

POLITECNICO DI MILANO  
Facoltà di Ingegneria  
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Fisica



***STUDI E CARATTERIZZAZIONI CHIMICHE E  
MICROSCOPICHE DI ISOLE AD ALTO CONTENUTO DI  
Ge SU SUBSTRATI PATTERNATI DI Si***

Relatore: Prof. Alberto Tagliaferri

Correlatore: Dott.ssa Monica Bollani

Tesi di laurea di:  
Valeria Montuori  
Matr. 734986

Anno Accademico 2010/11



*“Amare sono le radici dell'istruzione, ma dolce ne è il frutto”*

*Aristotele*



# Sommario

<b>Prefazione</b>	<b>7</b>
<b>Capitolo 1: Teoria dello strain</b>	<b>10</b>
1.1 Teoria elastica generale dei solidi.....	11
1.1.1 Modelli di crescita di un film eteroepitassiale.....	14
1.2 Meccanismi di rilassamento.....	19
1.2.1 Rilassamento plastico.....	19
1.2.2 Rilassamento elastico.....	22
1.3 Influenza dello strain sulla struttura a bande.....	23
<b>Capitolo 2: Teoria elastica in strutture 3D</b>	<b>29</b>
2.1 Nucleazione casuale di isole auto-aggregate .....	30
2.2 Evoluzione morfologica di isole <i>strained</i> di Ge su Si (001).....	32
2.3 Crescita Stranki-Krastanov di isole su substrati patternati e potenziali applicazioni.....	34
2.4 Ruolo dei parametri di crescita durante la deposizione di Ge su Si (001).....	38
<b>Capitolo 3: Procedure per la realizzazione dei substrati</b>	<b>41</b>
3.1 Cleaning pre-esposizione e deposizione del resist.....	42
3.2 Esposizione.....	44
3.2.1 <i>Electron Beam Litography</i> in microscopio SEM.....	44
3.2.2 Sviluppo.....	49
3.3 Trasferimento del pattern sul campione.....	49
3.3.1 Dry etching: RIE.....	50
3.3.2 Wet etching.....	53
3.4 Cleaning pre-crescita e deposizione.....	54
3.4.1 Cleaning dry e wet.....	54
3.4.2 Deposizione mediante <i>Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> .....	
(LEPECVD).....	56

<b>Capitolo 4: Tecniche di caratterizzazione</b>	<b>59</b>
4.1 <i>Atomic Force Microscope</i> (AFM).....	59
4.1.1 Setup sperimentale.....	59
4.1.2 AFM: modalità di funzionamento.....	61
4.1.3 Immagini AFM.....	61
4.1.4 Artefatti della punta.....	62
4.2 <i>Scanning Auger Microscope</i> (SAM).....	63
4.2.1 Setup sperimentale.....	63
4.2.2 Interazione elettrone-materia ad effetto Auger.....	65
4.3 Cenni di spettroscopia Raman.....	69
<b>Capitolo 5 : Crescita dei campioni e analisi</b>	<b>72</b>
5.1 Ottimizzazione dei parametri di crescita.....	72
5.2 Risultati di spettroscopia $\mu$ Raman.....	92
5.3 Analisi delle facce esposte .....	94
5.3.1 Elaborazione dei dati e risultati.....	96
<b>Capitolo 6: Stima della concentrazione di Ge mediante wet etching</b>	<b>103</b>
6.1 Wet etching.....	104
6.2 Programma di elaborazione dati.....	106
6.3 Risultati sperimentali.....	113
<b>Capitolo 7 : Stima della concentrazione di Ge mediante spettroscopia Auger</b>	<b>136</b>
7.1 Modello discreto dell'overlayer.....	137
7.2 Risultati sperimentali.....	142
<b>Conclusioni</b>	<b>148</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>151</b>

# Prefazione

Negli ultimi decenni si è assistito ad una grande crescita di interesse nei confronti delle nanostrutture di materiali semiconduttori, in particolare silicio e germanio, per le loro molteplici applicazioni nel campo della micro-elettronica unite alla loro versatilità in termini di ibridazione e miniaturizzazione del prodotto. L'interesse è dovuto alle particolari proprietà che i portatori presentano quando vengono confinati in queste strutture: le dimensioni nanometriche degli aggregati sono compatibili con la lunghezza d'onda di de Broglie per gli elettroni, per cui diventano influenti gli effetti quantistici come la quantizzazione dei livelli, che non si manifestano in altre strutture su più larga scala. La realizzazione di eterostrutture a base  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  richiede particolari accorgimenti durante la fase di crescita, essenzialmente legati alle diverse proprietà chimico-fisiche dei due elementi. In particolare, una differenza del passo reticolare del 4.2 %, che si ottiene con l'accoppiamento di questi due materiali, porta a forme di rilassamento elastico o plastico che diminuiscono le performances elettriche e/o optoelettroniche del dispositivo a eterostruttura. Particolare importanza acquistano gli studi volti a capire e ottimizzare le modalità di rilassamento di strutture a base di SiGe. La deposizione di germanio su silicio avviene tramite una modalità di crescita detta Stranki-Krastanov (SK), in cui la formazione di un sottile wetting layer (WL) pseudomorfo di Ge è seguita dalla creazione di isole tridimensionali. Proprio queste ultime permettono di rilassare, almeno in parte, l'energia elastica accumulata nel sistema a causa del forte disadattamento reticolare tra Ge e Si.

La realizzazione di strutture sotto strain è possibile sia con un approccio definito Bottom Up, tramite crescita su campioni prepatternati, sia con tecniche Top Down in cui le strutture strained sono realizzate mediante processi litografici su un film strained precedentemente cresciuto.

In questo elaborato particolare attenzione sarà posta nei confronti della crescita auto-organizzata di strutture a quantum-dot che, negli ultimi anni, ha suscitato grande interesse per le sue potenziali applicazioni nei dispositivi optoelettronici quali sorgenti a singolo fotone [1], photodetector di radiazioni IR [2] e transistor [3]. Rispetto ai tradizionali dispositivi realizzati con semiconduttori appartenenti ai gruppi III-V, strutture con isole di germanio cresciute su substrati prepatternati di silicio hanno il vantaggio di poter essere più facilmente integrate su supporti tecnologicamente avanzati di silicio [2]. Numerosi studi sono stati condotti sulla fabbricazione di sistemi caratterizzati

dalla formazione casuale di dots su substrati di silicio *flat* (ovvero privi di siti di nucleazione energeticamente più favorevoli), ma una crescita più ordinata e controllata di queste isole ne facilita l'applicabilità.

L'idea di questo progetto è di valutare come la presenza di un'isola ricca in germanio crei zone di strain differente sul silicio. La formazione di zone nel substrato con campi di strain diversi createsi proprio per la presenza di un'isola di Ge, fa sì che esse possano essere utilizzate come canali in cui variare la mobilità di buche o elettroni.

La maggior parte delle attività sperimentali riportate in letteratura si basa su crescite mediante epitassia a fascio molecolare (MBE). In questo lavoro la crescita di film di germanio su substrati patternati di silicio è ottenuta, in collaborazione con il gruppo di crescita del laboratorio L-NESS, attraverso la tecnica Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (LEPECVD). L'utilizzo di una tecnica di deposizione a fase vapore a bassa energia consente, contrariamente ad altre tecniche, di poter variare i parametri di crescita: il rate di deposizione (da un minimo di 0,015nm/s a un massimo di pochi nm/s), la temperatura (650°C-800°C) e lo spessore di germanio depositato [4]. Ciò, in definitiva, si traduce nell'opportunità di ottenere isole con differenti concentrazioni di Ge e dunque in molteplici possibilità applicative. Per la realizzazione di tali strutture si utilizzano substrati di Si (001) patternati mediante litografia a fascio elettronico (EBL) ed attaccati chimicamente (*etchati*) attraverso una tecnica di dry etching (Reactive Ion Etching). Variando la larghezza, la profondità e il periodo dei buchi così realizzati, è possibile intrappolare il materiale depositato in maniera controllata.

L'obiettivo è, pertanto, di dimostrare, seguendo un approccio di tipo Bottom Up, come la tecnica LEPECVD possa essere impiegata per ottenere una crescita controllata su arrays ordinati di isole tridimensionali di  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . A tal fine l'analisi della composizione chimica, eseguita con tecniche di spettroscopia  $\mu\text{Raman}$  e microscopia Auger (effettuate grazie alla collaborazione con il Dipartimento di Scienza dei Materiali e con il Dipartimento di Fisica Sperimentale del Politecnico di Milano) e della coerenza di tali isole mediante etching chimico è di fondamentale importanza, dal momento che ciò influisce in modo rilevante sul comportamento elettrico e ottico del sistema.

Nello specifico, nel primo capitolo di questa tesi saranno illustrate le basi teoriche inerenti alla realizzazione di strutture a quantum-dot. Partendo dalla teoria elastica dei solidi, verrà descritta la crescita e l'evoluzione di isole epitassiali sul sistema SiGe, con particolare attenzione alla teoria dello strain, ai meccanismi di rilassamento elastico e plastico e all'effetto dello strain sulle bande energetiche. Nel secondo capitolo sarà trattata con attenzione la crescita di isole epitassiali di germanio su substrati di silicio patternati, soffermandosi sui parametri che ne influenzano la crescita



e sull'aspetto morfologico di queste ultime.

Successivamente, nel terzo e quarto capitolo, si descriveranno le procedure e la strumentazione utilizzate per la realizzazione delle eterostrutture in questione, con particolare attenzione per gli aspetti chimici di cleaning relativi alla preparativa dei campioni, per la strumentazione impiegata per la loro realizzazione e per le tecniche di indagine microscopica e spettroscopica.

A seguire, nei due capitoli successivi, si descriverà l'aspetto sperimentale di questo progetto con il supporto delle relative analisi. Nel settimo e ultimo capitolo, a sostegno delle analisi effettuate in precedenza, si illustreranno i risultati ottenuti sugli stessi campioni con tecniche di microscopia Auger grazie alla collaborazione con il Dipartimento di Fisica Sperimentale del Politecnico di Milano.

# Capitolo 1

## Teoria dello strain

I semiconduttori eteroepitassiali contengono tipicamente delle deformazioni elastiche, dovute alla differenza tra il passo reticolare, ovvero il *mismatch*, dei due materiali coinvolti nel processo di crescita. Tali deformazioni, a seconda delle entità, possono influenzare in modi differenti le proprietà di queste eterostrutture; ad esempio lo strain può modificare la struttura a bande di un semiconduttore, oppure favorire la creazione di isole e dislocazioni. Da qui l'importanza della teoria dello strain, che ci permette di analizzare in dettaglio le forze che agiscono su un determinato materiale e di conseguenza come esse si ripercuotano sul sistema in esame.

Introdurremo inizialmente la teoria elastica dei solidi che permette di analizzare le forze che agiscono su un solido e, conseguentemente, i cambiamenti introdotti in esso da un punto di vista meccanico. Questi cambiamenti costano energia per il sistema, e possono alterare l'ordine della struttura cristallina. Infatti, per soddisfare la variazione energetica indotta dalla deformazione, la struttura evolve durante il processo di crescita minimizzando la propria energia mediante diversi meccanismi di rilassamento: da un lato un meccanismo di *rilassamento elastico* che riduce l'energia accumulata dal sistema attraverso la formazione di isole; dall'altro un meccanismo di *rilassamento plastico* che introduce difetti e dislocazioni nelle nanostrutture soggette a forti campi di strain.

Una volta analizzate le caratteristiche meccaniche del film cresciuto, è necessario mettere in relazione le deformazioni esistenti con i cambiamenti prodotti sulle bande energetiche del materiale: sarà quindi descritto l'effetto dello strain sulla struttura a bande dei materiali coinvolti nel processo di crescita. In tal modo è possibile realizzare materiali con caratteristiche che soddisfano le nostre esigenze.

# 1.1 Teoria elastica generale dei solidi

Un modo appropriato per iniziare la discussione relativa alle proprietà meccaniche di un materiale è quello di definire, innanzitutto, cosa si intende per *stress*. Quando si applicano delle forze sulla superficie di un corpo, esse agiscono direttamente sugli atomi della superficie. Tali forze sono poi indirettamente trasmesse agli atomi interni del solido attraverso la rete di legami, i quali vengono distorti a causa del campo di stress generato all'interno.

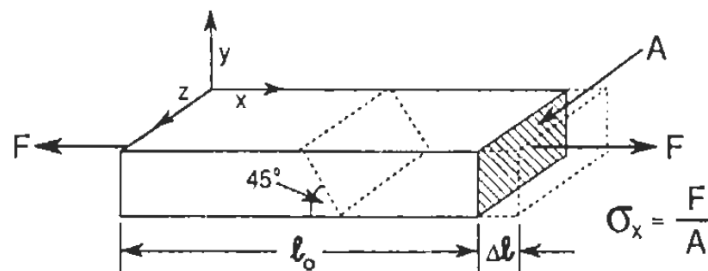


Figura 1.1: L'immagine mostra il modello di un solido soggetto a forze esterne.

Si ipotizzi ora di applicare una forza  $F$  (come in Fig. 1.1) uguale ed opposta ai lati di un solido parallelepipedo: il materiale risulterà in uno stato di equilibrio meccanico, dovuto alla condizione di decompressione raggiunta in seguito alla forza applicata, ma anche in uno stato di stress. Dal momento che il solido è in equilibrio statico, esso può essere sezionato come illustrato nella Fig. 1.2, mostrando come le forze interne possano agire sulla superficie tratteggiata in modo che essa rimanga in una condizione di equilibrio statico.

Definiamo a questo punto lo sforzo normale in direzione  $x$  come la forza che agisce perpendicolarmente alla superficie su cui viene applicata:

$$\sigma_x = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

Allo stesso modo è possibile definire le altre componenti  $y$  e  $z$  dello sforzo.

Se la forza è entrante alla superficie allora si parla di *sforzo compressivo*, che per convenzione si considera negativo, se la forza è uscente invece, si parla di *sforzo tensile*, che per convenzione si considera positivo.

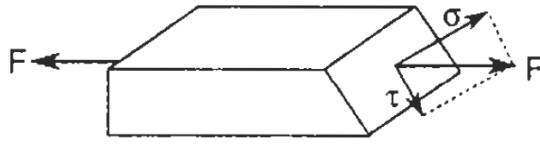


Figura 1.2: La figura illustra il piano di taglio sul quale agiscono le forze e la loro scomposizione in sforzo normale  $\sigma$  e sforzo di taglio  $\tau$ .

Affinché le forze applicate si bilancino, oltre allo sforzo normale, è necessario introdurre lo sforzo di taglio  $\tau$ , responsabile della deformazione plastica dei materiali cristallini. Solitamente esso è sempre accompagnato da due pedici: il primo indica il piano in cui tale sforzo è applicato; il secondo, invece, identifica la direzione della forza in tale piano. Per cui lo sforzo di taglio  $\tau_{xy}$ , ad esempio, indica una forza applicata sul piano x e diretta lungo la direzione y. A seconda del piano in cui viene applicata la forza F, si ottengono degli andamenti di  $\sigma$  e  $\tau$  differenti. Le due componenti vettoriali dello sforzo, relative alla superficie in esame, sommate tra di loro consentono di riottenere la forza F inizialmente applicata sul solido.

Gli sforzi applicati sui piani producono delle deformazioni del materiale soggetto a tali forze. Uno sforzo di tipo tensile applicato nella direzione x, produce un allungamento da  $l_x$  a  $l_x + \Delta l_x$ . Se le deformazioni nel solido sono piccole, lo studio delle proprietà elastiche di un sistema si semplifica, dal momento che in tali condizioni esiste una relazione lineare tra sforzi e deformazioni. È possibile, perciò, legare lo sforzo applicato all'allungamento prodotto attraverso la legge di Hook:

$$\sigma_x = \frac{\Delta l_x}{l_x} E \quad (1.2)$$

dove  $E$  è il modulo di Young ed è un coefficiente di deformazione elastica caratteristico del materiale. Solitamente tale coefficiente vale 130 GPa per il silicio e 105 GPa per il germanio. Se

definiamo  $\epsilon_x = \frac{\Delta l_x}{l_x}$  l'allungamento relativo subito dal solido, l'espressione precedente si

semplifica così:

$$\sigma_x = \epsilon_x E \quad (1.3)$$

L'allungamento di una dimensione causa tuttavia un effetto di strizione lungo le altre direzioni perpendicolari ad essa, che subiscono quindi una contrazione anche se non vi è stress applicato. Tale contrazione può essere calcolata considerando il coefficiente di Poisson:

$$\nu = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} \quad (1.4)$$

Di conseguenza si ottengono le strizioni per gli altri due assi coinvolti  $\varepsilon_y = -\nu\varepsilon_x$  e  $\varepsilon_z = -\nu\varepsilon_x$ .

Il valore della costante di Poisson è  $\nu=0.3$  per silicio e germanio e, pertanto, il volume non si conserva se sottoposto a sforzo.

In generale, per un solido isotropo, è possibile calcolare gli allungamenti relativi di un solido soggetto a forze applicate su tutti e tre gli assi con le seguenti equazioni, che tengono conto dell'effetto di strizione nelle direzioni ortogonali a cui lo sforzo è stato applicato.

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{\sigma_x}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_y + \sigma_z) \\ \varepsilon_y &= \frac{\sigma_y}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_z) \\ \varepsilon_z &= \frac{\sigma_z}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y)\end{aligned}\tag{1.5}$$

Anche gli sforzi di taglio inducono delle deformazioni che consistono in inclinazioni dei piani perpendicolari a quello in cui tale sforzo è stato applicato. Questi sforzi non modificano il volume totale del solido e sono definiti attraverso la tangente dell'angolo di deformazione  $\alpha$ . Indicando perciò con  $\gamma = \tan \alpha$  la deformazione imposta sul solido, si possono definire le tre componenti relative allo sforzo di taglio per un solido isotropo come:

$$\begin{aligned}\gamma_{xy} &= \frac{\tau_{xy}}{\mu} \\ \gamma_{yz} &= \frac{\tau_{yz}}{\mu} \\ \gamma_{zx} &= \frac{\tau_{zx}}{\mu}\end{aligned}\tag{1.6}$$

dove  $\mu$  è una costante che prende il nome di modulo di taglio ed è definita in relazione al coefficiente di Poisson come  $\mu = E/2(1+\nu)$  [5].

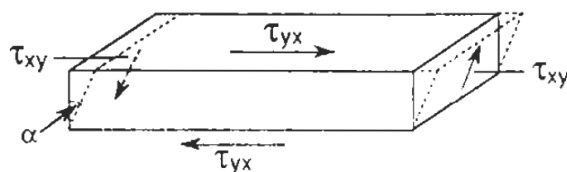


Figura 1.3: L'immagine mostra le varie componenti dello sforzo di taglio che agiscono sul materiale provocandone la deformazione, pur mantenendo costante il volume del solido.

### 1.1.1 Modelli di crescita di un film eteroepitassiale

Durante la fase di deposizione di un materiale semiconduttore su un altro substrato semiconduttore, il primo processo che si verifica quando gli atomi e le molecole entrano in contatto con la superficie del film è un processo di assorbimento superficiale. I processi di assorbimento che possono manifestarsi sono duplici: da un lato un meccanismo di *fisisorbimento*, caratterizzato da una forza di legame debole con la superficie (forze di Van der Waals), dall'altro un processo di *chemisorbimento*, contraddistinto da una forza di legame molto più forte in cui la molecola modifica la propria natura durante la fase di adesione alla superficie. Il processo di crescita di un film semiconduttore su un substrato di un altro semiconduttore è un processo che avviene tipicamente per via chimica e viene definito crescita *epitassiale*. Se si deposita un materiale semiconduttore, ad esempio silicio, su un substrato del medesimo semiconduttore si ha un processo denominato *omoepitassia*. In questo caso la differenza di passo reticolare tra i due film è praticamente nulla e il materiale deposto cresce senza creare difetti che potrebbero essere dannosi per la mobilità dei portatori.

Di maggior interesse nel campo delle applicazioni è, però, la crescita di strutture eterogenee in cui un film di un semiconduttore viene depositato su un substrato di un altro semiconduttore. Questa modalità di crescita viene definita *eteroepitassia* e offre la possibilità di dar vita a numerose famiglie di strutture non omogenee ( semiconduttori del gruppo II o III-V ). In questo lavoro di tesi ci concentreremo essenzialmente su eterostrutture di SiGe per studiarne le potenziali applicazioni.

Prima di approfondire in dettaglio il processo fisico di deposizione è necessario introdurre due parametri fondamentali che influenzano tale processo.

Il primo è il *mismatch reticolare* dato dal rapporto tra la differenza dei passi reticolari del substrato e del film deposto e il parametro reticolare del substrato stesso:

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_s} = \varepsilon_{//} \quad (1.7)$$

Il termine  $f$  è indice del tipo di strain che si manifesta: se  $f < 0$  lo strain è di tipo compressivo e il film deve ridurre il proprio passo reticolare, mentre se  $f > 0$  lo strain è di tipo tensile e il passo reticolare del film aumenta. La compressione o la distensione del film comporta anche una variazione di energia per il sistema di tipo elastica, dovuta essenzialmente alla variazione del volume rispetto al caso nominale.

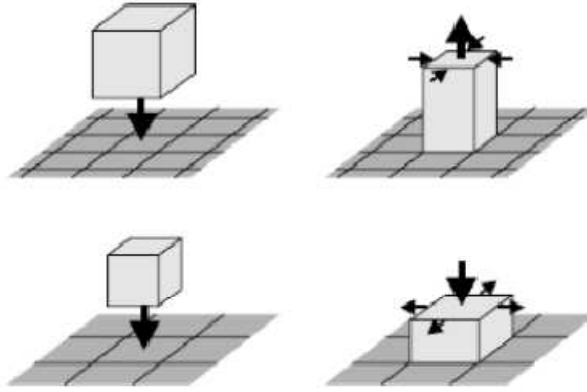


Figura 1.4: La figura mostra un cubo di lato pari al parametro reticolare  $a$ , nel caso in cui esso sia maggiore del parametro reticolare del substrato (sopra) e nel caso in cui esso sia minore (sotto). Nel primo caso il film depositato sarà soggetto a uno strain compressivo, nel secondo caso a uno strain di tipo tensile.

Di conseguenza l'espressione della deformazione subita in direzione ortogonale al piano di crescita è data da:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{2\nu}{(\nu - 1)} \varepsilon_{//} \quad (1.8)$$

Il secondo parametro è la *tensione superficiale*  $\gamma$  che determina l'affinità del materiale depositato col substrato o, in maniera più semplice, in analogia con i fluidi, indica la tendenza del film a bagnare il substrato. Se vi è un mismatch (o misfit) reticolare  $f$  tra substrato e film si origina una competizione energetica tra il contributo dell'energia di strain e quello dell'energia superficiale.

Il processo di crescita di un film cristallino su un substrato anch'esso cristallino si verifica solo nel caso in cui è soddisfatta la seguente relazione:

$$\Delta G = \frac{\Delta G_{fase solida} - \Delta G_{fase vapore}}{V_{in}} < 0 \quad (1.9)$$

dove  $\Delta G$  indica la variazione energetica complessiva di energia libera del sistema normalizzata al volume  $V_{in}$  totale del materiale depositato, e  $\Delta G_{fase solida}$  e  $\Delta G_{fase vapore}$  sono i contributi di energia dati dal materiale che ha già aderito alla superficie e dal materiale circostante che persiste in fase vapore.

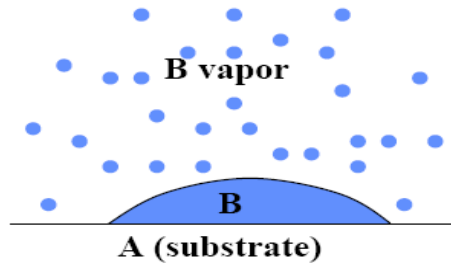


Figura 1.5: L'immagine mostra schematicamente il processo di deposizione per epitassia in cui si indica il substrato con A e il materiale deposto con B. Dalla figura è evidente come durante questo processo il film depositato coesista nella sua fase solida (a contatto con la superficie del substrato) e nella sua fase vapore.

Durante il processo di crescita i due materiali coinvolti interagiscono come segue in Fig. 1.6.

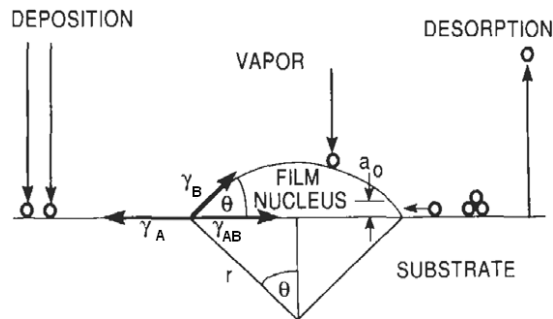


Figura 1.6: Gli atomi possono depositarsi o essere desorbiti: quelli che si depositano nucleano un film con caratteristiche che dipendono dalle tensioni di vapore  $\gamma$  e dall'angolo  $\vartheta$ .

È necessario però che il sistema rispetti la seguente condizione di equilibrio, nota anche come legge di Young:

$$\gamma_A = \gamma_{AB} + \gamma_B \cos \vartheta \quad (1.10)$$

in cui  $\gamma_A$  indica la tensione superficiale del substrato,  $\gamma_B$  la tensione superficiale del materiale cresciuto,  $\gamma_{AB}$  la tensione superficiale di interazione tra i due materiali e  $\vartheta$  l'angolo tra  $\gamma_B$  e  $\gamma_{AB}$  mostrato in Fig. 1.6. A seconda dei differenti valori assunti dall'angolo  $\vartheta$  si distinguono tre differenti processi di crescita: per  $\vartheta = 0$  il sistema si riconduce al caso di crescita omoepitassiale in cui il materiale deposto ricopre, strato dopo strato, il substrato A. Questo tipo di crescita viene detta Frank Van der Merve o anche *layer by layer*. Se invece  $\vartheta > 0$  il materiale deposto tende ad aggregarsi su se stesso in maniera da evitare il contatto con il film sottostante. Questo tipo di crescita dà luogo alla realizzazione di isole sul substrato e prende il nome di Wolmer-Weber o *crescita a isole*. Un terzo caso è quello in cui  $\gamma_A > \gamma_{AB} + \gamma_B$ , definito crescita Stranski-Krastanov



(SK) o *layer più isole*. Dapprima il materiale bagna perfettamente il substrato nei primi strati atomici e viene a crearsi un film pseudomorfo detto *wetting layer*. Questo avviene perché l'interazione con il substrato è molto forte e crea un film continuo. Successivamente, all'aumentare del numero di strati cresciuti, l'interazione con il substrato diviene sempre più debole e, per effetto dello strain, come vedremo in dettaglio nel capitolo 2, aumenta la tendenza alla creazione di isole per minimizzare l'energia del sistema. La nucleazione di queste isole si ottiene quando si raggiunge la dimensione critica dei cluster di atomi depositi, la quale dipende a sua volta anche dalla temperatura del substrato. Questo terzo caso è definito metodo di crescita Stranski-Krastanov [6]. Proprio questo meccanismo di crescita è alla base delle eterostrutture di SiGe realizzate in questo lavoro di tesi.

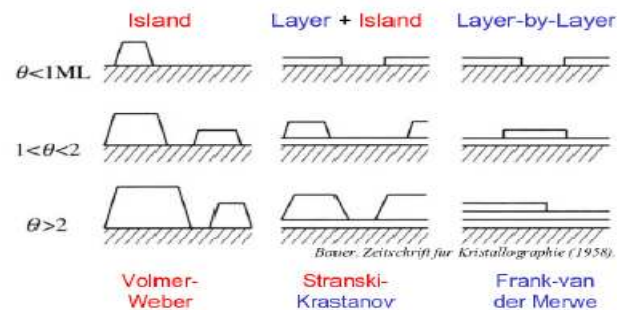


Figura 1.7: La figura mostra una rappresentazione grafica dei tre processi di crescita appena descritti in funzione dello spessore depositato.

Tuttavia, anche la temperatura gioca un ruolo determinante nel tipo di crescita; la temperatura del substrato determina la qualità del film cresciuto, ovvero quanto esso sia più o meno rugoso per effetto della formazione delle isole. In particolare, se il substrato non è sufficientemente riscaldato, il singolo atomo del materiale depositato, una volta che entra in contatto con la superficie, cede la propria energia cinetica attaccandosi in maniera casuale al substrato, accrescendo così la sua rugosità. Viceversa se la temperatura del substrato è troppo elevata, al contatto con la superficie l'atomo tende a distaccarsi nuovamente dal substrato per effetto dell'energia cinetica elevata che esso possiede. La mobilità degli atomi dipende, quindi, sia dell'energia cinetica dei singoli atomi, direttamente proporzionale alla temperatura del gas con cui si depongono, sia dalla temperatura del substrato su cui la deposizione avviene. In Fig. 1.8 è mostrato schematicamente il meccanismo con cui avviene la nucleazione di un'isola: inizialmente gli adatomi che si depositano sul substrato tendono a fermarsi su siti superficiali energeticamente favorevoli e si formano così aggregati di atomi. In seguito il nucleo di atomi accresce le sue dimensioni fino ad arrivare ad un valore critico oltre il quale è più favorevole la formazione dell'isola tridimensionale.

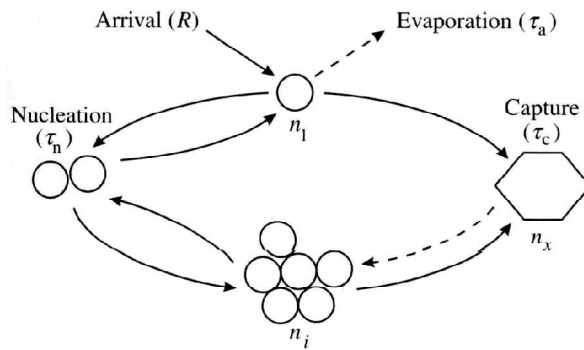


Figura 1.8: Lo schema sopra riportato mostra sinteticamente il processo di deposizione fino ad arrivare alla nucleazione di isole una volta superata la dimensione critica del cluster di adatom.

Oltre all'energia cinetica bisogna considerare anche l'effetto dei legami chimici che possono avvenire con il substrato e le interazioni di tipo fisico dovute a forze di attrazione di Van der Waals. Questi due ultimi fattori contribuiscono a trattenere gli atomi sulla superficie. Tuttavia per effetto dell'energia che gli atomi possiedono, essi possono dar vita a molteplici fenomeni una volta in contatto con il substrato: possono essere assorbiti o desorbiti e possono muoversi sulla superficie aggregandosi o meno in terrazze o isole. La condizione migliore è quella di avere una temperatura intermedia tra i due estremi che consenta agli atomi di riorganizzarsi sulla superficie, riducendone la rugosità. Per diminuire la rugosità e avere un migliore ordine strutturale, si può ricorrere al processo di *annealing* che si basa sul riscaldamento del campione ad elevate temperature per un determinato periodo di tempo al fine di fornire agli atomi l'energia sufficiente per potersi disporre correttamente nella struttura.

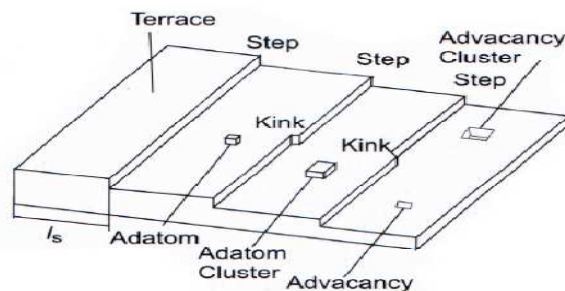


Figura 1.9: Immagine degli elementi della morfologia superficiale che si possono creare durante il processo di crescita.

Tale processo, però, può compromettere la purezza del film cristallino cresciuto. Il riscaldamento del campione può fornire energia cinetica agli atomi del substrato sufficiente da causarne il distacco e la diffusione nel film sopra cresciuto. Viceversa anche gli atomi del film possono diffondere verso il substrato dando vita a interfacce non nette di un nuovo tipo di materiale che si presenta sotto forma di lega e che non appartiene a nessuno dei due materiali coinvolti nella crescita [7].

## 1.2 Meccanismi di rilassamento

Abbiamo visto come durante il processo di crescita eteroepitassiale il sistema accumuli energia all'aumentare dello spessore del materiale depositato. Attraverso semplici considerazioni sull'energia elastica per unità di superficie, dovuta allo strain, è possibile giungere alla seguente formula:

$$\frac{E_n}{\text{sup}} = \frac{E}{(1-\nu)} \epsilon_{//}^2 h \quad (1.11)$$

in cui  $h$  indica lo spessore del film cresciuto e  $\nu$  il coefficiente di Poisson.

Tuttavia, poiché l'energia elastica è direttamente proporzionale allo spessore depositato, il campione non può crescere all'infinito, ma deve trovare una condizione di equilibrio che sia in grado di minimizzare l'energia complessiva del sistema. A tale scopo intervengono differenti meccanismi di rilassamento che tendono a rendere minima l'energia della struttura, operando dei cambiamenti morfologici e di natura cristallina sull'eterostruttura. I meccanismi di rilassamento sono essenzialmente due: uno di tipo *plastico*, che si manifesta per mismatch reticolari non troppo elevati, e uno di tipo *elastico* che si ottiene per mismatch superiori.

### 1.2.1 Rilassamento plastico

Il rilassamento di tipo *plastico* prevede l'introduzione di una o più dislocazioni all'interno del materiale. Durante il processo di crescita, il film cresce sotto lo sforzo causato dal misfit reticolare e accumula sempre di più energia elastica fino a raggiungere uno spessore critico, oltre il quale, non è più favorevole accumulare strain per il materiale. Diviene così energeticamente favorevole per il sistema introdurre delle dislocazioni all'interno del materiale che permettono di non seguire più il passo reticolare del substrato, ma di continuare a crescere con un passo reticolare proprio.

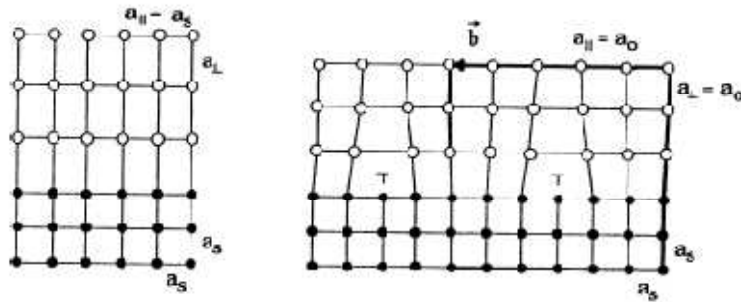


Figura 1.10: La figura a sinistra mostra come, in seguito all'effetto di strain, il film cresciuto assume un passo reticolare parallelo alla superficie uguale a quello del substrato  $a_{||}=a_s$ . Perpendicolarmente assume invece un proprio passo  $a$ . A destra si può osservare che in seguito ad una dislocazione introdotta nel punto T il film è in grado di ritornare al proprio passo reticolare nominale  $a_0$ .

Esistono differenti tipi di dislocazioni: la più semplice, che viene mostrata in Fig. 1.10, consiste in una *edge dislocation*. Questo tipo di dislocazione consiste nel rimuovere un piano cristallino perpendicolare al substrato. In questo modo il sistema risente meno delle forze di strain e ha la possibilità di riarrangiarsi secondo il passo reticolare naturale per gli strati che vengono cresciuti successivamente. Il simbolo T mostra il punto in cui la dislocazione avviene e, di conseguenza, il piano perpendicolare al substrato lungo cui scorre fino alla superficie. Dalla Fig. 1.10 è facile calcolare il vettore di Burgers  $\vec{b}$ , che indica la dimensione e la direzione della distorsione reticolare della dislocazione in un reticolo cristallino. È importante sottolineare che la dislocazione può anche muoversi sotto l'azione di uno stress meccanico.

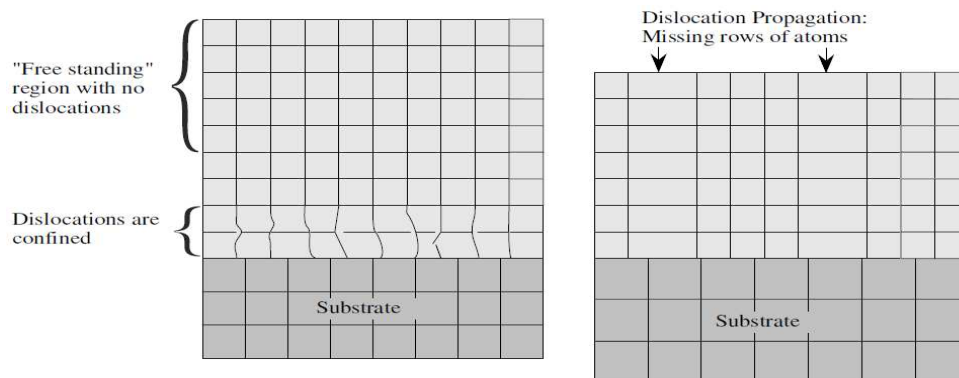


Figura 1.11: Sulla sinistra la figura mostra delle dislocazioni essenzialmente confinate all'interfaccia con il substrato. Nell'immagine sulla destra, invece, le dislocazioni penetrano attraverso l'over-layer rendendo la struttura inutilizzabile per applicazioni optoelettroniche [7].

La linea di dislocazione si muove nel cosiddetto *piano di scorrimento*, diviso dal vettore di Burgers e dalla linea di dislocazione. La quantità di strain rilassato da un insieme di dislocazioni parallele

distanti  $p$  è pari a  $\delta = \frac{b}{p}$ . Di conseguenza lo strain residuo è:

$$\varepsilon_{//} = f \pm \delta \quad (1.12)$$

dove il segno positivo indica uno strain tensile, mentre quello negativo uno strain compressivo. Nel caso in questione del silicio, con una struttura diamantana, la struttura della dislocazione è un po' più complicata. Un sistema più semplice, nel silicio, è quello in cui la dislocazione si forma in profondità e si espande inclinata di  $60^\circ$  lungo il piano (111) fino in superficie. Tali dislocazioni sono definite *threading dislocations*.

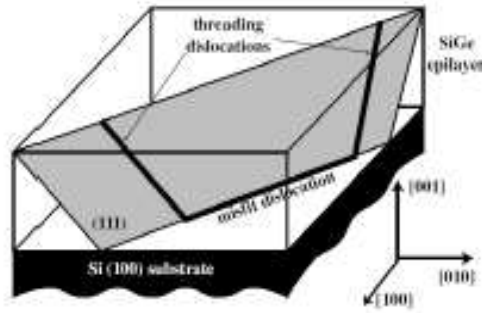


Figura 1.12: Le dislocazioni si formano all'interno del volume e si propagano fino alla superficie lungo il piano (111).

I due piani adiacenti alla dislocazione sono tra loro elettronicamente isolati a causa della dislocazione stessa che non consente legami tra le zone separate. Di conseguenza la mobilità di buche ed elettroni risulta ostacolata. Al centro della dislocazione, il materiale è caratterizzato da legami interrotti e il semiconduttore risulta fortemente distorto a causa di un campo di strain associato ad ogni dislocazione in cui gli atomi sono disposti in posizione fuori equilibrio rispetto ad una struttura priva di difetti. Le dislocazioni rappresentano, inoltre, centri di ricombinazione molto efficienti per i portatori minoritari e possono influenzare la crescita epitassiale del resto del film, in quanto il campo di strain altera il potenziale fisico sulla superficie.

In un sistema ottenuto per via eteroepitassiale è possibile andare a predire a quale spessore è probabile che avvenga la prima dislocazione. Per calcolare lo spessore critico  $h_c$  in questione, è necessario minimizzare la somma delle varie componenti energetiche del film cristallino. Le due principali componenti sono l'energia elastica di strain e l'energia associata alla configurazione in presenza di una dislocazione:

$$E_e = \frac{2\mu_{film}(1+\nu)}{1-\nu} h\varepsilon_{//}^2 \quad (1.13)$$

$$E_d = \frac{\mu_{film}\mu_{substrato}(f-\varepsilon)b}{\pi(\mu_{film} + \mu_{substrato})(1-\nu)} \left(\ln \frac{h}{b} + 1\right) \quad (1.14)$$

Nelle due espressioni  $h$  indica lo spessore del film,  $\nu$  il coefficiente di Poisson,  $\varepsilon$  l'allungamento dovuto all'accoppiamento tra film e substrato,  $f$  il mismatch tra i due materiali,  $b$  la dimensione del vettore di Burgers e  $\mu$  è il modulo di taglio.

Per ricavare lo spessore in cui avviene la dislocazione si calcola la derivata dell'energia totale del sistema e la si eguaglia a zero ottenendo:

$$h_c = \frac{\mu_{substrato} b}{4\pi(\mu_{substrato} + \mu_{film})(1 + \nu)f} \left( \ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (1.15)$$

Pertanto, oltre un certo spessore, diventa energeticamente più conveniente introdurre una dislocazione in quanto il sistema per essere in equilibrio deve trovarsi in condizioni di minima energia.

## 1.2.2 Rilassamento elastico

Il rilassamento di tipo *elastico*, invece, rappresenta un altro metodo con cui il sistema minimizza la propria energia raggiungendo la condizione di equilibrio. Quando siamo in presenza di valori di mismatch superiori rispetto al caso precedente (ovvero del 3-4%), il sistema di rilassamento predominante è quello che prevede una crescita a isole (SK).

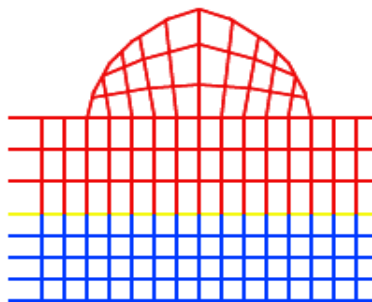


Figura 1.13: Il film depositato (in rosso), al di sopra del substrato (in blu), dopo una crescita di alcuni monolayers (3-4 ML) si rilassa creando l'isola.

Tuttavia questo tipo di rilassamento costa un incremento di energia superficiale in quanto la superficie esposta in seguito alla creazione dell'isola aumenta. Il processo di formazione delle isole si arresta quando il sistema raggiunge la condizione di minima energia. L'energia libera, basata su

teorie di nucleazione, è così espressa:

$$F = F_s + F_e = aV^{\frac{2}{3}} - bV \quad (1.16)$$

in cui  $F_s$  e  $F_e$  sono rispettivamente l'energia libera di superficie e l'energia elastica e  $a$  e  $b$  sono due costanti positive legate ad esse, mentre  $V$  è il volume dell'isola.

Come per il rilassamento di tipo plastico, anche in questo caso è possibile calcolare un fattore in grado di definire la probabilità relativa alla presenza di isole. Raggiunto un determinato volume, detto volume critico  $V_c$ , il film accumula la massima energia libera possibile; da questo punto in poi inizia la formazione di isole. Esiste, però, una correlazione tra il mismatch reticolare e il volume critico: i due sono legati esponenzialmente come  $V_c \approx \varepsilon^{-6}$ . Di conseguenza, maggiore sarà il mismatch minori saranno le dimensioni delle isole che verranno a crearsi [8]. Da notare che durante la deposizione le isole subiscono un processo di trasformazione morfologica che sarà descritto in dettaglio nel capitolo successivo.

### 1.3 Influenza dello strain sulla struttura a bande

Lo strain ricopre un ruolo importante nello studio delle proprietà di base dei materiali semiconduttori. Lo strain biassiale può essere scomposto in due componenti e produce due effetti principali sulle struttura a bande di un materiale: da un lato lo *strain idrostatico*, il quale trasla i livelli energetici equivalenti in maniera equivalente, dall'altro lo *strain uniassiale* che può separare i livelli energetici delle bande degeneri in energia.

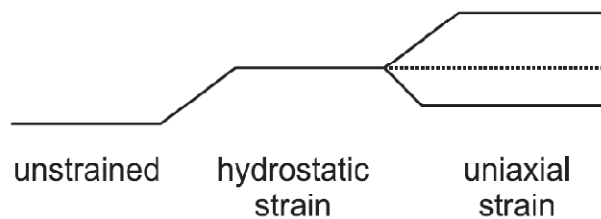


Figura 1.14: La figura mostra una rappresentazione schematica dello strain che agisce su una banda degeneri tre volte. La componente idrostatica sposta in maniera assoluta la posizione energetica della banda, mentre la componente uniassiale elimina la degenerazione separando i livelli energetici.

Lo sforzo applicato ad un semiconduttore, che ipotizziamo isotropo nelle tre direzioni, può essere espresso mediante un tensore di strain  $\epsilon$  per la deformazione biassiale dato dalla somma di un tensore per la componente idrostatica e uno per la componente uni assiale:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp}}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp}}{3} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

La variazione di volume è dovuta essenzialmente alla componente idrostatica, mentre la componente uniassiale o di taglio non produce variazioni di volume. Lo strain idrostatico, che corrisponde alla variazione percentuale di volume del solido  $\frac{\Delta V}{V}$ , è dato dalla traccia del relativo tensore che sarà quindi:

$$\frac{\Delta V}{V}(\text{biassiale}) = \frac{\Delta V}{V}(\text{idrostatica}) = 2\epsilon_{//} + \epsilon_z = \text{Tr}(\epsilon) \quad (1.18)$$

I valori di  $\epsilon_x$  e  $\epsilon_y$  ricavati dalle matrici nella relazione (1.17) sono quindi:

$$\epsilon_x = \epsilon_y = -\frac{1}{3}(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{//}) \quad (1.19)$$

$$\epsilon_z = \frac{2}{3}(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{//}) \quad (1.20)$$

L'effetto dello strain idrostatico e di quello biassiale sulla struttura a bande è trattato mediante la teoria dei *potenziali di deformazione*. Questi potenziali sono stati determinati sperimentalmente e teoricamente per il Si e il Ge. Tuttavia un'interpolazione lineare tra i due potenziale è comunque una buona approssimazione. Il potenziale per lo strain idrostatico sarà indicato con  $a$ , mentre il potenziale di deformazione associato allo strain uniassiale in un reticolo cubico distorto tetragonalmente sarà indicato con  $b$ .

Lo *strain idrostatico* sposta la posizione media della banda di valenza e di conduzione di un contributo energetico del potenziale di deformazione pari rispettivamente a:



$$\Delta E_{v,av} = a_v (2\varepsilon_{//} + \varepsilon_z) = 2\varepsilon \frac{1-2\nu}{1-\nu} a_v \quad (1.21)$$

$$\Delta E_{v,av} = a_v (2\varepsilon_{//} + \varepsilon_z) = 2\varepsilon \frac{1-2\nu}{1-\nu} a_v \quad (1.22)$$

dove  $\nu$  è il coefficiente di Poisson. I valori del potenziale di deformazione idrostatico e uniassiale in banda di valenza e in banda di conduzione per Si e Ge sono [9]:

$$a_{v,Si} = 2.46 \text{ eV}$$

$$a_{v,Ge} = 1.24 \text{ eV}$$

$$a_{c,Si}^{ind} = 4.18 \text{ eV}$$

$$a_{c,Ge}^{ind} = 2.55 \text{ eV}$$

$$b_{v,Si} = -2.35 \text{ eV}$$

$$b_{v,Ge} = -2.55 \text{ eV}$$

$$b_{c,Si} = 9.16 \text{ eV}$$

Per analizzare gli effetti dello *strain uniassiale* dobbiamo tenere conto della posizione degli orbitali che compongono i livelli energetici. Nel caso del germanio la banda di valenza risulta essere di carattere  $p$  e la banda di conduzione di tipo  $s$ ; nel silicio invece entrambe le bande hanno carattere di tipo  $p$ .

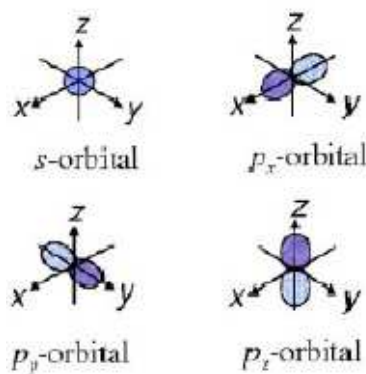


Figura 1.15: Orientamento spaziale degli orbitali  $s$  e  $p$ .

Se si analizza la banda di valenza del silicio, essa è tre volte degenera in quanto vi sono lacune pesanti (HH), lacune leggere (LH) ed elettroni di spin-orbita (SO). Diversamente, in banda di

conduzione esistono 6 minimi per i livelli energetici, 2 per ogni direzione, su cui si dispongono gli elettroni.

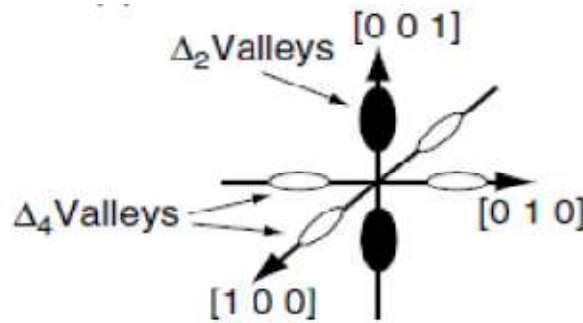


Figura 1.16: L'immagine mostra i 6 minimi del Si, 2 lungo ogni direzione. Uno strain tensile sul Si rimuove la degenerazione separando i 6 minimi: 2 in direzione trasversale, detti  $\Delta_2$  valleys, 4 in direzione longitudinale, detti  $\Delta_4$  valleys.

Le HH sono caratterizzate da orbitali  $p_x$  e  $p_y$ , mentre le LH sono dovute ad orbitali di tipo di  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  dove però i  $p_z$  sono predominanti. HH e LH devono pertanto le loro caratteristiche agli orbitali che le compongono. È chiaro che, a seconda dello sforzo applicato, compressivo o tensile, varia la sovrapposizione degli orbitali di un atomo con quello adiacente e di conseguenza l'effetto sulle bande. Se si effettua una compressione nel piano  $xy$  è chiaro che diminuendo la distanza tra gli atomi, la sovrapposizione aumenta e di conseguenza aumenta l'energia del livello energetico. Poiché agli orbitali  $p_x$  e  $p_y$  sono associate le HH vedremo l'energia di queste ultime aumentare. Viceversa, dato che alla compressione nel piano è conseguente una distensione nell'asse perpendicolare ad esso, gli orbitali  $p_z$  saranno meno sovrapposti e, di conseguenza, diminuirà l'energia associata alle LH. Pertanto, a seconda della direzione in cui avviene la deformazione, la curvatura delle bande si modifica. Quest'ultima indica la massa efficace dell'elettrone per la direzione che consideriamo, quindi alla curvatura e alla massa efficace di ogni direzione di propagazione è associata una diversa conducibilità in quanto questa dipende dalla massa efficace.

