



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Laser Processing of Germanium near the Melting Threshold

Relatore

Prof. Enrico Di Russo

Correlatore

Prof. Enrico Napolitani

Laureando

Luca Mantese

Anno Accademico 2024/2025

Abstract:

Questa tesi studia il processo di fusione localizzata di un substrato di germanio indotto da singoli impulsi laser. Lo studio si concentra sull'analisi dell'evoluzione della morfologia superficiale in funzione della densità di energia, quando la superficie del materiale viene portata in prossimità della soglia di fusione. L'esperimento è stato condotto utilizzando un laser ad eccimeri con lunghezza d'onda di 248 nm e una durata di impulso di 22 ns. Questo laser consente di indurre lo scioglimento del substrato, seguito da processi di ricrescita ultrarapidi.

In prossimità della soglia di fusione del germanio, il laser provoca dapprima la liquefazione di punti isolati della superficie, generando durante la ricristallizzazione strutture piramidali. Queste strutture, con base quadrata, mostrano lati allineati lungo la direzione cristallografica $\langle 110 \rangle$ del substrato di germanio e presentano delle dimensioni comprese tra 50 e 350 nm per la larghezza e tra 3 e 40 nm per l'altezza. Con l'aumento della densità di energia del laser, il fenomeno evolve da una fusione localizzata alla liquefazione completa della superficie, portando a un aumento della rugosità e alla perdita della regolarità delle strutture piramidali.

L'obiettivo principale di questa tesi è caratterizzare in dettaglio la formazione e l'evoluzione di queste strutture superficiali in relazione ai parametri del processo laser. A tal fine, la morfologia superficiale è stata analizzata mediante microscopio a forza atomica (AFM), che ha consentito una mappatura precisa su scala nanometrica della superficie trattata.

Questa tesi offre un contributo significativo alla comprensione dei meccanismi di fusione localizzata e ricristallizzazione nel germanio indotti da impulsi laser UV. Lo studio qui sviluppato non solo approfondisce la conoscenza di questi processi fisici, ma apre anche nuove prospettive tecnologiche, gettando le basi per lo sviluppo di un innovativo metodo di *self-assembly* di nano-piramidi.

Sommario

1	INTRODUZIONE	1
1.1	PERCHÉ IL GERMANIO?	1
1.2	TECNICHE DI ANNEALING	3
1.2.1	<i>Metodologie di annealing</i>	3
1.2.2	<i>Laser ad eccimeri</i>	5
1.2.3	<i>Interazione laser-materia</i>	6
1.3	OBIETTIVI DELLA TESI	8
2	STRUMENTAZIONE E CAMPIONI.....	9
2.1	PULSED LASER MELTING	9
2.2	AFM.....	10
2.3	PREPARAZIONE CAMPIONI	11
3	RISULTATI.....	13
3.1	MAPPE MORFOLOGICHE	13
3.1.1	<i>Studio della rugosità superficiale</i>	17
3.2	STUDIO DELLA GEOMETRIA DELLE PIRAMIDI	19
3.2.1	<i>Profili delle piramidi</i>	19
3.2.2	<i>Studio di larghezze, altezze, aree e volumi delle piramidi</i>	23
3.3	CONCLUSIONI	30

1 Introduzione

1.1 Perché il Germanio?

Nel 1871 il chimico Dmitrij Mendeleev, basandosi sulle proprietà chimiche e fisiche degli elementi allora conosciuti, predisse l'esistenza di alcuni nuovi elementi. Uno fra questi fu l'*eka-silicio* che posizionò nella sua tavola periodica fra il silicio (Si) e lo stagno (Sn). La scoperta vera e propria dell'elemento avvenne nel 1886 da parte di Clemens Winkler. Egli analizzò un campione di minerale proveniente da una miniera in Sassonia, all'interno del quale identificò un residuo sconosciuto le cui proprietà erano quelle descritte da Mendeleev per l'*eka-silicio*. Winkler decise quindi di chiamare il nuovo elemento germanio (Ge), in onore del suo Paese. Ricerche successive dimostrarono che il Ge presentava caratteristiche simili al silicio, esibendo proprietà intermedie tra quelle dei metalli e dei non metalli. Purtroppo a causa della sua rarità e difficoltà nel processo di estrazione il Ge non venne immediatamente sfruttato ma piuttosto relegato ad essere impiegato solo per scopi accademici.

È solo con l'avvento del XX secolo che la ricerca cominciò ad interessarsi ai semiconduttori, in particolare al Germanio, col quale vennero prodotti i primi diodi. Nel 1947 gli scienziati Walter Brattain e John Bardeen del gruppo di ricerca guidato da William Shockley ai *Bell Laboratories* svilupparono il primo transistor utilizzando il germanio. Questi componenti vennero presto sviluppati, sostituendo progressivamente le più ingombranti e fragili valvole termoioniche per applicazioni come le telecomunicazioni e le radio o i calcolatori elettronici, permettendo un minore dispendio di energia e apparecchi dalle dimensioni più contenute.

Nonostante ciò, già dalla fine degli anni '50 il germanio venne gradualmente sostituito dal silicio, che divenne l'elemento principe per la fabbricazione di dispositivi a semiconduttore. Il Si è più abbondante in natura e la filiera estrattiva e di raffinazione presenta costi ridotti rispetto al Ge. Inoltre il Si risulta più facile da lavorare, più stabile termicamente e ha un ossido che ricopre grande importanza nell'industria dei dispositivi a semiconduttore, venendo impiegato come materiale dielettrico.

	Ge	Si
Numero atomico	32	14
Densità $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	5.32	2.33
Costante reticolare (Å, a 300 K)	5.66	5.43
Temperatura fusione (°C)	938	1414
Conducibilità termica $\left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$	60	149
Bandgap (eV, a 300K)	0.66	1.12
Mobilità elettroni $\left(\frac{cm^2}{V \cdot s}\right)$	~3900	~1400
Mobilità lacune $\left(\frac{cm^2}{V \cdot s}\right)$	~1900	~450

Tabella 1. Proprietà Germanio e Silicio

Sia il Silicio (Si) che il Germanio (Ge) appartengono al gruppo 14 della tavola periodica, ma presentano delle differenti proprietà chimiche e fisiche. Hanno entrambi la struttura cristallina cubica del diamante, ma il Germanio, dato il suo numero atomico molto più elevato, è formato da atomi più pesanti rispetto al Silicio. Il lato della cella di Ge è solo leggermente maggiore di quello del Si (la differenza a 300K è di 0.23 Å). Questo, unito al maggiore peso atomico porta il Ge ad avere densità maggiore. La conducibilità termica relativamente inferiore del germanio rispetto ad altri semiconduttori come il silicio, presenta alcune sfide nello sviluppo e nell'utilizzo di dispositivi basati su questo materiale. Durante i processi di fabbricazione che coinvolgono alte temperature, è necessario gestire con attenzione i tempi di raffreddamento per evitare inomogeneità termiche che potrebbero portare alla formazione di difetti e dislocazioni nella struttura cristallina.

Per quanto concerne le proprietà elettriche, il Germanio ha una *bandgap* minore e quindi è richiesta meno energia per eccitare un elettrone portandolo dalla banda di valenza a quella di conduzione. La banda proibita (*bandgap*) è un parametro fondamentale per la costruzione di transistor poiché influenza sia la scalabilità del dispositivo sia la scelta della tensione di funzionamento. Una *bandgap* troppo ampia non permetterà il funzionamento a basse tensioni, mentre una troppo piccola degraderà le prestazioni del dispositivo a causa delle correnti di dispersione che vengono indotte sia da effetti termoionici che dall'effetto tunnel fra bande diverse [1]. Oltre alla *bandgap* indiretta fondamentale di 0.66 eV, il Ge presenta anche una *bandgap* diretta di 0.8 eV, che può essere sfruttata per l'emissione di luce con $\lambda = 1550$ nm, con importanti applicazioni nel campo delle telecomunicazioni dove viene utilizzata nelle fibre ottiche [2]. La maggiore mobilità di elettroni e lacune significa che a parità di tensione applicata i portatori di carica nel Ge hanno velocità di deriva maggiori. Questo può essere sfruttato per avere dispositivi più veloci e reattivi, oppure per limitare i consumi energetici [1].

Gli ossidi dei semiconduttori svolgono un ruolo cruciale nell'industria elettronica: la scoperta delle proprietà di passivazione dielettrica del SiO₂ ha rappresentato una svolta tecnologica, rendendo possibile l'invenzione del primo transistor ad effetto di campo (Field Effect Transistor, FET) [1]. La crescita di strati di ossido su Ge o Si può avvenire spontaneamente, grazie all'ossidazione della superficie a contatto con l'aria (ossido nativo), oppure attraverso processi di ossidazione a temperature elevate (ossidazione termica). La velocità del processo di crescita dell'ossido è variabile nel tempo: inizialmente la reazione è limitata solo dalla velocità di reazione fra ossidanti e superficie, per poi rallentare perché le molecole di ossidante devono prima attraversare l'ossido già formato per poter reagire col substrato. Il SiO₂ è chimicamente stabile, insolubile in acqua ed è elettricamente isolante e presenta un'interfaccia di separazione netta fra ossido e semiconduttore. Trova ampia applicazione come dielettrico nei MOSFET e nei CMOS. Il Ge invece forma due ossidi differenti: il principale è il GeO₂ e in ridotte quantità anche GeO. Gli ossidi del Ge hanno scarsa stabilità chimica: il GeO tende a disproporzionarsi, trasformandosi in Ge metallico e GeO₂ ed è solubile in acqua, fornendo scarsa protezione al substrato. Il GeO₂ è più stabile chimicamente rispetto al GeO, presentando una limitata solubilità in acqua, ed è stabile ad alte temperature, in quanto ha temperatura di fusione di 1115°C.

Oltre alle differenti proprietà ottiche ed elettroniche i due semiconduttori si differenziano anche per la tipologia e quantità di difetti che conseguono da trattamenti di diffusione dei dopanti, come

l'impianto ionico [3]. A differenza del Si, in cui i difetti di tipo interstiziale (I) e le vacanze (V) sono presenti in quantità comparabili, il Ge mostra una netta predominanza di vacanze. Da questo consegue che nel Ge i danni da impianto ionico, data la loro natura interstiziale, si dissolvono rapidamente. Inoltre, in presenza ad alte concentrazioni di dopanti di tipo n, la loro diffusione risulta estremamente elevata a causa della presenza di vacanze, rendendo difficile attivare alte concentrazioni di donori in Ge [4]. La presenza di vacanze nella struttura cristallina produce degli "stati trappola", che catturano elettroni dalla banda di conduzione, diminuendo la mobilità elettronica. Quando i portatori intrappolati vengono rilasciati creano correnti di fuga instabili, inducendo falsi segnali che degradano le prestazioni dei dispositivi.

Il Si è pertanto l'elemento maggiormente utilizzato per la microelettronica commerciale odierna, forte della sua facile reperibilità e costi contenuti. Tuttavia in applicazioni che richiedono alte prestazioni e bassi consumi energetici, viene preferito il Ge grazie alle sue migliori proprietà elettriche [5]. Altre applicazioni moderne del Ge sono legate ai sensori ad infrarossi [6], all'optoelettronica [2], e anche rivelatori ad alta risoluzione per spettroscopia gamma e raggi X.

1.2 Tecniche di annealing

1.2.1 Metodologie di annealing

L'annealing è il processo termico che comporta il riscaldamento di un materiale, seguito dal raffreddamento controllato, allo scopo di modificarne le proprietà. Viene utilizzato al fine di attivare dopanti, per cristallizzare i semiconduttori amorfi, per eliminare lo stress interno indotto dai difetti durante la crescita del materiale, oppure per la diffusione controllata di elementi droganti. [4]

Esistono diverse tipologie di annealing, che possono essere classificate in base alla loro durata (fig. 1):

- **Standard Thermal Annealing:** prevede il riscaldamento del semiconduttore in una fornace fino a una temperatura specifica, seguito da un raffreddamento lento e controllato. Questa tecnica mira a minimizzare lo stress termico e prevenire danni strutturali al materiale. Caratterizzato da tempi di lavorazione particolarmente lunghi, che possono estendersi per diverse ore, questo metodo si distingue per la sua natura non selettiva: il trattamento coinvolge l'intero campione, senza la possibilità di limitarlo a zone specifiche del materiale.
- **Rapid Thermal Annealing (RTA):** è un processo che, pur simile all'annealing convenzionale, offre significativi vantaggi in termini di velocità e controllo. Questa tecnica consente il trattamento di wafer di varie dimensioni con tempi di processo notevolmente ridotti, variando da pochi secondi a qualche centinaio di secondi. L'RTA utilizza lampade alogene per raggiungere rapidamente temperature elevate, anche superiori ai 1000°C. La brevità del trattamento termico è cruciale: permette di rimuovere efficacemente i danni causati dall'impianto ionico e di attivare i dopanti, limitando al contempo la loro diffusione nel substrato.
- **Flash Lamp Annealing (FLA):** rappresenta un'evoluzione ulteriore nelle tecniche di trattamento termico dei semiconduttori, caratterizzata da una durata del processo

estremamente breve, dell'ordine di pochi millisecondi. Questa rapidità estrema costituisce la peculiarità principale del FLA, consentendo un riscaldamento altamente localizzato che interessa solo gli strati superficiali del materiale.

- **Excimer Laser Annealing:** rappresenta una tecnica avanzata di trattamento termico che si distingue per la sua capacità di riscaldare selettivamente gli strati più prossimi alla superficie del materiale. Questa metodologia offre una notevole flessibilità nelle tempistiche di processo, variando da 10 a 1000 nanosecondi per i laser ad impulsi, fino all'ordine dei millisecondi per i laser a onda continua (CW). La caratteristica chiave di questa tecnica risiede nell'utilizzo di luce pulsata ultravioletta (UV) con durate d'impulso nell'ordine dei nanosecondi, che permette di confinare il trattamento termico in prossimità dell'area irraggiata con estrema precisione. Questo approccio consente un controllo altamente localizzato del processo di annealing, minimizzando l'impatto termico sulle regioni circostanti. L'applicazione di impulsi ad alta energia può indurre la fusione localizzata del materiale, seguita da una rapida ricristallizzazione. Questo ciclo di fusione e ricristallizzazione ultrarapida genera un effetto particolarmente vantaggioso: un significativo incremento della solubilità in fase solida degli elementi dopanti [1].

