

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Sviluppo di una Membrana Submicrometrica di Germanio per Esperimenti di Channeling

Relatore:

Prof. Davide de Salvador

Correlatore:

Dott. Sara Carturan

Laureando: Maja Colautti

Matricola: 1027895

Indice

1	Introduzione	5
2	Stato dell' Arte: Articoli Scientifici di Riferimento	7
2.1	Deflessione di Fasci con Cristalli Curvi	7
2.2	Deflessione di Fasci con Cristalli Piatti	9
2.3	Metodi di Abrasione Chimica del Germanio	10
3	Strumenti e Metodi	12
3.1	Apparati Strumentali	12
3.2	Metodi	14
4	Dati Sperimentali ed Elaborazione	17
4.1	Analisi di Etch-Stop	17
4.2	Analisi di Planarità di Etching	29
5	Conclusioni	38
6	Referenze	40

1 Introduzione

‘La natura non fa nulla invano e nulla fa di inutile’, così esordiva Aristotele nel quarto secolo a.C. quando gli si chiedeva cosa fosse la natura. I fenomeni naturali hanno incuriosito l’uomo fin dai tempi preistorici, quando 32’000 anni fa furono tracciate le più antiche pitture rupestri ora conosciute, nelle caverne di Chauvet nel sud della Francia. Così come la natura è ricca di misteri, i fenomeni che si andranno a descrivere in questo lavoro di tesi sono in parte ancora inesplorati, per cui curiosi e affascinanti.

L’ambito scientifico di ricerca in cui si inserisce questo lavoro di tesi ha cominciato il suo sviluppo all’inizio del ’900, quando nacque l’interesse per i fenomeni legati al passaggio di particelle cariche nella materia. Tra i materiali, i cristalli si rivelarono essere particolarmente affascinanti quando nel 1912 si osservò la diffrazione di raggi-X da parte di un cristallo[1], dando prova della disposizione regolare e ordinata di atomi al loro interno. Nello stesso anno Johannes Stark ipotizzò in un cristallo direzioni più trasparenti al passaggio di particelle cariche[2], fornendo una prima idea sul fenomeno del *channeling*. Secondo il modello teorico, quando un fascio incidente di particelle cariche è allineato con il cristallo, i potenziali interatomici cristallini non agiscono da centri diffusori ma producono sulla particella un effetto mediato lungo la direzione del moto, che permette il confinamento del fascio attorno a un asse cristallografico nel caso di particelle negative (*channeling assiale*), o tra piani cristallini nel caso di particelle positive (*channeling planare*). Traspare la possibilità di utilizzare i cristalli per manovrare le particelle.

Negli anni ’60 gli effetti di channeling sono stati investigati con modelli computazionali e simulazioni a computer[3], che assieme a ricerche sperimentali[4] descrivono la diversa penetrazione delle particelle in dipendenza dall’orientazione e angolo d’incidenza. Numerosi esperimenti con fasci di protoni e particelle alfa non relativistici (MeV) sono stati eseguiti con successo utilizzando il channeling come tecnica di analisi cristallografica[5–7]. Negli anni ’70 la ricerca si estese alle alte energie e nel 1976 il fisico russo Edward Tsyganov portò entusiasmo nel panorama scientifico proponendo di utilizzare i cristalli curvi come metodo alternativo ai grandi magneti per deflettere le particelle negli acceleratori.

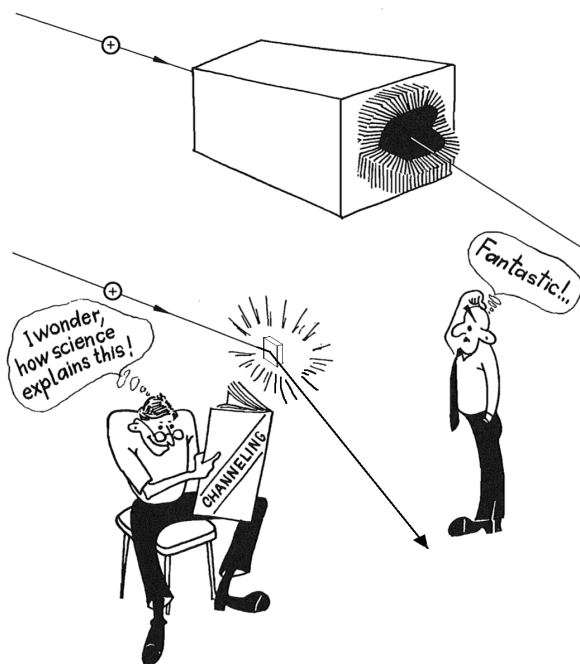
Questa possibilità è stata confermata da esperimenti condotti nello stesso anno, e l’efficienza di deflessione del fascio è stata migliorata in esperimenti successivi fino a raggiungere valori del $\sim 50\%$ con protoni di $450GeV$ al CERN. Negli anni ’90 sono stati portati avanti esperimenti che hanno dimostrato l’utilizzo di cristalli curvi non solo per deflettere fasci ma anche per focalizzarli: gli alti campi elettrici interplanari nel reticolo cristallino ($\geq 10^9 Vcm^{-1}$) permettono di manovrare i fasci ad alte energie. A fine anni ’80 inizio anni ’90 si sono effettuati studi sui cristalli curvi per l’estrazione di fasci protonici ad alte energie negli acceleratori che, dati i buoni risultati sperimentali, sono stati utilizzati per la risoluzione di problemi di collimazione e pulizia del fascio al Large Hadron Collider.

Le proposte applicative di Tsyganov del 1976 non si limitavano alle proprietà dei cristalli curvi, ma riguardavano la possibilità di deflessione anche per cristalli piatti. In particolare Tsyganov e Taratin[8] prevedono la proprietà di cristalli non curvi di riflettere le traiettorie di particelle cariche, come uno specchio per i fotoni.

A differenza dell’ampio lavoro di ricerca sperimentale condotto con cristalli curvi negli ultimi decenni del secolo scorso, la previsione sulla proprietà di *‘mirroring’* dei cristalli piatti è stata osservata sperimentalmente e dimostrata solo nel 2012[9,10]. L’articolo scientifico[10] descrive la tecnica di fabbricazione di una membrana in silicio che è stata caratterizzata con diffrazione a raggi-X ad alta risoluzione e channeling planare di un fascio protonico di $2MeV$. L’ultima analisi ha permesso la misurazione del fenomeno di mirroring: se il fascio incide sui piani cristallini della membrana ad un angolo minore dell’angolo critico per il channeling planare, una frazione delle particelle del fascio compie mezza *oscillazione di channeling*, uscendo dal cristallo con la componente di quantità di moto trasversa opposta a quella iniziale. L’efficienza dei dati sperimentali risulta essere $(58.3 \pm 0.4)\%$ di particelle riflesse contro $(47.1 \pm 0.3)\%$ di particelle che non subiscono il fenomeno e vengono deviate *oltrebarriera* uscendo dalla condizione di channeling.

L’osservazione del fenomeno predetto da Tsyganov dimostra non solo l’alta qualità cristallina della membrana di silicio fabbricata, ma anche che cristalli non curvi permettono di deflettere particelle cariche. I risultati sperimentali ottenuti suggeriscono schemi alternativi di manipolazione di fasci di particelle cariche attraverso cristalli negli acceleratori.

All’articolo scientifico citato[10] si è ispirato il lavoro sperimentale che verrà descritto in questa tesi, che riguarda la ricerca e lo studio di un metodo di sviluppo di una membrana in germanio invece che in silicio, con caratteristiche fisiche tali da permettere l’investigazione dei fenomeni di mirroring dimostrati. Gli esperimenti sul channeling sono infatti sempre stati condotti utilizzando cristalli di silicio, in quanto facilmente reperibile (è infatti il secondo elemento per abbondanza nella crosta terrestre dopo l’ossigeno) ed essendo un materiale dalle vastissime possibilità di applicazione tecnologica. Il silicio ha però il difetto di un piccolo numero atomico, $Z = 14$: i potenziali elettrici interatomici che confinano le particelle



Rappresentazione artistica delle possibilità di applicazione del fenomeno di mirroring[32].

cariche all'interno del reticolo cristallino sono invece tanto più forti quanto più alto è il numero atomico dell'elemento. Il germanio è un cristallo dalle proprietà molto simili al silicio, ma ha numero atomico $Z = 32$ che è più del doppio, risultando quindi dal punto di vista teorico un materiale ottimale per gli esperimenti di channeling. La difficoltà di utilizzare il germanio consiste nel fatto che le tecniche di produzione di membrane nanometriche di silicio sono conosciute e largamente applicate con successo, mentre i dati in letteratura sulle tecniche di produzione di membrane submicrometriche di germanio a cui fare riferimento sono rari: il germanio puro è infatti un materiale semiconduttore la cui importanza tecnologica è calata negli ultimi decenni del secolo scorso.

In particolare la fabbricazione della membrana in silicio dell'esperimento[10] è stata praticata con una tecnica di *etching* (abrasione chimica) che utilizza strati interposti nel cristallo come *etch stop*, ovvero strati su cui l'effetto della soluzione abrasiva risulta trascurabile e permette quindi di bloccare l'azione in modo omogeneo e ricorrere a stadi successivi di abrasione ad alta omogeneità. Il processo totale lascia come prodotto un sottile strato di silicio di 92nm sul cui spessore si ha un elevato controllo. Dato il piccolissimo spessore della membrana e dato che i fenomeni di channeling sono misurabili per elevate qualità cristalline, necessariamente l'abrasione deve essere controllabile e omogenea per evitare l'insorgere di dislocazioni nel reticolo e rugosità di superficie.

In questa tesi, ci si propone di indagare un metodo di etching efficace per lo sviluppo di una membrana in germanio di dimensioni sub-micrometriche. Si utilizzeranno e svilupperanno a tale scopo, tecniche allo stato dell'arte di fabbricazione e caratterizzazione dei materiali cristallini quali l'uso di etching chimici e drogaggi selettivi e caratterizzazioni del reticolo cristallino con diffrattometria, spettrometria di massa e misure di profili con profilometro. La membrana che si vuole ottenere permette misure di fenomeni di channeling come la *riflessione di volume* e la proprietà di mirroring, trovando applicazioni negli acceleratori, per esempio come *beam splitter*.

Considerando che gli esperimenti di channeling sono stati eseguiti fino ad ora principalmente con fasci protonici, la membrana in questione, come anche i cristalli curvi, trova impiego in studi futuri di channeling per fasci ionici negativi, dunque per lo studio degli effetti del channeling assiale. In particolare l'utilizzo di fasci elettronici e positronici, data la piccolissima massa delle particelle, permette misure di *radiazione di channeling* nei cristalli: l'accelerazione indotta dai potenziali cristallini induce l'emissione di radiazione Bremsstrahlung. Studi condotti al CERN[11, 12] mostrano nello specifico la possibilità, per cristalli più fini di 1mm sotto determinate condizioni, di radiazione di channeling per elettroni e positroni di intensità di emissione di due ordini di grandezza maggiore rispetto al valore corrispondente per materiali amorfi. Un'applicazione possibile è la fotoproduzione di particelle in un nuovo range di energia di raggi fotonici.

2 Stato dell' Arte: Articoli Scientifici di Riferimento

I fenomeni di channeling, la cui investigazione verrà ampliata dallo sviluppo della membrana che si vuole andare a descrivere, avvengono grazie alle particolari condizioni di ordine e periodicità spaziale che si verificano solo nei reticoli cristallini.

I piani reticolari di un cristallo generano un potenziale elettrostatico medio che può modificare le traiettorie delle particelle cariche e manovrarle. Se l'angolo tra la direzione della particella e il piano reticolare è minore di un valore critico, la particella viene confinata nel canale di potenziale definito dai piani e prosegue con la componente del moto trasversa oscillante (channeling planare). L'angolo critico θ_c , dipende dall'energia cinetica della particella e dall'altezza della barriera di potenziale e per particelle ultrarelativistiche è definito dall'espressione seguente:

$$\theta_c = \sqrt{\frac{2U_0}{pv}} \quad (1)$$

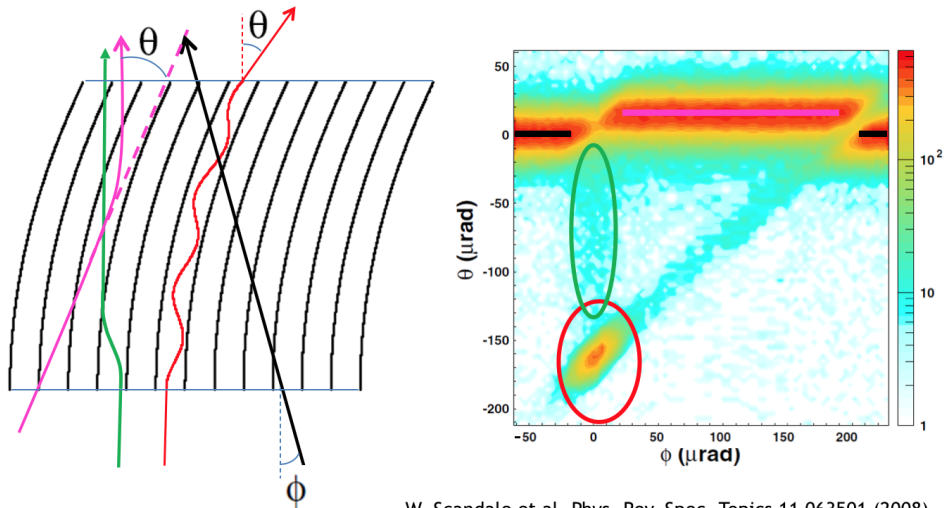
dove p è la quantità di moto della particella, v la sua velocità e U_0 è l'altezza della barriera di potenziale generata dai piani reticolari.

2.1 Deflessione di Fasci con Cristalli Curvi

Se il cristallo è curvo, la particella carica subisce un'accelerazione centripeta dovuta al potenziale elettrostatico che la induce a seguire la curvatura del reticolo.

Un altro fenomeno fortemente connesso al channeling planare sopra descritto è la *riflessione di volume* (VR), che occorre quando la traiettoria del fascio è tangente al canale reticolare di un cristallo curvo[13-15]. In tal caso una frazione di particelle non incanalate può venir riflessa dai piani con un angolo di deflessione che è tipicamente $(1.4 \div 1.5) \cdot \theta_c$ quando il raggio di curvatura del cristallo è maggiore di un multiplo del raggio critico di Tsyganov[16]. Grazie a questa larga accettazione angolare (tanto ampia quanto la curvatura del cristallo), la riflessione di volume rappresenta una buona alternativa per il condizionamento di fasci ultrarelativistici.

Possibili applicazioni di questi fenomeni riguardano la manipolazione di fasci relativistici per la loro deflessione, focalizzazione e per il condizionamento degli aloni[17]. I fenomeni sono stati studiati recentemente con fasci di protoni da 400 GeV al CERN[18]. Si espone in seguito a titolo di esempio un'immagine presa in letteratura[18] che illustra la casistica dei fenomeni di channeling che un fascio di particelle positive (in questo caso un fascio protonico) può subire in seguito ad interazione con un cristallo curvo.



W. Scandale et al. Phys. Rev. Spec. Topics 11 063501 (2008)

Figura 1. Esperimento con fascio protonico ultrarelativistico: fenomeni di channeling in un cristallo curvo.

A sinistra in figura sono illustrate le traiettorie di un protone per le diverse condizioni di interazione con il reticolo del cristallo curvo, a destra il relativo angolo di deflessione in uscita in funzione dell'angolo di incidenza rispetto al piano cristallino. Per angoli di incidenza piccoli o nulli sul piano cristallino, la particella può subire **channeling** ed essere confinata nel canale cristallino, o subire **dechanneling**. Il

primo caso è illustrato dalla traiettoria *rossa*, per cui la particella segue la curvatura del canale reticolare ed esce dal cristallo a grandi angoli di deflessione (grafico a destra, cerchio rosso) in seguito ad interazione coulombiana con l'ultimo tratto di curvatura. Il secondo caso è descritto dalla traiettoria *verde*: a piccoli angoli di incidenza la particella subisce mezza, una o più oscillazioni di channeling, ma a causa del piccolo parametro d'impatto rispetto al piano atomico, subisce scattering coulombiano e perde la condizione di confinamento proseguendo nella direzione di moto attraverso i piani cristallini. L'angolo di deflessione risultante è quindi minore (grafico a destra, cerchio verde) rispetto al caso precedente, in quanto la particella non subisce alcuna accelerazione nell'ultimo tratto in uscita. Il fenomeno di **riflessione di volume** è illustrato dalla traiettoria *rosa*, che incide sul cristallo con direzione tangente ad un piano curvo cristallino e viene da questo deflessa ad angoli quindi opposti, e molto minori (grafico a destra, fascia in rosa), rispetto alla condizione di channeling. La traiettoria *nera* rappresenta una particella che incide sul cristallo ad angoli maggiori dell'angolo critico, quindi che non subisce channeling e attraversa i piani cristallini senza deflessione: l'angolo di deflessione corrispondente nel grafico a destra è nullo, e gli angoli di incidenza relativi sono superiori ai limiti angolari entro cui avvengono i fenomeni di channeling (fasce nere).

Il successo delle applicazioni dei fenomeni di channeling dipende largamente dall'efficienza con cui le particelle vengono deflesse dal cristallo. A sua volta l'efficienza di deflessione dipende da numerosi fattori:

- la **lunghezza** del cristallo, che influisce direttamente sulla frazione di particelle che perde la condizione di channeling (dechanneling) subendo scattering lungo la traiettoria. Lunghezze ottimali per fasci protonici ultrarelativistici sono dell'ordine del millimetro;
- la **curvatura** del cristallo, che provoca una riduzione del potenziale per cui un aumento del fenomeno di channeling. La lunghezza di dechanneling decresce approssimativamente di un fattore $(1 - \frac{R_C}{R})^2$, dove R è il raggio di curvatura e R_C è il raggio di Tsyganov. Una curvatura uniforme è particolarmente vantaggiosa per la minimizzazione del processo di dechanneling;
- l'**angolo critico**: la divergenza di un fascio particellare non è nulla ma ha una dispersione angolare intrinseca. Se questa dispersione è maggiore o paragonabile all'angolo critico, il numero di particelle incanalate dipende fortemente dall'ampiezza dell'angolo critico: maggiore è l'angolo critico maggiore è l'efficienza sperimentale;
- la **qualità cristallina** del materiale è un aspetto cruciale. È noto che i difetti cristallini provocano dechanneling, è quindi necessario un cauto controllo della densità di dislocazioni nella materia grezza originaria e sulla superficie del campione in seguito alle procedure di lavorazione.

Come già osservato nell'introduzione, il panorama scientifico sui fenomeni di channeling e riflessione di volume è stato quasi completamente esplorato attraverso l'utilizzo di cristalli di silicio, principalmente a causa della sua facile reperibilità, dell'elevata qualità cristallina ottenibile e della vasta conoscenza dei processi di lavorazione in conseguenza al largo uso del silicio in microelettronica. L'unico rilevante difetto del materiale è il piccolo numero atomico.

Quantità rilevanti quali l'angolo critico e l'angolo di deflessione nella riflessione di volume dipendono dalla radice quadrata della barriera di potenziale, quindi approssimativamente dalla radice quadrata del numero atomico Z . Altre quantità quali il raggio critico di curvatura di Tsyganov e l'efficienza di emissione di radiazione dipendono linearmente dal potenziale, quindi da Z .

Il germanio è un'alternativa al silicio perchè risulta avere la medesima struttura cristallina, ma numero atomico più del doppio. Il risultato è un aumento di un fattore circa 1.5 dell'angolo critico e dell'angolo di deflessione VR e, dal punto di vista teorico, il raddoppiamento del raggio critico di curvatura di Tsyganov e dell'efficienza di emissione di radiazione. Il germanio risulta quindi particolarmente interessante, soprattutto per l'efficienza di emissione di radiazione, per cui grandi campi e raggi di curvatura sono richiesti.

Dal punto di vista pratico, la reperibilità e le conoscenze sui processi di lavorazione del germanio sono punti critici. Solo negli ultimi anni l'interesse nel germanio è infatti aumentato nell'ambito di applicazioni in opto-elettronica (MOSFET), nel settore fotovoltaico e di rivelatori di raggi gamma e IR.

Il recente sviluppo di produzione e la possibilità di utilizzo di lamine sottili con curvatura uniforme, ha reso realizzabili esperimenti di channeling e VR con efficienza paragonabile a quelli con silicio, e ha permesso di verificare l'aumento dell'angolo critico e dell'angolo di deflessione VR. In un recente lavoro[19,20] è stata studiata l'interazione tra un fascio protonico ultrarelativistico e un cristallo curvo sottile di germanio: si sono ottenute efficienze del 72.5% e del 95.3% per i fenomeni di channeling e VR rispettivamente, e sono stati stimati un angolo critico e di deflessione VR di $11.2\mu rad$ e $15.9\mu rad$, rispettivamente. I valori sono compatibili con quelli attesi per campioni di germanio sottile di elevata qualità cristallina.