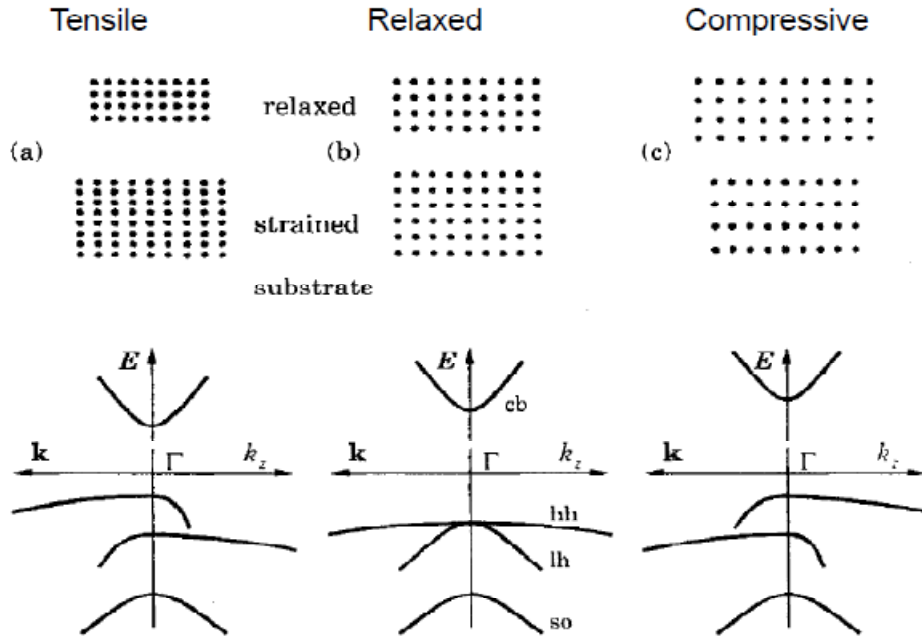


Figura 1.17 Lo strain agisce sulle bande modificandone la loro energia. La compressione o la distensione del materiale cambia la sovrapposizione degli orbitali nelle 3 dimensioni, modificando la curvatura delle bande delle lacune in relazione agli orbitali coinvolti.

Per il calcolo dei valori di energia bisogna tenere conto anche dell'interazione di spin-orbita che diventa sempre più rilevante all'aumentare del numero atomico del semiconduttore. Se identifichiamo con  $\Delta_0$  l'energia di separazione dei livelli per l'effetto di spin-orbita, rispetto al valore medio assunto dalla banda di valenza le HH e le LH si trovano ad un'energia pari a  $+\frac{\Delta_0}{3}$ , mentre le SO a  $-\frac{2\Delta_0}{3}$ . Per le tre sottobande in banda di valenza possiamo calcolare la variazione di energia come [10]:

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{HH} &= \frac{1}{3}\Delta_0 - b_v(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) \\
 \Delta E_{LH} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{b_v}{2}(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + 2\Delta_0 b_v(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) + 9b_v^2(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})^2} \\
 \Delta E_{SO} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{b_v}{2}(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + 2\Delta_0 b_v(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) + 9b_v^2(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})^2}
 \end{aligned} \tag{1.23}$$

dove  $b_v$  è il potenziale di deformazione in banda di valenza associato allo strain uniassiale.

Allo stesso modo possiamo avere la rimozione della degenerazione dei livelli per gli elettroni nella banda di conduzione, per cui, se prendiamo come esempio il silicio con 6 minimi nella banda di conduzione, si dividono in [10]:

$$\begin{aligned}\Delta E_c^{\Delta 2} &= \frac{2}{3} b_c (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \\ \Delta E_c^{\Delta 4} &= -\frac{1}{3} b_c (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})\end{aligned}\tag{1.24}$$

Si può notare che lo strain uniassiale può rimuovere la degenerazione dei livelli energetici, pur mantenendo costante l'energia totale del sistema.

L'effetto dello strain, pertanto, offre l'opportunità di poter modificare le bande energetiche in modo da poter realizzare i dispositivi desiderati mediante un corretto accoppiamento di materiali. Nel capitolo successivo approfondiremo, inoltre, l'effetto dello strain durante la crescita di isole eteroepitassiali.

# Capitolo 2

## Isole eteroepitassiali tridimensionali

Silicio e germanio, insieme alle loro eterostrutture, sono materiali semiconduttori di grande interesse per le loro applicazioni nel campo della microelettronica e optoelettronica. In particolare, le buone proprietà elettroniche, ottenute depositando il germanio su substrati di silicio, rendono questi sistemi molto versatili e aprono la strada a molteplici possibilità applicative per la realizzazione di fotorivelatori e transistor [3]. È proprio per questa ragione che le eterostrutture di SiGe sono ampiamente studiate, al fine di ricercare prestazioni sempre migliori.

Particolarmente interessanti tra i sistemi a bassa dimensionalità sono i sistemi 0-dimensionali, detti quantum-dot, in cui il portatore risulta essere confinato in tutte e tre le dimensioni. In questi sistemi le proprietà dei portatori dipendono fortemente dalla configurazione della struttura in cui sono confinati (volume, forma, composizione). Tali proprietà sono, però, innovative e impossibili da ottenere per sistemi di scala più grande. Proprio per queste ragioni si è cercata una soluzione nell'aggregazione spontanea di atomi in isole durante la crescita epitassiale di due materiali che hanno tra loro un diverso parametro reticolare. Tuttavia, per rendere questi quantum-dot applicativi, è indispensabile riuscire ad ottenere sistemi in cui le nanostrutture siano ordinate dal punto di vista spaziale, uniformi dal punto di vista morfologico e coerenti, ovvero prive di dislocazioni che risulterebbero dannose per la mobilità dei portatori.

Nell'ultimo ventennio è stata posta grande attenzione sullo studio dell'evoluzione di queste nanostrutture auto-aggregate e sulle proprietà optoelettroniche che esse possono offrire. In particolare, in questo lavoro di tesi, saranno condotte analisi sulla coerenza e sulla composizione di tali isole cresciute su substrati prepatternati mediante Electron Beam Litography (EBL), allo scopo di ottenere isole ordinate altamente ricche in germanio e il più possibile prive di difetti e dislocazioni.

## 2.1 Nucleazione casuale di isole auto-aggregate

Come descritto nel precedente capitolo, la crescita epitassiale di un certo materiale su un altro può avvenire in tre differenti modi: crescita layer by layer, ad isole o layer più isole. Il tipo di crescita che si verifica dipende da diversi fattori, quali la differenza tra i parametri reticolari dei due materiali semiconduttori coinvolti nel processo di crescita e l'energia delle superfici esposte dei materiali. Il primo favorisce una crescita caratterizzata dalla formazione di isole, mentre il secondo è responsabile di una crescita di tipo layer by layer. Il sistema SiGe, sul quale si concentra questo progetto di tesi, mostra una crescita eteroepitassiale di tipo Stranski-Krastanov in quanto il mismatch tra i parametri reticolari del silicio puro e del germanio puro è di circa il 4% ( $a_{\text{Ge}} = 5.66 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$ ). Durante la deposizione di germanio su silicio, pertanto, i primi monolayers (MLs) depositati vanno a creare un sottile film pseudomorfo, detto wetting layer, in cui il germanio si deforma tetragonalmente poiché risente di uno sforzo compressivo all'interno del piano di crescita dovuto al parametro reticolare inferiore del Si. All'aumentare della quantità di germanio deposto, al di sopra di un certo spessore critico, si osserva la formazione di isole tridimensionali. Ciò avviene in quanto il passo reticolare del Ge si dilata in direzione ortogonale al piano della superficie per l'azione compressiva del silicio e il film depositato inizia ad accumulare energia elastica. Poiché questa deformazione non è sufficiente per rilasciare l'energia elastica immagazzinata dal sistema, quest'ultimo evolve rilassando, formando cioè delle isole.

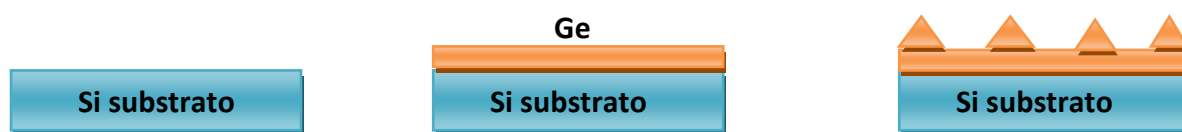


Figura 2.1: Schema descrittivo della crescita Stranski-Krastanov di isole epitassiali di germanio su un substrato di silicio.

In queste strutture gli atomi di germanio possono rilassare anche lungo il piano di crescita. Di conseguenza l'energia elastica della struttura risulta inferiore a quella immagazzinata a parità di volume in un wetting layer. Tuttavia la creazione di nuovi spigoli e l'aumento dell'area superficiale esposta rispetto al wetting layer aumentano l'energia complessiva del sistema, poiché vi sono un maggior numero di atomi con legami insoddisfatti e quindi tali legami possiedono un'energia maggiore rispetto agli atomi di *bulk*, caratterizzati invece da legami saturi.

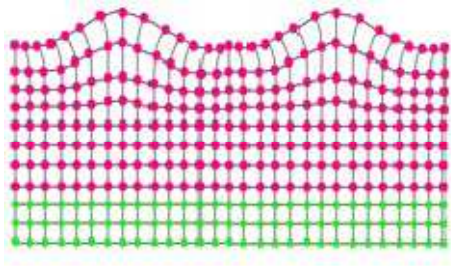


Figura 2.2: La figura mostra il rilassamento della deformazione sia nella direzione di crescita che all'interno del piano.

Il processo di nucleazione di tali isole è dunque governato dal punto di vista termodinamico dal bilancio energetico tra un termine di stabilizzazione legato al volume e un termine destabilizzante legato ad una maggiore superficie esterna esposta in seguito alla creazione dell'isola [11].

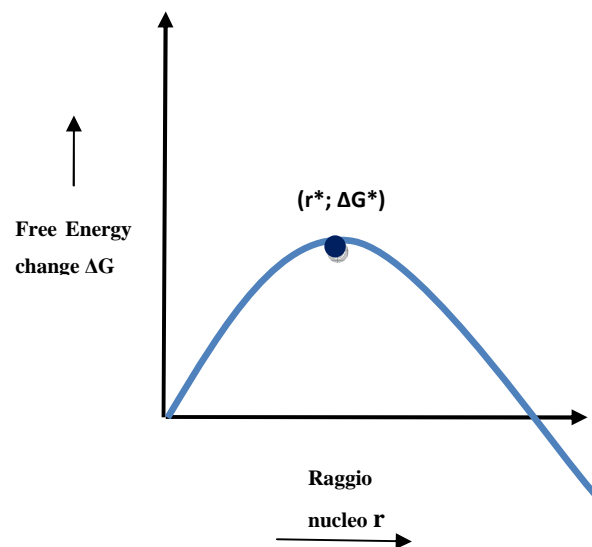


Figura 2.3: La figura mostra la curva che descrive qualitativamente il processo di nucleazione di un'isola; da un punto di vista termodinamico la formazione dell'isola è sfavorita per volumi piccoli ( $\Delta G > 0$ ), e per volumi inferiori a un certo volume critico l'isola, non essendo stabile, regredisce a dare vita a un film piatto. Tuttavia superato il volume critico  $V^*$  (in corrispondenza del massimo) per l'isola converrà accrescere il suo volume per stabilizzarsi, dando il via alla nucleazione.

Il processo di nucleazione delle isole sul wetting layer, inoltre, da un punto di vista spaziale, è un processo statistico del tutto casuale dal momento che questo strato è deformato in maniera uniforme. Come mostrato in Fig. 2.4, su una superficie piana la distribuzione è del tutto randomica, senza omogeneità di forma, dimensione e distribuzione. Non ci sono, pertanto, siti di nucleazione preferenziale. Poiché un maggior controllo della posizione superficiale di tali isole rende queste eterostrutture più facilmente integrabili, molti studi in letteratura sono stati effettuati sulla

realizzazione di nanostrutture altamente controllate dal punto di vista dello spazio, della forma e della dimensione.

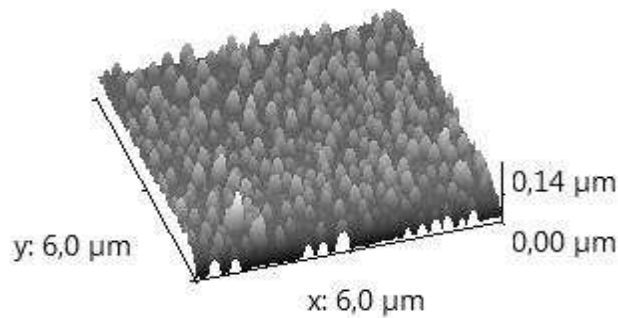


Figura 2.4: Immagine AFM tridimensionale che mostra delle isole di germanio con differenti forme createsi in maniera del tutto casuale su una superficie flat di silicio.

## 2.2 Evoluzione morfologica di isole *strained* di Ge su Si(001)

Esperimenti condotti in letteratura hanno mostrato che le isole di germanio formate sulla superficie (001) del silicio sono soggette ad un'evoluzione morfologica durante il processo di deposizione. Durante le prime fasi della crescita si assiste alla formazione di uno strato pseudomorfo di germanio formato in genere da pochi monolayer (3-4 MLs). Successivamente, all'aumentare della quantità del germanio depositato, superato lo spessore critico, si formano delle isole piramidali a base quadrata con facce {105} (con inclinazione di  $11.3^\circ$  rispetto al piano (001)) esposte, ottenute per alte temperature di deposizione, e piramidi con base rettangolare e facce {105} per basse temperature e basse velocità di crescita. Questa transizione avviene a volume costante e gli atomi si riarrangiano spontaneamente al fine di creare strutture con area di base minore e altezza maggiore. Per descrivere le diverse strutture che un'isola di germanio assume durante il processo di deposizione è necessario introdurre un parametro fisico detto *Aspect Ratio* (A.R.), definito come il rapporto tra l'altezza massima  $h$  di un'isola e la radice quadrata dell'area di base  $\sqrt{A}$ . Aumentando lo spessore di Ge depositato si osserva che le piramidi continuano a crescere mantenendo però costante il valore di A.R., finché non raggiungono un certo valore critico del volume ed evolvono in isole con una maggiore A.R. (circa 0.2), che hanno una base ottagonale e che espongono facce {15 3 23} e {113}, più ripide della {105} e con inclinazione rispettivamente di  $33.6^\circ$  e  $25.23^\circ$  rispetto al piano (001).



Queste isole vengono chiamate *domes* [12]. In seguito, procedendo con la deposizione di germanio, si verifica un'ulteriore transizione da *domes* a *barns*, ovvero isole ad A.R. ancora maggiore (circa 0.3) che, oltre alle facce presenti nei *domes*, mostrano le facce {111} inclinate di circa  $54.6^\circ$ . Allo stesso tempo il processo di diffusione superficiale del germanio con il silicio favorisce il rilassamento dello strain immagazzinato alla base dell'isola poiché favorisce la riduzione del mismatch reticolare tra i due [13]. Infine, quando all'interfaccia tra Si e Ge si creano delle dislocazioni, le quali sono responsabili del rilassamento plastico del sistema, si formano i *superdomes*, ovvero isole con volume molto grande. Una dislocazione infatti agisce come sito preferenziale di nucleazione per gli atomi di germanio ed è responsabile di un incremento della grandezza media dell'isola e della comparsa di facce più piatte sull'estremità superiore caratterizzate da bassi indici di Miller [14].

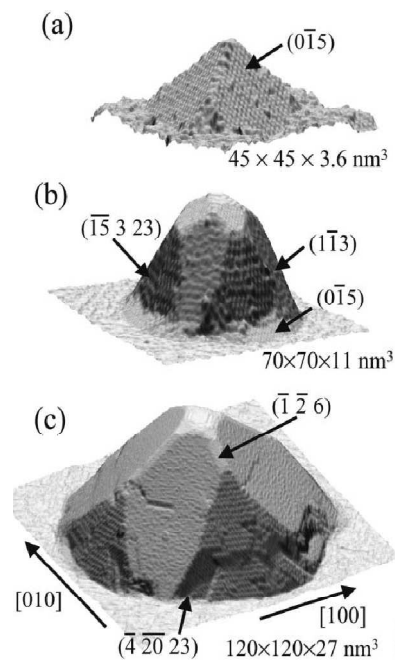


Figura 2.5: Immagini STM di un'isola tridimensionale di  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  che mostra l'evoluzione subita durante il processo di deposizione da a) piramide a b) dome e infine a c) superdome. Nella figura a) evidenti sono le facce {105} tipiche di un'isola a piramide con aspect ratio di 0.11-0.15; nella figura b) si possono chiaramente distinguere le facce {15 3 23} e {113} tipiche di un dome (A.R. 0.28-0.3) mentre in figura c) sono indicate le facce tipiche di un superdome (A.R. > 0.3).

Le transizioni da piramidi a domes e da domes a barns sono governate termodinamicamente e consentono il rilassamento elastico e plastico dell'isola. Aumentando il volume dell'isola il contributo superficiale destabilizzante si riduce, mentre diventa più rilevante il termine di rilassamento elastico legato al volume. Le isole ad A.R. più alta (domes e barns) consentono infatti

un miglior rilassamento dello strain all'interno del piano di crescita. La transizione tra le diverse forme dell'isola si avrà, quindi, quando il costo energetico dovuto all'aumento della superficie esposta sarà compensato dal guadagno energetico dovuto al rilassamento elastico. La transizione da barns a superdomes, invece, implica un processo di deformazione plastica, per ridurre lo strain residuo, caratterizzato dall'introduzione di dislocazioni e difetti. Questo processo avviene però per volumi dell'isola tipicamente molto grandi in quanto il sistema trova energeticamente favorevole introdurre una dislocazione, la quale ha comunque un costo energetico per il sistema.

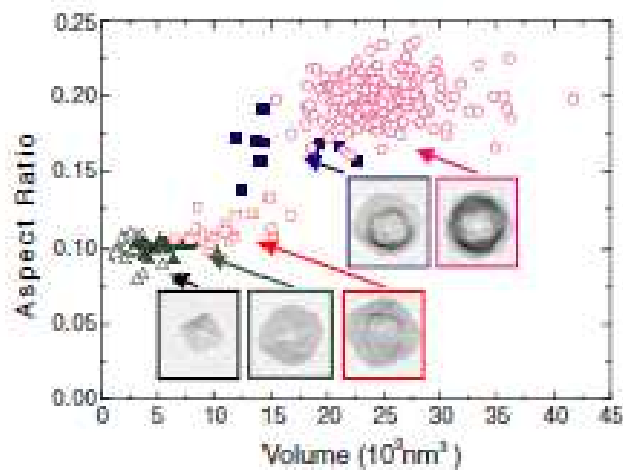


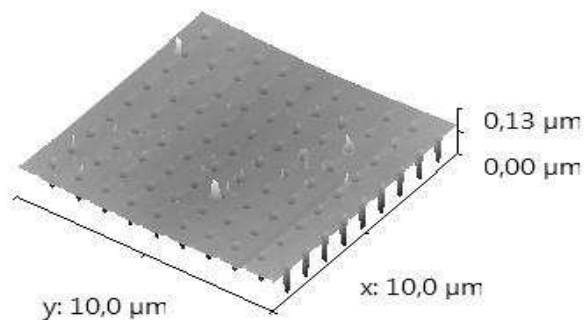
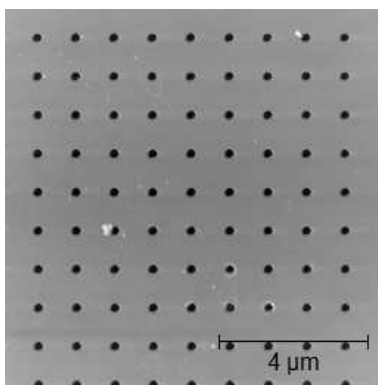
Figura 2.6: Il grafico mostra l'andamento dell' A.R. in funzione del volume dell'isola durante la transizione da piramide a dome e mette in luce una distribuzione bimodale delle isole che compaiono prevalentemente nelle forme di piramidi e domes. Le isole con un A.R. intermedio tra le due sono dette *transition domes* [14].

## 2.3 Crescita Stranki-Krastanov di isole su substrati patternati e potenziali applicazioni

Fino ad ora si è descritto come la formazione di queste nanostrutture nei sistemi SiGe avvenga spontaneamente, in maniera casuale sulla superficie e con una crescita eteroepitassiale di tipo Stranski-Krastanov. Affinché questi sistemi siano utilizzabili per le applicazioni in micro- e optoelettronica è necessario ottenere, però, un ordine posizionale e una certa omogeneità di forma, dato che le proprietà dei portatori confinati nei quantum-dot dipendono anche dai fattori geometrici. Come abbiamo visto, in una crescita SK, le isole si formano spontaneamente e casualmente sul wetting layer di germanio depositato sul silicio in quanto esso, essendo uniformemente deformato, non

presenta punti di nucleazione energeticamente più favorevoli. Inoltre, nel caso di isole cresciute su un substrato flat di Si si verifica un fenomeno noto come Ostwald ripening, detto anche *coarsening* [12], che consiste nell'accrescimento delle isole di maggiori dimensioni a scapito di quelle con volume inferiore. Ciò è legato essenzialmente alla elevata mobilità degli atomi di Ge per elevate temperature (superiori ai 650°C). Questo fenomeno rende difficile ottenere isole delle medesime dimensioni e con forma analoga poiché l'evoluzione di un'isola dipende dalla presenza di altre isole nelle vicinanze. Per risolvere questo problema l'idea è stata quella di introdurre dei siti di nucleazione preferenziale per gli atomi di germanio depositato; ciò è stato reso possibile grazie a tecniche di nano-litografia avanzate che descriveremo in seguito. Utilizzando un fascio elettronico ad elevata energia è possibile creare sul substrato di silicio delle strutture geometriche regolari, dette *pattern*, di diverso tipo e separate da differenti periodi, le quali rappresentano spazialmente dei punti che fungono da trappola di materiale. L'isola così cresciuta in questi siti ha una minore energia elastica, per cui la formazione di dots in questi fori risulta favorita. I tipi di pattern realizzabili sono molteplici: i più comuni sono pattern costituiti da strisce (dette *stripes*) o da buchi scavati nel silicio (detti *pits*) [15], per i quali è possibile variare la dimensione e il periodo. Ognuno di questi tipi di pattern presenta dei siti di nucleazione differenti studiati in letteratura. Le figure di seguito riportate sono immagini AFM di superfici di silicio con patterning vuoto (Fig. 2.7a) e successivamente riempito (Fig. 2.7b).

(2.7a)



(2.7b)

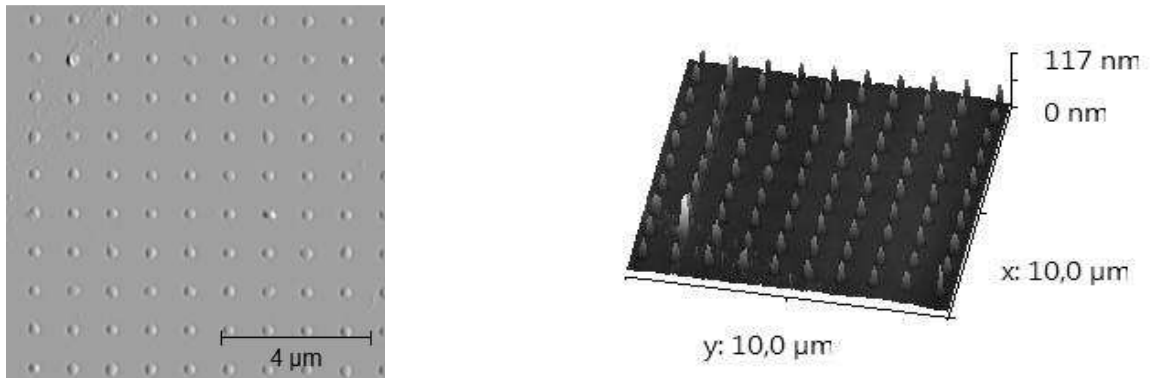
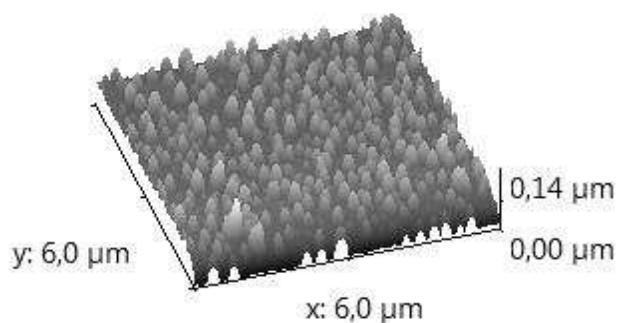


Figura 2.7: Immagini AFM 2D e 3D della topografia di due campioni in cui il germanio è stato depositato su un substrato con un pattern di pits cilindrici: nel campione in Fig. 2.7a i pits realizzati mediante una tecnica di nanolitografia elettronica hanno un diametro circa 200nm e un periodo di 1μm, mentre nel campione in Fig. 2.7b i medesimi pits funzionano da sito preferenziale per la nucleazione di isole di germanio la cui posizione è ben controllata.

Grazie alla presenza del pattern si riesce quindi ad ottenere un ordine posizionale delle isole, ma si è osservato sperimentalmente che le isole formate hanno anche dimensioni e forma simili. Mentre la nucleazione preferenziale è dovuta al fatto che in corrispondenza dei pits si crea un minimo di potenziale chimico [16], l'uniformità è legata alla maggiore indipendenza che possiede un'isola di grande volume rispetto alle isole più piccole. In altre parole, come spiegato in precedenza per le isole su flat, è più conveniente energeticamente per un atomo di Ge aggregarsi all'isola già formata in corrispondenza del cilindro che nucleare una nuova isola sul flat circostante. Tutto questo giustifica il grande interesse che suscita la crescita eteroepitassiale di Ge su substrati patternati di Si che si è sviluppato in questi ultimi anni. Da notare, nella figura seguente, il confronto tra isole che si formano su substrati flat, di dimensioni maggiori, e isole auto-aggregate sui pits.

(2.8a)



(2.8b)

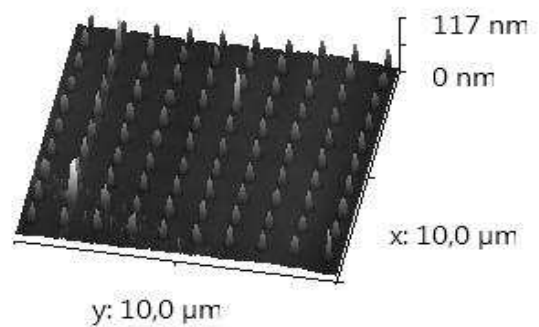


Figura 2.8: Le due immagini AFM mostrano in confronto tra isole tridimensionali cresciute in posizione casuale su un substrato flat (2.8a) e isole ben ordinate cresciute su un pattern di pits cilindrici (2.8b).

In questo lavoro di tesi ci si è concentrati, in particolare, sullo studio di sistemi in cui il germanio è stato depositato su un substrato di silicio patternato con pits cilindrici caratterizzati da differenti diametri e periodi, al fine di ottenere un posizionamento controllato di isole ricche in germanio. L'applicazione più rilevante di questi dots è l'incremento della mobilità nei dispositivi elettronici [17]. Questo tipo di strutture, altamente ordinate ed omogenee, possono essere impiegate per creare aree localmente stressate in substrati di Si nei quali si intende aumentare la mobilità di buche o elettroni. Le isole di SiGe sono state anche molto studiate per applicazioni nel termoelettrico come filtri per i fononi acustici [18]. Altre possibili applicazioni sono relative alle proprietà ottiche di questo sistema: sfruttando le peculiarità delle transizioni interbanda tra silicio e germanio, e le proprietà di confinamento, è possibile realizzare dispositivi fotoelettronici quali fotodetector a quantum dot operanti nel vicino infrarosso per applicazioni nel campo delle telecomunicazioni [2]. Una proposta innovativa viene dall'idea di realizzare transistor DotFET: quantum dot ordinati di dimensioni nanometriche, dove lo stress meccanico indotto è utilizzato per ridurre la massa effettiva dei portatori, possono essere impiegati per aumentare la velocità dei dispositivi rispetto ai tradizionali dispositivi in silicio in quanto si tratta di strutture prive di difetti [17]. Infine si parla anche della possibilità di dar vita a dispositivi superconduttori-semiconduttori ibridi: è possibile confinare buche in dispositivi a quantum dot contattando direttamente le singole nanostrutture di SiGe con elettrodi di alluminio (Fig. 2.9) [19].

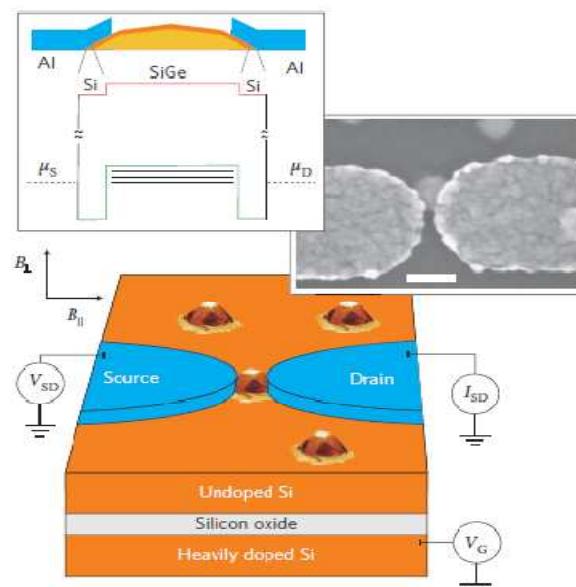


Figura 2.9: Schema di un dispositivo a quantum dot ottenuto dal contatto di un'isola di SiGe con elettrodi (source e drain) di alluminio. In alto a sinistra vi è lo schema in sezione del dispositivo e la banda di valenza associata. In mezzo a destra un'immagine SEM della struttura [19].

Al fine di contattare i dots, questi ultimi vengono cresciuti su un substrato di SOI (silicon on insulator) costituito da un layer di Si non drogato, uno strato isolante di SiO<sub>2</sub> e uno strato altamente drogato di Si utilizzato come back gate. A temperatura ambiente lo strato superiore alla SiO<sub>2</sub> è conduttivo. Al di sotto dei 100K, tuttavia, il trasporto avviene unicamente grazie al passaggio (tunneling) delle buche attraverso la nanostruttura dal source al drain. A 15K gli elettrodi di alluminio sono superconduttivi, ma possono essere trasformati in elettrodi tradizionali applicando un campo magnetico perpendicolare B di alcune decine di millitesla [19].

## 2.4 Ruolo dei parametri di crescita durante la deposizione di Ge su Si (001)

Dopo aver capito in che modo sia possibile controllare il posizionamento, la forma e le dimensioni delle isole è opportuno descrivere quali sono i parametri chiave che influenzano il processo di deposizione, e come si può agire concretamente per modificarli in modo da ottenere il risultato desiderato. Il processo di deposizione del germanio sul silicio (001) che in questo progetto, come vedremo più avanti, sarà effettuato mediante una tecnica di deposizione chimica a fase vapore a bassa energia (LEPECVD), consente di andare a definire una serie di parametri sperimentali utilizzati dal crescitore per controllare il posizionamento spaziale e la concentrazione di germanio nelle isole. Tali parametri sono: la temperatura di deposizione  $T_{dep}$  del germanio, il rate di crescita (*growth rate*) del film che si vuole depositare (che varia da 0.015 nm/s fino a 0.3-0.4 nm/s) e infine lo *spessore* nominale di Ge che si desidera depositare. Facendo delle considerazioni fisiche preliminari, che approfondiremo nei capitoli successivi, si osserva sperimentalmente che, a basse temperature (dell'ordine di 600°C) la mobilità degli atomi di germanio risulta essere piuttosto ridotta. Il risultato è che si ottengono isole di piccole dimensioni che vengono a crearsi in mezzo alle aree patternate. In altre parole, gli atomi di germanio sono così lenti che non riescono a raggiungere i siti di nucleazione preferenziale. Aumentando la temperatura fino a circa 750°C la mobilità degli atomi di germanio migliora notevolmente e si ottengono quasi essenzialmente isole tridimensionali localizzate nei pits con un numero estremamente ridotto di isolette che si formano in mezzo al pattern. Se si mantiene invariata la temperatura di deposizione e si accresce lo spessore depositato di Ge, si osserva che la formazione di isolette è praticamente inesistente. Secondo i modelli riportati in letteratura, ciò è legato al fatto che la lunghezza di diffusione del germanio  $L = 2\sqrt{DT}$  (con D il coefficiente di diffusione) è molto maggiore rispetto alla distanza tra i buchi; ciò

implica che, fissato un certo pattern, il volume delle isole che si formano in corrispondenza dei pits aumenta proporzionalmente allo spessore del germanio depositato. Inoltre la dimensione dei dots aumenta al crescere della temperatura, portando l'isola ad accomodare gran parte dello strain accumulato in fase di crescita, in particolar modo alla base a contatto con il substrato.

Valutiamo adesso l'effetto del rate di crescita; esso influenza non solo il posizionamento delle isole, come si è visto fino ad ora, ma anche la composizione di germanio delle isole. Con bassi rate di crescita, di fatto, si riduce la concentrazione di atomi di Ge e conseguentemente diminuisce la probabilità di nucleazione di isole con volumi molto ridotti tra i pits. Quindi il volume delle isole cresciute nei buchi risulta molto grande in quanto il materiale ha il tempo di auto-organizzarsi. Se si aumenta il rate di deposizione si ottiene l'effetto contrario, ovvero il volume delle isole si riduce e anche l'A.R. [4]. Anche l'effetto della temperatura sulla composizione di tali isole è determinante: al crescere della  $T_{dep}$  aumenta l'effetto di *intermixing* (o diffusione) del Si alla base dell'isola e conseguentemente si riduce la concentrazione di germanio. L'effetto combinato di questi tre parametri permette, pertanto, di variare e monitorare il processo di auto-aggregazione delle isole.

Un aspetto importante da sottolineare è anche l'effetto del patterning che è quello di fungere da trappola per il materiale depositato. Essendo quest'ultimo caratterizzato da arrays periodici di pits cilindrici, è favorita l'omogeneità delle isole in quanto ciascun pit può essere visualizzato come un cilindro posto al centro di un'area quadrata con il medesimo lato. Di conseguenza la quantità di materiale a disposizione per riempire ciascuna geometria risulta la stessa. Unica eccezione fanno le isole lungo i bordi del pattern che, affacciandosi sulla zona flat del campione, hanno la possibilità di accrescere maggiormente di volume proprio perché dispongono di un maggior numero di atomi di germanio. Per effetto di questo fenomeno si crea, così, una zona priva di isole tra il pattern e l'area flat del campione, detta *depletion zone*, che è ben visibile nell'immagine AFM in Fig. 2.10.

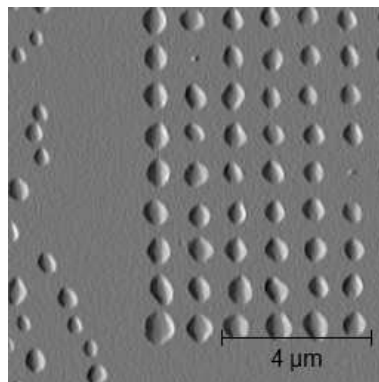


Figura 2.10: La figura mostra un'immagine AFM in cui è visibile la zona di depletion al confine con la zona patternata.

Anche il periodo tra i pits a tal proposito influisce sull'auto-organizzazione delle isole: esso varia tra  $0.75\ \mu\text{m}$  e  $2\ \mu\text{m}$ . Come vedremo nel quinto capitolo, proprio la distanza tra i cilindri è uno dei parametri sui quali si può agire per ottenere isole di dimensioni differenti a parità di spessore depositato. L'obiettivo è dunque quello di ottenere eterostrutture di SiGe con nanostrutture spazialmente controllate e forma e dimensione omogenee. Questa serie di considerazioni di carattere generale sarà utile più avanti per valutare di volta in volta in che modo variare i differenti parametri nella fase di preparativa dei campioni. Mentre il controllo del posizionamento è reso possibile grazie ad un microscopio a forza atomica (AFM), la determinazione del contenuto di germanio delle isole è più laboriosa e richiede l'utilizzo combinato di analisi di etching chimico in soluzione della singola isola, della microscopia Auger, nonché di analisi  $\mu\text{Raman}$  che saranno descritte nel dettaglio più avanti.



# Capitolo 3

## Procedure per la realizzazione dei substrati

La fase preparativa dei campioni prevede una serie di processi che devono essere svolti con cura, al fine di realizzare le eterostrutture desiderate. Come già accennato, l'obiettivo concreto di questo lavoro di tesi è quello di ottenere isole altamente ricche in germanio cresciute su substrati prepatternati di silicio mediante una tecnica EBL. Più precisamente, le operazioni sperimentali da svolgere sono molteplici e molte di esse, in particolare i processi di pre-esposizione e pre-crescita, richiedono di lavorare in un ambiente controllato (clean room di classe 1000) al fine di migliorare la pulizia (*cleaning*) del campione. Il cleaning dei campioni consta di una serie di trattamenti con solventi organici per la rimozione particellare organica presente sulla superficie di Si. Successivamente, attraverso un processo di spin-coating si depongono layers differenti di resist sensibile alla litografia elettronica. Durante il processo litografico (non da me direttamente svolto) si realizzano arrays periodici di dots circolari con diametri compresi tra 60nm e 300nm, profondità di circa 65-70 nm e periodi che variano tra 0,75  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ . Si procede poi con lo sviluppo del campione e con un attacco dry mediante radicali della superficie (RIE). A seguire, pulizia pre-crescita del campione attraverso cleaning chimico (RCA), rimozione dell'ossido sacrificale e passivazione con H della superficie di silicio (DHF). Durante il processo di deposizione di germanio su silicio si vanno a variare i diversi parametri (temperatura, tasso di deposizione e spessore) uno per volta in maniera tale da ottimizzare la crescita e ottenere isole di  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  localizzate unicamente nei dots (crescita non eseguita direttamente da me). A seguire saranno illustrate, nei prossimi capitoli, le analisi sperimentali condotte tramite spettroscopia AFM, etching chimico, microscopia Auger e spettroscopia  $\mu\text{Raman}$ . In particolare l'analisi AFM dei campioni

ottenuti permetterà di valutare la bontà della crescita e di acquisire immagini ad elevata risoluzione delle isole. Molteplice è lo studio da me direttamente svolto: in primo luogo l'analisi attraverso l'ausilio della microscopia a forza atomica di come la crescita sia avvenuta con modalità self-assembled esclusivamente nei buchi precedentemente realizzati nel substrato attraverso la litografia EBL. Una ulteriore analisi della singola isola mostra, poi, come le facce esposte dalle isole cresciute su patternato siano le stesse di quelle tipicamente esposte dalle isole di Ge cresciute su flat attraverso un metodo Stranski-Krastanov. Attraverso etching chimici selettivi, invece, ho stimato la quantità di lega SiGe rimossa e di conseguenza l'etching rate, deducendo così la composizione locale dell'isola. Una collaborazione con il gruppo di spettroscopia  $\mu$ Raman in Bicocca, inoltre, ha permesso di avere conferma della la composizione delle isole, nonché un'analisi dello strain tensile e/o compressivo di queste strutture. Infine, mediante microscopia Auger effettuata su campioni analoghi a quelli sottoposti ai processi di etching chimico, è stato possibile valutare, e confermare, la composizione chimica delle isole e del wetting layer calcolata in precedenza attraverso l'etching in soluzione.

### **3.1 Cleaning pre-esposizione e deposizione del resist**

Il cleaning pre-esposizione dei campioni rappresenta la prima parte del processo di realizzazione delle strutture in questione. Esso viene condotto in un ambiente controllato al fine di evitare che le particelle organiche presenti nell'aria vengano intrappolate sulla superficie dei substrati di silicio e compromettano, così, la realizzazione delle nanostrutture. I campioni utilizzati sono tipicamente wafer di Si(001) da due pollici drogati n e con resistività di 5-10 m $\Omega$ ·cm. La pulizia pre-esposizione dei campioni prevede tre step successivi:

Bagno con ultrasuoni in una soluzione di NMP (1-methyl 2-pyrrolidone) per 15 minuti a 50°C e 100W con lo scopo di eliminare il particolato organico di più grandi dimensioni.

Bagno con ultrasuoni in acetone (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) per 15 minuti a 50°C e 100W per ottenere una pulizia più fine della superficie ed eliminare particelle organiche di piccole dimensioni.

Bagno in IPA (isopropanolo CH<sub>3</sub>CH(OH)) agitando per 5 minuti a temperatura ambiente per eliminare eventuali residui dei solventi utilizzati in precedenza.

Infine, per assicurare la completa pulizia della superficie da aloni, il campione viene asciugato con l'azoto, un gas inerte che non danneggia il substrato. Questa prima fase, per quanto preliminare, è determinante per ottenere superfici prive di impurezze.

A seguire si procede con la deposizione del *resist*, ovvero un materiale organico sensibile al fascio elettronico utilizzato nella successiva fase di patterning. Il resist impiegato, che può essere positivo o negativo, dipende dal tipo di litografia elettronica che si intende effettuare sul campione. In questo lavoro le strutture sono state realizzate esclusivamente mediante litografia a fascio elettronico con resist positivo. In questo caso le catene polimeriche del resist vengono ridotte e il resist viene portato facilmente in soluzione quando posto in un'apposita soluzione sviluppatrice. In dettaglio, il resist utilizzato è il poly methyl methacrylate, meglio noto come PMMA: si tratta di un materiale plastico formato da polimeri diluiti in clorobenzene ( $C_6H_5Cl$ ) e molto sensibile al fascio elettronico, ma non sensibile alla luce bianca. Esistono solitamente varie concentrazioni di questo tipo di resist che differiscono per diluizione e peso molecolare. In questo caso è stato utilizzato del PMMA diluito al 2,5% con un peso molecolare di 950K. Questo tipo di resist garantisce una buona risoluzione in fase di esposizione, caratteristica essenziale per la realizzazione di nanostrutture di dimensioni nanometriche. Il resist viene, quindi, depositato mediante degli spinner, ovvero supporti circolari in grado di ruotare a velocità molto elevate e collocati all'interno della clean room. Il processo di deposizione del resist è noto come *spin coating*. Il wafer di silicio viene posizionato sul supporto e fissato ad esso mediante un carbon tape; il resist viene poi versato sul campione in piccole quantità utilizzando una pipetta sterile. Quindi, avviando lo spinner, il supporto inizia a girare ad una velocità tale per cui, per forza centrifuga, esso crea uno strato abbastanza omogeneo e sottile sulla superficie. Lo spessore finale del resist sarà dato dalla seguente relazione, la quale tiene conto delle proprietà della soluzione e della velocità di rotazione dello spinner:

$$t = K \frac{C^\alpha \eta^\beta}{\omega^\gamma} \quad (3.1)$$

in cui  $t$  indica lo spessore del resist,  $K, \alpha, \beta, \gamma$  sono costanti di calibrazione dello strumento,  $C$  indica la concentrazione del resist,  $\eta$  la viscosità e  $\omega$  la velocità angolare.

In questo caso specifico, il campione viene fatto ruotare per 30 secondi a 3000 giri/min. Con questi parametri si deposita uno strato di resist uniforme con lo spessore di un centinaio di nanometri.

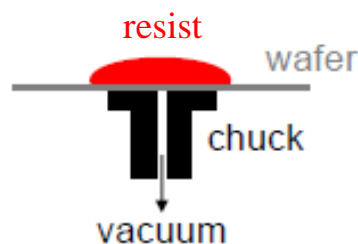


Figura 3.1: Il disegno mostra schematicamente il processo di deposizione del resist sulla superficie del wafer di silicio.

Dopo la deposizione del resist, per migliorare l'adesione di quest'ultimo alla superficie, il campione viene posto in forno (soft bake) ad una temperatura di 160°C per circa un'ora. Questo processo, ovvero deposizione del resist più soft baking, viene ripetuto per due volte, al fine di creare una spessa maschera protettiva per il substrato durante la successiva fase di dry etching. Da notare che un prolungamento del tempo di soft baking del campione indurrebbe eccessivamente il resist rendendone più complicata la rimozione successiva e compromettendo così la buona pulizia del campione finale.

## 3.2 Esposizione

Il processo litografico ha come obiettivo quello di trasferire sul nostro campione le geometrie desiderate. Poiché tale processo non è da me stato direttamente svolto, saranno di seguito descritti solo i principi fondamentali sui quali tale tecnica si basa.

### 3.2.1 *Electron Beam Litography* in microscopio SEM

Una volta deposto il resist il wafer di silicio è pronto per l'esposizione. A differenza di un processo basato sulla litografia UV, che consente di riprodurre sul campione le geometrie volute con un singolo step espositivo utilizzando una maschera al quarzo e cromo in proiezione, la litografia elettronica (*Electron Beam Litography*, EBL) necessita di tempi più lunghi in quanto si tratta di un processo di trasferimento in serie. A fronte di questo svantaggio, però, la litografia elettronica offre molte opportunità. In primo luogo la possibilità di poter realizzare qualunque tipo di geometria potendone variare forma e dimensioni. È evidente che ciò sarebbe impossibile con la litografia ottica dal momento che implicherebbe la realizzazione di maschere differenti e quindi costi maggiori. In secondo luogo, e ben più importante, questa tecnica offre la possibilità di realizzare strutture con dimensioni minime che arrivano fino a poche decine di nanometri dal momento che la risoluzione della litografia elettronica è di molto inferiore rispetto a quella della litografia ottica, la quale è fortemente limitata dalla lunghezza d'onda della sorgente di luce utilizzata (risoluzione minima 500 nm) [20]. Pertanto, visto che i pits che si intendono realizzare hanno diametri compresi tra 60 nm e 300 nm, la litografia elettronica diviene una scelta obbligata.

Nello specifico lo strumento utilizzato in laboratorio è un SEM (*Scanning Electron Microscope*) (modello Philips XL 30 S FEG) abilitato per la litografia elettronica. Un SEM è un sistema di microscopia che sfrutta l'emissione di elettroni secondari, causata da un fascio di elettroni incidente, per costruire l'immagine della superficie del campione in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione. Tale strumento può essere utilizzato per realizzare strutture e maschere mediante un apposito sistema litografico (Electron Beam Litography). Il processo di esposizione del resist sensibile agli elettroni è molto simile a quello in cui il fotoresist viene esposto ai fotoni (caso della litografia ottica). Il pennello elettronico, gestito dall'operatore per mezzo di un computer, consente di riprodurre punto per punto sulla superficie del campione le geometrie desiderate disegnate con un apposito programma di grafica, Elphy Quantum-Raith.

### SEM

Le sorgenti utilizzate in un SEM sono differenti: un filamento di tungsteno, una sorgente di LaB<sub>6</sub>, un emettitore Schottky oppure ancora una punta a Field Emission (FE) di tungsteno. Un sistema di emissione Schottky FE, composto da una punta di tungsteno con uno strato emettitore di zirconio (W/ZrO), è quello impiegato nel SEM in questione. Per avere delle dimensioni del fascio molto piccole (spot) è necessario che anche le dimensioni della sorgente siano molto contenute e questo tipo di sorgente è in grado di garantire un fascio di dimensioni minime. L'emissione avviene attraverso l'applicazione di campi elettrici estremamente intensi, maggiori di 10<sup>8</sup> V/m, che estraggono direttamente gli elettroni dalla superficie della sorgente. Questa consiste in una punta piuttosto sottile, con dimensioni inferiori ad 1 µm. Grazie all'applicazione di un campo elettrico relativamente basso, da questa si ottiene un'ulteriore punta di dimensioni estremamente ridotte. In questo modo l'emissione avviene solamente da quest'ultima punta e può essere finemente controllata.

	Tungsten hairpin	LaB <sub>6</sub> single crystal	Field Emission Gun	
			Cold	Schottky
Source size	100 µm	10 µm	3 nm	10 nm
Temperature	2700 K	1300 K	300 K	1700 K
Emission	Thermionic	Thermionic	Field	Field/Sch.
Lifetime	100 hrs	1000 hrs	> 1 year	> 1 year
Required pressure	10 <sup>-5</sup> mbar	10 <sup>-9</sup> mbar	10 <sup>-10</sup> mbar	10 <sup>-9</sup> mbar
Price	30 €	1000 €	> 5000 €	> 5000 €
EBL	NO	YES	NO	YES!
	Poor resolution	Good	Unstable	Excellent

Figura 3.2: Le figure mettono a confronto le sorgenti più comunemente utilizzate in un SEM mettendone in risalto vantaggi e svantaggi.

Una volta emesso, il fascio elettronico viene allontanato mediante l'utilizzo di un primo anodo. Gli elettroni sono poi focalizzati da lenti *condenser* che creano uno spot con diametro compreso tra 0.4 e 5nm e successivamente vengono accelerati attraverso un altro anodo che imprime una differenza di potenziale di alcune decine di kV. La tensione utilizzata per le nostre esposizioni è di 30 kV. Maggiore è la tensione applicata, minore è il diametro del fascio garantendo così una risoluzione migliore. Il fascio, in seguito, passa attraverso una coppia di piastrine deflettenti (o una bobina) che lo deflettono in direzione x e y. Poi è incanalato in un'apertura soggetta ad un condensatore detto *Beam Blanker* la cui funzione è quella di interrompere, qualora necessario, il passaggio degli elettroni attraverso un anodo che attira verso di sé il fascio di elettroni. Il fascio di elettroni colpisce il campione posto in una camera con una pressione di  $10^{-5}$  mbar: a seguito di successivi eventi di scattering gli elettroni incidenti perdono parte della loro energia. È possibile calcolare la lunghezza di penetrazione degli elettroni e i relativi fenomeni di backscattering attraverso opportune simulazioni Monte Carlo. Le immagini vengono ottenute dall'analisi degli elettroni secondari che fuoriescono [21]. Viene di seguito schematizzata un tipica colonna SEM con la relativa formazione di elettroni e il cammino da essi svolto.

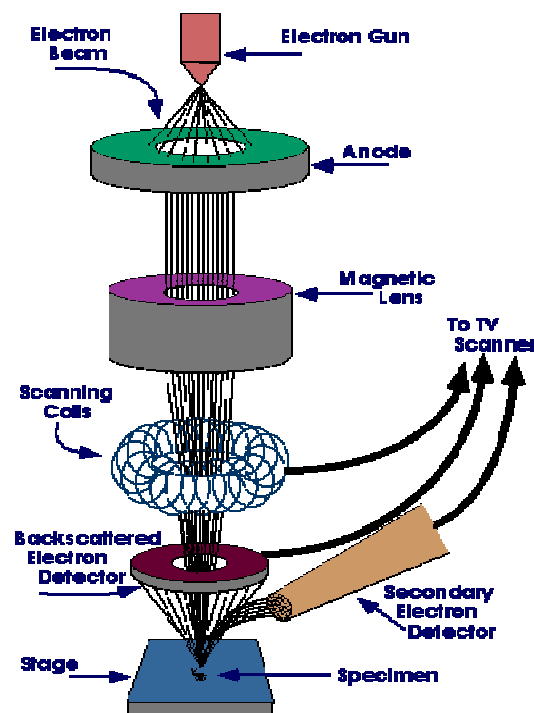


Figura 3.3: Lo schema sopra riportato riproduce lo struttura di una colonna SEM.

