

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Corso di Laurea in Fisica

**PROPRIETÀ OPTOELETTRONICHE
DI FILM NANOPOROSI OTTENUTI
PER IMPIANTAZIONE IONICA**

Relatrice:
Chiar.ma Prof.ssa
Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Daniele Arcangeli

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Sommario

In questo elaborato vengono studiate le proprietà optoelettroniche di film sottili di germanio nanoporosi ottenuti per impiantazione ionica. Viene trattata la tecnica sperimentale della Surface Photovoltage Spectroscopy nella configurazione Metal-Insulator-Semiconductor. Viene osservato che la presenza di struttura nanoporosa provoca due effetti: il primo è l'innalzamento del bandgap energetico dovuta al confinamento quantistico degli elettroni all'interno dei pori; il secondo è l'incremento del segnale SPV per quei film in cui è maggiore il rapporto tra superficie e volume.

Indice

Introduzione	v
1 Cenni teorici	1
1.1 La struttura a bande	1
1.2 I semiconduttori	1
1.3 Le transizioni ottiche	3
1.4 Il germanio	4
1.4.1 Film di germanio impiantato stagno	4
1.4.2 La struttura nanoporosa	5
2 Surface Photovoltage Spectroscopy	11
2.1 Il band-bending	12
2.2 Effetti fotovoltaici superficiali	13
2.2.1 Super-bandgap illumination	14
2.2.2 Sub-bandgap illumination	15
2.3 Sensibilità alle interfacce in profondità	16
2.4 Apparato sperimentale	16
2.4.1 Lampada QTH	18
2.4.2 Chopper	19
2.4.3 Monocromatore	20
2.4.4 Elettrodo sonda	23
2.4.5 Amplificatore Lock-in	25
2.4.6 Software MyLab	25
3 Metodologie e risultati sperimentali	27
3.1 Campioni impiantati con ioni di germanio	28

3.2	Campione impiantato con ioni di stagno	30
3.3	Risultati sperimentali	34
3.3.1	Configurazione dell'apparato sperimentale	34
3.3.2	Risultati sperimentali relativi ai film impiantati Ge ⁺ .	38
3.3.3	Risultati sperimentali relativi al film impiantato Sn ⁺ .	39
4	Conclusioni	43
	Elenco delle figure	45
	Elenco delle tabelle	47
	Bibliografia	49

Introduzione

Il germanio è un materiale semiconduttore che fu inizialmente impiegato per la realizzazione di dispositivi elettronici come i transistor. Sebbene per questa applicazione sia stato sostituito dal silicio, elemento maggiormente presente in natura e dalle migliori prestazioni, l'interesse che il germanio suscita non si è del tutto spento.

Nuove tecniche sperimentali, quali lo sputtering e la Chemical Vapor Deposition (CVD), hanno permesso di ottenere strati sottili (*film*) di questo materiale con buone proprietà strutturali, limitando così il problema del costo del materiale. Questi, a differenza del cristallo in cui gli atomi sono ordinati, presentano spesso una struttura amorfa che ne determina proprietà elettriche ed ottiche differenti. Inoltre l'osservazione della formazione di una struttura porosa a seguito dell'impiantazione di ioni di Ge o di altri atomi ha aperto la strada a nuove ricerche, spesso motivate dalla ricaduta pratica che quest'ultime potrebbero avere non solo nel campo dell'elettronica.

I campioni nanoporosi presentano caratteristiche differenti dai cristalli dello stesso elemento, in particolare si differenziano da quest'ultimi per rapporto superficie/volume, band-gap, conduttività, assorbanza, anisotropie interne, ed infine, proprietà chimiche. Tali caratteristiche ne suggeriscono l'impiego in svariati ambiti. Le applicazioni individuate finora vedono i film di germanio nanoporoso utilizzati per la realizzazione di: filtri per le molecole, celle fotovoltaiche ad alte prestazioni, celle a combustibile, guide ottiche, sensori chimici etc. [1]

Lo studio proposto in questa tesi ha l'obiettivo di esaminare le proprietà ottiche dei campioni nanoporosi di germanio, ottenuti impiantando ioni di stagno o dello stesso germanio su di un film di germanio depositato su un substrato di SiO₂.

L'analisi di tali campioni, volta ad identificare il valore di band-gap, è stata effettuata con il metodo di *Surface Photovoltage Spectroscopy* (SPS) ossia acquisendo il valore di fototensione superficiale (SPV) per un ampio range di lunghezze d'onda. Questo metodo è quello che risulta essere il più indicato in quanto permette di acquisire una misura senza rovinare la superficie e quindi i nanopori.

Obbiettivo del presente lavoro di tesi è lo studio delle proprietà ottiche di film di Ge poroso ottenuti tramite impianto ionico di ioni Sn^+ e Ge^+ , allo scopo di capire come la struttura porosa influenza le proprietà optoelettroniche del materiale.

Capitolo 1

Cenni teorici

In questo capitolo verranno affrontati alcuni argomenti teorici che sono la base per la comprensione delle attività sperimentali. La trattazione di tali argomenti non sarà esaustiva, si cercherà piuttosto di presentare un quadro generale con riferimento al germanio.

1.1 La struttura a bande

In un cristallo gli atomi sono disposti in maniera ordinata formando un reticolo. Questo fa sì che gli elettroni meno legati al nucleo, ossia quelli di valenza, siano soggetti al potenziale con geometria periodica illustrato in Figura 1.1. Considerando una mole di atomi otterremmo dei livelli energetici (per gli elettroni di valenza) 10^{23} volte degeneri. Tuttavia, in un cristallo, la degenerazione viene rimossa a seguito della ridotta distanza interatomica che fa sovrapporre le funzioni d'onda degli elettroni. I livelli energetici si aprono a ventaglio e ne consegue la creazione di una banda per ogni livello. Gli elettroni di valenza vengono rappresentati con le autofunzioni dell'energia espresse dal teorema di Bloch [2].

1.2 I semiconduttori

Sulla base della struttura a bande si possono classificare i materiali in conduttori, semiconduttori ed isolanti. Per i conduttori si ha che le bande di

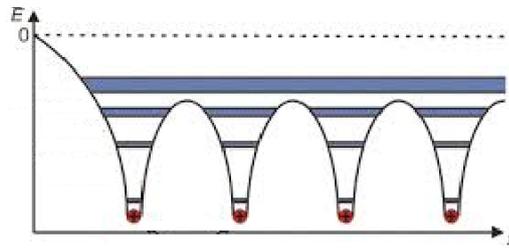


Figura 1.1: Rappresentazione unidimensionale del potenziale a cui è sottoposto un elettrone di un atomo di un cristallo

conduzione e di valenza sono sovrapposte, mentre per gli isolanti queste due bande sono nettamente distinte. I semiconduttori si pongono ad un livello intermedio: le due bande sono separate, ma da un gap energetico abbastanza piccolo.

Allo zero assoluto isolanti e conduttori non conducono; ciò si deve al fatto che gli elettroni si trovano nella banda di valenza, dove, conseguentemente, gli stati disponibili sono tutti occupati. Il fatto che una tale occupazione si presenti lungo ogni direzione del cristallo, non permette agli elettroni di potervisi muovere; questa è una conseguenza del principio di Pauli, il quale esclude che due fermioni possano avere un identico set di numeri quantici. Una tale disposizione degli elettroni nelle bande è teorizzata dalla funzione di distribuzione di Fermi che descrive la densità degli stati occupati in funzione del livello energetico per diversi valori della temperatura, e che, a $T = 0K$ è pari ad uno per $\epsilon < E_F$ e nulla altrimenti. A temperature superiori la distribuzione cambia forma e, smussandosi, assume valori non nulli anche per $\epsilon > E_F$. Tale andamento si traduce nella probabilità (proporzionale alla temperatura) che alcuni elettroni passino dalla banda di valenza a quella di conduzione, generando di fatto una coppia di portatori di carica.

L'elettrone in banda di valenza, cosiccome in banda di conduzione la lacuna - che può essere interpretata come una carica positiva - hanno a disposizione diversi stati, per cui sono quasi liberi di muoversi sotto l'effetto di un campo elettrico: il materiale conduce.

La conduttività può essere aumentata incrementando il numero di coppie di portatori di carica ed un metodo per riuscire in questo intento consiste nel fornire gli elettroni di un quantitativo di energia pari alla differenza tra

il massimo della banda di valenza ed il minimo di quella di conduzione, ovvero dell'energia di bandgap E_g . In pratica questa situazione si realizza bersagliando il materiale con la radiazione associata ai fotoni di energia $h\nu = E_g$, ossia con lunghezza d'onda $\lambda = ch/E_g$.

1.3 Le transizioni ottiche

Si possono suddividere i semiconduttori in due categorie sulla base del tipo di bandgap che presentano: questo può essere diretto o indiretto. Al fine di definirne il tipo si devono introdurre le nozioni di L-point e di Γ -point. Quando le bande sono disegnate in funzione del vettore d'onda \mathbf{k} , L-point è il minimo assoluto della banda di conduzione, mentre Γ -point rappresenta il valore energetico per cui la banda di valenza assume il massimo e quella di conduzione un minimo relativo.

Quando L-point e Γ -point coincidono il gap è diretto, allora per innescare il meccanismo con cui un elettrone passa dalla banda di valenza a quella di conduzione sarà sufficiente un fotone incidente dell'adeguata energia. Quando invece il bandgap è indiretto la conservazione del momento implicherà la necessità che l'interazione con il fotone sia contemporanea a quella con un fonone (quanto del campo vibrazionale), oppure che si presentino fenomeni di scattering [3]. In Figura 1.2 sono rappresentati i due possibili bandgap dei semiconduttori.

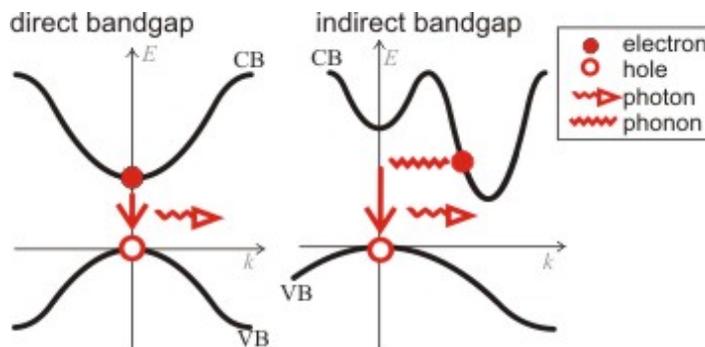


Figura 1.2: Bandgap diretto ed indiretto

Queste richieste fanno sì che le transizioni ottiche siano molto meno probabili per i materiali con gap indiretto determinandone un'inefficienza nelle proprietà elettriche; tuttavia questa caratteristica è la più diffusa ed, in particolare, viene presentata da germanio e silicio.

Diversamente, in un materiale a gap diretto le transizioni sono più probabili perché avvengono attraverso l'interazione con una sola particella. Questo fa sì che gli stati eccitati della banda di conduzione tornino in banda di valenza emettendo fotoni di energia circa costante, e che, in tal caso, il materiale esibisca un'ottima emissione luminosa.

Dovrebbe allora essere chiara l'importanza nel campo dell'elettronica di poter lavorare con dei semiconduttori a gap diretto, che, oltre ad avere maggiore efficienza, permettono la realizzazione dei dispositivi LED. In particolare è fondamentale lo studio del germanio che, facendo parte degli elementi del IV gruppo, può essere usato per la realizzazione degli integrati in ambiente CMOS e che, avendo gap diretto ad una lunghezza d'onda di 1550nm, è adatto alla realizzazione di fotorivelatori.

1.4 Il germanio

1.4.1 Film di germanio impiantato stagno

A temperatura ambiente la differenza in energia tra L-point e Γ -point è di circa 140meV per il germanio. Il discreto valore di tale dato ha favorito la ricerca di una tecnica che permettesse di trasformare questo materiale in un semiconduttore a gap diretto. Diverse soluzioni sono state proposte per raggiungere un tale risultato sui film di germanio, tra queste l'applicazione di un vincolo micromeccanico, la crescita epitassiale e l'introduzione di atomi di stagno. In particolar modo quest'ultima soluzione permetterebbe sia di aumentare la mobilità dei portatori di carica, sia di avere delle leghe facilmente realizzabili e ad alta integrazione sul silicio [4].

L'impianto di ioni di stagno permette di abbassare il valore energetico del Γ -point più velocemente di quanto accada per l' L-point. Si può vedere la struttura delle bande relative al germanio e allo stagno in Figura 1.3.

