



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "G. GALILEI"

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI MATERIALI

**Film sottili di VO₂ per il controllo attivo delle proprietà
di emissione di Er in matrice dielettrica**

Relatrice:

Prof. Tiziana Cesca

Laureando:

Alberto Fortin

Correlatore:

Dr. Boris Kalinic

Controrelatore:

Dr. Lucio Litti

ANNO ACCADEMICO 2021 – 2022

Abstract

In questa tesi magistrale l'obiettivo è investigare il controllo delle proprietà di fotoemissione di ioni Er^{3+} in allumina mediante l'accoppiamento con film sottili di VO_2 depositati per magnetron sputtering. Il biossido di vanadio (VO_2) presenta una transizione semiconduttore - metallo a circa 68°C . La transizione, che in questo lavoro viene innescata termicamente, comporta una netta variazione della funzione dielettrica della VO_2 . I film di VO_2 vengono interfacciati a degli strati sottili costituiti da allumina drogata con Er^{3+} . Sfruttando la variazione della funzione dielettrica della VO_2 è così possibile controllare in modo attivo il tempo caratteristico di decadimento della fotoluminescenza a 1540 nm dagli ioni Er^{3+} , dovuta alla transizione elettronica ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Il decadimento radiativo dello stato eccitato ${}^4\text{I}_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} , inoltre, viene accelerato grazie all'accoppiamento tra lo strato attivo ($\text{Er}:\text{Al}_2\text{O}_3$) e un film di silicio. La struttura dettagliata del multistrato sottile che contiene lo strato attivo è ottimizzata sulla base di una simulazione dell'accelerazione del decadimento radiativo dello stato eccitato ${}^4\text{I}_{13/2}$ e del contrasto tra il tempo di vita dello stato eccitato stesso con la VO_2 in fase semiconduttiva o metallica. I risultati sperimentali corroborano la bontà della simulazione. Questo tipo di ricerche conduce ad applicazioni in nanofotonica, in optoelettronica e nelle telecomunicazioni, per la realizzazione ad esempio di modulatori ottici, amplificatori o sorgenti a singolo fotone.

Indice

Introduzione	5
Capitolo 1	Biossido di vanadio (VO ₂)	10
Capitolo 2	Er ³⁺ in matrici dielettriche	18
2.1	Er ³⁺ in matrici dielettriche	18
2.2	Accoppiamento con film sottili	23
Capitolo 3	Parte sperimentale	26
3.1	Magnetron sputtering	26
3.2	Trattamenti termici	31
3.3	Microscopia elettronica a scansione (SEM)	32
3.4	Microscopia a forza atomica (AFM)	35
3.5	Spettroscopia UV-VIS-NIR	37
3.6	Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD)	39
3.7	Ellissometria	42
3.8	Setup ottico per misure di fotoluminescenza	45
Capitolo 4	Risultati e discussione	52
4.1	Struttura del campione di riferimento	52
4.2	Caratterizzazione morfologica	57
4.3	Ciclo di isteresi in trasmittanza	61
4.4	Ciclo di isteresi in diffrazione	65
4.5	Misure di ellissometria	73

4.6	Calcoli CPS	77
4.7	Ciclo di isteresi in fotoluminescenza	81
4.8	Riepilogo delle caratterizzazioni dell'isteresi	94
Conclusioni		95
Appendice A	Proprietà strutturali e ottiche dei materiali allo studio	97
Appendice B	Grafici aggiuntivi	98
B.1	Distribuzione delle dimensioni dei grani di VO ₂ (paragrafo 4.2)	98
B.2	Elaborazioni aggiuntive dei dati GIXRD (paragrafo 4.4)	99
B.3	Dati ellissometrici (paragrafo 4.5)	103
B.4	Fotoluminescenza da Er ³⁺ in funzione della temperatura (paragrafo 4.7)	107
Referenze		109

Introduzione

In questo lavoro di tesi vengono studiate le proprietà di emissione luminosa nell'infrarosso degli ioni Er^{3+} . Si tratta di emettitori che hanno una grande importanza strategica in nanofotonica e in optoelettronica, essenzialmente perché l'emissione nell'infrarosso presenta un picco intorno a 1540 nm, lunghezza d'onda alla quale le perdite di energia luminosa nelle fibre ottiche o nelle guide d'onda in silice sono minime. L'ambiente che tipicamente ospita gli ioni Er^{3+} consiste in una matrice dielettrica, dove gli ioni stessi vengono incorporati sottoforma di droganti. Le matrici dielettriche più studiate e comunemente impiegate sono la silice e l'allumina; in effetti, la matrice consiste in un film sottile depositato su un opportuno substrato. Gli ioni Er^{3+} presentano però un'importante limitazione: il tempo caratteristico di decadimento della fotoluminescenza a 1540 nm, quando essi sono inclusi in un film sottile omogeneo, è relativamente lungo, e questo rende i processi non radiativi di decadimento competitivi rispetto all'emissione spontanea di luce [Kalinic, 2015]. Per fissare l'ordine di grandezza del tempo caratteristico (o tempo di vita) dello stato eccitato degli ioni Er^{3+} da cui si origina la fotoluminescenza a 1540 nm, si possono fornire le seguenti stime: 10 ms nel caso di Er^{3+} in silice e 5 ms per Er^{3+} in allumina [De Dood, 2001], [Sloof], [Polman, 1997], [van den Hoven, 1993 e 1996], [Serna]. Questo ha alimentato la ricerca sui metodi per accelerare il decadimento temporale della fotoluminescenza a 1540 nm dagli ioni Er^{3+} . Per ridurre il tempo di vita degli ioni Er^{3+} nello stato eccitato occorre aumentare la probabilità che il cammino di diseccitazione radiativo sia intrapreso, rispetto a qualunque altro meccanismo che causi la dissipazione dell'energia dello stato eccitato, non accompagnata dalla generazione di luce. In particolare, la transizione elettronica considerata, negli ioni Er^{3+} , è quella che spinge il primo stato eccitato ($^4\text{I}_{13/2}$) a tornare allo stato fondamentale ($^4\text{I}_{15/2}$). In altre parole, si tratta di massimizzare la probabilità di emissione spontanea da parte degli ioni Er^{3+} , che è legata alla densità degli stati nell'ambiente che circonda ciascun emettitore. Questo ramo di ricerca getta le sue radici nel lavoro originale di Purcell [Purcell]. Si dimostra che un emettitore incluso in una cavità risonante, in condizione di debole accoppiamento tra la radiazione luminosa emessa dall'emettitore stesso e la cavità, risente di un incremento della densità degli stati nel suo

intorno (Local Density of States, LDOS). In approssimazione di dipolo, la densità locale degli stati influenza direttamente la probabilità che l'emettitore decada per emissione spontanea da uno stato eccitato $|i\rangle$, all'energia $\hbar\omega_i$, allo stato fondamentale $|f\rangle$, all'energia $\hbar\omega_f$, secondo la regola d'oro di Fermi [Snoeks, 1995]:

$$\Gamma_r = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f|\hat{H}|i\rangle|^2 \delta(\omega_i - \omega_f) \quad (1)$$

dove $\hat{H} = -\hat{\mu}(\vec{R}) \cdot \hat{E}(\vec{R})$ è l'operatore hamiltoniano, $\hat{\mu}(\vec{R})$ è l'operatore momento di dipolo dell'emettitore in posizione \vec{R} , $\hat{E}(\vec{R})$ è l'operatore campo elettrico locale in posizione \vec{R} , $\delta(\omega_i - \omega_f)$ è la densità locale degli stati, e Γ_r è la velocità di decadimento radiativo dallo stato eccitato $|i\rangle$ per emissione spontanea, cioè l'inverso del tempo di vita radiativo τ_r dello stato $|i\rangle$.

Più in dettaglio, si ha interesse ad aumentare la probabilità che l'emettitore decada in modo radiativo per la transizione di interesse, anziché in modo non radiativo (per esempio generando dei fononi, invece che dei fotoni), al fine di aumentare l'efficienza quantica intrinseca q del sistema, definibile come il rapporto tra il tempo di vita complessivo τ dello stato eccitato e il tempo di vita radiativo τ_r :

$$q = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (2)$$

Il tempo di vita complessivo τ corrisponde alla grandezza misurata sperimentalmente, e include sia il contributo radiativo τ_r che quello non radiativo τ_{nr} :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (3)$$

o equivalentemente

$$\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{nr} \quad (4)$$

$$q = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (5)$$

Con particolare riferimento all'erbio come sorgente luminosa per svariate applicazioni in nanofotonica, sono numerosi gli studi che, realizzando dei multistrati sottili dove l'erbio viene incorporato, come drogante trivalente, in una matrice dielettrica (tipicamente la silice), dimostrano come il tempo di vita dello stato eccitato $^4I_{13/2}$ possa essere diminuito rispetto ai 10 ms indicativamente citati in precedenza, come ordine di grandezza [de Dood, 2005], [Kalinic, 2015], [Kalinic, 2018], [Michieli, 2018], [Kalinic, 2020]. In tutti questi studi, dal punto di vista dell'accelerazione del decadimento della fotoluminescenza, è cruciale l'influenza

esercitata sulla LDOS dall'interfaccia tra lo strato attivo contenente l'emettitore e un materiale a diverso indice di rifrazione. In particolare, lo studio del tempo di vita della fotoluminescenza in funzione della distanza dall'interfaccia (quando la distanza stessa è confrontabile con la lunghezza d'onda della luce emessa), è stato evidenziato dal lavoro pionieristico di Drexhage [Drexhage]. Da qui, con il tempo, la complessità delle cavità è aumentata, introducendo molteplici interfacce tra strati sottili diversi, anche realizzandoli sottoforma di nanostrutture (*nanohole arrays, nanopillars*), le cui peculiarità permettono di ottimizzare l'efficienza quantica e la distribuzione spaziale dell'emissione luminosa a distanze dagli emettitori molto maggiori rispetto alla lunghezza d'onda [Michieli, 2018], [Kalinic, 2020]. Le misure dell'intensità di emissione spontanea dallo stato $^4I_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} nello strato attivo (in funzione del tempo o della distanza dalle interfacce circostanti) possono essere simulate grazie a un modello essenzialmente classico [Chance, Prock, Silbey], in seguito indicato come "modello CPS". Questo modello è in grado di calcolare la velocità di decadimento radiativo dello stato eccitato di un emettitore qualunque, purché esso si comporti come un dipolo (elettrico o magnetico), dal punto di vista dell'accoppiamento con la radiazione riflessa dalle interfacce. Maggiori dettagli sul modello CPS verranno forniti nel capitolo 2.

Nei lavori citati in precedenza, con riferimento alla fotoluminescenza a 1540 nm dagli ioni Er^{3+} , esiste la possibilità di ridurre il tempo di vita dello stato eccitato di un certo fattore, prevedibile dal modello CPS, ma non è possibile modulare il tempo di vita stesso in maniera attiva. È qui che entra in gioco l'accoppiamento tra lo strato attivo e un film sottile in biossido di vanadio (VO_2). Il biossido di vanadio, come verrà spiegato meglio nel capitolo 1, è caratterizzato da una transizione di fase semiconduttore - metallo (*SMT, Semiconductor to Metal Transition*) che avviene intorno a 68 °C. Applicando il modello CPS, si dimostra che la densità degli stati nell'intorno degli emettitori, e quindi la velocità di decadimento radiativo del loro stato eccitato, è proporzionale all'indice di rifrazione del materiale interfacciato allo strato attivo [Snoeks, 1995], [de Dood, 2005], [Kalinic, 2015]. Dal momento che, con la transizione semiconduttore - metallo, l'indice di rifrazione del film di VO_2 varia considerevolmente [Cueff, 2020], il modello CPS prevede che il tempo di vita dello stato eccitato $^4I_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} in una matrice dielettrica interfacciata alla VO_2 assuma due valori limite, uno per ciascuna delle due fasi della VO_2 e l'uno all'incirca doppio rispetto all'altro. I calcoli CPS e le misure del tempo di vita degli ioni Er^{3+} in allumina, nel multistrato

sottile che costituisce la cavità asimmetrica studiata a fondo in questa tesi, verranno presentati nel capitolo 4. Più in dettaglio, il campione di riferimento, analizzato nel capitolo 4, è costituito da uno strato di silicio da circa 200 nm, depositato sopra a un substrato in silice. Sopra allo strato di silicio, a sua volta, viene depositato lo strato attivo, composto da allumina drogata con Er^{3+} e avente uno spessore di circa 30 nm. Tra lo strato attivo e l'overlayer in VO_2 (da circa 200 nm) viene interposto un sottile strato di allumina pura da circa 10 nm di spessore. Tutte le deposizioni sono effettuate per magnetron sputtering. La nanostruttura, la morfologia e le proprietà ottiche dei materiali che costituiscono la cavità asimmetrica di riferimento verranno analizzate anch'esse nel capitolo 4, grazie a tecniche di microscopia (SEM e AFM), di spettroscopia e di ellissometria ottica, oltre che di diffrazione X. Il dimezzamento del tempo di vita dovuto alla transizione di fase *SMT* della VO_2 , previsto dal modello CPS, è confermato sperimentalmente dalle misure di fotoluminescenza a 1540 nm dagli ioni Er^{3+} nello strato attivo, che saranno anch'esse ampiamente discusse nel capitolo 4.

In letteratura non sono ancora molti gli esempi di cavità risonanti in cui si sfrutta la particolare transizione di fase della VO_2 per modulare le proprietà di emissione dell'erbio [Cueff, 2015 e 2020], [Szilard], [Petronijevic]. Come sarà più chiaro dopo aver letto il capitolo 1, la transizione di fase della VO_2 è soggetta a isteresi, e in letteratura sono numerosissimi gli esperimenti che ne hanno studiato le caratteristiche, anche al fine di ottenere informazioni sulle dinamiche microscopiche che governano la transizione stessa. In un lavoro di riferimento piuttosto recente [Cesca, 2020], per esempio, la caratterizzazione dei cicli di isteresi di alcuni film sottili di VO_2 effettuata per diffrazione dei raggi X è confrontata con quella effettuata mediante misure spettroscopiche - trasmittanza, riflettanza e emissività - in un ampio range di lunghezze d'onda nell'infrarosso (sempre innescando termicamente la transizione della VO_2). Tuttavia, allo stato attuale della ricerca, chi scrive non è a conoscenza di pubblicazioni dove il ciclo di isteresi di un film sottile di VO_2 venga misurato monitorando l'evoluzione del tempo di vita e dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm degli ioni Er^{3+} depositati in uno strato sottile adiacente, come avviene in questo lavoro (vedi capitolo 4).

Ricapitolando, questa tesi si apre con due capitoli dove vengono illustrate le proprietà dei principali materiali coinvolti, vale a dire il biossido di vanadio, VO_2 (capitolo 1) e l'erbio trivalente in matrici dielettriche (capitolo 2). Il capitolo 3 è dedicato, invece, ai dettagli

sperimentali, e illustra brevemente le tecniche di deposizione e di caratterizzazione impiegate per studiare la cavità asimmetrica di riferimento (descritta brevemente in precedenza): magnetron sputtering e trattamenti termici, microscopie SEM e AFM, spettroscopia UV-VIS-NIR, diffrazione X a incidenza radente, ellissometria spettroscopica, setup ottico per la caratterizzazione della fotoluminescenza a 1540 nm da Er^{3+} . Nel capitolo 4 vengono analizzate tutte le caratterizzazioni e le misure effettuate sulla cavità asimmetrica di riferimento. In base alle misure di fotoluminescenza, in particolare, si evidenzia l'efficacia del controllo attivo del tempo di vita dello stato eccitato $^4\text{I}_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} , reso possibile dalla transizione *SMT* della VO_2 (come previsto dai calcoli CPS). I risultati del modello CPS, che permette di simulare la variazione della velocità di decadimento radiativo dello stato $^4\text{I}_{13/2}$ in funzione della posizione degli emettitori nello strato attivo, oltre che il contrasto tra il tempo di vita dello stato eccitato con la VO_2 in fase semiconduttiva piuttosto che metallica, sono anch'essi esaminati nel capitolo 4.

Capitolo 1

Biossido di vanadio (VO_2)

Il biossido di vanadio (VO_2) presenta una transizione semiconduttore - metallo (*SMT*) a circa 68°C . La transizione *SMT* è accompagnata da una transizione strutturale tra una fase monoclinica (fase M_1 , gruppo spaziale $P 2_1/c$, stabile sotto la temperatura di transizione) e una tetragonale (fase R , struttura del rutilo, gruppo spaziale $P 4_2/m n m$, stabile sopra la temperatura di transizione) [Cesca, 2020]. La figura 1.1 mostra la struttura cristallina e la struttura delle bande elettroniche per le fasi M_1 e R .

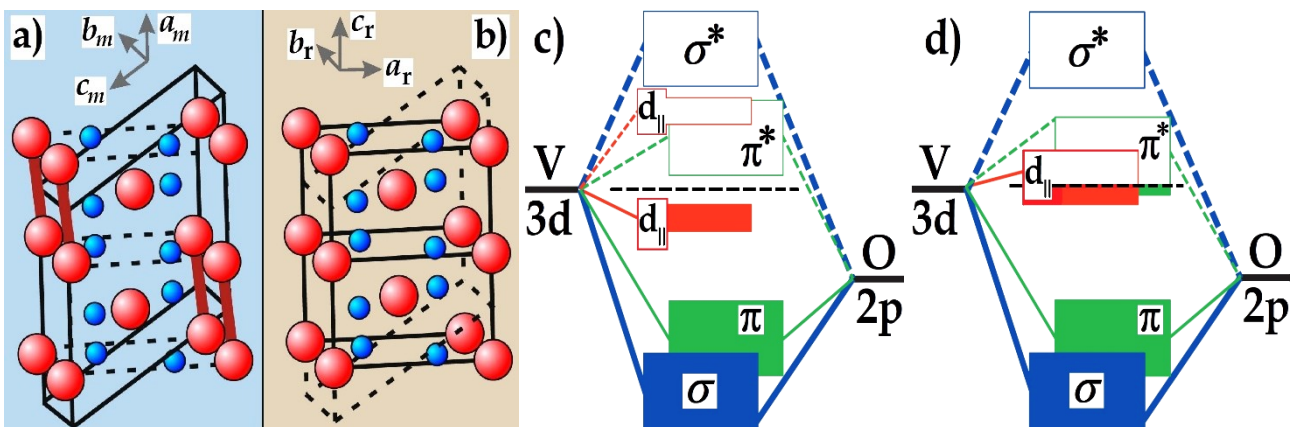


Figura 1.1: cella cristallina e struttura a bande della VO_2 attraverso la transizione *SMT*: (a, c): fase M_1 ; (b, d): fase R . Nella figura (a) il parallelepipedo con gli spigoli continui indica la cella unitaria della fase M_1 , mentre quello con gli spigoli tratteggiati indica la cella della fase R ; viceversa nella figura (b). Le sfere rosse rappresentano gli atomi di vanadio, mentre le sfere blu raffigurano gli atomi di ossigeno. Figure tratte da [Wegkamp, 2015] e [Aetukuri].

La VO_2 occupa una posizione di primo piano tra i materiali a cambiamento di fase (*Phase Change Materials, PCMs*), perché la temperatura di transizione *SMT* si trova relativamente vicina alla temperatura ambiente. Quindi è piuttosto facile indurre, nella VO_2 , importanti

alterazioni delle proprietà ottiche ed elettriche attraverso la transizione *SMT*: basti notare che la variazione della conducibilità elettrica della VO_2 (sottoforma di cristalli singoli) può arrivare a cinque ordini di grandezza [Cesca, 2020], [Yang], [Goodenough], [Morin]. Transizioni di fase analoghe sono state osservate anche in altri ossidi del vanadio (figura 1.2), tuttavia le temperature a cui esse avvengono sono meno accessibili rispetto al caso della VO_2 .

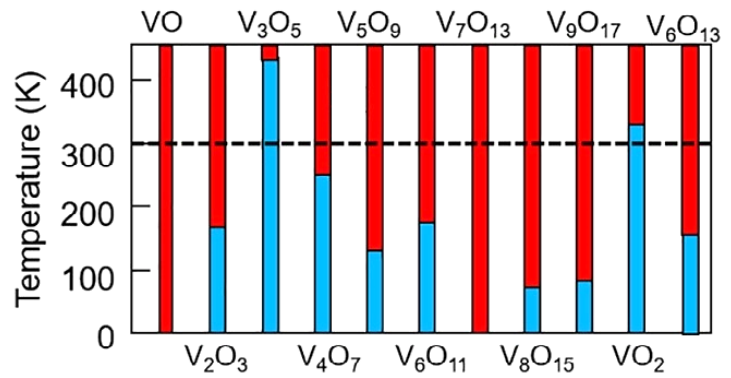


Figura 1.2: temperatura di transizione *SMT* per vari ossidi del vanadio [Liu, 2018]. Le barre in rosso indicano il range di temperature dove è stabile la fase metallica, mentre le barre blu si riferiscono alla fase semiconduttiva.

Il diagramma di fase del sistema vanadio - ossigeno è estremamente ricco e complesso (figura 1.3).

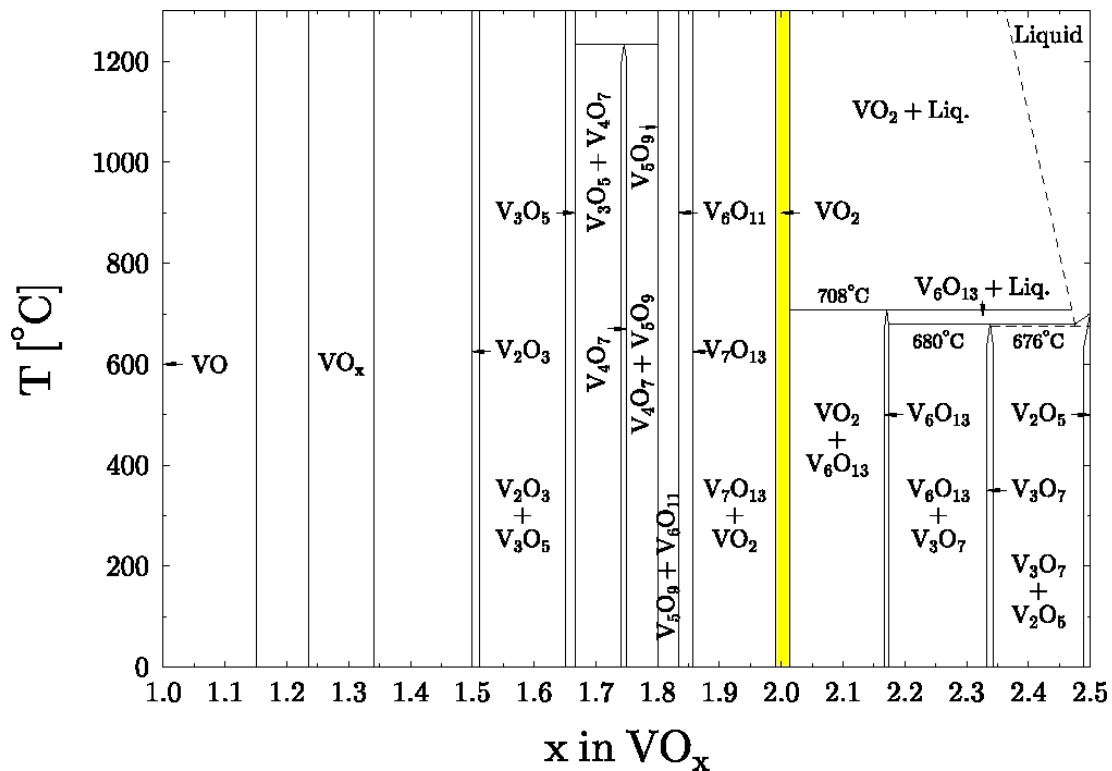


Figura 1.3: diagramma di fase del sistema VO_x [Katzke].

Lo stretto intervallo stechiometrico in cui è stabile la VO_2 è evidenziato in giallo.

Nonostante una piccola variazione della stechiometria conduca a fasi diverse dalla VO₂, in letteratura sono state esplorate innumerevoli tecniche per ottenere la VO₂ (sottoforma di film sottili ma anche di nanostrutture, per esempio nanowires): Chemical Vapor Deposition (CVD), Pulsed Laser Deposition (PLD), sputtering, Sol - Gel, sintesi idrotermale [Devthade]. Con particolare riferimento allo sputtering, che è la tecnica applicata in questa tesi, vari processi di deposizione sono stati documentati da [Rozgonyi], [Shigesato], [Griffiths], [Giannetta].

Il meccanismo della transizione di fase della VO₂, che è reversibile e del primo ordine (da un punto di vista termodinamico), è al centro di un dibattito che dura da decenni. Con riferimento alla figura 1.1 (c), dove la linea tratteggiata orizzontale nera indica il livello di Fermi, a temperatura ambiente il band gap sperimentale della fase M_1 vale circa 0,7 eV [Fu], [Abbate]. Goodenough fornì una buona stima teorica del band gap, proponendo un calcolo della struttura a bande della VO₂ che resta ancora oggi di riferimento [Goodenough], [Liu, 2018]. Il calcolo pionieristico di Goodenough è basato sulla teoria delle bande per elettroni indipendenti, sebbene nella VO₂ le correlazioni elettroniche e le interazioni tra elettroni e fononi siano rilevanti (come ammesso dallo stesso Goodenough) [Liu, 2018], [Basov], [Grandi].

È bene sottolineare che la natura della tipica transizione della VO₂ è duplice: la variazione della struttura a bande è connessa alla variazione della struttura cristallina. Goodenough assume che esistano *due* temperature di transizione, coincidenti (e pari a 340 K) nel caso della VO₂ pura a pressione atmosferica. Goodenough monitora con particolare attenzione la posizione degli atomi di vanadio lungo l'asse a_m della fase M_1 (che diventa l'asse c_r nella fase R) in funzione della temperatura - figura 1.1 (a, b).

La prima temperatura di transizione segna il passaggio dai legami V-V localizzati nei dimeri presenti nella fase M_1 - vedi i segmenti rossi nella figura 1.1 (a) - ai legami metallici V-V delocalizzati lungo l'asse c_r - figura 1.1 (b). La seconda temperatura di transizione è invece quella che separa una fase antiferroelettrica (M_1) da una fase paraelettrica (R), vedi figura 1.4.

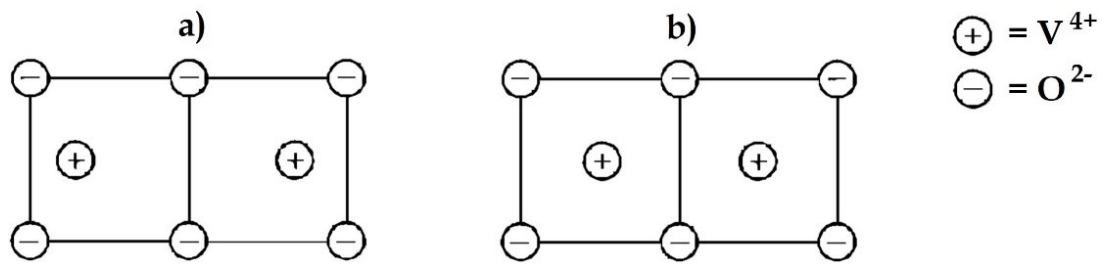


Figura 1.4: schema concettuale di una transizione antiferroelettrica [Kittel]. In (a) la temperatura è inferiore alla temperatura di transizione (fase antiferroelettrica), in (b) è invece superiore (fase paraelettrica).

Più in dettaglio, scendendo sotto la temperatura di transizione antiferroelettrica si verifica una traslazione della posizione di equilibrio dei cationi V^{4+} rispetto all'asse c_r nella struttura della fase R - figura 1.1 (b). Questo porta alla rottura della simmetria tetragonale, perché gli atomi di vanadio che erano allineati lungo l'asse c_r si dispongono a zig-zag lungo l'asse a_m della struttura monoclinica - figura 1.1 (a). Mentre nella fase R la distanza tra gli atomi di vanadio allineati lungo l'asse c_r è unica (2,88 Å), con la formazione dei dimeri si individuano due nuove distanze interatomiche V-V (3,16 Å e 2,62 Å), una maggiore e l'altra inferiore a una certa distanza interatomica critica (2,94 Å), introdotta in modo fenomenologico da Goodenough, al di sopra della quale gli elettroni di valenza $3d$ degli atomi di vanadio non sarebbero più delocalizzati lungo l'asse c_r [Wu]. Si delinea così un'interpretazione piuttosto intuitiva della transizione SMT , focalizzata sulla distorsione antiferroelettrica delle catene degli atomi di vanadio lungo l'asse c_r , che giustificherebbe la scomparsa del carattere metallico al di sotto della temperatura di transizione. Questa visione, che esalta il ruolo della transizione strutturale, si coniuga con la teoria di Peierls delle transizioni di fase [Grüner]. Tuttavia, gli esperimenti che monitorano la transizione della VO_2 sono diventati sempre più avanzati, e il modello di Goodenough si è rivelato insufficiente a spiegare tutti i dettagli. Lo stesso si può dire, più in generale, per tutti gli approcci che indicano, come driving force fondamentale, la rottura della simmetria tetragonale.

In particolare, esiste un grande ramo di ricerca che studia l'innesco ottico (e non termico) della transizione della VO_2 . Si tratta di esperimenti "pump and probe", dove gli elettroni nella banda di valenza ($d_{||}$) della fase M_1 , in seguito all'assorbimento di impulsi laser a 800 nm (con durata inferiore a 100 fs), vengono eccitati oltre il band gap. L'iniezione di elettroni

nella banda di conduzione e di lacune nella banda di valenza provoca, pressoché istantaneamente (cioè su una scala di 10 fs), la transizione delle proprietà ottiche della VO₂. Questo si evince misurando nel tempo la riflettanza e la trasmittanza (a lunghezze d'onda inferiori o uguali a 800 nm) di un film sottile di VO₂ sottoposto al pompaggio laser [Cavalleri]. È stato inoltre evidenziato come la variazione delle proprietà ottiche della VO₂ si verifichi entro un tempo *molto più breve* rispetto a quello entro cui avviene anche la transizione strutturale (dalla fase M₁ alla fase R) del film di VO₂ irraggiato dal laser [Wegkamp, 2015]. La transizione SMT, in questi casi, appare perciò slegata rispetto alla transizione strutturale (perché, per l'appunto, la SMT avviene prima). Quindi l'interpretazione di Peierls non è più sufficiente. Il meccanismo della transizione di fase della VO₂ con innesco ottico è schematizzato nella figura 1.5. Si precisa che, in questa tesi, la transizione dei film sottili di VO₂ viene provocata esclusivamente attraverso la regolazione della loro temperatura.

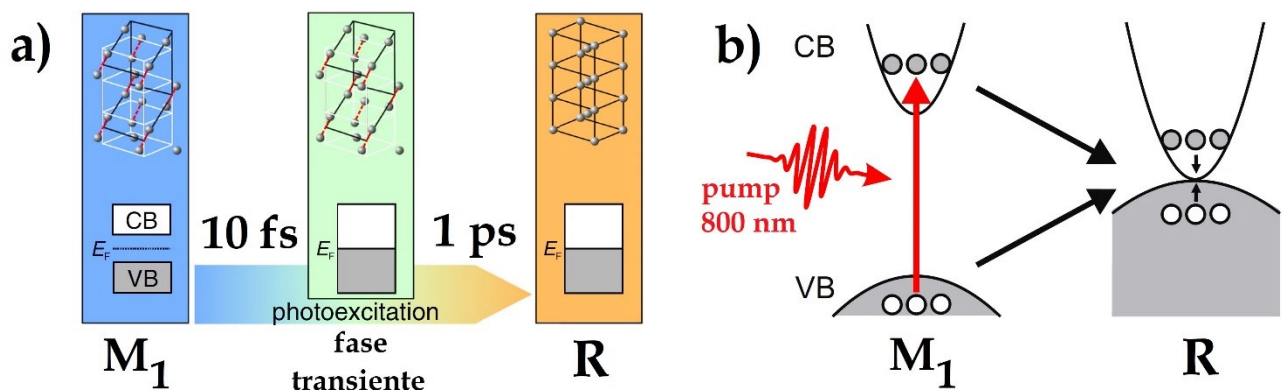


Figura 1.5: meccanismo della transizione di fase della VO₂ con innesco ottico [Wegkamp, 2014 e 2015]. (a) In seguito all'irraggiamento laser a 800 nm, vedi anche le frecce rosse in (b), il band gap della fase M₁ collassa in circa 10 fs. Entro 1 ps, quindi, avviene anche il riarrangiamento strutturale. In grigio gli atomi di vanadio. (b) Schema delle bande di valenza (VB) e di conduzione (CB) delle due fasi coinvolte, dove gli elettroni eccitati dal laser sono rappresentati in grigio.

È stata anche osservata una variazione delle proprietà elettriche della VO₂ *non* accompagnata da una transizione strutturale tra la fase R e la fase M₁, in un particolare studio dove un film di VO₂ spesso 300 nm è stato cresciuto sotto un forte vincolo epitassiale su un substrato in TiO₂ (001) [Qiu]. In queste situazioni viene spesso invocata la teoria di Mott delle transizioni isolante-metallo, dove il parametro fondamentale a cui è legata la transizione è la densità dei portatori di carica liberi nella banda di conduzione [Mott].

Nella sua formulazione originale, più in dettaglio, Mott propone un criterio empirico in base al quale, in un materiale isolante (o semiconduttore), se la densità n_e degli elettroni liberi è tale da soddisfare la seguente relazione:

$$n_e^{1/3} a_H \approx 0,2 \quad (1.1),$$

dove a_H è il raggio di Bohr, allora l'isolante assume un carattere metallico [Ke]. Questo perché, a causa dell'effetto di schermo dovuto alla densità elettronica, il potenziale attrattivo coulombiano tra elettroni e lacune crolla, così come l'energia di attivazione richiesta per la creazione di un elettrone e di una lacuna delocalizzati nel materiale. La conseguente discontinuità delle proprietà elettriche, che si verifica quando la densità elettronica soddisfa il criterio di Mott, non è necessariamente accompagnata da una transizione di fase strutturale, come puntualizza lo stesso Mott.

Tuttavia, anche questo approccio, da solo, sebbene sia efficace per interpretare la variazione della conducibilità elettrica con il drogaggio nei semiconduttori tradizionali (come il germanio), si rivela in fin dei conti insufficiente per spiegare in modo esauriente la transizione della VO_2 , dove il "drogaggio", cioè l'introduzione di portatori di carica liberi, è rappresentato dal pompaggio laser (quando l'innescò è ottico, rivedi figura 1.5) [Yang].

In sostanza, il dibattito sul meccanismo della transizione di fase della VO_2 resta aperto: nonostante i tentativi più recenti di conciliazione delle due visioni complementari di Peierls e di Mott [Grandi], non sembra esserci un modello o un metodo computazionale definitivo [Liu, 2018].

Le proprietà ottiche ed elettriche della VO_2 (sottoforma di film sottile) sono soggette a isteresi attraverso la transizione *SMT*. In figura 1.6 sono riportati due esempi dalla letteratura di cicli di isteresi della resistività elettrica, misurati su altrettanti film sottili a diverso spessore depositati su TiO_2 (001) per PLD. Nel caso del film più spesso, rappresentato dal ciclo in rosso in figura 1.6, il vincolo di crescita epitassiale

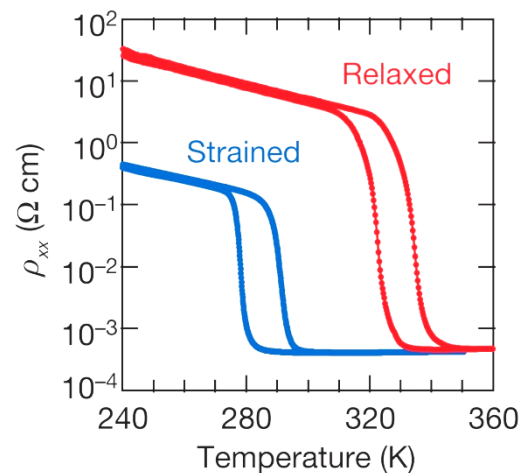


Figura 1.6: cicli di isteresi della resistività di due film di VO_2 su TiO_2 con spessore 10 nm (ciclo in blu, film in tensione) e 70 nm (ciclo in rosso) [Nakano].

rispetto al substrato è rilassato, quindi la temperatura superiore di transizione è prossima al valore tipico della VO₂ bulk (340 K). Nel caso del film più sottile, invece, dove la crescita sul substrato è pseudomorfa, la temperatura di transizione superiore si trova a temperatura ambiente. L'introduzione di strain nei film sottili di VO₂, pertanto, può causare un abbassamento non solo della temperatura di transizione (di ben 50 K, all'incirca, in questo esempio), ma anche dell'ampiezza del ciclo (la resistività misurata a 240 K è più bassa di due ordini di grandezza nel caso del film in tensione).

Non essendoci una interpretazione teorica esaustiva e consolidata della transizione (in primo luogo per la VO₂ bulk, quindi senza nemmeno considerare tutte le sfaccettature che si introducono passando alla nanoscala), e dato il grande numero di variabili operative da cui le deposizioni dipendono, è difficile prevedere e razionalizzare le caratteristiche dell'isteresi. Con "caratteristiche dell'isteresi" si intende: l'ampiezza e la larghezza del ciclo, oltre alla sua forma, che può essere più o meno asimmetrica, e alla posizione delle temperature di transizione inferiore e superiore. La forma dell'isteresi, in particolare, dipende dalla natura del substrato [Taha], [Narayan]; dipende anche dall'atmosfera gassosa in cui i film vengono trattati termicamente, che influenza la loro stechiometria (in presenza di vacanze di ossigeno, indotte da un annealing in argon a bassa pressione, la temperatura di transizione si abbassa e la larghezza dell'isteresi aumenta) [Xu]; dipende inoltre dalla temperatura di annealing [Zhang, 2010] e dal tempo di annealing [Gao]. Un trattamento termico a 450 °C per un'ora e mezza (tipicamente) in flusso di azoto da 10 NL/h (normal-litri all'ora) è stato effettuato sui film di VO₂ analizzati in questo lavoro di tesi. La deposizione per sputtering, infatti, produce dei film di VO₂ amorfi, i quali non manifestano la transizione *SMT* in modo evidente. In seguito al trattamento termico a 450 °C, invece, i film di VO₂ diventano policristallini, ed è possibile misurare i cicli di isteresi associati alla transizione di fase. Tipicamente la tessitura cristallina porta alla crescita dei grani lungo delle direzioni preferenziali. Oltre al trattamento a 450 °C in azoto, può essere utile anche un secondo trattamento termico di condizionamento dei film di VO₂ (a 150 °C, con durata compresa tra un'ora e tre ore, in aria). In questo modo, eventuali riarrangiamenti in sospenso della disposizione reciproca dei grani tendono al completamento, cioè il film di VO₂ viene spinto verso l'equilibrio termodinamico. Questo porta a una maggiore riproducibilità delle successive misure dei cicli di isteresi. In letteratura, comunque, si preferisce spesso controllare la temperatura del substrato (tipicamente tra 400 °C e 600 °C) durante il processo

stesso di deposizione, eliminando così la necessità dei trattamenti termici successivi [Zhang, 2016]. Il controllo della temperatura del substrato non è invece possibile nella macchina da sputtering usata in questa tesi.

È stato proposto un modello termodinamico che, sulla base di una stima dell'energia libera della transizione *SMT*, tenta di mettere in relazione la microstruttura dei film di VO₂ depositati e la densità complessiva dei difetti con l'ampiezza e la larghezza previste per i cicli di isteresi delle proprietà elettriche misurabili [Narayan]. La microstruttura dei film contemplati può essere amorfa, monocristallina o policristallina - con eventuale crescita dei grani lungo direzioni preferenziali - e si considerano sia i difetti puntuali (vacanze, impurezze) che estesi (dislocazioni e bordi di grano). Tuttavia il modello si fonda sull'analisi empirica di un numero finito di cicli di isteresi, quindi va inteso come una linea guida fenomenologica.

Una larghezza non nulla del ciclo di isteresi viene prevista anche nel caso di un cristallo singolo bulk di VO₂, indipendentemente dalla densità dei difetti in esso presenti [Narayan]. In teoria, la larghezza dell'isteresi dovrebbe annullarsi soltanto se il cristallo di VO₂ diventa indefinitamente esteso e privo di difetti [Cesca, 2020]. Non esiste, più in dettaglio, una temperatura di transizione comune a tutti i cristalliti, perché essi hanno dimensioni, orientazioni reciproche e concentrazioni dei difetti diverse. Piuttosto, si individuano due *distribuzioni* per la temperatura di transizione, centrate a valori diversi a seconda che la fase di partenza sia quella monoclinica o tetragonale. Le due fasi della VO₂ hanno infatti una densità e un volume per unità formula diversi [Qiu], rivedi le figure 1.1 (a, b) e vedi anche l'appendice A. Non c'è da stupirsi, quindi, che la temperatura di transizione dalla fase *M₁* alla fase *R* abbia una distribuzione centrata a un valore diverso rispetto alla transizione opposta. In questo lavoro, come sarà esplicitato meglio nel capitolo 4, la distribuzione delle temperature di transizione viene assunta gaussiana, sulla base del fitting dei cicli di isteresi sperimentali e ripercorrendo l'approccio applicato in [Cesca, 2020].

È chiaro, a questo punto, perché, grazie alla sua peculiare transizione *SMT*, le applicazioni che la VO₂ trova come materiale funzionale siano innumerevoli: switch e modulatori ottici, transistori, sensori di temperatura e *smart windows* sono alcuni esempi [Ke], [Wu], [Liu, 2018], [Yang], [Kato].

Capitolo 2

Er³⁺ in matrici dielettriche

											21 Sc scandium 44.956			
											39 Y yttrium 88.906			
57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.97

Figura 2.1: le terre rare (definizione IUPAC) [Hu].

2.1 Er³⁺ in matrici dielettriche

L'erbio è un metallo presente in natura, tipicamente come sesquiossido, nei giacimenti minerali di xenotina, monazite, bastnesite, insieme ad altre terre rare.

La configurazione elettronica fondamentale dell'erbio metallico è $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$.

Essa solitamente diventa $[\text{Xe}] 4f^{11}$, cioè prevale lo stato di ossidazione pari a tre, quando l'erbio è incorporato in un dielettrico solido [Polman, 1997 e 2001], [Kalinic, 2014]. In matrici dielettriche, come la silice e l'allumina, l'erbio diventa un drogante legato a sei atomi di ossigeno primi vicini, in media.

Lo schema dei livelli elettronici dello ione Er³⁺ è mostrato nella figura 2.2, dove la freccia rossa individua la transizione elettronica di riferimento in questo lavoro ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), associata a un picco di emissione intorno a 1540 nm. In una matrice dielettrica solida interviene lo splitting di ciascun livello dello ione Er³⁺ libero per effetto Stark, dovuto al campo elettrico nell'ospitante. Il guscio chiuso 5s²5p⁶, derivante dalla configurazione dello xenon, scherma gli elettroni di valenza 4f degli ioni Er³⁺. Perciò la natura della matrice influenza debolmente l'entità dello splitting, così come la posizione spettrale delle righe di emissione. In altre parole, le transizioni elettroniche tra i livelli 4f avvengono a lunghezze d'onda piuttosto precise. Questo rende l'erbio (e anche altre terre rare) vantaggioso per

svariate applicazioni tecnologiche, rispetto, per esempio, agli ioni dei metalli di transizione [Xie] - vedi anche la figura 2.3 (b), in seguito.

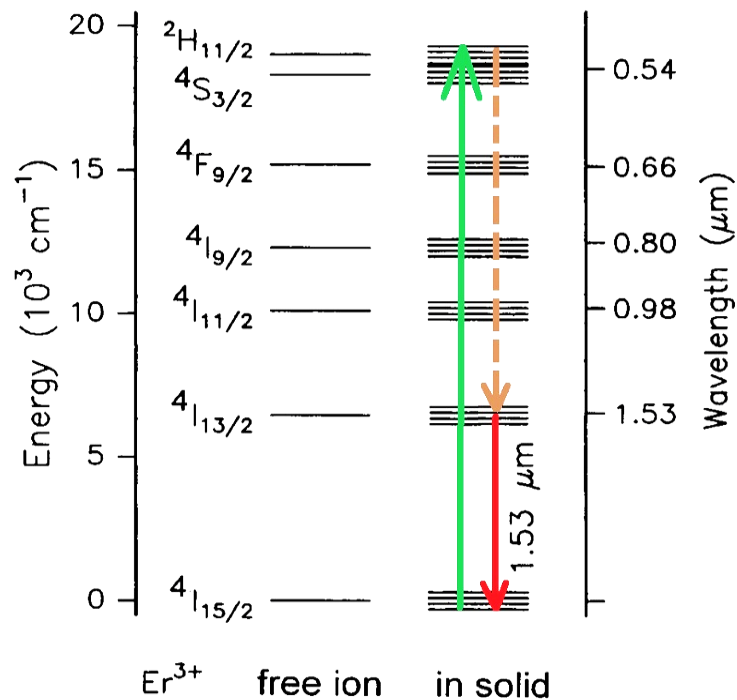


Figura 2.2: schema dei livelli energetici di valenza (cioè degli elettroni 4f) dello ione Er^{3+} [Polman, 1997 e 2001]. Nello ione libero i vari livelli non sono degeneri a causa dell'accoppiamento spin - spin e spin - orbita (di tipo Russell-Saunders). La freccia verde indica un'eccitazione a 520 nm. La freccia arancione tratteggiata indica il veloce decadimento non radiativo verso lo stato eccitato metastabile $4I_{13/2}$. Infine, la freccia rossa indica la tipica emissione intorno a 1,53 μm .