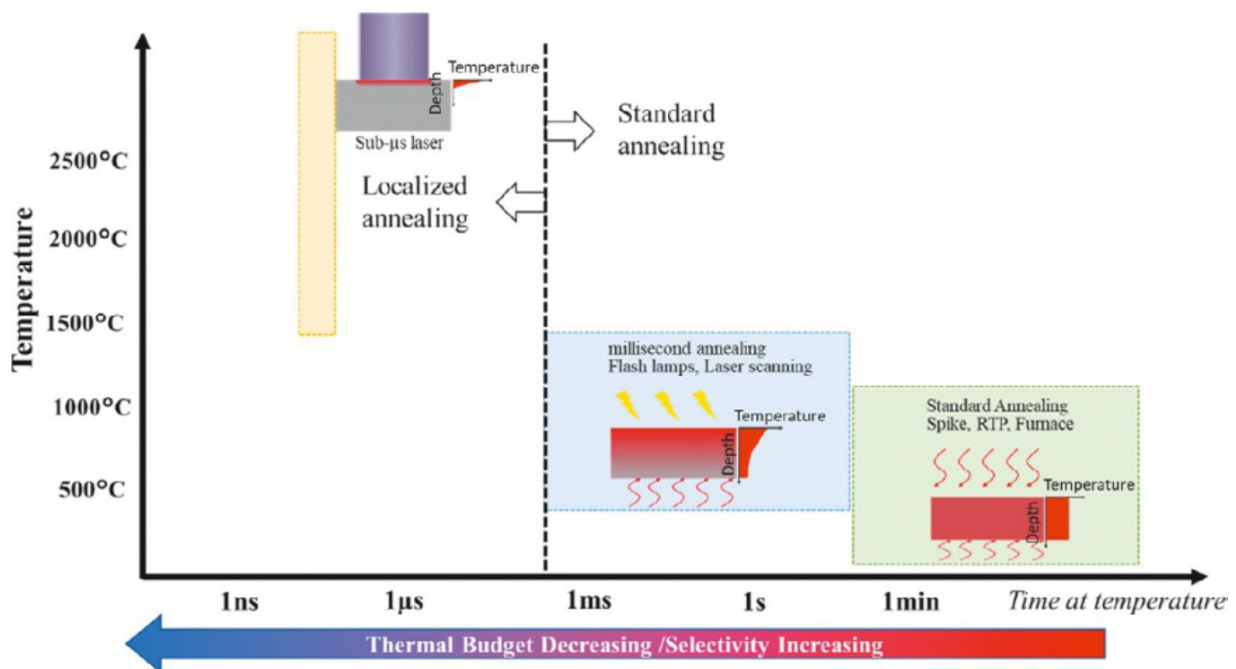


Figura 1: Confronto delle temperature e durate di differenti tecniche di annealing. Immagine tratta da ref. [4]

La legge di Moore descrive empiricamente l'andamento temporale delle dimensioni e del numero di transistor presenti nei circuiti integrati. Il costante incremento da essa descritto è stato possibile grazie alla continua miniaturizzazione dei componenti. Per continuare a seguire quest'andamento è fondamentale la ricerca di soluzioni che portino alla creazione di giunzioni ultrasottili con concentrazioni elevate di dopanti attivi e lo sviluppo di architetture 3D, ovvero l'integrazione di più dispositivi disposti in strati verticali [7]. Per fabbricare questi dispositivi è necessario utilizzare delle tecniche di lavorazione che permettano di non danneggiare gli strati sottostanti. Queste sono le "*low thermal budget solutions*", ossia le soluzioni che utilizzano la minore quantità di energia possibile per ottenere l'effetto desiderato durante il processo di annealing. [4]. La migliore fra queste soluzioni è rappresentata dal Laser Annealing. Quando il laser funziona a luce pulsata e utilizza energie tali da fondere il materiale il processo è chiamato Pulsed Laser Melting (PLM). Questa tecnica offre diversi vantaggi rispetto agli altri metodi di annealing. La sua caratteristica principale è la capacità di depositare grandi quantità di energia in tempi estremamente brevi, con durate dell'impulso nell'ordine dei nanosecondi. Questa rapidità di azione produce un effetto distintivo: una transizione netta e ben definita tra la zona liquefatta dal laser e quella solida non irradiata. Tale caratteristica permette un controllo preciso dell'area trattata, consentendo modifiche mirate delle proprietà del materiale senza influenzare significativamente le regioni circostanti. Questa combinazione di rapidità e precisione rende il PLM particolarmente adatto per applicazioni che richiedono un trattamento termico altamente localizzato e controllato.

Come si evince dall'evoluzione storica delle tecnologie di annealing, la tendenza è ridurre la durata temporale raggiungendo al contempo temperature più elevate, per consentire un miglior controllo della profondità di fusione riuscendo al contempo a localizzare il trattamento termico unicamente sull'area desiderata. Per la maggioranza delle applicazioni il laser presenta performance migliori ed è un'alternativa meno dispendiosa rispetto alle altre tecnologie a disposizione. Infine il laser consente lavorazioni più flessibili e maggior produttività con materiali con temperature di fusione differenti grazie alla ridotta diffusione di calore al di fuori dell'area trattata. Grazie ai suoi vantaggi sulle altre tecniche, ci si aspetta una crescita nell'utilizzo del laser annealing, principalmente trainata dalla produzione di device 3D. [4]

1.2.2 Laser ad eccimeri

Il primo laser ad eccimeri venne sviluppato negli anni '70 dagli scienziati russi N. Basov, V. Danilychev e Y. Popov [8]. Il laser ad eccimeri è formato da un contenitore di gas pressurizzato sul quale vengono posti degli elettrodi, che tramite rapide scariche elettriche eccitano il gas (Figura 2b). La miscela gassosa contenuta nella camera è costituita da un gas nobile, un alogeno e un gas vettore inerte. Grazie alla scarica elettrica il gas nobile e l'alogeno si legano condividendo un elettrone, formando temporaneamente un dimero eccitato. Il dimero ritorna allo stato fondamentale emettendo un fotone con energia nello spettro UV e nell'arco di pochi picosecondi si dissocia nuovamente in atomi isolati (Figura 2a). Il gas vettore inerte provvede alla dissipazione termica e alla stabilizzazione della scarica elettrica. Per permettere un processo a cascata il gas viene posto fra due specchi che riflettendo i fotoni verso la cavità consentono l'emissione stimolata. Il

fascio laser così formato presenta elevata potenza (fino a 100 MW) e permette di depositare oltre 1 J di energia per singolo impulso [9].

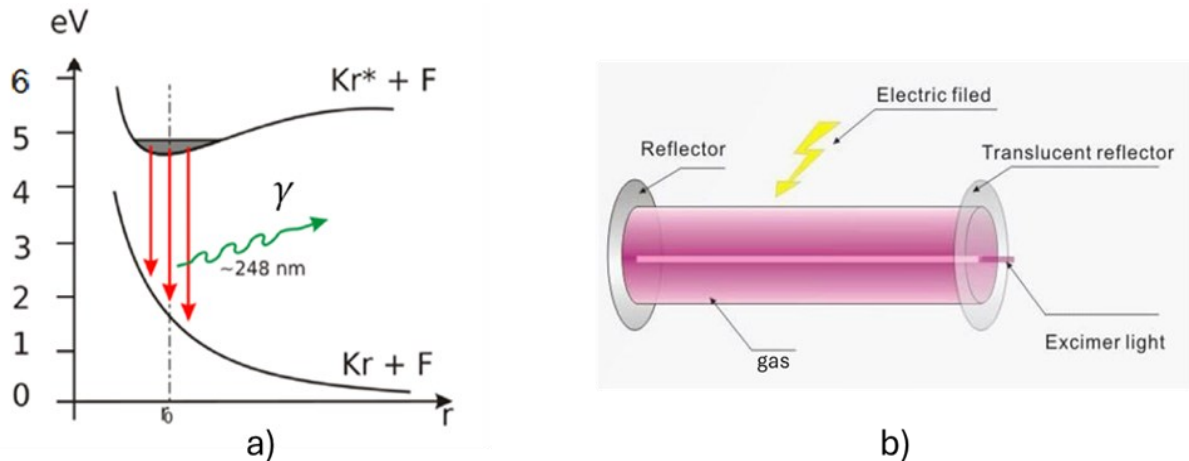


Figura 2: a) Emissione di un fotone con $\lambda = 248 \text{ nm}$ durante la diseccitazione del dimero KrF. b) Schema del laser ad eccimeri

L'energia dei fotoni emessi dal laser dipende dal gas utilizzato, a causa della differenza di energia potenziale fra lo stato fondamentale e quello eccitato (Figura 2.a). In tabella 2 vengono riportati le miscele utilizzate nei laser ad eccimeri e la lunghezza d'onda dei fotoni emessi. Anche la durata dell'impulso laser è dipendente dal tipo di gas utilizzato e l'esatta distribuzione temporale dipende dal meccanismo usato per la scarica elettrica. Il più utilizzato è costituito da un condensatore per l'accumulo di energia e da un Thyatron per il controllo della scarica. La durata tipica di un impulso può andare da una decina fino ad un centinaio di nanosecondi. Questo rende l'ELA ideale per il trattamento dei semiconduttori, in quanto la durata è troppo breve perché l'energia assorbita venga dissipata scaldando il substrato, rendendo il trattamento con laser ad eccimeri un processo a bassa temperatura [4].

Eccimero	λ (nm)	E (eV)
ArF	193	6.42
KrCl	222	5.59
KrF	248	5.00
XeBr	282	4.40
XeCl	308	4.03
XeF	351	3.53

Tabella 2: Miscele usate nei laser ad eccimeri, con le rispettive lunghezze d'onda ed energie dei fotoni emessi

1.2.3 Interazione laser-materia

Durante il PLM l'interazione del fascio laser con il campione si divide in tre fasi: assorbimento, fusione e ricristallizzazione.

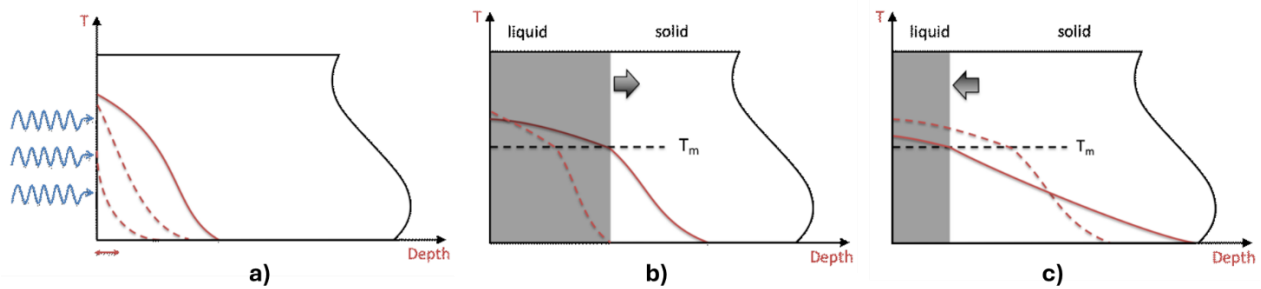


Figura 3: Fasi PLM. In rosso è mostrato l'andamento della temperatura. T_m è la temperatura di fusione. **a)** Il fascio laser è assorbito dalla superficie. **b)** Fusione: l'interfaccia liquido-solido avanza nel substrato. **c)** Ricristallizzazione del materiale fuso

- i. Durante la prima fase (Figura 3.a) avviene il riscaldamento della superficie causato dall'assorbimento del fascio laser e la diffusione del calore nel substrato per conduzione. La combinazione di questi due fenomeni porta ad avere un rapido aumento della temperatura superficiale.
- ii. Al raggiungimento della temperatura di fusione la superficie del campione inizia a fondere. Si forma un'interfaccia fra fase liquida e fase solida parallela alla superficie che si propaga verso il substrato (Figura 3.b), fino ad una profondità massima che dipende dall'energia del laser e dalla durata dell'impulso. La diffusività dei dopanti risulta notevolmente aumentata nella fase liquida [10], facilitando così la loro redistribuzione all'interno del materiale.
- iii. L'elevato gradiente termico tra la fase liquida e quella solida innesca infine una rapida solidificazione (Figura 3.c), con una velocità dell'interfaccia che può raggiungere circa 3 m/s. Questa rapida transizione di fase consente di intrappolare una quantità maggiore di dopanti rispetto alle metodologie che operano a temperature più basse. Come risultato, dopo la successiva ricristallizzazione, il materiale presenterà una distribuzione di dopanti caratterizzata da profili a gradino, offrendo così un controllo preciso sulla concentrazione e la localizzazione dei dopanti [4], [11]. La qualità e struttura del materiale finale dipende da diversi fattori legati al laser e al materiale stesso. In presenza di un substrato di Ge o Si privo di difetti, la solidificazione avviene tramite epitassia da fase liquida (LPE) e produce un materiale cristallino privo di difetti. Invece si ottiene un materiale amorfo se la velocità dell'interfaccia di solidificazione è talmente elevata (> 10 m/s nel Si) da non permettere agli atomi di disporsi a formare una struttura cristallina [12].

In letteratura [4], [7], [13], [14], [15] viene osservato come in prossimità della temperatura di fusione, la superficie del campione inizia a fondere in maniera non uniforme, ma inizialmente ristretta ad alcuni punti isolati, dove sono solitamente presenti difetti e impurità. Gli atomi della superficie di un solido sono meno legati rispetto a quelli all'interno del reticolo ed esibiscono come conseguenza una più elevata instabilità termica. Infatti la comparsa di zone di superficie liquefatta avviene a temperature inferiori rispetto alla temperatura della soglia di fusione [14]. Durante questa fase, chiamata fusione parziale (*partial melt*), il substrato si comporta nella maniera seguente [15]:

- i. Il materiale fuso assume la forma di piramidi tetragonali invertite, con la base sulla superficie. Gli spigoli laterali delle piramidi sono disposti lungo i piani {111} che per il Ge

(e il Si) sono i più densi e di conseguenza quelli con minore densità di energia a disposizione (Figura 4.a).

- ii. All'aumentare della temperatura le piramidi si ingrandiscono e possono diventare coalescenti. Questo accade quando piramidi differenti sono cresciute abbastanza di dimensione da diventare contigue e divenire un unico volume di materiale fuso comune (Figura 4.b).
- iii. Al termine dell'impulso laser la temperatura cala rapidamente, innescando la risolidificazione del materiale fuso (Figura 4.c).
- iv. Durante la solidificazione avviene una importante redistribuzione di materiale che porta alla formazione di una protuberanza centrale che si eleva sopra il livello della superficie originaria. Le strutture a base quadrata che ne risultano vengono chiamate *hillocks* (Figura 4.d) [4].

Le evidenze sperimentali [4],[7] mostrano che lo spessore delle piramidi è di una decina di nanometri. Le dimensioni ridotte di queste nanostrutture potrebbero renderle appetibili per applicazioni quantistiche.

