

**Politecnico di Milano**  
**Scuola di Ingegneria Industriale e  
dell'Informazione**  
**Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria  
Fisica**



*Crescita e caratterizzazione di germanio altamente drogato per  
applicazioni plasmoniche nel medio infrarosso*

Relatore: Prof. Paolo Biagioni

Correlatore: Dr. Jacopo Frigerio

Tesi di Laurea di:

Tommaso Jacopo Maggi

Matr. 804343

Anno Accademico 2014-2015

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Il Germanio nella plasmomica</b>	<b>6</b>
2.1	Il Germanio . . . . .	6
2.2	Il germanio nella plasmonica . . . . .	8
2.3	Il Drogaggio . . . . .	11
2.3.1	Semiconduttori intrinseci ed estrinseci . . . . .	11
2.3.2	Donori e accettori . . . . .	14
2.3.3	Mobilità e resistenza . . . . .	17
2.3.4	Influenza del drogaggio sulla struttura a bande di silicio e germanio . . . . .	19
2.3.5	Tecniche di drogaggio . . . . .	24
2.3.6	La scelta del drogante . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Deposizione e fabbricazione dei dispositivi</b>	<b>33</b>
3.1	Crescita epitassiale . . . . .	33
3.2	Deposizione chimica in fase vapore . . . . .	35
3.3	LEPECVD . . . . .	37
3.4	Pulizia del substrato . . . . .	40
3.4.1	RCA . . . . .	40
3.4.2	HF . . . . .	41
3.5	Crescite . . . . .	42
3.5.1	Crescite per la calibrazione dei flussi . . . . .	43
3.5.2	Crescite per la calibrazione della temperatura di crescita . . . . .	43
3.5.3	Crescita e caratterizzazione del campione 9762 . . . . .	44

3.6	Fotolitografia della struttura mesa . . . . .	47
3.7	Trasferimento del pattern litografico sul film . . . . .	51
3.8	Fotolitografia dei contatti . . . . .	54
3.9	Contatti ohmici . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Misure e risultati</b>	<b>61</b>
4.1	Effetto Hall . . . . .	61
4.1.1	Determinazione della carica dei portatori . . . . .	62
4.1.2	Determinazione della densità dei portatori . . . . .	63
4.2	Misura a quattro punte . . . . .	65
4.2.1	Misure per la calibrazione dei flussi . . . . .	68
4.2.2	Misure per la calibrazione della temperatura di crescita . . . . .	70
4.2.3	Misure per test di diffusività . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>74</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>76</b>
	<b>Riferimenti bibliografici</b>	<b>77</b>

# 1 Introduzione

Il lavoro di tesi in questione riguarda la crescita ed il drogaggio di tipo n di film di germanio su substrati di silicio. I campioni sono stati cresciuti con la tecnica LEPE-CVD (Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), una variante della CVD standard che permette la realizzazione di film di elevata qualità cristallina a temperature relativamente basse (500 °C) grazie alla presenza del plasma che determina i parametri di crescita. Per verificare il livello di drogaggio ottenuto sono state fabbricate Hall bar su ogni campione. Si sono utilizzate tecniche di litografia ottica per la definizione della struttura, si è effettuato il plasma etching per il trasferimento della geometria e si sono depositati contatti metallici tramite evaporazione. Infine, sono state fatte misure elettriche su ogni dispositivo.

Tale lavoro ha come obiettivo l'ottenimento di elevati valori di drogaggio per applicazioni del germanio nel campo della plasmonica. Le equazioni di Maxwell applicate all'interfaccia metallo/dielettrico prevedono la propagazione di onde elettromagnetiche il cui campo risulta confinato nella direzione ortogonale all'interfaccia ed è sostenuto da modulazioni della densità di carica del plasma di elettroni. La quasi-particella associata a questa eccitazione prende il nome di plasmone.

Il problema del confinamento dei campi elettromagnetici in regioni di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda, basato sull'interazione degli elettroni di conduzione con la radiazione elettromagnetica, è l'oggetto di studio della plasmonica.

Si dimostra [1] che un elevato confinamento è ottenibile quando la frequenza dell'onda incidente è circa uguale alla frequenza di plasma del metallo, ovvero nel regime in cui il plasma di elettroni non risponde più perfettamente in fase con la radiazione incidente. Vincolando opportunamente il moto degli elettroni in nanostrutture bidimensionali è possibile, inoltre, ricreare una distribuzione di carica e di corrente superficiale simile a quelle presenti in un'antenna a radio-frequenze; quindi risulta possibile creare delle vere e proprie antenne di dimensioni minori della lunghezza d'onda

elettromagnetica.

Nel caso dei metalli la frequenza di plasma risiede nella regione visibile o ultravioletta dello spettro elettromagnetico, quindi i materiali di partenza per antenne ottiche nel visibile sono di facile reperibilità. I metalli scelti più frequentemente sono quelli ad alta conducibilità (oro e argento), ma le dissipazioni dovute ad effetti resistivi sono comunque un grave fattore di perdita [2]. Il problema del visibile è che la dimensione della lunghezza d'onda obbliga la fabbricazione di dispositivi con lunghezza caratteristica di pochi nanometri e spesso le più moderne tecniche di fabbricazione non riescono a soddisfare questo requisito. Per quanto concerne il medio infrarosso (intervallo di frequenza  $500 < \omega < 2000 \text{ cm}^{-1}$ , oppure in termini di lunghezza d'onda  $5 < \lambda < 20 \text{ }\mu\text{m}$ ) la situazione è invertita, poiché le dimensioni caratteristiche delle antenne sono meno restrittive, però il problema riguarda il materiale di partenza, dal momento che non ne esistono con frequenza di plasma in questo intervallo. L'equivalente di un 'metallo' nella regione del medio infrarosso dovrebbe possedere densità di portatori dell'ordine di  $10^{19}$ - $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [2].

Nella plasmonica la costante dielettrica complessa  $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$  è di particolare importanza; infatti, sviluppando la trattazione di Maxwell, si dimostra che il numero d'onda  $k_{ps}(\omega)$  dell'onda plasmonica che si propaga all'interfaccia tra un metallo e un dielettrico è [1]:

$$k_{ps}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\tilde{\epsilon}_d(\omega)\tilde{\epsilon}_m(\omega)}{\tilde{\epsilon}_d(\omega) + \tilde{\epsilon}_m(\omega)}}$$

dove i pedici  $d$  ed  $m$  indicano rispettivamente il dielettrico ed il metallo, si dimostra che l'onda plasmonica esiste se vengono rispettate le seguenti condizioni:

$$\epsilon'_m(\omega) < -\epsilon'_d(\omega) \quad \text{e} \quad \epsilon'_m * \epsilon'_d < 0$$

Drogando fortemente i semiconduttori (drogaggio degenero) è teoricamente possibile ottenere materiali con le qualità richieste [3]. L'alta concentrazione dei portatori

determina lo spostamento della frequenza di plasma nel medio infrarosso [2]. In particolare, il germanio drogato con elettroni ricopre un ruolo principe in quanto è compatibile con la tecnologia basata sul silicio. La mobilità estrinseca dei portatori del germanio è più alta rispetto a quella del silicio, perciò l'integrazione del germanio su substrati di silicio è già stata obiettivo di numerosi studi. Una mobilità più elevata offre potenzialmente un incremento nella velocità dei dispositivi ed una diminuzione della potenza necessaria. Inoltre, la ricerca di dispositivi di dimensioni sempre più ridotte ha portato la tecnologia basata su silicio fino al proprio limite, per cui è necessario trovare strade alternative senza perdere in prestazioni. Il poter controllare con precisione il livello di drogaggio dà vita non solo alla plasmonica nel medio infrarosso, ma anche, per esempio, ad un nuovo sviluppo nella tecnologia delle celle solari e dei fotorivelatori.

## 2 Il Germanio nella plasmomica

### 2.1 Il Germanio

Il germanio è un semiconduttore del IV gruppo della tavola periodica con una struttura atomica diamantana: ogni atomo è legato ad altri quattro della cella elementare formando un tetragono (figura 2.1).

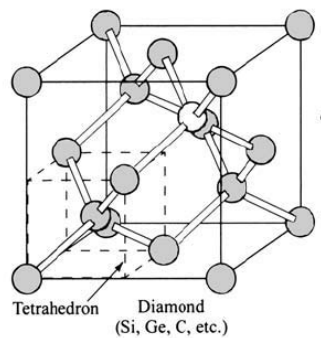


Figura 2.1: Struttura diamantana

Come ogni semiconduttore della medesima struttura esso è caratterizzato da una banda di valenza ed una di conduzione. La banda di valenza è formata dalla combinazione lineare degli orbitali  $p$  e presenta sempre tre sottobande: la banda delle Light Hole (LH), quella delle Heavy Hole (HH) e la Split-off (SO). Quest'ultima è energeticamente separata dalle prime due per effetto dell'interazione di spin-orbita.

D'altro canto, la banda di conduzione non è uguale per ogni semiconduttore. Essa può aver origine dalla combinazione lineare dei soli stati  $s$ , dalla combinazione di stati  $s$  e di stati  $p$ , oppure, come nel caso del germanio, dalla combinazione di stati  $s$ , di stati  $p$  e di stati  $d$ . Dal momento che gli orbitali  $s$  sono caratterizzati da una simmetria sferica, mentre gli orbitali  $p$  e  $d$  sono fortemente direzionali, la loro combinazione genera una struttura complessa (figura 2.2).

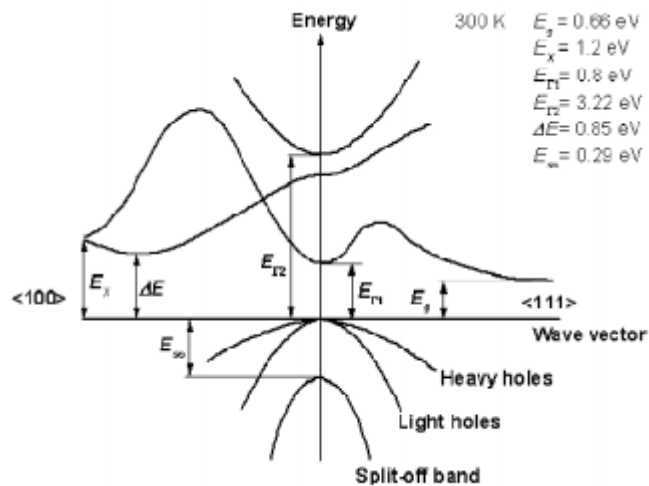


Figura 2.2: Struttura a bande del germanio

Nella banda di valenza è presente una differenza di energia tra la banda di SO e le bande di LH e HH, mentre la banda di conduzione presenta il minimo indiretto in  $L$ , ad un'energia di 0.66 eV, ed il minimo diretto in  $\Gamma$ , ad un'energia di 0.88 eV. Il gap energetico è la minima differenza di energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione, per cui il germanio è un semiconduttore a gap indiretto il cui valore è pari a 0.66 eV. Però, dal momento che i due minimi sono molto prossimi in energia, il germanio viene detto 'a gap quasi-diretto'.

L'elevata concentrazione intrinseca di portatori, tipicamente di circa  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , determina una resistività di 0.46  $\Omega\text{m}$  che può essere ulteriormente diminuita drogando il materiale, cioè aumentando il numero di portatori di carica.



## 2.2 Il germanio nella plasmonica

Nella plasmonica risulta particolarmente importante la più alta frequenza in cui il semiconduttore mostra un comportamento metallico e la parte reale della costante dielettrica  $\varepsilon'(\omega)$  cambia segno, da negativa a positiva [3]. Questa frequenza è definita frequenza di plasma di screening  $\omega_p^*$ :

$$\omega_p^* = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m_c^*}} \quad (1)$$

dove si indicano con  $N$  il numero di portatori per unità di volume, con  $e$  la carica dell'elettrone, con  $m_c^*$  la massa efficace di conduzione, con  $\varepsilon_\infty$  la costante dielettrica ad alta frequenza e con  $\varepsilon_0$  la costante dielettrica del vuoto.

Notare che la frequenza di plasma  $\omega_p$ , definita come la radice quadrata del peso di Drude, ossia:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_c^*}} \quad (2)$$

è concettualmente differente dalla frequenza di plasma di screening  $\omega_p^*$ . Infatti,  $\omega_p$  determina la sezione d'urto d'assorbimento delle cariche libere, mentre  $\omega_p^*$  dipende dalla forza dello screening degli elettroni di valenza espressa dal valore di  $\varepsilon_\infty \gg 1$  [3].

Per il germanio non soggetto a processi di drogaggio la frequenza di plasma di screening è nell'ordine dei GHz, ma aumentando il numero dei portatori di carica tramite il drogaggio è possibile portarla fino a decine di THz, ossia nel medio infrarosso. Nello specifico, drogando con donori di elettroni (drogaggio di tipo n), essi devono venir ionizzati prima di poter considerare gli elettroni 'donati' come efficaci nella conduzione. L'energia di ionizzazione dei donori è minore nel caso del germanio rispetto al silicio [4], per cui il primo è potenzialmente più facile da drogare rispetto al secondo. Inoltre, la massa efficace di conduzione  $m_c^*$  e la costante dielettrica ad alta frequenza  $\varepsilon_\infty$  del silicio valgono rispettivamente  $0.26 m_e$  e  $11.9$ , invece, per quanto concerne il

germanio la massa efficace di conduzione  $m_c^*$  vale  $0.12 m_e$ , mentre la costante dielettrica ad alta frequenza  $\epsilon_\infty$  è pari a 16.6; moltiplicando queste due quantità risulta chiaro che, a parità di livello di drogaggio, il germanio garantisce la frequenza di plasma di screening  $\omega_p^*$  più elevata. Infine, bisogna considerare che il silicio ha una finestra di trasparenza nel medio infrarosso minore rispetto al germanio [4].

Tutti questi fattori fanno del germanio un ottimo candidato per lo sviluppo di dispositivi plasmonici nel medio infrarosso considerando il drogaggio di tipo n.

Invece, per quanto riguarda il drogaggio con accettori di elettroni (drogaggio di tipo p) si hanno densità dei portatori più elevate e valori di massa efficace di conduzione più basse ottenendo valori di  $\omega_p^*$  maggiori rispetto al drogaggio di tipo n. Tuttavia, la presenza di più bande elettroniche nella banda di valenza implica transizioni ottiche nell'intero range infrarosso, poiché la separazione energetica tra le LH e le HH nei pressi del punto  $\Gamma$  è nel lontano infrarosso e l'intensità della transizione dipende fortemente dal drogaggio, mentre le transizioni dalla banda SO sono esattamente nel medio infrarosso. Per tale ragione la plasmonica basata sul drogaggio di tipo p è di difficile realizzazione e la scelta preferenziale ricade quindi sul drogaggio di tipo n.

Il medio infrarosso è la regione dello spettro elettromagnetico in cui sono presenti i picchi di assorbimento vibrazionali delle molecole. La radiazione infrarossa risonante con i livelli energetici vibrazionali viene assorbita fornendo una mappatura energetica complessa che permette il riconoscimento della molecola tramite un'analisi picco a picco. D'altro canto, bisogna ricordare che non tutto lo spettro vibrazionale della molecola può essere visto nello spettro di assorbimento infrarosso, in quanto non tutti i modi vibrazionali producono cambiamenti nel momento di dipolo totale della molecola.

Le possibili applicazioni dei dispositivi plasmonici nel medio infrarosso trascendono il riconoscimento chimico d'accademia. Ad esempio, in medicina si potrebbero fabbricare biosensori lab-on-chip con la lettura integrata dal forte impatto nella diagnostica che diminuirebbero fortemente i costi della sanità. Inoltre, la possibilità di

modulare segnali elettromagnetici tramite il controllo della frequenza di plasma incentiva lo studio dell'opto-elettronica. Ancora, tali dispositivi potrebbero essere impiegati in antenne plasmoniche con impatto nel fotovoltaico e nell'imaging termico. Infine, tutta la sensoristica di sicurezza e protezione subirebbe un'importante diminuzione dei costi potendo beneficiare di dispositivi compatibili con la tecnologia CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor).

## 2.3 Il Drogaggio

### 2.3.1 Semiconduttori intrinseci ed estrinseci

Una delle più importanti proprietà dei semiconduttori è la possibilità di drogarli al fine di modificare la quantità dei portatori di carica.

Per drogaggio si intende l'introduzione di impurezze nel reticolo cristallino che variano la periodicità del reticolo e di conseguenza la periodicità del potenziale. La struttura a bande viene perciò modificata e vengono introdotti livelli energetici nella gap.

Il silicio ed il germanio sono entrambi semiconduttori tetravalenti e condividono i loro quattro elettroni di valenza con i primi quattro vicini (figura 2.4(a)). La sostituzione di un atomo del cristallo con un atomo pentavalente, ad esempio il fosforo, ha come risultato la donazione di un elettrone al cristallo (figura 2.4(b)) che si andrà a posizionare sul livello energetico  $E_D$ ; il fosforo è quindi denominato donore e questo tipo di drogaggio è chiamato n-type. Invece quando la sostituzione avviene con un atomo trivalente, come il boro, il risultato è la mancanza di un elettrone sul livello energetico  $E_A$  (figura 2.4(c)). Questo posto libero viene occupato da un elettrone termico proveniente dalla banda di valenza lasciando così una lacuna libera di muoversi. Per tale motivo il boro è definito accettore e questo tipo di drogaggio è chiamato p-type.

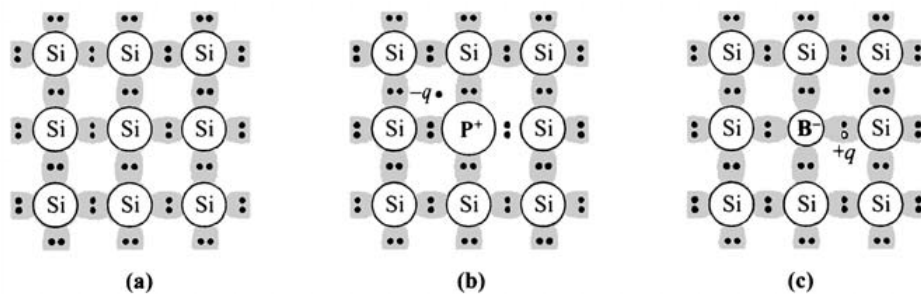


Figura 2.4: Tre tipologie di silicio: (a) intrinseco senza impurezze, (b) silicio n-type drogato con il fosforo, (c) silicio p-type drogato con il boro

Un semiconduttore si dice intrinseco se non è drogato. In questo caso la densità di elettroni  $n$  nella banda di conduzione e la densità di lacune  $p$  nella banda di valenza sono uguali poichè elettroni e lacune vengono creati in coppie. Un semiconduttore viene invece definito estrinseco se in esso è presente un eccesso di elettroni in banda di conduzione o di lacune in banda di valenza e questo eccesso è dovuto al drogaggio.

