



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI  
Facultatea de Fizică  
Școala Doctorală de Fizică



---

**PROPRIETĂȚI FOTOELECTRICE ALE NANOSTRUCTURILOR CU  
SIGESN ÎN CORELAȚIE CU STRUCTURA ENERGETICĂ**

---

Rezumatul Tezei de doctorat

Conducător științific

Prof. Dr. Magdalena Lidia CIUREA

Doctorand

Ovidiu Cojocaru

București, 2023



Universitatea din București

Către

Vă aducem la cunoștință că în ziua de..... , ora ..... în Amfiteatrul ..... din cadrul Facultății de Fizică, Magurele, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**Proprietăți fotoelectrice ale nanostructurilor cu SiGeSn în corelație cu structura energetică**

elaborată de **Drd. Ovidiu Cojocaru**

în vederea acordării titlului de **DOCTOR ÎN FIZICĂ**

cu următoarea comisie:

Președinte **Prof. Dr. Ștefan Antohe**

*Facultatea de Fizică, Universitatea din București, Măgurele*

Conducător Științific **Prof. Asoc. CS I Dr. Magdalena Lidia Ciurea**

*Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Măgurele*

Membrii: **CS I Dr. Maria Dinescu**

*Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, Măgurele*

**Prof. Dr. Marian Enăchescu**

*Universitatea Politehnica din București*

**CS I Dr. Miron Adrian Dinescu**

*Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Microtehnologie - IMT București*

În acest scop vă trimitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică a tezei.



## Mulțumiri

*În primul rând doresc să îi mulțumesc în mod deosebit conducătorului meu științific, Doamnei Profesor Dr. Magdalena Lidia Ciurea, din cadrul Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, pentru activitatea continuă de îndrumare și mentorat științific de care am beneficiat pe parcursul realizării acestei teze de doctorat, împărtășind din vasta sa experiență.*

*Mulțumiri speciale aduc Școlii Doctorale de Fizică din cadrul Universității din București prin directorul ei, Doamna Prof. Dr. Daniela Dragoman și cadrelor didactice afiliate Școlii Doctorale. Mulțumesc Domnului Prof. Dr. Ștefan Antohe, președintele comisiei de doctorat și Domnilor Profesori referenți ai aceste lucrări, membri ai comisiei de doctorat, pentru timpul acordat.*

*Mulțumesc conducerii INCDFM pentru infrastructura de cercetare pusă la dispoziție și pentru mediul academic propice realizării acestei teze de doctorat.*

*Îi mulțumesc Domnului Prof. Valentin Șerban Teodorescu, pentru rezultatele de microscopie electronică și pentru discuțiile științifice purtate frecvent. De asemenea, sunt recunoscător Domnului Dr. Toma Stoica, pentru discuțiile științifice purtate care au condus la înțelegerea și interpretarea rezultatelor de calcul (DFT) privitor la determinarea benzii interzise a unor nanocristale din sistemul Si-Ge-Sn.*

*Vreau să adresez mulțumiri comisiei de îndrumare, Dr. Ana-Maria Lepădatu, Dr. Ionel Stăvărache și Dr. George Alexandru Nemneș, pentru sprijinul științific de care am beneficiat în perioada pregătirii acestei teze de doctorat.*

*Mulțumesc călduros colegilor din grupul în care lucrez, Dr. Ana-Maria Lepădatu, Dr. Ionel Stăvărache, Dr. Adrian Slav, Dr. Cătălin Palade și Dr. Ioana-Maria Avram Dăscălescu, pentru prietenia lor și ajutorul primit în activitatea științifică și experimentală. Sunt recunoscător Dr. Sorina Iftimie din cadrul Facultății de Fizică, pentru ajutorul primit la realizarea și înțelegerea măsurărilor spectrofotometrice. De asemenea doresc să mulțumesc colegilor cu care am lucrat de la angajarea mea în grup, Dr. Sorina Lazanu, Drd. Ioana Lalău și tehnician Elena Stan.*

*Mulțumesc în mod deosebit prietenilor și familiei mele pentru susținerea morală și sprijinul emoțional primit pe parcursul studiilor doctorale și nu în ultimul rând doresc să mulțumesc tatălui meu, post-mortem, căruia îi dedic această teză.*



## Cuprins

<b>Introducere .....</b>	<b>9</b>
<b>I. Proprietăți optice, electrice și fotoelectrice ale unor nanostructuri din sistemul Si-Ge-Sn cu aplicații – stadiul actual în literatură.....</b>	<b>11</b>
<b>II. Studiul proprietăților de morfologie și de structură ale filmelor și structurilor multistrat corelat cu condițiile de preparare .....</b>	<b>13</b>
II.1 Prepararea filmelor și structurilor ML investigate .....	13
II.2 Morfologia și structura filmelor și multistraturilor pe bază de SiGe-TiO <sub>2</sub> .....	14
II.3 Modificări de structură prin alierea SiGe cu Sn în structuri cu QD SiGeSn în HfO <sub>2</sub> .....	19
II.4 Corelații între microstructură și structura energetică a Hf <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .....	24
<b>III. Corelația proprietăților fotoelectrice ale filmelor și structurilor multistrat cu morfologia și structura cristalină și cu structura energetică .....</b>	<b>29</b>
III.1 Proprietățile electrice și fotoelectrice ale filmelor și multistraturilor pe bază de SiGe-TiO <sub>2</sub> .....	29
III.2 Calcule atomistice pentru determinarea structurii energetice a NC GeSi și NC GeSn.....	33
III.3 Dependența de diametru a benzii interzise a NC GeSi:H și NC GeSn:H.....	35
III.4 Corelarea proprietăților fotoelectrice cu structura energetică a NC GeSi și NC Ge.....	38
<b>IV. Concluzii.....</b>	<b>39</b>
<b>V. Lista contribuțiilor proprii.....</b>	<b>43</b>
V.1 Lucrări publicate în reviste .....	43
V.2 Lucrări prezentate la conferințe .....	44
<b>Bibliografie .....</b>	<b>47</b>





## Introducere

Realizarea de dispozitive performante în nanoelectronică și fonică a condus la un interes crescut pentru studiul materialelor la nanoscală datorită posibilității de a modifica proprietățile fizice ale materialului de volum pentru a obține dispozitive cu parametri țintiți. Nanocristalizarea reprezintă un mod eficient de a îmbunătăți proprietățile electrice, optice și fonice ale materialelor semiconductoare prin confinare cuantică. Efectul de confinare în nanocristale (NC) poate fi ajustat prin controlul condițiilor de preparare, variind compoziția, forma, raportul suprafață – volum [1] și modulând câmpul de tensiuni interne (stres) [2]. Alături de studiile experimentale sistemele investigate pot fi caracterizate prin determinarea structurii energetice folosind calcule *ab initio*. Determinarea structurii energetice ajută la o interpretare mai bună a rezultatelor experimentale prin corelațiile care se pot evidenția între rezultatele experimentale și cele din calcule atomistice.

Motivația alegerii tematicii materialelor nanostructurate din sistemul Si-Ge-Sn constă în posibilitatea de a obține materiale cu bandă interzisă directă ajustabilă prin alegerea adecvată a condițiilor de preparare. Aliajul SiGeSn poate sta la baza dezvoltării unor dispozitive ușor integrabile pe scară largă cu cost mic de fabricație, compatibile cu tehnologia CMOS a Si. Cele mai interesante aplicații pe bază de NC sau straturi subțiri pe bază de SiGeSn sunt în nanofonică și optoelectronică [3-5]. Spre deosebire de NC Ge pentru care banda interzisă poate fi ajustată prin dimensiune, pentru NC SiGe se adaugă un nou grad de libertate, banda interzisă putând fi ajustată prin controlul compoziției. Pragul de fotosensibilitate pentru filmele cu NC SiGe este extins în domeniul infraroșu cu lungimi de undă scurte (SWIR) până la 1,6  $\mu\text{m}$  [6]. Aliajul GeSn a fost studiat în ultimii ani datorită interesului aplicativ de a obține laseri în IR evidențiindu-se apariția efectului laser în sisteme 2D și 0D pe bază de GeSn, cu bandă interzisă directă. Filmele cu NC GeSn cu concentrații de Sn relativ mari (până la 25%) au pragul fotocurentului spectral în SWIR până la  $\sim 2,4 \mu\text{m}$  [7]. Prin alierea GeSn cu Si se obține compusul ternar SiGeSn, iar NC SiGeSn cu un conținut optim de Si prezintă stabilitate termică crescută față de NC GeSn [8]. Banda interzisă a NC SiGeSn poate fi ajustată prin dimensiune și concentrația de Si, respectiv de Sn în NC SiGeSn. NC SiGeSn imersate în diferite matrici oxidice prezintă intervale de fotosensibilitate spectrală diferite începând din domeniul vizibil (VIS), trecând prin infraroșu apropiat (NIR) și până în SWIR.

Teza de doctorat cuprinde 5 capitole și bibliografie. În Cap. I prezentăm stadiul actual al cercetării materialelor pe bază de SiGeSn cu date raportate în literatură, evidențiind aplicațiile acestora.

În Cap. II prezentăm studiile de morfologie și de structură ale sistemelor investigate în corelație cu condițiile de preparare. Primul sistem investigat constă în filme și multistraturi (ML) pe bază de SiGe-TiO<sub>2</sub>. Al doilea sistem studiat se referă la structuri cu 3 straturi pe bază de SiGeSn-HfO<sub>2</sub> în stratul intermediar și HfO<sub>2</sub> în straturile adiacente. Al treilea sistem investigat este similar fiind format tot din 3 straturi, stratul intermediar fiind format din Ge-HfO<sub>2</sub>. Aceste structuri au fost preparate prin depunere prin pulverizare cu magnetron (MS) urmate de tratament termic rapid (RTA) pentru nanostructurare. Investigațiile de morfologie, de structură și de compoziție s-au efectuat prin măsurări de microscopie electronică în transmisie (TEM), difracție de raze X (XRD) și împrăștiere Raman.

În Cap. III prezentăm rezultatele investigațiilor proprietăților electrice și fotoelectrice ale sistemelor pe bază de SiGe-TiO<sub>2</sub>, în corelație cu rezultatele din calculele atomistice privitor la determinarea structurii energetice a NC GeSi și NC GeSn bogate în Ge. Am determinat dependența benzii interzise a NC GeSi și NC GeSn de diametru și compoziție și analizat comparativ rezultatele obținute pentru NC GeSi și NC GeSn bogate în Ge în raport cu rezultatele de referință ale NC Ge. Am analizat modul în care se pot stabili corelația între valorile benzii interzise ale NC GeSi și NC Ge prin extrapolarea curbei de fit a dependenței benzii interzise la diametre mari și valorile benzii interzise estimate din rezultatele experimentale.

În Capitolul IV am formulat concluziile tezei de doctorat urmate de lista contribuțiilor proprii (Capitolul V) și lista referințelor bibliografice utilizate.

## **I. Proprietăți optice, electrice și fotoelectrice ale unor nanostructuri din sistemul Si-Ge-Sn cu aplicații – stadiul actual în literatură**

Interesul actual crescut pentru studiul semiconductorilor nanostructurați din sistemul Si-GeSn se datorează posibilității ajustării lărgimii benzii interzise, și de asemenea, ajustării acesteia de la bandă interzisă indirectă la bandă interzisă directă, controlând condițiile de preparare. Principalele aplicații ale acestor materiale sunt în fonică [9-22] și optoelectronică [23-29].

Față de Si, Ge este mai atrăgător datorită benzii interzise înguste de 0,66 eV la 300 K ce corespunde unei lungimi de undă mai mari în infraroșu cu lungimi de undă scurte (SWIR), de 1,88  $\mu\text{m}$ . Efectul QC în NC Ge este mai puternic decât în NC Si, apărând la diametre mai mari în cazul NC Ge. Prin modificarea dimensiunii NC Ge, banda interzisă poate fi ajustată într-un interval mai larg decât în cazul NC Si, acest fapt fiind foarte avantajos pentru aplicații pe bază de NC Ge: fotodetectori [17] și dispozitive de absorbție și conversie a energiei solare [30]. Ge are dezavantajul unei difuzii rapide în timpul tratamentului termic la temperaturi mari, fapt demonstrat pentru prima dată în filme și structuri ML cu NC Ge imersate în  $\text{SiO}_2$  [31],  $\text{HfO}_2$  [32] și  $\text{TiO}_2$  [33]. Acest dezavantaj poate fi combătut de pildă prin alierea Ge cu Si, având în vedere că sunt miscibile în soluție solidă în orice compoziție [34] sau prin folosirea unor straturi cu rol de barieră de difuzie pentru Ge [35,36].

În aliajul SiGe este de dorit ca Ge să fie în exces pentru a păstra marginea de absorbție optică și pragul de fotosensibilitate legat de banda interzisă în domeniul SWIR. Spre deosebire de NC Ge, în NC SiGe banda interzisă poate fi ajustată atât prin dimensiune cât și prin compoziție. Domeniul de fotosensibilitate al filmelor cu NC SiGe este extins în SWIR până la 1,7  $\mu\text{m}$  [6]. Fotodetectorii pe bază de materiale din sistemul Si-Ge-Sn cu fotosensibilitate extinsă în infraroșu sunt alternative promițătoare la materialele pe bază de semiconductori III-V, cu tehnologie de fabricație compatibilă CMOS, deci integrabile pe scară largă. Filmele formate doar din aliaj de SiGe policristalin sunt dezavantajoase deoarece la interfața domeniilor cristaline există centri de recombinare neradiativă [37] care conduc la scăderea densității de purtători fotogenerați. De aceea sunt preferabile filmele cu NC SiGe [38,39,40] imersate în oxizi care au avantajul pasivării suprafeței NC.

Aliajul GeSn prezintă la ora actuală un interes deosebit datorită probabilității ridicate de a obține efect laser în sisteme 0D și 2D (NC și filme de GeSn epitaxiale stresate) cu bandă interzisă directă [41-43]. S-a evidențiat tranziția de la bandă interzisă

indirectă la bandă interzisă directă în intervalul de concentrații de 6 – 11% Sn în GeSn în filme de GeSn epitaxiale relaxate [44], fiind de așteptat ca banda interzisă să scadă pe măsura creșterii concentrației de Sn, ajungând chiar să se închidă și să fie negativă la concentrații de peste 35 at.% Sn, cu un caracter semimetalic, cu bandă interzisă indirectă [45]. Un alt motiv pentru care GeSn este intens studiat este extensia ferestrei de fotosensibilitate spectrală până în SWIR, în intervalul 1,3 – 4  $\mu\text{m}$ , deschizând posibilitatea dezvoltării unor senzori optici utili în cartografiere sau geologie [46].

Compusul ternar SiGeSn preia toate avantajele GeSn și în plus, prin adăugarea Si se obțin NC SiGeSn cu stabilitate termică crescută și cu stres redus [8]. Banda interzisă, directă sau indirectă, poate fi modificată în NC SiGeSn atât prin dimensiunea NC cât și prin concentrațiile de Si și Sn în SiGeSn. Aliajul SiGeSn este un material promițător pentru celule fotovoltaice de înaltă performanță cu joncțiuni multiple în aplicații aerospațiale [47]. De asemenea, există potențialul ca dispozitivele pe bază de SiGeSn eficiente din punct de vedere al costului să acopere atât domeniile de infraroșu de unde scurte (SWIR 1,5 – 3  $\mu\text{m}$ ), unde medii (MWIR 3 – 8  $\mu\text{m}$ ) cât și unde lungi (LWIR 8 – 14  $\mu\text{m}$ ), cu aplicații în comunicații de date prin fibră optică, imagistică IR, senzori biochimici sau teledetecție [20].

## II. Studiul proprietăților de morfologie și de structură ale filmelor și structurilor multistrat corelat cu condițiile de preparare

### II.1 Prepararea filmelor și structurilor ML investigate

Prepararea filmelor și structurilor investigate s-a efectuat în 2 etape tehnologice: depunerea prin pulverizare cu magnetron (MS), folosind instalația Surrey Nanosystems Gamma 1000C și tratament termic pentru nanostructurarea probelor prin depunere pe substrat de Si încălzit și/sau tratament termic rapid (RTA) folosind sistemul de procesare termică rapidă Annealsys AS-Micro.

Primul tip de probe investigat constă în filme SiGe-TiO<sub>2</sub> și multistraturi (ML) în secvențe de tipul  $TiO_2/6x(Ge/SiGe/Ge/TiO_2)/Si$  pentru senzori optici fotosensibili în VIS-SWIR. Filmele SiGe-TiO<sub>2</sub> au concentrații volumice de Si:Ge 50:50 și (SiGe):TiO<sub>2</sub> 75:25 și au fost depuse pe substrat neîncălzit de Si de tip p acoperit de un strat izolator de SiO<sub>2</sub> de ~30 nm crescut prin oxidare termică rapidă, iar ulterior au fost tratate termic RTA. Probele cu cele mai bune rezultate electrice sunt cele tratate RTA la 800 °C în care se formează NC SiGe în matrice formată din NC TiO<sub>2</sub>. ML SiGe/TiO<sub>2</sub> au fost depuse pe substrat de Si-p încălzit la 250 °C pentru începerea nucleației SiGe, urmat de tratament termic în 2 etape, la 600 și apoi la 800 °C, pentru continuarea nucleației și cristalizării SiGe. În final pe probele obținute au fost depuși electrozi de Al în configurație coplanară pe filmele cu NC SiGe în TiO<sub>2</sub>, respectiv electrod de ITO pe suprafața liberă și electrod de InGa pe spatele plachetei de Si, pe ML SiGe/TiO<sub>2</sub>.

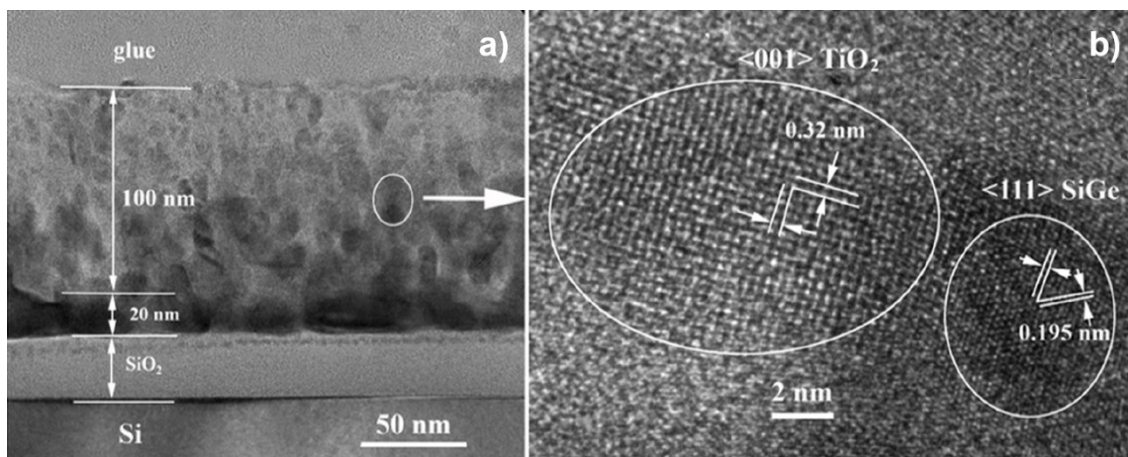
Al doilea sistem studiat constă în structuri cu 3 straturi (dedicate memoriilor nevolatile) în care stratul intermediar pe bază de QD SiGeSn imersate în matrice de HfO<sub>2</sub> este bordat de straturi de HfO<sub>2</sub> adiacente. Aceste structuri au fost preparate similar, prin depunere MS urmată de tratament RTA la 325 – 600 °C. Am urmărit modificările care apar în structură prin alierea SiGe cu Sn, cele mai bune rezultate fiind pentru probele tratate RTA la 520 - 530 °C la care se formează QD SiGeSn în HfO<sub>2</sub>.