Il buon accordo tra risultati sperimentali e aspettative teoriche relative a germanio di struttura cristallina ideale, confermano l'attuabilità di applicazioni di channeling ad alta efficienza col germanio.

2.2 Deflessione di Fasci con Cristalli Piatti

Come già accennato, il lavoro scientifico che ha ispirato il progetto di ricerca di questa tesi è quello descritto nell'articolo[10]. La dimostrazione dell'effetto di **mirroring** ha indotto allo studio di sviluppo di una membrana in germanio invece che in silicio per estendere le misurazioni del fenomeno sul nuovo materiale, mai utilizzato prima per questa tipologia di misure e con proprietà atomiche favorevoli. Il lavoro di fabbricazione della membrana di silicio attraverso *etching chimico*[21] con metodo di etch stop descritto nell'articolo, ha suggerito la ricerca di un metodo analogo applicabile al germanio. Si descrivono in seguito il metodo e i dati dell'articolo[10].

- Nell'ottica di ricerca di uno spessore ottimale per la misurazione dell'effetto di mirroring, sono state eseguite simulazioni di interazione di un fascio collimato di protoni di $2MeV$ con un cristallo di silicio. In seguito si mostrano i risultati delle simulazioni, significativi per la comprensione del fenomeno e del metodo di definizione dello spessore della membrana. Fig. 2.(a) mostra le traiettorie di 100 protoni di $2MeV$ incanalati tra piani (110) di silicio: per le prime 2-3 oscillazioni λ non è influenzata dal parametro di impatto con i piani atomici e ha valor medio $\sim 200nm$, oltre le 3 oscillazioni effetti di scattering multiplo con gli atomi del reticolo disperdono la lunghezza d'onda. Fig 2.(b) mostra le traiettorie di protoni di $2MeV$ incidenti su piani (100) di silicio di spessore di $92nm \sim \lambda/2$, ad un angolo pari a metà dell'angolo planare critico[22], che risulta $\sim 0.3^\circ$ per queste energie. Sotto queste condizioni si verifica l'effetto di mirroring per le particelle incanalate, mentre le particelle oltre-barriera subiscono una deflessione dalla parte opposta del piano atomico. Fig. 2.(c) illustra la distribuzione dell'angolo di riflessione di mirroring e di deflessione delle particelle oltrebarriera, successivo all'interazione con membrane di Silicio di spessore $100nm$ sotto angolo di incidenza di 0.15° . La distribuzione nel caso di interazione con materiale amorfo serve da confronto per dimostrare che l'effetto di mirroring è misurabile solo in presenza di alte qualità cristalline.

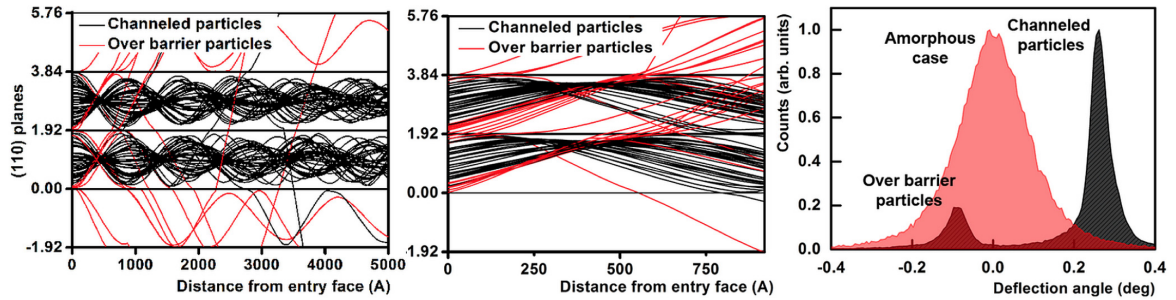


Figura 2. Simulazioni di (a): channeling, (b): mirroring, (c): distribuzione di particelle che subiscono mirroring, a confronto con il caso amorfo.

La nano-membrana di silicio è stata ottenuta partendo da un *wafer* orientato (100) in cui si è separato uno strato superficiale di $100nm$ di silicio dal restante spessore attraverso uno strato di ossido di silicio di $400nm$ per mezzo di tecnica SIMOX (separazione per impiantazione di ossigeno) [23,24]. Il wafer è stato ricoperto da uno strato protettivo di nitruro di silicio su cui, con tecniche di fotolitografia, è stata aperta una fessura quadrata. Il tutto è stato immerso in una soluzione di idrossido di potassio $40wt\%$ la quale ha una velocità di erosione (*etch rate*) dell'ossido di silicio e del nitruro di silicio trascurabile, se paragonata all'*etch rate* del silicio. Il nitruro di silicio funge quindi da maschera e l'ossido di silicio da *etch stop*, ovvero da strato che blocca l'erosione. L'immersione in una soluzione idrofluoridrica $10wt\%$ erode infine il nitruro e l'ossido, lasciando la membrana di $100 nm$ voluta.

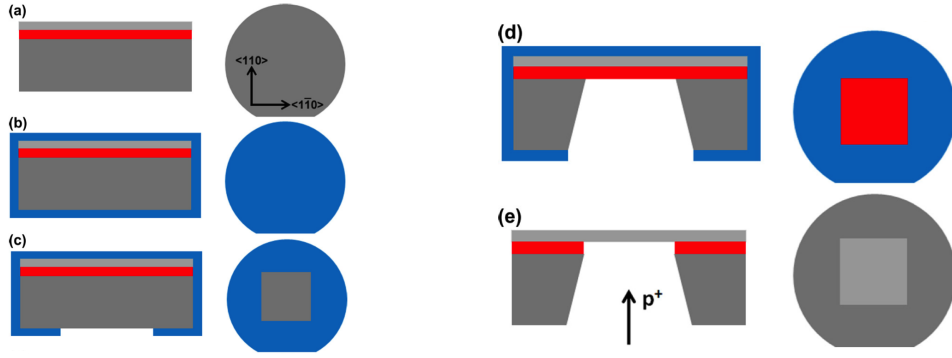


Figura 3. Fabbricazione di membrana di silicio per abrasione chimica con metodo di etch stop.

Per un'ulteriore descrizione del cristallo e per lo studio di effetti di mirroring, la membrana è stata caratterizzata presso l'acceleratore Van der-Graaf AN2000 del Laboratori di Legnaro nella camera per studi di channeling del dipartimento di Fisica e Astronomia. Per l'analisi è stato utilizzato un fascio di protoni di $2MeV$ collimati su un'area $0.2 \times 2mm^2$ e con divergenza $< 0.01^\circ$. I risultati sperimentali mostrano che il fascio in seguito a interazione col cristallo viene chiaramente diviso in due componenti: una parte di particelle incanalate subiscono effetto di mirroring ($(58.3 \pm 0.4)\%$) e le restanti vengono deviate oltrebarriera ($(41.7 \pm 0.3)\%$). In seguito si espongono i risultati in un grafico che confronta i dati sperimentali con la simulazione, e mostra la convoluzione del profilo simulato con l'esperimento. I risultati ottenuti sono quindi in buon accordo con le previsioni delle simulazioni in Fig.2.

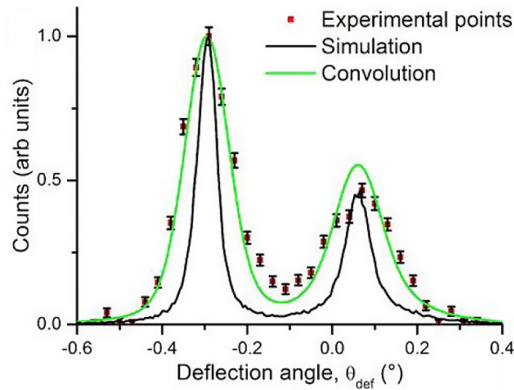


Figura 4. Dati sperimentali a confronto con la simulazione.

I risultati dell'articolo[10] sono stati utilizzati come punto di partenza per lo studio di sviluppo di una membrana di germanio in quanto suggeriscono:

- l' utilizzo della tecnica di etch-stop come metodo efficace di fabbricazione di membrana,
- uno **spessore submicrometrico** della membrana cristallina per ottenere fenomeni di mirroring con fasci ionici positivi di energia dell'ordine dei MeV .

2.3 Metodi di Abrasione Chimica del Germanio

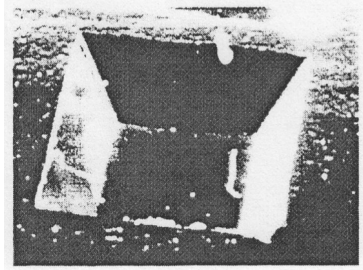
La fabbricazione di una membrana di germanio non è attuabile applicando direttamente la stessa tecnica di copertura con nitruro e di impiantazione SIMOX utilizzata nel lavoro sopra descritto, in quanto tale tecnica prevede la transizione di fase da Si a SiO_2 che non ha un analogo altrettanto stabile per il germanio. Si è quindi investigato un metodo di etch stop adeguato da estendere al germanio. Le ricerche dell'Istituto di Microtecnologia di Bucharest[25,26] sono risultate utili a questo scopo in quanto propongono il boro come materiale con funzione di etch-stop sul germanio.

- L'articolo evidenzia che a concentrazioni ($> 5 \times 10^{19} B/cm^3$), il silicio presenta una marcata riduzione della velocità di abrasione in soluzioni alcaline. Nel tentativo di estendere le tecniche di lavorazione industriale al germanio, si è verificato che drogando il cristallo con tecniche di impiantazione ionica,

il boro riduce l'etch rate anche nel germanio, ma in soluzioni acide. I wafer di germanio (100) utilizzati per l'esperimento sono stati drogati con concentrazioni di boro di $(5 \cdot 10^{19})$ con tecniche di impiantazione ionica e successivo trattamento termico per il ripristino dell'ordine cristallino. I cristalli sono stati poi caratterizzati con analisi di diffrazione a raggi-X per stabilire la presenza di deformazione plastica/elastica indotta nel cristallo dal drogaggio, la natura dello stress indotto, la densità di dislocazioni e la degradazione della superficie a causa di formazioni di strati amorfi. Si è verificata la presenza di una deformazione elastica nel cristallo a causa della non-concordanza dei reticoli cristallini, avendo germanio e boro parametri reticolari diversi (il boro ha celle cristalline più piccole).

I dati di etch-stop riportano una riduzione dell'etch rate di germanio (100) in una soluzione $H_3PO_4 : H_2O_2 : C_2H_5OH$ [21] in rapporto volumetrico 1 : 1 : 3 (soluzione risultata ottimale dagli esperimenti precedenti di riferimento[26]; tale etching verrà indicato in seguito col nome di etching DIVAN), da $0.42\mu m/min$ nel germanio senza boro a $0.004\mu m/min$ nella zona di impiantazione, per cui di un fattore **100**. Il fattore di riduzione (*etch ratio*) misurato è risultato simile a quello ottenuto per il silicio.

L'abrasione è stata effettuata depositando uno strato sottile ($20nm$) di cromo come maschera per l'etching (il cromo è risultato ottimale in studi precedenti di riferimento[26]), e il profilo di etching ottenuto risulta quello tipico di una soluzione ad anisotropia critica (Fig. 5(b)). Il calcolo delle velocità di etching, quindi delle etch ratios, è stato effettuato misurando le profondità di abrasione con un profilometro.



Fotografia del retro di una membrana di $4\mu m$ ottenuta nel germanio (100), con tecnica di etch-stop per impiantazione di Boro.

Uno studio al microscopio dei difetti indotti dall'etching anisotropo sulla superficie di germanio illustra che il meccanismo è diverso nella zona drogata rispetto a quella di germanio puro. Si è osservato che diverse orientazioni cristallografiche appaiono sulla superficie in seguito all'abrasione, denotando diverse etch-rates in funzione della direzione. Studi più dettagliati per la comprensione della natura dei difetti vengono rimandati ad esperimenti futuri. Paragonando la comparsa di difetti cristallini sulla superficie di silicio nelle stesse condizioni, risulta ovvio che nonostante silicio e germanio abbiano proprietà chimiche e fisiche simili, suggerite dalla configurazione elettronica ns^2p^2 in comune, i due elementi hanno parametri reticolari diversi e legami Ge-Ge Si-Si di forza differente. I meccanismi di etching responsabili dell'anisotropia di abrasione hanno mostrato che nel caso del germanio il perossido di idrogeno (acqua ossigenata H_2O_2) induce un indebolimento dei legami vicini del reticolo cristallino allo stesso modo in cui i gruppi idrossido agiscono nel silicio. Si deduce dunque che i meccanismi di etching siano simili per germanio e silicio. La principale differenza è che la minore elettronegatività del germanio, a causa del maggiore numero atomico, implica una velocità di reazione di etching molto minore rispetto al silicio. Infatti i principali prodotti intermediari di reazione di etching per germanio e silicio sono GeO_2 e SiO_2 , ma il primo richiede una maggiore energia rallentando la reazione, quindi favorendo l'anisotropia dell'etching.

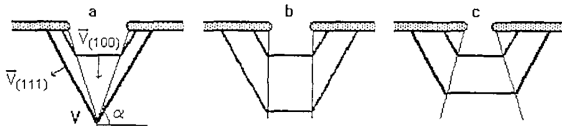


Figura 5. Evoluzione dei profili di etching nel caso di: (a) alta anisotropia di etching; (b) caso critico; (c) bassa anisotropia di etching.

I risultati dell'ultimo articolo suggeriscono quindi la possibilità di utilizzare il **boro come etch-stop sul germanio** con concentrazioni dell'ordine di $\sim 10^{19} B/cm^3$, con una etch ratio indotta di fattore ~ 100 .

L'investigazione finalizzata all'ottimizzazione di sviluppo della membrana di germanio, riguarda non solo lo studio di etch stop, ma anche l'analisi di omogeneità di abrasione delle soluzioni utilizzate sul germanio. A questo riguardo, ci si è riferiti ad un articolo in letteratura[27] che effettua uno

studio degli effetti di etching della soluzione HP (composizione $HF : H_2O_2 : H_2O$) in funzione della concentrazione delle componenti. Nell'ambito di questa tesi, verrà infatti effettuato uno studio approfondito delle soluzioni di tipo HP.

- L'articolo analizza in particolare l'andamento della velocità di abrasione della soluzione HP su germanio in funzione della concentrazione delle componenti. Nel tentativo di investigare la concentrazione ottimale di soluzione, riporta i seguenti risultati:
 - massime velocità di abrasione si hanno per uguali concentrazioni volumetriche di HF e H_2O_2 ovvero $1 : 1 : conc.H_2O_2$;
 - per basse concentrazioni delle due componenti, la velocità di abrasione varia proporzionalmente alla loro concentrazione;
 - per velocità di abrasione elevate ($\sim 10 \div 15 \mu m/min$), si osserva una *crescita esponenziale* della velocità con l'aumento della concentrazione, a causa dell'aumento di temperatura sulle superfici di reazione;
 - la crescita di difetti sulle superfici abrase in funzione delle concentrazioni delle componenti è descritta in *Fig.6*.

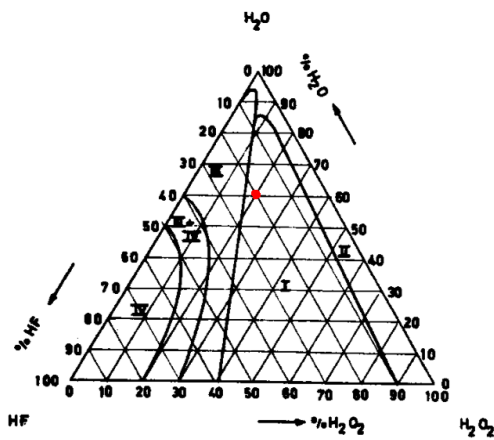


Figura 6.

Regione (I): superficie lucida con triangoli di etching; (II): sup. opaca con triangoli di etching; (III): strato sottile di ossido con triangoli di etching sottostanti; (IV): spesso strato di ossido con superficie sottostante amorfa.

I triangoli di etching a cui si riferisce *Fig. 6*, sono difetti di forma triangolare non causati da imperfezioni già presenti nel campione originale[27].

In base ai dati dell'articolo, si sono scelte le condizioni di abrasione che verranno utilizzate nell'analisi di soluzione HP, affrontata nel corso dell'esposizione del lavoro di tesi. Si sono scelti quattro concentrazioni e i tempi di immersione in soluzione dei campioni:

20 : 20 : 60 per 11min; 3.125 : 3.125 : 93.75 per 142min; 1 : 1 : 98 per 390min; 0.3 : 0.3 : 99.4 per 1104min (espressioni di concentrazione in percentuale volumetrica).

In seguito alle osservazioni esposte si è mantenuto un rapporto $HF : H_2O_2 = 1 : 1$. Si sono scelte tre concentrazioni piccole in quanto a piccole concentrazioni l'etching risulta più omogeneo[28], e si è scelta la concentrazione 20 : 20 : 60 per rientrare nella regione (I) (*Fig. 6, punto rosso*).

3 Strumenti e Metodi

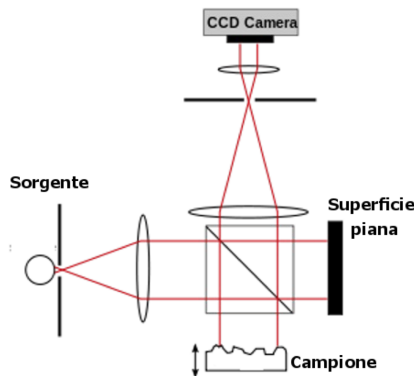
3.1 Apparati Strumentali

- **Profilometro (Tencor P10 KLA) di tipo Stilo dell'Università di Padova:** Consiste di un piatto mobile su cui il campione da analizzare viene posto, e di un sensore a punta perpendicolare al piano di appoggio che permette di effettuare misure in profondità. Traslando il campione, la lettura della posizione della punta permette di avere un profilo topografico unidimensionale del campione. Il piatto è regolabile nell'angolo di rotazione attorno a un perno centrale, e nei moti di traslazione lungo i due assi del piano perpendicolare alla punta. Le misure di profondità sono di tipo capacitivo: la punta rilevatrice è connessa ad una piastra di un condensatore la cui flessione o deflessione permette di misurare gli spostamenti in verticale della punta. Le misure sono effettuabili regolando l'intervallo di rilevazione della punta in un'unica direzione; è regolabile la frequenza di campionamento e la velocità della punta. La risoluzione di profondità è dell'ordine del nanometro, e la risoluzione lungo la direzione di misura sul piano di rilevazione è dell'ordine del micrometro. [28]

Questo strumento è stato utilizzato per le misure dei profili di superficie dei campioni di germanio,

in particolare per misure di rugosità e gradiente di superficie, e misure di profondità di abrasione chimica. Non consentendo una mappatura, la misura è fortemente influenzata dalla posizione della retta di scansione scelta. Basse frequenze di campionamento e basse velocità di rilevazione diminuiscono il rumore.

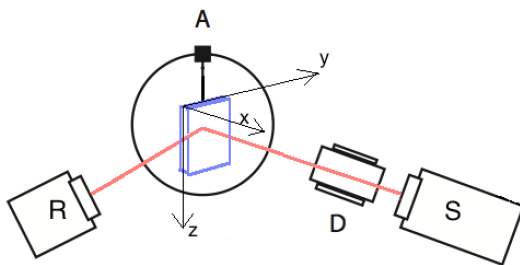
- **Profilometro ad Interferometria dell'Università di Ferrara:** Come mostrato in figura, un fascio generato da una sorgente luminosa viene collimato e direzionato su uno specchio semiriflettente. I due fasci ottenuti si riflettono su due superfici: uno specchio di riferimento piatto, e il campione da analizzare. I fasci in riflessione dai due corpi si riuniscono e vengono rilevati da un CCD. Il profilo del campione provoca uno sfasamento tra i punti di fascio riflesso e una figura di interferenza, la cui analisi permette una mappatura di profilo molto accurata del campione. [28]



Schema di Profilometro ad Interferometria.

Questo strumento, disponibile presso i laboratori del dipartimento di Fisica di Ferrara, permette di ottenere mappe bidimensionali della superficie di un campione ed è stato utilizzato in alcuni casi per avere informazioni simili alle precedenti, ma più dettagliate.

- **Diffratometro ad alta risoluzione Philips MRD X-Pert PROTM dell'Università di Padova:** Consiste in una sorgente di raggi-X il cui fascio viene reso parallelo attraverso riflessione Bragg su uno specchio parabolico, e viene monocromatizzato con un monocromatore Bartels. Il braccio contenente la sorgente, lo specchio e il monocromatore è fisso (S in figura), mentre il portacampioni (A in figura) e rivelatore (R in figura) sono montati su goniometri di precisione.



Schema di Diffrattometro.

