

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Fisica

Dipartimento di Fisica



STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DI MASCHERE ATTRAVERSO LA LITOGRAFIA ELETTRONICA PER IL CONTROLLO DI DISLOCAZIONI IN LEGHE METASTABILI A BASE DI SIGE

RELATORE: Dott.ssa Monica Bollani

CORRELATORE: Dott. Daniel Chrastina

Tesi di Laurea di:
Riccardo Rubert
Matr. Nr 782752

Anno Accademico 2012/2013

Indice

Sommario	iii
Abstract	iv
Introduzione	1
Struttura della tesi	2
Capitolo 1 – Principali proprietà lega SiGe	3
1.1 Proprietà della lega SiGe	3
1.2 Strain nella lega SiGe.....	7
1.3 Dislocazione nella lega SiGe e spessore critico.....	10
1.4 Formazione del crosshatch	13
1.5 Riduzione della densità e controllo delle dislocazioni.....	15
Capitolo 2 – Tecniche utilizzate	17
2.1 Realizzazione dei campioni	17
2.1.1 Litografia a fascio elettronico (EBL)	17
2.1.2 Dry etching (RIE).....	24
2.1.3 Wet etching	26
2.1.4 Low energy plasma enhanced CVD	27
2.2 Caratterizzazione dei campioni.....	28
2.2.1 Scanning electron microscopy (SEM).....	28
2.2.2 Atomic force microscopy (AFM).....	29
2.2.3 X-Ray diffraction (XRD).....	32
Capitolo 3 – Nanofabbricazione	33
3.1 Pulizia dei campioni	33
3.2 Deposizione del resist	35

3.3	Esposizione.....	36
3.4	Sviluppo.....	40
3.5	Reactive ion etching (RIE)	41
3.6	Wet etching.....	42
3.6.1	TMAH.....	42
3.6.2	Acido fosforico	44
3.7	Caratterizzazione pre-crescita	47
3.8	Cleaning pre-crescita.....	48
3.8.1	Piranha solution	48
3.8.2	RCA clean.....	49
3.9	Crescita film SiGe	50
Capitolo 4 – Risultati sperimentali.....		51
4.1	Controllo dislocazioni all’interno del pattern	52
4.1.1	Effetto del contenuto di Ge nella lega	52
4.1.2	Effetto del periodo dei pits	55
4.1.3	Effetto della temperature di crescita.....	57
4.2	Controllo dislocazioni al di fuori del pattern	61
4.3	Caratterizzazione ottica dei campioni	63
4.3.1	Spettroscopia Raman (cenni)	63
4.3.2	Analisi dislocazioni all’interno del pattern.....	65
4.3.3	Analisi dislocazioni all’esterno del pattern	66
4.4	Caratterizzazione TEM campioni	70
4.5	Caratterizzazione rugosità superficiale.....	74
Capitolo 5 – Conclusioni		76
Appendice.....		79
Ringraziamenti.....		81
Bibliografia		82

Sommario

In questo lavoro di tesi viene mostrato come un opportuno *pattern*, composto da una matrice di *pits* realizzata tramite *electron beam lithography* su un substrato di Si (001), sia in grado di fornire un controllo sulla terminazione e sulla propagazione di dislocazioni durante la crescita epitassiale di un *film* continuo di $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ su di esso. L'obiettivo della tesi è stato l'ottimizzazione di questo effetto e, in particolare, si è riscontrato come, utilizzando una lega con $X_{\text{Ge}} \approx 20\%$ e una temperatura di crescita $T=650^\circ\text{C}$, si è in grado di ottenere regioni estese del *film* (di spessore $\approx 190\text{nm}$, abbondantemente superiore alla *critical thickness*) prive di dislocazioni e il confinamento di queste lungo determinate direzioni che collegano i *pits* di cui è costituito il *pattern*. I campioni realizzati sono stati caratterizzati tramite *X-ray diffraction*, *scanning electron microscopy* e *atomic force microscopy*. Le immagini AFM mostrano come l'effetto di controllo risulti presente all'interno del *pattern* e si estenda per oltre $20\mu\text{m}$ al di fuori di esso. L'effetto sui campi di *strain* dovuto alla presenza di dislocazioni è stato indagato tramite spettroscopia μRaman . Lo *strain* presente nel *film* risulta disomogeneo per effetto della presenza di dislocazioni dando luogo ad aree che presentano maggior *strain* compressivo nelle regioni *dislocations free*. La natura dei difetti presenti nel *film* e nel substrato è stata studiata con la tecnica di *transmission electron microscopy* che ha evidenziato la presenza di dislocazioni *misfit* e di complessi sistemi *stacking fault*.

Abstract

In this work we show that a suitable pattern, made of a pits matrix realized by electron beam lithography on a Si(001) substrate, can strongly influence the nucleation and the propagation of dislocations during epitaxial growth of a $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy on top of it. The aim has been the optimization of this effect and, in particular, with an alloy at $X_{\text{Ge}} \approx 20\%$ and a growth temperature of 650°C we obtained extended regions free of dislocations in the film (well above critical thickness). The pattern influences the propagation preferentially getting defects along pit rows. The samples realized have been characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. AFM images show that the control on dislocation nucleation and propagation is not confined to the pattern but extends for $\approx 20\mu\text{m}$ outside it. The effect of defects on strain fields has been characterized by μRaman spectroscopy. The strain distribution in the film is inhomogeneous due to the dislocations bunches, with higher levels of compressive strain in the dislocations-free regions. The nature of the defects in the substrate and in the SiGe film has been studied by transmission electron microscopy which has revealed the presence of both misfit and stacking fault defects.

Introduzione

L'utilizzo di leghe di SiGe parzialmente rilassate nei dispositivi elettronici compatibili con la tecnologia C-MOS ha ricevuto particolari attenzioni negli ultimi anni grazie alla possibilità di controllare e ingegnerizzare la struttura a bande della lega epitassiale. Variando la composizione della lega e i suoi spessori è possibile avere un controllo del grado di rilassamento della stessa, offrendo nuove soluzioni tecnologiche in applicazioni opto-elettroniche. Tuttavia, l'adozione di queste leghe è stata limitata a *films* sottili qualche decina di nanometri come in transistori bipolari [1] (successivamente sviluppati in ciò che è riconosciuto oggi come la quarta generazione della tecnologia basata su leghe di SiGe) o come stressori per realizzare transistori con canali di Si *strained* [2]. L'impossibilità di utilizzare *films* più spessi è dovuta al fenomeno di nucleazione di dislocazioni, che avviene in seguito al rilassamento plastico del materiale [3], che abbassano le performances del dispositivo [4]. In questo lavoro di tesi si è quindi puntato alla messa a punto di un metodo di controllo e ingegnerizzazione che permetta l'uso di *films* epitassiali con spessori maggiori, estendendone l'uso a dispositivi elettronici più complessi.

La *dislocation engineering* rappresenta lo studio della capacità di governare la nucleazione e la disposizione delle dislocazioni su scala nanometrica. Obiettivo di questa tesi è stato quello di ottimizzare il metodo di controllo della nucleazione di dislocazioni e il loro confinamento lungo predeterminate direzioni. E' stato mostrato [5,6,7] come, attraverso l'utilizzo un *pattern* composto da una matrice di piramidi scavate lungo i piani (111) su un substrato di silicio(001) (che rappresentano dei siti favorevoli per nucleazione di difetti durante la crescita di *film* continui di SiGe), è possibile ottenere un orientamento delle dislocazioni lungo le direzioni che congiungono gli angoli delle piramidi litografate che ha come effetto la creazione di aree *free of dislocations* in *films* di SiGe cresciuti con uno spessore ben al di sopra dalla *critical thickness* [3]. La nucleazione e la propagazione delle dislocazioni durante l'inizio del rilassamento plastico del *film* è stata descritta in termini di minimizzazione dell'energia di difetti localizzati all'interfaccia tra il substrato e il *layer* cresciuto [5].

Risulta interessante quindi lo studio dell'effetto di questo particolare *pattern* al variare di alcune grandezze fondamentali con l'obiettivo di ottimizzare il processo e i risultati ottenuti a livello della nanoscala. Questo è stato possibile accoppiando ad una tecnica di crescita CVD (*chemical vapour deposition*) una litografia a fascio elettronico. La possibilità di confinare le dislocazioni e ottenere aree prive di esse risulta un obiettivo importante per lo sviluppo di tecnologie più performanti.

Struttura della tesi

Questa tesi è strutturata in cinque capitoli nei quali si farà riferimento sia alle tecniche sperimentali e alle metodologie utilizzate nella nanofabbricazione dei campioni sia ai risultati ottenuti dalle diverse caratterizzazioni effettuate.

Nel primo capitolo di questa tesi verranno descritte le principali proprietà della lega SiGe, verrà affrontato il tema dello *strain*, fornendo le grandezze che lo descrivono e l'effetto che ha sulle proprietà della lega; inoltre verrà introdotta la natura delle dislocazioni e i principali meccanismi di rilassamento che si verificano nella lega durante la crescita.

Nel secondo capitolo verranno descritti i principi base di funzionamento delle tecniche usate per la realizzazione e per la caratterizzazione dei campioni.

Nel terzo capitolo verrà affrontato il vero e proprio processo di nanofabbricazione ripercorrendo tutti i passi necessari alla realizzazione dei campioni dando particolare importanza ai dettagli sperimentali e ai parametri utilizzati nelle varie fasi.

Nel quarto capitolo verrà invece dato spazio ai risultati sperimentali ottenuti; verranno proposti i dati ricavati dalle varie caratterizzazioni effettuate sui campioni e, in particolare, si indicheranno i parametri che hanno portato ad un'ottimizzazione del processo di controllo.

Nel quinto ed ultimo capitolo verranno tratte le conclusioni sullo studio affrontato e i possibili sviluppi futuri.

Capitolo 1 - Principali proprietà lega SiGe

Argomento di questa tesi di laurea è stata l'ottimizzazione del controllo di difetti nella crescita epitassiale di leghe di silicio-germanio (SiGe). In questo primo capitolo verranno introdotte le caratteristiche elettroniche e strutturali principali per i due elementi semiconduttori e i principali meccanismi di rilassamento della lega SiGe durante la crescita epitassiale.

1.1 Proprietà della lega Silicio-Germanio

Il silicio (numero atomico 14) e il germanio (numero atomico 32) sono entrambi elementi del gruppo IV della tavola periodica e hanno entrambi una struttura cristallina a diamante. Questa consiste in due reticoli di Bravais cubici a facce centrate compenetrati e traslati lungo la diagonale di un quarto della lunghezza della diagonale. Alternativamente la struttura a diamante può essere vista anche come un singolo reticolo cubico a facce centrate a doppia base, una posizionata nel punto (0,0,0) e l'altra in $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ dove a rappresenta il passo reticolare. Questa struttura a doppia base prende il nome di zincoblenda. I due elementi sono completamente miscibili e la lega $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ha la loro stessa struttura cristallina.

Una lega composta da due atomi differenti (A e B) viene descritta considerando i potenziali di legame tra gli atomi (V) tra di loro correlati tramite l'equazione 1.1

$$\Delta = \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB}) - V_{AB} \quad (1.1)$$

Sono possibili i seguenti casi:

- i. Lega disordinata $|\Delta| \approx KT$
- ii. Lega con fasi separate $\Delta \gg KT$ o $\Delta > 0$
- iii. Lega ordinata $\Delta \ll KT$ o $\Delta < 0$

dove KT ($K=1,38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$, costante di Boltzmann) rappresenta l'energia termica che ha valore pari a 25meV ad una temperatura di 300K.

Nel caso della lega SiGe si ha la formazione di una lega perfettamente disordinata infatti in un cristallo ideale, senza lacune e senza difetti, un atomo di Ge può occupare la posizione di un atomo di Si nella cella elementare in modo del tutto casuale; ciò rappresenta la maggior ragione per cui risulta impossibile una crescita epitassiale di SiGe con controllo del singolo *layer* atomico. In figura 1.1 è visibile la struttura cristallina a diamante tipica della lega SiGe.

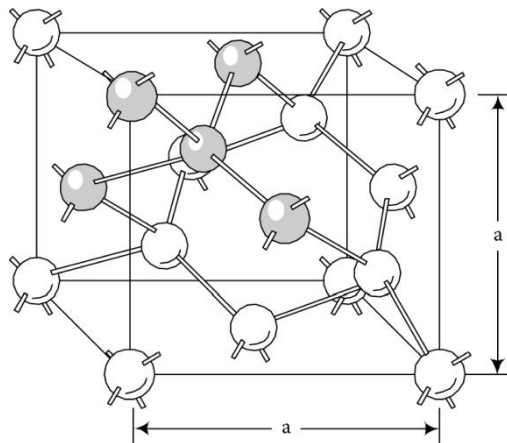


Figura 1.1

Struttura a diamante della lega SiGe, a rappresenta il passo reticolare.

Gli atomi hanno coordinazione tetraedrica e sono legati ai primi vicini tramite legame covalente

La variazione del passo reticolare (a) tra Si e Ge è di circa il 4%, essendo $a_{Si} = 5.432 \text{ \AA}$ e $a_{Ge} = 5.658 \text{ \AA}$ alla temperatura di 300 K.

Nella lega SiGe il parametro reticolare ha andamento monotono ed è compreso tra i due valori degli elementi puri. Tale valore può essere stimato tramite la legge di Vegard ossia come interpolazione lineare secondo la formula:

$$a_{Si_{1-x}Ge_x} = (1-x)a_{Si} + xa_{Ge} \quad (1.2)$$

Il valore di riferimento accettato per la lega SiGe a 300K è quello calcolato da Dismukes [8] che comprende anche un piccolo termine quadratico (il cui andamento è mostrato in figura 1.4a):

$$a_{Si_{1-x}Ge_x} = a_{Si} + 0.1992x + 0.02733x^2 \quad (1.3)$$

Molte delle caratteristiche fisiche di un materiale sono determinate dalla sua struttura elettronica a bande, ossia dalla gamma di energie che un elettrone può possedere. In figura 1.2 è visibile lo schema della struttura a bande del Si (1.2a) e del Ge (1.2b). Esse sono ottenute calcolando la dipendenza dell'energia dal vettore d'onda \mathbf{k} corrispondente al momento dell'elettrone.

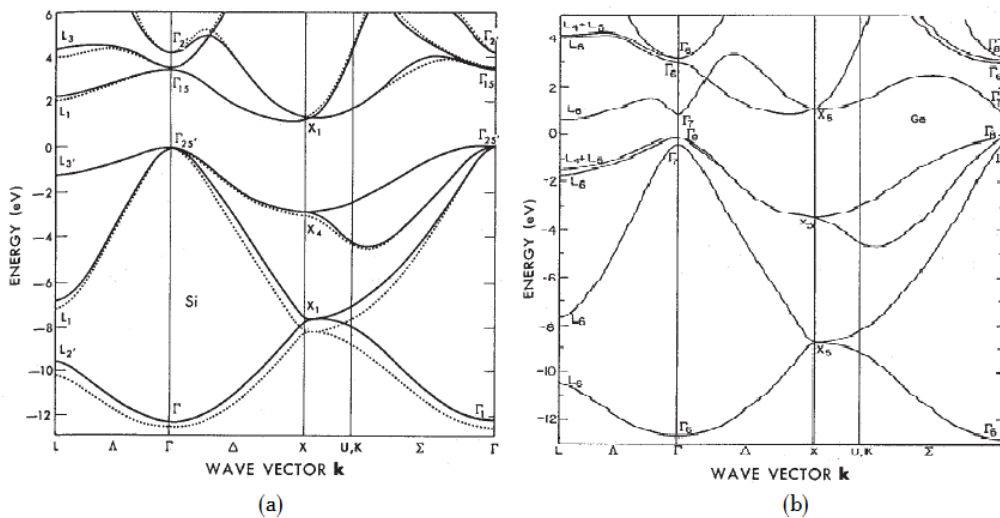


Figura 1.2
Struttura elettronica a bande del Si (a) e del Ge (b)

La presenza di un intervallo di valori energetici non ammessi dal sistema (*Energy gap*) è la causa del comportamento semiconduttore di questi due materiali.

Come si vede, entrambi sono a gap indiretta, ossia il minimo della banda di conduzione non coincide col massimo della banda di valenza. In particolare, nel caso del Si (a) il minimo della banda di conduzione si ha in corrispondenza del punto 0,8X della prima

zona di Brillouin (vedi figura 1.3) lungo le direzioni $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$ nello spazio reciproco mentre nel caso del Ge (b) il minimo si trova in L , lungo la direzione $\langle 111 \rangle$. In figura 1.3 è visibile la prima zona di Brillouin associata al reticolo di Bravais caratteristico delle strutture cristalline FCC (quali quelle del Si e del Ge), con evidenziate le direzioni ad alta simmetria.

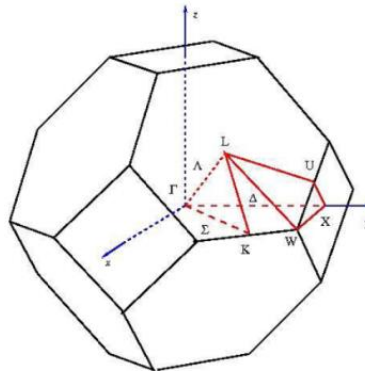


Figura 1.3

Immagine della prima zona di Brillouin associata ad un reticolo cristallino FCC, con evidenziate le direzioni ad alta simmetria.

E' possibile ricavare anche la struttura a bande della lega nonostante nel SiGe non sia possibile definire un potenziale periodico a causa dell'occupazione casuale dei siti reticolari da parte dei due atomi. In figura 1.4b è visualizzato il grafico dell'*energy gap* della lega $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ cresciuta su un substrato di Si al variare della composizione. Essa varia con continuità da quella del Si a quella del Ge, si può verificare che fino ad una frazione di Ge $X=0.85$ il minimo assoluto si ha in Δ mentre, per concentrazioni maggiori esso si trova in L segnalando così il passaggio dalla gap tipica del Si a quella tipica del Ge [9,10].

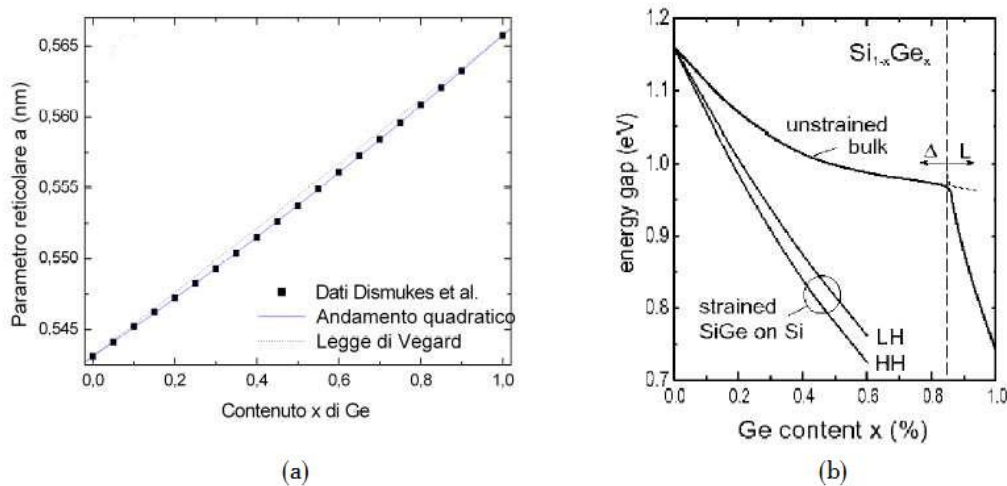


Figura 1.4
Andamento del parametro reticolare (a) e dell'energy gap (b) nella lega SiGe in funzione del contenuto di germanio.

1.2 Strain nella lega SiGe

Il *mismatch* reticolare tra il Si e il Ge costituisce la maggior difficoltà nella crescita epitassiale, esso è definito dalla seguente relazione:

$$f = \frac{a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}}{a_{\text{Ge}}} = 4\% \quad (1.4)$$

Solitamente il Si funge da substrato mentre il Ge, o la lega SiGe, viene cresciuta su di esso.

Lo *strain* nel *layer* depositato ($\varepsilon_{||}$) è definito come la variazione del parametro reticolare e, nel caso di reticolo rilassato vale:

$$\varepsilon_{||} = \frac{a_{||} - a_{\text{relaxed}}}{a_{\text{relaxed}}} \quad (1.5)$$

Al fine di comparare il rilassamento di un materiale indipendentemente dal parametro reticolare di riferimento è possibile definire il "grado di rilassamento" (β) attraverso la formula:

$$\beta = \frac{a_{||} - a_{sub}}{a_{bulk} - a_{sub}} \quad (1.6)$$

Per un *layer* completamente rilassato $\beta = 1$ mentre per un *layer* “fully strained” $\beta = 0$.

Il rilascio di energia durante il rilassamento ha importanti conseguenze sia sulla morfologia sia sulle proprietà elettroniche e ottiche del materiale. L’effetto di questo rilascio in leghe epitassiali a base di SiGe può essere descritto attraverso i seguenti fenomeni [9,10]:

- rilassamento elastico tramite la crescita di isole;
- rilassamento plastico tramite la nucleazione di dislocazioni all’interfaccia;
- piegamento dell’intero *wafer*;
- incremento della rugosità superficiale;
- *crack* meccanici.

Il rilassamento elastico può essere descritto tramite la crescita epitassiale di tipo Stranski Krastanov [11] di una lega di SiGe su un substrato di Si. Questo processo prevede prima la formazione di un *wetting layer* ricco in Si e la successiva crescita di isole.

Avendo il SiGe un passo reticolare maggiore di quello del Si, esso verrà compresso all’interfaccia, dando luogo ad un’espansione lungo la direzione perpendicolare al piano di crescita. L’effetto è quello quindi di uno *strain* compressivo biassiale, come graficamente schematizzato in figura 1.5.

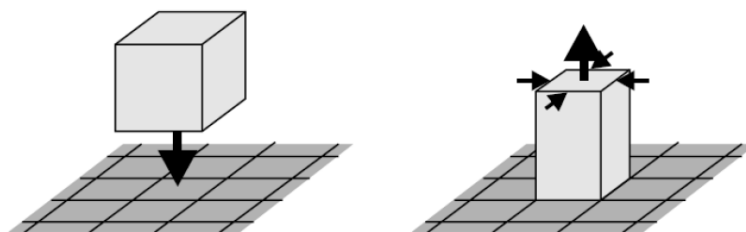


Figura 1.5

Effetto della crescita di un cristallo avente passo reticolare maggiore su un cristallo avente passo reticolare minore. Ad esempio SiGe su Si.

Lo *strain* biassiale, che ha come effetto la deformazione di un reticolo cubico in uno tetragonale, può essere descritto tramite le seguenti formule:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\parallel} &= \frac{1}{E}(1 - \nu)\sigma \\ \varepsilon_{\perp} &= \frac{-2\nu}{1-\nu}\sigma\end{aligned}\tag{1.7}$$

dove ν rappresenta il coefficiente di Poisson, E è il modulo di Young e σ rappresenta lo stress bidimensionale nel piano. Il massimo *strain* ottenibile corrisponde al *mismatch* tra i due materiali costituenti della lega epitassiale. Lo *stress* (σ) e lo *strain* (ε) sono legati tramite la relazione:

$$\sigma = E\varepsilon\tag{1.8}$$

Durante la deposizione si ha un accumulo di energia elastica proporzionale allo spessore del *film* deposto secondo la formula:

$$E_{el} = \frac{E}{1-\nu}\varepsilon_{\parallel}^2 t^2\tag{1.9}$$

dove t rappresenta lo spessore del *film*. L'accumulo di energia elastica può portare ad una curvatura dell'intero *wafer*; il raggio di curvatura dipende dal rapporto tra lo spessore del *layer* deposto e del substrato, dalle loro costanti elastiche e dal *mismatch* dei passi reticolari.

La continua deposizione di materiale ha come effetto la modifica della forma e della dimensione delle isole, esse si ingrandiscono fino a quando l'energia accumulata non può più rilassare in modo elastico e quindi si ha l'inizio di rilassamento plastico con nucleazione di dislocazioni. Le isole vanno ad espandersi fino a creare un *film* continuo. Questo meccanismo ha come risultato la deposizione di un film disordinato dove la densità di difetti è elevata e la loro distribuzione è casuale. Agendo sulla temperatura di crescita, e quindi sulla mobilità degli adatom, è possibile ottenere una crescita *layer-by-layer* dove si ha un maggior accumulo di energia elastica nel *film*.

L'accumulo di energia elastica procede fino alla cosiddetta *critical thickness* ossia lo spessore critico al di sopra del quale è energeticamente favorevole il rilassamento plastico del materiale tramite la nucleazione di *misfit dislocations* all'interfaccia tra i *layers*.