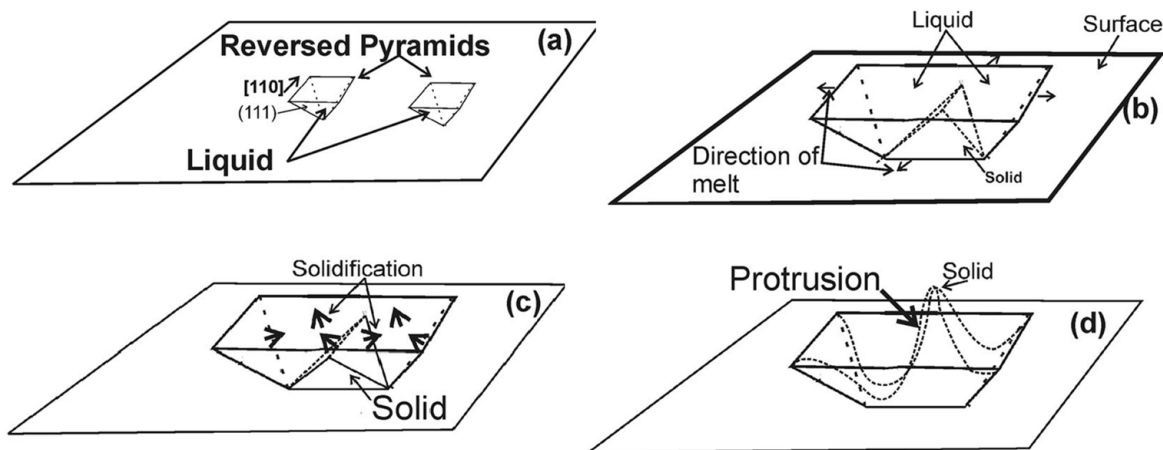


Figura 4: Rappresentazione della fusione parziale e risolidificazione di (100) Ge. **a)** Fusione di aree localizzate della superficie. **b)** Al crescere dell'energia a disposizione le aree fuse si allargano, fino a diventare coalescenti. **c)** Al termine dell'impulso laser, la temperatura decresce velocemente dando luogo al processo di solidificazione. **d)** Durante la solidificazione si formano delle protuberanze.

1.3 Obiettivi della tesi

L'obiettivo di questa tesi è lo studio del processo di fusione localizzata di un substrato di Ge indotto da singoli impulsi laser in regime di fusione parziale della superficie. In particolare, verrà analizzata l'evoluzione della morfologia superficiale in funzione della densità di energia degli impulsi laser. A tal fine, la morfologia superficiale verrà analizzata mediante microscopio a forza atomica (AFM), il quale consente una mappatura precisa su scala nanometrica delle variazioni morfologiche sulla superficie processata.

2 Strumentazione e campioni

2.1 Pulsed Laser Melting

Per effettuare i processi laser PLM è stato usato il laser ad eccimeri Coherent COMPex 201 KrF. L'apparecchio utilizza come mezzo attivo una miscela gassosa di Kr, F₂ e Ne. La tensione utilizzata per le scariche elettriche può variare da 18 a 27 kV. Lo strumento emette impulsi laser di durata 22 ns nello spettro UV a 248 nm di lunghezza d'onda, con densità di energia (ED) fino a 1.2 J/cm².

Un attenuatore automatico permette di regolare la ED dei singoli impulsi laser. Il fascio laser passa attraverso un omogeneizzatore (HA) formato da un array di 9x9 lenti, che permette di raggiungere un'omogeneità laterale dell'energia del fascio < 2 %. Un fotodiodo, grazie ad un *beam splitter* (BS) collocato dopo l'omogeneizzatore, permette di misurare l'ED di ogni impulso, fornendo così anche un feedback all'attenuatore per correggere eventuali discrepanze fra i valori di ED impostati e quelli effettivamente erogati. La forma dello spot laser è determinata da una maschera intercambiabile. Quella utilizzata per questa tesi permette di ottenere spot quadrati con lato di 3 mm. Il percorso ottico è chiuso e durante l'accensione vi viene immesso continuamente gas azoto per evitare danni alle lenti causati dalla presenza di ossigeno, che pertanto viene mantenuto a valori <2 %. Il campione da processare viene riposto su uno stage meccanico XYZ ad alta precisione PI L-731, che permette di effettuare processi laser in diverse regioni del campione. Lo stage meccanico ha risoluzione spaziale di 1 nm, può effettuare movimenti con step minimo di 20 nm in un range operativo di 20x20 cm² sul piano XY.

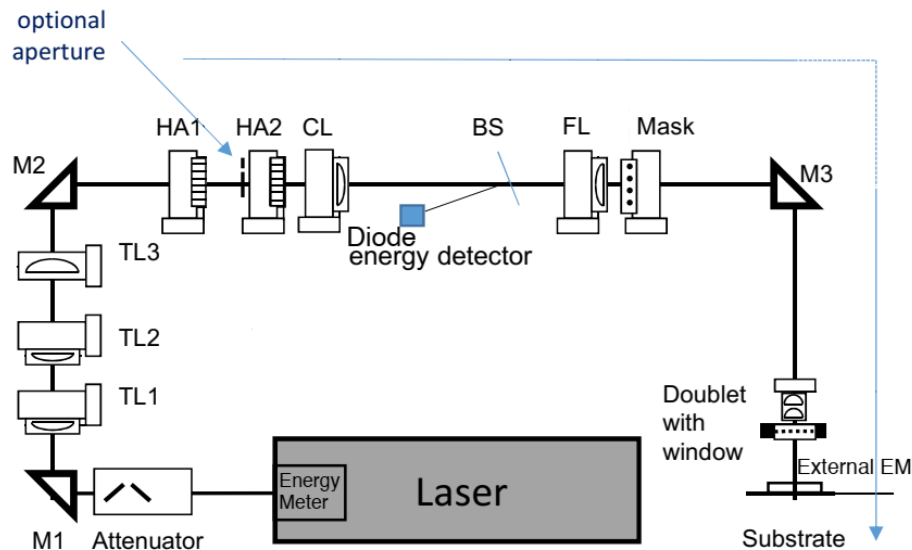


Figura 5: Schema della Beam Delivery Unit.

Il sistema è gestito dal software Artemis, che tramite un foglio Excel attinge alla sequenza di spot da realizzare. Nel foglio Excel sono specificate le operazioni di stabilizzazione del laser, necessarie ad affinare i parametri per ottenere il valore impostato di ED. Nelle righe successive sono presenti le coordinate dei centri degli spot rispetto all'origine (posta nel vertice in basso a destra dello stage meccanico), la ED da utilizzare e il numero di impulsi da effettuare in ogni spot. Al termine dei processi laser il software genera un report e aggiorna la ricetta inserendo nell'apposita

colonna le ED misurate dal fotodiodo e la deviazione percentuale dalle ED impostate. Un esempio di ricetta utilizzata è riportato in Figura 6.

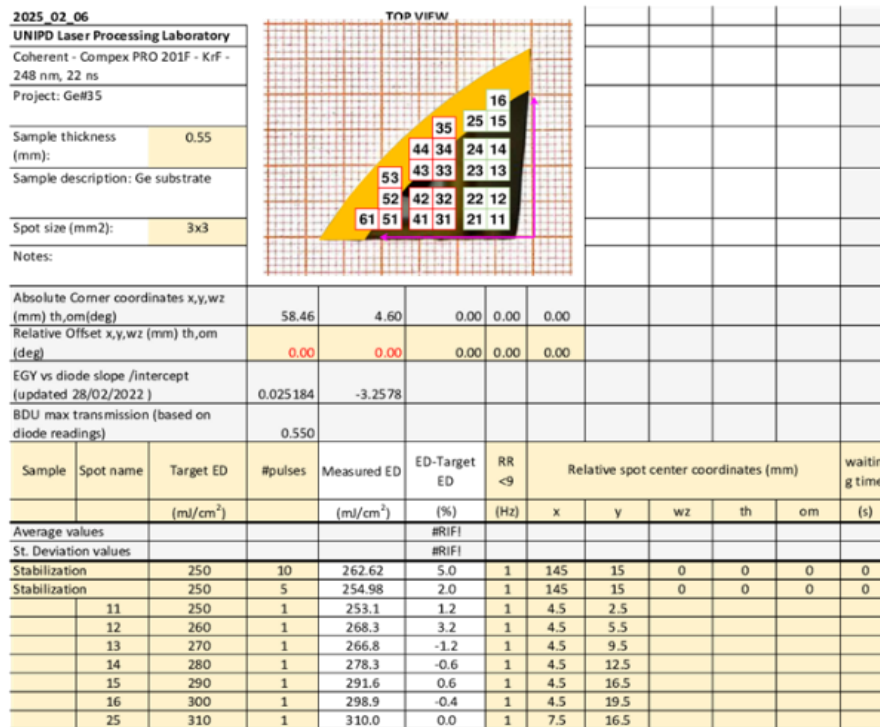


Figura 6: Esempio di foglio Excel con le istruzioni per il trattamento laser

2.2 AFM

Un microscopio a forza atomica FlexAFM della Nanosurf è stato utilizzato per osservare le variazioni di morfologia indotte dai processi laser sulla superficie dei campioni. Per sondare il campione l'AFM utilizza una punta (*tip*) posta all'estremità di una microleva (*cantilever*). Un laser viene indirizzato sull'estremità libera del *cantilever* e il suo riflesso viene rilevato da un *photodetector* (Figura 7.a). Il *photodetector* è dotato di quattro quadranti e serve a monitorare la deflessione del cantilever (Figura 7.b). Per permettere i movimenti verticali della sonda è presente un attuatore piezoelettrico (*piezo-shaker*), mentre i movimenti sul piano orizzontale sono garantiti da un *flexure-based electromagnetic XY scanner*. Lo strumento presenta una risoluzione verticale di 50 pm, mentre quella orizzontale è inferiore a 1 nm.

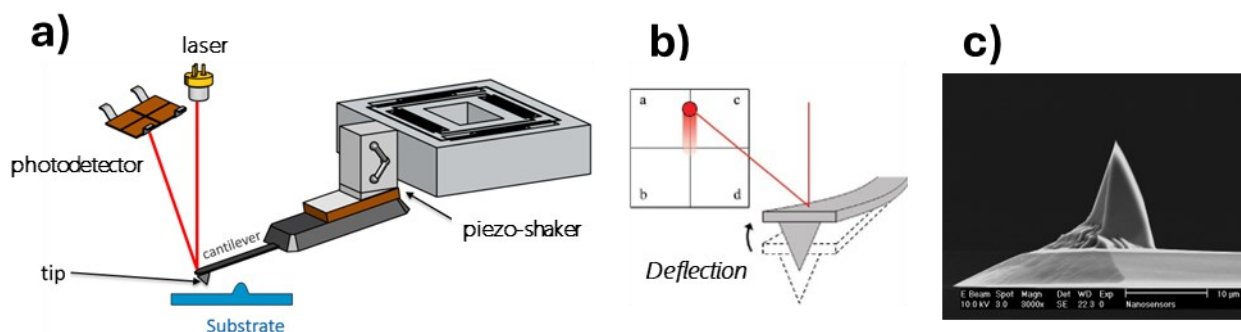


Figura 7: a) Componenti AFM. b) Funzionamento photodetector. c) Punta PPP-NCHR vista frontalmente e lateralmente tramite SEM.

L'AFM può operare in due modalità principali: la *static mode* e la *dynamic mode*. Nella prima modalità, chiamata anche *contact mode* la sonda è posta a contatto con la superficie durante tutta la durata della scansione. In questa modalità l'usura della punta è elevata, a causa del continuo attrito tra la punta e la superficie. Questo può portare a danneggiare sia la punta che il campione, soprattutto quando il campione presenta un'importante rugosità superficiale, come quello oggetto di studio in questa tesi. La seconda modalità di funzionamento, *dynamic mode* è quella utilizzata per questa tesi. In questa modalità il *piezo-shaker* fa oscillare il *cantilever* ad una frequenza prossima a quella di risonanza, che vibra armonicamente sopra la superficie del campione (Figura 8.b). Quando la punta raggiunge la prossimità della superficie risente di forze che possono essere di tipo attrattivo o repulsivo (Figura 8.a). L'interazione attrattiva si verifica quando la punta è sufficientemente vicina alla superficie da risentire dell'attrazione delle forze di van der Waals. Mentre l'interazione repulsiva è dovuta al contatto tra punta e il campione. Durante l'acquisizione di una mappa morfologica, l'ampiezza di oscillazione del cantilever è mantenuta costante da un circuito di feedback. Le deviazioni rispetto all'ampiezza libera di eccitazione sono dovute all'interazione col campione e per annullarle la sonda viene mossa lungo l'asse z. I dati dei movimenti sull'asse z rappresentano le variazioni di quota del campione e sono i dati utilizzati per costruire la mappa morfologica del campione. [16], [17]

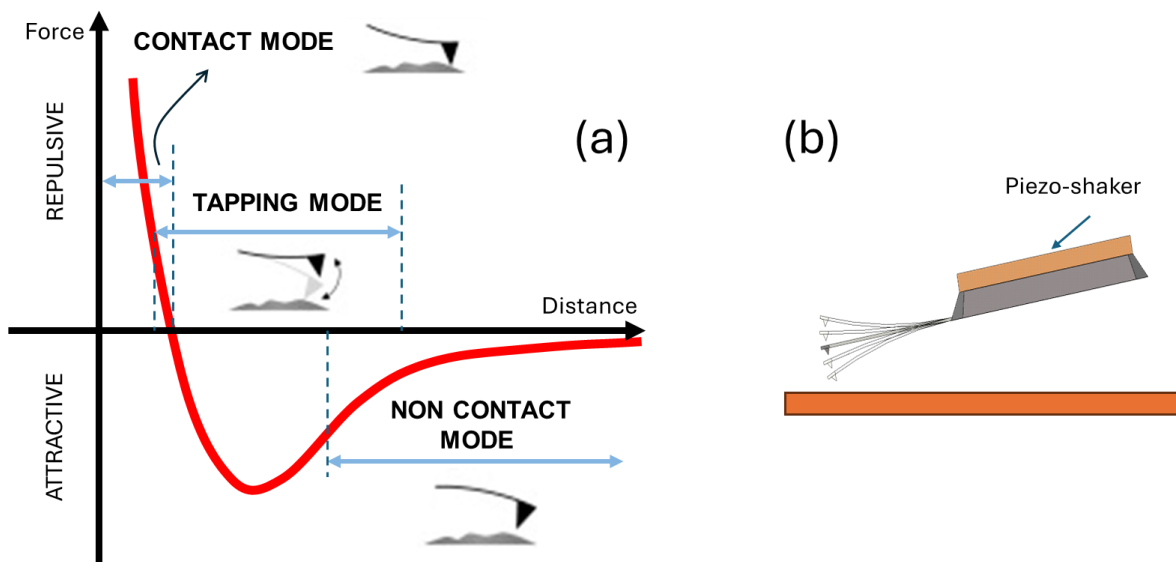


Figura 8: a) Forza di interazione fra campione e punta. b) Cantilever in oscillazione.

La punta utilizzata per le scansioni è denominata PPP-NCHR (Figura 7.c) prodotta da Nanosensors. La sonda ha costante elastica di 42 N/m, una frequenza di risonanza di 330 kHz, raggio di curvatura della punta < 7 nm e lunghezza del cantilever di 125 μm [18].

2.3 Preparazione campioni

Per questa tesi sono stati realizzati due campioni differenti, provenienti tutti dal medesimo wafer. Le caratteristiche del wafer di Germanio sono riportate in Tabella 3.

Produttore	Crescita	Drogaggio	Diametro	Spessore	Orientazione
Biotain crystal	Czochralski	Intrinseco	6 pollici	0.5 mm	$\langle 100 \rangle \pm 0.5^\circ$

Tabella 3: Caratteristiche del wafer di germanio dichiarate dal produttore. [14]

Da questo wafer sono stati ritagliati i campioni, tramite scribing con punta diamantata. I campioni sono stati puliti con alcool isopropilico, alcool etilico e acqua purificata. In aggiunta, il campione scelto per studiare il processo in assenza di ossido, denominato campione B è stato sottoposto ad un ulteriore lavaggio con acido fluoridrico (HF) diluito al 10%. Il campione con ossido nativo è denominato campione A.

