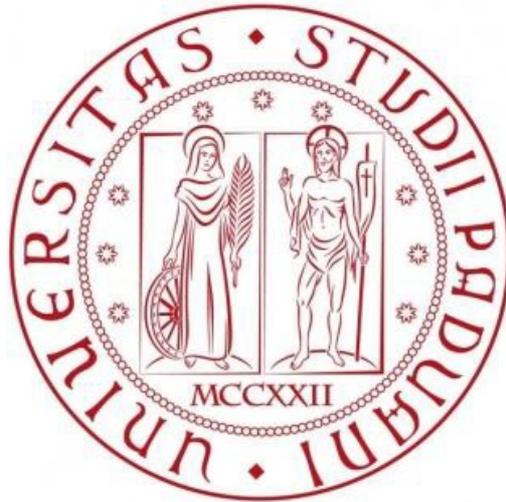


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA GALILEO GALILEI

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN FISICA

Diffusione e attivazione elettrica di As in Ge a seguito di impianto ionico e laser thermal annealing

Relatore: Enrico Napolitani

Laureando: Lucia Scapin

Anno Accademico 2013/2014

Sommario

1. Introduzione.....	2
2. Laser Thermal Annealing per la realizzazione di giunzioni elettriche nei semiconduttori	4
3. Metodologie sperimentali	9
4. Preparazione dei campioni e risultati sperimentali	12
5. Simulazioni di diffusione	15
6. Conclusioni	22
7. Bibliografia	23

1. Introduzione

La microelettronica è, al giorno d'oggi, un punto fondamentale dell'avanzamento tecnologico e permette la creazione di dispositivi sempre più innovativi e con applicazioni in campi molto diversi tra loro. Essi si basano principalmente su *transistors*, i quali sono costituiti (tra le altre cose) da un sottile strato di semiconduttore debolmente drogato. Il primo *transistor*, inventato nel 1947 presso i Bell Telephone Laboratories, fece vincere ai suoi inventori John Bardeen, Walter Brattain e William Shockley il premio Nobel per la fisica nel 1956. Il semiconduttore che venne utilizzato in quel primo modello fu germanio mentre i moderni transistors, i MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), utilizzano il silicio.

Questi dispositivi sono costituiti da una lamina di semiconduttore i cui estremi, *source* e *drain*, sono fortemente drogati in modo opposto al resto del materiale, formando quindi delle giunzioni. Un sottile strato di isolante separa il substrato dal *gate*, che è un terminale che controlla il passaggio di cariche tra *source* e *drain* tramite una differenza di potenziale: il MOSFET agisce quindi da interruttore. Le scelte di utilizzare il silicio in sostituzione al Ge fu dovuta al fatto che è possibile utilizzare lo stesso ossido termico SiO_2 quale materiale isolante, mentre ciò non è possibile con il Ge a causa dell'instabilità del suo ossido. Inoltre la sua abbondanza in natura e la sua resistenza meccanica e termica hanno reso il silicio il semiconduttore più utilizzato nei dispositivi di microelettronica.

Recentemente, è stata dimostrata la necessità di sostituire il SiO_2 con nuovi materiali più isolanti *high-k* realizzati per deposizione anziché per ossidazione termica, che ha fatto rinascere l'interesse per il Ge. Esso infatti, pur essendo compatibile con i processi di produzione industriale attualmente impiegati per produrre dispositivi a base di Si, presenta numerosi vantaggi: una elevata mobilità dei portatori di carica, minori temperature di processo e minore *band-gap*,

Negli ultimi anni si è cercato di ridurre il più possibile le dimensioni dei componenti dei transistor in modo da aumentare il loro numero per unità di superficie migliorando così le prestazioni del circuito integrato, ma ciò porta inevitabilmente a fenomeni indesiderati quali l'aumento della resistenza in serie. Essa è inversamente proporzionale alla profondità di giunzione e alla concentrazione di cariche attive quindi, per ottimizzare le prestazioni del circuito, è necessario massimizzare entrambi questi fattori. Ciò implica la necessità di realizzare giunzioni ultra-sottili fortemente drogate nelle regioni di *source* e *drain*. La procedura che negli anni si è dimostrata essere la più efficace nella fabbricazione di queste componenti consiste in un impianto ionico seguito da un trattamento termico detto *annealing*. Quest'ultimo è fondamentale per rimuovere il

danno provocato dal processo di impianto e promuovere il drogante in posizioni sostituzionali, attivandolo quindi elettricamente. Inoltre, per ridurre ulteriormente le resistenze in serie si cerca di aumentare la concentrazione di cariche attive, che è legata alla velocità del processo di *annealing*.

È dunque evidente che per ottimizzare la produzione di giunzioni con le caratteristiche necessarie allo sviluppo tecnologico è fondamentale comprendere e controllare al meglio i fenomeni che avvengono durante l'*annealing*: evoluzione dei difetti, diffusione ed agglomerazione del drogante in nuclei elettricamente inattivi (fenomeno di *clustering*). Questi fenomeni sono stati ampiamente studiati per decenni in Si, ma le informazioni per il Ge sono ancora limitate. In effetti, nonostante numerose analogie tra Si e Ge, la realizzazione di giunzioni ultra-sottili n-type (cioè con As, P o Sb) in Ge è infatti piuttosto difficile a causa della bassa solubilità solida ed alla alta diffusività per questi elementi del V gruppo. Siccome nelle prossime generazioni di dispositivi, lo sviluppo tecnologico richiederà delle concentrazioni di drogante attivo elettricamente superiori a $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (che ad oggi non è possibile ottenere con metodologie di impianto ionico seguito da trattamenti termici convenzionali), si stanno attualmente studiando più avanzati metodi di attivazione quali ad esempio il *laser thermal annealing* (LTA).

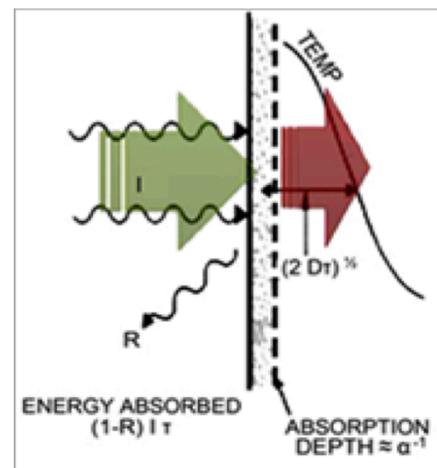
Il mio lavoro di tesi si inserisce in uno studio riguardante gli effetti dell'arsenico impiantato in Ge e sottoposto ad un trattamento di LTA. Dopo aver ottenuto ottimi risultati con questo processo [1] si vuole infatti studiare quanto questo materiale risulti stabile se sottoposto a trattamenti termici convenzionali che nei processi industriali possono avvenire successivamente al drogaggio. Io sono intervenuta personalmente in quest'ultima parte e, prima presenziando a delle caratterizzazioni con tecnica *Secondary Ion Mass Spectrometry* (SIMS) e poi attraverso l'interpretazione di questi dati con delle simulazioni sui possibili meccanismi di diffusione, ho cercato di spiegare i fenomeni fisici che hanno avuto luogo durante il processo di riscaldamento.

La mia tesi è dunque strutturata in quattro parti: nella prima illustrerò in cosa consiste il trattamento di LTA ed i meccanismi fisici che governano la diffusione in Ge cristallino durante i trattamenti post-LTA; nella seconda spiegherò le metodologie sperimentali utilizzate, sia quelle riguardanti i processi di modifica dei materiali (impianto ionico, LTA, processi termici convenzionali), che quelle riguardanti la caratterizzazione delle loro proprietà; nella terza descriverò la preparazione dei campioni ed i risultati sperimentali, includendo nella descrizione anche i risultati già ottenuti nei medesimi campioni prima dell'inizio del mio lavoro di tesi; ed infine riporterò le simulazioni da me effettuate nel tentativo di individuare i fenomeni coinvolti.

2. Laser Thermal Annealing per la realizzazione di giunzioni elettriche nei semiconduttori

Un modo efficace per produrre giunzioni p-n ultra sottili è quello di scaldare i semiconduttori con un laser: questa tecnica viene chiamata *laser thermal annealing*, o *LTA*. In particolare, irraggiando con impulsi di energie dell'ordine di $\sim 1 \text{ J/cm}^2$, si induce una fusione di uno strato del materiale investito dalla radiazione ed una sua successiva risolidificazione in tempi brevissimi (centinaia di ns) che permette però la ricrescita epitassiale. In questo caso si parla di LTA in regime di *melting*. Inoltre, in questo tipo di processo, la diffusione del drogante è limitata alla regione liquefatta, data la molto maggiore diffusività della fase liquida. Per di più, in questo modo la solubilità delle impurezze risulta generalmente aumentata, data sia dalla fase liquida (che presenta maggiori solubilità rispetto a quella solida) che dalla ricrescita estremamente rapida, e cioè fuori dall'equilibrio termodinamico. Proprio per questo, il LTA in regime di *melting* si studia come possibile metodologia per ottenere maggiore attivazione dei droganti nei semiconduttori ma garantendo contemporaneamente il controllo della loro diffusione.

