



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

Dottorato di ricerca in fisica - XXIII ciclo

**PROPRIETÀ OTTICHE DI
ETEROSTRUTTURE SILICIO GERMANIO
AD ALTO CONTENUTO IN GERMANIO**

BUSBY YAN

Coordinatore:
Prof. G. Altarelli

Tutore:
Prof. M. De Seta

AA: 2010/2011

INDICE

| | |
|--|----------|
| INTRODUZIONE | iv |
| I. PROPRIETÀ DELLE ETEROSTRUTTURE SILICIO-GERMANIO | 1 |
| I.1 Eterostrutture silicio-germanio | 2 |
| I.2 Proprietà elettroniche delle eterostrutture <i>si</i> ge | 4 |
| I.2a Silicio, Germanio e leghe SiGe Bulk | |
| I.2b Proprietà elettroniche in leghe SiGe deformate | |
| I.2c Allineamento di banda in eterostrutture $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ | |
| I.3 Pozzi Quantici <i>s</i> -Ge/SiGe | 16 |
| I.4 Teoria delle transizioni intersottobanda in QWs | 18 |
| I.4a Livelli sottobanda in Banda di conduzione | |
| I.4b Analisi perturbativa | |
| I.4c Coefficiente di assorbimento bidimensionale | |
| I.5 Fattori di non idealità | 28 |
| I.6 Teoria delle transizioni interbanda | 32 |
| I.6a Transizioni interbanda in QWs di tipo I | |
| I.6b Effetti eccitonici in semiconduttori bulk e QWs di tipo | |
| I.7 Strutture SiGe a cascata quantica | 35 |
| I.7a Strutture SiGe di tipo <i>p</i> | |
| I.7b Strutture SiGe di tipo <i>n</i> | |
| <i>Bibliografia Capitolo I</i> | 39 |

| | |
|--|-----------|
| II. ELEMENTI DI DEPOSIZIONE EPITASSIALE | 43 |
| II.1 Eteroepitassia di semiconduttori | 44 |
| II.1a Introduzione all'eteroepitassia | |
| II.1b Rilassamento elastico dell'energia di disaccordo | |
| II.1c Rilassamento plastico dell'energia di disaccordo | |
| II.2 Substrati virtuali ad alto contenuto in ge | 52 |
| II.2a Substrati Virtuali con tecnica "Linear Graded" | |
| II.2b Substrati Virtuali sottili con tecnica "Reverse Graded" | |
| <i>Bibliografia Capitolo II</i> | 56 |
| III. DEPOSIZIONE E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DEI CAMPIONI | 59 |
| III.1 CVD, e tecniche di caratterizzazione in-situ | 60 |
| III.1a Apparato di crescita CVD | |
| III.1b Pulizia dei substrati | |
| III.1c Fotoemissione da raggi X (XPS) | |
| III.2 Tecniche di caratterizzazione ex-situ | 68 |
| III.2a Microscopia a Forza Atomica (AFM) | |
| III.2b Microscopia Raman | |
| III.2c Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM) | |
| III.2d Diffrazione da raggi X (XRD) | |
| III.2e Caratterizzazione elettrica | |
| III.3 Ottimizzazione del substrato virtuale | 72 |
| III.3a Tipologie di Substrati | |
| III.3b Studio comparativo del grado di Rilassamento finale | |
| III.3c Studio dei difetti (tipologia T) | |
| III.3d Confronto tra le tipologie T, C, N | |
| III.3e Substrato virtuale ottimizzato | |
| III.4 Ottimizzazione delle MQWs | 88 |
| III.5 Caratterizzazione elettrica e taratura del drogaggio | 92 |
| III.6 Parametri strutturali | 94 |
| <i>Bibliografia Capitolo III</i> | 95 |

| | |
|---|-----------|
| IV. CARATTERIZZAZIONE OTTICA DELLE MQWs Ge/SiGe | 97 |
| IV.1 CVD, e tecniche di caratterizzazione in-situ | 98 |
| IV.1a Introduzione alla Tecnica | |
| IV.1b Apparato strumentale nel vicino infrarosso (NIR) | |
| IV.1c Apparato strumentale nel lontano infrarosso (FIR) | |
| IV.2 Transizioni interbanda | 102 |
| IV.2a Geometria di acquisizione - NIR | |
| IV.2b Risultati sperimentali | |
| IV.2c Simulazione delle transizioni interbanda | |
| IV.3 Transizioni intersottobanda | 107 |
| IV.3a Geometria di acquisizione – FIR | |
| IV.3b Spettri ISB a bassa temperatura | |
| IV.3c Simulazione delle transizioni intersottobanda | |
| IV.4 Larghezza di riga e dipendenza in temperatura | 122 |
| IV.4a Studio della larghezza di riga | |
| IV.4b Dipendenza in temperatura delle transizioni intersottobanda | |
| <i>Bibliografia Capitolo IV</i> | 125 |
| | |
| CONCLUSIONI | vii |

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

.* 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).

CAPITOLO I

Proprietà elettroniche delle eterostrutture Silicio-Germanio

In questo capitolo, verranno studiate in dettaglio le proprietà elettroniche delle eterostrutture silicio-germanio (SiGe). Partendo dalla struttura a bande dei materiali puri e delle leghe SiGe bulk, sarà discusso il profilo di banda in banda di conduzione e di valenza che si realizza in eterogiunzioni $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$. In particolare quest'ultimo sarà studiato in dettaglio al variare sia delle concentrazioni di lega x, y che dello stato di deformazione dei singoli epistrati. Successivamente, sarà introdotto il sistema studiato in questa tesi, composto da buche quantiche multiple (MQWs) $\text{Ge}/\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$, mettendo in evidenza le motivazioni che ne hanno spinto lo studio, la sintesi e la caratterizzazione tramite spettroscopia infrarossa.

A questo proposito, sarà richiamata la teoria delle transizioni intersottobanda in banda di conduzione in semiconduttori con tensore di massa non diagonale. Successivamente, saranno discussi i principali effetti di non idealità in MQWs reali e il loro contributo all'energia delle transizioni intersottobanda. Questa ultima parte vuole essere una guida per l'interpretazione dei risultati sperimentali che saranno presentati e discussi nel capitolo IV.

Seguirà un paragrafo dedicato alle transizioni interbanda e agli effetti eccitonici in buche quantiche di tipo I.

L'ultimo paragrafo di questo capitolo è dedicato ad una panoramica sullo stato dell'arte di strutture a cascata quantica basate su eterostrutture SiGe.

I.1 ETEROSTRUTTURE SILICIO-GERMANIO

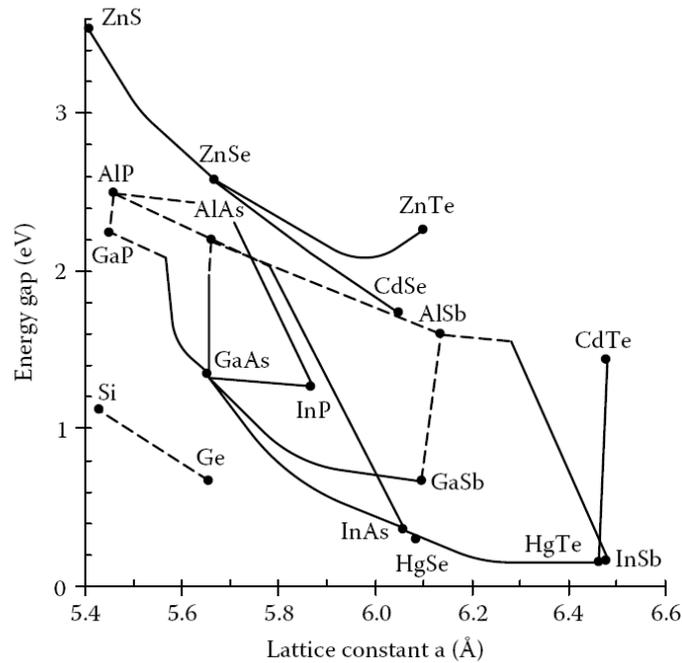


Figura I.1a: Classificazione delle leghe stabili dei semiconduttori del gruppo IV e III-V in funzione del passo reticolare nel piano.

Silicio e germanio sono semiconduttori del IV gruppo con struttura cristallina cubica a facce centrate (FCC) con base, comunemente denominata struttura del diamante. Le leghe silicio-germanio (SiGe) possiedono la caratteristica di essere completamente miscibili, ovvero è possibile depositare soluzioni solide, stabili, di leghe $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ per qualsiasi valore di composizione $0 < x < 1$. La deposizione di film di SiGe può avvenire tramite deposizione chimica da fase vapore (CVD) o tramite epitassia da fasci molecolari (MBE). È stato dimostrato, che le proprietà fisiche delle leghe cristalline $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ variano con continuità passando da quelle del silicio puro a quelle del germanio puro. In figura I.1a è possibile notare che per alcune leghe di semiconduttori, il parametro reticolare nel piano dei materiali che le compongono risulta essere molto simile, il che semplifica notevolmente il processo di deposizione. Questo è il caso di coppie di semiconduttori appartenenti ai gruppi III-V quali, ad esempio, la coppia GaAs–AlAs caratterizzata da un disaccordo pari circa allo 0.1%. Al contrario, nel caso di silicio e germanio il passo parallelo è sostanzialmente diverso:

$$a_{\text{Si}} = 5.431 \text{ \AA} \quad , \quad a_{\text{Ge}} = 5.658 \text{ \AA} \quad (\text{a } T=300\text{K})$$

Questa differenza si traduce in un forte disaccordo reticolare ε , definito da:

$$\varepsilon = \frac{|a_{\text{Si}} - a_{\text{Ge}}|}{a_{\text{Si}}} = 4.2\%$$

Conseguentemente, la crescita di leghe SiGe ad alto contenuto in germanio su substrato di silicio, che sarà ampiamente discussa in questa tesi, risulta caratterizzata da forti campi di tensione elastica, che influenzano profondamente le proprietà elettroniche e la dinamica di crescita di eterostrutture SiGe. L'energia elastica dovuta al disaccordo reticolare è una quantità additiva che cresce con lo spessore depositato. Oltre un certo spessore critico, il reticolo cristallino rilassa l'energia accumulata attraverso l'introduzione di deformazioni elastiche, attraverso la cosiddetta crescita a "isole", e/o plastiche attraverso l'inserimento di dislocazioni. E' ben noto che la presenza di questi difetti induce disomogeneità e una maggiore rugosità superficiale, due fattori che limitano fortemente le prestazioni ottiche ed elettroniche di dispositivi basati su eterostrutture SiGe. Pertanto, al fine di limitare la densità di difetti, e preservare la qualità degli strati attivi è stato necessario ottimizzare le condizioni termodinamiche di deposizione dei campioni. Lo sviluppo di questa problematica, ed i risultati ottenuti nei nostri campioni saranno oggetto rispettivamente dei Capitoli II e III.

Il parametro reticolare di una lega $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ di composizione frazionaria x può essere espresso mediante la relazione empirica [1]:

$$a_{\text{SiGe}}(x) = a_{\text{Si}} + 0.200326x(1 - x) + (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})x^2 \quad \text{I.(1)}$$

Oltre al diverso parametro reticolare (a), silicio e germano sono caratterizzati anche da un diverso coefficiente di espansione termica lineare (TCE) α , definito dalla relazione:

$$\alpha[K^{-1}] = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T}$$

Il coefficiente di espansione non è propriamente costante ma possiede una piccola dipendenza in temperatura. Nel caso di Si e Ge puri questa è data da:

$$\alpha[\text{Si}@750^\circ] = 4.27 \times 10^{-6}[K^{-1}], \alpha[\text{Si}@25^\circ] = 2.57 \times 10^{-6}[K^{-1}]$$

$$\alpha[\text{Ge}@750^\circ] = 8.55 \times 10^{-6}[K^{-1}], \alpha[\text{Ge}@25^\circ] = 5.90 \times 10^{-6}[K^{-1}]$$

L'effetto di un differente TCE non è generalmente trascurabile ed influenza lo stato tensionale che si realizza in eterostrutture SiGe. In particolare, depositando un film sottile pseudomorfo di Ge su Si, questo risulterà tensile allo 0.25% solo a causa del diverso TCE [2].

Recentemente, questa proprietà è stata sfruttata al fine di sviluppare dispositivi basati su canali di Ge tensile le cui proprietà elettroniche risultano spontaneamente modulate dal diverso TCE [3] [4].

I.2 PROPRIETÀ ELETTRONICHE DELLE ETEROSTRUTTURE SIGE

E' ben noto che sia il silicio che il germanio sono semiconduttori a banda proibita indiretta. Il minimo della banda di conduzione (BC) e il massimo della banda di valenza (BV) occorrono pertanto in punti diversi dello spazio reciproco. Prima di studiare la struttura a bande in presenza di deformazione, riassumiamo brevemente la struttura a bande di Si, Ge e leghe $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ bulk rilassate rispetto alle diverse direzioni cristallografiche indicate in figura I.2a.

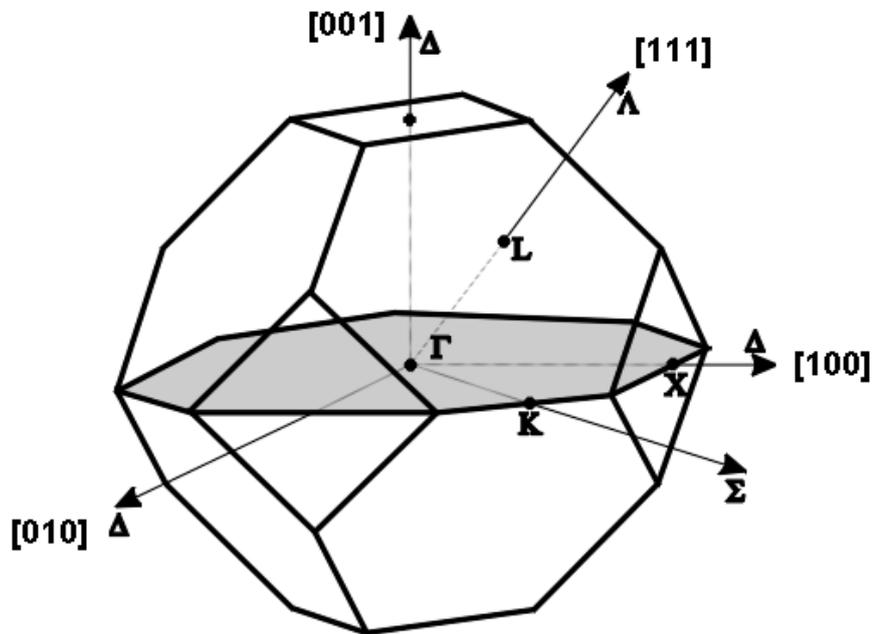


Figura I.2a: Principali direzioni cristallografiche nella struttura zinco-blenda.

I.2a Silicio, Germanio e leghe SiGe Bulk

Silicio bulk

Nel silicio il massimo in BV si trova al punto Γ della prima zona di Brillouin (BZ). Il minimo in BC è sei volte degenero e si trova lungo la direzione cristallografica $[100]$ tra X e Γ , al punto Δ della BZ. La banda proibita diretta a Γ_1 ed indiretta a Δ sono:

$$E_g^\Delta = 1.12 \text{ eV} \quad E_g^{\Gamma_1} = 3.4 \text{ eV}$$

(materiale a valle X)

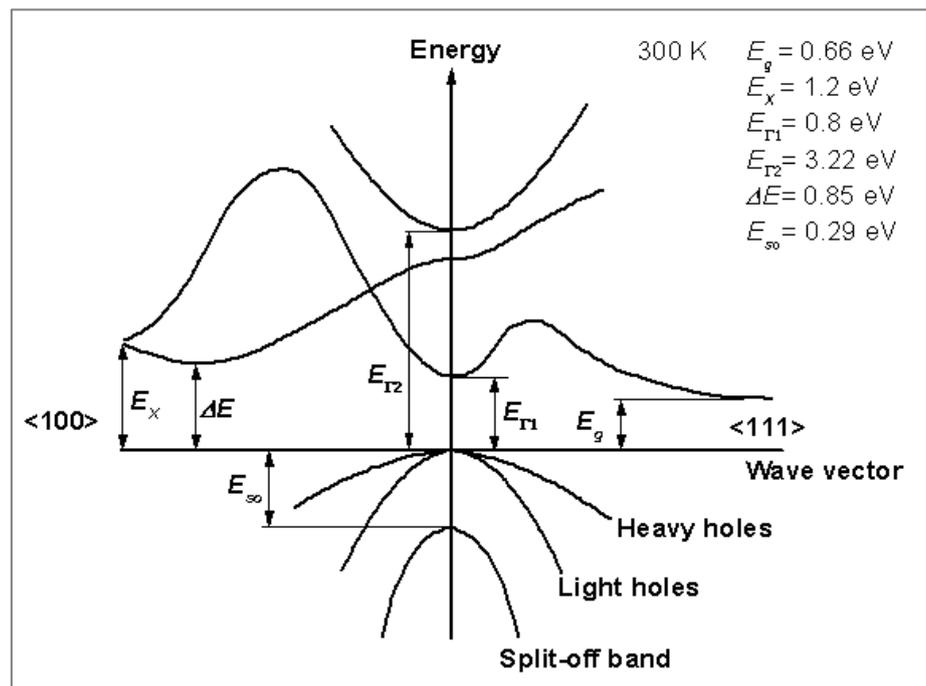
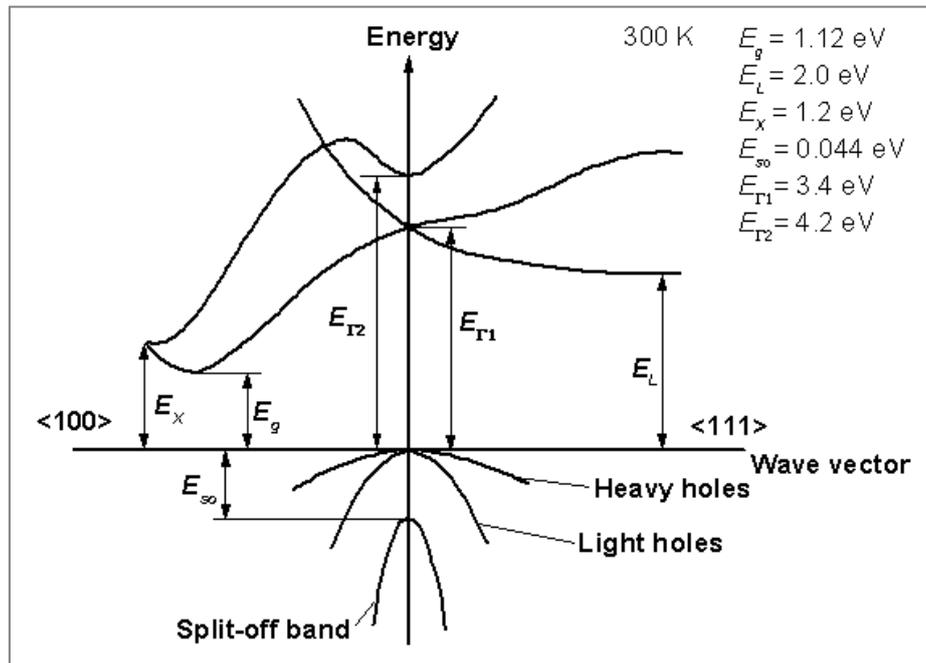


Figura I.2b: Struttura a bande e energia di banda proibita nel Silicio (pannello a sopra) e nel Germanio (pannello sotto). Valori a $T=300\text{K}$.

Germanio bulk

Nel Germanio il minimo in BC è quattro volte degenerare (8 semi ellissoidi ad energia costante) e si trova lungo la direzione [111] al punto L della BZ. Il massimo in banda di valenza è a Γ come nel silicio e la banda proibita indiretta (ad L) e diretta (a Γ) sono rispettivamente:

$$E_g^L = 0.66 \text{ eV} \quad E_g^{\Gamma 1} = 0.8 \text{ eV}$$

(materiale a valle L)

Leghe $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ bulk

La struttura a bande in leghe $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ bulk è stata largamente studiata sia dal punto di vista teorico che sperimentale. Il primo lavoro sperimentale, volto a determinare le proprietà ottiche delle leghe SiGe, è di *Braustein* nel 1958 [5], ne sono seguiti numerosi altri, sperimentali [6][7], e teorici [8]. Nelle simulazioni sono stati impiegati più metodi di calcolo, tra questi il metodo VCA (Virtual Cristal Approximation) e MCPA (Molecular Coherent Potential Approximation) [9], il metodo LDF [10] (Local Density Functional), metodo $k \cdot p$ [11], e Tight Binding (TB) [12] [13] [14].

I lavori in letteratura sono concordi nel predire l'andamento della banda proibita (anch'essa indiretta) in funzione della concentrazione in leghe di $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ bulk. La struttura a bande è di tipo Si (*Si-like*) con minimo a Δ fino ad una concentrazione in germanio $x=0.85$, ed è invece di tipo Ge, (*Ge-like*) con minimo ad L per $x>0.85$. Questo andamento è mostrato in figura I.2c [15] e può essere ricavato dalle relazioni [6]:

$$\begin{cases} E_g^{\Delta}(x, 4.2K) = 1.155 + 0.43x + 0.206x^2 & \text{per } 0 < x < 0.85 \\ E_g^L(x, 4.2K) = 2.01 + 1.27x & \text{per } 0.85 < x < 1 \end{cases} \quad \text{I.(2)}$$

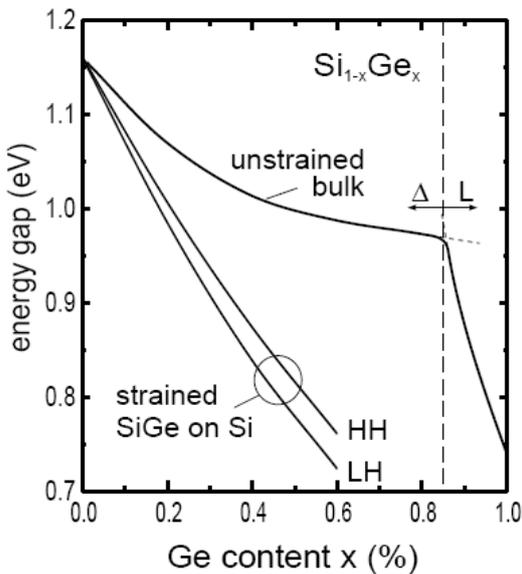


Figura I.2c: Evoluzione dell'energia di banda proibita in leghe rilassate $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ al variare del contenuto in Ge, per $x < 0.85$ la lega è *Si-like* con minimo a Δ , poi è *Ge-like* con minimo al L. In figura è anche calcolato l'andamento della banda proibita per leghe deformate $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ con $x < 0.5$, nelle quali è rimossa la degenerazione tra lacune leggere (LH) e pesanti (HH) in Banda di Valenza (vedi paragrafo I.2b).

I.2b Proprietà elettroniche di leghe SiGe deformate

Come è stato mostrato nei paragrafi precedenti, le eterostrutture SiGe sono caratterizzate dalla presenza di forti campi di deformazione che ne modificano le proprietà elettroniche. Un film di $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ cresciuto in maniera coerente su un substrato cubico $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ avente diverso parametro reticolare, risulta sottoposto ad uno sforzo biassiale. In figura I.2d sono presentati i possibili stati di deformazione.

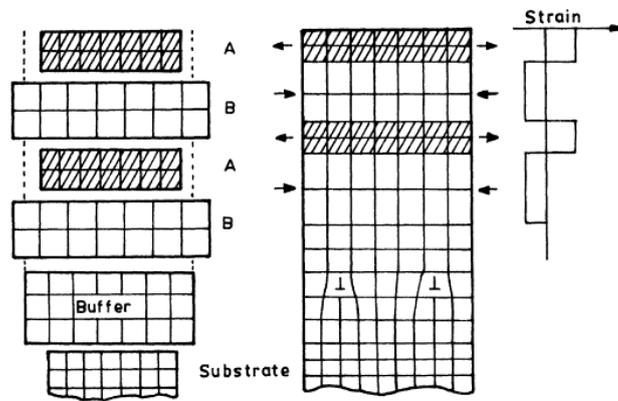


Figura I.2d: Rappresentazione schematica della deformazione tensile (freccie verso l'esterno, e $\text{strain} > 0$) e compressiva a seguito della deposizione coerente di eterostrutture con diverso parametro reticolare rispetto al substrato (buffer) rilassato.

Lo stato tensionale di un solido è noto una volta assegnate le sei componenti indipendenti delle tensioni $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy})$, dove le componenti σ_{ii} sono dette sforzi normali e le τ_{ij} sono detti sforzi di taglio. Le tensioni sono legate alle deformazioni $\boldsymbol{\epsilon} = (\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}, \epsilon_{yz}, \epsilon_{zx}, \epsilon_{xy})$ che modificano il film, mediante la legge di Hooke:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathcal{R} \cdot \boldsymbol{\epsilon} \quad \text{I.(3)}$$

dove \mathcal{R} è detta matrice rigidità. Per un solido a simmetria cubica, l'espressione vettoriale I.(3) si semplifica in [16]:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix}$$

Dove C_{11} , C_{12} e C_{14} sono le costanti elastiche caratteristiche del materiale, riportate in tabella I.(a), per il silicio, il germanio e le leghe $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

| | Si | Ge | $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ |
|-----------------------|-------|-------|---|
| $C_{11}(\text{Mbar})$ | 1.68 | 1.285 | $(1-x)C_{11}^{\text{Si}} + xC_{11}^{\text{Ge}}$ |
| $C_{12}(\text{Mbar})$ | 0.639 | 0.483 | $(1-x)C_{12}^{\text{Si}} + xC_{12}^{\text{Ge}}$ |
| $C_{44}(\text{Mbar})$ | 0.796 | 0.668 | $(1-x)C_{44}^{\text{Si}} + xC_{44}^{\text{Ge}}$ |

Tabella I.(a): Costanti elastiche misurate per i cristalli bulk di Si e Ge [15]. Le costanti elastiche delle leghe bulk di $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ possono essere ottenute mediante un'interpolazione lineare[9].

Nel caso di uno sforzo biassiale, imposto da una crescita coerente di un epitassio di parametro reticolare a_e su un substrato di parametro reticolare a_s , le tensioni possono essere esplicitate nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon = \frac{|a_s - a_e|}{a_s} & \quad \epsilon_{zz} = \epsilon_{\perp} = -2\epsilon \frac{C_{12}}{C_{11}} \\ \sigma_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{xz} = \tau_{yz} = 0 & \quad \epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} = \epsilon_{xy} = 0 \end{aligned} \quad \text{I.(4)}$$

La deformazione tetragonale di un reticolo cubico può essere decomposta in un termine idrostatico, corrispondente ad una variazione frazionaria isotropa del volume della cella unitaria, ed un termine uniassiale, che varia la simmetria cristallina. Tali termini possono essere esplicitati tramite i coefficienti di deformazione nel piano di crescita ϵ_{\parallel} ed ortogonalmente ad esso ϵ_{\perp} :

$$\begin{aligned} \text{Strain idrostatico : } (2\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}) &= \Delta V/V \\ \text{Strain uniassiale : } (\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) & \end{aligned} \quad \text{I.(5)}$$

Nella schematizzazione del potenziale di deformazione, l'effetto di una "piccola" deformazione elastica indotta dal disaccordo reticolare, può essere trattata tramite

la teoria delle perturbazioni al primo ordine. Il termine corrispondente all'Hamiltoniana di perturbazione sarà lineare nel tensore di strain ϵ_{ij} :

$$H_\epsilon^{\alpha\beta} = \sum_{i,j} D_{ij}^{\alpha\beta} \epsilon_{ij} \quad \text{I.(6)}$$

I coefficienti $D_{ij}^{\alpha\beta}$ sono gli elementi di matrice dell'operatore di rango 2 detto potenziale di deformazione, calcolati nella base in cui sono calcolati gli autostati elettronici non perturbati.

La simmetria del reticolo cristallino zinco-blenda permette di semplificare notevolmente sia il numero di coefficienti $D_{ij}^{\alpha\beta}$ indipendenti, che le componenti del tensore di deformazione ϵ_{ij} , questo consente di calcolare la variazione della struttura a bande della lega a seguito della perturbazione.

In particolare, la deformazione idrostatica determina uno shift della posizione dei livelli medi (non perturbati) in banda di conduzione (E_c^{av}) e di valenza (E_v^{av}) dato dalle relazioni [17]:

$$\begin{aligned} \Delta E_c^{av}(\text{hydrostatic}) &= a_c \frac{\Delta V}{V} = a_c (2\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}) \\ \Delta E_v^{av}(\text{hydrostatic}) &= a_v \frac{\Delta V}{V} = a_v (2\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}) \end{aligned} \quad \text{I.(7)}$$

dove a_c ed a_v sono i potenziali di deformazione idrostatici rispettivamente per la banda di conduzione e valenza mostrati in tabella I.(b).

Effetto della deformazione uniassiale sugli stati in BV

Consideriamo adesso il contributo dovuto all'interazione Spin-Orbita (S-O), che è un termine che può essere incluso a posteriori nel calcolo delle energie dei livelli. La deformazione uniassiale lungo la [001] modifica la degenerazione in banda di valenza di Si e Ge. Aggiungendo contributo di S-O, Δ_0 , viene modificata l'energia dei livelli di una quantità che nel caso di uno strato non deformato è pari a [18]:

$$\Delta_0(\text{Si}) = 40\text{meV} \quad \Delta_0(\text{Ge}) = 300\text{meV} \quad \text{I.(8)}$$

In presenza di crescita deformata, l'energia elastica di deformazione si combina con l'interazione S-O per dare un complessivo shift in energia dei livelli in banda di valenza dato dalle relazioni [10]:

$$\begin{aligned}
\Delta E_{V_2} &= \frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E_{001} \\
\Delta E_{V_1} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001} + \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2\right]^{1/2} \\
\Delta E_{V_3} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001} - \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2\right]^{1/2}
\end{aligned} \tag{I.9}$$

Dove δE_{001} è l'energia di deformazione dovuta alla deformazione uniassiale lungo la [001]. L'accoppiamento descritto dalle equazioni I.(9) è dovuto alla diversa simmetria degli autostati V_i in banda di valenza (HH, LH, SO). L'energia di deformazione è data dalla relazione [10]:

$$\delta E_{001} = 2b(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}) \tag{I.10}$$

dove b è detta costante del potenziale di deformazione. Quest'ultima è negativa nel caso di Si e Ge come mostrato in tabella I.(b).

In figura I.2e è mostrato schematicamente l'effetto della deformazione tensile e compressiva sulle bande di lacune leggere (LH) e pesanti (HH). Si può notare che nel caso di una deformazione compressiva, ($\epsilon_{zz} > \epsilon_{xx}$) lo stato ad energia maggiore (top della BV) sarà uno stato con simmetria di buche pesanti (HH). E' utile precisare che le equazioni I.(9) sono derivate in approssimazione lineare che non sempre risulta adeguata alla trattazione delle leghe $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

I dati presenti in letteratura, sia teorici che sperimentali, risultano essere piuttosto scarsi in numero e non sempre concordi nel valutare i potenziali di deformazione (vedi Ref [18]). Un elenco dei parametri utilizzati in questa tesi è mostrato in tabella I.(b).

| | Si theoretical | Si (exp) | Ge theoretical | Ge (exp) |
|----------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Δ_0 | — | 0.04 | — | 0.30 |
| a_c | 4.18 | 3.3 | 2.55 | — |
| a_v | 2.46 | 1.80 | 1.24 | — |
| Ξ_u^Δ | 9.16 | 8.6 ± 0.4 | 9.42 | — |
| Ξ_u^L | 16.14 | — | 10.13 | 16.2 ± 0.4 |
| b | -2.35 | -2.10 ± 0.10 | -2.55 | -2.86 ± 0.15 |

Tabella I.(b) Valori dello shift SO e dei potenziali di deformazione in Si e Ge puri espressi in eV [19].

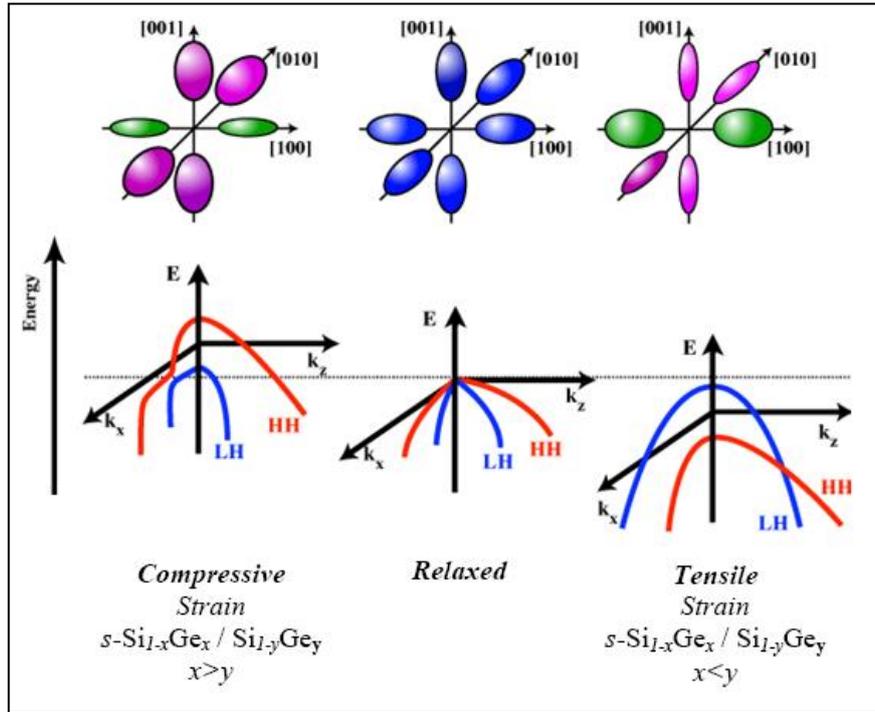


Figura 1.2e: Effetto della deformazione tensile e compressiva sulla struttura a bande in banda di valenza di leghe SiGe.

Effetto della deformazione uniassiale sugli stati in BC.

In banda di conduzione, la deformazione uniassiale lungo la direzione [001], rimuove parzialmente la degenerazione di ordine 6 a Δ dando luogo a due livelli, il livello Δ_2 con degenerazione 2 e ellissoidi orientati lungo la direzione [001] ed il livello Δ_4 con degenerazione 4 e ellissoidi orientati lungo le direzioni [100] e [010]. Le rispettive energie (calcolate rispetto al valor medio E_c^{avg}) sono date dalle seguenti formule:

$$\begin{cases} \Delta E_c^{\Delta_2} = \frac{2}{3} \Xi_u^{\Delta} (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}) \\ \Delta E_c^{\Delta_4} = -\frac{1}{3} \Xi_u^{\Delta} (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}) \end{cases} \quad \text{I.(11)}$$

E' ben noto che nel caso sia del Si che del Ge, il potenziale di deformazione Ξ_u^{Δ} della relazione I.(11) è un numero positivo, pertanto, nel caso di deformazione compressiva, come ad esempio depositando $s\text{-Ge/SiGe}_{cubico}$, gli stati Δ_4 risulteranno ad energia minore rispetto agli stati Δ_2 e viceversa nel caso di deformazione tensile. Le relazioni I.(11) sono schematicamente illustrate in figura I.2g in condizione di deformazione tensile o compressiva.

Per gli stati ad L, i cui ellissoidi sono mostrati in figura I.2f, si può dimostrare che la deformazione uniassiale lungo la (001) non rimuove la degenerazione dei livelli, che rimane di ordine 4, questa è infatti rimossa unicamente dai termini non diagonali del tensore di deformazione (ϵ_{ij} con $i \neq j$)[20].

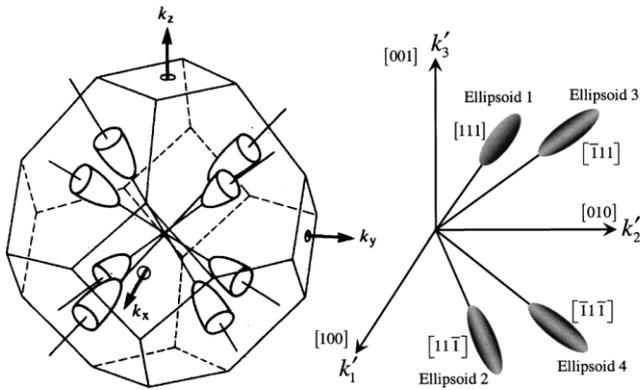


Figura I.2f: Ellissoidi di energia costante in banda di conduzione al punto L della zona di Brillouin [21].

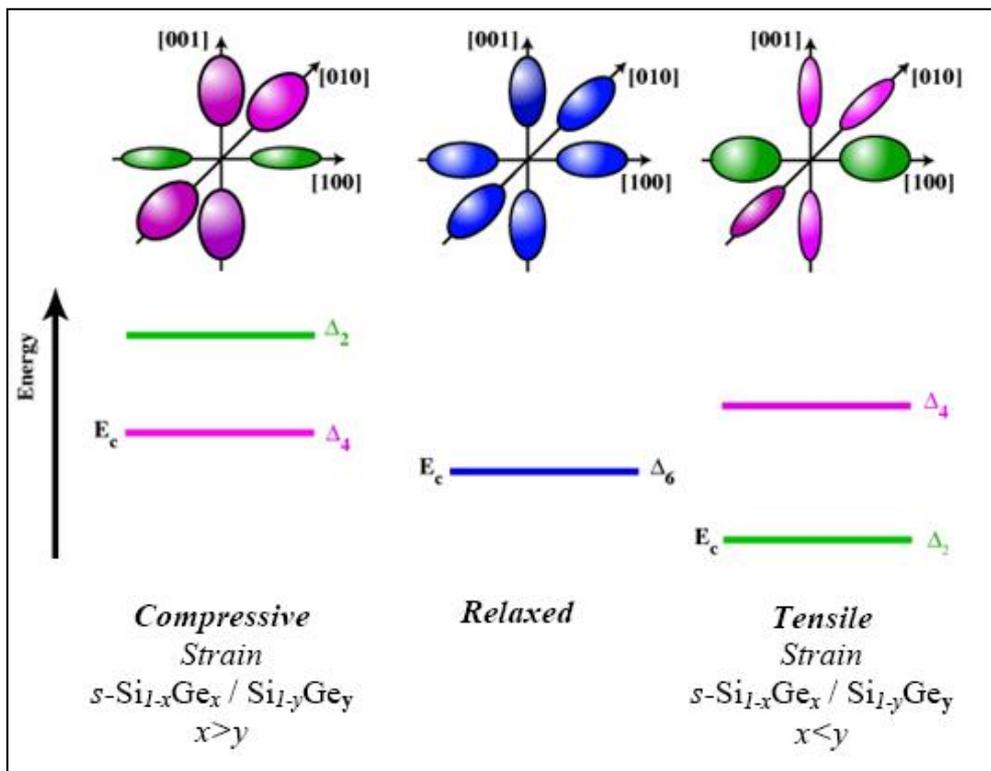


Figura I.2g: Ellissoidi a energia costante e livelli energetici degli stati a Δ in leghe deformate $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ compressive, rilassate, e tensili depositate coerentemente su un substrato $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$.

Dalle considerazioni fatte finora, la struttura a bande in BC e BV in QWs di Ge deformate compressivamente sarà quella mostrata in figura I.2h:

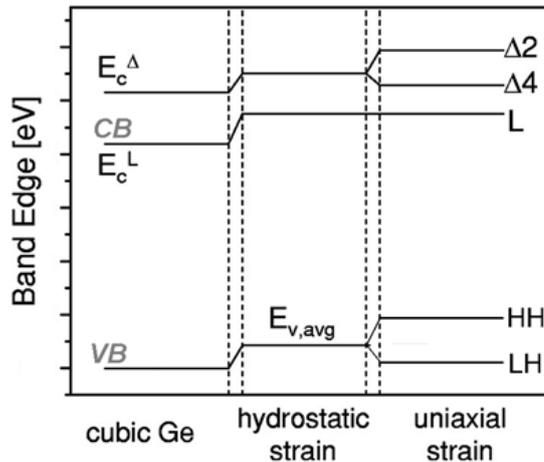


Figura I.2h: Struttura a bande in BC e BV e degenerazione dei livelli in QWs di Ge deformate compressivamente. La figura mostra schematicamente la separazione tra il contributo dovuto alla deformazione idrostatica e quello dovuto alla deformazione uniaxiale.

I.2c Allineamento di banda in eterostrutture $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-y}Ge_y$

Il profilo di banda è il risultato dell'allineamento dei livelli di Fermi nei due semiconduttori posti a contatto. L'allineamento di banda che si realizza in una eterostruttura dipenderà dall'energia di banda proibita dei due materiali e dal loro stato di deformazione.

In eterostrutture $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-y}Ge_y$, variando sia il contenuto di lega x, y , che lo stato di deformazione è possibile disegnare profili di potenziale lungo la direzione di crescita z sia in BC che in BV. Questo processo è alla base della cosiddetta ingegnerizzazione delle bande (*band gap engineering*).

In particolare, è possibile disegnare potenziali tali da confinare il moto dei portatori di carica nello strato centrale di $Si_{1-y}Ge_y$. Questa situazione corrisponde agli allineamenti di tipo I di tipo II mostrati schematicamente in figura I.2i. Tali allineamenti sono comunemente utilizzati per realizzare dispositivi quali laser a QWs, e dispositivi che sfruttano gas bidimensionali sia di elettroni che di lacune (2DEG e 2DHG) nei quali il moto dei portatori risulta confinato lungo la direzione di crescita z e quasi libero nel piano $\langle x, y \rangle$. Se il sistema $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-y}Ge_y$ è depositato coerentemente ad un substrato rilassato $Si_{1-z}Ge_z$ allora, variando la concentrazione z è possibile variare il passo reticolare nel piano di crescita e controllare così lo stato di deformazione dell'intera eterostruttura mantenendo fisse le concentrazioni x e y .

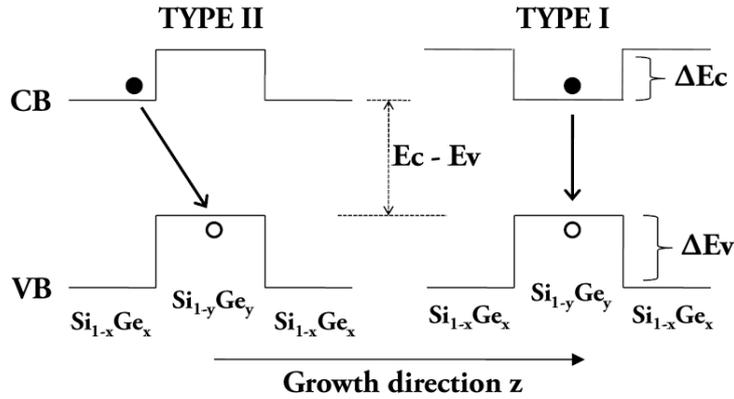


Figura I.2i: Rappresentazione schematica degli allineamenti di banda di tipo I e tipo II in eterogiunzioni $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$. I valori ΔE_C e ΔE_V sono rispettivamente le discontinuità di banda in BC e BV.

Quando uno strato di $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ deformato, è depositato su uno strato di $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ cubico, la distribuzione elettronica nelle vicinanze dell'interfaccia può subire forti variazioni rispetto alla situazione di Bulk che è stata studiata nel paragrafo precedente. In particolare, la presenza di interazioni Coulombiane a lungo raggio, fa sì che non sia più possibile definire facilmente un'energia fissa da prendere come riferimento.

Il risultato sorprendente, ottenuto nel lavoro di Van der Walle e Martin [10], con calcoli autoconsistenti basati su funzionale di densità locale (LDF) ha mostrato che il valore della discontinuità di banda in banda di valenza ΔE_V^{av} non dipende sensibilmente dallo stato di deformazione né dall'orientazione cristallografica salvo una piccola dipendenza lineare dalle concentrazioni. A questo lavoro sono seguiti un gran numero di verifiche sia sperimentali che teoriche, volte al calcolo di tale discontinuità media. Tra queste è importante citare il lavoro di Rieger e Vogl [22] nel quale si ricava l'offset per il sistema $s\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ su $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ rilassato includendo l'effetto della deformazione idrostatica:

$$\Delta E_V^{\text{av}} = (0.47 - 0.06y)(x - y) \quad \text{I.(1)}$$

Questa equazione permette di definire completamente l'allineamento di banda in banda di valenza.

Il profilo di banda in BC in eterostrutture SiGe deformate può essere dedotto aggiungendo ai valori medi E_{av} in banda di valenza l'energia della banda proibita, adeguatamente corretta con i contributi di deformazione. Si ricava così sia l'allineamento di banda che la discontinuità in banda di conduzione.

L'andamento dell'energia di banda proibita, al variare della concentrazione e dello stato tensionale è stata studiata principalmente per il sistema *Si-like* del tipo $s\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ (con $x < 0.5$) per il quale sono presenti in letteratura lavori sia sperimentali con misure di fotoluminescenza [23], [24], e fotocorrente [25], che teorici [26].

In molti lavori è stato studiato l'allineamento di tipo II che si realizza depositando QWs di $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ deformato compressivamente su Si(001) rilassato (vedi settore

(iv) figura I.2l). Con questa eterostruttura sono stati realizzati gas bidimensionali di lacune (2DHG) con ottime proprietà di trasporto [27].

Gas bidimensionali di elettroni (2DEG) sono stati invece realizzati in eterostrutture *Si-like* (con minimo a Δ) di tipo *s-Si/Si_{1-x}Ge_x* depositate su substrati virtuali a basso contenuto in germanio ($Ge\ x < 0,5$). Anche queste eterostrutture presentano allineamento di tipo II (vedi settore (i) figura I.2l) [28].

L'allineamento di tipo I presenta numerosi vantaggi tra i quali una più efficiente ricombinazione tra elettroni in BC e lacune in BV (transizioni interbanda) essendo entrambi i portatori confinati nello stesso epistrato. Questo allineamento è sfruttato in molteplici dispositivi quali Laser a QWs, e fotorivelatori a QWs nel vicino infrarosso (QWIPs). E' possibile realizzare un allineamento di tipo I in strutture *s-Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-y}Ge_y* per valori di concentrazioni $0,4 < x < y < 1$ (vedi settore (iii) figura I.2l). Come vedremo questa tipologia di eterostruttura è stata realizzata e studiata solo molto recentemente, realizzando 2DHG in BV in eterostrutture *Ge-like*.

Non sono invece presenti in letteratura lavori sperimentali su 2DEG in strutture *Ge-like* (con minimo ad L).