Le geometrie utilizzate per la realizzazione del pattern sono buchi di forma cilindrica (vedi Fig. 2.5) con diametri compresi tra 60 nm e 300 nm con periodi costanti che variano da  $0.75 \mu\text{m}$  a  $1.5 \mu\text{m}$ .

Per ottenere una buona risoluzione delle geometrie in questione si è utilizzato come metodo di esposizione l'area dose: in questa modalità l'area totale da esporre agli elettroni viene suddivisa in riquadri uguali separati da un analogo periodo. Ad ognuno di essi viene quindi fornita una carica uguale tramite il fascio primario. Inoltre la circonferenza di ogni singolo pit viene realizzata attraverso il susseguirsi di una serie di spot di diametro infinitesimo creando così un cerchio con diametro fissato. Pertanto per ottenere una buona risoluzione è opportuno che sia lo spot che il passo (*step size*) siano di dimensioni molto ridotte. Si può a questo punto introdurre un parametro detto *dose*, che indica la quantità di carica per unità di superficie:

$$D = \frac{Q}{s^2} = \frac{I\tau}{s^2} \quad (3.2)$$

in cui  $I$  è la corrente del fascio primario,  $\tau$  il tempo per cui il fascio colpisce il campione (detto anche Dwell time) ed  $s$  è il passo [21]. Tipicamente la dose è espressa in  $\frac{\mu C}{cm^2}$ . I valori di dose utilizzati per la realizzazione dei dots variano tra 330 e 400  $\frac{\mu C}{cm^2}$ . La dose utilizzata durante l'esposizione è strettamente correlata al tipo di resist che si utilizza, all'energia del fascio incidente ( $D_c [\mu C / cm^2] = 10 \times E [keV]$ ) e alla modalità di sviluppo. Nel caso di resist positivo (PMMA) l'andamento dello spessore di resist rimanente dopo lo sviluppo in funzione della dose è il seguente.

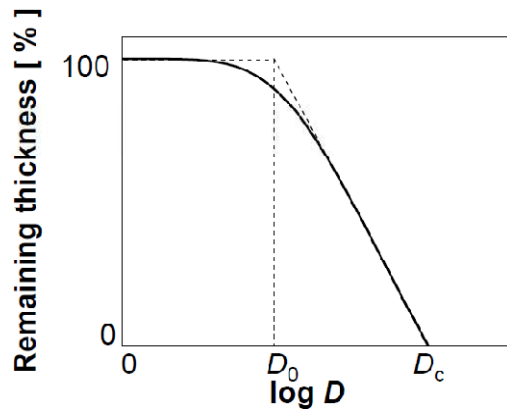


Figura 3.4: La curva mette in evidenza l'andamento dello spessore del resist dopo lo sviluppo in funzione del logaritmo della dose impiegata in fase di esposizione.

Vi sono due valori critici:  $D_0$  che indica il valore massimo della dose al di sotto del quale lo spessore rimanente di resist rimane invariato, e  $D_c$ , la *clearing dose*, che invece rappresenta il valore di dose in corrispondenza del quale lo spessore rimanente di resist è nullo [22].

Particolare attenzione va posta anche agli effetti di prossimità dovuti essenzialmente a effetti di *back scattering* del fascio con il substrato. Si generano, per cui, elettroni scatterati nel substrato ad alta energia che fuoriescono dal campione attraversando il resist nelle zone adiacenti a quella in cui si sta esponendo producendo una dose maggiore a quella richiesta.

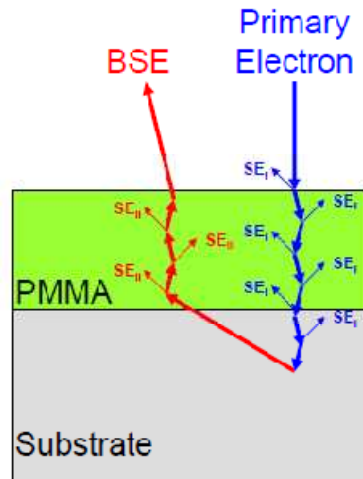


Figura 3.5: Il disegno mostra l'effetto di back scattering che può influire sulla buona risoluzione delle geometrie.

La matrice di dots realizzata ha nel complesso una dimensione di  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ . Risultano evidenti le difficoltà che si possono incontrare nelle successive fasi di analisi microscopica e spettroscopica di queste strutture a causa delle ridotte dimensioni. Per ovviare a questo problema, nella fase di progettazione del disegno delle geometrie, si introducono due campi di scrittura quadrati, o *Write Field* (WF), di dimensioni rispettivamente di  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  e  $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$  in maniera tale che questi ultimi contengano a loro interno la matrice di dots. Questo accorgimento ci ha permesso di individuare con maggiore facilità le geometrie sul campione durante le successive analisi.

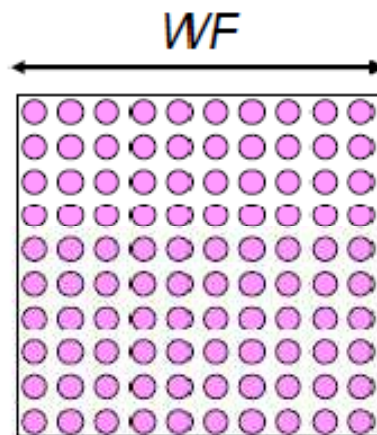


Figura 3.6: Immagine di una matrice di dots 10x10 con relativo WF.



### 3.2.2 Sviluppo

Dopo essere stata esposta, la superficie viene sviluppata: le catene polimeriche del PMMA, interrotte chimicamente in fase di esposizione, vengono portate in soluzione con opportuni solventi. Il processo di sviluppo del campione, eseguito in clean room, consta di due fasi:

1. Sviluppo o develop: immersione del campione in una soluzione di MIBK e IPA (iso butyl methyl ketone e isopropanolo) in rapporto 1:3 in ultrasuoni a temperatura ambiente per circa 1 minuto più 30 secondi senza ultrasuoni nella stessa soluzione.
2. Stopper: immersione per un minuto in isopropanolo (IPA) agitando manualmente il campione. La sua funzione è di arrestare la fase di sviluppo.

Il campione viene poi asciugato con azoto e controllato al microscopio ottico per valutare la qualità dello sviluppo e verificare così la definizione delle geometrie realizzate.

### 3.3 Trasferimento del pattern sul campione

Il processo di sviluppo è seguito dalla fase di trasferimento della geometria impressa sul resist al campione. Ciò avviene andando ad agire direttamente sulle parti rimaste esposte del campione in seguito allo sviluppo mediante una tecnica di attacco (etching) della superficie. Tale processo può avvenire con l'utilizzo di plasma (*dry etching*) o di solventi chimici (*wet etching*).

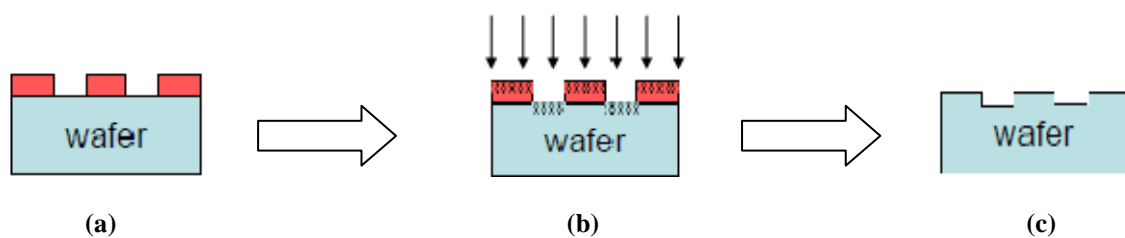


Figura 3.7: Lo schema mostra come il processo di etching sia in grado di trasferire il pattern desiderato sul campione. Fase (a): il PMMA è stato esposto tramite tecnica litografica e sviluppato. Fase (b): attacco con radicali. Fase (c): risultato finale dei vari processi dopo la rimozione di un eventuale resist.

### 3.3.1 Dry etching: RIE

Il *dry etching*, utilizzato per attaccare le superfici dei nostri substrati patternati, è svolto attraverso una tecnica di *Reactive Ion Etching* (RIE). Si tratta di uno dei più diffusi meccanismi di trasferimento del pattern in micro e nanofabbricazione. I sistemi di etching di tipo dry sono sostanzialmente isotropi, ovvero non presentano direzioni di attacco preferenziali. Eventuali anisotropie sono dovute alla presenza di diverse concentrazioni di radicali nel composto gassoso che si ionizza. L'aspetto peculiare di questa tecnica è che l'etching avviene utilizzando un plasma. Il RIE implica differenti processi: di tipo fisico e di tipo chimico.

Il processo fisico si basa sulla ionizzazione delle molecole di un gas reattivo e sputtering mediante ioni della superficie del campione. Entrambi questi processi hanno luogo nel plasma. Il plasma può essere definito come un insieme di gas parzialmente ionizzati, confinati in una camera a vuoto. Le particelle ionizzate creano un campo elettrico a lungo raggio che ha una grande influenza sul comportamento delle particelle cariche. Il campo elettrico si origina in quanto gli elettroni nel plasma tendono a muoversi più rapidamente degli ioni. Gli elettroni, muovendosi rapidamente, colpiscono le pareti della camera a vuoto molto prima rispetto agli ioni generando una distribuzione di carica negativa su di esse. Le pareti così caricate negativamente respingono a loro volta gli elettroni, creando un sottile strato di carica positiva dove si genera un campo elettrico che accelera gli ioni in direzione delle pareti. Strutturalmente il RIE è costituito da elettrodi planari: il catodo, connesso ad un generatore di radiofrequenze (RF) mediante un accoppiamento capacitivo, e un anodo, che insieme alle pareti della camera, è messo a massa. Il generatore RF induce tra l'anodo e il catodo un campo elettrico variabile ad alta frequenza che accelera e mette in risonanza un numero ridotto di elettroni liberi in camera. Questi elettroni acquistano un'energia cinetica nel campo RF tale da indurre delle collisioni con le molecole dei gas presenti in camera che di conseguenza vengono ionizzate. Si generano, così, sempre più elettroni liberi in grado di provocare collisioni e, come in una reazione a catena, si creano sempre più ioni di gas. In questo modo lo spazio occupato dal gas tra i due elettrodi passa da una condizione iniziale di isolante a conduttore. In questo modo tra i due elettrodi può fluire corrente. La figura seguente mostra l'andamento del potenziale tra catodo e anodo.

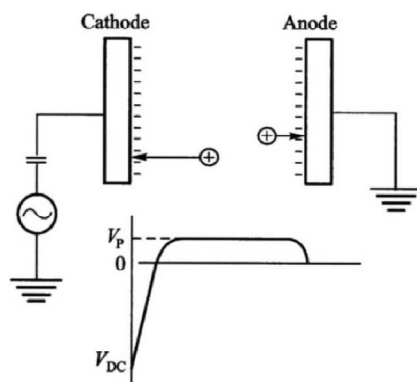


Figura 3.8: Elettrodi planari in un sistema RIE e andamento della distribuzione di potenziale tra gli elettrodi. La regione nelle vicinanze del catodo che non è connesso a massa mostra un potenziale superiore, mentre gran parte della regione tra i due elettrodi è caratterizzata da un potenziale costante  $V_p$ .

Gran parte di questa regione presenta un potenziale pressoché costante (come si vede in Fig. 3.8) in cui elettroni e ioni si ricombinano per dar vita a molecole. Queste molecole, ritornando da uno stato eccitato allo stato fondamentale attraverso ricombinazioni radiative, rilasciano energia sotto forma di fononi i quali conferiscono luminosità al plasma. La regione nelle vicinanze del catodo, che non è connesso a massa, presenta un campo elettrico maggiore rispetto a quella vicino all'anodo, la quale accelera gli elettroni verso il catodo. Un campione posto in corrispondenza del catodo è soggetto a un bombardamento ionico a elevata energia.

L'urto con la superficie, tuttavia, non è il processo dominante nel RIE. Il processo di etching fondamentale è prodotto dalle reazioni chimiche. Solitamente i gas utilizzati contengono alogeni. È pertanto molto importante scegliere, in base al materiale che si vuole attaccare, la specie chimica opportuna. In particolare, per il silicio e i suoi composti, si tende ad utilizzare lo ione fluoruro come reagente. Di per se i gas alogeni non sono particolarmente erosivi, ma diventano chimicamente reattivi quando i loro atomi si dissociano dai loro composti o perdono i propri elettroni diventando radicali liberi. Il processo di etching mediante il RIE può essere schematizzato secondo le quattro fasi seguenti:

Gli ioni attaccano la superficie del substrato rimuovendo l'ossido nativo e i contaminanti idrocarburi e creando così una superficie pulita in modo da favorire l'assorbimento delle molecole di gas.

Gli ioni, se sono di specie reattive, possono direttamente reagire con gli atomi del materiale per formare un composto volatile che si distacca dalla superficie.

Gli ioni possono dissociare le molecole di gas assorbito producendo radicali sulla superficie.

I radicali generati possono muoversi sulla superficie liberamente, attaccando quest'ultima, e reagire con gli atomi della superficie per formare composti volatili in grado di distaccarsi dalla superficie

stessa. Tutte le componenti volatili vengono poi pompate via in maniera tale da evitare che si depositino nuovamente durante il processo di etching.

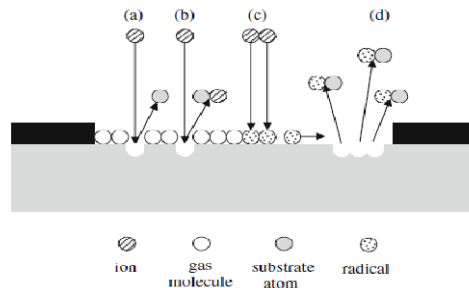


Figura 3.9: Schema del processo RIE: a) sputtering di ioni, b) etching reattivo, c) formazione di radicali, d) etching con radicali.

I parametri che possono essere controllati esternamente sono: il flusso di gas, la potenza RF, la pressione della camera, la temperatura del substrato e superficie del campione.

In primo luogo, la velocità con cui avviene la reazione è strettamente collegata con il *flusso del gas* reattivo in ingresso in camera. Un flusso rapido di gas reattivo a pressione costante può indurre una riduzione del numero di ioni generati se non si compensa con un aumento della potenza RF. Al contrario un flusso troppo basso può portare ad un ricambio non sufficiente dei gas consumati, riducendo l'etching rate.

In secondo luogo un incremento della *potenza RF* porta ad un aumento dell'energia degli elettroni e quindi ad un aumento della probabilità di ionizzazione. In generale l'etching rate cresce al crescere della potenza RF. L'aumento del tasso di ioni porta ad un incremento del tasso di etching anisotropo a causa dell'aumento delle collisioni degli ioni perpendicolarmente alla superficie del campione.

Un altro parametro importante è la *pressione* della camera a vuoto che è tipicamente dell'ordine di  $10^{-3} - 10^{-1}$  Torr. A basse pressioni la densità delle molecole gassose in camera è piuttosto bassa e gli elettroni possiedono un libero cammino medio maggiore acquisendo così maggiore energia cinetica. Di conseguenza aumenta la probabilità di collisione tra elettroni e molecole dei gas. Un altro vantaggio di una bassa pressione in camera è la riduzione dell'etching laterale e un miglioramento dell'anisotropia in direzione perpendicolare al substrato. Di conseguenza l'etching rate aumenta al diminuire della pressione.

Inoltre molto influente è anche la *temperatura del substrato*: alte temperature possono promuovere reazioni chimiche ed aiutare a rimuovere prodotti di reazione dal substrato. Durante la fase di etching il campione aumenta la propria temperatura a seconda della durata del processo. Un altro effetto direttamente collegato alla temperatura è l'incremento dell'etching laterale a causa

dell'aumento della mobilità dei radicali con la temperatura.

Infine anche la *superficie* del campione influisce sul processo di etching. La presenza di più campioni all'interno della camera può variare l'etching rate. Questo perché ciò significa incrementare l'area della superficie esposta ai radicali e quindi diminuisce la densità di ioni presenti in camera provocando una riduzione dell'etching rate [23].

Nello specifico caso dei nostri campioni il RIE è stato svolto utilizzando il gas  $CF_4$ , particolarmente indicato per attaccare la superficie di silicio, con una potenza di 50W, un flusso di 50 sccm (centimetro cubo standard al minuto), una pressione in camera di 0.6 mTorr e tempi di attacco compresi tra 2 minuti e 25 secondi e 2 minuti e 50 secondi. Il risultato è quello di ottenere dei pits profondi circa 60-70 nm.

### 3.3.2 Wet etching

Il *wet etching* è un processo che utilizza soluzioni chimiche per l'attacco di superfici e substrati. Come vedremo nei capitoli sperimentali, sarà utilizzato questo tipo di attacco per rimuovere selettivamente il germanio, e non il silicio, mediante una soluzione basica di  $NH_3:H_2O_2$  in rapporto 1:1. La peculiarità degli attacchi chimici è proprio la capacità di essere selettivi per particolari specie reagenti. Inoltre questo tipo di etching può essere isotropo o anisotropo. Il caso isotropo prevede che la soluzione, attraverso delle reazioni chimiche, sciolga il substrato nello stesso modo in tutte le direzioni cristallografiche. Il caso anisotropo, al contrario, implica l'utilizzo di soluzioni che scavano in direzione di piani cristallografici preferenziali lasciando inalterate le altre superfici del campione. Nel caso di silicio attaccato con TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide), lungo i piani [111] la velocità di etching è molto più veloce rispetto ai piani [001] e [011]. Ciò consente di realizzare buchi a forma di piramidi capovolte con base quadrata. Rispetto ad una tecnica di dry etching, l'etching chimico in soluzione consente di controllare più facilmente la reazione e dunque il suo effetto sul campione. Tuttavia la soluzione necessita di essere sostituita quando giunge a saturazione in quanto, in queste condizioni, può dar vita a tempi di attacco differenti col passare del tempo.

#### **REMOVER**

Infine è necessario porre il campione in una soluzione di acetone o *Remover* per EBL (NMP) in

modo tale da rimuovere completamente il resist rimasto sulla superficie. È consigliabile che il campione rimanga in questa soluzione a lungo (almeno un'ora) per assicurare una buona pulizia superficiale che si rivelerà determinante nelle successive fasi di indagine microscopica. Successivamente il campione viene bagnato con isopropanolo (IPA) e asciugato con azoto. È importante che questa fase di rimozione del resist avvenga immediatamente dopo il RIE così da evitare l'eccessivo indurimento del resist organico sul substrato.

## 3.4 Cleaning pre-crescita e deposizione

Eliminato il resist dalla superficie del wafer, è necessario migliorare la pulizia superficiale del campione per poter procedere con la successiva fase di deposizione del germanio.

### 3.4.1 Cleaning dry e wet

Vi sono differenti meccanismi di cleaning, in soluzione o via plasma, che permettono di migliorare la pulizia del campione e che devono essere svolti in sequenza:

Il *Plasma Asher* ha il compito di “incenerire” il fotoresist residuo rimasto in superficie ed eventuali contaminazioni organiche. Esso opera mediante un plasma a base di ioni di ossigeno che si legano molto facilmente con il particolato organico di carbonio. A differenza del processo di etching, che attacca le superfici del substrato, il plasma asher non aggredisce la superficie, ma ne migliora soltanto la qualità e la pulizia. Questo processo non è, pertanto, dannoso per il campione e può essere effettuato per circa 10-15 minuti dopo aver tolto il campione dal remover.

A seguire, per migliorare ulteriormente la pulizia del campione, il wafer è posto in una soluzione detta *Pirañha*, seguita da un passaggio in acido fluoridrico diluito (*DHF*), sempre in ambiente controllato. La soluzione *Pirañha* è una soluzione acida, esotermica e fortemente ossidante a base di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) e perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ) in proporzione 8:1. Il campione viene immerso in essa per circa 10 minuti. È, dunque, più aggressiva di un plasma asher e ha l'obiettivo di

creare uno strato di ossido sacrificale all'interno del quale viene imprigionato il particolato da eliminare. Lo strato di ossido viene successivamente rimosso attraverso una soluzione di acido fluoridrico (HF al 50%) diluito al 10% (DHF). Il wafer viene lasciato in questa soluzione per circa 30 secondi e, in seguito, risciacquato abbondantemente in acqua deionizzata (con grado di purezza microelettronico e resistività di circa  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Da notare come la passivazione ad idrogeno della superficie di silicio trasformi quest'ultima da idrofilica a idrofobica.

A questo punto il campione è pronto per l'ultima fase di cleaning prima della deposizione di germanio. Questo processo, denominato RCA (Radio Company America), è convenzionalmente impiegato nel campo della microelettronica, ed è seguito della rimozione dell'ossido sacrificale sempre per via chimica mediante DHF [24]. Questo trattamento, da svolgersi in clean room, permette di rimuovere tutte le impurezze presenti sulla superficie del wafer di silicio. Può essere distinto in due fasi successive denominate RCA 1 e RCA2, a seconda del carattere basico o acido della soluzione adottata e del potere di rimozione. La prima fase, RCA 1, rimuove il particolato organico dalla superficie: il substrato viene immerso per 10 minuti all'interno di una soluzione basica a  $75^\circ\text{C}$  a base di ammoniaca ( $\text{NH}_3$  al 28%), perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%) e acqua deionizzata in proporzione 1:1:5. Questa soluzione forma uno strato di ossido di silicio, denominato ossido sacrificale, sulla superficie del campione che intrappola le particelle organiche residue. Segue la fase di risciacquo in acqua per una durata di circa 3 minuti. Essa avviene in un apposito contenitore in cui viene posto il wafer e dove l'acqua fluisce dal basso verso l'alto portando in sospensione ed eliminando completamente eventuali impurezze che aderiscono sulla superficie. La seconda fase, che segue immediatamente la prima, è denominata RCA 2: si tratta di una soluzione acida a base di acido cloridrico (HCl), perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e acqua deionizzata in proporzione 1:1:5. Il campione viene immerso all'interno di questa soluzione a  $75^\circ\text{C}$  per 10 minuti per favorire la rimozione delle particelle di metalli pesanti dalla superficie grazie alla formazione di un ossido nativo in cui essi rimangono intrappolati. Segue nuovamente il risciacquo in acqua deionizzata per 3 minuti come fatto in precedenza. Il wafer, a questo punto, viene asciugato con azoto in modo da non lasciare aloni sulla superficie, posto in un nuovo porta-campioni e lasciato in clean room pronto per la fase successiva di DHF (svolta direttamente dall'operatore che si occupa della deposizione del germanio). La fase di crescita, eseguita grazie alla collaborazione con il gruppo di deposizione del centro L-NESS di Como, prevede la rimozione dell'ossido sacrificale in superficie mediante un processo di DHF immediatamente prima di porre il wafer in macchina di crescita.

### 3.4.2 Deposizione mediante *Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (LEPECVD)*

Durante il processo di crescita la pressione svolge un ruolo molto importante: è infatti necessario operare con pressioni dell'ordine di  $10^{-8}$  mbar. Al fine di ottenere un buon controllo del materiale deposto e poter depositare più rapidamente layers di Ge con spessori di 3-4 nm si è utilizzata la tecnica di *Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (LEPECVD)*, più vantaggiosa di una tecnica di *Molecular Beam Epitaxy (MBE)* proprio per i più elevati rates di deposizione e per le più economiche tecniche di realizzazione del vuoto [25]. Con una tecnica CVD uno dei gas reattivi viene decomposto termicamente sul substrato riscaldato del campione posto in un apposita camera da vuoto. Un CVD è costituito da un sistema di fornitura di gas caratterizzato da dei *Mass Flow Controllers (MFC)* che regolano il flusso dei gas in camera, una camera di deposizione e un sistema di pompaggio. Esistono sia sistemi a *hot walls*, dove le pareti della camera di deposizione sono tenute ad elevate temperature (tipicamente alla temperatura del substrato), sia sistemi a *cold walls*, in cui le pareti della camera sono raffreddate e solo il substrato si trova a elevate temperature. In una tecnica CVD i growth rates dipendono molto dal regime in cui avviene il processo che è a sua volta funzione della temperatura del substrato come mostrato nella figura seguente.

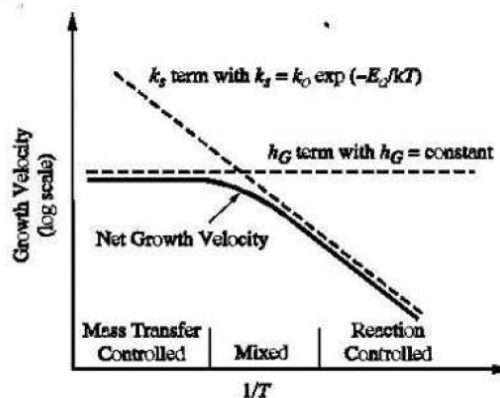


Figura 3.10: Il grafico mostra la dipendenza del growth rate dalla temperatura in un CVD.

Alle alte temperature il rate di crescita è determinato dal trasporto della massa ovvero da quanto rapidamente le molecole possono raggiungere la superficie del substrato e da quanto velocemente i prodotti di reazione possono essere pompati via. Questo regime è denominato *Mass Transfer Controlled*. I precursori più comunemente utilizzati sono il silano (SiH<sub>4</sub>), per le deposizioni di



silicio, e il germano ( $\text{GeH}_4$ ) per deporre germanio. Durante la deposizione le singole molecole di silano e germano si dissociano formando rispettivamente  $\text{Si} + 2\text{H}_2$  e  $\text{Ge} + 2\text{H}_2$ . In questo modo i singoli atomi sono in grado di attaccarsi alla superficie e crescere su di essa. È necessario comunque fornire una determinata energia affinché queste due specie gassose si dissocino e quindi permettano la crescita. Uno degli svantaggi della crescita CVD consiste nel decadimento esponenziale del growth rate rispetto alla temperatura del substrato quando si opera in regime di *Reaction Controlled*. Per ovviare a tale problematica, è possibile utilizzare un'energia differente da quella termica per provocare la scissione dei gas precursori: un sistema LEPECVD prevede l'utilizzo di un plasma di ioni argon per la dissociazione di queste specie chimiche. Questo metodo, grazie ad una bassa energia di ioni, consente la decomposizione dei gas senza danneggiare la superficie del campione. Il bombardamento ionico riduce anche la ricopertura di idrogeno della superficie favorendo un miglioramento della mobilità su di essa. Di conseguenza la crescita epitassiale può essere condotta con temperature del substrato inferiori rispetto a un semplice CVD [25].

Sul fondo della camera si forma un plasma di ioni argon mediante il riscaldamento di un filamento di tantalio, che svolge la funzione di catodo. La scarica generata tra il catodo e le pareti della camera innesca il plasma all'interno della camera. Questo viene stabilizzato attraverso delle bobine di rame esterne alla camera, che generano un campo magnetico stabilizzatore, e da quattro elettromagneti posti ai lati della camera. Il plasma viene, poi, focalizzato sul substrato che, posto ad un potenziale inferiore rispetto alle pareti della camera, viene controllato e protetto dal danneggiamento da parte del plasma. Il campione è solitamente posto sopra un supporto di grafite che permette di regolarne la temperatura secondo le esigenze della crescita. La deposizione viene controllata attraverso il flusso in ingresso e alla temperatura del substrato. Variando i flussi di silano e germano è possibile crescere leghe di composizione differente. Questa tecnica permette di poter crescere film sottili con velocità molto differenti che vanno dai 0,015 nm/s fino a pochi nm/s. Inoltre questo sistema consente un' indipendenza del rate di crescita dalla temperatura in un vasto range che può raggiungere gli 800°C.

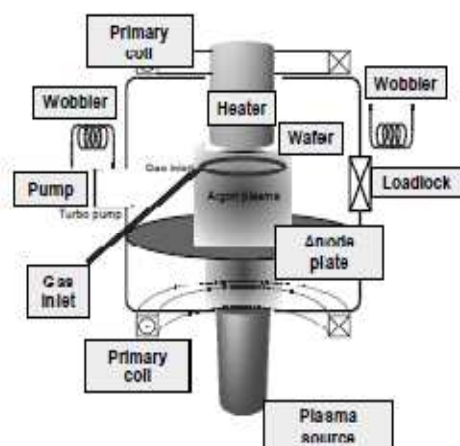


Figura 3.11: Schema di un reattore LEPECVD.

Per questo lavoro di tesi i film di germanio cresciuti su substrati preperternati di silicio presentano i seguenti parametri: temperature comprese tra  $650^{\circ}\text{C}$  e  $800^{\circ}\text{C}$ , growth rate di  $0.015\text{nm/s}$ ,  $0.1\text{nm/s}$  e  $3\text{nm/s}$  e infine spessori di germanio di qualche nanometro. Nei capitoli sperimentali sarà approfondito nel dettaglio l'effetto della variazione di questi parametri sui campioni da noi realizzati con lo scopo di ottenere isole ricche in Ge su matrici di pits realizzate con tecnica EBL.

# Capitolo 4

## Tecniche di caratterizzazione

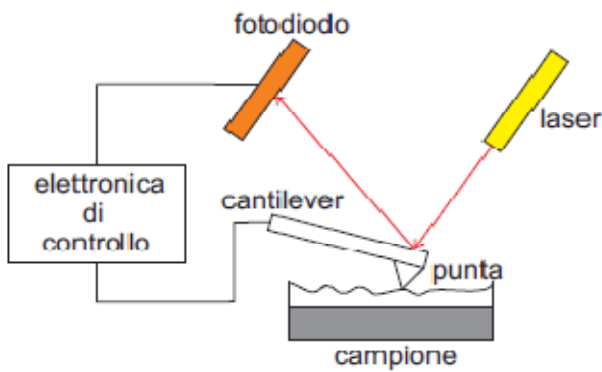
Per la caratterizzazione morfologica e topografica delle isole cresciute su substrati patternati di silicio, ma anche per una caratterizzazione pre-crescita di tali substrati, si è utilizzato un microscopio a forza atomica (*Atomic Force Microscope*, AFM) Innova Veeco del centro L-NESS di Como. Per le analisi relative al contenuto di germanio sul wetting layer e nelle isole è stato, invece, impiegato un microscopio Auger a scansione (*Scanning Auger Microscopy*, SAM) modello PHI 660 realizzato dalla Perkin-Elmer e presente nel laboratorio Auger del Dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano. Ulteriori analisi spettroscopiche  $\mu$ Raman sono state realizzate sui campioni in collaborazione con il Dipartimento di Scienza dei Materiali per caratterizzare la composizione chimica delle isole e confrontare tali dati con i risultati ottenuti tramite etching chimico e analisi Auger.

### 4.1 *Atomic Force Microscope* (AFM)

#### 4.1.1 Setup sperimentale

Come illustrato in Fig. 4.1 il microscopio AFM è composto da una punta posta all'estremità di un *cantilever* di lunghezza variabile fra 100 e 200  $\mu\text{m}$ . Le forze che si generano tra la punta e la superficie del campione producono delle deflessioni del cantilever che, in questo modo, si piega. La quantificazione delle deflessioni del cantilever durante la scansione del campione consente all'elettronica di acquisizione delle immagini di generare una mappa della topografia della superficie del campione [26].

(4.1a)



(4.1b)



Figura 4.1: Schema del setup di un microscopio AFM (4.1a) e immagine del modello Innova Veeco in dotazione al centro L-NESS di Como (4.1b).

Il principio fisico sul quale si basa un microscopio AFM è l'interazione, in termini di forze, che si instaura tra due atomi appartenenti a due corpi diversi che si stanno avvicinando (forze di Van der Waals). In questo caso l'interazione si verifica tra gli atomi della punta e quelli della superficie del campione. Se i due atomi si trovano ad una distanza di pochi angstrom la forza generata è repulsiva, mentre ad una distanza compresa tra le decine e le centinaia di angstrom la forza sarà di tipo attrattivo. Tale forza fa piegare il cantilever. Un fascio laser viene focalizzato sul cantilever e in seguito riflesso verso un fotodiodo a quattro quadranti. La deflessione del segnale viene tradotta in un segnale di tensione e, al variare di quest'ultimo, l'elettronica di controllo ricostruisce l'altezza dei vari punti del campione.

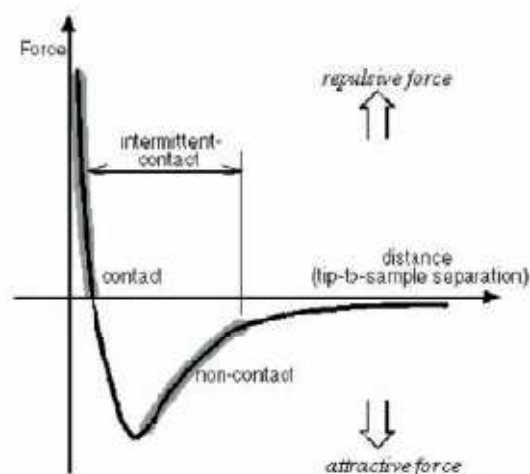


Figura 4.2: Interazione fra due atomi in funzione della loro distanza.

## 4.1.2 Modalità di funzionamento

Le due differenti modalità di interazione fra la punta e gli atomi della superficie del campione danno vita a due diversi modi di utilizzo del microscopio AFM:

1. modalità *a contatto* (forza repulsiva)
2. modalità *tapping* (forza attrattiva)

In modalità a contatto il cantilever si trova ad alcuni angstrom di distanza dalla superficie del campione e la forza di interazione è di tipo repulsivo. Dal momento che in questa modalità di funzionamento la distanza tra punta e campione è molto ridotta si preferisce acquisire le immagini AFM in modalità tapping per evitare che il movimento della punta danneggi le nanostrutture nucleate sul campione.

Nella modalità tapping la distanza fra il cantilever e la superficie del campione varia dalle decine alle centinaia di angstrom ed è particolarmente indicata per ricostruire la topografia di campioni semiconduttori, quali germanio e silicio. Il cantilever vibra a una frequenza vicina alla sua frequenza di risonanza e il detector analizza le variazioni nell'ampiezza di vibrazione al variare della distanza fra la punta e la superficie del campione [26]. La posizione della punta è regolata iterativamente con un controllore PID.

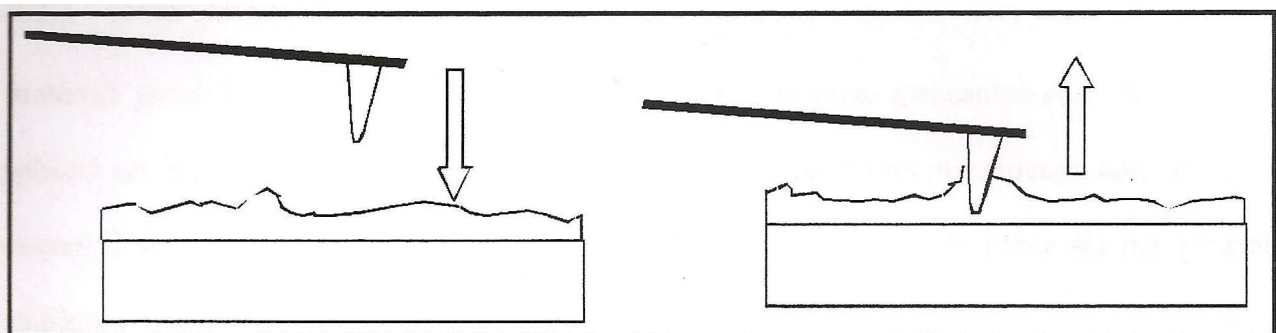


Figura 4.3: *Tapping mode*: la punta vibra da una posizione esterna fino ad una posizione interna alla superficie.

## 4.1.3 Immagini AFM

Il segnale di corrente trasmesso dal diodo a quattro quadranti viene tradotto dall'elettronica di acquisizione in un'immagine in una scala di grigi proporzionale all'altezza del campione: i punti più in profondità sono scuri mentre i punti ad altezza più elevata sono più chiari. La risoluzione laterale dell'AFM è comparabile con il raggio di curvatura della punta: le punte più sottili in commercio

hanno un raggio di curvatura di circa 50 Å. Per l'acquisizione delle immagini delle isole nucleate in corrispondenza dei pits abbiamo utilizzato punte di tipo *ultra sharp*, che consentono la visualizzazione di dettagli dell'ordine delle decine di nanometri e permettono di realizzare immagini ad elevata risoluzione. Le immagini AFM hanno spesso un fondo o una curvatura che deve essere sottratto e che determina la risoluzione in altezza dell'AFM. L'origine di questo *background* può essere un angolo di *offset* tra la punta e il campione oppure una curvatura indotta dalla scansione. Nel caso di background lineari il metodo di rimozione del fondo utilizzato è quello per tre punti: nel programma destinato a processare le immagini AFM, Gwyddion [27], si identificano tre punti che definiscono un piano che viene poi sottratto dall'immagine, in modo da avere un fondo piatto entro l'errore inferiore al nanometro (operazione preliminare all'analisi dell'immagine AFM, generalmente chiamata *leveling* o *flattening* dell'immagine). Il fondo può anche essere curvo e in questo caso l'operazione di flattening diventa più complessa, dovendo sottrarre una superficie curva e non un piano.

#### **4.1.4 Artefatti della punta**

Le immagini AFM sono relativamente semplici da interpretare rispetto a quelle generate con altre tecniche di microscopia, ma particolare attenzione è da porre riguardo agli artefatti che si possono generare sull'immagine. Le vibrazioni esterne sono causa di artefatti nell'immagine ed è possibile attenuarle ponendo il microscopio su di un apposito supporto anti-vibrazioni. La scelta della punta è, inoltre, molto importante: in genere è necessario selezionare delle punte che abbiano un raggio di curvatura molto minore delle dimensioni dei dettagli che si vogliono risolvere nell'immagine [28]. Nel nostro caso le isole nucleate sono nel range delle decine di nanometri di altezza (60-70 nm) e una punta di 10 nm di diametro è adeguata per non avere artefatti sull'immagine. Soprattutto nel caso di semiconduttori è da prestare particolare attenzione a strutture presenti sull'immagine con forme anomale oppure a forme ripetute sempre uguali. Questo è indicativo del fatto che la punta si sta degradando. Tali artefatti sono riconoscibili ruotando il campione di 45°: se le forme ruotano anch'esse si tratta di immagini reali della superficie, se invece esse rimangono sempre nella stessa posizione sono artefatti presenti nell'immagine, ed è possibile rimuoverli solamente sostituendo la punta.

## 4.2 Scanning Auger Microscope (SAM)

La spettroscopia Auger è in grado di determinare la composizione elementare e, in molti casi, lo stato chimico degli atomi nella regione superficiale di un materiale solido. Tale tecnica, dotata di un'elevata sensibilità superficiale, un'alta risoluzione spaziale e una significativa rapidità di analisi, ha subito un considerevole sviluppo quando si è presentata la necessità di comprendere le proprietà fisiche e chimiche delle superfici, in quanto ricoprono un ruolo fondamentale nello studio dei processi di interazione tra un solido e l'ambiente circostante.

### 4.2.1 Setup sperimentale

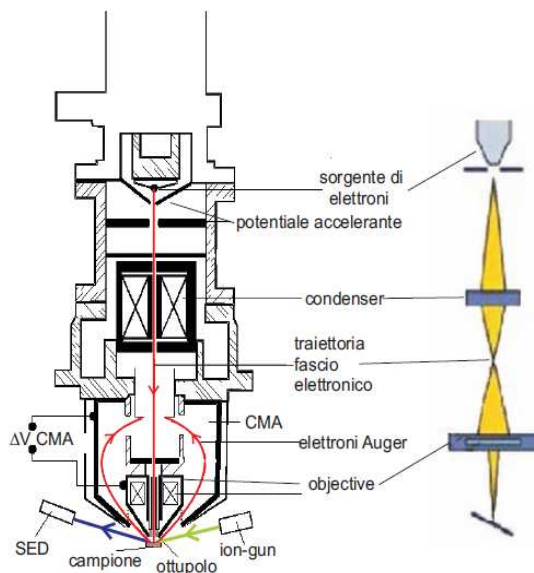
Il SAM è una colonna all'interno della quale viene creato il vuoto; in cima alla colonna una sorgente emette un fascio di elettroni che viene focalizzato sul campione tramite un'ottica elettronica. Gli elettroni emessi dal materiale in seguito all'eccitazione vengono analizzati con diverse tipologie di detector e utilizzati per analisi microscopiche e spettroscopiche. Inoltre è possibile la pulizia della superficie del campione tramite l'invio di ioni di gas inerte (*sputtering*).

Il SAM necessita di operare in regime di bassa pressione ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  Torr) in ultra alto vuoto (*Ultra-High Vacuum*, UHV) dal momento che a pressioni superiori si avrebbe la deposizione sulla superficie del campione di sostanze provenienti da gas residui presenti in camera o derivanti dal desorbimento delle pareti. Si deve perciò utilizzare un sistema di pompaggio. Per creare il pre-vuoto si utilizza una *pompa rotativa* che comprime meccanicamente l'aria entrante dall'interno della camera ed espellendola all'esterno raggiungendo pressioni dell'ordine di  $10^{-3}$  Torr. In seguito entra in funzione la *pompa turbo-molecolare* e si raggiungono valori di pressione di circa  $10^{-5}$  Torr. Infine la *pompa ionica* genera elettroni che ionizzano le molecole dei gas interni alla camera che vengono poi attirati dal catodo *getter* che si lega chimicamente agli ioni positivi e li espelle dalla camera. Con la pompa ionica si arriva ad ottenere valori di pressione di  $10^{-10}$  Torr.

Gli elettroni vengono emessi da una sorgente posta in cima alla colonna del microscopio e sono poi accelerati sul campione. Nel microscopio in dotazione al laboratorio è presente una sorgente di esaboruro di lantanio ad elevata brillantezza nella quale un cristallo di  $\text{LaB}_6$  emette elettroni per effetto termoionico una volta riscaldato per passaggio di corrente. Tale sorgente è molto efficiente dal momento che l'esaboruro di lantanio ha una bassa funzione lavoro ( $\Phi = 2.66$  eV) che permette di scaldare poco il cristallo, fino a temperature non superiori a 1900 K. In seguito il potenziale di

emissione accelera gli elettroni fino ad allontanarli dalla sorgente. Tale potenziale ha anche un effetto focalizzante, cioè devia gli elettroni verso il centro di una fenditura successiva, generando così un nuovo fuoco, detto *crossover*, che ha la funzione di sorgente virtuale. Gli elettroni risentono poi di un nuovo potenziale (potenziale accelerante) di alcuni kV che fissa l'energia del fascio. Le ottiche elettroniche successive, infatti, non contengono potenziali acceleranti, ma hanno effetto solo sulla magnificazione del fascio. Il fascio elettronico entra poi nella parte del SAM in campo libero, cioè priva di potenziali acceleranti, e l'ottica elettronica che si trova in questo punto ha effetto solo focalizzante, ottenuto per mezzo di lenti elettrostatiche e magnetostatiche (*condenser lens* e *objective lens*). Le lenti elettrostatiche focalizzano gli elettroni per mezzo di campi elettrici, mentre le lenti magnetostatiche sono essenzialmente dei solenoidi avvolgenti materiali ferromagnetici che focalizzano il fascio con campi magnetici. L'ultima lente prima del campione è chiamata *ottupolo* ed è un condensatore ad otto piatti che attenua l'aberrazione di astigmatismo. Le varie tensioni alle lenti dell'ottica elettronica sono governabili dall'esterno tramite l'elettronica di controllo grazie al programma PC-Access. La risoluzione laterale del microscopio è comparabile con la dimensione dello *spot* del fascio e nel nostro caso è di circa 300 nm.

(4.4a)



(4.4b)



Figura 4.4: Schema delle ottiche elettroniche di un microscopio SAM (4.4a) e foto SAM PHI 660 in dotazione al Dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano (4.4b).

Per l'analisi degli elettroni emessi dal campione il SAM dispone di diversi tipi di detector. Il più semplice è l'*ABS* che è in grado di creare un'immagine della superficie a partire dall'analisi della corrente che è stata assorbita dal campione. Tuttavia l'immagine che ne risulta ha risoluzione



abbastanza scarsa. Il SAM dispone di un'altra tipologia di detector, il *SED* che realizza le immagini analizzando gli elettroni secondari che hanno un'energia cinetica minore degli elettroni retrodiffusi e sono quindi sensibili alla morfologia della superficie.

Si tratta di un *channeltron* posto su un lato della colonna principale che raccoglie elettroni emessi lungo una direzione preferenziale. Le zone direttamente esposte al SED dalle quali viene raccolto un numero maggiore di elettroni appariranno più chiare, mentre le altre zone risulteranno più scure. All'interno della colonna centrale vi è, inoltre, il *Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)*, un condensatore ad armature cilindriche concentriche poste ad una certa differenza di potenziale con due fenditure ricavate sull'armatura più interna. Gli elettroni emessi dal campione possono passare attraverso la prima fenditura e, se hanno energia cinetica appropriata, possono uscire dalla seconda ed arrivare al *channeltron* posto in cima al CMA dove vengono raccolti. Gli elettroni così selezionati in energia sono utilizzati per le analisi spettroscopiche. L'angolo tra la verticale congiungente il campione e il centro della prima fenditura è di circa  $42^\circ$ . L'ampiezza delle fenditure (regolabile dall'esterno per mezzo di un micrometro) determina quindi la risoluzione energetica del CMA: allargando (o restringendo) le dimensioni della fenditura si accetta un numero maggiore (o minore) di elettroni all'energia fissata. Si possono quindi ottenere risoluzioni energetiche superiori solo a prezzo di un minor numero di elettroni raccolti dal *channeltron*. Il SAM dispone anche di un cannone ionico (*ion gun*) necessario per lo sputtering, da noi utilizzato per la pulizia dei campioni.

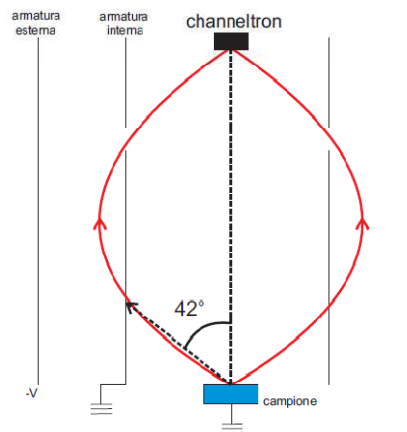


Figura 4.5: Schema del CMA

## 4.2.2 Interazione elettrone-materia ad effetto Auger

Si può modellizzare l'interazione fra elettroni e nuclei come un urto fra particelle di massa molto diversa, rispettivamente  $m$  e  $M$ , e l'interazione fra elettroni come un urto fra particelle della stessa

massa. Nel primo caso gli elettroni vengono respinti con velocità opposta a quella che avevano inizialmente (dal momento che  $M \gg m$ ) diventando, una volta usciti dal campione, quelli che vengono chiamati elettroni di *back-scattering*. Nel secondo caso l'elettrone incidente subisce diversi urti con altri elettroni finché non termalizza. Gli elettroni urtati possono uscire dal materiale e diventare elettroni secondari. Un esempio di spettro di emissione di elettroni in funzione dell'energia cinetica dell'elettrone è quello riportato in Fig. 4.6. Come si vede dalla figura, gli elettroni secondari sono a basse energie di emissione ma rappresentano la componente maggiore degli elettroni emessi, mentre gli elettroni retrodiffusi formano un picco alla stessa energia del fascio incidente che prende il nome di *picco elastico*. Il picco degli elettroni retrodiffusi ha una coda, dal momento che ci sono elettroni che hanno interagito con più di un nucleo, ma la probabilità di un tale evento diminuisce al diminuire dell'energia iniziale. Sono poi rappresentati dei picchi dovuti agli elettroni emessi per effetto Auger. Infatti, una volta che l'elettrone incidente ha ionizzato un atomo del campione, si crea una lacuna in un livello energetico interno (o di *core*). In questo modo l'energia dei livelli atomici non è più la minima possibile e l'atomo tenderà a liberarsi dell'energia in eccesso tramite diversi meccanismi di diseccitazione. Per campioni di basso e medio numero atomico quale è il nostro caso uno dei meccanismi più probabili è l'effetto Auger. Per spiegare meglio l'effetto Auger è opportuno introdurre il modello a *particella singola*.

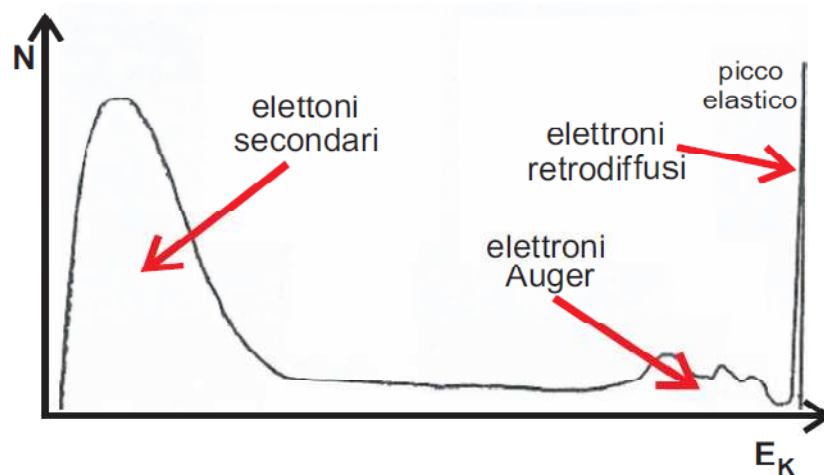


Figura 4.6: Spettro di emissione degli elettroni da un materiale.

Secondo questo modello il fascio elettronico primario produce una lacuna iniziale in un livello interno di energia di legame (*binding energy*)  $BE_0$ , e la struttura elettronica dell'atomo ionizzato si riconfigura in modo da riempire la lacuna profonda con un elettrone proveniente da una *shell* energeticamente più elevata, avente ad esempio energia di legame  $BE_1$ . Questa transizione può

essere accompagnata dall'emissione di raggi X caratteristici, oppure il processo di diseccitazione può essere una transizione Auger non radiativa, nella quale l'energia guadagnata dall'elettrone che cade nel livello atomico più interno viene trasferita ad un altro elettrone appartenente alla stessa o ad un'altra *shell* energetica (di energia di legame  $BE_2$ ). Quest'ultimo elettrone viene quindi emesso con un'energia Auger caratteristica per ogni elemento, lasciando l'atomo in uno stato due volte ionizzato (con due lacune nello stesso livello di core o in differenti livelli).