Al treilea sistem investigat este similar, fiind preparat analog, respectiv o structură cu 3 straturi, în care stratul intermediar este pe bază de Ge-HfO<sub>2</sub>, iar straturile adiacente sunt tot din HfO<sub>2</sub>. În aceste structuri s-au evidențiat în timpul tratamentului RTA la 550 și 600 °C modificări în microstructură prin nanocristalizarea HfO<sub>2</sub> dopat cu Ge, în fază ortorombică ferroelectrică, în bun acord cu rezultatele obținute prin determinarea structurii energetice a HfO<sub>2</sub> dopat cu Ge.

## II.2 Morfologia și structura filmelor și multistraturilor pe bază de SiGe-TiO<sub>2</sub>

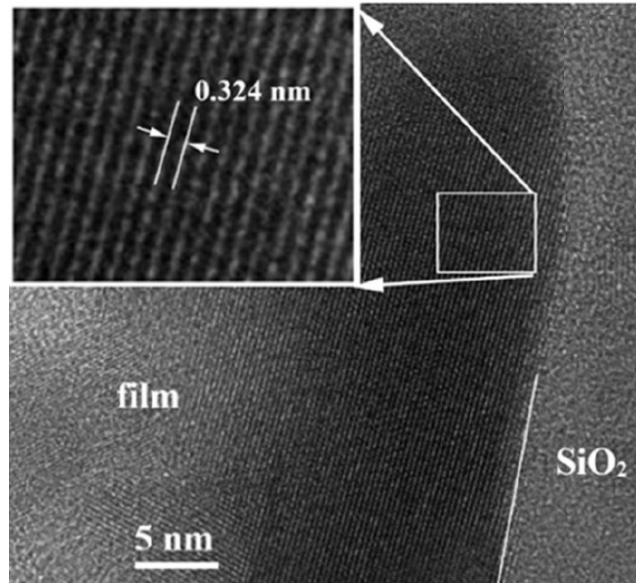
Atât probele formate din strat de SiGe-TiO<sub>2</sub> cât și cele ML SiGe/TiO<sub>2</sub> preparate în condițiile prezentate în subcapitolul anterior au fost atent investigate din punct de vedere al morfologiei, structurii și compoziției prin microscopie electronică de transmisie (TEM) în secțiune transversală, difracție de raze X (XRD) și împrăștiere Raman.

Filmele SiGe-TiO<sub>2</sub> proaspăt depuse sunt amorfe și uniforme, grosimea stratului activ de SiGe-TiO<sub>2</sub> fiind de ~120 nm. Compoziția elementală obținută prin spectrometrie de raze X dispersivă în energie (EDX) în zona centrală a filmului este de 43.1 at.% Si, 39.4 at.% Ge și 17.5 at.% Ti, iar la baza filmului compoziția este de 85.5 at.% Ge, 14.2 at.% Si și 0.3 at.% Ti. Figura II.1a prezintă imaginea XTEM la rezoluție joasă a filmului SiGe-TiO<sub>2</sub> tratat RTA la 800 °C în care se observă două zone cu morfologii diferite. Prima zonă (20-30 nm) se află lângă interfața cu stratul izolator de SiO<sub>2</sub> și este bogată în Ge. A doua zonă (~100 nm) se află în mijlocul filmului și prezintă o structură complexă columnară perpendiculară pe planul filmului, formată din NC SiGe și NC TiO<sub>2</sub> (diametre între 5 – 20 nm) imersate într-o matrice amorfă bogată în SiO<sub>2</sub>. În imaginea TEM de înaltă rezoluție (HRTEM) din Figura II.1b se observă 2 NC formate în urma procesului RTA: un NC SiGe cubic evidențiat prin franja de 0,195 nm corespunzătoare planelor (220) și un NC TiO<sub>2</sub> rutil evidențiat prin franja de 0,320. Concentrația de Ge din NC SiGe este de ~37.5% și a fost calculată prin interpolarea liniară între interfranjele de 0,192 și 0,200 nm corespunzătoare planelor (220) ale Si, respectiv Ge cubic.



**Figura II.1:** (a) Imagine XTEM la rezoluție joasă a filmului SiGe-TiO<sub>2</sub> tratat RTA la 800 °C; (b) detaliu HRTEM din mijlocul filmului în care se observă NC TiO<sub>2</sub> rutil și NC SiGe cubic imersate într-o matrice amorfă ([6])

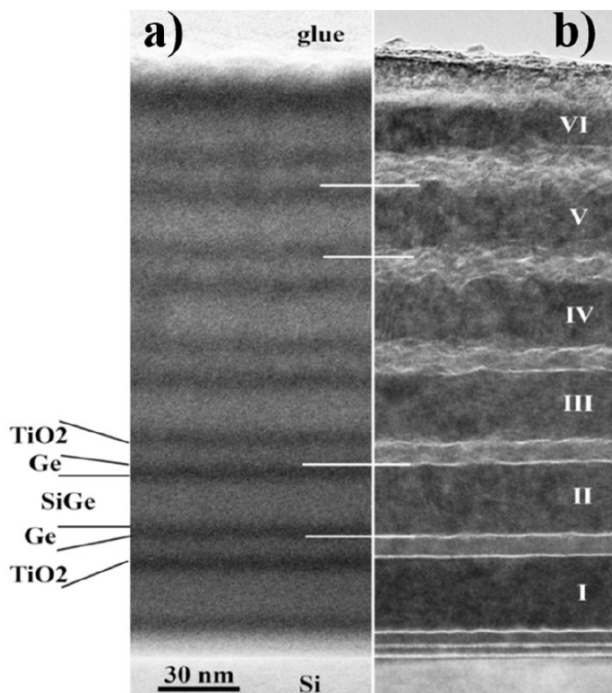
În imaginea HRTEM din Figura II.2, în zona de la baza filmului se observă distanța interplanară de 0,324 nm care este foarte apropiată de franja Ge cubic (111) de 0,326 nm, indicând că această zonă este bogată în Ge. Concentrația de Ge în NC Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> a fost evaluată analog și este de ~77% iar NC SiGe de la baza filmului sunt alungite și paralele cu planul filmului (50 -100 nm)..



**Figura II.3:** Imagini HRTEM în zona de la baza filmului SiGe-TiO<sub>2</sub> ([6])

În filmele de SiGe-TiO<sub>2</sub> prezența Si este esențială pentru asigurarea stabilității termice a NC SiGe. Această stabilizare este indusă prin formarea unui strat subțire de SiO<sub>2</sub> la suprafața NC, care are rol de barieră de difuzie pentru Ge. Formarea barierelor de SiO<sub>2</sub> pare să fie anizotropă, determinând formarea structurilor columnare în regiunea de la mijlocul filmului. În același timp atomii de Ge migrează către baza filmului formând NC mari de SiGe bogate în Ge.

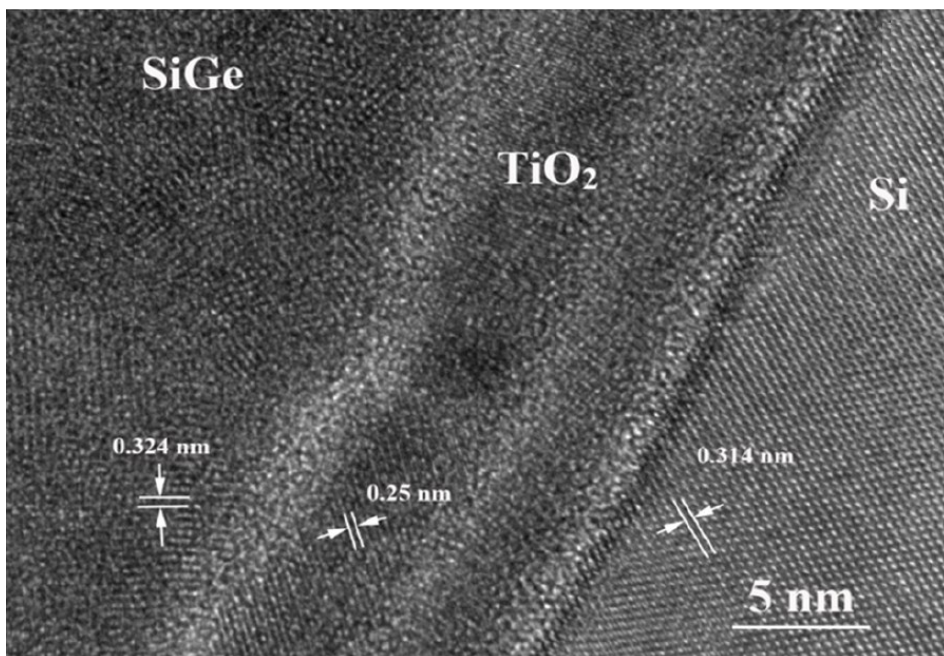
ML SiGe/TiO<sub>2</sub> au fost de asemenea investigate prin TEM. Figura II.3a,b prezintă imaginile XTEM alăturate ale probelor ML proaspăt depusă și tratată prin RTA.



**Figura II.3:** Imagini XTEM ale probelor ML SiGe/TiO<sub>2</sub>: (a) proba proaspăt depusă și (b) proba tratată RTA ([6])



Secvența  $Ge/SiGe/Ge/TiO_2$  proaspăt depusă are grosimile straturilor componente: Ge (5 nm)/SiGe (21 nm)/Ge (5 nm)/TiO<sub>2</sub> (10 nm), iar compoziția măsurată prin EDX în volumul structurii ML proaspăt depuse este de Si:Ge:Ti 33:50,6:16,4 at.%, în bun acord cu compoziția estimată din ratele de depunere. După tratamentul RTA secvența de straturi  $Ge/SiGe/Ge$  devine un singur strat de SiGe bogat în Ge (~31 nm) cu compoziție medie Si:Ge 33:66, datorită difuziei laterale a Ge din straturile de Ge care bordează stratul de SiGe. În Figura II.3b straturile de SiGe după tratamentul termic sunt numerotate cu cifre romane de la I la VI, primul strat din secvență fiind cel mai apropiat de substratul de Si. Interfața dintre stratul de TiO<sub>2</sub> și stratul nou format de SiGe prezintă un contrast alb care constă într-un strat amorf probabil bogat în SiO<sub>2</sub> datorită oxidării Si. Datorită câmpului de stres care apare în timpul tratamentului RTA, interfețele SiGe/TiO<sub>2</sub> sunt netede, bine definite în regiunile I – III, iar straturile apropiate de suprafața liberă (SiGe IV – VI) se relaxează, interfețele SiGe/TiO<sub>2</sub> fiind mai puțin precise și sinuoase. Straturile amorfe de SiO<sub>2</sub> de ~1 – 2 nm (vizibile prin contrastul alb din XTEM) care se formează prin oxidarea Si la interfețele noului strat de SiGe cu straturile adiacente de TiO<sub>2</sub> reduc difuzia Ge în exteriorul stratului de SiGe. Câmpul de stres care se formează în timpul RTA produce cristalizarea parțială a straturilor de TiO<sub>2</sub> din faza amorfă în structura rutil prin contractarea straturilor de TiO<sub>2</sub>, iar spațiile rămase libere de la interfețele cu straturile de SiGe adiacente vor forma un strat cu densitate mică de SiO<sub>2</sub>. În Figura II.4 prezentăm o imagine HRTEM a zonei de la baza ML tratat RTA. Prima zonă a stratului TiO<sub>2</sub> I (cea de la bază) rămâne amorfă la interfața cu substratul de Si. A doua zonă a stratului TiO<sub>2</sub> I situată la interfața cu stratul SiGe I este cristalizată în faza rutil justificată prin franja de 0,25 nm corespunzătoare reflexiilor (101). Separarea se datorează difuziei neechivalente a atomilor de Si din stratul de SiGe și din substratul SiO<sub>2</sub>/Si. De asemenea se evidențiază formarea de NC SiGe cu diametre de 6 – 8 nm identificate prin franja (111) a SiGe de 0,324 nm. Concentrația de Ge în NC SiGe estimată este de 77%.

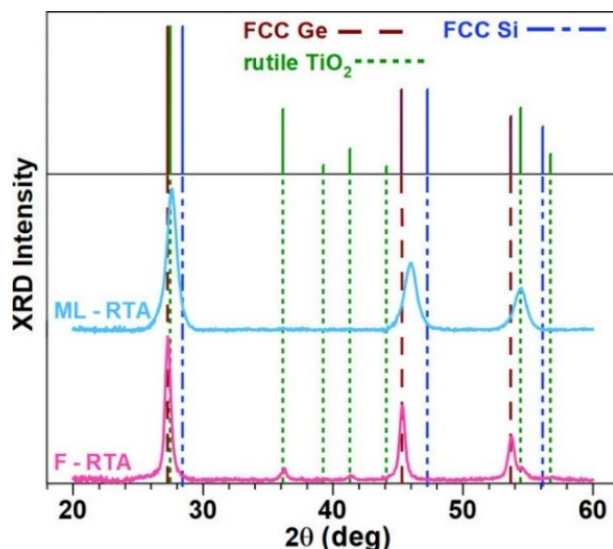


**Figura II.4:** Imagine HRTEM a probei ML SiGe/TiO<sub>2</sub> tratată RTA lângă interfața cu substratul de Si ([6])



Așadar, în probele ML SiGe/TiO<sub>2</sub> efectul produs de RTA este mai bine controlat decât în filmul SiGe-TiO<sub>2</sub> prin formarea straturilor subțiri de SiO<sub>2</sub> care limitează difuzia Ge. Așa cum s-a evidențiat și în cazul filmelor SiGe-TiO<sub>2</sub>, prin formarea acestui strat de SiO<sub>2</sub> se obține stabilizarea NC SiGe indusă de Si.

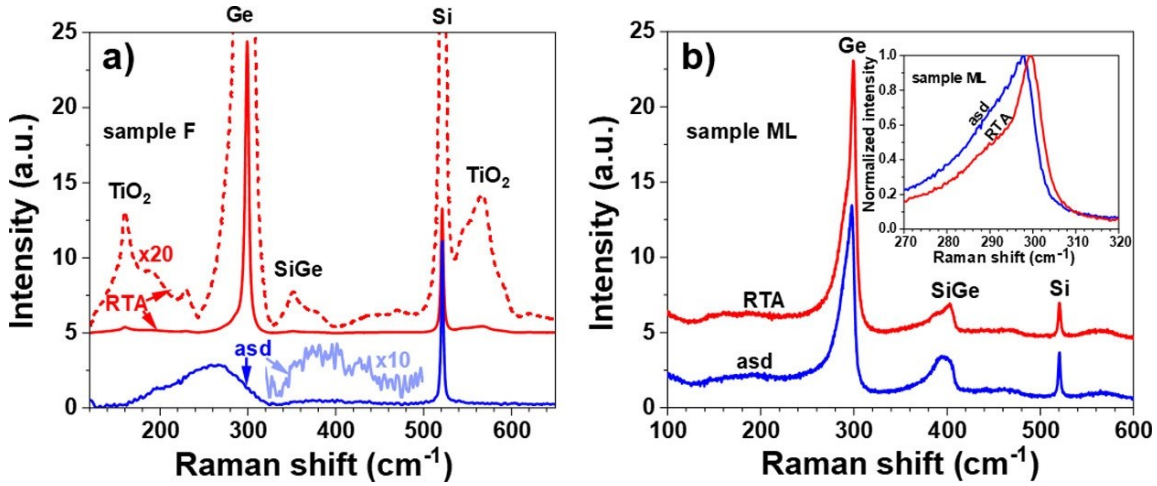
În continuare prezentăm rezultatele obținute din XRD. În Figura II.5 sunt prezentate difractogramele măsurate pe filme SiGe-TiO<sub>2</sub> și structuri ML SiGe/TiO<sub>2</sub>.



**Figura II.5:** Difractogramele măsurate pe probele tratate RTA: filme SiGe-TiO<sub>2</sub> (notate F-RTA) și structuri multistrat SiGe/TiO<sub>2</sub> (notate ML-RTA). Pozițiile tabelate ale Ge cubic fcc (PDF 004 0545), Si (PDF 01-070- 5680 și TiO<sub>2</sub>-rutil (PDF 01-089-4920) sunt suprapuse ([6])

Curba XRD măsurată pe stratul de SiGe/TiO<sub>2</sub> prezintă trei maxime principale la 27,26°, 45,29° și 53,70°, apropiate de pozițiile tabelate ale maximelor de la (111), (220) și (311) corespunzătoare Ge cubic cu fețe centrate (PDF 004-0545). Maximul poziționat la 27,26° are de asemenea o contribuție de la TiO<sub>2</sub> rutil căruia îi sunt atribuite și maximele de la 36,27° și 41,34° și umărul de la 54,51° (conform fișei PDF 01-089-4920). Cel mai intens maxim (27,26°) este dat în principal de NC SiGe bogate în Ge cubic deoarece concentrația de TiO<sub>2</sub> este mică (din condițiile de depunere). Mărimea medie a NC SiGe bogate de Ge este de 33 nm evaluată din lărgimea la semi-înălțime de 0,50° a maximului (111), în acord cu valorile obținute din HRTEM pentru regiunea de la baza filmului.. Difractograma măsurată pe o probă ML SiGe/TiO<sub>2</sub> tratată RTA prezintă trei maxime la 27,65°, 45,94° și 54,31° localizate între pozițiile tabelate ale Ge și Si fcc (fișele PDF 004-0545 și respectiv PDF 01-070-5680), evidențiind astfel formarea de NC de SiGe. Maximele de difracție ale TiO<sub>2</sub> rutil au înălțime mică și prin urmare contribuția maximului (110) a TiO<sub>2</sub> rutil este neglijată în maximul principal (27,65°), sugerând că în urma tratamentului RTA straturile de TiO<sub>2</sub> rămân preponderent amorfe, în corelație cu rezultatele HRTEM. Pozițiile maximelor măsurate în difractograma probei ML sunt mai apropiate de pozițiile Ge cubic cu fețe centrate, adică NC SiGe au excedent de Ge, în acord cu concentrația de Ge de 77% din HRTEM. Concentrația de Ge din NC SiGe a fost evaluată analog celei obținute din HRTEM și este de ~68% Ge în NC SiGe.

Prin investigații de împrăștiere Raman a fost analizată compoziția probelor. În Figura II.6 sunt ilustrate spectrele Raman măsurate pe filme și multistraturi, atât proaspăt depuse cât și tratate termic RTA.



