

$$n = \frac{(\Sigma n_i \mu_i)^2}{\Sigma n_i {\mu_i}^2} \tag{3.11}$$

E' lecito assumere, data la periodicità delle strutture e il buon controllo raggiunto nelle crescite, che le QW appartenenti alla stessa MQW abbiano mobilità molto simile. In tal caso l'equazione 3.11 si riduce a:

$$n = \Sigma n_i \tag{3.12}$$

Dall'equazione 3.12 segue che, in condizioni di drogaggio uniforme, il numero di portatori debba aumentare linearmente con il numero di QW.In figura 3.5.5 è mostrato l'andamento della densità di portatori n_{2D} misurata a 10 K

ed a 300 K in funzione del numero di Quantum Well drogate. L'andamento esibito ad entrambe le temperature è lineare all'interno dell'errore sperimentale fornendo una conferma della riproducibilità del drogaggio. Dall'esame di figura 3.5.5 si nota, inoltre, una più piccola variazione del numero di portatori tra 10K e 300K, se confrontata con quella del 2DEG cresciuto su substrato virtuale. Questo dimostra che tutti gli elettroni sono trasferiti dagli stati donori delle barriere nelle QW, come ci si aspetta in mancanza dello strato separatore.

Un fit lineare dei dati a 10K permette di stimare una densità di potatori per buca pari a circa $3 \cdot 10^{12} cm^{-2}$.

Capitolo 4

Transizioni intersottobanda in Quantum Well di Silicio

In questo capitolo verranno mostrati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione ottica delle transizioni intersottobanda (ISBT) per una famiglia di MQW basate sull'eterostruttura $Si/Si_{1-x}Ge_x$, al variare dello spessore delle QW, del numero delle QW, della composizione delle barriere e del substrato di partenza.

Tale caratterizzazione è principalmente mirata a dimostrare la presenza di effetti di confinamento elettronico nelle MQW realizzate e a verificare l'esistenza di un off-set in banda di conduzione che consenta di implementare un'efficace ingegneria delle bande, in vista della futura realizzazione di un QCL operante nella regione dei THz.

In particolare, in questo capitolo, sarà presentato uno studio dettagliato della posizione, dell'intensità, della larghezza di riga e della dipendenza in temperatura delle transizioni studiate.

I risultati sperimentali concernenti la posizione delle transizioni verranno sistematicamente confrontati con delle predizioni teoriche ottenute mediante calcoli tight-binding, basati su una Hamiltoniana di singola particella di tipo $sp^3d^5s^*$ [84, 30].

La forma di riga verrà, invece, studiata nell'ambito della teoria di singola particella presentata nel lavoro di T. Ando [3].

4.1 Geometria della misura ottica e preparazione dei campioni

La scelta della geometria di misura è strettamente connessa alla presenza delle regole di selezione discusse nel primo capitolo ed al fatto che gli assorbimenti correlati alle transizioni intersottobanda sono generalmente di modesta entità, visto lo spessore limitato delle strutture.

A tale proposito basta pensare al fatto che il coefficiente di assorbimento per le transizioni intersottobanda in QW di silicio germanio è dell'ordine di $4 \cdot 10^4$ cm^{-1} [31]. Ne segue che, se consideriamo, ad esempio una QW di spessore pari a 5 nm, si ottiene un'assorbanza dell'ordine del 2%. Un picco di assorbimento di tale entità può risultare di difficile rivelazione, specialmente se, come avviene nel nostro caso, sono presenti picchi più intensi nella stessa regione spettrale.

Seguendo una procedura consolidata in letteratura [7], le misure sono state



Figura 4.1.1: Schema della struttura guidante realizzata sulle MQW.

condotte in geometria di trasmissione, attraverso una struttura guidante, realizzata sagomando opportunamente gli stessi campioni oggetto della misura. Tale geometria, come vedremo in seguito, consente di sfruttare le regole di selezione per le transizioni intersottobanda alla scopo di facilitare l'individuazione del picco di assorbimento determinando, allo stesso tempo, un aumento dell'assorbanza.

Per realizzare la struttura guidante, i campioni sono stati tagliati, utilizzando una sega al diamante, con facce di ingresso ed uscita parallele e a $45^{\circ} \pm 5^{\circ}$ con la direzione di crescita e con la faccia del substrato. Le facce a 45° e la superficie del campione dal lato del substrato sono state lappate fino ad ottenere una superficie riflettente nel visibile mediante carte abrasive di rugosità variabile da 30 μ m a 0.1 μ m. Una delle facce del campione, quella prossima alle MQW, è stata metallizzata mediante un'evaporazione di 5 nm di cromo e di 80 nm di oro.

In figura 4.1.1 viene mostrato uno schema della struttura guidante realizzata. Il campo elettromagnetico viene fatto incidere normalmente rispetto ad una delle facce a 45° della struttura guidante , in modo da subire una serie di riflessioni totali, prima di uscire dalla faccia a 45° opposta.

Le strutture guidanti da noi realizzate hanno una lunghezza che va da 3 mm a 5.5 mm ed uno spessore di circa 0.7 mm. Tali dimensioni consentono al fascio di essere riflesso da 3 a 5 volte all'interno del campione, passando numerose volte nella regione occupata dalle MQW. E' chiaro che questa geometria a multiple riflessioni consente di ottenere un primo aumento di intensità del picco delle ISBT.

Un ulteriore accorgimento può essere adottato per migliorare il rapporto



Figura 4.1.2: Geometria dell'esperimento ottico. La struttura guidante viene montata in configurazione di trasmissione all'interno del criostato a flusso d'elio. Due beam stopper di rame vengono posizionati sul criostato in modo che solo la luce trasmessa attraverso il campione possa essere rivelata.

segnale rumore della misura. A tale scopo il campione viene montato nel criostato in modo che la sola luce raccolta dal rilevatore è quella che attraversa il campione. Tale condizione è stata ottenuta, come mostrato in figura 4.1.2, mediante l'utilizzo di due beam stopper di rame.

La geometria descritta si differenzia da quella adottata comunemente in un esperimento di trasmissione, in quanto si basa sulla propagazione guidata del campo incidente. Per questa geometria possono essere distinte due polarizzazioni: la polarizzazione Trasverso-Elettrica (TE) e Trasverso-Magnetica (TM), a seconda che il campo elettrico o quello magnetico siano puramente trasversali rispetto alla direzione di propagazione del fascio nella struttura guidante. In figura 4.1.1 viene mostrata una rappresentazione schematica delle due polarizzazioni, dalla quale si nota che solo la polarizzazione TM ha una componente del campo elettrico parallela alla direzione di crescita. Ne segue che il picco della ISBT sarà presente esclusivamente in uno spettro registrato per questa polarizzazione del campo incidente e sarà, invece assente per la polarizzazione TE. Tale differenza può essere sfruttata, come sarà chiarito in seguito, per semplificare l'individuazione del picco relativo alla transizione intersottobanda.

In figura 4.1.3, panello A, vengono mostrati due tipici spettri di trasmit-



Figura 4.1.3: Pannello A: spettri di luce trasmessa, registrati a 15K, per una MQW composta da 10 QW di 8nm. Pannello B: spettri del pannello A normalizzati.

tanza, registrati a 15K, per le polarizzazioni TM e TE, su una delle MQW realizzate¹, caratterizzata, come dimostreremo in seguito, da un picco di assorbimento dovuto alle ISBT ad un'energia di 24.7 meV. Dall'osservazione di figura 4.1.3 A si nota che l'individuazione della ISBT non

 $^{^1\}mathrm{Campione}$ F descritto in tabella 4.1 nel paragrafo 4.3.2

è immediata a causa di una complicata dipendenza della luce trasmessa dalla polarizzazione incidente, dovuta principalmente alle proprietà dicroiche del set-up sperimentale (beam splitter, finestre, specchi, rilevatore). Allo scopo di eliminare tali dipendenze, gli spettri, nelle due polarizzazioni TE e TM, sono stati normalizzati con degli spettri registrati in assenza di campione, detti TE_0 e TM_0 .

Il risultato della normalizzazione è mostrato in figura 4.1.3 (pannello B). Negli spettri normalizzati è possibile riscontrare una banda di assorbimenti stretti (circa 0.7 meV di larghezza di riga) nell'intervallo tra 30 e 45 meV. Tali assorbimenti, eccetto per l'intensità, sono indipendenti dalla polarizzazione e chiaramente riconducibili ad assorbimenti dai livelli idrogenoidi del fosforo [21].

Nell'intervallo 17-33 meV è presente un intenso assorbimento nello spettro



Figura 4.1.4: Rapporto di trasmissione T_R per il campione F.

della polarizzazione TM che è, invece, assente nella polarizzazione TE. Tale segnatura spettrale è attribuibile ad un assorbimento dovuto alla transizione fondamentale E_{10} all'interno delle QW. Questa ipostesi verrà ampiamente discussa in seguito, dimostrando che le transizioni fondamentali, misurate nei vari campioni, dipendono dalla presenza del drogaggio e scalano con lo spessore e la discontinuità di banda, come previsto dalla teoria. La presenza del picco di assorbimento relativo all'ISBT può essere ulteriormente messa in risalto, eliminando le segnature spettrali indipendenti della polarizzazione, mediante la definizione del rapporto di trasmissione $T_R = \frac{TM/TM_0}{TE/TE_0}$, mostrato in figura 4.1.4.

La compensazione tra le componenti indipendenti dalla polarizzazione, fa si che l'unica struttura chiaramente identificabile in figura sia un intenso picco di assorbimento, all'energia di 24.7 meV, relativo alla transizione intersottobanda.