La sorgente consiste in un catodo caldo che emette elettroni, i quali vengono accelerati con un potenziale di 40KV su un anodo di rame, con intensità di fascio elettronico di 40mA, ed emettono un spettro. Il rivelatore è di tipologia proporzionale a gas, che rileva un'intensità di corrente proporzionale al numero di fotoni incidenti. Il diffrattometro dispone di varie fenditure applicabili. I sistemi di traslazione e rotazione offrono sei gradi di libertà per il movimento del campione, con step angolare minimo di 10^{-40} e traslazionale minimo di 0.01mm lungo gli assi x e y, e di 0.001mm lungo l'asse z (assi esposti in figura). [28]

Il diffrattometro è stato utilizzato per caratterizzare il drogaggio dei campioni di germanio attraverso una mappa di intensità attorno al picco di riflessione Bragg (configurazione in figura), e per ottenere mappe di spessore dei campioni attraverso la misurazione del fascio in trasmissione sul campione (rispetto alla configurazione in figura, il rivelatore si posiziona lungo la stessa direzione del fascio di sorgente). La mappa di spessore si ottiene dalla mappa di intensità per mezzo della nota espressione di assorbimento $I(x) = I_0 \exp^{-\frac{x}{\lambda}}$, dove I_0 è l'intensità del fascio libero, $I(x)$ è l'intensità misurata in trasmissione in funzione dello spessore x del campione, e λ è la lunghezza di assorbimento, che per il germanio ha valore $\lambda = 28.5\mu m$.

- Spettrometro di massa SIMS dell'Università di Padova:** La tecnica SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry) è utilizzata per la determinazione di elementi in tracce di materiali solidi. L'analisi consiste nella determinazione, mediante spettrometria di massa, degli ioni secondari (fascio secondario) emessi dal campione analizzato in seguito al bombardamento della superficie mediante un fascio di ioni (fascio primario). Gli ioni primari vengono accelerati da una differenza di potenziale e fatti incidere sulla superficie del campione. Il bombardamento genera un processo di collisioni a cascata che causa l'emissione di atomi dai primi strati della superficie. Gli ioni generati dal processo di erosione vengono accelerati con un campo elettrico ad alta intensità e le varie specie sono discriminate tramite uno spettrometro in base al loro rapporto *massa/carica*. Il fascio di ioni secondari viene rivelato determinandone l'intensità, definita come il numero di ioni che raggiungono il rivelatore in un secondo. La conoscenza di questo valore permette di calcolare le concentrazioni degli elementi che compongono la superficie del campione. [29]
 Lo spettrometro SIMS è stato utilizzato per determinare i livelli di concentrazione di drogaggio di boro nei campioni di germanio. È stato utilizzato con un fascio primario di ioni O_2^+ di intensità di $500nA$ e energia $8KeV$, accelerati con un potenziale di $40KV$.

3.2 Metodi

I risultati raggiunti ed esposti nel precedente paragrafo hanno indotto ad uno studio per lo sviluppo della membrana in germanio articolato in due fasi parallele:

- analisi dell'efficacia di etch stop del germanio drogato boro in soluzione acida;
- ottimizzazione dell'omogeneità di etching attraverso l'analisi di abrasione in soluzioni di tipo HP, a diverse concentrazioni delle componenti.

Le due fasi di studio sono progredite contemporaneamente, in quanto l' omogeneità di etching è condizione necessaria per uno studio di etch-stop. Si descrivono in seguito gli sviluppi.

- Schema Iniziale di Realizzazione di Membrana:**

Con riferimento alla possibilità di utilizzare uno strato superficiale di boro come etch stop[25,26], si è dovuto escogitare un metodo di mascheratura dei campioni di germanio adatto all'obiettivo voluto, ovvero la produzione di una membrana submicrometrica (il riferimento qualitativo di spessore da ottenere per misurazioni di channeling proviene dalle simulazioni dell'articolo[10] per il silicio, descritte al secondo paragrafo). Infatti, data la tecnica di etching diversa, la costruzione di *Fig. 3* per il silicio non è estendibile al caso in esame. Allo stesso modo, la tecnica di mascheratura con cromo[25,26] non è applicabile in quanto in quanto il cromo resiste all'etching DIVAN ma non ad altri possibili etching che si sono testati sul sistema. Si è quindi deciso di attuare la protezione del campione tramite nastro Kapton, che ha presentato ottima resistenza a innumerevoli trattamenti acidi. Si è optato per un drogaggio di superficie di ($10^{19} \div 10^{20} \text{ atomi/cm}^3$) di boro con tecnica epitassiale, in quanto nominalmente permette un controllo della concentrazione di boro in funzione della profondità molto elevato. Ottenuto lo strato superficiale di etch stop, lo schema di etching pianificato è esposto in seguito:

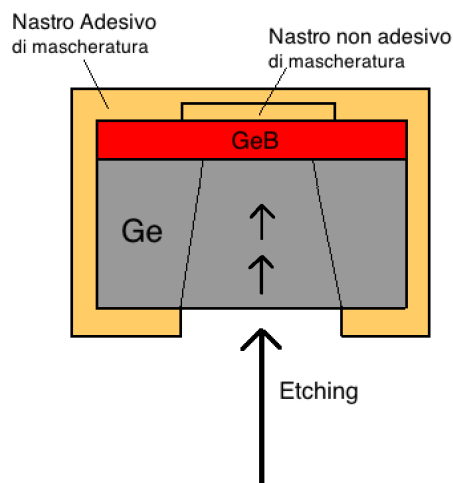


Figura 7. Schema di Etching con strato di Boro come Etch-Stop.

La figura rappresenta il pacchetto da costruire in caso di risultati ottimali, ovvero di etch stop e omogeneità di etching adatti agli obiettivi. In queste condizioni il campione di germanio verrebbe mascherato con nastro adesivo Kapton, resistente all'abrasione, lasciando una sola finestra libera dal lato opposto alla superficie di drogaggio. L'immersione nella soluzione porterebbe quindi ad un'abrasione graduale della zona di germanio delimitata dai confini sottili in figura, fino al raggiungimento dello strato sottile di GeB che funge da etch stop. Il prodotto è uno strato sottile di GeB, che mantiene comunque i potenziali interatomici tipici del germanio (infatti una concentrazione di boro di $(10^{19} \div 10^{20}) \text{ atomi/cm}^3$ corrisponde ad una concentrazione relativa al germanio dell'ordine di $\frac{1}{100} \div \frac{1}{1000}$) e che ha il pregio di un elevato controllo sullo spessore, vista la precisione nominale al nanometro di spessore della tecnica epitassiale di drogaggio. La mascheratura è facilmente rimovibile in quanto lo strato di nastro non adesivo interposto in corrispondenza alla zona di membrana, permette la rimozione del nastro adesivo senza rischi di lacerazione dello strato sottile.

- **Analisi di Etch Stop del Germanio drogato Boro:**

Pianificato lo schema di etching di *Fig. 7*, si è eseguita l'analisi preliminare per la verifica delle condizioni di etch stop e di etching omogeneo necessarie.

Il campione drogato a disposizione era un wafer di germanio (100) di spessore 500 nm , drogato boro con tecnica epitassiale (Molecular Beam Epitaxy (MBE) presso i laboratori CNR-IMM-MATIS di Catania). Il campione è stato volutamente progettato a gradino per permettere di studiare il cambiamento della etch rate in funzione della concentrazione di B. L'area superficiale del wafer originario dell'ordine di $\sim 50 \text{ cm}^2$ è stata suddivisa per incisione in modo da ottenere decine di campioni di area $\sim 1 \text{ cm}^2$ da poter utilizzare per eseguire misure ripetute di etching. Il drogaggio è stato eseguito per gradini successivi di concentrazione di boro costante in funzione della profondità, e in aumento con la profondità. Si sono così ottenuti strati paralleli alla superficie di concentrazione di boro in crescita, fino ad uno strato di massima concentrazione ($\sim 10^{20} \text{ atomi/cm}^3$), corrispondente allo strato di etch stop, ad una profondità di circa $1 \mu\text{m}$ dalla superficie.

Il campione drogato è stato caratterizzato attraverso analisi di spettrometria di massa e analisi di diffrazione a raggi-X ad alta risoluzione. L'analisi di spettrometria permette di descrivere con precisione gli strati a diversa concentrazione di boro in funzione della profondità, così da verificare i dati nominali di drogaggio e avere una mappa di riferimento. L'analisi di diffrazione permette di mappare l'intensità del fascio di raggi-X in riflessione attorno ad un picco di Bragg del cristallo. A basse concentrazioni il boro si sostituisce al germanio nei siti reticolari sostituzionali. In questo caso il reticolo risulta contratto e gli strati di germanio contenenti boro causano una figura di interferenza attorno al picco di Bragg che dipende dallo spessore dello strato (o degli strati) e dall'entità della deformazione[30]. Ad alte concentrazioni (variabili con il modo di realizzazione del drogaggio) il boro si inserisce negli interstizi del reticolo di germanio dando al reticolo deformazioni diverse. Come si mostra nel paragrafo 4.1, il confronto delle misure di diffrazione-X e SIMS permette di stabilire se il boro è inserito sostituzionalmente nel reticolo. Poiché l'effetto del drogante (ovvero di fornitore di cariche libere) cambia sostanzialmente con il tipo di incorporazione, è presumibile che anche l'etch rate dipenda dal tipo di incorporazione (sostituzionale o interstiziale).

Con riferimento agli articoli[25,26], si sono effettuati studi di soluzioni DIVAN ($H_3PO_4 : H_2O_2 : C_2H_5OH$) a diverse concentrazioni percentuali delle componenti, e un'analisi meno dettagliata di soluzione HP (composizione $HF : H_2O_2 : H_2O$).

Per ogni concentrazione di soluzione si sono misurati gli effetti di etching su campioni di germanio (100) e germanio (112) di area $\sim 1 \text{ cm}^2$, ricavati da un wafer iniziale di spessore $500 \mu\text{m}$ suddiviso nei camioni minori con incisione meccanica. Nel processo di studio di etching, il campione veniva preliminarmente avvolto per metà della sua area superficiale in due strati di nastro adesivo fatti aderire sulle due superfici del cristallo e fatti combaciare oltre i limiti del campione, per mascherarne una parte dall'azione abrasiva della soluzione. Il pacchetto così costruito veniva inserito in un forno a vuoto a temperatura di $(100 \div 120)^\circ\text{C}$ per eliminare le bolle d'aria tra il campione e il nastro adesivo e per massimizzare l'aderenza, ottimizzando l'efficacia della mascheratura. Successivamente il campione mascherato veniva immerso nella soluzione da studiare, e una volta abraso, il nastro adesivo e i residui di colla sul campione venivano facilmente rimossi (con acetone). Col profilometro si sono raccolti dei set di misure di profondità del gradino risultante dalla differenza di spessore tra la parte di campione abrasa e la parte mascherata. I set di dati comprendono misure di profondità per diversi tempi di immersione del campione nella soluzione, con annotazioni delle caratteristiche di abrasione sulla superficie: rugosità, imperfezioni, gradiente di superficie, omogeneità.

I dati raccolti permettono il calcolo delle velocità medie di abrasione come $\frac{\Delta x}{\Delta t}$, con $\overline{\Delta x}$ spessore

medio abraso e Δt tempo di immersione, e forniscono grafici di andamento dell'etching in funzione del tempo, da cui si ricavano le velocità istantanee una volta eseguito il fit, o la velocità media totale come coefficiente di un fit lineare.

Si ricavano i valori di etch ratio come rapporti della velocità di abrasione nei campioni di germanio, sulla velocità di abrasione nei campioni drogato boro. Le etch ratio restituiscono una stima dell'efficacia di etch stop da confrontare con i dati mostrati negli articoli di riferimento[25,26].

- **Analisi di Planarità di Etching:**

Parallelamente allo studio di etch stop, si è conseguito uno studio più articolato delle soluzioni di etching in vista di un possibile schema di etching alternativo a quello illustrato in *Fig. 7*. Alla soluzione esposta sopra di un etching definito da un limite finale di etch stop che assicura un controllo elevato grazie al rallentamento efficace della reazione chimica, si propone una soluzione alternativa di un *etching senza etch stop*, ad alta omogeneità di abrasione, ovvero con una velocità di abrasione lineare e costante nel tempo, che permette quindi di regolare la profondità di etching cronometrando il tempo di immersione nella soluzione.

Considerando che l'insorgere di disomogeneità nell'abrasione tende ad amplificarsi per la conseguente comparsa di vortici localizzati di soluzione, si è optato per un etching *bilaterale*, ovvero per una mascheratura che lascia due finestre di azione all'abrasione, una per faccia del campione e con aree corrispondenti, come esposto in seguito. Per la realizzazione di questo schema è importante partire da campioni il più possibile omogenei e sottili. Nell'ambito dello sviluppo di cristalli curvi[31] si sono prodotte lamine sottili di $65\mu\text{m}$ di germanio adatte come materiale di partenza per questo schema.

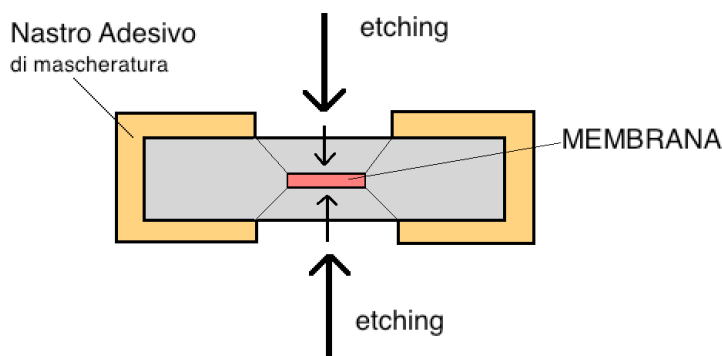


Figura 8. Schema di Etching Bilaterale.

Come si può osservare in figura, la mascheratura avvolge il campione lasciando due aperture che permettono un'erosione progressiva da ambo i lati, esponendo solo una zona centrale del campione, fino a lasciare uno spessore di mezzo che costituisce la membrana desiderata. Le superfici di membrana, a differenza del caso di etch stop, sono entrambe abrase. I campioni sono stati avvolti tra due strati di nastro adesivo precedentemente forati di un'area di diametro ($\sim 3 \div 4$)mm, e l'aderenza è stata massimizzata nel forno a vuoto come descritto precedentemente. Un pregio pratico della costruzione del pacchetto di *Fig. 8* consiste nella maggiore maneggevolezza del campione grazie al rivestimento di nastro biadesivo, che non necessita di essere rimosso in quanto la membrana non risulta coperta da alcuna mascheratura.

La difficoltà di attuare un simile schema consiste nella precisione necessaria di etching che si deve raggiungere. Il metodo di etching esposto implica un controllo elevato di abrasione e una rugosità residua di superficie abrasa minima, altrimenti si presenta il rischio di forare la membrana nel corso del processo. Lo stato di abrasione di entrambe le superfici implica che le rugosità e le imperfezioni raddoppiano in quanto i contributi sullo spessore di membrana si sommano. Per progredire il perfezionamento dell'etching si sono utilizzati i dati già raccolti nella fase precedente per lo studio di etch stop, e si sono raffinate le ricerche per le soluzioni HP, in quanto le soluzioni DIVAN sono risultate meno omogenee e quindi poco adatte a questo schema. Per le soluzioni HP si è cercata la percentuale ottimale di concentrazione delle componenti H_2O_2 e HF in connessione alla variazione di velocità di reazione prodotta e al conseguente effetto sull'omogeneità di abrasione. In questo contesto si è utilizzato l'articolo di riferimento[27] riassunto nel precedente paragrafo. A questo scopo si sono eseguite misure di interferometria su prove di produzione di membrana di germanio, che ne restituiscono le mappe di spessore.

Per massimizzare la planarità dell'etching HP, in seguito ad osservazione di zone localizzate maggiormente abrase nei campioni, si è investigato un metodo di mescolamento delle soluzioni durante l'immersione del campione. Si è verificato che agitare la soluzione migliora gli effetti di diffusione

della soluzione minimizzando la comparsa di vortici e anisotropie di reazione, omogeneizzando l'abrasione della superficie finale.

Le membrane finali sono state caratterizzate con misure di diffrattometria per ottenere mappe di spessore e struttura di superfici.

Infine si sono utilizzati i dati di simulazioni Monte Carlo che modellizzano la misurazione di fenomeni di channeling, per ottenere un confronto degli spessori di membrana ottenuti con gli spessori utili per la misura dei fenomeni di mirroring ricercati.

4 Dati Sperimentali ed Elaborazione

4.1 Analisi di Etch-Stop

- **Caratterizzazione del Boro Epitassiale attraverso Spettrometria :**

Si è utilizzato nell'esperienza un fascio primario di energia $E = 8KeV$ e intensità $I = 500nAmp$. La zona di bombardamento sul campione è stata limitata ad un'area quadrata di lato $L = 240\mu m$. L'erosione dovuta al fascio primario provoca l'estrazione di un fascio secondario di boro la cui intensità viene monitorata in funzione del tempo e quindi dello spessore eroso. La resa di boro è stata normalizzata al segnale di germanio $^{74}Ge^+$ raccolto a fine misura a profondità superiori alle profondità di drogaggio.

Si sono raccolti quattro campioni di misura da quattro crateri di bombardamento effettuati sul campione, di profondità superiore allo spessore di strato epitassiale ($1.446\mu m$, $1.479\mu m$, $1.522\mu m$, $1.470\mu m$). Si sono ottenuti profili di concentrazione di boro con andamenti identici per le quattro misure, ma con differenza massima del 25%.

Tale errore è dovuto all'efficienza di raccolta del fascio secondario che varia da punto a punto del campione. Per minimizzarlo si sono raccolte quattro misure sullo standard di calibrazione (di concentrazione di ^{11}B nota) nelle identiche posizioni. Per ottenere una calibrazione efficace si ricava il *Relative Sensitivity Factor* (*RSF*), ovvero per ogni campione di misurazione dello standard si calcola *RSF* da eq. (2), essendo note le concentrazioni attese C_{11B} in funzione della profondità e avendo misurato le concentrazioni sperimentali Y_{11B} in funzione della profondità. Il valore medio $\langle RSF \rangle$ funge da fattore di calibrazione da applicare alle misure effettuate sul campione da analizzare, quindi da inserire in eq. (3)

Campione Standard:

$$\frac{\int_0^x Y_{11B}(x) dx}{Y_{74Ge}} RSF = \int_0^x C_{11B}(x) dx \quad (2)$$

Campione da analizzare:

$$\frac{Y_{11B}}{Y_{74Ge}} < RSF > = C_{11Bexp} \quad (3)$$

L'errore sistematico dovuto alla conoscenza del quantitativo di boro nello standard è del 5%. Considerando che l'errore poissoniano da associare ad ogni punto della mappatura $C_B(x)$ è dell'ordine dell' $\sim 1\%$ e l'errore di stabilità del fascio ionico si ripercuote nell'errore sulla profondità calcolato a posteriori per confronto con misure al profilometro (0.3%), si tiene conto solo dell'errore di calibrazione. Un ulteriore possibile errore potrebbe essere causato dall'aver effettuato misure di ^{11}B e non del suo isotopo ^{10}B . Misure effettuate successivamente per una maggiore considerazione degli errori riportano un rapporto $\frac{^{10}B}{^{11}B} < 1\%$, per cui un apporto trascurabile.

Normalizzando ciascuna misura al relativo standard l'errore massimo finale si riduce al 15%, un errore non piccolo, ma diminuito considerevolmente rispetto alla situazione iniziale. Tra i quattro set di misura corretti del campione da analizzare, si è scelto come set buono di riferimento quello con scarto quadratico medio minore. Si è ottenuta la mappa di concentrazione esposta in seguito.

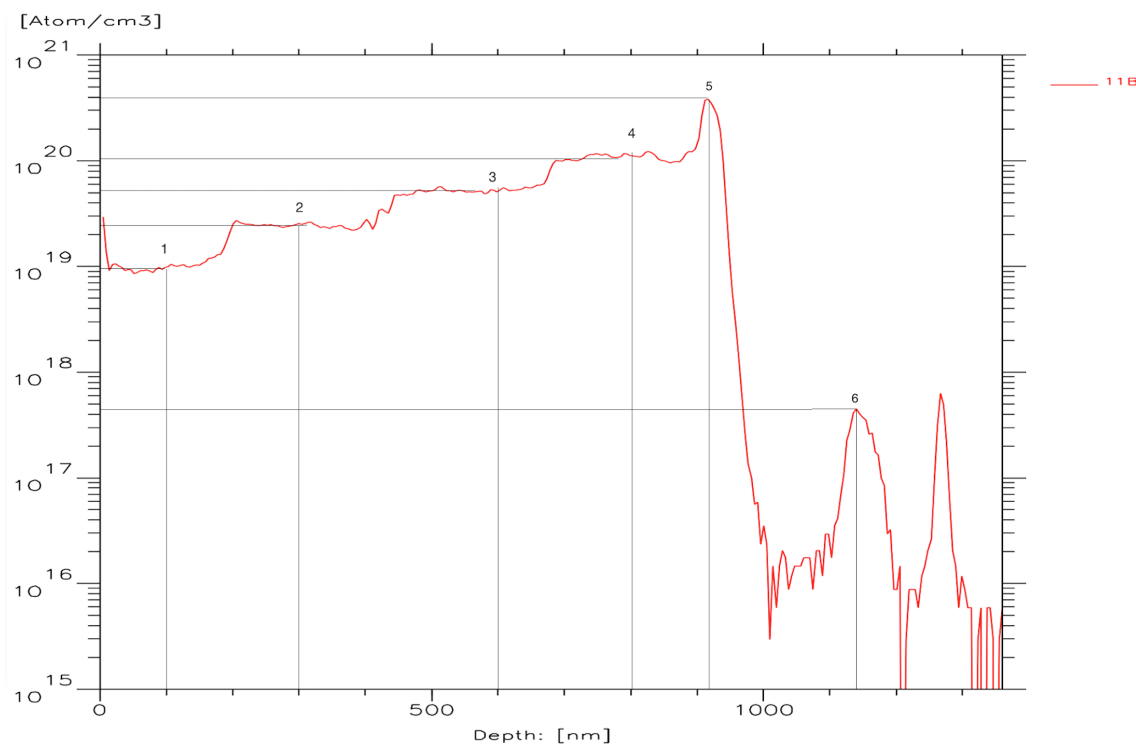


Figura 9. Mappa di concentrazione di ^{11}B in funzione della profondità nel campione drogato.