**Figura II.6:** Spectre Raman măsurate pe (a) filmele SiGe-TiO<sub>2</sub> proaspăt depuse (inclusiv spectrul mărit de 10x în regiunea 320 – 500 cm<sup>-1</sup>) și filmul SiGe-TiO<sub>2</sub> tratat RTA la 800 °C (inclusiv spectrul mărit de 20x) și (b) probele ML SiGe/TiO<sub>2</sub> proaspăt depuse și tratate RTA; insertul din subfigura (b) arată spectrele în regiunea 270 – 320 cm<sup>-1</sup> ([15])

În ambele spectre se remarcă maximul îngust corespunzător legăturii Si-Si din substratul de Si poziționat la 521 cm<sup>-1</sup>. Spectrul Raman al stratului SiGe-TiO<sub>2</sub> proaspăt depuse prezintă o bandă largă (180 – 320 cm<sup>-1</sup>) care indică formarea de cluster mici de Ge, precum și o altă bandă largă mai puțin intensă (320 – 400 cm<sup>-1</sup>) care corespunde modurilor fononice Si-Ge și Si-Si. Prezența TiO<sub>2</sub> nu a fost detectată prin împrăștiere Raman în filmul proaspăt depus. Spectrul filmului tratat RTA prezintă cel mai intens maxim poziționat la 299 cm<sup>-1</sup> corespunzător modului fononic Ge-Ge. În spectrul mărit pot fi observate cele două maxime de la ~160 și ~565 cm<sup>-1</sup> corespunzătoare fazei rutil a TiO<sub>2</sub>. De asemenea prezența TiO<sub>2</sub> rutil a fost confirmată de rezultatele HRTEM și XRD. Semnalul Raman dominant este dat de maximul Ge-Ge în acord cu rezultatele HRTEM și XRD (77 ± 8% Ge în NC SiGe din zona de la baza filmului). Spectrele Raman măsurate pe probele ML SiGe/TiO<sub>2</sub> sunt prezentate în Figura II.6b. Se poate observa în spectrul ML proaspăt depus un maxim poziționat la 297 cm<sup>-1</sup> corespunzător modului fononic Ge-Ge, datorită cristalizării slabe a SiGe. Banda largă de intensitate redusă (320 – 420 cm<sup>-1</sup>) a fost atribuită legăturilor Si-Ge. Spectrul Raman al probei ML tratată RTA arată un maxim Ge-Ge mai îngust și mai intens deplasat la 299 cm<sup>-1</sup> (Figura II.16b, insert). Concentrația de Ge în NC de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> a fost evaluată din raportul  $R$  al ariilor maximelor Si-Ge ( $I_{Si-Ge}$ ) și Ge-Ge ( $I_{Ge-Ge}$ ) folosind formula empirică:

$$R = \frac{I_{Si-Ge}}{I_{Ge-Ge}} = \frac{2(1-x)}{Bx} \quad (II.3)$$

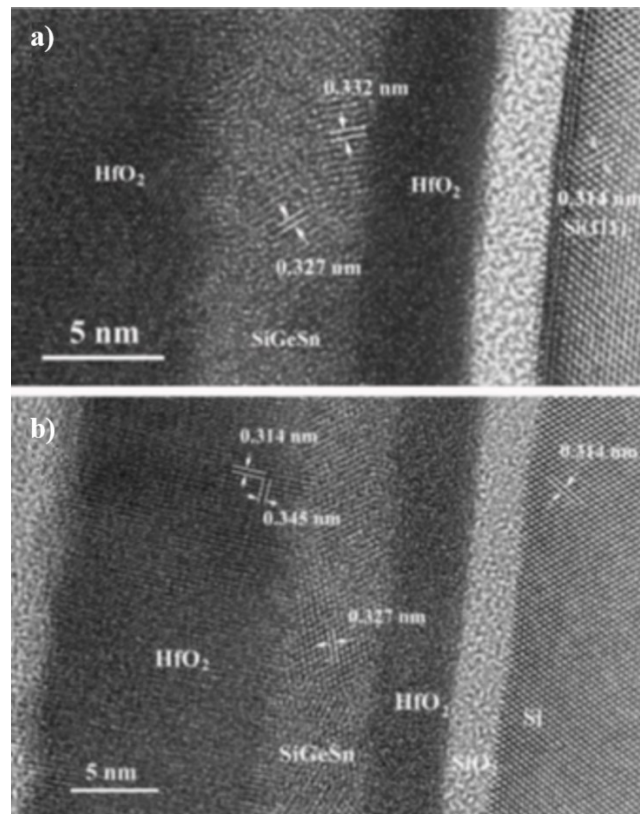
în care  $B = 1,5$  [48], obținându-se  $x = 87\%$  Ge în NC SiGe. O evaluare mai precisă a concentrației de Ge în NC SiGe s-a obținut prin calculul pozițiilor maximelor Si-Ge și Ge-Ge folosind formulele din Ref. [49]:  $\omega_{Ge-Ge} = 280,3 + 19,4x - 450\varepsilon$  și  $\omega_{Si-Ge} = 400,1 + 24,5x - 4,5x^2 - 33,5x^3 - 570\varepsilon$  unde  $\varepsilon$  este deformarea relativă (strain).

Rezultă că  $x = 82\%$  și  $\varepsilon = -0,7\%$  și luând în calcul pozițiile corecte ale maximelor Raman Si-Ge și Ge-Ge prin extrapolarea la zero a dependenței acestor maxime de puterea laserului la încălzire moderată, s-au obținut valorile  $x = 81\%$  și  $\varepsilon = -0.9\%$ . Aceste rezultate de compoziție ale NC SiGe sunt în acord cu rezultatele din HRTEM și XRD.

### II.3 Modificări de structură prin alierea SiGe cu Sn în structuri cu QD SiGeSn în HfO<sub>2</sub>

Structura cristalină, morfologia și compoziția probelor formate din secvențe HfO<sub>2</sub>/SiGeSn-HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> preparate conform condițiilor prezentate anterior au fost atent investigate prin XTEM, XRD și împrăștiere Raman. Dintre probele preparate (dedicate pentru memorii nevolatile) cele mai bune rezultate s-au obținut pe structurile M1 și M2 care diferă prin grosimea proiectată a secvenței *oxid de poartă/strat intermediar/oxid tunel*, respectiv: M1 – HfO<sub>2</sub> (16-17 nm)/SiGeSn-HfO<sub>2</sub> (9-10 nm)/HfO<sub>2</sub> (7-8 nm) și M2 – HfO<sub>2</sub> (20-21 nm)/SiGeSn-HfO<sub>2</sub> (11-12 nm)/HfO<sub>2</sub> (6-7 nm).

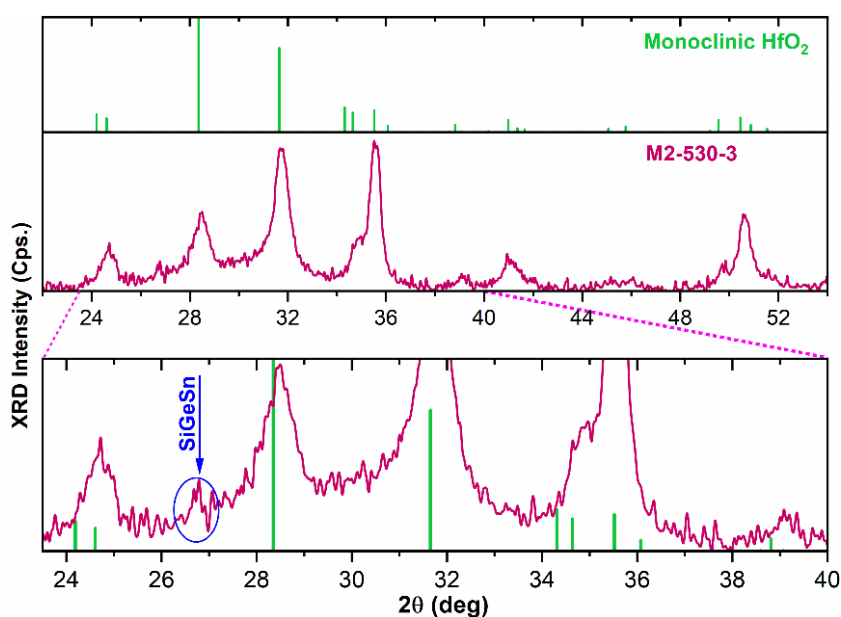
Prezentăm în continuare investigațiile TEM. Figura II.17 ilustrează imagini HRTEM ale unei probe de tip M1 tratată RTA la 530 °C - 10 min (proba M1-530-10).



**Figura II.7:** Imagini HRTEM ale structurii M1-530-10: a) franjele  $d_{111} = 0,327$  nm (apropiată de franja  $0,326$  nm a Ge) în stratul intermediar și respectiv  $d_{111} = 0,332$  nm la interfețele stratului intermediar cu straturile adiacente de HfO<sub>2</sub>; b) structura cristalină a HfO<sub>2</sub> monoclinic (franja de  $0,314$  nm) în stratul de HfO<sub>2</sub> de la suprafață, structura amorfă în stratul de HfO<sub>2</sub> de la bază și un QD SiGeSn de  $5$  nm în orientarea  $[110]$  în stratul intermediar ( $[50]$ )

Se evidențiază 2 valori ale franjei de rețea, în stratul intermediar și la interfețele acesteia cu straturile adiacente, cu valorile  $d_{111} = 0,327$  nm și respectiv  $d_{111} = 0,332$  nm. Cunoscând valorile franjelor de rețea pentru Si, Ge și  $\alpha$ -Sn a fost evaluată concentrația  $y$  de Sn în NC  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  relaxate (cu concentrație  $x$  de Si 5 at.%) folosind formula  $a = 3^{1/2}d_{111} = 0,56575(1 - x - y) + 0,54307x + 0,64912y$  pentru constanta de rețea (legea lui Vegard [51]). S-au obținut valorile  $y = 2,1$  at.% pentru  $d_{111} = 0,327$  nm și  $y = 12,5$  at.% pentru  $d_{111} = 0,332$  nm. Valoarea franjei de 0,327 nm este apropiată de valoarea franjei Ge pur de 0,326 nm și corespunde compensării prin alierea Sn cu SiGe având 5 at.% Si. Valorile  $y$  obținute indică formarea QD SiGeSn cu conținut redus de Sn în stratul intermediar și formarea de QD SiGeSn cu concentrație ridicată de 12,5 at.% Sn la interfețele stratului intermediar cu straturile adiacente de  $\text{HfO}_2$ , explicată prin difuzia Sn în timpul RTA. Prezența Sn favorizează cristalizarea SiGeSn prin scăderea temperaturii de cristalizare a SiGe. De asemenea Sn favorizează cristalizarea structurii de diamant, prin formarea QD SiGeSn bogate în Ge (~90%) cu un diametru de ~5 nm.

În continuare prezentăm rezultatele obținute prin XRD. Difractograma XRD măsurată pe o probă de tip M2 tratată RTA la 530 °C timp de 3 min este prezentată în Figura II.8. Maximele XRD de intensitate mare corespund  $\text{HfO}_2$  cristalizat monoclinic (conform fișei PDF 01-078-0049). Dimensiunea NC  $\text{HfO}_2$  a fost estimată din lărgimea la jumătate din înălțime a maximelor XRD și are valori în intervalul 8 – 12 nm, în bun acord cu rezultatele obținute din HRTEM.

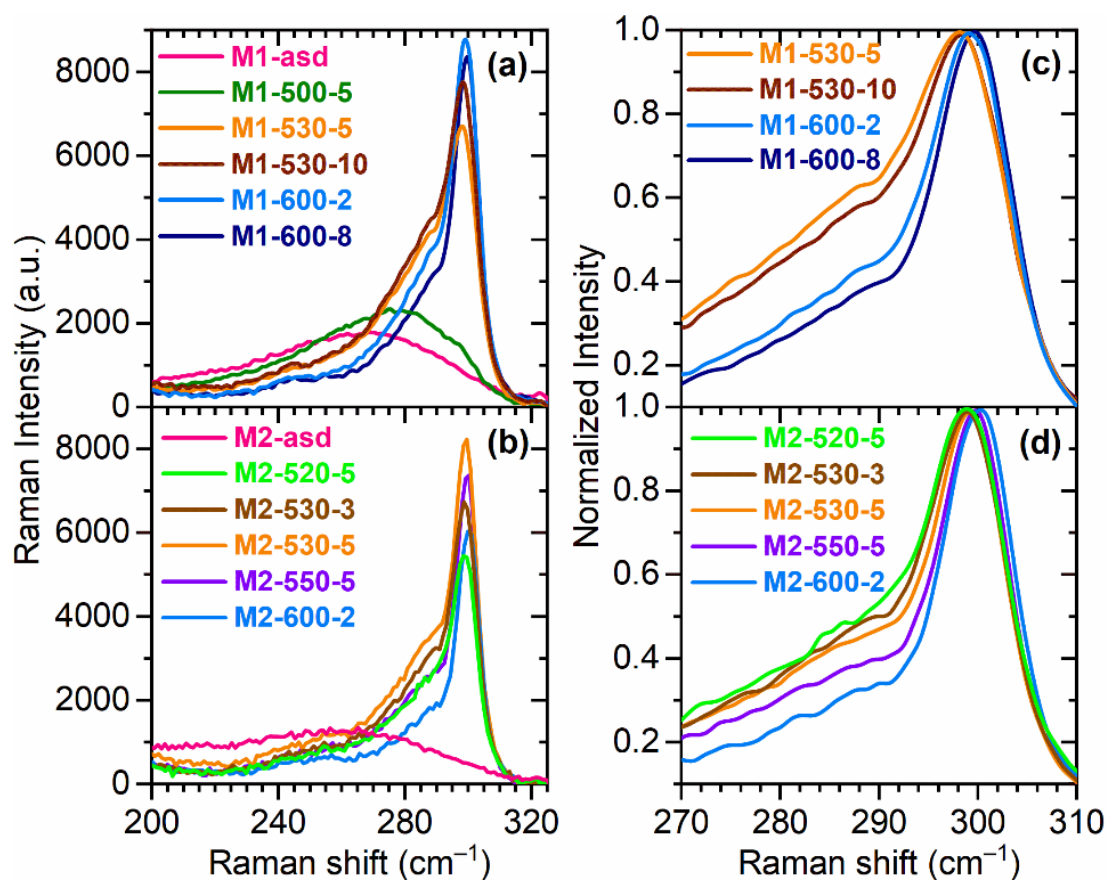


**Figura II.8:** Difractogramă XRD a structurii M2-530-3: maximele de intensitate mare corespund  $\text{HfO}_2$  monocristalizat în comparație cu datele PDF 01-078-0049 (indicate în partea superioară a figurii cu verde). Se observă un maxim secundar legat de reflexia (111) a structurii de diamant poziționat la ~26,8 deg ce sugerează formarea de QD SiGeSn, evidențiat prin săgeată și încercuire în curba XRD pe intervalul 23,5 – 40 deg în partea inferioară a figurii ([50])

Se observă în difractogramă prezența unui maxim secundar legat de reflexia (111) a structurii de diamant, care apare ca un umăr al maximului ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) al  $\text{HfO}_2$ , poziționat la

$\sim 26,8$  deg. Valoarea evaluată de  $26,8$  deg corespunde unei valori  $2\theta$  mai mici față de valorile Ge ( $27,28$  deg în PDF 00-004-4545) și Si ( $28,445$  deg în PDF 01-070-5680) [6], respectiv unei valori  $2\theta$  mai mari față de  $\alpha$ -Sn ( $23,7$  deg în PDF 00-005-0390) [7], indicând formarea NC SiGeSn bogate în Ge, în bun acord cu rezultatele obținute prin HRTEM și împrăștiere Raman. Poziția maximului (111) al SiGeSn de la  $26,8$  deg corespunde unei distanțe interplanare  $d_{111}$  cu valoarea medie de  $0,332$  nm, similară franjei obținută din rezultatele HRTEM.

Continuăm cu rezultatele de structură și compoziție a probelor de tip M1 și M2 obținute prin împrăștiere Raman. Spectrele Raman au fost măsurate cu laser la lungimea de undă de  $325$  nm în UV. În Figura II.9 sunt ilustrate spectrele obținute pe structuri M1 și M2 tratate RTA la diverse temperaturi și durate.



**Figura II.9:** Spectre Raman: (a,b) probe M1 și respectiv M2 proaspăt depuse și tratate RTA; (c,d) spectre normate ale structurilor M1 și respectiv M2, reprezentate în intervalul  $270 - 310 \text{ cm}^{-1}$  corespunzător modului de vibrație Ge-Ge în NC SiGeSn ([111])

Semnalul Raman corespunzător modului fononic Ge-Ge se află în intervalul  $200 - 320 \text{ cm}^{-1}$ . Se observă că spectrul Raman al probei M1-500-5 este caracterizat de un maxim larg de intensitate scăzută. Acest maxim larg indică o ordonare cristalină sub formă de clusteri care apare la începutul procesului de cristalizare (Figura II.9a). În spectrele probelor M1 tratate la  $530$  și  $600$  °C se observă un maxim Raman pronunțat corespunzător formării NC care indică cristalizarea SiGeSn din stratul intermediar (Figura II.9a,c). S-a arătat că prin alierea Sn cu Ge temperatura de cristalizare scade la cel mult  $400$  °C [7],



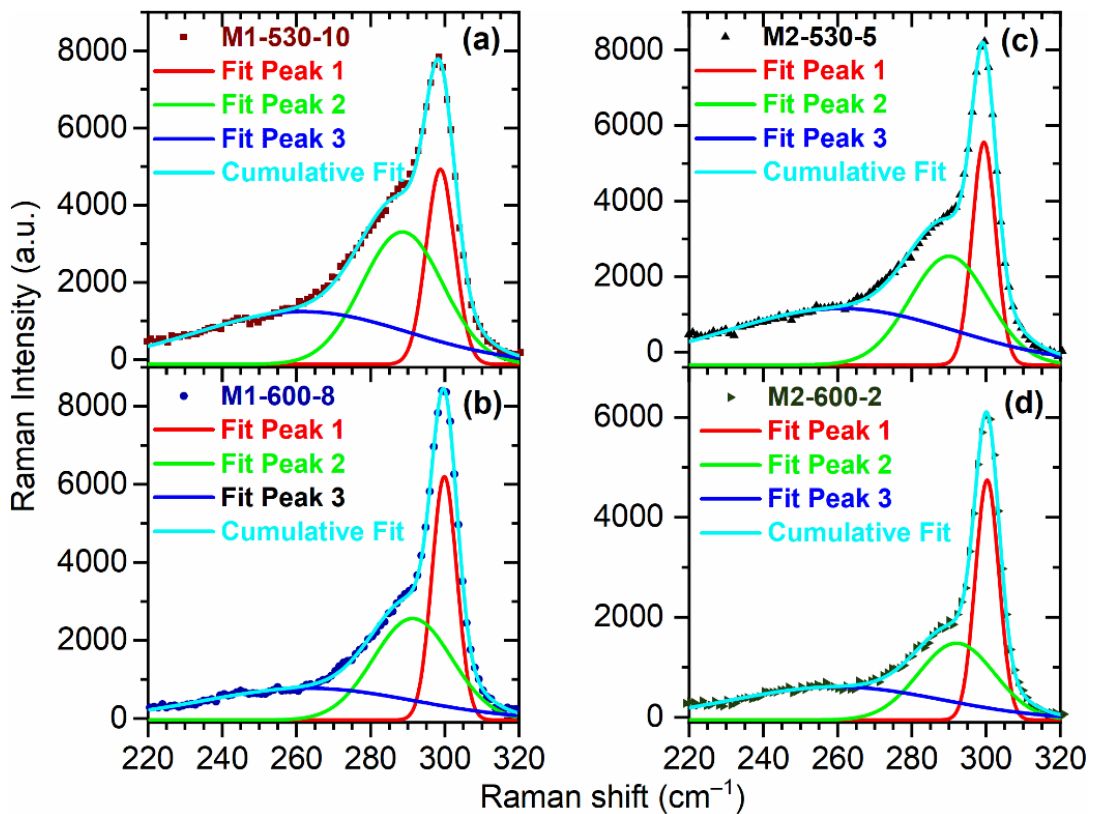
similar modului în care acționează Ge în aliajul SiGe prin scăderea temperaturii de cristalizare [18]. Prin adăugarea unui procent mic de Si în SiGeSn se observă creșterea temperaturii de cristalizare la  $\sim 530$  °C. Se observă în spectrele Raman prezentate că odată cu creșterea temperaturii de tratament RTA de la 530 la 600 °C maximul modului fononic Ge-Ge se îngustează și este deplasat la numere de undă mai mari. Spectrele Raman ale structurilor M2 (Figura II.9b,d) au aspect similar cu cele ale structurilor M1.