I campioni così trattati sono stati sottoposti a PLM. Ogni spot laser ha dimensione quadrata con lato di 3 mm ed è stato trattato con singolo impulso. I campioni sono visibili in figura 4 e le ED effettivamente depositate nel processo di PLM sono riportate in Tabella 4.

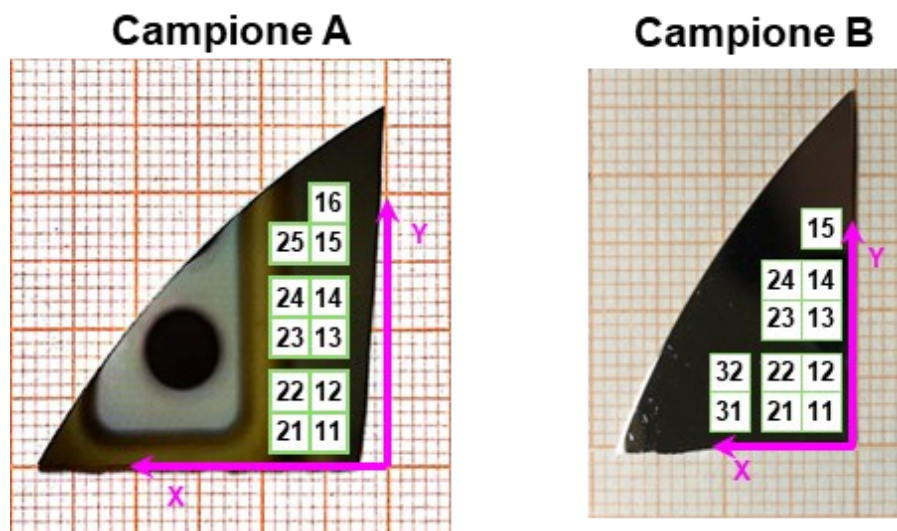


Figura 9: Immagine dei campioni con in sovrapposizione le posizioni degli spot laser. Il campione B è stato trattato con HF prima del processo laser.

CAMPIONE A		CAMPIONE B	
spot	ED reale (mJ/cm ²)	spot	ED reale (mJ/cm ²)
11	169	11	254
12	186	12	274
13	213	13	264
14	226	14	288
15	236	15	296
16	249	24	298
25	266	23	305
24	277	22	319
23	287	21	334
22	297	31	341
21	308	32	344

Tabella 4: Numero identificativo dello spot e ED rilevata dal fotodiode durante il processo laser. La disposizione degli spot sui campioni è visibile in Figura 9.

3 Risultati

L'analisi delle mappe morfologiche acquisite tramite AFM si divide in due parti:

- i. Studio della rugosità superficiale delle mappe, al fine di identificare i valori di soglia ai quali si osservano i vari regimi di liquefazione della superficie del Ge.
- ii. Studio della morfologia delle nano-piramidi, che si formano nel regime di fusione parziale.

3.1 Mappe morfologiche

Le mappe AFM acquisite presentano dimensioni pari a $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, e risoluzione 256×256 pixels. Le mappe acquisite al crescere dei valori di ED per ciascuno dei due campioni studiati, inclusa una mappa acquisita in una regione non trattata con il laser (*outspot*), sono riportate in fig.10 e 11. La Figura 10 contiene le mappe del campione A, che è stato sottoposto a PLM senza rimuovere l'ossido nativo. Mentre la Figura 11 mostra le mappe relative al campione B, che è stato sottoposto a PLM dopo la rimozione dello strato di ossido nativo tramite trattamento con HF. Per la disposizione degli spot laser all'interno dei campioni si rimanda a Figura 9 e Tabella 4.

CAMPIONE A

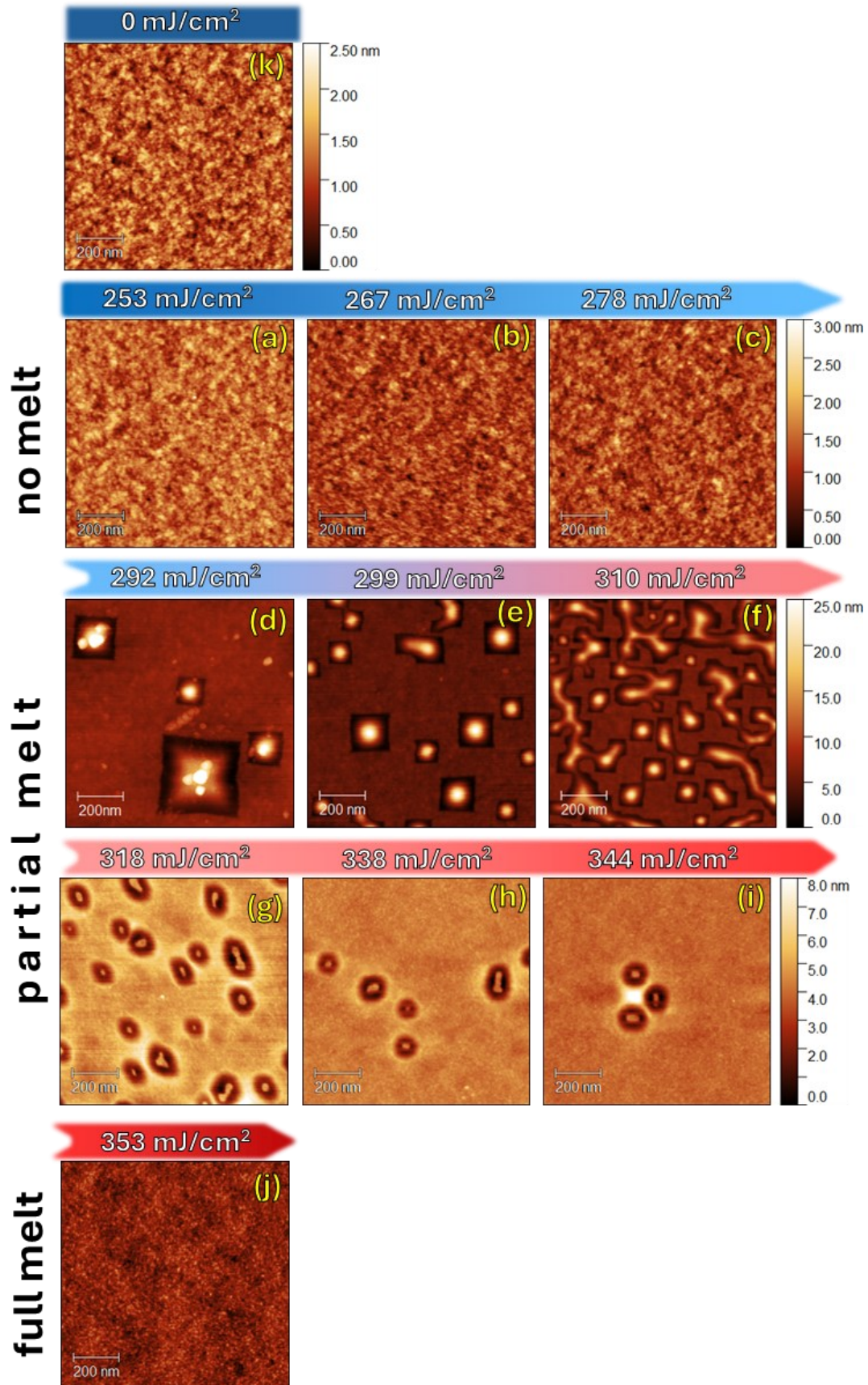


Figura 10: Mappe morfologiche delle altezze (asse z) del campione A acquisite tramite AFM e disposte per ED crescenti. Ogni mappa ha dimensioni $1 \mu\text{m}^2$.

CAMPIONE B

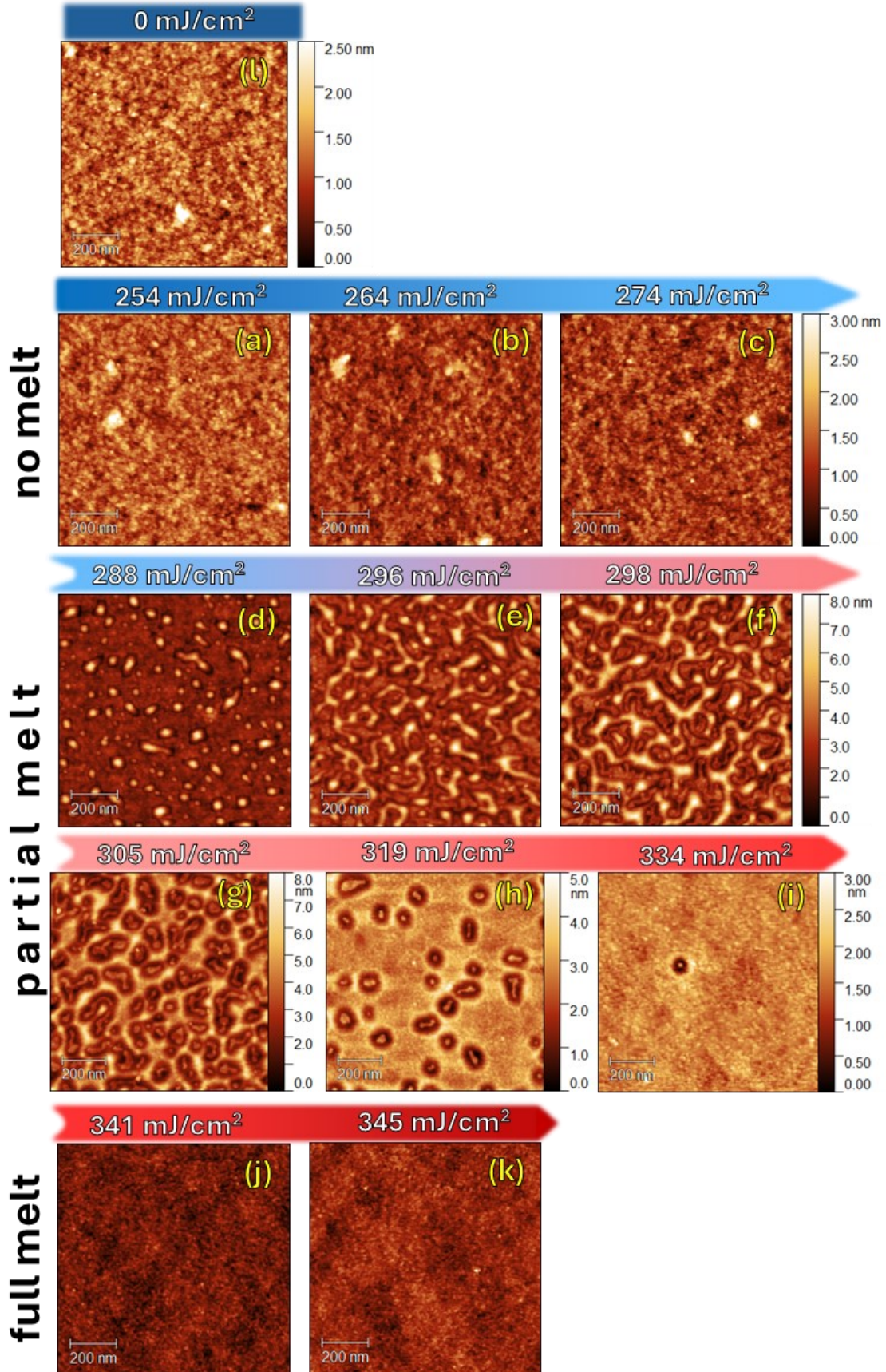


Figura 11: Mappe morfologiche delle altezze (asse z) del campione B. Le immagini sono state acquisite con AFM e sono disposte in ordine crescente di ED. Ogni mappa ha dimensioni 1 μm^2 .

Osservando le mappe morfologiche, a seconda della ED impiegata si possono delineare tre regimi distinti: i) sotto la soglia di fusione (*no melt*); ii) fusione parziale (*partial melt*) della superficie; iii) fusione totale della superficie (*full melt*).

- I campioni processati al laser con ED al di sotto della soglia di fusione del substrato non mostrano differenze morfologiche rispetto alla superficie non processata (*outspot*). Ciò si osserva per ED < 292 mJ/cm² per il campione con ossido nativo (Figura 10.a-c) e per ED < 288 mJ/cm² per quello dove l'ossido non era presente (fig. 11.a-c).

Gli elementi in rilievo (altezza massima: 3 nm) che si osservano sporadicamente nelle Figura 11.a-c sono probabilmente dovuti alla presenza di contaminazioni della superficie. Questi elementi sono visibili anche nella scansione *outspot* del campione B. Le scansioni *outspot* sono visibili in Figura 10.k per il campione A e in Figura 11.l per il campione B.

- Nel secondo gruppo di scansioni la morfologia superficiale cambia radicalmente. Sono infatti visibili delle nano-piramidi (Figura 10.d-f, Figura 11.d-f) che indicano che il laser ha provocato una parziale fusione della superficie del Ge. È dunque possibile individuare un intervallo di ED dove sarà presente la soglia di fusione: per il campione A (campione con presenza di ossido nativo in superficie) si trova fra 278 mJ/cm² e 292 mJ/cm², mentre per il campione trattato con HF la soglia è fra 274 mJ/cm² e 288 mJ/cm². In Figura 10.d (ED = 292 mJ/cm²) sono chiaramente visibili 4 piramidi a base quadrata con aree differenti. La più grande ha lato lungo 350 nm ed è alta 38 nm. A ridosso del perimetro esterno delle piramidi, si osserva una trincea che circonda la parte centrale della struttura. Il dislivello fra la depressione della piramide più grande e la superficie al di fuori della piramide è di 5 nm. La sommità delle due piramidi più grandi presenta molteplici apici: la più grande ne presenta quattro, l'altra solo tre. Invece le due piramidi più piccole hanno solo un vertice rivolto verso l'alto. Nella Figura 10.e aumenta la densità di nano-piramidi, mentre le loro dimensioni diminuiscono sensibilmente: la piramide più grande ha il lato lungo 170 nm ed è alta 26 nm. Già in questa mappa è possibile osservare i primi segni di coalescenza fra piramidi vicine: osservando il perimetro si nota come alcune strutture siano formate dalla fusione di più piramidi vicine. Nella Figura 10.f la maggioranza delle piramidi è fusa con quelle adiacenti. Rimangono ancora poche piramidi isolate, tutte in procinto di entrare in contatto con altri aggregati e diventare coalescenti.

Le regioni fuse nel campione B presentano dimensioni più ridotte rispetto a quelle del campione A, mantenendo solo in certi casi la forma di nano-piramidi. L'altezza massima di queste è di 8 nm in Figura 11.d (ED = 288 mJ/cm²). I rilievi con base quadrata visibili nella parte superiore di questa mappa misurano 50 nm di lato. Diverse zone dove la ricristallizzazione è avvenuta presentano una geometria non regolare, e talvolta sembrano aggregarsi con altre strutture vicine. Nelle mappe di Figura 11.e,f non si osservano più le piramidi isolate, ma piuttosto un reticolo connesso.

