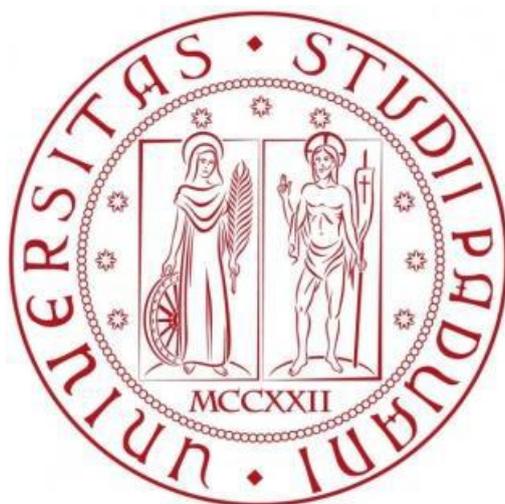


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA GALILEO GALILEI
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN FISICA

Diffusione e incorporazione di P in nanocristalli di Si in una matrice di SiO₂

Relatore: Enrico Napolitani

Controrelatore: Andrea Gasparotto

Laureando: Lucia Scapin

Anno Accademico 2015/2016

Abstract

Il drogaggio di nanocristalli di silicio (Si NCs) è stato oggetto di un forte dibattito sperimentale e teorico per più di un decennio. L'ostacolo principale nella comprensione di questo fenomeno è che le predizioni teoriche si riferiscono solitamente a condizioni di equilibrio termodinamico mentre sperimentalmente l'incorporazione delle impurezze avviene solitamente durante la formazione dei NCs. Il gruppo di ricerca con cui ho lavorato recentemente è riuscito a sviluppare una metodologia sperimentale per disaccoppiare le proprietà di equilibrio della diffusione dai fenomeni di formazione delle nanostrutture introducendo in NCs di Si immersi in una matrice di SiO₂ degli atomi di P provenienti per diffusione da una sorgente di drogante spazialmente separata. I trattamenti termici successivi alla formazione dei NCs inducono quindi un flusso di diffusione del P che va a interagire con i NCs già formati e stabili, mantenendo il sistema molto vicino all'equilibrio termodinamico. In questo modo si è potuto dimostrare che il processo di incorporazione del P nei NCs è termodinamicamente favorito e sono state dedotte le barriere energetiche della diffusione del P nella matrice di SiO₂ e di cattura e rilascio del P da parte dei NCs.

In questo lavoro di tesi viene studiato come la taglia dei NCs influenzi il meccanismo di drogaggio delle nanostrutture stesse. Sono stati realizzati dei campioni molto simili a quelli del lavoro precedente cambiando però la taglia dei NCs (2nm, 4nm, 6nm, 8nm di diametro). Inoltre si sono modificate le modalità di formazione della sorgente di P, utilizzando la tecnica del Monolayer Doping. I campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici di 4h, 9h e 16h in modo da promuovere la diffusione del P all'interno dei NCs. La caratterizzazione è stata eseguita per mezzo di misure ToF-SIMS per ottenere i profili di P in funzione della profondità e si è proceduto a quantificarli con l'aiuto di analisi RBS seguendo una particolare procedura di calibrazione.

Una volta ottenuti i profili di concentrazione di P, sono state effettuate delle simulazioni di diffusione utilizzando un codice sviluppato ad-hoc per questa situazione sperimentale. Per mezzo di esse si sono potuti ottenere i valori di diffusività degli atomi di P nella matrice di SiO₂ e il coefficiente di rilascio del P da parte dei NCs per ogni taglia. I risultati ottenuti suggeriscono che il fenomeno di rilascio sia indipendente dalla dimensione dei NCs e l'energia di legame ottenuta per ogni taglia dei NCs è in perfetto accordo con il valore già ricavato e con i risultati teorici.

Tuttavia i profili di concentrazione di P trovati in questo lavoro mostrano un comportamento della sorgente molto complesso e completamente diverso rispetto a quella utilizzata in precedenza. Pertanto prima di pianificare ulteriori indagini sui NCs è necessario realizzare uno studio approfondito della sorgente realizzata tramite Monolayer Doping. Dopo aver compreso appieno il meccanismo di emissione del P da parte della sorgente sarà quindi possibile approfondire ulteriormente l'indagine riguardante i NCs.

Infine è stata svolta un'analisi XANES preliminare con l'obiettivo di determinare la posizione reticolare e le proprietà elettroniche del P incorporato all'interno dei NCs. I risultati ottenuti indicano che il segnale dei campioni è misurabile ma viene in gran parte coperto dall'elevato fondo strumentale. Per ottenere delle misure utili sarà quindi necessario ridurre il fondo attraverso alcune modifiche dell'apparato di misura.

Abstract

Doping of Si nanocrystals (Si NCs) has been the subject of a strong experimental and theoretical debate for more than a decade. A major difficulty in the understanding of dopants incorporation at the nanoscale is related to the fact that theoretical calculations usually refer to thermodynamic equilibrium conditions, whereas, from the experimental point of view, impurity incorporation is commonly performed during NC formation. The research group I've worked with have recently developed an experimental methodology in order to decouple the diffusion equilibrium properties to NCs formation phenomena. They managed to introduce the P dopant atoms into the Si NCs embedded in a SiO₂ matrix from a spatially separated dopant source. A subsequent thermal annealing induces a P diffusion flux to interact with the already-formed and stable Si NCs, maintaining the system very close to the thermodynamic equilibrium. In this way it is possible to demonstrate that the process of P incorporation into the NCs is thermodynamically favoured and they have deduced the energy barriers regulating the P diffusion process into SiO₂ and the trapping and de-trapping of P within the Si NCs.

In this thesis it is studied how the size of the NCs influences the doping of nanostructures. Samples similar to those of the previous work have been realized, changing the size of NCs (2nm, 4nm, 6nm and 8nm of diameter) and the modality of formation of the P source using the technique of Monolayer Doping. The samples have been annealed for 4, 9, 16 hours in order to promote the P diffusion into the NCs. The characterization have been performed by mean of ToF-SIMS measurements in order to obtain P depth profiles which have been quantified using RBS analysis following a specific calibration procedure.

Once obtained the P concentration profile in depth, diffusion simulations have been performed using a code employed ad-hoc for this experimental situation. By mean of the simulations one could get the values of diffusivity of P atoms in SiO₂ matrix, and the release coefficient of the P within the NCs for every NCs size. The results obtained suggest that the release phenomena is independent by the dimension of the NCs and the bonding energy calculated for each size of NCs is in excellent agreement with the values found previously and with recent theoretical findings.

However the P concentration profiles found in this work show a very complex behaviour of the P source that is different from the one of the previous work. Therefore before planning new investigations about Si NCs it is necessary to investigate in deep the role of the source performed by Monolayer Doping. After the understand of the P emission mechanism it will be possible to focus on the doping of Si NCs.

Finally a preliminary XANES analysis has been performed in order to determine the reticular position and the electronic properties of P incorporated into NCs. The results obtained show that the signal of the samples can be detected but it is largely covered by an instrumental background. Useful measurement will be obtained only reducing the background through modifying the experimental setup.

Indice

Introduzione	1
1. Stato dell'arte	4
1.1 Formazione dei nanocristalli di silicio	5
1.1.1 Impianto ionico	6
1.1.2 Deposizione chimica da fase vapore	7
1.1.3 Si-SiO ₂ thin films superlattice approach.....	9
1.2 Drogaggio dei nanocristalli di silicio	12
1.2.1 Risultati teorici.....	13
1.2.2 Drogaggio in-situ.....	15
1.2.2.1 Incorporazione del boro	16
1.2.2.2 Incorporazione del fosforo.....	16
1.2.3 Drogaggio ex-situ.....	20
1.3 Diffusione del fosforo in ossido di silicio.....	24
1.4 Piano di lavoro	29
2. Metodi di preparazione e caratterizzazione dei campioni	30
2.1 Deposizione per evaporazione a fascio elettronico (e-beam evaporation).....	30
2.2 Trattamento termico.....	32
2.3 Monolayer Doping	33
2.4 Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)	35
2.5 Rutherford Backscattering (RBS)	37
2.6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	39
2.7 Atom Probe Tomography (APT).....	41
2.8 X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)	43
3. Risultati sperimentali	48
3.1 Misure RBS.....	49
3.2 Misure ToF-SIMS	52
3.3 Misure XPS	55
3.4 Misure APT	57
3.5 Calibrazione dei profili.....	59

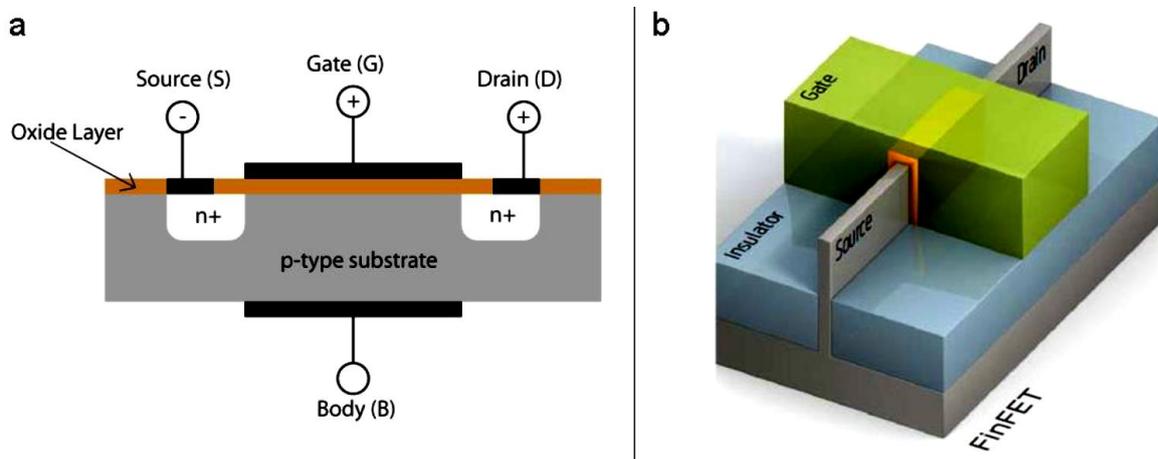
Indice

3.5.1	Protocollo di calibrazione	59
3.5.2	Stima del RSF	60
3.5.3	Profili calibrati	62
4.	Simulazioni di diffusione	66
4.1	Descrizione del codice di simulazione.....	66
4.2	Procedura di simulazione	69
4.2.1	Determinazione di D_D (ossido densificato)	71
4.2.2	Determinazione di D (ossido non densificato)	72
4.2.2.1	Trattamento termico a 4h	73
4.2.2.2	Trattamento termico a 9h	73
4.2.3	Determinazione di k_f	75
4.3	Profili simulati	78
4.3.1	D0 (0nm)	78
4.3.2	D2 (2nm)	79
4.3.3	D4 (4nm)	80
4.3.4	D6 (6nm).....	81
4.3.5	D8 (8nm).....	82
5.	Analisi XAFS	83
5.1	Descrizione della beamline	83
5.2	Acquisizione dei dati.....	86
5.3	Discussione del profilo di $\mu(E)$	87
6.	Discussione dei dati.....	90
6.1	La sorgente di P	90
6.2	La diffusività di P in SiO_2	91
6.3	L'energia di rilascio, di diffusione e di legame.....	92
7.	Conclusioni e prospettive future.....	96
	Riferimenti Bibliografici	98
	Ringraziamenti.....	105

Introduzione

La microelettronica è, al giorno d'oggi, un punto fondamentale dell'avanzamento tecnologico e permette la creazione di dispositivi sempre più innovativi e con applicazioni in campi molto diversi tra loro. Essi si basano principalmente su transistor, i quali sono costituiti (tra le altre cose) da un sottile strato di semiconduttore drogato. Il primo transistor, inventato nel 1947 presso i Bell Telephone Laboratories, fece vincere ai suoi inventori John Bardeen, Walter Brattain e William Shockley il premio Nobel per la fisica nel 1956. Il semiconduttore che venne utilizzato in quel primo modello fu germanio mentre i moderni transistor, i MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), utilizzano il silicio. Questi dispositivi sono costituiti da una lamina di semiconduttore i cui estremi, source e drain, sono fortemente drogati in modo opposto al resto del materiale, formando quindi delle giunzioni elettriche (figura 1). Un sottile strato di isolante separa il substrato dal gate, che è un terminale che controlla il passaggio di cariche tra source e drain tramite una differenza di potenziale: il MOSFET agisce quindi da interruttore. La scelta di utilizzare il Si in sostituzione al Ge fu dovuta al fatto che è possibile utilizzare lo stesso ossido termico SiO_2 quale materiale isolante, mentre ciò non è possibile con il Ge a causa dell'instabilità del suo ossido. Inoltre la sua abbondanza in natura e la sua resistenza meccanica e termica hanno reso il silicio il semiconduttore più utilizzato nei dispositivi di microelettronica.

Negli ultimi decenni lo sviluppo tecnologico si è focalizzato sul tentativo di migliorare le prestazioni e ridurre i costi dei circuiti integrati: questo è possibile mediante l'aumento della densità dei dispositivi microelettronici. Lo *scaling* progressivo (ovvero la diminuzione dimensionale di questi dispositivi) che si è verificato negli ultimi anni è stato guidato dalla legge di Moore, secondo la quale il numero di transistor nei circuiti integrati raddoppia



approssimativamente ogni due anni. Al giorno d'oggi le dimensioni dei MOSFET hanno raggiunto i 20 nm ma spingendosi a dimensioni inferiori, ci si scontra inevitabilmente con effetti quantistici indesiderati che costituiscono un limite fisico allo *scaling*. È dunque necessario ricorrere a nuove architetture, come per esempio la realizzazione di un MOSFET con un gate tridimensionale (chiamato FinFET) che permette di ottenere dispositivi di dimensioni vicine ai 10 nm. Inoltre, negli ultimi anni, si è visto un crescente interesse per le strutture nanometriche quali ad esempio nanowires e quantum dots, le quali permettono di realizzare dispositivi delle dimensioni di pochi nm. Un aspetto fondamentale, e per questo molto studiato, nella realizzazione di dispositivi MOSFET (sia 2D che 3D) è il processo di drogaggio dei semiconduttori, ed in particolare l'introduzione di elementi droganti con un elevato controllo della distribuzione spaziale. Nelle nuove architetture a gate tridimensionale, a causa della peculiarità di questi materiali e delle estreme difficoltà di caratterizzazione, le informazioni riguardo il drogaggio di semiconduttori nanostrutturati sono ancora limitate. La maggior parte dei metodi di drogaggio presi in considerazione include uno step di annealing durante il quale avvengono processi di diffusione e segregazione del drogante, e la sua attivazione elettrica. Un sistema molto interessante dal punto di vista tecnologico e molto studiato negli ultimi anni è rappresentato da nanocristalli di Si (Si NCs) drogati con P o B.

Questo lavoro si inserisce all'interno di una collaborazione già avviata tra il gruppo del Dipartimento di Fisica ed Astronomia dell'Università di Padova, in cui ho svolto la presente tesi, e i ricercatori dell'istituto IMM-CNR di Agrate Brianza. Attraverso un lavoro congiunto di questi due gruppi e l'istituto IMM-CNR di Catania, si è recentemente dimostrato sperimentalmente, separando il processo di formazione dei nanocristalli da quello del drogaggio, che il processo di incorporazione di P nei NCs è in realtà favorito termodinamicamente e sono state ricavate le barriere energetiche che regolano i fenomeni di diffusione di P in SiO₂ e di incorporazione e rilascio di P dalle nanostrutture. Questo lavoro di tesi si inserisce all'interno dell'indagine di questi fenomeni e vuole comprendere la dipendenza dei meccanismi che regolano il drogaggio al variare della taglia dei nanocristalli. A questo proposito è stato realizzato un set di campioni con nanocristalli di dimensioni da 2nm a 8nm che sono stati analizzati con le stesse modalità del lavoro precedente. Una volta ottenuti dei profili di concentrazione di P in funzione della profondità si è cercato di modellizzare il comportamento del drogante e la dinamica di incorporazione all'interno dei NCs grazie all'uso di un codice di simulazione. In particolare si sono ricavati il coefficiente di diffusività del P in SiO₂ e le rate di cattura e di rilascio di P da parte di NCs di diversa

taglia. Infine si è tentato di indagare l'attivazione elettrica del P all'interno dei NCs mediante l'utilizzo della tecnica XAFS.

I campioni sono stati realizzati presso il Laboratorio MDM, IMM-CNR di Agrate Brianza, così come le analisi XPS e ToF-SIMS, mentre le misure RBS sono state svolte presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL), le misure APT presso l'Istituto per la Ricerca sui Materiali dell'Università di Tohoku (Giappone) ed infine i dati XAFS sono stati ottenuti presso il Sincrotrone SOLEIL di Parigi.

Il mio contributo personale in questo lavoro di ricerca consiste nell'elaborazione delle misure RBS, nella calibrazione dei profili di concentrazione e nello svolgimento delle simulazioni di tutti i campioni. Inoltre ho partecipato alla presa dati presso il Sincrotrone SOLEIL. La mia tesi si suddivide dunque in sette capitoli: nel primo illustrerò lo stato dell'arte riguardante i nanocristalli di Si, ovvero la loro formazione, il loro drogaggio e i risultati ottenuti in precedenza dal mio gruppo di ricerca. Inoltre esporrò il piano di lavoro e gli obiettivi di questo lavoro di tesi. Nel secondo capitolo descriverò le tecniche con cui sono stati realizzati e analizzati i campioni, mentre nel terzo capitolo illustrerò i risultati ottenuti. Nel quarto capitolo descriverò il codice di simulazione da me utilizzato per analizzare i profili di concentrazione e riporterò le simulazioni stesse. Nel quinto capitolo esporrò i dati ricavati durante la mia esperienza svoltasi presso il sincrotrone SOLEIL di Parigi cui seguiranno infine la discussione dei dati, nel sesto capitolo, le conclusioni, nel settimo capitolo, e la bibliografia.

1. Stato dell'arte

Lo sviluppo tecnologico richiede un continuo miglioramento delle performance dei dispositivi microelettronici e questo ha portato alla ricerca di nuove strutture. Recentemente è dunque aumentato l'interesse per le strutture nanometriche come nanowires e quantum dots, le quali manifestano una combinazione degli effetti di confinamento quantico e di quelli di superficie. In particolare, i quantum dots possono essere ottenuti tramite la realizzazione di nanocristalli di materiale semiconduttivo della dimensione di qualche nanometro immersi in una matrice isolante: è questo dunque il caso dei Si-NCs in SiO₂.

È stato ampiamente osservato che la riduzione della taglia dei cristalli di Si a livello nanometrico porta al sorgere di nuove proprietà rispetto al materiale *bulk* a causa degli effetti di confinamento quantistico. Questi infatti inducono uno shift delle energie degli edge delle bande di valenza e conduzione che porta a una variazione dell'energy gap rispetto a quella del bulk ($E_{\text{gap}} = 1.12$ eV). Come conseguenza si ha un'emissione di fotoluminescenza che dipende dalla taglia dei nanocristalli (rif. *Seino*). Un'altra conseguenza dell'apertura dell' E_{gap} è che i difetti di superficie, che nel Si *bulk* si trovano oltre la banda di conduzione o sotto quella di valenza, appaiono nei nanocristalli come stati localizzati all'interno della band gap influenzando sul fenomeno di ricombinazione e quindi sulle proprietà ottiche dei NCs (rif. *Godefroo*).

Col ridursi delle dimensioni la superficie acquista un ruolo preponderante e diventa importante anche il rapporto superficie/volume (S/V). Per nanocristalli di Si di forma (quasi) sferica è stata stimata una dimensione critica pari a 6 nm al di sotto della quale i fenomeni di superficie influenzano significativamente quelli di confinamento quantico (rif. *Alonso*) e per diametri inferiori a 4 nm si ha che le proprietà di interfaccia dominano la struttura elettronica dei NCs (rif. *Hiller*).

In generale si è visto che si possono ottenere le proprietà optoelettroniche desiderate attraverso l'aggiustamento delle dimensioni e della forma del sistema. Pertanto negli ultimi decenni i nanocristalli di Si sono stati oggetto di un'intensa ricerca in quanto possono essere applicati in vari campi, quali la microelettronica, l'optoelettronica, il fotovoltaico, la plasmonica e la termoelettronica (rif. *Beard, Tang, Priolo, Gresback*).

Per poter effettivamente sfruttare queste nanostrutture a livello tecnologico è però necessario saperne controllare il drogaggio in ogni suo dettaglio come accade nei semiconduttori di tipo *bulk*. Ci si aspetta infatti che i meccanismi di incorporazione del drogante e la soglia di solubilità solida siano diversi rispetto a quelli del materiale *bulk* a causa dell'aumento del rapporto S/V. Tuttavia una piena comprensione del processo di drogaggio di NCs si è rivelata essere non banale in quanto è risultato sperimentalmente complesso sia ottenere l'incorporazione del drogante, sia riuscire a ricavare informazioni riguardo al sistema studiato.

In questo capitolo verranno prima esposti i principali metodi di formazione dei nanocristalli di silicio (impianto ionico, deposizione chimica e superlattice approach) e successivamente i metodi di drogaggio e i risultati ottenuti in passato distinguendo tra drogaggio in-situ (contemporaneo alla nucleazione dei NCs) e drogaggio ex-situ (successivo alla nucleazione dei NCs). Infine verranno illustrati in dettaglio il piano di lavoro e gli obiettivi del mio lavoro di tesi.

1.1 Formazione dei nanocristalli di silicio

I nanocristalli di Si possono essere sintetizzati attraverso varie modalità, a seconda che si voglia ottenerli immersi in una matrice o isolati (rif. *Mangolini*). Concentrandosi unicamente nel primo caso, si hanno le seguenti possibilità:

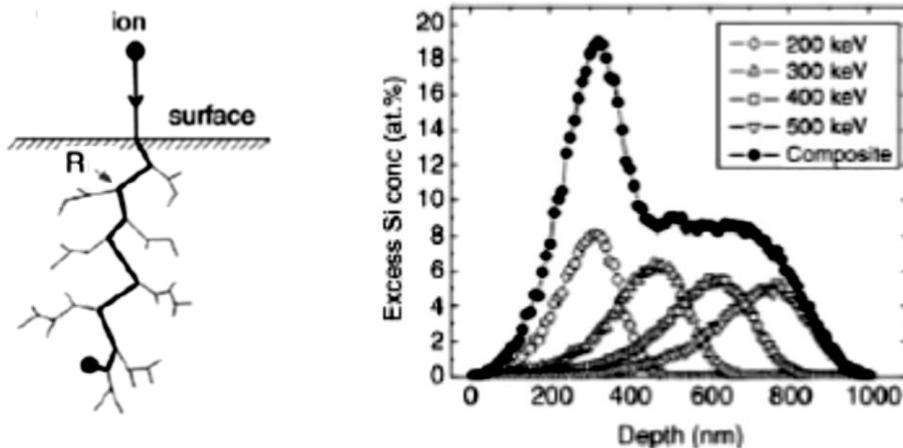
- Impianto ionico
- Deposizione chimica da fase vapore
- Deposizione fisica a fascio elettronico
- Sputtering
- Reactive ion etching

In ciascuna di queste procedure il principio di formazione dei NCs si basa sulla separazione del Si da una matrice di SiO₂ avente un rapporto stechiometrico 1:2 sbilanciato. Si ha dunque una zona ricca di Si che viene sottoposta a un trattamento termico a temperature superiori a 900°C, durante il quale avviene la separazione di fase. Le varie tecniche differiscono nel metodo utilizzato per produrre lo sbilanciamento stechiometrico. Vediamone alcune nel dettaglio.

1.1.1 Impianto ionico

L'impianto ionico è un processo in cui un campione viene bombardato con un fascio di ioni dotati di un'energia tale da riuscire a penetrare all'interno della matrice del bersaglio. Una volta dentro al materiale, gli ioni incidenti perdono energia a causa delle collisioni con gli atomi e gli elettroni del campione percorrendo un cammino chiamato *range R* (fig. 2).

Nel caso in cui il campione venga investito dal fascio perpendicolarmente alla superficie, il profilo di impianto avrà una distribuzione gaussiana in profondità. È possibile combinare impianti con diverse fluenze e energie in modo da ottenere distribuzioni con forme più complesse, come per esempio un profilo di concentrazione uniforme di cui è possibile scegliere lo spessore (fig. 3)



L'impianto ionico permette dunque di posizionare un dato numero di ioni secondo una ben controllata distribuzione in profondità in base alla dose e all'energia del fascio incidente. Ciò rende questa tecnica un'ottima candidata per la formazione controllata di nanocluster.

La nucleazione dei nanocristalli si basa sul fatto che per alte fluenze d'impianto la concentrazione locale degli ioni supera il limite di solubilità solida creando una regione metastabile. Se, in questa situazione, il campione irraggiato viene sottoposto a un trattamento termico, si ottiene una separazione di fase poiché durante l'annealing le particelle incidenti acquisiscono una mobilità sufficiente per diffondere e clusterizzare. La nucleazione avviene per gradi, in particolare prima si formano dei nanocristalli piccoli ma stabili, successivamente questi aumentano di dimensione inglobando gli atomi della matrice

1. Stato dell'arte

circostante, e infine si verifica una crescita competitiva (Ostwald ripening) durante la quale i cluster più piccoli cedono i propri atomi a favore di quelli più grandi (rif. *Ostwald*).

È molto importante poter controllare con esattezza la taglia e la profondità a cui si formano i nanocristalli poiché queste caratteristiche sono fortemente correlate alle loro proprietà ottiche, come ad esempio la lunghezza d'onda e la larghezza del picco di fotoluminescenza (rif. *Iacona*). Inoltre Lopez et al. (rif. *Lopez*) hanno mostrato che l'intensità del picco di fotoluminescenza segue l'evoluzione della frazione di volume dei precipitati.

Bonafos et al. (rif. *Bonafos*) hanno studiato come le condizioni di annealing influiscono sulla taglia di nanocristalli di Si per campioni di SiO₂ impiantati con fluenze di ioni Si⁺ con energia di 150 keV. I risultati ottenuti hanno permesso di concludere che il tempo di

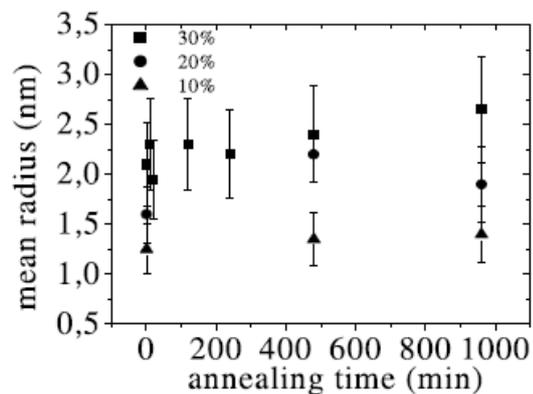


Figura 4

annealing incide poco sulle dimensioni dei cristalli, mentre un importante parametro è la temperatura con cui viene svolto il trattamento termico. Fig.4 mostra infatti come, a fluensa di impianto fissata, il raggio medio delle nanoparticelle aumenti molto lentamente con il tempo di annealing, mentre aumentando la temperatura da 1100°C a 1200°C il raggio medio dei nanocristalli dopo 16h passa da 1.5 a 2.1 nm nel caso di sovrasaturazione del 10%, e da 2.5 a 3.5 nm nel caso di sovrasaturazione del 30%.

È dunque possibile agire sulla dimensione dei nanocristalli semplicemente regolando la temperatura con cui viene svolto il trattamento termico, ma questo non è l'unico parametro di cui tener conto. Un altro fattore è certamente l'energia di impianto ionico, la quale è strettamente correlata con la profondità alla quale si formano i nanocristalli. Per avere un buon controllo sulla loro posizione è necessario che questi siano il più vicino possibile alla superficie, altrimenti più si va in profondità più aumenta la variabilità della posizione degli ioni e dunque la distribuzione in profondità.

1.1.2 Deposizione chimica da fase vapore

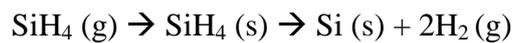
La deposizione chimica da fase vapore (CVD) è una tecnica di sintesi che permette di ottenere su supporto solido un deposito a partire da un precursore, introdotto in forma gassosa e che si decompone sulla superficie del campione. Il trasporto del precursore avviene

1. Stato dell'arte

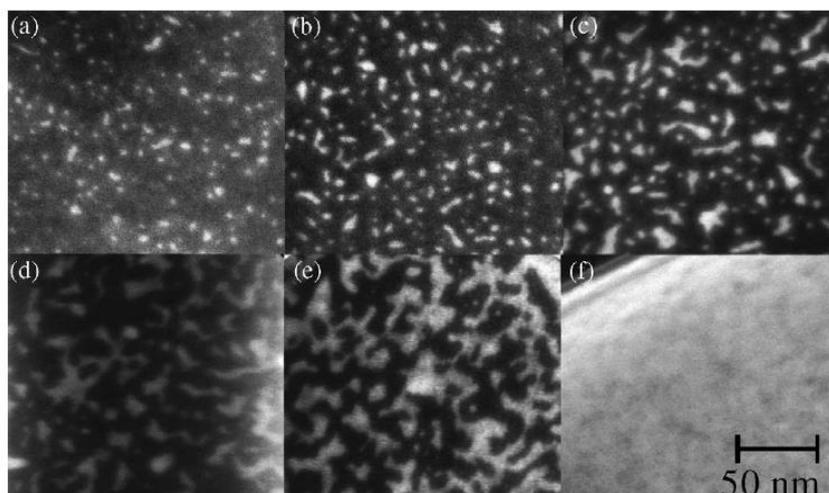
mediante l'uso di un gas di trasporto (ossigeno, argon, idrogeno, azoto,...) grazie al quale vengono poi allontanati dal sistema anche i prodotti di decomposizione gassosi.

Il metodo CVD è stato recentemente molto studiato come tecnica di formazione di nanocristalli in quanto è stato dimostrato che garantisce un eccellente controllo dei parametri di deposizione e permette di ottenere nodi di archiviazione ben isolati immersi in una matrice di diossido di silicio.

Nel caso di nanocristalli di silicio, si utilizza come precursore SiH_4 , come gas di trasporto H_2 e come substrato SiO_2 , in modo da ottenere un ossido arricchito in silicio, cui si attribuisce la formula stechiometrica SiO_x con $x < 2$. I meccanismi di nucleazione che avvengono (in condizioni di bassa pressione e temperatura tra i 500°C e 600°C) sono stati descritti da Briand et al. (rif. *Briand*):



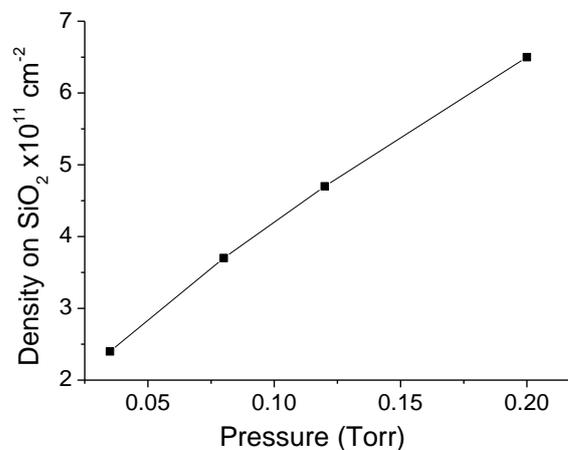
La nucleazione avviene contemporaneamente alla deposizione e quindi i parametri che andranno a incidere sulle proprietà dei nanocristalli sono principalmente legati alle condizioni in cui viene svolta la deposizione. In particolare la dimensione dei NCs aumenta rapidamente col tempo di deposizione (rif. *Nicotra*). In figura 5 si vede chiaramente il processo di nucleazione dopo brevi tempi di deposizione (parti (a) e (b)) seguito nei tempi più lunghi (parti (c) (d) (e)) dal fenomeno di coalescenza durante il quale i cluster si uniscono per formare delle entità di dimensioni maggiori, fino a ricoprire completamente il substrato (parte (f)).



1. Stato dell'arte

È interessante notare che il processo di nucleazione è continuo e stazionario, in quanto, nonostante il tempo di deposizione aumenti, la dispersione della distribuzione della taglia non peggiora. L'uniformità dei nanocristalli non dipende quindi dal tempo di deposizione ma è stato notato che essa migliora se il processo viene svolto ad alte temperature (rif. *Vizoso*). Tuttavia con l'aumentare della temperatura si avrà un minor controllo sulla densità e sulla dimensione dei nuclei in quanto aumenta la sensibilità di questi parametri col tempo. Una possibile soluzione per ovviare a questo problema potrebbe essere quella di effettuare processi a diverse temperature, in particolare un primo step di deposizione ad alta temperatura, in modo da avere un alto grado di uniformità, seguito da uno step a temperatura inferiore per ottenere un controllo migliore sulle dimensioni e densità dei nuclei.

La densità dei nanocristalli dipende inoltre dalla pressione del vapore SiH_4 (vedi figura 6) e dalla natura chimica della superficie (rif. *Baron-JCG, Baron-ME, Nagakawa*). In particolare è stato osservato che se si tratta il substrato di SiO_2 in modo da creare una superficie ricca di legami Si-OH, la densità dei nanocristalli aumenta.



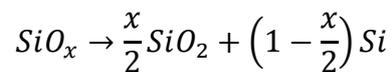
1.1.3 Si-SiO₂ thin films superlattice approach

Un'ulteriore procedura di realizzazione dei nanocristalli di silicio si basa sull'approccio chiamato Si-SiO₂ superlattice, il quale consiste in una struttura alternata di sottili strati stechiometricamente sbilanciati depositati durante la formazione della matrice di SiO₂. La deposizione del layer di SiO può essere ottenuta tramite diversi metodi quali la deposizione

1. Stato dell'arte

fisica (PVD) o chimica (CVD) di vapore. La forza di questa tecnica è quella di permettere un accurato controllo sia della dimensione che della posizione dei nanocristalli. In particolare la prima (PVD) è quella utilizzata in questo lavoro di tesi.

Zacharias et al. sono stati i primi a descrivere questa tecnica (rif. *Zacharias*) fornendo un approccio standard tuttora utilizzato per la fabbricazione di nanocristalli di Si che siano dimensionalmente controllati, ordinati e disposti in più strati. Questo metodo prevede la preparazione di un superlattice $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ (con $1 < x < 2$) ed anch'essa sfrutta l'instabilità dell'ossido non stechiometrico SiO_x per ottenere una separazione di fase. Quest'ultima avviene quando l'ossido viene sottoposto a un trattamento termico (di almeno 1000°C per almeno un'ora) e ha come risultato due componenti stabili, secondo la formula:



Il processo viene schematicamente rappresentato in fig.7:

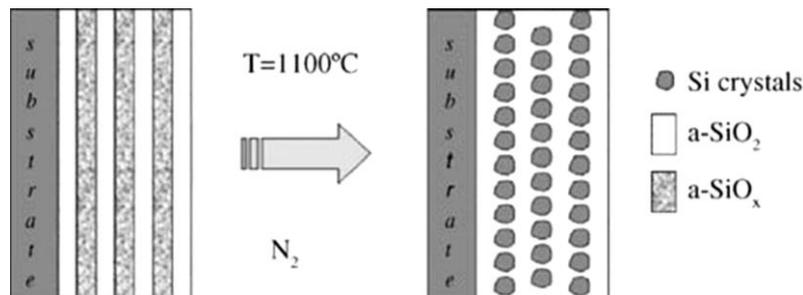
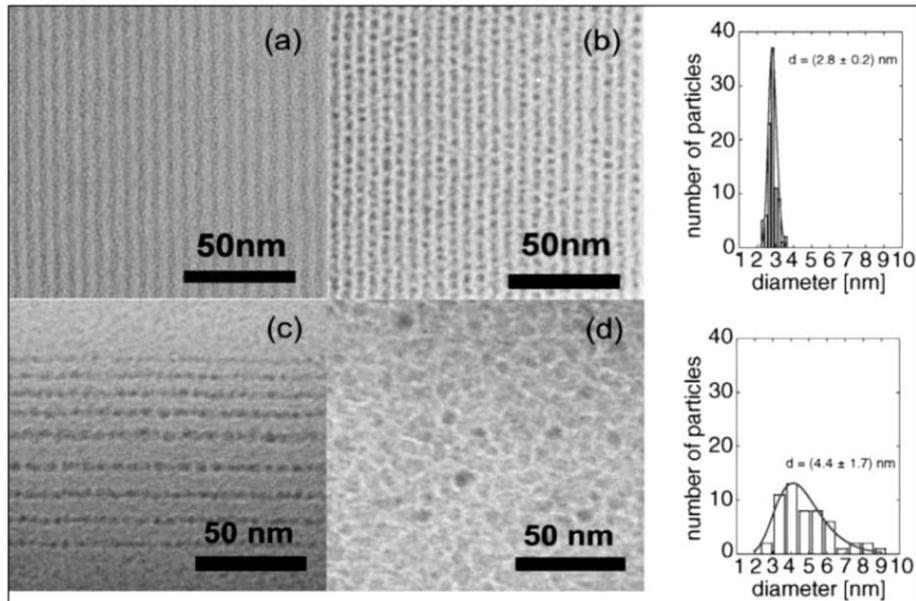


Figura 7

Le caratteristiche del layer di SiO_x non sono trascurabili in quanto fortemente correlate a quelle dei nanocristalli che verranno a formarsi. In particolare, la taglia dei cluster è confrontabile con lo spessore dello strato di ossido e inoltre la stechiometria (ovvero il valore di x) influenza il numero dei nanocristalli nel layer e dunque la loro densità media. Fig.8 mostra la dipendenza della dimensione dei nanocristalli dallo spessore layer di SiO_x : l'immagine (b) mostra la formazione dei nanocristalli a seguito di un processo di annealing a 1100°C del campione (a) e lo stesso vale per l'immagine (d) a partire dal campione as-deposited mostrato in (c). Si vede chiaramente che, come gli strati di SiO_x sono più spessi in (c) che in (a), anche i cristalli in (d) sono più grandi di quelli in (b). La relazione tra taglia e spessore del layer permette quindi di realizzare facilmente nanocristalli con la dimensione desiderata.

1. Stato dell'arte



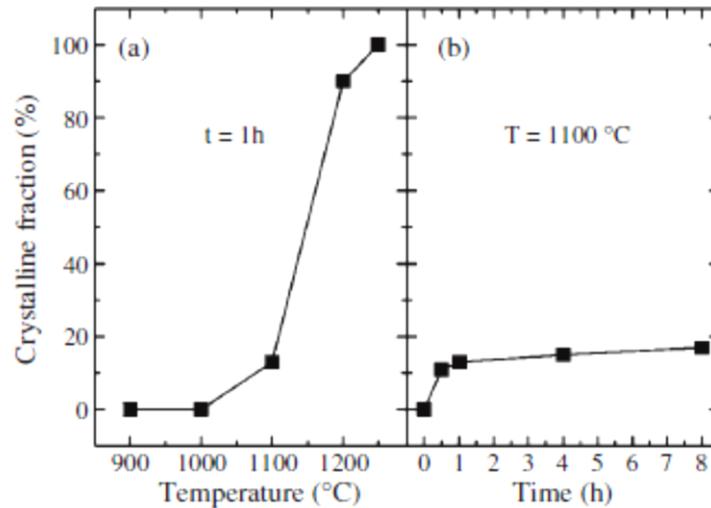
È inoltre possibile notare come nel secondo caso (d) in cui i cristalli sono più grandi, non ci sia un ordine direzionale ma piuttosto una distribuzione casuale, mentre nel caso dei nanocristalli (b) la distribuzione ricalca perfettamente il precedente layer di SiO_x . Esistono delle limitazioni secondo le quali si ottiene una situazione invece dell'altra. In particolare se lo spessore di SiO_x supera i 7 nm ci sarà più di un nucleo iniziale lungo lo spessore del layer, e questo porta progressivamente a un minor controllo sulla taglia. D'altro canto se lo spessore è inferiore ai 2 nm i nanocristalli non sono stabili e quindi si formano cluster di Si amorfo che andranno a contribuire alla crescita di quelli più grandi nel processo di Ostwald ripening. Per ottenere nanocristalli nelle condizioni ottimali è dunque necessario che lo strato di ossido sia da 2 a 6 nm di spessore.

In precedenza è stato affermato che il trattamento termico a cui devono essere sottoposti i campioni perché si formino nanocristalli invece che nanocluster amorfi deve avvenire a una temperatura maggiore di 1000°C . Esiste infatti una relazione tra la temperatura di annealing e il grado di cristallizzazione dei nanocluster. Boninelli et al. (rif. *Boninelli*) hanno studiato questa dipendenza sottoponendo un multilayer $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ (di spessore 7nm/3nm/7nm) a trattamenti termici a diverse temperature tra 900°C e 1250°C per un'ora. Le immagini ottenute tramite energy-filtered TEM (EFTEM) e dark-filed TEM (DFTEM) rivelano che i campioni annealati a temperature inferiori ai 1000°C presentano cluster amorfi, mentre nei casi di temperature maggiori le figure di diffrazione mostrano gli anelli caratteristici di una struttura cristallina. Inoltre il confronto tra le due tecniche permette di concludere che è presente un aumento progressivo della frazione di cluster cristallini al crescere della

1. Stato dell'arte

temperatura, da circa il 10% a 1100°C, al 90% a 1200°C fino al 100% a 1250°C. Successivamente è stata studiata anche la dipendenza della frazione dal tempo di annealing a temperatura fissata (1100°C) e i dati ottenuti mostrano che la cinetica di cristallizzazione è estremamente lenta (dopo 8h la frazione cristallina è ancora inferiore al 20%).

Figura 9 sintetizza le due diverse dipendenze.



