

# **POLITECNICO DI MILANO**

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione  
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Fisica  
Dipartimento di Fisica



## Nanostrutturazioni di leghe SiGe per deformazioni controllate di film sospesi di Ge

Relatrice: prof.ssa Monica Bollani  
Correlatrice: dott.ssa Valeria Mondiali

Tesi di Laurea di  
Mauro Borriello  
Matricola 800973

Anno Accademico 2014/2015

## INDICE

**Sommario** *pag. i*

**Abstract** *pag. ii*

**Ringraziamenti** *pag. iii*

**Introduzione** *pag. iv*

**1**        **Teoria proprietà leghe SiGe** *pag. 1*

1.1        Epitassia e strain biassiale *pag. 3*

1.2        Meccanismi di rilassamento dello stress *pag. 5*

1.3        Metastabilità *pag. 8*

1.3.1     Letteratura *pag. 8*

1.3.2     Modello utilizzato *pag. 9*

1.4        Struttura a bande *pag. 10*

1.5        Strain engineering *pag. 12*

1.6        Nanopatterning e forze perimetrali *pag. 16*

1.6.1     Ge bulk *pag. 17*

1.6.2     Stressori uniassiali: sovrapposizione dello strain *pag. 18*

1.6.3     Stress biassiali *pag. 20*

1.6.4     Ge sospeso *pag. 21*

**2**        **Cenni sulle tecniche sperimentali** *pag. 24*

2.1        Low energy plasma enhanced chemical vapour deposition  
*pag. 24*

2.2        Electron beam lithography (EBL) *pag. 26*

2.3        Litografia ottica *pag. 30*

2.4        Reactive ion etching (RIE) *pag. 31*

2.5        Diffrazione a raggi X (XRD) *pag. 32*

2.5.1     Teoria cinematica della diffrazione *pag. 32*

2.5.2	Analisi diffrattiva <i>pag. 33</i>
2.6	Scanning electron microscopy (SEM) <i>pag. 35</i>
2.7	Spettroscopia Raman <i>pag. 35</i>
<b>3</b>	<b>Risultati e discussione processo di fabbricazione</b> <i>pag. 39</i>
3.1	Cleaning e crescita <i>pag. 40</i>
3.2	Spin-coating ed EBL <i>pag. 42</i>
3.3	Reactive ion etching (RIE) <i>pag. 45</i>
3.4	Wet etching: studio comparativo TMAH-KOH <i>pag. 46</i>
3.5	Primo metodo: wet etching pre stressori <i>pag. 50</i>
3.6	Second metodo: wet etching post stressori <i>pag. 53</i>
3.7	Caratterizzazione $\mu$ - Raman ponti <i>pag. 57</i>
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b> <i>pag. 64</i>
<b>5</b>	<b>Appendice A</b> <i>pag. 66</i>
	<b>Referenze</b> <i>pag. 68</i>

## Sommario

In questo lavoro di tesi sono stati studiati, caratterizzati e messi a punto approcci di fabbricazione top-down per la realizzazione di nanostrutture SiGe/Ge sospese. Lo scopo è stato la realizzazione di stressori in SiGe e la generazione di alte forze perimetrali per deformare il film di germanio sottostante. Se la deformazione risulta essere infatti superiore al 2% (nel caso di strain biassiale) o al 4% (nel caso di strain uniassiale) è possibile modificare le bande elettroniche del germanio ed ottenere un semiconduttore inorganico del IV gruppo a gap diretta. Partendo da film SiGe/Ge cresciuti epitassialmente da un wafer di silicio, tramite un processo litografico sono state realizzate strutture SiGe/Ge allungate in direzioni cristallografiche ben precise. Queste strutture sono state poi rese sospese tramite attacchi chimici selettivi. Infine gli stressori per creare una deformazione al film di germanio sospeso sono stati ottenuti con la messa a punto del processo di litografia elettronica. L'attacco al plasma ha poi definito lo stressore SiGe senza intaccare il film di germanio sottostante. Un'analisi sistematica di ogni step di processo, problematiche di fabbricazione e di caratterizzazione sono state di volta in volta prese in considerazione e riportate in dettaglio in questa tesi. Infine la variazione dello strain su strutture sospese di germanio è stata ricavata tramite spettroscopia  $\mu$  - Raman, confermando il lavoro di ottimizzazione del processo di fabbricazione degli stressori.

## Abstract

In this thesis work we have studied, characterized and developed top-down fabrication approaches to manufacture SiGe/Ge suspended nanostructures. The purpose has been the realization of SiGe stressors and the generation of high perimetral forces to deform the germanium film. If the deformation is higher than 2% (in case of biaxial strain) or 4% (in case of uniaxial strain) it is possible to modify the electronic bands of germanium and obtain an inorganic direct gap group IV semiconductor. Starting from SiGe/Ge films epitaxially grown from a silicon wafer, by means of a lithographic process we have realized SiGe/Ge elongated structures in definite crystallographic directions. These structures have been made then suspended by selective chemical etching. Finally stressors have been obtained with the development of an electron beam lithography process to generate a deformation in the suspended germanium film. The plasma etching has then defined the SiGe stressor without affecting the underlying germanium film. A systematic analysis of each step of the process, manufacturing problems and characterization have been from time to time considered and reported in detail in this thesis. Finally the variation of strain on suspended germanium structures has been obtained through  $\mu$  - Raman spectroscopy, confirming the optimization work of the manufacturing process of the stressors.

## **Ringraziamenti**

Volevo ringraziare la mia relatrice Monica Bollani e il mio gruppo di lavoro (Valeria, Mario e Danny) per la disponibilità, il supporto, il coinvolgimento e la passione che hanno cercato di trasmettermi nei mesi appena trascorsi. Ringrazio anche il professor Emiliano Bonera e Michael dell'Università Milano Bicocca per la collaborazione che hanno dato e stanno dando nelle misure Raman e per le possibilità di confronto dimostratemi.

Un saluto va anche a tutti i membri del centro di ricerca LNESS di Como per l'aiuto che mi hanno dato durante la mia attività e per i consigli che mi hanno saputo dare, sia in ambito lavorativo che fuori.

Grazie alla mia famiglia che mi ha sempre sostenuto nell'affrontare percorsi nuovi e difficili alla ricerca della mia strada.

Una menzione va anche a tutti quelli con i quali ho trascorso cinque durissimi anni universitari, agli amici, a chi va e a chi viene, anche per poco, ma sempre avendo parole di grande ispirazione.

## Introduzione

Le possibilità offerte dalla tecnologia “Si-based” sembrano aver raggiunto ormai il loro limite naturale. Per poter portare i dispositivi al di sotto di una grandezza di 16 nm ed avere nuove opportunità di sviluppo è necessario aprire le porte a nuovi materiali. Una delle prospettive più interessanti risulta quella dell’integrazione della moderna tecnologia del silicio con il germanio. Questo semiconduttore a gap indiretta risulta avere una differenza tra minimi della banda di conduzione di circa 136 meV, la quale può essere azzerata tramite l’applicazione di deformazioni reticolari. Strain uniassiali del 4% e biassiali del 2% risultano infatti essere sufficienti. Questo permetterebbe di avere dispositivi con nuove proprietà dal punto di vista elettronico ed optoelettronico. Si aprirebbero così interessanti scenari nell’ambito della rilevazione di segnali nel medio infrarosso, nella realizzazione di sistemi on-chip CMOS [1] e di guide d’onda integrate [2]. Dati divergenti si hanno invece sulla possibilità di ottenere laser a Ge [3,4]. Oltre all’utilizzo di multiple quantum well in Ge nell’ambito ottico [5,6] e di microdischi [7] numerosi lavori dimostrano come sia possibile indurre in membrane di Ge strain biassiali dell’ordine del 1% ed uniassiali del 3% circa [8]. In questo modo risulta possibile incrementare l’efficienza di emissione di fotoluminescenza a temperatura ambiente utilizzando combinazioni di “stressor layer” e doping [9,10]. Recenti analisi dimostrano anche come la qualità e lo spessore delle membrane influenzino le proprietà ottiche ed elettroniche del semiconduttore [11,12]. L’approccio maggiormente studiato fino ad oggi è legato alla realizzazione di film spessi di leghe a base di Ge. La nostra idea è quella di aumentare lo strain di film di Ge utilizzando degli stressori nanopatternati a base di leghe SiGe epitassiali. Studi relativi all’influenza che il patterning può avere sullo strain sono stati effettuati su substrati in silicio [13] sia con approcci top-bottom che bottom-up [14]. Finora però non si è mai preso in considerazione l’effetto che forze altamente localizzate ai bordi degli stressori possono avere su substrati in germanio. Un’analisi numerica sulla dipendenza geometrica ed una comparazione tra Ge ancorato e sospeso [15] sono il punto di partenza per un lavoro volto alla definizione del processo di fabbricazione di tali strutture.

# CAPITOLO 1

## 1 Proprietà leghe SiGe

Il silicio (numero atomico 14) e il germanio (numero atomico 32) sono materiali appartenenti al gruppo IV della tavola periodica. Essi presentano una struttura cristallina a diamante che può essere vista in due modi differenti. In un caso è possibile immaginarla come una coppia di reticoli di Bravais cubici a facce centrate (FCC) interpenetrati e traslati l'uno rispetto all'altro di  $\frac{1}{4}$  lungo la diagonale del cubo (direzione  $\langle 111 \rangle$ ). In alternativa si può vedere come un reticolo FCC a base doppia, avente i due atomi rispettivamente in posizione  $(0, 0, 0)$  e  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ , dove  $a$  è il passo reticolare [16]. In questo caso il reticolo viene denominato zincoblenda. Anche quando i due materiali si trovano sottoforma di lega la configurazione cristallina risulta essere quella appena descritta.

L'ordine in una lega generica formata da due materiali A e B è determinato tramite:

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

dove  $V$  indica il potenziale di interazione mentre i pedici agli atomi di riferimento. Si possono verificare le seguenti situazioni:

1.  $|\Delta| \approx K_B T$  lega disordinata
2.  $\Delta \gg K_B T$  lega immiscibile
3.  $\Delta \ll K_B T$  lega ordinata

$K_B$  è la costante di Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{23} JK^{-1}$ ) e  $T$  la temperatura di riferimento. L'energia termica a temperatura ambiente (300 K) calcolata è 25 meV. Nel caso di una lega SiGe corrisponde ad una lega perfettamente disordinata. I potenziali di interazione hanno infatti valori molto simili e gli atomi possono trovarsi in maniera indifferente in posizioni diverse del reticolo. In figura 1 viene

illustrata la tipica struttura a diamante del SiGe, in cui ogni atomo ha coordinazione tetraedrica.



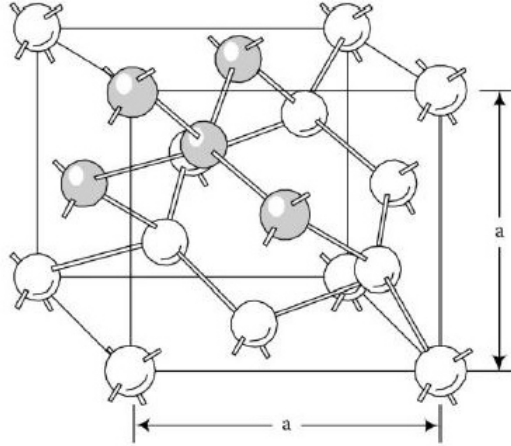


Figure 1: struttura cristallina della lega SiGe, dove  $a$  rappresenta il parametro reticolare della lega. Gli atomi neri rappresentano il silicio, i bianchi il germanio. Si può osservare come non vi sia un ordine nella disposizione degli atomi nel reticolo.

I parametri reticolari del Si e del Ge puri sperimentalmente misurati sono rispettivamente 0.5431 nm e 0.5658 nm. La differenza percentuale tra passi reticolari (indicata in letteratura come mismatch) è del 4% circa [16]. Per effettuare una stima del parametro reticolare in una lega SiGe si può procedere attraverso interpolazione lineare (legge di Vegard) [17] :

$$a_0(x) = (1 - x) a_{Si} + x a_{Ge} \quad (1.2)$$

dove  $x$  rappresenta la frazione percentuale di germanio presente e  $a$  i rispettivi passi reticolari. Questa legge risulta avere degli scostamenti dai valori empiricamente trovati. Per una migliore approssimazione viene introdotto quindi un parametro quadratico [18] :

$$a_0(x) = a_{Si} + (a_{Ge} - a_{Si})x + 0002733x^2 \quad (1.3)$$

In figura 2 vengono comparati gli andamenti delle due approssimazioni.

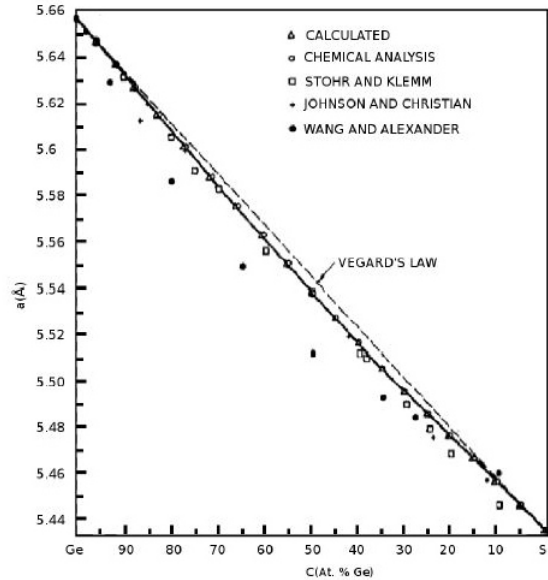


Figure 2: andamento del parametro reticolare nelle leghe di SiGe in funzione della concentrazione di Ge. La linea continua rappresenta la legge di Vegard. Possiamo notare scostamenti dai valori empirici.

### 1.1 Epitassia e strain biassiale

L'epitassia consiste nella crescita ordinata layer-by-layer di strati cristallini su superfici orientate. Possiamo distinguere due tipi di epitassia. Se il materiale cresciuto è dello stesso tipo del substrato si parla di omoepitassia, se invece vengono cresciuti materiali diversi eteroepitassia. Tecnicamente interessante è l'utilizzo dell'eteroepitassia poichè materiali con parametri reticolari diversi si influenzano reciprocamente, modificando le loro proprietà fisiche. A causa del diverso passo reticolare tra il silicio e il germanio quest'ultimo tenderà di adattare il suo passo reticolare al substrato di silicio comprimendosi. L'adattamento elastico si mantiene per uno spessore molto sottile, detto spessore critico, oltre il quale il film epitassiale rilascia la sua energia elastica accumulata tramite rilassamento plastico. Il film epitassiale è quindi sottoposto a deformazione e sforzi biassiali non permanenti, distinti a seconda del segno del mismatch  $f$  definito come [19]:

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_f} = \varepsilon_{parall} \quad (1.4)$$

Il pedice  $s$  indica il substrato,  $f$  il film depositato. Se  $f > 0$  il film viene sottoposto ad uno sforzo compressivo, se  $f < 0$  subirà invece uno sforzo tensile.

Il mismatch è legato alla deformazione tramite la relazione (legge di Hooke) [20]:

$$\sigma_{parall} = E\varepsilon_{parall} \quad (1.5)$$

dove  $\sigma_{parall}$  è lo strain biassiale applicato nel piano ed  $E$  è il modulo di Young.

Per crescite eteroepitassiali la componente di stress perpendicolare al piano  $\sigma_{perp}$  risulta essere nulla. In figura 3 vengono riportate le azioni dello strain compressivo e tensile su un film sottile [21].

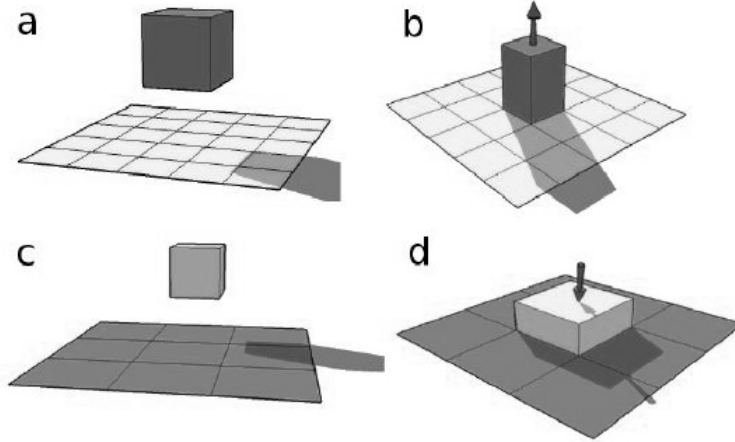


Figure 3: a) deposizione layer su substrato avente passo reticolare minore, come nel caso Ge/Si; b) induzione di uno sforzo biassiale compressivo  $\varepsilon_{parall}$  nel film; c) deposizione layer su substrato avente passo reticolare maggiore; d) induzione di uno sforzo biassiale tensile  $\varepsilon_{parall}$  nel film.

Viene invece definito grado di rilassamento  $\beta$  di un film come:

$$\beta = \frac{a_{parall} - a_s}{a_{bulk} - a_s} \quad (1.6)$$

dove  $a_{parall}$  si riferisce alla componente parallela del passo reticolare del film epitassiale,  $a_s$  è il parametro reticolare del substrato e  $a_{bulk}$  è il passo reticolare per un film non strainato . Se  $\beta = 0$  il passo reticolare del layer si adatta perfettamente a quello del materiale sottostante. Il film risulta sottoposto ad una deformazione pari a  $\varepsilon_{parall} = -f$  ed il sistema è fully-strained. Per  $\beta = 1$  l'epilayer è completamente rilassato, con difetti localizzati tipicamente all'interfaccia tra i due materiali.

## 1.2 Meccanismi di rilassamento dello stress

L'energia elastica presente nel cristallo in caso di materiali isotropi è esprimibile attraverso la seguente formula:

$$E_{el} = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon_{parall}^2 t \quad (1.7)$$

dove  $t$  è lo spessore del layer e  $\nu$  è il coefficiente di Poisson. Si può notare come l'energia dipenda linearmente dallo spessore e quadraticamente dallo strain indotto. Maggiore sarà la deformazione maggiore sarà l'energia presente e più piccolo lo spessore critico  $h_c$ . Superata questa soglia, l'energia viene rilasciata in modo plastico. I fenomeni che possono incorrere sono [22,23]:

- formazione di isole ed incremento della rugosità superficiale
- creazione di dislocazioni
- formazione di rotture ed esfoliazioni
- piegamenti del substrato

La formazione di isole avviene quando la differenza tra i due parametri reticolari è notevole. Dopo la deposizione di un wetting layer omogeneo gli atomi tendono poi a creare isole seguendo il modello di Stranski-Krastanov [24]. In questo modo essi possono espandersi maggiormente in direzione laterale e ridurre l'energia elastica presente nel sistema. Al crescere della deposizione le isole coalizzano e la superficie è caratterizzata da ondulazioni e da un forte grado di corrugazione.

Quando lo spessore critico viene superato, il meccanismo di rilassamento più comune risulta quello della formazione di dislocazioni all'interfaccia tra i due materiali.

Esse sono definite da tre parametri: la linea di dislocazione  $l$ , il vettore di Burger  $b$  e il piano di dislocazione. Il vettore di Burger è una grandezza che rimane costante, mentre le altre sono soggette a variazioni. A seconda delle reciproche disposizioni di  $l$  e  $b$  possiamo distinguere diversi tipi di dislocazioni. Se essi sono perpendicolari tra loro si avrà la formazione di edge dislocation, se paralleli si parla di screw dislocation, “60° dislocation” quando l’angolo compreso tra la linea di dislocazione  $l$  ed il vettore  $b$  è di 60°. Nelle strutture cristalline a diamante le misfit dislocation sono localizzate lungo la direzione  $\langle 110 \rangle$  dell’interfaccia e si muovono verso la superficie lungo i piani (111) terminando con threading dislocation, che sono difetti molto dannosi ai fini delle proprietà elettroniche e meccaniche del film.