Nel caso di un semiconduttore intrinseco la densità di elettroni  $n$  è data dalla seguente espressione:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} D(E)f(E)dE \quad (3)$$

dove  $E_C$  corrisponde al fondo della banda di conduzione,  $f(E)$  alla distribuzione di Fermi-Dirac e  $D(E)$  alla densità degli stati.

La distribuzione di Fermi-Dirac dipende dal livello di Fermi  $E_F$  e dalla costante di Boltzmann  $k_B$ , come mostrato di seguito:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E-E_F/k_B T)} \quad (4)$$

La densità degli stati può essere approssimata come la densità presente sul fondo della banda di valenza ipotizzando una concentrazione sufficientemente bassa di elettroni [5].

$$D(E) = N_{minimi} \frac{\sqrt{2} (m_{CB}^*)^{3/2} \sqrt{E - E_C}}{\pi \hbar^3} \quad (5)$$

dove si indica con  $N_{minimi}$  il numero di minimi equivalenti nella banda di conduzione, mentre con  $m_{CB}^*$  la massa efficace della densità degli stati:

$$m_{CB}^* = (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3} \quad (6)$$

dove  $m_1^*$ ,  $m_2^*$ ,  $m_3^*$  sono le masse efficaci lungo gli assi dell'ellissoide isoenergetico [5].

Risolvendo l'espressione (3) si ottiene:

$$n = D_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{E-E_C/k_B T}}{1 + \exp(E-E_F/k_B T)} \frac{dE}{k_B T} \quad (7)$$

dove  $D_C$  è la densità efficace degli stati in banda di conduzione:

$$D_C = 2 \left( \frac{2\pi m_{CB}^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} N_{minimi} \quad (8)$$

Nel caso in cui le concentrazioni di drogaggio siano minori di  $D_C$  e  $E_C - E_F \gg k_B T$  si può applicare la statistica di Boltzmann e l'equazione (7) diventa:

$$n = D_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \quad (9)$$

D'altro canto, per valutare la concentrazione di lacune  $p$  nella banda di valenza si utilizza lo stesso modello sostituendo il fondo della banda di conduzione  $E_C$  con il top della banda di valenza  $E_V$  e la massa efficace in banda di conduzione  $m_{CB}^*$  con la massa efficace in banda di valenza  $m_{VB}^*$  pari a [5]:

$$m_{VB}^* = (m_{LH}^{3/2} * m_{HH}^{3/2})^{2/3} \quad (10)$$

ottenendo

$$p = D_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \quad (11)$$

dove  $D_V$  è la densità degli stati efficace in banda di valenza pari a:

$$D_V = 2 \left( \frac{2\pi m_{VB}^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (12)$$

Nei semiconduttori intrinseci l'agitazione termica permette la promozione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione lasciando quindi una lacuna nella banda di valenza. Tale processo di eccitazione è controbilanciato dalla ricombinazione di elettrone e lacuna. Allo stato stazionario il risultato netto è che  $n = p = n_i$

dove  $n_i$  è la densità intrinseca di portatori. Eguagliando le espressioni delle densità di portatori in banda di conduzione ed in banda di valenza precedentemente sviluppate ((9) e (11)) si ottiene il livello di intrinseco pari al livello di Fermi:

$$E_F = E_i = \frac{E_C - E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left( \frac{D_V}{D_C} \right) \quad (13)$$

che è, in buona approssimazione, pari a  $E_g/2$ .

La densità di portatori intrinseca risulta essere:

$$n_i = \sqrt{D_V D_C} \exp \left( -\frac{E_g}{2k_B T} \right) \quad (14)$$

Per i semiconduttori intrinseci quindi:

$$np = n_i^2 \quad (15)$$

Quest'ultima espressione è definita legge di azione di massa.

Per i semiconduttori estrinseci invece  $np < n_i^2$ . Usando  $E_i$  come livello energetico di riferimento e  $n_i$ , è possibile ricavare la densità di portatori nel caso di drogaggio n-type:

$$n = n_i \exp \frac{E_F - E_i}{k_B T} \quad (16)$$

e nel caso di drogaggio p-type:

$$p = n_i \exp \frac{E_i - E_F}{k_B T} \quad (17)$$

### 2.3.2 Donori e accettori

In questa sottosezione verranno definite e valutate le densità dei portatori in seguito al drogaggio.

Le impurità introducono livelli energetici che in genere risiedono nella gap energetica. Al donore è legato il livello donorico  $E_D$  che è definito come neutro se occupato da un elettrone e positivo se è vuoto. All'accettore è legato il livello accettorico  $E_A$  che risulta neutro se vuoto mentre negativo se occupato da un elettrone. Questi livelli sono importanti nella determinazione della frazione degli atomi droganti che vengono ionizzati. La figura 2.5 mostra da sinistra a destra il diagramma a bande semplificato, la densità degli stati, la distribuzione di Fermi-Dirac ed infine la concentrazione dei portatori. Nella figura 2.5(a) viene mostrato il caso di un semiconduttore intrinseco in cui il livello di Fermi è molto prossimo a  $E_g/2$  e  $n = p = n_i$ .

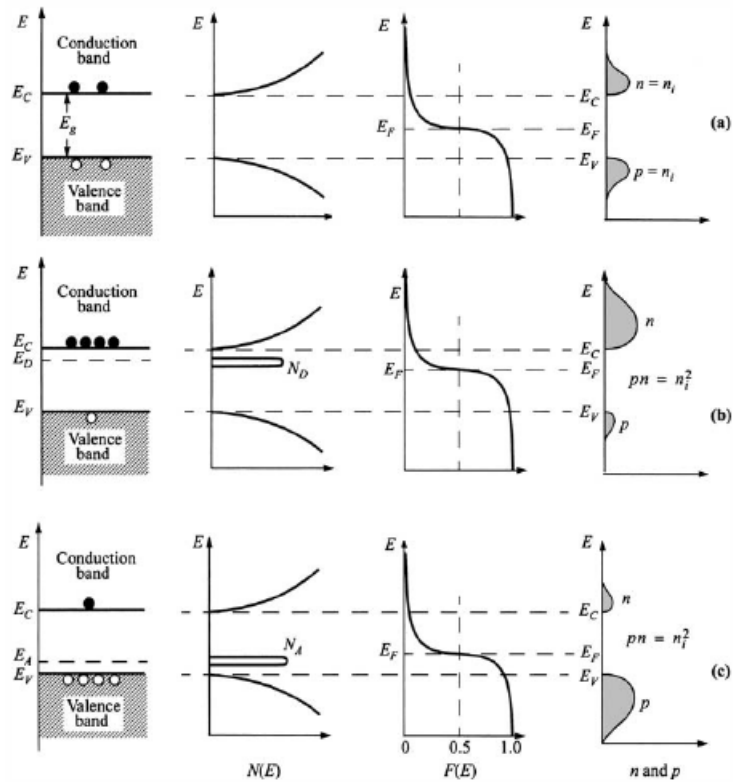


Figura 2.5: Da sinistra: diagramma a bande, densità degli stati, distribuzione di Fermi-Dirac e concentrazione dei portatori nel caso di semiconduttore intrinseco (a), n-type (b) e p-type (c). Da notare che in ognuna delle tre casistiche è rispettata la legge di azione di massa [5]



Quando un'impurità viene introdotta nel cristallo, in base al livello energetico ed alla temperatura a cui si trova il cristallo, non tutti gli atomi di drogante sono necessariamente ionizzati. La concentrazione di donori ionizzati è [6]:

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)} \quad (18)$$

dove  $g_D$  è la degenerazione di ground-state del livello donorico ed è pari a 2 in quanto può ospitare un elettrone con spin up o spin down.

La concentrazione di accettori ionizzati è [6]:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right)} \quad (19)$$

dove  $g_A$  è la degenerazione del livello accettorico ed è pari a 4 per la presenza simultanea di LH e HH in  $\vec{k} = 0$ .

Quando si introducono impurità bisogna sempre rispettare la neutralità della carica, cioè le cariche elettriche negative totali (elettroni e donori ionizzati) devono essere uguali alle cariche elettriche positive totali (lacune e accettori ionizzati).

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (20)$$

Infatti la legge di azione di massa è sempre valida (tranne nel caso di semiconduttori degeneri in cui il livello di Fermi è molto prossimo ad una delle due bande o addirittura è interno ad una di esse) ed il prodotto  $np$  è sempre indipendente dalle impurità aggiunte.

Considerando il caso mostrato nella figura 2.5(b) in cui è stata aggiunta al cristallo una concentrazione  $N_D$  di donori la condizione di neutralità della carica diventa:

$$n = N_D^+ + p \approx N_D^+ \quad (21)$$

ed eguagliando le espressioni di  $n$  e di  $N_D$  si ottiene:

$$N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \approx \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)} \quad (22)$$

che permette la determinazione univoca di  $E_F$  se  $N_D$ ,  $E_D$ ,  $N_C$  e  $T$  sono noti. Determinato  $E_F$  si può calcolare la concentrazione di portatori  $n$ .

Quando le temperature sono elevate è possibile supporre che tutto il drogante sia ionizzato, perciò la condizione di neutralità si traduce in:

$$n + N_A = p + N_D \quad (23)$$

e combinandola con le legge di azione di massa si ottengono le densità di portatori:

- nel caso di drogaggio n-type in cui  $N_D > N_A$  si ha  $n \sim N_D$  e  $p \sim \frac{n_i^2}{N_D}$
- nel caso di drogaggio p-type in cui  $N_A > N_D$  si ha  $p \sim N_A$  e  $n \sim \frac{n_i^2}{N_A}$

### 2.3.3 Mobilità e resistenza

In questa sezione viene descritto come il drogaggio influenzi la mobilità e la resistività dei portatori di carica.

La velocità di deriva dei portatori  $v_d$  è proporzionale al campo elettrico applicato  $E_{ext}$  tramite la costante di proporzionalità  $\mu$ , definita mobilità, le cui unità di misura sono  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .

$$v_d = \mu E_{ext} \quad (24)$$

Per il silicio ed il germanio i fononi acustici e le impurità presenti nel reticolo sono i principali fenomeni di scattering che modificano la mobilità.

La mobilità dovuta alle interazioni con i fononi del reticolo  $\mu_f$  risulta essere [5]:

$$\mu_f \propto \frac{1}{m_c^{*5/2} T^{3/2}} \quad (25)$$

dove  $m_c^*$  indica la massa efficace di conduzione.

D'altro canto, la mobilità dovuta alle interazioni con le impurità  $\mu_i$  è esprimibile come [5]:

$$\mu_i \propto \frac{T^{3/2}}{N_I \sqrt{m_c^*}} \quad (26)$$

dove  $N_I$  è la densità di portatori ionizzati. Da notare che  $\mu_i$  aumenta all'aumentare della temperatura perchè cariche con maggiore velocità termica risentono meno dell'interazione di Coulomb. Le due mobilità si combinano secondo la regola di Matthiessen ottenendo:

$$\mu = \left( \frac{1}{\mu_f} + \frac{1}{\mu_i} \right)^{-1} \quad (27)$$

Qualitativamente la mobilità è determinata dallo scattering e la si può quindi riferire al tempo medio tra due urti  $\tau_m$  o al libero cammino medio  $\lambda_{mfp}$ .

$$\mu = \frac{q\tau_m}{m_c^*} = \frac{q\lambda_{mfp}}{\sqrt{3k_B T m_c^*}} \quad (28)$$

Per eventi di scattering multipli il tempo medio tra due urti si riferisce ai tempi medi relativi ad ogni evento di scattering:

$$\frac{1}{\tau_m} = \sum_n \frac{1}{\tau_{m_n}} \quad (29)$$

Da notare che (27) e (29) sono equivalenti.

L'applicazione di un campo elettrico determina quindi una densità di corrente di deriva  $J$  che è proporzionale al campo applicato  $E_{ext}$  tramite la costante di proporzionalità  $\sigma$  definita conducibilità, le cui unità di misura sono A/Vm. Nei semiconduttori

sia elettroni sia lacune partecipano alla corrente di drift come espresso nella seguente espressione:

$$J = \sigma E_{ext} = q(n\mu_n + p\mu_p)E_{ext} \quad (30)$$

dove  $\mu_n$  è la mobilità degli elettroni e  $\mu_p$  è la mobilità delle lacune.

Conducibilità e resistività sono uno l'inverso dell'altro e si ottiene quindi la dipendenza della resistività dalle densità dei portatori. In entrambi i tipi di drogaggio una delle densità può essere trascurata:

- Nel caso di drogaggio n-type è la densità  $p$  a non essere considerata, ottenendo

$$\rho_n = \frac{1}{q\mu_n n}$$

- Nel caso di drogaggio p-type si può ignorare la densità  $n$ , ricavando  $\rho_p = \frac{1}{q\mu_p p}$

Misurando la resistenza di un dispositivo è possibile ricavare la resistività poichè:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (31)$$

dove si indica con  $l$  la lunghezza del dispositivo e con  $S$  l'area della sezione di materiale attraversata dalla corrente.

### 2.3.4 Influenza del drogaggio sulla struttura a bande di silicio e germanio

Di seguito verrà presentata la trattazione di come il drogaggio influenzi la struttura a bande del silicio al fine di spiegare al meglio il caso del germanio.

Quando il livello di Fermi  $E_F$  è molto vicino al livello energetico del drogaggio gli stati del drogaggio sono occupati provocando una ionizzazione incompleta del drogante. La densità dei portatori liberi perciò è molto minore rispetto alla densità del drogante, sebbene tutto il drogante sostituisca atomi di silicio. Inoltre è riconosciuto che la ionizzazione incompleta ha un effetto significativo solo per densità di droganti  $N_{dop}$  maggiori di  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [7].

Drogando il silicio con il fosforo si ottiene un elettrone in più nel cristallo che si posiziona nello stato  $E_{D0} = -45.5$  meV sotto il fondo della banda di conduzione  $E_C$ . Lo stato  $E_{D0}$  è doppiamente degenere. In totale ci sono sette stati sotto  $E_C$  con differenti energie e degenerazioni, ma per temperature superiori ai 20 K sono vuoti [7]. Il valore di  $E_{D0}$  non può essere calcolato con il modello di atomo idrogenoide poiché l'attrazione coulombiana tra l'elettrone legato ed il core di fosforo è mediata dallo screening degli elettroni mobili. La teoria dello screening di Thomas-Fermi-Dirac riproduce fedelmente i valori osservati di  $E_{D0}$  introducendo uno screening indipendente dalla temperatura: si può quindi supporre che anche  $E_{D0}$  sia indipendente dalla temperatura [7]. Se  $N_D < 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> si può sostenere che gli atomi di fosforo sono disposti in modo casuale e sufficientemente lontani l'un l'altro così da poter considerare nulla l'interazione tra i rispettivi elettroni legati; perciò tutto il drogante è nello stesso livello energetico.

D'altro canto, per valori di drogaggio maggiori gli atomi di fosforo sono mediamente più vicini di due raggi di Bohr e i loro stati quantici si mischiano dando origine alla banda di drogante con densità degli stati  $D_{dop}(E)$ . Se il valore di  $N_{dop}$  continua ad aumentare è possibile che si creino dei cluster in cui sono presenti più di due atomi di fosforo e per  $N_{dop} > 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> sono presenti più complessi di tre o quattro atomi rispetto ad atomi di fosforo isolati. Questo ha due effetti: il primo è che la densità degli stati si allarga sempre più perchè gli stati di drogaggio dei cluster iniziano ad interagire mutualmente; il secondo è che  $E_D$  inizia ad avvicinarsi alla banda di conduzione poiché gli elettroni nei complessi sono meno legati ai rispettivi atomi di fosforo al crescere della dimensione del cluster. A basse temperature gli elettroni dei cluster sono liberi di muoversi all'interno del proprio cluster, senza però riuscire ad uscirne, non contribuendo alla conduzione macroscopica. Per far sì che contribuiscano alla corrente macroscopica devono essere eccitati termicamente nella banda di conduzione. Solo quando  $N_{dop}$  raggiunge il valore critico  $N_{crit} = 3.74 * 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> [7] un numero sufficientemente alto di cluster è collegato, permettendo agli elettroni di contribuire al-

la conduzione macroscopica. Questa modifica nel comportamento della conducibilità  $\sigma$  avviene in un range ridotto di  $N_{dop}$  e prende il nome di transizione di Mott o transizione isolante-conduttore. Dalle misure di fotoluminescenza si nota che la transizione avviene quando  $E_{dop}$  raggiunge il fondo della banda di conduzione (figura 2.6). La fusione dei cluster a  $N_{crit}$  e il raggiungimento della banda di conduzione da parte di  $E_{dop}$  sono la stessa cosa.

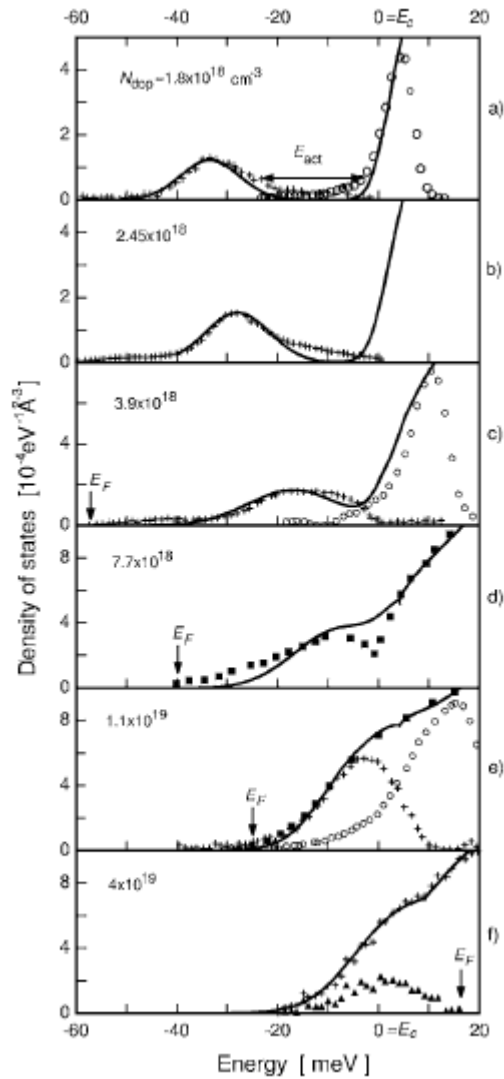


Figura 2.6: Misure di fotoluminescenza che mostrano l'evoluzione della banda di drogante aumentando  $N_{dop}$  [7]

Per la determinazione della densità degli stati non è sufficiente la sola conoscenza di  $E_D$  ma bisogna anche considerare tutti quei cluster spazialmente isolati e che vengono definiti dalla frazione  $b = \frac{\# \text{elettroni nei cluster isolati}}{\# \text{elettroni totale nei cluster}}$ .