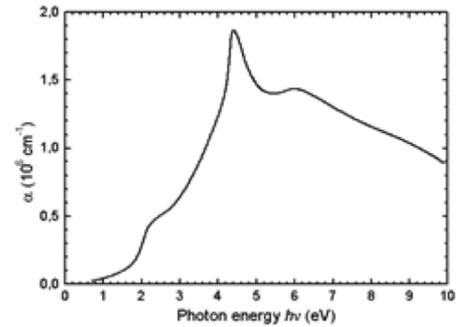
Le fasi del processo di LTA possono essere ben schematizzate in figura 1: un laser irraggia un campione di materiale drogato fondendone un sottile strato all'interno del quale le impurezze sono libere di muoversi. Il calore successivamente diffonde provocando una riduzione della temperatura ed una conseguente risolidificazione dello strato in modo epitassiale. Durante questa ricrescita gli atomi si dispongono secondo la struttura cristallina del substrato. Vediamo in dettaglio queste fasi [2]:



(Figura 1)

Irraggiamento e assorbimento: Nel caso dei semiconduttori si ottiene facilmente fusione quando essi vengono irraggiati con lunghezze d'onda λ nell'UV poiché, come spiegato in seguito, in questo regime il trasferimento di energia risulta molto efficiente. I fotoni incidenti possono dare luogo a due tipi di transizioni elettroniche: transizione intrabanda e transizione interbanda. Il primo caso si verifica quando l'energia dei fotoni incidenti è inferiore all'energia di gap tra la banda di valenza e quella di conduzione e non ci fornisce l'effetto di assorbimento desiderato. Viceversa promuovendo una transizione interbanda, i fotoni incidenti forniscono agli elettroni di valenza l'energia necessaria per raggiungere la banda di conduzione. Il controllo della lunghezza d'onda λ incidente è molto importante in quanto da essa e dallo stato del materiale dipende la lunghezza di assorbimento. Quest'ultima può essere indicata come α^{-1} , ove α è il coefficiente di assorbimento del materiale. La

figura seguente (Figura 2) mostra la dipendenza della lunghezza di assorbimento dall'energia del fotone incidente per il Ge (che a sua volta dipende da λ). È evidente che il massimo di assorbimento avviene per energie attorno ai 4 eV che corrisponde a λ nell'UV). Successivamente all'assorbimento gli elettroni eccitati rilassano mediante transizioni che ancora una volta possono essere intrabanda o



(Figura 2)

interbanda. Le transizioni intrabanda, essendo molto rapide (\sim ps), trasferiscono energia nel percorso di diseccitazione verso il minimo energetico della banda di conduzione dell'elettrone. L'energia viene liberata sotto forma di calore provocando la fusione dello strato di assorbimento in maniera pressoché istantanea. L'aumento della temperatura dipende dal tempo di esposizione del materiale al laser: se ad esempio utilizziamo un laser a impulsi della durata τ di 10^{-7} - 10^{-9} sec il gradiente di temperatura è dell'ordine di 10^9 - 10^{14} °C/sec.

Liquefazione e diffusione del calore: Il calore generato istantaneamente in uno spessore α^{-1} diffonde successivamente nel solido con diffusività $D = \frac{k}{c\rho}$ ove k è la conduttività termica del materiale, C è il calore specifico e ρ è la densità. In generale, vale la seguente equazione di conduzione del calore:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T + \frac{A}{\rho C}$$

(dove A è il calore prodotto per unità di volume). Essa ci dice che la temperatura decresce man mano che ci si allontana dalla regione fusa e, in particolare, la profondità corrispondente a $\sqrt{2D\tau}$ è detta *lunghezza di diffusione del calore*. Inoltre, minore è questa grandezza, maggiore risulta il gradiente di temperatura, infatti è proprio il processo di diffusione del calore dopo l'impulso laser che determina la cinetica del processo di liquefazione (aumento di temperatura) e della successiva ricrescita epitassiale (diminuzione della temperatura) in fase liquida.

Ricrescita epitassiale: Il passaggio dell'interfaccia solido-liquido (s-l) di raffreddamento provoca l'ordinamento degli atomi secondo uno schema cristallino. Questo processo viene chiamato ricrescita epitassiale, in quanto consiste nella deposizione di sottili strati cristallini le cui caratteristiche e proprietà strutturali dipendono dalla struttura sottostante. In particolare, se il materiale che viene irraggiato è un conduttore drogato, il reticolo finale presenta, oltre agli atomi del semiconduttore stesso, anche da quelli del drogante. Se gli atomi non hanno però il tempo sufficiente di riorganizzarsi, ovvero se il raffreddamento avviene in tempi troppo brevi, quello che

si ottiene è una struttura amorfa: esiste quindi un limite superiore per la velocità massima di ricrescita. La velocità di raffreddamento è uno dei parametri più interessanti in quanto determina la composizione e la struttura del materiale irraggiato. Essa rappresenta la velocità dell'interfaccia l-s e per calcolarla possiamo servirci della seguente relazione $v = \frac{k}{\Delta H_m \rho} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_i$ dove ΔH_m è l'entalpia di fusione e $\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_i$ è il gradiente di temperatura appena dopo l'interfaccia.

Diffusione, segregazione e attivazione elettrica del drogante: Durante la ricristallizzazione, il coefficiente di diffusione delle impurità nel liquido è molto maggiore rispetto a quello nel solido (circa 5 ordini di grandezza) perciò la diffusione nel substrato risulta trascurabile. La diffusione segue, in prima approssimazione, la legge di Fick con coefficiente di diffusione costante. Le concentrazioni nelle due regioni all'equilibrio sono legate tra loro tramite il coefficiente di segregazione $k_0 = \frac{c_s}{c_l}$ mentre nel caso in cui l'interfaccia è in moto con velocità v vale la relazione:

$$k' = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp \left(-v \frac{z_{MD}}{D_l} \right)}$$

dove k' è il coefficiente di segregazione efficace e z_{MD} è lo spessore massimo di fusione. E' facile vedere che quando l'interfaccia l-s avanza a grande velocità k' tende a 1 quindi i droganti che raggiungono l'interfaccia vengono inglobati nel solido a concentrazioni molto elevate, anche superiori alla solubilità solida di equilibrio. In generale l'aumento di k' rispetto a k_0 durante il processo di laser annealing riflette la natura di non equilibrio di tale processo dovuta alla rapida ricrescita epitassiale nella fase di cristallizzazione. Se si misura la frazione di drogante (As, Sb, B, P, Ga, Bi) incorporata in Si o Ge, questa risulta generalmente maggiore dei risultati ottenuti con annealing convenzionale (ad esempio utilizzando forni a flusso o irraggiamenti con lampade a IR) superando di molto il limite di solubilità di equilibrio. Inoltre misure elettriche (ad esempio quelle di effetto Hall) provano che il drogante così incorporato è elettricamente attivo, cioè in posizione sostituzionale rispetto alla matrice.

Diffusione in solido di droganti in Ge cristallino. Abbiamo visto che il trattamento di LTA è un processo che avviene molto fuori equilibrio termico. Le giunzioni che vengono realizzate sono dunque di tipo metastabile. Affinché questo materiale diventi interessante dal punto di vista applicativo è necessario andare a investigare la stabilità termica delle giunzioni suddette ovvero del materiale cristallino ricresciuto durante il processo LTA. Ciò però implica avere una buona conoscenza dei meccanismi con cui il drogante diffonde nel materiale cristallino e interagisce con i difetti di punto.

In generale la diffusione di un drogante A in un semiconduttore può avvenire in uno dei seguenti modi:

- $A_s + V \leftrightarrow AV$ Meccanismo mediato da vacanze (V)
- $A_s + I \leftrightarrow AI$ Meccanismo mediato da auto-interstiziali (I)

Ove A_s rappresenta il drogante in posizione sostituzionale e AI o AV rappresentano i complessi mobili drogante-difetto. I due veicoli principali di diffusione dei droganti in un semiconduttore sono costituiti dai difetti intrinseci del materiale, V o I.

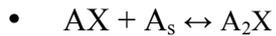
È stato provato [3] che nel caso del Ge all'equilibrio termico il primo difetto prevale sul secondo, in quanto le vacanze sono presenti a concentrazioni molto più elevate degli interstiziali. Quindi il primo meccanismo di diffusione, mediato da V, prevale sul secondo, mediato da I. In particolare, studi sull'auto-diffusione del Ge hanno mostrato che le V sono attive solo in stato neutro o carico 2-. Questo spiega perché la diffusione degli atomi dei droganti *n*-type, o *donori*, (quali P, Sb, As) risulti maggiore di quella dei droganti *p*-type, o *accettori*, (Ga, In, Al) i quali ionizzandosi negativamente (cioè accettando un elettrone e promuovendo una buca in banda di conduzione) interagiscono solo con V neutre a causa della repulsione coulombiana con le vacanze cariche.