- Nel terzo raggruppamento non sono più presenti le piramidi, che si sono aggregate fra loro. Qui la maggior parte dell'area delle scansioni è stata fusa e il reticolo che connette le zone fuse si è allargato fino a coprire gran parte della superficie. Sono ancora presenti delle isole, in depressione rispetto all'area fusa, con una parte centrale rialzata che non sale però sopra

il livello della superficie come accadeva con le piramidi. Aumentando la ED le zone in depressione diminuiscono di numero e diventano più isolate. (Figura 10.g-i, Figura 11.g-i)

- Infine le scansioni degli spot a ED ampiamente oltre la soglia di fusione (Figura 10.j, Figura 11.j,k) mostrano come la superficie si sia fusa completamente e dopo la risolidificazione risulti omogenea. Confrontando queste scansioni con quelle *outspot* si nota che la superficie trattata con il laser presenta meno difformità rispetto a quella non processata.

3.1.1 Studio della rugosità superficiale

Per quantificare gli effetti del PLM sul substrato di Ge, abbiamo analizzato la rugosità superficiale di ciascuna mappa morfologica. La rugosità (*RMS roughness*) di una superficie è una quantità statistica data dalla radice quadrata della media delle variazioni di altitudine medie di ogni riga della scansione. La sua formula è:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{NM} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (z_{ij} - \mu_i)^2}$$

L'indice "i" indica la riga di scansione, "j" indica il punto all'interno della riga. "z_{ij}" rappresenta l'altezza di un singolo punto della scansione, mentre "μ_i" è l'altezza media della linea i-esima di punti. N è il numero di linee raccolte dall'AFM in una scansione e M è il numero di punti presenti in ogni linea.

I valori di rugosità sono stati calcolati per tutte le mappe in Figura 10 e Figura 11 e sono riportati in Tabella 5.

campione A		campione B	
ED ($\frac{mJ}{cm^2}$)	R _q (pm)	ED ($\frac{mJ}{cm^2}$)	R _q (pm)
0	294 ± 28	0	320 ± 68
253	282 ± 26	254	320 ± 75
267	275 ± 27	264	318 ± 81
278	285 ± 32	274	316 ± 57
292	3044 ± 2225	288	785 ± 190
299	2609 ± 1357	296	1025 ± 141
310	3018 ± 775	298	1297 ± 161
318	1025 ± 229	305	1156 ± 109
338	520 ± 351	319	619 ± 116
344	490 ± 462	334	206 ± 65
353	177 ± 16	340	164 ± 16
		345	179 ± 18

Tabella 5: Valori di rugosità della superficie calcolati sulle immagini di Figura 10 e Figura 11

In Figura 12 è mostrato l'andamento della rugosità della superficie dei due campioni in funzione della ED utilizzata durante il processo laser.

A ED inferiori alla soglia di fusione la rugosità rimane costante ed è compatibile con il valore della mappa non sottoposta al laser. I valori di R_q del campione B sono maggiori e con incertezza elevata rispetto a quelli del campione A, a causa della presenza di maggiori contaminazioni sulla superficie del campione.

Quando iniziano a formarsi le piramidi (ED = 292 e 288 mJ/cm^2 , rispettivamente per il campione A e B) la rugosità aumenta (3044 ± 2225 pm e 785 ± 190 pm, rispettivamente campione A e B). La presenza di piramidi isolate di dimensioni elevate nel campione A (Figura 10.d) comporta un'elevata deviazione standard della rugosità. La superficie del campione B presenta piramidi più piccole (si riscontra rugosità minore) e sparse più uniformemente sulla superficie (Figura 11.d). Questo porta ad avere valori minori nella deviazione standard della rugosità. Durante tutto il regime di fusione parziale i valori di rugosità e relativa deviazione rimangono elevati (rugosità campione A ~ 3000 pm e rugosità campione B ~ 1200 pm). I valori più bassi del campione trattato con HF sono dovuti alle minori dimensioni delle piramidi e alla maggiore densità.

Infine la rugosità torna a diminuire dopo i 310 mJ/cm^2 . In entrambi i campioni a ED prossime a 320 mJ/cm^2 è presente un valore di rugosità (1025 e 619 pm rispettivamente per i campioni A e B) intermedio fra i massimi ottenuti in presenza di piramidi e quelli minimi. Questo è dovuto alla morfologia piatta con la presenza di alcune strutture circolari in depressione rispetto alla superficie, come si può vedere in Figura 10.g,h e Figura 11.h.

Quando la superficie è stata liquefatta completamente, la rugosità assume valori inferiori rispetto a quelli della superficie non trattata. In entrambi i campioni la rugosità risulta circa 180 pm.

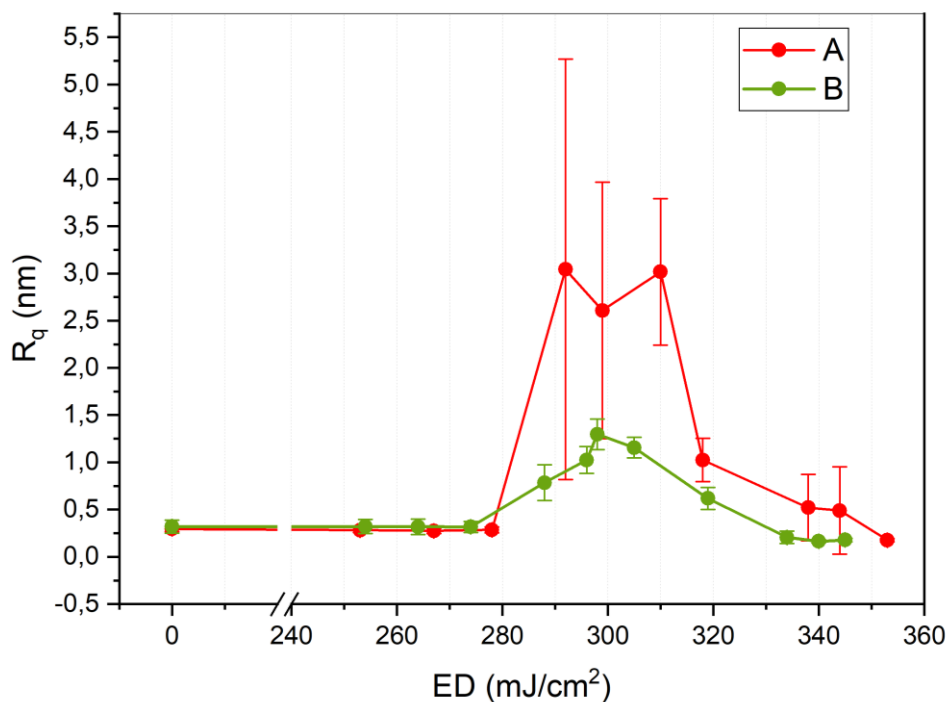


Figura 12: Andamento della rugosità in funzione della densità di energia per i campioni A, B. I dati sono riportati in Tabella 5.

3.2 Studio della geometria delle piramidi

Lo scopo di questo capitolo è lo studio della morfologia delle piramidi che si formano in prossimità della soglia di fusione. Gli intervalli di ED a cui sono visibili strutture piramidali vanno da 292 a 310 mJ/cm² per il campione A, mentre per il campione B l'unica mappa utilizzabile per gli scopi di questa sezione è quella con ED = 288 mJ/cm², in quanto nessuna delle altre raffigura delle piramidi.

3.2.1 Profili delle piramidi

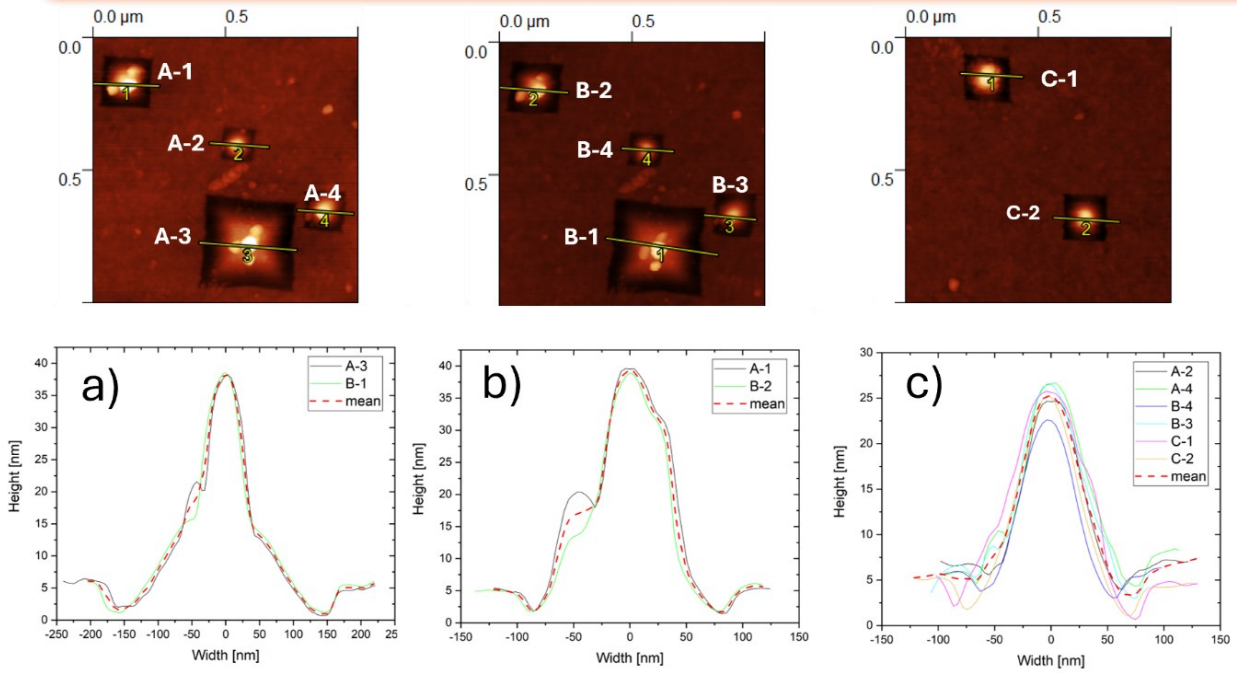
Vengono innanzitutto analizzati i profili delle piramidi. Le mappe morfologiche dalle quali sono stati estrapolati i profili sono visibili in Figura 13 per il campione A e in Figura 15 per il campione B. All'interno di una singola mappa possono essere presenti piramidi di dimensioni molto diverse fra loro, che vengono perciò analizzate in grafici separati. I profili che si vedono nei grafici sono raggruppati in base alle loro dimensioni.

Le scansioni ad ED = 292 mJ/cm² di Figura 13 evidenziano una grande variabilità nella morfologia del campione: la larghezza delle piramidi varia da 350 nm a 130 nm. Una situazione simile è stata riscontrata a ED = 299 mJ/cm² dove le piramidi sembrano assumere due dimensioni diverse. Le piramidi più larghe misurano 150 nm di lato, mentre quelle più piccole 100 nm. I loro profili sono visualizzati in immagini differenti: nella d) sono presenti le sezioni delle piramidi più larghe, mentre quelle più piccole sono riportate in e).

Nel grafico Figura 14 sono stati riportati solamente i profili medi delle piramidi analizzate in Figura 13. È così possibile visualizzare l'andamento dei profili delle piramidi in base all'ED.

- 1) Le due curve indicate dalla freccia rossa numerata (1) sono le curve dei profili medi dei grafici in Figura 13.a,b. Queste hanno un considerevole dislivello fra punta della piramide e punto più basso della mappa, di circa 39 nm. Durante la fase di solidificazione il corpo centrale della piramide si eleva di 33 nm oltre il piano del substrato. La profondità massima della trincea che circonda il corpo centrale della piramide è di 4.5 nm. Il lato della più grande area quadrata che risulta essersi fusa è lungo 350 nm, mentre quello dell'area più piccola è lungo 200 nm.
- 2) Il secondo gruppo di curve, indicate dalla freccia verde (2), rappresenta la media dei profili di Figura 13.c (ED = 292 mJ/cm²) e di quelle Figura 13.d (ED = 299 mJ/cm²). Di questo gruppo l'altezza assoluta è di ~25 nm, mentre l'altezza del picco rispetto alla superficie è di 21 nm. La profondità dell'avvallamento è di 2.7 nm. La larghezza della piramide è di 150 nm.
- 3) L'ultima coppia di curve, indicate dalla freccia viola (3) rappresenta la media dei profili di Figura 13.e,f (rispettivamente ED = 299 mJ/cm² e 310 mJ/cm²). L'altezza delle due curve rispetto alla superficie varia leggermente: 16 nm e 13 nm, con la profondità delle trincee di 2 nm. La larghezza della base delle piramidi è di 100 nm.

CAMPIONE A 292 mJ/cm^2



CAMPIONE A 299 mJ/cm^2

310 mJ/cm^2

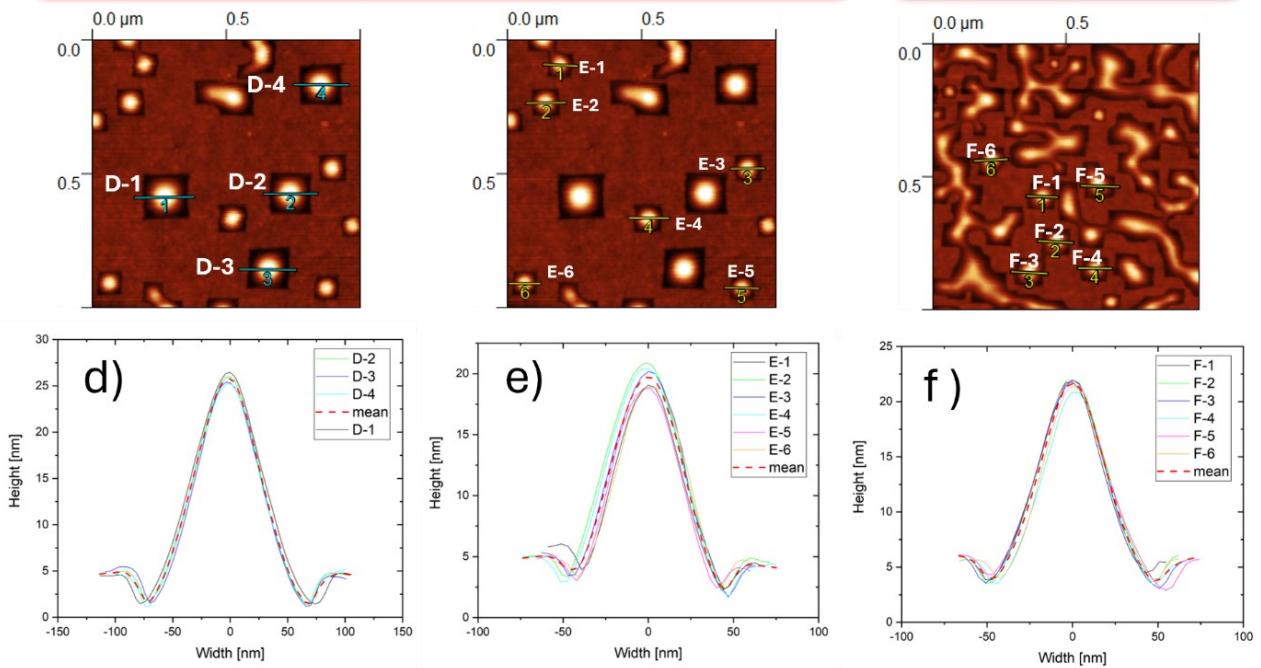


Figura 13: Immagini dei profili e delle piramidi del campione A dalle quali sono stati ricavati. **a-c)** Presentano i profili di diverse piramidi a $ED = 292 \text{ mJ/cm}^2$. **d,e)** Profili di piramidi ad $ED = 299 \text{ mJ/cm}^2$. **f)** Profili delle piramidi a $ED = 310 \text{ mJ/cm}^2$.