Quando il drogaggio è elevato molti atomi di silicio vengono sostituiti da atomi di fosforo rendendo il reticolo di silicio disordinato e dando origine ai cosiddetti 'stati di coda' appena sotto la banda di conduzione e appena sopra la banda di valenza. Usando il metodo della funzione involuppo per il calcolo della densità degli stati totale si ottengono risultati che possono essere spiegati dalla sovrapposizione della banda di drogaggio e degli stati di coda [7]. La densità degli stati è quindi data da:

$$D(E) = \frac{2D_C}{\sqrt{\pi}(k_B T)^{3/2}} \sqrt{\sigma_k} Y\left(\frac{E - E_C}{\sigma_k}\right) \quad (32)$$

dove

$$\sigma_k = \frac{q^2}{\sqrt{4\pi\epsilon}} \sqrt{(N_D^+ + N_A^-)\lambda} \exp\left(-\frac{a}{2\lambda}\right) \quad (33)$$

e

$$Y(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x \exp(-u^2) \sqrt{x-u} du \quad (34)$$

con  $N_D^+$  e  $N_A^-$  le densità rispettivamente di donori e accettori ionizzati,  $a$  il parametro reticolare del silicio che resta costante anche per elevati livelli di drogaggio,  $D_C$  la densità effettiva in banda di conduzione,  $\epsilon$  la costante dielettrica del silicio e  $\lambda$  la lunghezza di screening secondo la teoria di Thomas-Fermi-Dirac.

Per quanto riguarda la banda di drogaggio, come si nota dalla figura 2.6, essa può essere approssimata ad una gaussiana:

$$D_{dop}(E) = \frac{N_{dop} b}{\sqrt{2\pi}\delta} \exp\left(-\frac{(E - E_D)^2}{2\delta^2}\right) \quad (35)$$

dove  $\delta$  è la larghezza a metà altezza trovata conformando la gaussiana con la suddetta

figura 2.6.

Tutto ciò è valido per basse temperature poichè solo in queste condizioni nelle misure di fotoluminescenza è presente il picco del drogante, che invece a temperatura ambiente scompare; infatti i picchi di fotoluminescenza si allargano all'aumentare della temperatura e già a temperatura ambiente l'allargamento dei picchi è tale da compromettere la misura stessa [7]. Ad alte temperature è probabile che la larghezza a metà altezza si allarghi, ma per quanto concerne la ionizzazione incompleta l'effetto dominante è dovuto al parametro  $b$  [7]. Definendo l'incompleta ionizzazione come:

$$\frac{n}{N_{dop}} = \frac{N_D^+}{N_{dop}} \quad (36)$$

la si ottiene risolvendo in maniera autoconsistente il seguente sistema per un dato  $N_{dop}$ :

$$N_{dop}^0 = \int_{-\infty}^{E_{mob}} [D_{dop}(E) + D(E)] f_D(E) dE \quad (37)$$

$$N_{dop}^+ = \int_{E_{mob}}^{\infty} [D_{dop}(E) + D(E)] f(E) dE \quad (38)$$

$$N_{dop} = N_{dop}^0 + N_{dop}^+ \quad (39)$$

dove si indica con  $f_D$  la funzione di Fermi-Dirac con il fattore di degenerazione  $g_D$ , con  $N_{dop}^0$  la densità di drogante non ionizzato, con  $N_{dop}^+$  la densità di drogante ionizzata e con  $E_{mob}$  l'energia oltre la quale i portatori si possono considerare mobili.

Combinando gli studi di  $\mu_{cond}$  e  $\mu_{Hall}$  [7] si ottengono le misure di  $n/N_{dop}$  che sono confrontabili con quanto si ottiene da questo modello, ossia che a temperatura ambiente circa il 25% dei donori non è ionizzato.

Nel caso del germanio, sempre drogato con fosforo, ciò che cambia è la densità critica a cui avviene la transizione di Mott che è  $N_{crit} = 2.6 * 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ed il parametro  $b$  che si scala opportunamente ottenendo che per  $N_{dop} > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  si ha essenzial-



mente ionizzazione completa, mentre per  $N_{crit} < N_{dop} < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  si ha ionizzazione incompleta del 10% a temperatura ambiente [8]. Questo basso valore di ionizzazione incompleta però va anche interpretato alla luce delle tecniche di drogaggio che saranno discusse nella seguente sottosezione. I campioni usati per lo studio del silicio sono stati drogati tramite impiantazione ionica [7] mentre i campioni di germanio sono stati drogati 'in situ' [8].

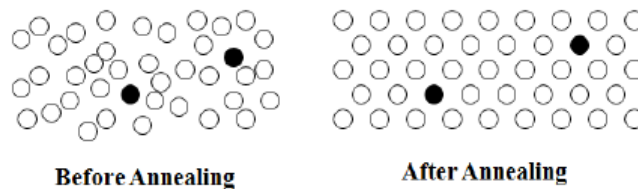
### 2.3.5 Tecniche di drogaggio

In questa sottosezione vengono descritte le differenti tecniche di drogaggio con i relativi pregi e difetti: impiantazione, diffusione e drogaggio 'in situ'.

**Impiantazione** L'impiantazione ionica consiste nell'introduzione di ioni all'interno della struttura cristallina del semiconduttore. Il precursore del drogante voluto viene introdotto nella camera di ionizzazione in cui gli elettroni liberi, generati per effetto termoionico, vengono accelerati sotto l'influenza di un campo elettrico, bombardando le molecole dal gas che si ionizzano generando gli ioni desiderati. Maggiore è il flusso del composto gassoso e maggiore sarà la dose del fascio ionico prodotto. Il fascio ionico emesso dalla sorgente transita in uno spettrometro di massa che seleziona la specie desiderata. Infatti, risulta di fondamentale importanza il controllo sulle impurità presenti nel fascio ionico poiché l'impiantazione contemporanea di specie diverse da quella desiderata potrebbe generare effetti di compensazione rispetto alla specie principale. Il fascio ionico viene ulteriormente accelerato al fine di ottenere un'energia precisa ed infine incide sul campione.

Gli ioni introdotti nel campione vanno incontro a diversi tipi di scattering che ne determinano il frenamento. Il processo di stopping elettronico consiste nell'interazione tra gli ioni e gli elettroni del reticolo, i quali vengono eccitati a livelli elettronici superiori oppure vengono strappati via dall'atomo con la successiva creazione di una coppia elettrone-lacuna. Lo stopping nucleare invece è il processo tramite il quale gli

ioni perdono energia cinetica in urti con i nuclei cristallini, fornendogli spesso l'energia necessaria affinché lascino i propri siti reticolari. Generalmente gli ioni vanno prima incontro allo stopping nucleare e, una volta persa buona parte della propria energia cinetica, subiscono lo stopping elettronico. Questo spiega la formazione di uno strato amorfo in cui non è più riconoscibile la struttura cristallina e si rileva la creazione di difetti interstiziali e di vacanze. Tali cambiamenti del reticolo si chiamano danni da impiantazione, che possono essere riparati facendo un'annealing termico ad elevate temperature, in seguito al quale gli atomi del campione e del drogante hanno sufficiente energia per collocarsi nei siti reticolari ripristinando la struttura cristallina (figura 2.7).

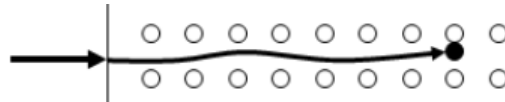


*Figura 2.7: Ripristino della struttura cristallina tramite il processo di annealing termico. Notare che le impurità si collocano nei siti reticolari*

E' in questo processo di annealing che si verificano i processi di diffusione che saranno spiegati nel prossimo paragrafo. L'annealing permette inoltre l'attivazione del drogante e, se viene effettuato a cicli di breve durata, è possibile ottenere l'attivazione del drogante anche sopra il limite di solubilità [9, 10]. Bisogna però considerare che non è sempre possibile eliminare i danni da impiantazione se questi sono eccessivamente gravi. Tra i vari droganti n-type del germanio (fosforo, arsenico e antimonio) è il fosforo quello a provocare i danni meno gravi [10], poiché dipendenti dalla massa dello ione e dalla sua energia. Infatti, tale elemento è il più leggero dei tre, mentre l'antimonio è il più pesante e i danni che provoca sono così gravi che si formano nel

cristallo dei cluster di vacanze di grosse dimensioni dando origine a zone di vuoto che distorcono irreparabilmente la struttura cristallina [9].

Inoltre si riscontra il fenomeno del channeling: gli ioni entrano nel reticolo e penetrano molto in profondità prima di perdere tutta l'energia per stopping elettronico con gli atomi delle pareti del 'channel' (figura 2.8).



*Figura 2.8: Channeling del fascio ionico*

Questo fenomeno determina una peggiore qualità del drogaggio, dal momento che gli ioni, arrivando a profondità elevate, determinano un drogaggio non uniforme. Per limitare questo effetto si varia l'angolo di incidenza affinché il fascio ionico entri nel cristallo in una direzione non parallela all'asse del 'channel'.

In base a quanto sopra, si può concludere che i vantaggi di questa tecnica sono i seguenti:

1. Possibilità di variare la dose e la profondità di penetrazione
2. Processo a temperatura ambiente
3. Brevi tempi di processo

D'altro canto gli svantaggi sono:

1. Danni alla struttura cristallina
2. Fenomeno del channeling

**Diffusione** La diffusione può essere sia il passaggio successivo dell'impiantazione sia una tecnica di drogaggio a sé stante. Nella diffusione post-impiantazione si scalda opportunamente il semiconduttore drogato al fine di controllare il profilo di drogaggio nel semiconduttore e recuperare la struttura periodica del cristallo che è venuta meno dopo il bombardamento ionico. Nella tecnica di drogaggio pura si ha prima la deposizione del drogante sulla superficie e dopo successivi passaggi termici si ottiene la diffusione del drogante all'interno del semiconduttore. La deposizione del drogante avviene in due passaggi: nel primo lo spin-on-dopant (SOD) viene distribuito sulla superficie del campione mediante spin coating, mentre il secondo passaggio è un riscaldamento a bassa temperatura per far sì che il solvente evapori e resti sulla superficie uno strato vetroso ricco di atomi di drogante. La diffusione vera e propria si ha con un annealing termico a elevate temperature.

Esperimenti volti alla determinazione contemporanea della diffusione intrinseca del germanio e della diffusione estrinseca dei droganti n-type nel germanio stesso dimostrano un'innalzamento della diffusione dei droganti all'aumentare del livello di drogaggio, come espresso dalla seguente relazione [11]:

$$\frac{D_x(n)}{D_x(n_{in})} = \left( \frac{n}{n_i} \right)^2 \quad (40)$$

dove  $D_x(n)$  indica il coefficiente di diffusione estrinseca,  $D_x(n_{in})$  il coefficiente di diffusione intrinseca,  $n$  la concentrazione di portatori liberi e  $n_{in}$  la concentrazione di portatori intrinseca. Questa relazione spiega anche la forma dei profili di diffusione intrinseca ed estrinseca della figura 2.9.

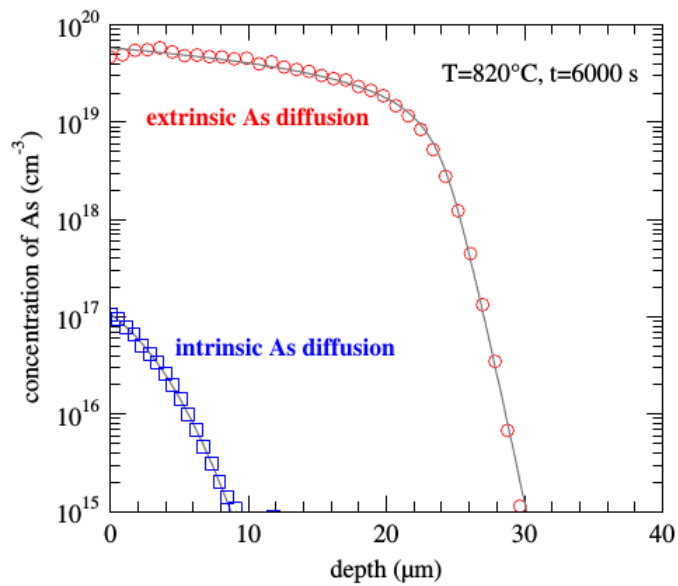
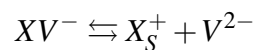


Figura 2.9: Profili di concentrazione estrinseca ed intrinseca dell'arsenico nel germanio a seguito di un'annealing termico [11]

Quando la concentrazione di portatori liberi supera la concentrazione intrinseca, si ha un'aumento della diffusione estrinseca, che diventa quella dominante a prescindere dal drogante utilizzato. Questo è spiegabile attraverso il cosiddetto meccanismo delle vacanze [11]:



dove  $X$  è uno qualsiasi dei droganti n-type (P, As e Sb) e  $V$  è la vacanza; gli apici sono lo stato di carica dei 'reagenti'. La dipendenza quadratica del coefficiente di diffusione estrinseca  $D_x$  rispetto alla concentrazione dei portatori liberi  $n$  è una conseguenza dello stato di carica della coppia drogante-vacanza  $XV^-$  e del donore  $X_s^+$ . L'interazione drogante-vacanza è di tipo attrattivo per una distanza pari al terzo sito reticolare più vicino, quindi per maggiore energia di legame maggiore è la probabilità di trovare una vacanza nei pressi di un atomo di drogante [11].

Ad alte concentrazioni di drogante si ha la formazione di complessi drogante-vacanza spiegabili tramite il suddetto meccanismo. In questi complessi buona parte del drogante è elettricamente inattivo e la presenza di tali cluster è evidente dalla forma del profilo di diffusione, che dovrebbe essere uno 'scalino' sempre più pronunciato al crescere del drogaggio. Invece si ha un andamento esattamente opposto. Ad alte temperature i cluster sono formati tendenzialmente da due atomi di drogante e da una vacanza e con il diminuire della temperatura si formano cluster sempre più complessi. Da notare che questo processo è dipendente dalla quantità di vacanze presenti nel semiconduttore e per questo motivo l'impiantazione ionica è la tecnica con cui si ottiene la minor percentuale di attivazione del drogante.

Come già accennato, il processo di annealing fornisce energia agli atomi. Questa energia permette loro di diffondere nel materiale, però determina anche la cosiddetta perdita del drogante [12], cioè l'evaporazione dello stesso dal materiale andando così a diminuire la concentrazione e di conseguenza il livello di drogaggio ottenibile.

In conclusione i vantaggi di questa tecnica sono:

1. Non dannosa al reticolo cristallino
2. Processo eseguibile su larga scala

Mentre gli svantaggi sono:

1. Perdita del drogante
2. Processo limitato dalla solubilità del drogante
3. Difficoltà nell'ottenere delle giunzioni superficiali

**'In situ'** Questa tecnica di drogaggio è la più recente e consiste nel drogare il semiconduttore direttamente nella fase di crescita. Come verrà esposto nel terzo capitolo, la crescita del dispositivo avviene per deposizione chimica da fase vapore. Inserendo in camera contemporaneamente il precursore del semiconduttore e del drogante la

diffusione intrinseca ed estrinseca seguono in parallelo la crescita, assicurando una minor presenza di difetti cristallini. Il livello di drogaggio è regolato tramite il flusso in camera del precursore permettendo un controllo del drogaggio quasi layer-by-layer. Garantendo il miglior controllo sul drogaggio, è possibile ottenere giunzioni e profili molto netti ed una minor percentuale di drogante non attivo. Come intuibile, in questa tecnica non sono presenti i danni da impiantazione e non è presente il limite della solubilità del drogante che sono i principali svantaggi delle tecniche precedenti.

### 2.3.6 La scelta del drogante

I possibili droganti n-type del germanio sono fosforo, arsenico e antimonio. Il drogaggio con il fosforo permette di ottenere concentrazioni di elettroni maggiori rispetto ad arsenico ed antimonio e la diffusività estrinseca è minore rispetto a quella dei droganti competitori [13]. Bisogna inoltre considerare la solubilità del drogante che vede ancora il fosforo come drogante migliore, in quanto ha la solubilità più elevata (figura 2.10).

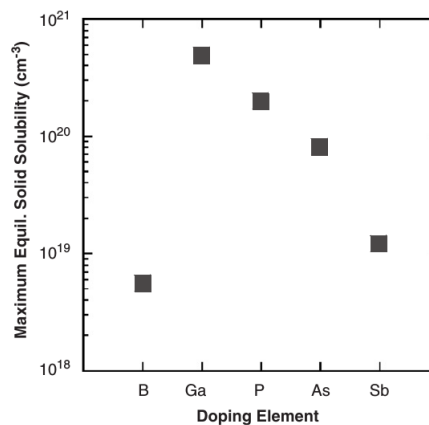
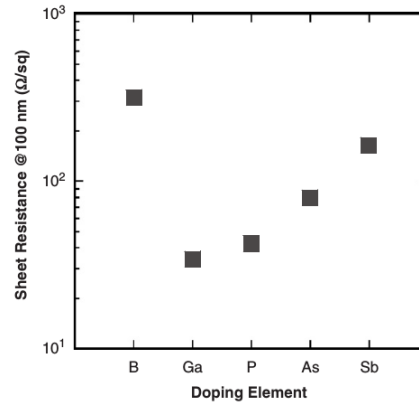


Figura 2.10: Massima solubilità dei possibili droganti p-type ed n-type del germanio [9]

Da questi valori di solubilità si può calcolare teoricamente la resistenza ottenibile. In figura 2.11 sono mostrati i valori di resistenza per una giunzione di 100 nm [9].



*Figura 2.11: Resistenze calcolate ipotizzando la massima solubilità ed una giunzione di 100 nm [9]*

Come si nota, il fosforo garantisce la minor resistenza, anche se non è stata ancora considerata la percentuale di attivazione del drogante e la qualità dei profili di diffusione. Per quanto riguarda la percentuale di attivazione J. Vanhellemont ed E. Simoen hanno fatto simulazioni sulla base del meccanismo delle vacanze ed hanno ottenuto che il fosforo ha la percentuale di ionizzazione maggiore rispetto ad arsenico e antimonio [13]. Per quanto riguarda i profili di diffusione è nuovamente il fosforo a garantire i migliori profili, sia per la presenza di uno scalino più netto sia per il raggiungimento di concentrazioni più elevate (figura 2.12) [10].



