



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA
“GALILEO GALILEI”

CORSO DI LAUREA IN FISICA

Tesi di Laurea

**Diffusione ed incorporazione di P in
nanocristalli di Si in matrice di ossido
di silicio**

Laureando:

Nicoló SARTORI
matr. 1004502

Relatore:

Dott. Enrico NAPOLITANI

Correlatore:

Dott. Massimo MASTROMATTEO

Anno accademico 2013/2014

Indice

1	Introduzione	2
2	Descrizione dell'esperimento	4
2.1	Nanocristalli di silicio	4
2.2	Drogaggio di nanocristalli	4
2.3	Campioni	5
2.4	Tecniche sperimentali	6
2.4.1	Secondary Ion Mass Spectrometry	6
2.4.2	Rutherford Backscattering Spectrometry	7
2.4.3	Nuclear Reaction Analysis	8
2.4.4	Transmission Electron Microscopy	8
2.5	Metodologia di calibrazione delle misure ToF-SIMS	10
2.5.1	Profondità	11
2.5.2	Concentrazione	11
2.6	Modello diffusivo	11
3	Analisi e risultati	13
3.1	Profilo di partenza e risoluzione	13
3.1.1	Profilo di partenza	13
3.1.2	Parametri risolutivi	13
3.2	Diffusione del P in SiO ₂	14
3.3	Incorporazione del P in Si-NCs	17
4	Conclusioni	19
	Riferimenti bibliografici	19

1 Introduzione

Negli ultimi decenni i dispositivi elettronici sono diventati l'elemento essenziale di moltissime attività nella società moderna. Ciò ha portato ad una rapida crescita dell'industria microelettronica, la quale mira a soddisfare le richieste del mercato con prodotti sempre più compatti, potenti ed energeticamente efficienti. Per migliorare tali caratteristiche, le principali direzioni di sviluppo intraprese consistono nella progettazione di nuove architetture e soprattutto nella miniaturizzazione di circuiti e unità logiche. Questo fatto si è tradotto in un'intensa ricerca nel campo dei semiconduttori, essendo questi i principali costituenti dei dispositivi elettronici (processori e memorie). In particolare l'interesse è rivolto al processo di drogaggio dei semiconduttori, ossia all'introduzione quantitativamente e spazialmente controllata di particolari elementi chimici, detti droganti, in un semiconduttore per modificarne le proprietà elettriche ed ottiche. Attualmente la tecnologia industriale è in grado di produrre transistor con un gate tridimensionale di dimensioni di 22 nm (FinFet), ed è imminente l'introduzione del nodo tecnologico basato su dispositivi di dimensioni di 14 nm ; a dimensioni ancora inferiori sarà inevitabile il confronto con i limiti classici dei modelli adottati e potrebbero sorgere ulteriori fenomeni e comportamenti imprevisti.

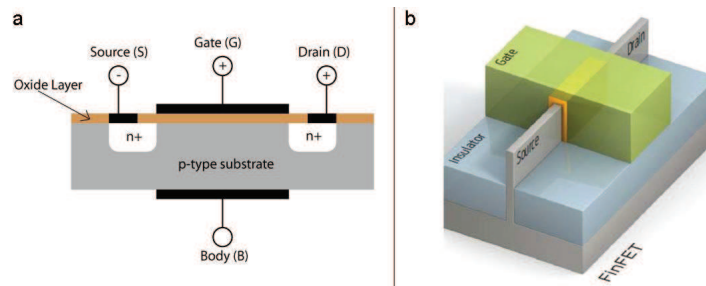


Figura 1: (a) Schema di un tradizionale MOSFET di tipo n. (b) Vista tridimensionale di un FinFET.

Uno degli obiettivi dell'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), l'ente di riferimento per la ricerca nel campo dei semiconduttori, è lo sviluppo del drogaggio deterministico (*deterministic doping*) [rif. 1]. Infatti, alle scale dimensionali a cui ci si sta mano a mano avvicinando (10 nm), sarà necessario controllare con assoluta precisione posizione e concentrazione del drogante, riducendo le fluttuazioni statistiche e con proprietà conformi alle strutture tridimensionali. In generale il metodo attualmente più utilizzato per il trasporto del drogante nei siti di interesse è il trattamento termico di un materiale opportunamente preparato. Ciò dà luogo a processi di diffusione, segregazione ed attivazione elettrica (ovvero raggiungimento di siti reticolari) della specie drogante.

Inserendosi in tale ambito, questa tesi tratterà di fenomeni diffusivi, in particolare si considererà la diffusione di fosforo (P) in ossido di silicio (SiO_2) e della sua incorporazione in nanocristalli di silicio (Si-NCs) immersi in tale matrice. La scelta di studiare i Si-NCs è basata sul fatto che il Si è il semiconduttore in assoluto più studiato ed utilizzato nei dispositivi elettronici. L'utilizzo del P come specie drogante è motivata dal fatto che esso è il drogante di tipo n per eccellenza. Infine, la scelta di trattare i nanocristalli di Si come nanostruttura da caratterizzare è dovuta al fatto che è la nanostruttura maggiormente scalabile (fino a 2 nm di diametro), e sono ben noti dalla letteratura i loro processi di formazione, permettendo un eccellente controllo di tutti i parametri desiderati (posizione, dimensioni, densità, ecc.). Tuttavia, nonostante un'ampia ricerca riguardo questi argomenti, dalla letteratura emergono tre aspetti non ancora ben chiariti.

Il primo è puramente quantitativo e riguarda il coefficiente di diffusione del P in SiO_2 . Infatti, dai diversi lavori pubblicati [rif. 2, 3, 5, 4, 9, 6, 7, 8], risulta che le sue stime variano di cinque ordini di grandezza, mettendo in evidenza una forte dipendenza sia dai materiali nativi adoperati, sia dalle tecniche e dalle condizioni utilizzate per la realizzazione dei campioni.

Il secondo punto risiede nella mancanza di un modello teorico comprovato che descriva il meccanismo di drogaggio di nanostrutture. Argomentazioni puramente statistiche affermano che il numero di impurità in un nanocristallo decresce al diminuire delle sue dimensioni [rif. 10]. Un altro approccio afferma che il nanocristallo si “auto depuri” espellendo le impurità per ragioni termodinamiche [rif. 11]. Tuttavia tale lavoro assume che i nanocristalli siano in equilibrio termodinamico, supponendo quindi possibile uno scambio di atomi con il dielettrico circostante. Invece, altri lavori mettono in luce come, in assenza di equilibrio termodinamico, sono i fattori cinetici a controllare il meccanismo di drogaggio [rif. 12, 13]. L’impurità viene assorbita dal nanocristallo sulla superficie causando una successiva crescita del nanocristallo.

Infine, il problema principale che impedisce di capire come avviene il drogaggio è che, quasi sempre, nei campioni studiati la formazione delle nanostrutture coincide temporalmente e spazialmente con la diffusione e le eventuali segregazioni, incorporazioni ed attivazioni delle impurità, subendo il campione un unico trattamento termico (drogaggio in-situ). Per poter comprendere le leggi fisiche che regolano l’incorporazione del drogante nella nanostruttura è necessario separare temporalmente e spazialmente la formazione dei NCs dall’introduzione tramite deposizione e diffusione del drogante (drogaggio ex-situ). Poiché la diffusione avviene in seguito ad un trattamento termico, questa dovrà essere caratterizzata da una temperatura inferiore rispetto a quella utilizzata per la formazione dei NCs in modo da non modificarne distribuzione e profondità. Seguendo questa organizzazione dell’esperimento, sarà possibile studiare l’interazione del P con i Si-NCs distinguendola chiaramente dal processo di formazione dei Si-NCs.

Questa 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 e Catania. L’obiettivo finale del lavoro iniziato è giungere alla comprensione e allo sviluppo di una metodologia sperimentale che permetta il drogaggio deterministico di nanostrutture. Il presente lavoro si suddividerà in due sezioni, di cui l’ultima presenterà il risultato del lavoro svolto in questa tesi:

- *Descrizione dell’esperimento*: realizzazione dei campioni, presentazione delle tecniche e delle metodologie sperimentali utilizzate, calibrazione dei campioni [rif. 14] e descrizione del modello diffusivo adottato;
- *Analisi e risultati*: definizione dei profili di partenza per la simulazione, determinazione dei parametri di risoluzione sperimentale, caratterizzazione del coefficiente di diffusione del P in SiO₂ in funzione della temperatura e del tempo e prove preliminari di descrizione dell’interazione tra P e NCs di Si;

2 Descrizione dell'esperimento

2.1 Nanocristalli di silicio

La procedura di formazione dei nanocristalli di silicio si basa sulla separazione di fase fra Si e SiO₂. In una matrice di SiO₂ si crea una zona arricchita di Si e successivamente si applica un trattamento termico ad alta temperatura affinché avvenga la separazione delle fasi. Dunque i nanocristalli si formano nella matrice dagli atomi di silicio in eccesso rispetto al rapporto stechiometrico 1:2. Le varie tecniche differiscono nel metodo utilizzato per produrre lo sbilanciamento stechiometrico.

