

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea in Fisica

# Proprietà ottiche ed elettriche di film di Ge impiantati con Sn

Relatore:  
Prof. Daniela Cavalcoli

Presentata da:  
Carminè Mattia

Sessione III  
Anno Accademico 2012/2013

## Sommario

In questo lavoro di tesi vengono studiate le proprietà ottiche ed elettriche di film sottili di germanio, impiantati con ioni stagno.

I campioni, realizzati tramite tecnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*), sono stati realizzati in condizioni operative differenti, il che ha permesso di ottenere materiali con proprietà strutturali e fisiche diverse. Si è posta particolare attenzione alla presenza di strutture nanoporose, presenti in alcuni di questi campioni, che possono dar vita ad effetti di confinamento quantico, associato ad uno spostamento dell'energy gap rispetto al materiale bulk.

Le analisi sono state effettuate sia tramite misure SPV (*Surface Photovoltage*), che hanno permesso di indagare le proprietà ottiche, sia tramite tecnica IV (*corrente-tensione*), volta ad evidenziare le proprietà elettriche dei diversi campioni. I risultati ottenuti sono, infine, stati confrontati con un campione di riferimento di film di germanio non impiantato, mettendone in luce le differenze strutturali e fisiche.

Lo studio di questo materiale, oltre ad avere un'importanza di carattere fondamentale, è di interesse anche per le possibili ricadute applicative. Infatti, i materiali nanoporosi possono essere impiegati in vari campi, come ad esempio nell'elettronica, nello sviluppo di pannelli fotovoltaici e nella purificazione di gas e liquidi.



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
<b>1 Materiale</b>	<b>7</b>
1.1 Germanio . . . . .	7
1.1.1 Struttura a bande . . . . .	7
1.1.2 Transizioni ottiche . . . . .	8
1.2 Film di Germanio impiantato Sn . . . . .	10
1.2.1 Ge nanoporoso . . . . .	13
<b>2 Tecniche sperimentali</b>	<b>15</b>
2.1 SPS: Surface Photovoltage Spectroscopy . . . . .	15
2.1.1 Piegamento delle bande ed effetto fotovoltaico . . . . .	15
2.1.2 Apparato SPS . . . . .	20
2.2 IV: Caratterizzazione Corrente-Tensione . . . . .	26
<b>3 Risultati e discussione</b>	<b>29</b>
3.1 Crescita e descrizione del materiale . . . . .	29
3.2 Caratteristica IV . . . . .	33
3.2.1 IV superficiale . . . . .	33
3.2.2 IV con <i>scratch</i> . . . . .	37
3.3 Analisi SPV . . . . .	40
3.4 Discussione . . . . .	43



# Introduzione

Il germanio ha avuto un'enorme importanza nello sviluppo iniziale dell'elettronica, per la realizzazione di materiali semiconduttori, in particolare nello sviluppo dei transistor. Il suo utilizzo è andato tuttavia calando con lo sviluppo di nuove tecnologie, che hanno permesso il crescente uso del silicio nello stesso ambito, elemento maggiormente abbondante e con prestazioni migliori nel campo dell'elettronica.

Lo studio del germanio, tuttavia, suscita ancora notevole interesse, grazie alle particolari caratteristiche acquisite in sinergia con altri elementi, che ne aprono la strada ad un suo possibile utilizzo in diversi campi. In particolare, l'impiantazione di questo elemento con ioni di Ge o Sn, permette di modificare le proprietà ottiche ed elettriche e, sotto certe condizioni, consente di ottenere la creazione di strutture nanoporose. Queste strutture potrebbero consentirne un potenziale utilizzo nello sviluppo di celle fotovoltaiche ad alta efficienza, di fotorilevatori maggiormente sensibili in determinate regioni dello spettro, di elettrodi per pile ad elevata capacità e di membrane selettive applicabili in diversi ambiti chimico-biologici. [4] [5]

Lo studio proposto in questa tesi ha come obiettivo la caratterizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche di alcuni campioni composti da film di germanio depositati su di uno strato di silicio, impiantati con ioni stagno a diverse concentrazioni e differenti temperature.

Le analisi sono state effettuate tramite tecnica SPS (*Surface Photovoltage Spectroscopy*), per cercare di determinare il valore dell'energy-gap e tramite la misura di caratteristiche IV (Corrente - Tensione) che ha permesso di

valutare la resistività dei campioni.

La crescita dei film di Ge su di un substrato in silicio, non ha permesso di effettuare analisi di trasmittanza per determinare il band gap del materiale. Per tale motivo la scelta è ricaduta sulle misure SPV, non influenzate dal substrato di crescita del materiale in esame.

L'uso dello stagno permette, infatti, l'abbassamento del valore del gap diretto del germanio, rendendolo predominante rispetto al gap indiretto, solitamente sfruttato nelle applicazioni di questo semiconduttore [3]. Inoltre, l'impiantazione ionica dello stagno permette la creazione di strutture porose, di varie dimensioni e profondità, molto precise e regolari [6].

L'effetto poroso del film risulta interessante anche grazie alla capacità che hanno i pori di dare vita al fenomeno del confinamento quantico, utile per uno sviluppo del materiale nel campo del fotovoltaico.

# Capitolo 1

## Materiale

In questo capitolo vengono descritte le proprietà elettriche, ottiche e strutturali del germanio e sono evidenziate le modifiche introdotte dall'impiantazione ionica con stagno.

### 1.1 Germanio

#### 1.1.1 Struttura a bande

La creazione di una struttura cristallina impone la sovrapposizione delle funzioni d'onda elettroniche, rappresentate dalle funzioni di Bloch. Queste descrivono gli elettroni che si muovono sotto l'effetto di un potenziale periodico, quale è quello della struttura atomica di un semiconduttore come il germanio.

Dal teorema di Bloch si evince come tra la funzione d'onda di un elettrone libero e di una sotto l'influenza di un potenziale periodico, a cambiare sia soprattutto lo spettro energetico.

Mentre l'elettrone libero è in grado di esplorare tutto lo spettro energetico  $E > 0$ , l'elettrone che si muove nel reticolo di un semiconduttore è sottoposto a delle limitazioni. Ci saranno, dunque, delle bande energetiche consentite, alternate da bande energetiche proibite.

Gli stati energetici accessibili dagli elettroni, altro non sono che orbitali atomici. Questo assume particolare rilevanza tenendo conto del principio di

esclusione di Pauli, che permette la presenza di due soli elettroni in ogni orbitale.

Allo zero assoluto, gli elettroni andrebbero a posizionarsi tutti al livello energetico più basso. Il principio di Pauli, tuttavia, impone che gli elettroni di valenza, una volta occupati tutti gli stati energetici ad energia più bassa, vadano gradualmente a riempire quelli ad energia maggiore.

Nei fenomeni di conduzione, due sono le bande interessate: la banda di valenza più energetica e la banda di conduzione meno energetica. Queste sono separate da un *band gap* variabile a seconda del cristallo. Se molto ampio, avremo un *isolante*, se quasi del tutto nullo, un *conduttore*.

A metà strada si trovano i semiconduttori: questi allo zero assoluto hanno la banda di valenza completamente occupata e non permettono, quindi, il passaggio di corrente.

Con il crescere della temperatura, l'energia cinetica permetterà, tuttavia, ad alcuni elettroni di abbandonare la banda di valenza, superare il *band gap* e raggiungere la banda di conduzione.

Il passaggio di corrente sarà, dunque, determinato da due fenomeni: quello degli elettroni nella banda di conduzione, liberi di muoversi sotto l'influenza di un campo esterno e dalle vacanze (*lacune*) lasciate nella banda di valenza, che si comporteranno, in essa, come particelle cariche positivamente.

Indicando con  $E_v$  il massimo della banda di valenza e con  $E_c$  il minimo della banda di conduzione, possiamo calcolare l'energy gap:

$$E_g = E_c - E_v \tag{1.1}$$

Il germanio, a temperatura ambiente, ha un band gap di  $0,67 \text{ eV}$ .

### 1.1.2 Transizioni ottiche

Le transizioni banda-banda sono indotte, oltre che da fenomeni termici, dall'assorbimento di fotoni da parte degli elettroni.

Il germanio, come il silicio, è un semiconduttore a *bandgap* indiretto. Il minimo assoluto della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza non sono allineati sullo stesso valore di  $\mathbf{k}$ , vettore d'onda. [1]

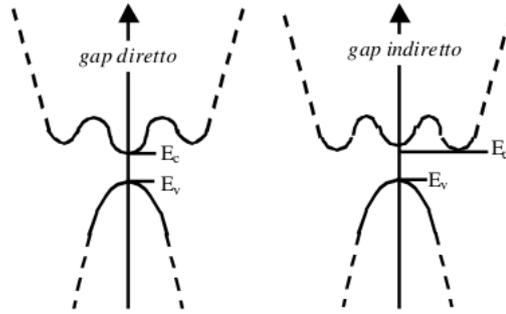


Figura 1.1: Rappresentazione semplificata di un semiconduttore con band gap diretto e indiretto. [9]

Nei semiconduttori a gap diretto, la transizione avviene tramite l'assorbimento di un fotone avente energia  $E \geq E_g$ . L'elettrone ha, in questo modo, sufficiente energia per abbandonare il livello  $E_v$  e raggiungere la banda di conduzione.

Allo stesso modo, un elettrone è in grado di passare dal minimo della banda di conduzione al massimo della banda di valenza, emettendo un fotone (fotoemissione).

I semiconduttori a gap indiretto non permettono queste transizioni dirette. La conservazione del *momento* impedisce il passaggio dalla banda di valenza alla banda di conduzione degli elettroni. I fotoni, non trasportando un momento sufficiente, non permettono queste transizioni che necessitano anche dell'intervento di un fonone, quanto di energia vibrazionale.

Allo stesso modo, il passaggio di elettroni nella banda di valenza tramite emissione di fotoni, risulta notevolmente sfavorito e necessita anch'esso di un fonone, in grado di trasportare il *momento* sufficiente.