Conseguenza di questo rilassamento plastico è il recupero del parametro reticolare originale del materiale. Questo tipo di rilassamento continua fino al raggiungimento dell'equilibrio che corrisponde alla condizione $\beta = 1$. In figura 1.6 si schematizzano i due processi di rilassamento per la lega SiGe cresciuta su un substrato di Si

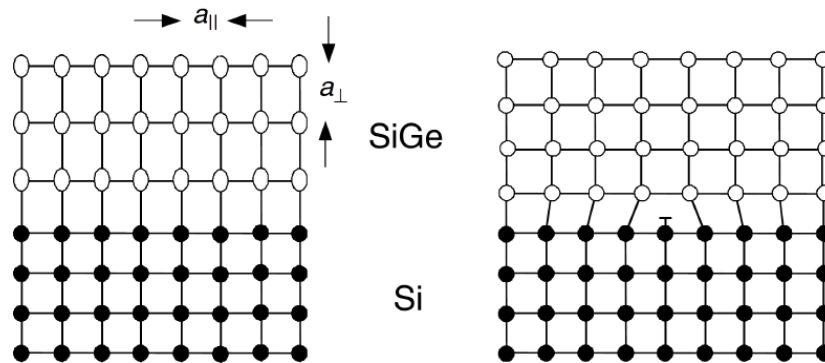


Figura 1.6

Schematizzazione del processo di crescita si SiGe su Si nel caso di rilassamento elastico (a sinistra) e rilassamento plastico (a destra).

1.3 Dislocazioni nella lega SiGe e spessore critico

Una dislocazione è un difetto lineare lungo il quale il legame interatomico risulta distorto rispetto al cristallo perfetto. Lo *strain* indotto da ciò introduce una distorsione nel reticolo cristallino.

Le dislocazioni sono caratterizzate da una *dislocation line* (l), da un vettore di *Burger* (b) e un piano di *glide* (visibili in figura 1.7). Il vettore di *Burger* è una grandezza che si conserva mentre le altre possono cambiare. L'angolo tra il vettore di *Burger* e la *dislocation line* determina il carattere della dislocazione, si parla di *edge dislocation* quando b e l sono perpendicolari, *screw dislocation* quando sono paralleli, 60°

dislocation quando l'angolo è di 60 gradi. Nel caso di strutture a diamante cresciute epitassialmente si ha la nucleazione di *misfit dislocation* nel piano di interfaccia lungo la direzione $\langle 110 \rangle$.

Se lo *strain* tra i *layer* cresciuti è inferiore (in modulo) all'1%, la maggior parte delle *misfit* sono caratterizzate da un angolo tra b e l di 60° , da un vettore di *Burger* del tipo $\frac{a}{2} \langle 101 \rangle$ e da (111) *glide planes* [9,10].

Se invece lo *strain* introdotto dal *mismatch* tra i *layer* è elevato le *misfit* hanno prevalentemente carattere *edge* e sono allineate lungo la direzione $\langle 110 \rangle$.

In figura 1.7 si rappresentano i piani di scorrimento delle varie dislocazioni descritte.

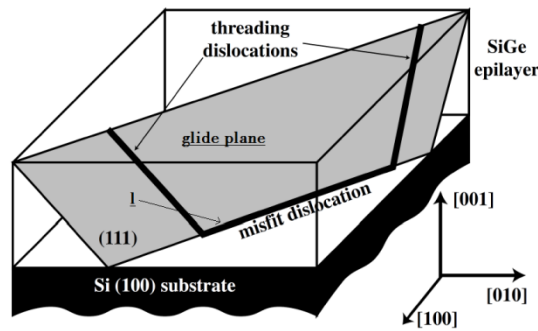


Figura 1.7

Schematizzazione di una 60° dislocation tipica del rilassamento plastico del SiGe cresciuto su Si. Come visibile, la dislocazione giace all'interfaccia e termina con 2 threading dislocation.

La nucleazione di *misfit* riduce l'energia del film depositato ma introduce essa stessa (in quanto difetto) una extra energia nel sistema. Seguendo l'approccio di Pelele e Bean [3], che risulta valido per leghe di SiGe, è possibile definire l'energia specifica nel caso di una densa nucleazione di *misfit* come

$$E = \frac{Eb^2}{8\pi\sqrt{2}a_f} \ln\left(\frac{h}{b}\right) \quad (1.10)$$

dove a_f è il parametro reticolare del *film* depositato (SiGe), h è lo spessore del film cresciuto e b è la lunghezza del vettore di *Burger*.

Minimizzando l'energia è possibile calcolare lo spessore critico h_c come

$$h_c = \left(\frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \right) \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \frac{b^2}{\varepsilon_{||}^2} \frac{1}{a_f} \ln \left(\frac{h_c}{b} \right) \quad (1.11)$$

L'esistenza dello spessore critico è spesso una forte limitazione per la produzione di sistemi in SiGe, il superamento di questo limite dà luogo all'introduzione di difetti nel sistema che ne degradano le proprietà elettriche.

Nel caso di Ge puro cresciuto su Si lo spessore critico è minore di 2nm. Nel caso del Si e del Ge si può raggiungere uno stato metastabile corrispondente a un *film* parzialmente rilassato nel quale sono presenti minori dislocazioni rispetto allo stato di equilibrio, essa dipende in particolar modo dalla temperatura e dalla velocità di crescita.

In figura 1.8 è visibile lo spessore critico per una lega di SiGe cresciuta su Si in funzione del contenuto di germanio.

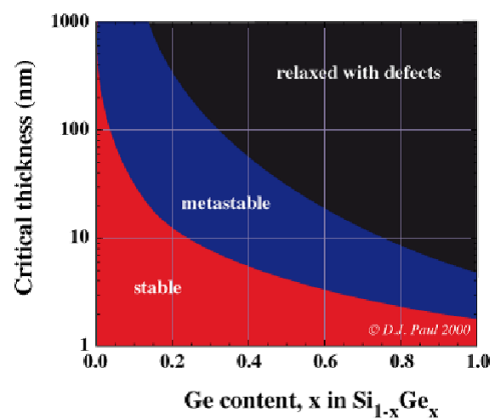


Figura 1.8

Andamento dello spessore critico per una lega di SiGe cresciuta su Si in funzione del contenuto di Ge.

In un caso ideale una rete regolare di dislocazioni giace all'interfaccia e comprende linee che raggiungono le estremità laterali del cristallo. Tuttavia, data la casualità della nucleazione di dislocazioni, la rete non risulta mai regolare, in particolare, dei cosiddetti *threading arms*, giacenti sul piano di *glide*, raggiungono la superficie del cristallo (come visibile in figura 1.7); esse dipendono fortemente dal disordine in superficie. Al contrario delle *misfit*, le *threading dislocations* non contribuiscono al rilassamento del *film* ma al contrario aumentano l'energia delle dislocazioni. Questo tipo di dislocazioni degrada le *performances* del dispositivo introducendo trappole per i portatori.

1.4 Formazione del *crosshatch*

Nel tentativo di eliminare, o quantomeno ridurre l'effetto negativo delle dislocazioni, sono state sviluppate nuove tecniche di crescita.

Tra queste, quelle che hanno dato migliori risultati, sono le tecniche che prevedono o un layer a composizione variabile nello spessore (*compositional grading technique*) o la presenza di un *buffer* cresciuto a basse temperature (*low-temperature buffer technique*) che portano alla riduzione della densità delle *threading dislocations* di 4-5 ordini di grandezza [12].

Tuttavia il rilassamento dello *strain* risulta sempre in una morfologia che prende il nome di "*crosshatch*" e che consiste in un'ondulazione della superficie.

Esso risulta correlato alla nucleazione di *misfit* e si manifesta con avvallamenti e creste allineate lungo la $\langle 110 \rangle$ in substrati (001), come visibile in figura 1.9.

Il *crosshatch* è caratteristico nei film cresciuti con un *mismatch* minore del 2% e quindi anche nei film di SiGe studiati in questa tesi. Questo tipo di rugosità superficiale introdotta può influire sulla mobilità dei portatori e sulla qualità delle strutture cresciute in queste superfici; risulta quindi importante capire la struttura e l'origine di questo tipo di fenomeno. Essenzialmente si fa riferimento a due modelli nello studio di questo effetto; nel primo la formazione del *crosshatch* si imputa alla diffusione di adatomii in superficie durante la crescita in risposta all'inomogeneità dello *strain* a causa della presenza di *misfit dislocations*, il secondo modello invece individua la causa negli *steps* presenti nell'intersezione tra la superficie dell'*epilayer* e il *glide plane* delle *misfit dislocations* che danno come risultato una deformazione plastica di taglio (*plastic shear displacement*) [13].

I due meccanismi non risultano mutualmente esclusivi tuttavia non è chiaro se essi siano relativi a differenti condizioni di crescita.

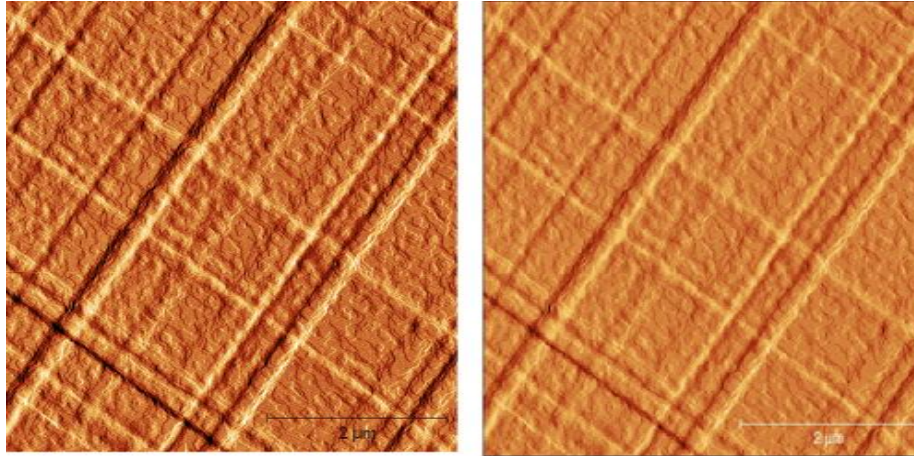


Figura 1.9

Immagini AFM della superficie di un layer di SiGe che mostra la tipica rugosità del crosshatch.

Percentuale Ge X=20.76, $\beta=13.63$, T crescita 650°C, spessore $\approx 190\text{nm}$

Rugosità superficiale (rms) $\approx 1,5\text{nm}$.

La formazione di *misfit dislocations* provoca il rilassamento di parte dello *strain* nel *layer* e nella superficie al di sopra della dislocazione. Dato che l'incorporazione degli adatomii in parti del *layer strained* dà luogo ad un minore guadagno energetico piuttosto che l'incorporazione in parti più rilassate, il *rate* di crescita aumenta localmente sulla superficie in corrispondenza della dislocazione dando luogo ad una "collinetta" lungo la direzione corrispondente alla *misfit* ($\langle 110 \rangle$ e direzioni ad essa perpendicolari). L'intersezione di queste crea il cosiddetto *crosshatch*.

Il rilassamento di un *layer* soggetto a *strain* per il *mismatch* reticolare si può suddividere in quattro differenti stadi [13]:

- i. formazione di una superficie ondulata, che contribuisce al rilassamento al di sotto dello spessore critico;
- ii. nucleazione delle dislocazioni *misfit* nel bordo del substrato, dove la concentrazione dello *stress* aumenta;
- iii. aumento locale del *rate* di crescita nella superficie in corrispondenza delle *misfit* che ha come risultato la formazione del *crosshatch* orientato lungo la $\langle 110 \rangle$;
- iv. nucleazione di ulteriori dislocazioni *misfit* al di sotto del *pattern* del *crosshatch* che dà luogo ad un completo rilassamento dello *strain*.

1.5 Riduzione della densità e controllo delle dislocazioni

La lega SiGe è composta da componenti che presentano elevato *mismatch* e per questo motivo è soggetta ad una densità elevata di dislocazioni. Una procedura per migliorare la qualità del *film* è sottoporre la lega a cicli di *annealing* per localizzare le *misfit dislocations* all'interfaccia col substrato, in alternativa se si vuole ridurre la densità delle dislocazioni è possibile utilizzare un substrato virtuale (*virtual substrate*), ove lo spessore del dispositivo non sia un elemento limitante per il suo corretto funzionamento. Il substrato virtuale è uno strato di SiGe che presenta composizione di Ge variabile linearmente con lo spessore depositato, il parametro reticolare risulta quindi continuamente variato da quello del Si puro a quello del SiGe con la percentuale scelta di Ge.

Grazie a questa tecnica si può ottenere la nucleazione di *misfit* sull'intero spessore del substrato virtuale diminuendo la densità di queste dislocazioni e riducendo la formazione di *threading arms*. Il risultato finale un minore numero di dislocazione sugli strati finali della lega depositata [14].

Se invece lo spessore depositato è un elemento critico in quanto si vogliono sfruttare le migliori proprietà elettroniche indotte della presenza di *strain* non è possibile agire nella maniera precedentemente illustrata.

L'obiettivo di questa tesi è dimostrare come patternando un substrato di Si(001) con opportune geometrie e successivamente depositando un *film* epitassiale continuo di SiGe tramite la tecnica LEPECVD (*low energy plasma enhanced chemical vapour deposition*) sia possibile avere un controllo sulla nucleazione di dislocazioni. Questo tipo di *pattern* influenza fortemente la terminazione e la propagazione di dislocazioni durante l'inizio del rilassamento plastico fungendo da trappola per quest'ultime e forzando il loro orientamento lungo particolari direzioni preferenziali che corrispondono alle direzioni di collegamento dei geometrie litografate [5,6,7].

Verrà dimostrato come, grazie a questa tecnica, sia possibile crescere *films* continui di SiGe con spessori maggiori dello spessore critico ottenendo zone del *film* "*dislocations free*" come visibile in figura 1.10. E' possibile inoltre crescere *films* parzialmente

rilassati dando così la possibilità di sfruttare i benefici indotti dallo *strain* per ottenere dispositivi più performanti.

Nei prossimi capitoli verranno proposte le tecniche utilizzate per realizzare questo tipo di campioni e i risultati ottenuti variando alcune caratteristiche come ad esempio il periodo dei *pits*, il contenuto di Ge nella lega deposta, lo spessore deposto e la temperatura di deposizione. In figura 1.10 è rappresentata un'immagine AFM che rappresenta un esempio dei risultati ottenuti e che verranno esposti in questa tesi.

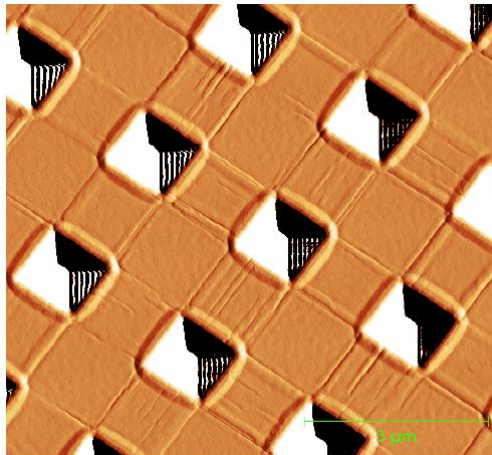


figura 1.10

Esempio di risultati ottenuti su una lega di SiGe al 20% con lo spessore di 250nm cresciuta a $T=650^{\circ}\text{C}$. Come si vede le dislocazioni sono orientate lungo la direzione che collega i pits dando luogo a zone prive di dislocazioni tra di essi.

Capitolo 2 - Tecniche utilizzate

Nella prima parte del capitolo verranno descritte le tecniche utilizzate per la realizzazione dei campioni iniziando dalla litografia a fascio elettronico (EBL) usata per trasferire sul campione il *pattern* voluto, l'*etching dry* (RIE) necessario per scavare il *layer* di SiN, l'*etching wet* che permette la realizzazioni delle piramidi rovesciate sul substrato di Si e cenni della tecnica *low energy plasma enhanced chemical vapour deposition* (LEPECVD) mediante la quale è stato cresciuto il buffer di Si e il layer di SiGe sui campioni studiati.

Nella seconda parte del capitolo verrà dato spazio alle tecniche di caratterizzazione dei campioni studiati ossia la microscopia a scansione elettronica (SEM), la microscopia a forza atomica (AFM) usata per studiare la superficie dei campioni e infine, in breve, la diffrazione a raggi X (XRD) utilizzata per indagare le proprietà dei *films* cresciuti.

2.1 Realizzazione dei campioni

2.1.1 Litografia a fascio elettronico (EBL)

La litografia a fascio elettronico [15] è una tecnica che permette il trasferimento di un *layout*, elaborato tramite un pc, in un film, previa deposizione di uno strato di resist su quest'ultimo.

Il vantaggio fondamentale rispetto alle tecniche di litografia ottica è la risoluzione ottenibile, dell'ordine di 10nm, a fronte di circa 1 μ m ottenibile con un sistema di litografia ottica *mask aligner*. Un ulteriore grosso vantaggio risiede nel fatto che il

layout da trasferire è realizzabile tramite un apposito software, quindi personalizzabile e modificabile senza il bisogno di maschere (necessarie invece nella litografia ottica).

Il sistema EBL utilizzato in questo lavoro di tesi è composto da una colonna SEM modificata la cui struttura è riportata in figura 2.1.

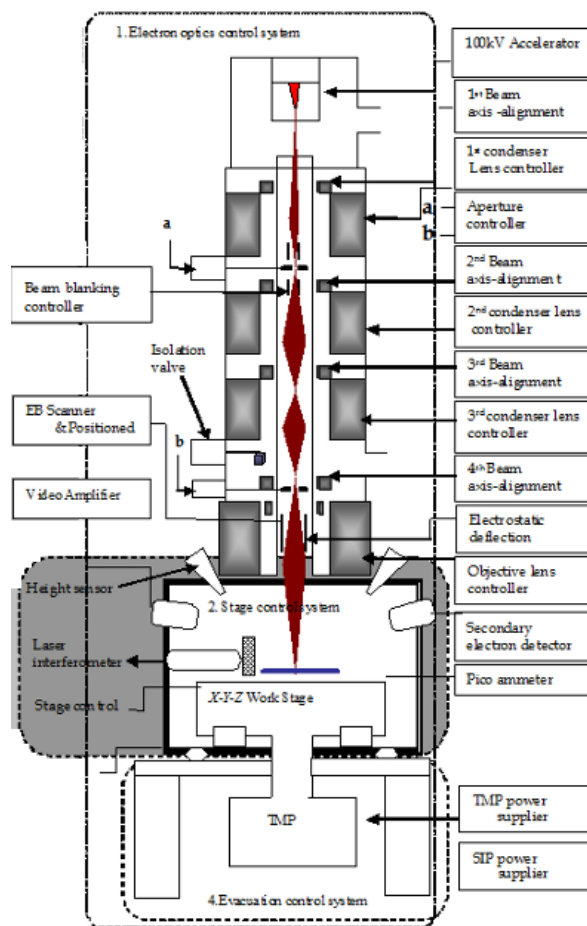


Figura 2.1

Schema di funzionamento di una colonna SEM, utilizzabile per un sistema EBL.

L'utilizzo di questa tecnica tuttavia comporta anche degli svantaggi, ossia la necessità che la sorgente del fascio si trovi in un ambiente ad alto vuoto e il fatto che l'esposizione avviene punto per punto allungando quindi i tempi di esposizione per pattern particolarmente complicati e/o estesi che invece verrebbero esposti contemporaneamente nel caso della litografia ottica.

La possibilità di raggiungere una risoluzione di quest'ordine risiede nel fatto che la lunghezza d'onda λ associata all'elettrone è minore rispetto a quella della radiazione

utilizzata nella litografia ottica ed inoltre risulta differente al variare dell'energia dell'elettrone secondo la relazione

$$\lambda = h/\sqrt{2mE} \quad (2.1)$$

e quindi modificabile attraverso l'applicazione di un potenziale.

La risoluzione ottenibile non è limitata dalla λ del fascio ma bensì da eventi di scattering che gli elettroni subiscono una volta in contatto col *resist*. La vera e propria esposizione è dovuta infatti agli elettroni secondari responsabili della rottura delle catene polimeriche del *resist*. Essi sono generati a seguito degli urti che gli elettroni del fascio primario subiscono una volta che entrano in contatto col *resist*. Questi urti possono portare alla ionizzazione dell'atomo e alla conseguente emissione di elettroni secondari. La deflessione del fascio dovuta a questi eventi di *scattering* è tanto minore quanto maggiore è l'energia di quest'ultimo. In questo lavoro di tesi si è sempre usata energia pari a 30keV per ottenere la maggior risoluzione possibile. La quota parte di elettroni del fascio primario che ha energia sufficiente a penetrare il *resist* può essere scatterata anche a grande distanza provocando quindi l'esposizione di aree al di fuori del pattern originale. Man mano che gli elettroni penetrano nel materiale hanno più possibilità di subire eventi di *scattering* in direzione laterale (*forward scattering*); se l'angolo di deviazione supera i 90° si parla invece di *backscattered electrons* (schematizzato in figura 2.2), in questo caso gli elettroni non penetrano maggiormente nel materiale e comportano l'esposizione di aree al di là di quelle definite dallo *spot* del fascio.

Particolare attenzione bisogna avere quando i pattern da esporre presentano geometrie vicine tra loro, sia per i motivi sopra citati sia per il cosiddetto "effetto di prossimità", ossia un'ulteriore esposizione del resist dovuta a scattering elastico degli elettroni con nuclei pesanti che ne provocano la riflessione e che ha come effetto un allargamento del pattern rispetto a quello originale e una diminuzione del contrasto (differenza tra massima e minima intensità).

Il sistema di litografia elettronica presente nei laboratori L-NESS permette di eseguire anche la tecnica di microscopia mediante elettroni secondari (SEM), esso è stato opportunamente modificato montando un detector per elettroni secondari

permettendo quindi l'imaging dei campioni (la tecnica SEM verrà affrontata nel paragrafo riguardante la caratterizzazione dei campioni).

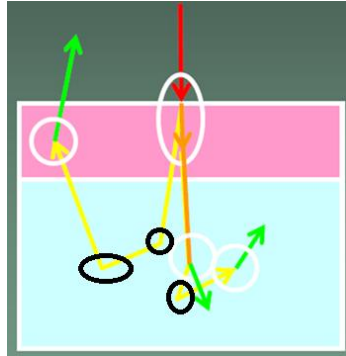


Figura 2.2

Schematizzazione degli urti subitizi dagli elettroni all'interno del materiale.

Evidenziati in bianco: *forward scattering*

in nero: *backward scattering*

Il SEM utilizzato in questo lavoro (Philips XL 30 S FEG) è equipaggiato con un cannone elettronico termico (*Field Emission Gun*) che monta una punta in tungsteno riscaldabile fino a 1800 gradi Kelvin e capace di generare un fascio elettronico per eccitazione termica. Questo viene poi focalizzato e indirizzato attraverso il cilindro Wehnelt e successivamente attraverso un'apertura nell'anodo verso un punto denominato di *cross-over*.

Il fascio passa poi attraverso un sistema di lenti elettroniche che ne riducono le dimensioni e viene proiettato sul campione. Attraverso un sistema di forze elettrostatiche o magnetiche esso può essere curvato e messo a fuoco. Anche la manipolazione del fascio nel piano xy avviene tramite deflessione elettromagnetica attraverso l'uso di opportune bobine disposte perpendicolarmente all'asse z . Naturalmente la deviazione del *beam* incide sulla dimensione dello *spot* e introduce delle aberrazioni.

Nel caso di geometrie complesse o ravvicinate tra loro una cosa della quale è necessario tenere conto è il blocco del fascio quando questo si trova al di fuori delle aree da esporre: a tale scopo si usa uno *shutter* meccanico (*beam blanker*) che funziona come un condensatore, deviando le cariche elettriche su una parete dello stesso.

Il fascio elettronico è inoltre soggetto a problemi di astigmatismo che tendono a far diventare lo *spot* da circolare a ellissoidale, a questo problema è possibile porre rimedio attraverso un ulteriore sistema di lenti montato sulla colonna e, grazie ad uno speciale “bersaglio” composto da piccole palline d’oro, è possibile verificare che l’astigmatismo venga eliminato (ossia utilizzando la tecnica SEM si va ad agire sul fascio in modo da avere un’immagine del bersaglio in cui le sfere d’oro hanno effettivamente forma circolare).

Una volta sistemato il fuoco e l’astigmatismo del fascio è possibile procedere alla vera e propria esposizione del resist. Il campione viene portato in prossimità della punta del microscopio muovendo lo *stage* lungo l’asse *z* (sperimentalmente la *work distance* adeguata risulta di circa 3,5mm).

Un parametro di cui è necessario prestare particolare attenzione nella progettazione del *layout* è la *dose* da utilizzare nell’esposizione. La *dose* è definita come quantità di carica elettronica per unità di superficie attraverso la relazione

$$D = \frac{Q}{s^2} = \frac{I\tau}{s^2} \quad (2.2)$$

dove *Q* rappresenta la carica elettrica, *s* lo *step size* (ossia il passo tra un punto di esposizione e il successivo), *I* è la corrente del fascio e τ il *Dwell time* (il tempo di esposizione per il singolo punto). La *dose* da utilizzare per ottimizzare il risultato dipende dal tipo di resist utilizzato. In figura 2.3 si vede l’andamento dello spessore del *resist* in funzione della *dose* utilizzata per l’esposizione nel caso di 3 diversi *resist* (A, B e C).

Il *resist* A ha un contrasto maggiore rispetto a B (entrambi di tipo positivo), C invece è di tipo negativo.