Alcuni esperimenti mostrano che in Ge la coppia AV per gli *n*-type ha prevalentemente carica 1-. In questo caso la prima reazione scritta sopra risulta $A_s^+ + V^{2-} \leftrightarrow AV^-$ (favorito da interazione coulombiana). La diffusione di donori avviene dunque tramite coppie AV e dipende dalle condizioni del drogaggio. Infatti il coefficiente di diffusione $D_{(AV)^-}$ aumenta con il quadrato della concentrazione di cariche libere, in quanto esse provocano l'aumento della concentrazione di vacanze cariche, secondo la seguente legge:

$$D_{(AV)^-}(n) = D_{(AV)^-}(n_{in}) \left(\frac{n}{n_{in}} \right)^2$$

dove n è la massima concentrazione di elettroni liberi e n_{in} è la concentrazione di cariche intrinseche.

Il *clustering* con un drogante, cioè la formazione di raggruppamenti drogante-difetto, può avvenire anche all'equilibrio termico a causa dell'attrazione coulombiana tra cariche opposte. Questi clusters però risultano essere svantaggiosi in quanto provocano una deattivazione del drogante. La formazione più semplice di agglomerati drogante-difetto può avvenire in questo modo:



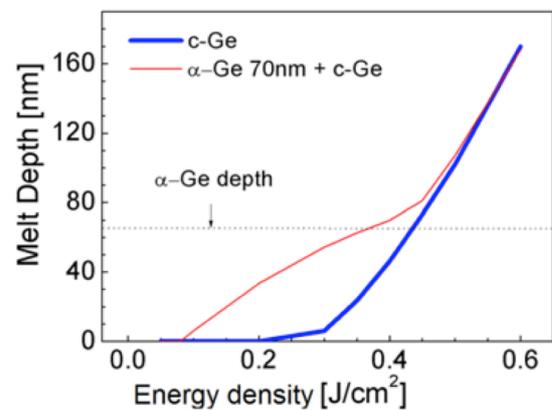
Ciò si verifica ad esempio nel caso di droganti *n*-type ad alte concentrazioni ($>10^{20} \text{ cm}^{-3}$) in quanto è molto probabile che si verifichi un processo di questo tipo: $AV^- + A_s^+ \leftrightarrow A_2V^0$. Nei processi di lento raffreddamento da alte temperature e di *annealing* a basse temperature è favorita la creazione di questi clusters e il loro successivo accrescimento. Dunque per evitare questo fenomeno si utilizzano processi ad alta temperatura e brevi tempi di *annealing*, quali ad esempio il LTA.

3. Metodologie Sperimentali

In questa sezione vengono descritte le metodologie sperimentali impiegate in questo lavoro. Inizialmente verranno trattate le tecniche utilizzate per processare i campioni, quali l'impianto ionico, il LTA, e i trattamenti termici convenzionali; successivamente verranno descritte le tecniche sperimentali utilizzate nella caratterizzazione dei campioni, quali SIMS e *Spreading Resistance Profiling* (SRP).

Impianto ionico: è una tecnica di drogaggio che consiste nel bombardare un campione di semiconduttore con degli ioni energici di drogante che penetrano negli strati superficiali di materiale. Gli ioni, collimati in un fascio e accelerati, urtano ripetutamente gli atomi del reticolo cristallino del semiconduttore, fino all'esaurimento della loro energia cinetica. Questa tecnica ha il vantaggio di permettere la regolazione di energia e fluenza (at./cm^2) di impianto in modo da ottenere un profilo di concentrazione desiderato, ma allo stesso tempo comporta un accumulo di danno. Infatti negli strati colpiti vengono a formarsi difetti che dando luogo ad alcuni fenomeni indesiderati tra cui anomalie nella diffusione del drogante impiantato e, soprattutto, la formazione di *clusters* che limitano l'attivazione elettrica del drogante. È quindi necessario l'utilizzo di un processo termico successivo che elimini il danno prodotto dall'impianto. Come detto sopra la formazione di difetti risulta particolarmente problematica per l'attivazione di *donori* a causa delle interazioni coulombiane tra difetti.

Laser Thermal Annealing: Questa metodologia di processo termico è stata ampiamente descritta nella precedente sezione. Qui ci limitiamo a riportare che nel nostro caso, si è utilizzato un laser ad eccimeri (XeCl) con una lunghezza d'onda $\lambda = 308 \text{ nm}$, corrispondenti a fotoni di energia di 4 eV quindi ben superiori all'energy gap del Ge, ed impulsi di durata $\tau = 28 \text{ ns}$. La densità di energia per impulso determina differenti profondità massime di fusione, come si può vedere nella figura 3 dove sono riportati risultati di simulazioni.

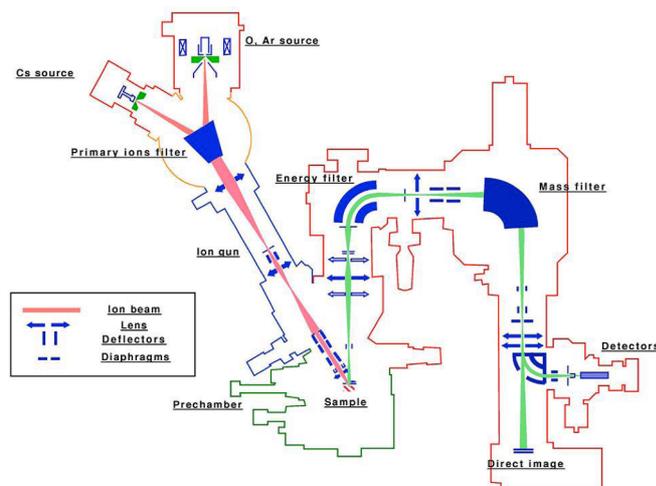


(Figura 3)

Trattamenti termici post-LTA: In questo lavoro di tesi si è investigato l'effetto di processi termici convenzionali eseguiti dopo i processi LTA. Questi sono eseguiti ponendo i campioni a contatto con un elemento riscaldante basato su una resistenza elettrica e controllato con una termocoppia

collegata ad un opportuno circuito di feedback, con un'accuratezza di ± 5 °C. Le rampe di riscaldamento/raffreddamento sono di 5 °C/min.

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS): è uno strumento che permette l'analisi chimica di un materiale tramite profili di concentrazione in funzione della profondità di specifici elementi all'interno di un materiale. Il campione viene inserito nell'apposita camera nella quale viene creato un vuoto di circa 10^{-10} mbar; qui il campione viene inoltre polarizzato da un potenziale di diversi kV. Un fascio di ioni primari (tipicamente O, Ar, Cs) viene quindi accelerato da un potenziale elettrico di migliaia di volt e focalizzato da un sistema ottico di lenti, deflettori e diaframmi. Esso va a colpire il campione spazzolando un quadrato di lato circa $150 \mu\text{m}^2$. Il campione viene eroso attraverso un processo noto come *sputtering*: in questo modo gli ioni incidenti trasferiscono la loro energia agli atomi della matrice che vengono espulsi dando luogo alla formazione di un cratere sulla superficie del campione. Una piccola percentuale di questi atomi viene espulsa sotto forma di ioni e questi vengono a loro volta focalizzati e accelerati per mezzo di un campo elettrico andando a formare un fascio che viene analizzato da uno spettrometro di massa. . Si possono raggiungere risoluzioni in massa è molto elevate ($\frac{\Delta M}{M} \sim 10^{-4}$). Gli ioni secondari selezionati vengono infine inviati al sistema di rilevazione (Electron Multiplier) che fornisce un numero di conteggi in funzione del tempo di scavo.



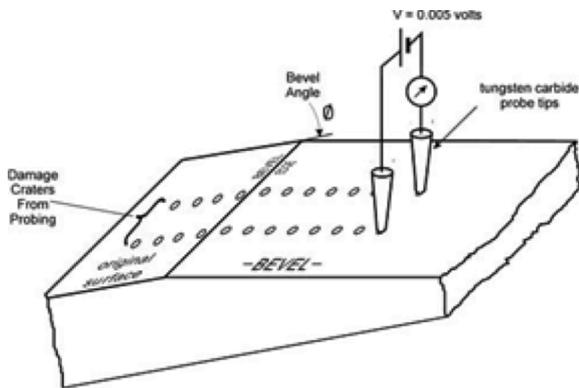
(Figura 4)

elettrico di migliaia di volt e focalizzato da un sistema ottico di lenti, deflettori e diaframmi. Esso va a colpire il campione spazzolando un quadrato di lato circa $150 \mu\text{m}^2$. Il campione viene eroso attraverso un processo noto come *sputtering*: in questo modo gli ioni incidenti trasferiscono la loro energia agli atomi della matrice che vengono espulsi dando luogo alla formazione di un cratere sulla superficie del campione. Una piccola percentuale di

questi atomi viene espulsa sotto forma di ioni e questi vengono a loro volta focalizzati e accelerati per mezzo di un campo elettrico andando a formare un fascio che viene analizzato da uno spettrometro di massa. . Si possono raggiungere risoluzioni in massa è molto elevate ($\frac{\Delta M}{M} \sim 10^{-4}$). Gli ioni secondari selezionati vengono infine inviati al sistema di rilevazione (Electron Multiplier) che fornisce un numero di conteggi in funzione del tempo di scavo.