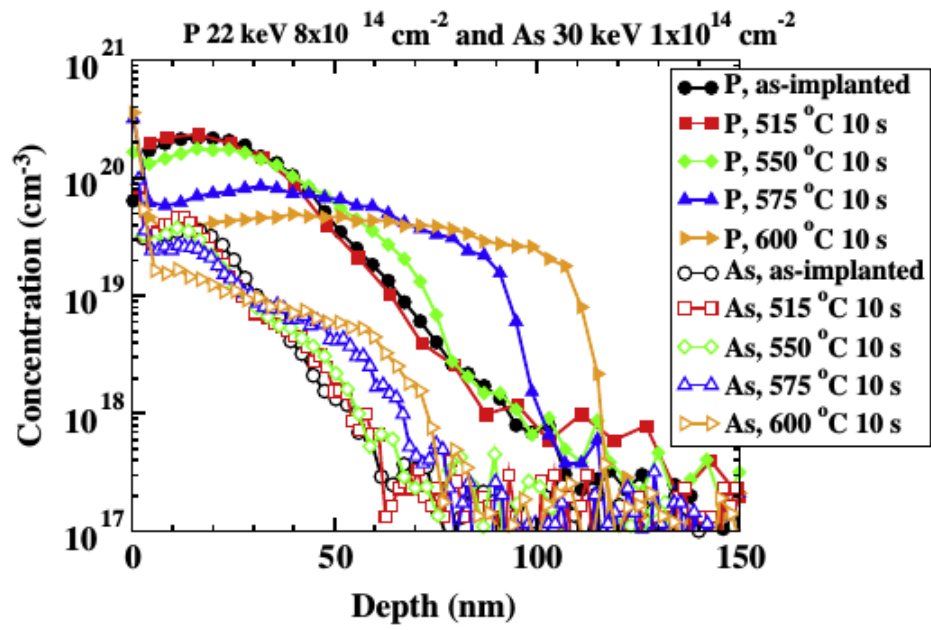


Figura 2.12: Risultati SIMS di fosforo P e arsenico As impiantati nel germanio dopo aver subito annealing in diverse condizioni [10]

Alla luce di quanto mostrato, il fosforo risulta essere il miglior drogante per il germanio.

### 3 Deposizione e fabbricazione dei dispositivi

La crescita dei campioni è stata eseguita tramite la tecnica LEPECVD (Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) che permette la realizzazione di strutture di eccellente qualità a tassi di crescita elevati.

#### 3.1 Crescita epitassiale

Con crescita epitassiale (dal greco *epi*, che significa «sopra», e *taxis*, che significa «ordinamento») si intende la crescita orientata di uno strato cristallino (strato epitassiale) su un opportuno substrato monocristallino, in cui lo strato epitassiale mantiene la stessa orientazione cristallografica del substrato.

La crescita del germanio sul silicio è caratterizzata da un grande accumulo di energia elastica dovuto alla differenza tra i parametri reticolari dei due elementi, pari al 4.2%: quando si cresce un film di materiale su un substrato di materiale differente, il film tende ad adattare il proprio passo reticolare a quello del substrato. Tale adattamento determina uno stress biassiale che, nel caso di geometrie cubiche, viene caratterizzato dai seguenti parametri:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_s - a_f}{a_f} \quad (41)$$

$$\varepsilon_{\perp} = 2 \frac{\nu}{\nu - 1} \varepsilon_{\parallel} \quad (42)$$

dove si indicano con  $a_s$  e  $a_f$  i parametri reticolari rispettivamente del substrato e del film e con  $\nu$  il parametro di Poisson.

Nel caso in esame, in cui  $\varepsilon_{\parallel} < 0$ , si ha un strain compressivo e le celle del film subiscono un'espansione in senso ortogonale al piano.



*Figura 3.1: Adattamento della cella elementare del film a seguito di uno strain compressivo*

Lo stress biassiale può essere scisso in due componenti: la componente idrostatica, pari alla variazione relativa del volume della cella elementare, e la componente uniassiale, esprimibili rispettivamente come segue:

$$\frac{\Delta V}{V} = 2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp} \quad (43)$$

$$\varepsilon_z = \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} \quad (44)$$

Continuando lo studio elastico, si giunge all'espressione dell'energia accumulata per unità di superficie in funzione dello spessore del film (dipendenza lineare) e della componente parallela dello stress (dipendenza quadratica) [14].

Nel nostro caso, essendoci una grande differenza tra i parametri reticolari di germanio e silicio, molta energia viene accumulata in pochi monostrati del film che formano il cosiddetto 'wetting layer'. Per spessori crescenti l'energia elastica viene rilasciata tramite l'introduzione di dislocazioni di misfit (MD), cioè dei difetti lineari che rilasciano l'energia elastica per mezzo di una deformazione del reticolo cristallino: infatti, lungo la linea di dislocazione sono presenti dei legami mancanti ed un forte campo di deformazione. Ogni MD crea due dislocazioni di threading (TD) che nei cristalli a simmetria cubica si muovono lungo il piano (111) fino alla superficie (figura 3.2).

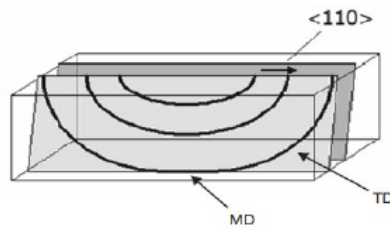


Figura 2.2: Dislocazioni di misfit (MD) e di threading (TD)

### 3.2 Deposizione chimica in fase vapore

La tecnica CVD (Chemical Vapor Deposition) è un processo in cui uno o più gas precursori, che contengono i materiali che si vogliono depositare, vengono miscelati con altri gas, tipicamente idrogeno, e, quando una molecola di gas precursore si avvicina al substrato opportunamente riscaldato, l'energia termica determina la rottura dei legami della molecola e la conseguente deposizione atomistica sul substrato del materiale desiderato. La decomposizione può avvenire anche in fase gas, ma è molto meno efficiente della decomposizione superficiale e può essere trascurata.

Nelle crescite di silicio e germanio i gas precursori sono il silano ( $\text{SiH}_4$ ) e il germano ( $\text{GeH}_4$ ).

Un sistema CVD è costituito da una camera da vuoto in cui avviene la deposizione vera e propria, una o più camere per il caricamento dei campioni, il sistema di iniezione dei gas ed il sistema di pompaggio del vuoto. L'iniezione dei gas avviene tramite la regolazione del flusso mediante mass flow controller ed il sistema di pompaggio garantisce il vuoto e l'espulsione dei gas residui dalla camera.

In questo tipo di deposizione i vari parametri di crescita hanno una dipendenza marcata dalla temperatura.

Ad alta temperatura ( $T > 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) la velocità di crescita dipende dalla velocità con cui i precursori raggiungono il substrato e successivamente lasciano la camera di

reazione; in questo regime le velocità di crescita sono molto elevate (circa 10 nm/s [15, 16]). Tuttavia, per molte applicazioni sono necessarie temperature di crescita inferiori, specialmente nell'eteroepitassia di materiali sottoposti a stress meccanici e nelle crescite di strutture con profili di drogaggio molto netti. Il caso delle strutture in SiGe ne è un esempio poichè silicio e germanio hanno coefficienti di espansione termica differenti e l'alta temperatura determina la diffusione dei droganti provocando profili di drogaggio poco netti. Esse devono essere depositate in un regime differente chiamato 'reaction controlled regime', ove le temperature sono inferiori ed il tasso di crescita è nell'ordine di Å/min [15, 16]. In questo caso si ha l'assorbimento dell'idrogeno nei siti in cui silicio e/o germanio dovrebbero venire assorbiti poichè le temperature relativamente basse non permettono un veloce desorbimento dell'idrogeno da tali siti. Per poter superare questo limite sono state elaborate diverse strategie e la migliore sembra essere quella di fornire in forma non termica l'energia necessaria per la decomposizione.

### 3.3 LEPECVD

La LEPECVD rappresenta un'alternativa alla forma termica per fornire l'energia necessaria per la decomposizione dei precursori attraverso un denso plasma di ioni di argon a bassa energia, prodotto mediante una scarica ad arco a basso voltaggio.

Il reattore LEPECVD è costituito da:

- un filamento di tantalio mantenuto ad una tensione di 30 V e percorso da una corrente di 130 A;
- una camera a vuoto mantenuta al potenziale di terra al fine di raccogliere gli elettroni emessi dal filamento per effetto termoionico e che funge da terminale anodico;
- un anodo ausiliario: tra la sorgente e le pareti della camera si genera una scarica ad arco di circa 30 A, sostenuta dall'emissione termoionica del catodo, che produce e sostiene il plasma, al quale viene imposta la geometria desiderata tramite l'utilizzo di tale anodo;
- due bobine, una alla base ed una alla cima della camera di reazione, percorse da corrente che generano un campo magnetico che confina e stabilizza il plasma al centro del reattore;
- un holder: il substrato viene sostenuto da tale holder e mantenuto ad un potenziale costante di  $-11$  V, oltre ad essere riscaldato da un'apposita griglia di grafite ricoperta di nitrato di boro che permette di raggiungere la temperatura massima di  $750$  °C;
- camera di introduzione e relativo braccio meccanico per l'inserimento: i wafer vengono introdotti tramite tale camera, che viene portata al livello di vuoto della camera di reazione per mezzo di una pompa rotativa e di una turbomolecolare

e, una volta raggiunto tale livello, vengono inseriti e montati tramite il braccio meccanico direttamente sull'holder;

- mass flow controller: l'immissione in camera dei precursori di crescita (silano  $\text{SiH}_4$  e germano  $\text{GeH}_4$ ) e dei precursori del drogaggio (fosfina  $\text{PH}_3$  e diborano  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) è resa possibile da un anello posto in prossimità del substrato ed i relativi flussi sono controllati tramite differenti mass flow controller.

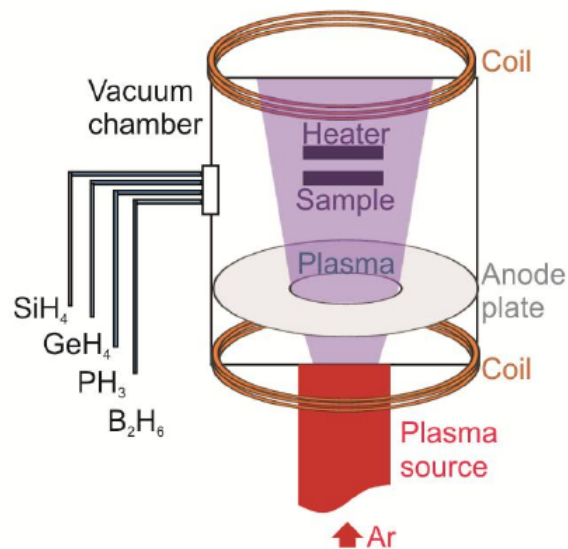


Figura 3.3: Schema del reattore LEPECVD

Nella tecnica LEPECVD la velocità di crescita è fondamentalmente indipendente dalla temperatura, poiché è possibile controllare il rate di deposizione controllando la densità del plasma ed il flusso dei precursori. Infatti, se la temperatura di crescita è compresa tra i 400 °C ed i 600 °C [15, 16], la velocità di crescita risulta essere indipendente dalla temperatura, mentre è proporzionale al flusso dei precursori (figura 3.4). Questa dipendenza lineare indica inoltre che il desorbimento dell'idrogeno non è più il fattore limitante, come è invece nella CVD.

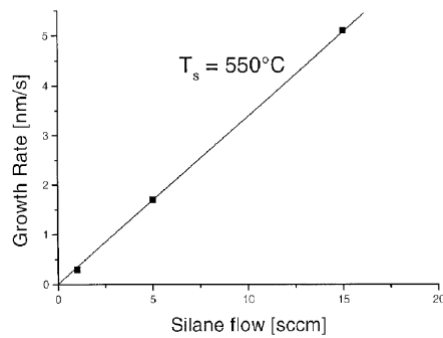


Figura 3.4: Velocità di crescita di un film di Si in funzione del flusso di  $\text{SiH}_4$

D'altro canto, la diffusività delle specie sulla superficie dipende ancora dalla temperatura del substrato.

Un'ulteriore vantaggio della LEPECVD rispetto alla CVD convenzionale consiste nella possibile variazione del tasso di deposizione dall'ordine di pochi  $\text{\AA}/\text{min}$  a qualche  $\text{nm}/\text{s}$ . Con i tassi più alti si possono depositare strutture di alcuni  $\mu\text{m}$  di spessore, mentre con i tassi inferiori si possono depositare anche pochi nm.

Nella tecnica LEPECVD gli ioni, essendo poco energetici, quando colpiscono il substrato non hanno sufficiente energia per provocare difetti superficiali o difetti cristallini, permettendo quindi una crescita epitassiale. Questa peculiarità è ciò che differenzia questa tecnica dalla PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), in cui gli ioni sono altamente energetici (regime delle radiofrequenze), limitandone l'utilizzo alla crescita di film amorfi o microcristallini.

Infine, all'interno della LEPECVD la chimica di superficie ricopre un ruolo marginale. Infatti, poiché la decomposizione è dominata dal plasma, il contributo dato dalla decomposizione superficiale è trascurabile nel determinare il rapporto tra la quantità di materiale in fase gas e quello in fase solida. In questo aspetto tale tecnica è esattamente opposta alla CVD standard.



### 3.4 Pulizia del substrato

La pulizia del substrato è la prima parte del processo ed è fondamentale per una buona qualità di crescita. Il processo di pulizia consiste in due parti: la prima chiamata RCA e la seconda è l'immersione in HF.

#### 3.4.1 RCA

Con il processo di RCA (Radio Corporation of America) si rimuovono le impurezze presenti sulla superficie del substrato, le quali si dividono in impurezze di origine organica e impurezze metalliche. Tale processo di RCA si divide quindi in due sottoprocessi denominati RCA\_1 e RCA\_2, sviluppati da Werner Kern nel 1965.

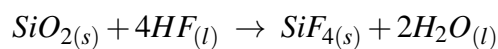
Il primo garantisce la rimozione organica dalla superficie: si immerge il wafer di silicio in una soluzione basica a 75 °C a base di ammoniaca  $\text{NH}_3$ , perossido di idrogeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  e acqua deionizzata  $\text{H}_2\text{O}$  (con resistività media di circa 15 M $\Omega$ ), in proporzione 1 : 1 : 5. Questa soluzione basica forma uno strato di ossido di silicio, chiamato ossido sacrificale, sulla superficie del campione che intrappola le impurità. Per la formazione dell'ossido è fondamentale la presenza del perossido di idrogeno, in quanto ha una forte azione ossidante. Il wafer viene lasciato in soluzione per circa 10 min, dopodichè viene sciacquato in acqua. Il risciacquo avviene posando il wafer in una sorta di cestello che viene riempito d'acqua, facendo sì che non rimangano residui sulle superfici poiché portati in sospensione.

Il processo RCA\_2 segue immediatamente il precedente risciacquo e consiste nel porre il wafer all'interno di una soluzione acida, nuovamente a 75 °C, composta da acido cloridrico HCl, perossido di idrogeno e acqua deionizzata, in proporzione 1 : 1 : 5 per circa 10 min. Questa seconda fase di pulizia è volta alla rimozione di contaminanti metallici dalla superficie imprigionandoli, come precedentemente, in uno strato di ossido cresciuto per mezzo del perossido di idrogeno. Successivamente, si immerge il wafer in acqua per il risciacquo analogamente al primo processo.

Lo strato di ossido sacrificale funge anche da maschera protettiva per la superficie.

### 3.4.2 HF

La seconda parte del processo di pulizia consiste nell'immersione in HF: prima di poter inserire il wafer nella camera di crescita, l'ossido sacrificale ( $\text{SiO}_2$ ) deve venir rimosso tramite la seguente reazione chimica, in cui si utilizza una soluzione diluita 1 : 50 di acido fluoridrico HF.



Il substrato viene lasciato per circa 1 min in soluzione e successivamente risciacquato in acqua. L'acido fluoridrico rimuove lo strato di ossido lasciando la superficie di silicio con legami con atomi di idrogeno che inibiscono temporaneamente la formazione dell'ossido. Poichè l'ossido è idrofilo ed il silicio puro è idrofobico, per verificare che tutto l'ossido è stato rimosso è sufficiente mettere poca acqua sulla superficie ed inclinare il wafer: se l'acqua forma una goccia unica e scivola via, la superficie è idrofobica, altrimenti la superficie è idrofila ed è necessario ripetere l'immersione in HF.

### 3.5 Crescite

La tecnica LEPECVD permette di regolare il tasso di crescita in base al flusso in camera dei precursori ed al confinamento del plasma. Perciò, si definiscono tre possibili regimi di crescita:

- il regime high-rate, in cui il plasma è fortemente confinato (la corrente che scorre nelle bobine è di 9 A) e i flussi di gas in camera sono elevati (circa 20 sccm, Standard Cubic Centimeter per Minute). In queste condizioni è possibile crescere spessori micrometrici con tempistiche veloci, a scapito però di una qualità cristallina non eccellente nel caso di crescite di due o più specie diverse.
- il regime intermediate-rate, in cui il plasma è debolmente confinato (la corrente che scorre nelle bobine è di 3 A) e i flussi dei precursori in camera sono elevati. In queste condizioni il rate di crescita è minore rispetto al regime high-rate, perciò i tempi caratteristici aumentano, però è garantita una maggiore qualità cristallina.
- il regime low-rate, in cui il plasma è nuovamente confinato debolmente, mentre i flussi dei reagenti in camera sono bassi (circa 5 sccm), assicurando dei tassi di crescita bassi con il conseguente incremento delle tempistiche e del controllo della qualità cristallina.

Per lo sviluppo di dispositivi nel medio infrarosso si è scelto come substrato il silicio ad alta trasmissività. Nello specifico, i substrati HiTran della TOPSiL garantiscono caratteristiche di trasmissione nell'infrarosso molto buone per via dell'assenza di difetti, accompagnate da ottime proprietà meccaniche e termiche. Inoltre, la trasmissione elevata è garantita dalla purezza del silicio usato e quindi dall'elevata resistività ( $> 10000 \Omega\text{cm}$ ) [17].

I campioni cresciuti sono i seguenti:

- 9657, 9659 fino a 9667 per la calibrazione del rapporto dei flussi di germano  $\text{GeH}_4$  e di fosfina  $\text{PH}_3$  con l'obiettivo di ottenere elevati drogaggi mediante tecnica 'in situ' (vedi pag. 30);
- 9738 fino a 9746 per la calibrazione della temperatura di crescita;
- 9762 per test di diffusività di due diversi spin-on-dopant con l'obiettivo di ottenere elevati drogaggi mediante la tecnica di diffusione (vedi pag. 27).