S-a efectuat deconvoluția spectrelor Raman prin fitarea cu 3 maxime Gauss în intervalul  $220 - 320$   $\text{cm}^{-1}$  pentru structurile M1 și M2 tratate RTA la 520, 530, 550 și 600 °C. Rezultatele obținute sunt sintetizate în Tabelul II.1.

**Tabelul II.1:** Rezultatele deconvoluției spectrelor Raman cu 3 maxime Gauss: poziționarea maximelor, raportul ariilor maximelor 2 și 3, concentrația de Sn în QD SiGeSn (maxim 2)

Structura	RTA T t (°C) (min)		Poziție maxim 1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Poziție maxim 2 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Concentrația de Sn în QD SiGeSn- maxim 2 (%)	Poziție maxim 3 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raportul ariilor maxim 2 / maxim 3
M1-530-5	530	5	298,62	288,27	12	262,65	1,9
M1-530-10	530	10	298,79	288,54	12	261,68	1,9
M1-600-2	600	2	299,50	290,36	11	265,14	1,4
M1-600-8	600	8	299,84	291,28	10	263,24	1,3
M2-520-5	520	5	299,19	290,12	11	263,19	1,6
M2-530-3	530	3	299,21	289,87	11	262,77	1,6
M2-530-5	530	5	299,41	290,01	11	260,86	1,6
M2-550-5	550	5	299,83	290,38	11	260,40	1,3
M2-600-2	600	2	300,28	292,01	9	259,97	1,0

În Figura II.10 sunt ilustrate exemple de deconvoluții ale spectrelor Raman ale structurilor M1 și M2 tratate RTA la 500 și 600 °C. Maximul Gauss 1 (roșu) poziționat la  $\sim 300$   $\text{cm}^{-1}$  este cel mai intens și corespunde modului fononic Ge-Ge în NC SiGeSn cu concentrații mici de Si și Sn. Maximul 2 (verde) este centrat la  $\sim 290$   $\text{cm}^{-1}$  și corespunde modului de vibrație Ge-Ge din NC SiGeSn cu concentrație mai mare de Sn. Aceste rezultate sunt bine corelate cu cele obținute din HRTEM și anume formarea de QD SiGeSn cu concentrație mică de Sn în stratul intermediar și respectiv formarea de QD SiGeSn cu concentrație mare de 12,5% Sn la interfața stratului intermediar cu straturile de HfO<sub>2</sub> adiacente. Maximul 3 (albastru) este un maxim larg de intensitate redusă centrat la  $\sim 260$   $\text{cm}^{-1}$  și corespunde formării de NP SiGeSn amorfe sau clusteri de SiGeSn (indică o ordine cristalină slabă [6]). Din poziția  $\omega_{\text{Ge-Ge}}$  a maximului 2 s-a evaluat concentrația y de Sn din QD Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>y</sub> folosind formula  $\omega_{\text{Ge-Ge}} = 301 - 19,2x - 93,5y$  [52]. Pentru structurile M1 tratate RTA la 530 °C am obținut valoarea  $y = 12\%$  Sn în NC SiGeSn, în bun acord cu rezultatele HRTEM.

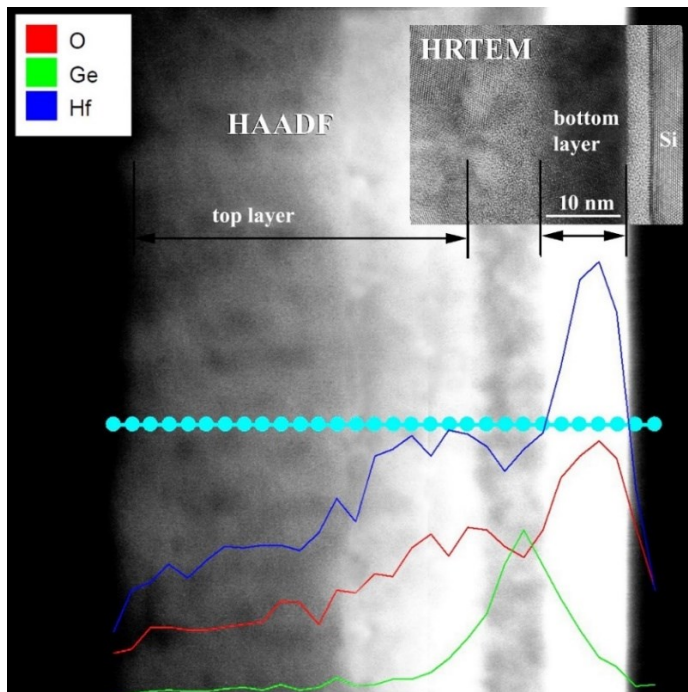


**Figura II.10:** Exemple de deconvoluții ale spectrelor Raman cu 3 maxime Gauss în intervalul  $220 - 320 \text{ cm}^{-1}$  pentru structurile: (a) M1-53010; (b) M1-600-8; (c) M2-530-5; (d) M2-600-2 ([50])

Se remarcă faptul că la temperatura RTA de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  concentrația de Sn scade până la 10% datorită difuziei mai puternice a Sn la temperaturi mai mari de tratament termic, efect demonstrat în filme cu NC GeSn în  $\text{SiO}_2$  [7]. Intensificarea difuziei Sn este evidențiată și prin scăderea raportului ariilor maximelor 2 și 3 odată cu creșterea temperaturii RTA (Tabelul II.1). Deconvoluțiile spectrelor Raman ale structurilor M2 au formă similară structurilor M1 (Figura II.10c,d) și indică de asemenea formarea a două tipuri de NC SiGeSn. Maximul 1 corespunde formării de QD SiGeSn cu concentrație redusă de Sn și Si, iar maximul 2 indică formarea de QD SiGeSn cu concentrații mari de Sn cu valori de 11% pentru probele tratate RTA la  $520 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$  și respectiv de 9% pentru cele tratate RTA la  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aspectul spectrelor Raman în funcție de temperatura RTA și tendința de scădere a concentrației de Sn odată cu creșterea temperaturii de tratament termic a fost evidențiată și în cazul NC GeSn imersate în  $\text{SiO}_2$  [7]. Comportamentul a fost explicat prin procesele de difuzie și segregare care au loc în timpul tratamentului RTA. Formarea NC SiGeSn este explicată prin faptul că difuzia Sn din stratul intermediar SiGeSn-HfO<sub>2</sub> către interfețele cu straturile adiacente de HfO<sub>2</sub> conduce la formarea de NC SiGeSn cu concentrație mare de Sn la interfețe, fapt confirmat și de investigațiile HRTEM. Prin tratament RTA la temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  nanocrystalizarea este mai puternică, dar în același timp sunt favorizate segregarea Sn și difuzia Sn și a Ge în straturile adiacente de HfO<sub>2</sub> conducând la o densitate mai mică de QD SiGeSn cu o concentrație redusă de Sn.

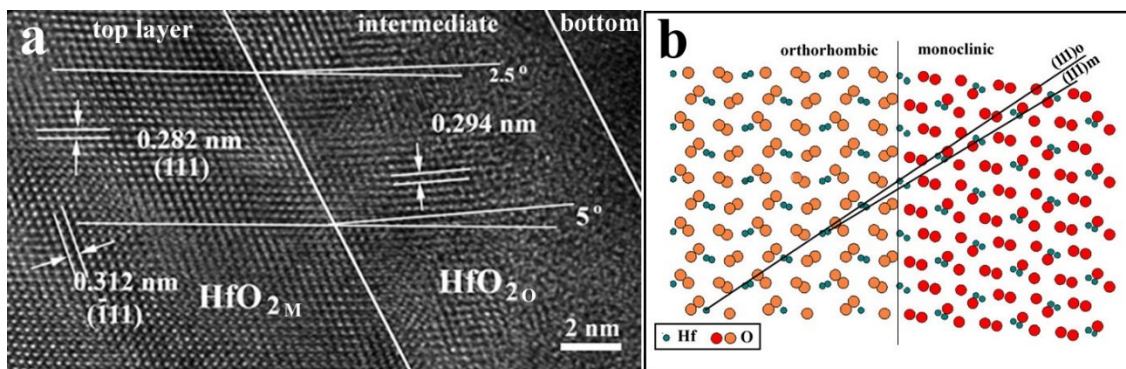
## II.4 Corelații între microstructură și structura energetică a $\text{Hf}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$

În structurile cu 3 straturi formate din  $\text{HfO}_2$ /strat intermediar de  $\text{Ge-HfO}_2$ / $\text{HfO}_2$  după tratamentul termic prin RTA s-au evidențiat modificări în structură care au condus la formarea în stratul intermediar a fazei ortorombice feroelectrice a  $\text{HfO}_2$  dopat cu Ge. Tratamentul termic RTA la 550 și 600 °C conduce la segregarea Ge în stratul intermediar și difuzia atomilor de Ge în straturile adiacente de  $\text{HfO}_2$ , spre deosebire de SiGe care este stabilizat prin formarea stratului bogat în  $\text{SiO}_2$  de la interfața SiGe cu rol de barieră de difuzie pentru Ge. În Figura II.11 sunt prezentate imagini obținute prin microscopie în câmp întunecat (HAADF) suprapuse cu imaginea HRTEM și profilul de compoziție măsurat prin EDX pe o probă tratată RTA la 550 °C. Se observă din linia verde corespunzătoare Ge că atomii de Ge din stratul intermediar sunt dispersați în straturile adiacente de  $\text{HfO}_2$ , producând doparea laterală a straturilor adiacente de  $\text{HfO}_2$  pe o distanță de  $\pm 5$  nm. În timpul cristalizării prin RTA la 550 °C are loc segregarea și difuzia Ge în straturile adiacente de  $\text{HfO}_2$ . A fost elaborat un model care explică transformările care au loc în această structură, în ipoteza că la inițierea nucleației și creșterii rețelei de  $\text{HfO}_2$  în timpul RTA,  $\text{HfO}_2$  cristalizează tetragonal. Această structură tetragonală în timpul procesului de creștere se va modifica printr-o transformare de tip martensitic [53] în structura monoclinică și ortorombică, care depinde de prezența Ge ca dopant și de câmpul de stres. Zona cu  $\text{HfO}_2$  dopat cu Ge va stabiliza faza ortorombică după transformarea de tip martensitic. În straturile adiacente de  $\text{HfO}_2$  (fără dopaj cu Ge) structura rețelei de  $\text{HfO}_2$  se modifică în monoclinic după transformarea de tip martensitic. În Figura II.12a este prezentat un detaliu dintr-o imagine HRTEM pe o probă tratată la 550 °C în regiunea de la interfața strat intermediar SiGeSn- $\text{HfO}_2$ -strat de  $\text{HfO}_2$  de la suprafață.



**Figura II.11:** Imagine HAADF a probei trataă la 550 °C suprapusă peste profilele de compoziție măsurate prin EDX în volumul structurii care indică difuzia Ge din stratul intermediar în straturile adiacente de  $\text{HfO}_2$ . În insert este o imagine HRTEM ce corespunde imaginii HAADF ([53])





**Figura II.12:** (a) Detaliu din imagine HRTEM a probei tratată la 550 °C la interfața dintre stratul intermediar și cel de la suprafața probei; (b) schiță a continuității rețelei din faza M în faza O care indică unghiul de deviație al planelor (111) la tranziția M-O în timpul procesului de creștere a NC HfO<sub>2</sub> ([53])

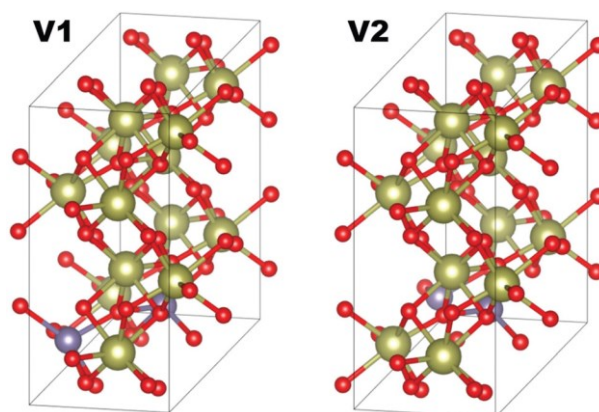
Tranziția continuă a rețelei de HfO<sub>2</sub> de la M la O din straturile adiacente în stratul intermediar se face cu păstrarea planelor (-111) ale rețelei M paralele cu planele (111) ale rețelei O. Unghiul de deviație al direcției planelor (111) din rețeaua M la rețeaua O este cuprins între 2,5 – 5°, în funcție de planul interfeței M/O. Schița ilustrată în Figura II.12b este realizată prin conectarea planelor similare ale atomilor de O din cele 2 rețele M și O, reprezentate în proiecția [110] și a fost realizată pe baza datelor cristalografice ale HfO<sub>2</sub> O (fișa PDF 00-021-0904) și respectiv HfO<sub>2</sub> M (fișa PDF 01-078-0049). Această tranziție M/O apare doar în NC HfO<sub>2</sub> localizate lângă interfețele straturilor adiacente de HfO<sub>2</sub> cu stratul intermediar de HfO<sub>2</sub> dopat cu Ge. Transformarea de tip martensitic este facilitată de prezența câmpului de stres care rămâne în rețeaua de HfO<sub>2</sub> M și O. Câmpul de stres se datorează atât condițiilor de depunere și tratament termic, dar poate fi indus și de segregarea Ge și cristalizarea HfO<sub>2</sub> din stratul de la suprafață.

În imaginile obținute prin HRTEM este dificil să distingem rețeaua T de rețeaua O a HfO<sub>2</sub> datorită distanțelor interplanare foarte apropiate, dar am arătat prin calculul energiei de formare că faza ortorombică este mai favorabilă energetic decât cea tetragonală. Rezultatele de microstructură sunt în bun acord cu cele de structură energetică care s-au obținut prin calcule DFT. S-a urmărit efectul introducerii atomilor de Ge în rețeaua HfO<sub>2</sub> și s-au găsit condițiile (concentrații atomice de Ge și aranjamentul atomilor de Ge) care favorizează stabilizarea fazei ortorombice. Pentru aceasta s-a calculat energia totală pe unitatea de formulă (PFU) a Hf<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> considerând structurile monoclinică (M) – P2<sub>1</sub>/c, ortorombică (O) – Pca2<sub>1</sub> și tetragonală (T) – P4<sub>2</sub>/nmc ale HfO<sub>2</sub> în care o parte din atomii de Hf sunt substituiți cu atomi de Ge. O unitate de formula reprezintă compusul Hf<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cu x concentrație atomică de Ge. Pentru HfO<sub>2</sub> pur fără Ge, calculele energiei totale necesită folosirea unor celule unitate (1x1x1) pentru fazele M, O și T. Totuși, în cazul incorporării atomilor de Ge, se impune folosirea unor supercelule dimensionate corespunzător pentru a obține concentrația atomică de Ge și aranjamentul atomilor pe care îl dorim. De exemplu, o supercelulă 2x1x2 se obține prin dublarea constantelor de rețea a și c a celulei unitate, păstrând constanta de rețea b la aceeași valoare ca în celula unitate. Tabelul II.2 indică dimensiunea supercelulelor folosite în calcule.

**Tabelul II.2:** Dimensiunile supercelulelor folosite în calculele atomistice ale  $Hf_{1-x}Ge_xO_2$  în raport cu concentrația  $x$  de Ge și versiunile de aranjament atomic V1, V2

faza	0% Ge	6.25% Ge		12.5% Ge	
		V1	V2	V1	V2
<b>M, O</b>	1×1×1 sau 2×1×2	2×2×2	2×2×2	2×1×2	2×1×2
<b>T</b>	1×1×1 sau 2×1×2	2×2×2	2×2×4	2×1×2	2×2×2

În Figura II.13 sunt ilustrate ca exemplu modelele celor 2 versiuni de aranjament al atomilor de Ge într-o supercelulă pe rețeaua M a  $HfGeO_2$ . În varianta V1 atomii de Ge sunt intercalați cu cei de Hf, iar în versiunea V2 atomii de Ge formează o pereche.



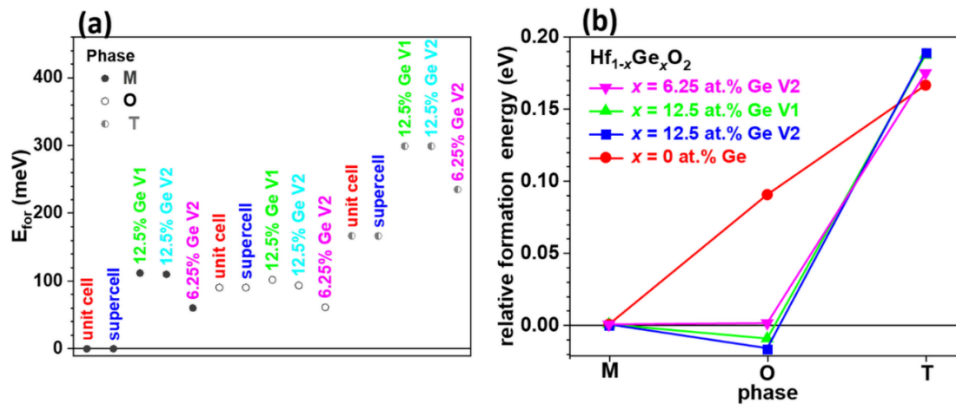
**Figura II.13:** Model atomistic care arată cele 2 aranjamente ale atomilor de Ge (V1 și V2) ale supercelulei  $2 \times 1 \times 2$  a structurii M  $Hf_{1-x}Ge_xO_2$  cu 12,5% Ge (verde – atomi de Hf, roșu – atomi de O; mov – atomi de Ge) ([53])

S-a calculat energia de formare pe unitate de formulă folosind o abordare cu celulă variabilă și relaxarea geometrică a structurilor. Pentru a obține energia de formare a am calculat ca referință energia totală PFU a celulei unitate M:  $E_{HfO_2}^M = -2587.91$  eV. De asemenea am calculat energia de formare PFU a  $GeO_2$  în fază tetragonală –  $P4_2/mnm$   $E_{GeO_2}^T = -3408.23$  eV. Energia de formare a  $Hf_{1-x}Ge_xO_2$  fost determinată utilizând formula:

$$E_{for}(x) = E(x) - (1 - x)E_{HfO_2}^M - xE_{GeO_2}^T \quad (II.4)$$

unde  $E(x)$  este energia totală a celulei unitate de  $HfO_2$  cu  $x$  at.% Ge. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura II.14. Energia relativă de formare a fazei O a  $HfO_2$  PFU pur (față de faza M) este de  $\sim 0,1$  eV și descrește cu dopaj cu Ge (6,25%) și devine negativă la o concentrație de 12,5% Ge. Se observă că faza O (normal metastabilă) este favorabilă din punct de vedere energetic relativ la faza M stabilă, indiferent de concentrația atomică de Ge sau tipul de aranjament atomic, acest fapt datorându-se substituției unora din atomii de Hf cu Rezultatul este în foarte bun acord cu investigațiile de microstructură HRTEM care evidențiază tranziții spațiale ale  $HfO_2$  de la M la O în regiunile care conțin  $HfO_2$

dopat cu Ge și alternarea fazelor M/O în NC HfO<sub>2</sub>. De asemenea se remarcă faptul că energia relativă de formare a fazei T a HfGeO<sub>2</sub> este mai mare decât cea a fazelor M și O cu ~ 0,2 eV, deci faza tetragonală este nefavorabilă energetic.