In figura 2.3, invece, si vedono degli esempi dalla letteratura dello spettro di fotoluminescenza intorno a 1540 nm dagli ioni Er^{3+} in varie matrici dielettriche. In particolare, in figura 2.3 (a) la matrice è un film di allumina da circa 400 nm di spessore, trattato termicamente a 950 °C in vuoto per un'ora, con una concentrazione di picco degli ioni Er^{3+} (introdotti per impianto ionico) pari allo 0,23 % della densità atomica dell'allumina, riportata in appendice A [van den Hoven, 1993]. Il trattamento termico dei film dielettrici che ospitano gli ioni Er^{3+} è in generale necessario al fine di attivarne la fotoluminescenza a 1540 nm, la cui intensità aumenta all'aumentare della temperatura di annealing fino a circa 1000 °C [Polman, 1991], temperatura oltre la quale gli ioni Er^{3+} precipitano sottoforma di cluster metallici, e di conseguenza la fotoluminescenza si estingue. L'energia termica

fornita, infatti, serve a promuovere la diffusione degli ioni Er^{3+} , in modo che essi si dispongano uniformemente nella matrice, tendendo ad assumere un numero di coordinazione pari a sei (rispetto agli atomi di ossigeno ospitanti), che richiama la configurazione spontanea dell'erbio in Er_2O_3 [Kalinic, 2018], [Saiki], [Peters]. Il trattamento di annealing a bassa pressione a una temperatura prossima a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ può essere utile anche per espellere i gruppi idrossilici contaminanti dalla matrice, come sarà spiegato meglio in seguito [Kwon]. Nella figura 2.3 (b), invece, vengono confrontati vari spettri di fotoluminescenza da Er^{3+} incorporato in matrici vetrose a composizione variabile [Peters]: "F" indica un vetro contenente principalmente AlF_3 e CaF_2 drogato con ErF_3 ; "PS" indica un vetro composto da P_2O_5 , SiO_2 , Na_2O e Er_2O_3 ; "AP" è un vetro contenente P_2O_5 , Al_2O_3 , Na_2O e Er_2O_3 ; "MS1" e "FS2" indicano, rispettivamente, un vetro silicato e fluorosilicato, drogati con Er_2O_3 in proporzioni diverse; infine, "AS" rappresenta un vetro alluminosilicato. Questo esempio dimostra come, in tutte le matrici dielettriche considerate, il picco di fotoluminescenza sia sempre intorno a 1530 nm . Le spalle a destra e a sinistra dei picchi possono avere una forma leggermente diversa a seconda dell'ambiente microscopico in cui gli ioni Er^{3+} si collocano: all'aumentare del grado di disordine nella matrice, aumenta la differenza tra le energie dei sottolivelli generati dallo splitting per effetto Stark, rivedi figura 2.2, di conseguenza il picco di emissione intorno a 1530 nm si allarga [Peters].

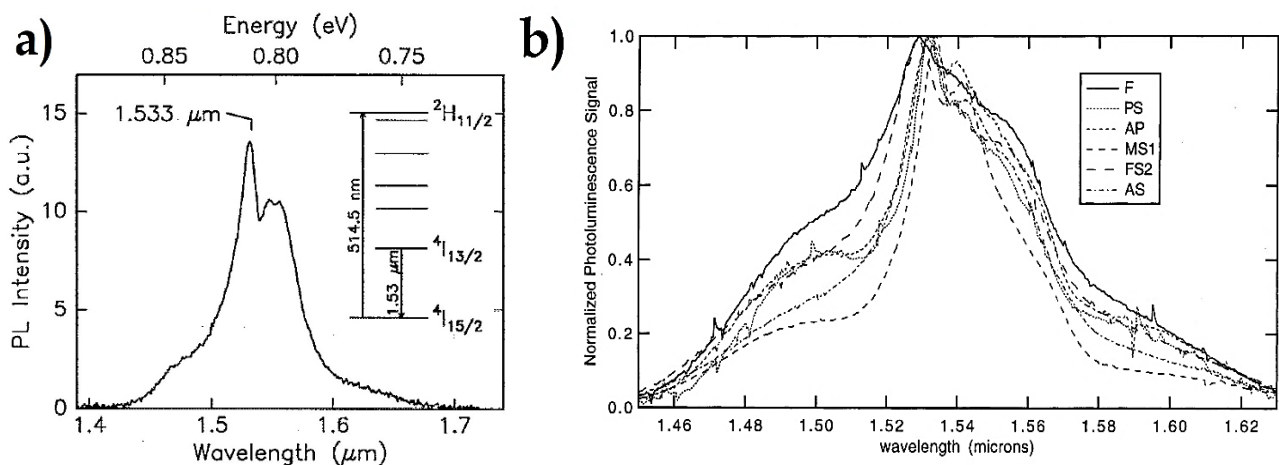


Figura 2.3: spettri di fotoluminescenza da Er^{3+} in varie matrici dielettriche: (a) Al_2O_3 [van den Hoven, 1993]; (b) vetri a composizione variabile [Peters].

A una lunghezza d'onda di circa 1550 nm le perdite nelle fibre ottiche in silice sono minime (vedi figura 2.4), e il silicio è trasparente [Kalinic, 2020]: da qui deriva la fondamentale utilità delle sorgenti a base di Er^{3+} . Con particolare riferimento alla figura 2.4, la curva nera decrescente con la lunghezza d'onda indica le perdite intrinseche per scattering Rayleigh; in questo caso l'attenuazione è inversamente proporzionale alla quarta potenza della lunghezza d'onda [Kittel]. La retta crescente nera ad alte lunghezze d'onda, invece, rappresenta le perdite associate all'inizio dell'assorbimento vibrazionale (fononico) della silice. La curva rossa, che considera anche le bande di assorbimento dovute a dei gruppi ossidrile incorporati nelle fibre, descrive le perdite complessive. A causa della presenza indesiderata dei gruppi Si-OH nelle fibre, in altre parole, non è possibile sfruttare l'intera banda passante teorica (delimitata dalle due curve nere), in particolare nella regione intorno a 1400 nm.

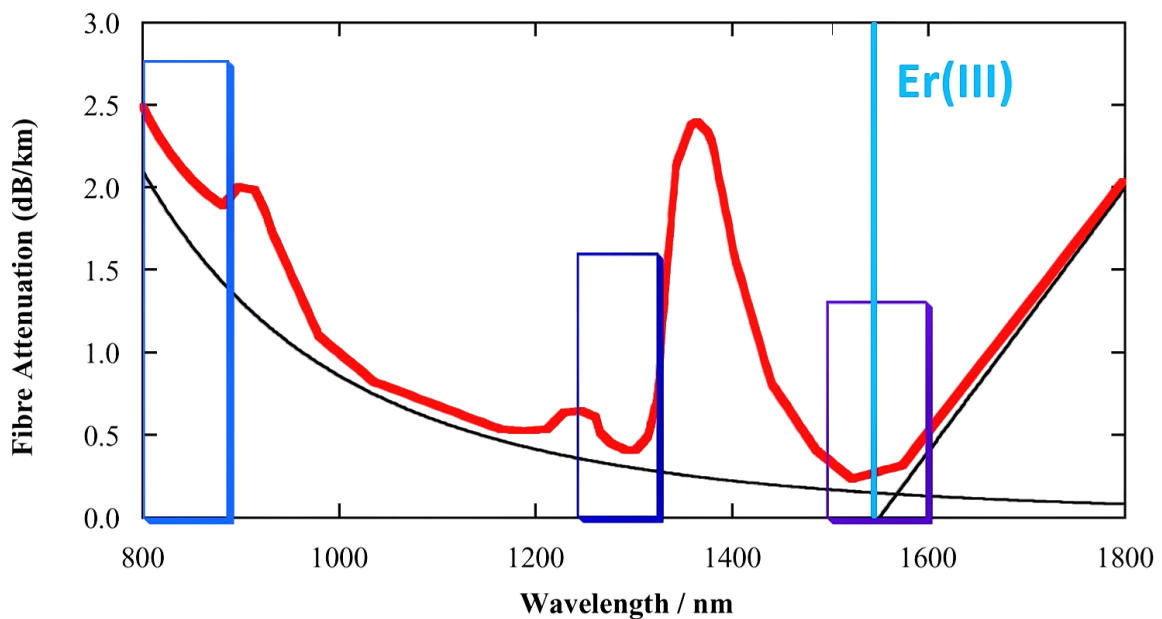


Figura 2.4: attenuazione in funzione della lunghezza d'onda nelle fibre ottiche standard in silice per le telecomunicazioni. Adattato da [Harrison].

Si capisce meglio, così, l'importanza delle sorgenti alle lunghezze d'onda comprese nei rettangoli blu, i quali raffigurano le finestre utili per le telecomunicazioni. Le sorgenti a base di Er^{3+} rientrano nella finestra centrata a 1550 nm (vedi la riga verticale azzurra). Perciò esse condizionano la definizione degli standard di telecomunicazione [Polman, 1997].

La concentrazione di ioni Er^{3+} droganti deve essere mantenuta sotto un certo limite: circa $5 \cdot 10^{20}$ atomi cm^{-3} , che è inferiore all' 1 % della densità atomica della matrice, in buona approssimazione [Polman, 2001]. Le densità atomiche delle più comuni matrici dielettriche per l'erbio (cioè silice e allumina) sono riportate in appendice A. L'allumina è un materiale ospitante comunemente impiegato in letteratura [van den Hoven, 1993 e 1996], [Kik], [Bradley]. La scelta dell'allumina introduce due vantaggi essenziali rispetto alla silice [van den Hoven 1993], [Kwon], [Wang 2021]: in primo luogo, essendo l'indice di rifrazione dell'allumina maggiore rispetto a quello della silice in un grande intervallo di lunghezze d'onda nel visibile e nell'infrarosso, come sarà più chiaro consultando i dati riportati nel capitolo 4, è possibile realizzare delle guide d'onda in allumina (rivestita dalla silice) in grado di confinare efficacemente la luce al loro interno. In secondo luogo, la solubilità delle terre rare come Er^{3+} è più alta nell'allumina piuttosto che nella silice, visto che Er^{3+} tende più facilmente ad assumere una coordinazione ottaedrica analoga a quella dei cationi Al^{3+} nella struttura dell'allumina. Perciò la concentrazione di ioni Er^{3+} come droganti in allumina può raggiungere valori più elevati, senza che l'intensità di fotoluminescenza decada; questo è un vantaggio perché si possono ottenere dei mezzi attivi per le applicazioni in fotonica (amplificatori ottici e laser) con dei guadagni maggiori. Oltre la concentrazione di Er^{3+} limite, infatti, si può verificare il quenching della fotoluminescenza a 1540 nm, per via dell'innescò di un trasferimento di energia Er - Er, il cui meccanismo è comune a molti altri sistemi fluorescenti [Slooff], [Kalinic, 2015], [Förster 1946 e 1960]. In presenza di gruppi OH indesiderati nella matrice, per di più, a grandi concentrazioni di Er^{3+} si osserva la risonanza con la seconda armonica del modo di stretching dei gruppi OH stessi; questo porta al rilassamento non radiativo (indesiderato) dello stato eccitato $^4\text{I}_{13/2}$ [Snoeks, 1996], [Gapontsev].

Al di sotto della concentrazione limite, invece, generalmente si osserva un aumento dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm all'aumentare della concentrazione di Er^{3+} nella matrice [Slooff], [van den Hoven, 1993].

Nonostante la lunghezza d'onda di emissione sia molto vantaggiosa, l'erbio trivalente ha degli inconvenienti intrinseci:

- l'eccitazione della transizione $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ deve essere risonante e avvenire a una lunghezza d'onda ben precisa (rivedi la freccia verde nella figura 2.2, per esempio).

Inoltre, la sezione d'urto di eccitazione è intrinsecamente bassa (dell'ordine di 10^{-21} cm²) [Cesca, 2016], [Kalinic, 2018].

- Il tempo caratteristico di decadimento radiativo τ_r dello stato eccitato $^4I_{13/2}$ è relativamente lungo, cioè dell'ordine della decina di millisecondi (comunque va ricordato che τ_r dipende dall'ambiente in cui si trova l'emettitore).

Perciò, altri processi di decadimento non radiativo diventano competitivi [Kalinic, 2015].

Questo lavoro prosegue la ricerca di nuovi metodi per accelerare il rilassamento radiativo dello stato eccitato $^4I_{13/2}$ dell'erbio trivalente. In particolare, si sfruttano le peculiarità del biossido di vanadio, come sarà chiarito nel capitolo 4, per ottenere un controllo attivo del decadimento radiativo.

2.2 Accoppiamento con film sottili

Per diminuire il tempo di decadimento radiativo dello stato $^4I_{13/2}$ dell'erbio trivalente si cerca di modificare la densità locale degli stati (rivedi introduzione).

L'emettitore viene perciò incorporato in un film sottile, il quale viene interfacciato con altri strati (che in generale possono essere metallici, semiconduttori o anche dielettrici). Gli spessori dei film possono variare da qualche unità a qualche centinaio di nanometri [Barnes]. In questo lavoro i multistrati sottili sono costituiti da silicio, allumina (drogata con Er³⁺ oppure no) e biossido di vanadio (VO₂). Tutti i materiali sono depositati tramite magnetron sputtering (vedi capitolo 3).

Se l'emettitore, rispetto a un'interfaccia, si trova a una distanza confrontabile con la lunghezza d'onda di emissione, allora la radiazione riflessa dall'interfaccia stessa interferisce con quella emessa direttamente. Nel limite di un forte accoppiamento tra l'emettitore e l'interfaccia, essi non sono più due entità distinte, dal punto di vista delle proprietà ottiche del sistema complessivo [Barnes], [Michieli, 2018]. Il decadimento dello

stato eccitato dell'emettitore, cioè, avviene con una velocità diversa (rispetto al caso di un emettitore isolato), perché la densità locale degli stati viene modificata dall'ambiente.

Grazie a un modello classico [Chance, Prock, Silbey], è possibile interpretare le misure del tempo di vita dello stato eccitato in funzione della distanza "d" tra l'emettitore e una sola interfaccia riflettente, nel caso più semplice - vedi figura 2.5.

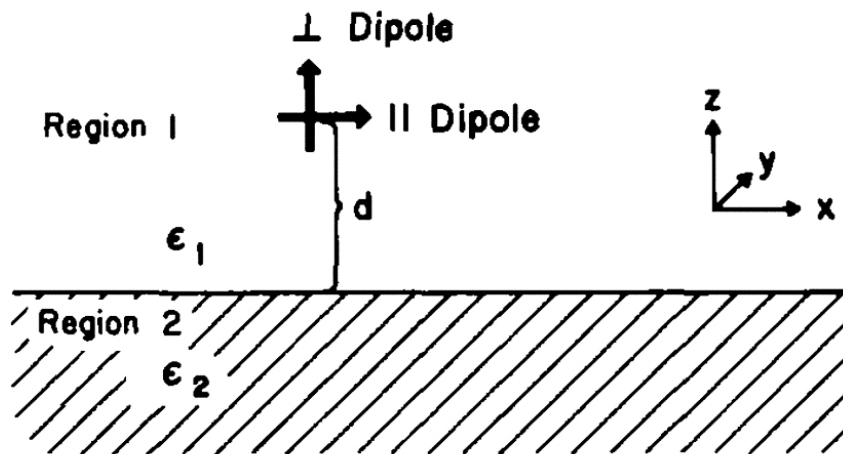


Figura 2.5, adattata da [Chance, Prock, Silbey]: in questa tesi, il problema fondamentale è controllare le proprietà di emissione da un dipolo puntuale, cioè uno ione Er^{3+} , attraverso l'influenza di una interfaccia (o più di una), posta a una distanza "d" dal dipolo stesso, dove "d" è minore o uguale alla lunghezza d'onda di emissione. Nel modello di Chance, Prock e Silbey si tiene anche conto dell'orientazione del momento di dipolo, che al limite può essere perpendicolare o parallela, rispetto al piano dell'interfaccia. Le funzioni dielettriche nelle regioni 1 e 2 sono indicate da " ϵ_1 " e " ϵ_2 ", rispettivamente.

Il modello di Chance, Prock e Silbey (CPS) rappresenta l'emettitore come un dipolo, costituito da una carica legata in un potenziale armonico [Barnes]. Per la transizione di interesse, in effetti, cioè ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ a 1540 nm da Er^{3+} , i momenti di dipolo elettrico e magnetico di transizione sono dello stesso ordine di grandezza [Petronijevic], [Kalinic, 2020], e nei calcoli CPS applicati in questo lavoro (vedi capitolo 4) vengono assunti uguali. In ogni caso, il dipolo è assimilabile a un oscillatore armonico smorzato. Il coefficiente di smorzamento (cioè di attrito viscoso) è pari all'inverso del tempo di vita dello stato eccitato.

Indicativamente, quando la distanza d (figura 2.5) supera $\frac{\lambda}{4}$, dove λ è la lunghezza d'onda di emissione, prevale il decadimento radiativo (per emissione spontanea) dello stato eccitato [Barnes]. In questo regime, la velocità di emissione spontanea (cioè il coefficiente di Einstein per l'emissione spontanea) risulta direttamente proporzionale alla densità locale degli stati (valutata alla frequenza della transizione), secondo la regola d'oro di Fermi (rivedi equazione 1 nell'introduzione).

Se invece la distanza d diminuisce fino a poche decine di nanometri, allora alcuni meccanismi competitivi di diseccitazione non radiativa del dipolo possono diventare preponderanti. Per esempio, con riferimento alla figura 2.5, se la regione 2 è costituita da un metallo, allora [Barnes]:

- possono essere eccitati dei plasmoni – polaritoni sulla superficie del metallo stesso (cioè all'interfaccia);
- possono essere eccitate delle onde di densità di carica superficiale: “lossy waves”;
- possono essere generate delle coppie elettrone – lacuna nel metallo.

Oltre a essere smorzato, l'oscillatore armonico è forzato dal campo elettrico che il dipolo stesso emette, e che viene riflesso dall'interfaccia.

In conclusione, risolvendo l'equazione del moto dell'oscillatore, e determinando tale campo riflesso, si può quantificare l'influenza dell'interfaccia sul tempo di vita dei dipoli contenuti nella regione 1 (figura 2.5).

Questo approccio può essere esteso a dei multistrati (dove è presente, cioè, più di una interfaccia), e verrà applicato nel capitolo 4 per simulare la velocità di decadimento radiativo degli emettitori in funzione della distanza dalle interfacce, oltre che per calcolare l'intensità emessa complessivamente da tutti gli emettitori nello strato attivo in funzione del tempo.

Capitolo 3

Parte sperimentale

3.1 Magnetron sputtering

In questo lavoro di tesi tutte le deposizioni dei vari film sottili sono effettuate tramite magnetron sputtering, un esempio di tecnica di deposizione fisica da fase vapore (PVD - Physical Vapour Deposition). “Sputtering”, letteralmente, si traduce con “spruzzamento catodico”: in questa tecnica, il materiale catodico (cioè il “target”), che può essere un metallo o un materiale ceramico, viene eroso da un plasma in alto vuoto. In altre parole, gli atomi del target sublimano per effetto delle collisioni con i cationi derivanti dalla ionizzazione di un gas nobile (tipicamente argon) nella camera da vuoto. Perciò, gli atomi del materiale catodico vengono “spruzzati” più o meno in tutte le direzioni dentro la camera da vuoto, e possono depositarsi sopra al substrato di interesse. La purezza del materiale che costituisce il target deve essere elevatissima, cioè oltre 99,9 % [Kalinic, 2020], [Liu, 2020]. Più in dettaglio (vedi figura 3.1), il catodo è un cilindro avente un diametro pari a circa 5 cm e un’altezza pari a circa 0,5 cm, che viene montato sulla cosiddetta “torcia”, che è un supporto collegato all’uscita di un generatore di tensione (in corrente continua, DC, oppure oscillante a radiofrequenza, RF, cioè 13,56 MHz, a seconda del materiale da depositare, conduttore o isolante). In questo modo, il catodo viene polarizzato negativamente rispetto a massa (figura 3.1). Dentro la torcia sono inseriti dei magneti periferici (figura 3.1, in basso a destra), che hanno una polarità opposta rispetto a quella di un magnete centrale, posizionato dietro al target e lungo l’asse longitudinale della torcia. I magneti sono raffreddati ad acqua corrente. In questo modo, le linee del campo magnetico \vec{B} che si crea sulla superficie del target sono tali da concentrare in questa regione le particelle cariche del plasma. Questa configurazione presenta due vantaggi fondamentali: per prima cosa, la velocità di erosione del target, per effetto del confinamento del plasma dovuto al campo magnetico, aumenta, quindi aumenta anche la velocità di deposizione degli atomi “spruzzati” sul substrato. Inoltre, il potenziale del target necessario ad accendere e a sostenere il plasma diminuisce in valore assoluto

(rispetto alla corrispondente configurazione senza i magneti), quindi la scarica associata alla creazione del plasma risulta più facile da controllare (perché è sufficiente una tensione del catodo inferiore a 1 kV, in valore assoluto).

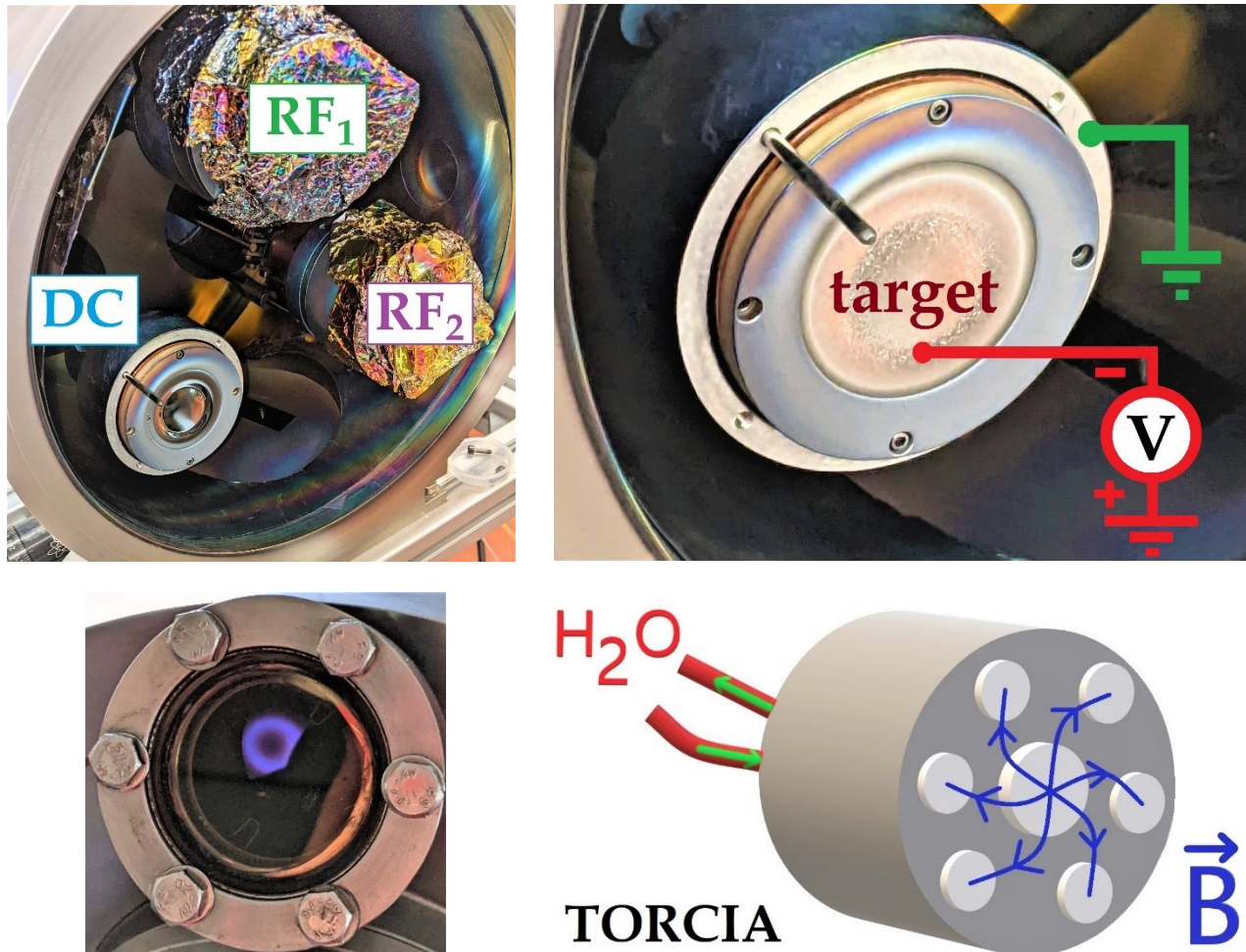


Figura 3.1: In alto a sinistra: configurazione delle tre torce nella camera da vuoto della macchina da sputtering usata in questa tesi (“DC” indica la torcia in corrente continua, “RF₁” e “RF₂” sono invece le torce a radiofrequenza). In alto a destra: “V” indica il potenziale del target (DC o RF). In basso a sinistra: bagliore (generato dal plasma) visibile dall’esterno della camera. In basso a destra: linee del campo \vec{B} create dai magneti inseriti dentro la torcia raffreddata ad acqua.

Prima della deposizione, la camera da vuoto viene evacuata a circa 10^{-6} mbar. Durante la deposizione, invece, la pressione nella camera sale a circa $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, perché viene immesso il gas inerte ionizzabile necessario alla creazione del plasma (per l’appunto,

l'argon). Un secondo gas (nel caso di questa tesi, ossigeno), inoltre, può essere introdotto, al fine di depositare l'ossido del materiale catodico, o comunque di regolare la stechiometria del prodotto desiderato (sempre nel caso di un ossido, per esempio la VO_2). Si realizza così uno sputtering reattivo. La particolare macchina da sputtering usata in questa tesi, essendo equipaggiata con tre torce (una in DC e due in RF, rivedi figura 3.1), può realizzare anche il "co-sputtering", cioè la deposizione simultanea di più materiali diversi sullo stesso substrato, e questa è la modalità operativa usata per depositare un film di allumina già drogata con Er^{3+} , per esempio (realizzando così lo strato attivo del campione che verrà analizzato nel capitolo 4). Nel caso del co-sputtering, e per le deposizioni di silicio, il porta-campioni consiste in un disco metallico rotante che viene montato al centro della camera da vuoto, dalla parte opposta rispetto alle torce, le quali vengono inclinate di circa 25° rispetto all'asse longitudinale della camera, in modo da puntare verso la superficie del porta-campioni stesso. Nel caso delle deposizioni di VO_2 , invece, i substrati sono montati sopra a un diverso porta-campioni, costituito da tre pale a 120° tra loro, in modo che una delle tre pale sia allineata rispetto alla torcia DC. Il porta-campioni a tre pale (che può ruotare anch'esso intorno al proprio asse) serve per poter effettuare più deposizioni in serie, semplicemente selezionando una diversa pala affacciata alla torcia, senza dover aprire la camera da vuoto. Si precisa che il porta-campioni costituisce l'anodo del sistema, anch'esso raffreddato ad acqua. Il porta-campioni può essere avvicinato o allontanato rispetto alle torce, che si trovano dal lato opposto della camera, a seconda del tipo di deposizione da effettuare. Si precisa anche che la camera è collegata a massa, la quale è in comune con quella degli alimentatori delle torce (e la massa è collegata a terra); il porta-campioni, invece, assume il potenziale del plasma in prossimità della sua superficie.

In figura 3.2 è mostrato uno schema più esteso della macchina da sputtering; è compresa anche una rappresentazione essenziale del sistema di pompaggio. I flussi dei gas immessi nella camera sono controllati tramite due flussimetri (o Mass Flow Controllers, MFC, vedi figura 3.2). In particolare, i flussi possono essere misurati in sccm (dove 1 sccm corrisponde a un centimetro cubico standard al minuto), oppure anche in normal-litri all'ora (NL/h):

$$1 \text{ sccm} \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ NL/h} .$$

I flussimetri sono pilotati da un sistema di feedback; in questo modo, a seconda del materiale da depositare, è possibile impostare un set point in modo che la pressione nella camera venga mantenuta costante durante lo sputtering (mentre i flussi sono variabili), oppure in

modo che i flussi dei gas siano fissati (e in quest'ultimo caso la pressione viene regolata di conseguenza dal sistema). È possibile anche fissare il rapporto tra i flussi dei due gas in ingresso.

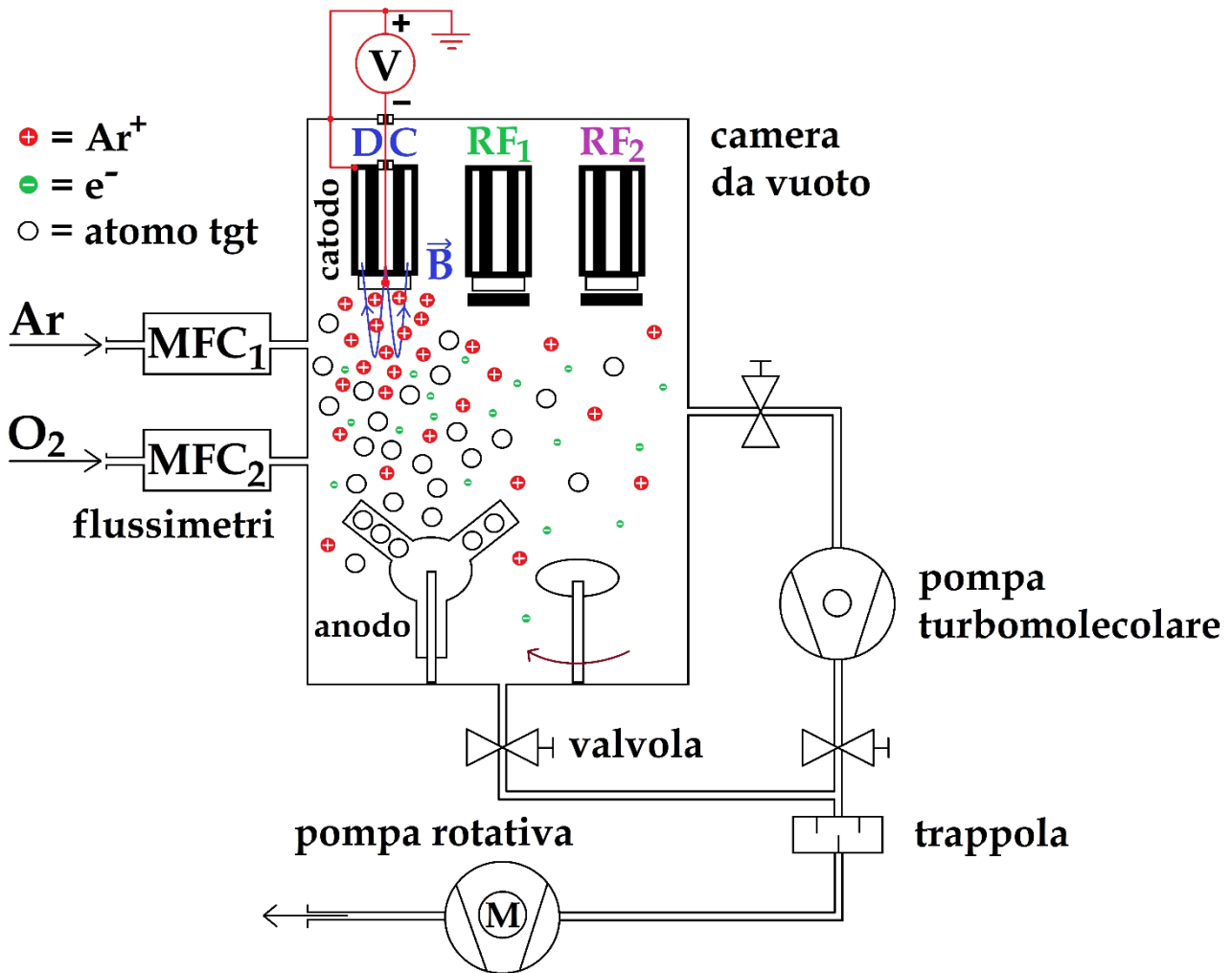


Figura 3.2: schema della macchina da sputtering usata in questa tesi. La configurazione mostrata (dove una delle tre pale del porta-campioni è allineata alla torcia DC accesa) è quella usata per depositare la VO_2 . È raffigurato anche il porta-campioni circolare in rotazione; tuttavia, la camera supporta un solo porta-campioni alla volta, in realtà. Gli atomi del target ("tgt") depositati sono rappresentati come dei cerchietti neri.

Di seguito vengono descritte più in dettaglio, per ciascuno dei materiali coinvolti in questa tesi, le condizioni operative di riferimento per lo sputtering:

- per depositare degli strati sottili in silicio, si usa il porta-campioni centrale a forma di disco, che durante lo sputtering viene continuamente mantenuto in rotazione attorno al proprio asse, in modo da rendere più omogenea la deposizione. Il target in silicio

viene montato sulla torcia DC (rivedi figura 3.1), la quale viene alimentata con una potenza pari a 100 W, e viene orientata in modo da puntare verso il centro del porta-campioni (come già detto in precedenza). L'unico gas immesso nella camera, in questo caso, è l'argon, così si cerca di limitare la formazione dell'ossido nativo sulla superficie del silicio depositato [Kalinic, 2020]. Attraverso il flussimetro, il flusso di argon in ingresso viene automaticamente regolato (tipicamente tra 8,2 e 8,7 sccm) in modo che la pressione durante lo sputtering si mantenga costante a $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. In queste condizioni, la velocità di deposizione del silicio risulta circa pari a $8 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$.

- Per depositare degli strati in allumina, si monta un target in allumina su una delle due torce RF, alimentata a 250 W. Anche in questo caso si usa il porta-campioni circolare centrale in rotazione, l'unico gas immesso nella camera è l'argon, e si imposta il sistema di feedback in modo che la pressione durante lo sputtering sia pari a $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. In questo modo, si verifica che il flusso di argon varia tra 8,2 e 8,3 sccm durante la deposizione. La velocità di deposizione approssimativa dell'allumina risulta quindi pari a circa $4 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$.
- Per il drogaggio dell'allumina con l'erbio, si usa la tecnica del co-sputtering descritta in precedenza: significa che, durante la deposizione di allumina alle condizioni appena elencate, viene alimentata (con una potenza di soli 3 W) anche la torcia DC, dove è montato un target in erbio metallico. La torcia DC viene anch'essa orientata verso il porta-campioni circolare in rotazione. Chiudendo in anticipo l'otturatore ("shutter") della torcia DC, è possibile interrompere il drogaggio e quindi passare istantaneamente dalla deposizione di $\text{Er}:\text{Al}_2\text{O}_3$ alla deposizione di allumina pura, senza dover spegnere il plasma. Questa tecnica è stata applicata per ottenere il campione di riferimento in questa tesi, analizzato nel capitolo 4. La potenza della torcia DC con l'erbio è stata tarata sulla base di molte deposizioni risalenti a dei lavori passati [Kalinic 2015 e 2020], in base ai quali si è visto che, con 3 W di potenza, la concentrazione degli ioni Er^{3+} incorporati nella matrice dielettrica non risulta mai superiore a circa l'1 % at della densità atomica della matrice stessa (rivedi il paragrafo 2.1). Inoltre, in questo modo gli ioni Er^{3+} stessi si depositano nello strato attivo con una concentrazione costante al variare della profondità, in buona approssimazione.

- Per depositare dei film sottili di VO₂, infine, si usa la torcia DC, alimentata a 130 W ed equipaggiata con un target in vanadio metallico. Questo è l'unico caso in cui il porta-campioni circolare centrale viene sostituito da quello con le tre pale a 120° tra loro, dove una pala alla volta viene mantenuta allineata rispetto alla torcia DC durante la deposizione (come già spiegato in precedenza). In questo caso, si fissa il flusso di argon in ingresso a 12 sccm. Si immette anche ossigeno, con un flusso variabile tra 1,0 e 1,4 sccm, regolato dallo sperimentatore durante la deposizione, in modo che il potenziale della torcia in vanadio, in valore assoluto, sia sempre compreso tra 430 e 470 V. Di conseguenza, la pressione durante la deposizione varia da circa $5 \cdot 10^{-3}$ a $6 \cdot 10^{-3}$ mbar. Si è visto, infatti, in seguito a molte prove empiriche, che se le condizioni appena descritte non vengono rispettate, allora è probabile che, oltre alla VO₂, vengano depositate altre fasi V_xO_y indesiderate (rivedi figura 1.3). Un analogo approccio empirico per arrivare alle condizioni ottimali di deposizione della VO₂ è comune anche in letteratura [Griffiths], [Chain], [Kusano], [Shigesato]. Una stima della velocità di deposizione è $20 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$.

I substrati per le deposizioni per sputtering utilizzati in questa tesi consistono in vetrini di silice Heraeus HSQ-100 oppure Infrasil 301 [Heraeus], aventi uno spessore di 1 mm. In alternativa, come substrati sono stati utilizzati anche dei wafer di silicio <1 0 0>, single side polished, con spessore 0,4 mm. I substrati stessi, prima delle deposizioni, vengono lavati in una soluzione al 30 % in H₂O₂ e al 70 % in H₂SO₄ (soluzione "piranha"), mantenuta a circa 80 °C per un'ora. Successivamente, i substrati vengono sciacquati in acqua "milli-Q" ultra-pura.

3.2 Trattamenti termici

Per preparare dei campioni come quello analizzato nel capitolo 4, in seguito alle deposizioni per sputtering di uno strato sottile di silicio e dello strato attivo in allumina drogata con erbio, con l'aggiunta di un sottile film soprastante in allumina pura, è necessario un trattamento termico a 850 °C per due ore a bassa pressione (circa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar). Il trattamento, più in dettaglio, viene eseguito in un forno tubolare (che può essere evacuato), e serve per attivare la fotoluminescenza a 1540 nm degli ioni Er³⁺ nello strato attivo (rivedi

paragrafo 2.1). Inoltre, dopo aver depositato anche l'overlay di VO₂ sopra lo strato attivo stesso, è necessario un ulteriore annealing in forno a 450 °C per un'ora e mezza, tipicamente, questa volta con un flusso di azoto da 10 NL/h (altrimenti la VO₂ si ossida irreversibilmente). Il secondo trattamento termico, come spiegato meglio nel capitolo 1, serve a favorire la cristallizzazione dello strato di VO₂ depositato. Può essere utile anche un condizionamento finale in forno del film di VO₂, a 150 °C in aria, con una durata variabile da un'ora a tre ore, prima di procedere con le caratterizzazioni del ciclo di isteresi (rivedi capitolo 1).

3.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Le caratterizzazioni FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) sono effettuate, in questa tesi, grazie al microscopio *Zeiss Sigma Gemini HD*, il cui schema di principio è mostrato nella figura 3.3.

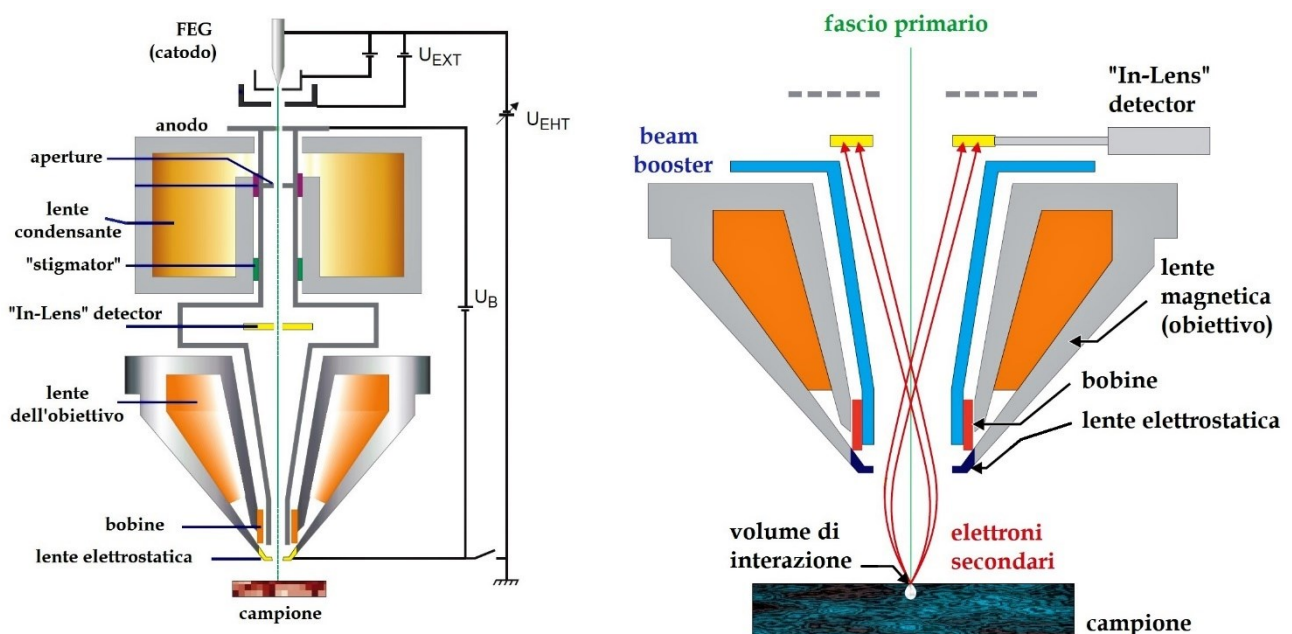


Figura 3.3: A sinistra: schema della colonna dove viene generato il fascio elettronico primario nel microscopio FE-SEM usato in questa tesi. A destra: ingrandimento che mostra meglio la lente dell'obiettivo e il detector "In-Lens" usato. Immagini tratte dal manuale operativo dello strumento.

Gli elettroni primari (in verde in figura 3.3) vengono estratti da un conduttore metallico a punta, che costituisce il catodo del sistema. In particolare, la sorgente di elettroni è definita "Field Emission Gun" ("FEG"), poiché l'estrazione avviene grazie all'applicazione di un campo elettrico (corrispondente al potenziale indicato con " U_{EXT} " in figura 3.3, che vale circa 3,5 kV). La colonna dove viaggiano gli elettroni primari così ottenuti si trova in ultra-alto vuoto (circa 10^{-9} mbar). L'energia che gli elettroni raggiungono è dettata dal potenziale " U_{EHT} ", che sta per "Extra High Tension", tipicamente pari a 5 kV nel caso dei campioni caratterizzati in questa tesi. Tuttavia, qualora la superficie del campione accumuli la carica incidente, con un conseguente calo della risoluzione dell'immagine, è possibile diminuire il potenziale " U_{EHT} " (tipicamente fino a 2 kV). Il diametro del fascio primario è regolato attraverso delle aperture lungo la colonna, in corrispondenza della lente condensante, a larghezza variabile (a seconda delle esigenze). Tipicamente tale larghezza è pari a 30 μm , tuttavia lo sperimentatore può scegliere tra diversi valori, ancora una volta principalmente in base all'eventuale accumulo di carica che può verificarsi sulla superficie del campione. Con la correzione dell'astigmatismo si recupera la simmetria cilindrica del fascio primario rispetto all'asse della colonna. Le immagini FE-SEM raccolte in questa tesi derivano dal segnale generato dal detector "In-Lens", uno scintillatore che si trova lungo l'asse della colonna primaria, che viene abbinato a un fotomoltiplicatore per produrre un segnale elettrico da elaborare. Il detector "In-Lens" è progettato specificamente per raccogliere gli elettroni secondari, che sono emessi dalla superficie del campione in seguito allo scattering anelastico degli elettroni primari incidenti. Gli elettroni secondari, perciò, provengono da un piccolo volume di interazione sulla superficie del campione, che dipende dall'energia degli elettroni primari. Per questo motivo, il segnale generato dagli elettroni secondari, i quali vengono accelerati verso il detector "In-Lens" grazie alla lente elettrostatica presente sul fondo della colonna, risulta particolarmente ricco di informazioni sulla morfologia superficiale del campione, che sono quelle di interesse in questa tesi. Gli elettroni primari, più in dettaglio, vengono accelerati nella colonna anche grazie all'applicazione della tensione extra " U_B ", che sta per "Beam Booster", ed è dell'ordine di 8 kV. Questo accorgimento serve per limitare le perdite di brillantezza del fascio primario con la propagazione lungo la colonna, e per inibire le interferenze derivanti da eventuali campi elettrici indesiderati esterni. In corrispondenza del foro da cui gli elettroni primari fuoriescono dal fondo della colonna, il potenziale " U_B " viene sottratto per mezzo della lente

elettrostatica, in modo che l'energia del fascio primario sia per l'appunto imposta dal potenziale " U_{EHT} ". Il fascio primario così ottenuto viene fatto scorrere continuamente sulla superficie del campione, grazie a delle apposite bobine. La velocità di scansione influenza il rapporto segnale - rumore, mentre la dimensione dell'area scansionata determina l'ingrandimento nell'immagine finale. Un ultimo parametro operativo degno di nota è la cosiddetta "Working Distance" (WD), che corrisponde alla distanza tra la superficie del campione focalizzata e il punto da cui gli elettroni primari fuoriescono dalla colonna, dove è situata la lente elettrostatica (rivedi figura 3.3). La "Working Distance", con riferimento all'immagine ottenuta, influenza la risoluzione possibile, il rapporto segnale - rumore, la profondità di campo e il minimo ingrandimento possibile. Tipicamente, se si utilizza il detector "In-Lens", la "Working Distance" è variabile tra 2 mm e 5 mm, circa, a seconda dell'energia degli elettroni primari, dell'ingrandimento desiderato e delle caratteristiche della superficie del campione sotto esame. L'efficienza di raccolta degli elettroni secondari da parte del detector "In-Lens" aumenta al diminuire della "Working Distance". La preparazione di un campione per la caratterizzazione FE-SEM, infine, è molto semplice: il campione viene incollato con del nastro conduttivo al carbonio su un apposito supporto metallico, il quale viene inserito in una camera che non comunica direttamente con la colonna, la quale resta sempre in alto vuoto. Un accorgimento utile, per migliorare la risoluzione delle immagini (specialmente nel caso di campioni poco conduttivi, come la VO_2 in fase monoclina), consiste nell'applicare un pezzetto di nastro conduttivo sulla superficie del campione, in modo da collegarla direttamente al supporto metallico. Durante la misura, la pressione nella camera porta-campioni non scende sotto a 10^{-6} mbar. A titolo di esempio, in figura 3.4 è mostrata l'immagine SEM di un film di VO_2 da circa 290 nm di spessore, depositato su silice per sputtering (nelle condizioni

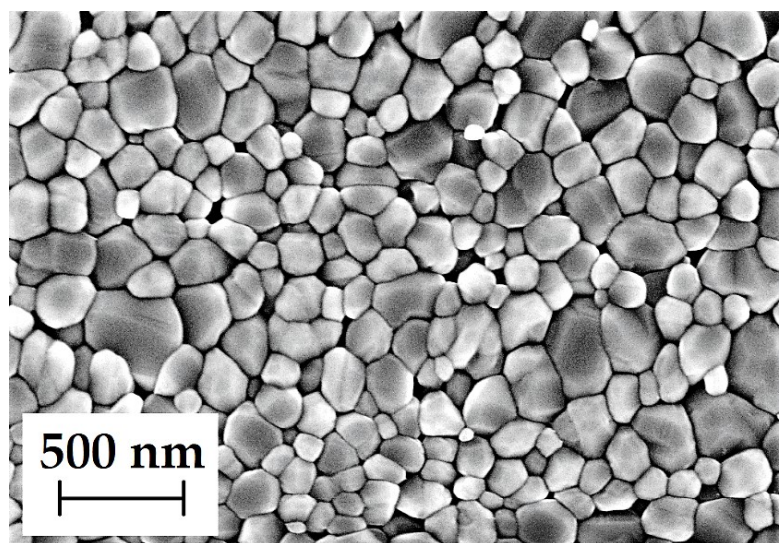


Figura 3.4: immagine FE-SEM esemplificativa di un film sottile di VO_2 .

descritte nel paragrafo 3.1), e successivamente sottoposto a due trattamenti termici: il primo a 450 °C per due ore in flusso di azoto, mentre il secondo avviene a 150 °C per 75 minuti in aria (rivedi paragrafo 3.2). L'immagine in figura 3.4, più in dettaglio, è stata acquisita accelerando gli elettroni primari a 5 keV; il segnale rilevato è quello del detector "In-Lens", con una "Working Distance" pari a 4,9 mm; l'ingrandimento, infine, è 100'000 x.