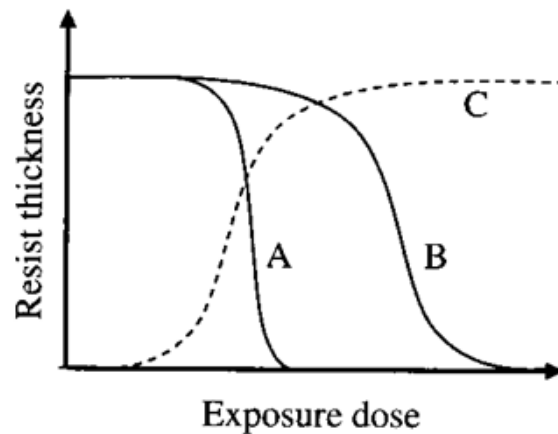


Figura 2.3

Andamento dello spessore del resist esposto in funzione della dose utilizzata.
 Resist A e B positivi (contrasto di A maggiore del contrasto di B)
 Resist C di tipo negativo

Il contrasto relativo ad un resist è definito come

$$C = \frac{1}{\log \frac{D_1}{D_0}} \quad (2.3)$$

dove, per un resist positivo, D_1 rappresenta la *dose* necessaria per ottenere uno spessore finale del resist nullo mentre D_0 rappresenta la *dose* di soglia alla quale il *resist* comincia ad essere impressionato, come raffigurato in figura 2.4.

In un resist perfetto $D_1=D_0$ e quindi $C=\infty$. Un "buon" contrasto solitamente è pari a 2, per il PMMA usato in questo lavoro $C=5-10$.

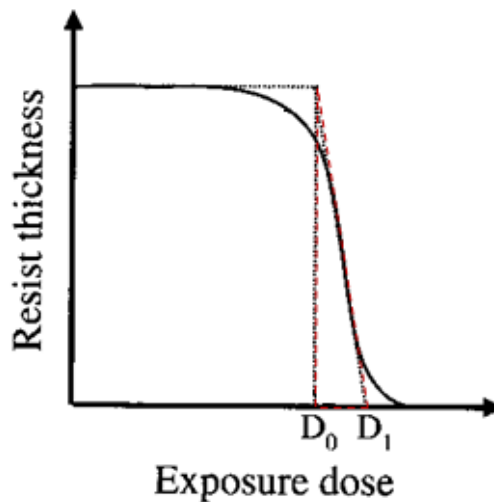


Figura 2.4

Schematizzazione della dose di soglia e della dose necessaria a impressionare interamente il resist

Un altro parametro importante per la scelta del *resist* è la sensibilità S definita come

$$S = \frac{1}{D_1} \quad (2.4)$$

Una volta terminata l'esposizione il *resist* residuo viene eliminato tramite lo sviluppo. Nel caso di resist positivo l'effetto è di rottura delle catene polimeriche quindi dopo lo sviluppo si otterranno dei solchi sul *resist* che riproducono esattamente la geometria definita tramite *software*. Il processo di esposizione di un campione è schematizzato in figura 2.5 che descrive anche il processo di *etching dry* (che verrà introdotto in seguito).

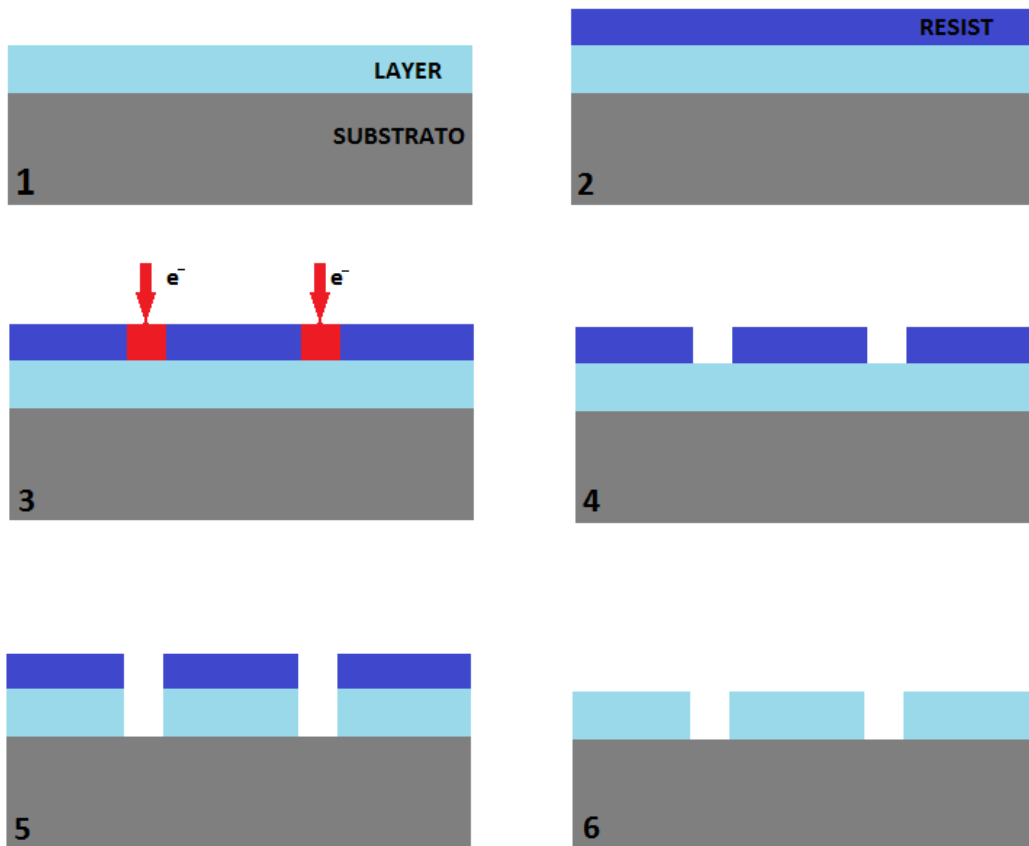


Figura 2.5

Schematizzazione del processo di esposizione di un resist tramite litografia elettronica

1. Substrato con layer cresciuto sopra
2. Deposizione del resist
3. Esposizione tramite fascio elettronico
4. Eliminazione del resist residuo tramite sviluppo
5. *Dry etching* per il trasferimento del pattern sul layer
6. Rimozione del *resist* tramite bagno caldo in acetone

2.1.2 Dry etching (RIE)

Il metodo utilizzato per trasferire sul *layer* (usando la notazione in figura 2.5) il *pattern* realizzato è la tecnica di *reactive ion etching* [15] (RIE). L'ingrediente fondamentale di questa tecnica è il plasma chimicamente reattivo che viene utilizzato per rimuovere le parti del *layer* non protette dal *resist* (scelto appositamente per resistere all'attacco del plasma). Si tratta quindi di un attacco selettivo in grado di riprodurre sul *layer* la geometria esposta.

Il design di un tipico sistema RIE prevede la presenza di due piatti paralleli presenti all'interno di una camera a vuoto cilindrica, nel piatto inferiore viene adagiato il campione dopo lo sviluppo. Il plasma viene generato mediante l'applicazione di un forte campo elettromagnetico a radio frequenze, la frequenza è in genere quella caratteristica di 13,56 *megahertz* e la potenza solitamente arriva a poche centinaia di *watt*. Il campo elettrico oscillante ionizza le molecole del gas strappando da esse elettroni, creando appunto il plasma. Ad ogni ciclo del campo, gli elettroni vengono accelerati, muovendosi su e giù nella camera; gli elettroni, muovendosi, colpiscono sia la parete superiore della camera sia il campione presente; se gli elettroni vengono assorbiti dalle pareti della camera da vuoto abbandonano il sistema, in quanto messo a terra, e non ne alterano quindi lo stato elettronico.

D'altra parte, gli elettroni strappati dal supporto del campione vanno a formare una carica negativa all'interno della camera, il plasma al contrario provoca la formazione di una piccola carica positiva (dovuta agli ioni del gas); a causa di questa differenza di potenziale gli ioni vengono accelerati nella direzione del campione e collidono con quest'ultimo. Questi ioni hanno la capacità di rimuovere gli atomi del campione tramite *sputtering*. Il processo descritto risulta anisotropo rispetto all'*etching wet* grazie al moto prettamente verticale degli ioni all'interno della camera.

All'interno della camera la pressione è generalmente tra i 10^{-1} e i 10^{-3} *torr* così da aumentare il libero cammino medio degli elettroni e di conseguenza aumentare l'energia cinetica e la probabilità di collisione con le molecole del gas garantendo un aumento della velocità di attacco.

Il processo fisico dello *sputtering* viene generalmente associato ad un processo di tipo chimico utilizzando gas contenenti alogeni; quest'ultimi, una volta ionizzati, diventano specie radicali molto reattive che attaccano la superficie del campione dando luogo ad un attacco selettivo e in grado di fornire un profilo isotropo. I prodotti della rimozione portano alla formazione di specie volatili o parzialmente volatili; queste ultime si ridepositano sulle pareti determinando la formazione di un film inibitore che funge da barriera protettiva contro le specie attive (radicali neutri) e ne impedisce l'azione di rimozione.

La velocità con cui avviene la reazione dipende dal flusso del gas reattivo in ingresso (regolabile dall'utente); esso rappresenta un parametro molto importante in quanto un flusso troppo veloce determina una riduzione di ioni generati (compensabile con un aumento della potenza) mentre un flusso troppo lento determina un ricambio di gas insufficiente e quindi riduce la velocità di attacco.

Altro parametro modificabile è la potenza del generatore di radio frequenze, maggiore potenza dà luogo a maggiore energia per gli elettroni e di conseguenza determina una maggiore probabilità di ionizzazione e maggior velocità di *etching*.

La temperatura all'interno della camera è mantenuta intorno ai 15-16 °C attraverso un sistema di raffreddamento ad acqua così da evitare di promuovere reazioni chimiche indesiderate. Viene di seguito riportato lo schema di una tipica camera RIE (figura 2.6).

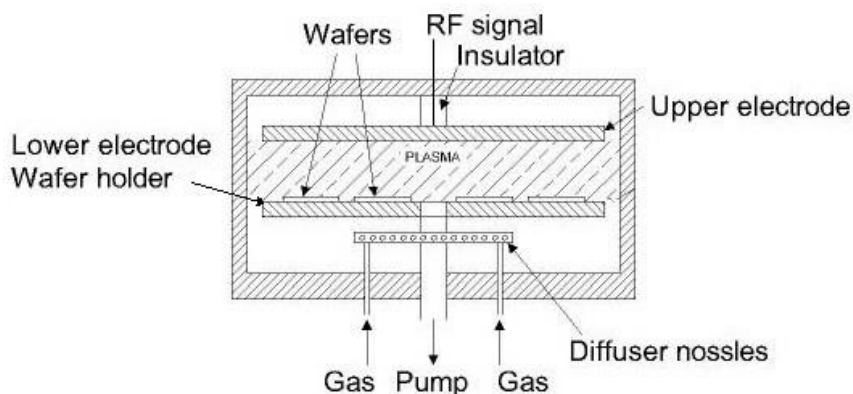


Figura 2.6
Schema di funzionamento di un sistema RIE

2.1.3 Wet etching

Il wet etching è una tecnica che prevede un attacco di tipo chimico in soluzione mirato alle parti della superficie non protette da maschere protettive (insensibili verso l'agente chimico usato). Esistono molte varianti di questa tecnica a seconda della tipologia di agente utilizzato, detto *etchant*. Generalmente i processi che sono coinvolti sono meno complessi rispetto a quelli richiesti dal dry etching e anche meno costosi.

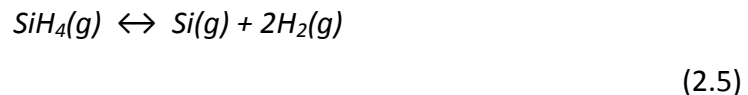
La maggior parte degli *etchants* realizzano un attacco isotropo, ossia non hanno direzioni preferenziali di attacco, esso è quindi rivolto ugualmente lungo tutte le direzioni possibili. Esistono tuttavia *wet etchants* che offrono diversi *etch rates* a seconda delle diverse direzioni cristallografiche dando luogo quindi ad un *etching* anisotropo.

In particolare per quanto riguarda il Si esistono diverse possibilità, ad esempio il KOH (etch rate selectivity 400 volte maggiore lungo i piani (100) piuttosto che lungo i piani (111)) o il *Tetramethylammonium hydroxide* (TMAH) (etch rate selectivity 37 volte maggiore lungo i piani (100) piuttosto che lungo gli (111)) che consentono di ottenere particolari geometrie (ad esempio quelle ricercate in questo lavoro) [16].

In genere è necessario mantenere in agitazione la soluzione così da mantenere uniforme l'*etch rate* e cercare di evitare la formazione di prodotti gassosi che possono essere causa di disuniformità nell'azione dell'attacco.

2.1.4 Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (LEPECVD)

Questo tipo di tecnica è utilizzata per la crescita epitassiale di *films* continui di SiGe [17] su substrato di Si, utilizzando come precursori i gas silano (SiH₄) e il germano (GeH₄) secondo le seguenti reazioni:



E' possibile inoltre dopare *p* o *n-type* il film cresciuto aggiungendo rispettivamente diobrano (B₂H₆) o fosfina (PH₃).

Nel sistema LEPECVD, a differenza di altre tecniche CVD, la velocità di crescita è indipendente dalla temperatura e permette di ottenere *rate* di crescita molto elevati, fino a 5nm/s per singolo elemento. Pur utilizzando elevate velocità di crescita, la qualità del materiale epitassiale cresciuto con questa tecnica è paragonabile a quella di tecniche MBE (*molecular beam epitaxy*) e PECVD (*plasma enhanced chemical vapour deposition*).

Riducendo l'efficienza del plasma è possibile ridurre il *rate* di crescita favorendo il controllo del processo, ciò significa che è possibile crescere strutture *strained* e *superlattice* con interfacce molto *sharp*. Nella camera di crescita messa a punto nei laboratori L-NESS, viene formato un plasma di ioni argon mediante una scarica ad arco a bassa tensione (<30V), in grado di generare un plasma ad energie sufficientemente basse (circa 10eV) tali da evitare il danneggiamento del wafer.

Attraverso l'uso di bobine di rame esterne alla camera, che generano un campo magnetico stabilizzatore, e da quattro elettromagneti posti ai lati della camera, il plasma viene stabilizzato e focalizzato sul substrato. Il campione è solitamente posto sopra un supporto di grafite che permette di regolarne la temperatura secondo le esigenze di crescita. L'intervallo di temperature possibili va dai 400 agli 800 °C.

2.2 Caratterizzazione dei campioni

2.2.1 Scanning electron microscope (SEM)

Il SEM è un microscopio che, sfruttando l'interazione tra un fascio elettronico e il campione sotto studio, permette di realizzare un *imaging* del campione con risoluzioni irraggiungibili con un microscopio ottico. Il microscopio utilizzato in questo passaggio è lo stesso che ha permesso l'esposizione del *pattern* (vedi 2.1.1) del quale si vuole verificare la riuscita.

Le problematiche riguardanti il fascio elettronico (focalizzazione e astigmatismo) sono le medesime descritte al punto 2.1.1; gli elettroni del fascio primario interagiscono col campione dando origine ad elettroni secondari (che si sommano agli elettroni *back scattered*).

Gli elettroni secondari vengono rilevati da un *secondary electrons detector* i cui *pixels* rilevano l'intensità di corrente incidente. L'informazione viene poi tradotta in un'immagine in scala di grigi che rappresenta la superficie del campione esaminato.

Differenti orientamenti delle superfici rispetto al detector producono diverse intensità rilevate mentre differenti materiali provocano contrasti differenti dato che i relativi reticoli ed atomi possono assorbire dagli elettroni incidenti quantità energetiche diverse a seconda della propria struttura cristallina. Queste differenze rendono possibile la discriminazione tra i dettagli delle superfici.

E' possibile realizzare un *imaging* della superficie vista dall'alto (*top view*) o ad inclinazione di 90° (*cross view*), variabile poi di altri 8° circa, dando così la possibilità di quantificare lo spessore (o la profondità) delle nanostrutture create. Il potere di risoluzione di un normale microscopio elettronico SEM a catodo di tungsteno si aggira intorno ai 5 nm, ma alcuni modelli arrivano a 1 nm. Il campione è sotto alto vuoto (10^{-5} Torr) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio.

2.2.2 Atomic force microscopy (AFM)

La microscopia a forza atomica (AFM) è una tecnica che permette l'analisi di strutture su scala nanometrica [18]. Essa sfrutta la forza interagente tra la superficie del campione e una punta molto sottile (sonda) montata su un microscopio ed è considerata una tecnica di *imaging* non invasiva. Facendo una scansione di una determinata area è possibile non solo avere un'immagine della superficie del campione, ma anche delle indicazioni sulla direzione z , ortogonale a questa. La risoluzione ottenibile dipende dalla dimensione della punta; a minori dimensioni corrisponde una risoluzione superiore in quanto aumenta la sensibilità alle variazioni delle forze a cui viene sottoposta, e permette la caratterizzazione di strutture e dettagli più fini.

Una vasta gamma di forze agiscono simultaneamente tra la punta e il campione, in base alla distanza reciproca tuttavia esistono alcune forze dominanti rispetto alle altre, una di queste è la forza di *Van der Waals* secondo la quale, a seconda della distanza a cui si trova la punta, l'interazione può essere di tipo attrattivo o di tipo repulsivo. Il tipo di interazione tra la punta e il campione viene riportato in figura 2.7.

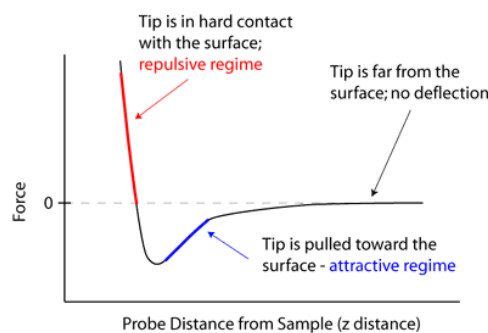


Figura 2.7
Andamento della forza di Van der Waals in funzione della distanza tra la punta e il campione

Essendo la punta molto sottile (diametro all'estremità $\approx 10\text{nm}$) l'interazione è confinata all'apice e ciò permette un'altissima risoluzione spaziale e la possibilità di operare a distanza molto ravvicinata (pochi nm) dal campione.

Nella modalità cosiddetta *contact* la punta viene stabilizzata in una regione in cui predominano le forze di tipo repulsivo a causa delle interazioni a corto raggio tra le nubi elettroniche degli atomi della tip e quelli del campione.

Essendo la distanza tra punta e campione estremamente piccola è necessario disporre di un adeguato sistema di controllo che mantenga costante questo gap durante tutto il periodo della scansione. L'entità dell'interazione è misurata attraverso una precisa mappatura dei movimenti del *cantilever* (alla cui estremità si trova la punta): un fascio laser, riflesso dal retro del cantilever, viene diretto verso un fotodiodo quadripartito che, in base alla deflessione del *cantilever*, registra una differenza di potenziale tra il quadrante superiore ed inferiore (T-B) e tra il quadrante sinistro e il destro (L-R); all'inizio della misurazione lo spot è collocato con precisione al centro del detector. La modalità di scansione scelta varia a seconda del campione da esaminare, se esso è particolarmente delicato si fa uso della modalità *tapping* in cui la punta è forzata ad oscillare alla sua frequenza di risonanza.

Questa frequenza viene modificata dalle forze di contatto e di conseguenza l'ampiezza di oscillazione diminuisce (vedi appendice).

Tramite un modulo *lock-in*, a cui viene inviato sia il segnale di eccitazione del *cantilever* sia la misura dell'ampiezza, è possibile ricavare il segnale di ampiezza demodulato che, con un'opportuna elettronica, usato come feedback, rende possibile lo spostamento del campione lungo l'asse *Z* in modo da mantenere costante l'ampiezza di oscillazione, ottenendo così una mappa topografica del campione. In figura 2.8 è schematizzato il principio di funzionamento della modalità *tapping*. In figura 2.9 è schematizzato il sistema di misura dell'interazione che sfrutta la riflessione del fascio laser sul diodo quadripartito.

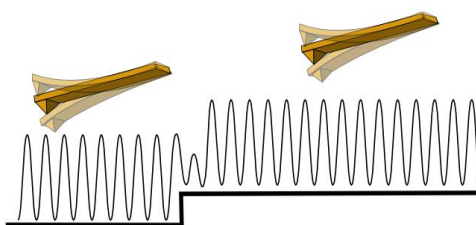


Figura 2.8

Schematizzazione della modalità *tapping*. L'ampiezza di oscillazione della punta viene mantenuta costante dal sistema che reagisce alla variazione dell'interazione punta-campione spostando quest'ultimo lungo l'asse *Z*.

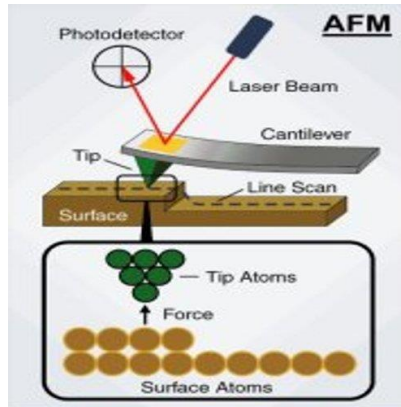


Figura 2.9

Schema di funzionamento di un microscopio a forza atomica, il fascio laser viene riflesso dal cantilever su un diodo quadripartito che, in base alla deflessione del cantilever, registra una differenza di potenziale tra i quadranti. Essa viene poi elaborata dal sistema che ricostruisce l'immagine del campione analizzato

In questo lavoro di tesi si è deciso di lavorare in modalità *tapping*. E' stata scelta questa tecnica di analisi in quanto, essendo la punta oscillante, il contatto con il campione è intermittente e ciò preserva l'integrità di quest'ultimo e della punta stessa.

In questo modo non si acquisisce solo un'informazione topografica ma anche un'immagine di fase che permette una risoluzione estremamente più alta in quanto basta che il primo atomo della punta entri in zona di contatto per far avvenire un salto di fase. La distanza punta campione quindi determina la risoluzione che non potrà essere ideale in quanto la punta, pur sottile, ha una dimensione finita e saranno comunque presenti forze agenti in direzioni diverse da quelle volute a disturbare la misurazione. Il microscopio deve essere montato su un supporto antivibrazionale per evitare errori nelle misure. Le immagini acquisite sono state elaborate tramite un *software* per la visualizzazione e l'analisi dei dati chiamato Gwyddion. Grazie ad esso è possibile effettuare delle operazioni di *smoothing* che consentono di aumentare il rapporto segnale-rumore affinché le misurazioni siano maggiormente coerenti con quelle che sono le dimensioni delle strutture reali.

2.2.3 X-ray diffraction (XRD)

La principale applicazione sperimentale dei raggi X consiste nello studio della struttura cristallina della materia. In questo lavoro di tesi, l'utilizzo di questa tecnica, ha fornito indicazioni sulla composizione della lega SiGe e il suo grado di rilassamento (β).

Per le misure *X-RAY Diffraction* ci si è avvalsi di un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO MRD, in cui un fascio di raggi X generato da una sorgente in rame passa attraverso un monocromatore in Ge(220) che seleziona il fascio Cu $K\alpha_1$ ($\lambda=0,154\text{nm}$); un attenuatore automatico può essere utilizzato per aumentare il range di misura e proteggere il detector.

Il fascio di raggi X paralleli e monocromatici incide sul campione, il raggio diffratto viene poi fatto passare per un cristallo analizzatore per diffrattogrammi omega-2teta ad alta risoluzione e mappature dello spazio reciproco, l'analizzatore raccoglie le informazioni e le trasforma in segnali elettrici elaborabili dal computer. Il portacampioni permette l'analisi di campioni di dimensioni ridotte attraverso l'uso di fermi magnetici. Generalmente le misure effettuate sui campioni utilizzati in questa tesi sono state realizzate attorno i picchi Bragg (004) e (224), ovvero i picchi relativi a riflessione simmetrica e antisimmetrica.

Viene riportata in figura 2.10 l'immagine della camera XRD presente nei laboratori L-NESS utilizzata in questo lavoro di tesi.

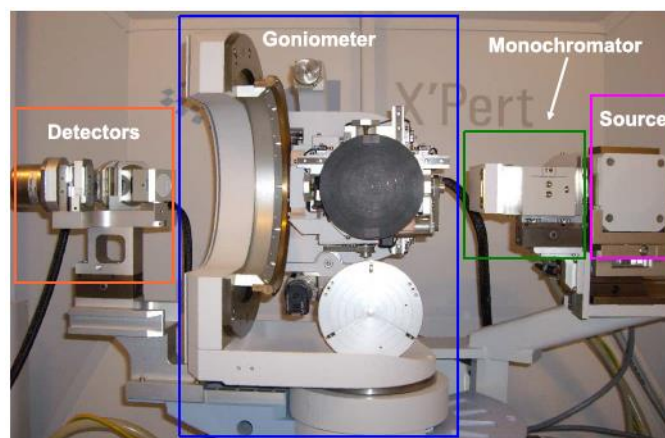


Figura 2.10
Immagine del sistema XRD presente nei laboratori L-NESS

Capitolo 3 - Nanofabbricazione

In questo capitolo verranno descritti i vari passaggi che hanno portato alla realizzazione dei campioni studiati in questa tesi. Particolare importanza verrà data ai dettagli sperimentali delle singole tecniche effettuate sui campioni.