### 3.5.1 Crescite per la calibrazione dei flussi

I campioni dal 9657 al 9667, ad esclusione del 9658, sono stati cresciuti al fine di ottimizzare il rapporto tra il flusso di germano ed il flusso di fosfina per ottenere il livello di drogaggio più elevato.

Le crescite sono state effettuate alla temperatura del substrato di  $500\text{ }^\circ\text{C}$  nel regime intermediate-rate con 20 sccm di germano per uno spessore nominale totale di 500 nm. Ciò che ha differenziato le diverse crescite è stato il flusso di fosfina, come riportato nelle seguente tabella:

# campione	9657	9659	9660	9661	9662	9663	9664	9665	9666	9667
flusso $\text{PH}_3$ (sccm)	0.1	0.5	1	1.5	2	3	4	5	6	7

*Tabella 3.1: Flusso di fosfina relativo ad ogni crescita*

### 3.5.2 Crescite per la calibrazione della temperatura di crescita

I campioni dal 9738 al 9746 sono stati cresciuti al fine di ottimizzare la temperatura di crescita.

I flussi dei precursori sono stati mantenuti costanti tra le crescite, mentre si è variata la temperatura del substrato. Il regime di crescita scelto è stato l'intermediate-rate con un flusso di germanio di 20 sccm ottenendo uno spessore nominale di 500 nm. Il flusso di fosfina è stato fissato a 7 sccm in base ai risultati ottenuti dalle crescite precedenti, come verrà illustrato nelle sezione dedicata.

La temperatura è stata misurata tramite un pirometro puntato sul substrato prima dell'inserimento dei gas in camera e dell'accensione del plasma. Durante la crescita il pirometro è stato mantenuto spento poiché la presenza del plasma impedisce il passaggio della radiazione.

La variazione della temperatura è mostrata nella tabella seguente:

# campione	9738	9739	9740	9741	9742	9743	9744	9745	9746
Temperatura ( °C)	455	465	475	485	495	505	515	525	535

*Tabella 3.2: Temperatura del substrato relativa ad ogni crescita*

### **3.5.3 Crescita e caratterizzazione del campione 9762**

Il campione in esame è stato usato per test sulla diffusività di due diversi spin-on-dopant.

Per avere la crescita di spessori nominali elevati in brevi tempistiche senza limitare la qualità cristallina si è scelto il regime high-rate dal momento che si è cresciuto germanio puro. Crescendo uno spessore nominale di 1500 nm si è voluta limitare la diffusione del drogante al solo germanio.

Finita la crescita, il campione è stato pulito da eventuali agenti organici tramite l'immersione per 10 min in acetone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), seguiti da altri 10 min di immersione in alcool isopropilico ( $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_3$ ).

A seguito della pulizia il wafer è stato tagliato in più parti, due delle quali sono state ricoperte mediante spin coating con due diversi spin-on-dopant:

- P505: la concentrazione del drogante nel film vetroso di SiO<sub>2</sub> è pari all'1% [18];
- P509, in cui la concentrazione del drogante nel film vetroso di SiO<sub>2</sub> è pari al 10.5% [18].

Dopo la deposizione dei SOD i due wafer hanno subito il processo di cottura a 120 °C per 20 min per far evaporare il solvente e lasciare solo lo strato di SiO<sub>2</sub>. Una volta evaporato il solvente, i due wafer sono stati tagliati nuovamente in più parti e a ognuna è stato fatto un processo di annealing diverso. In totale sono stati effettuati cinque annealing ad altrettanti campioni per ogni SOD applicato. Come precedentemente accennato, l'annealing fornisce energia termica agli atomi, grazie alla quale possono muoversi all'interno del reticolo fino a fermarsi nel sito di minima energia: è in questo passaggio che il drogante diffonde nel germanio.

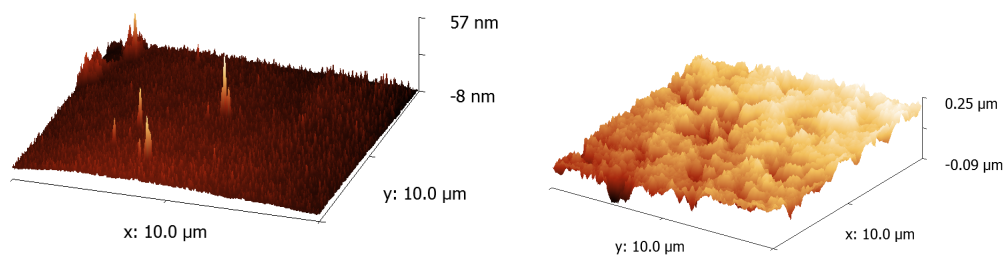
Gli annealing hanno avuto i seguenti parametri:

- tempo di salita alla temperatura voluta  $T_0$  di 1 min;
- tempo di permanenza a  $T_0$  pari a 5 min;
- tempo di discesa di 2 min.

La temperatura  $T_0$  è stata fatta variare da 500 °C a 700 °C a step di 50 °C.

Una volta che il drogante si è diffuso nel volume dei campioni, lo strato vetroso di SiO<sub>2</sub> è stato rimosso tramite l'immersione per 1 *min* in una soluzione 1 : 50 di acido fluoridrico.

I quattro campioni trattati con il SOD P509 che hanno subito l'annealing a temperature superiori a 500 °C mostrano superfici altamente irregolari (figura 3.5 destra) in cui sono presenti picchi e avvallamenti tali da non poter più considerare la struttura come bidimensionale; per tale motivo si è scelto di non processarli.



*Figura 3.5: Immagini AFM. A sinistra è mostrato il campione 9762\_P505 che ha subito l'annealing termico a 650 °C. Notare che, nonostante la presenza di picchi di circa 60 nm di altezza, la struttura si può considerare bidimensionale. A destra è mostrato il campione 9762\_P509 che ha subito l'annealing termico a 650 °C. La superficie è altamente irregolare per cui non è possibile considerarla planare. Si noti che la massima differenza di altezza tra picchi e avvallamenti è di circa 300 nm per cui molto maggiore dei circa 60 nm della figura di sinistra*

### 3.6 Fotolitografia della struttura mesa

La fotolitografia della struttura mesa è il passaggio successivo alla crescita poichè si vogliono fabbricare Hall bar.

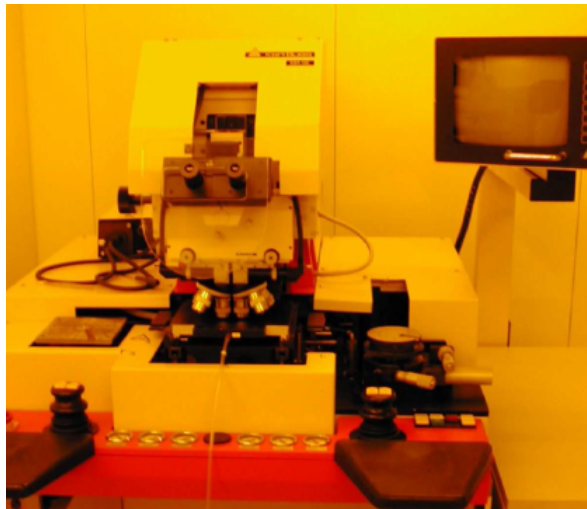
La litografia ottica consiste nel trasferire il pattern presente sulla maschera sulla superficie del campione. Prima di coprire uniformemente la superficie del campione con il fotoresist, è necessario pulire la superficie da eventuali contaminanti organici. Per far ciò, si immergono per circa 10 min i wafer in acetone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) seguiti da altri 10 min in alcool isopropilico ( $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_3$ ).

Ci sono due tipologie di resist: il resist negativo e quello positivo. Ogni resist consiste di tre componenti: la resina, che ne determina le proprietà meccaniche; il solvente, che lo mantiene allo stato liquido e permette quindi al resist di essere depositato mediante spin coating sulla superficie con parametri consoni alle proprietà meccaniche; il componente fotoattivo (PAC), che determina la tipologia del resist. Una tipologia di resist diminuisce la propria solubilità se sottoposta alla radiazione UV e il solvente di sviluppo riesce a sciogliere tutte quelle parti che sono rimaste in ombra. Questi fotoresist sono chiamati negativi in quanto il resist restante sulla superficie disegna l'immagine complementare della struttura presente sulla maschera litografica. Invece, quando il PAC rende più solubile il resist dopo l'esposizione UV, il solvente di sviluppo scioglie tutto il resist che è stato illuminato. Quest'ultima tipologia di resist si definisce positiva poiché il resist rimanente sulla superficie è un'esatta replica del disegno presente sulla maschera.

Nel processo di fabbricazione delle Hall bar è stato usato il resist positivo AZ9245 che, una volta depositato mediante spin coating, garantisce uno spessore di  $4.5 \mu\text{m}$  [19]. Dopo il processo di spin coating è stato effettuato il processo di cottura, che consiste nello scaldare il campione ad una certa temperatura e per tempi precisi al fine di far evaporare il solvente (nel caso in esame  $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $t = 2 \text{ min}$ ). Per l'esposizione è stato usato un mask aligner Karl Suss MA56, che garantisce una potenza media di



emissione di 12 mW, che deve essere opportunamente misurata ad ogni accensione del macchinario.



*Figura 3.6: Mask aligner Karl Suss MA56*

Questo mask aligner sfrutta l'emissione di una lampada a mercurio, piú precisamente la G-line. Le lampade al mercurio sono spesso usate come sorgenti ottiche per la litografia, dato che lo spettro di emissione del mercurio è caratterizzato da tre picchi molto intensi con una limitata larghezza di riga, conosciuti come G-line, H-line ed I-line, rispettivamente a 436 nm 405 nm e 365 nm (figura 3.7).

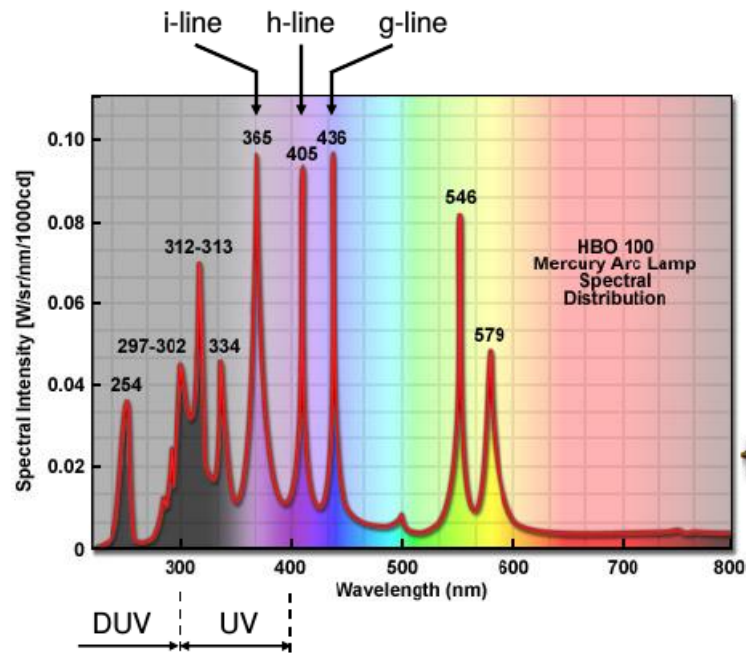
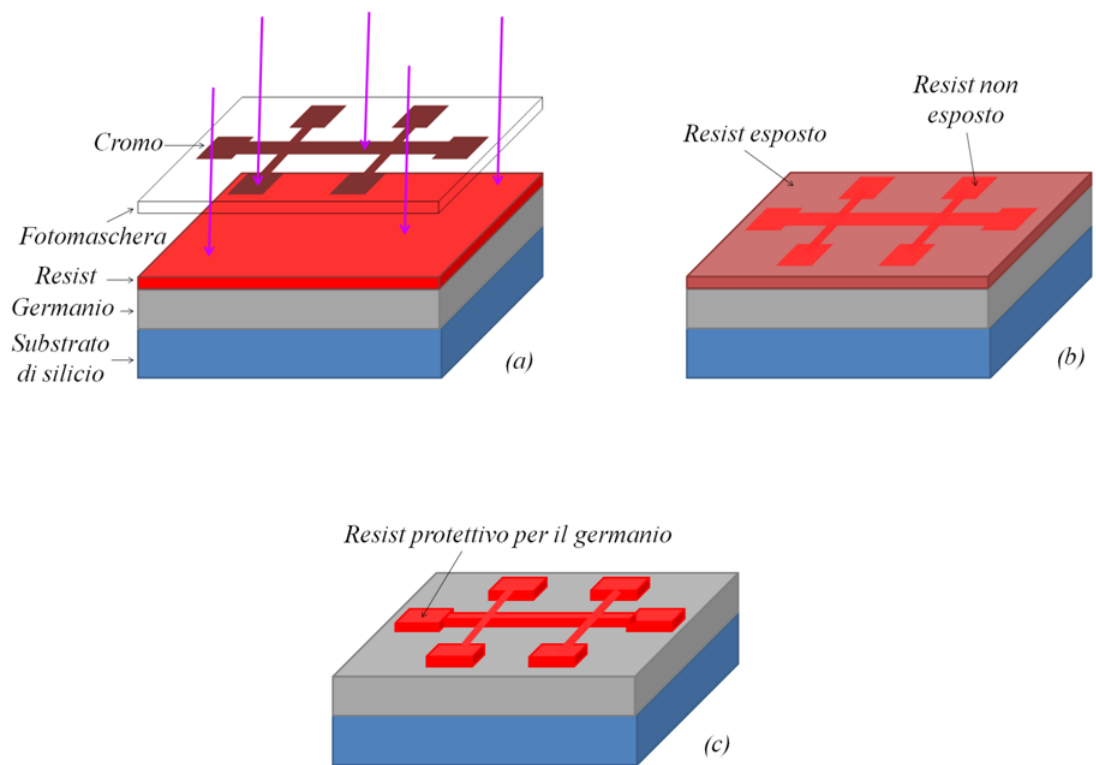


Figura 3.7: Spettro di emissione del mercurio

È necessario calcolare il tempo di esposizione per non sovraesporre o sottoesporre il resist. Il tempo di esposizione è il rapporto tra la clearing dose del fotoresist (minima dose necessaria per far sì che tutto il PAC del resist illuminato modifichi la propria solubilità  $D_c = 900 \text{ mJ/cm}^2$  [19]) e la potenza di emissione della lampada, ottenendo un tempo medio di circa 75 s. Dopo l'esposizione ogni campione è stato sviluppato immergendolo nel solvente AZ 726 *mif* per circa 3.5 min [20], il quale rimuove tutto il resist presente nelle zone precedentemente esposte.

L'intero processo litografico è mostrato nella seguente figura (figura 3.8).



*Figura 3.8: Processo litografico: trasferimento del pattern dalla maschera al resist (a), stato del resist dopo l'esposizione (b) e sviluppo del resist (c)*

### 3.7 Trasferimento del pattern litografico sul film

Per trasferire il pattern litografico sul film è stato effettuato un plasma etching alla superficie del campione. Tramite questa tecnica si attacca selettivamente la superficie del campione dove non è presente il resist. Come processo è stato fatto un reactive ion etching (RIE), la cui peculiarità, avvenendo all'interno di un plasma, è la simultanea presenza di processi sia fisici sia chimici. Per processo fisico si intende lo sputtering della superficie da parte degli ioni presenti nel plasma, mentre con processi chimici ci si riferisce a tutte le reazioni che avvengono tra i gas in camera e la superficie grazie alla formazione di radicali liberi altamente reattivi che si originano per ionizzazione all'interno del plasma.

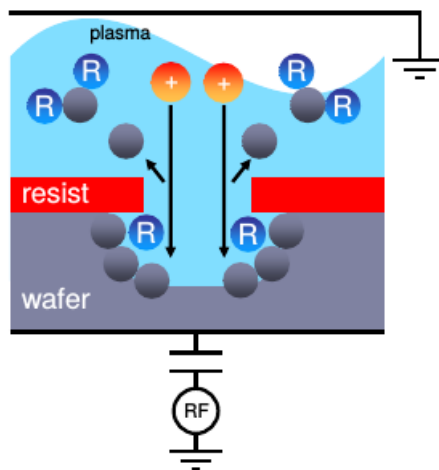


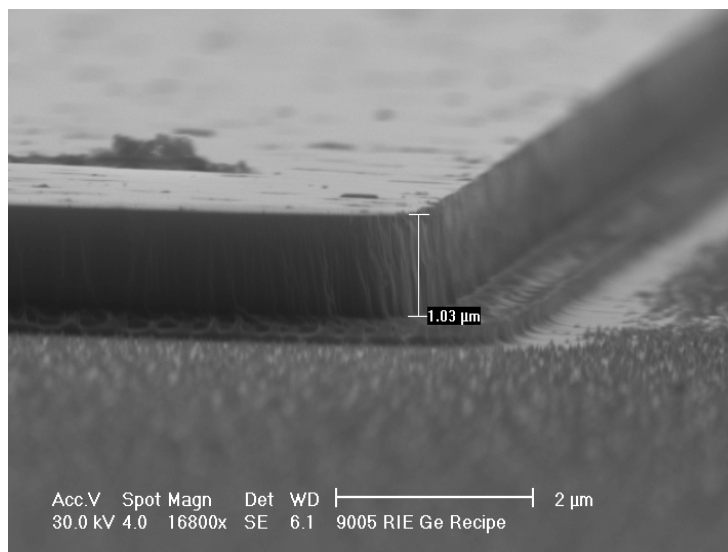
Figura 3.9: Sistema RIE

Nella camera di reazione le particelle ionizzate generano un campo elettrostatico che ne influenza il comportamento. Tale campo viene generato in quanto gli elettroni, essendo più leggeri degli ioni, si muovono più rapidamente e raggiungono le pareti della camera in breve tempo, caricandole negativamente. Di conseguenza, le pareti tendono a respingere l'arrivo di ulteriori elettroni, mentre accelerano gli ioni carichi

positivamente [21]. Nel sistema RIE, mostrato in figura 3.9, il catodo è connesso ad un generatore RF per via capacitiva, mentre l'anodo e le pareti sono connessi al potenziale di terra. Il generatore RF genera un campo elettrico ad alta frequenza in grado di fornire agli elettroni liberi un'energia cinetica sufficiente a ionizzare gli atomi dei gas presenti in camera. Nella ionizzazione vengono rilasciati altri elettroni che possono ionizzare ulteriori atomi di gas, instaurando un processo a valanga.