E' però importante notare che, data l'intensità dei picchi del fosforo, la compensazione tra le due polarizzazioni non è perfetta e, pertanto, vengono generati degli spike nell'intervallo di frequenze caratteristico degli assorbimenti idrogenoidi del fosforo. Tali spike possono essere eliminati con facilità dai rapporti di trasmissione , in quanto sono caratterizzati da righe molto strette se confrontate con i picchi delle ISBT.

In conclusione, in figura 4.1.4 viene chiaramente messo in luce il fatto che la visualizzazione del rapporto di trasmissione T_R semplifica l'individuazione dei picchi di assorbimento relativi alle transizioni intrabanda nelle MQW e, per questa ragione, nella restante parte del presente lavoro di tesi, le trasmittanze TE, TM, TE/TE_0 , TM/TM_0 non saranno oggetto di ulteriore analisi.

4.2 Ottimizzazione della struttura guidante

In questo paragrafo verranno presentati alcuni aspetti relativi all'ottimizzazione della struttura guidante. Tali aspetti riguardano principalmente il ruolo della metallizzazione e la determinazione della lunghezza ottimale della struttura guidante, al fine di ottenere un buon rapporto segnale rumore.

La funzione della metallizzazione è quella di massimizzare l'accoppiamento del sistema con il campo elettrico. Ciò risulta possibile in quanto essa forza la componente TM del campo a giacere lungo la direzione di crescita, entro un certo intervallo di spessori [90].

Al fine di massimizzare l'efficacia dell'accoppiamento indotto dalla metallizzazione, è molto importante verificare che gli strati attivi, ovvero quelli contenenti le MQW, si trovino ad una distanza dall'interfaccia tale che la componente del campo TM lungo la direzione di crescita risulti effettivamente massima.

Una semplice descrizione ottica del sistema consente di affrontare questo problema da un punto di vista quantitativo. A tale scopo è utile considerare la riflessione di onde piane uniformi con polarizzazione TM e TE ad un'interfaccia silicio-conduttore e silicio-aria. Per semplificare la trattazione, nel primo caso verrà assunta la condizione di parete elettrica perfetta [69]. Applicando le opportune condizioni di conservazione per la componente tangenziale del campo elettromagnetico alle interfacce nell'equazione di Helmoltz e tenendo conto che ci troviamo in condizioni di riflessione totale, è possibile risalire all'ampiezza del campo elettrico in funzione della distanza z dall'interfaccia di separazione tra i due mezzi, posta in z=0.

Nel caso di un interfaccia silicio-metallo si ottiene [69]:

$$TM_{||}(z) = A\cos(\theta)sen[\frac{2\pi n_{Si}}{\lambda}\cos(\theta)z]$$
(4.1)

$$TM_{\perp}(z) = Asen(\theta)cos[\frac{2\pi n_{Si}}{\lambda}cos(\theta)z]$$
(4.2)

$$TE(z) = Asen[\frac{2\pi n_{Si}}{\lambda}cos(\theta)z]$$
(4.3)

nel caso di un interfaccia silicio-aria si ottiene invece [69]:

$$TM_{||}(z) = A\cos(\theta)\cos[\frac{2\pi n_{Si}}{\lambda}\cos(\theta)z]$$
(4.4)

$$TM_{\perp}(z) = Asen(\theta)sen[\frac{2\pi n_{Si}}{\lambda}cos(\theta)z]$$
(4.5)

$$TE(z) = A\cos[\frac{2\pi n_{Si}}{\lambda}\cos(\theta)z]$$
(4.6)

dove con $TM_{||}(z)$ e $TM_{\perp}(z)$ indichiamo, rispettivamente, la componente del campo elettrico parallela ed ortogonale all'interfaccia di separazione tra i due mezzi, TE(z) indica l'ampiezza del campo elettrico per la polarizzazione incidente traversa elettrica, A è un fattore che dipende dal modulo del campo incidente e da un fattore di fase, $n_{Si} = 3.4$ è l'indice di rifrazione del silicio, $\theta = 45$ è l'angolo di incidenza (e riflessione) sull'interfaccia tra i due mezzi , $\lambda = 50\mu m$ è la lunghezza d'onda del campo incidente. Quest'ultimo valore è stato scelto in base alla frequenza di picco nel rapporto di trasmissione per il campione che verrà mostrato in figura 4.2.2.

In figura 4.2.1 vengono mostrati gli andamenti di TM_{\parallel} , TM_{\perp} e TE in funzione della distanza z dall'interfaccia silicio-metallo (pannello A) e ariametallo (pannello B).

Nel campione con la parte attiva più lunga, da noi realizzato, le MQW si trovano ad una distanza z dall'interfaccia compresa tra i valori $z = 0.045 \mu m$ e $z = 0.270 \mu m$, evidenziati in figura da due rette verticali.

Dall'esame di figura 4.2.1 (Pannello A) è possibile notare che la componente del campo elettrico $TM_{\perp}(z)$, che eccita le transizioni intrabanda nelle QW [15], è massima in z = 0 in presenza della metallizzazione e rimane tale per tutta la regione occupata dagli strati attivi. La componente TM_{\parallel} risulta, invece, nulla all'interfaccia e cresce lentamente nella regione degli strati attivi.



Figura 4.2.1: Andamento delle componenti del campo elettromagnetico $TM_{||}$, $TM_{\perp} \ e \ TE$, in funzione della distanza dall'interfaccia silicio-metallo (Pannello A) e silicio-aria (Pannello B). Per la stima è stata utilizzata una lunghezza d'onda λ pari a 50,2 µm. Le ampiezze del campo sono riportate a meno di un fattore A, uguale per tutte le componenti.

Questo indica che tutte le QW contribuiranno in maniera sostanzialmente uguale all'assorbimento dovuto alle ISBT che, come dimostrato nel capitolo 1, coinvolge solo la polarizzazione TM_{\perp} .

Il confronto con l'andamento del campo elettromagnetico in assenza della metallizzazione (figura 4.2.1, pannello B), suggerisce che il picco della ISBT risulterebbe molto attenuato in assenza di metallizzazione. In tal caso, infatti, la componente TM_{\perp} risulta fortemente depressa nella regione degli strati attivi.

L'effetto della presenza della metallizzazione può essere verificato, sperimentalmente in figura 4.2.2, in cui viene mostrato il rapporto di trasmissione T_R per una delle MQW realizzate² e per un campione di riferimento identico,

 $^{^2 \}mathrm{Campione}$ E descritto in tabella 4.1 nel paragrafo 4.3.2

eccetto che per l'assenza della metallizzazione.

Si nota che, come previsto, la segnatura spettrale riconducibile alla tran-



Figura 4.2.2: Rapporto di trasmissione T_R per una QW di 6nm in presenza ed in assenza di metallizzazione.

sizione E_{10} , ovvero il minimo intorno a 37 meV, è molto evidente nel campione metallizzato mentre si confonde nel rumore dello spettro del campione di riferimento.

Per quanto concerne la determinazione della lunghezza ottimale della struttura guidante, mostreremo inizialmente, che esiste una correlazione tra la lunghezza della guida e l'intensità integrata dei picchi nei rapporti di trasmissione.

In particolare, come mostrato in figura 4.2.3, l'intensità integrata dei picchi mostra un andamento crescente in funzione della lunghezza della guida. E', però, bene puntualizzare che la lunghezza della guida non è l'unico parametro che influenza l'intensità della righe spettrali; altri parametri sono: la qualità della lappatura e della metallizzazione, il parallelismo delle facce a 45°, l'elemento di matrice relativo alla transizione, la popolazione nelle sottobande e la composizione della barriere. A questo stadio dell'analisi, i contributi elencati non sono distinguibili e, pertanto, l'andamento deve essere considerato puramente indicativo.



Figura 4.2.3: Andamento delle intensità integrate delle transizioni E_1E_0 e della percentuale di segnale raccolto per la polarizzazione TM, rispetto al fondo TM_0 in funzione della lunghezza della struttura guidante

L'andamento mostrato in figura 4.2.3 suggerisce di aumentare la lunghezza della guida al fine di ottenere dei picchi più intensi e, quindi, più facilmente rilevabili.

Nell'inset di figura 4.2.3 è riportata la percentuale di segnale raccolto per la polarizzazione TM, in funzione dello spessore della guida. In particolare, il valore di intensità utilizzato è relativo agli spettri TM/TM0 nella regione a basse frequenze in cui non sono presenti assorbimenti (livelli del fosforo e QW) ed i cui il segnale prodotto dal rilevatore è sufficientemente elevato.

Si vede che la percentuale di segnale raccolto decresce linearmente con lo spessore del campione.

Ne segue che, al fine di aumentare l'intensità delle segnature spettrali relative alle transizioni, non è possibile allungare indiscriminatamente la guida. Infatti, sebbene si ottenga un evidente miglioramento del rapporto segnalerumore, un eccessivo aumento di spessore determina una scomparsa completa del segnale raccolto.

E', pertanto, possibile concludere che una guida d'onda di lunghezza di circa 5 mm, che consente al fascio incidente di essere riflesso 5 volte, rappresenta

un buon compromesso tra l'intensità del segnale raccolto e l'intensità delle segnature spettrali relative agli assorbimenti nelle MQW. Per ottenere un'ulteriore riflessione è necessaria, infatti, una guida di circa 6 mm per la quale si può estrapolare un' intensità del segnale raccolto circa nulla (vedi linea di tendenza nell'in-set di figura 4.2.3).