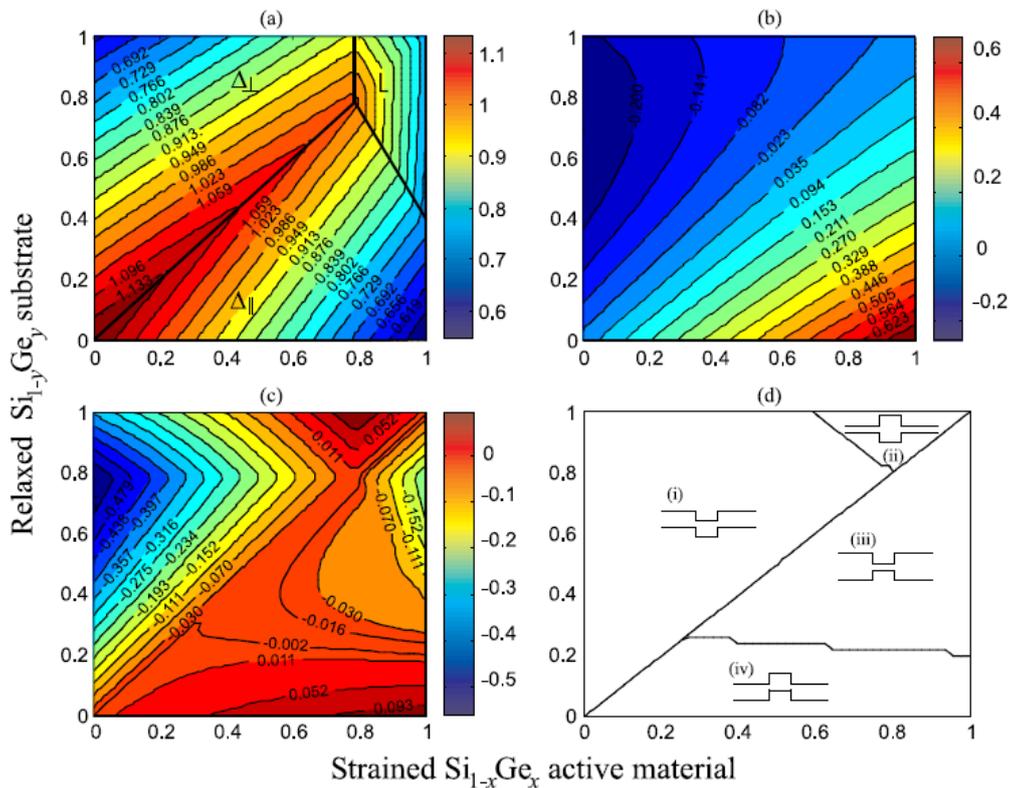


Figura I.2l: Banda proibita (a) discontinuità di banda in [eV], in banda di valenza (b), in banda di conduzione (c), e profilo di banda (d) in eterostrutture $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-y}Ge_y$ al variare sia della concentrazione x dello strato attivo (deformato in modo coerente al substrato) che della concentrazione y del substrato rilassato [13].

I.3 POZZI QUANTICI *s-Ge/SiGe*

Nella figura I.2l (regione iii) è mostrata la regione di concentrazioni (x,y) con $0.85 < (x,y) < 1$ per la quale si realizza un allineamento di banda di tipo I con struttura a bande di tipo *Ge-like*, $Si_{1-x}Ge_x$ (deformato)/ $Si_{1-y}Ge_y$ (cubico).

In questo paragrafo, sarà approfondito il sistema *s-Ge/SiGe* costituito da pozzi quantici di germanio deformato compressivamente, separati da barriere rilassate di $Si_{0.2}Ge_{0.8}$. L'allineamento di tipo I rende questa struttura molto promettente [29], e compatibile con la realizzazione di laser a cascata quantica (QCL), di tipo *n*, direttamente integrabili su piattaforma CMOS, [30] che sfruttino le alte proprietà elettroniche del Ge.

Nel germanio, gli elettroni confinati al punto L della BZ sono caratterizzati da un piccolo valor di massa efficace per il trasporto verticale, $m_{zz}=0.12m_0$ [15], (con m_0 = massa dell'elettrone libero). Questo valore di massa efficace consente di ottenere alti guadagni ottici, comparabili con quelli ottenuti con semiconduttori III-V, favorendo alti tassi di tunneling, necessari per lo sviluppo di dispositivi a cascata quantica.

Nel sistema *s-Ge/SiGe* è stato inoltre dimostrato forte effetto Stark da confinamento quantistico (QCSE) a temperatura ambiente [31], [32], [33], [34] comparabile con i valori ottenuti con semiconduttori III-V.

Il valore del potenziale di confinamento degli elettroni in banda di conduzione, detto discontinuità di banda (ΔE_c in figura I.3a), è un parametro chiave per la descrizione delle QWs, il suo valore determina infatti l'intervallo di energia delle transizioni intersottobanda, il numero di livelli elettronici confinati e le probabilità di tunneling in superreticoli. La predizione teorica del valore della discontinuità di banda in eterostrutture SiGe è complicata notevolmente dalla presenza dei campi di deformazione elastica, pertanto non vi è un accordo quantitativo, al variare dell'eterogiunzione, tra i diversi lavori teorici presenti in letteratura. Ciononostante, sia le simulazioni ottenute con metodo *k-p* che Tight-Binding (TB) (mostrata in figura I.2l) concordano nel predire valori di CBO oltre i 100 meV per il sistema *s-Ge/SiGe*.

Un importante obiettivo di questa tesi è stato quindi verificare sperimentalmente questo valore.

Passando ad una panoramica sulla problematica di deposizione delle MQWs Ge/SiGe va sottolineato che l'integrazione di queste eterostrutture su substrati di Si(001) necessita lo sviluppo di substrati virtuali rilassati $Si_{1-y}Ge_y$ ad alto contenuto in Ge $0.8 < y < 1$ che saranno discussi nei Capitoli II e III.

In questa tesi, sarà mostrato come mediante una accurata taratura dei parametri termodinamici di deposizione quali temperatura, pressione dei gas immessi, tempi di deposizione, sono stati depositati, tramite CVD, MQWs di alta qualità cristallina, bassa densità di difetti, spessore dei singoli epistrati controllato al nanometro, interfacce ben definite e concentrazione di lega controllata al percento.

L'allineamento di banda nel sistema $Si_{0.2}Ge_{0.8}/s-Ge/Si_{0.2}Ge_{0.8}$ abbreviato da ora in poi con *s-Ge/SiGe*, è mostrato in figura I.3a.

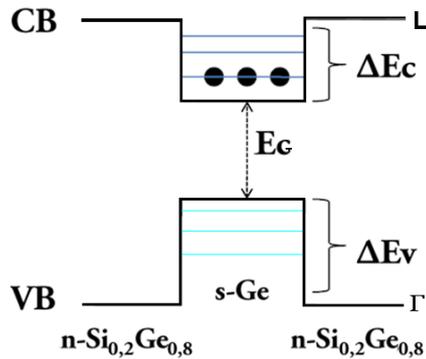


Figura I.3a: Profilo di banda schematico nel sistema *s-Ge/SiGe*. Drogando per co-deposizione le barriere di *SiGe* con atomi donori (fosforo) è possibile trasferire elettroni nel *Ge* e popolare così i livelli intersottobanda ad *L* nelle *QWs* di *Ge* deformato. Valori attesi della discontinuità di banda sono $\Delta E_c \sim 100-200 \text{ meV}$.

Al fine di popolare i livelli intersottobanda in BC, negli strati attivi vanno inseriti atomi donori (drogaggio di tipo *n*). Per i semiconduttori del IV gruppo, atomi donori sono: fosforo (P), Arsenico (As) e antimonio (Sb).

Per evitare la presenza degli atomi donori ionizzati all'interno della QW il drogante può essere immesso nelle barriere di *SiGe* sfruttando la tecnica di drogaggio selettivo (*modulation doping*). Gli elettroni vengono trasferiti all'interno della buca quantica fino a l'allinearsi dei livelli di Fermi in barriera e buca. Il trasferimento di carica dipenderà dalla concentrazione di donori nelle barriere ma sarà limitato dal valore della discontinuità tra l'energia dello stato donore nella barriera e l'energia del livello fondamentale nel pozzo. Con questa tecnica i donori ionizzati risultano separati spazialmente dagli elettroni e dal canale dove avviene il trasporto. Mediante il drogaggio selettivo si elimina il contributo dovuto allo scattering da impurezze cariche e si realizzano così gas bidimensionali ad alta mobilità anche a $T=0$ [35]. A seguito della separazione spaziale delle cariche vi è l'effetto di piegamento delle bande (*band bending*) che modifica della forma del potenziale lungo la direzione di crescita *z*.

Questo effetto perturba l'energia dei livelli intersottobanda e sarà discusso alla fine del seguente capitolo insieme ai principali effetti in QWs non ideali.

Al fine di depositare MQWs a deformazione compensata (vedi Capitolo II) le QWs *Ge/Si_{0,2}Ge_{0,8}* possono essere depositate coerentemente ad un substrato virtuale *Si_{1-y}Ge_y* con $y=0.9$. In questo caso, le barriere di *Si_{0,2}Ge_{0,8}* sono sottoposte a deformazione tensile che rimuove parzialmente la degenerazione del minimo a Δ in BC (vedi paragrafo I.2) mentre le QWs di germanio sono sottoposte a pari deformazione compressiva.

L'allineamento in BC nel sistema *Ge/SiGe* a deformazione compensata è mostrato schematicamente in figura I.3b.

L'energia del minimo a Δ_2 è molto sensibile allo stato di deformazione e, come sarà discusso dettagliatamente nel Capitolo IV, la differenza in energia tra i minimi nella barriera e nella buca, $(E_{\Delta_2} - E_L)$ può in questo caso essere molto ridotta incrementando così lo scattering intervallale da *L* a Δ_2 .

Vedremo nel capitolo IV come questa energia influisca sull'efficienza del trasferimento di carica da barriera a pozzo.

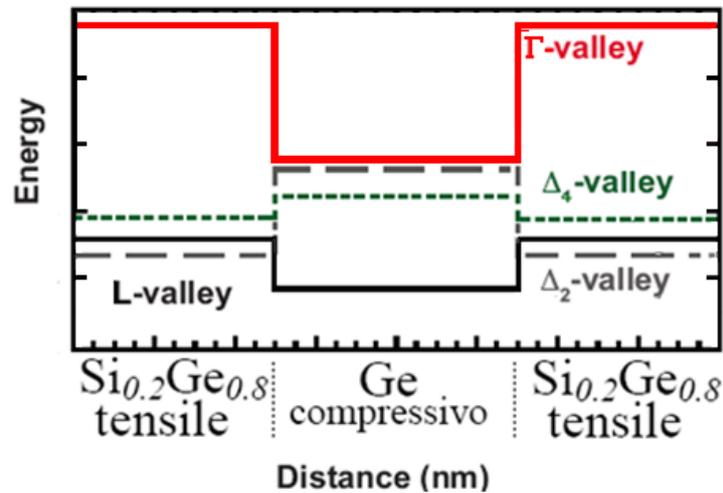


Figura I.3b: Allineamento di banda in BC eterostrutture $Ge/Si_{0.15}Ge_{0.85}$ a deformazione compensata.

I.4 TEORIA delle TRANSIZIONI INTERSOTTOBANDA in QWs

I.4a Livelli intersottobanda in Banda di conduzione

Gli stati elettronici e le funzioni d'onda di un elettrone in un pozzo rettangolare possono essere descritti nel formalismo della funzione involuppo in approssimazione singolo elettrone e di massa efficace.

In questo paragrafo ci concentreremo sul determinare gli elementi di matrice per le transizioni intersottobanda in banda di conduzione per semiconduttori a banda proibita indiretta in presenza di un tensore di massa non diagonale.

Gli effetti collettivi e gli effetti a molti corpi possono essere successivamente introdotti come correzioni e trattate in approssimazione di risposta lineare. Una trattazione dettagliata dei processi di assorbimento intersottobanda esula dallo scopo di questo capitolo, e può essere trovata nei testi [36] e [37] oltre che nei lavori di E.R. Brown e S.J. Eglash [38], C. Yang [39] W. Xu [40] e S. K. Chun [41] e Stern [42]. Nella seguente trattazione si assumerà la massa efficace indipendente dalla posizione (z) e dall'energia (perfetta parabolicità delle bande).

L'origine dell'asse z è posta in modo tale che le barriere, di altezza ΔE_c , risultino alle coordinate $z=0$, e $z=L_z$ dove L_z è la larghezza della QW.

L'equazione di Schrödinger nel caso di una singola banda, è:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \mathcal{W}_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} + eV(z) \right] F(\mathbf{r}) = \varepsilon F(\mathbf{r}) \quad \text{I.(2)}$$

con $\mathbf{r}=x,y,z$

dove $V(z)$ è definito da:

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{se } 0 < z < L_z \\ \Delta E_c^L & \text{altrove} \end{cases} \quad \text{I.(3)}$$

Nella I.(2), con \mathcal{W}_{ij} è stato indicato il tensore di massa efficace (simmetrico) definito da:

$$\mathcal{W}_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad \text{I.(4)}$$

Dato che il potenziale dipende unicamente da z possiamo cercare soluzioni dell'equazione di Schrödinger disaccoppiate del tipo [42]:

$$F(x, y, z) = \frac{1}{(L_x L_y)^{1/2}} \varphi(z) \exp(ik_x x + ik_y y) \quad \text{I.(5)}$$

L_{xy} sono dei fattori di normalizzazione corrispondenti alle dimensioni di integrazione nel piano. L'equazione di Schrödinger in z diventa allora:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \mathcal{W}_{zz} \frac{d^2 \varphi}{dz^2} - \hbar^2 (\mathcal{W}_{xz} k_x + \mathcal{W}_{yz} k_y) \frac{d\varphi}{dz} - [eV(z) + E'] \varphi(z) = 0 \quad \text{I.(6)}$$

dove E' è definito da:

$$E = E' + \frac{1}{2} \hbar^2 (\mathcal{W}_{xx} k_x^2 + \mathcal{W}_{yy} k_y^2 + \mathcal{W}_{xy} k_x k_y) \quad \text{I.(7)}$$

Facendo un opportuna sostituzione è possibile eliminare il termine di derivata prima rispetto a z nella I.(6):

$$\varphi(z) = \psi(z) \exp[-iz(\mathcal{W}_{xz} k_x + \mathcal{W}_{yz} k_y)/\mathcal{W}_{zz}] \quad \text{I.(8)}$$

Con questa sostituzione l'equazione di Schrödinger $\psi(z)$ per la diventa:

$$\frac{d^2 \psi_n}{dz^2} + \frac{2}{\hbar^2 \mathcal{W}_{zz}} [E_n'' + eV(z)] \psi_n(z) = 0 \quad \text{I.(9)}$$

Dove con n è stato indicato l'indice di sottobanda. L'energia totale del sistema può essere scritta:

$$\begin{aligned} \varepsilon_j(k_x k_y) = E_j'' & \\ & + \frac{1}{2} \hbar^2 \left[\left(\mathcal{W}_{xx} - \frac{\mathcal{W}_{xz}^2}{\mathcal{W}_{zz}} \right) k_x^2 \right. \\ & \left. + 2 \left(\mathcal{W}_{xy} - \frac{\mathcal{W}_{yz} \mathcal{W}_{xz}}{\mathcal{W}_{zz}} \right) k_x k_y + \left(\mathcal{W}_{yy} - \frac{\mathcal{W}_{yz}^2}{\mathcal{W}_{zz}} \right) k_y^2 \right] \end{aligned} \quad \text{I.(10)}$$

Le energie E_j'' sono le energie intersottobanda, calcolate dal minimo in banda di conduzione, ed il termine restante tiene conto dell'energia cinetica nel piano (ε_{xy}). Per avere un'idea dell'andamento delle energie dei livelli intersottobanda E_j'' è utile studiare la cosiddetta *approssimazione di buca infinita*. Questa consiste a considerare un potenziale di confinamento $e\tilde{V}(z)$ definito da:

$$\tilde{V}(z) = \begin{cases} 0 & \text{se } 0 < z < L_z \\ +\infty & \text{altrove} \end{cases} \quad \text{I.(11)}$$

In questa approssimazione le funzioni d'onda sono nulle al di fuori della buca:

$$\tilde{\psi}_n(z \leq 0) = \tilde{\psi}_n(z \geq L_z) = 0 \quad \text{I.(12)}$$

In questa ipotesi, il moto lungo z può essere disaccoppiato da quello nel piano, possiamo ricavare, in approssimazione di buca infinita, la componente in z della funzione d'onda. Risolvendo la I.(9) all'interno della buca:

$$-\frac{\hbar^2 \mathcal{W}_{zz}}{2} \frac{d^2 \psi_n}{dz^2} = E_n'' \psi_n(z) \quad \text{I.(13)}$$

La soluzione sarà data dalle autofunzioni:

$$\psi_n(z) = \left(\frac{2}{L_z} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{n\pi}{L_z} z \right) = \left(\frac{2}{L_z} \right)^{1/2} \sin(k_n z) \quad \text{I.(14)}$$

con n = indice di sottobanda

con le energie dei livelli:

$$E_n'' = \frac{\hbar^2 \mathcal{W}_{zz}}{2} \left(\frac{n\pi}{L_z} \right)^2 \quad \text{I.(15)}$$

Nella I.(15) è utile notare come in approssimazione di buca infinità, l'energia dei livelli intersottobanda dipenda unicamente dalla massa efficace e dalla larghezza della QW (L_z). La I.(15) è generalmente usata per predire qualitativamente l'andamento delle energie intersottobanda al variare dello spessore della QW. Considerando condizioni al contorno diverse dalle I.(12) sia le energie intersottobanda che le autofunzioni $\psi_n(z)$ dipenderebbero da k_x e k_y e in tal caso le funzioni d'onda non sarebbero più esplicitabili come nella I.(14).

I.4b Analisi perturbativa

L'interazione del sistema con radiazione può essere trattato in modo perturbativo. L'Hamiltoniana totale del sistema sarà $H = H_0 + H_p$ con $H_0 = 1/2 \sum_{i,j} \mathcal{W}_{ij} P_i P_j$ e la perturbazione può essere espressa con:

$$H_p = -\frac{e}{c} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\mathcal{W}_{ij}}{2} ([A_i, P_j]_+ - \frac{e}{c} A_i A_j) \quad \text{I.(16)}$$

Dove il termine tra parentesi quadre è l'anticommutatore tra il l'operatore momento $P_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}$ ed il potenziale vettore. Quest'ultimo può essere espresso come combinazione lineare di onde piane:

$$\mathbf{A} = \sum_{n=1}^3 A_n \hat{e}_n \exp [i(\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + c. c. \quad \text{I.(17)}$$

Dove \hat{e}_n è un vettore unitario di base e $\boldsymbol{\beta}$ è il vettore di propagazione che verifica $\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\beta} = 0$. Le autofunzioni non perturbate $F(\mathbf{r})$ sono soluzioni dall'equazione di Schrödinger:

$$\left(\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \mathcal{W}_{ij} P_i P_j \right) F(\mathbf{r}) = \varepsilon F(\mathbf{r}) \quad \text{I.(18)}$$

e sono definite dal prodotto delle funzioni di Bloch e della funzione involuppo:

$$F_n(\mathbf{r}) = \psi_n(z) \frac{\exp[i(k_x + k_y)]}{(L_x L_y)^{1/2}} \exp[-i(k_{xy} z)] \quad \text{I.(19)}$$

$$\text{con } k_{xy} = (\mathcal{W}_{xz} k_x + \mathcal{W}_{yz} k_y) / \mathcal{W}_{zz}$$

La variazione di $F_n(\mathbf{r})$ lungo la direzione z perpendicolare al piano delle QWs è descritta dalla funzione involuppo $\psi_n(z)$. Queste variano lentamente su scala

atomica [37] e sono state esplicitate nella I.(14) in approssimazione di massa efficace.

Consideriamo il caso in cui, sotto l'influenza della perturbazione, il potenziale vettore induca la transizione tra lo stato F_1 corrispondente alla prima sottobanda allo stato F_2 della seconda sottobanda. Applicando la Regola d'oro di Fermi possiamo esprimere il tasso di questa transizione:

$$R_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{21}|^2 \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega) \quad \text{I.(20)}$$

con $|H_{21}| = \langle F_2 | H_p | F_1 \rangle$

Approssimando la funzione delta con una forma di riga Lorenziana normalizzata:

$$R_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{21}|^2 \frac{\Gamma/2\pi}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2/4} \quad \text{I.(21)}$$

Dove Γ è la larghezza totale a mezza altezza, legata al tempo di vita media τ_s nello stato eccitato: $\Gamma \cong \hbar/\tau_s$. Nell'ipotesi $\exp(i\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{r}) = 1$, che è valida quando si possa trascurare l'energia nel piano definita nella I.(10), $\varepsilon_{xy} \ll \hbar\omega$, e, sfruttando l'ortogonalità tra le funzioni involuppo $\psi_n(z)$ in una stessa banda, l'elemento di matrice $|H_{21}|$ può essere ricavato esplicitamente:

$$\begin{aligned} & \langle F_2 | H_p | F_1 \rangle \\ &= \sum_{j=1}^3 \frac{2e\hbar}{c} \frac{\mathcal{W}_{jz} A_j i k_1}{L_x L_y L_z} \int_0^{L_z} \int_{-L_y/2}^{L_x/2} \int_{-L_x/2}^{L_y/2} \times \sin(k_1 z) \cos(k_2 z) dx dy dz \\ & \quad \times e^{i(k_{x1}-k_{x2})x} \times e^{i(k_{y1}-k_{y2})y} \times e^{i(k_{xy2}-k_{xy1})z} \end{aligned} \quad \text{I.(22)}$$

Con $k_j = \frac{j\pi}{L_z}$

L'integrazione della I.(22) porta al rate di transizione:

$$R_{12} = \frac{64\hbar e^2 k_1^2 (A_x \mathcal{W}_{xz} + A_y \mathcal{W}_{yz} + A_z \mathcal{W}_{zz})^2 \Gamma}{9\pi^2 c^2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2/4} \times \delta(k_{x2}, k_{x1}) \delta(k_{y2}, k_{y1}) \quad \text{I.(23)}$$

Il tasso di assorbimento per unità di area, indicato con S_{12} , dipenderà da R_{12} e dal valore delle funzioni di occupazione dei livelli 1 e 2 espresse tramite la distribuzione di Fermi $f(\varepsilon)$:

$$S_{12} = \frac{1}{L_x L_y} \sum_{\substack{\mathbf{k}_{1x}, \mathbf{k}_{2x} \\ \mathbf{k}_{1y}, \mathbf{k}_{2y}}} R_{12} f(\varepsilon_1) [1 - f(\varepsilon_2)] = \frac{R_{12}}{2\pi^2} \int_0^\infty f(\varepsilon_1(\mathbf{k}_{1\perp})) d\mathbf{k}_{1\perp} \quad \text{I.(24)}$$

con $\mathbf{k}_{1\perp} = \mathbf{k}_{1x}, \mathbf{k}_{1y}$

Per via della conservazione del momento trasverso (k_x, k_y) e della I.(10) risulta che in R_{12} , $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = E_2'' - E_1''$.

Nel secondo passaggio della I.(24) è stato assunto popolato unicamente il livello fondamentale e sono state integrate le coordinate x ed y in tutto il piano. Il termine che moltiplica R_{12} nella I.(24) corrisponde alla la densità bidimensionale di portatori σ , definita da:

$$\sigma = \frac{k_B T}{\pi \hbar^2} m_d \ln\{1 + \exp[(\varepsilon_f - E_1)/k_B T]\} \quad \text{I.(25)}$$

Dove ε_f è l'energia di Fermi, m_d è la massa densità degli stati ad L [42]:

$$m_{dL} = (\mathcal{W}_{xx} \mathcal{W}_{yy})^{-1/2}$$

1.4c Coefficiente di assorbimento bidimensionale

Attraverso misure di spettroscopia in assorbimento è possibile ricavare l'assorbimento frazionale associato al passaggio della radiazione attraverso una singola QW. Quest'ultima può essere assimilata ad uno strato di carica bidimensionale, cosicché l'assorbimento frazionale α_{2D} risulta essere una quantità adimensionale. Il parametro α_{2D} così definito, è legato al rate di assorbimento per unità di area, indicato con S_{12} nell'equazione I.(24) attraverso la relazione [43]:

$$\alpha_{2D}(\omega) = \frac{\hbar \omega}{I} \sum_{\gamma=1}^{M_c} S_{12}^{\gamma} = \frac{2\pi c \hbar}{\eta |\mathbf{A}|^2 \omega} \sum_{\gamma=1}^{M_c} S_{12}^{\gamma} \quad \text{I.(26)}$$

Nel secondo passaggio è stato espresso il flusso di fotoni incidente I tramite il potenziale vettore \mathbf{A} , η è l'indice di rifrazione del materiale, γ è l'indice di valle ed M_c la degenerazione di valle. Nel caso del germanio l'indice di rifrazione è $\eta=4$, la degenerazione di valle ad L è $M_c=4$. Si può dimostrare che gli ellissoidi con stessa delle masse principali m_l e m_t e orientati tali da avere la stessa \mathcal{W}_{zz} possiedono stessa massa di densità degli stati, pertanto la densità elettronica può essere assunta equamente distribuita tra i quattro ellissoidi ($\sigma_T = \sum_{\gamma}^{M_c} \sigma$) il che porta ad un espressione per α_{2D} :

$$\alpha_{2D}(\omega) = \frac{128 \hbar^2 e^2}{9\pi \eta c \omega} \sum_{\gamma}^{M_c} \frac{(A_x \mathcal{W}_{xz}^{\gamma} + A_y \mathcal{W}_{yz}^{\gamma} + A_z \mathcal{W}_{zz}^{\gamma})^2}{|\mathbf{A}|^2} \times \frac{\Gamma k_1^2 \sigma_T}{(E_{21} - \hbar \omega)^2 + \Gamma^2/4} \quad \text{I.(27)}$$

Con $E_{21} = E_2'' - E_1''$. L'approssimazione di buca infinita fa sì che k_1 e k_2 siano indipendenti dall'orientamento degli ellissoidi, il che ci permette di usare la relazione ricavata dalla I.(15):

$$k_1^2 = 2E_{21}/3\hbar^2\mathcal{W}_{zz} = 2\omega_0/3\hbar\mathcal{W}_{zz}$$

Per $\Gamma \ll \hbar\omega_0$ il massimo dell'espressione precedente si ha per $\omega = \omega_0$ il che ci permette di utilizzare l'espressione approssimata:

$$\alpha_{2D}(\omega_0) = \frac{1024\hbar^2 e^2 \sigma_T}{27\pi\eta\Gamma c \mathcal{W}_{zz}} \sum_{\gamma}^{M_c} \frac{(A_x \mathcal{W}_{xz}^{\gamma} + A_y \mathcal{W}_{yz}^{\gamma} + A_z \mathcal{W}_{zz}^{\gamma})^2}{|A|^2} \quad \text{I.(28)}$$

E' conveniente introdurre un fattore geometrico adimensionale $G(\theta, \varphi)$ che caratterizza l'accoppiamento del campo con gli ellissoidi:

$$\alpha_{2D}(\omega_0) = \frac{1024\mathcal{W}_{zz} \hbar e^2 \sigma_T}{27\pi\eta\Gamma c} G(\theta, \varphi)$$

$$G(\theta, \varphi) = \frac{1}{\mathcal{W}_{zz}^2} \sum_{\gamma}^{M_c} \frac{(A_x \mathcal{W}_{xz}^{\gamma} + A_y \mathcal{W}_{yz}^{\gamma} + A_z \mathcal{W}_{zz}^{\gamma})^2}{|A|^2} \quad \text{I.(29)}$$

Il fattore geometrico $G(\theta, \varphi)$ dipenderà dalla geometria di eccitazione, ovvero dalla direzione di propagazione e dalla polarizzazione dell'onda incidente rispetto alle direzioni degli ellissoidi. Questa è espressa attraverso gli angoli θ e φ come mostrato in figura I.4a.

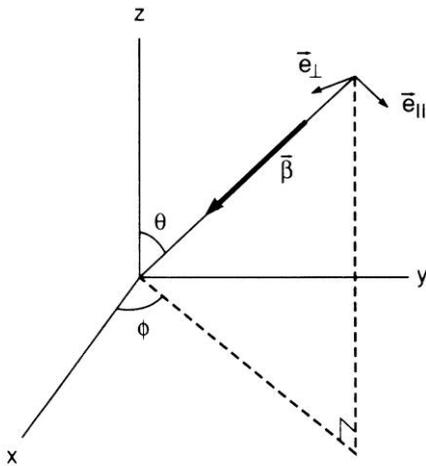


Figura I.4a: Coordinate sferiche per descrivere la propagazione della radiazione rispetto alle coordinate cristalline (z = direzione di crescita). Il potenziale vettore A può essere scomposto nelle polarizzazioni lineari A_{\perp} e A_{\parallel} lungo i versori \vec{e}_{\perp} e \vec{e}_{\parallel} rispettivamente ortogonale e parallelo al piano $\langle \vec{\beta}, z \rangle$ di incidenza.

Nel caso di un materiale depositato lungo la (001) e di una radiazione descritta dal potenziale vettore $\mathbf{A}=(A_{\perp}, A_{\parallel})$, attraverso considerazioni puramente geometriche, si può determinare il fattore di accoppiamento $G(\theta, \varphi)$ al variare della orientazione degli ellissoidi ad energia costante. Il risultato è mostrato in tabella I.(c):

| (001) QWs | Γ -Valley | X-Valley | L-Valley |
|-----------------|------------------|------------------|---|
| A_{\perp} | 0 | 0 | $\frac{\mathcal{W}_{zz}^{-2}}{9m_{lt}}$ |
| A_{\parallel} | $\sin^2(\theta)$ | $\sin^2(\theta)$ | $\frac{\mathcal{W}_{zz}^{-2} \cos^2(\theta)}{9m_{lt}} + \sin^2(\theta)$ |

$$m_{lt} = m_l m_t / (m_l - m_t)$$

Tabella I.(c): Fattore cristallografico adimensionale di accoppiamento $G(\theta, \varphi)$ con gli angoli definiti nella figura I.4a per QWs di materiali con diverse orientazioni cristallografiche degli ellissoidi ad energia costante.

La relazione tra le masse efficaci principali longitudinale (m_l) e trasversa (m_t) e gli elementi del tensore massa efficace \mathcal{W}_{ij} sono mostrati in tabella I.(d) per il caso particolare di buche quantiche depositate lungo la direzione di crescita (001).

| (001) QW | γ | \mathcal{W}_{zx} | \mathcal{W}_{zy} | \mathcal{W}_{zz} | \mathcal{W}_{xx} | \mathcal{W}_{yy} |
|----------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------------|
| L-Valley | 4 | $\frac{1}{\pm 3m_{lt}}$ | $\frac{1}{\pm 3m_{lt}}$ | $\frac{2m_l + m_t}{3m_l m_t}$ | $\frac{1}{m_t}$ | $\frac{3}{2m_l + m_t}$ |
| | | 0 | 0 | $\frac{1}{m_l}$ | $\frac{1}{m_t}$ | $\frac{1}{m_t}$ |
| X-Valley | 4 | 0 | 0 | $\frac{1}{m_t}$ | $\frac{1}{m_t}$ | $\frac{1}{m_l}$ |

Tabella I.(d): Tensore reciproco di massa efficace per semiconduttori a valle L e X in funzione delle masse principali ($m_{lt} = \frac{m_l m_t}{m_l - m_t}$).

Nella I.(29) è possibile notare che in presenza di un tensore di massa efficace anisotropo, le transizioni intersottobanda in banda di conduzione possono essere indotte da un campo con qualsiasi stato di polarizzazione.

Questa proprietà differenzia il Ge dai materiali più comunemente utilizzati in dispositivi che sfruttano transizioni intersottobanda, quali eterostrutture di materiali III-V, e eterostrutture *Si-like* depositate su Si(001). Per questi, il tensore massa efficace risulta diagonale (i.e. $\mathcal{W}_{zx} = \mathcal{W}_{zy} = 0$) nella direzione di crescita (vedi tabella I.(d)). Nel caso di tensore di massa diagonale, la I.(29) impone la condizione che l'onda elettromagnetica incidente possieda una componente non nulla del campo elettrico lungo la direzione di crescita z al fine di eccitare transizioni intersottobanda nelle QWs. Questa polarizzazione è comunemente denominata polarizzazione TM (*transverse magnetic*) in relazione con il modo guidato TM.

Questa condizione di accoppiamento si traduce nell'impossibilità di realizzare emettitori o rivelatori basati su transizioni intersottobanda in geometria di incidenza normale a meno che l'onda incidente non venga deflessa in prossimità delle QWs tramite sofisticati *gratings* superficiali in modo tale da conferirle una componente di campo lungo z .

Nel Ge, grazie ai termini non diagonali del tensore di massa è possibile eccitare transizioni ISB anche tramite un'onda elettromagnetica ad incidenza normale, o in polarizzazione TE (*transverse electric*), per la quale il campo elettrico giace nel piano delle QWs.

Le proprietà di simmetria del potenziale fanno sì che siano permesse solo transizioni intersottobanda tra autostati di diversa parità (quindi $\Delta n = \text{dispari}$).

A questo punto è utile includere alcune considerazioni sulla forza dell'oscillatore. Per una transizione da uno stato $i \rightarrow j$ quest'ultima è definita dalla relazione vettoriale [41]:

$$f_{i \rightarrow j}^{\gamma} = \frac{2m_0}{\hbar\omega_0} |\langle \psi_i | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \vec{\mathcal{W}}^{\gamma} \cdot \mathbf{p} | \psi_j \rangle|^2 \quad \text{I.(30)}$$

Dove γ è l'indice di valle in banda di conduzione, m_0 la massa dell'elettrone libero, ω_0 è la frequenza angolare della transizione e $\boldsymbol{\epsilon}$ e \mathbf{p} sono i vettori di polarizzazione e di momento. La forza dell'oscillatore per una direzione di eccitazione qualunque può essere scritta:

$$f_{i \rightarrow j}^{\gamma} = \frac{2m_0}{\hbar\omega_0} (\epsilon_x \mathcal{W}_{xz}^{\gamma} + \epsilon_y \mathcal{W}_{xy}^{\gamma} + \epsilon_z \mathcal{W}_{zz}^{\gamma})^2 |\langle F_j | \mathbf{P}_z | F_i \rangle|^2 \quad \text{I.(31)}$$

E' utile notare che f non dipende dalla larghezza del pozzo.

L'elemento di matrice della I.(31) per la transizione dal livello n al livello $n+1$ può essere esplicitato in approssimazione di buca infinita:

$$f_{n \rightarrow n+1}^Y = \frac{m_0}{\mathcal{W}_{zz}^Y} (\epsilon_x \mathcal{W}_{xz}^Y + \epsilon_y \mathcal{W}_{xy}^Y + \epsilon_z \mathcal{W}_{zz}^Y)^2 \times \frac{64 (n+1)^2 (n+2)^2}{\pi^2 (2n+3)^3} \quad \text{I.(32)}$$

La I.(32) mostra che la forza dell'oscillatore $f_{n \rightarrow m}^Y$ aumenta con l'indice di sottobanda n e diminuisce fortemente all'aumentare di $\Delta n = m - n$. Se si assume popolato solo il livello 1, nel caso di un materiale con tensore di massa diagonale ($\mathcal{W}_{xz}^Y = \mathcal{W}_{yz}^Y = 0$ e $\mathcal{W}_{zz}^Y = (m^*)^{-1}$), ed eccitazione lungo z , la I.(32) permette di calcolare la forza dell'oscillatore per la transizione $1 \rightarrow 2$:

$$f_{1 \rightarrow 2} = 0.96 \frac{m_0}{m^*} = 0.96 \times \mathcal{W}_{zz}^Y$$

con \mathcal{W}_{zz}^Y espresso in unità di m_0 e con la regola di somma $\sum_m f_{n,m}^Y = 1 \times \mathcal{W}_{zz}^Y$.

Vedremo che tale approssimazione sulla forza dell'oscillatore risulta soddisfacente anche nel caso di QWs di Ge studiate in questa tesi. In queste ipotesi, questo ci permetterà a tutti gli effetti di considerare unicamente le transizioni dominanti con $\Delta n = 1$.

In figura I.4b è riportato il valore della forza dell'oscillatore per il sistema $s\text{-Ge}/\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ calcolato in Ref [41] al variare della direzione di incidenza della radiazione descritta dagli angoli θ e φ descritti in figura I.4a.

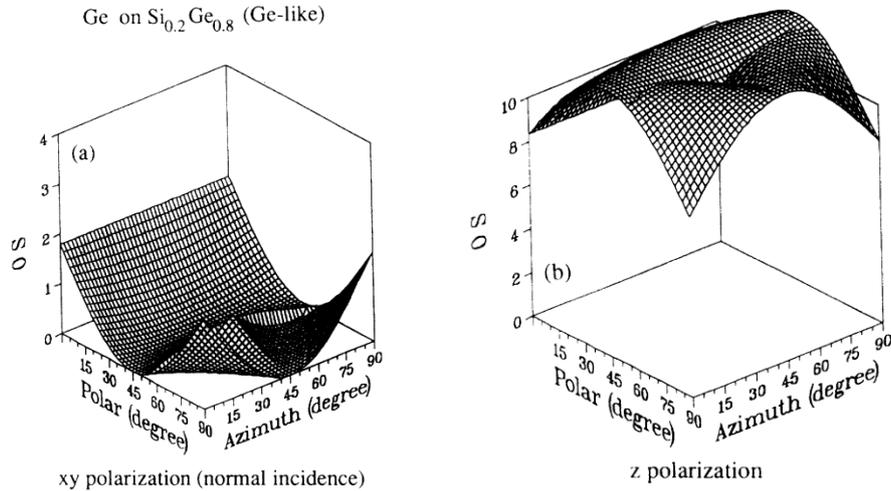


Figura I.4b: Calcolo della forza dell'oscillatore f_{12} per il sistema $s\text{-Ge}/\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ al variare delle coordinate sferiche per radiazione con polarizzazione xy (incidenza normale) e polarizzazione lungo z Ref [41].

La figura I.4b evidenzia come in caso di incidenza normale su QWs $s\text{-Ge/Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ la forza dell'oscillatore in incidenza normale sia $f_{1\rightarrow 2}^{normal} \cong 1.79$ contro il valore $f_{1\rightarrow 2}^{parallel} \cong 8.33$ nel caso di incidenza parallela alle QWs. Questo fatto è di grande interesse per lo sviluppo di rivelatori/emettitori ad incidenza normale nell'intervallo THz.

I.5 EFFETTI DI NON IDEALITA'

Finora il problema della caratterizzazione degli autostati intersottobanda è stato trattato in:

- approssimazione di buca infinita.
- perfetta parabolicità delle bande
- approssimazione di elettrone singolo

In questo paragrafo studiamo alcuni degli effetti di non idealità in QWs reali. L'analisi che sarà presentata non ha alcuna pretesa di completezza ed è volta principalmente a presentare gli aspetti fisici più intuitivi legati a questi effetti. Dettagli sono presenti in una moltitudine di lavori sperimentali e teorici tra i quali è importante citare il lavoro di Ando [35], Nee [44] e Helm [45].

L'approssimazione di cariche non interagenti è tanto valida quanto più l'energia cinetica dei portatori è maggiore della loro energia di auto-interazione. Questa approssimazione è generalmente valida in QWs per piccole masse efficaci, piccole discontinuità di banda, alta costante dielettrica, e concentrazioni tipiche di $n_{2D}=10^{12}\text{cm}^{-2}$.

In QWs reali la discontinuità di banda (finita) fa sì che a differenza del caso ideale di barriera infinita, le funzioni d'onda penetrano nelle barriere e solo un numero finito di livelli risulta confinato. Questo effetto è schematicamente illustrato in vedi figura I.5a.

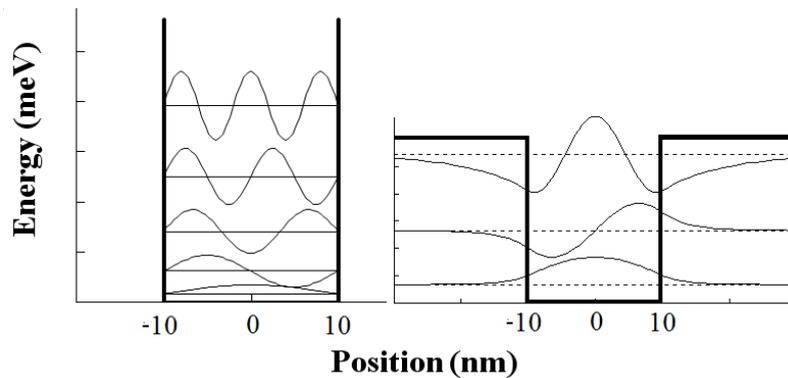


Figura I.5a: Livelli confinati e penetrazione nelle barriere della funzione d'onda in QWs reali.

La penetrazione nelle barriere sarà maggiore in QWs strette e cresce con l'indice di sottobanda n .

La non parabolicità delle bande consiste nella dipendenza in energia della massa efficace. Il livello fondamentale non è perturbato da questo effetto che è schematicamente descritto in figura I.5b.

La non parabolicità si traduce in un incremento con l'energia della massa efficace (con conseguente diminuzione dell'energia dei livelli) proporzionale ad n . Questo effetto è responsabile quindi di un *red-shift* della transizione fondamentale. La non parabolicità ha anche delle ripercussioni sulla forma di riga delle transizioni che saranno commentate nel capitolo IV.

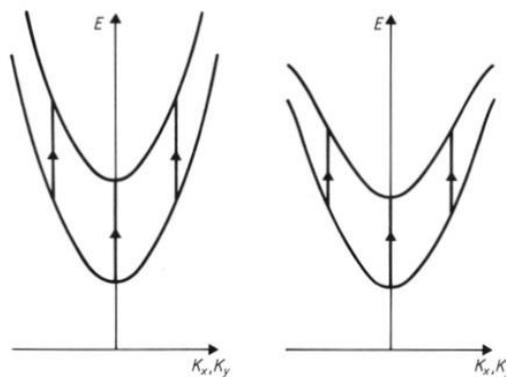


Figura I.5b: Effetto della non parabolicità delle bande in banda di conduzione sulla dispersione del piano. Le frecce mostrano transizioni intersottobanda. Come è mostrato la non parabolicità riduce l'energia tra i livelli. Sottobande ad alte energie sono più soggette ad effetti di non-parabolicità.

Per studiare le transizioni ISB le QWs devono essere drogate. Nella tecnica del drogaggio selettivo, la carica è inserita nelle barriere per codeposizione di atomi

donori. La carica è successivamente trasferita all'interno del pozzo quantico, lasciando nella barriera una quantità di donori ionizzati separati spazialmente dagli elettroni trasferiti.

Il campo Coulombiano generato da queste cariche di segno opposto, è a l'origine dell'effetto denominato piegamento delle bande. Questo ha come effetto principale un *blue-shift* delle energie dei livelli intersottobanda profondi ed un *red-shift* degli ultimi livelli confinati.

Il livello fondamentale si avvicina in energia al primo livello eccitato con conseguente *red-shift* della transizione fondamentale $1 \rightarrow 2$. L'effetto del band bending è schematicamente illustrato in figura I.5c. L'andamento nei livelli eccitati dipenderà sensibilmente dalla lunghezza di penetrazione delle funzioni d'onda nelle barriere.

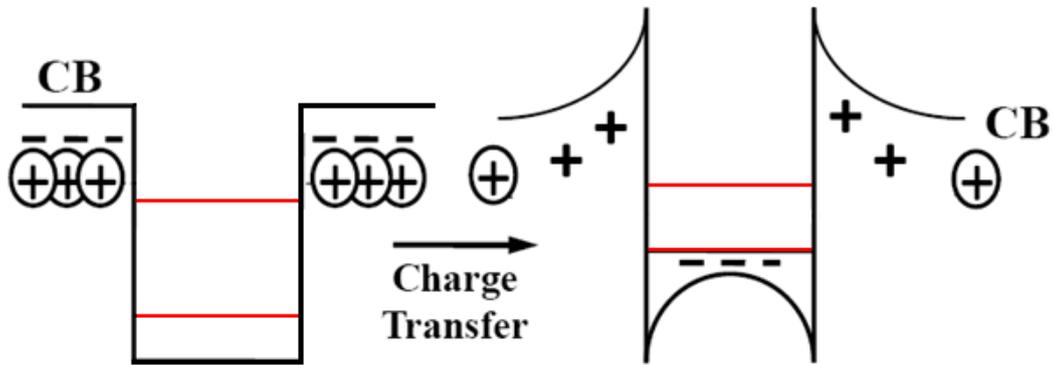


Figura I.5c: Rappresentazione schematica del fenomeno di piegamento delle bande sulla transizione fondamentale ISB a seguito del trasferimento di carica.

In misure di spettroscopia in assorbimento gli effetti collettivi di interazione e-e non sono in genere trascurabili e spostano la frequenza di risonanza rispetto al valore dato dalla nuda separazione dei livelli intersottobanda. In tal caso, la descrizione dell'assorbimento in termini di processo a singola particella, viene a cadere e, ed è necessario stimare il contributo dovuto agli effetti collettivi. Tra questi, il più importante è il contributo di depolarizzazione.

Per illustrare brevemente il contributo di depolarizzazione consideriamo una QW (con massa efficace isotropa per semplicità) schematizzata come una guida di larghezza d_{eff} e conducibilità σ data da [46]:

$$\sigma_{zz}(\omega) = \frac{n_{2D} f_{12} e^2}{m} \frac{-i\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega/\tau} \quad \text{I.(33)}$$

dove $\hbar\omega_0 = E_2 - E_1$ è la separazione in energia dei livelli 1 e 2, τ è una costante fenomenologica di rilassamento. La transizione intersottobanda è indotta da un campo esterno $\mathbf{E} = E \exp(i\omega t) \hat{\mathbf{z}}$ che induce una corrente per unità di superficie:

$$J_z = \sigma_{zz}(\omega) \frac{E}{\varepsilon_{zz}(\omega)} \quad \text{I.(34)}$$

dove la conducibilità dielettrica $\varepsilon_{zz}(\omega)$ è data da:

$$\varepsilon_{zz}(\omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\kappa_{sc}\omega} \frac{1}{d_{eff}} \sigma_{zz}(\omega) \quad \text{I.(35)}$$

Con κ_{sc} costante dielettrica statica del semiconduttore. L'assorbimento per unità di area sarà dato da:

$$A_S = \frac{1}{2} \Re(J_z)E = \frac{1}{2} \Re \left(\frac{\sigma_{zz}(\omega)}{\varepsilon_{zz}(\omega)} \right) E^2 = \frac{1}{2} \Re \tilde{\sigma}_{zz}(\omega) E^2 \quad \text{I.(36)}$$

La risonanza avviene in corrispondenza dei poli di $\tilde{\sigma}_{zz}$. Questi possono essere espressi in modo analogo alla I.(33):

$$\tilde{\sigma}_{zz}(\omega) = \frac{n_{2D} f_{12} e^2}{m} \frac{-i\omega}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 - 2i\omega/\tau} \quad \text{I.(37)}$$

Con:

$$\tilde{\omega}_0^2 = \omega_0^2 + \tilde{\omega}_p^2$$

Dove

$$\tilde{\omega}_p^2 = \frac{4\pi n_{2D} e^2 f_{12}}{\kappa_{sc} m d_{eff}} \quad \text{I.(38)}$$

La quantità $\tilde{\omega}_p$ è detta frequenza di plasma, il suo valore dipende dal materiale e dalla densità di carica nello strato bidimensionale. Da un punto vista fisico, il contributo di depolarizzazione proviene dal fatto che un elettrone vede un campo schermato, diverso da quello esterno per via del campo medio prodotto dagli altri elettroni, i quali, a loro volta subiscono una polarizzazione indotta dal campo esterno.

Se il campo medio è calcolato in *approssimazione* di *Hartree*, generalmente sovrastima la repulsione Coulombiana e con essa il reale *blue-shift* di depolarizzazione. Quest'ultimo deve essere pertanto corretto per il fattore di correlazione-scambio che ne riduce il *blue-shift*. Il fattore di correlazione-scambio anche detto effetto eccitonico (*exciton-like*) in quanto rappresenta l'energia di interazione Coulombiana tra l'elettrone promosso nel primo livello eccitato e la lacuna generata nel livello fondamentale intersottobanda di partenza.

E' allora conveniente scrivere la frequenza di risonanza associata alle diverse transizioni intersottobanda separando il contributi di depolarizzazione α_n e quello eccitonico β_n (con α_n e $\beta_n > 0$):

$$\tilde{\omega}_o^2 = \omega_o^2 + \tilde{\omega}_p^2(\alpha_n - \beta_n) \quad \text{I.(39)}$$

E' importante notare che α e β non hanno la stessa dipendenza dalla polarizzazione dell'onda incidente. In particolare è possibile dimostrare con considerazioni legate alla polarizzazione dell'interfaccia buca/barriera che in caso di un eccitazione ad incidenza normale, il contributo di depolarizzazione è nullo [44]. Questo permette nel caso sia presente un tensore di massa non diagonale di dedurre α e β semplicemente comparando l'energia della risonanza in condizioni di incidenza normale e incidenza parallela.