1.2 Drogaggio dei nanocristalli di silicio

Il drogaggio di nanocristalli di Si consiste nell'introduzione e incorporazione di atomi del III o del V gruppo all'interno della struttura cristallina dei nanocristalli. Ciò apporta modifiche significative alle loro proprietà ottiche e elettriche, ottenendo risultati promettenti per la realizzazione di dispositivi semiconduttivi (rif. *Fujii, Gresback-APL, Mimura*).

Tuttavia, nonostante i processi di formazione dei NCs permettano un buon controllo della dimensione, della forma e della posizione risultanti, il quadro sperimentale del drogaggio di nanostrutture è alquanto complicato. Più in particolare le dimensioni in gioco rendono complessa sia la caratterizzazione dei fenomeni, sia il controllo dell'introduzione degli atomi droganti nei nanocristalli. La superficie assume infatti un ruolo fondamentale a causa dell'alto rapporto superficie/volume (S/V): essa può rappresentare un fattore limitante per l'incorporazione del drogante all'interno dei nanocristalli poiché, agendo da trappola, impedisce alle impurezze di raggiungere il core. La superficie quindi influisce nella determinazione della cinetica e della stabilità termica dei droganti, pertanto diventa importante anche determinare l'ambiente con cui è a contatto. Effettivamente alcuni risultati

1. Stato dell'arte

sperimentali hanno verificato che i nanocristalli isolati si comportano in modo differente rispetto a quelli immersi in una matrice dielettrica.

Sperimentalmente le maggiori difficoltà che si sono riscontrate sono dovute alla bassa uniformità del drogaggio, ovvero la presenza di una fluttuazione non trascurabile del numero di impurità all'interno di ciascun nanocristallo. Ciò è un grosso problema poiché nel caso di cristalli di dimensioni nanometriche la struttura elettronica (da cui dipendono le proprietà elettriche e ottiche) è fortemente sensibile alla concentrazione di drogante. È dunque necessario sviluppare una tecnica di drogaggio che abbia un buon controllo sull'uniformità.

È necessario ricordare che affinché il drogaggio avvenga con successo non basta che il drogante sia incorporato all'interno dei NCs ma deve essere anche elettricamente attivo, cosa che non è affatto scontata. Infatti, al contrario di quanto accade nel materiale *bulk*, si ha che nei NCs l'energia di attivazione del drogante è molto alta. Se il raggio dei NCs è più piccolo del raggio di Bohr dell'elettrone o della buca nel *bulk* di Si, l'eccesso di carica risente di un forte confinamento quantico (rif. *Trwoga*). A causa di questo confinamento l'energia di legame dell'elettrone o della buca col drogante ionizzato può essere maggiore di quella nel *bulk* anche di un ordine di grandezza. Per affermare che il drogaggio è avvenuto con successo è dunque necessario assicurarsi che gli atomi del drogante incorporato all'interno della nanostruttura siano effettivamente in posizione sostituzionale.

Infine il principale ostacolo alla piena comprensione del meccanismo di drogaggio dei nanocristalli è che nella maggior parte degli studi sperimentali l'incorporazione del drogante avviene contemporaneamente alla formazione delle nanostrutture, ovvero fuori dall'equilibrio termodinamico. In questo caso è impossibile riuscire a distinguere chiaramente il fenomeno di drogaggio da quello di nucleazione dei nanocristalli. D'altro canto gli studi teorici riportano modelli basati su condizioni di equilibrio termodinamico e dunque il confronto tra previsioni teoriche e risultati sperimentali, spesso, non è consistente.

1.2.1 Risultati teorici

L'attività ottica dei nanocristalli non dipende solo dalla concentrazione, ma anche dalla posizione che gli atomi del drogante occupano al loro interno, nonché dall'attivazione elettrica. Purtroppo sperimentalmente è molto difficile ottenere informazioni precise a riguardo, ma alcuni studi teorici hanno tentato di fornire modelli per l'incorporazione del drogante all'interno delle nanostrutture.

1. Stato dell'arte

Nel caso di NCs isolati drogati con P si prevede che gli atomi di drogante segreghino preferenzialmente in superficie indipendentemente dalla taglia dei NCs e dalla concentrazione nominale di drogante (rif. *Stegner*). Si ha la stessa previsione nel caso in cui la superficie dei nanocluster termini con legami H- (rif. *Pi, Cantele, Carvalho-JPC*) in modo da saturare i legami liberi del Si e alleviare la tensione dovuta alla mancata corrispondenza dimensionale (size-mismatch strain). Tutte le configurazioni di legami alla superficie corrispondono a tre atomi di P coordinati, che sono elettricamente inattivi (rif. *Carvalho-JPCS, Chen*). Anche per quanto riguarda il drogaggio con B, studi teorici (rif. *Cantele, Carvalho-JPC, Xu*) mostrano che il drogante è più stabile nel layer appena dietro la superficie o sulla superficie stessa. Per quanto riguarda l'attivazione elettrica è stato predetto che l'energia necessaria per la formazione di atomi di P e B sostituzionali aumenti col diminuire della taglia dei nanocristalli (rif. *Cantele*). Nei cristalli molto piccoli ci sarebbe dunque la tendenza a espellere gli atomi di drogante attraverso la superficie, in modo da minimizzare l'energia del sistema (rif. *Petropoulos, Chan*). Questo processo di auto-depurazione (self-purification) è previsto al di sotto di una dimensione critica di circa 2 nm (rif. *Chan*). In contrapposizione a questa teoria, Erwin et al. (rif. *Erwin*) hanno proposto un modello basato su considerazioni cinetiche secondo cui la diffusione del drogante nel nanocristallo è ininfluenza quando il tempo trascorso all'interno di esso è comparabile con il reciproco della rate di crescita.

Si ha invece il comportamento differente nel caso in cui i NCs siano immersi in una matrice di SiO₂. Tramite un modello basato sulla teoria del funzionale densità locale si è visto che P e B hanno posizioni preferenziali diverse all'interno dei NCs (rif. *Carvalho-PSS*). Infatti l'energia di formazione del B risulta indipendente dalla posizione all'interno del nanocristallo, mentre il P ha un'energia di formazione nel core più bassa di circa 2eV

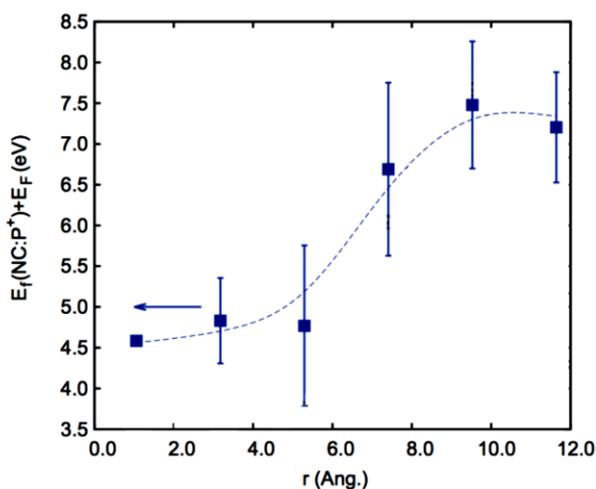


Figura 10

rispetto a quella nella superficie (fig. 10). Questa variazione è dovuta al fatto che l'energia necessaria per formare un legame P⁺-Si alle spese di uno Si-Si è molto più bassa di quella necessaria per formare un legame P⁺-O alle spese di uno Si-O. Ci si aspetta quindi che un trattamento termico promuova la migrazione di P all'interno del core e di ottenere quindi un'incorporazione

stabile delle impurezze all'interno dei NCs. Tuttavia il valore esatto dell'energia di legame non è ancora stato confermato, ma è previsto all'interno di un range da 1 a 4 eV (rif. *Carvalho-PSS, Carvalho-JPCS, Guerra, Ni*).

Pertanto i risultati teorici prevedono che sia molto più facile drogare nanocristalli immersi in una matrice rispetto a quelli isolati. Verranno quindi esposti di seguito i risultati ottenuti per questo tipo di configurazione, distinguendo i casi in cui il processo di drogaggio avviene contemporaneamente a quello di formazione dei NCs oppure no.

1.2.2 Drogaggio *in-situ*

Questo metodo di drogaggio consiste nell'aggiungere gli atomi di drogante all'interno della matrice prima del processo di formazione dei NCs. L'incorporazione del drogante avviene dunque durante un trattamento termico, contemporaneamente al processo di nucleazione dei nanocristalli, i quali "intrappolano" al loro interno le impurezze.

Se la formazione dei NCs viene effettuata con il metodo del *superlattice approach*, il drogaggio delle nanostrutture si effettua tramite la deposizione della specie drogante nel processo di formazione del multilayer. Con questa tecnica si possono aggiungere atomi di drogante o nel layer dove si formeranno i NCs o in quello di separazione o su entrambi, permettendo un buon controllo sulla concentrazione totale di impurezze inserito nel campione. Nel caso di drogaggio con P, ad esempio, si utilizza PH_3 diluito come gas precursore durante il processo di deposizione.

Il drogaggio *in-situ* permette di ottenere alte concentrazioni di drogante all'interno dei NCs ma ha lo svantaggio di non fornire una descrizione della fisica di trasporto atomico e di incorporazione delle impurezze alla nanoscala. Inoltre la presenza del drogante durante la sintesi dei nanocristalli influisce significativamente sulla loro cinetica di crescita portando a variazioni sulla taglia delle nanoparticelle risultanti (rif. *Xie*). Pertanto i risultati ottenuti non sono perfettamente confrontabili con le previsioni teoriche.

Tuttavia questo approccio mostra che l'introduzione di impurezze nei nanocristalli di Si è cinematicamente possibile e che porta effettivamente a una variazione nella struttura a bande dei NCs (rif. *Fujii-JAP*). Le principali specie droganti sono B e P, e verranno affrontati in questo ordine.

1.2.2.1 Incorporazione del boro

Il primo drogaggio di B in NCs di Si è stato realizzato da Kanzawa et al. (rif. *Kanzawa*) mediante un co-sputtering di Si, SiO₂ e B₂O₃ seguito da un trattamento termico. Le evidenze dell'incorporazione del drogante sono date dallo spettro Raman in quanto confrontando lo spettro di NCs con e senza B, si osserva solo nel primo caso

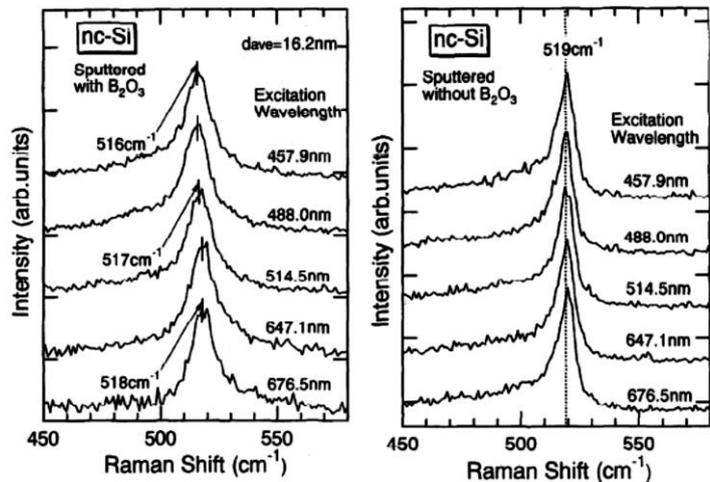


Figura 11

una forte dipendenza dalla lunghezza d'onda di eccitazione (fig. 11). Inoltre i picchi Raman hanno una forma particolare ricondotta a un'interferenza di tipo Fano (rif. *Cerdeira*) che viene osservata solo nel caso di semiconduttori drogati.

La posizione del B all'interno dei NCs non è però ancora chiara. Le misure XPS effettuate da Xie et al. (rif. *Xie*) mostrano diversi picchi, tra i quali uno relativo al legame B-O, che suggerisce una posizione di B o nella matrice di silice o all'interfaccia tra questa e i nanocristalli, mentre quelli relativi ai legami B-Si e B-B che indicano che gli atomi di B si trovano anche nei siti sostituzionali dei NCs.

Come già anticipato, la presenza degli atomi di B influiscono sulla crescita dei nanocristalli accelerando il processo di nucleazione eterogenea e anche l'uniformità della forma e della dimensione dei nanocluster risulta notevolmente peggiorata (rif. *Xie*).

1.2.2.2 Incorporazione del fosforo

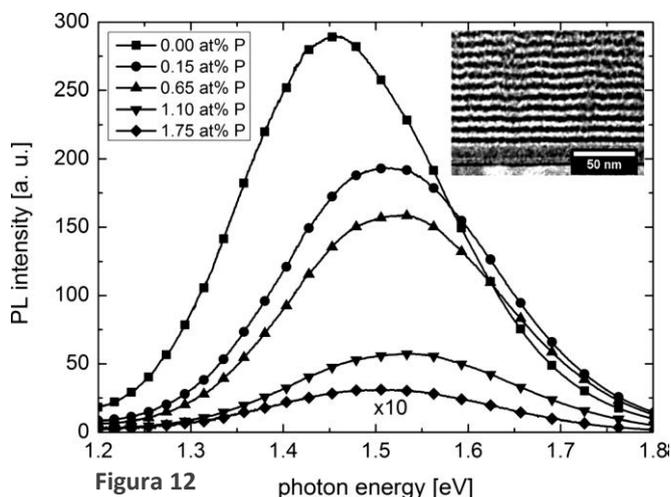


Figura 12

Il drogante *n-type* più studiato dei NCs di Si è sicuramente il P. Sperimentalmente si è visto che un alto drogaggio di P provoca l'assorbimento di luce infrarossa (rif. *Mimura*) e poiché nel Si bulk questo fenomeno è il risultato di una transizione intrabanda di cariche libere (rif. *Schimd*), inizialmente era stato ipotizzato che il P introduca cariche libere nei NCs di Si

1. Stato dell'arte

fortemente drogati. Questa spiegazione è stata poi utilizzata anche per spiegare la decrescita dell'efficienza di fotoluminescenza (PL) osservata per NCs drogati con P (rif. *Mimura, Pi, Gutsch*) in quanto quando il livello di drogaggio è alto, le cariche libere portano all'effetto Auger che smorza efficacemente la PL nei NCs.

Per quanto riguarda le proprietà di trasporto, il drogaggio con P di nanoclusters incorporati in ossido di silicio non induce in realtà un significativo aumento della conduttività elettrica perchè i NCs rimangono sostanzialmente isolati tra loro (rif. *Stegner-PRL, Lechner*). Questo è in accordo con alcuni lavori teorici (rif. *Melnikov, Zhou, Chen*) che mostrano che l'energia di legame dei portatori è troppo grande perché essi possano muoversi da un nanocristallo all'altro.

Fujii et al. (rif. *Mimura, Fujii-JAP*) hanno fornito un'interpretazione alternativa dell'abbassamento del picco di PL. Secondo loro gli atomi di P non introducono cariche libere all'interno dei NCs ma passivano i difetti alla superficie tra cui i legami pendenti. La risultante rimozione di difetti porta a uno smorzamento dell'efficienza di PL anche a bassi livelli di drogaggio di P, come da loro sperimentalmente osservato. Questa spiegazione è in accordo con alcuni risultati sperimentali (rif. *Pi, Stegner, Lechner*) in cui si afferma che la maggior parte del P è localizzato alla superficie dei NCs o in una zona sub-superficiale. Recentemente si è avuta la conferma definitiva da parte di Gnaser et al. (rif. *Gnaser*) che con la tecnica ATP hanno stimato in modo quantitativo la distribuzione spaziale di P, osservando un importante accumulo di P all'interfaccia tra NCs e matrice circostante. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che gli atomi di P segregano in superficie durante la crescita e risultano incorporati nell'ossido durante il successivo processo di ossidazione della superficie (rif. *Stegner*).

La posizione di P all'interno del reticolo dei NCs invece non è ancora ben chiarita. Studi teorici (rif. *Chen*) prevedono che il P si trovi in posizione sostituzionale sulla superficie, mentre König et al. (rif. *König*), per mezzo di un'analisi combinata di ATP e XANES, hanno concluso che gli atomi di P risiedono principalmente in posizione interstiziale.

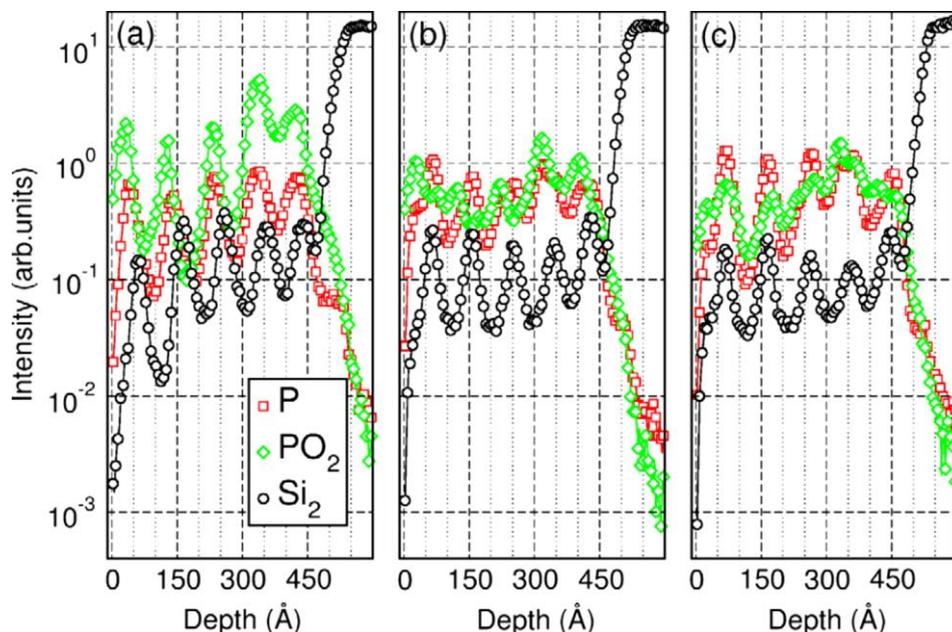
È stata inoltre studiata la dipendenza del drogaggio di P dalla taglia dei NCs, e in particolare Gutsh et al. (rif. *Gutsh*) sono riusciti a tunare la concentrazione di P dal 0.15 at.% a 1.75 at.% per nanocristalli di dimensioni da 3 a 4 nm. Inoltre Gnaser et al (rif. *Gnaser*) hanno mostrato come la dose di P diminuisca man mano che i NCs rimpiccioliscono passando da dimensioni

1. Stato dell'arte

di 4.5 nm a 2.9 nm: questa può essere interpretata come la prova sperimentale del processo di self-purification.

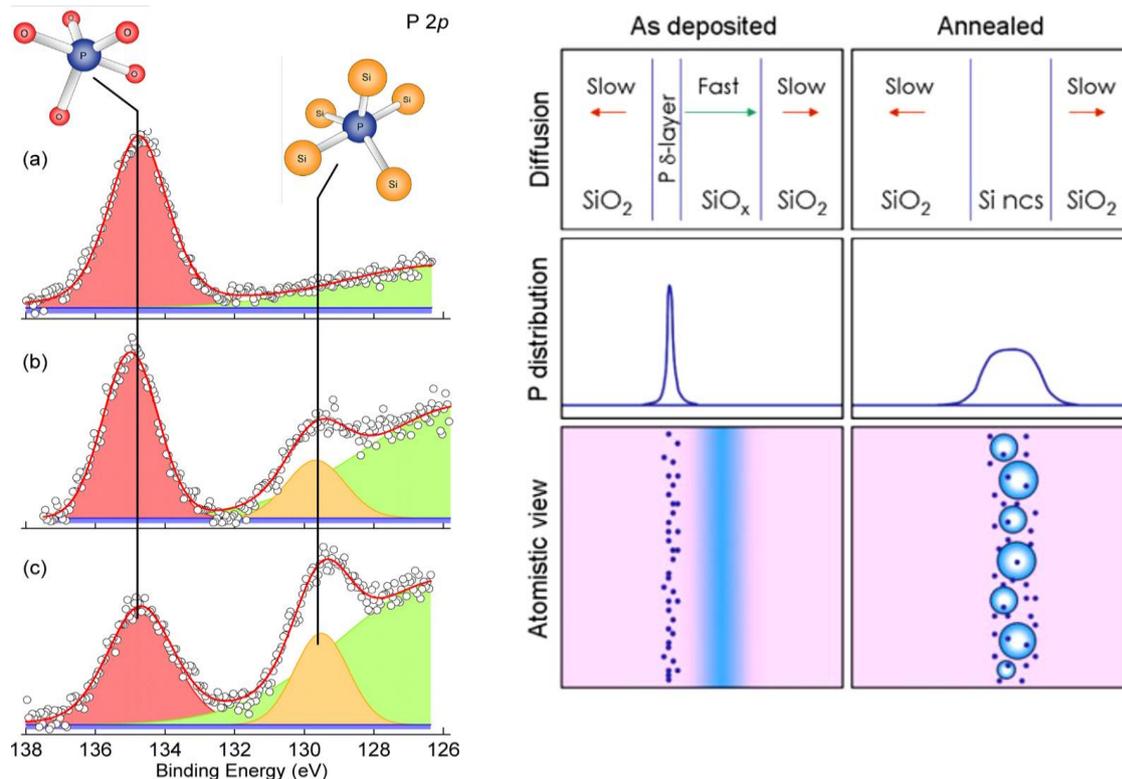
A questo proposito Perego et al., ovvero il gruppo di ricercatori dell'istituto IMM-CNR di Agrate Brianza con cui attualmente stiamo collaborando, hanno svolto un'indagine accurata riguardo ciò che accade nel drogaggio di NCs di dimensione di 2 nm (rif. *Perego-Ntecnology*). I campioni utilizzati in quest'indagine sono stati realizzati con tecniche molto simili a quelle utilizzate per i campioni cui si riferisce il mio lavoro di tesi, così come analoghe sono le tecniche di analisi. Il lavoro verrà quindi presentato in modo dettagliato.

È stato depositato un film ultrasottile di P-SiO₂ (0.3 nm) vicino a ciascun layer di SiO della struttura a multilayer SiO/SiO₂ (dello spessore 4nm/4nm) e sono stati successivamente svolti due trattamenti termici di un'ora rispettivamente a 900°C e 1000°C. I profili ToF-SIMS ottenuti confermano l'incorporazione di P nella regione dei NCs: infatti in fig. 13 si può notare come a seguito dei trattamenti termici l'andamento del segnale Si₂⁻ (che rappresenta i layer di SiO) rimanga immutato, mentre i segnali di P⁻ e PO⁻ (che rappresentano la distribuzione e i legami chimici del P) vengano fortemente modificati. In particolare prima del trattamento termico questi segnali sono leggermente shiftati rispetto a quello del Si₂⁻ e il segnale del P⁻ è molto inferiore a quello del PO⁻, essendo il P dissolto nella matrice di SiO₂. Invece, dopo il trattamento termico a 900°C (fig. 13.b) i segnali di P⁻ e PO⁻ appaiono dei picchi in corrispondenza della regione ricca di Si e le intensità sono ora confrontabili: ciò indica una migrazione degli atomi di P nella regione dei NCs di Si. Dopo il trattamento termico a 1000°C (fig. 13.c) si ha che i massimi dei 3 segnali sono praticamente sovrapposti e che l'intensità del P⁻ è aumentata ancora, al contrario di quella del PO⁻ che è diminuita.



1. Stato dell'arte

I profili SIMS indicano quindi una segregazione degli atomi di P all'interno dei NCs di Si. Questa interpretazione è supportata anche dai dati XPS (fig. 14) i quali mostrano che al crescere della temperatura il segnale P-Si aumenta, mentre quello P-O diminuisce. Infine, Perego ha dimostrato che cambiando la concentrazione di P nel film di P-SiO₂ è possibile ottenere dosi diverse di P all'interno dei nanocristalli.



L'incorporazione di P nei NCs può essere spiegata considerando che, secondo i valori di diffusività di P riportati in letteratura, la diffusione di P in SiO₂ è molto minore di quella in Si e quindi la migrazione di P verso la regione dei NCs è fortemente favorita. In un lavoro successivo (rif. *Perego-SIA*) Perego ha studiato la diffusione asimmetrica di P (schematizzata in fig.15) all'interno di una struttura a multilayer identica a quella del precedente lavoro (rif. *Perego-Ntechnology*) effettuando trattamenti termici a temperature di 800°C, 900°C, 1000°; e 1100°C. I profili ToF-SIMS ottenuti mostrano distintamente l'esistenza di due diversi regimi, uno corrispondente alle temperature di 800°C e 900°C, e l'altro a 1000°C e 1100°C. Quello che emerge è dunque che nel primo caso gli atomi di P sono essenzialmente intrappolati nella matrice di SiO₂ e non vengono iniettati in modo efficace nella regione dei NCs, mentre nel secondo caso è evidente la migrazione del P nella

1. Stato dell'arte

regione ricca di Si. Questi risultati suggeriscono dunque che nel secondo regime la quantità degli atomi di P segregati nelle nanostrutture di Si è determinata dallo spessore del layer contenente il P.

Alla luce di quanto detto finora è possibile concludere che l'incorporazione di drogante all'interno di nanostrutture cristalline è cinematicamente possibile e sperimentalmente comprovato. Tuttavia l'assenza di equilibrio termodinamico non permette la piena comprensione del processo di drogaggio, avvenendo questo contemporaneamente alla formazione dei NCs. È dunque necessario andare a indagare processi di drogaggio temporalmente separati da quelli di nucleazione.

1.2.3 Drogaggio *ex-situ*

Questo metodo di drogaggio consiste nell'incorporazione degli atomi di drogante all'interno di nanostrutture già formate in precedenza. L'introduzione delle impurezze può avvenire in diversi modi, ma quello che viene utilizzato più di frequente consiste nell'impiantare ioni P^+ nel campione dopo il processo di nucleazione. La diffusione del drogante e la sua incorporazione all'interno dei NCs viene successivamente promossa per mezzo di un trattamento termico.

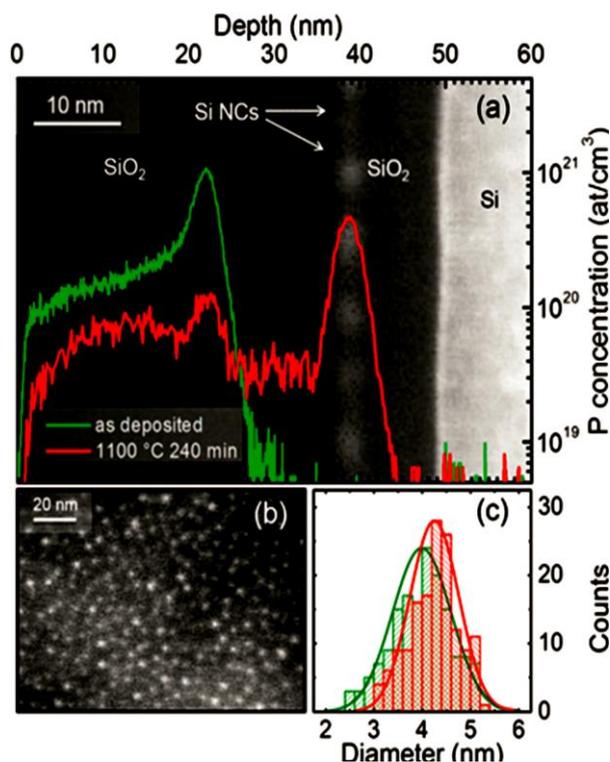
Kachurin et al. (rif. *Kachurin*) hanno studiato gli effetti di questa metodologia di drogaggio sulla fotoluminescenza di NCs di Si immersi in SiO_2 attraverso l'impianto di dosi diverse di P (da 10^{13} cm^{-2} a 10^{16} cm^{-2}) e trattamenti termici a diverse temperature (da 600°C a 1100°C). È stato osservato che prima del trattamento termico il picco di PL decresce in modo considerevole in intensità, mentre dopo l'annealing l'intensità del picco aumenta. Il primo caso dimostra che è sufficiente l'incorporazione di un singolo atomo all'interno dei NCs per modificarne le proprietà, in particolare diventa dominante la ricombinazione non radiativa (effetto Auger). Viceversa, l'innalzamento del picco dopo il trattamento termico può essere attribuito a un'incorporazione più massiccia degli atomi di drogante all'interno dei NCs. Queste misure mostrano una dipendenza dalla dose di ioni impiantati in quanto, per i campioni irraggiati con una fluena di P inferiore a $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ l'intensità del picco di PL viene recuperata già negli annealing a $600\text{-}800^\circ\text{C}$, mentre con fluene più alte sono necessarie temperature di $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$. Questa differenza può essere dovuta ad una amorfizzazione dei nanocristalli di silicio nei campioni impiantati con un'alta dose di P, e dunque sono necessarie alte temperature per ripristinare la struttura cristallina.

1. Stato dell'arte

Nel complesso, la dipendenza del picco di PL dalla dose di P impiantata dimostra l'incorporazione del drogante all'interno delle nanostrutture. Tuttavia la differenza tra i due range di annealing evidenzia che i nanocristalli vengono danneggiati molto durante il processo di impianto e dunque il processo di drogaggio non viene svolto all'equilibrio termodinamico.

Un metodo alternativo al drogaggio tramite impianto ionico è stato recentemente proposto dalla collaborazione nella quale ho svolto il questo lavoro di tesi (rif. *Perego-Nanoscale*). Esso costituisce il punto di partenza del presente lavoro e verrà quindi descritto in dettaglio. Il metodo proposto introduce il drogante nei NCs già formati da una sorgente di P spazialmente separata da essi. In questo modo l'incorporazione del drogante nelle nanostrutture avviene in condizioni molto vicine all'equilibrio termodinamico, permettendo di ricavare informazioni fondamentali riguardo l'energetica del trasporto atomico e del trapping/detrapping di P da parte dei NCs, direttamente confrontabili con i calcoli teorici.

Nello specifico, i campioni consistono in una struttura a multilayer $\text{SiO}_2/\text{SiO}/\text{SiO}_2$ realizzata per evaporazione e poi sottoposta a un trattamento termico (1150°C , 1 ora) durante il quale avviene la formazione dei NCs nello strato centrale (dello spessore di 6.2 nm). La dimensione dei nanocristalli formati è stata determinata attraverso delle misure EFTEM, e vale (4.0 ± 0.6) nm, mentre la densità areale media di NCS vale $1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Inoltre le



analisi TEM hanno permesso anche di confermare la struttura cristallina dei NCs. Successivamente è stato depositato sulla superficie dei campioni un sottile strato di P-SiO₂ (0.4 nm) che a sua volta è stato coperto da uno strato di SiO₂ (20 nm). Infine sono stati effettuati ulteriori trattamenti termici a temperature e tempi differenti (da 900°C a 1100°C e da 30 min a 16h) per promuovere la diffusione di P. Per questi processi di annealing sono state scelte temperature inferiori rispetto a quella usata durante la formazione dei nanocristalli in modo da non modificarne distribuzione e profondità. Ciò è

1. Stato dell'arte

stato verificato ripetendo la misura EFTEM, ottenendo un diametro di $d=(4.2\pm 0.5)$ nm e una densità areale di $N=1.5\times 10^{12}$ cm⁻² confermando che, nonostante qualche lieve differenza, i valori ottenuti prima e dopo il processo di annealing sono compatibili. Ciò assicura che il drogaggio ha avuto luogo in condizioni molto vicine all'equilibrio termodinamico. La prova dell'incorporazione del drogante all'interno dei NCs è data dalle misure SIMS, che mostrano chiaramente una segregazione di P in corrispondenza della regione dei NCs (fig. 16). Inoltre i risultati XPS mostrano un picco all'energia (129.6 ± 0.3) nm, che è compatibile a quanto previsto per atomi di P in una matrice di Si (rif. *Perego-Ntecnology, Kovalev*), mentre non si osserva alcun picco relativo al legame P-O. Questi risultati dimostrano che, durante il processo di annealing, gli atomi di P che diffondono vengono intrappolati nella regione dei NCs e incorporati nel core delle nanostrutture e non sulla superficie.

Un'analisi combinata di SIMS e RBS ha permesso inoltre una calibrazione dei segnali SIMS del ³¹P, ottenendo la concentrazione di atomi droganti in funzione della profondità del campione. I dettagli riguardo il processo di calibrazione vengono riportati nella sezione 3.5. Il confronto tra questi profili di concentrazione, per diversi tempi di annealing a temperatura fissata, è riportato in fig.17 e mostra chiaramente come, col passare del tempo, la dose di P nella regione dei NCs aumenti a discapito della dose della sorgente.

Osservando fig.17 c) è possibile notare come l'altezza massima del picco di P sia quella corrispondente al tempo di annealing di 4h. In questo caso viene raggiunta una concentrazione del 6%, valore che supera di molto quello di solubilità solida del P in Si di tipo *bulk*. Si nota inoltre che dopo 16h il P nella sorgente è diminuito considerevolmente, mentre nei NCs il picco è solo leggermente più basso, a dimostrazione della forte stabilità degli atomi di P dentro ai nanocristalli.

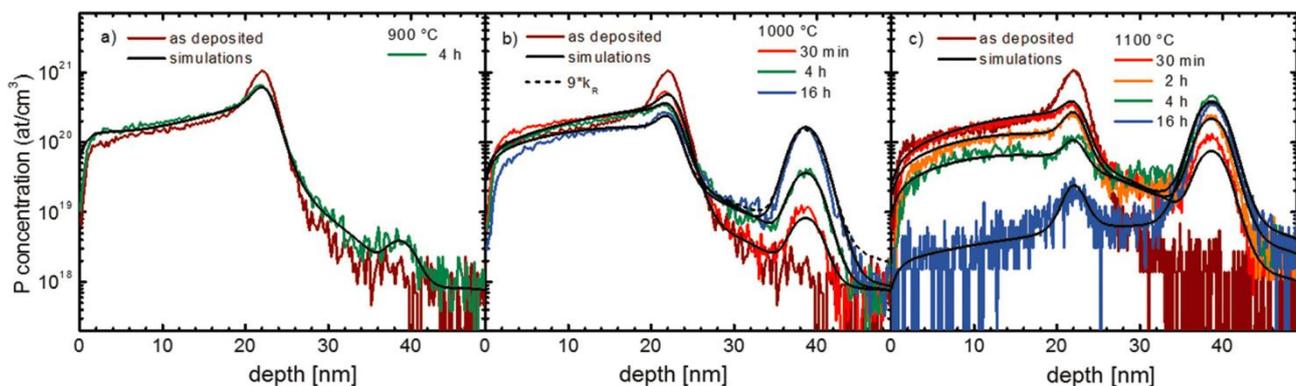


Figura 17

1. Stato dell'arte

Infine i profili SIMS calibrati sono stati simulati attraverso un codice di simulazione basato sulla legge di Fick creato ad hoc, che verrà descritto nel dettaglio in sezione 4.1. I risultati di queste simulazioni, che vengono riportati nel Mastromatteo et al. (rif. *Mastromatteo-JMC*), mostrano un buon accordo con i dati sperimentali per entrambe le temperature (fig.17)

Tramite le simulazioni sono stati ricavati i parametri che regolano i processi di cattura k_c e di rilascio k_r del P da parte dei NCs e di diffusione D del P nella matrice di SiO_2 . In particolare k_c indica l'efficienza di cattura dei clusters, k_r la rate con cui un singolo atomo di P viene rilasciato dai NCs, e D è il coefficiente di diffusività del P in SiO_2 .

Nel caso di k_c si è ottenuto sempre lo stesso valore indipendentemente dalla temperatura di annealing ($k_c \sim 25 \text{ nm}^{-1}$) indicando l'assenza di una barriera energetica di cattura significativa. L'alto valore di k_c conferma i dati sperimentali, ovvero la buona efficienza dei NCs nell'intrappolare gli atomi di drogante. Sia D che k_r invece dipendono dalla temperatura cui si è svolto il trattamento termico, perciò è stato possibile realizzare un plot di Arrhenius (fig. 18) con cui sono state ricavate le barriere di diffusione e rilascio, E_D e E_R , secondo la relazione:

$$k_{D(R)} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{D(R)}}{kT}\right)$$

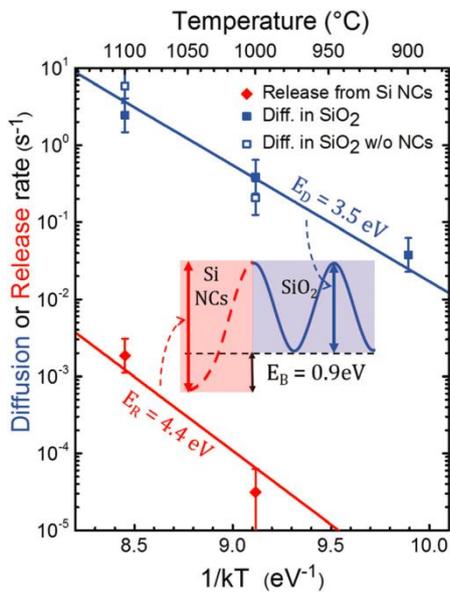


Figura 18

Dove k_0 è la frequenza di salto senza barriere ($k_0 = 1.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$), k è la costante di Boltzmann e k_D è la frequenza di salto degli atomi di P ed è stata ricavata da

D tramite:

$$D = \frac{a^2}{6} k_D$$

Con $a \sim 0.35 \text{ nm}$, distanza media tra le molecole di SiO_2 .

I valori ottenuti sono $E_R = 4.4 \text{ eV}$ e $E_D = 3.5 \text{ eV}$, che hanno permesso di calcolare l'energia di legame $E_B = E_R - E_D = (0.9 \pm 0.1) \text{ eV}$. Questo valore dimostra che gli atomi di P sono termodinamicamente favoriti a rimanere

all'interno dei NCs.

Il risultato di E_B ottenuto da Perego et al. è in perfetto accordo con quello previsto da Ni et al. (rif. *Ni*), ovvero $E_B = 1 \text{ eV}$. Ni aveva anche suggerito che i legami liberi all'interfaccia

Si/SiO₂ facilitassero l'incorporazione di P all'interno dei NCs, al contrario di quanto accade nei nanocluster di Si che terminano con legami H.

I risultati appena illustrati affermano dunque che l'incorporazione di P è termodinamicamente favorita nei NCs di Si immersi in una matrice di SiO₂. E' opportuno puntualizzare che ciò non implica necessariamente che il drogaggio sia avvenuto con successo. Infatti, come già detto, König (rif *König*) ha predetto che il P si trovi in posizione interstiziale (e quindi non elettricamente attivo), ma di fatto non sono ancora stati effettuati studi sperimentali riguardo la sostituzionalità del drogante in nanostrutture semiconduttive così piccole.

Un'altra questione irrisolta, che sarà oggetto di questa tesi, è come il processo di drogaggio dipenda dalla taglia dei nanocristalli. Infatti modelli teorici e alcuni risultati sperimentali fuori dall'equilibrio predicono un fenomeno di self-purification dei nanocristalli al diminuire della taglia, mentre l'aumento della solubilità solida di P nei NCs rispetto a quella del *bulk* evidenziata da Perego suggerisce una crescita percentuale degli atomi di drogante incorporati col rimpicciolirsi dei cristalli.

1.3 Diffusione del fosforo in ossido di silicio

Abbiamo visto nella precedente sezione che i metodi di drogaggio ex-situ includono un trattamento termico per promuovere la diffusione e quindi l'incorporazione del drogante nei NCs. Affinché il processo di drogaggio sia ben controllabile è quindi necessario conoscere con esattezza anche i meccanismi che regolano la diffusione del drogante nella matrice.

Nel caso del P in una matrice di SiO₂ non c'è ancora una chiara interpretazione del processo di diffusione e anzi i risultati ottenuti in più di 50 anni di studi sono spesso contraddittori e riportano valori di diffusività che si differenziano anche di diversi ordini di grandezza. Queste discrepanze possono essere dovute alle metodologie con cui è stato realizzato il campione (se l'ossido di silicio è bagnato o asciutto, termico o evaporato), alle condizioni in cui è stato svolto il trattamento termico, alla precisione delle tecniche con cui è stata misurata la diffusività o ai diversi tipi di sorgente studiata. Alcuni risultati sono riportati in tabella in riferimento alla formula

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{D(R)}}{kT}\right)$$

1. Stato dell'arte

D_0 (cm ² /s)	E_a (eV)	D (1100°C)	Source	Ambient	SiO ₂	Ref.
14.2	4.86	2.1×10^{-17}	Ion implan. (1×10^{14} cm ⁻²)	N ₂ or O ₂	Wet	Ayoama
4.0×10^{-10}	1.62	4.6×10^{-16}	P-doped CVD SiO ₂ (2×10^{20} cm ⁻³)	Ar	Wet	Ghoshtagore
8.8×10^{-10}	1.63	9.2×10^{-16}	P-doped CVD SiO ₂ (2×10^{20} cm ⁻³)	Ar	Dry	Ghoshtagore
7.23 ± 6	4.44	3.7×10^{-16}	P-doped CVD SiO ₂ (2×10^{20} cm ⁻³)	Ar	CVD	Ghoshtagore
5.73×10^{-5}	2.30	2.0×10^{-13}	P ₂ O ₅ vapor	N ₂	Dry	Grove

Tabella 1

Un esempio sulla variabilità del valore di diffusività è la dipendenza di D dall'ambiente in cui viene svolto il trattamento termico. Ad esempio Shimakura et al. (rif. *Shimakura*) hanno osservato che in atmosfera ricca di N₂ la diffusività è più bassa rispetto a quella in H₂ (fig. 19) mentre Ayoama et al. (rif. *Ayoama*) hanno invece ottenuto valori di D praticamente identici nel caso di trattamenti termici in atmosfera di N₂ o O₂ (fig.20).