Le dislocazioni risultano avere un costo in termini energetici. L’energia dovuta alla formazioni di dislocazioni è ottenuta dalla riduzione dell’energia elastica del sistema. L’energia associata è definita dalla seguente formula:

$$E = \frac{Eb^2}{8\pi\sqrt{2}a_f} \ln\left(\frac{h}{b}\right) \quad (1.8)$$

dove  $E$  è il modulo di Young,  $a_f$  è il parametro reticolare del film,  $h$  lo spessore  $eb$  è il modulo del vettore di Burger.

Minimizzando i due contributi energetici è possibile determinare lo spessore critico in funzione del mismatch reticolare. L’espressione risulta essere la seguente [25]:

$$h_c = \frac{1}{16\pi\sqrt{2}} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right) \frac{b^2}{\varepsilon_{parall}^2 a_f} \ln\left(\frac{h_c}{b}\right) \quad (1.9)$$

dove  $\nu$  è il coefficiente di Poisson e  $h_c$  lo spessore critico.

In figura 4 possiamo notare come nei pressi della dislocazione vi siano legami pendenti e strain maggiori. In figura 5 viene illustrata una tipica dislocazione a 60° con la formazione di threading arms.

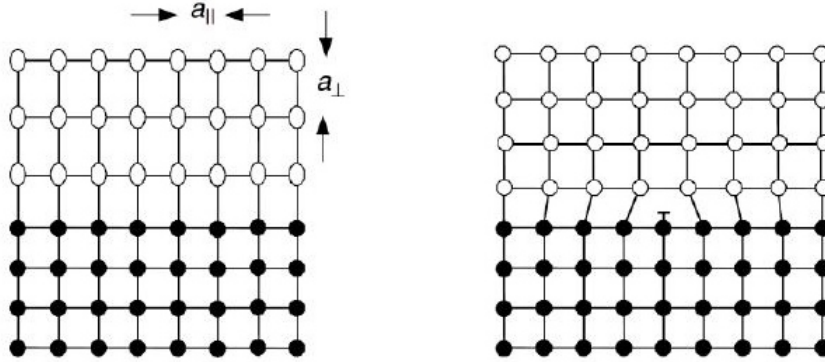


Figure 4: al di sopra dello spessore critico  $h_c$  il film eteroepitassiale risulta essere completamente rilassato. Difetti nel reticolo e legami pendenti si hanno all'interfaccia film-substrato nei pressi delle misfit dislocation.

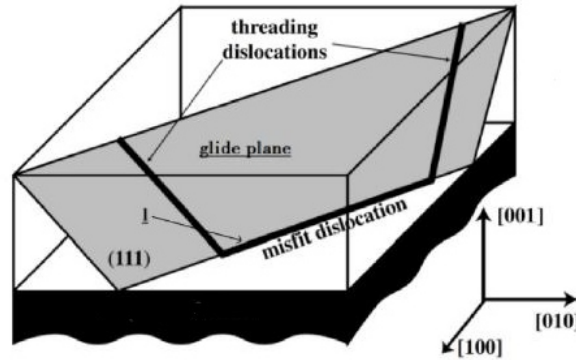


Figure 5:  $60^\circ$  misfit dislocation. Si osserva che le misfit dislocation sono localizzate lungo la direzione  $\langle 100 \rangle$ . Le threading arms procedono lungo la direzione  $\langle 111 \rangle$  fino alla superficie.

In materiali fragili come il GaAs l'applicazione di sforzi tensili può dare origine a rotture che si propagano dalla superficie fino al substrato. Questo è generalmente associato al mismatch tra i coefficienti termici. Dopo la deposizione ad alta temperatura il film e il substrato tendono a ridurre il loro passo reticolare con rate diversi poichè diversi sono i coefficienti di espansione termica. Questo fa sì che l'epilayer possa essere soggetto a sforzi tensili che non possono

essere ridotti dalle sole dislocazioni. Scendendo fino a temperatura ambiente la loro generazione risulta essere infatti poco probabile. Si hanno così formazioni di crack che compromettono le qualità del dispositivo. In caso di sforzo compressivo, in special modo per layer policristallini o amorfi depositati su silice e nitruro di silicio, si possono indurre esfoliazioni del film.

Curvature del wafer infine possono essere dovute a diverse cause. L'eccessivo accumulo di energia elastica può far sì che nella crescita eteroepitassiale si abbia un piegamento del campione. Il raggio di curvatura dipenderà dal rapporto tra gli spessori del film e del substrato, dalle costanti elastiche dei materiali, dal mismatch tra i passi reticolari e dalla differenza tra i coefficienti di espansione termica.

Nel nostro studio le problematiche relative alle dislocazioni risultano trascurabili. Tramite l'uso di Ge virtual substrate, l'uso della tecnica a doppia temperatura di deposizione e la sospensione delle strutture SiGe/Ge le difettosità che si vengono a creare all'interfaccia Ge/Si sono di tipo edge. In questo modo viene limitata la

generazione e la propagazione di threading dislocation al capping layer in SiGe [26,27].

### 1.3 Metastabilità

#### 1.3.1 Letteratura

La crescita epitassiale di SiGe su Si è ampiamente affrontata in letteratura. Numerosi modelli come i lavori di Matthews e Blakeslee, People e Bean e di Fisher sono largamente utilizzati per stimare i rilasciamenti elastici rispetto a quelli plastici [28]. Nel caso di crescite epitassiali di SiGe su Ge le referenze risultano essere minori [29]. Per bassi mismatch però ( $|f| \leq 2\%$  circa) i sistemi possono essere considerati simmetrici [30]. I modelli citati per SiGe/Si possono essere perciò usati anche per SiGe/Ge. Si può procedere calcolando il parametro reticolare per la lega di SiGe utilizzata e il mismatch con il substrato di Ge. Utilizzando una lega al 50%  $f$  risulta pari a 2.03% rendendo soddisfatta la condizione sopracitata. In figura 6 sono riportati gli spessori critici in funzione delle composizioni. I differenti andamenti riportati si riferiscono a curve interpolate con modelli diversi. Dai risultati di Matthew and Blakeslee e dai lavori di People e Bean tre regioni possono essere identificate in funzione della percentuale  $x$  di Ge (figura 6.b). La prima regione (bianco) è

quella di stabilità, dove i valori di rilassamento  $\beta$  sono bassi e la lega viene considerata “fully strained”. Per valori maggiori di mismatch e di spessore del film l’energia elastica  $E_{el}$  assume valori così elevati da poter considerare il layer epitassiale completamente rilassato (regione nera). La zona intermedia (grigio) è la zona di metastabilità. Qui i bassi valori di  $\beta$  indicano che i meccanismi di rilassamento sono iniziati ma che il film epitassiale non è ancora completamente rilassato.

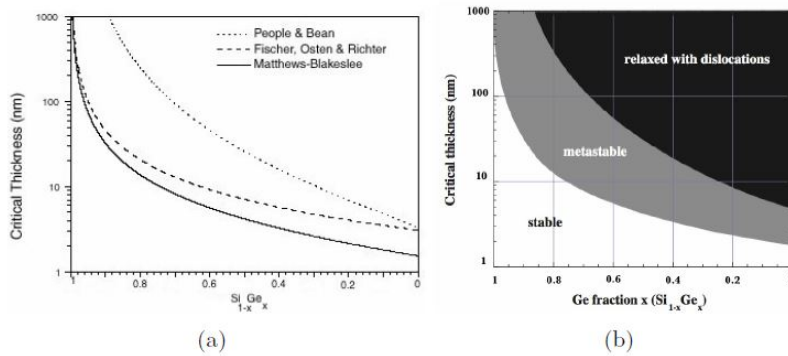


Figure 6: a) spessore critico calcolato per vari modelli utilizzati in funzione della concentrazione  $x$  di Ge nella lega SiGe; b) andamento delle regioni di stabilità (bianco), metastabilità (grigio) e di rilassamento (nero) in funzione dello spessore critico e della concentrazione  $x$  di Ge nella lega SiGe. Il modello di Matthew e Blakeslee è stato utilizzato per definire il passaggio tra la zona stabile e quella metastabile. I lavori di People e di Bean hanno permesso invece di definire il limite tra la zona metastabile e quella rilassata.

### 1.3.2 Modello utilizzato

Per interpretare i livelli di rilassamento del film SiGe utilizzato per la realizzazione dei campioni oggetto di questa tesi ci si è basati sui modelli di Gosling and Fisher [31,32,33]. I difetti tenuti in

considerazione sono le threading dislocation  $N(t)$ . La loro densità iniziale (TDD) si considera uguale a  $N_0/A = 10^5 \text{cm}^{-2}$ . Attraverso questi studi teorici si è cercato di interpretare i parametri che influenzano il processo di rilassamento plastico durante la crescita epitassiale del film SiGe tramite tecnica low energy plasma enhanced chemical vapour deposition (LEPECVD). Indicando con  $N(t)$  la densità di difetti si è valutato che il rilassamento plastico  $\beta$  è in-



fluenzato dalla densità e dalla velocità di propagazione dei difetti secondo l'equazione:

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{b}{4af} N(t)v(t) \quad (1.10)$$

dove  $b = a_o(x)/\sqrt{2}$  è il vettore di Burger associato alle misfit dislocation a  $60^\circ$  con parametro reticolare  $a_o(x)$ .

La velocità di dislocazione  $v(t)$  risulta avere la seguente espressione:

$$v(t) = BS\sigma e^{-\frac{E_A(x)}{K_B T}} \quad (1.11)$$

dove  $B = 2.89 * 10^{-3} sm^2 kg^{-1}$  è un prefattore mentre  $S = 1/\sqrt{6}$  è il fattore di Schmid ed  $E_A$  è l'energia di attivazione. Lo stress  $\sigma$  si ricava essere:

$$\sigma = \frac{B \cos \psi}{1 - \nu} \left( 2 \cos \alpha (1 + \nu) |\varepsilon_{parall}| - \frac{b(1 - \cos^2 \alpha) \ln(h/b)}{4\pi h} \right) \quad (1.12)$$

con  $\cos \psi = \sqrt{2/3}$ ,  $\nu$  è il modulo di Poisson,  $\alpha = 60^\circ$  ed  $h$  lo spessore del film.

Le dislocazioni crescono sia con la nucleazione che con i processi di moltiplicazione, mentre decrescono per annichilazione. L'espressione si può scrivere nel seguente modo:

$$\frac{dN}{dt} = J_{nucl} + J_{molt} - J_{block} = J_0 e^{-\frac{E_Y}{K_B T |\varepsilon_{parall}|}} + \frac{\beta N(t)v(t)}{bf} P_{molt} - k_{block} N^2(t) \quad (1.13)$$

$P_{molt}$  è un fattore moltiplicativo dipendente dallo spessore ed  $E_T$  è l'energia di attivazione per le nucleazioni. Per spessori maggiori dello spessore critico spirali e meccanismi di attivazione Frank-Read vanno tenuti in conto [34].

#### 1.4 Struttura a bande

Il silicio e il germanio sono semiconduttori del IV gruppo. Le bande di valenza e conduzione sono separate da un intervallo di valori

energetici non permessi (energy gap). In figura 7 possiamo notare l'andamento delle bande per entrambi i materiali in funzione del vettore d'onda  $k$  associato ad un elettrone [35].

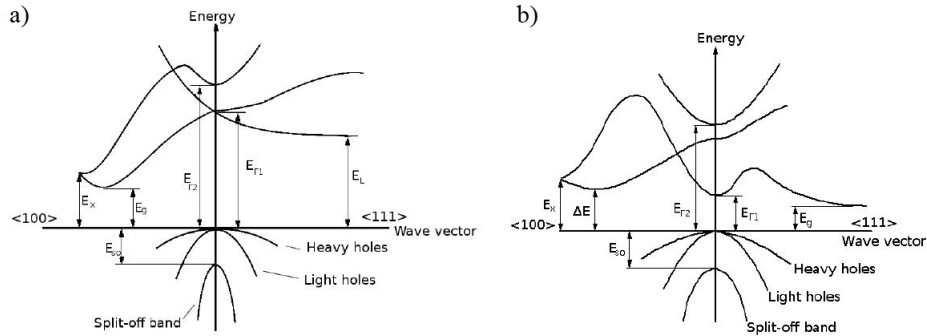


Figure 7: andamento della bande per Si (a) e Ge (b) in funzione del vettore d'onda  $k$ . Si può osservare in entrambi i casi che la gap è indiretta.

In entrambi i casi la gap è indiretta. Per il silicio il minimo della banda di conduzione si ha ad  $0.8X$  nella prima zona di Brillouin, lungo le direzioni  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$ . Per il Ge si trova in posizione  $L$ , lungo la direzione  $\langle 111 \rangle$ . In figura 8 la rappresentazione della prima zona di Brillouin associata ad una struttura FCC con descrizione delle direzioni cristallografiche e dei punti associati [36].

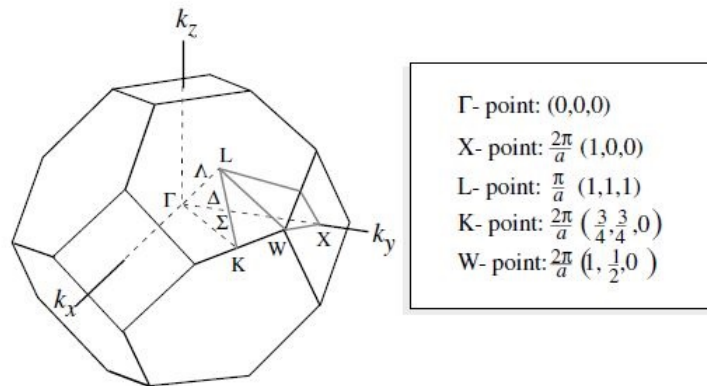


Figure 8: prima zona di Brillouin di un reticolo FCC. Sono illustrate le direzioni cristallografiche e i punti principali.

Per leghe di SiGe l'andamento delle bande si può calcolare

sperimentalmente. Si può osservare che per concentrazioni fino ad  $x = 0.85$  la posizione del minimo nella banda di conduzione si ha nella posizione  $\Delta$ , tipica del silicio. Per concentrazioni maggiori esso passa con variazioni continue in  $L$ , caratteristica del Ge [16]. L'andamento del parametro reticolare e l'energy gap della lega di SiGe sono illustrati in figura 9.

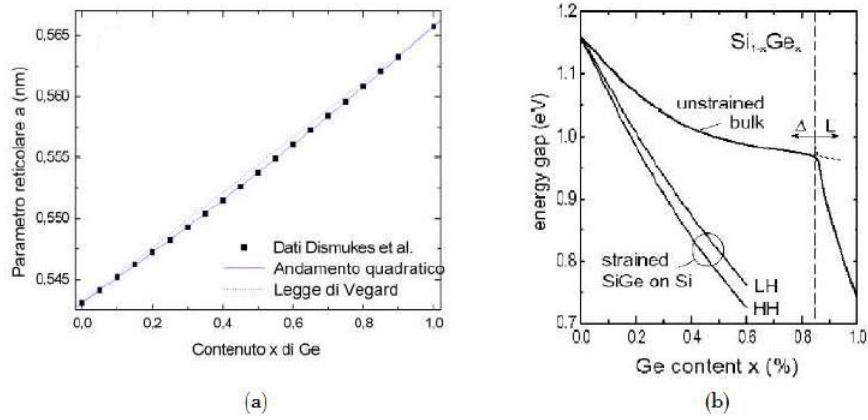


Figure 9: andamento del parametro reticolare (a) e dell'energy gap (b) della lega di SiGe in funzione della concentrazione  $x$  del germanio.

### 1.5 Strain engineering

Come abbiamo visto nelle sezioni precedenti esiste una relazione tra lo sforzo applicato e la deformazione ottenuta. Essa può essere generalizzata nelle tre direzioni spaziali ( $x,y,z$ ) tramite una matrice  $6 \times 6$  detta matrice di rigidità. Nel caso di strutture a simmetria cubica l'espressione assume la seguente forma [22]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Focalizzandosi solo su sforzi normali biassiali ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{parall}$  e  $\sigma_{zz} = 0$ ,  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{parall}$  ed  $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{perp}$ ) possiamo scrivere le relazioni ottenute nel seguente modo:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{parall} &= \frac{1}{E}\sigma_{parall} - \frac{\nu}{E}\sigma_{parall} \\ \varepsilon_{parall} &= \frac{1}{E}\sigma_{parall} - \frac{\nu}{E}\sigma_{parall} \\ \varepsilon_{perp} &= -\frac{2\nu}{E}\sigma_{parall}\end{aligned}\quad (1.15)$$

dove  $\nu = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}}$  è detto coefficiente di Poisson. Il rapporto tra le due componenti di deformazione si ricava essere:

$$\varepsilon_{perp} = \frac{2\nu}{(\nu - 1)}\varepsilon_{parall} \quad (1.16)$$

Il tensore di deformazione ottenuto in precedenza può essere riscritto nel seguente modo:

$$\begin{aligned}& \begin{bmatrix} \varepsilon_{parall} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{parall} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{perp} \end{bmatrix} = \\ & \begin{bmatrix} \frac{1}{3}(2\varepsilon_{parall} + \varepsilon_{perp}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(2\varepsilon_{parall} + \varepsilon_{perp}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3}(2\varepsilon_{parall} + \varepsilon_{perp}) \end{bmatrix} + \\ & \begin{bmatrix} \frac{\varepsilon_{parall} - \varepsilon_{perp}}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\varepsilon_{parall} - \varepsilon_{perp}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}(\varepsilon_{parall} - \varepsilon_{perp}) \end{bmatrix} \quad (1.17)\end{aligned}$$

Le due componenti prendono rispettivamente il nome di idrostatica e uniassiale. La prima è legata al cambiamento di volume ed è responsabile dello shift energetico dei livelli verso valori maggiori o minori. La seconda risulta essere legata al cambiamento di simmetria e rimuove la degenerazione dei livelli energetici. In figura 10 possiamo vedere una rappresentazione schematica di quanto avviene.

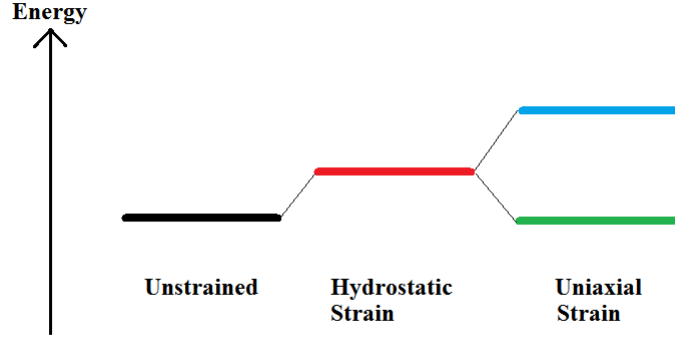


Figure 10: azione della componente idrostatica e di quella uniassiale su un livello energetico degenerato. Lo strain idrostatico shifta i livelli energetici, mentre la componente uniassiale separa i livelli degenerati.

La deformazione della struttura varia la posizione reciproca degli atomi e porta quindi a variazioni energetiche. Usando la teoria dei potenziali di deformazione è possibile legare lo strain all'energia immagazzinata nel sistema. L'espressione lineare risulta essere la seguente:

$$E^{n,k}(\varepsilon) = E^{n,k}(0) + \sum_{i,j} D_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (1.18)$$

dove  $n$  si riferisce alla banda di interesse e  $D$  è il potenziale di deformazione dipendente dalle possibili combinazioni delle direzioni spaziali espresse da  $ij$ .