**Figura II.14:** Rezultatele calculelor atomistice: (a) energia de formare pe unitatea de formulă pentru  $Hf_{1-x}Ge_xO_2$  M, O și T cu diferite concentrații atomice de Ge substituțional și variantă de aranjament al atomilor de Ge (V1 și V2); (b) energia relativă de formare pentru fazele O și T ale  $Hf_{0.875}Ge_{0.125}O_2$  și  $Hf_{93.75}Ge_{6.25}O_2$  în raport cu referința-faza M a  $HfO_2$  pur ([53])

Introducerea prin substituție a atomilor de Ge în rețeaua HfO<sub>2</sub> conduce și la modificarea polarizării formale a HfO<sub>2</sub> dopat cu Ge. Rezultatele calculelor prin metoda fazei Berry a polarizării formale a fazelor M, O și T ale HfO<sub>2</sub> pur și ale HfO<sub>2</sub> dopat cu Ge (6,25 și 12,5%) sunt date în Tabelul II.3. Așa cum era de așteptat, polarizările fazelor M și T ale HfO<sub>2</sub> pur sunt neglijabile, pe când faza O a HfO<sub>2</sub> pur are componentă  $P_y$  nenulă. Substituind atomii de Hf cu cei de Ge în rețeaua HfO<sub>2</sub> O, polarizarea crește semnificativ (de ~11 ori mai mare) în cazul unei supercelule cu 12,5% concentrație atomică de Ge, în varianta V2 de aranjament al atomilor de Ge. Polarizarea formală obținută prin metoda fazei Berry este o mărime cu valori multiple în punctele rețelei cristaline definită modulo cuanta de polarizare, în timp ce polarizarea măsurată experimental (polarizarea efectivă) este definită ca diferența în polarizare în raport cu o structură non-polară luată ca referință.

**Tabelul II.3:** Valorile calculate ale polarizării formale pentru HfO<sub>2</sub> pur (M și T) și pentru supercelulele  $Hf_{1-x}Ge_xO_2$  (faza O) din tabelul II.3

faza	M	T	O			
			0% Ge	12.5% Ge	6.25% Ge	
dopaj	0% Ge	0% Ge	0% Ge	V1	V2	V2
$P_x$ ( $\mu C/cm^2$ )	$-1.6 \times 10^{-3}$	0	$10^{-4}$	8.8	1.4	0.1
$P_y$ ( $\mu C/cm^2$ )	$7.7 \times 10^{-4}$	0	2.2	7.8	-16.5	-7.6
$P_z$ ( $\mu C/cm^2$ )	$-2.8 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-5}$	15.5	16.5	-1.8
$P$ ( $\mu C/cm^2$ )	$1.8 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^{-6}$	2.2	19.5	23.3	7.8



### **III. Corelația proprietăților fotoelectrice ale filmelor și structurilor multistrat cu morfologia și structura cristalină și cu structura energetică**

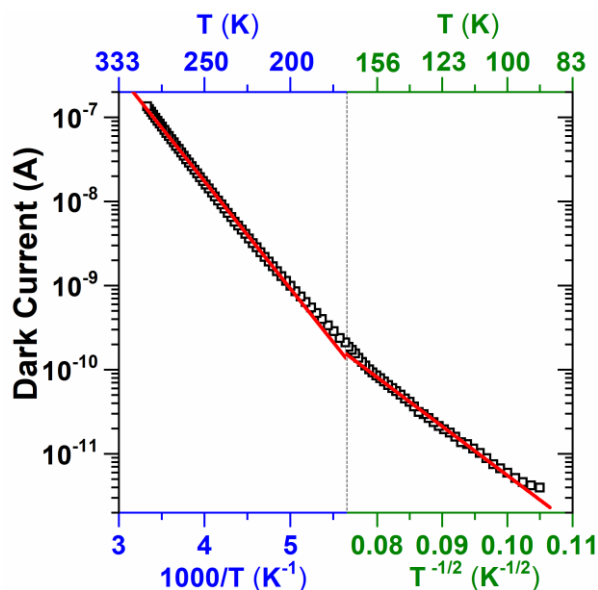
În acest capitol detaliem rezultatele experimentale obținute prin măsurări electrice și fotoelectrice ale sistemelor pe bază de SiGe-TiO<sub>2</sub> prezentate în capitolul II și anume filme cu NC SiGe în TiO<sub>2</sub> și respectiv multistraturi SiGe/TiO<sub>2</sub>, precum și determinarea structurii energetice a NC GeSi și GeSn bogate în Ge prin calcule atomistice.

#### **III.1 Proprietățile electrice și fotoelectrice ale filmelor și multistraturilor pe bază de SiGe-TiO<sub>2</sub>**

Măsurările electrice și fotoelectrice ale probelor pe bază de SiGe-TiO<sub>2</sub> folosind contacte electrice adecvate. Astfel, pe filmele SiGe-TiO<sub>2</sub> au fost depuși electrozi de Al prin evaporare termică în configurație planară. Pe probele ML SiGe/TiO<sub>2</sub> a fost depus prin MS un electrod semitransparent de ITO pe suprafața liberă a probei și respectiv un contact de InGa pe spatele probei, în geometrie sandwich.

Au fost efectuate măsurări ale curentului de întuneric și ale fotocurentului spectral folosind un lanț de măsură dedicat format din criostat optic, controller de temperatură, electrometru cu sursă inclusă, monocromator, amplificator lock-in, modulator optic, lămpi cu halogen (50 și 200 W), lampă incandescentă (20 W), filtre optice trece-sus cu pragul de tăiere la lungimile de undă de 500, 1000, 1150 și 1250 nm pentru eliminarea contribuțiilor armonicilor de ordin superior, wattmetru Thorlabs pentru calibrarea puterii optice incidente. Criostatul optic este dotat cu circuit închis de răcire cu He lichid care permite răcirea până la 10 K, iar iluminarea probei se face printr-o fereastră optică ermetică. Probele sunt introduse în criostat pe ambază de alumina cu electrozi de Au interdigitați.

În continuare prezentăm rezultatele electrice și fotoelectrice ale filmelor de SiGe-TiO<sub>2</sub>. În Figura III.1 este prezentată caracteristica curent de întuneric-temperatură ( $I - T$ ) pe intervalul 90 – 300 K măsurată pe proba tratată RTA la 800 °C la o tensiune aplicată de 3 V. Se poate observa că dependența curentului de întuneric de temperatură are două ramuri. În intervalul de temperaturi 178 – 300 K (temperaturi înalte) curentul are o dependență de tip Arrhenius dată de excitarea termică a electronilor pe stări extinse cu o energie de activare de ~0,25 eV.

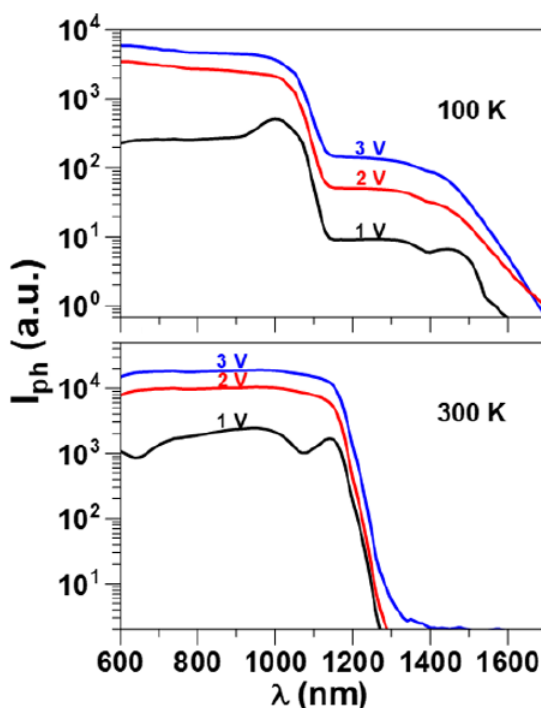


**Figura III.1:** *Dependența de temperatură a curentului de întuneric măsurată pe filmul de GeSi-TiO<sub>2</sub> tratat RTA la 800 °C (la 3 V) ([6])*

Această valoare a energiei de activare care s-a obținut prin „fitarea” caracteristicii  $I - T$  măsurată pe filmele cu NC SiGe în TiO<sub>2</sub> poate fi asociată unor stări locale legate de Ge sau unor stări din matricea de TiO<sub>2</sub>. În intervalul de temperaturi 90 – 177 K (temperaturi scăzute) este dependența curentului este fitată de legea  $I \sim \exp(T_0/T)^{1/2}$  care corespunde unui mecanism de conducție tipic unui semiconductor dezordonat și anume hopping pe distanță variabilă de tip Efros-Shklovskii pe stări aflate în „gap”-ul parabolic Coulomb. Temperatura caracteristică  $T_0 = 1,8 \times 10^4$  K obținută pentru probele cu NC SiGe în TiO<sub>2</sub> are o valoare comparabilă cu cea obținută pentru filmele NC Ge – TiO<sub>2</sub> de  $2,4 \times 10^4$  K [33].

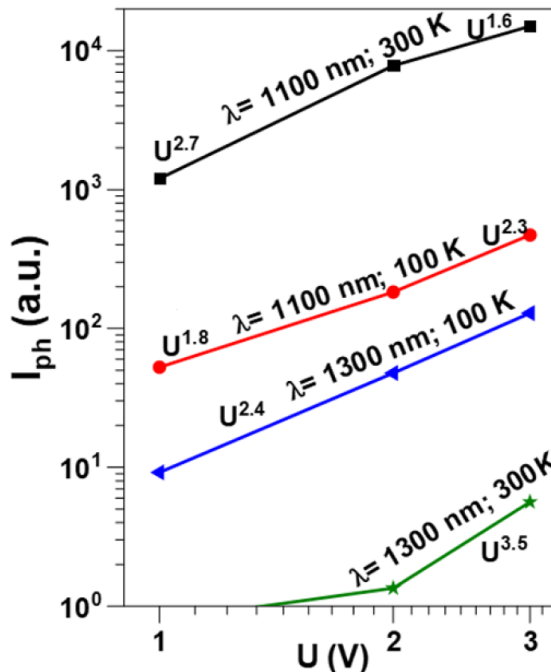
Distribuțiile fotocurentului spectral ( $I_{ph} - \lambda$ ) măsurate la 100 K și RT cu diferite tensiuni aplicate sunt reprezentate în Figura III.2.

**Figura III.2:** *Distribuții spectrale ale fotocurentului măsurate la RT (jos) și 100 K (sus) pe filme cu NC SiGe-TiO<sub>2</sub> cu diferite tensiuni aplicate la iluminare cu lumină monocromatică modulată la 120 Hz ([6])*



În urma tratamentului RTA filmele SiGe-TiO<sub>2</sub> prezintă o fotosensibilitate spectrală extinsă în SWIR. Se poate observa că la 300 K probele sunt sensibile în VIS-SWIR având pragul de sensibilitate de la lungimi de undă mari la 1400 nm. Fotocurentul spectral are o contribuție importantă de la substratul de Si (~1100 nm), prin cuplaj capacitiv dintre film și substrat prin efectul fotovoltaic de suprafață și efectul de poartă. Acest cuplaj capacitiv a fost observat și în cazul filmelor cu NC Ge în TiO<sub>2</sub> [33]. Contribuția principală în extensia pragului fotocurentului spectral în SWIR până la 1400 nm este dată de absorbția fotonilor în NC SiGe bogate în Ge (50-100 nm) localizate la baza filmului, și într-o măsură mai mică de absorbția luminii în NC SiGe (5-20 nm) din regiunea de mijloc a filmului. Sensibilitatea se extinde până la 1700 nm odată cu scăderea temperaturii la 100 K (Figura III.2), iar fotocurentul crește puternic în fereastra 1300 – 1700 nm în SWIR, în timp ce sensibilitatea în domeniul vizibil rămâne practic constantă.

În Figura III.3 sunt prezentate dependențele fotocurentului de tensiunea aplicată ( $I_{ph} - V$  în reprezentare log-log) la iluminare cu lungimi de undă de 1100 și 1300 nm, atât la RT cât și la 100 K.

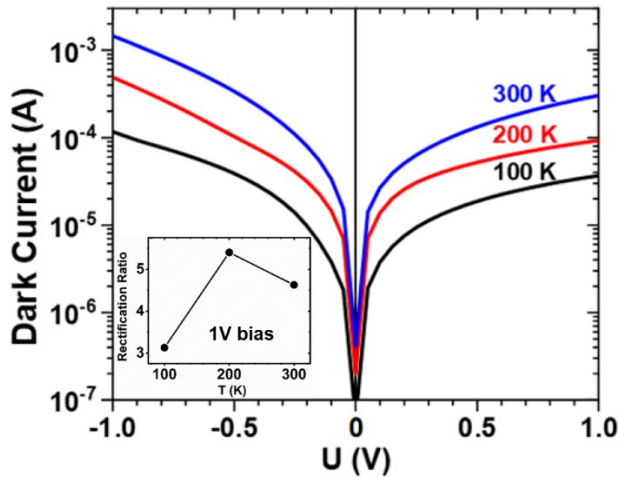


**Figura III.3:** Dependența  $I_{ph} - V$  la iluminare cu 1100 și 1300 nm în reprezentare log-log pentru 100 și 300 K (valorile  $I_{ph}$  sunt extrase din Figura III.2) ([6])

Se remarcă dependența puternică de tensiune a fotocurentului, după o lege de tip putere,  $I_{ph} \sim U^\alpha$  cu  $\alpha > 1$ . Această dependență puternică a fotocurentului de tensiunea aplicată se datorează dopajului electrostatic prin efect de câmp, prin controlul nivelului Fermi, demonstrat de asemenea și în filme cu NC Ge în TiO<sub>2</sub> [33]. Cu alte cuvinte, la aplicarea tensiunii pe proba SiGe-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si-p, între stratul activ și substrat, în stratul de SiO<sub>2</sub> apare un câmp electric care induce încărcarea stratului SiGe-TiO<sub>2</sub>. Acest efect de câmp creează o zonă de sărăcire în stratul activ cu o concentrație mai mică de purtători de întuneric și astfel crește fotoconducția.

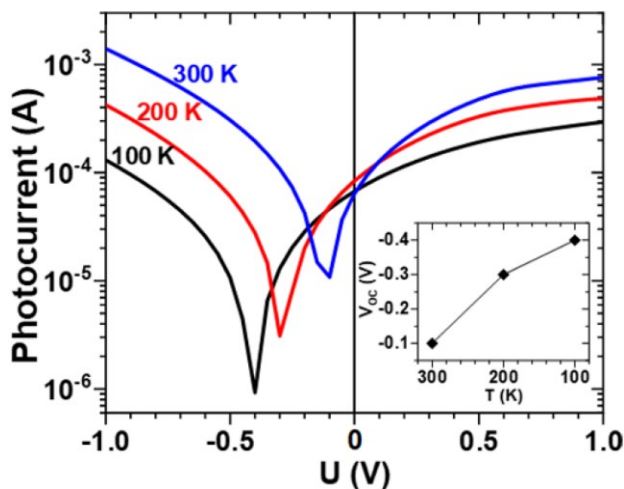


Vom prezenta în continuare proprietățile electrice și fotoelectrice ale structurilor ML  $\text{SiGe}/\text{TiO}_2$ . Caracteristicile  $I - V$  ale curentului de întuneric măsurate la 100, 200 și 300 K pe proba tratată RTA (Figura III.4) prezintă o ușoară asimetrie datorită caracterului slab redresor al heterojuncțiunii care se formează între multistratul  $6x(\text{SiGe}/\text{TiO}_2)$  de tip n și substratul de Si de tip p.



**Figura III.4:** Caracteristici  $I - V$  de întuneric măsurate la 100, 200 și 300 K pe proba ML  $\text{SiGe}/\text{TiO}_2$  tratată RTA; insertul arată factorul de redresare în funcție de temperatură la  $\pm 1$  V ([6])

Curentul de întuneric crește odată cu temperatura, iar factorul de redresare la  $\pm 1$  V este cuprins între 3,11 – 5,40 și are valoarea maximă la 200 K (Figura III.4, insert). Caracterul redresor este demonstrat și de curbele  $I_{ph} - V$  (Figura III.5) măsurate la temperaturi diferite la iluminare cu lampă incandescentă.

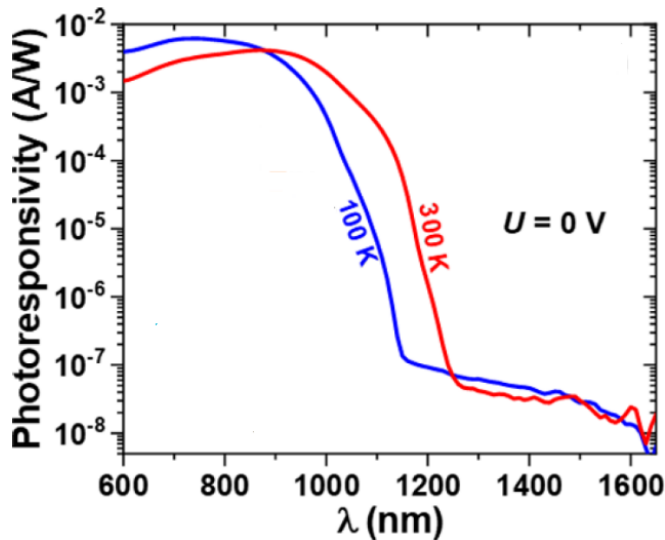


**Figura III.5:** Curbe  $I_{ph} - V$  măsurate la diferite temperaturi pe proba ML  $\text{SiGe-TiO}_2$  tratată RTA la iluminare integrală; insertul arată dependența de temperatură a tensiunii de circuit deschis  $V_{oc}$  ([6])

Tensiunea la circuit deschis  $V_{oc}$  are valori negative și crește în valoare absolută odată cu scăderea temperaturii de la 300 K la 100 K cu 400% (Figura III.5, insert). Se poate observa că fotocurentul la polarizare inversă (tensiune pozitivă pe contactul de ITO) este cu până la un ordin de mărime mai mare decât curentul de întuneric.

Responsivitatea spectrală măsurată în regim fotovoltaic pe proba ML  $\text{SiGe}/\text{TiO}_2$  tratată RTA este prezentată în Figura III.8. Se observă că multistraturile sunt sensibile până la 1600 nm atât la temperaturile de 100 K cât și la 300 K datorită absorbției luminii în NC de SiGe bogate în Ge (concentrația de 77% Ge).