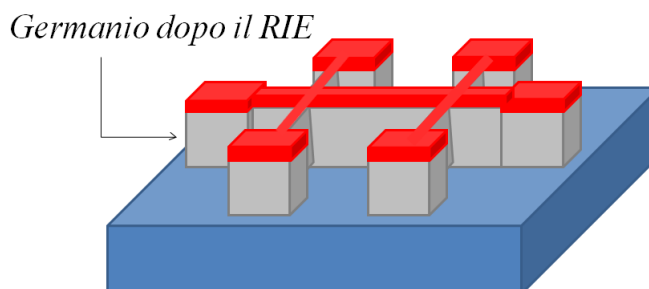
Gli ioni formati, o radicali, dovrebbero attaccare il campione in maniera isotropa, ma, per la presenza del campo elettrico, vengono accelerati in una precisa direzione determinando un certo grado di anisotropia. Per quanto riguarda l'anisotropia, un parametro di grande importanza è la pressione a cui avviene il processo: a bassa pressione il libero cammino medio dei radicali è maggiore rispetto al caso di alta pressione e quindi è maggiore la probabilità che giungano alla superficie con un angolo di  $90^\circ$ .

Nel nostro caso, in cui la superficie è di germanio, il gas introdotto in camera è il  $\text{CF}_4$ . Questo gas viene dissociato, generando atomi liberi di fluoro che reagiscono spontaneamente con il germanio producendo  $\text{GeF}_4$ , un composto volatile che desorbe dalla superficie e successivamente viene pompato via [22]. È importante notare che il resist protegge la superficie dall'attacco del plasma, ma l'anisotropia non perfetta del processo potrebbe far sì che venga attaccato anche il germanio sottostante al resist. Per evitare ciò, si fissano i parametri di processo opportunamente con la potenza del plasma di 100 W ed un flusso costante di 155 sccm di  $\text{CF}_4$  per mantenere una pressione di 5.4 mtorr. I profili ottenuti si possono considerare in buona approssimazione verticali (figura 3.10).



*Figura 3.10: Immagine SEM del germanio dopo il RIE*

I parametri di processo sopracitati determinano anche il tasso di etching, ossia lo spessore di germanio eliminato dalla superficie per unità di tempo. Il tasso di etching è fondamentale per la determinazione della durata del processo. Nel caso in esame è di importanza prioritaria che le singole Hall bar non siano cortocircuitate l'un l'altra: bisogna eliminare il germanio fino al raggiungimento del substrato, ossia togliere uno strato di materiale almeno pari allo spessore nominale di crescita.



*Figura 3.11: Struttura del dispositivo dopo il plasma etching; notare che solo il germanio protetto dal resist è rimasto illeso.*

### 3.8 Fotolitografia dei contatti

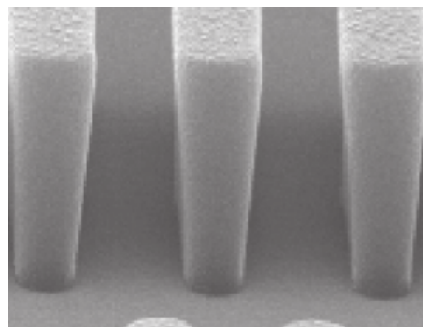
Prima del trasferimento del nuovo pattern litografico sulla superficie per realizzare i contatti è necessario eliminare il resist.

La pulizia si articola in tre passaggi:

1. 10 min di immersione in AZ 100 Remover riscaldato a 100 °C per eliminare l'eventuale resist rimasto [23];
2. 10 min di immersione in acetone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ );
3. 10 min di immersione in alcool isopropilico ( $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_3$ ).

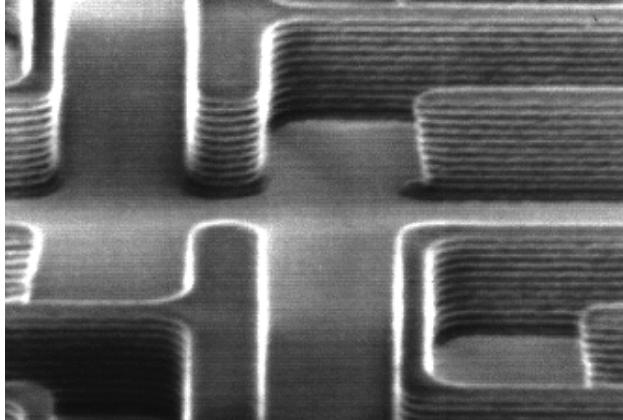
Gli ultimi due passaggi garantiscono l'eliminazione di eventuali contaminanti organici.

Per questo processo litografico è stato impiegato il resist negativo AZ 2035 (clearing dose  $D_c = 70 \text{ mJ/cm}^2$ , spessore nominale di  $3.5 \mu\text{m}$ , temperatura di cottura di 110 °C e tempo di cottura di 1 *min* [24]). E' stato utilizzato un resist negativo poiché migliore rispetto a quello positivo per quanto concerne il processo di lift-off. In questo modo si ottiene un undercut perfettamente riproducibile: lo spessore del resist è maggiore in cima rispetto che alla base e ciò previene la copertura metallica delle pareti laterali (figura 3.12).



*Figura 3.12: Undercut delle pareti laterali del resist*

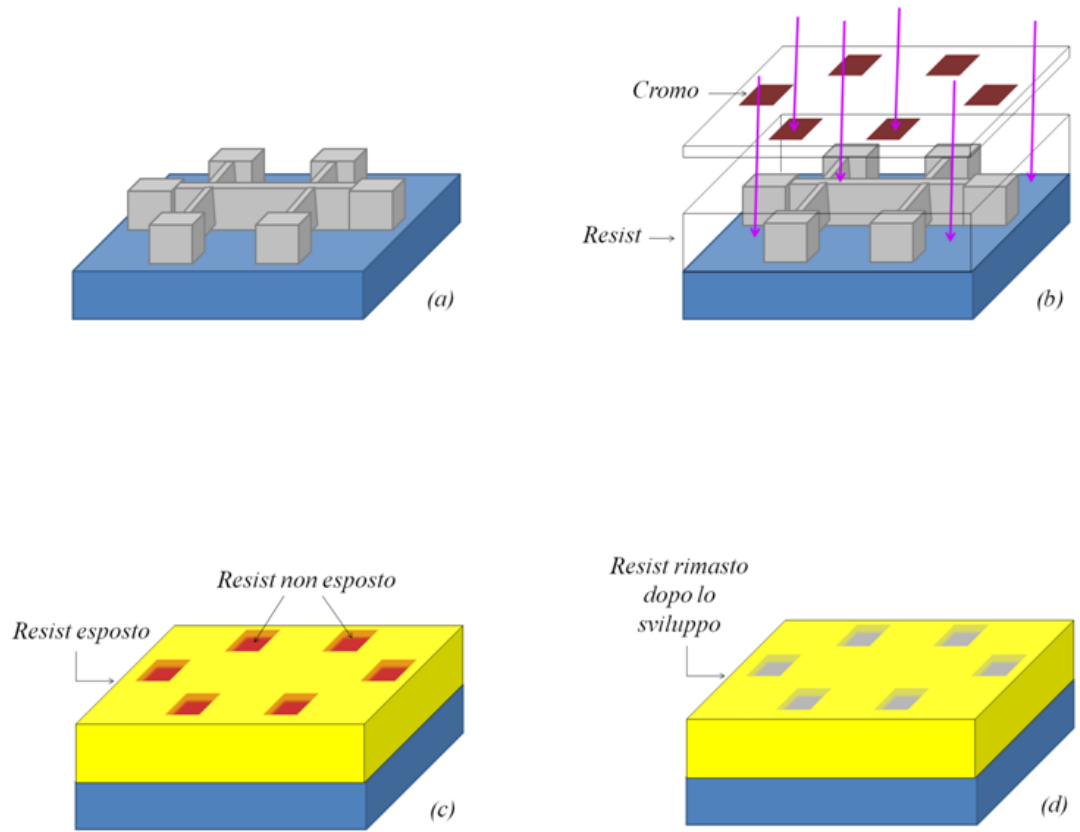
Immediatamente dopo l'esposizione è stata nuovamente effettuata la cottura ( $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tempo di cottura di 1min) in modo tale da limitare l'effetto dell'onda stazionaria (figura 3.13). La presenza di tali onde è dovuta all'interferenza tra la radiazione incidente e la radiazione riflessa.



*Figura 3.13: Fenomeno dell'onda stazionaria sulle pareti del resist*

Per lo sviluppo i campioni sono stati immersi nel solvente AZ 726 *mif* per 45 s.





*Figura 3.14: Dispositivo pulito dopo il RIE (a) , trasferimento del pattern dalla maschera al resist (b), stato del resist dopo l'esposizione (c) e stato del resist dopo lo sviluppo (d)*

### 3.9 Contatti ohmici

In generale semiconduttori e metalli manifestano il livello di Fermi in posizioni diverse rispetto al livello di vuoto e, ponendo i materiali in contatto, i due livelli si allineano per mantenere l'equilibrio termodinamico. Questo allineamento provoca la piegatura delle bande elettroniche dalla parte del semiconduttore, determinando all'interfaccia la presenza di una barriera di potenziale, detta barriera Schottky. Nel caso di semiconduttore drogato n si ha la situazione mostrata in figura 3.15.

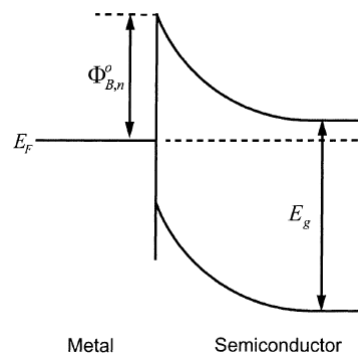


Figura 3.15: Barriera Schottky all'interfaccia metallo/semiconduttore n-type

Con  $\phi_{B,n}^0$  si indica l'altezza della barriera (SBH) pari a  $\phi_M - \chi_S$ , rispettivamente la funzione lavoro del metallo e l'affinità elettronica del semiconduttore, e con  $E_g$  l'energy gap del semiconduttore.

Questa barriera determina un comportamento rettificante del contatto andando a modificare la caratteristica I-V dell'intero dispositivo. D'altro canto, si vuole evitare questo effetto a favore di una giunzione dal comportamento ohmico, in cui la corrente elettrica possa scorrere senza inficiare in modo significativo sulle proprietà elettriche del dispositivo.

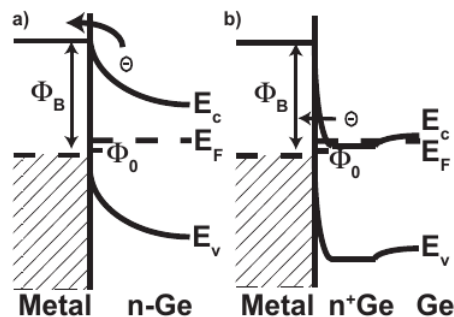
Per determinare se un contatto sia ohmico o meno si valuta la resistenza di contatto; infatti, se limitata, la caduta di potenziale sull'interfaccia metallo/semiconduttore

sarà anch'essa limitata, risultando trascurabile rispetto alla caduta di potenziale sul dispositivo considerato nel suo complesso. La resistenza di contatto è definita come segue:

$$R_c = \left. \frac{\partial V}{\partial I} \right|_{V=0} \quad (45)$$

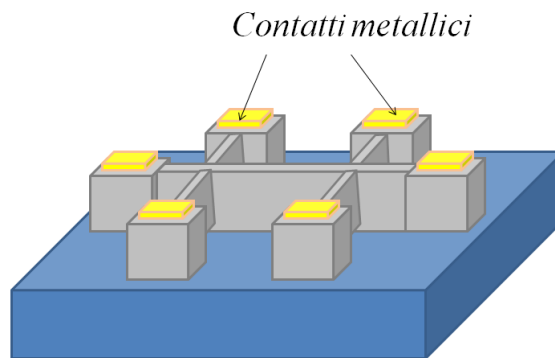
ossia la pendenza della caratteristica I-V per  $V = 0$ .

Nel caso del germanio n-type, Dimoulas e Nishimura hanno dimostrato che l'altezza della barriera è quasi indipendente dalla funzione lavoro del metallo ed è circa pari a 0.5/0.6 eV [26, 27]. Sapendo però che l'ampiezza della zona svuotata e, di conseguenza, lo spessore della barriera sono inversamente proporzionali al drogaggio [26, 27] è possibile che per elevati drogaggi la barriera possa essere superata per effetto tunnel migliorando il comportamento elettrico del contatto (figura 3.16).



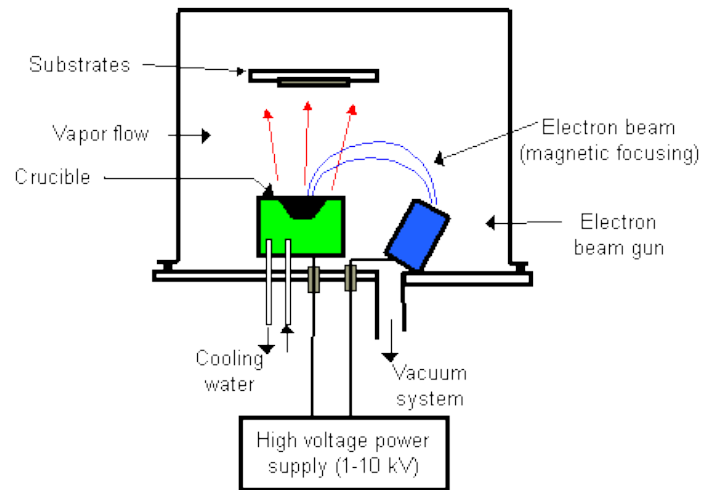
*Figura 3.16: Giunzione metallo/n-Ge. Nella figura a) si nota come per limitati livelli di drogaggio il passaggio di carica avviene per effetto termoionico, mentre nella figura b) il germanio è sufficientemente drogato affinché diminuisca lo spessore della barriera permettendo il tunnelling elettronico [28]*

Il metallo usato per i contatti è una lega di Ni/Ti/Al, specificatamente 100nm di Ni, 5 nm di Ti e 100 nm di Al che garantiscono contatti ohmici sul germanio di tipo n [28]. La deposizione è stata fatta tramite evaporazione a fascio elettronico e successivamente i campioni hanno subito il lift-off nel solvente NI 555 Technistrip [25].



*Figura 3.17: Contatti metallici a seguito del lift-off*

L'evaporazione è uno dei più semplici processi di deposizione in cui una sorgente vaporizza il materiale desiderato che si deposita sul substrato posto ad un'appropriata distanza nella camera a vuoto. La camera è mantenuta in ultra-alto vuoto (UHV) per due motivi: la pulizia del campione, poichè il numero di contaminanti in fase gas che si depositano sulla superficie è direttamente proporzionale alla pressione. Il secondo motivo è il libero cammino medio degli atomi evaporati che, invece, è inversamente proporzionale alla pressione, per cui, ponendo il substrato ad una distanza minore del libero cammino medio, gli atomi in fase gas non collidono tra di loro prima raggiungere la superficie [29]. Nel caso in esame la sorgente di vaporizzazione è un fascio elettronico che viene focalizzato sul crogiuolo (figura 3.18).



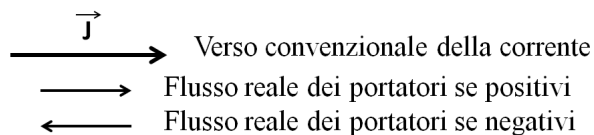
*Figura 3.18: Schema di un evaporatore a fascio elettronico*

## 4 Misure e risultati

### 4.1 Effetto Hall

L'effetto Hall è un fenomeno legato al passaggio di una corrente  $I$  attraverso un materiale in una zona in cui è presente un campo magnetico  $\vec{B}$  diretto ortogonalmente alla direzione della corrente. Esso permette di determinare due importanti caratteristiche del materiale in questione: il segno dei portatori di carica e la loro densità.

Innanzitutto è necessario ricordare un importante concetto legato all'intensità di corrente  $I$  e alla densità di corrente  $\vec{J}$ : il verso del vettore con cui convenzionalmente si indicano queste due grandezze è quello in cui scorre la corrente quando i portatori di carica sono positivi. Invece, se i portatori di carica sono negativi, la corrente scorre nel verso opposto. Ciò significa che quando i portatori sono positivi, il vettore della loro velocità  $\vec{v}_d$  è parallelo e concorde al vettore  $\vec{J}$ , invece quando i portatori sono negativi i due vettori sono antiparalleli (figura 4.1).



*Figura 4.1: Verso reale della corrente in base al segno dei portatori di carica*

L'uso di questa convenzione non comporta alcuna variazione nello studio della maggior parte degli effetti elettrici, salvo in alcuni casi in cui è necessario tener conto del segno dei portatori di carica e, quindi, del verso reale della loro velocità. L'effetto Hall rientra proprio in questa seconda categoria.

#### 4.1.1 Determinazione della carica dei portatori

Si spiega ora come il fenomeno dell'effetto Hall permetta di stabilire se i portatori di carica siano positivi o negativi e quindi determini il tipo di drogaggio.

Si supponga di avere una lamina, di spessore  $d$  e di larghezza  $l$ , di un semiconduttore fortemente drogato, ma di non sapere il tipo del drogaggio (n o p). Il semiconduttore è immerso in un campo magnetico  $\vec{B}$ , di intensità e verso noti, in modo che il campo risulti ortogonale al piano della lamina. Si ipotizzi che una corrente  $I$  inizi a percorrere il semiconduttore longitudinalmente (figura 4.2).

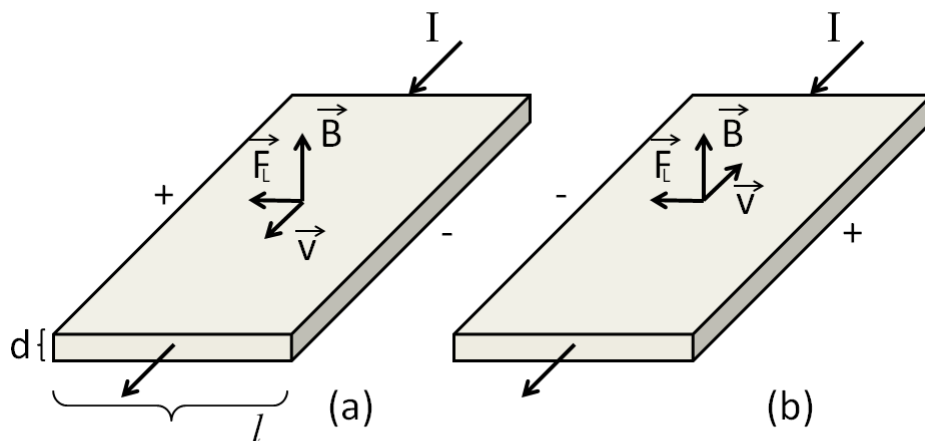


Figura 4.2: Schema delle forze nel caso di portatori di carica positiva (a) e nel caso di portatori di carica negativa (b). Il verso di  $I$  è coerente alla convenzione

Se i portatori di carica sono positivi, allora la corrente e la velocità di deriva  $\vec{v}_d$  sono parallele (figura 4.2(a)); viceversa, se i portatori di carica sono negativi, la corrente ed il vettore  $\vec{v}_d$  sono antiparalleli (figura 4.2(b)).