Gradino	1	2	3	4	5	6
Conc. [10^{19} Atomi/ cm^3]	1	2.5	5.3	10	40	0.045
Profondita' [nm]	(0, 190)	(190, 425)	(425, 675)	(675, 900)	(900, 970)	(1100, 1200)

Tabella 1. Gradini di concentrazione di ^{11}B .

Come si può osservare lo schema nominale di concentrazione è riprodotto per i primi quattro gradini, il quinto livello di concentrazione è molto piccato e poco esteso. Oltre $1\mu\text{m}$ di profondità la concentrazione di boro non va a zero ma si mantiene su un valore che oscilla all'ordine di 10^{16} Atomi/ cm^3 . Ci sono due ultimi picchi di concentrazione trascurabile oltre $1.1\mu\text{m}$. Il valore pressocchè costante di 10^{16} Atomi/ cm^3 su cui si mantiene la concentrazione di boro oltre $1\mu\text{m}$, rappresenta la concentrazione naturale di boro presente in un cristallo di germanio.

• Caratterizzazione del Boro Epitassiale attraverso Diffrattometria :

I dati di diffrazione consistono nella misurazione dell'intensità di un fascio di raggi-X di energia $E = 8\text{KeV}$ (picco k-alfa dello spettro di rame) in riflessione sul campione attorno ad un picco di Bragg. Un cristallo ideale produce una figura di diffrazione particolarmente piccata nella posizione angolare che soddisfa la nota relazione $2d\sin\theta = n\lambda$, con d distanza tra piani cristallini e λ lunghezza d'onda del fascio, ovvero nella posizione del picco di Bragg. Nel caso di un cristallo reale, in presenza di stress indotti nel reticolo, la figura di diffrazione presenta fenomeni di interferenza dovuti ai vari strati che costituiscono il materiale: dalla perdita di simmetria e dalla presenza di picchi secondari si possono ricavare i parametri che descrivono il reticolo. La mappa di intensità del fascio diffratto rappresenta infatti il modulo della *trasformata di Fourier* del reticolo, come struttura di centri di diffusione. La figura di diffrazione ottenuta per un campione del wafer di Germanio drogato boro è esposta in seguito.

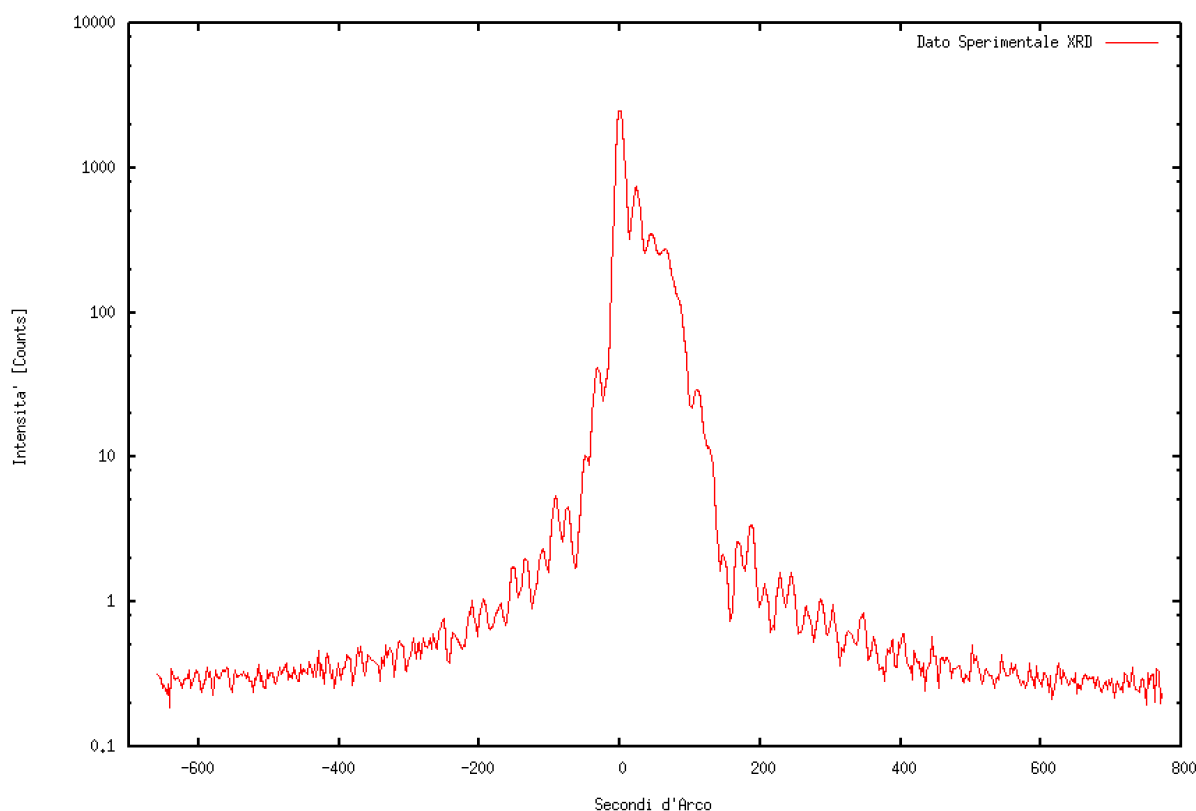


Figura 10. Mappa di diffrazione di un fascio di raggi-X in riflessione sul campione drogato Boro, **Punti Sperimentali**.

I dati sono graficati con l'intensità del fascio in *counts* (*scala logaritmica*) sulle ordinate, in funzione dell'angolo in *secondi d'arco* sulle ascisse.

Per l'analisi dello spettro ci si è riferiti ad un articolo in letteratura che espone i propri risultati sperimentali a riguardo dello stress indotto sul reticolo cristallino in un wafer di germanio (100) in seguito ad impiantazione ionica di boro[30]. L'articolo analizza il campione in questione attraverso diffrazione a raggi-X ad alta risoluzione, dimostrando l'abilità di una simile analisi di rilevare in modo quantitativo l'ammontare di boro sostituzionale (elettricamente attivo) e boro non sostituzionale, concentrato in *clusters* (elettricamente inattivo). In particolare il boro sostituzionale induce una contrazione del reticolo proporzionale alla propria concentrazione.

Riprendendo l'analisi di Fig. 10, si osserva che, a differenza della figura di diffrazione per un cristallo ideale, lo spettro esposto è asimmetrico rispetto allo zero e presenta un secondo picco Bragg ad angoli positivi. Dalla relazione di Bragg si ricava che per parametri di cella minori, a cui corrispondono distanze interplanari minori, la posizione angolare del picco si sposta ad angoli positivi (differenziando: $\Delta d = -\left(\frac{m\lambda}{\sin^2 \theta} \cos \theta\right)\Delta\theta \implies \Delta d \propto -\Delta\theta$). Da quest'ultima considerazione, e dai risultati esposti nell'articolo di riferimento[30], si può dedurre la dipendenza del passo reticolare dalla concentrazione di boro sostituzionale. Per un'analisi quantitativa è necessario passare attraverso una simulazione del picco di diffrazione.

Per la verifica delle precedenti affermazioni, si è utilizzato un programma di simulazione (RADS Mercury) che attraverso la modellizzazione della struttura reticolare in esame ricostruisce il corrispondente spettro di diffrazione risolvendo le equazioni di Maxwell per un mezzo periodico a passo reticolare variabile. Si è inserito nel modello la dipendenza del passo reticolare dalla concentrazione di boro sostituzionale[30] e i dati di concentrazione in funzione della profondità del SIMS (Fig. 9). In particolare, per ogni gradino di concentrazione della mappa del SIMS, si sono variati i parametri legati allo spessore del gradino e alla concentrazione di boro sostituzionale entro un range di errore, definito a posteriori su base del conseguente spettro. In seguito si espone un grafico che confronta lo spettro sperimentale con due spettri di simulazione.

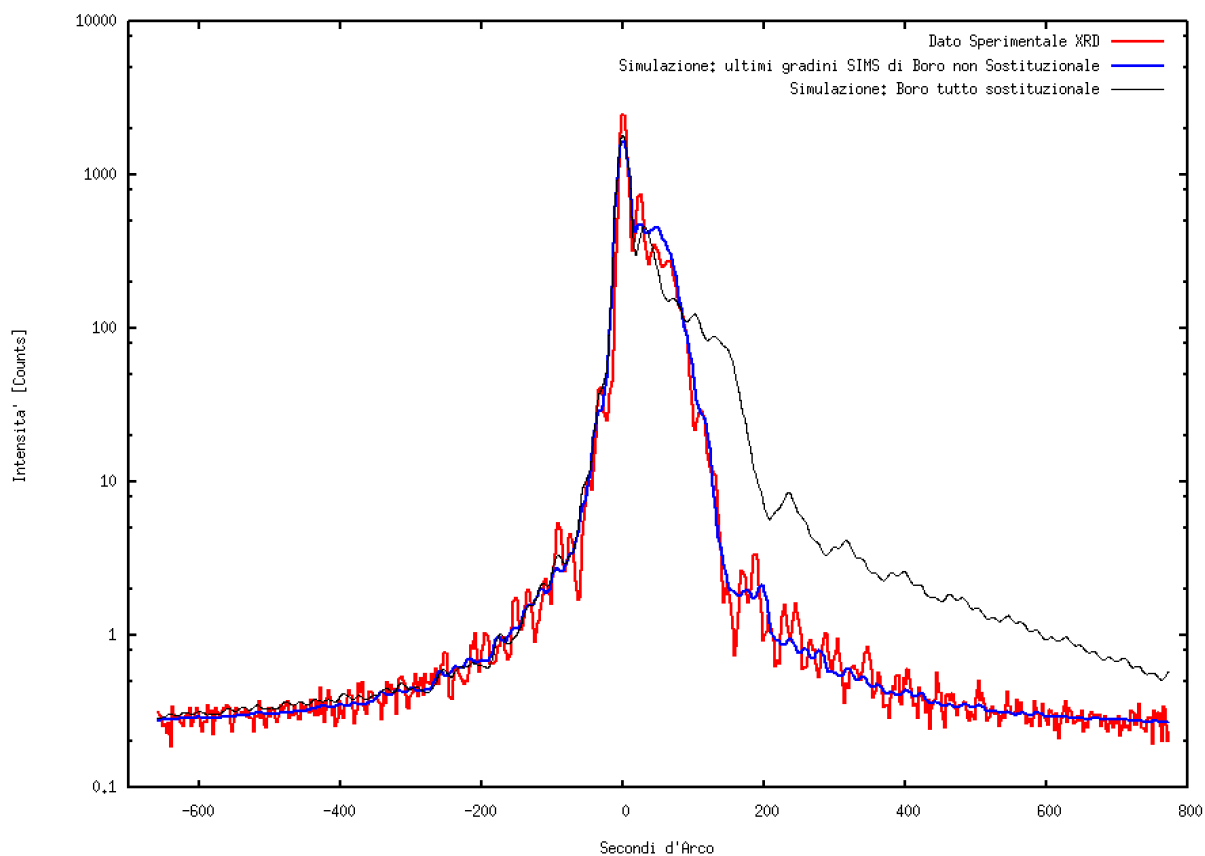


Figura 11. Mappa di diffrazione, confronto con gli spettri di *simulazione*.

Lo spettro blu corrisponde ad un modello di simulazione in cui si è considerato che i gradini 4, 5 di concentrazione di Boro di Fig. 9 siano di tipo non sostituzionale, e che il terzo gradino si estenda fino a $\sim 1\mu\text{m}$. La mappa di concentrazione di boro corrispondente è esposta in Fig. 9b.

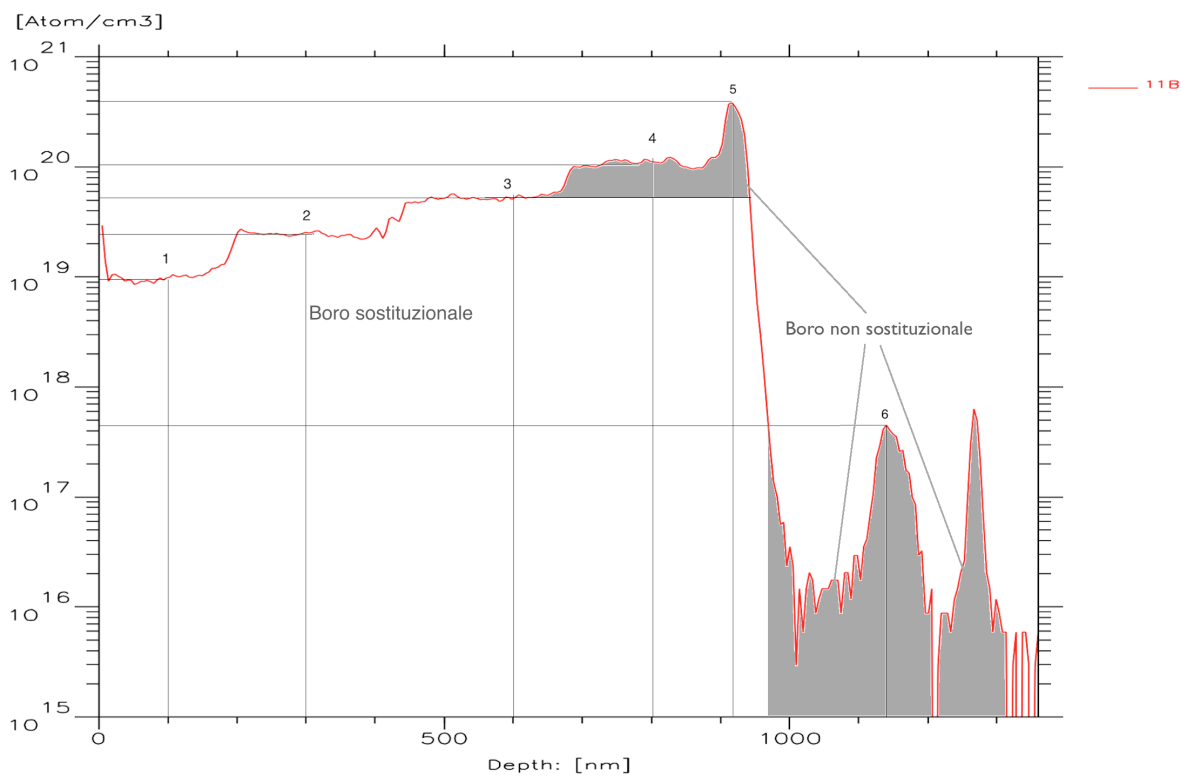


Figura 9b. Mappa di concentrazione di Boro sostituzionale e Boro non attivo.

Lo spettro nero corrisponde ad un modello di simulazione in cui si è considerato che tutti i gradini $1 \div 5$ siano di tipo sostituzionale. Come si può osservare, lo spettro nero descrive i dati sperimentali solo ad angoli negativi. Riporta invece intensità maggiori ad angoli positivi, come conseguenza al fatto che il boro sostituzionale induce variazioni di volume negative[30], quindi diminuisce le distanze interplanari: il picco di Bragg risulta spostato ad angoli positivi maggiori. Lo spettro blu descrive piuttosto bene i dati sperimentali per tutta la distribuzione angolare, si deduce quindi che la descrizione che quest'ultimo modello fornisce della concentrazione di boro sostituzionale sia quella più corretta (gli spettri descritti sono i migliori ottenuti dopo numerosi tentativi di simulazione).

L'analisi di diffrazione ha quindi permesso di completare lo studio di spettrometria: *Fig. 9b* definisce quali zone di concentrazione della mappa del SIMS siano riferite a boro sostituzionale e a boro inattivo.

• Studio di Soluzioni di Etching:

Lo studio delle soluzioni di etching si è articolato in due momenti:

- descrizione dell'andamento e della velocità di abrasione su campioni di germanio di soluzioni DIVAN, per diverse concentrazioni di etanolo;
- misure di etch-stop per le soluzioni DIVAN descritte e per una soluzione HP.

In riferimento agli articoli[25,26] sugli studi di etch stop con boro, si è effettuato uno studio articolato di soluzioni DIVAN ($H_3PO_4 : H_2O_2 : C_2H_5OH$) attraverso misure col profilometro delle profondità di erosione per tempi diversi di immersione. Le misurazioni sono state effettuate per campioni di diversa orientazione e per diverse concentrazioni di etanolo.

Si espongono in seguito i dati relativi a soluzione DIVAN **1:1:3**, e a misure relative ad una soluzione DIVAN 1:1:3 in cui si è scoperto successivamente di aver utilizzato H_2O_2 deteriorata.

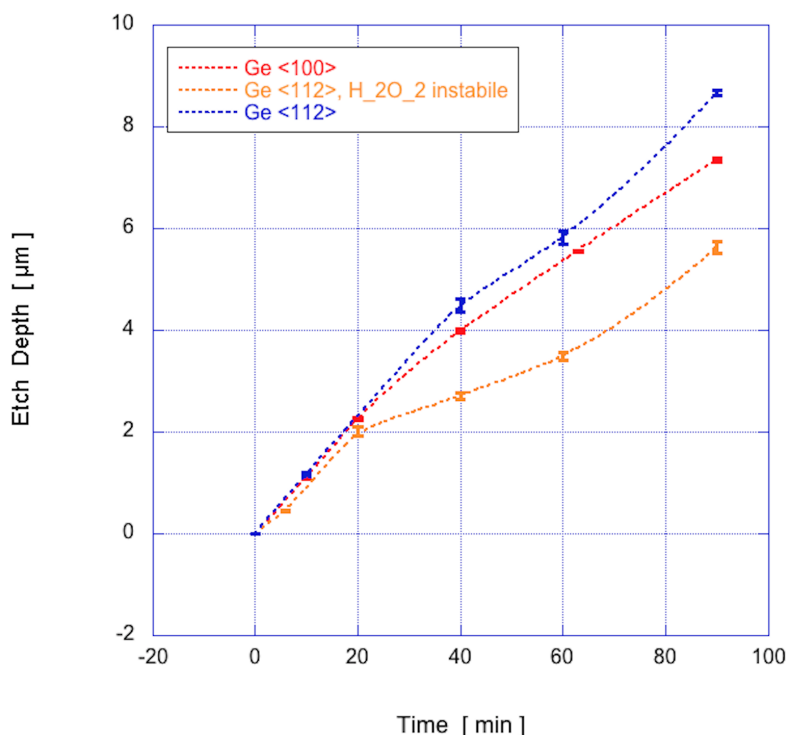


Figura 12.
Etching **DIVAN 1:1:3** su Ge <100> e Ge <112>; Etching **DIVAN 1:1:3** con H_2O_2 instabile su Ge <112>.

In figura sono stati esposti i dati sperimentali con errori dati dalla semidispersione massima dei set di misure ripetute (si sono prese tre misure di profilometria per campione etchato). Si è scelta la dispersione massima in quanto tre misure per campione sono poche per farci una statistica, inoltre prendere più misure di profilometria per ogni campione sarebbe stato superfluo per i nostri obiettivi. Si sono espone le interpolazioni con spline cubica per evidenziare l'andamento dei dati.

Si osserva che gli andamenti non sono lineari. In particolare per il campione Ge <112> etchato con la soluzione DIVAN con H_2O_2 instabile, si nota un cambiamento di velocità di reazione dopo i 20 minuti di immersione: oltre i 20 minuti l'abrasione rallenta, quasi ad indicare una saturazione di reazione.

Ai fini dello sviluppo della membrana, degli andamenti marcatamente non lineari degli etching

implicano un basso controllo sull'abrasione in quanto non è definibile una velocità di erosione utilizzabile per determinare i tempi necessari di immersione. Dal punto di vista chimico, il rallentamento di abrasione è interpretabile con un' ipotesi di saturazione della reazione, ovvero con una diminuzione significativa di concentrazione delle componenti della soluzione che rompono i legami Ge-Ge. Considerato che l'immersione del campione è sempre stata effettuata in dosi di soluzione eccessivamente abbondanti, si sostiene che la diminuzione della concentrazione delle componenti attive della soluzione durante il processo sia del tutto trascurabile per la reazione. Si ipotizza che una causa possibile di rallentamento della reazione sia legata a fenomeni di diffusione, per esempio la stratificazione delle componenti della soluzione a causa della staticità dell'immersione, che potrebbe portare all'impoverimento locale della concentrazione di reagente.