L'effetto Auger è sensibile al sito e alla specie chimica, cioè è in grado di riconoscere i diversi elementi presenti all'interno di un campione e anche in quale particolare ambiente chimico si trovava l'atomo [29]. Se si vuole calcolare l'energia cinetica  $E_K$  dell'elettrone Auger si ha:

$$E_K = (BE_0 - BE_1) - BE_2 - \Phi = \Delta BE - BE_2 - \Phi \quad (4.1)$$

dove  $\Phi$  è la funzione lavoro del materiale. Come si vede l'energia cinetica dell'elettrone Auger non dipende dall'energia dell'elettrone incidente sul campione, ma solo dal tipo di materiale e dalla struttura dei livelli atomici interni. Analizzando tali elettroni è possibile risalire alla composizione chimica del materiale ed è questa proprietà che sfrutteremo per i nostri campioni.

Le transizioni più probabili sono evidenziate da punti più marcati. Tre tendenze principali sono visibili: i processi Auger KLL, LMM e MNN. Le nomenclature delle transizioni Auger riflettono i livelli energetici coinvolti: per convenzione, le lettere indicano il numero quantico principale del livello energetico coinvolto nella transizione.

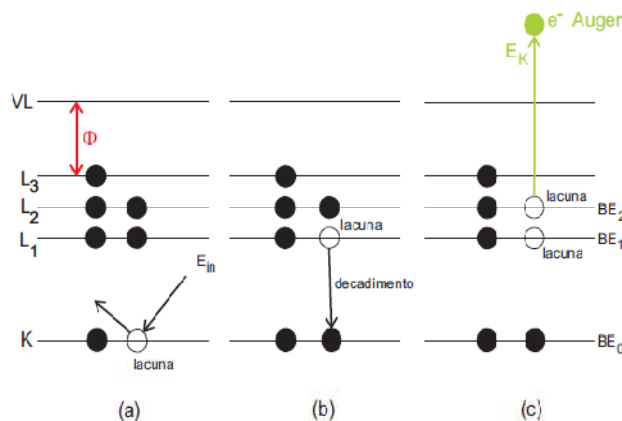


Figura 4.7: Transizione Auger KLL : (a) l'elettrone incidente di energia cinetica  $E_{in}$  crea una lacuna profonda nel livello energetico K; (b) un elettrone appartenente al livello L1 decade e riempie la lacuna; (c) l'energia in eccesso viene ceduta all'elettrone nel livello L2 che viene emesso sotto forma di elettrone Auger.

L'intensità  $I_0$  di un segnale Auger è data dalla seguente formula:

$$I_0 = I_e N T \sigma (1 + r) \gamma \lambda \sin \phi \csc \theta \quad (4.2)$$

dove  $I_e$  è l'intensità del fascio elettronico incidente,  $N$  la densità atomica dell'elemento,  $T$  la trasmissione dell'analizzatore,  $\sigma$  la sezione d'urto di ionizzazione dell'elemento,  $r$  il fattore di *back-scattering*, ovvero la parte di elettroni retrodiffusi raccolti dal detector,  $\gamma$  la probabilità che si verifichi l'effetto Auger,  $\lambda$  la profondità di fuga degli elettroni,  $\theta$  l'angolo di incidenza del fascio elettronico e  $\phi$  l'angolo al quale vengono emessi gli elettroni Auger (Fig. 4.8). Se l'elettrone Auger attraversa lo spessore di un materiale l'attenuazione prodotta nel segnale sarà:

$$I = I_0 e^{-x/\lambda} \quad (4.3)$$

dove  $x$  è lo spessore di materiale attraversato e  $\lambda$  la profondità di fuga.

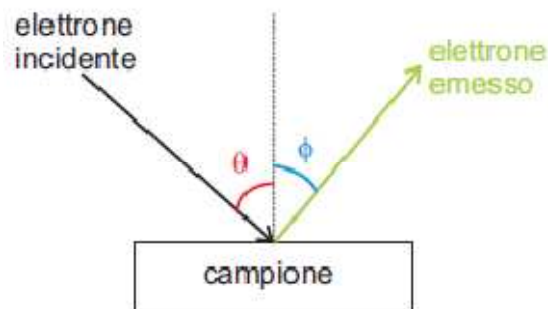


Figura 4.8: Angoli definiti nella (4.2):  $\theta$  è l'angolo di incidenza del fascio elettronico e  $\phi$  è l'angolo di emissione degli elettroni Auger.

Il parametro che dà alla spettroscopia Auger la sua sensibilità superficiale è  $\lambda$ . Infatti la profondità di fuga degli elettroni aumenta al crescere dell'energia incidente e il segnale Auger diventa meno sensibile alla superficie [30].

Come si vede dalla Fig. 4.9 nell'intervallo di energie emesse compreso fra 20 e 2200 eV si copre l'intera tavola periodica. La diffusione degli elettroni nel materiale determina un volume di interazione caratteristico a pera (*pear-shape*). La risoluzione spaziale della spettroscopia Auger è determinata dall'area dalla quale provengono gli elettroni Auger, i quali sono generati molto vicino alla superficie del campione, come anche gli elettroni secondari. Gli elettroni retrodiffusi, invece, provengono da zone molto più interne del materiale e sono quindi maggiormente sensibili alle diverse specie chimiche.

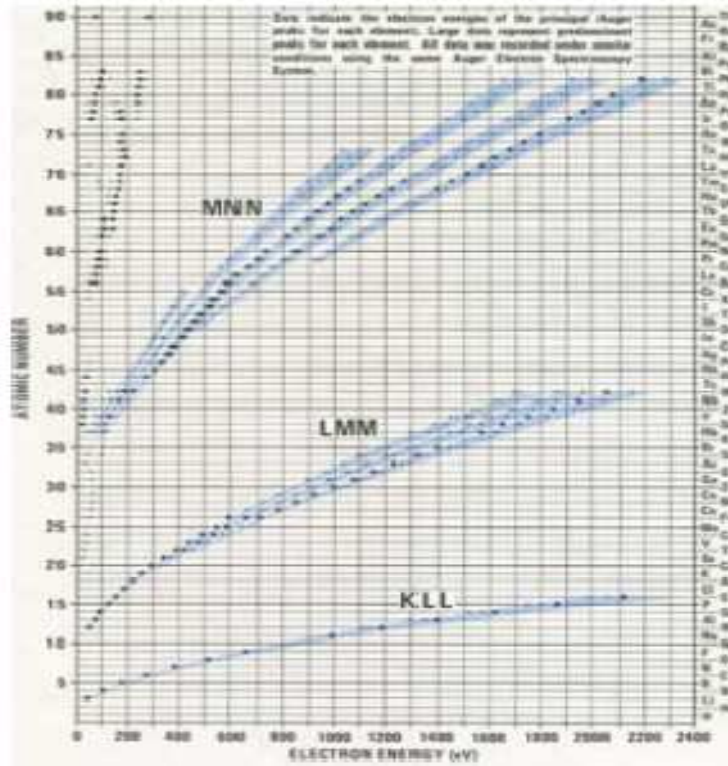


Figura 4.9: L'immagine mostra la tabella delle energie di emissione degli elettroni Auger.

### 4.3 Cenni di spettroscopia Raman

Dal momento che un'analisi di microscopia Auger dà un'indicazione media soltanto del contenuto di germanio relativo ai primi nanometri al di sotto della superficie di incidenza del fascio elettronico, per una caratterizzazione più completa della concentrazione di Ge mediata sull'intera isola, ci siamo serviti anche di analisi di spettroscopia  $\mu$ Raman, grazie alla collaborazione con il Dipartimento di Scienza dei Materiali.

Un esperimento Raman consiste nell'inviare dei fotoni sul campione oggetto e analizzare i fotoni che vengono *scatterati* dalla superficie (Fig. 4.10). La maggior parte dei fotoni avrà un'energia uguale a quella di incidenza e questo significa che sono stati semplicemente scatterati elasticamente dalla superficie. Il picco che si genera sullo spettro Raman a quell'energia prende il nome di picco elastico. I rimanenti fotoni potranno avere invece un'energia minore di quella di incidenza (ciò significa che essi hanno lasciato una parte della loro energia al sistema) oppure superiore (ovvero hanno prelevato energia dal sistema).

(4.10a)

(4.10b)

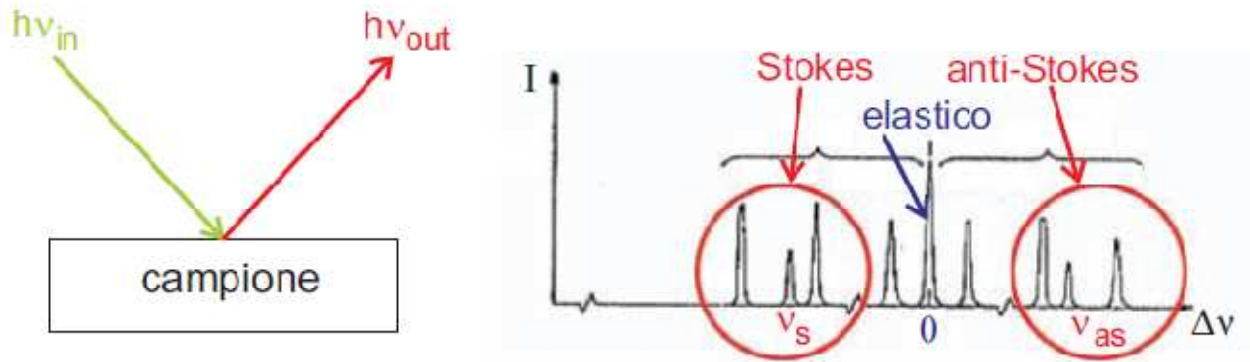


Figura 4.10: (4.10a) Il disegno mostra lo schematico del principio fisico sul quale si basa un esperimento Raman. Se  $\Delta E = h(\nu_{out} - \nu_{in}) = 0$  il fotone è stato *scatterato* elasticamente, se  $\Delta E = h\nu_{as} > 0$  il fotone ha prelevato energia dal sistema, se  $\Delta E = h\nu_s < 0$  il fotone ha lasciato energia al sistema. (4.10b) Esempio di spettro Raman in funzione della variazione di frequenza del fotone rispetto all'istante iniziale. Si generano diversi picchi: uno a  $\Delta\nu = 0$  (picco elastico), alcuni a  $\Delta\nu = \nu_{as} > 0$  (picchi anti-Stokes), altri a  $\Delta\nu = \nu_s < 0$  (picchi Stokes).

Le interazioni che un esperimento Raman riesce a rilevare sono di tipo fotone-fonone. I fotoni che hanno ceduto energia hanno eccitato le particelle del sistema verso livelli vibrazionali più elevati creando un fonone, mentre quelli che hanno prelevato energia hanno distrutto un fonone. I picchi che si generano sono chiamati rispettivamente picchi *Stokes* e picchi *anti-Stokes* (Fig. 4.10b). Come per l'analisi Auger dove si hanno delle energie di emissione caratteristiche, anche il Raman è sensibile alle diverse specie chimiche ed esistono delle pulsazioni tipiche diverse per ogni tipo di legame. In particolare un esperimento Raman è in grado di riconoscere non solo le specie chimiche ma anche i diversi legami che si formano fra le particelle.

I nostri campioni sono stati inviati al Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università di Milano-Bicocca, dove sono stati analizzati i legami Si-Si, Si-Ge e Ge-Ge che si sono venuti a formare all'interno delle singole isole. La posizione energetica e l'intensità dei picchi Stokes dà informazioni sul livello di strain delle isole. Questo perché i modi ottici dei fononi dipendono dalla concentrazione e dallo strain. Fissata la lunghezza d'onda del laser incidente sul materiale, a seconda della profondità di penetrazione si può risalire alla concentrazione media del germanio nelle isole [31]. Di seguito è riportato un esempio concreto di spettro Raman.

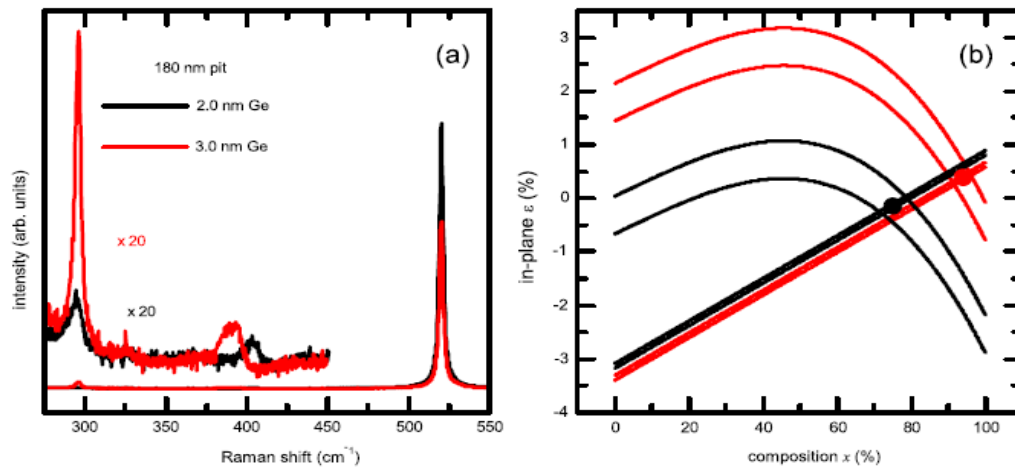


Figura 4.11: (4.11a) Un esempio di spettro Raman che mostra il picco Ge-Ge a circa  $300 \text{ cm}^{-1}$  e il picco Si-Ge a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Il picco a  $520 \text{ cm}^{-1}$  è quello del substrato Si-Si. La linea nera si riferisce ad un cilindro parzialmente riempito. Quella rossa all'isola completamente formata dopo 3 nm di germanio depositati. (4.11b) Questo grafico mette a confronto gli shift Raman dovuti allo strain nel piano e il contenuto di Ge al fine di determinare lo strain e la concentrazione di Ge nelle isole [18].

# Capitolo 5

## Crescita dei campioni e analisi

La parte sperimentale di questo lavoro di tesi si propone lo studio, la realizzazione e la caratterizzazione di arrays ordinati di dots ad alto contenuto germanio su substrati di silicio precedentemente patternati. Al fine di ottenere isole localizzate unicamente sulle geometrie ed evitare la formazione di isole tra il pattern, sono stati realizzati differenti campioni di prova, variando di volta in volta uno soltanto dei tre parametri di crescita tra temperatura del substrato, growth rate e spessore depositato. Prima di procedere con la deposizione di germanio, il patterning sul campione di silicio è stato adeguatamente controllato mediante analisi microscopiche AFM in modo tale da verificare la dimensione e la profondità dei pits. Dopo la crescita, sempre tramite microscopia AFM, si è calcolato il rapporto  $h/\sqrt{A}$  (indicato con A.R.), valutando per le geometrie dei vari campioni l'andamento del numero delle isole o del loro volume in funzione di tale rapporto (A.R.). Un'indagine ulteriore è stata svolta mediante l'analisi delle facce esposte dai dots: sono state acquisite immagini AFM delle isole ad elevata risoluzione e, attraverso il calcolo della derivata prima punto per punto, si è valutata l'inclinazione dei diversi piani cristallografici rispetto al piano (001) che compaiono nelle isole, identificando in questo modo la faccia corrispondente.

### 5.1 Ottimizzazione dei parametri di crescita

Innanzitutto, prima di procedere con il processo di deposizione, si è provveduto ad acquisire immagini AFM delle geometrie prepatternate per valutare la bontà dei processi di litografia e di dry etching (RIE), al fine di ottenere cilindri con diametri e profondità corrispondenti a quelli nominali.



In questo modo è stato possibile valutare in itinere il lavoro eseguito sul campione prima della deposizione del germanio. Sono stati realizzati, a questo scopo, dei campioni di prova in quanto, per acquisire le immagini AFM, è necessario clivare il campione lungo il pattern: questa operazione impedirebbe però il corretto posizionamento del substrato in macchina di crescita. A titolo di esempio riportiamo alcune immagini di substrati di silicio patternati che differiscono per il raggio dei cilindri e il periodo.

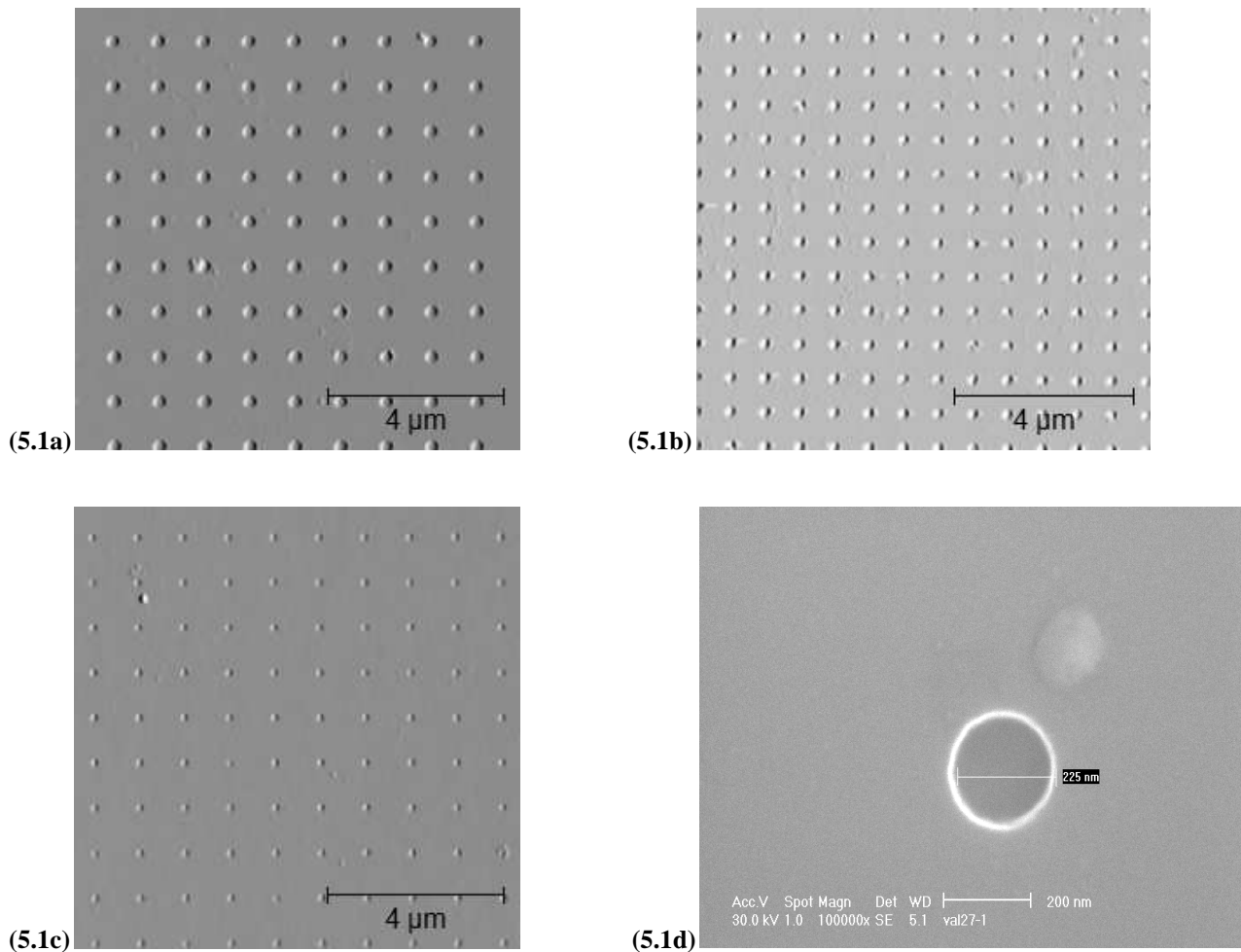
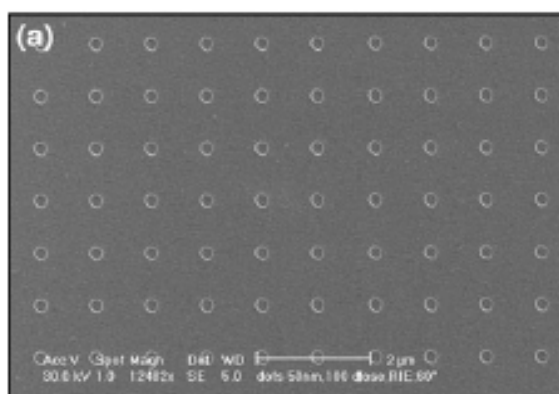


Figura 5.1: Le immagini AFM rappresentano una superficie di silicio patternata con arrays ordinati di pits rispettivamente con raggio 100nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1\mu\text{m}$  (5.1a), raggio 80nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $0.75\mu\text{m}$  (5.1b) e raggio 50nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1\mu\text{m}$  (5.1c). La Fig. 5.1d mostra un'immagine SEM del singolo pit con diametro 225 nm. Nelle vicinanze del cilindro è visibile una contaminazione superficiale. La profondità media di tutti i pits è stata calcolata ed è di circa 60-70 nm.

Le immagini AFM sono state trattate con un apposito programma, Gwyddion [27], tramite cui si sono valutate le dimensioni laterali, le profondità e le altezze dei patterns e delle strutture tridimensionali post crescita.

(5.2a)



(5.2b)

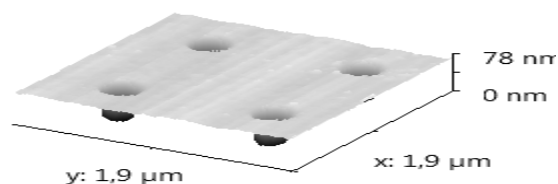


Figura 5.2: (5.2a) Immagine SEM di un substrato patternato con cilindri di raggio 100nm. (5.2b) Immagine AFM tridimensionale di cilindri di raggio 100nm e periodo 1μm.

Analizzato il substrato patternato di silicio tramite microscopia AFM, si è provveduto alla sua pulizia e passivazione ad H come precedentemente descritto.

I parametri di crescita sono stati variati singolarmente e per ogni deposizione di Ge si sono valutati posizionamento, forma e dimensione delle isole formatesi. I campioni realizzati sono elencati nella seguente tabella riassuntiva, in cui sono presenti anche le relative informazioni sul contenuto medio di germanio delle isole dedotte attraverso analisi  $\mu$ Raman. Sono, inoltre, indicati i campioni sui quali sono state condotte analisi di etching chimico in soluzione e misure SAM descritte nel sesto e settimo capitolo di questo lavoro di tesi.

Nome Campione	Temperatura	Growth Rate	Spessore	$\mu$ Raman ( $X_{ge}$ )	Sam	Etching Chimico	TEM
56479(Dot 8A)	650°C	0,1 nm/s	2,8 nm	no	no	no	no
56500(Dot 1A)	800°C	0,1 nm/s	1,5 nm	no	si	si	no
56499(Dot 14A)	800°C	0,015 nm/s	1,5 nm	no	si	si	no
56489(Dot 7A)	800°C	0,1 nm/s	2,8 nm	0,52	no	si	no
56496(Dot 13A)	800°C	0,015 nm/s	2,8 nm	0,49	no	si	no
56490(Dot 11A)	800°C	0,1 nm/s	3,2 nm	0,51	no	no	no
56487(Dot 10A)	750°C	0,1 nm/s	2,8 nm	no	si	no	no
56561(Val 08)	725°C	0,015 nm/s	2,8 nm	no	no	no	no
56591 (Val 22)	770°C	0,1 nm/s	3 nm	no	si	no	no
56599(Val 27)	770°C	0,015 nm/s	3 nm	0,56	no	si	no
56603(Val 28)	770°C	0,38 nm/s	3 nm	0,75	no	no	si

Tabella 1: La tabella contiene l'elenco dei campioni che saranno oggetto di discussione in questo e nei prossimi capitoli. Sono date informazioni sulla temperatura di crescita, il growth rate e lo spessore. Sono inoltre indicate, per ciascun campione, le analisi alle quali ognuno di essi è stato sottoposto.

A seguire descriveremo nel dettaglio l'effetto dei diversi parametri di crescita sul posizionamento, la forma e l'aspect ratio dei quantum dot cresciuti su substrati patternati.

Valutiamo, in primo luogo, l'effetto della *temperatura* sull'ordinamento delle isole. Una temperatura di crescita relativamente bassa, intorno a  $650^{\circ}\text{C}$  sarebbe ottimale per limitare il processo di interdiffusione del silicio e ottenere così isole ad alto contenuto di germanio, come descritto in letteratura per crescite con MBE. Con una deposizione LEPECVD a questa temperatura, invece, si osserva una formazione di dots disomogenei per forma e dimensioni, nonché isole nucleate in modo disordinato e distribuite in mezzo al pattern. Un campione cresciuto a  $650^{\circ}\text{C}$  con un growth rate di  $0.1\text{ nm/s}$  e uno spessore depositato di  $2.8\text{ nm}$  (Dot 8A) si presenta come in Fig. 5.3.

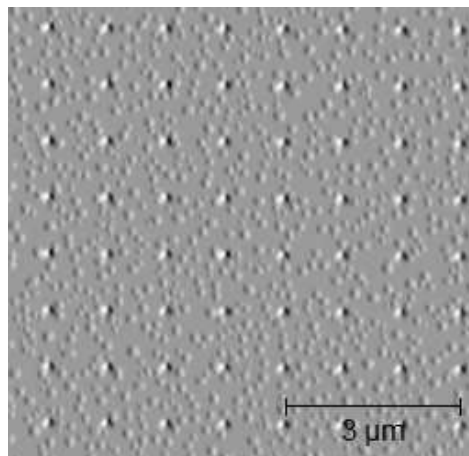


Figura 5.3: L'immagine AFM mostra il campione Dot 8A cresciuto ad una temperatura di  $650^{\circ}\text{C}$ , rate di  $0.1\text{ nm/s}$  e spessore di  $2.8\text{ nm}$ . La geometria rappresentata è costituita da cilindri di raggio  $100\text{ nm}$ , periodo di  $1\mu\text{m}$  e una dose di  $400\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Le isole sono localizzate non soltanto in corrispondenza del pattern ma anche al centro delle geometrie.

Questo effetto si ottiene in quanto la bassa temperatura inibisce la mobilità degli atomi di germanio, i quali, con un alto rate, non hanno il tempo necessario per auto-organizzarsi sulla superficie e disporsi in condizioni di minima energia del sistema. Pertanto, se da un lato questa temperatura di crescita è vantaggiosa perché si riduce l'effetto di diffusione alla base dell'isola, dall'altro si ottengono nanostrutture di differenti forme e dimensioni, localizzate fuori dai siti cilindrici.

Ad elevate temperature del substrato ( $800^{\circ}\text{C}$ ), invece, con alti rates di crescita ( $0.1\text{ nm/s}$ ) e con uno spessore di Ge depositato di circa  $3\text{ nm}$  (campione Dot 11A) si ottengono quantum dot ben ordinati e posizionati unicamente nei cilindri. Questo perché, per elevate temperature, il germanio depositato

ha una mobilità più elevata e quindi ha modo di disporsi in corrispondenza dei siti di nucleazione preferenziale. Tuttavia, una temperatura più elevata favorisce l'intermixing del silicio con il germanio causando una riduzione del contenuto medio di Ge nell'isola.

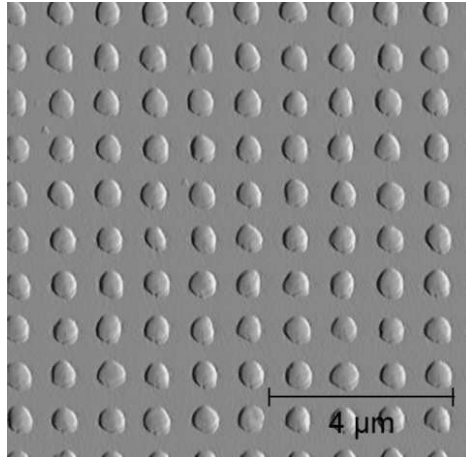


Figura 5.4: L'immagine AFM mostra un substrato sul quale è stato depositato germanio. I cilindri, come nel caso precedente, hanno un raggio di 100nm, periodo di 1μm e una dose di 400μC/cm<sup>2</sup>. Il campione Dot 11A è stato cresciuto con temperature del substrato di 800°C, growth rate di 0.1nm/s e spessore di 3nm. In questo caso le isole appaiono ben ordinate e abbastanza omogenee per forma e dimensione.

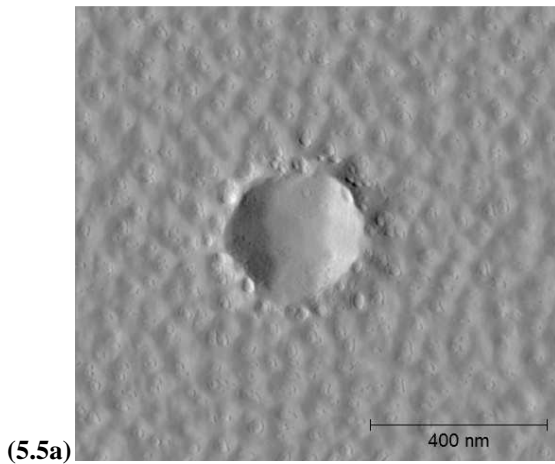
Numerosi sono stati i campioni cresciuti ad elevate temperature che, se da un lato hanno permesso il corretto posizionamento delle isole, dall'altro hanno mostrato un contenuto medio di germanio di circa il 50% (come si vede in Tabella 1), ancora abbastanza basso rispetto agli obiettivi che ci siamo proposti.

A parità di temperatura del substrato (800°C), di seguito ci concentreremo sull'effetto alternato degli altri due parametri di crescita fondamentali: il growth rate e lo spessore depositato.

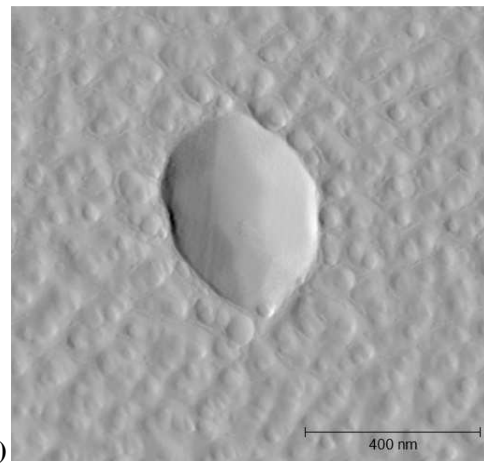
Iniziamo con il confronto tra due campioni, Dot 1A e Dot 14A che differiscono per il *growth rate*:

1. *Dot 1A (800°C, 0.1nm/s, spessore 1.5nm)*
2. *Dot 14A (800°C, 0.015nm/s, spessore 1.5nm)*

A parità di temperatura e spessore, un rate di crescita inferiore permette agli adatom di Ge depositato di auto-organizzarsi in maniera migliore sulla superficie, favorendo l'accrescimento dell'isola in altezza. Ciò giustifica valori di A.R. maggiori. Infatti, per una geometria con cilindri di raggio 80 nm e spazati di 1μm, si ha che l'altezza media dei dots è di 44 nm per il campione ad alto rate (Dot 1A) e 74 nm per il campione a basso rate (Dot 14A).



(5.5a)



(5.5b)

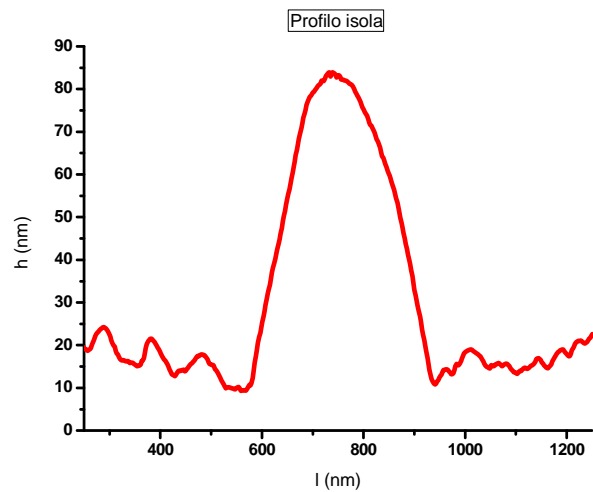
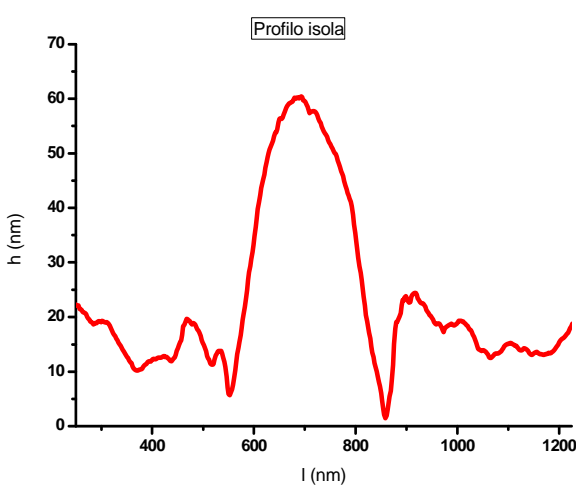
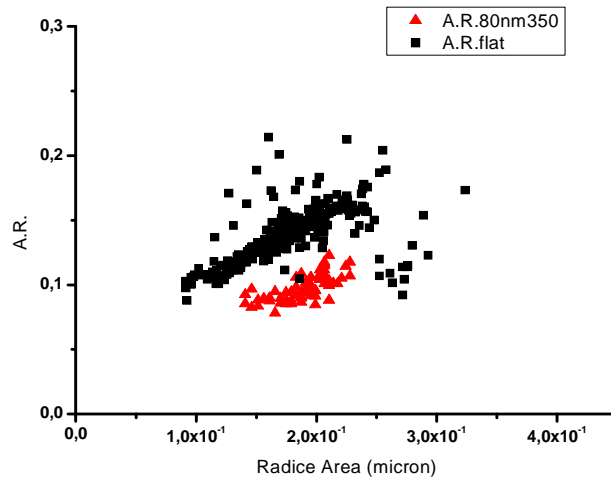


Figura 5.5: Le immagini AFM sopra riportate mostrano un'alta risoluzione della singola isola cresciuta su un cilindro di raggio 80nm con relativi profili per i due campioni sopra citati. In figura (5.5a) è rappresentato un dot del campione Dot 1A, in figura (5.5b) un'isola del campione Dot 14A. La forma e la dimensione delle due nanostrutture appaiono differenti. In particolare la figura sulla destra, tralasciando la caratteristica forma allungata dovuta ad artefatti della punta, appare più grande in termini di dimensioni e con facce esposte più estese.

I valori di aspect ratio e di analisi statistica della popolazione sono calcolati mediante il programma OriginLab, un software per l'analisi numerica e la rappresentazione grafica dei dati. Per ciascuno dei due campioni, e per ognuna delle geometrie patternate su di essi, è stato valutato l'andamento dell'A.R. in funzione della radice quadrata dell'area di base. Questo risultato è stato, poi, confrontato con l'andamento corrispondente sulla zona flat per lo stesso campione. Successivamente, per ogni geometria, è stato anche analizzato l'A.R. delle isole cresciute sui cilindri, e il volume di queste ultime, al fine di mettere in relazione queste grandezze con il numero di isole corrispondenti. La geometria principalmente analizzata è costituita da cilindri con raggio 80nm, periodo  $1\mu\text{m}$  e dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Queste isole, confrontate nel caso del campione ad alto growth rate (Dot 1A) e a basso growth rate (Dot 14A) ci hanno permesso di valutare come i

differenti parametri di crescita influiscano sulla dimensione, la localizzazione e l'aspect ratio delle isole. A seguire saranno illustrate le suddette analisi per i due campioni.

**(5.6a) DOT 1A (800°C, 0.1nm/s, spessore 1.5nm)**



**(5.6b) DOT 14A (800°C, 0.015nm/s, spessore 1.5nm)**

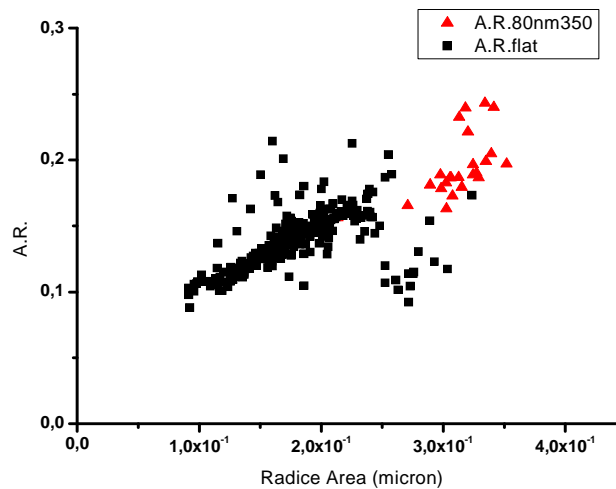


Figura 5.6: I grafici mettono a confronto l'andamento dell'A.R. in funzione della radice quadrata dell'area di base per la geometria 80nm, dose 350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo 1 $\mu\text{m}$ . In rosso è rappresentato l'andamento sul patternato, in nero l'andamento sulla zona flat. Il grafico (5.6a) corrisponde al campione ad alto rate di crescita (Dot 1A), quello in figura (5.6b) al campione a basso rate (Dot 14A).

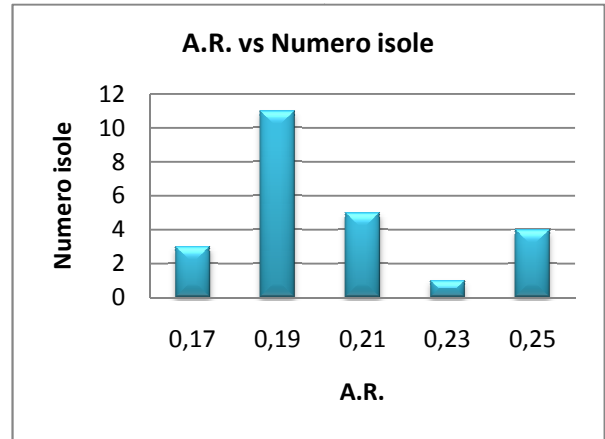
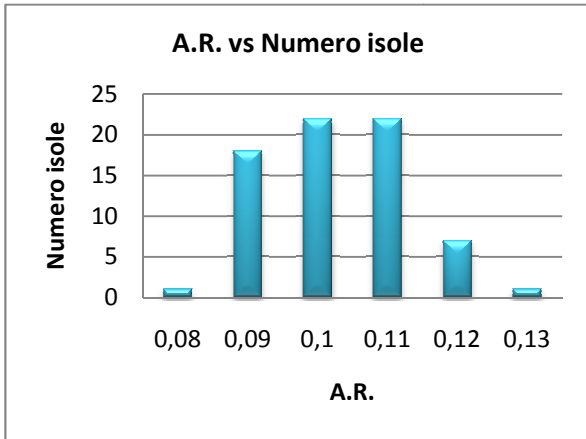
I grafici sopra riportati mostrano un A.R. medio sul flat (in nero) di circa 0.17 per entrambi i campioni. Sul patternato (in rosso), invece, l'aspect ratio è di circa 0.11 per il campione ad elevato rate di crescita e di circa 0.19 per il campione a basso growth rate. L'incremento dell'A.R. per il campione Dot 14A è legato al fatto che il basso flusso contribuisce a far accrescere l'isola in altezza. Esso induce anche un aumento complessivo del volume della singola isola, come riportato

nei grafici seguenti i quali mettono a confronto le analisi condotte sui due campioni e confermano i valori di A.R. calcolati.

**DOT 1A ( 0.1 nm/s )**

**DOT 14A ( 0.015 nm/s )**

(5.7a)



(5.7b)

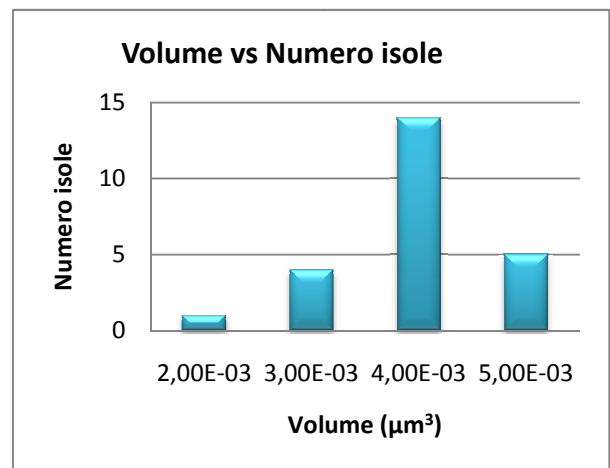
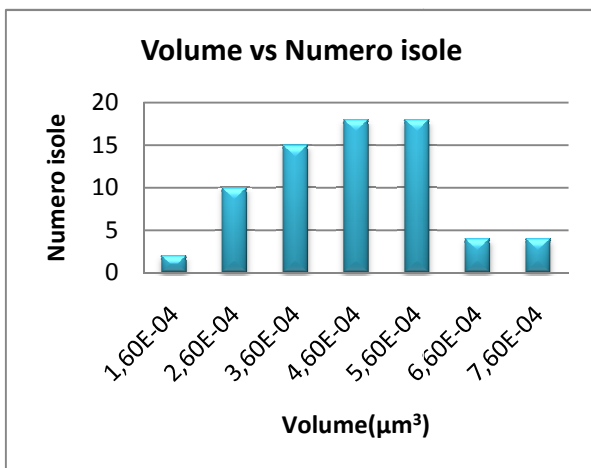
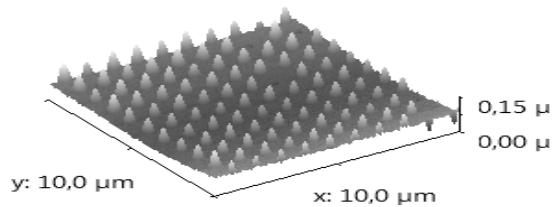


Figura 5.7: I grafici sopra riportati mostrano l'analisi statistica della popolazione condotta su cilindri di raggio 80nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1\mu\text{m}$  per i due campioni a differente rate di crescita. A sinistra sono illustrati i grafici relativi a Dot 1A, a destra quelli relativi a Dot 14A. (5.7a) Gli istogrammi mettono a confronto il numero delle isole rispetto all'A.R.. (5.7b) I grafici descrivono l'andamento del numero di isole rispetto al loro volume espresso in  $\mu\text{m}^3$ . Le immagini AFM sono state prese sul bordo della zona patternata e pertanto gli istogrammi mostrano anche la presenza di poche isole con volume di molto superiore rispetto alla media: si tratta delle isole al confine con la zona di depletion che hanno un'area di cattura del materiale maggiore rispetto a quelle più interne.

Da un'analisi del confronto tra isole nucleate sul flat e sul patternato per il campione Dot 14A, emerge che le isole sul patternato appaiono omogenee per forma e dimensione, ad eccezione di

quelle sul bordo della geometria; al contrario le isole sulla zona flat presentano forme e dimensioni differenti, ma soprattutto una maggiore densità a parità di area di deposizione. Questo è ben visibile in Fig. 5.8, la quale mostra il confronto tra isole su flat e su patternato.

(5.8a)



(5.8b)

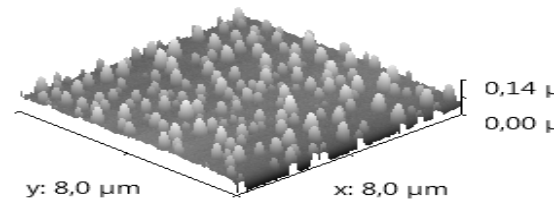
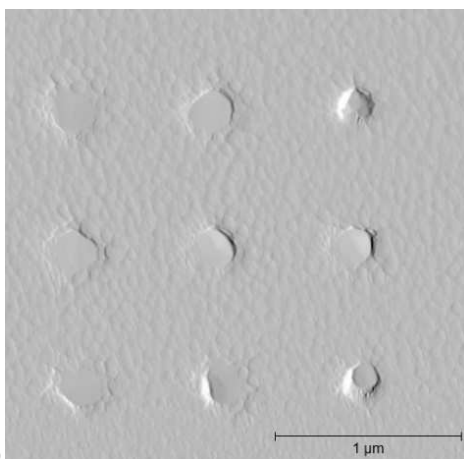


Figura 5.8: Le immagini AFM tridimensionali mostrano il confronto tra le isole sul patternato (100nm, dose  $400\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1\mu\text{m}$ ) (5.8a) e le isole sul flat (5.8b) per il campione Dot 14A.

Inoltre, dalla Fig. 5.9 appare evidente come, se si confrontano geometrie con stesso raggio (100nm) ma periodo differente ( $0.75\mu\text{m}$  per Dot 1A e  $1\mu\text{m}$  per Dot 14A) si ottengano risultati diversi: nel primo caso (Dot 1A in Fig. 5.9a) le isole appaiono non completamente formate e i pits risultano parzialmente riempiti; nel secondo caso (Dot 14A in Fig. 5.9b) le isole risultano correttamente localizzate sui cilindri e piuttosto omogenee per forma e dimensione. Questo è imputabile al fatto che, a parità di area patternata, la densità dei pits risulta maggiore per il campione Dot 1A e dunque occorre un maggior quantitativo di germanio depositato per riempire interamente i cilindri. In altre parole, se i cilindri sono più ravvicinati, vi saranno più pits da riempire nella medesima area. Quindi a parità di spessore di germanio depositato i cilindri risulteranno meno riempiti e non si osserverà la formazione completa dell'isola (Fig. 5.9a).

(5.9a)



(5.9b)

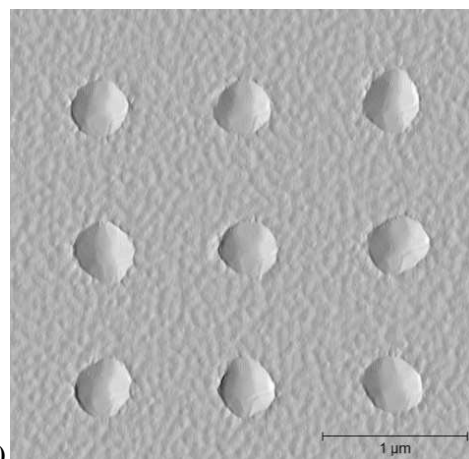


Figura 5.9: Le immagini AFM sopra riportate mostrano un'alta risoluzione di poche isole (3x3) per i due campioni sopra citati. Si tratta di dots cresciuti su cilindri di raggio 100nm. Il periodo è di  $0.75\mu\text{m}$  per Dot 1A (5.9a) e di  $1\mu\text{m}$  per Dot 14A (5.9b).



Relativamente al contenuto di germanio, su questi campioni non sono stati effettuati esperimenti di spettroscopia Raman. Sarà invece illustrata nel dettaglio (capitolo 6) l'analisi degli etching chimici in soluzione condotta su di essi tramite cui si può dedurre la concentrazione di Ge che, come vedremo, risulta maggiore per il campione a più alto rate (Dot 1A) rispetto a quello a basso rate (Dot 14A).

Si è quindi passati ad analizzare l'effetto dello *spessore* di germanio depositato. Sono stati posti a confronto il campione precedente, Dot 1A con un campione sul quale è stato depositato uno spessore di germanio quasi pari al doppio (Dot 7A).

1. Dot 1A (800°C, 0.1nm/s, spessore 1.5nm)
2. Dot 7A (800°C, 0.1nm/s, spessore 2.8nm), [Ge]= 52%

Aumentando lo spessore di Ge depositato, a parità di temperatura e growth rate, le altezze delle isole non variano significativamente nei due casi. A parità di pattern, le altezze calcolate sono di circa 44 nm in Dot 1A e 36nm in Dot 7A.

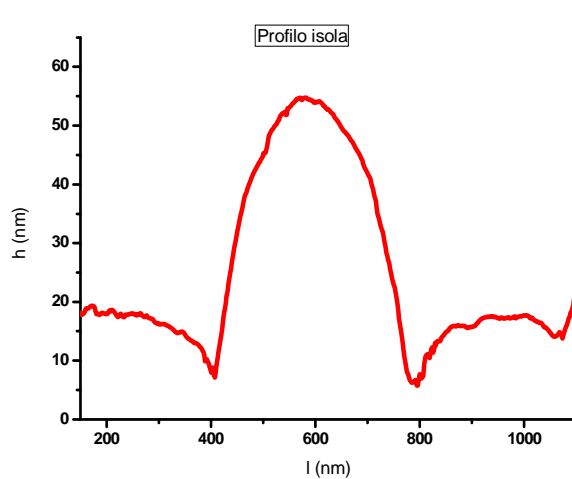
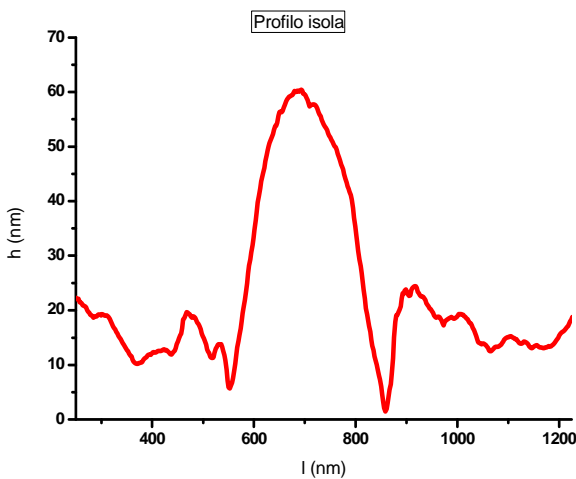
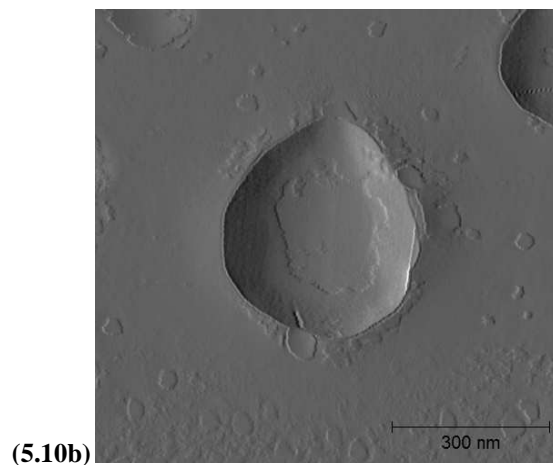
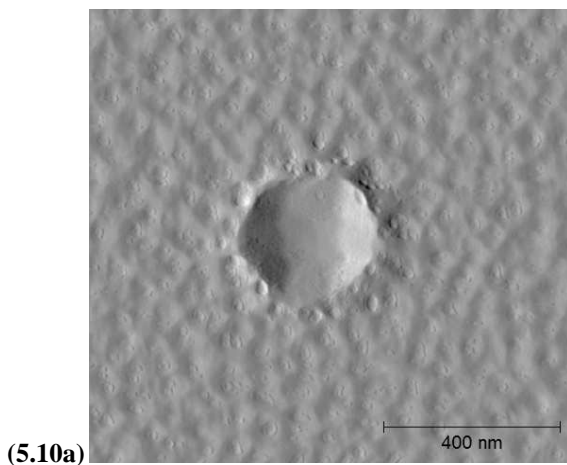


Figura 5.10: Immagini AFM ad alta risoluzione con relativo profilo della singola isola cresciuta su un cilindro di raggio 80nm per i due campioni sopra citati: Dot 1A (5.10a) e Dot 7A (5.10b).