Per questo motivo i semiconduttori a gap indiretto come il germanio [Fig. 1.2] risultano poco efficienti nei dispositivi ad emissione luminosa. [9]

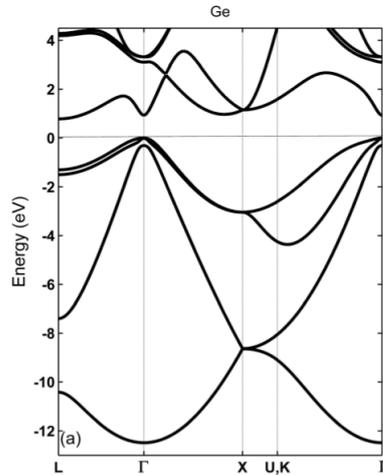


Figura 1.2: Diagramma a bande del germanio cristallino. [3]

## 1.2 Film di Germanio impiantato Sn

La piccola differenza energetica tra i minimi della banda di conduzione indiretta ( $L$ ) e diretta ( $\Gamma$ ) nel Ge ( $140 \text{ meV}$ ) ha motivato numerose ricerche, impegnate nell'obiettivo di riuscire a renderlo un semiconduttore a band gap diretto.

A questo scopo sono state trovate diverse soluzioni, volte ad introdurre uno *strain* in sottili film di Ge, tramite la crescita di questi su di un substrato differente, in grado di modificarne la struttura (*epitaxial growth*).

Un differente approccio, consiste nell'introdurre stagno Sn [Fig. 1.3] nel reticolo di Ge, per formare una lega-semiconduttrice GeSn. Questa sostituzione ha effetti simili a quelli osservati nel Ge *strained*: si ha un abbassamento energetico del primo minimo della banda di conduzione,  $\Gamma$ , al di sotto del minimo  $L$ .

Inoltre, la lega GeSn, presenta un'alta mobilità, sia degli elettroni, che delle lacune, rendendola un materiale ideale per i dispositivi ad elevata frequenza.

L'importanza tecnologica di questa lega è incentivata, inoltre, dalla sua elevata integrabilità a basso costo su strutture in silicio.

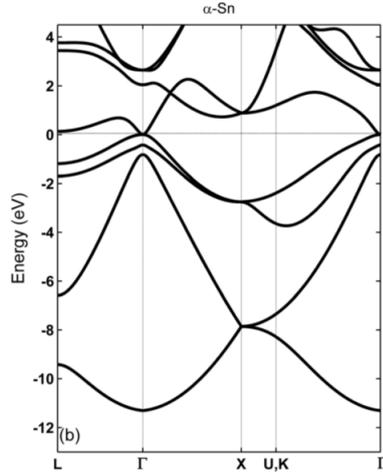


Figura 1.3: Diagramma a bande dello stagno. [3]

Tuttavia, le proprietà elettroniche della lega GeSn non sono dettagliatamente conosciute e diversi studi mostrano discrepanze, in particolare sulla quantità di Sn necessaria alla transizione dal bandgap indiretto a quello diretto.

Da una semplice interpolazione lineare tra i band gap di Ge e Sn (*Legge di Vegard*) emerge che sono necessarie quantità di stagno superiori al 21%, affinché si mostri un gap diretto. Anche il calcolo VCA (*Virtual Crystal Approximation*) mostra come sia necessaria una percentuale maggiore al 20%, così come il calcolo della struttura a bande trova la necessità di una percentuale del 17% in Sn. Dall'altra parte, il calcolo della struttura a bande tramite DFT (*density functional theory*) predice quantità di Sn inferiori all'8%, ipotesi che trova conferma anche alla luce di recenti risultati sperimentali, che mostrano come sia necessarie percentuali in Sn che vanno dal 6% all' 8%.

Al fine di indagare la struttura a bande della lega GeSn, è utile calcolarne il band gap, tramite una formula empirica:

$$E_g^{Ge_{1-x}Sn_x} = (1-x)E_g^{Ge} + xE_g^{Sn} - b_g(1-x)x \quad (1.2)$$

dove  $b_g$  è chiamato *band gap bowing* e misura la deviazione del band gap

della lega dall'interpolazione tra i band gaps degli elementi che la costituiscono. Il  $b_g$  per una lega GeSn si attesta, sperimentalmente, intorno ad un valore di  $2.1 \text{ eV}$  alla temperatura di  $300 \text{ K}$ . Questo valore differisce da quello predetto dalla VCA ( $b_g = 0.63 \text{ eV}$ ), mettendo in luce come questo metodo non sia adatto alla descrizione della struttura della lega GeSn.

Un diagramma della struttura a bande della lega GeSn a diverse concentrazioni è rappresentato in Fig. 1.4.

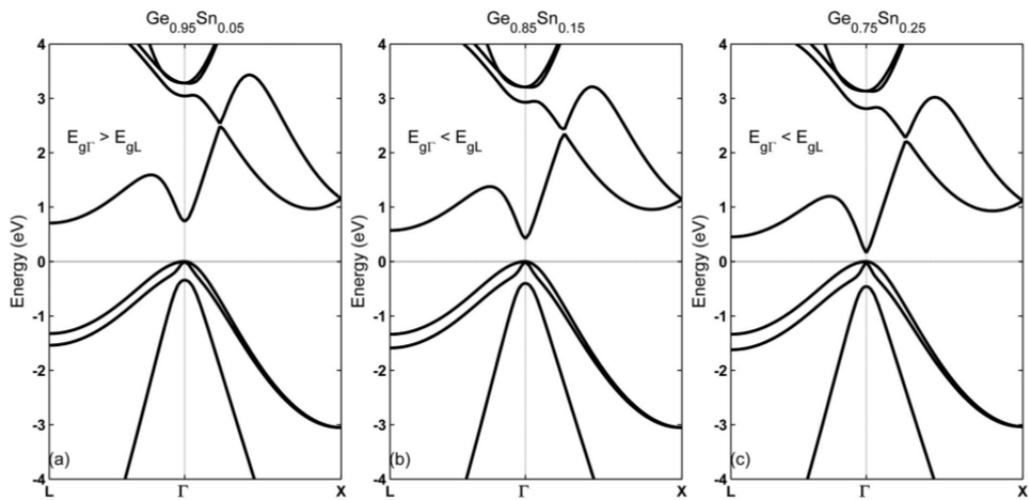


Figura 1.4: Diagramma a bande della lega GeSn alle concentrazioni di: (a) 5% Sn, (b) 15% Sn, (c) 25% Sn. [3]

Come già accennato, l'applicazione di uno *strain* alla struttura del Ge ha, qualitativamente, gli stessi effetti sulla riduzione del gap a  $\Gamma$  dell'aggiunta di stagno.

Questo apre alla possibilità di avere un materiale semiconduttore a band gap diretto, sfruttando entrambe le procedure.

La bassa solubilità dello stagno nel germanio, infatti, rende difficile la realizzazione di leghe di elevata purezza e qualità. Le recenti tecniche permettono di raggiungere risultati soddisfacenti, arrivando ad ottenere leghe ad elevata percentuale di Sn. Tuttavia la crescita di Sn nella lega mina la stabilità termica del materiale, creando problemi durante la sua realizzazione.

D'altra parte, la realizzazione di sforzi micro-meccanici necessita dell'utilizzo di tecniche non convenzionali, come la sospensione, su di un substrato, di sottili film di Ge. Questa tecnica consente, stirando il reticolo del semiconduttore, di ottenere una tensione di sforzo dell'1.1%, non sufficiente per il Ge che ne ha bisogno in percentuali dell'1.5%.

La combinazione delle due procedure, quindi, consente di rilassare entrambe le condizioni (riduzione della quantità di Sn e della tensione), permettendo il passaggio al band gap diretto con maggiore praticità. [3]

### 1.2.1 Ge nanoporoso

L'impiantazione a temperatura ambiente (RT) di alcuni ioni pesanti, come lo stagno, nella struttura cristallina del Ge, può portare alla formazione di strutture nanoporose sulla superficie del semiconduttore.

L'impiantazione ionica è una ben consolidata tecnica, ampiamente utilizzata nella fabbricazione dei dispositivi microelettronici. Questa assicura una bassissima contaminazione chimica durante la preparazione dei campioni, a differenza di altre procedure chimiche e fisiche. Inoltre, la dimensione e la profondità dei pori, è facilmente controllabile modificando i parametri di impiantazione ionica. [4]

I materiali nanoporosi destano particolare interesse grazie alle loro particolari caratteristiche strutturali, che li rendono potenzialmente utili in svariate applicazioni: scambiatori ionici, catalizzatori, sensori, purificatori biologici.

La presenza dei nanopori conferisce alla superficie proprietà adsorbenti e altamente interagenti nei confronti di atomi e molecole, oltre ad aumentare il rapporto superficie/volume del materiale. Questo consente, ad esempio, di avere una maggiore superficie esposta, aumentando significativamente la densità di portatori di carica che possono essere iniettati nel semiconduttore per effetto fotovoltaico.

La struttura nanoporosa, risultato dei danni causati dall'impiantazione ionica, è costituita da una distribuzione di pori separati da una parete in-

terconnessa di GeSn, giacente su uno strato continuo dello stesso tipo [Fig. 1.5]. Tale struttura altera drasticamente e permanentemente la morfologia superficiale del materiale.

A seconda della dimensione dei pori, si distinguono materiali microporosi (pori con diametro inferiore ai  $2\text{ nm}$ ), mesoporosi (diametro tra  $2 - 50\text{ nm}$ ) e macroporosi (con pori maggiori di  $50\text{ nm}$ , fino a poche centinaia di  $\text{nm}$ ).