I.6 TEORIA delle TRANSIZIONI INTERBANDA

I.6a Transizioni interbanda in QWs di tipo I

Al fine di caratterizzare gli stati elettronici nelle QWs *s*-Ge/SiGe saranno presentate nel capitolo IV le transizioni interbanda al punto Γ tra lacune confinate in BV ed elettroni in BC. Dato che il sistema di QWs Ge/SiGe è caratterizzato da un allineamento di tipo I, in questo paragrafo saranno trattate esclusivamente transizioni a Γ in QWs di tipo I per le quali vi è una vasta letteratura disponibile [37]. La trattazione segue lo schema in Ref [36].

Il coefficiente di assorbimento per transizioni interbanda, dirette nello spazio reciproco, tra lo stato $|1\rangle$ un BV e lo stato $|2\rangle$ in BC è dato dall'espressione:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar(c/\eta)} \left(\frac{eA_0}{m_0}\right)^2 \sum_{1,2} |p_{12}|^2 (f_{1v} - f_{2c}) \delta(E_{12} - \hbar\omega) \quad \text{I.(40)}$$

con f_{1v} e f_{2c} funzioni di occupazione, $E_{12}=E_2-E_1$ è l'energia della transizione. Ignorando il momento trasferito dal fotone, possiamo porre da subito $k_{v1}=k_{c2}=k_0$ e scrivere l'elemento di matrice:

$$|p_{12}| = \langle 1 | \exp(-i\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | 2 \rangle \quad \text{I.(41)}$$

dove $\boldsymbol{\beta}$ è la direzione dell'onda incidente con polarizzazione $\boldsymbol{\epsilon}$. Gli stati $|1,2\rangle$ sono definiti da:

$$\begin{aligned}
|1\rangle &= U_v(\boldsymbol{\rho}, z) \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \boldsymbol{\rho}) \varphi_{vn}(z) \\
|2\rangle &= U_c(\boldsymbol{\rho}, z) \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \boldsymbol{\rho}) \varphi_{cm}(z)
\end{aligned}
\tag{I.42}$$

Dove le funzioni $U_{v,c}(\boldsymbol{\rho}, z) = U_{v,c}(x, y, z)$ sono rispettivamente le autofunzioni di Bloch in BV e BC, e le funzioni $\varphi_{n,m}(z)$ sono le rispettive funzioni involuppo. La I.(41) può essere allora esplicitata:

$$|p_{12}|^2 = \langle |p_{CV}|^2 \rangle_{QW} \times |\langle \varphi_{v,n} | \varphi_{c,m} \rangle|^2 \tag{I.43}$$

Dove $\langle |p_{CV}|^2 \rangle$ è l'elemento di matrice di dipolo tra le autofunzioni di Bloch in BC e BV. Il suo valore dipenderà dallo stato di polarizzazione dell'onda incidente e dalle bande coinvolte. Nel valutare l'integrale di sovrapposizione tra le funzioni involuppo in diverse bande, dobbiamo tener conto che in QWs di tipo I lacune ed elettroni sono confinati spazialmente nello stesso strato, quindi, per QWs simmetriche, tali autofunzioni possiedono una certa parità rispetto al centro della buca dipendente dall'indice di sottobanda. Questo porta alla regola di selezione che $m+n$ sia un numero pari [37]. Se aggiungiamo l'approssimazione di buca infinita solo le transizioni con $m=n$ possiedono elemento di matrice diverso da zero. Questa situazione corrisponde in generale alle transizioni più intense osservate in QWs reali e sono praticamente le uniche transizioni che si riescono ad identificare sperimentalmente. La I.(43) diventa allora:

$$|p_{12}|^2 = \delta_{m,n} \langle |p_{CV}|^2 \rangle_{QW} \tag{I.44}$$

Al variare dello stato di polarizzazione della radiazione incidente, avremo un diverso accoppiamento con le transizioni interbanda. Se il campo elettrico è diretto lungo z (geometria detta di incidenza parallela) oppure è parallelo al piano delle QWs (geometria di incidenza normale) il valore di $\langle |p_{CV}|^2 \rangle$ sarà [36]:

| | Normal Incidence | Parallel Incidence |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{HH}_n\text{-c}\Gamma_n$ | $\frac{1}{2}p_{CV}^2$ | 0 |
| $\text{LH}_n\text{-c}\Gamma_n$ | $\frac{1}{6}p_{CV}^2$ | $\frac{2}{3}p_{CV}^2$ |

Tabella I(e): elementi di matrice per transizioni interbanda in QWs di tipo I a seconda della polarizzazione della radiazione.

Tali regole di selezione hanno portato alla scelta della geometria di assorbimento interbanda in incidenza normale. In questa geometria, ci si aspetta un segnale relativo ad assorbimenti ($LH_n-c\Gamma_n$) più largo e di intensità tre volte minore rispetto al corrispondente $HH_n-c\Gamma_n$.

1.6b Effetti eccitonici in semiconduttori bulk e QWs di tipo I

Nella descrizione fatta delle transizioni interbanda, il campo elettromagnetico eccita una coppia elettrone-lacuna all'interno del semiconduttore. Le proprietà dell'elettrone e della lacuna sono descritte dalla loro rispettiva struttura a bande in approssimazione di singolo elettrone. Gli effetti eccitonici appaiono quando cade questa approssimazione e si tenga conto di interazione Coulombiana elettrone-lacuna. L'attrazione tra l'elettrone in BC e la lacuna in BV fa sì che il loro moto sia "correlato", è allora possibile associare una lunghezza di interazione data dal raggio di Bohr eccitonico a_0 .

In un semiconduttore bulk il raggio eccitonico è dato da [47]:

$$a_{exc}^{3D} = \frac{\varepsilon}{m_r/m_0} \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = \frac{\varepsilon}{m_r/m_0} a_B = \frac{\varepsilon}{m_r/m_0} (0.053nm)$$

Dove $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ è la costante dielettrica del materiale a_B è il raggio di Bohr dell'atomo di idrogeno e m_r è la massa ridotta dell'eccitone definita a partire dalle masse efficaci di elettroni e lacune da:

$$m_r^{-1} = m_e^{*-1} + m_i^{*-1}$$

Gli stati legati danno luogo ad una correzione all'energia dipendente dall'indice di sottobanda n , data da:

$$\Delta E_{exc}(n) = -\frac{m_r}{m_0 \varepsilon^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{m_r e^4}{2 \hbar^2 (4\pi \varepsilon)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{R^*}{n^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots$$

Con R_H costante di Rydberg dell'atomo di idrogeno (13.6meV).

Al diminuire delle dimensioni della QW, elettroni e lacune finiranno per essere confinati nelle buca di potenziale ad una distanza minore del raggio eccitonico. Questo fa sì che vengano amplificati gli effetti eccitonici. La correzione massima all'energia possono essere calcolate nel limite di QWs puramente bidimensionali:

$$\Delta E_{exc}^{2D}(n) = -\frac{R^*}{(n + 1/2)^2}$$

Il raggio di Bohr eccitonico risulta in questo caso [47]:

$$a_{exc}^{2D} = a_{exc}^{3D}/2$$

L'energia di legame eccitonica è di pochi meV in semiconduttori bulk (~5meV nel GaAs). Il confinamento aumenta tale energia fino a un fattore 4, in sistemi puramente bidimensionali, e di un fattore 2 per larghezze di pozzo dell'ordine del raggio eccitonico. Il confinamento fa sì che, a differenza di materiali bulk, in QWs di tipo I sia possibile osservare effetti eccitonici fino a temperatura ambiente. Questi diminuiscono l'energia le transizioni interbanda ed amplificano, in modo inversamente proporzionale ad n , l'intensità delle transizioni spostando la forza dell'oscillatore verso le transizioni a basso n .

I.7 STRUTTURE SIGE A CASCATA QUANTICA

Come è stato già accennato, QWs Ge/SiGe possono essere applicate in strutture a cascata quantica al fine di realizzare dispositivi emettitori e/o laser operanti nel dominio del THz. A questo proposito, è utile richiamare brevemente lo stato dell'arte sulle strutture a cascata quantica basate su eterostrutture SiGe. Una completa e aggiornata referenza bibliografica è data in [48]

I.7a Strutture SiGe di tipo p

Fino ad oggi emettitori a cascata quantica sono stati realizzati unicamente in strutture Si/Si_{1-x}Ge_x di tipo p con $x < 0.3$, con emissione nel medio infrarosso e nel THz. L'utilizzo della banda di valenza è stato motivato dalla presenza di alte barriere di confinamento ($VBO > 500\text{meV}$) e dalla presenza di una massa efficace trasversa relativamente bassa $m^* = 0.3m_0$, necessaria per ottenere alti coefficienti di trasmissione per effetto tunnel [49]. La scelta di operare con leghe di tipo *Si-like* è motivata dalle minori difficoltà di deposizione su Si, e dalla possibilità di realizzare eterostrutture a deformazione compensata, alternando strati a deformazione tensile/compressiva, per mezzo di substrati virtuali rilassati di Si_{1-z}Ge_z a basso contenuto in Ge depositati su Si(100). Tale compensazione è assolutamente necessaria al fine di depositare le diverse centinaia di strati impiegati tipicamente per la realizzazione di strutture a cascata quantica.

Come è ben noto nei materiali III-V viene sfruttato lo scattering risonante con fononi ottici LO per assicurare un rapido depopolamento dello stato inferiore della transizione laser. Questo processo non è di pari efficacia nei materiali del IV gruppo a causa del loro carattere non polare. Questo fatto, da un lato è fortemente attraente al fine di sviluppare *QCL* che operino fino a temperatura ambiente, in quanto lo scattering LO nei III-V è il principale fattore che ne limita l'utilizzo a temperatura ambiente, d'altro canto, impone di realizzare sofisticati disegni di potenziale che assicurino attraverso diverse strategie un efficace inversione di popolazione.

Il primo emettitore a cascata quantica realizzato in *p*-SiGe sfruttava il disegno a scalinata LH_1-HH_1 in figura I.7a pannello *a*) con emissione a 3THz, e potenza di 10nW a 40K [50]. Successivamente, fu realizzato lo schema diagonale tra QWS adiacenti, e disegni che sfruttino transizioni tra LH e HH grazie alla presenza della cosiddetta condizione di “*massa efficace negativa*”. Questa è indotta dallo stato di deformazione (vedi figura I.7a) e permette di realizzare spontaneamente l'inversione di popolazione tra gli stati della transizione laser oltre che di limitare l'auto-assorbimento [51] [52]. Una complicazione nasce dal fatto che mantenere la condizione di massa efficace negativa è molto difficile quando si applicano anche piccoli campi elettrici, inoltre, per questa tipologia di strutture, permangono forti difficoltà nel realizzare l'allineamento voluto dei livelli LH e HH sia a causa di effetti di mescolamento tra bande LH e di split off (SO) (fenomeno denominato *valence band mixing*), sia a causa della tendenza alla formarmazione di domini di disomogeneità del campo elettrico all'interno della regione attiva. Per rendersi conto del grado di accuratezza necessario per allineare i livelli, basti pensare che il contenuto in Ge *x* deve essere controllato al per mille, e gli spessori con un errore pari ad 1 strato atomico [53]. Questo grado di accuratezza può essere abbattuto realizzando disegni di tipo *bound-to-continuum/miniband* come avviene anche per i *QCL* realizzati in GaAs.

I valori di guadagno che si ottengono in strutture a cascata di tipo *p* è tipicamente intorno a $\gamma \cong 10cm^{-1}$. Questo non permette attualmente di sormontare le perdite dovute alle guide d'onda/cavità, impedendo così la realizzazione di laser. Il guadagno di soglia laser per strutture SiGe è infatti stimato attorno al valore $\gamma_S \cong 20cm^{-1}$.

Per ovviare al basso guadagno occorre:

- limitare ulteriormente il fenomeno di auto-assorbimento o assorbimento da difetti/dislocazioni,
- diminuire la larghezza di riga (attualmente circa 5meV)
- diminuire la massa efficace
- diminuire la non parabolicità

Quasi tutti questi effetti sono implementabili in strutture di tipo *n* e in particolar modo in strutture *Ge-like*. Inoltre, è stato dimostrato che un minore valore di massa efficace consente una maggiore tolleranza si ha sugli spessori depositati corrispondenti ad un dato allineamento dei livelli.

1.7b Strutture SiGe di tipo n

In strutture *Si-like* di tipo *n* a deformazione compensata si riescono a raggiungere discontinuità in BC pari a 240meV, tuttavia, la presenza di una massa efficace pari a $m^* = 0.93m_0$ impone di depositare barriere di spessore pari a pochi strati atomici al fine di formare minibande. Tale controllo non è compatibile con l'attuale tecnologia di deposizione.

Per quanto riguarda le guide d'onda, la maturità della tecnologia del silicio fa sì che vi sia un vasto numero di tecniche che possono essere applicate al loro disegno. Tuttavia, le attuali perdite di energia associate alla guida d'onda, fanno sì che per ottenere guadagno ottico, la regione attiva deve estendersi per più di 10 μ m di spessore.

Recentemente, sono stati proposti disegni del tipo *bound-to-continuum* in strutture *Si-like* di tipo *n* depositate su Si(111) [54]. Questo schema è motivato dalla presenza di una massa efficace trasversa, $m_{zz}^* = 0.26m_0$ il che semplifica notevolmente la formazione di minibande. Lo sviluppo di tali strutture necessita tuttavia il completo sviluppo della tecnologia di deposizione su Si (111), in particolare non possono essere depositati substrati virtuali con la tecnica *graded* per via del diverso angolo di formazione delle dislocazioni di tipo *threading* (vedi Capitolo II).

Restano quindi da descrivere le strutture *Ge-like* di tipo *n* quali QWs Ge/SiGe. Queste presentano una serie di vantaggi che saranno descritti accuratamente in corso di questa tesi e fanno sì che queste eterostrutture siano oramai considerate le più promettenti per lo sviluppo di emettitori a cascata quantica. In particolare, i maggiori guadagni ottenuti in QWs di Ge (si calcola $\gamma > 100cm^{-1}$) consentirebbero di mantenere la condizione laser fino a temperatura ambiente.

Recentemente, sono state suggerite teoricamente QWs di tipo Ge/Ge_{1-x-y}Si_xSn_y al fine di semplificare la deposizione di strutture a deformazione compensata [55] tuttavia, non è stata ancora affrontata per queste strutture la problematica di deposizione.

Concludendo, strutture di tipo *n* suscitano sicuramente un grande interesse per lo sviluppo di *QCL* in SiGe, per queste, oltre alle problematiche strettamente legate alla deposizione, ancora persistono problemi riguardo l'ottimizzazione delle strutture guidanti, delle cavità, la ulteriore diminuzione del riassorbimento, e del miglioramento dell'inversione di popolazione.

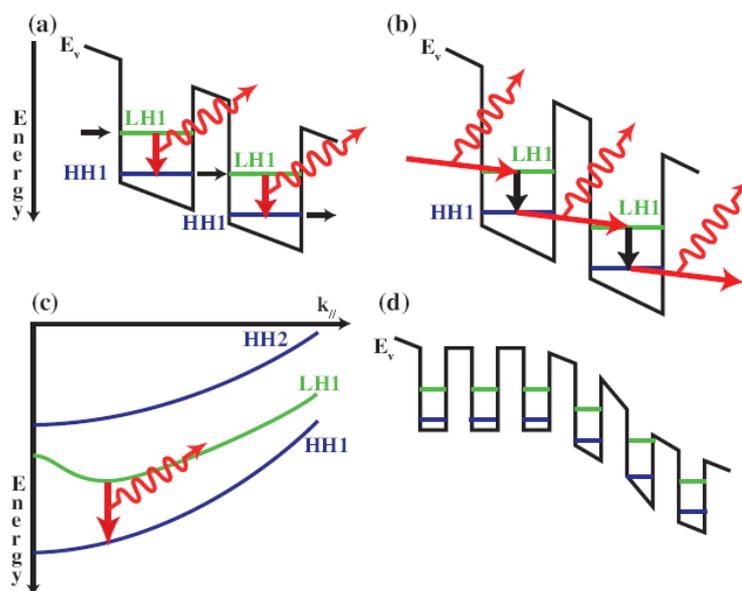


Figura 1.7a : Disegni di strutture QCL di tipo p che sfruttano transizioni interbanda in banda di valenza in condizione di massa efficace negativa.

a) Disegno a scalinata LH₁-HH₁.

b) Disegno a transizioni diagonali tra QWs adiacenti.

c) Illustrazione schematica della massa efficace negativa.

d) formazione di domini a causa di disomogeneità del campo elettrico all'interno della regione attiva.

BIBLIOGRAFIA

CAPITOLO I

- [1] J.P. Dismukes, L. Ekstrom, and R.J. Paff, "Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys," *The Journal of Physical Chemistry*, **68**, 3021-3027, (1964).
- [2] D.D. Cannon, J. Liu, Y. Ishikawa, K. Wada, D.T. Danielson, S. Jongthammanurak, J. Michel, and L.C. Kimerling, "Tensile strained epitaxial Ge films on Si(100) substrates with potential application in L-band telecommunications," *Applied Physics Letters*, **84**, 906, (2004).
- [3] Y. Ishikawa, K. Wada, J. Liu, D.D. Cannon, H. Luan, J. Michel, and L.C. Kimerling, "Strain-induced enhancement of near-infrared absorption in Ge epitaxial layers grown on Si substrate," *Journal of Applied Physics*, **98**, 013501, (2005).
- [4] Y. Ishikawa, K. Wada, D.D. Cannon, J. Liu, H. Luan, and L.C. Kimerling, "Strain-induced band gap shrinkage in Ge grown on Si substrate," *Applied Physics Letters*, **82**, 2044, (2003).
- [5] R. Braustein, "Intrinsic optical absorption in Germanium-Silicon alloys," *Physical Review*, **109**, 695, (1958).
- [6] J. Weber and M.I. Alonso, "Near-band-gap photoluminescence of Si-Ge alloys," *Physical Review B*, **40**, 5683, (1989).
- [7] M. Rieger and P. Vogl, "Electronic-band parameters in strained Si_{1-x}Ge_x alloys on Si_{1-y}Ge_y substrates," *Physical Review B*, **48**, 14276, (1993).
- [8] M. Ferhat, A. Zaoui, B. Khelifa, and H. Aourag, "Band structure calculations of Ge_xSi_{1-x}," *Solid State Communications*, **91**, 407-411, (1994).
- [9] S. Krishnamurthy, A. Sher, and A. Chen, "Band structures of Si_xGe_{1-x} alloys," *Physical Review B*, **33**, 1026, (1986).
- [10] C.G. Van de Walle and R.M. Martin, "Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system," *Physical Review B*, **34**, 5621, (1986).
- [11] D. Rideau, M. Feraille, L. Ciampolini, M. Minondo, C. Tavernier, H. Jaouen, and A. Ghetti, "Strained Si, Ge, and Si_{1-x}Ge_x alloys modeled with a first-principles-optimized full-zone k·p method," *Physical Review B*, **74**, (2006).

- [12] Q. Ma and K. Wang, "Band structure and symmetry analysis of coherently grown $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloyson oriented substrates," *Physical Review B*, **47**, 1936, (1993).
- [13] M. Virgilio and G. Grosso, "Type-I alignment and direct fundamental gap in SiGe based heterostructures," *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 1021-1031, (2006).
- [14] L. Yang, J.R. Watling, R.C.W. Wilkins, M. Boriçi, J.R. Barker, A. Asenov, and S. Roy, "Si/SiGe heterostructure parameters for device simulations," *Semiconductor Science and Technology*, **19**, 1174-1182, (2004).
- [15] F. Schäffler, "High-mobility Si and Ge structures," *Semiconductor Science and Technology*, **12**, 1515–1549, (1997).
- [16] E. Ayers, *Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth, and characterization*, Taylor and Francis Group, (2007).
- [17] L. Yang, J.R. Watling, R.C.W. Wilkins, M. Boriçi, J.R. Barker, A. Asenov, and S. Roy, "Si/SiGe heterostructure parameters for device simulations," *Semiconductor Science and Technology*, **19**, 1174-1182, (2004).
- [18] D.J. Paul, "Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits," *Semiconductor Science and Technology*, **19**, R75-R108, (2004).
- [19] S. Tsujino, A. Borak, C. Falub, T. Fromherz, L. Diehl, H. Sigg, and D. Grützmacher, "Intra-valence-band mixing in strain-compensated SiGe quantum wells," *Physical Review B*, **72**, (2005).
- [20] J. Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*, Cambridge University Press, (2003).
- [21] A. Rahman, M.S. Lundstrom, and A.W. Ghosh, "Generalized effective-mass approach for n-type metal-oxide-semiconductor field-effect transistors on arbitrarily oriented wafers," *Journal of Applied Physics*, **97**, 053702, (2005).
- [22] M.M. Rieger and P. Vogl, "Electronic-band parameters in strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys on $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ substrates," *Physical Review B*, **48**, 14276, (1993).
- [23] D. Dutartre, G. Brémond, A. Souifi, and T. Benyattou, "Excitonic photoluminescence from Si-capped strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ layers," *Physical Review B*, **44**, 11525, (1991).
- [24] J. Spitzer, K. Thonke, R. Sauer, H. Kibbel, H. Herzog, and E. Kasper, "Direct observation of band-edge luminescence and alloy luminescence from ultrametastable silicon-germanium alloy layers," *Applied Physics Letters*, **60**, 1729, (1992).
- [25] D.V. Lang, R. People, J.C. Bean, and A.M. Sergent, "Measurement of the band gap of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures," *Applied Physics Letters*, **47**, 1333, (1985).
- [26] U. Schmid, N.E. Christensen, M. Alouani, and M. Cardona, "Electronic and optical properties of strained Ge/Si superlattices," *Physical Review B*, **43**, 14597, (1991).
- [27] G. Abstreiter, K. Eberl, E. Friess, W. Wegscheider, and R. Zachai, "Silicon/germanium strained layer superlattices," *Journal of Crystal Growth*, **95**, 431–438, (1989).

- [28] G. Ciasca, M. De Seta, G. Capellini, F. Evangelisti, M. Ortolani, M. Virgilio, G. Grosso, A. Nucara, and P. Calvani, "Terahertz intersubband absorption and conduction band alignment in n-type Si/SiGe multiple quantum wells," *Physical Review B*, **79**, 085302, (2009).
- [29] J.E. Roth, O. Fidaner, R.K. Schaevitz, Y.H. Kuo, T.I. Kamins, J.S. Harris, and D.A. Miller, "Optical modulator on silicon employing germanium quantum wells," *Opt. Express*, **15**, 5851–5859, (2007).
- [30] K. Driscoll and R. Paiella, "Silicon-based injection lasers using electronic intersubband transitions in the L valleys," *Applied Physics Letters*, **89**, 191110, (2006).
- [31] Y. Kuo, Y.K. Lee, Y. Ge, S. Ren, J.E. Roth, T.I. Kamins, D.A.B. Miller, and J.S. Harris, "Strong quantum-confined Stark effect in germanium quantum-well structures on silicon," *Nature*, **437**, 1334-1336, (2005).
- [32] Y. Kuo, Y.K. Lee, Y. Ge, S. Ren, J.E. Roth, T.I. Kamins, D.A.B. Miller, and J.S. Harris, Jr., "Quantum-Confined Stark Effect in Ge/SiGe Quantum Wells on Si for Optical Modulators," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **12**, 1503-1513, (2006).
- [33] D. Paul, "8-band k.p modeling of the quantum confined Stark effect in Ge quantum wells on Si substrates," *Physical Review B*, **77**, 155323, (2008).
- [34] M. Virgilio and G. Grosso, "Quantum-confined Stark effect in Ge/SiGe quantum wells: A tight-binding description," *Physical Review B*, **77**, (2008).
- [35] T. Ando, A.B. Fowler, and F. Stern, "Electronic properties of two-dimensional systems," *Reviews of Modern Physics*, **54**, Apr. 1982, pag. 437.
- [36] P. Basu, *Theory of Optical Processes in Semiconductors*, Oxford Science Publications, (1997).
- [37] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, Les Editions de Physique, (1990).
- [38] E.R. Brown and S. Eglash, "Calculation of the intersubband absorption strength in ellipsoidal valley quantum wells," *Physical Review B*, **41**, 7559, (1990).
- [39] C. Yang, D. Pan, and R. Somoano, "Advantages of an indirect semiconductor quantum well system for infrared detection," *Journal of Applied Physics*, **65**, 1989, pag. 3253.
- [40] X. Wenlan, Y. Fu, and 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).
- [41] S.K. Chun and K.L. Wang, "Oscillator strength for intersubband transitions in strained n-type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ quantum wells," *Physical Review B*, **46**, 7682, (1992).
- [42] F. Stern and W.E. Howard, "Properties of Semiconductor Surface Inversion Layers in the Electric Quantum Limit," *Physical Review*, **163**, 816, (1967).
- [43] E.R. Brown and S.J. Eglash, "Calculation of the intersubband absorption strength in ellipsoidal-valley quantum wells," *Physical Review B*, **41**, 7559, (1990).
- [44] S. Nee, U. Claessen, and F. Koch, "Subband resonance of electrons on Si(110)," *Physical Review B*, **29**, 3449, (1984).

- [45] H.C. Liu and F. Capasso, *Intersubband transitions in quantum wells: Physics and device applications*, Academic Press, (2000).
- [46] T. Ando, A.B. Fowler, and F. Stern, "Electronic properties of two-dimensional systems," *Reviews of Modern Physics*, **54**, 437, (1982).
- [47] J.H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*, Cambridge University Press, (1998).
- [48] D. J. Paul, "The progress towards terahertz quantum cascade lasers on silicon substrates," *Laser & Photonics Reviews*, **4**, 610-632, (2009).
- [49] D. J. Paul, "Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits," *Semiconductor Science and Technology*, **19**, R75-R108, (2004).
- [50] G. Sun, L. Friedman, and R. A. Soref, "Intersubband lasing lifetimes of SiGe/Si and GaAs/AlGaAs multiple quantum well structures," *Applied Physics Letters*, **66**, 3425, (1995).
- [51] L. Friedman, G. Sun, and R. A. Soref, "SiGe/Si THz laser based on transitions between inverted mass light-hole and heavy-hole subbands," *Applied Physics Letters*, **78**, 401, (2001).
- [52] R. W. Kelsall et al., "Intersubband lifetimes in p-Si/SiGe terahertz quantum cascade heterostructures," *Physical Review B*, **71**, 115326, (2005).
- [53] A. Valavanis, Z. Ikonić, e R. W. Kelsall, "Growth variation effects in SiGe-based quantum cascade lasers," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, **11**, 054012, (2009).
- [54] A. Valavanis, L. Lever, C. A. Evans, Z. Ikoniacute, e R. W. Kelsall, "Theory and design of quantum cascade lasers in (111) n -type Si/SiGe," *Physical Review B*, **78**, 035420, (2008).
- [55] G. Sun, H. H. Cheng, J. Menéndez, J. B. Khurgin, e R. A. Soref, "Strain-free Ge/GeSiSn quantum cascade lasers based on L-valley intersubband transitions," *Applied Physics Letters*, **90**, 251105, (2007).

CAPITOLO II

Elementi di Deposizione eteroepitassiale

In questo capitolo sarà affrontata la problematica generale dell'eteroepitassia di semiconduttori e le modalità di crescita in presenza di disaccordo reticolare. Saranno discusse le modalità di crescita all'equilibrio ed affrontati i principali meccanismi di rilassamento dell'energia elastica tramite l'introduzione di deformazioni elastiche e/o plastiche del reticolo cristallino.

Nella seconda parte del capitolo sarà introdotta la problematica specifica di crescita di substrati virtuali di $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ad alto contenuto in germanio su silicio e verranno presentate le principali recenti strategie presenti in letteratura per la deposizione di substrati virtuali graduali con bassa densità superficiale di difetti.

II.1 ETEROEPITASSIA DI SEMICONDUTTORI

II.1a Introduzione all'eteroepitassia

La deposizione di un materiale (epistrato) su un substrato di partenza è detta epitassiale quando viene conservata l'orientazione cristallografica di partenza. Se epistrato e substrato sono formati dallo stesso materiale, si parla di omoepitassia, al contrario, se la deposizione dell'epistrato avviene su un materiale diverso, si parla di eteroepitassia. Il sorprendente progresso nell'eteroepitassia di semiconduttori tramite deposizione da fase vapore (VPE) o per mezzo di epitassia da fasci molecolari (MBE) consente oggi di depositare praticamente qualunque materiale al fine di realizzare eterostrutture con le desiderate proprietà elettroniche e strutturali. L'eteroepitassia coinvolge materiali con diversi parametri reticolari e coefficienti di espansione termica, questo comporta la generazione di una tensione elastica che deforma la struttura reticolare e le proprietà elettroniche del cristallo. A questo proposito è possibile distinguere due tipologie di eteroepitassia di un materiale (B) su un substrato (A):

Coerente (pseudomorfa): l'epistrato (B) cresce con stessa orientazione e stesso parametro reticolare nel piano del substrato (A). Questo genera in esso un accumulo di tensione elastica, tensile o compressiva (vedi figura II.1a), e si deforma il reticolo in direzione di crescita. Viene così a rompersi la simmetria cristallina ad esempio passando da cubica a tetragonale.

Incoerente (rilassata): l'epistrato (B) cresce con il proprio parametro reticolare. La differenza di passo reticolare genera un reticolo di difetti all'interfaccia (dislocazioni) costituiti da vacanze periodiche di file atomiche o piani atomici.

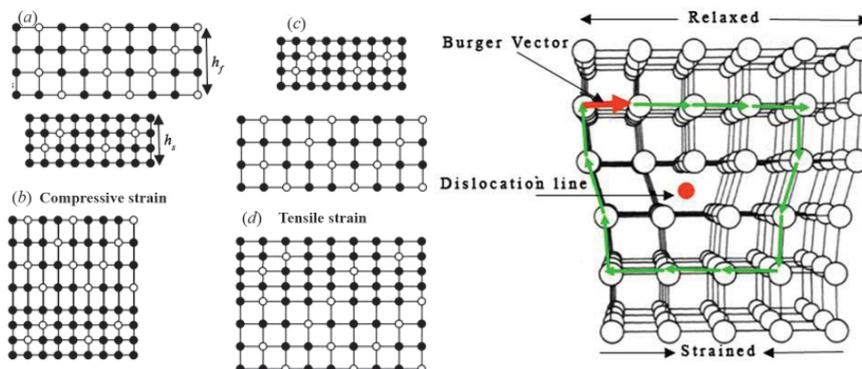


Figura II.1a: (sinistra) Diagramma di crescita eteroepitassiale coerente in un cristallo cubico. Il film depositato è sottoposto a deformazione tetragonale compressiva (b) o tensile (d). (destra) Schema di una dislocazione da bordo in un cristallo cubico con vettore di Burger perpendicolare alla linea di dislocazione.

Nella crescita coerente si accumula energia elastica a causa del disaccordo reticolare ϵ . L'energia elastica U_{strain} data dal lavoro di deformazione per unità di volume è definita dalla relazione:

$$U_{strain} = \frac{1}{2} (\sigma_{xx}\epsilon_{xx} + \sigma_{yy}\epsilon_{yy} + \sigma_{zz}\epsilon_{zz} + \tau_{yz}\epsilon_{yz} + \tau_{zx}\epsilon_{zx} + \tau_{xy}\epsilon_{xy}) \quad \text{II.(1)}$$

Dove le deformazioni e le tensioni ϵ e σ , sono state introdotte nel capitolo I.2b. Per un solido a simmetria cubica, l'energia di deformazione può essere espressa a partire dalle costanti elastiche C_{ij} :

$$U_{strain} = \left[C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}} \right] \epsilon^2 \quad \text{II.(2)}$$

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

$$E_{strain} = \left[C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}} \right] \epsilon^2 h = A\epsilon^2 h \quad \text{II.(3)}$$

dove la costante A è detta modulo biassiale e h è lo spessore dell'epistrato. La II.(3) può essere trovata anche nella forma [9]:

$$E_{strain} = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \epsilon^2 h \quad \text{II.(4)}$$

dove G ($G(\text{Si})=0.52\text{Mbar}$ e $G(\text{Ge})=0.40\text{Mbar}$) e ν ($\nu=0.275$) sono detti, rispettivamente, modulo di scorrimento e rapporto di Poisson. Nel caso di un solido isotropo, questi sono legati alle costanti elastiche C_{11} e C_{12} dalle relazioni:

$$G = \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{2} \right) \quad \nu = \left(\frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \right) \quad \text{II.(5)}$$

L'energia elastica accumulata nella modalità di crescita coerente dovrà poi essere comparata con l'energia necessaria alla formazione di dislocazioni e l'energia necessaria alla formazione di strutture tridimensionali (isole). La nucleazione di strutture tridimensionali permette sia di rilassare in parte il disaccordo, tramite deformazione dei piani reticolari, sia di incrementare l'energia superficiale del film grazie all'aumento di superficie.

Il tipo di crescita che si realizza nella deposizione di un materiale "B su A" sarà quella associata ad una configurazione con una minore energia totale del film.

Nel valutare l'energia di una data configurazione occorre tener conto di vari parametri tra i quali, le energie di legame A-A, A-B, e B-B, l'energia libera superficiale del substrato (σ_A), dell'interfaccia (σ_I), dell'epistrato (σ_B) [1].

La classificazione di Bauer [2] permette di distinguere tre regimi di crescita in presenza di un disaccordo reticolare ε , corrispondenti a diversi valori di energia libera superficiale del substrato (\mathcal{W}_s), dell'epistrato (\mathcal{W}_e), e dell'interfaccia (\mathcal{W}_i).

Introducendo $\Delta\mathcal{W}$ definito da:

$$\Delta\mathcal{W} = \mathcal{W}_e + \mathcal{W}_i - \mathcal{W}_s$$

Dal segno di $\Delta\mathcal{W}$ dipenderà il fatto che l'epistrato "bagna" ($\Delta\mathcal{W} < 0$), oppure "non bagna" il substrato ($\Delta\mathcal{W} > 0$). Dal suo segno si ne possono dedurre le tre principali modalità di crescita all'equilibrio:

1. $\Delta\mathcal{W} < 0$, ε piccolo.

La dinamica di crescita è di tipo **Franck-Van der Merwe** (FM) [3]. La crescita epitassiale avviene in modo planare, strato dopo strato, con velocità costante. Per tale ragione è detta anche crescita bidimensionale (2D). All'aumentare dello spessore del film si raggiunge uno spessore critico (h_c) oltre il quale il film rilassa la tensione elastica accumulata.

2. $\Delta\mathcal{W} > 0$, ε grande.

La dinamica di crescita è di tipo **Volmer-Weber** (VW) [4]. Il materiale depositato (B) non "bagna" il substrato (A). Il materiale (B) forma aggregati tridimensionali (isole) coerenti, che rilassano plasticamente oltre un certo volume critico.

3. $\Delta\mathcal{W} < 0$, ε intermedio.

La dinamica di crescita è di tipo **Stranski-Krastanov** (SK) [5]. Consiste in un regime intermedio tra le due precedenti. Fino ad un dato spessore (tipicamente pochi piani atomici) si forma un *wetting layer* planare pseudomorfo al di sopra del quale si ha la formazione di aggregati (isole) epitassiali stabili. Anche queste possono essere soggette a rilassamento oltre un certo spessore critico

Le tre modalità di crescita sono illustrate schematicamente in figura II.1b.

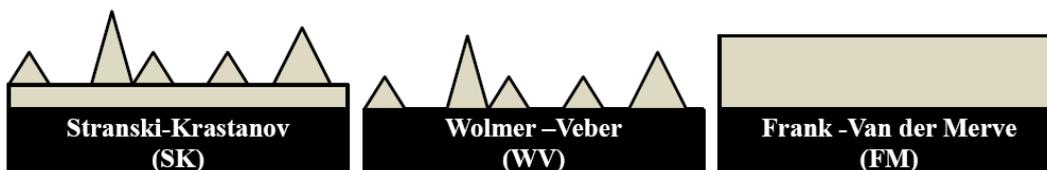


Figura II.1b: Classificazione di Bauer per i modi di crescita eteroepitassiale.

II.1b Rilassamento elastico dell'energia di disaccordo

Prevedere la modalità di crescita epitassiale non è affatto banale, in condizione di equilibrio essa dipende dalle rispettive energie di legame, dalle energie superficiali, e dal disaccordo reticolare. Nel caso reale, vanno anche considerati molteplici fattori cinetici in grado di influenzare la diffusività superficiale e la velocità di crescita inducendo così variazioni nella modalità di crescita.

Nel lavoro di Daruka e Barabási [6] è stata studiata la dinamica di crescita coerente in condizione di equilibrio, nel caso specifico di un epistrato che “bagna” il substrato ($\Delta\mathcal{W} < 0$).

E' stato proposto un diagramma di fase semplificato che risulta molto utile nel predire la modalità di crescita al solo variare del disaccordo reticolare e dello spessore del film. Tale diagramma di fase è mostrato in figura II.1c.

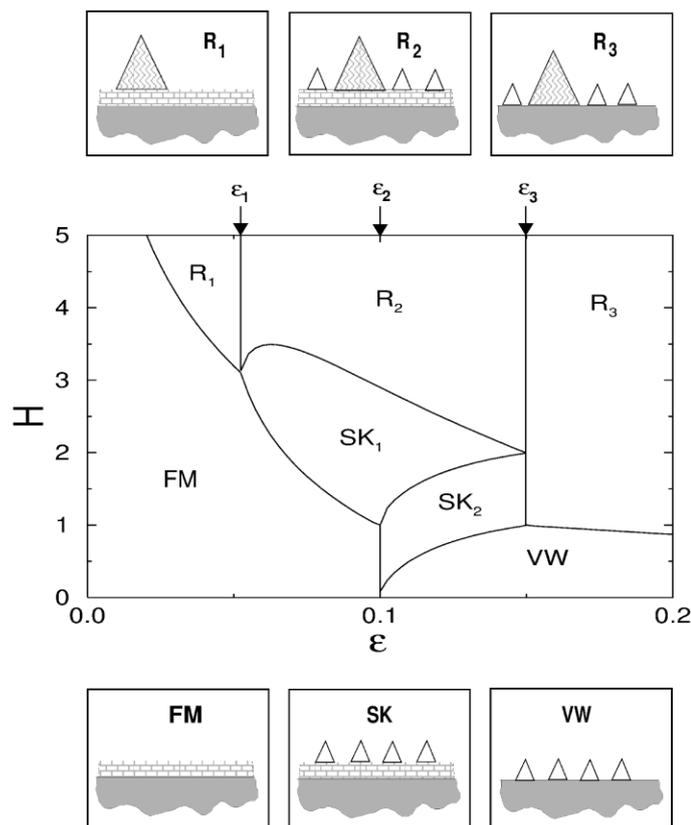


Figura II.1c: Predizione termodinamica del regime di crescita all'equilibrio termodinamico di H strati atomici caratterizzati da un disaccordo reticolare ϵ con il substrato di partenza [6].

Nel diagramma di fase, possono essere distinte tre regioni corrispondenti a situazioni caratterizzate da un differente livello di disaccordo reticolare. La regione I con $\delta < \epsilon_1$ corrisponde ad una situazione di basso disaccordo reticolare, la

regione II è intermedia con $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_3$, e la regione III descrive la crescita in presenza di alto disaccordo $\delta > \varepsilon_2$. Vediamo sommariamente quali sono i risultati espressi schematicamente in figura II.1c per le varie regioni:

Regione I, $\varepsilon < \varepsilon_1$

La crescita inizia in modalità 2D di tipo *FM*. Raggiunto uno spessore critico vi è formazione di isole sparse con bassa densità. Dopo questa fase non aumenta più lo spessore del film ma il materiale si deposita unicamente in corrispondenza delle isole che aumentano di volume (*ripened islands*).

Regione II, $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_3$

In questa regione la crescita inizia in regime 2D per poi passare alla modalità *SK₁* nella quale si formano isole stabili di densità crescente con lo spessore. Per disaccordi maggiori la crescita può iniziare di tipo *VW* con isole “*ripened*”, e successivamente passare alla modalità *SK* a seguito dello riempimento dello spazio tra le isole e alla nucleazione di isole stabili sopra al di sopra del wetting layer. Aumentando ulteriormente lo spessore si passa alla fase *R₂* nella quale insieme alle isole stabili crescono *ripened islands*. Queste ultime sono le sole a prevalere all'ulteriore aumentare dello spessore.

Regione III, $\varepsilon > \varepsilon_2$

La crescita inizia in regime 3D di tipo *VW* a seguito dell'alto disaccordo. La crescita ad isole è energeticamente favorita perché consente di aumentare la distanza media tra i piani reticolari e di diminuire quindi l'energia elastica. La crescita è seguita dalla nucleazione di *ripened islands*. In nessun caso si viene a formarsi lo strato epitassiale di *wetting*.

Nonostante queste considerazioni all'equilibrio siano di grande utilità nel delineare l'andamento della crescita, esse vanno considerate unicamente come una guida alla descrizione dell'andamento reale. La morfologia realmente ottenuta in condizioni deposizione lontane dall'equilibrio, quali ad esempio condizioni di bassa temperatura o ad alta pressione di gas precursori, (bassa e alta saranno chiarite nel corso del capitolo), sarà influenzata da molteplici fattori legati alla cinetica di aggregazione. Quest'ultima è determinata da fattori quali la lunghezza di diffusione, la rugosità superficiale, la velocità del gas, il tempo di persistenza dei gas in camera etc... Inoltre, è utile notare, che i modelli all'equilibrio non tengono conto né di effetti di segregazione, né di interdizione [7], né dell'eventuale presenza di molecole surfattanti [8]. Quest'ultime possono influenzare sensibilmente la dinamica crescita di leghe SiGe, soprattutto a “basse” temperature (300°- 500°) modificando l'energia libera e la diffusività superficiale. Poiché Ge e Si hanno un elevato disaccordo reticolare, e il Ge ha una energia superficiale minore del Si, la crescita di eterostrutture Si_{1-x}Ge_x/Si segue una dinamica di tipo *SK*.

II.1b Rilassamento plastico dell'energia di disaccordo

In condizione di crescita planare, l'energia tensionale causata del disaccordo reticolare, è una quantità additiva che cresce, in prima approssimazione, linearmente con lo spessore depositato. Se la crescita dell'epistrato continua ad essere planare (regime *FM*) si raggiungerà uno spessore limite oltre il quale avverrà il rilassamento dell'energia accumulata attraverso la formazione di deformazioni plastiche del reticolo, ovvero mediante l'inserimento di dislocazioni. La spessore limite è detto spessore critico (h_c). Esso è definito come lo spessore per il quale la densità di energia tensionale, E_{strain} , coincide con la densità di energia minima necessaria all'introduzione di una dislocazione, E_D [9]. Tale energia dipenderà dalle specifica tipologia di dislocazione, infatti si possono distinguere varie tipologie di dislocazioni, di *misfit*, a vite, di bordo, a semicerchio, ecc.

In un reticolo cubico l'energia minima corrisponde a l'introduzione di una dislocazione di tipo a vite, ed è data dalla relazione:

$$E_D \sim \left(\frac{Gb^2}{8\pi\sqrt{2}a} \right) \ln \left(\frac{h}{b} \right) \quad \text{II.(6)}$$

dove con a è stato indicato il parametro reticolare di bulk dell'epistrato deformato, con h lo spessore del film, b è il modulo del vettore di Burgers della dislocazione e G il modulo di scorrimento definito nella II.(5).

Uguagliando le relazioni II.(6) e II.(4) e ponendo $h=h_c$, si può stimare lo spessore critico per una determinata coppia substrato-epistrato. Questa è data dalla nota equazione di Matthews e Blakeslee [10]:

$$h_c \sim \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \right) \left(\frac{b^2}{a} \right) \left[\left(\frac{1}{\epsilon^2} \right) \ln \left(\frac{h_c}{b} \right) \right] \quad \text{II.(7)}$$

In figura II.1e è mostrato l'andamento dello spessore critico nel sistema $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-y}Ge_y$ al variare del disaccordo reticolare dato dalla composizione di lega del substrato:

Sperimentalmente, è stato osservata la crescita di epistrati pseudomorfi di spessore ben oltre lo spessore critico predetto dalla equazione II.(7). Questo è dovuto in parte alla difficoltà di rivelare basse densità di dislocazioni ma anche alla possibilità di avere barriere cinetiche che ostacolino l'inserimento di dislocazioni consentendo un processo di crescita metastabile [13].

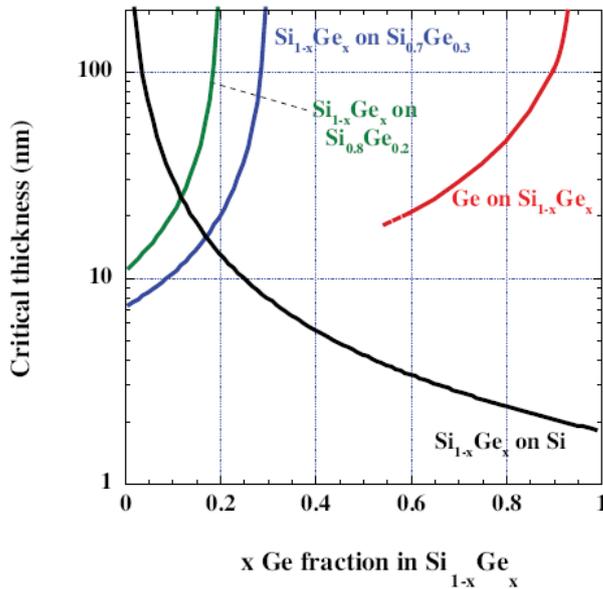


Figura II.1e: Spessori critici e regione calcolati con la formula di Matthews e Blakeslee [11] per la deposizione di diverse eterostrutture deformate $Si_{1-x}Ge_x/Si_{1-y}Ge_y$ [12].

In letteratura sono presenti numerosi risultati sia teorici che sperimentali di calcolo dello spessore critico di una lega di $Si_{1-x}Ge_x$ depositata su Si (001) sia con tecnica MBE che CVD [14] [15] [16] [11] [17] [18] [19]. Un risultato comune a tutti gli esperimenti è l'impossibilità di crescere su silicio un epistrato di concentrazione $x_{Ge} > 0.8$ con spessore superiore a pochi nm senza che vi sia rilassamento plastico attraverso formazione di dislocazioni. In figura II.1e sono mostrate, al variare del disaccordo reticolare, l'intervallo di spessori per i quali si ottiene una crescita di SiGe/Si o SiGe/Ge di tipo coerente senza dislocazioni, metastabile, o caratterizzata da rilassamento plastico.

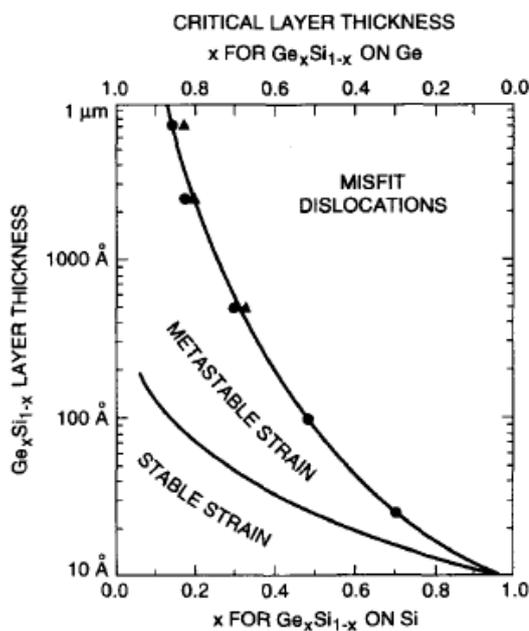


Figura II.1e: Spessori critici e regione metastabile per la deposizione di eterostrutture deformate $Si_{1-x}Ge_x/Si$ o $Ge/Si_{1-x}Ge_x$ Ref [10].