Il campione Dot 7A è cresciuto depositando uno spessore di 2.8 nm: a parità di pattern, temperatura e rate di crescita, si è valutato come una deposizione più lunga di Ge porti a volumi maggiori dell'isola, senza tuttavia variare l'A.R. finale. Procedendo dapprima al confronto tra i due campioni delle isole cresciute su flat, si vede che il valor medio dell'A.R. per entrambi i campioni è di circa 0.17 (punti neri in Fig. 5.11). L'analisi sul pattern (punti rossi in Fig. 5.11) rivela invece come i valori dell'aspect ratio siano simili (0.11) ma cambino i volumi delle strutture e le facce esposte dalle isole. L'andamento appare molto simile al corrispondente grafico di Dot 1A, anche se i dots mostrano un'area di base superiore in questo caso. Ciò è dovuto al fatto che, essendo la deposizione di Ge più lunga rispetto al campione Dot 1A, l'isola accresce il suo volume e quindi anche la sua area di base che in media risulta di  $3.5 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2$  (Fig. 5.11) per il campione Dot 7A rispetto ai  $2 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2$  del campione Dot 1A (Fig. 5.6a). Inoltre, la crescita su flat che porta al rilassamento dell'isola una volta superato il volume critico, fa sì che per l'isola risulti più conveniente crescere in larghezza introducendo dislocazioni e mantenendo costante l'A.R.. Nel caso di una crescita su pattern, al contrario, il rilassamento dell'isola è vincolato dalle dimensioni del cilindro alla base e dunque essa cresce molto più in altezza.

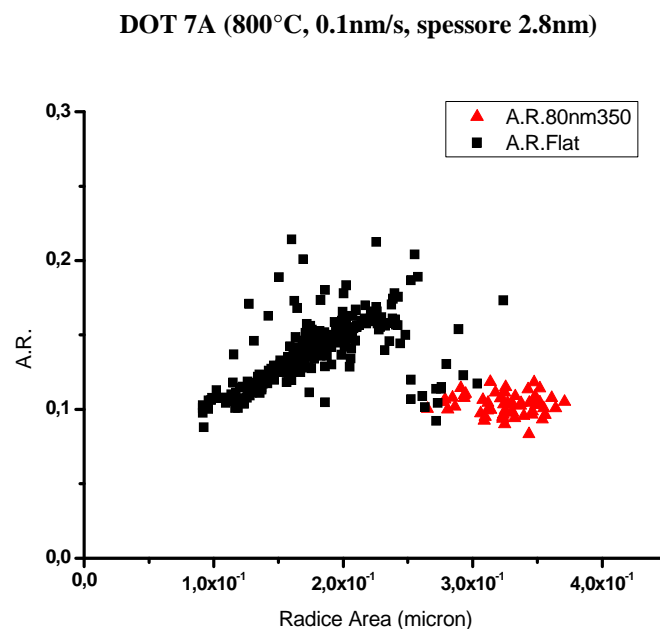
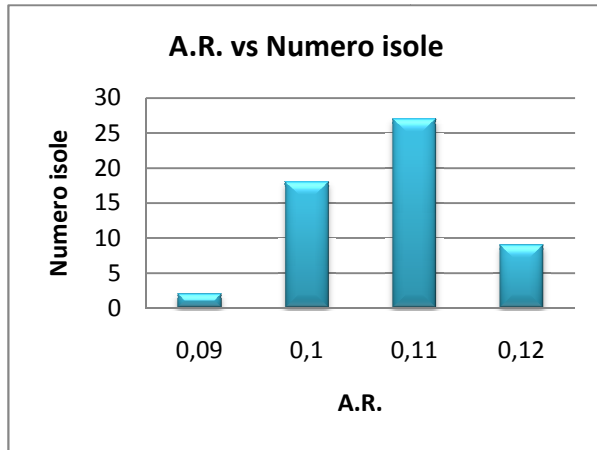


Figura 5.11: Il grafico descrive l'andamento dell'A.R. in funzione della radice quadrata dell'area di base sul flat (in nero) e sul patternato (in rosso) per il campione Dot 7A (geometria 80nm, dose  $350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1 \mu\text{m}$ ).

A sostegno di queste analisi riportiamo anche gli istogrammi relativi all'andamento del numero di isole sul pattern in funzione dell'A.R. e del volume.

(5.12a)



(5.12b)

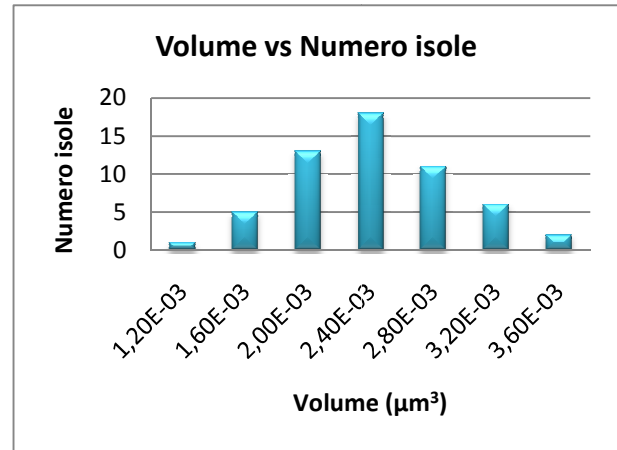


Figura 5.12: I grafici mostrano l'andamento statistico della popolazione di isole in funzione dell' A.R. (5.12a) e del volume (5.12b) per il campione Dot 7A (geometria 80nm, dose350µC/cm<sup>2</sup> e periodo 1µm).

Come si osserva in Fig. 5.11, la maggior parte delle isole ha un valore di A.R. di 0.11, e un volume medio superiore al volume delle isole su pattern del campione Dot 1A. Dalla seguente immagine AFM (geometria di raggio 100 nm) si vede come la dimensione delle isole sia sensibilmente maggiore rispetto ai due campioni precedenti (Fig. 5.9 a,b); ciò è dovuto proprio al maggior spessore di Ge depositato in fase di crescita.

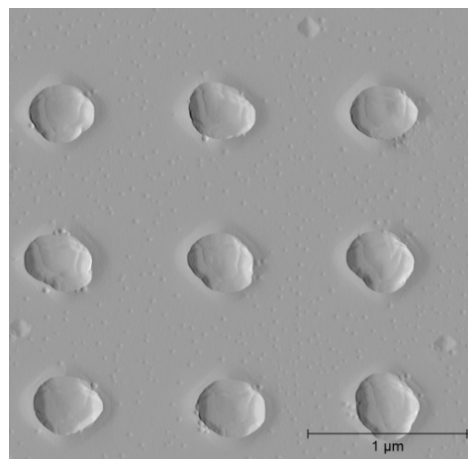


Figura 5.13: Immagine AFM di isole cresciute su pits con raggio 100 nm e spaziate di 1 µm (campione Dot 7A). Rispetto ai due campioni con spessore depositato di 1.5 nm, in questo caso la dimensione delle isole è decisamente maggiore, se pur il materiale è costretto a intrappolarsi in cilindri con il medesimo diametro.

Come si vede in Fig. 5.14 un maggior spessore depositato favorisce l'accrescimento del volume dell'isola, ma si osserva la formazione di isolette in mezzo al pattern. Per evitare ciò è necessario abbassare il rate di crescita fino a 0.015 nm/s, a parità di temperatura e spessore. In tal modo la superficie rimane per tempi più lunghi alla temperatura di deposizione e tutto il materiale si deposita nei fori. Questo fatto è confermato dalle immagini AFM in Fig. 5.15 del campione *Dot 13A* (800°C, 0.015nm/s, spessore 2.8nm) le quali mostrano, a parità di geometria e periodo, isole perfettamente ordinate e prive di isolette interstiziali.

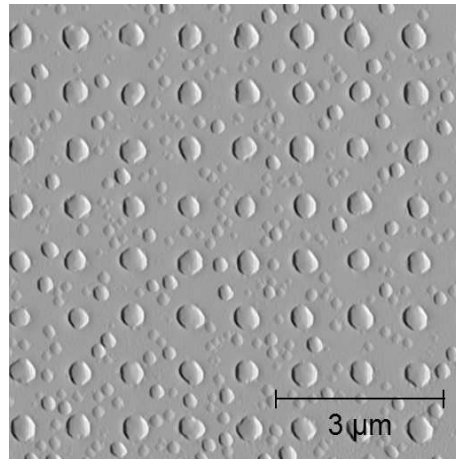


Figura 5.14: L'immagine AFM mostra isole cresciute su cilindri di raggio 80 nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo 1  $\mu\text{m}$  per il campione Dot 7A.

Osservando il campione 13A si può notare che a parità di temperatura (800°C), ma con un basso rate (0.015nm/s) e un elevato quantitativo di germanio depositato, la dimensione delle isole cresce notevolmente rispetto ai tre campioni precedenti (Fig. 5.15). Questo perché, maggiore è lo spessore di Ge depositato a basso growth rate, maggiore sarà la possibilità per gli adatomi di organizzarsi e di dar vita a isole di grande dimensione. Inoltre in questo caso risulta superiore l'effetto di intermixing del silicio, legato al fatto che abbassando il rate di crescita la superficie rimane più a lungo ad elevata temperatura in fase di crescita.

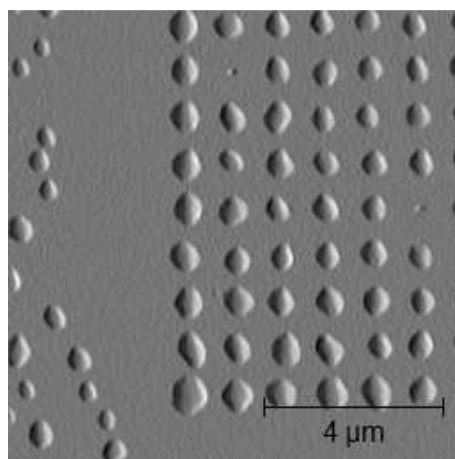


Figura 5.15: L'immagine AFM rappresenta isole cresciute su cilindri di raggio 80 nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo 1  $\mu\text{m}$  per il campione Dot 13A. A differenza dell'immagine in Fig. 5.14, questa mostra il bordo dell'area patternata in cui è ben visibile la zona di depletion.

Relativamente al contenuto di germanio, le analisi di spettroscopia  $\mu\text{Raman}$  confermano una concentrazione media del 52% per il campione Dot 7A. Aumentando la quantità di Ge depositato si contribuisce ad incrementare il contenuto di germanio nelle singole isole. A limitare questo effetto è sempre l'elevata temperatura che favorisce l'intermixing tra il substrato di silicio e le nanostrutture di germanio, come confermato dall'analisi degli etching chimici (capitolo 6). Per questo campione (Dot 13A) gli esperimenti Raman determinano un contenuto di Ge medio del 49%, inferiore rispetto a quello di Dot 7A, in quanto cresciuto con un growth rate inferiore. Il risultato è spiegato considerando la diversa diffusione del silicio: crescere a basso rate implica infatti che il campione rimanga più a lungo ad alta temperatura. La diffusione del silicio è quindi facilitata.

Fino ad ora ci siamo concentrati sul confronto tra i differenti campioni cresciuti a  $800^\circ\text{C}$ . Tuttavia vista l'impossibilità a questa temperatura di ottenere isole ad alto contenuto di germanio a causa del fenomeno di diffusione del silicio, sono stati realizzati campioni ad una temperatura intermedia tra  $650^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ . Per i primi campioni si è cercato di ridurre di molto la temperatura. In questo caso si è modificata anche la geometria del pattern per valutare come avvenisse il riempimento. Abbassando la temperatura a  $725^\circ\text{C}$ , mantenendo fissi il growth rate e lo spessore depositato (campione Val 08), si può notare come i cilindri risultino solo parzialmente riempiti e vi siano isolette nucleate casualmente (Fig. 5.16). Il materiale che si deposita nel cilindro tende inizialmente a nucleare lungo le pareti del pit: ciò si verifica perché, dopo il processo di dry etching (RIE), le pareti dei cilindri non sono perfettamente flat, ma presentano gradini microscopici che fungono da punti di nucleazione preferenziale per i primi atomi di Ge che vi aderiscono. Si creano così dei lobi di materiale depositato lungo le pareti del pit che sono caratteristici nei casi di cilindri parzialmente riempiti [32]. L'effetto della riduzione della mobilità rispetto alle alte temperature, in

questo caso, è molto accentuato. Le immagini seguenti mostrano chiaramente questo effetto e i caratteristici lobi lungo le pareti dei cilindri.

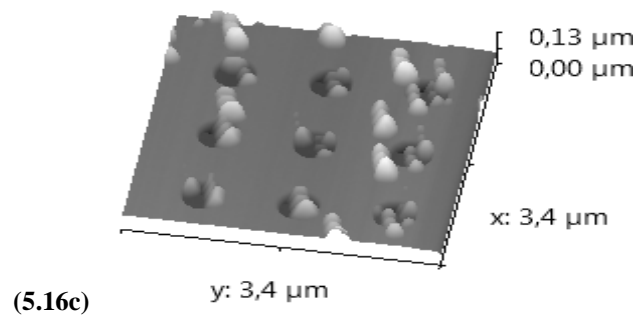
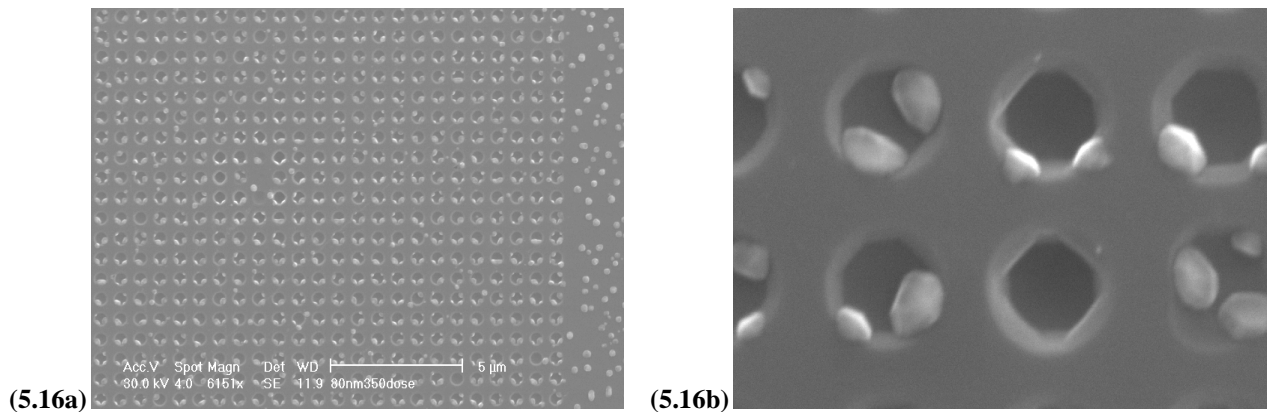


Figura 5.16: Le immagini SEM (5.16a) e (5.16b) mostrano rispettivamente un'overview e un'immagine più ingrandita di un substrato del campione Val 08 con cilindri di raggio 80nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1\mu\text{m}$ . L'immagine AFM 3D (5.16c) mostra, invece, cilindri di raggio 50nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1\mu\text{m}$ . I pits in entrambi i casi sono solo parzialmente riempiti. Risultano evidenti i caratteristici lobi che si formano nel caso di deposizione parziale di germanio.

Sono stati realizzati numerosi campioni alla temperatura di  $700^\circ\text{C}$ , che qui non riportiamo, senza però raggiungere i risultati desiderati. Data l'impossibilità a queste temperature di ottenere isole localizzate unicamente nei cilindri, si è deciso allora di incrementare nuovamente la temperatura del substrato. I campioni che seguono (Val 22, Val 27 e Val 28) sono tutti caratterizzati da una temperatura di crescita di  $770^\circ\text{C}$ .

Val 22 (770°C, 0.1 nm/s, spessore 3 nm)

Il risultato ottenuto con questi parametri di crescita è mostrato nelle seguenti figure.

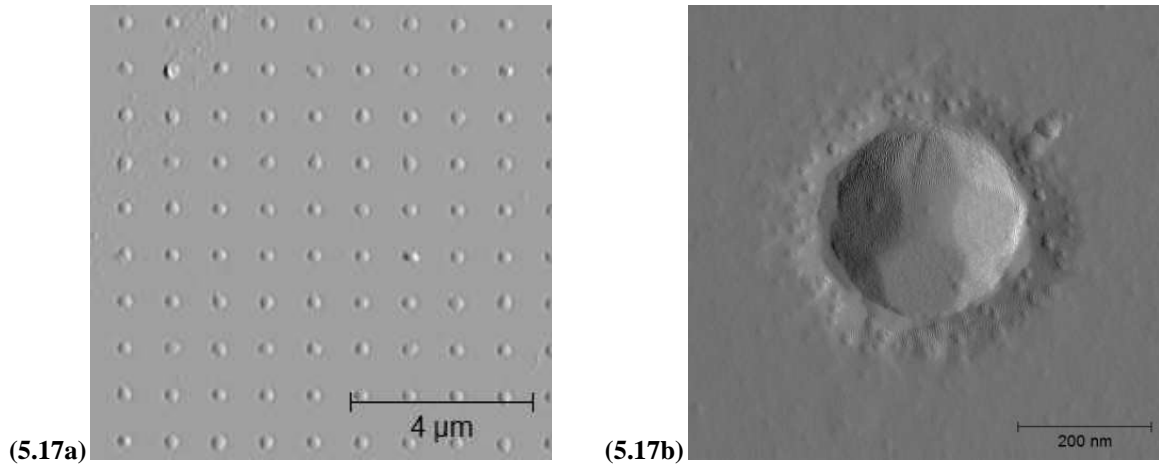
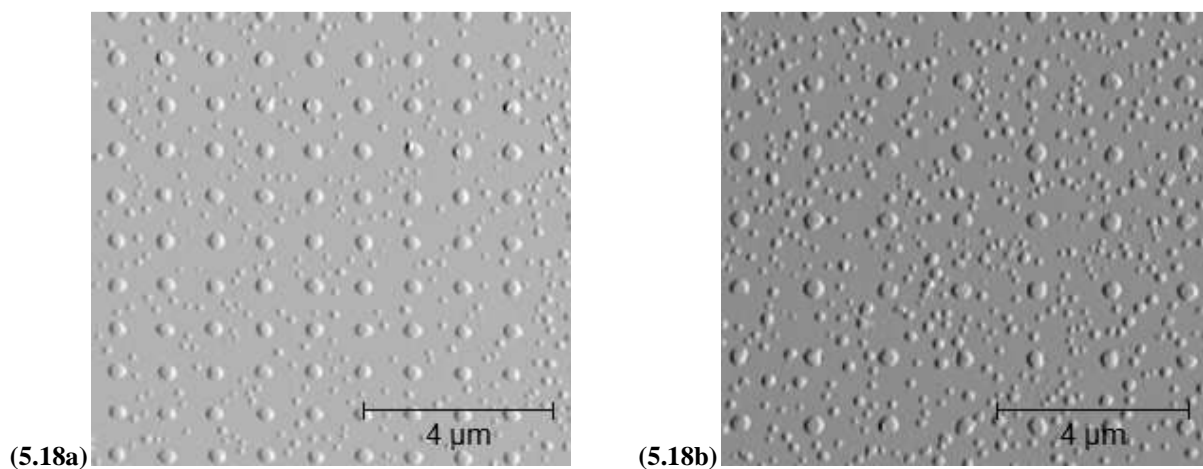


Figura 5.17: Le immagini AFM riportano un substrato (Val 22) con isole cresciute su cilindri di raggio 100nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1\mu\text{m}$  (5.17a) e un'immagine a elevata risoluzione della singola isola per la medesima geometria (5.17b).

Incrementando la temperatura, e con un elevato rate di deposizione (0.1 nm/s), si migliora la mobilità del germanio, ma allo stesso tempo si deposita abbastanza materiale da poter riempire interamente i cilindri per formare isole con forme e dimensioni omogenee. Con questi parametri, non si osserva la formazione di isolette tra il pattern. Considerando però geometrie con cilindri di raggio 50nm e periodo  $1\mu\text{m}$ , oppure aumentando il periodo tra i pits fino a  $1.5\mu\text{m}$  per geometrie di raggio 80nm, non si ottengono più isole perfettamente ordinate e di dimensioni omogenee (Fig. 5.18).



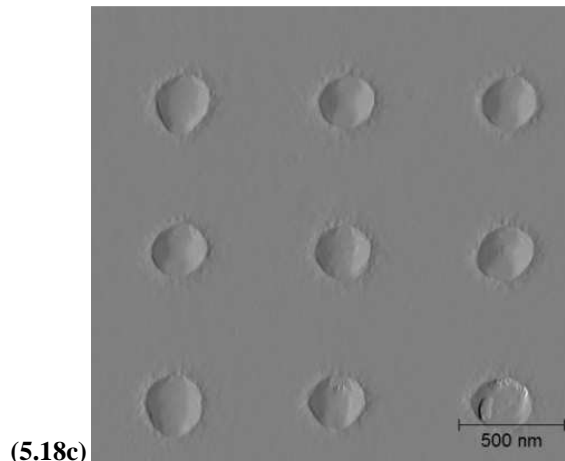


Figura 5.18: Le immagini AFM del gradiente mostrano due differenti geometrie: la figura (5.18a) mostra isole cresciute su cilindri di raggio 50nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1\mu\text{m}$  mentre la (5.18b) mostra dots cresciuti su pits di raggio 80nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1.5\mu\text{m}$ . La (5.18c) fa vedere isole su cilindri di raggio 80nm, dose  $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $0.75\mu\text{m}$ .

L'effetto del *periodo* e del *diametro* dei cilindri è anch'esso determinante a parità di temperatura, spessore e growth rate. Il fatto di avere cilindri con diametro minore o periodo differente, fa sì che, nel primo caso, si creino siti di cattura più piccoli e dunque il materiale tende a nucleare anche all'esterno di essi; nel secondo caso la densità dei siti di nucleazione preferenziale diminuisce (se si incrementa il periodo), ma aumenta la distanza tra di essi rispetto alla lunghezza di diffusione del germanio, favorendo la formazione di piccole isole nel mezzo. Questo campione, insieme a Dot 10A, sarà oggetto nell'ultimo capitolo di analisi di microscopia SAM.

Raggiunto questo primo risultato soddisfacente per le geometrie con diametro maggiore e spaziate di  $1\mu\text{m}$ , si è cercato di ottimizzare i parametri anche per le geometrie più piccole e con differenti periodi. Abbiamo quindi mantenuto la temperatura a  $770^\circ\text{C}$  e lo spessore depositato costante, diminuendo il growth rate.

*Val 27 (770°C, 0.015 nm/s, spessore 3 nm), [Ge]= 56%*

Riducendo il flusso di atomi di germanio depositi nell'unità di tempo sulla superficie, il materiale ha la possibilità di auto-organizzarsi anche per geometrie con raggio inferiore e periodi di  $0.75\mu\text{m}$  e  $1.5\mu\text{m}$ . A differenza del campione precedente, un growth rate inferiore consente anche ai cilindri con raggio minore di riempirsi interamente evitando la formazione di isolette tra i fori del pattern. Con questi parametri l'effetto della geometria e dei differenti periodi sembra ininfluenza, dal



momento che per nessuna geometria si verificano nucleazioni casuali. Inoltre una temperatura di 770°C, inferiore rispetto agli 800°C dei campioni precedenti, limita in parte il fenomeno di interdiffusione del silicio ottenendo un sensibile aumento della concentrazione media di germanio delle isole.

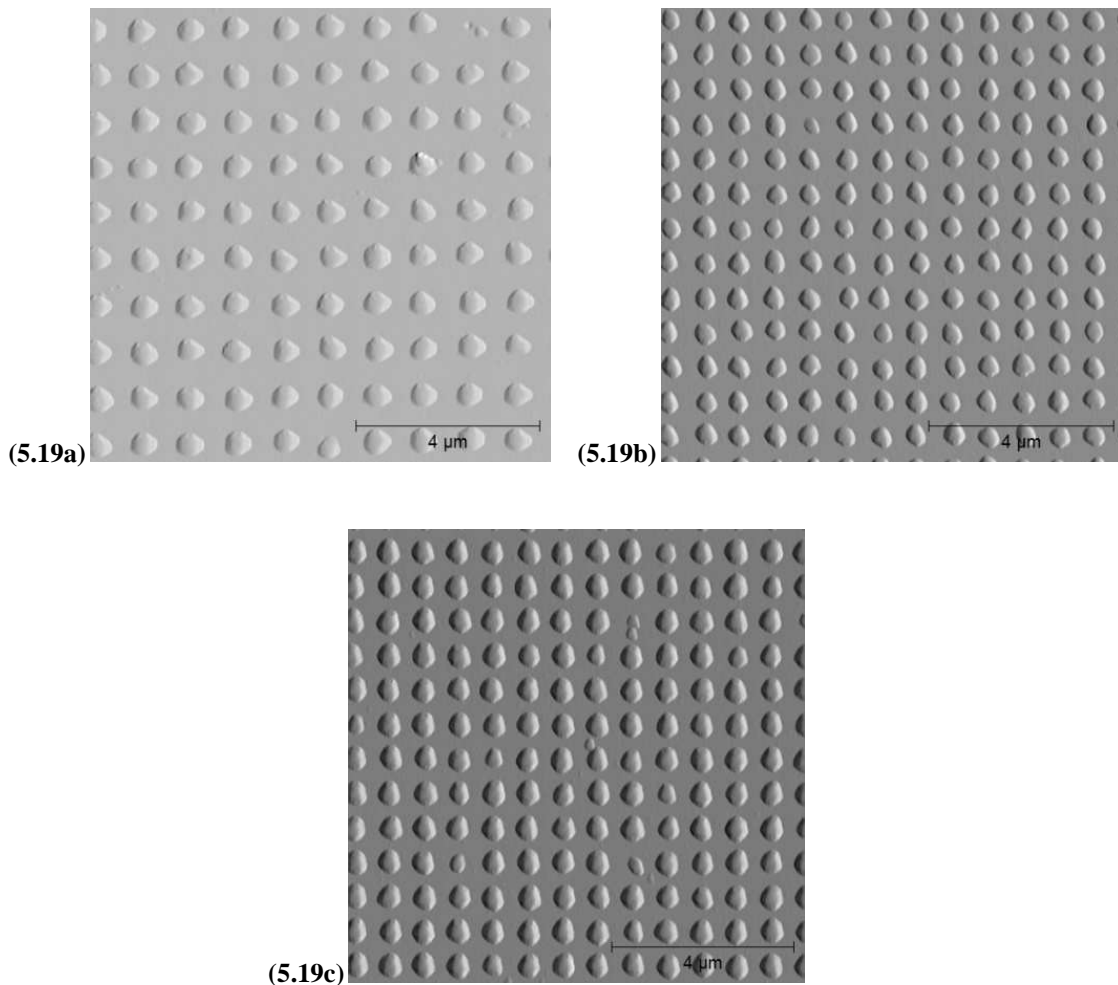


Figura 5.19: Le immagini AFM mostrano tre differenti geometrie del campione Val 27: (5.19a) isole cresciute su cilindri di raggio 100nm, dose  $330\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $1\mu\text{m}$ ; (5.19b) dots cresciuti su pits di raggio 80nm, dose  $330\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $0.75\mu\text{m}$ ; infine la (5.19c) mostra isole su cilindri di raggio 50nm, dose  $330\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $0.75\mu\text{m}$ . in tutti i casi la nucleazione è perfettamente controllata e le isole mostrano grandi dimensioni e forme pressoché omogenee.

Il valori di A.R. per questo campione sono di circa 0.18 sul patternato, e di 0.2 sulla zona flat. Se il rate di crescita è basso ( $0.015\text{nm}/\text{s}$ ) l'A.R. aumenta perché l'isola cresce in altezza. Questo conferma i risultati ottenuti a 800°C e basso rate precedentemente descritti (Dot 14A). Per il campione Val 27 un'isola cresciuta su un cilindro di raggio 80 nm ha un'altezza di circa 78 nm. A

conferma dei valori di A.R., di seguito è riportato il grafico sperimentale dell'aspect ratio in funzione della radice quadrata dell'area di base (Fig. 5.21).

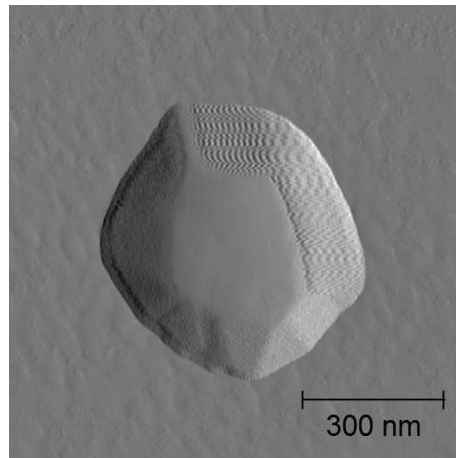


Figura 5.20: Immagine AFM ad elevata risoluzione di un'isola su un cilindro con raggio 80 nm per il campione Val 27.

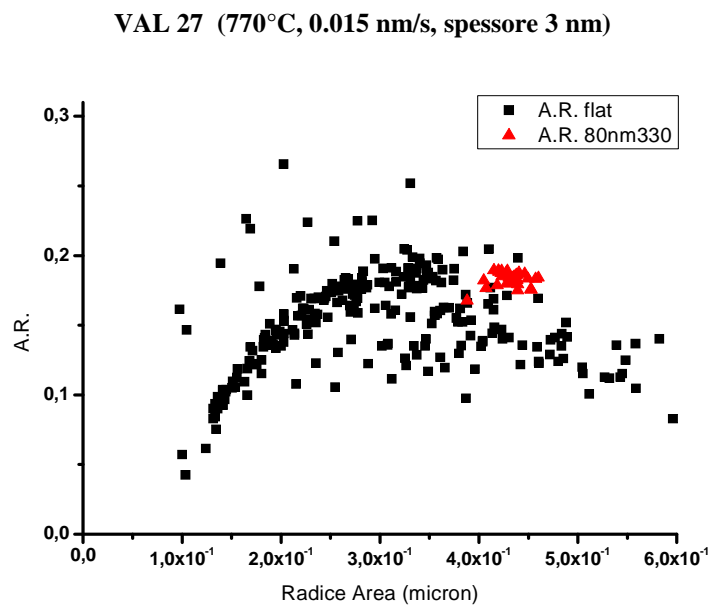


Figura 5.21: Il grafico mostra l'andamento dell'A.R. in funzione della radice quadrata dell'area di base su flat ( in nero) e su patternato (in rosso) per il campione Val 27 (geometria 80nm, dose 330 $\mu$ C/cm<sup>2</sup> e periodo 1 $\mu$ m).

Riportiamo qui sotto, a titolo di esempio, alcune immagini SEM relative al campione Val 27.

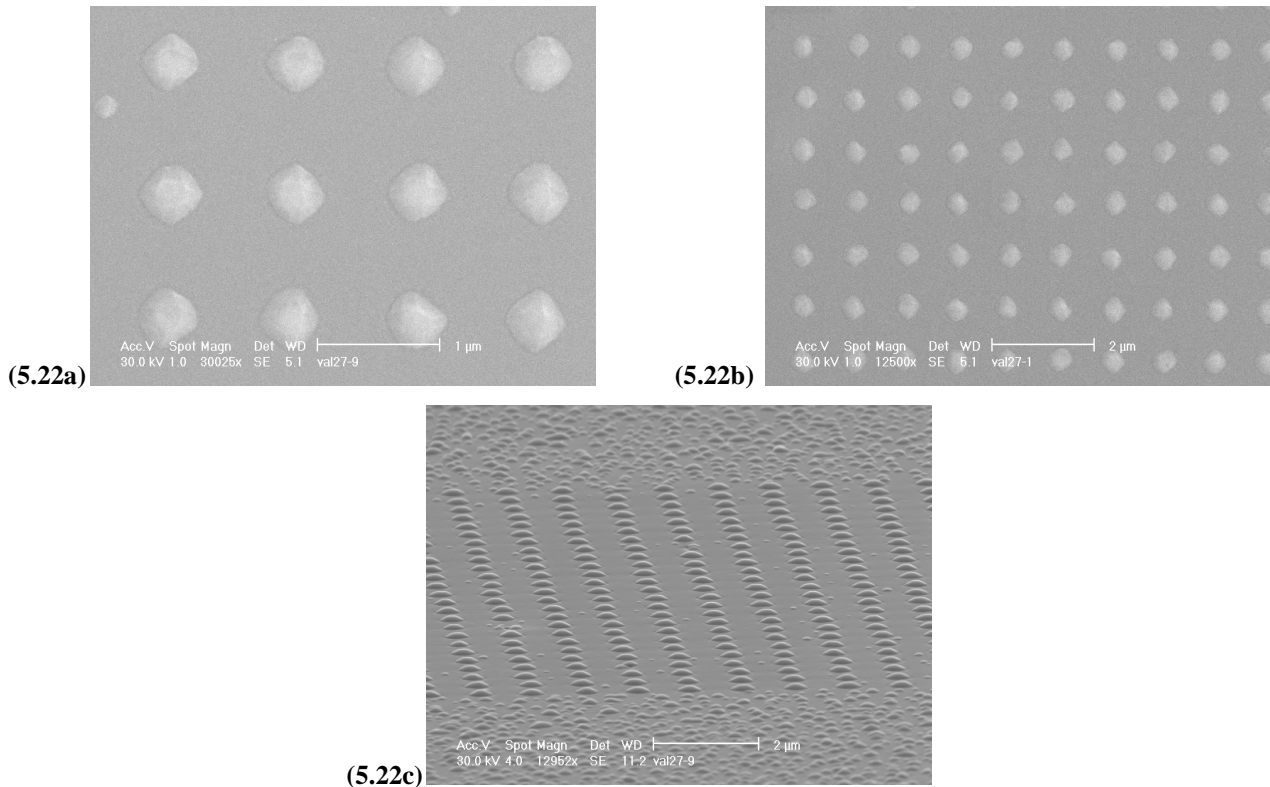


Figura 5.22: Le immagini SEM in plane view del campione Val 27 mostrano isole cresciute su cilindri di raggio 100nm (5.22a) e 80nm (5.22b), entrambe con periodo 1µm. L'immagine (5.22c), invece, rappresenta dots su cilindri di 80nm e spaziate di 1µm osservati tiltando il campione di 90°.

*Val 28 (770°C, 0.38 nm/s, spessore 3 nm), [Ge]= 75%*

Infine si può notare che incrementando ulteriormente il growth rate fino a 0.38nm/s, a parità di temperatura e spessore, si impone un flusso di adatomii di Ge molto più elevato; di conseguenza essi non hanno il tempo necessario per auto-organizzarsi e disporsi nella condizione di minima energia possibile. Le isole che si formano sono localizzate unicamente nei pits, ma appaiono non completamente formate e, laddove si creano, di forme dissimili. Questo fa sì che il contenuto di Ge aumenti notevolmente (circa il 75%), ma la lunghezza di diffusione risulta paragonabile o anche inferiore al periodo del pattern. Come mostrato in Fig. 5.23a, per buchi maggiormente distanziati gli atomii di Ge non hanno una mobilità sufficiente per nucleare solo nei pits e il processo di nucleazione tra isole risulta competitivo. Per buchi con distanze inferiori (Fig. 5.23b) i pits risultano riempiti solo parzialmente poiché aumenta la densità di cilindri a parità di area esposta.

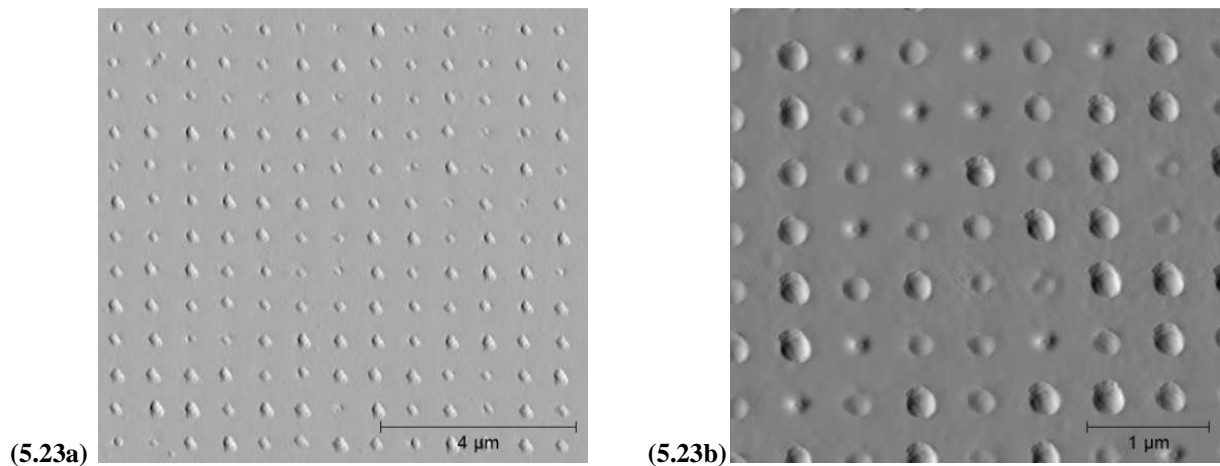


Figura 5.23: Le immagini AFM del campione Val 28 mostrano isole cresciute su cilindri di raggio 80nm, dose  $330\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $0.75\mu\text{m}$  (5.23a) e dots cresciuti su pits di raggio 50nm, dose  $330\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo  $0.5\mu\text{m}$  (5.23b).

Nel prossimo paragrafo esamineremo in dettaglio i risultati relativi al contenuto medio di germanio nelle isole per i campioni Val 27 e Val 28, ottenuti mediante la tecnica di spettroscopia  $\mu\text{Raman}$  descritta nel capitolo 4.

## 5.2 Risultati di spettroscopia $\mu\text{Raman}$

Si riportano inizialmente i dati di spettroscopia  $\mu\text{Raman}$  per i campioni Val 27 e Val 28. I campioni in questione sono entrambi cresciuti con una temperatura di  $770^\circ\text{C}$ , spessore 3 nm e differiscono solo per il rate di crescita. A differenza dei precedenti campioni cresciuti a  $800^\circ\text{C}$ , per questi ci si aspetta che l'effetto di diffusione del silicio risulti meno dominante e che quindi le isole siano a più alto contenuto di germanio (56% per Val 27 e 75% per Val 28). In effetti queste supposizioni iniziali hanno trovato conferma dai dati sperimentali sotto riportati. Oltre al contenuto di Ge è stato anche valutato lo strain  $\varepsilon_{//}$  nel piano per esaminare lo stato di stress delle isole per fini applicativi. A seguire esporremo i risultati ottenuti per questi due campioni.

La Tabella 2 elenca le differenti geometrie analizzate del campione Val 27: esse differiscono per raggio dei cilindri e periodo. La terza colonna contiene il valore dello strain relativo alle isole di ciascuna geometria. Per le analisi di strain si è partiti dall'assunzione iniziale che esso fosse di tipo biassiale [16]. L'ultima colonna contiene invece la percentuale del contenuto medio di germanio

delle isole per ogni geometria analizzata. Come si vede nell'ultima riga è stata stimata anche la concentrazione di germanio del wetting layer della zona flat.

<b>Campione 56599 (Val27)</b>	<b>Periodo</b>	<b>Strain (<math>\epsilon_{  }</math>)</b>	<b>Composizione (%Ge)</b>
100nm 330dose	1 $\mu\text{m}$	-0.004	61%
100nm 330dose	0,75 $\mu\text{m}$	-0.003	54%
50nm 330dose	0,75 $\mu\text{m}$	-0.004	58%
80nm 330dose	1 $\mu\text{m}$	-0.007	53%
80nm 330dose	0,75 $\mu\text{m}$	-0.002	56%
Flat		-0.005	57%

Tabella 2: La tabella riassume i risultati relativi al contenuto di germanio per differenti geometrie analizzate del campione Val 27 e per il wetting layer della zona flat. Sono riportati anche i valori di strain per le isole di ciascuna geometria.

Come si può osservare dai valori di concentrazione ottenuti, la composizione media di Ge nelle isole di questo campione è di circa il 57%, di poco superiore rispetto alla concentrazione calcolata per alcuni dei campioni cresciuti a 800°C. Anche il wetting layer presenta una concentrazione simile. Questo risultato, pertanto, conferma le nostre supposizioni iniziali: al diminuire della temperatura di crescita dei campioni si incrementa il contenuto di germanio delle isole. Inoltre i valori di strain sembrano mostrare delle isole quasi completamente rilassate, soggette ad una lieve forza di tipo compressivo. Verosimilmente, lo stato di rilassamento è ottenuto tramite la formazione di dislocazioni che si generano per il mismatch reticolare tra il substrato e le nanostrutture nucleate in corrispondenza dei cilindri. Analoghi esperimenti sono stati effettuati anche sul campione Val 28, cresciuto ad un rate superiore rispetto a Val 27. I risultati mostrano nel complesso un contenuto di germanio superiore, intorno al 74-75% e valori di strain compressivo simili a quelli di Val 27.

<b>Campione 56603 (Val28)</b>	<b>Periodo</b>	<b>Strain (<math>\epsilon_{  }</math>)</b>	<b>Composizione (%Ge)</b>
100nm 330dose	1 $\mu\text{m}$	-0.003	75%
80nm 330dose	1 $\mu\text{m}$	-0.004	76%
80nm 330dose	0,75 $\mu\text{m}$	-0.004	77%
50nm 330dose	0,75 $\mu\text{m}$	-0.004	77%
50nm 330dose	1 $\mu\text{m}$	-0.008	71%

35nm 330dose	1 $\mu$ m	-0.002	74%
35nm 330dose	0,75 $\mu$ m	-0.004	76%
50nm 330dose	0,5 $\mu$ m	-0.003	75%
Flat		-0.009	75%

Tabella 3: La tabella riassume i risultati relativi al contenuto di germanio per differenti geometrie analizzate del campione Val 28 e per il wetting layer della zona flat. Sono riportati anche i relativi valori di strain.

Quindi, per ottenere un alto contenuto di germanio, è necessario lavorare a bassa temperatura per limitare l'effetto di intermixing e ad elevato rate di crescita. All'aumentare del rate, però, devo ridurre il periodo tra i cilindri per prevenire che gli adatom di Ge possano ricombinarsi tra loro. Un alto growth rate, tuttavia, deve essere seguito da una variazione del periodo del pattern: per periodi troppo grandi, infatti, la lunghezza di diffusione  $L=2\sqrt{DT}$  risulta minore della distanza tra i buchi e il processo di nucleazione di isole tra il pattern risulta essere competitiva al fenomeno di riempimento dei fori stessi. I dati fin qui presentati dimostrano come la lunghezza di diffusione L varia in funzione non solo della temperatura ma anche del growth rate e dello spessore del materiale depositato.

### 5.3 Analisi delle facce esposte

Il passo successivo, una volta ottimizzati i parametri di crescita, è stato quello di analizzare le facce esposte dai quantum dots cresciuti in corrispondenza dei cilindri, con l'obiettivo di identificare eventuali differenze di forma tra le isole. È importante sottolineare, in primo luogo, che vi è differenza tra i valori di A.R. delle isole su flat e su patternato a parità di facce mostrate. Inoltre in letteratura è stato dimostrato che, dopo la deposizione di circa 1 nm di germanio su un substrato di silicio, le isole formatesi assumono piccole dimensioni e valori di aspect ratio di circa 0.1-0.15. Dopo la deposizione di 2 nm la popolazione delle isole si divide in due: dots con valori di A.R. di circa 0.15, presenti in quantità superiore, e isole più alte con A.R. di 0.2. Infine, dopo 3 nm depositi, la maggior parte delle isole tende ad assumere valori di A.R. di 0.2 caratteristici dei domi [17]. La tipica distribuzione bimodale di un'eterostruttura di Ge/Si(001) fa sì che le isole assumano forme piramidali o che somiglino a dei domi. Le prime mostrano facce esposte {105} identiche, i secondi,

come mostrato in Fig. 5.24, mostrano differenti piani di inclinazione:  $\{105\}$  nella parte superiore dell'isola,  $\{113\}$  lungo le quattro diagonali e infine  $\{15\ 3\ 23\}$  alla base sui quattro lati [33].

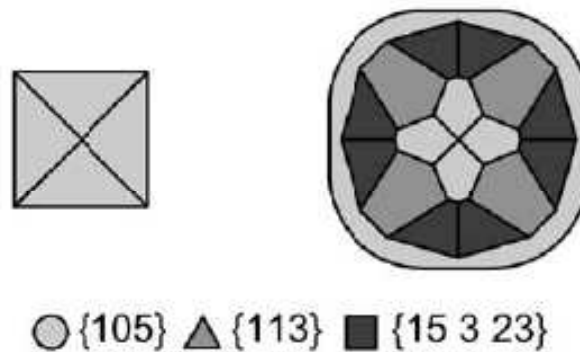


Figura 5.24: L'immagine mostra una simulazione della morfologia delle isole con le relative facce esposte in un sistema Ge/Si(001). L'isola sulla sinistra ha una forma tipicamente piramidale con facce  $\{105\}$  e inclinazione di  $11^\circ 3'$  rispetto al piano (001); l'isola sulla destra è un dome con facce esposte  $\{105\}$ ,  $\{113\}$  e  $\{15\ 3\ 23\}$  con inclinazione rispettivamente di  $11^\circ 3'$ ,  $25^\circ 23'$  e  $33^\circ 66'$  rispetto al piano (001) [33].

L'analisi delle facce è stata condotta a partire da immagini ad elevata risoluzione delle isole. Mediante il programma Gwyddion [27], su ciascuna immagine è stata effettuata un'operazione di flattening ed è stato sottratto un fondo spurio con l'obiettivo di eliminare il più possibile eventuali rugosità superficiali. A questo punto l'immagine è stata salvata come matrice di dati e importata in un programma che, mediante una semplice sintassi, ci ha permesso di calcolare la derivata prima punto per punto della suddetta matrice. Il programma impiegato è Octave, un software per l'analisi numerica molto simile a MatLab. La funzione utilizzata per ottenere la matrice puntuale del gradiente è la seguente:

```

function S=slope(A)
s=input("Pixel dimension (m) ")
r=rows(A)
c=columns(A)
B=0*ones(r,1)
C=[B,A]
D=[A,B]
dX=(C-D)/s
E=0*ones(1,c)
F=[E;A]
G=[A;E]

```

```

dY=(F-G)/s
R=sqrt(dX(:,1:c).*dX(:,1:c)+dY(1:r,:).*dY(1:r,:))
S=atan(R)/pi*180
disp ("The value of r is:"), disp (r)
disp ("The value of c is:"), disp (c) end function

```

Una volta ricavata la matrice della derivata prima, essa è stata importata nel programma OriginLab per la rappresentazione grafica punto per punto del gradiente della superficie dell'isola.

### 5.3.1 Elaborazione dei dati e risultati

L'analisi delle facce esposte è stata condotta su alcuni dei campioni già precedentemente sottoposti all'analisi della popolazione sulla zona flat e sul patternato. Il fine è quello di mostrare come le isole cresciute sui cilindri presentino una forma tipicamente a dome, con facce esposte {105}, {113} e {15 3 23}, ma soprattutto di evidenziare eventuali differenze al variare dei parametri di crescita. Per ciascuna isola sarà mostrata l'immagine AFM reale in due dimensioni e l'elaborazione grafica della simulazione dell'analisi delle facce esposte. Per tutti i campioni riporteremo l'analisi delle facce solo su isole cresciute su pits di raggio 80nm, dose 350  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e periodo 1 $\mu\text{m}$ , in quanto per questa geometria sono state acquisite buone immagini AFM ad elevata risoluzione e prive di artefatti che renderebbero i risultati delle simulazioni poco fedeli alla realtà.

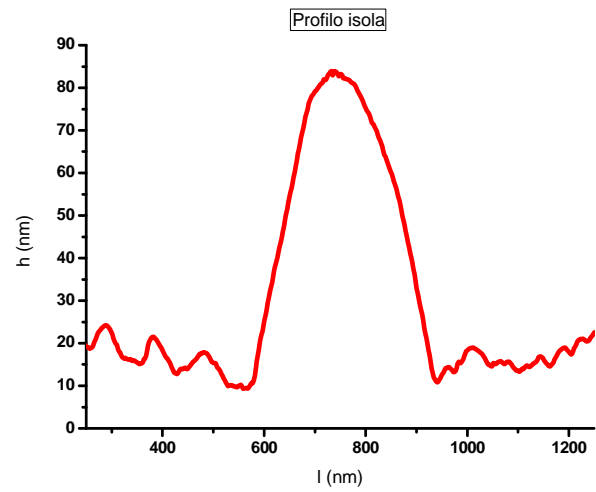
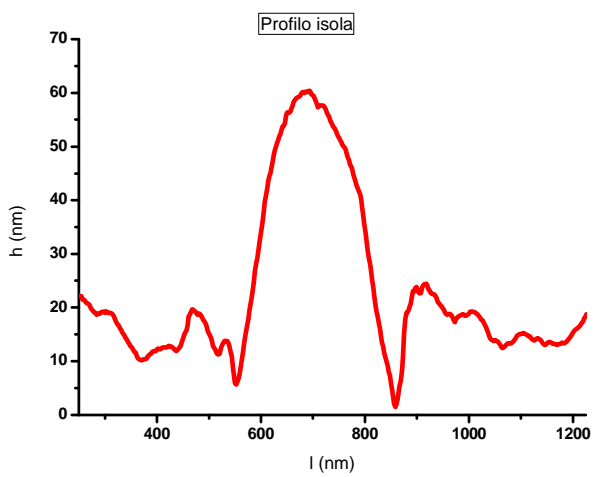
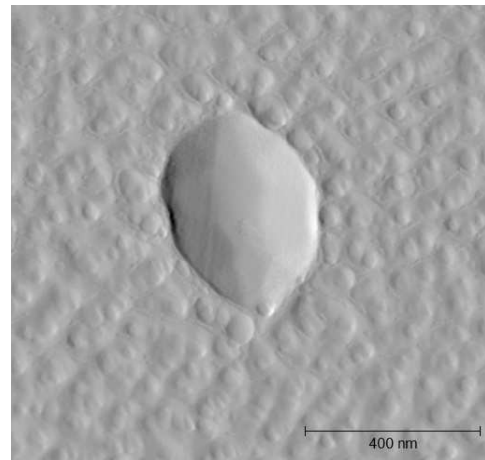
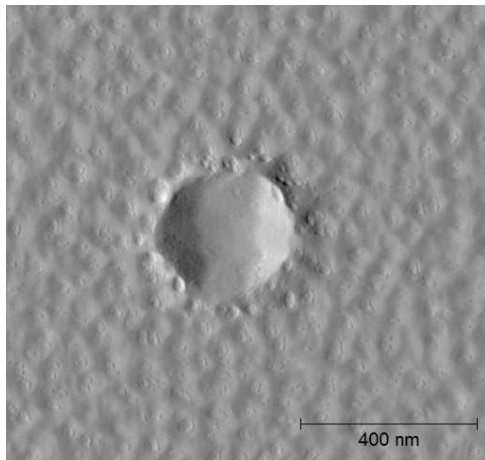
Consideriamo, in primo luogo, i campioni *Dot 1A* (800°C, 0.1nm/s, spessore 1.5nm) e *Dot 14A* (800°C, 0.015nm/s, spessore 1.5nm) che differiscono per il growth rate. Come già detto, un rate di crescita inferiore consente agli adatomii di auto-organizzarsi in modo migliore favorendo l'accrescimento delle isole in altezza. A parità di dimensione del buco (raggio di 80 nm e profondità 60-70 nm), infatti, l'aspect ratio è superiore per il campione Dot 14A e anche il volume delle isole cresciute a più alto rate è inferiore a quello delle isole cresciute a basso rate. Ciò si ripercuote sulla forma dell'isola e sui piani cristallografici esposti da quest'ultima.