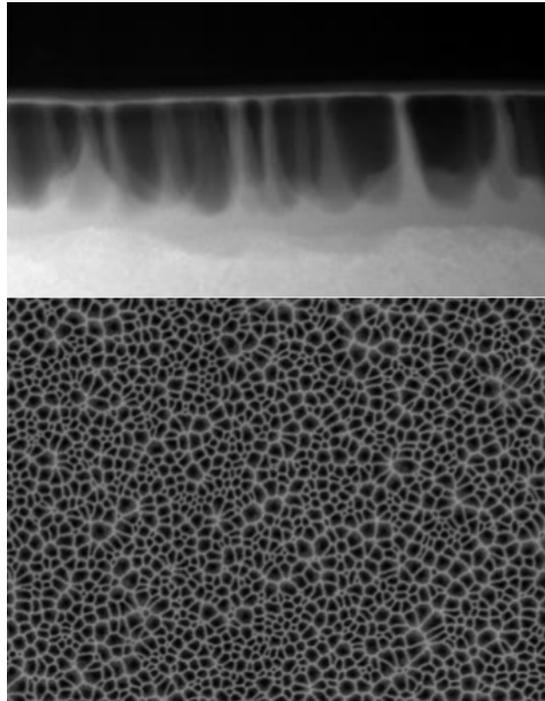


Figura 1.5: Immagine trasversale e planare di una struttura nanoporosa di GeSn. (Transmission Electron Microscopy). [6]

La spiegazione della creazione di strutture nanoporose, durante il bombardamento ionico, è stata ricondotta alla capacità delle lacune di formare *clusters* con il reticolo del semiconduttore. Questo fenomeno si osserva solamente nel Ge e in alcune sue leghe, mentre non è riproducibile, ad esempio, nel Si sottoposto a trattamenti paragonabili. [5]

# Capitolo 2

## Tecniche sperimentali

In questo capitolo sono presentate le due tecniche che hanno permesso di analizzare i campioni a disposizione e i principi fisici su cui sono basate.

### 2.1 SPS: Surface Photovoltage Spectroscopy

L'utilizzo della tecnica permette di ottenere informazioni quantitativamente dettagliate sulla struttura dei semiconduttori: valore del band gap e tipologia, lunghezza di diffusione e tempo di vita dei portatori di carica.

L'SPS, infatti, permette di monitorare il piegamento delle bande superficiali, in funzione di una fonte luminosa. Le misure SPS hanno, inoltre, il vantaggio di essere non distruttive.

#### 2.1.1 Piegamento delle bande ed effetto fotovoltaico

La struttura atomica periodica di un semiconduttore cristallino ha come conseguenza una struttura elettronica dove bande di energia permessa (banda di valenza e di conduzione) si alternano a bande di energia proibita, in cui le funzioni d'onda elettroniche si annullano.

L'interruzione della periodicità del semiconduttore, che si ha quando la superficie entra in contatto con l'aria, con il vuoto o con un altro materiale, può essere vista mediante la formazione di stati localizzati nel band gap del

semiconduttore e di dipoli superficiali. La brusca interruzione della periodicità atomica permette alle funzioni d'onda degli elettroni degli strati più esterni di avere una coda sconfinante nel vuoto.

L'assenza, inoltre, di atomi a cui legarsi (o più in generale, la presenza di atomi di altri elementi adsorbiti dalla superficie, che consentono legami di natura diversa da quelli formanti il semiconduttore) produce uno sbilanciamento di cariche, che induce la formazione di dipoli superficiali.

La conseguente variazione della densità di carica, rispetto al valore dell'interno del materiale, comporta la formazione di una regione superficiale elettricamente carica (SCR). Questa implica una caduta di potenziale tra la superficie del semiconduttore, carica negativamente, e la regione al di sotto della superficie che, carente di elettroni, risulta carica positivamente.

Il primo effetto notevole di tale potenziale è il ripiegamento delle bande del semiconduttore, ripiegamento che è direttamente proporzionale all'intensità del potenziale elettrico. In particolare, in un semiconduttore di tipo  $n$ , gli elettroni sono respinti dalla superficie mentre le lacune vi sono attratte: il risultato è un abbassamento delle bande energetiche. [Fig. 2.1]

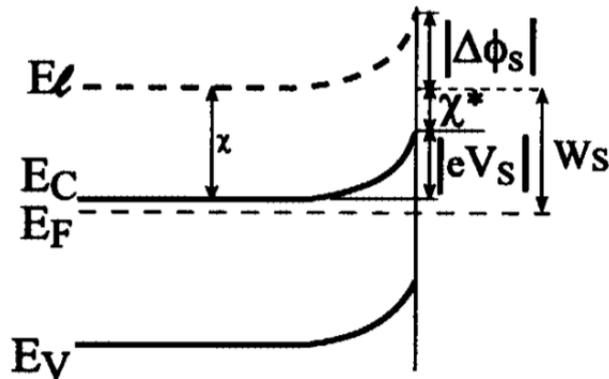


Figura 2.1: Schema della struttura a bande in superficie di un semiconduttore di tipo  $n$  all'equilibrio termico. [2]

Va inoltre tenuto conto del fenomeno indotto dalla presenza del dipolo superficiale  $\Delta\Phi_s$ , questo crea un campo che impedisce ad ulteriori elettroni di

essere localizzati al di fuori del materiale. Questa barriera creatasi è caratterizzata dall'affinità elettronica  $\chi$ , definita come l'energia necessaria a rilasciare un elettrone nel vuoto dalla banda di conduzione. L'affinità elettronica può essere espressa come differenza tra due livelli energetici

$$\chi = E_l - E_c \quad (2.1)$$

dove  $E_l$  è l'energia di un elettrone a riposo in un punto, libero dall'influenza dei potenziali microscopici della struttura atomica, ma non dall'influenza dei potenziali macroscopici;  $E_c$  rappresenta invece il livello di energia della banda di conduzione [2]

La *surface photovoltage spectroscopy* è una specifica variante dell'effetto fotovoltaico. Tramite questa è possibile monitorare la variazione del band bending, in funzione delle caratteristiche della radiazione luminosa incidente.

L'effetto fotovoltaico si ha quando un fascio di fotoni colpisce il reticolo cristallino di un semiconduttore, inducendo la formazione di coppie elettrone-lacuna. Questo avviene quando un fotone incidente ha sufficiente energia,  $h\nu$ , da permettere all'elettrone di superare il band gap, passando dalla banda di valenza alla banda di conduzione. Il segnale SPV che si otterrà sarà, dunque, fortemente dipendente dall'energia e dal flusso dei fotoni incidenti, quindi dalla regione dello spettro che illumina la superficie del semiconduttore.

Da notare che si otterrà un segnale SPV solo se la creazione di cariche superficiali sarà seguita da una sua immediata redistribuzione.

Il meccanismo SPV dipende fortemente dall'energia dei fotoni incidenti. Questi possono contribuire in maniera differente al meccanismo, a seconda che abbiano energia maggiore del band gap (super-bandgap) o minore (sub-bandgap).

Nel primo caso, il fenomeno dominante è dovuto al campo elettrico superficiale, che causa un allontanamento dalla superficie degli elettroni in eccesso e provoca un accumulo di lacune. Questo permette una diminuzione della densità superficiale di carica e del band-bending.

Al segnale contribuisce anche un altro fenomeno: alcuni elettroni o lacune sono intrappolati nei difetti reticolari superficiali, le cariche accumulate modificano il potenziale superficiale e, di conseguenza, il band-bending. [Fig. 2.2]

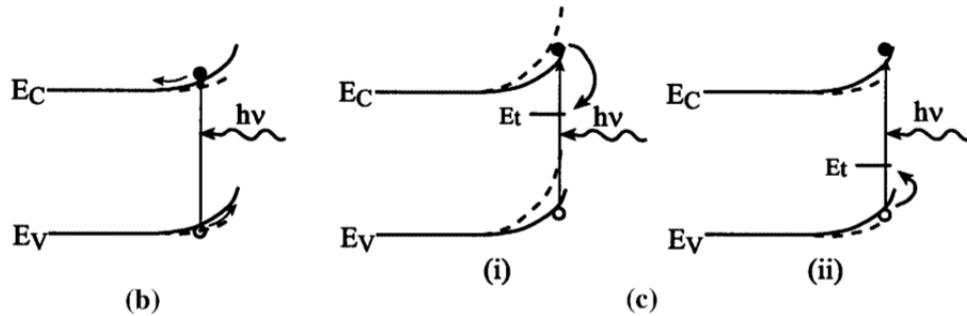


Figura 2.2: Schema della struttura a bande in superficie di un semiconduttore di tipo  $n$ , sotto l'effetto di illuminazione super-bandgap. Nella figura (b) è illustrato il meccanismo di separazione di carica sotto l'effetto del campo elettrico superficiale. Nella figura (c) è mostrato il fenomeno dell'intrappolamento di elettroni (i) e lacune (ii). [2]

Nel sub-bandgap concorrono, invece, due diversi effetti alla creazione del segnale SPV.

Se  $h\nu > E_C - E_t$ , la probabilità di avere transizioni elettroniche, da uno stato energetico superficiale  $E_t$  alla banda di conduzione, diventa rilevante. Dalla banda di conduzione gli elettroni sono rapidamente spostati all'interno del semiconduttore, attraverso l'azione del campo elettrico superficiale: la carica negativa della SCR si riduce di conseguenza e il band bending diminuisce. Allo stesso modo, con  $h\nu > E_t - E_V$ , le transizioni sono favorite dalla banda di valenza ad uno stato superficiale con energia  $E_t$ . Queste aumentano la carica negativa in superficie e, dunque, innalzano il bend banding. [Fig. 2.3]

È stato, inoltre, osservato che il segnale SPV aumenta con la densità degli stati superficiali, col decrescere della temperatura e della concentrazione di elettroni all'interno del materiale. Una maggior densità superficiale, infatti,

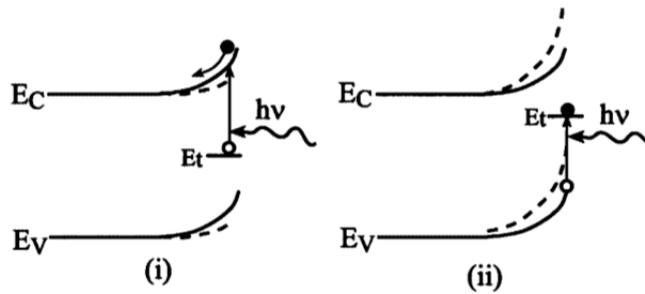


Figura 2.3: Schema della struttura a bande in superficie di un semiconduttore di tipo  $n$ , sotto l'effetto di illuminazione sub-bandgap, nel caso in cui siano eccitati gli elettroni intrappolati (i) o le lacune (ii). [2]

permette un maggior numero di transizioni elettroniche, indotte dallo stesso flusso di fotoni.

