

INTRODUZIONE

Le moderne tecniche di deposizione epitassiale di semiconduttori rendono possibile la creazione di materiali artificiali le cui proprietà elettroniche possono essere variate con grande libertà. Questi nuovi materiali sfruttano le alte prestazioni che si ottengono in sistemi elettronici a bassa dimensionalità, quali pozzi quantici (QWs) quasi bidimensionali (2D) fili quantici (1D) o punti quantici (0D).

Il controllo della deposizione epitassiale su scala atomica, o nanometrica, ha rivoluzionato la fisica dei semiconduttori ed ha aperto le porte ad un vasto campo di applicazioni tecnologiche che sfruttano gli effetti quantistici in portatori confinati in eterostrutture. Tramite tecniche di deposizione epitassiale quali deposizione chimica da fase vapore (CVD), o epitassia da fasci molecolari (MBE) è possibile disegnare profili di potenziale lungo la direzione di crescita alternando semiconduttori con diversi valori di banda proibita e realizzare la cosiddetta *ingegnerizzazione delle bande* [1] al fine di confinare sia radiazione che portatori di carica in strati quasi bidimensionali.

Tra le applicazioni tecnologiche di recente sviluppo vi sono i rivelatori a QWs operanti nell'infrarosso (QWIPs) ed i laser a cascata quantica (QCL). Entrambi i dispositivi sono basati su transizioni intersottobanda, tra stati confinati (*bound to bound*) o da stati confinati al continuo (*bound to continuum*) per mezzo della realizzazione di sofisticati profili di potenziale in banda di conduzione o di valenza.

Il primo QCL è stato realizzato con tecnica MBE presso i *Bell Labs* nel 1994 con leghe di semiconduttori dei gruppi III-V [2].

L'utilizzo estensivo di leghe di materiali III-V (Ga, Al, In, As) nella realizzazione di dispositivi ottici basati su eterostrutture è motivato da una serie di vantaggi quali il basso disaccordo reticolare, che ne facilita la deposizione, e la presenza di banda proibita diretta e variabile con continuità in un vasto intervallo energetico ($E_g(\text{InAs})=0.4\text{eV}$ e $E_g(\text{AlAs})=2.5\text{eV}$).

Tuttavia, essendo l'attuale microelettronica basata principalmente su semiconduttori del IV gruppo, quali le eterostrutture SiGe, ne segue che lo sviluppo dell'optoelettronica integrata necessita di dispositivi ottici basati su leghe SiGe.

Le leghe SiGe hanno un ruolo solo marginale negli attuali dispositivi ottici principalmente per via della presenza di una banda proibita ottica indiretta, che ne limita fortemente le prestazioni radiative.

Il *QCL*, è un dispositivo unipolare basato sul trasporto per tunneling in superreticoli, e sfrutta le transizioni intersottobanda tra i livelli confinati in QWs, pertanto non richiede la presenza di banda proibita diretta. Per questo motivo, *QCL* basati su eterostrutture SiGe sono i dispositivi più promettenti per ovviare alla debole efficienza ottiche di leghe SiGe. La frequenza di emissione dei *QCL* dipende dalle energie dei livelli intersottobanda, fissati i materiali, questa può essere variata con continuità variando lo spessore delle QWs. Le tipiche discontinuità di banda che si realizzano in eterostrutture SiGe fanno sì che le energie delle transizioni intersottobanda cadano nel dominio del lontano infrarosso.