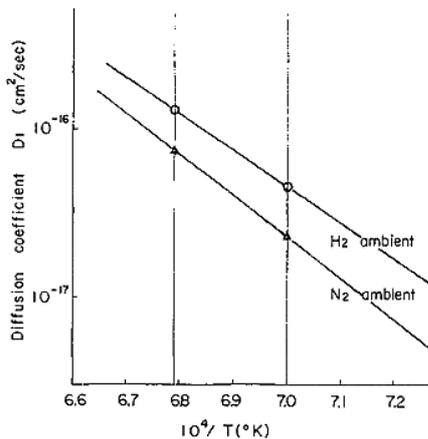
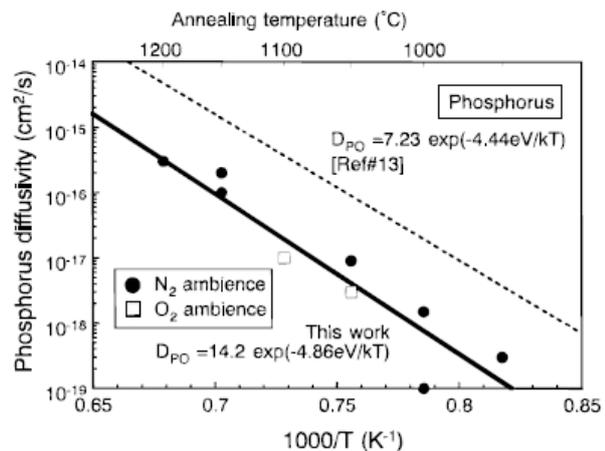


Figura 19



Un altro fattore che influenza il meccanismo di diffusione del P è la sua concentrazione in SiO₂, come riportato da Goshtagorie et al. (rif. *Goshtagorie*) e da Yamamaji e Ichikawa (rif. *Yamaji*). Essi osservano infatti che nel caso di un'alta concentrazione di impurezze si ha che il coefficiente di diffusione aumenta linearmente con la quantità di P all'interno del substrato (fig. 21), mentre per concentrazioni di P inferiori a 10^{19} at/cm³ si ha una diffusione che dipende solo dalla temperatura del processo termico secondo la formula:

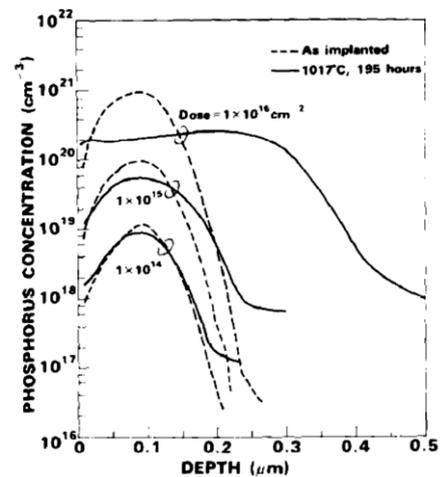


Figura 21

1. Stato dell'arte

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{D(R)}}{kT}\right).$$

Ci sono inoltre alcuni studi i cui risultati portano a stabilire l'esistenza di diversi meccanismi di diffusione del P, in particolare si distingue tra una specie di P veloce e una lenta. Secondo Campbell et al. (rif. *Campbell*) la differenza tra questi due comportamenti è dovuta alla diversa collocazione degli atomi di drogante nella struttura del SiO₂. In particolare la specie di P veloce sarebbe quella in posizione interstiziale, mentre la specie lenta è quella incorporata nel reticolo. Infatti secondo Ellis et al. (rif. *Ellis*) la diffusione del P in posizione sostituzionale è lenta in quanto la specie mobile è (PO₄)⁻³ che per formarsi ha bisogno di un riarrangiamento del tetraedro di SiO₄. Una diversa interpretazione è stata invece fornita da Kuisl et al. (rif. *Kuisl*), i quali hanno invece associato i due meccanismi di diffusione alla natura chimica degli atomi di drogante. Interpretando i profili di diffusione di P come la combinazione di una distribuzione gaussiana e una funzione errore complementare (erfc) essi ipotizzano che all'inizio del trattamento termico siano presenti due specie mobili di P, ovvero un acido di P debolmente legato che è immediatamente disponibile alla diffusione (profilo gaussiano), e una specie legata all'ossigeno e molto meno mobile che diffonde solo in seguito (profilo erfc). La prima specie è destinata a esaurirsi in fretta poiché durante l'annealing si decompone in ossido di P: essa agisce dunque come una sorgente limitata, da cui il caratteristico profilo gaussiano. Quest'interpretazione spiega anche la riduzione di diffusività che si osserva non appena viene introdotto O nell'ambiente di annealing. Infatti l'abbondanza di O aumenta sia l'incorporazione di P in SiO₂, sia la rate di decomposizione dell'acido di P, riducendo significativamente la mobilità delle impurezze. Ciò è in accordo con i risultati ottenuti da Offenberget al. (rif. *Offenberget al.*).

Il gruppo di ricerca in cui ho svolto questo lavoro di tesi ha studiato (rif. *Mastromatteo-JMC*) la diffusione di P in SiO₂ a partire da una sorgente separata (P δ-layer) durante un trattamento termico a 1000°C e 1100°C (in un forno convenzionale, atmosfera di N₂) a diverse temperature (da 30 min a 16h). I campioni in analisi (rif. *Perego-Nscale*) erano formati da due ossidi diversi, separati appunto dalla sorgente di P. La regione più superficiale è costituita da un ossido non densificato, mentre quella più profonda è ossido densificato in quanto prima della deposizione del P era già stato sottoposto a un annealing a 1150°C per un'ora. I due ossidi corrispondono quindi a due zone distinte in cui non è detto che il P si comporti allo stesso modo. Infatti durante il processo di densificazione la struttura dell'ossido si mantiene amorfa, tuttavia la struttura tetraedrica diventa più regolare e i difetti

1. Stato dell'arte

vengono eliminati. In questo modo si è potuta studiare la dipendenza temporale del processo di diffusione di P sia dalla temperatura che dalla natura dell'ossido.

I valori della diffusività sono stati ottenuti per mezzo della simulazione di profili SIMS calibrati (vedi sezione 3.5 per dettagli sulla calibrazione e sezione 4.1 per i dettagli sul codice) e i risultati sono riportati in figura 22.

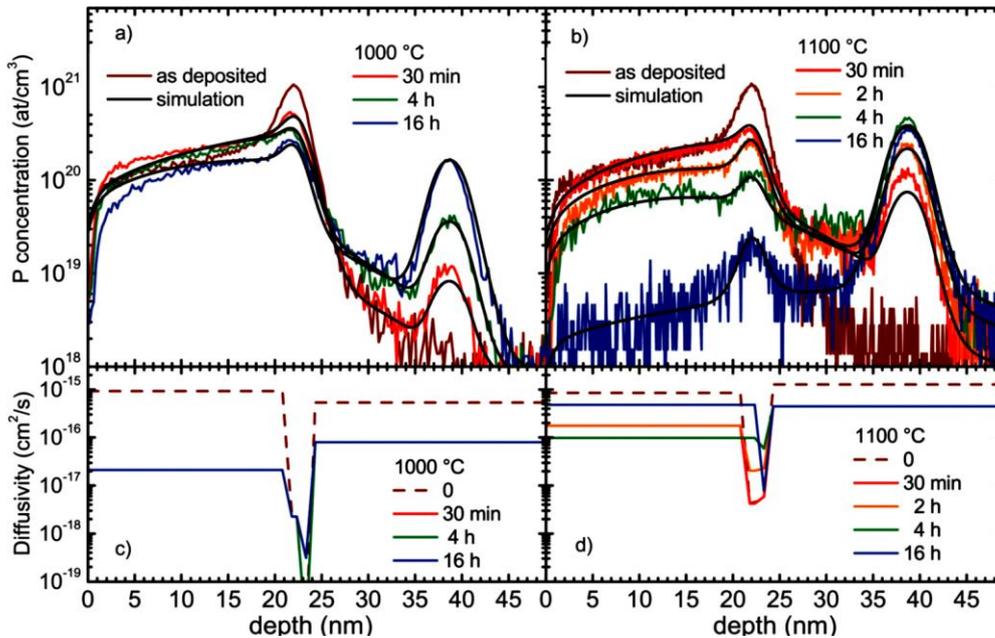


Figura 22

I valori di diffusività ottenuti vengono riportati anche in fig. 23 dove è mostrato l'andamento di D in funzione del tempo distinguendo sia le due temperature, sia la natura dell'ossido (il

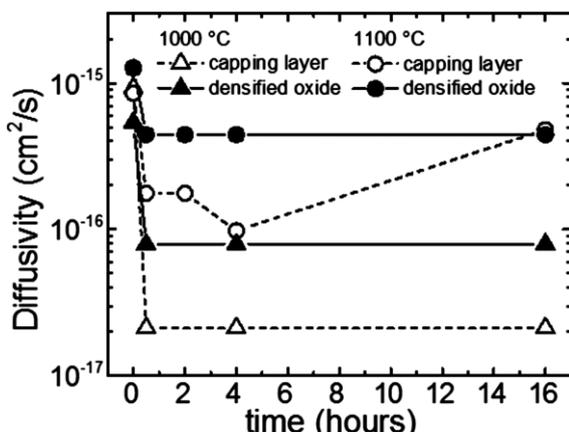


Figura 23

capping layer corrisponde all'ossido non densificato). Si nota come il valore iniziale di D sia compatibile in tutti e quattro i casi (a meno di un fattore 2) e sembrerebbe quindi essere indipendente sia dalla temperatura che dalla natura dell'ossido. Inoltre in tutti i casi si verifica un crollo significativo di D nel primo stadio di annealing: ciò suggerisce che la sorgente inietti due specie di P con meccanismi di diffusione differenti a seconda del loro stato chimico indipendentemente dalla struttura della matrice. Ciò conferma quanto detto in

1. Stato dell'arte

precedenza da Kuisl (rif. *Kuisl*) e inoltre dimostra che l'iniezione rapida di P avviene sia nell'ossido densificato che nel non densificato. Il transiente iniziale di diffusività può quindi essere spiegato come una rapida diminuzione della specie veloce col tempo.

Dopo questa fase iniziale, fig. 23 mostra come, per entrambi gli ossidi densificati, D rimanga costante, mentre nel caso degli ossidi non densificati i valori di D sono inferiori ma si comportano in modo diverso a seconda della temperatura. Infatti a $T=1000^{\circ}\text{C}$ D ha nuovamente un andamento costante, mentre per $T=1100^{\circ}\text{C}$ il valore di D inizialmente diminuisce con il tempo ma poi si alza fino a coincidere con il valore dell'ossido densificato. Ciò non è particolarmente sorprendente in quanto dopo un trattamento termico di 16h ci aspettiamo che anche il capping layer si sia ormai densificato.

I dati ottenuti con le simulazioni non hanno tuttavia fornito informazioni dirette riguardo lo stato strutturale di P nella matrice di SiO_2 . È però possibile colmare questa lacuna in modo indiretto confrontando la diffusività ottenuta con i coefficienti di auto-diffusione e di auto-diffusione interstiziale del Si in SiO_2 , come mostrato in fig. 24. Come è evidente dalla figura, i valori di diffusione di P ottenuti sono in buon accordo con quelli del Si interstiziale e ciò suggerisce che la specie di P che diffonde lentamente potrebbe essere P

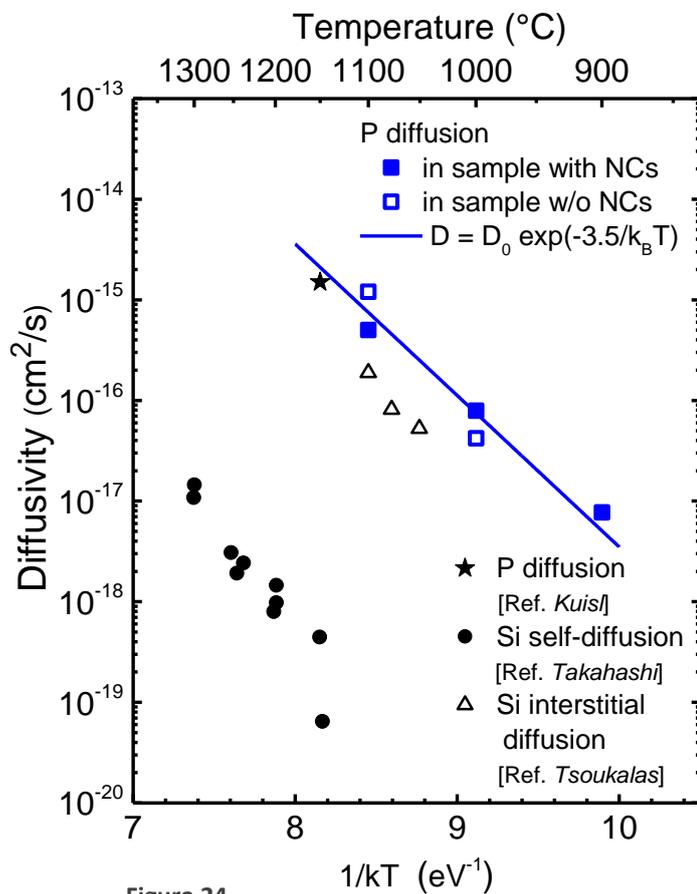


Figura 24

interstiziale. Quest'ipotesi potrebbe spiegare l'andamento di D nel capping layer a 1100°C : inizialmente, infatti, l'ossido non densificato è ricco di vacanze che intrappolano gli atomi di P causando un valore di D basso. Il trattamento termico per tempi lunghi corrisponde a un processo di densificazione, durante il quale le vacanze vengono eliminate e quindi la diffusività di P aumenta.

1.4 Piano di lavoro

Il mio lavoro di tesi si inserisce in una collaborazione già avviata tra il gruppo del Dipartimento di Fisica ed Astronomia dell'Università di Padova, in cui ho svolto la presente tesi, e i ricercatori dell'istituto IMM-CNR di Agrate Brianza. I risultati riportati nel Perego (rif. *Perego-Nscale*) e nel Mastromatteo (rif. *Mastromatteo-JMC*) sono il frutto del lavoro congiunto di questi due gruppi. A partire dai risultati ottenuti in questi due lavori (che sono stati illustrati nel dettaglio rispettivamente nelle sezioni 1.2.3 e 1.3), l'obiettivo ultimo della mia tesi è quello di indagare l'influenza che ha la taglia dei nanocristalli nel processo di incorporazione del P al loro interno.

I campioni analizzati in questo progetto di tesi sono stati realizzati nello stesso modo di quelli precedenti (NEV48 e NEV49) con l'eccezione della tecnica utilizzata per la sorgente. Nei nuovi campioni si è infatti optato per il Monolayer Doping, una tecnica innovativa che è stata precedentemente testata dal gruppo di ricerca in cui ho lavorato (rif. *Arduca*). Inoltre i trattamenti termici per la promozione della diffusione del drogante sono stati effettuati alla sola temperatura di 1100°C dal momento che si è dimostrato che la massima dose di P all'interno dei NCs si ha a questa temperatura (rif. *Perego-Nscale*).

La sequenza delle analisi effettuate è molto simile a quella adottata per i campioni precedenti, ad eccezione dell'EFTEM che non è ancora stato realizzato. Tuttavia, sulla base dell'esperienza pregressa siamo confidenti che le dimensioni effettive dei NCs coincidano con quelle previste. Indagini che invece sono state effettuate solo in questi campioni e non in quelli precedenti sono l'analisi APT e XANES. Quest'ultima è stata effettuata presso il Sincrotrone SOLEIL (Parigi, Francia) con l'obiettivo di andare a indagare la posizione degli atomi di P nel reticolo dei NCs di Si.

Il codice di simulazione da me utilizzato per simulare i profili di concentrazione del P è esattamente lo stesso di quello descritto nel *Mastromatteo-JMC* e i risultati da me ottenuti verranno poi confrontati con quelli riportati in quel lavoro.

Alla luce delle varie analisi e simulazioni verrà discusso come la taglia dei NCs influenzi il loro processo di drogaggio e verrà mostrata la dipendenza di alcuni parametri dalla dimensione, tra cui il più importante è la rate di rilascio del P da parte dei NCs.

2. Metodi di preparazione e caratterizzazione dei campioni

2.1 Deposizione per evaporazione a fascio elettronico (*e-beam evaporation*)

È un metodo di deposizione che consente una grande versatilità nei materiali depositati, un basso tasso di contaminazione e un buon controllo e ripetitività della qualità del film.

Il suo principio di funzionamento di basa sull'emissione di un fascio di elettroni da un filamento incandescente per effetto termoionico, che viene poi accelerato verso la carica di evaporazione grazie a un'opportuna differenza di potenziale. Durante l'impatto l'energia cinetica degli elettroni viene ceduta, per effetto Joule, sotto forma di calore al materiale da evaporare (lingotto), innalzandone la temperatura oltre il punto di fusione. Il sistema deve essere collocato in una camera di alto vuoto ($P < 10^{-4}$ mbar) in modo che, quando la temperatura e il livello di vuoto sono sufficientemente alti, gli atomi da depositare si liberino dalla superficie andando a formare un vapore. Questo vapore viene poi depositato sulla superficie del substrato da ricoprire.

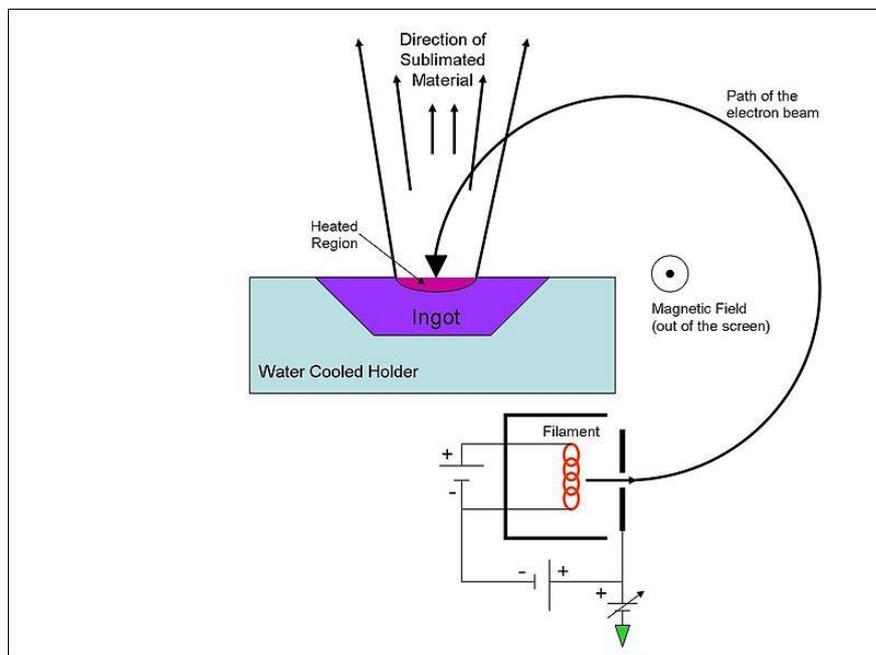


Figura 25

2. Metodi di preparazione e caratterizzazione dei campioni

Spesso il filamento è posizionato sotto al materiale che si vuole evaporare in modo da evitare che esso si depositi sul cannone elettronico. Il fascio elettronico viene quindi accelerato tramite un campo magnetico che forza gli elettroni a percorrere una traiettoria curva (tipicamente di 180° o 270°).

Per avere un buon controllo sulla deposizione del film è necessario poter controllare la velocità di evaporazione. Questa dipende dalla temperatura del materiale evaporante, dalla corrente di elettroni scatterati dalla nube di vapore in prossimità del lingotto a causa delle collisioni elettroni-vapore e dalla densità fisica del flusso di vapore. La variazione della velocità di evaporazione avviene regolando la corrente di filamento del cannone elettronico. Maggiore è l'intensità di corrente, maggiore è l'intensità del fascio di elettroni emesso, maggiore è il trasferimento di calore al lingotto e quindi maggiore è la velocità con cui il materiale evapora.

Una volta che gli atomi sono evaporati, si muovono nello spazio con una determinata energia cinetica in direzione del substrato. Questa energia è sufficiente per muoversi sulla superficie del campione e, a causa di questi spostamenti, gli atomi possono ri-acquisire energia sufficiente per una ri-evaporazione dalla superficie, oppure possono incontrare zone a bassa energia potenziale a cui cedere completamente la loro energia cinetica in forma di calore, fermandosi. Si verifica quindi la formazione di nuclei di atomi secondo determinate trame e orientazioni, che vengono definiti isole, la cui formazione è schematizzata in figura 26 (rif. *Baumeister*)

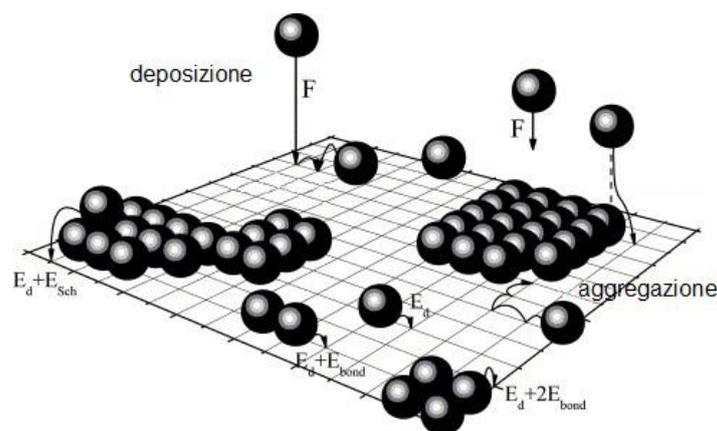


Figura 26

Con l'arrivo ininterrotto degli atomi di evaporante, la dimensione degli aggregati aumenta progressivamente ed è presente una continua ricombinazione dovuta alla migrazione degli atomi. Dopo un determinato intervallo di tempo si avrà la realizzazione di una struttura *quasi*

continua, in quanto la continua formazione degli agglomerati porta a zone di vuoto residue tra le isole. Dalle dimensioni delle isole e dalla loro direzione di cristallizzazione dipende la rugosità della superficie del film depositato (rif. *Petrov*).

Durante il processo di deposizione, il substrato viene sorretto da un supporto mobile che permette di poter regolare la distanza tra il substrato e il lingotto evaporante. Per ottenere una deposizione uniforme sulla superficie del substrato, è possibile regolare anche la velocità di rotazione del supporto. Inoltre, per facilitare la deposizione del film, il substrato può venire preriscaldato per mezzo di riscaldatori ceramici, ovvero involucri ceramici contenenti filamenti di tungsteno e funzionanti a 600°C, oppure riscaldatori al quarzo, funzionanti a temperature molto più elevate ed in cui il filamento di tungsteno è contenuto in un cilindro di quarzo.

2.2 *Trattamento termico*



Figura 27

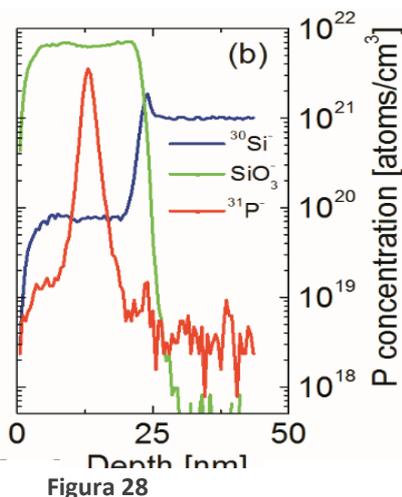
I trattamenti termici sono stati effettuati presso il laboratorio di Agrate Brianza per mezzo di una fornace tubolare Lenton, modello LFT 12. Il processo di riscaldamento è realizzato tramite un filo resistivo avvolto su un tubo ceramico. Questo tipo di fornace raggiunge la temperatura massima di 1200°C se l'annealing viene realizzato mediante rampe di 5°C al minuto, mentre se si vuole mantenere la temperatura costante nel tempo, riesce a ottenere un massimo di 1150°C. Il processo di raffreddamento avviene attraverso lo scambio di calore con l'ambiente esterno, e in genere per raggiungere la temperatura ambiente partendo da 1100°C impiega circa una notte. Nel caso in cui sia necessario lavorare a una particolare atmosfera, bisogna utilizzare un tubo di lavoro separato. In particolare per nostri campioni è stata flussata un'atmosfera di N₂ in quantità regolare (7-8 litri al minuto).

2.3 Monolayer Doping

È una tecnica di drogaggio alternativa che cerca di superare i limiti posti dalla miniaturizzazione dei dispositivi microelettronici alle tecniche di drogaggio convenzionali quali l'impianto ionico e la diffusione da una sorgente solida. Un vantaggio del monolayer doping riguarda ad esempio il drogaggio di strutture non planari: l'impianto ionico, infatti, è difficoltoso con queste nanostrutture, mentre nel caso del MLD è possibile in linea di principio il drogaggio uniforme anche di superfici tridimensionali.

Il monolayer doping consiste nella formazione sulla superficie del campione di un monolayer di molecole che contengono drogante. Quello che si ottiene è quindi uno strato superficiale con una ben definita dose areale di drogante e una distribuzione regolare degli atomi di drogante che si può controllare modificando, ad esempio, la dimensione delle molecole. La deposizione del monolayer è seguita da un trattamento termico che dissolve le molecole e promuove la diffusione del drogante nel substrato. Al contrario, i possibili contaminanti contenuti nella molecola rimangono localizzati in superficie e possono quindi essere facilmente rimossi.

I gruppi di ricerca con cui ho lavorato hanno studiato il comportamento di questa sorgente attraverso la realizzazione di un δ -layer di P tramite MLD immerso in una matrice di SiO_2 (rif. *Arduca*). Il campione è composto da un substrato di SiO_2 che viene preparato per



deposizione e densificato attraverso un trattamento termico alla temperatura di 1050° per 30 min. Successivamente il campione viene immerso in una soluzione di mesitilene e DPP (dietil 1-propilfosfato) in modo da depositare un monolayer in superficie, e successivamente sottoposto a un trattamento termico a una temperatura di 165° per un tempo che varia da 15 min a 6h. Infine viene depositato uno strato di SiO_2 spesso 10 nm e viene realizzato un nuovo trattamento termico (1000°C , 2h) per promuovere la diffusione del P.

Per ottenere informazioni riguardo la distribuzione in profondità di P, sono state effettuate analisi ToF-SIMS e analisi RBS e, tramite un'analisi combinata delle due tecniche, si è potuto calibrare i profili di profondità (fig. 28). È evidente da questa immagine che la sorgente di P ha la forma di un δ all'interno di una matrice di SiO_2 .

2. Metodi di preparazione e caratterizzazione dei campioni

Affinché questa sorgente possa essere utilizzata per la realizzazione di dispositivi microelettronici, è necessario che la diffusione del P avvenga in modo uniforme e riproducibile. Per verificare l'omogeneità della sorgente sono state svolte analisi Tof-SIMS in diversi punti del campione per ogni tempo di annealing ricavandone la dose di P. Ciò che è emerso è che, dopo un lavaggio in mesitilene (165°C, 20 min) per ridurre la parte fisisorbita, la deviazione standard per l'analisi di omogeneità è pari all'8%. È possibile dunque affermare che il processo ha un buon grado di uniformità.

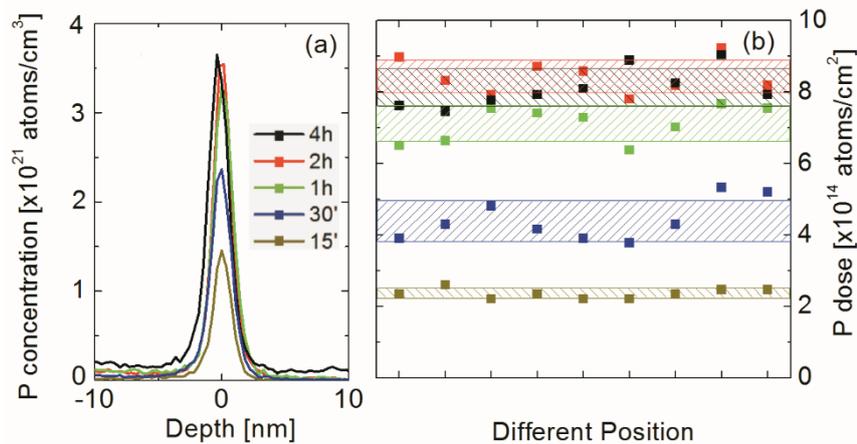


Figura 29

Osservando figura 29 è inoltre evidente che la dose di P della sorgente aumenta con il tempo di annealing fino a arrivare a un valore di saturazione di $(8.4 \pm 0.5) \times 10^{14}$ at/cm²: questo è un limite dovuto alle dimensioni dell'impronta della molecola utilizzata nel MLD. Ciò indica che è possibile controllare la dose nel δ -layer di P aggiustando il tempo di annealing.

Infine, per stimare il valore di diffusività di P nella matrice di SiO₂ sono state effettuate delle simulazioni di diffusione dei profili SIMS: in fig. 30 vengono mostrati i profili prima e dopo il trattamento termico di 2h a 165°C. Si nota che la simulazione descrive bene il profilo sperimentale e questo suggerisce che la sorgente di P ottenuta tramite MLD può essere trattata come una sorgente di P standard per quando riguarda la diffusione di P in SiO₂. Il valore di P ottenuto risulta essere 1.5×10^{17} cm²/s, in perfetto accordo col valore riportato in letteratura (rif. *Perego-Nscale*).

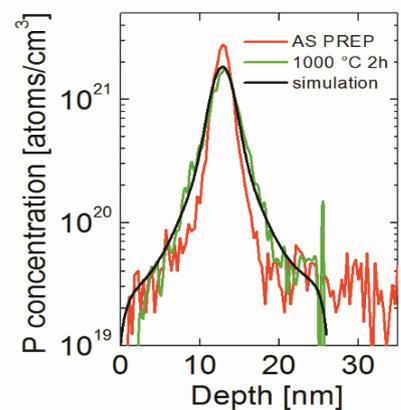


Figura 30

2.4 Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) è una tecnica molto usata in scienze dei materiali ed è uno strumento che permette l'analisi chimica di un materiale tramite profili di concentrazione in funzione della profondità di specifici elementi all'interno di un materiale.

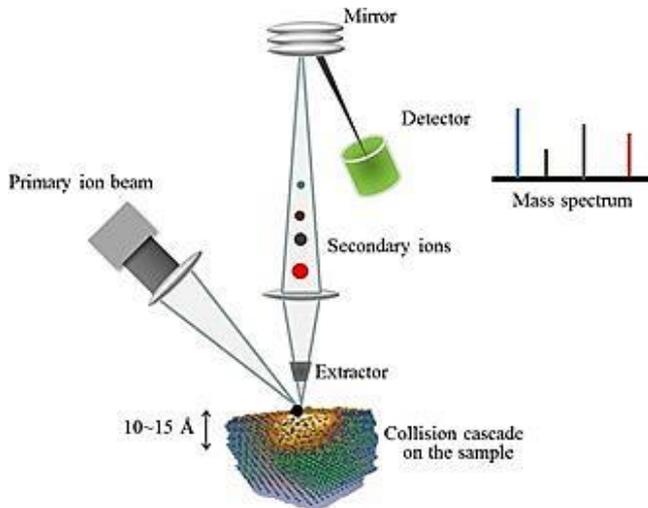


Figura 31

Esso consiste in un fascio di ioni primari che spazzola il campione generando un fascio di ioni secondari che viene poi analizzato da uno spettrometro di massa. I punti di forza di questa tecnica sono l'aver un'alta sensibilità e risoluzione spaziale: essa può infatti rivelare tutti gli elementi con una sensibilità di una parte su un milione (10^{-6}) e la sua risoluzione spaziale è approssimativamente di 1-5

nm lungo la direzione di analisi e poche centinaia di nm nelle altre due direzioni.

Vediamone in dettaglio il principio di funzionamento: il campione in analisi viene inserito nell'apposita camera da vuoto nella quale viene raggiunta una pressione di circa 10^{-10} mbar; qui il campione viene inoltre polarizzato da un potenziale di diversi kV. Un fascio di ioni primari (tipicamente O, Ar, Cs) viene quindi accelerato da un potenziale elettrico di migliaia di volt e focalizzato da un sistema ottico di lenti, deflettori e diaframmi. Esso va a colpire il campione spazzolando un quadrato di lato circa $150 \mu\text{m}^2$. Il campione viene eroso attraverso un processo noto come sputtering: in questo modo gli ioni incidenti trasferiscono la loro energia agli atomi della matrice che vengono espulsi dando luogo alla formazione di un cratere sulla superficie del campione. Una piccola percentuale di questi atomi fuoriesce sotto forma di ioni e questi vengono a loro volta focalizzati e accelerati per mezzo di un campo elettrico noto andando a formare un fascio che viene analizzato da uno spettrometro di massa time-of-flight. Questo è un particolare spettrometro di massa in cui la determinazione del rapporto massa/carica si basa su quanto tempo impiega ciascuno ione a percorrere una determinata distanza. Infatti, fissato il campo elettrico, l'accelerazione della particella dipende solo dalla sua carica, mentre la sua velocità dipende dal rapporto massa/carica come mostrato in seguito:

2. Metodi di preparazione e caratterizzazione dei campioni

energia potenziale elettrica: $E_p = qV$

energia cinetica: $E_k = \frac{1}{2}mv^2$

Poiché il moto della particella è dovuto alla sua presenza nel campo elettrico ottengo:

$$qV = \frac{1}{2}mv^2$$

Una volta uscita dal campo elettrico la velocità dello ione è costante poiché è in una zona senza campi perciò: $v = \frac{d}{t}$

E quindi: $qV = \frac{1}{2}m\left(\frac{d}{t}\right)^2$ da cui $t = \frac{d}{\sqrt{2V}}\sqrt{\frac{m}{q}}$

Il fattore $\frac{d}{\sqrt{2V}}$ è una costante che dipende solamente dal setting dello strumento quindi la misura di questi intervalli temporali fornisce informazioni riguardo il rapporto massa/carica dello ione in analisi, permettendone l'identificazione.

La conversione da numero di ioni contati per ciascun elemento e concentrazione chimica si basa sul fattore di sensibilità relativa (RSF) che stima la sensibilità del SIMS nella rivelazione degli atomi del campione, ed è definito come

$$\rho_i = \text{RSF} \frac{\gamma_i}{\gamma_m}$$

Dove ρ_i è la densità della specie atomica, γ_i è l'intensità della specie atomica misurata e γ_m è l'intensità misurata degli atomi della matrice. Questo parametro non è costante, ma dipende dalla matrice del campione, dall'elemento analizzato e dalle condizioni in cui è stata effettuata la misura: è dunque buona norma stimare il RSF ogni volta che varia uno di questi fattori. Nel nostro caso è stato stimato misurando nelle stesse condizioni un campione a concentrazione nota. Infine l'operazione di calibrazione consiste nel confronto della profondità del cratere di scavo (misurate attraverso un profilometro) al fine di convertire il segnale (che è misurato in funzione del tempo di acquisizione) in una concentrazione funzione della profondità.

In questo lavoro di tesi il ToF-SIMS è stato utilizzato per ottenere informazioni riguardo la distribuzione di P nei campioni. Le analisi sono state effettuate presso i laboratori di Agrate Brianza attraverso un sistema dual-beam ION-ToF IV utilizzando ioni Cs^+ a 1 keV e 80nA per lo sputtering e ioni di Ga^+ a 25 keV e 1 pA per le analisi. Per ridurre l'accumulo di carica

nel campione e per mantenere la superficie in condizioni equipotenziali, i campioni sono stati sottoposti a un cannone elettronico. La calibrazione in profondità è stata effettuata misurando la velocità media di sputtering nell'ossido.

2.5 Rutherford Backscattering (RBS)

Rutherford Backscattering è una tecnica di analisi che permette di ricavare la composizione chimica di un materiale; è molto semplice da utilizzare poiché si basa sullo scattering classico all'interno di un campo di forza centrale. L'RBS consiste nel bombardare un campione con un fascio collimato di particelle di energia sull'ordine dei MeV (usualmente particelle alfa) che vengono poi raccolte da un detector che genera un segnale di tensione proporzionale all'energia delle particelle scatterate dal campione. Durante la collisione, infatti, la particella incidente trasferisce all'atomo del bersaglio una quantità di energia che dipende dalle masse delle particelle incidenti e di quelle del campione: in questo modo si riesce a risalire alla composizione chimica. L'energia dello ione incidente non deve essere sufficientemente alta da permettere alle particelle di superare la barriera coulombiana del nucleo e quindi innescare reazioni di tipo nucleare. Sotto queste condizioni la collisione tra le due particelle è di tipo elastico e quindi possiamo sfruttare le equazioni di conservazione dell'energia e del momento:

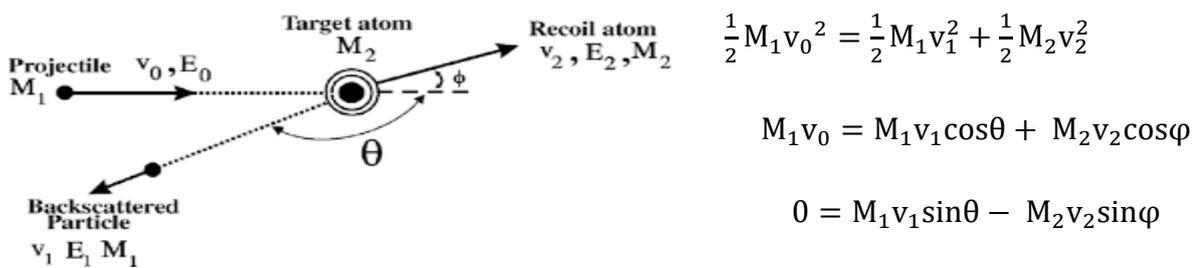


Figura 32

Con M_1 , v , v_1 massa e velocità della particella incidente prima e dopo l'impatto, M_2 e v_2 massa e velocità dell'atomo del bersaglio dopo l'impatto, θ angolo di scattering e φ angolo di contraccolpo.

Ponendo φ e v_2 nulle si ottiene, nel caso di $M_1 < M_2$, una relazione tra v_1 e v_2 da cui si può ricavare quella tra E_1 e E_0 :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

2. Metodi di preparazione e caratterizzazione dei campioni

Dove K è detto fattore cinematico. È dunque evidente che la variazione di energia subita dal fascio dopo l'urto dipende solo dalle masse e dall'angolo di scattering.

Se un bersaglio è composto da più specie atomiche la cui massa differisce di una quantità ΔM_2 , è necessario aggiustare la simmetria dell'apparato affinché ΔE_1 sia il più grande possibile, in modo che il detector che riesca a distinguere le differenze di energia. Solitamente si utilizzano detector a stato solido che forniscono un segnale sotto forma di impulsi di tensione la cui altezza è proporzionale a quella all'energia delle particelle incidenti.

La tecnica RBS non si limita a identificare gli atomi che sono in superficie, ma permette anche di ottenere un profilo di composizione di profondità sfruttando la perdita di energia degli ioni incidenti durante il loro passaggio attraverso il campione. Infatti la perdita di energia durante la penetrazione è proporzionale allo spessore del materiale ed è quindi possibile assegnare una scala di profondità allo spettro di energia delle particelle rivelate.

Il risultato di un'analisi RBS è dunque uno spettro di energia dal quale si ricavano informazioni riguardo la composizione chimica in profondità del campione di interesse.

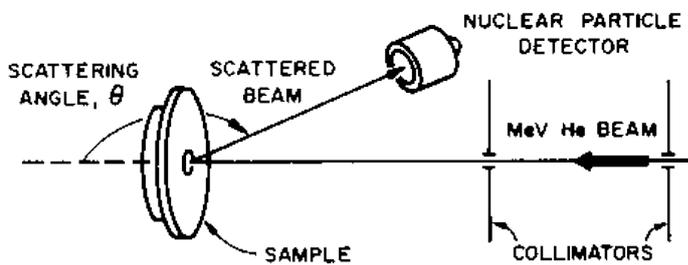


Figura 3314

Bisogna tener conto che, durante la presa dati, il detector non rivela tutte le particelle scatterate ma solo quelle all'interno di un angolo solido Ω . Il numero di conteggi (ovvero il numero di particelle rivelate) per un sottile layer di

atomi di spessore Δt risulta quindi essere:

$$Q_D = \sigma(\vartheta) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_T \Delta t$$

dove Ω è l'angolo solido, Q il numero di particelle incidenti nel bersaglio e $N_T \Delta t$ il numero di atomi del target per unità di area nel layer e σ la sezione d'urto. Quest'ultima indica la probabilità di collisione tra il fascio incidente e gli atomi del bersaglio e può essere calcolata sulla base della forza centrale che agisce durante la collisione tra il proiettile e gli atomi del bersaglio: esiste infatti un'interazione di tipo coulombiano tra il nucleo degli atomi del bersaglio (con numero atomico Z_2) e le particelle alfa incidenti (con numero atomico Z_1). Per

esempio, la sezione d'urto ricavata da Rutherford considerando come bersaglio un atomo isolato è:

$$\sigma(\vartheta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \vartheta/2}$$

Un altro fattore che influisce sull'interazione ione-bersaglio è la struttura cristallina del campione poiché va a influire sulla traiettoria con cui la particella incidente penetra nel campione: questo fenomeno prende il nome di channeling. Può accadere infatti che lo ione si "incanali" tra due piani e/o righe atomici arrivando quindi molto in profondità nel campione: questo porta a una riduzione anche di un fattore 100 sui conteggi delle particelle scatterate. Questo fenomeno può essere utile per ricavare informazioni sulla concentrazione e sul disordine delle specie atomiche che si trovano più in profondità rispetto alla superficie, per localizzare impurità nei siti reticolare e per determinare lo spessore di un layer amorfo con un'accuratezza di pochi nm.

Le misure RBS riportate in questo lavoro di tesi sono state effettuate presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) usando un fascio di ioni 4He^+ a 2 MeV ottenuto tramite un acceleratore Van de Graaf 2MV AN2000. La reazione Rutherford $^{31}\text{P}(\alpha, e)^{31}\text{P}$ è stata usata con un angolo di scattering di 165° - 170° e il substrato in condizioni di channeling [100].