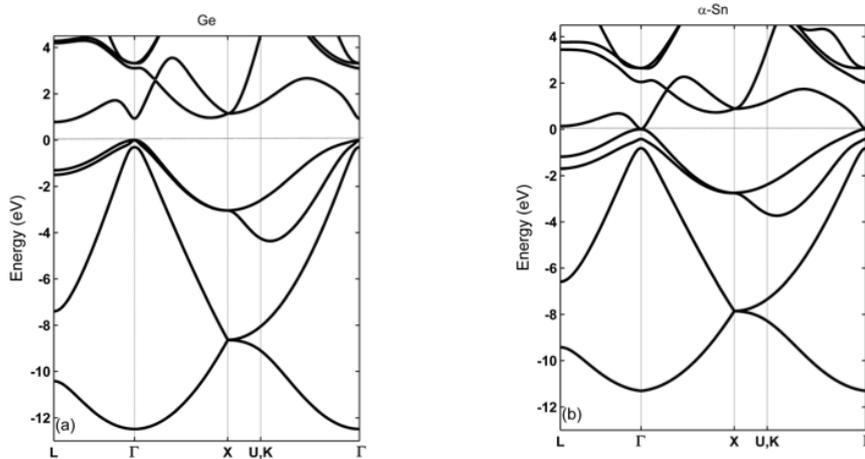


Figura 1.3: Struttura a bande del germanio e dello stagno calcolate usando il metodo *nonlocal empirical pseudopotential* [4]

Il metodo con cui si è ottenuta la Figura 1.3 è stato utilizzato per ottenere i diagrammi della Figura 1.4 che illustrano, al variare della percentuale di stagno nella lega, come cambia la struttura delle bande. Da questi si evince che la lega in cui lo stagno è presente ad una percentuale del 25% presenta il bandgap di tipo diretto.

Tuttavia altri studi effettuati con metodi di indagine diversi hanno riportato percentuali differenti per ottenere lo stesso risultato: per esempio, la percentuale di stagno necessaria secondo la legge di Vegard è del 21%, maggiore del 20% secondo la VCA (*virtual crystal approximation*), attorno al 17% usando il metodo *supercell mixed atoms* e di circa 8% tramite la *density functional theory*.

La discrepanza di questi studi mostra come ancora il processo con cui il bandgap del materiale passa da indiretto a diretto non sia del tutto chiaro.

1.4.2 La struttura nanoporosa

La tecnica dell'impiantazione ionica è vastamente utilizzata in quanto è in grado di creare delle leghe in cui la percentuale di impurità è molto bassa. D'altro canto, sotto determinate condizioni porta alla deformazione della superficie con conseguente crescita di una struttura nanoporosa in germanio.

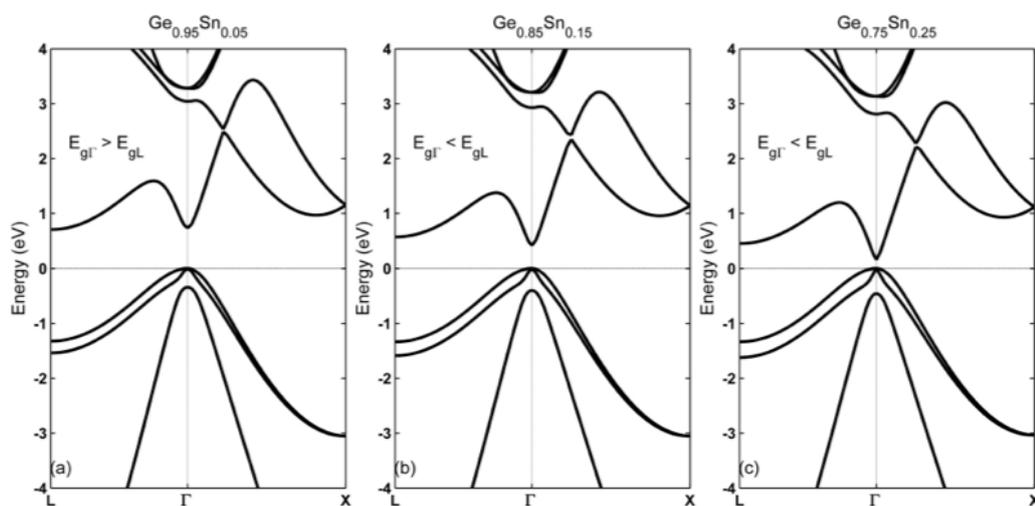


Figura 1.4: Struttura a bande della lega GeSn alle concentrazioni di (partendo da sinistra): 5%, 15%, 25% [4]

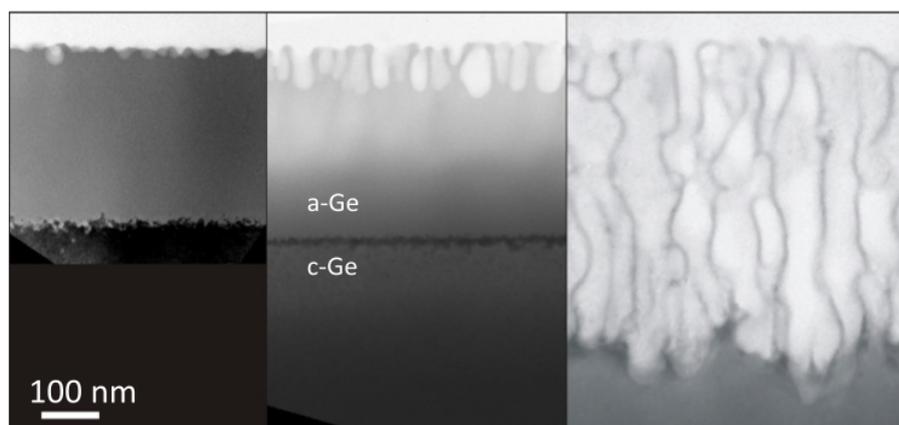


Figura 1.5: X-TEM di germanio impiantato con ioni Ge^+ a 300keV con una dose di: $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ (sinistra), $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ (centro), $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ (destra). [5]

Un esempio di tale struttura è rappresentato in Figura 1.5. Da questa si può notare che variando le condizioni di impianto si riesce a modificare la geometria dei pori, cioè le loro dimensioni di profondità e di diametro, mentre non è possibile variarne la morfologia (con questo termine ci si riferisce alla forma del poro *i.e. cilindrica, ellittica, frattale etc.*). Più precisamente sono state osservate relazioni di proporzionalità diretta tra profondità dei pori ed energia di impianto, e tra diametro e dose.

Osservando la Figura 1.6, si può notare la relazione tra energia degli ioni impiantati e profondità d'impianto: il grafico, ottenuto tramite simulazione Monte Carlo [6], mostra la disposizione degli ioni in funzione della profondità del campione per due diverse energie di impianto.

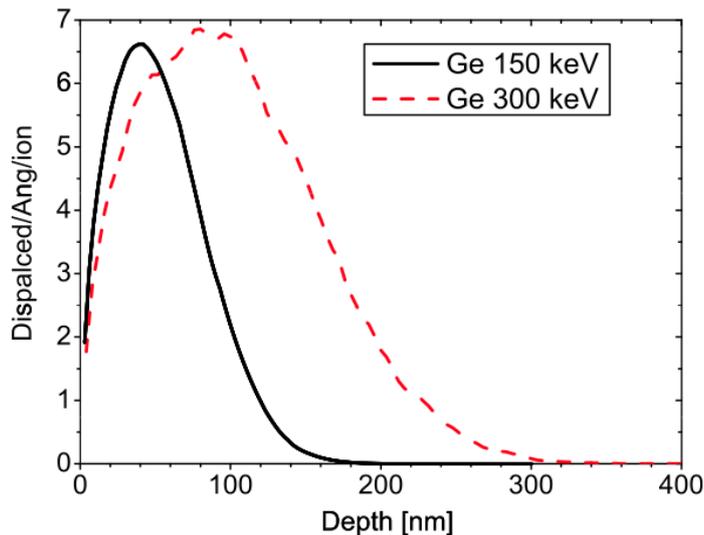
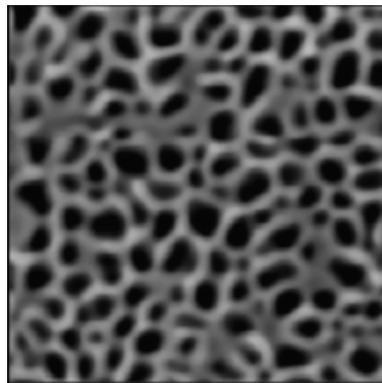


Figura 1.6: Simulazioni SRIM per il calcolo di vacanze di germanio impiantato con ioni di energia 300 keV (curva tratteggiata) e 150 keV (curva continua). [6]

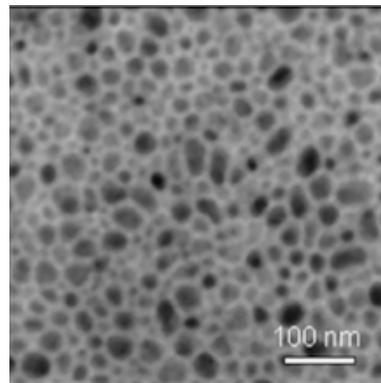
Lo studio proposto da Romano et al. mostra come la formazione di una struttura nanoporosa in seguito all'impiantazione ionica sia una caratteristica propria del germanio in quanto viene presentata anche da altri campioni, come SiGe, solo se la percentuale di germanio è superiore al 90%.

La stessa ricerca mette in luce il rapporto che lega la morfologia dei pori con la struttura atomica del reticolo, ovvero a seconda che l'impianto venga

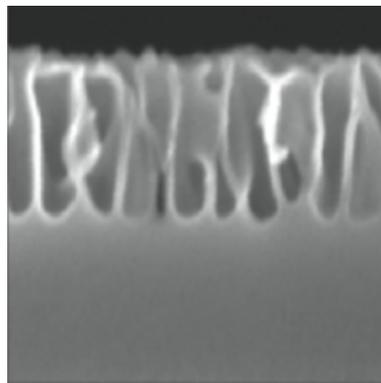
eseguito su bulk o su film di germanio amorfo. Confrontando le immagini planari e della sezione trasversale dei campioni bulk e film sui quali sono stati impiantati ioni di Ge^+ all'energia di 300keV e con la dose di $2 \times 10^{16}\text{Ge}/\text{cm}^2$ a temperatura ambiente (Figura 1.7), si nota che nel bulk i pori hanno un diametro maggiore e profondità minore rispetto al film. Inoltre nel bulk i pori assomigliano a delle colonne, mentre quelle presenti nel film hanno una forma meno definita.



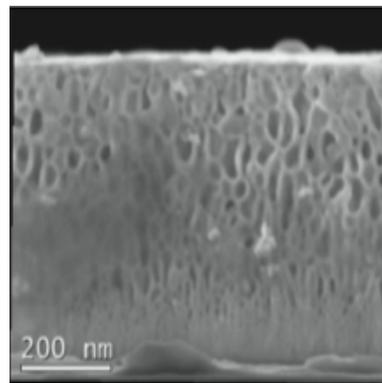
(a) visione planare del campione Bulk



(b) visione planare del Film



(c) sezione trasversale, Bulk



(d) sezione trasversale, Film

Figura 1.7: Fotografie SEM di campioni di Ge di spessore 400nm impiantato con Ge^+ a 300keV , RT.

La crescita di una struttura nanoporosa è stata attribuita alla capacità delle lacune di formare dei *clusters* con il reticolo del materiale.

La formazione di una simile struttura, sebbene sia accompagnata da una crescita di volume del campione, ne aumenta notevolmente il rapporto superficie/volume; portando così ad una notevole variazione delle proprietà del materiale.

Alcune delle proprietà influenzate dalla presenza di nanopori sono state osservate da Foll et al. [1] (anche su materiali semiconduttori nanoporosi diversi dal Ge), si possono schematizzare in:

- incremento del rapporto superficie su volume;
- conduttività modificata;
- bandgap modificato;
- nuove caratteristiche assorbitive (trasparenza per UV e capacità di bloccare lunghezze d'onda più lunghe) ed emissive;
- reazioni chimiche veloci, che possono scaturire anche in esplosioni;
- conducibilità termica modificata;
- formazione di anisotropie interne (per esempio birifrangenza);

Le caratteristiche dei materiali nanoporosi li rendono candidabili per le più svariate applicazioni. Una di prossima realizzazione vede il germanio poroso utilizzato per la costruzione di sensori di rilevazione. Inoltre essendo possibile regolare la porosità si riesce facilmente a creare dei filtri: crescendo una struttura con dei pori di un certo diametro su di altri dal diametro minore si ottengono dei setacci molecolari che selezionano le molecole della dimensione voluta. Tra le future applicazioni dei nanoporosi probabilmente vedremo anche alcune guide ottiche ed anche delle membrane.

Capitolo 2

Surface Photovoltage Spectroscopy

La *Surface Photovoltage Spectroscopy* (SPS) è una tecnica consolidata che consiste nella raccolta del segnale di fototensione superficiale (SPV) a varie lunghezze d'onda.

Questa tecnica è capace di rivelare il valore di bandgap energetico del semiconduttore sfruttando le transizioni ottiche superficiali e i fenomeni che queste producono.

Più precisamente, a seconda della tipologia di transizione ottica, si modifica la forma della banda alla superficie del materiale. Come sarà esposto nel capitolo, l'entità della deformazione può essere determinata proprio grazie alla SPS.