## Dot 1A

## Dot 14A

(5.25a)



(5.25b)

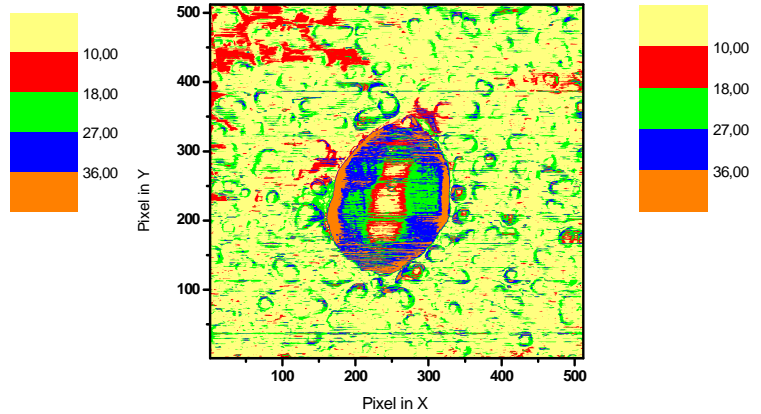
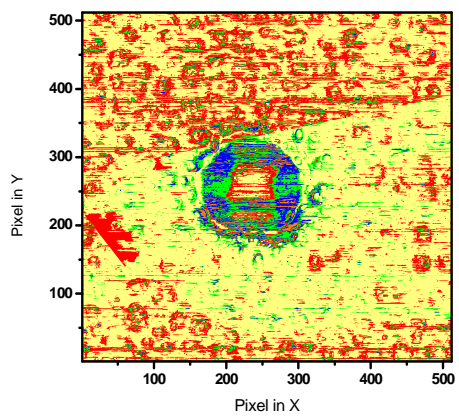


Figura 5.25: Le immagini mettono a confronto la rappresentazione reale dell'isola in due dimensioni (immagine AFM ad elevata risoluzione con relativo profilo in 2D (5.25a)) con l'elaborazione grafica del gradiente delle superficie della

stessa isola (5.25b). Le dimensioni dell'immagine AFM sono espresse in  $\mu\text{m}$ , quelle del grafico sono espresse in pixel (512x512). Le immagini a sinistra sono relative al campione Dot 1A, quelle sulla destra al campione Dot 14A.

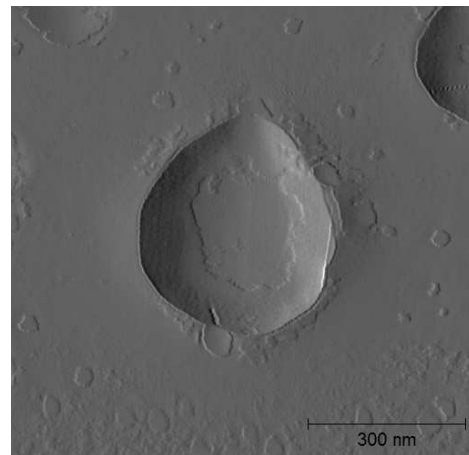
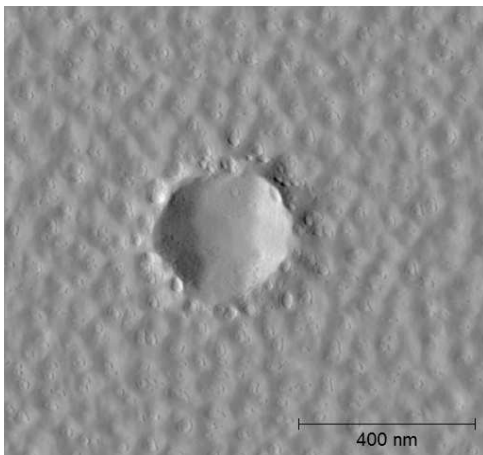
Il valore di A.R. per Dot 1A è di 0.11, per Dot 14A è di 0.19. In giallo è mostrata la superficie con inclinazione minore di  $10^\circ$ ; essa è sostanzialmente parallela al piano (001). Questo piano compare sia nella zona flat intorno all'isola, ma anche nella parte superiore di quest'ultima. Intorno alla zona flat superiore si può notare, in rosso, che il piano assume una pendenza compresa tra  $10^\circ$  e  $18^\circ$ . Si tratta verosimilmente dei piani {105} inclinati di  $11^\circ$ . A seguire lungo le diagonali sui quattro lati dell'isola, compaiono in verde dei piani con pendenza compresa tra  $18^\circ$  e  $27^\circ$ : sono le facce {113} inclinate di  $25^\circ$  rispetto al piano (001). Infine alla base è possibile distinguere, in blu, i piani {153} con inclinazione di circa  $33^\circ$  rispetto al flat. Tutto ciò a dimostrazione del fatto che le isole sul patternato sono effettivamente dei domi e non delle piramidi. Dal confronto tra le simulazioni per i due campioni in questione emerge che il campione a rate inferiore (Dot 14A) mostra una dimensione della zona flat nella parte superiore dell'isola inferiore: ciò è coerente con il fatto che l'isola presenta un'altezza maggiore e dunque mostra una percentuale più grande del piano {113} (in verde) esposto a discapito del piano {105}. Per entrambi i campioni il valore di A.R. sul flat è di 0.17, differente rispetto al corrispettivo valore sul patternato a parità di facce esposte.

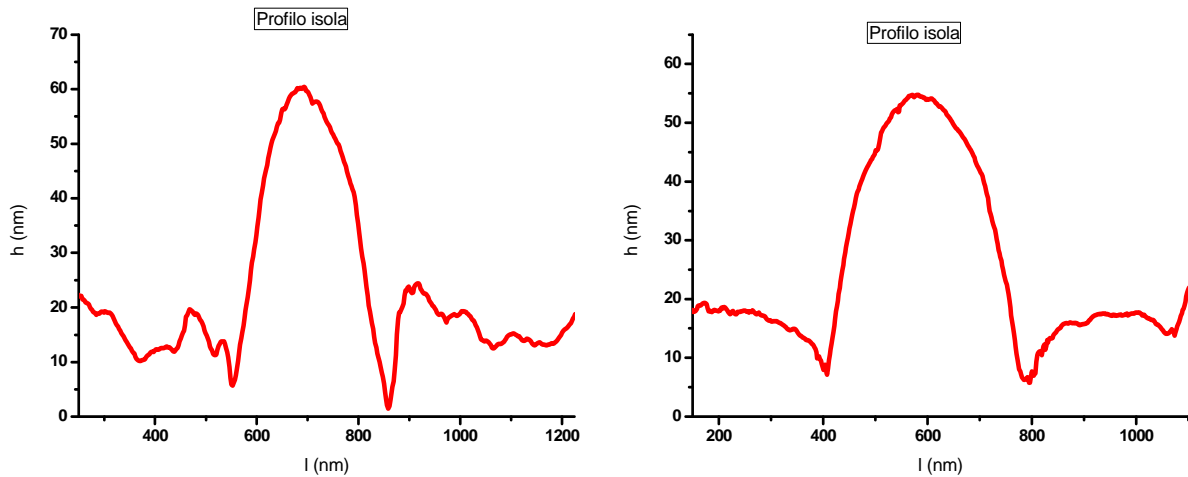
Confrontiamo ora altri due campioni: *Dot 1A* ( $800^\circ\text{C}$ ,  $0.1\text{nm/s}$ , spessore  $1.5\text{nm}$ ) e *Dot 7A* ( $800^\circ\text{C}$ ,  $0.1\text{nm/s}$ , spessore  $2.8\text{nm}$ ). Aumentando lo spessore di Ge depositato, a parità di temperatura e growth rate, l'altezza delle isole non varia significativamente nei due casi e anche i valori di aspect ratio sono molto simili per i due campioni, sia sul flat che sul patternato.

**Dot 1A**

**Dot 7A**

(5.26a)





(5.26b)

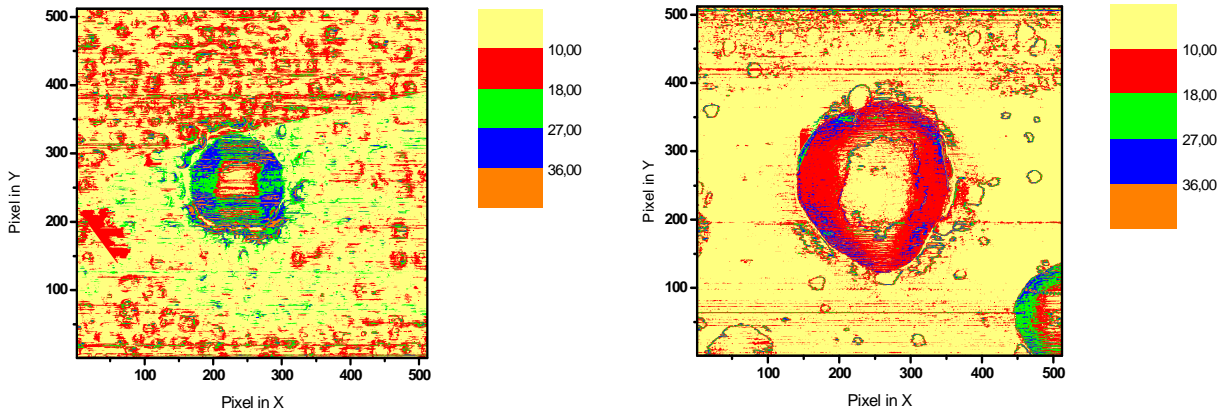
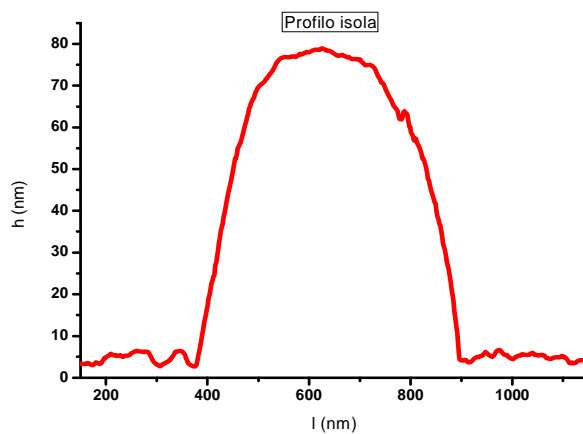
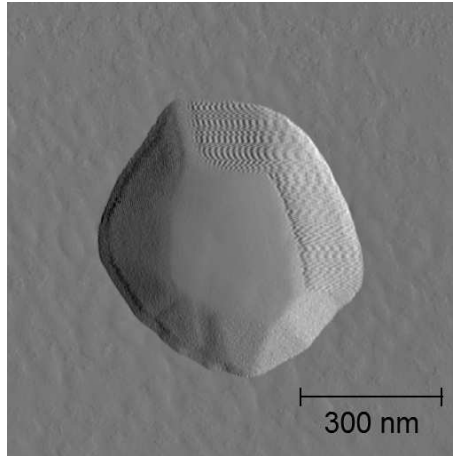


Figura 5.26: Le immagini mettono a confronto la rappresentazione reale dell'isola in due dimensioni (immagine AFM ad elevata risoluzione con il relativo profilo in 2D (5.26a)) con l'elaborazione grafica del gradiente delle superficie della stessa isola (5.26b). Le dimensioni dell'immagine AFM sono espresse in  $\mu\text{m}$ , quelle del grafico sono espresse in pixel (512x512). Le immagini a sinistra sono relative al campione Dot 1A, quelle sulla destra al campione Dot 7A.

Osservando i due grafici delle simulazioni è evidente che la differenza fondamentale risiede nella forma dei dots, in quanto il materiale depositato in più nel campione Dot 7A contribuisce a far aumentare il volume dell'isola, a parità di diametro della geometria imposta. Le isole del campione Dot 7A hanno dunque volumi maggiori di quelle del campione Dot 1A. Inoltre aumentando lo spessore depositato si osserva una percentuale di facce esposte  $\{105\}$  (in rosso) di molto superiore rispetto al campione 1A, a discapito delle altre facce.

Infine queste stesse simulazioni sono state condotte sul campione *Val 27* ( $770^{\circ}\text{C}$ ,  $0.015\text{nm/s}$ , spessore  $3\text{nm}$ ).

(5.27a)



(5.27b)

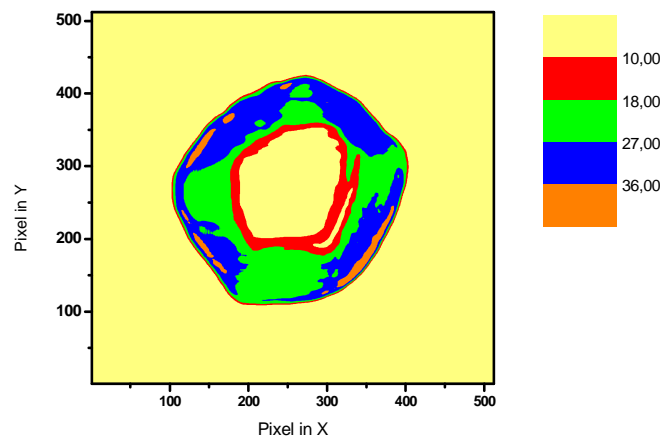


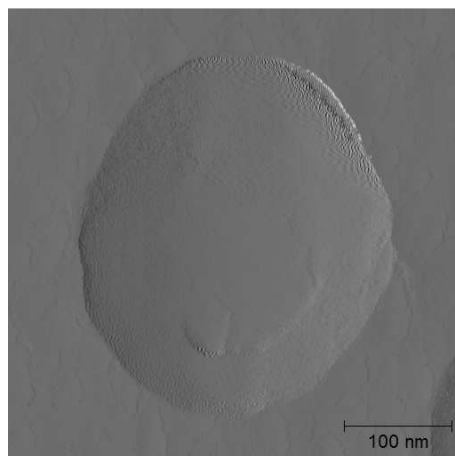
Figura 5.27: Le immagini mettono a confronto la rappresentazione reale dell'isola in due dimensioni (immagine AFM ad elevata risoluzione con il relativo profilo in 2D (5.27a)) con l'elaborazione grafica del gradiente delle superficie della

stessa isola (5.27b) per il campione Val 27. Le dimensioni dell'immagine AFM sono espresse in  $\mu\text{m}$ , quelle del grafico sono espresse in pixel (512x512).

A  $770^\circ\text{C}$ , e con un rate di crescita relativamente basso, l'A.R. è superiore dal momento che l'isola cresce preferenzialmente in altezza. Esso assume un valore medio di 0.16 sul patternato, comunque inferiore rispetto al corrispettivo andamento sul flat che è di circa 0.2. Dalla teoria risulta chiaro che questi dots presentano volumi maggiori e forme che richiamano quelle dei domi. Ad un rate di crescita di  $0.015 \text{ nm/s}$  aumenta, quindi, la percentuale del piano  $\{113\}$  (in verde) esposto. Da notare come il dot presenti un piano flat nella parte superiore molto più esteso rispetto alle isole dei campioni precedenti; esso fa assumere all'isola la tipica forma di una piramide troncata. Inoltre, per questo campione, la simulazione appare migliore e priva di rugosità: ciò è essenzialmente legato al fatto che queste immagini AFM ad elevata risoluzione sono state acquisite con una velocità inferiore rispetto alle precedenti.

Se si confronta la Fig. 5.27b con la Fig. 5.28, la quale mostra l'analisi delle facce esposte di un'isola cresciuta su flat per il medesimo campione Val 27, si può osservare come la percentuale di piani mostrati sia circa la stessa dell'isola cresciuta sul cilindro. Per l'isola su flat sono più evidenti, alla base, delle facce con inclinazione superiore a  $36^\circ$ . L'A.R. dell'isola su flat è di circa 0.26, superiore rispetto al valore di quella sul pattern, che è di circa 0.16. Questa analisi conferma il fatto che, a parità di facce esposte, l'aspect ratio delle isole su flat è di molto superiore rispetto a quella delle isole su patternato. Ciò è legato al fatto che le isole su flat tendono a rilassare prima in quanto non presentano vincoli dimensionali alla base (ovvero il cilindro) che limitano tale fenomeno. Esse hanno, quindi, valori di A.R. tipici dei superdome (circa 0.3), a differenza delle isole sul patternato che presentano valori di aspect ratio più bassi.

(5.28a)



(5.28b)

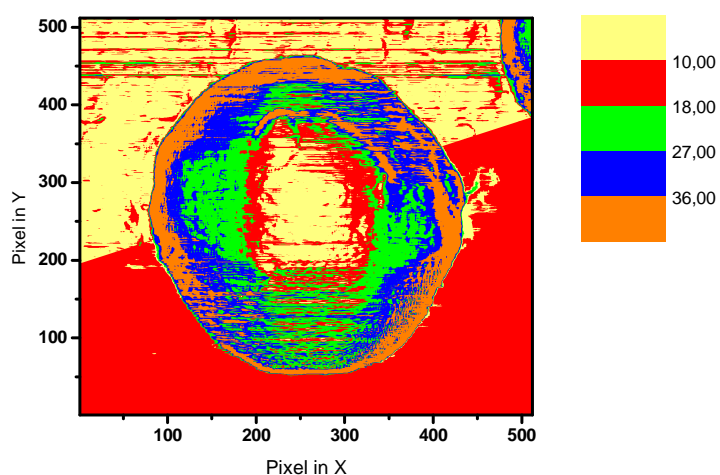


Figura 5.28: Le immagini mettono a confronto la rappresentazione reale dell'isola in due dimensioni (immagine AFM ad elevata risoluzione (5.28a)) con l'elaborazione grafica del gradiente delle superficie della stessa isola (5.28b) per un'isola su flat. Le dimensioni dell'immagine AFM sono espresse in  $\mu\text{m}$ , quelle del grafico sono espresse in pixel (512x512).

Conclusa questa parte preliminare, nel capitolo successivo saranno esposti i risultati ottenuti dalle analisi degli etching chimici sulla composizione media di germanio strato per strato, a conferma di quanto esposto in questo capitolo circa la concentrazione di Ge delle singole isole.

# Capitolo 6

## Stima della concentrazione di Ge mediante wet etching

Il secondo obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di determinare il contenuto di germanio delle isole cresciute sul patterning per i quattro campioni cresciuti a 800°C già analizzati nel capitolo precedente. A tal fine sono stati adottati due procedimenti: il primo basato su processi di etching chimico in soluzione, che permettono di determinare la concentrazione media di germanio strato per strato nei dots; il secondo, che si serve della microscopia SAM, consente di identificare il contenuto medio di germanio nell'isola solo per i primi nanometri al di sotto della superficie, ma offre anche la possibilità di ottenere una stima della concentrazione e dello spessore del Ge sul wetting layer. In questo capitolo ci concentreremo sul primo metodo di indagine riservandoci di parlare del secondo nell'ultimo (capitolo 7).

L'etching chimico in soluzione, combinato con la microscopia a forza atomica (AFM), rappresenta un utile strumento per ottenere informazioni relative alla composizione di isole di SiGe. L'intermixing tra substrato e dots, che induce ad una riduzione del mismatch reticolare, permettendo il rilassamento elastico dell'isola, causa la diffusione del silicio alla base dell'isola. Come descritto nel capitolo 5, quanto più elevate sono le temperature a cui si deposita il Ge, tanto più rilevante diviene tale fenomeno, riducendo così la concentrazione media di germanio. Così pure a parità di temperatura, un rate di crescita maggiore implica un più alto contenuto di Ge nella composizione dell'isola. È perciò necessaria una tecnica che consenta di sondare non soltanto i primi strati atomici, permettendo di valutare la composizione media dell'isola anche in profondità, in prossimità del substrato. L'etching chimico, basato sulla selettività del perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ), attacca in maniera preferenziale il germanio cresciuto su substrati di silicio, lasciando

quest'ultimo inalterato. In tal modo, pertanto, è anche possibile determinare la distribuzione spaziale del Si e del Ge per isole nominalmente costituite da puro germanio con una risoluzione di pochi nanometri.

## 6.1 Etching chimico in soluzione

Le tecniche di etching chimico in soluzione sono utilizzate nella tecnologia per semiconduttori per la realizzazione di nano-dispositivi, per identificare facce cristallografiche o per rilevare la presenza di threading dislocations. A differenza della spettroscopia  $\mu$ Raman, che fornisce un valore mediato della composizione dell'isola in funzione della penetrazione del fascio, queste analisi consentono di ottenere lo stesso risultato dopo aver rimosso un singolo strato di materiale in seguito all'attacco chimico. È possibile quindi determinare la composizione dell'isola in funzione della variazione di altezza dell'isola. Essendo noto in letteratura l'etching rate di tale attacco su campioni a composizione nota di Ge, si può facilmente risalire alla composizione media di germanio nell'isola [34].

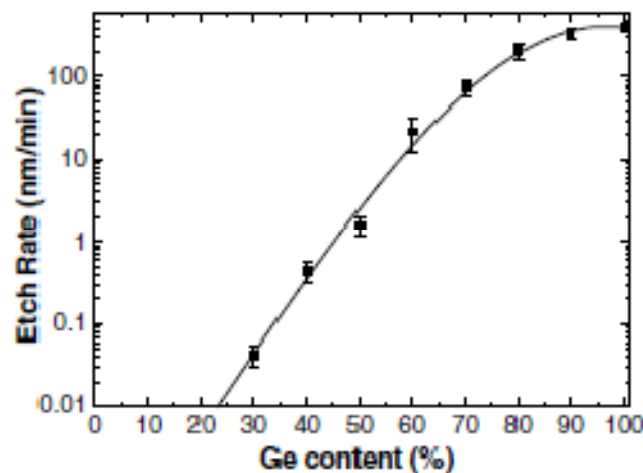


Figura 6.1: Il grafico mostra l'andamento dell'etching rate per una soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 28% con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 31% in rapporto 1:1 a temperatura ambiente in funzione della concentrazione di Ge  $x$ , determinata in eterostrutture di SiGe [34].

Dal grafico si osserva che l'etching rate aumenta all'aumentare del contenuto di germanio. Dal momento che nessun risultato significativo è stato ottenuto per concentrazioni di Ge  $x$  inferiori al



30%, questa teoria è applicabile solo per leghe di SiGe superiori al 30%. Sottoponendo una medesima isola a processi successivi di etching chimico combinato con la microscopia a forza atomica, è possibile ottenere l'evoluzione temporale del profilo morfologico di quest'ultima come mostrato in Fig. 6.2. Si procede poi con il calcolo dell'etching rate, ricavato determinando la quantità di materiale rimosso alla fine di ogni step di etching. Nella pratica si procede preparando una soluzione di  $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  in rapporto 1:1 a temperatura ambiente. Gli esperimenti di etching, svolti in ambiente controllato, consistono nell'immergere il campione nella soluzione preparata per un tempo fissato. Inizialmente ogni 10 minuti, e in seguito ogni 30 minuti, il campione viene prelevato dalla soluzione di attacco e risciacquato con acqua deionizzata. Segue poi la scansione AFM della medesima isola per acquisirne il profilo morfologico. Questo procedimento deve essere ripetuto più volte fino alla completa rimozione dell'isola. Una volta eliminata l'isola, il campione viene immerso in una soluzione di  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_3\text{COOH}$  Bisphenol A (BPA) in rapporto 1:2:3 per eliminare completamente il germanio alla base dell'isola. A questo punto, deducendo il rate  $r$  di attacco strato per strato, si è in grado di risalire alla concentrazione locale media di germanio mediante il grafico in Fig. 6.1.

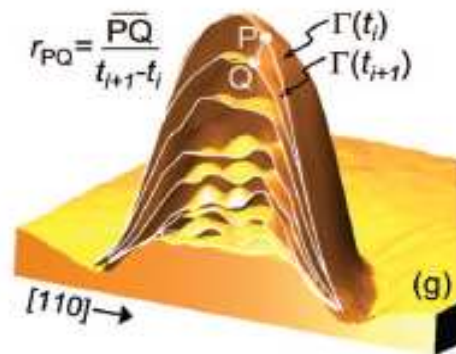


Figura 6.2: Immagine tridimensionale dell'andamento della morfologia di un'isola in funzione del tempo in seguito a processi successivi di etching chimico in soluzione [35].

Più in dettaglio, al fine di ricavare l'etching rate locale in tre dimensioni, per ogni punto  $P$  appartenente alla superficie  $\Gamma(t_i)$  misurato al tempo  $t_i$  si deve individuare il punto  $Q$  più vicino appartenente alla superficie  $\Gamma(t_{i+1})$  (come mostrato in Fig. 6.2). Assumendo che, dopo l'etching, il punto  $P$  evolva nel punto  $Q$ , si può attribuire a tutti i punti  $S$  appartenenti al segmento  $PQ$  un valore di etching rate locale dato dalla seguente formula.

$$r_{PQ} = \frac{PQ}{(t_{i+1} - t_i)} \quad (6.1)$$

L'etching rate ( $r$ ) dipende fortemente dal contenuto di Ge ( $x$ ), mentre non è stata studiata nessuna dipendenza del rate di attacco dallo strain. Per ottenere una dipendenza analitica tra  $x$  ed  $r$  si utilizza la seguente relazione [35]:

$$x = a + b \log (r) \quad (6.2)$$

da cui si ricava l'espressione dell'etching rate:

$$r = ae^{bx} \quad (6.3)$$

dove  $a$  e  $b$  sono costanti numeriche:  $a = (7.3 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ nm min}^{-1}$  e  $b = 14.4 \pm 0.1$  [36].

Vedremo nel prossimo paragrafo come questa formula sarà impiegata per ricavare la concentrazione locale di germanio.

Allo scopo di valutare come la concentrazione di Ge delle isole varia in funzione dei parametri di crescita, in questo lavoro di tesi si sono caratterizzati tramite etching chimico selettivo campioni simili che differivano tra loro per il diverso growth rate.

## 6.2 Programma di elaborazione dati

In questo paragrafo sarà descritto, in dettaglio, il procedimento adottato per l'elaborazione sperimentale dei dati. In primo luogo è necessario sottolineare che le immagini AFM acquisite per ciascun campione riproducono il profilo reale dell'isola dopo esser stata sottoposta a processi di wet etching per tempi differenti. Per ottenere i nostri risultati è stato utilizzato un programma di analisi numerica, Matlab. Le immagini AFM presentavano dimensioni in pixel non sempre corrispondenti, pertanto è stato prima necessario renderle tutte della stessa dimensione in pixel (512x512). A questo scopo è stata adottata la seguente funzione che ha l'obiettivo di convertire le immagini di (1024x1024) pixel in (512x512) pixel.

```

function AFM_image_resize()
[filename, source_dir, filterindex] = uigetfile('*.txt','pre etching13A-100nm');
dato1024= load([source_dir filename]);
asse1024= [1:1024];
asse512= [1:2:1024];
dato512= interp2(asse1024,asse1024.',dato1024,asse512,asse512.','cubic');

figure(1);
subplot(1,2,1), title('Figura 1024x1024'), xlabel('x'), ylabel('y')
pcolor(asse1024,asse1024,dato1024);
shading flat, colorbar
subplot(1,2,2), title('Figura 512x512'), xlabel('x'), ylabel('y')
pcolor(asse512/2,asse512/2,dato512);
shading flat, colorbar
save(source_dir , ['512_' filename], 'dato512', '-ascii', '-tabs')
end

```

Nell'esempio riportato il file chiamato “*pre etching13A-100nm*” corrisponde all'immagine AFM convertita in file testo della quale si desidera modificare la dimensione. Successivamente, una volta rese analoghe dimensionalmente le matrici testo corrispondenti alle immagini AFM da confrontare, si è adottato un altro codice, più complesso, il quale simula la sovrapposizione di due immagini AFM acquisite dopo due processi successivi di etching in soluzione e ne calcola l'etching rate e la concentrazione di Ge secondo il modello teorico esposto nel paragrafo 6.1. Il codice è riportato di seguito.

```

clear all
close all
opengl neverselect

%% Inizializzazione dei parametri
D00=1.19.*1e3*2;
D10=1.14.*1e3;
% tempi di attacco

```

```

T0=10;
% scelta casi
scelta = 1;
% dimensioni matrice reinterpolata
NN=400;
% shift manuale del centro
xshift1=0;
yshift1=0;
xshift2=0;
yshift2=0;
% sottomatrice ricerca minimo
sub=60;

%% Inizio codice
switch scelta
    case 1
        % confronto le immagini pre etching-10min
        dato1 = load('512_pre etching13A-100nm.txt').*1e9;
        dato2 = load('13A-100nm350-20min.txt').*1e9;
        D1=D00;
        D2=D10;
        T=T0;
    end

%% Centraggio
d1=D1/size(dato1,1); %nm/px
d2=D2/size(dato2,1); %nm/px
Dim=max(size(dato1,1),size(dato2,1));
d=min(d1,d2);
asse1=linspace(-size(dato1,1)/2,size(dato1,1)/2,size(dato1,1)).*d1;% in nm, asse del primo dato
asse2=linspace(-size(dato2,1)/2,size(dato2,1)/2,size(dato2,1)).*d2;% in nm, asse del secondo dato
asse=linspace(-Dim/2,Dim/2,NN).*d; % asse in comune

```

```

% creo i dati sull'asse comune
dato1=interp2(asse1,asse1.',dato1,asse,asse.','cubic');
dato2=interp2(asse2,asse2.',dato2,asse,asse.','cubic');
figure(1)
pcolor(asse,asse,dato1)
shading flat
colorbar
xlabel('x (nm)')
ylabel('y')
figure(2)
pcolor(asse, asse,dato2)
shading flat
xlabel('x (nm)')
ylabel('y (nm)')
colorbar

% troviamo il centro/massimo in x e y
xm1=find(sum(dato1)==max(sum(dato1)),1,'first');
ym1=find(sum(dato1,2)==max(sum(dato1,2)),1,'first');

xm2=find(sum(dato2)==max(sum(dato2)),1,'first');
ym2=find(sum(dato2,2)==max(sum(dato2,2)),1,'first');

% posso fare lo shift manuale
ym1=ym1+yshift1;
ym2=ym2+yshift2;
xm1=xm1+xshift1;
xm2=xm2+xshift2;

%% controllo dimensioni e calcolo
Nx=NN; % dimensioni finali della matrice per fare la differenza
Ny=NN;
Ny= min([NN,(size(dato1,1)-ym1)*2,ym1*2,(size(dato2,1)-ym2)*2,ym2*2]);

```

```
Nx= min([NN,(size(dato1,2)-xm1)*2,xm1*2,(size(dato2,2)-xm2)*2,xm2*2]);
```

```
% taglio le matrici dei dati creandone una più piccola (Nx x Ny) centrata su ym1 e xm1 o ym2 e xm2
```

```
dato1=dato1(ym1+(1:1:Ny)-round(Ny/2),xm1+(1:1:Nx)-round(Nx/2));
```

```
dato2=dato2(ym2+(1:1:Ny)-round(Ny/2),xm2+(1:1:Nx)-round(Nx/2));
```

```
% creo gli assi x e y finali usando le nuove dimensioni
```

```
x=d.*linspace(-Nx/2,Nx/2,Nx);
```

```
y=d.*linspace(-Ny/2,Ny/2,Ny);
```

```
figure(3)
```

```
pcolor(x,y,dato1)
```

```
xlabel('x (nm)')
```

```
ylabel('y (nm)')
```

```
shading flat
```

```
colorbar
```

```
figure(4)
```

```
pcolor(x,y,dato2)
```

```
xlabel('x (nm)')
```

```
ylabel('y (nm)')
```

```
shading flat
```

```
colorbar
```

```
% creo le matrici X e Y
```

```
[X,Y]=meshgrid(x,y);
```

```
dist=zeros(Ny,Nx);
```

```
for xx=1:Nx
```

```
    for yy=1:Ny
```

```
        if xx<=sub
```

```
            subxm=xx-1;
```

```
        else
```

```
            subxm=sub;
```

```
        end
```

```

if yy<=sub
    subym=yy-1;
else
    subym=sub;
end
if sub>=Nx-xx
    subxp=Nx-xx;
else
    subxp=sub;
end
if sub>=Ny-yy
    subyp=Ny-yy;
else
    subyp=sub;
end

x2int=abs(X(yy-subym:yy+subyp,xx-subxm:xx+subxp)-x(xx));
y2int=abs(Y(yy-subym:yy+subyp,xx-subxm:xx+subxp)-y(yy));
z2int=(dato2(yy-subym:yy+subyp,xx-subxm:xx+subxp)-dato1(yy,xx));

dist(yy,xx)=min(min(sqrt(x2int.^2+(y2int).^2+(z2int).^2)));

end
disp([num2str(xx),' ',num2str(Nx)])
end

figure(2000)
surf(x,y,dist)
xlabel('x (nm)')
ylabel('y (nm)')
zlabel('d (nm)')
view(2)
shading flat

```

```

title('dist')
%% calcolo il rate
R=dist./T;

figure(2001)
surf(x,y,R)
xlabel('x (nm)')
ylabel('y (nm)')
zlabel('R (nm/m)')
view(2)
shading flat
title('Rate')
axis([min(x) max(x) min(y) max(y)])

%% calcolo Densità
GD=1./14.4.*log(R./7.3e-4);
F=size(GD)
GD(find(GD < 0))= 0;

figure(2002)
surf(x,y,GD)
xlabel('x (nm)')
ylabel('y (nm)')
zlabel('GD (N/V)')
view(2)
title('densità')
shading flat

```

Come si può osservare, nella prima parte del codice vengono riportate le dimensioni delle immagini AFM, la differenza tra i tempi di attacco chimico e vengono importate le matrici (sotto forma di files testo) della medesima isola acquisite dopo due processi di etching successivi. Poi inizia il codice vero e proprio. Le due matrici vengono sovrapposte e centrate l'una sull'altra facendo in modo che il centro dell'una corrisponda spazialmente al centro dell'altra. Vengono quindi create



due nuove matrici di dimensioni inferiori ( $NN= 400$ ) e pari alla dimensione massima tra le due matrici. A questo punto viene calcolato l'etching rate come quantità di materiale rimossa (dedotta dall'evoluzione nel tempo dei punti corrispondenti delle due isole), espressa in nanometri, diviso la differenza tra i due tempi di etching. Infine, mediante la (6.2), viene ricavato il contenuto medio di germanio visibile al termine del secondo processo di etching. Questa simulazione è stata ripetuta per differenti tempi di attacco fino alla completa rimozione dell'isola per i campioni Dot 1A, Dot 14A, Dot 7A e Dot 13A. Le isole sottoposte a questo processo sono isole cresciute su cilindri di raggio 100 nm e 80nm. Mostriamo in questo elaborato solo quelle caratterizzate da pits di raggio 80 nm, le quali possono essere più facilmente confrontate con le immagini mostrate nel precedente capitolo. Nel prossimo paragrafo esporremo in dettaglio i risultati ottenuti da queste simulazioni e li confronteremo con i corrispondenti risultati ottenuti dalle analisi spettroscopiche  $\mu$ Raman.

## 6.3 Risultati sperimentali

In questo paragrafo saranno messi a confronto i campioni già descritti nel capitolo precedente, ponendo particolare attenzione alla stima della concentrazione di Ge dedotta mediante le simulazioni sperimentali al termine di ogni processo di wet etching. Esaminiamo in primo luogo i risultati relativi al campione Dot 1A.

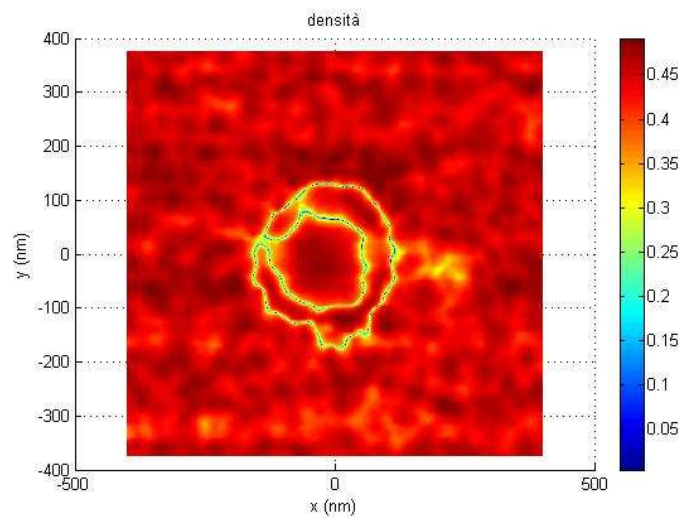
*Dot 1A (800°C, 0.1nm/s, spessore 1.5nm)*

Dopo aver immerso il campione nella soluzione di attacco per 20 minuti è stata calcolata la concentrazione di germanio relativa alla calotta di materiale rimosso. Questo stesso procedimento è stato ripetuto per tempi di etching di 30, 60, 90 e 120 minuti. Di seguito riportiamo i risultati ottenuti dalle simulazioni.

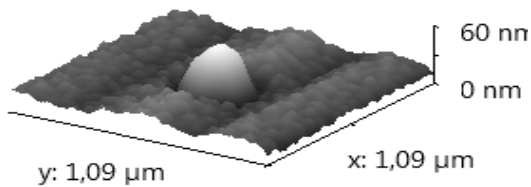
### Etching di 20 minuti

Come si vede dal grafico sotto riportato, dopo 20 minuti di attacco selettivo in soluzione, la composizione della calotta dell'isola rimossa appare abbastanza omogenea. Con calotta si indica il volume rimosso durante l'etching per passare dall'isola di Fig. 6.3b a quella di Fig. 6.3c.

(6.3a)



(6.3b)



(6.3c)

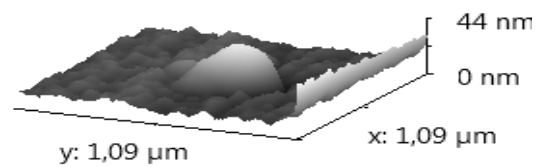
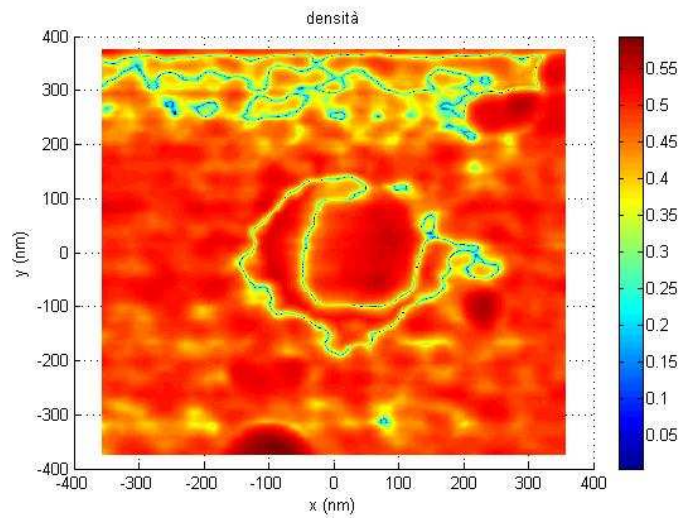


Figura 6.3: Il grafico (6.3a) rappresenta un'isola appartenente al campione Dot 1A e cresciuta su un cilindro di raggio 80nm. Il dot è riprodotto con dimensioni reali e presenta un diametro di circa 300 nm. La scala in falsi colori indica il contenuto medio di Ge relativo al materiale rimosso in 20 minuti. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano la medesima isola prima del processo di etching (6.3b) e dopo un attacco chimico in soluzione di 20 minuti (6.3c).

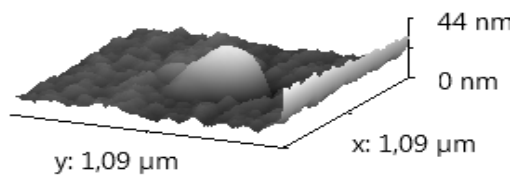
La composizione della calotta rimossa riporta un contenuto di Ge pari al 50%. L'altezza dell'isola si è ridotta passando dai 44 nm misurati nell'immagine pre etching (6.3b) ai circa 30 nm dopo 20 minuti. In 20 minuti sono stati rimossi circa 14 nm. Da ciò si ricava un rate di attacco di 0.7 nm/min che è abbastanza concorde con il risultato dedotto dal grafico dell'etching rate in funzione del contenuto di Ge (Fig. 6.1). Il risultato è in pieno accordo con le analisi  $\mu$ Raman effettuate sull'isola pre etching, indicando un valore medio di Ge superiore al 52%.

## Etching di 30 minuti

(6.4a)



(6.4b)



(6.4c)

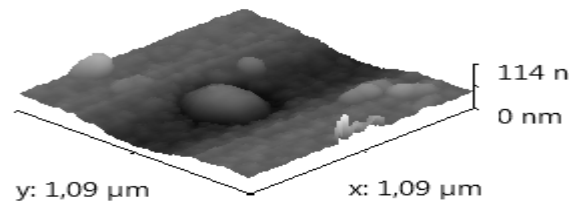


Figura 6.4: Il grafico (6.4a) rappresenta la stessa isola per il campione Dot 1A. La scala in falsi colori indica il contenuto medio di Ge dopo 30 minuti di attacco chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 20 minuti (6.4b) e la stessa dopo 30 minuti (6.4c).

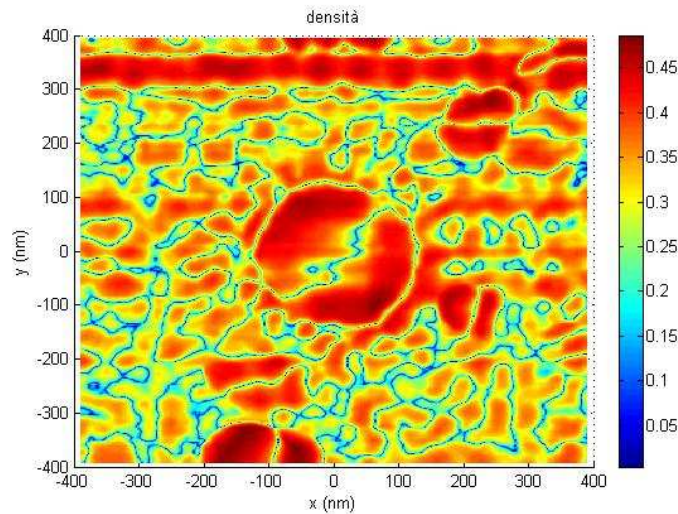
Il grafico mostra che il contenuto di Ge della calotta rimossa è ancora di circa il 50%: in altre parole si è trovato che immergendo il campione per altri 10 minuti nella soluzione di attacco (tempo totale 30 minuti) la composizione del volume rimosso non varia. Dalle immagini AFM l'isola appare ulteriormente abbassata: sono stati rimossi altri 6 nm in un tempo di 10 minuti. Si deduce, quindi, un rate di 0.6 nm/min, quasi pari al rate dello step precedente. Dopo circa 30 minuti la composizione dell'isola appare nel complesso omogenea non solo nella composizione del volume (o calotta) rimosso, ma anche nei primi 14 + 6 nm di isola rimossi. Qui la composizione della stessa non varia di molto, mantenendosi circa ad un valore del 50% di Ge. Questo dato è un risultato nuovo e importante: in letteratura, infatti, le isole cresciute tramite tecniche MBE o CVD mostrano una concentrazione di germanio di circa il 36%, percentuale che diminuisce notevolmente nel

profilo dell'isola [34]. Nel nostro caso, invece, risulta che il materiale tridimensionale cresciuto sia abbastanza omogeneo in composizione, effetto questo spiegabile considerando gli alti rates di crescita del LEPECVD rispetto a quelli di una tipica crescita MBE. In altre parole, il sistema è sottoposto per molto tempo alle alte temperature di crescita ( in questo caso 800°C) e questo fa sì che il silicio diffonda e gli atomi di Ge non abbiano molto tempo per riorganizzarsi.

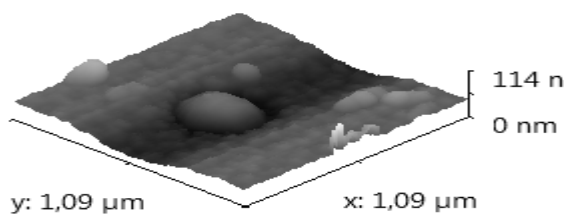
*Etching di 60 minuti*

Dopo circa un'ora il contenuto medio di germanio inizia a decrescere (Fig. 6.5). Esso è di circa il 45%; ciò implica anche una riduzione dell'etching rate. Questo significa che, essendo la soluzione selettiva per il germanio, il dot diviene più ricco di silicio man mano che ci si avvicina alla base dell'isola a contatto con il substrato. In altre parole, il contenuto di Ge è decrescente dall'alto verso il basso. Quanto detto è coerente con il fatto che, quanto più elevata è la temperatura di crescita, più accentuato sarà il fenomeno di diffusione del silicio a discapito della concentrazione di germanio.

(6.5a)



(6.5b)



(6.5c)

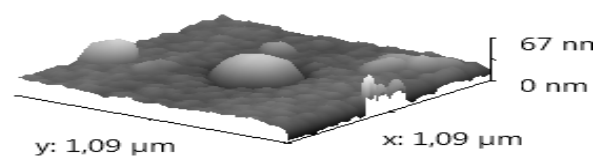
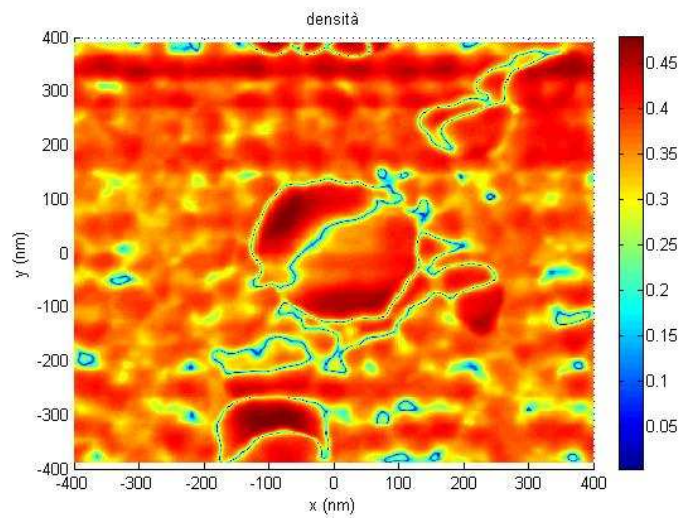


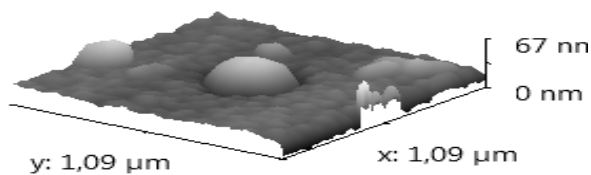
Figura 6.5: Il grafico (6.5a) rappresenta l'andamento del contenuto di germanio nel volume rimosso dall'isola dopo 60 minuti di etching chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 30 minuti di attacco chimico (6.5b) e la stessa dopo 60 minuti (6.5c).

*Etching di 90 minuti*

**(6.6a)**



**(6.6b)**



**(6.6c)**

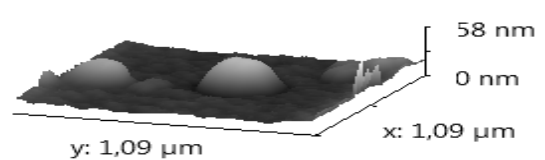


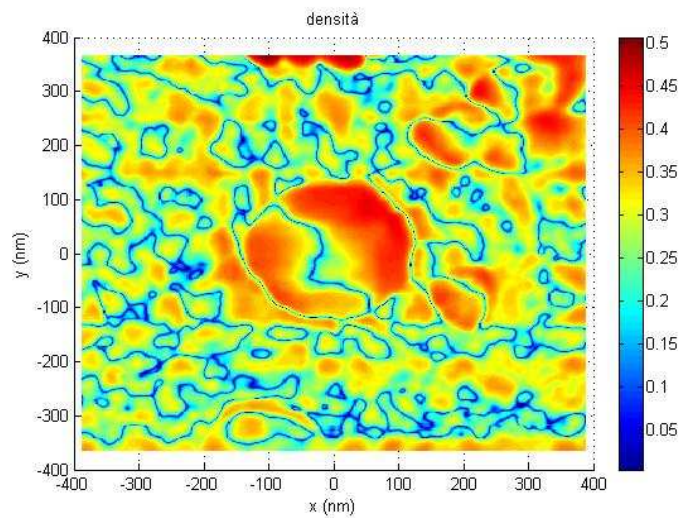
Figura 6.6: Il grafico (6.6a) rappresenta l'andamento del contenuto di germanio nella calotta rimossa dall'isola dopo 90 minuti di etching chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 60 minuti (6.6b) e la stessa dopo 90 minuti (6.6c).