La tecnica utilizzata in questo lavoro consiste nella deposizione di sottili strati stechiometricamente sbilanciati durante la formazione della matrice di SiO₂; questa struttura alternata, che viene formata a piacere all'interno del materiale, è detta *SiO-SiO₂ superlattice*. Essa permette di controllare con relativa facilità dimensione e posizione dei nanocristalli, dando la possibilità di formare strutture ordinate a più strati. Il primo lavoro a descrivere questa tecnica è riportato in rif. 15. Poiché l'ossido non stechiometrico (SiO_x) è instabile, un trattamento termico a temperatura sufficientemente elevata (maggiore di 1000 °C per più di ora) porta alla separazione delle fasi secondo la formula:

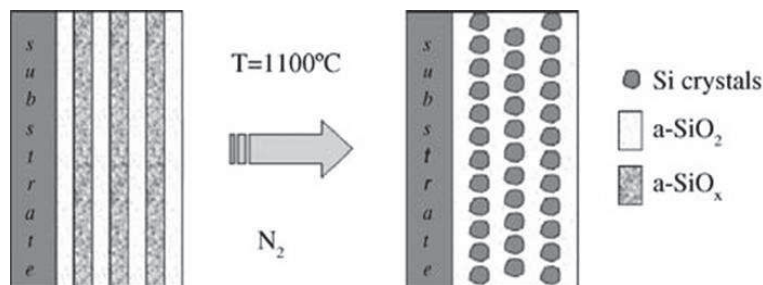


Figura 2: Schema del processo di formazione dei nanocristalli tramite superlattice.

A seconda della temperatura del trattamento il risultato potrà essere o la formazione di cluster di Si amorfo o la formazione di Si-NCs. Infatti è stato dimostrato che la cristallinità del nanocluster aumenta al crescere della temperatura e della durata del trattamento termico [rif. 16]. Invece, tramite lo spessore dello strato di SiO si controlla la dimensione dei nanocristalli e tramite lo sbilanciamento stechiometrico si influenza il numero di Si-NCs e dunque la loro densità media. In pratica la formazione del campione può avvenire tramite evaporazione di polvere di SiO sotto alto vuoto e l'aggiunta di ossigeno permette di controllare il rapporto stechiometrico a piacere. La deposizione può essere chimica o fisica o tramite magnetron sputtering.

Un'altra possibilità degna di nota è di impiantare tramite un cannone ionico del Si nella matrice di SiO₂. Tuttavia questa tecnica non possiede lo stesso controllo sui parametri costruttivi dei nanocristalli ed in particolare è possibile ottenere solo profili a distribuzione gaussiana.

2.2 Drogaggio di nanocristalli

Per quanto spiegato in precedenza, è quindi possibile controllare posizione, dimensione e forma dei nanocristalli di silicio. Tuttavia il quadro sperimentale del loro drogaggio è alquanto complicato sia a causa delle dimensioni in gioco, che rendono complessa la caratterizzazione dei fenomeni, sia a causa delle difficoltà nel controllare l'introduzione dei droganti nei nanocristalli.

Un significativo risultato sperimentale è quello ottenuto da Perego et al. [rif. 17] in cui si mostra che il P, inizialmente localizzato in una matrice di SiO₂, tende a diffondere verso i Si-NCs. In tale esperimento è stata studiata una struttura *SiO-SiO₂ superlattice* (2.1): sono stati evaporati in alternanza

strati di SiO (4 nm) e di SiO₂ (4 nm), ponendo fra essi sottili strati di P (0.3 nm). Successivamente è stato applicato un trattamento termico di un'ora a 900 °C e a 1000 °C. Tramite l'utilizzo di un *Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* (ToF-SIMS, 2.4.1) Perego et al. hanno dimostrato che, al crescere della temperatura del trattamento termico, il P diffonde negli strati con i Si-NCs; inoltre, tramite un'analisi *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) hanno mostrato che il P si lega solamente agli atomi di Si invece che a quelli di O. Questo ha portato a concludere che il P sia localizzato all'interno dei Si-NCs. Nonostante ciò, con la metodologia seguita, il drogaggio avviene contemporaneamente alla formazione dei NCs, dunque non risulta chiaro se l'inclusione del P nei Si-NCs sia un fatto legato al processo di formazione dei NCs o sia governato da proprietà di equilibrio dell'interfaccia SiO₂-NCs.

Anche la posizione del drogante nei nanocristalli gioca un ruolo fondamentale in quanto questo potrebbe segregare alla superficie e rimanere elettricamente inattivo. Studi teorici che hanno considerato Si-NCs freestanding, i cui legami superficiali sono terminati con idrogeno, mostrano come il P segregherebbe in superficie [rif. 18, 19]. Carvalho et al. [rif. 20] hanno condotto un'analisi energetica su atomi di fosforo carichi all'interno di nanoparticelle di silicio immerse in una matrice di SiO₂. Sviluppando calcoli sulla teoria del funzionale densità per determinare l'energia di formazione del P sostituzionale in nanoparticelle di Si, hanno trovato che il P è più stabile al centro del Si-NC. Assumendo che l'ossidazione porti all'espulsione di Si interstiziale, che può servire come mediatore per la diffusione del P, Carvalho et al. suggeriscono che sotto trattamento termico il P possa migrare al centro del Si-NC dove è più stabile. Questo risultato conferma il lavoro di Perego (rif. 17), ossia che la redistribuzione del P, durante o dopo la crescita di uno spessore di ossido, contribuisce alla sua incorporazione all'interno dei nanocristalli di silicio.

2.3 Campioni

Descriviamo di seguito il processo adoperato per la realizzazione di due serie di campioni analizzate, quella priva di NCs (NEV48) e quella con i NCs (NEV49). Trattiamo in dettaglio solo quest'ultima essendo la procedura seguita per il NEV48 totalmente equivalente a quella del NEV49 eccetto per l'assenza del layer di NCs. Per la creazione dei Si-NCs immersi nella matrice di SiO₂ si è utilizzata la tecnica *SiO-SiO₂ superlattice* (eq. 2.1) che permette il controllo di posizione, dimensione e densità dei NCs indipendentemente dalla stechiometria (anche se qui viene utilizzata per un solo strato di NCs).

Dunque per il NEV49 si hanno le 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 6 nm nominali di SiO_x con $x \approx 1$ sul campione (passaggio saltato per NEV48);
- deposizione per evaporazione a fascio elettronico di un ulteriore strato di 15 nm nominali di SiO₂ sul campione;
- trattamento termico a 1150 °C per un'ora del campione sotto flusso di N₂. È in questo passaggio che avviene la separazione delle fasi e la formazione dei Si-NCs nella zona arricchita di Si; contemporaneamente il SiO₂ evaporato subisce una densificazione. La temperatura impostata è stata la massima consentita dal forno tubolare resistivo adoperato ed analisi di microscopia elettronica in trasmissione hanno confermato che i Si-NCs sono in fase cristallina.
- deposizione di un sottilissimo strato di 0.5 nm nominali di P-SiO₂ sullo strato di SiO₂. Il materiale utilizzato è una soluzione di P-SiO₂ fornita dalla Filmtronics.
- deposizione per evaporazione a fascio elettronico di uno strato finale di 22 nm nominali di SiO₂ come strato protettivo superficiale;

- taglio del campione in diversi pezzi;
- trattamento termico a diverse temperature e per diversi tempi dei pezzi a disposizione come mostrato in tabella:

NEV48		NEV49	
900 °C	4 h	900 °C	4 h
	30 m		30 m
1000 °C	4 h	1000 °C	4 h
	16 h		16 h
	30 m		30 m
1100 °C	2 h	1100 °C	2 h
	4 h		4 h
	16 h		16 h

Tabella 1: Temperature e tempi dei trattamenti termici.

È importante sottolineare che anche nel caso del NEV48 l'ossido evaporato prima del picco di P ha subito lo stesso trattamento termico del NEV49 nonostante l'assenza dei nanocristalli. Questo fatto permetterà di trattare i due ossidi non superficiali dei due campioni senza distinzione poiché entrambi avranno subito lo stesso processo di densificazione.

Tutti i processi di evaporazione sono stati compiuti tramite un evaporatore a fascio elettronico al laboratorio dell'IMM-CNR ad Agrate Brianza (Milano). Nello stesso laboratorio sono stati eseguiti anche i trattamenti termici. Il risultato della procedura è schematicamente riportato di seguito:

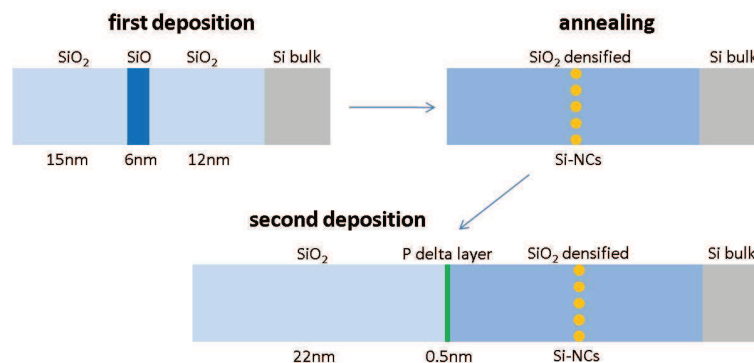


Figura 3: Schema del processo di formazione dei campioni.

2.4 Tecniche sperimentali

Il progetto di ricerca in cui si inserisce la mia tesi utilizza un approccio multidisciplinare per la caratterizzazione dei campioni sfruttando numerose tecniche investigative e apparati strumentali a disposizione dei vari gruppi. Fra queste alcune sono: *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS) e *Nuclear Reaction Analysis* (NRA) a Padova; *Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* (ToF-SIMS) e preparazione dei campioni ad Agrate Brianza; *Transmission Electron Microscopy* (TEM) a Catania. Di seguito descriviamo brevemente il funzionamento e il ruolo di quelle principali.

2.4.1 Secondary Ion Mass Spectrometry

La spettrometria di massa di ioni secondari è una tecnica ampiamente utilizzata in scienze dei materiali per ottenere profili di concentrazione in funzione della profondità di specifici elementi all'interno di un

materiale. Questa tecnica ha una risoluzione spaziale di circa 1 nm ed un'elevatissima sensibilità a quasi tutti gli elementi (ppm o ppb).