La differenza tra i due minimi in banda di conduzione del Ge è piuttosto ridotta ma alta abbastanza da non poter essere colmata termicamente a temperatura ambiente. Diversi metodi sono stati utilizzati fin'ora per aumentare la popolazione elettronica nel punto  $\Gamma$  della zona di Brillouin. Lo sfruttamento di strain termico e il drogaggio di tipo  $n$  hanno permesso di vedere transizioni dirette [37]. La corrente richiesta risulta però essere ancora molto alta a causa del forte doping richiesto [38]. Per questo motivo la deformazione del reticolo risulta essere un metodo alternativo al fine di ottenere Ge a gap diretta. Si può stimare come tramite l'applicazione di uno strain tensile uniassiale del 4% in direzione  $\langle 100 \rangle$  o di una deformazione biassiale del 1.7-2.2% si possa portare il minimo in  $\Gamma$  al di sotto del

minimo in  $L$ . In figura 11 e 12 vengono illustrate rispettivamente l'andamento della gap nel germanio in funzione dello strain biassiale applicato e la modificazione dei minimi della banda di conduzione in funzione dello strain [39, 40].

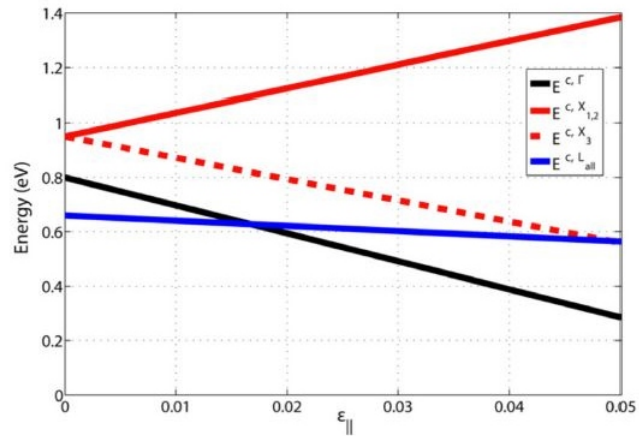


Figure 11: andamento della gap nel Ge in funzione dello strain applicato. La linea nera si riferisce al band-gap in  $\Gamma$ , quella blu al band-gap in  $L$ . Si può osservare come si incrocino per valori pari a 2% circa.

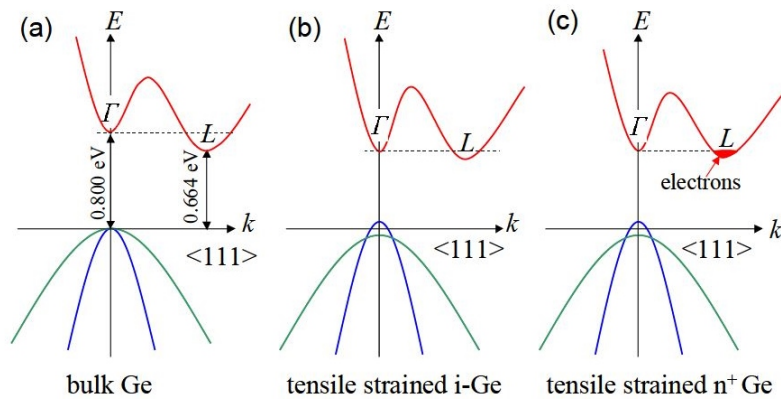


Figure 12: a) struttura a bande del Ge bulk. La differenza tra i minimi in  $\Gamma$  e in  $L$  è pari a 136 meV; b) induzione di strain tensile nel germanio intrinseco e riduzione della gap tra i minimi; c) effetto del drogaggio  $n^+$  in banda di conduzione. I livelli energetici in  $L$  vengono man mano riempiti.

## 1.6 Nanopatterning e forze perimetrali

È stato descritto in precedenza come la crescita eteroepitassiale di film sottili porti alla generazione di stress biassiali  $\sigma_0$ . La quantità di energia elastica presente nel sistema è distribuita in accordo con lo spessore relativo dei due layer, risultando quindi quasi completamente esercitata nel film. Per layer di SiGe su Ge data la differenza tra i parametri reticolari lo strato di Ge verrà sottoposto ad un'azione compressiva. Nel capping layer di SiGe il segno e l'entità della deformazione saranno dipendenti dalla percentuale di germanio presente. Se l'epilayer viene patternato si vengono a creare forze altamente localizzate lungo il perimetro della struttura, le quali crescono allontanandosi da essa. Nella zona compresa tra due

nanostrutture il Ge risulterà essere sottoposto a sforzo tensile.

Le forze perimetrali sono spesso responsabili di difetti strutturali, ma possono essere sfruttate per indurre in maniera controllata alti livelli di strain. Considerando nanostrutture di spessore  $t$  e larghezza e passo  $w$  nella condizioni di strain biassiale ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_0$ ,  $\sigma_{zz} = 0$ ) la forza esercitata ai bordi risulta essere proporzionale a  $\sigma_0 t$ . La componente di stress può essere generalizzata riconducendosi ad un classico problema elastico di una forza localizzata in un piano semi-infinito [14]:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \frac{2s_i \sigma_0 t}{\pi [(x - x_i)^2 + z^2]^2} \begin{pmatrix} (x - x_i)^3 & 0 & (x - x_i)^2 z \\ 0 & 0 & 0 \\ (x - x_i)^2 z & 0 & (x - x_i) z^2 \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

La sommatoria viene estesa a tutte le  $N$  pareti di dominio localizzate ad  $x_i$ , l'orientazione della forza è tenuta in conto dal parametro  $s_i$  che può assumere valori  $\pm 1$ .

Tramite un approccio ad elementi finiti è stato possibile

studiare come geometria e configurazione degli stressori influenzino lo strain indotto. Comparazioni sono state effettate per Ge bulk e per membrane di Ge sospese. In tutte le analisi ci si è focalizzati sulla direzione uniassiale  $\langle 100 \rangle$  e sul piano (001). L'applicazione della teoria elastica è consentita in quanto i livelli di strain risultano inferiori al limite di validità per tale teoria [41]. In tutte le simulazioni sono state introdotte condizioni periodiche al contorno nel piano xy per simulare un piano infinito. Questo fa sì che nel modello la struttura non possa espandersi lateralmente e rimanga ancorata.

### 1.6.1 Ge bulk

Il figura 13 possiamo vedere la geometria considerata per gli stressori in SiGe patternati, cresciuti epitassialmente su un film continuo di germanio [15].

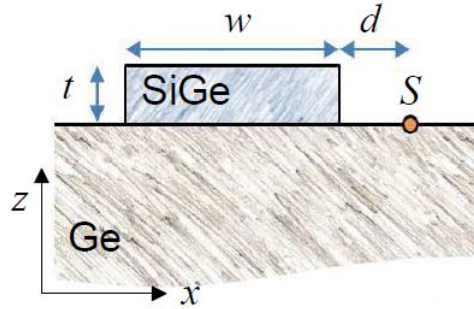


Figure 13: geometria del sistema SiGe/Ge. Lo stressore di SiGe ha spessore  $t$ , larghezza  $w$  ed è infinitamente esteso in direzione  $y$ . Il punto  $S$  è posto a distanza  $d = 10nm$  dal perimetro dello stressore sulla superficie del Ge.

Gli stressori hanno spessore  $t$ , larghezza  $w$  e sono infinitamente estesi in  $y$ . Tutte le simulazioni FEM sono state fatte considerando un punto  $S$  al di fuori della zona occupata dallo stressore. Il punto  $S$  è localizzato sulla superficie del Ge ad una distanza  $d = 10nm$  dal perimetro dello stressore. Per stressori lineari lo strain indotto in questo punto risulta essere funzione dell'aspect ratio delle strutture. Questo può essere compreso riferendosi all'azione che le forze perimetrali hanno su di esso. Il perimetro a destra tira  $S$  mentre quello a sinistra lo spinge via. In questo punto la forza risultante avrà un andamento del tipo  $1/x$ . L'effetto del perimetro sinistro sarà tanto più debole quanto lo stressore sarà più largo. Uno spessore maggiore fa inoltre sì che l'energia elastica immagazzinata venga ridotta per effetto di espansioni laterali dello stressore. In figura 14 è illustrato l'andamento della deformazioni  $\varepsilon_{xx}$  in funzione del rapporto  $w/t$  e dello spessore  $t$ .



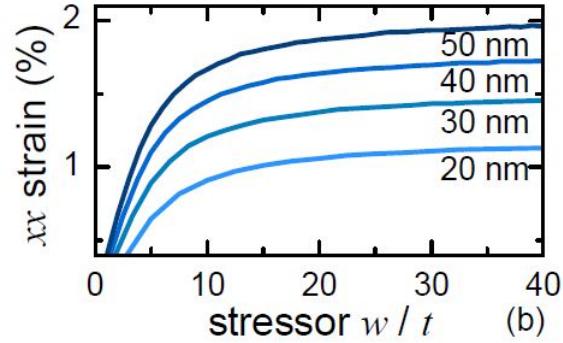


Figure 14: valori dello strain  $\varepsilon_{xx}$  in funzione dell'aspect ratio  $w/t$  e dello spessore  $t$ . Lo spessore assume valori di 20, 30, 40 e 50 nm.

Al crescere dell'aspect ratio lo strain aumenta in quanto l'effetto della forza sul perimetro sinistro diminuisce. Al crescere di  $t$  viene raggiunto un plateau dovuto all'avvicinarsi dello spessore critico. Queste osservazioni hanno due conseguenze ai fini della realizzazione: primo è importante massimizzare l'aspect ratio delle strutture per avere il massimo strain raggiungibile; in secondo luogo invece deposizioni di film SiGe spessi eccessive di materiale non aumentano lo strain come dimostra il plateau di tutte le curve.

### 1.6.2 Stressori uniassiali: sovrapposizione dello strain

Per aumentare lo strain indotto nel germanio è possibile utilizzare più stressori. Per effetti di sovrapposizione gli strain andranno a sommarsi. In figura 15 è illustrato l'andamento dello strain in funzione della distanza per i casi di stressore singolo e doppio.

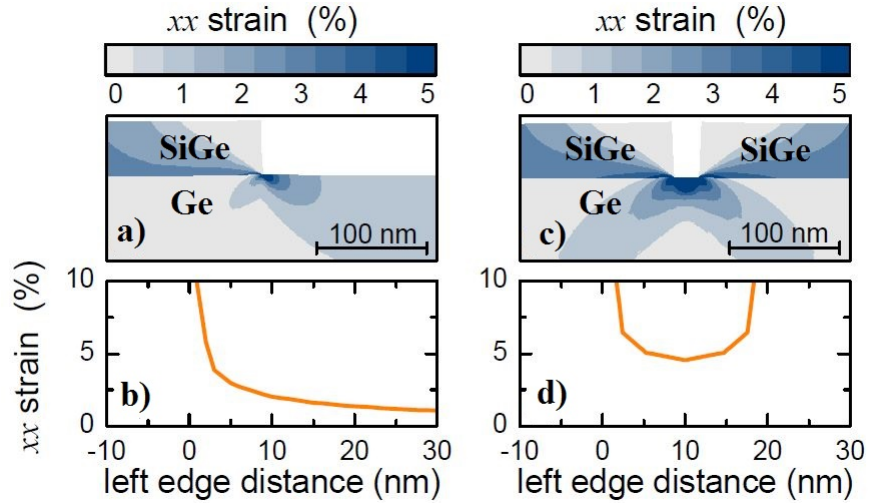


Figure 15: a) andamento dello strain  $\varepsilon_{xx}$  per un singolo stressore SiGe50%; b) valori ricavati da a) alla superficie del Ge in prossimità dei bordi dello stressore; c) andamento dello strain  $\varepsilon_{xx}$  per due stressori SiGe50% ; d) valori ricavati da b) alla superficie del Ge in prossimità dei bordi degli stressori. La distanza tra di essi è pari a 20 nm.

Strain uniassiali del 4% sono stati raggiunti sperimentalmente tramite stripe in SiGe50% su 100 nm Ge/Si [42]. Gli stressori ottenuti tramite EBL sono caratterizzati da uno spessore  $t = 50$  nm ed estensione di  $25 \mu m$  lungo la direzione  $\langle 110 \rangle$ . La gap tra gli stressori può assumere valori pari a 45, 30 e 20 nm. Misure  $\mu$ -Raman a  $\lambda_{ecc} = 457.8$  nm e potenza 1mW consentono di determinare gli shift indotti dallo strain alla superficie del Ge al centro dalla gap. In figura 16 è riportato lo spettro Raman associato.

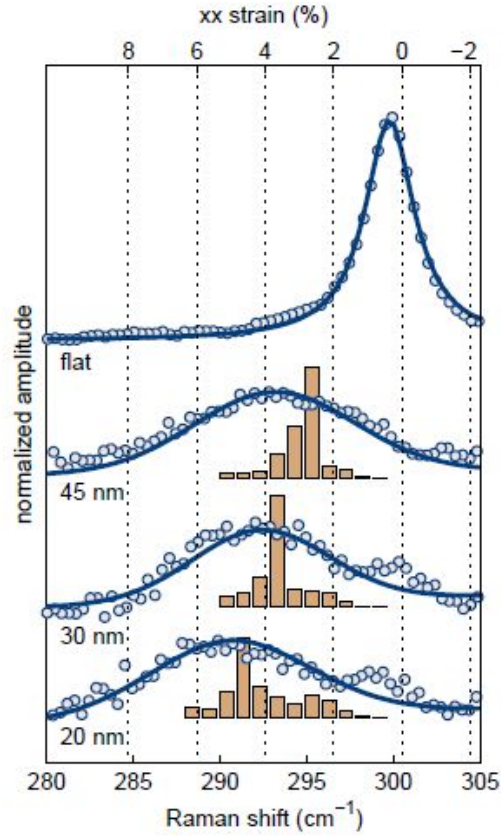


Figure 16: misure Raman per stripe di SiGe50% su 100 nm Ge/Si. Le stripe hanno spessore  $t = 50$  nm ed estensione di  $25 \mu\text{m}$  lungo la direzione  $\langle 110 \rangle$ . Le ascisse rappresentano lo shift Raman, le ordinate i valori  $\varepsilon_{xx}$  di strain. Il primo spettro in alto si riferisce ad un campione non patternato. Lo strain non nullo è dovuto ad effetti termici, confermati da analisi XRD. Gli altri spettri rappresentano lo strain indotto nella gap tra due stressori adiacenti, con  $g = 45, 30$  e  $20$  nm rispettivamente. Il picco a  $295\text{cm}^{-1}$  è dovuto ad artefatti. Gli istogrammi sovrapposti allo spettro rappresentano la distribuzione dello strain calcolata con il modello FEM.

Si osservare che lo strain aumenta al diminuire delle dimensioni della gap.

### 1.6.3 Stress biassiali

Usando geometrie più complesse gli effetti di sovrapposizione possono essere combinati per indurre strain biassiale. Un esempio rappresentativo è il caso di geometrie crociformi. In questo caso il

layer di SiGe50% è scavato. L'effetto al centro della croce sarà dato dall'azione delle quattro forze perimetrali in gioco. In modo da comparare i risultati con il caso uniassiale le braccia delle croci risultano larghe  $20/\sqrt{2}$  nm. Il centro della croce si troverà quindi a distanza 10 nm da ogni angolo degli stressori, come nel caso precedente. Lo strain indotto risulterà essere pari a:

$$\varepsilon_{parall} = \frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}}{2}$$

Lo spessore  $t$  è pari a 20 nm. In figura 17 viene rappresentato lo strain biassiale indotto in funzione della posizione.

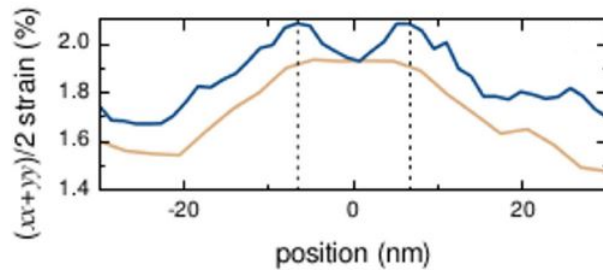


Figure 17: strain biassiale indotto in strutture crociformi etchate su campioni SiGe50%/Ge bulk. Le linee tratteggiate delimitano l'area della gap tra le strutture.

Lo strain biassiale medio al centro risulta essere pari a 2.06%. Valori di strain maggiori si hanno vicino ai bordi, minori al centro.

#### 1.6.4 Ge sospeso

Simulazione FEM sono state eseguite anche nel caso di Ge sospeso. In figura 18 è mostrato lo strain indotto per 50 nm SiGe50% patternato su 50 nm Ge.

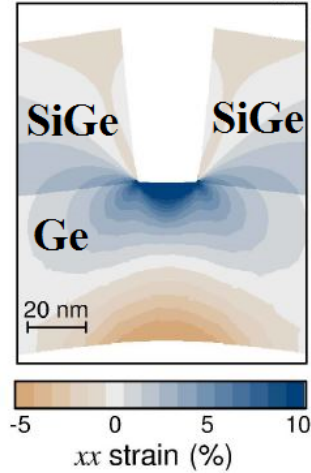


Figure 18: strain uniaxiale per 50 nm SiGe50%/50 nm Ge sospeso. Il gap tra gli stressori è di 20 nm.

Lo strain  $\varepsilon_{xx}$  calcolato al centro della gap è pari a 10.6%. Le ragioni di questo incremento rispetto al caso del Ge bulk sono dovute a due motivi. Essendo i layer di spessore comparabile l'energia

elastica può essere equamente divisa tra lo stressore e la membrana. Il Ge viene portato in questo modo a livelli di deformazione maggiori. La sospensione del germanio fa inoltre sì che l'interfaccia SiGe/Ge risulti curvata verso l'alto secondo il meccanismo descritto dal

modello di Stoney/Timoshenko [43]. In questo modo il Ge risulta sottoposto ad un alto sforzo tensile dovuto al bending.

In figura 19 viene mostrato il caso biassiale per Ge sospeso. La geometria degli stressori risulta essere la stessa del caso Ge bulk.

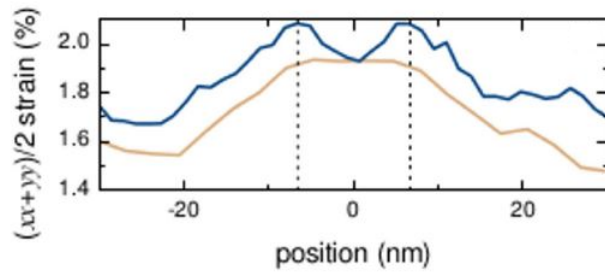


Figure 19: strain biassiale indotto in strutture crociformi etchate su campioni 50 nm SiGe50%/50nm Ge sospesi. Le linee tratteggiate delimitano l'area della gap tra le strutture.

Il bending dovuto alla sospensione del germanio porta ad un incremento dello strain biassiale medio al centro della croce, pari a 2.67%.

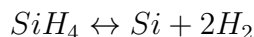
## CAPITOLO 2

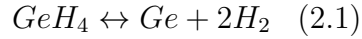
### 2 Tecniche sperimentali

Nella prima parte del capitolo verranno discusse le tecniche di crescita e fabbricazione utilizzate. Dopo aver introdotto il sistema di crescita LEPECVD descriveremo due tecniche litografiche, l'Electron Beam Lithography (EBL) e la litografia ottica. Passeremo poi alla descrizione dell'etching dry effettuato tramite reactive ion etching (RIE), che consente il passaggio della geometria dal resist al substrato. Il wet etching verrà affrontato nel capitolo successivo. Infine verranno illustrate le tecniche di analisi utilizzate. Verranno introdotte la diffrazione a raggi X (XRD), la microscopia ad elettroni secondari (SEM), la microscopia a forza atomica (AFM), la spettroscopia Raman e la fotoluminescenza (PL).

#### 2.1 Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

La tecnica di crescita LEPECVD (Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) è usata in particolare per la deposizione epitassiale di Ge o SiGe [44-46]. Seppur relativamente recente essa permette di raggiungere alti rate di deposizione e ottima qualità cristallina. La rugosità superficiale e la densità di dislocazioni risultano essere molto basse. Essa si differenzia dalla CVD (Chemical Vapour Deposition) in quanto l'energia di dissociazione dei precursori gassosi è fornita dal plasma. Nella CVD l'energia di dissociazione viene fornita termicamente, ma alte temperature del substrato possono influenzare la mobilità degli adatom, la formazione di difetti e reazione chimiche alla superficie. Nella LEPECVD le temperature risultano essere più basse, così come l'energia del plasma (4-5 V). In questo modo si limitano i processi di diffusione e il danneggiamento del campione. Il rate di deposizione dipende dalla pressione dei precursori presenti in camera e dalla densità del plasma. Per le specie chimiche silano e germano la reazione di dissociazione risulta essere la seguente:





In figura 20 viene illustrato il principio di funzionamento del LEPECVD [47].