Al contrario, una minore densità elettronica interna al volume, rende più difficile la schermatura elettronica della superficie: è dunque necessario un maggiore segnale SPV per riequilibrare le cariche.

Infine, l'abbassamento della temperatura diminuisce il numero di transizioni che possono avvenire per agitazione termica, aumentando il rapporto segnale/rumore di fondo.

Non meno importante è la capacità della misura SPV di valutare il tipo di portatori di carica nel materiale.

Il segnale SPV, fornito da una corrente rappresentabile mediante un numero complesso, viene calcolato come somma in quadratura delle sue componenti, perdendo ogni informazione sul segno delle componenti.

$$SPV = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (2.2)$$

L'informazione sul tipo di portatori di carica viene conservato nella componente  $Y$ , il cui segno rappresenta il segno dei portatori maggioritari nel campione in esame: negativo per gli elettroni, positivo per le lacune. [2]

## 2.1.2 Apparato SPS

L'apparato utilizzato per effettuare le misure SPV, schematizzato in Fig. 2.4, è costituito da una sorgente di luce bianca, resa intermittente da un chopper posizionato all'ingresso del monocromatore. Questi all'uscita dirige il fascio luminoso ad un piroelettrico, che ne misura l'intensità, o al campione, sopra cui è posizionato un elettrodo sonda.

Il campione, messo a terra tramite un contatto ohmico, costituisce insieme alla sonda un condensatore a facce piane parallele, da cui si ricava la variazione di fototensione.

Il segnale, stabilizzato da un transistor, è inviato ad un amplificatore lock-in.

L'acquisizione dati è gestita dal programma MyLab, che effettua la lettura e il salvataggio dati dal lock-in e controlla in remoto il monocromatore e l'amplificatore.

Nei prossimi paragrafi sono spiegati in dettaglio tutti i componenti dell'apparato sperimentale.

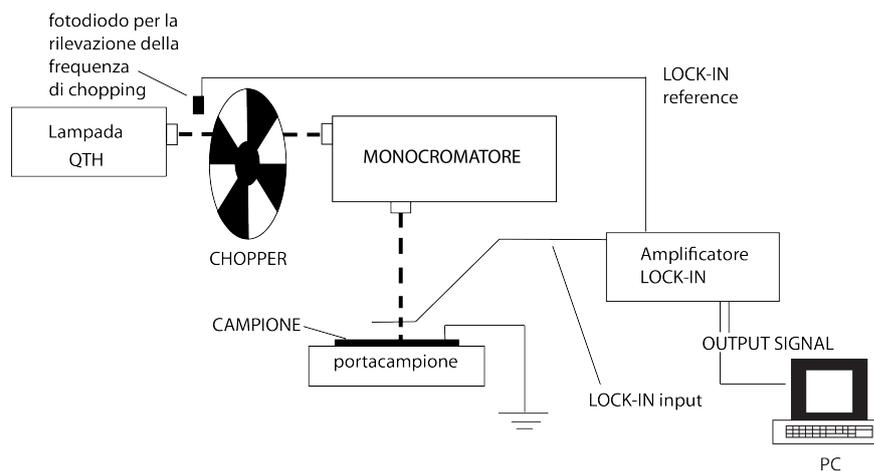


Figura 2.4: Schema a blocchi dell'apparato SPS.

## Lampada QTH

La sorgente luminosa utilizzata per illuminare il campione è costituita da una lampada QTH (quarzo-tungsteno-alogeno). La lampada è formata da un bulbo in quarzo riempito da gas nobili e una piccola quantità di gas alogeno. All'interno è presente un filamento di tungsteno che, scaldandosi, emette luce bianca continua.

Il gas alogeno permette al tungsteno evaporato di ridepositarsi sul filamento, impedendo che si accumuli sulle pareti del bulbo.

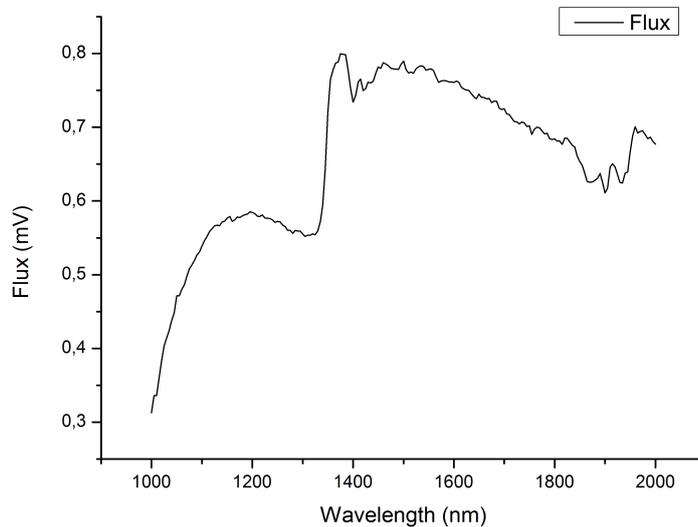


Figura 2.5: Grafico del flusso della lampada QTH utilizzata per le misure SPV.

Lo spettro di emissione della lampada è principalmente nel visibile ed ha un andamento simile alla radiazione di corpo nero, seppur di intensità minore. [Fig. 2.5]

## Chopper

Il chopper è un disco metallico con delle fenditure radiali, intervallate da parti piene della stessa ampiezza.

Il chopper è posto all'entrata del monocromatore ed è messo in rotazione alla frequenza desiderata.

Il disco, che deve essere ben allineato perpendicolarmente alla radiazione incidente, permette di avere sul campione un'onda quadra di frequenza ben definita. Questo permette di selezionare degli stati ben precisi da analizzare, i quali vengono riconosciuti ed isolati dal lock-in.

Un segnale modulato permette di distinguere la radiazione emessa dalla sorgente con il rumore di fondo, anche se molto elevato.

Per le misure di flusso è stata usata una frequenza di circa  $13\text{ Hz}$  mentre si è scelta una frequenza di  $83\text{ Hz}$  per le misure SPV. In particolare si è evitato di usare quantità multiple della frequenza di rete ( $50\text{ Hz}$ ) per evitare fenomeni di risonanza.

## **Monocromatore**

Il monocromatore è uno strumento che rende monocromatica la luce bianca in ingresso, permettendo di scegliere una precisa lunghezza d'onda con grande precisione.

La lunghezza d'onda in uscita viene selezionata per mezzo di un reticolo di diffrazione in riflessione, chiamato *grating*.

Per le misure SPV di questa tesi è stato utilizzato un monocromatore SPEX500M, in configurazione Czerny-Turner. In questa configurazione la luce modulata bianca entra attraverso una fenditura, regolabile attraverso una vite micrometrica. Da qui viene riflessa da un primo specchio sferico in direzione della *grating*.

Il fascio riflesso sulla *grating*, costituita da un substrato di vetro su cui sono incise scanalature molto ravvicinate, è diffratto in diversi fasci. Attraverso l'opportuno angolo di diffrazione sarà possibile selezionare il fascio con la lunghezza d'onda desiderata da inviare, tramite uno specchio mobile, all'uscita frontale o laterale.

L'angolo a cui è possibile trovare le diverse lunghezze d'onda è fornito dall'equazione:

$$\sin \alpha + \sin \beta = 10^{-6} kn\lambda \quad (2.3)$$

dove  $\alpha$  indica l'angolo compreso tra la normale alla grating e il fascio della sorgente di luce bianca;  $\beta$  l'angolo compreso tra il fascio di luce bianca incidente e quello di luce rifratta;  $k$  indica l'ordine di diffrazione,  $n$  la densità di scanalature per  $mm$  del reticolo e  $\lambda$  la lunghezza d'onda in  $nm$ . [Fig. 2.6]

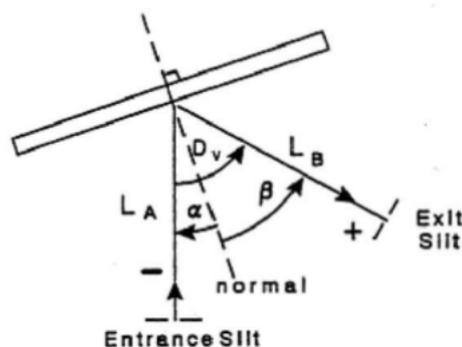


Figura 2.6: Schema del funzionamento di un reticolo di diffrazione in riflessione con i rappresentativi angoli.

Nel monocromatore utilizzato è la grating che, montata su un supporto girevole, ruota andando a variare l'angolo di incidenza della radiazione luminosa. In questo modo viene selezionata la lunghezza d'onda  $\lambda$  corrispondente. Infatti si usa sempre  $k = 1$ , essendo il fascio riflesso con intensità maggiore, mentre  $n$  è costante una volta scelto il grating.

Il reticolo di diffrazione, tuttavia, non ha la stessa efficienza di riflessione su tutte le lunghezze d'onda, ma esiste una  $\lambda$ , chiamata lunghezza di *blaze*, che rende massima l'intensità di radiazione in uscita.

Per questo motivo il monocromatore SPEX500 monta due grating con *balze* differenti. È così possibile ottenere una buona intensità luminosa in uscita su un più ampio range di lunghezze d'onda. La prima ha un *balze* pari a  $1500 \text{ nm}$ , la seconda di  $300 \text{ nm}$ .

Bisogna considerare che, avendo la lampada QTH uno spettro simile al corpo nero, il flusso di fotoni in arrivo sul campione non è costante al variare

della lunghezza d'onda. Per questo motivo il segnale SPV è stato normalizzato dividendolo per il flusso di fotoni, in virtù della proporzionalità diretta che si ha tra il segnale SPV e il flusso di fotoni stesso.