Il suo principio di funzionamento consiste nel bombardamento della superficie del campione con un fascio ionico (fascio primario), solitamente composto di ossigeno, argon o cesio, accelerato da un potenziale elettrico di migliaia di volt e focalizzato da un sistema ottico di lenti, deflettori e diaframmi. Colpendo la superficie del campione, gli ioni primari trasferiscono energia agli atomi della matrice che vengono espulsi con un flusso da 1 a 5 volte maggiore rispetto al flusso del fascio incidente. Circa l'uno per cento di questi atomi, che costituiscono il fascio secondario, sono ionizzati e dunque possono essere accelerati da un campo elettrico fino allo spettrometro di massa. Un sistema di acquisizione restituisce dei profili di resa ionica raccolta dallo spettrometro in funzione del tempo di scavo. Dunque il primo passo di analisi dei dati consiste nella calibrazione spaziale che si ottiene grazie alla misura di profondità del cratere scavato con un profilometro o per confronto con campioni di spessore noto.

Il SIMS a tempo di volo, che è lo strumento effettivamente utilizzato per l'analisi dei campioni oggetto di studio, implementa un fascio primario ad impulsi che a sua volta genera un fascio secondario impulsato. Il campo elettrico di raccolta accelera in modi differenti le particelle con carica diversa ma un sistema di acquisizione temporale è in grado di misurare il tempo di volo fra impatto del fascio primario sul campione e raccolta sul rivelatore del fascio secondario. Questo permette di analizzare contemporaneamente tutti i tipi di ioni, qualsiasi sia il rapporto fra carica e massa.

In tutte le analisi SIMS un parametro che è necessario determinare per convertire la resa ionica misura in concentrazione è il fattore di sensibilità relativa (RSF, *Relative Sensibility Factor*). Esso esprime quanto è sensibile il SIMS nella rivelazione degli atomi del campione ed è definito come:

$$\rho_i = RSF \frac{\gamma_i}{\gamma_m} \quad (2.2)$$

dove ρ_i è la densità atomica della generica specie atomica, γ_i è l'intensità del relativo segnale e γ_m è l'intensità relativa ad un elemento costituente la matrice in cui è immerso l'elemento considerato. Il parametro non è costante ma varia a seconda della matrice del campione e dell'elemento analizzato. Purtroppo non esistono modelli quantitativi in grado di prevedere, data la coppia elemento/matrice, il relativo RSF. Inoltre l'RSF può variare anche da un laboratorio all'altro e da una giornata di misura all'altra. È dunque necessario per migliorare l'accuratezza svolgere in ogni giornata di misura una stima dell'RSF. Quest'ultima viene eseguita mediante la misura di uno standard di riferimento costituito dalla medesima matrice ove l'elemento è presente in quantità note, oppure mediante la quantificazione con altre tecniche di misura.

2.4.2 Rutherford Backscattering Spectrometry

Il Rutherford backscattering spectrometry (RBS) è una tecnica che si basa sull'urto elastico coulombiano di ioni leggeri con gli atomi del campione. Da un punto di vista classico, per avere urti di questo tipo è sufficiente che l'energia cinetica degli ioni incidenti sia inferiore all'altezza della barriera coulombiana nucleare. Questa tecnica fornisce informazioni sulla composizione chimica in funzione della profondità con risoluzioni e sensibilità significativamente inferiori al SIMS, ma non necessita di calibrazione mediante misure di standard. Questo fatto la rende un'ottima tecnica in combinazione con il SIMS, poiché permette di calibrarne gli spettri in concentrazione. È appunto questo il ruolo che essa ricopre in questa tesi.

Nell'RBS un fascio di nuclei di elio ad alta energia ($\approx 2 - 3\text{ MeV}$) viene fatto incidere sulla superficie del campione venendo in parte riflesso. Gli ioni emergenti sono raccolti in un rivelatore a stato solido che ne misura l'energia ed un sistema di acquisizione genera un'istogramma di conteggi in funzione dell'energia. A causa degli urti fra ioni incidenti ed elettroni del mezzo, le energie riportate nell'istogramma sono direttamente collegate alla distanza percorsa dagli ioni nel mezzo prima del processo di urto-riflessione con i nuclei: più lungo è il percorso coperto, minore è l'energia misurata.

Quindi l'energia nell'asse delle ascisse dell'istogramma può essere letta con i giusti accorgimenti come distanza percorsa nel mezzo. Inoltre, poiché la frazione di energia persa dagli ioni dipende anche dal processo di urto-riflessione, l'RBS fornisce informazioni sulla massa atomica dei nuclei presenti nel campione. Infatti il rapporto fra l'energia della particella incidente dopo e prima dell'urto è:

$$\frac{E_{fin}}{E_{In}} = K(M_i, M_n, \theta) \quad (2.3)$$

ove M_i e M_n sono la massa del ione incidente e del nucleo e θ è l'angolo di deflessione.

2.4.3 Nuclear Reaction Analysis

L'analisi di reazione nucleare (NRA) è una tecnica simile all'RBS in quanto permette di ricavare un distribuzione di concentrazione in funzione della profondità per una specie chimica in un sottile strato con la stessa strumentazione ma sfruttando un fenomeno fisico differente. L'NRA si basa su reazioni nucleari fra un fascio di nuclei leggeri, come protoni, deutoni o particelle alfa, e una ben precisata specie chimica nel materiale bersaglio. Questa tecnica ha due vantaggi rispetto all'RBS: è in grado di valutare con sensibilità maggiore la presenza di elementi anche in minime concentrazioni ed è meno imprecisa nella rilevazione di elementi leggeri il cui fattore cinetico di eq. 2.3 rende inservibile l'RBS. I suoi principali svantaggi sono la complessità dell'esperimento e i tempi necessari alla preparazione dello stesso. Nel caso della misura del P è richiesto un fascio ad alta energia (dai 3.5 ai 5 MeV) non disponibile in tutti gli acceleratori. Infatti, da un punto di vista classico, affinché avvenga la reazione è necessario superare la barriera di repulsione coulombiana nucleare.

L'NRA richiede la conoscenza dell'energia cinetica di risonanza del nucleo proiettile con la specie bersaglio e la sua forza di arresto (stopping power). Questi parametri sono agevolmente misurabili su campioni puri della specie bersaglio e sono necessari alla misura. Infatti, viaggiando nel mezzo bersaglio, il nucleo proiettile perde energia secondo la formula di Bethe-Bloch, quindi l'energia cinetica iniziale da fornire al fascio deve tener conto della profondità di materiale da attraversare in modo che il nucleo proiettile arrivi alla specie bersaglio con l'energia di risonanza. In realtà questo significa che ad ogni energia cinetica iniziale, superiore all'energia di risonanza, corrisponde una profondità in cui avviene la reazione se vi è lì presente il materiale bersaglio di interesse. In effetti, essendo la procedura di misura mirata proprio a determinare posizione e concentrazione di una data specie chimica, ciò che si fa è una scansione del materiale aumentando mano a mano l'energia cinetica dei nuclei proiettili. Quindi, tramite l'analisi energetica dei prodotti di reazione, che variano da caso a caso, si può dedurre se la reazione è avvenuta o meno e si può così risalire al profilo di concentrazione della specie bersaglio nel materiale.

Il ruolo dell'NRA in questo lavoro è quello di fornire una conferma sulla calibrazione in concentrazione del SIMS effettuata tramite RBS per i campioni in cui la dose misurata è bassa (errore RBS significativo).

2.4.4 Transmission Electron Microscopy

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) è uno strumento di visualizzazione (imaging) sviluppato per superare i limiti risolutivi dei normali dispositivi di microscopia ottica. Essendo in grado di ottenere immagini bidimensionali con un'accuratezza dell'ordine di pochi angstrom, viene impiegato per osservare strutture di dimensioni atomiche.

Una stima della risoluzione degli strumenti ottici è fornita dalla nota formula di Rayleigh:

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin \beta} \quad (2.4)$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, μ è il coefficiente di diffrazione del mezzo e β è il semiangolo massimo di incidenza sulla lente. Per la luce nello spettro visibile ($\lambda \approx 550 \text{ nm}$ per

luce verde) la risoluzione risulta dell'ordine di 300 nm , dunque è molto maggiore della scala atomica. Tuttavia, grazie all'equivalenza onda-particella, è possibile utilizzare come sonda gli elettroni, per i quali risulta una lunghezza d'onda:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e\Delta E}\sqrt{1 + \frac{\Delta E}{2m_e c^2}}} \quad (2.5)$$

dove ΔE è la differenza fra l'energia totale dell'elettrone e la sua energia a riposo. Per elettroni con energia cinetica dell'ordine del centinaio di keV risulta una λ dell'ordine del picometro ma la risoluzione dello strumento è ben maggiore, circa $0.25 - 0.3\text{ nm}$, a causa delle aberrazioni intrinseche dello strumento.

Il tipico apparato TEM è formato da una sorgente di elettroni, un sistema ottico di lenti e uno schermo dove sono prodotte le immagini. Dopo esser stati emessi per effetto termoionico o effetto di campo da una sorgente sottoposta a tensioni di $100 - 300\text{ kV}$, gli elettroni sono collimati in una serie di lenti e colpiscono il campione dove può avvenire una diffrazione o un assorbimento. Gli elettroni trasmessi attraverso il campione sono raccolti e messi a fuoco sul rivelatore da un altro opportuno sistema di lenti. Dato che la sezione d'urto dell'elettrone con la materia è maggiore di quella dei raggi X, il campione da misurare deve essere ridotto a spessori molto piccoli (pochi nanometri) con operazioni come l'erosione meccanica e l'asportazione chimica o ionica.