Le dosi di P sono state ricavate fittando gli spettri RBS tramite un apposito codice di simulazione, ottenendo delle stime con un errore relativo del 6-8%.

2.6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

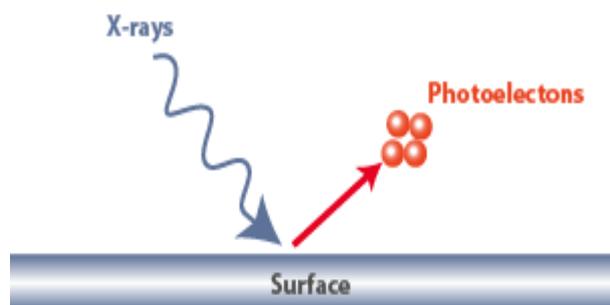


Figura 34

È una tecnica di spettroscopia fotoelettronica che permette di conoscere gli elementi chimici che compongono la superficie (0-10 nm) di un materiale e determinarne lo stato di legame. Essa consiste nell'irraggiare un campione con un fascio di raggi X e misurare l'energia

cinetica degli elettroni conseguentemente espulsi dalla superficie. Il principio fisico di base è il seguente: quando i fotoni incidenti entrano nel materiale subiscono varie interazioni, tra le quali l'effetto fotoelettrico e l'emissione Auger. In entrambi i casi un elettrone viene espulso

2. Metodi di preparazione e caratterizzazione dei campioni

dal materiale e, misurando l'energia cinetica di questo, è possibile ricavare l'energia di legame secondo la relazione:

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi$$

Dove E_B è l'energia di legame, $h\nu$ l'energia dei fotoni incidenti, E_k l'energia cinetica dell'elettrone e Φ la funzione lavoro dello spettrometro.

In seguito all'emissione di un fotoelettrone il sistema rilassa mediante due processi competitivi: l'emissione di fluorescenza e l'emissione Auger. La fluorescenza è dovuta al rilassamento di un secondo elettrone da una shell più esterna a colmare la lacuna lasciata da quello espulso. Rilassando, il secondo elettrone libera energia sotto forma di fotone. Anche nell'emissione Auger il secondo elettrone va a colmare la lacuna primaria, ma la sua energia di rilassamento viene ceduta a un terzo elettrone il quale viene espulso. L'energia cinetica dell'elettrone Auger è

$$E_{k, \text{Auger}} = E(K) - E(L_2) - E(L_3)$$

dove $E(K)$ è l'energia di legame del primo livello dell'elettrone che è fotoemesso, $E(L_2)$ del secondo elettrone che rilassa, $E(L_3)$ del terzo elettrone che viene espulso. Come si può notare nella formula non compare l'energia cinetica del fotone iniziale: questo significa che $E_{k, \text{Auger}}$ è indipendente da questo parametro ed è legata unicamente alla struttura elettronica dell'

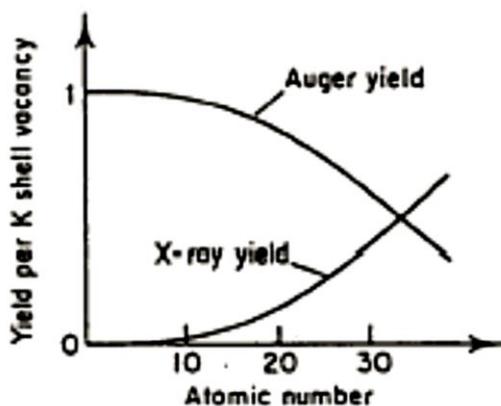


Figura 35

atomo che viene eccitato. Distinguere nello spettro i picchi Auger da quelli fotoelettrici diventa dunque importante, ed è per questo motivo che si utilizza una sorgente a doppio anodo: cambiando l'energia del fotone incidente si ottiene una variazione di E_k del fotoelettrone ma non dell' $E_{k, \text{Auger}}$. In questo modo i due tipi di emissione vengono facilmente distinti. È utile inoltre ricordare che l'emissione Auger prevale

sulla fluorescenza a bassi numeri atomici come mostrato in figura 35.

Per quanto riguarda l'energia di legame, questa dipende da diversi fattori, quali:

- L'elemento da cui l'elettrone è emesso,
- L'orbitale in cui si trovava l'elettrone,
- La matrice in cui si trovava l'atomo da cui è stato emesso l'elettrone.

Una volta che i fotoelettroni sono prodotti, questi vengono raccolti da un analizzatore che li separa per energia e li convoglia verso il detector, dove il segnale viene convertito in digitale. La struttura dell'analizzatore è particolare: si tratta di due emisferi concentrici posti a potenziale diverso, CHA (Concentric Hemispherical Analyser). All'emisfero interno (R_1) corrisponde $-V_1$, a quello esterno (R_2) corrisponde $-V_2$, con $V_2 > V_1$. In questo modo l'elettrone in ingresso risente di una forza che, per costruzione, lo costringe su un'orbita circolare con raggio dipendente dall'energia posseduta. Segue che solo gli elettroni con energia $E=eV_0$ (dove $V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0}$ e R_0 è il raggio medio) percorrono l'intero analizzatore arrivando al detector senza urtare sulle pareti. In particolare, variando la differenza di potenziale tra i due emisferi, è possibile analizzare energie via via diverse, ottenendo in questo modo uno spettro Intensità VS Energia.

Il risultato di una misura XPS è dunque uno spettro di energia in cui appaiono dei picchi, i quali vengono confrontati con le energie di legame tabulate per ciascun elemento tramite dei software che accedono a librerie predefinite. Queste analisi permettono quindi di identificare la composizione chimica del campione in superficie oltre che il loro stato chimico. Quest'ultimo dipende dallo stato di ossidazione e dai primi vicini, e si manifesta nello spettro di energia come uno shift rispetto al valore nominale dell'energia di legame: il numero di picchi prodotti da un singolo elemento può quindi variare da 1 a oltre 20.

Le misure XPS riportate in questo lavoro di tesi sono state effettuate presso i laboratori di Agrate Brianza attraverso un sistema PHI 5600 utilizzando una sorgente di raggi x monocromatica Al $K\alpha = 1486$ eV. Si è utilizzato un analizzatore semisferico concentrico con una risoluzione nominale di energia di 0.5 eV inclinato di un angolo di 80° .

2.7 Atom Probe Tomography (APT)

Atom Probe Tomography è una tecnica che permette di produrre immagini in 3D delle strutture interne di un oggetto solido con una precisione molto alta (circa 0.1-0.3nm di risoluzione in profondità e 0.3-0.5nm lateralmente). Essa consiste nell'analisi degli atomi che vengono desorbiti dal campione e accelerati tramite un campo elettrico verso un detector position-sensitive e identificati.

2. Metodi di preparazione e caratterizzazione dei campioni

L'APT è l'evoluzione di un'altra tecnica, Field Ion Microscopy (FIM), la quale produce un'immagine 2D della struttura atomica del campione e non fornisce informazioni riguardo il tipo di atomo evaporato ma solo riguardo la sua posizione nel campione.

Vediamo il principio di funzionamento dell'atom probe: il campione, già dotato della forma di una punta acuminata, viene posizionato in una camera a ultra-alto vuoto (circa 10-10 mbar) dove si applica un potenziale molto alto (3-15 kV).

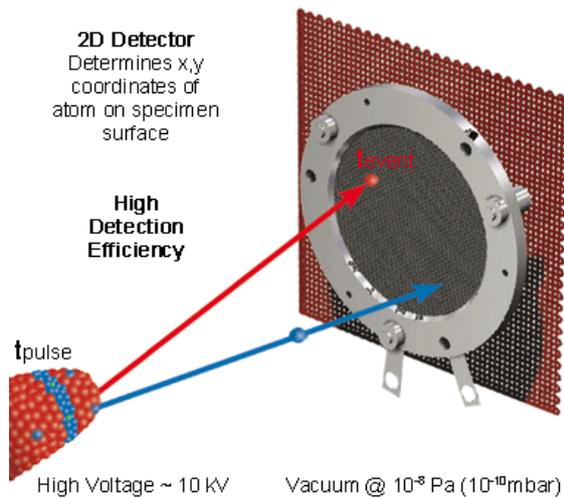


Figura 36

La combinazione tra il raggio molto piccolo della punta e l'alto voltaggio applicato induce sulla superficie del campione un campo elettrico molto intenso (30-50 V/nm), appena sotto il punto di evaporazione atomica. Il desorbimento degli atomi avviene quindi in seguito a un impulso di alta tensione (Voltage Pulsed Atom Probe), ovvero un repentino e considerevole aumento della differenza di potenziale che dura per un tempo molto breve. In questo modo l'istante d'inizio del "volo" dell'atomo può essere determinato

con una precisione del nanosecondo, permettendo una buona stima del tempo di volo (Time of Flight). Un modo alternativo per avere l'emissione degli atomi superficiali è irradiare il campione con degli impulsi laser (Laser Pulsed Atom Probe). Questa modalità ha il vantaggio di poter essere usata anche nel caso di materiali non conduttivi o poco conduttivi (come ad esempio i semiconduttori) e di aver una risoluzione temporale migliore rispetto al caso del VPAP. Inoltre il campione non è mai sottoposto a un voltaggio troppo alto, evitando così la possibilità di frattura. I LPAP devono però essere dotati di un sistema di raffreddamento che mantenga il campione a poche decine di Kelvin, in modo da dissipare in maniera più efficace il calore dovuto agli impulsi laser ma anche per evitare la diffusione indesiderata di atomi superficiali durante le analisi.

Una volta avvenuto il desorbimento degli atomi in superficie, questi vengono accelerati verso un Position Sensitive Detector (PSD) ovvero uno schermo di P che agisce da detector. Questo permette di misurare simultaneamente:

- Il tempo di volo degli ioni incidenti, in modo da determinarne il rapporto m/q (massa su carica) e poterne quindi identificare la natura atomica.
- La posizione (X,Y) in cui lo ione è arrivato sul detector.

Quest'ultima informazione è di fondamentale importanza perché, quando si applica un potenziale elettrico a una punta, il campo elettrico sulla superficie è dato dalla relazione:

$$E = \frac{V}{k \cdot r}$$

Dove V è il voltaggio applicato, r il raggio di curvatura e k un fattore che tiene conto delle modifiche geometriche della punta (solitamente è tra 2 e 5). Conoscendo dunque E , V e k è possibile individuare il raggio di curvatura dello ione e quindi l'immagine ottenuta sul detector può essere considerata una proiezione stereografica della posizione degli atomi e mostra tutti i piani atomici e i poli della struttura cristallina del campione.

L'APT è un tipo particolare di atom probe in 3D. Questa tecnica è caratterizzata dal fatto di utilizzare un array multianodo e un sistema di timing a multicanali paralleli. Per amplificare il segnale che ogni atomo evaporato produce nel detector, vengono posizionate delle piastre microcanali subito prima di questo. Queste piastre sono dei dischi sottili che hanno una struttura simile a un nido d'api in cui si trovano tubi di vetro (dal diametro di 8-25 μm) la cui faccia interna ha una grande resa elettroni secondari. Quando uno ione entra in uno dei tubi di vetro, colpisce la superficie interna e produce elettroni che, a loro volta, colpiscono le pareti producendo una cascata elettronica e quindi amplificando il segnale.

Le misure APT riportate in questo lavoro di tesi sono state effettuate presso The Oarai Center, Institute for Materials Research, Tohoku University, in Giappone, dal gruppo di Shimitzu.

2.8 X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)

La tecnica X-ray Absorption Fine Structure analizza la struttura fine dell'assorbimento dei raggi X da parte di un materiale nell'intorno di energia di una specifica soglia atomica. Gli spettri XAFS sono sensibili allo stato di ossidazione, alla coordinazione chimica, alle distanze interatomiche, al numero di coordinazione e alle specie degli atomi che circondano l'elemento in analisi. Le misure XAFS permettono quindi di determinare lo stato chimico e la struttura atomica locale di una particolare specie atomica. Poiché queste analisi necessitano di una sorgente di raggi X che sia intensa e regolabile in energia, esse vengono spesso effettuate nei sincrotroni.

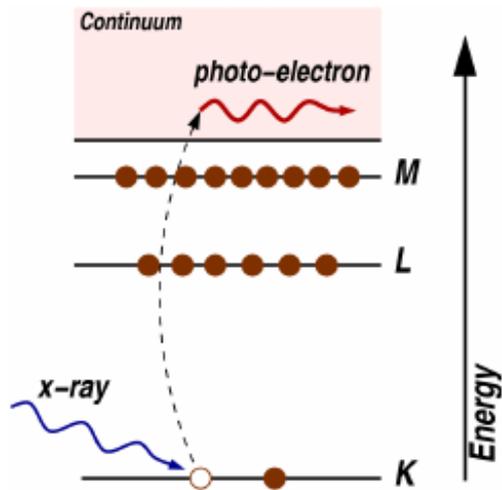


Figura 37

Le misure XAFS si basano sull'assorbimento dei raggi X. Esso avviene solo nel caso in cui l'energia del raggio incidente sia maggiore dell'energia di legame dell'elettrone, il quale guadagna l'energia in eccesso e viene emesso dal campione: questo fenomeno si chiama effetto fotoelettrico. Quando l'energia dei raggi X è uguale a quella dell'energia di legame dell'elettrone di core-level si ha un brusco aumento di assorbimento, corrispondente alla promozione dell'elettrone di core-level nel continuo. L'intensità dei raggi x misurata dopo il

passaggio di questi attraverso il campione è data dalla legge di Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

Dove I_0 è l'intensità dei raggi incidenti, t è lo spessore del campione e μ è il **coefficiente di assorbimento** che ha la seguente proprietà:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3}$$

Dove ρ è la densità del campione, Z in numero atomico, A il numero di massa e E l'energia dei raggi X. I valori di μ cambiano molto in base all'elemento considerato a causa della dipendenza da Z^4 .

Una misura XAFS altro non è che la misura della dipendenza di μ dall'energia, localizzata in un range vicino all'energia di legame degli elettroni di core di una determinata specie atomica. Uno spettro tipico è rappresentato in figura 38. Si nota come l'assorbimento non sia monotono ma abbia delle strutture e delle oscillazioni sopra soglia. Tali strutture sono dovute all'interferenza della funzione d'onda dell'elettrone foto-emesso con le componenti d'onda riflesse dagli atomi circostanti. Per questo motivo la struttura XAFS contiene l'informazione sulla posizione e il tipo degli atomi circostanti l'elemento chimico della specifica soglia analizzata.

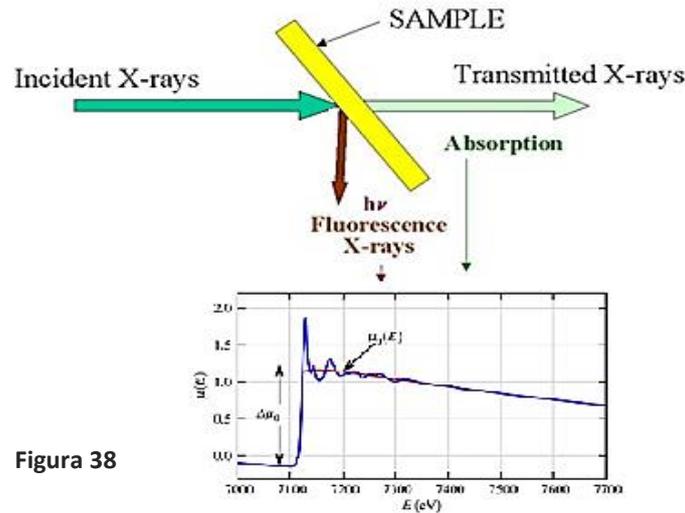


Figura 38

L'andamento di $\mu(E)$ in funzione dell'energia può essere ottenuto mediante due tipi di misure: in trasmissione e in fluorescenza a seconda del tipo di campione da analizzare. La misura in fluorescenza, analizza la quantità di fotoni riemessi dal campione a seguito della ricombinazione di un elettrone di una shell esterna verso lo stato vacante eccitato dai fotoni primari. Il segnale di fluorescenza è proporzionale all'assorbimento e permette di ricostruire lo spettro XAFS.

Nel caso di campioni concentrati sono preferibili le misure in trasmissione, mentre se i campioni sono diluiti è meglio misurare la fluorescenza.

Per le misure in trasmissione si avrà che
$$\mu(E) \propto \ln \frac{I}{I_0}.$$

Mentre per il segnale di fluorescenza si avrà
$$\mu(E) \propto \frac{I_{fl}}{I_0}.$$

È importante ricordare che nello spettro di fluorescenza risultante non si avrà solo il segnale dell'elemento misurato, ma anche linee corrispondenti agli elementi del campione oltre che i raggi scatterati sia in modo elastico che anaelastico. Per ridurre l'influenza dei segnali di scattering solitamente si posiziona il detector perpendicolarmente alla direzione del fascio incidente, in modo da acquisire solo il segnale di fluorescenza che viene emesso in modo isotropo.

Lo spettro di assorbimento dei raggi X si divide in due regimi (fig. 39): X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (**XANES**) e Extended X-ray Absorption Fine-structure Spectroscopy (**EXAFS**), che forniscono informazioni diverse. Infatti nel primo caso si è

2. Metodi di preparazione e caratterizzazione dei campioni

molto sensibili allo stato di ossidazione e alla chimica di coordinazione dell'atomo che assorbe i raggi X, mentre nel secondo caso è possibile determinare le distanze, i numeri di coordinazione e le specie degli atomi vicini.

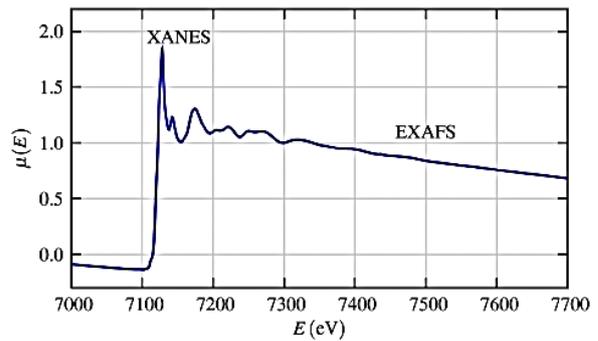


Figura 39

Per quanto riguarda la porzione dello spettro

XANES (ovvero quella appena successiva all'edge di assorbimento), le informazioni che si possono trarre riguardano l'atomo che ha assorbito i raggi X, in particolare la chimica di coordinazione, gli orbitali molecolari, la struttura a bande e gli scattering multipli. Ad esempio, la forma e la posizione dell'edge sono sensibili allo stato di valenza, tipo di legame e coordinazione degli atomi circostanti, mentre l'altezza e la posizione del pre-edge possono essere utilizzati per determinare gli stati di ossidazione e la chimica di coordinazione. Gli spettri XANES vengono analizzati tramite appositi programmi che si basano su combinazioni lineari di spettri noti oppure simulazioni che calcolano lo XANES a partire da un'ipotesi dell'introno strutturale dell'atomo scelto. Gli spettri XANES sono molto più difficili da interpretare rispetto agli spettri EXAFS.

Nel caso dell'EXAFS siamo invece interessati alle oscillazioni ben oltre il picco di assorbimento, e in particolare alla quantità

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}$$

Dove $\mu(E)$ è il coefficiente di assorbimento misurato, $\mu_0(E)$ è la funzione di background che rappresenta l'atomo isolato e $\Delta\mu_0(E)$ è il salto misurato nella soglia di assorbimento (vedi fig.38). Dalle oscillazioni di $\chi(E)$ è infatti possibile trarre informazioni riguardo alle distanze interatomiche (soprattutto primi e secondi vicini) tramite sostanzialmente un processo di trasformata di Fourier dello spettro..

Le cose si complicano nel caso in cui la specie atomica che si vuole analizzare si trovi in superficie e non sia distribuita in modo omogeneo in tutto il campione. I raggi X infatti hanno una bassa sezione d'urto con la materia e non rappresentano quindi una buona sonda superficiale. Tuttavia la lunghezza di penetrazione dipende dall'angolo di incidenza del fascio sul campione e in particolare essa è molto piccola in condizione di incidenza radente. Inoltre si verifica sperimentalmente che se l'angolo di incidenza è vicino all'angolo critico di riflessione totale, si ha un aumento del flusso di fluorescenza. Misure EXAFS ottenute in

2. Metodi di preparazione e caratterizzazione dei campioni

questa configurazione sperimentale vengono definite **RefLEXAFS** e permettono di ottenere una buona sensibilità superficiale. Un apparato standard per misure RefLEXAFS è schematizzato in figura 40.

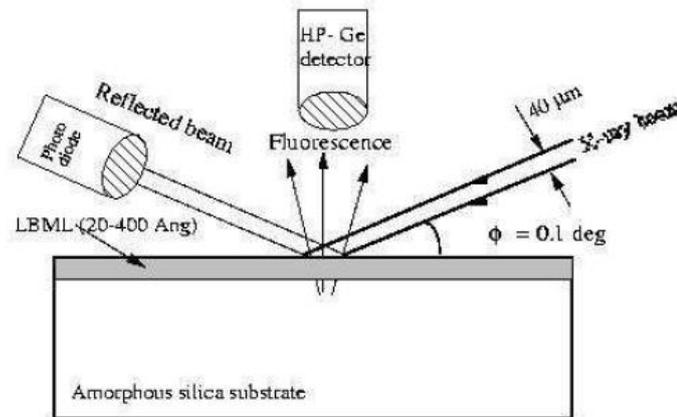


Figura 40

Esso è composto principalmente da un sistema di collimatore del fascio, da un portacampione con movimenti meccanici di precisione, da un rivelatore per la riflettività e da un rivelatore per la fluorescenza.

I dati riportati in questo lavoro di tesi sono stati raccolti al sincrotrone SOLEIL di Parigi e sono stati acquisiti presso la beamline SIRIUS, in configurazione di RefLEXAFS.

3. Risultati Sperimentali

I campioni analizzati in questo lavoro di tesi sono stati preparati nei laboratori di Agrate Brianza con una metodologia molto simile a quanto svolto in precedenza (rif. *Perego-Nscale*). In particolare vengono realizzati i seguenti campioni: D0 (no NCs), D2 ($d_{\text{NCs}} = 2\text{nm}$), D4 ($d_{\text{NCs}} = 4\text{nm}$), D6 ($d_{\text{NCs}} = 6\text{nm}$), D8 ($d_{\text{NCs}} = 8\text{nm}$). La formazione dei NCs è stata realizzata mediante la tecnica SiO-SiO₂ superlattice (vedi sezione 1.1.3), ad eccezione del D0 dove è stato depositato solo uno spessore di SiO₂. Il processo di preparazione può essere riassunto nelle seguenti fasi:

- deposizione per evaporazione a fascio elettronico di uno strato di 12 nm nominali di SiO₂ su un substrato di Si dopo aver rimosso chimicamente l'ossido nativo tramite una soluzione 1:50 HF:H₂O;
- deposizione per evaporazione a fascio elettronico di uno strato di SiO_x con $x \sim 1$ sul campione (tale passaggio non è stato eseguito per il campione D0). Lo spessore nominale dello strato varia a seconda della taglia di NCs desiderata (tabella 2);

Sample	Nominal SiO _x (nm)	NCs diameter (nm)
D2	4	2
D4	6	4
D6	8	6
D8	10	8

Tabella 2

- deposizione per evaporazione a fascio elettronico di un ulteriore strato di 15nm nominali di SiO₂ sul campione;
- trattamento termico a 1150 °C per un'ora del campione sotto flusso di N₂ per favorire la nucleazione dei NCs di Si nella zone di SiO_x. In questa fase lo strato di SiO₂ già evaporato subisce una densificazione. La temperatura impostata è stata la massima consentita dal forno tubolare resistivo adoperato;
- Monolayer Doping: immersione del campione in una soluzione di mesitilene e DPP (dietyl 1-propilfosfato 25:1) in modo da depositare un monolayer in superficie, e successivo trattamento termico a una temperatura di 165° per un tempo di 6 ore. Questo layer costituirà la sorgente diffusiva di P nei successivi processi termici. Per questo motivo faremo spesso riferimento ad esso come 'la sorgente di P';
- deposizione per evaporazione a fascio elettronico di uno strato finale di 22nm nominali di SiO₂ come strato protettivo superficiale;

3. Risultati Sperimentali

- trattamento termico a 1100°C in forno convenzionale sotto flusso di N₂ per tempi differenti: 4h, 9h, 16h. La temperatura in questo stadio di annealing è inferiore rispetto a quella usata nel trattamento termico di formazione dei NCs in modo da non comprometterli.

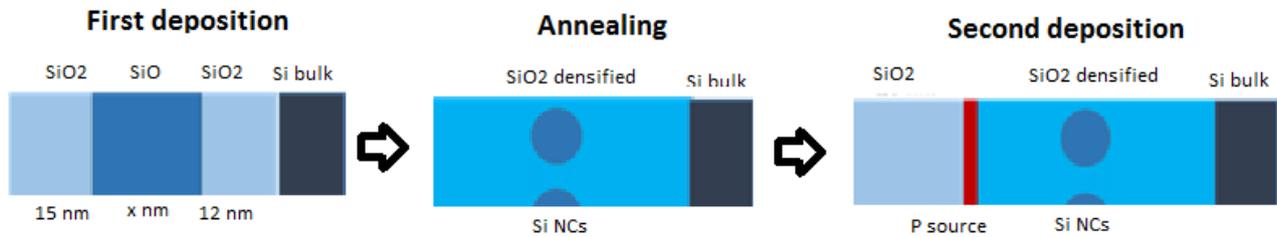


Figura 41

Verranno riportati di seguito i risultati ottenuti con le varie tecniche di analisi descritte nel capitolo precedente.

3.1 Misure RBS

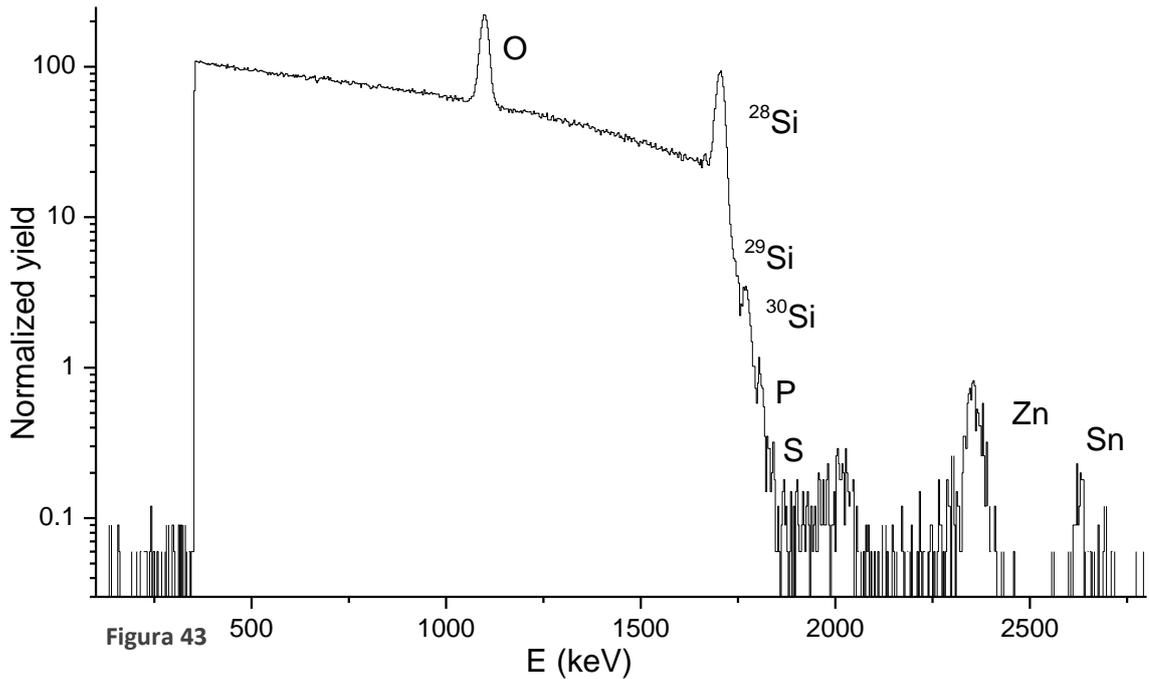
La tecnica RBS consente di ricavare la composizione chimica del campione in analisi. Nel nostro caso le misure sono state effettuate per i campioni As Deposited (AD) e per i campioni annilati a 1100°C per 4h che hanno subito il trattamento di etching (HF) in modo da rimuoverne la parte più superficiale. In figura 42.a e 42.b sono rappresentati schematicamente i due tipi di campioni analizzati.



È importante notare che nel caso dei profili AD il P è immerso solamente nella matrice di SiO₂, mentre nei profili HF il P è localizzato solamente a livello dei nanocristalli.

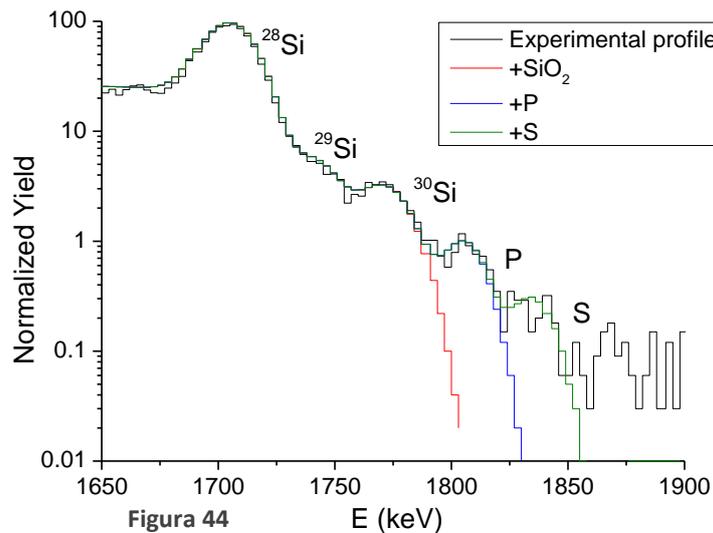
Gli spettri RBS hanno un andamento di questo tipo:

3. Risultati Sperimentali



Ad ogni picco corrisponde un elemento (o i suoi isotopi). Un apposito programma di analisi permette di ricavare le dosi di ciascuna specie chimica tramite la simulazione del profilo.

Come si vede in fig. 43 la composizione chimica è quella che ci aspettiamo, ovvero un substrato di Si a cui corrisponde il plateau, un picco di O dovuto alla presenza dell'ossido, un picchetto di P dovuto al drogaggio e qualche contaminazione metallica ad energie maggiori. Poiché noi siamo interessati alle dosi di P, vediamo in dettaglio il range di energia attorno al suo picco:

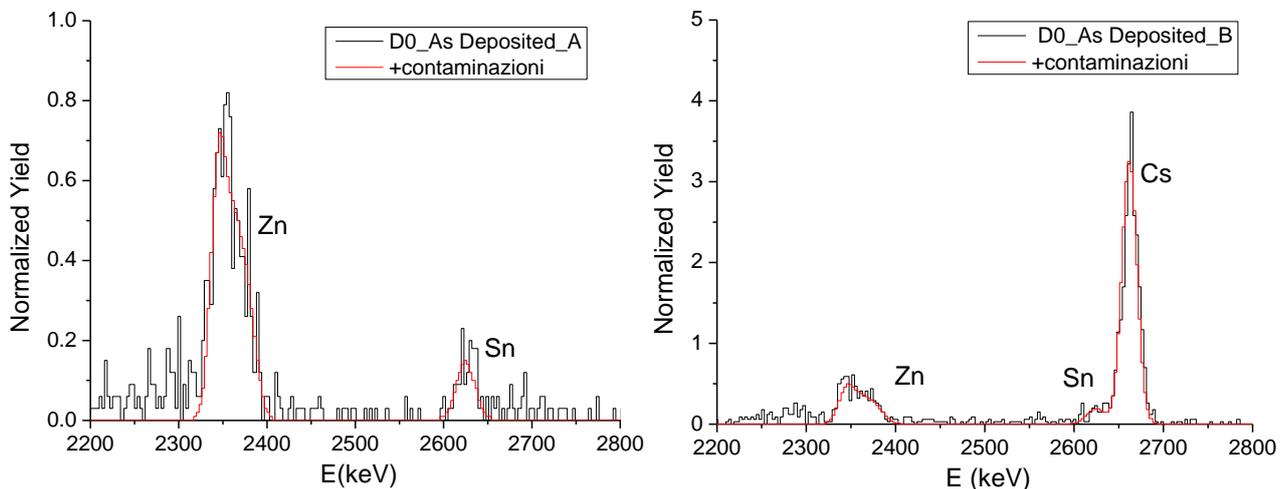


Il primo picco corrisponde al ^{28}Si che è l'isotopo di Si più abbondante, seguito da un picco molto meno pronunciato dovuto al ^{29}Si e da un altro picco corrispondente al ^{30}Si . Questi tre picchi sono dovuti al Si presente negli strati più superficiali di ossido come si vede nella

3. Risultati Sperimentali

simulazione rossa in figura 44. La simulazione blu mostra invece come il picco successivo a quello del ^{30}Si sia riconducibile alla presenza di P, come ci aspettavamo data la composizione dei campioni analizzati. È evidente che il picco di P è molto basso e dunque lo è anche la dose di P, tuttavia la simulazione mostra che essa è misurabile. Infine, nel campione in analisi (D0-As Deposited), è stata ipotizzata la presenza di una contaminazione di S alla stessa profondità del layer di P per spiegare il picco che si trova subito dopo a quello del P.

Altre contaminazioni che sono state trovate sono Sn, Zn e Cs (fig. 45) e sono probabilmente dovuti a contaminazioni introdotte durante le misure ToF-SIMS (fatte precedentemente a quelle RBS) o a impurezze che sono state introdotte durante il processo di deposizione.



Le concentrazioni areali delle contaminazioni ritrovate in questo campione vengono riportate in tabella 3 e sono in accordo con quanto stimato in campioni precedenti.

Dose di S at/cm^2	Dose di Zn at/cm^2	Dose di Sn at/cm^2	Dose di Cs at/cm^2
$1,07 \times 10^{14}$	$2,37 \times 10^{14}$	$1,55 \times 10^{13}$	$2,01 \times 10^{14}$

Tabella 3

È importante sottolineare che le contaminazioni sono state trovate solo nei campioni AD e non in quelli sottoposti ad etching. Ciò significa che le impurezze si trovano in gran parte in una zona più superficiale rispetto ai NCs, molto probabilmente in corrispondenza della sorgente, introdotti dal processo di MLD e quindi non si incorporano all'interno delle nanostrutture.

3. Risultati Sperimentali

Per ogni campione sono state ripetute più misure (almeno due o tre) in modo da avere una buona statistica sulla dose di P. I valori ottenuti per i vari campioni sono:

	Total P As Dep $\times 10^{14}$ at/cm ²	P _{NCs} 1100°C 4h HF $\times 10^{14}$ at/cm ²
D8	6.37 ± 0.72	0.99 ± 0.16
D6	-	1.15 ± 0.28
D4	-	1.30 ± 0.17
D2	6.36 ± 0.72	1.05 ± 0.18
D0	6.60 ± 0.43	-

Tabella 4

3.2 Misure ToF-SIMS

Le misure ToF-SIMS sono state realizzate presso i laboratori di Agrate. Sono stati analizzati tutti i campioni, ovvero D0, D2, D4, D6, D8 sia AD, sia dopo annealing di 4h, 9h, 16h, sia prima che dopo il trattamento di etching. La normalizzazione è stata effettuata rispetto al livello del ³⁰Si nell'ossido di Si.

In figura 46 viene riportato l'insieme completo delle misure ToF-SIMS disponibili solo per il campione D8 a titolo di esempio. In una figura successiva verrà mostrato il confronto tra i vari campioni solo per il processo diffusivo dopo 16h di annealing. In fig. 44b si nota un piccolo accumulo di P in prossimità dei NCs già prima della deposizione del monolayer doping, probabilmente dovuto a una lieve contaminazione. Fig.44.c mostra i campioni a seguito della deposizione della sorgente di P mediante MLD e del capping layer. Si nota, oltre al picco di P dovuto alla sorgente, un picchetto in corrispondenza dei NCs dovuto alla contaminazione precedente. In figura 46.d, 46.e, 46.f vengono riportati i profili corrispondenti ai campioni in seguito ai trattamenti termici di 4h, 9h e 16h rispettivamente. Si vede come il picco di P della sorgente si abbassi mentre quello corrispondente ai NCs si alzi, a prova della diffusione di P e della sua incorporazione del drogante nei nanocristalli. Infine le figure 46.g, 46.h e 46.i mostrano i campioni a seguito del trattamento di etching eseguiti per avvicinare i nanocristalli drogati alla superficie.

3. Risultati Sperimentali

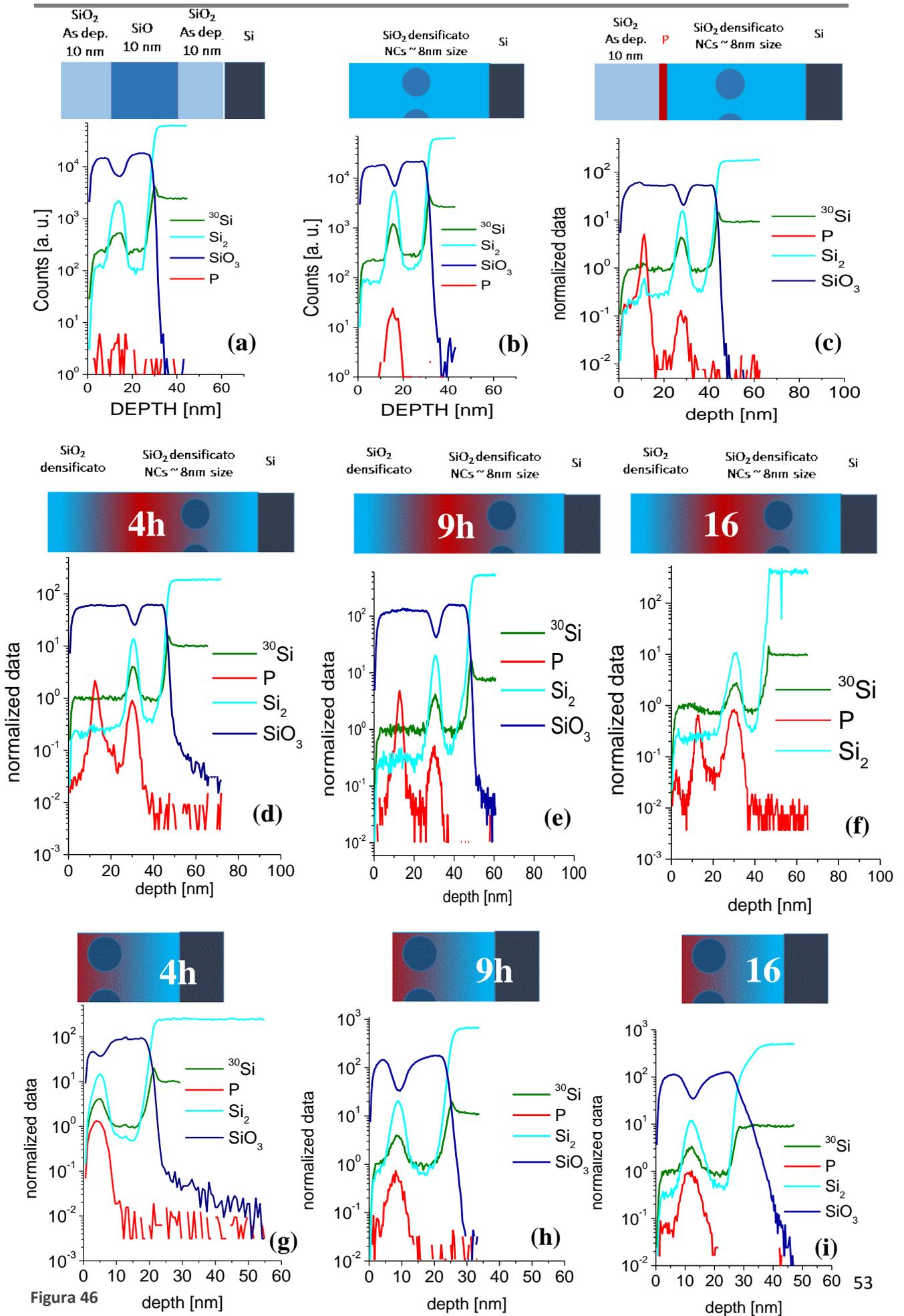
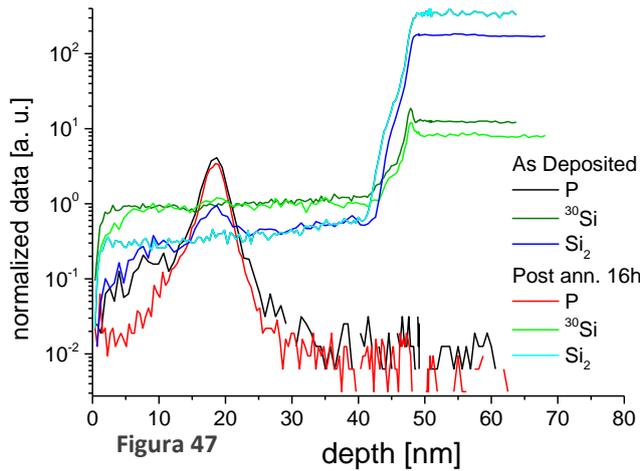


Figura 46

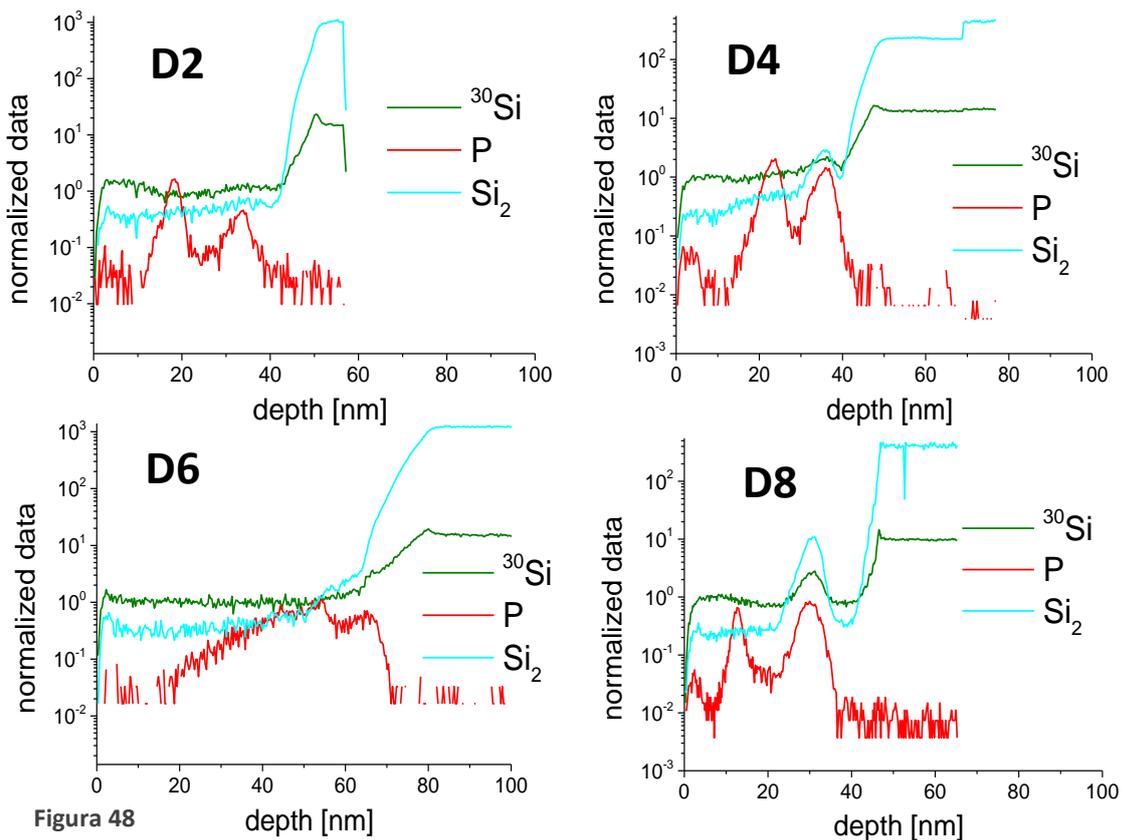
3. Risultati Sperimentali



È stata riscontrata un'anomalia nel processo di diffusione del P nel caso del campione D0, ovvero quello senza NCs, in quanto il profilo ToF-SIMS relativo al trattamento termico di 16h non mostra alcuna differenza con il profilo As Deposited (fig.47).