Alcune dislocazioni di *misfit* che si generano sul piano di interfaccia tra epistrato e substrato, possono interagire tra loro dando luogo a dislocazioni di tipo threading (TDs) in grado di propagarsi verso la superficie dell'epistrato aumentandone la rugosità superficiale e diminuendone le prestazioni ottiche ed elettroniche.

Nel Capitolo III sarà studiata la dinamica rilassamento plastico in eterostrutture $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ al variare delle condizioni termodinamiche di deposizione e del disaccordo reticolare.

Concludiamo questo paragrafo aggiungendo che il limite imposto dallo spessore critico può essere in parte aggirato attraverso la deposizione di multi strati, ovvero sviluppando eterostrutture cosiddette a deformazione compensata (*strain balanced*). In presenza di disaccordo reticolare, questa, come vedremo in seguito, è l'unica strategia che consente di depositare di un gran numero di Multi QWs limitando o annullando la densità di dislocazioni.

In eterostrutture a deformazione compensata la tensione elastica totale, che è una quantità algebrica, può essere annullata o mantenuta sotto la soglia di rilassamento plastico alternando opportunamente epistrati a deformazione opposta tensile/compressiva.

Indicando con a_1 e a_2 i parametri reticolari di bulk per la coppia tensile/compressiva (pozzo/barriera) e con t_1 e t_2 i rispettivi spessori, la densità di energia di deformazione media, U_{av} , del sistema può essere scritta come:

$$U_{av} = \frac{U_1 t_1 + U_2 t_2}{t_1 + t_2} \quad \text{II.(8)}$$

dove le espressioni per U_i possono essere ottenute dall'equazione II.(4) con $\epsilon_i = |a_{sub} - a_i|/a_{sub}$. Imponendo la condizione $\partial U_{av}/\partial \epsilon_i = 0$, si ottiene la

condizione di sforzo medio nullo nel piano dell'interfaccia, corrispondente a valori di spessore critico h_c virtualmente infiniti. Tale condizione può essere espressa mediante la relazione [20]:

$$t_1 A_1 \epsilon_1 a_1 + t_2 A_2 \epsilon_2 a_2 = 0 \quad \text{II.(9)}$$

Nel caso sia verificata l'equazione II.(9), con A_i definiti dalla II.(3), la relazione tra le costanti reticolari della coppia tensile/compressiva e la costante reticolare del substrato cubico a_s sarà data da:

$$a_s = \frac{t_1 A_1 a_1 a_2^2 + t_2 A_2 a_2 a_1^2}{t_1 A_1 a_2^2 + t_2 A_2 a_1^2} \quad \text{II.(10)}$$

La relazione II.(10) consente anche di stimare lo spessore critico h_c di una eterostruttura in cui la condizione di compensazione non sia esattamente verificata. Tale evenienza è spesso legata al fatto che non tutte le eterostrutture

che soddisfano la condizione II.(9) sono realmente realizzabili da un punto di vista sperimentale. Per una coppia tensile/compressiva non perfettamente bilanciata la relazione II.(12) fornirà un valore di passo parallelo a_{sub}' diverso dal valore a_{sub} , al quale è effettivamente coerente l'eterostruttura. In tal caso il disaccordo reticolare tra il substrato cubico e la coppia tensile/compressiva è dato dalla relazione $\epsilon' = |a_{sub} - a_{sub}'|/a_{sub}$. Il valore di h_c può quindi essere stimato utilizzando il valore di ϵ' nell'equazione II.(7), facendo attenzione a definire correttamente i parametri a e G nella II(6).

Nel prossimo paragrafo saranno discusse le principali strategie per la realizzazione di uno strato planare rilassato di $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ad alto contenuto in Ge ($0.8 < x < 1$) partendo da un substrato di Si(001). Questo studio è stato necessario per la realizzazione di substrati virtuali che, come già introdotto nel Capitolo I, sono necessari al fine di depositare Multi QWs *Ge-like* di tipo $s\text{-Ge-Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ con l'allineamento di banda voluto e con bassa densità di difetti.

II.2 SUBSTRATI VIRTUALI AD ALTO CONTENUTO IN Ge

L'integrazione di strutture basate su MQWs $\text{Ge/Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ con $0.9 < x < 0.8$ su wafer di Si (001), passa per la realizzazione di substrati virtuali (VS) di $\text{Si}_{1-z}\text{Ge}_z$ ad alto contenuto in Germanio. Questo passo è necessario per assicurare l'integrazione con la tecnologia su larga scala (ULSI) ed è stato fino tempi recenti il principale ostacolo alla allo sviluppo di multi strutture *Ge-like* ovvero basate su leghe $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ con $0.8 < x < 1$. Attraverso la deposizione di VS rilassati è possibile realizzare strutture a deformazione compensata, che consentono di aumentare in numero di QWs depositate senza che avvenga il rilassamento plastico del reticolo cristallino. Ad oggi la tecnologia è piuttosto matura per quanto riguarda la deposizione di substrati virtuali rilassati *Si-like* con concentrazioni di Ge $x < 0.3$. Questo ha permesso di realizzare emettitori e rilevatori a cascata quantica composti da centinaia di QWs con ottime qualità morfologico – strutturali.

Le difficoltà nel depositare strati planari e rilassati di Ge su Si, hanno reso necessari sforzi considerevoli per spingere la tecnologia del Si verso leghe con concentrazioni in Ge superiori al 50%. Di seguito saranno descritte le principali strategie sviluppate recentemente. La sfida tecnologica attuale è quindi di realizzare dispositivi a cascata quantica *Ge-like* ($x > 0.85$) di pari qualità morfologico - strutturali, per sfruttare le migliori proprietà ottiche del Ge. Una volta realizzati VS *Ge-like* di pari qualità non vi sono a priori ulteriori limitazioni fisiche allo sviluppo di strutture a cascata *Ge-like*.

II.2a *Substrati Virtuali con tecnica “Linear Graded”*

La prima tecnica efficacemente sviluppata per ottenere VS ad alto contenuto in Ge ($x > 0.5$) è detta deposizione a rilassamento graduale lineare (*Linear Graded*). Questa tecnica consiste nel depositare su wafer di Si, una lega $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ il cui contenuto in Ge x viene incrementato con tasso pari a +5% o +10% per micron depositato. Questa tecnica è stata attuata sia mediante CVD [23] che MBE [24][25], e consente di distribuire il disaccordo reticolare su una serie di interfacce a basso disaccordo (2 - 4%). In corrispondenza di queste si genera una bassa densità di difetti locali (MDs) la cui propagazione in direzione di crescita è limitata dalla forte interazione nel piano di crescita $\langle x, y \rangle$. Su questo strato a composizione variabile viene infine depositato uno ulteriore strato finale a composizione costante di circa 1 μm che risulta avere una bassa densità di difetti di tipo *threading* $\text{TDD} < 10^6 \text{cm}^{-2}$.

Lo spessore totale di un VS *graded* ad alto contenuto in Ge depositato su Si è circa 10 μm , la morfologia superficiale è caratterizzata da profonde ondulazioni (denominate *crosshatch pattern*) dovute alla presenza di forti campi di deformazione compressivo che orientano lungo la $\langle 110 \rangle$ le TDs (fenomeno detto TDs *pile-up* [26]). Questo porta ad una rugosità quadratica media superficiale (prima di trattamenti CMP) di $r_{\text{RMS}} \sim 20\text{-}40\text{nm}$, che aumenta con lo spessore del VS. Per mezzo di opportuni cicli termici, di *annealing* [27] seguiti da trattamenti chimici e meccanici di etching *ex-situ* (procedura denominata *chemical mechanical polishing* CMP, [28]) è possibile ottenere uno strato finale di $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ altamente rilassato, con bassa rugosità superficiale ($r_{\text{RMS}} \sim 1\text{nm}$), con concentrazione in Ge fino ad $x=1$, e bassa densità di difetti ($\text{TDD} \sim 5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$).

Su questa tipologia di VS sono stati realizzati canali bidimensionali di lacune nel Ge (2DHG) che, a bassa T° , raggiungono mobilità pari a $120.000 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [29]. In particolari reattori CVD denominati LEPE-CVD, (Low Energy Plasma Enhanced - CVD) la deposizione può avvenire in tempi molto brevi grazie a velocità di crescita che raggiungono i 10nm/s [30] [31]. Con questa tecnica è stato riportato un sensibile aumento grado di planarità che permette di evitare il trattamento CMP *ex-situ* dei campioni [32]. In figura II.2a sono confrontate immagini di microscopia TEM su VS *Linear Graded* ottenuti con diversi apparati di deposizione.

Le complicazioni dovute alla formazione del profondo *crosshatch pattern*, e l'interesse nel tener bassi i costi di produzione, limitando sia i tempi di deposizione che lo spessore totale del VS, hanno spinto la ricerca verso lo sviluppo di VS-*sottili* (*Thin-VS*). Questo ha portato al recente sviluppo di substrati virtuali ottenuti con la tecnica *Reverse Graded* che sarà illustrata nel prossimo paragrafo.

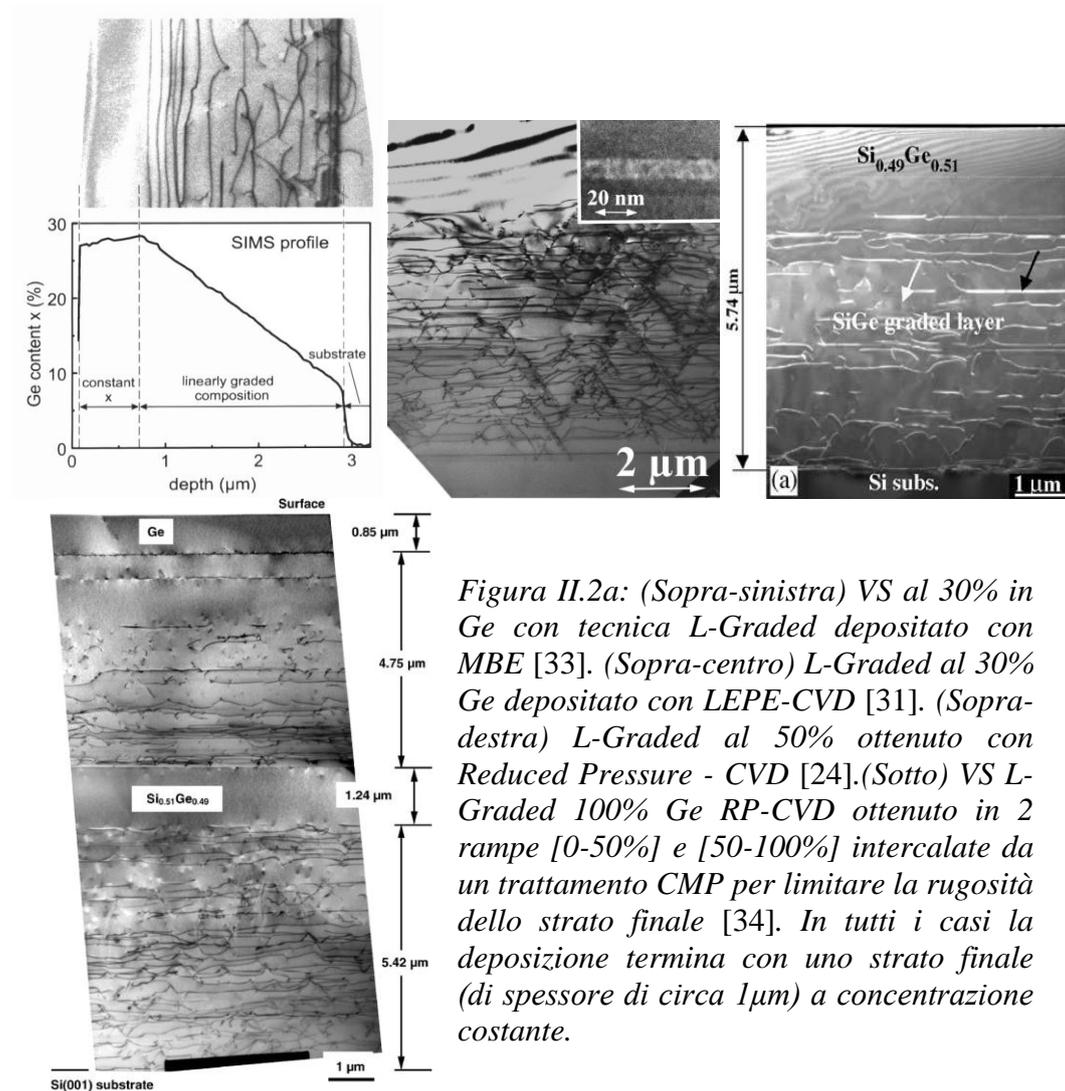


Figura II.2a: (Sopra-sinistra) VS al 30% in Ge con tecnica L-Graded depositato con MBE [33]. (Sopra-centro) L-Graded al 30% Ge depositato con LEPE-CVD [31]. (Sopra-destra) L-Graded al 50% ottenuto con Reduced Pressure - CVD [24]. (Sotto) VS L-Graded 100% Ge RP-CVD ottenuto in 2 rampe [0-50%] e [50-100%] intercalate da un trattamento CMP per limitare la rugosità dello strato finale [34]. In tutti i casi la deposizione termina con uno strato finale (di spessore di circa 1 μm) a concentrazione costante.

II.2b Substrati Virtuali sottili con tecnica “Reverse Graded”

La tecnica di deposizione denominata *Reverse Graded (RG)* è quella di più recente sviluppo [39]. L’idea di base è di utilizzare più efficacemente della tecnica del *Linear Graded (LG)* nel caso di substrati virtuali ad alto contenuto in Ge. La tecnica del RG è compatibile con processi CMOS e permette di ottenere substrati di spessore ridotto con strati finali di alta qualità cristallina. La procedura inizia con la deposizione di uno strato sottile di Ge tramite la tecnica a doppio passo in temperatura (*Two Step procedure*, [35]). Questa è una tecnica molto efficace per depositare strati sottili altamente planari di Ge su Si(100). La deposizione parte da uno strato sottile (detto *seed-layer*) di Ge cresciuto a bassa temperatura e basse

pressioni (tipicamente $T_{\text{dep}}=350^\circ$, $P=1-4$ mTorr) che possiede basso livello di cristallinità e alta densità di difetti ma è caratterizzato da una crescita planare. È stato mostrato che questo strato di Ge_{LT} quasi-amorfo (vedi figura II.2b) può convogliare a sé le dislocazioni TD grazie alla loro minore energia di nucleazione e propagazione in un reticolo disordinato [36].

Il secondo passaggio consiste nella deposizione epitassiale di un film di circa $1\mu\text{m}$ Ge ad alta temperatura ($T_{\text{dep}}=450-800^\circ$) per migliorare la qualità cristallina (anche dello strato di Ge_{LT}) ed aumentare il grado di rilassamento. Questa tecnica è stata utilizzata con successo per depositare strati sottili di Ge planari e rilassati nei quali risulta assente il *crosshatch pattern* [37] [38] ma si è osservata una maggiore densità di TDs residua ($\text{TDD}>10^7\text{cm}^{-2}$) che persiste anche a seguito cicli termici di *annealing*.

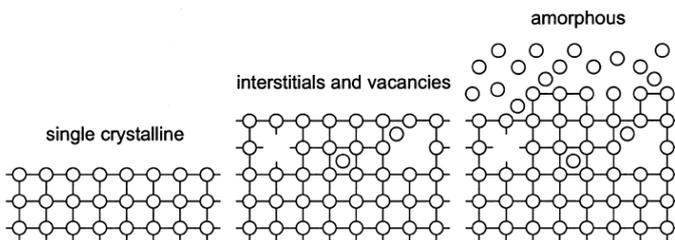


Figura II.2b: Modalità di crescita del seed layer di Ge_{LT} su Si a bassa temperatura nel processo di deposizione a Doppio Passo.

Sullo strato di Ge a doppio passo si deposita successivamente lo strato di SiGe graded inverso (con passo di *grading* $10-20\%/ \mu\text{m}$) che consente passare dal parametro reticolare del Ge a quello della lega SiGe desiderata. Si ottengono così VS altamente rilassati con alta densità di difetti negli epistrati *graded* ma bassa densità di dislocazioni nell'ultimo strato a composizione costante ($\text{TDD}<10^6\text{cm}^{-2}$). (vedi figura II.2c) [40]. A differenza del *Linear Graded*, in cui la deformazione dello strato di SiGe è di tipo compressivo, nella tecnica del RG lo strato di SiGe *graded* è sottoposto a debole deformazione tensile, questo fatto insieme al minore spessore totale fa sì che la rugosità superficiale sia considerevolmente minore nel RG e che non vi sia necessità di trattamenti CMP *ex-situ*.

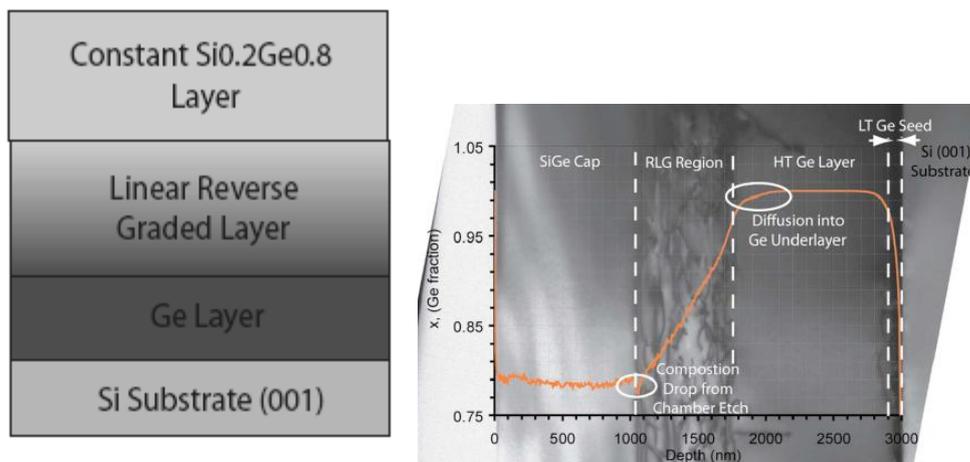


Figura II.2c: Struttura schematica del VS al 80% in Ge con la tecnica del Reverse Linear Graded [41]

BIBLIOGRAFIA

CAPITOLO II

- [1] M. Copel and M.C. Reuter, "Surfactants in Epitaxial Growth," *Physical Review Letters*, **63**, 632, (1989).
- [2] E. Bauer, *Z. Kristallogr.*, **110**, 372, (1958).
- [3] F.C. Frank and J.H. van der Merwe., *Proc. R. Soc. London*, **198**, 205, (1949).
- [4] B.V. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, **119**, 277, (1926).
- [5] I. N. Stransky and L. Krastanow, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, **146**, 797, (1938).
- [6] I. Daruka and A. Barabási, "Dislocation-Free Island Formation in Heteroepitaxial Growth: A Study at Equilibrium," *Physical Review Letters*, **79**, 3708, (1997).
- [7] N.E.B. Cowern, P.C. Zalm, P. van der Sluis, D.J. Gravesteijn, and W.B. de Boer, "Diffusion in strained Si(Ge)," *Physical Review Letters*, **72**, 2585, (1994).
- [8] M. Copel, M.C. Reuter, M. Horn von Hoegen, and R.M. Tromp, "Influence of surfactants in Ge and Si epitaxy on Si(001)," *Physical Review B*, **42**, 11682, (1990).
- [9] R. People and J.C. Bean, "Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures," *Applied Physics Letters*, **47**, 322, (1985).
- [10] J.C. Bean, "Silicon based semiconductor heterostructures : column IV bandgap engineering," *Proc. IEEE*, **80**, 571, (1992).
- [11] J. Matthews and A. Blakeslee, "Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations," *Journal of Crystal Growth*, **27**, 118-125, (1974).
- [12] D.J. Paul, "The progress towards terahertz quantum cascade lasers on silicon substrates," *Laser & Photonics Reviews*, **4**, 610-632, (2009).
- [13] D.J. Paul, "Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits," *Semiconductor Science and Technology*, **19**, R75-R108, (2004).
- [14] R. People and J.C. Bean, "Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures," *Applied Physics Letters*, **47**, 322, (1985).
- [15] R. People and J.C. Bean, "Erratum: Calculation of critical layer thickness

- versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures, [Appl. Phys. Lett. **47**, 322 (1985)],” *Applied Physics Letters*, **49**, 229, (1986).
- [16] Y. Kohama, Y. Fukuda, and M. Seki, “Determination of the critical layer thickness of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ heterostructures by direct observation of misfit dislocations,” *Applied Physics Letters*, **52**, 380, (1988).
- [17] E. Kasper, “Growth and properties of Si/SiGe superlattices,” *Surface Science*, **174**, 630-639, (1986).
- [18] D.C. Houghton, C.J. Gibbings, C.G. Tuppen, M.H. Lyons, and M.A.G. Halliwell, “Equilibrium critical thickness for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ strained layers on (100) Si,” *Applied Physics Letters*, **56**, 460, (1990).
- [19] R. Hull, “Stability of semiconductor strained-layer superlattices,” *Applied Physics Letters*, **48**, 56-58, (2009).
- [20] N.J. Ekins-Daukes, K. Kawaguchi, and J. Zhang, “Strain-Balanced Criteria for Multiple Quantum Well Structures and Its Signature in X-ray Rocking Curves†,” *Crystal Growth & Design*, **2**, 287-292, (2002).
- [21] G. Dehlinger, L. Diehl, U. Gennser, H. Sigg, J. Faist, K. Ensslin, D. Grutzmacher, and E. Muller, “Intersubband Electroluminescence from Silicon-Based Quantum Cascade Structures,” *Science*, **290**, 2277-2280, (2000).
- [22] M.L. Lee, E.A. Fitzgerald, M.T. Bulsara, M.T. Currie, and A. Lochtefeld, “Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors,” *Journal of Applied Physics*, **97**, 011101, (2005).
- [23] M.T. Currie, S.B. Samavedam, T.A. Langdo, C.W. Leitz, and E.A. Fitzgerald, “Controlling threading dislocation densities in Ge on Si using graded SiGe layers and chemical-mechanical polishing,” *Applied Physics Letters*, **72**, 1718, (1998).
- [24] Y. Bogumilowicz, J. Hartmann, F. Laugier, G. Rolland, T. Billon, N. Cherkashin, and A. Claverie, “High germanium content SiGe virtual substrates grown at high temperatures,” *Journal of Crystal Growth*, **283**, 346-355, (2005).
- [25] E.A. Fitzgerald, Y. Xie, M.L. Green, D. Brasen, A.R. Kortan, J. Michel, Y. Mii, and B.E. Weir, “Totally relaxed $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ layers with low threading dislocation densities grown on Si substrates,” *Applied Physics Letters*, **59**, 811, (1991).
- [26] F.K. LeGoues, B.S. Meyerson, and J.F. Morar, “Anomalous strain relaxation in SiGe thin films and superlattices,” *Physical Review Letters*, **66**, 2903, (1991).
- [27] H. Luan, D.R. Lim, K.K. Lee, K.M. Chen, J.G. Sandland, K. Wada, and L.C. Kimerling, “High-quality Ge epilayers on Si with low threading-dislocation densities,” *Applied Physics Letters*, **75**, 2909, (1999).
- [28] K. Sawano, K. Kawaguchi, S. Koh, Y. Hirose, T. Hattori, K. Nakagawa, and Y. Shiraki, “Surface Planarization of Strain-Relaxed SiGe Buffer Layers by CMP and Post Cleaning,” *Journal of The Electrochemical Society*, **150**, G376-G379, (2003).
- [29] G. Isella, D. Chrastina, B. Rössner, T. Hackbarth, H.J. Herzog, U. König, and H. Von Känel, “Low-energy plasma-enhanced chemical vapor

- deposition for strained Si and Ge heterostructures and devices,” *Solid-State Electronics*, **48**, 1317–1323, (2004).
- [30] M. Kummer, C. Rosenblad, A. Dommann, T. Hackbarth, G. Höck, M. Zeuner, E. Müller, and H. von Känel, “Low energy plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Materials Science and Engineering B*, **89**, 288–295, (2002).
- [31] C. Rosenblad, H. von Känel, M. Kummer, A. Dommann, e E. Müller, “A plasma process for ultrafast deposition of SiGe graded buffer layers,” *Applied Physics Letters*, **76**, 427, (2000).
- [32] S. Thomas, S. Bharatan, R. Jones, R. Thoma, T. Zirkle, N. Edwards, R. Liu, X. Wang, Q. Xie, C. Rosenblad, J. Ramm, G. Isella, and H. Von Känel, “Structural characterization of thick, high-quality epitaxial Ge on Si substrates grown by low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Journal of Electronic Materials*, **32**, 976–980, (2003).
- [33] F. Schäffler, “High-mobility Si and Ge structures,” *Semiconductor Science and Technology*, **12**, 1515–1549, (1997).
- [34] Y. Bogumilowicz, J. Hartmann, C. Di Nardo, P. Holliger, A. Papon, G. Rolland, and T. Billon, “High-temperature growth of very high germanium content SiGe virtual substrates,” *Journal of Crystal Growth*, **290**, 523–531, (2006).
- [35] A. Sakai, K. Sugimoto, T. Yamamoto, M. Okada, H. Ikeda, Y. Yasuda, and S. Zaima, “Reduction of threading dislocation density in SiGe layers on Si (001) using a two-step strain-relaxation procedure,” *Applied Physics Letters*, **79**, 3398, (2001).
- [36] S.W. Lee, H.C. Chen, L.J. Chen, Y.H. Peng, C.H. Kuan, and H.H. Cheng, “Effects of low-temperature Si buffer layer thickness on the growth of SiGe by molecular beam epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, **92**, 6880, (2002).
- [37] L. Colace, G. Masini, G. Assanto, H. Luan, K. Wada, and L.C. Kimerling, “Efficient high-speed near-infrared Ge photodetectors integrated on Si substrates,” *Applied Physics Letters*, **76**, 1231, (2000).
- [38] T.H. Loh, H.S. Nguyen, C.H. Tung, A.D. Trigg, G.Q. Lo, N. Balasubramanian, D.L. Kwong, and S. Tripathy, “Ultrathin low temperature SiGe buffer for the growth of high quality Ge epilayer on Si(100) by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition,” *Applied Physics Letters*, **90**, 092108, (2007).
- [39] L.H. Wong, J.P. Liu, F. Romanato, C.C. Wong, and Y.L. Foo, “Strain relaxation mechanism in a reverse compositionally graded SiGe heterostructure,” *Applied Physics Letters*, **90**, 061913, (2007).
- [40] V.A. Shah, A. Dobbie, M. Myronov, D.J.F. Fulgoni, L.J. Nash, and D.R. Leadley, “Reverse graded relaxed buffers for high Ge content SiGe virtual substrates,” *Applied Physics Letters*, **93**, 192103, (2008).
- [41] V.A. Shah, A. Dobbie, M. Myronov, and D.R. Leadley, “Reverse graded SiGe/Ge/Si buffers for high-composition virtual substrates,” *Journal of Applied Physics*, **107**, 064304, (2010).

CAPITOLO III

Deposizione e caratterizzazione strutturale dei campioni

In questo capitolo saranno mostrati i risultati riguardanti la caratterizzazione strutturale dei campioni cresciuti.

Dopo una breve introduzione all'epitassia da fase vapore, verrà presentato l'apparato strumentale di deposizione CVD e le tecniche di caratterizzazione in-situ utilizzate.

Successivamente, verranno introdotte le principali tecniche di indagine morfologica e strutturale che sono state utilizzate nel corso di questa tesi. L'utilizzo incrociato di diverse tecniche di misura ha permesso una caratterizzazione altamente affidabile ed accurata sia del substrato virtuale (VS) di SiGe ad alto contenuto in Ge, sia delle QWs multiple di Ge/SiGe.

In particolare, in questo capitolo sarà mostrata e discussa l'ottimizzazione del substrato virtuale attraverso lo studio comparativo di tre strategie di deposizione.

Infine, saranno caratterizzate strutturalmente ed elettricamente i campioni di MQWs ed illustrati i vantaggi ottenuti in eterostrutture a deformazione parzialmente bilanciata.

Alla fine del capitolo è presente una tabella ricapitolativa delle principali caratteristiche morfologiche e strutturali dei campioni.

III.1 CVD, E TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE IN-SITU

III.1a Apparato di crescita CVD

Lo sviluppo delle tecniche di epitassia da fase vapore è alla base della cosiddetta tecnologia planare, basata sulla deposizione controllata di un grande numero di epistrati sottili di materiali diversi. Questa tecnica è estremamente versatile ed è l'unica applicata nell'industria della microelettronica. In particolare ha permesso la produzione su larga scala di dispositivi basati su silicio (ULSI technology). Nella deposizione chimica da fase vapore in ultra alto vuoto (UHV-CVD) la deposizione di un epistrato può essere schematizzata sinteticamente attraverso il susseguirsi dei seguenti passaggi:

1. Immissione nella camera di crescita di un flusso laminare di precursori gassosi (SiH_4 , GeH_4 ...).
2. Migrazione dei precursori sulla superficie del substrato riscaldato ad una temperatura T_{dep} .
3. Pirolisi superficiale dei precursori e ad-sorbimento degli atomi nel sito di crescita.
4. Desorbimento ed evacuazione dei prodotti della reazione.

La velocità di crescita dell'epistrato dipenderà da vari fattori tra i quali la temperatura del substrato, la densità di precursori, l'energia libera di pirolisi chimica dei precursori, l'energia superficiale (*wetting*), la rugosità superficiale (in particolare la presenza di centri di nucleazione quali scalini atomici), la modalità di crescita e lo stato tensionale del substrato. Ognuno di questi parametri termodinamici influenza la probabilità che un atomo venga adsorbito e desorbito e la conseguente velocità di crescita del film. In modo generale è possibile distinguere tre regimi termodinamici di crescita:

Bassa temperatura: La crescita è limitata dalla cinetica di reazione, la velocità di crescita è fortemente sensibile a variazioni di temperatura, orientazione cristallografica e eventuale presenza di molecole surfattanti, è invece poco sensibile alla densità di precursori immessi.

Media temperatura: La crescita avviene in regime limitato dal trasporto di massa. La velocità di crescita non dipende sensibilmente dalla temperatura o dall'orientazione cristallografica della superficie, dipende invece fortemente dal flusso di precursori immesso. Rispetto alla crescita a bassa T° aumenta la

diffusività superficiale degli adatomi e conseguentemente il grado di cristallinità dell'epistrato.

Alta temperatura: La temperatura diventa sufficiente desorbire gli ad-atomi. La velocità di crescita diminuisce con l'aumentare della temperatura a causa dell'evaporazione superficiale.

La velocità di crescita può essere studiata attraverso grafici di Arrhenius $v(T^{-1})$ che consentono sia di determinare l'energia di attivazione del processo di pirolisi di un dato precursore, sia di identificare le transizioni tra i tre regimi di crescita (vedi figura III.1a). L'apparato di deposizione dei materiali utilizzato per questo lavoro è situato presso il Laboratorio di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori (LFTS) dell'Università di Roma Tre, dove è presente una camera pulita equipaggiata con un sistema di deposizione epitassiale in ultra alto vuoto (UHV) di semiconduttori del IV gruppo, un ambiente depolverizzato in flusso laminare con cappa chimica ed una serie di tecniche di caratterizzazione *in situ* e *ex-situ*.

In figura III.1b è riportato uno schema dell'apparato di crescita epitassiale. Tutto il sistema è in condizioni di ultra alto vuoto dinamico, $P=10^{-10}$ Torr, ad eccezione di una pre-camera di caricamento (Load-lock (1)). Questa permette la comunicazione con l'esterno, e raggiunge una pressione minima dell'ordine di 10^{-7} Torr, per mezzo di un sistema composto da una pompa rotativa e una pompa turbomolecolare.

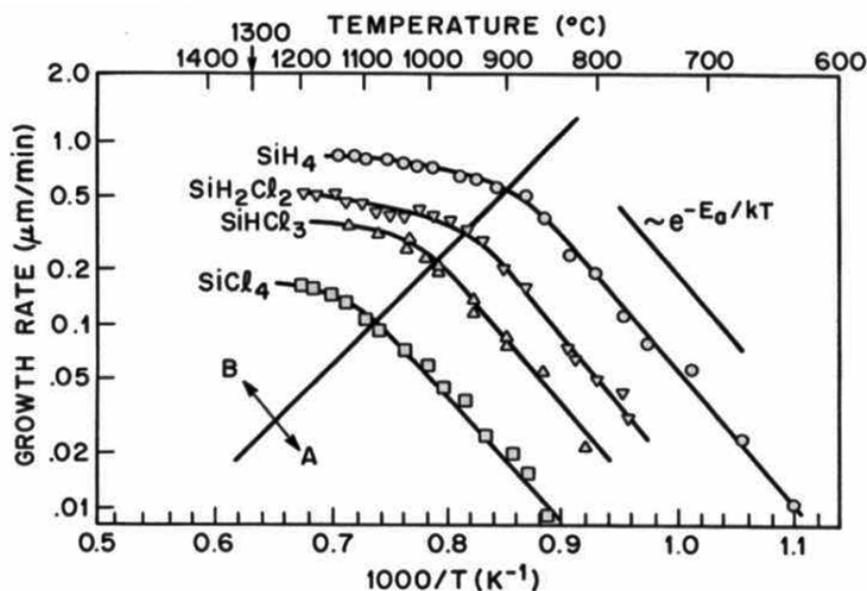


Figura III.1a: Dipendenza dalla temperatura delle velocità di crescita, con tecnica CVD, di silicio a partire da diversi tipi di gas precursori. Nella regione B la deposizione è limitata dal trasporto di massa, nella regione A dalla cinetica della reazione di adsorbimento.

Il resto dell'apparato si articola intorno ad una camera cilindrica a forma di tubo (2), alla quale sono collegate, mediante delle valvole da UHV, altre camere per il

trattamento *in-situ* dei substrati, per la crescita, e la caratterizzazione dei materiali depositati. Il trasferimento del substrato nelle varie camere è effettuato attraverso dei bracci trasferitori, controllati da un sistema di manipolatori magnetici esterni (3). Il reattore dove avviene la crescita epitassiale dei materiali, (4) è costituito da un corpo cilindrico di acciaio a basso contenuto di carbonio e nichel ed è equipaggiata con un circuito esterno di raffreddamento ad acqua che diminuisce la pressione in camera grazie al minore desorbimento superficiale dei contaminanti presenti sulle sue pareti interne. Il sistema di evacuazione della camera è costituito da una pompa rotativa ed una pompa turbo molecolare a doppio stadio, che permettono di raggiungere pressioni di vuoto residuo dell'ordine di 10^{-10} Torr. Il raggiungimento di pressioni così ridotte è una condizione fondamentale per evitare la contaminazione dei substrati e quindi permettere la crescita di materiali di ottima qualità. La pressione è misurata tramite una testa termoionica (per i regimi di alto vuoto) ed un vacuometro capacitivo (per i regimi di basso vuoto). Gli accessi alla camera dall'esterno sono due. Il primo (1) viene utilizzato per introdurre i campioni nel tubo di trasferimento (2), il secondo, controllato da valvole elettropneumatiche (5), è costituito dalle linee di trasporto dei gas provenienti dai serbatoi (6), muniti di appositi flussimetri di precisione che regolano la quantità di gas immesso.

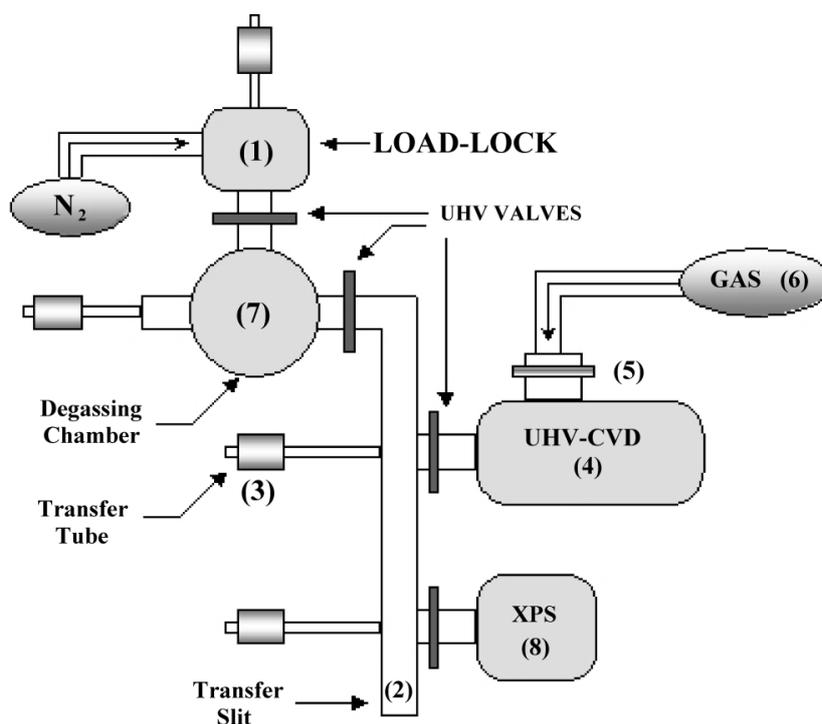


Figura III.1b: Schema dell'apparato UHV-CVD utilizzato e delle tecniche di caratterizzazione *in-situ*.

Una pompa rotativa e una pompa turbomolecolare evacua il tratto della linea che precede l'entrata in camera dei gas reagenti e, attraverso un computer,

equipaggiato con interfacce GPIB e DAQ della *National Instruments* e di un programma di guida in linguaggio grafico *LabView*, si controlla l'immissione, il flusso e la pressione in camera ed è inoltre possibile gestire un piano di crescita automatizzato.

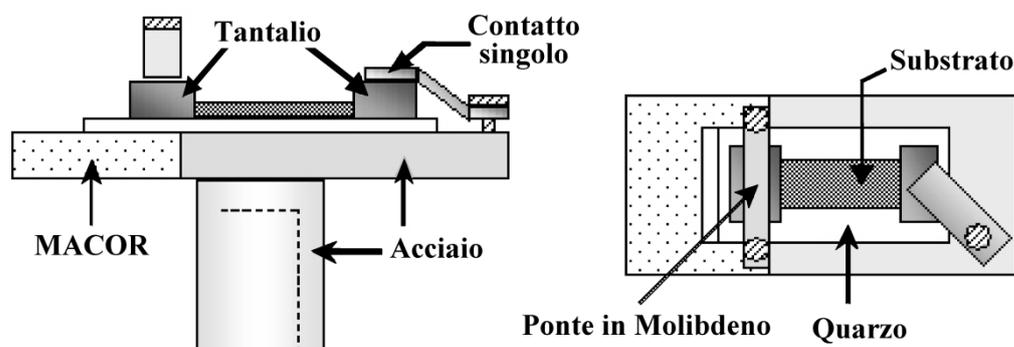


Figura III.1c: Disegno schematico del porta campioni. Le varie parti sono realizzate sia in materiali metallici (molibdeno acciaio e tantalio) che isolanti (Macor e quarzo), adatti alle condizioni di alto vuoto ed alle alte temperature di crescita.

III.1b Pulizia dei substrati

La procedura di crescita dei campioni inizia con un trattamento di pulizia *ex-situ* del substrato in una cappa chimica a flusso laminare. Il substrato viene poi montato su un apposito porta-campioni schematizzato in figura III.1c e introdotto successivamente nella camera di caricamento.

Come mostrato in figura III.1c, il porta campioni è munito di parti isolanti e di opportuni contatti elettrici in molibdeno per far sì che sia possibile veicolare una corrente unicamente attraverso il campione al fine di riscaldarlo durante le fasi di pulizia e deposizione CVD.

Il pre-trattamento *ex-situ* ed *in-situ* dei substrati si articola in cinque tappe:

- Pulizia in alcool isopropilico (IPA) in bagno a ultrasuoni per $t=10\text{min}$.
- Risciacquo in acqua distillata e asciugatura sotto flusso di azoto ultrapuro.
- Pre-desorbimento a bassa temperatura in camera di desorbimento.
- Trattamento termico del substrato in UHV (camera di crescita) a temperatura $T_{degas} > 1100^\circ$ per $t=20\text{min}$ in atmosfera di H_2 ($P=4\text{mtorr}$).
- Deposizione di una strato di circa 300 nm di Si a $T=800^\circ$ ($P=1\text{mTorr}$).

La pulizia in (IPA) + ultrasuoni ha lo scopo di eliminare eventuali tracce organiche sulla superficie del campione. Il risciacquo in acqua demineralizzata e l'asciugatura eliminano il residuo di IPA sul campione.

Nella fase di pre-desorbimento il campione viene portato ad una temperatura $T=400^{\circ}\text{-}500^{\circ}$, con lo scopo di far desorbire alcuni contaminanti presenti sulla superficie del substrato. A questa temperatura si riescono a rimuovere soprattutto le molecole di acqua. E' importante effettuare questa operazione fuori dalla camera di crescita al fine di prevenirne la contaminazione da molecole di ossigeno. Il tempo di pre-desorbimento per i nostri campioni è stato di circa 12 ore. Il campione può successivamente essere trasferito all'interno della camera di crescita dove avviene il secondo trattamento termico in atmosfera di H_2 con pressione in camera pari a $P_{\text{H}_2}=4\text{mTorr}$. La temperatura del campione è monitorata mediante un pirometro ottico e controllata tramite un generatore di corrente. Il trattamento termico consiste nel portare lentamente la temperatura del campione fino a $T=1150^{\circ}$ ovvero oltre la temperatura di desorbimento dell'ossido nativo (SiO_2) presente sulla superficie del wafer di Si. A queste temperature sono desorbite anche le eventuali molecole di carbonio (SiC) che sono un tipico contaminante superficiale del silicio. Il trattamento di pulizia termina con la deposizione omoepitassiale di silicio ad alta temperatura ($T_{\text{Si}}=800^{\circ}$) e bassa pressione ($P_{\text{Si}}=1\text{mTorr}$) in modo tale da ricostruire una superficie altamente planare e cristallina. L'efficacia della metodologia di pulizia dei substrati è stata verificata tramite spettroscopia di fotoemissione (XPS) *in-situ*. A questo proposito è utile richiamare brevemente il principio di funzionamento del XPS e presentare le caratteristiche dello specifico apparato utilizzato.

III.1c Fotoemissione da raggi X (XPS)

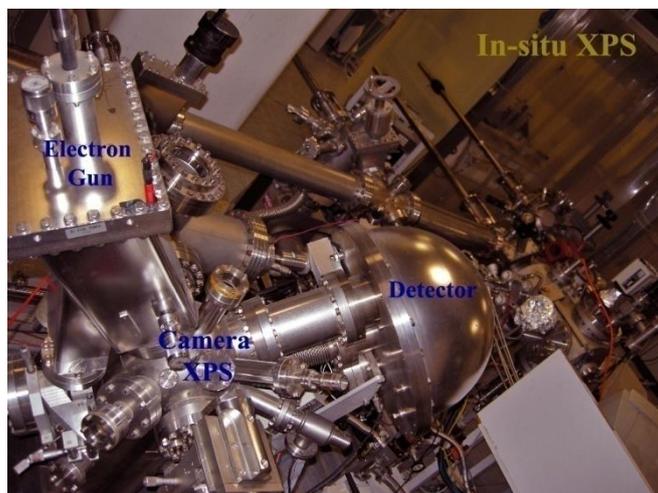


Figura III.1d: fotografia della camera di analisi XPS presso il laboratorio di fisica e tecnologia dei semiconduttori di Roma Tre.

L'apparato di deposizione UHV, è dotato di una camera dedicata alla spettroscopia di fotoemissione da raggi X collegata alla camera CVD (*in-situ* XPS). Questa è costituita da una sorgente di raggi X molli e da un analizzatore di

elettroni. La sorgente di radiazione X emette fotoni con energia $E_0 = h\nu = 1486.6$ eV (riga Al-K $_{\alpha}$), generata dalla ricombinazione radiativa di coppie elettrone-lacuna, a seguito dell'impatto di elettroni termoemessi da un catodo di tungsteno ed accelerati su di un film di alluminio (anodo). Per migliorare la risoluzione energetica ed eliminare le righe satelliti, viene utilizzato un monocromatore di Bragg toroidale, che, per mezzo di un cristallo di quarzo riduce la larghezza di riga da $\Delta E_0 \sim 1.1$ eV a $\Delta E_0' \sim 0.3$ eV. Il potere penetrante dei fotoni-X generati varia da 1-10 μm . Essi interagiscono con gli atomi per effetto fotoelettrico provocando l'emissione di elettroni di core. Il cammino dei fotoelettroni all'interno del materiale è dell'ordine di qualche decina di Angstrom pertanto la tecnica XPS è in grado di indagare unicamente gli strati atomici più superficiali del materiale in esame. specularmente alla sorgente di raggi X, è presente un analizzatore di elettroni emisferico (vedi figura III.1d), in grado di misurare l'intensità (numero) e l'energia cinetica dei fotoelettroni emessi dal campione. Gli elettroni vengono deviati all'interno dell'analizzatore con traiettorie diverse a seconda della loro energia cinetica e rivelati con un sistema a multicanale, costituito da una matrice di Channeltron (modello Perkin-Elmer $\Phi 250$), in grado di amplificare il segnale di un fattore $\times 10^6$. La risoluzione in energia dello strumento dipende dalla geometria dell'analizzatore, dal tempo di acquisizione, dall'apertura delle fenditure, e dall'energia di passo scelta, nonché dalla forma di riga della sorgente. Nel nostro apparato, selezionando l'energia di passo più piccolo disponibile, si ottiene una risoluzione in energia $\Delta E_{\text{XPS}} = 0.35$ eV.

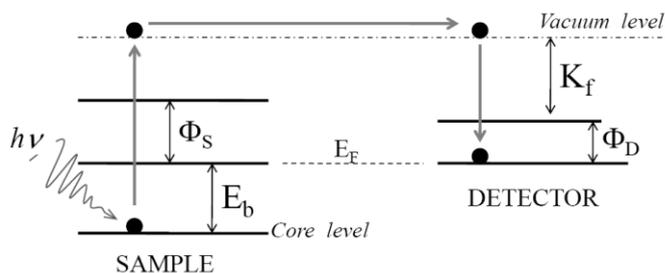


Figura III.1e: Schema energetico alla base del XPS. Il fotone fornisce all'elettrone di core un'energia maggiore dell'energia di estrazione. Il cammino libero medio dell'elettrone è tale da farlo giungere al rivelatore senza perdite di energia, lì avviene la misura dell'energia cinetica K_f . Nota la funzione lavoro Φ_D , l'energia di legame E_b si ricava facilmente per sottrazione.

In figura III.1e è mostrato schematicamente il funzionamento della tecnica XPS volta a determinare l'energia di legame E_b caratteristica di una data specie chimica. Il campione ed il rivelatore sono posti alla stessa massa, pertanto hanno la stessa energia di Fermi, E_F , che può essere presa come riferimento in energia del sistema. Con Φ_S e Φ_D sono state indicate le funzioni lavoro (energia di fuga) rispettivamente del campione e del rivelatore. L'energia cinetica degli elettroni fotoemessi (K_f) sarà legata all'energia di legame (E_b) dalla relazione:

$$K_f = h\nu - E_b - \Phi_D$$

La specie chimica in esame è quindi univocamente determinata una volta nota la funzione lavoro Φ_D del rivelatore, che è misurata per mezzo di una taratura iniziale dello strumento.

Con questa tecnica, note le sezioni d'urto dei vari livelli di core, è stato possibile rivelare la densità di specie atomiche presenti sulla superficie dei campioni.

In particolare la tecnica XPS è stata applicata al fine di evidenziare l'assenza dei comuni contaminanti superficiali in leghe SiGe quali ossigeno e carbonio.

In figura III.1f è mostrato un tipico spettro ottenuto su un film di SiGe nel quale risultano assenti picchi relativi al carbonio (C) e all'ossigeno (O). Con questa tecnica è stato possibile provare l'efficacia della metodologia di pulizia dei substrati.