3.4 Microscopia a forza atomica (AFM)

In questa tesi si usa il microscopio a forza atomica (AFM) *NT-MDT Solver-Pro* per misurare lo spessore e la rugosità superficiale dei film depositati per sputtering (rivedi paragrafo 3.1).

Nel microscopio AFM (vedi figura 3.5), una punta in silicio cristallino scorre sulla superficie del campione, in modalità di non - contatto.

Il *cantilever*, che è il braccio sulla cui estremità si trova la punta, oscilla con una frequenza di risonanza di circa 150 kHz, grazie all'azione di un driver piezoelettrico. Per fornire alcuni ordini di grandezza, il cantilever è lungo circa 100 μm , mentre l'altezza della punta (che ha una forma simile a quella di un tetraedro) è di circa 15 μm , e il raggio di curvatura garantito sull'apice della punta è di 10 nm [NT-MDT]. Un laser

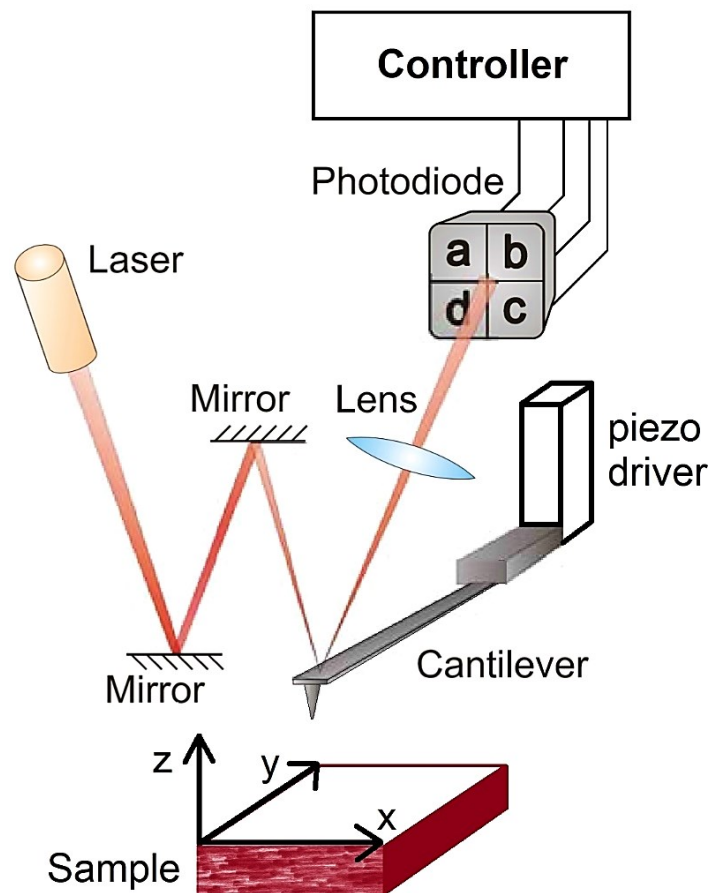


Figura 3.5: schema del principio di funzionamento del microscopio AFM usato in questa tesi. Adattato dal manuale dello strumento.

nel visibile viene focalizzato sul cantilever, e la luce riflessa viene rilevata da un fotodiodo a quattro settori (*a*, *b*, *c*, *d*). Per aumentarne la riflettività, il cantilever è rivestito in oro nella

zona dove viene irraggiato dal laser. Il fotodiodo a quattro settori monitora istante per istante la posizione dello spot del laser riflesso dal cantilever. In questo modo, il moto del cantilever (che è sottoposto a sforzi di flessione e torsione per via delle interazioni con la superficie del campione) può a sua volta essere monitorato durante la scansione. In modalità di non - contatto, un sistema di feedback, che acquisisce ed elabora in tempo reale i segnali in uscita dai quattro settori del fotodiodo, istante per istante confronta l'ampiezza misurata delle oscillazioni della punta con un certo valore di riferimento (set point) impostato dall'utente (in base alle caratteristiche della superficie del campione in esame). Il sistema di feedback, quindi, agisce sul driver piezoelettrico in modo da mantenere costante e pari al set point l'ampiezza delle oscillazioni della punta. In questo modo, il movimento del driver che comanda il cantilever ricostruisce la topografia della superficie del campione. Più in dettaglio, la punta compie delle scansioni lineari sulla superficie stessa, lungo l'asse x oppure l'asse y (rivedi figura 3.5). La velocità di scansione viene impostata attraverso la frequenza con cui la punta torna all'inizio di una riga scansionata lungo la superficie del campione, per poi spostarsi in direzione perpendicolare e cominciare una nuova scansione. Tipicamente, in questa tesi le immagini AFM vengono acquisite su porzioni quadrate della superficie del campione, aventi un lato pari a $2,5\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$ oppure $10\ \mu\text{m}$, mentre la frequenza di scansione viene scelta tra $0,7\ \text{Hz}$ e $1\ \text{Hz}$, per ottimizzare la qualità dell'immagine. Per ciascuna riga scansionata, per esempio lungo x , vengono acquisite 500 misure della coordinata z del braccio che aziona la punta, e il numero di passate eseguite in questo modo è anch'esso 500. La coordinata z , per ogni punto (x, y) , contiene le informazioni sulla forma della superficie del campione. Come immagine AFM esemplificativa si riporta, in figura 3.6, una scansione ampia $5 \times 5\ \mu\text{m}$, eseguita sullo stesso campione di cui è stata mostrata un'immagine SEM nella figura 3.4, ossia un film di VO_2 su silice da circa $290\ \text{nm}$ di spessore, trattato a $450\ ^\circ\text{C}$ in flusso di azoto per due ore (ma senza il condizionamento a $150\ ^\circ\text{C}$ in aria, nel caso della figura 3.6). L'immagine AFM in figura 3.6, più in dettaglio, è stata raccolta scansionando 500 righe nella direzione dell'asse x (rivedi figura 3.5), e misurando 500 valori della coordinata z per ciascuna riga scansionata, a una frequenza di $0,8\ \text{Hz}$. La rugosità superficiale stimata del campione, il cui calcolo è descritto nel paragrafo 4.2, risulta pari a $13\ \text{nm}$. Accanto alla microscopia AFM, in figura 3.6, è mostrato anche l'andamento della coordinata z in funzione di x , ottenuto mediando i valori di z misurati lungo 24 righe orizzontali scansionate, nell'intervallo $0 < x \leq 2\ \mu\text{m}$.

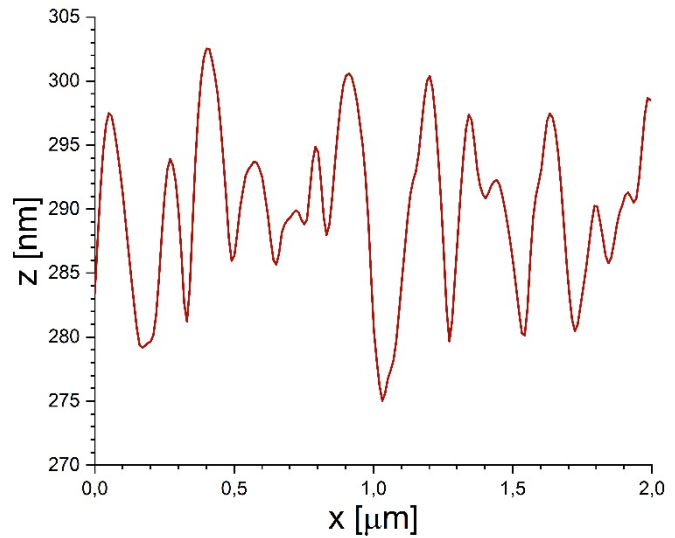
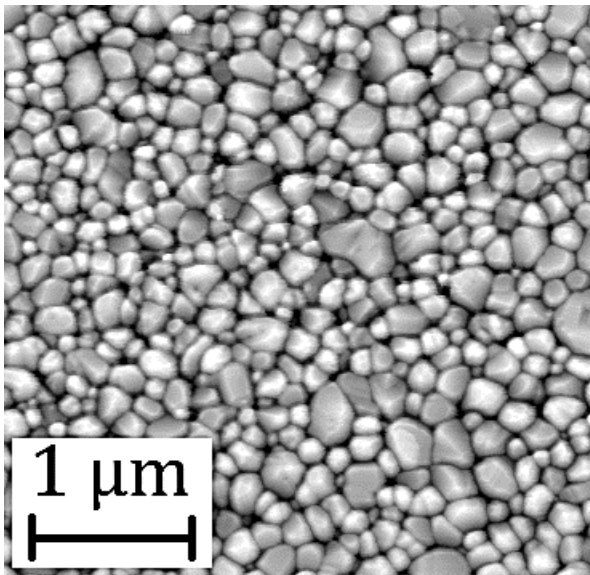


Figura 3.6: microscopia AFM dello stesso film di VO₂ (da circa 290 nm di spessore) di cui è mostrata l'immagine SEM in figura 3.4.

3.5 Spettroscopia UV-VIS-NIR

In questa tesi la caratterizzazione in trasmittanza del ciclo di isteresi dei film di VO₂ (vedi paragrafo 4.3) viene eseguita attraverso lo spettrofotometro UV-VIS-NIR *Jasco V-670*, equipaggiato con una lampada al deuterio, per la misura da 190 nm a 350 nm, e una lampada alogena a filamento di tungsteno, che ha uno spettro di emissione molto più ampio (cioè da 330 nm a 2700 nm). Ci sono, di conseguenza, due reticoli monocromatori: il primo contiene 1200 righe per millimetro (per disperdere la luce UV-VIS), mentre il secondo invece ha 300 righe per millimetro (ed è attivo nell'infrarosso). La lunghezza d'onda alla quale cambia la lampada è 340 nm, mentre la lunghezza d'onda di cambio del reticolo monocromatore è 900 nm. Il fascio generato dalla sorgente e disperso dal reticolo attraversa una fenditura, quindi viene diviso in due componenti, di cui una è diretta al campione, mentre l'altra funge da riferimento per la misura dell'intensità, effettuata tramite un fotomoltiplicatore (nella regione UV-VIS) oppure una cella fotoconduttiva a base di PbS (nel NIR). Il porta-campioni è stato costruito appositamente per permettere di acquisire degli spettri in trasmittanza sui film di VO₂ in funzione della temperatura del campione (vedi figura 3.7); in particolare, la

temperatura è controllata attraverso un riscaldatore elettrico esterno (*Watlow serie 988* – vedi figura 3.8). Il riscaldatore sfrutta un sistema di feedback PID, che confronta la temperatura letta da una termocoppia K, fissata accanto al campione, con quella rilevata da una seconda termocoppia K (di riferimento). È possibile, così, acquisire degli spettri in trasmittanza variando la temperatura dei campioni in VO₂ a passi di circa 4 °C (vedi paragrafo 4.3), sia in salita che in discesa.

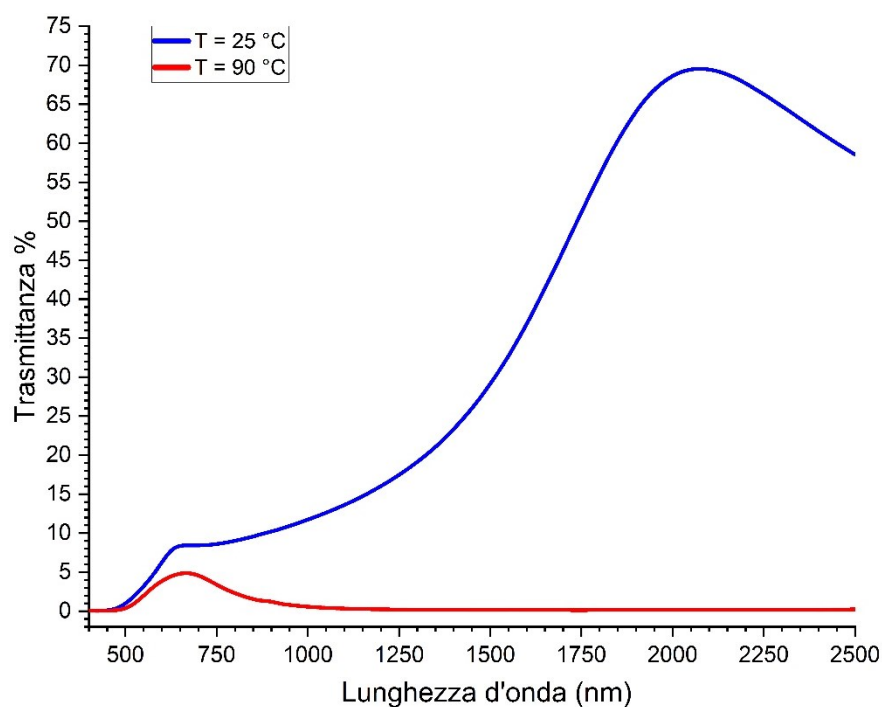


Figura 3.7: spettri in trasmittanza misurati, per mezzo del setup mostrato in figura 3.8, su un film di VO₂ da circa 300 nm di spessore (depositato su silice), in seguito a un trattamento termico a 450 °C per un'ora in flusso di azoto. La curva blu è stata acquisita a 25 °C (VO₂ in fase M₁), mentre la curva rossa è stata acquisita a 90 °C (VO₂ in fase R).

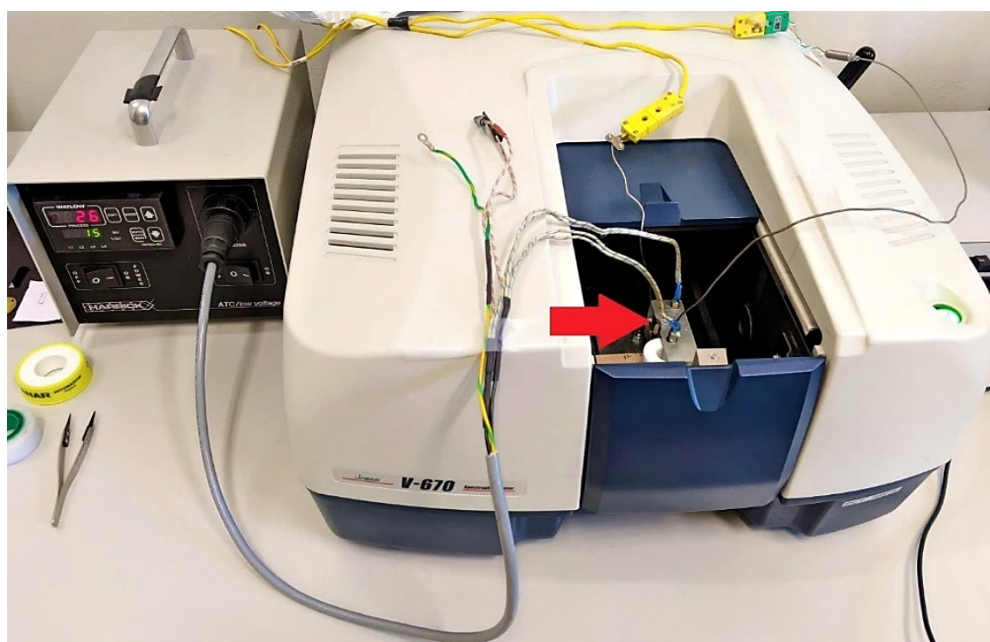


Figura 3.8: riscaldatore *Watlow serie 988* collegato al porta-campioni dello spettrofotometro UV-VIS-NIR *Jasco V-670* per la misura del ciclo di isteresi in trasmittanza di un campione di VO₂ su silice (vedi paragrafo 4.3), montato nel punto indicato dalla freccia rossa.

3.6 Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD)

La configurazione del diffrattometro usato per le caratterizzazioni dei film sottili di VO₂ in questa tesi (*Philips Panalytical MRD X'Pert PRO*) è mostrata nella figura 3.9. La sorgente è un tubo a raggi X con anodo in rame, il cui spettro di emissione di fotoni X per fluorescenza presenta dei picchi alle seguenti lunghezze d'onda [Bloss]: $k_{\alpha 1} = 1,541 \text{ \AA}$, $k_{\alpha 2} = 1,544 \text{ \AA}$, $k_{\beta} = 1,392 \text{ \AA}$ (quest'ultima componente viene filtrata tramite uno specchio parabolico a valle della sorgente - "Göbel mirror"). Il "parallel plate collimator" definisce l'accettanza angolare del detector sul piano di scattering (circa 0,03°). Il segnale generato dal detector deriva dalla ionizzazione di un gas (xenon) da parte dei fotoni X rilevati.

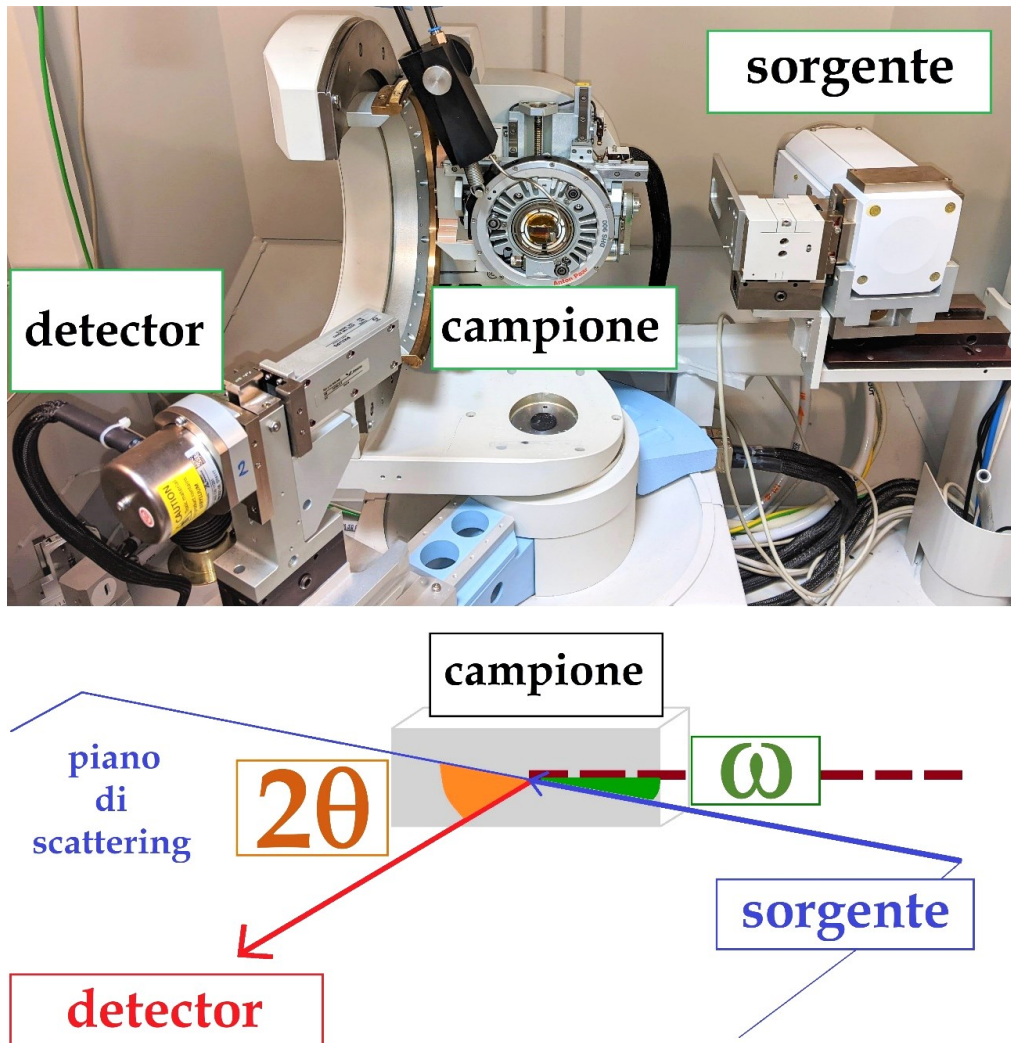


Figura 3.9: nella configurazione GIXRD, specifica per le misure effettuate su film sottili, l'angolo di incidenza ($\omega = 0,5^\circ$) è fisso e radente, mentre l'angolo di scattering (2θ) varia da 20° a 60° , al massimo, nel caso degli spettri acquisiti in questa tesi.

In particolare, come si vede in figura 3.9, il campione (cioè un film sottile di VO₂) è montato in verticale su una piastra riscaldante *Anton Paar DHS 900*, dove è incorporata una termocoppia, che permette di controllare la temperatura con un'accuratezza di 1 °C. Innanzitutto vengono eseguite due scansioni preliminari, vedi figura 3.11 (a), dove l'angolo di scattering (2θ) varia da 20° a 60°, sempre mantenendo l'angolo di incidenza fisso ($\omega = 0,5^\circ$): la prima scansione viene acquisita a una temperatura di 25 °C (cioè con la VO₂ in fase M_1), mentre la seconda scansione viene acquisita a 90 °C (con la VO₂ in fase R). Queste scansioni servono per le analisi qualitative "search and match" degli spettri ottenuti (vedi paragrafo 4.4), al fine di escludere la presenza di fasi diverse dalla VO₂ nel film. Successivamente, per misurare il ciclo di isteresi vero e proprio del film sottile di VO₂ (come sarà più chiaro leggendo il paragrafo 4.4), vengono acquisiti diversi spettri in funzione della temperatura, dove l'angolo di scattering varia in un intervallo più stretto (da 26° a 30° circa). In questa seconda serie di scansioni, la temperatura varia da 30 °C a 90 °C, e si acquisisce uno spettro GIXRD ogni 3 °C, sia in salita che in discesa. Più in dettaglio, l'angolo di scattering (2θ) varia a passi di 0,03 °, e per ciascun valore dell'angolo stesso il detector acquisisce il segnale di diffrazione (proveniente dal campione) tipicamente per 8 s. Questa procedura automatizzata è stata messa a punto per ottimizzare il campionamento dei picchi di diffrazione e per aumentare il rapporto segnale - rumore [Cesca, 2020]. In figura 3.11 (b) sono riportati, come esempio di spettri acquisiti nella seconda serie di scansioni, i dati misurati alle temperature minima e massima del ciclo in salita, nell'ambito delle prime caratterizzazioni dei film di VO₂ effettuate all'inizio di questa tesi (quando la temperatura minima nei cicli di misure era 40 °C, mentre poi è stata abbassata a 30 °C, come indicato in precedenza). La piastra Anton Paar è stata calibrata in temperatura usando una termoresistenza al



Figura 3.10: per stimare la temperatura dei film sottili di VO₂ caratterizzati al diffrattometro, la piastra riscaldante *Anton Paar DHS 900* è stata calibrata tramite una termoresistenza Pt-100.

platino Pt-100, a contatto con la superficie di un film di VO₂ (da poco meno di 300 nm di spessore) depositato su un substrato in silice (spesso 1 mm), vedi figura 3.10.

Più in dettaglio, gli spettri GIXRD riportati in figura 3.11 sono stati misurati su dei film di VO₂ da circa 220 nm di spessore, depositati su silicio – nel caso della figura 3.11 (a) – oppure su silice – nel caso della figura 3.11 (b) – all’inizio di questo lavoro di tesi, nelle condizioni descritte nel paragrafo 3.1. Come già spiegato nel capitolo 1 (rivedi anche il paragrafo 3.2), prima della caratterizzazione i film di VO₂ devono essere trattati termicamente (in questo caso per due ore). Il film a cui si riferiscono le misure in figura 3.11 (a) è stato trattato a 450 °C in flusso di azoto (3 NL/h), mentre il film i cui spettri sono riportati in figura 3.11 (b) è stato trattato a 500 °C in un flusso di azoto maggiore (100 NL/h).

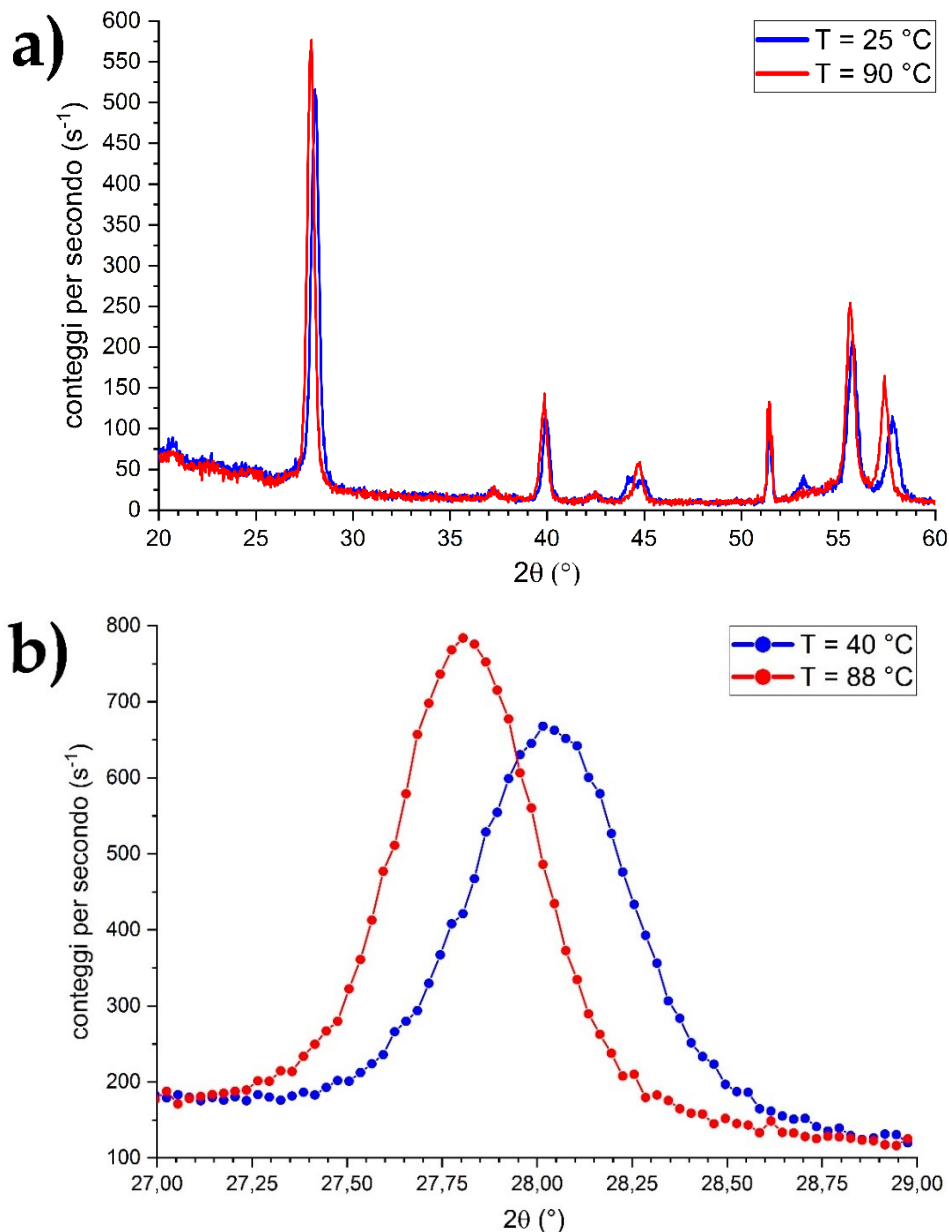


Figura 3.11: esempi di spettri GIXRD misurati su dei film sottili di VO₂ in fase monoclinica (curve blu) oppure tetragonale (curve rosse). Nella figura (b) i punti sperimentali sono collegati da dei segmenti. Le intensità dei picchi intorno a $2\theta \approx 28^\circ$ sono maggiori nel caso (b), dove i grani sono più grandi, perché il campione è stato trattato a una temperatura più alta (a parità di tempo).

3.7 Ellissometria

In questo lavoro di tesi gli indici di rifrazione di film sottili in allumina (drogata con erbio), in silicio o in VO_2 vengono misurati grazie all'ellissometro "V-VASE", (J. A. Woollam Co., Inc.). "V-VASE" sta per "Vertical - Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer": significa che il campione viene montato in verticale (vedi figura 3.12), e che lo strumento è in grado di misurare degli spettri con un angolo di incidenza variabile.

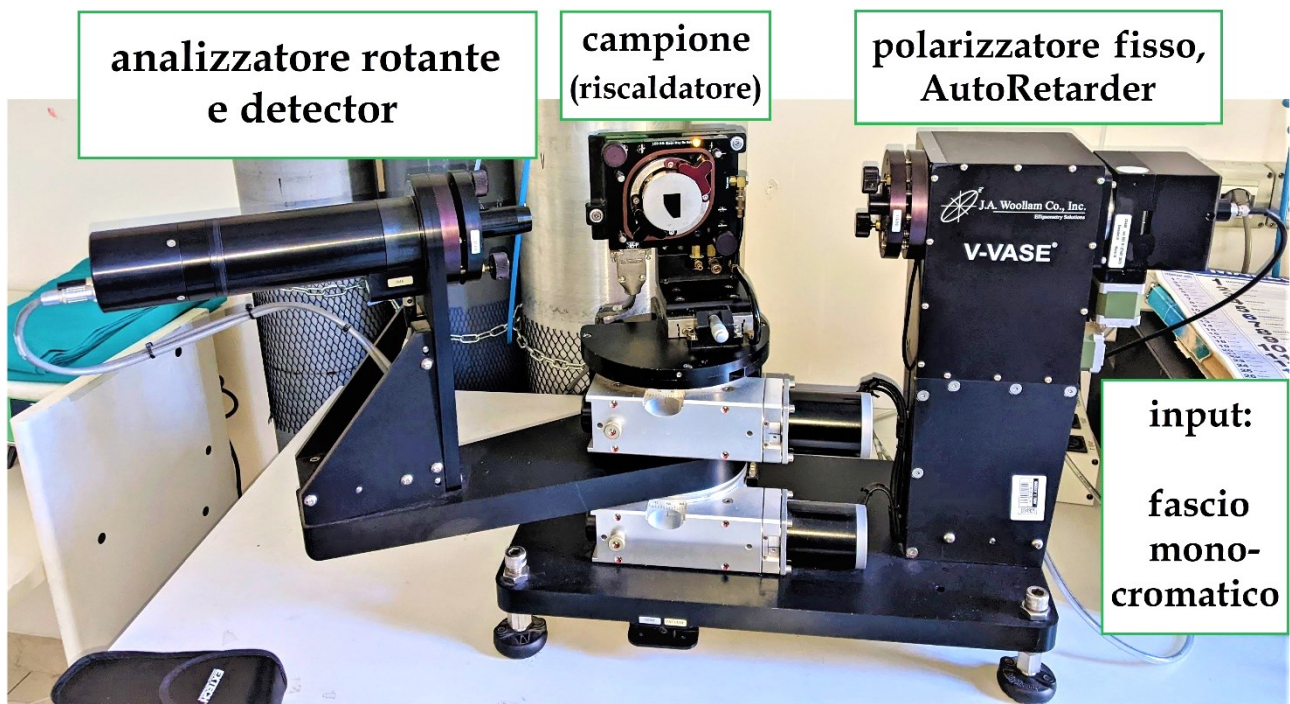


Figura 3.12: ellissometro "V-VASE" (J. A. Woollam Co., Inc.), nella configurazione usata per la misura dell'indice di rifrazione di un film di VO_2 da circa 300 nm di spessore, depositato su silicio.

L'acquisizione di uno spettro di ellissometria consiste nella misura, in funzione della lunghezza d'onda, della variazione della polarizzazione del fascio di luce generato da una lampada, che si verifica in seguito alla riflessione del fascio stesso sulla superficie del campione (vedi figura 3.13).

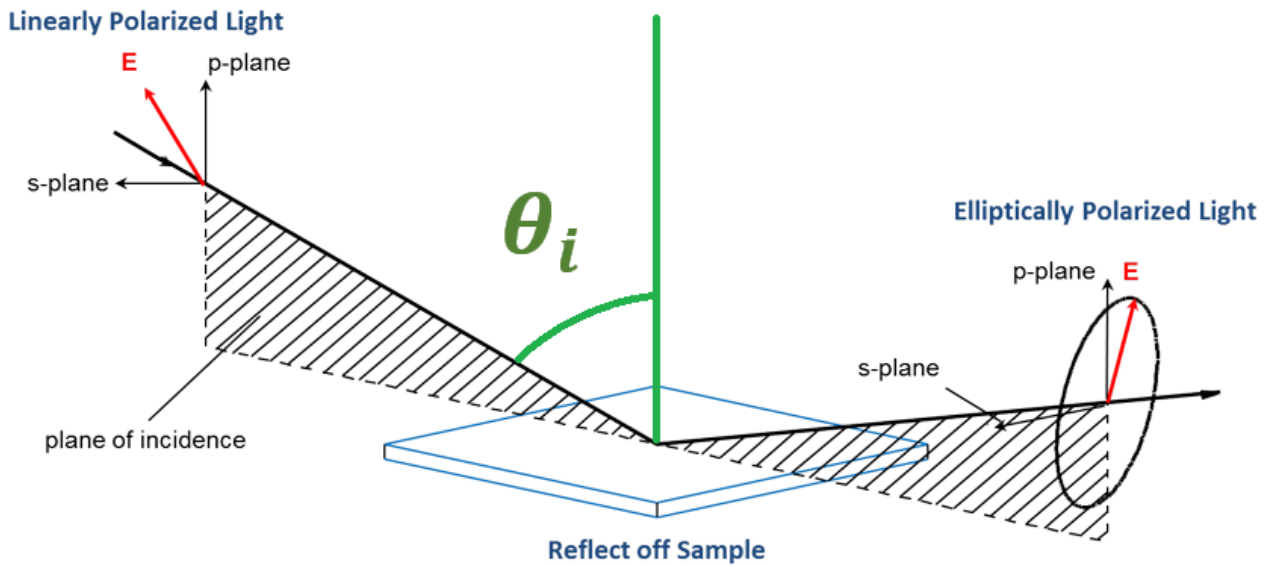


Figura 3.13: in generale, la polarizzazione di un'onda luminosa (con campo elettrico \vec{E}) riflessa dalla superficie di un film, avente un certo indice di rifrazione e un certo coefficiente di riflessione complesso, risulta ellittica, cioè cambia rispetto allo stato iniziale [Woollam].

Le tipiche grandezze misurate in ellissometria, in funzione dell'angolo di incidenza θ_i e della lunghezza d'onda del fascio generato dalla lampada, sono due angoli (a valore reale): Ψ e Δ . Questi angoli definiscono, rispettivamente, l'ampiezza e la fase della quantità complessa ρ , ricavata esprimendo in notazione esponenziale il rapporto tra i coefficienti di riflessione di Fresnel complessi relativi all'interfaccia tra la superficie del campione e l'aria, in polarizzazione p (TM) e s (TE), rispettivamente (rivedi figura 3.13):

$$\rho = \tan(\Psi) \exp(i\Delta) = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \quad (3.1)$$

Più in dettaglio, l'ellissometro è composto da una lampada allo xenon (che emette luce da 190 nm a 1700 nm) e da un monocromatore (non visibili nella figura 3.12). La luce non polarizzata generata dalla lampada, attraverso una fibra ottica, viene inviata a un polarizzatore lineare fisso (per esempio un cristallo di calcite o di quarzo). Quindi la luce polarizzata linearmente attraversa una lamina di ritardo che introduce un ritardo di fase variabile (controllato dal software che comanda lo strumento) tra le due componenti perpendicolari del campo elettrico, cosicché, in generale, la polarizzazione della luce passa da lineare a ellittica. Quest'ultimo componente ottico (detto "AutoRetarder"), per semplicità, non è incluso nelle figure 3.13 e 3.14.

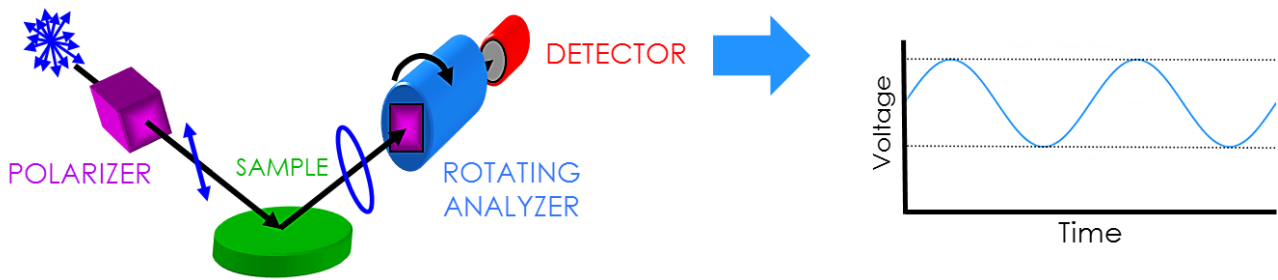


Figura 3.14: principio di funzionamento dell'ellissometro ad analizzatore rotante in figura 3.12 [Woollam]. A destra è rappresentato il profilo temporale del segnale elettrico in uscita dal detector.

A questo punto la luce raggiunge il campione, a un certo angolo di incidenza θ_i impostato dallo sperimentatore (rivedi figura 3.13). Tipicamente, in questa tesi gli spettri ellissometrici vengono acquisiti tra 400 nm e 1700 nm, e a tre angoli di incidenza diversi (vedi il paragrafo B.3, appendice B): 65° , 70° e 75° . La misura dei valori di Ψ e Δ in un ampio intervallo di lunghezze d'onda, infatti, consente di determinare più accuratamente le grandezze di interesse (ossia l'indice di rifrazione complesso e lo spessore per ciascuno strato che costituisce il campione), attraverso un'analisi di regressione fondata su dei modelli definiti dall'utente, in base alle caratteristiche note del campione. I modelli applicati in questa tesi sono mostrati nelle figure B.5 e B.6 (vedi paragrafo B.3). I valori dell'angolo di incidenza θ_i sono scelti in modo da essere centrati nell'intorno dell'angolo di Brewster del film in esame: in questo modo, si verifica che i valori di Δ misurati si distribuiscono intorno a 90° , dove il contrasto tra \tilde{r}_p e \tilde{r}_s è netto e quindi la misura ellissometrica è più accurata (in base a quanto affermato nel manuale dello strumento). Inoltre, nell'intorno dell'angolo di Brewster, una piccola variazione dell'angolo di incidenza si traduce in una grande variazione di Δ . Siccome i valori di Δ risultano particolarmente sensibili rispetto agli spessori degli strati sottili che compongono il campione, misurare uno spettro in cui Δ varia in modo evidente consente poi di determinare gli spessori più accuratamente (attraverso la procedura di fitting dei dati sperimentali accennata in precedenza). Più in generale, acquisire gli spettri ellissometrici a vari angoli di incidenza consente, dato il maggior numero di valori sperimentali di Ψ e Δ a disposizione, di aumentare il livello di confidenza a cui possono essere determinate tutte le grandezze di interesse (cioè gli indici di rifrazione e gli spessori dei vari strati depositati). Nel caso di dati acquisiti, invece, a un solo angolo di incidenza,

per esempio, in linea di principio potrebbe non essere possibile determinare tutte le incognite simultaneamente.

La luce riflessa dal campione, che in generale presenta una polarizzazione ellittica (diversa rispetto a quella assunta prima della riflessione, rivedi figure 3.13 e 3.14), attraversa un secondo polarizzatore lineare, detto “analizzatore”, il cui asse di trasmissione ruota continuamente. In questo modo, il segnale generato infine dal detector, che si trova a valle dell’analizzatore rotante, presenta un andamento sinusoidale nel tempo, la cui ampiezza e fase dipendono dalla grandezza ρ definita nell’equazione (3.1). Il detector è composto da due semiconduttori (silicio e InGaAs). Si dimostra che i coefficienti dello sviluppo in serie di Fourier della tensione sinusoidale in uscita dal detector sono legati alle grandezze Ψ e Δ ; quindi, dalla misura di tali coefficienti di Fourier, è possibile ricavare i valori sperimentali di Ψ e Δ , per ogni lunghezza d’onda e per ogni angolo di incidenza. Come già accennato in precedenza (vedi anche paragrafo B.3), gli spettri sperimentali di Ψ e Δ vengono successivamente simulati, attraverso la definizione di un modello che rappresenta i vari film sottili che compongono il campione, implementato dal software “WVase32” della J. A. Woollam. I parametri di fitting nel modello, nei casi più semplici, sono gli indici di rifrazione (in funzione della lunghezza d’onda) e gli spessori di ciascuno strato, che possono così essere misurati. Per misurare l’indice di rifrazione di un film di VO₂ da circa 300 nm di spessore, in particolare, gli spettri ellissometrici sono stati acquisiti sia a 20 °C (con la VO₂ in fase monoclina), sia a 105 °C (con la VO₂ in fase rutilo), grazie a un porta-campioni riscaldante dove il film è montato in verticale (rivedi figura 3.12). Si ribadisce che tutti gli spettri ellissometrici misurati in questa tesi, oltre ai relativi modelli di fitting, sono allegati in appendice B (paragrafo B.3).

3.8 Setup ottico per misure di fotoluminescenza

Le misure del tempo di vita e dell’intensità di fotoluminescenza a 1540 nm da Er³⁺ sono effettuate grazie al setup ottico mostrato nella figura 3.15, dove viene indicato in verde il cammino ottico del fascio laser di pompaggio, mentre la luce emessa dagli ioni Er³⁺ in

allumina è rappresentata dalla linea rossa. La sorgente (*Integrated Optics*, modello 0520L-13A) è un diodo laser che emette un fascio continuo a 520 nm.