Questo è molto strano in quanto significa che il P non diffonde ulteriormente se il processo di annealing dura più a lungo. È stato dunque ipotizzato che, dal momento che il processi di annealing a 16h è stato fatto qualche mese dopo rispetto a quello di 4h, il campione abbia subito un degrado dovuto all'invecchiamento. Pertanto il trattamento a 9h non è neanche stato eseguito ed è stato considerato affidabile solo il profilo a 4h. Questo fenomeno di degrado è stato osservato solamente in questo campione, mentre negli altri casi si sono considerati i profili ToF-SIMS relativi a tutti i tempi di annealing.

In figura 48 vengono confrontati i profili ToF-SIMS dei campioni D2, D4, D6 e D8 dopo 16h di annealing.



3. Risultati Sperimentali

È evidente che il profilo del campione D6 (6nm) è diverso rispetto a quelli degli altri campioni, in quanto il capping layer è molto più spesso e il profilo di P a seguito del trattamento termico presenta una coda verso la superficie molto più alta. Questa anomalia è presente anche nei profili relativi agli annealing di 4h e 9h di questo campione, perciò la spiegazione più plausibile è che probabilmente sia stato commesso un errore in fase di deposizione dell'ossido non densificato e quindi il P in questa zona si comporta diversamente. È stato scelto di continuare comunque le analisi di questo campione in quanto noi siamo interessati ai NCs, i quali si trovano più in profondità e quindi i fenomeni di cattura e rilascio dei cluster non dovrebbero essere troppo influenzati da ciò che avviene in superficie.

Confrontando i profili relativi a taglie diverse si può notare che il picco del P nel layer dei NCs si alza e si allarga man mano che la dimensione dei NCs aumenta. Ciò indica che la dose di drogante incorporato all'interno delle nanostrutture è maggiore nei NCs più grandi. Sono quindi state eseguite delle simulazioni di diffusione per stabilire se questo andamento è dovuto solo al fatto che NCs più grandi possono incorporare più drogante oppure se la variazione della taglia va anche a influire sulle capacità di rilascio del P da parte dei NCs.

3.3 Misure XPS

Le misure XPS sono state effettuate presso i laboratori i Agrate per i campioni che hanno subito il trattamento termico di 4h e che sono stati successivamente sottoposti ad etching. I profili ottenuti sono riportati in figura 49.

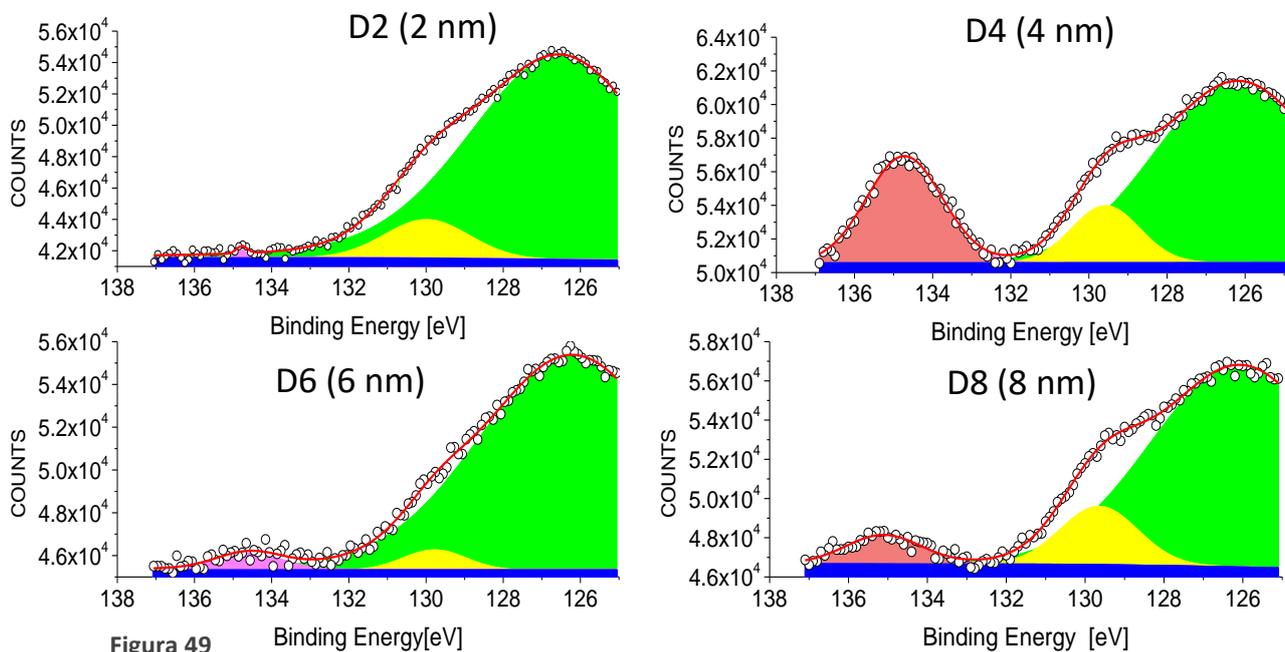


Figura 49

3. Risultati Sperimentali

In tutti e quattro i campioni è possibile identificare tre picchi: quello giallo che corrisponde al legame P-Si (129 eV), quello rosa che corrisponde al legame P-O (135 eV) e quello verde che corrisponde a un segnale di plasmone del Si. Contrariamente a quanto ottenuto nello studio precedente (rif. *Perego-Nscale*) il picco relativo al legame P-O è presente in maniera significativa. Ciò potrebbe significare che il P non si trova all'interno dei nanocristalli ma all'interfaccia con l'ossido, al contrario di quanto concluso nei lavori passati. Osservando i profili SIMS di questi campioni (riportati in fig.50) è però possibile giungere a una conclusione ben diversa.

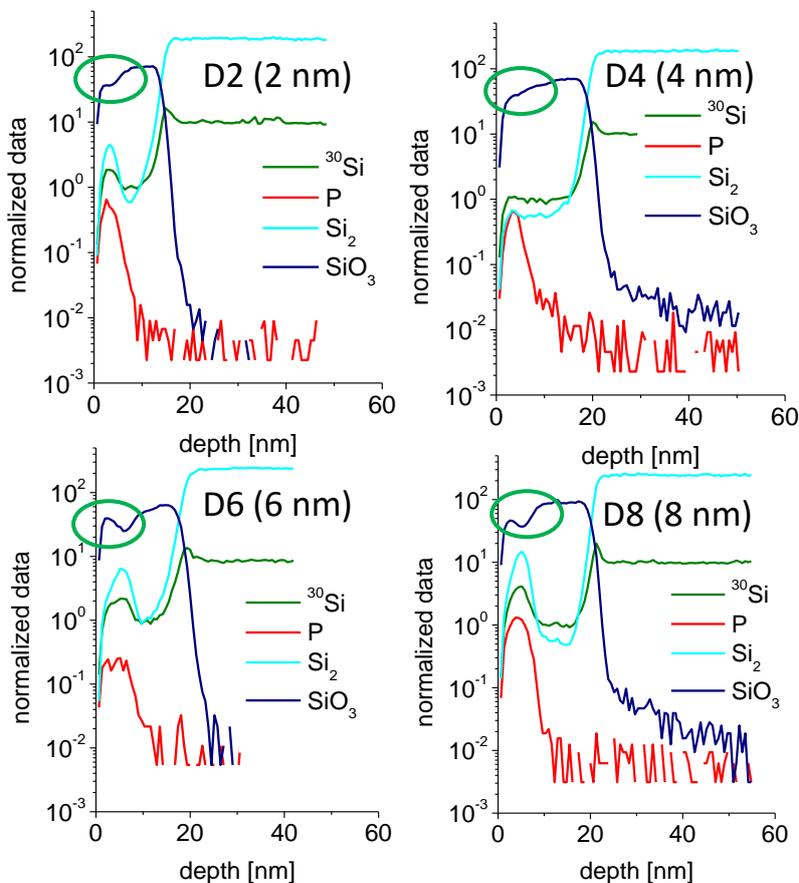


Figura 50

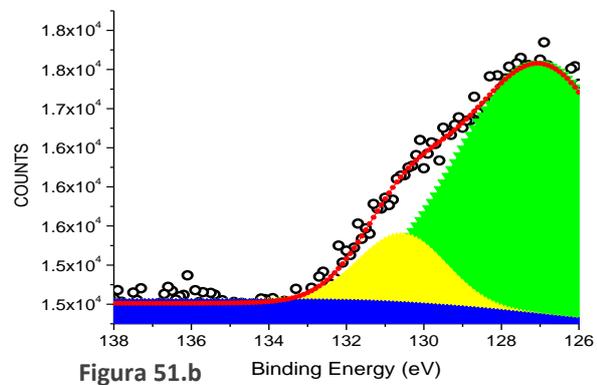
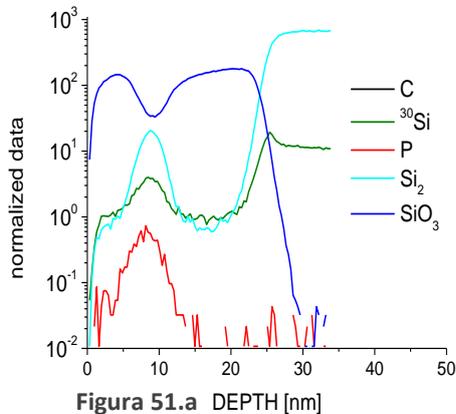
In tutti questi profili si vede che il segnale del SiO₃ non è un plateau costante ma ha una fase iniziale di salita (evidenziata da un cerchietto verde). Questa pendenza potrebbe indicare che il trattamento di etching sia stato troppo aggressivo ed abbia rimosso anche una parte dei nanocristalli. Pertanto i NCs sono stati esposti all'aria ed è ragionevole ipotizzare che la superficie si sia ri-ossidata. In questo modo gli atomi di P che erano stati

incorporati dentro ai nanocristalli vengono esposti in superficie e, una volta ossidati, generano un legame P-O evidenziato dall'XPS. Inoltre è probabile che il processo di ossidazione in atmosfera abbia introdotto una contaminazione di P.

Questa ipotesi è stata confermata ripetendo l'analisi XPS per il campione D8-9h HF il cui profilo SIMS indica che i NCs non sono direttamente in superficie, ma a circa 7 nm di profondità e dunque sicuramente non sono stati compromessi dal processo di etching. Inoltre il profilo SIMS (fig.51.a) non mostra alcuna pendenza del segnale SiO₃ ma solo un gradino dovuto alla presenza dei NCs e dunque non dovrebbe essere avvenuto alcun processo di

3. Risultati Sperimentali

ossidazione. La misura XPS ottenuta in questo caso è mostrata in figura 51.b e, come ci aspettavamo, presenta unicamente i picchi relativi ai legami P-Si e P-P.



Questo risultato conferma dunque l'effettiva incorporazione del fosforo all'interno dei nanocristalli in accordo con quanto affermato nel *Perego-Nscale*.

3.4 Misure APT

Le misure di Atom Probe Tomography sono state realizzate presso l'Istituto di Ricerca dei Materiali dell'Università di Tohoku in Giappone. Sono stati analizzati i campioni D4 e D8 annilati per 4h e successivamente etchati. I risultati ottenuti forniscono una distribuzione tridimensionale degli atomi di P nei nostri campioni che viene mostrata attraverso due immagini, una lungo il piano (y,z) (fig. 53 e 55) e una lungo il piano (x,z) (fig. 54 e 56). Le direzioni degli assi sono schematizzate in fig.52.

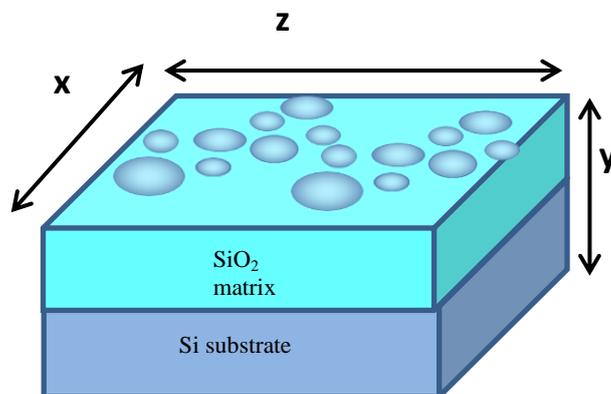
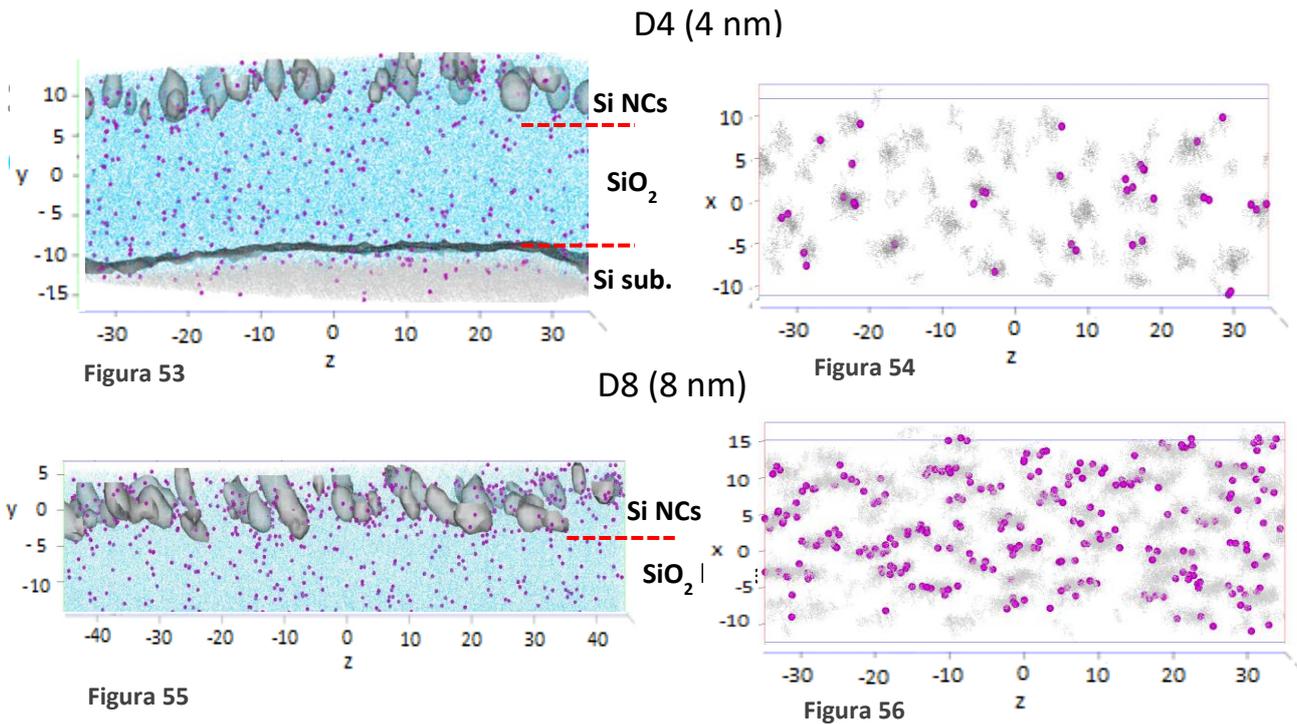
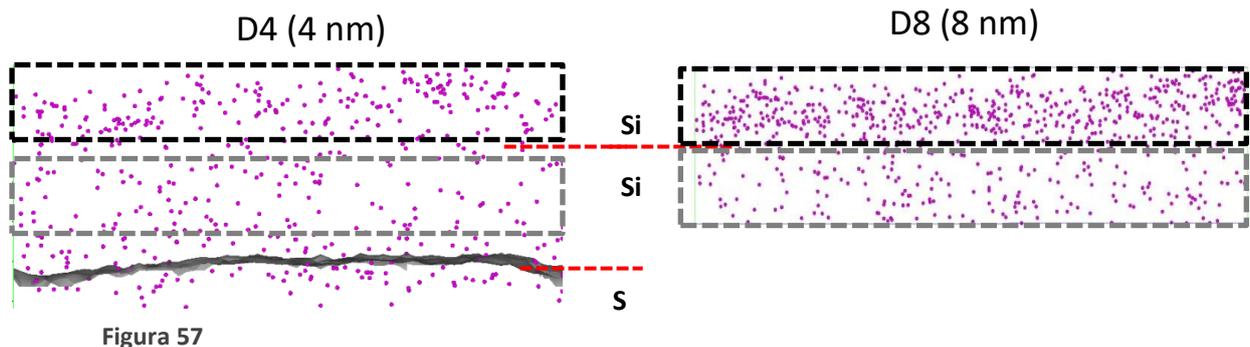


Figura 52

3. Risultati Sperimentali



Osservando fig. 54 e fig. 56 è possibile affermare che la maggior parte del P nel layer dei NCs si trova all'interno delle nanostrutture, confermando quanto concluso dai dati SIMS e XPS. Inoltre osservando le figure 53 e 55 è evidente che nel layer dei NCs c'è molto più P che nella matrice di ossido più profonda e ciò indica l'efficacia dei NCs nel catturare gli atomi di P provenienti dalla sorgente. In figura 57 vengono riportati i dati relativi al P nel piano (y,z) di entrambi i campioni in modo da mettere in evidenza la concentrazione del drogante in funzione della profondità. In questo modo è possibile evidenziare che i NCs di dimensioni maggiori (D8-8nm) incorporano molto più P rispetto ai NCs più piccoli (D4-4nm). Inoltre è importante notare che anche il rapporto tra il P dentro alle nanostrutture e quello nello strato sottostante è molto maggiore nel D8. La spiegazione potrebbe essere che la rate di rilascio del drogante da parte dei NCs diminuisce al crescere della taglia dei nanocristalli, e quindi NCs più piccoli tendono a rilasciare molto più drogante di quelli più grandi.



3.5 Calibrazione dei profili

I profili ToF-SIMS normalizzati ci danno informazioni riguardo la distribuzione in profondità del drogante ma, per poter quantificare in modo esatto la dose di P, è necessario calibrare questi profili. Mastromatteo et al. (rif. *Mastromatteo-SIA*) hanno fornito un protocollo di calibrazione per ottenere l'andamento della concentrazione di P in funzione della profondità attraverso una combinazione delle tecniche SIMS e RBS.

3.5.1 Protocollo di calibrazione

La difficoltà di calibrazione dei profili SIMS di questi campioni (fig.45) è che il drogante è contenuto in due matrici diverse, ovvero SiO₂ e nanocristalli di Si, le quali avranno fattori di sensibilità relativa (RSF) diversi. Per stimare questi due valori viene quindi sfruttata la tecnica RBS che è indipendente dagli effetti di matrice e permette di ricavare la dose di P all'interno del campione analizzato. Il valore di RSF viene dunque calcolato secondo la formula:

$$RSF = \frac{1}{A_{30Si}} \frac{P \text{ dose}}{P\text{-normalized area}}$$

Dove A_{30Si} è l'abbondanza isotopica del ³⁰Si (pari a 3.0872%), $P \text{ dose}$ è la dose di P calcolata con l'RBS e $P \text{ normalized area}$ è l'area che si ricava dal profilo ToF-SIMS normalizzato del campione cui si è misurata la dose RBS.

Per ricavare i valori di RSF_{SiO_2} e RSF_{NCs} è necessario calcolare la dose di P nel caso in cui esso sia presente solo nella matrice o solo nei NCs. Per il primo caso sono stati utilizzati i campioni As Deposited (AD), ovvero quelli che non hanno subito il trattamento termico, e che dunque hanno il P solo all'interno della sorgente. Nel caso dei NCs invece la situazione è leggermente più complessa, in quanto è necessario utilizzare dei campioni in cui il P si trovi solo dentro alle nanostrutture. Per ottenere questa situazione sono stati utilizzati i campioni che hanno subito il trattamento termico (in modo che il P diffondesse verso i nanocristalli) e si è rimossa la parte superficiale in modo da avere i NCs vicino alla superficie. Ciò è stato possibile attraverso un trattamento di etching in HF.

I valori di RSF trovati da Mastromatteo et al. (rif. *Mastromatteo-SIA*) secondo questa procedura sono:

3. Risultati Sperimentali

$$RSF_{SiO_2} = (1.23 \pm 0.05) \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$RSF_{NCs} = (6.5 \pm 0.9) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

$$\frac{RSF_{SiO_2}}{RSF_{NCs}} = 1.9 \pm 0.3$$

Dal momento che i fattori di calibrazione possono variare tra una sessione di misura e l'altra cercheremo di ricavarli nuovamente per i nostri campioni. I più semplici da calibrare sono i profili AD poiché necessitano del solo RSF_{SiO_2} , mentre per i campioni successivi ai trattamenti termici si usa RSF_{NCs} nella regione relativa ai NCs e RSF_{SiO_2} nel resto del profilo.

3.5.2 Stima del RSF

Per ottenere i valori del fattore di sensibilità relativo (RSF) è dunque necessario calcolare le aree dei profili ToF-SIMS e ricavare le dosi RBS dei picchi relativi alla sorgente nei campioni AD e ai NCs nei campioni HF. Come già anticipato in sezione 3.1 le misure RBS sono state effettuate per i campioni che hanno subito un trattamento termico di 4h e che sono stati successivamente etchati. Applicando quindi la formula riportata in precedenza è possibile calcolare i valori di RSF, riportati in tabella 5 e in figura 58. In figura 58 vengono inoltre riportati i valori ottenuti per i campioni discussi in rif. *Mastromatteo-SIA*, e vengono indicati con la sigla "NEV49".

	Total P As dep (normalized SIMS area) a.u.	Total P As Dep (RBS dose) $\times 10^{14} \text{ at/cm}^2$	RSF_{SiO_2} $\times 10^{22}$ at/cm^3	P_{NCs} 1100°C 4h HF (normalized SIMS area) a.u.	P_{NCs} 1100°C 4h HF (RBS dose) $\times 10^{14} \text{ at/cm}^2$	RSF_{NCs} $\times 10^{22}$ at/cm^3
D8 – 8nm	14.72 ± 1.47	6.37 ± 0.72	1.40 ± 0.21	6.36 ± 0.64	0.99 ± 0.16	4.86 ± 0.49
D6 – 6nm	14.63 ± 1.46	$6.36 \pm 0.72^*$	1.41 ± 0.21	1.47 ± 0.15	1.15 ± 0.28	2.53 ± 0.26
D4 – 4nm	16.38 ± 1.64	$6.36 \pm 0.72^*$	1.26 ± 0.19	2.08 ± 0.21	1.30 ± 0.17	2.04 ± 0.21
D2 – 2nm	14.43 ± 1.44	6.36 ± 0.72	1.43 ± 0.22	2.34 ± 0.23	1.05 ± 0.18	1.46 ± 0.29
D0 – NO NCs	17.85 ± 1.79	6.60 ± 0.43	1.20 ± 0.14	-	-	-

Tabella 5

*Queste dosi non sono state misurate ma è ragionevole assumerle pari a quelle misurate negli altri campioni.

3. Risultati Sperimentali

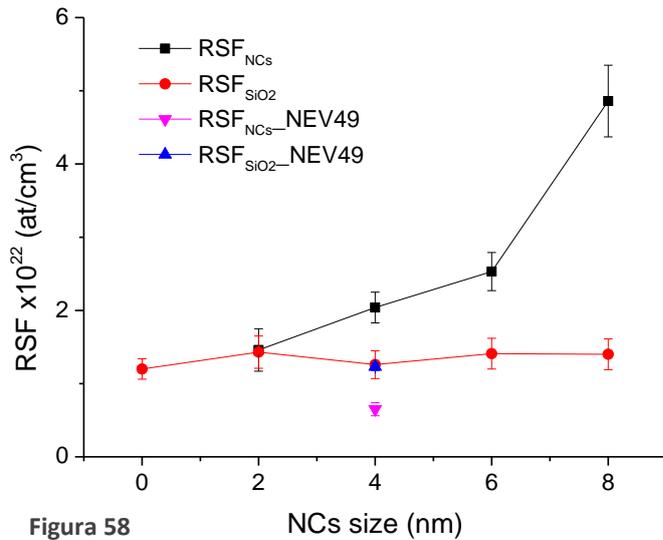


Figura 58

Osservando fig. 58 si nota che i valori di RSF_{SiO_2} sono tutti molto simili tra loro, ed in accordo con il valore ricavato in *Mastromatteo-SIA*, mentre quelli di RSF_{NCs} crescono in funzione della taglia dei NCs. Tuttavia, considerando i risultati precedenti (rif. *Mastromatteo-SIA*), è anomalo il fatto che gli RSF_{NCs} siano maggiori degli RSF_{SiO_2} . Questi ultimi dovrebbero essere confrontabili con gli RSF ottenuti per il campione D4 in quanto

la taglia dei nanocristalli è all'incirca la stessa. Tuttavia si vede che ciò è vero solo nel caso di RSF_{SiO_2} e non per RSF_{NCs} che per D4 è maggiore di circa un fattore 3. Questa discrepanza mette in dubbio i dati utilizzati nel calcolo di RSF_{NCs} e in particolare le dosi RBS, in quanto se il problema riguardasse i profili SIMS, ci sarebbe una differenza anche nel caso di RSF_{SiO_2} . Ciò significa che i dati RBS per i campioni etchati non sono affidabili per il calcolo della dose di P nei NCs. Questa conclusione è in accordo con i dati XPS (vedi sezione 3.3) che suggeriscono un danneggiamento dei campioni HF dovuti a un eccessivo trattamento di etching. È dunque probabile che l'ossidazione subita dai nanocristalli abbia portato una contaminazione indesiderata di P e pertanto le dosi RBS misurate risultano essere sovrastimate.

È dunque necessario elaborare un metodo alternativo per la stima di RSF_{NCs} , non essendo affidabili le dosi RBS dei campioni etchati. È stato assunto che il rapporto $\frac{RSF_{SiO_2}}{RSF_{NCs}} = 1.9$ calcolato da Mastromatteo et al. (rif. *Mastromatteo-SIA*) sia indipendente dalla taglia dei nanocristalli. Partendo dunque dagli RSF_{SiO_2} già ottenuti per i vari campioni è possibile ricavare in modo indiretto gli RSF_{NCs} secondo la relazione:

$$RSF_{NCs} = \frac{RSF_{SiO_2}}{1.9}$$

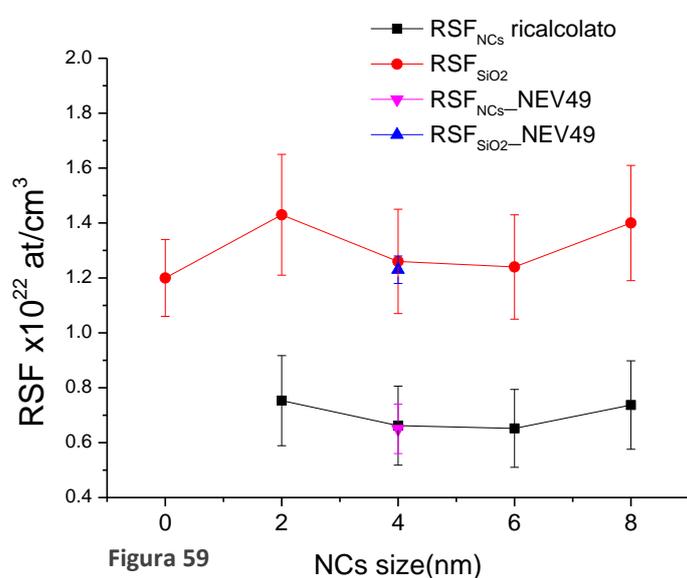
3. Risultati Sperimentali

I fattori di sensibilità relativi ricavati in questo modo sono:

	$\text{RSF}_{\text{SiO}_2}$ $\times 10^{22} \text{ at/cm}^3$	RSF_{NCs} $\times 10^{21} \text{ at/cm}^3$
D8 – 8nm	1.40 ± 0.21	7.37 ± 1.61
D6 – 6nm	1.24 ± 0.19	6.52 ± 1.42
D4 – 4nm	1.26 ± 0.19	6.62 ± 1.44
D2 – 2nm	1.43 ± 0.22	7.53 ± 1.64
D0 – NO NCs	1.20 ± 0.14	-

Tabella 6

L'andamento degli RSF così ottenuti viene mostrato in figura 59.

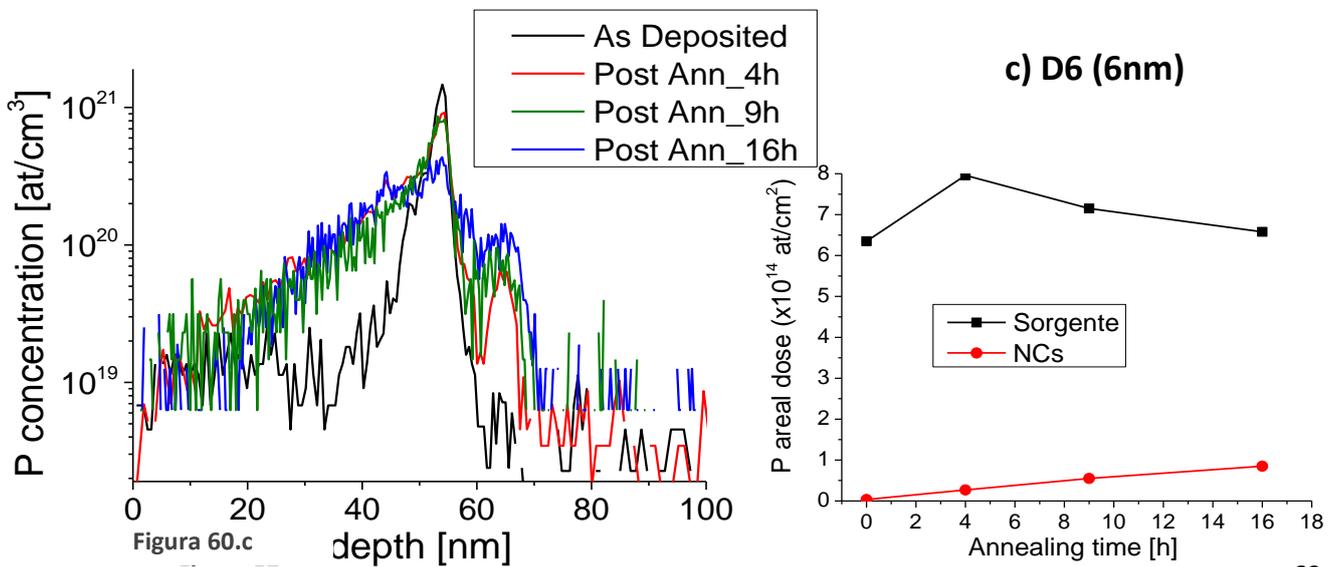
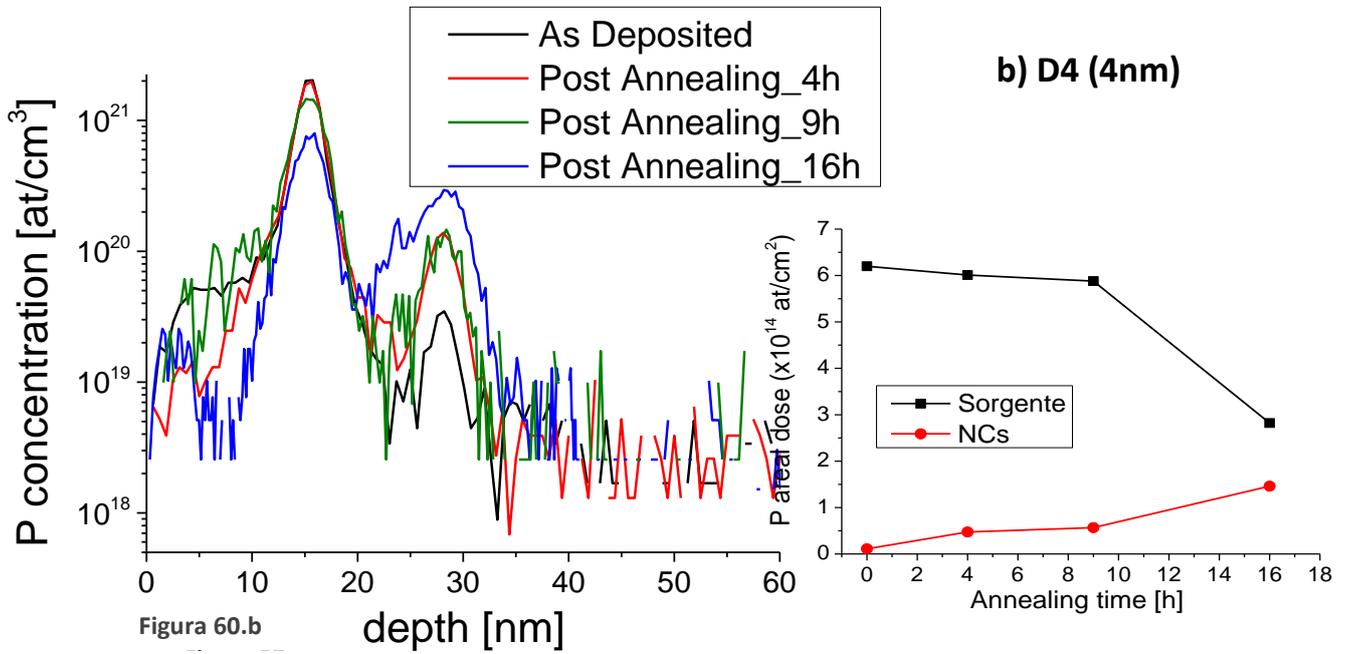
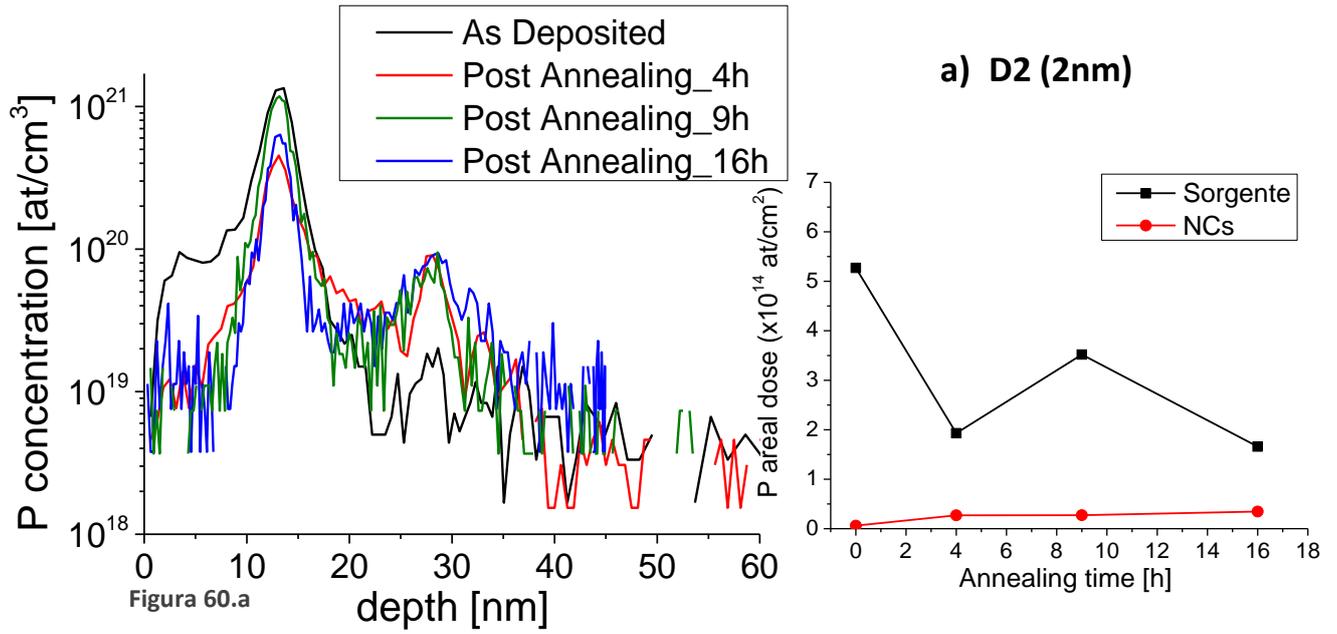


Si vede che gli $\text{RSF}_{\text{SiO}_2}$ e, di conseguenza, anche gli RSF_{NCs} sono tutti compatibili tra loro. Ha quindi senso considerare un unico valore di RSF indipendentemente dalla taglia. È stato scelto di utilizzare i valori ricavati in precedenza (rif. *Mastromatteo-SIA*) dal momento che sono stati ricavati in modo più rigoroso ed hanno quindi un errore più basso.

3.5.3 Profili calibrati

Una volta stimati gli RSF nelle due matrici, è possibile procedere con la calibrazione dei profili normalizzati. I risultati di questa operazione vengono mostrati in figura 60 a), b), c) e d) rispettivamente per i profili relativi ai NCs di 2nm, 4nm, 6nm, 8nm e la dose areale di P sia della sorgente che dei nanocristalli.

3. Risultati Sperimentali



3. Risultati Sperimentali

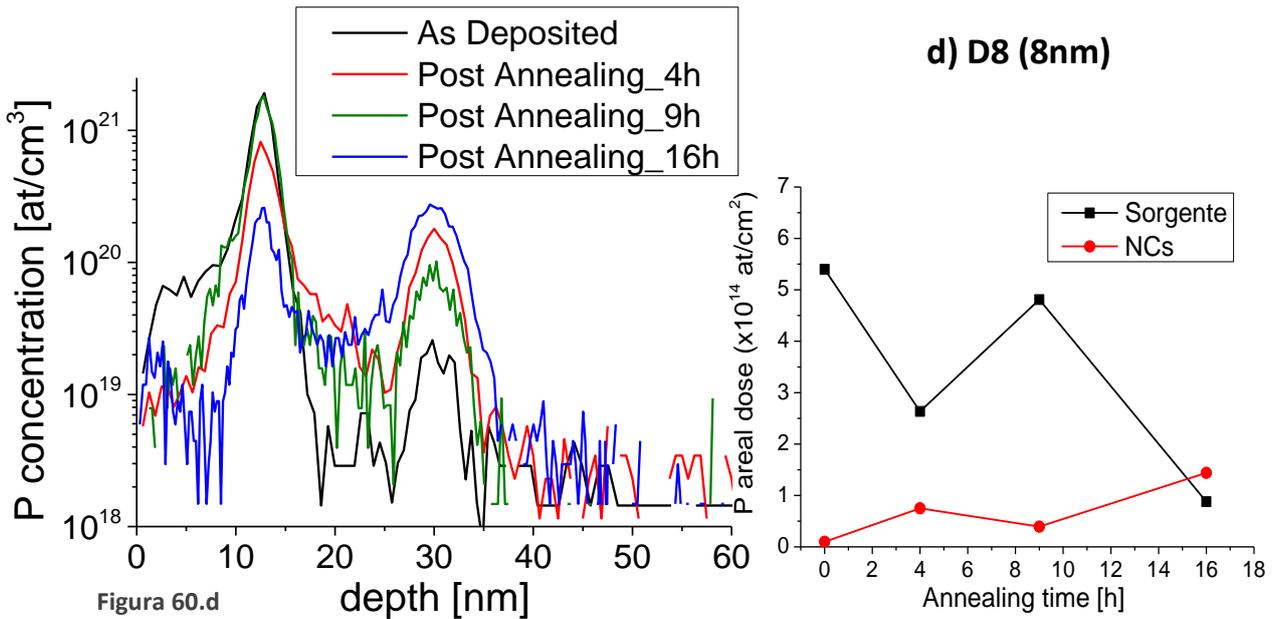


Figura 60.d

Osservando i profili precedenti è evidente un andamento inatteso delle dosi di P nella sorgente e nei NCs. Infatti è naturale aspettarsi che, con l'aumentare del tempo di annealing, il P diffonda dalla sorgente verso i NCs provocando un abbassamento progressivo del picco della sorgente e un conseguente innalzamento di quello delle nanostrutture. Questa previsione era già stata confermata nel lavoro precedente (rif. *Perego-Nscale*). Tuttavia quello che si osserva in questo set di campioni è un andamento non monotono se si considera l'evoluzione temporale del singolo campione, ma anche diversificato passando da un campione a un altro (figura 61). La spiegazione più probabile è che il problema sia attribuibile alla sorgente, essendo il Monolayer Doping una tecnica all'avanguardia che non è ancora stata studiata a fondo. Dal momento che i vari campioni analizzati non sono stati realizzati tutti contemporaneamente e nello stesso bagno è possibile che il comportamento disuniforme della sorgente sia dovuto da variazioni (anche molto piccole) delle condizioni in cui viene realizzata.