Attualmente, vi sono grandi interessi tecnologici per spingere i *QCL* verso il lontano infrarosso per colmare quella che è stata definita la “THz Gap”, ovvero la regione dello spettro elettromagnetico con frequenze da 300GHz a 10THz (equivalente a lunghezza d’onda da 1mm a 30 μ m, o energie da 1.25 a 37.5 meV) per la quale mancano sorgenti compatte e a basso costo che possano operare a temperatura ambiente. *QCL* basati su materiali III-V permettono di coprire l’intero intervallo che va dal medio al lontano infrarosso (*MIR-FIR*), di raggiungere alte potenze (dell’ordine del ~mW in modalità CW con emissione nel MIR) e raggiungono temperature di operazione fino a T=186K sfruttando transizioni intersottobanda diagonali in guida metallo-metallo [3]. Tuttavia, per via del carattere fortemente polare delle leghe III-V, vi è un forte accoppiamento tra elettroni e fononi ottici longitudinali che è la maggiore causa del rilassamento elettronico intersottobanda a alta temperatura e limita l’operatività di tali laser ad alta temperatura. Al contrario, le leghe SiGe non sono polari, pertanto un *QCL* in SiGe non avrebbe tale problema e potrebbe risultare una sorgente THz ottimale.

Fino ad oggi, lo studio delle transizioni intersottobanda in eterostrutture SiGe è stato incentrato principalmente su eterostrutture Si_{1-x}Ge_x di tipo *Si-like* (0<x<0.5) [4]. Tale scelta è stata motivata principalmente da una maggiore semplicità nella crescita di substrati virtuali per via del minore disaccordo reticolare con i substrati di Si. In questo intervallo di concentrazioni è stata dimostrata emissione nel THz in QWs di tipo p [5].

La ricerca di *QCL* (*Si-like*) di tipo p [6] è stata spinta sia dalla presenza di robuste discontinuità in banda di valenza ($\Delta E_v \sim 600$ meV) che favoriscono il confinamento dei portatori e la presenza di più livelli confinati, sia dalla presenza in questi sistemi di una piccola massa efficace trasversa ($m_z = 0.3m_0$).

Tuttavia, vi sono una serie di problematiche irrisolte legate all’utilizzo della banda di valenza, dovute principalmente ad effetti di sovrapposizione delle bande (effetto denominato *band mixing*) causata dalla vicinanza in energia della bande delle buche pesanti (*HH*), buche leggere (*LH*), e di split-off (*SO*) [7]. Questo effetto complica pesantemente la predizione teorica delle energie dei livelli e della densità degli stati dei livelli confinati, rendendo difficile l’allineamento di livelli intersottobanda che è necessario nel disegno di strutture *QCL*.

QCL (Si-like) di tipo n basati su transizioni intersottobanda in banda di conduzione, sono stati proposti teoricamente, ma non ancora realizzati, in eterostrutture di tipo s -Si/SiGe [8]. In questo sistema, la massa efficace è piuttosto alta ($m_{zz}=0.93m_0$) il che impone di realizzare barriere molto sottili ($\sim \text{\AA}$) non compatibili con l'attuale tecnologia di deposizione.

In questa panoramica, le QWs s -Ge/SiGe che sono state studiate in questa tesi, presentano una serie di caratteristiche molto vantaggiose consentendo di raggiungere prestazioni ottiche ed elettroniche superiori rispetto ad eterostrutture di tipo *Si-like*. Questo sistema è infatti il candidato più promettente per la realizzazione di un *QCL* di tipo n in SiGe [9][10].

Recenti studi teorici basati su calcoli tight binding (TB) [11], hanno mostrato che nel sistema s -Ge/SiGe, in cui pozzi di Ge deformati compressivamente sono confinati tra barriere rilassate di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$, si realizza un allineamento di tipo I con discontinuità di banda, in banda di conduzione, maggiore di 100meV, quindi sufficiente per lo sviluppo di emettitori a cascata quantica.

Inoltre, gli elettroni nella regione attiva del Ge sono confinati al punto L della zona di Brillouin dove è prevista un basso valore di massa efficace in direzione verticale [001], $m_z=0.12m_0$. Questo valore è comparabile con i valori tipici nei *III-V* e consente di ottenere alti coefficienti di guadagno per transizioni intersottobanda.