4.3 Transizioni intersottobanda nelle MQW

In questo paragrafo verrà effettuato uno studio della posizione delle ISBT, per le MQW realizzate, in funzione dello spessore del pozzo in silicio e della concentrazione di germanio nelle barriere.

Le energie relative alla transizione fondamentale E_{10} verranno misurate dagli spettri T_R , ottenuti con la procedura descritta nel precedente paragrafo.

I risultati delle misure verranno sistematicamente confrontati con i valori predetti mediante un modello teorico tight-binding di analisi degli stati elettronici [84, 30]. Il confronto permetterà, da un lato di fornire una riprova sperimentale dell'adeguatezza del modello teorico nel descrivere le proprietà elettroniche dei sistemi studiati, dall'altro di estrarre da tale modello parametri importanti delle eterostrutture, come le discontinuità di banda all'interfaccia tra la regione di barriera e di buca.

Verranno, infine, evidenziate delle piccole deviazioni tra i valori teorici ed i valori sperimentali, che possono essere ricondotte alla presenza di effetti a molti corpi.

4.3.1 Modello tight-binding per gli stati elettronici in eterostrutture di $Si/Si_{1-x}Ge_x$

Per l'analisi degli stati elettronici delle QW è stato utilizzato uno schema teorico basato su una Hamiltoniana a particella singola, di tipo tight-binding, con interazione a primi vicini [84, 30].

Sia il modello che i risultati riportati in questa sezione sono stati ottenuti Dal Dott. M.Virgilio e dal Prof. G. Grosso, presso il dipartimento di fisica E. Fermi dell'Università di Pisa. L'esposizione di questi risultati nella presente tesi ha esclusivamente lo scopo di rendere più chiaro il confronto con i dati sperimentali.

La base utilizzata comprende orbitali localizzati di tipo $s,p \in d$ in entrambe le configurazioni di spin. L'operatore Hamiltoniano tiene conto degli effetti dovuti allo strain, mediante l'applicazione di opportune leggi di scala [42] e degli effetti di lega sul potenziale elettrico, mediante l'approssimazione di cristallo virtuale [85, 86]. Il modello non tiene invece conto dell'eventuale presenza di fenomeni di interdiffusione alle interfacce.

Lo schema tight binding è stato utilizzato per calcolare il profilo della banda



Figura 4.3.1: Struttura a bande per i cristalli bulk di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ (in blu), $Si_{0.64}Ge_{0.36}$ (in nero) e Si (in rosso), nelle condizioni di strain imposte dal buffer di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$. Il massimo della banda di valenza nella regione del substrato è stato assunto come zero della scala delle energia. Il segmento $\Gamma - M$ corrisponde alla linea Δ lungo il piano dell'interfaccia ($\Delta_{||}$), mentre $\Gamma - Z$ alla linea Δ lungo la direzione di crescita (Δ_{\perp}).

di conduzione per le strutture realizzate durante questa tesi e per calcolare l'andamento dei livelli quantizzati in funzione dello spessore del pozzo in silicio.

L'off-set in banda di valenza è stato calcolato in modo da riprodurre i risultati presentati in [17]. Il massimo della banda di valenza nella regione del substrato è stato assunto come zero della scala delle energia. Le discontinuità nel profilo della banda di conduzione, tra la regione di barriera e quella di buca, sono state ottenute dal calcolo della struttura a bande dei cristalli bulk che costituiscono la barriera e la buca, nelle condizioni di strain imposte dalla crescita coerente su un substrato di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$.

In figura 4.3.1 viene riportata la struttura a bande per cristalli bulk di $Si_{1-x}Ge_x$ aventi le concentrazioni tipiche realizzate sperimentalmente per le barriere ($Si_{0.8}Ge_{0.2} \in Si_{0.64}Ge_{0.36}$) e per il pozzo (Si), nelle condizioni di strain imposte dal substrato di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$.

Nella nomenclatura per i punti speciali della zona di Brillouin, il segmento $\Gamma - M$ corrisponde alla linea Δ lungo il piano dell'interfaccia (Δ_{\parallel}), mentre



Figura 4.3.2: Schema del profilo della banda di conduzione per uno dei campioni da noi realizzati (campione D, tabella 4.1). Tre livelli, E_0 , E_1 e E_2 risultano confinati. Gli stati mostrano una struttura di doppietti fini dovuti all'interazione tra valli.

 $\Gamma - Z$ alla linea Δ lungo la direzione di crescita (Δ_{\perp}) .

Dall'esame di figura 4.3.1 , si nota come i minimi del cristallo rilassato di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, lungo la direzione $\Delta_{||} \in \Delta_{\perp}$, siano degeneri; il cristallo di silicio è, invece, biassialmente stressato in modo tensile ed ha quindi il minimo lungo la direzione Δ_{\perp} ; infine, il cristallo di $Si_{0.64}Ge_{0.36}$, presentando uno stress biassiale compressivo, ha il minimo nella direzione $\Delta_{||}$.

Dall'analisi dei minimi lungo la direzione Δ_{\perp} , può essere stimato un off-set di banda pari a 152 meV per l'eterogiunzione $Si_{0.8}Ge_{0.2}/Si$ e di 271 meV per l'eterogiunzione $Si_{0.64}Ge_{0.36}/Si$.

La quota di 117 meV rappresenta la differenza in energia tra i minimi lungo la direzione $\Delta_{||} \in \Delta_{\perp}$ nel silicio, introdotta dalla presenza della deformazione tensile.

A titolo di esempio riportiamo, in figura 4.3.2 il profilo di conduzione, con la posizione degli stati legati ed i moduli delle autofunzioni, per una delle quantum well realizzate (campione A, well di 35 Å e barriera di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$). Sono presenti, oltre al livello fondamentale E_0 , due livelli eccitati E_1 ed E_2 . Per ogni stato confinato e per gli stati a più alta energia, si nota la presenza di doppietti fini dovuti all'interazione intervalle.



Figura 4.3.3: Andamento delle energie dei livelli quantizzati, calcolati con il metodo tight-binding, al variare dello spessore della QW nell'intervallo 20-80 Å e per i due tipi di barriere realizzate, Si_{0.8}Ge_{0.2} e Si_{0.64}Ge_{x0.36}.

In figura 4.3.3 viene, infine, mostrato l'andamento delle energie dei livelli quantizzati, calcolati con il metodo descritto, al variare dello spessore della QW, nell'intervallo 20-80 Å, per i due tipi di barriere realizzate. E' importante notare che la separazione tra il primo ed il secondo livello è tale che, nelle condizioni di drogaggio delle nostre quantum well, solo il primo livello quantizzato è popolato in tutto l'intervallo di spessori studiato. Pertanto, in virtù delle caratteristiche dell'elemento di matrice per le transizioni intersottobanda descritto nel primo capitolo, ci aspettiamo di osservare picchi di assorbimento dovuti essenzialmente alla transizione fondamentale E_{10}

4.3.2 Risultati sperimentali al variare dello spessore delle QW

In figura 4.3.4 vengono mostrati i rapporti di trasmissione T_R per diverse MQW al variare dello spessore, per i due valori di concentrazione delle barriere utilizzati.

In tabella 4.1 vengono riassunte le caratteristiche delle MQWs realizzate e



Figura 4.3.4: Rapporti di trasmissione T_R , per diverse MQW, al variare dello spessore, per i due valori di concentrazione delle barriere utilizzati.

le corrispondenti energie dei picchi dei rapporti di trasmissione.

Allo scopo di attribuire i picchi in figura 4.3.4 alle transizioni fondamentali E_{10} è stato dimostrato, in primo luogo, che la loro presenza è correlata alla presenza del drogaggio. In figura 4.3.5 viene mostrato il rapporto di trasmissione T_R per il campione E (descritto in tabella 4.1) e per un campione di riferimento identico, eccetto che per l'assenza di drogaggio.

Un minimo nel rapporto di trasmissione analogo a quelli mostrati in figura 4.3.4 è presente nello spettro del campione E, mentre è completamente assente nel campione di riferimento.

In secondo luogo abbiamo verificato che i picchi mostrano un corretto shift al variare dello spessore del pozzo in silicio e della concentrazione in germanio

| campione/ | spessore della OW | numero di OW | % di Ge in barriera | spessore della barriera | transizione E_{10} |
|-----------|----------------------|-----------------|------------------------|---|----------------------------|
| A/VS | 3.5 ± 0.3 nm | 10 | 20% | $10 \text{ nm}(PH_3)$ | 57±2 |
| B/SSOI | 5.0 ± 0.2 nm | 5 | 20% | $10 \text{ nm}(PH_3)$ | 40.3±0.3 |
| C/SGOI | 6.0 ± 0.2 nm | 8 | 20% | $10 \text{ nm}(PH_3)$ | 32.1±0.3 |
| D/SSOI | 6.0 ± 0.2 nm | 5 | 20% | $10 \text{ nm}(PH_3)$ | 33.1±0.3 mm |
| E/VS | 6.0 ± 0.2 nm | 10 | 20% | 5nm(spacer) 10 nm(PH_3) 5nm(spacer) | 37.2±0.3 mm |
| F/VS | 7.3±0.3 nm | 8 | 20% | 5nm(spacer) 10 nm(PH_3) 5nm(spacer) | 24.7±0.3 mm |
| G/VS | 3.3 ± 0.3 nm | 10 | 36% | $10 \text{ nm}(PH_3)$ | 70.8 ± 0.3 mm |
| H/VS | $4.9{\pm}0.3$ nm | 10 | 36% | $10 \text{ nm}(PH_3)$ | $46.1{\pm}0.3~\mathrm{mm}$ |
| I/VS | 4.9 ± 0.3 nm | 10 | 36% | 5 nm(spacer) 10 nm(<i>PH</i> ₃) 5 nm(spacer) | 47.1±0.3 mm |
| L/VS | 6.6 ± 0.3 nm | 10 | 36% | $5nm(spacer)$ $10 nm(PH_3)$ $5nm(spacer)$ | 29.6±0.3 mm |

Tabella 4.1: descrizione dei campioni misurati: l'indicazione 36% si riferisce ad una barriera di $Si_{0.64}Ge_{0.36}$ cresciuta in maniera conforme al buffer di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$; l'indicazione 20% si riferisce ad una barriera di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ rilassata; la sigla (PH₃), riportata a fianco del valore di spessore di una regione della barriera, indica che quella regione è stata drogata, la sigla (spacer) indica che non è stata drogata.; Gli acronimi SGOI, SSOI e VS stanno rispettivamente per Silicon-Germaium on Insultator, Strained-Silicon on Insulator e substrato virtuale.