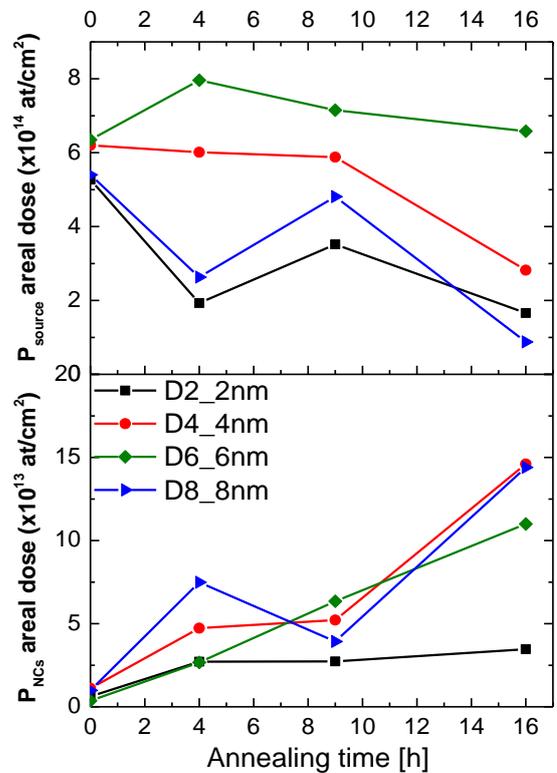


Figura 61

3. Risultati Sperimentali

I valori delle dosi di P misurate per ciascun campione vengono riportate in tabella.

	Dose sorgente $\times 10^{14}$ (at/cm ²) 0h	Dose sorgente $\times 10^{14}$ (at/cm ²) 4h	Dose sorgente $\times 10^{14}$ (at/cm ²) 9h	Dose sorgente $\times 10^{14}$ (at/cm ²) 16h	Dose NCs $\times 10^{13}$ (at/cm ²) 0h	Dose NCs $\times 10^{13}$ (at/cm ²) 4h	Dose NCs $\times 10^{13}$ (at/cm ²) 9h	Dose NCs $\times 10^{13}$ (at/cm ²) 16h
D2-2nm	5.27	1.93	3.52	1.66	0.62	2.71	2.726	3.46
D4-4nm	6.20	6.01	5.88	2.82	1.11	4.73	5.22	14.6
D6-6nm	6.35	7.96	7.15	6.58	0.36	2.67	6.35	11.1
D8-8nm	5.40	2.63	4.81	0.88	0.99	7.49	3.93	14.4

Tabella 7

Dal momento che i profili sono stati calibrati tramite gli RSF ricavati nel *Mastromatteo-SIA*, l'errore che può venire associato a questo dosi è dell'8%, come stabilito in quel lavoro.

Una caratteristica che accomuna tutti i campioni è il comportamento a 16h, in quanto in tutti i casi si ha che il picco della sorgente è più basso rispetto agli altri tempi mentre quello dei NCs è il più alto, a differenza di quanto osservato nel Peregó-Nscale in cui si aveva la dose massima nei NCs dopo 4h. Questa differenza evidenzia come le due sorgenti, che sono state realizzate tramite tecniche differenti, abbiano comportamenti molto diversi.

4. Simulazioni

Il gruppo di ricerca nel quale ho lavorato ha recentemente sviluppato un codice di simulazione che permette di modellizzare l'incorporazione di P in NCs di Si immersi in una matrice di SiO₂ a seguito della diffusione da una sorgente di P spazialmente separata. In questo modo è possibile ricavare i parametri che regolano i processi di cattura e rilascio del P da parte dei NCs e la diffusione di P nella matrice di SiO₂.

Verranno di seguito riportati prima la descrizione dettagliata del codice di simulazione, poi i risultati da me ottenuti simulando i campioni D0 (0nm), D2 (2nm), D4(4nm), D6 (6nm), D8(8nm).

4.1 Descrizione del codice di simulazione

Il codice di simulazione è stato creato ad hoc per simulare i profili SIMS riportati nella pubblicazione di Perego et al. (rif. *Perego-Nscale*) e viene descritto nel *Matromatteo-JMC* assieme ai risultati ottenuti grazie ad esso. Questo codice fa riferimento a un modello di diffusione basato sulle leggi di Fick in una dimensione e considera tre flussi per descrivere l'interazione di P con i nanocristalli: un flusso di cattura (di P da parte dei NCs), uno di rilascio (di P nella matrice di SiO₂, da parte dei NCs) e uno di diffusione (di P attraverso la matrice di SiO₂). Tramite la combinazione dei tre flussi è possibile scrivere le equazioni differenziali che descrivono la concentrazione di P nell'ossido (C) e nei NCs in funzione della profondità e del tempo.

La struttura del campione rende necessario definire le equazioni differenziali in tre zone differenti:

- Dalla superficie al layer dei NCs ($0 < x < B$)
- La regione dei NCs ($B < x < B+d$)
- Dalla fine dei NCs all'interfaccia con il substrato ($B+d < x < L$)

Le equazioni differenziali nelle tre diverse regioni sono:

$$1) \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x,t) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad \text{per } 0 < x < B \quad \text{e} \quad B+d < x < L$$

$$2) \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = k_C \cdot N \cdot A \cdot (C^+ + C^-) - k_R \cdot \phi(t) \quad \text{per } B \leq x \leq B+d$$

- 3) $D(x, t) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \frac{D(x, t)}{\lambda} \cdot (C(x, t) - C_0) = 0$ per $x = 0$ e $x = L$
- 4) $\frac{\partial C^-}{\partial t} \delta x = \left(D_D \cdot (1 - N \cdot A) \frac{(C^+ - C^-)}{d} - D_D \left(\frac{\partial C^-}{\partial x} \right)^- \right) - k_C \cdot N \cdot A \cdot D_D \cdot C^- + \frac{k_R}{2} \cdot \phi(t)$ per $x=B$
- 5) $\frac{\partial C^+}{\partial t} \delta x = \left(D_D \left(\frac{\partial C^+}{\partial x} \right)^+ - D_D \cdot (1 - N \cdot A) \frac{(C^+ - C^-)}{d} \right) - k_C \cdot N \cdot A \cdot D_D \cdot C^+ + \frac{k_R}{2} \cdot \phi(t)$ per $x=B+d$

La prima equazione è la legge di Fick e descrive la diffusione nei due strati di ossido prima e dopo lo strato contenente i nanocristalli. L'equazione 2) descrive la variazione nel tempo della densità areale di P nei NCs (Φ) ed assume che sia pari alla differenza tra il flusso di cattura e quello di rilascio. In particolare k_c è il coefficiente che misura l'efficienza di cattura dei cluster, $N \cdot A$ la frazione di area coperta dai NCs (N =densità areale media dei NCs e A =area media dei cluster ricavati grazie alle misure TEM), C^- e C^+ sono le concentrazioni di P appena prima e appena dopo la regione dei NCs, e k_r la rate di rilascio di un singolo atomo di P dai cluster.

L'eq. 3) rappresenta le condizioni al contorno alla superficie e all'interfaccia con il substrato e descrive, per mezzo del parametro λ , l'efficienza nel mantenere una concentrazione costante di P (C_0) in questi due punti. Il codice consente di inserire diversi valori di λ e C_0 per ciascuna delle due interfacce. L'equazione 3) descrive sostanzialmente il comportamento di un pozzo ideale alla concentrazione $C(x, t)$ localizzato alla distanza λ dall'interfaccia. I suoi casi limite possono riprodurre il caso di un pozzo perfetto dove tutto il drogante viene intrappolato ($\lambda \rightarrow 0$) o uno "specchio" perfetto ($\lambda \rightarrow \infty$) che riflette tutto il drogante nel campione.

L'eq. 4) descrive la condizione al contorno dell'equazione di diffusione (equazione 1) all'interfaccia tra il layer dei NCs e lo strato d'ossido superficiale è dato dal bilanciamento dei seguenti flussi:

- $D_D \cdot (1 - N \cdot A) \frac{(C^+ - C^-)}{d}$ è il flusso che attraversa la frazione scoperta ($1 - N \cdot A$) tra i cluster e in particolare $\frac{(C^+ - C^-)}{d}$ è il gradiente di concentrazione attraverso il layer dei NCs e D_D è la diffusività nell'ossido densificato durante la formazione dei NCs.
- $D_D \left(\frac{\partial C^-}{\partial x} \right)^-$ è il flusso proveniente dall'ossido più in superficie dei NCs

- $-k_c \cdot N \cdot A \cdot D_D \cdot C^-$ è il flusso perso a causa della cattura di P da parte dei NCs

L'eq. 5) è l'analogo della 4) ma per l'interfaccia tra il layer dei NCs e l'ossido profondo, quindi è composta da flussi analoghi. In entrambi i casi δx è il parametro di discretizzazione usato per ottenere una soluzione numerica.

Il sistema di equazioni differenziali viene quindi risolto numericamente utilizzando un codice programmato ad hoc. L'accuratezza e la stabilità dei risultati numerici sono assicurati nelle condizioni in cui $\delta x \leq 0.02$ nm e $dt \leq 36$ s.

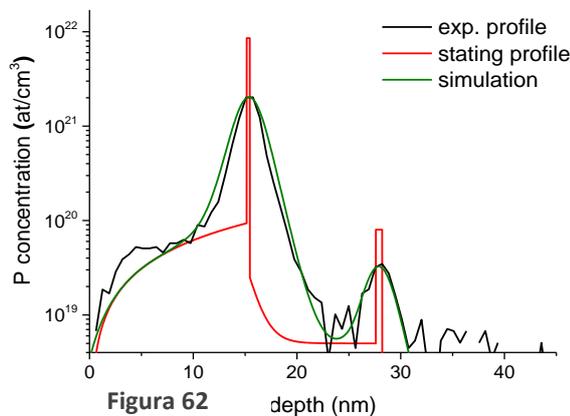
I parametri liberi che si vuole determinare tramite le simulazioni sono la diffusività nell'ossido densificato D_D , il coefficiente di cattura k_c e la rate di rilascio k_r . Attraverso la minimizzazione di una funzione χ^2 cumulativa viene ottimizzato un singolo set di questi parametri liberi valido per tutti i tempi di annealing.

Il coefficiente di diffusione di P non è costante ma dipende dalla matrice in cui è immerso. In questo caso si distinguono tre zone: l'ossido non densificato (ovvero il capping layer che va dalla superficie alla sorgente di P), quello densificato (ovvero l'ossido che va dalla sorgente all'interfaccia con il substrato e che dunque contiene la zona dei NCs) e il layer della sorgente. La diffusività è mantenuta costante all'interno dei due ossidi, mentre nel layer della sorgente essa ha un andamento particolare mirato a riprodurre efficacemente l'emissione di P da parte della sorgente. In particolare per riprodurre i profili di diffusione è necessario assumere valori di diffusività all'interno della sorgente di ordini di grandezza inferiori rispetto a quelli negli ossidi probabilmente a causa dell'alta concentrazione di P e alle caratteristiche chimiche del monolayer doping. In questo modo si viene a formare un gradiente che riproduce il flusso del drogante in uscita. Inoltre, poiché il picco relativo alla sorgente non si esaurisce completamente nel tempo, si assume che una frazione di P resti immobile (e quindi clusterizzata) durante il processo. Attraverso questi espedienti è dunque possibile riprodurre in modo fenomenologico le caratteristiche della sorgente.

Il valore di diffusività nell'ossido densificato (lo strato profondo) e non densificato (lo strato più superficiale) possono essere diversi tra loro in quanto il processo di densificazione modifica le caratteristiche del SiO_2 e quindi anche il meccanismo di diffusione del P. Tra questi due valori, il parametro più importante è il valore di diffusività nell'ossido densificato, in quanto è quello che regola lo scambio di P tra i NCs e la matrice circostante.

4.2 Procedura di simulazione

Il codice di simulazione ha lo scopo di ottenere informazioni riguardo il processo diffusivo del P dopo vari tempi di annealing basandosi sui profili SIMS del P calibrati secondo il protocollo già illustrato (sezione 3.5.1). Tuttavia, il profilo di partenza non è quello corrispondente al campione “As Deposited” (AD), ovvero quello misurato subito dopo la deposizione della sorgente, ma è un profilo ideale che viene costruito manualmente. Infatti il profilo AD misurato è il risultato della convoluzione tra il profilo reale e la risoluzione intrinseca dell’apparato strumentale, quindi la sorgente di P appare molto più larga di com’è in realtà. Se venisse usato questo profilo come profilo di partenza si darebbe al codice di simulazione un’informazione deformata della situazione iniziale all’interno del campione. È dunque necessario disporre di un profilo che rispecchi nel miglior modo possibile la configurazione iniziale, in modo da non compromettere lo studio dell’evoluzione temporale promossa dal trattamento termico. Questo profilo di partenza ideale è composto da un sottile picco la cui larghezza corrisponde a quella nominale della sorgente cui è stata aggiunta una



codice lineare verso la superficie e, se necessario, un'altra coda esponenziale verso la regione più profonda del campione. Inoltre in tutti i campioni con i NCs è stato aggiunto un secondo delta di P in modo rappresentare l'accumulo iniziale di P in corrispondenza del layer dei NCs. È possibile effettuare un check attraverso la convoluzione dello starting profile con la risoluzione del SIMS, in modo da verificare che il profilo di concentrazione ottenuto corrisponda esattamente al profilo AD misurato. In figura 62 viene mostrata questa procedura per il campione D4 a titolo di esempio.

Il codice richiede l'introduzione di alcuni parametri sperimentali tra cui la concentrazione di P del un pozzo ideale (C_0), posizionato alla distanza λ dall'interfaccia. I valori di questi parametri vengono determinati attraverso la simulazione del campione senza NCs, e verranno poi mantenuti costanti durante le simulazione degli altri campioni. Come già accennato nella sezione 3.2 è stato considerato solo il profilo a 4h del campione D0, con il quale sono stati stimati i valori di C_0 e λ .

4. Simulazioni

Altri parametri che è necessario fornire al codice sono l'area (A), il perimetro (p) e la densità areale (N) dei NCs, valori che nei lavori precedenti erano stati stimati dalle analisi EFTEM. Tuttavia nel caso dei campioni D2,D4,D6,D8 tale analisi non è stata effettuata e quindi i valori A e p sono stati calcolati assumendo il diametro nominale dei NCs, (basandosi su dati sperimentali ottenuti in precedenza dal gruppo del CNR-IMM di Agrate). N è invece stato ricavato in modo indiretto (a partire dai dati EFTEM precedenti relativi al NEV49 rif. *Perego-Nscale*) sulla base della seguente relazione:

$$N_x = N_{NEV49} \frac{d_{NEV49}^3}{d_x^3} \frac{t_{NEV49}}{t_x}$$

dove t è lo spessore nominale dello strato di SiO_x depositato per la formazione dei NCs (vedi tabella del capitolo 3).

I valori di A, p e N calcolati per i campioni in analisi sono riportati nella seguente tabella:

	Area (A) [nm ²]	Perimetro (p) [nm]	Densità areale (N) [cm ⁻²]
D8 – 8nm	50.27	25.13	2.94 x 10 ¹¹
D6 – 6nm	28.27	18.85	5.58 x 10 ¹¹
D4 – 4nm	12.57	12.57	1.46 x 10 ¹²
D2 – 2nm	3.14	6.28	7.54 x 10 ¹²

Tabella 8

Il codice consente di determinare l'evoluzione temporale simulando in progressione i profili di concentrazione a vari tempi. In questo modo si ottiene un valore ottimizzato sia per la diffusione in ossido densificato (uguale per tutti i tempi) sia per k_c e k_r. È invece possibile impostare un diverso valore di diffusività nell'ossido non densificato poiché esso evolve col passare del tempo. Purtroppo nel caso dei campioni D2,D4,D6,D8 non è stato possibile effettuare un'unica simulazione in sequenza temporale (ovvero simulando un tempo di annealing utilizzando come profilo di partenza quello misurato al tempo immediatamente inferiore) poiché, come già discusso in sezione 3.5.3, le concentrazioni in corrispondenza della sorgente e dei NCs seguono un andamento anomalo (fig. 61).

Siamo quindi stati costretti a simulare i profili singolarmente, tutti a partire dal campione AD. La determinazione dei parametri liberi non è quindi stata effettuata dal codice per mezzo della minimizzazione del χ^2 ma sono state fatte varie prove e si sono scelti i valori che simulavano tutti i profili al meglio. Come punto di partenza sono stati utilizzati i valori

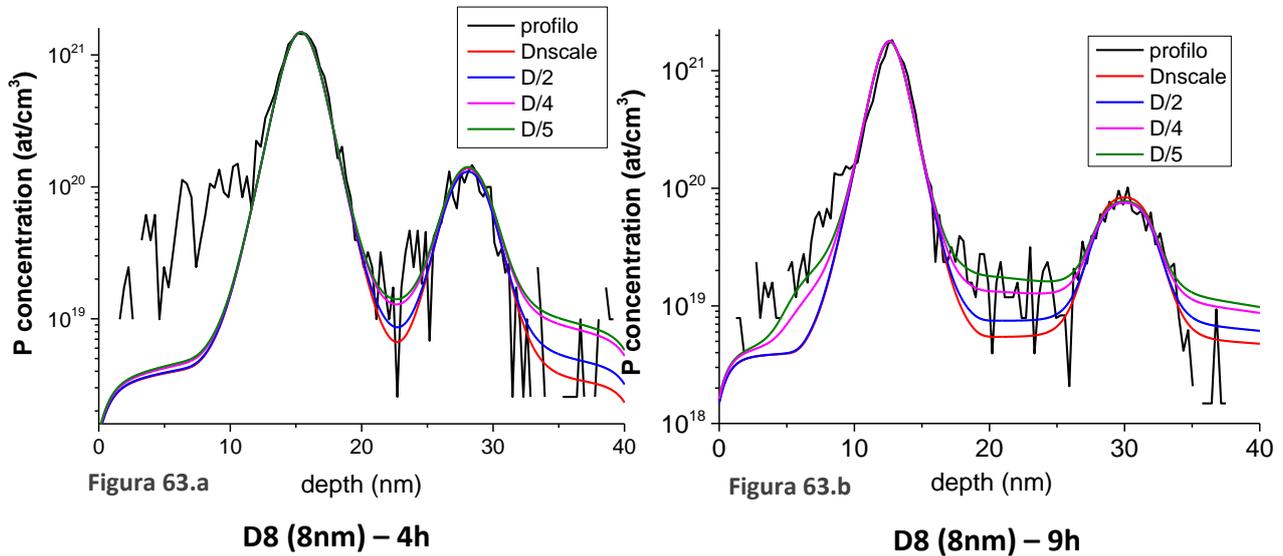
ricavati in precedenza (rif. *Perego-Nscale*, *Mastromatteo-JMC*) ma si è rivelato necessario modificare sia il coefficiente di rilascio sia i valori di diffusività nei due ossidi. La determinazione dei parametri è stata effettuata tenendo conto delle caratteristiche del sistema in analisi, in modo da ottenere dei valori fisicamente sensati. Innanzitutto bisogna considerare il fatto che l'ossido densificato è lo stesso in tutti i campioni e quindi anche la diffusività del P all'interno di esso deve essere la stessa per ogni taglia di NCs e per ogni tempo di annealing. Per quanto riguarda il coefficiente di diffusione del P nell'ossido non densificato, si ha che a priori esso è diverso da quello nell'ossido densificato. Tuttavia durante i trattamenti termici non si verifica solo la diffusione del P, ma anche la progressiva densificazione dell'ossido. Ciò comporta che il valore di D dipenderà dal tempo di annealing e in particolare nel caso dei trattamenti a 16 ore si avrà che l'ossido superficiale si è completamente densificato. Il valore di diffusività nell'ossido non densificato sarà dunque lo stesso per tutti i campioni dopo 4 ore o 9 ore di annealing mentre nel caso di 16 ore la diffusività sarà la stessa in entrambi gli ossidi. Un altro parametro libero da determinare è il coefficiente di rilascio del P da parte dei NCs: esso dipende dalla taglia delle nanostrutture e quindi si dovrà mantenere lo stesso valore di k_r per ogni profilo relativo a NCs con la stessa dimensione. Pertanto gli unici parametri che vengono effettivamente ottimizzati per ogni singolo profilo sono quelli relativi alla sorgente, in quanto abbiamo visto (fig.61) che essa si comporta in modo differente per ciascun campione.

Di seguito verranno illustrati i vari tentativi effettuati nella determinazione di ciascun parametro.

4.2.1 Determinazione di D_D (ossido densificato)

L'ossido densificato è lo stesso per tutti i campioni e quindi deve essere uguale anche il valore di diffusività del P all'interno di esso. Inoltre i campioni D0,...,D8 si differenziano dai campioni studiati nel *Perego-Nscale* e nel *Mastromatteo-JMC* solamente per la sorgente e dunque ci si aspetta che il valore di diffusività sia lo stesso, o perlomeno molto simile.

Sono state effettuate diverse prove e alla fine è stato scelto il valore di D_D che simula meglio tutti i profili indipendentemente dalla taglia dei NCs o dal tempo di annealing. A prova di ciò vengono di seguito riportati due profili rappresentativi.



È evidente in figura 63 che la simulazione effettuata con il valore di D_D relativo ai precedenti lavori (nel grafico: D_{nscale}) è troppo bassa rispetto al profilo sperimentale nella parte in mezzo ai due picchi. Le simulazioni migliorano man mano che D_D diminuisce.

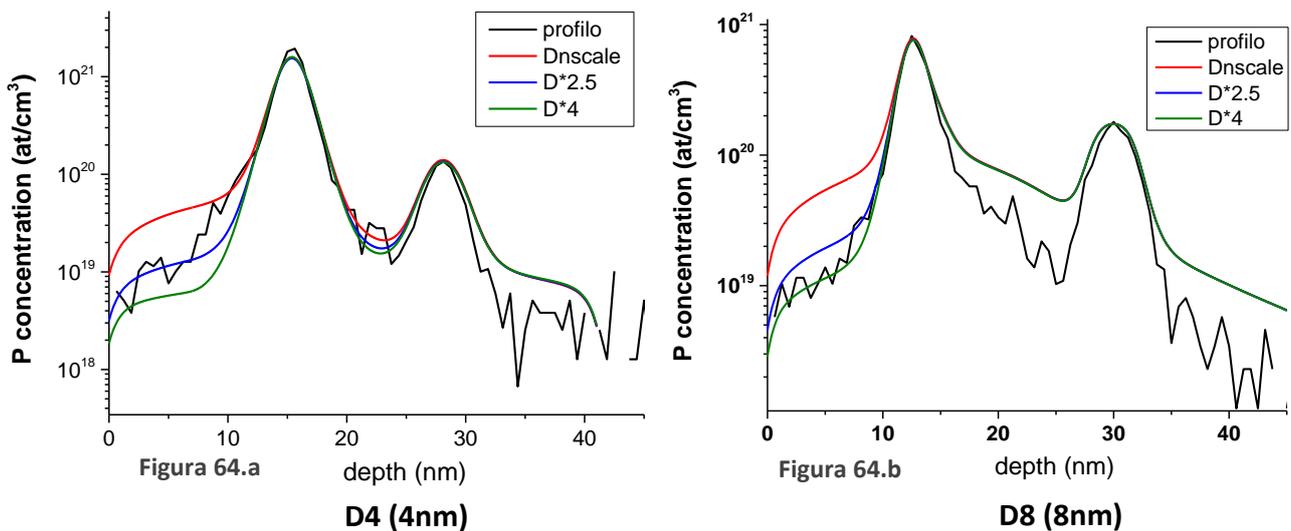
Nel complesso $D_D = D_{nscale}/4 = 1.12 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ pare essere il miglior compromesso che simula abbastanza bene tutti i profili.

4.2.2 Determinazione di D (ossido non densificato)

Come già detto i valori della diffusività del P nell'ossido non densificato dipendono dalla durata del trattamento termico effettuato. Verranno quindi discussi i valori di diffusività D per i campioni annilati per 4h e 9h, mentre per quelli a 16h si avrà $D=D_D$ che è già stato discusso in precedenza.

4.2.2.1 Trattamento termico a 4h

Anche in questo caso si è partiti dal corrispondente valore di D riportato nel *Mastromatteo-JMC* e si è cercato di variarlo in modo che venissero simulati bene tutti i profili relativi ai trattamenti termici a 4h. Vengono riportati due casi esemplificativi.



Si vede in entrambi i profili che la diffusività deve essere aumentata rispetto al valore ricavato in precedenza. Osservando fig. 64.a si direbbe che il valore ottimale per la diffusività sia $D = D_{nscale} * 2.5$, mentre la simulazione con $D = D_{nscale} * 4$ risulta essere troppo bassa rispetto al profilo sperimentale.

Osservando fig. 64.b si vede che nonostante la simulazione migliore sia quella con $D = D_{nscale} * 4$, anche il profilo con $D = D_{nscale} * 2.5$ riproduce abbastanza bene la coda superficiale del profilo sperimentale.

Perciò alla fine è stato scelto il valore $D = D_{nscale} * 2.5 = 2.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ poiché un valore più basso avrebbe dato nel campione D4 una simulazione troppo bassa rispetto al profilo sperimentale.

4.2.2.2 Trattamento termico a 9h

Nell'indagine precedente (rif. *Perego-Nscale, Mastromatteo-JMC*) non era stato effettuato il trattamento termico a 9h e quindi non si aveva a disposizione un valore diretto di D con cui confrontarsi. Il valore di riferimento è stato dunque ricavato in modo indiretto secondo

l'andamento previsto in precedenza. In seguito vengono riportate le prove delle simulazioni coi diversi valori di D per due profili a titolo di esempio.

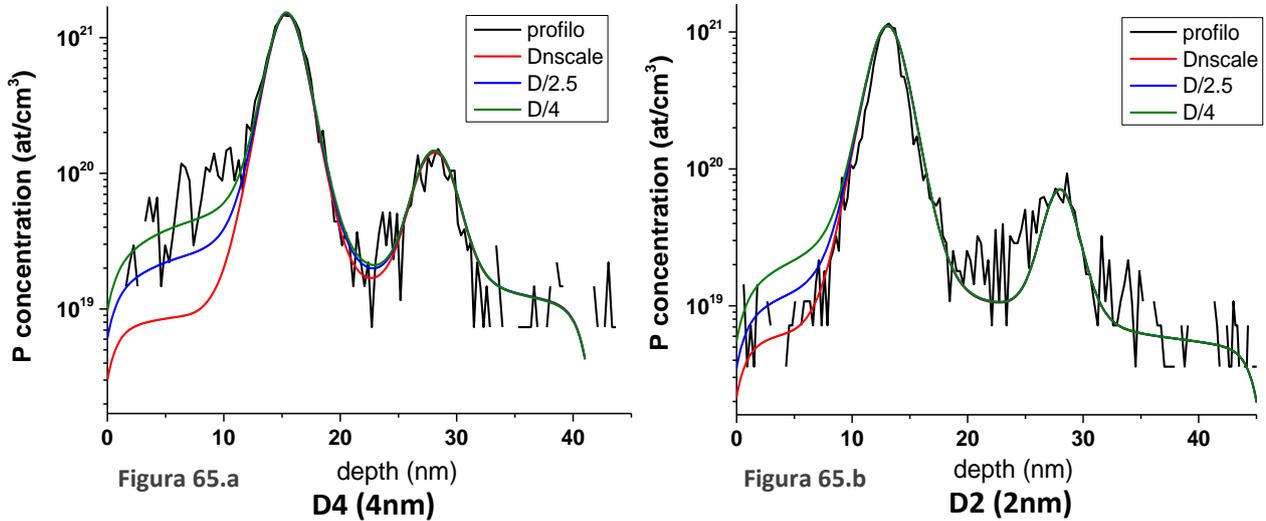


Fig. 65.a mostra che il profilo sperimentale sarebbe ben simulato nel caso $D = D_{\text{nscale}}/4$ ma in fig. 65.b questo stesso valore dà un profilo di simulazione con una coda superficiale troppo alta. Un buon compromesso sembra essere dato da $D = D_{\text{nscale}}/2.5 = 8.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Nel caso del profilo D6 (6nm) è stato tuttavia necessario utilizzare un valore ancora inferiore, ovvero $D = D_{\text{nscale}}/5 = 4.25 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$. La cosa non sorprende in quanto era già stato osservato (sezione 3.3) che i profili annilati di questo campione presentano una coda insolita nell'ossido non densificato probabilmente a causa di un errore in fase di deposizione. È dunque possibile che il valore di diffusività in questa zona sia diverso rispetto a quello degli altri campioni.

Ricapitolando, i valori di diffusività nell'ossido non densificato sono:

Durata del trattamento termico	Diffusività nell'ossido non densificato (cm^2/s)
4h	2.5×10^{-16}
9h	8.5×10^{-17}
16h	1.12×10^{-16}

Tabella 9

I valori di diffusività ottenuti verranno discussi e confrontati con quelli ricavati in precedenza nel capitolo 6.

4.2.3 Determinazione di k_r

Il coefficiente di rilascio del P da parte dei nanocristalli è un parametro di cruciale importanza in quanto permette di indagare l'energia di legame del P con i NCs al variare delle loro dimensioni. L'obiettivo è quindi quello di determinare un valore di k_r per ogni taglia dei NCs che simuli bene i profili corrispondenti a tutti i tempi di annealing in modo da studiare il suo andamento in funzione della dimensione delle nanostrutture.

Il fenomeno di rilascio del P si manifesta nei profili di concentrazione attraverso un allargamento delle code laterali del picco in corrispondenza dei NCs e con l'aumento di concentrazione media nella zona tra i NCs e l'interfaccia con il substrato. In figura 66 a), b), c), d) vengono riportati i valori medi in questa zona in funzione del tempo di annealing rispettivamente per i campioni D2 (2nm), D4 (4nm), D6 (6nm) e D8 (8nm). L'errore è stato stimato tenendo conto del numero dei conteggi in questa zona.

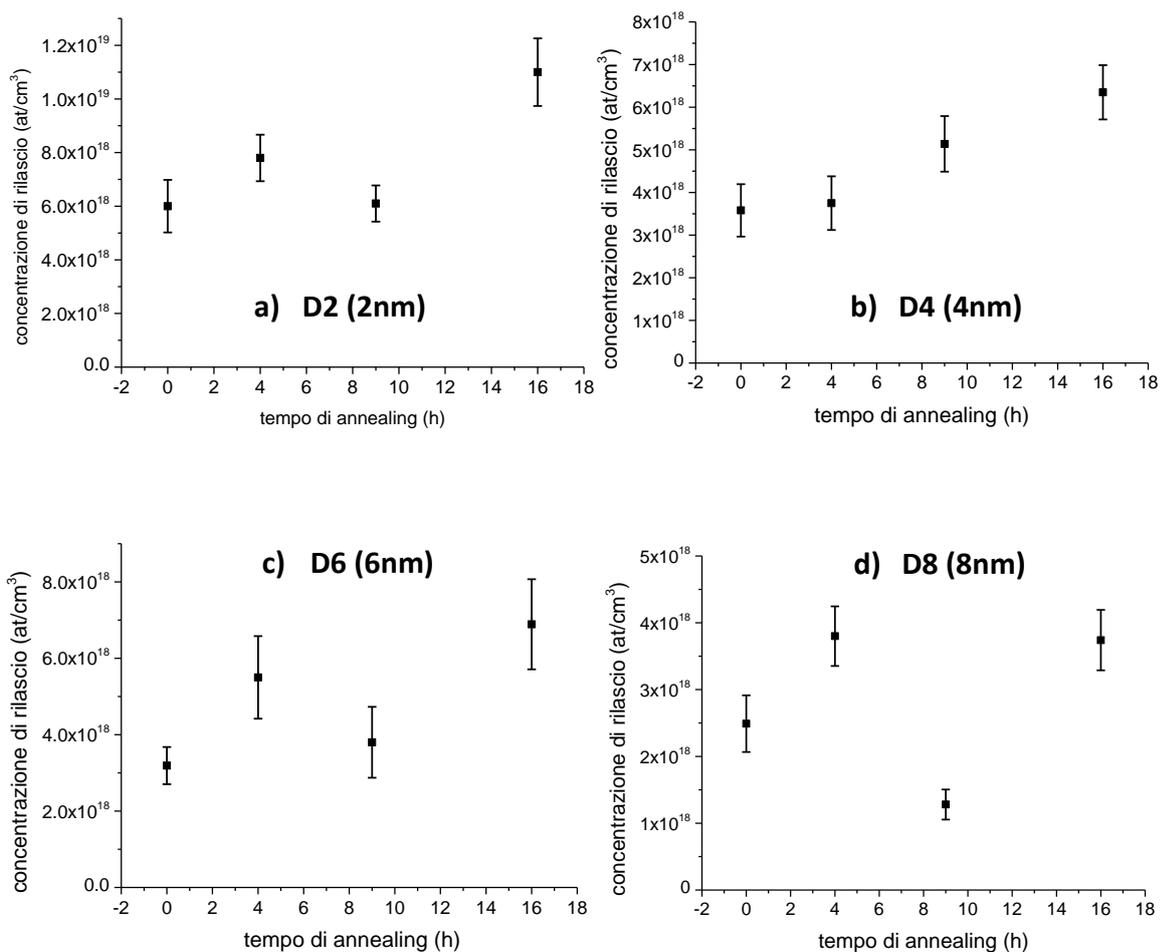


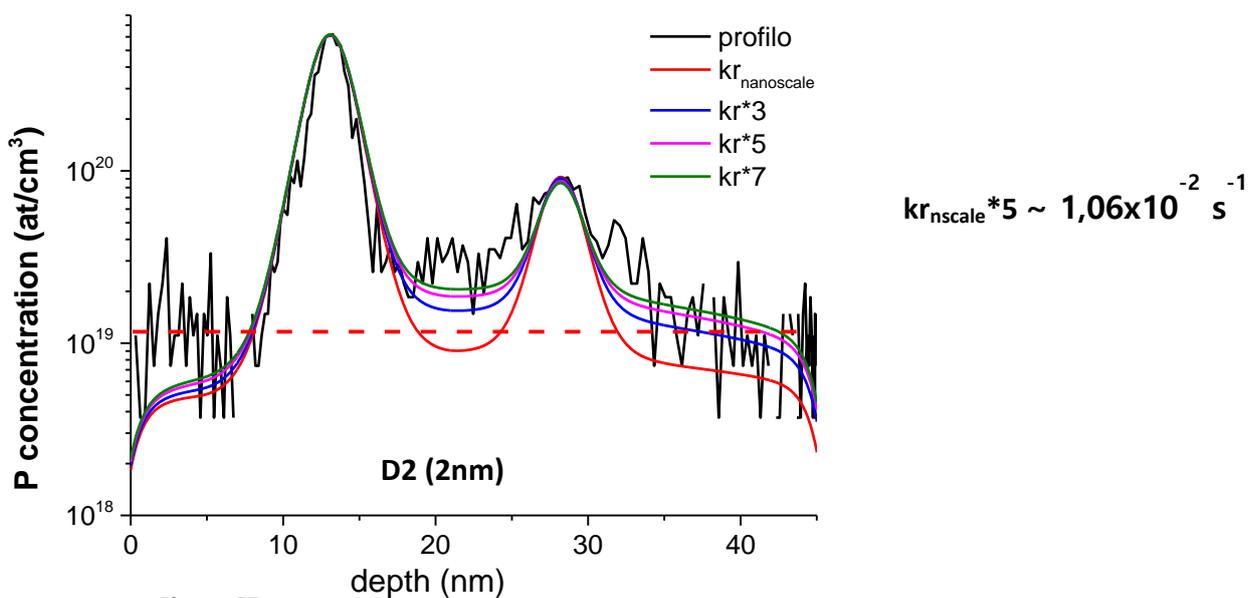
Figura 66

4. Simulazioni

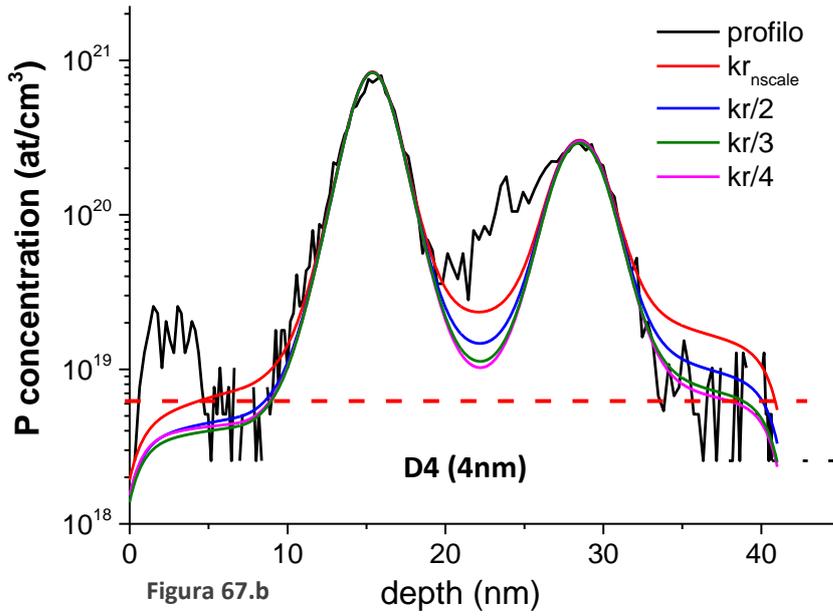
Si vede che in tutti i campioni si ha un andamento crescente del livello di concentrazione medio di P nella zona oltre i NCs, ma che, ad eccezione del D4 (4nm), il valore a 9h è più basso rispetto agli altri. Osservando i profili corrispondenti si nota che nella zona tra i NCs e il substrato di Si si hanno pochissimi conteggi e quindi è molto difficile riuscire a stabilire con esattezza un livello medio. Il fatto che ciò accada sistematicamente per i campioni a 9h, che sono stati misurati in condizioni diverse dagli altri e probabilmente non ottimizzate, suggerisce che questo fatto sia dovuto ad un errore sistematico.

Da questi grafici si evince quindi che il flusso di rilascio diventa più evidente man mano che passa il tempo e quindi nella determinazione del valore di k_r verranno principalmente considerati i profili corrispondenti ai trattamenti termici di 16h. Anche in questo caso sono state effettuate varie simulazioni con diversi valori di k_r , a partire da quello ricavato in precedenza (rif. *Perego-Nscale*). Si è scelto come miglior simulazione del profilo a 16h quella per cui è minimo lo scarto quadratico medio tra il profilo sperimentale e la simulazione nella zona tra NCs e interfaccia col substrato.

Vengono riportate di seguito le varie prove di k_r per i profili a 16h e il valore scelto per ogni taglia. La retta rossa tratteggiata corrisponde al valor medio di concentrazione nella zona tra i NCs e interfaccia col substrato.