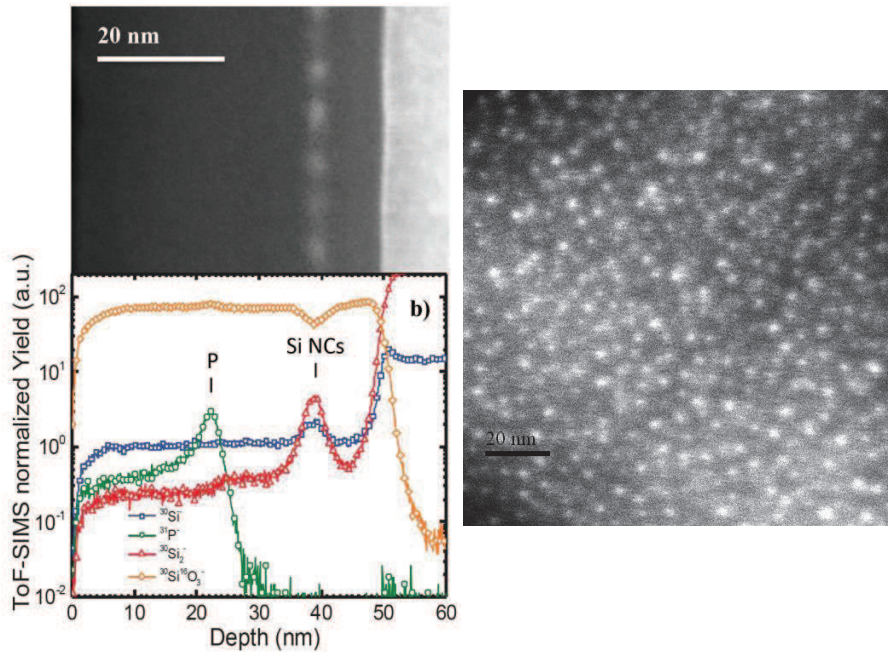


Figura 4: A sinistra l'immagine trasversale del TEM allineata con i profili del SIMS. A destra l'immagine planare del TEM che mette in mostra dimensioni e distribuzione dei SiNCs.

In questa tesi il TEM è usato per tre scopi: (a) verificare l'effettiva riuscita della costruzione del campione tramite un'immagine trasversale che confermi la posizione in profondità dei nanocristalli; (b) stimare il diametro medio dei nanocristalli e la loro densità tramite un'immagine del piano in cui si trovano (diametro NCs stimato: $4.2 \pm 0.5\text{ nm}$); (c) verifica dell'effettiva cristallinità dei Si-NCs.

2.5 Metodologia di calibrazione delle misure ToF-SIMS

I dati analizzati in questa tesi sono i profili di concentrazione ottenuti dalle misure ToF-SIMS, precedentemente calibrati in spazio e concentrazione dal gruppo di ricerca in cui ho lavorato. A titolo di esempio riportiamo sia i dati grezzi sia i dati calibrati per il campione nativo (as deposited) e per i campioni trattati termicamente a 1000 °C di entrambe le serie (con e senza nanocristalli):

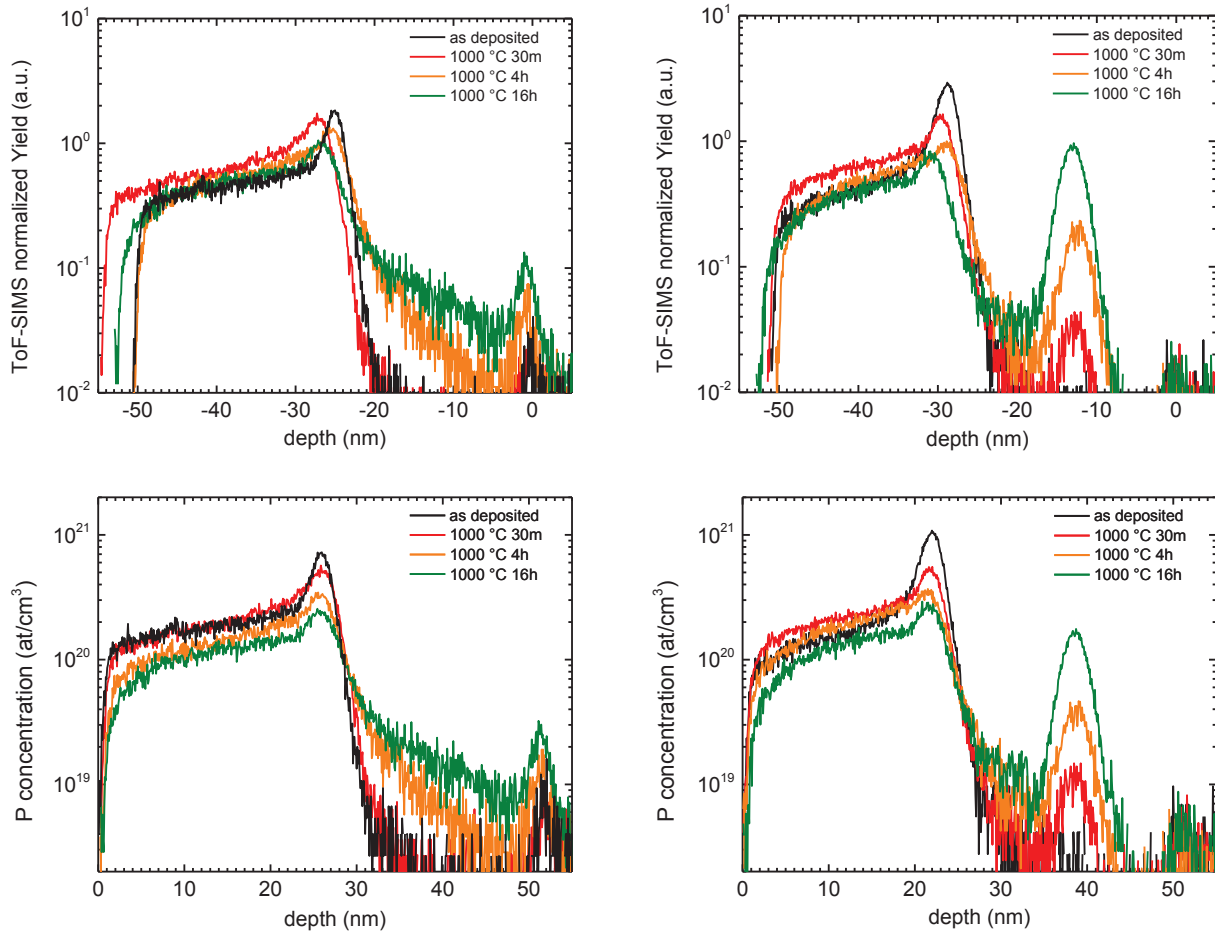


Figura 5: In alto i dati delle misure SIMS non calibrate ove si è fissata l'origine in profondità alla posizione dell'interfaccia SiO₂-Si (NEV48 1000 °C a sinistra e NEV49 1000 °C a destra). In basso gli stessi dati dopo la calibrazione in profondità e in concentrazione.

Notiamo quattro fatti nei profili grezzi: (a) è presente una lunga ed alta coda di P nell'ossido superficiale che è conseguenza delle impurità rimaste nella camera di deposizione dopo l'evaporazione dello strato di P; (b) le profondità dei nanocristalli, del picco di P e della superficie non sono le stesse ma non presentano un andamento sistematico in funzione della temperatura o del tempo del trattamento termico; (c) per il NEV49 è presente un effetto matrice nella zona dei nanocristalli, ossia l'intensità del segnale in questa zona non è direttamente paragonabile a quella nell'ossido (in realtà questo fatto non è evidente dai grafici riportati ma da quelli a 1100 °C ove il picco dei NC è talmente elevato da non conservare la dose di P); (d) per il NEV48 è evidente un picco di P all'interfaccia Si-SiO₂ e questo può esser causato sia da un artefatto di misura al cambio di matrice, sia all'accumularsi di P a causa di possibili impurità che abbiano contaminato la superficie del Si.

2.5.1 Profondità

Il layer principale dei campioni è SiO_2 di cui si è stimata la rate di scavo su un campione di riferimento di spessore noto in ogni giornata di misura. Il risultato di questa calibrazione preliminare porta ad una situazione in cui gli spessori dei vari strati depositati oscillano attorno ad un valore medio per ogni interfaccia con uno scarto percentuale al più del 3%, senza una chiara dipendenza dai processi applicati. Dunque si è concluso che le differenze nelle posizioni dei picchi (P, NCs e interfaccia Si- SiO_2) sono dovute a problemi di riproducibilità della misura e di uniformità nella rate di scavo del SIMS. Quindi si è deciso di mediare le profondità delle varie interfacce e di imporle per tutti i profili tramite una ricalibrazione delle varie zone: superficie - picco di P, picco di P - NCs, NCs - Si.