In sintesi verranno descritti i seguenti passaggi:

- pulizia dei campioni;
- deposizione del resist;
- esposizione mediante EBL;
- sviluppo del campione litografato;
- trasferimento del pattern sulla maschera mediante *dry etching*: RIE;
- attacco chimico del substrato di Si e rimozione della maschera tramite *wet etching*;
- caratterizzazione pre-crescita mediante SEM;
- *cleaning* pre-crescita;
- crescita film di SiGe mediante LEPECVD.

3.1 Pulizia dei campioni

Il substrato di partenza utilizzato per i campioni di questa tesi è composto da un *wafer* di Si(001) coperto da uno strato di nitruro di silicio (Si_3N_4) di spessore di 100nm che funge da maschera per i successivi attacchi *dry* e *wet*.

Il *wafer* di silicio viene tagliato mediante l'uso di un laser in campioni aventi le dimensioni di $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$; si è scelto di acquistare il *wafer* già tagliato, questo perché la successiva crescita epitassiale di un film di SiGe determina la necessità che il

campione abbia una dimensione ben determinata per poter essere caricato nella camera per la LEPECVD. Una tale precisione di taglio non sarebbe possibile eseguendolo manualmente facendo uso di una punta diamantata. Le orientazioni cristallografiche del *wafer* sono illustrate in figura 3.1 e corrispondono a quelle di ogni campione usato. Le direzioni cristallografiche (indicate con notazione $\langle j k l \rangle$ dove j , k e l sono le basi dei vettori che descrivono il reticolo reciproco) sono linee fittizie che collegano i nodi (atomi, ioni, o molecole) di un cristallo. Similmente, i piani cristallografici (descritti con notazione $(j k l)$) sono piani fittizi che collegano i nodi. Alcune direzioni e piani hanno una densità di nodi maggiore; questi piani più densi influenzano il comportamento di un cristallo.

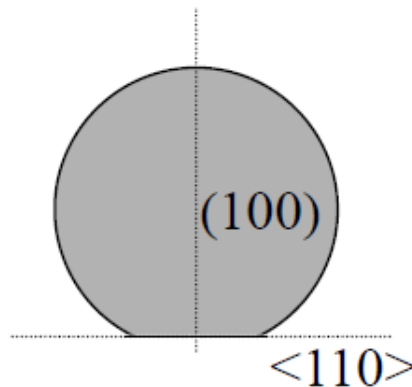


Figura 3.1

Orientamento cristallografico nel wafer utilizzato
 Tra parentesi () viene indicato il piano cristallografico
 mentre tra parentesi < > la direzione cristallografica, descritta tramite gli indici di Miller.

I campioni prelevati necessitano un trattamento di pulizia [19]: essi vengono messi in bagno caldo in una soluzione di *n-ethyl-2-pyrrolidone* (C_5H_9NO) per circa 10 minuti con utilizzo di ultrasuoni a bassa potenza per favorire la sua azione di solvente di materiali organici, capace di garantire un primo livello di pulizia. Lo stesso procedimento viene poi ripetuto in una soluzione di acetone (C_3H_6O) per altri 10 minuti, per un livello più fine di pulizia. Infine i campioni vengono immersi in isopropanolo ($CH_3CH(OH)CH_3$) a temperatura ambiente per circa 5 minuti e successivamente asciugati con un getto di azoto (N_2).

La procedura di pulizia, come anche la deposizione del *resist*, lo sviluppo e l'attacco *wet* sono stati svolti in una camera bianca di classe 1000.

3.2 Deposizione del resist

La scelta del resist è fondamentale quando si deve effettuare litografia elettronica. Nel caso di questa tesi si è scelto il PMMA (polimetilmetacrilato), un resist positivo a materiale polimerico che, se esposto al fascio elettronico, presenta una diminuzione della densità dovuta alla rottura delle catene polimeriche [20]. Questo particolare materiale presenta ottime proprietà di adesione alle superfici, insensibilità verso la luce bianca e elevata risoluzione [21]. Esso viene venduto diluito in clorobenzene (C_6H_5Cl) in varie concentrazioni e con vari pesi molecolari. A seconda della concentrazione usata questo presenta una sensibilità differente all'esposizione di fasci elettronici. A concentrazioni superiori corrisponde una minore resistenza al fascio, per questo motivo sono stati depositi due strati di PMMA, uno con una concentrazione del 3,5% seguito da uno con concentrazione del 1,5% che offre quindi maggiore resistenza al fascio ed evita che gli elettroni *back-scattered* esponano aree diverse da quelle volute.

La deposizione avviene per *spin coating*: il campione viene fissato sul portacampioni attraverso l'uso di un *carbon tape* per assicurarne l'adesione, utilizzando una pipetta sterile si fa gocciolare il *resist* sul campione facendo attenzione a ricoprire l'intera area in maniera omogenea. Il portacampione viene quindi fatto ruotare accelerando fino a raggiungere i 3000rpm (mantenuti per 10 secondi) che garantiscono una distribuzione uniforme sulla superficie e l'espulsione dell'eccesso di *resist*. Successivamente il sistema accelera fino a raggiungere gli 8000rpm (mantenuti per 30 secondi) permettendo così di provocare l'evaporazione del solvente e di raggiungere uno spessore uniforme calcolabile empiricamente tramite l'equazione 3.1:

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

dove t indica lo spessore del *resist* deposto, C la concentrazione del *resist*, η la viscosità e ω la velocità di rotazione. K , α , β e γ sono invece costanti di calibrazione. Lo spessore del *resist* deposto nel primo passaggio (concentrazione al 3,5%) risulta dell'ordine di 120nm.

Una volta terminata la procedura di *spin coating* il campione necessita di un trattamento termico in forno alla temperatura di 160°C per 60 minuti con lo scopo di migliorare l'adesione del *resist* al substrato e per rimuovere le tracce di solvente. Una volta tolto il campione dal forno si può procedere con la deposizione del secondo strato ripetendo tutti i passaggi descritti finora. Lo spessore risultante dalla seconda deposizione risulta di circa 80nm. In totale quindi lo spessore del *resist* deposto sul campione risulta di circa 200nm.

3.3 Esposizione

Dopo la deposizione del *resist* il campione viene inciso, in un angolo, con una sottile punta metallica, questo viene fatto per identificare il campione a occhio nudo ma anche per fornire la possibilità di mettere a fuoco il fascio elettronico con maggior facilità, sfruttando la differenza di contrasto sullo *scratch* eseguito.

Il campione viene quindi adagiato su un *carbon tape* per evitare che si muova e inserito nella camera del SEM dove, una volta raggiunto un adeguato livello di vuoto, verrà esposto al fascio elettronico. La pressione richiesta all'interno della colonna per la generazione del fascio è di approssimativamente 10^{-9} mbar, mentre la camera contenente il campione viene portata alla pressione di 10^{-5} mbar. Per le esposizioni è sempre stata utilizzata un'energia del fascio elettronico di 30keV per ottenere la maggior risoluzione possibile.

Il controllo del sistema è affidato ad un software della Raith GmbH, anche il *layout* viene progettato via software tramite il programma Elphy Quantum. Il primo passo nella realizzazione del *layout* è la definizione del *write field* (WF) ossia del campo di scrittura all'interno del quale vengono inserite le geometrie. Durante l'esposizione il

sistema suddivide la superficie delimitata dal WF in celle di dimensione variabile e dipendente dallo *step size* (grandezza della cella elementare in cui il WF viene suddiviso) impostato dall'utente, il sistema poi scansiona l'area e impressiona il resist quando il fascio si trova in corrispondenza di una cella facente parte della geometria mentre aziona il *beam blanker* quando la cella in oggetto non ne fa parte. E' possibile, sempre all'interno del programma, definire più *layers* ("piani" di scrittura contenenti parte del *layout* che verrà esposto con le medesime modalità) con caratteristiche diverse ad esempio WF, *step size*, *dose*, *spot* del fascio ecc. I diversi *layers* definiti verranno esposti in momenti differenti, permettendo al sistema di variare i parametri tra uno e l'altro. Questo permette di ridurre i tempi di esposizione in quanto ad esempio i *marker* (utilizzati per l'individuazione della geometria nelle analisi successive), che necessitano di minor precisione rispetto alle strutture di interesse, possono essere esposti con *spot* e *step size* maggiori mentre le strutture più piccole, che costituiscono l'oggetto di analisi, possono essere eseguite con maggior accuratezza. Un passo e uno *spot* molto grandi permettono una velocità di esposizione maggiore a discapito della risoluzione.

Per i campioni realizzati sono stati utilizzati 3 WF differenti, 2 più esterni contenenti i *marker* (rispettivamente di $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ quello esterno e di $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ quello più interno) e uno contenente i *pit* (geometrie esposte) situato all'interno dei due *marker* e delle dimensioni di $25 \times 25 \mu\text{m}^2$. Le strutture vengono esposte grazie ad un file eseguibile che contiene le istruzioni relative a tutte le geometrie (molteplici geometrie vengono esposte su ogni campione). Una volta focalizzato il fascio in 3 punti del campione scelti per racchiudere un'area abbastanza grande da contenere tutte le geometrie a cui fa riferimento il file, il programma viene fatto partire e la gestione dell'esposizione risulta completamente computerizzata. Ad ogni geometria esposta fa riferimento un file java che contiene tutte le informazioni necessarie al programma come il passo, la *dose*, la dimensione dello *spot* e il *layer* da esporre.

La focalizzazione del fascio avviene tramite l'esposizione di cosiddetti "*dot* di contaminazione", ossia si procede all'esposizione di un singolo punto del campione, se il fascio è a fuoco, il punto esposto sarà ben visibile e di forma tonda (tutto ciò una

volta messo appunto l'astigmatismo come descritto al paragrafo 2.1.1) mentre, in caso contrario, esso risulterà deformato e meno distinguibile, a questo punto risulta necessario rifocalizzare il fascio e procedere con un altro tentativo. Data la dimensione ridotta delle geometrie da esporre questo passaggio risulta di fondamentale importanza per la buona riuscita del processo. Per aumentare il contrasto del *resist* e quindi riuscire ad ottenere un *dot* ben distinguibile nella sua forma, il campione viene bagnato con dell'isopropanolo e asciugato con un getto di azoto immediatamente prima essere posizionato all'interno della camera del sistema EBL. Per evitare l'esposizione di aree vaste del campione, l'esposizione dei *dot* viene effettuata con lo *spot* del fascio minimo ($\approx 1\text{nm}$) e con una magnificazione di 100000X. Una volta ottenuto un *dot* ben definito, le impostazioni vengono salvate e il sistema ricorda la posizione precisa dello *stage* che garantisce il fuoco in quel punto.

Sono state realizzate geometrie con tecniche diverse: *area dose* e *linea dose*. Nel metodo *area dose* l'area interessata dall'esposizione viene suddivisa in tanti sottoriquadri in base al passo scelto. In ognuno di questi, la carica viene fornita esponendo la superficie al fascio per un certo intervallo di tempo (*dwell time*, vedi paragrafo 2.1.1), calcolato dal sistema, in maniera tale che tutto il sottoriquadro venga contaminato ma che nel complesso la zona contaminata non esca dal perimetro della struttura. La definizione dell'esposizione dipende dallo spot e dal passo utilizzato: minore è il valore di entrambi i parametri, maggiore è la risoluzione, infatti suddividendo l'area in numero maggiore di punti molto ravvicinati è possibile distribuire meglio la carica sulla superficie. In figura 3.2 è possibile vedere un esempio dell'effetto di due diversi *step size*: nel caso (a), corrispondente ad uno *step size* minore, la distribuzione della carica sulla superficie avviene in modo più accurato mentre nel caso (b), corrispondente ad uno *step size* maggiore, il risultato è di minor precisione.

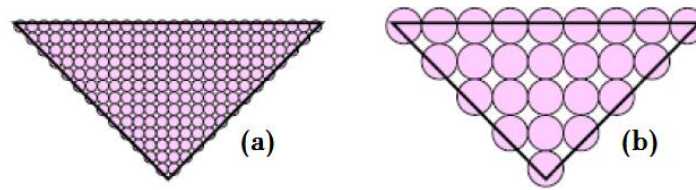


Figura 3.2

Schema dell'effetto dello step size sull'esposizione mediante la tecnica di area dose. Con uno step ridotto (a), la distribuzione della carica sulla superficie avviene in modo più dettagliato che con uno step più grande (b).

Mediante la tecnica di *linea dose* l'esposizione avviene come una sequenza di punti, generalmente viene usata per esposizioni su piccola scala, questa necessita di una *dose* minore e garantisce strutture più fini. Per le geometrie esposte con linea dose sono stati utilizzati generalmente uno *spot size* di 1nm, uno *step size* di 2nm, mentre per i marker uno *spot size* di 4nm e uno *step size* di 4nm.

La geometria esposta consiste in una matrice di *pits* di forma tonda racchiusa da dei *marker*, a diverse geometrie corrispondono diversi periodi della matrice e diversa grandezza dei *pits*. Come descritto precedentemente, il *layer* che contiene la matrice è quello che fa riferimento al WF minore. In figura 3.3 è schematizzato un esempio di matrice di *pits* litografata all'interno del WF da $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ dove a rappresenta il periodo.

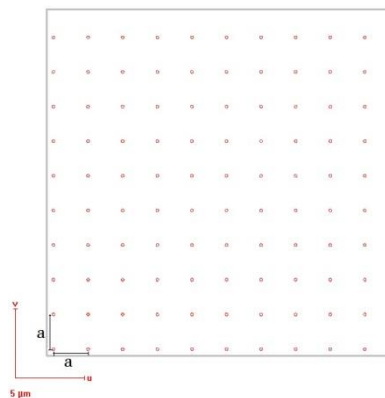


Figura 3.3

Schema rappresentante la matrice di pits litografati. L'area della matrice è racchiusa in un WF quadrato di lato $25 \mu\text{m}$. La distanza tra i pit (a) varia nelle diverse geometrie.

Al fine di tentare un maggior numero di combinazioni, variando parametri come il periodo, la larghezza dei *pit* e la tecnica di esposizione, su uno stesso campione sono

state esposte più geometrie. A seguito di un'unica crescita di SiGe si avrà quindi la possibilità di testare l'efficacia del *pattern* in diverse condizioni.

In figura 3.4 è visibile lo schema relativo alla disposizione delle geometrie esposte su un campione, esse differiscono per tecnica di esposizione (geometrie disposte orizzontalmente esposte tramite la tecnica di "area dose", geometrie disposte verticalmente tramite tecnica "linea dose") e per periodo dei *pits* litografati.

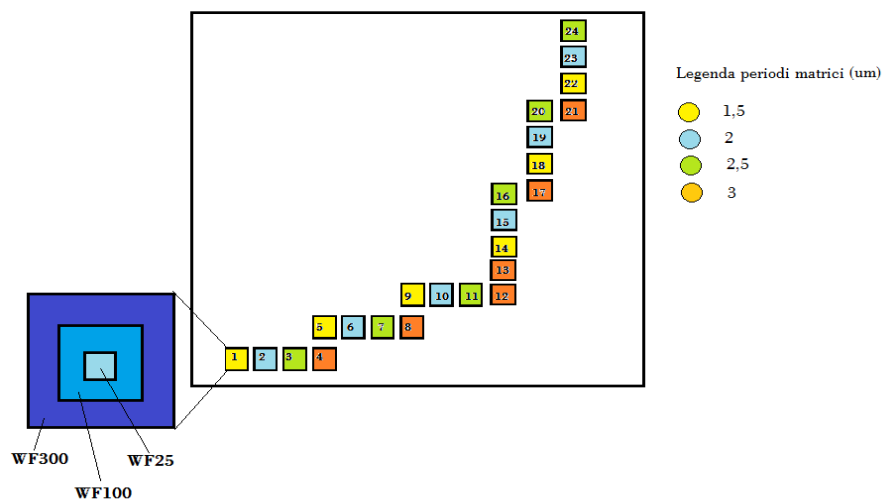


Figura 3.4

Schema esemplificativo della disposizione delle geometrie esposte sul campione. Esse differiscono per tecnica di esposizione e per periodo dei *pits* litografati. Geometrie disposte orizzontalmente esposte tramite "area dose", geometrie disposte verticalmente tramite "linea dose". In figura è presente la legenda relativa ai periodi delle matrici per ogni geometria.

3.4 Sviluppo

Una volta terminata l'esposizione il campione viene riportato nella camera bianca e sottoposto al processo di sviluppo atto a rimuovere il PMMA esposto che risulta più solubile a causa della rottura delle catene polimeriche. La soluzione usata per lo sviluppo del *resist* positivo è composta da *methyl-isobutyl-ketone* (MIBK - $C_6H_{12}O$) e da isopropanolo (IPA) in rapporto 1 : 3 (5ml di MIBK uniti a 15ml di IPA). L'uso del MIBK diluito permette di ottenere contorni più precisi nelle geometrie "scavate". Il campione viene immerso in questa soluzione e mantenuto in agitazione per 1 minuto e 30

secondi, successivamente viene immerso in una soluzione di solo IPA dove viene mantenuto in agitazione per un ulteriore minuto. La funzione dell'IPA è quella di *stopper*, ossia impedisce uno sviluppo eccessivo e di conseguenza una modifica delle geometrie esposte. Il campione viene poi asciugato con un getto di azoto e osservato al microscopio ottico per verificare la corretta riuscita dell'esposizione.

I campioni realizzati per questa tesi vengono osservati in *dark field* in quanto le piccole geometrie tonde non sono osservabili con il comunemente usato *bright field*. Con questa tecnica si ricostruisce l'immagine grazie alla luce scatterata dal campione in quanto quella trasmessa non viene raccolta dalle lenti; essa permette un maggior contrasto e la possibilità di individuare le geometrie esposte.

3.5 Reactive ion etching (RIE)

Una volta rimosso il *resist* dalle aree esposte il campione viene sottoposto ad un attacco *dry* tramite la tecnica di *reactive ion etching* [22].

Il sistema usato permette il posizionamento del campione all'interno di una camera circolare all'interno della quale viene fatto il vuoto grazie all'ausilio di una pompa rotativa e di un *booster*. Prima del vero e proprio attacco del campione viene effettuata una prova su un *wafer* per testare la stabilità del plasma durante l'attacco. Il sistema usato permette l'uso di gas diversi; connessi alla macchina RIE ci sono infatti 3 bombole: metano tetrafluoruro (CF_4), esafluoruro di zolfo (SF_6) e ossigeno (O_2). Il gas usato in questo lavoro è il CF_4 e quindi, prima di procedere al vero e proprio attacco, è necessario pulire le linee di accesso del gas per essere certi di usare solo questo dei tre e non avere di conseguenza un *etch rate* alterato da altri gas. Il controllo dell'afflusso di gas in camera è regolato da tre *mass flow controller* con un *range* che va da 1 a 999sccm. Per i campioni realizzati è stato utilizzato un flusso pari a 250sccm che garantisce l'*etching* della maschera di silicio nitruro in un tempo di attacco pari a 2 minuti e 53 secondi.

Una volta effettuata la prova si posiziona il campione nell'elettrodo negativo all'interno della camera che si trova ad una temperatura di 16°C mantenuta costante grazie ad un raffreddamento ad acqua. La pressione interna alla camera viene quindi portata ad un valore dell'ordine dei 10^{-4} torr, successivamente il gas viene immesso tramite una valvola e, una volta stabilizzati flusso e pressione interna, viene azionato il generatore a radio frequenze. La potenza utilizzata durante l'attacco di questi campioni è 50 watt.

Tra due attacchi successivi è possibile che la temperatura dell'elettrodo cambi (l'elettrodo si scalda durante il processo) e ciò incide sull'*etch rate*. Nonostante l'attenzione prestata nella pulizia delle linee e nel controllo della temperatura, una leggera variazione dei profili delle geometrie è sempre presente; tuttavia essa non ha rappresentato un grosso problema per i campioni realizzati. Una volta terminato il processo, il campione viene portato in camera bianca e immerso in acetone in bagno caldo per circa 10-15 minuti con l'ausilio di ultrasuoni a bassa potenza, questo per rimuovere il *resist* presente nel campione. Infine il campione viene risciacquato in IPA e asciugato con un getto di azoto.

Al termine di questo passaggio il *pattern* esposto risulta trasferito nella maschera di silicio nitruro.

3.6 Wet etching

3.6.1 TMAH

Una volta eliminato il *resist* dal campione questo viene sottoposto all'attacco *wet* che avrà come effetto l'*etching* del Si e la creazione delle piramidi rovesciate. La soluzione utilizzata è composta da *Tetramethylammonium hydroxide* (TMAH) [6,7,16] e acqua deionizzata in rapporto 3 : 4. Il ruolo dell'acqua deionizzata è quello di *stopper* che assicura una miglior definizione delle geometrie. Il TMAH appartiene alla famiglia dei

quaternary ammonium hydroxide (QAH) ed è comunemente usato per l'*etching* anisotropo del Si, la tipica temperatura di utilizzo va dai 80 ai 90 °C.

Nel silicio, a diversi piani cristallini corrisponde un diverso *etch rate* e in particolare esso è maggiore verso i piani (100) e minore verso i piani (111) che vengono considerati gli "*stop planes*". Nel caso del TMAH l'attacco lungo i piani (100) risulta circa 37 volte più veloce rispetto a quello lungo i piani (111) [5]. In figura 3.5 viene riportato uno schema esemplificativo delle direzioni di attacco della soluzione utilizzata, come si vede la differenza di *etch rate* lungo i diversi piani dà luogo ad un profilo a tronco di piramide che, per adeguati tempi di attacco, produce le piramidi rovesciate ricercate in questo lavoro.

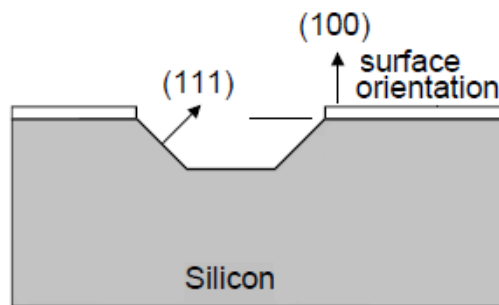


Figura 3.5

Direzioni di attacco del TMAH sul Si.
Il diverso *etch rate* verso diversi piani cristallini dà luogo ad una struttura scavata a forma di tronco di piramide.

La maschera di silicio nitruro, al contrario, risente di un attacco trascurabile e di conseguenza funge da protezione verso le aree del campione non esposte. Per garantire la creazione di piramidi aventi la base pari al lato della geometria esposta, il campione viene immerso per 6 minuti e 45 secondi ad una temperatura costantemente controllata e pari a 85 °C. Successivamente esso viene immerso in abbondante acqua deionizzata che blocca l'attacco del TMAH. Dopo diversi ricambi di acqua il campione viene asciugato con il consueto getto di azoto.

3.6.2 Acido fosforico

Il passo successivo nella nanofabbricazione dei campioni è la rimozione della maschera di silicio nitruro. Essa avviene tramite l'immersione del campione in acido fosforico (H_3PO_4) [6,7] ad alta temperatura (circa 180 °C). La selettività dell'acido è circa 30 volte superiore verso il nitruro piuttosto che verso il silicio e questo assicura la rimozione della maschera senza modificare le geometrie. Questo procedimento necessita della massima cautela in quanto l'acido ad una temperatura così alta è potenzialmente pericoloso per l'uomo. Guanti speciali anti-acido e pinzette in teflon sono necessarie a salvaguardare l'operatore e la strumentazione. Per assicurare la totale rimozione della maschera, il campione rimane immerso nell'acido per un tempo di 22 minuti, successivamente viene immerso in abbondante acqua deionizzata, che blocca la reazione di *etching*, e asciugato.

L'acido, una volta raffreddato, viene riposto in particolari contenitori e smaltito come rifiuto speciale. Entrambi gli attacchi *wet* sono stati effettuati sotto una cappa aspirante che garantisce l'eliminazione dei vapori dell'acido e del TMAH.

Il campione viene poi esaminato al microscopio ottico per verificare l'effettiva rimozione della maschera e la pulizia della superficie. Se la maschera risulta non completamente rimossa il campione subisce un'ulteriore immersione in acido, sfruttando la bassa selettività verso il silicio è possibile esporre il campione all'attacco per un tempo anche leggermente superiore a quello teorico necessario senza causare danni alle geometrie. Successivamente esso viene esaminato al microscopio elettronico per verificare, con maggiore potere di ingrandimento, il *pattern* realizzato. Se la superficie risulta sporca al microscopio ottico potrebbe impedire l'*imaging* del campione mediante la tecnica SEM, a volte è stata necessaria l'immersione in una soluzione di HF diluito in acqua che permette l'eliminazione dell'ossido eventualmente formatosi in superficie e di eventuali tracce organiche senza agire sul silicio.

In figura 3.6 viene proposto uno schema rappresentativo dei vari passaggi qui descritti e del loro effetto sul campione (immagine tratta da [23]). Il substrato di partenza è schematizzato al punto 1, su di esso viene spin-coatato il *resist* (punto 2) e

successivamente vien esposto tramite EBL. Al punto 3 si vede come il *resist*, dopo lo sviluppo, sia stato rimosso solo in corrispondenza delle aree esposte; successivamente, il *layout* viene trasferito alla maschera tramite RIE (punto 4) dopodiché il *resist* viene rimosso (punto 5) e il *layout* viene stavolta trasferito al substrato di Si tramite il *wet etching* col TMAH (punto 6). Infine, dopo la rimozione della maschera con l'acido fosforico, si ottiene il campione come schematizzato al punto 7. Come si vede, il risultato finale consiste in una matrice di piramidi rovesciate avente lo stesso periodo della matrice esposta tramite EBL.