Si è affrontato il problema effettuando nuove misure di campioni immersi in **soluzioni** che venivano **mescolate** durante il processo di abrasione, in modo tale da omogeneizzare la soluzione impedendo stratificazioni. Si sono comunque considerati gli andamenti di abrasione in *Fig. 12*, e si sono di conseguenza ripetute le misure di etching **DIVAN 1:1:3**, mescolando la soluzione, solo per campioni di Ge $\langle 100 \rangle$. Nuove misure sono state effettuate con soluzione **DIVAN 1:1:1**. In seguito si espongono i risultati.

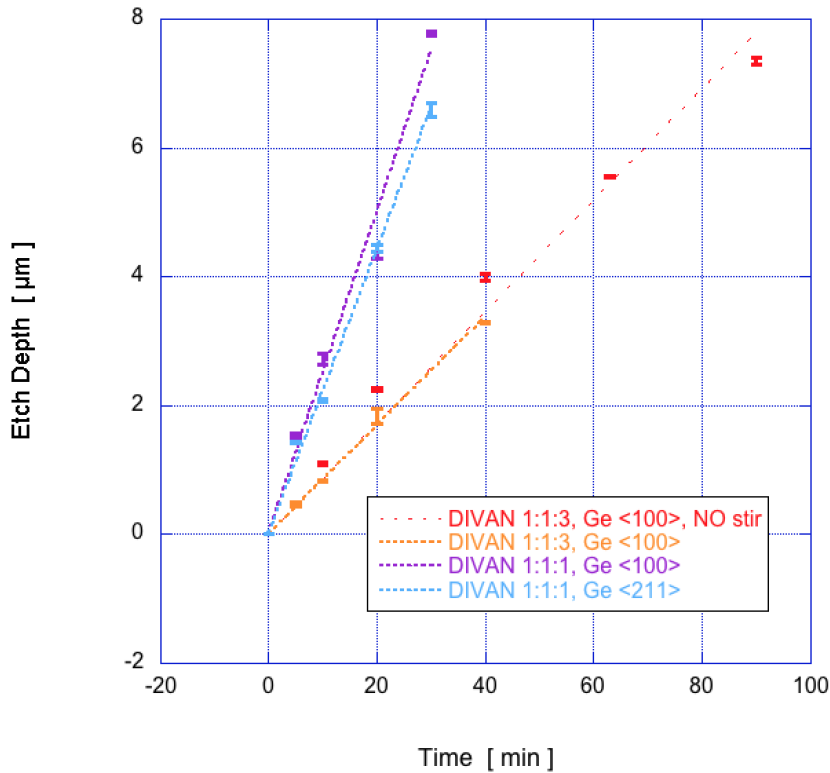


Figura 13. **Soluzioni mescolate:** Etching **DIVAN 1:1:3** su Ge $\langle 100 \rangle$; Etching **DIVAN 1:1:1** su Ge $\langle 100 \rangle$ e Ge $\langle 112 \rangle$.

	$D_{1:1:3}, Ge_{\langle 100 \rangle}$	$D_{1:1:1}, Ge_{\langle 100 \rangle}$	$D_{1:1:1}, Ge_{\langle 112 \rangle}$
$EtchRate[\mu m/min]$	0.084 ± 0.002	0.250 ± 0.010	0.221 ± 0.005

Tabella 2. Velocità di Abrasione.

Si osserva che le nuove misure forniscono dati con andamento lineare entro gli errori. Anche in questo caso gli errori sono le semidispersioni massime dei set di misure rilevate per ogni campione. Si sono graficati in *Fig. 13* anche i dati in rosso relativi all'etching non mescolato (*No Stir*), DIVAN 1:1:3 su Ge $\langle 100 \rangle$ (esposti in *Fig.12*), per avere un confronto. Non se ne riporta la velocità di abrasione in *Tab. 2* perchè l'andamento non è lineare. L'andamento diviene invece lineare per l'etching con soluzione mescolata, e la reazione risulta in generale rallentata. I dati confermano quindi l'ipotesi di diffusione esposta precedentemente: è probabile che nella soluzione non mescolata gli elementi attivi si impoveriscano in prossimità del campione e vengano rinnovati lentamente a causa della staticità del processo. La velocità di reazione risulta quindi più elevata ma tende ad estinguersi per stratificazione successiva di elementi neutri ed esaurimento dello strato attivo. La reazione risulta invece più lenta se la soluzione è mescolata a causa della maggiore omogeneità

delle componenti chimiche. Si osserva infine che in generale l'etching DIVAN 1:1:1 è marcatamente più veloce del DIVAN 1:1:3. Come prima conclusione riguardante l'omegeneità dell'abrasione nel tempo dei dati studiati, si può affermare che mescolare la soluzione durante l'immersione dà risultati positivi linearizzando l'andamento di erosione, e che l'etching DIVAN 1:1:3 su Ge <100> e DIVAN 1:1:1su Ge <112> hanno restituito dati più lineari tra gli ultimi tre andamenti in Fig. 13.

Il completamento della descrizione delle soluzioni DIVAN 1:1:1 e DIVAN 1:1:3 proviene da misure di etch stop sui campioni drogati boro, in modo da verificare i risultati in letteratura[25,26] su cui ci si è basati.

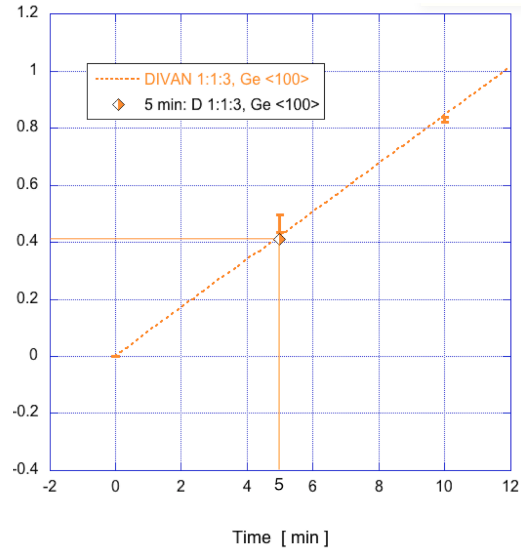
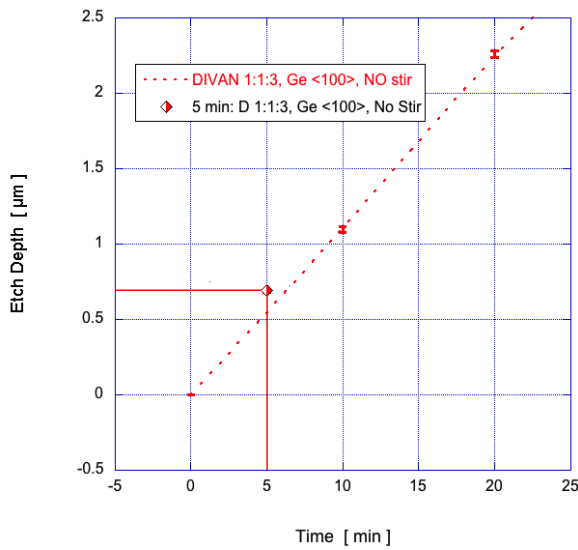
Come prime misure si sono immersi campioni di germanio e germanio drogato boro nelle soluzioni DIVAN 1:1:3 e 1:1:1 per un tempo di cinque minuti. Nel caso della soluzione DIVAN 1:1:3 si sono prese due misure, una mescolando la soluzione e l'altra con soluzione statica, in modo da completare il confronto e rilevare l'effetto differente sull' etch stop. In particolare, sono stati utilizzati in tutti i casi campioni di germanio (e germanio drogato) di tipo <100>, in quanto si verifica che per le soluzioni utilizzate l'attacco chimico avanza preferibilmente lungo questa direzione cristallina[21]. Si ottengono i dati seguenti:

	<i>Etch Depth (Ge)</i> [μm]	<i>Etch Depth (GeB)</i> [μm]	<i>Etch Rate Ratio (Ge/GeB)</i>
<i>D</i> _{1:1:3} <i>No Stir</i>	0.69 ± 0.01	0.33 ± 0.01	2.09 ± 0.07
<i>D</i> _{1:1:3} <i>Stir</i>	0.41 ± 0.02	0.32 ± 0.01	1.29 ± 0.07
<i>D</i> _{1:1:1} <i>Stir</i>	0.75 ± 0.04	1.25 ± 0.03	0.60 ± 0.04 !

Tabella 3. Etch Stop per immersioni di $t=5\text{min}$.

Come si osserva i risultati sono pessimi. Nell'articolo[25] era riportata una *Etch Rate Ratio*= $\frac{0.420\mu\text{m}/\text{min}}{0.004\mu\text{m}/\text{min}} \sim 100!$. I risultati ottenuti sono invece di due ordini di grandezza inferiori, e nel caso dell'etching DIVAN 1:1:1 si ottiene persino un'abrasione più veloce per il campione drogato. La discrepanza con il dato in letteratura è così marcata che una riconsiderazione degli errori di misura non modificherebbe il risultato complessivamente negativo.

Per dare comunque maggior significato ai risultati ottenuti, si confrontano in seguito i dati a 5min, per il germanio non drogato, esposti in Tab. 3, con gli andamenti complessivi di Fig. 13, per verificare la correttezza delle misure.



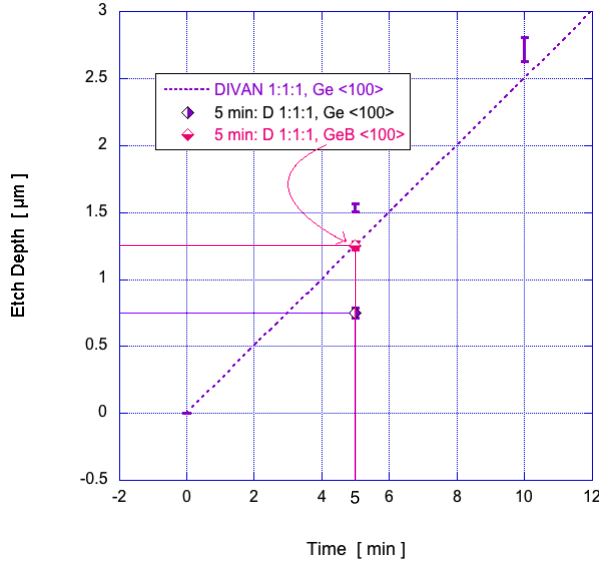


Figura 14. (a), (b), (c)
Confronto dati a 5min con andamento complessivo: (a) D1:1:3 No Stir, (b) D1:1:3, (c) D1:1:1.

Si osserva che complessivamente i dati a 5min appartengono agli andamenti descritti in *Fig. 13*. In particolare, il dato DIVAN 1:1:3 No Stir di *Fig. 14. (a)* è sopra la velocità media, fatto che non cambia la negatività del risultato di etch stop, aumentando in modo non significativo l'Etch Rate Ratio. Il dato DIVAN 1:1:3 con soluzione mescolata di *Fig. 14. (b)* rispetta l'andamento complessivo entro l'errore. Infine, in *Fig. 14. (c)* si sono esposti entrambi i dati a 5min, sia quello del germanio non drogato che quello del germanio con boro. Infatti l'Etch Rate Ratio in *Tab. 3* relativa a questi dati risulta sospetta in quanto è < 1 . Dal grafico si osserva che il dato relativo al GeB, contrassegnato con una freccia, aderisce maggiormente all'andamento complessivo. Nonostante non si possa affermarlo con certezza, è possibile che i campioni siano stati scambiati durante la misura, e che quindi l'Etch Rate Ratio possa essere ($E.R.R._{D1:1:1} = 1.67 \pm 0.10$). Queste considerazioni non cambiano il significato dei risultati di etch stop: le misure rilevate sono complessivamente corrette e indicano un etch stop del boro su germanio, in soluzione DIVAN, insufficiente per gli obiettivi preposti.

Per effettuare un'ulteriore verifica di etch stop si sono effettuate delle ultime misure cambiando tipo di soluzione e tipo di orientazione cristallina. Si è utilizzato l'etching HP 20:20:60 su germanio $<112>$, con misure di etch stop per un tempo di immersione del campione di 8sec. Si è scelta la soluzione HP ($HF : H_2O_2 : H_2O$) in quanto se n'è dimostrata, in un precedente lavoro[28], l'omogeneità di etching sul germanio.

Time	Etch Depth (Ge)[μm]	Etch Depth (GeB)[μm]	Etch Rate Ratio (Ge/GeB)
8secNo Stir	0.55 ± 0.03	0.50 ± 0.03	1.10 ± 0.09
7minStir	25.0 ± 0.5		

Time	Etch Rate (Ge)[$\mu m/min$]
8secNo Stir	4.15 ± 0.53
7minStir	3.57 ± 0.07

Tabella 4. Etching **HP 20:20:60**.

	$D_{1:1:3}, Ge_{<100>}$	$D_{1:1:1}, Ge_{<100>}$	$D_{1:1:1}, Ge_{<112>}$
EtchRate[$\mu m/min$]	0.084 ± 0.002	0.250 ± 0.010	0.221 ± 0.005

Tabella 2. Velocità di Abrasione in soluzione **DIVAN**.

Le due velocità esposte in *Tab.4* sono tra loro compatibili: si sono riportati i valori di *Tab. 2* per evidenziare che la velocità d'abrasione dell'etching HP 20:20:60 sul germanio è sensibilmente maggiore rispetto all'etching DIVAN. I risultati riguardanti l'etch stop sono però analoghi, se non peggiori, a quelli riportati per l'etching DIVAN.

Si conclude che lo schema di etch stop adottato riferendosi agli articoli in letteratura[10,25,26], non è attuabile, in quanto una Etch Rate Ratio pari a quella ricavata dalle misure effettuate è del tutto insufficiente allo sviluppo di una membrana submicrometrica. Il boro rallenta infatti la reazione di etching di un fattore non significativo, non agendo quindi da strato limite della reazione.

La marcata discordanza con i dati in letteratura riguardanti l'etch stop del boro[25,26], può essere motivata dalla diversa tecnica di drogaggio utilizzata: mentre negli articoli si fa riferimento a drogaggio per impiantazione ionica, i dati esposti in questa tesi sono stati misurati su campioni drogati con tecnica epitassiale.

Nonostante il fallimento dello schema di sviluppo della membrana con tecnica di etch stop, si è deciso di rifinire lo studio fin qui esposto descrivendo, come ultima analisi conclusiva, l'andamento dell'etching su campioni GeB e utilizzando le conoscenze acquisite dalle caratterizzazioni di spettrometria e diffrattometria sul drogaggio. Si è scelto in proposito l'etching DIVAN 1:1:3 per campioni Ge <100>, in quanto per questo set si sono ottenuti i risultati migliori di Etch Rate Ratio tra quelli esposti in *Tab. 3*.

- **Etch-Stop in Soluzione DIVAN 1:1:3 per GeB <100> :**

Si è ricostruito l'andamento dell'etching immergendo campioni drogati e campioni puri per intervalli temporali diversi. Le soluzioni sono state mescolate nonostante in *Tab. 3* la Etch Rate Ratio migliore si ha per la soluzione No Stir, in quanto l'omogeneità di diffusione permette una migliore descrizione dell'etching. Le misure al profilometro hanno restituito i seguenti risultati:

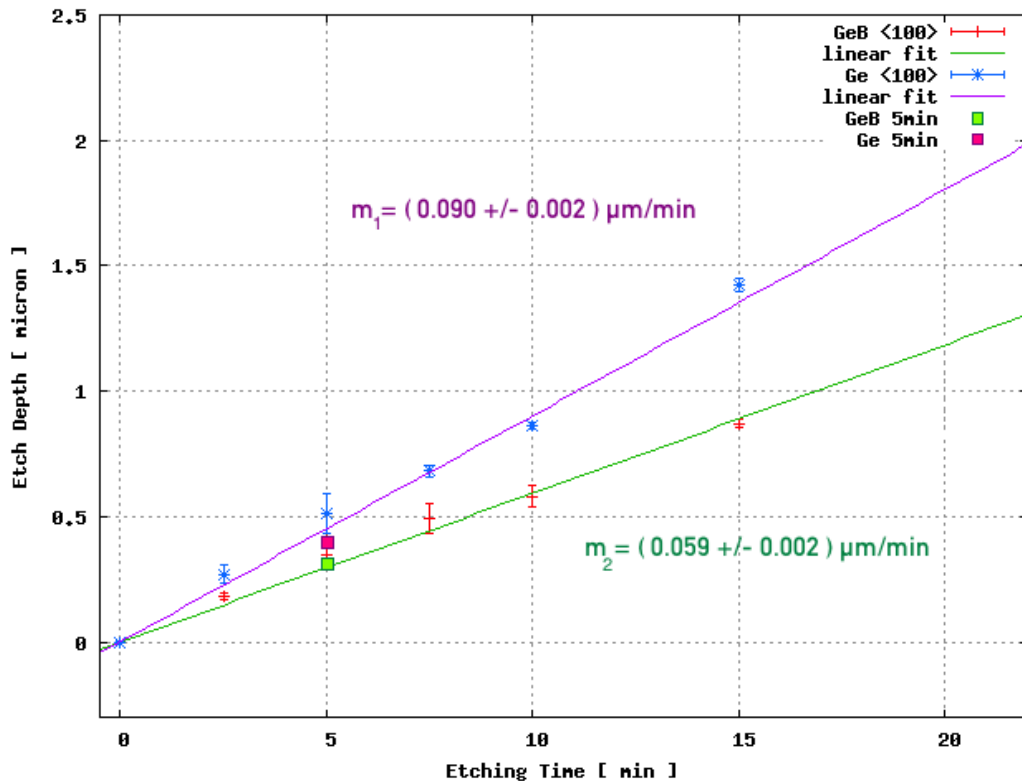


Figura 15. Andamenti e Velocità di abrasione in Germanio e Germanio drogato.

Si osserva che la linearità degli andamenti è buona; gli errori associati ai dati sperimentali sono i valori misurati della **rugosità** della superficie, per ogni campione. Nel grafico sono stati aggiunti i dati a 5min misurati precedentemente (esposti in *Fig. 14*) per verificare la ripetibilità delle misure. I punti sono fuori dal fit lineare ma si verifica l'appartenenza ai relativi andamenti. Nel grafico sono stati riportati i coefficienti di Etch Rate.

Per eseguire una descrizione dell'etching più precisa, è necessario fare alcune considerazioni. Data la presunta omogeneità dell'etching nel tempo, verificata dall'andamento lineare per il germanio non drogato, effettuare un fit lineare sui dati dei campioni germanio boro è utile ma poco corretto. È utile in quanto permette di ricavare una velocità media dell'etching per i campioni drogati, ma è poco corretto in quanto l'omogeneità dell'etching nel tempo, non si verifica nel caso dei campioni drogati in modo disomogeneo. Come dimostrato, questi presentano infatti scalini successivi di concentrazioni sempre maggiori di drogaggio, che rompono l'omogeneità dell'etching nel tempo secondo una funzione dipendente dalla concentrazione.

Un modello ragionevole di questa funzione è l'espressione che segue.

*Andamento della velocità di abrasione
in funzione della concentrazione di Boro:*

$$R(x_t) = \frac{R_0}{1 + \left(\frac{C(x_t)}{C_0}\right)^\alpha}. \quad (4)$$

Nell'equazione, $R(x_t)$ è l'etch rate in funzione della profondità x_t , che a sua volta dipende dal tempo di etching; R_0 rappresenta l'etch rate nel campione non drogato; $C(x_t)$ è la concentrazione di boro dipendente dalla profondità; C_0 e α sono due parametri liberi. $R(x_t)$ sono i punti sperimentali del GeB esposti in *Fig. 15*, $R_0 = m_1$ e $C(x_t)$ sono i valori di concentrazione del SIMS. Per determinare i due parametri si è utilizzato un programma scritto in linguaggio C++ in cui si considera *eq. 4* come un'equazione differenziale di prim'ordine nella profondità: il programma varia i due parametri all'interno di range definiti a posteriori, e per ogni coppia di parametri evolve l'equazione con un ciclo Runge Kutta di prim'ordine nel tempo, restituendo la simulazione dell'andamento di etching così modellizzato. I range di variazione dei parametri sono stati definiti in modo qualitativo effettuando sistemi a due equazioni con coppie di punti dei dati di GeB di *Fig. 15*. Inoltre, per infittire artificialmente i dati sperimentali (si hanno a disposizione solo sei misure), è stata eseguita una spline cubica.