La conversione da numero di ioni contati e concentrazione chimica si basa sul fattore di sensibilità relativa (RSF) che stima la sensibilità del SIMS nella rivelazione degli atomi del campione. Questo parametro non è costante, ma dipende dalla matrice del campione, dall'elemento analizzato e dalle condizioni in cui è stata effettuata la misura: è dunque buona norma stimare il RSF ogni volta che varia uno di questi fattori. Nel nostro caso è stato stimato misurando nelle stesse condizioni un campione a concentrazione nota. Infine l'operazione di calibrazione consiste nel confronto della profondità del cratere di scavo (misurate attraverso un profilometro) al fine di convertire il segnale (che è misurato in funzione del tempo di acquisizione) in una concentrazione funzione della profondità.

Spreading Resistance Profiling (SRP): è una tecnica che permette di misurare la resistenza tra due punte (spreading resistance) in funzione della posizione sulla superficie di un campione di



(Figura 5)

semiconduttore lappato (beveled), dalla quale si può ricavare il profilo di concentrazione di portatori di carica, dal quale si calcolano la dose elettricamente attiva, la profondità di giunzione e la resistenza dello strato. Essa ha il vantaggio di avere un'elevata risoluzione di profondità (ordine di nanometri), può analizzare strati con spessore da poche decine di nm ai 100 μm (circa) ed ha una breve durata (circa mezzora per profilo). Entrando più nel dettaglio, la grandezza che si misura direttamente è un profilo di resistenza

locale tra le due punte in funzione della profondità. Il profilo di resistenza locale può essere convertito in uno di resistività confrontando i valori di resistenza ottenuti con una curva di calibrazione, la quale dipende dall'orientazione e dal tipo del substrato e dalla qualità della superficie. A partire dal profilo di resistività è possibile, effettuando un'operazione di calibrazione, ottenere quello di concentrazione di portatori di carica in funzione della profondità. Vale infatti la relazione

$$n(z) = \frac{1}{q \cdot \rho(z) \cdot \mu(n(z))}$$

dove q è la carica dei portatori, ρ è la resistività e μ è la mobilità dei portatori. Le punte sono poste molto vicine (20-30 μm) per assicurare la località della grandezza misurata e sono caricate in modo tale da riuscire a rompere lo strato superficiale di ossido e stabilire così un buon contatto elettrico col materiale, ma nello stesso tempo penetrare solo in modo lieve nel campione. La caratterizzazione di giunzioni ultra sottili necessita di una grande risoluzione in profondità, in quanto la resistività dipende fortemente da essa. Questa risoluzione dipende dall'angolo di lappatura, quindi si cerca di lavorare con angoli piccoli (circa 4'-8').

4. Preparazione dei campioni e risultati sperimentali

I promettenti risultati ottenuti con Ge drogato *n*-type con fosforo e antimonio in seguito a trattamenti di laser thermal annealing (concentrazioni di portatori attivi superiori a $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) hanno spinto il gruppo di ricerca con il quale ho lavorato verso l'indagine riguardo gli effetti di questa tecnica su un campione di Ge drogato con arsenico.

Qui descriveremo la preparazione dei campioni ed i risultati sperimentali ottenuti. In una prima parte riporteremo i risultati relativi alla caratterizzazione dei campioni dopo il processo LTA, ottenuti prima di questo lavoro di tesi. Nella seconda parte ci concentreremo sui processi termici eseguiti sui medesimi campioni dopo i processi LTA, oggetto di questo lavoro di tesi.

Sono stati utilizzati dei campioni di Ge con resistività $\rho > 30 \text{ } \Omega\text{cm}$, nei quali è stato introdotto As mediante impiantato ionico di As^+ a 40 keV con due fluenze diverse: $2 \times 10^{14} \text{ As/cm}^2$ (bassa fluenza) e $3 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$ (alta fluenza). In questo modo si ottengono una concentrazione di drogante maggiore della solubilità solida di As in Ge ($8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) e una minore.

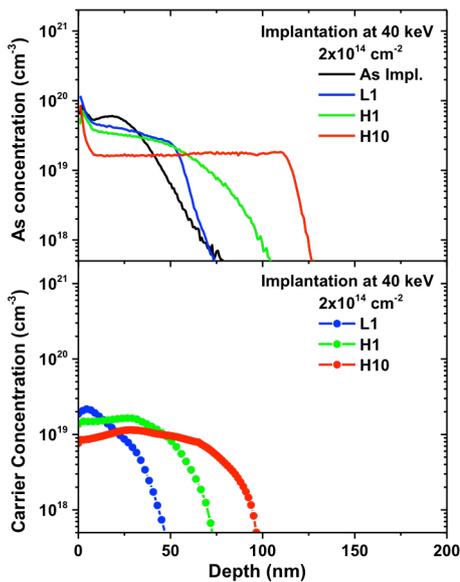
Successivamente si sono sottoposti i campioni al trattamento di LTA utilizzando il laser descritto in precedenza ($\lambda = 308 \text{ nm}$; $\tau = 28 \text{ ns}$). Sono state inoltre utilizzate due diverse densità di energia di irraggiamento cioè 530 mJ/cm^2 (bassa energia) e 650 mJ/cm^2 corrispondenti a due diverse profondità di liquefazione; in quest'ultimo caso si sono utilizzati sia 1 che 10 impulsi. Questi campioni sono stati quindi analizzati tramite diverse tecniche ottenendo: con SIMS i profili chimici di profondità dell'As e con SRP i profili di concentrazione di portatori di carica (figure 6 e 7).

I risultati delle misure mostrano che i profili di concentrazione dell'As, per entrambe le fluenze di impianto, sono molto diversi da quelli precedente al laser annealing, in quanto essi sono più profondi e diminuiscono bruscamente a una profondità di circa 60 nm per la bassa densità di energia mentre per l'alta densità di energia si osserva una diminuzione brusca a 120 nm solo dopo 10 impulsi. Questi sono i valori della massima profondità di fusione (*melth depth*) in quanto una caratteristica dei materiali sottoposti a laser annealing è proprio quello di mostrare profili "a cassetta" poiché la diffusione risulta confinata nella regione liquefatta. Si nota inoltre che a parità di condizioni di irraggiamento i profili di diffusione relativi alle due fluenze di impianto hanno forme analoghe, suggerendo un meccanismo di diffusione indipendente dalla concentrazione.

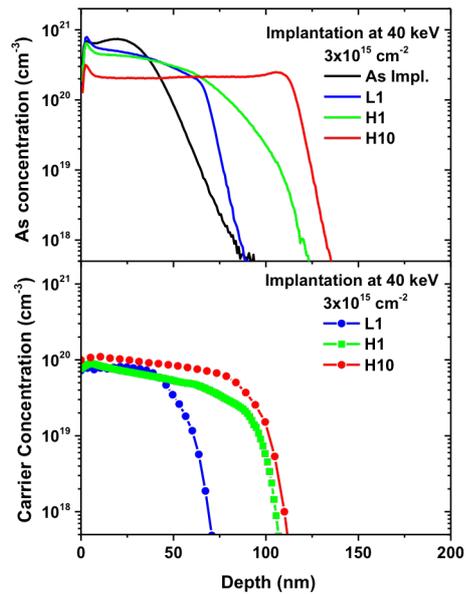
Il picco che si nota nella parte iniziale della curva potrebbe essere un artefatto della tecnica SIMS in quanto è presente anche nella curva riferita al campione precedente all'LTA. Ad ogni modo esso contribuisce alla dose totale di As in quantità inferiori al 10% e, anche nel caso in cui esso sia

dovuto a LTA i risultati del SIMS non evidenziano alcuna perdita di drogante, al contrario di quanto accade per altri droganti in Ge quali il B o il P come riportato in letteratura.

Andando ad analizzare i profili di concentrazione dei portatori di carica è possibile notare che essi hanno un andamento simile ai profili di concentrazione chimica nel caso dell'impianto a bassa fluensa, mentre essi non sembrano essere correlati nel caso di alta fluensa.