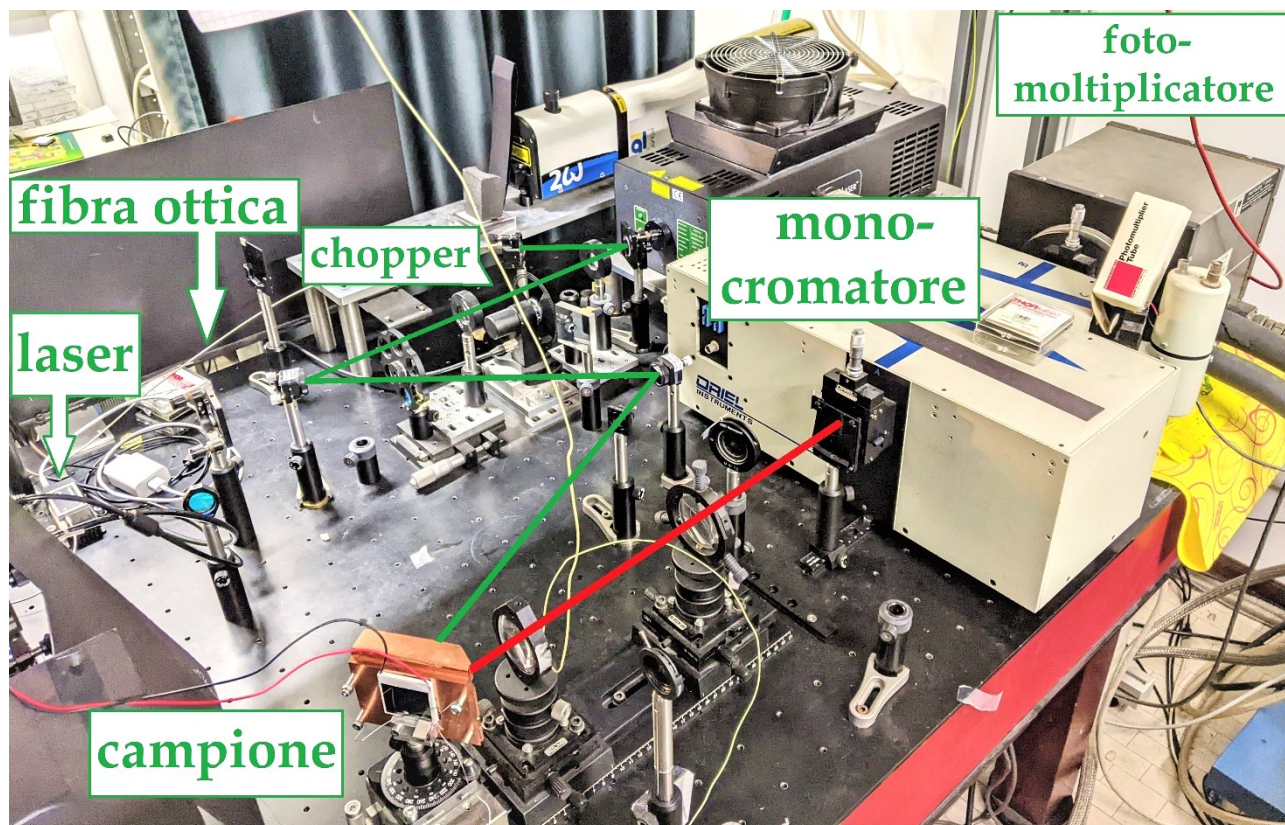


Figura 3.15: setup ottico utilizzato per le misure di fotoluminescenza dai campioni di Er^{3+} in questa tesi. Nella foto il porta-campioni visibile in basso a sinistra è ruotato rispetto all'orientazione assunta durante le misure, dove la superficie del campione è perpendicolare alla linea rossa, che rappresenta il fascio di luce emessa nel vicino infrarosso.

L'intensità del fascio generato dal laser si stabilizza in pochi minuti (la potenza è variabile e viene settata a 70 mW). Grazie alle dimensioni ridotte del dispositivo (che è alimentato a 5 V e sta sul palmo di una mano, vedi figura 3.16), e grazie a una fibra ottica in uscita (figure 3.15 e 3.16), il fascio della sorgente è facile da allineare all'interno del sistema ottico, i cui componenti essenziali sono schematizzati in figura 3.17.



Figura 3.16: diodo laser in cw usato in questa tesi per il pompaggio a 520 nm degli ioni Er^{3+} in allumina. La luce verde fuoriesce da sinistra attraverso la fibra ottica grigia.

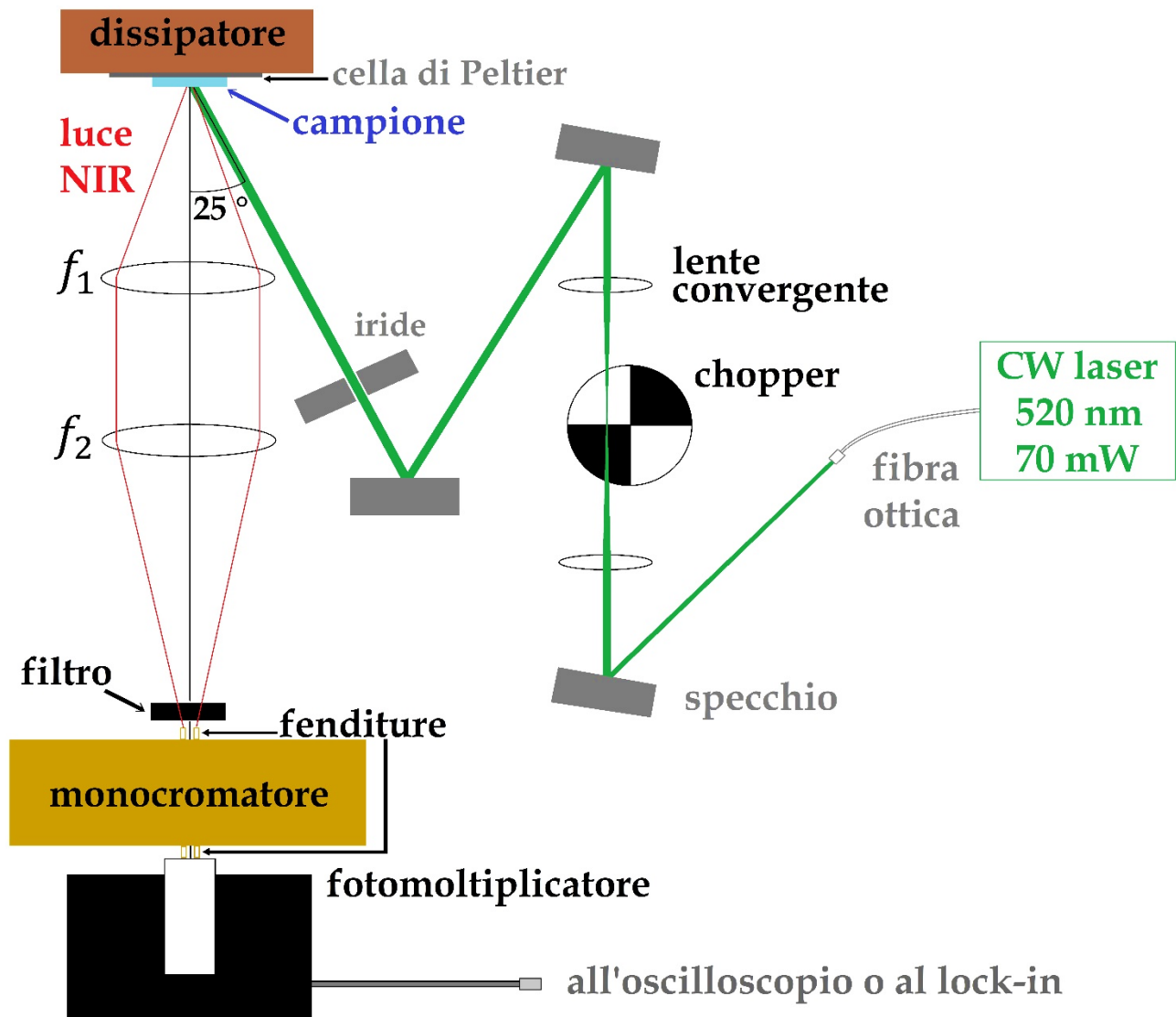


Figura 3.17: schema del setup ottico in figura 3.15 (non sono mostrati l'oscilloscopio digitale e l'amplificatore lock-in).

Il fascio verde continuo prodotto dal laser viene reso intermittente per mezzo di un chopper meccanico. Il segnale a onda quadra che aziona il chopper ha una frequenza tipicamente pari a 6, 13, 26 o 39 Hz, a seconda della rapidità del decadimento temporale misurato dell'intensità della fotoluminescenza da Er^{3+} a 1540 nm. La frequenza del segnale del chopper è scelta anche in modo da minimizzare l'eventuale rumore proveniente dalla rete elettrica di alimentazione a 50 Hz. Il segnale che comanda il chopper funge, inoltre, da segnale di riferimento per un amplificatore lock-in (*Stanford Research SR830 DSP*), e da trigger esterno per un oscilloscopio digitale (*Tektronix TDS7104*) interfacciato a un pc. La luce verde impulsata ottenuta grazie al chopper incide sulla superficie del campione a un angolo di circa 25° . Il campione è montato su una lamina di silicio a contatto con una cella di Peltier (vedi figura 3.18). La cella di Peltier è alimentata da un generatore in corrente continua (cioè il controllo della temperatura è manuale, perché non c'è un sistema di feedback PID), e fornisce calore a un dissipatore in rame.

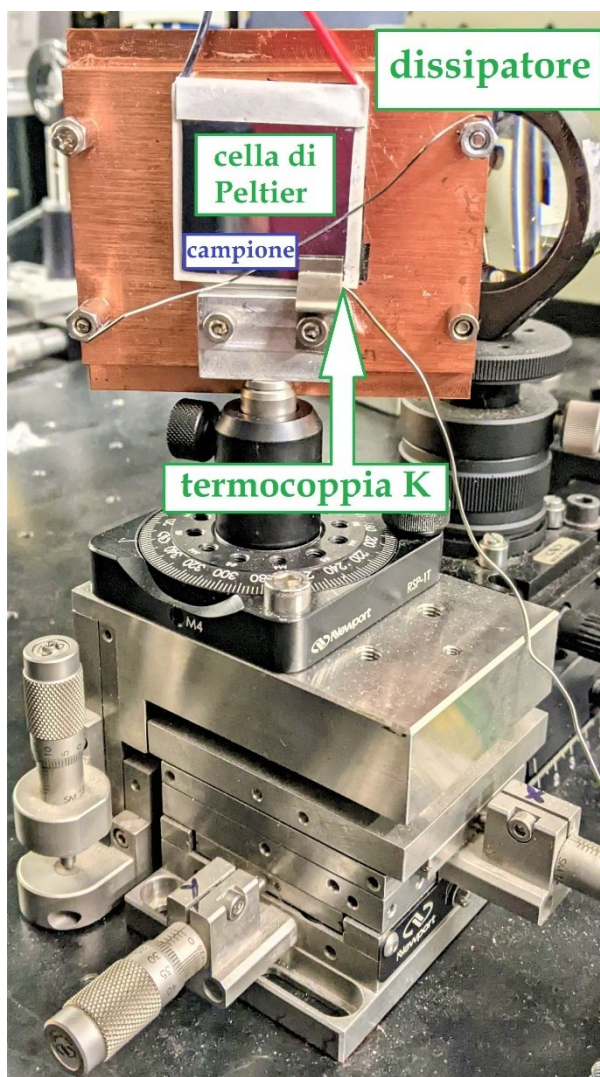


Figura 3.18: il porta-campioni per le misure di fotoluminescenza dai film di Er^{3+} in allumina è un dissipatore in rame. I campioni da misurare sono fissati su una lamina di silicio a contatto con una cella di Peltier. La cella è alimentata da un generatore DC. La temperatura accanto al campione viene monitorata con una termocoppia K.

Accanto al campione viene montata una termocoppia K, e il porta-campioni viene preventivamente calibrato con una seconda termocoppia K posizionata sulla lamina di silicio, nella zona dove appoggia il campione (rivedi figura 3.18). Come sarà più chiaro leggendo il capitolo 4, è così possibile misurare la fotoluminescenza da Er^{3+} nei campioni contenenti anche dei film di VO_2 , in funzione della loro temperatura. Il fascio laser illumina il campione dal retro, cioè attraversa innanzitutto il substrato in silice, mentre l'ultimo strato raggiunto dalla luce incidente è quello di VO_2 (il quale sta a contatto con la lamina di silicio della cella di Peltier, vedi anche figura 4.1). Il pompaggio a 520 nm serve a eccitare gli ioni Er^{3+} dallo stato fondamentale ($^4\text{I}_{15/2}$) allo stato eccitato $^2\text{H}_{11/2}$ (rivedi figura 2.2). La luce emessa dal campione nel vicino infrarosso (figura 3.17) viene raccolta da una lente convergente (con focale $f_1 = 10$ cm), quindi viene focalizzata sulle fenditure in ingresso a un monocromatore grazie a una seconda lente convergente (con focale $f_2 = 20$ cm), passando attraverso un filtro che taglia la radiazione a lunghezza d'onda inferiore a 1000 nm. La lente di raccolta (con focale f_1) ha un'apertura numerica pari a 0.26, mentre la seconda lente, essendo dello stesso diametro ma avente una focale $f_2 = 2f_1$, ha un'apertura numerica dimezzata. Il monocromatore seleziona la lunghezza d'onda della luce da inviare al detector. Il detector è un tubo fotomoltiplicatore (HAMAMATSU R5509-72), con fotocatodo a semiconduttore (InP/InGaAs), e in linea di principio può misurare l'intensità della fotoluminescenza da 300 nm a 1700 nm (anche se la risposta è ottimale nel NIR). Per ridurre la corrente di buio, la camera che ospita il tubo fotomoltiplicatore stesso (rivedi le figure 3.15 e 3.17) viene raffreddata a -81 °C, attraverso un sistema PID che fa circolare dell'azoto liquido.

Tipicamente gli spettri di fotoluminescenza intorno a 1540 nm dagli ioni Er^{3+} vengono acquisiti mantenendo aperte le fenditure in ingresso e in uscita al monocromatore (la larghezza tipica delle fenditure stesse è 3 mm). Questo perché è necessario massimizzare l'intensità in funzione della lunghezza d'onda, anche se, in questo modo, la risoluzione spettrale diminuisce. Per misurare gli spettri stessi (rivedi figura 3.17), l'uscita del fotomoltiplicatore viene collegata all'ingresso dell'amplificatore lock-in, e l'uscita del lock-in viene collegata all'oscilloscopio, che viene usato essenzialmente come un convertitore analogico-digitale per poter trasferire il segnale misurato al pc. Per misurare le curve di decadimento temporale dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm da Er^{3+} , invece, l'uscita del fotomoltiplicatore viene collegata direttamente all'ingresso dell'oscilloscopio

(figura 3.17). A seconda di quanto è grande l'intensità emessa, il numero di curve di decadimento temporale consecutive mediate dall'oscilloscopio digitale, al fine di aumentare il rapporto segnale - rumore, può andare da 2000 a 30'000. Si precisa che è possibile acquisire in successione molte curve di decadimento temporale dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm da Er^{3+} perché, per l'appunto, grazie al chopper il segnale laser di pompaggio a 520 nm ha la forma di un'onda quadra nel tempo. Quando invece si desidera acquisire gli spettri dell'intensità in funzione della lunghezza d'onda della luce emessa dagli ioni Er^{3+} , selezionata dal monocromatore, come già detto in precedenza, si collega l'uscita impulsata del fotomoltiplicatore all'ingresso dell'amplificatore lock-in. Il lock-in, in effetti, restituisce un segnale in corrente continua (amplificato e poco rumoroso), ricordando che l'amplificatore stesso è sincronizzato sullo stesso segnale a onda quadra che aziona il chopper.

I risultati delle misure di fotoluminescenza descritte in precedenza relative al campione di riferimento per questa tesi saranno riportati nel paragrafo 4.7. Per fornire, in questo contesto, degli esempi tipici, in figura 3.19 sono mostrati uno spettro di fotoluminescenza da Er^{3+} intorno a 1540 nm e una curva di decadimento temporale dell'intensità a 1540 nm. I dati in figura 3.19 sono stati misurati, a temperatura ambiente, attraverso le procedure descritte in precedenza, su un campione molto simile a quello che verrà analizzato in modo

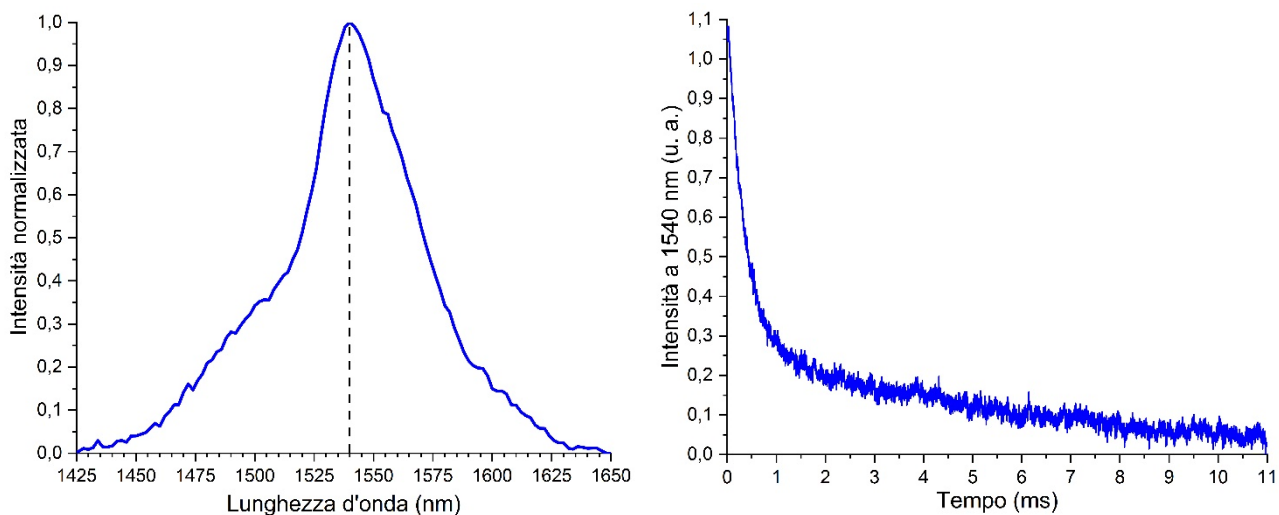


Figura 3.19 A sinistra: esempio del tipico spettro di fotoluminescenza da Er^{3+} in allumina misurato in questa tesi, dove la linea verticale nera tratteggiata individua la lunghezza d'onda del massimo (cioè 1540 nm), e l'intensità è normalizzata rispetto a tale valore massimo. A destra: tipica curva di decadimento temporale dell'intensità emessa a 1540 nm dagli ioni Er^{3+} in allumina.

approfondito nel prossimo capitolo. In particolare, lo strato attivo, spesso circa 35 nm, è costituito da Er^{3+} in Al_2O_3 , e ha subito il trattamento termico a 850 °C per due ore a circa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rivedi il paragrafo 3.2). Per ottenere le misure mostrate in figura 3.19, la frequenza del chopper è stata settata a 39 Hz, e la larghezza delle fenditure del monocromatore è stata portata a 3 mm (cioè le fenditure sono completamente aperte).

Come commento in chiusura di questo capitolo, è opportuno precisare che il campione di riferimento per questa tesi (che verrà esaminato dettagliatamente nel capitolo 4) è stato ottenuto solo al termine di una serie di prove, dove, specialmente nel caso della VO_2 , è stato necessario ottimizzare tutti i parametri che condizionano il risultato dei processi di sputtering e soprattutto dei trattamenti termici effettuati sui vari materiali depositati. Le microscopie e i grafici sperimentali presentati nel corso del capitolo 3, per dare un'idea del percorso che ha portato al campione definitivo, sono stati volutamente scelti dall'archivio dei dati relativi ai campioni precedenti.

Capitolo 4

Risultati e discussione

4.1 Struttura del campione di riferimento

Il campione analizzato dettagliatamente in questa tesi è rappresentato nella figura 4.1.

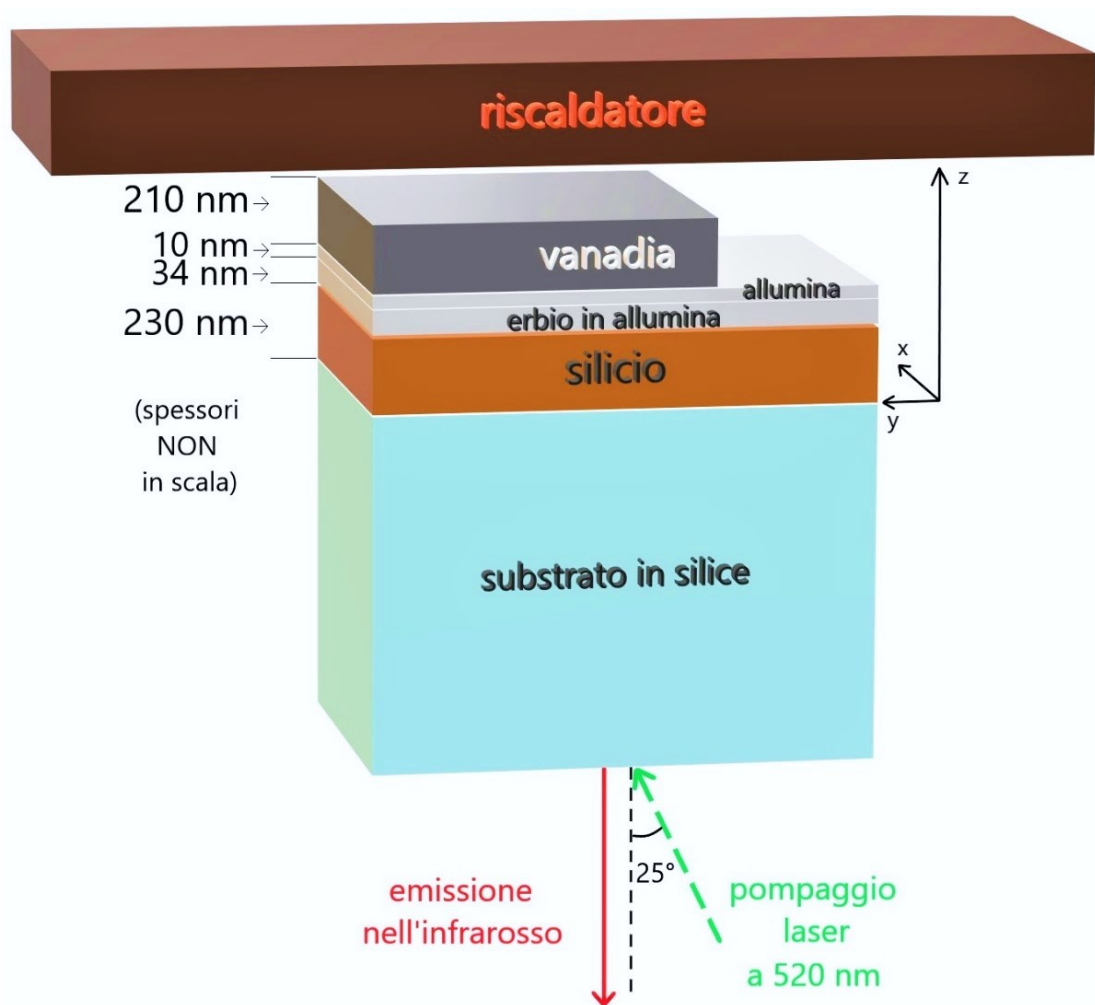


Figura 4.1: schema del multistrato sottile studiato in questa tesi. Gli spessori riportati sono quelli misurati al microscopio AFM subito dopo le varie deposizioni, a eccezione dello spessore dello strato in allumina da circa 10 nm, la cui stima si basa sulla calibrazione del tempo di deposizione per sputtering. L'incertezza sulle misure AFM è del 5 % [Kalinic, 2020].

Dopo aver depositato lo strato in silicio e quello in allumina drogata con erbio, cioè il layer attivo (oltre al sottile strato di allumina non drogata da circa 10 nm di spessore), il campione

è stato innanzitutto trattato termicamente a 850 °C per due ore, a una pressione di circa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar, al fine di attivare la fotoluminescenza da Er^{3+} intorno a 1540 nm, come spiegato nel paragrafo 2.1. Quindi è stato depositato anche l'overlayer di VO_2 , e il campione è stato ulteriormente sottoposto ad annealing a 450 °C per un'ora e mezza in flusso di azoto, per promuovere la cristallizzazione della VO_2 (rivedi capitolo 1). Lo strato sottile di allumina pura depositata tra il layer attivo e l'overlayer di VO_2 serve a ridurre la velocità di decadimento non radiativo dello stato ${}^4\text{I}_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} , dovuto per esempio all'eccitazione di plasmoni - polaritoni di superficie all'interfaccia tra l'allumina e la VO_2 in fase metallica (rivedi paragrafo 2.2).

Gli spessori dei vari strati sottili riportati in figura 4.1 sono stati verificati attraverso delle simulazioni degli spettri in trasmittanza del campione (vedi figura 4.2).

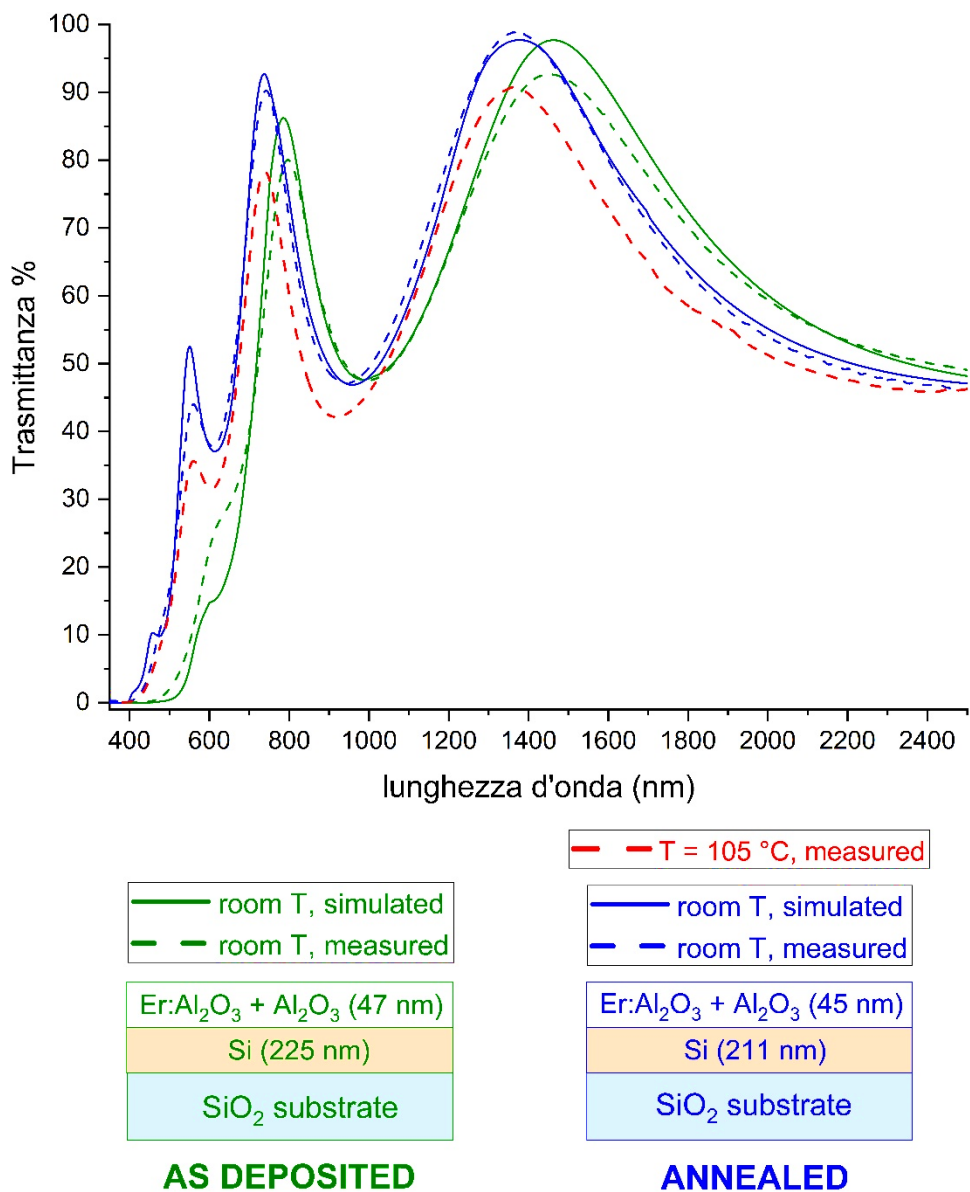


Figura 4.2: spettri in trasmittanza del campione in figura 4.1, misurati sulla zona non ricoperta dalla VO_2 . Le curve sperimentali sono tratteggiate, mentre le curve continue indicano le rispettive simulazioni. Le curve verdi si riferiscono al campione *as deposited*, cioè prima di qualsiasi trattamento termico. Le curve blu e la curva rossa sono ottenute in seguito ai trattamenti termici a 850 °C e a 450 °C. Per le curve verdi e blu: T = 25 °C. Per la curva rossa: T = 105 °C.

Lo spettro verde tratteggiato in figura 4.2 è stato misurato a temperatura ambiente subito dopo le deposizioni dello strato in silicio e dei due strati in allumina. La corrispondente simulazione (curva verde continua in figura 4.2) consente di stabilire che lo spessore dello strato di silicio *as deposited* è pari a 225 nm, mentre lo spessore complessivo dell'allumina *as deposited* (sia drogata che non drogata con Er^{3+}) risulta dato da 47 nm. Le incertezze sugli spessori ottenuti dalle simulazioni degli spettri in trasmittanza sono pari al 3 %. Pertanto, gli spessori del campione *as deposited* risultanti dalle simulazioni della trasmittanza sono in ottimo accordo con gli spessori misurati sul campione stesso grazie al microscopio AFM. Gli spessori misurati all'AFM sul campione *as* sono quelli riportati nella figura 4.1, vale a dire 230 nm per lo strato in silicio e 44 nm per lo strato complessivo in allumina (con o senza il drogaggio con Er^{3+}). Le incertezze sugli spessori misurati all'AFM sono del 5 % [Kalinic, 2020]. Per simulare la curva verde tratteggiata in figura 4.2, ottenendo così la curva verde continua, sono stati usati, come dati di partenza, gli indici di rifrazione (in funzione della lunghezza d'onda) dei vari materiali che costituiscono il campione, a eccezione della VO_2 . L'indice di rifrazione del substrato in silice Heraeus Infracil 301 è tabulato [Heraeus]. L'indice di rifrazione dell'allumina, invece (che è puramente reale nel range di lunghezze d'onda considerato, cioè da 350 nm a 2500 nm), deriva da misure di ellissometria effettuate su un film da 29 nm depositato in precedenza (nelle stesse condizioni rispetto alle deposizioni di allumina usate per ottenere il campione in figura 4.1, rivedi capitolo 3). I risultati delle misure ellissometriche saranno presentati in seguito (paragrafo 4.5). La parte reale dell'indice di rifrazione dello strato in silicio deriva anch'essa da misure ellissometriche risalenti a dei lavori passati, grazie ai quali è stato possibile ricavare un indice di rifrazione "efficace" per il silicio. In particolare, si verifica che i film di silicio depositati per sputtering, prima di qualsiasi trattamento termico, non sono né del tutto amorfi, né policristallini; perciò, i film stessi sono caratterizzati da valori dell'indice di rifrazione intermedi, efficaci, tra quelli tabulati per il silicio amorfo e monocristallino. L'indice di rifrazione efficace del silicio può essere stimato per ellissometria, applicando un'approssimazione di campo medio, sottoforma di combinazione lineare, per pesare i due contributi limite (ossia gli indici di rifrazione tabulato per il silicio monocristallino e tabulato per il silicio amorfo). Questo è in sostanza, l'approccio seguito in [Kalinic, 2020]. Sempre con riferimento alla simulazione rappresentata dalla curva verde continua in figura 4.2, la parte immaginaria dell'indice di rifrazione (cioè il coefficiente di estinzione) dello strato di silicio

as deposited, invece, è stata tratta dalla letteratura [Aspnes]. Quindi, nel caso del campione allo studio (figura 4.1), dal punto di vista dell'approssimazione di campo medio, si verifica che il contributo della frazione monocristallina al coefficiente di estinzione è trascurabile. Lo spettro tratteggiato in blu del campione di riferimento (rivedi figura 4.2) è stato misurato, a una temperatura pari a 25 °C, dopo la deposizione dell'overlayer di VO₂, e in seguito ai trattamenti termici a 850 °C e a 450 °C descritti in precedenza. Al fine di poter meglio esaminare le frange di interferenza visibili in figura 4.2, la deposizione di VO₂ non è stata fatta sull'intera superficie del campione (rivedi figura 4.1). In particolare, lo spettro sperimentale riportato in figura 4.2 (curva blu tratteggiata) è stato acquisito, per l'appunto a 25 °C, irraggiando la superficie del campione che espone lo strato in allumina: se si illumina anche l'overlayer in VO₂, infatti, che non è trasparente, le frange di interferenza rilevate si smorzano. Confrontando i risultati della simulazione per lo spessore complessivo del film in allumina e per lo spessore del film in silicio riportati nello schema in basso a destra in figura 4.2 (cioè 45 nm e 211 nm, rispettivamente) con i corrispondenti valori ottenuti dalla simulazione della trasmittanza del campione *as deposited* (cioè 47 nm e 225 nm, rispettivamente), si può dedurre che, in seguito ai trattamenti termici, gli strati depositati diventano più densi, perché aumenta la frazione cristallina (soprattutto nello strato di silicio). Questo comportamento è del tutto analogo a quello riportato in [Kalinic, 2020]. Per calcolare la curva continua blu in figura 4.2, gli indici di rifrazione del substrato e dell'allumina non cambiano rispetto alla simulazione descritta in precedenza (rappresentata dalla curva verde continua in figura 4.2). La parte reale e la parte immaginaria dell'indice di rifrazione del silicio, invece, derivano dalle stesse misure ellissometriche da cui è stato ricavato l'indice di rifrazione dell'allumina. Tali misure, più in dettaglio, sono relative a un film di silicio da 220 nm, ottenuto nelle stesse condizioni di deposizione rispetto al campione in figura 4.1, e sono state acquisite da 400 nm a 1700 nm. Da 350 nm a 399 nm e da 1701 nm a 2500 nm, invece, la parte reale e la parte immaginaria dell'indice di rifrazione del silicio corrispondono ai valori "efficaci" determinati in [Kalinic, 2020]. Tutte le grandezze ottiche dei vari materiali che sono state usate per effettuare i calcoli degli spettri di trasmittanza, oltre alle simulazioni CPS (presentate più avanti), verranno mostrate nei grafici successivi (vedi paragrafo 4.5).

Lo spettro in trasmittanza del campione in figura 4.1 rappresentato dalla curva rossa tratteggiata in figura 4.2 è stato misurato sempre in seguito ai trattamenti termici e sulla

zona non ricoperta dalla VO₂, ma questa volta lo spettro stesso è stato acquisito riscaldando il campione a 105 °C. Lo spettro rosso tratteggiato, in ottima approssimazione, risulta sovrapposto alla curva blu tratteggiata riportata in figura 4.2. Lo scarto del 10 % circa in trasmittanza tra le curve tratteggiate blu e rossa in figura 4.2 è dovuto all'acquisizione della baseline in giornate diverse di misura, e a un possibile diverso allineamento del campione rispetto al fascio incidente al variare della temperatura, a sua volta causato dalle dilatazioni termiche del porta-campioni. La conclusione che si può trarre confrontando le curve tratteggiate blu e rossa in figura 4.2 è che la variazione dell'indice di rifrazione dell'allumina e in particolare del silicio, nel range di temperatura usato per caratterizzare i cicli di isteresi della fotoluminescenza dal campione (vedi paragrafo 4.7), è trascurabile. Questo è un dettaglio che sarà utile più avanti, per commentare le misure dell'intensità di fotoluminescenza dallo strato attivo nel campione di riferimento in funzione della temperatura.

La trasmittanza di un multistrato composto da più layer sottili può essere calcolata applicando il metodo delle matrici di trasferimento. Per una descrizione teorica approfondita di tale metodo si rimanda al testo di Born and Wolf. In sostanza, viene definito il sistema delle condizioni al contorno per la continuità delle componenti tangenziali dei campi elettrico e magnetico alle interfacce tra due strati adiacenti. Il sistema può essere riscritto in forma matriciale, introducendo così una matrice di trasferimento associata a ciascun layer che compone il multistrato. La forma della matrice di trasferimento del layer *j-esimo* è la seguente:

$$M_j = \begin{pmatrix} \cos(k_j l_j) & \frac{-i}{n_j} \text{sen}(k_j l_j) \\ (-i)n_j \text{sen}(k_j l_j) & \cos(k_j l_j) \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

dove k_j è il numero d'onda della luce nel layer *j-esimo*, l_j è lo spessore del layer *j-esimo* e n_j è la parte reale dell'indice di rifrazione del layer *j-esimo*. Si dimostra che la matrice di trasferimento del multistrato complessivo si ottiene moltiplicando tra loro le singole matrici di trasferimento dei layer *j-esimi*, procedendo dal layer più esterno (cioè il primo a essere illuminato dalla luce incidente) al layer più interno. A partire dagli elementi della matrice di trasferimento complessiva si può calcolare un coefficiente di trasmissione che, a differenza del coefficiente di trasmissione di Fresnel, non è associato alla singola interfaccia,

bensi all'intero multistrato. Da qui, tenendo conto dell'assorbimento (in base alla legge di Lambert - Beer) degli strati con una parte immaginaria dell'indice di rifrazione diversa da zero nel range di lunghezze d'onda considerato (cioè da 350 a 2500 nm, nel caso delle simulazioni riportate in figura 4.2), si può determinare la trasmittanza per ciascuna lunghezza d'onda - rivedi le curve continue verde e blu in figura 4.2.

4.2 Caratterizzazione morfologica

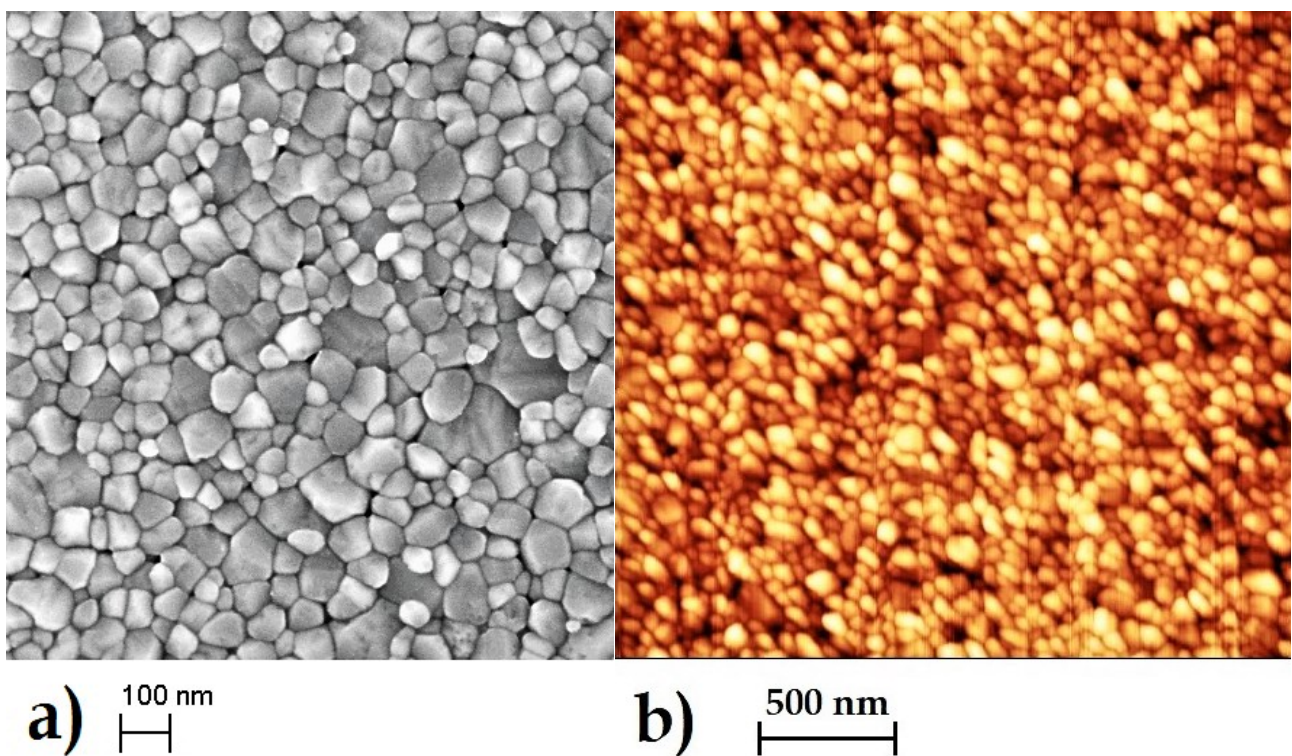
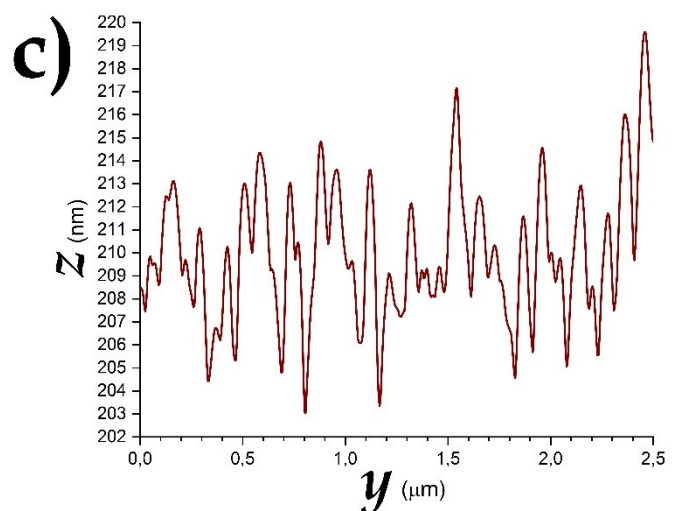


Figura 4.3: morfologia superficiale (a temperatura ambiente) dell'overlayer di VO_2 policristallina del campione in figura 4.1, trattata a $450\text{ }^\circ\text{C}$ per $1\text{ h} : 30'$ in azoto.

(a) Immagine FE-SEM a $100'000$ ingrandimenti dal detector "In-Lens". Energia del fascio primario: 5 keV ; working distance: $2,3\text{ mm}$. (b) Microscopia AFM. Area scansionata: $2,5 \times 2,5\text{ }\mu\text{m}$. Frequenza di scansione: $0,8\text{ Hz}$. (c) Media di 8 profili della coordinata z lungo la direzione verticale y in figura 4.3 (b). Il sistema di riferimento è definito in figura 3.5.



La nanostruttura dell'overlayer in VO₂ nel campione di riferimento (figura 4.1) condiziona le caratteristiche della transizione SMT, oltre che la validità delle simulazioni CPS, come è stato discusso nei capitoli 1 e 2. Per questo sono state effettuate le caratterizzazioni SEM e AFM mostrate nella figura 4.3.

Le immagini in figura 4.3 possono essere elaborate per fornire delle informazioni più quantitative. In particolare, grazie al software *ImageJ* [Schneider] è possibile ricavare la distribuzione dell'area superficiale "a" dei grani di VO₂ visibili nella figura 4.3 (a): il risultato è mostrato nella figura 4.4.

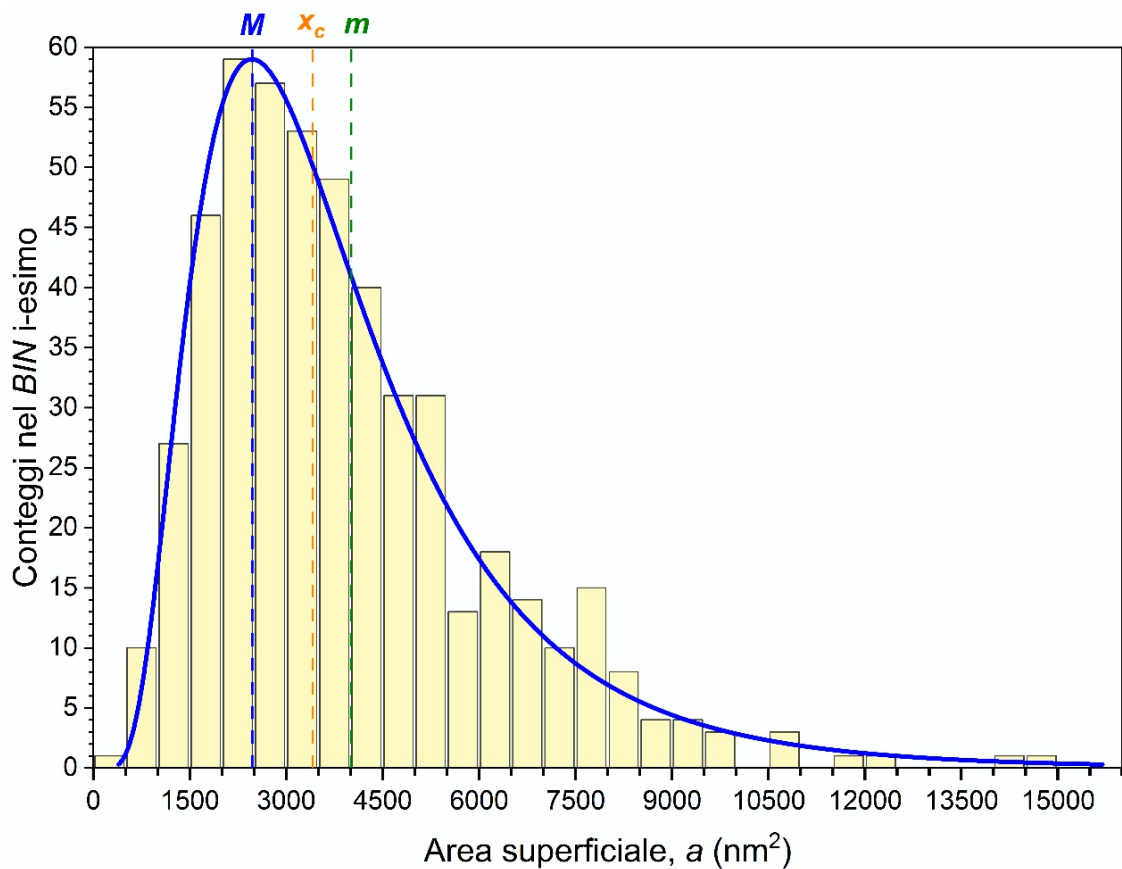


Figura 4.4: distribuzione dell'area superficiale dei grani di VO₂ dell'overlayer nel campione in figura 4.1. La curva blu è un'interpolazione dell'istogramma con una funzione di distribuzione log-normale, di cui M indica la moda, x_c la mediana e m la media.