Il monocromatore SPEX500 utilizzato ha le seguenti caratteristiche:

- Lunghezza focale 500 mm
- Intervallo meccanico 0 - 1500 nm
- Dispersione lineare 1.6 nm/mm
- Risoluzione 0.02 nm
- Accuratezza  $\pm 0.05$  nm
- Ampiezza fenditure 0 - 3000  $\mu\text{m}$

L'intervallo di errore associato alla lunghezza d'onda del fascio di fotoni generato è determinato dalla larghezza delle fenditure. Questo può essere calcolato attraverso la formula  $\delta\lambda(nm) = 1.96 \cdot \delta w(mm)$ , dove  $\delta w$  rappresenta proprio la larghezza delle fenditure nella situazione sperimentale adottata e 1.96 è un parametro fornito dal costruttore. L'incertezza sulla lunghezza d'onda implica un'incertezza sull'energia dei fotoni, secondo la relazione  $\delta E = hc \frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$  ed è rappresentato nel grafico 2.7

### **Elettrodo sonda**

L'elettrodo sonda è costituito da una retina metallica sottile ad alta conduttività, quasi del tutto trasparente ai fasci luminosi.

La sonda, montata su un supporto mobile, permette di variare la distanza dal campione e va a formare insieme ad esso un condensatore a facce piane parallele. l'intero sistema è schermato da una gabbia di faraday.

La retina è collegata ad un FET che passa il segnale all'amplificatore lock-in: il FET agisce da isolante per il sistema sonda-campione, grazie alla sua alta impedenza in uscita che ne permette di conservare la carica.

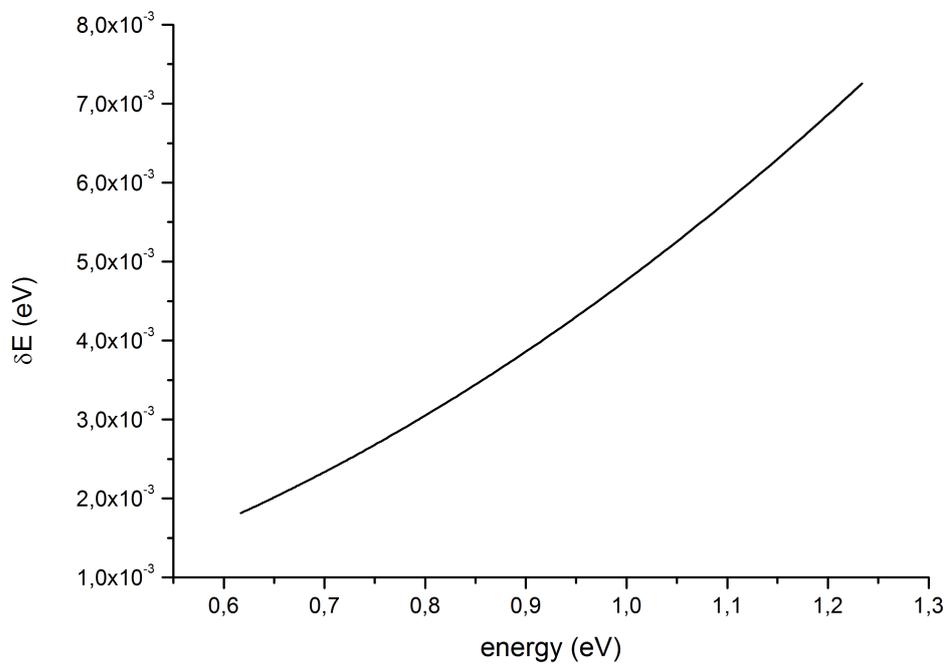


Figura 2.7: Andamento dell'errore da associare all'energia dei fotoni.

## Amplificatore lock-in

L'amplificatore lock-in permette di riconoscere e misurare tensioni molto piccole, dell'ordine dei nV, anche in mezzo ad un rumore migliaia di volte maggiore. Questo è possibile grazie alla capacità che ha il lock-in di riconoscere un segnale in fase, ad una specifica frequenza fornita in questo caso dal controller del chopper (*phase-sensitive detection*).

Il lock-in, dunque, invia i dati rilevati al software MyLab, rigettando tutti i segnali a frequenze differenti da quella di riferimento.

## 2.2 IV: Caratterizzazione Corrente-Tensione

La caratterizzazione IV è una delle tecniche maggiormente utilizzate nello studio dei semiconduttori, grazie alla sua semplicità di utilizzo e alle informazioni sulle proprietà elettriche che è possibile ottenere sul campione in esame.

Il principio di funzionamento è basato sulla legge di Ohm:  $V = R \cdot I$ . Una tensione conosciuta è inviata al campione, la cui resistenza è incognita. All'uscita di questo è misurata la corrente che lo ha attraversato, permettendo dunque di ricavare la resistenza R del semiconduttore. [7]

L'apparato sperimentale, raffigurato in Fig. 2.8, consiste in un elettrometro Keithley source meter 2400 interfacciato al PC, da cui è possibile settare differenti parametri:

- Intervallo di tensione  $[V_{min} - V_{max}]$
- Incremento di tensione  $\Delta V$
- Intervallo di tempo  $\Delta t$  tra cambiamento di tensione e acquisizione del valore di corrente.

Il campione è sondato per mezzo di due sottili punte in metallo a bassa resistività, che permettono di analizzare anche campioni, o circuiti, di piccole dimensioni.

Per questo motivo tale misura prende anche il nome di Tecnica delle due punte.

Il segnale è successivamente inviato all'elettrometro e da qui i dati sono recepiti ed elaborati al pc, per mezzo di un software LabVIEW.

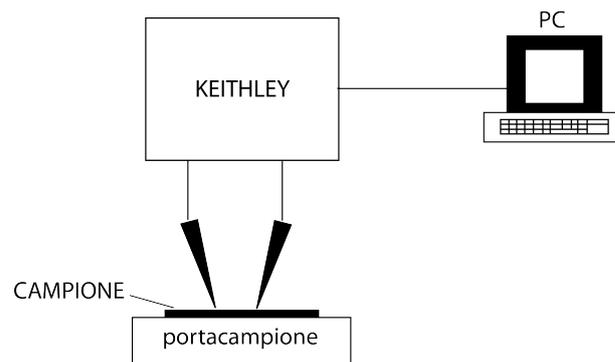


Figura 2.8: Schema a blocchi dell'apparato delle due punte, utilizzato per la caratterizzazione IV.



# Capitolo 3

## Risultati e discussione

In questo capitolo sono descritte le caratteristiche principali dei campioni analizzati e i risultati ottenuti dalle misure effettuate.

### 3.1 Crescita e descrizione del materiale

I campioni analizzati sono costituiti da un sottile film di Ge cresciuto su di un substrato in Si, i campioni sono stati impiantati, sotto diverse condizioni operative, con ioni Sn.

L'epitassia del Ge sul cristallo di Si è avvenuta tramite tecnica CVD (Chemical Vapor Deposition) che ha permesso di ottenere un film ad elevata purezza e dallo spessore costante di  $1.5 \mu m$

Il film di Ge è stato successivamente ricoperto da uno strato di  $SiN_x$  dello spessore di  $11 nm$  o  $20 nm$ . Questo permette di passivare la superficie del semiconduttore, proteggendola da contaminazioni esterne e dall'ossidazione favorita dall'impiantazione di Sn.

Inoltre, questo strato, influisce anche sulla cinetica degli ioni impiantati, modificando le caratteristiche strutturali introdotte da tale tecnica.

I campioni sono stati drogati con Sn, dunque, tramite impiantazione ionica, al fine di indurre la formazione di nanopori.

L'impiantazione è avvenuta utilizzando diverse dosi di impianto, diverse temperature e diverse energie, ottenendo in questo modo campioni dalle differenti caratteristiche.

La formazione di nanopori è stata osservata solo nell'impiantazione a temperatura ambiente (RT), mentre non si è osservata alcuna struttura porosa nell'impiantazione a  $77\text{ K}$  (LN2 - Liquid nitrogen).

Le differenti energie di impianto permettono, invece, di regolare la profondità di penetrazione degli ioni Sn. Sono stati utilizzati tre differenti valori:  $30\text{ KeV}$ ,  $45\text{ KeV}$ ,  $65\text{ KeV}$ , rispettivamente per impiantare campioni senza  $\text{SiN}_x$  e con  $\text{SiN}_x$  di  $11\text{ nm}$  e  $20\text{ nm}$ .

Particolare rilevanza ha, inoltre, la presenza del layer di  $\text{SiN}_x$  per la formazione di strutture nanoporose simmetriche. Si è infatti osservato come l'assenza dello strato passivante, non permette la creazione di pori ben definiti. Questo layer influenza il meccanismo di formazione di pori, dando vita a specifiche strutture a nido d'ape.

Si è osservata anche la crescita del diametro dei pori con l'aumentare dello spessore del  $\text{SiN}_x$ , mentre ne decresce la profondità.

L'elevata energia cinetica posseduta dagli ioni è solitamente distruttiva per la struttura cristallina del semiconduttore, per questo motivo i campioni sono sottoposti a ricottura, procedimento che permette una parziale ricostruzione del cristallo.