La tecnica XPS è stata anche applicata per determinare la concentrazione in germanio x della lega $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ depositata a partire dal rapporto tra l'integrale delle righe relative al Ge^{3d} e Si^{2p} opportunamente normalizzate al fondo ed alle sezioni d'urto di estrazione atomica, detti fattori di sensibilità atomica, AFS, che sono $\text{AFS}(\text{Ge}^{3d})=0.3$ e $\text{AFS}(\text{Si}^{2p})=0.17$.

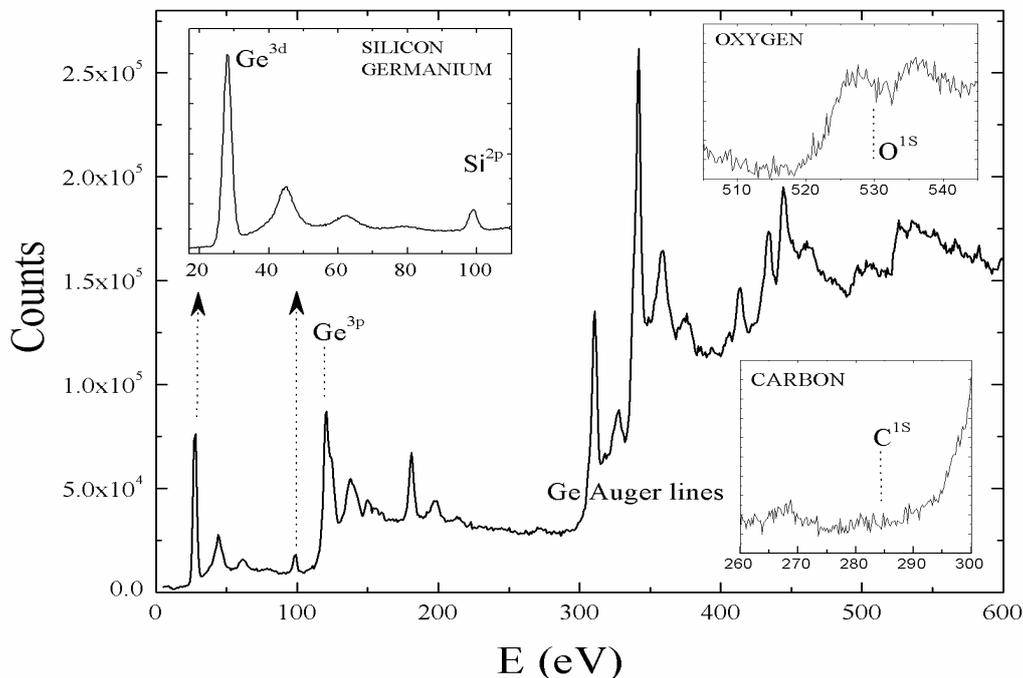


Figura III.1f: Tipico spettro XPS di una lega di $\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$. Nello spettro sono evidenziate le regioni corrispondenti ai contaminanti C e O (scala in y espansa) e la regione corrispondente al Ge^{3d} e Si^{2p} dai quali è stata determinata la concentrazione di lega x (vedi testo).

Tramite XPS è stato possibile effettuare la taratura dei rapporti tra i flussi $\phi(\text{SiH}_4)$ e $\phi(\text{GeH}_4)$ immessi durante la deposizione al fine di ottenere una data concentrazione di lega x . A causa della diversa temperatura di pirolisi dei precursori $\phi(\text{SiH}_4)$ e $\phi(\text{GeH}_4)$, fissato il rapporto dei flussi immessi, la concentrazione di lega ottenuta dipenderà dalla temperatura di deposizione. E' di fondamentale importanza quindi studiare l'andamento della concentrazione di lega in funzione della temperatura e dei flussi per poterla controllare al percento. La figura III.1g mostra l'andamento (lineare) della concentrazione di lega in funzione del rapporto dei flussi per $T=500^\circ$. Questa temperatura è stata scelta per depositare gli strati attivi dei campioni di MQWs in quanto permette di ottenere:

- una qualità cristallina sufficientemente alta
- bassa lunghezza di interdiffusione/intermixing
- crescita planare
- velocità di crescita compatibile con la deposizione di strati altamente controllati di spessore pari a pochi nm

Notiamo che in condizione di parità di flussi immessi in camera di deposizione, la concentrazione di lega risultante è circa $x=0.82\pm 1$. La concentrazione di lega è stata misurata anche tramite spettroscopia Raman, il confronto tra queste due tecniche ha permesso un'ulteriore verifica delle tarature effettuate.

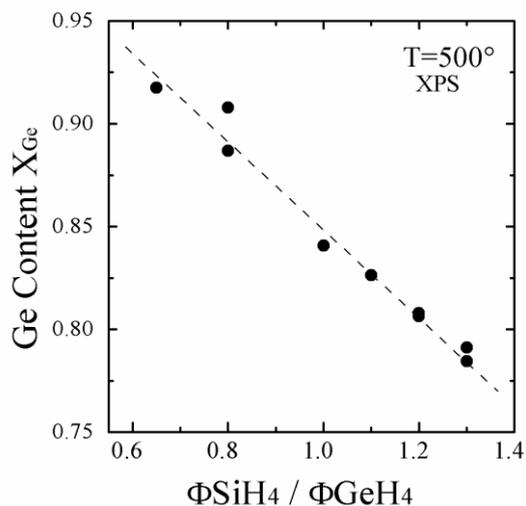


Figura III.1g (sinistra): calibrazione tramite XPS della concentrazione di lega x in epistrati $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ in funzione del rapporto dei flussi dei gas (SiH_4 e GeH_4) immessi in camera di deposizione a $T_{\text{dep}}=500^\circ$. La linea tratteggiata è un'extrapolazione lineare.

III.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE EX-SITU

In questo paragrafo saranno brevemente richiamati i principi di funzionamento delle tecniche maggiormente utilizzate in questa tesi e discusse le informazioni che è stato possibile ricavare al fine di investigare accuratamente sia il substrato virtuale che dei campioni di Multi QWs. Nel Capitolo IV, sarà mostrato come questi parametri strutturali abbiano permesso di simulare efficacemente la struttura elettronica e le energie dei livelli confinati nei pozzi di Ge, e compararla con le energie misurate sperimentalmente.

III.2a Microscopia a Forza Atomica (AFM)

La microscopia a forza atomica (AFM) è una tecnica a scansione di sonda oramai largamente utilizzata per la caratterizzazione topografica di superfici materiali sia solidi che soffici. Questa tecnica è stata impiegata in numerosi lavori per caratterizzare la crescita di eterostrutture SiGe (vedi ad esempio [1][2]). Il funzionamento base è piuttosto semplice, e consiste nella scansione superficiale del campione per mezzo di una punta molto sottile (raggio di curvatura di pochi nanometri), generalmente in Si_3NO_4 , saldata ad una microleva (*cantilever*). L'interazione della punta con gli atomi superficiali del campione è monitorata tramite un sistema ottico costituito da una sorgente laser ed un sistema di specchi che veicolano il fascio sul dorso riflettente della microleva e poi su un fotodiodo a quattro quadranti PSD (Position Sensitive photo-Detector). Il sistema di acquisizione è illustrato in figura III.2a. L'interazione punta-campione induce una deflessione e torsione della microleva, attraverso questa, è possibile ricostruire, grazie ad appositi programmi di imaging, la topografia 3D del campione. Il potenziale di interazione punta-campione è descritto dalla funzione di Lennard-Jones, ed è debolmente attrattivo a lunga distanza per via delle forze di Van der Waals e fortemente repulsivo a corta distanza per via della repulsione Coulombiana tra le shells elettroniche.

Si distinguono tre di modalità di operazione AFM corrispondenti alle diverse regioni di forza illustrate in figura III.2a. A corta distanza, si opera in modalità detta di *contatto*, in questa modalità è possibile acquisire sia a quota costante che deflessione (forza) costante della microleva. L'acquisizione si basa su un sistema di controreazione (feedback) tra la deflessione della microleva, monitorata dal PSD, e la tensione applicata ai movimentatori piezoelettrici (x,y e z).

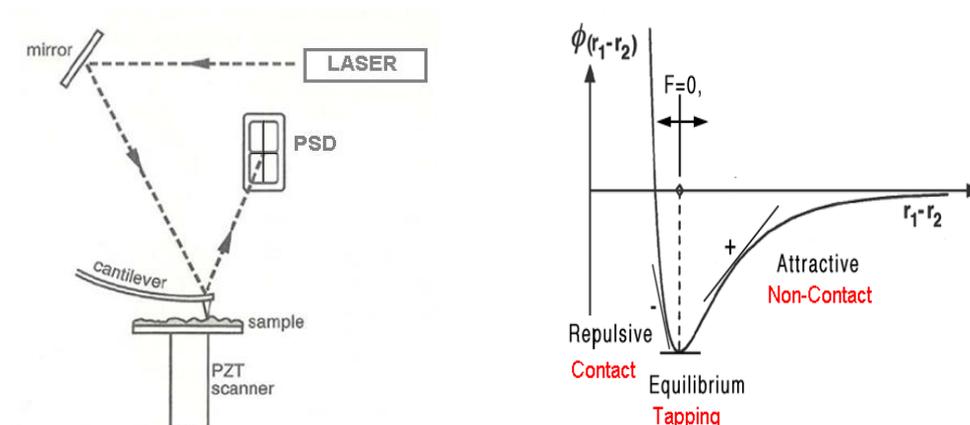


Figura III.2a: Funzionamento schematico dell'ottica in un apparato AFM e potenziale di Lennard-Jones dove sono evidenziate le diverse modalità di acquisizione AFM corrispondenti alle diverse regioni di interazione.

Se la microleva è mantenuta a quota costante, il suo angolo di deflessione determinerà il valore z associato al punto (x,y) del piano di scansione. Lo stesso ciclo di controreazione è utilizzato per mantenere la deflessione costante, variando la quota z della microleva durante la scansione. La modalità contatto permette di ottenere alta risoluzione su solidi e di sondare rapidamente (1-2 Hz) aree da 0 a $100 \mu\text{m}^2$. La risoluzione dipenderà dalla rugosità e rigidità del materiale e dalla stabilità meccaniche ed elettriche dell'apparato strumentale. Nel nostro caso è stato utilizzato un microscopio Veeco CPII poggiato su tavolo antivibrante e dotato di uno schermo acustico ed elettromagnetico. La sensibilità tipica in z e di frazione di nanometro e nel piano x,y di circa 5nm. A distanze punta-campione maggiori si opera in modalità detta di *non contatto*, a forza (attrattiva) costante, oppure in modalità detta *tapping*. In questo caso la microleva è posta in oscillazione forzata ad una ampiezza variabile ed ad una frequenza vicina alla propria frequenza di risonanza (tipicamente 200-300KHz). L'interazione con gli atomi superficiali modifica la frequenza propria dell'oscillatore accoppiato portandola nella condizione di risonanza. Il conseguente aumento di ampiezza d'oscillazione è registrato dal PSD che invia il segnale di controreazione ai movimentatori al fine di mantenere l'ampiezza massima di oscillazione entro il valore limite (*setpoint*) impostato dall'utente tramite l'interfaccia software.

Nonostante la tecnica di non contatto sia stata sviluppata principalmente per materiali soffici, essa è molto efficace anche su solidi e permette una minore usura delle punte, una minore sensibilità alle vibrazioni meccaniche ambientali, ed una maggiore sensibilità nel seguire profili topografici spigolosi. Entrambe le modalità sono state pertanto impiegate per caratterizzare le eterostrutture cresciute.

L'analisi sistematica AFM ha contribuito ad ottimizzare sia il substrato virtuale che le MQWs mettendo in evidenza i vantaggi in eterostrutture a deformazione (parzialmente) bilanciata. La tecnica AFM è stata anche impiegata al fine di determinare la temperatura massima di deposizione del Ge planare su Si(001).

Lo studio tramite AFM ha permesso di determinare la temperatura ottimale di deposizione del *seed layer* di Ge_{LT} . Quest'ultima è limitata inferiormente

dall'energia di pirolisi del precursore gassoso (GeH_4) ($T_{\text{inf}} \sim 330^\circ$) e superiormente dalla temperatura di nucleazione di strutture tridimensionali (3D) che è circa $T_{3D} \sim 370^\circ$ come mostrato in figura III.2b.

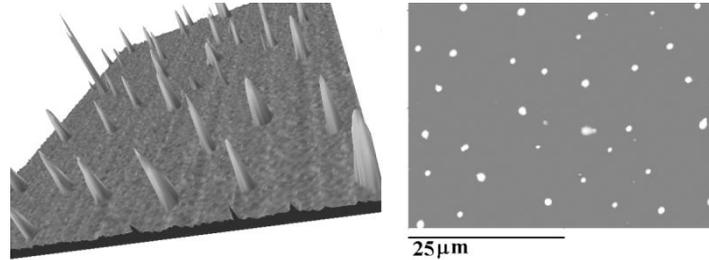


Figura III.2b: Immagine AFM (destra) e ricostruzione 3D (sinistra con scala in z amplificata) di isole di Ge depositato a $T > 370^\circ$ su Si (001).

III.2b Microscopia Raman

L'utilizzo della spettroscopia Raman si è rivelato particolarmente efficace sia per la caratterizzazione composizionale [3], che strutturale [4][5], delle eterostrutture SiGe. La tecnica Raman è stata impiegata sistematicamente durante questa tesi per caratterizzare ed ottimizzare sia il substrato virtuale (VS) che le MQWs. Le misure sono state effettuate presso il Dipartimento di Fisica dell'Università dell'Aquila, in collaborazione con il Prof. M. Nardone. Il sistema di acquisizione micro-Raman è composto da un "LabRAM" confocale (Jobin-Yvon) con lunghezza d'onda di eccitazione $\lambda = 632\text{nm}$ operante ad un ingrandimento ($20\times$).

L'apparato di acquisizione si è dimostrato essere consistente con una risoluzione in frequenze $\Delta\nu = 3\text{cm}^{-1}$. La lunghezza di penetrazione del laser in epistrati SiGe ad alto contenuto in Ge consente di sondare distanze tipiche $L_{\text{depth}}(\text{SiGe}) \sim 100\text{nm}$ ($L_{\text{depth}}(\text{Si}) \sim 3000\text{nm}$ e $L_{\text{depth}}(\text{Ge}) \sim 32\text{nm}$) e quindi di indagare gli epistrati più superficiali. La geometria di acquisizione utilizzata è in back scattering.

III.2c Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)

La microscopia elettronica è stata utilizzata di routine per la caratterizzazione strutturale delle multi strutture e del VS. La microscopia elettronica a trasmissione convenzionale (C-TEM) è stata affiancata a misure a scansione (STEM, HR-TEM) sia in configurazione sia di Cross-Section (X-TEM) che di Plan-View (PV-TEM). Le misure sono avvenute in collaborazione con il dott. G. Nicotra e C. Spinella dell'istituto IMM-CNR di Catania. L'apparato comprende un

microscopio JEOL 2010F TEM/STEM equipaggiato con sorgente Schottky ad emissione di campo (LaB_6) da 200 kV, e lente obiettivo ad ultra alta risoluzione grazie al correttore di aberrazione sferica ($C_s=0.5\text{mm}$). L'analisi TEM ha permesso:

- di determinare con esattezza gli spessori depositati
- di effettuare una taratura della velocità di crescita in funzione dei parametri termodinamici di deposizione
- di caratterizzare le interfacce (rugosità e interdiffusione)
- di studiare la tipologia di difetti strutturali (dislocazioni misfit, MDs, threading, TDs, difetti di impilamento, SFs), e stimarne la loro densità al variare dello spessore depositato.

In particolare la tecnica *HAADF-STEM* (High Angle Annular Dark Field) mostrata schematicamente in figura III.2c, ha permesso di ottenere un'alta sensibilità di contrasto associata al diverso numero atomico, consentendo di distinguere chiaramente variazioni di concentrazione di lega minori del 5% (vedi figure paragrafo III.4).

Concludendo, la microscopia elettronica si è rivelata uno strumento di indagine essenziale per caratterizzare la qualità ed omogeneità delle Multi QWs ed ha permesso la determinazione di molteplici parametri strutturali con grande accuratezza. Questa è stata fondamentale al fine di fornire l'interpretazione dei risultati ottenuti tramite le misure ottiche.

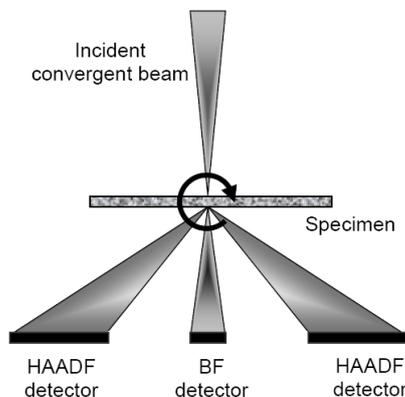


Figura III.2c: Visione schematica della geometria di acquisizione low angle annular bright field (LAABF) e high angle annular dark field (HAADF) STEM e nella quale il detector è posto ad un angolo di 30-150 mrad rispetto alla direzione del fascio elettronico incidente.

III.2d Diffrazione da raggi X (XRD)

La caratterizzazione tramite diffrazione da raggi X (XRD) è avvenuta presso la sezione IMEN-CNR di Parma in collaborazione con il dr C. Ferrari. L'apparato XRD (diffrattometro XPertPro Philips), ha permesso di verificare i dati ricavati nell'analisi Raman e XPS sullo stato di deformazione biassiale e di composizione di lega dei singoli epistrati. La mappatura in spazio reciproco è avvenuta intorno alla riflessione con indice di Miller (422). La geometria di misura asimmetrica è stata scelta per determinare il parametro reticolare sia nel piano che

ortogonalmente alla superficie. In questo modo, conoscendo il valore del modulo di Poisson, è stato possibile risalire al parametro reticolare della lega cubica, e da questo, alla concentrazione di lega sfruttando la legge di Vegard (incluso il fattore empirico di correzione parabolica):

$$a_{SiGe} = (1 - x)a_{Si} + xa_{Ge} + cx(1 - x)$$

$c = -0.0021$ nm è il parametro di curvatura, e a_{Si} e a_{Ge} parametri reticolari di bulk. I risultati dell'analisi XRD hanno permesso di confermare l'accuratezza delle misure sistematiche Raman nel valutare sia il passo reticolare parallelo che lo stato di deformazione dei VS e dei campioni di MQWs.

III.2e Caratterizzazione elettrica

La caratterizzazione delle proprietà di trasporto nelle multi QWs è avvenuta tramite misure di effetto Hall classico in approssimazione di conduzione a due canali. Un canale è associato alla conduzione nei (N_W) pozzi di Ge, con corrispondente mobilità μ_w e densità di elettroni n_w , l'altro canale tiene conto delle (N_W+1) barriere di SiGe con mobilità μ_b e densità di elettroni n_b . Le quantità misurate tramite misure di effetto Hall classico, sono la mobilità di Hall μ_H , ed il numero di portatori di Hall n_H . Questi valori possono essere correlati alle proprietà di trasporto nei due canali attraverso le relazioni:

$$\mu_H = \frac{n_w \mu_w^2 + n_b \mu_b^2}{n_w \mu_w + n_b \mu_b}, \quad n_H = \frac{(n_w \mu_w + n_b \mu_b)^2}{n_w \mu_w^2 + n_b \mu_b^2} \quad \text{III.(1)}$$

Questo sistema è facilmente disaccoppiabile nel caso in cui uno dei due canali abbia densità di portatori e/o mobilità molto diverse dall'altro. Come sarà mostrato, questo è stato un limite pesante all'utilizzo di questa tecnica nel sistema specifico di MQWs Ge/SiGe ed ha permesso unicamente un'interpretazione qualitativa dei risultati ottenuti.

III.3 OTTIMIZZAZIONE DEL SUBSTRATO VIRTUALE

Nel Capitolo II sono state discusse le principali tecniche di deposizione di substrati virtuali (VS) di SiGe su Si. Queste tecniche hanno permesso recentemente importanti progressi nella tecnologia di deposizione di leghe

rilassate ad alto contenuto in Ge, con bassa densità di difetti e spessori totali limitati.

Tuttavia, questa tecnologia non è ancora sufficientemente matura, in quanto sono ancora poco noti i meccanismi che portano alla generazione e l'annichilazione dei difetti in VS sottili. Inoltre, ben poco si sa di come questi meccanismi di rilassamento evolvano al variare del disaccordo reticolare, della tipologia di deformazione (tensile / compressiva), del disordine di lega e delle condizioni termodinamiche di deposizione.

Per contribuire alla comprensione della dinamica di rilassamento dell'energia di deformazione, sono state studiate accuratamente 3 diverse tipologie di VS di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ rilassato (VS al 80%) depositato su Si (001), le cui caratteristiche saranno discusse nel prossimo paragrafo. I risultati ottenuti hanno permesso l'ottimizzazione del VS e sono stati recentemente pubblicati [6].

III.3a Tipologie di Substrati

L'ottimizzazione del VS di SiGe al 80% è avvenuta mediante l'analisi di tre diverse strategie di deposizione. Queste hanno consentito di selezionare sia la procedura di deposizione più efficace che le condizioni termodinamiche (pressione di gas, tempo di deposizione, temperatura) al fine di ottenere un substrato virtuale ottimizzato che abbia i seguenti requisiti:

- Alto livello di rilassamento
- Bassa rugosità superficiale
- Bassa densità di difetti (in particolare dislocazioni di tipo *threading*)
- Spessore totale di circa 1 μm (comparabile con le tipiche velocità di crescita UHV-CVD)

I parametri che maggiormente influenzano il grado di rilassamento della tensione elastica in un epistrato di SiGe/Si sono il disaccordo reticolare, lo spessore dell'epistrato, la temperatura di deposizione e la velocità di crescita. Per crescere strati di SiGe/Si planari, è bene evidente dalle considerazioni fatte nel Capitolo II che la dinamica di deposizione deve necessariamente essere necessariamente una dinamica fuori dall'equilibrio.

Le tre diverse tipologie di VS al 80% su Si(001) che sono state studiate sono schematicamente descritte qui di seguito:

- $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ (Compressivo)/Si(001), **tipologia C**
- $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ (Tensile)/Ge(Rilassato)/Si(001), **tipologia T**
- $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ (Rilassato)/Ge(Compressivo)/Si(001), **tipologia N**

Tipologia C

Nei campioni di tipologia C, lo strato di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ è depositato direttamente su $\text{Si}(001)$. La deposizione planare è avvenuta adattando la tecnica a doppio passo in temperatura descritta nel capitolo II per il Ge alla deposizione del $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$.

Il primo strato di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ di circa 100nm è deposto a bassa temperatura, $T=370^\circ$, e bassa pressione $P=1.2\text{mTorr}$, corrispondenti ad una velocità di crescita di circa 1nm/min.

Nel secondo passo la temperatura è portata a $T=500^\circ$, e la velocità di crescita passa a circa 5nm/min.

La deformazione induce un rilassamento plastico che avviene tramite l'inserimento di dislocazioni di tipo *misfit* (MDs) all'interfaccia SiGe/Si . In questa tipologia di VS, il $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ ha stato di deformazione compressiva che decresce con lo spessore t_{SiGe} depositato.

Questa tipologia di campioni ha permesso principalmente di studiare come il disordine di lega influenzi i meccanismi di rilassamento plastico e di stimare la densità di difetti compatibile con questa procedura.

Tipologia T

Nei campioni di tipo T, la deposizione segue lo schema del *reverse graded* descritto nel Capitolo II. La crescita inizia con la deposizione uno strato di Ge completamente rilassato depositato su $\text{Si}(001)$, su questo viene successivamente depositato lo strato di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$.

Lo strato di Ge è stato depositato tramite tecnica a doppio passo in temperatura, i primi 80nm sono depositati a bassa temperatura, $T_{\text{LT}}=350^\circ$, e bassa pressione $P=1.2\text{mTorr}$, corrispondenti ad una velocità di crescita di circa 1nm/min. Successivamente, la temperatura di deposizione è incrementata a $T_{\text{HT}}=550^\circ$, e la velocità di crescita passa a circa 5nm/min. Quest'ultima può essere ulteriormente aumentata fino a 20nm/min aumentando la pressione in camera di un fattore 4.

Il secondo passo in temperatura consente di aumentare il rilassamento e aumentare il grado di cristallinità.

In questa tipologia di VS, partendo dal parametro del Ge, lo strato di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$, possiede una deformazione tensile che decresce con lo spessore depositato.

Lo studio dell'interfaccia Ge/SiGe al variare dello spessore di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ depositato ha permesso di determinare la dinamica di rilassamento attraverso l'inserimento di un reticolo di MDs. Come vedremo, l'interfaccia SiGe/Ge si è dimostrata efficace nel bloccare la propagazione di difetti di tipo *threading* TDs, e difetti di impilamento SFs, generati all'interfaccia Si/Ge .

Tipologia N

Nei campioni di tipo N, lo strato di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$, è depositato su Ge solo parzialmente rilassato. Lo strato di Ge sottile, depositato a bassa temperatura

$T_{LT}=350^\circ$ su Si(001), mantiene parte della sua deformazione compressiva in maniera tale da risultare, entro un ragionevole errore, in accordo reticolare con il $Si_{0.2}Ge_{0.8}$ rilassato. In questo modo, lo strato di $Si_{0.2}Ge_{0.8}$ risulterà quindi privo di deformazione per qualunque spessore depositato.

Confrontando questa tipologia di campioni con quelli di tipologia T ha consentito di evidenziare il ruolo dell'interfaccia Ge/ $Si_{0.2}Ge_{0.8}$ nel bloccare i difetti che si propagano verso la superficie del campione.

Le tre tipologie di substrato virtuale sono schematicamente mostrate in figura III.3a:

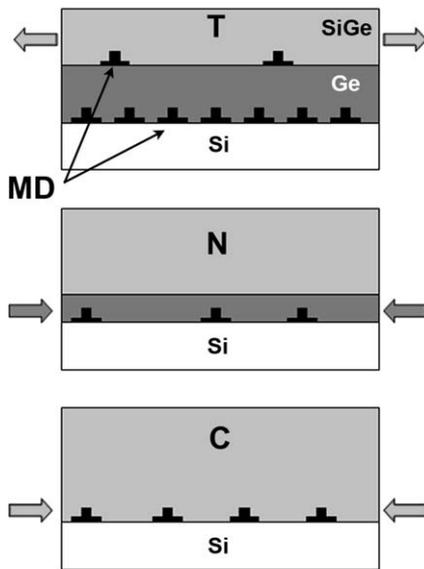


Figura III.3a: Struttura schematica delle tre tipologie di substrato virtuali studiati T,N,C(vedi testo per dettagli). Le frecce grigie sui lati indicano la presenza di deformazione tensile se dirette verso l'esterno e compressiva se verso l'interno. Le dislocazioni di tipo misfit (MD) sono rappresentate dal simbolo \perp . La loro densità è indicativa del grado disaccordo reticolare all'interfaccia.

III.3b Studio comparativo del grado di Rilassamento finale

La deformazione residua nello strato $Si_{0.2}Ge_{0.8}$ è stato studiato tramite l'utilizzo incrociato di spettroscopia Raman e XRD al variare della tipologia di VS e dello spessore depositato t_{SiGe} . In figura III.3c sono mostrati i principali risultati ottenuti tramite spettroscopia Raman. La calibrazione degli spettri Raman relativi a diverse acquisizioni è avvenuta attraverso la misura dei campioni di riferimento Si(001), Ge(001).

La figura III.3b mostra un tipico spettro di un campione di tipologia N. L'intervallo di energia selezionato comprende le frequenze dei modi fononici locali $\omega_{Ge-Ge} \sim 300 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{Si-Ge} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{Si-Si} \sim 520 \text{ cm}^{-1}$.

Bisogna tener presente che la lunghezza di penetrazione del laser, fa sì che oltre al segnale proveniente dall'epistrato di $Si_{1-x}Ge_x$ superficiale, negli spettri di tipologia

T e N, (C) è presente anche il contributo relativo al modo $\omega_{\text{Ge-Ge}}$ ($\omega_{\text{Si-Si}}$) relativo allo strato sottostante.

La figura III.3c mostra gli spettri Raman al variare dello spessore (t) e della tipologia di VS. E' stato possibile correlare lo spostamento dei diversi picchi con la concentrazione di lega e lo stato di deformazione dell'epistrato. Il parametro di deformazione biassiale ϵ e la concentrazione di lega x sono stati calcolati seguendo la procedura descritta in [7], risolvendo il sistema III.(2) dove i valori dei coefficienti b_{Si} e b_{Ge} sono stati presi dalle ref. [7] e [8].

$$\begin{cases} \omega_{\text{Si-Si}}(x, \epsilon) = \omega_{\text{Si-Si}}^0 - 66,9x + b_{\text{Si}}\epsilon \\ \omega_{\text{Ge-Ge}}(x, \epsilon) = \omega_{\text{Ge-Ge}}^0 - 19,4x + b_{\text{Ge}}\epsilon \\ \omega_{\text{Si-Ge}}(x, \epsilon) = \omega_{\text{Si-Ge}}^0 - 24,5x - 4,5x^2 - 33,5x^3 + b_{\text{SiGe}}\epsilon \end{cases} \quad \text{III.(2)}$$

con, $\epsilon = \frac{a_{\parallel} - a_0}{a_0}$, $\omega^0 = \omega(t = \infty, \text{ per un reticolo cubico})$

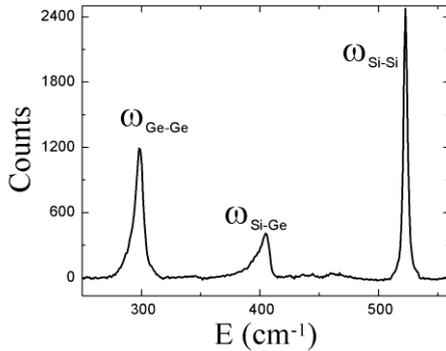


Figura III.3b: Modi fononici caratteristici in un campione di tipologia N SiGe/Ge/Si. Il segnale relativo al modo $\omega_{\text{Ge-Ge}}$ proviene sia dallo strato di SiGe che dallo strato sottostante di Ge.

La concentrazione di lega x estrapolata dai dati Raman si è dimostrata in accordo con quella ricavata dall'analisi XPS. Dall'analisi relativa al pannello A in figura III.3c risulta che a parità di spessore depositato, la tipologia C, consente un rilassamento maggiore dell'energia elastica rispetto alla tipologia T. Questo dipende principalmente da due fattori:

- Il disaccordo reticolare relativo all'interfaccia SiGe/Si nella tipologia C è molto maggiore di quello dell'interfaccia SiGe/Ge nella tipologia T.
- A causa del diverso coefficiente di espansione termica tra Si e Ge lo strato di Ge e SiGe nella tipologia T risulta sottoposto a deformazione tensile [9].

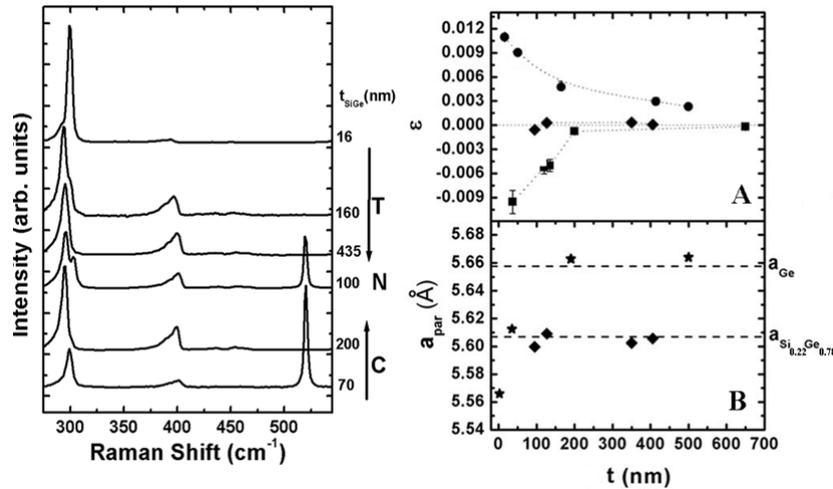


Figura III.3c: (sinistra) spettri Raman dei campioni di tipologia T,C,N, (vedi testo) al variare dello spessore dell'epistrato di $Si_{1-x}Ge_x$ (scala a destra). A) Coefficiente di deformazione al variare dello spessore dell'epistrato di SiGe e della tipologia di VS (T cerchi, N diamanti, C quadrati). (B) Parametro reticolare nel piano per campioni di tipo C (diamanti) e di tipo Ge/Si con deposizione a doppio passo in temperatura (stelle).

Per queste ragioni, in campioni di tipo T persiste una deformazione tensile residua anche in campioni spessi. A tale proposito è stato studiato un campione con spessore $t_{SiGe} > 1\mu m$, depositato ad alta temperatura ($T_{dep}=800^\circ$) in cui gli spettri Raman hanno mostrato che persiste una deformazione tensile residua (non mostrato).

Pertanto, la retta di saturazione, indicata in figura III.3c (A) con $\epsilon=0$, è da intendersi come indice del rilassamento massimo asintotico, e non come rilassamento totale della deformazione del VS.

L'analisi fatta nel pannello B in figura III.3c ha mostrato che la tecnica a Doppio Passo in temperatura (350° , 500° - 700°) è molto efficace nell'aumentare il grado di rilassamento in VS di tipo C, $Si_{0.2}Ge_{0.8}/Si$. Questi rilassano maggiormente e più velocemente la tensione elastica grazie al più alto disaccordo reticolare.

Nei campioni di tipo N, lo strato di SiGe, essendo in accordo reticolare col Ge compressivo, risulta da subito rilassato. In questo caso, lo spessore depositato non influenza il grado di rilassamento, ma solo la rugosità superficiale come sarà mostrato in seguito.

Per queste ragioni, sembrerebbe che le tipologie N e C siano più adatte allo sviluppo di un substrato virtuale sottile e rilassato.

Il secondo parametro che è sarà analizzato è la dinamica di rilassamento plastico che avviene nelle varie tipologie di substrati virtuali. Sarà prima presentata l'analisi dettagliata in campioni di tipo T, successivamente questa verrà confrontata con le altre tipologie di substrati virtuali.

III.3c Studio dei difetti (tipologia T)

Quando si depositano eterostrutture $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}/\text{Si}(001)$ l'alto disaccordo reticolare fa sì che si generi all'interfaccia tra i due materiali un reticolo di vacanze atomiche dette dislocazioni di tipo *Misfit* (*MDs*) orientate lungo la direzione $\langle 110 \rangle$. Sono dislocazioni comuni ai reticoli di tipo zinco-blenda e si dividono in dislocazioni a 60° [10] e a 90° (*pure edge dislocations* [11]) perché il vettore di Burger forma un angolo di 60° o 90° rispetto alla linea delle dislocazione lungo la direzione $\langle 110 \rangle$. Le dislocazioni a 60° possono autointeragire elettrostaticamente e propagarsi attraverso gli strati superiori lungo la direzione $\langle 111 \rangle$, in questo caso si formano dislocazioni di tipo *threading*, *TDs*. Questa catena di atomi mancanti è elettricamente attiva ed è nota per compromettere considerevolmente le prestazioni elettroniche di eventuali canali di trasporto che attraversano. Alte densità di *TDs* sono anche note per aumentare sensibilmente la rugosità superficiale a causa della la formazione del cosiddetto *crosshatch pattern* osservato anche in *VS SiGe* a basso contenuto in Ge (vedi Capitolo II). Risulta quindi di fondamentale importanza caratterizzare la dinamica di formazione e propagazione delle *TDs* nelle diverse tipologie di campioni. Tale caratterizzazione è avvenuta studiando i difetti nei diversi strati e in corrispondenza delle interfacce tramite microscopia elettronica (*STEM*).

Iniziamo con la caratterizzazione dei difetti all' interfaccia Ge/Si in campioni di tipo T, successivamente sarà trattata quella $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}/\text{Ge}$.

Le interfacce sono state studiate in geometria di *Plan View PV-TEM* seguendo lo schema di preparazione dei campioni descritto in figura III.3d.

La figura III.3d (b) mostra il reticolo di *MDs* all'interfaccia Ge/SiGe, tali *MDs* sono anche visibili in tramite microscopia TEM in *cross section* mostrata in figura III.3e A. L'analisi delle frange di interferenza ha permesso di evidenziare l'alto numero di *TDs* (corrispondenti ad interruzioni nel pattern) ed ha consentito di stimare il parametro reticolare nel piano nello strato di Ge riscontrando un ottimo accordo con quello derivato dall'analisi Raman.

Le figure III.3d e (c) mostrano come a causa del forte disaccordo reticolare tra Ge e Si, nel piano di **interfaccia Ge/Si** si forma un fitto reticolo di *MDs* nel piano. Dall'analisi del passo medio di questo reticolo (circa 10nm), noto il disaccordo reticolare di interfaccia, si può stimare la percentuale di rilassamento dell'epistrato di Ge. L'analisi accurata della tipologia di difetti è stata pubblicata in [6] ed ha permesso di concludere che in questa interfaccia circa il 90% *MDs* all'interfaccia Ge/Si sono di tipologia a 90° e solo il 10% è di tipo a 60° . Le due tipologie di dislocazioni si distinguono in quanto unicamente le dislocazioni con vettore di Burger a 60° possono generare *TDs*.

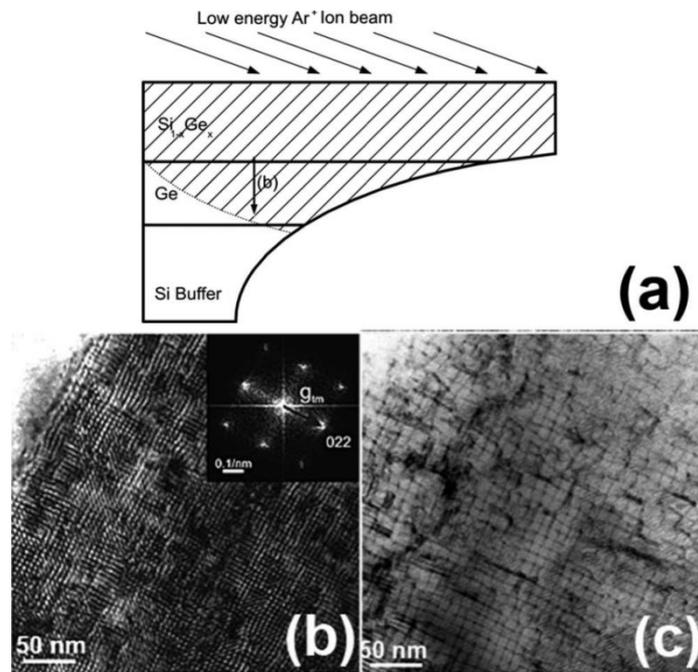


Figura III.3d: Descrizione schematica della preparazione dei campioni (si tipo T) per la caratterizzazione delle interfacce in misure di PV-TEM.

a) Il campione viene scavato fino alle interfacce formando una struttura a cuneo. Questo è avvenuto tramite tecnica di ion milling con ioni Ar^+ a bassa energia incidenti diagonalmente.

b) (PV-TEM in BF) Frange di Moiré corrispondenti all'interfaccia Ge/Si. Dall'analisi di Fourier mostrata nel riquadro è stato derivato il parametro nel piano nel Ge. L'alta densità di TDs appare come interruzioni nel reticolo di Moiré

c) microscopia TEM convenzionale sulla regione corrispondente al pannello b).

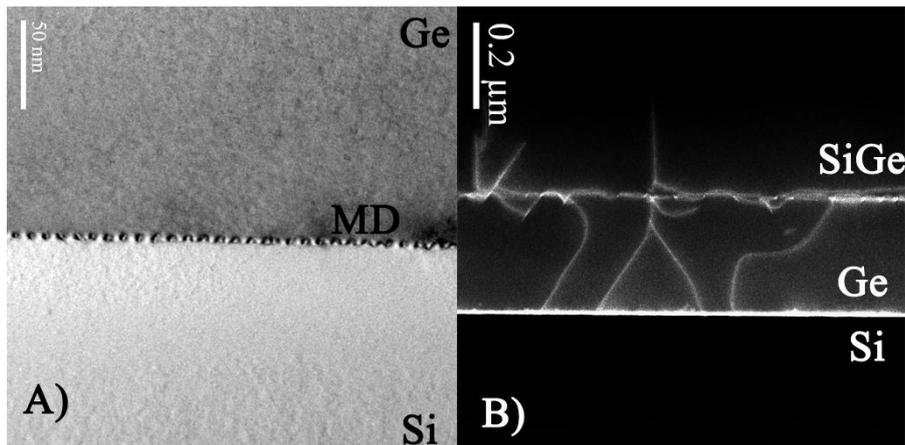


Figura III.3e: campioni di **tipologia T**

A) Immagine BF-STEM di un che evidenzia il reticolo di MD nel piano di intersezione Ge/Si.

B) Immagine DF-STEM che evidenzia l'arresto delle TDs all'interfaccia Ge/SiGe.

La presenza di dislocazioni a 90° fa sì che, nonostante l'alto disaccordo, la densità di TDs (TDD), è risultata piuttosto bassa, pari a $TDD_{Ge}^{(T)} = 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Questa è stata misurata tramite microscopia LAADF-STEM contando il numero di TDs rivelate in aree statisticamente significative di lamelle di campione. Come sarà discusso in seguito, la presenza di un modesto numero di TDD spiega anche come mai lo strato di Ge presenti anche un ottimo grado di planarità.

Come mostrato in figura III.3e (B) e III.3f (A e B), alcune delle TDs sono bloccate in corrispondenza della seconda **interfaccia SiGe/Ge**. Questo è dovuto alla presenza di un altro reticolo di MDs con passo reticolare di circa 50-100nm variabile a seconda dello spessore dello strato di SiGe (vedi figura III.3f, C)

La struttura esagonale del reticolo di MDs testimonia l'alta presenza di MDs a 60° con possibilità di propagazione verticale. Come mostrato in figura III.3f questo reticolo risulta molto efficace nel deviare la traiettoria delle TDs, provenienti dallo strato di Ge, nel piano di interfaccia. Questo permette di aumentare la lunghezza della dislocazione favorendo il rilassamento dell'energia di deformazione.

L'effetto combinato della cattura e deviazione delle TDs nell'interfaccia Ge/SiGe fa sì che si arrivi ad una densità di TDs sulla superficie dello strato di SiGe pari a $TDD_{SiGe}^{(T)} = 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

Questa densità è vicina alla densità limite rivelabile tramite indagine TEM pertanto è soggetta ad un errore relativo maggiore.

La rugosità superficiale in campioni di tipologia T presenta delle variazioni all'aumentare dello spessore dello strato di SiGe. Per spessori di circa $t_{SiGe}=100\text{nm}$ (vedi figura III.3f, e), a causa del debole rilassamento dello strato di SiGe, la morfologia è caratterizzata unicamente cavità circolari (pits) profonde circa 20/30 nm, non orientate, e la rugosità media è $r_{rms}\sim 2-3$ nm. La densità di pits risulta essere dell'ordine di quella delle TDs.

All'aumentare dello spessore dello strato $t_{SiGe}>300\text{nm}$, a causa della maggiore energia elastica di deformazione, le TDs si orientano (fenomeno del *Pile-up*) creando ondulazioni superficiali orientate rispetto al reticolo cristallino (*crosshatch pattern*) e *pits* di circa 45nm di profondità. Di conseguenza la rugosità aumenta fino a valori tipici di $r_{rms}\sim 6-7$ nm.

Nel prossimo paragrafo saranno comparate le densità di difetti e la rugosità superficiale nelle diverse tipologie di campioni.

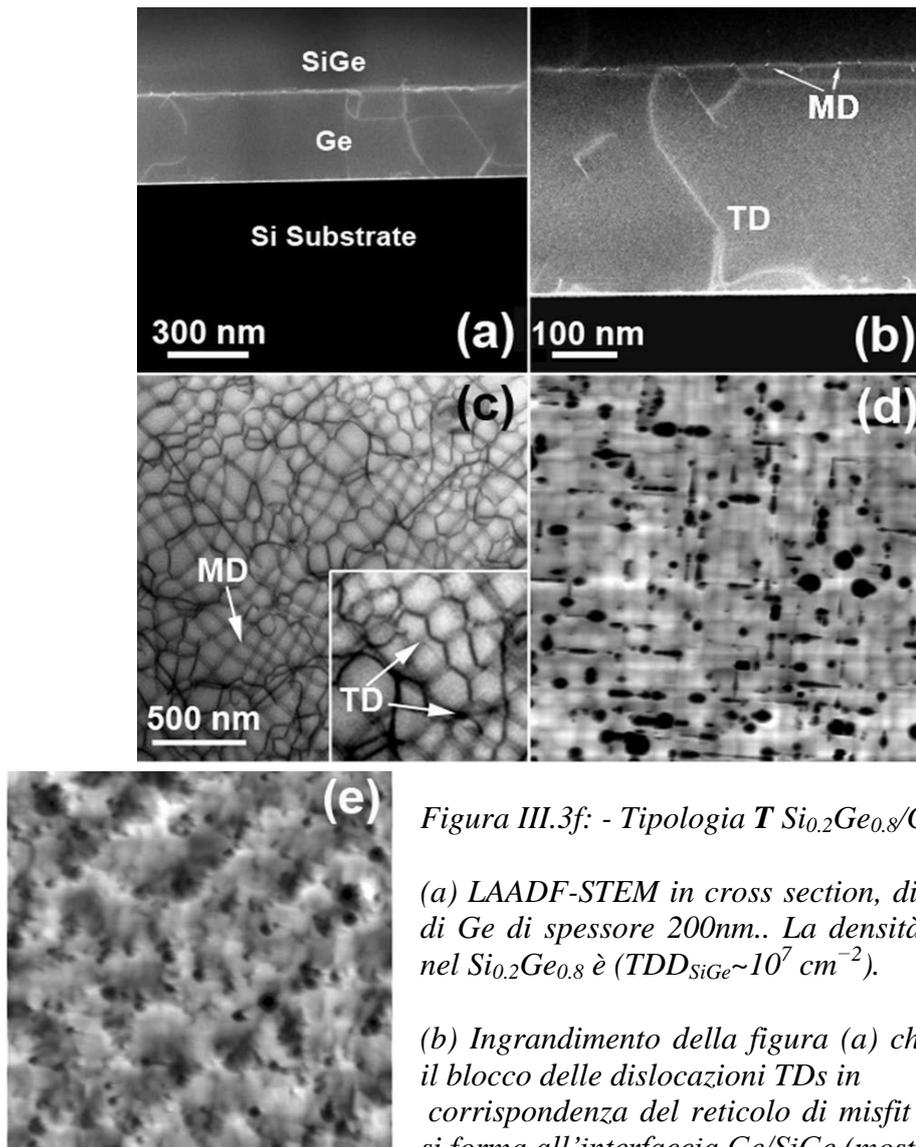


Figura III.3f: - Tipologia T $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}/\text{Ge}/\text{Si}$:

(a) LAADF-STEM in cross section, di uno strato di Ge di spessore 200nm.. La densità delle TDs nel $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ è ($TDD_{\text{SiGe}} \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$).

(b) Ingrandimento della figura (a) che enfatizza il blocco delle dislocazioni TDs in corrispondenza del reticolo di misfit (MDs) che si forma all'interfaccia Ge/SiGe (mostrato in c).

(c) PV-BF STEM che mostra il network esagonale di MDs principalmente di tipo a 60° che si formano all'interfaccia Ge/SiGe orientate in direzione $\langle 110 \rangle$ attraverso il quale avviene il rilassamento. Queste sono caratterizzate da una distanza media di 80nm. Le TDs sono individuabili grazie al contrasto più scuro (vedi riquadro).

(d) AFM $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ con spessore $t_{\text{SiGe}} = 400 \text{ nm}$. Lo z range è 45nm. L'immagine mostra un leggero crosshatch pattern orientato lungo le direzioni cristallografiche e dei pits di profondità circa 50nm dovuti al fenomeno di impilamento (pile-up) delle TDs.

(e) AFM $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ con spessore $t_{\text{SiGe}} = 120 \text{ nm}$. Lo z range è 25nm. Vi è assenza di crosshatch pattern.