Si può quindi identificare l'energia di bandgap con il valore energetico dei fotoni che maggiormente producono transizioni ottiche degli elettroni.

Esistono due tecniche sperimentali capaci di eseguire questa particolare spettroscopia: la *Metal Insulator Semiconductor* e la *Kelvin Probe*; nel seguente capitolo sarà esposto in dettaglio solo quella utilizzata, cioè la prima delle due.

2.1 Il band-bending

In generale si definisce superficie il confine del materiale per cui le sue proprietà fisiche cambiano. Si possono avere due tipi di superfici: quella di contatto con l'aria o con un gas è detta *superficie libera*, mentre quella di contatto con un altro materiale *interfaccia*.

Sulla superficie di un cristallo, nel caso in cui sia questa libera, si verificano diversi fenomeni: oltre al fatto che si interrompe la struttura geometrica in cui sono disposti gli atomi, quelli all'estremità non avranno la possibilità di formare un numero di legami pari a quelli formati all'interno (i legami mancanti sono chiamati *dangling bonds*). Per di più si potrebbero anche creare dei nuovi legami superficiali, al fine di minimizzare l'energia degli atomi coinvolti. Tutti questi fattori intercorrono nella creazione degli stati superficiali i cui livelli energetici possono anche trovarsi nella banda di energia proibita.

La presenza di stati localizzati in superficie con ϵ compresa nel gap, induce il trasferimento di carica tra l'interno e la superficie in modo da raggiungere l'equilibrio termico. Analogamente dalla termodinamica statistica si ha che per ottenere il numero di elettroni presenti ad un dato livello energetico, la funzione di distribuzione di Fermi viene moltiplicata alla funzione, non più nulla, della molteplicità. Perciò il numero di portatori trasferitosi in superficie fa sì che in questa zona la loro concentrazione sia diversa da quella nel bulk, ciò implica la formazione di una zona superficiale di carica (in inglese *Space Charge Region, SCR*).

Le cariche che entrano nella SCR risentono dell'effetto del potenziale elettrico e del suo campo. Perciò, anche in condizioni di equilibrio, sulla superficie di un cristallo è presente una tensione V_s differente da quella al suo interno.

La comparsa della SCR si manifesta con il piegamento delle bande energetiche in prossimità della superficie, come illustrato in Figura 2.1. Per definizione si ha che quanto più il potenziale V_s è negativo, tanto più le bande energetiche sono piegate verso l'alto.

Un secondo effetto della presenza di stati localizzati in superficie è la comparsa di un dipolo $\Delta\phi_s$ generato da una non completa schermatura delle cariche: essendo questi stati meno legati, le particelle sono meno localizza-

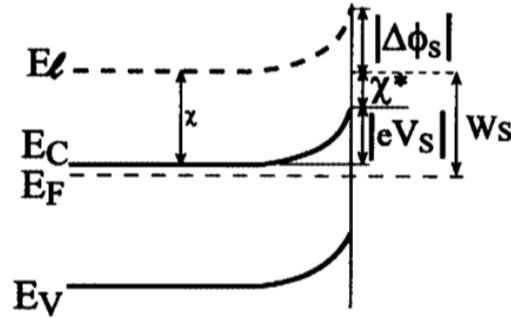


Figura 2.1: Piegatura superficiale delle bande di un semiconduttore di tipo n

te attorno ai nuclei e la loro funzione d'onda sconfinata fuori dal materiale. Ciò comporta che la carica complessivamente neutra degli atomi si separi formando il già citato dipolo superficiale.

Si definisce affinità elettronica χ la differenza locale tra il livello energetico di vuoto E_1 , e quello della banda di conduzione; dove E_1 è l'energia necessaria per estrarre un elettrone dall'influenza dei potenziali microscopici del materiale, ma non da quelli macroscopici come è la tensione della SCR.

$$\chi = E_1 - E_c \quad (2.1)$$

Sulla superficie χ cambia valore per effetto dei dipoli superficiali, allora, per tenerne conto, si introduce l'affinità elettronica effettiva χ^* sottraendogli il contributo di $\Delta\phi_s$.

$$\chi^* = \chi - \Delta\phi_s \quad (2.2)$$

2.2 Effetti fotovoltaici superficiali

Si deve tener presente che si manifesta un segnale di fototensione solo quando la creazione di portatori di carica per effetto dell'illuminazione, è seguita da una redistribuzione delle cariche all'interno del materiale. In particolare se questo fenomeno avviene sulla superficie si parla di *fototensione superficiale*. La differenza tra la tensione superficiale misurata con o senza luce è il segnale

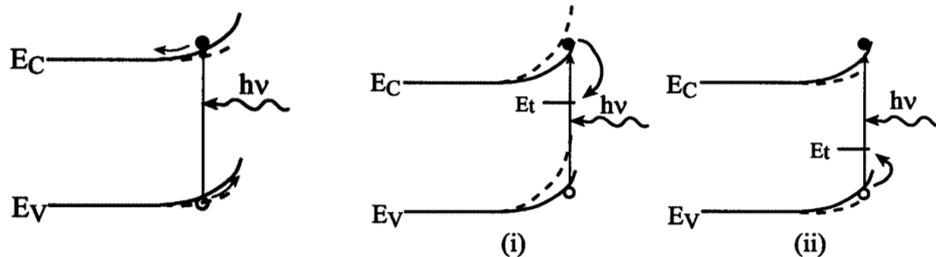
SPV; allora collegando a terra il campione tramite un contatto superficiale, V_s sarà pari all'SPV.

Gli effetti dovuti all'illuminazione del campione sono determinati dal meccanismo con cui vengono generati i portatori di carica maggioritari. Per analizzarli prenderemo in esame un semiconduttore di tipo n, ma lo stesso ragionamento potrà essere applicato, con le dovute considerazioni, ad un p-type.

2.2.1 Super-bandgap illumination

Consideriamo gli elettroni che arrivano sul materiale che hanno energia maggiore di quella che divide le due bande.

Il meccanismo dominante che induce un segnale SPV è quello illustrato in Figura 2.2a. Qui, gli elettroni eccitati che passano in banda di conduzione, risentono del campo elettrico della SCR e vengono spinti verso l'interno del materiale. L'eccesso di elettroni superficiali viene attenuato, e dato che a questo si attribuisce la piegatura delle bande, anche quest'ultima si attenuerà. Il segnale SPV che ne risulta è positivo.



(a) con separazione dei portatori per effetto di un campo elettrico (b) con cattura prevalentemente di: elettroni (i) e lacune (ii)

Figura 2.2: Meccanismi di super-bandbending [7]

Due ulteriori meccanismi che comportano conseguenze opposte sulla piegatura delle bande sono mostrati in Figura 2.2b; nel primo si ha la caduta dell'elettrone eccitato in uno stato localizzato in superficie con energia E_t conseguente all'emissione di un fotone di energia $E_c - E_t$, mentre nel se-

condo è la lacuna lasciata in banda di valenza ad essere intrappolata ad E_t . Nel primo caso le bande si piegano verso l'alto dato che aumenta la carica non schermata della superficie; nel secondo, la caduta dell'elettrone in banda di valenza (ossia l'eccitazione della lacuna) comporta che l'elettrone sia più legato al suo nucleo schermandosi a vicenda.

Questi due meccanismi di super-bandgap illumination che sono trascurabili nei materiali bulk, divengono significativi nei policristallini per l'incrementato rapporto tra superficie e volume [7]. Si può presumere allora che il loro effetto sia di fondamentale importanza nei film nanoporosi.

2.2.2 Sub-bandgap illumination

Anche i meccanismi di sub-bandgap illumination sono molteplici: producono effetti differenti sulle bande e quindi sulla tensione superficiale.

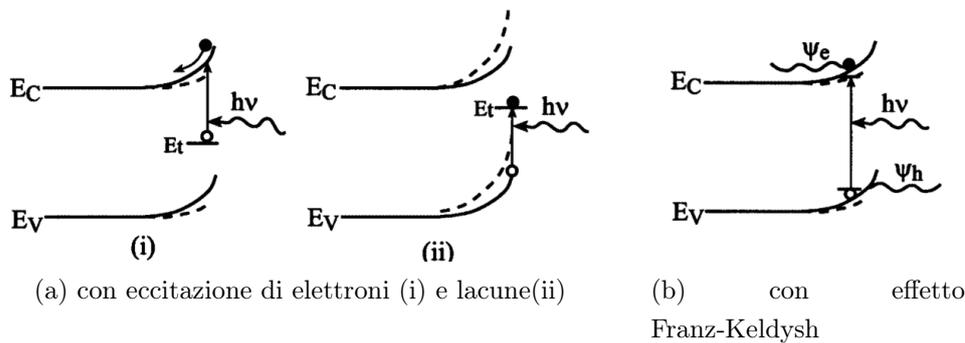


Figura 2.3: Meccanismi di sub-bandgap illumination [7]

Iniziamo esaminando i due rappresentati in Figura 2.3a. A sinistra vediamo che l'energia del fotone incidente è tale da eccitare un elettrone da uno stato trappola alla banda di conduzione. Qui viene spazzato via per opera della SCR, diminuisce la piegatura della banda e si registra una tensione SPV positiva.

Nella stessa figura, a destra, ad essere eccitato è un elettrone che viene però intrappolato ad E_t ; le bande si incurvano ancor di più verso l'alto e questo viene indicato dalla presenza del segnale SPV negativo.

Infine il meccanismo di sub-bandgap illumination, illustrato in Figura 2.3b, è reso possibile dall'effetto tunnel fotoassistito e permette all'elettrone

di compiere una transizione banda-banda. Questo prende il nome di effetto Franz-Keldysh.

2.3 Sensibilità alle interfacce in profondità

Contrariamente a quanto si possa pensare, la fototensione superficiale è sensibile alla morfologia delle bande alle eventuali interfacce sepolte nel materiale. Sebbene tale proprietà si esaurisca nella lunghezza di diffusione dei fotoni, è spesso possibile ottenere informazioni sull'interno del campione. Un esempio in cui una tale misura è applicabile lo si trova caratterizzando dei campioni film.

Questa proprietà è dovuta al fatto che le bande sono connesse in serie e, ad ogni interfaccia si crea una Space Charge Region dove queste si raccordano tra loro.

Nelle illustrazioni di Figura 2.4 sono rappresentate due situazioni in cui il segnale di SPV è dovuto all'eccitazione di elettroni di entrambe le SCR presenti, ma con il contributo maggiore proveniente da: l'interfaccia sepolta (sulla sinistra), e dalla superficie libera (sulla destra).

Questa proprietà permette alla SPS di essere un ottima tecnica per indagare gli strati non superficiali del campione. A tale scopo è sufficiente essere in possesso dello spettro SPV del film superficiale in modo da poterlo usare come riferimento in un confronto con il campione.

2.4 Apparato sperimentale

Nel precedente paragrafo si afferma che il segnale SPV viene generato da transizioni ottiche, le quali però avvengono in uno sfondo di transizioni dovute all'agitazione termica degli elettroni. Dovrebbe allora essere chiaro che per aumentare il rapporto segnale/rumore, si deve abbassare la temperatura alla quale si misura, generando una chiara complicazione dell'apparato sperimentale.

Esiste un metodo di misura capace di ottenere un buon segnale evitando questa complicazione; si tratta della Surface Photovoltage Spectroscopy e

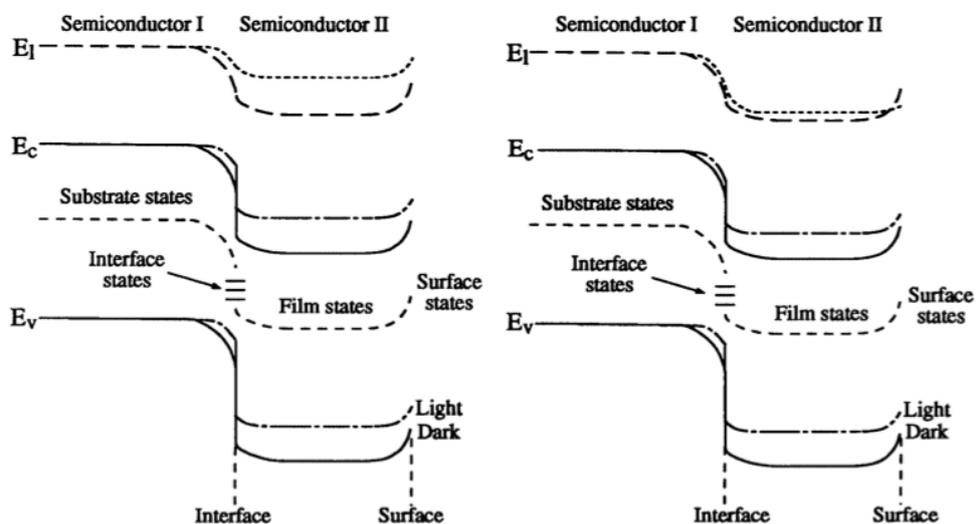


Figura 2.4: Diagramma delle bande tipico di un campione a film sottile; in condizioni di buio (linea continua) e illuminati (linea tratteggiata)

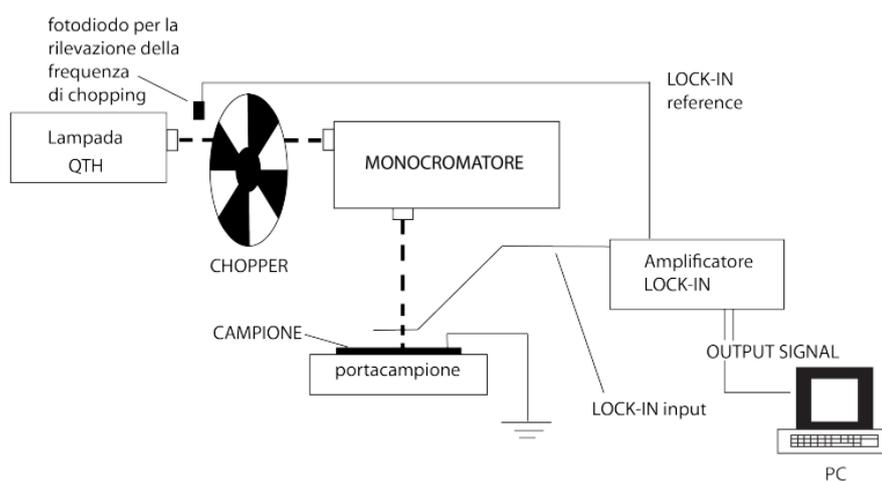


Figura 2.5: Schema a blocchi dell'apparato SPS in configurazione MIS [8]

consiste nell'acquisizione del segnale alla stessa frequenza con cui si illumina il campione.