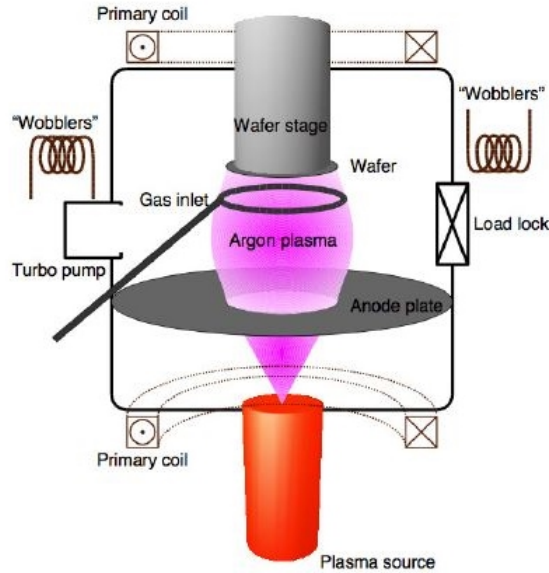


Figure 20: immagine schematica della tecnica di crescita LEPECVD (Low Energy Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Tramite un arco elettrico si ha la generazione di plasma di Argon presente nella camera. Il plasma fornisce l'energia necessaria alla dissociazione dei precursori gassosi.

Un filamento di tantalio posto nella zona di formazione del plasma viene riscaldato. Per effetto termoelettrico vengono emessi elettroni ed un arco elettrico a basso potenziale (20-30 V) si ha tra il filamento e la camera di crescita. Il gas di Argon viene pompato e ionizzato dalla scarica elettrica. I gas di processo sono pompati tramite un'apertura ad anello. Un anodo piatto stabilizza la scarica elettrica, mentre delle bobine percorse da corrente generano un campo magnetico che confina il plasma. Confinamento laterale è dato dai wobblers. Il campione viene collocato in alto sotto l'heater. Una differenza di potenziale può essere applicata al wafer per controllare la corrente di elettroni o ioni del plasma.



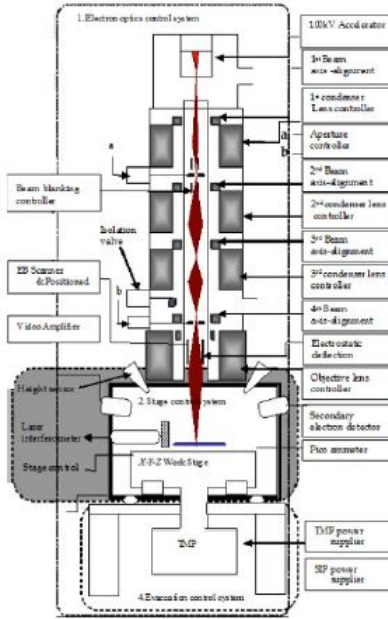


Figure 21: schema di funzionamento per la colonna SEM modificata utilizzata in questa tesi. La corrente emessa per effetto termoionico da un filamento di tungsteno viene focalizzata sul campione attraverso un complesso sistema di lenti elettromagnetiche.

## 2.2 Electron Beam Lithography (EBL)

L'electron beam lithography (EBL) è una tecnica litografica a fascio elettronico [48]. Essa permette il trasferimento dei pattern realizzati tramite software al resist. In seguito le geometrie verranno trasferite sul campione tramite l'etching dry RIE (Reactive Ion Etching).

In figura 21 è mostrato lo schema di funzionamento per la colonna SEM modificata usata per questo lavoro di tesi.

Rispetto alla litoottica in cui si disegna in parallelo, la litografia EBL procede scrivendo in serie: seppur in questo modo i tempi per l'esposizione sono maggiori tuttavia il layout della maschera può essere cambiato di volta in volta.

La lunghezza d'onda associata agli elettroni è funzione del potenziale applicato  $E$  secondo la seguente formula:

$$\lambda = h/\sqrt{2mE} \quad (2.2)$$

La risoluzione del fascio è limitata dagli eventi di scattering che avvengono all'interno del resist. In questo lavoro di tesi la migliore risoluzione ottenuta è stata di 15 nm. L'esposizione infatti è dovuta agli eventi di scattering che coinvolgono gli elettroni primari del fascio e che portano alla generazione di elettroni secondari per

ionizzazione degli atomi presenti nel resist. In caso di resist positivi nelle zone esposte si avrà la rottura della catene polimeriche presenti. Per resist negativi invece l'esposizione rafforza i legami tra le catene. La deflessione degli elettroni nel resist diminuisce al crescere dell'energia del fascio. Per ottenere un'ottima risoluzione spaziale tutti i campioni fabbricati in questa tesi sono stati realizzati con  $E = 30KeV$ .

Gli effetti di scattering aumentano all'aumentare della profondità di penetrazione. Se lo scattering è laterale si parla di forward scattering, se l'angolo di riflessione supera i  $90^\circ$  si avranno eventi di backscattering. Questi portano all'esposizione di aree fuori dal pattern desiderato, riducendo così la qualità dell'output. Nel caso di geometrie molto ravvicinate possono verificarsi effetti di prossimità dovuti allo scattering. Questi portano ad ulteriori esposizioni del resist e hanno come risultato l'allargamento dei pattern e la riduzione di contrasto (differenza tra intensità massima e minima).

In figura 22 è illustrata una schematizzazione dei possibili meccanismi di scattering appena descritti.

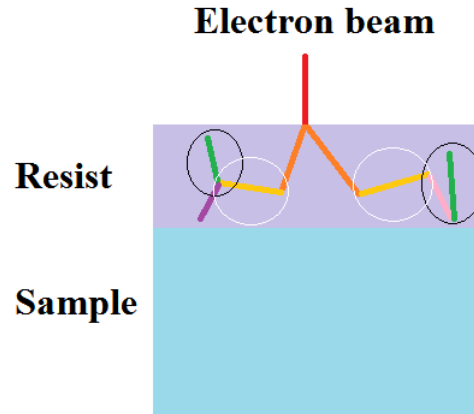


Figure 22: possibili meccanismi di scattering all'interno del resist. In bianco sono evidenziati gli eventi di forward scattering, nei quali l'angolo di riflessione è inferiore a  $90^\circ$ . In nero gli eventi di backscattering: essi si verificano se l'angolo di riflessione è maggiore di  $90^\circ$ . Questi portano ad esposizioni del resist anche fuori dalle aree desiderate, riducendo la qualità del risultato.

Il SEM utilizzato in questo lavoro di tesi è un Philips XL 30 S FEG modificato. La sorgente del fascio è un cannone elettronico termico (Field Emission Gun). Esso consiste in una punta di tungsteno che può essere riscaldata fino a  $1800^\circ\text{K}$ . Per effetto termoionico gli elettroni vengono emessi e focalizzati attraverso un cilindro Wehnelt. Essi passano poi attraverso un'apertura nell'anodo e raggiungono un punto denominato cross-over. Un sistema di lenti elettroniche riduce le dimensioni e il fascio viene indirizzato sul campione. La manipolazione dei parametri permette la curvatura e la messa a fuoco del fascio non solo lungo l'asse  $z$  ma anche nel piano  $xy$  del campione. In questo modo è possibile controllare la dimensione dello spot incidente. Un condensatore (beam blanker) permette di esporre solo alcune zone rispetto ad altre. Questo risulta utile in caso di geometrie ravvicinate o molto complesse.

Prima di procedere all'esposizione è necessario eliminare le aberrazioni relative al fascio. Per fare ciò viene usato un test-object in Au che permette l'aggiustamento del fuoco e dell'astigmatismo. Quando il fascio sarà perfettamente circolare è possibile spostarsi sul campione. La working distance ottima si verifica essere speri-

mentalmente di 3.5 mm.

Parametro fondamentale nelle esposizioni EBL è la dose, definita come:

$$D = \frac{q}{s^2} = \frac{I\tau}{s^2} \quad (2.3)$$

dove  $q$  rappresenta la carica elettrica,  $s$  lo step size (il passo tra due punti di esposizione contigui),  $I$  la corrente incidente e  $\tau$  il dwell time (tempo di esposizione per singolo punto). In figura 23 è mostrato l'andamento generico dello spessore di un resist positivo in funzione della dose incidente.  $D_0$  è la dose di soglia,  $D_c$  il valore di dose per il quale lo spessore del resist è nullo.

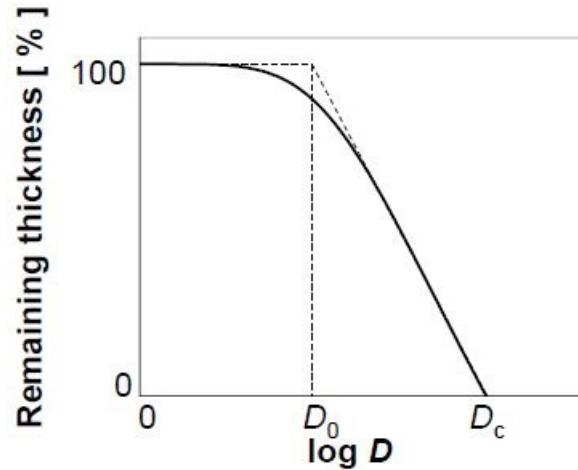


Figure 23: andamento dello spessore di un resist positivo in funzione della dose.  $D_0$  è la dose di soglia,  $D_c$  il valore di dose per il quale lo spessore del resist è nullo.

I resist vengono classificati in base al contrasto relativo e alla sensibilità. Il contrasto è definito come:

$$C = \frac{1}{\log\left(\frac{D_c}{D_0}\right)} \quad (2.4)$$

$D_0$  è la dose alla quale il resist comincia ad essere impressionato,  $D_c$  il valore di dose per il quale lo spessore del resist è nullo. Minore sarà la differenza tra  $D_0$  e  $D_c$  migliore sarà il contrasto.

La sensibilità invece è definita come:

$$S = \frac{1}{D_C} \quad (2.5)$$

Una volta terminata l'esposizione il resist viene sviluppato.

### 2.3 Litografia ottica

La litografia ottica segue processi simili a quelli della tecnica EBL, ma in questo caso si usa un fascio di luce UV. Dopo la deposizione di un resist fotosensibile il campione viene esposto in parallelo, illuminando contemporaneamente tutte le parti di una maschera fisica con luce UV. Anche in questo caso dopo lo sviluppo sono rimosse le aree esposte o non esposte a seconda che si sia eseguita una litografia diretta o inversa (figura 24).

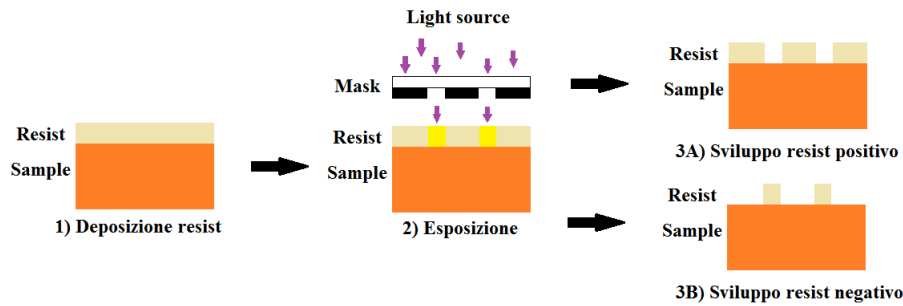


Figure 24: schema di funzionamento della litografia ottica. Dopo aver depositato il resist (step 1) il campione viene esposto alla sorgente luminosa (step 2) e poi sviluppato (step 3).

Il sistema litoottico usato in questa tesi è un Karl Suss MA56 Mask Aligner il cui limite è dell'ordine di  $1 \mu m$ . Esso dipende dalla lunghezza d'onda incidente e da effetti di diffrazione dovuti al passaggio attraverso la maschera. Ulteriore limitazione è data dalla mancanza di una hard mask con un pattern definito, la quale richiede alti costi e alti tempi di produzione.

La sorgente UV è una lampada a mercurio da 350 W (UV). La luce UV generata viene riflessa da un sistema di specchi e focal-

izzata sulla maschera tramite lenti. Una linea d'azoto permette il raffreddamento della lampada ed evita il surriscaldamento. Linee di vuoto e di aria compressa permettono invece il posizionamento della maschera e del campione e i movimenti pneumatici della strumentazione. Un microscopio ottico è inoltre integrato nel sistema del mask aligner.

I tempi di esposizione utilizzati per i processi usati in questa tesi sono stati ottenuti usando la seguente formula:

$$t_{esposizione}(s) = \frac{Dose (mJ/cm^2)}{Intensità\ luminosa (mW/cm^2)} \quad (2.6)$$

## 2.4 Reactive Ion Etching (RIE)

Il Reactive Ion Etching (RIE) è una tecnica di dry etching che permette il trasferimento del pattern dal resist al campione [48].

In figura 25 è riportato lo schema di funzionamento.

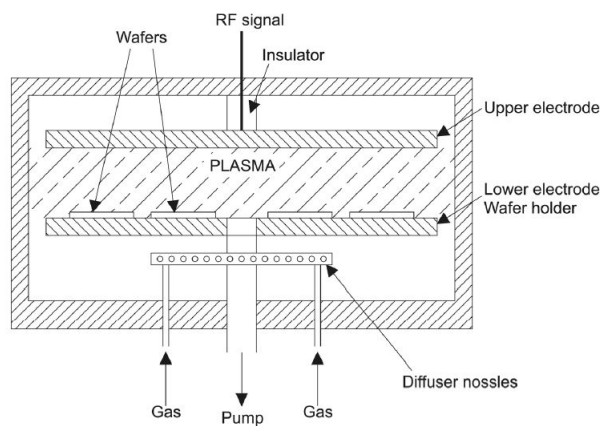


Figure 25: schema di funzionamento del RIE. Un generatore RF viene usato per generare il plasma. Il campione posto nella camera da vuoto è etchato per via fisica (bombardamento ionico) e chimica (interazione radicali liberi con il campione).

In alto vi è la camera nella quale sono posti gli elettrodi, il wafer, le valvole d'ingresso dei gas e la valvola di scarico. A seconda del materiale da attaccare si possono utilizzare gas diversi o combinazioni

di essi in caso di leghe. Di seguito l'elenco dei gas utilizzabili nel nostro sistema.

Materiale da etchare	Gas disponibile
Ge	$CF_4$ (tetrafluorometano)
Si	$SF_6$ (esafluoruro di zolfo)
Grafene	$O_2$

Un generatore a radiofrequenza (13.6 MHz) è usato per generare il plasma. Gli ioni così creati bombardano la superficie del campione etchandolo. L'attacco effettuato risulta essere sia fisico (sputtering, urto degli ioni col sample) che chimico (reazione dei radicali generati ed attacco selettivo del campione). La temperatura nella camera è mantenuta sui 15-17°C circa tramite un sistema di raffreddamento ad acqua, mentre la pressione operativa è di circa 10 mTorr.

La velocità di reazione dipende sia dalla quantità di gas presente in camera che dalla potenza impostata. Flussi di gas troppo alti determinano una riduzione di ioni generati, troppo bassi portano ad un ricambio di gas troppo lento ed al rallentamento delle reazioni. Aumentando la potenza del generatore a radiofrequenza invece gli elettroni presenti in camera vengono accelerati maggiormente, aumentando così la probabilità di ionizzazione delle specie presenti.

## 2.5 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica che permette di studiare le proprietà dei film epitassiali cristallini [49,50]. In questo lavoro di tesi ci si è avvalsi di analisi XRD per ricavare informazioni sulla composizione, sullo strain e sul grado di rilassamento  $\beta$ .

### 2.5.1 Teoria cinematica della diffrazione

In questo approccio la radiazione incidente (composta da onde piane) viene diffratta dai piani cristallini dando origine a onde sferiche. Queste non subiscono altri eventi di scattering o diffusione all'interno del materiale. In questo modo è possibile calcolare l'intensità della luce scatterata considerando la differenza di cammino ottico tra i piani cristallografici (condizione di diffrazione di Bragg). Si può considerare il cristallo infatti come una serie di piani nei quali gli atomi fungono da centri di scattering. In figura 26 sono schematizzati i piani cristallografici e il percorso della luce incidente.

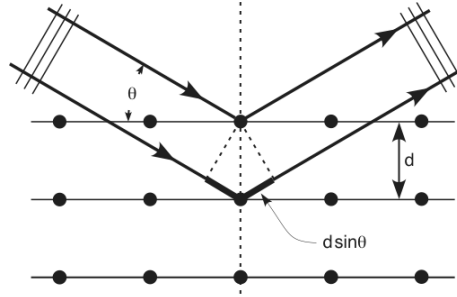


Figure 26: schematizzazione della condizione di diffrazione di Bragg. I piani cristallografici sono posti a distanza  $d$ ,  $\theta$  è l'angolo d'incidenza della radiazione.

La differenza di cammino ottico  $l$  tra due piani risulta essere:

$$l = 2d \sin \theta \quad (2.7)$$

dove  $d$  è il passo reticolare e  $\theta$  l'angolo d'incidenza della radiazione.

La diffrazione inoltre può avvenire solo se soddisfatta la condizione di Laue:

$$\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (2.8)$$

$\vec{G}$  è il vettore del reticolo reciproco,  $\vec{k}_0$  il vettore d'onda della radiazione incidente e  $\vec{k}$  il vettore d'onda della radiazione scaterata.

Il vettore  $\vec{G}$  può essere espresso come:

$$|\vec{G}| = \frac{2\pi}{d} = 2k_0 \sin \theta \quad (2.9)$$

Sostituendo  $k_0 = 2\pi/\lambda$  la condizione di Bragg può essere riscritta nel seguente modo:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.10)$$

La diffrazione avviene solo quando  $l = n\lambda$ , dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente.

### 2.5.2 Analisi diffrattiva

Il diffrattometro utilizzato in questo lavoro di tesi è un PANalytical X'Pert PRO MRD mostrato in figura 27, modello specifico per le analisi di film sottili.



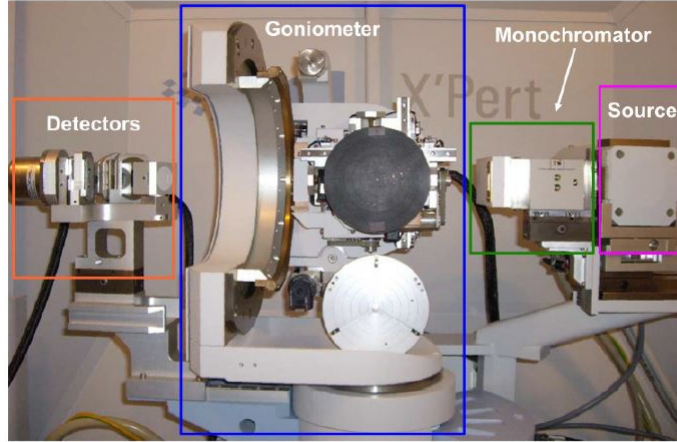


Figure 27: diffrattometro utilizzato in questo lavoro di tesi. Sono evidenziate le sezioni operative.

La sorgente a raggi X è un anodo di rame. La radiazione generata viene fatta passa attraverso un monocromatore in Ge(220) e focalizzata. In questo modo viene selezionato il fascio  $\text{Cu } K\alpha_1$ , avente  $\lambda = 0.154\text{nm}$ . Il raggio viene poi fatto incidere ad angolo  $\omega$  sul campione e il fascio diffratto ad angolo  $2\theta$  passa attraverso un cristallo analizzatore ad alta risoluzione. Le informazioni ottenute sono convertite in segnali elettrici e consentono la mappatura dello spazio reciproco. Se i picchi di diffrazione sono troppo intensi è possibile usare un attenuatore.