L'analisi dei profili evidenzia come le dimensioni delle piramidi presenti sul campione A decresca all'aumentare della densità di energia irradiata dal laser. A $ED = 292 \text{ mJ/cm}^2$ è presente la piramide con l'altezza massima di 33 nm sopra la superficie e con una trincea profonda 4.5 nm; mentre a $ED = 310 \text{ mJ/cm}^2$ l'altezza media è di 16 nm con la trincea profonda 2 nm.

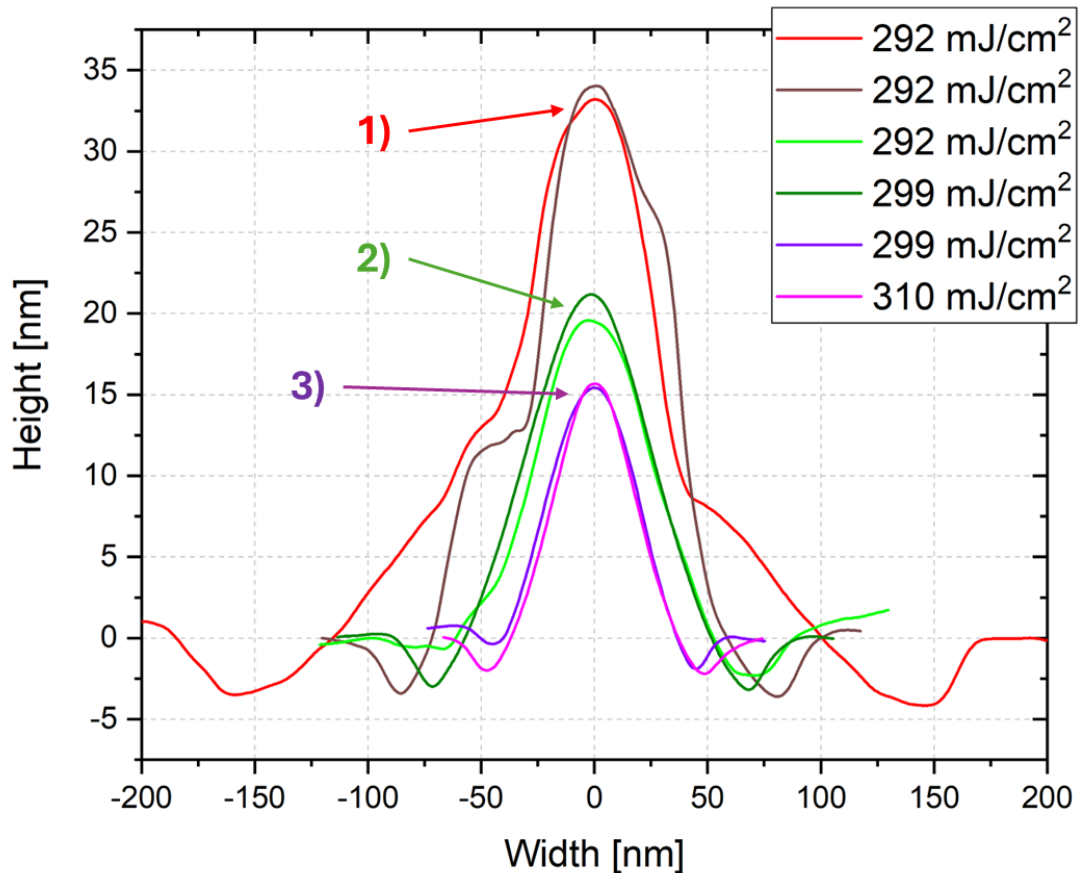


Figura 14: Nella figura sono raffigurati i sei profili medi ottenuti dall'analisi delle piramidi del campione A in Figura 13. In legenda viene riportata la ED con cui sono stati trattati gli spot laser dove si trovano le piramidi analizzate.

Le immagini in Figura 15.a,b mostrano i profili delle strutture presenti in due mappe diverse del campione B, acquisite all'interno dello spot con $ED = 288 \text{ mJ/cm}^2$. All'interno di queste mappe sono stati selezionati solo i rilievi che presentano una base quadrata.

Dalla media di tutti i profili in Figura 15.a risulta che l'altezza massima dalla superficie è 4 nm, la profondità dell'avvallamento è di 1nm e la larghezza totale è 70 nm, mentre mediando tutti i profili in Figura 15.b si ottiene un massimo rispetto alla superficie di 4.3 nm e la larghezza è di 62 nm.

CAMPIONE B

288 mJ/cm²

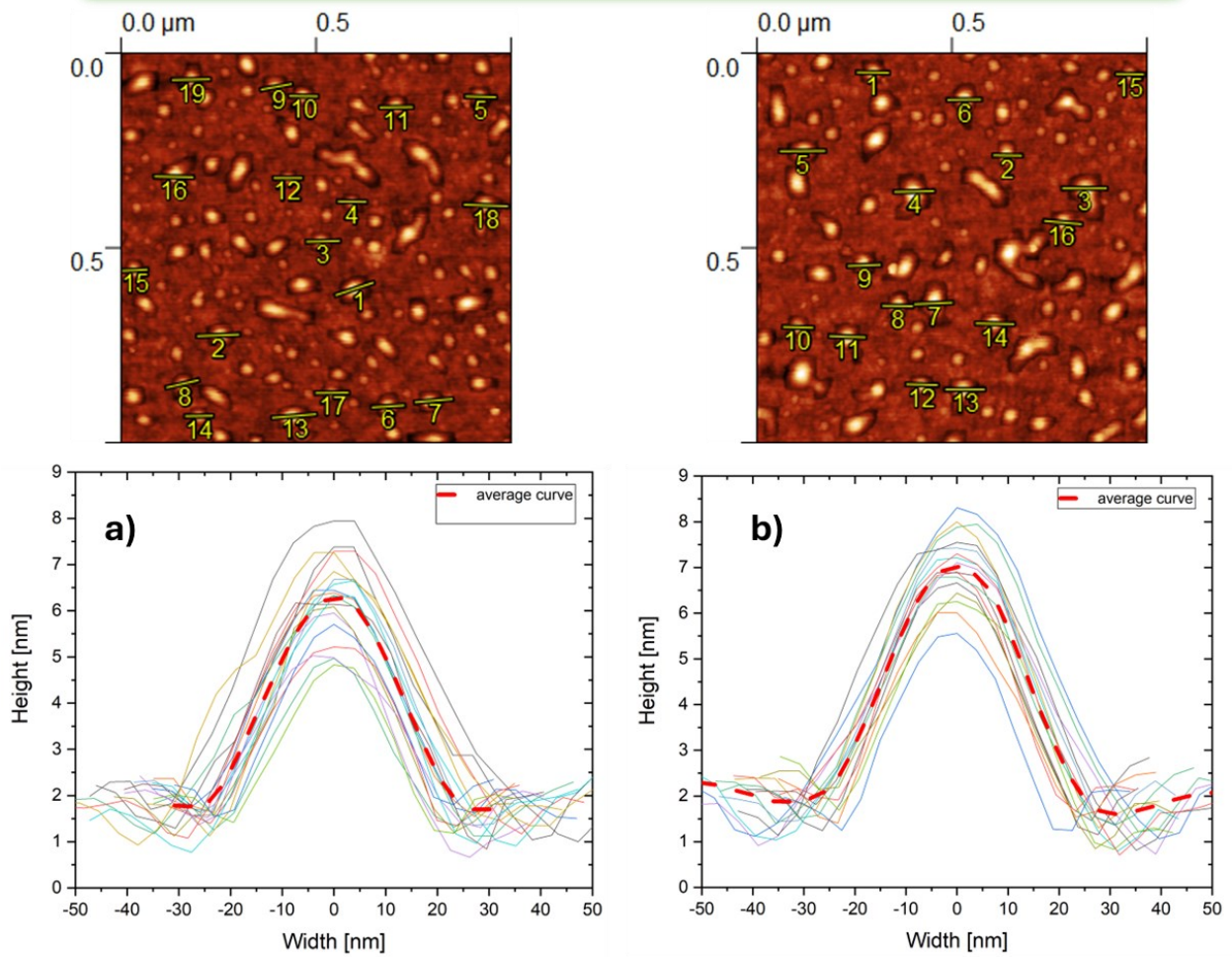


Figura 15: Profili di due differenti scansioni dello spot del campione B trattato con ED=288 mJ/cm². In linea tratteggiata rossa sono riportati i profili medi.

3.2.2 Studio di larghezze, altezze, aree e volumi delle piramidi

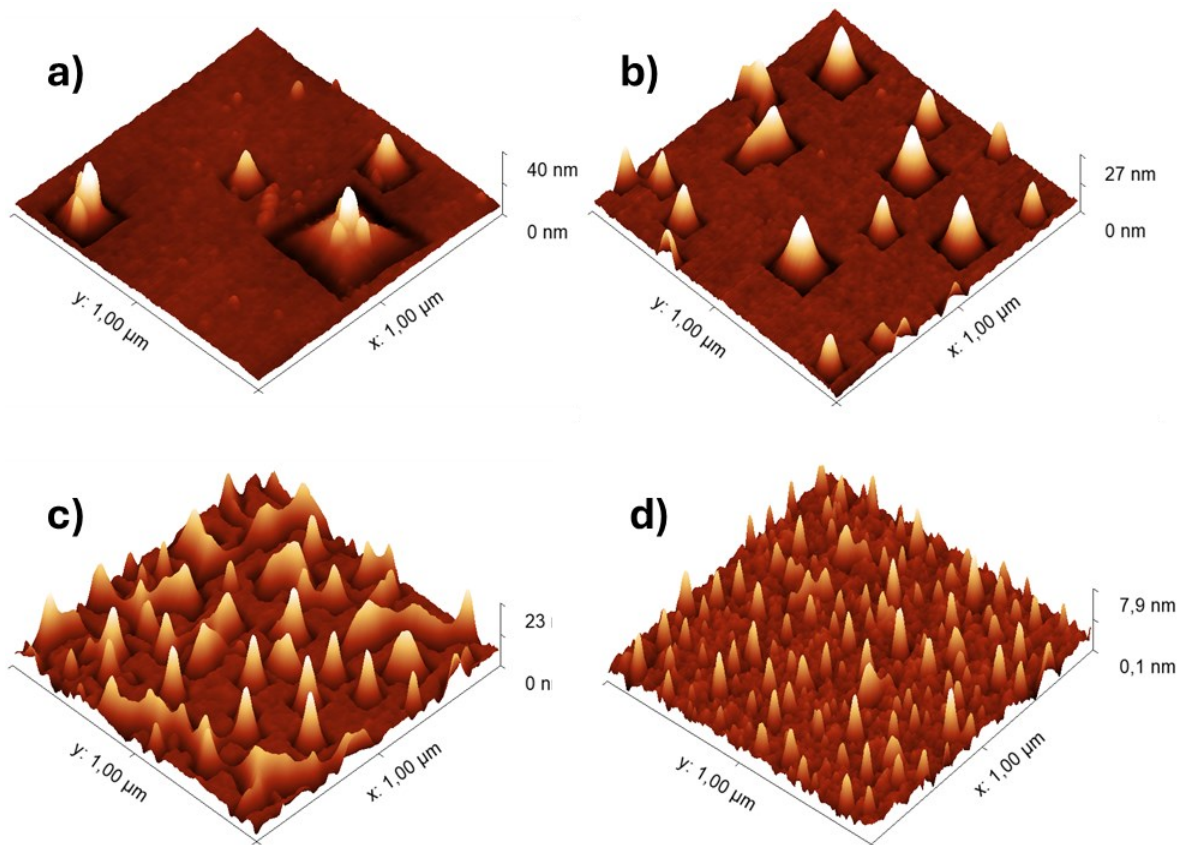


Figura 16: Mappe morfologiche con la presenza di piramidi sulla superficie, visualizzate in 3D. **a)** Campione A con $ED = 292 \text{ mJ/cm}^2$. **b)** Campione A con $ED = 299 \text{ mJ/cm}^2$. **c)** Campione A con $ED = 310 \text{ mJ/cm}^2$. **d)** Campione B con $ED = 288 \text{ mJ/cm}^2$.

Si vuole ora studiare l'evoluzione di alcune grandezze caratteristiche che descrivono le piramidi. Questi indicatori vengono ricavati dai profili delle piramidi (Figura 17) e dalle mappe morfologiche, in funzione della densità di energia. Gli indicatori in questione sono :

- La larghezza di base delle piramidi misurata dalle mappe morfologiche (L).
- Il numero di piramidi presenti in una mappa (N).
- L'area sottesa fra la curva del profilo centrale della piramide e il prolungamento della superficie del campione (A_p).
- L'area fra il profilo del campione nella depressione e il prolungamento della superficie (a_p).
- L'altezza del vertice della piramide rispetto al livello della superficie del campione (H).
- La profondità della trincea che circonda il rilievo centrale (h).
- L'area laterale totale delle piramidi che si trovano in posizione inferiore rispetto alla superficie del campione. Per calcolare questo valore vengono sommate tutte le porzioni d'area delle superfici che si trovano nelle zone di avvallamento, ovvero al di sotto del livello della superficie. Questo dato terrà conto esclusivamente delle regioni in depressione rispetto al piano di riferimento (a_L).
- L'area esterna delle piramidi che si elevano sopra il prolungamento della superficie (A_L).

- Il volume della parte centrale della piramide (V), misurato a partire dall'estensione della superficie. Questo dato descrive quanto materiale si è solidificato sopra il livello della superficie. Serve a quantificare il trasferimento di materiale che avviene durante la risolidificazione (sez. 1.2.3).
- Il volume della depressione che circonda il vertice centrale di ogni piramide (v). Questo volume è stato calcolato fra l'estensione del livello della superficie del campione e l'area laterale della piramide nella depressione. Anche questo è un indicatore del trasferimento di materiale che avviene in fase di solidificazione. Come scritto in sez. 1.2.3 durante la fase di fusione parziale della superficie, il volume " v " contiene materiale in fase liquida. Durante il processo di solidificazione si forma il vertice centrale della piramide (V) che attinge al materiale della zona sottostante (" v ") per crescere sopra il livello della superficie. Dallo svuotamento della zona " v " si crea la zona depressa presente lungo il perimetro quadrato di ogni piramide.