**Figura III.6:** Responsivitatea spectrală a probelor ML SiGe/TiO<sub>2</sub> tratate RTA măsurată în regim fotovoltaic la 100 și 300 K ([6])

Limita de sensibilitate a structurilor ML SiGe/TiO<sub>2</sub> este extinsă mult în SWIR, datorită purtătorilor fotogenerați în NC SiGe bogate în Ge, care sunt stabilizate în raport cu difuzia rapidă a Ge prin formarea unui strat subțire bogat în SiO<sub>2</sub> la interfața NC SiGe-matrice de TiO<sub>2</sub>, cu rol de barieră de difuzie pentru Ge în timpul tratamentului termic prin RTA.

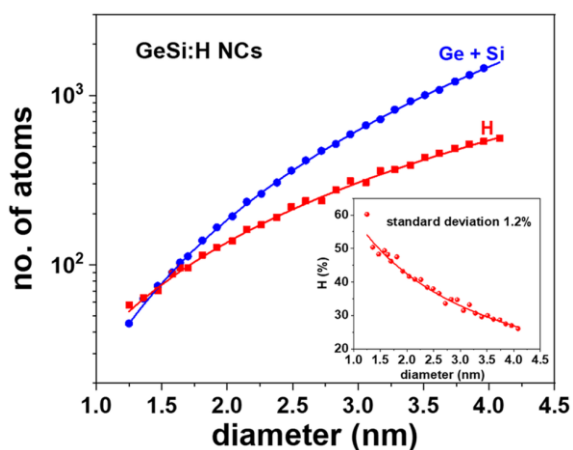
### III.2 Calcule atomistice pentru determinarea structurii energetice a NC GeSi și NC GeSn

În această lucrare am utilizat rezultatele obținute din calcule atomistice pentru determinarea structurii energetice a NC din sistemul Si-Ge-Sn ca o metodă complementară de caracterizare, în vederea stabilirii corelațiilor cu rezultatele experimentale.

Așa cum am arătat în capitolul anterior, din punct de vedere morfologic un NC de GeSi este imersat într-o matrice de TiO<sub>2</sub>. Un model atomistic complet care ar fi mai precis ar include așadar un NC înconjurat de un strat de TiO<sub>2</sub> având cel puțin câteva constante de rețea grosime. Însă proprietățile de structură energetică studiate într-un asemenea model sunt costisitoare ca timp de calcul și convergența lor nu poate fi garantată (energia totală poate ajunge la un anumit pas de calcul pozitivă, deci sistemul nu mai este legat). O soluție care să aibă deviații minime de la acest model care să asigure convergența calculelor este cea unui NC cu suprafața pasivată cu H, fezabilă deoarece s-a demonstrat că NC SiGe:H sunt stabile din punct de vedere structural [54]. Calculele atomistice DFT pentru determinarea structurii energetice a NC GeSi și NC GeSn bogate în Ge pasivate cu H au fost efectuate cu ajutorul pachetului software SIESTA. S-a utilizat aproximația LDA a funcționalei de schimb-corelație a energiei în formalismul self-consistent Kohn-Sham. Parametrii de calcul au fost aleși în urma unor teste de convergență. Energia totală se obține prin diagonalizarea Hamiltonianului efectiv KS considerând temperatura electronică de 300 K în funcția de ocupare Fermi-Dirac. Pentru relaxarea geometrică a NC, am utilizat metoda gradientului conjugat cu o deplasare maximă a atomilor de 0,1 Å la fiecare pas de dinamică moleculară și criteriul mutual exclusiv de oprire de maxim 50 pași de relaxare sau o forță maximă de 0,1 eV/Å. A fost calculată densitatea de stări

(DOS) electronice pentru fiecare NC, definită ca  $g(E) = \sum_i \delta(\varepsilon_i - E)$ , pe unitate de energie și unitate de volum, fără spinul electronic, unde  $\varepsilon_i$  reprezintă valorile proprii ale Hamiltonianului efectiv KS, iar valoarea  $E$  a fost eșantionată în intervalul -15 eV – 10 eV folosind 1000 de puncte intermediare echidistante. Setul de valori proprii calculate permite obținerea valorii benzii interzise ca diferență între cele două valori proprii adiacente nivelului Fermi.

În experimente predomină structura de tip diamant a sistemelor pe bază de SiGeSn, astfel încât în modelarea atomistică a NC GeSi și NC GeSn vom considera această simetrie cristalină. Metoda de construcție a NC sferice de SiGe și GeSn bogate în Ge este similară, pornind de la coordonatele inițiale ale rețelei cristaline a Ge cubic. Suprafața NC este pasivată cu atomi de H. Coordonatele atomice finale ale NC se obțin prin relaxare geometrică, folosind metoda gradientului conjugat. Coordonatele atomice ale NC  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  sferice (pentru fiecare concentrație  $x$  de Ge considerată) au fost generate folosind un soft dedicat dezvoltat în acest sens [55], considerând un cub de simulare cu latura de 10 nm în care este centrat NC, înconjurat de vid. Cubul de simulare are rol de celulă unitate fiind utilizat în calculele cu condiții de periodicitate la limită prin DFT. Au fost construite NC Ge și GeSi sferice cu concentrații de Ge diferite (50, 75, 90 și 95%) pornind de la coordonatele atomice ale rețelei Ge cubic din care s-au decupat sfere de diametre diferite. Pentru a asigura concentrația atomică dorită în NC, o parte din atomii de Ge sunt înlocuiți cu Si în mod aleator, urmând ca după optimizarea geometrică, prin relaxare, să se obțină coordonatele finale ale atomilor din NC. NC GeSi sferice generate au diametre în intervalul 1,25 – 3,96 nm. În modelul considerat pasivarea suprafeței NC este obligatorie pentru a exclude stările de suprafață astfel încât banda interzisă determinată să fie cât mai precisă, dar și pentru a asigura convergența calculelor (energia totală să fie negativă). În Figura III.7 sunt ilustrate dependențele de diametru ale numărului de atomi de H și respectiv Ge/Si din fiecare NC așa cum rezultă din model. Se poate observa că atomii de Ge și Si din NC nu cuprind complet forma sferică. Totuși, densitatea medie de 44,0 atomi/nm<sup>3</sup> a atomilor de Ge și de Si uniform distribuiți în NC sferice este mai scăzută decât densitatea atomilor de Ge în volum de 44,1 atomi/nm<sup>3</sup>. Concentrația atomică de H necesară pentru a pasiva complet suprafața NC atinge valori destul de mari, mai mult de 50% pentru diametre mici, ajungând până la 25% pentru NC de 4 nm corespunzătoare unei valori medii de 10,8 atomi/nm<sup>2</sup> în NC sferic (Figura III.8, insert). Este evident că aceste rezultate sunt independente de conținutul de Si (at.%) ținând cont de modul similar în care sunt generate coordonatele atomilor NC Ge și NC GeSi.



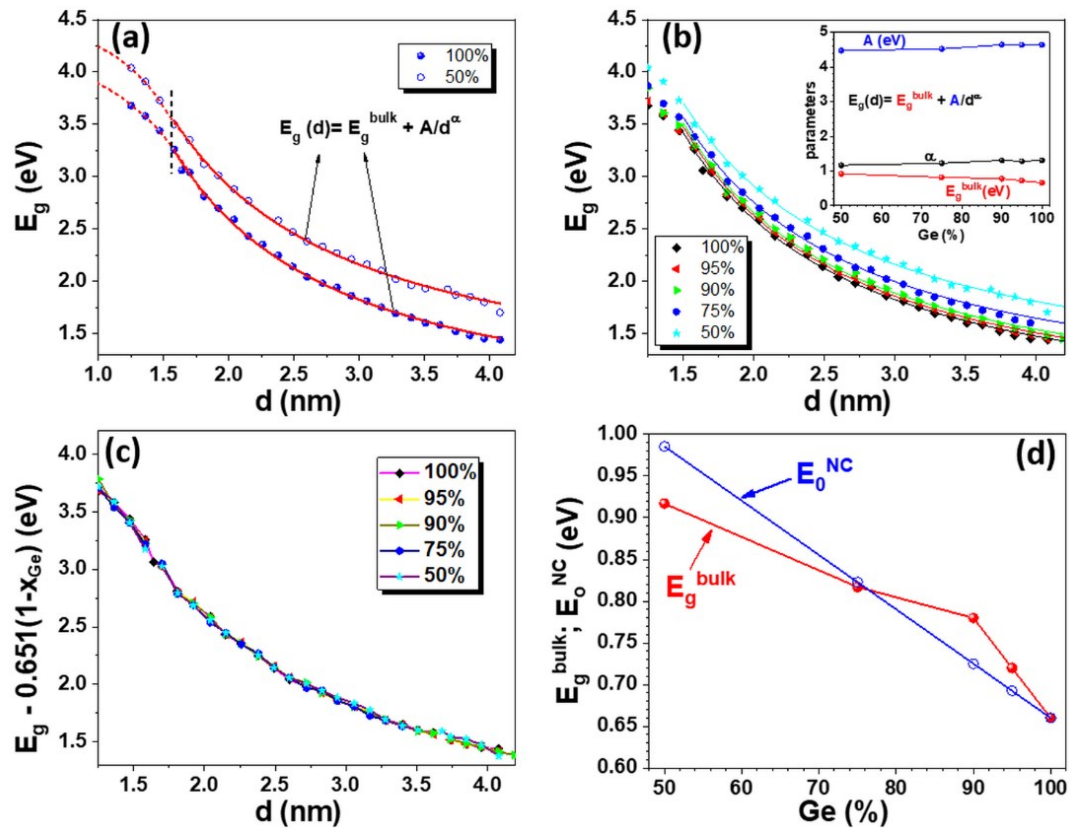
**Figura III.7:** *Dependențele de diametru ale numărului de atomi de Ge+Si (puncte albastre) și ale numărului de atomi de H (pătrate roșii) necesare pentru construcția modelului NC GeSi cu suprafață complet pasivată. În insert: concentrația atomilor de H care pasivează suprafața NC ([55])*

### III.3 Dependența de diametru a benzii interzise a NC GeSi:H și NC GeSn:H

Banda interzisă a NC  $Ge_xSi_{1-x}$  depinde atât de diametrul  $d$  al NC cât și de concentrația  $x$  de Ge. În mod similar cu banda interzisă calculată pentru NC Ge [55], valorile calculate ale benzii interzise a NC GeSi, pentru diametre mai mari de 2 nm, sunt bine descrise de o funcție putere care depinde puternic de diametrul  $d$ :

$$E_g(d) = E_g^{bulk} + A/d^\alpha \quad (III.1)$$

unde  $E_g^{bulk}$  este valoarea asimptotică a benzii interzise a Ge în volum, iar  $A$  și  $\alpha$  sunt parametri de fit. După cum se poate vedea în Figura III.8a care prezintă banda interzisă a NC Ge și a NC  $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ , pentru ambele cazuri la diametre mai mici de 2 nm, creșterea benzii interzise prezintă o tendință de limitare superioară care poate fi atribuită unei diferențe finite între energiile de bonding și antibonding.



**Figura III.8:** (a) și (b) Dependența de diametru  $E_g(d)$  a NC  $Ge_xSi_{1-x}$  cu diverse concentrații atomice de Ge: simboluri – puncte calculate, curba de fit – linii continue cu Ec. III.1; parametri de fit  $A$  și  $\alpha$  – insert în figura (b); (c) Dependențele de diametru ale  $E_g(d)$  deplasate vertical prin scăderea termenului  $0,651(1-x)$  în eV:  $E_g(d,x) = E_0^{NC}(x) + A/d^\alpha$ ,  $E_0^{NC} = 0,66 + 0,651(1-x)$ ,  $A = 4,58$  eV,  $\alpha = 1,25$ ; (d) parametrul  $E_0^{NC}$  din formula de fit generală este comparat cu  $E_g^{bulk}$  al aliajelor  $Si_{1-x}Ge_x$  din Ref. [56]

Legea de fit găsită de noi este valabilă pe un interval de diametre pentru care prima derivată a benzii interzise este monoton crescătoare. Curbele de fit pentru NC GeSi conform Ec. III.1 pentru fiecare concentrație de Ge au o dependență similară puternică de diametru și sunt reprezentate în Figura III.8b, iar parametrii corespunzători  $A$ ,  $\alpha$  și  $E_g^{bulk}$  sunt dați în insert. Dependențele experimentale ale  $E_g^{bulk}$  de concentrația de Ge pentru valorile asimptotice sunt preluate din Ref. [56] (Figura III.8d). Se obțin fluctuații moderate ale parametrilor de fit  $A$  și  $\alpha$  (Figura III.8b, insert). Aceasta sugerează că forma curbei de dependență a benzii interzise de diametrul NC GeSi este slab dependentă de concentrația  $x$  de Ge în intervalul de concentrații studiat. Într-adevăr, dacă toate curbele  $E_g(d)$  calculate sunt deplasate vertical prin scăderea termenului  $0,651(1 - x)$ , curbele se suprapun bine pe curba aferentă NC Ge pur din Figura III.8c. Rezultă că banda interzisă calculată pentru NC  $Ge_xSi_{1-x}$  în funcție de  $d$  și  $x$  poate fi aproximată prin formula:

$$E_g(d, x) = E_g^{Ge}(d) + 0,651(1 - x) \quad (III. 2)$$

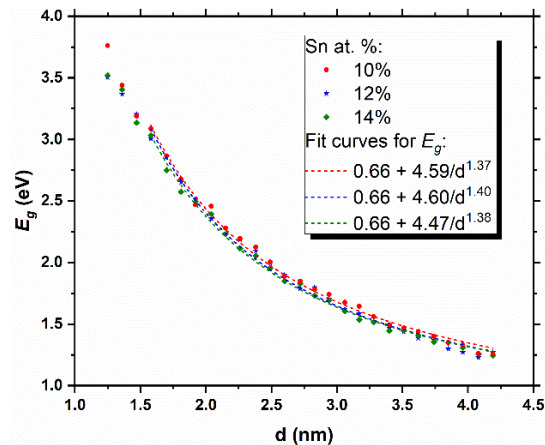
în care  $E_g^{Ge}(d)$  este banda interzisă a NC Ge pur cu diametrul  $d$ . Această invarianță a formei benzii interzise calculată pentru intervalul de diametre (1,5 – 3,9 nm) și intervalul de compoziții investigate (Figura III.8c) este bine descrisă de o funcție putere [55] de forma:

$$E_g(d, x) = E_0^{NC} + 4,58 \cdot d^{-1,25} \quad (III. 3)$$

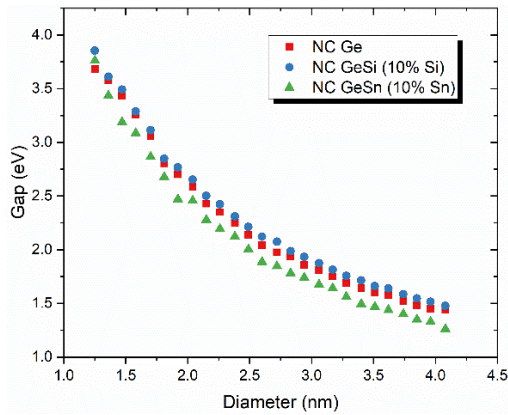
unde  $E_0^{NC} = E_g^{bulk Ge} + 0,651(1 - x)$  și  $E_g^{bulk Ge} = 0,66$  eV. Această valoare asimptotică  $E_0^{NC}$  la diametre mari deviază de la  $E_g^{bulk}$  cu cel mult 0,1 eV și nu reflectă influența schimbării minimului benzii de conducție de la X la L în aliajele de volum  $Si_{1-x}Ge_x$ , cu  $x = 90\%$  (Figura III.8d). Se observă că banda interzisă a NC SiGe este mai mare decât cea a NC Ge pur, pentru diametre de peste 1,5 nm, datorită contribuției Si în modificarea densității de stări a SiGe (Figura III.8b).

Pentru modelarea NC GeSn sferice pasivate cu H am considerat forma alotropă  $\alpha$ -Sn care are aceeași simetrie cu Si și Ge cubic, respectiv structură de tip diamant. Metoda de construcție a NC GeSn și parametrii de calcul sunt similari cu cei utilizați pentru NC GeSi. Au fost generate NC sferice pasivate cu H cu diametre între 1,25 – 4,19 nm, cu concentrații atomice de 10, 12 și 14% Sn în NC GeSn. Dependența benzii interzise de diametru pentru NC GeSn a fost fitată printr-o lege putere similară cu Ec. III.1, curbele de fit fiind ilustrate în Figura III.9.

**Figura III.9:** Banda interzisă în funcție de diametrul  $d$  al NC GeSn cu diferite concentrații atomice de Sn și curbele de fit aferente



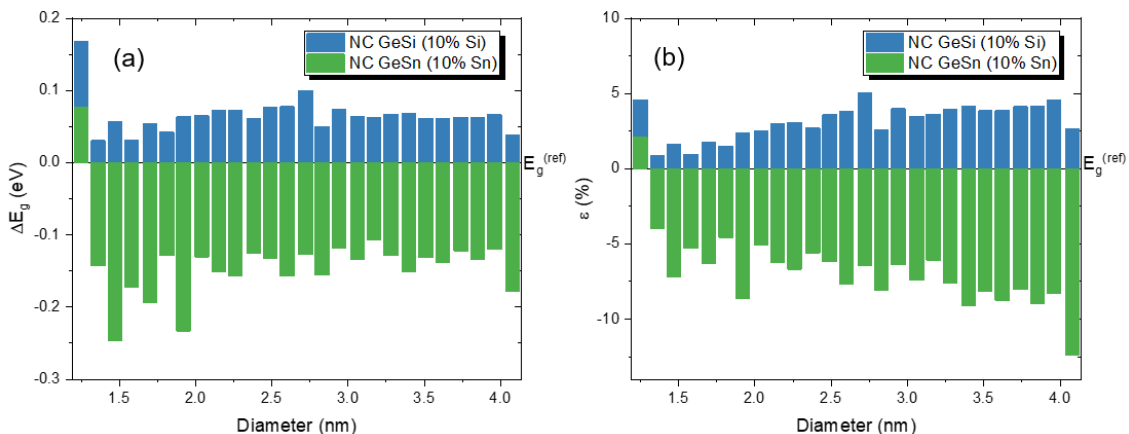
În Figura III.10 sunt reprezentate comparativ valorile benzilor interzise ale NC GeSi și NC GeSn cu concentrație de 90% Ge în raport cu valorile de referință ale NC Ge pur. Se poate observa influența alierii Ge cu Si, respectiv a alierii Ge cu Sn, asupra benzii interzise a NC formate din aceste aliaje, în care Ge este în concentrație ridicată.



**Figura III.10:** Comparăție între banda interzisă a NC GeSi și NC GeSn, cu 90% Ge și respectiv NC Ge pur

Se observă că banda interzisă a NC GeSi este mai mare decât banda interzisă a NC Ge pur, datorită influenței Si care modifică DOS a NC GeSi pentru diametre de peste 1,5 nm. Pe de altă parte, observăm că banda interzisă a NC GeSn este mai mică decât banda interzisă pentru NC Ge pur, datorită prezenței Sn.