Per le nostre analisi sono stati utilizzati i picchi di Bragg (004) e (224) rispettivamente a riflessione simmetrica e antisimmetrica. Il picco (004) consente la stima del passo reticolare in-plane, mentre il picco (224) dà informazioni sul tilt. Dalla mappa dello spazio reciproco è possibile ottenere la posizione dei picchi  $q_{\text{parall}}$  e  $q_{\text{perp}}$ . I passi reticolari possono essere espressi nel seguente modo:

$$a_{\text{parall}} = \frac{\sqrt{8}}{q_{\text{parall}}}$$

$$a_{\text{perp}} = \frac{4}{q_{\text{perp}}} \quad (2.11)$$

Il parametro reticolare della lega  $Si_{1-x}Ge_x$  è stato così ricavato [51]:

$$a_0(x) = 2a_{parall} \frac{\nu}{1 + \nu} + a_{perp} \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \quad (2.12)$$

Poichè il coefficiente di Poisson  $\nu$  è funzione di  $x$  il procedimento viene iterato fino a convergenza. In questo modo la percentuale di Ge può essere determinata.

Il coefficiente di rilassamento  $\beta$  è stato determinato come:

$$\beta = \frac{a_{parall} - a_{Ge}}{a_0(x) - a_{Ge}} \quad (2.13)$$

## 2.6 Scanning Electron Microscopy (SEM)

La microscopia a scansione elettronica (SEM) permette attraverso l'interazione tra il fascio elettronico e il sample di realizzare imaging ad alta risoluzione. La strumentazione e le problematiche relative alle aberrazioni sono le stesse descritte nella sezione dedicata alla litografia EBL. Il fascio elettronico viene indirizzato sul campione e gli elettroni secondari scatterati vengono rilevati da un detector. Il segnale elettrico proporzionale alla quantità di corrente rilevata viene trasformato pixel per pixel in una scala di grigi.

Differenze di orientamento delle superfici portano a differenti intensità. Materiali differenti portano invece a contrasti differenti, in quanto l'energia assorbita dagli atomi e dai reticoli dipende dalla struttura. In questo modo è possibile ottenere immagini molto dettagliate della superficie del campione. Le due modalità di imaging utilizzabili sono la top view (vista dall'alto) e la cross-view

(campione inclinato fino a  $90^\circ\text{C}$ ). In questo modo è possibile ottenere anche stime dello spessore/profondità delle strutture realizzate.

La risoluzione per un microscopio SEM a catodo di tungsteno si aggira sui 5 nm. Sia la gun elettronica che il campione sono tenuti in alto vuoto ( $10^{-9}$  Torr la gun,  $10^{-6}$  Torr il sample) per consentire la produzione del fascio.

## 2.7 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman si basa sull'interazione tra radiazione e materia [54-56]. Quando la radiazione colpisce un materiale essa può

essere assorbita, trasmessa, riflessa o scatterata. Quest'ultima componente è data da due contributi, quello elastico avente la stessa energia della sorgente luminosa (picco di Rayleigh) e la componente inelastica, a energia maggiore o minore. La differenza di energia è data dall'interazione della radiazione con i quanti vibrazionali del reticolo cristallino. Se un fonone viene assorbito la radiazione scatterata avrà energia maggiore (processo anti-Stokes), se viene emesso energia minore (processo Stokes). In figura 28 sono riportati i diagrammi di Feynman relativi allo scattering anelastico tra radiazione e materia.

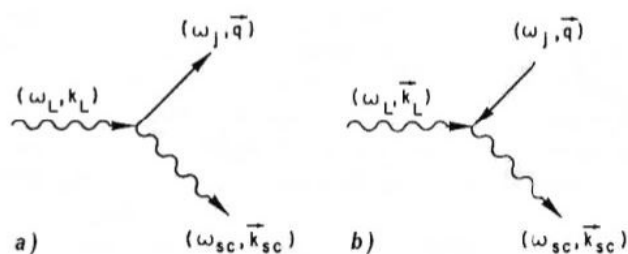


Figure 28: diagrammi di Feynman sull'interazione anelastica radiazione-materia. Se durante il processo di scattering viene emesso un fonone la radiazione risultante avrà energia minore (processo Stokes, figura a). Se viene assorbito un fonone il fotone avrà energia maggiore della sorgente (processo anti-Stokes, figura b).

Un tipico spettro Raman è mostrato in figura 29.

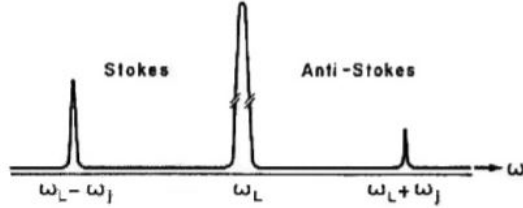


Figure 29: spettro Raman in funzione di  $\omega$ . Alla frequenza  $\omega_L$  è evidenziata la componente elastica dello scattering (picco di Rayleigh). A distanza  $\omega_J$  le componenti inelastiche Stokes ed anti-Stokes.

La differenza energetica tra la radiazione incidente e quella scaterata viene chiamata Raman shift. Essa non dipende dalla sorgente utilizzata ma solo dalla struttura cristallina del sample.

Di seguito sono elencati i valori del Raman shift per Si e Ge.

Materiale	Raman shift ( $cm^{-1}$ )
Ge	300.3
Si	520.7

Per leghe  $Si_{1-x}Ge_x$  possono essere individuati tre picchi nello spettro Raman, corrispondenti a tre diversi modi vibrazionali relativi ai legami Ge-Ge, Si-Si e Ge-Si. I valori del Raman shift in funzione della concentrazione  $x$  del Ge sono riportati nella seguente tabella.

Modo vibrazionale	Raman shift ( $cm^{-1}$ )
Ge-Ge	$280.3 + 19.4x$
Si-Si	$520.7 - 66.9x$
Ge-Si	$400.1 + 24.5x - 4.5x^2 - 33.5x^3$

I precedenti valori si riferiscono a materiali bulk non stressati. In presenza di strain i modi di oscillazione del reticolo cambieranno, influenzando lo shift Raman.

Di seguito sono riportate le espressioni per Ge e Si in funzione di uno stress biassiale  $\varepsilon$  applicato nel piano (001):

Materiale	Raman shift ( $cm^{-1}$ )
Ge	$300.3 - 450\varepsilon$
S	$520.7 - 730\varepsilon$

Per una lega SiGe le espressioni risultano essere:

Modo Vibrazionale	Raman shift ( $cm^{-1}$ )
Ge-Ge	$280.3 + 19.4x - 450\varepsilon$
Si-Si	$520.7 - 66.9x - 730\varepsilon$
Ge-Si	$400.1 + 24.5x - 4.5x^2 - 33.5x^3 - 570\varepsilon$

## CAPITOLO 3

### 3 Processo di fabbricazione

Nel seguente capitolo dedicato alla fabbricazione utilizzeremo il termine ponti per indicare le strutture Ge sospese e la parola stressori per indicare il patterning sul capping layer SiGe/Ge.

Seguendo un approccio di tipo top-down la realizzazione dei campioni prevede inizialmente i seguenti step:

1. crescita dei campioni tramite la tecnica di crescita LEPECVD (figura 30 step 1)
2. esposizione tramite EBL di strutture larghe che fungeranno da ponti (figura 30 step 2)
3. trasferimento del pattern esposto nel film di SiGe/Ge tramite attacco RIE (figura 30 step 3)

A partire da questo punto il processo di fabbricazione è stato ottimizzato con due diversi approcci. In un primo caso è stato eseguito il wet etching prima della realizzazione degli stressori nel film di SiGe (figura 30 step 4A e 5A). Nel secondo invece si è proceduto con una nuova esposizione EBL ed attacco RIE, lasciando come ultimo step quello legato all'etching chimico (figura 30 step 4B e 5B). Questo ci ha permesso di capire quale fosse in termini di procedura il percorso ottimale al fine di avere la migliore risoluzione spaziale degli stressori. In figura 30 è riportato lo schema riassuntivo degli step.

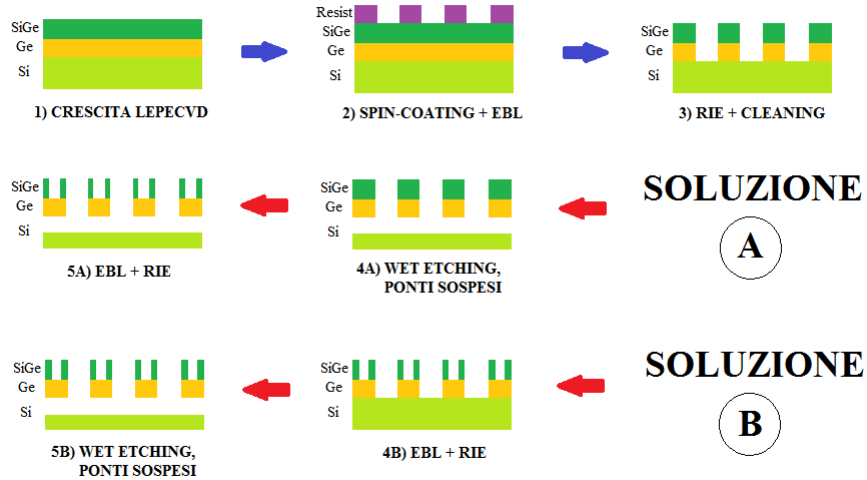


Figure 30: schema riassuntivo degli step di fabbricazione per strutture nanopatternate SiGe/Ge sospeso. I campioni sono cresciuti tramite LEPECVD (step 1). In seguito vengono spincoatati ed esposti ad EBL per la realizzazione delle strutture che fungeranno da ponti (step 2). Il pattern viene scavato tramite RIE (step 3). A partire da qui vi sono due possibili approcci. Nel primo il wet-etching è effettuato prima della realizzazione degli stressori in SiGe (step 4a e 5a). Nel secondo viene realizzata un'altra esposizione EBL e lasciato come ultimo step l'attacco chimico (step 4b e 5b).

### 3.1 Cleaning e crescita

Tutti i campioni utilizzati sono stati cresciuti tramite la tecnica LEPECVD (figura 30 step 1) [58]. I materiali utilizzati per la fabbricazione dei ponti in germanio e dei successivi stressori sono stati catalogati con i numeri di crescita 56900 e 56901. Il materiale epitassiale consiste in:

Numero di crescita	Caratteristiche
56900	50 nm SiGe50% / 50 nm Ge / Si (001) nominali a 400°C
56901	50 nm SiGe50% / 100 nm Ge / Si (001) nominali a 400°C

Il ciclo di annealing a 600°C è stato eseguito per migliorare la qualità del materiale. Misure XRD hanno permesso di stimare la composizione percentuale, il grado di rilassamento e quindi i valori di strain e stress per la serie in questione. Le caratteristiche della serie 56900 sono le seguenti:

	x	$\beta$	$\varepsilon_{perp}$	$\varepsilon_{parall}$	$\sigma_{parall}$
Ge	96.49%	100 %	-0.0001%	0.0001%	0.002 GPa
SiGe	57.87%	16.6%	-1.0608%	1.4034%	2.2163 GPa

Quelle per la serie 56901 invece:

	x	$\beta$	$\varepsilon_{perp}$	$\varepsilon_{parall}$	$\sigma_{parall}$
Ge	98.55%	100%	-0.0397%	0.0535%	0.0761 GPa
SiGe	59.74%	6.42%	-1.2392%	1.6407%	2.5790 GPa

Considerando il valore  $\beta$  è possibile valutare il grado di rilassamento del materiale [59]. In entrambi i casi il film di Ge è completamente rilassato. Per la lega SiGe il rilassamento plastico è invece iniziato.

Per garantire una buona crescita epitassiale l'assenza di contaminazioni ed impurezze è essenziale. La superficie iniziale del campione viene quindi sottoposta ad una serie di cicli chimici volti a rimuovere il particolato organico superficiale. Il cleaning eseguito in camera bianca viene denominato RCA [60].

Esso consiste in due passaggi:

1. una soluzione di idrossido d'ammonio al 30% in peso di  $H_2O$ ,  $NH_4OH$  e  $H_2O_2$  in rapporto 5 : 1 : 1 @ 80°C. questo step viene chiamato SC-1 (Standard Cleaning) ed ha la funzione di rimuovere film organici e metalli tramite rottura ossidativa e dissoluzione;
2. una soluzione di acido cloridrico al 37% in peso di  $H_2O$ ,  $HCl$  e  $H_2O_2$  in rapporto 5 : 1 : 1 @ 30°C. Questo step è chiamato SC-2 e permette la rimozione di ioni metallici.

Scopo del cleaning è quello di crescere uno strato di ossido sacrificale che contenga la contaminazione organica o metallica superficiale. Lo strato di ossido viene poi rimosso con un passaggio in DHF (5% in volume) per 30" e viene effettuato un abbondante risciacquo in acqua deionizzata.

La crescita tramite LEPECVD è stata effettuata su un wafer da 4". Tuttavia i campioni utilizzati in questo lavoro di tesi hanno dimensioni 1x1  $cm^2$ . Si è quindi provveduto al taglio del wafer con punta diamantata seguendo i piani cristallografici di taglio della superficie di Si(001). La direzione dei piani è illustrata in figura 31.



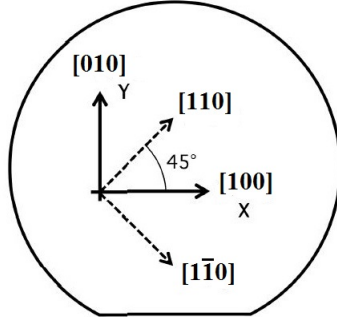


Figure 31: direzione dei piani cristallografici per il wafer di Si (001) utilizzato in questa tesi.

Per evitare di danneggiare la superficie durante le operazioni di taglio uno strato polimerico di protezione è stato depositato (protective coating) tramite spin-coating. La velocità di rotazione dello spinner è di circa 1000 rpm (rounds per minute) determinando uno spessore del film polimerico di  $2 \mu m$ . Il wafer viene posto poi in un forno ventilato a  $110^\circ C$  per 30 minuti per evaporare i solventi presenti nella soluzione di protective coating utilizzata.

Dopo il taglio il campione viene pulito con solventi organici (acetone e NEP) in un bagno caldo in ultrasuoni per 5' a  $30^\circ C$ . Viene poi immerso in una soluzione di IPA e quindi asciugato con  $N_2$ .

La superficie pulita è quindi pronta per essere ricoperta con un resist sensibile al fascio elettronico e quindi litografata.

### 3.2 Spin-coating ed EBL

Nel primo step litografico abbiamo deciso di realizzare delle strutture larghe che fungeranno da ponti (figura 33 step 2). I layout sono stati realizzati con l'ausilio di Elphy Quantum [61], software di interfaccia tra l'operatore e la colonna di esposizione EBL. Esso permette la realizzazione di strutture geometriche molto semplici, la definizione delle aree di lavoro (WF, Write Field) ed il controllo dei parametri di esposizione per layer diversi (step size, dose factor, spot size, magnificazione). Per geometrie più complesse è stato messo a punto un sistema matematico descritto nell'appendice A di questa tesi.

In figura 32 viene riportato il modello usato per le strutture.

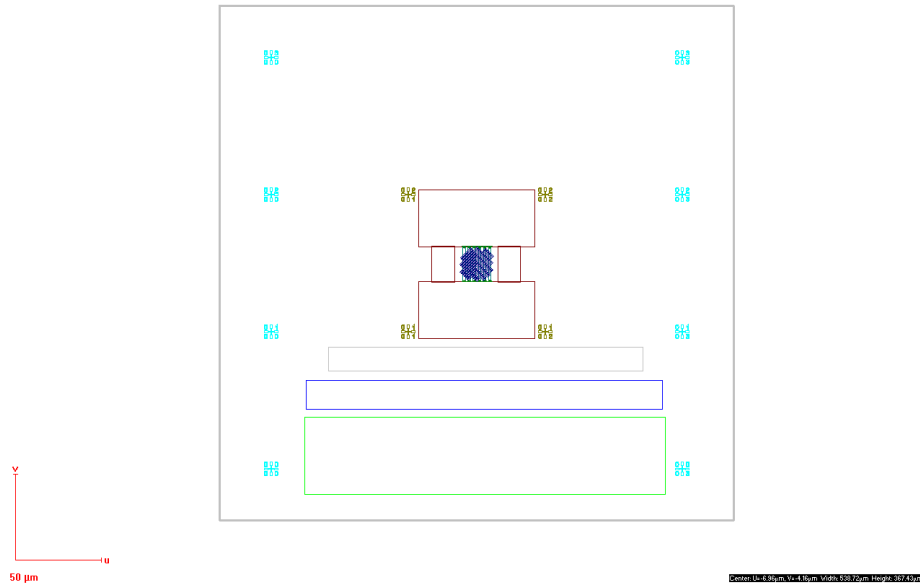


Figure 32: overview dei layout utilizzati. Ogni struttura si compone di tre marker rettangolari di riferimento ed una zona centrale nella quale verranno esposte le strutture utilizzate come ponti. Croci con numerazioni differenti identificano Write Field differenti. Ogni colore identifica un layer diverso.

Le zone di sovrapposizione tra i layer sono le più critiche in quanto vengono esposte più volte al fascio elettronico. Il rischio è di compromettere la solidità della struttura per effetti di sovrapposizione. Sono state perciò eseguite delle prime esposizioni di prova per trovare le condizioni ottime di dose e di sovrapposizione tra le geometrie. In figura 33 possiamo vedere come dopo un wet etching su uno dei primi campioni realizzati i ponti, indeboliti alle estremità, si siano rotti e curvati.

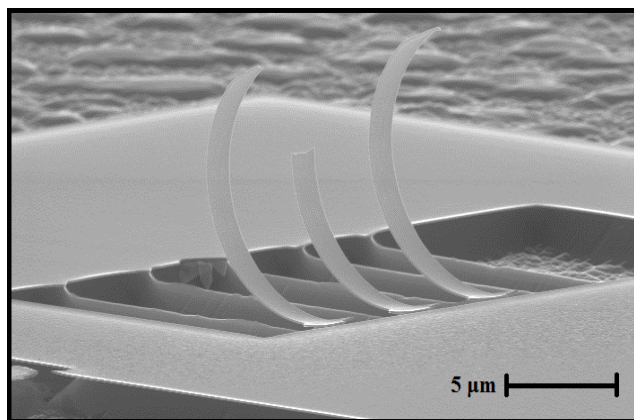


Figure 33: rottura e curvatura di un ponte in seguito ad un wet etching dovute a problemi di sovrapposizione tra i layer.

Per la realizzazione di queste strutture è stato utilizzato il resist negativo a base polimerica AR-N 7520.07 neu. Questo resist permette un'ottima risoluzione spaziale inferiore ai 30 nm [62]. Essendo sensibile alla luce bianca, tutte le operazioni di spin-coating sono state eseguite con luce gialla. I campioni sono stati spincoatati con una velocità iniziale di 3000 rpm per 10 secondi per poi salire a 8000 rpm per 30 secondi. Per forza centrifuga il resist viene distribuito in maniera omogenea su tutta la superficie. Conoscendo le proprietà del resist e la velocità di rotazione è possibile stimare lo spessore depositato con la seguente formula empirica:

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

$K$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  sono costanti di calibrazione,  $C$  è la concentrazione del resist,  $\eta$  è la viscosità e  $\omega$  la velocità di rotazione del supporto. Spessori tipici per questi resist sono dell'ordine di 100-200 nm. In seguito i campioni vengono posti sulla hot-plate a 85°C per 90 secondi in modo da eliminare le componenti volatili del composto.

Depositato il resist la superficie del campione viene quindi esposta tramite litografia EBL. Per questo lavoro di tesi si è utilizzato un Philips XL30 SEM SFEG con energia 30 KeV.

La struttura da esporre è stata disegnata con il programma Elphy. Tramite la scrittura di un file eseguibile le strutture disegnate nel primo step litografico vengono caricate e processate in sequenza.