III.3d Confronto tra le tipologie T, C, N

Nelle figure III.g,h sono mostrate le caratterizzazioni AFM e STEM relative alle tipologie di VS di tipo C e N. L'analisi delle diverse tipologie di campioni ha richiesto un considerevole sforzo di sintesi dei campioni, caratterizzazione ed interpretazione dei dati.

Dall'analisi comparativa tra le 3 tipologie risulta evidente che, grazie ai meccanismi di rilassamento discussi nel paragrafo precedente, la **tipologia T** è caratterizzata da una minore densità superficiale di difetti e da una minore rugosità superficiale rispetto alle altre due tipologie.

Le motivazioni sono discusse qui di seguito.

Nella **tipologia C** è assente la seconda interfaccia Ge/SiGe, e, a causa della presenza del disordine/*difetti* di lega, si abbassa l'energia di nucleazione di dislocazioni [12] [13]. La densità di dislocazioni a 60° aumenta e con essa densità di delle TDs nella regione profonda del campione ($TDD_{SiGeLT}^{(C)} \cong 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Inoltre, la deposizione a bassa temperatura di silano causa una bassa qualità cristallina dell'epistrato che responsabile ad un alta nucleazione di difetti di impilamento (SFs) che non sono osservati nel Ge_{LT}. D'altro canto, la temperatura non può essere aumentata oltre se si vuole preservare la planarità essendo la modalità di crescita di tipo SK.

In figura III.3g (B) è evidente che l'aumento della temperatura è associato ad una diminuzione della TDD. Questo è dovuto all'aumento di mobilità delle TDs che aumenta la loro probabilità di ricombinazione nel piano $\langle x,y \rangle$. Tuttavia, aumentando l'energia, aumenta anche la probabilità di nucleazione di TDs e SFs pertanto questa densità non scende sotto il valore $TDD_{SiGeHT}^{(C)} \cong 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. La tecnica a doppio passo nel SiGe risulta pertanto meno efficace rispetto al caso del Ge puro.

Nella **tipologia N**, per via dell'assenza di deformazione, la seconda interfaccia Ge/SiGe risulta inefficace nel bloccare i difetti di tipo *threading* a causa dell'assenza del reticolo di MDs. Inoltre, La densità di dislocazioni nel Ge_{LT} è più alta rispetto a campioni di tipo T perché la deposizione ad alta temperatura del SiGe non promuove un efficace annichilazione delle dislocazioni come nel caso del Ge_{LT}. Questo è probabilmente dovuto ad una minore velocità di propagazione delle TDs nello strato di SiGe che ne limita la ricombinazione.

La densità di dislocazioni TDs rimane quindi molto alta ed è stata stimata a $TDD_{SiGe}^{(N)} \cong 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, questo fatto comporta una alta rugosità superficiale.

Nella tabella III.(a) sono messe a confronto le densità di dislocazioni TDs (e SFs), rugosità superficiale finale e il rilassamento ottenuto nelle varie tipologie di substrati virtuali misurate rispettivamente tramite STEM e AFM e Raman.

| | TDD 1°strato cm^{-2} | TDD Finale cm^{-2} | Rugosità (rms) | $\varepsilon(\infty)$ ± 0.001 | $t_{SiGe}(\varepsilon(\infty))$ |
|---|------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| T | 10^8 | 10^7 | 5 – 10nm $t_{SiGe} \sim 400nm$ | 0.003 | $> 1\mu m$ |
| C | 5×10^{10} | 5×10^9 | 15nm $t_{SiGe} \sim 500nm$ | 0* | 100 nm |
| N | /// | 5×10^9 | 15nm $t_{SiGe} \sim 200nm$ | 0* | 0 |

Tabella III.(a): Confronto tra le tre modalità di deposizione del VS che mostra la densità di difetti di tipo threading (TDs e SFs) dopo il primo passo e alla fine del VS, della rugosità superficiale finale, del grado di rilassamento limite e dello spessore minimo di SiGe per avvicinarsi a tale rilassamento limite.* Il valore 0 è comunque da intendere come un valore limite compatibile con i diversi coefficienti di espansione termica.

Ulteriori dettagli relativi alle diverse tipologie di VS sono dati direttamente nel commento delle diverse figure.

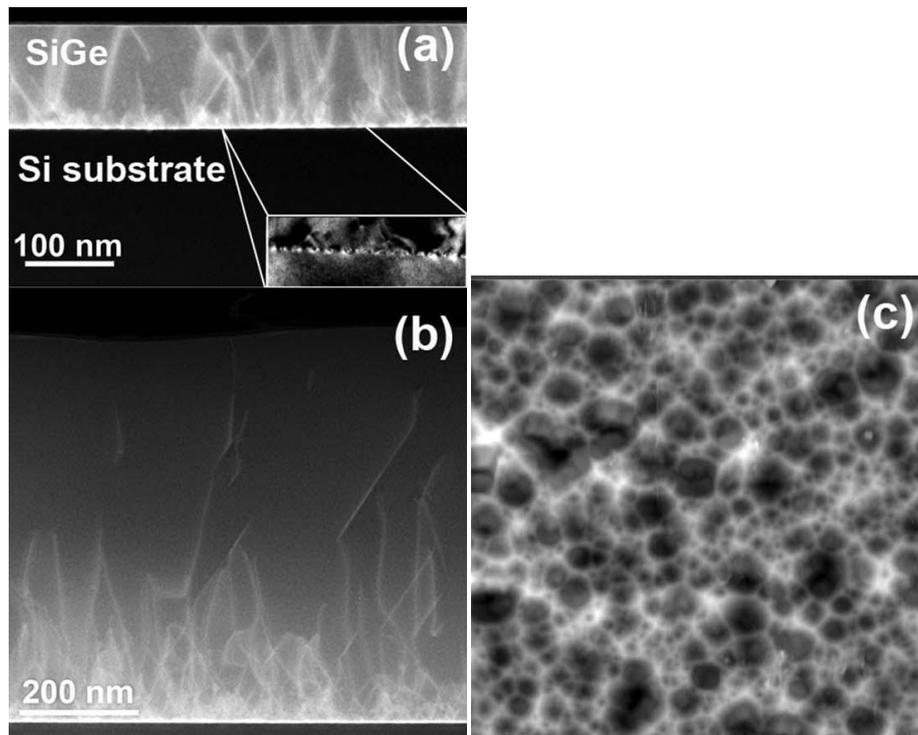


Figura III.3.g: - Tipologia C $\text{SiGe}_{\text{LT+HT}}/\text{Si}$:

(a) Microscopia LAADF-STEM su un campione con spessore $t(\text{SiGe})=120\text{nm}$ depositato a bassa temperatura ($\text{SiGe}_{\text{LT}}/\text{Si}$). Nel riquadro è mostrata un immagine ottenuta in BF-CTEM (bright-field conventional TEM) all'interfaccia Si/SiGe che mette in evidenza il reticolo di MDs. Queste sono in maggioranza di tipo a 60° .

(b) Microscopia LAADF-STEM su un campione con spessore $t(\text{SiGe})=620\text{nm}$ depositato con tecnica a doppio passo in temperatura ($120\text{nm } T_{\text{LT}}=370^\circ + 500\text{nm } T_{\text{HT}}=500^\circ$).

(c) Immagine AFM $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ del campione mostrato in (b), l'intervallo di scale in z è di 50nm (la rugosità media nell'immagine è $\text{RMS}=15\text{nm}$).

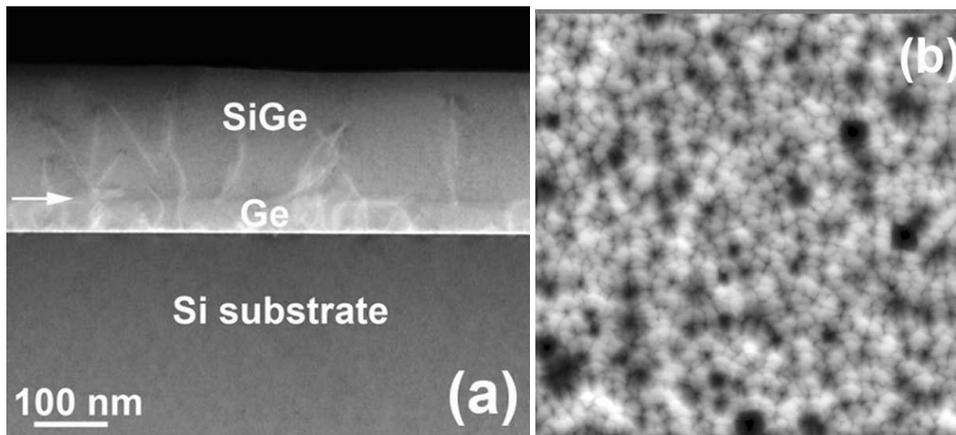


Figura III.3g - Tipologia N SiGe/s-Ge/Si.

(a) Immagine LAADF-STEM di un campione con strato di SiGe di spessore $t(\text{SiGe})=190\text{nm}$, depositato a $T_{\text{HT}}=500^\circ$, su Ge_{LT} compressivo (parzialmente rilassato) tale da avere il parametro reticolare del $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ cubico. $t_{\text{GeLT}}=40\text{nm}$. L'interfaccia Ge/SiGe è stata delineata dalla freccia bianca, in questa regione, è possibile notare che risultano assenti dislocazioni MDs per via dell'accordo reticolare. All'interfaccia Si/Ge sono presenti dislocazioni MDs con distanza media di 13nm. L'interazione delle MDs genera un'alta densità di TDs ($5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) che non risultano efficacemente bloccate all'interfaccia Ge/SiGe.

(b) Immagine AFM $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ del campione mostrato in (a), lo z range è 20nm. La rugosità media di 15 nm rispecchia una bassa planarità e l'assenza di terrazze bidimensionali a causa della alta densità di difetti e ad una inefficace ricostruzione della superficie rugosa del germanio sottostante.

III.3e Substrato virtuale ottimizzato

Lo studio delle diverse tipologie di substrati virtuali ha permesso di trarre numerose conclusioni sulla metodologia di rilassamento della tensione elastica in eterostrutture SiGe, al variare del disaccordo reticolare e delle condizioni di deposizione. La tipologia T (*Reverse-Graded*) è stata scelta perché consente di ottenere:

- minore densità di TDs grazie alla presenza dell'interfaccia Ge/SiGe
- minore rugosità superficiale

Il substrato virtuale definitivo di $\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$ sul quale sono state depositate le Multi QWs di $\text{Ge}/\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ è mostrato schematicamente in figura III.3h.

Esso parte con la deposizione di uno strato di Ge rilassato di spessore pari a $t_{\text{Ge}}=300\text{-}400\text{nm}$ depositato su Si(001) a tre diverse temperature denominate $T_{\text{LT}}=350^\circ$, $T_{\text{HT}}=600$, $T_{\text{HHT}}=700^\circ$, su questo film è stato successivamente depositato uno strato di $\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$ a $T_{\text{dep}}=500^\circ$ di spessore variabile tra $t_{\text{SiGe}} \in [400\text{nm}, 1\ \mu\text{m}]$. In figura III.3i, sono mostrate 4 immagini AFM, che mostrano la tipica morfologia associata ai 4 passi di deposizione del VS ottimizzato.

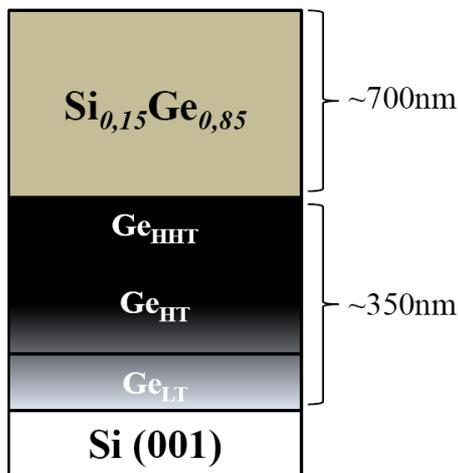


Figura III.3h: Struttura schematica e spessore degli epistrati costitutivi del VS di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ depositato su Si(001) (non in scala) le temperature LT, HT e HHT sono definite nel testo.

L'incremento della planarità e della qualità cristallina del Ge ottenuta grazie al passo ad alta temperatura $T_{\text{HT}}=600^\circ$ è mostrato dal confronto tra i pannelli A e B in figura III.3i, dove è ben evidente il passaggio da una crescita disordinata ad una crescita a terrazze atomiche bidimensionali.

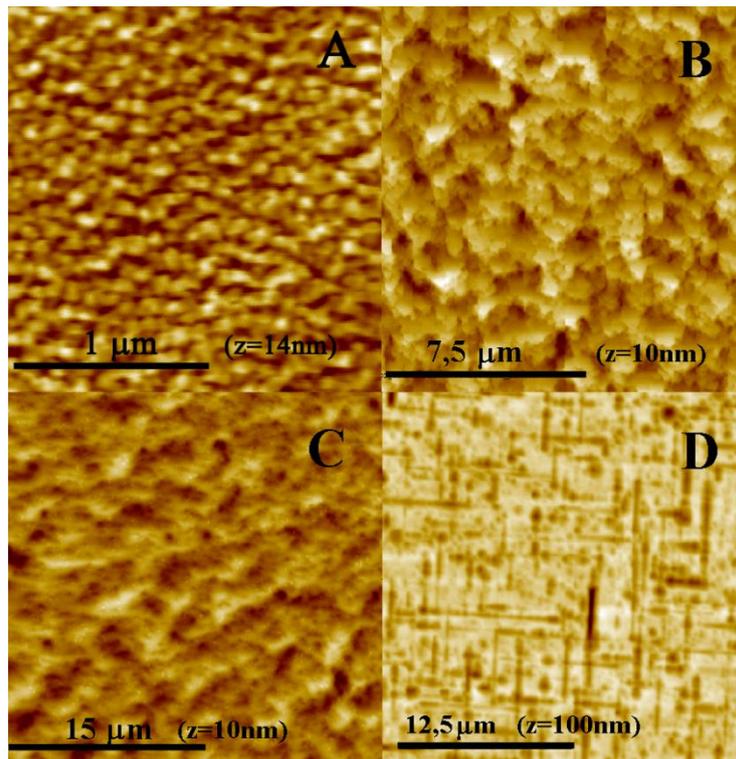


Figura III.3i: Caratterizzazione AFM dei passaggi di realizzazione del substrato virtuale reverse graded SiGe/Ge/Si con concentrazione finale $x_{Ge}=0,85$. In basso ad ogni pannello è indicata la scala dell'area di scansione ed il valore massimo di z (z_{range}). (A) deposizione del Ge a bassa temperatura (seed layer) Ge_{LT}/Si ($t_{GE}\sim 100nm$, $T_{dep}=350^\circ$). (B) Ge_{LT+HT}/Si ($t_{GE}=200nm$, $T_{dep}=350^\circ + 600^\circ$). (C) $Ge_{LT+HT+HHT}/Si$ ($t_{GE}=300nm$, $T_{dep}=350^\circ+600^\circ+700^\circ$). (D) $Si_{0,15}Ge_{0,85}/Ge_{LT+HT+HHT}/Si$ ($t_{GE}=300nm$, $T_{dep}=350^\circ+600^\circ+700^\circ$, $t_{SiGe}=350nm$, $T_{dep}=500^\circ$).

Il terzo passo in temperatura a $T_{HHT}=700^\circ$, (Ge_{HHT}) è volto ad aumentare la velocità di crescita, grado di rilassamento, e il grado di cristallinità. Per alcuni campioni è stato anche fatto un ulteriore passaggio di annealing termico a $T_{anneal}=800^\circ$ per abbassare ulteriormente la rugosità superficiale grazie all'aumento la diffusività superficiale degli ad-atomi e favorire la ricombinazione nel piano delle TDs.

La rugosità finale del Ge è $r_{RMS} \sim 1.5nm$ (figura III.3i, C). Il substrato virtuale termina con la deposizione di uno strato di $Si_{0,15}Ge_{0,85}$ di spessore variabile tra 400 e 1000nm a seconda del campione. Per alti spessori l'ultimo strato presenta un leggero *crosshatch pattern* ed una rugosità $r_{RMS}\sim 7nm$ (figura III.3i, D).

Nel prossimo paragrafo sarà discussa la deposizione e la caratterizzazione morfologica e strutturale delle MQWs Ge/SiGe.

III.4 OTTIMIZZAZIONE DELLE MQWs

La microscopia AFM è stata applicata alla caratterizzazione superficiale dei campioni di Multi QWs s -Ge/SiGe. Questa tecnica ha permesso di evidenziare un abbassamento della rugosità superficiale in eterostrutture a deformazione parzialmente compensata (p -SB) rispetto ad eterostrutture *non-compensate* (no -SB). La parziale compensazione è avvenuta depositando un VS al 85% sul quale si sono alternati epistrati di Ge compressivo e barriere $\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8}$ tensili drogate n (vedi figura III.4a).

Il Cap layer finale ha stessa concentrazione x del VS. Nelle strutture non compensate barriere, VS, e Cap layer hanno stessa concentrazione $x=0.80$.

In figura III.4a è mostrato lo schema dell'intera eterostruttura delle Multi QWs ed in figura III.4b la topografia superficiale del Cap layer per sei diversi campioni dei quali quattro di tipologia p -SB, (Pannelli A, B, C, D) e due campioni di tipologia no -SB (Pannelli E, F).

Si può notare che nel caso di eterostrutture p -SB si ottiene rugosità quadratica media $5\text{nm} < r_{RMS} < 10\text{nm}$ che è circa la metà di quella tipicamente ottenuta in strutture no -SB.

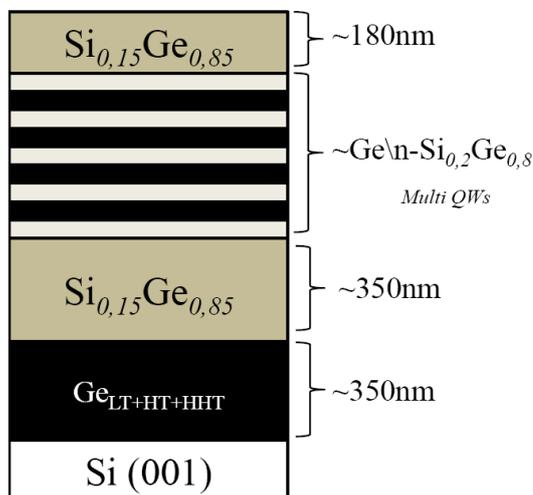


Figura III.4a: Rappresentazione schematica dei campioni di Multi QWs p -SB nei quali si alternano pozzi (nero) quantici compressivi di Ge e barriere tensili di $\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8}$ (bianco) drogate con fosforo (PH_3). Il tutto è depositato sul VS ottimizzato e ricoperto con uno strato finale di Cap di $\text{Si}_{0,15}\text{Ge}_{0,85}$.

L'analisi Raman dei campioni di MQWs è avvenuta con la stessa procedura utilizzata per caratterizzare il VS risolvendo il sistema III.(2) per il modo di vibrazione $\omega_{\text{Ge-Ge}}$ sia negli strati SiGe che nei pozzi di Ge (la lunghezza di attenuazione media nel Cap-layer è di circa 100nm).

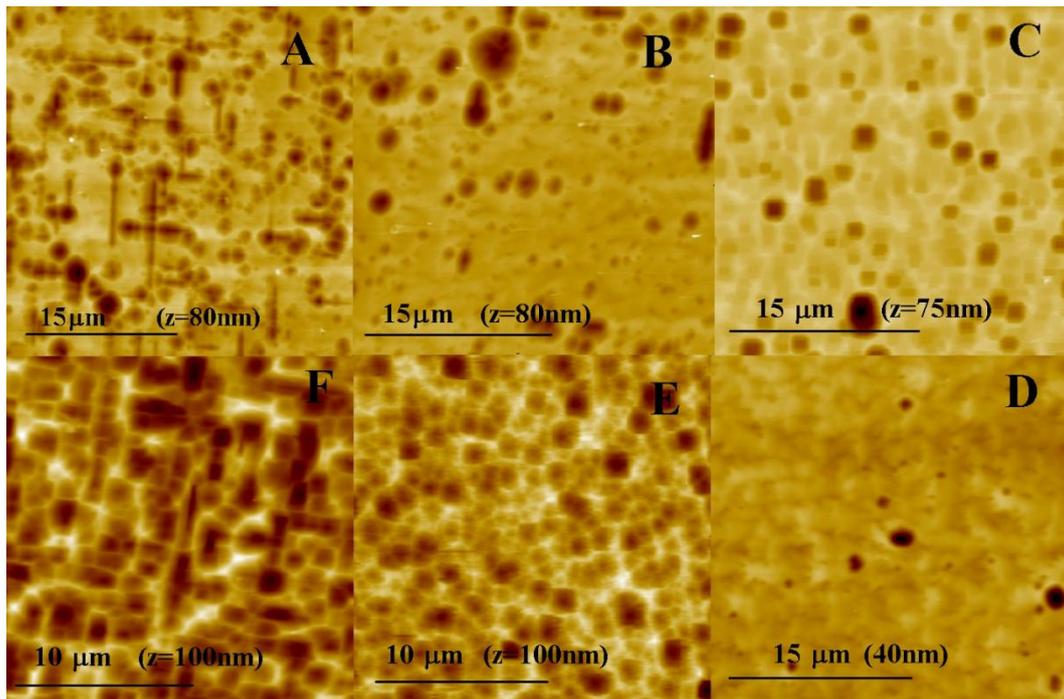


Figura III.4b: Caratterizzazione AFM delle Multi QWs $Ge/Si_{0.2}Ge_{0.8}$ depositate coerentemente su substrato $Si_{0.15}Ge_{0.85}$ (A,B,C,D) e su substrato $Si_{0.2}Ge_{0.8}$. In basso ad ogni pannello è indicata la scala dell'area di scansione ed il valore massimo della quota z (z_{range}). Si può notare che nelle strutture p -SB si ottiene rugosità superficiale su $15\mu m^2$ $5nm < r_{rms} < 10nm$ mentre in eterostrutture non-SB rugosità superficiale su $10\mu m^2$ $20nm < r_{rms} < 40nm$.

In figura III.4c è mostrato un tipico spettro Raman ottenuto nei nostri campioni, confrontato con il modo ω_{Ge-Ge} misurato in un campione di Ge bulk.

È importante puntualizzare che la parte attiva delle MQWs è depositata coerente al VS, pertanto l'analisi Raman ha permesso di determinare il passo reticolare parallelo nell'intera eterostruttura.

L'analisi Raman ha permesso di concludere che a causa della deformazione tensile residua del VS, nei campioni p -SB caratterizzati da $x_{eq}=0.93$, le barriere possiedono una consistente deformazione tensile con $\epsilon_{bar}=+0.0042$, mentre i pozzi di Ge sono compressivi con $\epsilon_{well}=-0.0025$.

Nel Capitolo IV saranno discusse le conseguenze di questo fatto sulle energie delle transizioni interbanda ed intersottobanda.

Al fine di caratterizzare i meccanismi rilassamento plastico all'interno degli strati attivi e di valutare la densità di difetti strutturali nelle MQWs, queste sono state studiate approfonditamente, tramite microscopia STEM.

L'analisi STEM ha permesso di determinare con precisione gli spessori di barriere e pozzi e di stimare la lunghezza di interdiffusione e rugosità delle interfacce $Ge/Si_{0.2}Ge_{0.8}$ con risoluzione di pochi angstrom. Le immagini STEM hanno confermato la deposizione di strati altamente omogenei, la tecnica ha permesso un accurata taratura delle velocità di crescita (vedi figura III.4d,e), ed ha permesso di verificare l'alto livello di riproducibilità di tutti i processi di crescita. Gli strati

attivi sono stati depositati ad una temperatura di 500° per la quale si è riscontrata una debole lunghezza di interdiffusione e la rugosità di interfaccia di $RMS=0,5nm$. Questo valore è stato ricavato grazie a immagini STEM ad alta risoluzione *HR-STEM* che hanno evidenziato come questo valore sia principalmente dovuto alla presenza di terrazze atomiche, come mostrato in figura III.4e, D e in figura III.4d.

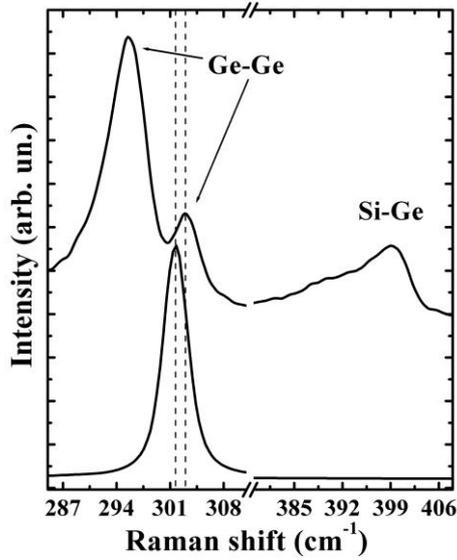


Figura III.4c: Spetti Raman del campione di MQWs #1594, (sopra) e del Ge(001) bulk di riferimento nella regione spettrale relativa al modo Ge-Ge.

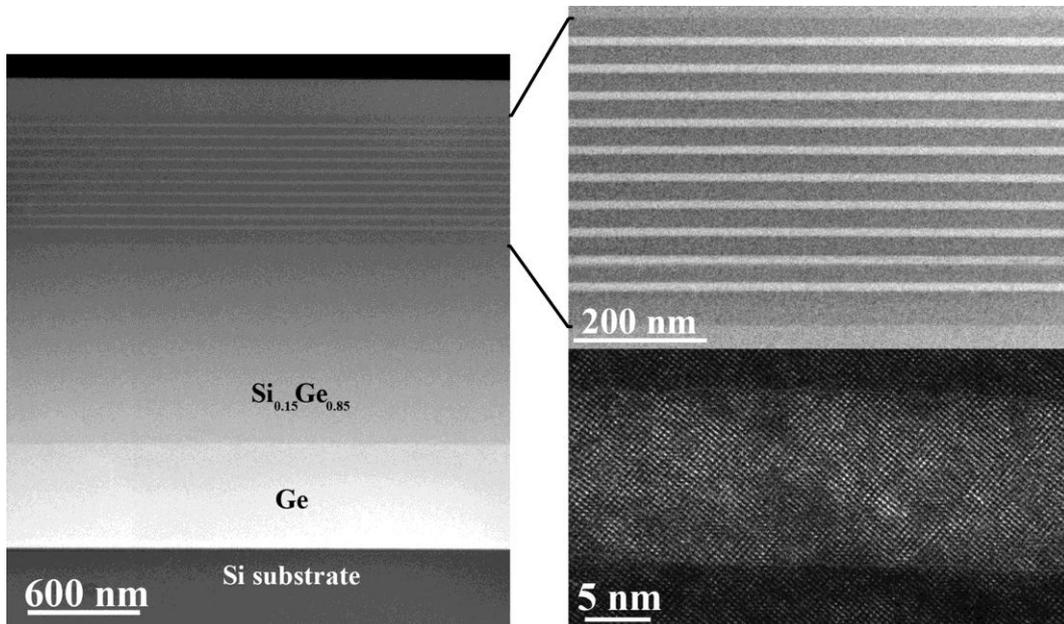


Figura III.4d: Immagine HAADF-STEM del campione 1619 per diversi gradi di ingrandimento. La lunghezza di interdiffusione e la rugosità di interfaccia contribuiscono ad una rugosità pari a $r_{RMS}=0.5nm$ (pochi passi atomici).

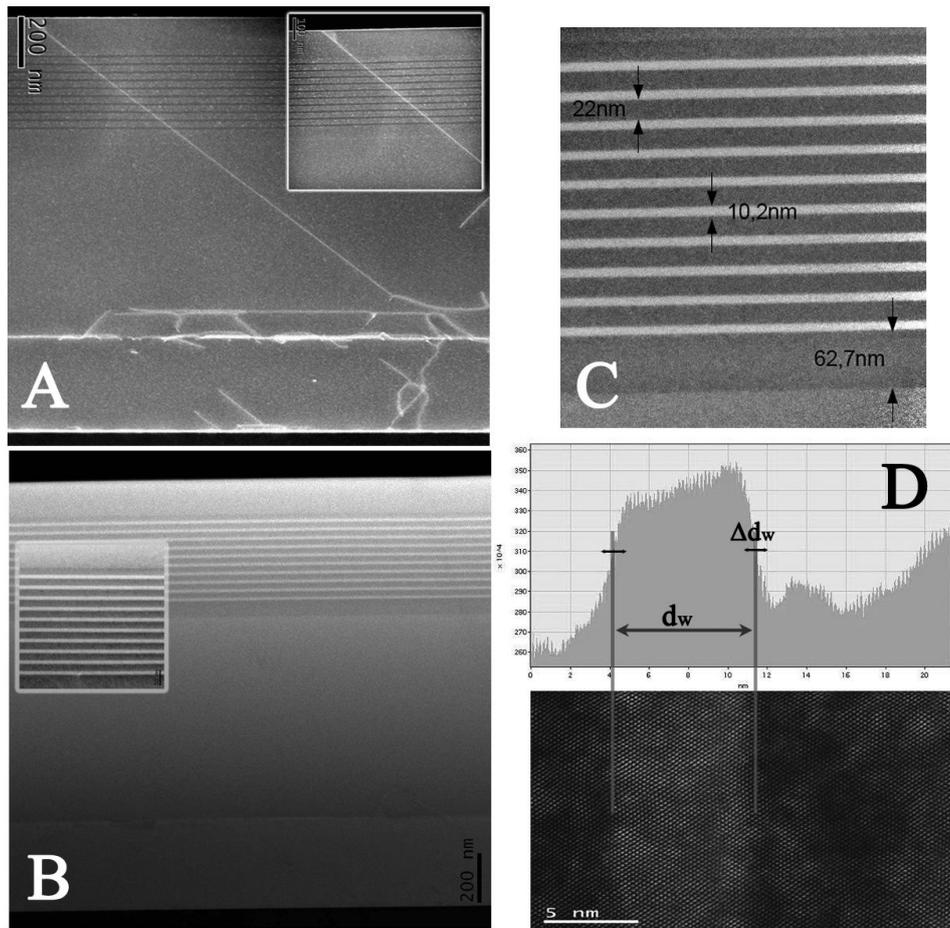


Figura III.4e: Microscopia DF-STEM su Multi QWs Ge/ $\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8}$ depositate su VS $\text{Si}_{0,15}\text{Ge}_{0,85}/\text{Ge}/\text{Si}(001)$.

(a): propagazione di un difetto (SF) dall'interfaccia Ge/ $\text{Si}_{0,15}\text{Ge}_{0,85}$ fino alla superficie del campione. nel riquadro è evidenziata la regione delle MQWs e l'effetto dello SF sul reticolo cristallino.

(b): contrasto associato al diverso contenuto di lega con la tecnica HAADF (+Ge \rightarrow +chiaro) del campione 1616.

(c): Ingrandimento della regione attiva per calcolare lo spessore di barriere e pozzi quantici con errore inferiore al nm.

(d): HR-STEM permette di stimare la lunghezza di interdiffusione all'interfaccia pozzo-barriera e la rugosità media di interfaccia.

L'analisi XRD delle MQWs mostrata in figura III.4f, ha permesso di confermare sia lo stato di deformazione del VS al 85% e delle barriere di $\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8}$, sia il parametro reticolare nel piano che corrisponde a quello una lega cubica con $x_{\text{Ge}}=0.93=x_{\text{eq}}$. Questa considerazione come vedremo meglio nel Capitolo IV è di fondamentale importanza al fine di determinare attraverso simulazioni i valori esatti di discontinuità di banda nei pozzi/barriere nelle diverse direzioni cristallografiche.

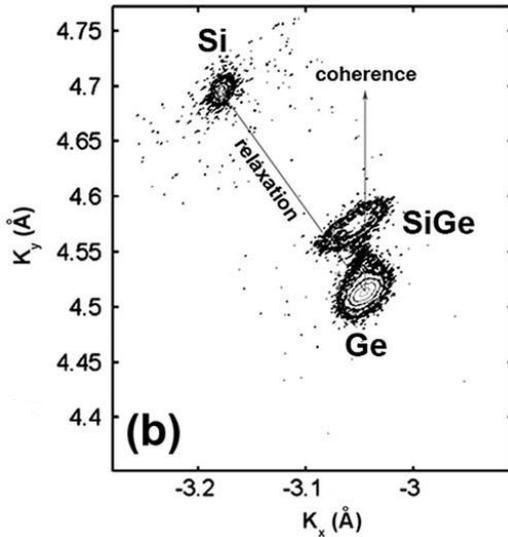


Figura III.4f: Mappa nello spazio reciproco (RSM) vicino alla riflessione (422) di un eterostruttura SiGe/Ge/Si. Nella figura sono mostrate le linee corrispondenti ad una crescita coerente e rilassata.

III.5 CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA E TARATURA DEL DROGAGGIO

Il drogaggio delle MQWs è avvenuto per co-deposizione di fosfina (PH_3) nelle barriere di SiGe. Al fine di tarare il drogaggio, la pressione parziale di drogante immesso deve essere rapportata alla densità di fosforo nelle barriere SiGe incorporato a $T=500^\circ$. Questa taratura è avvenuta tramite spettroscopia di massa da ioni secondari (SIMS) che è mostrata in figura III.4g applicata all'eterostruttura:

$$n\text{-SiGe/Ge/Si}(001).$$

La figura III.4g mostra sia il contenuto in fosforo che la concentrazione di Ge nei diversi strati scavati. Questo profilo ha permesso di correlare la pressione parziale di fosfina alla densità di fosforo nello strato di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ pari a $n_{3D}=2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Misure di effetto Hall su questi campioni hanno dimostrato che tali atomi di fosforo risultano elettricamente attivi. Per interpolazione lineare tra le diverse misure sono poi state determinate le pressioni parziali necessarie ad ottenere la densità di drogante voluta.

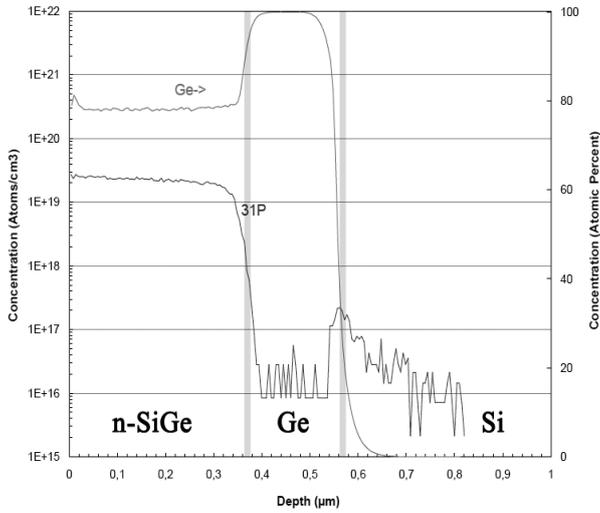


Figura III.4g: Spettroscopia di massa da ioni secondari applicata ad un eterostruttura $n\text{-Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}/\text{Ge}/\text{Si}(001)$. La concentrazione di fosforo nello strato SiGe è circa 2×10^{19} e ha permesso la taratura dell'incorporazione del fosforo rispetto al flusso di gas (PH_3) immesso in camera CVD a $T_{dep}=500^\circ$.

La carica trasferita nelle QWs è stata studiata per mezzo di misure di effetto Hall classico. Come sarà dettagliatamente discusso nel capitolo IV, nelle MQWs a deformazione compensata, il trasferimento di carica dalle barriere SiGe ai pozzi di Ge si è rivelato essere piuttosto inefficiente. Per via del non efficiente trasferimento di carica le misure di Hall hanno permesso di stimare solo grossolanamente la densità di carica n_{2D} nei pozzi di Ge.

Infatti, a causa del forte drogaggio delle barriere e del debole trasferimento, le barriere di $n\text{-SiGe}$ risultano essere degeneri, conseguentemente, gli atomi donori risultano ionizzati anche a bassa temperatura. Questo fa sì che il sistema a due canali di conduzione da elettroni (buche e barriere) descritto dalle equazioni III.(1) non risulta più facilmente disaccoppiabile.

La carica trasferita stimata dalle misure di effetto Hall è risultata compresa tra $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} < n_{2D}^{Hall} < 8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ e la mobilità elettronica nel Ge a bassa temperatura, raggiunge valori massimi di $400\text{-}600 \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ nelle MQWs senza strato spaziatore, e di $800\text{-}1200 \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ nelle MQWs con strato spaziatore (vedi figura III.4h).

Tali valori, piuttosto bassi possono essere imputati alla non ottimizzazione del VS perlomeno dal punto di vista elettrico. Infatti i principali difetti presenti quali TDs e SFs sono elettricamente attivi (sono stati di tipo accettore quindi un canale di tipo p) e costituiscono dei canali di perdita che limitano pesantemente la mobilità degli elettroni confinati nel Ge. Per migliorare le proprietà del gas elettronico è quindi fondamentale migliorare il VS abbassando ulteriormente la densità di difetti *threading* ed aumentando il trasferimento di carica da barriera a buca. Quest'ultimo punto sarà discusso nel Capitolo IV.

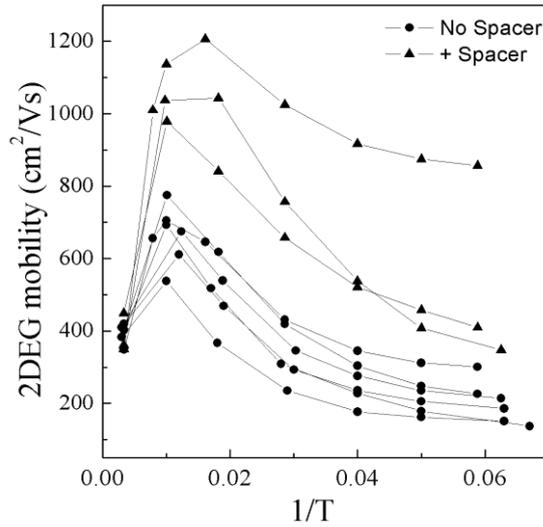


Figura III.4h: Mobilità nei pozzi di Ge in MQWs Ge/SiGe misurata tramite misure di effetto Hall classico.

III.6 PARAMETRI STRUTTURALI

Di seguito riportiamo l'elenco dei parametri strutturali dei campioni di Multi QWs s -Ge/Si $_{1-x}$ Ge $_x$ che saranno studiate nel capitolo IV tramite spettroscopia ottica. I dati sono stati ottenuti incrociando le varie tecniche che sono state descritte in questo capitolo.

| SAMPLE | d_w (nm) ± 0.2 | d_b (nm) ± 0.2 | d_s (nm) ± 0.5 | x_{eq} | a_{par} (Å) | n_{3D} $\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $\pm 15\%$ | N_w | x_{VS} ± 0.02 |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------|------------------|--|-------|------------------------|
| 1617 | 8.5 | 29.6 | 4 | 0.93 | 5.641 | 5.5 | 10 | 0.85 |
| 1616 | 10.2 | 22.0 | 0 | 0.93 | 5.641 | 2.5 | 10 | 0.85 |
| 1619 | 12.0 | 28.0 | 4 | 0.93 | 5.641 | 5.5 | 10 | 0.85 |
| 1596 | 15.4 | 30.0 | 0 | 0.93 | 5.641 | 10 | 10 | 0.85 |
| 1594 | 18,5 | 30.0 | 0 | 0.93 | 5.641 | 10 | 10 | 0.80 |
| 1597 | 19.5 | 30.0 | 0 | 0.93 | 5.641 | 10 | 10 | 0.85 |
| 1598 | 24.0 | 30.0 | 0 | 0.93 | 5.641 | 10 | 8 | 0.85 |
| 1636 | 10 | 20 | 0 | 0.935 | 5.642 | 0 | 10 | 0.85 |
| 1638 | 19 | 19 | 0 | 0.95 | 5.645 | 0 | 30 | 0.85 |

Tabella III.(a): Caratteristiche strutturali dei campioni di MQWs s -Ge/Si $_{1-x}$ Ge $_x$ spessore della well di Ge d_w , spessore della barriera SiGe d_b , parametro reticolare equivalente dell'eterostruttura x_{eq} , densità di drogante nelle barriere n_{3D} , numero di QWs N_w , concentrazione nominale del substrato virtuale x_{VS} .

BIBLIOGRAFIA

CAPITOLO III

- [1] M. De Seta, G. Capellini, L. Di Gaspare, F. Evangelisti, and F. D'Acapito, "Freezing shape and composition of Ge/Si(001) self-assembled islands during silicon capping," *Journal of Applied Physics*, **100**, 093516, (2006).
- [2] J. Stangl, V. Holý, and G. Bauer, "Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures," *Reviews of modern physics*, **76**, 725–783, (2004).
- [3] L. Di Gaspare, E. Palange, G. Capellini, and F. Evangelisti, "Strain relaxation by pit formation in epitaxial SiGe alloy films grown on Si (001)," *Journal of Applied Physics*, **88**, 120, (2000).
- [4] M.Z. Hossain and H.T. Johnson, "Effects of composition, strain, and atomic disorder on optical phonon frequencies in Si_{1-x}Ge_x," *Journal of Applied Physics*, **107**, 073515, (2010).
- [5] M. Mermoux, A. Crisci, F. Baillet, V. Destefanis, D. Rouchon, A.M. Papon, and J.M. Hartmann, "Strain in epitaxial Si/SiGe graded buffer structures grown on Si(100), Si(110), and Si(111) optically evaluated by polarized Raman spectroscopy and imaging," *Journal of Applied Physics*, **107**, 013512, (2010).
- [6] G. Capellini, M. De Seta, Y. Busby, M. Pea, F. Evangelisti, G. Nicotra, C. Spinella, M. Nardone, and C. Ferrari, "Strain relaxation in high Ge content SiGe layers deposited on Si," *Journal of Applied Physics*, **107**, 063504, (2010).
- [7] F. Pezzoli, E. Bonera, E. Grilli, M. Guzzi, S. Sanguinetti, D. Chrastina, G. Isella, H. von Känel, E. Wintersberger, J. Stangl, and G. Bauer, "Phonon strain shift coefficients in Si_{1-x}Ge_x alloys," *Journal of Applied Physics*, **103**, 093521, (2008).
- [8] F. Pezzoli, L. Martinelli, E. Grilli, M. Guzzi, S. Sanguinetti, M. Bollani, H.D. Chrastina, G. Isella, H. von Känel, E. Wintersberger, and others, "Raman spectroscopy of Si_{1-x}Ge_x epilayers," *Materials Science and Engineering: B*, **124**, 127–131, (2005).
- [9] Y. Bogumilowicz, J. Hartmann, F. Laugier, G. Rolland, T. Billon, N.

- Cherkashin, and A. Claverie, "High germanium content SiGe virtual substrates grown at high temperatures," *Journal of Crystal Growth*, **283**, 346-355, (2005).
- [10] E.A. Fitzgerald, M.T. Currie, S.B. Samavedam, T.A. Langdo, G. Taraschi, V. Yang, C.W. Leitz, and M.T. Bulsara, "Dislocations in relaxed SiGe/Si heterostructures," *physica status solidi(a)*, **171**, 227–238, (1999).
- [11] A. Sakai, N. Taoka, O. Nakatsuka, S. Zaima, and Y. Yasuda, "Pure-edge dislocation network for strain-relaxed SiGe/Si(001) systems," *Applied Physics Letters*, **86**, 221916, (2005).
- [12] D.D. Cannon, J. Liu, D.T. Danielson, S. Jongthammanurak, U.U. Enuha, K. Wada, J. Michel, and L.C. Kimerling, "Germanium-rich silicon-germanium films epitaxially grown by ultrahigh vacuum chemical-vapor deposition directly on silicon substrates," *Applied Physics Letters*, **91**, 252111, (2007).
- [13] R. Hull, J.C. Bean, D. Bahnck, L.J. Peticolas, K.T. Short, and F.C. Unterwald, "Interpretation of dislocation propagation velocities in strained $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(100)$ heterostructures by the diffusive kink pair model," *Journal of Applied Physics*, **70**, 2052, (1991).

CAPITOLO IV

Caratterizzazione Ottica delle Multi Quantum Wells Ge/SiGe

In questo capitolo verranno presentati i principali risultati sperimentali di caratterizzazione ottica delle QWs s-Ge/SiGe. Questa è avvenuta tramite spettroscopia in trasformata di Fourier, misurando le transizioni interbanda (IB) al punto Γ e le transizioni intersottobanda tra gli stati confinati ad L, nelle eterostrutture a deformazione parzialmente compensata introdotte nel Capitolo III.

Sarà presentata l'evoluzione dell'energia della transizione intersottobanda fondamentale E_{12} al variare dello spessore del pozzo e della densità di portatori. Queste misure hanno permesso di determinare il coefficiente di assorbimento e la densità di portatori nei pozzi quantici di Ge. Di volta in volta i risultati saranno confrontati con i calcoli ottenuti tramite simulazioni atomistiche con modello tight binding e con metodo $k \cdot p$ includendo i principali fattori di non idealità. Questo è stato possibile grazie alla stretta collaborazione con la Scuola Normale superiore di Pisa e l'istituto NEST. Questo confronto ha permesso di raffinare il modello teorico e di applicarlo efficacemente al calcolo delle discontinuità di banda, e delle energie dei livelli intersottobanda.

I dati presentati forniscono una dettagliata verifica sperimentale delle transizioni intersottobanda in QWs di germanio e costituiscono un passo fondamentale per lo sviluppo di promettenti dispositivi a cascata quantica integrabili con l'attuale tecnologia del silicio.

IV.1 SPETTROSCOPIA FT-IR

IV.1a Introduzione alla Tecnica

La caratterizzazione ottica in assorbimento delle MQWs *s*-Ge/SiGe è avvenuta tramite spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Roma "Sapienza", in collaborazione con il gruppo IRS (InfraRed Spectroscopy) dei prof. P. Calvani e prof. S. Lupi. L'apparato sperimentale si basa su un interferometro di Michelson ad alta velocità di scansione modello Bruker IFS 66v/s. Uno schema dello strumento è mostrato in figura IV.1a. L'interno dello strumento è in condizione di basso vuoto ($P \sim 10^{-3}$ Torr) per limitare l'assorbimento IR da parte delle molecole atmosferiche (CO_2 , H_2O , etc.). La spettroscopia FT-IR è stata impiegata sia nelle misure nel vicino IR (NIR) al fine di studiare le transizioni interbanda (IB) che nel lontano IR (FIR-THz) per lo studio delle transizioni intersottobanda (ISB).

L'apparato strumentale è equipaggiato con un criostato ad alto vuoto ($P < 10^{-6}$ Torr) a flusso laminare di elio (vedi figura IV.1b) che ha permesso di acquisire spettri di assorbimento a bassa temperatura, fino a $T=10\text{K}$.

Operando nel dominio dei ritardi temporali e non nelle frequenze, la spettroscopia in trasformata di Fourier presenta una serie di vantaggi rispetto a spettroscopia convenzionale basata su monocromatori. In particolare, consente di acquisire in pochi millisecondi l'intera banda spettrale compatibile con lo spettro *e.m.* della sorgente (vantaggio di *Fellgett*). La sorgente può essere variata in base all'intervallo di frequenze che vuole essere sondato.

Inoltre, nella spettroscopia FT-IR si utilizzano fasci gaussiani con i quali è possibile ottenere un alta luminosità ed un alto grado di collimazione e focalizzazione del fascio (vantaggio di *Jaquinot*).

Il sistema di acquisizione è auto calibrato in frequenza per mezzo di un laser di frequenza nota emesso nell'asse ottico. Il fascio laser è utilizzato anche per rivelare con precisione la posizione dello specchio mobile in funzione del tempo. Questi vantaggi permettono di raggiungere alti rapporti segnale-rumore e fanno sì che la tecnica FT-IR sia la più diffusa per le misure nell'infrarosso.