Figura 4.3.5: Rapporto di trasmissione per una QW di 6nm in presenza ed in assenza di drogggio

delle barriere.

In figura 4.3.6 viene mostrato il confronto fra i valori di minimo di T_R , riportati in tabella 4.1, con i valori calcolati teoricamente con il metodo tight binding per la transizione fondamentale E_{10} . Sono inoltre riportati i valori di E_{10} calcolati in approssimazione di massa efficace mediante il modello a buca infinita e a buca finita. In quest'ultimo caso le discontinuità di banda utilizzate sono quelle ricavate mediante il modello tight binding.

La posizione in energia delle righe spettrali mostra un incremento con la diminuzione dello spessore del pozzo in silicio coerente con i tre modelli utilizzati, per entrambi i valori della concentrazione delle barriere.

Alla luce di tale risultato, è possibile attribuire, senza ulteriori ambiguità, le segnature spettrali nei rapporti di trasmissione alla transizione fondamentale all'interno delle QW.

Dall'esame di figura 4.3.6 è possibile osservare che i valori calcolati con il modello di buca infinita e finita sovrastimano e sottostimano, rispettivamente, i valori sperimentali. Viceversa è presente un ottimo accordo tra i valori di E_{10} misurati con quelli predetti mediante il modello tight-binding. Tale accordo è significativo specialmente per piccoli spessori delle QW, dove i tre modelli



Figura 4.3.6: Energie della transizione E_{10} in funzione dello spessore della QW. Quadrati: dati sperimentali; linea continua: tight-binding; linea tratteggiata: buca finita; linea puntata: buca infinita.

differiscono in maniera significativa. Quanto riportato fornisce, quindi, una prova dell'adeguatezza del modello tight binding nel determinare gli off-set di banda e gli stati elettronici nelle eterostrutture di tipo Si/SiGe; inoltre dimostra il buon controllo raggiunto sulla crescita e la qualità delle MQW. Se così non fosse, effetti quali, ad esempio, una forte iterdiffusione alle interfacce modificherebbero la posizione in energie dei livelli, peggiorando l'accordo con i valori teorici.

Le piccole deviazioni tra i valori misurati e quelli calcolati teoricamente con il modello tight-binding, che si osservano per elevati spessori del pozzo di silicio, nel caso di MQW con barriere di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$, possono essere spiegate tenendo conto che le ISBT non sono, in realtà, dei processi a singola particella [3, 2], bensì sono influenzate dalla presenza di effetti collettivi [3, 51, 57, 90, 59, 55, 34]. Una delle conseguenze più ovvie di tali effetti è uno shift in energia dalla posizione prevista in base alla differenza tra le sottobande elettroniche, calcolate in approssimazione di singola particella [3, 90]. Gli effetti a molti corpi, in strutture di tipo MQW, sono correlati alle interazioni coulombiane elettrone-elettrone ed includono un termine di correlazionescambio, un termine eccitonico ed un termine di depolarizzazione. In particolare, è stato dimostrato che la competizione tra lo shift indotto dal termine di depolarizzazione e dalla correzione eccitonica determina la posizione di picco della transizione [3, 90, 59, 55].

Lo shift di depolarizzazione nasce da un effetto di schermo risonante del campo elettromagnetico da parte degli elettroni che popolano le sottobande, mentre lo shift eccitonico riflette la presenza di interazioni coulombiane tra un elettrone eccitato e la corrispettiva buca nella sottobanda fondamentale. Lo shift totale dell'energia E_{10} può essere espresso mediante la formula:

$$E_{10}^* = E_{10}\sqrt{1 + \alpha - \beta} \tag{4.7}$$

dove E_{10}^* indica la posizione del picco dell'ISBT dovuta agli effetti collettivi ed i termini $\alpha \in \beta$, che tengono conto, rispettivamente, dello shift dovuto alla depolarizzazione ed alla correzione eccitonica, sono dati da:

$$\alpha = \frac{2e^2 n_s}{\epsilon_r \epsilon_0 E_{10}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left(\int_{-\infty}^z dz' \psi_0(z') \psi_1(z') \right)^2 \tag{4.8}$$

$$\beta = -\frac{2n_s}{E_{10}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi_0(z)^2 \psi_1(z)^2 \frac{\partial V_{xc}(n(z))}{\partial n(z)}$$
(4.9)

In queste equazioni, n_s è la densità bidimensionale di portatori, ϵ_0 ed ϵ_r la costante dielettrica del vuoto e la costante dielettrica del mezzo, n la densità tridimensionale di portatori e V_{xc} l'interazione di correlazione-scambio³.

Una valutazione dei termini $\alpha \in \beta$ per mezzo delle autofunzioni e delle energie di buca infinita, indica che essi sono proporzionali allo spessore del pozzo. Inoltre poichè $\alpha > \beta$ [3], le energie delle transizioni risultano ad un'energia maggiore della separazione tra i livelli di singolo elettrone coinvolti, come osserviamo in figura 4.3.6.

Una stima dello shift dei picchi delle ISBT, per QW in silicio di spessore pari a 50 Å e 75Å e drogaggi di circa $2 \cdot 10^{12} \ cm^{-2}$, è stata effettuata in [35], ottenendo, rispettivamente, uno shift di 1.2 e 3 meV. Tali shift, come è possibile notare dall'esame di figura 4.3.6, sono dello stesso ordine di quelli da noi misurati e, pertanto, consentono di confermare la veridicità dell'attribuzione delle deviazioni all'effetto delle interazioni a molti corpi.

4.4 Intensità delle transizioni intersottobanda

Nel paragrafo 4.2 è stato dimostrato che le intensità delle segnature spettrali relative alle transizioni E_{10} dipendono, oltre che dalle proprietà della QW,

³Un' espressione per V_{xc} può essere trovata, ad esempio, in [3]

anche da caratteristiche geometriche e strutturali dei campioni quali, ad esempio, la lunghezza della struttura guidante.

Ne segue che, il confronto tra le intensità dei rapporti di trasmissione T_R , mostrati in figura 4.3.4, non è particolarmente significativo se si vogliono ottenere informazioni sulle QW e non su alcuni dettagli geometrici dei campioni.

Un confronto significativo può essere ottenuto calcolando, a partire dal rapporto di trasmissione T_R , il coefficiente di assorbimento $\alpha(E)$ mediante la formula:

$$e^{-\alpha(E)\frac{N_wpL}{\cos\phi}} = T_R \tag{4.10}$$

dove N_w è il numero di QW depositate, p è il numero di riflessioni nella struttura guidante, L lo spessore di un singolo periodo della MQW (una barriera ed una buca) e $\phi = 45^{\circ}$ è l'angolo tra la direzione del fascio incidente e la direzione di crescita. Facciamo notare che la relazione 4.10 pesa, mediante il termine N_w , ogni buca allo stesso modo. Tale assunzione, è ben verificata per le nostre strutture, come dimostra la stima dell'ampiezza della componente TM_{\perp} nella regione occupata dagli strati attivi, effettuata nel paragrafo 4.2. A titolo di esempio, riportiamo in figura 4.4.1 il coefficiente di assorbimen-



Figura 4.4.1: Coefficiente di assorbimento per il campione B (linea continua) ed il campione H (cerchi vuoti)

to per i campioni B (linea continua) e H (linea tratteggiata), caratterizzati
entrambi da buche di 5 nm e barriere di 10 nm, ma da una diversa concentrazione di germanio in barriera, pari, rispettivamente, a x=0.2 e x=0.36. Nella tabella 4.2 riportiamo, invece, il valore massimo, α_M , assunto da $\alpha(E)$, per i campioni analizzati. Tale valore è significativo in quanto la larghezza di riga dei picchi di assobimento Γ , come vedremo più in dettaglio nel prossimo paragrafo, è confrontabile in tutti i campioni. Si può osservare che l'assorbimento integrato, $\int \alpha(E) dE \approx \alpha_M \Gamma$, dei nostri campioni varia tra $1 \cdot 10^4 \ cm^{-1} \cdot meV$ e $4 \cdot 10^4 \ cm^{-1} \cdot meV$, in buon accordo con i risultati teorici ottenuti in [84] per QW di Si/SiGe con struttura simile a quelle da noi realizzate.