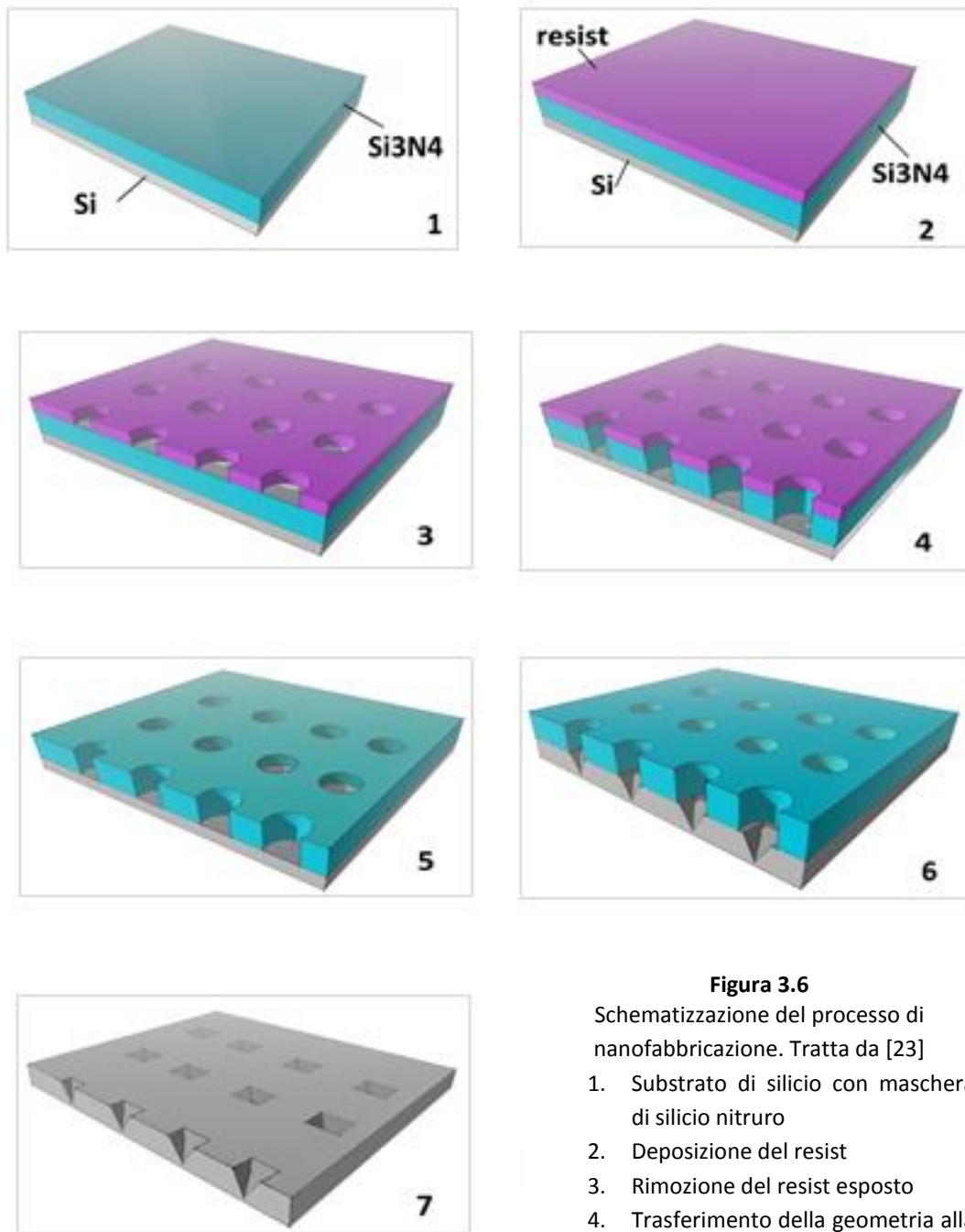


Figura 3.6

Schematizzazione del processo di nanofabbricazione. Tratta da [23]

1. Substrato di silicio con maschera di silicio nitruro
2. Deposizione del resist
3. Rimozione del resist esposto
4. Trasferimento della geometria alla maschera tramite RIE
5. Rimozione del resist
6. Attacco chimico tramite del silicio con TMAH
7. Rimozione della maschera tramite attacco chimico con acido fosforico

3.7 Caratterizzazione pre-crescita

Grazie all'uso del microscopio elettronico è stato possibile caratterizzare i campioni dopo la fase di nanofabbricazione e verificare la corretta riuscita dei vari attacchi effettuati.

Grazie al *software* che gestisce il microscopio è stato possibile effettuare una misurazione sulle geometrie presenti, verificando di aver esposto matrici con il corretto *pitch* e permettendo di ottimizzare i tempi di attacco adeguati per le varie soluzioni (ad esempio per ottenere una piramide etchata correttamente fino a far incontrare i piani (111)).

Un esempio di immagini SEM è visibile nelle figure 3.7 e 3.8, esse rappresentano matrici di piramidi con periodi crescenti da $1,5\mu\text{m}$ a $3\mu\text{m}$ a passi di $0,5\mu\text{m}$. Per ognuna delle geometrie esposte viene presa la misura della distanza tra la punta delle piramidi, la distanza tra le basi di due geometrie adiacenti e la misura della base della piramide stessa. Le misure prese soffrono di un errore dovuto alla discretizzazione dell'immagine in pixels, infatti, a seconda dell'ingrandimento, tenere conto di un pixel in più o in meno può determinare una variazione di qualche nanometro.

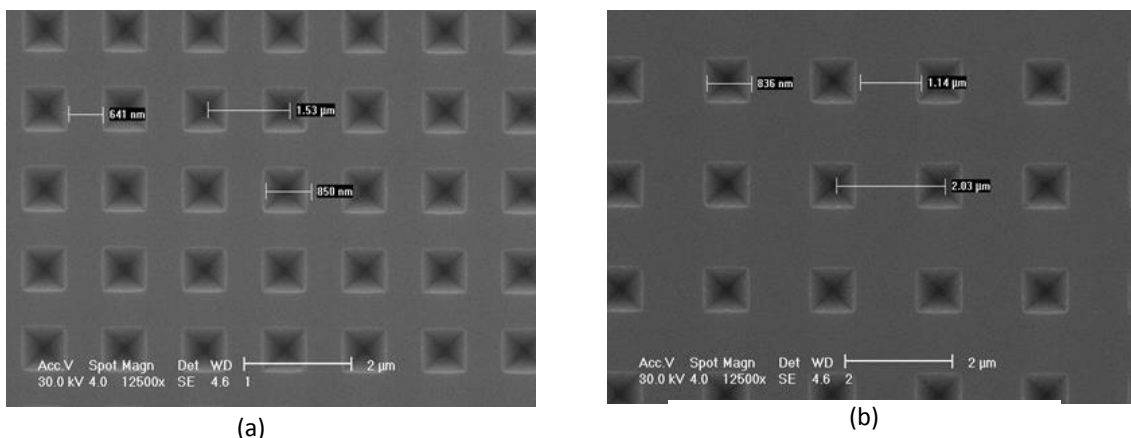


Figura 3.7

Immagini SEM relative alle geometrie con pitch di $1,5\mu\text{m}$ (a) e $2\mu\text{m}$ (b). In ogni immagine viene riportata la misura della base della piramide realizzata, la distanza tra i vertici e la distanza tra le basi di due piramidi adiacenti. Nel *databar* vengono visualizzate informazioni quali l'energia del fascio elettronico usato, lo *spot* del fascio e la magnificazione.

L'immagine della piramide rovesciata ben visibile fino alla sua punta dà la conferma della riuscita degli attacchi effettuati. La superficie risulta pulita e la distanza tra la punta delle piramidi corrisponde al *pitch* definito tramite litografia elettronica. Le immagini sono state realizzate ad un ingrandimento uguale per tutte e pari a 12500X per renderle confrontabili. Il risultato non cambia se si va a caratterizzare le strutture aventi *pitch* maggiori. Nel *databar* (informazioni riportate alla base dell'immagine) vengono visualizzate informazioni quali l'energia del fascio elettronico usato, lo *spot* del fascio e la magnificazione.

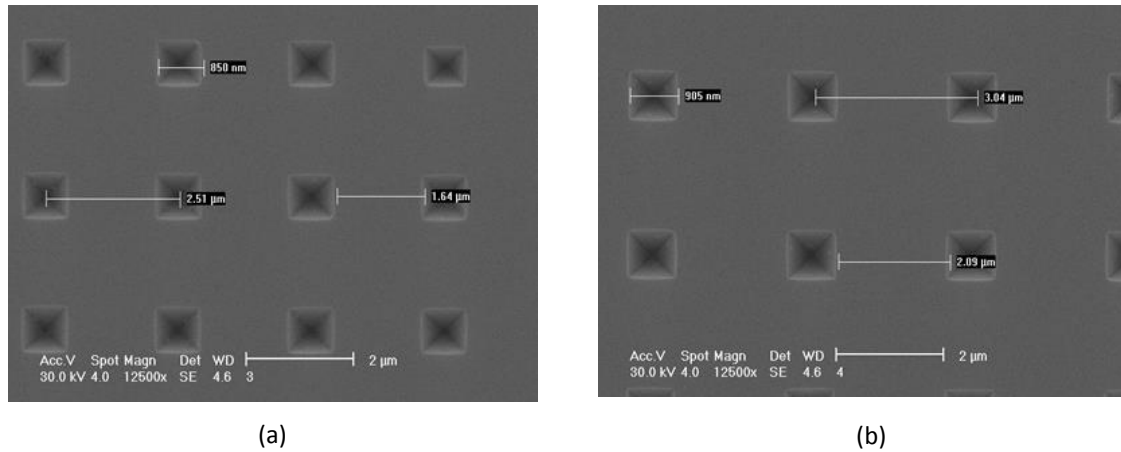


Figura 3.8

Immagini SEM relative alle geometrie con pitch di 2,5 μ m (a) e 3 μ m (b)
 In ogni immagine viene riportata la misura della base della piramide realizzata,
 la distanza tra i vertici e la distanza tra le basi di due piramidi adiacenti.
 Nel *databar* vengono visualizzate informazioni quali l'energia del fascio elettronico usato,
 lo *spot* del fascio e la magnificazione.

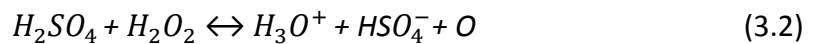
3.8 *Cleaning pre-crescita*

3.8.1 *Piranha solution*

La Piranha è una soluzione di acido solforico (H_2SO_4) e perossido di idrogeno (H_2O_2) usata per rimuovere residui organici dal substrato. La soluzione usata è composta da un rapporto 3 : 1 di acido e una soluzione al 30% di perossido di idrogeno. Essa deve

essere preparata con molta cura in quanto è una reazione esotermica e risulta estremamente corrosiva e ossidante. Il suo utilizzo presuppone che il campione sia già ragionevolmente pulito così da non causare reazioni violente. Una volta uniti i due componenti la temperatura può crescere anche fino a 120°C provocando la formazione di bolle che potrebbero danneggiare il campione, che perciò viene immerso dopo aver lasciato raffreddare la soluzione, che successivamente viene riscaldata lentamente. Il campione viene lasciato in immersione per un tempo dai 10 ai 40 minuti dopo i quali viene considerato pulito.

La reazione più importante che avviene in questa soluzione è la 3.2



che converte il perossido di idrogeno in un agente sufficientemente aggressivo da dissolvere i composti organici.

3.8.2 RCA clean

L' RCA è un processo standard di pulizia di wafer usato nell'industria dei semiconduttori [24] composto da 3 fasi:

- rimozione di contaminanti organici;
- rimozione del sottile *layer* di ossido sacrificale formatosi sulla superficie;
- rimozione di contaminazioni ioniche.

Il primo *step* consiste in immersione del campione in una soluzione di 5 parti di acqua deionizzata, 1 parte di idrossido di ammonio (NH_4OH) e 1 parte di perossido di idrogeno (H_2O_2). La soluzione viene riscaldata fino a raggiungere i 75/80 °C e il campione viene immerso per circa 10 minuti. Al termine del processo il campione risulta pulito da contaminazioni organiche e presenta un sottile strato di ossido sacrificale sulla superficie (circa 10 Angstrom). Il secondo *step* ha come risultato la

rimozione di questo sottile strato di ossido e consiste in una breve immersione in una soluzione di $HF + H_2O$ (in rapporto 1 : 50 o 1 : 100) a temperatura ambiente.

L'ultimo passaggio consiste in una soluzione composta da 5 parti di acqua deionizzata, una parte di HCL e una parte di perossido di idrogeno (H_2O_2) nella quale il campione viene immerso per circa 10 minuti (temperatura soluzione 75/80 °C). Questa ultima fase garantisce l'eliminazione di contaminazioni ioniche e lascia un sottile strato passivato che protegge la superficie da successive contaminazioni. Questo strato viene rimosso solo immediatamente prima di effettuare la crescita ripetendo il secondo passaggio qui descritto.

3.9 Crescita film SiGe

Grazie alla collaborazione col gruppo SiGe dei laboratori L-NESS e in particolare grazie al contributo del dott. Isella e del dott. Chrastina, sui campioni così preparati viene cresciuto un film continuo di SiGe mediante la tecnica di LEPECVD [17].

Grazie a questa tecnica sono stati preparati diversi campioni che differiscono in alcune caratteristiche come lo spessore del *film* cresciuto, la temperatura di crescita, la percentuale di Ge presente nella lega e il *growth rate*. La qualità assicurata da questa tecnica ha permesso la deposizione di film continui senza danneggiare la struttura del campione dando così la possibilità di uno studio sistematico dell'orientazione delle dislocazioni e del loro controllo al variare dei parametri citati.

Capitolo 4 - Risultati sperimentali

Si è dimostrato che la realizzazione un particolare *pattern*, composto da una matrice di piramidi rovesciate orientate sui piani (111) in un substrato di Si(001), agisca in maniera favorevole per quanto riguarda il controllo delle dislocazioni e, in particolare, come questo tipo di *pattern* determini l'introduzione di siti che fungono da trappole per le dislocazioni che nucleano durante la deposizione di un film continuo di SiGe sul campione [6,7].

Idealmente il risultato aspettato è la formazione di aree quadrate, aventi le dimensioni lineari pari alla distanza tra i *pits* litografati, completamente libere da dislocazioni e da *threading arms*; questo perché ci si aspetta uno stress disomogeneo introdotto dai *pits* che favorisce l'allineamento delle dislocazioni e il loro confinamento lungo le direzioni che congiungono gli angoli dei *pits* stessi [6,7].

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di ottimizzare questo effetto di controllo tramite lo studio di campioni differenti per alcune caratteristiche. Il risultato finale dipende naturalmente dalla riproducibilità di tutti i passaggi descritti nel capitolo 3 e questo non ha facilitato il processo di ottimizzazione.

In questo capitolo verranno proposti i risultati sperimentali ottenuti per i campioni realizzati, in particolare verrà dato spazio all'analisi all'interno e all'esterno del *pattern* litografato, indagando l'effetto del contenuto di Ge presente nel *film* cresciuto, l'effetto dell'incremento del periodo della matrice di piramidi e l'effetto della temperatura di crescita sulla capacità del *pattern* di fornire un controllo sulla nucleazione delle dislocazioni.

Oltre alle analisi AFM e XRD svolte all'interno dei laboratori L-NESS, grazie ad una collaborazione col gruppo di spettroscopia μ Raman del dott. Bonera (Università degli studi di Milano Bicocca), è stata possibile una caratterizzazione ottica dei campioni al

fine di fornire ulteriori informazioni sul grado di controllo delle dislocazioni e sul loro effetto nelle proprietà del *film*.

Inoltre, grazie ad una collaborazione con l'Istituto per la Microelettronica e Microsistemi (IMM) di Catania, è stato possibile effettuare un'analisi TEM (*transmission electron microscopy*) indagando la natura delle dislocazioni in zone al di fuori del *pattern* [25].

4.1 Controllo dislocazioni all'interno del pattern

4.1.1 Effetto del contenuto di Germanio nella lega

Il contenuto di germanio nella lega cresciuta risulta un fattore fondamentale per lo studio e l'ottimizzazione del controllo delle dislocazioni. Questo parametro infatti determina il rilassamento plastico della lega SiGe, a parità di spessore e temperatura. Poiché a concentrazioni diverse di Ge corrisponde un passo reticolare differente nel *film* cresciuto, il *mismatch* reticolare della lega, rispetto al substrato di Si, varia quindi a seconda del contenuto maggiore o minore di Ge. Questo determina una diversa energia accumulata nel *film* durante la crescita che porta (a parità di spessore cresciuto, di temperatura di crescita e di *growth rate*) ad una diversa densità di difetti. Passo iniziale quindi, per l'ottimizzazione del controllo di dislocazioni, è stato quello di valutare l'effetto del contenuto di Ge nella lega a parità di temperatura e *growth rate*. Utilizzando una temperatura di crescita di 650 °C e un *growth rate* di 0,38nm⁻¹ sono stati cresciuti campioni con differenti contenuti di Ge, mantenendo uno spessore costante della lega di circa 190nm. Questo spessore è ben superiore alla *critical thickness* riportata in letteratura che, per queste concentrazioni di Ge, risulta di 13-20nm [3]. Ciò è possibile in quanto la tecnica di crescita LEPECVD permette di disaccoppiare l'effetto della temperatura di crescita e del *growth rate* offrendo la possibilità di effettuare la crescita a temperature sufficientemente basse e *rates* elevati. Il risultato finale è quello di un ritardamento del rilassamento plastico [17].

Prima della lega viene sempre cresciuto un *buffer* di Si dello spessore di circa 35nm per migliorare l'interfaccia tra Si e SiGe al fine di ottenere una buona crescita epitassiale. Focalizzandoci, per ora, sul confinamento all'interno del pattern è possibile vedere in figura 4.1 come, nel caso di percentuale di Ge $X=12,6\%$, la densità di dislocazioni sia minore rispetto ai casi con quantità maggiori (figure 4.2 e 4.3). Questo è dovuto alla minore frazione di Ge presente e quindi al minor *mismatch* reticolare tra la lega e il *buffer* di Si. Tuttavia si vede come, nel caso di nucleazione di dislocazioni, il *pattern* realizzato induca un orientamento di queste lungo la direzione che congiunge gli angoli dei *pits*, come evidenziato dalle frecce in figura.

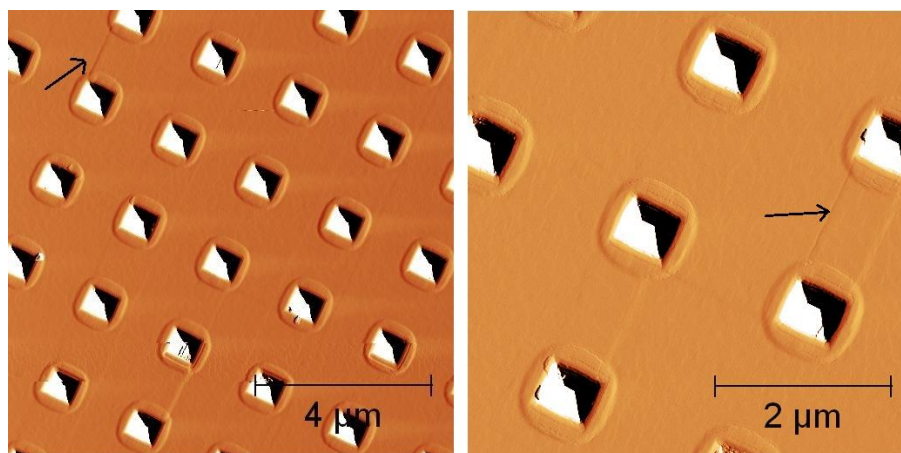


Figura 4.11

Immagine AFM campione 56791 con diversi livelli di magnificazione e appartenenti a diverse geometrie
 Spessore cresciuto 190nm
 $X=12,6\%$, $T=650^{\circ}\text{C}$, $\beta=29,1\%$, $\text{growth rate}=0,38\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$
 Rugosità superficiale $\approx 0,5\text{nm}$
 Le frecce indicano l'effetto di orientamento della dislocazione nucleata

Il passo successivo è stato lo studio di un campione sul quale è stata effettuata la crescita di un *film* con maggior concentrazione di Ge per testare l'efficacia del controllo in presenza di un numero maggiore di dislocazioni.

Aumentando il contenuto di Ge fino a $X=20,4\%$ si ottiene un *film* nel quale si ha una maggiore nucleazione di dislocazioni e la cosa è ben visibile in figura 4.2. In questo caso è meglio verificabile l'efficacia del *pattern* nell'orientamento preferenziale delle dislocazioni. Le dislocazioni risultano orientate lungo le direzioni aspettate e danno

luogo ad aree del campione *dislocations free* segno della capacità di ottenere un controllo su di esse.

Le piramidi realizzate fungono quindi da siti favorevoli per la terminazione delle dislocazioni e ne influenzano l'orientamento in accordo con i risultati già presenti in letteratura [6].

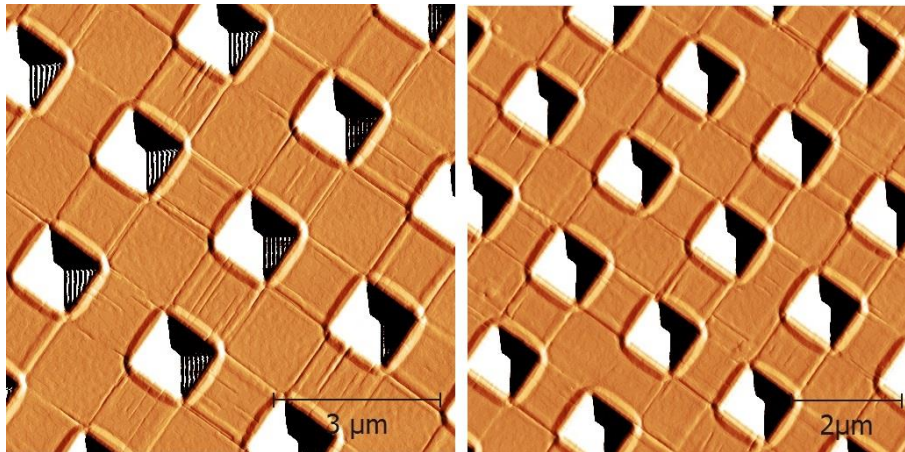


Figura 4.12

Immagini AFM campione 56788 con diversi livelli di magnificazione e appartenenti a diverse geometrie
Spessore cresciuto 190nm, X=20,4%, T=650°C, β =11,5%, growth rate=0,38nm⁻¹
Rugosità superficiale≈1nm.

Aumentando ulteriormente il contenuto di Ge, a parità di spessore e di *growth rate*, la densità delle dislocazioni nucleate aumenta ancora e rende inefficace il tentativo di controllo. Come visibile nell'immagine 4.3 i *pits* non rappresentano più gli unici siti favorevoli per la terminazione delle dislocazioni e ciò comporta la formazione casuale di esse nella lega. L'aumento del grado di rilassamento β associato ad una maggiore densità delle dislocazioni determina inoltre un incremento della rugosità superficiale. In particolare, la rugosità quadratica media, calcolata tramite il *software* Gwyddion, risulta essere di circa 1nm nel caso del campione 56791 (relativo alla figura 4.1), di circa 0,5nm nel caso del campione 56788 (relativo alla figura 4.2) e di circa 1,5nm nel caso del campione 56797 (relativo alla figura 4.3). All'interno di questo capitolo verrà dato spazio anche allo studio della rugosità superficiale in dipendenza del grado di rilassamento, considerando però campioni sui quali sono stati cresciuti film aventi all'incirca la stessa concentrazione di Ge ma diverso spessore (paragrafo 4.5).

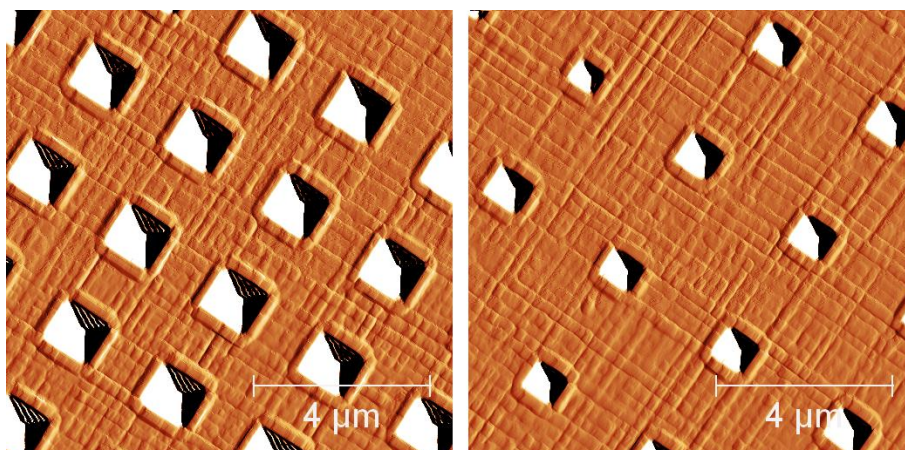


Figura 4.13

Immagini AFM campione 56797 appartenenti a diverse geometrie. Spessore cresciuto 190nm
 $X=30,6\%$, $T=650^{\circ}\text{C}$, $\beta=68,1\%$, $\text{growth rate}=0,38\text{nm s}^{-1}$
 Rugosità superficiale $\approx 1,5\text{nm}$.