L'apparato che verrà descritto in questa sezione utilizza l'approccio MIS (Metal-Insulator-Semiconductor); cioè viene misurata la tensione di una sonda metallica posta a stretto contatto con la superficie in modo da creare con essa un condensatore a facce piane e parallele.

In una porzione della superficie, vicina ma non sottostante alla griglia, viene effettuato un collegamento ohmico. Con quest'ultimo la superficie del campione è posta alla tensione di riferimento (massa) cosicché i cambiamenti di tensione dovuti all'illuminazione siano misurabili alla faccia del condensatore costituita dalla sonda.

La sonda è una griglia metallica che viene attraversata perpendicolarmente dal fascio monocromatico di fotoni prima di incidere sul sottostante campione. Il segnale di tensione della sonda viene innanzitutto amplificato da un transistor, ne viene confrontata la frequenza con quella con cui incide il fascio ed infine acquisito tramite software.

Si ripete la misura per varie lunghezze d'onda registrando il segnale per l'intero spettro.

L'apparato sperimentale è rappresentato in Figura 2.5 e le sue componenti saranno oggetto dei prossimi paragrafi.

2.4.1 Lampada QTH

Il fascio monocromatico utilizzato per analizzare il campione viene generato selezionando con un monocromatore la lunghezza d'onda tra quelle contenute nello spettro di una lampada.

La lampada utilizzata è di tipo QTH (*Quartz Thungsten Halogen*); ossia è costituita da un filamento di quarzo immerso in una miscela di gas nobili con una piccola percentuale di gas alogeno, racchiusi in un bulbo in quarzo.

L'andamento del suo spettro, concentrato principalmente nel visibile, è abbastanza simile a quello di corpo nero alla temperatura di 3000k. Si può vedere in Figura 2.6 un confronto tra i due spettri, ovviamente quello di corpo nero appare più intenso.

La lampada è stata alimentata con una corrente continua di circa 6.5A ad una tensione costante di 23.5V.

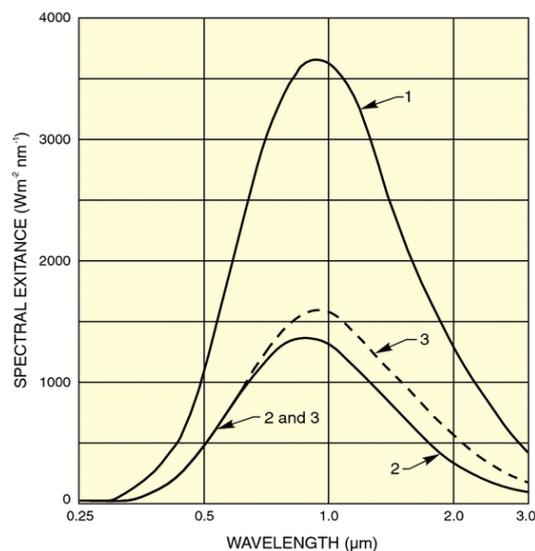


Figura 2.6: Spettri di un corpo nero (1), di una superficie di tungsteno (2), e di un corpo rigido (3) con emissività 0.425 tutti alla stessa temperatura di 3100 K

2.4.2 Chopper

Il chopper è un dispositivo costituito da un disco rotante sul quale sono presenti delle fenditure radiali disposte ad intervalli regolari. È posto tra la lampada e la fenditura di ingresso del monocromatore, e la sua funzione è di rendere il fascio intermittente.

La velocità angolare del disco è regolabile selezionandone la frequenza tramite una manopola. Un fotodiode posto vicino al disco ne rileva la frequenza di rotazione, questa viene confrontata con il valore impostato sullo strumento e, di conseguenza, il chopper modifica la velocità di rotazione del disco. Il chopper è dotato di un canale di uscita in cui è disponibile il valore di frequenza a cui sta girando il disco; questo dato viene trasmesso all'amplificatore lock-in.

Per le misure effettuate si sono usate due frequenze: di 13Hz per gli spettri della lampada e di 76Hz per SPS sui campioni.

Campionare il segnale ad una tale frequenza ha permesso di poter eliminare dalla misura l'effetto degli stati la cui vita media è maggiore del periodo del fascio luminoso [7].

2.4.3 Monocromatore

Al fine di poter illuminare il campione con della luce monocromatica, si utilizza un monocromatore SPEX 500M in configurazione Czerny-Turner.

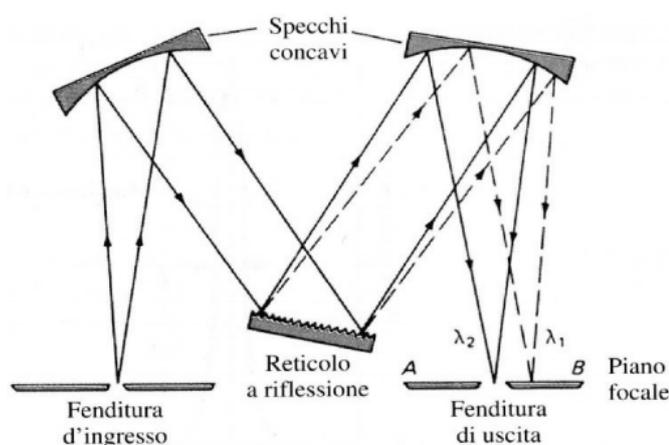


Figura 2.7: Monocromatore con reticolo a riflessione

Questo strumento ha la possibilità di regolare la dimensione delle fenditure di ingresso e di uscita attraverso delle viti micrometriche. Inoltre si può indirizzare il fascio verso due diverse uscite: una frontale, dalla quale sono stati acquisiti gli spettri del flusso di fotoni, ed una laterale, usata per illuminare il campione.

Una volta entrata nel dispositivo, la luce viene riflessa da uno specchio, inviata su un reticolo di diffrazione che ne separa le lunghezze d'onda su varie direzioni angolari, ed infine viene riflessa da un ulteriore specchio per essere indirizzata verso la fenditura di uscita.

Il reticolo riesce a separare le lunghezze d'onda tramite il meccanismo della diffrazione in riflessione. Un dispositivo capace di sfruttare questo fenomeno si realizza incidendo delle scanalature sottili, angolate e parallele su di un substrato in vetro alluminato. Questa componente del monocromatore,

detta *grating*, è montata su un supporto rotante che permette di selezionare l'angolo con cui il fascio vi incide. Potendo regolare tale angolo è possibile selezionare la lunghezza d'onda utilizzando la formula:

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

nella quale, come mostrato in Figura 2.8, α e β sono rispettivamente gli angoli di incidenza e di riflessione, n la densità di scanalature per millimetro della grating, e k l'ordine del massimo di diffrazione. Al fine di ottenere un segnale più elevato si utilizza il primo massimo di diffrazione.

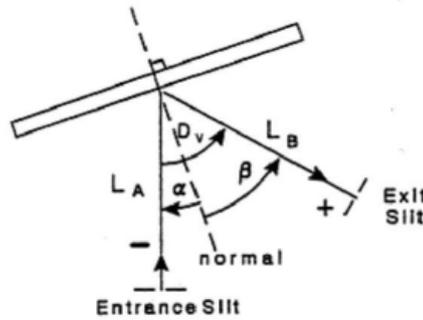


Figura 2.8: Rappresentazione schematica del reticolo di diffrazione in riflessione di un monocromatore

La grating, tuttavia, non ha la stessa efficienza di riflessione per tutte le lunghezze d'onda; in particolare questa caratteristica dipende dai suoi parametri di costruzione. La lunghezza d'onda per cui l'efficienza in riflessione della grating è massima è detta di *blaze*.

Al fine di avere una buona efficienza su un largo range, il monocromatore ha la possibilità di intercambiare due grating con lunghezza d'onda di blaze differenti: una di $1500nm$ e l'altra di $300nm$.

Alla luce di questa considerazione si può esaminare lo spettro per la lampada QTH ottenuto per le lunghezze d'onda selezionate dal monocromatore, rappresentato in Figura 2.9. Si nota che differisce da quello riportato in Figura 2.6 in quanto presenta una componente aggiuntiva proprio attorno alla lunghezza di blaze della grating utilizzata ($1500nm$). Si deve aggiungere che lo spettro misurato sarebbe potuto essere modificato anche dall'efficienza alle

varie lunghezze d'onda del piroelettrico (sensore di intensità del fascio), ma che ciò non accade per il fatto che se ne è usato uno con efficienza costante nel range della misura.

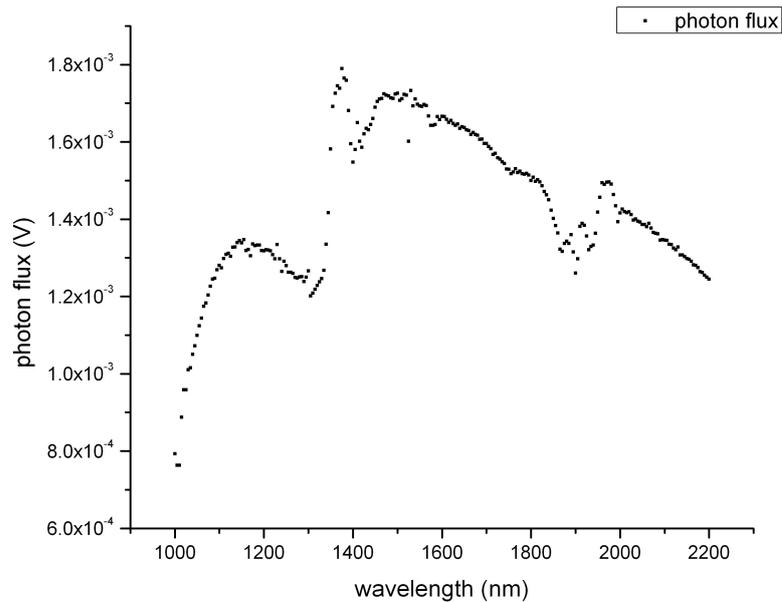


Figura 2.9: Spettro della lampada QTH misurato tramite il monocromatore con grating di blaze 1500 nm

Dato che l'intensità del fascio uscente dal monocromatore non è costante su tutte le λ , normalmente si divide il segnale di SPV per quello del fascio al fine di avere risultati riproducibili ed indipendenti dalla strumentazione.

Per lo SPEX 500M si hanno le seguenti caratteristiche:

- lunghezza focale 500 mm;
- intervallo meccanico 0 - 1500 nm;
- dispersione lineare 1.6 nm/mm;
- risoluzione 0.02 nm;
- accuratezza ± 0.05 nm;

- ampiezza fenditure 0 – 3000 μ m.

L'errore associato alla lunghezza d'onda selezionata dal monocromatore è determinato dalla larghezza delle fenditure e viene calcolato attraverso la formula:

$$\delta\lambda(nm) = 1.96 * \Delta w(mm) \quad (2.4)$$

nella quale 1.96 è un parametro fornito dal costruttore e Δw rappresenta proprio la larghezza a cui sono state impostate le fenditure per la misura.