I campioni sono stati monitorati con analisi TEM (Transmission Electron Microscopy) e SEM (Scansion Electron Microscopy). Nelle Fig. 3.2 e 3.1 sono riportate le principali analisi, che evidenziano le differenti caratteristiche ottenute variando i parametri di impianto. [6] [8]

I campioni sottoposti alle analisi successivamente descritte (misure SPV e caratterizzazione IV) sono stati sottoposti ad un trattamento chimico, volto a rimuovere lo strato di  $\text{SiN}_x$  (*etching*). Questo layer ha la caratteristica di passivare le superfici e quindi di ridurre fortemente il potenziale di superficie del materiale, riduzione che non consente di ottenere un segnale SPV. Inoltre isola elettricamente la superficie del semiconduttore, non permettendo

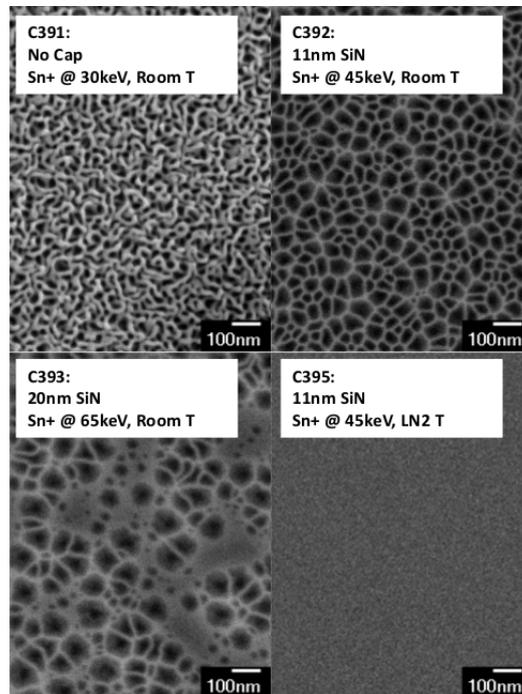


Figura 3.1: Immagini planari, ottenute con SEM, di diversi campioni di GeSn realizzati sotto differenti condizioni di impianto. [6]

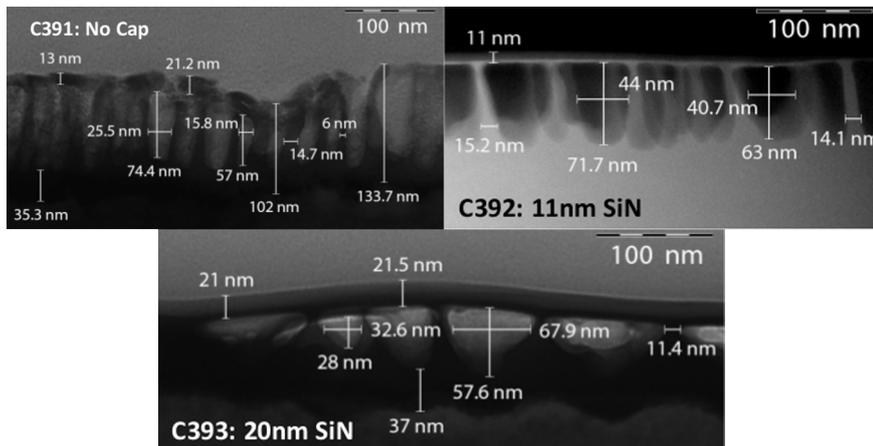


Figura 3.2: Sezione trasversale di due differenti campioni di GeSn, ottenuta tramite analisi TEM. Si possono apprezzare le differenze dovute al variare dello spessore del  $SiN_x$ . [6]

le misure di corrente-tensione.

Tutte le procedure e le analisi fin qui descritte sono state realizzate dalla Fondazione Bruno Kessler, di Trento. In tabella 3.1 sono riassunti i campioni analizzati. Di tutti i campioni impiantati è disponibile una versione *etching*, tranne che per il campione C397. Sono inoltre presenti due campioni non impiantati, analizzati come riferimento.

<b>FBK Code</b>	<b>SiN Cap</b> <i>nm</i>	<b>Impl. T</b>	<b>Impl. energy</b> <i>KeV</i>	<b>Impl. dose</b> <i>ion/cm<sup>2</sup></i>	<b>Porous structure</b>
C392	11	RT	45	$5.00 \cdot 10^{15}$	<i>Yes</i>
C395	11	LN2	45	$5.00 \cdot 10^{15}$	<i>No</i>
C396	11	LN2	45	$1.00 \cdot 10^{15}$	<i>No</i>
C397	11	LN2	45	$5.00 \cdot 10^{14}$	<i>No</i>
C237	<i>No</i>	<i>No</i>	<i>No</i>	<i>No</i>	<i>No</i>
C239	11	<i>No</i>	<i>No</i>	<i>No</i>	<i>No</i>

Tabella 3.1: Codici e parametri di crescita e di impianto ionico dei film di Ge esaminati.

## 3.2 Caratteristica IV

Le caratteristiche di Corrente-Tensione qui mostrate sono state realizzate con l'apparato precedentemente descritto.

Si sono ripetute le misure più volte, variando le condizioni di luminosità e, successivamente, facendo uno *scratch* sulla superficie del materiale.

Tutte le misure riportate sono state effettuate nelle seguenti condizioni sperimentali:

- Intervallo di tensione, da  $-2 V$  a  $2 V$
- Incremento di tensione di  $0.05 V$
- Intervallo di tempo tra lettura e acquisizione di  $2 s$

### 3.2.1 IV superficiale

La prima serie di misure è stata effettuata in condizioni standard, posizionando le due punte-sonda sulla superficie dei campioni.

In Fig. 3.3 sono riportati i risultati delle misure effettuate in condizioni di scarsa luminosità, tutti i campioni analizzati si riferiscono alla variante sottoposta ad *etching*, in quanto i campioni passivati con  $SiN_x$  non hanno fornito nessun segnale misurabile.

Le misure sono state ripetute sugli stessi campioni sotto l'illuminazione di una luce bianca, volta ad evidenziare eventuali effetti di fotocorrente. I risultati sono mostrati in Fig. 3.4

Va notato innanzitutto come, i valori della corrente misurata, siano in entrambi i casi molto bassi e che, mentre il campione C237 è in buona parte ohmico, gli altri campioni impiantati mostrano un comportamento rettificante.

Questo può essere spiegato dalla presenza di uno strato di ossido sulla superficie della lega GeSn, ossido che non essendo uniforme, essendosi formato dalla normale esposizione all'aria del campione, ha permesso comunque un piccolo passaggio di corrente.

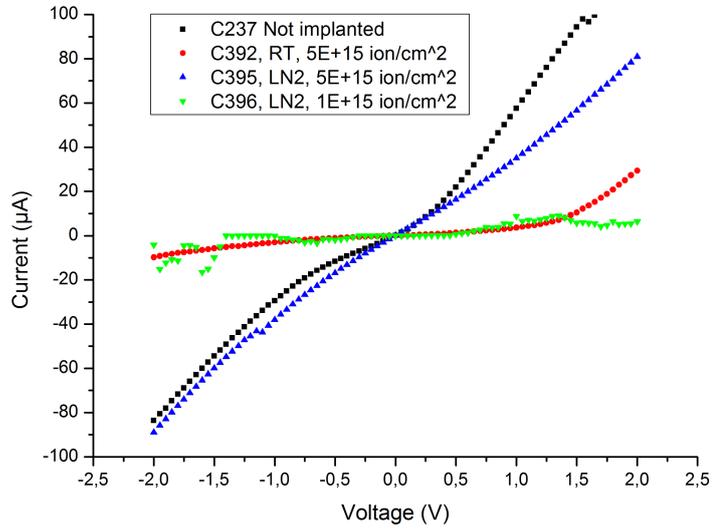


Figura 3.3: Grafico delle caratteristiche IV dei campioni, effettuate in condizioni di scarsa luminosità.

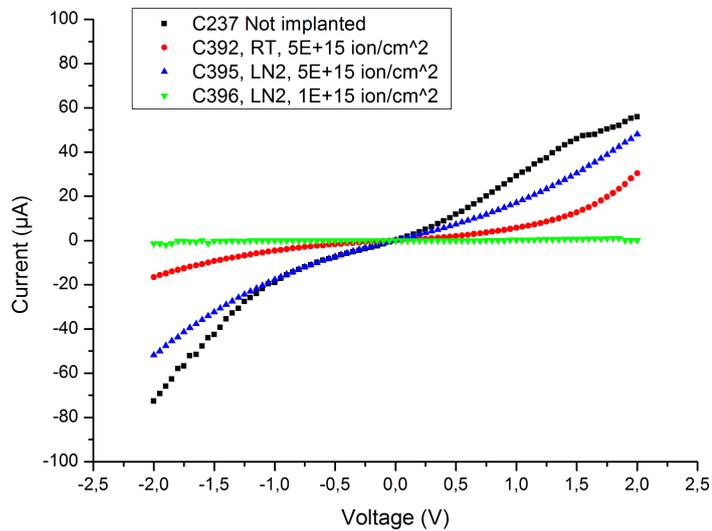


Figura 3.4: Grafico delle caratteristiche IV dei campioni, illuminati da luce bianca.

L'ipotesi della formazione di uno strato di ossido può inoltre spiegare la notevole differenza di corrente che c'è tra il campione C237, il campione di riferimento di Ge, con gli altri campioni impiantati Sn.

La presenza di Sn porterebbe ad aspettarsi una maggiore conduttività elettrica del materiale, la presenza dello stagno, tuttavia, facilita e velocizza la formazione di ossidi [Fig. 3.5] rendendo difficoltoso il contatto tra la punta in metallo e la superficie del reticolo del semiconduttore.

Anche la differenza di resistività tra i campioni C392 e C395 può essere ricondotta alla presenza di stagno. Nonostante abbiano la stessa dose di impianto, infatti, la struttura nanoporosa del C392 ha, a parità di volume, una maggiore superficie esposta che facilita l'ossidazione del campione.

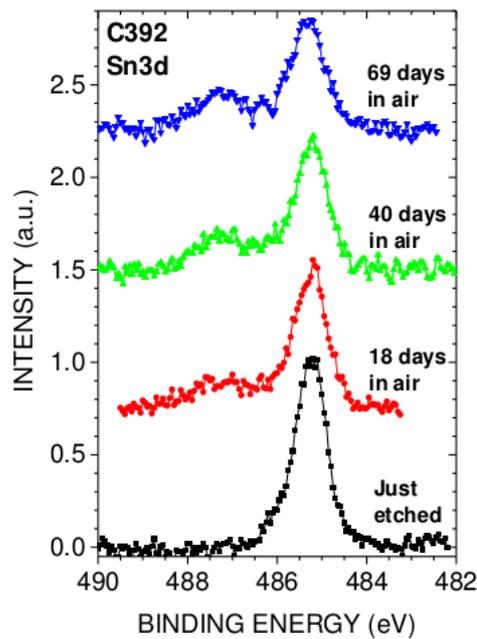


Figura 3.5: Grafico di una misura XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) sul campione C392, che mostra la rapida ossidazione a cui sono sottoposti i campioni di GeSn subito dopo l'etching. [6]

Dal grafico 3.4 è possibile trarre le stesse conclusioni. Il confronto tra i diversi campioni sottoposti ad illuminazione, non sembra mettere in evidenza

particolari effetti.

Emerge, invece, un dato interessante nel mettere a confronto i due grafici 3.3 e 3.4: si può notare una variazione del valore di corrente misurato.