La curva log-normale, in blu nella figura 4.4, ha la seguente equazione:

$$y = y_0 + \frac{B}{a \cdot w \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(\frac{a}{x_c}))^2}{2w^2}} \quad (4.2)$$

dove i parametri di fitting di maggior interesse sono la mediana, x_c , e la larghezza w . Spesso nell'espressione per la densità di probabilità log-normale compare espressamente il valore medio μ della distribuzione gaussiana associata, che è la distribuzione assunta dalla variabile $\ln(a)$ [Loreti]. Nella formula precedente tale parametro può essere identificato in $\ln(x_c) = \mu$. Per definizione, quindi, il parametro w coincide con la deviazione standard della distribuzione gaussiana assunta dalla variabile $\ln(a)$, che ha media pari a μ , oppure anche dalla variabile $\ln\left(\frac{a}{x_c}\right)$, che ha media nulla, come si può facilmente verificare (vedi appendice B). Nel caso di una distribuzione asimmetrica come quella in figura 4.4, la mediana è considerabile una stima più affidabile della media per avere un'indicazione della tipica dimensione dell'area superficiale dei grani di VO₂ presenti nel campione. La mediana ricavata dal fitting dell'istogramma sperimentale in figura 4.4 risulta pari a $x_c = (3400 \pm 200) \text{ nm}^2$. Assumendo che i cristalliti nel film di VO₂ analizzato abbiano una forma cilindrica, cioè abbiano una sezione circolare, una stima del raggio (ossia della dimensione tipica) dei cristalliti stessi si può ricavare a partire dall'area superficiale mediana x_c . Questa assunzione ovviamente introduce un'approssimazione, visto che, nonostante la crescita dei grani cristallini nelle deposizioni per sputtering avvenga spesso con morfologia colonnare, osservando le figure 4.3 (a) e (b) è evidente che l'area della sezione dei grani non è esattamente quella di un cerchio. Il raggio associato alla mediana della distribuzione log-normale in figura 4.4 risulta, in ogni caso, pari a $r_c = (33 \pm 3) \text{ nm}$, mentre la media aritmetica dei raggi ricavati da tutte e cinquecento le aree superficiali dei grani misurate è data da $r_{\text{ave}} = (34,2 \pm 1,2) \text{ nm}$. Esempi di crescita policristallina secondo la distribuzione log-normale in materiali metallici o ceramici vengono comunemente segnalati in letteratura [Berbenni]. Secondo [Bergmann], nel processo di nucleazione e accrescimento dei grani a partire da una fase amorfa del materiale considerato, si arriverebbe, da un certo momento in poi, all'arresto della cristallizzazione dei nuclei, dovuto allo svuotamento dei siti di nucleazione nella matrice amorfa stessa. Dopodiché, l'accrescimento dei nuclei avverrebbe in modo che le loro dimensioni assumano la distribuzione log-normale. Intuitivamente, se i siti di nucleazione nella fase amorfa si svuotano, allora il numero di cristalliti con dimensioni molto piccole diminuisce, per questo la distribuzione delle dimensioni stesse diventa asimmetrica (cioè distorta verso grandi dimensioni). Questa teoria potrebbe essere adatta a descrivere l'evoluzione del film di VO₂ in esame durante il trattamento termico a

450 °C per un'ora e mezza in azoto (rivedi i paragrafi 3.2 e 4.1), ricordando che il film appena depositato è essenzialmente amorfo. Da un punto di vista più pratico, comunque, la distribuzione dell'area superficiale "a" dei cristalliti di VO₂ visibile in figura 4.4 non è gaussiana probabilmente perché la crescita è avvenuta lungo delle direzioni preferenziali (come accade spesso nei film depositati per sputtering), o a causa della presenza di difetti nel film. Quindi la probabilità (e la velocità) di accrescimento dei cristalliti non è indipendente dalla direzione, e ogni grano non cresce in modo indipendente rispetto a quelli circostanti; inoltre, la probabilità di incontrare un grano avente una certa dimensione, muovendosi all'interno del film, non è omogenea. Queste considerazioni potrebbero spiegare l'origine fisica dell'asimmetria della distribuzione misurata in figura 4.4, cioè l'origine del fatto che le dimensioni raggiunte dai cristalliti non siano del tutto casuali.

L'immagine AFM in figura 4.3 (b), d'altro canto, può essere sfruttata per ricavare una stima della rugosità della superficie della VO₂ depositata, ricordando che, per ciascun punto (x, y) sondato lungo la superficie del campione, viene registrata anche l'altezza z_i della punta. Per fare questo, è possibile calcolare la deviazione standard dei valori z_i misurati in tutti i punti lungo la superficie scansionata:

$$S_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2}{N}} \quad (4.3)$$

dove \bar{z} è l'altezza media, alla quale si trova un piano, parallelo al piano orizzontale xy , che rappresenta il piano dove si distribuiscono i "monti" e le "valli" sulla superficie dell'overlayer (nel caso del film di VO₂ in esame, si ha $\bar{z} \approx 210$ nm, rivedi figura 4.1). La quantità N , invece, è il numero totale di punti sondati, cioè il numero di campionamenti dell'altezza z_i effettuati in una scansione lineare lungo l'asse y , nel caso della figura 4.3 (b), moltiplicato per il numero di righe scansionate. Si osserva che la precedente espressione per la rugosità S_q , calcolabile tramite il software *Gwyddion* [Nečas], corrisponde alla deviazione standard di una popolazione (e non di un campione) di misure. Tuttavia, visto che, nel caso della figura 4.3 (b), si ha $N = 25 \cdot 10^4$, la distinzione tra le due definizioni della deviazione standard diventa irrilevante. Nel caso dell'overlayer in VO₂ depositato sul campione in figura 4.1, risulta: $S_q = 4$ nm, corrispondente al 2 % circa dello spessore. È evidente, quindi, come la rugosità del film di VO₂ nel campione in analisi sia ridotta, vedi anche la figura 4.3 (c). Questo rappresenta senz'altro un vantaggio se si desidera implementare dei modelli di calcolo come il metodo delle matrici di trasferimento (rivedi in precedenza) o il modello CPS

(vedi in seguito), i quali assumono che i vari layer che compongono il multistrato siano dei parallelepipedi idealmente lisci e piatti.

4.3 Ciclo di isteresi in trasmittanza

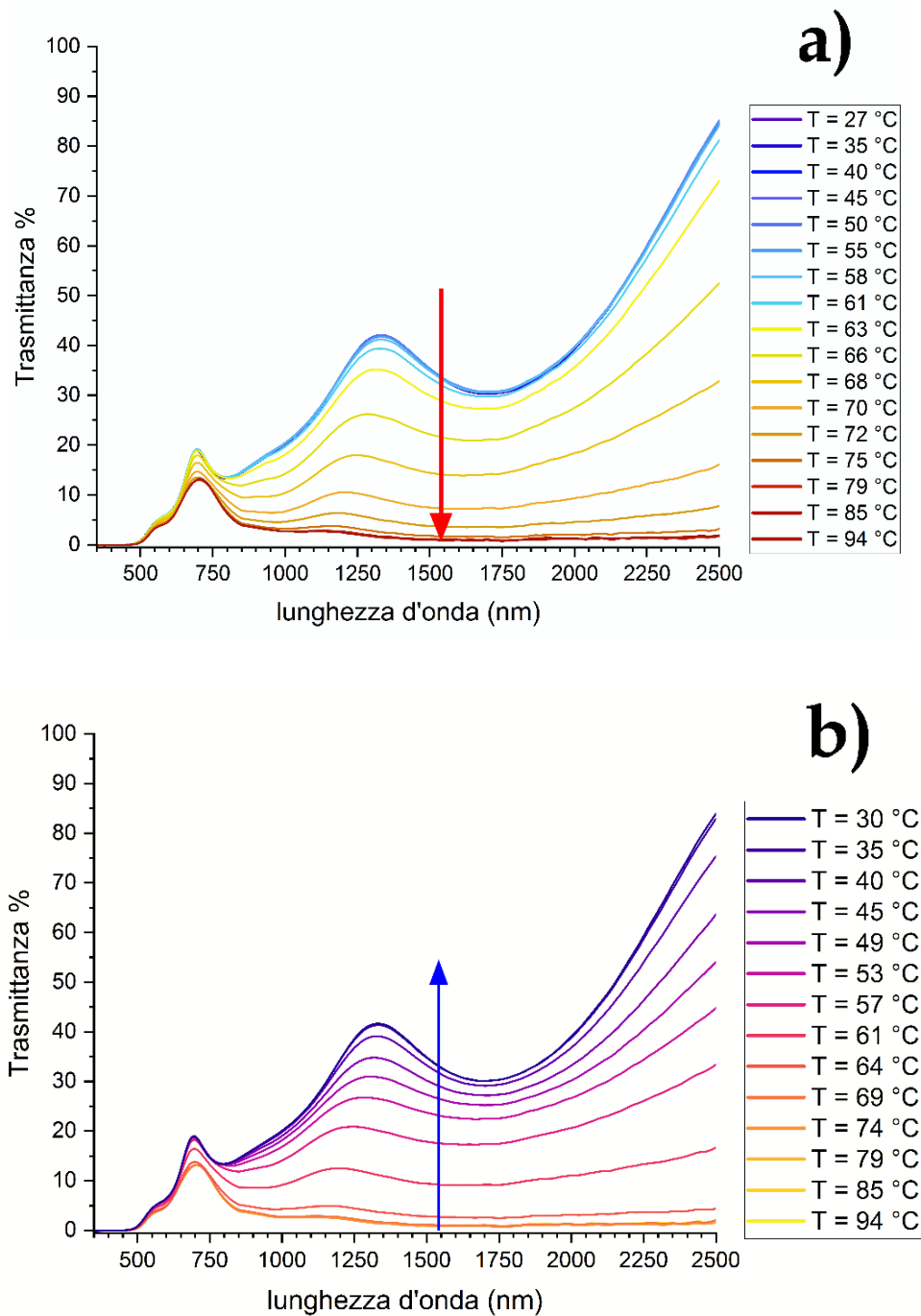


Figura 4.5: spettri in trasmittanza in funzione della temperatura del campione in figura 4.1, misurati sulla zona ricoperta dalla VO₂.

(a) Ciclo in salita;
 (b) ciclo in discesa.
 Le frecce rossa e blu mostrano l'evoluzione della trasmittanza a 1540 nm (vedi figura 4.6).

La tecnica più immediata per caratterizzare il ciclo di isteresi associato alla variazione delle proprietà ottiche della VO₂ che si verifica con la transizione *SMT* (rivedi capitolo 1) consiste nel registrare una serie di spettri in trasmittanza in funzione della temperatura. In particolare, si individuano due cicli di misure, uno in salita (“up”), dove la temperatura del campione viene aumentata, a passi di circa 3 °C o più, dalla temperatura ambiente fino a circa 100 °C, e l’altro in discesa (“down”) dove si torna da 100 °C alla temperatura ambiente. Gli spettri così ottenuti, nel caso del campione di riferimento, sono mostrati in figura 4.5. Chiaramente, ad alta temperatura la trasmittanza della fase *R* tende ad abbattersi (sopravvive solo il picco intorno a 700 nm), in quanto la VO₂ metallica riflette o assorbe la luce in misura molto maggiore rispetto alla VO₂ in fase semiconduttiva [Cesca, 2020]. A prima vista, osservando la figura 4.5, non si riesce a intravedere il ciclo di isteresi. Tuttavia, è possibile mettere in evidenza l’isteresi se si monitora la trasmittanza a una lunghezza d’onda ben precisa in funzione della temperatura, come indicato dalle frecce rossa e blu in figura 4.5. Le simulazioni CPS, che verranno presentate più avanti, calcolano infatti l’intensità luminosa emessa dagli ioni Er³⁺ nello strato attivo a una certa lunghezza

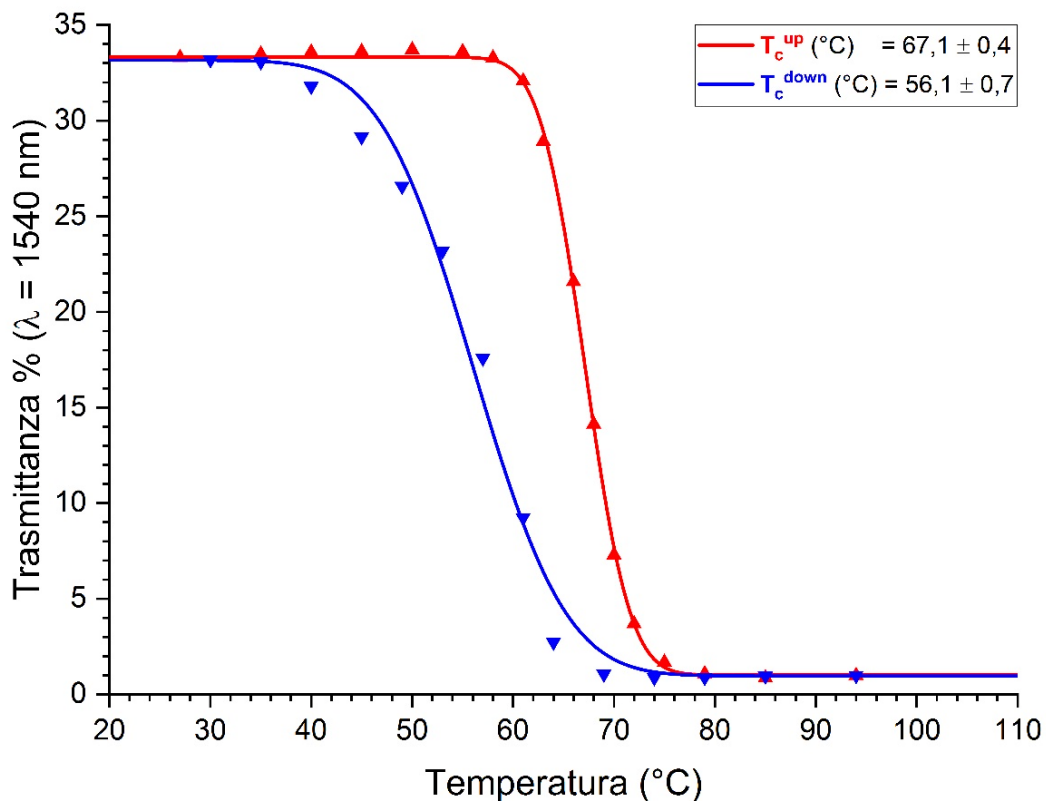


Figura 4.6: ciclo di isteresi della trasmittanza a 1540 nm del campione in figura 4.1. T_c^{up} e T_c^{down} indicano, rispettivamente, le temperature di transizione in salita e in discesa. Le curve che interpolano i dati sperimentali derivano dal fitting con il modello error function complementary.

d'onda, e richiedono come dato di partenza la funzione dielettrica, valutata a quella stessa lunghezza d'onda, per ciascuno dei materiali che compongono il sistema. La lunghezza d'onda più conveniente da scegliere per tutti i calcoli è quella alla quale è centrato il picco di emissione dagli ioni Er^{3+} , legato alla transizione ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (rivedi figure 2.2 e 2.3), ossia 1540 nm. La figura 4.6, perciò, mostra il ciclo di isteresi che si ottiene graficando la trasmittanza a 1540 nm (misurata negli spettri in figura 4.5) in funzione della temperatura di acquisizione di ciascuno spettro. L'equazione delle curve di fitting in figura 4.6 è data da [Cesca, 2020]:

$$y = y_0 + A \cdot \text{erfc} \left(\sqrt{2} \frac{(T - T_c)}{\sigma} \right) \quad (4.4)$$

dove con y in questo caso si intende la trasmittanza percentuale, T è la temperatura, e

$$\text{erfc}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\frac{u^2}{2}} du = 1 - \text{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du \quad (4.5)$$

è la funzione "error function complementary". Adottare questo modello (rivedi capitolo 1) significa di fatto assumere che esistano due distribuzioni gaussiane per la temperatura di transizione SMT , una centrata intorno alla temperatura $T_c^{\text{up}} = (67,1 \pm 0,4)^\circ\text{C}$, e avente deviazione standard $\sigma^{\text{up}} = (7 \pm 1)^\circ\text{C}$, mentre l'altra è centrata a $T_c^{\text{down}} = (56,1 \pm 0,7)^\circ\text{C}$ con deviazione standard $\sigma^{\text{down}} = (15 \pm 2)^\circ\text{C}$. Il parametro σ , cioè, quantifica la dispersione delle temperature di transizione superiore e inferiore nel film di VO_2 policristallino. La larghezza della distribuzione gaussiana delle temperature di transizione in discesa (σ^{down}) è circa il doppio rispetto alla corrispondente larghezza in salita (σ^{up}), e osservando la figura 4.6 si nota come il modello interpoli peggio i punti in blu, cioè quelli relativi al ciclo in discesa. I cicli di isteresi in trasmittanza dei campioni policristallini di VO_2 sono spesso asimmetrici in modo evidente [Gao]. In letteratura vengono fornite varie spiegazioni per questa osservazione, che deriva essenzialmente dal fatto che i campioni di VO_2 di cui si misura la trasmittanza sono dei film sottili policristallini. L'asimmetria del ciclo di isteresi in trasmittanza, secondo [Leahu], è riconducibile a una diversa forma della distribuzione delle temperature di transizione in riscaldamento oppure in raffreddamento. Viene puntualizzato come l'isteresi misurata da un punto di vista macroscopico (l'area dello spot del fascio incidente sul film di VO_2 nello spettrofotometro UV-VIS-NIR è dell'ordine di 1 mm²) sia il risultato di tutti i cicli di isteresi che si verificano nei grani di VO_2 microscopici, che hanno forme e orientazioni reciproche diverse. Passando dalla fase M_1 alla fase R , la struttura policristallina del film subisce un importante riarrangiamento, che non si ripete in

modo speculare tornando dalla fase R alla fase M_1 , perché la distribuzione di partenza delle dimensioni dei cristalliti non è uguale nella transizione diretta piuttosto che in quella inversa. Inoltre, [Leahu] propone che la disomogeneità del film sottile, e in particolare la correlazione tra la stechiometria della VO_2 e la taglia dei cristalliti, sia un altro fattore all'origine dell'asimmetria del ciclo di isteresi. In [Cesca, 2020], d'altro canto, viene posto l'accento sulla proporzionalità diretta esistente tra la larghezza σ della distribuzione delle temperature di transizione e la densità complessiva dei difetti presenti nel film di VO_2 (vacanze, impurezze e bordi di grano). L'asimmetria dei cicli di isteresi viene attribuita al differente contributo dello strain nel film che si ha nella transizione in riscaldamento piuttosto che in raffreddamento (confronta con la figura 1.6). In particolare, vengono individuati tre fattori interconnessi all'origine dell'asimmetria dell'isteresi della VO_2 : la differenza tra la densità della fase M_1 e quella della fase R (vedi appendice A); la distribuzione delle dimensioni dei domini cristallini (come già notato in precedenza); lo strain introdotto nei domini cristallini stessi dai difetti o da eventuali inclusioni di VO_2 amorfa nel film. I cristalliti che transiscono più facilmente sono quelli più grandi e con la minore densità di difetti, e la diversa pressione esercitata dalla "matrice" sui cristalliti stessi, a seconda che la transizione avvenga in riscaldamento o in raffreddamento, costituirebbe un'altra causa dell'asimmetria dell'isteresi osservata (dove con "matrice" si intende l'ambiente che circonda i cristalliti, costituito dai difetti o dai domini amorfi).

4.4 Ciclo di isteresi in diffrazione

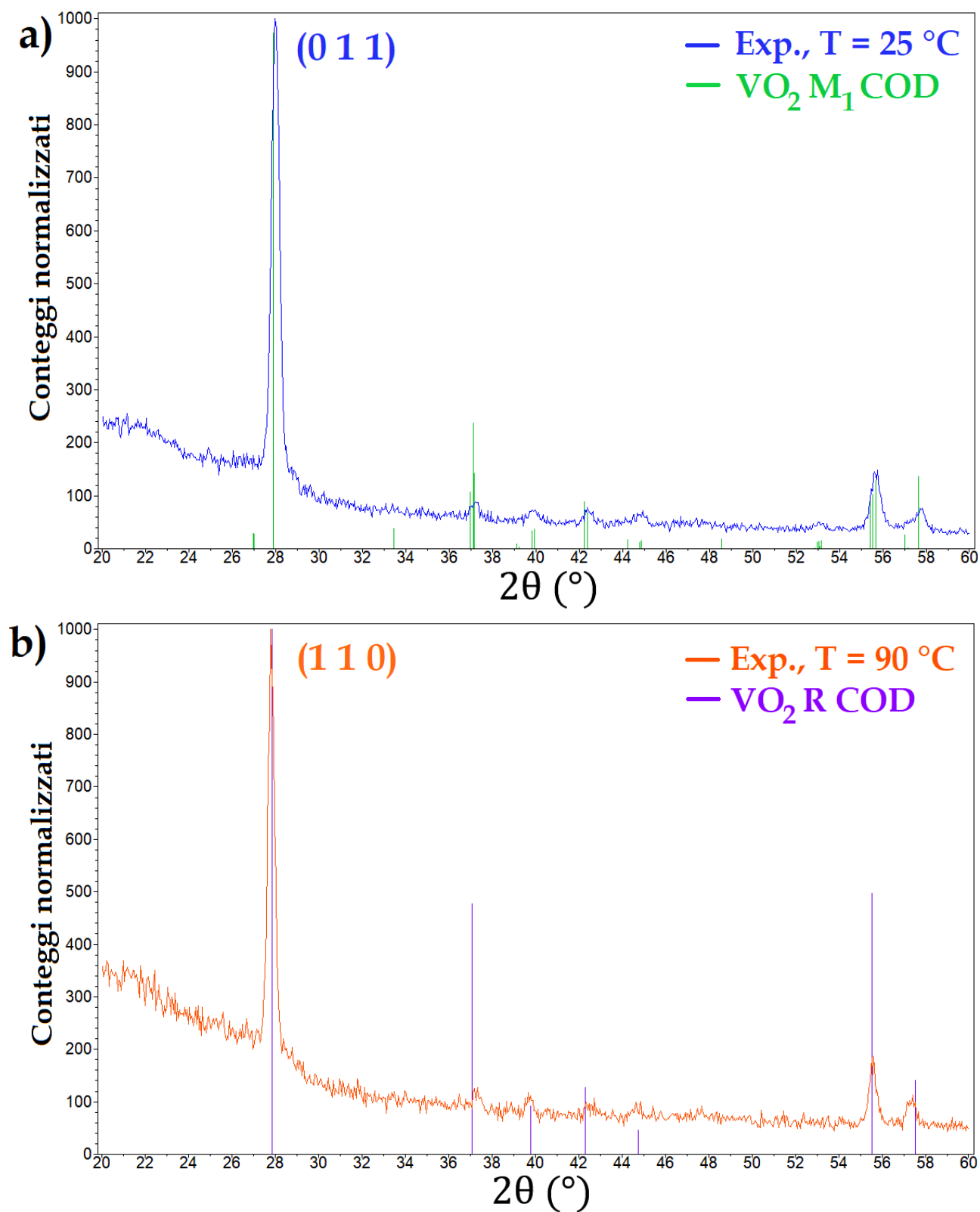


Figura 4.7: analisi qualitativa “search and match” delle scansioni GIXRD con angolo di scattering tra 20° e 60° dell’overlayer in VO₂ sul campione di riferimento. (a) VO₂ in fase M₁ (T = 25 °C); (b) VO₂ in fase R (T = 90 °C).

Ripercorrendo il metodo applicato in [Cesca, 2020], la seconda tecnica usata per caratterizzare il ciclo di isteresi dell'overlayer in VO₂ è la diffrazione a raggi X in incidenza radente (GIXRD, rivedi capitolo 3). Per prima cosa, gli spettri GIXRD del campione in figura 4.1 (raccolti su un ampio intervallo dell'angolo di scattering 2θ, a temperature inferiori e superiori alla temperatura della transizione SMT), vengono confrontati in figura 4.7 con i corrispondenti picchi della VO₂ catalogati dal Crystallography Open Database (COD) per le fasi M₁ e R, rispettivamente. Il confronto tra le scansioni 20° - 60° in 2θ misurate e i picchi delle fasi M₁ e R registrati nel COD è stato eseguito tramite il software QualX2 [Altomare 2008 e 2015], prima di procedere alla caratterizzazione più approfondita dei film di VO₂ depositati in questa tesi. Tramite l'analisi "search and match" degli spettri GIXRD, infatti, si riesce a capire presto se nei film stessi è presente soltanto VO₂, oppure se si sono formate anche altre fasi V_xO_y con la deposizione o con i successivi trattamenti termici (rivedi figura 1.3).

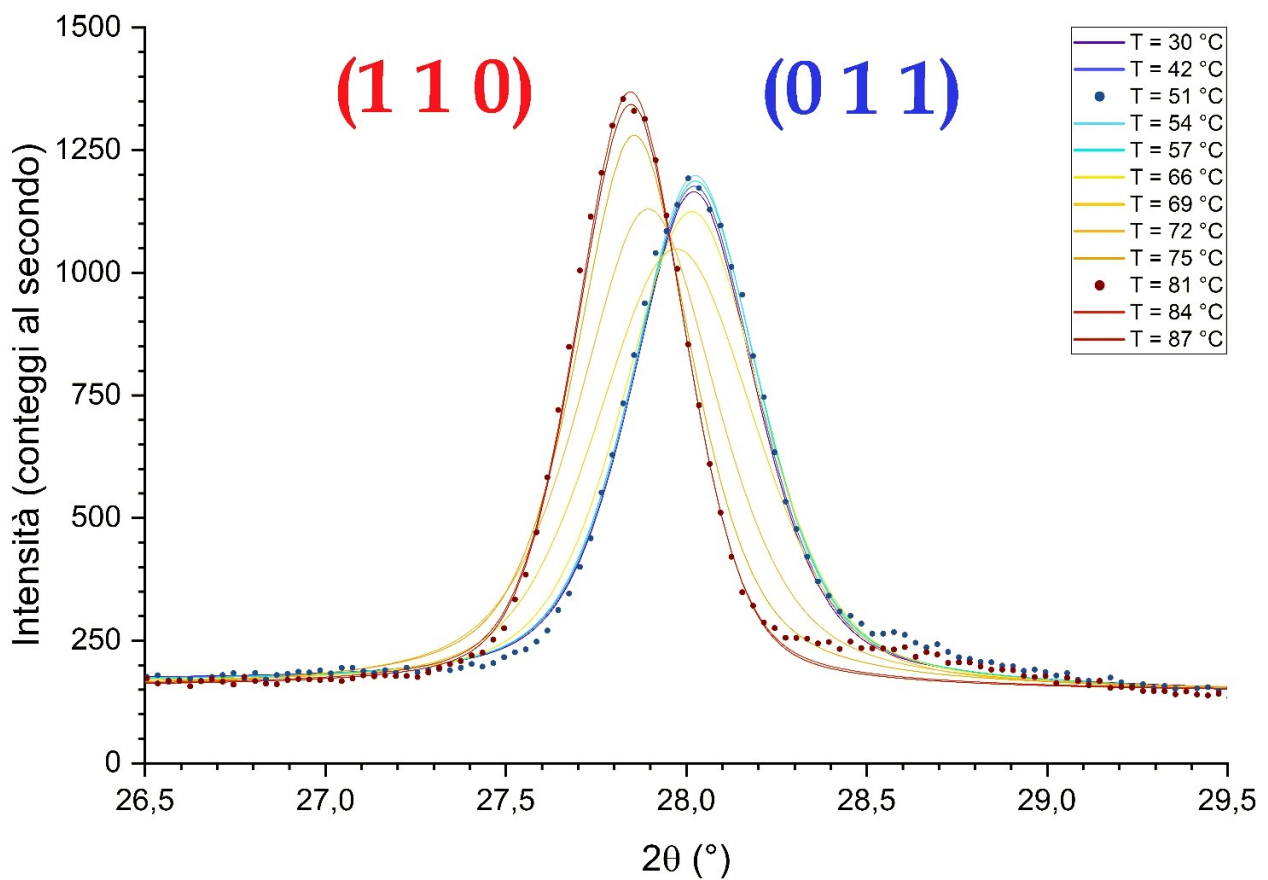


Figura 4.8: evoluzione degli spettri GIXRD del campione in figura 4.1 all'aumentare della temperatura. Per maggiore chiarezza, sono mostrati solo alcuni degli spettri acquisiti nel ciclo in salita.

Terminate le analisi qualitative, ci si concentra sui picchi più intensi negli spettri GIXRD delle fasi M_1 e R , aventi rispettivamente indici di Miller (0 1 1) e (1 1 0), vedi figura 4.8. In particolare, vengono eseguiti, variando la temperatura del campione tra 30 °C e 90 °C (a passi di 3 °C), un ciclo in salita (“up”) e uno in discesa (“down”) di scansioni GIXRD nell’intorno dei picchi più intensi, cioè tra circa 26° e 30° in 2θ . I dati così raccolti, lontano dalla temperatura di transizione, tendono a sovrapporsi (dal punto di vista della rappresentazione grafica); per questo in figura 4.8 è mostrata una selezione degli spettri GIXRD misurati nel ciclo in salita, in funzione della temperatura del campione in figura 4.1. Per elaborare i dati in figura 4.8, seguendo il metodo ideato in [Cesca, 2020], si può assumere, innanzitutto, che ciascuno dei picchi visibili nella figura 4.8, a qualunque temperatura, sia in realtà la convoluzione di due picchi a intensità relativa dipendente dalla temperatura: quello della fase M_1 , centrato ad angoli più alti, con indici di Miller (0 1 1), che è il più intenso sotto la temperatura di transizione, e quello della fase R , centrato ad angoli più bassi, con indici di Miller (1 1 0), che è il più intenso sopra la temperatura di transizione. Se si riesce a stimare, in funzione della temperatura, l’intensità relativa dei due picchi parziali, tenendo fissate le coordinate angolari dei loro massimi ai valori corrispondenti alle due temperature estreme di acquisizione (cioè 30 °C e 90 °C), si ottengono delle curve che possono essere interpolate con delle funzioni *erfc* e *erf* (rivedi equazioni 4.4 e 4.5). Infatti, sia nel ciclo in salita, che nel ciclo in discesa, al variare della temperatura l’intensità di uno dei due picchi tende a salire fino a raggiungere un certo valore asintotico, mentre l’intensità dell’altro picco scende fino a zero. La temperatura di transizione (in salita o in discesa) si individua all’intersezione tra i grafici delle due funzioni *erfc* e *erf*. Da un punto di vista fisico, l’elaborazione degli spettri GIXRD eseguita in questo modo sottintende una visione della transizione *SMT* dove le due fasi coesistono nell’intorno della temperatura critica, e sono localizzate in domini distinti. Non appena la temperatura si discosta dal valore critico, una delle due fasi tende a scomparire velocemente, mentre i domini dell’altra fase crescono repentinamente e si congiungono attraverso una percolazione. Nell’intorno della temperatura critica (rivedi figura 4.8) la larghezza a mezza altezza dei picchi GIXRD misurati raggiunge un massimo, proprio perché i picchi separati delle due fasi coesistenti hanno un’intensità confrontabile (vedi anche appendice B). Da un punto di vista operativo, tuttavia, risulta difficile eseguire delle interpolazioni stabili dei dati in figura 4.8 applicando questo metodo, dato il gran numero di parametri di fitting in gioco. Questa è la stessa

conclusione a cui si arriva in [Cesca, 2020], in base alla quale i risultati dell'elaborazione dei dati in figura 4.8 su cui si baserà il resto della discussione non sono quelli ottenuti con l'approccio appena descritto. Per completezza, comunque, i grafici risultanti dall'analisi degli spettri GIXRD in figura 4.8, nell'ipotesi in cui, per l'appunto, le due fasi coesistano alla temperatura critica, sono allegati in appendice B.

La procedura di elaborazione degli spettri GIXRD in figura 4.8 effettivamente implementata consiste, invece, nel monitorare la coordinata angolare a cui è centrato ciascun picco sperimentale in funzione della temperatura. Anche in questo caso, il metodo è connesso a un'interpretazione fisica microscopica della transizione *SMT*, in base alla quale la trasformazione tra le due fasi viene ora assunta continua. Misurando lo spostamento angolare di un solo picco, cioè, si assume implicitamente che la separazione tra i domini della fase di partenza e quelli della fase di arrivo non sia più netta, nell'intorno della temperatura di transizione, come avveniva invece nella visione precedente. Piuttosto, il nucleo iniziale della fase di arrivo è in realtà una miscela tra quest'ultima fase e quella di partenza, con un rapporto stechiometrico tra i due componenti che varia con continuità, in funzione della temperatura, finché non prevale la fase di arrivo. All'avvio della transizione, inoltre, il nucleo cristallino dove è presente la miscela metastabile delle due fasi, secondo questo modello, sarebbe circondato da un dominio amorfo, anch'esso contenente le due fasi parziali a stechiometria variabile. Questa componente amorfa viene introdotta nel modello al fine di spiegare le differenze tra i cicli di isteresi misurati in trasmittanza e in diffrazione, le quali verranno discusse meglio in seguito. In pratica, il secondo metodo di elaborazione degli spettri GIXRD è quello effettivamente applicato, come già detto, perché il numero dei parametri di fitting risulta quasi dimezzato rispetto al modello usato nell'approccio precedente. Quindi, in questo secondo caso, la procedura di fitting degli spettri stessi diventa più stabile. In particolare, i dati sperimentali in figura 4.8 vengono interpolati usando delle funzioni Pseudo Voigt, ottenute dalla combinazione lineare di una funzione lorentziana $L(x)$ e di una funzione gaussiana $G(x)$, incluso un fondo lineare:

$$y = \tilde{y}_0 + b \cdot x + \tilde{A} \cdot [p \cdot L(x) + (1 - p) \cdot G(x)] \quad (4.6)$$

dove y rappresenta i conteggi misurati a ciascun angolo di scattering $2\theta = x$, in questo caso, e p è un coefficiente che pesa le ampiezze relative dei contributi lorentziano e gaussiano (la componente lorentziana, in particolare, è utile per ricostruire più fedelmente le code dei

picchi di diffrazione sperimentali). Le espressioni esplicite delle componenti lorentziana e gaussiana sono:

$$L(x) = \frac{2}{\pi} \frac{\tilde{w}}{4(x-\tilde{x}_c)^2 + \tilde{w}^2} \quad (4.7)$$

$$G(x) = \frac{\sqrt{4\ln(2)}}{\tilde{w}\sqrt{\pi}} e^{-\frac{4\ln(2)}{\tilde{w}^2}(x-\tilde{x}_c)^2} \quad (4.8)$$

dove \tilde{w} è la larghezza a mezza altezza (FWHM) della curva di fitting, e \tilde{x}_c è l'angolo di scattering a cui la curva stessa è centrata. Tutte le curve di fitting visibili in figura 4.8 sono ottenute applicando questo modello.

Il ciclo di isteresi vero e proprio, in questo caso, emerge dal grafico che riporta i valori della coordinata angolare a cui ciascun picco della funzione Pseudo Voigt è centrato (\tilde{x}_c) in funzione della temperatura (figura 4.9).

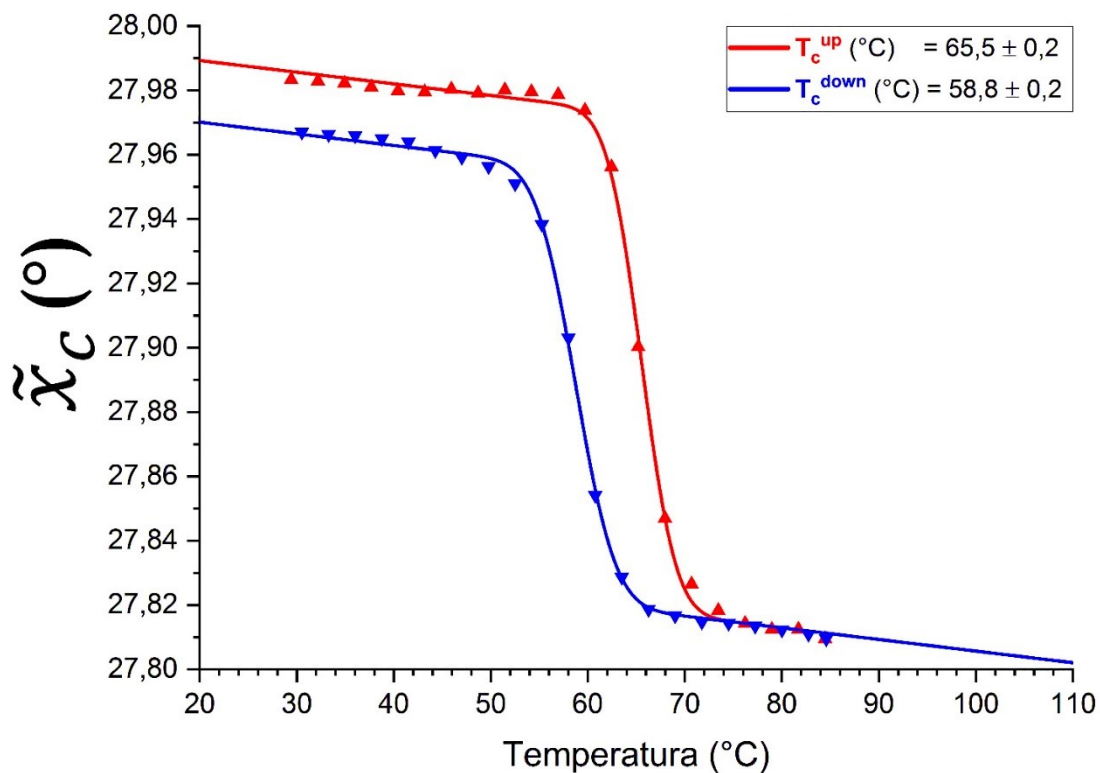


Figura 4.9: ciclo di isteresi del film in VO₂ sul campione in figura 4.1 ottenuto grazie al fitting dei dati in figura 4.8 con le funzioni Pseudo Voigt centrate alla coordinata angolare \tilde{x}_c .

Si precisa che la temperatura sull'asse delle ascisse in figura 4.9 è quella corretta tenendo conto della calibrazione della piastra riscaldante dove vengono montati i campioni al

diffrattometro (rivedi figura 3.10). Per questo, in figura 4.9, la temperatura non raggiunge il massimo valore nominale, cioè 90 °C, che è il valore a cui si è fatto riferimento in precedenza. Le curve che interpolano i punti sperimentali in figura 4.9 hanno la seguente equazione (confronta con l'equazione 4.4):

$$y = y_0 + \tilde{m} \cdot T + A \cdot \operatorname{erfc} \left(\sqrt{2} \frac{(T-T_c)}{\sigma} \right) \quad (4.9)$$

dove y in questo caso indica un angolo di diffrazione, e si introduce un termine lineare rispetto alla temperatura ($\tilde{m} \cdot T$) per rendere conto del fatto che gli asintoti della funzione erfc , nel caso dei dati in figura 4.9, non sono orizzontali. Questo drift apparente della coordinata \tilde{x}_c delle funzioni Pseudo Voigt, negli intervalli di temperatura dove teoricamente \tilde{x}_c dovrebbe mantenersi costante, non è mai stato osservato in tutte le analisi dei cicli di isteresi GIXRD effettuate su dei campioni precedenti di VO₂. Eppure, ripetendo il montaggio del campione di riferimento, oltre all'allineamento del diffrattometro e all'intero ciclo di misura, sono stati riottenuti dei risultati analoghi a quelli visibili in figura 4.9. Probabilmente il drift di \tilde{x}_c è legato a uno spostamento micrometrico del campione sulla piastra riscaldante del diffrattometro durante il ciclo di misura (rivedi paragrafo 3.6). Date le ridotte dimensioni del campione, infatti, per non interrompere il cammino ottico del fascio di raggi X è stato necessario fissarlo alla piastra riscaldante (in posizione verticale) con del nastro adesivo, ed è possibile che, nell'arco di tempo dell'intero ciclo di misura (oltre dodici ore), e date le variazioni di temperatura in corso, il campione si sia spostato rispetto alla posizione che aveva in fase di allineamento iniziale. Prima di avviare la ripetizione del ciclo di misure, inoltre, è stato verificato che, se i raggi X primari accidentalmente investono il bordo della superficie del campione, non ricoperto dalla VO₂ (rivedi figura 4.1), allora nello spettro rilevato compaiono dei contributi provenienti dal silicio, principalmente, e anche dall'allumina. Se si osserva con attenzione, un leggero segnale di fondo intorno a $2\theta = 28,5^\circ$, non interpolabile dal termine lineare $\tilde{y}_0 + b \cdot x$ della funzione Pseudo Voigt, è presente nei dati riportati in figura 4.8. Un'analisi qualitativa suggerisce che tale segnale di fondo sia attribuibile al silicio. Ricapitolando, l'introduzione del termine aggiuntivo $\tilde{m} \cdot T$ nella funzione di fitting dei dati in figura 4.9 è giustificata dall'osservazione che, rispetto al fascio incidente, un drift della posizione del campione, seppur impercettibile a occhio nudo e difficilmente evitabile, può modificare l'allineamento tra la sorgente, il campione e il detector, eventualmente introducendo dei contributi di fondo al segnale rilevato qualora

venga irraggiato anche il bordo non ricoperto dalla VO₂. In ogni caso, l'aggiunta di un parametro non pregiudica la bontà dell'interpolazione e le conclusioni che si possono trarre dal ciclo di isteresi in figura 4.9. In particolare, le migliori stime del parametro di fitting σ , nel caso del ciclo in figura 4.9, risultano più piccole rispetto ai corrispondenti valori relativi al ciclo di isteresi in trasmittanza (rivedi paragrafo 4.3 e figura 4.6). Nel caso del ciclo di isteresi in diffrazione, infatti, si ottiene: $\sigma^{up} = (5,6 \pm 0,5) ^\circ C$, e $\sigma^{down} = (6,4 \pm 0,4) ^\circ C$, mentre in trasmittanza si aveva $\sigma^{up} = (7 \pm 1) ^\circ C$, e $\sigma^{down} = (15 \pm 2) ^\circ C$.

Gli scarti tra i valori di σ ottenuti con le due tecniche, evidenti soprattutto con riferimento ai valori di σ^{down} , sono in primo luogo attribuibili alla differenza tra le grandezze fisiche sondate dalla diffrazione piuttosto che dalla spettroscopia ottica [Cesca, 2020]. La diffrazione, infatti, può monitorare soltanto l'evoluzione della componente cristallina del film di VO₂ attraverso la transizione *SMT*. La spettroscopia ottica, invece, è sensibile alla funzione dielettrica del mezzo sondato, che è determinata anche dalle proprietà ottiche dei domini amorfi in esso presenti (rivedi anche la discussione nel paragrafo 4.1 a proposito di come la spettroscopia in trasmittanza sia in grado di rilevare la variazione dell'indice di rifrazione del silicio appena depositato, tendenzialmente amorfo, in seguito ai trattamenti termici). Quindi non è detto che, a seconda delle dinamiche microscopiche che si instaurano durante la transizione *SMT* (che non sono ancora ben chiare, perché non esiste un modello teorico esaustivo in grado di interpretare la transizione della VO₂ - rivedi capitolo 1), le due tecniche restituiscano una sola rappresentazione del ciclo di isteresi.

Per concludere il commento dei dati GIXRD, con riferimento alla figura 4.9, si osserva che la curva blu (relativa alle misure in discesa) non si ricongiunge alla curva rossa, cioè il ciclo di isteresi non si chiude. Questo fenomeno non si manifesta, invece, nel ciclo di isteresi in trasmittanza (rivedi figura 4.6). Probabilmente lo scarto tra la coordinata angolare iniziale e finale del picco (0 1 1) della fase *M*₁ è dovuta a una transizione incompleta, cioè alla presenza di domini metastabili della fase *R* che restano "intrappolati" nella fase *M*₁, anche a temperatura ambiente. Se si osserva la figura B.3 (b) (allegata in appendice B), infatti, si nota come il valore asintotico a cui tende l'intensità del picco (1 1 0) della fase *R* a temperatura ambiente, cioè al termine del ciclo in discesa, non è rigorosamente zero. La densità della fase *R* è maggiore rispetto a quella della fase *M*₁ (vedi appendice A), quindi è possibile che, in raffreddamento, dei residui di fase *R* vengano sottoposti a compressione da parte dei

domini in espansione di fase M_1 circostanti. Si ipotizza, inoltre, che tali residui di fase R siano così piccoli da non alterare significativamente la funzione dielettrica della fase M_1 alle frequenze ottiche rispetto al valore assunto all'inizio del ciclo di isteresi (e questo sarebbe il motivo per cui il ciclo di isteresi in trasmittanza si chiude). Tuttavia, la dimensione dei domini metastabili della fase R potrebbe comunque essere sufficiente a introdurre dello strain o dei difetti nella fase M_1 . Da qui deriverebbe l'alterazione della posizione del picco di diffrazione (0 1 1) della fase M_1 introdotta dal ciclo di isteresi [Fewster].