Inoltre, poiché è presente il campo magnetico  $\vec{B}$ , i portatori di carica risentono dell'azione della forza di Lorentz  $\vec{F}_L$  (figura 4.2), la cui espressione è la seguente:

$$\vec{F}_L = q\vec{v}_d \times \vec{B} \quad (46)$$

A prescindere dal segno dei portatori, l'azione del campo magnetico è sempre quella di spingere i portatori trasversalmente rispetto alla direzione della corrente, accumulandoli su un bordo della lamina. Questo accumulo determina un eccesso di carica dello stesso segno dei portatori. Perciò, si crea una differenza di potenziale tra i lati opposti della lamina che prende il nome di potenziale di Hall  $V_H$ . Con riferimento alla figura 4.2, se sul lato sinistro della lamina si verifica un potenziale minore rispetto a quello sul lato opposto, significa che sul lato sinistro è presente un eccesso di cariche negative, da cui si deduce che il semiconduttore è stato drogato di tipo n; se, invece, il potenziale risulta essere maggiore sul lato sinistro, si deduce che i portatori sono positivi ed il drogaggio è stato di tipo p.

#### 4.1.2 Determinazione della densità dei portatori

Al fine di determinare la densità dei portatori è necessario ricordare che la forza di Lorentz  $\vec{F}_L$  accumula i portatori di un segno su un lato, mentre i portatori del segno opposto sull'altro. Come detto sopra, in questa situazione si instaura una differenza di potenziale (potenziale di Hall  $V_H$ ) tra i due bordi con la seguente creazione del campo elettrico di Hall  $\vec{E}_H$  trasversale al verso della corrente. Tanto maggiore è il valore assoluto della corrente, tanti più portatori subiscono l'effetto della forza di Lorentz  $\vec{F}_L$  e tanto maggiore sarà il valore del campo di Hall  $\vec{E}_H$ . All'aumentare di  $\vec{E}_H$  si ha un incremento anche della forza di Hall  $\vec{F}_H$  che tale campo esercita sui portatori. Il verso della forza è lo stesso del campo di Hall nel caso in cui i portatori siano positivi, mentre è opposto ad esso nel caso di portatori negativi.

A prescindere dal segno dei portatori, la forza di Hall  $\vec{F}_H$  si oppone sempre alla



forza magnetica. Inoltre, poiché a regime non è presente alcuna corrente in direzione trasversale, le due forze sopracitate si equilibrano perfettamente e la forza di Lorentz  $\vec{F}_L$  risulta nulla:

$$\vec{F}_L = q\vec{v}_d \times \vec{B} + q\vec{E}_H = 0 \quad (47)$$

da cui si ricava il valore del campo  $\vec{E}_H$ :

$$\vec{E}_H = -\vec{v}_d \times \vec{B} \quad (48)$$

Si ricordi che la densità di corrente  $\vec{J}$  vale:

$$\vec{J} = Nq\vec{v}_d \quad (49)$$

dove  $N$  è il numero totale di portatori di carica per unità di volume.

Ricavando da (47) e (49) l'espressione di  $\vec{v}_d$  ed eguagliandole si ottiene:

$$\vec{E}_H = -\frac{1}{Nq} (\vec{J} \times \vec{B}) \quad (50)$$

La densità di corrente  $\vec{J}$  che scorre nella lamina è data, in modulo, dal rapporto tra la corrente  $I$  e l'area  $S$  attraversata dalla corrente stessa. Poichè  $S = d * l$ , la densità di corrente risulta:  $J = I/dl$ .

Sostituendo l'equazione appena trovata nell'espressione del campo  $\vec{E}_H$  e sviluppando il prodotto vettoriale si ottiene:

$$E_H = -\frac{IB}{Nqdl} \sin \vartheta \quad (51)$$

dove  $\vartheta$  è l'angolo formato dai vettori  $\vec{J}$  e  $\vec{B}$ ; quest'angolo risulta di  $90^\circ$  poichè il campo  $\vec{B}$  è per ipotesi ortogonale alla direzione della corrente, quindi:

$$E_H = -\frac{IB}{Nqd} \quad (52)$$

Avendo trovato l'espressione del campo di Hall  $\vec{E}_H$  è possibile risalire alla differenza di potenziale di Hall  $V_H$ :

$$V_H = -E_H l = \frac{IB}{Nqd} \quad (53)$$

Per la determinazione della densità dei portatori è quindi sufficiente far scorrere una corrente nota, misurare la differenza di potenziale  $V_H$  ed invertire l'espressione (53).

## 4.2 Misura a quattro punte

La misura a quattro punte è usata comunemente per la misura di resistività dei semiconduttori poichè è una misura assoluta senza bisogno di calibrazioni. Per quanto riguarda la misura a due punte, essa appare di più facile implementazione in quanto due punte sono più facili da manovrare rispetto a quattro, però i risultati sono di difficile interpretazione.

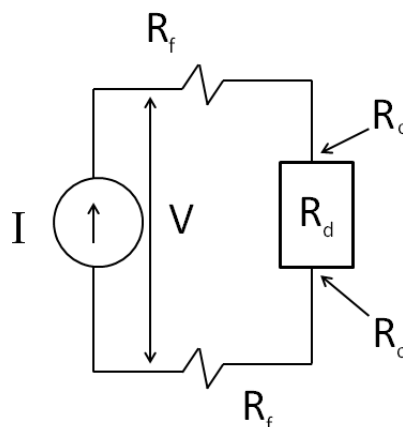


Figura 4.3: Schema circuitale della misura a due punte

Si consideri la figura 4.3 che mostra lo schema a due punte, in cui ognuna delle due punte è usata sia per l'erogazione della corrente sia per la misura della tensione. La resistenza misurata è la resistenza totale del circuito:

$$R_t = \frac{V}{I} = 2R_f + 2R_c + R_d$$

dove  $R_f$  è la resistenza della punta,  $R_c$  è la resistenza di contatto e  $R_d$  è la resistenza del dispositivo. Determinare solamente  $R_d$  è quindi impossibile con questa configurazione. La soluzione è la misura a quattro punte (figura 4.4).

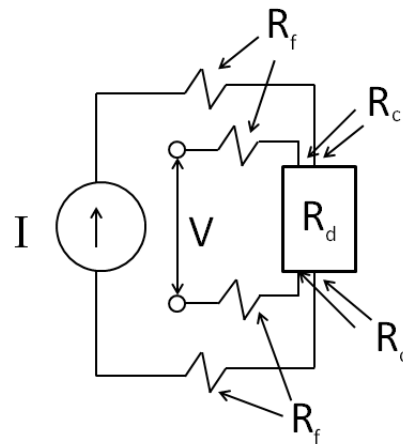
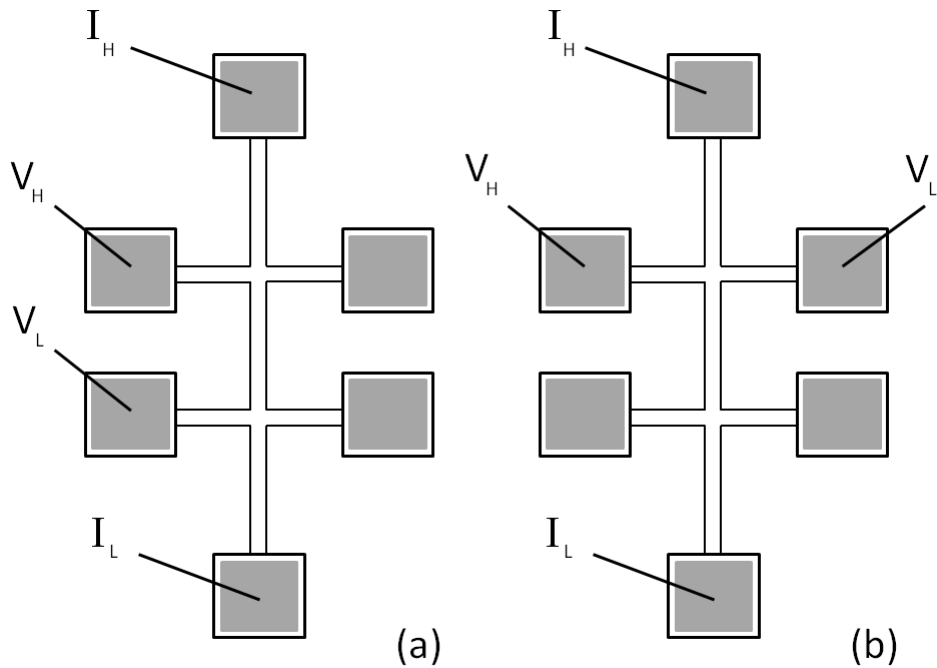


Figura 4.4: Schema circuitale della misura a quattro punte

La corrente è pilotata da due punte, mentre la tensione è misurata dalle altre due. La maglia in cui viene misurata la tensione contiene le resistenze delle punte  $R_f$  e le resistenze di contatto  $R_c$ , ma la corrente che le attraversa non è la corrente erogata  $I$ . La corrente che scorre in questa maglia è molto inferiore a  $I$  poiché l'impedenza di ingresso del voltmetro è molto maggiore delle altre resistenze nel circuito. Quindi, le cadute di potenziale dovute a  $R_f$  e a  $R_c$  sono piccole rispetto alla caduta di potenziale dovuta a  $R_d$ , risultando trascurabili. Con questo schema di misura si eliminano le cadute di potenziale parassite, ottenendo la misura della sola resistenza del dispositivo.

Per quanto concerne le misurazioni sulle Hall bar, la misura per ricavare la resistività  $\rho$  del dispositivo è mostrata in figura 4.5(a), mentre la misura del potenziale di Hall, e quindi la determinazione della concentrazione dei portatori  $N$ , è stata effettuata come mostrato in figura 4.5(b).



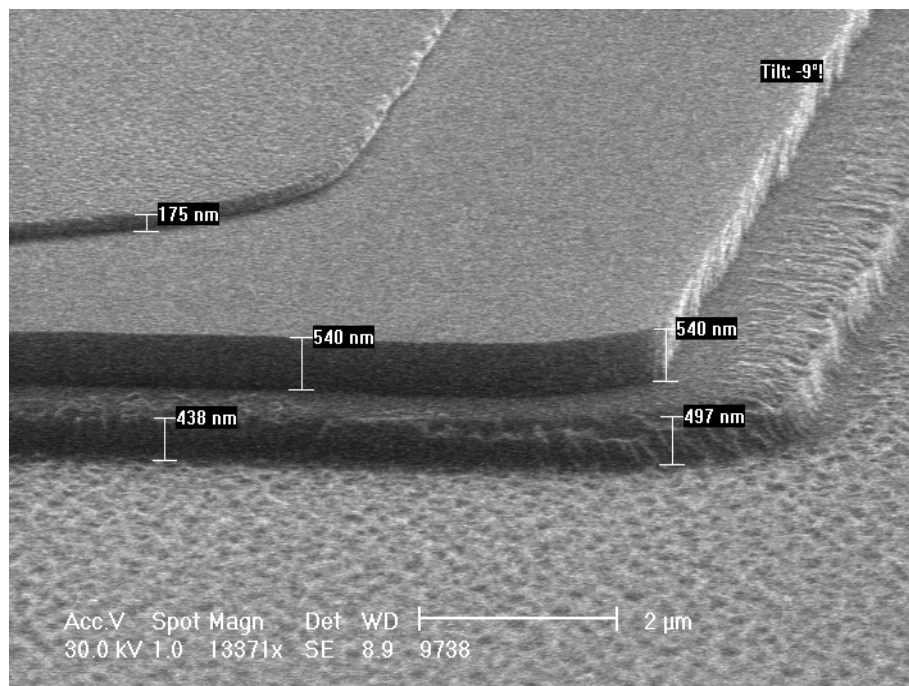
*Figura 4.5: Schema di misura per la determinazione della resistività  $\rho$  (a) e della concentrazione dei portatori  $N$  (b)*

La corrente scorre da  $I_H$  a  $I_L$ , dove i pedici  $H$  e  $L$  indicano il potenziale high e low, mentre la tensione è misurata come differenza tra  $V_H$  e  $V_L$ . Si ricordi che nel caso della determinazione del potenziale di Hall il campo magnetico è diretto ortogonalmente al piano del foglio.

#### 4.2.1 Misure per la calibrazione dei flussi

Nelle serie di campioni in esame la quantità di drogante è stata aumentata al crescere del numero del campione (tabella 3.1); ci si aspetta che la densità dei portatori aumenti e che la resistività diminuisca all'aumentare della quantità di drogante.

Le misure per la determinazione della resistività sono state fatte imponendo una corrente di 1 mA, mentre per quanto riguarda le misure del potenziale di Hall si è fatta scorrere una corrente di 10 mA, dal momento che la tensione di Hall è più bassa rispetto alla tensione dovuta alla resistenza del dispositivo e quindi, aumentando la corrente, si ottiene una differenza di potenziale di più facile misurazione. Per il calcolo preciso delle grandezze desiderate è di fondamentale importanza lo spessore di materiale in cui scorre la corrente, per cui gli spessori di ogni campione sono stati misurati tramite l'utilizzo di un microscopio elettronico a scansione (SEM).



*Figura 4.6: Immagine SEM in cui si nota lo spessore del contatto metallico (175 nm), lo spessore di germanio in cui scorre la corrente (540 nm) e lo spessore di silicio scavato dal plasma etching (470 nm circa)*

Di seguito sono mostrati i risultati delle misure.

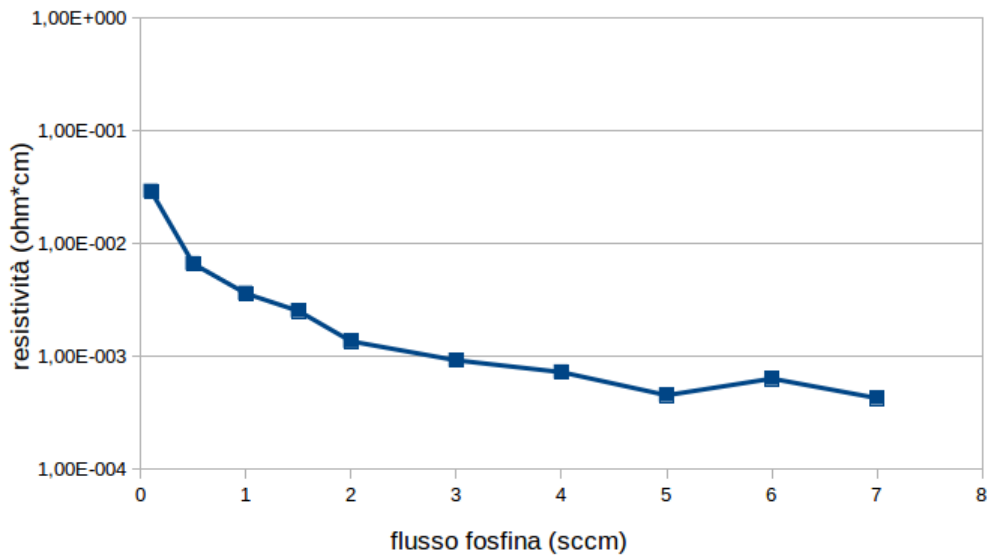


Figura 4.7: Resistività in funzione del flusso di fosfina

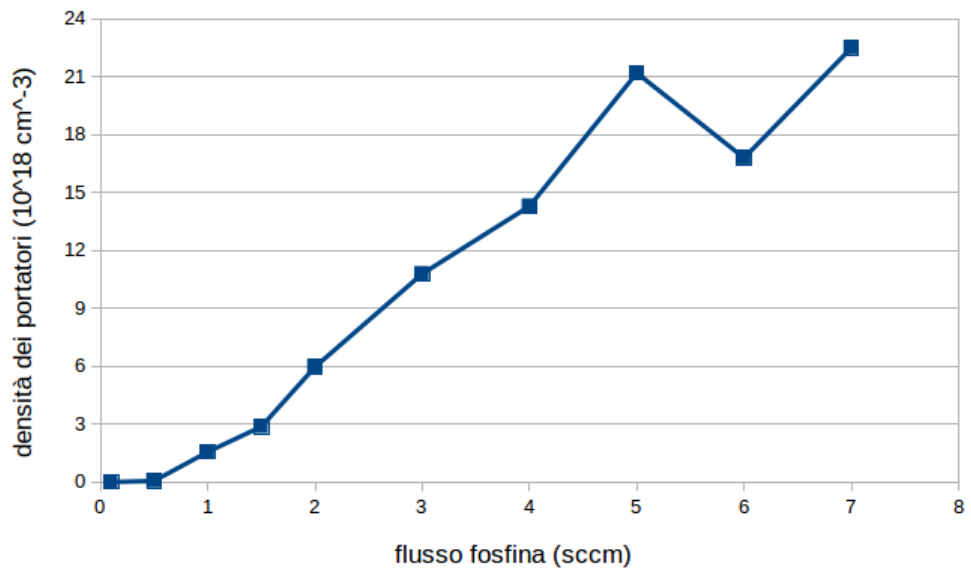


Figura 4.8: Densità dei portatori in funzione del flusso di fosfina

Come si nota dalla figura 4.7, la resistività diminuisce all'aumentare del drogante, mentre la densità dei portatori aumenta all'aumentare del flusso di fosfina (figura 4.8). Entrambi gli andamenti sono in linea con le aspettative teoriche.

#### 4.2.2 Misure per la calibrazione della temperatura di crescita

Nella serie di campioni in esame la temperatura di crescita è stata fatta variare secondo la tabella 3.2, mentre il flusso dei gas in camera è stato mantenuto costante. Per quanto riguarda la densità dei portatori ci si aspetta una curva con concavità negativa che mostri un unico massimo, mentre nel caso della resistività ci si aspetta una curva con concavità positiva con un solo minimo.

Come nel caso precedente, è stata imposta una corrente di 1 mA per le misure della determinazione della resistività, mentre una di 10 mA nel caso delle misure del potenziale di Hall. Lo spessore è stato misurato nuovamente tramite SEM.

Di seguito sono mostrati i risultati delle misure.