4.1.2 Effetto del periodo dei pits

Dati i risultati appena esposti si è deciso di concentrarsi sullo studio di leghe con concentrazione di Ge intorno al 20% andando ad indagare l'effetto della spaziatura dei *pits*. Naturalmente l'effetto di confinamento risulta di maggior utilità tanto più l'area *dislocations free* risulta grande e permette quindi il suo utilizzo come substrato per eventuali rivelatori o nanodispositivi.

Come introdotto nel capitolo 3, su uno stesso campione sono state realizzate strutture aventi un periodo differente tra i *pits* litografati, ciò ha permesso lo studio dell'effetto del diverso *pattern* a parità di condizioni di lavorazione. Risulta infatti complesso, in questo ambito, riuscire a correlare i risultati ricavati da campioni diversi data la molteplicità di passaggi necessari alla loro realizzazione, ognuno dei quali è possibile causa di variazioni.

Concentrandoci sempre sul confinamento all'interno del *pattern*, in figura 4.4, si vede come aumentando progressivamente il periodo dei *pits* l'effetto di controllo non perda di efficacia.

La terminazione delle dislocazioni è localizzata principalmente agli angoli delle piramidi costituenti il *pattern* e la loro propagazione risulta orientata lungo le direttrici che congiungono i vertici della base di esse dando luogo ad aree, via via crescenti, prive di dislocazioni. Il periodo della matrice litografata varia da $1,5\mu\text{m}$ a $8\mu\text{m}$ a passi di $0,5\mu\text{m}$ (esempio in figura 4.4), i risultati non variano al variare della tecnica di esposizione usata nella fase di litografia elettronica (*are dose* e *linea dose*, vedi paragrafo 3.3)

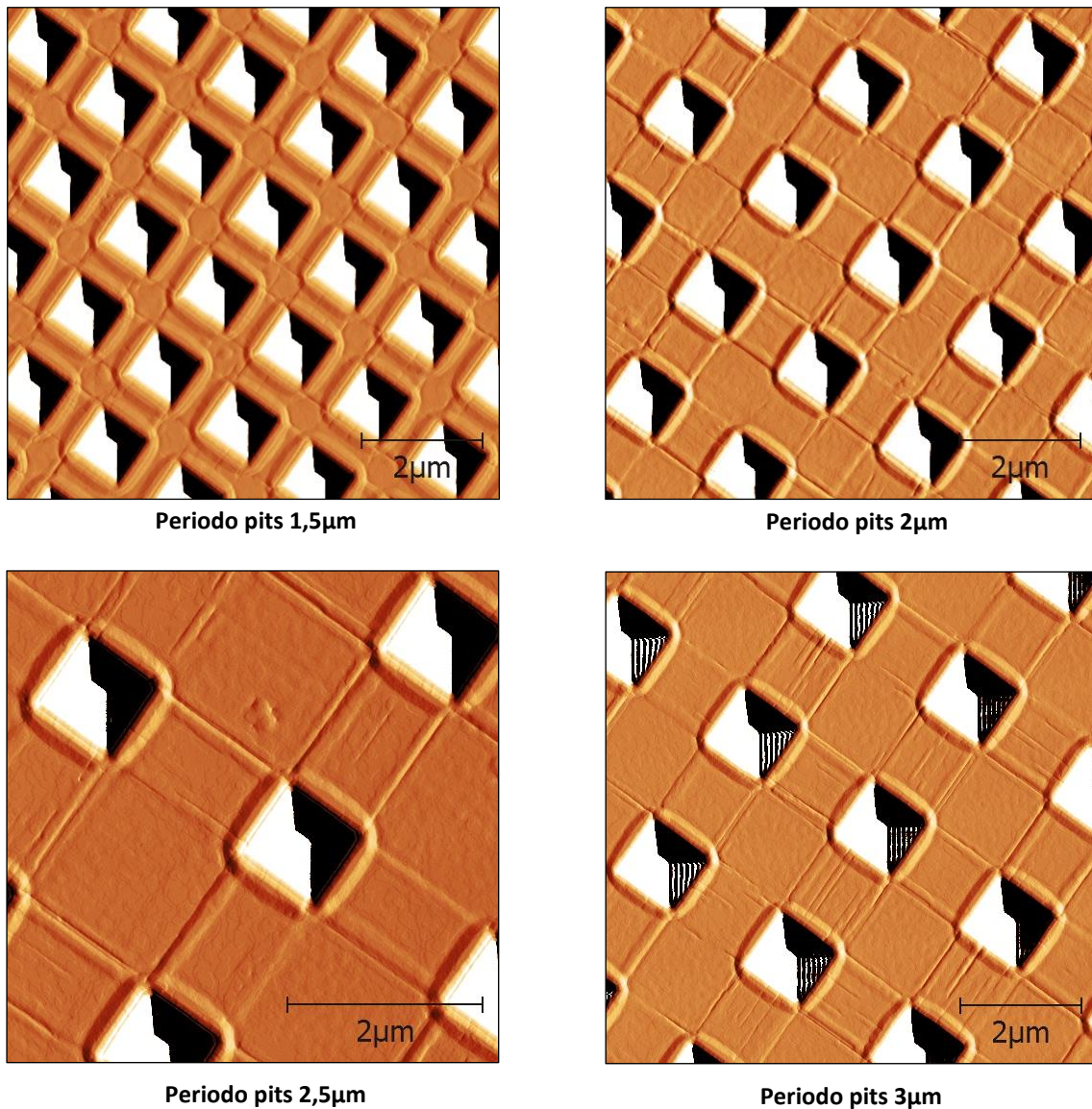


Figura 4.4

Immagine AFM campione 56788
 Spessore cresciuto 190nm
 $X=20,40\%$, $T=650^\circ\text{C}$, $\beta=11,50\%$, growth rate $0,38\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$
 Periodo pattern crescente da $1,5\mu\text{m}$ a $3\mu\text{m}$
 a passi di $0,5\mu\text{m}$.

4.1.3 Effetto della temperatura di crescita

La temperatura di crescita è un parametro estremamente importante nella realizzazione dei campioni, essa infatti influisce nella mobilità degli adatom e quindi nell'energia immagazzinata dal film in crescita. Risulta quindi determinante sia nel numero di dislocazioni sia nella rugosità superficiale del campione. Ad un aumento della temperatura ci si aspetta un maggior numero di dislocazioni in quanto a maggior temperatura corrisponde una maggior velocità di scorrimento e quindi una maggior possibilità di incrocio tra dislocazioni che ha come effetto la nucleazione di altre. Risulta interessante vedere se il *pattern* realizzato riesce o meno a determinarne il controllo.

A questo proposito sono stati realizzati dei campioni aventi le stesse caratteristiche del 56788 (a meno di imperfezioni dovute ai processi subiti) tranne che per la temperatura di crescita del film di SiGe che è stata portata a 550°C nel caso del 56783 e a 680°C nel caso del 56831 (dati riportati in tabella 4.1).

Dall'analisi XRD è possibile ottenere delle mappe dello spazio reciproco e importanti informazioni per quanto riguarda le proprietà del *film* cresciuto. In tabella 4.1 sono riportate le caratteristiche principali, ricavate dall'utilizzo di questa tecnica, dei campioni analizzati, lo spessore cresciuto (circa 190nm) e il growth rate (0,38 nms⁻¹) sono uguali in tutti i casi.

Sample	T _{growth}	X _{Ge}	β	ε	ε _⊥	σ (GPa)	t (nm)	gr (nms ⁻¹)
56783	550°C	19,97%	9,34%	-0,683%	0,5236%	-1,1791	190	0,38
56788	650°C	20,40%	11,50%	-0,682%	0,5223%	-1,1752	190	0,38
56831	680°C	20,86%	18,96%	-0,638%	0,4891%	-1,0995	190	0,38

Tabella 4.1

Tabella relativa ai campioni analizzati contenete informazioni riguardo la T di crescita, la composizione della lega (X), il grado di rilassamento (β), le componenti dello strain e dello sforzo sul piano (ε_{||} e σ_{||}), dello strain perpendicolare al piano (ε_⊥), lo spessore cresciuto (t) e il growth rate (gr).

L'effetto della temperatura è chiaramente visibile nel grado di rilassamento β , a temperatura maggiore corrisponde un maggior grado di rilassamento dovuto al maggior numero di dislocazioni presenti nel film. Ciò comporta inevitabilmente una diminuzione dello *stress* a cui il film è sottoposto.

Come visibile nell'immagine AFM riportata in figura 4.5, relativa al campione 56831, l'effetto di controllo indotto dal *pattern* realizzato risulta meno efficace nel caso di temperatura di crescita a 680°C. Il maggior numero di dislocazioni e la maggior energia del sistema fa sì che esse terminino anche non in corrispondenza dei *pits* e ciò porta ad aree *dislocations free* non possibili da controllare a priori. L'aumento della temperatura determina inoltre una maggiore rugosità superficiale nel campione che passa da circa 0,5nm (rms) nel caso del campione 56788 (cresciuto a 650°) a 1,2nm nel caso del 56831 (figura 4.5).

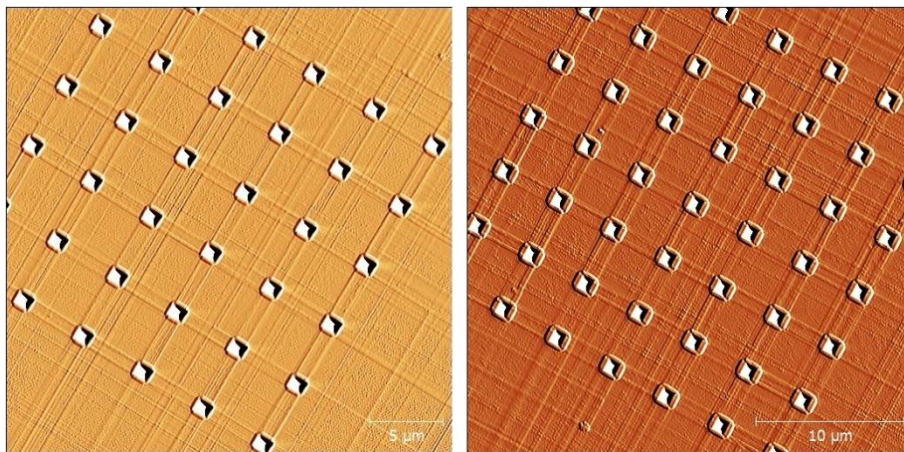


Figura 4.14

Immagini AFM campione 56831 con diversi livelli di magnificazione e appartenenti a diverse geometrie

Spessore cresciuto 190nm

$X=20,86\%$, $T=680^{\circ}\text{C}$, $\beta=18,96\%$, $\text{growth rate}=0,38\text{nms}^{-1}$

Rugosità superficiale $\approx 1,2\text{nm}$

Nel caso invece di temperatura di crescita di 550°C si ha, al contrario, una densità di dislocazioni minore, a parità delle altre condizioni, e ciò non permette di affrontare sistematicamente il confinamento indotto dal *pattern*.

In figura 4.6 viene proposta l'immagine della superficie del campione 56783 ricavata tramite AFM, si può vedere come nel caso qui analizzato non si possa definire l'effetto del *pattern* sulla terminazione delle dislocazioni.

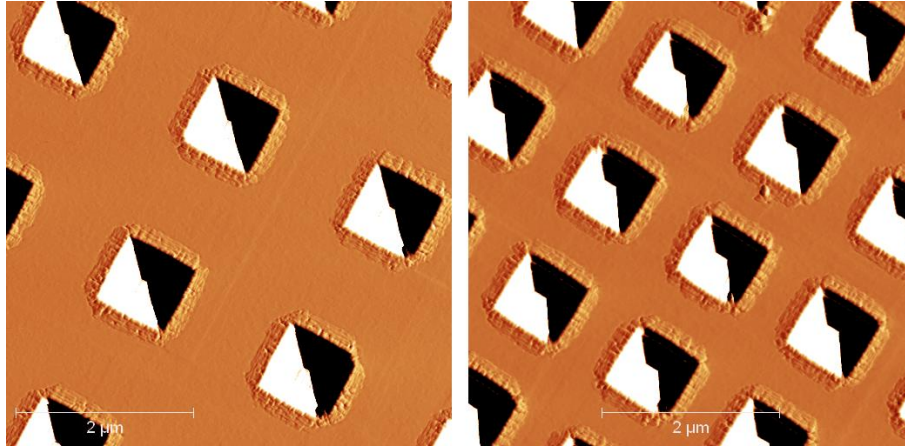


Figura 4.15

Immagini AFM campione 56783 con diversi livelli di magnificazione e appartenenti a diverse geometrie
 Spessore cresciuto 190nm
 $X=19,97\%$, $T=550^{\circ}\text{C}$, $\beta=9,34\%$, $\text{growth rate}=0,38 \text{ nms}^{-1}$

Per gli obiettivi di questa tesi, che riguardano il controllo delle dislocazioni, verrà quindi considerata come temperatura ottimale di crescita la temperatura di 650°C (facendo riferimento ad una lega di SiGe composta da $\text{Ge}\approx 20\%$, con uno spessore cresciuto di $\approx 190\text{nm}$ e un *growth rate* di $0,38\text{nms}^{-1}$).

L'effetto della diversa temperatura di crescita è visibile non solo nelle immagini AFM ma anche nelle mappe relative alle analisi XRD, effettuate su ogni campione successivamente alla crescita, e proposte in figura 4.7. All'aumentare della temperatura si nota come il picco relativo alla lega SiGe (evidenziato in verde in ognuna delle immagini della figura 4.7) si dilati e si sposti rispetto alla posizione del picco del Si (evidenziato in giallo). Maggiore è il grado di rilassamento plastico maggiore è l'allargamento del picco poiché l'aumento della densità di dislocazioni, associata all'aumento di β , ha come effetto quello di portare il passo reticolare *in plane* dal valore tipico del Si (corrispondente ad un caso con "fully strained") verso quello tipico della lega di SiGe cresciuta. Non essendo però uniforme la distribuzione di Si e di Ge nella lega l'effetto è un allargamento del picco nei dintorni del valore di q_{\parallel} relativi al passo medio della lega.

Come si nota in figura 4.7(a), la mappa dello spazio reciproco relativa al campione 56783 ($T_{\text{CRESCITA}}=550^{\circ}\text{C}$) mostra come il picco relativo alla lega SiGe sia meno allargato rispetto ai casi relativi a temperature di crescita maggiori (casi (b) e (c)), esso risulta

inoltre meno spostato verso valori di q_{\parallel} minori (tipici del Ge), sintomo quindi di un minore grado di rilassamento. Esaminando invece la mappa relativa al campione 56788 (figura 4.7(b)) si vede come il picco SiGe risulti più allargato e spostato verso valori di q_{\parallel} minori, che corrispondono ad un passo reticolare maggiore e quindi ad un maggior grado di rilassamento (il passo reticolare aumenta rispetto a quello del substrato di Si portandosi a valori più tipici della lega SiGe di cui è composto il film).

L'effetto aumenta ancora nel caso del campione 56831 (figura 4.7(c)): la temperatura maggiore favorisce la nucleazione di dislocazioni che rilassano lo *strain* e determinano un aumento del passo reticolare della lega (da cui deriva lo *shift* verso valori di q_{\parallel} minori).

Si è scelto di mostrare le mappe relative ai picchi Bragg 224 (picco asimmetrico) perchè da queste è possibile ricavare informazioni sia sui valori di *strain in plane* sia *out of plane* in quanto, ad una variazione del passo reticolare sul piano corrisponde anche una variazione del passo in direzione perpendicolare ad esso.

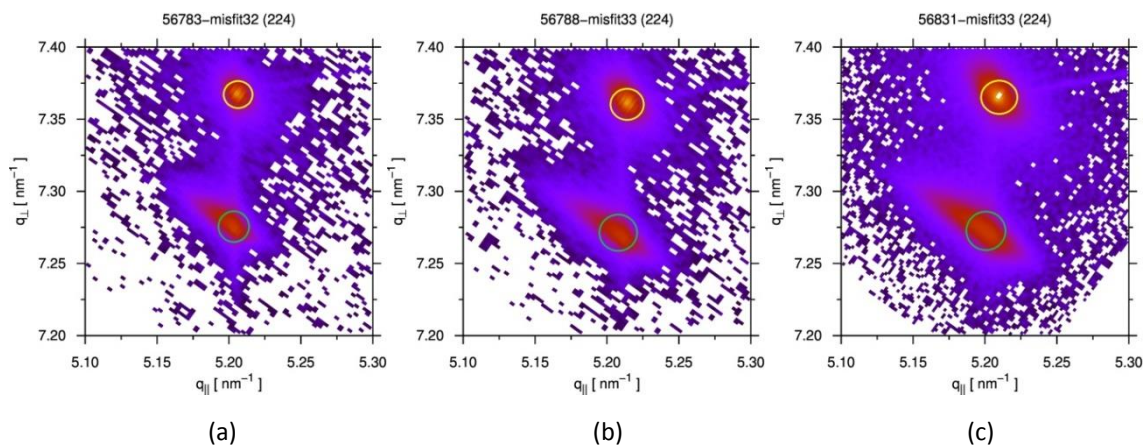


Figura 4.7

Mappe dello spazio reciproco ricavate mediante analisi XRD

In giallo si evidenzia il picco Bragg (224) del Si, in verde il picco (224) del SiGe

(a) mappa relativa al campione 56783: la minore T di crescita (550°C) determina un picco SiGe meno allargato e meno spostato rispetto al q_{\parallel} tipico del Si.

(b) mappa relativa al campione 56788: la T di crescita (650°C) determina un picco SiGe più allargato e spostato verso valori minori di q_{\parallel} e quindi verso passi reticolari maggiori.

(c) mappa relativa al campione 56831: la T di crescita (680°C) determina un picco SiGe maggiormente allargato e spostato verso valori minori di q_{\parallel} .

Per le caratteristiche dei vari campioni si rimanda alla tabella 4.1

4.2 Controllo dislocazioni al di fuori del pattern

Una volta ottimizzate le grandezze per avere un buon controllo delle dislocazioni all'interno del *pattern*, è stato studiato anche l'effetto di confinamento al di fuori della matrice di *pits*. Facendo riferimento al campione 56788 si può notare in figura 4.8 come il confinamento vada ben oltre l'area patternata, estendendosi per $\approx 20\mu\text{m}$ al di fuori di essa, indipendentemente dal periodo dei *pits* litografati.

Questo risultato ha l'importante effetto di dar luogo ad aree *dislocations free* non più soggette in entrambe le direzioni di confinamento al periodo della matrice di *pits* ma dipendenti dal *pattern* solo in una direzione.

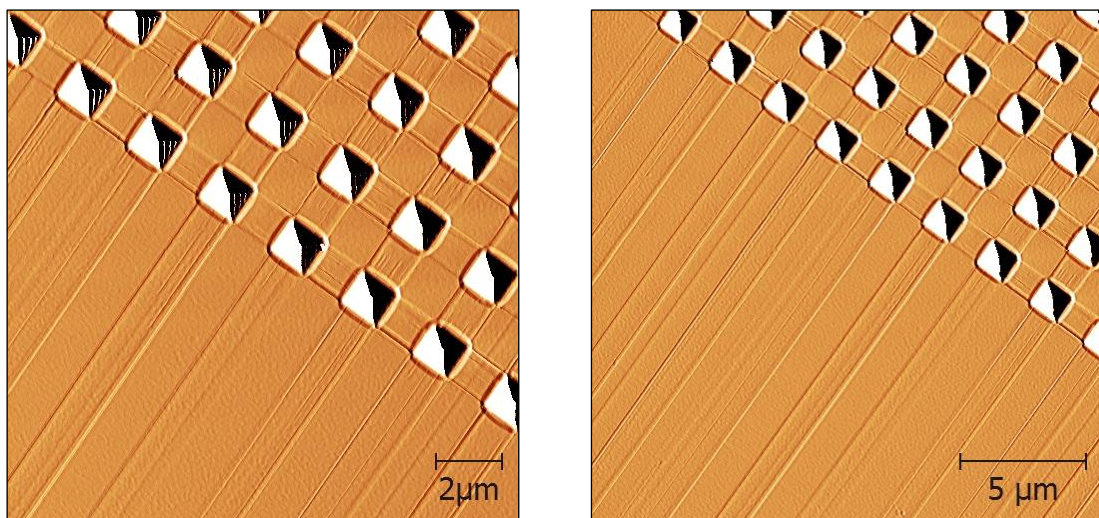


Figura 4.8

Immagine AFM campione 56788 con progressivo allontanamento dall'area patternata.

Spessore cresciuto 190nm

X=20,40%, T=650°C, β =11,50%

Un'ulteriore effetto visibile studiando il confinamento a distanza dalla matrice di *pits* è il fatto che le dislocazioni che si propagano dalla zona patternata risultano inibire la propagazione di dislocazioni in direzione perpendicolare ad esse, come visibile in figura 4.9. Non è ancora perfettamente chiara la causa di questo comportamento; Köhler et al. [26], studiando il fenomeno del *blocking*, evidenziarono la presenza di eventi di

cross slip che hanno come effetto il cambiamento di direzione di propagazione dei difetti lungo una direzione perpendicolare a quella iniziale che potrebbe essere la causa del fenomeno riscontrato. In figura 4.10 si riporta un'immagine AFM ripresa dal lavoro di Köhler che mostra l'evento di *cross slip* da lui studiato.

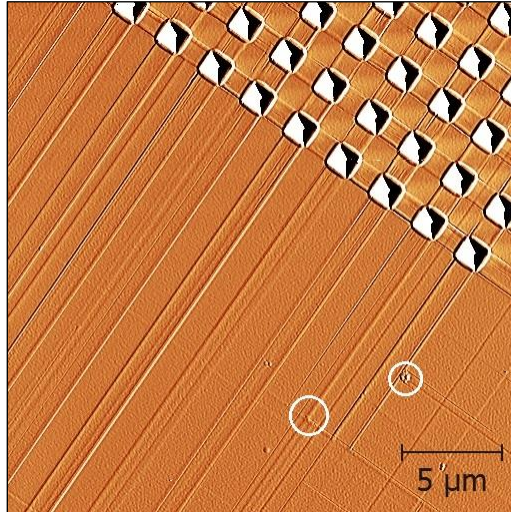


Figura 4.9

Immagine AFM campione 56788

In bianco viene evidenziato l'effetto di blocco delle dislocazioni in direzione perpendicolare a quella indotta dal pattern, efficace anche a diversi μm di distanza dai pits. Spessore cresciuto 190nm, X=20,40%, T=650°C, β=11,50%

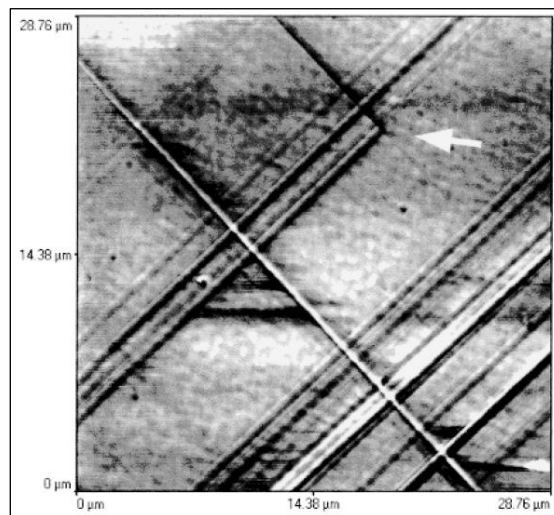


Figura 4.10

Immagine AFM relativa ad un film di SiGe tratta dal lavoro di Köhler et al. [26]. Indicato con la freccia bianca il fenomeno di *cross slip*, possibile responsabile del blocco della propagazione delle dislocazioni in una determinata direzione.

4.3 Caratterizzazione ottica campioni

L'obiettivo di questa analisi è la caratterizzazione dei substrati patternati e del loro intorno per verificare la possibilità di individuare le dislocazioni tramite la tecnica di spettroscopia Raman e il loro effetto sullo stato di deformazione del materiale.

Questo tipo di analisi è possibile in quanto, come già introdotto nel capitolo 1, la nucleazione di dislocazioni determina un rilassamento dello *strain* all'interno del film cresciuto. Essendo i picchi Raman dipendenti dallo *strain* è possibile, osservando lo spostamento di quest'ultimi, valutare la posizione e l'effetto delle dislocazioni sul *film* [27,28].

4.3.1 Spettroscopia Raman (cenni)

L'effetto Raman si basa sull'interazione tra luce e materia: quando la radiazione incide su un materiale, questa può essere assorbita, trasmessa o diffusa. La luce diffusa avrà per la maggior parte frequenza uguale alla radiazione incidente (*scattering* elastico) ma una parte non trascurabile avrà differente frequenza (*scattering* anelastico). La frequenza di questa parte di radiazione dipenderà dalla natura del materiale che l'ha diffusa. L'origine dello scattering anelastico della luce è l'interazione tra i fotoni della radiazione incidente e i fononi del cristallo, ovvero quasi-particelle che possono essere descritte come quanti di vibrazioni atomiche.