Nel programma si sono utilizzate le seguenti concentrazioni di boro, ricavate da *Fig. 11*:

$\Delta x [nm]$	(0 ÷ 190)	(190 ÷ 425)	(425 ÷ 970)	> 970
$Conc._B [10^{19} \text{ Atomi}/cm^3]$	1.0	2.5	5.3	0.002

Tabella 5. Concentrazioni di Boro Sostituzionale: primi tre gradini del SIMS.

Ci si è riferiti a *Fig. 9b* perchè, come già osservato, il boro che influisce sulla velocità di abrasione è il boro sostituzionale. Le numerose simulazioni di etching ottenute, sono state associate al relativo valore del chi quadro calcolato rispetto ai dati sperimentali: $\chi_{\alpha, C_0} = \sum_{k=1}^N (S(x_t) - x_t)^2$, dove $N = 6$ è il numero di misure sperimentali e $S(x_t)$ è la profondità di etching simulata per un tempo pari al tempo del dato sperimentale x_t confrontato. I valori χ_{α, C_0} permettono di selezionare tra le coppie generate di parametri, quelle più corrette. Se si considera che χ_{α, C_0} deve essere uguale al numero di gradi di libertà, in questo caso $\chi_{\alpha, C_0} = N - 1$ perchè N sono i dati sperimentali, è sufficiente selezionare le coppie α, C_0 che soddisfano l'uguaglianza.

Se si grafica il χ^2 in funzione dei due parametri si ottiene:

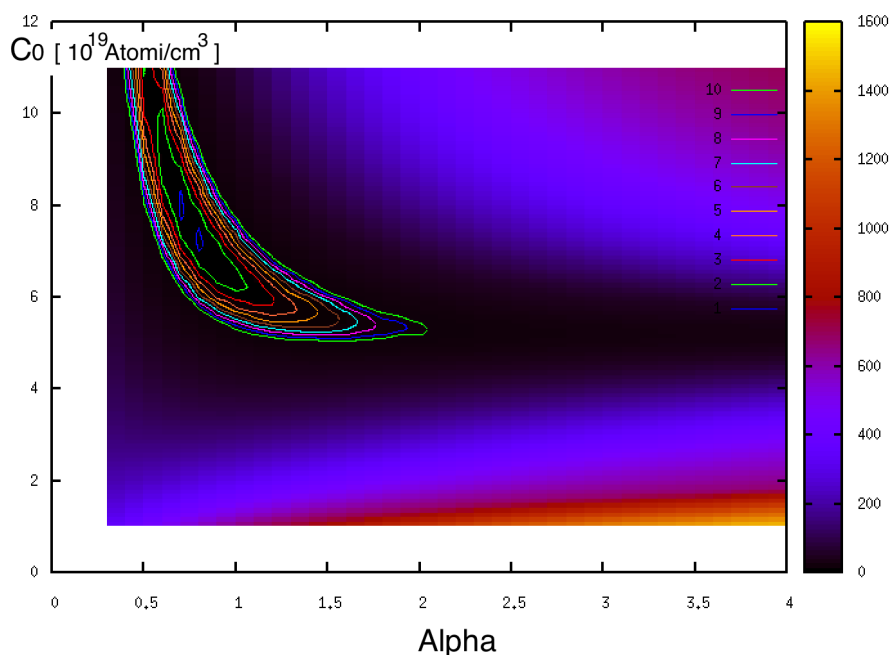


Figura 16.
Grafico del χ^2_{α, C_0} con curve di livello.

Si sono tracciate le curve di livello dei valori del χ^2 nell'intervallo $[0, 10]$ a passi di uno. Come si può osservare la zona di parametri accettabile riguarda le coppie $(\alpha \in [0, 2])$ & $(C_0 \in [5, 11]10^{19} \text{Atomi}/\text{cm}^3)$. In seguito si espone uno zoom dell'area di interesse.

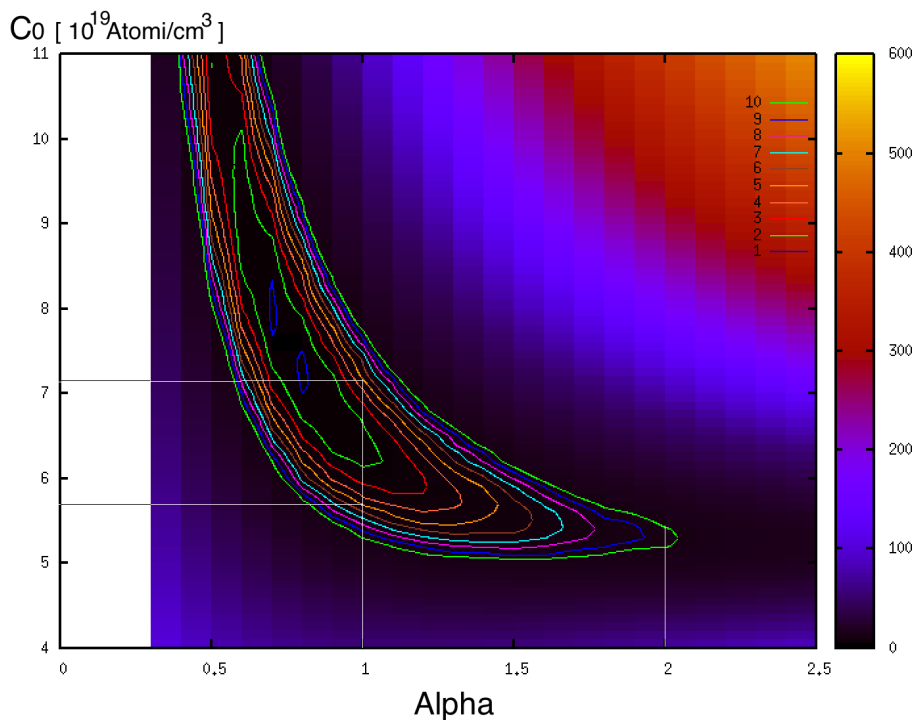


Figura 17. Zoom: grafico del χ^2_{α, C_0} con curve di livello.

È ragionevole che il parametro α sia pari al numero di cariche libere fornite dal germanio nella reazione, a loro volta proporzionali alla concentrazione di boro. Di conseguenza numeri interi di alfa risulterebbero plausibili. Dal grafico si osserva che quindi α può assumere valore $\in \{1, 2\}$. Tra questi due valori solo $\alpha = 1$ soddisfa la relazione del χ^2 con due valori di $C_0 = (7.1; 5.7 \cdot 10^{19}) \text{Atomi}/\text{cm}^3$, mentre $\alpha = 2$ porta a $\chi^2 \geq 10$. Per la coppia $\alpha = 1, C_0 = 5.7 \cdot 10^{19} \text{Atomi}/\text{cm}^3$ si è verificato che la simulazione risulta più aderente ai dati sperimentali.

Si ottiene:

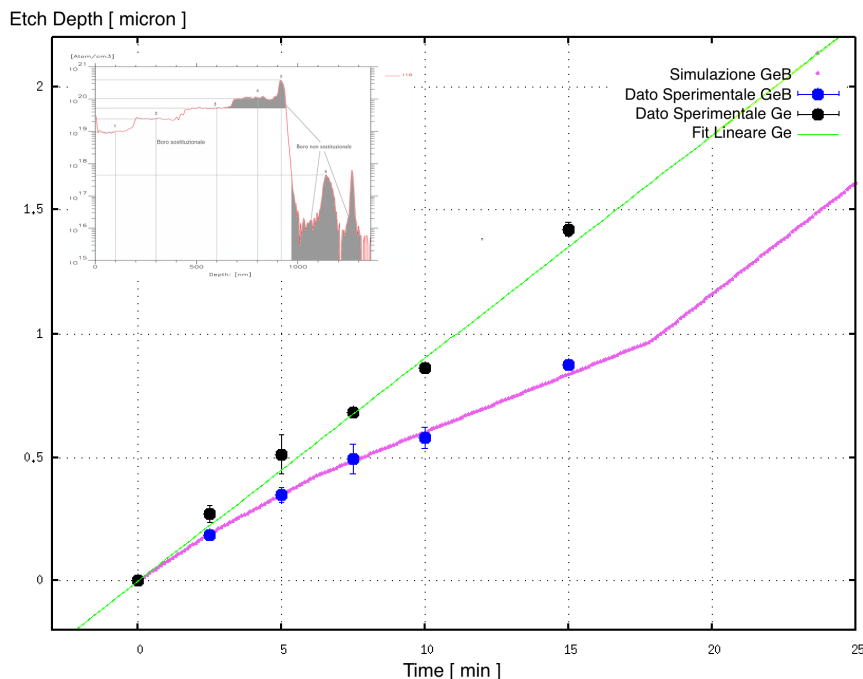


Figura 18.
Confronto dei dati sperimentali con la simulazione di Etch Stop per $\alpha = 1$, $C_0 = 5.7 \cdot 10^{19} \text{ At./cm}^3$.

Come si può osservare, la simulazione descrive bene i dati sperimentali in quanto solo un residuo è incompatibile con lo zero (l'ultimo dato a 15min).

Si conclude quindi che la caratterizzazione effettuata del boro sostituzionale, esposta in Fig. 9b, è corretta perchè permette di riprodurre l'andamento della velocità di abrasione in funzione della concentrazione del boro efficace nel ruolo di etch stop. Si osserva in figura che intorno ai 18min la curva cambia andamento: è il tempo di etching che corrisponde alla profondità alla quale si è fermata l'epitassia. Infatti per tempi maggiori la velocità di abrasione assume lo stesso valore che nel campione non drogato (i coefficienti del tratto finale di GeB e del fit lineare di Ge sono uguali in figura) come d'atteso.

Si espone in seguito, come ultima osservazione, la simulazione che si ottiene se si considera tutto il boro sostituzionale, come in Fig. 9. Graficando il χ^2 e scegliendo la coppia di parametri migliore che soddisfi l'uguaglianza $\chi^2 = N - 1$, si ottiene:

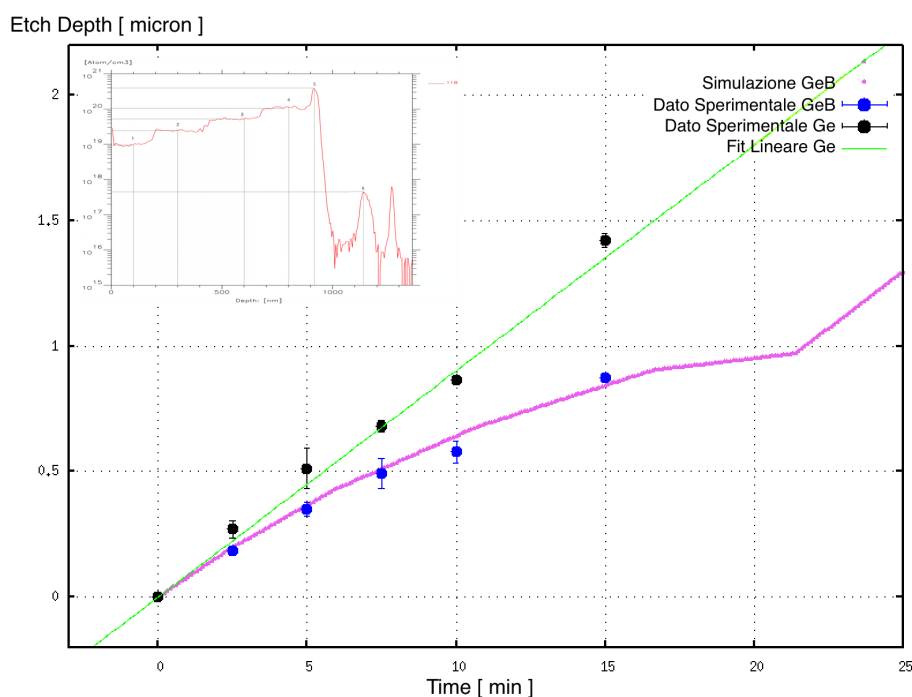


Figura 19.
Simulazione di Etch Stop considerando tutto il Boro sostituzionale.

La simulazione non è marcatamente diversa da *Fig. 18*, ma in questo caso il quinto punto sperimentale (a $10min$) non viene descritto entro la barra d'errore. In corrispondenza del quinto punto infatti si raggiunge la profondità del quarto gradino di concentrazione di boro, non considerato nella simulazione di *Fig. 18*. Se si considera il gradino come sostituzionale, come in questo caso, la velocità rallenta ulteriormente. Se si confrontano i due grafici *Fig. 18, 19* nel punto a $10min$, si nota che la tangente alla curva di simulazione ha coefficiente angolare minore nell'ultimo grafico. Il rallentamento dell'etching simulato impedisce di raggiungere il quinto punto sperimentale, che non viene tracciato. Con i dati attuali possiamo comunque concludere solamente che la presenza di boro fuori sito non influisce fortemente sull'etchstop, anzi è possibile che non abbia alcun effetto.

I risultati dimostrano quindi che la caratterizzazione complessiva di diffrattometria e spettrometria è efficace nel descrivere l'etch stop, il cui studio si ritiene completo e articolato nonostante il fallimento dello schema di sviluppo di membrana.

4.2 Analisi di Planarità di Etching

In questa seconda fase di analisi, dato il fallimento del metodo di etch stop (*Fig. 7*) per lo sviluppo di membrana, si è eseguito uno studio di planarità di etching. Si sono investigati e descritti gli effetti di soluzioni HP, in quanto più promettenti per omogeneità[28]. Le soluzioni DIVAN si sono rivelate, dalle analisi al profilometro effettuate ai fini dei risultati esposti nel precedente paragrafo, non adatte alla precisione necessaria per lo scopo. Come spiegato nel capitolo *Strumenti e Metodi*, lo schema di etching bilaterale illustrato in *Fig. 8* richiede un'omogeneità di etching molto più elevata del precedente schema di etch stop. Durante le misure al profilometro atte a ottenere i dati di etching in soluzione DIVAN 1:1:3 esposti in *Fig. 15*, si è prestata attenzione ad annotare le rugosità e le imperfezioni lasciate dall'etching sulla superficie abrasa. Le misure dei valori picco-picco delle rugosità residue sui campioni mostrano numeri dell'ordine di $(10^{-1} \div 1)\mu m$, con massimi di $2\mu m$. Dei simili valori, considerati gli spessori che si vogliono ottenere, sono eccessivi e porterebbero alla lacerazione della membrana.

• Studio di Soluzioni HP per lo Sviluppo di Membrane con Etching Bilaterale:

Per massimizzare la planarità dell'etching HP si sono andati a studiare gli effetti della **concentrazione** delle componenti di soluzione, e gli effetti del metodo di **agitazione** impiegato durante l'immersione dei campioni.

Per investigare la **concentrazione** ottimale delle componenti di soluzione, ci si è riferiti all'articolo in letteratura[27] in cui si descrivono nel sottoparagrafo 2.3 i risultati di uno studio della velocità di abrasione dell'etching HP in funzione delle concentrazioni. In base ai dati dell'articolo, si sono scelti quattro concentrazioni e i tempi di immersione in soluzione per cui effettuare delle misure di membrana:

20 : 20 : 60 per $11min$; 3.125 : 3.125 : 93.75 per $142min$; 1 : 1 : 98 per $390min$; 0.3 : 0.3 : 99.4 per $1104min$ (espressioni di concentrazione in percentuale volumetrica).

In quanto a metodi di **agitazione**, se ne sono testati due: l'applicazione di un agitatore magnetico rotante sul fondo del baker di soluzione, e l'utilizzo di un piatto rotante d'appoggio che scuote il baker. In un caso si è lasciato il campione fermo.

Definite le diverse condizioni di etching da analizzare, si sono effettuate delle prove di membrana: si è utilizzato lo schema di mascheratura con kapton di *Fig. 7* per i campioni di germanio non drogato $\langle 112 \rangle$, in modo da ottenere una superficie di membrana abrasa su cui misurare gli effetti di etching (non si è direttamente utilizzato lo schema di *Fig. 8* in quanto si vuole effettuare uno studio preliminare senza rischi di lacerazioni). Si sono immersi diversi campioni nelle soluzioni a diverse concentrazioni e con diversi metodi di agitazione della soluzione, come esposto sopra. I fori di prova ottenuti sono stati caratterizzati con misure di interferometria per ottenere mappe di spessore ad alta risoluzione che permettono un'analisi accurata di struttura delle superfici. Si descrivono in seguito i risultati, mostrando per ogni campione la mappa interferometrica relativa e due grafici di scansione unidimensionale.

HP (0.3:0.3:99.4), campione in posizione orizzontale, agitatore magnetico:

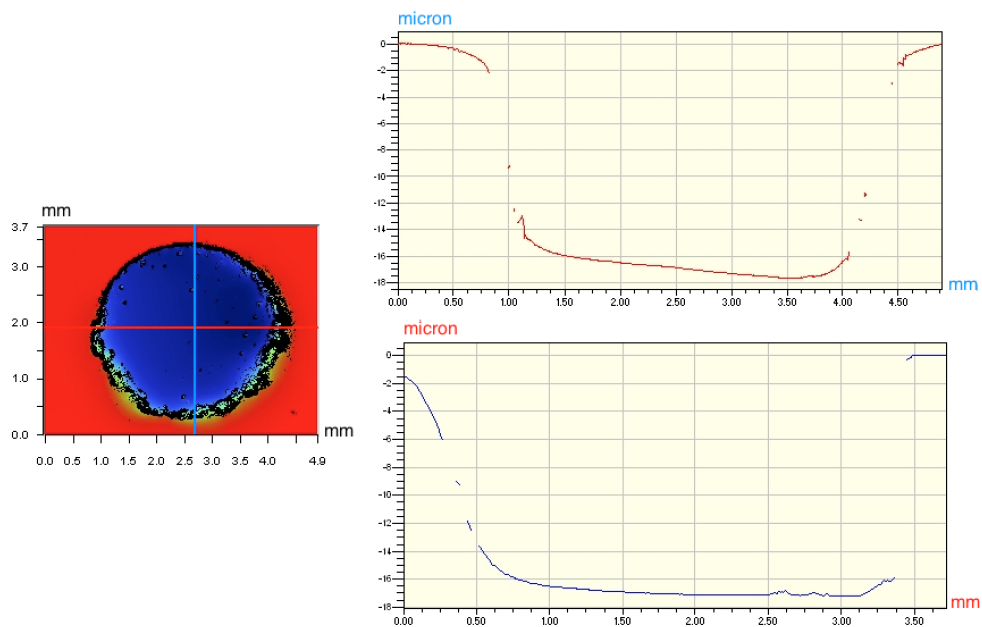


Figura 20.

$t[\text{min}]$	$\text{Depth}[\mu\text{m}]$	$\text{Rugosità}'[\mu\text{m}]$	$\text{Rate}[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma\%$
1104	17	1	0.015	0.001	0.059

Tabella 6.

HP (3.125:3.125:93.75), campione in posizione orizzontale, agitatore magnetico:

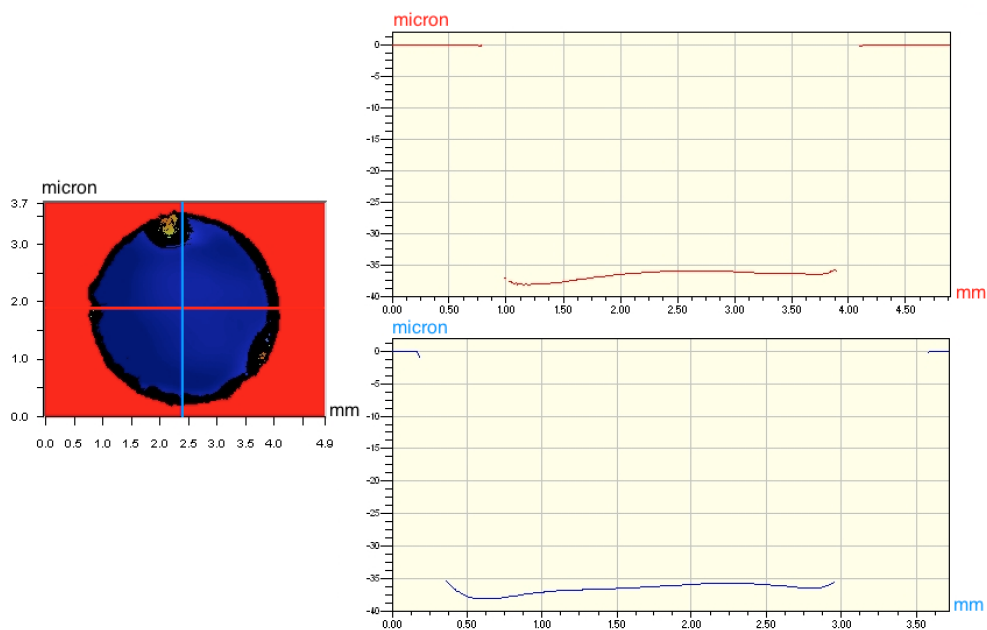


Figura 21.

$t[\text{min}]$	$\text{Depth}[\mu\text{m}]$	$\text{Rugosità}'[\mu\text{m}]$	$\text{Rate}[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma\%$
142	36	2	0.254	0.014	0.056

Tabella 7.