La misura di energia dei fotoni del fascio è chiaramente affetta da una sua incertezza che può essere ottenuta con le regole di propagazione degli errori, ovvero tramite la formula:

$$\delta E = hc \frac{\delta\lambda}{\lambda^2} \quad (2.5)$$

Perciò l'errore associato all'energia del fascio cresce con l'energia stessa: si può vedere questo andamento nella Figura 2.10

2.4.4 Elettrodo sonda

Per misurare la variazione della tensione superficiale nella zona illuminata del campione, si utilizza una retina di rame che, posta a distanza ravvicinata alla superficie costituisce con essa un condensatore a facce piane parallele.

Il vantaggio di utilizzare una retina metallica sta nel fatto che può essere attraversata dal fascio senza che quest'ultimo ne venga modificato.

La sonda è collegata ad un transistor di tipo FET che, grazie alla sua alta impedenza in uscita, ha la funzione di isolare il sistema sonda campione e ne conserva la carica.

La sonda è mantenuta in posizione da un sostegno. Su questo è montato un supporto regolabile che ha la duplice funzione di allineare il campione e di agevolarne le operazioni di fissaggio.

Per schermare la sonda dalle radiazioni elettromagnetiche di rumore, il sistema sonda-campione viene posto all'interno di una gabbia di Faraday.

Il segnale viene poi mandato all'amplificatore lock-in.

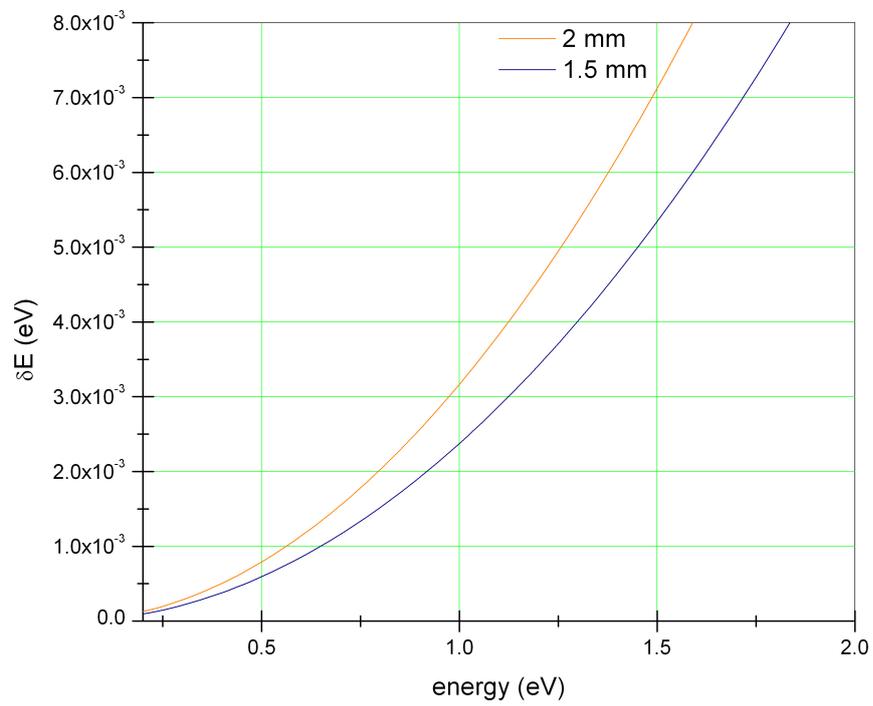


Figura 2.10: Incertezza sul valore di energia dei fotoni del fascio in uscita dal monocromatore in funzione dell'energia del fascio stesso, con fenditure di ampiezza 2 mm e 1.5 mm

2.4.5 Amplificatore Lock-in

L'amplificatore lock-in ha la caratteristica di poter riconoscere segnali molto piccoli, fino ad alcuni nanovolt, anche in mezzo a del rumore di diversi ordini di grandezza maggiore.

La tecnica sfruttata a tal fine è quella di *phase sensitive detection*: il lock-in individua la componente di segnale alla specifica frequenza e fase di riferimento data dal chopper e la confronta con il segnale di ingresso proveniente o dal piroelettrico o dall'elettrodo sonda.

2.4.6 Software MyLab

L'acquisizione del segnale viene effettuata da un software che svolge questo compito principalmente attraverso tre funzioni:

- *autoscale*;
- *ckScale*;
- *ckStable*;

Mentre le prime due servono principalmente ad impostare il fondoscala del lock-in al fine di minimizzare l'errore associato alla misura, la terza è responsabile del metodo di acquisizione del segnale. Nello specifico, *ckStable* controlla la stabilità attraverso delle letture del segnale intervallate da un secondo di distanza l'una dall'altra. Se il segnale non presenta variazioni superiori all'8% nelle prime cinque letture, il loro valor medio viene registrato in un file di testo. Se invece il controllo desse esito negativo, allora sarebbe reiterato per i successivi 26 secondi; raggiunto questo tempo massimo, se non è stato ottenuto un dato in linea con le richieste, il programma entra in modalità *mean-mode*: passa ad una scala superiore, evita la chiamata della funzione *ckStable*, considera 10 valori ad intervalli di un secondo e ne scrive su file il valor medio.

Capitolo 3

Metodologie e risultati sperimentali

Sono stati esaminati film di germanio impiantati sia con Ge^+ , sia con Sn^+ .

Le caratteristiche dei campioni sono riassunte in tabella 3.1 e saranno argomento dei successivi paragrafi di questo capitolo.

caratteristiche	S200	S500	C392
substrato:	SiO_2	SiO_2	Si, 4" wafer
spessore: film Ge (nm)	200	400	1500
ottenuto per:	sputtering	sputtering	CVD
ioni impiantati:	Ge^+	Ge^+	Sn^+
energia d'impianto:	300 keV	300 keV	45 keV
a temperatura:	RT	RT	RT
dose d'impianto:	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{15}$
strato protettivo:	assente	assente	SiN_x
di spessore:	-	-	11 nm

Tabella 3.1: caratteristiche dei campioni

3.1 Campioni impiantati con ioni di germanio

I campioni impiantati con ioni di germanio sono denominati con le sigle S200 ed S500. Sono entrambi formati da un substrato di SiO_2 sul quale è stato depositato per *sputtering* un film sottile di germanio. I campioni si differenziano unicamente per lo spessore del film, che misura 200 nm nell'S200, e 400 nm nel S500. Lo sputtering è una tecnica ormai consolidata e di am-

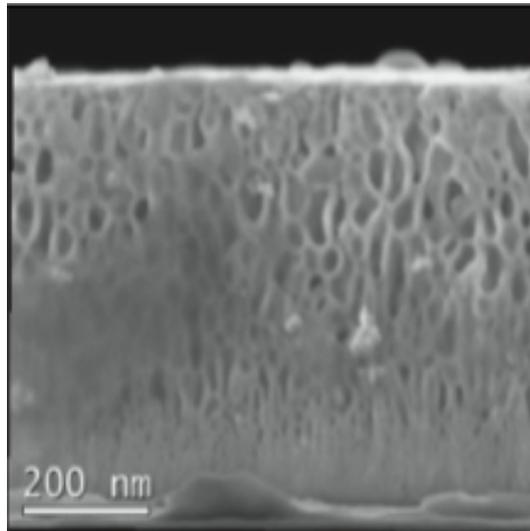


Figura 3.1: Analisi SEM per il film di spessore 400 nm, impiantato a 300 keV con la dose di $2 \cdot 10^6$ [6]

pio uso in campo industriale, consiste nel formare uno strato di materiale depositandone gli atomi su di un substrato. Gli atomi si depositeranno in maniera casuale attraverso meccanismi di scattering. Per ottenere un film di germanio, un campione di tale materiale viene bersagliato con degli ioni pesanti (tipicamente con energia non superiore ad 1 keV). In questo modo gli atomi Ge sono diffusi in tutte le direzioni, in particolare si depositeranno sul substrato posto nelle immediate vicinanze.

I campioni S200 e S500 sono stati successivamente impiantati con un fascio di ioni Ge^+ di energia 300 keV. La dose d'impianto, ovvero il flusso di ioni, è pari a $2 \cdot 10^6 \text{ ioni/cm}^2$; l'operazione è stata eseguita a temperatura ambiente.

In entrambi i film l'impiantazione ha comportato la comparsa della struttura porosa superficiale. Attraverso analisi SEM, è stato osservato che la morfologia dei pori è la stessa sia per i film di spessore 200 nm, sia per quelli di 400 nm. Una fotografia SEM per il campione S500 era già stata mostrata nel primo capitolo, per semplicità si è scelto di riportarla in Figura 3.1.

Come si può notare, i pori non presentano la medesima regolarità mostrata nei campioni bulk (vedi Figura 1.7d), tuttavia riescono a penetrare, sotto le medesime condizioni di impianto, molto più in profondità. Per i film S200 e S500 il raggio dei pori, misurato da [6], è pari a $11 \pm 5 \text{ nm}$.

Un altro fenomeno di elevata importanza che si presenta nel corso dell'impiantazione consiste nell'aumento dello spessore del campione. Definiamo innanzitutto il numero di *displacement per atom* (dpa) come il numero medio calcolato di spostamenti compiuti da ciascun atomo a seguito del bombardamento con gli ioni. Chiaramente, il numero di dpa è proporzionale all'energia e al numero degli ioni. La relazione che lega la crescita verticale con le dpa

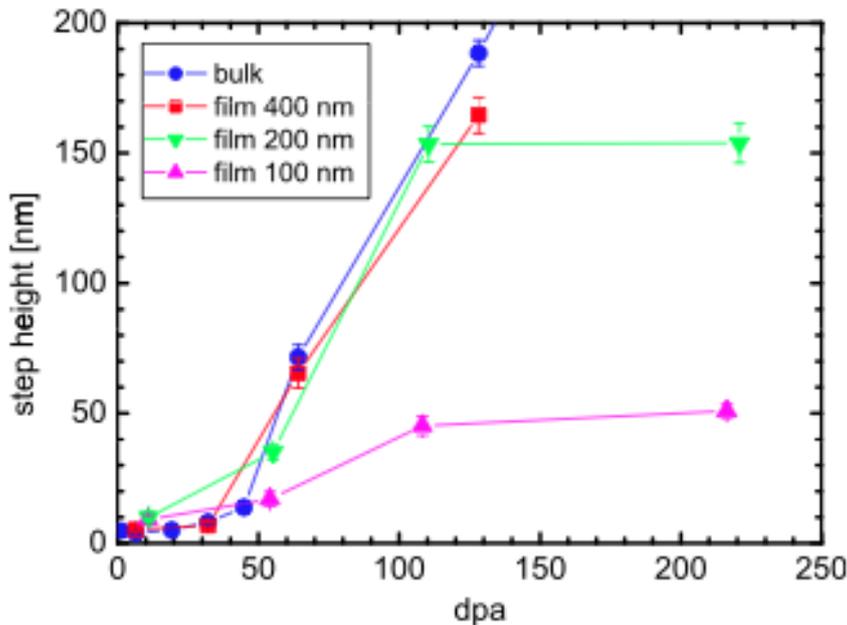


Figura 3.2: Aumento dello spessore di vari campioni di germanio impiantati a 300 keV (bulk, film 400 nm, film 200nm) e 150keV (film 150 nm) [6]

è stata determinata da [6], studiando gli effetti dell'impiantazione su vari campioni (sia bulk, sia film) attraverso un'analisi condotta con il microscopio a forza atomica. Il risultato dello studio appena citato è rappresentato in Figura 3.2.

Mentre nei campioni bulk la dilatazione verticale cresce con andamento pressoché lineare (quindi non esiste un'altezza massima raggiungibile in spessore) nei film l'accrescimento tende a saturare.

Dal confronto delle Figure 3.2 e 3.1, si può dedurre che sicuramente anche il film inizialmente spesso 200 nm sarà completamente poroso dopo l'impiantazione e che, molto probabilmente, lo spessore del film è prossimo al valore di saturazione.

I campioni sono stati depositati e impiantati presso il Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'UNICT.

3.2 Campione impiantato con ioni di stagno

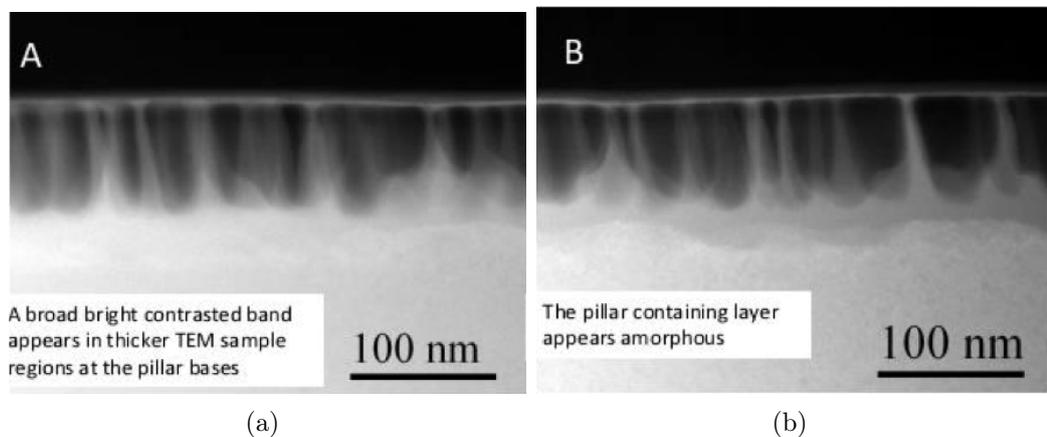


Figura 3.3: Analisi TEM per film ($1.5\mu\text{m}$) di Ge , impiantato con Sn^+ , 45keV , $5 \cdot 10^{15}\text{ioni}/\text{cm}^2$, RT

Il campione impiantato con ioni di stagno viene denominato con la sigla C392. È costituito da un substrato - ovvero un wafer di silicio dallo spessore di 4 pollici - sul quale è depositato per *Chemical Vapor Deposition* (CVD) uno strato omogeneo spesso $1.5\mu\text{m}$, di germanio.