În Figura III.11 sunt reprezentate (distribuție statistică) diferențele absolute ale benzii interzise ( $\Delta E_g$ ) și abaterea relativă ( $\varepsilon$ ) aferente raportate la datele de referință pentru NC Ge pur, pentru NC GeSi și NC GeSn, cu 10% Si, respectiv 10% Sn. În medie, pentru diametre mai mari de 1,5 nm, banda interzisă a NC GeSi cu 90% Ge este mai mare cu  $3,29 \pm 1,02\%$  decât banda interzisă a NC Ge. De asemenea, banda interzisă a NC GeSn cu 90% Ge este mai mică decât banda interzisă a NC Ge cu  $7,30 \pm 1,72\%$ . Diferențele absolute sunt cuprinse între 31 – 100 meV în cazul NC GeSi, respectiv între 107 – 233 meV în cazul NC GeSn. Se observă că la aceeași concentrație de Ge, atât diferența absolută cât și cea relativă sunt mai mari pentru NC GeSn față de cele pentru NC GeSi. Acest rezultat confirmă influența mai mare pe care o are Sn asupra densității de stări a Ge pur.



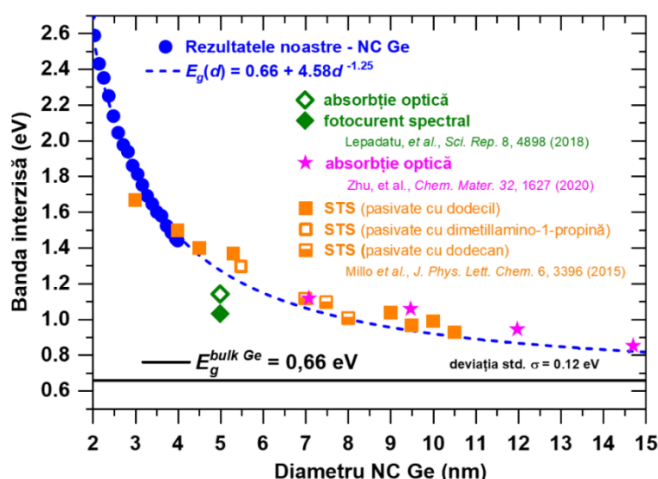
**Figura III.11:** Distribuția statistică în funcție de diametrul NC: (a) diferența absolută și (b) abaterea relativă a benzii interzise a NC GeSi și NC GeSn cu 90 at.% Ge în raport cu valorile benzii interzise a NC Ge pur (luate ca referință)



### III.4 Corelarea proprietăților fotoelectrice cu structura energetică a NC GeSi și NC Ge

Banda interzisă obținută prin calcule atomistice poate fi corelată fie cu valoarea estimată indirect prin metoda grafică Tauc aplicată distribuției spectrale a fotocurentului, fie direct cu valoarea pragului fotocurentului de la lungimi de undă mari, legat de banda interzisă, dacă dorim să estimăm diametrul mediu al NC pentru care țintim o anumită valoare a benzii interzise. Prima dificultate pe care am identificat-o pentru o corelație precisă constă în faptul că nu totdeauna se cunoaște distribuția completă a dimensiunilor și a compoziției NC experimentale. De exemplu, dacă dorim să corelăm pragul fotocurentului de la lungimi mari de undă măsurat la 300 K obținut pe filmele cu NC SiGe-TiO<sub>2</sub> care este  $\lambda = 1400$  nm, echivalent unei energii de 0,86 eV, înlocuind această valoare a energiei în Ec. III.2 și considerând  $x = 0,77$  (conform rezultatelor investigațiilor de compoziție care au arătat formarea de NC SiGe cu 77% Ge), găsim un diametru mediu al NC estimat din curba de fit de  $\sim 35$  nm. Pe de altă parte, așa cum am precizat, rezultatele fotoelectrice indică faptul că extinderea pragului de sensibilitate în SWIR la 1400 nm se datorează absorbției luminii atât în NC SiGe bogate în Ge cu diametre de 50 – 100 nm situate la baza filmului cât și a NC SiGe mai mici (5 - 20 nm) localizate în mijlocul filmului. În acest caz nu avem informații cantitative complete privitor la distribuția de dimensiuni și concentrații ale NC SiGe în film, astfel încât diametrul estimat din curba de fit are un anumit grad de incertitudine. În condiții reale experimentale, acest prag al fotocurentului de la lungimi de undă mari este de asemenea influențat de factori legați de condițiile de preparare cum ar fi existența unor stări localizate în banda interzisă sau de natura și calitatea interfeței NC – matrice.

În cazul NC Ge, extrapolarea curbei de fit la diametre mari au condus la rezultate bine corelate cu datele experimentale, după cum se poate vedea în Figura III.12 în care sunt reprezentate comparativ valorile obținute prin extrapolarea curbei de fit a dependenței benzii interzise a NC Ge de diametru cu valori experimentale raportate în literatură obținute prin diverse metode.



**Figura III.12:** Comparație între curba de fit a dependenței benzii interzise de diametru a NC Ge și date experimentale raportate în literatură până la diametre de 15 nm ([55])

## IV. Concluzii

În lucrarea de față intitulată „Proprietăți fotoelectrice ale nanostructurilor cu SiGeSn în corelație cu structura energetică” prezentată ca teză de doctorat au fost studiate sisteme nanostructurate care constau în filme și structuri multistrat pe bază de NC SiGe și NC SiGeSn imersate în matrici oxidice de TiO<sub>2</sub> și HfO<sub>2</sub>. Aceste studii sunt focalizate pe proprietățile electrice și fotoelectrice ale sistemelor pe bază de SiGe-TiO<sub>2</sub> în corelație cu morfologia și structura cristalină și cu structura energetică a NC de GeSi și GeSn determinată din calcule atomistice. Am analizat, în comparație cu SiGe, modificarea proprietăților de structură și compoziție induse de alierea SiGe cu Sn în sistemul SiGeSn-HfO<sub>2</sub> și am determinat structura energetică a HfO<sub>2</sub> dopat cu Ge, în corelație cu proprietățile de microstructură ale sistemului Ge-HfO<sub>2</sub>. Prepararea probelor s-a efectuat prin depunere prin pulverizare cu magnetron atât pe substrat menținut la temperatura camerei cât și pe substrat încălzit de Si cristalin. Ulterior depunerii probele au fost tratate termic prin tratament termic rapid.

**Straturile pe bază de NC SiGe imersate în matrice de TiO<sub>2</sub>**, de tipul (Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>0.25</sub>, având compoziția Si:Ge 50:50 (vol.) și SiGe:TiO<sub>2</sub> 75:25 (vol.) au fost depuse pe suport de Si oxidat menținut la temperatura camerei și ulterior au fost tratate termic prin RTA. Aceste filme sunt stabilizate termic. La temperatura de 800 °C se formează NC SiGe în matrice formată din NC TiO<sub>2</sub>. În zona de la baza filmului (~20 nm) se formează NC SiGe bogate în Ge (~77%), alungite (50-100 nm) și paralele cu planul filmului. Zona de mijloc (~100 nm) are o structură columnară formată din NC SiGe cu mai puțin Ge (~37,5%) și NC TiO<sub>2</sub> rutil, separate de o matrice bogată în SiO<sub>2</sub>. Stabilizarea NC SiGe se datorează formării unui strat subțire de SiO<sub>2</sub> la suprafața NC cu rol de barieră de difuzie pentru Ge.

Mecanismele de conducție la întuneric în aceste sisteme au fost determinate din curba de fit a dependenței de temperatură a curentului de întuneric. La temperaturi înalte (de la ~178 K la temperatura camerei) domină mecanismul de conducție activat termic descris de o dependență de tip Arrhenius care corespunde excitării purtătorilor pe stări extinse. La temperaturi joase (90 - 177 K), dependența curentului de temperatură este de tipul  $T^{-1/2}$  care corespunde unui mecanism de conducție prin hopping pe distanță variabilă de tip Efros-Shklovskii în prezența gap-ului parabolic Coulomb.

Distribuția spectrală a fotocurentului măsurată în intervalul de lungimi de undă 600 – 1700 nm la temperatura camerei și la 100 K arată că filmele sunt sensibile din domeniul VIS până în SWIR. În fereastra spectrală 1300 – 1700 nm, sensibilitatea crește puternic la 100 K. Pragul de sensibilitate este extins în SWIR până la 1400 nm la 300 K și respectiv până la 1700 nm la 100 K și se datorează contribuției absorbției luminii în

NC SiGe mari bogate în Ge de la baza filmului și într-o măsură mai mică datorită contribuției NC SiGe cu dimensiuni mai mici din zona de mijloc a filmului. Distribuția spectrală a fotocurentului prezintă un maxim poziționat la ~1100 nm datorat cuplajului capacitiv dintre stratul sensibil și substratul de Si. Fotocurentul depinde puternic de tensiunea aplicată (funcție putere  $I_{ph} \sim U^n$ ), consecință a dopajului electrostatic prin efect de câmp.

**Multistraturile pe bază de SiGe/TiO<sub>2</sub>**, de tipul *TiO<sub>2</sub>-cap/6x(Ge/Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>/Ge/TiO<sub>2</sub>)/Si*, au fost depuse pe substrat de Si încălzit la 250 °C pentru formarea de nuclee de SiGe și ulterior au fost tratate termic prin RTA în 2 etape: la 800 °C și apoi la 600 °C care au condus la nucleația în continuare și la cristalizarea fiecărei secvențe de tipul *Ge/SiGe/Ge* într-un strat de SiGe bogat în Ge. La interfețele TiO<sub>2</sub>/SiGe se formează un strat subțire bogat în SiO<sub>2</sub> care constituie barieră de difuzie pentru Ge și conduce la formarea NC SiGe bogate în Ge cu diametre între 6 – 8 nm și de asemenea conduce la stabilizarea termică a structurilor multistrat (~77% Ge).

Caracteristicile *I–V* de întuneric măsurate la 100, 200 și 300 K sunt ușor asimetrice, datorită caracterului slab redresor al heterojuncțiunii *multistrat 6x(SiGe/TiO<sub>2</sub>)* de tip n – *substrat de Si* de tip p. Fotocurentul măsurat sub iluminare cu o lampă incandescentă este cu un ordin de mărime mai mare pe ramura cu polarizare inversă față de curentul de întuneric. De asemenea, sub iluminare, tensiunea fotovoltaică la circuit deschis crește în valoare absolută cu 400 % odată cu scăderea temperaturii de la 300 K la 100 K.

Dependența spectrală a responsivității măsurată în regim fotovoltaic atât la 100 K cât și la 300 K arată că multistraturile sunt sensibile din VIS până în SWIR, până la 1600 nm, datorită absorbției fotonilor în NC SiGe bogate în Ge. Extensia pragului de sensibilitate în SWIR se datorează generării fotopurtătorilor în NC SiGe bogate în Ge, stabilizate prin împiedicarea difuziei rapide a Ge de către stratul bogat în SiO<sub>2</sub> care se formează la interfețele fiecărui strat de SiGe cu straturile de TiO<sub>2</sub> adiacente.

**Structurile pe bază de QD SiGeSn imersate în HfO<sub>2</sub>**, structuri cu 3 straturi de tipul *HfO<sub>2</sub>/strat intermediar (Si<sub>0.05</sub>Ge<sub>0.95</sub>)<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>-HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>* au fost de asemenea depuse pe substrat de Si la temperatura camerei, iar ulterior au fost tratate RTA la temperaturi cuprinse între 325 – 600 °C. La temperatura de 530 °C se formează QD SiGeSn bogate în Ge cu puțin Sn (~2%) în stratul intermediar și QD SiGeSn cu conținut crescut de Sn (~12,5%) la interfețele stratului intermediar cu straturile adiacente de HfO<sub>2</sub>. Prin alierea SiGe cu Sn, temperatura de formare a QD SiGeSn este mai redusă (530 °C) față de temperatura de formare a NC SiGe (800 °C) și respectiv mai mare față de cea corespunzătoare NC GeSn (~400 °C). Adăugarea unei cantități mici de Si (5 at.%) în GeSn conduce la formarea QD SiGeSn stabile termic care au un buget termic redus de formare. În același timp adăugarea de Si la GeSn mărește banda interzisă. Concentrația de 5% Si în SiGeSn găsită de noi asigură formarea de QD SiGeSn stabile termic și cu o bandă interzisă convenabilă. Concentrația de Sn în QD SiGeSn scade (de la 12% la 9%) odată cu creșterea temperaturii de tratament termic datorită intensificării difuziei Sn către suprafața liberă.

**Structurile pe bază de HfO<sub>2</sub> dopat cu Ge** sunt structuri cu 3 straturi de tipul *HfO<sub>2</sub>/strat intermediar Ge-HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>* și au fost depuse pe plachete de Si cu rezistivități de 7 – 14 și 0.2 – 2 Ω·cm și ulterior au fost tratate termic RTA. Aceste structuri au



proprietăți feroelectrice și structură cristalină ortorombică ca urmare a tratamentului RTA. Probele descrise de noi în această lucrare au fost tratate termic la temperaturile de 550 și 600 °C la care are loc segregarea Ge în stratul intermediar și difuzia atomilor de Ge în straturile adiacente de HfO<sub>2</sub>. Tratamentul termic RTA conduce la formarea de HfO<sub>2</sub> cristalin dopat cu Ge, la interfețele stratului intermediar cu straturile adiacente, cu trecere continuă spațială (în același NC HfO<sub>2</sub>) de la rețeaua monoclinică la cea ortorombică a HfO<sub>2</sub> fapt datorat câmpului de stres creat de Ge și câmpului de stres inițial din structură.

Calcululele atomistice privitor la structura energetică a Hf<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> au demonstrat că, prin substituția atomilor de Hf cu Ge în rețeaua HfO<sub>2</sub> ortorombic, faza ortorombică a HfO<sub>2</sub> dopat cu Ge (cu concentrații de 6,25% și 12,5% Ge) este mai favorabilă energetic decât faza tetragonală. De asemenea, prezența Ge în rețeaua HfO<sub>2</sub> ortorombic crește polarizarea formală a Hf<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, până la o valoare de ~11 ori pentru 12,5 at.% Ge față de polarizarea HfO<sub>2</sub> ortorombic pur, calculată prin metoda fazei Berry.

De asemenea am determinat **structura energetică a NC GeSi și NC GeSn**, ambele tipuri de NC bogate în Ge. Pentru ambele tipuri de NC am considerat NC sferice pasivate cu H cu diametre cuprinse între 1 – 4 nm (apropiate de diametrele determinate experimental). Calcululele au fost efectuate folosind formalismul Kohn-Sham al DFT în aproximația densității locale. Calcululele au fost făcute pentru NC GeSi cu concentrații atomice de Ge cuprinse între 50 – 100% și pentru NC GeSn cu concentrații de Sn cuprinse între 10 – 14%. Procentul de atomi de H necesari pasivării complete a suprafeței NC descrește cu creșterea diametrului NC de la ~50% la diametru de 1,5 nm la ~25% pentru diametru de ~4 nm. Am calculat banda interzisă a NC GeSi în funcție de diametrul  $d$  și concentrația de Ge,  $x_{Ge}$ . Datele calculate au fost „fitate” cu o curbă  $E_g(d, x_{Ge})$  în intervalul de diametre 1 – 4 nm. Se constată că banda interzisă depinde puternic de diametru ( $1/d^{1,25}$ ) și liniar de  $x_{Ge}$ , prin termenul  $0,651(1 - x_{Ge})$ , pe întreg intervalul de diametre și compoziții analizat. La diametre mai mari de 4 nm, valoarea asimptotică a benzii interzise a NC GeSi deviază de la valoarea benzii interzise a aliajului SiGe de volum cu cel mult 0,1 eV. Efectul de confinare cuantică a fost evidențiat în calcululele densității de stări a NC Ge<sub>0,5</sub>Si<sub>0,5</sub>, banda interzisă crescând cu 2,34 eV (de la 1,70 la 4,04 eV) odată cu descreșterea diametrului de la 4 la 1 nm. La diametre mai mari de 1,5 nm, banda interzisă a NC GeSi este mai mare decât cea a NC Ge ca urmare a contribuției Si la modificarea densității de stări a Ge. Dependența benzii interzise a NC GeSn de diametru este similară cu cea obținută în cazul NC GeSi. Prin calculul diferențelor statistice ale benzii interzise ale NC GeSi și NC GeSn, ambele cu 90% Ge, am arătat că Sn are o influență mai mare decât Si în modificarea benzii interzise. Prezența a 10% Sn în NC GeSn scade banda interzisă în medie cu 7,3%, iar prezența a 10% Si în NC GeSi crește banda interzisă cu doar 3,3%, față de banda interzisă a NC Ge, de referință.

Calcululele atomistice pentru NC din sistemul Si-Ge-Sn permit corelarea rezultatelor obținute prin extrapolarea curbei de dependență  $E_g(d, x_{Ge})$  la diametre relativ mari, cu datele obținute din experiment. Astfel, se corelează banda interzisă obținută din calculule atomistice cu banda interzisă determinată experimental din curbele spectrale ale fotocurentului (metoda Tauc) și/sau direct din valoarea pragului de la lungimi de undă mari. Certitudinea acestei corelații este dificil de evaluat pentru structuri cu NC cu distribuție largă de dimensiuni și cu compoziții variabile. În cazul nostru, rezultatele calculate pentru NC Ge cu diametre până la 15 nm sunt în bun acord cu datele experimentale raportate în literatură, cu o deviație standard de numai 0,12 eV.