Il costante aumento della velocità di calcolo e lo sviluppo di algoritmi per il calcolo approssimato della trasformata di Fourier dell'interferogramma (*Fast Fourier Transform*, FFT) rendono possibile sia il calcolo rapido dello spettro in frequenza sia la correzione degli errori derivati dalla troncatura della trasformata di Fourier dell'interferogramma. La correzione alla troncatura avviene tramite l'utilizzo di apposite funzioni dette di *apodizzazione* [1].

Di seguito saranno descritti i componenti strumentali (sorgenti, beam splitter e rivelatori) utilizzati nelle misure nell'intervallo NIR e FIR.

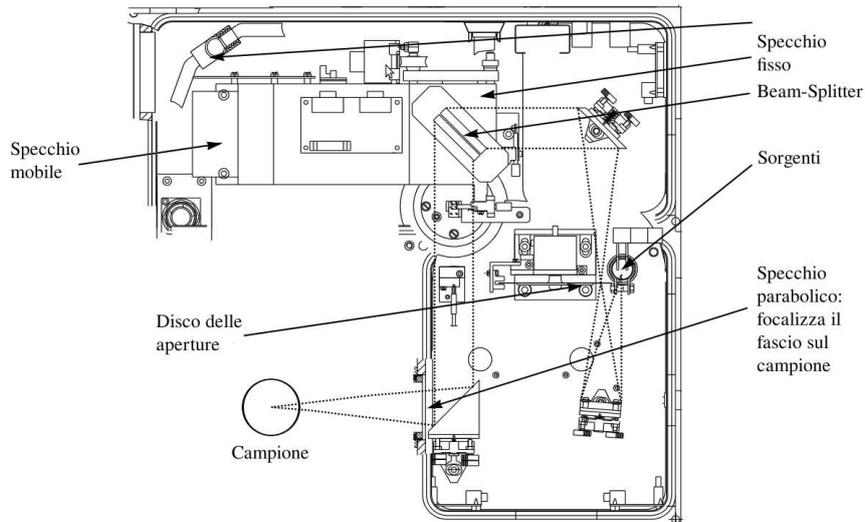


Figura IV.1a: Schema dell'interferometro di Michelson, le linee tratteggiate rappresentano il cammino del fascio dalla sorgente all'interferometro attraverso vari specchi.

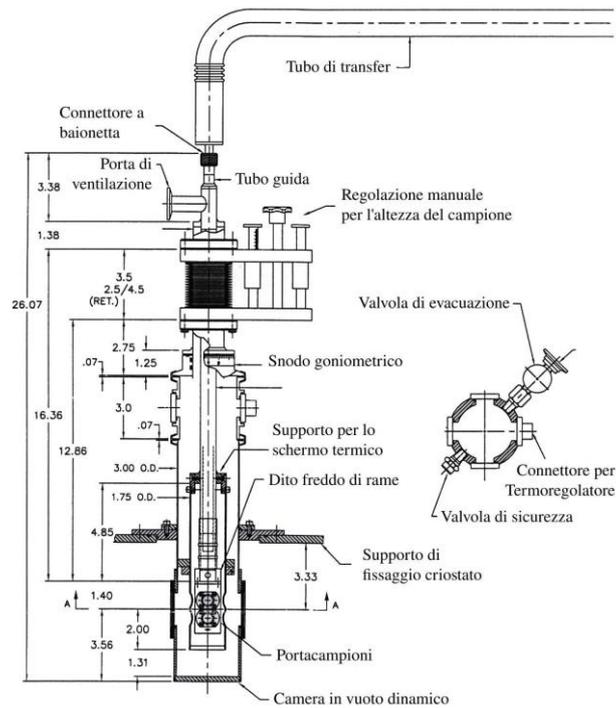


Figura IV.1b: Sezione longitudinale e trasversale del criostato a flusso connesso al dewar di elio liquido attraverso il tubo di transfer ed al sistema di alto vuoto. Sul dito freddo è possibile montare fino a due campioni in corrispondenza delle apposite fenditure. Questi possono essere posti sull'asse ottico variando l'altezza del dito freddo con le apposite manovelle.

IV.1b *Apparato strumentale nel vicino infrarosso (NIR)*

L'apparato sperimentale permette di selezionare il tipo sorgente adatta alla regione spettrale che si vuole sondare. Nel vicino infrarosso (NIR), ovvero nell'intervallo $[5000; 25000] \text{ cm}^{-1}$ o $[0.5; 3] \text{ eV}$, la sorgente è data dalla radiazione di corpo nero emessa da un filamento di tungsteno riscaldato a $T=2900\text{K}$. La luce emessa dalla sorgente viene focalizzata mediante uno specchio ellittico su un disco in corrispondenza del quale è possibile selezionare delle aperture di diverso diametro. La scelta dell'apertura va adattata alle dimensioni del campione. Successivamente, il fascio entra nel comparto dell'interferometro nel quale il *beam splitter* (BS), posto a 45° , separa il fascio incidente in due componenti (idealmente identiche in intensità), una è inviata allo specchio fisso, l'altra allo specchio mobile senza attrito su cuscinetto di azoto. Le proprietà di trasmittanza e riflettanza di qualsiasi materiale dipendono dalla lunghezza d'onda, pertanto, un dato materiale potrà fungere da BS unicamente in un limitato intervallo di frequenze. Il BS associato alla sorgente NIR utilizzata è in quarzo. I due fasci paralleli con diverso cammino ottico si ricombinano sul BS dando luogo all'interferenza, questa è modulata dalla differenza di cammino ottico rispetto alla posizione di *ZPD* (*zero path difference*). Il fascio ricombinato emergente dall'interferometro è guidato fino al campione tramite specchi parabolici.

Prima di attraversare il campione il fascio attraversa le finestre ottiche del criostato a flusso che per radiazione nel NIR sono in quarzo. Successivamente, il fascio è focalizzato da due specchi parabolici sulla superficie sensibile del rivelatore NIR. Ogni detector rileva un rumore di fondo dovuto all'emissione di corpo nero dell'apparecchiatura, che a temperatura ambiente emette radiazione incoerente nell'IR. Per ovviare a tale problema si media su un gran numero di acquisizioni. Il detector nel NIR consiste in un rivelatore a stato solido a Mercurio Cadmio Tellurio (MCT), posto all'interno di un dewar raffreddato ad azoto liquido a $T(\text{N}_{2(L)})=77\text{K}$. Il rivelatore MCT è un rivelatore quantistico, basato su transizioni interbanda promosse da fotoni con energia maggiore della sua banda proibita. La banda proibita del MCT dipende dalla concentrazione di cadmio e può essere variata con continuità da 0 a 1.5eV .

IV.1c *Apparato strumentale nel lontano infrarosso (FIR)*

Nel lontano infrarosso (FIR), definito dall'intervallo $[10-450]\text{cm}^{-1}$ o $[1-60]\text{meV}$ la sorgente è costituita da una lampada a mercurio. Il BS è invece in *Mylar* e le finestre del criostato in polietilene che è un materiale plastico trasparente nel FIR. La radiazione è misurata tramite un rivelatore termico costituito da un bolometro a semiconduttore mostrato in figura IV.1c. Il bolometro si trova confinato all'interno

di un apposito dewar così fatto: nella parte più interna si trova un bagno a elio liquido con $T(\text{He}_{(L)})=4.2\text{K}$. Questo compartimento è schermato mediante una camera ad alto vuoto statico da un secondo settore di isolamento termico contenente azoto liquido a 77K. Questo è a sua volta schermato dall'ambiente esterno per mezzo volta di un'altra camera da alto vuoto.

Le intercapedini contenenti $\text{He}_{(L)}$ e $\text{N}_{2(L)}$ sono collegate all'involucro esterno per mezzo di colli di *vetronite*, che è un materiale amorfo altamente resistente sia meccanicamente che termicamente e molto isolante. A contatto termico con il bagno di $\text{He}_{(L)}$ si trova il dito freddo connesso ad un sistema di specchi al cui centro è posizionato il bolometro. Questo dispositivo è costituito da un piccolo cristallo di materiale semiconduttore (Si o Ge tipicamente) posizionato al centro di una membrana elastica di nitruro di silicio. Tale cristallo è connesso a due fili di bronzo fosforoso (buon conduttore elettrico ma non termico) che permettono di misurarne la resistenza. La radiazione in ingresso al bolometro viene assorbita dalla membrana elastica che varia la sua temperatura e la trasmette al cristallo che possiede una bassa capacità termica. Dal valore della resistività del cristallo $R(T)$ in funzione della temperatura (legge di Steinhart-Hart) è possibile risalire alla temperatura della membrana e da questa all'intensità della radiazione incidente. Il dito freddo è accoppiato termicamente con un sistema di filtri che lasciano passare solo le frequenze che si vogliono rivelare (MIR-FIR).



Figura IV.1c: bolometro a silicio esterno posto in uscita del Bruker IFS 66v/s; in figura si possono vedere il collegamento al sistema di alto vuoto ed i due ingressi presenti sulla parte superiore del dewar per l'inserimento ed il refill degli scudi termici di azoto ed elio.

IV.2 TRANSIZIONI INTERBANDA

IV.2a Geometria di acquisizione - NIR

Considerate le regole di selezione che sono state ricavate nel Capitolo I, le misure di assorbimento interbanda sono avvenute in geometria di incidenza normale, in passaggio singolo attraverso i campioni. Questi sono costituiti da N_w ($8 < N_w < 30$) Multi QWs di *s*-Ge/SiGe non drogati. La facciata posteriore del campione è stata lucidata (back-polished) con carte abrasive diamantate di rugosità decrescente da $30\mu\text{m}$ a $0.1\mu\text{m}$, in modo tale da migliorarne il grado di trasmittanza. Gli spettri sono stati acquisiti a 77K e 10K con luce non polarizzata. Le transizioni IB al punto Γ (verticali nello spazio reciproco) tra i livelli confinati in banda di valenza (LH_n e HH_n) ed i livelli in banda di conduzione ($c\Gamma_n$) saranno mostrati, commentati e confrontati con le simulazioni teoriche nei paragrafi sottostanti.

IV.2b Risultati sperimentali

In tabella IV.(a) sono elencati i campioni di MQWs *s*-Ge/SiGe non drogati che sono stati caratterizzati tramite misure di assorbimento interbanda (IB) al punto Γ . Negli strati attivi è stata variata la larghezza dei pozzi di Ge compressivo e delle barriere di $Si_{0.2}Ge_{0.8}$ tensile, mentre è stato mantenuto pressoché costante lo stato di deformazione essendo tutti i campioni depositati su substrato virtuale (VS) al 85% di germanio, parzialmente rilassato (vedi tabella IV.a). Le piccole differenze nel passo reticolare parallelo e dello stato di deformazione tra le eterostrutture sono dovute a variazioni nello spessore e nella termodinamica di deposizione del VS che hanno determinato lievi differenze nel suo grado finale di rilassamento.

Tenendo conto dello stato di occupazione a bassa temperatura (10K/77K) dei livelli in banda di conduzione (vuota) e in banda di valenza (piena), le regole di selezione per le transizioni IB consentono di osservare le transizioni tra i livelli di lacune pesanti HH_n e lacune leggere LH_n in BV ed i livelli confinati in BC con stesso numero quantico principale $c\Gamma_n$ ($\Delta n=0$). A causa della deformazione tensile, i livelli in BV non sono degeneri e il top della BV è dato dalla banda HH. La forza dell'oscillatore, modificata dagli effetti eccitonici in QWs di tipo I (vedi Capitolo I), fanno sì che, con il rivelatore a disposizione (MCT), siamo in grado di rivelare unicamente le transizioni con numero quantico principale $n < 3$.

In figura IV.2a è mostrato un tipico spettro di assorbanza nel vicino infrarosso nel quale sono stati indicizzate le diverse transizioni interbanda (spettro del campione 1638). L'identificazione delle transizioni è avvenuta in accordo con l'energia alle

quale sono state osservate e dalla loro forma di riga. In figura IV.1a si distingue chiaramente il picco eccitonico principale $HH_1-c\Gamma_1$, con forma tipica dei sistemi con allineamento di tipo I, con risonanza a 930meV e larghezza $\Gamma_{FWHM}=8meV$. Il picco principale è seguito da un assorbimento di minore intensità (circa il 40%) e maggiore larghezza di riga, con risonanza a 960meV e $\Gamma_{FWHM}=10meV$, identificato con la transizione $LH_1-c\Gamma_1$, ed un terzo chiaro assorbimento con risonanza a circa 1eV corrispondente alla transizione $HH_2-c\Gamma_2$. Le misure effettuate nel vicino infrarosso sono risultate in accordo quantitativo con esperimenti di fotocorrente e spettri di assorbimento precedentemente pubblicati su MQWs Ge/SiGe depositate con tecnica LE-PE-CVD [2] [3].

Per tutti gli altri campioni misurati sono stati ottenuti spettri simili a quello mostrato in figura IV.2a. Le energie associate alle diverse transizioni sono riportate in funzione della larghezza del pozzo quantico in figura IV.2d.

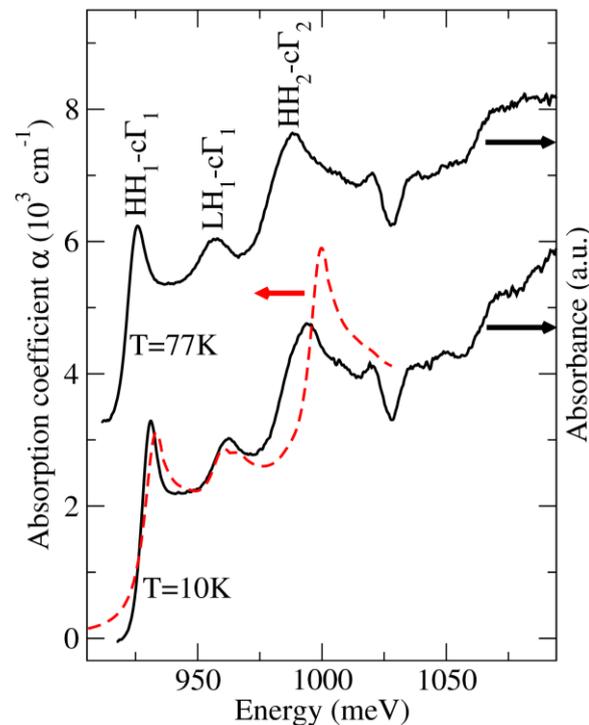


Figura IV.2a: (linea continua nera e scala arbitraria a destra) Spettri di assorbimento interbanda a Γ del campione 1638 (30MQWs Ge/SiGe) misurato a 10K e 77K. Lo spettro a 77K è stato traslato lungo l'asse verticale per facilitare il confronto. (linea rossa tratteggiata, scala a sinistra) Spettro IB a 10K ottenuto tramite simulazioni con metodo $k \cdot p$.

IV.2c Simulazione delle transizioni interbanda

Le misure di assorbimento interbanda sono state confrontate con simulazioni atomistiche con Hamiltoniana *tight binding* (TB) di tipo $sp^3d^5s^*$ che è un metodo molto efficace per caratterizzare gli stati elettronici in MQWs di SiGe [4] ed è stato applicato recentemente, allo studio dell'assorbimento in QWs Ge/SiGe [5][6]. Questo modello permette di descrivere completamente sia gli stati in banda di valenza che in banda di conduzione tenendo conto di:

- Tutti i fattori geometrici dell'eterostruttura, dati dalle misure TEM
- La composizione chimica di ogni strato, data dalle misure XPS e Raman
- Lo stato di deformazione dato dalle misure Raman e XRD
- L'energia di confinamento (energia intersottobanda del livello fondamentale elettronico e lacune)
- Interazione spin-orbita tra atomi primi vicini
- L'energia di legame eccitonico (calcolata a $E_b \sim 3.6 \text{ meV}$)

La figura IV.2a mostra come i dati sperimentali risultano concordare ottimamente con i calcoli teorici nel campione 1638. In figura IV.2b è mostrato il profilo schematico dei livelli in banda di conduzione e di valenza al punto Γ per il campione (1638) di cui è stato mostrato lo spettro in figura IV.2a. La banda di Split-Off non appare in quanto è ad energia molto minore ($E_{SO} \sim -300 \text{ meV}$ nel riferimento adottato). Le simulazioni hanno permesso di determinare quali siano i parametri che influenzano in maniera più sensibile le energie delle transizioni IB. In particolare è stato mostrato come lo stato di deformazione sia il parametro che maggiormente influenza le energie IB. La dipendenza delle energie interbanda $HH_1\text{-c}\Gamma_1$, $LH_1\text{-c}\Gamma_1$ e $HH_2\text{-c}\Gamma_2$, dallo stato di deformazione è mostrata in figura IV.2c. lo stato di deformazione in ascisse è espresso tramite la concentrazione x_{eq} di una lega $Si_{1-x}Ge_x$ cubica di parametro reticolare nel piano pari al passo parallelo nel campione. La figura IV.2c evidenzia come a deformazioni compressive sia associato un *blue-shift* delle transizioni IB. Notiamo che, a seguito di una variazione dello stato di deformazione, l'energia delle transizioni IB può subire importanti variazioni fino a 200 meV. Diminuendo lo spessore dei pozzi di Ge, aumenta l'energia dovuta al confinamento dei portatori, con il conseguente *blue-shift* delle energie delle transizioni IB mostrato in figura I.4d. L'effetto di confinamento è piuttosto rilevante e coinvolge soprattutto il livello fondamentale. Tuttavia, questa "correzione" è generalmente molto inferiore a quella relativa allo stato di deformazione. La figura IV.1d mostra il confronto tra le energie delle transizioni IB calcolate col metodo TB includendo tutti parametri strutturali (vedi tabella III.(a) del capitolo precedente) ed i dati sperimentali, in funzione della larghezza del pozzo quantico. Nel campione 1638, il passo reticolare parallelo è leggermente maggiore rispetto agli altri campioni, questo si traduce in una minore deformazione compressiva dei pozzi di Ge ed una maggiore deformazione tensile delle barriere $Si_{0.2}Ge_{0.8}$. Ne consegue che il parametro reticolare risulta equivalente è quello di una lega cubica con concentrazione $x_{eq} = 0.95$ e non $x_{eq} = 0.93$ come nella maggior parte degli altri campioni (vedi tabella IV.(a)).

Come mostrato nei calcoli in figura IV.1d, questo si produce in un *red-shift* delle transizioni IB. Il buon accordo tra dati sperimentali e simulazioni teoriche conferma l'accuratezza nella caratterizzazione dello stato tensionale dei campioni ed ha permesso di raffinare alcuni parametri del modello teorico in modo tale da essere applicato molto efficacemente al sistema di MQWs Ge-like.

Concludiamo notando che le simulazioni si sono dimostrate di pari efficacia nella trattazione delle transizioni IB sia a 10K che a 77K includendo la dipendenza in temperatura della banda proibita diretta del Ge data in Ref [7].

| SAMPLE | d_w (nm) | d_b (nm) | d_s (nm) | x_{eq} | a_{par} (Å) | doping | N_w |
|--------|---------------|---------------|---------------|----------|------------------|--------|-------|
| 1636 | 10.0 | 20.0 | 0 | 0.935 | 5.642 | No | 10 |
| 1593 | 17.0 | 27.3 | 0 | 0.93 | 5.641 | No | 10 |
| 1595 | 18.4 | 30.0 | 0 | / | / | No | 10 |
| 1638 | 19.0 | 19.0 | 0 | 0.95 | 5.645 | No | 30 |
| 1587 | 24.0 | 30.0 | 0 | 0.93 | 5.641 | No | 10 |

Tabella IV.(a): Caratteristiche strutturali dei campioni di MQWs non drogati che sono stati caratterizzati tramite assorbimento interbanda (vedi tabella fine capitolo III per i dettagli strutturali).

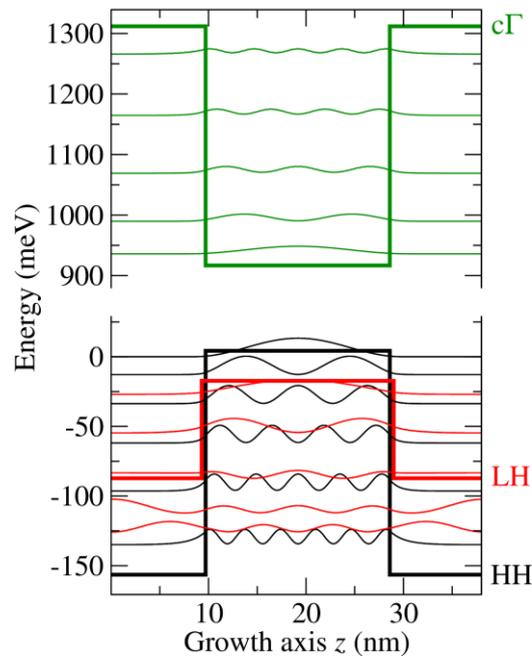


Figura IV.2b: Simulazioni tramite metodo $k \cdot p$ del profilo di banda e modulo quadro della funzione involuppo per le lacune pesanti HH (nero) le lacune leggere (LH) e profilo a Γ della banda di conduzione per il campione 1638. L'energia dello stato HH_1 è stata presa come riferimento dell'energia.

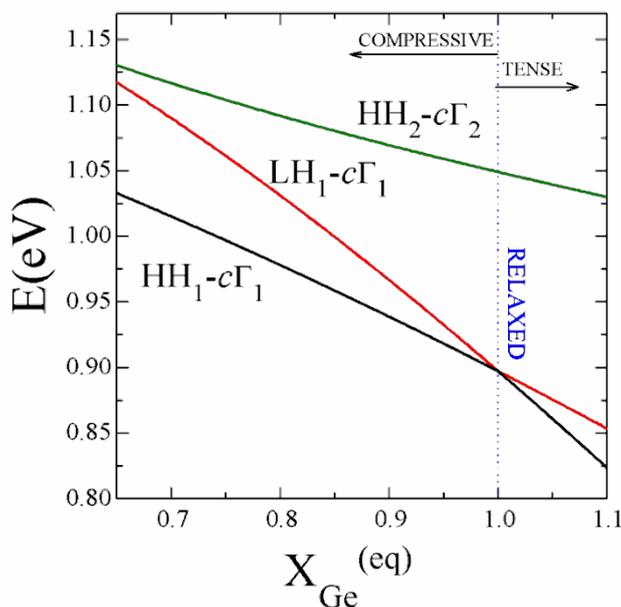


Figura IV.2c: Calcolo TB dell'energia delle transizioni interbanda al punto Γ in QWs di Ge al variare del loro stato di deformazione. In ascissa è riportato la concentrazione in Ge che avrebbe una lega $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ rilassata con l'equivalente passo parallelo.

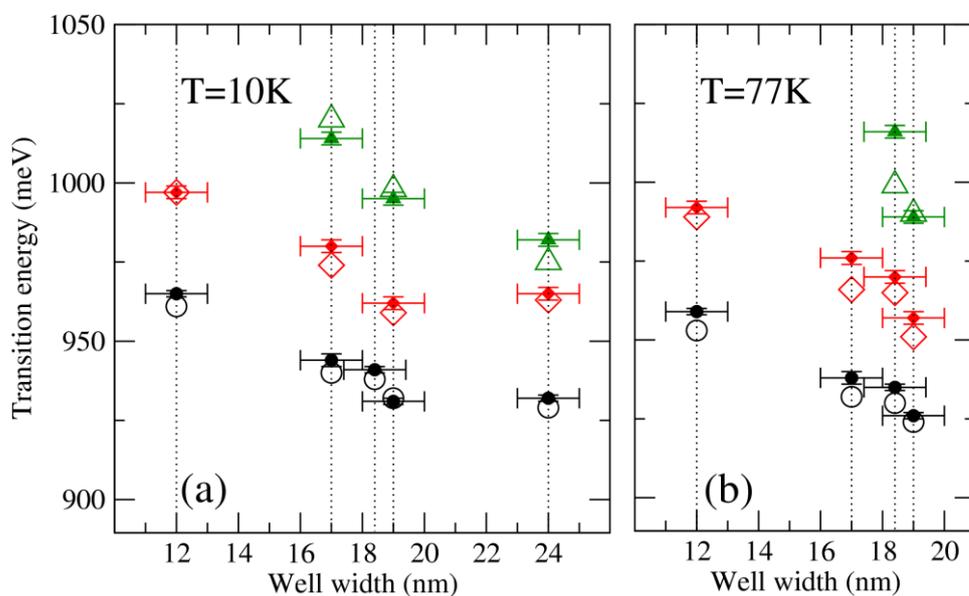


Figura IV.2d: Energie interbanda misurate (simboli pieni con barra di errore) e calcolate teoricamente includendo l'energia di legame eccitonico e considerando il passo parallelo in tabella IV.(a)(simboli aperti) corrispondenti alle transizioni $\text{HH}_1\text{-c}\Gamma_1$ (cerchi), $\text{LH}_1\text{-c}\Gamma_1$ (diamanti), $\text{HH}_2\text{-c}\Gamma_2$ (triangoli).

IV.3 TRANSIZIONI INTERSOTTOBANDA

IV.3a Geometria di acquisizione – FIR

La radiazione nel lontano infrarosso (FIR) non possiede un'energia sufficiente a promuovere elettroni dalla banda di valenza pertanto le misure sono avvenute su campioni con barriere drogate con fosforo. Nel Capitolo I, è stato mostrato come nei pozzi di Ge depositati su Si(001) qualsiasi polarizzazione della luce incidente è in grado di promuovere transizioni intersottobanda (ISB) grazie agli elementi non diagonali del tensore massa efficace. Tuttavia, l'elemento di matrice per le transizioni ISB è massimo in condizioni di polarizzazione TM per la quale vi è una componente del campo elettrico nella direzione di crescita z . Questo è dovuto al minore valore di massa efficace in direzione ortogonale m_{zz} . In geometria di incidenza normale, l'elemento di matrice è infatti circa 4-5 volte minore (vedi Capitolo I per i dettagli sulla forza dell'oscillatore) rispetto al caso di incidenza parallela.

Per via della sua limitata estensione lungo z l'attenuazione associata al passaggio di luce attraverso una singola QW è generalmente $<1\%$, pertanto non è in grado di produrre un segnale di intensità sufficiente ad essere rivelata. Per questo motivo, è necessario amplificare il segnale. Il modo più semplice per farlo è incrementare il numero di strati attivi dell'eterostruttura. Tuttavia, nel caso di eterostrutture SiGe per via del forte disaccordo reticolare, aumentare il numero di periodi comporta una serie di rischi, tipicamente poco controllabili tra i quali il possibile aumento della densità di difetti (*MDs*, *TDs*, *SFs*) o la variazione del parametro reticolare nel piano, con conseguente variazione dello stato di deformazione di ciascun epitassiale.

Per questo motivo, per amplificare il segnale in eterostrutture deformate, si è preferito realizzare strutture guidanti che permettano di sfruttare riflessioni multiple della luce attraverso gli N_W strati attivi (schema denominato *total internal reflector*). Si è scelto pertanto di limitare a $N_W=10$ il numero massimo di periodi e di realizzare una geometria a guida d'onda con cuneo a 45° che consente, in polarizzazione TM, di ottenere metà del campo elettrico diretto lungo l'asse z . L'assorbimento ISB è stato studiato in entrambe le polarizzazioni, TE e TM, per mezzo di un polarizzatore lineare a fili metallici (*wire-grid*) posto in uscita dell'interferometro, prima del campione.

La struttura guidante e le due polarizzazioni utilizzate sono illustrate in figura IV.3a.

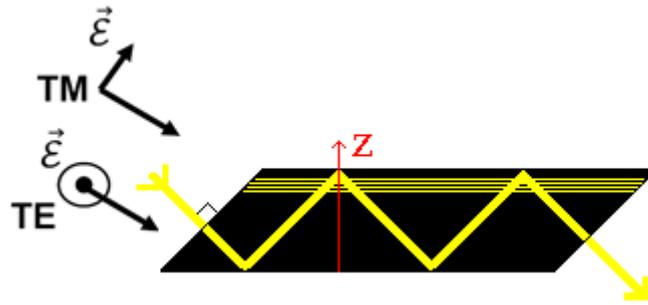


Figura IV.3a: Geometria di misura in guida d'onda a 45° utilizzata al fine di amplificare il segnale di assorbimento grazie al passaggio multiplo (4 passaggi in figura) attraverso le N_W MQWs. Nella figura è stata indicata la direzione del campo elettrico in polarizzazione TM e TE e la direzione di crescita z .

In questa geometria, la luce incide ortogonalmente alla superficie del campione e pertanto non subisce deviazioni, essendo l'energia dei fotoni minore della banda proibita Si e Ge, l'intensità del fascio non subisce attenuazione al di fuori degli strati attivi. Il confinamento della luce all'interno dell'eterostruttura è assicurato dalla differenza tra gli indici di rifrazione $\eta_{Ge}=4$ e $\eta_{Aria}=1$, applicando la *legge di Snell* con angolo di incidenza $\theta=45^\circ$. Le dimensioni della guida sono di circa 5mm di lunghezza (con variazioni di 1mm tra i diversi campioni) e 0.7mm di altezza, questa lunghezza è stata scelta in modo tale da ottenere una buona amplificazione dell'assorbimento senza abbattere l'intensità totale del segnale in uscita. Supponendo un percorso rettilineo della radiazione all'interno della guida (approssimazione di ottica geometrica), la radiazione subisce da 6 a 8 riflessioni interne alla guida che permettono di moltiplicare altrettanto il segnale relativo alle MQWs.

Nella struttura guidante si formano onde stazionarie lungo z di periodo dato dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente, e di ampiezza dipendente dalle condizioni al contorno nella guida. Il comportamento del campo elettromagnetico all'interno della guida d'onda semiconduttore/aria si ottiene risolvendo le equazioni di Maxwell [8]. Le condizioni al contorno impongono che in z sia un nodo del campo elettrico lungo la direzione z nella regione di interfaccia semiconduttore/aria e un antinodo (cresta) del per un campo polarizzato nel piano $\langle x,y \rangle$ (vedi figura IV.3b).

Di conseguenza, in polarizzazione TM, per la quale metà del campo è diretto lungo l'asse z (vedi figura IV.3a), nella guida d'onda semiconduttore/aria, l'accoppiamento del campo elettrico con le transizioni ISB è possibile solo attraverso i termini non diagonali del tensore massa efficace che consentono transizioni ISB per campi polarizzati nel piano $\langle x,y \rangle$. In queste condizioni al contorno, l'accoppiamento con le transizioni ISB è massimo nel caso di polarizzazione del campo nel piano $\langle x,y \rangle$ (modo TE).

Depositando uno strato metallico sulla superficie delle MQWs è possibile modificare le condizioni al contorno in modo tale che l'interfaccia metallo/semiconduttore sia un antinodo per campi lungo z ed un nodo per polarizzazioni

nel piano $\langle x,y \rangle$. In questa condizione, si otterrà un accoppiamento massimo del modo TM con le transizioni ISB, conseguentemente risulterà praticamente soppressa la componente del campo elettrico nel piano e con essa l'accoppiamento relativo alla polarizzazione TE.

Questa condizione è verificata in tutta la regione delle MQWs in quanto la lunghezza d'onda della radiazione nel FIR (nel Ge) risulta essere $\lambda_{\text{ecc}}(\text{FIR})/\eta_{\text{Ge}} \sim 10\mu\text{m} \gg$ spessore del Cap + MQWs $\sim 1\mu\text{m}$.

Per sfruttare la maggiore forza dell'oscillatore per polarizzazione lungo z , la superficie dei campioni di MQWs, è stata metallizzata mediante un'evaporazione di 5nm di cromo e di 80nm di oro.

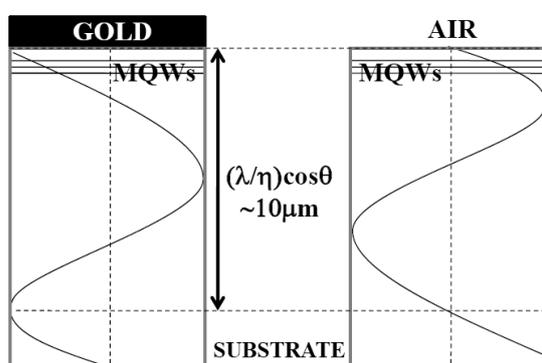


Figura IV.3b: rappresentazione schematica della distribuzione del campo elettrico lungo z (modo TM) all'interno della guida d'onda in presenza o meno di rivestimento metallico della superficie. Il periodo di circa $10\mu\text{m}$ corrisponde a radiazione di energia $E \sim 40\text{meV}$ ($\theta=45^\circ$, $\eta=4$).

Il fatto che in presenza di metallizzazione la radiazione con polarizzazione nel piano non sia in grado di promuovere transizioni ISB, è stato sfruttato al fine di ottenere un segnale di riferimento al quale normalizzare l'assorbimento ISB in polarizzazione TM. L'assorbimento relativo alle MQWs è stato ottenuto tramite il rapporto dicroico $T_d(E)$ tra gli spettri di trasmittanza normalizzata misurati in polarizzazione TM e TE:

$$T_d(E) = \frac{\left(\frac{S_{TM}}{S_{TM0}} \right)}{\left(\frac{S_{TE}}{S_{TE0}} \right)} \quad \text{IV.(1)}$$

Come esplicitato nell'espressione IV.(1), gli spettri acquisiti in polarizzazione TE e TM, S_{TM} e S_{TE} sono stati normalizzati dividendo per il segnale dicroico dell'apparato strumentale in assenza di campione, S_{TM0}/S_{TE0} .

Il dicroismo dell'apparato strumentale è dovuto a leggere anisotropie nelle proprietà ottiche del beam splitter, della sorgente, degli specchi e delle finestre ottiche del criostato. Ne segue che nell'espressione IV.(1), l'unico elemento con assorbimento dipendente dallo stato di polarizzazione, sarà l'assorbimento ISB nelle MQWs.

In particolare, il segnale di riferimento acquisito in polarizzazione TE, ha permesso di eliminare dagli spettri a bassa temperatura i picchi di assorbimento stretti e profondi dovuti agli atomi donori non ionizzati presenti nel substrato debolmente drogato n . Infatti, a bassa temperatura, gli elettroni risultano localizzati attorno agli atomi di fosforo e presentano i tipici assorbimenti stretti di tipo idrogenoide mostrati in figura IV.3c. In figura IV.3c sono anche mostrati i gli spettri di trasmittanza $T_{TM} = \left(S_{TM}/S_{TM0} \right)$ e $T_{TE} = \left(S_{TE}/S_{TE0} \right)$ ottenuti in un campione di $N_w=8$ QWs (#1598).

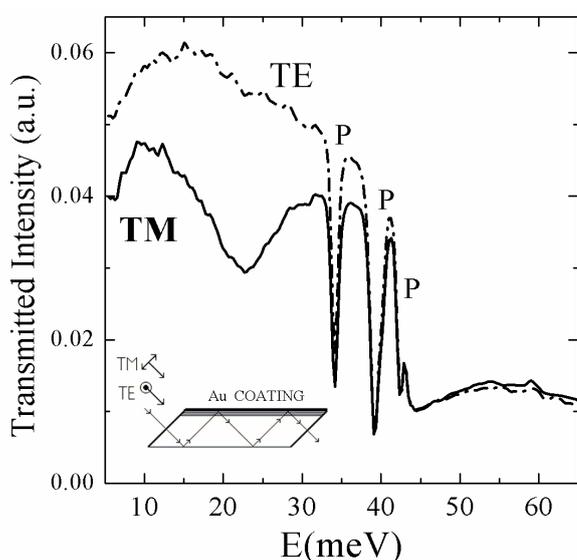


Figura IV.3c: Spettri FT-IR normalizzati a $T=10K$ per polarizzazioni TM e TE di un campione di 8 MQWs (#1598). In figura sono mostrati gli assorbimenti di tipo idrogenoide attribuiti agli atomi di fosforo (P) e la geometria di misura in guida d'onda a passaggio multiplo (in basso). Nel segnale di trasmittanza in TM è evidente un assorbimento a circa 20meV corrispondente alle transizioni ISB nei pozzi di Ge.

IV.3b Spettri ISB a bassa temperatura

In questo paragrafo verranno discussi i risultati sperimentali relativi alle misure di assorbimento intersottobanda (ISB) nel lontano infrarosso (FIR) in QWs s -Ge/SiGe. I campioni misurati, elencati in tabella IV.(b) a fine paragrafo, sono costituiti da $N_w=8-10$ QWs, le cui barriere hanno spessore d_b variabile tra a 20 e 30nm e sono state drogate con fosforo ($n_{3D} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-2}$). Le eterostrutture sono state depositate coerentemente al substrato virtuale al 85% descritto nel Capitolo III. Saranno mostrate le transizioni ISB in 7 campioni di MQWs la cui larghezza del pozzo d_w è stata variata tra 8,5nm e 24nm. Il segnale di assorbimento ISB normalizzato è stato ricavato per mezzo del rapporto dicroico in equazione IV.(1) in modo tale da eliminare tutti i contributi all'assorbimento indipendenti dallo stato di polarizzazione della luce. In figura IV.3d sono mostrati gli spettri di trasmittanza dicroica misurati a temperatura $T=10K$. In figura è mostrato

l'intervallo di energia dove è previsto l'assorbimento ISB fondamentale ad L, E_{abs} , tra il livello fondamentale ($n=1$) ed il primo livello eccitato ($n=2$). Gli spettri sono stati moltiplicati per una costante arbitraria in modo tale da avere profondità di picco confrontabili e favorire la lettura.

Queste misure costituiscono la prima evidenza sperimentale di transizioni ISB tra stati confinati in QWs di Ge. La figura IV.3d evidenzia di un chiaro assorbimento relativo al modo TM, ad energia compresa tra [22-50] meV, corrispondenti a circa [5-11] THz, con l'atteso *blueshift* al diminuire dello spessore del pozzo quantico. La larghezza di riga è di circa $\Gamma_{FWHM}=10$ meV per tutti i campioni, salvo per il campione #1630 nel quale è stata osservata una larghezza maggiore pari a $\Gamma_{FWHM}=13.5$ meV. Si è osservato un moderato incremento nella larghezza di riga al diminuire dello spessore de pozzo.

I fattori che possono influenzare la larghezza di riga saranno discussi nel paragrafo successivo.

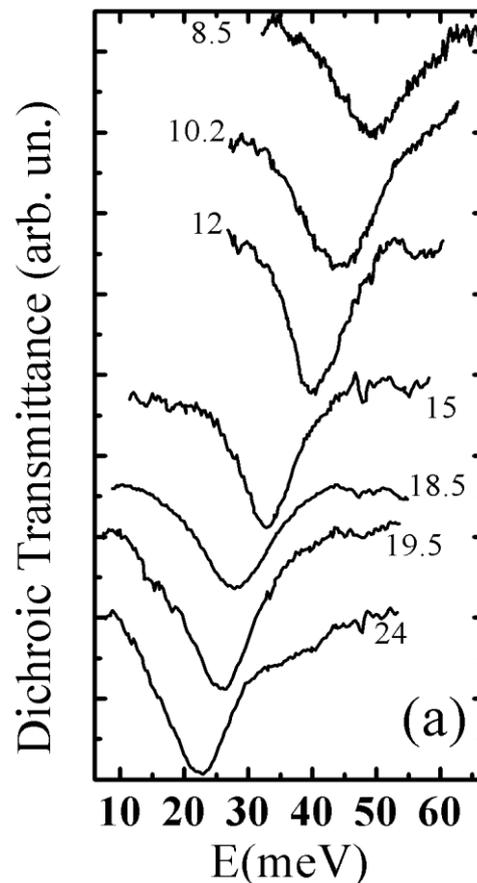


Figura IV.3d: Spettri di trasmittanza dicroica in campioni di MQWs Ge/SiGe al variare dello spessore del pozzo espresso in nanometri. Gli spettri sono stati traslati verticalmente e scalati per un fattore arbitrario in modo tale da facilitare la lettura ed il confronto tra le diverse forme di riga.

L'intensità trasmessa in corrispondenza dell'assorbimento ISB varia tra il 50% ed il 90% tra le diverse misure. Questa, è influenzata dal numero di QWs, dal numero di riflessioni/passaggi attraverso le QWs, dall'accoppiamento del campo elettrico in guida con le transizioni ISB, ed infine dall'assorbimento frazionario relativo al passaggio della radiazione attraverso una singola QW quasi bidimensionale. A quest'ultima quantità, può essere associato un coefficiente di assorbimento bidimensionale, α_{2D} , come descritto in Ref [9]. In questa descrizione, il pozzo quantico è assimilato ad uno strato bidimensionale di carica $n_{2D}=n_{3D} \times d_{well}$.

Il coefficiente di assorbimento frazionario bidimensionale è una quantità adimensionale che può essere ricavata dalla trasmittanza dicroica $T_d(E)$ seguendo la procedura descritta da Helm et al [9]:

$$\alpha_{2D} = \frac{-\ln(T_d(E)) \cos(\theta)}{CMN_W \sin^2(\theta)} \quad \text{IV.(2)}$$

Dove N_W è il numero di QWs, $\Theta=45^\circ$ è l'angolo tra la direzione della radiazione e l'asse z nel piano di incidenza, M è il numero di passaggi attraverso le QWs, C è un fattore $0 < C < 2$ che tiene conto dell'effetto di amplificazione della componente lungo z del campo elettromagnetico nella regione prossima all'interfaccia metallo-semiconduttore dove sono localizzate le QWs [10]. Nel nostro esperimento, il fattore C è stato stimato al valore $C=1.5$ grazie a misure precedentemente effettuate su MQWs di s -Si/SiGe avvenute nelle stesse condizioni sperimentali.

Noto il coefficiente C , l'equazione IV.(2) permette di ricavare α_{2D} dalla trasmittanza di ogni campione misurato. Come è mostrato in figura IV.3e, il valore dei coefficienti di assorbimento bidimensionale risultano essere intorno a $\alpha_{2D} \cong 5 \times 10^{-3}$. Lasciamo al seguito i commenti su questo valore.

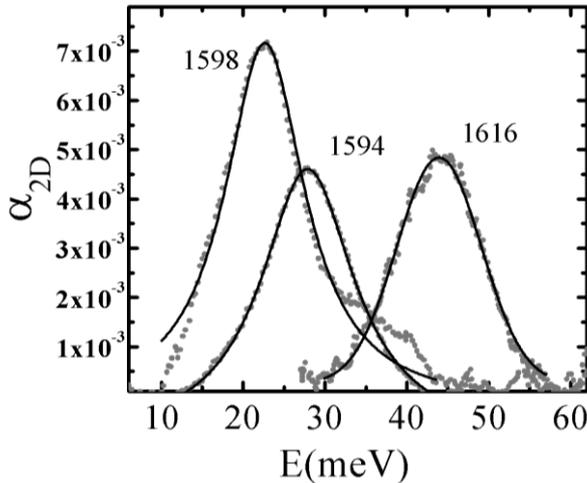


Figura IV.3e: Coefficiente di assorbimento bidimensionale (adimensionale) associato al passaggio della radiazione attraverso una singola QW come calcolato a partire dall'equazione IV.(1).

Nell'approssimazione in cui il solo livello intersottobanda popolato sia il livello fondamentale, e che la forza dell'oscillatore sia $f_{12}=1$, il coefficiente di assorbimento bidimensionale è dato (Equazione I.38 Capitolo I) da:

$$\alpha_{2D}(\omega_0) = \frac{1024\mathcal{W}_{zz}\hbar e^2 n_{2D}}{27\pi\eta\Gamma c} G(\theta, \varphi) \quad \text{IV.(3)}$$

Nel nostro esperimento il fattore geometrico è stimato al valore $G(\theta, \varphi) \cong 1$ per via della metallizzazione superficiale che devia il campo elettrico nella regione delle MQWs lungo l'asse z quindi l'angolo $\theta \cong 90^\circ$ e $\mathbf{A} \cong |\mathbf{A}|\hat{z}$. Aggiungendo il fattore di conversione (in unità SI) nella IV.(3) otteniamo:

$$\alpha_{2D}(\omega_0) = \frac{1024\mathcal{W}_{zz}\hbar e^2 n_{2D}}{27\pi\eta\Gamma c * 4\pi\epsilon_0} = \frac{128\mathcal{W}_{zz}\hbar e^2 n_{2D}}{27\pi^2\eta\Gamma c\epsilon_0} \cong \frac{\mathcal{W}_{zz}\hbar e^2 n_{2D}}{2\eta\Gamma c\epsilon_0} \quad \text{IV.(4)}$$

Avendo assunto forma di riga Lorenziana, possiamo scrivere:

$$\int \alpha_{2D}(\omega) d\omega \cong \alpha_{2D}(\omega_0) \frac{\pi\Gamma}{2} = \frac{\pi\mathcal{W}_{zz}\hbar e^2 n_{2D}}{4\eta c\epsilon_0} \quad \text{IV.(5)}$$

Dove Γ è la larghezza totale a mezza altezza. L'integrale di $\alpha_{2D}(\omega)$ sarà quindi proporzionale alla densità bidimensionale di portatori nella buca n_{2D} attraverso la semplice formula IV.(5) [9]:

Nella IV.(5), e è la carica dell'elettrone, $\eta_{Ge}=4$ è l'indice di rifrazione, e $\mathcal{W}_{zz}=(m_{zz})^{-1}$ con $m_{zz}=0.12m_0$ è la massa efficace trasversa in QWs Ge/SiGe.

La IV.(5) ha permesso la misura di n_{2D} in tutti i campioni. I valori di n_{2D} ricavati sono elencati nella tabella IV.(b). La tabella mostra i valori sperimentali di n_{2D} compresi tra $1 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$.

Confrontando questi valori con la densità di portatori immessa nelle barriere, (vedi tabella IV.(b)) risulta evidente che il trasferimento di carica è stato piuttosto inefficiente in tutti i campioni, e che la maggior parte della carica immessa è rimasta nelle barriere di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$.

La presenza di questi portatori nelle barriere, che non congelano a basse temperature per via della degenerazione del SiGe, ha impedito una misura accurata della densità di portatori n_{2D} tramite misure di effetto Hall. Ciò è stato invece possibile in MQWs di tipo *s*-Si/SiGe per le quali grazie al maggiore trasferimento di carica le espressioni IV.(3) e IV.(5) hanno consentito di stimare il valore del parametro $C=1.5$.

| SAMPLE | N_w | d_w (nm) | \tilde{n}_{2D} $\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ $\pm 15\%$ | n_{2D} $\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ $\pm 20\%$ | E_{abs} (meV) $\pm 1.5 \text{ meV}$ | Γ_{FWHM} 10K (meV) $\pm 1 \text{ meV}$ | Γ_{FWHM} 300K (meV) $\pm 1.5 \text{ meV}$ |
|--------|-------|---------------|--|--|---|--|---|
| 1617 | 10 | 8.5 | 12 | 1.5 | 49.5 | 13 | 13 |
| 1630 | 10 | 10.0 | 1.9 | 1.4 | 45.5 | 13.5 | 13.5 |
| 1616 | 10 | 10.2 | 5.5 | 3.4 | 46.0 | 11.5 | 12 |
| 1619 | 10 | 12.0 | 11 | 2.2 | 39.7 | 10.5 | 11 |
| 1596 | 10 | 15.0 | 14 | 1.8 | 32.8 | 10.5 | 11.5 |
| 1594 | 10 | 18.5 | 12 | 3 | 28.1 | 11 | 11 |
| 1597 | 10 | 19.5 | 15 | 3.9 | 26.2 | 9.5 | 10.5 |
| 1598 | 8 | 24.0 | 15 | 4.7 | 22.2 | 10.5 | 11.5 |

Tabella IV.(b): Proprietà strutturali dei campioni di MQWs *s*-Ge/SiGe per i quali sono stati misurati gli assorbimenti ISB. d_w è la larghezza in nm del pozzo, \tilde{n}_{2D} è la densità bidimensionale di portatori nelle barriere di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$, n_{2D} è la densità bidimensionale di portatori misurata a partire dall'assorbimento ottico (equazione IV.(5)), E_{abs} è l'energia della transizione ISB fondamentale misurata a $T=10\text{K}$, a fianco è indicata la larghezza di riga a mezza altezza (FWHM a 10K e 300)K.