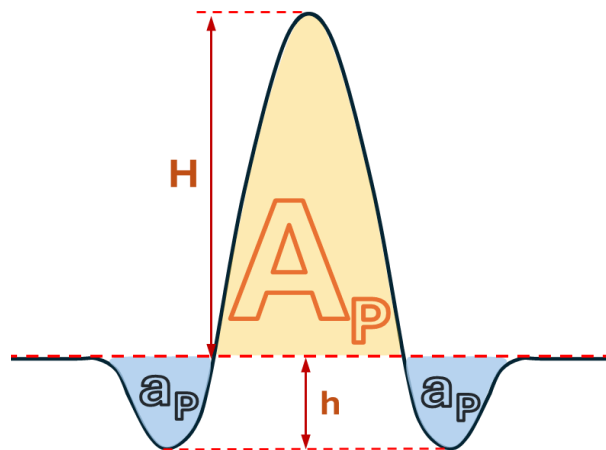


Figura 17: Aree e altezze significative del profilo di una piramide.

I dati di riferimento sono riportati in Tabella 6, Tabella 7 e Tabella 8.

	ED ($\frac{mj}{cm^2}$)	Numero piramidi	Media lati (nm)
campione A	292	4	191 ± 82
	299	20	113 ± 31
	310	60	82 ± 13
	318	20	-
campione B	288	95	57 ± 13
	296	145	-
	298	97	-
	305	125	-
	319	32	-

Tabella 6: Conteggio delle piramidi in funzione dell'ED per i campioni A e B. Sono riportati anche i valori medi delle lunghezze dei lati delle basi quadrate delle piramidi. Dove non sono riportati i valori del lato medio delle piramidi è perché le piramidi sono interconnesse e formano un reticolo continuo.

Il grafico in Figura 18 mette a confronto la lunghezza media dei lati delle piramidi (L) e il conteggio delle piramidi presenti in ogni mappa (N), in funzione della ED. Nel conteggio delle piramidi sono state incluse non solo quelle isolate, ma anche quelle coalescenti, per riuscire a definire meglio l'evoluzione delle strutture in rilievo sulla superficie.

Per il campione A le prime 4 piramidi appaiono a $ED = 292 \text{ mJ/cm}^2$ e presentano un lato medio di $191 \pm 82 \text{ nm}$. L'elevata incertezza del lato medio è dovuta alla varietà delle dimensioni di queste piramidi (la più grande misura 350 nm di lato, mentre quella più piccola 120 nm), come visibile nelle immagini in Figura 16.a, Figura 10.d. Nel campione trattato con HF (campione B), a $ED = 288 \text{ mJ/cm}^2$ sono presenti un centinaio di piramidi. Queste sono di dimensioni contenute, con un lato medio di $57 \pm 13 \text{ nm}$.

All'aumentare dell'ED si verifica un aumento del numero di piramidi presenti sulle mappe. Nel campione A il conteggio aumenta linearmente fino a $ED = 310 \text{ mJ/cm}^2$, dove le piramidi iniziano a unirsi fra loro. Quindi il numero di strutture sulla superficie inizia a decrescere, mentre la superficie del materiale passa dal regime di fusione parziale a regime di fusione totale. Il numero di piramidi del campione B subisce anch'esso un incremento e rimane abbastanza elevato (145, 97, 125) nelle mappe con ED compresa fra 296 e 305 mJ/cm^2 . Qui però l'andamento non è lineare. Questo è dovuto fatto che in quest'intervallo di ED il campione B presenta piramidi coalescenti, che evolvono in strutture ramificate continue (Figura 11.e,f), rendendo difficile il conteggio delle strutture che si elevano al di sopra del piano superficiale.

Osservando l'andamento dei lati di base delle piramidi del campione A si nota come le dimensioni diminuiscano. Risulta anche che l'incertezza del lato medio diminuisce all'aumentare dell'ED: questo significa che la larghezza delle piramidi divenga più stabile, presentando meno variazioni all'interno della stessa mappa.

Confrontando i dati del campione A sul numero di piramidi e sulla lunghezza media dei loro lati, si nota una relazione di proporzionalità inversa. All'aumentare dell'ED il numero di piramidi cresce, mentre la dimensione delle basi diminuisce. La sezione 3.2.1 indica come anche l'altezza massima delle piramidi diminuisca al crescere dell'ED. La combinazione dell'andamento di questi dati indica come all'aumentare della densità di energia, aumenti anche la densità di piramidi presenti sulla superficie. Quest'andamento continua fintanto che ci sono piramidi isolate sul campione. Ad $ED > 310 \text{ mJ/cm}^2$ i rilievi presenti sono formati dall'accorpamento di molteplici piramidi e non è più possibile rilevare la larghezza delle piramidi. La diminuzione del numero di rilievi è da imputare all'aggregazione reciproca che accade in maniera sempre più estensiva, fino al raggiungimento della fusione totale.

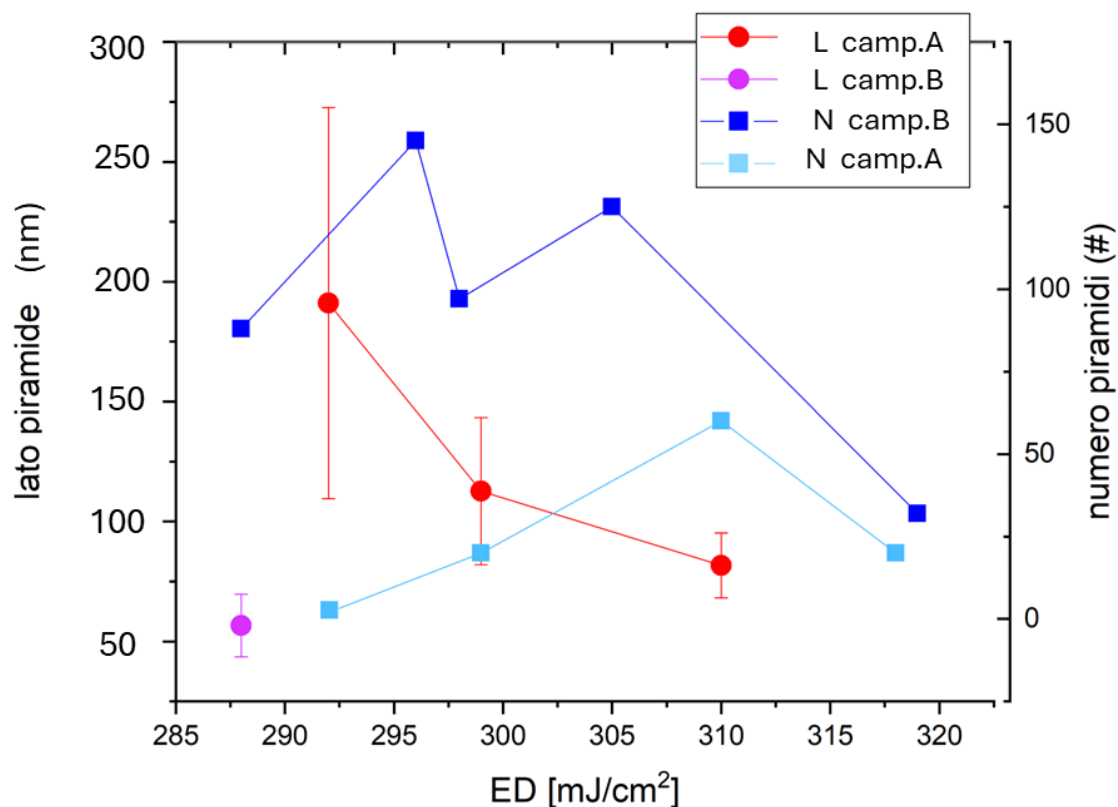


Figura 18: Il grafico presenta l'andamento della lunghezza media dei lati delle piramidi e il conteggio delle piramidi in relazione alla densità di energia. È presente un solo dato di lunghezza media del lato delle piramidi del Ge#36, perché in questo campione le piramidi sono visibili solamente nella mappa con $ED = 288 \text{ mJ/cm}^2$. Nel caso del Ge#35 le piramidi isolate sono presenti nelle tre mappe con valori di ED compresi fra 292 e 310 mJ/cm^2 , mentre per valori più alti non è possibile fornire una stima del lato perché le piramidi sono interconnesse a formare un reticolo continuo. L'asse verticale di sinistra fornisce la scala per le dimensioni dei lati, mentre quello di destra per i conteggi delle piramidi. I dati sono stati riportati in Tabella 6.

Come descritto nella sezione 3.2.1 al fenomeno della fusione parziale della superficie segue la ricristallizzazione del materiale fuso, che modificando la disposizione di materiale, porta alla formazione di piramidi in rilievo sulla superficie. In questi ultimi paragrafi vengono analizzate le aree dei profili e delle superfici laterali delle strutture piramidali, i loro volumi, distinguendo se sono sopra o sotto il livello della superficie del campione.

	ED ($\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$)	A_p (nm^2)	a_p (nm^2)	H (nm)	h (nm)
Campione A	292	2017 ± 873	125 ± 88	29 ± 8	3.64 ± 0.94
	299	942 ± 430	29 ± 19	17 ± 6	2.25 ± 0.68
	310	453	26	16	1.89
Camp. B	288	115 ± 13	9.63 ± 0.61	4.20 ± 0.17	1.05 ± 0.07

Tabella 7: Dati estrapolati dalle immagini sui profili. " A_p " è l'area sottesa dal picco del profilo e il livello della superficie. " a_p " è l'area sottesa fra la proiezione del livello della superficie e la sezione della superficie nella depressione. "H" misura l'altezza del picco della piramide rispetto alla superficie. "h" misura la profondità della zona depressa. Tutti questi dati sono stati ricavati dai profili

delle piramidi (in Figura 15 e Figura 13). Nel caso siano disponibili più sezioni per la stessa ED, i dati sono stati mediati.

Le aree laterali e i volumi riportati in Tabella 8 sono stati calcolati sulla base delle scansioni morfologiche con ED nell'intervallo 292-338 mJ/cm² per il campione A e con ED tra 288 – 334 mJ/cm² per il campione B. L'intervallo è stato scelto in maniera da poter studiare tutti i rilievi diversi che si formano sulla superficie durante il regime di fusione parziale: le piramidi isolate (Figura 10.d-f), i rilievi ramificati formati dall'aggregazione di piramidi (Figura 11.e,f) e le cavità di forma ellittica al di sotto del livello della superficie fusa (Figura 10.g-i).

campione A					campione B				
ED ($\frac{mJ}{cm^2}$)	A _L (nm ²)	a _L (nm ²)	V (nm ³)	v (nm ³)	ED ($\frac{mJ}{cm^2}$)	A _L (nm ²)	a _L (nm ²)	V (nm ³)	v (nm ³)
292	13579	6825	91535	12397	288	1022	134	1270	17.4
299	5796	1484	32615	1847	296	1123	891	1038	299
310	4109	4384	15893	5854	298	2694	1213	3266	539
318	773	1930	326	2325	305	2044	575	1609	172
338	465	1816	120	2191	319	393	966	99	552
					334	116	140	10	15.5

Tabella 8: Valori cumulativi delle aree laterali e dei volumi delle piramidi, sopra (“A_L”, “V”) e sotto (“a_L”, “v”) la superficie del campione, in funzione della densità di energia depositata dal laser.

Nel campione A (Figura 19, Figura 20.A, Figura 21.A) i valori di area cumulativa delle superfici laterali, di volume e dell'area media dei profili delle strutture in rilievo decrescono in tutto il range di ED su cui sono stati calcolati.

Questi dati assumono i valori massimi a 292 mJ/cm² (“A_p” = 2017 ± 873 nm², “A_L” = 13579 nm², “V” = 91535 nm³) a causa della presenza di piramidi di dimensioni elevate: la più grande ha lato di 350 nm e altezza 33 nm, mentre l'altezza media delle piramidi è 29 ± 8 nm.

I dati di area cumulativa delle superfici laterali e di volume assumono il valore minimo a ED = 338 mJ/cm² dove sono presenti delle cavità dalla forma ellittica in depressione sulla superficie fusa (“A_L” = 465 nm², “V” = 120 nm³), mentre l'area minima calcolata su un profilo di piramide in rilievo, vale “A_p” = 453 nm² misurata a ED = 310 mJ/cm² che rappresenta la densità di energia più elevata a cui si osservano piramidi isolate nel campione A.

L'area delle superfici laterali, il volume e l'area ricavata dai profili delle depressioni hanno anch'essi il valore massimo (“a_L” = 6825 nm², “v” = 12397 nm³, “a_p” = 125 ± 88 nm²) a 292 mJ/cm², perché la mappa (in Figura 10.d) presenta la maggiore profondità media (3.64 ± 0.94 nm) sotto la superficie. Da 292 a 310 mJ/cm² l'area e le profondità dei profili delle trincee decrescono (fino a h = 1.89 nm, “a_p” = 26 nm²), seguendo l'andamento dei corrispettivi indicatori sopra la superficie. Invece l'area laterale e il volume delle zone in depressione non seguono la decrescita caratteristica dell'area e del volume sopra la superficie. A 310 mJ/cm² infatti le aree laterali sopra e sotto il livello della

superficie risultano molto simili ($"A_L" = 4109 \text{ nm}^2$; $"a_L" = 4384 \text{ nm}^2$), e anche il dato del volume presenta un aumento ($"v" = 5854 \text{ nm}^3$) di circa 3 volte i dati dei volumi presi a ED adiacenti ($"v" \sim 2000 \text{ nm}^3$). Questo andamento è conforme con una situazione iniziale dove sono presenti delle grandi piramidi in rilievo sulla superficie, per poi diminuire gradualmente di dimensione e avere delle strutture piramidali che presentano metà della loro area laterale sopra al livello della superficie e metà sotto.

Per $ED > 310 \text{ mJ/cm}^2$ l'area superficiale cumulativa delle zone depresse ($"a_L"$) risulta essere maggiore di quella delle zone in rilievo ($"A_L"$). Le mappe a queste ED (Figura 10.h,i) mostrano infatti come la superficie sia ormai liscia come conseguenza della fusione, con l'eccezione di alcune zone in depressione sulla superficie, che presentano un perimetro ellittico. Invece per i volumi, $"v"$ diventa maggiore di $"V"$ solo ad $ED \geq 318 \text{ mJ/cm}^2$.

Il campione B (Figura 20.B, Figura 21.B) mostra un andamento differente rispetto al campione A. Questo è dovuto al fatto che i rilievi piramidali sono presenti solo nella mappa con $ED = 288 \text{ mJ/cm}^2$ e le loro dimensioni sono molto ridotte ($\sim 5 \text{ nm}$ di altezza). A $ED = 298 \text{ mJ/cm}^2$ è presente un innalzamento dei valori delle aree e dei volumi ($"A_L" = 2694 \text{ nm}^2$, $"a_L" = 1213 \text{ nm}^2$; $"V" = 3266 \text{ nm}^3$, $"v" = 539 \text{ nm}^3$) dovuto all'aumento di dimensioni dei rilievi ramificati (Figura 11.f). A valori di $ED > 298 \text{ mJ/cm}^2$ l'area $"A"$ e il volume $"V"$ diminuiscono fino ad assumere valori inferiori rispetto ad $"a"$ e $"v"$. Quest'inversione si verifica a $ED = 319 \text{ mJ/cm}^2$, con $"A" = 393 \text{ nm}^2$, $"a" = 966 \text{ nm}^2$ e $"V" = 99 \text{ nm}^3$, $"v" = 552 \text{ nm}^3$. Come per il campione A, la ragione dell'inversione è la scomparsa di strutture in rilievo sulla superficie e la presenza di incavi nella superficie altrimenti liscia.