2.5.2 Concentrazione

Nel lavoro di Mastromatteo et al. [rif. 14] è riportata la calibrazione in concentrazione che è stata compiuta su questi dati precedentemente al mio lavoro di tesi. Nell'articolo viene definito, tramite l'utilizzo incrociato delle misure di ToF-SIMS, RBS e NRA, un preciso protocollo sperimentale per la quantificazione del fosforo all'interno dei nanocristalli di silicio immersi nella matrice di ossido di silicio. Questa quantificazione non è semplice a causa della presenza del P (at/cm^3) in due differenti matrici, SiO_2 e Si-NCs, che in generale hanno due RFS distinti (eq. 2.2). Per superare questo problema è stata innanzitutto stimata la dose totale di P tramite RBS nei campioni in cui il P risiede solo nella matrice di ossido, non risentendo quindi dell'effetto matrice. L'attendibilità delle stime RBS sono state confermate dall'analisi NRA su alcuni campioni selezionati. In questo modo è stato calcolato l'RSF per il SiO_2 tramite il rapporto della dose stimata con RBS e l'integrale dei conteggi SIMS. Per la calibrazione dei restanti campioni è necessaria la stima dell'RSF nello strato di ossido contenente i nanocristalli. Questa è stata ottenuta tramite una misura RBS sul campione trattato termicamente per 4 ore a 1100°C dopo aver rimosso con un trattamento chimico con una soluzione diluita di HF tutto l'ossido superficiale contenente P fino alla zona dei Si-NCs esclusa, fatto verificato con una nuova misura ToF-SIMS. Tuttavia è importante sottolineare che questa seconda misura RBS è affetta da un errore maggiore poiché la dose totale nel campione è diminuita. Ciò che risulta complessivamente da tutta l'analisi è che c'è una buona dipendenza lineare fra l'intensità misurata dal ToF-SIMS e la stima della dose dell'RBS quando il P è solamente in SiO_2 e quindi è possibile calibrare in concentrazione con gli RSF determinati le varie zone dei campioni.

2.6 Modello diffusivo

Per simulare i processi diffusivi è stato utilizzato un codice in ansi-C sviluppato all'interno del gruppo di ricerca che, mediante un algoritmo basato sulle differenze finite, risolve la seconda legge di Fick unidimensionale in condizioni intrinseche, ossia in cui il coefficiente di diffusione viene considerato indipendente dalla concentrazione.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (2.6)$$

Il codice acquisisce come input lo spettro iniziale, un tempo di evoluzione e una serie di parametri utili per quantificare i diversi processi in gioco (diffusione in due distinte matrici, interazione con un layer parzialmente occupato da NCs, condizioni al contorno) e fornire la simulazione del profilo diffuso dopo l'intervallo di tempo scelto. In particolare è possibile assegnare una dipendenza spaziale alla diffusività D . In questo modo è possibile utilizzare valori di diffusività diversi relativi a diverse zone del campione analizzato.

Come condizione al contorno generale per la superficie, il codice utilizza la seguente equazione:

$$-D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{D}{\lambda} \cdot (C_0^{eq} - C_0) \quad (2.7)$$

ove C_0 è la concentrazione di drogante calcolata alla superficie del campione. In generale, la superficie di un materiale può agire da “pozzo perfetto”, se tutto il drogante che vi arriva viene catturato ed esce dal campione, oppure può comportarsi da “specchio”, se tutto il drogante che vi arriva viene riflesso e torna all'interno del campione. Per descrivere anche i casi intermedi si può definire un “pozzo perfetto” alla concentrazione C_0^{eq} posto ad una distanza λ dalla superficie in grado di realizzare una concentrazione C_0 di drogante sulla superficie. In questo modo si può variare la capacità di cattura del pozzo grazie a λ e C_0^{eq} , che appunto sono i due parametri del codice per la descrizione della superficie. Nelle analisi di questo lavoro sono state considerate due diverse superfici: quella della superficie del campione e quella tra ossido e bulk di Si. Pertanto i parametri utilizzati per regolare le condizioni al contorno sono quattro.

I nanocristalli sono stati modellizzati tramite le equazioni di scambio fra le loro superfici, e l'ossido adiacente. Essi sono caratterizzati da un certo numero di parametri geometrici che è necessario aver determinato tramite le misure sperimentali (TEM): numero di NCs per unità di volume (N), frazione di area occupata per unità d'area (A), perimetro (p), diametro (d) e posizione ($DNCs$). Dunque, detti δx l'incremento spaziale di calcolo nell'ossido a destra e a sinistra dei NCS, k_c il parametro di cattura, k_r il parametro di rilascio e Φ la dose accumulata nei NCs, si ha che le equazioni che descrivono tutti gli scambi possibili sono:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} \delta x = \left(D(1 - NA) \frac{C_{k+1} - C_k}{d} - D \frac{C_k - C_{k-1}}{\delta x} \right) - k_c N A D C_k + k_r N A \Phi - k_c N \frac{pd}{2} D C_k + k_r N \frac{pd}{2} \Phi \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial C_{k+1}}{\partial t} \delta x = \left(D \frac{C_{k+2} - C_{k+1}}{\delta x} - D(1 - NA) \frac{C_{k+1} - C_k}{d} \right) - k_c N A D C_{k+1} + k_r N A \Phi - k_c N \frac{pd}{2} D C_{k+1} + k_r N \frac{pd}{2} \Phi \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = k_c N A D (C_k + C_{k+1}) - 2 k_r N A \Phi + k_c N \frac{pd}{2} D (C_k + C_{k+1}) - 2 k_r N \frac{pd}{2} \Phi \quad (2.10)$$

La 2.8 quantifica la variazione di dose in funzione del tempo sulla superficie di sinistra del layer di nanocristalli. In ordine i vari termini a destra dell'equazione indicano: (1) scambio per diffusione con l'ossido a sinistra; (2) scambio per diffusione con la superficie di destra; (3) e (5) cattura da parte dei NCs dal bulk di ossido a sinistra e dall'ossido nel loro stesso strato; (4) e (6) rilascio da parte dei NCs nel bulk di ossido a sinistra e nell'ossido del loro stesso strato. La 2.9 quantifica gli stessi aspetti per la superficie di destra ed infine la 2.10 contabilizza la dose che si accumula nei nanocristalli. Complessivamente i parametri liberi di questa sezione di calcolo sono k_r e k_c considerando determinati tutti gli altri parametri geometrici. Fisicamente essi rappresentano rispettivamente l'inverso del raggio di cattura e la frequenza di rilascio per atomo per unità areale del drogante.

Il programma è inoltre in grado di convolvere i profili diffusi con delle funzioni di risoluzione (gaussiana ed esponenziale), in modo da poterli confrontare con le misure SIMS che sono affette dalla risoluzione sperimentale. Inoltre è presente un algoritmo che, tramite il metodo dei semplici e della minimizzazione del χ^2 , ottimizza i parametri affinché il profilo simulato converga a un profilo di arrivo misurato.

3 Analisi e risultati

3.1 Profilo di partenza e risoluzione

L'elaborazione dati principale di questa tesi è stata la simulazione del processo diffusivo a partire dal profilo del campione dopo la deposizione di P, d'ora in poi chiamato AD (*as deposited*). Dato che il profilo misurato è il risultato della convoluzione tra il profilo reale e la risoluzione intrinseca dell'apparato strumentale e volendo calcolare l'evoluzione temporale causata dal trattamento termico, è necessario disporre di un profilo che rispecchi nel miglior modo possibile la reale situazione all'interno del campione. È chiaro infatti che se si desse in pasto al programma il profilo misurato-convoluto nell'atto di misura, questo non sarebbe una buona rappresentazione della situazione iniziale all'interno del campione. Per questo si è modellizzato un profilo di partenza ideale e da esso si sono stimati i parametri risolutivi del sistema.

3.1.1 Profilo di partenza

Il profilo AD è stato scomposto nelle sue parti costituenti note dalla formazione e dalla misura dei campioni: una contaminazione dell'ossido di superficie diminuisce verso la superficie, un sottile picco di P e una zona priva di P prima del trattamento termico. La zona di contaminazione è ragionevolmente approssimata da una retta stimata dall'interpolazione del profilo nella zona interessata; dunque essa avrà l'aspetto di un trapezio nel profilo ideale. Il picco è approssimato in un sottile rettangolo con posizione fissata dalla calibrazione spaziale, larghezza definita dallo spessore nominale dello strato di fosforo (0.5 nm) ed altezza calcolata in modo tale che la dose totale fra picco, contaminazione e fondo sia quella totale dello spettro calibrato. Il fondo è determinato sulla media del profilo nella zona dell'ossido densificato. Il risultato di questa costruzione è rappresentato dalla spezzata rossa in Figura 6 e verrà chiamato *starting profile* o profilo ideale.

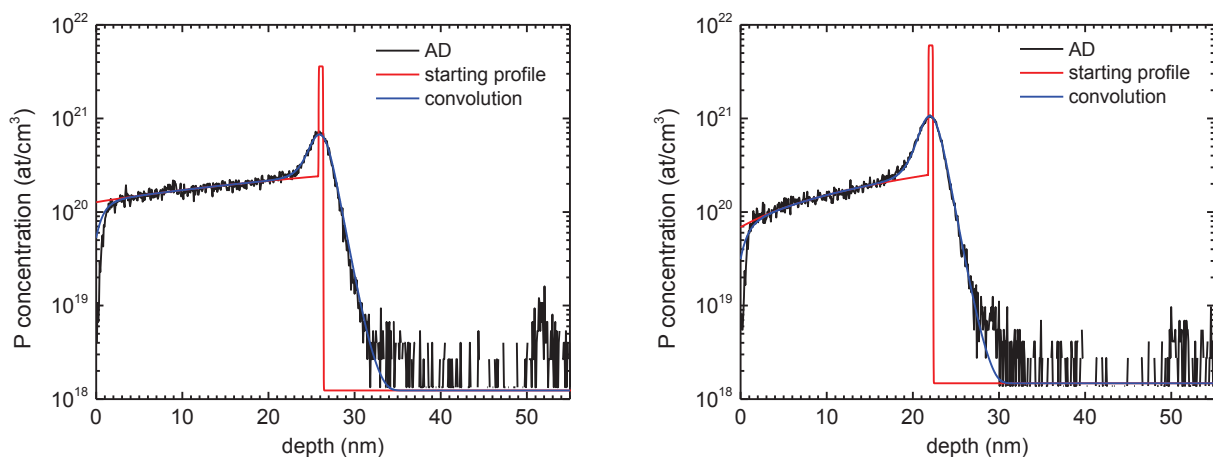


Figura 6: Risultato della costruzione dello starting profile e successiva convoluzione (NEV48 e NEV49).