In appendice B è allegata l'analisi della larghezza a mezza altezza (FWHM, \tilde{w}) delle funzioni Pseudo Voigt che interpolano i dati in figura 4.8, al variare della temperatura. A rigore, grazie alla formula di Scherrer, si ottiene in questo modo una stima della lunghezza di coerenza dei raggi X che attraversano il campione. La formula di Scherrer, inoltre, è ricavata grazie alle approssimazioni della teoria cinematica della diffrazione [Fewster]. I risultati di questa analisi risultano compatibili con quelli ricavabili dalla misura dell'area superficiale dei grani di VO₂, a partire dall'immagine SEM in figura 4.3 (a).

4.5 Misure di ellissometria

In questo paragrafo vengono riportati i risultati sperimentali per l'indice di rifrazione dei vari materiali che costituiscono il campione in figura 4.1, derivanti dal fitting di misure di ellissometria (rivedi capitolo 3). I dati veri e propri misurati dall'ellissometro (cioè gli angoli Ψ e Δ in funzione dell'angolo di incidenza e della lunghezza d'onda) e i modelli usati per interpolarli sono invece mostrati in appendice B. Dove non espressamente specificato, si intende che le grandezze ottiche sono determinate a temperatura ambiente. Gli indici di rifrazione del silicio e dell'allumina misurati in questo modo sono stati usati come dati di partenza per calcolare gli spettri in trasmittanza del campione di riferimento con il metodo delle matrici di trasferimento (rivedi paragrafo 4.1). Inoltre, gli indici di rifrazione del silicio, dell'allumina e della VO_2 (sia in fase M_1 che R), alla lunghezza d'onda della transizione ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ degli ioni Er^{3+} (cioè 1540 nm), sono dei dati di partenza necessari per simulare la velocità di decadimento radiativo degli ioni Er^{3+} stessi nello strato attivo del campione in figura 4.1, applicando il modello CPS (vedi paragrafo 4.6).

In seguito, si indica con n la parte reale dell'indice di rifrazione, e con κ la parte immaginaria dell'indice di rifrazione (o coefficiente di estinzione). Analogamente, ε_1 è la parte reale della funzione dielettrica, mentre ε_2 è la parte immaginaria. In tutti i grafici seguenti in questo paragrafo, la linea verticale tratteggiata nera indica la lunghezza d'onda di interesse per i calcoli CPS (cioè 1540 nm). I valori misurati per ellissometria a 1540 nm delle grandezze ottiche dei vari materiali, sottoforma di film sottili, che costituiscono il campione di riferimento sono raggruppati nella tabella 4.1 - è incluso anche l'indice di rifrazione a 1540 nm dei substrati in silice Heraeus Infracril 301, tabulato da [Heraeus].

La curva blu scuro visibile in figura 4.10 è il risultato del fitting dei dati di ellissometria riportati in appendice B, adottando il modello di Cauchy per rappresentare uno strato di allumina drogata con Er^{3+} da circa 30 nm, depositato per sputtering sopra a un altro strato depositato di silicio, da circa 220 nm (vedi le curve marroni in figura 4.11), a sua volta depositato su silice (gli strati depositati sono stati trattati a 850 °C in vuoto per due ore prima della misura ellissometrica):

$$n(\lambda) = A_c + \frac{B_c}{\lambda^2} \quad (4.10)$$

Per applicare il modello di Cauchy, il fitting delle misure di ellissometria è stato ristretto tra 1100 nm e 1700 nm, un intervallo di lunghezze d'onda in cui sia l'allumina che il silicio sono trasparenti. Quindi il risultato del fitting per la parte reale dell'indice di rifrazione del film di allumina (vedi la curva blu in figura 4.10) è stato estrapolato in un intervallo di lunghezze d'onda più ampio, per poter calcolare gli spettri in trasmittanza con il metodo delle matrici di trasferimento, che si estendono da 350 nm a 2500 nm (rivedi paragrafo 4.1).

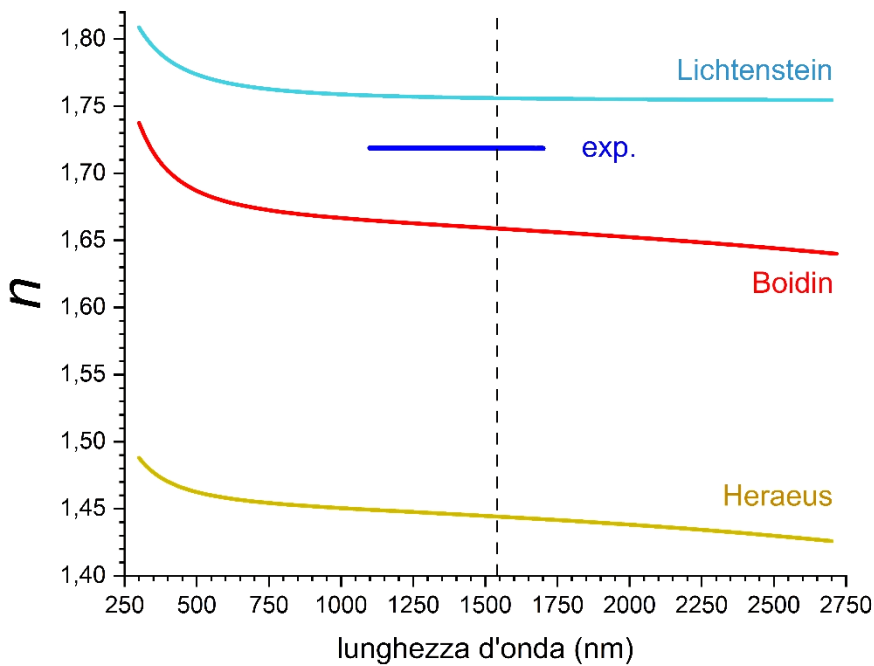


Figura 4.10: Curva blu scuro: indice di rifrazione misurato per un film di allumina drogata con erbio da circa 30 nm di spessore. Curve azzurra e rossa: indice di rifrazione dell'allumina dalla libreria del software WVase32 [Lichtenstein] e dalla letteratura [Boidin - film di Al_2O_3 con spessori inferiori a circa 100 nm, depositati su Si per PLD]. Curva gialla: indice di rifrazione della silice Heraeus Infrasil 301 [Heraeus].

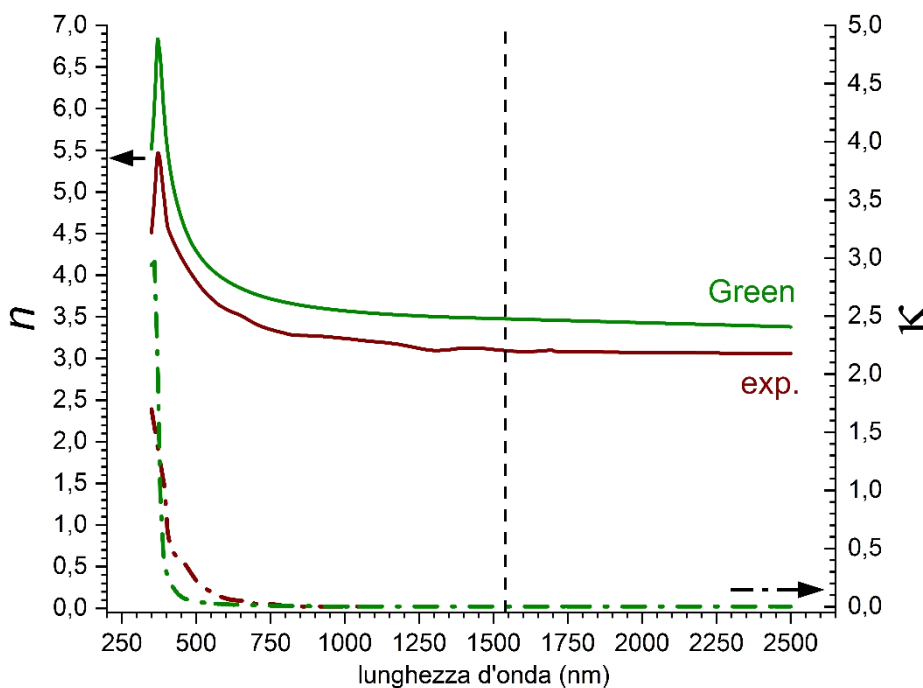
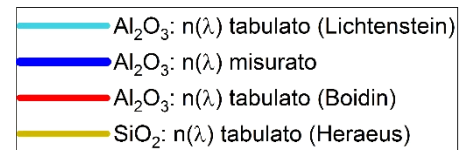
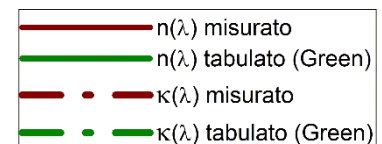


Figura 4.11: Curve verdi: indice di rifrazione del silicio monocristallino intrinseco bulk, a $T = 300$ K, dalla letteratura [Green]. Curve marroni: indice di rifrazione misurato, a temperatura ambiente, per un film in Si da circa 220 nm, depositato per sputtering su SiO_2 e trattato a 850°C in vuoto per due ore.



Con riferimento alle curve marrone e verde a tratto - punto in figura 4.11, che indicano i valori del coefficiente di estinzione del silicio, si osserva che il film di silicio misurato comincia ad assorbire a lunghezze d'onda maggiori, e in modo meno brusco, rispetto al silicio monocristallino, a riprova del fatto che le grandezze ottiche dei film di silicio policristallino depositato per sputtering, anche in seguito al trattamento termico a 850 °C in vuoto per due ore, non tendono del tutto ai valori limite propri del silicio monocristallino, bensì assumono dei valori "efficaci" (rivedi il paragrafo 4.1), a causa della presenza dei bordi di grano (e di eventuali altri difetti).

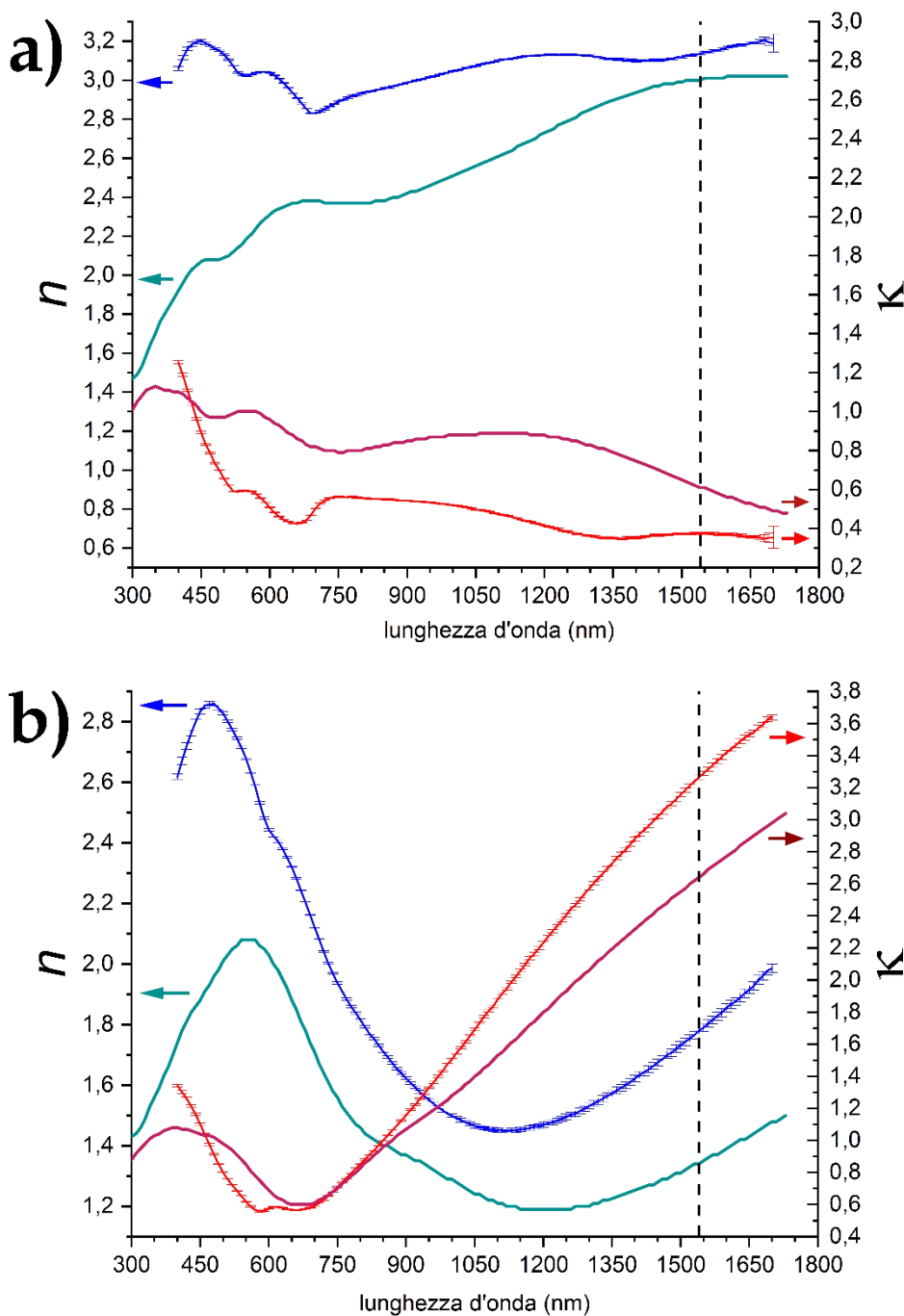


Figura 4.12: curve blu e rosso chiaro: parte reale e parte immaginaria dell'indice di rifrazione misurato per un film di VO₂ da circa 300 nm, depositato per sputtering su Si e trattato a 450 °C per un'ora in flusso di azoto. (a) Misure a T = 20 °C (VO₂ monoclina) e (b) a T = 105 °C (VO₂ tetragonale). Le curve verde e rosso bordeaux sono la parte reale e immaginaria dell'indice di rifrazione misurato da [Wan] per un film di VO₂ spesso circa 130 nm, anch'esso depositato per magnetron sputtering su Si.

Si osserva che i risultati rappresentati dalle curve blu e rosso chiaro in figura 4.12 (a) e (b) sono stati riottenuti esattamente uguali anche partendo da un diverso set di valori iniziali per n e κ nei modelli per lo strato di VO₂ [Lovo], corroborando in questo modo la bontà dei risultati stessi. I modelli usati per ricavare i risultati nelle figure 4.10, 4.11 e 4.12 sono allegati in appendice B.

Osservando la tabella 4.1, infine, emerge chiaramente il contrasto tra l'indice di rifrazione a 1540 nm delle due fasi della VO₂, misurato a 20 °C - fase M_1 , figura 4.12 (a) - e a 105 °C - fase R , figura 4.12 (b). Gli altri valori in tabella 4.1 sono determinati a temperatura ambiente. Questa discontinuità dell'indice di rifrazione della VO₂ è la chiave per il controllo del tempo di vita della fotoluminescenza da Er³⁺ a 1540 nm, come sarà più chiaro a partire dal prossimo paragrafo.

Tabella 4.1				
$\lambda = 1540 \text{ nm}$	n	κ	ϵ_1	ϵ_2
SiO ₂	1,44	0	2,09	0
Al ₂ O ₃	1,72	0	2,95	0
Si	3,10	0	9,59	0
VO ₂ (M_1)	3,14	0,37	9,70	2,33
VO ₂ (R)	1,78	3,26	-7,49	11,62

Tabella 4.1: grandezze ottiche, a 1540 nm, tabulate, nel caso della SiO₂ [Heraeus], oppure misurate a temperatura ambiente in tutti gli altri casi, eccetto quello della VO₂ in fase R ($T = 105 \text{ °C}$).

4.6 Calcoli CPS

Il modello di Chance, Prock e Silbey (CPS), rivedi paragrafo 2.2, consente innanzitutto, data la struttura del campione schematizzata in figura 4.1, di calcolare la variazione della velocità di decadimento radiativo dello stato eccitato $^4I_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} in funzione della distanza z percorsa, nello strato attivo, in direzione perpendicolare alle interfacce. I risultati della simulazione sono rappresentati in figura 4.13.

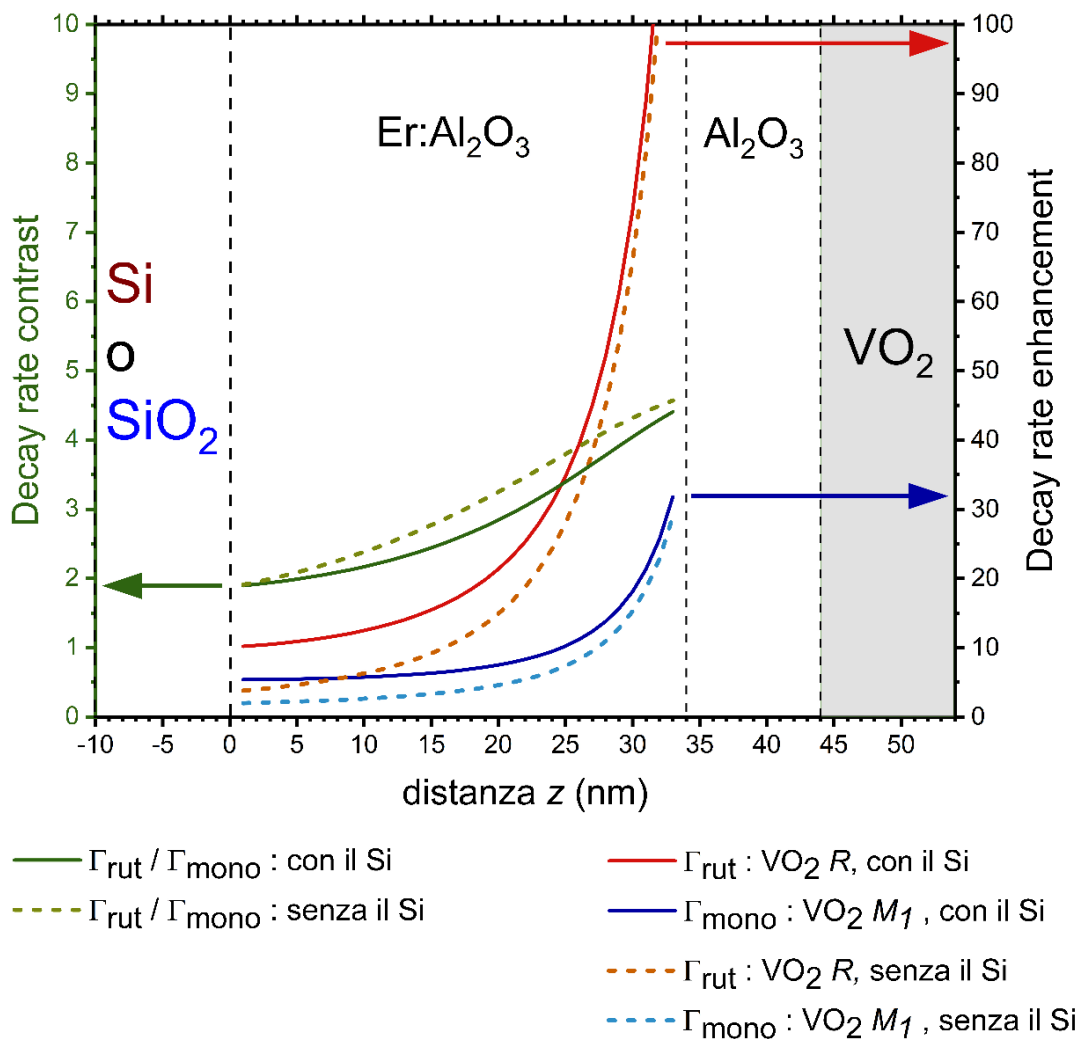


Figura 4.13: variazione della velocità di decadimento radiativo (“decay rate enhancement”, asse verticale di destra) dello stato $^4I_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} in funzione della distanza z attraverso lo strato attivo. L’asse verticale di sinistra indica il rapporto (cioè il “contrasto”) tra la velocità di decadimento con la VO₂ nella fase R e la velocità di decadimento con la VO₂ nella fase M₁, in funzione della distanza z nello strato attivo. Le curve tratteggiate indicano i risultati in assenza dello strato di silicio.

Si precisa che le variabili dipendenti nel grafico 4.13 sono adimensionali. Il modello CPS, infatti, in questo caso stima la variazione (o “enhancement”) della velocità di decadimento radiativo Γ_r dello stato ${}^4I_{13/2}$ nel sistema considerato, rispetto alla velocità di decadimento radiativo $\Gamma_{0,r}$ che si avrebbe in assenza dell’accoppiamento tra la radiazione emessa dai dipoli nella cavità e la radiazione riflessa alle interfacce. In altre parole, $\Gamma_{0,r}$ è la velocità di decadimento radiativo a 1540 nm che caratterizza gli ioni Er^{3+} in un mezzo omogeneo (in questo caso l’allumina). Per non appesantire la notazione, nella didascalia della figura 4.13 sono omesse le lettere “r” al pedice dei simboli Γ_{mono} e Γ_{rut} , che indicano le velocità di decadimento radiativo degli ioni Er^{3+} in funzione della coordinata z e della fase assunta dalla VO_2 (monoclina o tetragonale con struttura del rutilo). Nella figura 4.13, inoltre, è stata omessa anche la normalizzazione delle velocità di decadimento Γ_{mono} e Γ_{rut} per $\Gamma_{0,r}$, al fine di alleggerire ulteriormente la notazione. Infine, si segnala che, in questo calcolo CPS, i contributi di dipolo elettrico e di dipolo magnetico alla velocità di decadimento radiativo sono assunti uguali, seguendo l’approccio descritto in [Kalinic, 2020].

La figura 4.13 chiarisce, in un colpo solo, il ruolo di ciascuno dei materiali che fanno parte del campione. E’ contemplato infatti anche il caso in cui viene eliminato lo strato di silicio depositato (rivedi figura 4.1), cosicché lo strato attivo ($\text{Er}:\text{Al}_2\text{O}_3$) si ritrova direttamente interfacciato al substrato in silice. Emerge così l’utilità essenziale dello strato di silicio: confrontando le curve continue rossa e blu in figura 4.13 con le corrispondenti curve più chiare tratteggiate, relative al caso senza il silicio, si vede come, per qualunque valore di z , il “decay rate enhancement” sia più alto in presenza dello strato di silicio. Questa conclusione del modello CPS è legata al fatto che l’indice di rifrazione del silicio a 1540 nm è circa il doppio rispetto a quello della silice (rivedi tabella 4.1) [de Dood, 2005]. D’altro canto, il contrasto tra il tempo di vita dello stato ${}^4I_{13/2}$ con la VO_2 tetragonale o monoclina risulta leggermente minore in presenza del silicio: confronta la curva verde chiaro tratteggiata con la curva verde scuro continua in figura 4.13. Tuttavia, questo è un “prezzo” che si è disposti a pagare, pur di massimizzare la probabilità di emissione spontanea dagli ioni Er^{3+} . In figura 4.13, inoltre, confrontando la curva rossa continua con la curva blu continua, oppure la curva arancione a tratti con la curva azzurra a tratti, si capisce qual è la funzione della VO_2 nel sistema in esame. In alternativa, ci si può concentrare sulle curve verde continua o verde chiaro tratteggiata, le quali rappresentano, rispettivamente, il

rapporto tra i valori assunti dalle curve continue rossa e blu e dalle curve tratteggiate arancione e azzurra, per ogni z . Oltre a un incremento del “decay rate enhancement”, sia in presenza che in assenza dello strato di silicio, che diventa sempre più importante al diminuire della distanza tra gli emettitori nello strato attivo e l’interfaccia con la VO_2 , la transizione di fase *SMT* introduce un contrasto tra le velocità di decadimento presenti nella fase monoclinica piuttosto che tetragonale. Si apre così la possibilità di controllare attivamente il tempo di vita degli ioni Er^{3+} nel loro primo stato eccitato, agendo sulla temperatura del campione. Questa previsione del modello CPS è confermata sperimentalmente in questa tesi, con un ottimo accordo tra il calcolo e il risultato delle misure (vedi il paragrafo successivo).

Più in dettaglio, a partire dai risultati del modello CPS in figura 4.13 è possibile stimare il valore del rapporto tra il tempo di vita degli ioni Er^{3+} con la VO_2 in fase M_1 e il tempo di vita degli ioni Er^{3+} con la VO_2 in fase R . Per fare questo, ripercorrendo [Kalinic, 2015], si assume innanzitutto che la distribuzione degli ioni Er^{3+} lungo la direzione z nello strato attivo sia rettangolare (cioè “a cassetta”), una condizione che è stata frequentemente incontrata sperimentalmente, nel caso delle deposizioni per sputtering. Si definisce cioè

$$f(z) = \begin{cases} f_0, & z \in [z_{\min}, z_{\max}] \\ 0, & z \notin [z_{\min}, z_{\max}] \end{cases} \quad (4.11)$$

la funzione di distribuzione che descrive la concentrazione degli ioni Er^{3+} in funzione di z , dove f_0 è il valore (supposto costante) assunto all’interno dello strato attivo, che è localizzato nell’intervallo $[z_{\min}, z_{\max}]$ (con $z_{\min} = 0$ e $z_{\max} = 34$ nm nel caso del campione considerato, rivedi figure 4.1 e 4.13). Quindi, per ciascuna coordinata z inclusa nel calcolo, avendo a disposizione, in funzione di z , la velocità di decadimento radiativo $\Gamma_r = \Gamma_{\text{mono, rut}} = \Gamma_r(z)$ calcolata in precedenza, si genera una curva di decadimento temporale dell’intensità della fotoluminescenza a 1540 nm dagli ioni Er^{3+} . In pratica, la grandezza d’interesse è la somma di tutte le curve di decadimento temporale dell’intensità luminosa generate dagli emettitori in funzione della loro coordinata z nella cavità. Dal momento che il numero di tali curve è divergente, la somma diventa il seguente integrale [Kalinic, 2015]:

$$I(t) = I_0 \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} e^{-\Gamma_r(z)t} dz \quad (4.12)$$

dove I_0 è l'intensità emessa all'istante zero (o allo stato stazionario).

Proprio perché è pari alla somma (o meglio all'integrale) di un numero elevatissimo di curve di decadimento temporale esponenziale singolo, ciascuna con un diverso tasso di decadimento $\Gamma_r(z)$, in linea di principio si dimostra che $I(t)$ si può calcolare attraverso il seguente modello:

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\beta \right] \quad (4.13)$$

che corrisponde a un decadimento temporale esponenziale "con stretching", con parametro di stretching β ($0 < \beta \leq 1$) [Maurizio], [Cesca, 2015]. Il tempo caratteristico di decadimento "efficace" dell'intensità, secondo questo modello, è dato da:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{I_0} \int_0^\infty I(t) dt = \frac{\tau_0}{\beta} \check{\Gamma} \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad (4.14)$$

Il termine $\check{\Gamma} \left(\frac{1}{\beta} \right)$ indica la funzione gamma di Eulero, definibile, per $x > 0$, nel seguente modo [Davis]:

$$\check{\Gamma}(x) = \int_0^\infty e^{-u} u^{x-1} du \quad (4.15)$$

Ricapitolando, è stato possibile calcolare il decadimento temporale dell'intensità di fotoluminescenza (a 1540 nm) da parte di una distribuzione "a cassetta" di ioni Er^{3+} nello strato attivo del campione di riferimento. In realtà, per ciascuna fase della VO_2 , si ricava un tempo caratteristico efficace τ_{eff} associato al decadimento dell'intensità emessa dagli ioni Er^{3+} interagenti con la cavità sia sottoforma di dipoli elettrici ("ED"), sia sottoforma di dipoli magnetici ("MD"). Siccome, come già anticipato, si assume che i contributi di dipolo elettrico e magnetico siano uguali [Kalinic, 2020], è possibile mediare il reciproco dei due valori di τ_{eff} ottenuti, per ciascuna fase della VO_2 , per ricavare la velocità di decadimento finale di interesse:

$$\Gamma_{\text{mono}}^{\text{ave}} = \frac{\frac{1}{\tau_{\text{eff,mono}}^{\text{ED}}} + \frac{1}{\tau_{\text{eff,mono}}^{\text{MD}}}}{2} \quad (4.16)$$

e analogamente

$$\Gamma_{rut}^{ave} = \frac{\frac{1}{\tau_{eff,rut}^{ED}} + \frac{1}{\tau_{eff,rut}^{MD}}}{2} \quad (4.17)$$

In definitiva, nel caso in cui sia presente lo strato di silicio depositato sotto allo strato attivo (rivedi le figure 4.1 e 4.13), il contrasto teorico tra il tempo di vita radiativo dello stato $^4I_{13/2}$ con la VO_2 in fase M_1 e tra il tempo di vita stesso con la VO_2 in fase R risulta pari a:

$$\frac{\Gamma_{rut}^{ave}}{\Gamma_{mono}^{ave}} = 2,4 \quad (4.18)$$

Come si vedrà nel paragrafo successivo, questa stima è in ottimo accordo con il risultato sperimentale ottenuto sul campione di riferimento, a partire dalle misure di fotoluminescenza descritte in seguito.

4.7 Ciclo di isteresi in fotoluminescenza

In figura 4.14 è mostrato un esempio tipico di decadimento temporale della fotoluminescenza da Er^{3+} a 1540 nm, misurato tramite il setup ottico descritto nel capitolo 3.

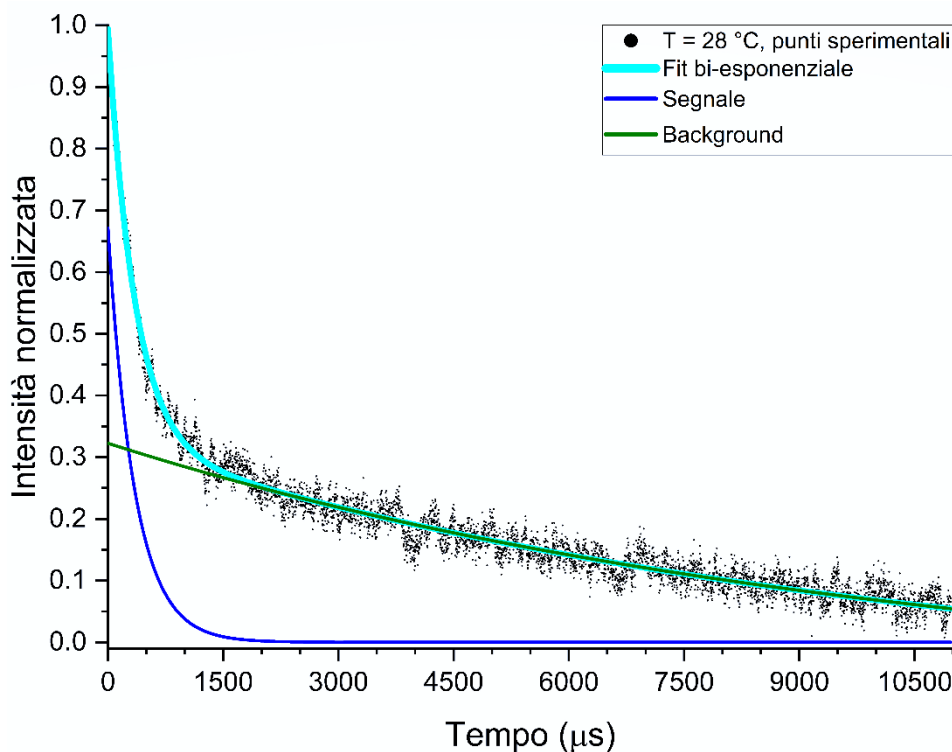


Figura 4.14: decadimento temporale dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm dallo strato attivo nel campione in figura 4.1, misurato a 28 °C. La curva azzurra di fitting bi-esponenziale è la somma delle due curve singole esponenziali in blu e in verde, dove la curva blu è il segnale di interesse, mentre la curva verde è un segnale di fondo.

La curva azzurra che interpola i dati sperimentali in figura 4.14 ha la seguente equazione:

$$y = y_0 + A_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{-t}{\tau_2}} \quad (4.19)$$

e nella figura stessa sono mostrate anche le due curve parziali

$$y_1 = A_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} \quad (4.20)$$

$$y_2 = y_0 + A_2 e^{\frac{-t}{\tau_2}} \quad (4.21)$$

in blu e in verde, rispettivamente.

Si tratta cioè di un decadimento bi-esponenziale, diverso dall'andamento che ci si potrebbe aspettare sulla base delle considerazioni fatte nel paragrafo precedente. Si è visto, infatti, che l'intensità di fotoluminescenza emessa da una collezione di emettitori che non si trovano tutti alla stessa distanza da un'interfaccia con un mezzo a diverso indice di rifrazione, in linea di principio, dovrebbe essere pari all'integrale di un gran numero di intensità parziali con decadimento temporale esponenziale singolo, e con delle costanti di tempo dipendenti dalla distanza stessa. L'intensità di fotoluminescenza misurata, perciò, in teoria dovrebbe decadere nel tempo seguendo la legge dell'esponenziale con stretching già presentata nel paragrafo 4.6. Osservando i dati in figura 4.14, però, si individuano due andamenti di decadimento esponenziale singolo, il primo (rappresentato dalla componente y_1) con costante di tempo $\tau_1 = (0,35 \pm 0,02)$ ms molto più breve rispetto a quella del secondo (componente y_2), che ha costante di tempo τ_2 dell'ordine di 10 ms. A questo punto si potrebbe ipotizzare che i due tipi di decadimento siano generati da due sottopopolazioni di emettitori, distinte per via del diverso ambiente di coordinazione in cui gli ioni Er^{3+} possono trovarsi nell'allumina, o distinte per via di altre possibili disomogeneità presenti nel campione (per esempio difetti sottoforma di legami non saturati distribuiti in modo non uniforme, derivanti dalla deposizione o dai trattamenti termici, oppure gradienti nella concentrazione degli emettitori, eccetera). In pratica, in questo lavoro di tesi la caratterizzazione morfologica dello strato superficiale di VO_2 già presentata nel paragrafo 4.2 consente di escludere la presenza di pori, cricche, o altre irregolarità evidenti su una scala di qualche micron nella struttura del film. Sperimentalmente, piuttosto, si è giunti alla conclusione che la componente lunga rappresentata in verde nella figura 4.14 è generata da delle contaminazioni di Er^{3+} presenti in tutti i substrati di silice Heraeus usati per le deposizioni in questa tesi. Sono state misurate, infatti, delle curve di decadimento

esponenziale singolo dell'intensità di fotoluminescenza a 1540 nm del tutto analoghe a quella riportata in verde in figura 4.14, eccitando con il laser a 520 nm dei substrati in silice vergini. Curiosamente, nella lista dei tipici contaminanti presenti nelle varie famiglie di vetri in silice prodotti dalla Heraeus non c'è traccia dell'erbio [Heraeus]. In ogni caso, le misure del decadimento temporale dell'intensità di fotoluminescenza a 1540 nm, illuminando il campione di riferimento dal retro in modo da intercettare anche la zona ricoperta dalla VO₂ (rivedi figura 4.1), sono state comunque effettuate, variando la temperatura del campione a passi di circa 3 °C per mezzo dell'apposito porta-campioni riscaldato a cella di Peltier (rivedi capitolo 3). La frequenza del chopper che rende impulsata la luce della sorgente laser a 520 nm è stata settata a 39 Hz, in modo da esaltare la componente breve y_1 (che è quella di interesse, con costante di tempo τ_1 , perché associata agli ioni Er³⁺ nello strato attivo) a scapito di quella lunga y_2 (con costante di tempo τ_2 , che costituisce, per l'appunto, il background dovuto agli ioni Er³⁺ contaminanti nel substrato). Nella fase successiva di interpolazione dei dati si è sempre applicato il modello del decadimento bi-esponenziale enunciato in precedenza, lasciando inizialmente libero il parametro A_2 relativo alla componente di fondo. Il parametro τ_2 , invece, è stato mantenuto fisso alla media dei risultati derivanti dal fitting bi-esponenziale di due serie di dati acquisite, a temperatura ambiente e a 90 °C, mediando 30'000 curve consecutive di decadimento temporale dell'intensità a 1540 nm (grazie all'oscilloscopio digitale). La variazione di τ_2 stimata in questo modo, passando cioè da un estremo all'altro dell'intervallo di temperature impostato per caratterizzare il ciclo di isteresi, risulta trascurabile (perché inferiore all'1 %), quindi si è preferito fissare τ_2 , per l'appunto, al fine di aumentare la stabilità con cui viene determinato τ_1 per ciascuna delle serie di dati del ciclo di isteresi, analoghe a quella mostrata in figura 4.14. È intuitivo aspettarsi che τ_2 sia praticamente indipendente dalla temperatura, visto che si tratta di un parametro associato al segnale di fondo derivante dagli ioni Er³⁺ contaminanti distribuiti nel substrato in silice. Il valore medio di τ_2 ottenuto (circa 10 ms) rientra nel tipico ordine di grandezza del tempo di vita dello stato eccitato ⁴I_{13/2} degli ioni Er³⁺ in una matrice in silice [Sloof], [Kalinic, 2015]. Successivamente, è stato verificato che i valori del parametro A_2 , sia per le serie di dati acquisite in salita (cioè all'aumentare della temperatura), che per quelle acquisite in discesa, si distribuiscono casualmente intorno a un certo valore medio, a ulteriore conferma che la componente y_2 di fondo è un contributo pressoché indipendente dalla temperatura. I valori definitivi del parametro τ_1 , che è il tempo di vita degli ioni Er³⁺

desiderato, sono stati ottenuti, infine, ripetendo l'interpolazione bi-esponenziale di tutte le serie di dati misurate, avendo fissato sia τ_2 che A_2 , per l'appunto, e sono riportati, in funzione della temperatura, in figura 4.16. In figura 4.15, invece, sono confrontate le serie di dati acquisite a 28 °C e a 105 °C nel ciclo in salita. In questo caso l'interpolazione dei dati è eseguita tra 0 e 2 ms, dopo aver sottratto la componente esponenziale lunga y_2 di fondo (ricavata da un fitting bi-esponenziale preliminare con i parametri τ_2 e A_2 fissati, come descritto in precedenza). Si nota che, per via della sottrazione di y_2 , alcuni punti sperimentali in figura 4.15 assumono un'ordinata negativa, perché, con la rimozione del fondo, il valore medio asintotico a cui tende l'intensità, per tempi indefinitamente lunghi, viene traslato a zero. Inoltre, nel caso della figura 4.15, i dati (escluso il fondo) vengono interpolati applicando il modello del decadimento esponenziale con stretching:

$$y = y_{0,s} + A_{1,s} e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} \quad (4.22)$$

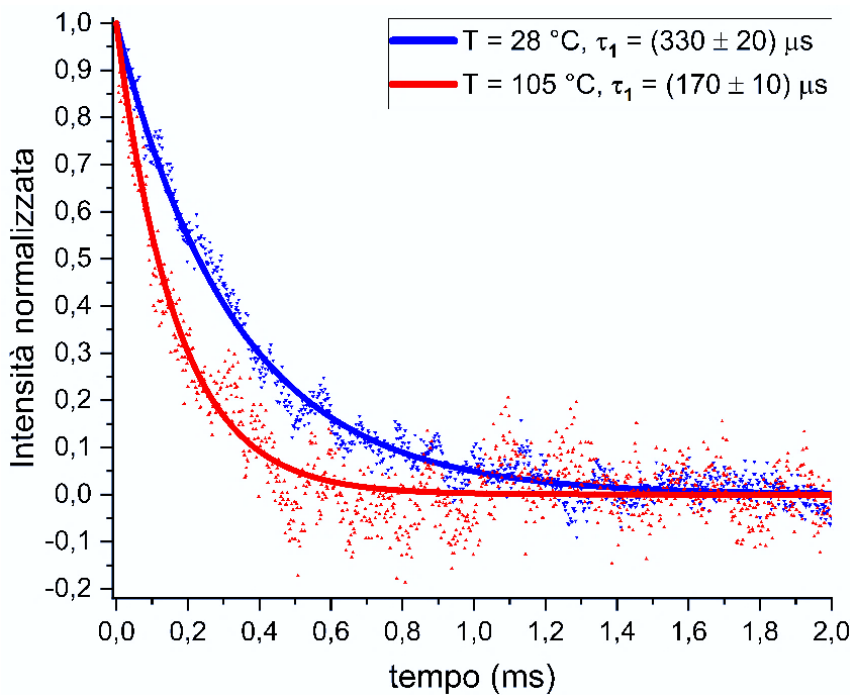


Figura 4.15: intensità di fotoluminescenza a 1540 nm da Er^{3+} nel campione in figura 4.1. Le curve rossa e blu derivano dal fitting esponenziale con stretching dei punti sperimentali (escluso il fondo), che di fatto coincide con un esponenziale singolo. La curva blu in figura 4.14 corrisponde alla curva blu in questa figura.

Tuttavia, i fitting esponenziali con stretching dei dati in figura 4.15 assumono, di fatto, un andamento esponenziale singolo (confronta con l'equazione 4.20), perché il parametro β di fitting tende a 1 per entrambe le serie di dati. Quindi, con riferimento anche ai simboli usati nel paragrafo precedente, nel caso dei dati in figura 4.15 si verifica che:

$$\tau_0 = \tau_{eff} = \tau_1 \quad (4.23)$$

In figura 4.15 si vede già chiaramente l'effetto della transizione SMT della VO₂ sul tempo di vita τ_1 degli ioni Er³⁺, che, passando da un estremo all'altro del range di temperature impostato (cioè dalla fase M₁, curva blu, alla fase R, curva rossa) si riduce di un fattore circa 2:

$$\tau_{1,S}^{mono} = (330 \pm 20) \mu s \quad (4.24)$$

$$\tau_{1,S}^{rut} = (170 \pm 10) \mu s \quad (4.25)$$

Un dettaglio importante, nel fitting dei dati nelle figure 4.14 e 4.15, è la scelta dell'istante iniziale. I risultati per il tempo di vita τ_1 dello stato eccitato ⁴I_{13/2} degli ioni Er³⁺ in funzione della temperatura del campione, riportati in figura 4.16, si dispongono in modo casuale intorno alle migliori curve di fitting, corrispondenti alle funzioni *erfc* già introdotte nel paragrafo 4.3:

$$y = y_0 + A \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{2}\frac{(T-T_c)}{\sigma}\right) \quad (4.26)$$

dove in questo caso y rappresenta il tempo di vita τ_1 in funzione della temperatura.

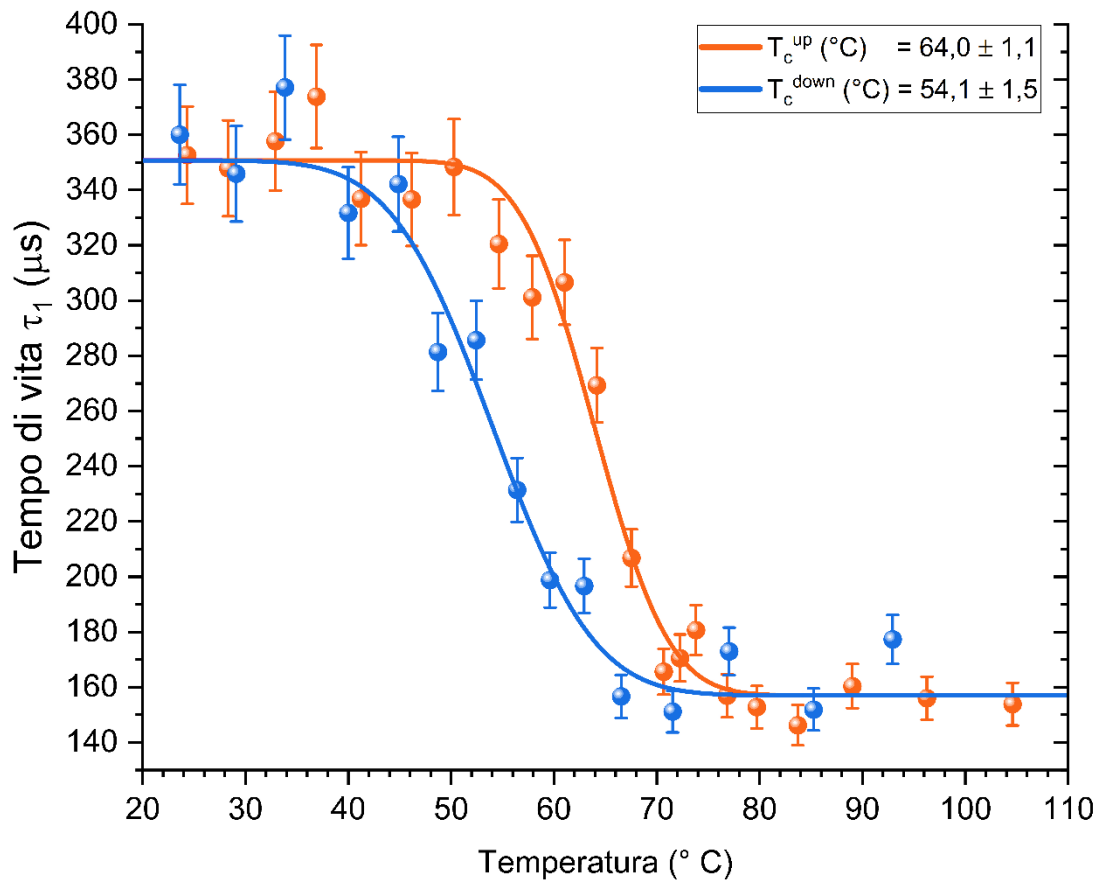


Figura 4.16: ciclo di isteresi del tempo di vita τ_1 dello stato eccitato ⁴I_{13/2} degli ioni Er³⁺ nello strato attivo del campione in figura 4.1, misurato, in funzione della temperatura, illuminando la zona ricoperta dalla VO₂.