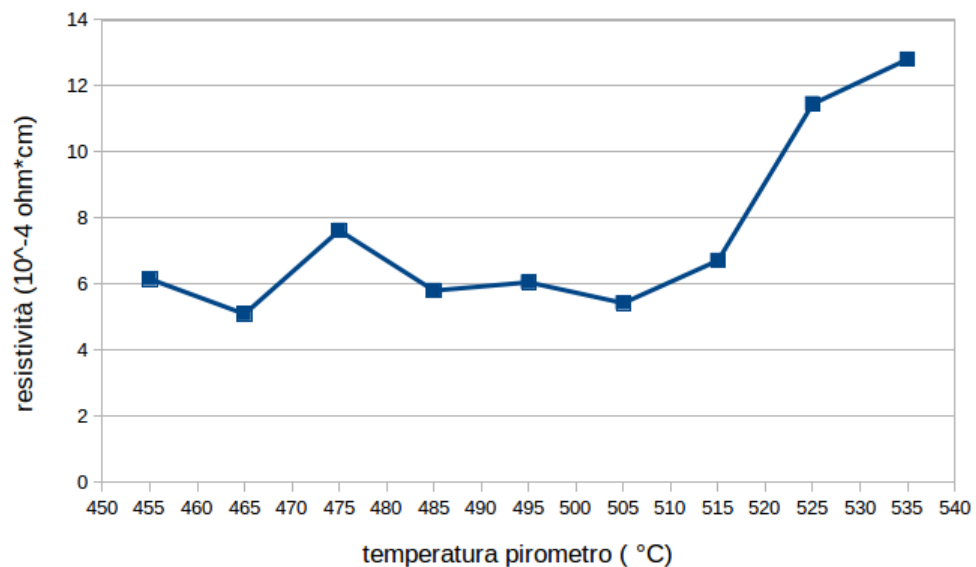
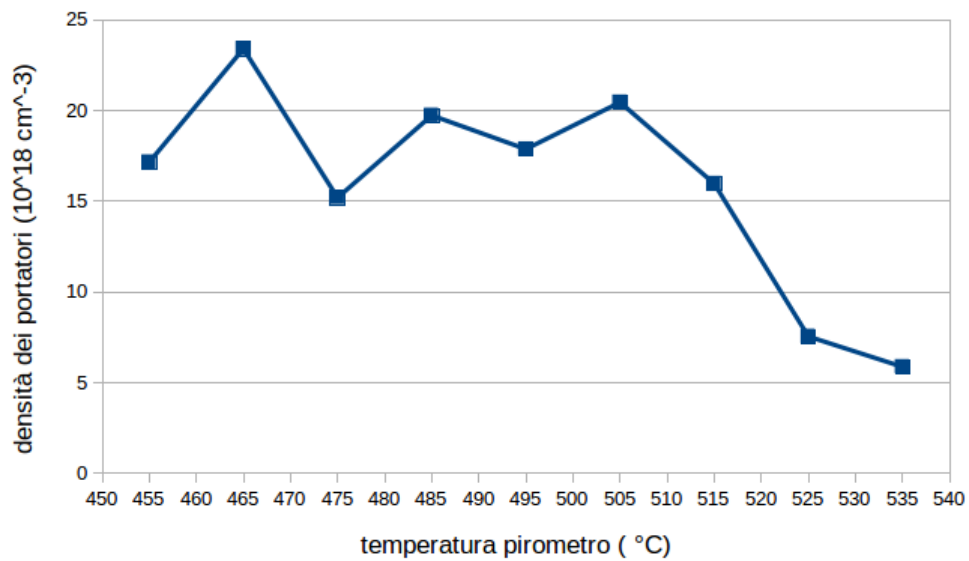


Figura 4.9: Resistività in funzione della temperatura



*Figura 4.10: Densità dei portatori in funzione della temperatura*

Per temperature superiori a 505 °C l'andamento riscontrato sia per la resistività sia per la densità dei portatori è in linea con le aspettative teoriche: il crollo della densità dei portatori è attribuibile alla diminuzione dello sticking coefficient del fosforo [30], invece per temperature inferiori non è distinguibile un andamento preciso. Da notare inoltre che per la temperatura di crescita di 465 °C si ha il minimo assoluto di resistività e quindi il massimo assoluto di densità dei portatori, pari a  $2.39 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

### **4.2.3 Misure per test di diffusività**

I campioni in esame sono stati coperti mediante spin coating con il SOD P505 oppure con il SOD P509 e hanno subito annealing a temperature differenti (vedi pag. 44-47). È stata imposta una corrente di 0.1 mA e una di 1 mA rispettivamente per le misure di resistività e del potenziale di Hall. A differenza dei casi precedenti in cui gli spessori sono facilmente misurabili tramite SEM, in questo caso le misure di tipo SIMS (Secondary Ion Mass Spettrometry) sarebbero in grado di misurare lo spessore



reale dello strato drogato. Nei risultati mostrati di seguito si è considerato uno spessore pari allo spessore nominale di crescita.

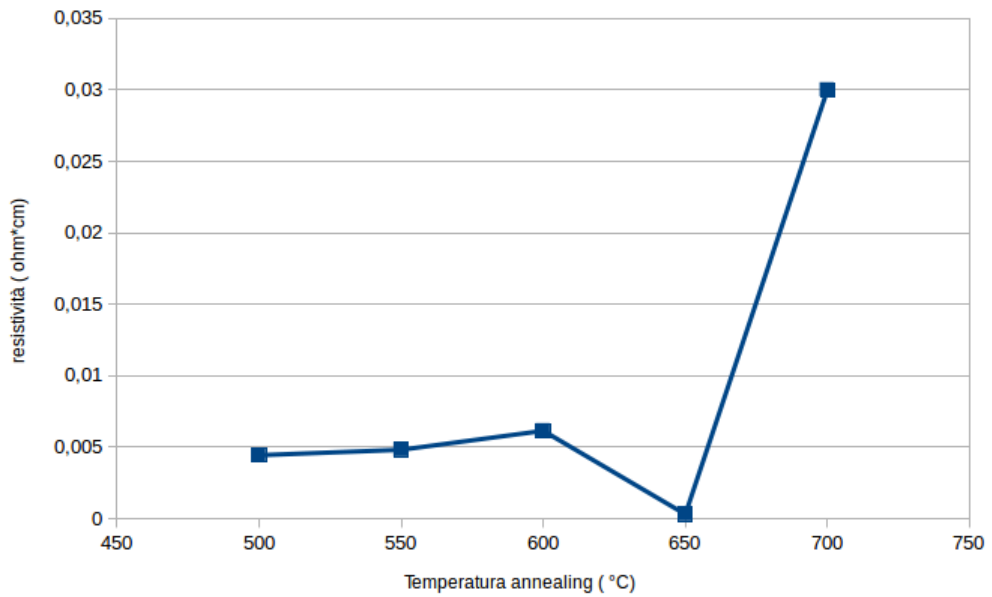


Figura 4.11: Resistività in funzione della temperatura di annealing dei campioni trattati con il SOD P505

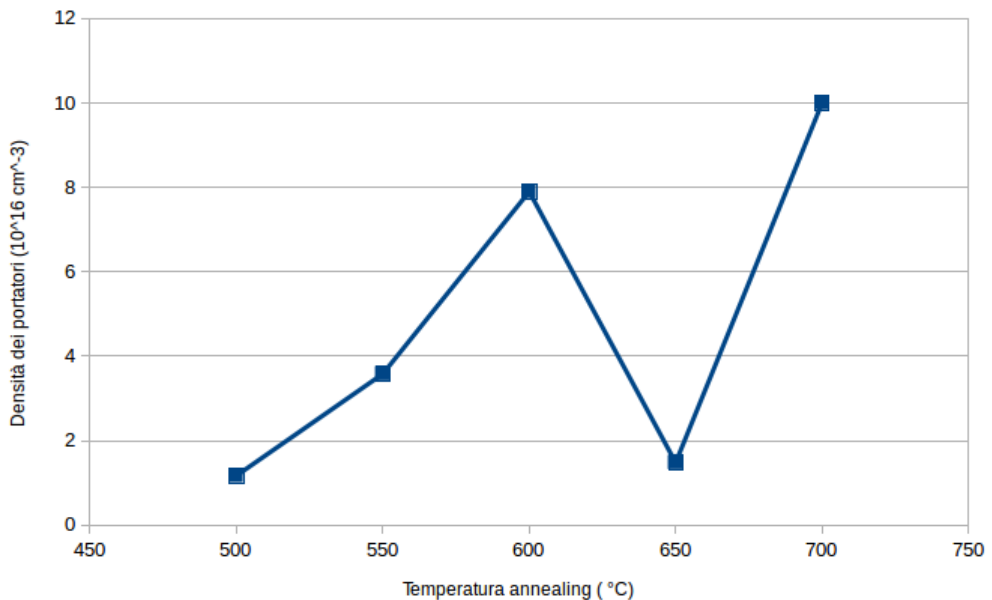


Figura 4.12: Densità dei portatori in funzione della temperatura di annealing trattati con il SOD P505

Per quanto concerne l'unico campione trattato con il SOD P509 che è stato fabbricato è stata ottenuta una resistività di  $0.0015 \Omega\text{cm}$ , mentre la densità dei portatori è pari a  $2.64 * 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Come si nota della figure 4.11 e 4.12 gli andamenti misurati di resistività e di densità dei portatori non sono tra loro compatibili per cui si ipotizza che il drogaggio non sia uniforme in tutto lo spessore del campione. Questa disuniformità può spiegare, assieme ad uno spessore eventualmente molto diverso dallo spessore reale, i bassi valori di densità ottenuti.

## 5 Conclusioni

Questo lavoro di tesi si è focalizzato in primo luogo sulla ottimizzazione dei parametri di crescita per ottenere elevati profili di drogaggio n-type in strutture di germanio su substrato di silicio. In secondo luogo, ci si è concentrati sia sulla ottimizzazione dei passaggi litografici, necessari per fabbricare strutture tipo barre di hall, sia sulla caratterizzazione dei dispositivi creati.

Le crescite per la calibrazione dei flussi mostrano chiaramente che il livello di drogaggio massimo è ottenibile con un flusso in camera di 7 sccm di fosfina.

Per quanto concerne le crescite per la calibrazione della temperatura del substrato non è ben chiaro come mai per temperature inferiori a 505 °C non sia rispettato l'andamento teorico, per cui le sole misure elettriche effettuate non si possono ritenere esaustive. D'altro canto, per temperature maggiori di 505 °C gli andamenti sono risultate in linea con le aspettative teoriche.

I test sulla diffusività mostrano delle densità di portatori molto basse attribuibili alla disuniformità del drogaggio e ad uno spessore reale molto diverso dallo spessore ipotizzato. In prospettiva, misure SIMS risultano necessarie per verificare queste due ipotesi.

La densità di portatori più elevata ottenuta nel presente lavoro di tesi è pari a  $2.39 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , a cui idealmente corrisponde una frequenza di plasma di circa  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Per poter coprire tutto il medio infrarosso ( $500 < \omega < 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) è necessario aumentare il livello di drogaggio fino a circa  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  attraverso due possibili strategie: da un lato, si può drogare con la tecnica 'in situ' e, terminata la crescita, applicare il SOD (tecnica di diffusione). Con questa tecnica combinata ci si aspetta una maggiore quantità di drogante rispetto all'utilizzo di una sola delle due tecniche. Dall'altro lato, si può crescere sul substrato di silicio un substrato virtuale di  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  in cui  $x$  varia da 0 a 1 con un tasso minore del 10% al  $\mu\text{m}$  [31]. Lo scopo di quest'ultima strategia è ridurre l'energia elastica, dovuta alla grande differenza dei parametri

reticolari di silicio e germanio, ottenendo meno difetti con cui il fosforo può legare nel processo di formazione di cluster. In questo modo si incrementa l'integrazione del germanio sul silicio favorendone l'utilizzo su larga scala. Queste due strategie possono essere adottate singolarmente oppure insieme, garantendo in prospettiva un livello di drogaggio più elevato.

## Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il professor Paolo Biagioni, il dottor Giovanni Isella e il dottor Jacopo Frigerio senza i quali questo lavoro di tesi non sarebbe stato possibile. La loro passione e conoscenza scientifica mi hanno ispirato nell'approfondire gli argomenti trattati per interesse personale oltre che per i fini accademici.

Ringrazio inoltre i miei compagni di università (Oleg, Guga, Andre, Mara, Marchino, Villino, Smare, Cons, Marghe, Asa, Fabry, Silvio) con i quali ho affrontato in questi anni tutti i vari problemi di studio e non.

Ringrazio i miei svariati compagni di squadra (per questione di spazio non menziono singolarmente) che si sono susseguiti in questi cinque anni e con cui ho condiviso esperienze magiche e adrenaliniche.

Un ringraziamento particolare ai miei genitori e a mio fratello che mi hanno sempre supportato nelle ansie e nelle preoccupazioni, come nei successi (oltre che ad aver pagato le tasse universitarie!).

Ringrazio Tia e Ale che si sono sempre mostrati sia pronti ad aiutarmi e a confortarmi nei momenti difficili sia degli abili consiglieri nelle scelte di vita.

Infine, ringrazio la mia pesca Francesca per la bellezza dei momenti che abbiamo passato e che passeremo insieme. La ringrazio per il perenne e incondizionato sostegno che conta più di ogni cosa e per aver dato vita alla nostra famiglia.

Una dedica particolare va a Ebe (il cane) che con la sua semplicità e istintività mi ricorda che spesso essere se stessi è la migliore delle scelte.

Concludendo (sul serio questa volta!) dedico tutti i miei sforzi passati, presenti e futuri a Elena Ginevra, mia figlia, a cui voglio donare ogni bene possibile.

## Riferimenti bibliografici

- [1] S. Gaponenko, *'Introduction to nanophotonics'*, Cambridge University Press, (2010)
- [2] A. Boltasseva and H. Atwater, *'Low-loss plasmonics metamaterials'*, *Science* **331** (2011)
- [3] J. Frigerio et al., *'Electrodynamics of heavily doped phosphorous germanium thin films with plasma frequency in mid-infrared'* (in fase di sottomissione)
- [4] J. Frigerio, M. Ortolani, L. Baldassarre, E. Calandrini et al., *'Mid-infrared plasmonic germanium antennas on silicon'*, *IEEE International Conference on Group IV Photonics* (2014)
- [5] S. M. Sze, Kwok K. Ng, *'Physics of semiconductor devices'* Wiley Interscience 3rd edition (2007)
- [6] W. Shockley, *'Electrons and holes in semiconductor'*, D. Van Nostrand, Princeton, New Jersey (1950)
- [7] P. P. Altermatt, A. Schenk, G. Heiser, *'Simulation model for density of states and incomplete ionization in crystalline silicon I'*, *J. Appl. Phys.* **100** (2006)
- [8] Chi Xu, C. L. Senaratne, J. Kouvetakis, J. Menendez, *'Frustrated incomplete donor ionization in ultra-low resistivity germanium films'*, *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014)
- [9] E. Simoen, A. Satta, A. D'Amore, T. Janssens et al., *'Ion implantation issues in the formation of shallow junction in germanium'*, *Materials Science in Semiconductor Processing* **9** (2006)

- [10] S. Koffel, R. J. Kaiser, A. J. Bauer et al., '*Experiments and simulations of the diffusion and activation of n-type dopants P, As and Sb implanted into germanium*', *Microelectronic Engineering* **88** (2011)
- [11] H. Bracht, S. Schneider, R. Kube, '*Diffusion and doping issue in germanium*', *Microelectronic Engineering* **88** (2011)
- [12] P. Tsouroutas, D. Tsoukalas, I. Zergioti, N. Cherkashin, A. Claverie, '*Diffusion and activation of phosphorus in germanium*', *Materials Science in Semiconductor Processing* **11** (2008)
- [13] J. Vanhellemont, E. Simoen, '*On the diffusion and activation of n-type dopants in Ge*', *Materials Science in Semiconductor Processing* **15** (2012)
- [14] J. Bardeen and W. Shockley, '*Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals*' *Phys. Rev.* **80** (1950)
- [15] C. Rosenblad, H. R. Deller, M. Dobeli, E. Muller, H. von Kanel, '*Low-Temperature heteroepitaxy by LEPECVD*', *Thin Solid Film* **318** (1998)
- [16] C. Rosenblad, H. R. Deller, T. Graf, E. Muller, H. von Kanel, '*Low-Temperature epitaxial growth by LEPECVD*', *Journal of Crystal Growth* **188** (1998)
- [17] *Hitran application note, TopSil, Denmark* (2013)
- [18] *Spin-on Diffusants, revision #6, Filmtronics, USA* (2004)
- [19] [http://www.microchemicals.com/products/photoresists/az\\_9245.html](http://www.microchemicals.com/products/photoresists/az_9245.html)
- [20] [http://www.microchemicals.com/products/developers/azr\\_726\\_mif\\_developer.html](http://www.microchemicals.com/products/developers/azr_726_mif_developer.html)
- [21] M. Ohring, '*Material science of thin films*', Academic Press. (2001)
- [22] T. S. Kim, H. Y. Yang, Y. H. Kil, T. S. Jeong, S. Kang, K. H. Shim, '*Dry etching of germanium by using inductively coupled CF<sub>4</sub> plasma*', *Journal of the Korean Physical Society*, **54** (2009)

- [23] [http://www.first.ethz.ch/infrastructure/Chemicals/Photolithography/Data\\_AZ100Remover.pdf](http://www.first.ethz.ch/infrastructure/Chemicals/Photolithography/Data_AZ100Remover.pdf)
- [24] [http://www.microchemicals.com/products/photoresists/az\\_nlof\\_2035.html](http://www.microchemicals.com/products/photoresists/az_nlof_2035.html)
- [25] <http://www.technic.com/applications/semiconductor/chemistry/strip-etch-clean>
- [26] A. Dimuolas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, E. K. Evangelou, 'Fermi-level pinning and charge neutrality level in germanium', *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006)
- [27] T. Nishimura, K. Kita, A. Toriumi, 'Evidence for strong Fermi-level pinning due to metal-induced gap states at metal/germanium interface', *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007)
- [28] K. Gallacher, P. Velha, D. J. Paul, I. MacLaren, M. Myronov, D. R. Leadley, 'Ohmic contact to n-type germanium with low specific contact resistivity' *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012)
- [29] G. Cao, 'Nanostructures and nanomaterials' Imperial College Press (2011)
- [30] R. J. Bennett, C. Parish, 'Determination of diffusion, partition and sticking coefficients for boron, phosphorus and antimony in silicon' *Solid-State Electronics* **18** (1975)
- [31] S. Luriy et al., 'New infrared detector on silicon chip', *IEEE Trans. Electron. Dev.* **ED-31** (1984)