3.1.2 Parametri risolutivi

Modellizzato questo starting profile è necessario stimare quanto valgono i fattori risolutivi dell'apparato. Infatti, per poter confrontare i risultati della simulazione con le misure SIMS relative è necessario convolvere i profili calcolati con le funzioni rappresentative della risoluzione dello strumento. In generale una misura SIMS può essere considerata affetta da due termini risolutivi: uno gaussiano, rappresentativo della classica risoluzione strumentale, ed uno esponenziale, rappresentativo del fenomeno del

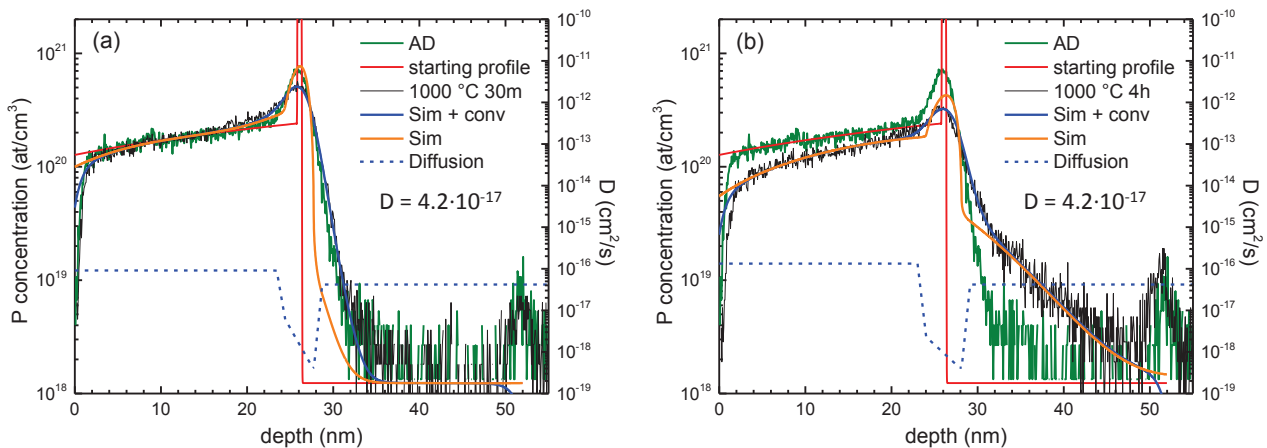
cascade mixing, cioè della ricombinazione della matrice in seguito all'urto del fascio primario di misura. Osservando solo il picco di P dell'AD è difficile affermare se questi contributi siano simmetrici o meno in quanto la contaminazione nasconde l'andamento sinistro del picco. Tuttavia, considerando un qualsiasi profilo dei campioni con i NCs (ad esempio Figura 5), è evidente che il risultato della misura è simmetrico: il picco non presenta una tendenza a destra o sinistra. Dunque si può supporre ed usare una convoluzione simmetrica poiché è ragionevole pensare che i nanocristalli siano effettivamente simmetrici. Pertanto le funzioni da convolvere allo starting profile saranno una gaussiana caratterizzata da sigma e due esponenziali simmetriche rispetto alla delta con lunghezza caratteristica lambda. Il risultato della convoluzione degli starting profile è rappresentato dalla curva blu in Figura 6 e le stime ottenute dei parametri sono: $\sigma = 0.7 \text{ nm}$ e $\lambda = 0.9 \text{ nm}$ che confermano che la risoluzione della tecnica è dell'ordine del nm. I parametri della risoluzione sperimentale così stimati verranno applicati anche in tutti gli altri profili simulati.

3.2 Diffusione del P in SiO₂

Una volta modellizzato lo starting profile si è iniziato a simulare il fenomeno diffusivo per la serie dei campioni senza NCs (NEV48). L'obiettivo primario è di caratterizzare quantitativamente il coefficiente di diffusione dell'eq. 2.6 al variare della temperatura sia per l'ossido densificato, sia per l'ossido di superficie. Da un punto di vista operativo questo si traduce nel determinare i parametri descritti nel modello diffusivo (vedi paragrafo 2.6) ottenendo dalla simulazione un profilo che si avvicini il più possibile al corrispettivo misurato, rispettando dei ragionevoli limiti fisici. Dato che il coefficiente di diffusione D può variare con la profondità del campione, chiameremo nodi le coordinate dove esso cambia, indicando sia la profondità che il valore di D.

La prima assunzione, come visto al paragrafo 3.1.2, è che i parametri di risoluzione siano fissati ed unici. Invece, sono totalmente liberi i parametri delle condizioni al contorno delle superfici poiché questi influenzano solamente la quantità di drogante che viene rilasciata dal campione e che quindi varia per ogni campione poiché dipende dal tempo e dalla temperatura del trattamento termico. Per quanto riguarda il coefficiente di diffusione (D) si assume che esso sia costante all'interno di una matrice per tutti i campioni trattati alla stessa temperatura.

Riportiamo di seguito a titolo di esempio il risultato delle simulazioni ottenute per la serie temporale a 1000 °C e, per confronto, la simulazione di un campione della serie a 1100 °C:



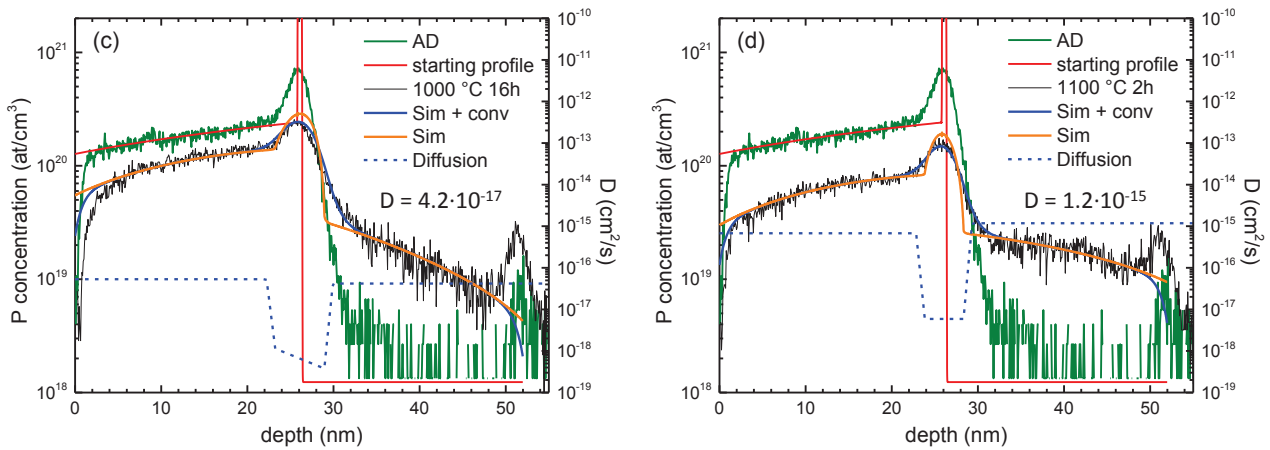


Figura 7: Esempi di risultati delle simulazioni effettuate. In ogni grafico sono riportati: il profilo SIMS dell'as deposited (linea verde); il profilo SIMS da simulare (linea nera); lo starting profile (linea rossa); la simulazione convoluta (linea blu); la simulazione senza convoluzione (linea arancione); l'andamento della diffusione in riferimento alla scala sulla destra (linea tratteggiata blu). In ordine i profili SIMS da simulare sono: (a) 1000 °C 30m; (b) 1000 °C 4h; (c) 1000 °C 16h; (d) 1100 °C 2h. È inoltre riportato il valore della diffusione per l'ossido densificato.

Nella serie temporale a 1000 °C si può osservare diffusione nei due ossidi contestualmente ad una riduzione della concentrazione di P nella zona del picco originario. Tale picco è presente anche dopo i tempi più lunghi. I profili della diffusività usati nelle simulazioni (linee tratteggiate blu) mostrano: (1) diffusione costante per ogni ossido; (2) l'aumento della distanza dei nodi intorno al picco di P; (3) la presenza di un gradiente nella zona del picco che scompare a 1100 °C.

(1) Nei due bulk di ossido la diffusività risulta costante ma dipendente dalla natura della matrice in cui P diffonde. Il minor valore di D (anche di due ordini di grandezza) nella zona del picco è indice di una tendenza del P a rimanervi bloccato piuttosto che a diffondere nell'ossido circostante, indicando una probabile clusterizzazione del P. Poiché il modello diffusivo non tiene in conto di una sorgente che sia clusterizzata, si è descritto in maniera fenomenologica la capacità del picco di rilasciare P nel tempo tramite la particolare configurazione dei nodi di D attorno al picco. Inoltre una dipendenza di D dalla concentrazione non riuscirebbe a descrivere il fenomeno, dal momento che sarebbe necessario continuare ad assumere una D sempre minore anche quando il picco di P ha ridotto significativamente la sua concentrazione.