Le barre d'errore sui dati in figura 4.16 hanno una ampiezza relativa pari al 5 %, in base a quanto emerge dalle misure di fotoluminescenza da altri campioni di Er^{3+} in matrice dielettrica analizzati in passato [Kalinic, 2015 e 2020]. La dispersione dei dati in figura 4.16 intorno alle migliori curve di fitting è all'origine della considerevole incertezza relativa sulle migliori stime del parametro di fitting σ delle funzioni *erfc* che interpolano i dati in salita e in discesa, rispettivamente:

$$\sigma^{up} = (11 \pm 3) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4.27)$$

$$\sigma^{down} = (16 \pm 4) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4.28)$$

Si precisa che le incertezze sui risultati numerici per le varie grandezze riportati nel capitolo 4 sono calcolate assumendo un livello di confidenza del 95 %. Alternativamente [Taylor], le corrispondenti deviazioni standard vengono moltiplicate per tre, raggiungendo così un livello di confidenza superiore al 99 % (nell'ipotesi che le relative grandezze siano delle variabili casuali). Queste scelte si giustificano considerando la generale tendenza degli algoritmi di fitting a fornire delle incertezze relativamente piccole sulle migliori stime dei parametri ricavate. Chi scrive, per prudenza e conoscendo la strumentazione descritta nel capitolo 3, generalmente preferisce evitare di fornire dei risultati con incertezze relative molto inferiori all' 1 %. Nel caso delle temperature di transizione T_c determinate come ascisse dei punti di flesso delle funzioni *erfc*, per esempio, un'incertezza inferiore al decimo di grado Celsius, come ordine di grandezza (così come spesso risulta dalle procedure di fitting), appare inverosimile, da un punto di vista fisico. Questo perché la minima variazione di temperatura misurabile dalle termocoppie K dei porta-campioni riscaldanti nello spettrofotometro UV-VIS-NIR e al banco ottico può arrivare a 2.5 °C, visto che il range di misura delle termocoppie stesse può raggiungere varie centinaia di gradi. Adottando un livello di confidenza maggiore o uguale al 95 %, come già detto, si ottengono delle incertezze realistiche per la maggior parte dei risultati numerici forniti in questa tesi. Nel caso di dati piuttosto rumorosi come quelli in figura 4.16, con un livello di confidenza del 95 % si ottengono delle stime verosimili per le incertezze sulle temperature di transizione inferiore e superiore (T_c^{up} e T_c^{down} , riportate nel grafico stesso). Tuttavia (rivedi equazioni 4.27 e 4.28), sempre al 95 % di confidenza, le incertezze relative sui parametri σ^{up} e σ^{down} risultano probabilmente sovrastimate.

Se si esegue il rapporto tra i valori asintotici assunti dalle curve che interpolano i dati in figura 4.16 a temperatura ambiente e ad alta temperatura, si può ricavare una stima sperimentale del contrasto tra il tempo di vita dello stato $^4I_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} con la VO_2 in fase monoclina piuttosto che in fase rutilo:

$$\frac{\tau_1^{mono}}{\tau_1^{rut}} = \frac{(350 \pm 20) \mu s}{(157 \pm 8) \mu s} = 2,2 \pm 0,2 \quad (4.29)$$

Ricordando che il tempo di vita dello stato eccitato è l'inverso della sua velocità di decadimento, e che la grandezza determinata sperimentalmente corrisponde a

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{1,r}} + \frac{1}{\tau_{1,nr}} \quad (4.30)$$

dove il pedice "r" individua i processi di decadimento radiativo, mentre "nr" è associato ai processi non radiativi, la stima empirica appena determinata per il contrasto del tempo di vita può essere confrontata con il risultato teorico ottenuto alla fine del paragrafo precedente applicando il modello CPS, che non considera anche i processi non radiativi (rivedi equazione 4.18):

$$\frac{\Gamma_{rut}^{ave}}{\Gamma_{mono}^{ave}} = \frac{\tau_{1,r}^{mono}}{\tau_{1,r}^{rut}} = 2,4 \quad (4.31)$$

Il buon accordo tra la stima empirica e la previsione teorica del contrasto tra i tempi di vita suggerisce che, nel campione in esame, lo stato eccitato $^4I_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} si disecciti in modo radiativo con una probabilità molto più alta rispetto alla probabilità di diseccitazione non radiativa. D'altronde, il campione è stato progettato appositamente per minimizzare la probabilità di diseccitazione non radiativa: questo è il motivo fondamentale per cui, tra lo strato attivo (Er^{3+} in Al_2O_3) e l'overlayer in VO_2 , è stato depositato lo strato di allumina non drogata (rivedi la figura 4.1). Se gli emettitori nello strato attivo, infatti, si ritrovano più distanti dall'interfaccia con la VO_2 (soprattutto quando essa è nella fase metallica, rivedi il paragrafo 2.2), allora diventa meno probabile, per esempio, che essi si diseccitino per accoppiamento con dei plasmoni - polaritoni di superficie generati all'interfaccia con la VO_2 stessa. La previsione che il "decay rate enhancement", per un campione con una struttura come quella in esame (rivedi figura 4.13), sia relativamente elevato, soprattutto nel caso della fase R della VO_2 , è confermata dall'evidenza che, in generale, i valori del tempo di vita τ_1 misurati (rivedi figura 4.16) sono molto più piccoli rispetto al tipico ordine di grandezza del tempo di vita dello stato eccitato $^4I_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} in un film di allumina, che si aggira intorno a 5 ms [van den Hoven, 1993 e 1996], [Polman, 1997], [Rönn].

Il ciclo di isteresi associato alla transizione SMT della VO₂ può essere misurato anche in un modo alternativo rispetto a quello rappresentato dal grafico 4.16, sempre monitorando le proprietà di emissione dell'erbio in funzione della temperatura. Il grafico in figura 4.17 mostra il ciclo di isteresi dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm dagli ioni Er³⁺ nel campione di riferimento, misurata con l'amplificatore lock-in (rivedi capitolo 3), in funzione della temperatura. Anche in questo caso il campione, montato sul riscaldatore a cella di Peltier, è stato illuminato dal retro con il laser a 520 nm, in modo da eccitare gli emettitori nella regione dello strato attivo interfacciata con la VO₂, esattamente come nelle figure 4.1 e 4.16. Le temperature di transizione superiore, T_c^{up} , e inferiore, T_c^{down} , determinate dal ciclo di isteresi dell'intensità (figura 4.17) risultano perfettamente compatibili con quelle determinate dal ciclo di isteresi del tempo di vita τ_1 degli ioni Er³⁺ attivi (figura 4.16).

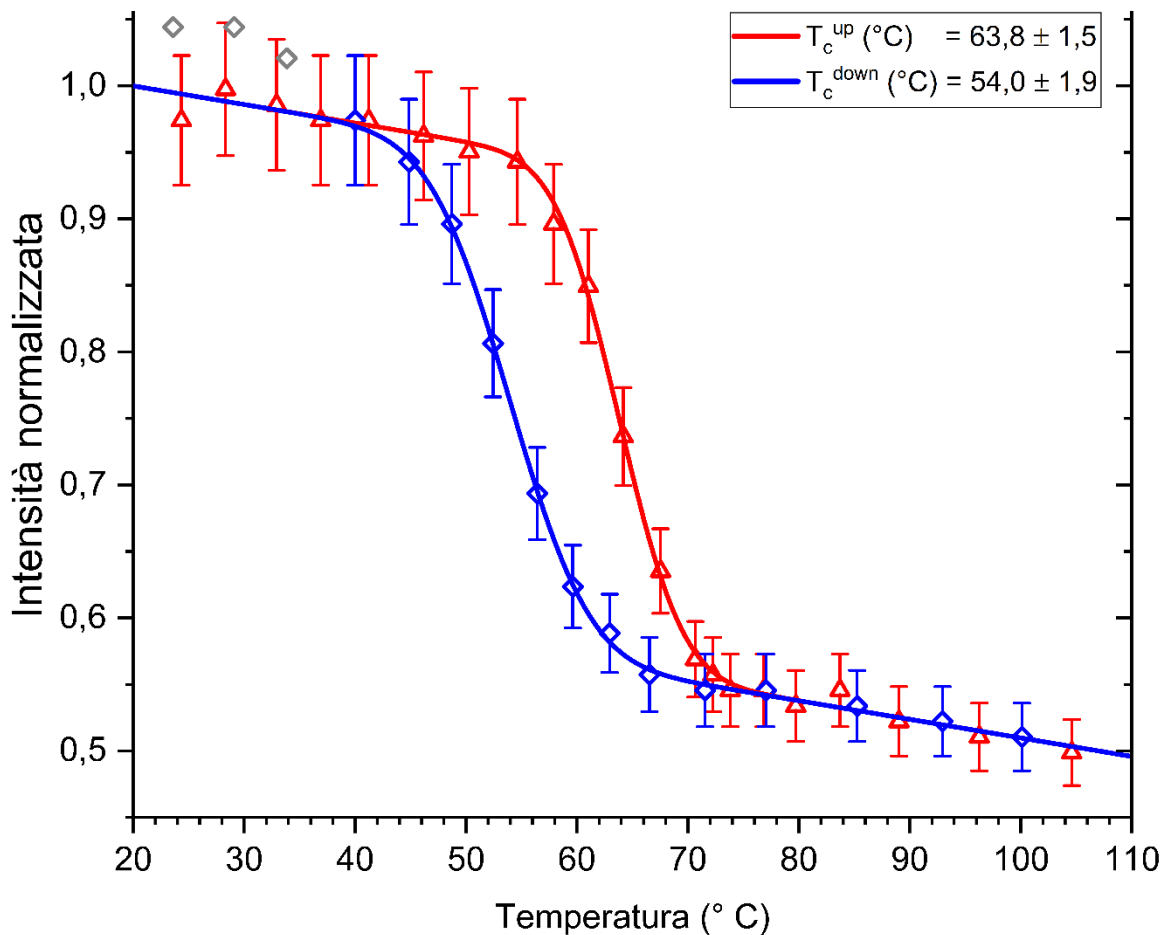


Figura 4.17: ciclo di isteresi dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm dagli ioni Er³⁺ nello strato attivo del campione di riferimento (figura 4.1), misurata, in funzione della temperatura, illuminando la zona ricoperta dalla VO₂.

L'ampiezza relativa delle barre d'errore in figura 4.17, come nel caso della figura 4.16, è del 5 %, stimata in base alla minima variazione dell'intensità determinabile sperimentalmente grazie all'amplificatore lock-in. È evidente che, a differenza del ciclo di isteresi del tempo di vita misurato sullo stesso campione (rivedi figura 4.16), in questo caso i valori asintotici a cui l'intensità tende, a temperature inferiori o superiori rispetto a quelle di transizione, non sono costanti. L'equazione delle curve di fitting dei dati in figura 4.17 è cioè la seguente (confronta con l'equazione 4.9):

$$y = y_{0,I} + m_I \cdot T + A_I \cdot \operatorname{erfc} \left(\sqrt{2} \frac{(T-T_c)}{\sigma} \right) \quad (4.32)$$

dove il coefficiente $m_I < 0$ corrisponde alla pendenza degli asintoti.

Chi scrive non è in grado di fornire una giustificazione chiara dell'andamento asintotico presentato dai dati in figura 4.17, a causa della scarsità di informazioni bibliografiche di riferimento su questo specifico particolare, e in assenza di ulteriori dati sperimentali, che richiederebbero però un setup ottico diverso da quello utilizzato in questa tesi. Procedendo per esclusione, e sfruttando al massimo le informazioni raccolte in questo lavoro di tesi, comunque, si può escludere che la pendenza negativa degli asintoti delle curve di fitting in figura 4.17 sia dovuta a una variazione dell'indice di rifrazione del silicio con la temperatura. Si nota che a 520 nm, che è la lunghezza d'onda del laser di eccitazione, il silicio comincia ad assorbire, rivedi la figura 4.11. Perciò è possibile che, indipendentemente dalla temperatura del porta-campioni riscaldante, in corrispondenza dello spot del laser incidente sul campione la temperatura sia più alta. Di conseguenza, in linea di principio gli indici di rifrazione dei materiali irraggiati (e, in particolare, del silicio, che è il primo materiale non trasparente a essere intercettato dalla luce incidente, quando il campione è illuminato dal retro) potrebbero variare. Quindi anche l'intensità di eccitazione riflessa dal campione, e in ultima analisi l'intensità emessa a 1540 nm per fotoluminescenza, potrebbero variare con la temperatura, indipendentemente dalla funzione dielettrica della VO₂ (che è l'ultimo materiale a essere irraggiato dalla luce incidente quando il campione è illuminato dal retro, rivedi la figura 4.1). In alternativa, con il riscaldamento locale del silicio, eventuali processi di decadimento non radiativo, come l'eccitazione di coppie elettrone - lacuna all'interfaccia tra lo strato attivo e il silicio stesso, potrebbero diventare più probabili (rivedi paragrafo 2.2). Tuttavia, sperimentalmente è stato verificato che la variazione dell'indice di rifrazione del silicio depositato sul campione è trascurabile tra 25 °C e 105 °C, sulla base di misure dello

spettro di trasmittanza a tali temperature del campione di riferimento sulla zona non ricoperta dalla VO₂: rivedi il paragrafo 4.1. Inoltre, illuminando il campione dal retro in modo da non intercettare anche la zona ricoperta dalla VO₂, e misurando l'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm ai due estremi dell'intervallo di temperature impostato, si è osservato che il tempo di vita dello stato eccitato ⁴I_{13/2} assume un valore pari quasi al doppio del limite asintotico a basse temperature $\tau_{1,s}^{mono} = (330 \pm 20) \mu s$, già riportato in precedenza (rivedi equazione 4.24). Tuttavia, la variazione del tempo di vita stesso che si rileva passando da un estremo all'altro del range di temperature di lavoro (senza illuminare, per l'appunto, la zona ricoperta dalla VO₂) risulta trascurabile rispetto a quella che si osserva in figura 4.16, dove interviene la transizione SMT della VO₂. In pratica, si può assumere che il tempo di vita, nel range di temperature considerato e per l'appunto escludendo l'effetto della VO₂, sia costante, perché si verifica che la variazione del tempo di vita misurata passando dalla temperatura estrema inferiore alla temperatura estrema superiore è dell'ordine del 5 % (cioè confrontabile con l'ampiezza delle barre d'errore). Quest'ultima evidenza (cioè la sostanziale invarianza del tempo di vita rispetto alla temperatura) è senz'altro una caratteristica positiva del campione di riferimento. In altre parole, significa che il fattore più significativo, in funzione della temperatura, che controlla il tempo di vita stesso è la transizione SMT della VO₂ (rivedi figura 4.16). Inoltre, anche in seguito a questa osservazione, come già detto in precedenza a proposito dell'accordo tra la stima empirica e quella teorica del contrasto tra i tempi di vita (a bassa e ad alta temperatura), si può confermare che, nel campione in esame, i processi di decadimento non radiativo sono meno probabili rispetto all'emissione spontanea in tutto il range di temperature considerato. D'altro canto, l'intensità della fotoluminescenza da Er³⁺ a 1540 nm, misurata sulla zona non ricoperta dalla VO₂ passando da un estremo all'altro dell'intervallo di temperature impostato, sembra diminuire con andamento esponenziale in funzione della temperatura. Tuttavia, quest'ultima conclusione va considerata con cautela, perché si basa su un numero ridotto di punti sperimentali. In questo lavoro di tesi, infatti, dopo essere arrivati ai risultati fondamentali appena discussi (rivedi le figure 4.16 e 4.17), non c'è stata l'occasione anche per indagare a fondo la loro dipendenza dalla temperatura, in particolare escludendo l'effetto della VO₂ in modo da ottenere una serie di dati veramente adatta ad essere confrontata con le serie di dati nelle figure 4.16 e 4.17. Per questo le misure appena descritte del tempo di vita dello stato ⁴I_{13/2} e dell'intensità della fotoluminescenza da Er³⁺ a 1540 nm

in funzione della temperatura, ottenute eccitando la regione del campione non ricoperta dalla VO₂, sono allegate in appendice B (come spunto per riprendere lo studio di questi aspetti in modo più approfondito nei lavori futuri). La diminuzione dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm da Er³⁺ all'aumentare della temperatura, a prescindere dal brusco calo visibile in figura 4.17 causato dalla transizione *SMT* della VO₂, è un fenomeno documentato in letteratura. Tuttavia si tratta di studi dove l'intensità della fotoluminescenza in funzione della temperatura viene interpretata applicando la legge di Arrhenius (come forse potrebbe essere fatto anche con riferimento ai dati presentati nel paragrafo B.4, avendo però più punti a disposizione), in intervalli di temperature generalmente molto più ampi rispetto a quello considerato in questa tesi, e dove, soprattutto, le matrici considerate per gli ioni Er³⁺ sono diverse dall'allumina, o la tecnica di deposizione non è lo sputtering [Michel], [Coffa], [Oestereich], [Zhang, 2014], [Przybylinska], [Gallis], [Zanatta]. Quindi chi scrive ritiene che questi studi non costituiscano un riferimento valido fino in fondo. Ci sono poi gli studi della dipendenza dell'intensità della fotoluminescenza dalla temperatura di annealing del campione (in questo caso si trovano lavori che considerano anche l'allumina come matrice per gli ioni Er³⁺), ma anche queste ultime pubblicazioni non sono d'aiuto per interpretare l'esperimento in esame, dove la temperatura di annealing è unica (cioè 850 °C) [Lazarouk], [van den Hoven, 1993]. In definitiva, una interpretazione approfondita della dipendenza dalla temperatura delle misure nella figura 4.17 e nel paragrafo B.4 va oltre questo lavoro di tesi, e resta in sospeso. Si possono individuare, comunque, due possibili ipotesi all'origine della pendenza negativa degli asintoti in figura 4.17: la prima è legata al campione; la seconda, invece, è riconducibile all'apparato ottico usato per le misure. Si potrebbe supporre, per prima cosa (con riferimento alla figura 2.2), che il cammino di diseccitazione degli ioni Er³⁺ pompato dallo stato fondamentale (⁴I_{15/2}) allo stato eccitato ²H_{11/2}, tramite il laser a 520 nm (rivedi anche la figura 4.1), non sia sempre uguale a seconda della temperatura dello strato attivo, per lo meno per una parte della popolazione degli ioni Er³⁺ attivi. In altre parole, potrebbe succedere che una frazione degli ioni eccitati nello stato ²H_{11/2}, anziché decadere non radiativamente allo stato ⁴I_{13/2} e quindi radiativamente al ground state, decada non radiativamente in un diverso stato eccitato, e quindi rilassi (in modo radiativo o non radiativo) al ground state, senza emettere fotoni a 1540 nm, in ogni caso. Si apre, perciò, un

ventaglio di meccanismi da verificare, e per stabilire quale di essi sia il più probabile occorrerebbe un setup ottico diverso da quello utilizzato in questa tesi.

Non è da escludere, inoltre, come seconda tipologia di fenomeno all'origine dell'andamento dei dati in figura 4.17, un fattore legato alle caratteristiche dell'apparato ottico di misura. L'efficienza di raccolta del fotomoltiplicatore, da un lato, può subire delle fluttuazioni nel tempo, a seconda della temperatura del dispositivo, e questo potrebbe essere un dettaglio da considerare visto che l'intensità rilevata, nel caso del campione in esame e a qualsiasi temperatura, da un punto di vista pratico risulta un segnale relativamente piccolo, perché generato da uno strato attivo piuttosto sottile. Comunque, è molto più facile che l'apparente drift delle intensità in figura 4.17 sia connesso alla capacità termica del blocco in rame dove è montata la cella di Peltier, cioè alla sua inerzia termica, che renderebbe poco riproducibili le calibrazioni in temperatura preliminari, effettuate con delle termocoppie, per risalire alla temperatura nel punto effettivo dove viene fissato il campione. Oppure possono essere determinanti le dilatazioni termiche del porta-campioni, che possono causare uno spostamento impercettibile e incontrollabile dello spot del fascio di pompaggio sulla superficie del campione durante il ciclo di misure (in modo del tutto analogo alle possibili variazioni con la temperatura dell'allineamento tra il fascio incidente e il campione al diffrattometro, rivedi paragrafo 4.4). Se si osserva con attenzione la figura 4.17, infatti, si nota che gli ultimi tre punti del ciclo in discesa deviano rispetto all'andamento della curva di fitting in blu, e sono perciò raffigurati in grigio. Questo dettaglio, con buona probabilità, si spiega ipotizzando che, in primo luogo, l'efficienza con cui il fotomoltiplicatore ha acquisito il segnale di fotoluminescenza alla fine del ciclo sia aumentata rispetto alle misure iniziali. Un ciclo intero di misure di fotoluminescenza, infatti, dura più o meno una giornata, ed è possibile, come già detto, che in questo intervallo di tempo la temperatura del fotomoltiplicatore subisca delle fluttuazioni, o comunque che l'efficienza di raccolta aumenti man mano che il rivelatore raggiunge l'equilibrio termico in modo sempre più stabile. In secondo luogo, la deviazione dei tre punti in grigio in figura 4.17 dall'andamento generale potrebbe essere dovuta al fatto che lo spot irraggiato sulla superficie del campione si è spostato con il susseguirsi delle misure, a causa della deformazione termica del riscaldatore.

In conclusione, la figura 4.18 mostra gli spettri della fotoluminescenza da Er^{3+} intorno a 1540 nm, rilevati, sul campione di riferimento, a una temperatura inferiore o superiore rispetto a

quella della transizione *SMT*, e illuminando dal retro la superficie ricoperta dalla VO_2 oppure la zona che espone l'allumina. Come già detto, per via del piccolo spessore dello strato attivo, l'intensità dal campione in esame è relativamente bassa. Quindi gli spettri sono stati acquisiti con le fenditure del monocromatore aperte, nonostante in questo modo la risoluzione spettrale diminuisca - confronta con la figura 2.3 (a), che riporta lo spettro di un campione di Er^{3+} in allumina dieci volte più spesso. Nelle curve azzurra e viola in figura 4.18, per via dell'assorbimento aggiuntivo introdotto dalla VO_2 , soprattutto nella fase *R* (rivedi figura 4.5), il rapporto segnale-rumore è più basso rispetto alle curve blu e rossa (misurate nella zona senza VO_2). Tutte le curve in figura 4.18 sono normalizzate rispetto al valore massimo assunto a una lunghezza d'onda di circa 1540 nm (individuata dalla linea verticale nera tratteggiata). In effetti, l'intensità del picco a 1540 nm diminuisce all'aumentare della temperatura del campione (sia negli spettri ottenuti irraggiando la zona ricoperta dalla VO_2 , sia in quelli misurati escludendo la VO_2). Questo fenomeno è documentato in modo poco approfondito in letteratura, nel caso dell'intensità di fotoluminescenza

da Er^{3+} in allumina, come già detto in precedenza (rivedi la discussione a proposito della figura 4.17) [Lazarouk]. Per questo gli spettri in figura 4.18 sono stati normalizzati rispetto all'intensità del massimo a 1540 nm, non mostrando, in questo modo, la dipendenza dell'intensità stessa

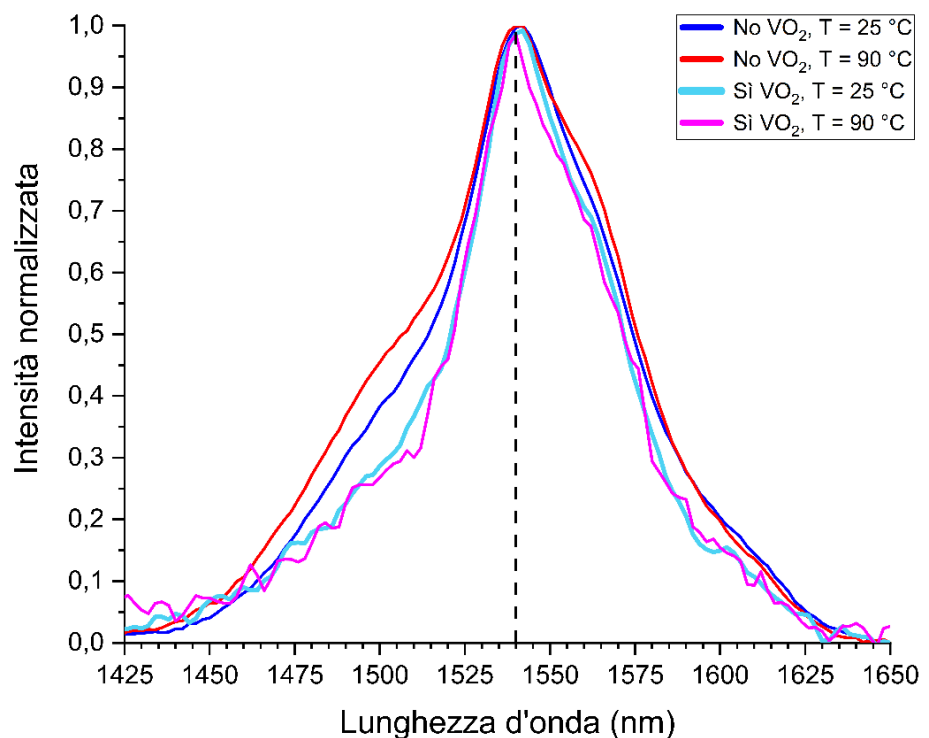


Figura 4.18: spettri di fotoluminescenza da Er^{3+} (normalizzati rispetto all'intensità del massimo), misurati a una temperatura inferiore (25°C) o superiore (90°C) a quella della transizione *SMT*, illuminando dal retro la zona del campione in figura 4.1 ricoperta dalla VO_2 (curve azzurra e viola) oppure no (curve blu e rossa).

dalla temperatura. Comunque, ciò che conta è che la variazione della temperatura, e soprattutto il verificarsi della transizione *SMT*, non altera significativamente la posizione dei picchi e la forma degli spettri - confronta le figure 4.18 e 2.3 (b).

4.8 Riepilogo delle caratterizzazioni dell'isteresi

La tabella 4.2 riunisce i parametri delle funzioni *erfc* usate per interpolare tutti i cicli di isteresi del film di VO₂ nel campione in figura 4.1 riportati nei paragrafi precedenti.

Risulta che le incertezze relative più piccole sulle grandezze riportate in tabella 4.2 si ottengono nel caso della caratterizzazione GIXRD, probabilmente perché si tratta della tecnica con il più accurato sistema di controllo della temperatura del campione (rivedi i paragrafi 3.6 e 4.4). Inoltre, si osserva che la seguente disuguaglianza è verificata in generale (rivedi la discussione nel paragrafo 4.3 a proposito dell'asimmetria dei cicli di isteresi):

$$\sigma^{down} > \sigma^{up} \quad (4.33)$$

Alla stessa conclusione si giunge anche esaminando i risultati per il parametro σ riportati in [Cesca, 2020], relativi a dei campioni di VO₂ depositati su zaffiro per PLD (Pulsed Laser Deposition).

Tabella 4.2: Parametri dei cicli di isteresi della VO ₂ (<i>erfc</i> fit)					
<i>Grandezza monitorata:</i>	T _c ^{up}	T _c ^{down}	T _c ^{up} - T _c ^{down}	σ ^{up}	σ ^{down}
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
Trasmittanza a 1540 nm	67,1 ± 0,4	56,1 ± 0,7	11 ± 1	7 ± 1	15 ± 2
Coordinata del picco GIXRD	65,5 ± 0,2	58,8 ± 0,2	6,7 ± 0,4	5,6 ± 0,5	6,4 ± 0,4
Tempo di vita della fotoluminescenza (τ ₁)	64,0 ± 1,1	54,1 ± 1,5	10 ± 3	11 ± 3	16 ± 4
Intensità della fotoluminescenza a 1540 nm	63,8 ± 1,5	54,0 ± 1,9	10 ± 3	9 ± 4	11 ± 5

Conclusioni

In questo lavoro è stato dimostrato sperimentalmente come una cavità asimmetrica, costituita da uno strato in silicio (depositato su silice), da un layer attivo in allumina drogata con erbio trivalente e da un overlayer in biossido di vanadio (VO_2), separato dal layer attivo da un sottile strato in allumina non drogata, sia in grado di accelerare il tempo di decadimento della fotoluminescenza a 1540 nm da Er^{3+} di un ordine di grandezza rispetto al caso di un film omogeneo in allumina drogata con erbio. In particolare, l'effetto accelerante è principalmente dovuto all'accoppiamento tra il layer attivo e lo strato di silicio, che presenta un indice di rifrazione più alto rispetto a quello dell'allumina (nel visibile e nel vicino infrarosso).

L'introduzione del biossido di vanadio, inoltre, aggiunge una funzionalità ulteriore al sistema, nel senso che, grazie alla transizione di fase *SMT* della VO_2 , il layer attivo può interagire con un overlayer che presenta una funzione dielettrica controllabile termicamente. Il contrasto tra la funzione dielettrica nella fase monoclinica e la funzione dielettrica nella fase tetragonale della VO_2 , più in dettaglio, implica l'esistenza di un contrasto anche tra il tempo di vita dello stato eccitato $^4\text{I}_{13/2}$ degli ioni Er^{3+} a temperature inferiori alla temperatura della *SMT* e tra il corrispondente tempo di vita a temperature superiori. Questo comportamento è previsto dal modello di Chance, Prock e Silbey (CPS), in base al quale il rapporto teorico tra il tempo di vita a bassa temperatura (con la VO_2 nella fase M_1) e il tempo di vita ad alta temperatura (con la VO_2 nella fase *R*) risulta pari a 2,4. Questa stima è in ottimo accordo con il corrispondente risultato sperimentale: $2,2 \pm 0,2$. Quindi le assunzioni alla base del calcolo CPS (vale a dire l'approssimazione di dipolo puntuale per modellizzare gli ioni Er^{3+} , la planarità delle interfacce, la brusca variazione dell'indice di rifrazione attraverso le interfacce tra mezzi diversi, l'omogeneità spaziale delle funzioni dielettriche nei vari strati e della distribuzione degli emettitori nello strato attivo) sono da ritenersi verificate. Questo, a posteriori, significa che tutti i processi di deposizione per sputtering e i successivi trattamenti termici hanno consentito di ottenere dei film sottili

di buona qualità, cioè prossimi all'equilibrio termodinamico e caratterizzati da una stechiometria vicina al valore atteso, oltre che da una bassa rugosità.

La caratterizzazione del ciclo di isteresi associato alla transizione *SMT* della VO₂ presentata in questo lavoro, sulla base delle misure del tempo di vita e dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm degli ioni Er³⁺, rappresenta un ulteriore tassello che si inserisce nel già vastissimo insieme di esperimenti che hanno cercato di mettere in evidenza, ciascuno da un diverso punto di vista, i molti dettagli del complesso meccanismo della transizione stessa. In particolare, lo studio dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm in funzione della temperatura presentato in questa tesi, cioè dell'influenza esercitata dal ciclo di isteresi delle proprietà ottiche dell'overlayer in VO₂ sulle proprietà di emissione degli ioni Er³⁺, con la conseguente introduzione di un'isteresi anche in quest'ultime, appare nuovo a chi scrive. In altre parole, in letteratura sono stati messi in evidenza pochi altri lavori dove il ciclo di isteresi della VO₂ viene studiato monitorando non una grandezza fisica della VO₂ in sé, bensì un'altra proprietà (in questo caso l'intensità della fotoluminescenza da Er³⁺, controllata dalla VO₂) di un materiale accoppiato, ma ben distinto, rispetto alla VO₂ stessa (ossia il layer attivo in allumina drogata con erbio) [Cueff, 2015 e 2020], [Petronijevic]. Le caratterizzazioni aggiuntive del ciclo di isteresi effettuate (in trasmittanza e GIXRD), oltre a quella in fotoluminescenza, risultano compatibili con essa.

In futuro, nuovi sviluppi per le applicazioni in nanofotonica di sistemi come quello studiato in questa tesi potrebbero prevedere, per esempio, un innesco ottico, e non più termico, della transizione *SMT* della VO₂. In questo modo, il controllo attivo delle proprietà di emissione dell'erbio potrebbe avvenire su una scala dei tempi molto più breve, e questo potrebbe significare un passo in avanti sulla strada che porta alla realizzazione di sorgenti a singolo fotone.

Appendice A

Proprietà strutturali e ottiche dei materiali allo studio

Elemento o composto	Struttura	Massa molare (g mol ⁻¹)	Densità	Densità atomica ^[1]	Band gap
			(pressione atmosferica, temperatura ambiente)		(temp. ambiente)
			(g cm ⁻³)	(10 ²² atomi cm ⁻³)	(eV)
Si	fcc, diamante	28,09	2,33 ^[3]	5,00	1,12 ^[2]
SiO ₂	esagonale, quarzo α ^[4]	60,08	2,65 ^[5]	7,97	9 ^[2]
SiO ₂	amorfa	60,08	2,25 ^[6]	6,77	8 ^[2]
VO ₂	monoclina, M ₁	82,94	4,57 ^[7]	9,95	0,7 ^[2]
VO ₂	rutilo, R	82,94	4,65 ^[7]	10,13	
V	bcc	50,94	6,09 ^[3]	7,22	
Er	hcp	167,26	9,04 ^[3]	3,26	
Er ₂ O ₃	bcc, Mn ₂ O ₃ (bixbyite) ^[8, 9]	382,52	8,64 ^[10]	6,80	7,6 ^[8]
Al ₂ O ₃	hcp, corindone (α) ^[11]	101,96	3,97 ^[10]	11,72 ^[12]	9,5 ^[13]

Nota [1]: Valori riportati in [Kittel], relativi alla fase cristallina del materiale bulk stabile a pressione atmosferica e a temperatura ambiente, oppure ottenuti moltiplicando la densità (in g cm⁻³) per il numero di Avogadro e per il numero di atomi per unità formula, e infine dividendo per la massa molare.

Nota [2]: Il silicio e il quarzo α (che è isolante) hanno un band gap indiretto, così come la VO₂ monoclina [Essick], [Nekrashevich], [Eaton], [Fu], [Goodenough]. Per la silice amorfa la distinzione tra band gap diretto e indiretto non è importante, perché la struttura non è periodica a lungo raggio, quindi non si definiscono le zone di Brillouin [Tan].

Le stime del band gap della silice dipendono dal modello computazionale o dal metodo di misura, oltre che dalla purezza (la concentrazione dei gruppi ossidrilici, per esempio, influenza il risultato) [Nekrashevich], [Tan], [Powell].

Per i materiali metallici il band gap non è riportato, visto che le bande di valenza e di conduzione si intersecano.

Nota [3]: Densità del materiale bulk, nella fase cristallina stabile a temperatura ambiente e a pressione atmosferica (valore tratto da [Kittel]).

Nota [4]: Vedi [Demuth].

Nota [5]: Densità del quarzo α bulk. Vedi [Nekrashevich].

Nota [6]: Densità relativa a un film di SiO₂ amorfa ottenuto per ossidazione termica del silicio [Nekrashevich], che tipicamente avviene intorno a 1000 °C.

Nel caso di film di SiO₂ depositati per magnetron sputtering

si trova che il band gap cresce con il flusso di O₂ in camera,

restando però piuttosto piccolo (circa 4 eV),

per via delle contaminazioni e del disordine presenti nei film ottenuti [Carneiro].

La pressione nella camera durante lo sputtering, inoltre,

condiziona la porosità e quindi la densità dei film di silice amorfa,

che può variare da 1,91 a 2,38 g cm⁻³ [Šimurka].

Nota [7]: La densità della VO₂ riportata è relativa a un campione bulk [Wen].

Nel caso di film di VO₂ spessi 35 nm,

nella fase monoclina, che è quella stabile a pressione atmosferica e a temperatura ambiente,

ottenuti per magnetron sputtering seguito da un trattamento termico,

la densità misurata è pari a 4,17 g cm⁻³ [Loquai].

Note [8] e [9]: Vedi [Wang, 2011], [Petrovic] e [Singh].

Nota [10]: Vedi il database online "ChemSpider" - the Royal Society of Chemistry.

Nota [12]: La densità atomica misurata di un film di Al₂O₃ da circa 300 nm depositato su silicio per PLD

è pari a circa (8,7)*10²² atomi cm⁻³ [Serna].

Nota [11] e [13]: Vedi [West] e [Batra].

Appendice B

Grafici aggiuntivi

Vengono riportati di seguito, per una maggiore trasparenza e completezza, dei grafici che si aggiungono a quelli già mostrati nel capitolo 4.

B.1 Distribuzione delle dimensioni dei grani di VO₂ (paragrafo 4.2)

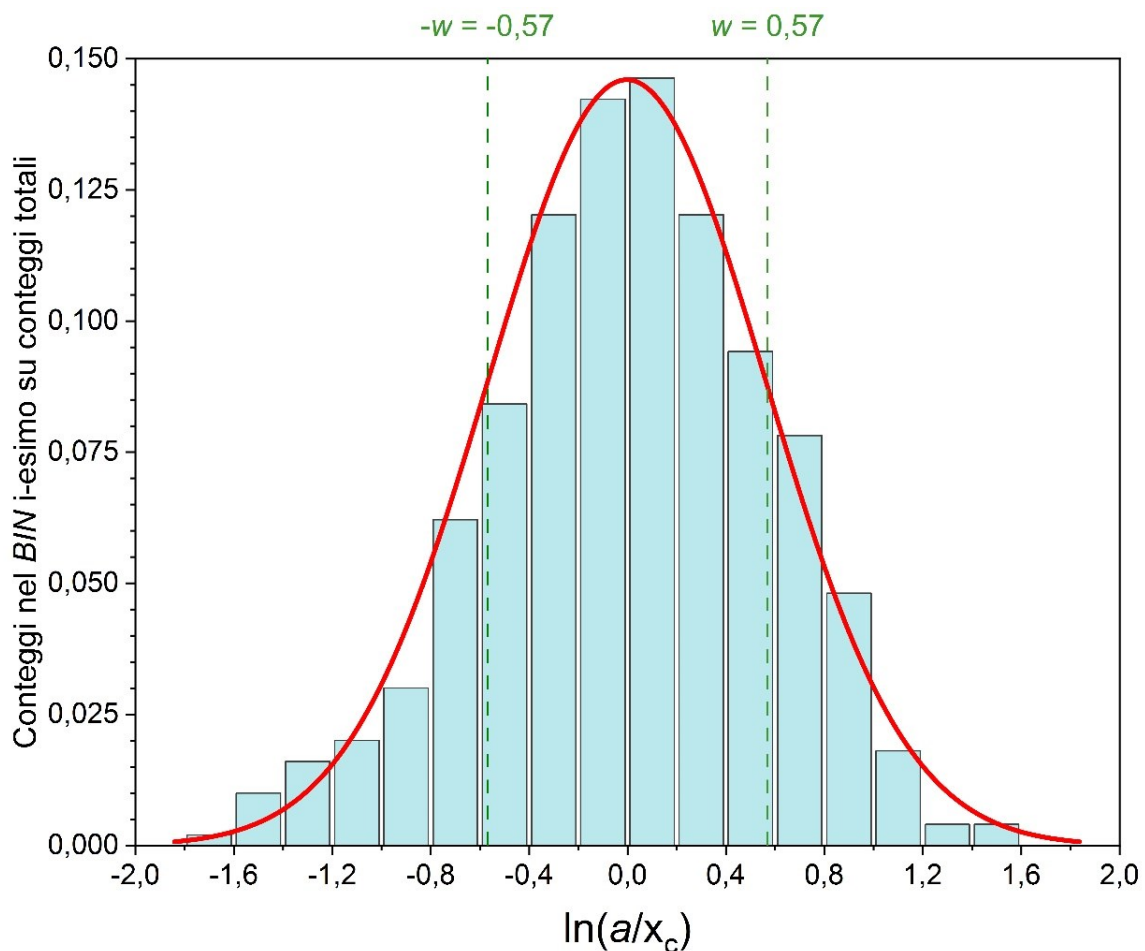


Figura B.1: con riferimento alle figure 4.3 (a) e 4.4, è facile verificare che la distribuzione della variabile $\ln(a/x_c)$, dove "a" è l'area superficiale dei grani di VO₂, è gaussiana, con deviazione standard pari al parametro w che definisce la larghezza della funzione densità di probabilità log-normale associata.

B.2 Elaborazioni aggiuntive dei dati GIXRD (paragrafo 4.4)

I seguenti grafici derivano da ulteriori elaborazioni degli spettri GIXRD misurati sul campione di riferimento.

La figura B.2 serve a mettere in evidenza come, avvicinandosi alla temperatura di transizione, il picco GIXRD della VO₂ intorno a $2\theta = 28^\circ$ diventi asimmetrico, perché dato in realtà dalla convoluzione del picco (0 1 1) della fase M₁ (curva blu in figura B.2) e del picco (1 1 0) della fase R (curva rossa in figura B.2). La curva verde in figura B.2 è in grado di interpolare un picco sperimentale asimmetrico, a differenza di una semplice funzione Pseudo Voigt (rivedi paragrafo 4.4). La curva verde stessa, infatti, deriva dalla combinazione lineare di due funzioni Pseudo Voigt, più un fondo lineare. Come spiegato nel paragrafo 4.4, la prima funzione Pseudo Voigt (in blu in figura B.2) è centrata allo stesso angolo 2θ a cui è centrato il picco GIXRD misurato a 30 °C, e tale coordinata angolare viene mantenuta fissa durante il fitting. Analogamente, la seconda funzione Pseudo Voigt (in rosso in figura B.2) ha come centro la coordinata angolare che individua il picco misurato a 90 °C, e

anche tale coordinata è fissa. Tuttavia, in nessuno degli spettri GIXRD sperimentali analizzati in questa tesi è mai stato possibile distinguere chiaramente i due picchi parziali. Questo porta a delle instabilità nella procedura di fitting dei dati nelle figure 4.8 e B.2 usando il modello raffigurato dalla curva verde in figura B.2. Per questo motivo, il metodo di

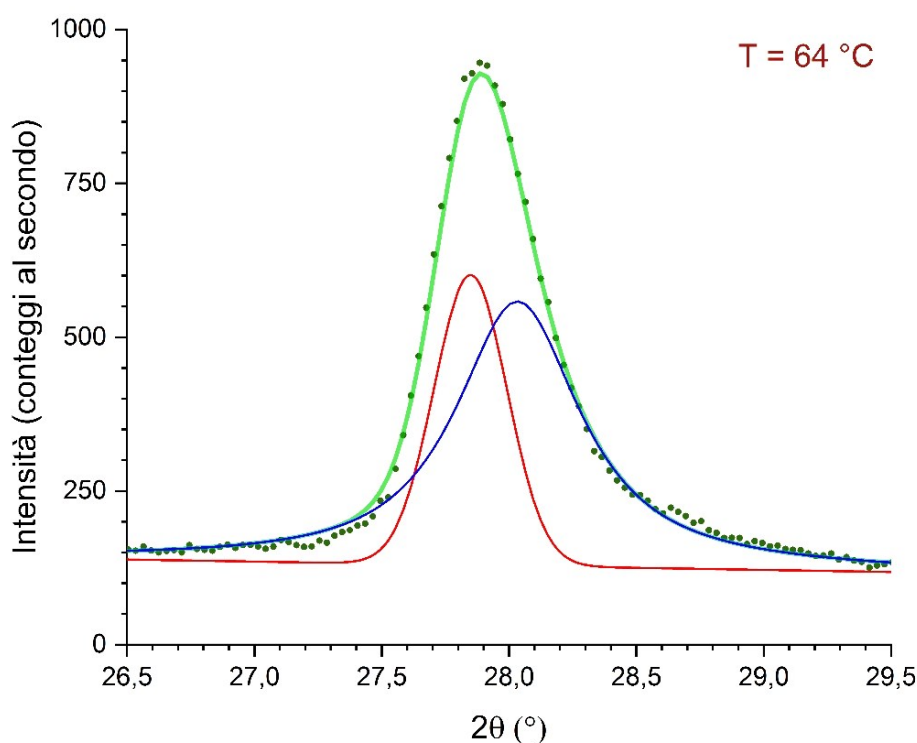


Figura B.2: come complemento della figura 4.8, si riporta lo spettro GIXRD acquisito nel ciclo in discesa a una temperatura di 64 °C (vicina cioè alla temperatura di transizione). Il significato delle tre curve visibili è spiegato nel testo del paragrafo B.2.

elaborazione dei dati scelto, in ultima analisi, consiste nel monitorare lo spostamento della coordinata angolare a cui sono centrati i picchi GIXRD, interpolati da una sola funzione Pseudo Voigt (rivedi paragrafo 4.4). Per completezza, comunque, in figura B.3 sono presentati i risultati derivanti dall'interpolazione di ciascuno spettro GIXRD con un fondo lineare e due funzioni Pseudo Voigt, aventi l'ascissa del picco fissata, rispettivamente, ai due valori limite assunti a 30 °C e a 90 °C, come nel caso della curva verde in figura B.2 (rivedi anche paragrafo 4.4).