Dall'analisi dei valori riportati in tabella 4.2 si può osservare che, come ci si aspetta, l'assorbimento aumenta con la densità di cariche nella buca. Infatti i campioni senza spacer nella barriera hanno un valore maggiore di α_M . Si ha inoltre che i campioni con barriere di $Si_{0.64}Ge_{0.36}$ hanno valori maggiori di α_M . Questo può essere dovuto al fatto che essendo, in tal caso, la barriera più alta, si ha, a parità di atomi donori nella barriera, un maggior trasferimento di cariche nelle buche.

| campione | В | С | D | F | G | Н | Ι | L |
|-----------------------------|------------|------------|------------|-------------|------------|-----|-------------|---------------------|
| % Ge $\alpha_M(cm^{-1})$ | 20% 3200 | 20% 3500 | 20% 4500 | 20% 2900 | 36% 4100 | 36% | 36% 2900 | $\frac{36\%}{3400}$ |

Tabella 4.2: Valore massimo, α_M , assunto dal coefficiente di assorbimento, per i campioni analizzati. I valori riportati sono soggetti ad un errore sperimentale del 15%

4.5 Larghezza di riga per le transizioni intersottobanda

In vista dello sviluppo di un QCL, basato su eterostrutture di $Si/Si_{1-x}Ge_x$, è di fondamentale importanza, oltre al controllo delle energie delle risonanze, anche la comprensione dei meccanismi che regolano l'allargamento di riga delle transizioni intersottobanda. In particolare, infatti, quest'ultima ha un ruolo determinante nel miglioramento delle prestazioni dei QCL [45, 81].

In questo paragrafo, seguendo lo stesso schema utilizzato nel precedente, verrà descritto il background teorico che permette di studiare la larghezza di riga in approssimazione di singola particella [3]; i valori calcolati nell'ambito di tale approssimazione verranno poi confrontati con le misure sperimentali e le deviazioni saranno discusse in base alla letteratura corrente.

4.5.1 Teoria della larghezza di riga in approssimazione di singola particella

Una teoria generale della larghezza di riga delle transizioni intersottobanda, dovuta a fenomeni di scattering elastico in sistemi bidimensionali, è stata formulata in [3]. Secondo tale teoria, la forma di riga dell'eccitazione di singola particella, tra il livello fondamentale e il primo livello eccitato, è data dalla formula:

$$Re\sigma_{zz}[\omega] = \frac{e^2 f_{10}}{2} \int \frac{m^*}{\pi \hbar^2} f(E) \frac{\hbar \Gamma_{op}(E)}{(\hbar \omega - E_{10})^2 + \Gamma_{op}^2(E)} dE$$
(4.11)

dove σ_{zz} è la conducibilità dinamica, e è la carica dell'elettrone, \hbar la costante di Planck, m^* la massa efficace dell'elettrone, f_{10} la forza dell'oscillatore della transizione, E_{10} l'energia caratteristica della transizione intersottobanda e $2\Gamma_{op}(E)$ è la larghezza totale a mezza altezza (FWHM) della riga spettrale. Numerosi processi di scattering determinano l'allargamento di riga complessivo Γ_{op}^{tot} che può essere scritto come [3, 81]:

$$\Gamma_{op}^{tot} = \Gamma_{op}^{IRS} + \Gamma_{LO}^{tot} + \Gamma_{op}^{LA} + \Gamma_{op}^{lega} + \Gamma_{op}^{ION}$$
(4.12)

dove Γ_{op}^{IRS} , Γ_{LO}^{tot} , Γ_{op}^{LA} , Γ_{op}^{lega} , Γ_{op}^{ION} sono, rispettivamente, gli allargamenti di riga correlati allo scattering dovuto alla rugosità delle interfacce, ai fononi longitudinali ottici, ai fononi longitudinali acustici, al disordine di lega ed alle impurezze ionizzate.

In figura 4.5.1, vengono riportati i valori della larghezza di riga calcolati in [60] mediante la teoria di Ando, per QW di silicio. I risultati ottenuti sono relativi a strutture simili a quelle da noi realizzate ed, in particolare, si riferiscono ad un intervallo di spessori compreso tra 50 e 80 Å, ad un valore della rugosità delle interfacce di 3 Å e ad un off-set di banda pari a 200 meV. I vari termini sono valutati alla temperatura di 300K.

Facciamo notare che i termini Γ_{op}^{lega} e Γ_{op}^{ION} non sono stati riportati, in quanto, come dimostrato in [60] e come confermato dai risultati ottenuti in questa tesi, tali contributi risultano trascurabili in eterostrutture di Si/SiGe, nel range di concentrazioni utilizzato .

Si può osservare che tale teoria prevede un forte aumento della larghezza di



Figura 4.5.1: Valori di FWHM calcolati in approssimazione di singola particella [60], per una QW in Si, con off-set di banda di 200 meV e una temperatura di 300K. La linea continua (LO+LA) si riferisce al contributo dovuto allo scattering da fononi LO ed LA, i cerchi vuoti (LO+LA+IRS) tengono conto anche dello scattering dovuto alla rugosità delle interfacce.

riga al decrescere dello spessore delle buche. Tale dipendenza è dovuta essenzialmente al contributo di scattering da interfacce rugose (IRS), che diventa dominante al decrescere dello spessore del pozzo. Questo contributo è dato dalla somma di due termini, $\Gamma_{inter}^{IRS} \in \Gamma_{intra}^{IRS}$, che denotano, rispettivamente, l'allargamento di riga dovuto alle transizioni intra ed inter sottobanda:

$$\Gamma_{intra}^{IRS} = \frac{m^* \Delta^2 \Lambda^2}{\hbar^2} \int_0^\pi d\theta (F_{00} - F_{11})^2 exp\left(\frac{-q^2 \Lambda^2}{4}\right)$$
(4.13)

$$\Gamma_{inter}^{IRS} = \frac{m^* \Delta^2 \Lambda^2}{\hbar^2} F_{01}^2 \int_0^\pi d\theta exp\left(\frac{-\tilde{q}^2 \Lambda^2}{4}\right)$$
(4.14)

dove Δ è la rugosità media delle interfacce, Λ la lunghezza di correlazione⁴, $q \in \tilde{q}$ sono i vettori di scattering bidimensionali per le transizioni inter- ed intra-banda⁵ e F_{nm} è un fattore di forma che dipende dall energie della n-sima e m-sima sottobanda secondo la relazione $F_{mn} = \sqrt{\left(\frac{\partial E_m}{\partial L} \frac{\partial E_n}{\partial L}\right)}$. Quest'ultima espressione mostra che l'allargamento dovuto allo scattering da interfaccia è legato alle fluttuazioni locali dell'energia delle sottobande, dovute alle variazioni locali di spessore.

Il forte aumento del contributo IFR al diminuire dello spessore delle Well, osservato in figura, 4.5.1, può essere spiegato tenendo conto che i termini $\frac{\partial E_m}{\partial L}$ e $\frac{\partial E_n}{\partial L}$ nei fattori di forma F_{mn} aumentano al diminuire dello spessore L della QW [81].

4.5.2 Larghezze di riga sperimentali al variare dello spessore delle QWs

In figura 4.5.2 vengono mostrati i valori del parametro FHWM, misurati ad una temperatura di circa 15K, al variare dello spessore delle Quantum Well nell'intervallo 30-80 Å. Riportiamo, inoltre, i valori misurati a 8K nel lavoro di Hertle et al. [35], su campioni cresciuti mediante MBE. Per quanto ci è noto, tale lavoro rappresenta l'unico studio sperimentale presente in letteratura delle ISBT in QW di silicio, nell'intervallo di spessori da noi considerato.

Le larghezze di riga misurate sono comprese nell'intervallo 6-7 meV per tutti gli spessori considerati e mostrano, in generale, un andamento circa costante in funzione della larghezza del pozzo. E', inoltre, possibile notare che la larghezza di riga non sembra sensibile alla variazione di concentrazione delle barriere ed alla presenza dello spacer. Tale risultato fornisce una conferma del fatto che i contributi dello scattering di lega (Γ_{op}^{lega}) e dello scattering da impurezze ionizzate (Γ_{op}^{ION}) hanno una scarsa influenza sulla larghezza di riga delle ISBT [60]. Facciamo notare che un comportamento molto diverso può essere riscontrato nel trasporto elettrico in 2DEG ad elevata mobilità. Nel precedente capitolo è stato, infatti, mostrato che l'introduzione dello spacer consente di migliorare la mobilità dei dispositivi di un fattore circa 50, fornendo la prova che lo scattering da impurezze ionizzate è uno dei fattori che maggiormente limitano la mobilità nei dispositivi.

I valori di FWHM, misurati sui campioni oggetto della presente tesi, sono confrontabili con i valori riportati nel lavoro i Hertle et al. e con quelli calco-

 $\tilde{q}^{2} = 2k^{2} + \frac{2m^{*}E_{10}}{\hbar^{2}} - 2k\sqrt{k^{2} + \frac{2m^{*}E_{10}}{\hbar^{2}}cos(\theta)}$

⁴Per l'espressione di Λ si veda [81]

 $^{^5{\}rm I}$ vettori di scattering bidimensionali possono essere espressi secondo le relazioni [60]: $q^2=2k^2(1-\cos(\theta))$



Figura 4.5.2: Andamento della larghezza di riga (FWHM) in funzione dello spessore del pozzo in silicio. cerchi vuoti: valori misurati durante il presente lavoro di tesi; cerchi pieni: valori riportati in [35]. Le sigle 20% e 36% indicano, rispettivamente, che il campione è caratterizzato da una barriera di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ e $Si_{0.64}Ge_{0.36}$. la sigla s indica che è presente uno uno stato spaziatore di 5nm tra la regione drogata della barriera e la buca.

lati in [60], nell'intervallo 60-80 Å, riportati in figura 4.5.1. E', però, degno di nota il fatto che, al contrario di quanto previsto dai calcoli teorici in [60], non viene riscontrato un marcato aumento di FHWM al diminuire dello spessore del pozzo in silicio, dovuto alla prevalenza del termine legato alla rugosità delle interfacce.