HP (20:20:60), campione in posizione orizzontale, agitatore magnetico:

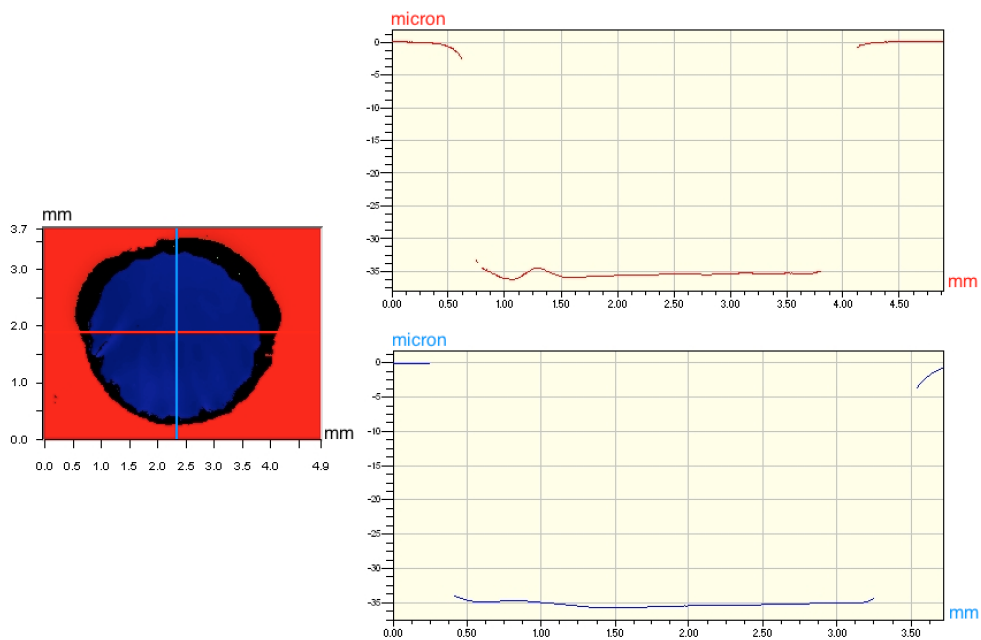


Figura 22.

$t[\text{min}]$	$\text{Depth}[\mu\text{m}]$	$\text{Rugosità}'[\mu\text{m}]$	$\text{Rate}[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma\%$
11	36	2	3.273	0.182	0.056

Tabella 8.

HP (1:1:98), campione in posizione verticale, nessuna agitazione:

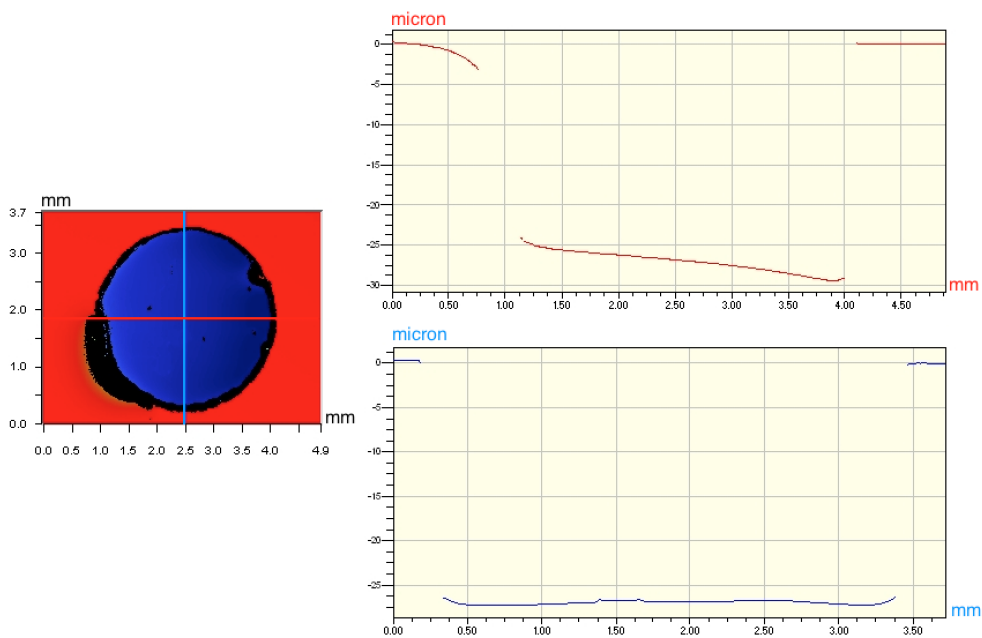


Figura 23.

$t[\text{min}]$	$\text{Depth}[\mu\text{m}]$	$\text{Rugosità}'[\mu\text{m}]$	$\text{Rate}[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma\%$
390	26	5	0.067	0.013	0.192

Tabella 9.

HP (1:1:98), campione in posizione verticale, piatto rotante:

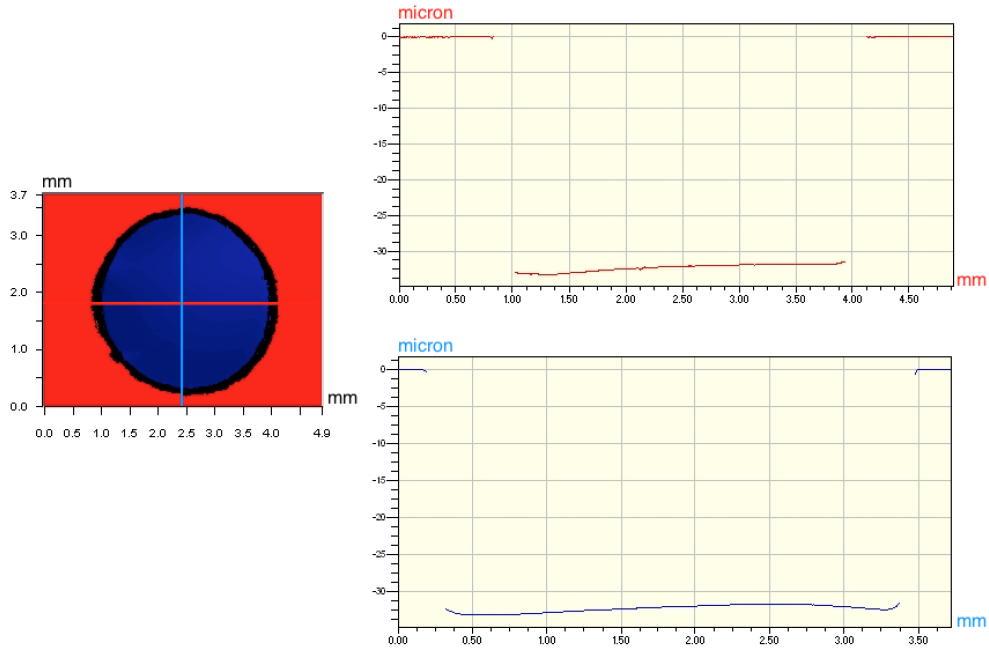


Figura 24.

$t[\text{min}]$	$\text{Depth}[\mu\text{m}]$	$\text{Rugosità}'[\mu\text{m}]$	$\text{Rate}[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma\%$
390	32	1.8	0.082	0.005	0.056

Tabella 10.

Si riuniscono i risultati nella tabella seguente per una visione complessiva:

Conc. HF	Agitazione	$\text{Rugosità}'[\mu\text{m}]$	$\text{Rate}[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma[\mu\text{m}/\text{min}]$	$\sigma\%$
0.003	<i>ag. magnetico</i>	1	0.015	0.001	0.059
0.03125	<i>ag. magnetico</i>	2	0.254	0.014	0.056
0.2	<i>ag. magnetico</i>	2	3.273	0.182	0.056
0.01	<i>nessuna</i>	5	0.067	0.013	0.192
0.01	<i>piatto rotante</i>	1.8	0.082	0.005	0.056

Tabella 11. Risultati in funzione della Concentrazione e del Metodo di Agitazione.

Per ogni campione, titolato con la concentrazione di soluzione usata (volumetrica) e il metodo di agitazione, si è esposta una tabella con i valori del tempo di immersione, della profondità di abrasione media, della rugosità misurata come valore picco-picco delle oscillazioni di profondità (che ha significato di errore sulla profondità), e della velocità di abrasione. Si è denotato con σ l'errore sulla velocità, calcolato come propagazione dell'errore sulla profondità, e $\sigma\%$ indica l'errore percentuale sulla profondità.

In *Tab. 11* le concentrazioni sono espresse in frazione di volume.

Confrontando $\sigma\%$ per ogni campione, si evince che i metodi di agitazione sono equivalenti: $\sigma\% \sim 6\%$ sia per le soluzioni con agitatore magnetico, sia per il caso del piatto rotante d'appoggio, indipendentemente dalle concentrazioni delle componenti $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2$. Si deduce dunque che l'omogeneità di abrasione per soluzioni HP con concentrazioni in rapporto $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$, non dipenda in modo significativo dalle concentrazioni delle componenti, ma la condizione di agitazione di per sé determina in generale un miglioramento evidente dell'omogeneità. Il campione immerso in soluzione statica presenta infatti un errore percentuale sulla velocità di abrasione del $\sim 19\%$, più del triplo rispetto agli altri casi. I due metodi di agitazione utilizzati risultano equivalenti e inducono un forte miglioramento di omogeneità. Si evince dunque che il metodo di agitazione vada curato al massimo per ottenere una superficie planare.

Da un'analisi di struttura delle superfici, escludendo il caso della soluzione statica per l'elevata rugosità, si osserva che il campione etchato $HP(0.003 : 0.003)$ presenta dei picchi sporgenti sparsi e un gradiente di superficie evidente ($\frac{\Delta x}{d} \sim 0.00086$, con Δx variazione di spessore e d diametro di membrana), mentre il campione etchato $HP(0.2 : 0.2)$ presenta una superficie visibilmente ondulata. Si è verificato, attraverso prove ripetute successive, che le sporgenze visibili sulla superficie del campione abraso in soluzione $HP(0.003 : 0.003)$ sono casuali e non dipendono quindi dalla concentrazione nè dal metodo di agitazione. Il campione etchato $HP(0.03125 : 0.03125)$ presenta una bombatura centrale con depressione a bordo membrana con massima escursione di $2\mu m$ e il campione etchato $HP(0.01 : 0.01)$ presenta un gradiente superficiale di ~ 0.00067 . Si verifica, in accordo con le osservazioni dedotte dall'articolo di riferimento[27], che la etch rate cresce in funzione della concentrazione delle componenti HF e H_2O_2 . Per verificare che la crescita sia di tipo esponenziale (come osservato[27]), si espone in seguito il grafico della etch rate in funzione della concentrazione delle componenti HF e H_2O_2 .

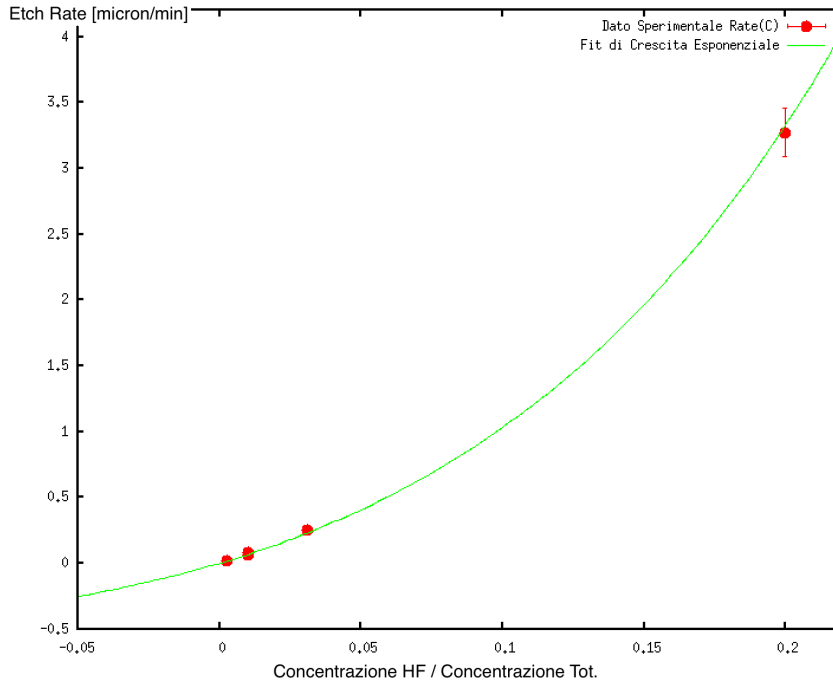


Figura 25.
Velocità di abrasione in funzione della concentrazione delle componenti HF e H_2O_2 .

Le concentrazioni sulle ascisse in figura, sono espresse in frazione di volume totale. Il fit è stato eseguito con l'espressione di crescita seguente:

$$R(C) = aC \exp^{bC} \quad (5)$$

dove $R(C)$ è la etch rate in funzione della concentrazione C , e a e b sono due parametri per cui si sono ottenuti i seguenti valori:

$a[\mu m/min]$	b
6.39 ± 0.64	4.78 ± 0.96

Si conferma quindi l'andamento di crescita esponenziale della velocità d'abrasione con l'aumento di temperatura di reazione, quindi della concentrazione delle componenti[27].

Dai risultati ottenuti dalle prove di membrana, si sono discusse le condizioni ottimali di etching per lo sviluppo di membrana finale.

Avendo osservato che la disomogeneità di abrasione è indipendente dalla rate e dal tipo di agitazione tra quelle utilizzate, tra le concentrazioni di soluzione si è scelta la 3.125 : 3.125. Le soluzioni analizzate sono infatti equivalenti per omogeneità (in condizioni di agitazione), ma si è esclusa la concentrazione 20 : 20 a causa delle conseguenti ondulazioni di superficie e della Etch Rate associata troppo veloce, e le concentrazioni 1 : 1 e 0.3 : 0.3 perchè implicano velocità di abrasione troppo lente. La velocità di abrasione associata alla concentrazione 20 : 20 ($54.5nm/sec$), implica che se si vuole effettuare un controllo di profondità all'ordine di $100nm$, si deve avere un conseguente controllo sui tempi di immersione all'ordine dei $2sec$, che è praticamente impossibile. D'altra parte, le velocità di etching associate alle concentrazioni 1 : 1 e 0.3 : 0.3 ($0.082\mu m/min$ e $0.015\mu m/min$), significano tempi di attesa di 3 ore e 16 ore rispettivamente per un'abrasione di $15\mu m$, che dal punto di vista pratico risultano eccessivi.

Si conclude quindi che per una morfologia di superficie omogenea è importante agitare la soluzione, e per un'omogeneità su piccola scala è importante diluire la soluzione. Ai fini pratici, per un controllo ottimale sui tempi di immersione, è stata selezionata la soluzione HP 3.125 : 3.125 : 93.75 come migliore.

È però fondamentale considerare che una disomogeneità sulla profondità abrasa del 5%, si ripercuote su campioni di spessore $500\mu m$ con un'incertezza totale di profondità di $25\mu m$. Per questa ragione, come detto nel sottoparagrafo 3.2, per il processo di etching bilaterale è necessario utilizzare campioni sottili di $65\mu m$. Anche con queste condizioni di spessore iniziale, l'incertezza totale risulta comunque elevata con un valore di $3.25\mu m$. Con questo errore il rischio di lacerazione della membrana è elevato.

Si sono quindi effettuate ulteriori prove di agitazione, comprendenti diversi altri metodi rispetto a quelli sopra esposti, e la tecnica risultata migliore prevede l'utilizzo di un baker inclinato messo in rotazione da un asse rotante. Durante questa procedura la lamina di 65micron fluttua liberamente capovolgendosi e girando numerose volte. Questo permette di arrivare ad un'omogeneità di scavo attorno al 2%.

Si è quindi progettato uno schema di etching che prevede stadi successivi di abrasione (in soluzione HP 3.125 : 3.125 : 93.75), in modo da ottenere campioni ancora più sottili di partenza, su cui in seguito sviluppare la membrana. Si espone la procedura:

- 1 - immersione di $\sim 1h25min$ dei campioni da $65\mu m$ nel baker rotante, ottenendo spessori finali di $\sim 20\mu m$;
- 2 - applicazione dello schema di mascheratura di Fig. 8;
- 3 - immersione di $\sim 28min$ nel baker rotante.

• Membrane con Schema di Abrasione a Tre Stadi:

Applicando il processo di etching sopra esposto in soluzione HP 3.125 : 3.125 : 93.75, si sono ottenute tre membrane di germanio <112> che sono state in seguito caratterizzate da un'analisi di assorbimento di raggi-X. Le mappe di spessore ottenute sono espone in seguito.

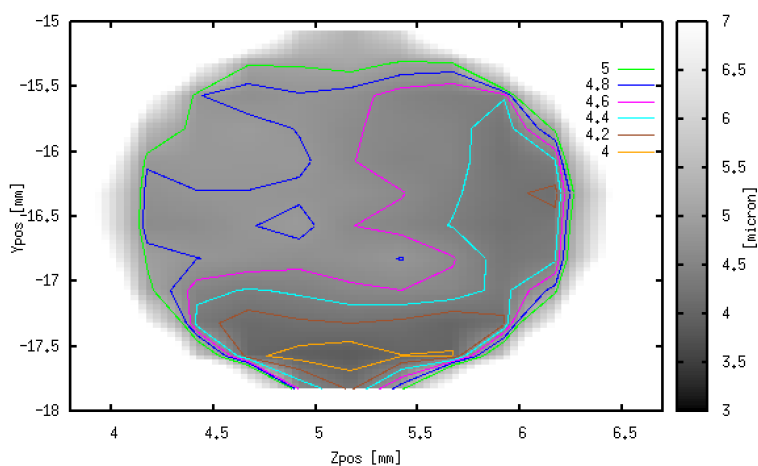


Figura 26.
Mappa di Spessore di Membrana 1.

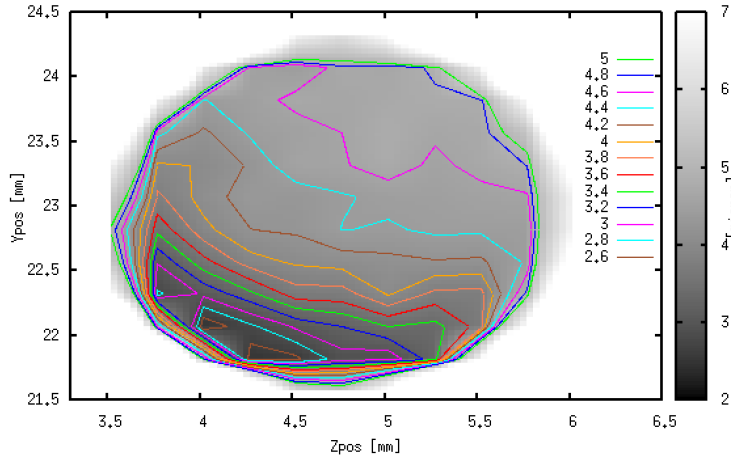


Figura 27.
Mappa di Spessore di Membrana 2.

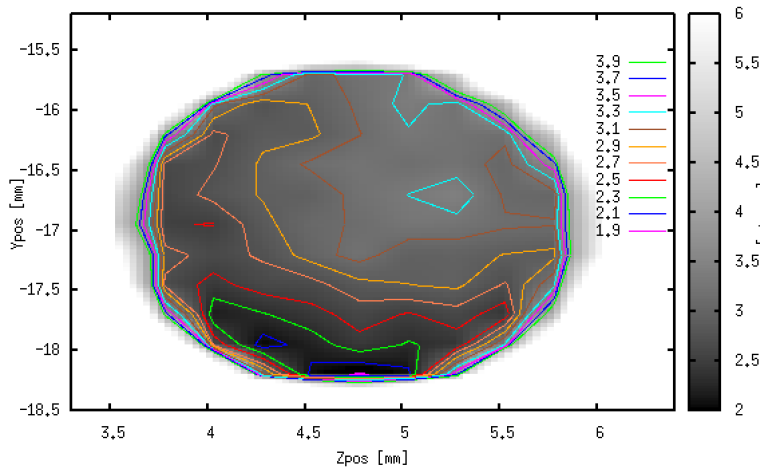


Figura 28.
Mappa di Spessore di Membrana 3.

Membrana:	1	2	3
Spessore [μm]:	5.0	4.8	3.3
Variabilità Max [μm]:	1.0	2.2	1.4

Tabella 12. Spessori di Membrana con Variabilità massime.

Le prima mappa di Fig. 26 è la migliore: la variabilità di spessore massima è di $1\mu\text{m}$, ma se ci si restringe ad una zona in alto a destra in figura, di area $\sim 1\text{mm}^2$, la variabilità scende a $0.4\mu\text{m}$, e prendendo aree superficiali minori ($\sim 0.5\text{mm}^2$) si arriva a variabilità di 200nm .

La mappa di spessore in Fig. 27 è in generale peggiore in quanto ha un gradiente evidente orientato come il diametro sudovest-norddest in figura, con massima variabilità di $2.2\mu\text{m}$. Anche in questo caso se si considerano aree di $\sim 0.5 \div 1\text{mm}^2$ si scende a variabilità di $0.4 \div 0.2\mu\text{m}$.