IV.3c Simulazione delle transizioni intersottobanda

La simulazione degli stati elettronici intersottobanda (ISB) nelle QWs di *s*-Ge/SiGe ha permesso di raffinare il modello teorico grazie al confronto tra le energie delle transizioni ISB, e la densità di carica trasferita predette con quelle misurate sperimentalmente. Le simulazioni hanno permesso di individuare le

ragioni che hanno portato ad un trasferimento di carica piuttosto inefficiente nei nostri campioni.

Le simulazioni sono avvenute con metodo $k \cdot p$, che è stato preferito a simulazioni atomistiche di tipo tight binding (TB) perché queste, benché si siano dimostrate molto efficaci nella descrizione degli stati elettronici in eterostrutture SiGe, richiedono un consistente tempo di calcolo. Pertanto è stato sviluppato dal gruppo dell'Università di Pisa un metodo autoconsistente, più veloce, in grado di risolvere iterativamente il sistema di Schrödinger-Poisson in approssimazione $k \cdot p$. A questo proposito, sono stati effettuati calcoli a multi banda che tengano conto delle energie dei minimi in banda di conduzione ai punti L, Δ e Γ della zona di Brillouin. Il modello tiene conto degli effetti derivati dallo stato di deformazione, dalla presenza di impurezze ionizzate nelle barriere e dei contributi elettronici al potenziale di Hartree da parte degli elettroni nelle valli L, Δ , e Γ .

L'allineamento di banda in un eterostruttura $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ su $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ può essere ricavato dalla relazione [11]:

$$E_c^{\Delta,\Gamma,L}(x, y) = E_v^{avg}(x, y) + \frac{1}{3}\Delta_0(x) + E_g^{\Delta,\Gamma,L}(x) + E_h^{\Delta,\Gamma,L}(x, y) + E_u^{\Delta,\Gamma,L}(x, y)$$

Dove:

$E_g^{\Delta,\Gamma,L}(x)$ sono le energie di gap non deformate

Δ_0 è il contributo spin-orbita

$E_h^{\Delta,\Gamma,L}(x, y)$ è il contributo dovuto alla deformazione idrostatica

$E_u^{\Delta,\Gamma,L}(x, y)$ è il contributo dovuto alla deformazione uniassiale

$E_v^{avg}(x, y)$ sono i livelli medi in banda di valenza descritti in equazione I.(8).

Il tutto è computato a partire unicamente dai parametri di input del Ge e del Si puri [12] seguenti (con i parametri sono stati definiti nel Capitolo I):

| | Si | Ge |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|
| C_{11} [10^7 N cm $^{-2}$] | 1.675 ^a | 1.315 ^a |
| C_{12} [10^7 N cm $^{-2}$] | 0.65 ^a | 0.494 ^a |
| Δ_0 [eV] | 0.044 ^a | 0.296 ^a |
| $a_c^L - a_v$ [eV] | -3.12 ^b | -2.78 ^b |
| $a_c^\Delta - a_v$ [eV] | 1.72 ^b | 1.31 ^b |
| Ξ_u^Δ [eV] | 8.7 ^c | 9.42 ^c |

Dove i valori a sono presi da [13], b da [14] e c da [11].

Le energie della banda proibita $E_g^{\Delta,\Gamma,L}(x)$ sono [15]:

$$\begin{aligned} E_g^L(x) &= 2.01 - 1.27x \\ E_g^\Delta(x) &= 1.155 - 0.43x + 0.206x^2 \\ E_g^\Gamma(x) &= 3.37 - 2.48x \end{aligned}$$

I contributi idrostatici ed uniassiali sono [11]:

$$\begin{aligned} E_h^{\Delta,\Gamma,L}(x, y) &= (a_c^{\Delta,\Gamma,L} - a_v)(2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) \\ E_u^{\Delta^2}(x, y) &= \frac{2}{3} \Xi_u^\Delta(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \\ E_u^{\Delta^4}(x, y) &= -\frac{1}{3} \Xi_u^\Delta(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \\ E_u^L(x, y) &= E_u^\Gamma(x, y) = 0 \end{aligned}$$

Dove ε_i sono le componenti di deformazione definite nel Capitolo I.

Gli stati elettronici, calcolati in maniera autoconsistente risolvendo iterativamente le equazioni di Schrödinger-Poisson, sono svolti in approssimazione di densità locale e tengono conto degli effetti di correlazione-scambio tra gli elettroni confinati ad L. Ulteriori dettagli sulla procedura sono discussi nel lavoro di Virgilio e Grosso in Ref [16]. I profili in banda in banda di conduzione, ottenuti ad L, Δ_2 , Δ_4 e Γ sono mostrati in figura IV.3f.

La deformazione uniassiale (tensile) delle barriere di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ rimuove la degenerazione a Δ (vedi Capitolo I per dettagli) diminuisce l'energia degli stati Δ_2 ed aumenta l'energia dei livelli Δ_4 , la deformazione compressiva dei pozzi di Ge non rimuove la degenerazione ad L. La discontinuità do banda, da cui dipende fortemente il trasferimento di carica, è data dalla differenza tra l'energia nel minimo nelle barriere di SiGe a Δ_2 , e l'energia del livello fondamentale nel Ge ad L. Come mostrato in figura IV.3f questa risulta essere di circa ~ 34 meV nei nostri campioni.

E' utile notare in figura IV.3f, che i calcoli permettono di ricavare un importante parametro del sistema quale il potenziale di confinamento ad L dato dalla discontinuità in banda di conduzione ΔE_c^L :

$$\Delta E_c^L = 124 \text{meV}$$

In figura IV.3g sono mostrati i risultati del calcolo degli stati elettronici in banda di conduzione a T=10K relativi al campione #1594.

L'energia del livello donore è calcolata tenendo conto dell'energia di legame dell'elettrone nell'atomo donore, questa risulta essere circa 25meV per il fosforo. Ne segue che, lo stato donore, posto a 25meV sotto il minimo a Δ_2 (vedi

linea tratteggiata in blu) risulta praticamente allineato con il livello fondamentale nel pozzo ad L.

Lontano dall'interfaccia, l'energia del livello di Fermi a $T=10\text{K}$ risulta essere superiore a quella del livello donore. Di conseguenza, solo una piccola frazione degli stati donori risulterà ionizzato.

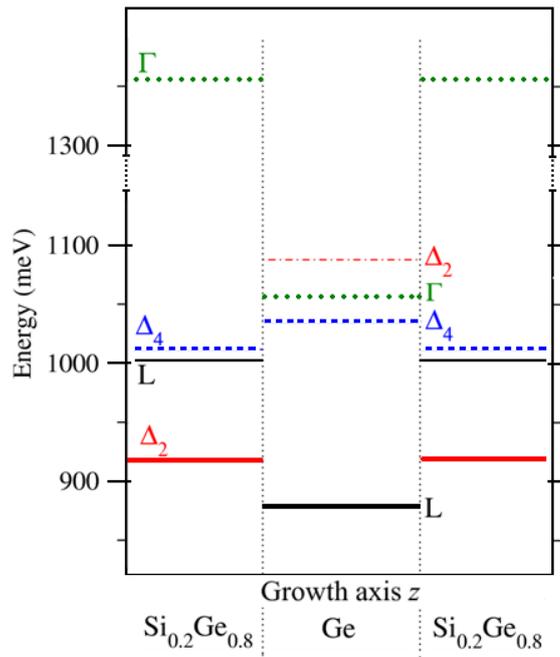


Figura IV.3f: Profili in banda di conduzione ad L (nero), Δ_2 (rosso), Δ_4 (blu) e Γ (verde). Il sistema è formato da QWs Ge/Si_{0.2}Ge_{0.8} depositate su substrato rilassato Si_{0.07}Ge_{0.93}. Lo zero dell'energia è posto al top della banda di valenza del substrato.

La densità di carica n_{2D} trasferita nel pozzo di Ge, dipenderà dalla densità di donori nelle barriere, ma è limitata dal valore della discontinuità tra il livello donore ed lo stato fondamentale nella buca (E_{Δ_2-L}). Nel caso in cui tale discontinuità sia quasi nulla ($E_{\Delta_2-L} \sim 0$), un modesto trasferimento di carica sarà sufficiente ad allineare i livelli di Fermi nel pozzo e nella barriera.

In questa situazione risulta chiaro che il valore di n_{2D} risulta fortemente instabile rispetto alla densità di drogante immessa nelle barriere n_{3D} . Infatti, un piccolo errore sul valore dei parametri strutturali, oppure sullo stato di deformazione o sui valori dei potenziali di deformazione di Si e Ge puri, può indurre una variazione consistente di E_{Δ_2-L} e condizionare fortemente il valore di n_{2D} .

Ciò nonostante si è riscontrato un soddisfacente accordo tra i valori di n_{2D} calcolati e quelli estratti dalle misure ottiche. Il confronto tra questi due è mostrato

in figura IV.3h. L'accordo riscontrato conferma pertanto l'accuratezza della misura dei parametri strutturali.

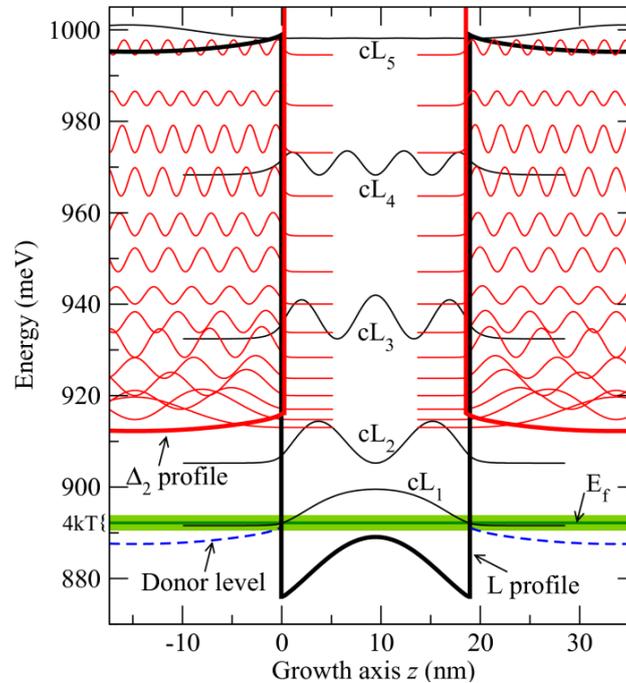


Figura IV.3g: Profili di banda e modulo quadro delle funzioni d'onda ad L e Δ_2 nel campione #1594 a $T=10\text{K}$. La regione in verde è di spessore $4kT$ attorno al valore dell'energia di Fermi. L'energia dello stato donore nelle barriere è mostrata con la linea blu tratteggiata.

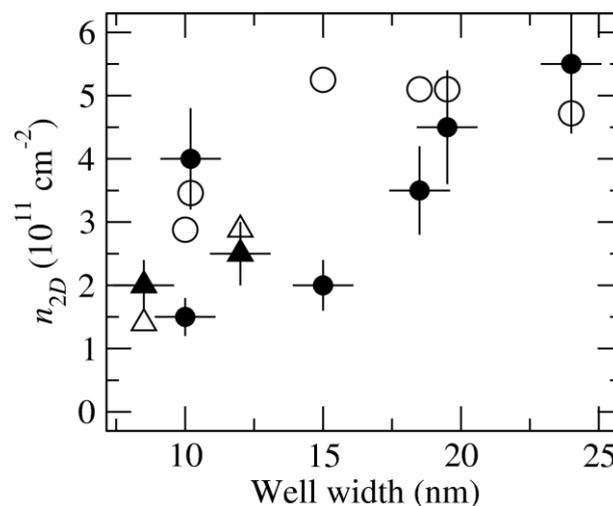


Figura IV.3h: Confronto tra i valori di n_{2D} ricavati sperimentalmente (simboli pieni) e quelli calcolati (simboli vuoti) al variare della larghezza di buca. I campioni con strato spaziatore (1617, 1619) sono mostrati con dei triangoli.

I valori di n_{2D} teorici risultano essere nell'intervallo $[1;5] \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.
Come previsto, l'inserimento di uno strato spaziatore tra buca e barriera riduce ulteriormente il trasferimento di carica (i campioni con strato spaziatore hanno maggiore densità di drogante nelle barriere).

I risultati delle simulazioni evidenziano dunque la difficoltà nel controllare la densità di carica trasferita nel sistema s -Ge/SiGe in condizione di parziale compensazione della deformazione. A questo proposito, è stato calcolato che variazioni di appena l'1% della concentrazione delle barriere, ovvero passando dal 80% al 79% in Ge, possono indurre una variazione di 8meV sul valore di $E_{\Delta 2-L}$. Questa variazione permette di passare, nel campione 1596, da una densità di portatori $n_{2D}(80\%) = 5.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ al valore $n_{2D}(79\%) = 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ che è esattamente il valore ricavato dai dati sperimentali.

A seguito della bassa densità di carica trasferita, a bassa temperatura risulterà popolato unicamente il livello fondamentale nel pozzo. Questo giustifica l'attribuzione dell'assorbimento misurato alla transizione fondamentale tra il livello fondamentale e il primo livello eccitato $E_1 \rightarrow E_2$. In questa approssimazione a due livelli, l'energia misurata in assorbimento E_{Abs} alla quale avviene la risonanza sarà data da [9]:

$$E_{Abs}^2 = E_{21}^2(1 + \alpha)$$

$$\text{Con,} \quad \alpha = \frac{2e^2 n_{2D}}{\kappa_{sc} \epsilon_0 E_{12}} S \quad \text{IV.(6)}$$

Dove $E_{21} = E_2 - E_1$ è la separazione tra i due livelli della transizione, e α è il contributo di depolarizzazione che dipende dalla densità di carica bidimensionale nel pozzo n_{2D} ed è stato introdotto nel Capitolo I. Il parametro S è una lunghezza efficace definita dall'integrale di sovrapposizione delle funzioni involuppo dei due livelli ψ_1 and ψ_2 :

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[\int_{-\infty}^z dz' \psi_2(z') \psi_1(z') \right] \quad \text{IV.(7)}$$

In figura IV.3i è mostrato il confronto tra le energie delle transizioni intersottobanda misurate e le energie calcolate con metodo $k \cdot p$ includendo il contributo di depolarizzazione e gli effetti sui livelli ISB dovuti al piegamento delle bande.

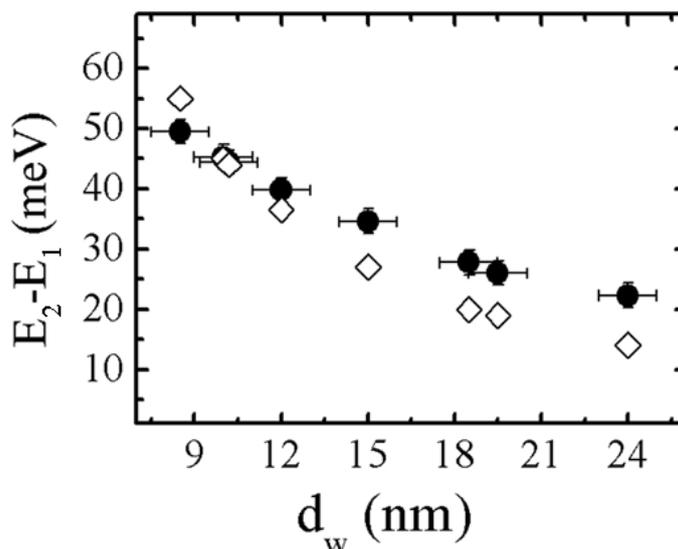


Figura IV.3i: Confronto tra le energie misurate e le simulazioni k - p per la transizione ISB fondamentale al variare della larghezza del pozzo. Il modello include il contributo di depolarizzazione e gli effetti di piegamento delle bande.

La figura IV.3i mostra un buon accordo tra le energie misurate e le energie calcolate soprattutto nel caso di QWs sottili $d_w \in [8.5; 12] \text{ nm}$. In queste ultime, l'energia della transizione fondamentale risulta essere poco dipendente dal contributo di depolarizzazione e maggiormente dipendente dal valore del potenziale di confinamento. L'accordo riscontrato ha dimostrato che il valore della discontinuità di banda ad L, $\Delta E_c^L = 124 \text{ meV}$ da noi calcolato, è una buona stima del valore reale nei nostri campioni.

Viceversa, la discrepanza osservata tra i dati teorici e sperimentali in QWs più larghe, può derivare dal fatto che, in tale regione, il contributo collettivo di depolarizzazione risulta $\delta E_{dep} \cong E_2 - E_1$ ovvero circa pari alla separazione in energia tra i livelli. In questo caso, come discusso in Ref. [9] la transizione intersottobanda non può più essere descritta efficacemente in approssimazione di singola particella.

A tale proposito, è utile mostrare il risultato ottenuto variando alcuni parametri del modello teorico per ottenere un migliore accordo con le energie sperimentali a basse energie.

Sono stati variati sia il coefficiente di deformazione del Ge, passando dal valore di $\Xi_u^A(\text{Ge}) = 9.42 \text{ eV}$ [17] al valore di prova di $\Xi_u^A(\text{Ge}) = 5.1 \text{ eV}$, sia le energie medie dei livelli in banda di valenza seguendo lo schema in Ref [18]. I risultati sono mostrati in figura IV.3l e IV.3m.

Entrambe le figure, mostrano che la variazione di tali parametri permette di ridurre solo lievemente il disaccordo tra energie calcolate e le energie sperimentali in QWs larghe, ma si perde nettamente l'accordo sul valore della

densità di carica n_{2D} . I parametri mostrati in figura IV.3i risultano pertanto un buon compromesso per seguire entrambi i dati sperimentali.

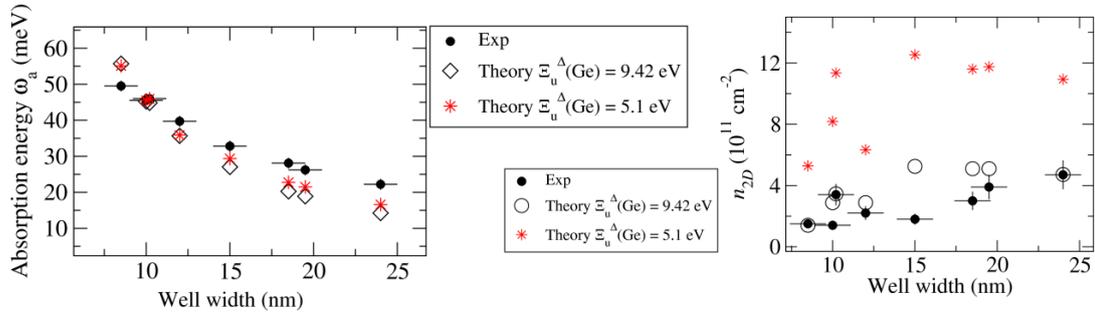


Figura IV.3l: Diamanti e cerchi sono gli stessi mostrati in figura IV.3i mentre gli asterischi corrispondono ai valori di energia teorici ottenuti variando il potenziale di deformazione del Ge.

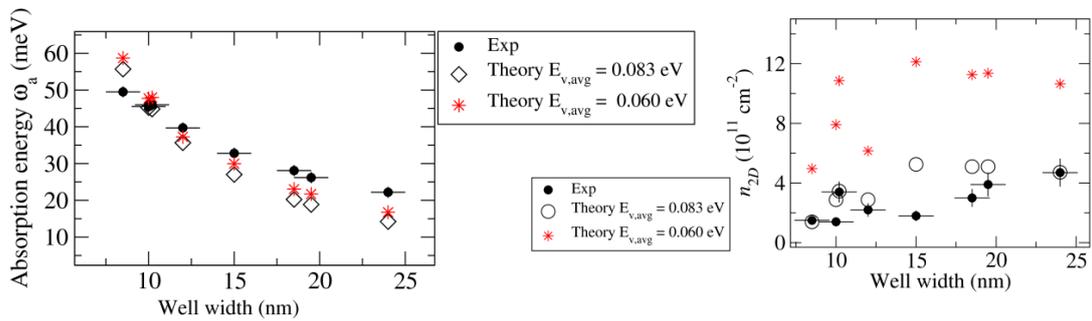


Figura IV.3m: Diamanti e cerchi sono gli stessi mostrati in figura IV.3i mentre gli asterischi corrispondono ai valori di energia teorici ottenuti variando le energie dei livelli secondo i valori in Ref[18].

IV.4 LARGHEZZA DI RIGA E DIPENDENZA IN TEMPERATURA

IV.4a Studio della larghezza di riga

Lo studio della larghezza di riga in transizioni ISB è motivata da molteplici interessi sia di carattere teorico che tecnologico. I problemi fisici coinvolti sono lo studio della dinamica di rilassamento, gli effetti a molti corpi, e lo studio del disordine. Dal punto di vista tecnologico, forme di riga più strette permettono di ottenere assorbimenti intersottobanda più intensi e guadagni più alti in laser a cascata quantica (QCL). La durata di vita nello stato eccitato è un parametro chiave per ottenere e mantenere la condizione di inversione di popolazione nei QCL. Una teoria generale del rilassamento nei livelli ISB e della larghezza di riga esula dagli scopi di questo paragrafo ed è presente in numerosi articoli tra i quali è importante segnalare le Ref [19] e [20].

La larghezza di riga nelle MQWs misurate è circa $\Gamma_{FWHM}(Ge/SiGe) \sim 10 \text{ meV}$. In misure precedenti su MQWs (*Si-like*) *s*-Si/SiGe [4] misurate con la stessa metodologia sperimentale, si sono ottenute larghezze di riga minori dell'ordine di $\Gamma_{FWHM}(Si/SiGe) = 6 \text{ meV}$ in MQWs con $d_w \in [4; 7.5] \text{ nm}$.

La larghezza di riga può essere influenzata da fattori omogenei che contribuiscono ad un allargamento di tipo lorentziano e disomogenei che portano a forme di riga gaussiane. Processi intrinseci di rilassamento quali scattering da fononi, impurezze e da rugosità delle interfacce contribuiscono ad allargamenti di tipo omogeneo, mentre il maggiore contributo all'allargamento disomogeneo (gaussiano) è causato da:

- fluttuazioni dello spessore delle QWs,
- da effetti di non parabolicità delle bande,
- da effetti a molti corpi [21][22][23].

Un aspetto interessante nelle MQW Ge/SiGe è dato dalla debole dipendenza in temperatura della larghezza di riga il che suggerisce che lo scattering da fononi non sia il contributo più rilevante alla larghezza di riga. Come mostrato in tabella IV.(b) le larghezze di riga mostrano un debole aumento al diminuire della larghezza del pozzo. Questo può essere dovuto all'aumento del contributo dello scattering da interfacce legato all'aumento relativo delle fluttuazioni di spessore delle QWs.

Nei campioni Ge/SiGe, le MQWs non sono abbastanza sottili da sopporre una forte correlazione verticale della rugosità, che è nota per diminuire efficientemente il contributo dello scattering da interfacce alla larghezza di riga

[24]. Le QWs sottili ($d_w \cong 10\text{nm}$) sono caratterizzate da un minore confinamento del livello eccitato, di conseguenza, si avrà una maggiore penetrazione delle funzioni d'onda nelle barriere che può indurre un maggiore allargamento per via dell'aumento dello scattering da rugosità di interfacce [25].

Un ulteriore contributo alla larghezza di riga può essere dovuto alla presenza di un alta densità di impurezze cariche nelle barriere, con gli stati di impurezza quasi allineati con il livello fondamentale nella QW. A questo proposito sarebbe interessante uno studio sistematico volto a monitorare la larghezza di riga in campioni con più alto trasferimento di carica o con strati spaziatori neutri di maggiore spessore.

Al fine di identificare i principali fattori di allargamento è stato programmato un esperimento di tipo *pump & probe* per misurare il tempo di rilassamento dello stato intersottobanda eccitato.

IV.4b Dipendenza in temperatura delle transizioni intersottobanda

Un altro fenomeno in corso di investigazioni è la dipendenza in temperatura dell'energia delle transizioni ISB. Questa problematica è stata trattata in molti lavori nei quali è mostrato come l'andamento in temperatura dipenda da numerosi effetti in competizione [26] che influenzano in modo diverso l'energia di assorbimento a seconda dello spessore della QW.

Questo problema non è generalmente semplice a causa della complicazioni derivanti dalla dipendenza in temperatura del contributo dovuto ad effetti collettivi [27] e a molti corpi [19] [28] [29].

Nelle MQWs misurate, l'andamento in temperatura mostra una chiara dipendenza dell'energia di assorbimento dalla larghezza del pozzo mostrato in figura IV.4b. In QWs "larghe", con $d_w > 16\text{nm}$, l'aumento della temperatura produce un *blue-shift* delle energie ISB, per $d_w = 24\text{nm}$, questo è pari a circa $\Delta E_{10-300} = +6\text{meV}$ per $T = 10-300\text{K}$. Al contrario in QWs "strette", con larghezza $d_w < 16\text{nm}$ l'aumento della temperatura produce un *red-shift* delle energia ISB, per $d_w = 10\text{nm}$ questo è pari a circa $\Delta E_{10-300} = -10\text{meV}$ per $T = 10-300\text{K}$.

Questo tipo di andamento, testimonia la presenza di più meccanismi di *shift* in competizione, che influenzano in modo diverso l'energia di assorbimento a seconda dello spessore della QW.

Vi sono vari effetti che possono indurre una dipendenza in temperatura dell'energia di assorbimento ISB.

La diminuzione della massa efficace all'aumentare della temperatura e la dipendenza in temperatura della discontinuità di banda [26] sono i maggiori contributi al *blue-shift* della risonanza intersottobanda.

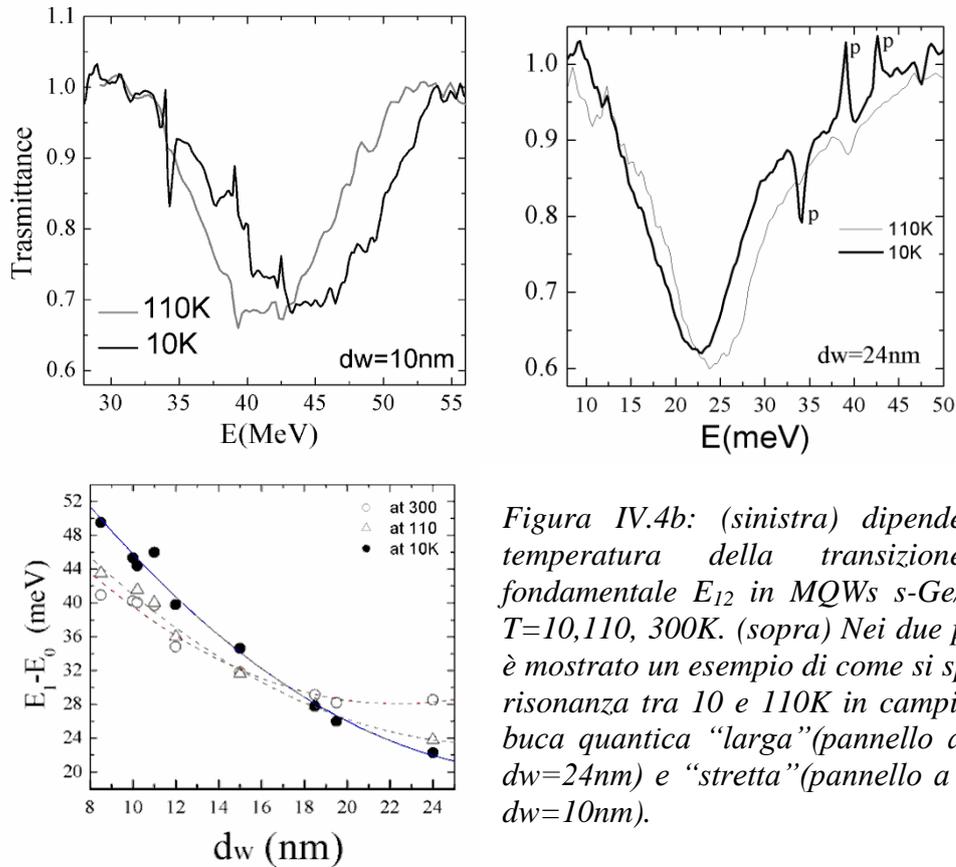


Figura IV.4b: (sinistra) dipendenza in temperatura della transizione ISB fondamentale E_{12} in MQWs s-Ge/SiGe a $T=10,110,300\text{K}$. (sopra) Nei due pannelli è mostrato un esempio di come si sposta la risonanza tra 10 e 110K in campioni con buca quantica “larga” (pannello a destra $dw=24\text{nm}$) e “stretta” (pannello a sinistra $dw=10\text{nm}$).

D’altro canto, gli effetti di non parabolicità delle bande [30], fanno sì che la dispersione dello stato eccitato possieda una curvatura minore rispetto a quella dello stato fondamentale. Di conseguenza aumentando la temperatura, il baricentro della funzione di occupazione del livello fondamentale si sposta verso valori di k_{xy} maggiori in corrispondenza dei quali si riduce l’energia della risonanza. La non parabolicità è quindi responsabile di un *red-shift* risonanza ISB [31]. Tale effetto è tanto maggiore quanto maggiore è l’energia del livello eccitato, quindi, minore è lo spessore del pozzo.

Questo fatto spiegherebbe sia il comportamento in temperatura che la maggiore larghezza di riga osservata in QWs sottili dove l’effetto della non parabolicità è maggiore.

In questo contesto, appare lecito supporre che all’aumentare dello spessore del pozzo di Ge si verifichi la diminuzione del *red-shift* con l’aumento in temperatura per via della minore non parabolicità. Oltre un certo spessore (circa 16nm) questo non è più in grado di bilanciare il *blue-shift* derivato dalla dipendenza in temperatura della massa efficace e della discontinuità di banda.

Le considerazioni fatte a questo proposito rimangono tuttavia ancora piuttosto qualitative, e richiedono ulteriori verifiche attraverso delle misure mirate e sistematiche sia della larghezza di riga che della dipendenza in temperatura della transizione possibilmente al variare della densità di carica nel pozzo quantico.

BIBLIOGRAFIA

CAPITOLO IV

- [1] E.G. Steward, *Fourier optics: an introduction (second edition)*, Courier Dover Publications, (2004).
- [2] M. Bonfanti, E. Grilli, M. Guzzi, M. Virgilio, G. Grosso, D. Chrastina, G. Isella, H. von Känel, and A. Neels, "Optical transitions in Ge/SiGe multiple quantum wells with Ge-rich barriers," *Physical Review B*, **78**, (2008).
- [3] S. Tsujino, H. Sigg, G. Mussler, D. Chrastina, and H. von Kanel, "Photocurrent and transmission spectroscopy of direct-gap interband transitions in Ge/SiGe quantum wells," *Applied Physics Letters*, **89**, 262119, (2006).
- [4] G. Ciasca, M. De Seta, G. Capellini, F. Evangelisti, M. Ortolani, M. Virgilio, G. Grosso, A. Nucara, and P. Calvani, "Terahertz intersubband absorption and conduction band alignment in n-type Si/SiGe multiple quantum wells," *Physical Review B*, **79**, 085302, (2009).
- [5] M. Virgilio, M. Bonfanti, D. Chrastina, A. Neels, G. Isella, E. Grilli, M. Guzzi, G. Grosso, H. Sigg, and H. von Känel, "Polarization-dependent absorption in Ge/SiGe multiple quantum wells: Theory and experiment," *Physical Review B*, **79**, 075323 (2009).
- [6] G. Pizzi, M. Virgilio, and G. Grosso, "Tight-binding calculation of optical gain in tensile strained [001]-Ge/SiGe quantum wells," *Nanotechnology*, **21**, 055202, (2010).
- [7] Y. Yin, D. Yan, F.H. Pollak, M.S. Hybertsen, J.M. Vandenberg, and J.C. Bean, "Temperature dependence of the fundamental direct transitions of bulk Ge and two Ge/SiGe multiple-quantum-well structures," *Physical Review B*, **52**, 8951, (1995).
- [8] P. Yeh, *Optical waves in layered media*, Wiley interscience, (1988).
- [9] H.C. Liu and F. Capasso, *Intersubband transitions in quantum wells: Physics and device applications*, Academic Press (2000).
- [10] E.R. Brown and S.J. Eglash, "Calculation of the intersubband absorption strength in ellipsoidal-valley quantum wells," *Physical Review B*, **41**, 7559, (1990).
- [11] C.G. Van de Walle and R.M. Martin, "Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system," *Physical Review B*, **34**,

- 5621, (1986).
- [12] J. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, and F. Bassani, "Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters," *Physical Review B*, **57**, 6493, (1998).
- [13] F. Schäffler, "High-mobility Si and Ge structures," *Semiconductor Science and Technology*, **12**, 1515–1549, (1997).
- [14] M. Rieger and P. Vogl, "Electronic-band parameters in strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys on $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ substrates," *Physical Review B*, **48**, 14276, (1993).
- [15] J. Weber and M.I. Alonso, "Near-band-gap photoluminescence of Si-Ge alloys," *Physical Review B*, **40**, 5683, (1989).
- [16] M. Virgilio and G. Grosso, "Valence and conduction intersubband transitions in SiGe, Ge-rich, quantum wells on [001] $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ substrates: A tight-binding approach," *Journal of Applied Physics*, **100**, 093506, (2006).
- [17] C.G. Van de Walle, "Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory," *Physical Review B*, **39**, 1871, (1989).
- [18] V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, L. Souriau, R. Loo, and M. Meuris, "Valence band energy in confined $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.28 < x < 0.93$) layers," *Applied Physics Letters*, **94**, 172106, (2009).
- [19] T. Ando, A.B. Fowler, and F. Stern, "Electronic properties of two-dimensional systems," *Reviews of Modern Physics*, **54**, 437, (1982).
- [20] S. Tsujino, A. Borak, E. Muller, M. Scheinert, C.V. Falub, H. Sigg, D. Grutzmacher, M. Giovannini, and J. Faist, "Interface-roughness-induced broadening of intersubband electroluminescence in p-SiGe and n-GaInAs/AlInAs quantum-cascade structures," *Applied Physics Letters*, **86**, 062113, (2005).
- [21] T. Unuma, M. Yoshita, T. Noda, H. Sakaki, and H. Akiyama, "Intersubband absorption linewidth in GaAs quantum wells due to scattering by interface roughness, phonons, alloy disorder, and impurities," *Journal of Applied Physics*, **93**, 1586, (2003).
- [22] P. von Allmen, "Electron-electron interaction and intersubband absorption coefficient in a GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum well," *Physical Review B*, **46**, 13351, (1992).
- [23] R.J. Warburton, C. Gauer, A. Wixforth, J.P. Kotthaus, B. Brar, and H. Kroemer, "Intersubband resonances in InAs/AlSb quantum wells: Selection rules, matrix elements, and the depolarization field," *Physical Review B*, **53**, 7903, (1996).
- [24] S. Tsujino and J. Faist, "Interface-roughness-induced broadening of intersubband electroluminescence in p-SiGe and n-GaInAs/AlInAs quantum-cascade structures," *Applied Physics Letters*, **86**, 062113, (2005).
- [25] J.B. Khurgin, "Inhomogeneous origin of the interface roughness broadening of intersubband transitions," *Applied Physics Letters*, **93**, 091104, (2008).
- [26] D.C. Larrabee, G.A. Khodaparast, J. Kono, K. Ueda, Y. Nakajima, M. Nakai, S. Sasa, M. Inoue, K.I. Kolokolov, J. Li, and C.Z. Ning, "Temperature dependence of intersubband transitions in InAs/AlSb quantum wells," *Applied Physics Letters*, **83**, 3936, (2003).
- [27] R.J. Warburton, K. Weilhammer, J.P. Kotthaus, M. Thomas, and H.

- Kroemer, "Influence of Collective Effects on the Linewidth of Intersubband Resonance," *Physical Review Letters*, **80**, 2185, (1998).
- [28] D. Huang, G. Gumbs, and M.O. Manasreh, "Many-body analysis of the effects of electron density and temperature on the intersubband transition in GaAs/Al_xGa_{1-x}As multiple quantum wells," *Physical Review B*, **52**, 14126, (1995).
- [29] F. Szmulowicz, M.O. Manasreh, C.E. Stutz, and T. Vaughan, "Temperature and many-body effects on the intersubband transition in a GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As multiple quantum well," *Physical Review B*, **50**, 11618, (1994).
- [30] M. Zaluzdotny, "Intersubband absorption line broadening in semiconductor quantum wells: Nonparabolicity contribution," *Physical Review B*, **43**, 4511, (1991).
- [31] A.K. DJ Newson, "The effect of conduction band non-parabolicity on inter-sub-band absorption in doped quantum wells," *Semiconductor Science and Technology*, **3**, 786, (1988).

CONCLUSIONI

In questa tesi è stato studiato il profilo di banda e le transizioni intersottobanda in QWs *s*-Ge/SiGe con allineamento di tipo I, in cui pozzi di Ge deformati compressivamente sono confinati tra barriere $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ depositate coerentemente ad un substrato virtuale rilassato di SiGe ad alto contenuto in Germanio.

L'attività di ricerca ha coinvolto tutte le fasi del processo, a partire dalla pulizia dei substrati di Si(001), seguita dalla deposizione tramite UHV-CVD del substrato virtuale rilassato ad alto contenuto in Ge, fino alla deposizione degli strati attivi e alla loro caratterizzazione ottica tramite spettroscopia infrarossa.

Una parte molto rilevante del presente lavoro di tesi è rappresentato dall'ottimizzazione dei parametri di crescita, specifici dell'apparato di crescita utilizzato, al fine di depositare un substrato virtuale e delle MQWs di buona qualità cristallina, con interfacce ben definite, e bassa densità di difetti.

L'ottimizzazione del substrato virtuale di $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ è avvenuta studiando i meccanismi e il grado finale di rilassamento, in tre diverse tipologie di substrati virtuali corrispondenti a tre diversi stati di deformazione dello strato $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$, tensile (tipo T, *s*-SiGe/Ge/Si), compressivo (tipo C, *s*-SiGe/Si), e rilassato (tipo N, SiGe/*s*-Ge/Si).

Le diverse tipologie di substrati virtuali sono state confrontate tramite misure Raman, TEM, AFM, e XRD. L'analisi Raman ha evidenziato che in campioni di tipo T (*s*-SiGe/Ge/Si), a causa del basso disaccordo e del diverso coefficiente di espansione termica tra Si e Ge, si ottengono substrati virtuali con una consistente deformazione tensile residua. Tuttavia, in questa tipologia di substrato virtuale è presente una densità di difetti (*TDs*, *SFs*) quasi due ordini di grandezza minore rispetto alle altre due tipologie, pari a $\text{TDD}(\text{tipo T}) \cong 10^7 \text{ cm}^{-2}$, oltre che una bassa rugosità superficiale, $r_{\text{RMS}} < 10 \text{ nm}$.

In particolare, l'analisi TEM-STEM ha mostrato:

- il ruolo fondamentale, nei substrati di tipo T e N, delle interfacce con alto disaccordo reticolare (Ge/Si) nell'inibire la formazione dislocazioni di tipo threading grazie alla formazione di un reticolo di dislocazioni di tipo *misfit* (*MDs*) a 90° .

- Il ruolo delle interfacce con basso disaccordo reticolare (SiGe/Ge) con reticolo di MDs a 60° , in grado di arrestare nel piano le dislocazioni di tipo *threading* provenienti dagli strati inferiori (strato di Ge) impedendone la propagazione verso gli epstrati successivamente depositati.

L'analisi fatta, pubblicata [1], [2] ha portato all'ottimizzazione dei parametri termodinamici di deposizione del substrato virtuale di tipo T sul quale sono state depositate le MQWs. Lo strato finale del substrato virtuale è stato scelto con composizione $\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$ al fine di ottenere degli strati attivi a deformazione parzialmente compensata. L'analisi Raman delle MQWs coerenti al substrato virtuale ha permesso di ricavare lo stato di deformazione dei vari strati dell'eterostruttura.

Le misure STEM effettuate sulle MQW depositate a $T=500^\circ$ hanno mostrato una bassa densità di difetti, interfacce planari e lunghezza di interdizione inferiore a $\lambda_i=0.5\text{nm}$.

La caratterizzazione ottica del profilo di banda e degli stati elettronici in MQWs *s*-Ge/SiGe a deformazione parzialmente compensata, è avvenuta tramite spettroscopia in trasformata di Fourier (FTIR). In particolare sono state studiate le transizioni interbanda al punto Γ , nel vicino infrarosso e l'evoluzione della transizione intersottobanda fondamentale al punto L, nel THz, al variare dei parametri strutturali delle MQWs.

Le misure di assorbimento interbanda effettuate a $T=10\text{K}$ e $T=77\text{K}$, in incidenza normale, sono state confrontate con simulazioni atomistiche con modello tight binding (TB), nelle quali sono stati utilizzati come dati di input i parametri strutturali misurati nei diversi campioni, e sono stati inclusi gli effetti di tipo eccitonico. L'ottimo accordo riscontrato tra gli spettri di assorbimento misurati e le simulazioni, ha dimostrato da un lato l'accuratezza delle caratterizzazioni ottiche e strutturali dei campioni, e dall'altro l'adeguatezza del modello teorico TB nel descrivere gli stati elettronici sia in banda di valenza che in banda di conduzione in eterostrutture SiGe deformate.

Gli stati elettronici confinati in banda di conduzione in 10 MQWs *s*-Ge/SiGe drogate n , sono stati caratterizzati mediante misure assorbimento nel THz. In particolare sono state misurate, per la prima volta, le transizioni intersottobanda (ISB) a $T=10\text{K}$ tra il livello fondamentale (l'unico ad essere popolato), ed il primo stato eccitato, al variare dei parametri strutturali dei campioni [3].

Le misure sono state effettuate sfruttando le riflessioni multiple in guida d'onda TE-TM, e hanno evidenziato il picco di assorbimento ISB la cui energia aumenta tra [5; 11]THz al diminuire dello spessore della QW da $d_w=24\text{nm}$ a $d_w=8.5\text{nm}$. Dalle misure è stato possibile ricavare il coefficiente di assorbimento bidimensionale α_{2D} che tiene conto dell'attenuazione frazionaria associata al passaggio della radiazione attraverso una singola QW bidimensionale. I valori riscontrati sono tipicamente di $\alpha_{2D} \cong 5 \times 10^{-3}$. Tali valori sono strettamente correlati alla densità bidimensionale di elettroni n_{2D} confinati nel pozzo quantico,

questa si è rivelata essere piuttosto limitata, con valori compresi tra $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$. La larghezza di riga delle transizioni ISB, $\Gamma_{\text{FWHM}} \cong 10 \text{meV}$ ha mostrato un leggero aumento al diminuire dello spessore del pozzo, ed una debole dipendenza in temperatura. La dipendenza in temperatura della risonanza intersottobanda è stata correlata a possibili effetti di non parabolicità della banda di conduzione.

Le energie delle transizioni intersottobanda sono state confrontate con simulazioni ottenute con metodo autoconsistente a multi banda basato su approssimazione parabolica $k \cdot p$. Queste simulazioni sono state sviluppate in collaborazione con l'Università di Pisa e consentono tempi di calcolo molto ridotti rispetto a simulazioni con metodo TB. Entrambi i metodi di calcolo si sono dimostrati molto efficaci nel riprodurre l'andamento dell'energia delle transizioni intersottobanda una volta considerati i principali fattori di non idealità quali la correzione al potenziale dovuta alla presenza di carica ionizzata nelle barriere SiGe e il contributo collettivo di depolarizzazione.

Le simulazioni hanno permesso di calcolare un parametro importante quale la discontinuità di banda ad L $\Delta E_C^L = 124 \text{meV}$, un valore che risulta adeguato allo sviluppo di dispositivi optoelettronici nel dominio spettrale dei THz.

Le simulazioni hanno anche permesso di individuare le ragioni che hanno portato ad un inefficiente trasferimento di carica tra barriera e pozzo nella maggior parte dei campioni.

Infatti, è stato mostrato, che a causa della vicinanza in energia tra gli stati a Δ_2 nelle barriere $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$, e lo stato fondamentale ad L nei pozzi di Ge, ($E_{\Delta_2-L} \cong 20 \text{meV}$), il livello donore nella barriera risulta praticamente allineato con il livello fondamentale nella buca il che limita fortemente il trasferimento di carica. Il valori della densità di carica trasferita calcolati si sono dimostrati in buon accordo con quelli estratti dalle misure di assorbimento attraverso una schematizzazione accurata della struttura guidante.

Questi risultati sono stati presentati a diversi convegni internazionali [4] [5] [6] [7], e sono stati recentemente pubblicati [8].

La presente tesi ha permesso quindi di ottenere una serie di risultati innovativi e fortemente incoraggianti sul futuro ruolo delle MQWs Ge/SiGe nello sviluppo dispositivi optoelettronici ad alta efficienza integrabili con l'attuale tecnologia del silicio. Questi risultati sono sicuramente una solida base di partenza per futuri esperimenti volti alla realizzazione di dispositivi a cascata quantica che sfruttino le proprietà del Ge. Per questo occorre sviluppare strutture a deformazione compensata (*strain-free*) in modo tale da poter aumentare considerevolmente il numero di QWs senza avere rilassamento elastico o plastico dell'energia di deformazione. A quel punto sarebbe possibile aumentare il numero di QWs dal valore $N_w=10$ che era sufficiente nel caso del nostro esperimento, al valore di diverse centinaia di QWs, che sono tipicamente necessarie al funzionamento di dispositivi emettitori e rivelatori a cascata quantica quali *QCL* e *QWIP*.

Publicazioni e presentazioni orali

- [1] G. Capellini, M. De Seta, Y. Busby, M. Pea, F. Evangelisti, G. Nicotra, C. Spinella, M. Nardone, and C. Ferrari, "Strain relaxation in high Ge content SiGe layers deposited on Si," *Journal of Applied Physics*, **107**, 063504, (2010).
- [2] "CMOS-compatible, High-Ge-content Thin SiGe/Si Virtual Substrates," *ECS Meeting Abstracts*, **802**, 2399, (2008).
- [3] M. De Seta, G. Capellini, Y. Busby, F. Evangelisti, M. Ortolani, M. Virgilio, G. Grosso, G. Pizzi, A. Nucara, and S. Lupi, "Conduction band intersubband transitions in Ge/SiGe quantum wells," *Applied Physics Letters*, **95**, 051918, (2009).
- [4] M. De Seta, G. Capellini, G. Ciasca, Y. Busby, and F. Evangelisti, G. Nicotra, M. Nardone, M. Ortolani, M. Virgilio, G. Grosso, A. Nucara, P. Calvani, "N-type SiGe heterostructures for THz intersubband transitions," Nanotechnology, *IEEE-NANO 2009. 9th IEEE Conference*, 513-514, Genova, (2009).
- [5] Y. Busby, M. De Seta, G. Capellini, and F. Evangelisti M. Ortolani, M. Virgilio, G. Grosso, G. Pizzi, M. Nardone, G. Nicotra and C. Spinella "THz intersubband transitions in the conduction band of Ge/SiGe Multi Quantum Wells", *IRMMW-THz 35th Conference*, Rome, (2010).
- [6] Y. Busby, M. De Seta, G. Capellini and F. Evangelisti, M. Ortolani, M. Virgilio G. Grosso G. Pizzi "Intersubband transitions in the conduction band of Ge/SiGe MQWs " *E-MRS Spring Meeting*, Strasbourg, (2010).
- [7] M. De Seta, Y. Busby, G. Capellini, F. Evangelisti, M. Ortolani, M. Virgilio, G. Grosso, G. Pizzi, A. Nucara and P. Calvani "Intersubband transitions in the conduction band of Ge/SiGe MQWs" *NANO2010*, Rome, (2010).
- [8] Y. Busby, M. De Seta G. Capellini, and F. Evangelisti, M. Ortolani, M. Virgilio, G. Grosso, G. Pizzi, P. Calvani, S. Lupi, M. Nardone, G. Nicotra, C. Spinella "Near- / Far- infrared absorption and band alignment in Ge-SiGe Multiple Quantum Wells" *Physical Review B*, **82**, 205317 (2010).