Anche qui ci si aspetterebbe un incremento della fotocorrente, dovuta alla creazione di coppie elettrone-lacuna. Le misure invece mostrano come la corrente ha una leggera diminuzione, si veda, ad esempio, la Fig. 3.6. Nel campione composto interamente da Ge, questa differenza è più accentuata. Anche in questo caso, la presenza di questo effetto, è stata ricondotta alla presenza di ossidi. Si ipotizza che la luce abbia attivato lo strato di ossido aumentando, tramite un fenomeno non ancora del tutto chiarito, la resistenza di contatto del campione. Non è del tutto esclusa, d'altronde, l'ipotesi di fotoossidazione, fenomeno che permetterebbe la formazione di ulteriore ossido in presenza di un flusso luminoso.

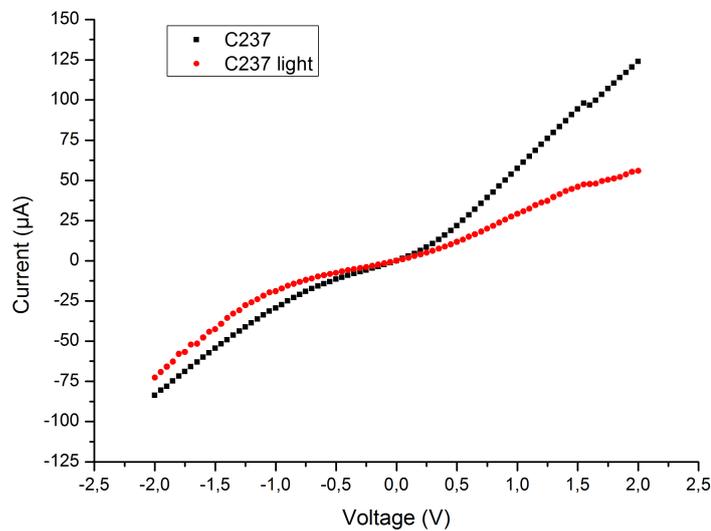


Figura 3.6: Grafico della caratteristica IV del campione C237, non impiantato, sotto due differenti condizioni di illuminazione.

### 3.2.2 IV con *scratch*

A sostegno dell'ipotesi della formazione di ossidi sulla superficie del semiconduttore, sono le caratterizzazioni corrente-tensione, effettuate dopo aver fatto uno *scratch* sulla superficie di contatto tra le punte e il campione.

Questa procedura consente, infatti, di grattare via, meccanicamente per mezzo di una punta diamantata, lo strato superficiale dei campioni e, quindi, l'eventuale ossido depositatosi su di esso.

Le misure sono state effettuate nelle stesse condizioni sperimentali, per permettere un confronto ed evidenziare cambiamenti dovuti allo *scratch*.

Nel grafico 3.7 sono mostrati i risultati ottenuti. Si fa presente che lo *scratch* ha reso possibile analizzare anche il campione C397, di cui non si disponeva una variante con *etching*.

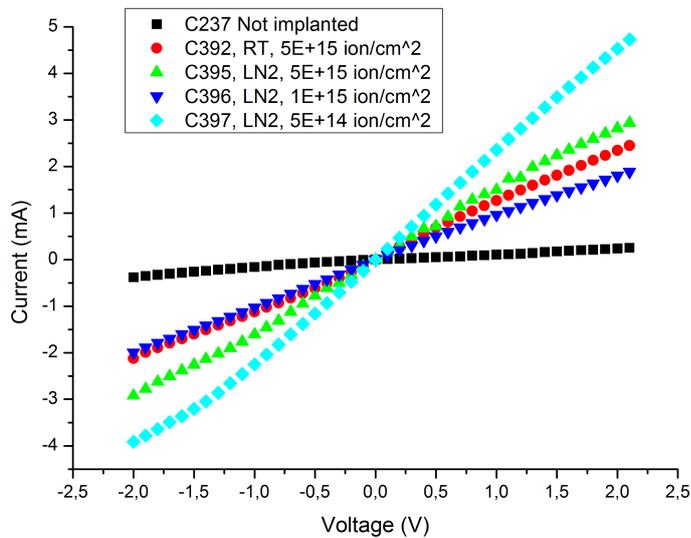


Figura 3.7: Grafico delle caratteristiche IV dei campioni con *scratch*.

Dai risultati ottenuti, si può intuire come lo strato di ossido sia stato effettivamente rimosso alla superficie di contatto delle sonde.

Le correnti misurate, a parità di tensione applicata, risultano essere più alte di circa due ordini di grandezza. L'impiantazione di Sn sembra aver,

come previsto, aumentato notevolmente la conducibilità. Si nota, infatti, come il campione C237, non impiantato, abbia una conducibilità molto ridotta.

Particolare comportamento mostra il campione C397, avente la dose di impianto minore. Infatti, mentre gli altri campioni mostrano, a parità di tensione, una diminuzione della corrente con il diminuire della dose di impianto, il campione C397 mostra il più alto valore di corrente.

Questo può essere spiegato dalla presenza del layer di  $SiN_x$ , che ha impedito l'ossidazione della superficie del campione. Nonostante lo *scratch*, infatti, gli effetti di conduzione superficiali non si annullano del tutto. A differenza degli altri campioni, nel C397 il passaggio della corrente non è contrastato dalla presenza di alcun ossido, dando quindi un maggior segnale nonostante la minore percentuale di stagno.

Dato il comportamento quasi del tutto ohmico dei campioni impiantati con Sn, comportamento dovuto alle alte dosi di impianto, è stata fatta una stima della resistività. I risultati sono riassunti in tabella 3.2

<b>FBK Code</b>	<b>Resistività <math>\Omega \cdot m</math></b>
C392	$(4.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$
C395	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
C396	$(4.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$
C397	$(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$

Tabella 3.2: Stima del valore di resistività calcolata per i campioni sottoposti ad analisi corrente-tensione con *scratch*.

Dal fit lineare delle caratteristiche IV mostrate in fig. 3.7 è stato ottenuto il valore della resistenza R. Si sono poi utilizzate la distanza separante le due punte-sonda ( $l$ ), il loro spessore ( $s_1$ ) e lo spessore del film di Ge ( $s_2$ ), per ultimare il calcolo della resistività.

I valori di resistività ottenuti, in buon accordo con i risultati che si trovano in letteratura, sono mostrati in tab. 3.2. Per la stima dell'errore sono stati

sommati i seguenti contributi: l'errore sul fit lineare della curva, gli errori sulla stima dei parametri geometrici  $l$ ,  $s_1$  e  $s_2$ .

La gran parte dell'errore associato alla misura, è riconducibile alle incertezze calcolate dalla regressione lineare, rendendo trascurabili le altre fonti di errore. L'elevato errore associato al C395 è infatti dovuto ad un andamento che si discosta fortemente da una retta.

Questa volta l'illuminazione non ha causato nessuna variazione del segnale di corrente, questo si vede per tutti i campioni, ma viene mostrato a titolo d'esempio la Fig. 3.8. Il risultato avvalora l'ipotesi che le variazioni indotte dalla radiazione luminosa siano riconducibili ad un effetto all'interfaccia ossido-metallo.

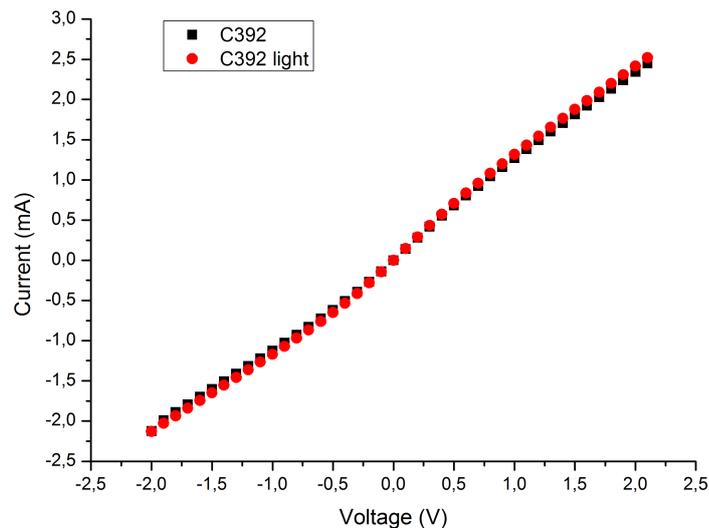


Figura 3.8: Grafico della caratteristica IV del campione C392, nanoporoso, sotto due differenti condizioni di illuminazione.

### 3.3 Analisi SPV

Le misure SPV qui presentate sono state effettuate con l'apparato sperimentale SPS già descritto, sotto le seguenti condizioni sperimentali:

- Lampada QTH alimentata a 23.0 V
- Chopper impostato ad una frequenza di 84 Hz
- Grating con lunghezza d'onda di *blaze* di 1500 nm
- Fenditure del monocromatore, sia in ingresso che in uscita, impostate a  $3000 \pm 3 \mu\text{m}$ .

La misura del flusso di fotoni, necessaria alla normalizzazione dello spettro SPV, è stata effettuata con lo stesso apparato. Si è però utilizzato un rivelatore termico piroelettrico posto all'uscita frontale del monocromatore e modificando la frequenza di chopping a 14 Hz. La misura dello spettro è riportata in fig. 2.5.

Anche in queste misure sono stati utilizzati i campioni nella loro variante con *etching*, data l'impossibilità di avere un segnale SPV con la presenza superficiale del layer di  $\text{SiN}_x$ .

Nella fig. 3.9 è riportato lo spettro SPV normalizzato del campione C237, non impiantato.

Il grafico evidenzia come questo campione abbia un energy gap di  $0.75 \pm 0.01 \text{ eV}$ , valore leggermente superiore al energy gap del Ge bulk. Questa variazione può essere attribuita all'effetto dello *strain* epitassiale.

Il valore osservato rappresenta, con molta ragionevolezza, il band gap diretto del germanio, emerso dalla crescita del Ge sul substrato in silicio, ridottosi dagli 0.80 eV del Ge bulk. Questo è stato concluso osservando precedenti studi che riportano valori in accordo ( $\sim 0.77 \text{ eV}$ ) con il risultato qui presentato. [10]

L'errore associabile alla misura, ricavabile dalla fig. 2.7, cade sulla terza cifra decimale, per energie nel range osservato. Tuttavia, l'errore dovuto alla

stima del picco per via grafica è nettamente maggiore, e si è scelto di tener conto esclusivamente di quest'ultimo.