Al fine di proteggerla dalla contaminazione di impurità e quindi da processi ossidativi, la superficie del campione è stata ricoperta da uno strato di SiN_x dello spessore di 11 nm.

Sul campione sono stati successivamente impiantati degli ioni di stagno con energia 45 keV, alla temperatura ambiente e con una dose di $5 \cdot 10^{15} \text{ioni/cm}^2$.

Anche su questo campione l'impiantazione ha prodotto la formazione di una struttura nanoporosa. In particolare la forma dei pori dipende anche dalle caratteristiche dello strato in SiN_x : a parità di dose ed energia d'impianto, lo strato protettivo, se presente, fa sì che i pori siano regolari e presentino una certa simmetria a nido d'ape (Figura 3.5). Profondità e diametro dei pori sono rispettivamente inversamente e direttamente proporzionali allo spessore di SiN_x .

Dopo il processo dell'impiantazione la struttura cristallina del materiale risulta notevolmente danneggiata dall'elevata energia cinetica degli ioni impiantati, perciò il campione viene, come ultimo procedimento per la sua preparazione, sottoposto a ricottura.

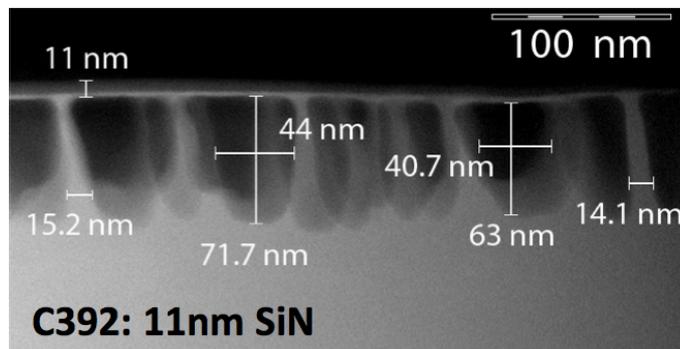


Figura 3.4: Analisi TEM per film ($1.5 \mu\text{m}$) di Ge, impiantato con Sn^+ , 45keV , $5 \cdot 10^{15} \text{ioni/cm}^2$, RT ; sezione trasversale con misure dimensione dei pori

I pori presenti sulla superficie hanno mediamente raggio di 40 nm e profondità di 70 nm. Una fotografia, ottenuta con analisi TEM (*Transmission Electron Microscopy*) da [9], in cui sono indicate le dimensioni dei pori è mostrata in Figura 3.4.

Il campione è stato successivamente monitorato con analisi: AFM (*Atomic Force Microscope*) e SEM (*Scansion Electron Microscopy*). Il risultato di tali analisi è riportato nelle successive figure: 3.5, 3.6. [9]

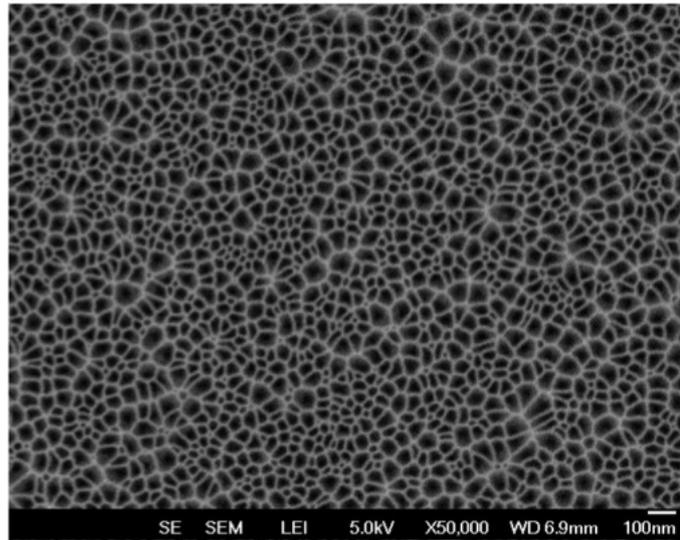
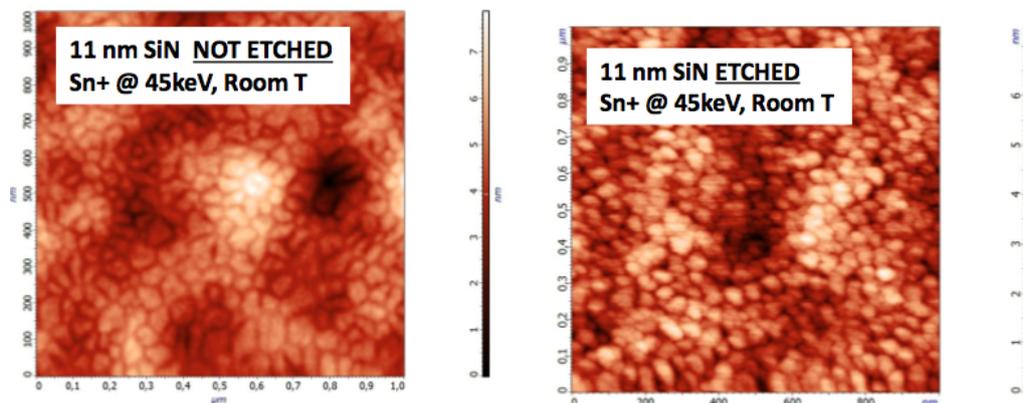


Figura 3.5: Analisi SEM per film ($1.5\mu\text{m}$) di Ge, impiantato con Sn^+ , 45keV , $5 \cdot 10^{15}\text{ioni}/\text{cm}^2$, RT ; si può notare la struttura a nido d'ape

Un aspetto particolarmente importante del campione consiste nella presenza dello strato protettivo di SiN_x . La deposizione di SiN_x ha lo scopo di passivare la superficie e proteggerla da ossidazione. Una superficie passivata risulta però priva di una regione di carica spaziale e quindi le sue proprietà ottiche non sono osservabili con SPV. Pertanto sarà necessario rimuovere lo strato di SiN_x prima di procedere con la SPS.

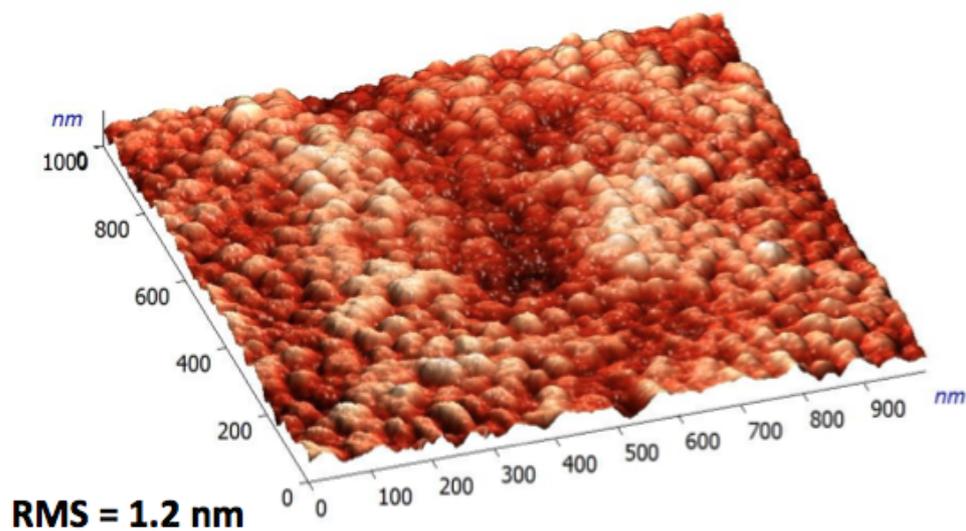
La rimozione dello strato passivante avviene effettuando un attacco chimico (*etching*) in HF diluito. Una volta effettuato l'etching la superficie rimane tuttavia esposta e viene in poco tempo colpita dal processo ossidativo. Al fine di limitare gli effetti dell'ossidazione, si è scelto di misurare il segnale di SPV subito dopo la rimozione dello strato passivante. Come suggerito da [9] (in comunicazione privata), si è effettuato un attacco chimico della durata di 5 minuti in una soluzione di HF diluito al 5%.

Per le analisi effettuate dalla Fondazione Bruno Kessler [9], riportate nelle figure di questo paragrafo, il campione è stato sottoposto ad una soluzione



(a) in presenza dello strato protettivo di SiN_x , 2D

(b) dopo la rimozione del SiN_x , 2D



(c) dopo la rimozione del SiN_x , 3D

Figura 3.6: Analisi AFM per film ($1.5\mu\text{m}$) di Ge, impiantato con Sn^+ , 45keV , $5 \cdot 10^{15}\text{ioni}/\text{cm}^2$, RT

allo 0.9 % di HF per un tempo pari ad un minuto.

Si riassumono le caratteristiche morfologiche della struttura nanoporosa presentata dai campioni S200, S500, C392 nella tabella 3.2.

caratteristiche	S200	S500	C392
raggio medio (nm)	11 ± 5	11 ± 5	$\simeq 40$
profondità (nm)	tutto il film	tutto il film	$\simeq 70$
forma delle colonne	non regolare	non regolare	regolare
spessore delle pareti (nm)	$\simeq 10$	$\simeq 10$	$\simeq 14$

Tabella 3.2: caratteristiche morfologiche della struttura nanoporosa presentata dai campioni esaminati

3.3 Risultati sperimentali

In questa sezione verranno esposti i risultati sperimentali ottenuti dall'analisi del segnale SPV dei tre campioni studiati.

3.3.1 Configurazione dell'apparato sperimentale

In una prima fase l'attività sperimentale è stata volta a determinare la configurazione degli strumenti che fornisce il giusto compromesso tra errore associato alla misura e qualità del segnale. Il parametro che regola questi due aspetti è l'intensità del fascio che incide sul campione, a sua volta dipendente dall'ampiezza delle fenditure del monocromatore. Come espresso nelle equazioni 2.5 e 2.4, errore associato all'energia dei fotoni δE ed intensità del fascio sono entrambi direttamente proporzionale all'ampiezza delle fenditure.

Si può vedere in Figura 3.7 il confronto tra due spettri SPV normalizzati per il campione S500; dato che il segnale preso con l'ampiezza delle fenditure regolata a 2mm risulta essere - seppur di minor intensità - sufficiente

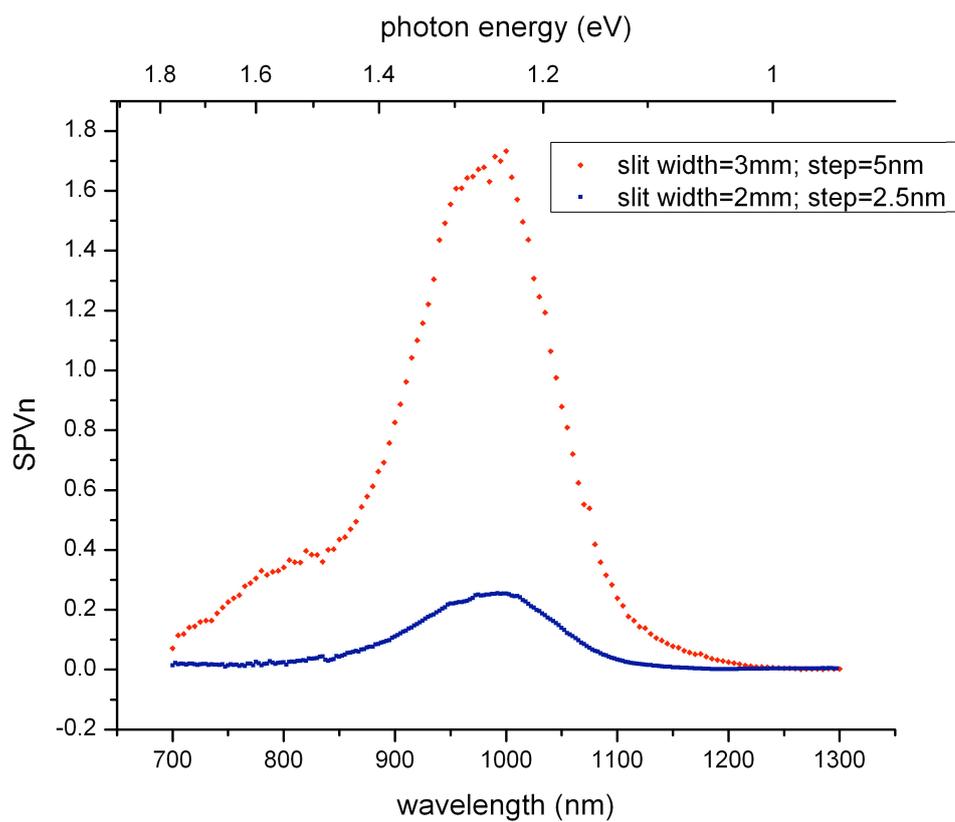


Figura 3.7: S500, SPS in due diverse configurazioni: con ampiezza delle fenditure e step dell'acquisizione impostati a: 2mm , 2.5nm (rossa) e 3mm , 5nm (blu); i segnali sono normalizzati

per la determinazione del massimo, si è scelto di utilizzare un tale set-up dell'apparato. Quando poi il segnale del campione in esame risultava essere particolarmente intenso, si è chiaramente optato per una diminuzione dell'apertura delle fenditure del monocromatore in modo da avere un'incertezza minore.