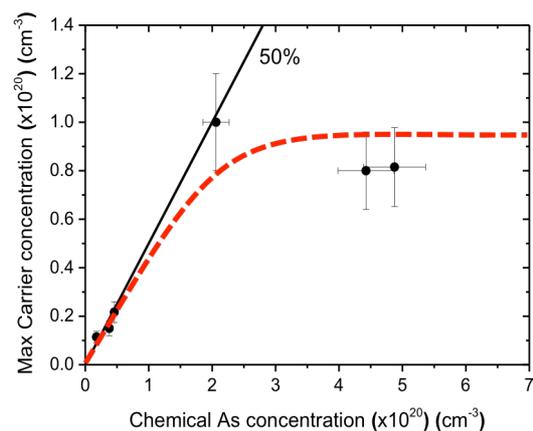


(Figura 6)



(Figura 7)

Effettuando un grafico della concentrazione di portatori di carica in funzione della concentrazione chimica dell'As otteniamo il grafico in Figura 8. Si vede che all'inizio l'andamento è lineare con una pendenza del 50% fino al raggiungimento di un valore limite di attivazione elettrica di circa $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (ottenuto con il campione ad alta fluensa laserato con 10 impulsi ad alta energia). Questo valore è superiore a quello di solubilità solida e costituisce un record rispetto ai risultati precedentemente ottenuti.



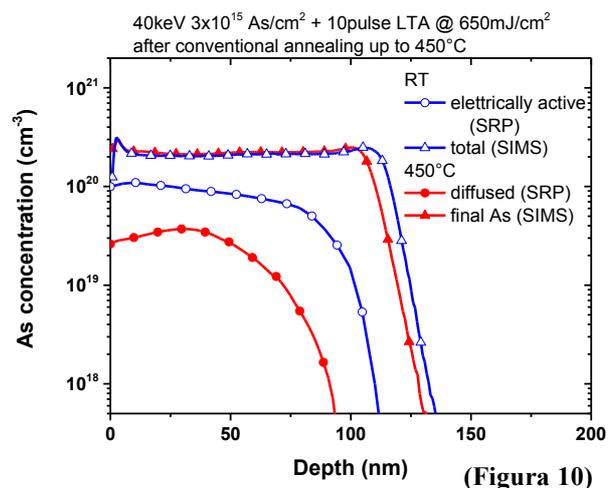
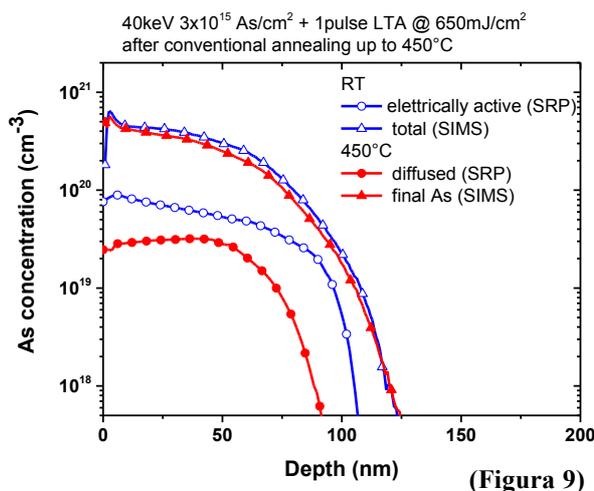
(Figura 8)

Si sono esaminati i campioni ad alta fluensa irraggiati ad alta energia con 1 e 10 impulsi mediante *Transmission Electron Microscopy* (TEM): essi sono infatti i casi con maggior percentuale di As inattivo (1 impulso) e maggior concentrazione di As attivo (10 impulsi). Non sono stati però rivelati

difetti estesi o *clustering* suggerendo che l'As inattivo sia distribuito in singoli atomi o agglomerati di diametro inferiore al limite di rivelabilità del TEM (2 nm). Sono dunque necessarie ulteriori indagini per capire bene quale sia la causa dell'attivazione solo parziale dell'As in Ge, anche se i risultati precedenti suggeriscono che essa sia da ricercare nella fase di ricrescita epitassiale e in una regione molto vicina all'interfaccia.

Una volta confermate le potenzialità dal punto di vista tecnologico del Ge drogato con As e sottoposto a LTA (attivazione elettrica pari a $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, circa il doppio di quella ottenuta con le tecniche convenzionali di *annealing*) è interessante verificare quanto il sistema sia termicamente stabile. Questo studio è l'oggetto di questo lavoro di tesi. È stato quindi effettuato un trattamento di *annealing* convenzionale su analoghi campioni ad alta fluensa di impianto ($3 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$) irraggiati con alta energia con uno (H1) e 10 impulsi (H10). Il riscaldamento è stato eseguito salendo a gradini di $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ogni 10 min fino a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Quindi i campioni sono stati analizzati con SIMS e SRP per caratterizzare i nuovi profili chimici e elettrici.

I risultati ottenuti sono i seguenti:



Si nota chiaramente dal profilo SRP che la concentrazione attiva si è ridotta di un fattore 3 e la profondità di giunzione di circa 15-20 nm. Il profilo SIMS rimane invece invariato pertanto non si osserva diffusione significativa. Lo scarto in profondità tra il profilo SIMS a temperatura ambiente e quello dopo il riscaldamento dei campioni H10 è probabilmente dovuto al fatto che i campioni a temperatura ambiente (RT) e post $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sono relativi a due spot laser diversi. Ciò introduce infatti un errore di riproducibilità di circa $6,5 \text{ nm/mJ}$ che è compatibile con la differenza di 5 nm osservata.

5. Simulazioni di diffusione

L'assenza di fenomeni diffusivi apprezzabili è in realtà un risultato inatteso considerando i valori di diffusività di equilibrio dell'As riportati in letteratura [4]. Si è dunque cercato di capirne le cause formulando ipotesi sui possibili meccanismi di diffusione avvenuti nel processo di riscaldamento. Per ciascuna di esse, è stata effettuata una simulazione tramite un codice scritto in ANSI-C. I profili simulati sono stati successivamente confrontati con quelli sperimentali in modo da verificare la ragionevolezza delle assunzioni nei vari casi.

Il codice di simulazione risolve mediante il metodo delle differenze finite la seconda legge di Fick in una dimensione

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right)$$

dove C è la concentrazione del drogante. Esso riproduce un meccanismo di diffusione mediato da difetti considerando solamente l'interazione con una singola classe di difetti di punto (I o V), ma aventi differenti stati di carica, da +2 a -2, e dipendenti quindi dalla concentrazione di portatori. Pertanto, i parametri iniziali richiesti sono la concentrazione intrinseca di cariche elettriche, n_i , e i coefficienti di diffusività in regime intrinseco relativo ai diversi stati di carica. Nel nostro caso considereremo il meccanismo di diffusione dell'arsenico in condizioni estrinseche, che coinvolge difetti doppi carichi negativamente:

$$D_{As}(n) = D_{As}(n_{in}) \left(\frac{n}{n_{in}} \right)^2$$

dove n_{in} è la concentrazione intrinseca di elettroni liberi. Inoltre:

$$D_{As}(n_{in}) = 32 \exp \left[- \frac{(2.71 \pm 0.06) \text{ eV}}{k_B T} \right] \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$n_{in} = 7.3 \exp \left[- \frac{(0.44 \pm 0.05) \text{ eV}}{k_B T} \right] \text{ cm}^{-3}$$

È possibile inoltre simulare un fenomeno di sottosaturazione di difetti, ovvero una riduzione spazialmente uniforme della loro concentrazione. La sottosaturazione nel codice è descritta da una riduzione del coefficiente di diffusione tramite quello di sottosaturazione S , che rappresenta un termine moltiplicativo a $D(C)$.

È anche possibile ipotizzare che un fenomeno di *clustering* che modifichi il profilo diffondente. Il codice non è in grado di riprodurre l'evoluzione nel tempo, ma può invece considerare che al tempo zero una parte del profilo iniziale risulti in forma di *clusters*. Il codice può considerare come parte clusterizzata del profilo iniziale o una percentuale di esso o quella superiore ad una certa concentrazione.

La condizione al contorno alla superficie è descritta dalla seguente relazione

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} + \frac{D}{\lambda} \cdot (C_{eq} - C_0) = 0$$

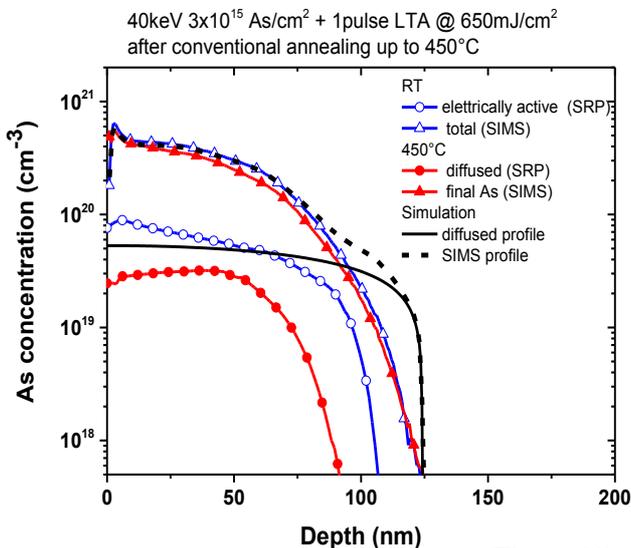
dove C_0 è la concentrazione di As alla superficie. Questa equazione descrive il comportamento di un pozzo ideale alla concentrazione C_{eq} localizzato alla distanza λ dall'interfaccia. I suoi casi limite possono riprodurre il caso di un pozzo perfetto dove tutto il drogante viene intrappolato ($\lambda \rightarrow 0$) o uno "specchio" perfetto ($\lambda \rightarrow \infty$) che riflette tutto il drogante nel campione.