(2) La variazione in profondità dei nodi all'aumentare del tempo di trattamento termico è un fatto strettamente legato alle conclusioni del punto (1). Infatti, la posizione dei nodi influenza fortemente quanto drogante lascia il picco e pertanto colma la mancanza della clusterizzazione nel modello diffusivo adottato. Il fatto emerge anche nel grafico 1000 °C 16h, in cui la necessità di allontanare i nodi dalla sorgente, per controllare la quantità di drogante che diffonde, causa contemporaneamente un suo allargamento nel profilo simulato, mentre, esso risulta più contenuto nel profilo misurato. Ulteriore conferma della clusterizzazione si trova nel profilo 1100 °C 4h (non riportato) in cui entrambi gli ossidi, densificato e di superficie, si svuotano ma rimane una significativa concentrazione nel picco. Tutto questo spiega perchè le posizioni dei nodi non coincidono con la profondità delle interfacce fra le matrici ma controllino l'allargamento del picco di P e la quantità di drogante che può diffondere.

(3) La necessità di imporre un gradiente nella zona del picco è conseguenza della scelta fatta per il modo in cui determinare la posizione dei nodi. La loro posizione infatti è sempre simmetrica rispetto al centro del picco di P dello starting profile. Tuttavia la natura diversa dei due ossidi adiacenti

alla sorgente (densificato e non) deve essere tenuta in conto. Dunque questo viene fatto tramite un gradiente che favorisca la diffusione verso l'ossido di superficie in cui la diffusione risulta maggiore (specialmente nel campione 900 °C 4h, non riportato). Per simulare è sufficiente ridurre il gradiente all'aumentare della temperatura e del tempo di trattamento termico.

Le stime ottenute di D si possono confrontare tramite un Arrhenius plot, ossia un grafico che metta in evidenza la dipendenza della diffusione dalla temperatura, per cui ci si aspetta una relazione del tipo:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_\alpha}{K_B T}} \quad (3.1)$$

dove D_0 è detto prefattore, E_α energia di attivazione e K_B è la costante di Boltzmann. I dati ottenuti risultano:

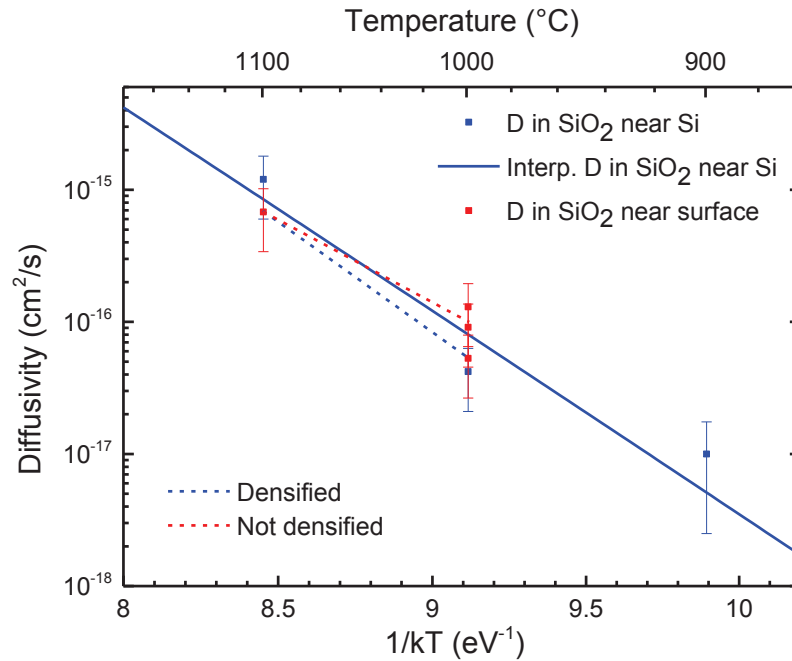


Figura 8: Plot di Arrhenius delle diffusioni nella matrice di SiO_2 densificato (punti ed interpolazione blu) e di superficie (punti rossi). Sono inoltre messe in evidenza le linee tratteggiate passanti per due punti dell'ossido di superficie: fra 1000 °C 16h e 1100 °C (linea tratteggiata blu); fra la media 1000 °C 30m-4h e 1100 °C (linea tratteggiata magenta).

Le barre di errore in Figura 8 sono state ottenute incrociando il risultato ottenuto dall'ottimizzazione del coefficiente di diffusione con altre prove di simulazione, non riportate, in cui si sono variati contemporaneamente diversi parametri (posizione nodi, gradiente, diffusione). Esse sono il 50% del valore.

La mancanza della stima della diffusione nell'ossido di superficie per il campione a 900 °C in Figura 8 è dovuta all'impossibilità di effettuare una buona calibrazione in concentrazione per tale campione. Ciò è causato dall'andamento della contaminazione di P che, in questo caso, ha un peso tale da rendere il picco di P misurato dopo la diffusione maggiore rispetto a quello dell'AD. Dunque il lavoro di simulazione fatto per questo campione non considera il contributo a sinistra del picco e per questo l'errore sulla stima della diffusività ottenuta per l'ossido densificato viene considerato maggiore (75%). In assenza di un terzo punto non viene eseguita l'interpolazione per la diffusività dell'ossido di superficie.

Le linee tratteggiate, sebbene siano ottenute dal passaggio per due punti, ci mostrano come all'aumentare della temperatura e tempo del trattamento termico l'ossido di superficie abbia due comportamenti differenti. Ciò che accade è che il trattamento termico, scaldando l'ossido di superficie, ne

causa la densificazione portandolo dunque ad avere lo stesso comportamento dell'ossido già densificato (linea tratteggiata blue parallela alla linea continua blu). Questa evidenza spiega quanto accennato a proposito del gradiente di D nel picco in precedenza: il gradiente, che dipende dalla natura degli ossidi, diminuisce all'aumentare di temperatura e tempo di trattamento termico poiché l'ossido di superficie si sta densificando. In effetti il gradiente risulta nullo per la serie a 1100 °C.

Dal plot di Arrhenius dei valori di D nell'ossido densificato, contententi nanocristalli, si è ottenuto che: l'energia di attivazione è $E_\alpha = 3.5 \pm 1.0 \text{ eV}$, mentre il prefattore è $D_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ (vedi eq. 3.1). Questi valori sono in buon accordo per quanto riguarda l'energia di attivazione con i lavori Allen [rif. 5], Thurston [rif. 4], Yamaji [rif. 8], Matsuura [rif. 6]. Riportiamo di seguito un grafico per mostrare l'andamento della D nei vari lavori citati:

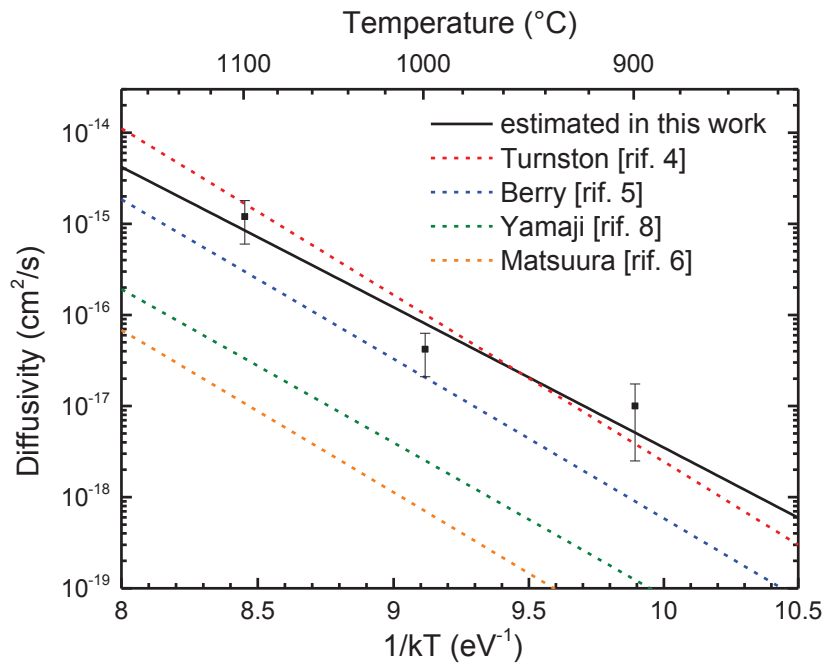


Figura 9: Confronto diffusioni fra letteratura e lavoro svolto.

3.3 Incorporazione del P in Si-NCs

L'organizzazione dell'esperimento prevede che, una volta analizzata la diffusione del P nella matrice di SiO_2 , si utilizzino i valori di D ottenuti direttamente nelle simulazioni dei profili del campione con i NCs (NEV49); questo approccio consente quindi di concentrarsi liberamente sui parametri caratteristici dei NCs. Chiaramente, essendo la deposizione di P diversa in profondità e concentrazione, sarà lecito spostare opportunamente i nodi (traslazione e allontanamento/avvicinamento dal/al picco). Tuttavia, ciò che emerge subito dalle simulazioni preliminari che ho condotto è quanto segue:

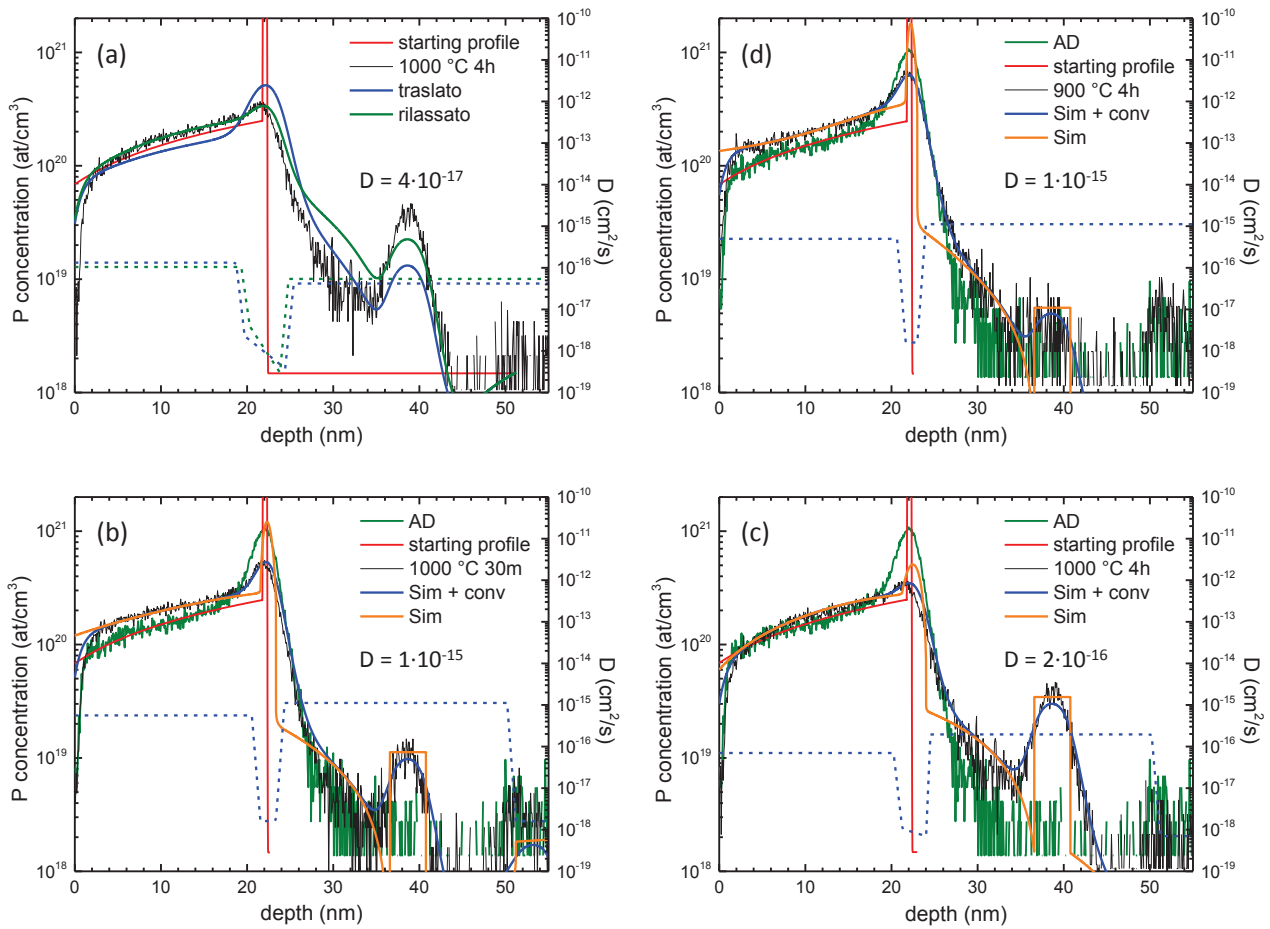


Figura 10: (a) NEV49 a 1000 °C 4h simulato sia con nodi traslati e uguali a NEV48 sia rilassando leggermente i vincoli. (b) NEV49 a 900 °C 4h simulato con tutti i parametri liberi. (c) NEV49 a 1000 °C 30m simulato con tutti i parametri liberi. (d) NEV49 a 1000 °C 4h simulato con tutti i parametri liberi. I valori di diffusione riportati sono del tutto indicativi e potrebbero variare fino a 5 volte.

Considerando la Figura 10 (a), dal profilo definito “traslato” emerge che, applicando esclusivamente una traslazione dei nodi determinati per il NEV48 1000 °C 4h, si è ben lontani dall’ottenere una buona simulazione. Il P non arriva nemmeno nei nanocristalli e la sorgente non diffonde abbastanza, fatti che ci suggeriscono di rilassare i parametri determinati. Mantenendo la condizione di nodi simmetrici, variando il gradiente e la posizione dei nodi senza limiti e modificando leggermente i coefficienti di diffusione, ciò che si ottiene è il profilo definito “rilassato”. È chiaro allora che nelle due serie di campioni il P diffonde in modo totalmente diverso.

Si è quindi provato ad ottenere delle simulazioni di alcuni campioni con i nanocristalli variando anche la diffusività. Il risultato di queste prove preliminari è mostrato in Figura 10 (b), (c) e (d). Risulta subito che il coefficiente di diffusione è fra dieci e trenta volte maggiore in ogni zona. In effetti, questa differenza è direttamente osservabile anche nei profili misurati.

Nonostante questa indeterminazione nel coefficiente di diffusione, si può affermare con certezza che, fino al trattamento termico a 1000 °C 4h, i NCs incorporano tutto il drogante che vi arriva senza rilasciarne. Ciò si deduce dal fatto che non vi è traccia di P dalle misure SIMS oltre i NCs ed in accordo con le simulazioni ottenute con il parametro di rilascio k_r nullo ed un parametro di cattura k_c elevato (tale per cui viene catturato tutto il P che arriva).

4 Conclusioni

Dal lavoro svolto si conclude che, nonostante un'ottima caratterizzazione del processo di diffusione del P in SiO₂, non si possono estendere direttamente i risultati ottenuti ad un differente campione in cui siano presenti i NCs nella matrice di SiO₂. Infatti, sebbene sia stato applicato lo stesso processo di produzione ad entrambi i campioni avendo cura di operare gli stessi trattamenti termici, le diffusioni cambiano in modo significativo sia per l'ossido densificato in cui sono presenti i NCs sia per l'ossido di superficie. Le preliminari riflessioni effettuate su questo risultato ci portano ad ipotizzare varie cause di quanto accade.

La prima ipotesi è che il processo di formazione utilizzato per i NCs porti ad un aumento della concentrazione dei difetti di punto, aumentando dunque la diffusività del P nel campione NEV49. Tuttavia ciò non giustifica l'evidente aumento del coefficiente di diffusione nell'ossido di superficie. Inoltre i NCs sono stati stabilizzati da un processo eseguito ad una temperatura più elevata di quelle utilizzate per studiare i processi diffusivi. Pertanto si è ipotizzato anche che la sorgente di P, essendo il risultato di due deposizioni distinte, non si comporti allo stesso modo per problemi di riproducibilità. Il clustering presente nella sorgente di P potrebbe indurre l'iniezione di difetti di punti nell'ossido circostante e quindi modificarne la diffusività. La conferma di questa irriproducibilità delle sorgenti a stato solido è data anche dall'ITRS [rif. 1] e spiegherebbe anche l'ampia variazione del coefficiente di diffusione del P in ossido.

Complessivamente, per meglio comprendere la causa di questi risultati sarebbe necessario ripetere l'esperimento, nelle stesse modalità ma con tempi di diffusione diversi. In questo modo, se la sorgente fosse veramente irriproducibile se ne troverebbe conferma; se invece non fosse la sua natura la causa delle discrepanze, si avrebbero comunque ulteriori dati per una migliore analisi della diffusività.

Riferimenti bibliografici

- [1] ITRS, *2013 Executive Summary*, <http://www.itrs.net>;
- [2] T. Aoyama, H. Tashiro & K. Suzuki, *J. Electr. Soc* 1999, 14, 1879;
- [3] M. Ghezzeo & D. M. Brown, *J. Electr. Soc* 1973, 120, 146;
- [4] M. O. Thurston, J. C. Tsai & K. D. Kang, "Diffusion of Impurities into Silicon Through an Oxide Layer", *Ohio State University Research Foundationm AD-261201, Contract DA-36-039-SC-83874, Final Report, Columbus, Ohio, March 1961*;
- [5] M. L. Barry, *J. Electr. Soc.*, 1970, 117, 1405;
- [6] I. Matsuura & T. Sawai, *J. Electr. Soc.* 1991, 138, 11;
- [7] Y. Tsubo, Y. Komatsu, K. Saito, S. Matsumoto, Y. Sato, I. Yamamoto & Y. Yamashita, *Jap. J. Appl. Sci.* 2000, 39, L955;
- [8] T. Yamaji & F. Ichikawa, *J. Appl. Phys.* 1986, 59, 1981;
- [9] R. N. Ghoshtagore, *Thin Solid Films* 1975, 25, 501;
- [10] D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* 1950, 21, 1022;
- [11] G. M. Dalpian & J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96, 226802;
- [12] J. D. Bryan & D. R. Gamelin, *Prog. Inorg. Chem.* 2005, 54, 47;

- [13] S. C. Erwin, L. J. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy & D. J. Norris, *Nature* 2005, 436, 91;
- [14] M. Mastromatteo, E. Arduca, E. Napolitani, G. Nicotra, D. De Salvador, L. Bacci, J. Frascaroli, G. Seguini, M. Scuderi, G. Impellizzeri, C. Spinella, M. Perego & A. Carnera *Surf. Interface Anal.* 2014, doi: 10.1002/sia.5578;
- [15] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt & J. Blasing, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 661;
- [16] S. Boninelli, F. Iacona, G. Franzò, C. Bongiorno, C. Spinella & Francesco Priolo, *Nanotechnology* 2005, 16, 3012;
- [17] M. Perego, C. Bonafos & M. Fanciulli, *Nanotechnology* 2010, 21, 025602;
- [18] X. D. Pi, R. Gresback, R. W. Liptak, S. A. Campbell, & U. Kortshagen, *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 123102;
- [19] G. Cantele, E. Degoli, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, G. Iadonisi & S. Ossicini, *Phys. Rev. B* 2005, 72, 113303;
- [20] A. Carvalho, S. Oberg, M. Barroso, M. J. Rayson & P. Briddon, *Phys. Status Solidi A* 2012, 209, 10, 1847–1850;