Senza affrontare la trattazione completa si propone direttamente il risultato finale che prevede che la radiazione diffusa anelasticamente avrà frequenza uguale alla somma o alla differenza della frequenza del fotone incidente e del fonone del reticolo. Lo stesso varrà per le quantità di moto.

Tenendo conto di questo, in figura 4.11, viene proposto l'aspetto di uno spettro Raman che prevede un picco dovuto a *scattering* elastico (picco Rayleigh) a frequenza ω_L pari a quella della radiazione incidente e due picchi posti simmetricamente a frequenza

$\omega_L - \omega_j$ (picco Stokes) e a frequenza $\omega_L + \omega_j$ (picco Anti-Stokes), dove ω_j è la frequenza associata al fonone del reticolo.

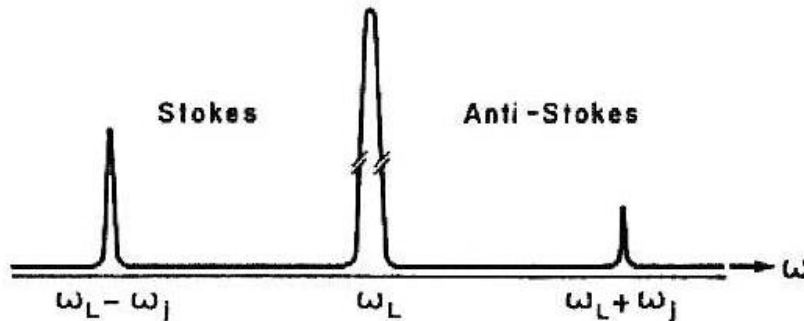


Figura 4.11

Schema dello spettro Raman mostrandone al centro il picco Rayleigh di diffusione elastica e ai lati i picchi dovuti allo scattering Raman.

La dimensione dei picchi è spiegata solo tramite la teoria quantomeccanica.

ω_L rappresenta la frequenza del fotone incidente e ω_j quella associata al fonone del reticolo.

La meccanica quantistica descrive l'effetto Raman come l'urto anelastico di un fotone della radiazione incidente con un fonone del reticolo cristallino: un quanto di luce con frequenza ω_L e momento \mathbf{k}_L interagisce col reticolo creando o distruggendo un quanto di vibrazione.

Nel silicio bulk si hanno tre fononi degeneri a cui sono legati tre segnali Raman caratterizzati dallo stesso Raman *shift* e con diversa efficienza determinata dal fattore Raman. In presenza di una deformazione la struttura del Si cambierà e quindi si avranno tre fononi orientati secondo precise direzioni (siccome non c'è più degenerazione, le direzioni sono ben definite) a cui sono legati tre segnali lorentziani con diversi Raman *shift* e diversi fattori Raman. Questo effetto permette di ottenere uno spettro dove è ben visibile l'effetto dello *strain* e, di conseguenza, la distribuzione delle dislocazioni.

Le immagini che verranno proposte nei paragrafi seguenti sono state ottenute dal gruppo di μ Raman mediante l'elaborazione in Matlab di diversi spettri raccolti. Il risultato è la cosiddetta mappa Raman del campione.

4.3.2 Analisi dislocazioni all'interno del pattern

L'analisi effettuata dal gruppo di spettroscopia μ Raman interessa un'area quadrata di lato $6\mu\text{m}$ e centrata sulla matrice di *pits* litografati corrispondente alla geometria 24 del campione 67588 (vedi figura 3.4) ossia con periodo pari a $2,5\mu\text{m}$.

Utilizzando una radiazione con energia pari a 2.3eV si ottiene una mappa dello *strain* nella lega SiGe (visibile in figura 4.12a) mentre, con una radiazione a 3.4eV viene dato maggior risalto al segnale proveniente dal substrato di Si (visibile in figura 4.12b).

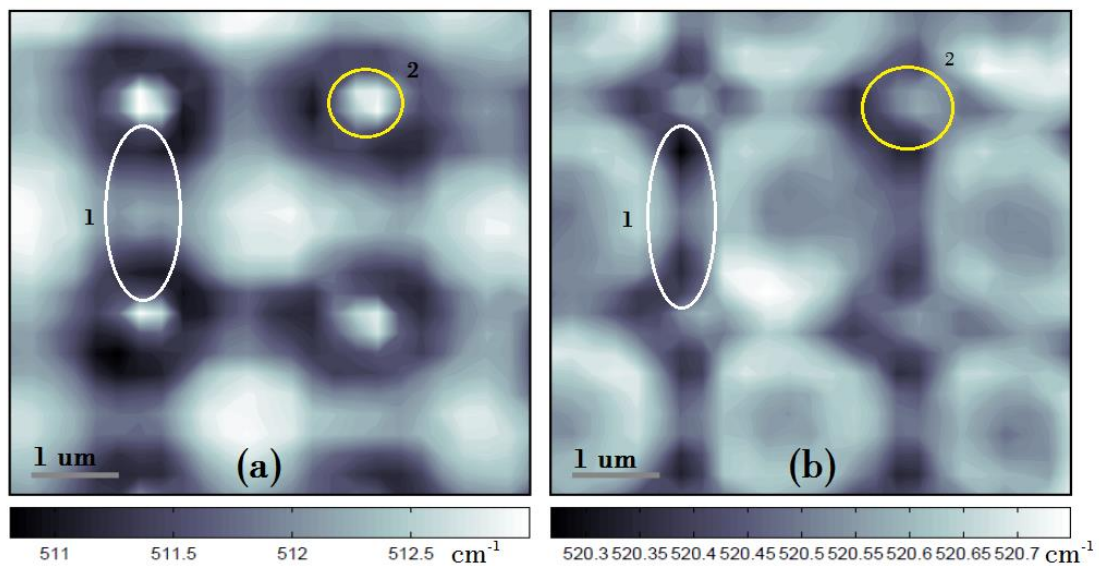


Figura 4.12

Mappa Raman campione 56788, dimensioni $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ comprendente i 4 pits centrali del pattern della geometria 24. Figura (a): posizione del picco Si-Si del SiGe.

Figura (b): posizione del picco Si-Si del substrato di Si.

In entrambe le immagini sono evidenziate in bianco le dislocazioni che si estendono tra due pits (1) e in giallo uno dei pit (2).

In entrambe le immagini è possibile distinguere chiaramente i *pits* del *pattern* (uno di essi è evidenziato in giallo) e l'effetto di questi sulla terminazione delle dislocazioni all'interno del *film* cresciuto, si vede infatti come esse siano influenzate dai *pits* realizzati. Nel caso (a), che rappresenta la posizione del modo Raman Si-Si del SiGe, si nota come, nelle aree comprese tra i *pits*, lo *shift* Raman indichi un maggiore *strain* compressivo (aree chiare) rispetto invece alle aree più scure nelle quali lo *shift* è sintomo al contrario di minore *strain* compressivo.

A differenza di quanto avviene nel caso (b), qui non si vede un netto contrasto tra la parte centrale e quella laterale delle aree comprese tra i *pits* probabilmente dovuto alla compresenza di deformazione elastica prodotta dal *pits* e di deformazione plastica introdotta dalle dislocazioni. Nel caso (b), raffigurante la posizione del modo Si-Si del Si, si osserva un comportamento opposto: l'area compresa tra i *pits* risulta più deformata tensilmente nella parte centrale e meno nelle parti laterali (aree più chiare). Riassumendo, i risultati ottenuti indicano che, in corrispondenza delle aree evidenziate in bianco e raffiguranti le dislocazioni orientate lungo le direzioni che congiungono i vertici dei *pits*, nel caso della lega di SiGe (caso (a)) si ha un minore *strain* compressivo, nel caso invece riguardante il substrato di Si (caso (b)) si registra un maggiore *strain* tensile. La variazione di *strain* nel caso descritto raggiunge lo 0,5%: questo è un valore basso per poter pensare ad una reale applicazione della “*dislocations engineering*” come metodologia per creare *strain* uniassiale per applicazioni opto-elettroniche. Rimane tuttavia un dato assolutamente nuovo e illuminante nel campo della fisica dello stato solido essendo questo il primo caso in cui una spettroscopia Raman sia in grado di visualizzare le dislocazioni presenti in un *film*. In figura 4.13 vengono schematizzati i campi di *strain* presenti in corrispondenza delle dislocazioni (rappresentate con linee tratteggiate); in figura 4.13(b), schematizzante la *cross section* del campione in corrispondenza di una delle piramidi (visibile in figura (a)), si vede come sia presente uno *strain* compressivo (lobi rossi) all'interno del *film* di SiGe mentre, all'interno del substrato di Si sia invece presente uno *strain* tensile (lobi blu).

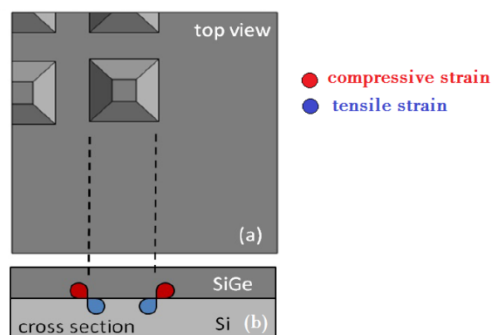


Figura 4.13

- (a): schema del pit litografato. Le linee tratteggiate rappresentano le dislocazioni.
 (b): sezione del campione con immagine dei campi di strain in corrispondenza dei lati del *pits*.
 Lobo rosso: strain compressivo. Lobo blu: strain tensile

4.3.3 Analisi dislocazioni all'esterno del pattern

Con la stessa tecnica è stato indagato anche il controllo delle dislocazioni al di fuori del *pattern* litografato.

Come visto al paragrafo 4.2, le dislocazioni si propagano per circa 20 μm oltre l'area patternata, ci si aspetta quindi di poter ottenere delle mappe Raman che descrivano dei campi di *strain* simili a quelli visti al punto precedente e perfettamente orientati lungo le direzioni in cui sono presenti le dislocazioni.

In figura 4.14 sono visibili le mappe Raman ottenute in corrispondenza dell'angolo del *pattern*, esse risultano riprodurre l'effetto visto tramite microscopia a forza atomica (riferimento a figura 4.8). Anche mediante la caratterizzazione ottica è possibile osservare come le dislocazioni hanno termine nei *pits* e si propagano in direzioni perpendicolari tra loro partendo dagli angoli dei *pits* stessi. Anche in questo caso le dislocazioni sono evidenziate in bianco mentre, in giallo, si evidenzia il *pit* litografato.

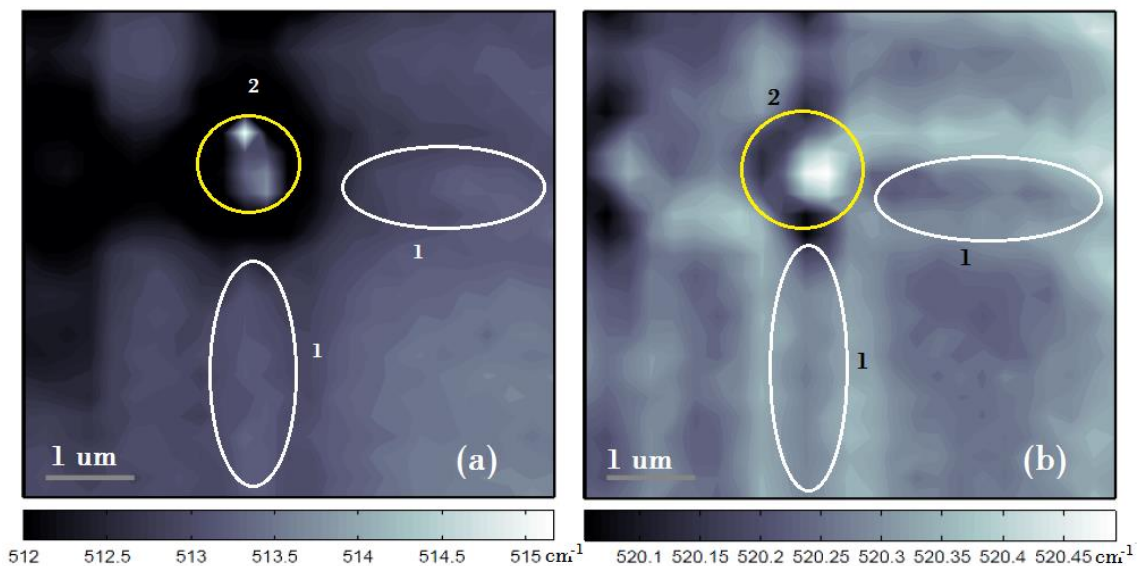


Figura 4.14

Mappe Raman campione 56788, dimensioni 6x6 μm^2 centrata su un angolo dell'area patternata.

(a): posizione del picco Si-Si del SiGe.

(b): posizione del picco Si-Si del substrato di Si.

Evidenziata in bianco la dislocazione che si estende fuori dal pattern (1) e in giallo uno dei pit (2).

Per quanto riguarda l'effetto di queste, si ritrovano i risultati visti al paragrafo precedente; nel caso (a), che rappresenta il picco Si-Si del SiGe, si nota come la presenza di dislocazioni comporti una diminuzione dello *strain* compressivo mentre nel caso (b) che rappresenta il picco Si-Si del Si, l'effetto è quello di un aumento dello *strain* tensile nel substrato.

Risulta interessante inoltre osservare se le proprietà del film variano man mano che ci si allontana dalla zona patternata, seguendo una dislocazione.

In figura 4.7 si è visto come queste si propaghino per diversi μm dal *pit* che ne ha favorito la terminazione; per verificare il mantenimento del controllo è stata osservata una zona posta a $20\mu\text{m}$ di distanza dal *pattern*; in figura 4.15 viene proposto il risultato ottenuto, che rispecchia quelli esposti precedentemente nonostante la considerevole distanza dall'area patternata.

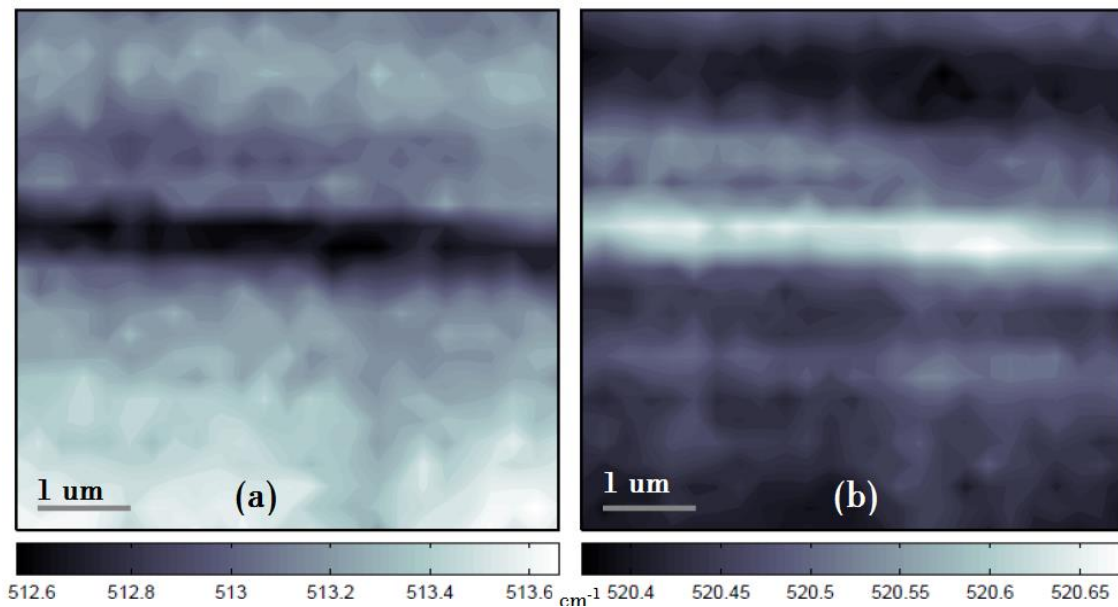


Figura 4.15

Mappa Raman campione 56788, dimensioni $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ comprendente una zona del campione da 20 a $26 \mu\text{m}$ di distanza dal pattern

(a): posizione del picco Si-Si del SiGe.

(b): posizione del picco Si-Si del substrato di Si.

Attraverso una serie di scansioni lineari è stato possibile studiare le proprietà del *film* di SiGe in corrispondenza delle dislocazioni al variare della distanza dal *pattern* da 0 a $20\mu\text{m}$ con passo di $0.2 \mu\text{m}$.

I risultati ottenuti sono visibili in figura 4.16. La scansione è stata eseguita su una linea lunga $12\mu\text{m}$, la curva nera si riferisce ad una linea virtuale che taglia le piramidi del *pattern*, le restanti linee fanno riferimento a linee parallele alla prima a distanze crescenti, lo schema dell'analisi effettuata è riportata a lato della figura contenente i risultati.

Le curve generate studiando la posizione del picco Si-Si nel SiGe risultano avere lo stesso andamento, segno che le proprietà del film si mantengono costanti anche lontano dalla zona patternata.

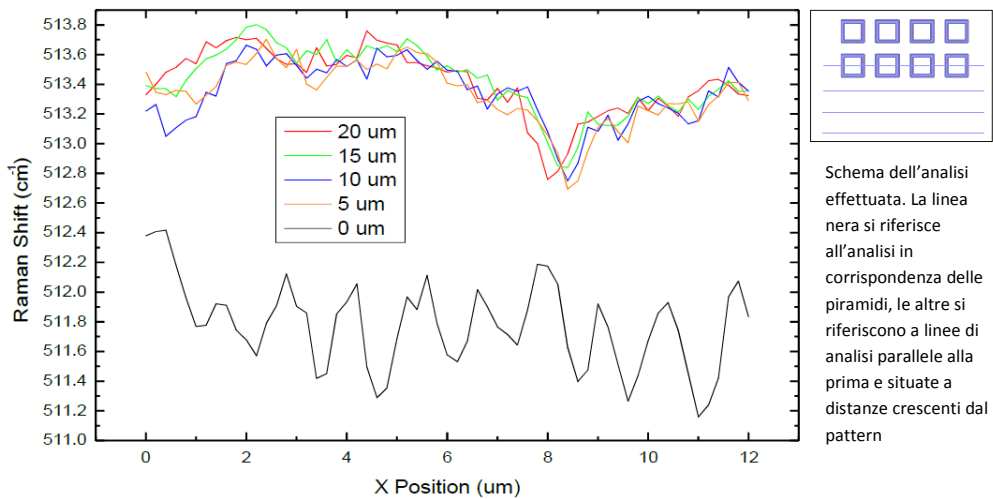


Figura 4.16

Serie di scansioni lineari eseguite sul campione 56788 da una distanza di $0\mu\text{m}$ ad una di $20\mu\text{m}$ dal pit di angolo (fuori dal pattern) con passo di $0,2\mu\text{m}$. Analisi effettuata sul picco Si-Si del SiGe. Le linee fuori dal pattern risultano avere lo stesso andamento, sintomo che le proprietà del film risultano costanti. A lato è riportato lo schema dell'analisi effettuata

4.4 Caratterizzazione TEM campioni

La microscopia a trasmissione di elettroni (TEM) è una tecnica di microscopia nella quale un fascio di elettroni viene trasmesso attraverso un campione estremamente sottile (dello spessore compreso tra 50 e 500nm). Durante l'attraversamento gli elettroni interagiscono col campione e, una volta raccolti tramite un apposito detector, permettono la ricostruzione dell'immagine sfruttando proprio la differenza di energia derivante dall'interazione.

Questa tecnica di microscopia risulta particolarmente complessa sia per quanto riguarda la raccolta e l'elaborazione delle immagini sia per la tecnica di preparazione del campione, che, nel caso in esame, deve essere opportunamente assottigliato senza modificare le proprietà di esso e/o introdurre difetti nella struttura cristallina.

Grazie alla collaborazione tra la dott.ssa Bollani e l'IMM di Catania è stato possibile ottenere un caratterizzazione TEM del campione 56793 in corrispondenza di dislocazioni al di fuori del *pattern*. I dati relativi al campione 56793 sono riportati in tabella 4.2.

sample	T_{grwth}	t_{SiGe} (nm)	X_{Ge}	β	$\sigma_{ }$ (GPa)
56793	650°C	190	20,76%	13,63%	-1,1665

Tabella 4.2

Tabella relativa al campione analizzato contenete informazioni riguardo la T di crescita, la composizione della lega (X), lo spessore (t) del layer cresciuto, il grado di rilassamento (β) e lo sforzo sul piano ($\sigma_{||}$).

Questo tipo di analisi è di tipo distruttivo in quanto necessita la deposizione di Pt (che funge da protezione verso le geometrie presenti) in corrispondenza della regione da analizzare è il successivo "assottigliamento del campione" per permetterne lo studio. In figura 4.17 viene proposta un immagine FIB (*focused ion beam*) che mostra la matrice di piramidi litografate e la lamella inserita nel campione per la procedura di assottigliamento. L'analisi effettuata e i risultati proposti si riferiranno quindi ad una distanza dal *pattern* pari a quella della lamella. Le informazioni riguarderanno di conseguenza le dislocazioni presenti al di fuori della matrice di piramidi.

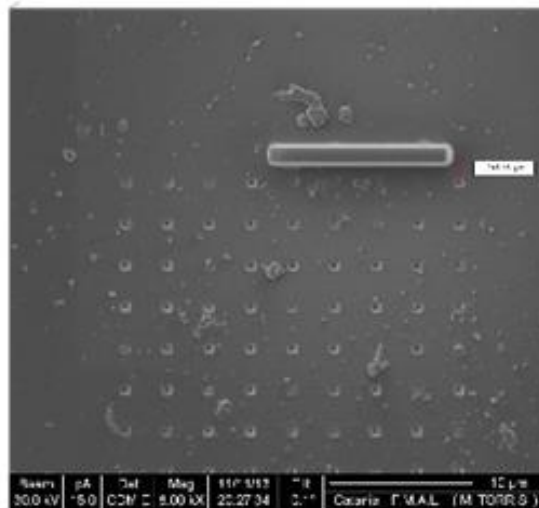


Figura 4.17

Immagine FIB raffigurante la matrice di piramidi e la lamella inserita nel campione. Il campione è ricoperto di Pt che ha la funzione di preservare le geometrie durante le lavorazioni

Dalle analisi TEM effettuate è stato possibile ricavare l'immagine in *cross section* del campione proposta in figura 4.18. Dall'immagine è possibile riconoscere i *layers* depositi e calcolare con precisione il loro spessore. E' inoltre visibile come l'accumulo di *stress* durante la crescita del *film* dia luogo alla formazione di difetti di tipo *stacking fault* (un tipo di difetto presente in strutture cristalline cubiche a faccia centrata o esagonali a corpo centrato che consiste in un cambio dalla sequenza regolare della posizione dei piani atomici) lungo i piani (111). Si tratta di sistemi complessi di *stacking fault* estesi diversi piani atomici e che hanno come effetto, sulla superficie del campione, il sollevamento in blocco di una sua parte formando un gradino di altezza di circa 3 nm. In figura 4.18 sono evidenziati in azzurro i sistemi di *stacking fault* e sono riportati anche gli spessori dei *layers* di cui è composto il campione.

I piani sui quali sono presenti i difetti sembrano riprodurre esattamente la forma della piramide rovesciata creata come descritto nel capitolo 3 (a seguito dell'*etching* tramite la soluzione con TMAH le piramidi vengono scavate lungo i piani (111) del Si). La distanza tra i piani (111) che presentano i difetti, considerata al confine tra il Si *bulk* e il *buffer* cresciuto tramite LEPECVD è di circa 500nm ossia minore rispetto a quella corrispondente alla base della piramide litografata (circa 850nm, vedi figura 3.7) ma confrontabile con la base della piramide a seguito della crescita del *film* di SiGe. Le

dislocazioni visibili quindi nelle immagini AFM proposte finora potrebbero quindi essere correlate con i gradini dovuti allo *shift* dei piani interatomici. Tuttavia per convalidare questa ipotesi sarebbero necessarie ulteriori analisi TEM, anche internamente al *pattern*.

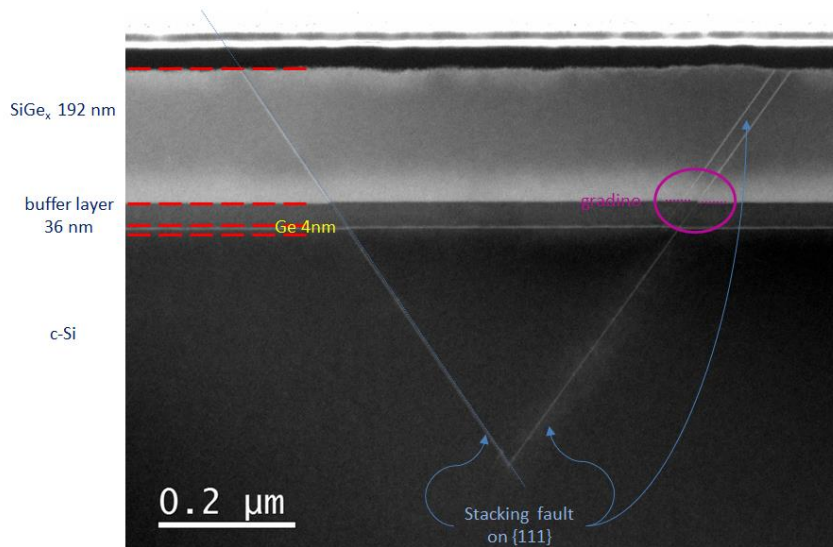


Figura 4.18

Immagine TEM in cross section del campione 56793

Nell'immagine vengono evidenziati in azzurro i piani (111) sui quali sono presenti difetti di tipo *stacking fault*, inoltre sono riportati gli spessori dei vari *layers* presenti nel campione e, in viola, il gradino di circa 3 nm dovuto allo *shift* dei piani atomici

Come si vede i difetti cristallografici non sono presenti solo nel *layer* di SiGe cresciuto ma anche nel Si *bulk*. In futuro verranno effettuate altre caratterizzazioni TEM per indagare a cosa è dovuto questo particolare effetto, infatti esso non dovrebbe essere determinato dalle lavorazioni subite dal campione durante la nanofabbricazione e quindi, se ciò risultasse esatto, sarebbe dovuto all'accumulo di energia durante la fase di crescita che, in questo caso, influenzerebbe anche le proprietà del substrato *bulk*. I difetti finora descritti sono tuttavia localizzati all'interno di un'area corrispondente a quella del *pit*.