Le simulazioni sono state effettuate basandosi su alcune assunzioni. La prima riguarda la superficie: si è assunto che non vi sia alcun flusso di drogante attraverso di essa, in altre parole la superficie si comporta come uno specchio per i processi diffusivi ($\lambda \rightarrow \infty$). Tale assunzione è motivata dall'osservazione sperimentale che nel nostro caso i profili SIMS non rivelano alcuna perdita di drogante alla superficie. Inoltre si è ipotizzato che il drogante in grado di diffondere fosse solo quello in posizione sostituzionale prima del processo termico convenzionale, o parte di esso, ovvero quello rivelato dall'SRP come elettricamente attivo alla fine del trattamento termico. La simulazione fornisce dunque una redistribuzione del drogante elettricamente attivo a cui si deve sommare la dose inattiva per ottenere il profilo chimico di As totale (profilo SIMS). Infatti è l'As non attivo è ipotizzato essere in forma di agglomerati (clusters) inattivi che non partecipano alla diffusione.

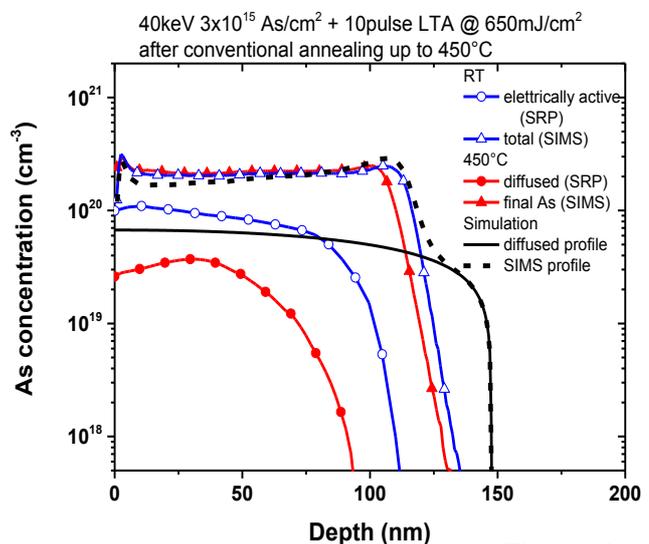
Ipotizziamo inizialmente che tutto il profilo SRP pre-thermal annealing possa diffondere e che il fenomeno di *clustering* avvenga solo in seguito.

- **Diffusione estrinseca di equilibrio:** come prima ipotesi è stato fatto riferimento al modello di diffusione estrinseca di equilibrio per l'As descritto sopra alla temperatura di 450 °C.

Sono stati ottenuti i seguenti risultati:



(Figura 11)



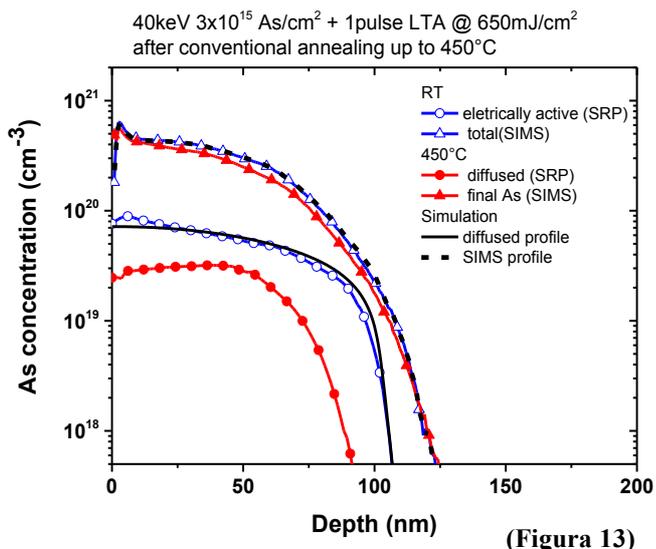
(Figura 12)

Si nota chiaramente che i profili ottenuti non simulano bene i dati sperimentali. Per entrambi i campioni risulta che i profili SRP simulati sono più profondi di quelli di partenza, al contrario di quelli sperimentali che sono invece meno profondi di essi. Inoltre le simulazioni non sono buone nemmeno in superficie in quanto, nonostante il profilo simulato sia più basso di quello di pre-annealing, esso è comunque più alto di quello atteso.

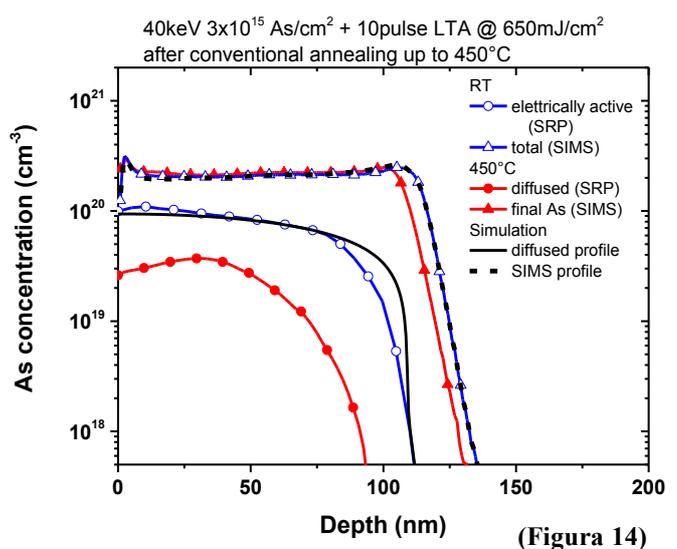
Infine i profili SIMS simulati prevedono la presenza di code in profondità al contrario di quelli sperimentali che seguono in modo pressoché esatto i dati di partenza e, solo nel caso dell'H10, c'è una lieve discrepanza in superficie in quanto il profilo simulato risulta essere più basso.

Le logiche conclusioni sono quindi che o il drogante attivo esaminato diffonde meno di quanto previsto dal modello di diffusione estrinseca, oppure che la quantità di drogante disponibile per la diffusione sia inferiore rispetto a quella ipotizzata sopra.

- **Sottosaturazione di V^{2-} :** Consideriamo la prima ipotesi. L'arsenico che prende parte alla diffusione è ancora il profilo SRP pre-thermal annealing ma la diffusività è ridotta a causa di una sottosaturazione di vacanze. Ricordiamo infatti che l'arsenico si muove nel germanio attraverso la specie mobile $(AsV)^-$ che si crea secondo la reazione: $As^+ + V^{2-} \leftrightarrow AsV^-$. Una possibile causa della ridotta mobilità di As è che una sottosaturazione di V^{2-} limiti la formazione di specie mobile. Attraverso varie prove è stato stimato il coefficiente di sottosaturazione S che simulasse meglio i dati sperimentali ottenendo i risultati riportati nelle figure 13 e 14. Per entrambi i campioni è stato ottenuto $S = 1/10$.



(Figura 13)



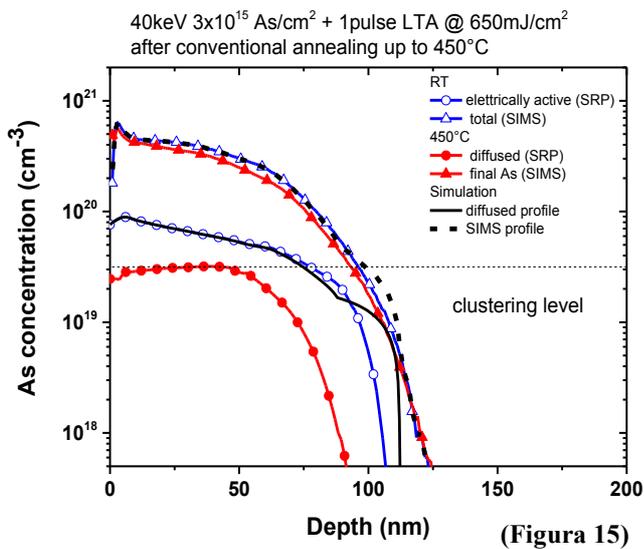
(Figura 14)

Le simulazioni dei profili chimici (SIMS) sono buone per entrambi i campioni indicando l'ipotesi di sottosaturazione come possibile candidata. Tuttavia il coefficiente S è molto elevato: è improbabile infatti che le vacanze vengano inglobate nei clusters già esistenti in modo tale da

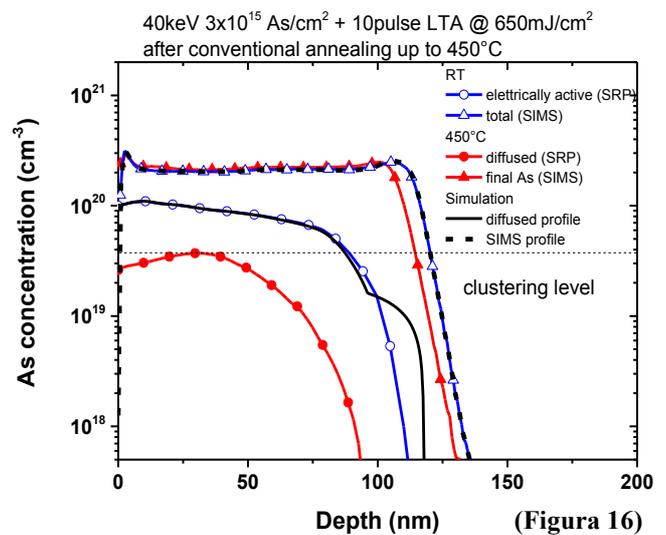
diminuire di un fattore 10. Questa assunzione consente simulazioni compatibili con i dati sperimentali ma è difficilmente accettabile da un punto di vista fisico.