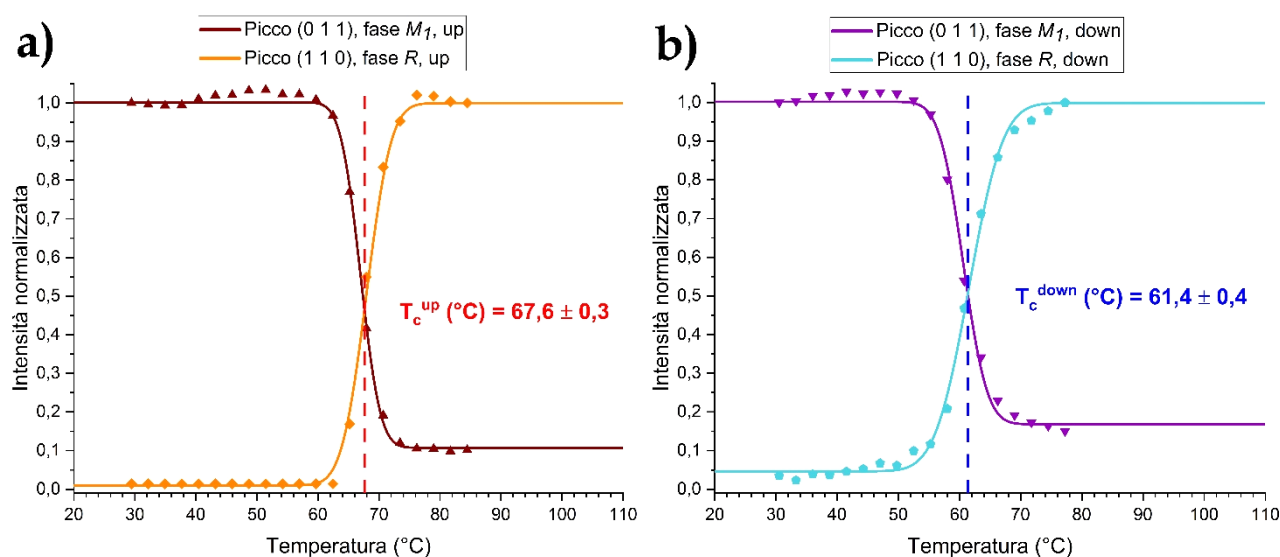


Figura B.3: con riferimento al paragrafo 4.4 (“ciclo di isteresi in diffrazione”), e seguendo l’approccio descritto in [Cesca, 2020], si riportano i risultati dell’analisi degli spettri GIXRD mostrati nelle figure 4.8 e B.2, derivanti dall’interpolazione dei dati con un fondo lineare e con due funzioni Pseudo Voigt, aventi l’ascissa del picco fissata, rispettivamente, ai due valori limite assunti a bassa e ad alta temperatura. (a) Ciclo in salita; (b) ciclo in discesa.

Si precisa che la temperatura sull’asse delle ascisse in figura B.3 è quella corretta tenendo conto della calibrazione della piastra riscaldante dove vengono montati i campioni al diffrattometro (rivedi figura 3.10). Per questo, in figura B.3, la temperatura non raggiunge il massimo valore nominale, cioè 90 °C, che è il valore a cui si è fatto riferimento in precedenza. La figura B.4 mostra l’andamento della FWHM (\tilde{w}) delle funzioni Pseudo Voigt che interpolano i dati in figura 4.8, al variare della temperatura.

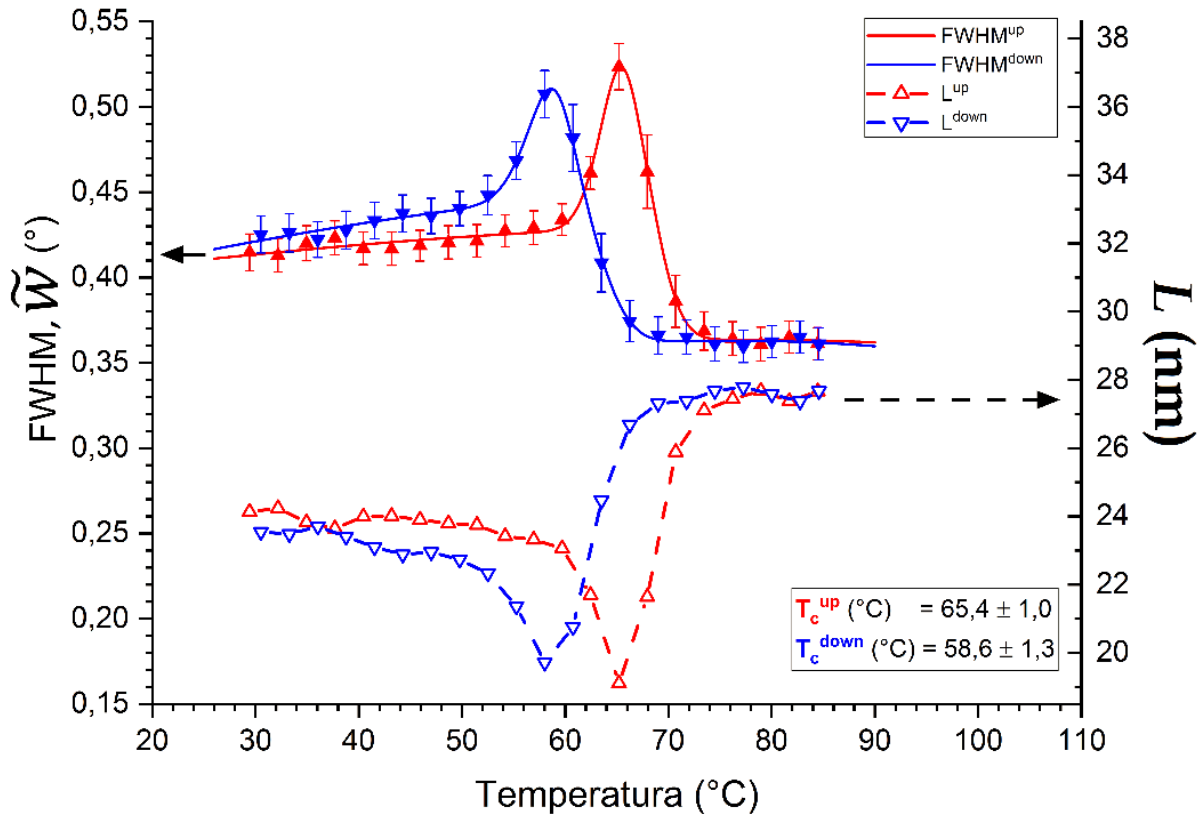


Figura B.4: larghezza a mezza altezza (FWHM) delle curve Pseudo Voigt in figura 4.8 all'aumentare (curva rossa continua) e al diminuire (curva blu continua) della temperatura, e corrispondente dimensione (L) dei cristalliti di VO_2 stimata dalla formula di Scherrer. Le linee spezzate che uniscono i punti associati a ciascun valore di L non derivano da un fitting.

Le curve rossa e blu continue in figura B.4 sono il risultato dell'interpolazione dei valori del parametro di fitting \tilde{w} al variare della temperatura, attraverso la seguente funzione:

$$y = y_0 + m_1 \cdot T + m_3 \cdot T^3 + C \cdot \operatorname{erfc} \left(\sqrt{2} \frac{(T-T_c)}{\sigma} \right) + D \cdot e^{-\frac{(T-T_c)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{B.1})$$

Per ogni valore di \tilde{w} è possibile calcolare una stima approssimata della dimensione L dei cristalliti di VO_2 in diffrazione, applicando la formula di Scherrer [Fewster, capitolo 2]:

$$L = \frac{\lambda}{\tilde{w} \cdot \cos(\tilde{x}_c)} \quad (\text{B.2})$$

dove $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$ è la lunghezza d'onda k_α dei raggi X generati dall'anodo in rame della sorgente, e si ricorda che \tilde{x}_c è l'angolo a cui è centrato il picco di ciascuna funzione Pseudo Voigt, cioè l'angolo di Bragg associato al picco (0 1 1) della fase M_1 che si trasforma, all'aumentare della temperatura, nel picco (1 1 0) della fase R (rivedi paragrafo 4.4). I valori

di L in funzione della temperatura sono rappresentati, in figura B.4, sottoforma di triangoli vuoti connessi da delle linee spezzate. Mediando i valori di L negli intervalli di temperatura dove le linee spezzate rossa e blu in figura B.4 si mantengono approssimativamente a un livello costante, si ricavano le seguenti stime per la dimensione dei cristalliti di VO₂ nella fase M_1 e nella fase R , rispettivamente:

$$L_{M_1} = (23,7 \pm 1,2) \text{ nm} \quad (\text{B.3})$$

$$L_R = (27,6 \pm 0,5) \text{ nm} \quad (\text{B.4})$$

Il risultato per L_{M_1} , in particolare, è compatibile con la stima r_M del raggio dei grani di VO₂ (assunti cilindrici, rivedi paragrafo 4.2) ottenuta a partire dalla moda M della distribuzione log-normale ricavata dalla caratterizzazione SEM (rivedi figura 4.4), che è pari a:

$$r_M = (28 \pm 4) \text{ nm} \quad (\text{B.5})$$

con un livello di confidenza del 99,7 % [Taylor].

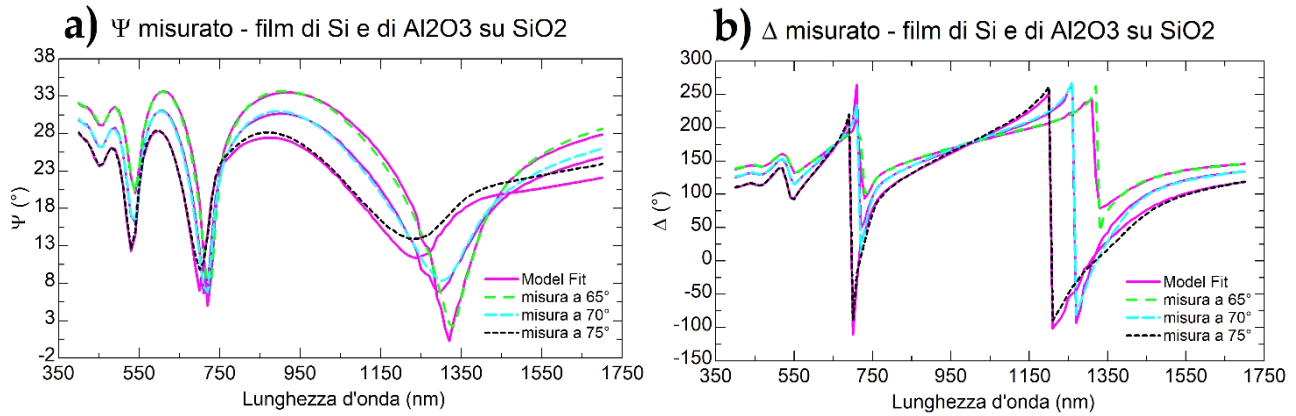
L'andamento in funzione della temperatura della larghezza a mezza altezza \tilde{w} dei picchi GIXRD misurati sul campione di riferimento in questa tesi (figure 4.1 e 4.8) è del tutto analogo a quello riportato in [Cesca, 2020], dove sono stati analizzati, con la stessa tecnica, dei film sottili di VO₂ depositati su zaffiro per PLD (Pulsed Laser Deposition).

B.3 Dati ellissometrici (paragrafo 4.5)

Si riportano di seguito i set di misure ellissometriche degli angoli Ψ e Δ relativi ai risultati per le grandezze ottiche dell'allumina, del silicio e della VO_2 , sottoforma di film sottili, mostrati nel paragrafo 4.5. Per ciascuna serie di dati sperimentali è allegato uno schema del modello usato ed è indicato il valore del "Mean-Squared Error" (MSE) raggiunto al termine della procedura di fitting. Nel software usato per elaborare le misure ellissometriche ("WVase32", J. A. Woollam Co., Inc.), il "Mean-Squared Error", da minimizzare applicando l'algoritmo di fitting, è definito nel seguente modo:

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\psi_i^{\text{mod}} - \psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right]} = \sqrt{\frac{1}{2N-M} \chi^2} \quad (\text{B.6})$$

dove N è il numero di coppie di valori sperimentali degli angoli Ψ e Δ in funzione dell'angolo di incidenza e della lunghezza d'onda, M è il numero di parametri liberi nel modello di fitting (per esempio gli spessori, gli indici di rifrazione, o i parametri di Cauchy dei vari strati), Ψ_i^{mod} è il valore i -esimo di Ψ simulato mentre Ψ_i^{exp} è il corrispondente valore sperimentale, con deviazione standard $\sigma_{\psi,i}^{\text{exp}}$ (e analogamente per Δ_i^{mod} , Δ_i^{exp} e $\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}$); infine, χ^2 è il chi-quadro. Negli schemi seguenti dei modelli implementati nel software stesso per calcolare i valori di Ψ e Δ , il layer "srough" modella la rugosità superficiale: attraverso una approssimazione di campo medio, si introduce il 50 % di spazio vuoto sullo strato più superficiale del campione, mentre il restante 50 % resta uguale al materiale sottostante. La sigla "HSQ-100", invece, individua l'omonima famiglia di substrati in silice Heraeus.



c)

2	cauchy	Er:Al2O3	28.857 nm
1	cauchy	Si	218.201 nm
0	SiO2	HSQ-100 substrate	1 mm

MSE = 33,6

d)

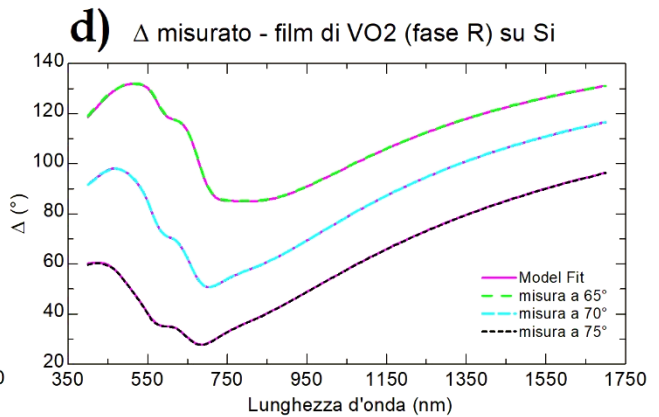
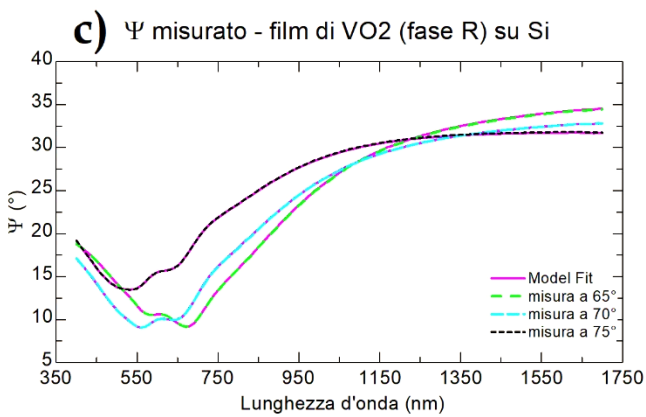
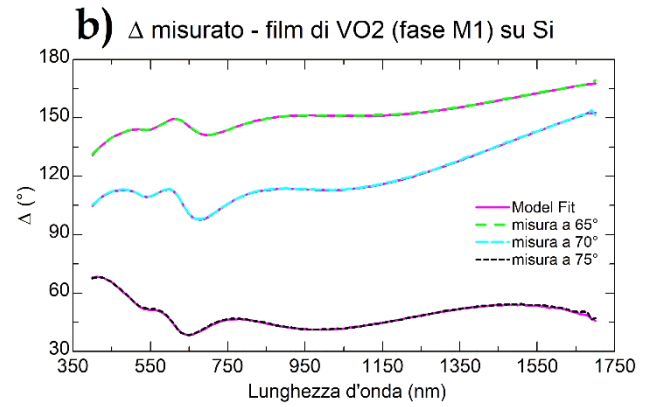
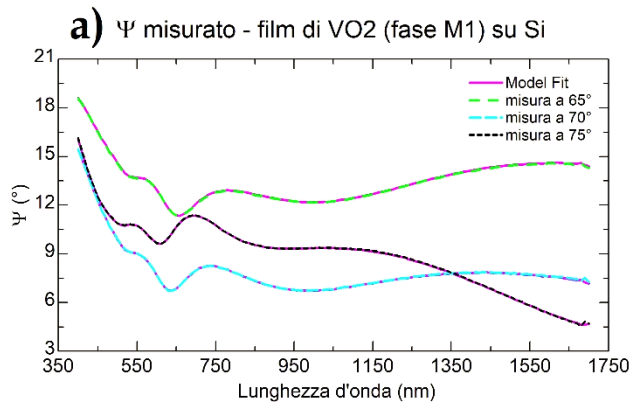
3	srough		0.907 nm
2	Er:Al2O3		27.051 nm
1	Si		219.131 nm
0	SiO2	HSQ-100 substrate	1 mm

MSE = 27,0

Figura B.5: (a, b) dati ellissometrici misurati sul campione modellizzato nelle figure (c) e (d), che è stato trattato a 850 °C per due ore in vuoto. Sulla base del modello (c) è stato determinato l'indice di rifrazione dello strato in allumina drogata con Er³⁺ (vedi la curva blu scuro in figura 4.10). Con il modello (d), invece, è stato ottenuto l'indice di rifrazione complesso del film in silicio depositato (vedi le curve marroni in figura 4.11).

Si precisa che le curve di fitting in viola nelle figure B.5 (a) e (b) rappresentano i dati generati dal software "WVase32" sulla base del modello schematizzato in figura B.5 (d). I dati generati sulla base del modello in figura B.5 (c), infatti, sono analoghi a quelli visibili in viola nei grafici B.5 (a) e (b), con la differenza che, per poter applicare il modello di Cauchy, in questo caso il fitting dei dati sperimentali è stato ristretto tra 1100 nm e 1700 nm (come già spiegato nel paragrafo 4.5). Nel caso dei dati in figura B.5 (a) e (b), sono stati effettuati anche altri tentativi di fitting, sulla base di modelli leggermente diversi da quelli mostrati nelle figure B.5 (c) e (d). Tuttavia, in nessun caso il MSE è sceso sotto a 23. Nonostante questo, gli indici di rifrazione dell'allumina e del silicio ricavati grazie ai modelli nelle figure B.5 (c) e

(d) consentono di simulare bene gli spettri in trasmittanza del campione in figura 4.1 (misurati sulla zona non ricoperta dalla VO₂), rivedi il paragrafo 4.1. Si attribuisce il valore non ottimale del MSE al fatto che, nel caso del campione sottoposto alle misure ellissometriche mostrate nelle figure B.5 (a) e (b), non è stato possibile, per motivi pratici legati alla calibrazione della torcia con il target in allumina, effettuare la deposizione dello strato da circa 30 nm di allumina drogata con erbio in un colpo solo. In altre parole, sono state effettuate due deposizioni di allumina drogata con erbio, una in seguito all'altra, per portare lo spessore complessivo a circa 30 nm. Si precisa che, nonostante questo, il campione a cui si riferisce la figura B.5 è confrontabile con quello in figura 4.1, dato che le deposizioni di silicio e di allumina drogata con erbio sono state effettuate nelle stesse condizioni operative (rivedi paragrafo 3.1).



e)

2	srough	50.00 Å
1	VO2 M1	2950.00 Å
0	Si substrate	1 mm

MSE = 0,9

f)

2	srough	50.00 Å
1	VO2 R	2950.00 Å
0	Si substrate	1 mm

MSE = 1,0

Figura B.6: (a, b, e) dati ellissometrici (misurati a una temperatura pari a 20 °C) e relativo modello di fitting usati per ricavare i risultati in figura 4.12 (a). (c, d, f) Dati (misurati a 105 °C) e modello da cui deriva la figura 4.12 (b).

B.4 Fotoluminescenza da Er³⁺ in funzione della temperatura (paragrafo 4.7)

Con riferimento alla discussione della figura 4.17, in figura B.7 si allegano delle misure aggiuntive del tempo di vita dello stato eccitato $^4I_{13/2}$ degli ioni Er³⁺ e dell'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm, effettuate illuminando dal retro la zona del campione di riferimento non ricoperta dalla VO₂, e portando il campione stesso agli estremi dell'intervallo di temperature usato in questa tesi per caratterizzare tutti i cicli di isteresi della VO₂ attraverso le misure di fotoluminescenza (cioè da 20 °C a 100 °C circa). In particolare, la curva blu che interpola i punti sperimentali relativi all'intensità, in figura B.7, corrisponde a una semplice funzione esponenziale. Questo potrebbe suggerire la validità della legge di Arrhenius, che viene applicata in letteratura, con tipico riferimento però a dei campioni dove la matrice è diversa dall'allumina (cioè si tratta spesso di Er³⁺ in silicio) [Michel], [Przybylinska], [Coffa]. Inoltre, nei lavori appena citati, rispetto a questa tesi, cambia anche la tecnica di deposizione: si usa infatti l'impianto ionico, che, come è ben noto, solitamente introduce una distribuzione dei droganti nella matrice diversa da quella "a cassetta" tipica delle deposizioni per sputtering; per non parlare dei meccanismi specifici, responsabili del calo di intensità, che si possono innescare, quando la temperatura del campione viene aumentata, per via della dinamica dei danni da impianto. Si ribadisce, perciò, come già detto nel paragrafo 4.7, che la figura B.7 va interpretata come un punto di partenza euristico: l'interpretazione approfondita del comportamento in temperatura delle proprietà di emissione da Er³⁺ in allumina non è tuttora reperibile in letteratura, nei limiti della conoscenza di chi scrive. Si tratta cioè di un aspetto che va oltre questa tesi. In futuro, occorrerà espandere il set di dati riportato in figura B.7, implementando degli esperimenti dedicati a esplorare questo tema.

I punti sperimentali relativi al tempo di vita dello stato eccitato $^4I_{13/2}$ degli ioni Er³⁺, visibili in verde in figura B.7, sono stati ricavati dal fitting bi-esponenziale di serie di dati analoghe a quella mostrata, a titolo di esempio, in figura 4.14, dove, nel caso della figura B.7, l'unico parametro di fitting fissato è la costante di tempo τ_2 della componente esponenziale di background (circa 10 ms). I punti in verde stessi, in figura B.7, sono interpolati da una retta, che risulta avere una pendenza compatibile, entro l'errore, con lo zero. Perciò, come

spiegato anche nel paragrafo 4.7, la variazione del tempo di vita con la temperatura, nella zona del campione non ricoperta dalla VO₂, si può ritenere trascurabile, in pratica.

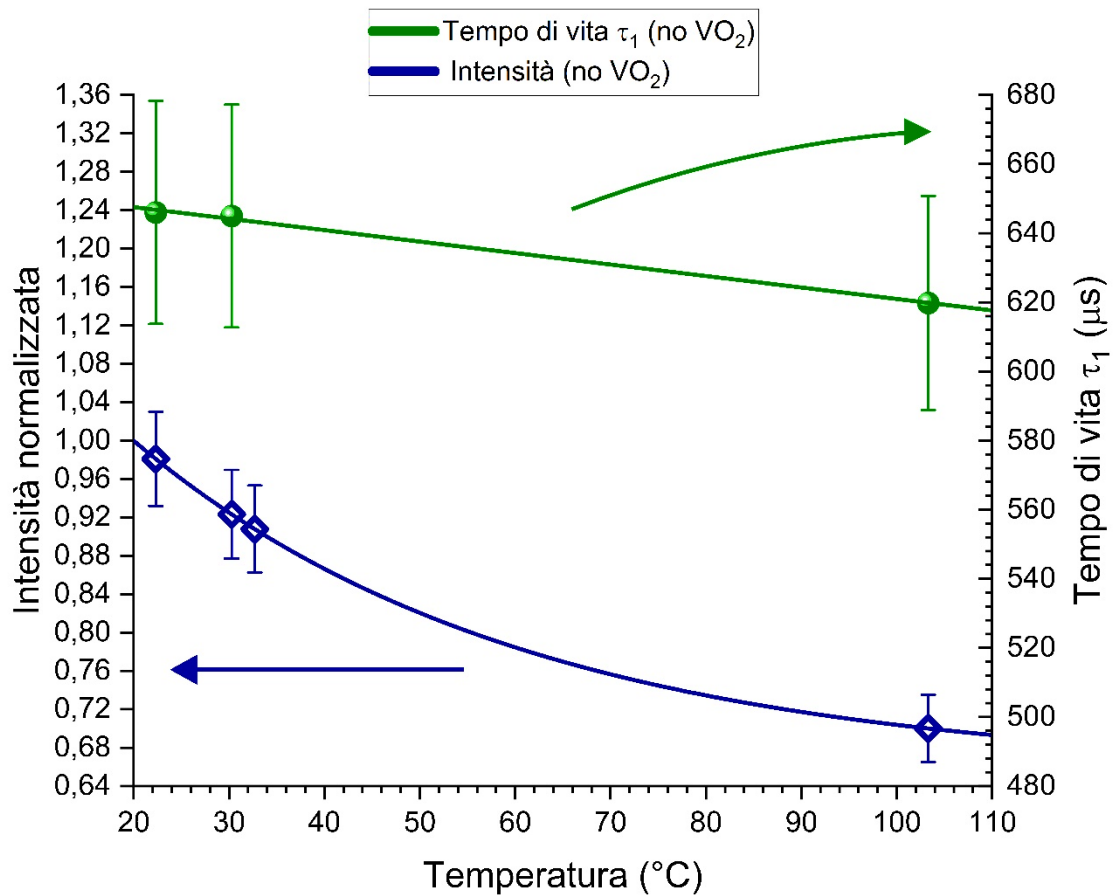


Figura B.7: i punti sperimentali in blu rappresentano l'intensità della fotoluminescenza a 1540 nm dagli ioni Er³⁺ nello strato attivo del campione in figura 4.1, misurata all'amplificatore lock-in, in funzione della temperatura, irraggiando il campione stesso sulla zona non ricoperta dalla VO₂. La curva blu di fitting corrisponde a una singola componente di decadimento esponenziale. I punti sperimentali in verde, interpolati da una retta, sono invece le corrispondenti misure del tempo di vita dello stato eccitato ⁴I_{13/2} degli ioni Er³⁺.

Referenze

(in ordine alfabetico secondo il cognome dell'autore principale e l'anno di pubblicazione, dal meno recente)

[[Abbate](#)]: M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, et al., *Physical Review B*, 1991, Vol. 43, num. 9, pag. 7263 – 7266.

[[Altomare, 2008](#)]: A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobazzo, et al., *J. Appl. Cryst.*, 2008, 41, pag. 815 – 817.

[[Altomare, 2015](#)]: A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, et al., *J. Appl. Cryst.*, 2015, 48, pag. 598 – 603.

[[Aetukuri](#)]: N. B. Aetukuri, A. X. Gray, M. Drouard, et al., *Nature Physics*, October 2013, vol. 9, pag. 661 – 666.

[[Anderson, 2014, a](#)]: A. Anderson, “A Literature Review of Methods Used to Produce Rare Earth Metals”, Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Annual Conference, February 2014, Kroll Institute of Extractive Metallurgy, Colorado School of Mines.

[[Anderson, 2014, b](#)]: A. Anderson, “*Electrowinning of Rare Earth Metals: A Literature Survey*”, Hydrometallurgy Conference, June 2014, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Conference, Colorado School of Mines, Kroll Institute of Extractive Metallurgy.

[[Aspnes](#)]: nella libreria del software “WVase32”, J. A. Woollam Co., Inc., sono riportati dei dati di letteratura per l'indice di rifrazione del silicio amorfo, tabulati da Aspnes.

[[Barnes](#)]: W. L. Barnes, *Journal of Modern Optics*, 1998, vol. 45, num. 4, 661 – 699.

[[Basov](#)]: D. N. Basov, R. D. Averitt, et al., *Reviews of Modern Physics*, 2011, vol. 83, 471 – 541.

[Batra]: I. P. Batra, J. Phys. C: Solid State Phys., 1982, 15, pag. 5399 - 5410.

[Berbenni]: S. Berbenni, V. Favier, M. Berveiller, International Journal of Plasticity, 2007, 23, pag. 114 - 142.

[Bergmann]: R. B. Bergmann, F. G. Shi, H. J. Queisser, J. Krinke, Applied Surface Science, 1998, 123/124, pag. 376 - 380.

[Bischof]: Z. S. Bischof, R. Fontugne, F. E. Bustamante, Conference Paper, HotNets-XVII, November 15-16, 2018, Redmond, WA, USA.

[Bloss]: F. Donald Bloss, Crystallography and Crystal Chemistry, Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 1994.

[Boidin]: R. Boidin, T. Halenkovič, V. Nazabal, et al., Ceramics International, 2016, 42, pag. 1177 - 1182.

[Born and Wolf]: M. Born, E. Wolf, Principles of Optics, 7th anniversary edition, Cambridge University Press, 2019.

[Bradley]: J. D. B. Bradley, M. Costa e Silva, M. Gay, et al., Optics Express, 2009, Vol. 17, num. 24, 22201 - 22208.

[Carneiro]: J. O. Carneiro, F. Machado, L. Rebouta, Coatings, 2019, 9, 468, pag. 1 - 18.

[Cavalleri]: A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H. H. W. Chong, et al., Phys. Rev. B, 2004, 70, 161102(R), pag. 1 - 4.

[Cesca, 2015]: T. Cesca, B. Kalinic, C. Maurizio, ACS Photonics, 2015, 2, pag. 96 - 104.

[Cesca, 2016]: T. Cesca, B. Kalinic, C. Maurizio, et. al., RSC Adv., 2016, 6, 99376 - 99384.

[Cesca, 2020]: T. Cesca, C. Scian, E. Petronijevic, et al., Nanoscale, 2020, 12, 851 - 863.

[Chain]: E. E. Chain, J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, 4 (3), pag. 432 – 435.

[Chance, Prock, Silbey]: R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey, Adv. in Chem. Phys. , 1978, Vol. XXXVII, John Wiley & Sons, pag. 1 – 65.

[Coffa]: S. Coffa, G. Franzò, F. Priolo, et al., Phys. Rev. B, 1994, vol. 49, n. 23, pag. 313 – 320.

[Cueff, 2015]: S. Cueff, D. Li, Y. Zhou, et al., Nature Communications, 2015, 6, 8636.

[Cueff, 2020]: S. Cueff, J. John, Z. Zhang, et al., APL Photon, 2020, 5, 110901, pag. 1 – 19.

[Daane]: A. H. Daane, F. H. Spedding, J. Electrochem. Soc., 1953, 100, 442 – 444.

[Davis]: P. J. Davis, The American Mathematical Monthly, Dec. 1959, Vol. 66, No. 10, pp. 849 – 869.

[de Dood, 2001]: M. J. A. de Dood, L. H. Slooff, Polman, A., et al., Phys. Rev. A, 2001, Vol. 64, 033807, 1 – 7.

[de Dood, 2005]: M. J. A. de Dood, J. Knoester, A. Tip, A. Polman, Phys. Rev. B, 2005, 71, 115102, 1 – 5.

[Demuth]: T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, J. G. Angyàn, J. Phys. Condens. Matter, 1999, Vol. 11, pag. 3833 – 3874.

[Devthade]: V. Devthade, S. Leea, J. Appl. Phys., 2020, 128, 231101, pag. 1 – 19.

[Drexhage]: Drexhage, K. H., 1974, Prog. Optics, 12, 165.

[Eaton]: M. Eaton, A. Catellani, A. Calzolari, Optics Express, 2017, 26, 5.

[Essick]: J. M. Essick, R. T. Mather, American Journal of Physics, 1993, 61, 646 – 649.

[Fewster]: P. F. Fewster, "X-Ray Scattering from Semiconductors", 2000, Imperial College Press.

[Förster, 1946]: K. Suhling, Journal of Biomedical Optics, 2012, 17 (1), 011002, pag. 1 - 10.

[Förster, 1960]: Th. Förster, Radiation Research Supplement, 1960, 2, pag. 326 - 339.

[Fu]: D. Fu, K. Liu, T. Tao, et al., J. Appl. Phys., 2013, 113, 043707, pp. 1 - 7.

[Gapontsev]: V. P. Gapontsev, A. A. Izyneev, et al., Sov. J. Quantum Electron., 1981, 11, pag. 1101 - 1103.

[Goodenough]: J. B. Goodenough, Journal of Solid State Chemistry, 1971, 3, pp. 490 - 500.

[Gallis]: S. Gallis, H. Efstathiadis, M. Huang, et al., J. Mater. Res., 2004, Vol. 19, No. 8, pp. 2389 - 2393.

[Gao]: Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, et al., Nano Energy, 2012, 1, pag. 221 - 246.

[Giannetta]: H. M. R. Giannetta, C. Calaza, L. Fraigi, L. Fonseca, Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings, 2017, Cap. 9, pag. 151 - 168, InTech, editore: Nikolay N. Nikitenkov.

[Griffiths]: C. H. Griffiths, H. K. Eastwood, Journal of Applied Physics, 1974, vol. 45, pag. 2201 - 2206.

[Grandi]: F. Grandi, A. Amaricci, M. Fabrizio, Phys. Rev. Research, 2020, 2, 013298, pag. 1 - 17.

[Green]: M. A. Green, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92, pag. 1305 - 1310.

[Grüner]: G. Grüner, Reviews of Modern Physics, 1988, Vol. 60, num. 4, pag. 1129 - 1175.

[Harrison]: M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, et. al., Pure Appl. Chem., IUPAC, 2000, Vol. 72, num. 1-2, pag. 295 – 307.

[Heraeus]: nel datasheet “Quartz glass for Optics - Data and Properties” è tabulato l’indice di rifrazione dei substrati in silice Heraeus Infrasil, inoltre vengono riportate le concentrazioni dei tipici contaminanti presenti in questi vetri (https://www.heraeus.com/media/media/hca/doc_hca/products_and_solutions_8/optics/Data_and_Properties_Optics_fused_silica_EN.pdf).

[Hu]: Y. Hu, J. Florek, D. Larivière, et al., The Chemical Record, 2018, 18, 1261 – 1276.

[Jorjani]: E. Jorjani, M. Shahbazi, Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9, S1532 – S1539.

[Kalinic, 2014]: tesi di dottorato di ricerca in Scienza ed Ingegneria dei Materiali di Boris Kalinic, Università di Padova, supervisore: professor Giovanni Mattei, dal titolo “*Synthesis and characterization of plasmonic nanostructures with controlled geometry for photonic applications*”.

[Kalinic, 2015]: B. Kalinic, T. Cesca, N. Michieli, et al., J. Phys. Chem. C, 2015, 119, 6728 – 6736.

[Kalinic, 2018]: B. Kalinic, T. Cesca, C. Scian, Phys. Status Solidi A, 2018, 215, 1700437, 1 – 5.

[Kalinic, 2020]: B. Kalinic, T. Cesca, S. Mignuzzi, et al., Phys. Rev. App., 2020, 14, 014086-1 / -11.

[Kato]: K. Kato, P. K. Song, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 2003, Vol. 42, pag. 6523 – 6531.

[Katzke]: H. Katzke, P. Tole’dano, W. Depmeier, Physical Review B, 2003, 68, 024109, pag. 1 – 7.

[Ke]: Y. Ke, S. Wang, G. Liu, et al., Small, 2018, 14, 1802025, pag. 1 – 29.

[Kik]: P. G. Kik, A. Polman, Journal of Applied Physics, 2003, vol. 93, n. 9, 5008 – 5012.

[Kittel]: C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. Eighth edition, John Wiley & Sons.

[Kusano]: E. Kusano, J. A. Theil, J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. A, 1988, 6 (3), pag. 1663 - 1667.

[Kwon]: J. O. Kwon, S. I. Seok, D. Jung, Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352, pag. 2841 - 2845.

[Lazarouk]: S. K. Lazarouk, A. V. Mudryi, V. E. Borisenko, Appl. Phys. Lett., 1998, vol. 73, n. 16, pag. 2272 - 2274.

[Leahu]: G. Leahu, R. Li Voti, C. Sibilìa, et al., Appl. Phys. Lett., 2013, 103, 231114, pag. 1 - 5.

[Lichtenstein]: nella libreria del software "WVase32", J. A. Woollam Co., Inc., sono riportati dei dati di letteratura per l'indice di rifrazione dell'allumina, tabulati da T. Lichtenstein, Handbook of Thin Film Materials, 1979.

[Liu, 2018]: K. Liu, S. Lee, S. Yang, et al., Materials Today, October 2018, vol. 21, n. 8, pag. 875 - 896.

[Liu, 2020]: H. Liu, Y. Zhang, Y. Luan, H. Yu, D. Li, Metals, MDPI, 2020, 10, 1376, 1 - 13.

[Loquai]: S. Loquai, B. Baloukas, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017, 160, pag. 217 - 224.

[Loreti]: M. Loreti, "Teoria degli Errori e Fondamenti di Statistica - introduzione alla Fisica Sperimentale", Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Padova, edizione dicembre 2006.

[Lovo]: tesi di laurea magistrale in "Physics", Università degli studi di Padova, dal titolo "Control of the emission properties of quantum emitters by coupling with phase-change

nanomaterials"; laureando: Alessandro Lovo; relatrice: Tiziana Cesca; correlatore: Giovanni Mattei; a. a. 2020 – 21.

[Maurizio]: Maurizio, C., Trave, E., Perotto, G., Physical Review B, 2011, 83, 195430, pag. 1 – 11.

[Michieli, 2018]: N. Michieli, B. Kalinic, C. Scian, et al., ACS Photonics, 2018, 5, 2189–2199.

[Michel]: J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante, et al., Journal of Applied Physics, 1991, 70, 2672 – 2678.

[Morin]: F. J. Morin, Physical Review Letters, 1959, volume 3, numero 1, pag. 34 – 36.

[Mott]: N. F. Mott, Reviews of Modern Physics, 1968, vol. 40, num. 4, pag. 677 – 683.

[Narayan]: J. Narayan, V. M. Bhosle, J. Appl. Phys., 2006, 100, 103524, pag. 1 – 6.

[Nakano]: M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, et al., Nature, 2012, vol. 487, pag. 459 – 462.

[Nečas]: David Nečas, Petr Klapetek, Cent. Eur. J. Phys., 2012, 10 (1), pag. 181 – 188.

[Nekrashevich]: S. S. Nekrashevich, V. A. Gritsenko, Physics of the Solid State, 2014, Vol. 56, Num. 2, pag. 207 – 222.

[NT-MDT]: le specifiche delle punte per il microscopio AFM (in modalità di non – contatto) usate in questa tesi si possono trovare nel seguente datasheet online: https://www.ntmdt-tips.com/data/media/nt-mdt-si_afm_probes.pdf.

[Oestereich]: T. Oestereich, C. Swiatkowski, I. Broser, Appl. Phys. Lett., 1990, 56, 446 – 447.

[Peters]: P. M. Peters, S. N. Houde-Walter, Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 239, pag. 162 – 169.

[Petronijevic]: E. Petronijevic, M. Centini, T. Cesca, et al., *Optics Express*, 2019, Vol. 27, num. 17 / 19, 24260 – 24273.

[Petrovic]: J. J. Petrovic, R. S. Romero, et al., *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1999, The American Ceramic Society, pag. 1 – 10.

[Polman, 1991]: A. Polman, D. C. Jacobson, et al., *Journal of Applied Physics*, 1991, 70, pag. 3778 – 3784.

[Polman, 1997]: A. Polman, *J. Appl. Phys.*, 1997, Vol. 82, num. 1, pag. 1 – 39.

[Polman, 2001]: A. Polman, *Physica B*, 2001, Vol. 300, pag. 78 – 90.

[Powell]: R. J. Powell, M. Morad, *Journal of Applied Physics*, 1978, Vol. 49, pag. 2499 – 2502.

[Przybylinska]: H. Przybylinska, W. Jantsch, Yu. Suprun-Belevitch, et al., *Physical Review B*, 1996, vol. 54, n. 4, pp. 2532 – 2547.

[Purcell]: E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, *Phys. Rev.* 69, 1946, pag. 37 - 38.

[Qiu]: H. Qiu, M. Yang, Y. Dong, et al., *New J. Phys.*, 2015, 17, 113016, pag. 1 – 8.

[Rönn]: J. Rönn, L. Karvonen, C. Kauppinen, et al., *ACS Photonics*, 2016, 3, pag. 2040 – 2048.

[Rozgonyi]: G. A. Rozgonyi, D. H. Hensler, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1968, 5, pag. 194 – 199.

[Saiki]: A. Saiki, N. Ishizawa, et al., *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1985, 93 [10], pag. 649 – 654.

[Schneider]: Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., 2012, *Nature Methods*, vol. 9, num. 7, 671 – 675.

[Serna]: R. Serna, M. Jimenez de Castro, J. A. Chaos, et al., *Journal of Applied Physics*, 2001, 90, pag. 5120 – 5125.

[Shigesato]: Y. Shigesato, M. Enomoto, H. Odaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, Vol. 39, pp. 6016 – 6024.

[Šimurka]: L. Šimurka, R. Čtvrtlík, J. Tomašík, *Chemical Papers*, 2018, 72, pag. 2143–2151.

[Singh]: M. P. Singh, C. S. Thakur, et al., *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 83, num. 14, pag. 2889 – 2891.

[Snoeks, 1995]: Snoeks, E., Lagendijk, A., Polman, A., *Phys. Rev. Lett.*, 1995, vol. 74, n. 13, 2459 – 2462.

[Snoeks, 1996]: E. Snoeks, P. G. Kik, A. Polman, *Optical Materials*, 1996, 5, pag. 159 – 167.

[Slooff]: L. H. Slooff, M. J. A. de Dood, A. van Blaaderen, A. Polman, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 296, 158 – 164.

[Szilard]: D. Szilard, W. J. M. Kort-Kamp, F. S. S. Rosa, et. al., *Journal of the Optical Society of America B*, 2019, Vol. 36, No. 4, pag. C46 – C51.

[Tan]: Guo-Long Tan, M. F. Lemon, R. H. French, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, 86, [11], pag. 1885 – 1892.

[Taha]: M. Taha, S. Walia, T. Ahmed, et al., *Nat. Res. Scientific Reports*, 2017, 7, 17899.

[Taylor]: J. R. Taylor, “An Introduction to Error Analysis. The study of uncertainties in physical measurements”. Second edition, University Science Books, Sausalito, California, 1997.

[van den Hoven, 1993]: G. N. van den Hoven, E. Snoeks, A. Polman, et al., Appl. Phys. Lett., 1993, 62, 3065 – 3067.

[van den Hoven, 1996]: G. N. van den Hoven, E. Snoeks, A. Polman, et al., J. Appl. Phys., 1996, 79 (3), 1258 – 1266.

[Wang, 2011]: X. Wang, Y. L. Zhu, et al., Acta Materialia, 2011, 59, pag. 1644–1650.

[Wang, 2021]: R. Wang, H. C. Frankis, H. M. Mbonde, et al., Optical Materials 111 (2021) 110692, pag. 1 – 14.

[Wan]: C. Wan, Z. Zhang, D. Woolf, et al., Ann. Phys. (Berlin), 2019, 531, 1900188, pag. 1 – 7.

[Wegkamp, 2014]: D. Wegkamp, M. Herzog, L. Xian, et al., Phys. Rev. Lett., 2014, 113, 216401, pag. 1 – 5.

[Wegkamp, 2015]: D. Wegkamp, J. Stähler, Progress in Surface Science, 2015, 90, p. 464 – 502.

[Wen]: H. Wen, L. Guo, E. Barnes, et al., Physical Review B, 2013, 88, 16, pag. 1 – 27.

[West]: A. R. West, “Solid State Chemistry and its Applications”, 2014, Second edition (student edition), Wiley.

[Woollam]: sul sito web della “J. A. Woollam Co., Inc.” è disponibile un tutorial che illustra come funzionano le misure di ellissometria:
<https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/ellipsometry-measurements>

[Wu]: C. Wu, F. Feng, Y. Xie, Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 5157 – 5183.

[Xie]: F. Xie, T. A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle, Minerals Engineering, 2014, 56, 10 – 28.

[Xu]: H. Y. Xu, Y. H. Huang, S. Liu, et al., RSC Adv., 2016, 6, 79383 – 79388.

[Yang]: Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2011, 41, pag. 337 – 367.

[Zanatta]: A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, pag. 1395 – 1397.

[Zhang, 2010]: Z. Zhang, Y. Gao, Z. Chen, et al., *Langmuir*, 2010, 26 (13), 10738 – 10744.

[Zhang, 2014]: X. Zhang, T. Lin, P. Zhang, *Optics Express*, 2014, Vol. 22, No. 1, pp. 369 – 376.

[Zhang, 2016]: D. Zhang, M. Zhu, Y. Liu, K. Yang, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 659, pp. 198 – 202.