Dopo 90 minuti il rate di attacco si riduce a circa 0.3-0.4 nm/min in quanto la percentuale di silicio aumenta. La concentrazione di Ge media decresce ulteriormente fino al 42-43%. Questo effetto è tanto più evidente all'aumentare dei tempi di attacco chimico.

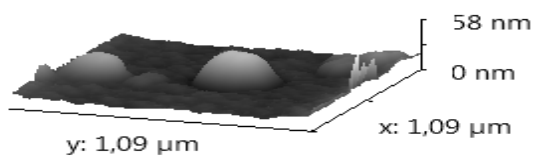
## Etching di 120 minuti

Infine dopo 120 minuti si ottiene una concentrazione di germanio di circa il 40% (Fig. 6.7). La composizione dell'isola appare molto più disomogenea, con un incremento delle aree costituite da silicio. La disomogeneità del contenuto di Ge presente nel volume dell'isola rimossa ancora una volta è giustificabile con una crescita non ordinata (o meglio non termodinamicamente stabile) per l'alto growth rate utilizzato.

(6.7a)



(6.7b)



(6.7c)

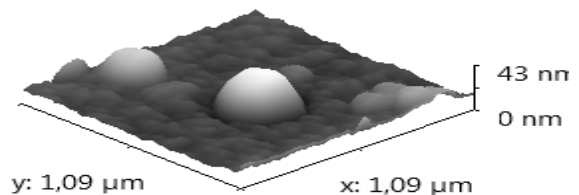


Figura 6.7: Il grafico (6.7a) rappresenta l'andamento del contenuto di germanio nel volume rimosso dall'isola dopo 120 minuti di etching chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 90 minuti (6.7b) e la stessa dopo 120 minuti (6.7c).

In questo caso la variazione di altezza nel punto massimo dell'isola è di 4-6 nm, che corrisponde ad una composizione media della calotta rimossa di circa il 40-42% come rappresentato in Fig. 6.7a. Questo calcolo non può, però, essere adottato per stimare la concentrazione di Ge nel wetting layer in quanto sarebbe affetto da errori legati alla rugosità della superficie. Le simulazioni mostrano, quindi, un contenuto medio di germanio iniziale del 50% che decresce all'aumentare dei tempi di esposizione alla soluzione di attacco fino a circa il 40%. Ad elevata temperatura (800°C) e ad alto

rate di crescita (0.1 nm/s) non si ottengono isole con un contenuto di Ge superiore al 50%. La composizione è, però, nel complesso omogenea e coerente con i risultati riportati nel grafico di Fig. 6.1. Il campione è stato sottoposto ad etching selettivi per circa 300 minuti, ma già dopo 150 minuti l'isola era completamente scomparsa, come si vede in Fig. 6.8.

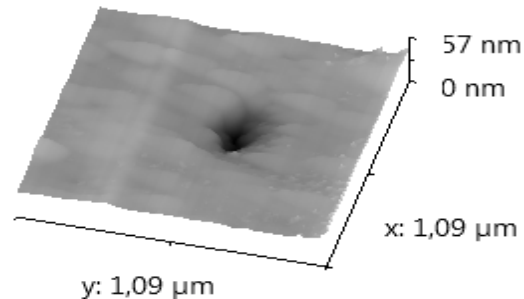


Figura 6.8: L'immagine AFM tridimensionale mostra il substrato dopo 270 minuti di etching. Il dot è completamente rimosso.

Dopo 270 minuti il pit appare nuovamente visibile. Osservando la Fig. 6.9 è possibile distinguere le caratteristiche dislocazioni circolari nella parte superiore del cilindro (indicate in figura). Da analisi  $\mu$ Raman si è valutato che il materiale depositato all'interno dell'isola è completamente rilassato: questo è in conformità con i risultati ottenuti dall'analisi mediante etching chimico. Le corone circolari che si vedono all'interno dei cilindri stanno ad indicare dislocazioni concentriche formatesi in fase di riempimento per rilasciare l'energia elastica del sistema.

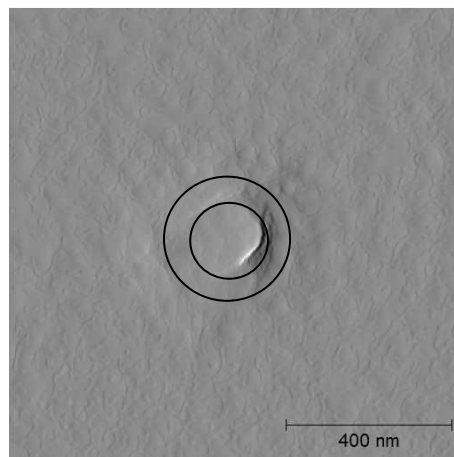


Figura 6.9: L'immagine AFM in due dimensioni mostra il substrato dopo circa 300 minuti di etching. L'isola tridimensionale è completamente rimossa e si vedono accennate delle dislocazioni circolari e concentriche attorno al centro del cilindro.

Infine il campione Dot 1A è stato immerso in una soluzione di BPA per rimuovere interamente il germanio presente nel campione. Il risultato finale è riportato in figura 6.10, in cui si può osservare

che il cilindro è pressoché simile a quello che si osservava prima della deposizione e ciò è confermato anche dalla profondità misurata del pit di circa 60 nm. Ciò che si osserva all'interno del buco è un core di silicio, legato alla diffusione di questo materiale che aderisce alle pareti interne del pit, non rimosso dall'attacco chimico selettivo per il germanio (BPA).

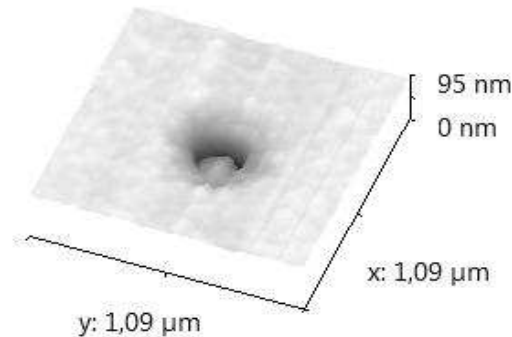


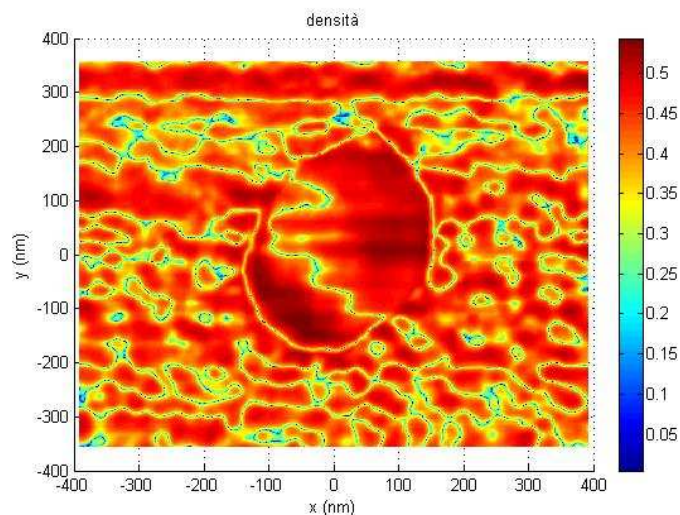
Figura 6.10: L'immagine AFM in tre dimensioni mostra il substrato dopo l'attacco chimico mediante BPA. Il germanio è completamente rimosso, e il cilindro appare ben definito. Ciò è legato alla diffusione del Si alla base del pit.

Analogo processo di etching è stato svolto anche per il campione Dot 14A. Oltre alle considerazioni morfologiche e all'analisi dell'aspect ratio riportate nel capitolo 5, queste analisi permettono un ulteriore confronto tra i due campioni relativamente al contenuto di Ge. Per rendere i due campioni del tutto paragonabili saranno riportate le simulazioni riguardanti un'isola cresciuta su un cilindro di raggio 80 nm.

*Dot 14A (800°C, 0.015nm/s, spessore 1.5nm)*

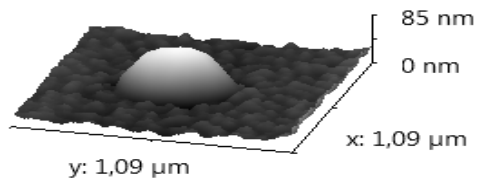
*Etching di 10 minuti*

**(6.11a)**





(6.11b)



(6.11c)

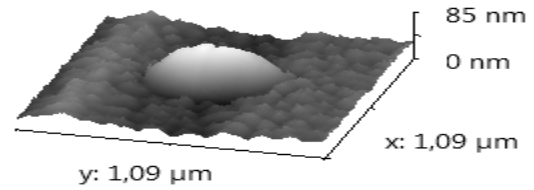
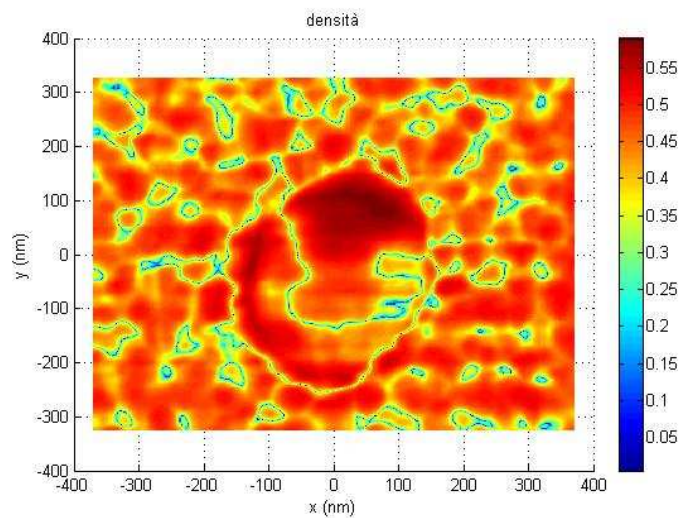


Figura 6.11: Il grafico (6.11a) rappresenta il contenuto di germanio della calotta rimossa dopo 10 minuti in un'isola cresciuta su un pit di raggio 80 nm appartenente al campione Dot 14A. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola prima dell'attacco chimico (6.11b) e la stessa dopo 10 minuti (6.11c). La variazione di altezza è di 8-9 nm.

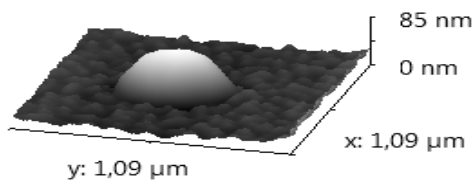
Dopo 10 minuti il contenuto di germanio appare in media del 52-53%. Il materiale rimosso è quantificabile in termini di nanometri sottratti all'altezza reale dell'isola. Essa si è ridotta di circa 8-9 nm: l'etching rate risultante è quindi di 0.8-0.9 nm/min. L'errore commesso dalla simulazione è di qualche punto percentuale sulla concentrazione, ma comunque in linea con i risultati ottenuti per il campione precedente. In questo caso la composizione della parte superiore dell'isola risulta, però, un po' meno omogenea. Il fatto di aver cresciuto il campione a bassa temperatura ha permesso al sistema di rimanere per un tempo più lungo (quasi il doppio) ad alte temperature. La diffusione del Si, quindi, in questo caso è stata favorita.

### *Etching di 30 minuti*

(6.12a)



(6.12b)



(6.12c)

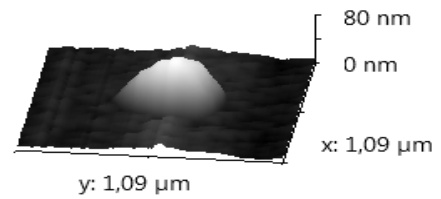


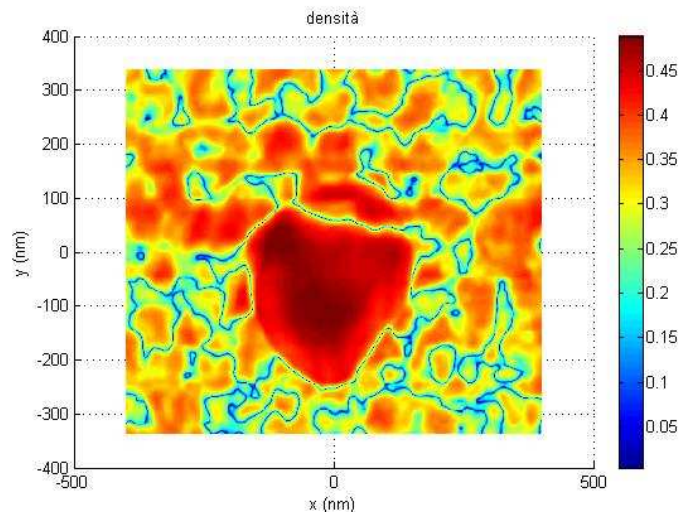
Figura 6.12: Il grafico (6.12a) rappresenta l'andamento del contenuto di germanio della calotta rimossa per la medesima isola dopo 30 minuti. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 10 minuti di attacco chimico (6.12b) e dopo 30 minuti (6.12c).

Dopo circa mezz'ora la composizione del volume rimosso dell'isola è compresa comunque tra il 50 e il 56%. L'isola presenta un'altezza di 39 nm, inferiore rispetto allo step precedente: in 30 minuti sono stati rimossi circa 27 nm. L'etching rate è dunque di 1.3 nm/min. Dal grafico di Fig. 6.1 si deduce un contenuto di Ge superiore al 50%, in buon accordo con i risultati delle simulazioni sperimentali. In linea generale sembra che la composizione del volume rimosso sia omogenea in tutta la calotta.

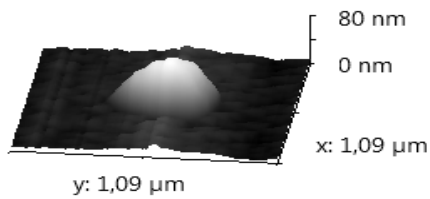
#### *Etching di 60 minuti*

Dopo un'ora, e dopo aver rimosso un quantitativo consistente di materiale, l'isola appare più smussata e il contenuto di germanio si riduce al 48%. Ciò è consistente con quanto detto per Dot 1A relativamente alla diffusione di Si. Essendo per questo campione la temperatura di crescita molto elevata (800°C), il fenomeno di intermixing è molto favorito e di conseguenza il contenuto di Si alla base dell'isola è maggiore rispetto alla parte superiore.

(6.13a)



(6.13b)



(6.13c)

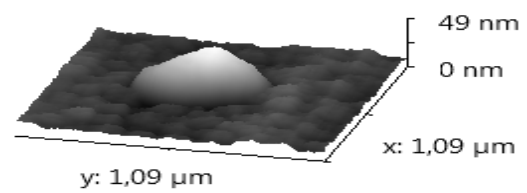


Figura 6.13: Il grafico (6.13a) rappresenta l'andamento del contenuto di germanio del volume rimosso per la medesima isola dopo un etching chimico di circa un'ora. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 30 minuti di attacco chimico (6.13b) e la stessa dopo 60 minuti (6.13c).

Procedendo con l'etching chimico in step di 30 minuti ciascuno, si arriva alla completa rimozione dell'isola dopo 150 minuti (Fig. 6.14), analogamente al campione Dot 1A.

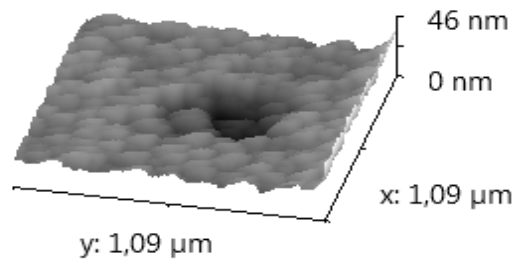


Figura 6.14: Immagine AFM in tre dimensioni ottenuta dopo aver immerso il campione per 150 minuti in una soluzione di attacco selettiva per il Ge.

Anche per questo campione è possibile osservare i caratteristici anelli concentrici delle dislocazioni dopo circa 270 minuti di immersione in soluzione.

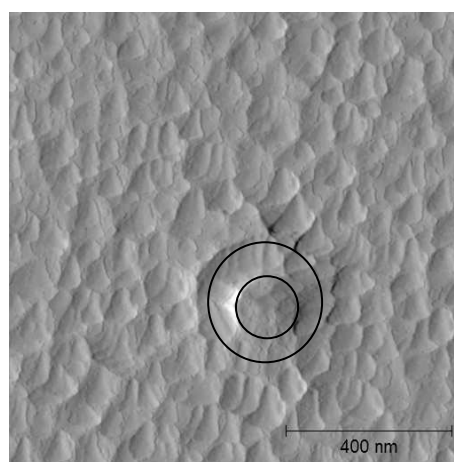


Figura 6.15: L'immagine AFM in due dimensioni mostra il substrato dopo 270 minuti di wet etching. Il dot è completamente rimosso e si vedono accennate delle dislocazioni circolari e concentriche attorno al centro del cilindro.

Infine anche Dot 14A è stato immerso in una soluzione di BPA per l'eliminazione completa del Ge residuo presente sul fondo del cilindro. Il risultato è mostrato in Fig. 5.16.

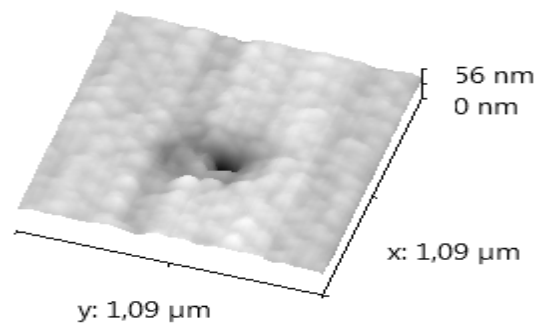


Figura 6.16: L'immagine AFM in tre dimensioni mostra il substrato dopo l'attacco chimico mediante BPA. Il germanio è completamente rimosso, ma il cilindro appare poco definito. Ciò è legato alla diffusione del Si alla base del pit.

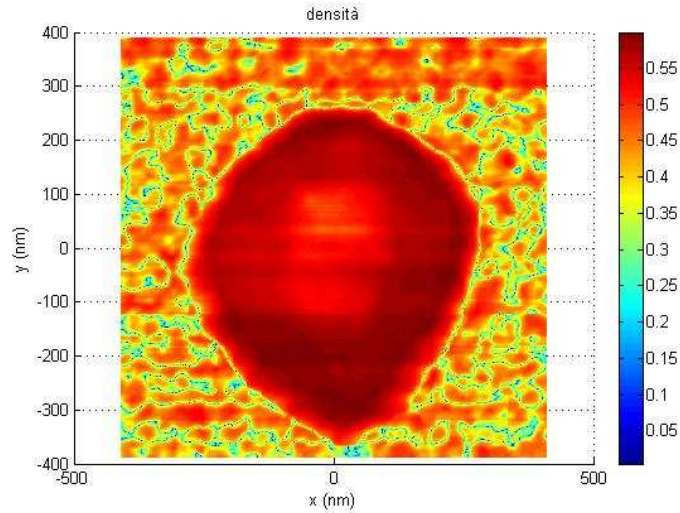
Dal confronto tra le simulazioni di Dot 1A e quelle di Dot 14A emerge che il campione cresciuto a basso growth rate (Dot14A) presenta un contenuto di germanio sensibilmente superiore rispetto al campione Dot 1A, in particolare nella parte alta dell'isola. La variazione di composizione, tuttavia, non è così rilevante: lavorando ad alte temperature (superiori a 750°C), la mobilità degli atomi di Ge è sufficientemente alta per formare isole sui pits e l'effetto del growth rate è del tutto trascurabile sul contenuto finale di germanio nell'isola. A tali temperature, infatti, la diffusione del silicio nell'isola è alta e non viene limitata da un effetto di growth rate. Paragonando quindi i due campioni cresciuti a 800°C, ma con rates diversi, non si hanno apprezzabili variazioni sul contenuto di Ge. Questo risultato è in pieno accordo con le analisi  $\mu$ Raman sulla composizione media di Ge, le quali forniscono valori leggermente superiori al 50%.

A conferma dei primi risultati ottenuti dall'analisi degli etching chimici, un'altra serie di campioni è stata analizzata. Anche in questo caso il parametro che si è voluto variare è stato unicamente il growth rate. A differenza del set dei campioni precedentemente descritti, però, si è partiti da uno spessore maggiore di Ge depositato. Per il confronto tra il campione Dot 13A e Dot 7A si sono considerate le isole cresciute sopra i cilindri di raggio 80 nm.

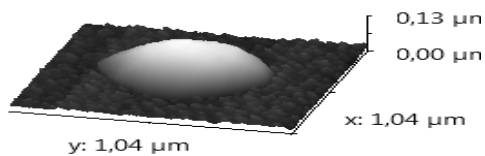
Dot 13A (800°C, 0.015nm/s, spessore 2.8nm)

Etching di 10 minuti

(6.17a)



(6.17b)



(6.17c)

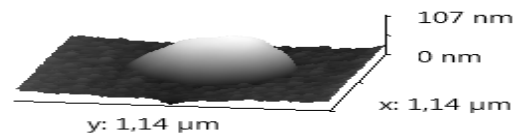
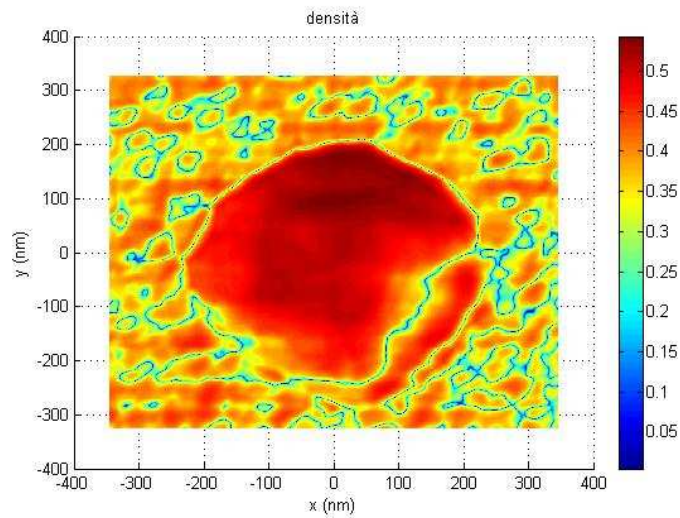


Figura 6.17: Il grafico (6.17a) rappresenta il contenuto di germanio della calotta rimossa di un'isola del campione Dot 13A dopo 10 minuti di etching chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola prima del processo (6.17b) e dopo 10 minuti in soluzione (6.17c).

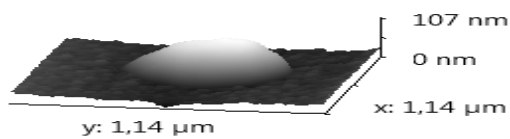
Come si può osservare dal grafico in falsi colori, che rappresenta la composizione punto per punto dell'isola in due dimensioni dopo 10 minuti di attacco chimico in soluzione, il contenuto di germanio medio è di circa il 55%, con valori del 53% nella zona centrale. L'altezza dell'isola passa dai 95 nm iniziali a 82 nm dopo il processo di etching. Il rate di attacco è, pertanto, 1.3 nm/min, in buon accordo con la curva sperimentale di Fig. 6.1 da cui si deduce una composizione media del 55% di Ge.

## Etching di 30 minuti

(6.18a)



(6.18b)



(6.18c)

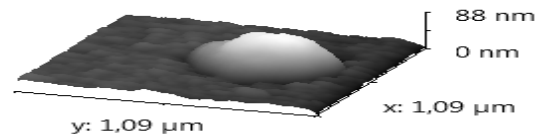


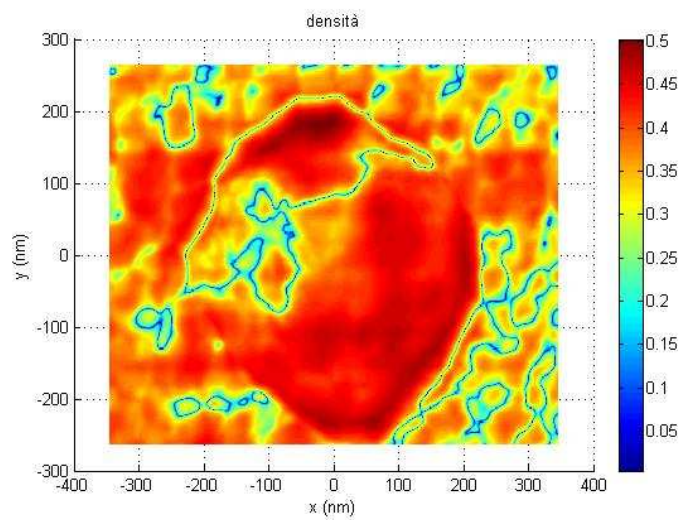
Figura 6.18: Il grafico (6.18a) rappresenta il contenuto di germanio della calotta nella medesima isola dopo 30 minuti di etching chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 10 minuti di processo (6.18b) e la stessa dopo 30 minuti in soluzione (6.18c).

Si osserva dalle immagini AFM in tre dimensioni che dopo 30 minuti di attacco chimico l'altezza dell'isola si è considerevolmente ridotta rispetto all'inizio. Essa risulta di circa 63 nm, ovvero 19 nm in meno rispetto allo step precedente. L'etching rate risulta di 0.95 nm/min, da cui si ricava secondo il grafico di Fig. 6.1 una composizione di Ge di circa il 50%. Questo risultato è in accordo con la simulazione sperimentale di Fig. 6.18 dove compare però un'area dell'isola in cui la concentrazione arriva fino a quasi il 55%.

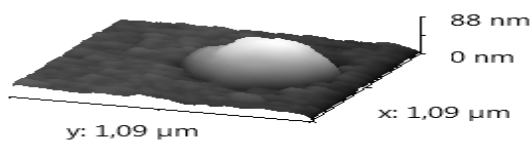
### Etching di 60 minuti

Dopo circa un'ora in soluzione, l'isola si riduce in altezza di altri 12 nm. Il rate di attacco diminuisce fino a 0.4 nm/min con una concentrazione di germanio presente nel volume rimosso di circa il 45-48%. Quello che si nota è che la composizione del materiale rimosso non è omogeneo in tutte le sue parti. Probabilmente, seppure il campione è stato cresciuto con un growth rate pari a 0.015 nm/s, il materiale non ha avuto modo di riorganizzarsi in maniera ordinata e omogenea all'interno della struttura tridimensionale.

(6.19a)



(6.19b)



(6.19c)

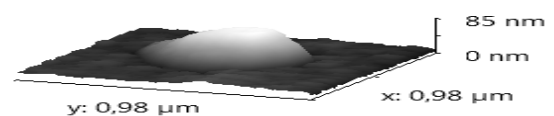
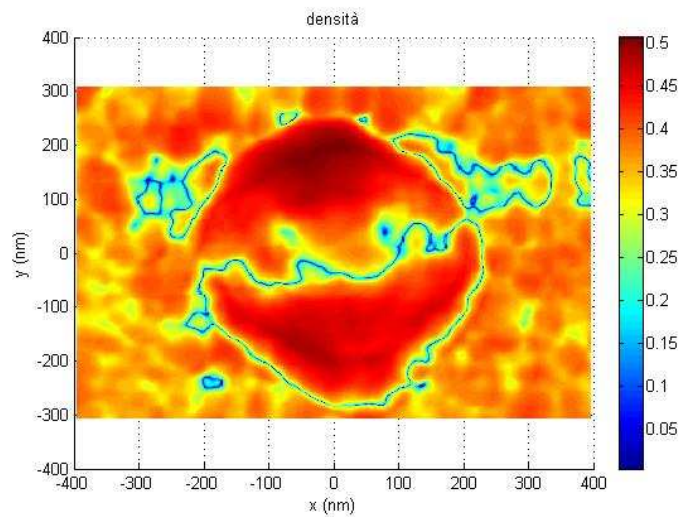


Figura 6.19: Il grafico (6.19a) rappresenta il contenuto di germanio della calotta nella medesima isola dopo 60 minuti di etching chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 30 minuti di processo chimico (6.19b) e la stessa dopo 60 minuti (6.19c). La variazione di altezza è di 4-5 nm.

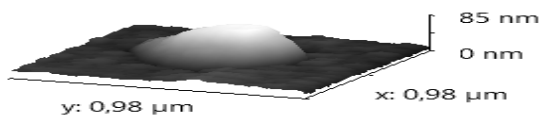
### Etching di 100 minuti

Dopo altri 40 minuti in soluzione il profilo dell'isola sembra rimanere invariato: non sono apprezzabili variazioni significative in altezza. In Fig. 6.20 il grafico non mostra particolari variazioni rispetto al processo di etching precedente. Ciò che si può osservare è che sul wetting layer la composizione di germanio sembra ridursi progressivamente all'aumentare del tempo di etching, ma comunque più lentamente rispetto ai due campioni analizzati prima, in quanto per Dot 13A lo spessore di Ge depositato nominalmente è quasi il doppio. Dopo 40 minuti di etching in questo caso l'altezza dell'isola è di circa 58 nm.

(6.20a)



(6.20b)



(6.20c)

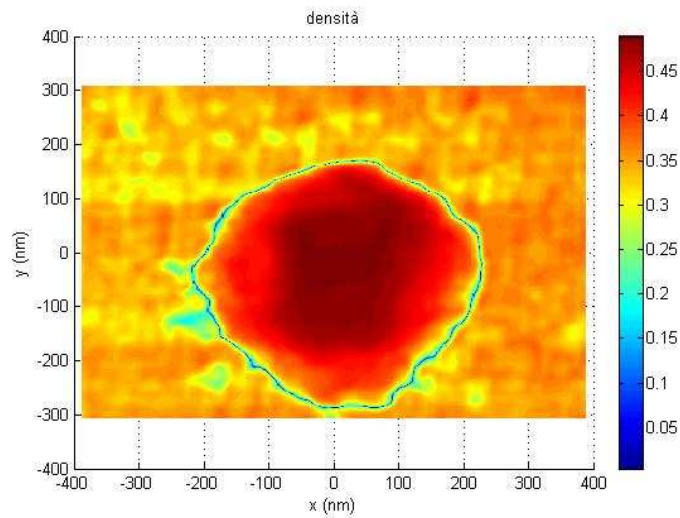


Figura 6.20: Il grafico (6.20a) rappresenta l'andamento del contenuto di germanio della calotta rimossa nella medesima isola dopo 100 minuti di etching chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 60 minuti di processo chimico (6.20b) e la stessa dopo 100 minuti (6.20c).

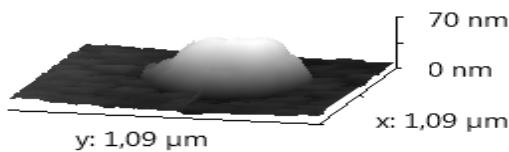


## Etching di 160 minuti

(6.21a)



(6.21b)



(6.21c)

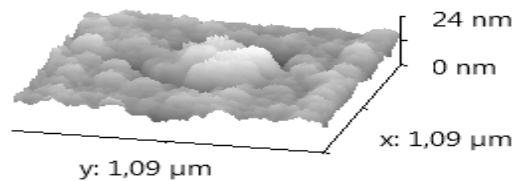


Figura 6.21: Il grafico (6.21a) rappresenta l'andamento del contenuto di germanio della calotta rimossa nella medesima isola dopo 160 minuti di etching chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 100 minuti di processo chimico (6.21b) e la stessa dopo 160 minuti (6.21c). Lo spessore della calotta rimossa è di 40nm e il relativo rate di attacco è 0.6 nm/min.

Proseguendo con l'etching chimico, dopo 160 minuti l'isola appare quasi completamente scomparsa. In un'ora l'altezza si è ridotta di altri 40 nm con un etching rate di 0.6 nm/min. La composizione in questo caso appare più omogenea nella parte centrale, con valori del 48%, e inferiore sui bordi, ovvero circa il 40%. Il fatto che l'isola risulti ancora molto ricca di Ge nella parte centrale può essere dovuto al maggior spessore depositato rispetto ai due campioni visti in precedenza. Ciò però è comunque in competizione con l'intermixing del Si alla base e ai bordi dell'isola dove il dot è maggiormente esposto al contatto con il substrato. Per questo campione, a titolo esemplificativo, è stato realizzato un grafico dei profili sovrapposti delle isole al termine di ciascun processo di etching. Questo grafico rende bene l'idea di come l'isola si modifichi morfologicamente e in altezza all'aumentare dei tempi di esposizione alla soluzione di attacco chimico (Fig. 6.22).

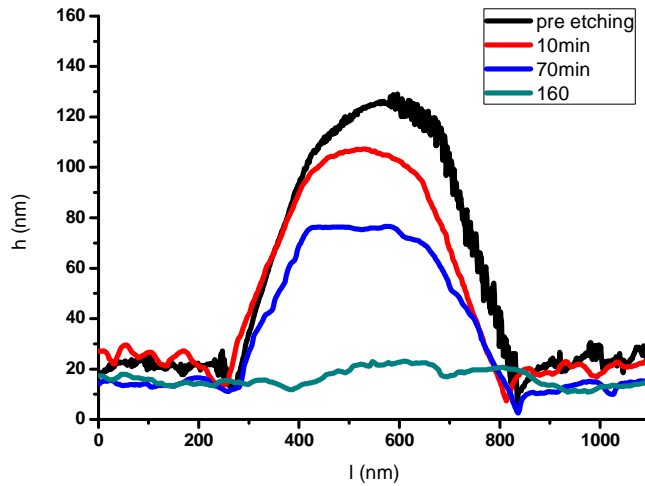


Figura 6.22: Rappresentazione dell'andamento nel tempo dei profili di una stessa isola dopo differenti tempi di wet etching (Dot 13A).

Dal grafico sopra riportato emerge come l'altezza non si modifichi in maniera costante al crescere delle tempistiche di attacco chimico. Questo processo dipende fortemente dal contenuto di Ge, il quale determina un rate di attacco superiore o inferiore a seconda della sua concentrazione.

Tali risultati risultano abbastanza concordanti anche con le analisi spettroscopiche  $\mu$ Raman effettuate su questo campione. Come riportato in Tabella 1, il contenuto di Ge medio dedotto mediante analisi  $\mu$ Raman è di circa il 49%, valore che si ottiene anche mediando le percentuali di germanio trovate dopo ogni processo di etching. Si ricorda, infatti, che la penetrazione del fascio  $\mu$ Raman ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) su un campione al 50% di Ge è superiore agli 80 nm, quindi il valore calcolato è un valore medio sull'intera isola. A seguire si è proceduto con step di etching ogni 30 minuti fino a rimuovere completamente l'isola dopo 210 minuti (Fig. 6.23).

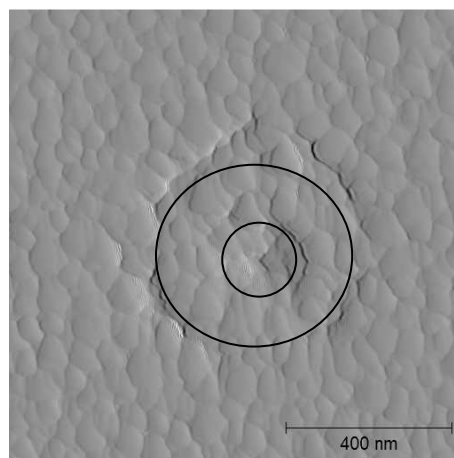


Figura 6.23: L'immagine AFM in due dimensioni mostra il substrato dopo 210 minuti di etching. Il dot è completamente rimosso e si vedono accennate delle dislocazioni circolari e concentriche attorno al centro del cilindro.

Infine anche questo campione è stato immerso in una soluzione di BPA per rimuovere completamente il germanio presente nel cilindro.

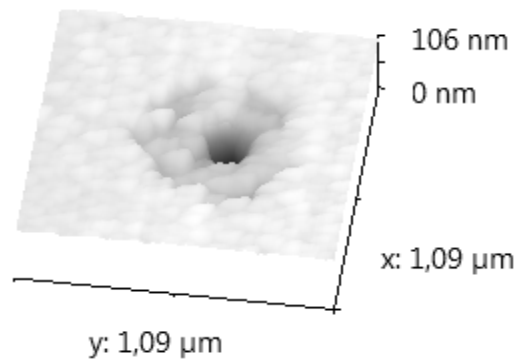


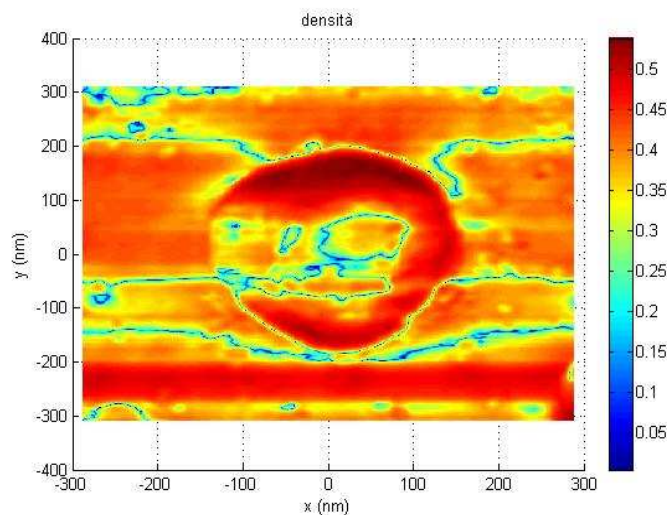
Figura 6.24: L'immagine AFM in tre dimensioni mostra il substrato dopo l'attacco chimico mediante BPA. Il germanio è completamente rimosso e molto evidenti sono gli anelli concentrici legati alle dislocazioni.. Ciò è legato alla diffusione del Si alla base del pit.

*Dot 7A (800°C, 0.1nm/s, spessore 2.8nm)*

Di seguito sono riportate le simulazioni relative al campione Dot 7A.

*Etching di 10 minuti*

**(6.25a)**



(6.25b)



(6.25c)

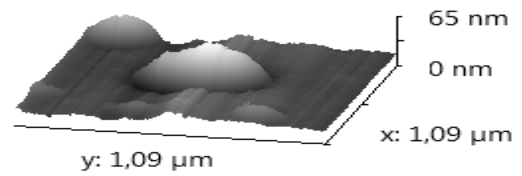


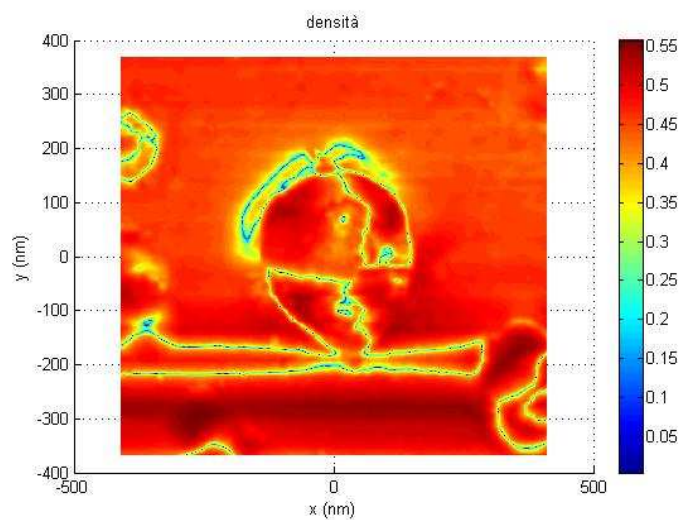
Figura 6.25: Il grafico (6.25a) rappresenta l'andamento del contenuto della calotta di Ge rimossa in 10 minuti per un'isola del campione Dot 7A. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola prima del processo chimico (6.25b) e la stessa dopo 10 minuti (6.25c). La variazione di altezza dell'isola è di circa 1-2 nm.

Dopo soli 10 minuti in soluzione l'isola non mostra cambiamenti significativi in altezza (si è ridotta di circa 1-2 nm). Il grafico di Fig. 6.25a presenta un andamento piuttosto disomogeneo della concentrazione. Essa è di circa il 45% sui lati della calotta superiore, ma, nella parte centrale, questa percentuale si riduce drasticamente.

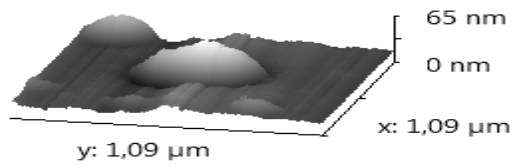
### *Etching di 30 minuti*

Incrementando il tempo di etching chimico di altri 30 minuti si può notare una composizione più omogenea dell'isola, sempre intorno al 45-48% (Fig. 6.26a).

(6.26a)



(6.26b)



(6.26c)

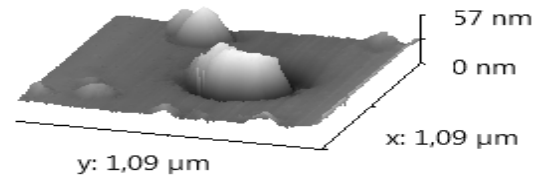
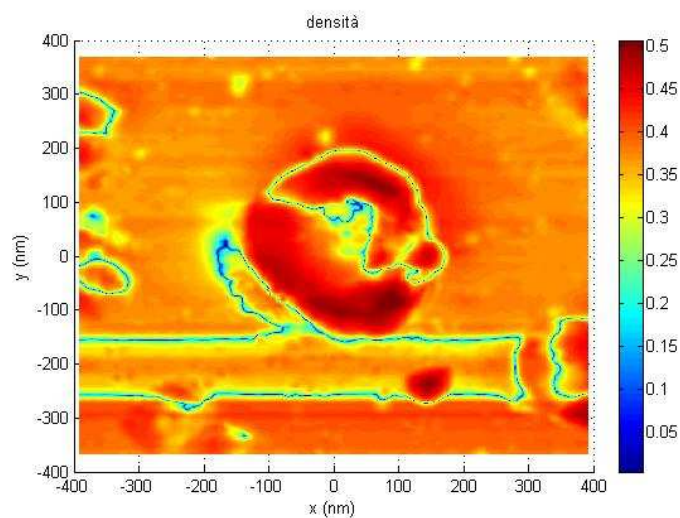


Figura 6.26: Il grafico (6.26a) rappresenta l'andamento del contenuto di germanio del volume rimosso dall'isola dopo altri 30 minuti di etching chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 10 minuti (6.26b) e la stessa dopo 30 minuti in soluzione (6.26c).

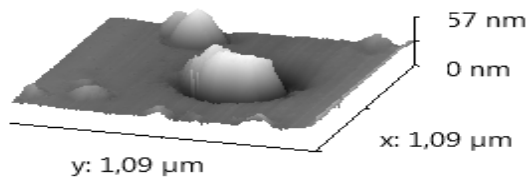
L'altezza dell'isola si riduce solo di pochi nanometri e conseguentemente il rate di attacco chimico risulta molto basso. Da questi primi dati sembra che la prima calotta di materiale rimosso sia meno ricca di germanio rispetto alla calotta sottostante. Questo risultato non è molto coerente, in quanto dovremmo aspettarci una concentrazione di Ge media che si riduce con l'altezza dell'isola a causa del fenomeno di diffusione. In realtà è probabile che del particolato organico si sia depositato sul campione durante i vari processi di etching, modificandone il rate di attacco (errore sperimentale). In ogni caso queste simulazioni mirano a fornirci un'idea generale della composizione media dell'isola che trova comunque conferma anche dai dati  $\mu$ Raman.

### *Etching di 60 minuti*

(6.27a)



(6.27b)



(6.27c)

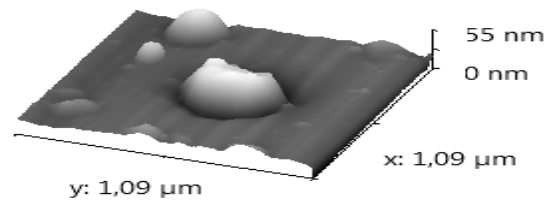


Figura 6.27: Il grafico (6.27a) rappresenta l'andamento del contenuto di germanio del volume rimosso dall' isola dopo 60 minuti di etching chimico in soluzione. Le immagini AFM in tre dimensioni mostrano il confronto tra l'isola dopo 30 minuti (6.27b) e la stessa dopo 60 minuti (6.27c).

Dopo circa un'ora in soluzione l'altezza del dot si riduce di altri 3-4 nm. Questo implica un rate di attacco molto basso. La stima di concentrazione ottenuta dai risultati  $\mu$ Raman stabilisce una composizione media di Ge del 52%, sensibilmente superiore a quanto ottenuto fino ad ora dai risultati delle simulazioni con Matlab (48-50%).

Già dopo circa due ore di etching chimico l'isola appare completamente rimossa; rimane una sorta di corona di materiale lungo i bordi, essenzialmente costituita da una lega di SiGe, creatosi in seguito alla diffusione del silicio dal substrato a causa delle alte temperature di crescita.

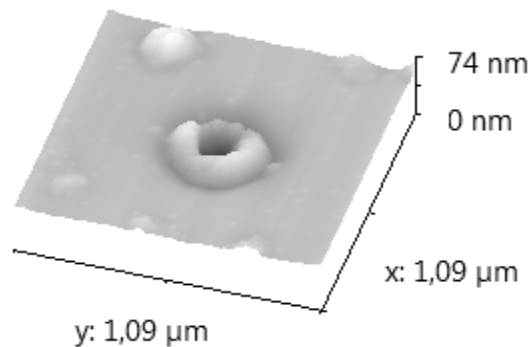


Figura 6.28: Immagine AFM tridimensionale dell'isola di Dot 7A dopo 120 minuti di etching chimico. L'isola è completamente rimossa e risulta visibile il cilindro, circondato da una corona di SiGe.

Per concludere anche questo campione, dopo circa 300 minuti di wet etching, è stato immerso nella soluzione di BPA per la rimozione totale del germanio nel cilindro.

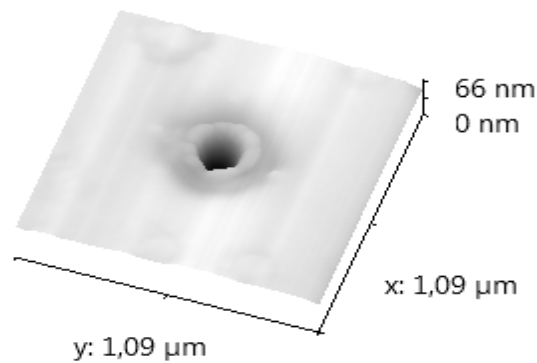


Figura 6.29: L'immagine AFM in tre dimensioni mostra il substrato dopo l'attacco chimico mediante BPA. La corona costituita da una lega di SiGe appare di molto attenuata e costituita essenzialmente dal solo Si non eliminato con il bagno nella soluzione di BPA.

Per questi campioni ci saremmo aspettati rates di attacco maggiori, e di conseguenza concentrazioni di germanio superiori, rispetto a Dot 1A e Dot 14A, in virtù del maggiore spessore di Ge depositato. In ogni caso, dalle simulazioni si è dedotta una concentrazione media di Ge dell'isola abbastanza equivalente per i quattro campioni, a testimonianza del fatto che un maggior quantitativo di materiale depositato non incide sulla composizione dell'isola, ma prevalentemente sulla dimensione e la forma dei dots. Il risultato è confermato dai dati  $\mu$ Raman come riportato nella nostra pubblicazione [4].

Nel settimo e ultimo capitolo esamineremo la microscopia SAM come modalità ulteriore per stimare la concentrazione media di germanio nei dots e sul wetting layer per cercare di trovare conferma ai dati illustrati fino ad ora.

# Capitolo 7

## Stima della concentrazione di Ge mediante spettroscopia Auger

In quest'ultimo capitolo esamineremo in dettaglio la spettroscopia Auger, una ulteriore tecnica per stimare la concentrazione di germanio nei quantum dot e nel wetting layer. A differenza della spettroscopia  $\mu$ Raman e delle analisi mediante etching chimico in soluzione, che danno un'idea del contenuto medio di Ge nell'intera isola, la spettroscopia Auger fornisce informazioni relativamente ai primi nanometri al di sotto della superficie di incidenza del fascio elettronico a causa della ridotta profondità di penetrazione di quest'ultimo. L'obiettivo è, pertanto, quello di confrontare questi risultati con quelli ricavati dalle precedenti analisi  $\mu$ Raman e di wet etching. La spettroscopia Auger è caratterizzata da un'elevata sensibilità superficiale, un'alta risoluzione spaziale e una significativa rapidità di analisi.

Sarà descritto, in primo luogo, il modello teorico discreto dell'over-layer utilizzato per l'elaborazione dei dati sperimentali raccolti: questo modello sintetizza il sistema fisico in esame come costituito da un layer di  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  di concentrazione non omogenea depositato su un substrato di silicio e caratterizzato da un layer sovrastante di contaminanti (tipicamente carbonio). A seguire, a sostegno delle informazioni dedotte grazie alle tecniche illustrate nei capitoli 5 e 6, saranno presentati i risultati ottenuti dalle analisi condotte sul wetting layer di due campioni analoghi a quelli analizzati nei capitoli precedenti.



## 7.1 Modello discreto dell'overlayer

Al fine di determinare lo spessore e la concentrazione dell'over-layer, sono state analizzate le intensità dei picchi Auger di Ge LMM e Si LMM e KLL utilizzando un modello a strati [37] nel quale si suppone che il wetting layer sia costituito da una lega di  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  deposta su un substrato di Si(001), la composizione della quale, considerata omogenea, e lo spessore, considerato uniforme, sono incogniti. Diversamente, i dots possono essere comparati a oggetti costituiti da una lega di  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  a spessore infinito e concentrazione incognita, dal momento che la capacità di penetrazione del fascio elettronico di un microscopio Auger (SAM) è di pochi monolayers. Ciò implica che, nel caso dello studio condotto sulle isole, la stima di concentrazione di Ge è limitata ai primi nanometri in superficie e nulla si può affermare con certezza sulla composizione interna. In entrambi i casi, però, bisogna tener conto di eventuali contaminazioni superficiali legate alla presenza di uno strato di carbonio e ossigeno a concentrazione indefinita.

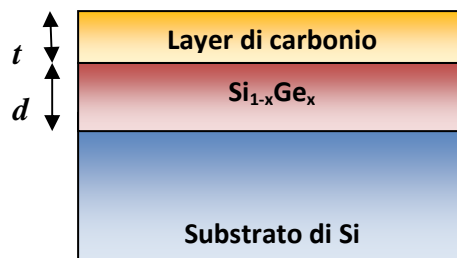


Figura 7.1: Spessore deposto di  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  su un substrato di silicio bulk. Sul layer di  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  è presente un sottile strato di contaminante (carbonio).

Per estrarre le informazioni necessarie, inizialmente, sono stati raccolti i segnali Auger del germanio LMM (1150 eV) e del silicio all'energia della transizione LMM (90 eV) e KLL (1610 eV), più energetico rispetto al segnale LMM in quanto gli elettroni di questo tipo possono provenire anche da zone più interne del campione (ovvero dal substrato di silicio) perdendo così sensibilità superficiale.