Questo ha permesso di accorciare i tempi di esposizione rispetto ad una esposizione e messa a fuoco per singola struttura.

WF e parametri utilizzati nella prima esposizione sono:

WF ( $cm^2$ )	Spot Size	Step Size (nm)	Dose ( $\mu C/cm^2$ )
25	1	1.6	200
100	2	2	80
300	3	5	40

Prima di lanciare l'eseguibile il campione è stato ruotato di  $45^\circ$  in modo da favorire il wet-etching e la realizzazione delle strutture sospese lungo la direzione  $\langle 110 \rangle$ .

Finita l'esposizione EBL il campione viene sviluppato utilizzando il developer AR 300-47 non diluito per 60" e come stopper  $H_2O$  per 60". Per rendere più stabile la maschera di resist si è provveduto ad un post-baking di 1' ad  $85^\circ C$ .

### 3.3 Reactive Ion Etching (RIE)

Una volta realizzata la geometria desiderata nello strato di resist è necessario trasferirla ai layer sottostanti (figura 30 step 3). Per fare ciò si utilizza il RIE (Reactive Ion Etching).

L'etching viene eseguito con  $CF_4$  (tetrafluorometano) ad una pressione di 5.4 mtorr per 1'20". Il campione viene quindi immerso in un bagno caldo di acetone a  $40^\circ C$  per 5', pulito con IPA ed asciugato con azoto. In figura 34 e 35 vengono mostrate una overview del campione in plane-view e un'immagine in cross-view prese tramite Scanning Electron Microscopy (SEM). Lo spessore di etching medio risulta essere di 150-170 nm .

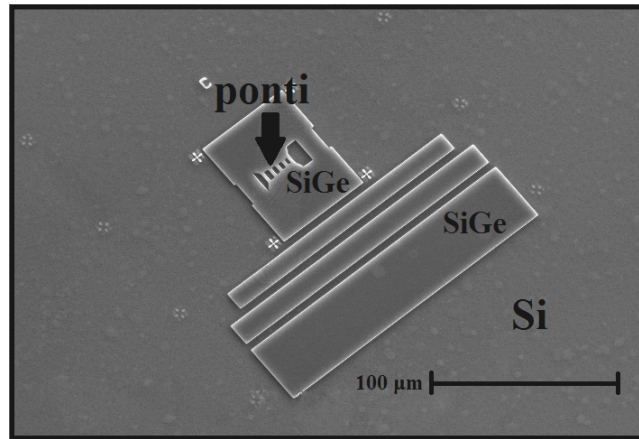


Figure 34: immagine SEM in plane-view di una delle strutture presenti su un campione.

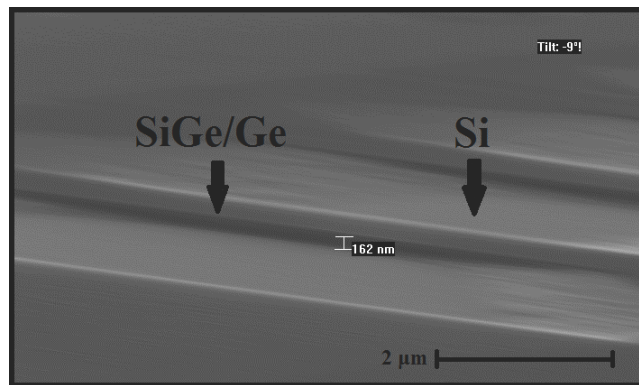


Figure 35: cross-view tramite SEM di una struttura dopo il primo etching RIE. La profondità di attacco medio stimata per questa struttura è di 162 nm.

### 3.4 Wet etching: studio comparativo TMAH - KOH

Per ottenere le strutture sospese SiGe/Ge si è ricorso ad un attacco chimico selettivo tramite wet etching. Due le possibili soluzioni etchanti efficaci nell'attacco del Si: TMAH e KOH.

Per preservare lo strato superiore di SiGe ed avere una stima degli etch-rate si è effettuato uno studio comparativo tra le due soluzioni [63]. Per questa analisi sono stati usati diversi campioni cresciuti tramite LEPECVD aventi 100 nm Ge/Si (001). I capping layer di SiGe hanno percentuale variabile tra il 60% ed il 90% ed uno spessore

di 10 nm. Per avere un buon numero di campioni da testare è stata scelta come tecnica litografica la litoottica.

I campioni puliti sono posti sullo spinner e vi viene deposto uno strato polimerico detto adhesion promoter. Esso permette una migliore adesione del fotoresist in quanto idrofobico e poco aderente alla superficie. Il baking viene fatto a 120°C per 2 minuti. Successivamente viene deposto il resist AZ 5214E, a base di resine fenoliche e naftochinone, che risulta essere il composto fotoattivo. La cottura è fatta a 110°C per 50 secondi. Essendo resist positivo le aree esposte risulteranno quelle rimosse. Il pattern della maschera utilizzata per la litografia ottica è mostrato in figura 36. Esso consiste in una serie di quadrati aventi dimensioni e passi differenti tra loro raggruppati in gruppi rettangolari. La dose utilizzata è di  $120 \text{ mJ/cm}^2$ .

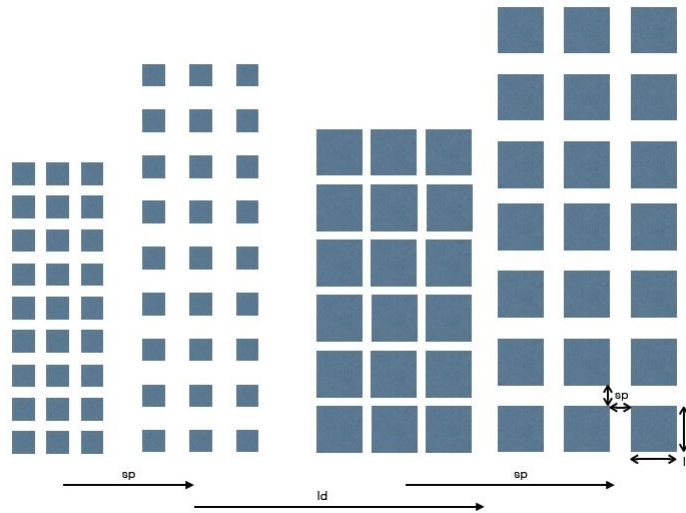
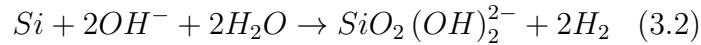


Figure 36: pattern utilizzato per la litografia ottica. Le strutture quadrate sono raggruppate in gruppi rettangolari. Il passo e la dimensione crescono muovendosi verso destra.

Si usa come developer AZ 726 (una soluzione al 2.38% in volume di TMAH diluito in acqua) per 50 sec.  $H_2O$  deionizzata è usata come stopper. Il pattern viene poi trasferito al layer tramite RIE. I parametri utilizzati sono gli stessi utilizzati nella sezione precedente.

I campioni sono stati divisi in due gruppi. Il primo è stato etchato utilizzando una soluzione al 30% in volume di TMAH a 85°C. Nel

secondo è stata usata una soluzione al 5.3% in peso di KOH a 70°C. Acqua deionizzata viene utilizzata in entrambi casi come stopper. Nelle soluzioni alcaline la reazione risulta essere la seguente [64]:



Una maggiore temperatura della soluzione porta ad etch-rate più alti, ma anche la concentrazione risulta essere fondamentale. Per il KOH il rate massimo si raggiunge con soluzioni al 22% in peso alla temperatura di 70°C. A basse concentrazioni domina la diffusione delle specie reagenti e dei prodotti, ad alte la reazione è limitata fortemente alla superficie dello strato di Si. Per evitare deposizioni di materiale sul campione è preferibile tenerlo sempre in agitazione. I campioni sono poi analizzati tramite SEM ed analisi  $\mu$ -Raman. In questo modo è possibile ottenere stime delle profondità e della selettività dell'etching lungo le direzioni cristallografiche e verificare la presenza del capping di SiGe. In figura 37 viene riportato lo studio dell'etch-rate per le due soluzioni di TMAH e KOH.

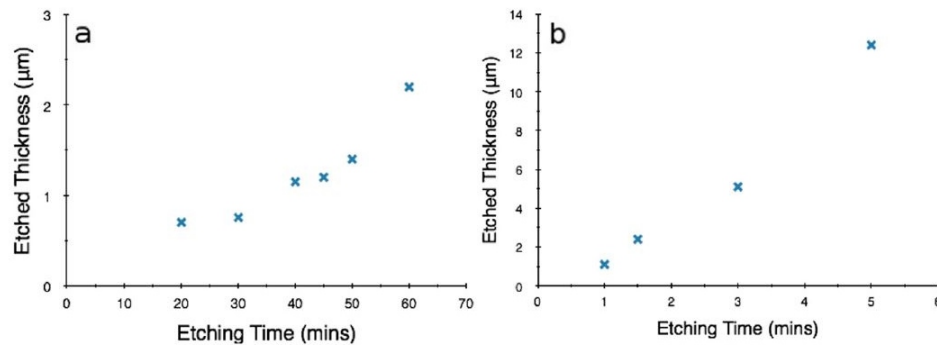


Figure 37: a) etch-rate TMAH; b) etch-rate KOH. Si può osservare come i rate siano notevolmente differenti.

In figura 38 sono riportate le immagini SEM dei campioni etchati.

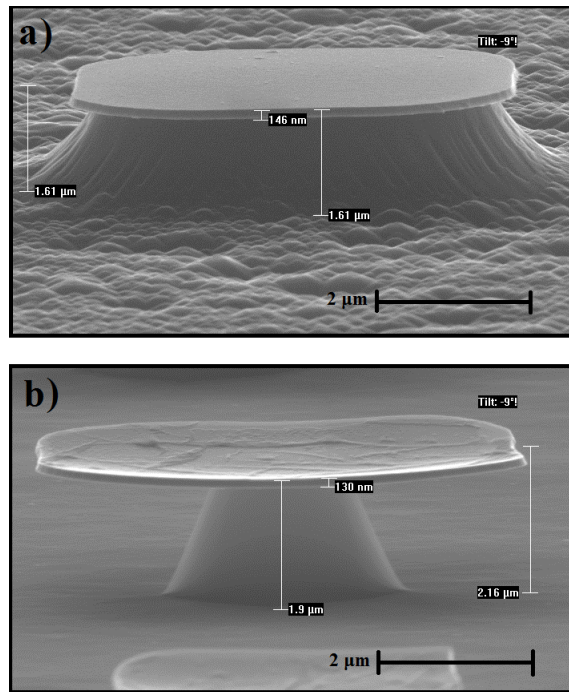


Figure 38: a) 50 min etching TMAH @85°C su campione SiGe 90%/Ge/Si (001);  
 b) 2 min 30 sec etching KOH @70°C su campione SiGe90%/Ge/Si (001).

Si può notare dai grafici e dalle immagini SEM come la differenza tra gli etch-rate sia notevole. Spessori comparabili si ottengono per uno stesso campione di SiGe90% con 50 minuti in TMAH e con un paio di minuti in soluzione di KOH. Si osserva anche una disomogeneità di etching tra le due soluzioni. Mentre il TMAH risulta essere piuttosto isotropo il KOH sembra avere come direzione cristallografica privilegiata la (100). Nonostante la direzionalità dell'etching si è scelto di utilizzare il TMAH in quanto maggiormente controllabile e il capping di SiGe meno attaccato rispetto al KOH. L'analisi chimica e tutte le caratterizzazioni chimiche successive sono state eseguite tramite spettroscopia  $\mu$ -Raman presso l'Università degli Studi Milano Bicocca. In figura 39 è riportato lo spettro associato ai campioni in cui è visibile il picco associato al modo SiGe e che ne conferma quindi la presenza sulla struttura patternata.



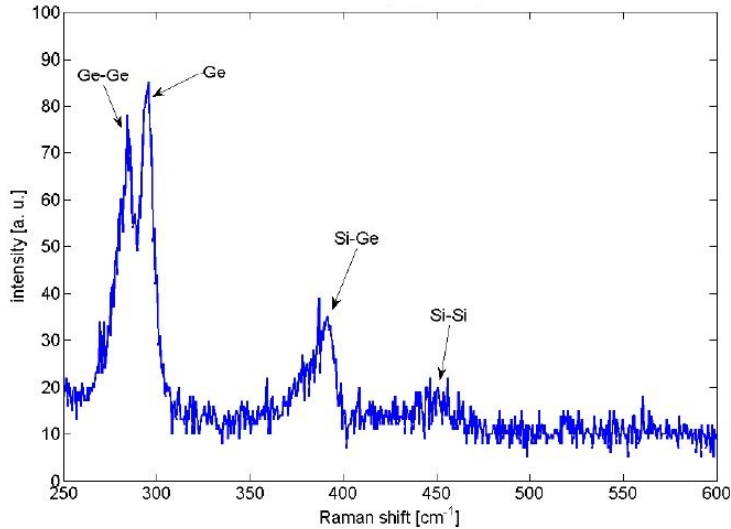


Figure 39: analisi  $\mu$ -Raman per campioni SiGe90%/Ge/Si (001). Dopo il wet etching il picco Si-Ge a  $394\text{ cm}^{-1}$  è ancora visibile.

La presenza di SiGe è confermata.

### 3.5 Primo metodo: wet etching pre stressori

Il primo approccio nella fabbricazione dei campioni ha visto la realizzazione delle strutture sospese prima della realizzazione degli stressori in SiGe (figura 30 step 4a e 5a).

I campioni hanno subito un processo DHF per eliminare lo strato ossidato superficiale. Il wet etching è stato poi realizzato usando la soluzione di TMAH a  $85^\circ\text{C}$  descritta nella sezione precedente.

I campioni realizzati ed i tempi di etching sono i seguenti:

Campione	Serie	Esposizione EBL ponti	Tempo esposizione RIE ponti (sec)	Etching TMAH @ $85^\circ\text{C}$ (min)
F9	56900	OK	80	70
G6	56900	OK	80	65
G9	56900	OK	80	70

In figura 40 è mostrata una immagine SEM di uno dei campioni. I ponti SiGe/Ge risultano essere sospesi.

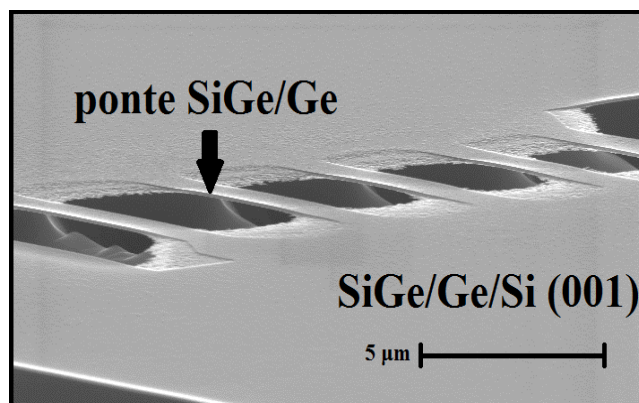


Figure 40: struttura F9 dopo il wet etching con TMAH @ 85°C per 70 min. I ponti SiGe/Ge sono perfettamente sospesi.

I campioni sono poi spincoated con resist positivo a base di PMMA. I parametri di gestione dello spinner sono gli stessi usati per il resist negativo del primo step litografico. Il baking è effettuato a 160°C per 2 minuti.

Ogni sample presenta 10 strutture. Su ciascuna di esse sono stati esposti layout diversi con tecniche litografiche differenti (area dose e single pixel line). L'ultima struttura di ogni campione non viene esposta per poter avere un riferimento per le misure  $\mu$ -Raman. In figura 41 è riportato uno dei layout utilizzati. In questo step di fabbricazione si è quindi provveduto a riallineare il campione con i ponti sospesi lungo determinate direzioni trovate tramite i

markers numerici. L'esposizione EBL ha realizzato delle strutture (corrispondenti alle linee blu della figura 41) che fungono da stressori per il ponte di germanio.

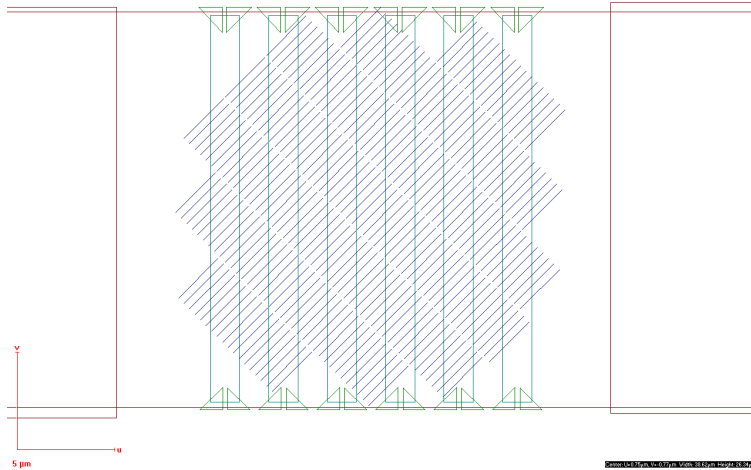


Figure 41: uno dei layout utilizzati per la realizzazione degli stressori nella lega SiGe (blu). In verde i ponti di Ge sospeso, mentre in blu (linee oblique tratteggiate) sono riportati i layout degli stressori.

I parametri utilizzati per questo step litografico sono di seguito riportati:

Tecnica	WF ( $\mu m^2$ )	Spot Size	Step Size (nm)	Dose
Single Pixel Line	25	1	1	930 $pC/cm$
Area Dose	25	1	2	330 $\mu C/cm^2$

Viene usata come developer una soluzione di MIBK (metilisobutilchetone) e IPA in proporzione 1 : 3 per 1' 30" e come stopper IPA per 1'.

Per il RIE sono state utilizzate una potenza di 50 W ed una pressione di  $CF_4$  di 6.4 mtorr. I tempi di esposizione per i tre campioni risultano essere:

Campione	Tempo esposizione RIE stressori (sec)
F9	30
G6	40
G9	33

A causa di problemi di esposizione dovuti all'EBL il campione G9 risulta esposto solo fuori la zona dei ponti, dove la struttura è

ancorata. F9 risulta invece avere solo la prima struttura completa. In figura 42 sono mostrate le immagini SEM per i sample F9 e G6.

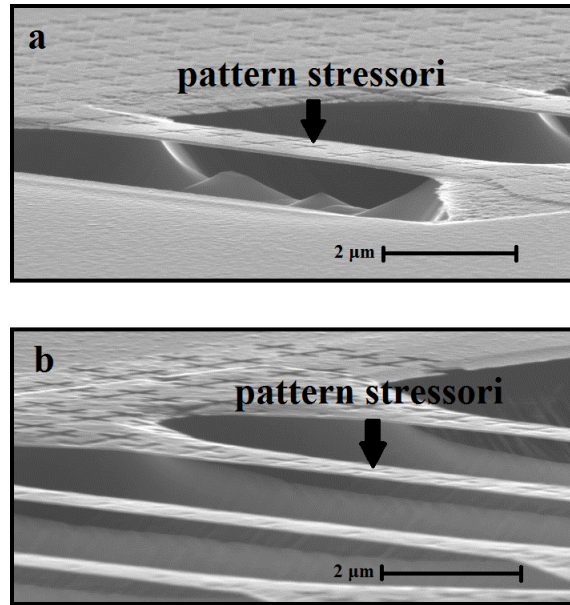


Figure 42: a) stressori sulla prima struttura del campione F9; b) stressori su campione G6. Possiamo notare i pattern degli stressori scavati nel SiGe.

I campioni sono poi sottoposti ad una pulizia finale tramite Plasma Asher. Questa tecnica consiste nella creazione di plasma di ossigeno e nella reazione dei radicali generati con il resist rimanente. L'ossigeno viene pompato in una camera da vuoto con un flusso di 250 sccm e la potenza impostata a 1000 W. I campioni sono esposti per 10 minuti.