Per spiegare l'assenza di diffusione dell'arsenico bisogna ricercare quindi ipotesi alternative. È utile considerare che, dato il regime estrinseco dei nostri campioni, una riduzione della diffusività di un fattore 10 si può ottenere anche assumendo che la concentrazione di drogante elettricamente attivo, quindi disponibile per la diffusione, inferiore di circa un fattore 3 rispetto a quello considerato. Questo ci porta naturalmente a considerare l'ipotesi che la formazione di *clustering* preceda la diffusione. Ciò significa che il drogante che partecipa alla diffusione non è più tutto quello elettricamente attivo a temperatura ambiente (*Room Temperature*) poiché parte di esso è stato inglobato in *clusters* deattivandosi durante il riscaldamento, prima del raggiungimento di 450 °C. Vediamo in che modo può agire il fenomeno di *clustering*:

- **Clustering level:** ipotizzo che solo il drogante attivo al di sopra di una certa concentrazione clusterizzi istantaneamente e non contribuisca alla diffusione. Il livello di clustering è stato posto uguale alla concentrazione di drogante attivo a 450 °C. I risultati ottenuti sono i seguenti:



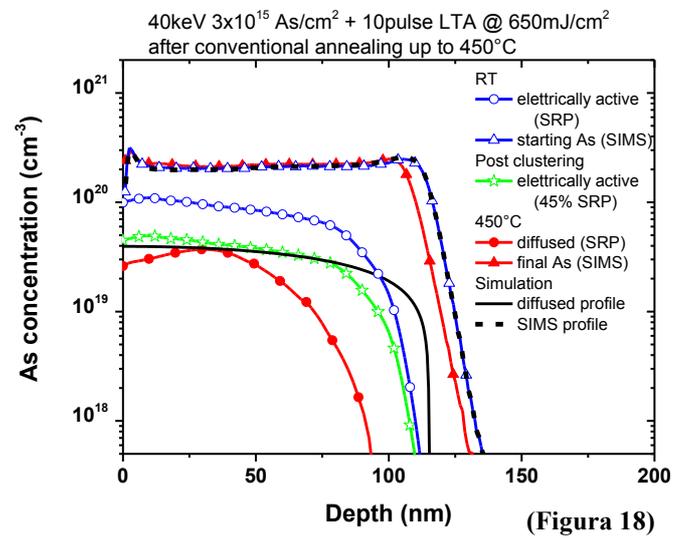
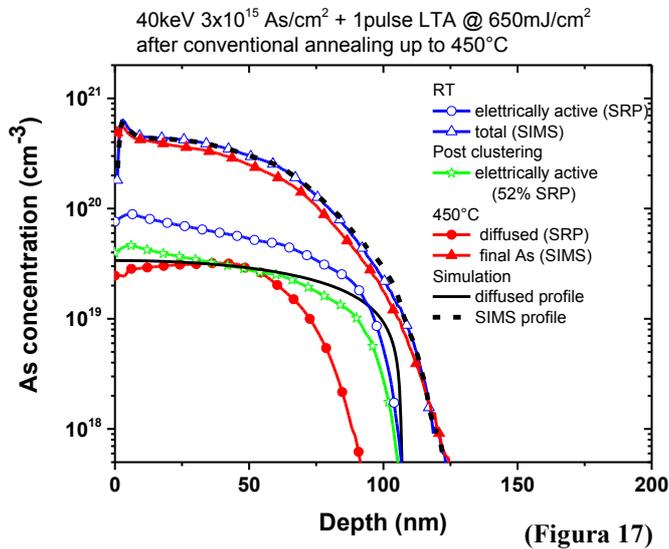
(Figura 15)



(Figura 16)

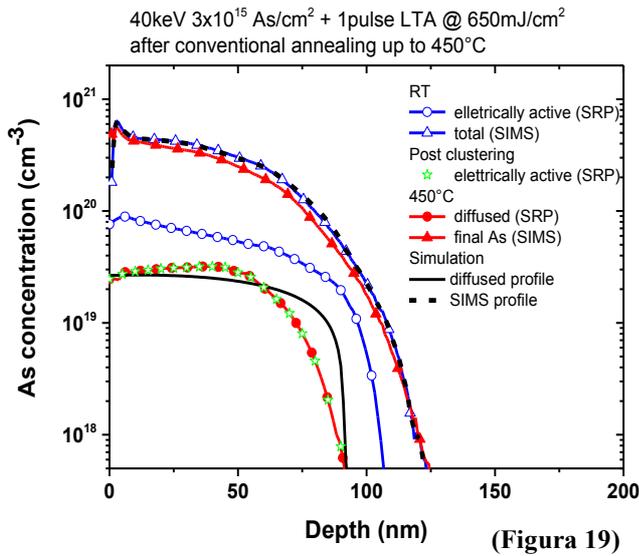
Si può notare che il profilo chimico simulato nel campione H10 è compatibile con quello sperimentale, ovvero non si osserva diffusione. Nel caso H1 il profilo SIMS simulato presenta solo un piccola coda in profondità. Questa ipotesi quindi si avvicina a simulare il profilo chimico sperimentale, ma non è ancora sufficiente a descrivere i fenomeni in atto.

- **Percentuale di clustering:** impongo che una certa percentuale di drogante attivo clusterizzi istantaneamente e non sia disponibile alla diffusione. Tramite varie simulazioni cerco la percentuale che mi simuli meglio i dati ottenendo i seguenti risultati ottenendo il 48% di cluster per l'H1 e il 55% per l'H10. I risultati sono i seguenti:

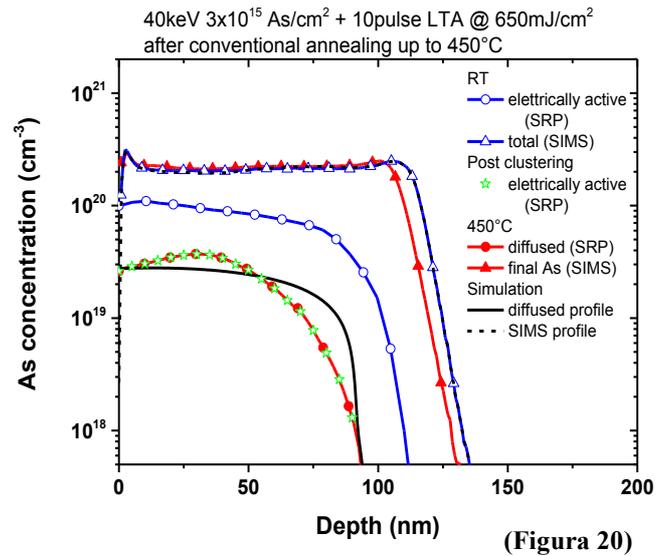


Il profilo SIMS risulta simulato alla perfezione mentre la simulazione del profilo SRP è abbastanza compatibile a quello di arrivo in superficie, ma non in profondità. Questa ipotesi descrive dunque il profilo SIMS, ma risulta evidente che per spiegare la deattivazione dell'As è necessario ipotizzare un meccanismo di cluster in profondità diverso, ovvero molto più efficiente, rispetto a quello che si verifica nelle regioni più superficiali.