La terza mappa in Fig. 28 ha uno spessore di bordo di $3.3\mu\text{m}$, a differenza delle altre due il cui spessore è $\sim 5\mu\text{m}$. Anche in questo caso la variabilità massima è di $1.4\mu\text{m}$ ma limitandosi ad una zona di $\sim 0.5\text{mm}^2$ si scende ad una variabilità di $0.2\mu\text{m}$.

Si conclude che il metodo di etching bilaterale sviluppato funziona ed è efficace, seppur nei limiti di spessore ottenuti.

Considerando la membrana di Fig. 26, il progetto di abrasione a più stadi ha ridotto l'incertezza di profondità prevista da $3\mu\text{m}$ a $1\mu\text{m}$: infatti una disomogeneità dell'etching del 5% influisce su un'abrasione totale di $60\mu\text{m}$ con un errore complessivo di $3\mu\text{m}$. Si deduce quindi che i problemi di diffusione delle componenti di soluzione siano stati ridotti con efficacia.

Gli spessori ottenuti non sono però submicrometrici, come questo lavoro di tesi si proponeva di ottenere. Gli obiettivi iniziali erano stati infatti delineati su base dell'articolo in letteratura[10], prevedendo l'utilizzo della membrana submicrometrica sviluppata, per esperimenti con fasci protonici a bassa energia da poter confrontare con i risultati ottenuti per il silicio[10].

Per produrre esperimenti che permettano la misurazione del fenomeno di mirroring, i cristalli devono avere spessori dell'ordine di mezza lunghezza di oscillazione di channeling, come già osservato[10]. Tale lunghezza λ , dipende dall'energia della particella carica e dalla barriera di potenziale cristallino. Si dimostra che $\lambda \propto \sqrt{E}$, con E energia della particella[32]. Se quindi le membrane sviluppate non sono applicabili a protoni di $2MeV$ come per le membrane di Si in ref.[10], è possibile pensare ad un loro utilizzo a più alte energie, dove il periodo di oscillazione delle particelle è maggiore.

In particolare il gruppo di ricerca è impegnato in una campagna di esperimenti di channeling presso il Microtrone MAMI della Joannes Gutenberg Universitat di Mainz. Come si vedrà nel paragrafo successivo, è possibile pensare ad un proficuo utilizzo delle membrane sviluppate presso tale acceleratore, che fornisce elettroni di $0.855 GeV$.

- **Simulazioni di Mirroring per il Fascio Elettronico del MAMI:**

Attraverso la modellizzazione dei potenziali dei filari atomici cristallini, si è simulata la misurazione di un fascio di elettroni in uscita da un cristallo di germanio. Il calcolo Monte Carlo effettuato dal gruppo del dipartimento di Fisica dell'Università di Ferrara con cui collaboriamo su questa tematica è descritto in ref.[33] ed è stato recentemente validato per lo stesso tipo di fascio su di un cristallo curvo di silicio. Le simulazioni sono state effettuate per energie del fascio tipiche dell'acceleratore di elettroni MAMI (Mainzer Mikroton) di Mainz ($855MeV$), e per diverse condizioni di **spessore** del cristallo e di **angolo di incidenza** del fascio.

Il fenomeno di mirroring avviene quando il fascio incidente viene riflesso dal piano, quindi di un angolo rispetto al fascio entrante che è il doppio dell'angolo di incidenza rispetto al piano stesso. In *Fig.29* si illustra la situazione:

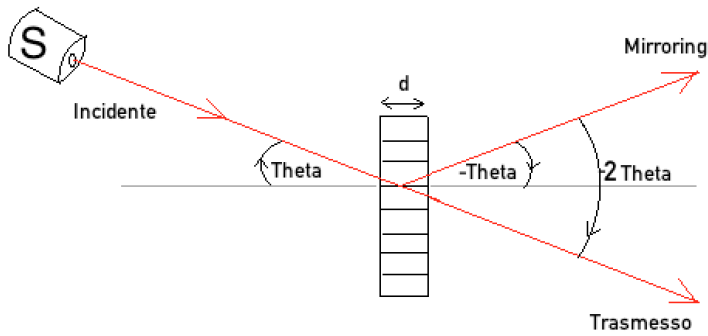


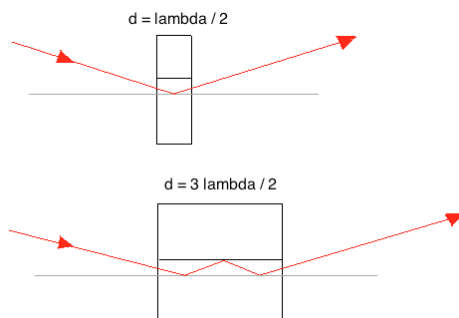
Figura 29.
Mirroring del fascio incidente su una Membrana di Germanio.

dove in figura d è lo spessore impostato di membrana e θ è l'angolo di incidenza.

Si riscontrano fenomeni di riflessione parziale del fascio sia per $d = 1.5\mu m$ e $d = 5\mu m$.

Dalla teoria dei fenomeni di channeling risulta che l'occorrere del fenomeno di mirroring implica che la particella incanalata compia mezza oscillazione di channeling prima di uscire dal cristallo. Lo spessore di cristallo che permette il verificarsi della riflessione del fascio di particelle cariche è quindi pari a $\lambda/2$, con λ lunghezza d'onda d'oscillazione di channeling.

Il fatto che si verificano deflessioni significative sia a $1.5\mu m$ che a circa $5\mu m$ è facilmente spiegabile: mentre a $1.5\mu m$ si ha un effetto dovuto a mezza oscillazione, a circa $5\mu m$ si ha che le particelle compiono mediamente tre mezza oscillazioni e risultano egualmente deflesse (si veda lo schema esposto in seguito).



Schema qualitativo del fenomeno di mirroring per spessori di cristallo pari ad una o tre volte la semilunghezza d'onda d'oscillazione di channeling.

Si espone in seguito il risultato della simulazione per $d = 5\mu\text{m}$:

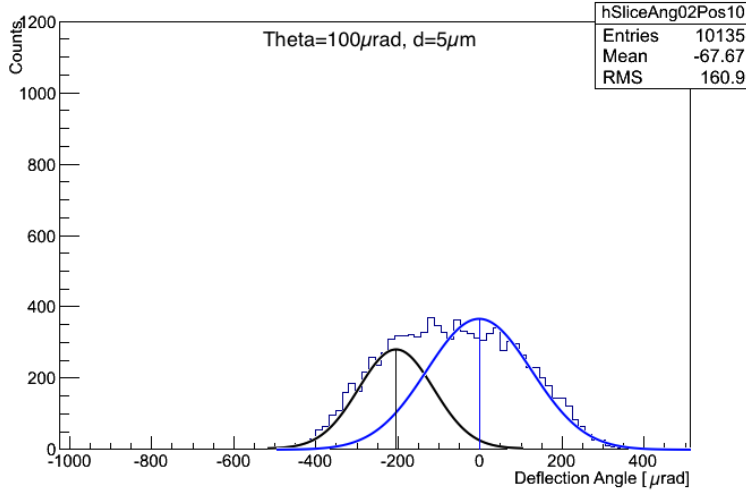


Figura 30.
Simulazione di mirroring per $d=5\mu\text{m}$.

Si sono eseguiti fit gaussiani per evidenziare il verificarsi della condizione di mirroring $\theta_{rifl} = 2 \cdot \theta_{inc}$: la gaussiana nera, che descrive il fascio deflesso, è infatti centrata sul valore angolare $\sim -200\mu\text{rad}$ pari all'opposto del doppio dell'angolo d'incidenza $\theta_{inc} = 100\mu\text{rad}$.

La conclusione di queste simulazioni preliminari è che gli effetti di mirroring per i fasci elettronici di energie del MAMI si ottengono per spessori di membrana molto maggiori ai valori submicrometrici necessari ai fasci protonici di basse energie. In particolare la prima membrana sviluppata è già adatta ad evidenziare un effetto di mirroring a $\frac{3}{2}\lambda$ per un fascio di elettroni a 855MeV . Tenendo conto che il fascio di MAMI ha dimensioni di circa $0.2 \times 0.2\text{mm}^2$, è pensabile di poter effettuare la misura con successo in una zona estremamente omogenea della membrana.

5 Conclusioni

Il lavoro di ricerca della tesi si è ispirato principalmente alla dimostrazione sperimentale recente del fenomeno di *mirroring*[10]. L'esperimento in questione è stato effettuato con un fascio protonico di bassa energia ($2MeV$) e con un cristallo di silicio di spessore $92nm$, valore pari alla semilunghezza di oscillazione di channeling in queste condizioni.

Ritenendo il fenomeno fisico interessante, in base ai recenti risultati, si è deciso di sviluppare una membrana di germanio di spessore analogo per misurazioni del fenomeno di mirroring da confrontare con i dati relativi al silicio. Il germanio è infatti uguale al silicio per struttura cristallina, ma ha un numero atomico che è più del doppio, e queste condizioni lo rendono, dal punto di vista teorico, un materiale ottimale e interessante per l'investigazione e il confronto degli effetti dei fenomeni di channeling.

Dal punto di vista pratico, i dati in letteratura sui processi di lavorazione del germanio sono rari. Ci si è quindi riferiti all'articolo iniziale[10] che espone un metodo di fabbricazione della membrana di silicio che utilizza la tecnica di *etch stop* nel processo di abrasione chimica. Gli ottimi risultati di spessore riportati, hanno indotto ad investigare un metodo analogo da applicare al germanio, e si è utilizzato a riguardo uno studio trovato in letteratura[25,26] che suggerisce l'utilizzo di uno strato di Ge altamente drogato con boro come strato di etch stop da utilizzarsi con una soluzione acida (composizione $H_3PO_4 : H_2O_2 : C_2H_5OH$ nominata etching DIVAN).

L'analisi sperimentale è quindi proceduta caratterizzando i campioni di germanio drogati boro con misure di diffrattometria e spettrometria di massa, e studiando l'efficacia di etch stop con misure di profilometria su campioni abrasivi in soluzioni DIVAN di diverse concentrazioni, e in diverse condizioni di immersione in soluzione. La caratterizzazione del drogaggio ha permesso di effettuare una mappatura efficace della struttura di concentrazione di boro nei campioni, e di identificare in modo qualitativo le zone di boro sostituzionale, ovvero la condizione di drogaggio che risulta efficace nel ruolo di etch stop per l'abrasione. I dati raccolti si sono riassunti in un risultato complessivamente negativo: il rapporto di etch stop ottenuto è incompatibile con quello esposto nell'articolo di riferimento[25] risultando inferiore di due ordini di grandezza, per cui inadatto allo sviluppo di una membrana submicrometrica con metodo di etch stop.

In seguito al fallimento del primo metodo di sviluppo di membrana, si è deciso di procedere su un altro fronte. Il controllo sull'etching che si ottiene utilizzando uno strato limite che rallenti in modo efficace l'abrasione, è raggiungibile anche senza etch stop, con un metodo alternativo. Se si utilizza infatti una soluzione abrasiva estremamente omogenea, risulta possibile calcolare i tempi di immersione del campione in soluzione, tali da raggiungere gli spessori voluti con un errore che è funzione dell'omogeneità di abrasione della soluzione usata. Perché l'errore di spessore risultante sia compatibile con gli obiettivi di sviluppo di una membrana submicrometrica, questo deve essere a sua volta dell'ordine di decine di nanometri.

Per ottenere un simile errore, si è eseguita un'analisi di etching su germanio in soluzione HP (composizione $HF : H_2O_2 : H_2O$) in riferimento a dati di etching di buona omogeneità in lavori antecedenti[28], si sono effettuate misure di interferometria su campioni abrasivi in funzione di diverse concentrazioni delle componenti e utilizzando diversi metodi di agitazione della soluzione. I risultati ottenuti dalle misure dimostrano che agitare la soluzione durante l'immersione del campione, riduce problemi di diffusione e migliora l'omogeneità. La scelta di concentrazione ottimale è risultata essere $HF : H_2O_2 : H_2O = 3.125 : 3.125 : 96.75$, espressa in percentuale di volume di soluzione.

Il progetto finale di abrasione del campione per lo sviluppo di membrane, comprende più stadi di etching, con fase finale in cui il campione viene abraso su due superfici corrispondenti per lasciare uno strato sottile di mezzo. Si sono ottenute come risultato tre membrane, delle quali la migliore ha spessore $5\mu m$, con variabilità massima di $1\mu m$. Restringendosi a zone superficiali della membrana di area $\sim 0.5mm^2$, la variabilità di spessore si riduce a $200nm$.

Le membrane ottenute non sono di spessore submicrometrico, quale era l'obiettivo iniziale della tesi. Quindi non è possibile utilizzarle per esperimenti di channeling con fasci protonici a basse energie per un confronto diretto con i dati per il silicio[10]. Dei modelli di simulazione Monte Carlo dimostrano che per spessori di membrana di $5\mu m$ come quella ottenuta, è possibile studiare la riflessione di tipo mirroring per un fascio di elettroni di $0.855GeV$. Più precisamente è possibile studiare una riflessione in cui le particelle hanno mediamente percorso $3/2$ del periodo di oscillazione medio.

Si conclude che se il metodo di abrasione con etch stop avesse funzionato, dato il controllo al nanometro del drogaggio per epitassia, si sarebbero potuti riprodurre gli spessori submicrometrici con cui effettuare misurazioni sul germanio da confrontare con quelle in possesso sul silicio. Il metodo non è risultato

efficacie, ma utilizzando lo schema alternativo di abrasione controllata bilaterale, si sono ottenute delle membrane che sono utilizzabili per prossimi esperimenti con fasci elettronici al MAMI (a cui il gruppo sperimentale ha accesso immediato). Sono quindi utili per l'investigazione del fenomeno di mirroring, e di channeling in generale, sul germanio.

Andranno indagati in futuro altri possibili processi per l'etch stop, quali l'utilizzo di leghe di germanio a base di silicio.

6 Referenze

- [1]P. Forman, *The discovery of the diffraction of x-rays by crystals; a critique of the myths*, University of Rochester, New York, 1969.
- [2]Stark J. Phys. Zs. 13, 973 (1912).
- [3]M. T. Robinson, O. S. Oen, Phys. Rev. 132 (5), 2385 (1963).
- [4]G. R. Piercy, F. Brown, J. A. Davies et al Phys. Rev. Lett. 10(4), 399, (1963).
- [5]D. S. Gemmel, Rev. Mod. Phys. 46(1) (1974).
- [6]M. A. Kumakhov, G. Shirmer, *Atomnie stolknovenija v kristallach (Atomic Collisions in Crystals)* (Atomizdat, Moscow 1080).
- [7]L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling*, (Academic Press, NY 1982).
- [8]E. Tsyganov, A. Taratin, *Beam halo crystal extraction from the tevatron during collider runs*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 363 (1995) 511–519.
- [9]V. Guidi, A. Mazzolari, D. De Salvador, L. Bacci, *Deflection of MeV protons by an unbent half-wavelength silicon crystal*, Phys. Rev. Lett. 108 (2012).
- [10]V. Guidi, A. Mazzolari, D. De Salvador, L. Bacci, *Fabrication of large area silicon nanothickness membranes for channeling experiments*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 309 (2013) 130–134
- [11]D. Aston et al. Nucl. Instr. and Meth. 197, 287 (1982).
- [12]P. J. Bussey et al. Nucl. Instr. and Meth. 211, 301 (1983).
- [13]A. M. Taratin and S. A. Vorobiev, Phys. Lett. A 119, 425 (1987).
- [14]Yu. M. Ivanov, A.A. Petrunin, V.V. Skorobogatov, Yu. A. Gavrikov, A.V. Gelamkov, L.P. Lapina, A.I. Schetkovsky, S.A. Vavilov, V.I. Baranov, Yu. A. Chesnokov, A. G. Afonin, V.T. Baranov, V.N. Chepegin, V. Guidi, W. Scandale, and A. Vomiero, Phys. Rev. Lett. 97, 144801 (2006).
- [15]W. Scandale, A. Vomiero, S. Baricordi, P. Dalpiaz, M. Fiorini, V. Guidi, A. Mazzolari, R. Milan, G. Della Mea, G. Ambrosi, B. Bertucci, W.J. Burger, M. Duranti, P. Zuccon, G. Cavoto, F. Iacoangeli, C. Luci, S. Pisano, R. Santacesaria, P. Valente, E. Vallazza, A.G. Afonin, Yu A. Chesnokov, V.I. Kotov, V.A. Maishev, I.A. Yazynin, A.D. Kovalenko, A.M. Taratin, A.S. Denisov, Yu A. Gavrikov, Yu M. Ivanov, L.P. Lapina, L.G. Malyarenko, V.V. Skorobogatov, V.M. Suvorov, S.A. Vavilov, D. Bolognini, S. Hasan, D. Lietti, A. Mozzanica, M. Prest, Phys. Rev. Lett. 101, 234801 (2008).
- [16]V.A. Maishev, Phys. Rev. ST Accel. Beams 10, 084701 (2007). [17]R.A. Carrigan Jr., D. Chen, G. Jackson, N. Mokhov, C.T. Murphy, S. Baker, A. Bogacz, D. Cline, S. Ramachandran, J. Rhoades, J. Rosenzweig, A. Assev, V. Biryukov, A. Taratin, J. A. Ellison, A. Khanzadeev, T. Prokofieva, V. Samsonov, G. Solodov, B. Newberger, E. Tsyganov, H.-J. Shih, W. Gabella, B. Cox, V. Golovatyuk, A. McManusa., Phys. Rev. ST Accel. Beams 5, 043501 (2002).
- [18]European Organization for Nuclear Research, *Deflection of 400 GeV/c proton beam with bent silicon crystals at the CERN Super Proton Synchrotron*, Phys. Rev. Special Topic - Accelerators and Beams 11, 063501 (2008).
- [19]D. De Salvador, E. Bagli, O. Lytovchenko, A. Mazzolari, S. Carturan, G. Della Mea, V. Guidi, M. Bazzan, N. Argiolas, A. Carnera, D. Bolognini, S. Hasan, M. Prest, and E. Vallazza, Appl. Phys. Lett. 98, 234102 (2011).
- [20]D. De Salvador, E. Bagli, O. Lytovchenko, A. Mazzolari, S. Carturan, G. Della Mea, V. Guidi, M. Bazzan, N. Argiolas, A. Carnera, D. Bolognini, S. Hasan, M. Prest, and E. Vallazza, AIP Proc. Conf. IonBeams12, 2012 (in press).
- [21]W. Kern, *Chemical etching of silicon, germanium, gallium, arsenide, and gallium phosphide*, RCA review, 1978, 278-301.
- [22]J. Lindhard, Kongelige Danske Videnskabernes Selskab 34 (1965) 14.
- [23]K. Izumi, *History of SIMOX material*, MRS Bull. 23 (1998) 20-24.
- [24]S. Krause, M. Anc, P. Roitman, *Evolution and future trends of SIMOX material*, MRS Bull. 23 (1998 25-29).
- [25]R. Divan, I. Cernica, E. Manea, *Etch-stop in germanium induced by ion implantation for bulk micromachining applications in ir domain*, Conference on micromachining and microfabrication process technology, Santa Clara, California, (1999) 409-410.
- [26]R. Leancu, N. Moldovan, L. Csepregi, W. Lang, *Anisotropic etching of germanium*, Sensors and Actuators A 46-47 (1995) 35-37.
- [27]J. Bloem, J. C. van Vessem, *Etching Ge with Mixtures of HF – H₂ =₂ – H₂O*, Journal of the electrochemical society, Vol. 109, No. 1, 1962.
- [28]Benetti Giovanni, Tesi di Laurea Magistrale in Fisica, *Studio per la realizzazione di un cristallo curvo di Ge sottile finalizzato alla deflessione di elettroni relativistici tramite channeling*, (2012-2013).
- [29]Benninghoven et al., 1987.

- [30]G. Bisognin, S. Vangelista, M. Berti, G. Impellizzeri, M. G. Grimaldi, *Substitutional and clustered B in ion implanted Ge: Strain determination*, Journal of Applied Physics 107, 103512 (2010).
- [31]Nicola Carlon Zambon, Tesi di Laurea Magistrale in Fisica, *Channeling Elettronico in Cristalli Sub-micrometrici Curvi di Germanio*, (2014).
- [32]V. M. Biryukov, Y. A. Chesnokov, V. I. Kotov, *Crystal Channeling and Its Application at High-Energy Accelerators*, edited by Springer (1997).
- [33]A. Mazzolari, E. Bagli, L. Bandiera, V. Guidi, H. Backe, W. Lauth, V. Tikhomirov, A. Berra, D. Lietti, M. Prest, E. Vallazza, and D. De Salvador, *Steering of a Sub-GeV Electron Beam through Planar Channeling Enhanced by Rechanneling*, Phys. Rev. Lett. 112, 135503, 2 April 2014.