### 3.6 Secondo metodo: wet etching post stressori

Nell'approccio B il wet etching viene eseguito dopo la realizzazione degli stressori in SiGe (figura 30 step 4b e 5b). I campioni considerati e i parametri di esposizione al RIE per la realizzazione dei ponti sono descritti nella tabella sottostante.

Campione	Serie	Esposizione EBL ponti	Tempo esposizione RIE ponti (sec)
C3	56900	OK	85
E3	56901	OK	110
E8	56901	OK	110

Lo sviluppo post esposizione dei campioni è stato eseguito per 1' 45" con la soluzione di MIBK e IPA descritta nella sezione precedente. I campioni E3 ed E8 prima di ogni operazione di deposizione di resist e prima del wet etching sono stati puliti con DHF per 30", sciacquati abbondantemente con acqua deionizzata e puliti al plasma asher per 15' circa. Il nostro interesse era di vedere se queste operazioni potessero aiutare ad ottenere una superficie meno rugosa ed avere una più omogenea deposizione di resist, migliorando così l'esito delle esposizioni EBL.

I tempi di esposizione al RIE per gli stressori sono riassunti nella seguente tabella:

Campione	Tempo esposizione RIE stressori (sec)
C3	20
E3	40
E8	40

Dopo le operazioni di pulizia e l'esposizione al plasma asher per 15 minuti a 1000 W il risultato per il campione C3 risulta essere quello mostrato in figura 43.

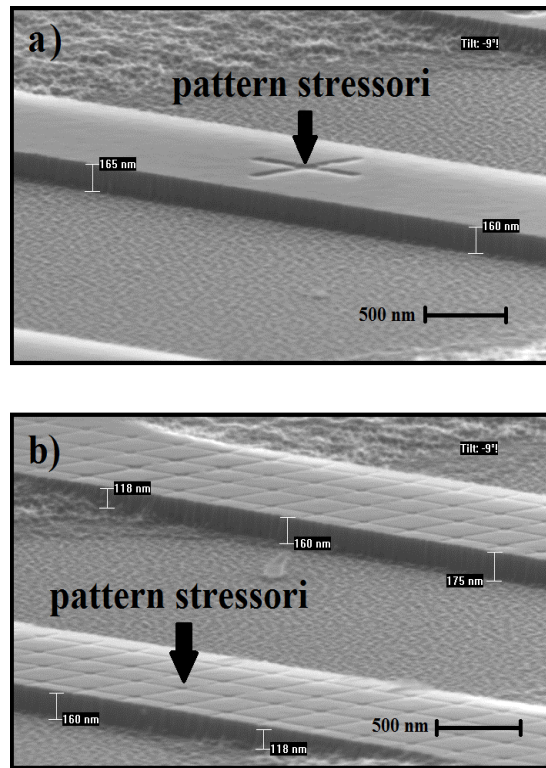


Figure 43: a) e b) immagini SEM del campione C3 dopo la realizzazione degli stressori in SiGe.

Il campione risulta ancora in progress in quanto è stato scelto di eseguire misure  $\mu$ -Raman anche prima dell'etching per convalidare la presenza di SiGe.

Si riportano invece le immagini ottenute sui campioni 56901 E3 ed E8. In figura 44 è mostrato il pattern dopo la seconda esposizione EBL. Il wet etching non è stato ancora effettuato.

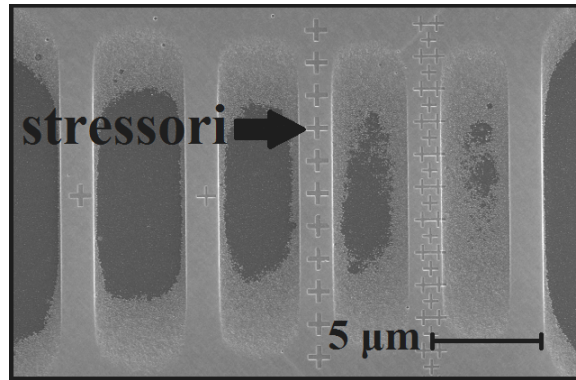


Figure 44: immagine SEM del campione E8 dopo la realizzazione degli stressori in SiGe.

Sia il sample E3 che il sample E8 hanno infine subito attacco chimico. In questo caso abbiamo scelto di provare ad utilizzare un capping protettivo in PMMA di composizione analoga al resist positivo. Di seguito sono riassunte le soluzioni utilizzate per ogni campione ed il tempo di etching.

Campione	Soluzione etchante	Tempo di etching (min)
E3	KOH	3
E8	TMAH	60+15

Il campione E8 ha subito due wet etching consecutivi in quanto dopo 60 minuti le strutture in Ge non risultavano ancora completamente sospese.

In figura 45 un'immagine SEM relativa al campione E3.

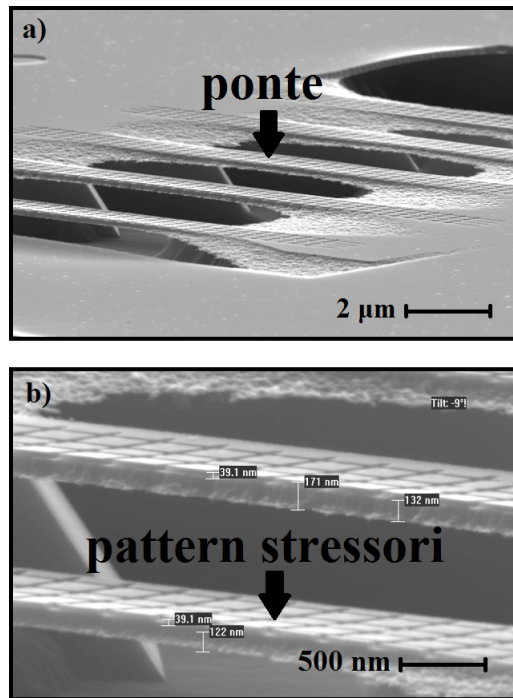


Figure 45: a) e b) immagini SEM del campione E3 dopo il wet etching. Possiamo notare come la maschera protettiva in PMMA abbia aiutato a preservare il film di SiGe. Gli spessori misurati sono infatti paragonabili a quelli nominali.

Si può osservare come a livello qualitativo il risultato sia eccellente. Gli spessori del film di SiGe risultano essere comparabili a quelli nominali.

In figura 46 viene invece illustrata un'immagine SEM relativa al campione E8.



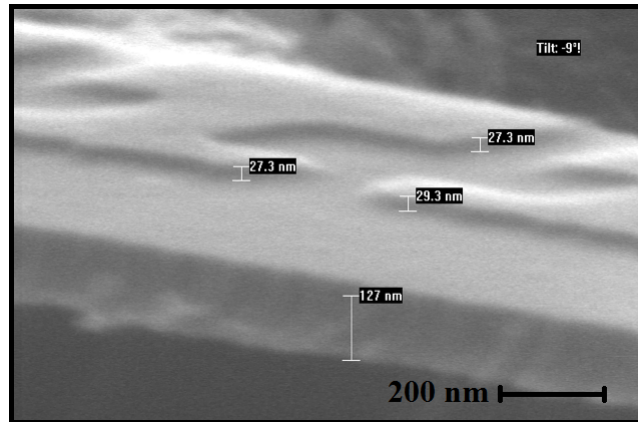


Figure 46: immagine SEM del campione E8 dopo il wet etching. Il tempo di esposizione alla soluzione etchante è stato così lungo da portare via il capping protettivo di PMMA. Il film di SiGe è risultato così attaccato, come si può vedere dallo spessore medio delle nanostrutture in SiGe.

In questo caso il tempo di esposizione alla soluzione etchante è stato così lungo da portare via il capping protettivo di PMMA. Gli stressori in SiGe sono stati così attaccati dalla soluzione di TMAH, come si può vedere dall'immagine lo spessore medio è di circa 25/30 nm.

### 3.7 Caratterizzazione $\mu$ -Raman ponti sospesi

La tecnica  $\mu$ - Raman è stata utilizzata anche in questo caso non solo per verificare la presenza dello stressore in SiGe sopra il film sospeso di germanio ma anche per valutare la deformazione dello strato di Ge. In queste misure è stata utilizzata come sorgente un laser verde a lunghezza d'onda 532 nm. Tentativi di caratterizzazione dei

campioni sono stati realizzati anche con una sorgente laser blu a 457.8 nm: rispetto al laser verde infatti la penetration depth di questo laser è di solo qualche decina di nanometri nel germanio puro, permettendo quindi di ottenere informazioni derivanti solo dalla superficie di Ge, sottoposta a sforzo tensile tra le stripes (figura 47).

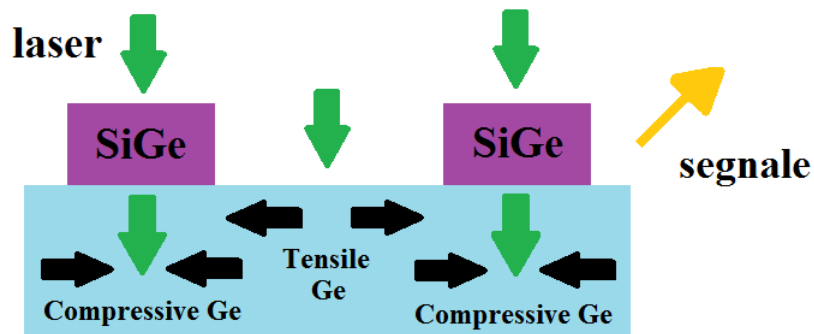


Figure 47: Illustrazione degli sforzi esercitati nel film di Ge dagli stressori in SiGe. Ci si aspetta Ge tensile tra le stripes e Ge compresso sotto gli stressori.

Nella tabella sono riassunte invece le penetration depth per alcune sorgenti laser di diversa lunghezza d'onda.

Laser	Lunghezza d'onda $\lambda$ (nm)	Penetration depth (nm)
Rosso	632.8	250
Verde	532	80
Blu	458	20

L'elevata potenza del fascio laser blu tuttavia danneggia o addirittura distrugge le strutture sospese, rendendo impossibile acquisire mappe Raman con questo laser nelle zone dei ponti. Per questo motivo si è deciso di far uso del laser verde.

Diverse le analisi  $\mu$ - Raman effettuate sui campioni. Vengono di seguito riportati i risultati ottenuti sul campione 56900-F9, che risulta essere quello più interessante tra tutti quelli ottenuti con il primo metodo (wet etching pre realizzazione stressori SiGe).

La figura 48 è un'immagine SEM in plan view della parte finale di un ponte di SiGe/Ge sospeso. Le zone grigio scuro sono le zone di silicio etchate, mentre le croci sono le zone più chiare scavate nello stressore SiGe sul ponte di Ge sospeso. Due le misurazioni Raman effettuate, indicate in figura con "scan 1" e "scan 2". I cerchi rossi indicano le dimensioni del fascio laser, maggiori della larghezza delle croci.

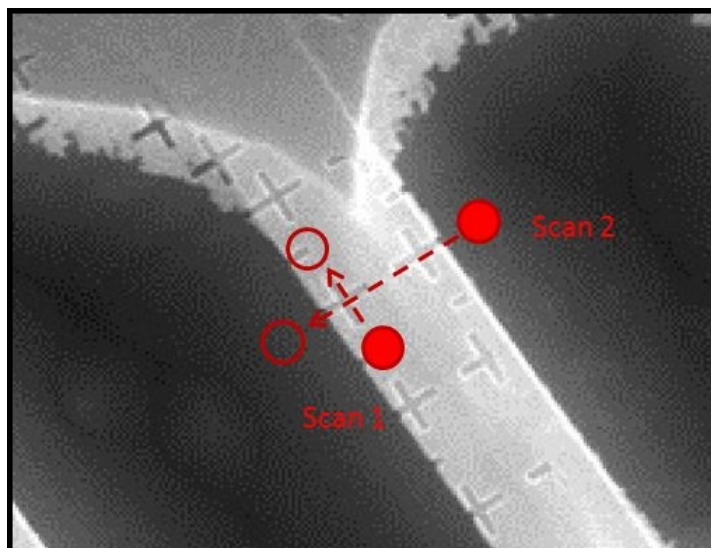


Figure 48: Vengono illustrate le due misurazioni effettuate (“scan 1” e “scan 2”) relative al campione 56900-F9. Il ponte di Ge (grigio chiaro) è sospeso sul substrato di silicio (grigio scuro). Le croci indicano le zone scavate nello stressore SiGe. I cerchi rossi indicano le dimensioni del fascio laser. Gli spettri ottenuti sono stati deconvoluti per identificare i contributi relativi ai singoli picchi.

Lo scan è stato eseguito sia all’interno della croce (on cross) sia fuori (off cross). In questo modo si è ottenuto un valore di riferimento per la posizione dei picchi SiGe e Ge, necessario per migliorare la precisione del calcolo del valore di strain del germanio. Nello spettro Raman il valore del picco Ge è dato infatti dai contributi relativi al Ge bulk ed al vicino modo Ge-Ge della lega SiGe. Effettuando una deconvoluzione del segnale è possibile identificare ed isolare i contributi e ricavare valori Raman shift più prossimi a quelli reali.

In figura 49 è riportato lo spettro Raman relativo alle misure effettuate on e off cross. Di interesse sono i picchi dello spettro rappresentato in blu con shift inferiori ai  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Una deconvoluzione di questa zona è riportata in figura 50. In questo caso possiamo osservare come per la misura off cross l’andamento dello spettro nei pressi del picco Ge è ottenuto dal fit dei contributi del Ge bulk (curva arancione) e del Ge tensile (curva gialla). Per la misura on cross l’andamento dello spettro è dato dal fit dei contributi del Ge bulk (curva arancione), del Ge tensile (curva gialla) e dal modo Ge-Ge del SiGe (curva viola).

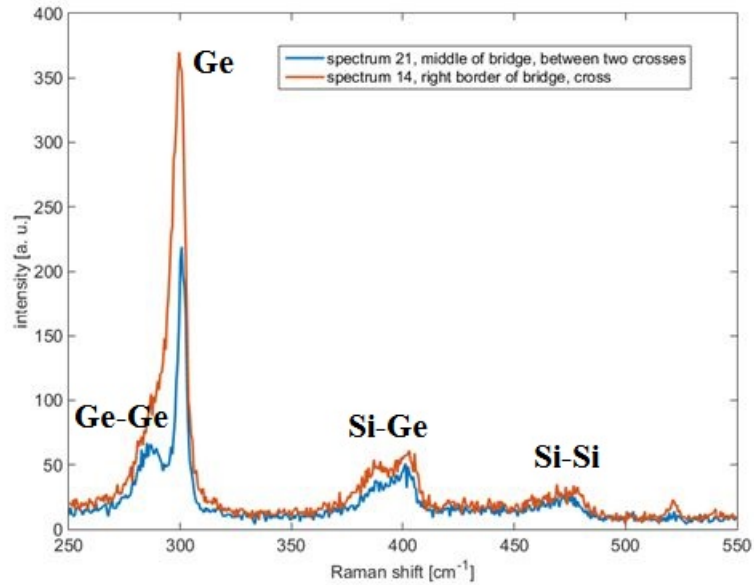


Figure 49: spettro Raman relativo al campione F9. In rosso lo spettro on cross, il blu quello off cross. Per entrambi gli spettri i picchi Si-Ge e Si-Si sono paragonabili. L'intensità del picco Ge è maggiore nel caso on cross. Effettuando una deconvoluzione del segnale è possibile osservare un Raman shift negativo per il germanio bulk del 1.1% circa.

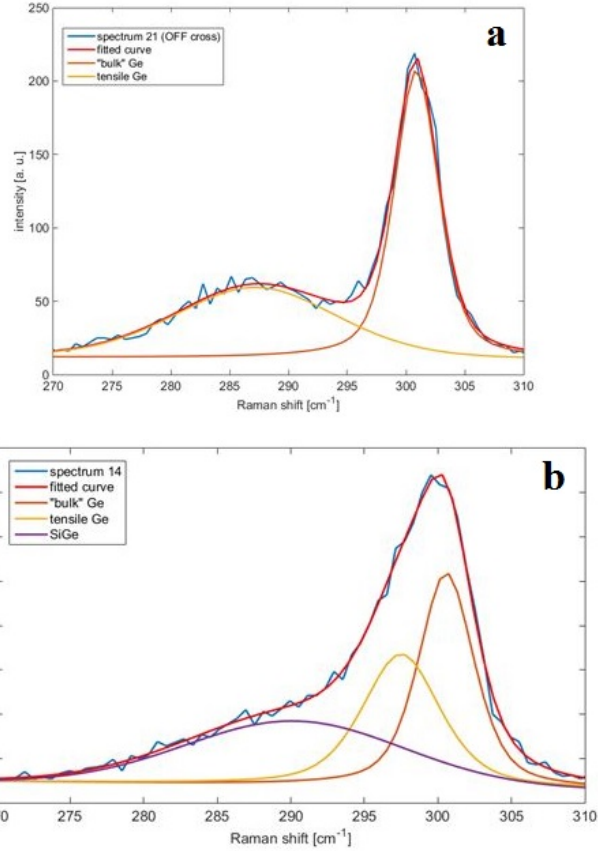


Figure 50: a) deconvoluzione del picco per misure off cross. In arancione è evidenziata la curva relativa al segnale Ge bulk, in giallo quella relativa al Ge tensile; b) deconvoluzione del picco per misure on cross. In arancione è evidenziata la curva relativa al segnale Ge bulk, in giallo quella relativa al Ge tensile, in viola il contributo del modo Ge-Ge del SiGe. Per la misura on cross il picco del Ge risulta avere Raman shift negativo.

Si può osservare che nel caso della misura on cross il picco del Ge è spostato asimmetricamente verso Raman shift minori. Ciò vuol dire che il germanio è sottoposto ad uno strain tensile come da aspettativa. Sottraendo i due spettri ed effettuando un fit si ottengo i seguenti valori:

Ge Raman shift ( $cm^{-1}$ )	Strain biassiale
$297.1 \pm 0.1$	$1.1\% \pm 0.4\%$

Seppur lo strain biassiale misurato nel germanio è inferiore a 2% (valore per il quale i dati teorici indicano l'ottenimento della gap diretta) questo primo dato superiore all'1% sul germanio è estremamente interessante e conferma che i processi di nanofabbricazione eseguiti in questo lavoro di tesi stanno volgendo nella giusta direzione.

## CAPITOLO 4

### 4 Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state illustrate diverse metodologie con approccio top-down per la realizzazione di stressori in lega di SiGe su strutture Ge sospese. Il fine è stato la messa a punto di un processo litografico per la realizzazione di nanostrutture SiGe. Quest'ultime, funzionanti come stressori, hanno creato forze perimetrali che hanno permesso la generazione di strain tensili uniassiali e biassiali sul germanio sottostante.

Partendo da uno studio teorico e dalle simulazioni FEM due diversi approcci sono stati seguiti per creare le nanostrutture. In questo modo è possibile confrontare e capire limiti e vantaggi dei due metodi di fabbricazione messi a punto.

La realizzazione degli stressori nel film SiGe dopo lo step del wet etching ha messo in luce come la qualità dell'output sia

inferiore rispetto al secondo approccio utilizzato. Dopo aver effettuato il wet etching senza l'utilizzo di una maschera protettiva si nota una riduzione parziale dello spessore del film di SiGe rispetto ai valori nominali. I tempi di esposizione alla soluzione etchante potrebbero essere così lunghi da attaccare in parte anche il capping layer. Essendo la lega SiGe disordinata vi possono essere inoltre zone più ricche di germanio che vengono attaccate in misura minore rispetto alle zone limitrofe. Questo porta a differenze puntuali di spessore che non permettono una buona messa a fuoco del fascio elettronico ed un'esposizione ottimale degli stressori tramite EBL. La sospensione delle strutture prima dell'esposizione litografica potrebbe inoltre portare alla flessione dei ponti per effetti di strain, influenzando negativamente sulla qualità dell'esposizione.