Secondariamente il grafico confronta due misure in cui cambia lo step di acquisizione. Naturalmente un minore step produce uno spettro più dettagliato, a scapito però del tempo necessario per l'acquisizione dell'intero spettro. Allora, l'approccio utilizzato è stato quello di sfruttare la rapidità della misura ottenuta con uno step elevato per la determinazione approssimativa della posizione del massimo del segnale. Successivamente si è potuta aumentare la precisione diminuendo lo step e limitando lo spettro alle lunghezze d'onda di interesse.

Un ulteriore aspetto su cui si è posta attenzione consiste nel fatto che il fascio usato per illuminare il campione non è perfettamente monocromatico; contiene infatti le componenti di lunghezza d'onda pari a $\lambda/2$, $\lambda/3$ etc. Come indicato nell'equazione 2.3, queste componenti sono dovute ai massimi di ordine 2, 3 etc. che vengono diffratte alla stessa direzione angolare del primo massimo di lunghezza d'onda λ .

Anche se l'intensità di queste componenti è molto piccola, il loro effetto sull'SPV non può essere trascurato; al fine di eliminarle è stato applicato, all'ingresso del monocromatore, un filtro capace di tagliare tutte le lunghezze d'onda inferiori a 750 nm. È stato poi riacquisito il segnale SPV per lo spettro di interesse, ed infine è stato fatto un confronto tra le due misure normalizzate rappresentandole nello stesso grafico (come quello di Figura 3.8).

Tale confronto ha permesso di notare che l'applicazione del filtro non ha modificato la forma del segnale in nessun campione, pertanto essendo non significativo il contributo dei fotoni con energia doppia rispetto a quella selezionata, si è concluso che l'applicazione del filtro era superflua.

D'altro canto l'applicazione di un filtro ha lo svantaggio di ridurre l'intensità del segnale, perciò in fase di normalizzazione si aumenta l'entità del rumore per effetto dell'operazione matematica di dividere per un flusso molto piccolo.

In conclusione si è scelto di tenere in considerazione le misure effettuate

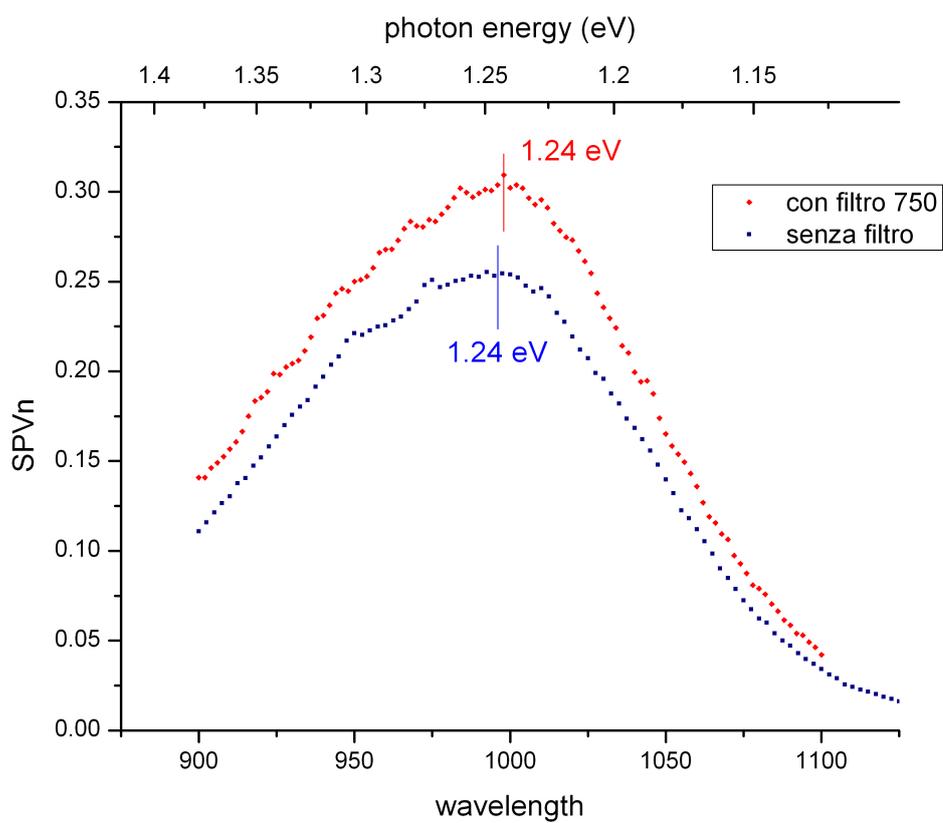


Figura 3.8: S500: confronto tra i segnali SPV normalizzati con e senza il filtro; ampiezza fenditure = 2mm, step d'acquisizione = 2nm

senza l'utilizzo di alcun filtro.

3.3.2 Risultati sperimentali relativi ai film impiantati Ge^+

Come mostrato in Figura 3.8, il valore di bandgap mostrato dal campione S500 è pari a $1.24 \pm 0.07 eV$. Per il campione S200, il valore di bandgap ricavato è di $1.22 \pm 0.07 eV$.

L'incertezza attribuita alla misura è data principalmente dall'errore associato alla determinazione del massimo del segnale: si è stimato tale errore essere pari ad un quarto del fondoscala usato. Invece, come si può vedere dal grafico di Figura 2.10, l'errore sperimentale è molto piccolo per il valore di energia dei picchi determinati; il suo valore cade sulla terza cifra decimale. Una somma in quadratura delle due componenti di errore dà l'incertezza totale della misura.

Dalla Figura 3.8 si nota dunque un'accordo, entro gli errori, tra le misure di bandgap per i due film impiantati Ge^+ . È invece netta la discrepanza tra il valore di bandgap misurato per i film e quello del germanio bulk, pari a $0.68 eV$.

Probabilmente tale aumento dell'energia di bandgap è da ricondurre al confinamento quantico degli elettroni all'interno della struttura porosa. Le pareti dei nanopori, spesse alcune unità di nanometri, sono minori della lunghezza d'onda di Debye per gli elettroni all'interno del germanio (stimata attorno a 20 nm [10]). L'elettrone, essendo localizzato principalmente all'interno del materiale e non coinvolto in fenomeni di scattering, può essere trattato come una particella libera confinata in una buca di potenziale. I livelli energetici che all'interno della banda potevano essere considerati come continui, ora si discretizzano e di conseguenza aumenta la distanza tra il massimo della banda di valenza e il minimo (occupabile) di quella di conduzione.

Inoltre, è interessante notare la discrepanza tra le intensità dei segnali misurati sulle superfici dei due film. Si riporta a tal fine un grafico in cui i due segnali non sono stati normalizzati in Figura 3.9 a pagina 40.

Si ritiene che l'intensità del segnale del film S200 sia più elevata per il maggior rapporto tra la superficie esposta e il volume occupato dal materia-

le. Infatti, a determinare l'intensità del segnale è l'efficienza del fenomeno di creazione di coppie di portatori di carica seguito dalla redistribuzione delle cariche all'interno del materiale. La creazione di coppie si ha principalmente alla superficie perché è un meccanismo vincolato all'interazione degli elettroni con i fotoni, il cui cammino medio è molto breve all'interno del materiale. L'impianto eseguito nelle stesse condizioni per entrambi i campioni ha fatto sì che, come mostrato dal grafico in Figura 3.2, lo spessore dei due film sia aumentato circa della medesima quantità. Perciò, seppur la superficie esposta (costituita principalmente dalle pareti interne dei pori) sia aumentata della stessa quantità per i due film, è ragionevole pensare che il maggior volume occupato dal film più spesso comporti un rapporto superficie/volume sfavorevole per il segnale SPV di quest'ultimo.

3.3.3 Risultati sperimentali relativi al film impiantato Sn^+

Per quanto riguarda il C392, non è invece stato possibile una determinazione del bandgap energetico. Come suggerito da Giubertoni e altri [comunicazione privata], per rimuovere lo strato di SiN_x , il campione è stato sottoposto ad etching con una soluzione di HF al 5% per 5 minuti. Si è poi proceduto con la spettroscopia, ma il suo esito è stato negativo, il C392 non ha presentato alcun segnale SPV.

Rimuovendolo dal sostegno, il campione si è rotto in due piastrine che hanno permesso di avere un campione C1 su cui rieseguire l'etching ed un campione di riferimento C2.

La resistività superficiale del frammento è stata misurata dopo averlo sottoposto nuovamente all'etching; la misura è stata presa tramite un multmetro posizionandone i puntali ai capi del frammento, avendo cura di scegliere i punti di contatto alla stessa distanza reciproca. Di seguito si riportano in tabella 3.3 i risultati di tale misura ripetuta tra un etching e l'altro.

Come si può notare l'effetto dell'etching è quello di aumentare la resistività del campione, questo è un effetto anomalo; infatti, supponendo che l'assenza di segnale fosse dovuta alla non totale rimozione dello strato di

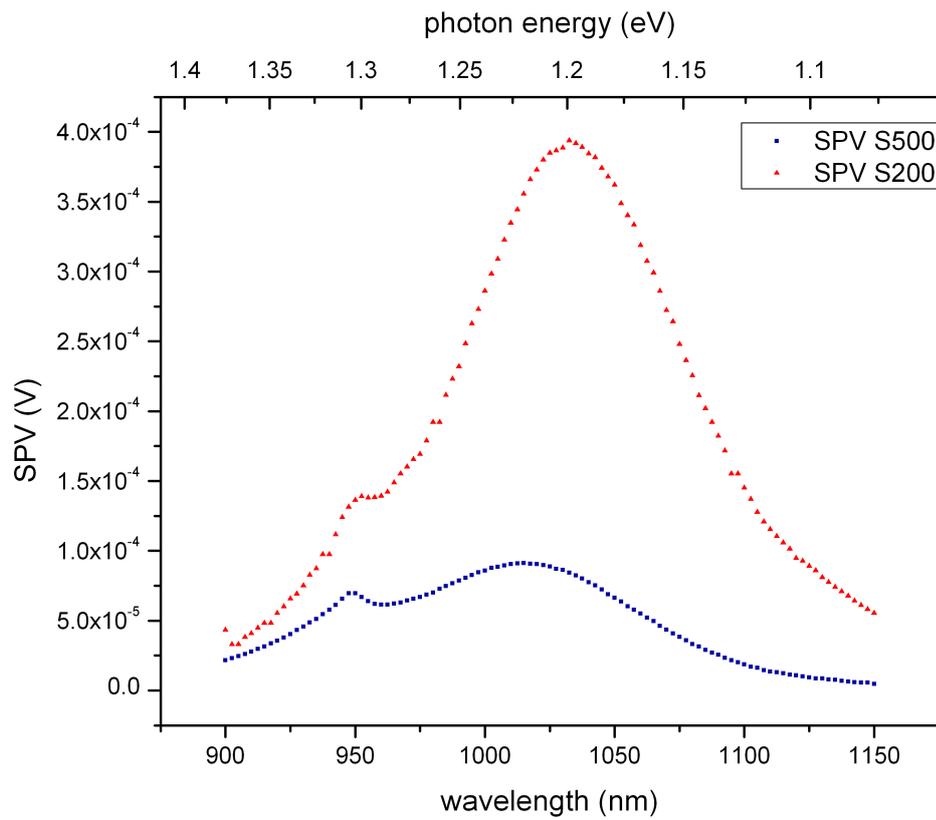


Figura 3.9: Confronto tra i segnali SPV non normalizzati dei campioni S200 e S500; ampiezza delle fenditure = 2 mm

tempo totale di etching	% di HF in soluzione	resistività ($\Omega * m$)	
		C1	C2
5 min	5	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
+5 min	5	$4.9 \cdot 10^{-3}$	-
+5 min	8	$8.0 \cdot 10^{-3}$	-

Tabella 3.3: resistività C392 a distanza di vari etching

SiN_x , ci si aspettava che un secondo etching rimuovesse del tutto l'isolante, diminuendo la resistività del film.