Per applicare il modello discreto è necessario introdurre, in primo luogo, i segnali standard ( $I_{\text{STD}}$ ) di Si LMM e KLL e Ge LMM, cioè i segnali provenienti dai rispettivi campioni bulk. Per estrarre questi segnali si devono eliminare, innanzitutto, le contaminazioni di carbonio e ossigeno presenti in superficie mediante lo sputtering con ioni di  $\text{Ar}^+$ . In generale, tenendo conto dell'approssimazione al I ordine della legge di attenuazione esponenziale, si ha che l'intensità del

segnale di un elettrone Auger che attraversa uno spessore di silicio teoricamente infinito ( $I_{Si}^{STD}$ ) si può scrivere secondo la seguente relazione:

$$I_{Si}^{STD} = \lambda_{Si}^{Si} I_{Si}^0 \quad (7.1)$$

dove  $\lambda_{Si}^{Si}$  è la profondità di fuga di un elettrone Auger di silicio che si muove all'interno di una matrice di silicio, e vale 0.52 nm nel caso di Si LMM [38]. Similmente per uno spessore di germanio si ha:

$$I_{Ge}^{STD} = \lambda_{Ge}^{Ge} I_{Ge}^0 \quad (7.2)$$

dove  $\lambda_{Ge}^{Ge}$  è la profondità di fuga di un elettrone Auger di germanio LMM avente energia dell'ordine di 1150 eV che si muove all'interno di una matrice di germanio, e vale 2.16 nm.

Una volta acquisiti i valori standard dei due segnali, si procede con la fase di misura vera e propria. Tali misure sono state effettuate in più punti, sia sull'over-layer che sulle isole: per ciascun punto considerato sono stati acquisiti molteplici spettri, i quali coprivano le regioni energetiche del carbonio (271 eV), del silicio LMM e KLL e del germanio LMM. I risultati così ottenuti sono stati sottoposti ad un fitting dei dati al fine di valutare le intensità picco-picco degli spettri di ciascun elemento in ogni punto.

Per tener conto del fattore di attenuazione dei segnali dovuto alla presenza di uno strato di carbonio, è stato necessario ricavare il suo spessore  $t$  in ogni punto utilizzando l'intensità del segnale Auger KLL del C nella seguente relazione:

$$I_C = I_C^\infty \left[ 1 - e^{\left( \frac{-t}{\lambda_C^{in C} \cos \delta} \right)} \right] \quad (7.3)$$

dalla quale si ottiene:

$$t = (-\lambda_C^{in C}) \ln \left[ 1 - \frac{I_C}{I_C^\infty} \right] \cos \delta \quad (7.4)$$

dove  $I_C$  rappresenta il valore di intensità picco-picco legato allo spettro di carbonio ricavato sperimentalmente in ogni punto,  $I_C^\infty$  il valore di intensità picco-picco che si otterrebbe da un bulk di

carbonio con spessore infinito,  $\lambda_C^{in}$  è la profondità di fuga di un elettrone Auger di carbonio che si muove all'interno di una matrice di carbonio, che vale 1 nm, e  $\delta$  l'angolo tra la verticale del fascio sul campione e il centro della prima fenditura del CMA, che vale circa 42°.

Una volta dedotto lo spessore di carbonio in ciascun punto, sono stati calcolati i valori di  $I_{Si}^0$  e  $I_{Ge}^0$ , ovvero le intensità di silicio (LMM e KLL) e germanio (LMM) che si ottengono sul wetting layer e sui dots se si tiene conto del fattore di attenuazione dovuto alla presenza di uno strato  $t$  di carbonio in superficie. Seguono le espressioni  $I_{Si}^0$  e  $I_{Ge}^0$  ricavate tenendo conto del suddetto fattore di attenuazione esponenziale:

$$I_{Si}^0 = \frac{I_{Si}}{e^{\left(\frac{-t}{\lambda_{Si}^{in} \cos \delta}\right)}} \quad (7.5)$$

$$I_{Ge}^0 = \frac{I_{Ge}}{e^{\left(\frac{-t}{\lambda_{Ge}^{in} \cos \delta}\right)}} \quad (7.6)$$

in cui  $I_{Si}$  e  $I_{Ge}$  sono i valori delle intensità ottenuti sperimentalmente e  $\lambda_{Si}^{in}$  e  $\lambda_{Ge}^{in}$  rappresentano le profondità di fuga di un elettrone Auger di silicio e germanio che si muove all'interno di una matrice di carbonio e valgono rispettivamente 0.68 nm (Si LMM), 3.87 nm (Si KLL) e 2.9 nm (Ge LMM). Normalizzando ora le intensità appena ricavate per il silicio e il germanio con i rispettivi valori standard si ottengono i seguenti rapporti:

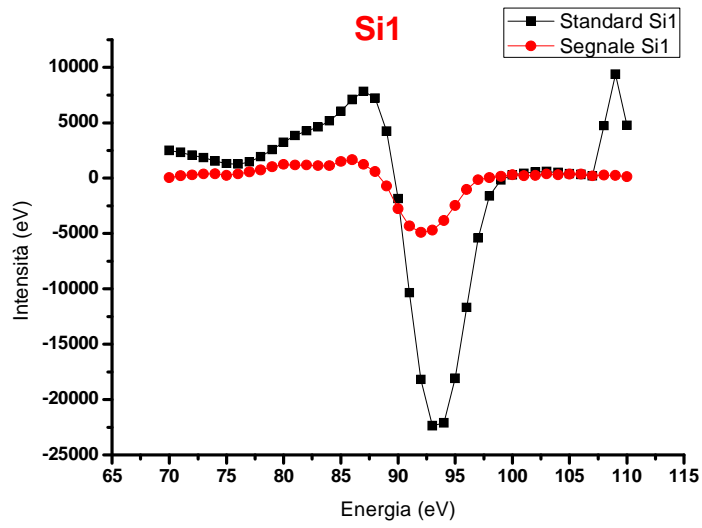
$$R_{Si(LMM,KLL)} = \frac{I_{Si(LMM,KLL)}^0}{I_{Si(LMM,KLL)}^{STD}} \quad (7.7)$$

$$R_{Ge(LMM)} = \frac{I_{Ge(LMM)}^0}{I_{Ge(LMM)}^{STD}} \quad (7.8)$$

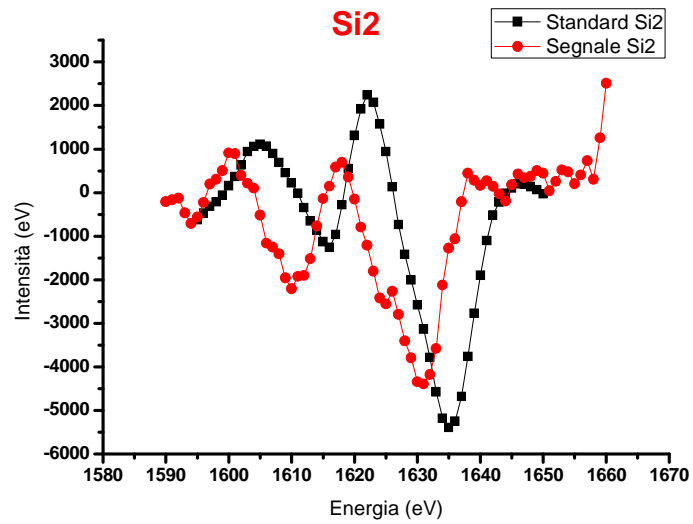
in cui con la (7.7) si possono ricavare i valori  $R$  associati sia al Si LMM sia al Si KLL.

A titolo di esempio riportiamo di seguito (Fig. 7.2) gli spettri della derivata prima dei segnali del silicio a bassa e alta energia (Si LMM e KLL) e del germanio (Ge LMM). In nero sono rappresentati i segnali standard ( $I_{Si}^{STD}$  e  $I_{Ge}^{STD}$ ) mentre in rosso i segnali ricavati sperimentalmente ( $I_{Si}$  e  $I_{Ge}$ ) su un punto del wetting layer del campione Dot 10A, attenuati a causa della presenza di un layer di carbonio in superficie. Entrambi i segnali devono essere presi nelle stesse condizioni di corrente (in questo caso 100 nA) e di inclinazione del campione (0° tilt).

(7.2a) Si LMM



(7.2b) Si KLL



(7.2c) Ge LMM

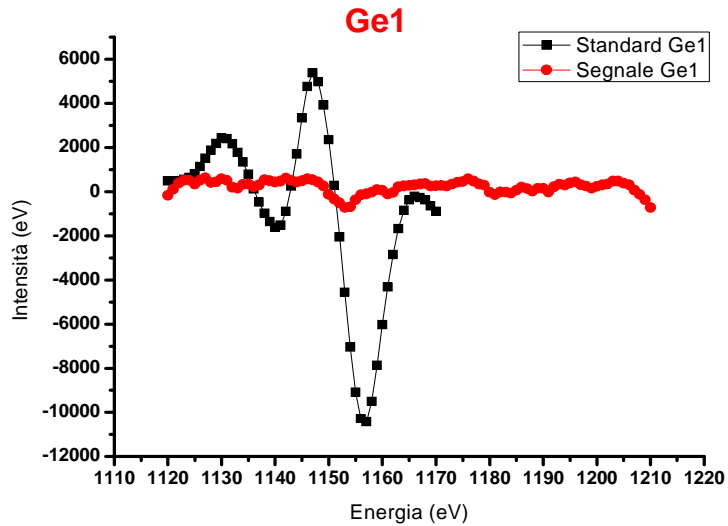


Figura 7.2: I grafici sopra riportati rappresentano rispettivamente i segnali del Si LMM (Si1) (7.2a), del Si KLL (Si2) (7.2b) e del Ge LMM (Ge1) (7.2c). In ciascun grafico il segnale in nero rappresenta lo standard acquisito per ogni elemento, quello in rosso indica il segnale sperimentale che si ottiene andando a sondare con il fascio elettronico in un punto del wetting layer. Nello specifico questi segnali fanno riferimento al campione Dot 10A. Entrambi i segnali sono presi con medesima intensità del fascio sul campione (100 nA).

Dai grafici di Fig. 7.2 si può notare come i minimi degli spettri in nero siano spostati verso valori di energia leggermente superiori rispetto ai minimi degli spettri in rosso. Ciò può essere dovuto a effetti di legame chimico o a lieve caricamento del campione, e non inficia la misura.

Una volta ricavate le intensità picco-picco dagli spettri della derivata prima per i segnali degli standard e i segnali reali in tutti i punti analizzati, e dopo aver calcolato il fattore di attenuazione legato al carbonio, questi dati vengono inseriti all'interno di un codice Matlab che inverte iterativamente il sistema delle equazioni di trasporto degli elettroni Auger. In questo modo si ricavano spessore e concentrazione del germanio sull'over-layer. Le relazioni adottate in questo modello sono le seguenti:

$$R_{Si(LMM,KLL)} = \frac{N_{Si}^{SiGe}}{N_{Si}^{STD}} (1 - x) \left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{Si}^{SiGe} \cos\delta}}\right) + e^{\frac{-d}{\lambda_{Si}^{SiGe} \cos\delta}} \quad (7.9)$$

$$R_{Ge(LMM)} = x \frac{N_{Ge}^{SiGe}}{N_{Ge}^{STD}} \left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{Ge}^{SiGe} \cos\delta}}\right) \quad (7.10)$$

dove  $N_{Si}^{SiGe}$  e  $N_{Ge}^{SiGe}$  indicano rispettivamente le densità atomiche nel layer superiore per il silicio e per il germanio,  $\lambda_{Si}^{SiGe}$  e  $\lambda_{Ge}^{SiGe}$  le profondità di fuga di un elettrone Auger del silicio e del germanio in una matrice di SiGe, e  $d$  lo spessore del layer di  $Si_{1-x}Ge_x$ . Quindi, avendo a disposizione i segnali standard  $I_{Si}^{STD}$  e  $I_{Ge}^{STD}$  presi da dei campioni *bulk* di riferimento e misurando le intensità dei segnali del Si LMM e KLL e del Ge LMM, è possibile risalire allo spessore  $d$  dell'over-layer e alla concentrazione  $x$  di germanio in ogni punto grazie sistema costituito dalle equazioni (7.9) e (7.10).

Diversamente, il modello di elaborazione dati per il calcolo della concentrazione di Ge nelle isole risulta semplificato dall'ipotesi di partenza, in quanto la profondità di penetrazione del fascio elettronico è di molto inferiore rispetto all'altezza media delle isole che è compresa tra 60 nm e 100 nm. Pertanto il contenuto  $x$  di germanio in questo caso è dato dalla seguente relazione:

$$x = \frac{R_{Ge(LMM)}}{R_{Si(LMM,KLL)} + R_{Ge(LMM)}} \quad (7.11)$$

in cui  $R_{Si(LMM,KLL)}$  e  $R_{Ge(LMM)}$  sono ricavati per gli spettri acquisiti sulle isole tramite le espressioni (7.7) e (7.8).

## 7.2 Risultati sperimentali

Le analisi di spettroscopia Auger sono state effettuate su quattro dei campioni elencati in Tabella 1 (capitolo 5): Val 22 ( 770°C, 0.1 nm/s, spessore 3 nm), Dot 10A ( 750°C, 0.1 nm/s, spessore 2.8 nm), Dot 1A ( 800°C, 0.1 nm/s, spessore 1.5 nm) e Dot 14A ( 800°C, 0.015 nm/s, spessore 1.5 nm). Questi campioni sono stati oggetto di stime di concentrazione di Ge nell'over-layer e nei dots con l'obiettivo di valutare come la composizione di Ge delle isole e del wetting layer si modifica in funzione della temperatura e del rate di crescita, a parità di geometria considerata, e come, a parità di parametri di crescita, questi valori variano in funzione del periodo del pattern. I dati sperimentali sono stati ottenuti mediante l'acquisizione in situ di spettri Auger nelle regioni energetiche di Si LMM, Si KLL e Ge LMM in più punti.

Analizziamo in primo luogo la coppia di campioni Val 22 e Dot 10A cresciuti a differenti temperature. Nel caso del campione Val 22 sono state analizzate le tre migliori geometrie, ovvero quelle che non presentavano la formazione di isole in mezzo al pattern, in modo da rendere più semplice la misura sul wetting layer. Queste geometrie differiscono per il raggio dei fori (100 e 80 nm) e per il periodo (0.75 e 1  $\mu$ m). Per il campione Dot 10A, invece, sono stati acquisiti spettri solo sulla geometria con cilindri di raggio 100 nm e periodo 1  $\mu$ m (Fig. 7.3).

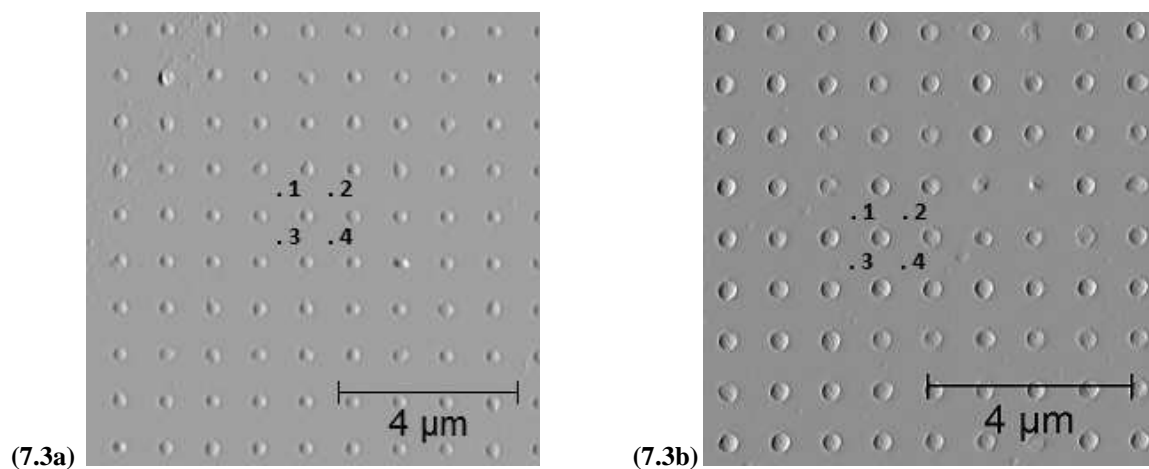


Figura 7.3: Immagini AFM in due dimensioni di isole cresciute su cilindri di raggio 100 nm e spaziate di 1  $\mu$ m appartenenti ai campioni Val 22 (7.3a) e Dot 10A (7.3b). Per ciascuna geometria analizzata, sono state effettuate misure

su tre o quattro punti localizzati nella stessa posizione rispetto ai dots (punti equivalenti). Tali punti erano posizionati come mostrati in Fig. 7.3a e b.

Utilizzando il modello discreto dell'overlayer descritto nel paragrafo 7.1, per ciascuno di questi due campioni sono stati acquisiti e analizzati differenti punti sul wetting layer appartenenti alle diverse geometrie dei campioni. Tali punti sono stati scelti nell'area centrale del pattern, lontano dal bordo della geometria, in maniera tale che la misura non fosse influenzata dalla presenza della zona di depletion adiacente. Questo perché i punti lungo il bordo della geometria potrebbero mostrare valori di concentrazione e spessore di Ge differenti, legati al fatto che essi hanno un'area di cattura del materiale superiore. I punti di misura selezionati, nel nostro caso, si trovavano tutti in posizioni equivalenti, ovvero sul wetting layer al centro di un quadrato avente per vertici le isole (come mostrato in Fig. 7.3a,b). Per ciascun punto sono stati acquisiti gli spettri del Si LMM, Si KLL, Ge LMM e carbonio. Elaborando i dati secondo la teoria del modello discreto siamo giunti ai seguenti risultati di concentrazione sul wetting layer.

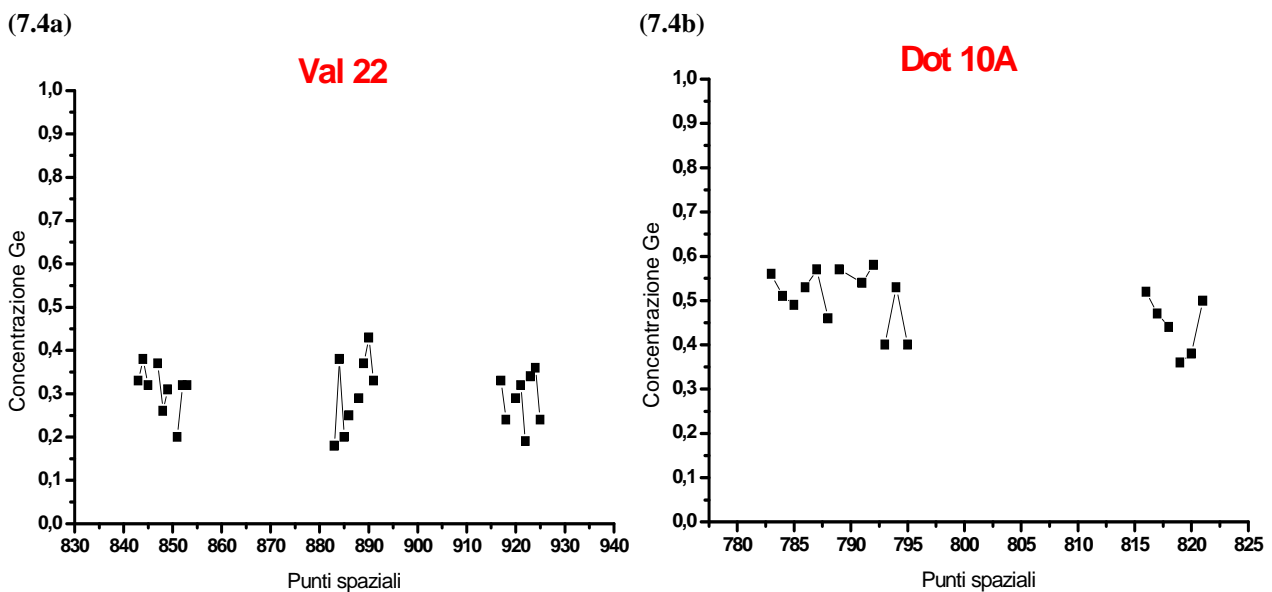


Figura 7.4: I due grafici sopra riportati mostrano il contenuto di germanio per differenti punti sul wetting layer dei campioni Val 22 e Dot 10A. In ascissa è riportato il numero associato agli spettri acquisiti. Il grafico relativo a Val 22 (7.4a) mostra le misure relative alle tre geometrie esaminate: i punti sono tutti equivalenti e posizionati lontano dal bordo del pattern e la composizione media di Ge sul wetting layer è di circa il 30%. Il grafico relativo a Dot 10A (7.4b) mostra, invece, le misure effettuate sulla sola geometria considerata: anche in questo caso i punti di acquisizione sono collocati in centro rispetto al bordo della geometria e la concentrazione media è intorno al 50%.

Dalle analisi dei dati emerge una stima di concentrazione di Ge sul wetting layer di circa il 30% per Val 22, cresciuto a temperatura più alta (770°C), e di circa il 50% per Dot 10A, cresciuto ad una temperatura inferiore (750°C). A parità di growth rate e spessore, questo risultato è imputabile all'effetto della temperatura: il fenomeno di intermixing del silicio è, infatti, favorito per temperature di crescita più elevate e questo giustifica una concentrazione inferiore di germanio. Osservando il grafico di Fig. 7.4a, inoltre, si può notare come il valor medio della composizione sul wetting layer non vari significativamente per le tre geometrie rappresentate. Ciò significa che l'effetto della geometria del pattern è poco influente sulla composizione media dell'over-layer. In realtà queste misure di composizione del wetting layer non sembrano molto consistenti con i risultati precedenti. I valori ottenuti sono notevolmente più bassi di quelli che ci aspettiamo: infatti la concentrazione di Ge nel wetting layer dovrebbe essere tipicamente più elevata di quella nelle isole e quindi dovremmo ottenere valori ben superiori al 55-56% (concentrazione media nei dots ottenuta dalle analisi  $\mu$ Raman per campioni simili a quelli qui considerati). Questo risultato può essere legato ad un problema di contaminazione superficiale da parte dell'ossigeno che non siamo riusciti a rimuovere del tutto e che, in parte, attenua i segnali del Si e del Ge. Per questo motivo tali misure sono ritenute non del tutto affidabili ai fini del confronto con le altre tecniche di misura. Analizziamo ora i valori di spessore di germanio ricavati in questi stessi punti per i due campioni appena descritti (Fig. 7.5).

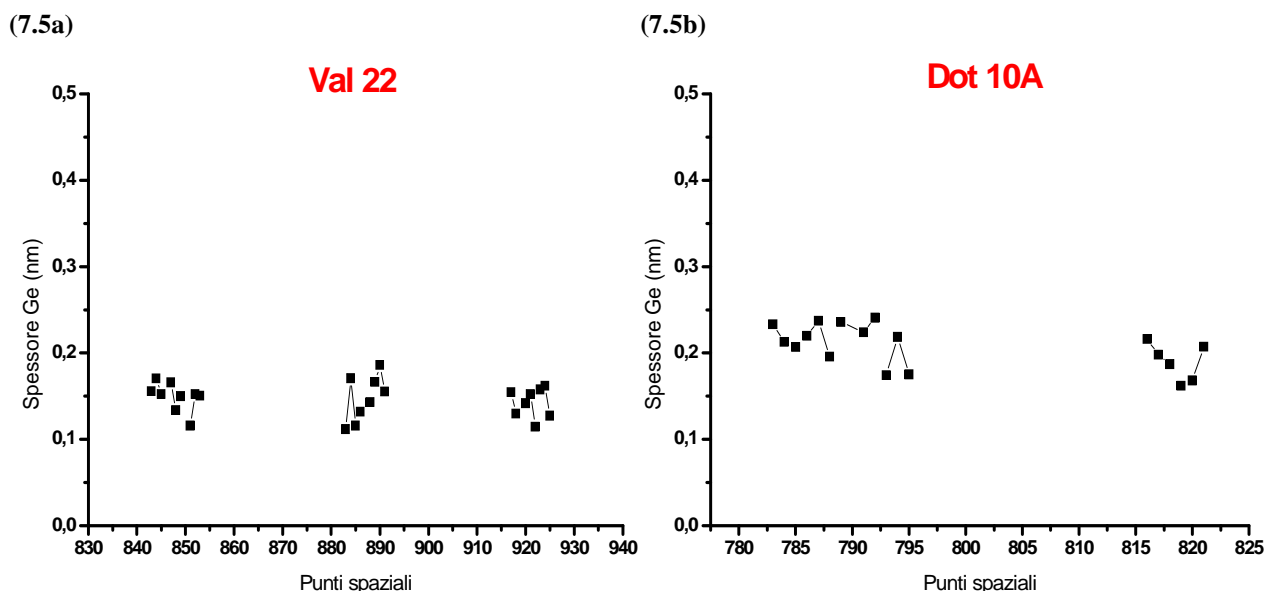


Figura 7.5: I due grafici sopra riportati mostrano lo spessore di germanio ricavato nei medesimi punti di Fig. (7.3) per i due campioni, in cui è già stata valutata la concentrazione di Ge. In ascissa è riportato il numero corrispondente agli spettri acquisiti. Il grafico relativo a Val 22 (7.5a) mostra le misure relative alle tre geometrie esaminate: lo spessore

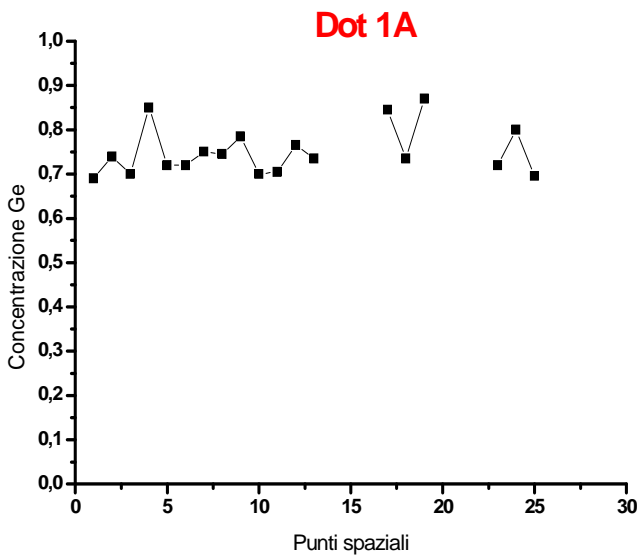


medio di Ge depositato è di 0.14-0.15 nm (circa 1 ML). Il grafico relativo a Dot 10A (7.5b) mostra, invece, le misure effettuate sulla sola geometria considerata: in questo caso lo spessore medio di germanio è di 0.2 nm (circa 1.5 MLs).

Le analisi di spessore condotte sui due campioni in questione rivelano uno spessore medio di germanio sul wetting layer differente. Per temperature di crescita di 770°C (è il caso di Val 22) lo spessore dell'over-layer è di circa 0.14 nm (circa 1 ML), inferiore rispetto agli 0.2 nm (circa 1.5 MLs) che si ottengono abbassando la temperatura fino a 750°C (Dot 10A). Ancora una volta ciò può essere giustificato con la diffusione del silicio alle alte temperature, maggiormente favorita nel caso di Val 22 e meno evidente nel campione Dot 10A. Anche in questo caso l'effetto del periodo tra i dots non è particolarmente significativo, sebbene nell'ultima geometria di Val 22, quella caratterizzata da pits di raggio 80 nm e periodo 0.75µm (rappresentata dal terzo gruppo di punti nel grafico di Fig. 7.5a), si possa osservare una sensibile tendenza verso spessori inferiori. La ragione è legata al maggior numero di buchi da riempire che richiede un quantitativo di Ge deposto maggiore e determina quindi uno spessore del wetting layer di poco più basso. Tali misure di spessore, però, sono da ritenersi anch'esse non affidabili per le stesse ragioni descritte sopra. In ultimo è opportuno sottolineare il fatto che sono in corso analisi di concentrazione di germanio sulle isole per questi stessi campioni, al fine di confrontare questi risultati con quelli ottenuti mediante le analisi descritte nei precedenti capitoli. Si tratta di un lavoro ancora in corso e che quindi richiede ulteriori verifiche.

Per una maggiore conferma circa i risultati ottenuti, le medesime analisi di concentrazione e spessore sono state condotte anche sul wetting layer dei campioni Dot 1A ( 800°C, 0.1 nm/s, spessore 1.5 nm) e Dot 14A ( 800°C, 0.015 nm/s, spessore 1.5 nm), i quali sono stati cresciuti ad una temperatura superiore rispetto ai precedenti e differiscono tra loro per il growth rate. In questo caso è stata posta maggiore attenzione al problema della contaminazione del campione. A tal proposito i due campioni sono stati sottoposti ad un processo di DHF per rimuovere lo strato di ossido superficiale prima di essere inseriti nella camera del microscopio Auger. Analogamente a quanto visto per i due campioni precedenti, sono state analizzate tre differenti geometrie per il campione Dot 1A e due geometrie per il campione Dot 14A. I punti spaziali sul wetting layer sono stati scelti rispettando le stesse condizioni descritte per i due campioni a temperatura inferiore. Di seguito sono riportati i risultati relativi alla concentrazione di germanio e allo spessore del wetting layer per i campioni Dot 1A e Dot 14A.

(7.6a)



(7.6b)

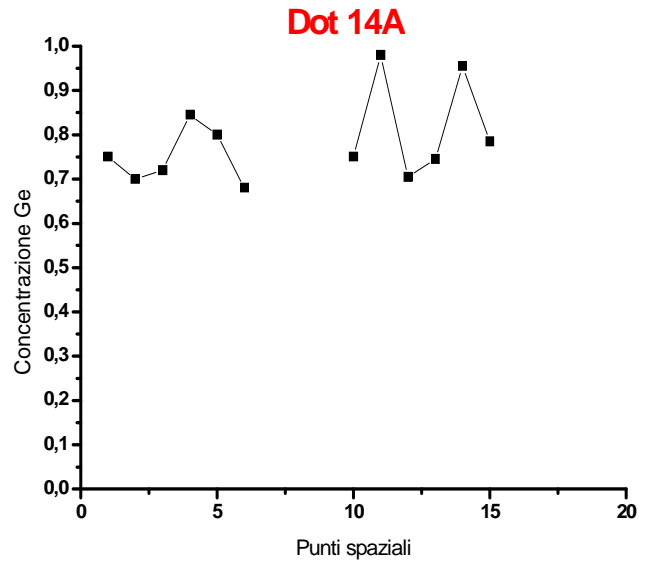
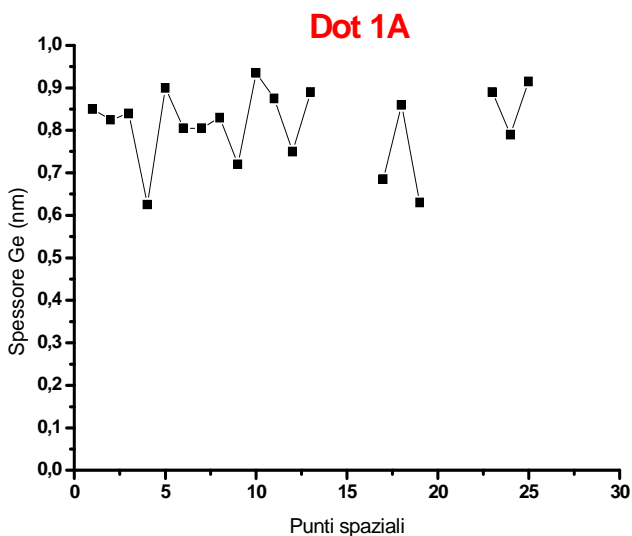


Figura 7.6: I due grafici sopra riportati mostrano il contenuto di germanio per differenti punti sul wetting layer dei campioni Dot 1A e Dot 14A. Il grafico relativo a Dot 10A (7.6a) mostra le misure relative alle tre geometrie esaminate: i punti sono tutti equivalenti e posizionati lontano dal bordo del pattern e la composizione media di Ge sul wetting layer è di circa il 73-74%. Il grafico relativo a Dot 14A (7.6b) mostra, invece, le misure effettuate su due geometrie: la concentrazione media è intorno al 74-75%.

I due campioni mostrano un valore medio di concentrazione di Ge nel wetting layer rispettivamente del 73% (Fig.7.6a) e 75% (Fig.7.6b), con picchi vicini al 100% per il campione Dot 14A ma che è opportuno trascurare in quanto potrebbero essere legati a errori di misura. I valori medi di concentrazione sono comunque paragonabili e pertanto non risulta evidente l'effetto del rate di crescita. Di seguito sono riportati anche i valori dello spessore di germanio ricavato.

(7.7a)



(7.7b)

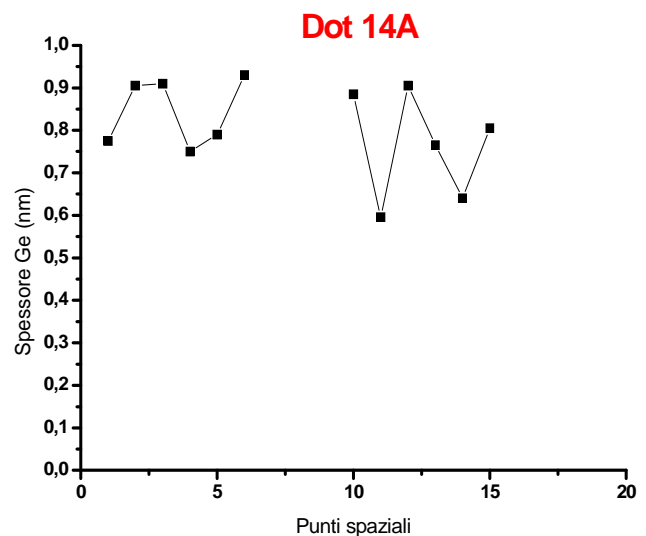


Figura 7.7: I due grafici mostrano lo spessore di germanio sul wetting layer calcolato per i due campioni Dot 1A e Dot 14A. Il grafico relativo a Dot 1A (7.7a) mostra le misure relative alle tre geometrie esaminate: lo spessore medio di Ge depositato è di 0.8 nm. Il grafico relativo a Dot 14A (7.7b) mostra, invece, le misure effettuate su due geometrie del campione: anche in questo caso lo spessore medio di germanio è di 0.8 nm.

Come risulta dai grafici di Fig. 7.7, lo spessore medio di Ge calcolato è pari a 0.8 nm per entrambi i campioni. Esso risulta di molto superiore a quello ricavato per la coppia precedente di campioni e come è evidente l'effetto del rate di crescita non influisce sullo spessore del wetting layer. Questi ultimi risultati sono assolutamente più consistenti con gli studi precedentemente condotti mediante l'analisi degli etching e il  $\mu$ Raman. Se il contenuto di Ge stimato nei dots è di circa il 50-52%, è ragionevole ottenere una concentrazione nel wetting layer intorno al 73-74%. Queste ultime misure Auger di concentrazione e spessore sul wetting layer sono quindi da ritenersi più affidabili e, dato l'errore di contaminazione commesso durante le analisi sui due campioni a più bassa temperatura, non può essere stabilito nessun termine di confronto tra le due misure.

Le misure Auger, tuttavia, data l'inconsistenza di risultati tra la prima coppia di campioni e la seconda, necessitano di ulteriori verifiche. Inoltre si potrebbe provare a stimare la concentrazione di germanio nelle isole anche per questi ultimi campioni. Si tratta, pertanto, di un lavoro non del tutto concluso e che quindi richiede ancora ulteriori approfondimenti.

# Conclusioni

Scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di studiare e caratterizzare differenti nanostrutture tridimensionali ad alto contenuto di germanio cresciute su substrati di silicio prepatternati. Una stretta collaborazione con il gruppo di crescita del laboratorio di Como L-NESS ha permesso di avere facile accesso alla tecnica di crescita LEPECVD, tramite cui sono stati depositati spessori variabili di Ge a diversa temperatura e velocità di crescita. Si è inizialmente studiata e caratterizzata la crescita su superfici piane di silicio tramite microscopia a forza atomica (AFM). Ottimizzati i parametri di crescita su superfici flat, si è quindi provveduto ad intraprendere la crescita di isole tridimensionali su substrati precedentemente patternati tramite litografia EBL. Tutti i campioni sono stati caratterizzati sia dal punto di vista morfologico che di composizione tramite microscopia AFM, microscopio a scansione SEM e microscopio a scansione SAM. Il lavoro di crescita ha coinvolto infine anche il gruppo di spettroscopia  $\mu$ Raman dell'Università Bicocca che ha permesso di ottenere informazioni sia sulla composizione che sul grado di rilassamento.

In questo elaborato sono state presentate, in primo luogo, le procedure messe in atto per la realizzazione dei campioni e gli strumenti da noi utilizzati. Come spiegato nei primi capitoli di questa tesi, i campioni sono costituiti da arrays di cilindri con differenti diametri (da 80 a 200 nm) e periodi (da 0.75 a 2  $\mu$ m) realizzati tramite litografia a fascio elettronico (EBL). I parametri di crescita sono stati variati uno per volta in modo tale da osservare l'effetto di ciascuno sul posizionamento e la morfologia dei quantum dot e ottenere un perfetto controllo della nucleazione di queste isole.

Sono state quindi caratterizzate le nanostrutture, ottenendo informazioni sulle dimensioni, sul volume, sull'area di base e sulla posizione delle isole, sia in termini di distribuzioni statistiche, sia riguardo le singole strutture. Relativamente al primo studio è stato utilizzato un parametro ben noto in letteratura, l'Aspect Ratio (A.R.), definito come l'altezza massima dell'isola diviso la radice quadrata dell'area di base. È stata studiata la distribuzione della popolazione di isole valutando come l'A.R. variasse in funzione della radice quadrata dell'area di base. Tutte le analisi statistiche sono state condotte sia su flat che su patternato. Si è poi calcolato il valore di A.R. e di volume più probabile per isole cresciute sulle geometrie. Relativamente alle singole isole, abbiamo osservato che esse presentano forma e faccettature tipiche: sono in genere isole piramidali troncate con facce

{105} esposte per le isole più piccole e {105} e {113} per le più grandi, fino alla formazione di facce {15 3 23} nei domi. Il modello di crescita è quindi di tipo Stranski-Krastanov, nel quale dopo un'iniziale crescita layer by layer (che porta alla formazione di uno spessore di alcuni monolayer denominato wetting layer ) si ha la nucleazione di isole. Dall'analisi delle facce esposte è emerso come esse si modifichino in funzione dei differenti parametri di crescita mostrando maggiormente una faccia piuttosto che un'altra.

A seguire ci siamo concentrati sulla determinazione del contenuto medio di germanio delle isole e del wetting layer. Un primo metodo si è basato sull'utilizzo combinato dell'etching chimico in soluzione e del microscopio a forza atomica (AFM). Immergendo ripetutamente dopo intervalli di tempo differenti i campioni in una soluzione selettiva per il germanio ( $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ ) veniva acquisita l'immagine AFM bidimensionale della medesima isola al fine di ricavare l'etching rate della soluzione punto per punto. Confrontando poi i rates di attacco ricavati con il grafico dell' etching rate in funzione della concentrazione di Ge noto in letteratura, siamo stati in grado di risalire al contenuto di germanio. Questi risultati hanno mostrato che per ottenere un alto contenuto di germanio è necessario lavorare a temperature non troppo elevate ( $770^\circ\text{C}$ ) e ad alto rate di crescita (circa  $0.3 \text{ nm/s}$ ). All'aumentare del rate di crescita, per mantenere un preciso controllo della nucleazione delle isole sui cilindri patternati si deve ridurre il periodo tra i cilindri in quanto la lunghezza di diffusione  $L = 2\sqrt{DT}$  risulta minore della spaziatura dei buchi. Questo risultato, se da un lato è in buon accordo con la teoria della diffusione, per la quale all'abbassare della temperatura diminuisce la lunghezza di L, dall'altro ha messo in luce per la prima volta un aspetto assolutamente peculiare della crescita LEPECVD. Abbassando la temperatura di crescita oltre un certo valore ( $< 770^\circ\text{C}$ ), infatti, la lunghezza di diffusione L è strettamente correlata al growth rate. Data quindi una certa geometria di pattern, dato un valore di T, solo il rate di crescita influenza la corretta nucleazione delle isole nei cilindri patternati.

Caratterizzazioni con la spettroscopia  $\mu\text{Raman}$  sono state condotte su campioni analoghi a quelli sottoposti ad etching chimico al fine di ottenere informazioni locali sulla composizione delle isole. I risultati ottenuti confermano quanto dedotto con la tecnica di etching chimico in soluzione: per campioni a elevata temperatura ( $800^\circ\text{C}$ ) la concentrazione media di germanio è intorno al 50-52% con valori sensibilmente superiori per campioni cresciuti ad un rate più basso. Riducendo la temperatura a  $770^\circ\text{C}$  aumenta il contenuto di Ge, in accordo con la diminuzione del processo di diffusione del silicio nelle isole tridimensionali. A parità di temperatura, aumentando il growth rate si è ottenuto un valore del contenuto di Ge pari al 76%. In ultimo abbiamo cercato di trovare conferma ai precedenti risultati sottoponendo i nostri campioni ad analisi chimiche di

concentrazione mediante la spettroscopia Auger. Sono state effettuate misure sull'over-layer per quattro differenti campioni con risultati di concentrazione di Ge abbastanza in linea con quelli forniti dalle altre tecniche di misura solo per due dei quattro campioni considerati. Lavoro ancora in corso e che richiede ulteriori verifiche è, invece, quello relativo alla stima della concentrazione di germanio nei dots. Prospettiva futura è, pertanto, quella di perfezionare gli studi spettroscopici Auger e di affiancare ad essi analisi di strain approfondite: per questo scopo sarebbe appropriata una misura HRTEM che metterebbe in evidenza l'eventuale presenza di dislocazioni. Un obiettivo applicativo di tali strutture è quello di utilizzarle come stressori: lo scopo è, pertanto, quello di ottenere isole il più possibile coerenti per accentuare al massimo l'effetto compressivo di queste isole sul substrato di silicio. Da ciò deriva un incremento della mobilità dei portatori che conferisce ai dispositivi elevate prestazioni.

# Bibliografia

- [1] Z. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie, M. Pepper, *Electrically Driven Single-Photon Source*, Science, Vol.295, pp.102-105, 2002
- [2] K. L. Wang, D. Cha, J. Liu and C. Chen, *Ge/Si Self-Assembled Quantum Dots and Their Optoelectronic Device Applications*, Proceedings of the IEEE, Vol. 95, No. 9, pp.1866-1882, 2007
- [3] M. Chu, Y. Sun, U. Aghoram and S. E. Thompson, *Strain: A Solution for Higher Carrier mobility in Nanoscale MOSFETs*, Annu. Rev. Mater. Res., Vol.39, pp.203-229, 2009
- [4] M. Bollani, E. Bonera, D. Chrastina, A. Fedorov, V. Montuori, A. Picco, A. Tagliaferri, G. Vanacore, R. Sordan, *Ordered Arrays of SiGe Islands from Low-Energy PECVD*, Nanoscale Res. Lett., 2010
- [5] Chapter 9, *Introduction to Elasticity, Plasticity, and Mechanical Behavior*, Mechanical properties of thin films, Vivienne Harwood Mattox, Richard W. Hoffman, American Vacuum Society Education Committee
- [6] Chapter 4, *Heteroepitaxy of semiconductors*, J.E Ayers, CRC press, 2007
- [7] Chapter 1, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, J. Singh, Cambridge University, 2003
- [8] Chapter 1, *Semiconductor Hetero- and Nanostructures*, Hans von Känel, 2005
- [9] Chapter 4, *Silicon Quantum Integrated Circuits Silicon-Germanium Heterostructure Devices: Basics and Realisations*, Erich Kasper and D.J. Paul, 2005
- [10] Ch.G. Van de Walle and R.M. Martin, *Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system*, Phys. Rev. B, Vol. 34, pp. 5621-5634, 1986

- [11] L. G. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler and N Moll, *Formation and Stability of Self-Assembled Coherent Islands in Highly Mismatched Heteroepitaxy*, Phys. Rev. Lett., Vol. 82, No. 20, 1999
- [12] G. Medeiros-Ribeiro, M. Bratkovski, T. Kamis, D. Ohlberg, R. S. Williams, *Shape Transition of Germanium Nanocrystals on a Silicon (001) Surface from Pyramids to Domes*, Science, Vol. 279, pp. 353-355, January 1998
- [13] A. Marzegalli, V.A. Zinovyev, F. Montalenti, A. Rastelli, M. Stoffel, T. Merdzhanova, *Critical shape and Size for Dislocation Nucleation in  $Si_{1-x}Ge_x$  Islands on Si(001)*, Phys. Rev. Lett, Vol. 99, 2007
- [14] F. Montalenti, P. Raiteri, D.B. Migas, H. von Känel, A. Rastelli, C. Manzano, G. Costantini, U. Denker, O. Schmidt, K. Kern, Leo Miglio, *Atomic-Scale Pathway of the Pyramid-to-Dome Transition during Ge Growth on Si(001)*, Phys. Rev. Lett., Vol. 93, no. 21, 2004
- [15] G. Capellini, M. De Seta and F. Evangelisti, *SiGe intermixing in Ge/Si(100) islands*, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, pp. 303-305, 2001
- [16] J. J. Zhang, M. Stoffel, A. Rastelli, O. G. Schmidt, V. Jovanović, L. K. Nanver, and G. Bauer, *SiGe growth on patterned Si(001) substrates: Surface evolution and evidence of modified island coarsening*, Appl. Phys. Lett., Vol. 91, 2007
- [17] O. G. Schmidt and K. Eberl, *Self-assembled Ge/Si Dots for Faster Field-Effect Transistor*, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 48, No. 6, 2001
- [18] M. Bollani, D. Chrastina, A. Fedorov, R. Sordan, A. Picco and E. Bonera, *Ge-rich islands grown on patterned Si substrates by low-energy plasma-enhanced chemical vapour deposition*, Nanotechnology, Vol. 21, 2010
- [19] G. Katsaros, P. Spathis, M. Stoffel, F. Fournel, M. Mongillo, V. Bouchiat, F. Lefloch, A. Rastelli, O. G. Schmidt and S. De Franceschi, *Hybrid superconductor–semiconductor devices made from self-assembled SiGe nanocrystals on silicon*, Nature Nanotechnology, Vol. 84, 2010
- [20] Chapter 2, *Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits*, Zheng Cui, Springer 2008
- [21] Chapter 5, *Physical Principles of Electron Microscopy*, Ray F. Egerton, Springer 2005
- [22] Chapter 3, *Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits*, Zheng Cui, Springer 2008



- [23] Chapter 6, *Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits*, Zheng Cui, Springer 2008
- [24] Handbook of silicon wafer cleaning technology, Karen A. Reinhardt, Werner Kern
- [25] Chapter 2, *Semiconductor Hetero- and Nanostructures*, Hans von Känel, 2005
- [26] R. Howland and L. Benatar, *A practical guide to Scanning Probe Microscopy* (2000)
- [27] Gwyddion, v. 2.19, D. Nečas, <http://gwyddion.net/>
- [28] P. E. West, *Introduction to Atomic Force Microscopy: Theory, Practice, Applications*
- [29] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer-Verla (2001)
- [30] J. M. Walls, *Methods of Surfaces Analysis*, Cambridge University Press (1989)
- [31] F. Pezzoli, E. Bonera, E. Grilli, M. Guzzi, S. sanguinetti, D. Chrastina, G. Isella, H. von Känel, E. Wintersberger, J. Stangl, G. Bauer, *Raman spectroscopy determination of composition and strain in  $Si_{1-x}Ge_x$  heterostructures*, Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 11, pp. 279-284, 2008
- [32] P. Liu, C. Lu., Y. W. Zhang, *Formation of surface structures during heteroepitaxial thin film growth on prepatterned substrates*, Phys. Rev. B, Vol. 76, No. 8, 2007
- [33] G. Costantini, A. Rastelli, C. Manzano, P. Acosta-Diaz, G. Katsaros, R. Songmuang, O.G. Schmidt, H. V. Känel, K. Kern, *Pyramids and domes in the InAs/GaAs(001) and Ge/Si(001) systems*, Science, Vol. 278, pp. 38-45, 2005
- [34] G. Katsaros, A. Rastelli, M. Stoffel, G. Isella, H. von Känel, A.M. Bittner, J. Tersoff, U. Denker, O.G. Schmidt, G. Costantini, K. Kern, *Investigating the lateral motion of SiGe islands by selective chemical etching*, Surface Science, Vol. 600, pp. 2608-2613, 2006
- [35] A. Rastelli, M. Stoffel, A. Malachias, T. Merdzhanova, G. Katsaros, K. Kern, H. Metzger and O. G. Schmidt, *Three-Dimensional Composition Profiles of Single Quantum Dots Determined by Scanning-Probe-Microscopy-Based Nanotomography*, Nano Lett., Vol. 8, No. 5, pp. 1404-1409, 2008

- [36] M. Stoffel, A. Malachias, T. Merdzhanova, F. Cavallo, G. Isella, D. Christina, H. von Känel, A. Rastelli and O. G. Schmidt, *SiGe wet chemical etchants with high compositional selectivity and low strain sensitivity*, *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 23, 2008
- [37] C. S. Fadley, *Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy*, *Progress in Surface Science*, Vol. 16, pp. 275-388, 1984
- [38] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* 21, 165 (1993).

# Ringraziamenti

Alla fine di questo lavoro di tesi vorrei ringraziare alcune persone in particolare.

Un grazie speciale alla mia correlatrice, Monica Bollani, con la quale ho svolto la maggior parte dell'attività sperimentale, per la disponibilità e la comprensione che mi ha sempre dimostrato. Moltissime sono le cose che mi ha insegnato, sia teoriche sia pratiche. E non solo di fisica.

Grazie al mio relatore Alberto Tagliaferri, per l'aiuto che mi ha dato durante la breve fase di misure sperimentali al laboratorio di spettroscopia Auger del Dipartimento di Fisica Sperimentale. Ringrazio anche Maurizio Zani e Giovanni Vanacore, che mi hanno assistito nella fase di acquisizione delle misure e di elaborazione dei dati.

Grazie soprattutto alla mia famiglia che mi ha dato la possibilità e il sostegno per raggiungere questo importante obiettivo. Senza di loro non ce l'avrei fatta. E ringrazio anche il mio ragazzo, Andrea, che in questi mesi mi ha supportata e sopportata con pazienza e comprensione. Lo so che non è stato facile.

Infine ringrazio i miei amici, in particolare Claudia, e i compagni di università; il loro sostegno e i loro consigli sono stati fondamentali soprattutto nella fase di analisi dei dati con Matlab e di stesura dell'elaborato finale.