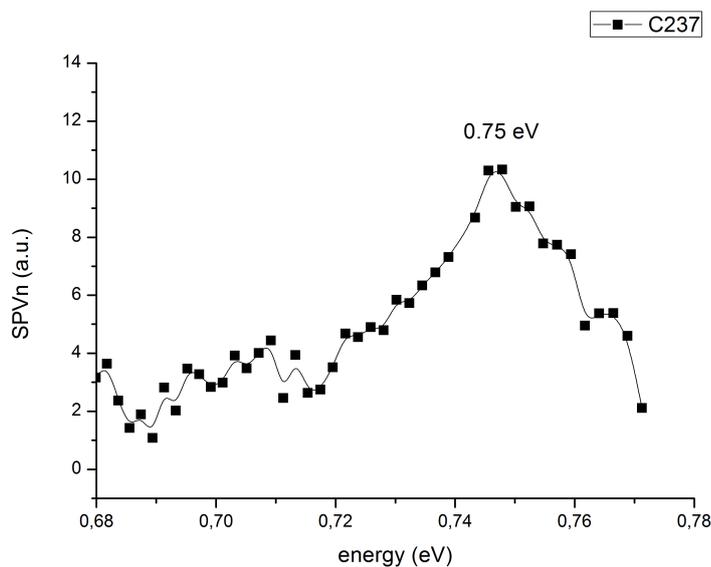


Figura 3.9: Grafico dello spettro SPV del campione C237. (La curva continua è una guida per gli occhi).

I campioni impiantati, illuminati con un flusso di fotoni con energia compresa tra  $0.6\text{ eV}$  e  $1.25\text{ eV}$ , non hanno mostrato valori misurabili del segnale SPV.

Per ovviare a questo problema si è provato a trattare i campioni con una soluzione al 5% di  $HF$  per circa 5 minuti, al fine di rimuovere l'ossido.

L'unico campione ad aver fornito un segnale dopo questo trattamento, seppur di bassa intensità e molto rumoroso, è stato il campione C392, con nanopori. [Fig. 3.10].

Qui si è scelto di mostrare il segnale SPV non normalizzato, mettendo maggiormente in risalto il picco del segnale. Si nota, infatti, come il flusso resti pressapoco costante nel range analizzato. La normalizzazione renderebbe difficilmente leggibile questo grafico, a causa dell'amplificazione

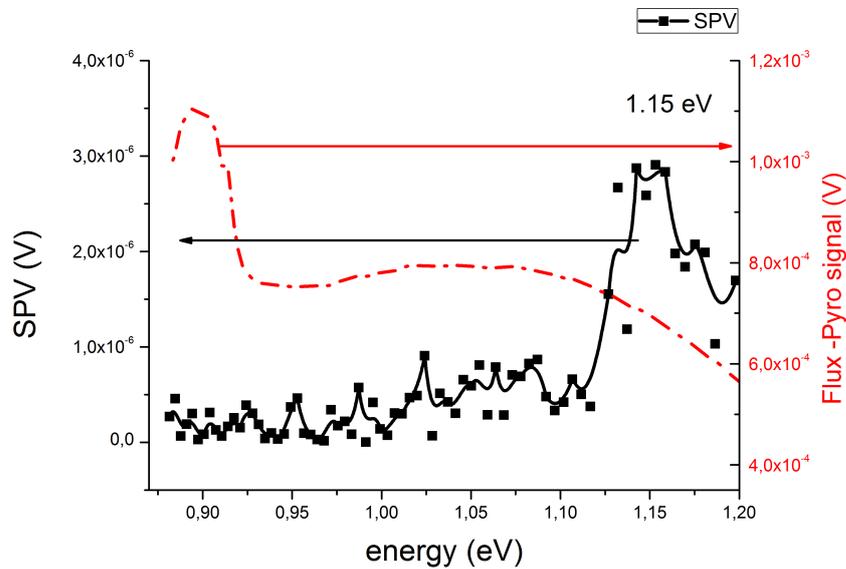


Figura 3.10: Grafico dello spettro SPV del campione C392, avente una struttura nanoporosa superficiale. (La curva continua è una guida per gli occhi).

che, nella regione a più alta energia dello spettro, genererebbe un segnale fortemente rumoroso.

È stato ipotizzato che il maggior rapporto superficie/volume del campione con struttura nanoporosa, abbia permesso di ottenere un segnale SPV, cosa che non è stata possibile ottenere sugli altri campioni nonostante il trattamento chimico.

Va inoltre considerato che, dopo il trattamento, i campioni vanno incontro ad un nuovo processo di ossidazione che ha reso difficile ottenere successive misure con la stessa intensità di segnale.

Si è altresì ipotizzata la presenza di uno strato di ossido di germanio, non facilmente rimovibile chimicamente, a differenza dell'ossido di silicio considerato finora.

Va notato, inoltre, lo spostamento del valore dell'energy gap che aumenta attestandosi intorno ad un valore di  $1.15 \pm 0.01 \text{ eV}$

Questo spostamento, oltre che dalla presenza dello Sn, può essere ricercato in un possibile *confinamento quantico* degli elettroni nelle pareti di GeSn formanti i nanopori. Dalla figura 3.2 vediamo come lo spessore delle pareti di GeSn separanti i nanopori, aventi un diametro di circa 40 nm, sia di circa 15 nm, distanza sufficiente per consentire di trattare l'elettrone come una particella libera in una buca di potenziale infinita, costituita dalle pareti di GeSn stesse.

Inoltre, come si prevedeva, dal segnale SPV dei campioni analizzati si è constatato che i portatori di carica maggioritari sono elettroni, essendo la componente  $Y$  del segnale SPV negativa.

### 3.4 Discussione

Riassumendo, i risultati delle misure hanno mostrato le seguenti caratteristiche:

- Evidenza della formazione di uno strato di ossido superficiale, riscontrabile sia da misure IV che SPV. La formazione di ossido è facilitata dalla presenza dello stagno.
- Effetto dello strain sull'energy gap diretto del Ge, che viene spostato verso valori a più bassa energia.
- Possibile effetto di confinamento quantico nei nanopori.



# Conclusioni

Nonostante la presenza dello strato di ossido sulla superficie dei campioni abbia reso difficoltosa, e in alcuni casi impossibile, la caratterizzazione del materiale tramite analisi SPV e IV, sono emerse alcune proprietà interessanti nella lega GeSn.

La presenza dello stagno nella struttura cristallina del germanio produce una lega ad elevata conducibilità, di natura quasi ohmica. Questo, unito alla capacità dello stagno di rendere il germanio un semiconduttore a bandgap diretto, fa sperare in un utilizzo di questo materiale in campo elettronico; materiale le cui proprietà devono essere tuttavia studiate anche con l'ausilio di tecniche che consentono di esplorarne le proprietà ottiche ed elettriche superando i problemi riscontrati nello studio qui presentato.

La caratteristica maggiormente promettente nei campioni osservati è la capacità di ottenere, dall'impiantazione ionica dello stagno, nanopori di dimensioni variabili e ad elevata simmetria, condizione favorita dalla presenza del layer di  $SiN_x$ . Queste strutture, oltre alle caratteristiche già riscontrate in altri lavori, sembrano qui mostrare un effetto di confinamento quantico. Caratteristica che renderebbe la lega GeSn nanoporosa un materiale utilizzabile per la realizzazione, ad esempio, di celle fotovoltaiche o sensori a maggiore efficienza. La capacità di controllare facilmente la geometria di queste strutture permette di modificare il band gap del materiale su di un range elevato di energie, permettendo la realizzazione di materiali sensibili in determinate regioni dello spettro.



# Bibliografia

- [1] P.Bocaud, M. ElKurdi, A. Ghrib, M. Prost, M. de Kersauson, S. Sauvage, F. Aniel, X. Checoury, G. Beaudoin, L. Largeau, I. Sagnes, G. Ndong, M. Chaigneau and R. Ossikovski; *Recent advances in germanium emission* in Photon. Res. / Vol. 1, No. 3 / October 2013
- [2] L. Kronik and Y. Shapira; *Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering* in Surf. Interface Anal. 2001; **31**:954-965
- [3] S. Gupta, B. Magyari-Kope, Y. Nishi and K.C.Saraswat; *Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain* in Journal of applied physics **113**, 073707 (2013)
- [4] G. Impellizzeri, L. Romano, L. Bosco, C. Spinella and M.G. Grimaldi; *Nanoporosity induced by ion implantation in germanium thin films grown by Molecular Beam Epitaxy* in Applied Physics Express **5** (2012) 035201
- [5] G. Impellizzeri, L. Romano, B. Fraboni, E. Scavetta, F. Ruffino, C. Bongiorno, V. Privitera and M.G. Grimaldi; *Nanoporous Ge electrode as a template for nano-sized (<5 nm) Au aggregates* in Nanotechnology **23** (2012) 035201
- [6] D. Giubertoni, M. Secchi, J.L. Colaux, F. Meirer, E. Demenev, R. Gwilliam, C. Jeynes, A. Parisini, S. Gennaro, L. Vanzetti, E. Iacob, M. Bersani; *Regular nano-void formation on Ge films on Si using Sn*

*ion implantation through silicon nitride caps* in E-MRS Symposium W,  
May 30<sup>th</sup>, 2013

- [7] J. Hochberg and P. Foster; *Four point probe I-V electrical measurements using the Zyvex test system employing a Keithley 4200* in Zyvex application note 9702
- [8] D. Giubertoni, E. Demenev, S. Gupta, Y. Jestin, F. Meirer, S. Gennaro, E. Iacob, G. Pepponi, G. Pucker, R.M. Gwilliam, C. Jaynes, J.L. Colaux, K.C. Saraswat and M. Bersani; *Solid phase epitaxial re-growth of Sn ion implanted germanium thin films* in AIP Conf. Proc. 1496 (2012)
- [9] <http://www.diee.unica.it/~vanzi/Bande.PDF>
- [10] 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* in Applied Physics Letters **82**, 2044 (2003)