Se gli stressori vengono invece realizzati prima del wet etching e viene utilizzato uno strato protettivo durante l'attacco chimico si osserva che il risultato è migliore in termini di fabbricazione. I ponti in questo caso non sono soggetti a bending non essendo ancora stati sospesi: in questo modo viene favorita la messa a fuoco del fascio elettronico sulle zone di lavoro e migliorata l'esposizione EBL. L'aumento del tempo di sviluppo post esposizione ha permesso inoltre una migliore definizione dei pattern ed evitato l'eventuale deposito di resist residuo nelle zone esposte. La scelta di effettuare

operazioni di pulizia preliminari ad ogni deposizione e prima del wet etching ha consentito poi di rimuovere sia i residui organici che gli strati ossidati superficiali. In questo modo si è contribuito a rendere la superficie omogenea ed a favorire una migliore deposizione ed adesione del resist. L'uso di un capping protettivo in PMMA ha permesso inoltre di proteggere il film di SiGe durante il wet

etching. I profili ottenuti con questo metodo risultano più definiti e gli spessori misurati comparabili con quelli nominali.

Particolare attenzione è stata data anche al tipo di wet etching utilizzato. Nello specifico soluzioni a base di KOH e di TMAH sono state tra loro confrontate, mostrando come in generale il TMAH abbia un etch rate minore e sia più facilmente controllabile rispetto al KOH. La scelta ottimale però sembra essere quella di utilizzare soluzioni a base di KOH: lo strato protettivo in PMMA per tempi troppo lunghi risulta attaccato dalle soluzioni etchanti.

Infine si è avuta conferma dell'ottimizzazione dei processi di nanofabbricazione da analisi  $\mu$  - Raman effettuate sui campioni. Seppur il valore di soglia per lo strain biassiale del 2% non è stato raggiunto i risultati ottenuti rivelano valori di strain biassiali notevoli pari ad 1% circa. Ulteriori ottimizzazioni relative sia alla forma e alle dimensioni degli stressori che al metodo di misura dello strain indotto nel film di Ge possono essere portate avanti per migliorarne l'esito ed arrivare ad ottenere tramite la generazione di forze perimetrali uno strain sufficiente ad ottenere germanio a gap diretta.



## CAPITOLO 5

### 5 Appendice A

In questa appendice illustreremo brevemente i metodi per implementare in Elphy layout complessi.

Se si hanno a disposizione dei layout da importare è possibile utilizzare file .mat e .bitmap. Se la struttura è esprimibile da un'espressione matematica si può ricorrere invece all'opzione Curve Generator.

In figura 51 possiamo vedere il dialog box del programma.

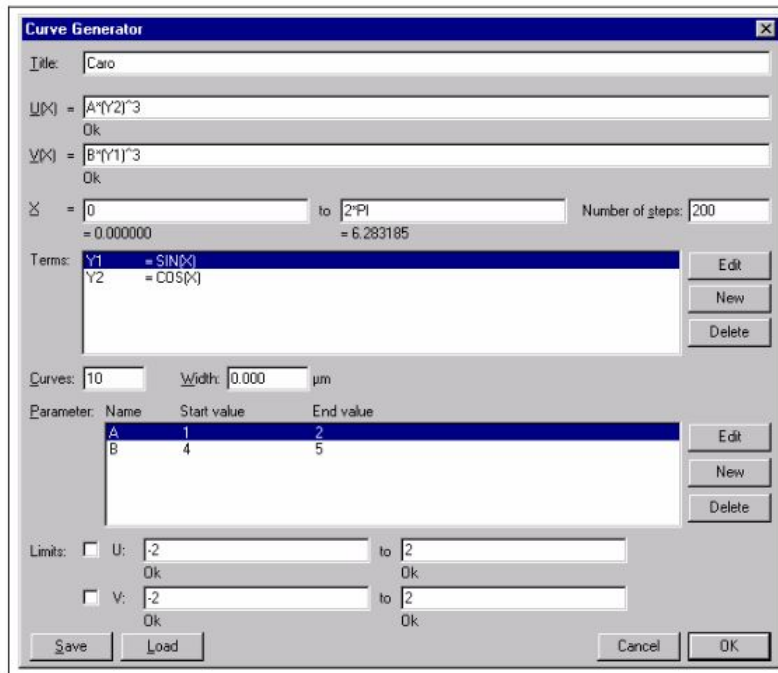


Figure 51: dialog box dell'opzione Curve Generator di Elphy Quantum. E' possibile definire variabili e termini delle funzioni considerate.

Ogni curva viene descritta da un set di due equazioni  $U(x)$  e  $V(x)$ . Esse esprimono le coordinate polari del sistema. Il parametro  $x$  assume valori in un range finito, limitato a 2048 passi. Per semplificare equazioni complesse è possibile definire nuovi termini.

Per generare un gruppo di curve devono essere definiti i parametri di variazione e inseriti nelle equazioni. Ogni curva viene generata

con uno specifico numero di punti (step) e larghezza (width). Se quest'ultima viene posta uguale a zero l'esposizione sarà single pixel line. Tutti i parametri definiti possono essere salvati nel database ed usati per computazioni in parallelo o future.

In figura 52 viene riportata un'immagine SEM relativa a una spirale realizzata tramite Curve Generator.

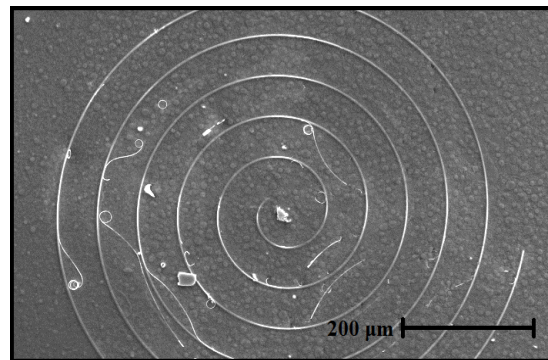


Figure 52: immagine SEM di una spirale realizzata tramite Curve Generator.

## References

- [1] “Mid-infrared photonics in silicon and germanium”, Richard Soref, *Nature Photonics* Vol.4 August 2010
- [2] ”Integrated germanium optical interconnects on silicon substrates”, Papichaya Chaisakul, Delphine Marris-Morini, Jacopo Frigerio, Daniel Chrastina, Mohamed-Said Rouifed, Stefano Cecchi, Paul Crozat, Giovanni Isella and Laurent Vivien, DOI 10.1038, *Nature Photonics* (2014)
- [3] “Room temperature photoluminescence of Ge multiple quantum wells with Ge-rich barriers”, E. Gatti, E. Grilli, M. Guzzi, D. Chrastina, G. Isella and H. von Känel, *Applied Physics Letters* 98, 031106 (2011)
- [4] “Ge-on-Si laser operating at room temperature”, Jifeng Liu, Xiaochen Sun, Rodolfo Camacho-Aguilera, Lionel C. Kimerling and Jurgen Michel, Doc. ID 121712, *Optics Letters* Vol. 35, No. 5 (2010)
- [5] “Direct-gap gain and optical absorption in germanium correlated to the density of photoexcited carriers, doping and strain”, L. Carroll, P. Friedli, S. Neuenschwander, H. Sigg, S. Cecchi, F. Isa, D. Chrastina, G. Isella, Y. Fedoryshyn and J. Faist, *Physical Review Letters* 109, 057402 (2012)
- [6] ”Above-room-temperature photoluminescence from a strain-compensated Ge/Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.85</sub> multiple-quantum-well structure”, P.H. Wu, D. Dumcenco, Y.S. Huang, H.P. Hsu, C.H. Lai, T.Y. Lin, D. Chrastina, G. Isella, E. Gatti and K. K. Tiong, *Applied Physics Letters* 100, 141905 (2012)
- [7] “Tensile-strained germanium microdisk electroluminescence”, M. Prost, M. El Kurdi, A. Ghrib, S. Sauvage, X. Checoury, N. Zerounian, F. Aniel, G. Beaudoin, I. Sagnes, F. Boeuf and P. Boucaud, DOI 10.1364/OE.23.006722, *Optical Society of America* (2015)
- [8] ”Analysis of enhanced light emission from highly strained germanium microbridges”, M. J. Suess, R. Geiger, R.A. Minamisawa, G. Schiefler, J. Frigerio, D. Chrastina, G. Isella, R. Spolenak, J. Faist and H. Sigg, *Nature Photonics* 67 (2013)

- [9] "Strained germanium thin film membrane on silicon substrate for optoelectronics", Donguk Nam, Devanand Sukhdeo, Arunanshu Roy, Krishna Balram, Szu-Lin Cheng, Kevin Chih-Yao Huang, Ze Yuan, Mark Brongersma, Yoshio Nishi, David Miller and Krishna Saraswat, *Optics Express* 154117 (2011)
- [10] "Direct gap photoluminescence of n-type tensile-strained Ge-on-Si", Xiaochen Sun, Jifeng Liu, Lionel C. Kimerling and Jurgen Michel, *Applied Physics Letters* 95, 011911 (2009)
- [11] "High quality single crystal Ge nano-membranes for optoelectronic integrated circuitry", V.A. Shah, S.D. Rhead, J.E. Halpin, O. Trushkevych, E. Chavez-Angel, A. Shchepetov, V. Kachkanov, N.R. Wilson, M. Myronov, J.S. Reparaz, R.S. Edwards, M.R. Wagner, F. Alzina, I.P. Dolbnya, D.H. Patchett, P.S. Allred, M.J. Prest, P.M. Gammon, M. Prunilla, T.E. Whall, E.H.C. Parker, C.M. Sotomayor Torres and D.R. Leadley, *Journal of Applied Physics* 115, 144307 (2014)
- [12] "Electrical properties and strain distribution of Ge suspended structures", V.A. Shah, S.D. Rhead, J. Finch, M. Myronov, J.S. Reparaz, R.J. Morris, N.R. Wilson, V. Kachkanov, I.P. Dolbnya, J.E. Halpin, D. Patchett, P. Allred, G. Colston, K.J.S. Sawhney, C.M. Sotomayor Torres and D.R. Leadley, Article in press (2015)
- [13] "Lithographically defined low dimensional SiGe nanostripes as silicon stressors", M. Bollani, D. Chrastina, M. Fiocco, V. Mondiali, J. Frigerio, L. Gagliano and E. Bonera, *Journal of Applied Physics* 112, 094318 (2012)
- [14] "Substrate strain manipulation by nanostructure perimeter forces", E. Bonera, M. Bollani, D. Chrastina, F. Pezzoli, A. Picco, O.G. Schmidt and D. Terziotti, *Journal of Applied Physics* 113, 164308 (2013)
- [15] "Straining Ge bulk and nanomembranes for optoelectronic applications: a systematic numerical analysis", D. Scopece, F. Montalenti, M. Bollani, D. Chrastina and E. Bonera, *Semiconductor Science and Technology* 29, 095012 (2014)
- [16] "Heteroepitaxy of semiconductors", J.E. Ayers, CRC Press (2007)

- [17] “The constitution of mixed crystals and the space occupied by atoms”, L.Vegard, Z. Phys, 5:17 (1921)
- [18] “Lattice parameter and density in germanium-silicon alloys”, J.P. Dismukes, L. Ekstrom and R.J. Pa, J. Phys. Chem., 68(10):3021-3027 (1964)
- [19] “The materials science of thin films, M. Ohring, Academic Press (1992)
- [20] “Mechanical Properties of Thin Films”, R.W. Homan, American Vacuum Society Education Committee (1978)
- [21] “Strain engineering in Si, Ge and SiGe alloys”, V. Mondiali, PhD Thesis (2015)
- [22] “Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth and characterization”, J.E. Ayers, Taylor & Francis Group (2007)
- [23] “Solid State Physics”, N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Thomson Learning (1976)
- [24] “Kinetic pathway in Stranski-Krastanov Growth of Ge on Si(001)”, Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber and M. G. Lagally, Phys. Rev. Letters (1990)
- [25] “Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $GexSi_{1-x}/Si$  strained-layer heterostructures”, R. People and J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. 47 (3) 322-324 (1985)
- [26] “Tensile strain mapping in flat germanium membranes”, S.D. Rhead, J.E. Halpin, V.A. Shah, M.Myronov, D.H. Patchett, P.S. Allred, V. Kachkanov, I.P. Dolbnya, J.S. Reparaz, N.R. Wilson, C.M. Sotomayor Torres and D.R. Leadley, Applied Physics Letters 104, 122107 (2014)
- [27] “Strain relaxation in high Ge content SiGe layers deposited on Si”, G. Cappellini, M. De Seta, Y. Busby, M. Pea, F. Evangelisti, G. Nicotra, C. Spinella, M. Nardone and C. Ferrari, Journal of Applied Physics 107, 063504 (2010)
- [28] “Erratum: calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $GexSi_{1-x}/Si$  strained-layer heterostructures”, R. People, J.C. Bean, Appl. Phys. Lett. 49 (4) 229 (1986)

- [29] “Comparison of strain relaxation in epitaxial  $Si_{0.3}Ge_{0.7}$  films grown on Si(001) and Ge(001)”, B.G. Demczyk, V.M. Naik, S. Hameed, R. Naik, *Mat. Sci. Eng. B* 94 (2–3) 196–201 (2002)
- [30] “Strong asymmetric effect of lattice mismatch on epilayer structure in thin-film deposition”, P.-Y. Hsiao, Z.-H. Tsai, J.-H. Huang, G.-P. Yu, *Phys. Rev. B* 79 (15) 155414 (2009)
- [31] “The kinetics of strain relaxation in lattice-mismatched semiconductor layers”, T.J. Gosling, S.C. Jain, A.H. Harker, *Phys. Stat. Sol. (a)* 146 (2) 713–734 (1994)
- [32] “Simulation of the process of strain relaxation in  $Si_{1-x}Ge_x$ /Si(100) heterostructures”, G. G. Fischer, P. Zaumseil, *Phys. Stat. Sol. (a)* 164 (2) 767–778 (1997)
- [33] “Metastability and relaxation in tensile SiGe on Ge(001) virtual substrates”, J. Frigerio, M. Lodari, D. Chrastina, V. Mondiali, G. Isella, M. Bollani, *J. Appl. Phys.* 116 (11) 113507 (2014)
- [34] “Multiplication of misfit dislocations in epitaxial layers”, R. Beanland, *J. Appl. Phys.*, 72(9):4031-4035 (1992)
- [35] “Studio e caratterizzazione di maschere attraverso la litografia elettronica per il controllo di dislocazioni in leghe metastabili a base di SiGe”, R. Rubert, tesi di Laurea Magistrale (A.A. 2012/2013)
- [36] “Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures”, J. Singh, Cambridge University Press (2003)
- [37] “Infrared absorption of n-type tensile-strained Ge-on-Si”, X. Wang, H. Li, R. Camacho-Aguilera, Y. Cai, L.C. Kimerling, J. Michel, and J. Liu, *Optics Lett.*, 38(10):652-654 (2013)
- [38] “Excess carrier lifetimes in Ge layers on Si”, R. Geiger, J. Frigerio, M.J. Suess, D. Chrastina, G. Isella, R. Spolenak, J. Faist, and H. Sigg, *Appl. Phys. Lett.*, 104(6):062106 (2014)
- [39] “Optimum strain configurations for carrier injection in near infrared Ge lasers”, O. Aldaghri, Z. Ikonic, R.W. Kelsall, *J. Appl. Phys.* 111 (5) 053106 (2012)

- [40] “Tensile-strained, n-type Ge as a gain medium for monolithic laser integration on Si”, Jifeng Liu, Xiaochen Sun, Dong Pan, Xiaoxin Wang, Lionel C. Kimerling, Thomas L. Koch and Jurgen Michel, *Optics Express* Vol. 15, No. 18 (2007)
- [41] “Comparing of two methods for describing the strain profiles in quantum dots”, C. Pryor, L.W. Wang, A.J. Williamson e A. Zunger, *J. Appl. Phys.* 83, 2548 (1998)
- [42] “Local uniaxial tensile strain in germanium up to 4% by epitaxial nanostructure”, Monica Bollani, Daniel Chrastina, Luca Gagliano, Lidia Rossetto, Daniele Scopece, Michael Barget, Valeria Mondiali, Jacopo Frigerio, Mario Lodari, Fabio Pezzoli, Francesco Montalenti and Emiliano Bonera, in pubblicazione (2015)
- [43] “Analysis of bi-metal thermostats”, Timoshenko, *J. Opt. Soc. Am* 11, 233 (1925)
- [44] “A plasma process for ultrafast deposition of SiGe graded buffer layers”, C. Rosenblad, H. von Känel, M. Kummer, A. Dommann, E. Müller, *Appl. Phys. Lett.* 76 (4) 427–429 (2000)
- [45] Low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition for strained Si and Ge heterostructures and devices”, G. Isella, D. Chrastina, B. Rössner, T. Hackbarth, H.-J. Herzog, U. König, H. von Känel, *Solid State Electron.* 48 (8) 1317–1323 (2004)
- [46] “Thin relaxed SiGe virtual substrates grown by low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition”, D. Chrastina, G. Isella, M. Bollani, B. Rössner, E. Müller, T. Hackbarth, E. Wintersberger, Z. Zhong, J. Stangl, H. von Känel, *J. Cryst. Growth* 281 (2–4) 281–289 (2005)
- [47] “An experimental and theoretical investigation of a magnetically confined dc plasma discharge”, M. Rondanini, C. Cavallotti, D. Ricci, D. Chrastina, G. Isella, T. Moiseev, H. von Känel, *J. Appl. Phys.* 104 (1) 013304 (2008)
- [48] “Nanofabrication principles, capabilities and limits”, Zheng Cui, Springer (2008)
- [49] “Solid-state physics”, H. Ibach e H. Luth, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH (2009)

- [50] “Atomic structure based simulation of x-ray scattering from strained superlattices”, M. Grundmann e A. Krost, Phys. Stat. Sol. (b), 218(2):417-423 (2000)
- [51] “XRD calculations”, D. Chrastina, L-NESS Center, Como
- [52] “Atomic force microscope”, G. Binnig, C.F. Quate e C. Gerber, Phys. Rev. Letters, 56:930 (1986)
- [53] “Principles and applications of Atomic Force Microscopy”, P. Biagioni, lecture notes (2011)
- [54] “Raman efficiency in SiGe alloys”, A. Picco, E. Bonera, E. Grilli, M. Guzzi, M. Giarola, G. Mariotto, D. Chrastina, e G. Isella, Phys. Rev. B, 82(11):115317 (2010)
- [55] “Effects of composition, strain, and atomic disorder on optical phonon frequencies in  $Si_{1-x}Ge_x$ ”, M. Z. Hossain e H. T. Johnson, J. Appl. Phys.B, 107(7):073515 (2010)
- [56] “Phonon strain shift coefficients in  $Si_{1-x}Ge_x$  alloys”, F. Pezzoli, E. Bonera, E. Grilli, M. Guzzi, S. Sanguinetti, D. Chrastina, G. Isella, H. von Kanel, E. Wintersberger, J. Stangl, e G. Bauer, J. Appl. Phys., 103(9):093521 (2008)
- [57] “Spettroscopia ottica di nanostrutture in SiGe/Ge per controllo delle bande mediante deformazione controllata”, L. Rossetto, Tesi di Laurea, Università Milano Bicocca (A.A. 2012-2013)
- [58] “Device-grade SiGe heterostructures grown by plasma assisted techniques”, M. Kummer, dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology (2001)
- [59] “Solid Surfaces, interfaces and thin films”, H. Luth, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH (2001)
- [60] “The evolution of silicon wafer cleaning technology”, W. Kern, J. Electrochem. Soc.Vol. 137, No. 6 (1990)
- [61] “Software manual for Elphy Plus System Version 3.00”
- [62] “Produktinformation photoresist”, [www.allresist.de](http://www.allresist.de)



- [63] “Micro and nanofabrication of SiGe/Ge bridges and membranes by wet-anisotropic etching”, V. Mondiali, M. Lodari, D. Chrastina, M. Barget, E. Bonera e M. Bollani, *Microelectronic Engineering* 141, 256–260 (2015)
- [64] “Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions”, H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger e H. Baumgartel, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3612-3626 (1990)