Tale andamento è di difficile spiegazione in termini della teoria esposta precedentemente, a meno di non supporre la presenza di una correlazione verticale tra le fluttuazioni di spessore in interfacce adiacenti. Questo genere di correlazione può, in effetti, essere alla base di una diminuzione dei contributi dovuti a Γ_{intra}^{IRS} e Γ_{inter}^{IRS} (equazioni 4.13 e 4.14), come conseguenza di una diminuzione del valore dei fattori di forma $F_{mn} = \sqrt{\left(\frac{\partial E_m}{\partial L} \frac{\partial E_n}{\partial L}\right)}$ [80].

In alternativa a questa spiegazione, è possibile ipotizzare che altri meccanismi contribuiscano alla forma di riga dei picchi delle ISBT. Come suggerito in [60], infatti, la teoria della larghezza di riga di singola particella può risultare inadeguata a descrivere le larghezze sperimentali delle ISBT in QW di silicio, specialmente per piccoli spessori del pozzo, e, che, viceversa, è necessario tenere conto delle interazioni a molti corpi. Il fatto che nel lavoro di Hertle et al. i picchi caratterizzati da un drogaggio più elevato siano più stretti sembra confermare tale teoria.

4.6 Dipendenza delle transizioni intersottobanda dalla temperatura

In figura 4.6.1 vengono mostrati i rapporti di trasmissione T_R , misurati al variare della temperatura, nell'intervallo 10-300 K, per i campioni G ed F caratterizzati, rispettivamente, da una QW di 35 Å e di 73 Å.

Entrambi i campioni mostrano uno shift dei picchi correlato alla variazione di temperatura.

La posizione in energia dei picchi e le larghezze di riga degli spettri vengono riportati in figura 4.6.2.

Dall'esame di figura 4.6.2, si nota che, al crescere della temperatura, il campione F mostra un consistente spostamento verso il rosso ($\approx 6 \text{ meV}$), mentre il campione G mostra uno shift verso il blu di minore entità ($\approx 3 \text{ meV}$).

L' opposta direzione dello shift dell'energia di picco, porta a supporre che, alla base della dipendenza in temperatura delle righe spettrali nei due campioni, vi siano differenti meccanismi.

Lo shift in temperatura delle ISBT è oggetto di studio in numerose pubblicazioni teoriche e sperimentali [34, 90, 51, 57], dalle quali risulta un quadro piuttosto complesso.

Uno spostamento verso il rosso, al crescere della temperatura, può essere predetto utilizzando teorie semplici che tengano conto della dipendenza dalla temperatura della massa efficace e dell'off-set di banda [51, 57], mentre uno spostamento verso il blu può essere ottenuto includendo nella trattazione gli effetti dovuti alla non parabolicità della banda di conduzione [51]. E' noto, infatti che a causa della non parabolicità della banda di conduzione, a elevati valori del vettore d'onda k, le sottobande non sono più parallele. Di conseguenza le energie di transizione E_{10} diventano dipendenti da k.

Nel lavoro di Larrabee et al. [51], viene riscontrato un consistente blueshift (fino a 12 meV) al diminuire della temperatura da 300K a 10K per QW di InAs. Un andamento simile è riportato in [57] per Quantum Wells in GaAs, che però mostrano uno shift di minore entità.

La presenza di un blueshift, al diminuire della temperatura, viene spiegata in [51], ipotizzando un meccanismo basato sul riempimento delle sottobande in



Figura 4.6.1: Rapporti di trasmissione T_R , in funzione della temperatura, nell'intervallo 10-290K, per i campioni F (Qw di 73 Å) e G (QW di 35 Å).

sistemi ad elevata non parabolicità. L'aumento della temperatura permette agli elettroni di occupare stati caratterizzati da un vettore d'onda più elevato.

In tali condizioni, la non parabolicità determina un consistente shift della transizione a più basse energie, dovuto alla maggiore curvatura dello stato fondamentale rispetto a quello eccitato.

Il meccanismo descritto è coerente con la presenza di un minor blueshift nelle QW di GaAs che sono affette da una minore non parabolicità delle bande rispetto al caso del InAs[59, 55].

I risultati sperimentali da noi riportati, mostrano una coesistenza di shift opposti al variare dello spessore della Quantum Well.

La coesistenza di due shift opposti per lo stesso sistema è stata riscontrata nel lavoro teorico di Gumbs et al. [34].

In questo lavoro viene mostrato che, per elevati drogaggi della well, è possibile osservare esclusivamente un blueshift al decrescere della temperatura, mentre, per drogaggi sufficientemente bassi, è possibile osservare uno spostamento verso il rosso. Facciamo notare che il risultato ottenuto in [34] può ritenersi coerente con il modello proposto in [51] in quanto, nel caso di elevati



Figura 4.6.2: Energia delle ISBT (a sinistra) e larghezza di riga (a destra) al variare della temperatura per i campioni $G \in F$.

drogaggi, al pari che per elevate temperature, i portatori possono occupare stati caratterizzati da un vettore d'onda maggiore e, quindi, le ISBT risultano maggiormente modificate dagli effetti correlati alla non parabolicità delle bande.

Il meccanismo proposto in [51] può essere utilizzato per spiegare la transizione da blue shift a red shift riscontrata in figura 4.6.1 e 4.6.2. Infatti, l'effetto della non parabolicità è tanto maggiore quanto maggiore è l'energia del livello e, quindi, quanto minore è lo spessore delle well [63]

In questo contesto, è lecito supporre che, all'aumentare dello spessore della QW, si verifichi una diminuzione del blue shift correlata ad una diminuzione degli effetti di non parabolicità. Raggiunto un determinato spessore, tali effetti potrebbero risultare trascurabili rispetto alle modificazioni indotte dalla dipendenza da T della massa efficace e dell'off-set di banda.

Sulla base di tali considerazioni, sembrerebbe interessante studiare la dipendenza delle ISBT da T in tutto il range degli spessori, al fine di verificare se è possibile riscontrare un cambio graduale tra una situazione di blueshift ed una di redshift; alternativamente sarebbe interessante vedere se tale transizione avviene al variare della densità di portatori all'interno della buca. Per quanto concerne le larghezze di riga, si nota un aumento del parametro FWHM all'aumentare della temperatura. Tale aumento è dello stesso ordine per entrambi i campioni e determina una larghezza di riga a 300K di circa 14 meV per il campione F e 15 meV per il campione G.

Conclusioni

Il principale obiettivo di questo lavoro di tesi è stato la realizzazione, mediante la tecnica CVD, di MQW basate sull'eterostruttura $Si/Si_{1-x}Ge_x$ e caratterizzate da livelli confinati in banda di conduzione, atti a produrre transizioni intersottobanda, nell'intervallo di frequenze dei THz.

Per il raggiungimento di tale scopo è stata svolta un'attività di ricerca articolata attraverso tutte le fasi del processo, che porta, dalla preparazione dei substrati, alla misura infrarossa delle MQW vere e proprie.

In primo luogo è stata effettuata un'attenta caratterizzazione dei substrati a partire dai quali è stato possibile realizzare le strutture volute. In particolare, sono stati utilizzati tre substrati per la crescita epitassiale: un Si (100) FZ, un substrato di Silicon Germanium on Insulator (SGOI) ed un substrato Strained-Silicon on Insulator (SSOI).

I substrati di SGOI e SSOI rappresentano una novità nel campo della crescita eteroepitassiale e, pertanto, durante questa tesi, sono stati attentamente caratterizzati e sono state implementate delle procedure per il loro utilizzo nelle deposizioni. Da tale caratterizzazione è stato riscontrato che lo SGOI ed il SSOI sono soggetti ad un fenomeno di instabilità morfologica, detto agglomerazione, precedentemente osservato in substrati ultrasottili di Silicon on Insulator (SOI). Tale fenomeno è estremamente dannoso per la crescita epitassiale, in quanto, in seguito a cicli termici ad alta temperatura, determina la rottura del film planare ultrasottile di SiGe o s-Si, dando luogo ad isole che poggiano direttamente sullo strato d'ossido sottostante.

La caratterizzazione da noi effettuata rappresenta il primo studio dell'agglomerazione nello SGOI e nel SSOI ed ha contribuito, da un lato, ad una migliore comprensione del fenomeno dell'agglomerazione, dall'altro ad implementare le corrette procedure per l'utilizzo di questi substrati. In particolare, abbiamo implementato una metodologia innovativa che ha permesso di determinare la temperatura critica T_c oltre la quale si ha l'inizio del fenomeno dell'agglomerazione. Tale metodologia è basata su misure di XPS *in-situ* e presenta numerosi vantaggi rispetto a quelle tipicamente utilizzate in letteratura, che si basano su misure AFM, non ultima la possibilità di campionare, con un'elevata sensibilità, ampie regioni dei substrati.

Con tale metodologia è stata misurata la temperatura critica di agglomerazione per diversi tipi di substrati (SGOI, SSOI e SOI). Le misure hanno permesso di verificare che la presenza di uno stress biassiale dell'ordine di 2GPa, immagazzinato nei substrati di SSOI, non ha alcun influsso sul valore di T_c , confermando la teoria secondo la quale l'agglomerazione è un fenomeno di dewetting guidato dalla minimizzazione dell'energia di superficie.