Si riconduce la spiegazione per cui non è stato ottenuto alcun segnale SPV a più cause diverse tra loro, le cui conseguenze, sommate, hanno portato alla scomparsa del segnale.

Gli ioni Sn^+ sono stati impiantati ad un'energia molto più bassa dell'energia a cui sono stati impiantati gli ioni Ge^+ sugli altri film analizzati. Di conseguenza, essendo la struttura nanoporosa del film C392 molto meno estesa in profondità, la sua superficie esposta è aumentata solo leggermente dopo l'impianto (in tabella 3.2 sono riportate le dimensioni dei pori nei vari campioni). In definitiva il segnale SPV del C392 sarebbe stato in ogni caso molto lieve: il picco del segnale, misurato da [8] su un campione analogo, è circa di $3 \cdot 10^{-6}V$.

La seconda causa a cui si attribuisce l'assenza di segnale è dovuta alla possibile non redistribuzione dei portatori di carica. La presenza di ioni Sn^+ fa sì che la velocità di ricombinazione dei portatori sia notevolmente incrementata, di conseguenza la creazione di una coppia non viene seguita dall'allontanamento reciproco delle cariche che si ricombinano quasi immediatamente.

Un'altra causa che non può essere completamente esclusa riguarda l'operazione di etching. Un attacco con una soluzione di acido troppo forte può causare, oltre alla dissoluzione dello strato passivante, un danno alla superficie porosa del germanio. Questo comporterebbe una diminuzione del segnale al di sotto della sensibilità dell'apparato.

Per concludere il capitolo si riportano in tabella i valori di bandgap energetico misurati per i campioni:

campione	bandgap energetico
S200	1.22 ± 0.07 eV
S500	1.24 ± 0.07 eV
C392	non definito

Tabella 3.4: misure di bandgap energetico

Capitolo 4

Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi era quello di misurare la variazione delle proprietà optoelettroniche del germanio dovuta alla presenza di strutture nanoporose. La particolarità di questo tipo di strutture è che si ottengono da processi relativamente semplici e già utilizzati in campo industriale. Perciò le loro possibili applicazioni interessano svariati ambiti, tra cui quello dell'elettronica digitale dove il germanio presenta la caratteristica di essere un materiale ad alta integrabilità con il silicio.

Al fine di studiare le proprietà optoelettroniche, sono stati misurati i valori di fototensione superficiale per lo spettro di lunghezze d'onda che comprende il visibile e parte dell'infrarosso. Da questi spettri sono stati successivamente ricavati i valori di bandgap energetico.

Per l'acquisizione dei dati è stata utilizzata la tecnica di Surface Photovoltage Spectroscopy, con la configurazione Metal-Insulator-Semiconductor. Nel corso dello studio è stata posta particolare attenzione alla configurazione dell'apparato sperimentale. È stato osservato che il set-up che permette l'identificazione dell'energia di bandgap con l'errore più piccolo necessita del giusto compromesso tra qualità del segnale ed errore strumentale. La configurazione che ha permesso un simile risultato dipende dal campione in analisi; per quelli studiati è stata trovata con fenditure impostate ad un'ampiezza di 1.5mm.

I tre campioni studiati presentavano caratteristiche morfologiche superficiali differenti dovute alle diverse condizioni con cui sono stati preparati.

È stato osservato che i film ottenuti attraverso sputtering sono quelli in cui l'impiantazione produce una struttura meno definita ma capace di generare un segnale di fototensione superficiale con intensità abbastanza elevata.

A parità di film e di condizione d'impianto, l'intensità del segnale SPV - indice della sensibilità alla lunghezza d'onda della radiazione incidente - è risultata maggiore nel film con minor spessore. Questo risultato è stato ricondotto al rapporto superficie su volume, che per il film meno spesso è presumibilmente pari al massimo valore raggiungibile.

Per quanto riguarda il campione impiantato con ioni di stagno, la cui realizzazione prevede l'impiantazione a dose elevata su film ottenuti per Chemical Vapor Deposition, non è stato possibile misurare il segnale SPV. In studi precedenti era stato supposto che la lieve intensità del segnale presentato da questo campione fosse dovuta a molteplici cause tra cui la presenza di ossido superficiale e la non completa rimozione dello strato passivante. Quindi, in questo studio, la misura del segnale di fototensione superficiale è stata svolta subito dopo dell'etching, operazione avvenuta con una percentuale di acido lievemente superiore a quella usata in precedenza. Il valore nullo del segnale ha fatto pensare che l'etching potesse aver distrutto la struttura nanoporosa, diminuendo il rapporto superficie/volume e facendone conseguentemente abbassare il segnale al di sotto della sensibilità dell'apparato strumentale. Pertanto la debolezza del segnale, che sarebbe potuto esser misurato, è stata attribuita alla combinazione degli effetti prodotti dalle dimensioni ridotte della superficie nanoporosa (dovuta all'impiantazione a bassa energia) e dalla velocità di ricombinazione dei portatori di carica, che risulta essere incrementata dalla presenza degli ioni Sn^+ .

In conclusione sono stati ottenuti due interessanti risultati. Il primo è di interesse per le applicazioni che sfrutteranno il germanio per le sue proprietà ottiche, che quindi potranno avvalersi di un materiale con bandgap ora noto e che, per avere una maggiore sensibilità ottica, potranno prediligere il campione con costi di produzione più bassi. Il secondo riguarda invece l'altro tipo di film analizzati, cioè quelli impiantati con ioni Sn^+ ad alta dose e con bassa energia. Questi sono candidabili alle applicazioni che necessitano di materiali con struttura porosa regolare, e in cui è richiesto che la superficie sia passivata.

Elenco delle figure

1.1	Rappresentazione unidimensionale del potenziale a cui è sottoposto un elettrone di un atomo di un cristallo	2
1.2	Bandgap diretto ed indiretto	3
1.3	Struttura a bande del germanio e dello stagno calcolate usando il metodo <i>nonlocal empirical pseudopotential</i> [4]	5
1.4	Struttura a bande della lega GeSn alle concentrazioni di (partendo da sinistra): 5%, 15%, 25% [4]	6
1.5	X-TEM di germanio impiantato con ioni Ge ⁺ a 300keV con una dose di: 5 x 10 ¹⁵ cm ⁻² (sinistra), 1 x 10 ¹⁶ cm ⁻² (centro), 4 x 10 ¹⁶ cm ⁻² (destra). [5]	6
1.6	Simulazioni SRIM per il calcolo di vacanze di germanio impiantato con ioni di energia 300 keV (curva tratteggiata) e 150 keV (curva continua). [6]	7
1.7	Fotografie SEM di campioni di Ge di spessore 400nm impiantato con Ge ⁺ a 300keV, RT.	8
2.1	Piegatura superficiale delle bande di un semiconduttore di tipo n	13
2.2	Meccanismi di super-bandbending [7]	14
2.3	Meccanismi di sub-bandgap illumination [7]	15
2.4	Diagramma delle bande tipico di un campione a film sottile; in condizioni di buio (linea continua) e illuminati (linea tratteggiata)	17
2.5	Schema a blocchi dell'apparato SPS in configurazione MIS [8]	17

2.6	Spettri di un corpo nero (1), di una superficie di tungsteno (2), e di un corpo rigido (3) con emissività 0.425 tutti alla stessa temperatura di 3100 K	19
2.7	Monocromatore con reticolo a riflessione	20
2.8	Rappresentazione schematica del reticolo di diffrazione in riflessione di un monocromatore	21
2.9	Spettro della lampada QTH misurato tramite il monocromatore con grating di blaze 1500 nm	22
2.10	Incertezza sul valore di energia dei fotoni del fascio in uscita dal monocromatore in funzione dell'energia del fascio stesso, con fenditure di ampiezza 2 mm e 1.5 mm	24
3.1	Analisi SEM per il film di spessore 400 nm, impiantato a 300 keV con la dose di $2 \cdot 10^6$ [6]	28
3.2	Aumento dello spessore di vari campioni di germanio impiantati a 300 keV (bulk, film 400 nm, film 200nm) e 150keV (film 150 nm) [6]	29
3.3	Analisi TEM per film ($1.5\mu m$) di Ge , impiantato con Sn^+ , $45keV$, $5 \cdot 10^{15}ioni/cm^2$, RT	30
3.4	Analisi TEM per film ($1.5\mu m$) di Ge, impiantato con Sn^+ , $45keV$, $5 \cdot 10^{15}ioni/cm^2$, RT ; sezione trasversale con misure dimensione dei pori	31
3.5	Analisi SEM per film ($1.5\mu m$) di Ge, impiantato con Sn^+ , $45keV$, $5 \cdot 10^{15}ioni/cm^2$, RT ; si può notare la struttura a nido d'ape	32
3.6	Analisi AFM per film ($1.5\mu m$) di Ge, impiantato con Sn^+ , $45keV$, $5 \cdot 10^{15}ioni/cm^2$, RT	33
3.7	S500, SPS in due diverse configurazioni: con ampiezza delle fenditure e step dell'acquisizione impostati a: 2mm , 2.5nm (rossa) e 3mm , 5nm (blu); i segnali sono normalizzati	35
3.8	S500: confronto tra i segnali SPV normalizzati con e senza il filtro; ampiezza fenditure = 2mm, step d'acquisizione = 2nm	37
3.9	Confronto tra i segnali SPV non normalizzati dei campioni S200 e S500; ampiezza delle fenditure = 2 mm	40

Elenco delle tabelle

3.1	caratteristiche dei campioni	27
3.2	caratteristiche morfologiche della struttura nanoporosa presentata dai campioni esaminati	34
3.3	resistività C392 a distanza di vari etching	41
3.4	misure di bandgap energetico	42

Bibliografia

- [1] Helmut Foll, Jurgen Carstensen, and Stefan Frey. Porous and nanoporous semiconductors and emerging applications. *Journal of Nanomaterials*, 2006(91635):1–10, 2006.
- [2] Joseph Callaway. *Energy Band Theory*. Academic Press New York and London, 1964.
- [3] P. Boucaud, M. El Kurdi, 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 [invited]. *Photonics Research*, 1(3):102 – 109, 2013.
- [4] Suyog Gupta, Blanka Magyari-Kope, Yoshio Nishi, and Krishna C. Saraswat. Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain. *Journal Of Applied Physics*, 113(073707), 2013.
- [5] D. Cavalcoli, B. Fraboni, G. Impellizzeri, L. Romano, E. Scavetta, and M.G. Grimaldi. Optoelectronic properties of nanoporous ge layers investigated by surface photovoltage spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, 196:175 – 178, 2014.
- [6] L. Romano, G. Impellizzeri, L. Bosco, F. Ruffino, and M. Miritello. Nanoporosity induced by ion implantation in deposited amorphous Ge thin films. *Journal Of Applied Physics*, 111(113515), 2012.
- [7] Leeor Kronik and Yoram Shapira. Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and

- electrical engineering. *Surface and Interface Analysis*, 31:954 – 965, 2001.
- [8] Carmine Mattia. *Proprietà ottiche ed elettriche di film di Ge impiantati con Sn*. Tesi di laurea, Università degli Studi di Bologna, 2013.
- [9] D. Giubertoni, M. Secchi, S. Gupta, J.L. Colaux, F. Meirer, E. Demenev, R. Gwilliam, C. Jeynes, A. Parisini, S. Gennaro, L. Vanzetti, E. Iacob, and M. Bersani. Regular nano-void formation on Ge films on Si using Sn ion implantation through silicon nitride caps. Technical report, Fondazione Bruno Kessler, Trento, Italy, 2013.
- [10] A. Evandri. *Proprietà ottiche di film sottili di germanio nanoporoso*. Tesi di laurea, Università degli Studi di Bologna, 2013.
- [11] D. Cavalcoli. Ge poroso Sn Trento. Technical report, Alma Mater Studiorum, 2014.
- [12] R. Eisberg and R. Resnick. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids and Particles*. John Wiley and Sons, 1985.
- [13] P. Boucaud, M. El Kurdi, 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. *Photonics Research*, 1(3):102 – 109, October 2013.
- [14] Alexander A. Tonkikh, Christian Eisenschmidt, Vadim G. Talalaev, Nikolay D. Zakharov, Joerg Schilling, Georg Schmidt, and Peter Werner. Pseudomorphic gesn/ge(001) quantum wells: Examining indirect band gap bowing. *Applied Physics Letters*, 103(032106), 2013.

Ringraziamenti

I miei ringraziamenti vanno alla professoressa Daniela Cavalcoli che mi ha aiutato a redigere questa tesi mostrando sempre professionalità, disponibilità e cortesia.

Inoltre, dato che con questo lavoro si conclude una prima fase del mio percorso di studi, vorrei ringraziare tutti coloro che mi hanno supportato negli ultimi tre anni.

Infine un Grazie va a coloro che, nel corso della mia educazione, mi hanno fornito gli strumenti necessari per intraprendere gli Studi.