Inoltre, nel Ge(001) gli ellissoidi ad energia costante sono orientati lungo la direzione [111], questo si traduce in un tensore massa efficace non è diagonale in direzione di crescita. Questo fatto consente di indurre transizioni intersottobanda in QWs Ge/SiGe anche in geometria di incidenza normale [12][13] e rende possibile lo sviluppo di dispositivi ad emissione verticale [14] [15]. Questi non sono realizzabili in QWs *Si-like* depositate su Si(001) o con materiali *III-V* a causa della presenza di un tensore di massa efficace diagonale.

Per queste ragioni, questo lavoro di tesi è stato centrato sulla caratterizzazione delle proprietà elettroniche e strutturali in MQWs di Ge/SiGe depositate su Si(001) mediante UHV-CVD, che è la sola tecnica compatibile con l'integrazione su larga scala (ULSI).

Sarà presentata la caratterizzazione degli stati elettronici avvenuta indagando le transizioni interbanda e intersottobanda in QWs s -Ge/SiGe al variare dei parametri strutturali più rilevanti quali, spessore di pozzo barriera, stato di deformazione dell'eterostruttura, e densità di carica nei pozzi.

A causa dell'alto disaccordo reticolare tra Si e Ge (4.2%), l'integrazione di multi QWs di tipo *Ge-like* su wafer di Si necessita la deposizione di substrati virtuali rilassati di $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$, ad alto contenuto in Ge ($0.8 < y < 1$) e lo sviluppo di multistrati a deformazione compensata. La deposizione di substrati virtuali di alta qualità, è di grande rilevanza sia dal punto di vista teorico che tecnologico ed è stato negli ultimi anni il principale ostacolo allo sviluppo di eterostrutture *Ge-like*.

Pertanto, una parte importante di questo lavoro di tesi è stato proprio studiare la dinamica di rilassamento in substrati virtuali ad alto contenuto in Ge.

La tesi è strutturata come segue:

Nel **primo capitolo** saranno introdotte le proprietà elettroniche di leghe SiGe deformate, e l'allineamento di banda che si realizza al variare delle concentrazioni di lega (x, y) e dello stato di deformazione (ε) in eterostrutture $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$. Successivamente, sarà trattata la teoria delle transizioni intersottobanda in QWs con tensore di massa efficace non diagonale, includendo i principali fattori di non idealità. Il capitolo termina con la teoria delle transizioni interbanda includendo le correzioni di tipo eccitonico in QWs di tipo I.

Nel **secondo capitolo** sarà trattata la problematica dell'eteroepitassia in presenza di disaccordo reticolare, e presentata schematicamente la dinamica di crescita all'equilibrio. Saranno poi introdotti i principali meccanismi di rilassamento elastico e plastico dell'energia di deformazione. Il capitolo si conclude con una panoramica sulle principali strategie di deposizione di substrati virtuali rilassati di SiGe presenti in letteratura.

Il **terzo capitolo** è dedicato alla deposizione e caratterizzazione strutturale del substrato virtuale di SiGe ad alto contenuto in Ge e dei campioni di MQWs. Vedremo come attraverso lo studio accurato di tre tipologie di substrati virtuali, corrispondenti a diversi stati di deformazione, sono stati individuati i principali meccanismi di rilassamento dell'energia di deformazione in eterostrutture SiGe. Il substrato virtuale ottimizzato, con bassa rugosità e con bassa densità di difetti è stato utilizzato al fine di depositare le MQWs Ge/SiGe di buona qualità. Quest'ultime sono state caratterizzate con numerose tecniche di indagine *in-situ* e *ex-situ* per ottenere il controllo sulla concentrazione di lega, sullo spessore e sullo stato di deformazione di tutti gli strati che compongono l'eterostruttura.

Nel **quarto capitolo** saranno presentati i risultati sperimentali di caratterizzazione ottica, tramite spettroscopia in trasformata di Fourier (*FT-IR*), degli stati elettronici nelle MQWs Ge/SiGe a deformazione parzialmente bilanciata. Questa è avvenuta attraverso lo studio della transizione intersottobanda fondamentale al punto L, nel dominio del THz, e delle transizioni interbanda al punto Γ nel vicino infrarosso, al variare dei parametri strutturali delle MQWs.