Un'attenta caratterizzazione dei campioni da un punto di vista morfologico ha invece dimostrato che tale ammontare di stress ha un influsso sulla dimensione delle isole che si generano in seguito agli annealing termici. In particolare è risultato che la presenza dello strain biassiale tensile, immagazzinato negli SSOI, permette di stabilizzare isole di dimensioni minori rispetto a quelle che si avrebbero in assenza di strain. Questo risultato, del tutto originale, può avere importanti risvolti tecnologici. Infatti l'agglomerazione è stata proposta come metodo per ottenere quantum dot depositati direttamente su substrato isolante. La dimensionalità ridotta, che caratterizza le isole agglomerate provenienti da substrati deformati, può facilitare il raggiungimento delle dimensioni per le quali si osservano effetti di confinamento quantistico nei quantum dot.

Alla luce dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione dei substrati, sono state implementate delle procedure di preparazione per il loro utilizzo nelle crescite epitassiali. Tali procedure, basate su trattamenti chimici *ex-situ* ed annealing termici *in-situ*, consentono di ottenere superfici prive di contaminanti, quali carbonio ed ossigeno, e di elevata qualità cristallina. In particolare, durante gli annealing termici, non vengono utilizzate temperature superiori alla temperatura critica di agglomerazione, al fine di evitare le modificazioni correlate a tale fenomeno.

Una parte molto rilevante del presente lavoro di tesi è rappresentata dall'ottimizzazione dei parametri di crescita, per il nostro apparato, al fine di ottenere MQW di buona qualità cristallina e con interfacce ben definite. La qualità dei materiali cresciuti sui differenti substrati è stata vericata mediante misure di mobilità effettuate depositando la sequenza di strati standard per lo sviluppo di gas bidimensionali di elettroni (2DEG) ad elevata mobilità. I 2DEG misurati hanno evidenziato mobilità molto elevate, $\mu = 10^5 \ cm^{-1}/Vs$, confrontabili con i migliori risultati presenti in letteratura.

Le misure TEM effettuate sulle MQW hanno dimostrato che le strutture depositate sono caratterizzate da interfacce planari ed abrupte su scale <0.5 nm. Tale risultato è di grande importanza in vista della realizzazione di un QCL che prevede la deposizione di strati di spessore nanometrico. Un altro aspetto importante, in vista della realizzazione di un QCL è il raggiungimento di un buon controllo sulle condizioni di strati degli strati pseudomorfi. In particolare, la realizzazione di un dispositivo di questo genere prevede la deposizione di numerosissimi strati coerenti. Per tale ragione sono state ottimizzate le condizioni di crescita per ottenere delle strutture a deformazione compensata che consentono di ovviare al problema del rilassamento plastico delle strutture mediante l'introduzione di dislocazioni. Una caratterizzazione Raman delle MQW ha confermato che sono assenti effetti di rilassamento dello strati negli strati pseudomorfi.

La caratterizzazione infrarossa delle strutture ha messo in evidenza la presenza di picchi di assorbimento dovuti alla transizione tra le prime due sottobande confinate in banda di conduzione. Le transizioni intersottobanda misurate al variare dello spessore del pozzo e della concentrazione delle barriere, hanno mostrato un ottimo accordo con un modello per la descrizione degli stati elettronici delle eterostrutture di silicio germanio basato su un nuovo approccio tight-binding. L' accordo riscontrato fornisce, da un lato una prova dell'adeguatezza del modello tight binding nel determinare gli off-set di banda e gli stati elettronici nelle eterostrutture di tipo Si/SiGe, dall'altro dimostra il buon controllo raggiunto sulla crescita e la qualità delle MQW. Il confronto tra i dati sperimentali ed il modello teorico ci ha permesso di quantificare le discontinuità per le eterogiunzioni $Si/Si_{0.64}Ge_{0.36}$ e $Si/Si_{0.8}Ge_{0.2}$, nelle condizioni di strain imposte da una crescita pseudomorfa su un substrato di $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ cubico rilassato. Tali discontinuità assumono, rispettivamente, il valore $\approx 150 meV$ e $\approx 270 meV$.

La determinazione precisa delle discontinuità di banda e più in generale l'esistenza di un modello adeguato per calcolare la struttura a bande e gli stati elettronici nelle eterostrutture è fondamentale per implementare un'efficace ingegneria delle bande per lo sviluppo di un emettitore a cascata quantica.

La larghezza di riga delle transizioni è risultata praticamente indipendente dallo spessore delle buche e pari a $\approx 6 \text{meV}$, valore del tutto confrontabile con le larghezze ottenute in campioni cresciuti mediante MBE. Il fatto che la larghezza di riga si mantenga $\approx 6-7$ meV anche per spessori delle buche dell'ordine di 3 nm è una riprova della buona definizione delle interfacce e della riproducibilità degli spessori all'interno della MQW, anche se la comprensione dell'origine della indipendenza della larghezza di riga dallo spessore delle buche da noi osservata richiede ulteriori studi. Uno studio sistematico della forma di riga al variare dei parametri strutturali delle MQW contribuirebbe a migliorare la comprensione della dinamica delle ISBT.

Le ISBT da noi studiate hanno inoltre presentato una peculiare dipendenza dalla temperatura, variabile a seconda dello spessore del pozzo. In particolare, per piccoli spessori del pozzo è stato riscontrato uno spostamento verso il blu delle ISBT al diminuire della temperatura, mentre per elevati spessori del pozzo è stato riscontrato uno spostamento verso il rosso. Tale comportamento è stato spiegato in termini di un aumento degli effetti dovuti alla non parabolicità della banda di conduzione. Infatti gli effetti di non parabolicità possono determinare uno spostamento verso il blu della ISBT tanto più importante quanto minore è lo spessore del pozzo.

Pubblicazioni scientifiche

- "2DEG based on strained Si on SGOI substrate", L. Di Gaspare, A. Notargiacomo, M. De Seta, G. Capellini, M. Pea, G. Ciasca and F. Evangelisti, Physica E 40,1611 (2008)
- "Thermal agglomeration of thin silicon-,strained silicon- and silicon germanium-on insulator substrates",G. Capellini, G. Ciasca, M. De Seta, A. Notargiacomo, F. Evangelisti and M. Nardone, sottomesso a Journal of Applied Physics.
- "THz intersubband absorption in n-type Si/SiGe multiquantum wels", G. Ciasca, M. De Seta, G. Capellini, F. Evangelisti, M. Ortolani, M. Virgilio, G.Grosso, A. Nucara and C.Calvani, in preparazione.

Proceedings di conferenze

 "On the role of specimen thickness in the chemistry quantification by HAADF", V. Grillo, E. Carlino, G. Ciasca, M. De Seta, C. Ferrari, Microscopy of Semiconducting Materials 2007, Springer Proc. in Physics 120, pag 173-176 (2007)

Bibliografia

- G. Abstraiter, H. Brugger, T. Wolf, and H. Jorke an H-J. Harzog. *Phys. Rev. Lett.* 54,2441 (1985).
- [2] S.J. Allen, D. C. Tsui, and B. Vinter. Solid State commun. 20,425 (1976).
- [3] T. Ando, A. B. Fowler, and F. Stern. Rev. Mod. Phys. 54,2671 (1985).
- [4] E. Ayers. *Heteroepitaxy of semiconductors : theory, growth, and characterization.* Taylor and Francis Group, 2007.
- [5] P. K. Basu. Theory of optical process in semiconductor:bulk e microstructures. Oxford Science Pubblication, 2002.
- [6] E. Bauer. Z. Kristallogr. **110**,372 (1958).
- [7] B.F.Levine. J. Appl. Phys. 74, R1 (1993).
- [8] R. Braunstein, A. R. Moore, and F. Herman. *Phys. Rev.* 109,695 (1957).
- [9] K. Brunner. *Rep. Prog. Phys.* 65,27 (2002).
- [10] F. Capasso. Science 235,172 (1987).
- [11] Z. Cheng, M. T. Currie, C.W. Leitz, G Taraschi, E. A. Fitzgerald, j. L. Hoyt, and D. A. Antoniadis. *IEEE Electron Device Letters* 22,321 (2001).
- [12] A. Churchill, D. Robbins, D. Wallis, N. Griffin, D. Paul, and A. Pidduck. Semicond. Sci. Technol. 12,943 (1997).
- [13] D. T. Danielson, D. K. Sparacin, J. Michel, and L. C. Kimerling. J. Appl Phys. 100,0835907 (2006).
- [14] S. Datta. Electronic transport in mesoscopic system. Cambridge University Press, 1995.

- [15] J.H. Davies. The Physics of low-dimensional semiconductors:an introduction. Cambridge University Press, 1997.
- [16] D.Dutartre, J. Bramod, A. Souifi, and T. Benyattou. Phys. Rev B 44,11525 (1991).
- [17] C. G. Van de Walle and R. M. Martin. *Phys. Rev. B* 34,5621 (1986).
- [18] G. Dehlinger, L. Diehl, U. Gennser, H. Sigg, G. Faist, K. Ensslin, D. Grutzmacher, and E. Muller. *Science* 209,2277 (2000).
- [19] J. P. Dismukes, L. Ekstorm, and R. J. Paff. J. Phys. Chem. 68,3021 (1964).
- [20] D.Lang, R. peaple, J. C. Bean, and A. M. Sergent. Appl. Phys. Lett. 47,1333 (1985).
- [21] M. Dressel and G. Gruner. *Electrodinamics of Solid.* Cambridge University Press, 2003.
- [22] K. Driscoll and R. Paiella. Appl. Phys Lett. 89,191110 (2006).
- [23] D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, and D. C. Jacobson. Phys. Rev. Lett. 70,1643 (1993).
- [24] C. Fadley. Electron Spectroscopy Vol. 2. C. Brundle e A. Baker, Academic Press, 1978.
- [25] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. science 264,553 (1994).
- [26] F. C. Frank and J. H. van der Merwe. Proc. R. Soc. London 198,205 (1949).
- [27] K. Fujita, S. Fukatsu, Y. Shiraki, H. Yaguchi, and R. Ito. Appl. Phys Lett. 61,210 (1992).
- [28] L. Di Gaspare, A. Notargiacomo, E. Giovine, M. De Seta, G. Capellini, M. Pea, G. Ciasca, and F. Evangelisti. *Physica E* 40,1661 (2008).
- [29] G.Capallini., G.Ciasca, M.De Seta, A. Notargiacomo, F. Evangelisi, and M. Nardone. sottomesso a J. Appl. Phys.
- [30] G.Ciasca, M.De Seta, G.Capallini., F. Evangelisi, M. Ortolani, P. Calvani, M. Virgilio, and G Grosso. sottomesso a J. Appl. Phys.