Con un'analisi ad alta risoluzione (HR-TEM) è possibile vedere come, nelle zone interessate da difetti di tipo *stacking fault*, siano presenti anche dislocazioni *misfit*, come proposto in figura 4.19. La figura si riferisce al *buffer* di Si cresciuto prima del *layer* di SiGe, le dislocazioni *misfit* sono evidenziate in giallo; si vede come la loro

nucleazione abbia l'effetto di interruzione dei difetti *stacking fault* che riprendono subito dopo, spostati di qualche piano atomico.

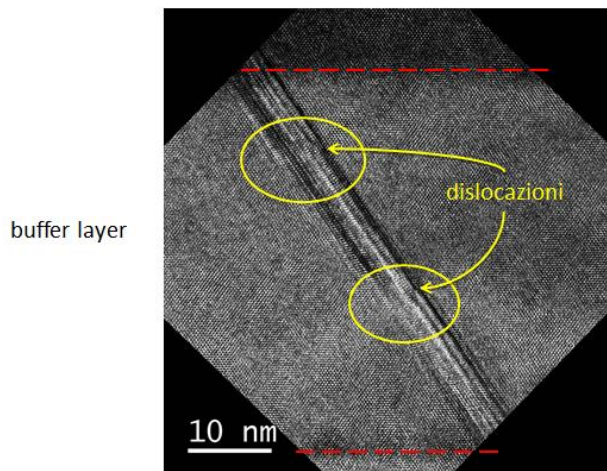


Figura 4.19

Immagine HR-TEM relativa al buffer di Si. In giallo vengono evidenziate le dislocazioni *misfit* le cui nucleazione ha l'effetto di blocco dei difetti *stacking fault*, che riprendono subito dopo, spostati di qualche piano atomico

La presenza di dislocazioni *misfit* è riscontrabile anche mediante l'acquisizione di un'immagine STEM (*Scanning transmission microscopy*). Come visibile in figura 4.20 le dislocazioni (sempre evidenziate in giallo) sono visibili grazie al piegamento delle frange di diffrazione per effetto della variazione dello *strain* in loro prossimità, in questo caso l'immagine riguarda tutti i *layer* del campione.

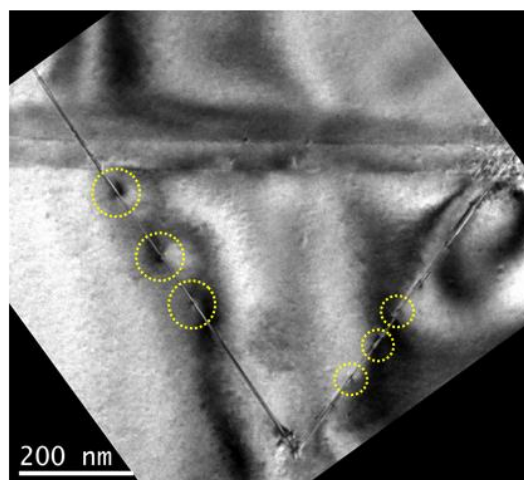


Figura 4.20

Immagine STEM, su tutto il campione, raffigurante le dislocazioni *misfit* (in giallo), visibili grazie al piegamento delle frange di diffrazione per effetto della variazione dello *strain* in loro prossimità.

4.5 Caratterizzazione rugosità superficiale

La rugosità superficiale è un parametro molto importante nello studio di strutture che potrebbero fungere da substrati per nanodispositivi. Essa infatti gioca un ruolo determinante sia nell'adesione tra due eterostrutture sia nelle proprietà stesse del materiale.

Dato che lo scopo ultimo dello studio del controllo delle dislocazioni è riuscire ad ottenere un'area priva di dislocazioni che consenta lo sviluppo di sensori o nanodispositivi più performanti, è stata svolta anche un'analisi sull'effetto del grado di rilassamento sulla rugosità superficiale, calcolata tramite l'elaborazione di immagini AFM utilizzando il *software* Gwiddion. Per questa analisi sono stati cresciuti campioni caratterizzati da uno spessore crescente della lega SiGe. I dati relativi ai campioni a cui si farà riferimento sono riportati in tabella 4.3, con ρ si fa riferimento alla rugosità quadratica media misurata in una zona del campione *flat* (essa è frutto della media di 5 misurazioni eseguite su aree di dimensione comparabile), con t si fa riferimento allo spessore del *layer* di SiGe cresciuto. Il *growth rate* è uguale in tutti i casi e pari a $0,38 \text{ nms}^{-1}$.

Sample	T_{grwth}	X_{Ge}	t_{SiGe} (nm)	β	σ_{\parallel} (GPa)	ρ (nm)
56838	650°C	30,93%	38	12,34%	-1,7349	0,6
56804	650°C	29,91%	76	33,37%	-1,2772	1,2
56800	650°C	30,46%	114	55,54%	-0,8673	1,5
56797	650°C	30,60%	190	68,10%	-0,6251	1,6

Tabella 4.3

Tabella relativa ai campioni analizzati contenente informazioni riguardo la T di crescita, la composizione della lega (X), lo spessore del *layer* SiGe cresciuto, il grado di rilassamento (β), la componente dello sforzo sul piano (σ_{\parallel}) e la rugosità quadratica media in una zona *flat* del campione.

E' stato scelto lo studio di leghe di SiGe con una concentrazione di circa il 30% in quanto l'effetto della rugosità risultava di maggior peso.

Come si vede dai dati riportati in tabella 4.3, a spessore maggiore corrisponde un grado di rilassamento maggiore e, anche con spessori di poche decine di nm, quest'ultimo risulta particolarmente elevato (e maggiore ad esempio di quello ottenuto crescendo una lega con percentuale di Ge intorno al 20% nonostante lo spessore di questa fosse quasi 6 volte superiore, a parità degli altri parametri, vedi tabella 4.1).

All'aumentare del grado di rilassamento corrisponde un aumento della rugosità superficiale, nonostante il *film* cresciuto rilassi plasticamente l'energia accumulata durante la crescita (visibile dalla progressiva diminuzione dello *stress in plane* riportata in tabella) ciò determina un irruvidimento della superficie. Da ciò si può dedurre che, ad un minore grado di rilassamento corrispondono non solo migliori proprietà elettroniche dovute alla minor presenza di dislocazioni e ai vantaggi introdotti dalla modifica delle bande elettroniche da parte dello *strain* ma anche una minor rugosità superficiale che rende il *layer* più adatto alla funzione di substrato per scopi successivi. In figura 4.21 è proposto il grafico che rappresenta l'andamento della rugosità superficiale ρ in funzione del grado di rilassamento β realizzato sulla base dei dati riportati in tabella 4.3.

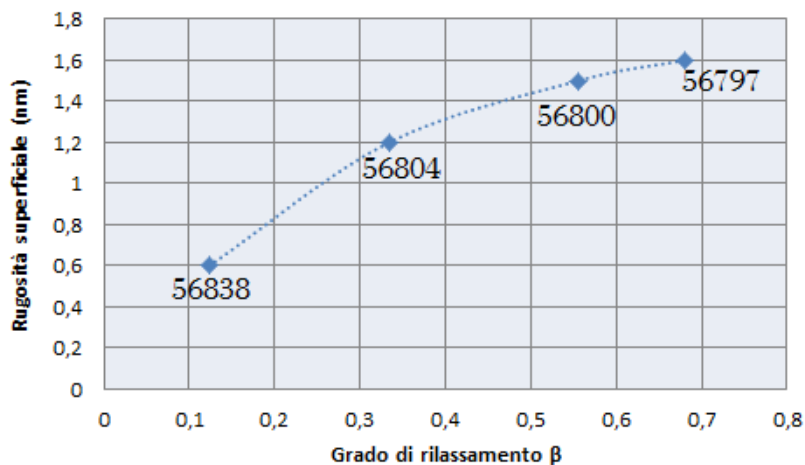


Figura 4.21

Grafico raffigurante l'andamento della rugosità ρ in funzione del grado di rilassamento β .
All'aumentare del grado di rilassamento corrisponde un aumento della rugosità.
Data relativi a tabella 4.3

Capitolo 5 - Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è dimostrato come la realizzazione di opportuni *patterns*, ottenuti tramite litografia elettronica, possa fornire un effetto di controllo sulla propagazione e sulla terminazione di dislocazioni in un *film* epitassiale a base di SiGe cresciuto su substrato di Si.

Tale controllo risulta molto interessante in campo applicativo, in quanto la possibilità di confinare le dislocazioni lontano dalle parti attive dei dispositivi rappresenta un obiettivo importante per lo sviluppo di tecnologie più performanti.

In particolare si è raggiunta un'ottimizzazione di questo effetto di controllo con una lega di $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ dello spessore di $\approx 190\text{nm}$, cresciuta ad una temperatura di 650°C con un growth rate di $0,38\text{ nms}^{-1}$. Utilizzando la tecnica di microscopia a forza atomica sono stati studiati e messi a punto i parametri geometrici del *pattern* e le condizioni ottimali di crescita LEPECVD al fine di ottenere un controllo puntuale della propagazione delle dislocazioni lungo direzioni cristallografiche preferenziali. Ne è risultato come *pits* a forma di piramide invertita a base quadrata fungano da punti favorevoli per la terminazione di dislocazioni. Questo effetto di controllo non risulta confinato solo all'interno del *pattern* ma si estende per oltre $20\mu\text{m}$ al di fuori di esso, le dislocazioni risultano sempre allineate lungo la direzione di collegamento dei *pits* dando luogo così ad aree *dislocations free* non più limitate in entrambe le dimensioni dal periodo della matrice ma dipendenti dal *pattern* in una sola direzione. Si è riscontrato inoltre come la propagazione di questi difetti inibisca la formazione di altre dislocazioni in direzione perpendicolare ad essi.

Realizzando un *pattern* composto da matrici aventi periodo differente è stato possibile valutare l'effetto di confinamento in aree via via maggiori, a partire da aree di circa $1\mu\text{m}^2$ fino ad aree di circa $64\mu\text{m}^2$ (corrispondenti ad un periodo della matrice rispettivamente di $1\mu\text{m}$ e di $8\mu\text{m}$) ottenendo in ognuno dei casi i risultati aspettati.

Alcuni dei campioni realizzati sono stati caratterizzati tramite la tecnica di spettroscopia μ Raman, in grado di fornire un'ulteriore prova del grado di controllo e di indagare l'effetto della presenza di dislocazioni sui campi di *strain* presenti all'interno del *film* e del substrato. Nel campo della fisica dello stato solido questo risulta il primo caso di uso della spettroscopia Raman per la visualizzazione delle dislocazioni presenti in un *film*. Anche tramite questa tecnica è risultato chiaramente visibile come le dislocazioni siano influenzate dai *pits* realizzati e come esse si propaghino lungo le direzioni di collegamento dei *pits* stessi. Attraverso lo studio delle mappe Raman, ricavate dall'elaborazione degli spettri acquisiti, è stato possibile ricavare informazioni riguardanti lo *strain* presente, in particolare è risultato che la presenza di dislocazioni determina un minor *strain* compressivo nel *film* (in accordo col fatto che esse contribuiscono al rilassamento plastico della lega) mentre determina un maggiore *strain* tensile in corrispondenza del substrato. Nelle aree comprese tra i *pits* si riscontra al contrario un maggior *strain* compressivo, segno che esse risultano prive di difetti. Tramite un'analisi TEM è stato possibile indagare la natura dei difetti presenti. Il risultato ottenuto dimostra come la formazione di difetti non interessi solo il *film* cresciuto ma anche il substrato, in particolare si registra la presenza di complessi sistemi *stacking fault* lungo i piani (111) che riproducono la forma della piramide realizzata e che si estendono anche in parte del substrato. La zona interessata da questo tipo di difetti presenta anche dislocazioni *misfit*. L'effetto finale è di formazione, in superficie, di un gradino dell'altezza di circa 3nm dovuto allo *shift* dei piani interatomici in presenza dei difetti.

Studiando la correlazione tra la rugosità superficiale (ρ) e il grado di rilassamento del *film* (β) si è notato come ad un aumento di β corrisponda un incremento di ρ , segno che un campione avente minor grado di rilassamento risulta essere un miglior candidato come substrato per possibili applicazioni future sia per le sue qualità elettroniche, derivanti dallo *strain*, sia per la minore rugosità superficiale che facilita l'adesione tra due eterostrutture.

I possibili sviluppi futuri per questo studio sono molteplici: nei prossimi mesi verrà studiato l'effetto di matrici di *pits* aventi periodo sempre maggiore al fine ottenere

aree prive di difetti sempre più grandi; utilizzando substrati drogati verranno testate le proprietà elettriche del campione in correlazione alla presenza e alla disposizione delle dislocazioni; si cercherà inoltre di ottimizzare l'effetto di controllo in leghe con diverso contenuto di Ge; infine, probabilmente, verranno effettuate ulteriori analisi TEM con lo scopo di capire se la formazione di difetti anche sul substrato *bulk* sia imputabile solo a meccanismi di rilassamento durante la crescita o anche a qualche specifica fase della nanofabbricazione, caratterizzando il campione anche all'interno del *pattern*.

Appendice

Associando alla *cantilever* una massa efficace si può descrivere il suo moto associandolo a quello di un oscillatore armonico libero da forze secondo l'equazione:

$$m\ddot{z} + kz = 0$$

dove m è la massa ridotta e k è la costante elastica.

Tuttavia la *cantilever* non oscilla liberamente ma essa viene forzata ad oscillare ad una frequenza impostata dal computer tramite un cristallo piezoelettrico.

L'equazione va quindi corretta aggiungendo il termine forzante e diventa:

$$m\ddot{z} + kz = F_o \cos \omega t$$

Per completezza occorre aggiungere anche il termine smorzante per la presenza di attrito, ossia:

$$m\ddot{z} + \beta\dot{z} + kz = F_o \cos \omega t$$

Per cui una volta fissato F_o il sistema, dopo un transitorio, oscillerà a frequenza ω secondo la legge:

$$z(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$$

Tutto ciò quando la punta non è in interazione col campione, quando invece c'è interazione oltre a F_o si ha il contributo $f(z)$ di interazione punta-campione.

$$m\ddot{z} + \beta\dot{z} + kz = F_o \cos(\omega t) + f(z)$$

Ma dato che $f(z)$ non è costante con ω , sviluppando in serie di Taylor risulta:

$$f(z) \approx f(z_o) + z \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{z=z_o}$$

Ciò comporta una variazione nella parte elastica dell'equazione del tipo:

$$m\ddot{z} + kz = f(z_o) + z \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{z=z_o}$$

$$m\ddot{z} + \left(k - \frac{\partial f}{\partial z} \Big|_{z=z_0}\right)z = f(z_0)$$

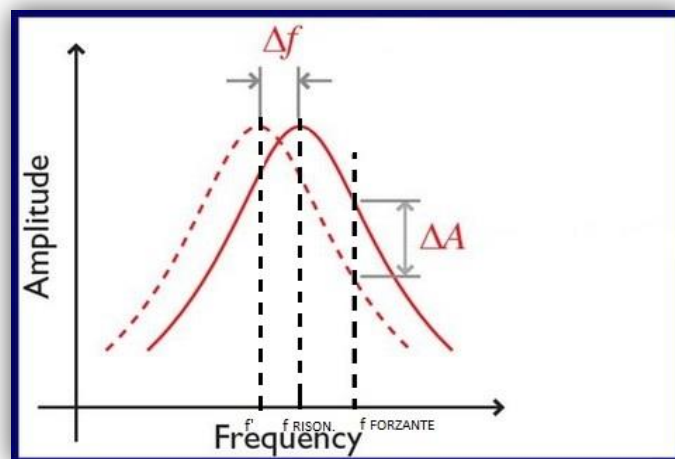
Posso quindi riscrivere il sistema come un oscillatore armonico del tipo:

$$m\ddot{z} + k'z = f(z_0)$$

Dove $k' = k - \frac{\partial f}{\partial z} \Big|_{z=z_0}$, che, se $\frac{\partial f}{\partial z} \Big|_{z=z_0} \neq 0$, oscillerà ad una frequenza $\omega' =$

$$\sqrt{\frac{\left(k - \frac{\partial f}{\partial z} \Big|_{z=z_0}\right)}{m}}$$

Quindi, in conseguenza di una variazione di ω' dovuto a $\frac{\partial f}{\partial z} \Big|_{z=z_0} \neq 0$ si ha anche una variazione dell'ampiezza di oscillazione.



Grazie al segnale di *feedback* il computer muove il campione lungo l'asse Z

mantenendo $\frac{\partial f}{\partial z} \Big|_{z=z_0} = \text{costante}$ e di conseguenza mantenendo l'ampiezza costante.

Ringraziamenti

Ringrazio di cuore la dott.ssa Monica Bollani per la possibilità concessami e per tutto ciò che mi ha insegnato in questi mesi, nonché per l'aiuto e il sostegno offerto durante tutta l'attività di laboratorio. Ringrazio inoltre Valeria Mondiali per avermi assistito personalmente e per la pazienza con cui mi ha mostrato più e più volte le tecniche sperimentali usate in questo lavoro. Desidero inoltre ringraziare il gruppo SiGe dei laboratori L-NESS e in particolare il dott. Daniel Chrastina per il suo contributo a questa tesi.

Un enorme ringraziamento va a mia madre, a mio padre e a mia sorella per avermi sempre sostenuto e per il sacrificio da loro fatto per permettermi di studiare sempre nelle migliori condizioni possibili. Grazie!!

Un ringraziamento speciale alla mia splendida ragazza che mi è stata accanto nei periodi più felici e in quelli più pesanti rendendo indimenticabile ogni momento passato con lei, GRAZIE Annagiulia!! E grazie anche al nostro amico Panni.

Un grazie enorme lo devo inoltre ai miei amici e colleghi Daniel, Davide, Mario e Matteo per tutto ciò che mi hanno regalato in questi anni, i momenti passati con voi ragazzi hanno reso fantastica questa esperienza di studio e di vita a Milano.

Grazie di cuore a tutti!

In particolare ringrazio Mario per l'aiuto datomi durante il periodo di tesi e per le analisi AFM e XRD svolte sui campioni.

Bibliografia

- [1] S. C. Jain, S. Decoutere, M. Willander and H. E. Maes. *Semicond. Sci. Technol.* **16**, R51 (2001); *Sci. Technol.* **16**, R67 (2001)
- [2] Scott E. Thompson, Guangyu Sun, Youn Sung Choi, and Toshikazu Nishida. *Uniaxial process-induced strained-Si: extending the CMOS roadmap.* *IEEE T. Electron Dev.* **53** (5) 1010-1020 (2006)
- [3] R. People and J. C. Bean. *Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures.* *Appl. Phys. Lett.* **47** (3) 322-324 (1985)
- [4] J. G. Fiorenza, G. Braithwaite, C. W. Leitz, M. T. Currie, J. Yap, F. Singaporewala, V. K. Yang, T. A. Langdo, J. Carlin, M. Somerville, A. Lochtefeld, H. Badawi, and M. T. Bulsara. *Film thickness constraints for manufacturable strained silicon CMOS.* *Semicond. Sci. Technol.* **19** (1) L4-L8 (2004)
- [5] R. Gatti, F. Boioli, M. Grydlik, M. Brehm, H. Groiss, M. Glaser, F. Montalenti, T. Fromherz, F. Schäffler, and Leo Miglio. *Dislocation engineering in SiGe heteroepitaxial films on patterned Si (001) substrates.* *Appl. Phys. Lett.* **98** (12) 121908 (2011)
- [6] Martyna Grydlik, Francesca Boioli, Heiko Groiss, Riccardo Gatti, Moritz Brehm, Francesco Montalenti, Benoit Devincre, Friedrich Schäffler, and Leo Miglio. *Misfit dislocation gettering by substrate pit-patterning in SiGe films on Si(001).* *Appl. Phys. Lett.* **101** (1) 013119 (2012)
- [7] Valeria Mondiali, Monica Bollani, Stefano Cecchi, Marie-Ingrid Richard, Tobias Schüllli, Gilbert Chahine, and Daniel Chrastina. *Dislocation engineering in SiGe on periodic and aperiodic Si(001) templates studied by fast scanning X-ray nanodiffraction.* *Appl. Phys. Lett.* **104** (2) 021918 (2014)
- [8] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, R. J. Paff. *Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys.* *J. Phys. Chem.* **68** (10) 3021–3027 (1964)
- [9] J. E. Ayers. *Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth and Characterization* (Taylor & Francis Group, LLC, 2007)

- [10] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. Solid State Physics (Thomson Learning,1976)
- [11] Y. W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber and M. G. Lagally. *Kinetic pathway in Stranski-Krastanov Growth of Ge on Si(001)*. Phys. Rev. Letters (1990)
- [12] H. Chen, Y. K. Li, C. S. Peng, H. F. Liu, Y. L. Liu, Q. Huang and J. M. Zhou. *Crosshatching on a SiGe film grown on a Si(001) substrate studied by Raman mapping and atomic force microscopy*. Phys. Review 65, 233303 (2002)
- [13] M. Albrecht, S. Christansen, J. Michler, W. Dorsch and H. P. Strunk. *Surface ripples, crosshatch pattern and dislocation formation: cooperating mechanism in lattice mismatch relaxation*. App. Phys. Lett. 67 (9) (1995)
- [14] E. A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, M. L. Green, D. Brasen, A. R. Kortan, J. Michel, Y.-J. Mii, B. E. Weir. *Totally relaxed GeSi_{1-x} layers with low threading dislocation densities grown on Si substrates*. Appl. Phys. Lett. 59 (7) 811–813 (1991)
- [15] Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits, Zheng Cui, Springer 2008
- [16] Sato, K.; Shikida, M.; Yamashiro, T.; Asaumi, K.; Iriye, Y.; M, Y. Sens. Actuat. A 1999, 73, 131.
- [17] G. Isella, D. Chrastina, B. Rössner, T. Hackbarth, H.-J. Herzog, U. König, and H. von Känel. *Low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition for strained Si and Ge heterostructures and devices*. Solid State Electron. **48** (8) 1317-1323 (2004)
- [18] Paolo Biagioni, Lecture notes - Principles and Applications of Atomic Force Microscopy 2011.
- [19] Handbook of silicon wafer cleaning technology Karen A. Reinhardt,Werner Kern
- [20] A. N. Bmers, A. C. F. Hwle and J. M. Ryan, Microelectron. Eng. 32, p. 131, 1996.
- [21] W. Chen and H. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1499 (1993).
- [22] Henri Jansen, Han Gardeniers, Meint de Boer, Miko Elwenspoek, and Jan Fluitman. *A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology*. J. Micromech. Microeng. **6** (1) 14-28 (1996)

- [23] Valeria Mondiali, Dislocation engineering in SiGe epilayers on pre-patterned Si substrates. Presentazione orale alla conferenza FisMat (2013)
- [24] Werner Kern and David A. Puotinen. *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*. RCA Rev. **31** (2) 187-206 (1970)
- [25] E. A. Stach, R. Hull, R. M. Tromp, F. M. Ross, M. C. Reuter, and J. C. Bean. *In-situ transmission electron microscopy studies of the interaction between dislocations in strained SiGe/Si(001) heterostructures*. Phil. Mag. A **80** (9) 2159-2200 (2000)
- [26] R. Köhler, J. U. Pfeiffer, H. Raidt, W. Neumann, P. Zaumseil, U. Richter. *Nucleation, glide velocity and blocking of misfit dislocations in SiGe/Si*. Cryst. Res. Technol **33** (4) 593-604 (1998)
- [27] F. Pezzoli, Lucio Martinelli, E. Grilli, M. Guzzi, S. Sanguinetti, M. Bollani, D. Chrastina, G. Isella, H. von Känel, E. Wintersberger, J. Stangl, and G. Bauer. *Raman spectroscopy of Si_{1-x}Ge_x epilayers*. Mat. Sci. Eng. **B 124-125** 127-131 (2005)
- [28] F. Pezzoli, E. Bonera, E. Grilli, M. Guzzi, S. Sanguinetti, D. Chrastina, G. Isella, H. von Känel, E. Wintersberger, J. Stangl, and G. Bauer. *Raman spectroscopy determination of composition and strain in Si_{1-x}Ge_x/Si heterostructures*. Mat. Sci. Semicond. Process. **11** (5) 279-284 (2008)