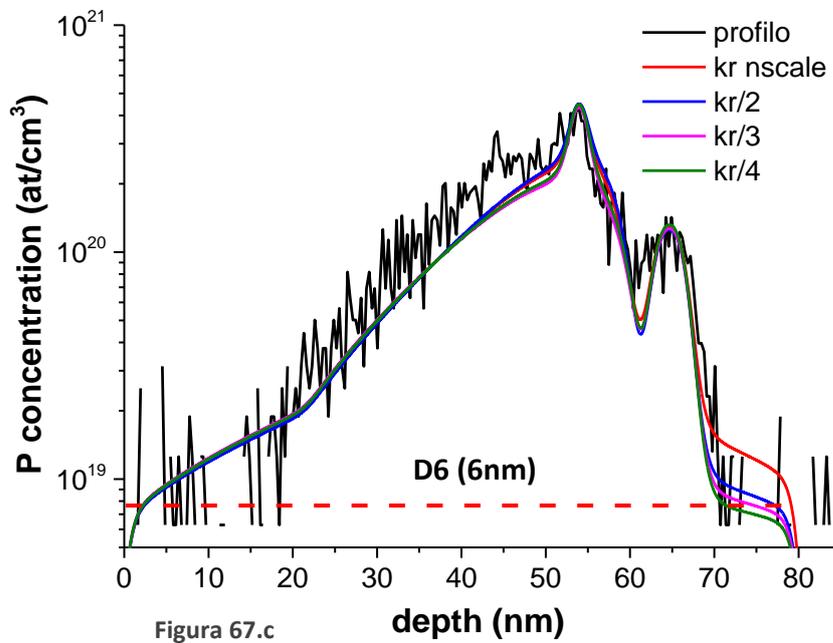


4. Simulazioni



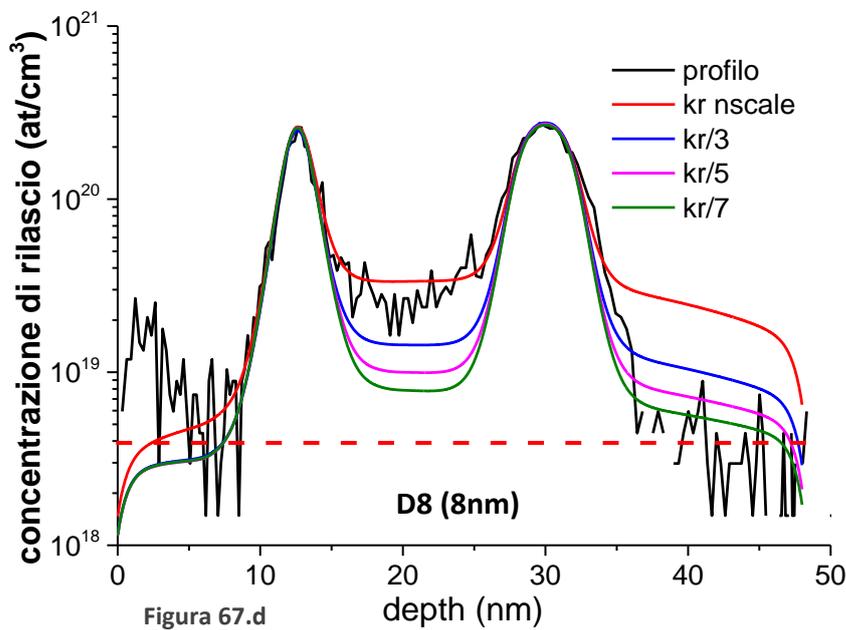
$$kr_{nscale}/3 \sim 7,10 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Figura 67.b



$$kr_{nscale}/2 \sim 1,06 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Figura 67.c



$$kr_{nscale}/7 \sim 3,04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Figura 67.d

4.3 Profili simulati

Vengono ora riportate le simulazioni per ogni tempo di annealing in ordine di taglia crescente eseguite con la procedura descritta nei paragrafi precedenti. In ognuna di esse è presente anche il profilo As Deposited (ovvero antecedente ai trattamenti termici) e l'andamento della diffusività in funzione della profondità, in modo da poterne distinguere chiaramente il valore nelle zone di ossido non densificato/sorgente/ossido densificato.

4.3.1 D0 (0nm)

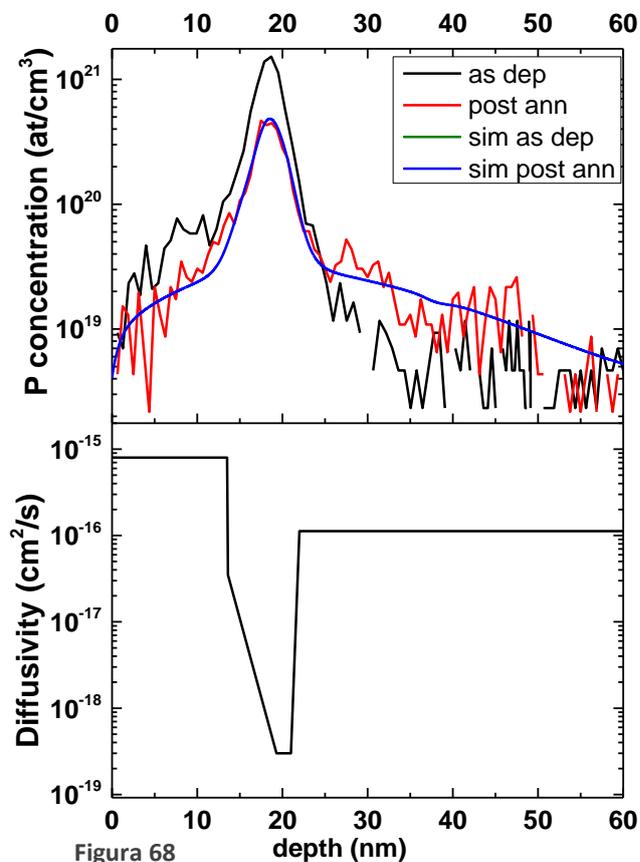


Figura 68

Il campione D0 è l'unico senza NCs. In sezione 3.2 era già stato mostrato come questo campione abbia probabilmente subito un degrado dovuto all'invecchiamento in quanto il profilo ToF-SIMS a seguito di un trattamento termico di 16h è esattamente uguale al profilo AD. È stato quindi simulato solamente il profilo sottoposto a 4h di annealing.

Nei lavori precedenti (rif. *Perego-Nscale, Matromatteo-JMC*) i valori di diffusività del campione senza NCs erano diversi rispetto a quello con i NCs. In questo caso ciò vale solo per l'ossido non densificato,

mentre nell'ossido densificato il valore di diffusività è lo stesso che negli altri campioni, ovvero:

$$D_D = D_{\text{nscale}}/4 = 1.12 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D = D_{\text{nscale}} * 8 = 8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$$

4.3.1 D2 (2nm)

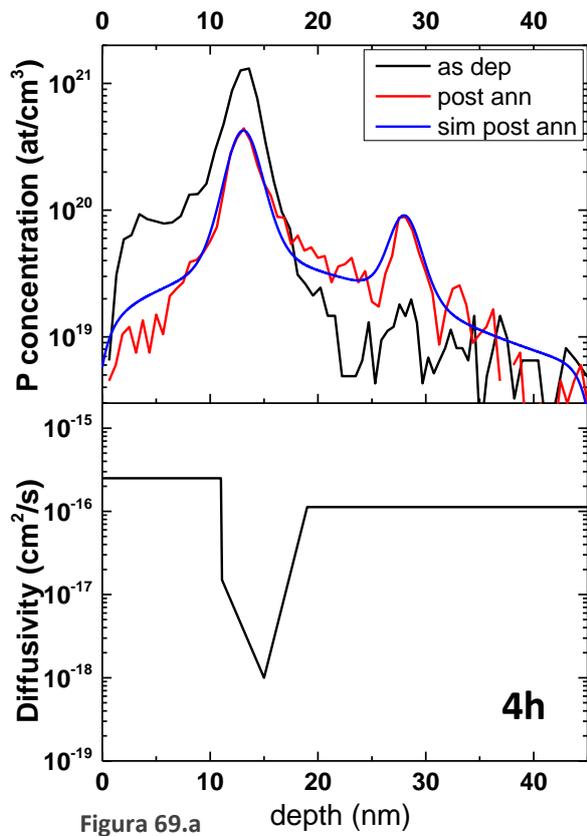


Figura 69.a

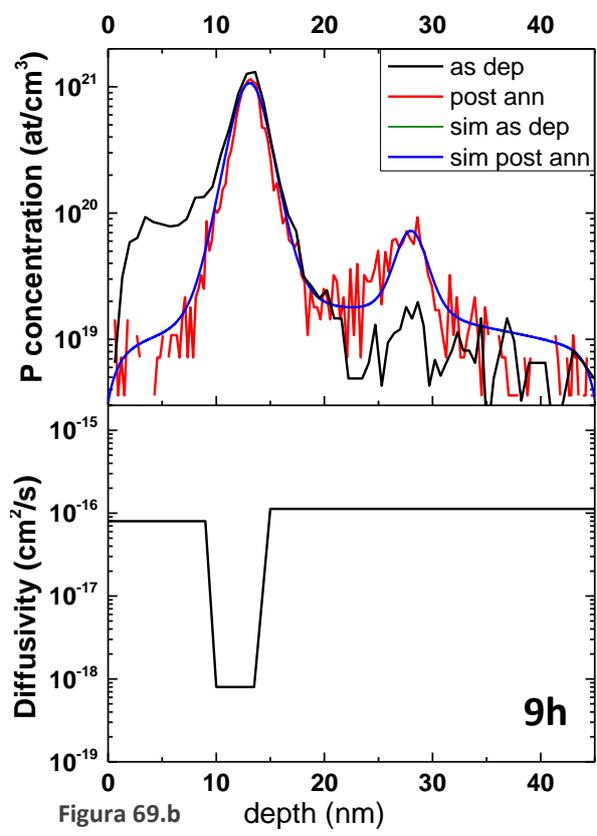


Figura 69.b

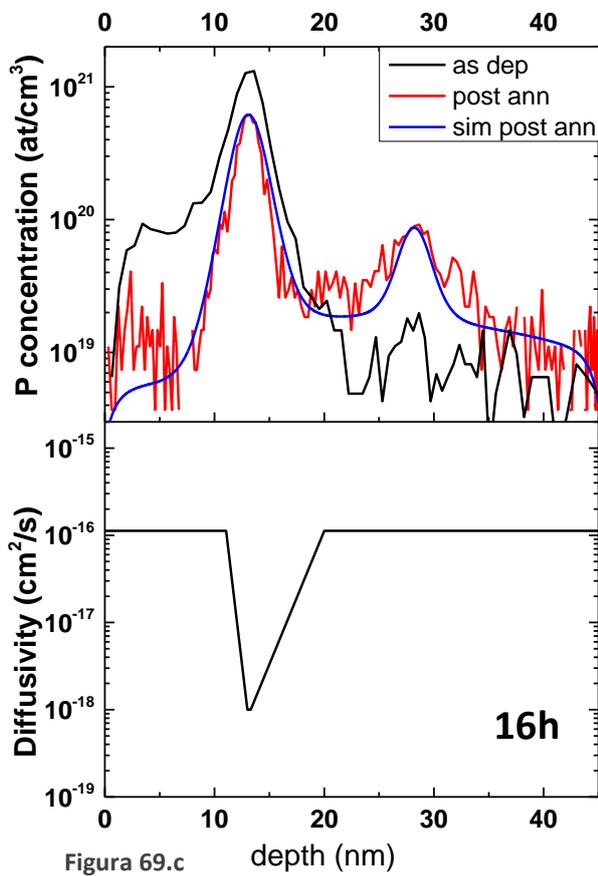


Figura 69.c

4.3.2 D4 (4nm)

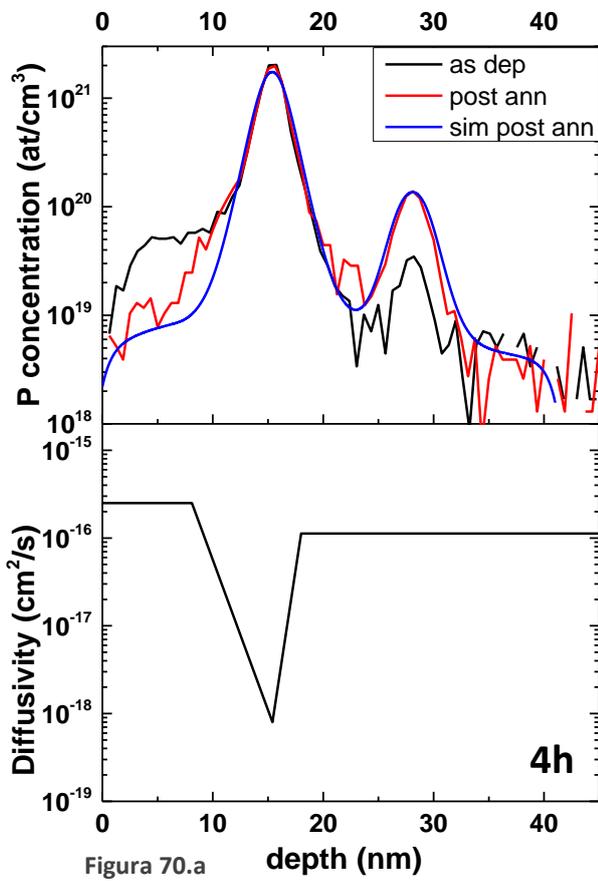


Figura 70.a

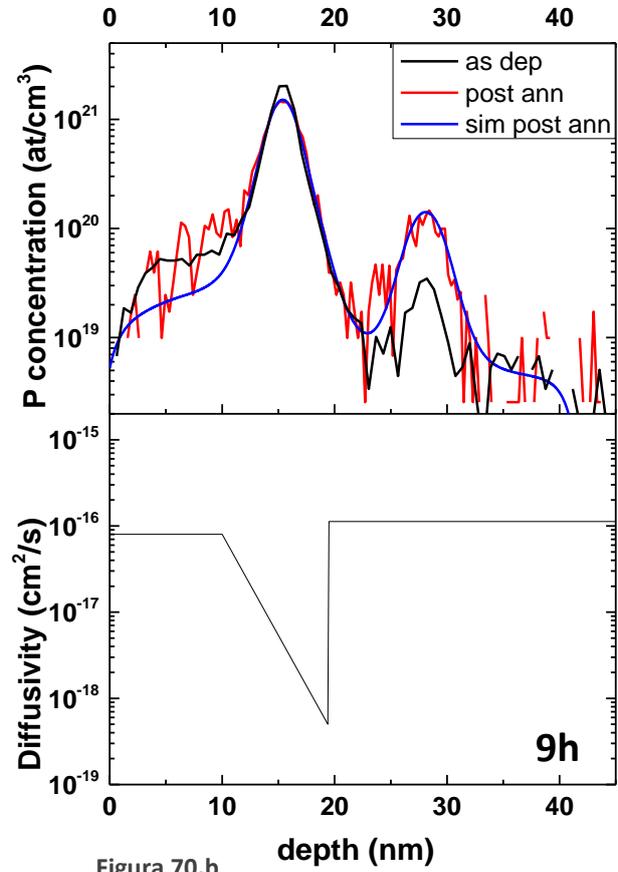


Figura 70.b

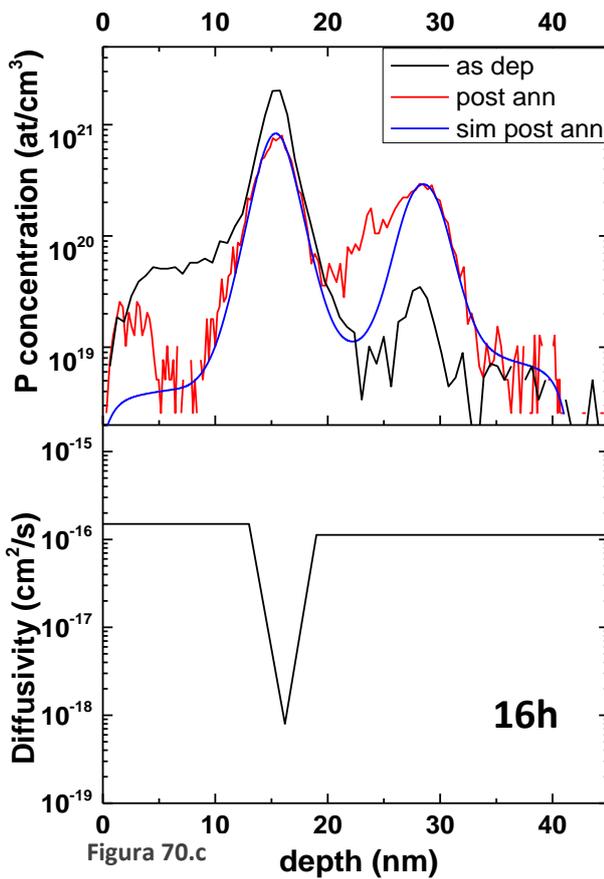


Figura 70.c

4.3.3 D6 (6nm)

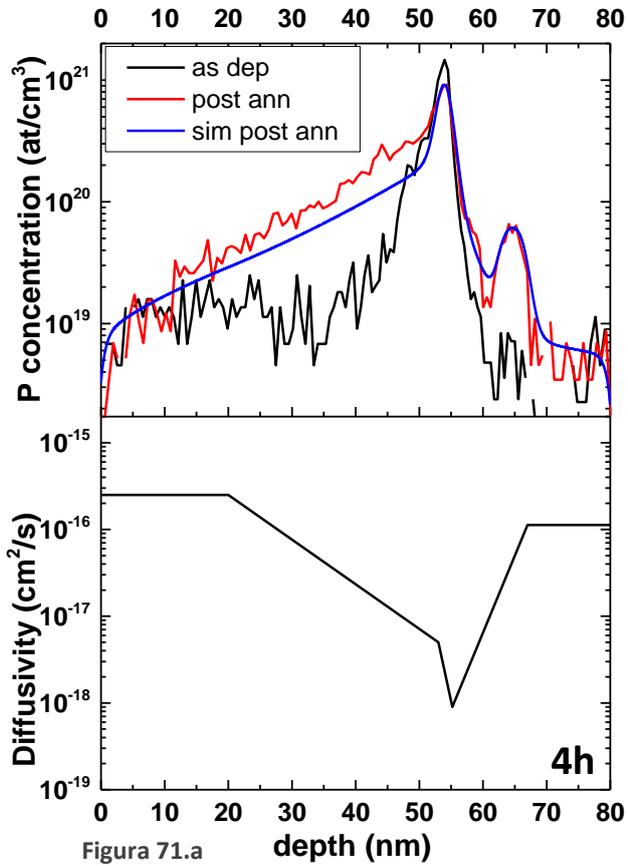


Figura 71.a

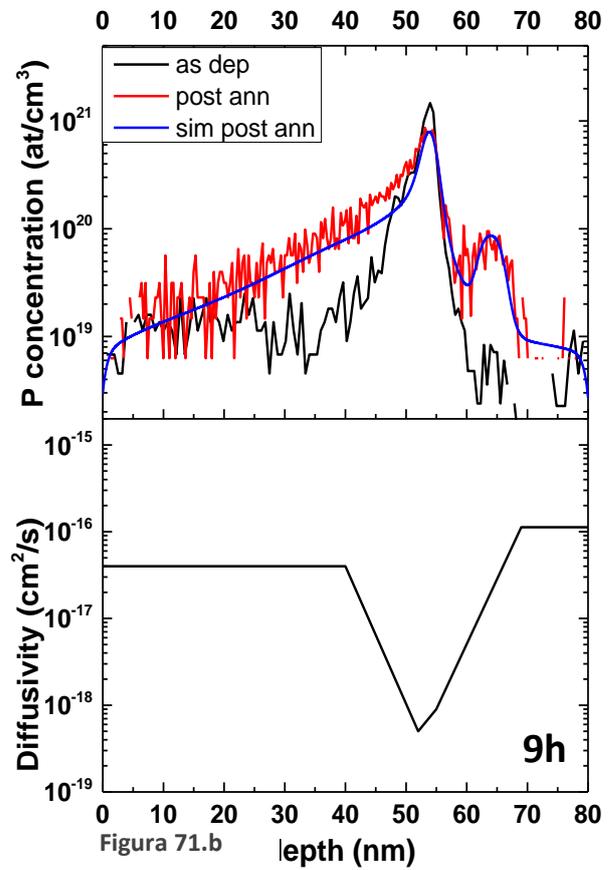


Figura 71.b

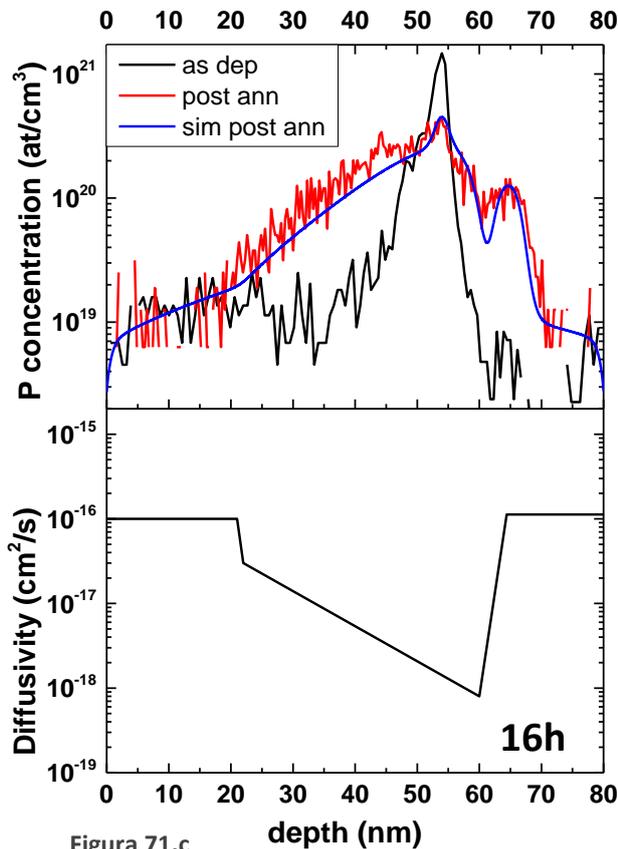
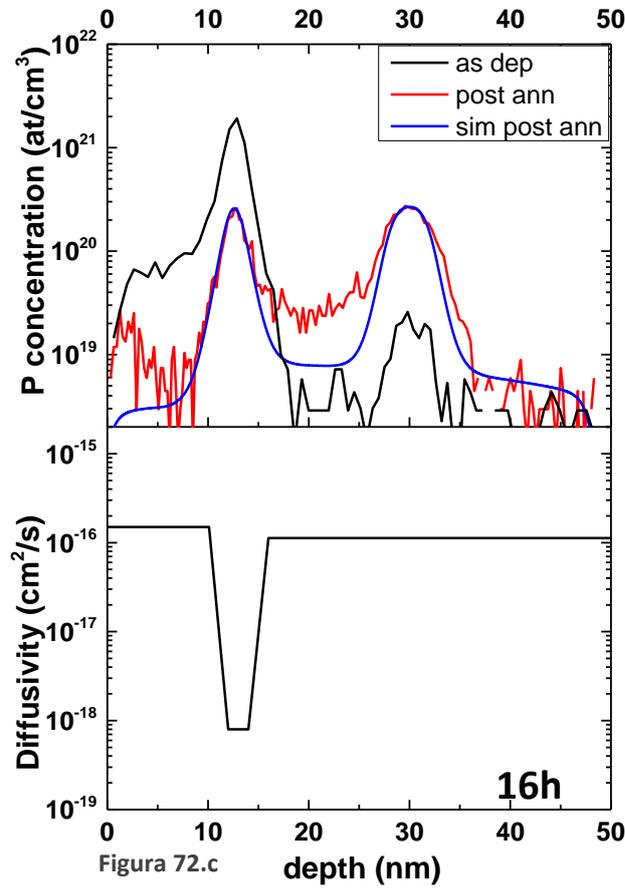
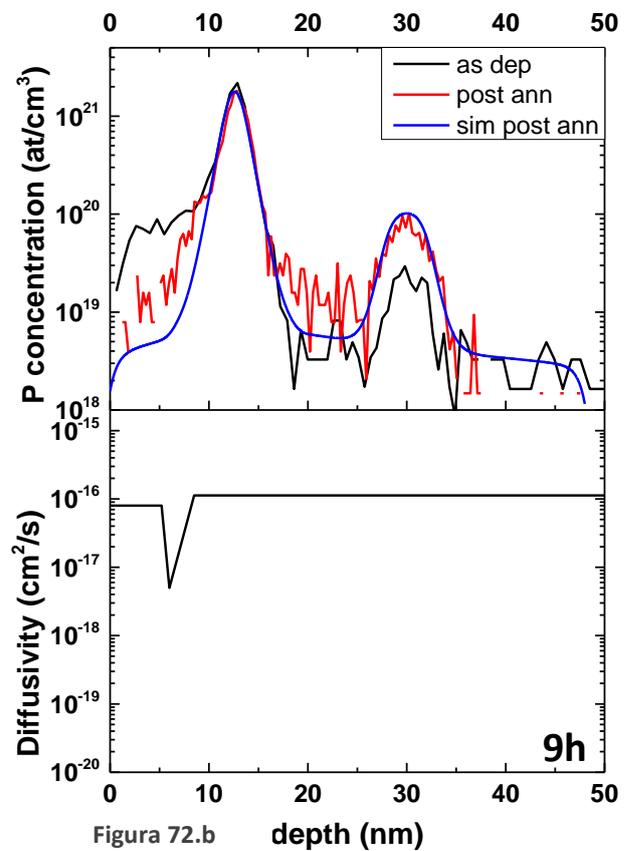
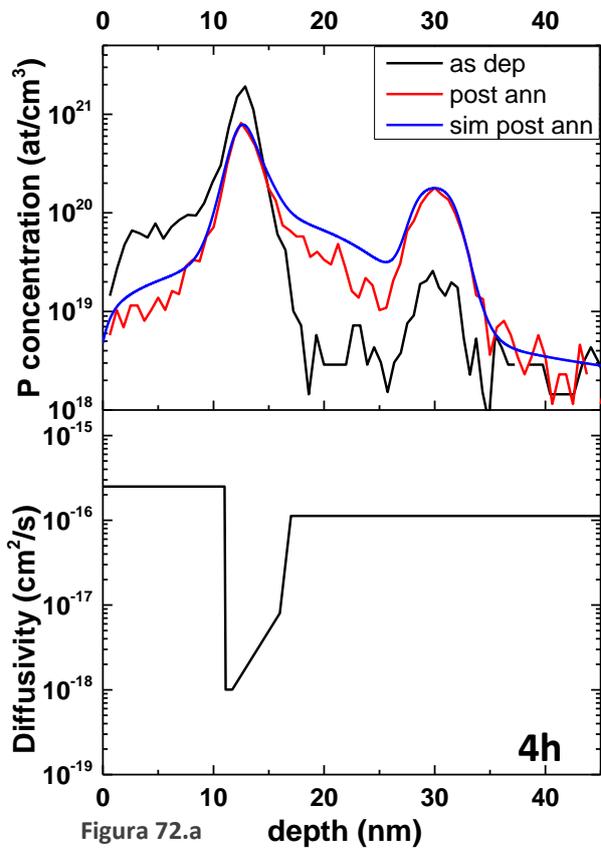


Figura 71.c

È già stato anticipato che l'anomalia di questo campione in seguito ai trattamenti termici è probabilmente dovuto a un errore in fase di deposizione dell'ossido non densificato. Pertanto le informazioni che si traggono da questo campione non sono affidabili nella zona dell'ossido non densificato ma è evidente che per riuscire a simulare bene la coda superficiale si sia dovuto ipotizzare una zona molto ampia in cui la diffusività è inferiore rispetto a quella negli ossidi.

4.3.4 D8 (8nm)



5. Analisi XAFS

Come già anticipato, le analisi XAFS sono state svolte presso il Sincrotrone SOLEIL di Parigi e io ho potuto partecipare personalmente alla presa dati. Le analisi sono state svolte presso la beamline SIRIUS in quanto ritenuta la più adatta alle nostre esigenze. L'obiettivo è quello di determinare la posizione reticolare e le proprietà elettroniche del P incorporato all'interno dei NCs di Si attraverso l'analisi dello spettro XANES (2100-2200 eV) del P K-edge (2145 eV) in condizione di incidenza radente. Inoltre si vuole andare a misurare il numero di coordinazione e la lunghezza del legame tra P e atomi primi vicini attraverso degli scan ReflEXAFS (2200-2600 eV).

Per misurare i nostri campioni non è stato possibile utilizzare la configurazione XANES convenzionale a causa del grande segnale di rumore dovuto alla vicinanza del K-edge del P con quello del Si (le linee K-alfa corrispondenti sono distanti circa 300 eV). Infatti il Si contenuto nei NCs e nel substrato di SiO₂ dà un forte segnale di fondo coprendo le misure del K-edge del P. Per superare il problema, anche le misure XANES sono state effettuate con il setup sperimentale delle misure ReflEXAFS, ovvero con un angolo di incidenza radente, vicino a quello della riflessione totale. In questo modo è possibile concentrare la penetrazione dei raggi X qualche nm al di sotto della superficie, presumibilmente dove si trova il P incorporato dai NCs, ottimizzando il rapporto segnale/rumore.

5.1 Descrizione della beamline

La beamline SIRIUS lavora al meglio nel range di energia compreso tra 1.4 e 11 keV e permette di effettuare studi strutturali di interfacce *soft* (ad esempio interfaccia aria/acqua, film organici auto-assemblati, interfacce di cristalli liquidi, ...) e di nanostrutture semiconduttive o magnetiche (ad esempio quantum wells e quantum dots, materiali III-V per optoelettronica e il fotovoltaico, ...). Questa beamline è ottimizzata per la diffrazione (GIXD), lo scattering (GISAXS) e la fluorescenza in condizioni di incidenza radente ma anche per scattering anomali o risonanti agli edge di assorbimento di elementi interessanti sia per le materia *soft* (Ca, Cl, Cd,...), sia per il magnetismo (L-, M- edge di elementi 4d-5d, K-edge di 3d) che per i semiconduttori (K-edge del P, Si e L-edge di In, Sb).

Per poter effettuare le analisi precedentemente menzionate, è necessario un fascio di raggi X molto intenso che abbia dimensione e divergenza minime sia in direzione orizzontale che

verticale. Queste caratteristiche vengono ottenute per mezzo di una catena strumentale complessa, che viene mostrata in figura 73.

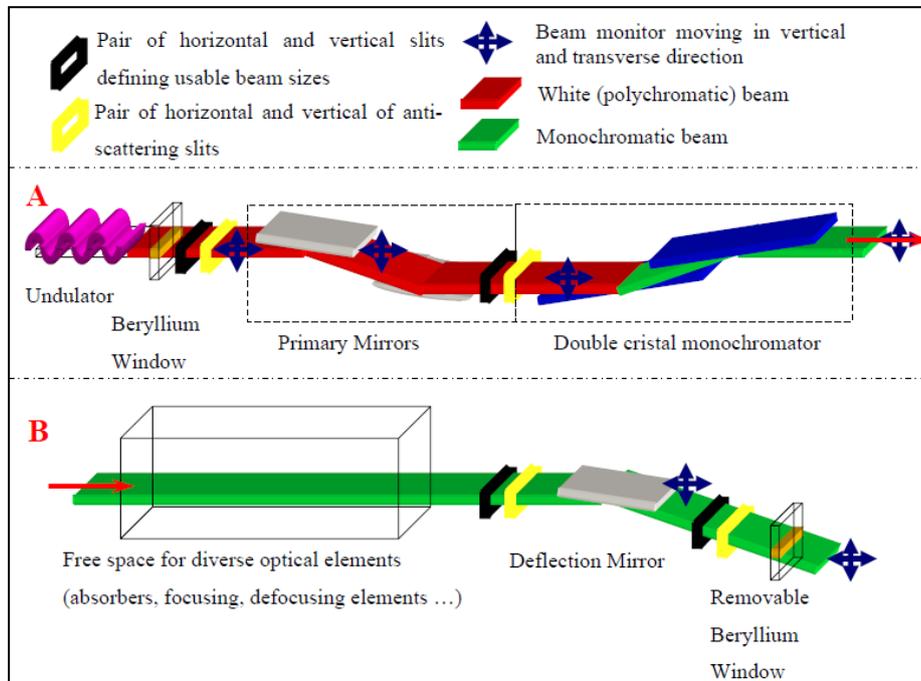


Figura 73

Come si vede dallo schema si utilizza una sorgente ondulatoria a small gap. In particolare è stato scelto un onduttore U26-type perché rappresenta il miglior compromesso tra le “basse” e “alte” energie utilizzate e inoltre permette di variare la polarizzazione del fascio di raggi X da orizzontale a circolare o verticale.

Le dimensioni del fascio vengono poi regolate attraverso un primo paio di slit verticali e orizzontali, oltre le quali si trovano gli specchi primari. Questi hanno lo scopo di limitare il potere incidente a valle del monocromatore ottico e di eliminare tutte le armoniche più alte che vengono emanate dalla sorgente ondulatoria. Inoltre il secondo specchio, essendo ruotabile, fornisce la focalizzazione necessaria per ridurre l’impronta del fascio incidente sulla superficie orizzontale negli esperimenti di incidenza radente.

Dopo aver attraversato un ulteriore paio di slit, il fascio entra nel monocromatore a due cristalli di riflessione (two-reflection crystal monochromator) il quale permette di ottenere in uscita un fascio stabile.

La beamline recentemente dispone anche di un particolare monocromatore formato da due reticoli artificiali che sostituiscono il doppio cristallo. Questo reticolo permetterebbe di ottenere alta intensità e stabilità proprio alle energie di nostro interesse attorno alla soglia del

P (2.1 keV). In realtà all'inizio delle misure tale reticolo si è guastato e i dati sono stati raccolti con il monocromatore cristallino che, per ottenere basse energie, deve lavorare ad alti angoli di incidenza (legge di Bragg) con minore stabilità e riproducibilità.

Infine il fascio viene indirizzato sul campione attraverso uno specchio di deflessione, il quale regola l'angolo di incidenza radente.

Il campione si trova in una camera ad alto vuoto in acciaio ed è sostenuto da un porta campioni mobile lungo tre direzioni x,y,z e ruotabile attorno un asse perpendicolare alla direzione di incidenza del fascio (fig. ())

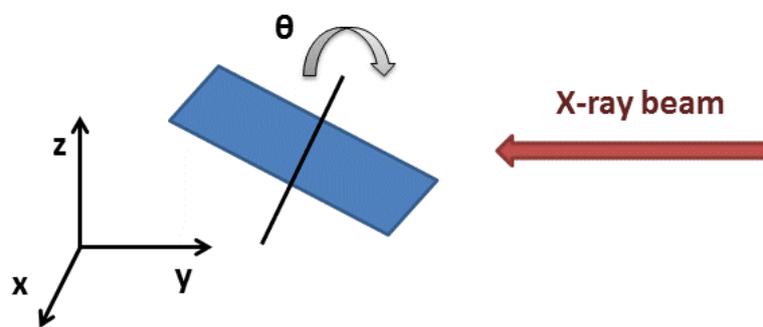


Figura 74

I detector che vengono utilizzati nell'acquisizione dei dati sono più d'uno, in particolare, oltre ai detector di punto usuali (come ad esempio scintillatori NaI e tubi fotomoltiplicatori, fotodiodi, ...) la beamline è fornita di un detector unidimensionale a rumore molto basso (<1 fotone/secondo) riempito di gas e montato verticalmente, 1024 canali in 150 mm e un detector bidimensionale con camera CCD, 10×10 cm², 1024×1024 pixels, acquisizione veloce (0.1 s), alta sensibilità, basso rumore (<1 pt/pixel/Hr).

Nel nostro caso per la misura di fluorescenza abbiamo usato un *multidetector fluorescence Si drift*, inclinato di 45° rispetto al campione, con grande area superficiale, sensibile all'energia, con una risoluzione migliore di 100 eV. Inoltre per la misura del fascio trasmesso/riflesso abbiamo usato un fotodiodo munito di attenuatori e fenditure regolabili. Alla soglia del P attorno a 2.1 keV il flusso di fotoni è stato stimato di circa 10^{13} fotoni /sec sul campione.

5.2 Acquisizione dei dati

Sono stati analizzati due campioni: un campione di MoO_3 privo di P con il quale stimare l'eventuale fondo dovuto al portacampioni o alla camera, e il campione D4-9h a seguito del trattamento di etching.

Inizialmente è stato necessario allineare il campione D4-9h con il fascio. Per eseguire questa operazione abbiamo utilizzato i segnali di trasmissione e di riflessione (vedi figura 40) effettuando degli scan nelle tre direzioni. Questi forniscono un'indicazione riguardo la posizione del campione e permettono quindi di ricavare le coordinate ottimali affinché il campione sia perfettamente centrato rispetto al fascio. Infine abbiamo effettuato un ultimo scan variando l'angolo di inclinazione e registrando l'intensità del fascio trasmessa oltre il campione tramite il detector in trasmissione (fig. 40) e il segnale di fluorescenza. Come si nota in figura 75 il segnale trasmesso ha un massimo all'angolo di rotazione pari a 0.6° che corrisponde alla situazione in cui la superficie del campione è parallela al fascio. Per angoli inferiori il segnale è tagliato dal bordo del campione verso il fascio, mentre oltre tale angolo il fascio è intercettato dal bordo opposto.

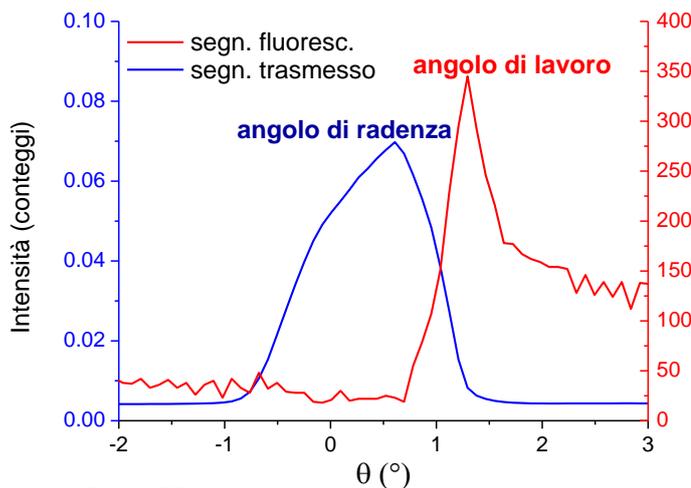


Figura 75

Dall'angolo di radenza in poi inizia ad apparire il segnale di fluorescenza. L'angolo inizialmente scelto per le misure è sul massimo di tale segnale a circa 0.6 gradi dall'angolo di radenza. (fig. 75). Una volta definiti posizione e inclinazione del campione, è stato possibile iniziare l'acquisizione dei dati.

Per ciascun campione è stato misurato lo spettro di fluorescenza in modo da ricavare l'andamento del coefficiente di assorbimento μ in funzione dell'energia. Gli spettri sono poi stati normalizzati in base al tempo di acquisizione. Purtroppo, a causa dell'instabilità del fascio, è stato necessario limitare la presa dati alla regione vicino alla soglia che corrisponde al regime XANES (2100-2200 eV) e non è stato possibile effettuare le misurazioni ReflEXAFS (2200-2600 eV).

Innanzitutto è stato misurato il campione D4-9h a seguito del trattamento di etching e per verificare la presenza di eventuali fondi di misura si è anche misurato un campione privo di P. Nel nostro caso è stato utilizzato un campione di MoO_3 , ma sarebbe andato bene qualsiasi altro campione senza contaminazione di P. Anche tale campione è stato misurato a 0.6° sopra l'angolo di radenza. Gli spettri di $\mu(E)$ normalizzati vengono riportati in figura 76.

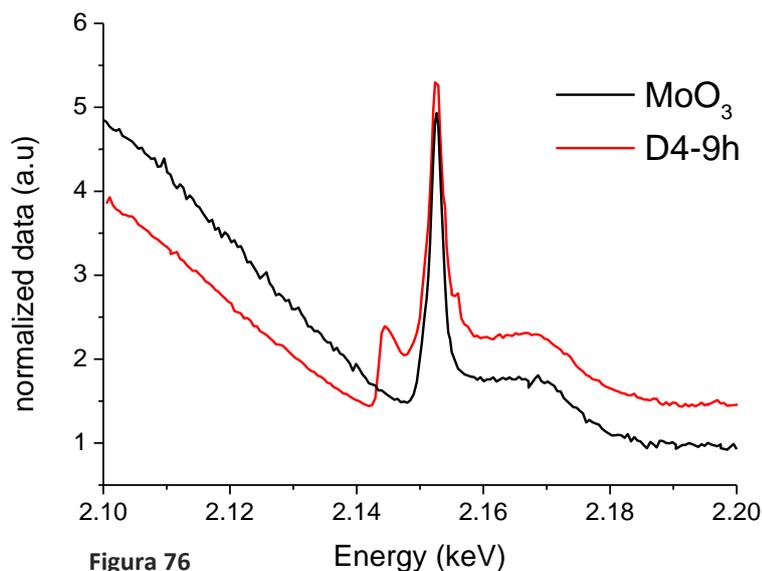


Figura 76

5.3 Discussione del profilo di $\mu(E)$

Osservando figura 76 si vede che il fondo fornisce un segnale molto significativo che va ad influire in modo importante sullo spettro del campione coprendolo in gran parte. Inizialmente abbiamo ipotizzato che questo fondo fosse dovuto al portacampioni, il quale essendo fatto di acciaio conteneva una dose non trascurabile di P. Abbiamo quindi effettuato un tentativo di schermaggio del portacampioni mediante un materiale completamente privo di P ma il segnale di fondo ottenuto era esattamente lo stesso. Pertanto abbiamo concluso che questo segnale provenga dalla camera, essendo anch'essa composta di acciaio. L'ipotesi più probabile è che il fascio riflesso dal campione, la cui intensità è aumentata dall'angolo di incidenza radente prossimo alla riflessione totale, colpisca la camera che genera la fluorescenza di fondo registrata sul campione.

In fig. 77 viene riportato uno spettro di fluorescenza con energia del fascio di 2.5 keV relativo al campione D4-9h in cui si possono individuare 5 picchi. Da sinistra a destra si riconoscono i picchi relativi a Al, Si, P, S e scattering elastico. Come si vede, l'intensità dei

picchi di Al e S è anche maggiore di quella del P e questo conferma la presenza di un forte segnale di contaminazione da parte della camera. Gli elementi registrati sono tipici elementi in traccia dell'acciaio utilizzato per la costruzione della camera. Il problema è che la quantità di elementi in traccia all'interno di un materiale massivo generano un segnale paragonabile al P presente solo all'estrema superficie del nostro campione. Nonostante i numerosi tentativi di riallineamento non siamo riusciti a posizionare il campione o il detector in maniera tale da non vedere i picchi di Al e S, e dunque di eliminare il segnale indesiderato.