- [31] S. Ghosh, B. Mukhopadhyay, and P. K. Basu. microwave and optical tecnology letters 35,470 (2002).
- [32] M. Virgilio G. Grosso. J. Appl. Phys. 100,093506 (2006).
- [33] E. A. Gulbransen and S. A. Jansson. Oxid. Met. 4,181 (1972).
- [34] G. Gumbs, Danhong, and J. P. Loehr. Phys. Rev. B 51,4321 (1994).
- [35] H. Hertle, G. Schubert, E. Gornik, G. Abstreiter, and F. Schaffer. Appl.Phys.Lett. 59,2977 (1991).
- [36] H. Ikeda, Y. Ishikawa, Y. Homma, and M. Tabe. Digest of Paper Microprocess and Nanotechnology 2003, International Microprocess and Nanotechnology 2003, 18 (2003), International Microprocess and Nanotechnology 2003.
- [37] I.Lazic, Z. Ikonic, V. Milanovic, R. W. Kelsell, D. Indjin, and P. Harrison. J. Appl. Phys. 101,093703 (2007).
- [38] A. Ishizaca and Shiraky Y. J. Electrochem. Soc. 133,666 (1986).
- [39] S. Iyer, M Ariezo, and E. de Fresart. Appl. Phys. Lett. 57,893 (1990).
- [40] Bean J. C. Proc. IEEE **80**,571 (1992).
- [41] C. Jahan, O. Faynot, L. Tosti, and J. M. Hartmann. Juornal of Crystal Growth 280,530 (2005).
- [42] J. M. Jancu, R. Sholtz, F. Beltram, and F. Bassani. Phys. Rev. B 57,6493 (1993).
- [43] S. Jang and R. Reif. Appl. Phys. Lett. 59,3162 (1991).
- [44] J.Chen, T.Lei, Landheer, X. Wu, J. Liu, and T.Chu. Elctrochem. Solidstate Lett. 10, H302 (2007).
- [45] J.Faist, F.capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. Science 264,553 (1993).
- [46] E. Jiran and C. V. Thompson. J. Electron. Mater 19,1153 (1990).
- [47] E. Jiran and C. V. Thompson. Thin Solid Film 208,23 (1992).
- [48] J.weber and M. Alonso. *Phys. Rev. B* 40,5683 (1989).

- [49] R. Koehler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. A. Ritchie, R. Iotti, and F. Rossi. *Nature*, 417,156 (2002).
- [50] S. Krishnamurty and A. Sher. *Phys. Rev. B.* 33,1026 (1986).
- [51] D. C. Larrabee, G. A. Khodaparast, J. Kono, K. Ueda, Y. Nakajima, M. Nakay, P. Sasa, M. Inoue, K.I. Kolokolov, J. Li, and C. Z. Ning. *Appl.Phys.Lett.* 83,3936 (2003).
- [52] I. Lee and G. Takoudis. J. Vac. Sci. Technol. A 15,3154 (1997).
- [53] M. L. Lee, E. A. Fitgerald, M. T. Bulsara, M. T. Currie, and A. Lochtefeld. J. Appl. Phys. 97,11101 (2005).
- [54] B. Legrand, V. Agache, J. P. Nys, and D. Stievenard. Appl. Phys. Lett. 76,3271 (2000).
- [55] J. Li and C. N. Ning. *Phys. Rev. Lett.* **91**,097401 (2003).
- [56] S. A. Lynch, R. Bates, D. J. Norris, A. G. Cllis, Z. Ikonicc, R. W. Klsall, P. Harrison, D: D. Arnone, and C. R. Pidgeon. *Appl.phys.Lett.* 81,1543 (2002).
- [57] M. O. Manasreh, F. Szmulowicz, D. W. Fischer, K. R. Evans, and C. E. Stunz. Appl. Phys. Lett. 57, 1976 (1990).
- [58] Van Der Merwe. Surf. Sci. 31,198 (1972).
- [59] X. W. Mi, j. C. Cao, C. Zhang, and F. B. Meng. J. Appl. Phys. 98,103530 (2005).
- [60] B. Mukhopadhyay and P. K. Basu. *Phys.stat. sol.*(b) **241**,1859 (2004).
- [61] K. Kawaguchi N. J. Ekins-Daukes and J. Zhang. Crystal Growth and Design 2,287 (2002).
- [62] N. Nabarro. Theory of Crystal Dislocation. Oxford Science Publication, 1967.
- [63] D. J. Newson and A Korube. Semicond. Sci. Technol. 3,786 (1988).
- [64] A. Notargiacomo. Realizzazione studio di dispositivi mesoscopici in Si e SiGe. PhD thesis, 2003.
- [65] R. Nuryadi, Y. Ishikawa, Y. Ono, and M. Tabe. J. Vac. Sci. Technol. B 20,167 (2002).

- [66] V. Paillard, B. Ghyselen, C. Aulnette, B. Osternaud, N. Daval, F. Fournel, H. Moriceau, T. Ernst, J.M. Hartmann, C. Lagahe-Blanchard, S. Pocas, P. Leduc, L. Vincent, F. Cristiano, Y. Campidelli, O. Kermarrec, P. Besson, and Y. Morand. *Microelectronic Engineering* 72,367 (2004).
- [67] A. G. Perera and H. Liu. Semiconductor optical and electro-optical devices (vol.2). Maurice H. Francombe, 2000.
- [68] C. Quate. Surf. Sci. 299/300,980 (1984).
- [69] S. Ramo, J. R. Whinnery, and T. Van Duzer. *Campi e onde nell'elettronica per le comunicazioni*. FrancoAngeli, 2002.
- [70] M. Rieger and P. Vogl. *Phys. Rev. B* 48,14276 (1993).
- [71] D. J. Robbins, L. T. Canham, S.J. Barnett, A.D. Pit, and P. Calcott. J.Appl. Phys. 74,1407 (1992).
- [72] R.Peaple and J. C. Bean. Appl. Phys.Lett. 47,322 (1985).
- [73] F. Schäffer. Semicond. Sci. Technol. 12,1515 (1997).
- [74] F. Schäffler, D. Többen, H. Herzog, G. Abstreiter, and B. Hollander. Semicond. Sci. Technol. 7,260 (1992).
- [75] M. Schermes, T. Brabec, M. Budil, and H. Potz. Proceedings of International Conference on The Science and Technology of defect in Semicondutor (pag.245). Elsevier, New York, 1990.
- [76] J. Spitzer, K. Thonke, R. Sauer, H.Herzog, and E. kasper. Appl. Phys. Lett. 60,1729 (1992).
- [77] I. N. Stransky and L. Krastanow. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 146,797 (1938).
- [78] S. M. Sze. Semiconductor Devices, Physics and Technology. John Wiley Sons, 1985.
- [79] Migas '07-10 th session Multi-Physics and Multi-Scale Simulation. PhD School.
- [80] S. Tsujino, A. Borakand E. Muller, M. Scheinert, C. V. Falub, H. Sigg, G. Grutzmacher, M. Giovannini, and J. Faist. Appl. Phys. Lett. 86,062113 (2005).

- [81] T. Unuma, M.Yoshita, T. Noda, H. Sakaki, and H.Akiyama. J. Appl. Phys. 93,1586 (2003).
- [82] J. Vanhellemont and C. Clays. J. Appl. Phys. 62,3960 (1987).
- [83] Autori Vari. Properties of Silicon Germanium and SiGe:Carbon, Cap.
 4. E. Kasper and K. Lyutivic, 2000.
- [84] M. Virgilio. Tight binding description of electronic states and optical absorbtion in silicon-germanium quantum heterostructures. PhD thesis, 2007.
- [85] M. Virgilio, R. Farchioni, and G. Grosso. *Phys. Rev. B* **71**, 155302 (2005).
- [86] M. Virgilio and G. Grosso. J. Phys. Condens. Matter 18, 1021 (2006).
- [87] B. V. Volmer and A. Weber. Z. Phys. Chem. 119,277 (1926).
- [88] C. Van Der Walle and R. M. Martin. Phys. Rev B 34,5621 (1986).
- [89] C. Van Der Walle and R. M. Martin. J. Vac. Sci. Tec. B 3,1055 (1986).
- [90] R. J. Warburton, K. Weilhammer, J. P. Kotthaus, M. Thomas, and H. Kroemer. Phys. Rev. Lett. 80,2185 (1997).
- [91] C. Yang, D. Pan, and R. Somoano. J. Appl. Phys. 65, 3253 (1989).
- [92] L. Yang, J. R. Watling, R. C. W. Wilkins, M. Borici, J. R. Barker, and A. Asenov and S. Roy. Semicond. Sci. Technol. 19,1174 (2004).