Gli ordini di grandezza delle aree e dei volumi del campione B sono confrontabili con quelli del campione A con $ED \geq 218 \text{ mJ/cm}^2$, ovvero quando il campione è prossimo alla fusione totale della superficie. Le altezze e le aree dei rilievi dei profili (raffigurati in Figura 19) calcolati nell'unica mappa del campione B dove sono presenti piramidi ($ED = 288 \text{ mJ/cm}^2$) hanno dimensioni confrontabili con le altezze e le aree delle zone in depressione del campione A. La differenza delle dimensioni è imputabile al trattamento del campione B con HF prima del processo laser, che ha rimosso lo strato di ossido nativo.

La fusione delle zone isolate nel substrato di Ge, dove poi avviene la formazione delle nano-piramidi, è un processo endotermico. Ne consegue che il sito dove sorgerà la piramide raffredda l'area che lo circonda. Il raffreddamento dell'area attorno alla piramide spiega come a ED basse (292 mJ/cm^2 per il campione A e 288 mJ/cm^2 per il campione B) le strutture in rilievo siano più isolate, in numero inferiore e di dimensioni maggiori rispetto a quelle visibili nelle scansioni a ED superiori, come è possibile vedere nei grafici in Figura 19 e Figura 20. Infatti in condizioni di densità di energia più elevata, la superficie del campione subisce un maggior riscaldamento, rendendo possibile la creazione di un numero maggiore di zone fuse senza raffreddare per conduzione le aree adiacenti, ottenendo una disposizione più uniforme delle piramidi sulla superficie.

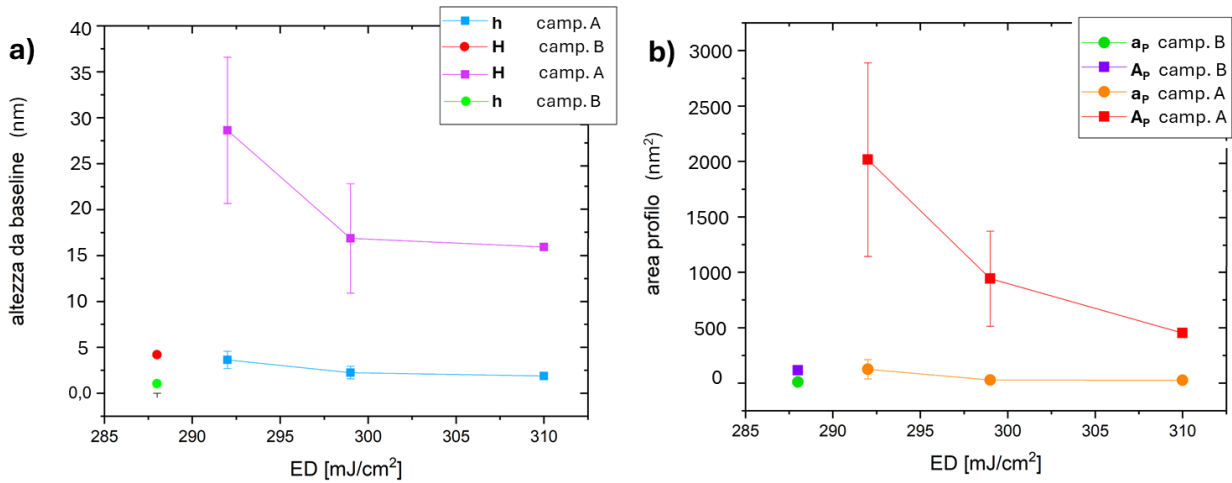


Figura 19: a) Andamento dell'altezza misurata rispetto alla superficie dei picchi centrali delle piramidi (H) e delle profondità (h) (in valore assoluto) delle depressioni che li circondano. b) Aree integrate fra le curve dei profili e il livello della superficie: " a_p " per l'area delle sezioni delle depressioni, " A_p " per l'area della sezione sotto il picco massimo. Tutti i dati sono presi in modulo. Sono presenti sia i dati del campione A che del campione B (Tabella 7)

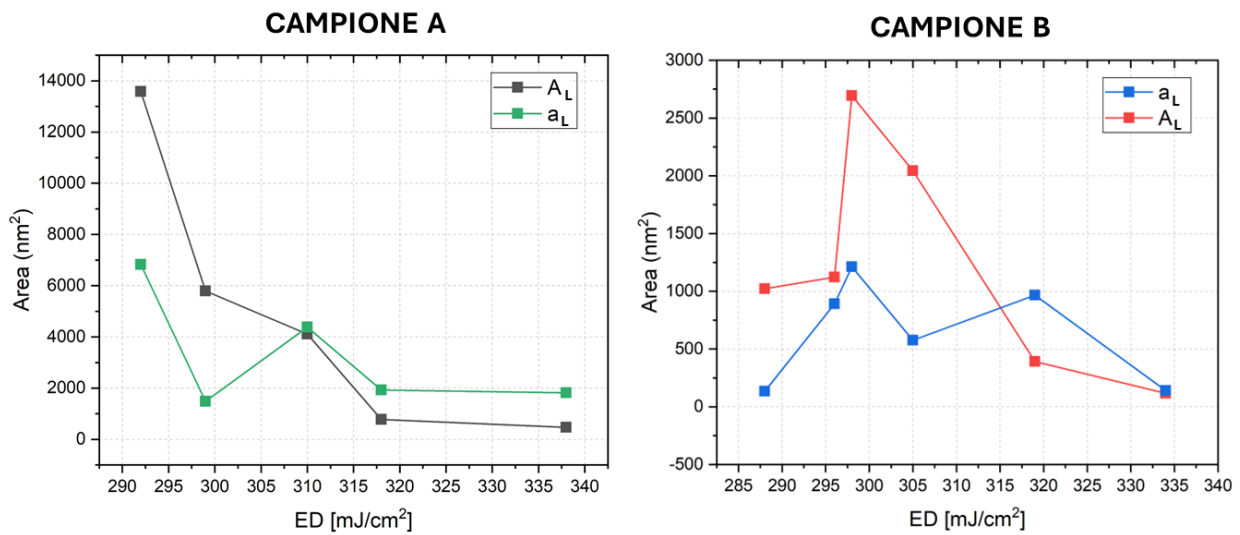


Figura 20: Evoluzione dell'area laterale delle piramidi sopra (" A_L ") e sotto (" a_L ") il livello della superficie per i campioni A e B, in funzione della ED.

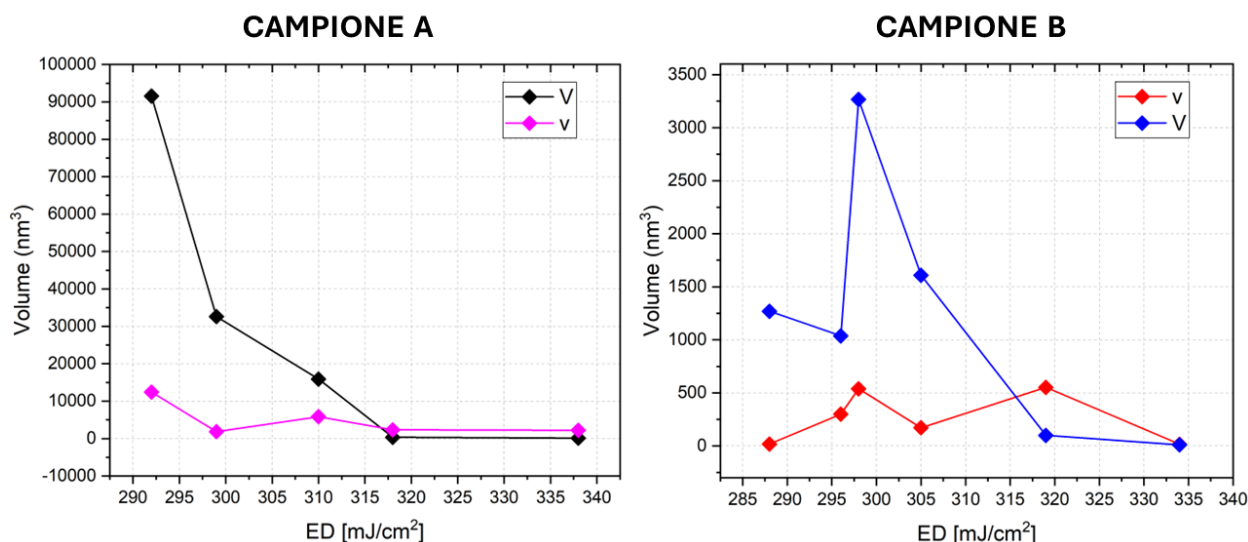


Figura 21: Volume dei rilievi che si elevano sopra la superficie del campione (“V”) e volume delle zone svuotate sotto il livello della superficie (“v”), in funzione dell’ED e per i campioni A e B.

3.3 Conclusioni

In questa tesi è stato studiato il regime di fusione parziale di un substrato di Ge, indotta tramite processi di Pulsed Laser Melting. In particolare, sono stati investigati due campioni differenti: il primo presentava lo strato di ossido nativo sulla superficie prima dei processi laser, mentre nel secondo campione tale ossido è stato rimosso immediatamente prima dei trattamenti laser tramite un attacco chimico mediante HF.

Lo studio della morfologia superficiale del campione al variare della densità di energia (ED) irradiata dal laser è stato effettuato tramite l’analisi di mappe acquisite con tecniche di microscopia a forza atomica (AFM). I risultati ottenuti hanno evidenziato come in presenza di ossido nativo si formino delle nano-piramidi isolate nell’intervallo di densità di energia compreso tra 292-310 mJ/cm². A densità di energia superiori si assiste all’incremento nel numero di regioni fuse, e parallelamente alla diminuzione delle altezze delle nano-piramidi. Aumentando ulteriormente la ED, nano-piramidi prime vicine iniziano a fondersi fra loro. Infine, per densità di energia superiori a 334 mJ/cm² si osserva la fusione totale della superficie, la quale ricristallizzandosi da origine ad un film essenzialmente omogeneo. Invece, nel campione trattato con HF le nano-piramidi compaiono a densità di energia di 288 mJ/cm², presentando già i fenomeni di coalescenza tra piramidi prime vicine. Ne consegue che la soglia di formazione di piramidi isolate nel Ge privo di ossido è compresa nell’intervallo 274-288 mJ/cm². Il regime di fusione parziale di questo campione è compreso nell’intervallo di densità di energie 288-334 mJ/cm², oltre il quale si verifica la fusione totale della superficie.

In conclusione, questo studio non solo ha permesso di evidenziare l’evoluzione del fenomeno di formazione di nano-piramidi in substrati di Ge processati in prossimità della loro soglia di fusione, ma ha anche permesso di osservare e descrivere una nuova metodologia di *self-assembly* di nanostrutture piramidali mediante tecniche di *laser processing*.

Bibliografia:

- [1] R. Pillarisetty, «Academic and industry research progress in germanium nanodevices», *Nature*, vol. 479, fasc. 7373, pp. 324–328, nov. 2011, doi: 10.1038/nature10678.
- [2] S.-L. Cheng *et al.*, «Room temperature 16 μm electroluminescence from Ge light emitting diode on Si substrate», *Opt. Express*, vol. 17, fasc. 12, p. 10019, giu. 2009, doi: 10.1364/OE.17.010019.
- [3] E. Napolitani *et al.*, «Role of ion mass on damage accumulation during ion implantation in Ge», *Physica Status Solidi (a)*, vol. 211, fasc. 1, pp. 118–121, gen. 2014, doi: 10.1002/pssa.201300324.
- [4] F. Cristiano e A. La Magna, A c. di, *Laser annealing processes in semiconductor technology: theory, modeling, and applications in nanoelectronics*. in Woodhead Publishing series in electronic and optical materials. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier, 2021.
- [5] C. Claeys e E. Simoen, *Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices*. Elsevier, 2011.
- [6] J. Michel, J. Liu, e L. C. Kimerling, «High-performance Ge-on-Si photodetectors», *Nature Photonics*, vol. 4, fasc. 8, pp. 527–534, ago. 2010, doi: 10.1038/nphoton.2010.157.
- [7] M. Opprecht *et al.*, «Understanding nanostructures formation on Si surfaces at the melting threshold by laser annealing», *MRS Advances*, feb. 2025, doi: 10.1557/s43580-024-01071-0.
- [8] N. G. Basov, V. A. Danilychev, Yu. M. Popov, e D. D. Khodkevich, «Laser Operating in the Vacuum Region of the Spectrum by Excitation of Liquid Xenon with an Electron Beam», *ZhETF Pisma Redaktsiiu*, vol. 12, p. 473, gen. 1970.
- [9] D. Basting, *Excimer Laser Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, 2005.
- [10] R. F. Wood e G. E. Giles, «Macroscopic theory of pulsed-laser annealing. I. Thermal transport and melting», *Physical Review B*, vol. 23, fasc. 6, pp. 2923–2942, 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.2923.
- [11] D. Fontana *et al.*, «Ex-situ n-type heavy doping of Ge_{1-x}Sn_x epilayers by surface Sb deposition and pulsed laser melting», *Applied Surface Science*, vol. 600, p. 154112, ott. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154112.
- [12] M. O. Thompson *et al.*, «Silicon Melt, Regrowth, and Amorphization Velocities During Pulsed Laser Irradiation», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, fasc. 12, pp. 896–899, mar. 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.50.896.
- [13] F. Gencarelli *et al.*, «Amorphous inclusions during Ge and GeSn epitaxial growth via chemical vapor deposition», *Thin Solid Films*, vol. 590, pp. 163–169, set. 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.07.076.
- [14] Q. S. Mei e K. Lu, «Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals», *Progress in Materials Science*, vol. 52, fasc. 8, pp. 1175–1262, nov. 2007, doi: 10.1016/j.pmatsci.2007.01.001.
- [15] D. Skarlatos *et al.*, «Phosphorous Diffusion in N₂⁺-Implanted Germanium during Flash Lamp Annealing: Influence of Nitrogen on Ge Substrate Damage and Capping Layer Engineering», *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, fasc. 7, pp. P418–P428, 2017, doi: 10.1149/2.0201707jss.
- [16] V. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. Nizhniy Novgorod: The russian academy of science institute for physics of microstructures, 2004.
- [17] «Nanosurf - AFM Dynamic Modes». [Online]. Disponibile su: <https://www.nanosurf.com/en/support/afm-modes/dynamic-modes>
- [18] «PPP-NCHR AFM Probe - NanoAndMore». [Online]. Disponibile su: <https://www.nanoandmore.com/eu/AFM-Probe-PPP-NCHR>