## V. Lista contribuțiilor proprii

### V.1 Lucrări publicate în reviste

#### Reviste cotate ISI

##### *Lucrări în tematica tezei*

1. O. Cojocaru, A.-M. Lepadatu, G. A. Nemnes, T. Stoica, M. L. Ciurea (2021) Bandgap atomistic calculations on hydrogen-passivated GeSi nanocrystals, *Sci. Rep.* **11**, 13582  
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92936-z> IF = 4,997; AIS = 1,208
2. A.-M. Lepadatu, C. Palade, A. Slav, O. Cojocaru, V. A. Maraloiu, S. Iftimie, F. Comanescu, A. Dinescu, V.S. Teodorescu, T. Stoica, M.L. Ciurea (2020) Influence of SiGe nanocrystallization on short-wave infrared sensitivity of SiGe-TiO<sub>2</sub> films and multilayers, *J. Phys. Chem. C* **124**, 25043  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06290> IF = 4,126; AIS = 0,969
3. C. Palade, A. Slav, O. Cojocaru, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea, A.-M. Lepadatu (2022) SiGeSn quantum dots in HfO<sub>2</sub> for floating gate memory capacitors, *Coatings* **12**, 348  
DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings12030348> IF = 3,236; AIS = 0,410
4. I. Stavarache, O. Cojocaru, V. A. Maraloiu, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea (2021) Effects of Ge-related storage centers formation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enhancing the performance of floating gate memories, *Appl. Surf. Sci.* **542**, 148702  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148702> IF = 7,392; AIS = 0,848

**IF (cumulat) = 19,751; AIS (cumulat) = 3,435**

##### *Alte lucrări*

1. C. Palade, A.-M. Lepadatu, A. Slav, O. Cojocaru, A. Iuga, V. A. Maraloiu, A. Moldovan, M. Dinescu, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea (2021) A nanoscale continuous transition from the monoclinic to ferroelectric orthorhombic phase inside HfO<sub>2</sub> nanocrystals stabilized by HfO<sub>2</sub> capping and self-controlled Ge doping, *J. Mater. Chem. C* **9**, 12353  
DOI: <https://doi.org/10.1039/D1TC02921E> IF = 8.067; AIS = 1,225

## Reviste indexate ISI

1. A. M. Lepadatu, C. Palade, A. Slav, I. Dascalescu, O. Cojocaru, S. Iftimie, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea, (2020) SWIR photoresponse of SiGe/TiO<sub>2</sub> multilayers with Ge-rich SiGe nanocrystals, IEEE 2020 International Semiconductor Conference (CAS), pp. 235-238  
DOI: <https://doi.org/10.1109/CAS50358.2020.9268020>
2. I. Dascalescu, O. Cojocaru, I. Lalau, C. Palade, A. Slav, A. M. Lepadatu, S. Lazanu, T. Stoica, M. L. Ciurea (2019) Controlling SWIR photosensitivity limit by composition engineering: from Ge to GeSi nanocrystals embedded in TiO<sub>2</sub>, IEEE 2019 International Semiconductor Conference (CAS), pp. 37-40  
DOI: <https://doi.org/10.1109/SMICND.2019.8924034>
3. I. Stavarache, P. Prepelita, I. Lalau, O. Cojocaru, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea (2019), High performance NIR photosensitive films of Ge nanoparticles in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> IEEE 2019 International Semiconductor Conference (CAS), pp. 225-228  
DOI: <https://doi.org/10.1109/SMICND.2019.8923942>

## Reviste non – ISI

1. A. M. Lepadatu, I. Stavarache, C. Palade, A. Slav, V. A. Maraloiu, I. Dascalescu, O. Cojocaru, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea, (2022) From Si nanowires to Ge nanocrystals for VIS-NIR-SWIR sensors and non-volatile memories: a review, Annals of the Academy of Romanian Scientists, Series on Physics and Chemistry Sciences, 7, 53  
DOI: <https://doi.org/10.56082/annalsarsciophyschem.2022.1.53>

## V.2 Lucrări prezentate la conferințe

### Conferințe internaționale

1. A. M. Lepadatu, C. Palade, A. Slav, I. Dascalescu, O. Cojocaru, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea (2021) E-MRS Fall Meeting, Online, 20 – 23 septembrie 2021, prezentare orală „*From Ge quantum dots to SiGe nanocrystals with higher stability and extended short-wave infrared sensitivity*”  
DOI: <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.28141.46569>
2. O. Cojocaru, C. Palade, A.-M. Lepadatu, A. Slav, I. Stavarache, V.-A. Maraloiu, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea (2021) APS Materials Challenges for Memory 2021, Online, 11 — 13 aprilie 2021, prezentare poster „*Trilayer non-volatile memory structures with floating gate of SiGeSn nanocrystals embedded in HfO<sub>2</sub>*”  
DOI: <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.10550.83527>

## Conferințe naționale

1. O. Cojocaru, C. Palade, A. Slav, A.-M. Lepadatu, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea (2022) Conferința Științifică de Primăvară a Academiei Oamenilor de Știință din România – Secția Fizică, Online, 7 mai 2022, prezentare orală „*Nanocristale de SiGe imersate în TiO<sub>2</sub> cu fotosensibilitate extinsă în SWIR pentru fotonică*”

Link: <https://www.aosr.ro/wp-content/uploads/2022/09/Conferinta-primavara-2022.pdf>



## Bibliografie

- [1] M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, D. V. Talapin (2016) The surface science of nanocrystals, *Nat. Mater.* **15**, 141
- [2] S. Wirths, D. Buca, S. Mantl (2016) Si–Ge–Sn alloys: From growth to applications, *Prog. Cryst. Growth Ch.* **62**, 1
- [3] S. Saeed, C. de Weerd, P. Stallinga, F. C. M. Spoor, A. J. Houtepen, L. D. A. Siebbeles, T. Gregorkiewicz (2015) Carrier multiplication in germanium nanocrystals, *Light. Sci. Appl.* **4**, e251
- [4] D. M. Zhigunov, A. B. Evlyukhin, A. S. Shalin, U. Zywietz, B. N. Chichkov (2018) Femtosecond laser printing of single Ge and SiGe nanoparticles with electric and magnetic optical resonances, *ACS Photonics* **5**, 977
- [5] Q. Yang, X. Zhao, X. Wu, M. Li, Q. Di, X. Fan, J. Zhu, X. Song, Q. Li, Z. Quan (2019) Facile synthesis of uniform  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy nanocrystals with tunable bandgap, *Chem. Mater.* **31**, 2248
- [6] A.-M. Lepadatu, C. Palade, A. Slav, O. Cojocaru, V.-A. Maraloiu, S. Iftimie, F. Comanescu, A. Dinescu, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea (2020) Influence of SiGe nanocrystallization on short-wave infrared sensitivity of SiGe-TiO<sub>2</sub> films and multilayers, *J. Phys. Chem. C* **124**, 25043
- [7] A. Slav, C. Palade, C. Logofatu, I. Dascalescu, A. M. Lepadatu, I. Stavarache, F. Comanescu, S. Iftimie, S. Antohe, S. Lazanu, V. S. Teodorescu, D. Buca, M. L. Ciurea, M. Braic, T. Stoica (2019) GeSn Nanocrystals in GeSnSiO<sub>2</sub> by Magnetron Sputtering for Short-Wave Infrared Detection, *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 3626
- [8] B. Alharthi, J. Margetis, H. Tran, S. Al-kabi, W. Dou, S. A. Ghetmiri, A. Mosleh, J. Tolle, W. Du, M. Mortazavi, B. Li, H. Naseem, S.-Q. Yu (2017) Study of material and optical properties of  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  alloys for Si-based optoelectronic device applications, *Opt. Mat. Express* **7**, 3517
- [9] L. Zhang, A. M. Agarwal, L. C. Kimerling, J. Michel (2014) Nonlinear Group IV photonics based on silicon and germanium: from near-infrared to mid-infrared, *Nanophotonics* **3**, 247
- [10] H. Durmaz, P. Sookchoo, X. Cui, R. Jacobson, D. E. Savage, M. G. Lagally, R. Paiella (2016) SiGe Nanomembrane Quantum-Well Infrared Photodetectors, *ACS Photonics* **3**, 1978

- [11] J. L. Pura, J. Anaya, J. Souto, A. C. Prieto, A. Rodriguez, T. Rodriguez, P. Periwal, T. Baron, J. Jimenez (2018) Electromagnetic field enhancement effects in group IV semiconductor nanowires. A Raman spectroscopy approach, *J. Appl. Phys.* **123**, 114302
- [12] N. Zhang, S. Wang, P. Chen, L. Zhang, K. Peng, Z. Jiang, Z. Zhong (2019) An array of SiGe nanodisks with Ge quantum dots on bulk Si substrates demonstrating a unique light–matter interaction associated with dual coupling, *Nanoscale* **11**, 15487
- [13] D. Rainko, Z. Ikonic, A. Elbaz, N. von den Driesch, D. Stange, E. Herth, P. Boucaud, M. El Kurdi, D. Grützmacher, D. Buca (2019) Impact of tensile strain on low Sn content GeSn lasing, *Sci. Rep.* **9**, 259
- [14] I. Pelant, K. Kůsová (2019) Towards a germanium and silicon laser: The history and the present, *Crystals* **9**, 624
- [15] Y. Zhao, L. Li, S. Liu, J. Wang, J. Xu, Y. Shi, K. Chen, P. R. Cabarrocas, L. Yu (2020) Germanium quantum dot infrared photodetectors addressed by self-aligned silicon nanowire electrodes, *Nanotechnology* **31**, 145602
- [16] A. F. Zinovieva, V. A. Zinovyev, A. V. Nenashev, S. A. Teys, A. V. Dvurechenskii, O. M. Borodavchenko, V. D. Zhivulko, A. V. Mudryi (2020) Photoluminescence of compact GeSi quantum dot groups with increased probability of finding an electron in Ge, *Sci. Rep.* **10**, 9308
- [17] S. Shi, D. Pacifici, A. Zaslavsky (2021) Fast and efficient germanium quantum dot photodetector with an ultrathin active layer, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 221108
- [18] C. Palade, A.-M. Lepadatu, A. Slav, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea, D. Ursutiu, C. Samoila (2021) Nanocrystallized Ge-Rich SiGe-HfO<sub>2</sub> Highly Photosensitive in Short-Wave Infrared, *Materials* **14**, 7040
- [19] N. Hussain, Y. Yisen, R. U. R. Sagar, T. Anwar, M. Murtaza, K. Huang, K. Shehzad, H. Wu, Z. Wang (2021) Quantum-confined blue photoemission in strain-engineered few-atomic-layer 2D germanium, *Nano Energy* **83**, 105790
- [20] O. Moutanabbir, S. Assali, X. Gong, E. O'Reilly, C. A. Broderick, B. Marzban, J. Witzens, W. Du, S-Q. Yu, A. Chelnokov, D. Buca, D. Nam (2021) Monolithic infrared silicon photonics: The rise of (Si)GeSn semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 110502
- [21] A. Elbaz, D. Buca, N. von den Driesch, K. Pantzas, G. Patriarche, N. Zerounian, E. Herth, X. Checoury, S. Sauvage, I. Sagnes, A. Foti, R. Ossikovski, J.-M. Hartmann, F. Boeuf, Z. Ikonic, P. Boucaud, D. Grützmacher, M. El Kurdi (2020) Ultra-low-threshold continuous-wave and pulsed lasing in tensile-strained GeSn alloys, *Nat. Photonics* **14**, 375
- [22] L. Zhang, H. Hong, K. Qian, S. Wu, G. Lin, J. Wang, W. Huang, S. Chen, C. Li (2022) Controllable synthesis of Si-based GeSn quantum dots with room-temperature photoluminescence, *Appl. Surf. Sci.* **579**, 152249



- [23] S. Siontas, D. Li, H. Wang, Aravind A.V.P.S, A. Zaslavsky, D. Pacifici (2019) High-performance germanium quantum dot photodetectors in the visible and near infrared, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **92**, 19
- [24] I. Stavarache, V. S. Teodorescu, P. Prepelita, C. Logofatu, M. L. Ciurea (2019) Ge nanoparticles in SiO<sub>2</sub> for near infrared photodetectors with high performance, *Sci. Rep.* **9**, 10286
- [25] V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das (2020) Size-dependent photoresponse of germanium nanocrystals metal oxide semiconductor photodetector, *IEEE Trans. Electron. Devices* **67**, 558
- [26] C. Palade, I. Stavarache, T. Stoica, M. L. Ciurea (2020) GeSi nanocrystals photo-sensors for optical detection of slippery road conditions combining two classification algorithms, *Sensors* **20**, 6395
- [27] M. Tkalčević, D. Borščak, I. Periša, I. Bogdanović-Radović, I. Š. Janković, M. Petravić, S. Bernstorff, M. Mičetić (2022) Multiple Exciton Generation in 3D-Ordered Networks of Ge Quantum Wires in Alumina Matrix, *Materials* **15**, 5353
- [28] Y. Li, C. Cui, J. Song, Q. Liu, S. Yuan, C. Zeng, J. Xia (2020) Precisely ordered Ge quantum dots on a patterned Si microring for enhanced light-emission, *Nanotechnology* **31** 385603
- [29] N. Zhang, P. Chen, K. Peng, L. Zhang, T. Liu, J. Yan, Z. Jianga, Z. Zhong (2020) Promising modulation of self-assembled Ge-rich QDs by ultra-heavy phosphorus doping, *Nanoscale* **12**, 13137
- [30] M. Tkalčević, L. Basioli, K. Salamon, I. Šarić, J. S. Parramon, M. Bubaš, I. Bogdanović-Radović, S. Bernstorff, Z. Fogarassy, K. Balázs, M. Petravić, M. Mičetić (2020) Ge quantum dot lattices in alumina prepared by nitrogen assisted deposition: Structure and photoelectric conversion efficiency, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **218**, 110722
- [31] A.-M. Lepadatu, T. Stoica, I. Stavarache, V. S. Teodorescu, D. Buca, M. L. Ciurea (2013) Dense Ge nanocrystal layers embedded in oxide obtained by controlling the diffusion-crystallization process, *J. Nanopart. Res.* **15**, 1981
- [32] A. Slav, C. Palade, A. M. Lepadatu, M. L. Ciurea, V. S. Teodorescu, S. Lazanu, A. V. Maraloiu, C. Logofatu, M. Braic, A. Kiss (2016) How morphology determines the charge storage properties of Ge nanocrystals in HfO<sub>2</sub>. *Scripta Mater.* **113**, 135
- [33] A.-M. Lepadatu, A. Slav, C. Palade, I. Dascalescu, M. Enculescu, S. Iftimie, S. Lazanu, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, T. Stoica (2018) Dense Ge nanocrystals embedded in TiO<sub>2</sub> with exponentially increased photoconduction by field effect, *Sci. Rep.* **8**, 4898
- [34] B. Bonham, G. Guisbiers (2017) Thermal stability and optical properties of Si–Ge nanoparticles, *Nanotechnology* **28**, 245702

- [35] D. Lehninger, F. Honeit, D. Rafaja, V. Klemm, C. Röder, L. Khomenkova, F. Schneider, J. von Borany, J. Heitmann (2022) Size- and position-controlled Ge nanocrystals separated by high- $\kappa$  dielectrics. *MRS Bulletin* **47**, 773
- [36] A. Slav, I. Dascalescu, A.-M. Lepadatu, C. Palade, N. C. Zoita, H. Stroescu, S. Iftimie, S. Lazanu, M. Gartner, D. Buca, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, M. Braic, T. Stoica (2020) GeSn/SiO<sub>2</sub> Multilayers by Magnetron Sputtering Deposition for Short-Wave Infrared Photonics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 56161
- [37] M. L. Ciurea, I. Stavarache, A.-M. Lepadatu, I. Pasuk, V. S. Teodorescu (2014) Electrical properties related to the structure of GeSi nanostructured films. *Phys. Status Solidi B* **251**, 1340
- [38] N. T. Giang, L. T. Cong, N. D. Dung, T. V. Quang, N. N. Ha (2016) Nanocrystal growth of single-phase Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys, *J. Phys. Chem. Solids* **93**, 121
- [39] N Nekić, I. Šarić, K. Salamon, L. Basioli, J. Sancho-Parramon, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Petravić, M. Mičetić (2019) Preparation of non-oxidized Ge quantum dot lattices in amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC matrices, *Nanotechnology* **30**, 335601
- [40] M. Mederos, S. N. M. Mestanza, I. Doi, J. A. Diniz (2015) Effects of temperature and deposition time on the structural and optical properties of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> nanoparticles grown by low pressure chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* **579**, 116
- [41] D. Stange, N. von den Driesch, D. Rainko, S. Roesgaard, L. Povstugar, J.-M. Hartmann, T. Stoica, Z. Ikonic, S. Mantl, D. Grützmacher, D. Buca (2017) Short-wave infrared LEDs from GeSn/SiGeSn multiple quantum wells, *Optica* **4**, 185
- [42] A. Elbaz, D. Buca, N. von den Driesch, K. Pantzas, G. Patriarche, N. Zerounian, E. Herth, X. Checoury, S. Sauvage, I. Sagnes, A. Foti, R. Ossikovski, J.-M. Hartmann, F. Boeuf, Z. Ikonic, P. Boucaud, D. Grützmacher, M. El Kurdi (2020) Ultra-low-threshold continuous-wave and pulsed lasing in tensile-strained GeSn alloys, *Nat. Photonics* **14**, 375
- [43] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonic, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, D. Grützmacher (2015) Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si, *Nat. Photonics* **9**, 88
- [44] D. Rainko, Z. Ikonic, N. Vukmirović, D. Stange, N. von den Driesch, D. Grützmacher, D. Buca (2018) Investigation of carrier confinement in direct bandgap GeSn/SiGeSn 2D and 0D heterostructures, *Sci. Rep.* **8**, 15557
- [45] H.-S. Lan, S. T. Chang, C. W. Liu (2017) Semiconductor, topological semimetal, indirect semimetal, and topological Dirac semimetal phases of Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> alloys, *Phys. Rev. B* **95**, 201201(R)
- [46] E. Ben Dor, N. Francos, Y. Ogen, A. Banin (2022) Aggregate size distribution of arid and semiarid laboratory soils (<2 mm) as predicted by VIS-NIR-SWIR spectroscopy, *Geoderma* **416**, 115819

- [47] P. Pearce, T. Wilson, A. Johnson, N. Ekins-Daukes (2018) Characterization of SiGeSn for Use as a 1 eV Sub-Cell in Multi-Junction Solar Cells, IEEE 7<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pp. 943-948
- [48] A. V. Baranov, A. V. Fedorov, T. S. Perova, R. A. Moore, V. Yam, D. Bouchier, V. Le Thanh, K. Berwick (2006) Analysis of strain and intermixing in single-layer Ge/Si quantum dots using polarized Raman spectroscopy, Phys. Rev. B **73**, 075322
- [49] V. Poborchii, M. Bouabdellaoui, N. Uchida, A. Ronda, I. Berbezier, T. David, C. M. Ruiz, M. Zazoui, R. P. Sena, M. Abbarchi, L. Favre (2020) Raman microscopy and infrared optical properties of SiGe Mie resonators formed on SiO<sub>2</sub> via Ge condensation and solid state dewetting, Nanotechnology **31**, 195602
- [50] C. Palade, A. Slav, O. Cojocaru, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea, A.-M. Lepadatu (2022) SiGeSn Quantum Dots in HfO<sub>2</sub> for Floating Gate Memory Capacitors, Coatings **12**, 348
- [51] P. Moontragoon, P. Pengpit, T. Burinprakhon, S. Maensiri, N. Vukmirovic, Z. Ikonc, P. Harrison (2012) Electronic properties calculation of Ge<sub>1-x-y</sub>Si<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> ternary alloy and nanostructure, J. Non-Cryst. Solids **358**, 2096
- [52] J. H. Fournier-Lupien, S. Mukherjee, S. Wirths, E. Pippel, N. Hayazawa, G. Mussler, J. M. Hartmann, P. Desjardins, D. Buca, O. Moutanabbir (2013) Strain and composition effects on Raman vibrational modes of silicon-germanium-tin ternary alloys, Appl. Phys. Lett. **103**, 263103
- [53] C. Palade, A.-M. Lepadatu, A. Slav, O. Cojocaru, A. Iuga, V. A. Maraloiu, A. Moldovan, M. Dinescu, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea (2021) A nanoscale continuous transition from the monoclinic to ferroelectric orthorhombic phase inside HfO<sub>2</sub> nanocrystals stabilized by HfO<sub>2</sub> capping and self-controlled Ge doping, J. Mater. Chem. C **9**, 12353
- [54] S. B. Qiu, Y. T. Wang, C. C. He, X. L. Deng, X. B. Yang (2020) Structural stabilities and optical properties of Si<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>H<sub>z</sub> nanocrystals, Phys. Lett. A **384**, 126597
- [55] O. Cojocaru, A.-M. Lepadatu, G. A. Nemnes, T. Stoica, M. L. Ciurea (2021) Bandgap atomistic calculations on hydrogen-passivated GeSi nanocrystals, Sci. Rep. **11**, 13582
- [56] Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, NSM Archive - Si-Ge. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe/bandstr.html>, accessed on June 14<sup>th</sup>, 2022