Le transizioni misurate a bassa temperatura sono state successivamente confrontate con simulazioni ottenute con calcoli autoconsistenti di tipo tight binding (*TB*) e *k* \cdot *p*. Il buon accordo tra i dati sperimentali e i calcoli teorici ha evidenziato sia l'accuratezza delle caratterizzazioni ottiche e strutturali, che l'adeguatezza dei modelli teorici nel descrivere gli stati elettronici del sistema in banda di conduzione e di valenza, al variare dello stato di deformazione.

Le simulazioni hanno permesso di calcolare un parametro importante quale la discontinuità di banda ad L e di individuare le ragioni che hanno portato ad un poco efficiente trasferimento di carica tra barriera e pozzo nella maggior parte dei campioni.

I riferimenti bibliografici sono posti alla fine di ogni capitolo.

- [1] F. Capasso, "Band-Gap Engineering: From Physics and Materials to New Semiconductor Devices," *Science*, **235**, 172-176, (1987).
- [2] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, e A. Y. Cho, "Quantum Cascade Laser," *Science*, **264**, 553-556, (1994).
- [3] S. Kumar, Q. Hu, e J. L. Reno, "186 K operation of terahertz quantum-cascade lasers based on a diagonal design," *Applied Physics Letters*, **94**, 131105, (2009).
- [4] G. Dehlinger, L. Diehl, U. Gennser, H. Sigg, J. Faist, K. Ensslin, D. Grutzmacher, e E. Muller, "Intersubband Electroluminescence from Silicon-Based Quantum Cascade Structures," *Science*, **290**, 2277-2280, (2000).
- [5] D. Paul, "The progress towards terahertz quantum cascade lasers on silicon substrates," *Laser & Photonics Reviews*, **4**, 610-632, (2009).
- [6] G. Dehlinger, L. Diehl, U. Gennser, H. Sigg, J. Faist, K. Ensslin, D. Grutzmacher, e E. Muller, "Intersubband Electroluminescence from Silicon-Based Quantum Cascade Structures," *Science*, **290**, 2277-2280, (2000).
- [7] S. Tsujino, A. Borak, C. Falub, T. Fromherz, L. Diehl, H. Sigg, e D. Grützmacher, "Intra-valence-band mixing in strain-compensated SiGe quantum wells," *Physical Review B*, **72**, (2005).
- [8] P. See e D. Paul, "The scaled performance of Si/Si_{1-x}Ge_x resonant tunneling diodes," *Electron Device Letters, IEEE*, **22**, 582-584, (2001).
- [9] D. Paul, "The progress towards terahertz quantum cascade lasers on silicon substrates," *Laser & Photonics Reviews*, (2009).
- [10] K. Driscoll e R. Paiella, "Design of n-type silicon-based quantum cascade lasers for terahertz light emission," *Journal of Applied Physics*, **102**, 093103, (2007).
- [11] M. Virgilio e G. Grosso, "Type-I alignment and direct fundamental gap in SiGe based heterostructures," *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 1021-1031, (2006).
- [12] C. Yang, D. Pan, e R. Somoano, "Advantages of an indirect semiconductor quantum well system for infrared detection," *Journal of Applied Physics*, **65**, 3253, (1989).
- [13] M. Virgilio e G. Grosso, "Valley splitting and optical intersubband transitions at parallel and normal incidence in [001]-Ge/SiGe quantum wells," *Physical Review B*, **79**, (2009).
- [14] X. Wenlan, Y. Fu, e M. Willander, "Theory of normal incidence absorption for the intersubband transitions in n-type indirect-gap semiconductor quantum wells," *Physical Review B*, **49**, 13760, (1994).
- [15] C. Yang, D. Pan, e R. Somoano, "Advantages of an indirect semiconductor quantum well system for infrared detection," *Journal of Applied Physics*, **65**, 3253, (1989).