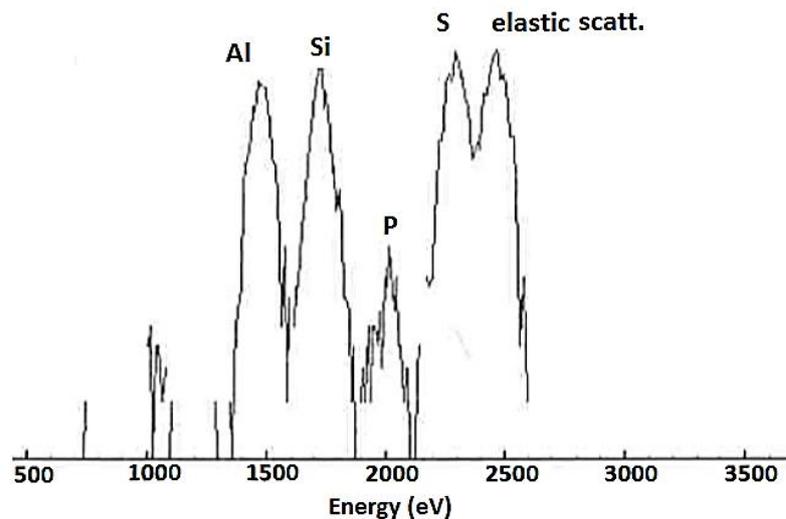


Figura 77

Osservando fig. 76 si vede che nella parte iniziale dello spettro di $\mu(E)$ è presente una zona di discesa molto ripida: questa è dovuta al segnale di scattering elastico. La componente di scattering elastico dal campione segue per definizione l'energia del fascio incidente. Prima della soglia la fluorescenza del P e l'elastico sono sovrapposti. Man mano che si alza l'energia il segnale elastico aumenta in energia mentre il segnale di fluorescenza è fisso essendo dovuto alla transizione tra stati atomici. Il segnale riportato nello spettro di fluorescenza è l'integrale nella finestra del P che quindi risulta sempre meno contaminato dal segnale elastico man mano che si alza l'energia provocando l'andamento decrescente. Una volta superata la soglia il segnale di fluorescenza "ritarda" rispetto all'elastico e quindi i due picchi risultano essere ben separati pertanto oltre la soglia del P lo scattering elastico non va ad influire sullo spettro di $\mu(E)$.

Dallo spettro in figura 76 è inoltre possibile notare che nonostante il fondo copra quasi interamente il segnale del P proveniente dai NCs, si distingue chiaramente un picchetto all'energia di 2143.9 eV che differenzia i due profili. Questo picco ci indica che se la misura

fosse stata effettuata in una camera priva di P o opportunamente schermata, si sarebbe potuto vedere il profilo di $\mu(E)$ corrispondente al P all'interno dei NCs.

È comunque possibile confrontare l'energia a cui si trova il picchetto presente nel profilo del campione D4-9h con i risultati XANES ottenuti da König et al. (rif. König). In figura 78 sono riportati i risultati da loro ottenuti nel caso di NCs di Si di taglia 2nm, 3nm, 4nm e 5nm, nel caso di Si bulk e infine nel caso di ossido.

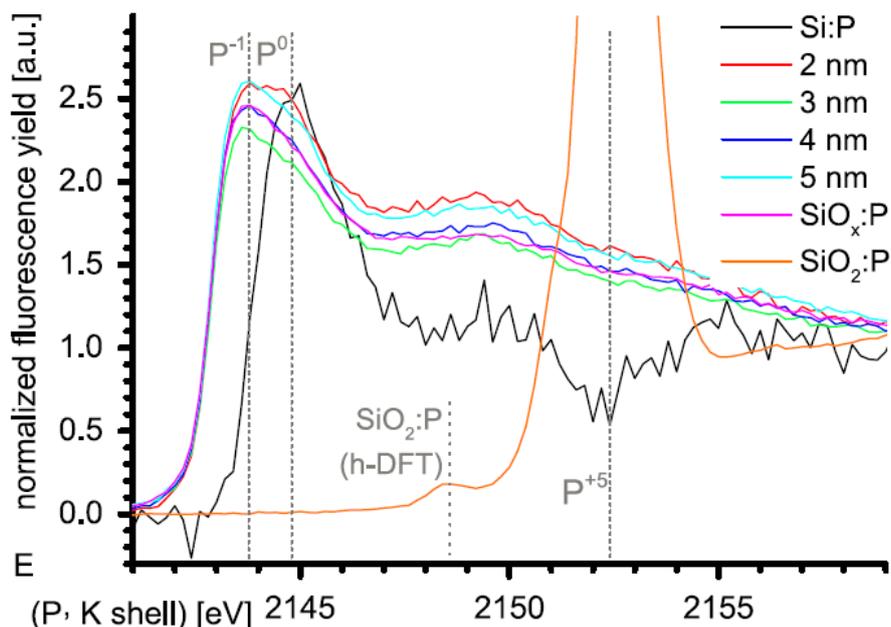


Figura 78

Come si vede, i profili relativi ai campioni con NCs presentano un picco a energia 2143.7 eV, che è in perfetto accordo con il picchetto da noi trovato. Questa corrispondenza corrobora l'ipotesi che quel picco sia un segnale che proviene dal P all'interno dei NCs e che quindi il profilo di $\mu(E)$ relativo ad esso è potenzialmente misurabile. D'altronde il dato acquisito non permette l'analisi strutturale desiderata.

Una prospettiva futura è dunque quella di ripetere la misura all'interno di una camera rivestita con un materiale molto puro in modo da avere un segnale di fondo molto più basso.

Facciamo notare che i segnali riportati in letteratura sono ottenuti tramite drogaggio e formazione simultanea di uno strato micrometrico contenente NCs. Nel nostro caso invece abbiamo drogato per diffusione un singolo strato di NCs e risulta notevole il fatto che sia potenzialmente fattibile la misura grazie principalmente all'alto flusso di fotoni della beam-line SIRIUS.

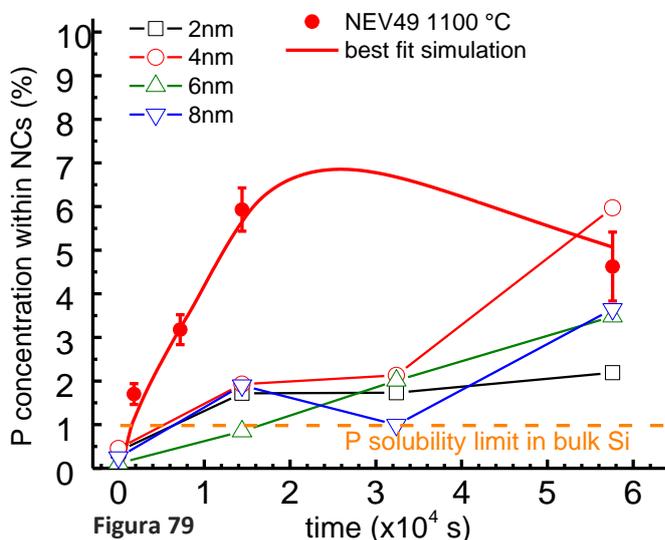
6. Discussione dei dati

In questo capitolo verranno discussi i risultati ottenuti attraverso le varie tecniche di analisi e attraverso le simulazioni e verranno infine confrontati con quanto riportato nei lavori precedenti (rif. *Perego-Nscale, Matromatteo-JMC*).

6.1 La sorgente di P

La prima importante osservazione da fare è che nei campioni indagati in questo lavoro la sorgente di P si comporta in modo completamente diverso rispetto a quella studiata nei lavori precedenti. Infatti mentre in questo caso abbiamo un andamento altalenante delle dosi di P nei NCs e nella sorgente (fig. 61), nello studio precedente si vedeva che il profilo di P seguiva un andamento monotono in funzione del tempo. La differenza tra i due casi risiede nel metodo di formazione della sorgente stessa, in quanto quella dei campioni precedenti era stata depositata tramite evaporazione di P-SiO₂, mentre nel caso dei nuovi campioni la sorgente è stata ottenuta tramite Monolayer Doping. Quest'ultima è una tecnica innovativa molto interessante dal punto di vista tecnologico, ma che non si conosce ancora nel dettaglio. Dalle analisi da noi effettuate si evince che questa sorgente ha un comportamento complesso e disuniforme da campione a campione e sono dunque necessarie ulteriori indagini per poterla comprendere appieno.

La differenza di comportamento delle due sorgenti si può vedere chiaramente anche confrontando la concentrazione percentuale di P incorporato nei NCs dei campioni D2,D4,D6,D8 con quella dei campioni precedenti (NEV49) (fig. 79). In generale si vede che

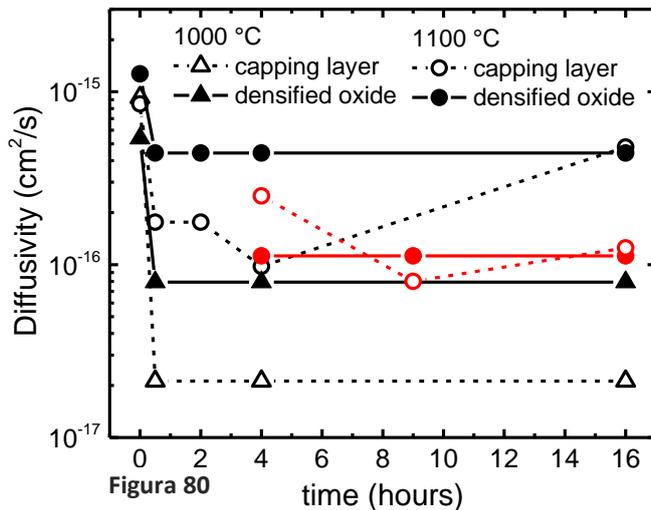


nei “nuovi” campioni la dose di P nei NCs aumenta progressivamente con il tempo di annealing, mentre per i campioni “vecchi” si aveva che essa si esauriva nel tempo. Ciò significa dunque che la “nuova” sorgente continua a rilasciare P per tempi più lunghi rispetto a quanto avveniva con la sorgente precedente. Si nota inoltre che

per tempi inferiori a 16h la percentuale di P incorporato nei NCs è molto più bassa rispetto a quella ricavata nel NEV49, mentre diventa confrontabile a 16h. Le due sorgenti si comportano dunque in maniera completamente diversa tra loro.

6.2 La diffusività di P in SiO₂

Ricordiamo che a causa del comportamento non lineare della sorgente non è stato possibile effettuare la simulazione differenziale dei profili ma è stato necessario simularli singolarmente. Questo limite impedisce di poter stimare il coefficiente di diffusione al tempo zero e inoltre i parametri ottenuti non sono stati determinati tramite ottimizzazione del χ^2 ma sono state fatte varie prove e sono stati scelti i valori che risultavano essere un buon compromesso per tutti i profili considerati.



In particolare i valori di diffusività scelti nell'ossido densificato e non densificato vengono mostrati in figura 80, dove vengono anche confrontati con i valori ricavati nei lavori precedenti (rif. *Mastromatteo-JMC*, *Perego-Nscale*). I dati rossi sono quelli che si riferiscono ai campioni D2,D4,D6,D8 mentre quelli neri si riferiscono ai campioni delle indagini precedenti (NEV49).

Per quanto riguarda l'ossido non densificato è possibile osservare che in entrambi i casi si ha una decrescita seguita da una crescita fino al raggiungimento del valore di diffusività nell'ossido densificato. Il valore minimo di diffusività risulta essere shiftato nel tempo ma è importante tener conto che nell'indagine precedente non era stato fatto il trattamento termico a 9h e quindi non è detto che l'andamento tratteggiato in fig. 80 sia quello corretto. In ogni caso risulta anomalo il fatto che a 4h il valore di diffusività nell'ossido non densificato sia più alto di quello dell'ossido densificato.

Considerando invece la diffusività del P nell'ossido densificato, si vede che il valore da noi ricavato è più basso di quello precedente di un fattore circa 4. Ciò è strano in quanto l'ossido è stato realizzato con la stessa procedura sperimentale dei campioni scorsi e quindi dovrebbe essere esattamente uguale. Pertanto ci si aspetta che anche il coefficiente di diffusività resti

lo stesso. Nonostante ciò questo nuovo valore di diffusività è ancora in accordo con l'ipotesi che il P sia in posizione interstiziale (fig. 81, il punto rosso corrisponde al nuovo valore di D) che era stata formulata nel *Mastromatteo-JMC*.

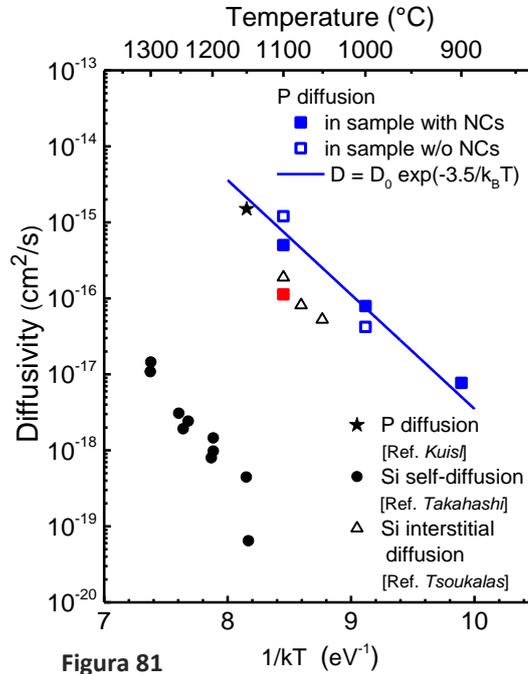


Figura 81

6.3 L'energia di rilascio, di diffusione e di legame

Una volta stimati la diffusività del P nell'ossido densificato e il coefficiente di rilascio del P da parte dei NCs, è possibile ricavare le corrispondenti energie di rilascio e di diffusione.

È stato innanzitutto ricavato il coefficiente di diffusione tramite la formula

$$D = \frac{a^2}{6} k_D$$

con $a \sim 0.35$ nm, distanza media tra le molecole di SiO₂.

Le energie di rilascio e di diffusione sono quindi state calcolate per mezzo della formula

$$k_{D(R)} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{D(R)}}{kT}\right)$$

dove k_0 è la frequenza di salto senza barriere ($k_0 = 1.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) ricavata nei lavori precedenti (rif. *Perego-Nscale*), k è la costante di Boltzmann. Dal momento che per i campioni D2, D4, D6, D8 i trattamenti termici sono stati eseguiti a una sola temperatura, non è stato possibile realizzare un plot di Arrhenius, e dunque i valori di E_D e E_R sono stati calcolati

come formula inversa e non per mezzo di un fit, come fatto precedentemente. È comunque interessante posizionare k_D e k_R nel plot di Arrhenius riportato nel *Perego-Nscale* in modo da ottenere un confronto diretto con i valori precedenti indicati con la sigla “NEV49” (fig.82).

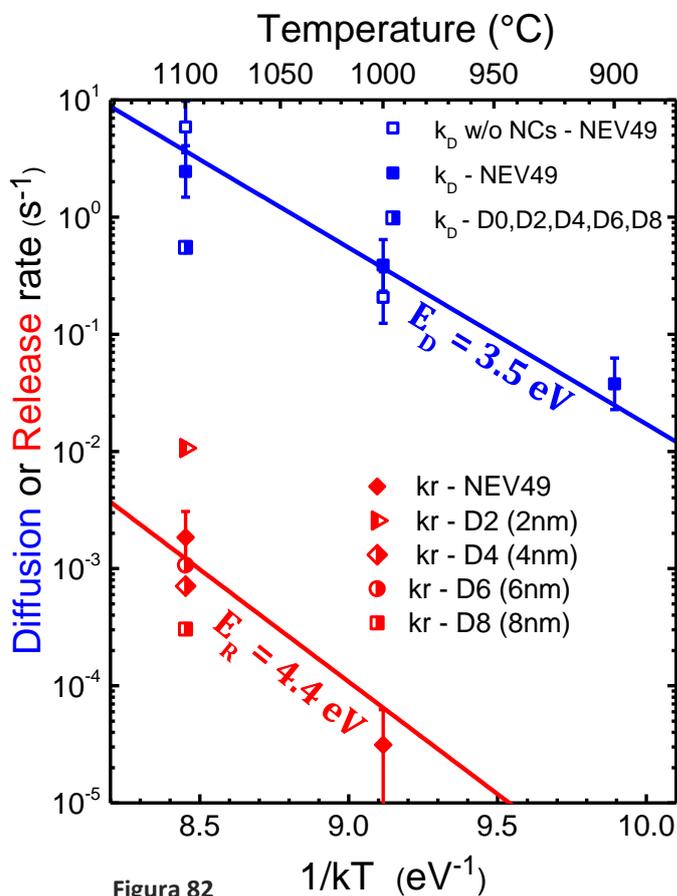


Figura 82

Una volta calcolati E_D e E_R è possibile calcolare l'energia di legame del P all'interno dei NCs tramite la formula: $E_B = E_R - E_D$.

I valori calcolati per i campioni D2, D4, D6, D8 sono:

Campione	E_D (eV)	E_R (eV)	E_B (eV)
D2	3.69	4.16	0.47
D4	3.69	4.48	0.79
D6	3.69	4.43	0.74
D8	3.69	4.58	0.89

Tabella 10

6. Discussione dei dati

È più facile coglierne l'andamento plottando l'energia di rilascio e di legame in funzione della taglia:

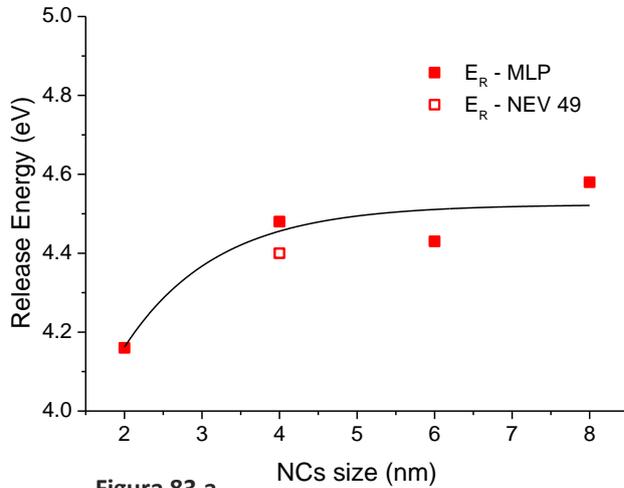


Figura 83.a

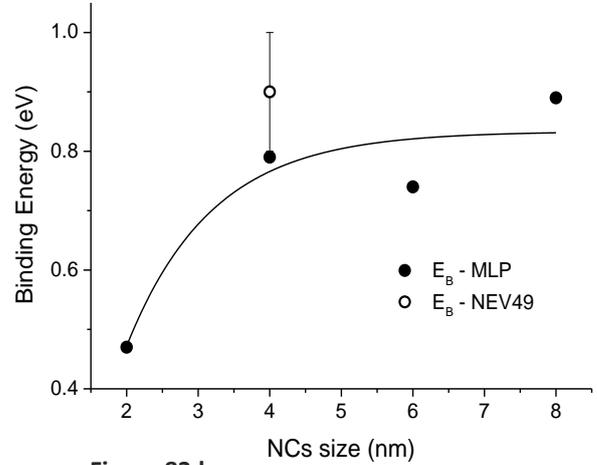


Figura 83.b

Da figura 83 si vede che i valori di E_B e di E_R dei campioni D4, D6 e D8 sono compatibili con i valori calcolati in precedenza (campione NEV49) e inoltre è evidente in entrambi i grafici che il fit dei valori ottenuti tende ad appiattirsi dalla dimensione di 4nm in poi. Il fatto che il campione D2 si comporti in modo diverso rispetto agli altri non è così sorprendente in quanto i dati ToF-SIMS relativi ad esso mostrano che il segnale del Si_2^- , indicativo della presenza dei NCs di Si, non è così pronunciato come negli altri campioni. Questo potrebbe indicare che durante i trattamenti termici i NCs più piccoli si sono degradati probabilmente riducendo le loro dimensioni, e ciò potrebbe essere la causa del diverso comportamento rispetto ai NCs di dimensioni maggiori, che invece presentano un picco di Si_2^- ben pronunciato. In figura 84 si confrontano le misure ToF-SIMS dei campioni D2 As Deposited e in seguito a 16h di annealing che mostrano come il picco di Si_2^- fosse presente inizialmente ma sia scomparso in seguito al trattamento termico.

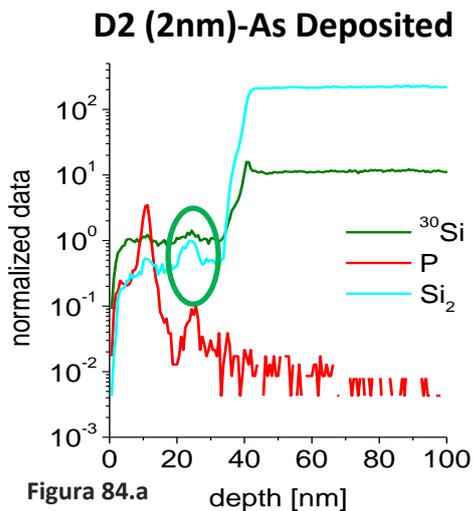


Figura 84.a

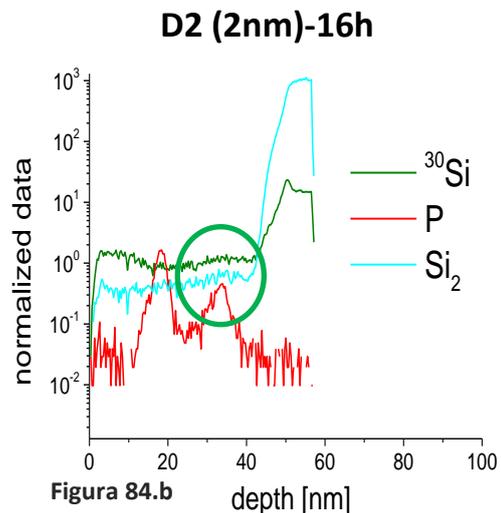


Figura 84.b

Per confermare questa ipotesi sarà necessario eseguire delle misure EFTEM dei campioni in modo da verificare sia se le dimensioni reali coincidono con quelli di aspettazione, sia se i cluster di dimensioni di 2nm sono effettivamente cristallini o no.

Se si considerano i dati relativi a NCs di dimensioni tra 4 e 8 nm risulta evidente dalla figura 83 che l'energia di legame sembra non variare con la taglia. Questo risultato, se confermato, è di estrema importanza in quanto suggerirebbe che le proprietà di trasporto atomico all'interfaccia Si/SiO₂ nel caso di Si nanostrutturato non dipendano significativamente dalle dimensioni delle nanostrutture. Una possibile interpretazione potrebbe essere legata alla possibilità che il P in realtà sia incorporato in una zona sub-interfacciale delle nanostrutture, e che le proprietà di interfaccia non dipendano sensibilmente dalle dimensioni della nanostruttura. In altre parole gli atomi di P non risentono del confinamento quantico ma dipendono solo dal legame chimico che formano con gli atomi adiacenti. Viceversa le proprietà elettroniche dipendano dalla dimensione dei NCs, in quanto esse dipendono dagli elettroni che sono fortemente influenzati dal confinamento quantico.

7. Conclusioni e prospettive future

L'obiettivo principale di questo lavoro di tesi è quello di studiare come la taglia dei NCs influisce sulla dinamica del drogaggio dei NCs da parte di una sorgente separata di P. Questo studio si è basato su lavori precedenti riguardo campioni con NCs di dimensione fissata nei quali si dimostrava la possibilità di estrarre l'energetica dello scambio atomico di P tra la matrice di ossido e le nanostrutture all'equilibrio termodinamico (rif. *Perego-Nscale*, *Mastromatteo-JMC*). A differenza dei campioni precedenti, la sorgente di P è stata realizzata tramite Monolayer Doping e non per deposizione. Questo cambiamento si è dimostrato più significativo del previsto, in quanto i profili ToF-SIMS dei campioni sottoposti a trattamenti termici a 1100°C mostrano che la nuova sorgente rilascia molto meno P della precedente a parità di tempo di annealing e soprattutto in modo disuniforme da campione a campione. Diventa dunque prioritario in esperimenti futuri studiare nello specifico il comportamento di questa sorgente in modo da poter conoscere e controllare la dinamica di rilascio del P all'interno dell'ossido di silicio.

Inoltre bisogna ricordare che i profili di concentrazione di P in funzione della profondità sono stati calibrati assumendo che il fattore di calibrazione delle misure ToF-SIMS nei nanocristalli fosse indipendente dalla taglia. Ciò è ragionevole, ma deve essere dimostrato. Per farlo sono in programma delle misure RBS sui campioni sottoposti a un trattamento di annealing ed etching in cui le misure XPS non presentano il legame P-O e che quindi non siano compromessi come quelli descritti nella sezione 3.3.

Successivamente sarà necessario eseguire delle misure EFTEM in alcuni campioni significativi, sia per verificarne la struttura cristallina, sia per definirne in modo rigoroso le dimensioni e la densità areale (parametri che devono essere inseriti nel codice di simulazione) e verificare che essi non subiscano grosse variazioni nel corso dei trattamenti di annealing.

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi non possono quindi essere considerati definitivi, ma sono stati importanti sia per definire le caratteristiche e le problematiche della sorgente di MLD, sia per fornire dei risultati preliminari sul panorama dei meccanismi di cattura e rilascio dei NCs in funzione della taglia. Il risultato più significativo del mio lavoro di tesi è l'indicazione che l'energia di legame del P all'interno dei NCs sembra essere indipendente dalla taglia delle nanostrutture. Tuttavia

7. Conclusioni e prospettive future

per poter confermare quest'interpretazione è necessario avere dei dati più solidi e puliti, pertanto è necessario innanzitutto un'analisi approfondita della sorgente di P effettuata tramite MLD.

Infine sarebbe interessante tentare nuovamente di effettuare un'analisi XAFS con le accortezze già menzionate in sezione 5.3, in modo da verificare la posizione effettiva del P all'interno dei NCs e la natura dei legami chimici con i primi vicini.

Riferimenti bibliografici

[*Alonso*] M. I. Alonso, I. C. Marcus, M. Garriga, A. R. Goni, J. Jedzrejewski, and I. Balberg, "Evidence of quantum confinement effects on interband optical transitions in Si nanocrystals", *Phys. Rev.*, 2010.

[*Aoyama*] T. Aoyama H. Tashiro and K. Suzuki, "Diffusion of Boron, Phosphorus, Arsenic, and Antimony in Thermally Grown Silicon Dioxide", *J. Electr. Soc.*, 1999.

[*Arduca*] E. Arduca, M. Mastromatteo, D. De Salvador, G. Seguini, C. Lenardi, E. Napolitani and M. Perego, "Synthesis and characterization of P δ -layer in SiO₂ by monolayer doping", *Nanotechnology*, 2016.

[*Baron-JCG*] T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, M. Dupuy, "Silicon quantum dot nucleation on Si₃N₄, SiO₂ and SiO_xN_y substrates for nanoelectronic devices", *Journal of Crystal Growth*, 2000.

[*Baron-ME*] T. Baron, F. Mazen, C. Busseret, A. Souifi, P. Mur, F. Fournel, M.N. Se'me'ria, H. Moriceau, B. Aspard, P. Gentile, N. Magnea, "Nucleation control of CVD growth silicon nanocrystals for quantum devices", *Microelectronic Engineering*, 2002.

[*Baumeister*] Philip W. Baumeister, "Optical Coating Technology", SPIE Press, 2004.

[*Beard*] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik, "Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals", *Nano Lett.*, 2007.

[*Bonafos*] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli et al., "Kinetic study of group IV nanoparticles ion beam synthesized in SiO₂" *Nucl. Instr. Meth. B*, 2001.

[*Boninelli*] S. Boninelli, F. Iacona, G. Franz`o, C. Bongiorno, C. Spinella and F. Priolo, "Thermal evolution and photoluminescence properties of nanometric Si layers" *Nanotechnology*, 2005.

- [**Briand**] D. Briand, M. Sarret, K. Kis-Sion, T. Mohammed-Brahim, P. Duverneuil, “*In situ* doping of silicon deposited by LPCVD: pressure influence on dopant incorporation mechanisms”, *Semicond. Sci. Technol.*, 1999.
- [**Campbell**] D. R. Campbell, E. I. Alessandrini, K. N. Tu, J. E. Lewis, “Phosphorous diffusion in partially crystallized films of SiO₂”, *J. Electrochem. Soc.*, 1974.
- [**Cantele**] G. Cantele, E. Degoli, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, G. Iadonisi, and S. Ossicini, “Firstprinciples study of n- and p-doped silicon nanoclusters,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005.
- [**Carvalho-JPCS**] A. Carvalho, B. Celikkol, J. Coutinho, and P. R. Briddon, “Surface-Phosphorus interaction in Si nanocrystals,” *J. Phys. Conf. Ser.*, 2011.
- [**Carvalho-JPC**] A. Carvalho, M. J. Rayson, and P. R. Briddon, “Effect of Oxidation on the Doping of Silicon Nanocrystals with Group V Elements,” *J. Phys. Chem. C*, 2012.
- [**Carvalho-PSS**] A. Carvalho, S. Öberg, M. Barroso, M. J. Rayson, and P. Briddon, “P-doping of Si nanoparticles: The effect of oxidation” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, 2012.
- [**Cerdeira**] Cerdeira, F., Fjeldly, T.A. and Cardona, M., *Phys.Rev. B8*,1973.
- [**Chan**] T. Chan, M. L. Tiago, E. Kaxiras, and J. R. Chelikowsky, “Size Limits on Doping Phosphorus into Silicon Nanocrystals,” *Nano Lett.*, 2008.
- [**Chen**] X. Chen, X. Pi, and D. Yang, “Critical role of dopant location for P-doped Si nanocrystals,” *J. Phys. Chem. C*, 2011.
- [**Ellis**] K. A. Ellis, R. A. Buhrman, “Phosphorous diffusion in silicon oxide and oxynitride gate dielectrics”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999.
- [**Erwin**] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. a Kennedy, and D. J. Norris, “Dopingsemiconductor nanocrystals”, *Nature*, 2005.
- [**Fujii**] M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, “Photoluminescence from B-doped Si nanocrystals,” *J. Appl. Phys.*, 1998.

- [*Fujii-JAP*] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, C. Urakawa, and H. Ohta, “Improvement in photoluminescence efficiency of SiO₂ films containing Si nanocrystals by P doping: An electron spin resonance study” J. Appl. Phys, 2000
- [*Gelloz*] Gelloz, B., Kojima, A., and Koshida, N. “Highly efficient and stable luminescence of nanocrystalline porous silicon treated by high-pressure water vapor annealing”, Appl. Phys. Lett., 2005.
- [*Gnaser*] H. Gnaser, S. Gutsch, M. Wahl, R. Schiller, M. Kopnarski, D. Hiller, and M. Zacharias, “Phosphorus doping of Si nanocrystals embedded in silicon oxynitride determined by atom probe tomography,” J. Appl. Phys., 2014.
- [*Godefroo*] S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, and V. V. Moshchalkov, “Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals” Nat. Nanotechnol., 2008.
- [*Goshtagorie*] R.N. Ghoshtagore. Thin Solid Films 25 (1977) 501.
- [*Gresback*] R. Gresback, N. J. Kramer, Y. Ding, T. Chen, U. R. Kortshagen, and T. Nozaki, “Controlled doping of silicon nanocrystals investigated by solution-processed field effect transistors,” ACS Nano, 2014.
- [*Gresback-APL*] X. D. Pi, R. Gresback, R. W. Liptak, S. A. Campbell, and U. Kortshagen, “Doping efficiency, dopant location, and oxidation of Si nanocrystals,” Appl. Phys. Lett., 2008.
- [*Grove*] A.S. Grove, O. Leistiko Jr, C.T. Sah, “Redistribution of acceptor and donor impurities during thermal oxidation of silicon”, J. Appl. Phys., 1964.
- [*Guerra*] R. Guerra and S. Ossicini, “Preferential positioning of dopants and co-dopants in embedded and freestanding Si nanocrystals,” J. Am. Chem. Soc., 2014.
- [*Gutsch*] S. Gutsch, a. M. Hartel, D. Hiller, N. Zakharov, P. Werner, and M. Zacharias, “Doping efficiency of phosphorus doped silicon nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix,” Appl. Phys. Lett., 2012.
- [*Hiller*] D. Hiller, S. Goetze, F. Munnik, M. Jivanescu, J. W. Gerlach, J. Vogt, E. Pippel, N. Zakharov, A. Stesmans, and M. Zacharias, “Nitrogen at the Si-nanocrystal/SiO₂ interface and its influence on luminescence and interface defects” Phys. Rev. B, 2010.

- [**Iacona**] F. Iacona, G. Franzo, C. Spinella, “Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals”, J. Appl. Phys., 2000.
- [**Kachurin**] G. A. Kachurin, S. G. Yanovskaya, D. I. Tetelbaum, and A. N. Mikhailov, “The Effect of implantation of P Ions on the photoluminescence of Si nanocrystals in a SiO₂ layers”, Semiconductors, 2003.
- [**Kanzawa**] Y. Kanzawa, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, “Doping of B atoms into Si nanocrystals prepared by RF cosputtering” Solid State Commun., 1996.
- [**König**] Dirk König, Sebastian Gutsch, Hubert Gnaser, Michael Wahl, Michael Kopnarski, Jörg Göttlicher, Ralph Steininger, Margit Zacharias & Daniel Hiller, “Location and Electronic Nature of Phosphorus in the Si Nanocrystal – SiO₂ System”, Scien. Rep., 2015.
- [**Kovalev**] A. I. Kovalev, D. L. Wainstein, D. I. Tetelbaum, W. Hornig and Y. N. Kucherehko, “Investigation of the electronic structure of the phosphorus-doped Si and SiO₂: Si quantum dots by XPS and HREELS methods”, Surf. Interface Anal., 2004.
- [**Kuisl**] M. Kuisl, E. Sasse, “Diffusion of phosphorus in silicon dioxide from a spin-on source”, Thin Solid Films, 1980.
- [**Lechner**] Lechner, R.; Stegner, A. R.; Pereira, R. N.; Dietmueller, R.; Brandt, M. S.; Ebbers, A.; Trocha, M.; Wiggers, H.; Stutzmann, M. “Electronic properties of doped silicon nanocrystal films”, J. Appl. Phys., 2008.
- [**Lopez**] M. Lopez, B. Garrido, C. Bonafos, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, A. Claverie, “Model for efficient visible emission from Si nanocrystals ion beam synthesized in SiO₂”, Nucl. Instr. and Meth. B, 2001.
- [**Mangolini**] L. Mangolini, “Synthesis, properties, and applications of silicon nanocrystals”, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct., 2013.
- [**Mastromatteo-JMC**] M. Mastromatteo, E. Arduca, E. Napolitani, G. Nicotra, D. De Salvador, L. Bacci, J. Frascaroli, G. Seguni, M. Scuderi, G. Impellizzeri, C. Spinella, M. Perego, and A. Carnera, “Modeling of phosphorus diffusion in silicon oxide and incorporation in silicon nanocrystals”, J. Mater. Chem. C, 2016.
- [**Melnikov**] Melnikov D. V., Chelikowsky J. R., “Quantum confinement in phosphorus-doped silicon nanocrystals”, Phys. Rev. Lett., 2004.

- [*Mimura*] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, "Photoluminescence from Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films" *J. Lumin.*, 2000.
- [*Nagakawa*] K. Nakagawa, M. Fukuda, S. Miyazaki, M. Hirose, "Self-assembling formation of silicon quantum dots by low pressure chemical vapor deposition", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1997.
- [*Ni*] Z. Ni, X. Pi and D. Yang, "Doping Si nanocrystals embedded in SiO₂ with P in the framework of density functional theory", *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2014.
- [*Nicotra*] G. Nicotra, S. Lombardo, C. Spinella, G. Ammendola, C. Gerardi, C. Demuro, "Observation of the nucleation kinetics of Si quantum dots on SiO₂ by energy filtered transmission electron microscopy", *Appl. Surf. Sci.*, 2003.
- [*Offenberg*] M. Offenberg, M. Maier, F. Schulte and P. Balk, in: *Insulating Films On Semiconductors*, 1985.
- [*Ostwald*] W. Ostwald, "Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper", *Z. Phys. Chem.*, 1900.
- [*Pavesi*] L. Pavesi, R. Turan "Silicon Nanocrystals, Fundamentals, Synthesis and Applications", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [*Perego-Ntecnology*] M. Perego, C. Bonafos, and M. Fanciulli, "Phosphorus doping of ultra-small silicon nanocrystals", *Nanotechnology*, 2010.
- [*Perego-SIA*] M. Perego, G. Seguini, and M. Fanciulli, "ToF-SIMS study of phosphorus diffusion in low-dimensional silicon structures" *Surf. Interface Anal.*, 2013.
- [*Perego-Nscale*] M. Perego, G. Seguini, E. Arduca, J. Frascaroli, D. De Salvador, M. Mastromatteo, A. Carnera, G. Nicotra, M. Scuderi, C. Spinella, G. Impellizzeri, C. Lenardi, and E. Napolitani, "Thermodynamic stability of high phosphorus concentration in silicon nanostructures", *Nanoscale*, 2015.
- [*Petropoulos*] J. P. Petropoulos, T. R. Cristiani, P. B. Dongmo, and J. M. O. Zide, "A simple thermodynamic model for the doping and alloying of nanoparticles.", *Nanotechnology*, 2011.
- [*Petrov*] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, "Microstructural evolution during film growth", *J. Vac. Sci. Technol.* 2003.

[*Pi*] X. D. Pi, R. Gresback, R. W. Liptak, S. A. Campbell, and U. Kortshagen, “Doping efficiency, dopant location, and oxidation of Si nanocrystals”, Appl. Phys. Lett., 2008.

[*Priolo*] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, and T. F. Krauss, “Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics,” Nat. Nanotechnol., 2014.

[*Schmid*] Schmid, P. E., “Optical absorption in heavily doped silicon, Phys. Rev. B, 1981.

[*Seguini*] G. Seguini, C. Castro, S. Schamm-Chardon, G. Benassayag, P. Pellegrino, and M. Perego, “Scaling size of the interplay between quantum confinement and surface related effects in nanostructured silicon,” Appl. Phys. Lett., 2013.

[*Seino*] K. Seino, F. Bechstedt, and P. Kroll, “Band alignment at a nonplanar Si/SiO₂ interface”, Phys. Rev. B, 2010.

[*Shimakura*] K. Shimakura, T. Suzuki And Y. Yadoiwa, “Boron and phosphorus diffusion through an SiO₂ layer from a doped polycrystalline Si source under various drive-in ambients”, Solid-State Electronics., 1975.

[*Stegner*] A. R. Stegner, R. N. Pereira, R. Lechner, K. Klein, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M. S. Brandt, “Doping efficiency in freestanding silicon nanocrystals from the gas phase: Phosphorus incorporation and defect-induced compensation“, Phys. Rev., 2009.

[*Stegner-PRL*] A. R. Stegner, et al. “Electronic Transport in Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystal Networks.” Phys. Rev. Lett., 2008.

[*Tang*] J. Tang, H. T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell, and P. Yang, “Holey silicon as an efficient thermoelectric material,” Nano Lett., 2010.

[*Takahashi*] T. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi and K. Shiraishi, “Self-diffusion of Si in thermally grown SiO₂ under equilibrium conditions”, J. Appl. Phys., 2003.

[*Tchebotareva*] A. L. Tchebotareva, M. J. A. de Dood, J. S. Biteen, H. A. Atwater, and A. Polman, “Quenching of Si nanocrystal photoluminescence by doping with gold or phosphorous”, J. Lumin., 2005.

[*Tsoukalas*] D. Tsoukalas, C. Tsamis and J. Stoemenos, “Investigation of silicon interstitial reactions with insulating films using the silicon wafer bonding technique”, Appl. Phys. Lett., 1993.

[*Trwoga*] Trwoga, P. F.; Kenyon, A. J.; Pitt, C. W., “Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters”, *J. Appl. Phys.* 1998.

[*Vizoso*] J. Vizoso, F. Martin, X. Martinez, M. Garriga and X. Aymerich, “Growth of Si nuclei on SiO₂ for quantum dot memory applications”, *Microelectronic Engineering*, 1999.

[*Xie*] M. Xie, D. Li, L. Chen, F. Wang, X. Zhu, D. Yang, “The location and doping effect of boron in Si nanocrystals embedded silicon oxide film”, *Appl. Phys. Lett.*, 2016.

[*Xu*] Qiang Xu, Jun-Wei Luo, Shu-Shen Li, Jian-Bai Xia, Jingbo Li, and Su-Huai Wei, “Chemical trends of defect formation in Si quantum dots: The case of group-III and group-V dopants”, *Phys. Rev. B*, 2007.

[*Yamaji*] T. Yamaji and F. Ichikawa, “Diffusion of ion-implanted phosphorus within thermally grown SiO₂ in O₂ ambient”, *J. Appl. Phys.*, 1981.

[*Zacharias*] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt and J. Bläsing, “Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂SiO/SiO₂ superlattice approach”, *Appl. Phys. Lett.*, 2002.

[*Zhou*] Zhou, Z.; Steigerwald, M. L.; Friesner, R. A.; Brus, L., “Structural and chemical trends in doped silicon nanocrystals: First-principles calculations”, *Phys. Rev. B*, 2005.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare con tutto il cuore:

La mia famiglia, che ha sempre creduto in me e mi ha supportata sia nei momenti belli che in quelli più difficili.

Enrico Napolitani per tutto l'aiuto che mi ha dato e il tempo che mi ha dedicato nonostante i suoi mille impegni.

Davide De Salvador, Elisa Arduca e Massimo Mastromatteo per non essersi mai tirati indietro quando chiedevo loro una mano, e anzi avermi sempre ascoltata e aiutata con simpatia e pazienza.

I miei compagni di avventura e sofferenza: Laura, Ludovica, Isabella, Luca, Andrea, Pietro e Michele. Per i weekend e le estati passate a studiare, per gli scleri prima e dopo gli esami, per le infinite partite a carte. Per esserci sempre, dentro ma soprattutto fuori l'università.

Ed infine ringrazio Massimo che, nonostante tutto, mi è sempre accanto.