- **Clustering sia in superficie che in profondità:** confrontando i profili SRP pre- e post-annealing convenzionale è evidente che la dose attiva si è ridotta sia in superficie che in profondità. Ipotizzo, dunque che il fenomeno di *clustering* riduca la dose iniziale fino ad avere un profilo diffondente molto simile a quello sperimentale finale. Faccio dunque diffondere il profilo sperimentale di arrivo essendo esso l'unico profilo a mia disposizione che soddisfi queste caratteristiche. Si ottengono i seguenti risultati:



(Figura 19)



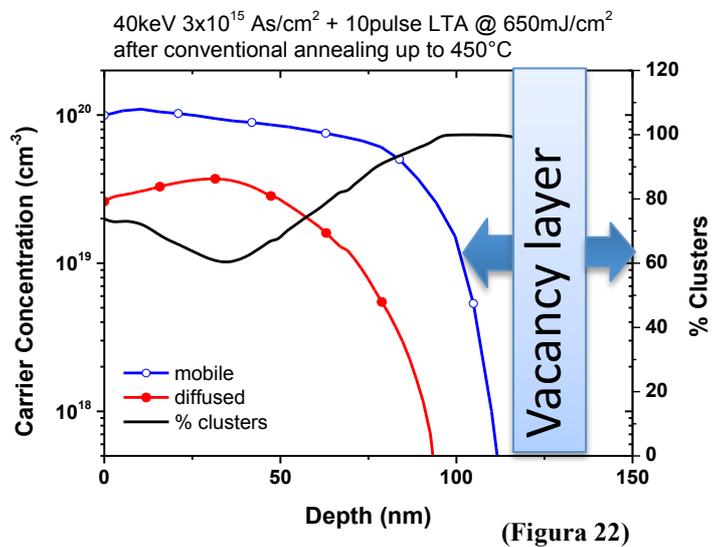
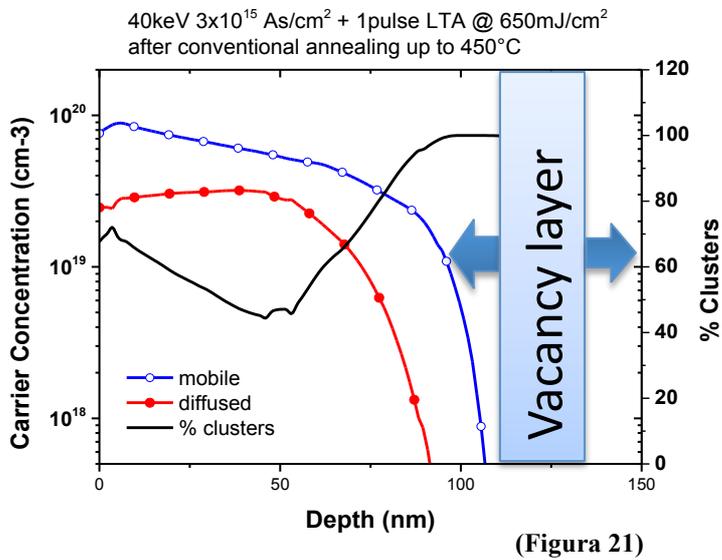
(Figura 20)

Si vede chiaramente che sotto queste ipotesi la diffusione è molto ridotta a causa della riduzione del termine estrinseco della diffusività dell'As. La simulazione del profilo SIMS risulta essere buona e sembra dunque che assumere un *clustering* che riduca la dose attiva sia in profondità che in superficie, spiegando così contemporaneamente sia il profilo elettrico che quello chimico.

Questi risultati ci permettono di affermare che l'ipotesi di *clustering* antecedente alla diffusione è ragionevolmente l'interpretazione corretta del fenomeno diffusivo considerato. I profili SIMS risultano ben simulati già nel caso di cluster percentuale, ma per ottenere anche una spiegazione esaustiva dei profili SRP è necessario introdurre un *clustering* anche in profondità. In questo modo il profilo di drogante attivo che partecipa alla diffusione risulta del tutto simile a quello ottenuto *post-annealing*. Si vede che in questo caso la diffusione non è particolarmente significativa ed è dunque possibile affermare che il profilo osservato è il risultato del processo diffusivo di un profilo di partenza molto simile ad esso.

È ora necessario dare un fondamento fisico a questa ipotesi. Una spiegazione plausibile dell'evoluzione termica del profilo SRP è la presenza di un layer di vacanze nella regione più profonda del campione. Sappiamo infatti che il processo LTA in Si tende, proporzionalmente al numero di impulsi, ad accumulare vacanze in forma di piccoli clusters di due vacanze (V_2) oltre la MD [5]. È dunque possibile un effetto analogo in Ge. Un layer di vacanze potrebbe comportarsi da sorgente di V_2 durante l'annealing [$E_{\text{migration}} V_2 = (1.0-1.3) \text{ eV} < E_{\text{binding}} V_2 = (1.5-1.6) \text{ eV}$] provocando la de-attivazione dell'As attivo e favorendo la nucleazione di clusters AsV_n soprattutto in profondità e già a basse temperature ($< 200 \text{ }^\circ\text{C}$). A $450 \text{ }^\circ\text{C}$ non si osserva diffusione poiché la concentrazione di As disponibile per la diffusione è relativamente bassa, e di conseguenza il

coefficiente di diffusione dell'As che dipende dalla concentrazione per effetti estrinseci, risulta ridotto.



Il codice a nostra disposizione non è tuttavia in grado di simulare un layer di vacanze in profondità quindi dobbiamo accontentarci della simulazione di diffusione del solo As. Essa risulta comunque sufficiente ai nostri scopi in quanto ci permette di affermare che il profilo elettrico rivelato dopo il processo termico convenzionale è dovuto alla debole diffusione di un profilo elettrico che era già stato ridotto sia in profondità che in superficie da fenomeni di *clustering* con dipendenza dalla profondità.

6. Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state studiate le conseguenze di un trattamento termico convenzionale eseguito su alcuni campioni di Ge drogato con As per LTA.

Le tecniche utilizzate per la realizzazione di questi campioni sono: l'impianto ionico, che permette un drogaggio controllato, seguito da un trattamento LTA che riduce il danno dovuto al bombardamento ionico e permette un'attivazione elettrica del drogante ben superiore a quello raggiunto attraverso tecniche convenzionali. Esso consiste nell'irraggiare con un laser un campione, provocandone la fusione fino ad una profondità controllata che dipende dalla densità di energia scelta. Il successivo raffreddamento molto rapido (~100ns) di questo strato comporta una ricrescita epitassiale del materiale che e permette l'incorporazione di una notevole quantità di drogante in posizione sostituzionale, cioè elettricamente attivo.

È possibile ottenere i profili chimici ed elettrici dei campioni trattati grazie a due tecniche di analisi quali *Secondary Ion Mass Spectrometry* e lo *Spreading Resistance Profiling* rispettivamente. Il primo è uno spettrometro di massa di ioni secondari generati dallo sputtering del campione, mentre il secondo fornisce un profilo di resistenza tramite il movimento di due punte metalliche sottoposte a d.d.p. .

I risultati ottenuti con il Ge impiantato con As e successivo LTA sono notevoli: è stata infatti raggiunta una concentrazione record di drogante attivo pari a $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$: non è possibile infatti trovare in letteratura un valore di concentrazione elettrica superiore a questo.

In questo lavoro di tesi abbiamo però osservato che i benefici dell'LTA vengono vanificati se si sottopongono i campioni a un successivo trattamento termico convenzionale a 450°C per 10 min. Anche se, contrariamente alle aspettative, l'As non presenta una significativa diffusione, al termine del processo esso risulta essersi deattivato di circa un fattore 3. Attraverso delle simulazioni di diffusione si arriva alla conclusione che la causa di questa deattivazione risieda in un fenomeno di *clustering* che va ad agire nelle fasi iniziali del processo termico sia in superficie che, in modo molto più pronunciato, in profondità. Da qui nasce l'ipotesi che un layer di V (creatosi in prossimità della *melth depth* a seguito del processo di LTA) agisca da sorgente di difetti che vanno ad interagire con il drogante attivo favorendo la formazione di clusters inattivi.

Una possibile prospettiva di lavoro potrebbe essere quella di andare sia a verificare la presenza di questa sorgente di vacanze, ed esempio con tecnica PAS (Positron Annihilation Spectroscopy) come già fatto in Si; oltre che caratterizzare se vi sia stato accrescimento dei clusters con tecnica TEM in modo da confermare così l'ipotesi qui esposta.

7. Bibliografia

- [1] R Milazzo, E. Napolitani, G. Impellizzeri, G Fiscaro, S. Boninelli, M. Cuscunà, D. De Salvador, M Mastromatteo, M Italia, A. La Magna, G Fortunato, F Priolo, V Privitera, and A Carnera, *N-type doping of Ge by As implantation and excimer laser annealing*, J. Appl. Phys. **115**, 053501 (2014).
- [2] J. M. Poate e J. W. Mayer, *Laser Annealing of Semiconductors*, Academic Press, 1982
- [3] A. Chroneos and H. Bracht, *Diffusion of n-type dopants in germanium*, Appl. Phys. Rev. **1**, 011301 (2014).
- [4] Sergej Brotzmann and Hartmut Bracht, *Intrinsic and extrinsic diffusion of phosphorus, arsenic, and antimony in germanium*, J. Appl. Phys. **103**, 033508 (2008).
- [5] A. La Magna, V. Privitera, Guglielmo Fortunato, Massimo Cuscunà, B. Svensson, E. Monakhov, K. Kuitunen, J. Slotte, and F. Tuomisto, *Vacancy generation in liquid phase epitaxy of Si*, Phys. Rev. B **75**, 235201 (2007).